

論文・解説

45

放射光を活用した自動車用材料分析の取り組み Synchrotron X-ray Analysis for Automobile Materials

三根生 晋*¹ 國府田 由紀*² 百崎 賢二郎*³
Susumu Mineoi Yuki Koda Kenjiro Momosaki
中西 美恵*⁴ 住田 弘祐*⁵
Mie Nakanishi Hirosuke Sumida

要 約

自動車の進化は、お客様のより豊かなカーライフを実現するために必要不可欠である。その進化には各部品を構成する材料の高性能化が求められ、これに応じて革新的な材料を継続的かつ効率的に創出するためには、車両機能からバックキャストして、原子・分子レベルの挙動から機能発現メカニズムを解明し、モデル表現とその統合により材料・部品特性までをつなぐモデルベースリサーチ (MBR) が必要である。原子・分子レベルでの挙動解明には従来の実験室系分析装置では成し得ない方法が必要であり、幅広い材料に対応するために、放射光を活用した分析解析技術を構築している。本報では、材料高機能化のため、ナノ粒子分散樹脂複合材料を小角X線散乱法、ゴム材料をX線吸収分光法、薄膜材料を硬X線光電子分光法で分析解析した事例を紹介する。

Summary

Advancement of automobile technologies is essential to support customers' enriched car life. To bring this into reality, it is necessary to develop more reliable and high-performance materials which make up each of the car components and are backcasted from car functions. If innovative materials are to be created both continuously and efficiently, it is required to unravel the mechanism of functional expression based on atomic- and molecular-level behavior and implement model-based research, which goes as far as taking into account material and component properties, by combining the unraveled mechanism with model representation. As the atomic- and molecular-level unraveling of behavior requires powerful analysis methods that cannot be viable with existing laboratory equipment, we developed an analysis technique using synchrotron radiation so as to cope with a wide range of materials. In this article, we introduce the three synchrotron radiation experiments conducted to boost the function of materials: nanoparticle dispersion resin composite material by SAXS (Small Angle X-ray Scattering) method; rubber material by XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) method; and laminated thin films by HAXPES (Hard X-ray Photoemission Spectroscopy) method.

Key words : Materials, Composite Material, Nanotechnology, Synchrotron X-ray Analysis

1. はじめに

自動車の進化に求められる高性能な材料を効率的に研究開発するため、材料の機能発現メカニズムや挙動を明らかにしてモデル表現し、そのモデルをマルチスケール・マルチフィジクスで統合する材料MBRを行っている。本アプローチでは、従来のマクロ視点に加えて、原子・分子といったサブナノメートルスケールに踏み込んで材料特性及び化学

反応に寄与する因子の状態を明らかにしてコントロールし、材料特性の自在なコントロールと高機能化によって自動車の進化につなげる。コントロールすべき因子の状態を明らかにするためには、材料の構成原子・分子スケールに対応した分析解析技術が必要であり、これを実現するために実験室系分析技術の高度化に加えて、最先端分析技術として放射光分析の活用を進めている。放射光は高速に加速した電子を磁場によって曲げる際に発生する電磁波であり、大

*1~5 技術研究所
Technical Research Center

型放射光施設では、例えば実験室系X線回折装置に用いられるようなX線源と比較して桁違い（約 10^8 倍）の輝度となる。この高輝度なX線を用いることで、鮮明なシグナル取得、異なる分析手法の同時実施、反応のリアルタイム検出（優れた時間分解能）などの実験室系分析では得られない材料の情報を取得できる。本報告では、革新的材料の創出のため、粒子の分散、化学反応、積層・界面構造について放射光分析を行い、材料MBRに求められるデータ解析までを行った事例、得られた知見及び活用展開について報告する。

2. 自動車用樹脂複合材料のフィラー分散状態分析

2.1 自動車用樹脂複合材料について

樹脂をベースとする複合材料は、フィラー（短繊維、粒子）や布状に織った長繊維を樹脂中に存在させることで樹脂のみでは実現できない剛性や耐衝撃性を備え、複数の機能を高いレベルで保有する材料として、自動車での適用が拡大している。この複合効果は、添加されるフィラーの特性、さらにフィラーと樹脂の相互作用により発現するため、フィラーの効果を最大化するためには、その分散状態（樹脂内でのばらけ具合）が重要なコントロール因子となる。また、樹脂複合材料に添加されるフィラーは、マイクロメートルサイズからナノメートルサイズに微細化し、複数のフィラーを組み合わせることが行われているが、単純にフィラーサイズを微細化して混合しても樹脂中で塊になりやすく、狙った分散状態とならずに部材特性の向上が得られない。フィラーの分散状態をとらえてコントロール可能とするため、小角X線散乱法を用い、ナノフィラー分散樹脂複合材料を分析解析した結果を紹介する。

2.2 小角X線散乱分析技術について

小角X線散乱（SAXS：Small Angle X-ray Scattering）分析は、試料に単色X線（波長： λ ）を照射して試料内に存在する物質の密度差から生じるX線の散乱を測定する方法である。散乱角度 θ と試料中の構造サイズ L の関係は式(1)で表され、散乱角度が小さい領域ほどサイズの大きな構造からのシグナルを取得できる。

$$L = \lambda / (2 \sin \theta) \quad (1)$$

小角X線散乱分析の概要をFig. 1に模式的に示す。

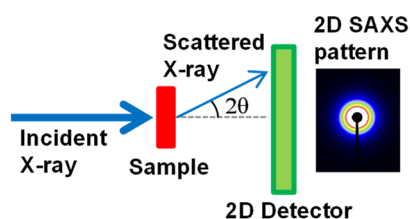


Fig. 1 Schematic Representation of SAXS Measurement

取得した2次元パターンは円周方向に積分して散乱ベクトル q と散乱強度 I のプロファイルとする。散乱角度 θ と散乱ベクトル q は式(2)で表現される。

$$q = (4\pi/\lambda) \sin \theta \quad (2)$$

2.3 中空ナノフィラー分散複合材料の分散状態分析結果⁽¹⁾

中空ナノフィラー分散複合材料は、中空ナノフィラー（材質：シリカ、メーカーカタログ平均径：100nm）と樹脂（有機溶媒を含む）を攪拌・混合した後、金属板上に成膜、熱処理を行うことで作製した。また比較試料として、有機溶媒中で攪拌処理のみ行った中空ナノフィラーを作製した。小角X線散乱分析実験は公益財団法人高輝度光科学研究センター・大型放射光施設SPring-8の兵庫県ビームラインBL08B2で、中空ナノフィラーの形状観察は透過電子顕微鏡（JEM-3000F, JEOL, ひろしま産学共同研究拠点）で実施した。Fig. 2に、透過電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）の観察結果を示す。中空ナノフィラーの外形は球形ではなく、角張っており立方体に近い形状であることを確認した。また、複数視野の観察から、中空ナノフィラーは直径相当で50～150nmと幅をもつこと、粒子の壁面厚さは約10nmであると分かった。未処理と有機溶媒中で攪拌を行った中空ナノフィラーを比較すると、攪拌試料では粒子の割れが散見された。中空ナノフィラーは樹脂との攪拌・混合時にも割れを生じ、破片が複合材料中に存在すると推察される。

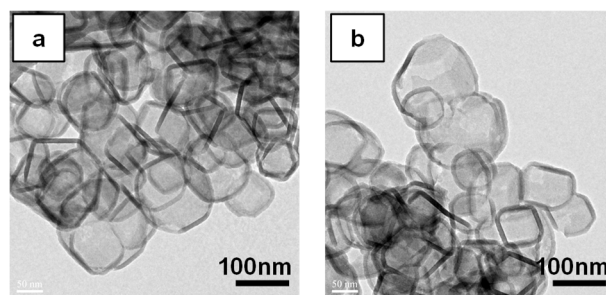


Fig. 2 TEM Image of Hollow Particle Powders, a) Unprocessed, b) Stirring Processed

Fig. 3に小角X線散乱分析で取得した未処理の中空ナノフィラー粉末及びフィラー分散複合材料の散乱曲線を示す。散乱曲線を比較すると、ほぼ同様の q 値で上に凸の形状が認められ、複合材料でも中空ナノフィラーの特徴が強く現れていると分かる。

取得した散乱曲線から粒子の分散状態及び形状変化を評価するため、Fig. 4に示すような円板で中空ナノフィラーの特徴（立方体に近い形状）を表現することを検討し、散乱ベクトル $q=0.05\sim 2.5$ の範囲について円板モデルを用いてフィッティング解析を行った。フィッティング曲線を

Fig. 5に、解析で得られた円板サイズをTable 1に示す。

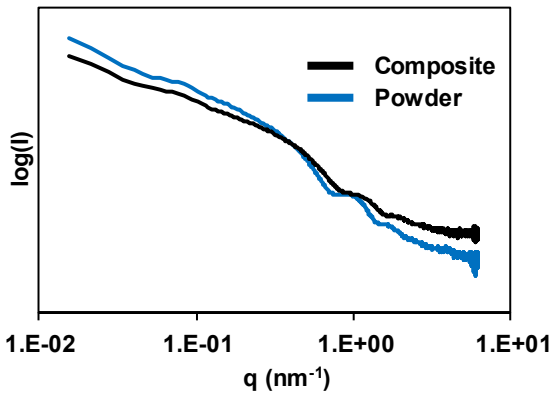


Fig. 3 SAXS Profiles of Hollow Particle Powder (Unprocessed) and Composite Material

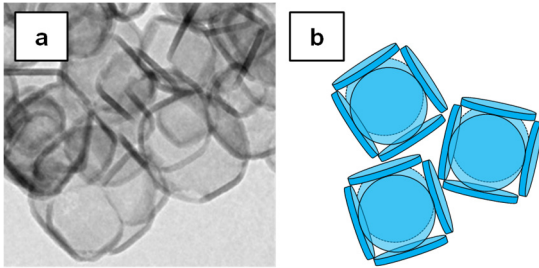


Fig. 4 TEM Image of Hollow Particle (a) and Image of Disc Model (b)

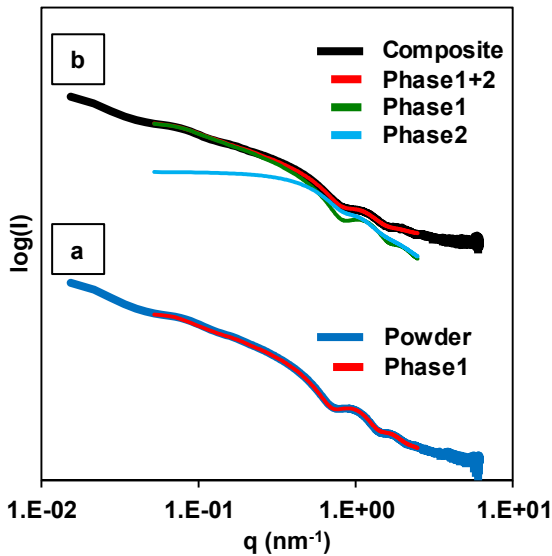


Fig. 5 Curve Fitting Analysis of SAXS Profiles with Disc Model, (a) Hollow Particle Powder (Unprocessed) and (b) Composite Material

Table 1 Curve Fitting Results

Sample	Phase	Average Diameter(nm)
Hollow Particle Powder	1	90
Composite Material	1	78
	2	10

未処理の中空ナノフィラー粉末では、円板直径約90nm（厚さ約10nm）でよいフィッティングが得られた。この結果はTEMでの観察サイズとよく一致している。なお、フィッティングと実験の曲線は $q=0.05$ より低 q 側では一致せず、実験の曲線が立ち上がる傾向にあることから、中空ナノフィラーは凝集していると解釈できる。

次に、複合材料では円板の直径約80nm及び10nmの2つの成分を用いることで、よいフィッティング結果が得られた。サイズの小さい2つ目の成分を必要とすることから、複合材料中に中空ナノフィラーの破片が存在していると考えられる。また、複合材料の散乱曲線は中空ナノフィラー粉末と同様に $q = 0.05$ より低 q 側で立ち上がる傾向にあることからフィラーは凝集していると判断される。

本結果のように、比較的複雑な形状の添加粒子を分散させた試料であっても、小角X線散乱法での測定とデータ解析用形状モデルの考慮により、添加粒子について形状の特徴と凝集の情報を取得することが可能である。小角X線散乱法は、ポリマー中のフィラー分散評価の他に、ゴム中カーボンブラックの分散、ポリマーの相分離、溶液中での粒子分散など、多様なサイズと形状のフィラー分散評価に適用している。

3. 自動車用ゴム材料の硫黄架橋状態分析

3.1 自動車用ゴム材料について

自動車用ゴム材料の多くは振動減衰の機能が求められ、使用環境に応じて耐熱性、耐油性などの特性両立が必要である。ゴムの機械的特性は巨大なポリマー間をつなぐ架橋構造の形成と分子鎖の絡み合いによって発現する。天然ゴムを始めとして多くの架橋形成には硫黄が用いられ、外的要因による機能低下を抑制するために多様な劣化防止の添加剤が用いられる。高機能かつ長寿命なゴム材料を効率的に研究開発し実現するためには、架橋構造形成と変化のメカニズムを明らかにすること、更に、ゴム特性と紐付けたモデル構築が必要である。硫黄架橋を定量的に評価する分析解析手法としてX線吸収分光法を用い、ゴム材料中における硫黄の化学状態、及び、加熱試験によるその変化を評価した結果を紹介する。

3.2 X線吸収分光分析技術について

X線吸収分光 (XAS : X-ray Absorption Spectroscopy) 分析は、X線のエネルギーを連続的に変化させながら試料に照射して試料から発生する蛍光X線、または、試料を透過したX線量を計測することで、X線吸収微細構造 (XAFS : X-ray Absorption Fine Structure) と呼ばれる内殻電子の励起を反映したスペクトルが得られる。本評価で用いた蛍光法XAFSの概要をFig. 6に示す。

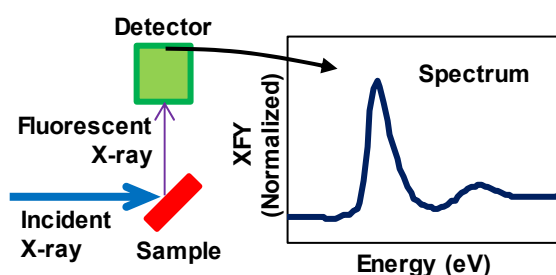


Fig. 6 Schematic Representation of XAFS Measurement (in Fluorescence Mode)

3.3 ゴム材料中硫黄架橋の化学状態分析結果

Table 2に示す原料を混練し、圧縮条件下で150°C加熱することで、硫黄架橋したシート状ゴム試料を作製した。シート状ゴム試料は、大気雰囲気下100°Cに保持した恒温槽で最大80時間加熱した後、XAFS分析実験に用いた。XAFS分析実験は、広島大学放射光科学研究センター (HiSOR) のビームラインBL11で実施した。

Table 2 Raw Materials of Test Rubber

ポリマー	合成イソブレンゴム
架橋形成材	酸化亜鉛
	ステアリン酸
	硫黄
	加硫促進剤

取得した硫黄K吸収端のXAFSスペクトルをFig. 7に示す。全ての試料で2472eV付近にピークが認められ、加熱時間が増加すると2482eV付近に新たなピークが現れた。

まず、2472eV付近のピークは硫黄と硫黄、もしくは、硫黄と炭素の結合に由来し、硫黄原子が連なって結合している数が多いほど低エネルギー側に現れる。取得したスペクトルを比較すると、加熱時間の増加に伴いこのピークは高エネルギー側へシフトしていることから、加熱によって硫黄と硫黄の結合数が多い部分の割合が減少していると分かる。

次に、2482eV付近に現れるピークは硫黄と酸素の結合に由来し、加熱時間の増加に伴いこのピーク強度が増加していることから、硫黄と酸素の反応が進行していると分か

る。この変化を定量的に評価するため、試料内で形成されていると考えられる硫黄の各結合状態に対応するピークをガウス関数で設定し、硫黄 (または炭素) と結合した硫黄、酸素と結合した硫黄に対応した2つの吸収端をアークタンジェント関数で設定してピーク分離の解析を行い、プロファイルの全面積に対する2482eV付近のピーク面積の割合を求めた。

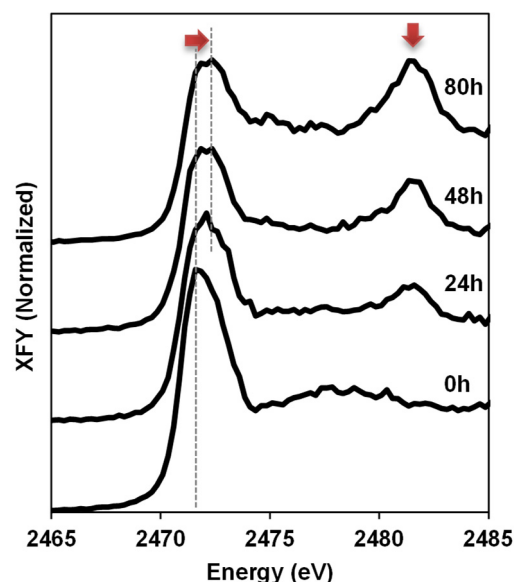


Fig. 7 XAFS Spectra of Heat Treated Rubber Samples

解析結果をFig. 8に示す。加熱時間の増加に伴い、酸素と結合した硫黄の割合が比例的に増加しており、ゴム表面から加熱試験時に雰囲気中の酸素を取り込みながら、硫黄と酸素の反応が継続的に進行したと考える。本手法により、ゴムに含まれる硫黄の中で、酸素と結合して結合に寄与しない硫黄の割合を定量化可能となり、機械的特性との相関評価、ゴム特性変化のメカニズム解明について効率的に仮説と検証の研究開発サイクルを回すことができる。

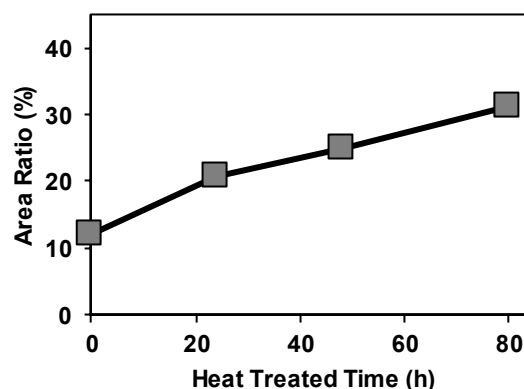


Fig. 8 Area Ratio of Reacted Sulfur with Oxygen

本結果のように、キーとなる元素をX線吸収分光分析することにより、材料中での化学反応を定量的に評価することが可能である。X線吸収分光法は、ゴム材料をはじめとして、リチウムイオン電池電極材、排ガス浄化触媒、金属材料を中心に化学状態変化の分析に適用している。

4. 自動車用薄膜材料の界面・積層構造分析

4.1 自動車用薄膜材料について

材料表面への薄膜形成は、新しい機能や特性の付与、耐久性向上に有効であり、求められる機能と特性により、原子・分子スケールから数百マイクロメートルスケールの薄膜が多様な自動車用材料でも適用されている。自動車用機能材料として重要なリチウムイオン電池電極材や排ガス浄化触媒では、ナノメートルスケールで薄膜の厚さ、組成、薄膜と基材の結合界面、または積層した複数薄膜間の界面・構造をコントロールすることが求められる。このような薄膜構造を定量化可能とするため、硬X線光電子分光分析を用いて、リチウムイオン電池電極材用活物質の薄膜コーティングを想定した金属酸化物の薄膜積層体の界面・構造を評価した結果を紹介する。

4.2 硬X線光電子分光分析技術について

硬X線光電子分光 (HAXPES : Hard X-ray Photoemission Spectroscopy) 分析は、硬X線 (高いエネルギーをもつX線) をエネルギー一定の条件で試料に照射し、試料から発生する光電子の運動エネルギーとその量を計測することで、物質の化学状態 (電子状態) を評価する手法である。HAXPES法の概要をFig. 9に示す。

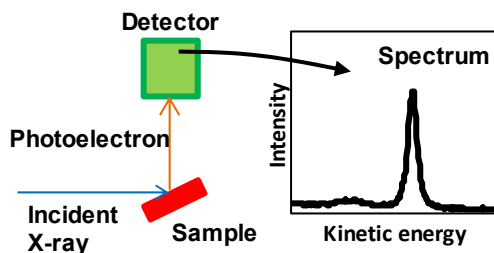


Fig. 9 Schematic Representation of HAXPES Measurement

4.3 薄膜積層材料の界面状態及び構造分析結果

リチウムイオン電池電極材用の活物質は直径数十ナノメートルから数マイクロメートルの粒子であり、この粒子表面には出力性能向上や長寿命化などの目的に応じて薄膜コーティングが施されている。この活物質の表面状態を模して、Fig. 10に示す簡素化した構造の薄膜積層体を作製して分析用試料とした。実験はSPring-8の兵庫県ビームラインBL24XUで行った。

三層構造試料 (Fig. 10-c) のSi1s, Ti1s, Al1sスペクトルについて、

検出した運動エネルギーをBinding Energy (束縛エネルギー) に変換してFig. 11に示す。SiのスペクトルではSi-Si結合に由来するピークとSi-O結合に由来するピークが確認される。Si-Si結合はSi基板、Si-OはSi基板表面に存在する酸化被膜からのシグナルである。Ti1sとAl1sのスペクトルではそれぞれ1つのピークが確認され、出現エネルギー位置から各元素が酸素と結合した状態であると判断できる。

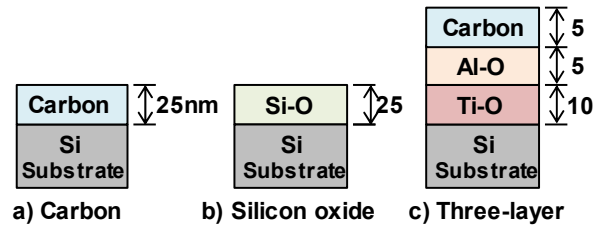


Fig. 10 Laminated Structures of Samples

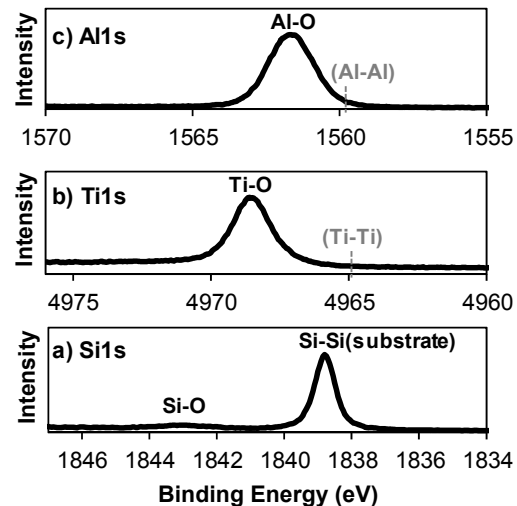


Fig. 11 HAXPES Spectra of Three-Layer Sample

次に各層の厚さを定量評価するため、試料を検出器に対して傾斜させながらスペクトルを取得する角度分解測定を行い、式 (3) を用いて解析を行った。

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{n_A \times \sigma_A \times \lambda_A^A \times \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{d}{(\lambda_A^A \times \cos \theta)} \right] \right\}}{n_B \times \sigma_B \times \lambda_A^B \times \exp \left[-\frac{d}{(\lambda_A^B \times \cos \theta)} \right]} \quad (3)$$

ここで、 n : 原子密度、 σ : 光イオン化断面積⁽²⁾⁽³⁾、 d : 薄膜の厚さ、 θ : 試料の傾斜角、 λ_A^B はBから放出された光電子の膜A中における非弾性平均自由行程⁽⁴⁾⁽⁵⁾である。なお、三層構造試料については、解析対象の層に対して上に存在する層による光電子の減衰を考慮するように式 (3) を修正した。解析により得られた薄膜厚さをTable 3に示す。作製厚さ (触針式段差計で測定 $\pm 20\%$ の誤差をもつ) に対して、十分に構造を推定できる結果が得られることが分かる。

本手法をベースとすることで、基材と薄膜の接触界面において、それぞれとは異なる化合物が形成する場合に化学状態と厚さを評価可能である。角度分解測定を含め硬X線光電子分光法は、リチウムイオン電池電極材、排ガス浄化触媒、複合材料用繊維材料、ゴム材料、オイルなどの表面、薄膜界面・構造評価に適用している。

(5) 田沼繁夫：X線光電子分光法およびオージェ電子分光法による定量分析の標準化，表面科学 Vol.24, No.4, 233-238(2003)

■ 著 者 ■



三根生 晋



國府田 由紀



百崎 賢二郎



中西 美恵



住田 弘祐

Table 3 Thickness of Laminated Structures

Type	Element	Prepared thickness (nm)	Analyzed thickness (nm)
Carbon	C	25	25
Silicon oxide	Si-O	25	33
Three-layer	C	5	8
	Al-O	5	5
	Ti-O	10	13

5. おわりに

自動車用材料のMBRに必要な原子・分子レベルでの挙動解明及びその状態の定量的評価のため、放射光を活用した分析解析を行っており、その一部について材料開発の事例を交えて紹介した。材料研究開発の進化とメカニズムが明らかになるのに伴い、材料の使用環境を模した動的条件下での分析（その場分析）の重要性が増している。これらの研究開発プロセスで必要なその場分析技術、取得データから材料特性のコントロールで最重要な要因を見出すためのデータ解析技術について高度化していく。

本報には、広島大学大学院工学研究科 早川慎二郎教授、兵庫県立大学放射光ナノテクセンター 横山和司センター長、京都大学大学院工学研究科 豊田智史助教との共同研究成果を含みます。公益財団法人高輝度光科学研究センター・大型放射光施設 SPring-8 での実験は課題番号 2015B3389, 2017A3231, 2017B3231 で実施しました。ここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

- (1) 三根生ほか：小角X線散乱法によるナノフィラーの分散状態解析，兵庫県ビームライン年報・成果集 Vol.5, 6, 24-27(2016, 2017) より一部改定して転載
- (2) Scofield, J.H.: Theoretical photoionization cross sections from 1 to 1500 keV.. United States: N. p., 1973.
- (3) J.J.Yeh et al.: Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$, Atomic Data and Nuclear Data Tables, Vol.3 2 Issue 1, 1-155(1985)
- (4) NIST Standard Reference Database 71