



kju:

SCAS NEWS

2019 - I

(通巻49号)

テーマ

クルマ社会の 未来に貢献する分析技術

提言 P.1

水素時代の到来と水素分析への期待

水素供給利用技術協会 金子 彰一 先生

未来へ繋ぐ P.3

全固体リチウム電池開発とそれを支える解析技術

東京工業大学 菅野 了次 先生

平山 雅章 先生

鈴木 耕太 先生

FRONTIER REPORT P.7

- リチウムイオン二次電池正極材の
原子規則配列の定量評価

SCAS NOW P.11

- リアルタイムモニタリング技術による
デバイス内部の初期故障の可視化
- 高沸点炭化水素を用いた昇温脱離・
反応スペクトル分析による触媒評価

TOPICS P.13

- 日本分析化学会 2018年度有功賞受賞

PICKUP! TOPICS 巻末

- 大型試料にも対応可能なガス腐食試験のご紹介



水素時代の到来と水素分析への期待

金子 彰一

一般社団法人 水素供給利用技術協会
技術部 シニアマネージャー

最近、「水素時代」の言葉が関係者の間で語られている。水素時代とはどのような状況なのか、今と何が変わるのか、分析にとっての水素時代はどのようなのか、などを筆者の今までの研究開発の経験と、現在担当している業務の知見から考えてみたい。

筆者は、都市ガス会社で燃料電池開発の経験を持ち、現在は輸送用途で水素を利用する燃料電池自動車及びその燃料供給を行う水素ステーションの開発に関わっている。言うまでもなく、燃料電池は水素エネルギーにとってのキーテクノロジーである。まず、日本の燃料電池の開発の歴史を振り返ってみる。

燃料電池は、燃料のもつ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する高効率な発電装置であり、火力発電所の代替から、病院や離島などの定置型、可搬型、自動車用まで、幅広い用途に対応できる。しかしながら、燃料電池は初めから自動車用すなわち輸送用エネルギー変換装置として開発された訳ではない。宇宙用の開発で原理確認と最低限の寿命確認が行われた後に、民生用として主に火力発電所代替を目的とした定置用の開発が進められてきた。米国 NASA の宇宙船用のエネルギー供給装置として 1965 年から有人宇宙船のジェミニやアポロに搭載されて地球と宇宙を何十回となく往復した。マスコミに大きく取り上げられたのは、1970 年 4 月、アポロ 13 号の燃料電池（アルカリ形）の酸素タンクに故障が発生し、NASA と宇宙船の間の緊迫したやり取りが流れて、燃料電池の名前が一挙に広まった。日本の燃料電池開発は 1970 年代から開始され、第一世代のりん酸形燃料電池（PAFC）、第二世代の熔融炭酸塩形燃料電池（MCFC）、第三世代の固体酸化物形燃料電池（SOFC）までの燃料電池の用途は、定置用しかも商業用、電力事業用を目的とした数百 kW 以上の規模であった。

その状況が一変したのは 1980 年代後半である。1988 年にカナダのバラード社は、固体電解質形燃料電池を動力源としたバスの開発を表明し、1993 年に走行実証を行った。それ以前の固体電解質膜の性能を桁違いに向上させ、燃料電池をコンパクト化することが可能となり、自動車用の用途が視野に入ったのである。

自動車は、製品出荷額が日本の全製造業の約 2 割、製造に加えて関連部門等を含む就業人口は全体の約 1 割を占める大産業である。このバラード社の開発進展が、トヨタ、ホンダを始めとする日本の、更には世界の自動車会社の固体電解質形燃料電池開発競争に火を付けた。トヨタは 1996 年の開発開始後、2001 年の東京モーターショーに FCHV4 を出品した。2002 年から水素ステーションと燃料電池自動車の経済産業省の実証事業（JHFC：Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project）が開始され、2013 年まで継続して、延べ約 20 ヶ所の水素ステーションの実証運転と約 140 台の燃料電池自動車・バスの実証走行を行った。水素充填量は累計で約 64,400 kg であった。実証事業の進展の結果、

商用化の機運が高まった。2011年に水素供給インフラ社10社と自動車会社3社による「燃料電池自動車の国内市場導入と水素供給インフラ整備に関する共同声明」が発表され、燃料電池自動車の普及に先立ち四大都市圏を中心に100ヶ所の水素ステーションを建設することが宣言された。

2014年度から経済産業省の補助を受け、実証ステーションの約6倍の能力を持った商用水素ステーションの建設が開始された。代表的な水素供給量は300 m³/hrと、1hrに5～6台の燃料電池自動車に3分程度の時間で充填できる仕様であり、予定通り2014～2017年度で100ヶ所が営業している。また、トヨタは2014年12月に量産市販車「MIRAI」の市販を開始し、ホンダも2016年3月に「CLARITY FUEL CELL」を発売し、燃料電池自動車の国内登録台数は約2,800台（2018年9月）に達している。

政府は、2017年12月に水素基本戦略を策定した。水素は、我が国の一次エネルギー供給構造を多様化させ、大幅な低炭素化を実現するポテンシャルを有する手段であることから、エネルギーセキュリティ/自給率の向上やCO₂排出制約に対応できる。水素の利用は発電用、モビリティ用、燃料電池利用など様々であり、モビリティ用の導入シナリオは、2020年に水素ステーションが160ヶ所、燃料電池自動車が4万台、燃料電池バスが100台としている。2020年代後半には水素ステーションと燃料電池自動車の自立化を達成し、2030年の導入シナリオを水素ステーション900ヶ所、燃料電池自動車80万台、燃料電池バス1,200台としている。

燃料電池自動車用の水素は、純度99.97%以上の純水素である。含有不純物は水分、窒素、酸素をはじめ炭化水素、硫黄化合物、ハロゲン化合物など計13種類で、硫黄化合物は0.004 ppm以下、ハロゲン化合物は0.05 ppm以下とISO国際規格で定められている。この仕様を満足した水素であることを証明するための水素の精密分析が必要であり、日本では業界自主ガイドライン（HySUT G-0001）が定められており、各水素ステーションは年に1回のISO規定不純物の分析を行うこととしている。純水素中の微量不純物分析であるので、技術的ハードルは高い。住化分析センターは、2017年度までNEDO事業に参加し、固有の技術を活かした独自の燃料電池自動車用の水素分析技術を有しており、現在は100ヶ所の、将来は900ヶ所にもなるとされる水素ステーションの水素分析の有力な担い手になる期待がある。

燃料電池自動車の量産市販が始まり、水素ステーションは100ヶ所の初期導入が完了した。今後、更なるコストダウンを達成して真の水素時代が到来することを期待したい。



略歴

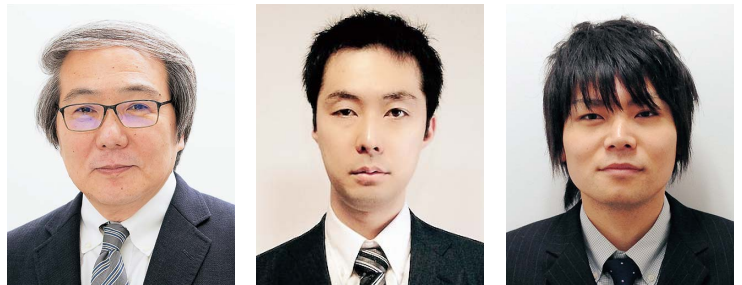
- 1972年 東京大学大学院工学系研究科修士課程終了
- 1972年 東京ガス株式会社に入社。一貫して研究開発に従事し、PAFC、MCFC、SOFCの開発に携わる。
- 2008年 財団法人エンジニアリング振興協会に出向。JHFC (Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project) 事業やISO国際規格策定業務を担当。
- 2011年 水素供給・利用技術研究組合に出向。水素ステーションに関する研究開発を担当。
- 2016年 一般社団法人水素供給利用技術協会に移行し、現在に至る。

全固体リチウム電池開発とそれを支える解析技術

東京工業大学 科学技術創成研究院
教授 菅野 了次

東京工業大学 物質理工学院
准教授 平山 雅章

東京工業大学 物質理工学院
助教 鈴木 耕太



次世代の電池システムとして全固体型のリチウム電池が期待され、その実現に向け固体電解質材料として硫化物系のリチウムイオン導電体開発が進められている。放射光や中性子回折などを中心とした構造解析技術が最先端の材料探索を支え、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 系の超イオン導電体におけるイオン拡散の詳細が明らかになりつつある。結晶構造内の三次元イオン拡散チャンネルの存在が重要な鍵となっており、これにより超イオン導電特性が発現し、高出力な全固体リチウム電池の実現可能性が見出された。また、電子顕微鏡やマイクロイオンビーム観察など、複数の手法を組み合わせた電極合材の可視化技術の発達も、全固体電池のさらなる高性能化に向けて期待されている。

1 はじめに

新しい電池として、全固体型のリチウム電池が注目を集めている。多くの電池では、様々な溶媒に支持塩を溶解させた電解液が正・負極間のイオンの輸送を担うが、全固体型の電池ではその機能を固体電解質が果たす。これによって、電解液特有の液漏れや発火といった問題が解決され、安全性、信頼性が向上する^{1) 2)}。ここでは、全固体リチウム電池を実用化に大きく近づけたリチウム超イオン導電体である $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 型の固体電解質に焦点を置き、その材料やデバイス開発を支える解析技術や、開発された材料を使った電池性能を紹介する。

2 LGPS 固体電解質

LGPS は $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 系のチオリシコン材料³⁾の継続的な開拓と相図作成によって見出された。一般式は $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ であり、出発物質の混合条件や合成温度の最適化により $x=0.67$ の組成で既存物質

とは全く異なる結晶構造を有する新規な LGPS 型相を発見した。図 1 に示す様に、そのイオン導電率は既存の固体電解質を大きく上回り、電解液に匹敵する極めて高いイオン導電特性を示した ($12.3 \text{ mS cm}^{-1} @ 27^\circ\text{C}$)¹⁾。また活性化エネルギーも 24 kJ mol^{-1} と小さく、 -100°C から 100°C

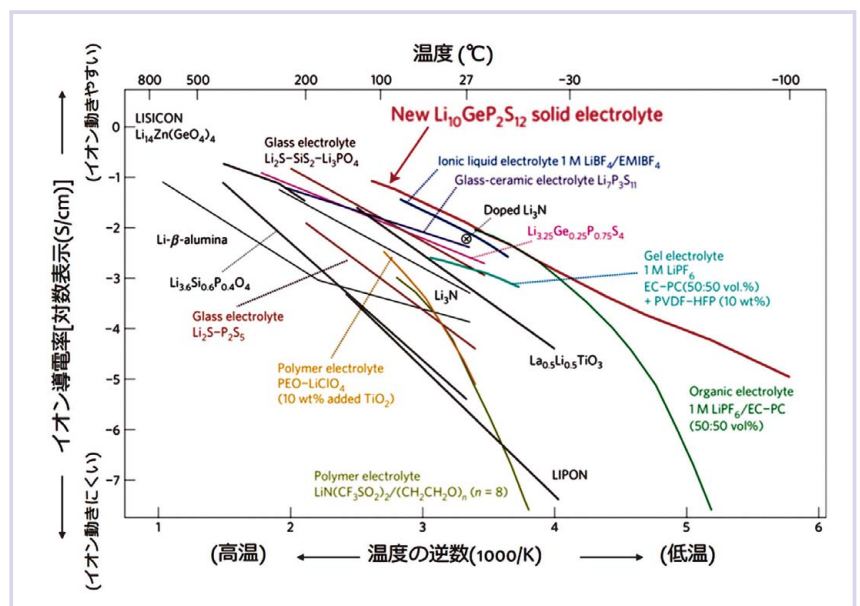


図 1 様々なリチウムイオン導電体におけるイオン導電率の温度依存性

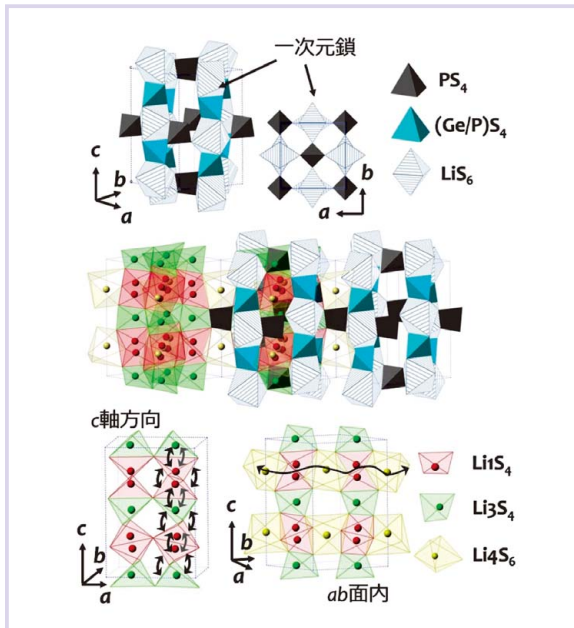


図2 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の結晶構造とリチウム拡散経路

の温度範囲においてアレニウス則に従ったイオン導電率を発現する。このイオン導電体として高い性能を実現する鍵はLGPSの有する特徴的な結晶構造にあることが、放射光X線や中性子回折データを使った構造解析によって明らかになった。リートベルト解析により明らかにしたLGPSの結晶構造を図2に示す。リチウムイオン拡散経路を提供する骨格は、 $(\text{Ge}/\text{P})\text{S}_4$ 四面体と LiS_6 八面体が稜を共有した一次元鎖を PS_4 四面体が結びつけることで成り立つ。この三次元骨格中にリチウムイオンは存在し、この骨格は分極率の大きな硫化物イオンが形成するためリチウム拡散に適している。稜共有した LiS_4 四面体がこの骨格内に一次的に

連なって存在し、高いイオン導電性に寄与する。その後、理論計算や単結晶X線構造解析によって一次的なリチウム拡散経路同士の間際に Li_4 サイトの存在が浮かび上がり、 ab 面内におけるリチウム拡散の可能性が指摘された^{4) 5)}。最終的には、中性子回折データを使った最大エントロピー法によってリチウムの核密度分布が可視化され、三次元的なイオン拡散によって超イオン導電特性が発現することが実験的に確認された⁶⁾。

3 LGPS系固体電解質の物質群と全固体電池性能

LGPS系材料はチオリシコン群(Li-M-S : $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}$)の中間組成を中心に、様々な組成において陽イオン置換材料の探索が行われ、多様な物質群($\text{Li-M-M}'\text{-S}$)が存在することが明らかになった^{2) 7)}。さらには、陰イオンを置き換えた材料系も合成可能であり²⁾、極めて幅広い固溶域を有することが分かってきた。この様にして開発されたLGPS系電解質を組み合わせ、(i)標準型、(ii)大電流型、(iii)高電圧型、の三種類の電池を作成した例を紹介する²⁾。各電池の構成は図3にまとめたとおりである。(iii)高電圧型の電池では、セパレーター電解質層を二層に分け、低電圧負極(グラファイト)の作動を実現している。作製した電池は、(iii)高電圧型では負極にグラファイト電極を用いているため、 25°C 、 1.8C の条件で 3.5V 以上の高い放電電圧を示した。一方で、(ii)大電流型では放電電圧は 3V 以下となるが、放電容量が大きく増大し 120mAh g^{-1} となった。この傾向は放電速度(Cレート)を大きくした時に明確に観測され、大電流型の電池は 100°C において 1500C

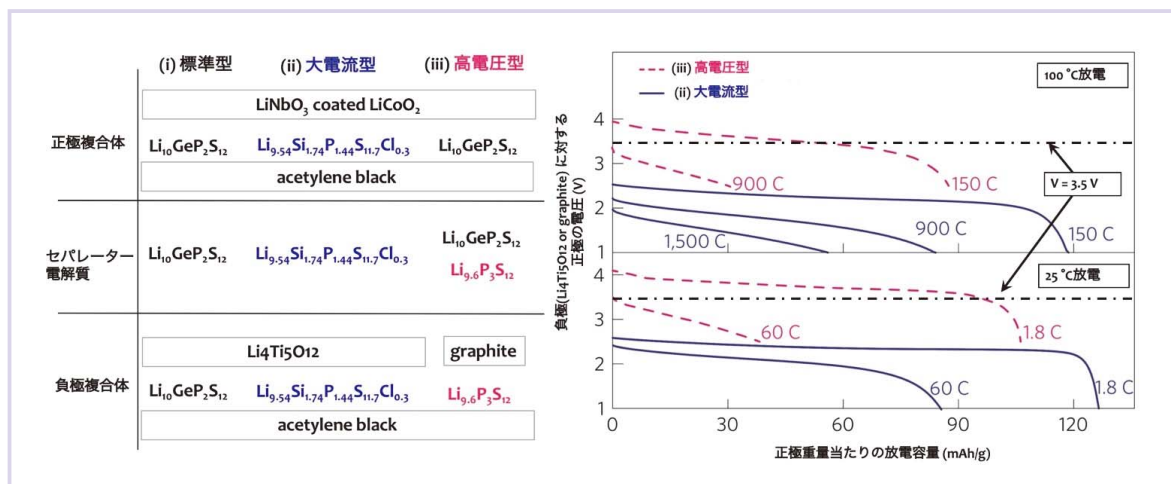


図3 全固体電池(テストセル)の構成と放電試験の結果。0.045Cレートで充電を行った後に各レートで放電試験を実施

(2.4秒で放電完了) という高レートで放電させることができる。このように組成制御により固体電解質のイオン導電率、物性を変えることで、狙い通りの電池性能を発現させることが可能であることが実証されてきている。これらの実験データをまとめ、多種の電気化学デバイスの出力密度をエネルギー密度に対してプロットしたグラフを図4に示す。一般的に2つの指標はトレードオフの関係にあるため、リチウム空気電池、リチウム硫黄電池などはエネルギー密度は大きい、出力密度に優れない。一方、スーパーキャパシタはエネルギー密度が小さい分、出力密度が大きい。液系のリチウム電池はどちらの性能も中間程度であり、非常にバランスの良い電池システムであることが分かる。一方で、全固体電池の電極活物質は液系のリチウム電池と同じである

ため、エネルギー密度は同程度となる。しかし、100℃作動での出力密度をみると、スーパーキャパシタと同水準の高出力性能を示すことが分かる。これまで固体電解質を使った全固体電池が実際に高出力特性を示すとは考えられてこなかったが、電極/電解質界面の問題の解決⁸⁾、可塑性に優れた硫化物電解質の性質、さらには超イオン導電特性の発現²⁾により、その特徴は超高出力性能であるということが明らかになってきた。

4 全固体リチウム電池内部の解析

ここでは全固体リチウム電池に用いられる、電極複合体に対する解析技術の開発例を紹介する。電極複合体はエネルギーを溜める活物質、電子伝導を担うカーボン材料およびイオン伝導を担う固体電解質からなる混合粉末である。そのため、粒子の分散の度合いや、密着度、体積比率が電池性能に直結する。また、複合体内の反応分布も同様に電池性能と密接な関係があり、電池劣化の判断材料となる。複合体構造や反応分布を明らかにするためには、電子顕微鏡(SEM)とエネルギー分散型X線分析(EDX)を組み合わせた手法や、ラマンマッピングを使った報告例があるが、電荷担体であるリチウムの分布を直接観測した例は極めて限られている。一例として、マイクロイオンビームを用いた解析手法が挙げられる⁹⁾。この手法では、試料から発生するX線とガンマ線を検出して、リチウムを含む各元素の分布を知ることができる。図5に示すような測定レイアウトでプロトンビームを全固体電池断面に照射すると、二次元の元素分布情報を得ることができる。全体図においては、正極(Co)/固体電解質(Ge)/負極(Ti)の構成を判別することが

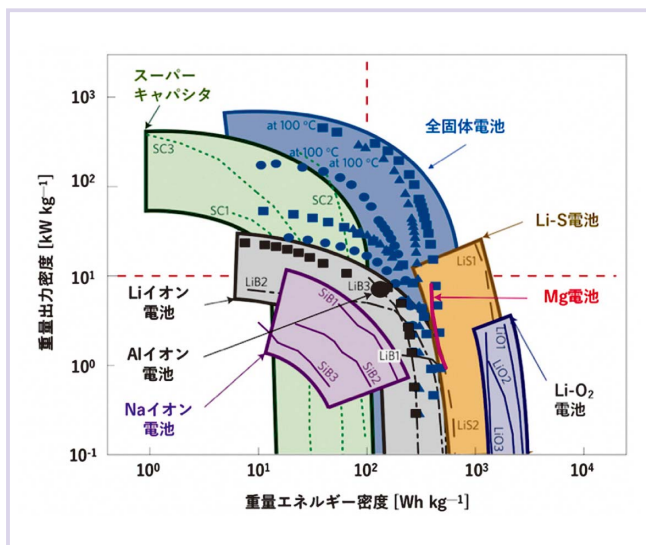


図4 様々な蓄電池におけるエネルギー密度と出力密度の関係(ラゴンプロット)

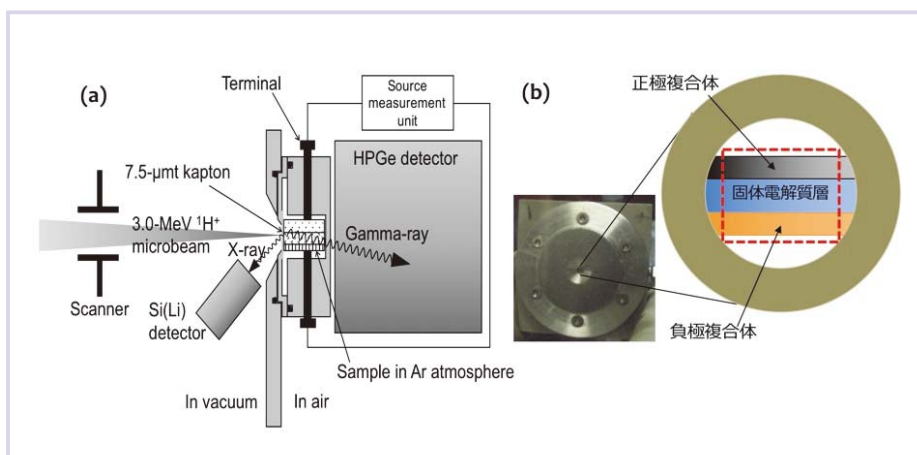


図5 マイクロイオンビーム測定と観測した全固体電池の模式図

できる(図6)。こういったデータは図7に示す様なSEM/EDX像と照らし合わせることで、その妥当性を検証することが重要である。正・負極と固体電解質のそれぞれの界面の拡大図では、活物質に含まれるCo、Tiが存在する領域においてリチウム由来のガンマ線強度が低下していることが分かり、固体/固体界面におけるリチウム分布が可視化されている。この全固体電池を充電させ、再びマイクロイオン

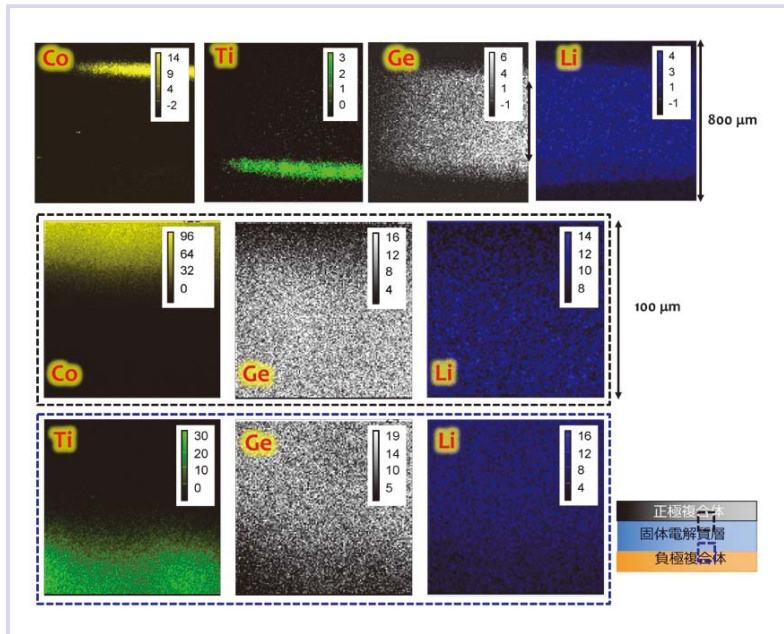


図6 マイクロイオンビーム観察による元素分布。
全体図（上段），界面拡大図（中段，下段）

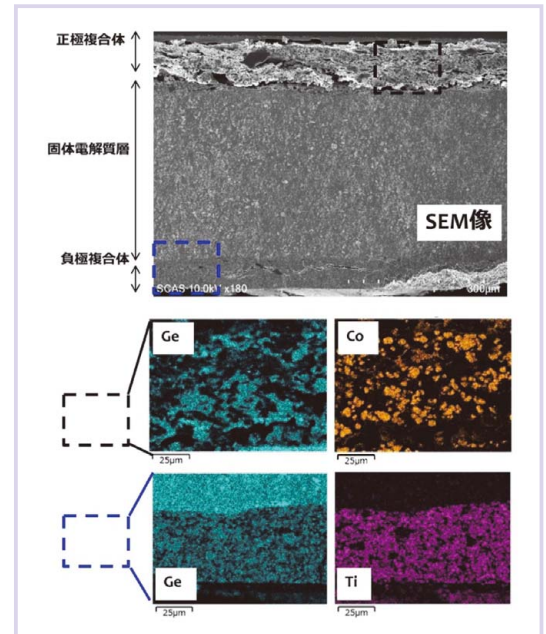


図7 全固体リチウム電池の断面SEM/EDX観察像

ビーム解析を行うことでリチウム分布の変化を検出できれば、全固体リチウム電池内部でのリチウム拡散挙動に関する重要な知見となり得る。

電池研究における分析、解析技術の発展の余地は大きく、今後の更なる展開が期待される。

5 おわりに

材料開発における大きな進展と、テストセルスケールではあるが高性能を示す実証データが次々に集まってきたことにより、全固体電池の実用化にますますの期待が高まっている。一方、電池の内部構造や反応分布解析についても進展があるが、実際の複合体作成へのフィードバックや劣化モード診断のためには、更なる高空間分解能や時間分解能が求められている。高性能全固体電池実現に向けた開発競争が繰り広げられているが、現在の状況をもたらしたのは着実な材料開発を高度な解析技術が支えたためである。全固体

文 献

- 1) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui : *Nat Mater.*, **10**, 682 (2011) .
- 2) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno : *Nature Energy*, **1**, 16030 (2016) .
- 3) R. Kanno and M. Murayama : *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A742 (2001) .
- 4) S. Adams and R. Prasad Rao : *J. Mater. Chem.*, **22**, 7687 (2012) .
- 5) A. Kuhn, J. Kohler and B. V. Lotsch, *PCCP*, **15**, 11620 (2013) .
- 6) O. Kwon, M. Hirayama, K. Suzuki, Y. Kato, T. Saito, M. Yonemura, T. Kamiyama and R. Kanno : *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 438 (2015) .
- 7) S. Hori, K. Suzuki, M. Hirayama, Y. Kato, T. Saito, M. Yonemura and R. Kanno, *Faraday Discuss.*, **176**, 83 (2014) .
- 8) N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada and T. Sasaki : *Adv. Mater.*, **18**, 2226 (2006) .
- 9) K. Yoshino, K. Suzuki, Y. Yamada, T. Satoh, M. Finsterbusch, K. Fujita, T. Kamiya, A. Yamazaki, K. Mima, M. Hirayama and R. Kanno : *International Journal of PIXE*, 1850002 (2018) .

著者略歴

【菅野了次】(写真左)
 1980年 大阪大学修士課程修了, 同年三重大学工学部資源化学科助手
 1985年 大阪大学 理学博士
 1989年 神戸大学 助教授
 2001年 東京工業大学 教授, 現在に至る
〈受賞歴〉
 1988年 電気化学協会佐野賞
 1989年 日本化学会進歩賞
 1998年 粉体粉末冶金協会進歩賞
 2016年 加藤記念財団加藤記念賞
 2018年 粉体粉末冶金協会研究功績賞

【平山雅章】(写真中)
 2006年 東京工業大学 修士課程修了
 2008年 同博士課程修了 博士(理学)
 2008年 日本学術振興会 特別研究員(PD)
 2008年 東京工業大学 助教
 2011年 同講師
 2015年 同准教授, 現在に至る
〈受賞歴〉
 2008年 手島記念研究賞(博士論文賞)
 2015年 電気化学会進歩賞(佐野賞)

【鈴木耕太】(写真右)
 2010年 東京工業大学 修士課程修了
 2010年 日本学術振興会 特別研究員(DC1)
 2013年 東京工業大学 博士課程修了
 博士(理学)
 2013年 東京工業大学 助教
 2017年 JSTさきがけ研究員(兼任),
 現在に至る
〈受賞歴〉
 2016年 粉体粉末冶金協会論文賞

リチウムイオン二次電池正極材の原子規則配列の定量評価

筑波ラボラトリー 山本 悠

本稿ではリチウムイオン二次電池 (LIB) 正極材料の陽イオン配列に着目した分析電子顕微鏡法を紹介する。LIB 活物質中では充放電の際に Li イオンが円滑に移動できるよう、異種陽イオンが規則配列構造をとることが重要である。しかしながら材料や組成によっては陽イオンミキシングと呼ばれる陽イオン配列の不規則化により Li イオンの移動が妨げられ、電池性能が低下する課題があった。当社ではこの陽イオンミキシングの評価法を新たに確立し、いくつかの代表的な正極活物質のミキシング率を定量評価したので、その事例を併せて紹介する。

1 はじめに

蓄電池は近年、主にノートパソコンや携帯端末、電気自動車載用として広く普及しており、今後も家庭用／産業用分散型電源や再生可能エネルギーの出力変動調整用などとして、その需要はますます増えていくと予想される。数ある蓄電池の中でも、高いエネルギー密度で注目を集めているのがリチウムイオン二次電池 (LIB : Lithium-Ion secondary Battery) である。LIB では充放電の際に電子 (e^-) とリチウムイオン (Li^+) が同時に正負極間を移動するが (図 1)、これらを貯蔵・放出するのが電極活物質の役割である。

さらなる高容量・高出力化のために、正極活物質の構成元素、結晶構造は様々に設計検討されている。その中でも長い歴史と実績を持つ活物質材料は、層状岩塩構造をもつ $LiMeO_2$ (Me は遷移金属元素) である。この結晶中では Li 層と Me 層が規則的に配列することで Li^+ のスムーズな脱離・挿入が実現される。最近では、高容量化のために Me 中の Ni 比率を増加させたハイニッケル型活物質の開発が進められている。しかし $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ のように Me 中の Ni 比率を増加させると、高温環境下での繰り返し充放電などに

おいて、Li と O の脱離による MeO 岩塩構造が形成される¹⁾ 他、陽イオンミキシングが進んだ相の存在が確認されている²⁾。層状岩塩結晶以外の正極材料としては、5V 級の高電位正極材として期待されているスピネル構造材 $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ がある。この結晶中では Li と Me が規則配列することで Li^+ の 3 次元的な拡散経路が形成される。しかしながら、Ni の添加量によってはその一部が Li サイトを占有してしまい、やはり Li^+ の移動度に影響を及ぼすことが懸念されていた。

層状岩塩構造、スピネル構造いずれの正極材料においても陽イオンミキシングは電池性能の劣化要因となる重要な物理現象の一つである。ミキシング率の評価法としては X 線回折 (XRD : X-ray Diffraction) が一般的であるが、近年の LIB 正極材料開発にはより高い空間分解能で、かつ元素種に敏感な原子配列情報が求められている。そこで我々が新たに確立したのが、透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) を用いた陽イオンミキシング率評価法である。

本稿ではこの手法をスピネル構造、層状岩塩構造のそれぞれに適用し、結晶中の陽イオンミキシング率を定量評価した事例を紹介する。

2 陽イオンミキシング率の定量評価法

2.1 原理と概要

TEM にて結晶性薄片試料に電子線を入射させたとき、結晶中で強い回折 (多重散乱) が生じると、結晶中を伝播していく電子の密度が特定の部位に偏る「電子チャンネルング現象」が起こる (図 2)。チャンネルング電流は電子線の入射方位によってコントロールできるため、この現象を利用すれば結晶中の特定の原子面／原子列を強調したエネルギー分散型 X 線分光 (EDX : Energy Dispersive X-ray spectroscopy) や電子エネルギー損失分光 (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) が可能となる³⁾。着目する原子面の積層方向に沿って電子線入射方位を連続的に傾けたときの特性 X 線の強度変化から結晶中の原子配列を解析する

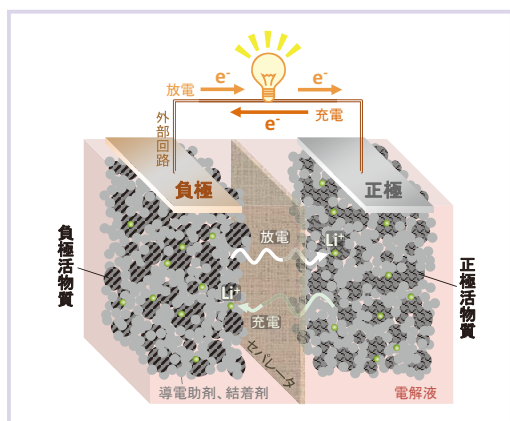


図1 リチウムイオン二次電池の模式図
(e^- : 電子, Li^+ : リチウムイオン)

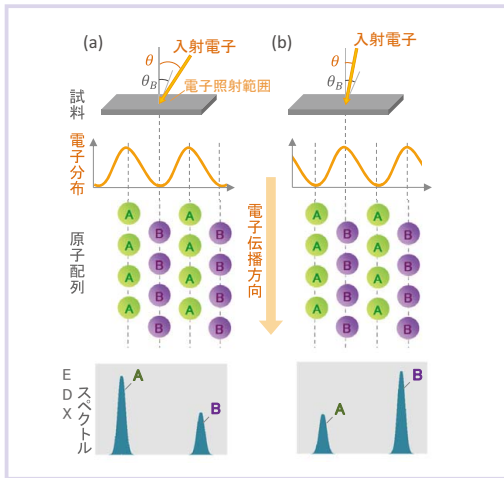


図2 電子チャネリング現象を利用したEDX測定の概略図
 着目原子面のブラッグ角 θ_B に対し、入射電子角度 θ が
 (a) 大きい場合、(b) 小さい場合それぞれで強く励起
 される原子面が異なる。

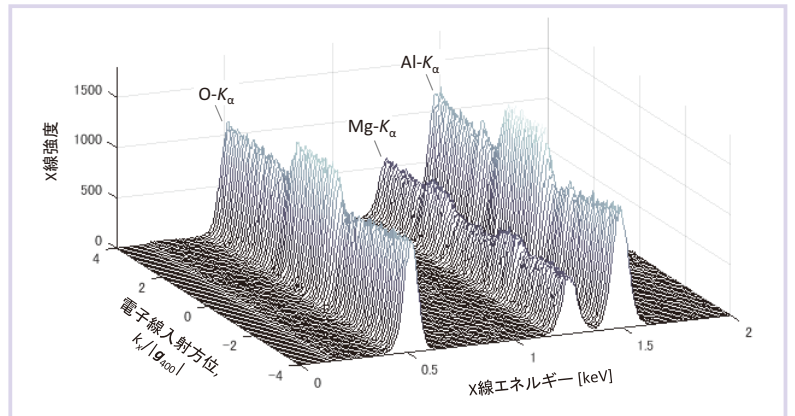


図3 $MgAl_2O_4$ の高角度分解能EDXデータ

手法は、高角度分解能電子チャネリング X 線分光 (HARECXS : High-Angular-Resolution Electron-Channeling X-ray Spectroscopy) と呼ばれ、磁性体共添加元素の占有サイト特定⁴⁾や合金中の構造相割合評価⁵⁾などに用いられてきた。当社ではこの HARECXS 測定のための TEM 自動制御プログラムを独自に構築し、種々の正極材料の陽イオン配列解析に適用することで、本手法の有用性を確認・報告してきた^{2) 6)}。

HARECXS の適用例として $MgAl_2O_4$ スピネル結晶から取得した測定データを図 3 に示す。グラフの横軸 (X 線エネルギー)・縦軸 (X 線強度) が通常の EDX スペクトルに、奥行き方向が電子線入射方位 (スピネル構造の 400 ブラッグ条件を満たす入射方位角度で規格化) にそれぞれ対応している。ここで特に Mg-K 線と Al-K 線の強度変化を見比べると、互いに異なるプロファイル形状を示していることがわかる。電子線入射方位を変化させると結晶中の電流密度分布が変化するため、これらプロファイル形状の差は結晶中で Mg と Al の占有サイトが異なることに対応している。逆に言えば、これらのプロファイル形状を解析することで試料の結晶構造や原子配列に関する情報を抽出できることになる。次節では理論計算を用いて X 線強度プロファイルの形状を

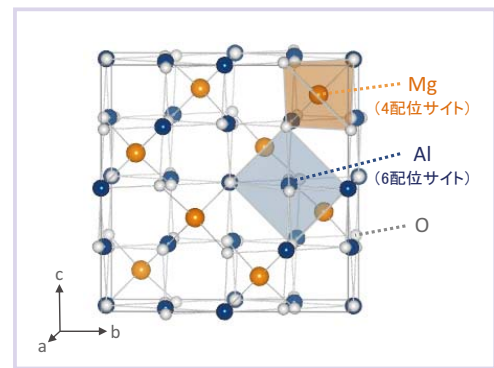


図4 $MgAl_2O_4$ スピネルの結晶構造

評価し、得られた陽イオンミキシング率の定量精度を検証した。

2.2 $MgAl_2O_4$ における定量精度の確認

スピネル結晶の陽イオン位置には「4 配位 (Tetrahedral) サイト」「6 配位 (Octahedral) サイト」の 2 種類が存在し、これらが {400} 面間隔で交互に積層した構造をもつ (図 4)。 $MgAl_2O_4$ では基本的には 4 配位サイトを Mg が、6 配位サイトを Al がそれぞれ占有しているが、Al が一部の Mg を置換し、4 配位サイトのおよそ 15% を占めていることが知られている⁷⁾。この割合を HARECXS で導出することを試みた。

図 5 (a) は Mg-K 線と Al-K 線の実測値プロット、図 5 (b) は

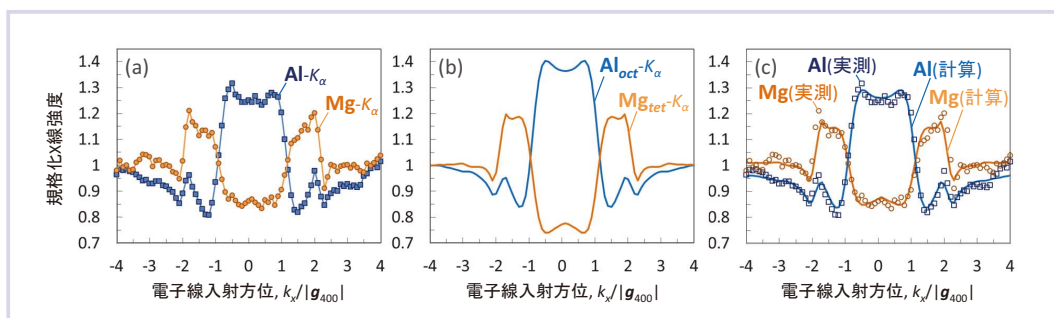


図5 $MgAl_2O_4$ のX線強度プロファイル (X線強度は強い回折が起こらない $\pm 4g_{400}$ での強度で規格化)
 (a) 実測データ、(b) 計算プロファイル、(c) フィッティング結果

理論計算プロファイルである。Mg, Al それぞれについて 4 配位サイト・6 配位サイトにいる場合のプロファイルを計算し、それらの線形和で実測値をフィッティングすることで (図 5 (c)), フィッティングパラメータとして Mg, Al のサイト占有率が導かれる。MgAl₂O₄ 薄片試料中の複数の視野で HARECXs 解析を行ったところ、4 配位サイトの 14.4% (6 視野での測定の平均値、標準偏差 3.2%) が Al によって占められている結果となった。この値は上記の文献値と標準偏差の範囲内でよく一致しており、本手法が高い精度で原子配列を評価できることが確認された。

3 HARECXs 法による正極活物質の原子配列解析

3.1 スピネル正極材中の陽イオンミキシング率の定量評価⁶⁾

MgAl₂O₄ と同じ結晶構造をもつ LiNi_xMn_{2-x}O₄ 正極活物質の解析結果から紹介する。解析の目的としては「Li サイト (4 配位サイト) の何 % を、6 配位サイトを占めるべき Ni, Mn が占有しているか」に着目した。試料には新品未使用で Ni 添加量 x を 0 から 0.7 まで変化させた LiNi_xMn_{2-x}O₄ 単結晶粒子を準備し、これらの TEM 分析用薄片加工には集束イオンビーム (FIB : Focused Ion Beam) 装置を用いた。薄片化した LiNi_xMn_{2-x}O₄ 単結晶についてそれぞれ HARECXs 解析を行い、Ni 添加量と Mn, Ni の占有サイトの相関を調べた。

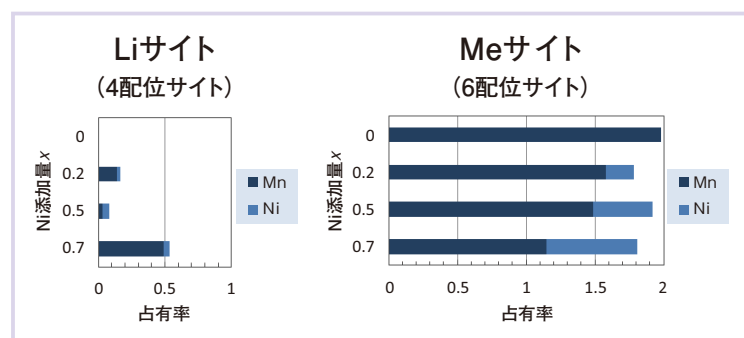


図6 陽イオンサイト占有率のNi添加量 x 依存性

結果を図 6 に示す。まず Ni に着目すると、添加量に関わらず、常に 5% 前後の Li サイトを占有していることが分かった。これは「Ni が一部の Li を置換する」という理解を定量的に裏付ける結果である。そして、さらに注目すべきはホスト元素である Mn の柔軟な挙動である。Ni 添加量 $x=0.2$ や 0.7 では、これまで着目されていた Ni 以上に、多くの Li サイトを Mn が置換していることが新たに判明した。

従来の XRD では Ni, Mn の電子数が互いに近いため、複数種の遷移金属元素を区別したミキシング率測定は困難であった。その点、HARECXs であれば元素ごとの占有サイト定量評価が可能であり、より精度の高い原子配列情報を提供できると期待される。

3.2 層状岩塩正極材中のミキシング相割合の定量評価²⁾

試料には新品未使用の LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA) 活物質粒子を、薄片加工には試料冷却機構を備えた FIB (Cryo-FIB) 装置を用いた。図 7 は薄片試料断面の高角環状暗視野 - 走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM : High-Angle Annular Dark-Field Scanning TEM) 像であり、明るいコントラストで観察されているのが NCA 凝集体 (二次粒子) を輪切りにした断面である。この二次粒子の内部・表面部に位置する一次粒子を複数個ずつ選び出し、各粒子で HARECXs 解析を行うことで、二次粒子内の陽イオンミキシング分布を把握することが可能となる。

NCA は Li 層と Me 層が (003) 面間隔で O 層を挟んで交互に積層した層状岩塩構造をとる (図 8 (a))。この構造をもつ正極活物質中の陽イオンミキシングは、スピネル単結晶のように粒子全体に分散しているのではなく、層状岩塩相と不規則層状岩塩相 (図 8 (c)) の中間遷移相 (図 8 (b)) として拡大していくことが確認されている。そのため、NCA から取得した各元素の X 線強度プロファイルの評価では、原子サイトごとの理論プロファイルではなく、「層状岩塩構造相 (正常相)」「部分的に不規則化した層状岩塩構造相 (ミキシング

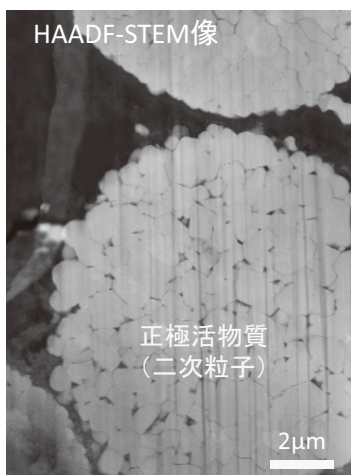


図7 NCA凝集体 (二次粒子) 断面の HAADF-STEM 像

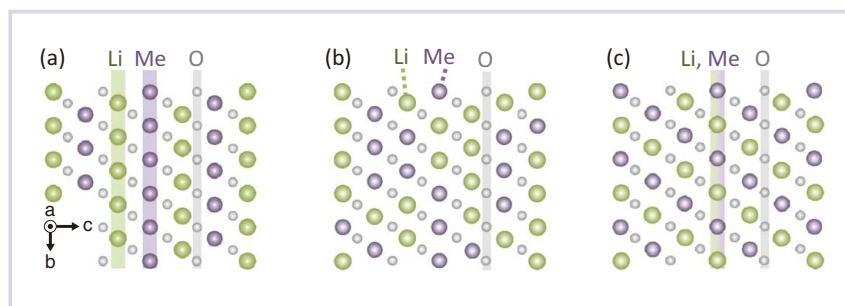


図8 NCA結晶構造 (a) 層状岩塩構造 (正常相), (b) 部分不規則層状岩塩構造 (ミキシング相), (c) 不規則層状岩塩構造

相)に含まれる元素の理論プロファイル(図9)を用いることとした。これらを見比べると、正常相では中央に鋭いピークのみが現れるのに対し、ミキシング相ではピークの裾部分が盛り上がっていることがわかる。この強度に着目することで、ミキシング相を定量評価することができる。その際、完全に不規則化した層状構造相や、粒子表面から広がるMeO岩塩構造については、今回の試料が未使用の活物質粒子であり、かつ測定領域を一次粒子の中心部に限定していることから、どちらも考慮しないこととした。

二次粒子内部および表面部での実測HARECXSPロファイルをそれぞれ図10(a)および(b)に示す。図10(a)は内部に存在する粒子で陽イオンミキシング相割合が0%、図10(b)は表面部に存在する粒子で陽イオンミキシング相割合が18%である。(a)と比べ、(b)では中央ピーク裾部分の強度が成長しており、ミキシングがかなり進んだ粒子であることがわかる。平均値(図10(c))と比較すると、内部・表面部ともにミキシング相割合は数%程度であるものの、表面部では陽イオンミキシング相割合の高い粒子の存在が観測されている。本検討では未使用の正極活物質を対象としたが、本法を用いれば二次粒子内の任意範囲の規則度分布を定量的に評価できることが示された。このことは電池材料のさらなる高性能化に貢献するものと期待される。

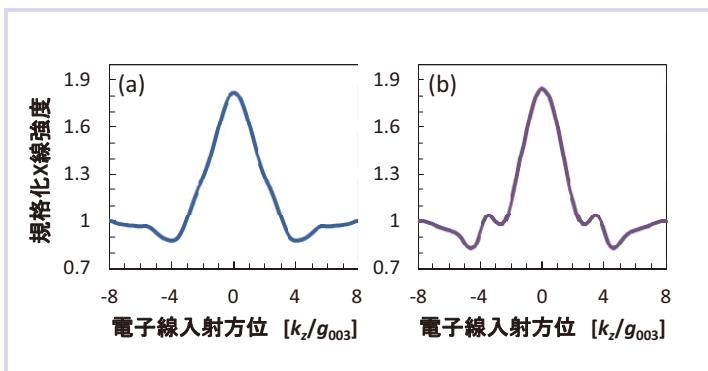


図9 NCAのNi-K線強度の理論HARECXSPプロファイル
(a) 正常相, (b) ミキシング相

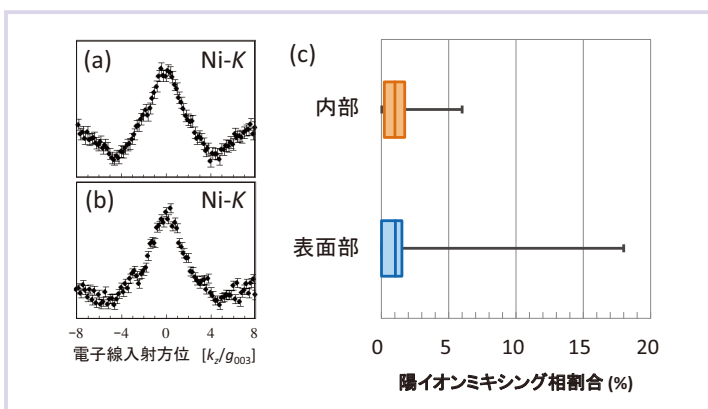


図10 NCAのX線強度プロファイル (a) ミキシング相割合0%, (b) 18%の場合, (c) NCA二次粒子の陽イオンミキシング分布

4 おわりに

現代の蓄電池の代名詞とも言えるLIBについて、その代表的な正極活物質材料の規則配列構造に着目した分析事例を紹介した。スピネル結晶 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ については、Ni, Mnのミキシング率をそれぞれ区別して定量評価することができた。層状岩塩構造NCAについては、二次粒子中の陽イオンミキシング相割合分布を高い空間分解能で解析することができた。今回扱った正極活物質はいずれも充放電を行っていない新品だったが、本手法は劣化品にも適用可能である。今後は充電状態(SOC)やサイクル数とミキシング率・分布の相関などについても検討していきたい。

HARECXSP実験を行う際の注意点としては、前処理薄片加工が必須である他、Liは検出できない、材料によっては電子線の長時間照射によって結晶構成元素の脱離や規則配列の不規則化が誘発される点などがある。しかしながら、本手法に電子回折や明/暗視野観察法、STEM-EDX/EELSといった従来の分析電子顕微鏡法を組み合わせることで、より総合的な局所構造解析を実現できる。本稿で紹介した分析手法が蓄電池の電極活物質をはじめとした多くの材料の開発において役立てば幸いである。

5 謝辞

本研究の一部は国立研究開発法人産業技術総合研究所 秋本順二教授との共同研究として行ったものです。ここに謝意を表します。

文献

- 1) S. Muto, Y. Sasano, K. Tatsumi, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi, Y. Ukyo, *J. Electrochem. Soc.* **156**, A371-A377 (2009).
- 2) Y. Yamamoto, M. Ohtsuka, Y. Azuma, T. Takahashi, S. Muto, *J. Power Sources* **401**, 263-270 (2018).
- 3) 松村晶, 島田幹夫, 日本結晶学会誌 **47**, 55-60 (2005).
- 4) M. Ohtsuka, S. Muto, K. Tatsumi, Y. Kobayashi, T. Kawata, *Microscopy* **65**, 127-137 (2016).
- 5) T. Morimura, M. Hasaka, *Ultramicroscopy* **106**, 553-560 (2006).
- 6) Y. Yamamoto, K. Kataoka, J. Akimoto, K. Tatsumi, T. Kousaka, J. Ohnishi, T. Takahashi, S. Muto, *Microscopy* **65**, 253-262 (2016).
- 7) H. Maekawa, S. Kato, K. Kawamura, T. Yokokawa, *American Mineralogist* **82**, 1125-1132 (1997).



山本 悠
(やまもと ゆう)
筑波ラボトリー

リアルタイムモニタリング技術による デバイス内部の初期故障の可視化

千葉ラボラトリー 町田 亮・諸岡 幸一郎

1 はじめに

パワーエレクトロニクスのキーコンポーネントであるパワー半導体は、電力を所定の目的に合わせて変換する能力を有した電子デバイスであり、自動車搭載への応用を進めるうえで製品の信頼性確保が重要となります。信頼性試験後に行われる故障デバイスの検査では故障原因の特定に至らない場合があることから、当社は信頼性試験を実施しながらデバイス内部に発生したマイクロな変化を観察するリアルタイムモニタリング手法を提供し、皆様の開発を支援しています。

2 リアルタイムモニタリングシステム

当社が所有するリアルタイムモニタリングシステムは、パワーサイクル試験と完全同期した走査型超音波探傷装置によって、デバイス内部の非破壊観察と赤外線カメラによる表面温度分布観察が同時に行えるシステムです(図1)。パワーデバイスの内部で起こる故障現象

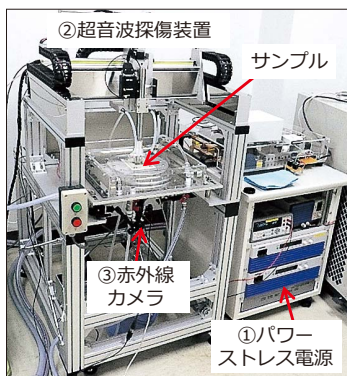


図1 リアルタイムモニタリングシステム

を時系列で可視化でき、空間分解能は μm レベル、走査スピードは、小さいパッケージのデバイスで数秒、大きなもので1分~数分に一枚の頻度でサイクル毎に画像を取得することができます。

3 内部構造観察結果

今回、市販のダイオードを用いて、パワーサイクル、on時に10秒間30 A電流印加-120秒 offを1サイクルとして全2000サイクルの条件下でリアルタイムモニタリングを行いました。超音波はヒートシンク側から入射させ、①チップの表面画像の推移、②チップと半田の界面画像の推移、③ヒートシンクの表面画像の推移をそれぞれ観察しました。超音波探傷画像のサイクル推移を図2に示します。チップ表面の中央付近に欠陥と推察される画像変化が確認され、欠陥はワイヤ接合部で起きていることが確認されました。この欠陥は、故障の予兆と推察され、電流印加時に生じるワイヤ接合部の局所的な発熱が原因と考えられます。本システムで故障解析を行うことにより、少ないパワーサイクル数で短時間に故障の原因や予兆を捉えることが可能となります。更に、故障発生メカニズムを時系列で捉え、現象を理解するのに役立ちます。

4 おわりに

リアルタイムモニタリングはデバイス内部の観察に加え、界面剥離、ボイドの発生など様々な故障の予兆を捉えることが可能となります。当社では、マイクロな故障箇所については開封して観察するなど、パワー半導体の高信頼化に向けてさまざまな角度から技術提供することで皆様の開発を支援いたします。

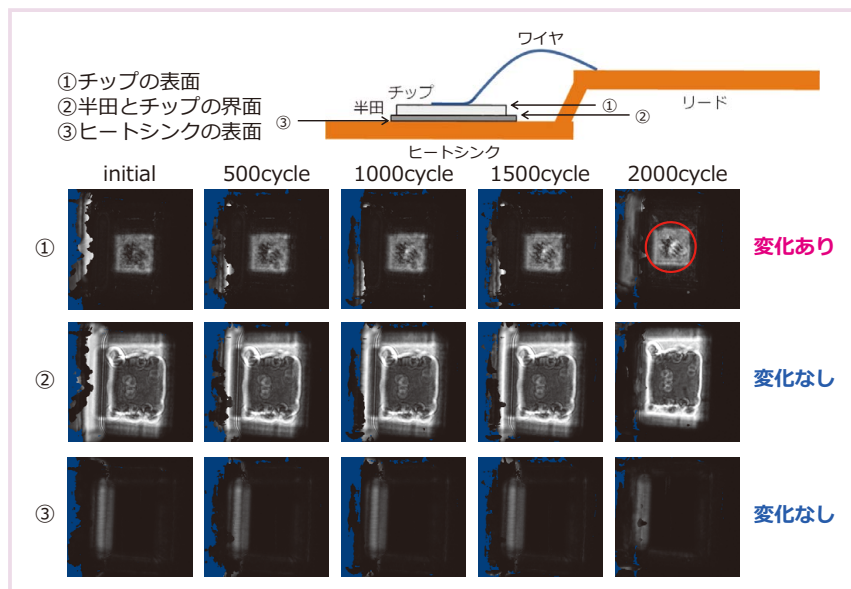


図2 市販ダイオードのパワーサイクル試験におけるサイクル数と超音波探傷画像推移



町田 亮
(まちだ りょう)
千葉ラボラトリー



諸岡 幸一郎
(もろおか こういちろう)
千葉ラボラトリー

高沸点炭化水素を用いた 昇温脱離・反応スペクトル分析による触媒評価

愛媛ラボラトリー 島本 一弘

1 はじめに

ディーゼルエンジンの排ガスには、炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物および粒子状物質（PM：Particulate Matter）などが含まれ、それぞれ規制値に適合するよう後処理が行われます。排ガス中の炭化水素は、未燃の燃料成分であり、ディーゼル酸化触媒（DOC：Diesel Oxidation Catalyst）によって浄化されます。DOCには、低温域での炭化水素燃焼の改善を目的として、ゼオライトなどの助触媒が添加されます。ゼオライトは低温において炭化水素を吸着し、温度が上がると炭化水素を脱着します。ゼオライトの添加によって、DOC低温時は炭化水素をトラップし、十分な活性が得られる高温で未燃炭化水素を処理することが可能となります。

このように触媒への炭化水素吸脱着特性を把握・制御することは、触媒の性能を左右する重要な要素となります。

2 高沸点の炭化水素をプローブ分子に用いる昇温脱離法

排ガス中に含まれる炭化水素には、比較的高沸点の成分が含まれているため、通常の分析装置では凝縮が起こりやすく、排ガスを模擬した条件での分析が困難です。

当社は、触媒に対するそれら成分の吸脱着特性の評価を行うため、常温常圧で液体の化合物を安定的に気化導入できるシステムを構築し、高沸点の炭化水素をプローブ分子に用いる昇温脱離測定（TPD：Temperature Programmed Desorption）を可能としました。

本測定装置は、加熱分解炉と反応炉が直結したタンデム型のマイクロリアクターとガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS：Gas Chromatograph - Mass Spectrometer）から構成されます。加熱分解炉では、導入ガスの予熱や液体試料の気化を行い、それを反応炉において触媒（試料）と接触させます。ガス導入口→触媒反応部→検出器間に冷却点は無く、炭化水素ガスを凝縮させずに流通することが可能です。

3 デカンをプローブ分子とした分析事例

アンモニアなどの無機ガスをプローブ分子に用いる従来の昇温脱離測定や昇温反応測定（TPR：Temperature Programmed

Reaction）は、分子構造が変化しない単純な吸脱着や想定された無機化合物の生成を計測します（図1（a）、（b））。

しかし、炭化水素をプローブ分子に用いると、単純な吸脱着のみでなく、炭化水素の分解や重合が進行する事が予想されます（図1（c））。複数の炭化水素化合物が同時に生成する場合、質量分析のみでは、イオン化時のフラグメンテーションによって生成物の定性が困難となるため、詳細に解析するにはGCによる分離定性が必要となります。常温常

圧で液体の化合物であるデカンをプローブ分子に用いたTPRの結果を基に、ある温度区画で発生したガスを捕集、GC分離したとき（トラップモード）のイメージを図2に示します。

このように、本装置はGC分離機構を備えるため、炭化水素を用いた昇温脱離・反応スペクトル分析の定性能力が大きく向上しています。さらに、トラップモードとGCを経由しないリアルタイムモニタリング（ダイレクトモード）を使い分けることで、お客様の目的に応じた分析を提供できます。

4 おわりに

本技術は、触媒反応によって生成した有機化合物の分離定性ができるため、温度に対する各化合物の量をプロットすることで、触媒反応の選択率や転化率の評価も可能となります。排ガス浄化触媒に限らず、有機合成やバイオ燃料合成など、幅広い触媒分野での素反応解析においても、有効な評価手法となります。

本技術と当社が保有する豊富な物性評価メニューを融合し、お客様の課題解決をサポートいたします。

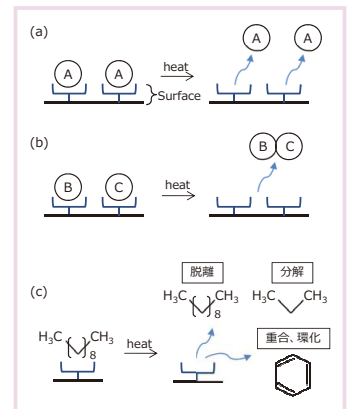


図1 無機ガスを用いたTPD (a)、TPR (b) と炭化水素を用いたTPD, TPR (c)

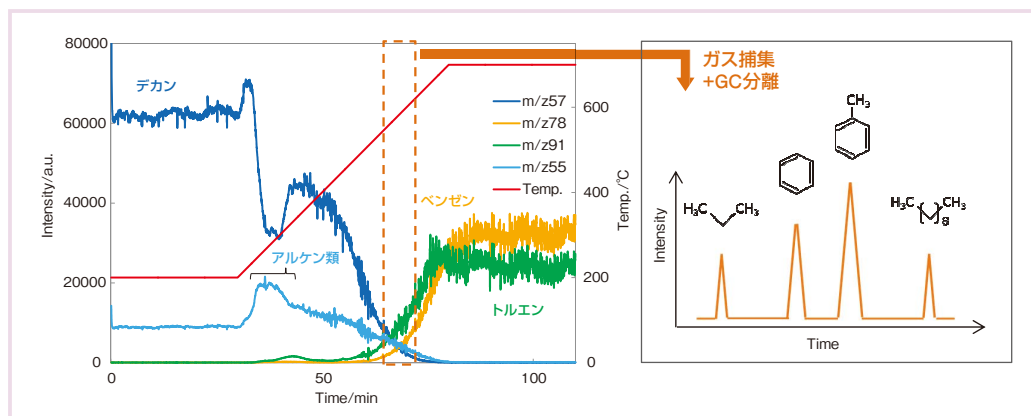


図2 デカン-TPRチャート及びある温度区間における発生ガスの分離定性イメージ



島本 一弘
(しまもと かずひろ)
愛媛ラボラトリー

▶ 日本分析化学会 2018年度有功賞受賞

当社千葉ラボラトリーの新池谷努、愛媛ラボラトリーの松本裕美の2名が、2018年9月13日公益社団法人日本分析化学会「2018年度有功賞」を受賞しました。いずれも多年にわたり幅広い分析の実務に従事し、その豊富な経験と知識によって様々な分野のお客様のご要望にお応えしてきた実績が認められたものです。

新池谷は、千葉地区にて大気汚染防止法に対応した環境分析、製品出荷・工程検査に関わる有機・無機・物性試験、さらには様々な製品や材料を対象とした環境試験などの幅広い分析に携わり、長年にわたってその技術を磨き、分析を通じて各種製品の品質向上に貢献して参りました。

松本は、愛媛地区にて水質・土壌などの環境分析、工業製品の出荷検査や工程分析に従事し、前処理検討やGC、LC、ICP等を用いた機器分析の条件最適化を行い、新たな手法や合理化法を開発・確立するなど幅広く第一線で活躍して参りました。

受賞者2名はいずれも30年以上の長きにわたって、卓越した技術と実績、そして品質への高い意識を持って業務に取り組んで参りました。現在は、自らの技術を研鑽し続けると共に、これまで

蓄積した豊富な知識・経験を後輩へ技術伝承するなど、若手技術者の育成にも力を注いでおり、この情熱が当社の“今”と“未来”を支える礎となっております。

当社は、お客様に信頼されるパートナーを目指し、これからも日々たゆまぬ努力を継続して参ります。



千葉ラボラトリー 新池谷



愛媛ラボラトリー 松本

主な投稿論文・口頭発表等 2018.5→2018.10

投稿論文

【医薬分野】

Proposed selection strategy of surrogate matrix to quantify endogenous substances by Japan Bioanalysis Forum DG2015-15

学術誌[Bioanalysis] (Future Science Ltd発行), Vol.10, No.17, 1349-1360 (2018)

Akira Wakamatsu*1, Shoko Ochiai*2, Eiko Suzuki*3, Yoshinobu Yokota*4, Midori Ochiai*5, Yosuke Kotani*6, Satomi Sasahara*7, Keita Nakanaga*8, Yuki Hashimoto*9, Satoko Ueno*10, Nozomu Kato*11, Satoshi Kawada*12, Jun Hayakawa*13, Eiichi Shimada*14, Shinya Horita*15, Kazuaki Sakai*16 (*1 GlaxoSmithKline K.K., *2 Sumitomo Dainippon Pharma Co., Ltd., *3 Daiichi Sankyo Co., Ltd., *4 SNBL USA, Ltd., *5 Towa Pharmaceutical Co., Ltd., *6 Shin Nippon Biomedical Laboratories, Ltd., *7 Towa Pharmaceutical Co., Ltd., *8 Toray Industries, Inc., *9 Sumika Chemical Analysis Service, Ltd., *10 Ajinomoto Co., Inc., *11 Mitsubishi Tanabe Pharma Corporation, *12 Shin Nippon Biomedical Laboratories, Ltd., *13 Shionogi & Co., Ltd., *14 Ono Pharmaceutical Co., Ltd., *15 Kyowa Hakko Kirin Co., Ltd., *16 Teijin Pharma Ltd.)

生体試料中の内因性物質を定量する場合、ブランクマトリックス中に分析に影響を与えるレベルで分析対象物質が含まれるため、代替マトリックスを利用するケースがある。日本バイオアナリシスフォーラム (JBFA) にて代替マトリックスの選択法アプローチ及び代替マトリックスを選択する際の妥当性の確認方法を議論した。

Approaches of validation of a 2-week combined repeated oral dose toxicity study with plasma micro sampling toxicokinetics (PMS-TK) in common marmosets

学術誌[The Journal of Toxicological Sciences] (一社) 日本毒理学学会発行) 43 (1), 685-695 (2018)

Hideki Mochizuki*1, Naoya Murota*1, Shin-ichi Sato*1, Kazuo Niir*2, Yoko Kouhei*2, Masahiro Taniguchi*2, Ryo Inoue*3, Chiyoaki Nishime*3, Hideki Tsutsumi*3 (*1 Ina Research Inc., *2 Sumika Chemical Analysis Service, Ltd., *3 Central Institute for Experimental Animals)

バルサルタンを被験薬とし、コモンマームセットにおけるICHガイドライン (ICH-S4, ICH-S3A, ICH-S7A) に対応した Toxicokinetics (TK) 測定を含む複合型反復毒性試験実施の可能性について検討した。TK 測定は微量採血法と高性能 LC/MS/MS を使った超高感度定量法を組み合わせた Plasma Micro Sampling Toxicokinetics (PMS-TK) 法を導入し、同一個体での毒性変化と血漿中濃度との関係性を検討した。

【マテリアル分野】

環境温度を考慮したリチウムイオン2次電池 in situ XRD 測定法の開発

「SPRING-8 利用研究成果集」(財団法人高輝度光科学研究センター発行)

東 遙介、高橋照央、末広省吾 (技術開発センター) リチウムイオン電池の充放電に対する作動環境温度の影響を解析するため、温度機能を有する in situ 測定系を構築し、高温 (80℃)・低温 (-10℃) における in situ XRD 測定を実施した。各条件で室温 (25℃) とは異なる活物質の構造変化が観測された。

In situ XAFS による Pd/CZrO₂ 触媒の劣化解析

「SPRING-8 利用研究成果集」(財団法人高輝度光科学研究センター発行) 東 遙介*1, 高橋照央*1, 藤本智成*2, 末広省吾*1 (*1 技術開発センター, *2 愛媛ラボラトリー)

本課題では SPRING-8 BL08B2 における in situ XAFS とラボで実施可能な in situ XRD を併用・比較して Pd/CeZrO₂ の劣化解析を行うことで、触媒の挙動および in situ XRD の有用性を考察した。

異物分析の目的および代表的な異物/異物分析前の情報収集と形態・性状の確認/異物分析事例 (その他の異物分析例 (イメージング IR)) (書籍)「異物分析の基礎と応用事例集」(株)R&D 支援センター発行) 第1章(2-16)/第2章(20-27)/第5章 第6節(246-248)(2018) 末広省吾、佐伯敦恵 (大阪ラボラトリー)

異物の定義とその対策、問題解決に効果的な異物分析について、異物問題の早期解決に向けた心得、代表的な混入異物の事例と対策、異物分析前の情報収集、異物の形態観察 (実体顕微鏡、デジタルマイクロスコプ、SEM、X線マイクロCT)、形態的知見からの識別、異物分析手法の選択等に関する総合的な解説およびイメージング IR による液体試料中の浮遊異物の分析事例について紹介した。

【健康・安全分野】

環境測定分析士1級を取得して

機関誌「環境と測定技術」(一般社団法人日本環境測定分析協会発行)

533 (5) 59 (2018)

吉田幸子 (大阪戦略部)

環境測定分析士1級取得者体験談。取得動機、職場のバックアップ、1級の更新制度について紹介した。今後環境測定分析士に求められる役割はさらに大きくなることを期待している。

口頭発表等

【医薬分野】

エクソソーム内タンパク質の定量分析

○高橋昭博, 丸谷隆子, 岡嶋孝太郎, 十亀祥久 (技術開発センター) 日本質量分析学会・日本プロテオーム学会 2018 年合同大会 (ホテル阪急エクスポート 大阪), 2018 年 5 月 18 日

薬物経口投与後の代謝物体内動態解析: 同位体 IV 法を用いた定量的解析

○大代翔太*1, 片岡 誠*1, 富樫一夫*2, 牟田口剛則*3, 南 景子*1, 東野晴輝*1, 山下伸二*1 (*1 摂南大学, *2 医薬事業部, *3 大阪ラボラトリー) 日本薬理学会第33年会 (京都大学), 2018年5月31日

これから始める企業のための ICH Q3D 元素不純物 (新薬・既存薬) 対応リスクアセスメントとガイドライン・トレーニングマテリアル徹底解説

東 秀幸 (大阪ラボラトリー) サイエンス&テクノロジー学術主催セミナー (きゅりあん 東京・品川), 2018年6月27日

【MEASURE】3. In vitro detection of undifferentiated pluripotent stem cells

- Preliminary studies of droplet digital PCR assay - ○Akihiko Azuma *1, Takuya Kuroda*2, Oriie Terai*3, Daisuke

Tomura*4, Shunsuke Nakano*5, Maya Morita*6, Takeshi Watanabe*7, Yoji Sato*2 (*1 FUJIFILM Corporation, *2 National Institute of Health Sciences, *3 Sumika Chemical Analysis Service, Ltd., *4 TAKARA BIO INC., *5 RIKEN GENESIS CO., LTD., *6 Axceload Drug Discovery Partners, Inc., *7 Takeda Pharmaceutical Company Limited)

第45回日本毒理学学会学術年会 (大阪国際会議場), 2018年7月20日

【MEASURE】4. In vitro detection of transformed cells - Preliminary studies of Digital soft agar colony formation assay

○ Kiyoko Bando*1, Shinji Kusakawa*2, Junichiro Saito*3, Hideki Adachi*1, Takafumi Yotsumoto*4, Kentaro Toriumi*5, Ken-ichi Yamamoto*6, Ayano Doi*7, Atsushi Kitanaoka*8, Takeshi Watanabe*9, Maya Morita*10, Yoji Sato*2 (*1 Sumitomo Dainippon Pharma Co., Ltd., *2 National Institute of Health Sciences, *3 Astellas Pharma Inc., *4 Daiichi Sankyo Co., Ltd., *5 GE Healthcare, *6 LSI Medience Corporation, *7 Mitsubishi Tanabe Pharma Corporation, *8 Sumika Chemical Analysis Service, Ltd., *9 Takeda Pharmaceutical Company Limited, *10 Axceload Drug Discovery Partners, Inc.) 第45回日本毒理学学会学術年会 (大阪国際会議場), 2018年7月20日

ICH Q3D ガイドライン (STEP5) に対応する医薬品 (原薬、製剤、添加剤) 中の元素不純物分析・リスクアセスメント

東 秀幸 (大阪ラボラトリー) 株式会社情報機構主催セミナー (大田区産業プラザ (PIO) 東京), 2018年8月20日

Validation and application of a droplet digital PCR method for absolute quantification of exosomal miRNAs

○丸谷隆子, 高橋昭博, 岩田美紀, 岡嶋孝太郎, 十亀祥久 (技術開発センター) 日本薬物動態学会第33回年会/MDO 国際合同学会 (石川県立音楽堂), 2018年10月1日

【マテリアル分野】

車載向け放熱材料の熱物性評価技術

栗石拓也 (マテリアル事業部) 機技術情報協会主催セミナー (機技術情報協会 五反田セミナールーム), 2018年5月10日

混入異物の分析・成分同定・原因解明技術-事例を中心として-

末広省吾 (大阪ラボラトリー) TH 企画セミナーセンター (連合会館 東京), 2018年5月16日

▶ 大型試料にも対応可能なガス腐食試験のご紹介

車載電子機器（カーエレクトロニクス関連機器）を始めとした多種多様な電子機器製品における動作の信頼性評価設備として、当社では大型のガス腐食試験機（図1）を新規導入しました。

車載電子機器の信頼性評価には、その使用環境の多様性から、温度・湿度、振動・衝撃、特殊環境（塩水、混合腐食ガス、塵埃）、耐薬品等の多岐にわたる試験が必要です。特に混合腐食ガス雰囲気下の特殊環境試験（以下、ガス腐食試験と記す）は、使用時の大気環境を模擬し、硫化水素、二酸化硫黄、二酸化窒素、塩素の腐食性ガスを製品に暴露させ、加速試験を加味した条件下で行われます。

① 大型ガス腐食試験機の特長

これまで当社では180Lチャンバーの試験機を備えていましたが、今回、600Lの大容量容積（W740mm、D760mm、H1100mm）の試験機（図2）を導入し

たことにより、車載メーター等の大型の製品をまるごと投入して評価することや、一度に数多くの製品のガス腐食試験を行うことが可能となりました。

また、耐荷重も80kgまでとなり、重量物の評価試験にも対応可能となりました。



図2 【600Lチャンバー内部】

② 各種規格準拠，幅広い温湿度範囲

ガス腐食試験に関するJIS C60068-2-60を始めとした各種JIS規格、IEC規格に準拠し、単独ガス腐食試験から4種混合ガス腐食試験に適用可能です。また、

最高温度65℃、最高湿度95%RHと幅広い温湿度範囲を設定可能で、より過酷な環境雰囲気下での試験が可能です。

③ 大型部品でも通電させながら試験可

チャンバーの大型化に伴い、大型製品でも通電動作させた状態で試験を行うことが可能です（電源供給、信号ケーブル導入の為にケーブル孔は3箇所）。これにより、どのタイミングで不具合が発生するかリアルタイムで情報が得られます。

自動ブレーキ制御や自動クルーズ制御といった先進運転支援システム（ADAS：Advanced driver-assistance systems）は今後ますます普及し、車載電子機器は更なる高度化が進むと共に絶対的な信頼性が求められます。

当社ではガス腐食試験を始め、各種信頼性評価試験によりクリーンで安全な自動車産業の発展に貢献いたします。

表1 【試験機仕様】

フロー式ガス腐食試験装置	
試験の種類	2～4種混合ガス試験，シングルガス試験
試験ガス	硫化水素（H ₂ S）、二酸化硫黄（SO ₂ ）、二酸化窒素（NO ₂ ）、塩素（Cl ₂ ）
ガス濃度	H ₂ S 0.01～50 ppm
	SO ₂ 0.1～50 ppm
	NO ₂ 0.1～50 ppm
	Cl ₂ 0.01～1 ppm
温度範囲	25～65℃
湿度範囲	60～95%RH
槽内寸法	W740×D760×H1100mm
耐荷重	80kg
槽内容量	600リットル
ケーブル孔	3個



図1 【大型ガス腐食試験機外観】

当社の信頼性試験評価はホームページで御紹介しています。



分析サービス・製品に関するお問合せ

Web <https://www.scas.co.jp/contact/>
 ■ お問合せフォーム ■ 依頼票ダウンロード

☎ 電話 03-5689-1219

☎ FAX 03-5689-1222

✉ メール marketing@scas.co.jp

企業情報

Web <https://www.scas.co.jp/company/>
 ■ 所在地案内 ■ 会社概要 など

SCASNEWS誌に関するお問合せ

✉ メール scasnews@scas.co.jp

☎ 06-6202-1807 ☎ 06-6202-0116

SCAS NEWS 2019-I (通巻49号)

発行 2019.3.26

発行者 株式会社住化分析センター

〒541-0043 大阪市中央区高麗橋4-6-17 住化不動産横堀ビル

編集担当 技術・経営戦略室

SCAS Sumika Chemical
Analysis Service

はインシュタインの疑問符です。彼のあくなき好奇心と探求心こそが、宇宙真理発見の原動力だったのかもしれない。

〔無断転載禁止〕