

## 粘着性ゲル中のセラミド集合体の構造とセラミド含有粘着性ゲルを培養皮膚へ付着した際のセラミドの放出

### Structure of ceramide molecular assembly in adhesive gel and release of ceramide from the gel containing ceramide

高橋 浩<sup>1</sup>、渡邊亮太<sup>2</sup>、西村謙一<sup>2</sup>、森脇太郎<sup>3</sup>  
1 群馬大、2 アルケア(株)、3 JASRI/SPring-8

傷の保護や医療用具の固定のために使用される医療用シートは、繰り返し使用の刺激で皮膚炎を引き起こす可能性がある。これは剥離の際に、皮膚のバリア機能の要である角質層を痛めるためである。特に、これは、皮膚機能が、未発達な幼児や、皮膚機能が低下してきている高齢者にとっては、深刻な問題である。細胞間脂質セラミドを中心にして形成される角質層のラメラ構造が、皮膚バリア機能の担い手であると考えられている。そこで、粘着剤部分に、セラミドを添加すれば、皮膚に優しい医療用シートが作れると考え、モデルシートを作成し、沼田らはパッチテストで、その効果を調べ、セラミド添加モデルシートは、皮膚機能維持に効果があることを報告した[1]。

まず、小角広角×線回折同時測定の手法を使い、光硬化アクリル樹脂粘着剤中のセラミドの分子集合体の構造と温度履歴の関係を調べた。実験は、高エネ研 PFBL6A と 10C のビームラインで実施した。モデルシート製作時に、温度 60°Cでの養生処理を行うことで、添加したセラミドを、実際の皮膚角層内のラメラ構造に近い分子配列に集合させることができた[2]。これにより、沼田らが示した効果は、粘着剤中のセラミドのラメラ構造が、一種の人工的な皮膚バリア機能として働くことによるとも考えられる。

ただし、粘着剤からセラミドが、皮膚角層へ移行し、弱った皮膚のバリア機能を回復することに貢献したとも考えられる。この粘着剤から、皮膚へのセラミドの移行を確かめるために、セラミド含有粘着剤を、培養皮膚に貼付し、粘着剤中のセラミド濃度が、セラミドの皮膚への移動で、減少するかを、放射光顕微赤外分光法で調べた。実験は、SPring-8 の BL43IR で実施した。培養皮膚接触面の近傍で、セラミド濃度の減少が確認され、セラミドの皮膚への移行が示唆された[3]。

沼田らの結果[1]は、どちらが主因かは、現時点では不明であるが、ラメラ構造の形成と、セラミドの移行の両方が寄与して皮膚保護効果が発揮されたものと推定される。

[1] 沼田悟、神原紀之、岩崎徹治、日本ストーマ・排泄学会誌、23 (2), 9 (2007).

[2] H. Takahashi, K. Takada, K. Nishimura, R. Watanabe, *J. Oleo Sci.* 67, 905 (2018)

[3] H. Takahashi, R. Watanabe, K. Nishimura, T. Moriwaki, *J. Oleo Sci.* (in press)

MLF におけるミュオン特性 X 線に対する  
化学効果を利用したリチウムイオン電池の解析  
Analysis on Li-ion battery using Chemical Effect in  
elemental analysis with muonic x-ray at MLF

梅垣いづみ<sup>A</sup>、近藤康仁<sup>A</sup>、樋口雄紀<sup>A</sup>、二宮和彦<sup>B</sup>、久保謙哉<sup>C</sup>、竹下聡史<sup>D</sup>、  
反保元伸<sup>D</sup>、土居内翔伍<sup>D</sup>、橋本亜紀子<sup>D</sup>、三宅康博<sup>D</sup>

<sup>A</sup>豊田中研、<sup>B</sup>大阪大学、<sup>C</sup>国際基督教大、<sup>D</sup>高エネ研物構研

ミュオン特性 X 線のエネルギーが、通常の蛍光 X 線に比べて約 200 倍高くなることを利用して、ミュオン特性 X 線を用いた元素分析を軽元素の非破壊測定に応用することができる。このミュオン特性 X 線を用いた元素分析は 30 年以上前から知られていたが[1]、J-PARC で大強度の負ミュオンビームが得られるようになったことで、再び脚光を浴びている[2-5]。この手法はその高い透過性により試料内部の情報を(表面情報を引きずらずに)得られる、非破壊測定が可能である。さらに、深さ分解測定が可能という特徴も有する。打ち込む負ミュオンの運動量で試料内部の到達位置が決まるため、試料内部をビーム方向に分割して測定できる。

そこで、この手法をリチウムイオン電池内部の非破壊元素分析として技術の確立に向けて取り組んでいる[6]。特に、ミュオン特性 X 線の信号強度が化学効果[7,8]により異なることを利用して、同一元素の電子状態や価数を判別する可能性を検証した。

—参考文献—

- [1] H. Daniel et al., Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 65.
- [2] M. K. Kubo, K. Ninomiya et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. **278** (2008) 777.
- [3] K. Ninomiya et al., J. Phys. Conf. Ser. **225** (2010) 012040.
- [4] K. Ninomiya et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. **85** (2012) 22.
- [5] K. Terada et al., Sci. Rep. **4** (2014) 5072.
- [6] I. Umegaki et al., J. Phys. Conf. Ser. **21** (2018) 011041.
- [7] H. Schneuwly, et. al., Nucl. Phys. A **312**, (1978) 419.
- [8] T. von. Egidy et al., Phys. Rev. A **23**, (1981) 427.

## ホウ素系添加剤配合 CVTF により 金属表面に形成させた潤滑膜の B K 吸収端 XANES 分析 B K-edge XANES analysis of tribofilm formed on metal surface by CVTF containing boron additive

岩波睦修<sup>1</sup>、鈴木昭雄<sup>1</sup>、大沼田靖之<sup>1</sup>、長谷川慎治<sup>1</sup>、雨宮健太<sup>2</sup>

1 JXTG エネルギー株式会社、2 高エネルギー加速器研究機構

近年、自動車の省燃費性能へのニーズの高まりから無段変速機 (Continuously Variable Transmission: CVT) 搭載車が増加している。CVT の高効率化の手段の一つとして、CVT を構成している、エンジンから動力を伝達するプーリーと金属ベルトの接触面の高摩擦係数化がある。これまでに CVT 用潤滑油 (CVTF) へホウ素系添加剤を配合すると、摩擦係数が向上することがわかっているが、摩擦係数向上の機構は十分に解明されていない。そこで本研究では、摩擦係数向上機構解明の一環として、潤滑性能を支配している金属表面に形成させた潤滑膜について B K 吸収端 XANES 測定 (FY 法) を行い、潤滑膜中ホウ素の配位構造を推定し、摩擦係数との関係把握を試みた。

ホウ素系添加剤を配合した潤滑油 A ~ D を用いて摩擦試験を行い、金属表面に潤滑膜 A ~ D を形成させた。摩擦係数の序列は表 1 に示す通りであった。図 1 に示したこれら潤滑膜の B K 吸収端 XANES スペクトルにおいて 3 配位ホウ素に由来するピークが約 194eV および約 203eV に、4 配位ホウ素に由来するピークが約 198eV にそれぞれ認められ、潤滑膜中に 3 配位構造と 4 配位構造のホウ素が混在していると推定された。さらに、4 配位ホウ素由来ピークに着目すると、ピーク強度の序列は表 1 に示す通りであった。このことから、摩擦係数が高いほど 4 配位ホウ素由来ピークの強度が低い、すなわち潤滑膜中に 4 配位ホウ素の比率が低い (3 配位ホウ素の比率が高い) ことがわかった。

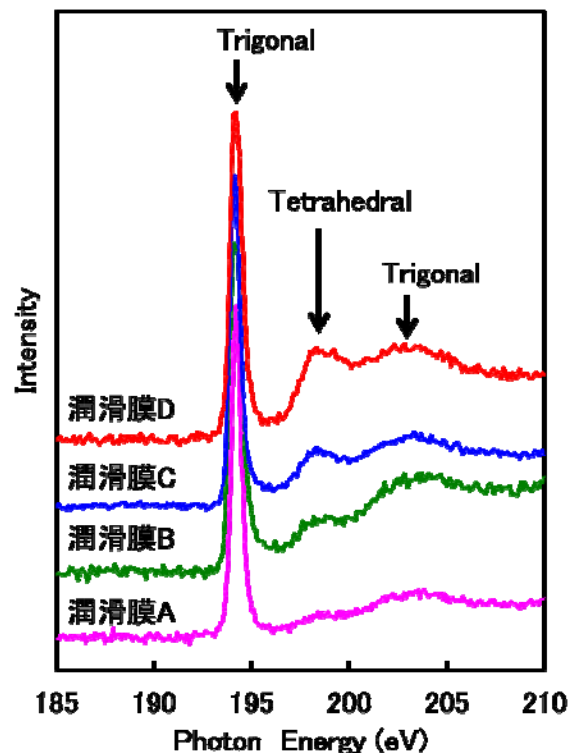


図 1 B K 吸収端 XANES スペクトル  
(約 194eV のピーク強度で規格化)

表 1 摩擦係数、ピーク強度の序列

摩擦係数	潤滑膜 D < 潤滑膜 C < 潤滑膜 B < 潤滑膜 A
4 配位ホウ素由来ピーク強度	潤滑膜 A < 潤滑膜 B < 潤滑膜 C < 潤滑膜 D

## 負ミュオン捕獲X線によるリチウム電池の非破壊分析 Non-Destructive Analysis of Li-Battery with Negative Muon Beam

反保 元伸, 濱田 幸司, 土居内 翔悟,  
梅垣 いずみ ^ 三宅 康博

高エネ研 物質構造科学研究所 ミュオン科学研究系,  
A 豊田中央研究所

負の電荷をもつミュオンは、物質中に打ち込まれ減速すると急速に原子核に捕われ、「負ミュオン原子」が形成される。負ミュオン原子からは元素に固有な特性 X 線を放出する。この特性 X 線(負ミュオン捕獲 X 線)エネルギーは、電子特性 X 線エネルギーに比べ 200 倍高い。さらに負ミュオン原子形成する深さ方向における空間分布を数 10  $\mu\text{m}$  オーダの幅に「局在」させることができる。このことを応用すれば、電子特性 X 線が試料の外部まで放出できない厚みを持ち、かつ深さ方向に元素の濃度分布が変化するような試料に対して、試料内ミュオン停止深さを変化させて、試料外部に放出する負ミュオン捕獲 X 線のエネルギースペクトルを計測すれば、試料内部における元素濃度分布が非破壊で分析できる。

本研究では、実用リチウム電池内部で充電・放電により正極—負極間を移動するリチウムの空間分布について負ミュオンを用いた非破壊分析を行った。厚み約 100  $\mu\text{m}$  厚をもつ正極中を約 20  $\mu\text{m}$  厚毎に、負ミュオンを打ち込み、各停止層から放出する負ミュオン捕獲 X 線を計測した。その結果リチウムは電極に近いほど多く分布し、かつ充放電によりリチウムの増減を示唆するデータを確認できた。

## セミμビーム XAS/XRD による Zn 系表面処理鋼板上の 腐食生成物の状態解析

### Chemical state analysis of corrosion products on Zn-alloy coating steel sheet by semi-μ beam XAS/XRD

村尾玲子<sup>1</sup>、西原克浩<sup>1</sup>、武市泰男<sup>2</sup>、木村正雄<sup>2</sup>

1 新日鐵住金(株)・先端技術研究所、2 KEK-PF

#### 1. はじめに

一般に、Zn 系表面処理鋼板の腐食反応においては、Zn の腐食生成物がめつきを保護する作用を有しており、皮膜構造、電気伝導性、熱力学安定性、緻密性や皮膜均一性などが、カソード反応あるいはアノード反応に影響を与えていると考えられている。亜鉛合金表面処理鋼板上に生成する腐食生成物は非晶質の炭化物、水酸化物が入り混じっており、反応解析を行うには mm オーダーの広範囲の化学状態の分布を調べる必要がある。

#### 2. XAS/XRD 測定実験

溶融 Zn-0.2%Al めつき鋼板のめつき層を一部除去して鋼板を部分的に露出し、切断端面を模擬した試験片を作製した<sup>1)</sup>。そして、5%NaCl 水溶液を用いた塩水噴霧(SST, 35°C, 22 h)と乾燥(60°C, 25%, 2 h)を 25 サイクル繰り返す腐食試験を行った<sup>2)</sup>。腐食試験後の試験片をエポキシ樹脂に 5° 傾斜させて包埋した後、平行鏡面研磨によって、模擬端面近傍に生成された腐食生成物の深さ方向解析用試験片を作製した。XAS 測定実験は PF BL15A1 で行った。X 線ビームサイズは 20 μm × 20 μm で、ライトル検出器(電離箱)を用いた Zn K および Fe K 端 XAS 測定および PILATUS 検出器を用いた XRD 測定を行い、めつき-鋼板界面の腐食生成物の定性分析を行った。

#### 3. 結果

Zn K 端 XANES を測定し、種々の Zn 化合物と比較した結果、生成物は Zn 上は塩基性塩化亜鉛+塩基性炭酸亜鉛、Zn/Fe 界面は金属 Zn(斜め研磨によって、下地 Zn めつきが露出)、Fe 上は Zn めつきが溶出し Zn イオンが沈殿し生成した塩基性塩化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、ZnO の混合物というように、めつき/鋼板海面からの距離により化学状態や結晶構造が変化することを確認した。この分布は、顕微 FT-IR で測定した結果<sup>2)</sup>とよく一致した。当日は Fe K 端 XANES および XRD についても報告する。

#### 参考文献

1) M. Matsumoto, et al., Zairyo-to-Kankyo, **59**, 468 (2010).

2) 西原克浩ら, 第 59 回材料と環境討論会, 東京, 腐食防食協会, 2012, p.199.

# 酸化物蛍光体材料における 耐久処理前後の構造および状態評価 XAFS analysis of Local Structure and Chemical State for Oxide Phosphor Materials

国須正洋、尾崎孝一、中川武志、沢井隆利、三好理子、井上敬子  
(株)東レリサーチセンター

YAG (Yttrium Aluminium Garnet:  $Y_3Al_5O_{12}$ ) に  $Ce^{3+}$  をドーブした YAG: $Ce^{3+}$  蛍光体は、白色 LED 用途の蛍光体として利用されている。YAG にドーブされた  $Ce^{3+}$  は、蛍光体特性を左右するため、その化学状態や配位環境を調べることは重要である。YAG はガーネット構造の結晶構造を持ち、1 つの Y サイトと、2 つの Al サイトを有する。YAG 中の Ce は Y サイトに存在すると言われているが、Ce のサイト位置を詳細に調べる上で、XAFS 分析は有効な手法となる。また、劣化した YAG 蛍光体の Ce の化学状態や配位環境を調べることは、劣化によって引き起こされる蛍光特性変化の要因を理解する上で重要な知見となる。

今回、YAG: $Ce^{3+}$  蛍光体に対し、XAFS 分析を用いて化学状態や配位環境の評価を行った。さらに、耐久処理を行った YAG: $Ce^{3+}$  蛍光体の XAFS 分析も行い、Ce の化学状態や配位環境の変化について議論を行った。

実験では、YAG:Ce 蛍光体の粉末試料を用いた。YAG:Ce 蛍光体に対して、劣化の進行をモデル化するため、 $1000^{\circ}C$   $O_2+H_2O/N_2$  フロー加熱によって耐久処理を実施した。XRD や  $^{27}Al$ -NMR の分析結果から、耐久処理前後で YAG 母材の結晶構造に変化が認められないことを確認した。未処理品 (耐久処理前) および、耐久処理後の YAG:Ce 蛍光体は、Ce  $K$  端および  $L_3$  端の XAFS 測定を行い、化学状態や配位環境について評価を行った。

図 1 には、耐久処理前後における、YAG:Ce 蛍光体の Ce  $L_3$  端 XANES スペクトルを示す。未処理品の YAG:Ce 蛍光体は、 $Ce^{3+}$  が主成分であった。耐久処理後は、 $Ce^{3+}$  成分に加えて  $Ce^{4+}$  成分が混在することを確認した。耐久処理によって、YAG の結晶構造は変化せず、Ce の価数に変化が現れる事が示唆された。発表では、FT-EXAFS 解析から、Ce の配位環境を議論した結果も報告する。

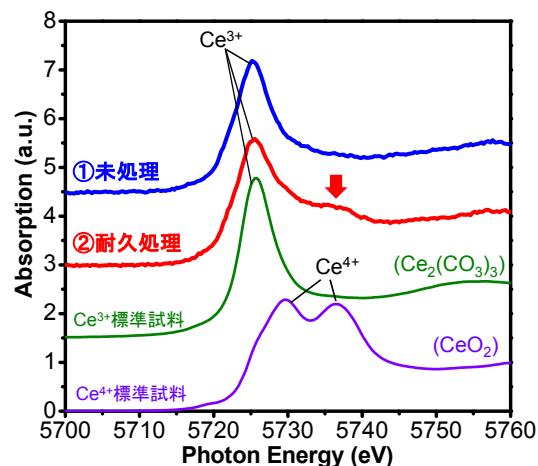


図 1. 耐久処理前後の YAG: $Ce^{3+}$  蛍光体 Ce  $L_3$  端 XANES スペクトル

## 鉄筋コンクリート造の長期耐久性に関する構造力学研究 Structural Engineering Study on Long-Term Durability of Reinforced Concrete Structure

鈴木裕士<sup>1</sup>、向井智久<sup>2</sup>、兼松学<sup>3</sup>

1 JAEA、2 建築研究所、3 東京理科大学

現在社会問題となっている橋梁やトンネルなどの鉄筋コンクリート(RC)インフラ構造物の老朽化問題、また、マンションなどの RC 建築物の供給過多による建築ストックの増大と老朽化問題において、それら RC 建造物の長期利活用の観点から、定期的な点検・調査と、適切な手段による補修、増改築は、今後の持続可能社会の実現に重要である。本研究では、J-PARC の長期課題制度を活用し、RC 建造物の長期利活用に重要な技術として注目されている、防食鉄筋の利用や接着系あと施工アンカー技術について、それらの付着性能とその長期耐久性に関する研究を進めている。

(1)接着系あと施工アンカー 従来研究では、あと施工アンカーに用いる接着剤の種類によって付着応力度分布が異なること、また、連続巨大地震を模擬した繰り返し载荷によって付着応力度分布が変化することを明らかにしてきた。本長期課題では、あと施工アンカーのクリープ性能評価に着目し、有機系および無機系接着剤を使用して製作したあと施工アンカー試験体について、付着破壊試験、短期クリープ試験、長期クリープ試験を行う前後で、中性子 CT (BL22)による接着剤の充填状況および破壊性状の観察、中性子回折 (BL19)による付着応力度分布の測定を行う。これまでに、試験体形状および測定条件の最適化を終え、クリープ試験前の付着応力度分布と接着剤充填状況の確認を完了した。今後は、クリープ試験後の付着応力度分布と接着剤の状態を評価し、クリープが付着特性に及ぼす影響を明らかにする。

(2)溶融亜鉛メッキ鉄筋 従来研究では、電蝕による鉄筋腐食を対象に、鉄筋腐食に伴う付着応力度分布の変化と、ひび割れ補修による付着性能の回復を確認した。本長期課題では、普通鉄筋と溶融亜鉛メッキ鉄筋を使用して製作した RC 引張試験体を対象に、腐食環境中の長期腐食に伴う付着応力度分布の変化を中性子回折により測定する。これまでに、鉄筋腐食前のひび割れ近傍の付着応力度分布の測定を完了した。今後は、付着応力度測定を完了した試験体を腐食環境に暴露した後に、改めて付着応力度分布の変化を測定し、溶融亜鉛メッキ鉄筋の耐食性と付着耐久性を評価する。

本発表では、従来研究の成果に加えて、長期課題において得られたこれまでの成果と今後の計画について報告する。

紙・木質をそのまま生かした撥水性超越ガラスコーティング

岩宮 陽子、

川合 將義

超越ガラス化研（株）

高エネルギー加速器研究機構

超越ガラスコート技術は、紙や木などの基材に塗ったアルコキシシラン溶液と有機金属化合物触媒を IPA にて希釈した液が、基材や空気中に含まれる水分によってゾルーゲル反応し、溶媒の蒸散等に伴って被膜形成と同時に被膜と基材のシロキサン結合してコートが完結する技術である。特に加熱処理することで反応を促進できる。その結果、基材はガラス質の持つ撥水性、耐油性、耐摩耗性、引っ張り強さ、光透過性、難燃性等、さまざまな特性を得る。溶液の浸透性は高く、繊維等の一本一本にまで被膜ができるため、木質など素材の風合いを保つ事もできる。また、分子に自由度を持つ2、3官能の液剤では、柔らかいガラスも形成できる。被膜には、微孔があり、撥水性の一方通気性を持たすことも可能である。上記特性を活かし、また機能材料と組み合わせるなどして、工芸品、建具、ランプシェード、漆塗り、放射線防護布、樹木保護など多くの利用が考案されている。