

平成 26 年 5 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656076

研究課題名(和文)音響共鳴顕微鏡の実現と燃料電池用電解質膜の吸水特性モニタリング

研究課題名(英文)Realization of acoustic resonant microscopy and its application for monitoring the moisture content in an electrolyte film for fuel cell

研究代表者

燈明 泰成 (Tohmyoh, Hironori)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50374955

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：音波が薄層を通過する際に生じる音響共鳴現象を利用した新しい材料評価原理を開拓した。透明なガラス板に高分子膜を真空吸着させた超音波伝達系で音響共鳴現象を観察すると共に、対応する領域の光学顕微鏡観察をも可能にした。この音響光学融合顕微鏡法により、高分子膜の物性値のゆらぎや、熱劣化状況を可視化することに成功した。熱処理した直鎖状短鎖分岐ポリエチレン薄膜の場合は加熱方法と条件によって結晶化が進行する場合と酸化が進行する場合があったが、当該手法によってこれを検知することが可能であった。

研究成果の概要(英文)：A technique for evaluating the acoustic properties of a layered medium utilizing an acoustic resonant phenomenon has been developed. The polymer film to be tested was attached onto the transparent glass plate and the acoustic resonant phenomenon via the film was observed together with acquiring the optical microscope image at the corresponding area. The acoustic-optical hybrid microscopy technique realized to visualize the fluctuation of the coating thickness on a steel plate and to detect the thermal degradation of a film. For example, the changes in the linear low-density polyethylene films were different depending on the methods and conditions for heat treatments and the difference could be detected by the present technique.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：音響共鳴 顕微鏡 燃料電池 電解質膜 吸水特性

1. 研究開始当初の背景

マイクロ/ナノテクノロジーを駆使して様々な機能を有する薄膜が開発されると共に(例えば自己組織化, J. Aizenberg, *et al.*, *Nature* 398, 1999, 495)、当該機能性薄膜の産業利用が進められている状況にある。例えばエネルギー問題において、蓄電技術の重要性が高まっているが、有望な燃料電池の性能の鍵を握るのが電解質膜である。また日常生活で利用されている食品包装用高分子膜は安価でありながら抗菌機能や密閉機能等、実に様々な機能が実現されており、機能性高分子膜の物性値を高精度に評価できれば大いに産業上の利用価値がある。

ところで研究代表者らは、高分子薄膜をタングステン板に真空吸着させた超音波伝達系において、はじめて音響共鳴現象を観察し、さらに観察した音響共鳴現象を解析することで、厚さ10 μm なる高分子薄膜の物性値を高精度に評価することに成功している(H. Tohmyoh, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* 77, 2006, 104901)。そこでこの技術を拡張して燃料電池用電解質膜の水分吸収量モニタリングや、高分子薄膜の劣化状況を可視化する音響共鳴顕微鏡技術が実現できると着想した。

2. 研究の目的

本研究は音波が薄層を通過する際に生じる音響共鳴現象を利用した新しい材料評価原理を開拓すると共に、真空吸着なる独自の技術により高分子膜の評価を可能にする音響共鳴顕微鏡を試作する。さらに実現した音響共鳴顕微鏡技術を世界的に切望されている燃料電池用電解質膜の水分吸収量のリアルタイム計測へと応用し、その産業利用価値を探ることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究計画は6項目に大別される。(1)音響共鳴理論モデルの構築では、水と反射板の間、または反射板と空気間に薄膜を挿入した場合の超音波伝達系を考え、両者で音響共鳴現象の観察が可能であることを示し、この知見に立脚して(2)音響共鳴顕微鏡を試作する。また(3)集束音波を用いて音響共鳴現象が観察可能であることを確認し、この知見に基づき、(4)高分子膜物性値の画像化、(5)高分子膜の熱劣化状況の可視化、(6)燃料電池用電解質膜の水分吸収量モニタリングに挑戦する。

4. 研究成果

(1) 音響共鳴理論モデルの構築

水、音響共鳴板、空気なる超音波伝達系において、水と音響共鳴板との間に薄膜を挿入した場合、および音響共鳴板と空気との間に薄膜を挿入した2つの場合を考え、それぞれの場合の音響共鳴理論モデルを得た。いずれの場合も音響共鳴現象が薄膜の密度、音速、厚さに依存し、受信超音波エコーの周波数依存

性(振幅および位相)を利用して薄膜の音響諸物性値が算出可能であることを示した。また構築した理論モデルを活用して、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)薄膜内のマイクロバブルの検出を試み、これに成功した。

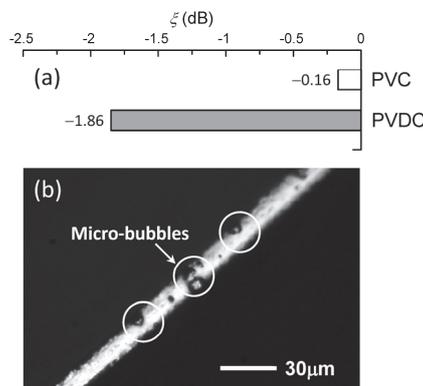


図1 PVDC薄膜内のマイクロバブルの検出(マイクロバブルが存在する場合は薄膜内の超音波減衰損失 ζ の絶対値が大きいの)

(2) 音響共鳴顕微鏡の試作

構築した音響共鳴理論モデルを考慮した音響共鳴顕微鏡を試作した。ここに音響共鳴板として、透明な石英ガラス基板をはじめで用いることで、音響計測と同時に光学顕微鏡像の取得を可能にした。また音響共鳴板と薄膜間の音響結合はドライ真空吸着手法により満足させた。超音波の送受信には広帯域高周波数超音波探触子を用い、倒立顕微鏡にXY自動ステージを取り付けることで、対象薄膜の面情報が取得可能な音響共鳴顕微鏡とした。

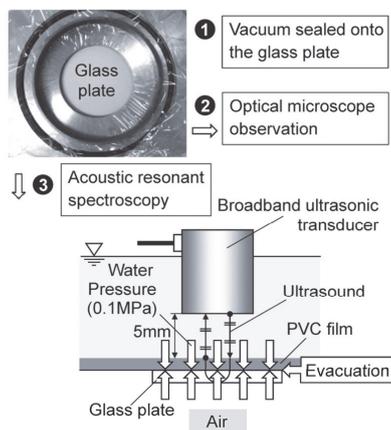


図2 構築した音響共鳴顕微鏡(透明なガラス板を反射板として用いることで、音響共鳴現象と対応する領域の光学顕微鏡像が取得可能)

(3) 高周波数超音波を用いた音響共鳴現象の観察

厚さ10、15 μm の直鎖状短鎖分岐ポリエチレン(LLDPE)を対象とし、試作した音響共鳴顕微鏡の有用性を検証した。具体的に以下の知見を得た。音響共鳴現象が音響物性値の不連続の大きな伝達系で明瞭に観察できること

から、これまで音響インピーダンスが大きなタングステンを音響共鳴板として用いてきた。本研究において、比較的音響インピーダンスが小さな石英ガラスを用いても十分な精度で音響諸物性値が測定できることを確認した。

また、非集束型超音波探触子のみならず、集束型超音波探触子を用いても同様に音響共鳴現象が観察でき、かつ、(1)で構築した理論モデルが適用できることを実験により確認した。

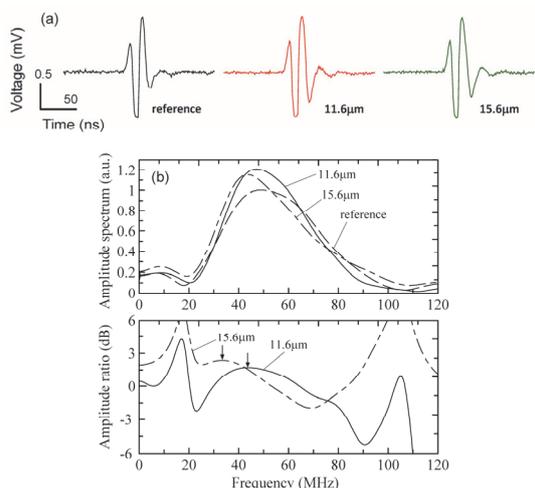


図3 厚さの異なるLLDPE薄膜に対する音響共鳴現象の観察（膜厚が薄くなる程共鳴周波数が高周波数側に移動）

(4) 高分子膜物性値の画像化

電着塗料膜の物性値の取得と膜厚分布の画像化を試みた。はじめに鋼板上に施工された塗料膜に対する音響共鳴現象を観察して音響物性値を取得した。次に集束型超音波探触子を走査して音響共鳴周波数の面情報を得て、これと先に取得した塗料膜の音速より塗料膜の膜厚分布を取得することに成功した。取得した塗料膜の膜厚分布はまだら状で、鋼板上に施工された塗料膜の厚さにゆらぎが存在することを明らかにした。

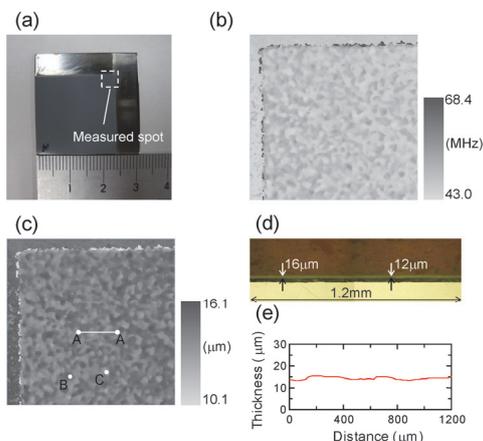


図4 電着塗料膜の膜厚分布（膜厚が10～16μmの範囲で変動しており、その分布がまだら状であることがわかる）

(5) 高分子膜の熱劣化状況の可視化

音響共鳴板として透明な石英ガラス板を用いる音響・光学融合観察技術を用いて、熱劣化状況の異なるLLDPE薄膜を観察した。115°Cに加熱したヒーターにLLDPE薄膜を直接接触させた場合は薄膜の密度が増大し、音速は低下した。対応する領域の光学顕微鏡像では微小なセル構造の形成が認められ、上述の音響物性値の変化が薄膜の結晶化を捉えていることを明らかにした。一方、100°Cに加熱した大気炉中に10時間放置したLLDPE薄膜でも同様な音響物性値の変化が認められたが、この場合は光学顕微鏡像には変化が現れず、音響物性値の変化が薄膜の酸化の進行を捉えているものと推察された。

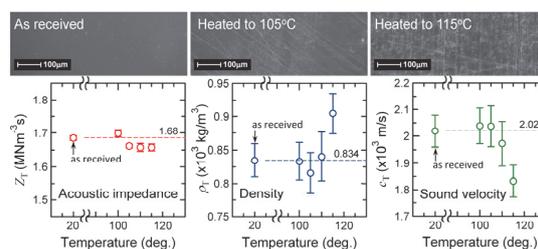


図5 LLDPE薄膜の結晶化（加熱温度が高いと結晶化していることが光学顕微鏡像からわかり、音響物性値も変化している）

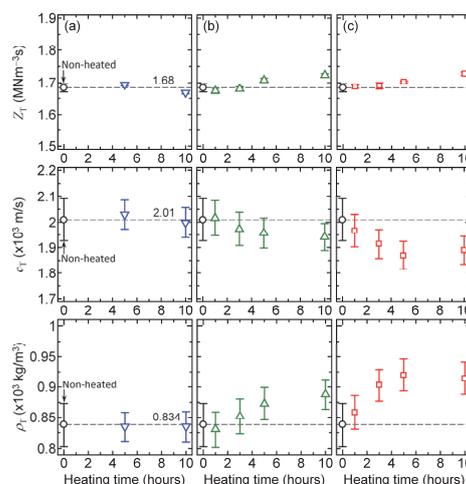


図6 LLDPE薄膜の酸化（左から加熱温度80、90、100°Cの結果であり、90°C以上では加熱時間の増加と共に音響物性値が変化）

(6) 燃料電池用電解質膜の水分吸収量モニタリングの挑戦

音響共鳴板と空気との間に高分子薄膜を挿入し、音響共鳴板から高周波数超音波を入射して当該薄膜に対する音響共鳴現象を観察することに成功した。この成果は燃料電池用電解質膜の水分吸収量をモニタリングする上で有益な成果である。

その他、本研究で構築した理論モデルを活用して、高分子薄膜を介して被検査物に超音波を送受信する超音波伝達系において、高分子薄膜を周波数フィルタとして活用する方法を提案した。

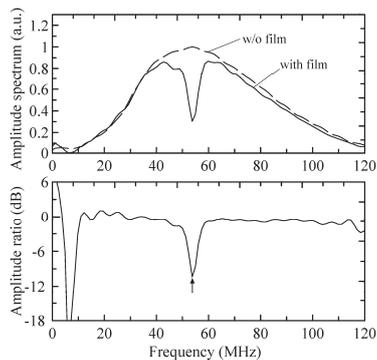


図7 音響共鳴板と空気との間にPVDC薄膜を挿入して観察した音響共鳴現象

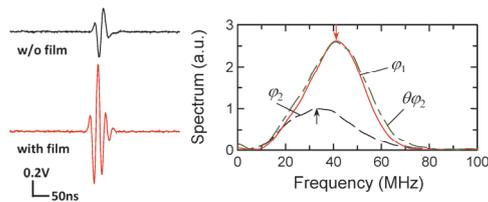


図8 高分子薄膜を介した周波数操作（信号強度が増大すると共に高周波数化）

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

1. 燈明泰成, ドライコンタクト超音波法とその理論の活用, 超音波 TECHNO, 査読無, Vol.26, 2014, 印刷中.
2. H. Tohmyoh, Y. Sakamoto, Acoustic Resonant Spectroscopy for Detecting the Degradation of Polymer Film due to Heating, Proceedings of the JSME/ASME 2014 International Conference on Materials and Processing, 査読有, 2014, 印刷中.
3. H. Tohmyoh, Y. Sakamoto, Acoustic Study of a Linear Low-Density Polyethylene Film after Modification of the Crystalline Structure by Heating, Review of Scientific Instruments, 査読有, Vol.85, 2014, 024902, 5pages.
DOI: 10.1063/1.4865757
4. T. Sunaga, H. Tohmyoh, M. Suzuki, Characterization of Polymer Thin Coating on Substrate by Acoustic Resonant Spectroscopy, Thin Solid Films, 査読有, Vol.544, 2013, 437-442.
DOI: 10.1016/j.tsf.2013.02.085
5. H. Tohmyoh, H. Ikarashi, Detection of Micro-Bubbles in Thin Polymer Films by Means of Acoustic Resonant Spectroscopy, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.52, 2013, 028001, 2pages.
DOI: 10.7567/JJAP.52.028001

[学会発表] (計8件)

1. 坂本裕平, 燈明泰成, 音響・光学融合顕微鏡法による高分子薄膜の熱劣化検知につ

いて, 第21回超音波による非破壊評価シンポジウム, 2014年1月21日, 東京都立産業技術研究センター 本部 (江東区).

2. Y. Sakamoto, H. Tohmyoh, Monitoring of Thermal Oxidation of Thin Polymer Films by Means of Acoustic Resonant Spectroscopy, The 34th Symposium on Ultrasonic Electronics, 2013年11月21日, 同志社大学 室町キャンパス 寒梅館 (京都市).
3. 燈明泰成, 音響共鳴スペクトロスコピーによる高分子フィルムの評価について, 平成25年度第2回超音波部門講演会, 2013年10月21日, 関東学院大学 関内メディアセンター (横浜市).
4. Y. Sakamoto, H. Tohmyoh, On the Detection of Thermal Degradation of Thin Polymer Films by Utilizing Acoustic Resonant Phenomenon, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013年9月28日, 東北大学 川内北キャンパス (仙台市).
5. 坂本裕平, 燈明泰成, 高分子薄膜の音響物性値と光学画像を同時に取得するための検討, 日本機械学会2013年度年次大会, 2013年9月11日, 岡山大学 津島キャンパス (岡山市).
6. H. Tohmyoh, Y. Sakamoto, Acoustical-Optical Hybrid Microscopy for Characterization of Thin Polymer Films, 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium, 2013年7月23日, Prague Congress Centre (Prague, Czech).
7. 五十嵐英知, 燈明泰成, 音響共鳴現象を利用した高分子薄膜の評価と検査, 日本機械学会2012年度年次大会, 2012年9月10日, 金沢大学 (金沢市).
8. 燈明泰成 (招待講演), 自動車産業で役立つ非破壊検査・評価について, 非破壊検査フォーラム, 2012年4月13日, インテックス大阪 (大阪市).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

燈明 泰成 (TOHMYOH HIRONORI)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 50374955

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: