

充放電サイクルによるリチウムイオン電池の 正負極における運用領域変化の非破壊解析

電力中央研究所 小林剛、大野泰孝、野口真一、山本融

はじめに: 電力貯蔵用途のリチウムイオン電池(LIB)は、高い充放電効率とともに経済性や保守の観点からポータブル用途以上に長寿命が求められる。そのため、LIBの劣化機構の解明とそれに基づく寿命予測の開発は、LIBの長期間運用にとって重要である^[1]。これまで汎用X線回折(XRD)装置を用い二種類の正極活物質からなる混合正極の試作セル(電極一枚)において、充放電に伴う劣化機構を明らかにしてきた^[2]。厚み方向の全電極情報が得られる透過XRD測定を市販LIBに適用する場合、複数枚積層の正負極を透過させるため、高エネルギー・高輝度のX線源が必要である。そこでSPring-8にて複数枚積層された正負極の劣化挙動を明らかにすることを本発表の目的とした。

実験: LIBには、電池厚み5mm、正負極が10枚程度積層された4Ah級ラミネート型電池を用いた。この電池を、満充電から完全放電まで10時間かけて放電しながらXRD測定を繰り返し行った。XRD測定には、SPring-8のビームラインBL19B2を利用した。モノクロメーターSi(111)で単色化したエネルギー37.7keVのX線を、電池平面に対して垂直に入射した。そこから透過したX線を、NaIシンチレーションカウンターにより検出した(Fig. 1)。電池の正極活物質を同定するために、蛍光X線(XRF)分析とX線吸収微細構造(XAFS)測定を、SPring-8のビームラインBL16B2にて行った(Fig. 1)。完全放電の状態、XRF分析を8.5keVで実施した。一方複数の開回路電圧にてMnとNiのXAFS測定を、6.52~6.58keVと8.32~8.36keVで、ゲルマニウム型19素子半導体検出器により実施した。

結果: XRF分析、XRD測定、XAFS測定から黒鉛負極、およびスピネル酸化物と層状酸化物から構成される混合正極を同定し、解体分析結果と一致した。次に未劣化電池を満充電状態(相対放電容量0%)から完全放電状態(相対放電容量100%)まで放電しながら、透過XRD測定により負極と混合正極の回折線を得た。電池の放電曲線と正負極の回折図形をFig. 2に示す。満充電状態から放電を開始して、黒鉛負極ではリチウム脱離、混合正極ではリチウム挿入に対応した各回折線の変化を確認した。相対放電容量と回折線の角度や面積の相関を、正負極活物質の運用領域を評価する検量線とした。この検量線に劣化電池の満充電状態と完全放電状態での回折線を適用し、劣化電池における正負極の運用領域を求めた。その結果これまで解体分析により調べていた劣化電池における正負極の運用領域を、複数の測定手法を組み合わせた非破壊解析手法により、明らかにすることができた。発表当日、解析方法の詳細を説明し、解析結果を検証する予定である。

参考文献: [1] Y. Kobayashi, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1181 (2013), [2] T. Kobayashi, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 8653 (2017), [3] 小林剛、電力中央研究所研究報告書、Q18008、(2019)。

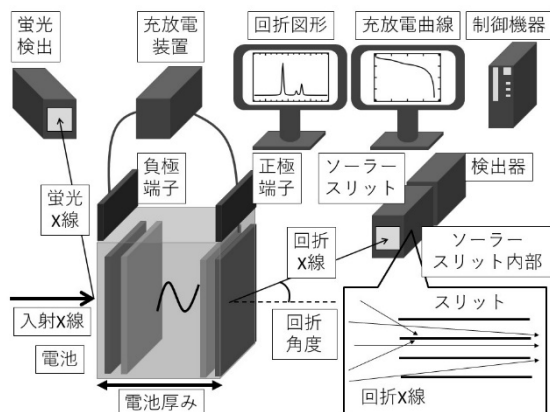


Fig. 1 XRF分析・XAFS測定およびXRD測定の装置構成図。

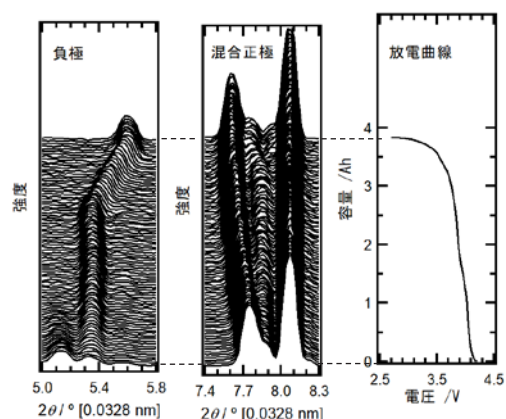




Fig. 2 放電過程での正負極のオペランドXRD図形。




SO-03
(P025/S-18)

充放電サイクルによるリチウムイオン電池の正負極における運用領域変化の非破壊解析

(一財)電力中央研究所 ○小林剛、大野泰孝、野口真一、山本融



The world's largest synchrotron radiation facility



研究背景

リチウムイオン電池の劣化挙動の解明

- ◆ 長期間運転の電力貯蔵用電池には、高精度な寿命予測が求められるため、劣化挙動を詳細に評価する必要がある。通常劣化電池から取り出した正負極から、充放電試験や分析を実施する。
- ◆ しかし劣化電池の正負極は剥離しやすいため、積層した全ての正負極を評価できない場合もある。
- ◆ 本研究では、高エネルギーX線を用い、劣化電池における正負極の運用範囲(利用率)の非破壊評価を目的とした。

X線回折(XRD)測定による正負極の評価方法

- ◆ 未劣化電池におけるX線回折情報(ピーク位置・ピーク面積)と電池容量の相関(検量線)
- ◆ 劣化電池で放電前後でのX線回折情報の取得
- ◆ 劣化電池のX線回折情報を検量線に適用して、正負極の利用率(=放電前後での電池の相対放電容量の差)
- ◆ これらの評価方法から得られた結果をもとに、電池の劣化機構の解明に役立てる。

小林剛、電力中央研究所研究報告書Q18008(2018)、T.Kobayashi et al., J. Mater. Chem. A, 5 (2017) 8653.

実験

- ◆ X線を電池に対し透過させる装置構成. **透過構成のオパランドXRD測定の装置構成**
- ◆ Spring-8, BL19B2.
- ◆ エネルギー: 37.7 keV(0.0328 nm).
- ◆ X線サイズ: 0.1 mm x 4.0 mm.
- ◆ 検出器: NaIカウンター
- ◆ ソーラースリット: 300 mm long.
- ◆ 3.9°-19°(負極: 4.9°-5.8°、正極: 7.4°-8.3°)

結論

- ◆ 厚み5mmの積層方向全ての正負極から、正負極の利用率を評価することができた。
- ◆ 700サイクルまでは正負極間を行き来する活性なLi量によって電池容量が支配されていた。それ以降のサイクルでは他の因子が支配的であった。

結果

測定対象の電池

- ◆ 電池形状: 8 cm x 14 cm x 5 mm厚み
- ◆ 電極の構成: 黒鉛負極(Gra), 混合正極*(LMO + LNC).
- ◆ 定格容量: 3.6 Ah.
- ◆ 容量試験: 0.36 A, 25 °C, 2.7 - 4.2 V.
- ◆ 劣化加速サイクル試験: 1C (3.6 A), 45 °C, 100~1300サイクル.

* LMO : LiMn₂O₄, LNC : LiNi_{0.80}Co_{0.20}O₂

状態	サイクル数	電池容量	容量維持率
Fresh	0 cycles	3.8 Ah	100%
Fading	100 cycles	3.5 Ah	93%
Fading	300 cycles	3.2 Ah	84%
Fading	700 cycles	2.9 Ah	76%
Fading	1300 cycles	2.3 Ah	60%

正極のXRF分析

- ◆ 蛍光法により電池のXRF測定@BL16B2を行った。
- ◆ 電池の最表面に負極 (Cu基板) があり、CuのX線吸収を下げるため13 keVで行ったが、Ni-Kα検出が困難。
- ◆ 8.5 keVによりCu-Kαの励起を抑え、正極からのMn, Co, Ni-Kαを高効率で検出した。

電池のXRD測定

- ◆ 透過構成にて電池のXRD測定@BL19B2
- ◆ Si結晶面のうち、最も輝度が高いSi111にて、最も高いエネルギー37.7 keV(0.0328 nm)
- ◆ 正極⇒LiMn₂O₄ (LMO)とLiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ (LNC)の混合物、Al集電体(基板)
- ◆ 負極⇒黒鉛(Gra), Cu集電体(基板)

満充電から完全放電までの容量とXRD図形

負極と正極の回折図形

LMOの格子定数とSODの関係

正負極の相対放電容量の変化

負極表面でのLi失活による容量低下機構

サイクル利用率

- ◆ Gra: 充電末の位置がシフト⇒充電末のLi含有量の低下.
- ◆ LNC: 変化量が小さいが、充電末・放電末ともに収縮方向。⇒充放電運用範囲がやや縮小. 活物質自体がやや少し劣化.
- ◆ LMO: 放電末の位置がシフト⇒含有リチウム量が大きく低下.
- ◆ 充放電ごとに負極表面で活性なLi量が減少
- ◆ 電池容量は、正負極間で行き来するLi量に比例
- ◆ 充放電サイクルに依存して電池容量が低下 ⇒ルート則(サイクル数の平方根vs容量減少が直線的)
- ◆ 700サイクル以降はルート則を満たさず他因子が反映.

127

硫酸ミスト環境において 金属塩含有樹脂を被覆した炭素鋼に形成した腐食生成物の XAFS 解析

*大阪大学 大学院工学研究科, **関西電力株式会社, ***株式会社京都マテリアルズ

○林田将汰*, 出口博史**, 土谷博昭*, 花木宏修***, 山下正人***, 藤本慎司*

はじめに: 石炭・石油を燃料とする火力発電所の排ガス処理設備では, 燃焼排ガスに含まれる硫黄分や塩化物の濃縮により, 厳しい酸性腐食環境となる。

金属の耐食性は表面に形成する腐食生成物に大きな影響を受け, 保護性の高い腐食生成物がイオンの拡散を抑制することなどにより, 腐食速度は低下する。中性環境において, 腐食生成物に Ni イオンを添加すると鉄鋼の耐食性が向上することが報告されているが, 酸性腐食環境における腐食生成物の構造や Ni イオンの影響などについては不明な点が多い。本研究では, Ni イオンを含む樹脂を被覆した炭素鋼に生成した腐食生成物中の Ni に関する XAFS 解析を行った。

実験: 30 mm × 25 mm × 5 mm の一般用冷間圧延鋼板を研磨した後, 厚さ 100 μm の NiSO₄ 含有樹脂を表面に被覆し試験片とした。温度 65 °C, 湿度 70 %RH に保った恒温槽内で, 試験片に対して, 試験液(H₂SO₄ + 10 g/L NaCl, pH 3)を 1 日 2 回, 試験片表面が十分に厚い液膜に覆われる程度まで噴霧することを 10 週間行った。試験片表面に形成した腐食生成物を採取し粉末化した試料をプレス機を用いて薄膜状にした後, SPring-8 の BL16B2 にて XAFS 測定を行った。

結果: 生成した腐食生成物の Ni-K 吸収端の XANES スペクトルおよび動径分布関数(RDF)を, 標準試料 Ni(OH)₂ および NiO の結果とともに下図に示す。これらから, Ni は Ni(OH)₂ として存在していることがわかった。また, RDF において, Ni-Ni を表す第 2 ピークが小さくなっていた。第 2 ピークが小さくなった要因として, Ni(OH)₂ 結晶中に Ni の格子欠陥が存在することや, Ni(OH)₂ の結晶子サイズが小さいことが考えられる。

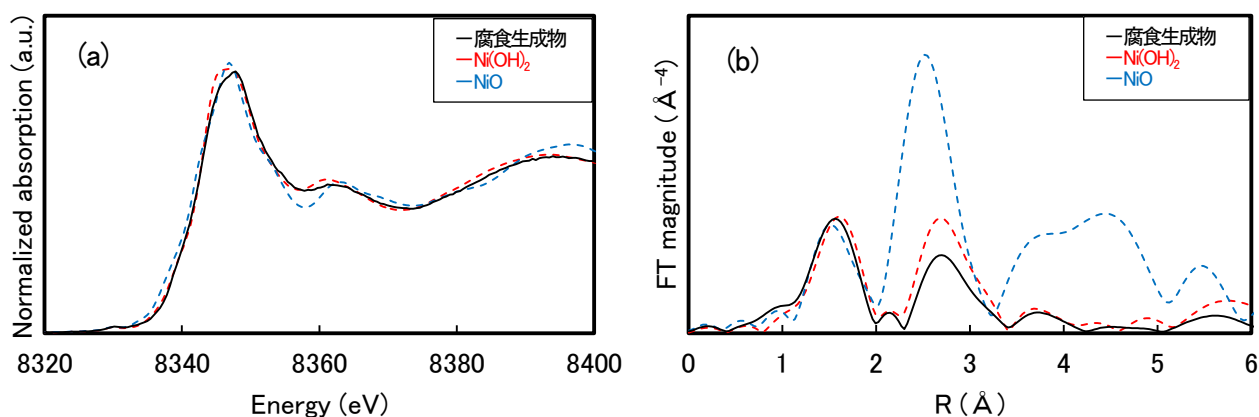


Fig. 1 Ni-K edge XANES spectra (a) and RDF (b) of the corrosion product.

塩化物を含む硫酸ミスト環境において 金属塩含有樹脂を被覆した炭素鋼に形成した腐食生成物のXAFS解析

○林田将汰*, 出口博史**, 土谷博昭*, 花木宏修***, 山下正人****, 藤本慎司* *大阪大学, **関西電力株式会社, ***株式会社京都マテリアルズ

1. 背景

火力発電所排ガス処理設備の腐食

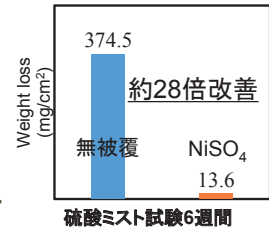


排ガス中の硫黄分や塩化物が凝縮
⇒ 厳しい酸性腐食環境

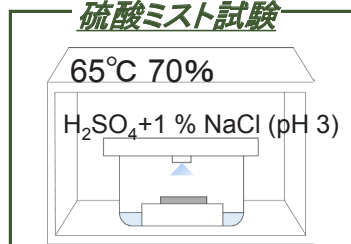
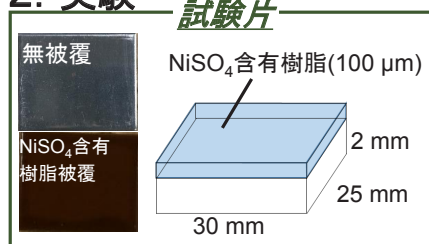
安価かつ耐食性の高い材料が求められる
炭素鋼に形成するさびを利用(さびに耐食性を付与する)



⇒ 耐食性のあるさびの構造解析

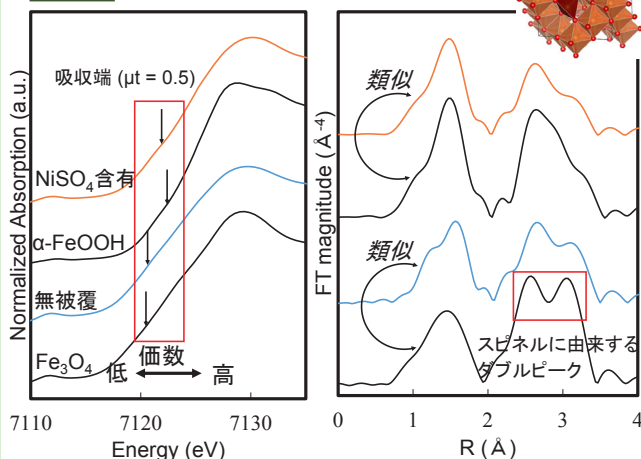


2. 実験

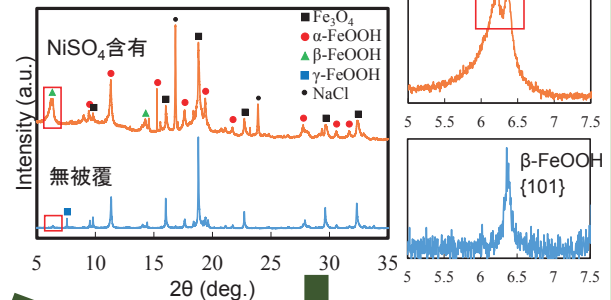


3. 結果と考察

XAFS Fe-K 透過法



XRD (0.827 Å)



さびの構造を定性的に決定

	Fe ₃ O ₄	α-FeOOH	β-FeOOH	γ-FeOOH
NiSO ₄ 含有	◎	◎	⊙	×
無被覆	◎	○	微	△

環境の影響

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k[Fe^{2+}]p_{O_2}[OH^-]^2$$

[H⁺濃度が高い
乾燥しない⇒酸素活量が大い



Fe²⁺の酸化反応速度が小さい
⇒ Fe₃O₄の形成が促進

アニオンの影響

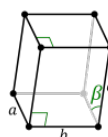
SO₄²⁻ — β, γ-FeOOH減少
 α-FeOOH増加⁽¹⁾

Cl⁻ — β-FeOOH増加⁽²⁾

無被覆試験片 5 × 10⁻⁴ mol/L
NiSO₄含有樹脂被覆 0.2 mol/L
いずれも0.1 mol/L

Ni²⁺の影響

- β-FeOOH 正方晶
- Ni含有β-FeOOH 単斜晶⁽³⁾



$$d = \sin\beta \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc\cos\beta}{ac} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

(101)と(10 $\bar{1}$)の異なる面間隔が生じる

(1) R.M.Cornell, The Iron Oxides (1996). (2) M.Yamashita, Materials Transactions (2005). (3) J.E.Post, American Mineralogist (1991).

X線吸収微細構造とX線回折による GaInN/GaN 単一量子井戸の解析

ソニー株式会社 稲葉雄大、水島啓貴、工藤喜弘

はじめに: GaInN/GaN 量子井戸構造を持つ発光デバイスでは活性層の In 組成が増すほど発光波長が長波長化するが、それによって発光効率が減少する課題がある。[1]これは、GaNとInNが熱力学的に混晶になりにくく、Inが量子井戸層において凝集し、Inの組成むらの生じることが原因の一つであると考えられている。また、井戸層の結晶性の低下や格子歪みによるピエゾ電界の効果も発光強度の低下の要因となる。以上のような発光特性の低下要因を明らかにする上で、実デバイスで用いられる数nm程度の量子井戸層におけるInの組成やその凝集の程度を正確に知ることがまず重要となる。前者はX線回折(X-Ray Diffraction; XRD)測定で、後者はIn-K端X線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure; XAFS)測定で得られるが、それぞれ回折ピークのプロードニングや、配位数決定の妥当性に課題がある。そこで、今回、それらの課題に対処して解析を実行した。

実験: 試料はc面GaN基板上に形成した約3nm厚のGaInN単一量子井戸(Single Quantum Well; SQW)とし、発光色が青色から黄色帯にかけてIn組成が異なる4種類を用意した。XRD測定にはHUBER製多軸回折計を使用し、YAPシンチレーション検出器を用いた $\omega/2\theta$ スキャンによって0004対称反射を、1次元検出器MYTHENを用いた高視斜角入射の配置の ω スキャンにより11-24非対称反射を測定した。XAFS測定においては、X線を照射した際に試料から生じるIn K α 蛍光X線の強度を19素子Ge SSD(Solid State Detector)で計測することでXAFSスペクトルを取得した。このとき、視斜角が微小角となるように試料に対してX線を入射させ、入射X線に対してほぼ直交する方向に検出器を配することで、In K α 蛍光X線強度の増大と、試料からの余計な弾性・非弾性散乱の低減を図った。さらに、蛍光X線の検出の妨害信号となりうる試料からの強い回折X線を低減するために、面内で $\pm 1^\circ$ の揺動を試料にかけながら測定した。

結果: 図1にXRD測定で得られた0004対称反射のプロファイル(a)と、11-24反射の逆格子マップ(b)を示す。逆格子マップの各図上部の赤色の強度は、基板に由来する回折強度だが、SQW由来のロッド状の強度は、いずれも基板に由来する回折から縦軸に平行に伸びている。このことから、今回評価したSQWが完全に歪んだ状態になっていると判断される。そこで、別途測定した0004対称反射プロファイルに対して、格子歪みを考慮した動力学的理論に基づいて計算されたプロファイルをフィッティングすることで、SQWのInの平均組成を算出した。当日は、XRDで求めた平均組成から見積もられるIn-In配位数と、XAFS解析で得られたIn-In配位数を比較して、In凝集も議論する予定である。

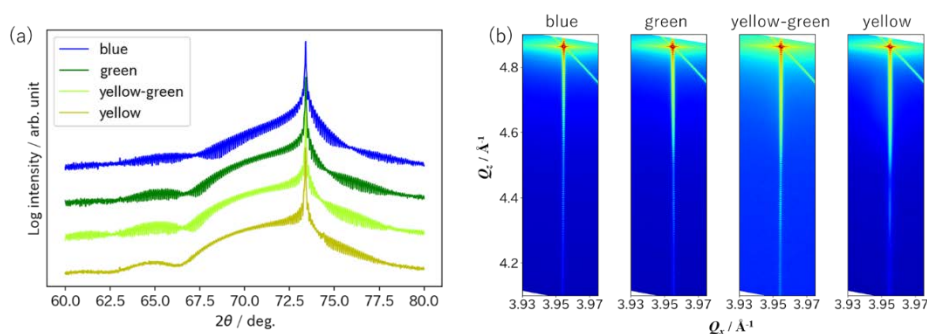


図1. (a) 0004 対称反射プロファイル, (b) 11-24 非対称反射の逆格子マップ。凡例はおおよその発光波長帯を示す。

[1] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. 34, L797 (1995).

背景

Ga_{1-x}In_xN/GaN 量子井戸 : 発光デバイス(LED, LED等)に利用

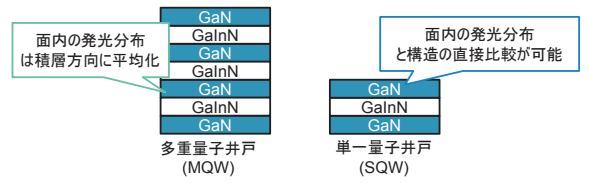


課題
In 組成を増すと発光波長を長波長化できるが、In 凝集等によって発光強度が減少

*Maur et al., Phys. Rev. Lett. 116 027401 (2015) の図を改変

本研究の目的と解析手法

本研究の目的
GaN 基板上の単一量子井戸の発光特性とIn 凝集の関係を長波長域まで調査



特に発光分布との比較を行うために、SQW に対して解析を実施
 ・放射光XRD:平均In組成
 ・XAFS :局所In組成 → 凝集と発光分布、発光特性と比較

測定試料

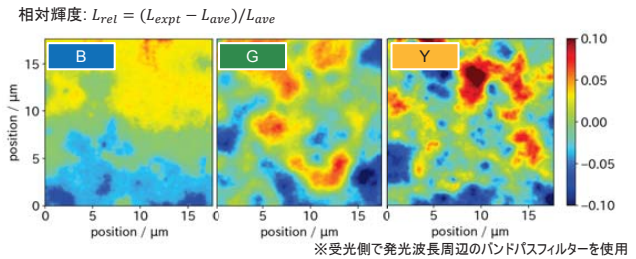
c面GaN 基板上に形成したGaInN/GaN SQWを測定・解析

GaN 100nm	作製方法 : MOCVD
GaInN 3nm	基板 : c 面GaN 基板
GaN 600nm	井戸層膜厚 : 約3 nm
GaN 基板	キャップ層 : 約100 nm
	発光波長 : 青、緑、黄緑、黄色
	測定時の大きさ : 数mm角程度

試料の縦構造

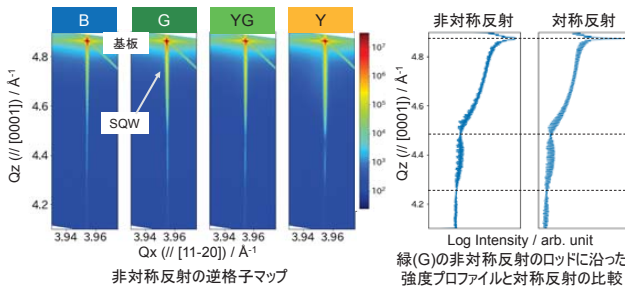
蛍光顕微鏡観察による発光強度分布の評価

水銀ランプ光源の蛍光顕微鏡像から相対輝度を算出し、発光強度分布を評価



μmオーダーの発光強度むらが存在し、発光波長が長波長化するほど顕著になる

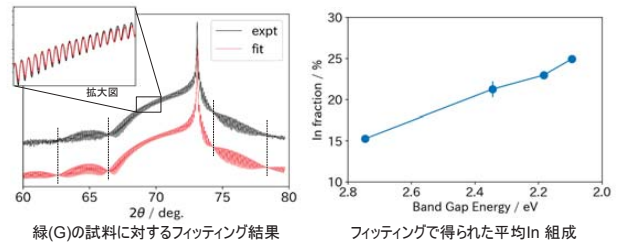
XRD 測定結果: 11-24対称反射



SQW由来の強度分布のQx 位置は基板と同じであり、完全格子整合を示唆

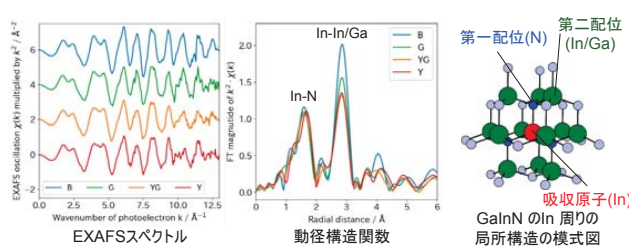
対称反射へのフィッティングによる平均In 組成の算出

完全格子整合を仮定し、動力学的理論に基づくフィッティングからIn組成を算出



放射光XRDを用いることでSQWの平均In組成を算出することに成功

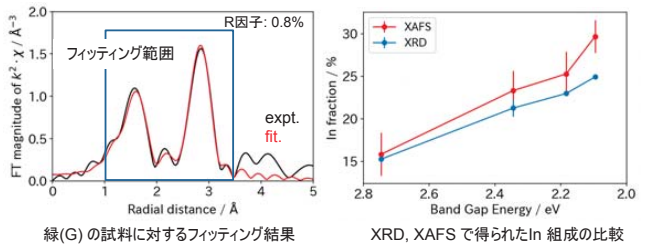
EXAFS 測定結果



・k~13程度まで良いS/NでEXAFS スペクトルを取得できた。
 ・配位数変化に対応して第二配位(In-In/Ga)ピークの強度が変化している。

XAFS のフィッティング結果とXRD の比較

FEFF を用いたフィッティングにより、局所In 組成(In配位数比率)を算出

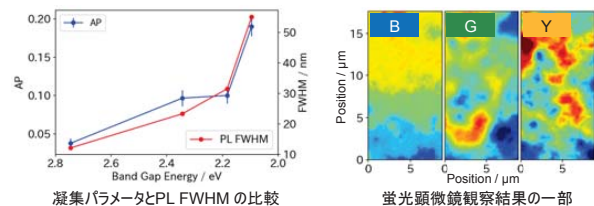


In組成はXAFS(局所)>XRD(平均)となっており、Inの凝集を示唆

凝集パラメータによる凝集度の評価

凝集度合いを評価するために、以下の凝集パラメータAPを定義(x はIn組成):

$$AP = (x_{xafs} - x_{xrd}) / x_{xrd}$$



PL半幅・発光強度むらの増加とIn 凝集が対応することが分かった。

まとめ

GaN基板上に形成した発光波長が黄色帯までのGaInN/GaN SQW に対して、放射光XRD/XAFSを用いたIn 凝集解析を行い、発光特性との比較を行った。

今回得られた知見

- ・転位密度の低いGaN 基板の上のSQW においても、In は凝集している。
- ・凝集パラメータを定義したところ、長波長ほど凝集が激しくなることが分かった。
- ・PL半幅・μmオーダーの発光強度むらと凝集パラメータには良い相関がある。

今後の展望

- ・今回の手法・知見を活かして、長波長域の発光デバイスの特性向上に貢献する。
- ・基板や成膜条件を変えた試料の凝集状態の変化の解析
- ・μmオーダーの発光強度むらの詳細な解析 → 放射光マイクロビーム等を活用

プロトン伝導性固体電解質における添加元素の局所構造解析

住友電気工業(株) 後藤 和宏、上村重明、野田陽平、真嶋正利

京都大学 韓 東麟、宇田 哲也

はじめに

燃料電池は、水素と酸素の反応から化学エネルギーを直接電気に変換するデバイスである。現在、固体酸化物型燃料電池(SOFC)及び固体高分子型燃料電池が商用化されているが、前者ではおよそ 700~800 度の高温で動作させるために高価な高耐熱性構造材料が必要である点、後者ではおよそ 80 度の低温で動作させるために高価な白金触媒が必要である点など、材料コストを低減することがその普及への課題の一つとなっている。そのため SOFC よりも低い温度域(400~600 度)で動作するプロトン伝導セラミック型燃料電池(PCFC)への期待が高まっている。PCFC の作動特性は、酸素極と水素極との間でプロトンの移動経路となっている電解質層の伝導度により大きく左右されるが、燃料電池を製造する過程で様々な要因によって電解質中に金属イオンなど不純物の拡散が生じることで電解質の伝導度低下を招くことがわかっている。電解質を構成する材料には、高いプロトン伝導度を有する $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ や $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ などが用いられるが、金属イオンの拡散に伴うプロトン濃度の低下によりプロトン伝導度の低下を招くと考えられ、その原因は電解質中の金属イオンの価数や局所構造に変化があるためだと推定できるが、そのメカニズムについて詳細は明らかではない。そこで元素選択的な状態・局所構造解析手法である X 線吸収微細構造(XAFS)を用いて、伝導度に及ぼす影響が大きいと思われる遷移金属元素の状態を調べた。特に固体電解質中に拡散した Ni イオンが占有するサイトを解析するために、極低温の XAFS 測定を実施したので、温度による影響についても報告する。

実験方法

測定試料は $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaZr}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ を母相とし NiO を意図的に 0.2wt% 添加したものを準備し、それを酸化雰囲気(O₂ 雰囲気下, 1500 度, 10 時間)および還元雰囲気(H₂ 雰囲気下, 700 度, 10 時間)で熱処理した。XAFS 測定には BL16B2(サンビーム BM)を用いた。EXAFS 解析において高エネルギー側まで利用するために、約 20 K に冷却した状態でスペクトルを得た。

結果

図 1 に、異なる雰囲気で行った熱処理をした試料(母相は $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$)における Ni-K 端の X 線吸収スペクトルを示す。標準試料の Ni と比較すると、酸化雰囲気では NiO に、還元雰囲気では Ni に近い状態になっていることがわかる。当日は EXAFS 解析の結果、および温度による影響について議論を行う予定である。

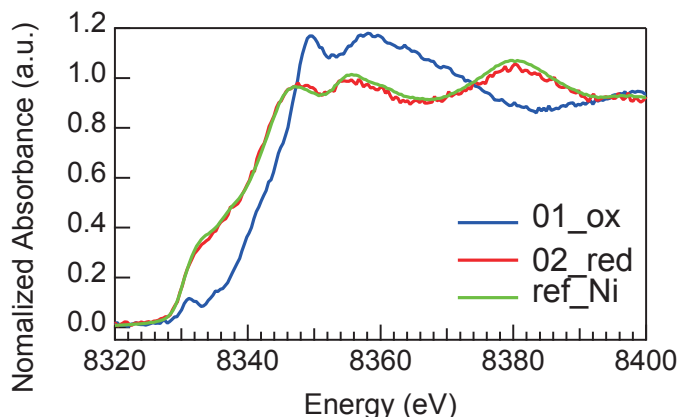


図 1. 20 K で測定した固体電解質中における Ni-K 端 XANES スペクトル (01_ox は酸化性雰囲気、02_red は還元性雰囲気、ref_Ni はニッケル金属)

参考文献

[1] Han D et. Al., J. Mater Chem A (2015)

プロトン伝導性固体電解質における 添加元素の局所構造解析

住友電気工業(株) 後藤和宏、上村重明、真嶋正利
京都大学 韓 東麟、宇田 哲也

概要

【材料の特徴】

- ・ (BZY, BCY) 高いプロトン伝導性 化学的安定性^[1,2,3]
- ・ 低温動作による低コスト化→スマートエネルギーシステムへの貢献

【技術課題】

- ・ 不純物元素による特性低下^[4,5]
- ・ (本研究) 不純物元素 (Ni, Co, Mn, Fe) の化学状態解析
→放射光を用いたX線吸収分光により特性との相関解明、材料設計指針へ



SUNATOMO ELECTRIC GROUP

実験

試料作製

・ BZY : BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}
・ BCY : BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}

出発物質
BaCO₃粉末
ZrO₂粉末
Y₂O₃粉末
CeO₂粉末

不純物添加原料
MnO₂, Fe₂O₃, CoO, NiO

作製フロー^[6]

出発物質の混合
↓
圧粉・焼成
↓
粉砕
↓
不純物添加混合
↓
圧粉・焼結
↓
(水素還元)
↓
特性評価

BZY	BZY-1at%Mn	BZY-1at%Fe	BZY-1at%Co

結晶構造 (電解質)

・ ヘロプスカイト型 (Pm3m)

・ BZY : Y添加で安定
・ BCY : Ni追加で安定

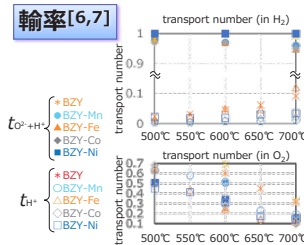
Aサイト: Ba
Bサイト: Zr, Ce, Y
酸化物イオン

特性評価

- ・ XAFS (化学状態解析)
- ・ XRD (結晶構造解析)
- ・ 伝導率測定
- ・ SEM (焼結性評価)
- ・ ICP (成分分析)

特性評価

輸率^[6,7]



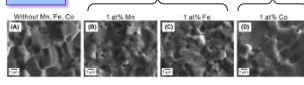
成分, 密度

✓ Coは焼結性を向上
※結晶構造への拡散減少

Sintering Condition	Photo	Nominal Composition	Relative Density (%)	Composition (at%)
1500°C, O ₂ , 10h		BZY	87.5	-
		BZY-1at%Mn	85.8	Mn:0.71*
		BZY-1at%Fe	87.7	Fe:0.65*
		BZY-1at%Co	95.9	Co:0.72*
1600°C, O ₂ , 24h	(A)	BZY	96.4	-
	(B)	BZY-1at%Mn	95.7	Mn:0.68*
	(C)	BZY-1at%Fe	97.1	Fe:0.71*
	(D)	BZY-1at%Co	97.3	Co:0.67*

雰囲気	輸率	不純物
(上層) H ₂	イオン伝導が支配的	影響少ない
(下層) O ₂	ホール伝導の影響大	輸率が低下

破面

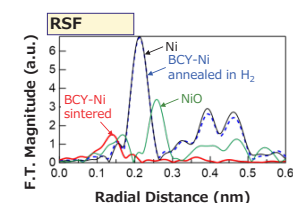
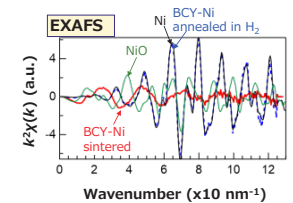
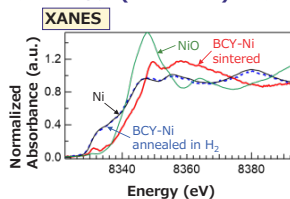


化学状態の変化 (Ni)

	BCY-0.2at%Ni
焼結後	NiOより高い側 (2価)
水素還元後	金属Niと同様 (0価)

- ✓ 焼結後は2価 Bサイトor格子間位置と推定
- ✓ 水素還元でNi還元

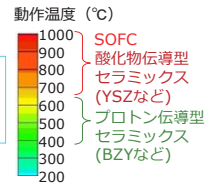
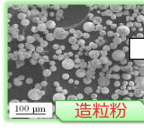
測定は極低温(11K~20K)で実施



背景

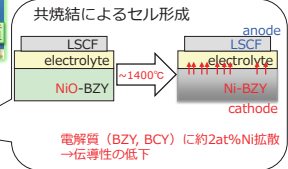
プロトン伝導性固体電解質

- ・ SOFC, SOECなどのコスト低減に期待 (動作温度の低温化→安価部材を利用可)
- ・ 高い伝導度 (0.01 S/cm以上 at 450°C^[1])
- ・ Φ100mm以上の大型セルを作製可能^[4]



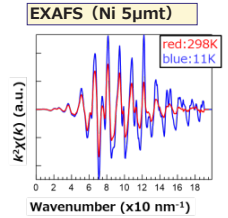
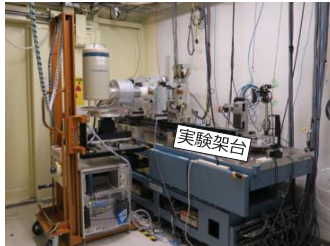
研究目的

- 課題: 共焼結に伴う伝導度低下^[5]
→ 元素拡散による特性低下の解析
・ 元素毎の化学状態を明らかにする



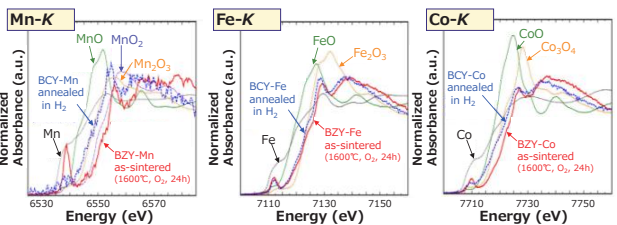
XAFS測定

- ビームライン・測定条件 (Ni, Fe, Co, Mn - K吸収端)
- ・ SPring-8 BL16B2 (サンビームBM, 下写真)
 - ・ SPring-8 BL14B2 (産業利用ビームラインII)
 - ・ 単色化: Si 111 二結晶分光器 ・ 高次光除去: ミラー
 - ・ 蛍光法、透過法(標準試料)により測定
 - ・ 蛍光X線検出: 19素子SSD (サンビーム設備)
 - ・ 冷凍機使用 (サンビーム設備、Ni-K吸収端)



化学状態の変化 (Mn, Fe, Co)

	BZY-0.68at%Mn	BZY-2.12at%Fe	BZY-1.94at%Co
焼結後	MnO ₂ に近い (4価)	FeO~Fe ₂ O ₃ の間 (2~3価)	Co ₂ O ₄ に近い (2~3価)
水素還元後	Mn ₂ O ₃ に近い (3価)	FeO~Fe ₂ O ₃ の間 (2~3価)	Co ₂ O ₄ に近い (2~3価)



- ✓ いずれの元素も単純化合物と異なる (BZY結晶構造中に拡散)
- ✓ 焼結後の水素還元 (低温熱処理) で低エネルギーにシフト: 各元素が還元 (但し Fe, Coは変化し難く Mnは変化しやすい)
- ✓ 一旦結晶構造中に取り込まれると容易に除去できない→不純物管理が重要

まとめ

本研究

- ✓ Co, Mn, Feのいずれも焼結時にBZY結晶構造中に拡散することでプロトン伝導度の低下が生じる (Niと同様^[8])
- ✓ Co, Mn, Feのいずれも焼結後の水素還元により僅かに低価数への状態変化が生じる
- ✓ CoはBZYの焼結性を向上させる効果がある
- ✓ Niは焼結プロセスにおいてBCY結晶構造中に拡散する
- ✓ Niは水素還元によりほぼ純Ni状態へ変化する

今後

得られた知見をSOFC, SOECなどの構成部材選定における設計指針として活用する

引用元

- ① Han D., Uda T., J Mater Chem A, 6, p18574(2018)
② Katahira K. et al., Solid State Ionics, 138, p91(2000)
③ Onishi T. et al., Solid State Ionics, 317, p127(2018)
④ Majima M., 第13回国際イオンクス研究会 (9/26/2018)
⑤ Han D. et al., J Mater Chem A, 2, p12552(2014)
⑥ Han D. et al., J Am Ceram Soc, 2019, p1(2019)
⑦ Han D. et al., J Hydrogen Energy, 41, p14897(2016)
⑧ Han D. et al., Chemsuschem, 11, p4102(2018)



SUNATOMO ELECTRIC GROUP

CdTe 二次元検出器を用いた金属材料の変形挙動解析

住友電気工業(株) 徳田 一弥、後藤 和宏、境 利郎、桑原 鉄也

はじめに

金属材料の強度向上のためには、変形における材料内部の構造変化の理解が重要である。当社では電線用の導体や端子材として、電気特性と強度特性のバランスが優れた銅について、細径化等の目的で高強度化に向けた開発を進めている。近年、放射光を用いて、転位密度(もしくは不均一歪)を引張と同時に測定する「引張その場XRD」が実施されており、マクロな変形挙動を、原子配列の動的な変化から理解する新たな手法として、高い注目を浴びている。材料の平均的な挙動の観察には透過法を用いる必要があるが、当社が対象とする銅では、透過能のために測定効率に課題があった。具体的には、銅の1/e 侵入長は20 keV で約 34 μm であり、例えば 200 μm 以上の厚みを高効率で測定する上ではこれ以上の高エネルギーが必要である。一方で20 keV を越える高エネルギーでは、一般的な二次元検出器で用いられるSi 素子では検出感度が大幅に低下する。

一方で素子としてCdTeを用いると20 keV 以上でも十分な感度があることが知られている。そこで今回は、サンビーム共同体で18年度に導入したCdTe素子の二次元検出器を用いて、高エネルギーX線のその場引張XRDを試行した結果について報告する。

実験方法

実験はBL16XU(サンビームID)を用いた。Si 111二結晶分光器で37 keVに単色化した放射光を、Rhコートミラーで単色化し、引張試験機上の試料に照射した。試料は0.3 mm厚の純銅板(ニラコ製)を真空雰囲気中で250°C 1hの熱処理で軟化させたものを用いた。検出器はPILATUS 300K CdTe (Dectris製)を用い、試料から324 mmの位置に検出面を設置し、Debye ringのおよそ1/4を含む位置に配置した。これによって、変形に伴う試料の歪の変化と、配向変化を同時に得ることを目指した。

結果

図1に露光時間0.1秒で測定した二次元検出器像、図2に延伸と垂直な方向($\pm 10^\circ$)で一次元化したプロファイルを示す。対数スケールでもS/Nに遜色無く、議論に十分なデータが得られていることが分かる。この結果は、比較的速い歪速度でも十分な時間刻みで測定が可能であることを意味し、高エネルギーが必要な、重く、厚い試料の引張その場XRDにおけるCdTe二次元検出器の有用性を示している。当日は複数の歪速度で引張試験を行いながら取得したデータについて議論を行う予定である。

参考文献

[1] H. Adachi et al., Mater. Trans. **56**, 671 (2015).

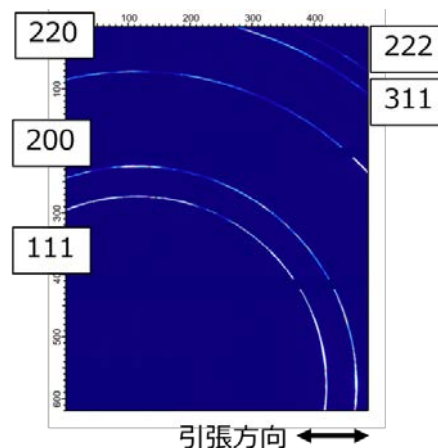


図1. PILATUS CdTe 300Kで0.1秒露光で撮影した銅板

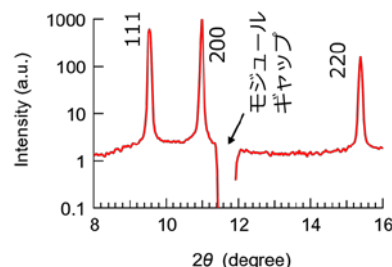


図2. 図1を引張方向と垂直な方向で一次元化した強度プロファイル(強度はピクセル数で規格化)

第16回SPRING-8産業利用報告会(2019/9/6)

CdTe二次元検出器を用いた金属材料の変形挙動解析

住友電気工業(株)
徳田 一弥, 後藤 和宏, 境 利郎, 桑原 鉄也

課題番号: 2019A5033

背景: Cu合金製品開発とその場測定

製品: Cu合金の板材/線材

板材: 端子など接点材料
線材: 電線用の導体

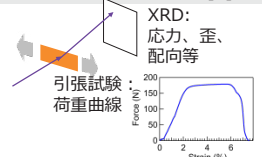
- ✓ 自動車用ワイヤーハーネス(車内配線)
- ✓ ボイスコイル用極細巻線(イヤホン小型スピーカー)



製品からの軽量化ニーズ
⇒ 細径化のため
「高強度化(+高導電率)」必

着目手法: 変形挙動その場測定

引っ張りながらXRDを取得
⇒ 荷重曲線との比較から、ミクロな原子配列の観点でマクロな変形挙動を議論可[1]

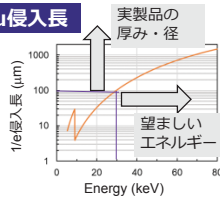


高強度化に向けた有力な解析ツールと期待

[1] H. Adachi et al., Mater. Trans. 56, 671 (2015).

背景: 「CdTe二次元検出器」の必要性

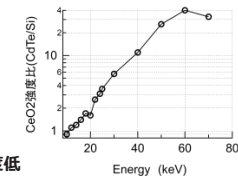
Cu侵入長



高エネルギー利用が望ましい
⇒ 典型的なSi素子検出器では感度低

PILATUS CdTe 300K (サンビーム共同体)の感度*

*詳細はサンビームポスターP009/S-26参照



Si素子と比較して大幅な感度UP
⇒ 製品スケールのその場測定に期待

本報告の目的

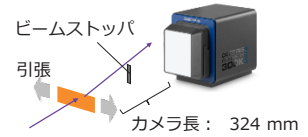
CdTe検出器を用いて製品スケールの純Cu板の変形挙動を解析
⇒ 有効性を評価

実験条件@BL16XU, サンビームID

測定配置

「透過配置」で測定
・ 厚み全体を測定可
・ 配向変化測定可

検出器: PILATUS 300K CdTe (ピクセルサイズ172 μm)



- ・ E=37 keV
- ・ Si 111単色化、Rh コートミラーで高次光除去(1.5 mrad)
- ・ 入射スリット 0.2 mm

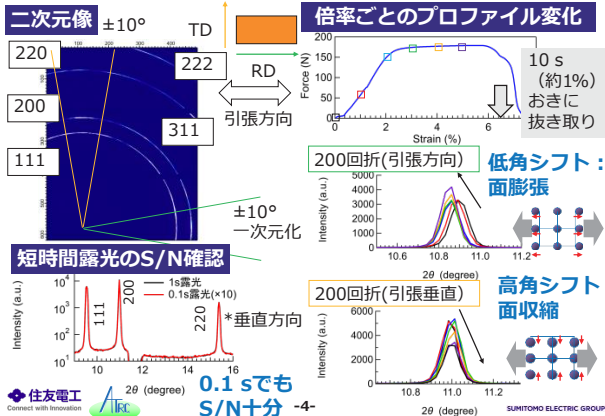
測定試料

- ・ 300 μm厚の純Cu板 (ニラコ製)
- ・ 熱処理: 真空雰囲気中で250°C 1h

引張条件

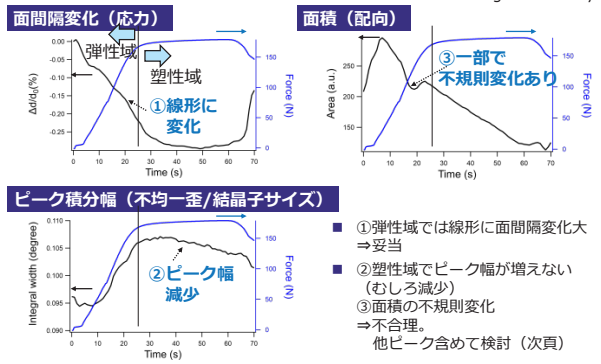
- 引張装置: Linkam 10073B
- 初期長さ: 15 mm
- 歪速度: $\sim 1 \times 10^{-3}$ / s
- 引張方向: RD

結果: 二次元像例と、プロファイル変化

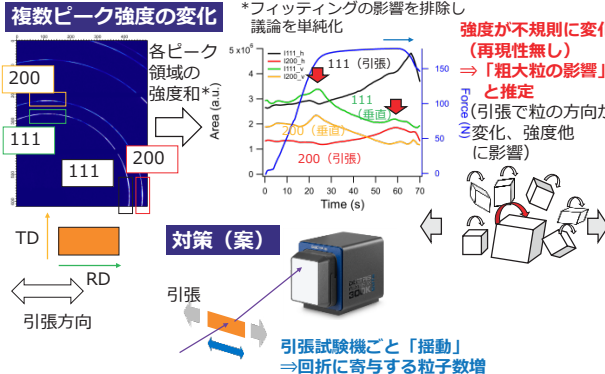


結果: 220回折(引張垂直)のフィット結果

*フィット関数: 分割擬Voigt関数 (Toraya)



考察: 不規則変化の原因



まとめと今後

まとめ

- ◆ 製品スケール厚みの純銅で高効率に引張その場測定可
⇒ CdTe二次元検出器の有用性を確認
- ◆ 粗大粒の対処に課題あり
(今回データから詳細な議論は困難)

今後

- ◆ 粗大粒対策の上で体系的なデータ取得
⇒ 変形メカニズムを理解・製造プロセスへのフィードバック
⇒ 高強度化を実現

HAXPES による金属-接着剤界面の結合分析

株式会社神戸製鋼所 高橋佑輔 山本慎太郎

緒言

自動車の軽量化、マルチマテリアル化、高剛性化を可能にする次世代接合技術として、接着剤による接合技術が注目されている。しかし、金属材料と接着剤の接合は水分等の影響により剥離し、接合強度が低下することが知られている。このような劣化現象を防いで接着接合を安定化するため、金属-接着剤界面の状態を分析できる手法が求められている。しかし XPS や FT-IR 等従来の分析手法では試料の最表面の状態に敏感であるため、金属-接着剤接合面のような「埋もれた」界面の分析は不可能であった。X 線光電子分光法(HAXPES)は表面からの染み込み深さが数十 nm 程度あることから、金属表面と接着剤との界面を分析することのできる有力な手段となる(図1)。これまでの取り組みの中で、模擬サンプル(AI 蒸着 Si 基板)の上に接着剤層を薄く形成することで、アルミ-接着剤界面の結合状態を捉えることに成功している。本課題では、実アルミ板の上に同様に接着剤層を形成し、より実接着環境に近い形での界面結合状態ならびに水分劣化による結合変化を解析した。

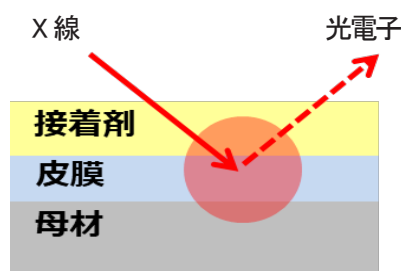


図1

実験

Al 合金板を鏡面研磨した後、酸エッチングで表面状態を調整した試験片に接着剤溶液をスピコートで塗布し、分析試料を調製した。HAXPES の X 線エネルギー8keVにて、Al の 1s 電子のピークを分析した。また試料を劣化環境に暴露し、試験前後での金属-樹脂界面状態の変化を調べた。

結果

図2に示すように、鏡面研磨した酸洗材に接着樹脂を塗布したサンプルの Al1s HAXPES スペクトルでは 1562.7eV 付近にピークトップが見られた。また比較として樹脂を塗布する前の酸洗材を測定したところ、1563.3 eV 付近にピークトップが見られたことから、酸洗材に接着剤を塗布することにより、Al1s 電子のピークトップがより低エネルギー側にシフトしている様子が観察された。これは金属-樹脂間の Al-O-C 結合の増加に起因する変化と考えられる。また塩分を含む環境で同試料を劣化させた場合、ピークトップが高エネルギー側に大きくシフトした。(Al-O-C の減少、Al 酸化物の増加に起因するとみられる)

これらの HAXPES 試験で用いたものと同じアルミニウム合金・接着剤を使用して接合試験片を作成し引張試験を行ったところ、ピークシフトの大きかった塩分を含む劣化条件で、接合強度の大きな低下が見られた。以上のように、接着剤を塗布した Al 鏡面材の HAXPES 分析により、金属-接着樹脂間の結合情報を得ることができた。本手法により金属-接着剤間の劣化メカニズムを解明し、さらに劣化防止策の発展へ繋がると期待できる。

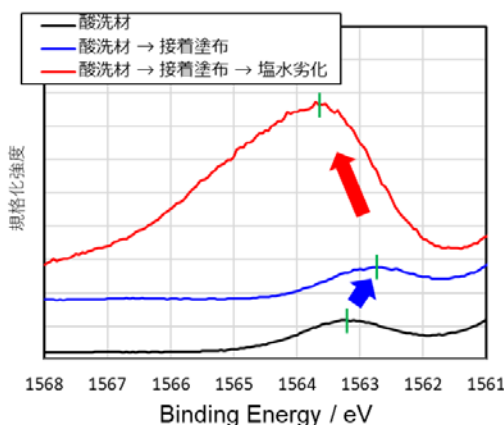


図2

HAXPESによる金属-接着剤界面の結合分析

株式会社 神戸製鋼所 技術開発本部 材料研究所 表面制御研究室 / 高橋 祐輔、○ 山本 慎太郎
株式会社 コベルコ科研 材料ソリューション事業部 応用物理技術部 表面物性解析室 / 北原 周、横溝 臣智

【背景】 接着接合の現状と課題

- ◆ 自動車の軽量化・マルチマテリアル化に際し、**接着剤**を用いた接合法が注目されている。
- ◆ 接着剤は水分等の影響により接合劣化することが知られており、適用拡大のためには詳細な劣化メカニズムの解明が必要。
- ◆ 金属と接着樹脂の接合部という「埋もれた」界面は、従来のXPSやFT-IRといった手法では分析が困難であるため、**HAXPESによる分析に注目**。



HAXPES (硬X線光電子分光) の特徴

- ◆ H、Heを除く元素を対象とした非破壊の定性・定量分析
- ◆ 1keV以上の高結合エネルギー部を解析可能
- ◆ 高エネルギーのX線を使用し、**数十nmの試料深さ**まで検出可能

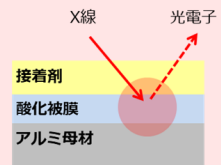
装置スペック (シエンタオミクロン R4000 / BL16XU)

励起エネルギー: 8.0 keV
スポットサイズ: 20×250 μm
分解能: 0.5 eV (pass energy: 200eV)
測定時間(O1s): 12 min (0.05 eV/step)

金属 - 接着剤樹脂間の結合状態を HAXPESにより分析

本報告では、**鏡面Al板**の上に**薄膜接着層**を形成。

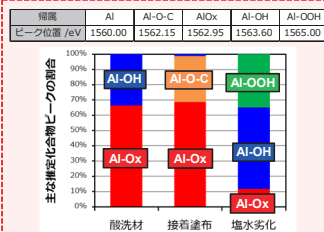
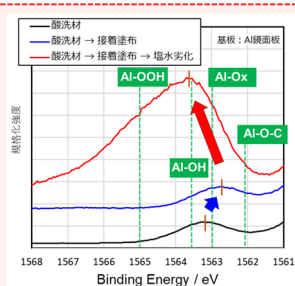
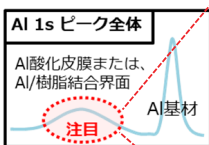
実接着環境を模擬したサンプルが浸水劣化した際の界面結合変化を分析した。



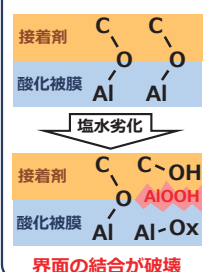
【結果】 金属-樹脂界面の結合状態とその強度

金属-樹脂界面の結合解析

◆ Al 1s の結合変化



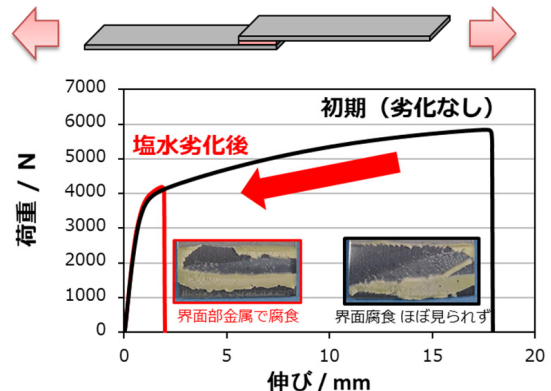
界面の想定劣化機構



✓ 塩分を含む高温環境下では、アルミ-樹脂界面が劣化し、結合状態が変化。

接着接合部のせん断強度

試験片 : 100mm × 25mm × 1mm 6000系Al板
接着剤 : 1液エポキシ接着剤
劣化試験: 塩水塗布後、50℃・95%RHで2週間
引張条件: 50 mm/min



✓ 塩分を含む高温環境過下では、接合部が劣化し、強度・伸びが大幅に低下。

XAFS を用いた実用鋼材/腐食層界面反応分析技術の開発

株式会社コベルコ科研 横溝 臣智、森 拓弥

はじめに:

鉄鋼の表面に生じる酸化皮膜(さび層)は複数の状態・構造のFe酸化物を含んでおり、それらの存在状態と凝集・結晶構造は耐食性などの材料表面の機能性と密接に係わっている。大気耐食性を向上させた耐候性鋼はNi, Cr, Cu等の金属元素を添加したものであり、その表面に緻密な保護性さびを形成することから、橋梁など屋外環境において裸(無塗装)で用いられている¹⁾。耐候性鋼は乾湿繰り返しの大気腐食環境で保護性さび層が生成、成長し、その反応はさび層と地鉄との界面で生じていると考えられている²⁾が、実材料における反応過程と添加元素の影響はまだ十分に明らかになっていない。

これまで耐候性鋼表面に生成した塩水さび層と地鉄との界面の乾湿繰り返し過程における挙動について、中性子小角散乱法(SANS)とX線吸収微細構造法(XAFS)の時分割測定によるアプローチを行ってきた。その結果、湿状態では数十nm以下の微粒子と低酸化数のFeの割合が増加し、乾燥に伴い微粒子の成長とFeの再酸化が確認された³⁾。また薄膜化した試料の透過イメージングXAFS測定により、これらの挙動はさび層と地鉄との界面近傍におけるFeの溶出過程に対応すると推定された⁴⁾。保護性さびの生成には添加元素が関与していると考えられる⁵⁾ため、主要な添加元素であるNiの評価について検討を行った。主成分のFeの表面さび層近傍の酸化・結合状態を捉えるには転換電子収量法によるXAFS測定が有効であったが、濃度が低いNiでは検出が困難であった。このため、蛍光収量法を用いた表面近傍に着目した測定を検討した。

実験:

耐候性鋼薄板に3.0 mass% NaCl水溶液を塗布して大気乾燥させる過程を繰り返し、塩水さびを進展させたものを測定試料とした。初期状態(乾燥状態)と、表面を濡らした後乾燥を防ぐために上面をカプトンフィルムで封じた状態(湿潤状態)について、検出深さをできるだけ浅くするため測定面の水平方向から低角度でX線を入射して25素子SSD検出器を用いてXAFS測定を行った。測定はSPring-8の産業用専用ビームライン(SUNBEAM)BL16B2で行った。

結果:

試料面に対して0.075度でX線を入射して得られた乾燥状態、湿潤状態のNi-K XANESスペクトルを図に示す。湿状態では8330eV近傍のピークの立ち上がりが高エネルギー側にシフトし、ピークトップ高さが低くなっている。また更に低角度(0.025度)とした場合も同様の結果が得られており、表面あるいは界面近傍の状態を反映していると考えられる。この結果から、湿潤状態では表面近傍のNiの結合状態に変化が生じていると推定された。

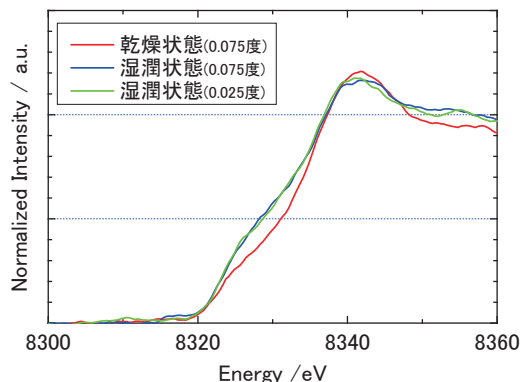


図 Ni-K XANESスペクトル

参考文献

- 1) 中山武典、藤井康盛、福本博光、ふえらむ、10, 932 (2005).
- 2) 石川達雄、中山武典、材料と環境, 52, 140 (2003).
- 3) サンビーム年報・成果集, Vol.7., p.114 (2017).
- 4) 第15回 SPring-8産業利用報告会, S-05 (2018).
- 5) サンビーム年報・成果集, Vol.5., p.115 (2015).

XAFSを用いた実用鋼材／腐食界面反応分析技術の開発

株式会社コベルコ科研 ○横溝 巨智、森 拓弥、若林 琢己
株式会社神戸製鋼所 阪下 真司
元株式会社神戸製鋼所 中山 武典



背景

金属材料の表面状態は材料の機能、特性を決定する重要な因子の一つであり、表面状態とその反応メカニズムを解明することは、材料開発において非常に重要

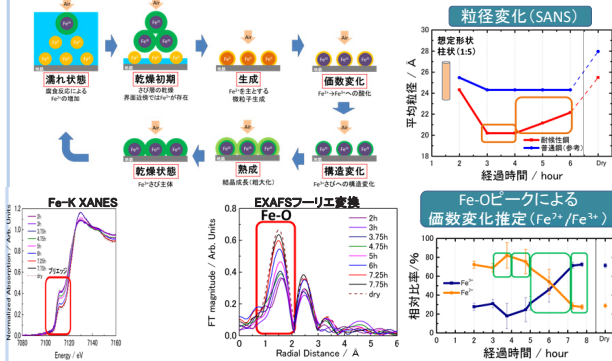
鋼材の腐食(さび)は乾湿繰り返し過程で地鉄／さび界面における電気化学的反応により進行していると考えられるため、湿状態での化学状態の解析は腐食過程を解明する上でのポイント

これまでの検討結果

地鉄との界面に緻密な保護性さび層を形成する耐候性鋼に着目し、XAFS/SANSを用いて界面腐食過程の追跡を行ってきた。

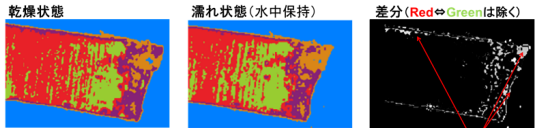
転換電子収量法XAFS/SANS

- ①湿状態で表面近傍に低酸化数(<3)のFeが増加し、微粒子が生じる。
- ②微粒子中のFeが酸化されながら成長する。

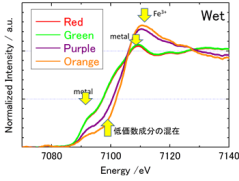


2D-XAFS

低酸化数のFeは地鉄とさび層の界面の溶出で生じている。



色分けしたマップに対応する平均スペクトル



スペクトル形状から、主状態は
Red Green: 金属状態(地鉄)
Purple: 混合状態(Fe³⁺, Fe²⁺, Fe⁰?)
Orange: Fe³⁺(さび層)
と同等された。

⇒地鉄とさび層の間に存在する、Purpleの部分が界面に近い状態と推定。

検討①

<目的>

耐候性鋼の乾湿繰り返し過程における表面近傍の添加元素(Ni)の状態変化を追跡する。

<試料>

耐候性鋼を3wt%NaClで1時間濡らした後2時間乾燥させる過程を3回繰り返し、表面に比較的初期のさびを発生させたもの。

<測定>

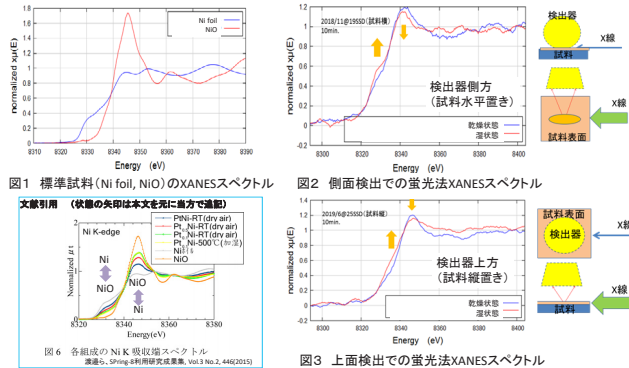
測定施設: SPring-8 BL16B2(SUNBEAM)

測定吸収端: Ni-K(単色器: Si(111)、ミラー: 4mrad)

測定手法: 蛍光法(19素子SSD, 25素子SSD利用)

⇒有効な信号強度が弱く経時変化の追跡は難しいと考えられたため、乾燥状態(初期状態)と、湿状態(濡らしてフィルム保護)で比較

表面近傍のFeの検討で用いた転換電子収量法では十分な信号強度が得られなかったため、X線を試料表面に低角(〜0.1°)で入射し蛍光法で測定



表面近傍のNiは主に2価の酸化物として観測され、湿状態は乾燥状態と比較して低酸化数方向へのシフトが確認された(図2, 3)。

課題①

- 状態において想定される変化の検証
⇒さび層／地鉄界面でのNiの溶出
⇒さび層表面のNi周辺の構造・状態変化
- 試料周り／測定条件の改善によるS/N向上
(X線入射条件、検出器との位置関係)
⇒経時変化観測、EXAFS解析
- 処理条件違い、さび層単独との比較
⇒変化している部位・状態の追込み

検討②

<目的>

腐食進行過程における、腐食先端部付近の化学状態を追跡する。

<試料>

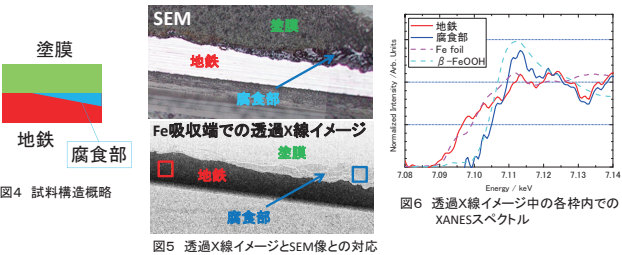
鋼材(炭素鋼)の表面に塗装を行った試料について、塗膜との界面で腐食を進行させた試料を約9μmに薄片化したもの。

<測定>

測定施設: SPring-8 BL16B2(SUNBEAM)

測定吸収端: Fe-K(単色器: Si(111)、ミラー: 6mrad(平面ミラー使用))

測定手法: 2D-XAFS法(カメラ: Xsight)



腐食界面状態を保持したままサンプリングし、透過2D-XAFSで腐食部の面分布情報を得ることが出来た(図6)。

課題②

- 厚みの最適化
⇒図6のスペクトルは吸収端が微弱でノイズが多い
2D-XAFSには薄すぎ、Feの吸収量が不足している
- 時変化(乾湿過程)の観測
⇒視野および計測エネルギー範囲を狭くして対応

in-situ XAFS を用いた排ガス浄化触媒の評価

川崎重工業株式会社 松田千明、中山耕輔

川重テクノロジー株式会社 濱田明信

はじめに： 環境への意識が高まる中、二輪車の排ガス規制も四輪車と同様に厳しくなる傾向にある。排ガス中の主な有害物質[一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒化酸化物(NOx)]は、触媒によって浄化され、無害な物質[二酸化炭素(CO₂)、水(H₂O)、窒化酸化物(NO)]にそれぞれ酸化または還元される。触媒中には活性成分として主に白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)などが使用されており、ガス雰囲気変動と反応温度が貴金属に与える影響を解明することが、高耐久な触媒の開発につながる。そこで、本研究ではBL16B2にて in-situ XAFS 測定を行うことにより、高温模擬排ガス中での Pd および Pt の挙動を解析した。

実験： アルミナーセリア-ジルコニア混合物に、Pd(または Pt)および Rh を総重量に対してそれぞれ 1.5、0.3wt% なるように含浸法にて担持を行い、Pd/Rh、Pt/Rh 触媒を調製した。この触媒粉末を所定量の BN(窒化ホウ素)と混合してφ10mm のペレットに成形し、サンプルとした。作成したサンプルを石英製の in-situ XAFS 用実験セル内に設置し、600°Cにて、ガス雰囲気を変えて N₂、プロピレン濃度一定(1800 ppm)で酸素濃度を中(0.8%)、高(7.5%)、中(0.8%)、低(0.2%)と90分ごとに更新させながら、透過法 XAFS にて Pd の K 吸収端スペクトルおよび Pt の LIII 吸収端を3分ごとに測定した。

結果： Fig. 1 に各酸素濃度で90分間保持した後の Pd-K 吸収端、Pt-LIII 吸収端 XANES スペクトルを示す。Pd は酸素濃度高・中では酸化状態だったのに対し、酸素濃度低では還元状態であった。一方、Pt はどの酸素濃度でも還元状態であった。この結果から、貴金属種によって、各ガス雰囲気における貴金属の酸化/還元状態が異なることが判明し、排ガス雰囲気変動下における二輪車搭載触媒の貴金属劣化の傾向が異なる可能性があることが示唆された。

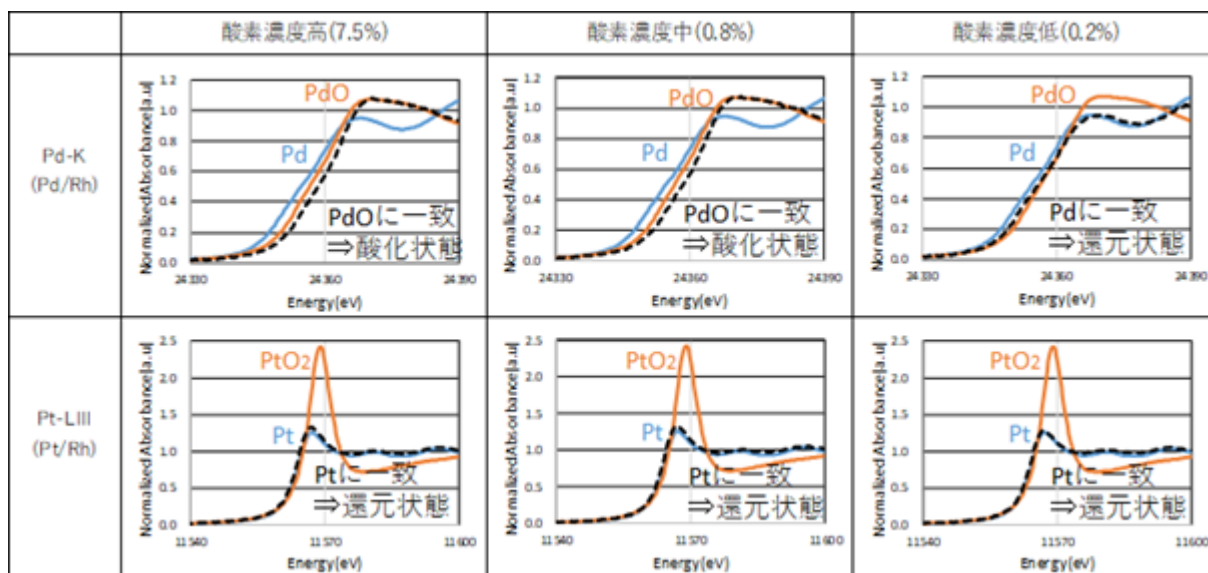
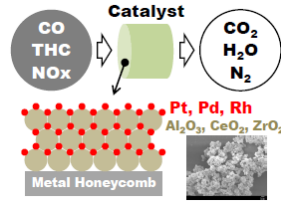


Fig. 1 Pd-K edge, Pt-LIII edge XANES Spectra

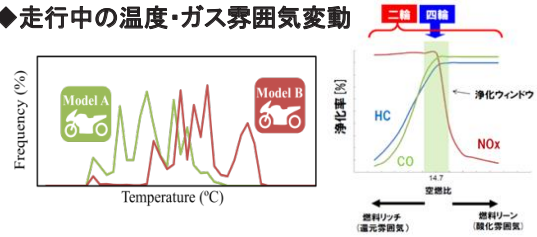
in-situ XAFSを用いた排ガス浄化触媒の評価

川崎重工業(株) ○松田千明、中山耕輔、玉野梨加 川重テクノロジー(株) 濱田明信

◆二輪の排ガス触媒



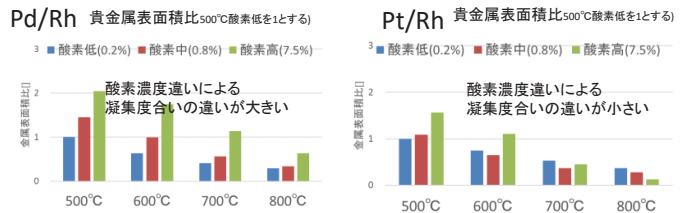
◆走行中の温度・ガス雰囲気変動



→ 貴金属種類の異なる触媒の劣化に対する、走行中のガス雰囲気や温度の影響を調査

◆ 貴金属の凝集

サンプル: 0.9wt%Pd or 0.8wt%Pt + 0.3wt%Rh / Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂ (含侵法)
 耐久条件: 温度 500・600・700・800°C
 ガス バッファN₂ C₃H₆ 1800ppm
 O₂濃度は高(7.5%)・中(0.8%)・低(0.2%)
 時間 10時間
 測定: COバルス法

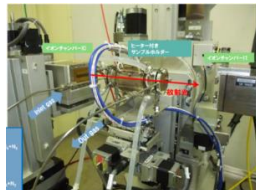


◆ XAFS

酸素濃度を変更しながら、XANESスペクトルを計測

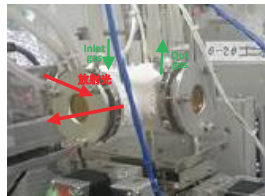
① in-situ XAFS (透過法)

サンプル: 1.5wt%Pd or 1.5wt%Pt + 0.3wt%Rh / Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂ (含侵法にて調整、φ10,t1ペレット化)
 ガス条件: バッファN₂ C₃H₆ 1800ppm
 O₂濃度を中(0.8%)、高(7.5%)、中(0.8%)、低(0.2%)と90分ごとに変更
 温度: 600°C・800°C
 測定: In-situ XAFS (透過法)
 Spring-8 BL16B2 Pd-K, Pt-L3

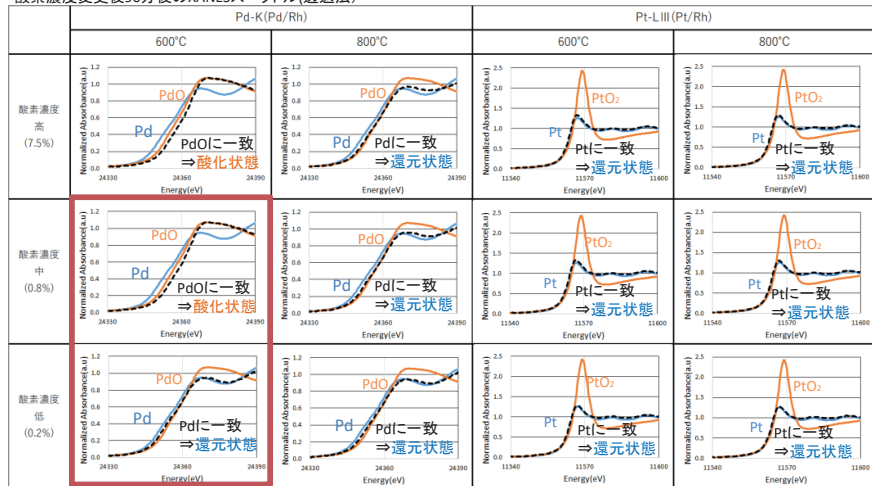


② in-situ XAFS (蛍光法)

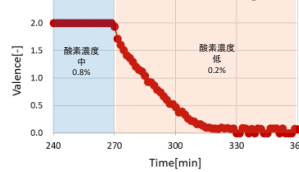
サンプル: 1.5wt%Pd or 1.5wt%Pt + 0.3wt%Rh / Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂ (含侵法にて調整)
 ガス条件: 同上
 温度: 500°C
 測定: In-situ XAFS (蛍光法)
 Spring-8 BL16B2 Pd-K



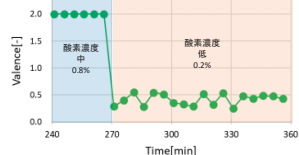
酸素濃度変更後90分後のXANESスペクトル(透過法)



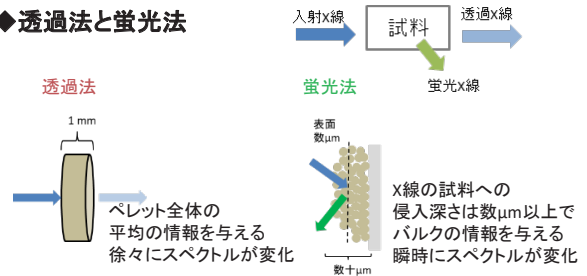
① 透過法 Linear Combination Fitting



② 蛍光法 Linear Combination Fitting



◆ 透過法と蛍光法



◆ まとめ

- ・ガス雰囲気によって貴金属凝集のしやすさは異なり、PtよりPdの方が酸素濃度による凝集度合いの違いが大きい。
- ・その原因に、凝集中の貴金属の酸化・還元状態の違いが挙げられる。
- ・蛍光法で測定することによって、ガス雰囲気が変化すると瞬時にPdの酸化/還元状態が変化することが判明した。



サンビームにおける高エネルギー対応2D 検出器と共焦点 XRD 用 スリットの立上げ ～CdTe PILATUS 300K とスパイラルスリットの導入～

川崎重工業(株) 黒松 博之

はじめに サンビームでは 18 年 4 月の第三期目の契約更新こともない、各社ニーズ調査によって決定した設備投資を行った。回折装置関連では、高エネルギーに対応した 2 次元検出器である CdTe 素子の PILATUS 300K と、スパイラルスリットを導入した。サンビームでは 13 年度に導入した Si 素子 1mm 厚さの PILATUS 100K を保有しているが、20keV 以上のエネルギーで感度が十分ではない。また、PILATUS 100K は、受光面積が小さいため、デバイリングパターンを観察するためには物足りないことが課題であった。そのため、保有する PILATUS 100K よりも高エネルギーに感度があり、検出面積の広い Dectris 社の CdTe 素子の PILATUS 300K の導入を決定した。さらに、CdTe-PILATUS 300K を有効利用できる実験機器として、試料深部(共焦点位置)からの回折線が取得可能なスパイラルスリットを同時に導入することにした。日本原子力研究開発機構の菖蒲様から助言をいただき、同機構が保有するスパイラルスリット[1]を参考にサンビーム仕様カスタムした。

装置性能 エネルギー 70keV にて CeO_2 粉末を XRD 測定して、PILATUS 100K と 18 年度導入した PILATUS 300K 比較した結果を図1に示す。従来品(100K)に対して、検出器面積は 3 倍になり、感度は 70keV においては 30 倍以上、40keV 以上では 10 倍以上の感度があった。

BL16XU に設置した PILATUS 300K とスパイラルスリットの写真を図2に示す。スパイラルスリットは大小の 1mm 厚の Ta 板 2 枚からなり、相似形状の幅 0.08mm スリットがスパイラル状に刻まれている。スリットを通過した回折線は焦点位置からの回折になり、試料内部の特定位置の回折線が取得可能になる。スパイラルスリットで対応する散乱角 2θ は $5^\circ \sim 22^\circ$ である。共焦点の空間分解能はビーム上-下流方向で約 0.7mm、リング-ホール方向で 0.1mm が確認できた。

今後、各社利用において、試料深部の回折測定や応力測定などに共焦点 XRD システムを活用していく予定である。

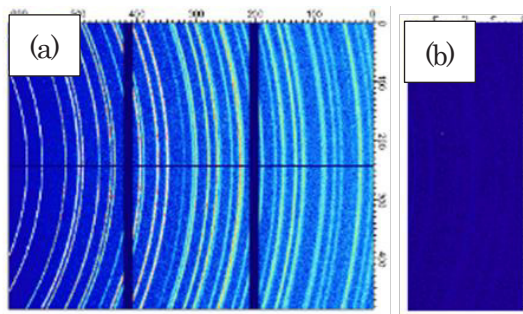


図1 $E = 70\text{keV}$ 、 CeO_2 粉末を用いた 2D 検出器の回折測定結果 (a) PILATUS 300K, (b) PILATUS 100K

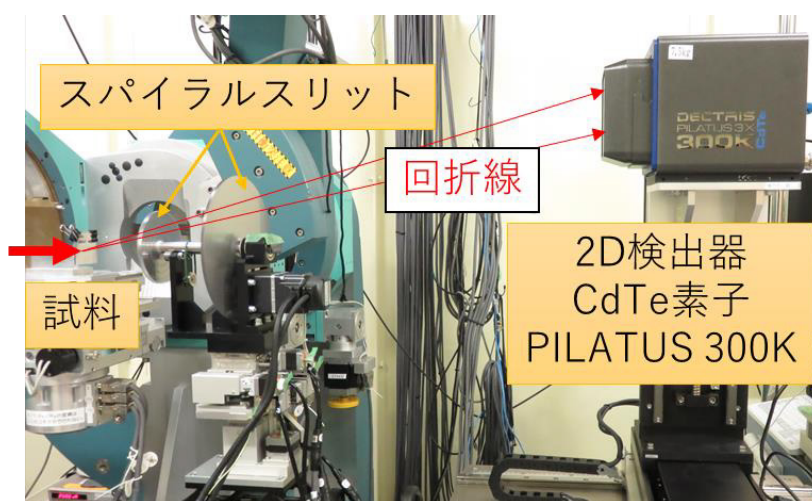


図2 スパイラルスリットと 2 次元検出器を用いた共焦点 XRD のセットアップ

[1] 鈴木 賢治、菖蒲 敬久ら、材料 Vol. 63, 527-532, (2014).

サンビームにおける高エネルギー対応2D検出器と 共焦点XRD用スリットの立上げ ～CdTe PILATUS 300Kとスパイラルスリットの導入～

黒松博之 川崎重工業株式会社(回折装置サブグループ主査)

概要

サンビームでは、高エネルギーに対応した2次元検出器であるCdTe素子のPILATUS 300Kと、スパイラルスリット(原研型)を導入し、試料深部からの回折線を選択的に取得可能な「共焦点XRD」の開発を進めている。今回は立上げ調整におけるデータについて報告する

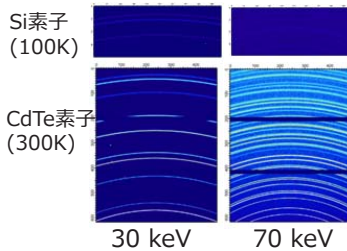
CdTe PILATUS 300Kの性能確認

狙い：高エネルギー(透過能高)X線による短時間評価

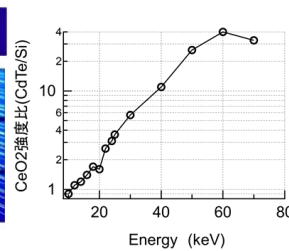
■標準試料(CeO₂)比較

*BL16B2回折計アーム位置
カメラ長~500 mm付近で取得
(50%detune)
30 keV以下:Si 111+Rh 3.5mrad
30 keV以上:Si 311

二次元像(同一コントラスト)



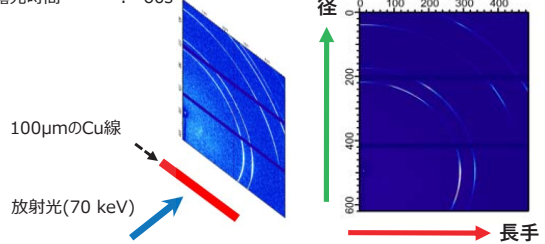
感度比のエネルギー依存性



CdTeは対Si比で高E領域で高感度
(30 keV以上で5~40倍)

■高エネルギー透過測定 (100μm銅線の透過測定例)

*BL16B2回折計
エネルギー : 70keV
カメラ長 : 500 mm付近
露光時間 : 60s

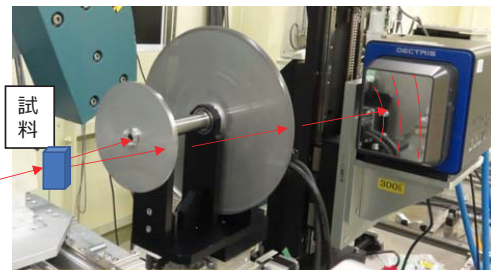


高エネルギーX線を用いても短時間で
材料の結晶構造、配向、応力等を評価可能

スパイラルスリットによる共焦点XRD

狙い：材料深部を「選択的に」評価

■スパイラルスリット配置例

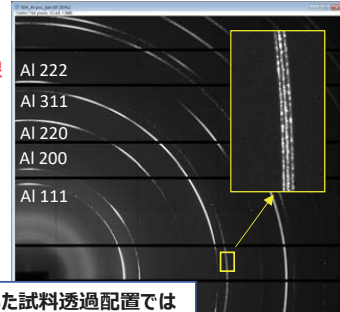
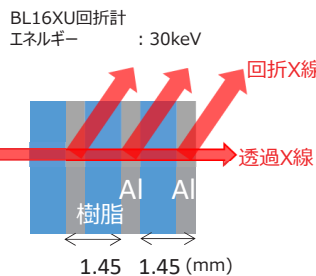


大小2枚の相似形状の
スパイラルスリット

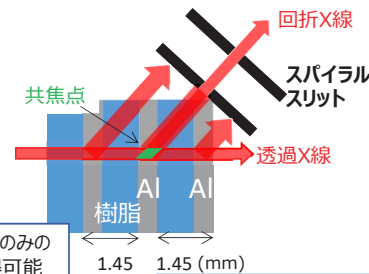
2D検出器
PILATUS 300Kにて
デバイリングを測定

- 仕様
- 材質 : Ta板1mm (高エネルギー対応)
 - 散乱角2θ : 5°~22°
 - スリット幅 : 0.08mm (0.15mm導入予定)
 - 分解能 : ビーム上下流方向 ; 0.7mm
リングホール方向 ; 0.08mm

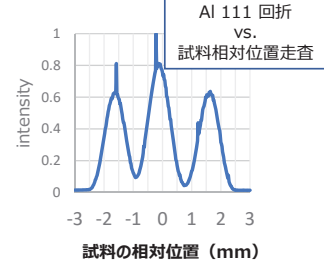
■Al(0.5mm)/樹脂(0.95mm)×3積層試料を用いたテスト



2D検出器を用いた試料透過配置では
Al板3枚分の回折線が3本見える



共焦点位置のみの
回折を取得可能



スパイラルスリット+2D検出器により、
任意の位置のリングパターンが測定可能

サンビームにおける結像型 X 線顕微鏡の立ち上げ

日垂化学工業株式会社 榊 篤史

はじめに:

SPring-8 BL16XU(サンビーム ID)におけるマイクロビーム形成実験装置は、実験ハッチ最上流のピンホールを仮想光源とし、Kirkpatrick-Baez (KB) 配置の楕円筒面反射鏡、または Fresnel Zone Plate (FZP) の両者より集光光学系を選択できるシステムとなっていた。いずれの光学系も、高輝度でビーム位置の安定した微小 X 線ビームの形成が可能であり、10keV における最小ビームサイズは、 $0.20\ \mu\text{m} \times 0.23\ \mu\text{m}$ (KB), $0.16\ \mu\text{m} \times 0.17\ \mu\text{m}$ (FZP) をそれぞれ実現し、これらを活用した様々な材料評価を推進してきた。具体的には、マイクロ X-ray magnetic circular dichroism (μ -XMCD) [1, 2], マイクロ X-ray diffraction (μ -XRD) [3], マイクロ X-ray fluorescence (μ -XRF) [4], 等の手法を用い、モータ用磁気材料や高品位窒化物半導体、蛍光体フリー白色 LED などのキーマテリアルを解析する事で、サステイナブルな社会を実現するためのエネルギー問題解決に成果を発信してきた。

しかしながら、これらいずれの成果も走査型システムを用いた手法によるものであり、多物性の評価やマッピング測定を詳細に実施する事が可能であったものの、測定に時間を要していた事は否めない。近年、種々の産業用キーマテリアルにおいては、時間変化を捉える事が要望されており、ワンショットでの投影像や時間分解能を向上させた in-situ 測定がもはや標準となりつつある。そこで我々は、X 線 CT (空間 3 軸) と化学状態変化 (エネルギー軸) の 4 軸で、材料・デバイスの挙動を把握する事を目的とし、結像型システムの実験系を立ち上げた為、本報告を行う(図 1)。

概要:

FZP と高分解能カメラを用いて、図 2 に示す結像型 X 線顕微鏡を構築する。目標とする数値は、エネルギー範囲 6-10keV において、空間分解能 100 nm, 観察視野 $100\ \mu\text{m}$ である。また、マイクロビーム X 線回折ゴニオメータを高精度化し、試料回転における偏芯を $1\ \mu\text{m}$ 以下に抑える。18B 期に結像光学用 FZP, 高分解能カメラ Xsight, CT ステージ, 制御用 PC を導入し、立ち上げスタディを実施した。Cu₁₀₀₀ メッシュを測定した所、本光学系にて約 10 倍の拡大像が得られる事が確かめられた(図 3)。19A 期(7 月末に割り当てられたマシンタイム)では、CT 測定の高精度化やマイクロ XAFS の実験を予定しており、当日はそれらの結果を含めて報告する。

分析手法	マイクロビーム走査型	結像光学型
1ショット投影像	×	○
3D像 (CT像)	×	○
元素マッピング	○	×
回折マッピング	○	×
マイクロXAFS	△ (長時間)	○

図 1 走査型と結像型の特徴

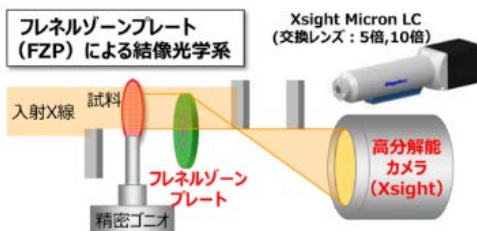


図 2 本光学系の模式図

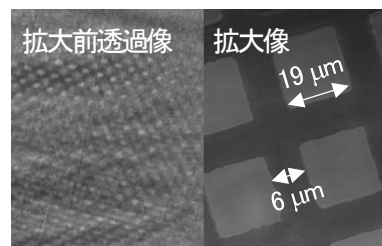


図 3 結像光学系による拡大像

[1] K. Ueda, A. Nambu, A. Yoneyama, A. Sugawara, S. Heike, T. Hashizume, H. Suzuki, and M. Komuro, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 022510 (2010)

[2] A. Sugawara, K. Ueda, T. Nakayama, N. Lee, and H. Yamamoto, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 425001 (2016)

[3] A. Sakaki, M. Funato, T. Kawamura, J. Araki, and Y. Kawakami, *Appl. Phys. Express* **11**, 031001 (2018)

[4] A. Sakaki, M. Funato, M. Miyano, T. Okazaki, and Y. Kawakami, *Scientific Reports* **9**, 3733 (2019)

サンビームにおける結像型X線顕微鏡の立ち上げ



日亜化学¹, 神戸製鋼², 日立³, SES⁴

○榎篤史¹, 宮野宗彦¹, 小林裕¹, 北原周², 米山明男³, 梅本慎太郎⁴

概要

サンビーム (BL16XU) では目的に応じ、以下両システムを補完的に使い分けられる様、システム改造。

いずれも大気中、非破壊、前処理無しで測定可。

・集光光学系

KBミラー または FZPIによる集光, 最小ビームサイズ@10keVは,
KB: たて0.20 μm x よこ0.23 μm
FZP: たて0.16 μm x よこ0.17 μm (※2019年現在 集光FZP撤去中)

・結像光学系

FZP と 高分解能カメラによるX線顕微鏡を構築, @6-10keVで,
空間分解能 100 nm, 観察視野 100 μm,
試料回転偏芯 1 μm 以下 を目標

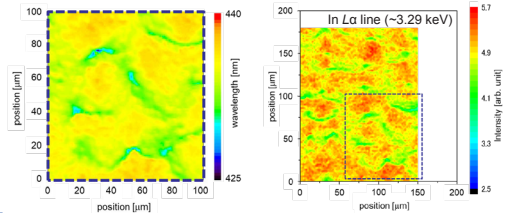
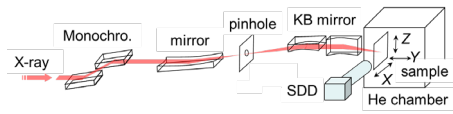
集光光学系	手法	結像光学系
◎	μ-XRDマッピング	×
◎	μ-XRFマッピング	×
×	1ショット拡大像	◎
×	3D (CT) 像	◎
△ (長時間)	μ-2次元XAFS	◎

従来

集光光学系

μ-XMCD, μ-XRD, μ-XRF, 等の手法。モータ用磁気材料, 白色LED, 等キーマテリアルを解析。サステナブルな社会実現の為のエネルギー問題解決に成果を発信。

◆μ-XRFマッピング



試料の2次元走査が必要であるが、複数の信号を同時取得した多物性評価や、詳細なマッピング測定が可能。

PL光学特性(左)とμ-XRFによる元素マッピング(右)を併せて青色LEDの結晶成長メカニズムを把握

A. Sakaki, et al., Sci. Rep. 9, 3733 (2019)

新規

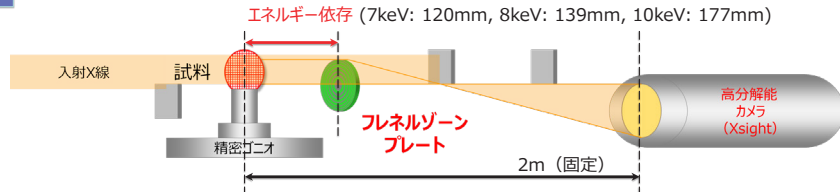
結像光学系 (結像型X線顕微鏡)

産業用キーマテリアルでは、時間変化を捉える事が重要。1ショットでの直接拡大像や時間分解能を向上させたin-situ測定が標準となりつつある。

X線CT (空間3軸) と化学状態変化 (エネルギー軸) の4軸で、材料・デバイスの挙動を把握する事を目指す。2019A期より本格稼働。

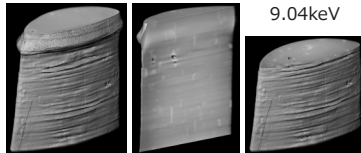
・残課題
カプトン膜のX線照射ダメージによる像質悪化対策
エネルギーに応じた試料-FZP間距離の自動追従
時間分解能の向上とin-situ測定への適用

など

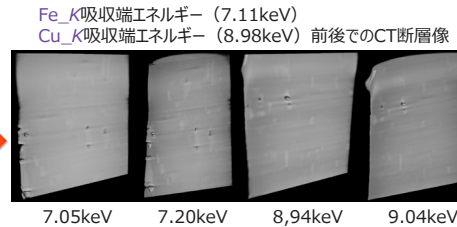


◆3D (CT) 像

Al合金ワイヤ (引っ張り処理)



不純物 (Fe, Cu 等) やポイドの 縦延びを確認

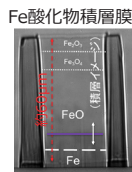


エネルギー可変の特徴を活かし、元素選択性のあるCT像を取得

◆1ショット拡大像



分解能~260 nm

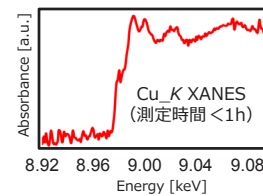


ROI: 0.8×22 μm²

エネルギー走査を行い、各エネルギー毎に拡大像を取得
■部の強度変化を抽出

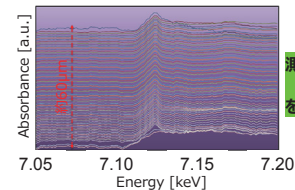
エネルギー走査を行い、各エネルギー毎に拡大像を取得
■部の強度変化を抽出

◆μ-2次元XAFS



集光光学系による位置走査かつエネルギー走査に比べ、

空間分解能測定時間ともに1桁向上



測定位置依存 (XANESマッピング) を実現

サンビーム(BL16XU・BL16B2)の現状

産業用専用ビームライン建設利用共同体(住友電気工業株式会社) 山口 浩司

産業用専用ビームライン建設利用共同体(略称:サンビーム共同体)は、放射光分析技術の産業利用を目的として企業12社と1グループで1986年に発足した。1998年には、専用ビームラインBL16XUおよびBL16B2の設置契約を締結し、1999年より実際の利用を開始した。2018年4月に契約更新を行って第三期利用を開始した。

両BLとも、参加企業の幅広いニーズに応えるため、複数の実験手法に対応しており、ビームライン建設以降も中間評価や再契約などの節目に大型設備投資を行って、ニーズの変化に対応して技術と設備を導入してきた。

2018年度には、下記の整備を実施し、現在は図1に示すBLの構成となっている。

- ・グローブボックスをBL16B2 試料準備室に設置し、嫌気性試料の各種の非暴露測定を可能とした。
- ・XAFS: 蛍光X線検出器を25素子とし、信号処理をデジタル化することで、更なる微量成分の分析を可能とした。
- ・回折: CdTe 二次元検出器とスパイラルスリットを導入し、材料内部の評価を可能とした。⇒S-26
- ・イメージング: 拡大光学系と高精細カメラを導入し、広視野を高精細に観察することを可能とした。
- ・マイクロビーム: 結像光学系を導入し、高速観察や分光CTの取得を可能とした。⇒S-27

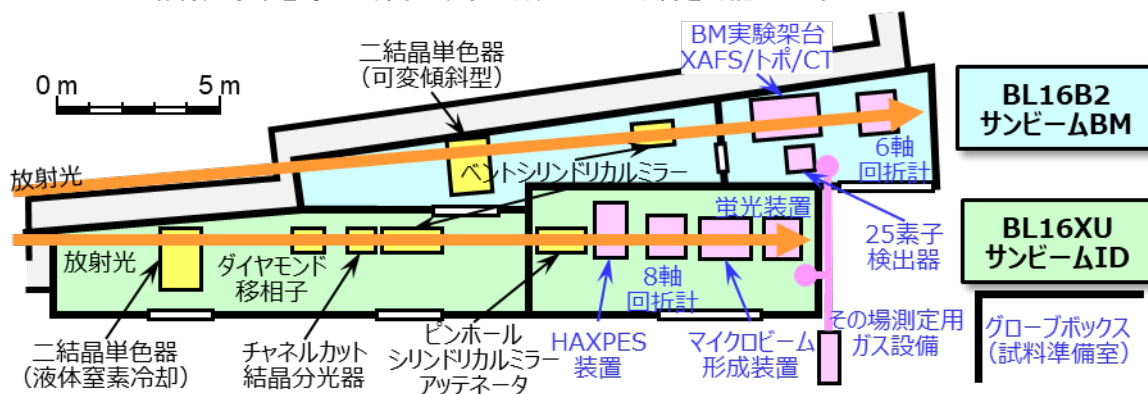


図1. サンビーム(BL16XU・BL16B2)の装置構成

図2に、この10年の利用分野の変遷を示す。

BL16XUでは、2014年度以降、『電池』が急増し、その傾向は続いている。これは、同年から稼働したHAXPES装置がリチウムイオン電池分野に多く利用されたためであり、各社のニーズ変化に応じた装置をタイムリーに導入した結果である。『半導体』『素材』については、コンスタントに利用されている。

BL16B2では、年度により増減はあるが、幅広い分野で平均的に利用されている状況に変化はない。BL16B2の実験手法としては、その利用の大半をXAFSが占めており、産業利用において、XAFSが様々な幅広い分野で利用されていることを示すものとする。

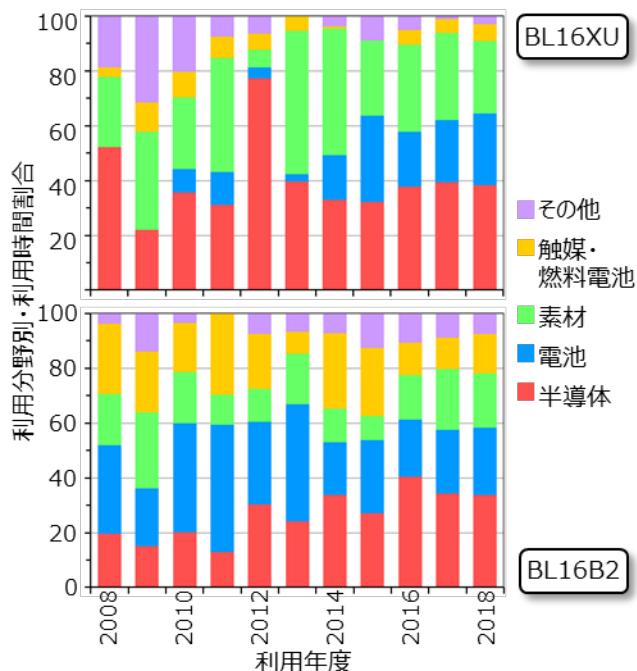


図2. サンビームの利用分野の変遷

SUNBEAM サンビーム (BL16XU・BL16B2) の現状

産業用専用ビームライン建設利用共同体 山口 浩司 (住友電気工業株式会社)

はじめに

BL16XUおよびBL16B2は、民間12社と1グループからなる産業用専用ビームライン建設利用共同体(愛称:サンビーム共同体)が運用する専用ビームラインである。サンビーム共同体は放射光の産業利用を目的として1996年に発足した任意団体で、1998年に専用ビームライン設置契約を締結し、1999年10月より各社利用に供している。

2017年には第Ⅱ期契約期間に対する利用状況評価と第Ⅲ期に向けた次期計画書の審査を受け、2018年4月から第Ⅲ期をスタートした。

■サンビーム共同体 参加企業・グループ (50音順)

川崎重工業、神戸製鋼所、住友電気工業、ソニー、電力グループ
 [関西電力・電力中央研究所]、東芝、豊田中央研究所、日亜化学工業、日産自動車、パナソニック、日立製作所、富士通研究所、三菱電機

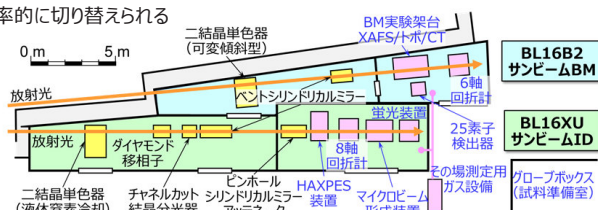
■サンビーム共同体の特徴

- ・民間12社と1グループからなる任意団体(相互に協定書を締結)
- ・2本の専用ビームラインBL16XU/BL16B2(サンビームID/BM)を運用
- ・設備投資や現地作業を含む保守・管理等は13社で分担、役割も輪番制

ビームライン概要

サンビームでは、産業界の幅広いニーズに応えるため、様々な実験手法を効率的に切り替えられるよう考慮している。更に、設置契約の更新などの節目には、大型設備投資を行ない、変化するニーズに対応している。2018年度には、以下を実施した。

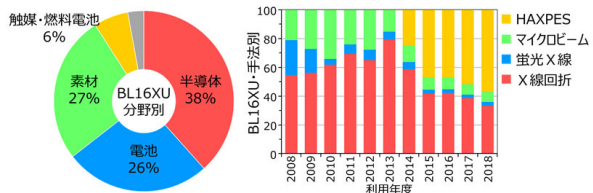
- ・XAFS: 25ピクセルGe-SSD検出器 ⇒ 更なる微量元素の解析
- ・回折: PILATUS 300K CdTe・スパイラルスリット ⇒ 材料深部の評価
- ・イメージング: 拡大光学系、高精細カメラ ⇒ 広視野/高精細評価
- ・マイクロビーム: 結像光学系 ⇒ 高速観察/分光CTへの対応
- ・グローブボックス新設 ⇒ XAFS/HAXPESなどで大気非暴露測定に対応



利用状況

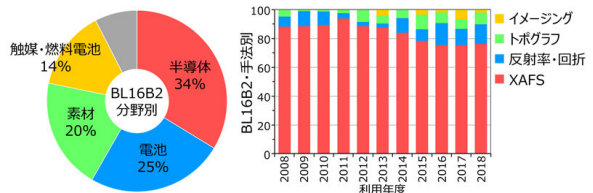
■BL16XUの利用分野および測定手法の推移

・分野は半導体、電池、素材が中心。手法は2013年にPILATUS等で高機能化したX線回折と2014年稼働のHAXPESに利用が集中。



■BL16B2の利用分野および測定手法の推移

・手法の8割近くを占めるXAFSは、透過XAFSとエネルギー走査X線回折を組み合わせたオペランド測定や2次元XAFSなど多様に活用。



技術開発・共同実験: 2018年度導入設備の立上調整

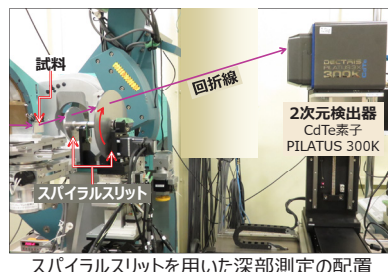
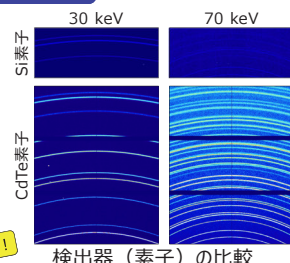
CdTe検出器 + スパイラルスリット ⇒ 材料深部の結晶評価

- ・CdTe検出器: 高エネルギーでの回折測定を高感度化。対Si素子 10倍@40 keV, 30倍@70 keV
- ・スパイラルスリット^[1]: 材料深部で測定領域を限定。

[1] 鈴木賢治、菅蒲敏久、城鮎美、張明源、材料 Vol.63,527-532, (2014).

⇒ 高エネルギー化で深部測定に対応
 空間分解能 0.7 mm ビーム方向
 0.1 mm 直行方向
 測角範囲 $2\theta = 5^\circ \sim 22^\circ$

詳細はポスター P009で!

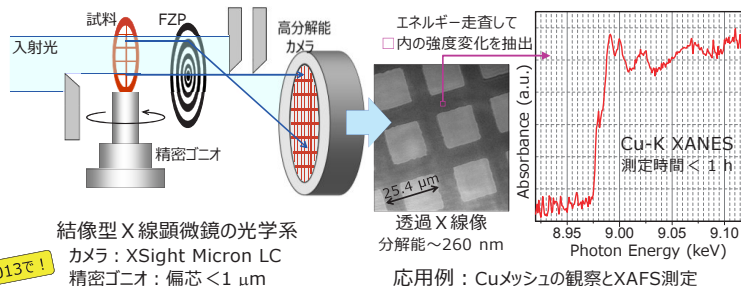


結像型X線顕微鏡 ⇒

- ・従来のサンビームのX線顕微鏡はマイクロビーム走査型
 ○ 蛍光や回折など多物性の同時測定
 × in-situ測定、CT測定、XAFSとの組合せ
- ・フレネルゾーンプレート(FZP)と精密ゴニオ、高分解能カメラを用いた結像光学系を設置

⇒ 主要エネルギー範囲 6 keV ~ 10 keV
 空間分解能 100 nm
 観察視野 100 μm

詳細はポスター P013で!



成果公開

■第18回サンビーム研究発表会(第15回SPRING-8産業利用報告会として合同開催): 2018/9/06-07@兵庫県民会館
 各社成果・共同成果から、口頭5件、ポスター29件を発表。口頭1件が最優秀発表賞、ポスター1件が優秀発表賞を受賞。

■サンビーム年報・成果集 Vol.8(公開技術報告書): 2019年3月発行(サンビームホームページで閲覧可 <https://sunbeam.spring8.or.jp/>)
 21編の各社成果報告論文のほか共同体の活動報告、サンビーム研究発表会の抄録、成果発表一覧を掲載。

