

事業部展望 工業支援事業部

1 事業の現状と展望

工業支援事業部では、総合化学で培われた基盤技術を生かしてあらゆる分野の原材料・製品の評価・分析から研究・開発支援まで幅広く対応しています。工業製品の基礎研究にはじまり、開発・工業化、工場での品質管理、販売後のクレーム対応の各ステージでの分析評価、あるいは法的対応が要求される製品の分析評価、さらに危険度などの調査の領域にいたるまでの分析技術を手掛けています。加えて分析のkey技術である分析用資材（高速液体クロマトグラフィー用カラム）や分析装置（酸素循環燃焼方式窒素分析装置）の販売も手掛けています。

東日本大震災を起因にしたエネルギー政策の見直し気運の高まりにより、多様なエネルギー源の活用が検討されています。また2010年6月に閣議決定された「新成長戦略」によって、震災復興の決め手としてのスマートコミュニティ事業等、世界展開が望める新たなビジネスが生まれつつあります。しかし一方で、国内企業は大手を中心に生産活動の海外シフトを促進しており、工業製品の製造コスト低減のための生産プロセス改善や基礎研究開発の重要性がこれまで以上に高まると予測しています。工業支援事業部は、これら産業の研究開発や生産技術改良、安全・品質対策のための評価技術サービスを通じて社会に貢献してまいります。

本稿では、(1) 環境・エネルギー分野の開発で注視されているリチウムイオン二次電池評価、(2) 製品の製造プロセスの安全を確保するために必要な防災物性評価、(3) 日本農林規格(JAS)に適合した窒素分析装置スミグラフ®を紹介いたします。

2 リチウムイオン二次電池評価

2.1 はじめに

低炭素社会実現の鍵を握るエネルギーデバイスとしてリチウムイオン二次電池(LIB)が注目されています。LIBの電極構造と電池性能との相関関係を理解するためには、活物質、バインダー、導電助剤から構成される複雑な構造の電極に対して、前処理を含めた適切な評価・分析手法の適用が重要となります。LIB関連材料を対象とした分析手法は多種にわたりますが、ここでは特に電子エネルギー損失分光法(EELS)、X線吸収微細構造解析(XAFS)、ラマン分光分析について紹介します。

2.2 分析事例

標準的正極材であるコバルト酸リチウムの分析事例を紹介いたします。電極試料の前処理、観察を含めて全て不活性雰囲気下(大気非暴露)で行うことが可能です。

① TEM-EELSによる分析

ミクロな形態観察、構造解析に関してはTEM-EELSを利用します。LIB性能は活性種であるリチウムイオンの移動度に大きく影響されます。TEMの高い空間分解能を利用し、リチウムイオンの移動の障壁となる活物質表面の局所的な構造解析、価数などの化学状態をEELS分析にて実施しています(図1)。

② XAFSによる分析

X線を利用したXAFSでは着目した元素の価数、配位構造の評価を実施しています。遷移金属を含む正極活物質の分析に有用です。TEMと異なり真空でなくても分析が可能のため、充放電しながらの構造変化の追跡など*in situ*分析が可能なることも特徴です(図1)。

③ Raman 分光による分析

光エネルギーが小さい可視光・近赤外光を利用するラマンは、分子を壊さず構造情報まで確認できます。

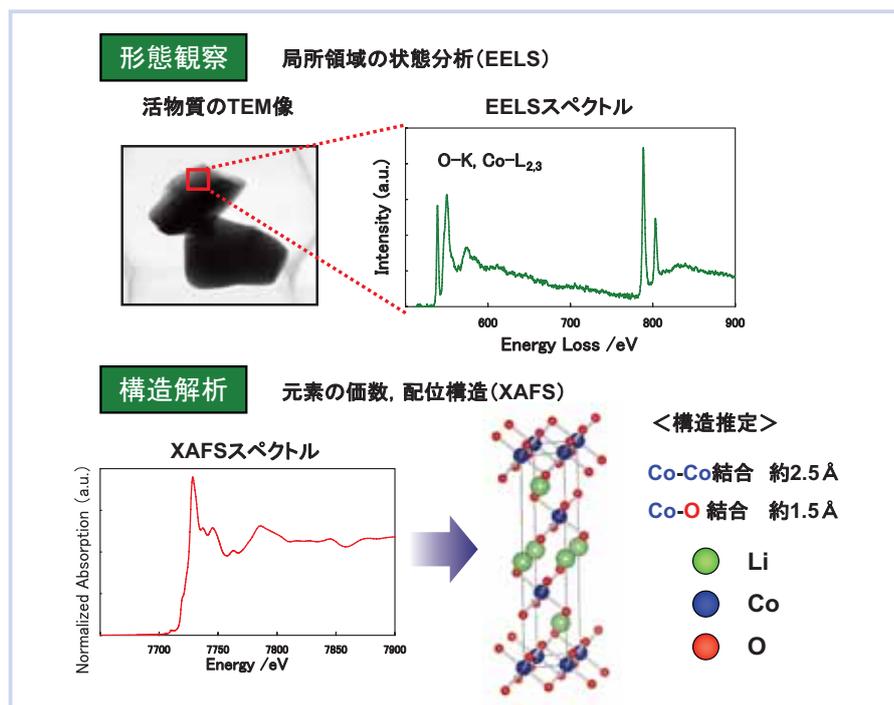
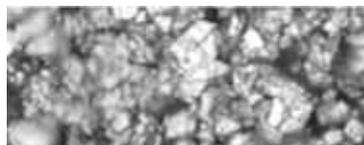


図1 TEM-EELS及びXAFSによる正極材コバルト酸リチウム分析

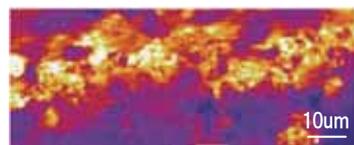
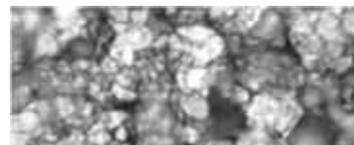
構造解析

結晶構造, 表面状態 (Raman)

グラファイト電極表面
＜放電品＞

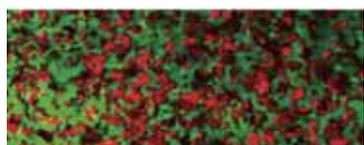


＜充電品＞

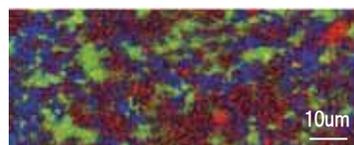


狭 Gバンド半値幅 広

LiCoO₂電極表面
＜新品＞



＜劣化不良品＞



赤: 活物質 (LiCoO₂) 緑: カーボン 青: 劣化生成物 (Co₂O₃, CoO)

図2 Raman分光による正極材コバルト酸リチウム分析

このため、電池の高エネルギー密度化を計るために必要な LIB 電極活物質の結晶構造や表面状態の解析手法として有効です。具体的には正極では、劣化生成物である酸化物の同定および分布解析、負極ではグラファイト固定化したリチウム分布解析などにも威力を発揮します (図 2)。

2.3 今後の展開

今回は標準的なコバルト酸リチウムにおけるデータ取得の例を示しましたが、実際の開発において生じる様々な課題に対して、データの取得にとどまらず、知識、経験を生かしたサービスの提供を行っております。さらに当社では既存の評価手法だけでなく、LIB 材料の新しい評価手法開発にも積極的に取り組んでおります。今後も豊富な経験と知識を活かし、総合分析サービスの提供を通して電池開発における問題解決に貢献いたします。

3 防災物性評価

3.1 防災物性評価の必要性

化学物質の中には、火災・爆発危険性、健康有害性、環境有害性を及ぼす物質があり、研究開発、製造、貯蔵、流通、消費、廃棄に至る全ライフサイクルにおいて、その取り扱いを誤れば、人や社会に対して重大な影響を及ぼす恐れがあります。化学物質の利用が多様化、複雑化、高度化する中で、化学物質を安全に取り扱っていくためには、化学物質が取り扱われる環境下での危険要因を把握し、その危険要因に対する化学物質の潜在危険性を評価し、設備、操作及び管理上の適切な安全対策を施す必要があります。

3.2 化学物質取り扱い時の危険性

化学工場をはじめプラントや研究室において取り扱われる化学物質の中には、取り扱い条件によっては激しい挙

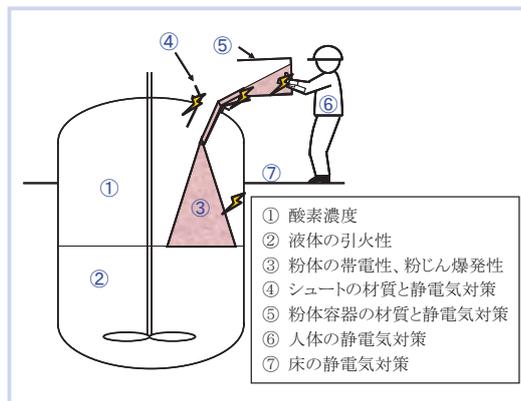


図3 原料投入時の静電気危険 (例)

表1 粉じん爆発の発生、および爆発の激しさの相対評価

試験項目	内容
爆発下限濃度	爆発が起こる必要最小量 (g/m ³)
最小着火エネルギー	着火に必要な最小のエネルギー (mJ)
爆発限界酸素濃度	爆発が起こる限界の酸素濃度 (O ₂ %)
爆発最大圧力, 爆発指数	爆発時の最大圧力 (Pa), 最大圧力上昇速度 (Pa/s), 及び爆発指数 (Pa·m/s)

動を起こす危険性を有する物質が多数あります。例えば粉体の投入や排出作業における粉じん爆発や反応工程における急激な熱分解等です。また火災・爆発の原因として静電気放電のような微小なエネルギーが着火源となるケースが多くあります。静電気帯電は、異種物質同士が接触した際に境界面で電荷移動が起こって電気二重層を形成し、次いで両物質を分離すると電荷分離が起こり、両者に等量かつ異符号の電荷の過不足が生じることによって起こります。プロセス内では粉体を気流搬送する際や、図3のような原料投入の際に静電気が発生します。これらの危険を理解し、対策を立て、事故を未然に防ぐ事が重要です。

爆発火災は燃焼反応であり、燃焼の3要素である①可燃物②支燃物(酸素)③着火源の3つが爆発範囲内で揃ったときに発生します。つまり、予防する

為にはどれか一つの要素を除去する方法を検討します。

粉じん爆発性評価では表1のような試験を実施し、粉体を取り扱う上で必要な対策検討を行います。最近では、微細化や高活性化が進む医薬品関連でも製造プロセス検討のうへで、粉じん爆発性評価は必要不可欠です。特に人体や周辺環境への影響が懸念される高活性物質の評価では周囲への影響を最小限に抑える設備を有した試験環境で実施する必要があります。当社では粉じんの外部飛散を封じ込める設備内での高活性物質の粉じん爆発試験にも対応いたします。

3.3 化学物質の輸送に関する規制について

日本においては、消防法の危険物に基づく化学品の規制が浸透しており、消防法の危険物判定試験は多く実施され、その判定に基づいた管理がされています。

海外輸送においては国連の危険物勧告に基づく分類をし、適切な容器包装並びに数量で輸送する必要があります。日本国内でも海上或いは航空機輸送する場合には同様な措置が必要となります。

しかし、日本における危険物の陸上

輸送規制は国際法に準拠しておりません。国連勧告が危険物輸送の世界標準であり、この勧告は燃焼危険性だけではなく、高圧ガス、毒劇物、火薬、放射性物質、海洋汚染物質に関してもその対象としています。また、世界的な有害性の基準である GHS 分類の基準ともほぼ共通しています。

消防法と国連勧告では、試験方法や判定方法が異なる部分があり注意が必要です。両法令の相違点の一部を表2に示します。化学物質の輸送においては、適切な輸送をすることが荷主の責務であり、地域や輸送法に対応した手法での評価が必要です。当社では、消防法危険物、国連勧告それぞれの規格に則った試験に対応し、製品の安全な輸送、管理に貢献いたします。

3.4 今後の展開

今回紹介したプロセスや輸送関連以外にも化学物質の研究開発から利用・廃棄にいたる全ての過程であらゆる安全の確保が必要です。当社では豊富な知識や経験に加え、ニーズに合わせた試験設備での評価により、事故を未然に防止する予防安全に貢献いたします。さらに、当社は化学系総合受託分析会社として、危険性評価以外にも製品の

評価から MSDS などの書類作成まであらゆる場面の評価を実施し、安全な社会作りに貢献してまいります。

4 スミグラフ®；燃焼法全窒素・全炭素（・全水素）測定装置シリーズ

4.1 はじめに

食品や飼料中の粗たんぱく質量は、栄養評価、原材料や製品の品質評価等、極めて基本的で重要な分析項目であり、たんぱく質が一定の割合で窒素を含み、たんぱく質以外の主要成分は窒素を含まないことから、全窒素を測定し、これに一定の係数を乗じて求められます。一般的な粗たんぱく質測定法には、ケルダール法、近赤外線法、燃焼法があります。ケルダール法は代表的な方法ですが、結果が得られるまで長時間を要する、強酸・強アルカリを使用するため安全面・環境面で課題がある、高い技術力が求められるといった欠点があります。また、近赤外線法では操作が簡便である反面、試料の構成成分が変わるとそれまでの標準データの適用が困難になるため、膨大なデータ取得が必要、といった大きな弱点があります。これに対して燃焼法は、酸素気流下、一定温度以上で試料を燃焼させ、生成した窒素酸化物を窒素ガスに還元し、他のガス成分と分離して測定する原理から、安全で環境負荷も極めて少なく、短時間で誰でも簡単に測定できるため、ここ数年、ISO、日本農林規格（JAS）、日本工業規格（JIS）などで公定法化が進み、測定装置も普及してきています。

また、近年の地球温暖化問題について、温室効果ガスの大気放出をいかに抑制して行くかが大きな課題となっていますが、最も一般的な温室効果ガスである二酸化炭素の土壌や植物体への

表2 国連勧告危険物分類法と消防法危険物分類法との違い（一例：可燃性物質、及び自然発火性物質）

	国連勧告	消防法
可燃性物質	クラス4 可燃性物質類 区分4.1 可燃性固体 燃焼速度試験（プリズム状に成型した試料に着火し燃焼速度を計測する。）を実施し、100mmの燃焼時間が45秒未満のものを区分4.1可燃性固体に分類する。	第二類 可燃性固体 小ガス炎着火試験（炎を試料に接触させ着火するか観察する。）を実施し、10秒以内に着火し燃焼を継続するものを第二類危険物に分類する。またセタ密閉式引火点測定を実施し、引火点が40℃未満のものを第二類危険物（引火性固体）に分類する。
自然発火性物質	クラス4 可燃性物質類 区分4.2 自然発火性及び自己発熱性物質 【固体の場合】1mの高さから落下させ、落下途中または落下後5分以内に発火したものを区分4.2自然発火性物質に分類する。 （発火しない場合は、区分4.2自己発熱性物質の試験を実施する。）	第三類 自然発火性物質及び禁水性物質 【固体の場合】自然発火性試験（ろ紙上に置き、10分以内に自然発火するか。発火しない場合は1mの高さから落下させ10分以内に発火するか観察する。）を実施し、発火すれば第三類危険物に分類する。（自然発火性試験で発火しない場合でも水との反応性試験結果で危険性があれば第三類危険物に分類する。）



スミグラフ® (NC-220F型)



液体試料自動採取装置 (SAM-500型)

の高い試料採取が可能です。接液部は十分な耐薬性を有していますので、多様な液体試料に適用できます。ホールピペットやピペッターなどを使用する採取作業から開放され、スミグラフ®との協業で一層の高精度・迅速・簡便測定を実現します。

4.3 今後の展開

スミグラフ®はその長年の経験と知見を最大限活かし、分析者の立場・視点に立って開発・改良を重ねてきた燃焼法全窒素・全炭素測定装置です。高い分析精度、使いやすさ、低ランニングコストで、液体試料、様々な形態の固体試料、高塩分含有試料を含め、食品、飼料、農業、環境、さらには化学といった広い分野で貢献してまいります。

5 おわりに

工業支援事業部は、産業競争力向上及び技術革新の支援業務に力を入れてまいります。研究・開発・製造・貯蔵・輸送、そして廃棄にいたるさまざまな物質の危険性評価試験を提供し、安全な製品開発・生産へのサービスを提供します。合わせて最先端技術と経験を織りなし、お客さまの立場で受託分析サービスや機器・カラム販売を行い、社会に貢献してまいります。

吸着・固定化が注目されており、フィールドでの炭素含有量実態調査や様々な研究・実験の検証などにおいて、従来のチューリン法に比べて簡便で迅速に全炭素を測定できる燃焼法が大きくクローズアップされています。

4.2 スミグラフ®の概要と特長

スミグラフ®は独特の酸素循環燃焼方式と高感度熱伝導度検出器(TCD)搭載のガスクロマトグラフ(GC)を組み合わせた燃焼法全窒素・全炭素測定装置です。

スミグラフ®は独自の酸素循環燃焼方式によって試料の完全燃焼および、生成ガスの均一化を実現し、さらにGC分離によって極めて高精度な測定を可能としており、瞬間燃焼方式(ワンパス方式)における不完全燃焼や試料吸着分離方式での分離不完全のリスクはありません。さらには計量管により燃焼生成ガスの一部を測定工程に供

します。ガス全量測定方式とは異なり還元試薬などの消費が大きく抑えられるため、ランニングコストにも優れ、試薬の交換頻度も少なくその工数も低減できます。スミグラフ®はこれら一連の構造・測定原理によって高水準のトータル性能を発揮します。

このスミグラフ®シリーズには、レギュラータイプのNC-22型、配合飼料や土壌など不均一性な試料を大容量で測定可能とし一層の高精度データをご提供するNC-220F型、全窒素、全炭素に加えて全水素も測定可能なNCH-22型をラインアップしております。NC-220F型による全窒素測定例を表3に、土壌関連測定例を表4に示します。

また、当社では、醤油・ビール・清涼飲料水・牛乳などの液体試料の一定体積を試料ポート上に連続的に採取する液体試料自動分取装置(SAM-500型)も開発しました。プランジャー式精密定量ポンプによって極めて再現性

表3 全窒素測定例

試料名	ケルダール測定値 (%)	スミグラフ®NC-220F	
		N3平均値 (%)	CV (%)
小麦粉	1.55	1.54	0.10
玄米粉	0.98	0.98	0.28
大豆蛋白	13.9	13.9	0.07
ロースハム	3.04	3.03	1.89
濃口醤油	1.36	1.37	0.32
薄口醤油	1.03	1.03	0.12
牛乳(成分無調整)	0.54	0.55	0.01
乳酸菌飲料	0.19	0.20	0.57
バター	0.04	0.05	0.04

表4 土壌関連測定例 (スミグラフ® NC-220F型)

物質名	試料量	T-N測定値 (%)			T-C測定値 (%)		
		測定値	平均値	CV (%)	測定値	平均値	CV (%)
砂丘未熟土	3.2g	0.012	0.013	4.56	0.052	0.050	4.00
		0.013			0.050		
		0.013			0.048		
赤黄色土	2.5g	0.045	0.046	3.30	0.212	0.213	3.30
		0.046			0.206		
		0.048			0.220		
黒墨土	1.5g	0.463	0.470	1.23	6.459	6.561	1.36
		0.473			6.621		
		0.473			6.604		