

## 基調講演の概要

透過電子顕微鏡法による材料・デバイスの局所分析／オペランド観察

～全固体電池，半導体，小惑星リュウグウの分析まで～

ファインセラミックスセンター 山本和生先生

透過電子顕微鏡法は局所的な物性を分析／観察するのが得意な計測技術である。本講演では、最先端の透過電子顕微鏡を用いて、全固体電池内部のリチウムイオンを動的に直接観察した結果や、半導体 p-n 接合の電位分布の観察、小惑星リュウグウの粒子に記録された太陽系形成時の磁場の観察など、幅広い分野に応用した結果を紹介する。

## 口頭発表の概要

SAXS を活用した液状化防止工法で用いるシリカ系薬液注入剤のゲル化過程中的構造変化と耐久性への影響の検討

富士化学(株) 上條由人

地震が多い日本では液状化現象は非常に大きな問題であり、甚大な被害を及ぼす。液状化対策の一つとして、シリカ系の薬液を地盤中に注入して固結させる薬液注入工法が用いられる。薬液には従来水ガラスを使用するが、液状化防止を目的とした場合は、地盤中での安定性が高いコロイダルシリカを添加した薬液が使用される。しかしながら、実際の施工での配合量などは業界の経験的な要素・評価で決定をされることが多い。そのため、コロイダルシリカを添加した薬液中の構造変化を明らかにすることは、液状化への長期耐久性を有する薬液注入材を開発するのに重要である。そこで、本研究では小角 X 線散乱測定 (SAXS) を利用して、薬液のゲル化過程について検討した。その結果、コロイダルシリカがゲル構造や固化後の劣化挙動に影響を与えることが明らかとなった。

広角・小角 X 線散乱を用いた PEDOT:PSS [ポリ(4-スチレンスルホン酸)をドーブしたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)] の温湿度依存性評価

<sup>1</sup>(株)アイシン、<sup>2</sup>(株)豊田中央研究所

米沢吹雪<sup>1</sup>、山本修也<sup>1</sup>、木村かおり<sup>1</sup>、田端友紀<sup>1</sup>、森隆行<sup>1</sup>、原田雅史<sup>2</sup>

前回、広角・小角 X 線散乱を用いて PEDOT:PSS 標準サンプルの構造解析を実施した。前回の結果を踏まえ、今回はレシピ違いや耐久性試験後のサンプルを対象に同様の解析を行い、構造を比較した。

Investigation of temperature and concentration effect on the structure of Ca-doped BaTiO<sub>3</sub> by X-ray absorption spectroscopy

京セラ(株) IESARI Fabio、大曾根遼、笠井修一、安川勝正

Doping barium titanate (BTO) with Ca enhances its temperature stability and increases its Curie temperature, improving its application in multilayer ceramic capacitors (MLCC). In this study we investigate the structural properties of Ca-doped barium titanate (BCT) using X-ray

absorption spectroscopy, focusing on nanoparticles prepared by the hydrothermal method with doping at molar concentrations of 2% and 5%. Measurements were conducted at the Aichi Synchrotron Radiation Center, examining Ti K-edge, Ba L-edges, and Ca K-edge to assess structural changes and examine the dopant local environment. Low temperature measurements were also conducted at the Ti K-edge and Ba L-edges to investigate temperature phase transitions. Reverse Monte Carlo simulations were carried out to simultaneously fit data from multiple edges and obtain a three-dimensional model of the structure. Our study demonstrates the potential of using synchrotron radiation in refining manufacturing processes for advanced ceramic materials, paving the way for enhanced device performance.

水素製造用隔膜開発における無機親水化層の XAFS 構造解析

ユニチカ(株) 沖田祐介

アルカリ耐性を有する親水性塗膜を作製するため、チタンおよびジルコニウムアルコキシドを使用したゾルゲル法を検討している。アルコキシドモノマーを単純に混合し成膜した場合、成膜条件によっては粒子脱落等の現象が起きていた。EXAFS 解析を行うことで、原因の一つが相分離である可能性が示唆された。調液条件を検討した結果、原子レベルで共酸化された膜の調製ができたことが確認された。

金属触媒粒子の化学状態がカーボンナノチューブ成長に与える影響

名城大学 丸山隆浩

カーボンナノチューブ合成において、触媒粒子の化学状態はカーボンナノチューブの構造や生成量に影響を与えるとされるが、作製方法や合成時の前処理条件に大きく依存するため、その関係は未だ明らかでない点が多い。本研究では、その場 XAFS 測定と XRD 測定を行ない、触媒粒子の化学状態がカーボンナノチューブ成長に与える影響について明らかにすることを試みた。

次世代パワー半導体酸化ガリウムの格子欠陥の観察

三重大学、ファインセラミックスセンター 姚 永昭

放射光 X 線トポグラフィー (BL8S2) を用い、パワーデバイス用ワイドギャップ半導体酸化ガリウム結晶中の格子欠陥の分布と構造を観察した。パワーデバイスの性能と信頼性の向上に向けて、欠陥のデバイスに与える影響と欠陥種類の関係性を調査した。

ナノ窓の選択的イオン透過性に基づく高速イオン吸着材の設計

<sup>1</sup>信州大学、<sup>2</sup>(株)タカギ 大塚隼人<sup>1</sup>、河又悠真<sup>1</sup>、村田克之<sup>2</sup>

炭素材料の細孔 (ナノ空間) は浄水やエネルギー貯蔵など様々な分野で利用されており、イオン分離においてもナノ空間の利用が有力視されている。しかしナノ空間中のイオンの挙動

と実効的な水和構造は未だ十分に理解されておらず、多孔性炭素材料のイオン分離への応用にはナノ空間中での実効的イオンの構造やイオンの透過性の理解が不可欠である。我々はグラフェンシートで形成される理想的なナノ空間を有する SWCNT ナノ空間中の カリウムイオン、カルシウムイオン、塩化物イオンの実効水和構造について XAFS 測定により検討した。本研究課題において SWCNT ナノ空間中のカリウムイオン、カルシウムイオン、塩化物イオンの EXAFS 測定から、実効水和イオンの構造を実測することに成功した。ナノ空間中の塩化物イオンの水和構造に関する EXAFS データは世界発であり、SWCNT のイオン分離への応用に向けた重要な知見を得ることができた。

#### 高圧ポンペ機能を有するグラフェンバルブ開閉型多孔性カーボンの構造検査法の開発

<sup>1</sup>信州大学、<sup>2</sup>アドール(株) 金子克美<sup>1</sup>、中野智康<sup>1</sup>、大塚隼人<sup>1</sup>、王書文<sup>2</sup>

活性炭にグラフェンをコートすると、室温では活性炭のマイクロ細孔は閉じた状態になり、高圧メタンを導入できない。しかし、200°Cで加熱するとグラフェンが屈曲運動を始めてマイクロ細孔が開き、高圧メタンを導入できる。このように、グラフェンは熱駆動型のバルブの機能を持つ。更に室温に戻すとグラフェンバルブが閉じ、高圧メタンを活性炭に貯蔵できる。つまり、高圧シリンダー機能を持つ軽量の活性炭が得られ、今後の応用に期待が持てる。しかし、この活性炭を実用するには、グラフェンの構造検査法を確立する必要がある。シンクロトロンX線回折による検討で、グラフェンバルブに由来する 002 回折ピークが二つに分離され、積層構造と乱層構造に帰属できることが分かった。この新たな知見を用いるとグラフェンバルブの開閉機能と構造変化との関係を明らかにできると期待でき、目的とする構造検査法として有望である。

#### 繊維の染着挙動のシンクロトロン光による分析

あいち産業科学技術総合センター 杉山信之、浅野春香、福岡修、戸谷晃輔、太田幸伸

羊毛の染色に使用されている酸性染料について、その結合様式の解明を目的として、染色度合いの異なる羊毛製の布を試料として、シンクロトロン光による硫黄吸収端の大気圧 XANES 測定を行った。その結果、染色前の布との差分スペクトルを取ることで、シスチンやスルホン酸官能基に由来する信号が増減する様子が観察された。本発表では、さらに詳細に検討した結果を報告する。

#### 鋼材の酸化現象と外観特性の相関調査

あいち産業科学技術総合センター 福岡修、杉山信之、戸谷晃輔、小林弘明、鶴飼万理那

Fe の価数や酸化膜厚のような鋼材の酸化に係わる特性について、色彩情報や凹凸情報など、簡単に取得できる情報から予測できるようにすることを目的とし、XAFS、蛍光 X 線、マイクロ스코プ像、共焦点顕微鏡像のデータから機械学習を用いて予測モデルを作成した。本発表ではその予測モデルの作成内容と精度について報告する。

かご型錯体に内包された金属酵素結晶の XAFS 解析
東京大学 中間貴寛
パラジウムイオン(M)とビス(ピリジン)配位子(L)の自己集合で形成される M12L24 組成の巨大かご型錯体は、その一義中空構造にタンパク質 1 分子を精密に内包することができる。我々は、これまでにかご型錯体の一義構造を活用して内包したタンパク質を結晶化し、その X 線回折による構造解析や酵素の担持法としての応用を検討してきた。本研究では、このかご型錯体の単結晶に内包された金属酵素を X 線吸収微細構造(XAFS)により解析した結果を報告する。活性中心金属の配位構造が保持されたまま、酵素はかご型錯体の結晶に高密度で内包されていることが明らかになった。合わせて内包したタンパク質に関するその他の構造解析、触媒としての応用の検討についても議論する。
XAFS を用いた加熱野菜中 Ca 配位の解析
<sup>1</sup> 岐阜大学、 <sup>2</sup> サンエイ糖化(株) 勝野那嘉子 <sup>1</sup> 、右田悠乃 <sup>1</sup> 、末廣大樹 <sup>2</sup>
弁当などの調理済み食品において、緑色野菜は彩として用いられることから、製造、流通、販売に至るまで色調が維持される必要がある。しかし、緑色野菜の色素であるクロロフィルは安定性が悪く、調理や保存により退色することが問題となっている。クロロフィルの退色抑制効果がある食品素材にマルトビオン酸カルシウムがある。しかし、その作用機序については不明であった。そこで、本研究では XAFS を用いてカルシウムの化学状態や配位している化合物を解析することでその作用機序解明を試みた。
REBCO 長尺線材におけるナノ構造の構造不均一性の非破壊観察
<sup>1</sup> 名古屋大学、 <sup>2</sup> 古河電気工業(株) 堀出朋哉 <sup>1</sup> 、奥村慎 <sup>1</sup> 、吉田隆 <sup>1</sup> 、杉原和樹 <sup>1,2</sup>
REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> (REBCO; RE=Rare Earth: Y, Gd etc)超伝導体は核融合、NMR、高磁場マグネットなどの超伝導応用に向けて重要な材料である。コイルを作製するために km 級の長さの線材が必要であり、金属テープ上に REBCO 膜を成膜した coated conductor と呼ばれる線材が販売されるようになってきた。Coated conductor では特性を向上させるためにナノロッドやナノ粒子などを導入しており、そのサイズや間隔によって特性が決まっている。安定した特性を得るために、km の長さにわたり均一なナノ構造が求められる。これまで透過型電子顕微鏡(TEM)でナノ構造が観察されてきたが、均一性を議論するうえで十分な情報が得られない。本研究では、REBCO 膜のナノロッドを斜入射小角散乱(GISAXS)により評価した。発表では GISAXS 結果を示し、特性や TEM 観察結果と比較する。Coated conductor の均一性評価における GISAXS の利用の可能性について議論する。
X 線小角散乱を用いた毛髪内微細構造変化の解析
(株)ミルボン 小林和樹
女性が美しい髪を保ちたいという願望は世界共通であり、多くの女性がヘアドライヤーやヘアアイロンなどの日常の美容習慣や、パーマやヘアカラーなどの美容施術を行うことで、髪

を美しく整えている。しかし、これらの施術が毛髪ダメージの発生要因となることも広く知られており、このような毛髪へのダメージを補修し、髪的美しさを保つ製品開発が求められている。我々はこれまで、日常の美容行為の中で、洗髪やヘアドライヤー乾燥などに伴う毛髪ダメージに着眼して研究を進めてきた。洗髪の繰り返しによる毛髪内部構造への影響として、我々はこれまで、毛髪強度などの力学特性や毛髪タンパク質の二次構造が変化することを見出してきた。さらに、あいちシンクロトロン光センターBL8S3において毛髪内微細構造を解析することで、洗髪の繰り返しに伴って生じる毛髪内微細構造変化を初めて捉えた。

無焼成牡蠣殻タイルの CO<sub>2</sub> 吸収固化反応と海洋アップサイクル

鳥羽商船高等専門学校 児玉謙司

三重県鳥羽市は牡蠣養殖が盛んである。生み出される牡蠣殻の年間量は 15,000 トンにも及ぶ。その地域課題解決のため、鳥羽商船高専はケアシェル株式会社、三重県工業研究所、株式会社中島窯業、豊田工業高専と連携し、牡蠣殻タイルをつくる海洋資源アップサイクル活動を、地域連携 PBL にて実施している。牡蠣殻タイルは無焼成でつくられ、CO<sub>2</sub> を吸収して固化するカーボンネガティブな建材である。CO<sub>2</sub> 固化反応前後で一体何が起きているのか？を明らかにするために、あいちシンクロトロン光センターで実施した XRD、XAFS 実験の結果を報告する。