

産業活用 硬X線光電子分光 (HAXPES)

高性能フッ素樹脂コーティングと金属基材の密着メカニズムを原子レベルで解明

フッ素樹脂は優れた耐熱性や耐薬品性を持ち、これを金属のコーティング材として利用した炊飯器内釜やフライパンなどの調理器具が普及しています。一方、医療機器や自動車など高い信頼性を要求される分野では、金属との密着性が十分とは言えず、普及の障害となっていました。高い信頼性を要求される分野で製品化するためには、「なぜ高密着化するのか」、そのメカニズムを原理的に解明し、製品の信頼性を証明することが必要でした。

密着メカニズムで重要な「樹脂と金属の界面の化学状態」を明らかにするにはX線光電子分光 (XPS) による化学状態分析が有効です。しかし実験室の従来装置では表面から数nmの深さまでしか分析できませんでした。また、SPring-8の硬X線を用いたXPS (HAXPES*) では表面から約20 nmまで、より深い部位の分析が可能であるものの、実製品では界面が表面から10 μm以上深い部位にあるため、樹脂と金属の界面を分析することは不可能でした。

本研究では、金属厚みを20 nm以下にする独自の試料作製技術を開発、HAXPESの能力を最大限に引き出すことに成功し、界面の精密な化学状態分析に成功しました (図1)。BL16XUやBL46XUにおけるHAXPESに加え、透過電子顕微鏡などの複数の分析技術も駆使し、網羅的な解析を実施しました。そして、電子線照射によりフッ素樹脂と金属の間に炭素-酸素-金属の新たな結合が生成したことが、高密着化のメカニズムであることを初めて明らかにしました (図2)。以上のように、高密着の特性値と併せて密着メカニズムを顧客に開示することで高い評価と信頼を獲得し、フッ素樹脂コーティング (製品名: 架橋フッ素樹脂 FEX®) の利用拡大に貢献しました。

*HAXPES: Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

BL16XU, BL46XU 住友電気工業 (株) 久保 優吾
論文: Yugo Kubo *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces* **10**, 44589 (2018)
Yugo Kubo *et al.*, *ACS Applied Nano Materials* **5**, 6757 (2022)

産業活用 X線ラジオグラフィー

燃料電池内で生成したミクロの水を“見える化”して新型MIRAIの開発を支える

持続可能な社会を実現するためのエネルギー源として、水素が有望視されています。水素を燃料とする燃料電池自動車は、水のみを排出するため、“究極のエコカー”として普及が期待されています。燃料電池の性能には、触媒や電解質などの材料の特性だけでなく、発電によって生成する水の排出効率も影響します。そのため、燃料電池内部の水の挙動を把握する必要があります。

燃料電池の設計に必要な水の情報は、燃料電池内部の水のミクロな分布およびその秒オーダーでの変化です。豊田ビームライン (BL33XU) において、燃料電池車の運転を模擬する小型評価ベンチ、X線を透過できる特殊な発電治具、および高速・高感度X線カメラシステムを開発し、燃料電池内部の水を“見える化”することのできるX線ラジオグラフィー法を開発しました (図1)。

これらの計測技術は、燃料電池の流路・材料の設計に活用されています。トヨタ自動車が新しく開発した絞り流路では、流路からガス拡散層に空気を供給することで酸素輸送抵抗を低減し、性能が向上することが明らかになっていました。しかし、水の排出に対する効果については理解が進んでいませんでした。そこで、SPring-8において、従来の流路 (図2左) と絞り流路 (図2右) の水分布を比較したところ、絞り流路では、ガス拡散層に供給された空気が滞留水を押し出すことで水の排出を促進し、結果として水が存在する時も発電性能を向上させられることを明らかにしました。このように、SPring-8で構築した技術は、トヨタ自動車が2020年12月より発売した新型MIRAIの燃料電池の流路セパレーター、およびガス拡散層の設計に活用され、高性能化・低コスト化に貢献しました。

BL33XU (株) 豊田中央研究所、(株) SOKEN、トヨタ自動車 (株)

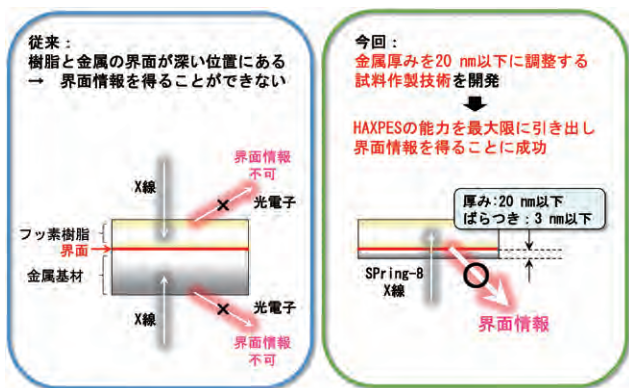


図1. HAXPESによる樹脂と金属の界面の化学状態分析

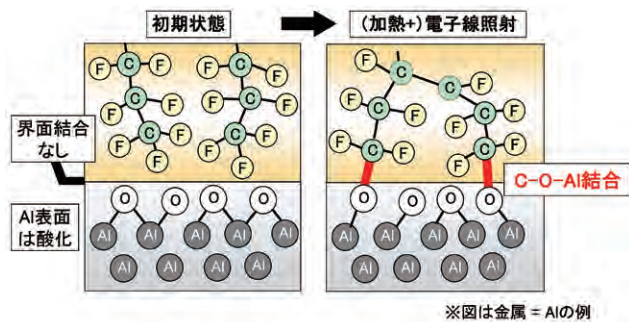


図2. フッ素樹脂と金属の高密着化メカニズム (C: 炭素、O: 酸素、F: フッ素、Al: アルミニウム)

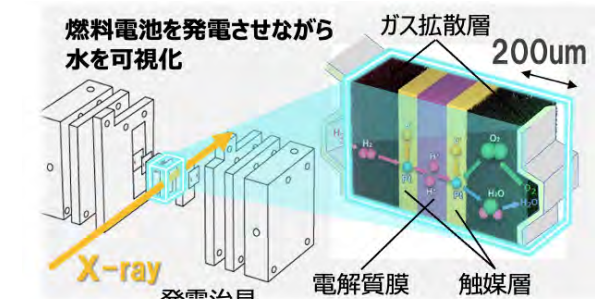


図1. 放射光X線ラジオグラフィー法による、燃料電池内のミクロの水の挙動の可視化の模式図

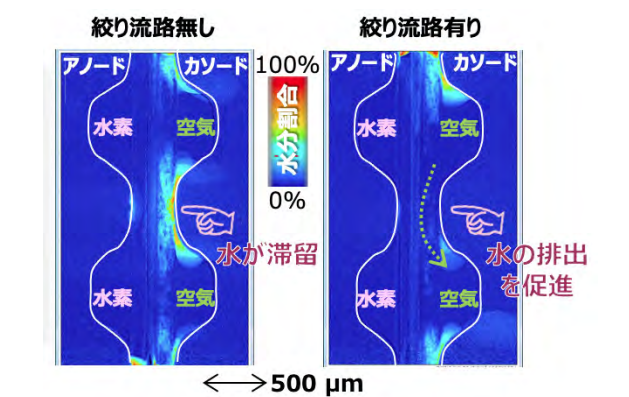


図2. 実際に得られた水の分布、「絞り流路無し」が従来流路、「絞り流路有り」が新型MIRAIに採用された新型流路

産業活用 大気圧硬X線光電子分光 (HAXPES)

大気圧光電子分光の世界初観測と燃料電池の硫黄被毒過程追跡

燃料電池は、次世代エネルギーの一つとして、自動車などへの汎用的実用化が期待されていますが、幅広い実装には、貴重な白金電極触媒の性能と耐久性のさらなる向上が必須です。そこで、通常は真空中で測定される光電子分光法を大気圧下でも測定できるよう開発し、固体高分子形燃料電池の寿命劣化の要因である硫黄被毒過程のメカニズムを追跡・解明する研究を行いました。

X線光電子分光は、試料にX線を照射することにより放出される光電子の運動エネルギーを図1 (a) のような装置を用いて精密に計測し、得られた電子の結合エネルギーから注目する元素の化学状態などを知る分析手法です。実験室のX線光電子分光では普通軟X線を光源に用いますが、硬X線を用いることで物質のより内部や気体雰囲気下での試料化学状態を調べることが可能になります。図1 (b) は世界で初めて観測された大気圧 (10⁵ Pa) 下での光電子スペクトルです。SPring-8アンジュレータ挿入光源からの高輝度硬X線マイクロビームを用いることで、大気圧下での光電子分光計測が初めて実現できたといえます。

図2 (a) は稼働中の固体高分子形燃料電池の正極付近の硫黄の光電子スペクトルです。電池の光電子分光測定では、存在する化学種の同定だけでなく、各化学種の電位も求めることが可能で、これによりその化学種が正極・負極・電解質のどの相に存在するかも容易に決定できます。ここでは、S²⁻は白金電極に吸着して電極を被毒する硫黄であり、このS²⁻は正極では電圧が増加することでSO₃²⁻となって電解質に溶解しますが、負極ではS²⁻の状態では電極に残ることがわかりました。白金コバルト電極を用いることでS²⁻による被毒が激減することも観測され、白金コバルト電極の有効性が示されました。

BL36XU 分子科学研究所 横山 利彦
論文: Y. Takagi *et al.*: *Appl. Phys. Express* **10**, 076603 (2017).

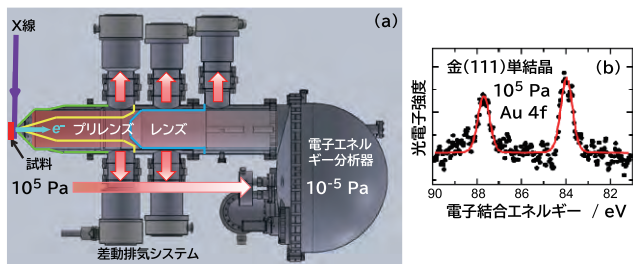


図1. (a) 大気圧硬X線光電子分光装置の概要図。(b) 大気圧下で世界初観測された金 (111) 単結晶のAu4f光電子スペクトル。

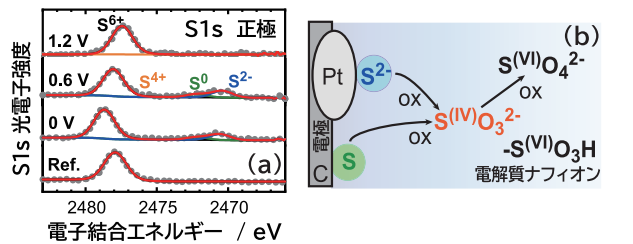


図2. (a) 動作中の固体高分子形燃料電池の正極からのS1s光電子スペクトル。硫黄化学種は正負間電圧によって変化している。(b) 硫黄化学種の電極への吸着・脱離模式図。

産業活用 赤外分光イメージング

毛髪内部のタンパク質と脂質の分布状況可視化に成功

髪の毛の悩みは35歳付近を境として、「髪の毛の傷み」から「髪の毛の衰え」へと変化します。うねり、くせ、パサつきなどがその悩みの上位に挙げられ、髪質が変わったと実感します。加齢による髪自体の変化としては、「うねり毛」の増加がよく知られており、これまでに「うねり毛」の内部に存在するタンパク質の偏り状態については、様々な方法で研究されてきました。しかしながら、毛髪内部での脂質の分布状況は、これまで明らかになっていませんでした。今回、SPring-8の顕微IR装置を利用してタンパク質と脂質の分布状態を可視化しました。顕微IR装置とは、顕微鏡と赤外分光光度計を組み合わせ、特定の領域の成分分布を測定できる装置です。一般的な装置では、微細な領域の情報を得ることが難しく、毛髪横断面の成分分布に関しては詳細なデータを得ることはできませんでした。

毛髪横断面測定の結果、標準的な真円に近い毛髪では、タンパク質 (アミド結合) と脂質 (CH結合) が横断面全体に均一に偏りなく分布しており、毛髪内部で均一な組成分布となっていることを確認しました (図1)。一方、うねりを伴う毛髪は、タンパク質が密な (アミド結合の値が高い) 場所では脂質が疎 (CH結合の値が低い) であり、タンパク質が疎な場所では脂質が密であることを見出しました (図2)。すなわち、タンパク質と脂質の分布に偏りが生じていました。

本研究では、「うねり毛」内部でタンパク質と脂質などの成分が偏った状態になっていることをミクロレベルで確認、従来よりも詳細な毛髪成分の分布状況の可視化に成功しました。これにより、「うねり毛」ではタンパク質と脂質の分布が異なる状態、いわゆる『髪の毛のゆがみ』が起こっていることを明らかにしました。すなわち、「うねり毛」内部のタンパク質と脂質の偏りを是正することが、髪の毛の改善に繋がると考えています。

BL43IR クラシエホームプロダクツ株式会社 稲益 悟志

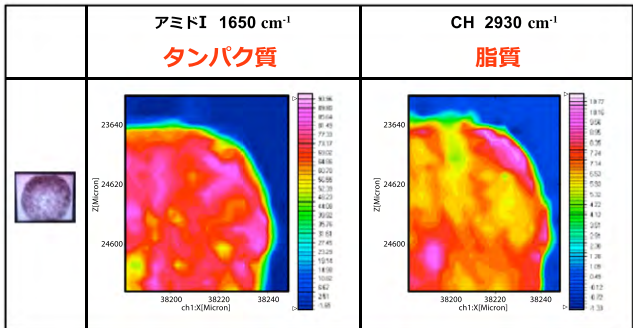


図1. 毛髪内部成分マッピング (真円毛) 赤いほど成分が密であることを示す。

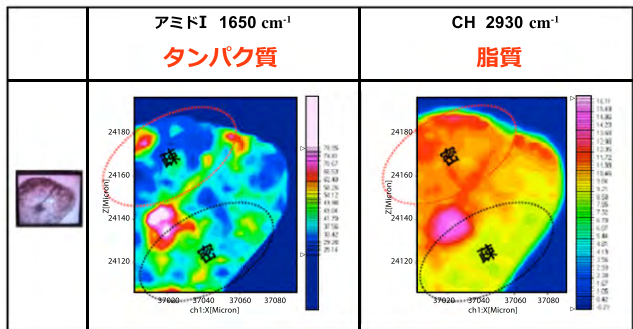


図2. 毛髪内部成分マッピング (うねり毛)