

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21220

研究課題名（和文）テンダーX線小角散乱法による含硫黄ウェット有機材料のナノ構造解析

研究課題名（英文）Structure Analysis of Organic Materials Containing Sulfur Element in Wet State Revealed by SAXS utilizing Tender X-rays

研究代表者

山本 勝宏（Yamamoto, Katsuhiro）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：30314082

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：研究の目的は、散乱実験ではほとんど利用されていないテンダーX線を使ったナノ構造解析手法の拡張である。特に水環境（含水・水蒸気下）での散乱実験が行える施設装置の高度化と、その成果を世界に先駆けて示すことである。散乱実験に特化した試料合成と水環境下でのテンダーX線散乱測定を可能にする特殊試料セルの開発を行った。テンダーX線散乱実験では、空気によるX線の吸収が大きいため、試料回りの環境は真空であるが、試料の乾燥を防ぐ試料セルとなっている。この特殊セルにより、硫黄およびリン含有高分子試料の水環境下での散乱実験が可能となり、試料中の水存在領域における特定元素の分布状態を詳細に解析することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の大きな目的は、散乱実験にほとんど利用されていなかったX線エネルギー領域であるテンダーX線を利用したナノ構造解析手法の拡張である。特に試料含水状態や水蒸気環境下（ウェット環境）での散乱実験を行える施設は、世界を見てもほとんどないため、このX領域を用いた構造解析手法は難しい状況にあった。機能性材料として硫黄元素や生体材料としてリン元素は有用な機能性発現の官能基である。材料機能発現においては水環境下であるため、この状態での構造解析が必須である。実環境に近い状態での構造解析を可能にすることができる手法であり、機能と構造の相関をより理解することができる点は重要な意義である。

研究成果の概要（英文）：The purpose of the research is to extend the nanostructure analysis method using tender X-rays, which is rarely used in scattering experiments. In particular, it is the first in the world to show the sophistication of facility equipment that can perform scattering experiments in a water environment (water-containing and in water vapor) and the experimental results. We have synthesized samples that are suited for tender X-ray scattering and developed a special sample cell specialized for tender X-ray scattering measurement in an aquatic environment. In the tender X-ray scattering experiment, the environment around the sample needs a high vacuum because the absorption of X-rays by air is large. The developed sample cell prevents the sample from drying and enables scattering experiments of sulfur and phosphorus-containing polymer samples in an aquatic environment, and enables detailed analysis of the distribution of specific elements in the water-presence region of the sample.

研究分野：高分子科学

キーワード：X線散乱 テンダーX線 異常小角散乱 硫黄 リン 水環境下

## 1. 研究開始当初の背景

X線散乱法によって高分子(ソフトマテリアル)の構造解析が汎用化されつつある今日、通常用いられる硬X線(ここでは波長 $1\text{\AA}$ ( $12.4\text{keV}$ 程度))では、その構造である電子密度ゆらぎの空間分布をグレースケール(白黒写真様)でしか捉えられなかった。その情報で十分解析に足ることも多々あるが、より多成分系や実際の材料の“ありのまま”での測定など複雑系への構造解析には依然と壁は高いのも現状である。元素には特定の波長のX線を吸収する吸収端を有する。特定元素の吸収端X線近傍のX線を用いた散乱法で元素選択的に構造解析することも可能となる。さらに用いるX線を軟X線( $100\text{eV}$ )からテnder-X線( $1\sim 5\text{keV}$ :軟X線領域ともいわれる)領域まで拡張することで、ソフトマテリアルを構成する主元素である炭素といった軽元素(軟X線領域対象)から、生物学的、化学的、エネルギー工学、地球科学といった幅広い研究分野で重要な元素、Na、Mg、P、S、K(テnder-X線領域対象)などに至るまで、構造中(試料中)におけるそれらの元素(あるいは構成高分子成分)選択的にとらえ、それらの空間分布状態や凝集構造など解析することを可能とし、また元素ごとにその結合状態なども解析することが可能となる。つまり、元素固有のX線の吸収端近傍での散乱実験(共鳴散乱法)によってX線コントラスト(原子散乱因子 $f'$ や $f''$ が変調)を変調できることになり、詳細構造解析に必要な情報量を増やすことができる。また散乱法からわかる局所構造に加え、X線吸収スペクトル(或いは蛍光X線スペクトル)を取得すれば結合状態や分子配向状態まで解析が可能になる。本申請ではテnder-X線領域の利用に着目し、特に硫黄元素に関連する高分子材料のナノ構造解析に特化する。

国内では、テnder-X線の領域での共鳴散乱法による空間的構造解析事例は皆無である。つまり、このX線領域を利用可能な散乱実験設備が整っていなかったことにある。我々は、テnder-X線による散乱実験は世界に先駆けて応募者らを中心に日本で整備(高エネルギー加速器研究機構の放射光施設:17H03065基盤研究B:研究代表者)を進めてきた。またテnder-X線の利用を始めようとする流れが世界に広がりつつある(2018年小角散乱国際会議)ことを実感した。

## 2. 研究の目的

本研究の大きな目的は、これまで、散乱実験にほぼ利用されてこなかったX線エネルギー領域であるテnder-X線領域利用による構造解析手法の拡張として水環境下での散乱実験の整備とし、施設の高度化と合わせて世界に優位性を示して行く。上述の通り、テnder領域に硫黄の吸収端が含まれる。硫黄元素は、燃料電池膜としてナフィオン、有機薄膜太陽電池に用いられるポリチオフェン、イオン交換膜、可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合で合成された高分子、加硫ゴム、髪の毛など多くの機能性材料や重要な素材の中に含まれている。テnder-X線利用により、硫黄元素が材料中のどのような空間的位置に存在するのか?どのような結合状態にあるのか?など詳細な高次構造解析が可能となる。通常テnder-X線は空気による散乱も大きくなるため、高真空中に試料および検出器を配置する必要がある。このままの状態では溶媒や液体を含む試料では測定が不可能である。本研究ではそのような水環境下の試料においても散乱実験が可能な試料環境の開発を進める。

## 3. 研究の方法

研究手法としては、テnder-X線での散乱実験可能な設備が整っている高エネルギー加速器研究機構(KEK)の放射光施設(PF)ビームライン15A2を利用する。施設側と応募者との共同研究(科研費(基盤B))による設備高度化を行ってきた。本申請研究ではX線の特定元素の吸収端近傍のエネルギーを用いる共鳴散乱法に特化し、対象元素は硫黄(吸収端が $2472\text{eV}$ 近傍)とする実験系を組み立てる。散乱実験に特化する試料合成を行い、さらに低真空中に試料を置くべく、含水試料の乾燥を防ぐ特殊特殊試料セルの開発を行った。テnder-X線の散乱実験では、空気によるX線の吸収が大きいため、試料回りの環境は真空である必要があり、含水試料中の水が試料から抜け出さないように工夫した試料セルとなっている。開発セルを用いて試料を充填し、小角X線散乱測定をテnder領域のX線を用いて行った。波長を特定元素、硫黄やリンの吸収端近傍の波長近傍で散乱実験を行い、特定元素の分布状態を解析する。

硫黄はスルホン酸基、リンはリン酸基として高分子側鎖に導入し、吸水性のある疎水性成分とのブロック共重合体、およびランダム共重合体とした。ブロック共重合体はポリスチレンをベースにした共重合体であり、ポリスチレン部位をスルホン化しイオン交換膜のモデルとし、詳細構造解析のモデル試料とした。

#### 4 . 研究成果

完成した試料セルを用いて、散乱実験が可能であることを確認した。まず散乱測定に最適な試料厚みなどの検討を行い、およそ 10 ミクロンメートル程度以下に抑える必要があることが分かった。しかし、薄すぎると散乱強度が減少すること、また、X 線によるダメージが顕著に見られ、散乱データに十分な再現性が得られないことを確認した。試料内部の構造は試料薄膜全体において均一であると仮定し試料位置を若干ずらしながら測定することで再現性の高いデータを得られることを確認した。含水状態で、試料中の水存在領域における硫黄元素の分布状態を詳細に解析することが可能であることが明らかになった。リン元素に関しては、リン吸収端近傍の異常小角散乱として本実験設備で測定可能かを確認する目的が第一である。アクリレートとビニルホスホン酸とのランダム共重合体を用いて、まず X 線吸収分光および蛍光 X 線分析を同設備で行えることを確認した。これらの結果より、リン元素においても十分に異常小角散乱法が適応できることを確認した。

水環境下における高分子薄膜（特に、テングー X 線領域に吸収端元素を有する機能性高分子）の構造解析に有効であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小野祐暉・山本勝宏、高木秀彰、山田悟史E、宮崎司、岩瀬裕希
2. 発表標題 スルホン酸含有高分子ブロック共重合体の吸水環境下におけるテンダー X線を利用した構造解析
3. 学会等名 日本ゴム協会 2022年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本勝宏
2. 発表標題 波長可変SAXSによる高分子ナノ構造解析
3. 学会等名 令和3年度 第50回繊維学会 夏季セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------