

エナメル質に形成された初期むし歯（初期う蝕）の 再石灰化過程におけるその微細構造回復に与える リン酸化オリゴ糖カルシウムの影響の時空間的解析

Spacio-temporal Analysis of the Restoration of Tooth Enamel Subsurface-Region Structure under Remineralization Treatment of Phosphoryl Oligosaccharides of Calcium by Micro-CT Methods

田中 智子¹, 小林 隆嗣¹, 釜阪 寛¹, 漆原良昌²

Tomoko Tanaka¹, Takatsugu Kobayashi¹, Hiroshi Kamasaka¹, Yoshimasa Urushihara²

¹江崎グリコ(株)健康科学研究所, ²兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

¹Institute of Health Sciences, Ezaki Glico Co.,Ltd, ²Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory,
University of Hyogo

概要： 従来、リン酸化オリゴ糖カルシウム (POs-Ca) は、初期う蝕の再石灰化効果が知られている。また最近の研究から、その再石灰化部位は健全な歯と同じ配向性を有したハイドロキシアパタイト結晶として再生していることを、X線マイクロビームを用いて広角X線回折ならびに小角X線散乱の解析で確認された。しかし、そのメカニズムを明らかにするには至らなかった。本研究では、POs-Caによる初期う蝕の結晶再生メカニズムを、マイクロCTを用いて時空間的解析を行うことで、経時的に起こる変化を捉えた。

キーワード： マイクロX線ビーム、リン酸化オリゴ糖カルシウム、初期う蝕、再石灰化

背景と研究目的

超高齢化社会を迎えた日本では、健康長寿を実現するためには、食べ物を自分で食べられることが重要であると考えられてきている。実際、厚生労働省や歯科医師会では、80歳で20本以上の健全歯を残す運動（「8020運動」）を展開しており、定期健診や歯磨き指導等によりその達成率は4割近くまで達している [1]。しかし今後5割、6割を達成していくためには現在の口腔ケアでは限界に達しており、新たな技術開発が求められている。また国民医療費という観点からも、歯科の占める割合が、主な死因であるがんや、虚血性心疾患、脳血管疾患等の生活習慣病よりも増えている [2]。医療費削減という観点から早期発見・早期治療のための、新たな診断装置開発やケア剤の開発は望まれている。

江崎グリコ(株)では、馬鈴薯澱粉からリン酸基を有する新しいオリゴ糖のカルシウム素材であるリン酸化オリゴ糖カルシウム (POs-Ca) の調製に成功した [3]。

糖化産業において、リン酸化オリゴ糖は未利用画分として廃棄されてきていたことから、POs-Caはバイオマスの有効利用という側面を有している。POs-Caの特徴は、カルシウムイオンをオリゴ糖が持つリン酸基で安定化することで、他のカルシウム素材に比べて高い水溶性を保つことである。初期う蝕（エナメル質表面に実質的欠損がなく、表層下からミネラルが溶出してミネラル濃度が疎になっている状態）を形成しカルシウムが低密度になった歯エナメル質に速やかに浸透して再石灰化促進させることができる [4-6]。さらに近年の研究では、ミネラルの含有変化率のみならず、浸透したカルシウムが健全な歯と同じ配向性を有するハイドロキシアパタイト結晶として再生することが確認された [7,8]。

一方、歯科の治療場面においては回復までの時間が明確であることが患者へのセルフケア指導に大切であるが、どの程度の期間POs-Caで再石灰化を行うとどの程度初期う蝕病巣が回復するかは不明であった。

今後、POs-Caを各製剤へ応用していくためには、初期う蝕の再石灰化過程の超微小構造の再生過程の解明が欠かせない。そこで、本研究ではPOs-Caが初期う蝕部位の微小構造にどのように作用しているかX線マイクロCTを用いて経時的に解析を行い、その変化の様子、速度などを捉えることを目的とした。

実験

[サンプル調製]

ウシ歯エナメル質スライス標本を試験試料とした。本試料は牛海綿状脳症対策特別措置法に基づき大阪市食肉衛生検査所内で検査され、許可され分譲を受けたウシ歯から調製した。試料はウシ歯冠部よりブロック状に切り出し(約10 mm × 10 mm × 10 mm)、レジン樹脂にエナメル質面以外を包埋し、新しいエナメル質面を研磨処理で露出させた。エナメル質表面約1/3を健全面としてネイルバージッシュで被覆した健全部位(SOUND)を設けた後、脱灰処理を行い、エナメル質表面に表層下脱灰病巣を形成させた。処理後、脱灰表面約1/2を被覆して脱灰部位(DEM)とし、残り1/2表層下脱灰病巣面を再石灰化処理部(REM)とした。SOUND, DEM, REMの3部位を含むサンプルを2分割し、一方をミネラル回復量の解析サンプル、一方をマイクロCT用のサンプルとした(Fig. 1)。マイクロCT撮影用のサンプルは、マイクロCT用サンプルのREM部位だけを切り出し(3 mm × 3 mm × 10 mm)、マウントホルダに水平になるよう固定して撮影用サンプルとした(Fig. 2)。

[方法]

[サンプル処理]

ミネラル回復量解析サンプルとマイクロCTサンプルの、両サンプルを同一の再石灰化溶液に37°Cで浸漬し、15時間処理を施した。再石灰化溶液は、20 mM HEPES 緩衝液、6 mM カルシウム、3.6 mM リン酸、100 mM KCl、1N KOH 溶液でpH 6.5に調整した。尚、カルシウム源として、POs-Ca、リン酸源としてKH₂PO₄を用いた。

[マイクロCT]

マイクロCT撮影サンプルは、同一サンプルについて再石灰化処理前、及び3時間毎に処理液から取り出し、10分間乾燥処理を行った後に、Table 1の条件で撮影を行った。

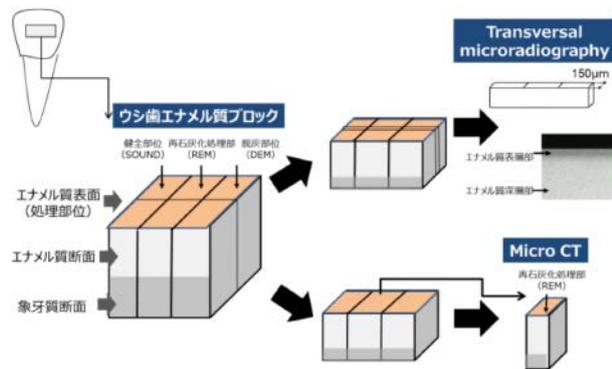


Fig. 1. Schematic diagram of specimen preparation for TMR and micro-CT (μ -CT) analyses.

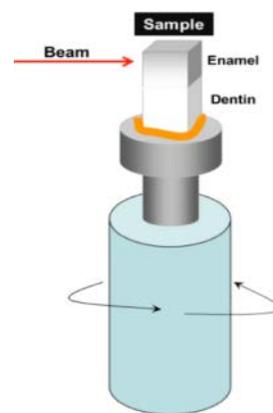


Fig. 2. Sample mounting.

Table 1. Conditions of micro-CT.

撮影カメラシステム	可視光変換型 ビームモニター CCD カメラ
蛍光体	P43 powder スクリーン
リレーレンズ	$f = 35 \text{ mm} + f = 50 \text{ mm}$ ニコン製レンズ
CCD カメラ	Orca-Flash2.8 浜松ホトニクス製
実効ピクセルサイズ	2.541 $\mu\text{m}/\text{pixel}$
X線エネルギー	24 keV
I_1 撮影枚数/180°	1000 枚 (0.18° ステップ)
I_0 撮影間隔	25 枚
露光時間	0.145 sec/image
撮影時間	約 25 分

[Transverse microradiography (TMR) 解析]

再石灰化処理後, SOUND, DEM, REM の 3 領域面全てが含まれるように, 歯面に垂直な方向に厚さ約 $150 \mu\text{m}$ に切り出し歯片サンプルとした (Fig. 1). 平行な X 線を歯片サンプルに照射し, 反対側に感光フィルムを置くことで歯の深さ方向のミネラル量をフィルムの濃淡として検出し, 撮影画像を処理することでミネラルプロファイルを得た (TMR 法). 得られたミネラルプロファイルからミネラル喪失量 (ΔZ) を測定した. 再石灰化率 $[(\Delta Z_{\text{DEM}} - \Delta Z_{\text{REM}}) / \Delta Z_{\text{DEM}}]$ (なお ΔZ_{DEM} は DEM 面におけるミネラル喪失量, ΔZ_{REM} は REM 面におけるミネラル喪失量を示す) を算出し, 再石灰化効果の指標とした (Fig. 3).

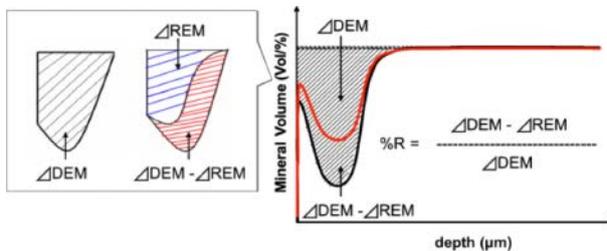


Fig. 3. Calculation method of mineral recovery rate by transversal microradiography (TMR).

結果

[マイクロ CT 撮影結果]

本実験の撮影条件でウシ歯のマイクロ CT 撮影を行うと $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ウシ歯において, 再表層処理部位の変化を鮮明な CT 画像を得て区別することができた (Fig. 4-a, 4-b). また撮影した CT 画像から, 初期う蝕部位における POs-Ca 含有処理液による再石灰化反応を処理後 6 時間で, はじめて捉えた. 処理前 (Fig. 5-a) と処理後 6 時間 (Fig. 5-b) の表層部におけるミネラル密度変化 [矢印 (→)] を比較すると, 表層部位が深層部のミネラル密度に近づいている変化が判る.

[TMR 解析結果]

15 時間再石灰化処理した初期う蝕歯片について TMR 法より得られたマイクロラジオグラフから解析したミネラルプロファイルを Fig. 6 に示す. また解析された再石灰化率は $24.3 \pm 3.9\%$ であった. これは脱灰部に対して有意に再石灰化が促進していた (Fig. 7).

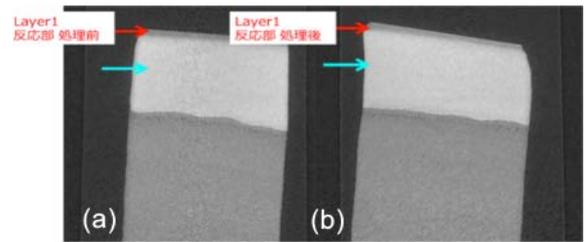


Fig. 4. Representative μ -CT image of the subsurface lesions before (a) and after (b) remineralization.

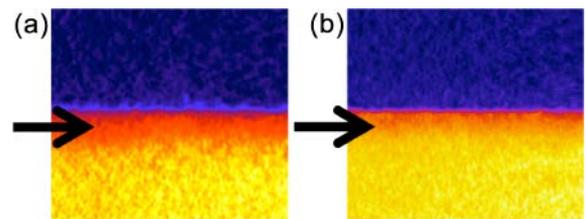


Fig. 5. Representative μ -CT image of the subsurface lesions before (a) and after (b) remineralization.

考察

リン酸カルシウムモル濃度比を 1.67, つまり歯エナメル質と同一の比率に高めることを POs-Ca を用いて実現した溶液環境下では, 僅か 6 時間で初期う蝕の再石灰化が始まることを捉えた (Fig. 5). 反応時間 15 時間後には, TMR 解析により再石灰化率が 24.3% に達していた. 従来, 一般的なカルシウム素材は *in vitro* 試験でも 1 週間から 1 カ月程度反応期間を要するが, POs-Ca はリン酸に対して高濃度のカルシウムイオンを可溶化することができるため, 僅か数時間で再石灰化促進が顕著に観察されることが本試験で確かめられた.

まとめと今後の課題

放射光による CT 測定では, 定量性を重視した CT を得ることができる一方で, 像のコントラストは不明確になるという問題がある. そのため, 再石灰化前後の像の確実な重ね合わせができることが重要となる. 今回の実験では同一の歯片を再石灰化前後で測定することでそれを実現したが, 重ねあわせをマニュアルで行う点において, 解析に難がある. そのため, 重ねあわせの自動化などのソフト面での充実化が課題である.

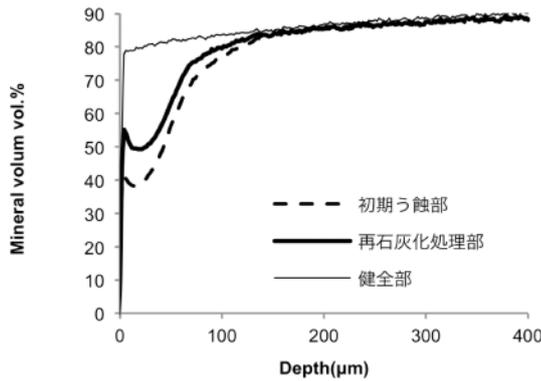


Fig. 6. Typical mineral distribution obtained by TMR of bovine enamel after demineralization and remineralization in comparison with the untreated enamel. Mineral volume is normalized as 87 vol%/μm in the sound enamel.

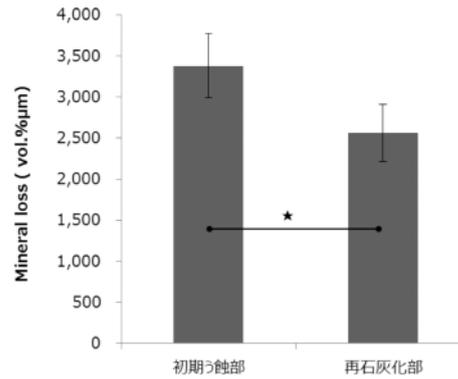


Fig. 7. Mineral loss of enamel before/after treatment with POs-Ca containing artificial saliva. The POs-Ca containing mineral solution enhanced remineralization of early stage caries.

POs-Caによる初期う蝕の再石灰化促進効果は、エナメル質のみならず象牙質でも促進することが明らかになっている。一方その反応速度はエナメル質の3倍という報告もある。この変化を捉えるためには、1ないし2時間毎の観察が望ましいと考えられるが、今回の測定法では1回の測定に1時間（前処理を含む）程度時間を要するため、より短時間サイクルでの測定が困難であると思われる。また、象牙質は有機質の含有率が高いためビームで損傷を受ける可能性もあることから、測定セルや、サンプル加工法に課題がある。

また、ビームラインを工夫することにより、再石灰化と結晶状態を両方捉えられれば、さらに詳細な経時的な再石灰化解析が可能であると考えられる。

事業への貢献

本研究で得られた成果は、新素材カルシウムであるリン酸化オリゴ糖カルシウム素材の機能性を立証するための重要なデータとなり、素材事業や製品事業への貢献があった。

参考文献

- [1] 厚生労働省 平成 23 年度 歯科疾患実態調査
- [2] 厚生労働省 平成 18 年度 国民医療費統計
- [3] H. Kamasaka, K. To-o, K. Kusaka, T. Kuriki, T. Kometani, H. Hayashi, S. Okada: *Biosci. Biotech. Biochem.* **61**, 238-244 (1997).
- [4] H. Kamasaka, M. Uchida, K. Kusaka, K. Yamamoto, K. Yoshikawa, S. Okada, T. Ichikawa: *Bosci. Biotech. Biochem.* **59**, 1412-1416 (1995).
- [5] H. Kamasaka, D. Inaba, K. Minami, T. Nishimura, T. Kuriki, S. Imai, and M. Yonemitsu: *J. Dent. Hlth.* **52**, 105-111 (2002).
- [6] H. Kamasaka, D. Inaba, K. Minami, T. Nishimura, K. To-o, T. Kuriki, S. Imai, N. Hanada, and M. Yonemitsu: *J. Appl. Glycosci.* **51**, 129-134 (2004).
- [7] N. Yagi, N. Ohta, T. Matsuo, T. Tanaka, Y. Terada, H. Kamasaka, K. To-o, K. Kometani, T. Kuriki: *J. Synchrotron Rad.* **16**, 398-404 (2009).
- [8] T. Tanaka, N. Yagi, Y. Terada, N. Ohta, M. Matsuo, Y. Terada, H. Kamasaka, K. To-o, T. Kometani, T. Kuriki: *Caries Res.* **44**, 253-259 (2010).

融点以上で流動結晶化させたアイソタクチックポリプロピレンの構造と物性の解析

Studies on Morphology and Thermal Property of Isotactic Polypropylene Crystallized under Shear Flow above Melting Temperature

花本 康弘, 國府田 衛, 板東 治*

Yasuhiro Hanamoto, Mamoru Kokufuta, Osamu Bando*

株式会社三井化学分析センター

Mitsui Chemical Analysis & Consulting Service Inc.

概要： 我々はアイソタクチックポリプロピレンの通常の融点 (164°C) 以上における流動結晶化を研究している。この研究の中で成形温度が 177°C まではせん断流動下において結晶配向層が形成されることがわかった。形成された結晶配向層を TEM 観察すると明確なシシケバブ構造が観察された。DSC 測定すると何れの成形温度においても 2つの融解ピークが観測され、高温側の融解ピークは成形温度が高いほど高融点を示した。177°C 成形体では 178.2°C であった。小角 X 線散乱測定した結果、通常の融点以上でせん断印加して作製した成形体には厚みの異なる 2種類のケバブが存在し、高融点をもつ厚いケバブが形成されていることが示唆された。

キーワード： 小角 X 線散乱, ポリプロピレン, 流動結晶化, シシケバブ構造

背景と研究目的

高分子材料はせん断流動や伸張流動に代表される様々な流動プロセスや温度変化を経て成型加工されている。流動プロセスや温度変化を制御することで高分子材料の機能や物性は改善可能であると考えられており、高分子の流動や温度による構造制御の観点から多くの研究がなされている。

結晶性高分子は成型加工時に様々な流動過程、温度変化を受け、結晶と非晶が組み合わさった複雑な階層構造を形成することが知られている。せん断流動や伸張流動などを印加して結晶化させた場合、Fig. 1 に示されるような「シシケバブ構造」と呼ばれる特徴的な高次構造が観察される。伸張鎖結晶であるシシとシシからエピタキシー成長したと考えられているラメラ晶であるケバブから成っている。シシケバブ構造は高強度、高弾性率繊維の分子論的な起源と考えられており、シシケバブ構造の形成機構を明らかにすることは高分子材料の高機能化、高強度化において非常に重要である [1]。KANAYA らはアイソタクチックポリプ

ロピレン (i-PP) やアイソタクチックポリスチレンは通常の融点より十分高い温度でもせん断を印加することにより配向前駆体を形成し、融点以下への降温により配向結晶へ成長するモデルを示した [3, 4]。

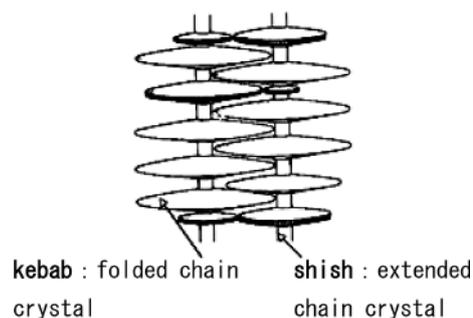


Fig. 1. Schematic drawing of shish-kebab structure [2].

我々は独自の金型を使用して通常の融点 (164°C) よりも高い温度でせん断を印加して配向結晶を有する i-PP 成形体を作製し、その構造と熱物性について解析している。本成形体の構造について以下説明する。i-PP 成形体断面の偏光顕微鏡 (POM) 観察により成

*現在の所属：三井化学株式会社 (Mitsui Chemical Inc.)

形温度 177 °C までは結晶配向層が形成されていることを確認している (Fig. 2). 結晶配向層を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察すると明確なシシケバブ構造が見られた (Fig. 3). DSC 測定の結果, 作製した i-PP 成形体には 2 つの融解ピークが観測された. 高温側の融解ピークは成形温度が高くなるほど高い融点を示した (Fig. 4). 177 °C 成形体では 178.2 °C であった. 同じ金型, 同じ熱履歴でせん断流動を印加せずに作製した静置場での i-PP 成形体は何れの成形温度においても 164 °C の融点を示した. これらの融点の違いは結晶配向層の有無によるものと考えられる.

本報告では通常の融点よりも高い温度でせん断を印加して作製した i-PP 成形体に形成されたシシケバブ構造を小角 X 線散乱法により評価した結果と熱物性との関係を考察した結果を報告する.

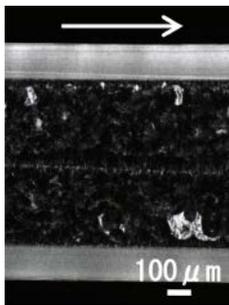


Fig. 2. POM image of moldings which was molded at 177 °C.

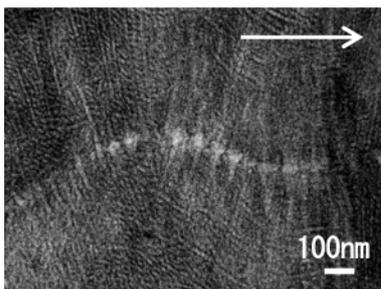


Fig. 3. TEM image of the shish-kebab morphology which was molded at 177 °C. Arrow indicates flow direction.

実験

実験装置には東邦マシナリー株式会社のプレス機 TBDM-50-2, 独自開発の金型を使用した. 樹脂を 200 °C

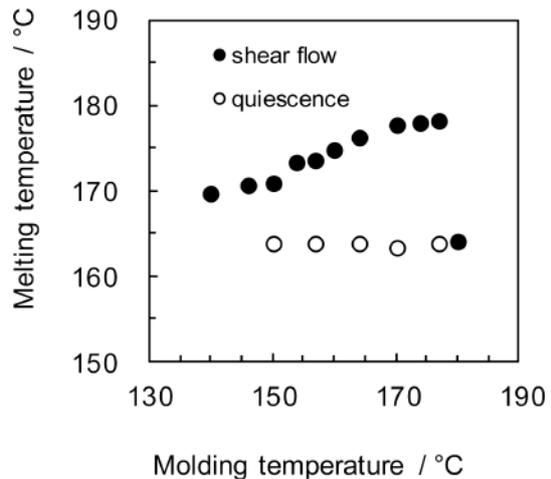


Fig. 4. Relation between melting temperature and molding temperature.

で融解させ, 所定の成形温度 (157, 164, 177 °C) まで降温し, 射出速度 200 mm/sec でせん断流動を加えた. せん断印加後, 室温まで冷却して i-PP 成形体を得た. 樹脂には株式会社プライムポリマーのプライムポリプロ F133A ($M_w = 405,000$, $M_w/M_n = 6.3$, $m_{mmm} = 0.948$, $T_m = 164$ °C) を用いた.

SAXS 測定は SPring-8 BL08B2 にて実施した. 検出器はイメージングプレート (IP) で, X 線の波長は 0.1 nm とした. X 線を成形体表面に対して垂直に入射して測定した. 静置場で得た成形体も同様の測定を実施した.

結果および考察

Fig. 5(a), (b), (c) にせん断流動を印加して作製した成形体, (d) に静置場で作製した成形体の 2 次元 SAXS パターンを示す. 静置場で得た成形体では球晶に由来する等方性の散乱のみが観測された. せん断流動を印加して得た成形体では何れもシシに由来するストリーク状の散乱, ケバブに由来するスポット状の散乱, 球晶に由来する等方性の散乱が観測された. 本結果は POM, TEM の観察結果と一致している. 通常の融点以上である 164 °C, 177 °C 成形体に特徴的なのがスポット状の散乱が 2 種類観測されている点で, 厚みの異なるケバブが 2 種類存在していることを示している. また, 低 q 側のスポット状散乱が 164 °C 成形体では $q = 0.12 \text{ nm}^{-1}$, 177 °C 成形体では $q = 0.085 \text{ nm}^{-1}$ に位置しており, 何れも厚いケバブが形成され

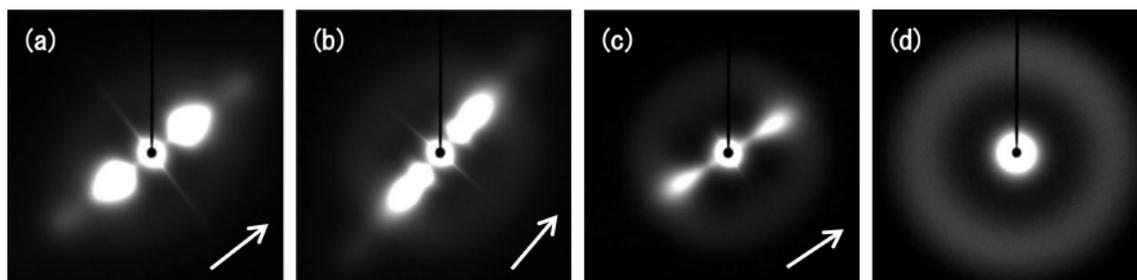


Fig. 5. 2-dimentional SAXS patterns of moldings which were applied flow at (a) 157°C, (b) 164°C, (c) 177°C. (d) Molding was in quiescent state. Arrows indicate flow direction.

ていると推察される。TEM 像 (Fig. 3) においてもケバブの中心部が厚くなっている様子が観察されており、本結果を支持している。TEM 像からケバブ中心部の厚みを見積もると 30 nm 程度であった。球晶中などに見られる一般的な i-PP のラメラ厚は 10 nm 以下であり、非常に厚いケバブが形成されていることがわかる。ラメラ厚と融点の関係を示す Gibbs-Thomson の式から考えるとこの厚いケバブは高融点を示すと予想される。

まとめと今後の課題

SAXS 測定から通常の融点以上でのせん断印加により厚いケバブが形成されることが示唆された。この知見は流動結晶化における新たな発見であり、今後研究の進展が期待される。また、本結果は DSC で観測された高温側の融解ピークが厚いケバブに由来する可能性を示しているが、従来より高温側のピークはシシのみに由来すると考えられており、今後 DSC と昇温速度を同じくした WAXS/SAXS 時分割測定などを実施して検証する必要がある。本検証はシシケバブ構造と物性の関係を解釈する上で重要なものとなるであろう。

事業への貢献

本研究で得られた成果は、当社親会社の三井化学および傘下のグループ企業において、高強度かつ高温使用に耐える高分子研究開発及び成形手法開発の大幅加速を促すことになった。本成果をもとに更なる研究開発を展開する予定である。また、本成果が与える同業他社へのインパクトは非常に大きく企業を越えて討議を重ねている。最後に、本研究に当たり京都大学金谷利治教授にご指導いただきましたのでここに御礼申し上げます。

参考文献

- [1] G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya: *PF NEWS* **25** No. 1, 15 (2007).
- [2] G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya: *SPring-8 Information* **12** No. 5, 398 (2007).
- [3] R. H. Somani, L. Yang, B. S. Hsiao: *Physica A* **304**, 145 (2002).
- [4] Y. Hayashi, G. Matsuba, Y. Zhao, K. Nishida, T. Kanaya: *Polymer* **50**, 2095 (2009).

リチウムイオン二次電池負極断面のマイクロビーム XRF 法による 元素マッピング

Elemental Mapping in the Anode Cross-Section of Lithium-Ion Rechargeable Batteries by Micro-Beam X-ray Fluorescence Spectroscopy

戸田 昭夫, 宮崎 孝, 弓削 亮太
Akio Toda, Takashi Miyazaki, Ryota Yuge

NEC スマートエネルギー研究所
Smart-Energy Research Laboratories, NEC Corporation

概要： マイクロ XRF を用いてリチウムイオン二次電池の負極断面における Mn 分布, P 分布を評価した。電池動作に伴い正極から到達した Mn は, 電極表面から集電体に向かって減衰する分布を持つことがわかった。また, 電池の劣化度が大きいほど負極に到達した Mn 量は多かった。電解質の分解に起因する P は活物質表面に多く分布し, 電池の劣化に伴いその量が増加することがわかった。

キーワード： リチウムイオン二次電池, マイクロ XRF, Mn 溶出, 電解質の分解

背景と研究目的

リチウムイオン二次電池 (Lithium-ion rechargeable Batteries: LiB) はエネルギー密度, 出力密度や動作電圧が高いことなど優れた特性を持つ。このため, 携帯電話やノート型パソコンをはじめとする携帯型情報端末や産業用機器に広く用いられている。近年, 電気自動車や電力貯蔵などへの応用に向けて大型化が期待されており, 研究開発が進められている。上記の応用においては, 高容量化, 安全性の確保や長寿命化が課題である。これらの課題の解決には電池劣化機構を明らかにすることが欠かせない。

マンガン酸リチウムを正極に用いた LiB では, 充放電動作中や保存時に, 一部の Mn イオンが電解液へ溶出するという現象が知られており, 溶出 Mn 量と容量低下に相関があるという報告がある [1]。また, 電解質の分解生成物が電解液と反応し, 電極表面の被膜形成に寄与するという議論もある [2]。過度に厚い被膜はリチウムイオンの活物質への挿入脱離に対する抵抗となり, 特性劣化の原因となりうる。

本研究ではこのような電池劣化機構を明らかにする手段として, マイクロ XRF を用いた電極内の元素マッピングを検討している。本報告では, 正極から溶

出して負極へ到達した Mn や電解質の分解に起因する P の負極断面におけるマッピングについて検討した。

実験

劣化した負極の元素マッピングを行うため, LiPF_6 を電解質に用いたマンガン (正極)/カーボン (負極) 系 LiB を作製し, 充放電試験を行った。その後, 放電容量の減少率が異なる 2 つの電池から負極を取り出して測定に使用した。放電容量の減少率が 20% の電池から取り出した負極試料を sample B, 同減少率が 55% の電池から取り出した負極試料を sample C と呼ぶ。また参照試料として, 試験していない電池から取り出した負極も準備した (sample A)。断面試料作製には, クロセクショナルポリッシャを用いた。負極試料を約 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 大に整形した後, その一辺の一部分に対してアルゴンイオンによるポリッシング処理を行って平坦な断面を得た。入射 X 線の進行方向の試料厚さはおよそ 1 cm である。

マイクロ XRF 測定は SPring-8 兵庫県ビームライン BL24XU にて行った。ゾーンプレートとスリットにより形成した X 線マイクロビームのビームサイズ

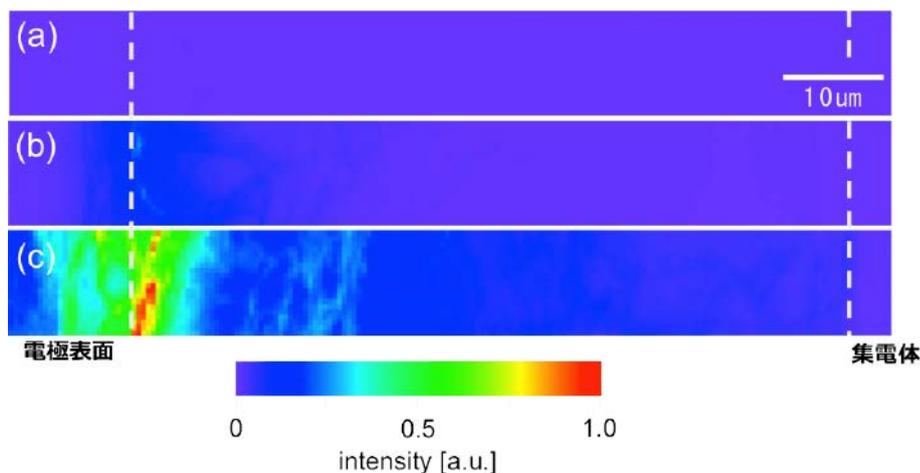


Fig. 1. Micro-XRF maps of Mn in the cross-sections of (a) sample A, (b) sample B, and (c) sample C.

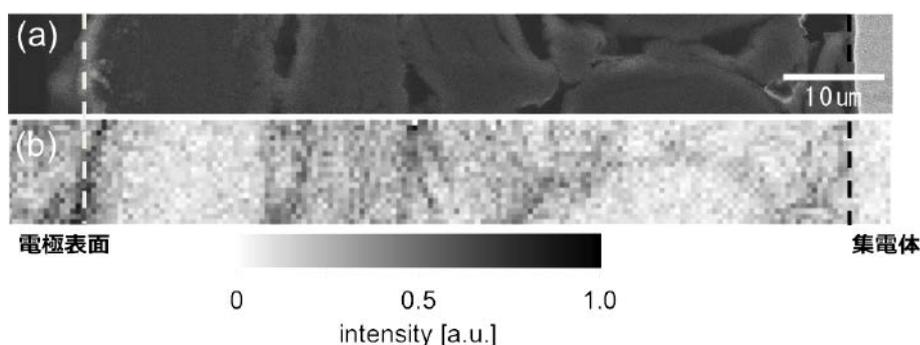


Fig. 2. Micro-XRF map of P in the cross-section of sample C.

は、横 (水平) 方向約 $0.4 \mu\text{m}$ 、縦 (垂直) 方向約 $0.1 \mu\text{m}$ であった。また、入射 X 線のエネルギーは 10 keV であった。測定に当たっては、上述の方法で作製した試料の断面法線が X 線の入射方向と反平行となるように試料をステージ上に配置した。そして、試料ステージを縦横方向に $0.5 \mu\text{m}$ ないし $1.0 \mu\text{m}$ ステップでスキャンしながら、各点からの蛍光 X 線をシリコンドリフト検出器 (Silicon Drift Detector: SDD) で検出しスペクトルを測定した。SDD はその試料を見込む方向と X 線の入射方向のなす角が水平方向に 80° となるように設置された。測定の後 Mn $K\alpha$ 特性 X 線強度および P $K\alpha$ 特性 X 線強度を二次元プロットし Mn, P 分布を得た。なお、測定は常温・常圧の大気中で行われた。

結果および考察

Fig. 1 は sample A から sample C における Mn $K\alpha$ 特性 X 線のマッピングである。左側の破線は電極表

面の位置、右側の破線は集電体表面の位置を表している。sample A では信号強度が小さいが、sample B, sample C と劣化度が大きくなるにつれ、信号強度が大きくなっている。また、sample B, sample C ともに強度は電極表面で大きく、集電体に向かって減少する。これは、正極由来である Mn が、正極に最も近い負極表面に多く、遠ざかるにつれて減少して分布することを表していると理解される。

Fig. 2 は sample C における P $K\alpha$ 特性 X 線のマッピングである。(a) が測定領域の SEM 像であり、(b) が対応する P 分布である。両者を比較すると、活物質の外形に対応して、P が分布していることがわかる。負極表面において、電解質の分解反応が起こり、P を含む化合物が付着した結果であると考えられる。また、Mn $K\alpha$ 特性 X 線のマッピングにおいては電極表面側と集電体側の強度差が大きかったが、P の場合は相対的に差が小さい。これは Mn が正極由来であるのに対し、P が電解質由来であり、電解液が達していれば電

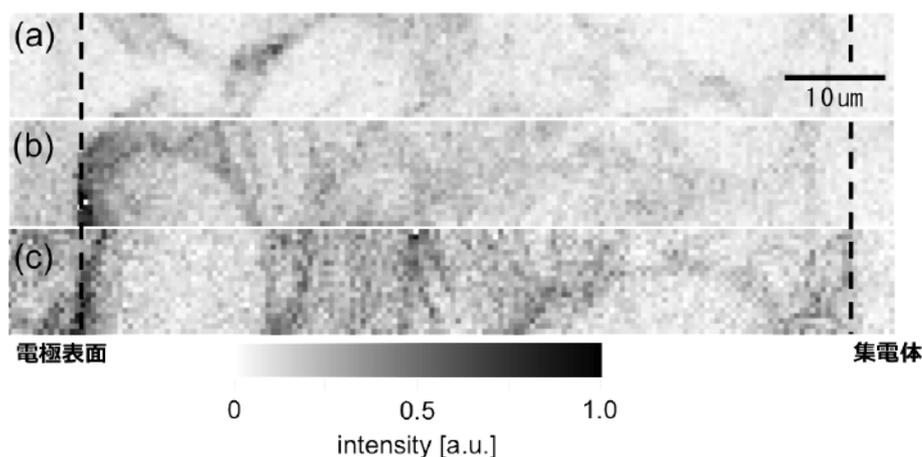


Fig. 3. Micro-XRF maps of P in the cross-sections of (a) sample A, (b) sample B, and (c) sample C.

極表面でも集電体近傍でも概ね等量存在し、分解反応が生じるためであると考えられる。

Fig. 3は3試料のP K α 特性X線のマッピングである。Mnの場合(Fig. 1)と同様に sample Aでは信号強度が小さいが、sample B, sample Cと劣化度が大きくなるにつれ、信号強度が大きくなっている。電池劣化度と電解質の分解量に相関があることがわかった。

まとめと今後の課題

リチウムイオン二次電池の劣化機構を解明する手段として、マイクロ XRF を用いた負極断面における元素マッピング(Mn, P 分布の評価)を検討した。電池動作に伴い正極から到達した Mn は電極表面から集電体に向かって減衰する分布を持つ。また、電池の劣化度が大きいほど負極に到達した Mn の総量は多かった。電解質の分解に起因する P は活物質表面に多く分布し、電池の劣化度の増加の伴いその量が増えることが明らかとなった。

リン等、電解液や電解質に起因する軽元素の分布評価は正極の劣化分析においても有効であると考えられる。この場合、条件によっては、軽元素からの特性 X 線が正極活物質に主成分として含まれる遷移金属からの特性 X 線の影響を受けるので、入射 X 線のエネルギー

の選択等、軽元素分布評価のための測定条件を検討する必要がある。

謝辞

本研究は SPring-8 兵庫県ビームライン BL24XU にて行われました。実験全般において兵庫県立大学産学連携・研究推進機構 放射光ナノテクセンター各位、兵庫県立大学大学院物質理学研究科 籠島研究室各位にご協力いただきました。深謝いたします。

事業への貢献

本研究により得られた、リチウムイオン二次電池電極断面におけるマイクロメートルオーダーの元素分布に関する知見は、リチウムイオン二次電池のサイクル劣化メカニズムの解明に対し、重要な知見を与えたと考える。今後、この成果が次世代製品の研究開発において指針策定に寄与することが期待される。

参考文献

- [1] C. Delacourt *et al.*: *J. Electrochem. Soc.* **160**, A1099 (2013).
- [2] V. A. Agubra and J. W. Fergus: *J. Power Sources* **268**, 153 (2014).

放射光を用いたX線回折測定によるリチウムイオン二次電池の サイクル劣化解析

In situ XRD Analysis of Degradation Mechanism of Lithium Ion Batteries in Charge-Discharge Cycle Tests

武田 一樹¹, 伊村 宏之²
Kazuki Takeda¹, Hiroyuki Imura²

¹ (株) 三菱化学科学技術研究センター, ² (株) MCHC R&D シナジーセンター

¹Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.,

²MCHC R&D Synergy Center, Inc.

概要： *In situ* X線回折測定により、充放電サイクル試験での容量劣化の度合いが異なるセルの電極活物質の相変化挙動を比較した。劣化が大きかったセル（異常劣化セル）では、負極活物質の相変化が起きていない部位が存在することがわかった。この不動部位の存在分布を確認するため、X線の照射位置を変えながらX線回折測定を行い、負極極板内の相分布マッピング図を得た。このマッピング図から、異常劣化セルの負極では相分布が面内で不均一であることがわかった。この反応進行の不均一な分布が容量低下に大きく影響しているものと推測される。

キーワード： X線回折, リチウムイオン二次電池

背景と研究目的

地球温暖化や化石燃料枯渇の危機を回避する取り組みの一環として、リチウムイオン二次電池への期待が高まっている。その応用範囲は、すでに実用化が進んでいる携帯機器やノートパソコン向けの小型電池だけではなく、ハイブリッド自動車（HEV）や電気自動車（EV）、更には夜間の余剰電力を貯蔵するための大型電池などと非常に幅広い。このような幅広い用途に対応するリチウムイオン二次電池を開発するためには、様々な条件における電池特性の劣化原因を解明し、優れた材料を開発することが非常に重要である。

当社では高い電池性能と安全性を併せ持つリチウムイオン二次電池用の電極材料の開発を行ってきており、種々の用途に対応できる電池特性を維持した上で、総合的な電池性能を向上させるべく材料の改良検討を重ねている。本検討では、電池の長寿命化を目的として、充放電サイクルにおける容量低下に着目した。電極活物質の動的相変化を追跡し、その面内分布を可視化することで、電池の容量劣化要因解析への適用を試みた。

実験

測定試料には、回折X線の透過率が高い薄型のパウチセル（負極面積：3 cm×4 cm）を用いた。負極活物質に黒鉛、正極活物質にLi(Ni, Mn, Co)O₂、電解液にはLiPF₆を電解質とする電解液を用いた。充放電サイクル試験の後、容量低下の小さいセル（①標準セル、容量維持率：67%）と大きかったセル（②異常劣化セル、容量維持率：16%）の2種類を分析試料とした。

X線回折測定は、放射光施設SPring-8の兵庫県ビームラインBL08B2にて実施した。検出器には回折線を高感度に取り込むことができるフラットパネル検出器を使用した。X線波長は0.88Å（14.1 keV）、ビームサイズは約300 μm×400 μm、露光時間は1秒、測定範囲は $2\theta = 2.0^\circ \sim 27^\circ$ （1.9Å~24.9Å）とした。

In situ X線回折測定では、電極にビームが垂直に入射するようにパウチセルを固定し、セル電極端子と接続した充放電試験器を実験ハッチ内に設置した。室温下で3.0~4.1 Vの電圧範囲で充放電試験を実施し、

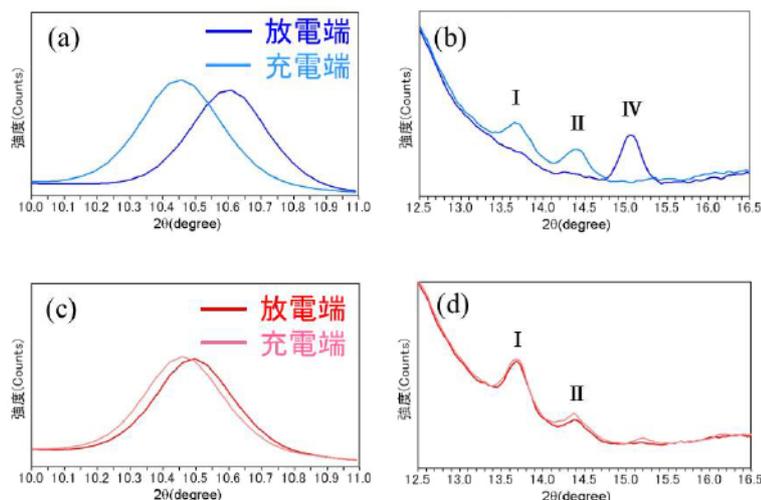


Fig. 1. XRD patterns of discharge and charge state for (a) cathode and (b) anode in the standard cell and for (c) cathode and (d) anode in the highly degraded cell.

その動作中に X 線回折パターンを 2 秒間隔で取得して、セル作動環境下での相変化を追跡した。

電極面内の相分布マッピングは、*in situ* X 線回折測定と同様に試料を設置して、XZ ステージを用いて X 線の照射位置を変えながら X 線回折測定を実施し、各箇所での X 線回折パターンを取得した。マッピング測定範囲は 3 cm×4 cm、測定箇所の移動ステップ幅は 2 mm とした。各セルにつき放電端の測定を行った後、充電端まで充電して測定を実施した。

結果および考察

試料パウチセルの透過法での X 線回折測定の結果、10.6° 付近に正極活物質由来の R-3m 相 003 ピークがみられ、15.1° 付近に負極活物質由来の黒鉛 002 ピークが観測された。高エネルギーの放射光を利用し透過率の高い短い波長を選択することで、パウチセルの正極、負極の相変化を非破壊で同時にモニタリングすることが可能であることを確認した。さらに最短 1 秒間隔の時間ステップでデータを取得することに成功し、速い相変化の詳細解析が可能であることがわかった。

容量低下の小さいセル (①標準セル) と大きかったセル (②異常劣化セル) の相変化挙動の違いを *in situ* X 線回折測定により比較した。各試料の充電前後の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。

In situ XRD 測定の結果、①標準セルでは、正極活物質 003 ピークは充電に伴い連続的に低角側にシフトし、格子定数の変化が確認できた。また、負極活物質

の黒鉛は充電過程で Li が層間に挿入されると、段階的に相変化する黒鉛層間化合物を形成することが知られている [1,2]。Fig. 1(b)(d) には黒鉛層間化合物のステージ構造の帰属を付記した。放電端では 15° 付近のみにピークがみられ、Li がほぼ脱離している相であると考えられる。充電するとステージ構造変化がみられ、充電端では黒鉛のすべての層間に Li が挿入されたステージ I が確認される程度まで相変化がみられた。標準セルでは、正極、負極いずれも充電容量に対応した相変化が確認された。

異常劣化セルは充電容量が小さいため変化は小さいが、正極では充電容量相当の格子定数変化が確認された。一方負極では、放電端で低ステージ構造 (ステージ I, II 共存) が存在し、充電してもステージ変化はほとんどみられなかった。このことより、相変化がみられない負極部位が存在することを確認した。この相変化を生じない部位が容量低下を引き起こしているものと推察される。

上述の *in situ* X 線回折測定の分析領域は、パウチセル (3 cm×4 cm) の中央部約 300 μm×400 μm の範囲であり、その他の部分については相状態を未確認であった。そこで、XZ ステージを用いて X 線の照射位置を変えながら X 線回折測定を実施し、高い面分解能での相分布マッピング測定を実施した。

相分布マッピング測定の結果、パウチセル内の測定箇所によって負極活物質 (黒鉛) の回折パターンが異なる (黒鉛層間にインターカレーションしている Li

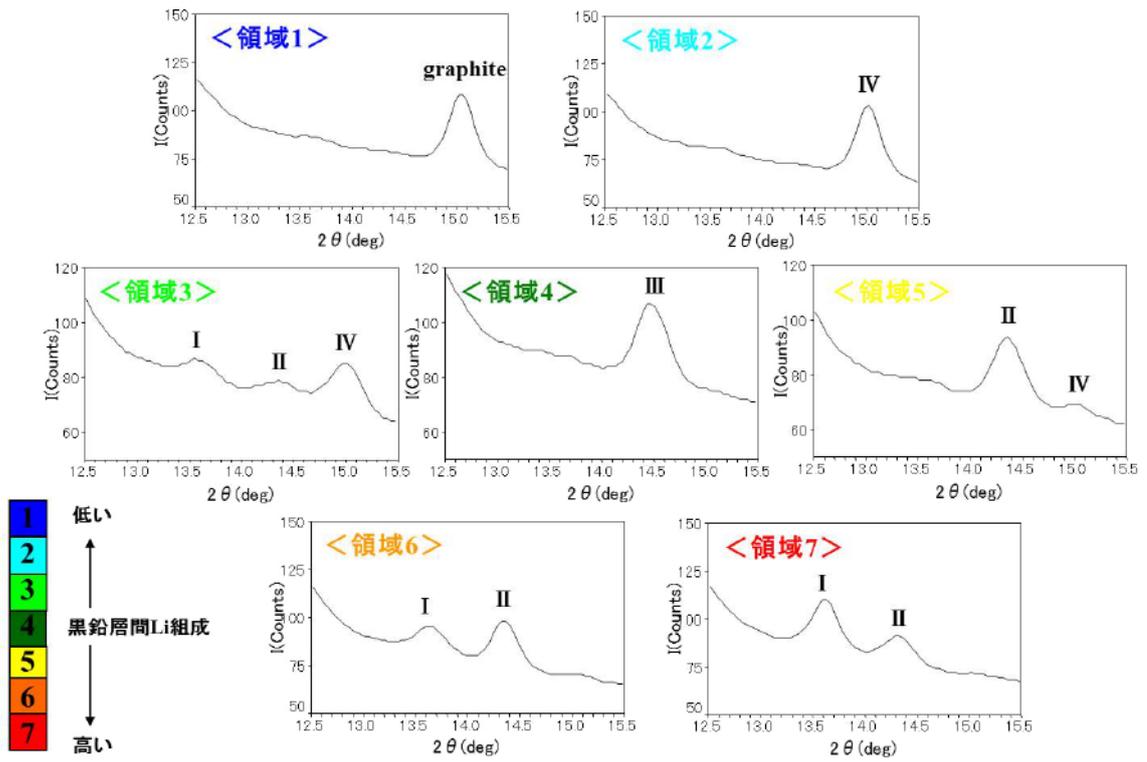
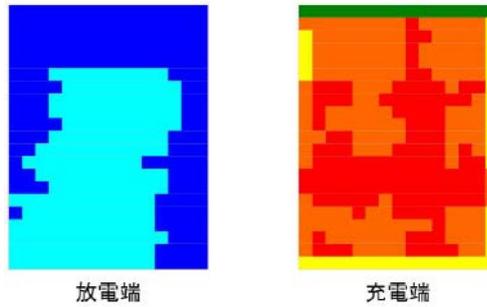


Fig. 2. Classification of XRD patterns of anodes for phase mapping.

(a) ①標準セル



(b) ②異常劣化セル

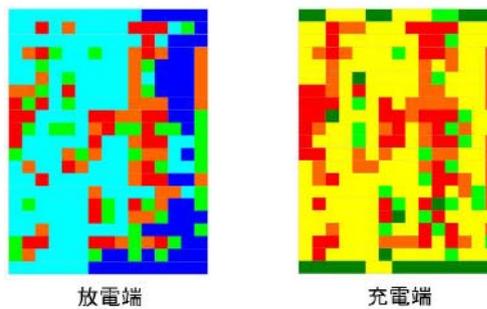


Fig. 3. Phase maps of anodes in each cell collected at discharge and charge state.

量が異なる)ことがわかった。そこで観測された回折パターンから帰属した黒鉛層間化合物の組成領域を大きく7段階 (Fig. 2) に分類し、パウチセル全域の黒鉛層間化合物の組成領域マッピング図 (Fig. 3) を作成した。

マッピング結果から、①標準セルは充電過程で負極面内にほぼ均一に Li 挿入が進行していることがわかった。一方、②異常劣化セルは、測定場所によって黒鉛層間化合物の組成領域が大きく異なっており、放電状態でも黒鉛に挿入されたりリチウムイオンが完全に脱離していない部位が存在することがわかった。②異常劣化セルの容量低下は、負極活物質の不均一な反応進行に起因しているものと推測される。

放射光を利用した *in situ* XRD 測定により、セル内部の電極活物質相変化の非破壊解析を達成した。さらに、XY ステージを用いて X 線照射位置を制御することで、高い面分解能での相分布マッピング技術を確立した。これらの手法を用いて劣化セルの負極面内の不働化部位の可視化を達成し、本手法の有効性を確認した。

今後の課題

放射光を用いることにより電池作動下でのセル内部の活物質構造を解析することが可能となり、ラボ装置では得難い情報が得られた。本検討で確立した相変化及びその分布の解析技術を種々試験後のセルについて適用し、各種劣化モードの現象理解を深めたい。また、その他の電池特性評価への適用可能性も検討する予定である。

事業への貢献

本研究により、電池内反応や電池劣化要因の現象理解のために有効な解析技術を獲得できた。様々な試験条件に適用を広げることで、さらなる特性向上に向けた知見拡充と、それによる材料開発加速に繋がり、当社事業への貢献が期待される。

参考文献

- [1] J. R. Dahn: *Phys. Review B* **44**, 9170 (1991).
- [2] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai: *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2490 (1993).

水中での眼内レンズの分子構造解析

Structural Analysis of Intraocular Lens Material in Water

上野 勝之¹, 桑本 滋生², 中前 勝彦²

Katsuyuki Ueno¹, Shigeo Kuwamoto², Katsuhiko Nakamae²

¹ 参天製薬株式会社, ² 兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

¹Santen Pharmaceutical Co., Ltd., ²Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo

概要： 白内障手術で眼球の水晶体の代わりに挿入する眼内レンズには、内部に微小な数十マイクロオーダーの水泡が発生するグリスニングと呼ばれる現象が生じるレンズがある。このグリスニングの発生メカニズムを分子レベルで解明するために、眼内レンズの小角・広角X線散乱測定を実施し、分子構造との関係性について検討した。

キーワード： 眼内レンズ, グリスニング, 小角X線散乱, 広角X線散乱

背景と研究目的

近年主流となっている眼内レンズは、白内障患者の眼球中の水晶体の代わりに埋植されるアクリル製のレンズである。日本国内にて販売されている眼内レンズには、埋植期間中にレンズ内に数十マイクロオーダーの微小な水泡が生じるグリスニング [1] と呼ばれる現象が報告されているレンズが存在する。近年、グリスニングの発生しないレンズの製造方法研究が盛んに行われている。

グリスニングは長期間の眼内埋植により発生するが、レンズを水に浸漬し水の昇温・降温を繰り返すことで短期間に人工的にレンズ内にグリスニングを発生させることができる。この発生メカニズムとして、温度変化によりレンズの吸水率が変化し、レンズ内に水泡が発生することが原因とする説が有力であるが、その詳細については必ずしも明らかにされていない。

本検討では、眼内レンズの小角・広角X線散乱測定を実施し、グリスニング発生と分子鎖の相構造との関係性を検討すると共に、水中で温度変化を与えた際の眼内レンズの分子レベルでの構造変化を観察することを目的とした。

実験

2種類の製造条件・分子組成の異なる眼内レンズ(レンズ A 及び B) を用いて、眼内レンズ中の微小な親水性と疎水性の異なる相構造を小角X線散乱(SAXS)測定にて観察し、また、同時に分子レベルでの構造変化を広角X線散乱(WAXS)測定で観察した。このSAXS/WAXS同時測定を兵庫県ビームラインBL08B2にて実施した。利用X線波長は0.10 nm, SAXSカメラ長2,300 mm, WAXSカメラ長90 mmとし、検出器はイメージングプレートを利用した。2種類の眼内レンズを適当な大きさに切断し、生理水で満たした溶液セル(窓材;合成石英, 光路長;3 mm)に挿入し、溶液セル用温調装置を用いて室温→50°C→30°C→50°C→30°Cの順で温度変化させる人工的グリスニング発生条件にて測定を行った。この条件でレンズ B にグリスニングが発生することが確認されている。

結果および考察

SAXS 測定の結果、レンズ A とレンズ B 共に温度変化による小角域の散乱強度の僅かな増加が観察されたが、サンプルとブランクの散乱強度の差が非常に小さく、明確な散乱曲線の変化を捉えることができなかつた (Fig. 1, 2)。これは、温度変化により生じるレン

ズ中の親水性相のサイズが非常に大きく今回の SAXS 分解能で観察できない,あるいは, レンズ材と微小水泡 (生理水) との電子密度差が小さいために水泡間隙構造由来の散乱を生じていない可能性がある。

SAXS 測定と同時に実施したレンズ A とレンズ B の WAXS 測定の結果, レンズのアモルファス構造由来のピークやショルダーが観察され, レンズ A とレンズ B で明確な散乱曲線の差が観察された (Fig. 3). 散乱角 $2\theta = 12.5^\circ$ ($d=0.46$ nm) 付近のピークは分子鎖サイズ由来のアモルファスピーク, 散乱角 $2\theta = 4 \sim 7^\circ$ ($d=0.82 \sim 1.43$ nm) のピークならびにショルダーは分子鎖間距離に由来するアモルファスピークであると考える. レンズ B の散乱曲線は, レンズ A の散乱曲線よりもピークが明瞭で幅も小さい. これはレンズ B の分子鎖サイズならびに分子間距離が揃っているためである. これに対しレンズ A の散乱曲線のピークの幅が大きくなるのは, レンズ A が親水性・疎水性ユニットがレンズ内にランダムに分散したランダムコポリマーであり, レンズ B と分子鎖の構造が異なるためである. 今回の WAXS 測定から, レンズ A とレンズ B の分子鎖の構造の違いを WAXS 測定により観察することができ, グリスニングの発生するレンズ B の方が分子鎖サイズならびに分子鎖間距離が比較的揃っていることが判明した. このことから, レンズ A が有する親水性疎水性分子鎖のランダム構造により, 水分子がレンズ内で分子分散することができると考えられる. このため, レンズ中の微小水泡の形成すなわちグリスニングの発生を抑制していると考えられる。

レンズ A とレンズ B の温度変化 (人工的グリスニング発生条件) 測定の結果を Fig. 4, 5 に示す. 温度変化による吸水率の変化から散乱曲線に変化を生じることが予想されたが, 今回の測定からは明確な変化は観察できなかった. グリスニングを発生するレンズ B でも WAXS 散乱曲線のアモルファスピークに変化が観察されなかったことから, グリスニングと分子鎖構造に関係性がないことが示唆された. しかしながら, 今回の実験では光路長 3 mm の溶液セルを用いて WAXS 測定を行ったため散乱曲線のピークがぼやけてしまっていること, 散乱角 $2\theta = 4 \sim 15^\circ$ に生じる水の散乱にアモルファス構造のピークやショルダーが埋もれており分離が難しいことから, 温度変化に依存する僅かな散乱曲線の変化を観察できていない可能性がある. 今後, これらの問題点を解決し再度測定を行う予定である.

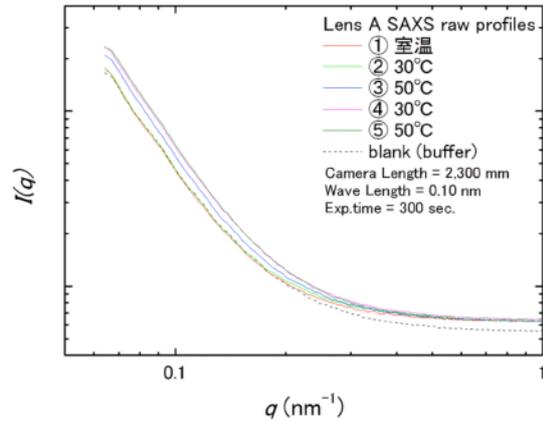


Fig. 1. Temperature dependence of SAXS profile of intraocular lens-A.

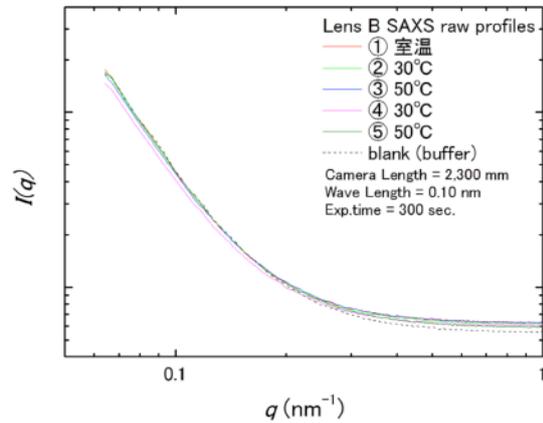


Fig. 2. Temperature dependence of SAXS profile of intraocular lens-B.

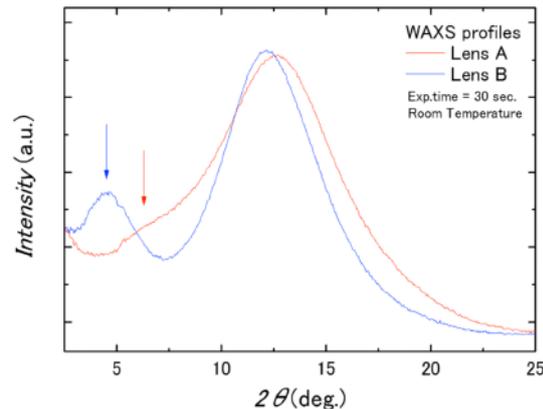


Fig. 3. WAXS profile of intraocular lens-A and lens-B.

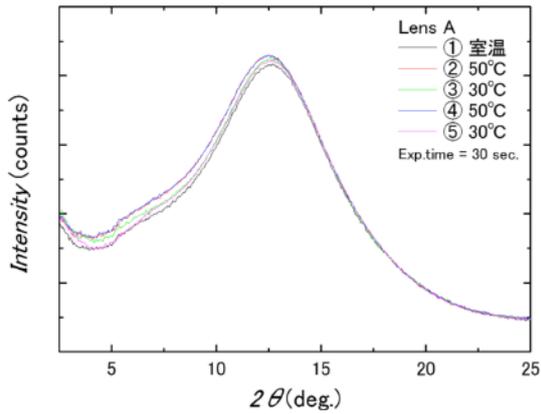


Fig. 4. Temperature dependence of WAXS profile of intraocular lens-A.

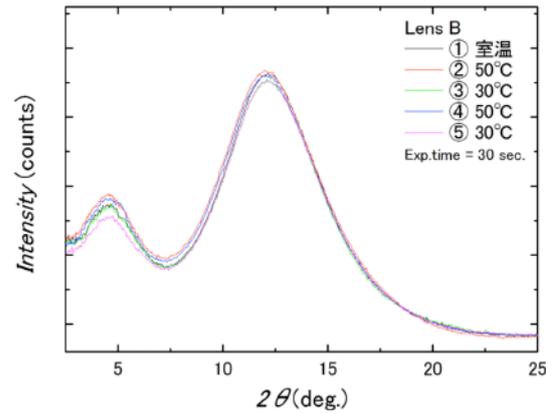


Fig. 5. Temperature dependence of WAXS profile of intraocular lens-B.

今後の課題

今回の検討で、グリスニングの発生にはレンズ材料の親水性疎水性分子鎖の構造が関係していることが分かったが、温度変化による構造の明確な変化は SAXS, WAXS 共に観察することができなかった。SAXS では分解能 (カメラ長) と電子密度差の問題, WAXS では試料セルの問題が考えられるため、今後これらを解決して再度測定を行う予定である。

事業への貢献

本研究で得られた成果により、グリスニング発生メカニズムの基礎的知見が得られた。今後、新規眼内レンズ開発においてレンズ材料の開発・選定に応用する予定である。

参考文献

- [1] M. Dogru, K. Tetsumoto, Y. Tagami, K. Kato and K. Nakamae: *J. Cataract Refract. Surg.* **126**, 571 (2000).

活物質特性に及ぼす電極構造の影響の解明

Study of the Influence of Electrode Structure on the Active Material Properties

末広 省吾, 福満 仁志, 高橋 照央, 島田 真一, 諸岡 幸一郎
Shogo Suehiro, Hitoshi Fukumitsu, Teruo Takahashi, Shinichi Shimada, Kouichirou Morooka

株式会社住化分析センター 技術開発センター
Sumika Chemical Analysis Service, Ltd. Technology Innovation Center

概要： リチウムイオン電池 (LIB) 電極の空隙に電子密度が高く、流動性を持った元素を圧入・固定して CT 観察を実施した。空隙と電極活物質のコントラストが明瞭に区別できる CT 像が得られ、電極中の空隙の形状や分布などを詳細に解析できる前処理、評価手法を確立した。

キーワード： リチウムイオン電池, 空隙, CT(Computed Tomography)

背景と研究目的

リチウムイオン電池 (LIB) の電極は電極活物質やバインダー、導電助剤等の複数の材料を混合・塗布して製造される。利用される電極活物質がその特性を十分に発揮するためには電極構造 (各種材料の混合状態、接触状態、電極中の空隙の割合・サイズ、集電体上への塗布状態など) が最適化されることが極めて重要であると指摘されている。つまりバインダーや導電助剤により活物質が適切に保持され、個々の活物質に対して導電パスが形成されていること、適切なサイズや形状の空隙が形成され、リチウムイオンの移動経路が形成されていることが必要である [1, 2]。

しかし、上記のような電極内部の材料や空隙の分布と電池特性との相関は十分に把握されていないのが現状である。この理由として、電極製造プロセスが複雑であるために影響を受ける因子が多いことや、電極構造の評価方法自体が未熟な点が挙げられる。電極構造の評価は上記に示した材料分布など多岐にわたる。本課題においては、リチウムイオンの移動経路となる電極中の空隙を詳細に把握するための前処理、X 線 CT を利用した評価方法について検討を実施した。

実験

観察試料には天然黒鉛を活物質とする市販の負極シートを利用した。電極シートを 10 mm×500 μ m 程度の短冊状に切り出した。この試料切片の空隙に電子密度が高く、流動性を持つ元素を圧入、液体窒素で冷却することで固定し観察試料とした。CT 観察は SPring-8 の兵庫県ビームライン BL24XU にて実施した。X 線のエネルギーは 25 keV とした。対照試料として圧入処理しない試料も作製し、同一条件にて観察を行った。

結果および考察

複数の入射 X 線エネルギーを利用して LIB 電極の CT 観察を行った。その結果、25 keV のエネルギーを利用した場合に電極に含まれる材料を明瞭に識別できると確認され、以降の実験ではこのエネルギーを利用した。

Fig. 1 に LIB 負極の集電体から電極層のカーボンのみを剥離して観察した結果、および空隙を可視化しやすくするため電子密度の高い元素を圧入した X 線 CT 測定結果を示した。カーボンのみの場合では空隙とカーボンの電子密度差が小さいために境界が不明瞭で、空隙の立体的な把握が困難であった。一方の圧入試料で

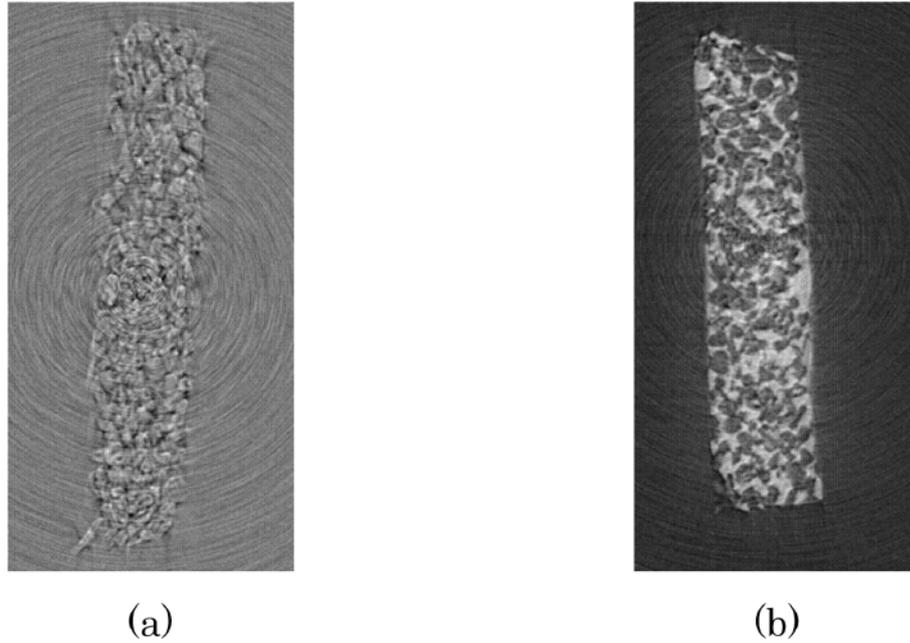


Fig. 1. Cross section images of the X-ray tomography datasets of (a) pristine carbon anode and (b) carbon anode after heavy metal intrusion.

は、空隙に圧入された元素とカーボンの電子密度差が大きいことから明瞭なコントラストが得られた。圧入された部分が空隙と考えられるので、こうした画像を3次元構築することで電極中の複雑な空隙構造を精密に可視化、数値化することが可能と考えられる。

まとめと今後の課題

LIB電極の空隙構造を精密に可視化するための試料前処理、観察方法を確立した。LIB電極の空隙に電子密度の高い元素を導入、固定する前処理手法と、ラボ装置では利用できない高エネルギー、高輝度X線を利用したCT観察が空隙の可視化に有効であることが確認された。

今後は空隙構造のパラメーター（サイズ分布など）の数値化や解析方法の検討を行う。

事業への貢献

現在では本課題で得られたノウハウを元に、電極の空隙の電池特性との相関を把握し、高性能蓄電池の開発支援のためのツールとして放射光CT以外の分析においても有効活用されている。

参考文献

- [1] F. Tariq, V. Yufit, M. Kishimoto, P. R. Shearing, S. Menkin, D. Golodnitsky, J. Gelb, E. Peled, N. P. Brandon: *Journal of Power Sources* **248**, 1014 (2014).
- [2] M. Ender, J. Joos, A. Weber, E. I. Tiffee: *Journal of Power Sources* **269**, 912 (2014).

小角 X 線散乱測定によるエネルギーデバイス材料のナノ構造解析 Structure Analysis of Energy Device Materials by Small Angle X-ray Scattering

中津 和弘, 高橋 照央, 霞 浩章

Kazuhiro Nakatsu, Teruo Takahashi, Hiroaki Kasumi

株式会社住化分析センター 技術開発センター

Sumika Chemical Analysis Service, Ltd. Technology Innovation Center

概要： 燃料電池用プロトン伝導膜の面内および試料断面の周期構造を SAXS(小角 X 線散乱) 測定により評価した。露光時間 30 秒で解析に十分な強度の SAXS パターンが得られ、ラボ装置では難しい試料断面の周期構造解析も可能であることが確認できた。その後、同一試料を調温調湿環境下における *in situ* SAXS 測定で評価した。高加湿環境においては親水部に水が取り込まれて周期構造のサイズが大きくなること、結晶性成分の周期長も同時に広がることが確認できた。

キーワード： 燃料電池, SAXS, プロトン伝導膜

背景と研究目的

エネルギー問題の観点から、水のみを排出する燃料電池 (FC : Fuel Cell) はエネルギーデバイスとして重要である。FC は触媒として利用する貴金属の低減や耐久性の向上などの課題があり、性能向上のための新材料の研究開発も活発である。FC に用いられるプロトン伝導膜は FC 中で電極間のプロトン移動を司る役割を果たすキーマテリアルの一つである。プロトン伝導膜の高性能化、長寿命化は FC における開発課題の一つである。プロトン伝導膜の性能向上には、FC が利用される温度、湿度環境下におけるプロトン伝導膜の構造変化を把握して材料開発にフィードバックすることが開発プロセスの効率化に非常に重要と考えられる。

プロトン伝導膜は骨格となる結晶性の疎水部とプロトン伝導のパスとなる親水部で構成されており、疎水部と親水部に相分離することが知られている。相分離のサイズは数 nm から数十 nm であり、サイズや膜内部での異方性の評価には SAXS(小角 X 線散乱測定) が有効である。SAXS はラボにおいても測定可能である。ラボにおける測定では使用する X 線の強度や平行度の問題からフィルム試料断面の測定が難しい。また解析できる質のデータを得るためには積算が必要で

あるため、時間分解測定が出来ないといった課題がある。そこで本課題においては放射光 X 線を利用することで、試料断面 (厚み数十 μm) の SAXS 測定が可能かどうかの検討を行った。また、FC が利用される温度湿度環境におけるプロトン伝導膜の *in situ* SAXS 測定系の構築、測定を実施した。

実験

(1) 大気雰囲気における SAXS 測定

試料には代表的なプロトン伝導膜である Nafion117 を利用した。試料フィルムの法線方向から X 線を入射させるスルー測定と、試料断面から X 線を入射させるエッジ測定を実施した。SAXS 測定は兵庫県ビームライン BL08B2 で行い、使用した X 線波長は 1.0 Å, カメラ長は 1616 mm, 検出器は IP(イメージングプレート) を利用した。測定は大気中で行い、露光時間は 30 秒とした。

(2) *in situ* SAXS 測定

上記と同じ Nafion117 を試料として調温調湿環境における周期構造変化を SAXS 測定により評価した。温度、湿度を調整可能な測定チャンバーに Nafion117 をスルー配置にて 2 枚重ねて導入した。測定温度は 50°C, 湿度は 30%RH から 80 %RH まで、10%RH ごと

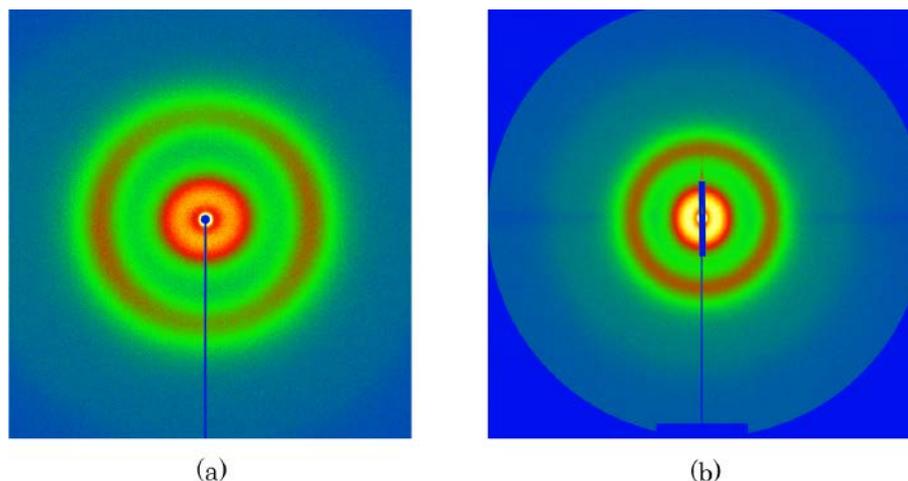


Fig. 1. SAXS images of Nafion117 (a) through view, (b) edge view.

とに設定し、測定を実施した。使用した X 線波長は 1.0 \AA 、カメラ長は 1401 mm 、検出器は IP(イメージングプレート)を利用した。露光時間は 240 秒 とした。

結果および考察

(1) 大気雰囲気における SAXS 測定

Fig. 1 に Nafion117 の測定結果を示した。スルー測定ではリングパターンを示したが、リングに強度分布が見られ、周期構造が配向性を持つことが確認できた。エッジ測定では、リングがわずかにゆがんだ形状を示しており、周期構造が膜厚方向に異方性を持っていることを確認できた。

BL08B2における高輝度 X 線を利用することで、数十秒で解析に十分な強度の SAXS プロファイルを取得できた。特にエッジ測定はラボの SAXS 装置においては数時間の積算を要していたこと、X 線の平行性に起因する光学調整の難しさなどから多検体測定や *in situ* 測定は難しい。BL08B2における SAXS 測定でこれらの課題を解決できることを確認できた。

(2) *in situ* SAXS 測定

Fig. 2 にスルー配置における Nafion117 の *in situ* SAXS 測定結果を示した。30%RH と 80%RH の二次元散乱パターンを比較すると、80%RH では散乱強度が増加していることがわかる。得られた二次元散乱パターンを周回積分した 1次元プロファイルを Fig. 2(b) に示した。湿度の上昇に伴い、広角側に現れるアイオノマーピークが小角側にシフトし、散乱強度が増加していくことがわかる。このピークはアイオノマーピー

クと呼ばれ、Nafion の親水部と疎水部の周期長を反映している。結果に現れたピークの小角シフトは、親水部に水が入り込んで膨潤したために周期構造の間隔が大きくなったことを示している [1]。また強度の増加は親水部に入り込んだ水の持つ酸素原子により、親水部と疎水部との電子密度差が大きくなったことに起因する [1]。ピーク位置の解析により、周期長は 30%RH から 80%RH になるに伴い 3.3 nm から 3.6 nm へと増加した。

低角側に現れるピークは結晶性ピークと呼ばれ、疎水部を形成する炭化水素骨格部分の周期長を反映している。湿度の増加に伴い、わずかながら小角側へのシフトが認められた。これは親水部の膨張に伴い疎水部の間隔もわずかに広がるためと考察できる [2]。

まとめと今後の課題

燃料電池用プロトン伝導膜の構造解析のために SPring-8 BL08B2 における高輝度 X 線の利用が非常に有効であることが確認できた。特にラボでは難しいエッジ測定が短時間で精度よく行えることは有用と考えられる。さらに調温調湿環境における構造変化について *in situ* SAXS を利用して解析を実施し、湿度が材料の構造に与える影響を評価できることを確認した。今後はラボでは不可能なプロトン伝導膜断面における *in situ* SAXS 測定も行うことで、材料作成プロセスと膜構造の相関について詳細な知見が得られると期待している。

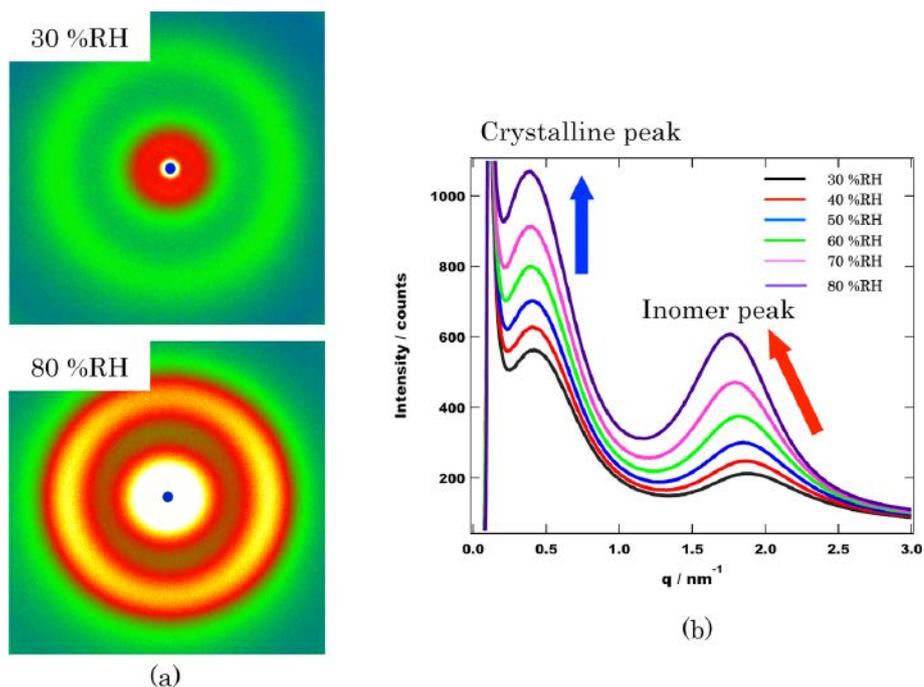


Fig. 2. *In situ* SAXS results of Nafion117 (a) 2D-scattering images under 30% RH and 80%RH, (b) SAXS profiles that were obtained under humidity controlled condition.

事業への貢献

放射光を利用した *in situ* 測定だけでなく、ラボにおいてプロトン伝導膜を湿度環境下で測定する *in situ* SAXS 測定により伝導膜の開発支援に貢献することができた。

参考文献

- [1] M. Sugiyama, T. Mitsui, T. Sato, Y. Arai, Y. Soejima, H. Orihara, Y. H. Na, K. Ito, K. Mori, T. Fukunaga: *J.Phys.Chem. B.* **111**, 8667 (2007).
- [2] M. H. Kim, C. J. Glinka, S. A. Grot, W. G. Grot: *Macromolecules* **39**, 4775 (2006).