Part 2 サンビーム成果集

~2013年度上期



2011A5132, 2011B5430

BL16XU/BL16B2

酸化亜鉛結晶薄膜の Zn-K 吸収端分光における 偏光依存性評価 Polarized XANES study on Zn-K edges of Zinc Oxide crystal thin films.

上原 康、本谷 宗、河瀬 和雅

Yasushi Uehara, Tsukasa Motoya, Kazumasa Kawase

三菱電機 先端総研

Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corp.

透明電極として有力な酸化亜鉛結晶薄膜に関し、放射光の単一偏光性を利用して薄膜表面とX線の入射角を変えながら亜鉛(Zn)のK吸収スペクトルを測定することにより、XANESの形状が薄膜内の結晶配向性の違いによって大きく変化することを明らかにした。また、Zn-K 蛍光 X線のピーク強度比に入射角度依存性があるという、新たな知見も見出した。吸収や発光の偏光依存性を複数の観点から評価することにより、分光実験から超薄膜の結晶方位に関する解析が可能になると考えられる。

キーワード: XANES、酸化亜鉛、配向性、偏光

背景と研究目的

ZnO(酸化亜鉛)はn型半導体的性質を有 する酸化物で、近年では薄膜透明電極として の着目度が高い。六方晶のZnOは、c軸方向 のZn-O距離が他の3つのZn-O距離よりも長 いことから、ab面内に電子が流れ易いといっ た異方性を有し、透明電極形成において結晶配 向性制御が重要となる。結晶配向性の評価はX 線回折での実施が一般的であるが、膜厚が数 +nmを下回ると、半値幅が広がる等、正確な 解析が困難になる。一方、Zn-K 吸収端 XANES が結晶方位に対して敏感に変化するという報告 がなされており[1]、超薄膜の結晶配向性評価 手段として活用できる可能性がある。

今回、配向性が異なる ZnO 薄膜において、 入射 X 線の偏光方向と試料表面とのなす角度 を変えながら Zn-K 吸収端 XANES を評価し、 結晶配向性と XANES 形状の入射角依存性を調 べた。また、蛍光 X 線スペクトルにも励起の 偏光依存性があるかどうかについても、実験を 試みた [2]。

実験

スパッタ法により、透明シリカガラス基板上 に約 100nm 厚の ZnO 膜を形成した。成膜条件 を変えることで、X 線回折による評価で ZnO (101) / (002) = 0 ~ 27% の4 種類の膜を得た。 完全な [00n] 配向の試料は透明であるが、(101) ピークが検出される試料は透明度が低下し、結 晶配向は導電性のみならず光学特性にも影響す ることが分かる。

XANES 評価は、SPring-8の BL16XUの蛍光 X線分析装置 [2] および BL16B2の XAFS 実験 設備を用いて行った。それぞれ Si (111)、Si (311)の2結晶分光器で単色化し、Rh コート ミラーによって試料位置に集光した。BL16XU では、入射 X線に対して約45°の位置に配置 された波長分散検出器(分光結晶:LiF(220)) にて Zn-K α 蛍光 X線強度を測定することによ り、また BL16B2では入射 X線に対して90° の位置に設置した 19素子 SSD 検出器により、 それぞれ蛍光法による Zn-K 吸収スペクトル測 定を行った。試料を鉛直軸に対して回転させる ことにより、入射 X線が試料表面に対して垂 直入射から 5°入射まで変化させ、偏光依存性 を調べた。また、BL16XUの上記蛍光 X 線装 置により、試料に対する X 線入射角度を変え ながら、Zn-K 蛍光 X 線スペクトルを測定した。 このときの入射 X 線エネルギーは、9750eV(吸 収端の約 100eV 上)である。

結果および考察

薄膜4試料および参照として測定した ZnO 粉末試料(テープに塗布)の Zn-K 吸収端スペ クトルを Fig.1 に重ねて示す。試料表面に対し て45°の角度でX線を入射させた測定で、各 スペクトルは表示したエネルギー範囲内での最 大吸収強度で規格化した。図中に矢印で示した エネルギー位置の相対強度が試料間で異なり、 両強度共に試料の(001)配向が弱くなる((101) 強度の増大)と弱い、という傾向が見られる。 この相対強度比較から、X線回折での評価が困 難な超薄膜の結晶配向性を判定できる可能性が ある。ただ、無配向の参照試料として測定した 粉末試料のスペクトルは、(001) 配向が最も強 い Sample1 よりも上述の相対強度が強い。粉末 のテープ塗り付けに大きい異方性が生じたこと が要因として考えられ、正確な評価に対しては、 無配向参照試料の適切な作製が課題である。



Fig. 1 Zn-K XANES spectra of the thin films and the powder sample taken at 45deg incident beam.

c軸配向性の違いが大きい Sample1 と Sample4 に対し、Zn-K 吸収端スペクトルのX線入射 角度依存性を調べた。結果をそれぞれ Fig.2、 Fig.3 に示す。Fig.1 と同様、各スペクトルは表 示したエネルギー範囲内での最大吸収強度で規 格化している。両試料共に、垂直入射と 60°入

射のスペクトル形状変化は小さい。Sample1 で は30°入射、5°入射でのスペクトル形状がそれ ぞれ大きく異なるのに対し、Sample4 では 30° 入射でも垂直入射との差は小さく、5°入射に おいて形状変化が明瞭になった。Sample1 で得 られた結果は、文献[1]の結果ともよく一致し、 ZnO の結晶方位に対応した偏光依存性が現れて いると判断される。最大吸収強度を示すエネル ギーが、低角度入射では最大で 2eV だけ低エネ ルギー側にシフトしている。この吸収は、K殻 から真空準位への励起に対応したものと判断さ れるが、ab 面内と c 軸方向の Zn-O 結合長の違 いが反映されていることが推定される。入射 X 線のエネルギー幅をもっと細くし且つ走査再現 性が得られれば、この最大吸収ピークのエネル ギーシフトから、結晶配向度の比較評価が可能 になると考えられる。



Fig. 2 Zn-K XANES of Sample 1 taken at normal to glancing incident beams.



Fig. 3 Zn-K XANES of Sample 4 taken at normal to glancing incident beams.

強く c 軸配向した Sample1 について、Zn-K 蛍光 X 線の放出に入射 X 線の偏光依存性があ るかどうかを調べた。直入射(90deg)と斜入 射(0deg)のときの Zn-Ka線、Kβ線スペクト ルを Fig.4 に示す。スペクトルは、Ka₁線の強 度で規格化している。2つのスペクトルは殆ど 重なっているが、詳細に比較すると Kβ₁線の 強度が異なっていることが分かる。簡便にロー レンツ関数にてピークフィッティングを行い、 ピーク強度数値から強度比を求めたところ、

Kβ₁/Ka₁=0.233 (90deg)、0.270 (5deg) と有意の差が認められた。

吸収スペクトルに対する偏光の影響は古くか ら論じられているが、発光に関しては殆ど調べ られていないようである。それは、「偏光の影 響は吸収現象によって相殺される」というのが 通説で、今回の結果はそれを覆すものである可 能性がある。今後、異方性の強い材料系に対し 本手法を適用することで、特に外殻軌道が関与 した X 線発光に対し励起光の偏光の影響があ るかどうかの知見が深まることが期待される。



まとめ

ZnO 結晶薄膜に関し、試料表面と入射 X線 の偏光方向を考慮した Zn-K 吸収端スペクトル を取得し、最大吸収ピークと吸収端前の肩ピー クおよび吸収端後の最初の散乱ピークとの相対 強度から、薄膜の結晶配向性に関する知見が得 られる見通しを得た。また、最大吸収ピークの エネルギー位置や蛍光 X線の相対強度におい ても、配向度に関する情報が含まれていると考 えられる結果を得た。吸収や発光の偏光依存性 を複数の観点から評価することにより、分光実 験から超薄膜の結晶方位に関する解析が可能に なると考えられる。

- [1] T. Mizoguchi, I. Tanaka, S. Yoshioka, M. Kunisu, T. Yamamoto, W. Y. Ching, Phys. Rev. B 70, 045103 (2004).
- [2] 上原、本谷、河瀬:第47回X線分析討論 会講演要旨集 p.56 (2011).
- [3] 竹村、山崎、吉木、野口、山本、淡路、尾崎、 上原、飯原、堂前、梅本、庄司:第22回日 本放射光学会年会・放射光科学合同シンポ ジウム、12P027 (2009).

2010B5130, 2011A5130, 2011B5130

BL16XU

エポキシ共重合体の高次構造形成過程解析 X-ray diffraction study on higher-order structures of epoxy resins.

上原 康¹、早川 晃鏡²、奥原 健太²、中村 彰宏²、前田 利菜²、河瀬 和雅¹、本谷 宗¹、 信時 英治¹

Yasushi Uehara¹, Teruaki Hayakawa², Kenta Okuhara², Akihiro Nakamura², Rina Maeda², Kazumasa. Kawase¹, Tsukasa Motoya¹, Hideharu Nobutoki¹

¹ 三菱電機 先端総研、² 東京工業大学大学院 有機 · 高分子物質専攻 ¹Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corp. ²Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology

優れた絶縁性能を有するエポキシ樹脂において、樹脂内部に形成される分子配列の秩序構造制御 による熱伝導性向上を図るため、硬化過程における構造変化を放射光利用 X 線回折により、リアル タイムで調べた。自作の小型加熱ステージと2次元検出器を用いることにより、高分子材料からの 微弱な X 線回折パターンを秒単位で明確に捉えることができた。ラボ実験で、硬化後に良好な分子 配列の秩序性が認められた試料系において反応過程を調べた結果、硬化温度保持の数分後からまず 短距離秩序の形成が始まり、約 30 分後から smectic 状構造の形成が始まることを、初めて明らかに した。

キーワード:X線回折、エポキシ樹脂、硬化過程、高次構造、リアルタイム

背景と研究目的

集積半導体の超高集積化、また電力系半導体 の大容量化に伴い、内部発熱量も大幅に増加し ており、デバイス全体での放熱性向上が必要と なっている。多くの半導体デバイスは、半導体 本体の保護を主目的にエポキシ樹脂で封止され ているが、一般にエポキシ樹脂の放熱性は低く、 樹脂の熱伝導性向上が求められている。樹脂の 熱伝導はフォノンが担っていることから、内部 の分子配列秩序性の優劣が大きく影響する。例 えば、汎用エポキシ樹脂の熱伝導率は約0.2W/ m・K であるが、秩序性が高い液晶性エポキシ においては 0.96 W/m·K という値が報告されて おり[1]、樹脂の高次構造を制御することによ り熱伝導性の向上が期待できる。一方で、液晶 性エポキシは、硬化条件によって異なる高次構 造を示すことが知られており、高い熱伝導性を 達成するためには出発材料や硬化条件の最適化 が必須である。

本研究では、新規に合成した液晶性エポキシ において、硬化条件と高次構造および熱伝導性 との関係を明らかにすると共に、加熱硬化過程 における構造変化を、放射光利用 X 線回折に よりリアルタイムで調べた。

実験

一般的な合成法により、低融点・高溶解性を 示す液晶性エポキシを複数合成した[2]、[3]。 これら液晶性エポキシとアミン系および非アミ ン系硬化剤を適切な化学量論比で混合し、ホッ トプレート上で加熱硬化させた。硬化させた試 料について、温度波熱分析法により熱伝導率を、 Cu管球搭載のX線回折装置により分子レベル での高次構造を、また偏光顕微鏡によりマクロ 構造を、それぞれ調べた。

樹脂の熱伝導率や高次構造に有意差が認められた系について、加熱に伴う構想変化を SPring-8のBL16XUにおいて、放射光X線回 折により調べた。実験系の概略写真を Fig.1 に 示す。エポキシモノマーと硬化剤をマイクロ キャピラリーに詰めたものを、自作の小型加熱 ステージ(写真: Sample Holder)に装着した。 加熱ステージの温度は、ハッチ内に近接設置し たタイマー付制御器で制御し、ステージに組み 込んだ熱電対の読み値は、モニタカメラにより 目視確認した。真空封止アンジュレータからの 放射光をSi(111) 2結晶分光器でCu-Ka線と 同じ8.04keVに単色化し、Rhコートミラーと スリットによって試料位置の約 0.3mm 角に整 形集光した。試料からの回折線は、後方に設置 したフラットパネル検出器 (FPD) [4] により 検出した。ダイレクトビーム位置には FPD 上 に適切な厚みの銅フォイル片を貼り付けて、0 次線と回折線がほぼ同じ強度になるように調節 した。また、シリコンおよびマイカの標準粉末 をキャピラリに詰めて同じ条件で回折パターン を取得し、その回折位置からカメラ長を求めた。



Fig. 1 Experimental Setup for real time diffraction study on resin curing.

結果および考察

エポキシモノマー"A"に、3種類の硬化剤 を加えて100℃~220℃で12時間硬化させた樹 脂の、硬化温度と熱伝導率との関係をFig.2に 示す。硬化剤の違いによって熱伝導率が大きく 異なること、また最適硬化温度が存在すること が分かる。



Fig. 2 Relation between thermal conductivity and curing temperature of epoxy resins.

Fig.2 から、いずれの硬化剤を用いても、140 ~ 160℃において最高の熱伝導率を示したことから、これら樹脂の高次構造の違いをラボ X 線回折装置により比較した。その結果を Fig.3 に示す。



Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the epoxy resins cured at 140° C for 12hrs.

回折角20~19°はこのエポキシ分子が分子結 晶を形成したときの面間隔=0.47nmに対応する が、図から読み取れるピークの半値幅は明らかに PDA < DDM < PA で、熱伝導率が大きい試料ほ ど、半値幅が小さい、すなわち分子配列の乱れが 小さい、ということを示している。また、PDA お よび DDM を硬化剤とした試料では、20が5°未 満にもピークが見られ、層状構造を有することを 示している。これらの結果からも、液晶性ポリマー 中の分子配列秩序性の優劣が、樹脂の熱伝導率の 大小を判断する有効な指標であることが分かる。 しかし、Fig.3に示した回折プロファイルの取得に は、約10分を要しており、加熱に伴う硬化過程 を追うことは不可能である。そこで、強力な放射 光を用い、より分子配列形成とその秩序性が明確 となる液晶性エポキシモノマー"B"を取り上げて、 樹脂からの回折パターンがどの程度の強度で得ら れるかを調べた。

原料状態で多数の回折が得られることが分かっ ているエポキシモノマー"B"とジアミン系硬化 剤の系において、加熱前、170℃昇温直後、およ び同温度で6分間保持したときの放射光X線回折 パターンを、それぞれ Fig.4 (a)、(b)、(c) に示す。 これらのデータは、いずれも積算=2秒で得たも ので、明瞭な回折パターンが得られている。(a) において高角度側に多数みられる回折は硬化剤の ジアミン結晶によるものだが、170℃への昇温で 瞬時に溶融し、エポキシモノマーのみの結晶とな る。その状態で6分間保持すると、モノマー結晶 も溶融し、ここから硬化過程が始まることが示唆 される。これらの結果から、本手法により樹脂硬 化過程における高次構造形成過程を詳細に調べる ことができると判断し、硬化剤を PDA とした試 料系における硬化過程解析を行った。

モノマー"B"と硬化剤 PDA の組み合わせでの 160℃での加熱保持に伴う高次構造変化(X線回 折プロファイルの変化)をFig.5に示す。Fig.4か ら、回折パターンはリング状等方的であることが 分かったため、ダイレクトビーム位置を中心に半 径方向に一次元で強度を読み取り、回折角度と回 折強度の関数に変換した。この試料系においては、 加熱前の原料状態でモノマー分子としての結晶性 と層状構造を有するが、それらは160℃への昇温 で瞬時に溶融することが分かる。それが、約6分



(a) as mixed at R.T.

(b) 170°C (0min.)



(c) 170°C for 6min.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of epoxy resins.

を経過すると、モノマー状態よりも小さい面間隔 での分子間パッキングの形成が始まり、約30分 の後には20~3°のピーク出現から、層状構造の 形成が始まることが分かった。本試料系では、ラ ボ実験での硬化樹脂のX線回折測定と偏光顕微鏡 観察から、smectic-B型の構造を有することが分 かっており、加熱開始30分後に現れる回折ピー クはこの構造由来のものと判断される。このよう な、エポキシ硬化過程における高次構造変化をリ アルタイムで明らかにしたのは、初めてと考える。



Fig. 5 X-ray diffraction profiles of monomer "B" / PDA system as a function of reaction time.

まとめ

液晶性エポキシモノマーに対し、硬化剤およ び硬化条件を変えた実験から、以下の明確な知 見を得た。

- 1)高熱伝導率を得る最適な硬化温度が存在す る。
- 2) 熱伝導率が高い樹脂は、分子配列の秩序性が 高い。
- 3) 硬化剤の直線性が高いと、樹脂の短距離秩序 性が高くなる傾向がある。

更に、ラボ実験で良好な分子配列秩序性が見 られた試料系に対し、放射光を用いて反応過程 を調べた結果、硬化温度保持の数分後からまず 短距離秩序の形成が始まり、約半時間からと smectic 状構造の形成が始まることを、初めて 明らかにした。

今後とも、原料モノマーの構造や原料と硬化 剤との組み合わせの最適化を図ると共に、放射 光X線回折を適用した硬化最適条件(温度と 時間)の探索により、1W/m・Kを上回る熱伝導 率を有する樹脂の実現を目指す。

- [1] M. Akatsuka, Y. Takezawa, J. Appl. Polym. Sci., 89, 2464 (2003).
- [2] 中村、前田、戸木田、柿本、早川、鴇崎、三村、
 上原、河瀬、漆畑、信時:第60回高分子討
 論会1K11 (2012).
- [3] 奥原、中村、前田、柿本、早川、鴇崎、三村、 信時:第61回高分子討論会 2Q03 (2012).
- [4]米山、南部、井頭、稲葉、北原、高橋、山口、野口、山口、尾崎、野村、梅本、高尾:
 第22回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、12P031 (2009).

2012B5131, 2013A5131

BL16XU

ワイドバンドギャップ半導体の結晶構造解析 Structural analysis of wide band-gap semiconductor

本谷 宗、鈴木 洋介、上原 康

Tsukasa Motoya, Yosuke Suzuki, Yasushi Uehara

三菱電機株式会社

Mitsubishi Electric Corporation.

電極形成前の熱処理によってコンタクト抵抗が変化する InAlN 表面に対して、微小角入射 X 線回 折(GIXD)を用いた極表層の結晶構造評価を実施した。熱処理温度が異なる試料に対して、反射率 測定および、面内回折測定を実施した結果、熱処理温度に依存した表面密度の変化と、僅かな表面 結晶構造変化が明確になった。

キーワード:微小角入射 X線回折、表面構造、InAlN

背景と研究目的

高電子移動度トランジスタ(HEMT)におい て、窒化ガリウム(GaN)系材料は、従来材料 である砒化ガリウム(GaAs)に比べて絶縁破 壊電界や熱伝導率が高く、同程度の飽和電子速 度を有する特徴から、次世代の高出力・高周波 デバイスとして期待されており、開発・実用化 が進められている。

さらに近年の結晶成長技術の発展により、格 子整合系である InAlN/GaN 構造の高品質エピ タキシャル成長が実現されつつあり、格子整合 系であるためにエピタキシャル層中の結晶欠陥 が低減可能で、素子の高耐圧化・高信頼性化 が期待できることに加え、大きな自発分極に 起因した高い2次元電子ガス (2DEG) 濃度が 得られること、などの理由から InAlN/GaN 系 HEMT に注目が集まっている [1-4]。

InAlN 系 HEMT 開発において、ソース/ドレ イン電極の低抵抗オーミック電極の形成は、大 きな課題の一つであるが、現状これを満足す る電極は得られていない。本研究では、電極/ InAlN 半導体層のコンタクト抵抗が電極形成前 の熱処理によって非線形に変化する、といった 事象の要因を、極表面構造解析の観点から調査 した結果について報告する。

実験

約 15 mm □の平坦基板上に、InAlN 層を最表 面層に約 8 nm 有する複合的な多層構造膜を形 成した。これに RTA (Rapid Thermal Aneealing) 法で熱処理を行った上に電極を形成した時のコ ンタクト抵抗を図 1 に示す。約 850℃を境に、 抵抗が 2 桁も低下することが分かる。そこで今 回の測定試料としては、RTA 4 水準(775, 850, 900, 950 ℃)と熱処理無し品を準備した。



Fig. 1 Relationship between RTA temperature and contact resistance.

X線回折実験は、SPring-8 BL16XUに常設 の8軸回折計を用いて実施した。X線エネル ギーはCu-Kα相当とした。微小角入射X線回 折測定の前調整は、X線反射率測定と広角法の X線回折測定により、臨界角の確認と、InAlN (001) 面の確認により行った。

結果

Fig.2 に反射率測定結果を示す。



Fig. 2. RTA temperature dependence of x-ray reflectivity profiles.

上段には、反射率測定領域全域を、下段には 臨界角近傍の領域を拡大して示す。上段に示し た振幅挙動の変化からは、試料内部の微細積層 構造の変化が、下段に示した全反射領域の変化 からは試料表面の臨界角の変動が示唆された。

微小角入射 X 線回折の $\omega_{\rm H}/2\theta_{\rm H}$ スキャン結 果を Fig.3 に示す。InAlN(100)面回折ピーク が明瞭に確認でき、これらをピーク強度が同 ーとなるように規格化して表示した。RTA 処 理 900℃にて、試料群の中で最も低コンタクト 抵抗の試料では、InAIN (100) 回折ピークは 低角側にシフトし、これよりも高温で処理した 試料では、初期状態よりも高角度側にシフトす ることが明らかになった。更に、InAIN (100) 面の φ スキャン測定結果を Fig.4 に示す。 φ ス キャンプロファイルにはいずれの試料において も違いが見られなかった。



Fig. 3. Grazing incidence x-ray diffraction ($\omega_{\rm H}/2 \theta_{\rm H}$ scan) of InAlN(100) thin films.



Fig. 4. Grazing incidence x-ray diffraction(ϕ scan) of InAlN(100) thin films.

考察

今回の測定対象は、電極形成前の RTA 処理 により最大で2桁のコンタクト抵抗変動を生じ た試料に対するもので、金属/InAlN 界面を形 成する InAlN 層表面構造に着目している。反 射率測定結果は、試料表層の表面密度変化を 示唆し、またω_H/2θ_Hスキャンは InAlN (100) 面間隔の微小なシフトを示した。特に、この面 間隔の変化は、非線形なコンタクト抵抗変動と 対応していると考えられるが、変化は非常に小 さく、これだけで、桁が変化するコンタクト抵 抗変化を説明できないと考える。また、InAlN (100) 面のロッキングカーブであるφスキャン には有意差は確認できなかった。

以上の結果から、面内回折から得られる特定 表面の情報に加えて、試料表面からの深さ方向 の構造変化を加えて解釈していく必要があると 考えられる。今後、臨界角まわりの微小角入射 X線回折測定や、表層のInまわりの局所周辺 構造解析を実施し、本現象の機構解明に向けて 検討する。

まとめ

InAlN 層を表面に有する半導体基板と、金属 とのコンタクト抵抗が、金属形成前の熱処理条 件によって変動したため、InAlN 層表面の構造 変化に注目した構造解析を実施した。反射率測 定から臨界角の変化と、臨界角以下で実施した 面内回折測定から InAlN (100) 面間隔の微小 変化が明らかとなったが、コンタクト抵抗変化 分に対して表面の面内回折ピーク変化は小さ く、これだけでコンタクト抵抗変化を説明する ことはできないと考える。今後表面近傍の面内 回折や、表面粗さの変化および In の局所周辺 構造についても検証しながら、本現象を解明し ていく必要がある。

- [1] J.Kuzmik: EDL, Vol.22, No.11, p.510, 2001.
- [2] M.Gonschorek et al: APL 89, 062106, 2006.
- [3] F.Medjdoub et al: The Open Electrical and Electronic Eng. J. Vol.2, p.1, 2008.
- [4] J.Selvaraj et al: JJAP 48, 04C102, 2009.

2012A5110, 2012B5110 2013A5110, 2012A1735 BL16XU, BL19B2

微小角入射 X 線回折による太陽電池用 PCDTBT : PCBM 薄膜の構造評価 Structural Study of PCDTBT:PCBM Thin Films for Photovoltaic Cells by Grazing Incidence X-ray Diffraction

土井 修一、百瀬 悟、野村 健二、淡路 直樹 Shuuichi Doi, Satoru Momose, Kenji Nomura, Naoki Awaji

> 株式会社富士通研究所 Fujitsu Laboratories Ltd.

微小角入射 X 線回折法を用いて、p型半導体ポリマー PCDTBT (poly[N-9"-hepta-decanyl-2,7carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)])及びn型有機半導体であるフラーレン 誘導体 PCBM ([6,6]-phenyl C₇₁-butyric acid methyl ester)の混合膜である有機太陽電池用薄膜の構造 評価を行った。基板上に塗付した膜の乾燥温度及び有機溶媒が異なる各種試料の測定を行った。そ の結果、膜の乾燥温度が低い方が、膜面内方向の PCBM の構造秩序度が高く、変換効率の変化に対 応していることが分かった。PCDTBT:PCBM 有機太陽電池では、PCBM の構造秩序度を高めること が変換効率の向上に重要であると考えられる。

キーワード:微小角入射 X線回折、有機太陽電池、バルクヘテロ接合、PCDTBT、PCBM、PILATUS

背景と研究目的

富士通研究所では、「ヒューマンセントリッ ク・インテリジェントソサエティ」の実現に向 けて、有機太陽電池デバイスの開発を行ってい る。有機太陽電池は、プリンタブル・ポータブ ル・フレキシブルである上、現在主流のSi太 陽電池に比べて、室内の弱い光でも効率的に電 力に変換できることから、室内環境センサやへ ルスケア製品などの環境発電デバイスに最適で ある。

我々は、室内光発電向けの有機太陽電池と して、p型半導体ポリマーにカルバゾール誘導 体 PCDTBT (poly-[N-9"-hepta-decanyl-2,7carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3' -benzothiadiazole)])、n型有機半導体にフラー レン誘導体 PCBM ([6,6]-phenyl C_{71} -butyric acid methyl ester)を、それぞれ用いたバルクヘテロ 接合 (BHJ)型の太陽電池の開発を進めている [1]。PCDTBT は、太陽電池用 p型半導体ポリマー として広く利用されてきた P3HT (poly (3-hexyl thiophene))に比べて、小さなエネルギーバン ドギャップと深い HOMO レベルを持つ新しい 材料である [2]。

BHJ 型有機太陽電池の変換効率を向上させる ためには、基板上に塗布された p/n 型有機半導 体の乾燥及び相分離によって生じる BHJ 構造 中の有機半導体の構造秩序や配向性を制御し、 光の照射によって発生する膜中の電荷の輸送性 を向上させることが重要である [3]。

本研究では、PCDTBT: PCBM で構成された 有機太陽電池試料において、有機半導体の構造 秩序・結晶性・配向性が、試料の作製条件によっ てどのように変化するかを、微小角入射 X 線回 折(Grazing Incidence X-ray Diffraction: GIXD) によって調べ、太陽電池の変換効率との関係に ついて議論を行った。

実験

本研究で用いた有機太陽電池試料は、SiO₂ガ ラス基板 / 透明電極 ITO (150 nm) / バッファ 層 MoO₃ (6 nm) /BHJ 層 (90 nm) という多層 構造であり、一度太陽電池としての特性を評価 したものである。構造中のBHJ層は、PCDTBT と PCBM を重量比 1:3 で有機溶媒に溶解させ、 この混合溶液を用いて窒素雰囲気中で基板上に スピンコート成膜し、乾燥させることにより形 成した。Table 1 に、本研究に用いた PCDTBT と PCBM で構成される一連の有機太陽電池試 料を示す。Table 1 より、本研究では、有機溶媒 として monochlorobenzene(MCB)及び orthodichlorobenzen(o-DCB)を用いた試料と乾燥温 度を変化させた試料を準備した。Table 1 に示し た変換効率 η_{FL} (Power Conversion Efficient: PCE) は、照度 390 Lx、放射照度 90 μ W/cm²の白色蛍 光灯下での光電変換特性である。また、比較用 の標準試料として PCDTBT、PCBM 及び P3HT それぞれの単膜試料も準備した。

本研究では、BHJ 構造を形成した有機半導体 薄膜を評価する手法として、基板上薄膜からの 回折 X 線を敏感に測定することのできる GIXD 法を適用した。GIXD 測定において、多結晶を 成す薄膜からの回折X線は、試料表面に平行 な散乱ベクトル q_x 方向及び垂直な q_y 方向に、2 次元的なパターンを形成する。このパターンと 回折プロファイルから、膜の面内方向と深さ方 向それぞれの構造秩序性及び結晶配向性を評 価することが可能である。本研究では、まず PCDTBT:PCBM 試料の広い q 範囲の 2 次元回 折パターンを、BL19B2において2次元検出器 PILATUS (カメラ長 200 mm) を用いて測定し、 その後、特定の q 領域の詳細な回折プロファイ ルを、BL16XUのアンジュレータ光を用いて測 定した。BL19B2の実験では、X線の波長んを 1.0 Å、試料に対する X 線の入射角 θ を膜の全 反射臨界角 θ。に近い0.12°と設定した。同様に、 BL16XUの実験では、 λ =1.4 Å、 θ =0.175°と した。

Table 1. Details of PCDTBT:PCBM blend films for photovoltaic cells.

sample	BHJ構成	solvent	BHJ乾燥温度	$\eta_{\rm FL}$ (%)
Α	PCDTBT : PC71BM	MCB	40 °C	11.81
в	PCDTBT : PC71BM	MCB	50 °C	11.10
С	PCDTBT : PC71BM	MCB	0° 00	9.62
D	PCDTBT : PC71BM	MCB	70 °C	5.93
Е	PCDTBT : PC71BM	o-DCB	25 °C	11.00
F	PCDTBT : PC71BM	o-DCB	40 °C	7.72
G	PCDTBT : PC71BM	o-DCB	60 °C	3.03

結果及び考察

Fig.1 に PILATUS により得られた PCDTBT: PCBM 試料及び各種標準試料の GIXD パターンを示 す。Fig.1 (a) から、PCDTBT:PCBM 試料の GIXD パターンにおいて、複数の同心円状の回折リング が確認できる。これらの回折リングは、PCDTBT (Fig.1 (b)) 及び PCBM (Fig.1 (c)) の GIXD パター ンとの比較から、PCBM の1~3次の回折に対応 することが分かる。試料の PCBM に起因する回折 リングは、その幅が数10ピクセルあり、角度にし て3~4°とブロードであることから、PCBMの結 晶性は低く、数 nm の局所的な構造秩序を持つ状態 である。また、リング状に回折パターンが観察で きることから、構造秩序を持った PCBM は、特定 の配向を持たないことが分かる。一方、PCDTBT からの寄与はほとんど確認できない。これは、 PCDTBT:PCBM 試料が PCBM をより多く含むこと と、PCDTBT は分子の主鎖にねじれ構造をもつた めアモルファスであり、Fig.1 (b) に示すように 元々回折強度が微弱であることが原因であると考 えられる。これは、同じp型半導体のP3HT (Fig.1 (d))の示す高い結晶性及び強い配向性とは対照的 である。P3HTと PCBM で構成される BHJ 試料は、 P3HTの寄与が大きく、変換効率に P3HTの結晶性 及び配向性が大きな影響を与える[3]。

Fig.1 で得られた知見をもとに、各試料について、 PCBMの2次ピークの詳細な測定を行った。Fig.2 に、BL16XUで得られた各試料の q_x 方向及び q_y 方 向の回折プロファイルを示す。Fig.2 (a) 及び (b) は、それぞれ MCB 及び o-DCB を溶媒とした試料の Fig.1 中の矢印1で示した場所の回折プロファイル、 Fig.2 (c) は、Fig.1 中の矢印2 で示した場所の回折 プロファイルを表す。Fig.2から、MCB及び o-DCB どちらの溶媒を用いた場合でも、膜の乾燥温度が低 くなる方が、qx方向の回折ピーク強度が増大する一 方で、q_v方向の回折プロファイルは、PCBM 単膜 を含め、大きな違いはないことが分かる。PCBM の 2次の回折ピークは、面間隔 d~0.47 nm に相当し、 PCBM 分子間の平均距離の半分に対応することから [4]、Fig.2の結果は、膜の乾燥温度によって、BHJ 構造を形成する PCBM 分子の膜面内方向の局所的 な配列秩序が変化することを示唆する。

各試料のPCBMの構造変化を調べるために、 Fig.2(a)及び(b)の膜面内方向の回折ピー



Fig. 1. Wide-angle GIXD patterns from (a) sample A (PCDTBT:PCBM blend), (b) PCDTBT, (c) PCBM, and (d) P3HT. These patterns were obtained by PILATUS 100K and 300K detector.



Fig. 2. Detailed GIXD profiles of (a) sample A – D in q_X direction, (b) sample E – G in q_X direction, and (c) all samples in q_Y direction. In figures, GIXD profile of PCBM is also plotted for comparison.

クの積分強度及びピーク幅を定量的に評価し た。Fig.3 及び Fig.4 に解析結果を変換効率との 関係としてまとめた。Fig.3から、乾燥温度が 低い方が各試料の PCBM の回折強度が増加す るとともに、変換効率が増大するという明瞭 な関係があることが分かった。一方、Fig.4か ら、PCBM の回折ピーク幅は、膜の乾燥温度、 溶媒の違い及び変換効率の差に依存しないこと が分かった。また、各試料の回折ピーク幅が、 PCBM 単膜よりもブロードであるのは、各試料 中の PCBM は、PCDTBT と混合しナノメート ルオーダーで BHJ 構造を形成しているためと 考えられる。以上のことから、乾燥温度の違い による PCBM の回折ピークの変化は、PCBM の構造秩序領域の大きさの変化によるものでは なく、BHJ 構造を形成している PCBM 領域に おける、構造秩序を持った PCBM の数(割合) の変化によるものであることを意味している。 従って、膜中から有機溶媒が蒸発・脱離してい く膜の乾燥過程において、乾燥温度が低くなる ことにより、膜面内方向に秩序を持って配列し た PCBM 分子の数が増加し、その結果、電荷 の輸送性が向上し、光照射によって発生した キャリアがより多く電極にまで到達することに よって、変換効率が向上したと考えられる。ま た、乾燥温度が高い場合に変換効率が低下する 原因として、膜の乾燥過程において、膜の内部 に溶媒分子が残留することによって PCBM の 構造秩序の形成を妨げること、及び高温で急速 に乾燥することにより、PCDTBT/PCBM 界面 での電荷分離が生じにくい界面構造が形成され ることが、考えられる。残留溶媒の影響に関



Fig. 3. Plot of the integrated intensity of PCBM diffraction peak vs. PCE for the PCDTBT: PCBM samples.

しては、Fig.3 で示すように、溶媒が異なると、 乾燥温度が同じであっても、必ずしも回折強度 と変換効率が一致しないことから、溶媒の飽和 蒸気圧の差に起因した蒸発速度の違いが、残留 溶媒の量に影響を与えている可能性がある。

まとめ及び今後の展開

本研究によって、PCDTBT:PCBM 有機太陽 電池では、膜の乾燥温度が BHJ 構造を形成す る PCBM の膜面内方向の構造秩序形成に影響 を与えることが分かった。また、PCBM の構 造秩序度を向上させることが太陽電池の変換効 率向上に重要であることを見出した。今回得 られた PCDTBT:PCBM 有機太陽電池における PCBM の構造秩序性と変換効率との関係によっ て、変換効率向上のための太陽電池作製のため の指針を得ることができた。現在、これを適用 することにより、室内光での変換効率が、アモ ルファス Si 太陽電池を超える 20% に達する有 機太陽電池の作製に成功している [5]、[6]。今後、



Fig. 4. Plot of the width of PCBM diffraction peak vs. PCE for the PCDTBT: PCBM samples.

更なる分析・開発を進める。

- S. Momose and K. Yoshikawa, 2012 MRS Spring Meeting & Exhibit, W4.17, (2012).
- [2] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee and A. J. Heeger, Nature Photonics 3 (2009) 297.
- [3] 土井修一、百瀬悟、吉川浩太、野村健二、 淡路直樹、サンビーム年報 2 (2012) 95.
- [4] M. T. Rispens, A. Meetsma, R. Rittberger, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci and J. C. Hummelen, Chem. Commun. (2003) 2116.
- [5] K. Yoshikawa, S. Doi and S. Momose, 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2012), PW45, (2012).
- [6] 百瀬悟、吉川浩太、土井修一,第60回応 用物理学会春季学術講演会,29P-G18-11, (2013).

2011B5410, 2012B5410, 2013A5410

BL16B2

臨界角一定制御 XAFS 測定技術 Constant fraction critical angle control XAFS measurement

淡路 直樹

Naoki Awaji

株式会社富士通研究所 Fujitsu Laboratories Ltd.

入射 X線を試料の X線全反射臨界角付近の浅い角度で入射することにより、試料表面の浅い領域の化学構造を分析する全反射 XAFS 法において、通常の入射角一定測定データの定量的解析に問題となる X線エネルギーの変化により全反射定在波条件が変化してしまうことを解決する手段として、臨界角一定制御 XAFS 測定技術を開発し、As 注入 Si ウエハおよび Li 電池正極の LiCoO₂ 試料の XAFS 測定に適用した。その結果、良好な測定結果を得ることができた。

キーワード: XAFS、全反射臨界角、As-Si、LiCoO2 電極

背景と研究目的

平坦な試料に、X線を下記の関係式で表され る全反射臨界角よりも浅い角度で入射すると、 X線は試料中に透過せず、試料の極表面付近の みにエバネッセント波として染み出すという全 反射が起こり、この現象を利用すると、試料表 面近傍のみの化学状態を分析することができ る。

 $\theta_{c} = \lambda \sqrt{(r_{e}N_{A} / \pi) \cdot (f_{1} / A) \cdot \rho} = const \cdot \lambda \quad (1)$

この場合、試料表面には入射 X 線と反射 X 線が共鳴した定在波が形成されており、その結 果、試料表面の X 線強度は、Fig.1 のように全 反射臨界角付近で大きく変化する。XAFS 測定 における問題は、(1) 式が X 線波長(エネル ギー)に依存していることであり、XAFS 測定 のようにエネルギーを走査する測定の場合、エ ネルギーごとに全反射臨界角は変化するので、 通常の測定のように入射角を一定に保ったまま では定在波条件が変動してしまうという問題が あった。これは通常の定性的な分析では無視さ れているが、深さ分析など定量的な分析を行う 場合にはデータの解釈が複雑になるといった問



Fig. 1 Energy dependence of total reflection profile.



Fig. 2 Total reflection profile plotted by normalized angle.

題があった。

本報告では、この問題を解決するために、入 射角を全反射臨界角で規格化した「規格化入射 角」が、測定中に一定になるように試料入射角 を自動制御する技術を開発した。この規格化入 射角を用いると、Fig.2 に示すように、定在波 条件は一定となるため、XAFS 強度変化は本来 の吸収量に比例したものになる。

一方、この測定を行うためには XAFS 測定 中に X 線の試料への入射角 $x = \theta / \theta_c(\lambda)$ が一 定になるように $\theta(\lambda)$ を変化させる必要がある。

実際の XAFS 実験では、XAFS 測定から適当 な両側波長 $\theta_1 = \theta(\lambda_1), \ \theta_2 = \theta(\lambda_2)$ を選び、 $\theta = a + b \cdot \lambda$ と内挿し、 $a = (\theta_2 \lambda_1 - \theta_1 \lambda_2)/(\lambda_1 - \lambda_2)$ $b = (\theta_1 - \theta_2)/(\lambda_1 - \lambda_2)$ を決定、 $\theta_i = a + b \cdot \lambda_i$ に従って試料ステージの

角度を変化させるという入射角制御を行った。 ここで、*a*項には角度原点のずれなど、種々の 実験誤差が含まれている。

実験

(1) Si ウエハの注入 As 測定例 実験では、 $E_1(\lambda_1) = 12.2 keV \ E_2(\lambda_2) = 13.2 keV$ の両端エネルギーにおいて、全反射臨界角から $a, b c 決定 \ \theta/\theta_e = 0.8$ により測定を行った。



Fig. 3 XAFS measurement for As implanted Si wafer. "No control" indicate the case of constant incident angle. "Angle control" indicate where normalized angle was used.

(2) LiCoO₂ 膜の Co-XAFS の測定例 実験では、 $E_1(\lambda_1) = 7.9 keV$ 、 $E_2(\lambda_2) = 9.0 keV$ において、a, bを決定、測定条件 $\theta/\theta_c = 1.0$ に より測定を行った。



Fig. 4 XAFS measurement of $LiCoO_2$ electrode. In angle control mode, background shape has been improved.

結果および考察

一般に、全反射 XAFS による深さ分析の場合、 測定元素の励起 X 線強度は、

 $I(\theta_i) = I_0 \exp(-Z/\xi_i)$ (2) を基に計算される。ここで I_0 は試料表面のX 線強度、Zは表面からの深さ、 ξ はX線侵入長 である。以上の測定から、通常の角度一定測定 の場合、エネルギーの増加と共に全反射臨界角 が小さくなり、規格化臨界角は大きくなるため、 定在波条件は変化し、X線の侵入長が増加する ことにより I_0 はエネルギーとともに増加する。 その結果、バックグラウンドはエネルギーとと もに増加してしまう。一方、規格化入射角が一 定になるように制御を行った場合、このような 増加は確認されなかった。

今後の課題

今後、XAFS の定量的なデータ解析に利用し ていく。

参考文献

[1] 淡路直樹、古宮聰、応用物理 第64巻第6号, 570 (1995) 2012A5400, 2012B5400

BL16B2

二次元反応分布計測と電池シミュレーションによる 正極内のリチウム反応分布の評価 Analysis of Lithium Reaction Distribution in Positive Electrode using 2D-XAS and Battery Simulation

平野 辰巳¹、高松 大郊¹、寺田 尚平¹、上田 和浩¹、米山 明男¹、 岸見 光浩²、横手 達徳²、柴 貴子²

Tatsumi Hirano¹, Daiko Takamatsu¹, Shohei Terada¹, Kazuhiro Ueda¹, Akio Yoneyama¹, Mitsuhiro Kishimi², Tatsunori Yokote², Takako Shiba²

> ¹株式会社日立製作所、²日立マクセル株式会社 ¹Hitachi Ltd., ²Hitachi Maxell Ltd.

リチウムイオン電池の高電流レートにおける放電特性の改善や現象の解明を目指し、電池シミュ レーションや二次元反応分布計測を実施した。その結果、正極活物質の小粒径化により、高電流レー ト時(2C)の放電容量が15mAh/g程度向上した。二次元反応分布計測により、放電末期の正極シー ト断面のリチウムイオン濃度分布は小粒径化により一様になることが判明し、電池シミュレーショ ンによる予想が正しいことを検証した。二次元反応分布計測から算出した小粒径化による放電容量 の増加分は電池セルの容量増加分と同等であった。これらから、小粒径化によりリチウムイオンの 移動経路が短くなることで、高電流レート時の放電特性が改善されることを実証できた。

キーワード: リチウムイオン電池、正極活物質、XAS、二次元、反応分布

背景と研究目的

リチウムイオン二次電池(LIB)はラップトッ プPC、携帯電話などの民生機器から車載応用まで 幅広く利用されている。特に、エネルギー・環境 問題などの社会的要請から、高容量、長寿命、安全、 低コストな二次電池の開発が要望されている。

LIBにおいてはリチウムイオン(Li⁺)が正極-負極間を移動することで機能するため、1) 電解 液中のLi⁺移動、2)電解液と正極活物質界面での Li⁺移動、3)正極活物質内でのLi⁺移動、4)正極 活物質と導電助材間の電子移動、5)導電助材と集 電体間の電子移動など、多くの移動経路が存在し、 移動律速による不均一な反応分布が生じる。この 反応分布の状態で充放電を繰り返すと、1)過充電 による安全性の低下、2)劣化促進による寿命低 下、3)高抵抗化による出力低下などの問題が発生 する。この解決のため、正極および充放電できる 汎用電池セルを二次元で可視化する技術が開発さ れた[1]、[2]。正極活物質では、Li⁺移動による電荷を補償するため、正極活物質の遷移金属の価数が変化する。このため、Li⁺移動の反応分布を遷移金属の価数分布で評価することが可能となる。

LIBにおいて、高電流レートにおける放電特性 の改善の一つとして、正極活物質の小粒径化を検 討した。小粒径化の効果として、1)電解液との接 触面積の増加、2)Li⁺の短移動経路が考えられる [3]。この検証として、同じ電極密度で、粒径が異 なる粒子を三次元モデル化し、放電曲線や電解液、 正極活物質内におけるLi⁺分布をシミュレーショ ンした結果、Li⁺の短移動経路が小粒径化の効果で あること、小粒径化により電極内部のLi⁺分布が 平均化すること等が得られた[4]。そこで、粒径が 異なる正極活物質の電極断面におけるLi⁺反応分 布を二次元 XAS(X線吸収スペクトル)で計測し、 小粒径化の効果やシミュレーションの結果を検証 することを目的とした。

実験

正極活物質は LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ である。大小粒 子の2系統で検討した。正極、黒鉛負極、セパレー タ、電解液からなるアルミラミネートセルを作製 し、各電流レートにおける放電特性を評価した。 また、後述する二次元 XAS の測定試料としてセル を 2C の高電流レートで放電し(1C は1時間で全 容量を放電する電流レートに相当)、下限電圧に到 達直後にセルを解体し、正極シートの断面を切り 出した。厚みは 100μ m 程度である。本試料は、負 極から Li⁺ が移動し正極活物質に Li が多く存在す る状態である。

シミュレータは、電池の構造・材料・組成・動 作条件等を入力データとして、充放電中のLi⁺や 電位の空間分布を各時間で計算する。カリフォル ニア大学のJ. Newman 教授 Gr が開発したコード[5] が公開されており、これをベースにした商用シミュ レータ (Battery Design Studio) [6]を使用した。一 次元シミュレータは計算時間が短いという利点が あるが、正極活物質の幾何学的形状や空間分布が 反映されないという欠点がある。そこで、小粒子、 大粒子からなる正極活物質を三次元モデル化(密 度は同等)して上記の Newman の基礎方程式 [7] に従って計算した。

SPring-8のBL16B2で正極シート断面のNi-K吸 収端の二次元 XAS を測定した。スリットにより入 射 X 線ビームを成型し、測定サイズ:836 µ m (水平) × 304µm(鉛直)とした。光源からのX線をSi (111)の二結晶分光器で単色化し、そのエネルギー を走査しながら、試料を透過した X 線を CMOS 型 二次元検出器で随時測定した。検出器は、素子サ イズ: 7.6µm、光学拡大: 10 倍、蛍光体 GOS (5µ m厚)である。光学拡大により、検出器の素子サ イズは 0.76 µm に相当する。二次元 XAS は、8242 ~ 8290eV、ステップ: 0.47eV、露光時間: 4秒/ 点の条件で測定した。X線ビームは垂直方向(304 μm幅)に 0.6eV 程度のエネルギー分布があるた め、価数分布が一様である Ni 箔で補正した。二次 元 XAS 測定により各エネルギー毎に正極シート断 面の二次元透過像が得られる。透過像の各点毎に 解析した吸収スペクトルのピークエネルギー値を 二次元像として再表示したエネルギーマップは遷 移金属の価数分布を反映する。これは、Li⁺移動に 伴う電荷補償から、Li⁺の分布像に相当する。

結果および考察

大粒子および小粒子の正極活物質を塗布した 正極シート断面の SEM 像を図1に示す。両者 の粒径差異は明瞭である。SEM 像より平均粒 子径は、大粒子:14µm、小粒子:6µmであっ た。大粒子の正極シートでは、大粒子の正極活 物質が点在しており、10μm以下の小粒子が、 大粒子間の隙間を埋めている構造となってい る。一方、小粒子の正極シートでは、ほぼ同じ 粒径の小粒子が緻密に分布している構造となっ ている。SEM像で示した赤い線はLi⁺が移動す る経路を例示した。大粒子の正極シートでは、 Li⁺がセパレータ側から Al 集電体まで移動する には、曲がりくねった経路となると考えられる。 一方、小粒子の正極シートでは、直線的な経路 でLi⁺がセパレータ側からAI集電体まで移動 できると考えられる。このため、小粒子の正極 シートでは、1) 電解液との接触面積の増加、2) Li⁺の短移動経路が特徴として挙げられる。

図2に大粒子および小粒子セルの異なる電流 レートにおける放電曲線を示す。小粒子セルの



Fig. 1 Sectional SEM images of positive electrode. (a): large particle, (b): small particle.



Fig. 2 Discharge curves of battery cells for large and small positive particles at different current rates $(0.2C \sim 3C)$.

放電容量は大粒子セルに比べて大きくなる。更 に、電流レートが大きくなるほど、大粒子に比 べた小粒子のセルの放電容量の増加量は大きく なる。即ち、正極活物質の小粒径化により放電 特性が改善されている。また、電流レートが大 きくなるほど放電特性の改善が顕著となる。例 えば、小粒子セルの 2C 放電時の容量は、大粒 子セルに比べ 15 mAh/g 程度大きくなった。こ の小粒径化による放電特性の改善効果は、上記 の1) と 2) が考えられる。

一次元シミュレータにより放電曲線をシミュ レーションした。電池の入力データとして、正 極活物質の粒径、正極内電解液中を移動する Li⁺の屈曲率を3水準で変化させた。放電条件 は高い電流レートとした。その結果、正極活物 質の粒径が異なっても放電容量に差異はなかっ た。一方、正極内電解液中を移動するLi⁺の屈 曲率が大きい程、放電容量の低下は顕著であっ た。即ち、高い電流レートの場合、正極シー ト内にある電解液中のLi⁺移動が律速となって おり、小粒径化による放電特性の改善効果は、 Li⁺の短移動経路が支配的であると考えられる。 次に、小粒子、大粒子からなる正極活物質を三 次元モデル化して Newman の基礎方程式に沿っ て計算した。図3にシミュレータによる電解液 および正極活物質内における Li⁺ の濃度分布を 示す。放電条件は高い電流レートとし、放電末 期(電圧:2.5V)の状態である。大粒子に比べ て小粒子での Li⁺ の濃度分布は電解液中、活物 質中とも平均化することを予想している。即ち、 高い電流レートの場合、正極シート内にある電 解液中の Li⁺ 移動が律速となっており、小粒径 化により Li⁺ の移動が容易となり、その濃度分 布が平均化していると解釈される。

大粒子、小粒子の正極シート断面と標準試料 のNi-K端のX線吸収スペクトル(XAS)を図 4 に示す。標準試料は NiO (2 価)、LiNiO₂ (3 価)で通常の透過 XAS で測定した。XAS のピー クエネルギーをフィッティングで算出し、ピー クエネルギーから価数への較正曲線を作成し た。大小粒子のスペクトルのピークエネルギー はLiNiO,に比べて高エネルギー側にシフトし ており、価数は3価以上である。また、XAS の立ち上がり領域(8270 eV~8280 eV)では、 小粒子の方が大粒子に比べて低エネルギー側に シフトしている。即ち、小粒子の方が低価数で Li 量が大粒子に比べて多くなっていることが わかる。これは、小粒子のセルの方が大粒子の セルに比べて容量が大きいことにも対応してい る。



Fig. 3 Lithium ion distribution in electrolyte and positive material for large and small positive particles, calculated by battery simulation.



Fig. 4 Ni K-edge XAS spectra of large and small positive particles. NiO and LiNiO₂ are references.



Fig. 5 Peak energy mappings of Ni K-edge XAS spectra in sectional positive electrode measured by 2-D XAS method. (a): large particle, (b): small particle.

二次元 XAS による大粒子および小粒子の正 極断面の Ni 吸収ピークエネルギー分布(∝ Ni 価数分布∝ Li 反応分布)を図 5 に示す。ピー クエネルギー分布で表示することで、Li反応 分布の可視化が可能となる。大粒子の正極断面 (a) では、Al 集電体側の Ni 価数が高く(Li⁺ 量: 小)、セパレータ側で Ni 価数が小さくなる(Li⁺ 量:大)分布が生じている。一方、小粒子の正 極断面(b)では、Al 集電体側およびセパレータ 側で Ni 価数に差異はなく、Li⁺ 分布は一様であ ることが判明した。これから、シミュレーショ ンによる予想が正しいことを検証できた。更 に、大小粒子の正極断面における Ni の吸収ピー クエネルギーの平均値は、各々8280.36 eV、 8280.17 eV であった。これに対応する大小粒子 の正極断面における Ni の平均価数は、各々 3.49 と 3.41 であり、その差異は 0.08 である。Niの 価数変化: 0.9、Coの価数変化: 0.5 を仮定し

た場合の理論容量は 153 mAh/g となる。これか ら、上記の Ni 価数の差異は 14 mAh/g となる。 これは、2C 放電時の大小粒子のラミネートセ ルの容量差(15 mAh/g)と同等である。即ち、 小粒径化により Li⁺の移動経路が短くなること で、高電流レート時の放電特性が改善されるこ とを実証できた。

今後の課題

本報告では、解体した正極断面の二次元 XASを計測したが、ラミネートセル平面の二 次元 XAS は、充放電しながらのその場計測が 可能となっている[1]、[8]。今後、平面側と断 面側の三次元でのLi反応分布の計測が期待さ れる。

- [1]山重寿夫他、第52回電池討論会予稿集, 4A08 (2011).
- [2] 平野辰巳他、SPring-8 産業利用報告書, 2012A (2012).
- [3] 横手達徳他、第53 回電池討論会予稿集, 3C21(2012).
- [4] 柴貴子、Star Japanese Conference 2012.
- [5] The Newman Research Group (http://www. cchem.berkeley.edu/jsngrp/).
- [6] Battery Design Studio (Battery Design LLC) (http://www.batterydesignstudio.com/).
- [7] M. Doyle et al., J. Electrochem. Soc., 140, 1526 (1993).
- [8] 平野辰巳他、SPring-8 産業利用報告書, 2012B (2012).

2011A5100, 2011B5100, 2012A5100 2012B5100

BL16XU

平行ビーム光学系を用いたX線マイクロ CT の開発 Development of X-ray micro CT system using parallel beam geometry

米山 明男、馬場 理香、上田 和浩 Akio Yoneyama, Rika Baba, Kazuhiro Ueda

株式会社日立製作所中央研究所 Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.

各種材料や生体組織の高空間分解能の三次元観察を目的として、平行ビーム光学系を採用した X 線マイクロ CT システムを開発した。本光学系は、放射光の高い平行性を利用し、サンプルを透過 した X 線を高空間分解能の画像検出器で直接検出する方法であり、数 mm 角の大きなサンプルをミ クロンオーダーの分解能で観察することができる。システムは新たに開発した画素サイズ 0.65µ m の顕微 X 線画像検出器と、最小ワーキングディスタンスが 5 mm のステージ系から構成される。木 材切片(樺)を対象とした試用観察を行った結果、約 3µ m の空間分解能で高精細な三次元像の取得 が可能なことがわかった。

キーワード:X線マイクロCT、高空間分解能、平行ビーム光学系

1. はじめに

X線の大きな特徴の一つとして、物質に対 する高い透過能がある。レントゲンやX線 Computed Tomography (CT)(コンピュータ断 層撮影)はこの特徴を利用して、物体内部を非 破壊に観察する方法であり、医療や製品検査を はじめとした幅広い分野で利用されている。本 手法を用いてミクロン以下の高い空間分解能 でサンプルを二・三次元観察する方法は「X線 顕微法」と呼ばれており、一般にはX線用光 学素子と組み合わせて実現されている。現在、 SPring-8など第3世代の放射光施設をはじめと した多くの放射光施設で実用化されており、ア ルミなどの金属材料[1]、木材[2]、及びセメン ト[3]など各種材料や生体試料[4]の観察に広 く利用されている。

上記顕微法では、フレネルゾーンプレート (FZP) や全反射ミラーなどを利用して、X線 の集光や結像を行い、高い空間分解能を実現し ている。しかし、X線領域における反射や屈折 角は数 mrad と非常に浅いために観察視野が大 きく制限され、最大でも 200 µ m 程度である。 このため、サンプルを直径 200µm以下に加工 する必要があり、測定対象が限定されることに 加え、サンプル全体を同時に観察できないとい う問題があった。

本研究では平行性の高い放射光の特徴を利用 した光学系(平行ビーム光学系)を採用するこ とによって、大視野(1 mm 以上)かつ高い空 間分解能(数µm)で観察が可能なX線マイク ロCTシステムの開発を行った。以下、本CT システムの構成と仕様等について概説した後、 放射光を用いて金属メッシュ及び木材切片を対 象とした試用観察を行った結果、及び得られた 画像から空間分解能を評価した結果について報 告する。

2. CT システム

平行ビーム光学系は、サンプルを透過した X 線を画像検出器でそのまま検出する方法であ り、X線用光学素子を利用しない。このため、 観察視野は入射 X線のビームサイズに依存し、 数 mm 角を確保することができる。一方、空 間分解能は画像検出器、及びサンプルと検出 器との距離(ワーキングディスタンス(WD)) に主に依存することになる。

Fig.1 に今回開発した CT システムの構成を示 す。本システムはサンプルの位置決めと回転を 行うサンプルステージ系(最小 WD が 5 mm)と、 高空間分解能の X 線画像検出器(X 線顕微画 像検出器)から主に構成される。SPring-8 に加 え PF や佐賀 LS など他の放射光施設での測定 にも対応できるように、ステージ系と検出器は 同一のベースステージ上に搭載し、容易に設置 と光軸合わせができるようにした。



Fig. 1. Schematic view of X-ray micro CT system using parallel beam geometry.

サンプルステージ系は、背景撮像のためにサ ンプルを光路に対して出し入れする電動 X ス テージ、サンプルの回転を行う電動θ回転ス テージ、サンプルと蛍光体との距離を調整する 手動Yステージ、及びサンプル中心を回転ス テージの回転中心に一致させるための手動 X-Y ステージから構成される。なお、放射光源は動 かすことができないために、本システムではサ ンプルを回転させて、各投影角の像を取得した。 この際使用した回転ステージの軸ぶれは数μm 以下であり、本システムでは大きな問題とはな らない。

X線顕微画像検出器は、蛍光板、顕微レンズ 系、及び sCMOS 撮像素子を採用した Andor 製 可視光カメラから構成される。検出器に入射し たX線は蛍光体で可視光に変換された後、レ ンズ系を介して撮像素子上に結像される。蛍光 板には厚さ 5μ m の GOS (Gd₂O₂S) 蛍光体を塗 布した直径 50 mm、厚さ 5 mm の石英ガラスを 用いた。本ガラス基板はレンズホルダーで固定 し、顕微光学系の対物レンズとの距離は焦点調 整用ステージにより像を確認しながらリモート で調整できるようにした。また、室内光による ゴーストを避けるために、蛍光体と対物レンズ 間には遮光カバーを設けた。

レンズ系には、対物レンズと結像レンズ間の 距離を任意に設定できる無限遠補正光学系(対 物レンズと結像レンズ間が平行ビーム)を採用 した。また、蛍光体を透過した高エネルギー X線による撮像素子の損傷を低減するために、 途中にミラーを設置して可視光だけを90度折 り曲げる構成にした。対物レンズの各倍率(5, 10,20倍)におけるピクセルサイズや視野等の 主な仕様をTable1に示す。

sCMOS カメラの素子サイズは 6.5 µ m 角、素 子数は 2560 × 2160 ピクセル、視野は 16.6 × 14.0 mm² である。ダイナミックレンジは 11 bit と 16 bit から選択可能で、16 bit 時における転 送レートはフルフレームで 100 fps(フレーム / 秒)である。素子の冷却方式として空冷と水冷 が選択可能で、水冷時は -40 度、空冷時は -30 度まで冷却することできる。

Table 1. Optical specifications of X-ray micro CT system

Magnification of object lens	Pixel size [µ m]	Field of view [mm ²]
5 ×	1.3	3.3 imes 2.8
$10 \times$	0.65	1.6×1.4
$20 \times$	0.325	0.8 imes 0.7

3. 結果および考察

構築したシステムを BL-16XU のマイクロ ビーム形成装置の下流に設置し、エネルギー9 keVのX線を用いて、Au 400 メッシュの観察 を行った。露光時間20秒の測定によって得ら れた投影像(プロジェクション像)(a)と、像 中に赤で示したラインのプロファイル(b)を Fig. 2 に示す。なお、蛍光体の放射線損傷を避 けるために挿入光源のギャップを最適値からず らし(デチューン)、強度を最大値の1/25 に低 減して測定を行った。 Au 400 メッシュの1周期の長さは 62.5 μ m で Au の幅は 30 μ m である。プロファイルから平 均すると約7 ピクセルで X 線強度が 25% から 75% まで変化していることがわかる。使用し た対物レンズの倍率は 10 倍であったので、4.5 μ m (= 7 × 0.65) の空間分解能が達成できて いることがわかる。



Fig. 2. (a) Projection image of Au mesh (#400). (b) Line profile of red line in projection image.

Fig. 3 には三次元計測によって得られた木材 切片(樺)の3次元ボリュームレンダリング像 を示す。CTのプロジェクション数は360度あ たり1800(0.2 度刻み)、各露光時間は5秒で ある。再構成計算には一般的なフィルタード バックプロジェクション法を用いた。使用し た木片の直径は最大1mm、長さ1mmである。 この結果から、導管や師管などの管構造を非常 に鮮明に可視化できていることがわかる。



Fig. 3. Thee-dimensional (3D) image of birch splinter.

Fig. 4. には Fig. 3. の断面像(a) と橙線で囲 んだ領域の拡大像(b) を示す。Fig. 3. と同様 に各管構造の壁を含めて鮮明に可視化できてい る。なお、(a) の右側に現れている斜めの白い 線は形成層と呼ばれる植物の構造である。



Fig. 4. (a) Sectional image of birch splinter and (b) the magnified image of orange square in (a).

Fig. 5 には、Fig. 4 (b) の拡大像に橙で示し たラインのプロファイルを示す。師管の境界に おいて強度が最も急激に変化している箇所(図 中の赤丸領域)では、最小から最大まで僅か4 ピクセルで変化していることがわかる。本測定 における実効ピクセルサイズは二次元撮像と同 じ 0.65μ m であるので、空間分解能は 3μ m (~ 0.65×4)を達成していることになる。



Fig. 5. Line profile of orange line indicated in Fig. 4 (b). The minimum width from bottom to top of CT value was 3 pixels corresponding to 3μ m.

CTでは様々な方向からサンプルを撮像し、 再構成と呼ばれる計算により断面像を再生して いる。このため、単純な投影撮像に比べて1素 子当たりの信号強度が投影数だけ(本測定では 1800倍)増加する。また、サンプル形状の影 響を受けて分解能が劣化することもない。以上 の利点により、投影撮像に比べて空間分解能が 若干向上していると考えられる。

4. まとめと今後の予定

以上の試用観察により本システムの視野は 1.5 mm 角(10 倍対物レンズ使用時)、空間分 解能は3~4µmであることが確認できた。今 後はポリマー等の有機材料をはじめとした各種 材料や、各種臓器や骨の切片など生体試料のミ クロンオーダーでの非破壊三次元観察を進めて いく予定である。また、アクリルファントムを 用いた密度分解能の評価も併せて行う予定であ る。

現在、空間分解能は蛍光体の厚さに主に依存 している。今後1µm以下の分解能を実現する ためには(1)より薄い蛍光体の利用、(2)吸 収が大きくX線の侵入深さが5µmの蛍光体の 利用の2通りが考えられる。両者の比較・検 討を行い、上記観察と併せて空間分解能の向上 も行う予定である。

- [1] T. Ohgakia, H. Todaa, M. Kobayashia,
 K. Uesugib, M. Niinomia, T. Akahoria,
 T. Kobayasha, K. Makiic, and Y. Arugac,
 Philosophical Magazine 86, 4417(2006).
- [2] A. Lareida, F. Beckmannm A. Schrott-fischer, R. Glueckert, W. Freysinger, B. Muller, J. Microscopy 234, 95 (2009)
- [3] S. Wieland, et al., Forest ProduCTs J. 55, 84(2005)
- [4] E. Gallucci, K. Scrivener, A. Groso, M. Stampanoni, and G. Margaritondo, Cement and Concrete Research 37, 360(2007).

2012B5120, 2013A5120

BL16XU

GaN 結晶の局所構造評価 Evaluation of micro-scale structure in GaN

平岩 美央里、劉 斐、梅谷 幸宏、柴田 聡 Miori Hiraiwa, Fei Liu, Yukihiro Umetani, Satoshi Shibata

> パナソニック株式会社 Panasonic Corporation

GaN 結晶中に存在する貫通転位やマイクロスケールでの結晶歪み、結晶軸の傾斜・回転(チルト・ ツイスト)のような局所構造変化に対する評価技術の一つとして顕微ラマン分光を検討した。成長 条件の異なる2つのGaN 結晶に対し、カソードルミネッセンス、放射光 XRD、顕微ラマン分光を 用いた評価を行った結果、マイクロスケールでの格子パラメータ(歪み、格子面傾斜等)の分布評 価に対し、顕微ラマン分光のA1(TO)モードの半値幅評価の有効性を見出した。

キーワード:GaN、顕微ラマン、CL、SR-XRD、格子定数、歪み

背景と研究目的

Ⅲ族窒化物半導体のエピタキシャル成長にお ける課題の一つとして、InGaN や AlGaN 等の 3元混晶の組成均質性の制御が挙げられる。

InGaN 混晶を用いた量子井戸発光において は、非混和性に伴う In 偏析により励起子の空 間的局在が顕著となる[1]、[2]。この励起子の 局在は、デバイスの発光特性に大きな影響を 与える。青色発光領域での InGaN 量子井戸で は In 偏析に伴う励起子局在により非輻射再結 合中心へのキャリア捕獲が抑制されるため、注 入キャリア密度が低い場合には高効率発光を示 す。しかし、一方キャリア密度が高くなると、 面内で最もポテンシャルが小さい領域に局在し ていたキャリアがオーバーフローすることで非 輻射再結合中心へ捕獲される確率が上がると報 告されている [3]。そのため、GaInN 量子井戸 層の高輝度化に向けては、GaInN 量子井戸層で の In 偏析によるポテンシャル分布の制御が特 に重要であると考えられる。青色発光組成領域 での InGaN 量子井戸における励起子の局在状 態はカソードルミネッセンス (CL) [4] や近接 場光顕微鏡 (SNOM) [5] による微小領域での 発光挙動の観察により評価されており、その領 域は数 10 nm 程度と報告されている。

InGaN等のIII族窒化物半導体混晶のエピタキ シャル成長において組成均質性に影響を及ぼす 原因としては、エピタキシャル成長条件に加え、 下地 GaN 結晶に存在する貫通転位やマイクロ スケールでの結晶歪み、結晶軸の傾斜・回転(チ ルト・ツイスト)の影響が考えられる[6]。こ れら欠陥のマイクロスケールでの欠陥評価手法 としては、カソードルミネッセンス(CL)や X線回折(XRD)が主流である。しかしCLで は転位分布状態や輻射性の欠陥の存在は評価で きるが、結晶パラメータ(結晶歪み、格子面傾 斜等)に関して情報を得ることは困難である。 また、X線回折(XRD)ではデバイスサイズ に対応したマイクロスケールでの結晶パラメー タ評価が難しいといわれている。

そこで本稿では、マイクロスケールでの結晶 構造評価として顕微ラマンの有効性を調査した。

実験

サンプルには結晶成長条件の異なる 2 つの GaN結晶(Sample 1, Sample 2)を準備した。また、 今回結晶状態の評価のために使用した分析手法 は以下の通りである。

<u>1. カソードルミネッセンス (CL)</u>

加速電圧 5 keV、試料電流値 1.5 nA の電子線 を用いて得られた非分光像 (パンクロ像)から、 ダークスポット (転位)の分布状態、密度を評 価した。測定は室温で行った。

2. 放射光 XRD (SR-XRD)

実験は SPring-8 BL16XU ハッチにて行った。 X 線エネルギーは 8 keV に調整した。8 軸ゴニ オステージに載せたサンプルから得られた回 折 X 線は、2 θ アームに取り付けた YAP 検出器 によって検出し、 ω のロッキングカーブを評価 した。入射 X 線のビームサイズは、サンプル 直前に設置されたスリットで、50 μ m × 50 μ m に整形した。

<u>3. 顕微ラマン分光 (micro-Raman)</u>

励起光源には He-Ne (633nm) レーザを使用 した。試料からのラマン散乱は 1800 gr/mm の 回折格子を通した後、液体窒素冷却タイプの CCD で検出した。

結果および考察

Fig. 1 に CL パンクロ像を示す。いずれの試 料もダークスポット数から見積もった転位密度 は~10⁵ cm-² と同程度であった。Sample 2 では ダークラインが c 軸方向に伸びている様子が確 認でき、試料間では結晶中の転位線の挙動は異 なっていると考えることができる。



Fig. 1 Cathodoluminescence image at room temperature (panchromatic mode)(a) Sample 1, (b) Sample 2

次に、SR-XRD 測定において、X 線を a 軸か ら入射した際に得られた 30-30 反射の ω ロッキ ングカーブを Fig. 2 に示す。Sample 1 のロッキ ングカーブには複数のピークが存在した。これ は現在の測定条件を考慮に入れると、Sample 1 が m 面の格子面の傾斜や m 軸の格子定数が非 連続に異なる領域がマイクロオーダーで分布し ている結晶である事を示唆している。これに対 し Sample 2 では 1 つのピークしか得られない 事からマイクロスケールでの局所的な m 軸の 傾斜や格子定数の分布が存在しないように見え る。



Fig. 2 30-30-reflection ω -rocking curves

次に顕微ラマンを用い、ラマン信号の面内分 布を評価した。ラマン評価では得られたラマン 信号の半値幅や波数から結晶化度や歪みの情報 を得る事ができ、ウルツ鉱型 GaN では、6本 の光学モード(A₁+E₁+2B₁+2E₂)から1次のラ マン散乱が期待される[7]。これまで GaN 結晶 に対しては E2 (high)モードの波数と転位密度 の相関が報告されている[8]。Fig. 1のCL 像か らも分かるように、今回準備した 2 試料(Sample 1、2)ではマイクロンスケールでの転位密度の 顕著な分布は見られないためか、E2 (high)モー ドの波数に分布は見られなかった。

Fig. 3 に顕微ラマンで得られた A1 (TO) モー ドの半値幅の a 軸方向に対する分布を示す。 Sample 1 では 10μ m ~ 20μ m の周期で半値幅が 分布するのに対し、Sample 2 では数 μ m 程度 の周期で分布している事が分かった。E2 (high) モードの波数に分布は見られなかったことを 考慮すると、今回の顕微ラマンで得られた A1 (TO) モードの半値幅の分布は、転位密度以外の情報を反映していると考えられる。



Fig. 3 Mapping of FWHM in A1 (TO) measured step wisely along the <1-210> direction (a) Sample 1, (b) Sample 2

SR-XRDの結果から得られた考察と同様に、 Sample 1 ではマイクロオーダーでの結晶パラ メータ(歪み、格子面傾斜)の非連続な分布が 存在する事を顕微ラマンで得られる A1(TO) モードの半値幅の分布も評価していると考えら れる。さらに、SR-XRDで分布が存在していな い、Sample 2 においては、顕微ラマンの A1(TO) モードの半値幅の評価により、今回の SR-XRD 測定条件下では検出不可能であった小さなス ケールでの結晶パラメータ(歪み、格子面傾斜) の分布を確認できていると考えられる。

まとめ

顕微ラマンによって得られる A1 (TO) モー ドの半値幅の評価により、GaN 結晶中に存在 するマイクロスケールでの格子パラメータ(歪 み、格子面傾斜)の分布を感度良く捉えられる 可能性を見出した。

- [1] S.Chichibu, T. Sota, K.Wada, and S.Nakamura, J. Vac. Sci. Tech, B 16,2204(1998)
- [2] S.Chichibu, A.Uedono at.el., nature material, vol.5,810(2006)
- [3] 橋谷亨、金田昭男、船戸充、川上養一、IEICE technical Report, ED2009-136, CPM2009-110, LQE2009-115(2009-11)
- [4] S.Chichibu, K.Wada, and S.Nakamura, *Appl. Phys.lett.***71**,2346(1997)
- [5] 金田昭男、船戸充、川上養一、成川幸男、 向井孝志、*O plus E*, vol.27, No.27(2005)
- [6] S.F.Chichibu, M.Kagaya, at.el. Semicond. Sci. Technol. 27,024008 (2012)
- [7] H.Harima, J.Spc.Mat.Sci., Japan, 51, 983(2002)
- [8] J.S.Song,H.Rho,M.S.Jeong,J.W.Ju and L.H.Lee, *Phys.Rev.B* 81, 233304 (2010)

2012B5420, 2013A5420

BL16B2

In-situ XAFS を用いたリチウムイオン電池の充放電過程における 遷移金属の電子状態変化解析 Electronic structure analysis of transition metal during charge-discharge process in Li-ion battery by using in-situ XAFS

大園 洋史 Hiroshi Ohzono

パナソニック株式会社

Panasonic Corporation

リチウムイオン電池の高エネルギー密度・低コスト化を実現する次世代材料の候補であるリチウム過剰固溶体正極材料(xLi₂MnO₃-(1-x)LiMO₂)について、In-situ XAFS 測定により充放電過程における反応機構を解析した。電池の充電に伴い、Ni、Coのスペクトルは全体が高エネルギー側へシフトしているのに対し、Mnのスペクトルがピークトップは高エネルギー側へシフトするが、ピークの中間点付近は低エネルギー側へシフトする結果となった。これらの結果より、Mnは局所構造が変化するのみで価数変化は起こっていないと考えられ、充電に伴う遷移金属の電荷補償は主にNi、Coが担っていることが明らかになった。

キーワード: In-situ XAFS、リチウムイオン電池

背景と研究目的

リチウムイオン二次電池において、充放電過 程における正極活物質中の遷移金属イオンの電 子状態を解析することは、その電池の充放電特 性・サイクル特性など電池の性能評価をする上 で重要である。これまで、様々な充電率(SOC) にて XAFS 分析を行う場合、各 SOC に対応す る数の電池を準備し、その SOC まで充電を行っ た後分解し、試料としていた。その場合、準備 する試料の数が多いことや、分解に手間がかか るといったデメリットがあった。

今回、X線が透過するよう、負極にLi箔を 用いたパウチ型モデルセルを作成し、実際に充 放電させながら XAFS 測定を行うことを試み た。これにより、準備する試料は1セルのみで あり、分解の手間もかからなくなる。分析を 行ったセルの正極材料には、従来の正極活物質 LiCoO₂に比べ、高容量・低コスト材料として 期待されているリチウム過剰固溶体型正極材料 xLi₂MnO₃-(1-x) LiMO₂[1]を用い、充電過程に おける遷移金属 M (=Mn,Co,Ni) の電子状態解 析を行うこととした。

実験

正極材料にLi_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂を用いてパ ウチ型モデルセルを作製し、1 サイクルの充放 電を行い測定試料とした。Fig. 1 に充放電挙動 と測定点を示す。



Fig. 1 Charge-discharge behavior of the Li-rich layered cathode Material

XAFS 測定は、Mn,Co,Ni それぞれの K 殻に ついて、QXAFS モードで透過法にて行った。 測定のエネルギー範囲は XANES 部分を含む約 100eV 程度で、測定時間は 20sec / 1 スペクト ルとした。

結果および考察

Fig. 2 ~ 4 に Ni-K、Co-K、Mn-K の XANES スペクトルを示す。Ni のスペクトルを見ると、 充電に伴いスペクトル全体が高エネルギー側に シフトしている。この傾向は Co にも見られて いる。これより、充電に伴う電荷補償は Ni,Co



Fig. 2 Ni K-edge XANES spectra



Fig. 3 Co K-edge XANES spectra



Fig. 4 Mn K-edge XANES spectra

が行っていると考えられる。一方で、Mnのス ペクトルを見ると、充電に伴いピークトップは 高エネルギー側へシフトしているが、ピークの 中間点付近は低エネルギー側へシフトしてい る。これは充電に伴って局所構造が変化し、そ れに伴う電子状態変化が反映されているもので あり、価数変化は起きていないと考えられる。

今後の課題

今回、X線を透過するよう調整したパウチ型 モデルセルを作成し、QXAFSモードでXANES 付近のみ測定を行うことで、充放電しながらの 複数元素のXAFS測定に成功した。これにより、 正極活物質が多元系の場合でも同時に電子状態 の解析が可能となった。ただし、測定プログラ ムに若干の不備があり、連続測定が途中で中断 することがあったため、今後の検討課題とした い。

参考文献

[1] C. S. Johnson, J-S. Kim, C. Lefief, N. Li, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *Electrochem. Commun.*, 6, 1085 (2004).

2012A5121, 2012B5121

BL16XU

リチウムイオン電池正極材料のマイクロ XAFS 解析 Micro XAFS Study on the Cathode Material for Lithium-ion Batteries

神前 隆、岡野 哲之 Takashi Kouzaki, Tetsuyuki Okano

> パナソニック株式会社 Panasonic Corporation

リチウムイオン電池の正極極板内の特定活物質粒子の充電深度を評価する手段の一つとして、X 線マイクロビームを用いた蛍光 XAFS を、大型放射光施設 SPring-8 の BL16XU で実施した。目的の 活物質粒子を確実に捉えるため、SEM による位置情報の確認と、物理的なマーキングを実施し、そ の結果、目的の活物質粒子の一つ一つの充電深度の評価を可能とした。本報の正極極板内では、活 物質粒子間で最大で 40% 程度の充電深度の分布があることを明らかにした。

キーワード:リチウムイオン電池、正極、X線吸収微細構造、X線マイクロビーム、蛍光X線

背景と研究目的

リチウムイオン電池は、現在スマートフォン やノートパソコン等のモバイル用途で広く普及 しているが、今後は車載や家庭用蓄電池用途へ 使用が拡大されつつあり、環境・エネルギー事 業のキーデバイスとして注目されている。従来 に比べ、要求されるエネルギー量は大幅に増大 しており、寿命が数年レベルから10年レベル と長くなるとともに、室内から屋外でも使用さ れるなど、高エネルギー・高パワー密度化、長 寿命化、高温・低温動作特性向上、高安全性等 の性能向上が求められている。

特に、車載用途リチウムイオン電池において、 技術的には充放電の繰り返しによる容量低下の 抑制と低抵抗な高速動作特性の確保が大きな課 題である。例えば、高速充放電を繰り返すこと により、正極極板内に過負荷部分が発生して、 容量劣化の加速が起こると考えられている。そ の対策を講じるためには、極板内の反応分布を 評価することが極めて重要である。

ー般的に実用化されているリチウムイオン電 池の極板合剤膜厚が数 $10\mu m \sim 100\mu m$ 程度で あるため、深さ方向の反応分布を解析するため には、 $\mu m \nu$ ベルの空間分解能での評価技術が 必要である。近年、高輝度かつ微小な光源を持 つ放射光施設を利用することで、極板深さ方 向の分布解析が可能となってきている。我々 は、極板内の反応分布を評価するために、μm レベルの解析手法開発に取り組んでおり、解析 手法の一つとしてX線マイクロビームを用いた XAFS 法 [1] を検討している。これまでに電位 緩和過程のモデル実験を行い、局部的に生じた 電位勾配により Li イオン拡散が起こることを 明らかにしてきた [2]。本報では、活物質粒子 間で充電量の相違が生じている正極極板を、断 面方向から特定の活物質粒子の XAFS 測定を 行い、粒子一つ一つの充電量を算出した結果を 報告する。

実験

LiNiO₂系材料を正極電極にしたセル電池を 作製し、電極内で充電量にムラが生じる条件で 充放電したものを分解し、洗浄した。その正極 極板をドライ環境雰囲気下で破断し、その破断 面を最終的にArイオンで平滑化したものを測 定試料とした。目的の活物質粒子を特定するた め、予めSEMで、試料端からの距離、および 試料表面からの距離をµmレベルで算出した試 料1と、また、同様に位置情報を算出した後、 観察場所近傍に約20µmのマーキングを施した 試料2を準備した。ここでのマーキングは、ガ ラスマイクロプローブを用いて、活物質の一部 を力学的に切削して窪みをつけ、物理的目標を 形成する方法を採用した。

測 定 は、SPring-8 BL16XU に お い て、 Kirkpatrich-Baez 配置の楕円筒ミラーで集光し た 0.45µm×0.50µmの X線マイクロビームで 行った。蛍光 X 線の検出にはシリコンドリフ ト検出器を用いた。充電深度(SOC: State of Charge) が0%、20%、40%、60%、80%お よび100%の単層の正極電極を準備し、Niの 価数と XANES 吸収端エネルギー値の相関をあ らかじめ確認した後、Ni-K線での蛍光 XAFS 法で充電深度(Niの価数評価)を測定した。 今回は、試料の薄片化をせず、試料作製が比較 的容易な片側断面試料で測定を試みたため蛍光 XAFS 法を採用した。 蛍光 XAFS 法は蛍光 X 線を利用するもので、スペクトルが歪みやすい 欠点があるものの、透過法に比べ高感度で測定 できる利点がある [3]。

結果および考察

Fig.1 に、試料1の測定箇所を記した蛍光X 線強度マッピング像を、Fig.2 にそのXANES スペクトルを示す。蛍光X線強度マッピング 像では、活物質粒子の輪郭が浮かび上がってお り、目的の活物質粒子を選択して評価すること が可能であることを示している。しかし、活物 質粒子A、BおよびC間での充電深度の相違 は確認されたが、SEMで得られた像と蛍光X 線強度マッピング像の画像は一致せず、目的の 活物質粒子を特定できなかった。これは、二次 電子に比べて、蛍光X線の脱出深さが大きく、 蛍光X線強度マッピング像では断面奥からの



Fig. 1. The cross-sectional image of sample1 using the X-ray fluorescence mapping.



Fig. 2. Ni-K XANES spectrum of sample1 at each particle.

情報も重なって得られるため、SEM とは異なる像になったと考えられる。

Fig.3 に物理的マーキングを施した試料2の 蛍光X線強度マッピング像と同一箇所の光学 顕微鏡像を示す。光学顕微鏡像では明瞭に識別 できるマーキング箇所が、蛍光X線強度マッピ ング像ではあまり明瞭に見えていない。これ は、今回施した窪みが浅かったため、窪み底部 からの蛍光X線があまり吸収を受けずに検出 器に届いたため、他の領域との識別が明瞭では なかったと考えられる。しかし、幾分かは強度 が低下しており、SEMで予め算出しておいた 位置情報と合わせて、目的の活物質粒子を特定 することに成功した。



Fig. 3. The cross-sectional image of sample2. (a) is the optical microscope image. (b) is the particle position on the X-ray fluorescence mapping image.

Fig.4 に、目的の活物質粒子を一つずつ XAFS 測定した結果を示す。活物質粒子毎にス ペクトルのシフト量が異なることがわかった。 その XANES スペクトルのシフト量から算出し た充電深度を Table.1 に示す。活物質粒子間で 充電深度に相違が認められ、最大で40%程度 の差があることを明らかにした。また、充電深 度に関して、表面側が小さく、集電体側が大き い傾向が見られた。これは、急速放電の場合、 負極に近い活物質では、ある程度 Li イオンが 拡散するが、集電体に近い活物質では、放電速 度に対して、Li イオンの拡散が鈍化する可能 性を示唆していると考えられる。



Fig. 4. (a) Ni-K XANES spectrum of sample2 at each particle. (b) is a enlarged view of (a).

spectrum.				
Grain Number	State of Charge (%)			
1	44.3			
6	53.4			
2	53.4			
3	57.9			
4	57.9			
5	83.8			
8	84.5			

86.6

Table 1. State of charges converted by Ni-K XANES

今後の課題

7

今回見出された粒子間での充電深度の差は、 予測よりも小さい値であった。これは、測定し ている粒子近傍の隣や奥など他の粒子からの励 起および吸収による影響で、XANES スペクト ルシフト量が平均化され、充電深度の差が見か け上、小さくなった可能性が考えられる。従っ て、X線マイクロビームを用いた蛍光X線 XAFSにおける、試料の情報深さやその拡がり について更なる議論が必要と考えられる。

謝辞

本測定において、多大なるご指導を賜りまし た大阪大学・高橋昌男准教授に感謝致します。

- [1]山重寿夫、佐藤健児、高梨優、高松大郊、 藤本貴洋、茂木昌都、折笠有基、村山美乃、 谷田肇、荒井創、松原英一郎、内本喜晴、 小久見善八、第51回電池討論会講演予稿集、 3A20, p.69 (2010)
- [2] 岡野哲之、神前隆、サンビーム年報・成果集、 Vol.2, p.79-p.81 (2012)
- [3] 太田俊明編著、「X 線吸収分光法 -XAFS とその応用 -」、アイピーシー (2002)

2011B5390, 2012B5390, 2013A5391

BL16B2

リチウムイオン電池用 LiMn₂O₄ 正極の保存特性と XAFS 解析 Storage property and XAFS analysis of LiMn₂O₄ cathode for lithium ion batteries

西嶋 学、濱名 雅之、齋藤 崇実、新田 芳明 Manabu Nishijima, Masayuki Hamana, Takamitsu Saito, Yoshiaki Nitta

> 日産自動車株式会社 Nissan Motor Co., Ltd.

リチウムイオン電池用正極の一つである LiMn₂O₄ を用いて種々の充電状態(以下 SOC: State of Charge)における高温保存試験を行い、試験後 LiMn₂O₄ の Mn *K*-edge XAFS 測定(透過法、及び転換電子収量法)を行った。吸収端エネルギーから得られたバルクと表面の Mn 価数情報から、低 SOC にて保存した試料は Mn 溶出に伴いバルクの Mn 価数が増加し、一方で表面には低価数状態の Mn 種の存在が示唆された。

キーワード:リチウムイオン電池、正極、XAFS

背景と研究目的

リチウムイオン電池用正極の一つである Li Mn_2O_4 は安全性やコスト面に優れることから 広く研究され、一部実用化されている。しかし ながら、Li Mn_2O_4 正極は高温動作時に Mn 溶出 を伴う電池特性の低下が知られており [1]、特 に $Li_xMn_2O_4$ 中の Li 組成 x が 0.7 ~ 0.85 付近の 低 SOC 時に顕著となる [2][3]。本現象を抑制す る方法として Mn の一部異種金属への置換や比 表面積の縮小といった数々の方策がこれまで報 告されている。

しかしながら、 $LiMn_2O_4$ が低 SOC 時に Mn 溶出と容量低下が顕著となる要因については 種々の報告があるが、容量低下後の $LiMn_2O_4$ におけるバルク状態と表面状態の関係性につい ては未だ理解されていない。

本実験では LiMn₂O₄ において保存時の SOC が正極の電気化学特性、及び正極活物質のバル クと表面に与える影響を調べることを目的とし た。LiMn₂O₄ を種々の SOC において、Mn 溶出 を加速させるために高温保存試験を行い、試験 後 LiMn₂O₄ の電気化学特性、及び XAFS 測定 を行った。XAFS 測定においては透過法と転換 電子収量法を併用することで、バルクと表面に おける状態の差異を調べた。

実験

試験に使用する正極は市販の LiMn₂O₄、導電 助剤、ポリフッ化ビニリデンを 90/5/5 の混合 比として作製した。電気化学測定を行うため、 上記正極、負極に Li 金属、電解液に 1M LiPF₆ EC+DEC を用いたコインセルを作製した。

電流値は0.2C、電圧範囲は3.0-4.25V(vs. Li/Li⁺)として充放電試験を2サイクル行った後、SOC0%(Li_x[Li_{0.07}Mn_{1.93}]O₄として、x=1.00)、SOC25%(x=0.8)、SOC50%(x=0.6)、SOC75%(x=0.4)、SOC100%(x=0.2)にそれぞれ設定し、上記コインセルの65°C、60日間の高温保存試験を行った。高温保存試験後、再度充放電試験を行い、容量回復率を測定した。その後、3.0Vをカットオフ電圧として放電を行い、放電状態としたコインセルを不活性雰囲気下で解体し、正極試料を取り出した。

XAFS は SPring-8 の BL16B2 に て 行 っ た。 Mn K-edge XAFS を 透 過 法 と 転 換 電 子 収 量 (CEY) 法によって測定し、遷移金属の電子状態 を調べた。バルク情報が得られる透過法と表面



Fig. 1 Relation of capacity recovery rate and storage period at $65^\circ\!\mathrm{C}$.

近傍の情報が得られる CEY 法を併用すること で、Mn 価数状態の表面深さ情報を得ることが できる。吸収端エネルギーは規格化された吸光 度が 0.5 となるエネルギー値として算出した。

結果および考察

図1に保存日数と容量回復率の関係を示す。 SOC0%、75%、100%保存試料は60日後におい ても約95%の容量回復率を維持したのに対し、 SOC25%、50%保存試料は特異的に容量回復率 が低下した。一般的にSOCが高いほど正極電 位が高いため、結晶構造の不安定性や、電解液 との副反応の起きやすさから、保存条件とし ては厳しいと考えられるが、LiMn₂O₄は特に低 SOCにて特異的にMnが溶出することが知られ ており[2][3]、本実験に用いた市販LiMn₂O₄に おいてもSOC25%保存時にMn溶出が大きいこ とを確認していることから、今回みられた容量 回復率低下と関連していると考えられる。

図2に保存試験時のSOCと、透過法・CEY 法におけるMn-K XAFSの吸収端エネルギー の関係を示す。透過法においては、SOC25%、 SOC50%保存試料は、放電をしているにも関わ らず他の試料と比べて吸収端エネルギーが大き く、バルクのMn平均価数が高いことを示す。 容量回復率低下とMn平均価数上昇に相関性が 認められたことから、SOC25%、SOC50%保存 試料はMn溶出に伴い、16d サイトのMnが一



Fig. 2 Relation of Mn-*K* absorption edge energies and storage SOC after the storage test at 65° C for 60days.

部欠損したスピネル構造へ変化したと推察され、redox 可能な Mn³⁺ が減少したために充放電 容量が減少し、Mn 平均価数が増加したと考えられる。

一方、表面情報を得る CEY 法においては、 容量回復率の低い試料ほど吸収端エネルギー が低く、透過法の結果と逆の傾向となった。 SOC25%、SOC50% 保存試料は溶出した Mn の 影響により、表面近傍に低価数状態の Mn 種が 存在していると考えられる [4]。

今後、充放電曲線の形状や XRD パターンから、本現象の詳細について考察を進める予定である。

- [1] Y. Xia, Y. Zhou, M. Yoshio, J. Electrochem. Soc., 144, 2593, (1997).
- [2] G. Li, A. Yamada, Y. Fukushima, K. Yamaura, T. Saito, T. Endo, H. Azuma, K. Sekai, Y. Nishi, *Solid State Ionics*, **130**, 221, (2000).
- [3] H. Kobayashi, H. Sakaebe, K. Komoto, H. Kageyama, M. Tabuchi, K. Tatsumi, T. Kohigashi, M. Yonemura, R. Kanno, T. Kamiyama, *Solid State Ionics*, **156**, 309, (2003).
- [4] M. Hirayama, K, Suzuki, K. KyungSu, S. Taminato, H. Ido, R. Kanno, K. Tamura, *Battery* symposium in Japan, 4H21, (2011).
2011B5380, 2012A5380, 2012B5380, 2013A5380

BL16B2

放射光を用いたリチウムイオン二次電池正極材料の劣化構造解析 Crystallization analysis of the cathode material for Li-ion batteries by XRD XAFS/XRD

吉田 泰弘、森本 譲太 Yasuhiro Yoshida, Jota Morimoto

日亜化学工業株式会社 NICHIA Corporation

リチウムイオン二次電池には充放電特性・安全性等の様々な特性向上が求められている。そのための正極材料としてLi (NiCoMn) O₂が携帯電話や自動車用として使用されており、常に性能向上に関する研究が行われている。電池材料の XAFS・XRD 測定を行い詳細な構造を明らかにすることは、 電池の特性向上を検討する上で非常に重要であると考えられる。今回、Li (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}) O₂の劣化 挙動について XAFS 測定による正極劣化挙動の検討を行ったため報告を行う。測定は、単板セル(負 極:C) について、高温保存、サイクル挙動を調べ、容量劣化のあったセルについて正極板を取り出 し、AI ラミネートに封入したまま透過 XAFS 測定を行い、また電極表面に付いてはラミネート開封 後速やかに He 雰囲気中で転換電子収量法 XAFS 測定を行った。

キーワード:リチウムイオン二次電池、劣化、XAFS、XRD

背景と研究目的

リチウムイオン二次電池は携帯電話をはじ めとした様々な電源として使用されており、近 年は車載用としても使用されるようになって きた。そのためリチウムイオン二次電池には充 放電特性・安全性等の様々な特性向上が求めら れている。実際に正極材料として Li (NiCoMn) O₂が使用されており、常に性能向上に関する 研究が行われている。電池材料の劣化挙動を 知ることは電池の性能向上を検討する上で非 常に重要であると考えられる。

リチウムイオン二次電池の劣化は、主に容量 低下という現象に収束される。その原因につい て細分化した場合、正極・セパレータ・電解液・ 負極など様々な部位の劣化が考えられ、どれ か一つでも機能が低下すると容量は低下する。

近年、リチウムイオン二次電池はエネルギー 密度を向上させるために高電圧化が進んでお り、高電圧下の充放電は電池の劣化を促進さ せやすいことがわかっている。我々は高電圧 下でも劣化の少ない正極材料を提供すること が必要と考えており、そのために劣化がどの ように起きるかを調べることは、特性改良の 為には無くてはならないプロセスであると考 えている。

そこで今回、電池の容量が低下する様々な 条件を電池に与え、容量劣化したセルから正 極を取り出し、バルク全体として透過XAFSを、 極板表面の状態として転換電子収量法を行う ことにより正極材料の構造劣化について検討 を行った。

また、劣化について詳細に確認するために プリエッジ直前に見られる、空軌道のピーク を見ることで、正極の電子状態を確認したい と考えたが、ピークがブロードであり現状で は XANES プロファイルに邪魔されて見えない 状態である。

簡易的に分解能を上げることができないかミ ラーで跳ね上げられたビームのエネルギー分布 について確認を行ったため、合わせて報告する。

実験

測定の概要を Fig.1 に示す。通常の透過 XAFS 配置に於いて、サンプルは 50μ m Al 箔上に正極 (Li (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂)、 14μ m Cu 箔上に負極(C) を塗布し、セパレータ・電解液と共に Al ラミネー トに封入し、満充電状態で高温保存及び、サイ クル経過後の電池を放電し、取り出した正極に ついて XAFS 測定を行った。

①高温保存試験

電池は4.5V60℃高温保存下で24時間以上放 置し、容量劣化が起きた極板を使用しXAFS測 定を行った。

②高温サイクル試験

60℃環境下で、4.2V-3Vの1C(1Cは1時間 で放電できる電流値)サイクルを行い、容量低 下が見られたサンプルについて、完全放電後、 極板を取り出し、XAFS 測定を行った。

③高温・高電圧サイクル試験

45℃~60℃環境下で4.4V-3Vの2Cレート でサイクルを行い、容量低下が見られたサン プルについて、完全放電後、極板を取り出し、 XAFS 測定を行った。



Fig. 1 Capacity retentuion profiles with various charge/ discharge conditions

④プリエッジピークの確認

プリエッジ低エネルギー側の空軌道由来の小 さなピークは各元素の電子状態を表すため、明 確に分離が出来れば XAFS 解析結果と合わせ て価数評価が可能と考え、ミラーで跳ね上げた ビームをスリットで細く切り取り、簡易的な高 分解 XAFS を試みた。

結果および考察

①高温保存試験

4.5V で長期間保存し電池として容量が出な くなった正極においても、バルクと表面での EXAFS についての差は得られ無かった。

結果については割愛する。

②高温サイクル試験

充放電で容量維持率に大きな差があった条件下で XAFS 測定を行ったが、完全放電後の XAFS プロファイルは、バルク・表面共に全く 差は見られなかった。従って、充電条件 4.2V は正極構造を破壊出来るような条件では無いと 考える。



Fig. 2 XANES profiles with various charging conditions

③高温・高電圧サイクル試験

4.4V まで充電電圧を上げた場合、容量低下 と共に Ni の XANES 曲線に大きな変化が見ら れた。(Fig.3)

バルクと表面の差は確認できなかった。



Fig. 3 XANES profiles with various charging conditions at High Voltage cycles.

また、XAFS 解析の結果、サイクル経過の容 量低下に伴って、Ni-O 結合距離にも変化が見 られた。更にバルクと表面でも差が確認できた。



Fig. 4 Relations between Capacity fall and distances of Ni-O

この XANES 及び XAFS の挙動は Co や Mn では確認されておらず、過去の試験結果であ る In-SituXAFS における充電時の挙動に非常に 近いことから、高電圧における容量低下は正極 が完全に放電出来なくなっていることを示差す る。

④プリエッジピークの確認

ビームをミラー跳ね上げの方向に向かって 100 µ mスリットを切った結果を Fig.4 に示す。

エネルギー位置が変化していることからビー ム内にエネルギー分布を持つことはわかった が、ピーク形状は全く変化が見られなかった。

簡易的に高分解測定が出来たかどうかは不明 である。



Fig. 5 Pre-Edge profiles for every point in a beam

まとめと今後の課題

本課題の結果、高電圧領域でサイクルを行わ ない限り、正極材料は簡単に構造を損なわない と考えられる。

また、正極が劣化する高電圧化での充放電に おいても別組成になる訳ではなく、Liイオン が完全に戻り切らなくなることがわかった。

また、極板表面の方がその傾向はより顕著に 表れていることが確認できた。

これらのことは、極板の内部と表面の間でイ オンの授受を阻害する様な現象が起きていると 考えられる。

今回の試験で得られた知見は電池材料の劣化 メカニズムを評価するにあたり非常に重要なパ ラメーターであり、詳細を検討していきたい。 2012B5080

BL16XU

LED 高品質化に向けた AIN バッファ層の影響評価 Evaluation of AIN buffer layers for fabrication of high quality LEDs

吉成 篤史、宮野 宗彦、榊 篤史、川村 朋晃

Atsushi Yoshinari, Munehiko Miyano, Atsushi Sakaki and Tomoaki Kawamura

日亜化学工業株式会社 NICHIA Corporation.

LED を構成するエピ膜の結晶性と発光特性の相関メカニズム解明のため、サファイア基板上に異なる条件で成長させた AlN バッファ層と、AlN バッファ層上に成長させた GaN 薄膜をマイクロ X線回折法により評価した。AlN (0004) 面、GaN (0004) 面のω/2θスキャン結果より、測定領域における格子定数の分布変化、引っ張り応力の有無、ωスキャン結果より結晶面の傾き分布の差異が見られた。さらに AFM による表面観察により、結晶性の差異によってモフォロジーが大きく変化することが確認され、格子不整合に起因する応力がモフォロジーに影響することが明らかとなった。

キーワード:窒化物半導体、マイクロX線回折法、AINバッファ層、LED

背景と研究目的

InGaNを発光層とする III-V 族窒化物半導体 を利用したデバイスは、近年の電力事情などの 影響により利用分野が急速に拡大し、一般照明、 自動車のヘッドライト、液晶ディスプレイの バックライトなどに多く使用されている。2020 年東京オリンピック開催がきまり、新型 TV の バックライト用途やスタジアムにおける屋外用 大型ディスプレイなどへの利用も大きく期待さ れている。利用拡大の背景には、省電力性を維 持したままの低コスト化、発光効率の向上、高 出力化などが挙げられる。近年では利用拡大に 際し利用環境の拡大もあり、様々な状況下での 安定した発光も求められている。

InGaN系を用いた市販のLEDはc面基板上 に形成した量子井戸型構造を採用しており、成 長方向に対して極性構造となる。特にGaN結 晶では極性に起因するピエゾ電界のためバンド 構造のずれが生じ、再結合確率および発光効率 の低下が生じる。一方でピエゾ電界が発生しな い半極性基板[1]、[2]、無極性基板[3]、[4]、[5] を用いたLEDの開発も積極的に行われている が、良質な薄膜結晶が得られておらず、高効率 デバイスの実現には至っていない。このため当 面は c 面基板を利用した InGaN 系 LED の効率 向上が急がれるが、c 面 LED においても結晶 性の改善の余地は依然として残されており、発 光効率の向上には発光特性と結晶性の相関メカ ニズムの解明が必要不可欠となる。

そこで本課題では下地層であるAINバッファ 層の結晶性がAINバッファ層上のGaN薄膜 の結晶性、モフォロジーに与える影響をXRD 測定、AFM観察により評価した。測定試料の AINバッファ層の膜厚が約35nmと非常に薄い こと、基板の反りと結晶性を独立に評価する必 要があることを考えるとラボのXRD回折計で は強度不足により測定が困難である。さらには 得られる回折線の半値幅は数十秒台と非常に シャープであり差異を見出すには高い分解能が 必要なため、平行性、輝度の高い放射光を用い て回折実験を実施した。

実験

実験はBL16XUのHUBER製8軸回折計を 用い、2種類のGaN/AIN試料(A,B)のAIN (0004)、GaN(0004)、AIN(10-14)反射を ω /2θスキャンおよびωスキャンにより測定した。AlN および GaN は 3inch ウエハ上に有機 金属気相成長法 (MOCVD) により作製した。 10keV (1.24 Å) のビームを H:10 μ m × W:10 μ m に成形し、入射方向は GaN 層の m 軸方向 に平行とした。検出器には YAP 検出器を用い た。2 θ アーム長とスリットサイズから計算さ れる2 θ 方向の角度分解能は1.3arcsec であった。 Fig. 1 にレイアウトを示す。また結晶構造とモ フォロジーとの相関を確認するため AFM 観察 も実施した。



Fig. 1 Photograph of measurement system.

結果および考察

Figure 2 にサンプル A, B の AlN バッファ層 の (0004) 反射のω/2θスキャン、ωスキャン プロファイルを示す。なお横軸は Bragg ピーク





Fig. 2 AlN(0004) profiles of (I) $\omega/2 \theta$ scan, and (II) ω scan.

を0としてある。サンプルA,BともにBragg ピーク角度に変化がないことから、成長方向の 平均格子定数は同程度と考えられる。

一方、サンプルBのω/2θスキャン、ωスキャンともに半値幅はAより狭く格子定数および 反射面の傾きの分布が小さいことがわかる。

次に AlN バッファ層上に成膜した GaN 層 (0004)面のω/2θスキャン、ωスキャンプロファ イルを Fig. 3 に示す。





Fig. 3 GaN(0004) profiles of (I) $\omega/2\theta$ scan, and (II) ω scan.

サンプルA, BともAlN バッファ層と同様に ピーク角度に変化が無く GaN 層においても平 均格子定数は同等であった。半値幅が狭くなっ ていることから、基板との格子不整合による結 晶性の低下が AIN バッファ層によって緩和さ れ、結晶性が改善されていることが判る。しか しながら、サンプルΑのω/2θスキャンプロ ファイルにおいて低角度側にショルダーが見ら れ、c 軸方向に引っ張り応力を受けた結晶領域 の存在が示唆される。さらにωスキャンにおい ては、GaNの半値幅が AlN バッファ層よりも 非常に小さくなっている。これはシングルドメ インに近い構造であることを示している。なお サンプルAではBに比べ半値幅が広く、また マルチピークを示しており、サンプル A はマ ルチドメインにより構成されている可能性を示 唆している。

次に面内方向の情報を得るため c 軸情報に 加え、a 軸情報を含んだ(10-14) 面 GaN 層 ω /2 θ スキャン、 ω スキャンを Fig.4 に示す。両 サンプル共に(0004) 面に比べ、a 軸情報を含 むため半値幅は多少大きくなっている。AIN、 GaN(0004) 面と同様に、ピーク角度は同じだが、 サンプル A はサンプル B よりも半値幅が広く 格子定数、結晶面の傾きの揺らぎが大きい。



Fig. 4 GaN(10-14) profiles of (I) $\omega/2\theta$ scan, and (II) ω scan.

さらにサンプル A の ω スキャンは低角度に ショルダーを持ったピークとなっており、一方 向に傾いたドメインの存在、あるいは測定領域 内において深さ方向にチルトまたはツイストが 大きい領域の存在を示唆している。

結晶性とモフォロジーの相関解明のために実施した AFM 画像を Fig.5 に図示する。一般的に MOCVD で成膜された薄膜は結晶性が高い場合、モフォロジーは平坦であるという報告がある [6]。5 μ m \Box で観察した限りについては、結晶性の高いサンプル B が平均平面粗さ、最

大高低差ともに小さくモフォロジーは平坦であ り、上記報告内容とも一致する。一方、広範囲 の150µm□での観察像では、結晶性の高いサ ンプルBの平均表面粗さが粗く、サンプルB の最大高低差は906nmにも及び、サンプルA の約25倍に相当する。



Fig. 5 AFM images of Sample A(left) and Sample B(right).

以上の結果からサンプルAは広い観察領域 では表面が平坦であるにも関わらず結晶性は悪 く、結晶面、面間隔の分布が大きいことが判る。 この結果は格子不整合に起因する応力が開放さ れずにミクロな領域で連続的に変化する歪構造 を有していることを示している。一方サンプル Bでは、広い観察領域での表面の平坦性は悪い が結晶性は良好である。これは格子緩和により 薄膜内の応力が開放され、表面のモフォロジー は悪化したが薄膜を構成するドメインの結晶性 が向上したためであると考えられる。

まとめ及び今後の課題

今回下地層の AIN バッファ層がその層上の GaN 層の結晶性及び、モフォロジーに与える 影響を、SPring-8 を用いたマイクロ X 線回折 のω /2 θスキャン、ωスキャンを行うことに より評価した。その結果、Al バッファ層の結 晶性は GaN 層に大きく影響を及ぼし、さらに 格子不整合に起因する応力の開放の有無により モフォロジーが大きく変化することが明らかと なった。 本課題では、AIN バッファ層が GaN 層に及 ぼす影響までしか評価できておらず、発光層の InGaN に関しては未着手である。今後はエピ 界面での結晶性評価、AIN バッファ層が InGaN 層に及ぼす影響、XAFS 測定による In 配位環境、 マイクロビーム XRF 法による In の平面分布な どの評価を行うことで、InGaN 系 LED の発光 特性と結晶性との相関メカニズムを解明する予 定である。この結果、将来の LED 高品質化が 可能となることが期待される。

参考文献

- A. Chakraborty, B. A. Haskell, S. Keller, and J. S. Speck, Jpn. J. Appl. Phys.42, L1039 (2005).
- [2] R. Sharma, P. M. Pattison, H. Masui, R. M. Farrell, T. J. Baker, B. A. Haskell, F. Wu, S. P. Den Baars, J. S. Speck, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett., 87, 231110 (2005).
- [3] K. H. Baik, J.-H. Park, S-H. Lee, H. Song and S.-M. Hwang, J. Korean Phys., 56, 1140 (2010).
- [4] S. P. Chang, T. C. Lu, L. F. Zhuo, C. Y. Jang, D.
 W. Lin, H. C. Yang, H. C. Kuo and S. C. Wang, J.
 Electrochem. Soc., 157, H501 (2010).
- [5] I. L. Lu, Y. R. Wu, and J. Singh, J. Appl. Phys., 108, 124508 (2010).
- [6] 赤崎勇編."III 族窒化物半導体". 培風館. (1999).

2012B5071

BL16XU

燃料電池用固体電解質の結晶構造解析 Crystal Structure Analysis of Solid State Electrolyte for Fuel Cell

野崎 洋、山口 聡、藤田 悟

Hiroshi Nozaki, Satoshi Yamaguchi, Satoru Fujita

株式会社豊田中央研究所 Toyota Central R&D Labs., Inc.

燃料電池の固体電解質として利用可能と考えられる層状構造をもつプロトン伝導体に着目した。 層状構造をもつプロトン伝導体の結晶構造を解析するために、大型放射光施設 SPring-8 の BL16XU を使って、面内および面外のX線回折測定を行った。試料は層間距離の異なる多層膜を用意した。 回折測定の結果、面直方向に積層周期に対応すると考えられる周期構造が観測された。一方、面内 は SiO,構造由来のピークは観測されたが、さらに大きなスケールの構造は観測できなかった。

キーワード:燃料電池、X線回折、薄膜、結晶構造解析

背景と研究目的

燃料電池は水素と酸素を反応させて電気を作 り、水のみを排出するクリーンなエネルギー源 として注目されている。ここで一般的に、水素 供給源としての燃料極から酸素源である空気極 にプロトンを伝導させるために、電解質が必要 となる。電解質として求められる条件は、目的 とするプロトンのみを通し、電子や他のイオ ン・分子などを通さないことが求められる。現 在、スルホン酸基を有したフッ素系ポリマー材 料が用いられているが、含水状態でした使用で きないため100℃以上の温度で利用できないと いうデメリットがある。そこで、水を利用しな い電解質材料候補としてプロトン伝導源となる 有機鎖-(CX₂)_n-SO₃Hを付けた有機/無機ハイ ブリッド材料が着目されている[1],[2],[3]。特 に、- (CX₂)_n-SO₃H (X=F) の有機鎖を持つ電解 質は Nafion 以上のプロトン伝導を示す。しか し、膜厚が 100 nm 以下と非常に薄いので、実 験室系のX線回折装置で膜の周期構造を調べ るのは困難だった。そこで平行性の高い放射光 X線を用いて面内および面外でX線回折(XRD) 測定することにより、本化合物の結晶構造を調 べることとした。



Fig. 1 The geometry of (a) out-of-plane and (b) inplane XRD measurements. Where, θ is diffraction angle, α is incident x-ray angle, and yellow planes are crystal planes.

実験

積層数が数層で積層周期を制御した試料を2 種類合成した。BL16XUのマイクロビーム架台 に設置された回折計を用いて薄膜の面内と面外 XRDパターンを測定した。回折 X 線の検出に は YAP 検出器を用いた。X 線の入射エネルギー は 9keV (λ =1.38Å) で、面内 XRD の際の入 射 X 線角度 (α) は 1.5° だった。測定配置図 を Fig.1 に示す。

結果および考察

Fig. 2 に面外 X 線回折パターンを示す。 $Q = 0.015 \text{Å}^{-1}$ 以下に全反射領域があり、試料は充分 平滑できれいに積層していることを示す。積層 方向の周期構造に伴う回折ピークが観測された。 SampleA と B でそれぞれ $d = 41 \text{Å} \ge d = 34.5 \text{Å}$ に メインピークが観測された。これは TEM 観察結 果を考慮すると層間距離に対応し、001 ピーク と同定された。SampleA のd = 22.5 Åのピークは 002 回折と考えられるが、SampleB のd = 22 Åの ピークは不明だった。いずれの試料からも 003 以 上の高次の回折ピークは観測されなかった。これ は層間距離にばらつきがあることを示唆する。

Fig. 3 に面内 X 線回折パターンを示す。いず れの試料からも $d \sim 4$ Å 付近にブロードなピー クが観測された。これは TEM 像の観察結果か ら柱状の SiO₂の構造に由来する可能性が考え られる。~4 Å のピーク以外に回折線は観測さ れず、層間に存在すると考えられる柱は秩序構 造を持たない、又は観測範囲外の 0.2 Å⁻¹ 以下 (d> 31 Å) に秩序構造を持つ可能性がある。

以上の結果から、今回測定した試料の構造 は、基板に対して平行に層状構造を有しかつ比 較的平坦だが、層間距離はある程度ばらつきを 持ち、層間に存在する柱は無秩序または比較的 広い間隔の秩序を持つ可能性があると考えられ る(Fig.4参照)。

今後の課題

今回は測定配置の限界から~30 Å 以上の間 隔を見ることができなかった。測定範囲を広げ られるよう検討する。

参考文献

- [1] Satoru Fujita, Akihiko Koiwai, Masaya Kawasumi and Shinji Inagaki, *Chem. Mater.* 25, 1584-1591, (2013).
- [2] Satoru Fujita and Shinji Inagaki, *Chem. Mater.*20, 891-908, (2008).
- [3] Satoru Fujita, Kazuya Kamazawa, Satoru Yamamoto, Madhusudan Tyagi, Toru Araki, Jun Sugiyama, Naoki Hasegawa and Masaya Kawasumi, *J. Phys. Chem. C* 117, 8727-8736, (2013).



Fig. 2 XRD patterns with out-of plane geometry.



Fig. 3 XRD patterns with in-plane geometry. The incident x-ray angle α is 1.5°.



Fig. 4 Structural model.

2012B5070, 2013A5030

BL16XU

リサイクルマグネシウム合金中における微量塩素の蛍光 X 線分析 X-ray fluorescence analysis for trace chlorine of the recycled Mg alloy

小坂 悟、高橋 直子、野崎 洋 Satoru Kosaka, Naoko Takahashi, Hiroshi Nozaki

> 株式会社豊田中央研究所 Toyota Central R&D Labs.,Inc.

リサイクルマグネシウム合金の蛍光 X 線分析を SPring-8 の BL16XU で実施した。この結果、当手 法でマグネシウム合金中の微量塩素の検出が可能であることが明らかになった。また、塩素の検出 下限は 10 mass ppm 程度と見積もられ、検出された塩素はマグネシウム合金中に均一に分布してい ることが分かった。

キーワード:リサイクル、マグネシウム合金、微量塩素、蛍光 X 線分析

背景と研究目的

自動車業界では、低炭素社会の実現に向けて 部品の軽量化を追求しており、比重がアルミニ ウムの 2/3、鋼の 1/4 であるマグネシウム合金 の適用が望まれている。しかしながら、マグネ シウム新地金の生産は中国が寡占化しており、 素材コスト低減および安定供給のためには、マ グネシウム市中屑を再利用したリサイクルイン ゴットの製作技術の確立が必要である [1]。

マグネシウム合金のリサイクルは、回収した 使用済みのマグネシウム市中屑を再溶解、精錬 することで行われる。精錬には、塩化物を含む フラックスを散布させ、溶湯中の酸化物や不純 物と反応させる方法を用い、溶湯表面に浮上あ るいは溶湯底部へ沈降させることで、溶湯を浄 化する。しかし、マグネシウムは実用金属の中 で最軽量という利点を持つ反面、フラックスと の比重差が小さく、フラックスの沈降浮上分離 が困難という欠点を持つ。このため、リサイク ル材料中に塩化物が残留する可能性があり、製 品の耐食性に悪影響を及ぼすことが懸念され る。

このような理由から、リサイクルインゴット の製作技術を確立するためには、含有する微量 塩素を定量する技術を確立し、リサイクル材料 の品質確保を行う必要がある。

現在、我々はリサイクルインゴット中の微量 塩素をイオンクロマトグラフィーで分析し、定 量している。ポリプロピレン容器中にて 0.5 ~ 1gの試料に超純水を滴下し、HNO₃(1+1)溶 液を 10mL 加え、得られた溶液を定容した後、 イオンクロマトグラフィー分析に供している。 しかし上述の方法は、コンタミの混入などが懸 念されるため mass ppm レベルの微量の定量は 難しく、他の手法とのクロスチェックが必要で ある。

そこで、微量分析に優れる SPring-8 の放射光 を利用した蛍光 X 線分析(XRF)により、リ サイクルマグネシウム合金中の微量塩素の分析 を検討した。実験に際しては、標準試料を用い て塩素の検出下限の確認を行い、その上で実際 のリサイクルマグネシウム合金中の塩素の定量 を試みた。

実験

実験には、塩素の検出下限を調べるための標 準試料として、窒化ホウ素粉末に(4-Chloro-3trifluoromethyl) phenylthiourea を混合し、塩素量 が14、70、140、350 mass ppm になるよう調整 したペレットを用いた。また、実試料として、 20 mass ppm 以下の塩素を含むマグネシウム合金 2 点をインゴットから切り出し、#600 の研磨紙で表面研磨したものを用いた。

これらの試料を SPring-8 の BL16XU に設置 された蛍光 X 線装置に導入し、入射エネルギー 5.96keV、ビームサイズ縦 0.2mm ×横 0.3mm の X 線を照射して、そこから放出される蛍光 X 線を波長分散型検出器 (WDX) により分析した。

結果および考察

図1に各ペレットの蛍光 X 線スペクトルを 示す。塩素を14 mass ppm 含有するペレットで 6cpsのCl-K α 蛍光 X 線が検出されたことから、 塩素の検出下限は、10 mass ppm 程度と見積も られた。

また、図2に実試料2点と塩素を14 mass ppm含有するペレットの蛍光X線スペクトル を示す。分析の結果、実試料2点の信号強度は、 塩素を14 mass ppm含有するペレットの信号強 度と同程度であった。



Fig. 1. Cl-K α spectra of the Cl conteining pellets by XRF



Fig. 2. Cl-K α spectra of the Mg alloy by XRF

次にマグネシウム合金から検出された塩素が 合金中に均一に分布しているか否かを調査する 目的で、実試料2点のうち1点の線分析を実施 した。この結果を図3に示す。バックグランド との差から見積もると各分析点から3cps程度 の強度でCl-K aが検出され、いずれの点におい ても塩素の信号強度は同等であったことから、 マグネシウム合金中に含まれる塩素は一様に分 布していることが分かった。



Fig. 3. Cl Intensity of the Mg alloy by line analysis of XRF

以上の結果から、放射光を用いた XRF 分析 によりマグネシウム合金中の微量塩素を検出で きることが明らかになり、当手法の有用性が確 認できた。また、検出された塩素はマグネシウ ム合金中に均一に分布していることが分かっ た。

今後の課題

リサイクルインゴットの製作技術の確立を目 的に、微量塩素の定量を試み、リサイクル材料 の品質確保を目指す。

参考文献

[1] NEDO「マグネシウム鍛造部材技開発プロ ジェクト」事後評価分科会資料 7-3(2012 年)

2012B5060, 2013A5060

BL16XU

半導体材料の X 線回折測定 X-ray diffraction measurement of semiconductor materials

高石 理一郎、井野 恒洋、吉木 昌彦

Riichiro Takaishi, Tsunehiro Ino, and Masahiko Yoshiki

株式会社東芝

Toshiba Corporation

半導体デバイスに用いられる絶縁膜材料の結晶構造評価を放射光 X 線回折測定にて行った。Si 上 に堆積させた HfO₂ 及び電極材料の試料系では、HfO₂ は正方晶又は斜方晶が主成分となる結晶相を 有し、作製条件によって結晶配向性が異なることが明らかになった。また電極材料の有無によって HfO₂ 層の結晶構造が変化していたことから、電極材料が HfO₂ 層に対して歪みを誘起している可能 性が示唆された。

キーワード:半導体、In-plane XRD

背景と研究目的

微細化の進む半導体デバイスの開発では、従 来用いられてきた Si 系材料だけでなく多様な 材料の導入が必須となっている。導入される多 くの材料は、一般に数 nm の極薄膜や数十 nm の構造体であるなど微小空間に局所的に存在し ており、実際のデバイス中での結晶構造や化学 結合については曖昧な部分も多い。そのため、 デバイスの動作特性と物理的・化学的特性の相 関も明確でない場合があるのが現状である。微 小領域の結晶構造や歪みを定量評価する手法と しては X線回折測定が候補のひとつとして挙 げられるが、例えば数 nm の極薄膜を対象とし た場合には回折強度と角度分解能の両立が難し いことが多い。高輝度・低発散角の放射光光源 と多軸回折計の使用は、こうした問題点を解決 する有力な手段となりうる。

本研究では半導体デバイス中の絶縁膜材料と して有望な HfO₂ 薄膜を対象として、その結晶 構造の解析を進めた。HfO₂ は立方晶、正方晶、 斜方晶、単斜晶といった多様な結晶構造を取る 事が知られており [1]、構造によって誘電率が 異なるため絶縁膜特性に大きな差異をもたら す。一方、いずれの構造も似たような回折パター ンをもたらすことから、結晶相及び格子定数の 決定をするためには精密な回折パターン測定が 要求される。

実験

Fig. 1. に本研究で測定した試料の模式図を示 す。Si ウエハ上に厚さ 10nm 程度の HfO₂ 膜及 び電極材料を積層した 3 種の試料 A, B, C を準 備した。A と B は作製条件が異なっており、C は B と同条件で作製後、上層の電極材料を剥 離したものである。

測定は BL16XU に設置されている多軸回折 計を用いて行い、入射 X線のエネルギーは 10 keV とした。X線を試料表面に対して約 0.5°で 入射させ、検出側はソーラースリットと YAP 検出器を使用し感度の向上を図っている。



Fig. 1. HfO₂ Sample detail.

結果および考察

Fig. 2. に各試料の In-plane 回折パターンを示 す。いずれの試料についても、例えば40°付近 に見られる 022、202 回折線が分裂しているこ とから、正方晶以下の対称性を有する構造であ ることが示唆された。一方で単斜晶に現れるパ ターンが顕著には見られないことから、主成分 は正方晶又は斜方晶であると考えられる。斜 方晶を仮定した場合の指数を Fig. 2. 中に示し た。なお34°付近に見られるピークは電極材料 に由来するものである。先述の前提に立ち、各 試料の回折パターンから格子定数を見積もった 結果を Table 1. に示す。各格子定数より計算さ れる単位格子体積を併せて示した。一軸b が残 り二軸 a, c と比較して、大きくなるような構造 であることが示唆された。一方、正方晶か斜方 晶かの判別については厳密な分離が困難であ り、Table 1. に示した格子定数の有効桁内では、 試料 A, B は正方晶、C は斜方晶となる。一方、 20°付近に見られる 110 回折線は正方晶では消 失する回折線であるものの、単斜晶相が混在し ている場合にも出現するために判定の基準とす るには課題が残る。



Fig. 2. In-plane XRD patterns of each sample.

Tat	ble	1.1	Lattice	parameter	and	unit	cell	volume	•
-----	-----	-----	---------	-----------	-----	------	------	--------	---

Sample	А	В	С
a [nm]	0.508	0.509	0.507
b [nm]	0.519	0.522	0.523
c [nm]	0.508	0.509	0.508
V [nm ³]	0.134	0.135	0.134

続いて試料 A について着目すると、27° 付 近に現れる 020、200 回折線のうち、低角側の 020 回折線がほぼ消失している。同様に 46° 付 近の 131 回折線の強度も弱いことから、試料 B に比べて試料 A では結晶配向が強いことが示 唆された。

また、試料 B と試料 C について比較すると、 電極材料層の除去によって長軸である b 軸長は 減少し、一方で短軸である a, c 軸長は増大する 結果となった。すなわち、格子の異方性が緩和 されており、同時に単位格子体積も減少して いることから、電極材料が HfO₂層に歪みを誘 起していた可能性が示唆される。一方、試料 B ではほとんど見られなかった 110 回折線が試料 C では増大しており、正方晶から斜方晶へと結 晶相が相転移した可能性がある。先述の様に単 斜晶相が増大した可能性もあるが、111 回折線 近傍に現れる単斜晶由来の強度はさほど増大し ていないことから、斜方晶相への対称性変化が 主要な要因と考えられる。

今後の課題

本研究では HfO₂ 層を構成する結晶相がほぼ 単一である前提に立って議論を進めた。しかし ながら、先述の通り単斜晶相が混入している可 能性や格子定数がある範囲内で分布している可 能性もあるため、検証を進める必要がある。

また、作製条件と結晶配向性との関係につい てはまだ未解明の部分が多く、今後の課題と言 える。

参考文献

 D. W. Stacy, J. K. Johnstone, and D. R. Wilder, J. Am. Ceram. Soc., 55, 482 (1972).

2012B5360

BL16B2

ガラス中添加剤の価数評価 Chemical Specification of Glass Additives

沖 充浩、盛本 さやか、吉木 昌彦

Mitsuhiro Oki, Sayaka Morimoto, Masahiko Yoshiki

株式会社東芝 研究開発センター Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation

ガラス作製時の清澄剤として用いられるヒ素とアンチモンについて、大型放射光施設 SPring-8の BL16B2を使った XAFS 分析、および ICP 質量分析によりガラス中での存在形態を調べる手法につ いて検討を行った。実サンプルとして、三価および五価の酸化物を添加したガラス試料を準備し、 両手法により評価したところ、ヒ素・アンチモンどちらに対しても分析値に相関が見られ、高精度 な分析手法であることが確認できた。

キーワード:XAFS、ヒ素、アンチモン、REACH 規則

背景と研究目的

欧州連合において、電気・電子機器に含ま れる特定有害物質の使用制限に関する RoHS 指 令 [1] や、化学物質について安全性評価を企業 に義務づける新化学品規制である REACH 規則 [2] が発効している。このような環境規制によ り、化学物質の管理が益々重要となっている。 元素によっては、その化学形態や価数により毒 性が異なるものも多く、含有量だけではなくそ の化学形態も管理する必要がある。

本研究では対象元素として、ヒ素とアンチモンに着目した。これらの酸化物はガラス作製時の清澄剤として使用されており、価数によって 毒性が異なる。しかし、ガラス作製時の溶融過 程や冷却過程で容易に価数が変化することが予 想され、ガラス中でどのような状態で存在して いるか分かっていない。そこで、XAFS 分析お よび ICP 質量分析 (ICP-MS) による評価手法 を検討した。ICP-MS による化学分析では酸に よる前処理工程において価数変化の懸念がある ため、非破壊分析手法である XAFS 分析結果 との相関を確認した。

実験

XAFS 測定は BL16B2 において透過法で行っ た。測定条件を Table 1 に示す。標準試料とし て三酸化二ヒ素と五酸化二ヒ素 (Alfa Aesar 製) および三酸化アンチモンと五酸化アンチモン (Strem Chemicals 製)をそれぞれ用いた。

Table	1.	Experimental	conditions	for	XAFS
measur	em	ent			

	As	Sb
Energy	11.5-12.6 keV	29.8-31.5 keV
Monochromator	Si (111) Double-crystal Monochromator	Si (311) Double-crystal Monochromator
Mirror Angle	4 mrad	1.5 mrad
Ionization Chamber (I_0)	L=17 cm N ₂	L=17 cm Ar
Ionization Chamber (I_1)	L=31 cm N ₂	L=31 cm 70%Ar-30%Kr

ICP 質量分析装置は、日立ハイテクサイエン ス製 SPQ9000 を用いた。測定条件を Table 2 に 示す。なお、アンチモンの分析の際には、ICP-MS の導入系として水素化物発生装置(日立ハ イテクサイエンス製, THG-1200)を接続した。

Mass (amu)	As: 75, Sb: 121	
Frequency	27.12 MHz	
RF Power	1.0 kW	
Nebulizer Gas	0.5 L/min	
Auxiliary Gas	1.0 L/min	
Plasma Gas	16.0 L/min	
Integration Time	10 s	
Sampling Depth	8 mm	

Table 2. Experimental conditions of ICP-MS

ヒ素の分析では、前処理工程において三価と 五価を分離する手法を用いた。粉末状にした サンプルに硫酸およびフッ酸の混合液を加え、 ホットプレート上で 200 ~ 250℃に加熱し溶解 した。その後、フッ酸が完全に揮散するまで加 熱し、三価ヒ素のみを揮散させた。残った溶液 を定容して ICP-MS で測定し、五価ヒ素量を定 量した。また、同じサンプルに対し、硫酸およ びフッ酸の混合液に過マンガン酸カリウムを加 えて加熱し、三価ヒ素を全て五価に酸化した状 態で溶解した。この溶液に含まれるカリウムお よびマンガンをイオン交換法により除去した 後、ICP-MS で測定し総ヒ素量を定量した。三 価ヒ素量は、総ヒ素量から五価ヒ素量を差し引 くことで求めた [3]。

アンチモンの分析では、水素化物発生装置を ICP-MSに接続することで価数別の分析を行っ た。粉末状サンプルに塩酸およびフッ酸を加え て加熱溶解し、溶液化した試料を水素化物発生 装置に導入し、塩酸および水素化ホウ素ナトリ ウムと混合させた。この際、以下のような反応 が起こり、揮発性の三価アンチモンの水素化物 (SbH₃)のみを ICP-MS に導入することで、三 価アンチモン量を定量することができる。

 $NaBH_4 + 3H_2O + HCl$ $\Rightarrow H_3BO_3 + NaCl + 8H \cdot Sb^{3+}$ $\Rightarrow SbH_3 + H_2$

また、上記溶解液を水素化物発生装置を介さ ず ICP-MS により測定することで、総アンチモ ン量を求めた。ヒ素の場合と同様、五価アンチ モン量は、総アンチモン量から三価アンチモン 量を差し引いて求めた。

評価用サンプルとして、アルカリガラ

ス (SiO₂: 65%, Na₂O: 20%, Al₂O₃: 2.5%, MgO: 12.5%) に、1%の酸化ヒ素および 20%の酸化 アンチモンをそれぞれ添加したガラスを作製し た。溶融温度は 1350℃で、溶融時間は 4 時間

結果および考察

とした。

 Fig. 1 に三酸化二ヒ素と五酸化二ヒ素を価数

 比率(As(V)比率)を変えて混合した標準試

 料の As-K 吸収端 XAFS スペクトルを示す。



Fig. 1. As-K XAFS spectra of standard samples.

Fig. 1. からわかるように、As (V) 比率が増加するに従って吸収端が高エネルギー側へシフトした。ここで、三酸化二ヒ素 (As (V) 比率 0%)の吸収端の変曲点に着目し、このエネルギー位置 (11.868 keV) での各スペクトルのピーク強度を求め、As (V) 比率との関係をプロットした。その結果を Fig. 2 に示す。



Fig. 2. Relationship between As (V) ratio and intensity at 11.868 keV.

Fig. 2 より、11.868 keV でのピーク強度と As
(V) 比率は比例関係にあることがわかった。
この関係を用いることで、As-K 吸収端 XAFS
スペクトルから As (V) 比率を定量すること
が可能となる。

アンチモンについても同様に、価数比率を変 えた標準試料の Sb-K 吸収端 XAFS スペクトル を取得した。その結果を Fig. 3 に示す。



Fig. 3. Sb-K XAFS spectra of standard samples.

アンチモンについてもヒ素の場合と同様、Sb (V) 比率の増加に伴い、吸収端が高エネルギー 側にシフトすることがわかった。また、三酸化 アンチモンのスペクトルの変曲点でのピーク強 度を Sb (V) 比率に対してプロットすると、比 例関係が得られることも確認した。

次に、酸化ヒ素および酸化アンチモンを添加 したガラス試料を ICP-MS により価数別に分析 した。三酸化二ヒ素および五酸化二ヒ素を添 加したガラスサンプルの測定結果を Table 3 に、 三酸化アンチモンおよび五酸化アンチモンを添 加したガラスサンプルの測定結果を Table 4 に それぞれ示す。なお、それぞれのサンプルを XAFS により測定し、上記の手法により価数比 率を求めた結果についても合わせて示す。

Table 3. Results of ICP-MS and XAFS measurement for glass samples.

Sampla	As (V) / As Ratio		
Sample	ICP-MS	XAFS	
As ₂ O ₃ added	29%	28%	
As ₂ O ₅ added	91%	92%	

Table 4. Results of	ICP-MS and	XAFS me	easurement
for glass samples.			

Somulo	Sb (V) / Sb Ratio			
Sample	ICP-MS	XAFS		
Sb ₂ O ₃ added	18%	15%		
Sb ₂ O ₅ added	24%	23%		

Table 3,4 より、ICP-MS および XAFS による 分析結果はほぼ一致することが分かった。つ まり、ICP-MS 分析の前処理工程において価数 変動はなく、ガラス中のヒ素およびアンチモン の価数比率の定量手法として問題ないことが分 かった。また、ガラス中ではヒ素、アンチモン ともに三価と五価が混在しており、その比率は 添加剤の価数によって異なることが明らかと なった。

今後の課題

ガラス中のヒ素およびアンチモンについて XAFS および ICP-MS による価数評価手法を検 討した。実サンプルの評価において確立した両 手法の分析結果には相関がみられ、ガラス中の ヒ素およびアンチモンの価数評価手法として有 効であることを確認した。

評価用サンプルの分析から、清澄剤であるヒ 素やアンチモンは、ガラス中で三価および五価 のものが混在していることが明らかとなった。 この比率は、ガラスの種類や添加量によって異 なる可能性もあり、今後評価を行い、価数変化 挙動を確認する必要がある。

参考文献

- [1] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restrictions of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.
- [2] Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH).
- [3] S. Morimoto, M. Oki, M. Takenaka, Proceedings of PITTCON2012, 1750-7P(2012).

2012A5351, 2012B5350, 2013A5350

BL16B2

蛍光 XAFS による石炭灰中の微量金属元素の化学形態の解明 Identification of Trace Metal Element in Coal Ash Using Fluorescence XAFS Measurement

山本 融¹、秋保 広幸¹、栃原 義久¹、野田 直希¹、野口 真一² Tohru Yamamoto¹, Hiroyuki Akiho¹, Yoshihisa Tochihara¹, Naoki Noda¹, Shinichi Noguchi²

1(一財)電力中央研究所、2株式会社電力テクノシステムズ

¹Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI) ²Electric Power Engineering Systems Co. Ltd.

石炭灰に含まれる石炭由来の微量な金属元素の化学形態を解明するため、性状の異なる2種類の石炭燃焼灰に含まれるセレンと砒素のXAFS測定を実施した。本研究の石炭灰において、セレンは原子価が0価と4価の化学形態で混在し、石炭性状や燃焼条件等により混合割合が変化することがわかった。一方、砒素はいずれの石炭灰においても、5価の化学形態が安定であることが明らかになった。

キーワード:XAFS、蛍光法、石炭灰、セレン、砒素

背景と研究目的

石炭に微量に含まれる生物由来のセレン(Se) や砒素(As)は、石炭燃焼プロセスから排煙 処理に伴い石炭灰や排水等とともに排出される が、石炭灰からの溶出量や排水中の濃度には厳 しい基準値が設定されており、環境保全への配 慮からその管理は重要である。石炭灰からのこ れらの溶出量は石炭の種類や発電プラントでの 燃焼条件等により大きく変化するが、その要因 の一つとして石炭灰中での化合形態が考えられ ることから、適切な排出管理にはこれらの把握 が必要となる。しかしながら、石炭灰中の Se やAs は濃度が極めて低く、石炭由来の様々な 元素が混在するため、汎用の分析技術では石炭 灰中の Se や As の化学形態の特定は困難であ る。SPring-8 は極めて輝度の高い放射光 X 線が 利用でき、蛍光法による XAFS 測定と組み合 わせることで、石炭灰に含まれる低濃度の Se やAsの化学形態の特定が可能になる[1]。

本研究では、微粉炭火力発電の排煙処理に 伴う Se や As の挙動把握の一環として、電気 集じん装置から採取した石炭灰の蛍光法 XAFS 測定を行い、Se と As の化学形態を特定した。

実験

石炭灰に含まれる微量な Se, As の化学形態 に及ぼす石炭性状の影響を検討するため、測定 では、性状の異なる 2 種類の石炭を燃焼させた 石炭灰(Ash_A, Ash_B)を採取して、それぞ れ XAFS 測定を実施した。XAFS 測定は、サン ビームの BL16B2 において、19 素子半導体検 出器(Ge-SSD)を使用した蛍光法で行った。 XAFS スペクトルの比較検討のため、酸化状 態が異なる Se 化合物(Se⁰, Se^{IV}O₂, H₂Se^{IV}O₃, Na₂Se^{IV}O₃, Na₂Se^{VI}O₄)、および As 化合物(As₂O₃, Na₂HAsO₄)について同様の測定を行った。

結果および考察

石炭灰 Ash_A および Ash_B 中に含まれる SeのK 吸収端近傍のスペクトル(XANES)を Fig.1 (a) に示す。図中には、酸化状態の異な る Se 化合物(標準)の XANES スペクトルを 併せて示す。また、吸収端近傍でのスペクトル 変化を詳細に検討するため、吸収係数を走査エ ネルギーで微分した結果を Fig.1 (b) に示す。 Fig.1 (b) から、Ash_A および Ash_B 中の Se は、主として0価と4価の化学形態で存在して いることがわかった。また、Se 化合物標準の XANES スペクトルによる線形フィッティング 解析から、Ash_A に比べて Ash_B 中では0 価の Se の割合が高いことが明らかとなった。これら の結果を炭種や燃焼条件と比較することで、石 炭灰中に含まれる Se の化学形態は石炭性状や 燃焼条件等に大きく依存することが判明した。



(a) Normalized Se-K edge XANES spectra



(b) 1st-derivative Se-K edge XANES spectra Fig. 1 Normalized(a) and 1st-derivative(b) Se-K edge XANES spectra of Se in coal ash, with different valence state Se standard.

一方、Ash_A および Ash_B 中に含まれる As の XANES スペクトルを Fig.2 (a) に、吸収係 数を走査エネルギーで微分した結果を Fig.2 (b) に示す。As 化合物標準の XANES スペクトル との比較により、Ash_A, Ash_B ともに As の化 学形態は 5 価として存在していることが判り、 セレンとは異なり、石炭灰中 As の化学形態は 石炭性状の影響が小さいことが考えられる。



(a) Normalized As-K edge XANES spectra



(b)1st-derivative As-K edge XANES spectra Fig. 2 Normalized(a) and 1st-derivative(b) As-K edge XANES spectra of As in coal ash, with different valence state As standard.

今後の課題

今後は、蛍光法による XAFS 測定技術を、石 炭灰や排水に含まれる微量な金属元素の化学形 態の特定に活用することで、形態別の分析技術 の確立、ならびに排出抑制技術の開発等をすす める。

謝辞

今回の利用実験に際して、ご協力戴いた関西 電力(株)の出口 博史氏に謝意を表します。

参考文献

[1]山本融、栃原義久、野田直希、秋保広幸、 山口哲正、野口真一、電力中央研究所報告 M11012 (2012).

2012A5352

BL16B2

高温還元雰囲気下におけるセリア系酸化物の局所構造の評価 Local structure analysis of ceria-based materials under reduction atmospheres at high temperatures

橋上 聖¹、出口 博史¹、稲垣 亭¹、室山 広樹²、松井 敏明²、江口 浩一²
 Satoshi Hashigami¹, Hiroshi Deguchi¹, Toru Inagaki¹,
 Hiroki Muroyama², Toshiaki Matsui², Koichi Eguchi²

¹関西電力株式会社、²京都大学 ¹The Kansai Electric Power Co., Inc., ²Kyoto University

固体酸化物形燃料電池(SOFC)における Ni-セリア系酸化物燃料極は炭化水素燃料利用時におけ る炭素析出が通電により減少する特異な特徴を有する。この燃料極の構造と炭素析出耐久性との相 関を明らかにするため BL16B2 にて、高温還元処理を施した Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ}の XAFS 測定を行い、還元 処理に伴う価数変化や局所的な構造変化について調べた。1000℃でメタンを用いて還元処理を施し た試料を測定したところ、いずれのピーク強度も大きく減少した。これは結晶構造内の酸素数の減 少や格子内原子配置の秩序低下を示していると考えられる。また、このピーク強度の減少は別に測 定した in situ X 線回折測定で観察された蛍石型構造から希土類 C 型構造への相転移と対応している と考えられる。

キーワード:透過 XAFS、固体酸化物形燃料電池、セリア

背景と研究目的

SOFC は 700℃~ 1000℃で運転するため電極 反応抵抗が小さく、他の燃料電池と比べて発電 効率が優れている。さらに、作動温度が高いこ とから水素のみならず種々の燃料(炭化水素、 アルコール等)を用いた内部改質発電が可能で ある。エネルギー密度や燃料製造コストを考慮 すると、炭化水素燃料で安定に発電可能な電極 材料を探ることが重要となる。

我々はこれまで、セリア系酸化物は炭化水素 燃料を用いた際に炭素析出しやすいが、通電時 に析出した炭素が除去されやすいという特徴を 有することを見出した。一方、この材料の炭素 析出挙動は曝される雰囲気の酸素分圧に強く影 響を受けることが知られており[1]、これは高 温・低酸素分圧下におけるセリア系酸化物の酸 素空孔量変化に伴う相転移が関連していると考 えられるが、詳細は明らかでない。そこで本 研究では高温還元処理を施した Ce_{1-x}Sm_xO₂₋₀の XAFS 測定を行い、還元処理に伴う価数変化や 局所構造変化について調べ、通電しない条件で のセリア系材料の相転移挙動と炭素析出挙動の 関係について検討した。

実験

透過法による XAFS 測定を BL16B2 で実施 した。イオンチャンバーを用い、入射 X線 強度と試料を透過した X線強度を、X線エネ ルギーを変化させながら測定した。単色器結 晶面は Si311 を利用した。測定サンプルとし て、600°C ~ 1000 °C の温度範囲においてメタ ン、乾燥水素、加湿水素などの混合ガスを用 いて Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ}を還元雰囲気下で1時間保持 し、その後急冷して真空封止することで還元状 態を保持させた試料を用いた。標準サンプルと して Ce⁴⁺ には CeO₂ を、Sm³⁺ には Sm₂O₃ を用 いた。XANES 解析により還元処理によって生 じる価数変化を調べ、EXAFS 解析により還元 処理に伴う局所的な構造変化を調べた。なお、 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2- δ}, Ce_{0.7}Sm_{0.3}O_{2- δ}, Ce_{0.6}Sm_{0.4}O_{2- δ} をそ れぞれ SDC20, SDC30, SDC40 と標記し、温度 と還元ガス種を続けて記載した。

結果および考察

図1にCe_{1-x}Sm_xO_{2-δ}の還元前後のCe-K吸収端を 示す。ドライメタンで還元処理を施した試料では 吸収端の位置が低エネルギー側へ大きくシフトし ており、水素還元処理試料や未処理試料に比べて Ce 価数が大きく減少した。図2にSDC20を用い て異なる雰囲気で測定した in-situ XRD 測定結果 を示す。ドライメタン雰囲気下において希土類 C 型構造のピークが出現していることから、Ce 価数 の変化と結晶構造の変化が対応していると考えら れる。また Sm-K 吸収端の場合、還元処理を施し ても吸収端位置に変化はないことが確認された。







Fig. 2 XRD patterns of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ measured at 1000 °C in various atmospheres.

Ce-K 吸収端近傍の動径分布関数を図3(a) に、 Sm-K 吸収端近傍の動径分布関数を図3(b)に示 す。ドライメタンで還元処理を施したサンプル は両ピーク強度が著しく減少した。これは図2 で示した蛍石型構造から希土類 C 型構造への相 転移と対応している。吸収原子が Sm の場合、 Ce の場合と比べると還元処理による第一近接原 子ピーク強度の減少が小さい。Sm³⁺は還元処理 によって価数が変化しないことから Ce の価数 が減少する際、Ce 近傍の酸素が電荷補償のため 結晶構造の外部へ抜け出していると考えられる。 このようにドライメタンのような強還元雰囲気 下においては蛍石型構造から酸素が抜け出すこ とにより希土類 C 型へと結晶構造が変化するこ とが示され、これが通電しない条件での炭素析 出のしやすさと関連していると考えられる。



Fig. 3 Radial structure functions around (a) Ce atom and (b) Sm atom

今後の課題

XAFS 測定を行うことで高温還元雰囲気下に おいて局所構造の変化が確認できた。今後は 種々の還元雰囲気において通電しながら XAFS 測定を行い、局所構造を確認することで、セリ ア系酸化物の示す通電時の高い炭素析出耐性の 原因を解明する必要がある。

参考文献

[1] T. Iida *et al.*, J. Electrochem. Soc., 154, B234-B241 (2007). 2011B5340

BL16B2

Pt ナノ粒子の電気化学的 in-situ XAFS 測定 Electrochemical in-situ XAFS measurements of Pt nanoparticles

細井 慎、越谷 直樹、後藤 習志、工藤 喜弘 Shizuka Hosoi, Naoki Koshitani, Shuji Goto, and Yoshihiro Kudo

> ソニー株式会社 Sony Corporation

電気化学反応下のナノ粒子の化学状態および局所構造を評価する目的で、電位を変えながら蛍光 法での XAFS 測定を可能とする電気化学セルを作製した。Pt 単体ナノ粒子について、電気化学的に 電位を変化させながら測定した Pt L_{III} 吸収端の XANES スペクトルから、可逆水素電極に対して 0.9V の酸化電位に保持した状態では、分子吸着により Pt が酸化し、吸着による表面の再構成により面心 立方構造の秩序性が低下していることが明らかになった。

キーワード:XAFS、ナノ粒子、in-situ

背景と研究目的

我々は、コアシェル型の RuPt ナノ粒子が電気 化学触媒として非常に高い活性を持つ可能性が あることを報告している [1]。RuPt ナノ粒子に関 しては、2008 年度からテープ塗布した試料に対 して SPring-8 にて XAFS 実験を行い、局所構造 および化学状態の解析を継続的に実施してきた。 その結果、Ru ナノ粒子を覆うように Pt 原子が 結合するコアシェル構造の存在を明らかにし、 Pt/Ru の組成比に応じて、原子間距離や配位数が 系統的に変化していく様子を明らかにした [2]。

電気化学を利用したデバイスに用いられる材料について、電気化学的な反応に伴う構造や化学結合状態の変化を知るには、in-situ測定で評価することが有効である[3],[4],[5]。そこで、本実験では電気化学反応において、特定の電位に保持したまま、ナノ粒子の構造・化学状態をXAFSにより解析する手法を確立するため、電気化学セルを自作した。モデル材料として市販品のPt単体金属ナノ粒子、モデル反応として水の酸化還元反応を考え、印加電位を変えながらXAFS測定することで、Ptナノ粒子の構造と化学状態の差異を評価できるかどうかを検討した。

実験

本実験は、SPring-8 の産業用専用ビームラ イン (サンビーム) の BL16B2 にて実施した。 Fig. 1 に自作した in-situ XAFS 測定セルの概形 および測定時の配置を模式図で示した。



Fig. 1. Conceptual view of the electrochemical cell for in-situ XAFS measurements.

測定セルは基本的には三極の電気化学セル であり、Auリングの中心にナノ粒子粉末試料 を充填したものを作用極(WE)、Ptのロッド を対極(CE)、飽和 Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄を参照 極(RE)とし、電解液には Ar ガスで脱気し た 0.1M HClO₄ 水溶液を用いた。RE は飽和 Hg/ Hg₂SO₄/K₂SO₄ であるが、印加電位は可逆水素 電極(RHE)を基準とした値に変換して表示し た。WE の Au リングはロッド状の Au リード を通して三極をポテンショスタットと接続し、 電位印加ができるようになっている。試料と Au リングはメッシュ面を有するカートリッジ に装填し、セルの X 線入射面の壁に接触させ るようにした。試料にはカートリッジメッシュ 部分を通して、液だめ部に入った電解液を浸 漬できる。X 線入射面の壁を薄くすることで入 射 X 線や蛍光 X 線の減衰を最小限に抑えるよ うにした。蓋部には印加電位制御用のリードの ほか、Ar 置換が可能なように、ガス導入用の チューブが挿入できるようになっている。

測定の手順としては、初めに Pt ナノ粒子を Au リングと共に円盤状にカートリッジに充填 し、セル内の電解液に浸漬させた。その後、Ar ガスをフローさせた状態のまま、可逆水素電極 (RHE) に対し、0.05 V と 1.0 V の間の 50 mV/s の電位サイクルを繰り返し、電気化学的な表面 のクリーニングを実施した。



Fig. 2. Cyclic voltammogram measured from Pt nanoparticles. Current density was reduced to the value per surface area of the nanoparticles. Red circles show the voltage where the XAFS spectra were measured.

その後、特定の電位に保持し、20 ~ 30 分ほ ど放置したのちに XAFS 測定を実施した。参 考までに、Fig. 2 に Pt ナノ粒子のサイクリック ボルタンメトリーの結果を示した。本実験では、 図中赤丸で示した 0.1 V、0.5 V、0.9 V の電位 に保持して、XAFS 測定を実施した。

試料は田中貴金属製のカーボン担持 Pt ナノ 粒子とし、蛍光法で Pt Lm 吸収端での XAFS (平均粒径3nm)スペクトルを測定した。検 出器は19素子Ge半導体検出器 (Solid State Detector: SSD) を用いた。白色 X 線を Si111 面 の二結晶モノクロメータで単色化した後で、 Rh コートされた全反射ミラーで高次光を除去 し、高次光が除去された放射光 X 線を、スリッ トで最終的に鉛直×水平=1×3mm程度のサ イズに整形して、入射 X線強度測定用のイオ ンチェンバーに通し、その後ろに設置された上 記測定セルの壁の薄い部分に入射させた。試料 セルは SSD 検出器の法線方向と X線の入射方 向の両者に対し、ほぼ45度の角度をなすよう 設置し、試料からの蛍光X線の強度を測定し スペクトルを得た。

結果および考察

Fig. 3 には、各電位における Pt L_m 吸収端の XANES スペクトルを示した。拡大図 Fig. 3 (b) で分かる通り、0.9 V (vs.RHE)を印加した場 合に、他の 2 条件と比較して吸収端のピーク高 さがわずかに上昇している。Pt ナノ粒子を 0.9 V (vs.RHE) に保持した場合、水分子が解離し て生じた OH フラグメントがナノ粒子表面に吸 着し、これにより表面の Pt がわずかに酸化す る。このため、Pt の 5d バンドにホールが生じ、 L_m 吸収端の XANES ピーク高さがわずかに上 昇したものと考えられる。

また、Fig. 4 では、光電子の波数 3 < k < 12 Å⁻¹の範囲の EXAFS 振動 χ (k)の k³ χ (k)を Fourier 変換して得た Pt 周りの動径構造関数を 比較した。2.4 Å 付近に見られるピークは、面 心立方構造的な最近接の Pt-Pt 結合に対応する ものと考えられる。



Fig. 3. XANES spectra of the Pt nanoparticles measured at the Pt L_{III} absorption edge (a) and those magnified plots at the peak top (b).

動径構造関数も XANES スペクトル同様、0.9 V(vs.RHE)を印加した場合にのみ、他の印加 電位における結果と異なっており、Pt-Pt に対 応するピーク高さが低下していた。これは、ナ ノ粒子表面に OH が吸着することにより表面 が再構成され、Pt-Pt 同士の配位数が低下する、 あるいは Pt-Pt 間の距離が表面と内部で異なる といった面心立方構造の秩序性の低下を反映し たものと考えられる。



Fig. 4. Radial structure functions of the Pt nanoparticles around Pt atom.

今後の課題

独自開発した電気化学セルを用いた in-situ XAFS 解析により、Pt ナノ粒子の電子状態およ び構造が酸化電位に依存して変化する様子が明 瞭に観察された。試料への電位印加など、設計 通りの動作がなされているものと考えられ、セ ルの有効性を明らかにすることができた。今後 はモデル材料の Pt ナノ粒子だけでなく、RuPt コアシェルナノ粒子などの電気化学反応につい ても、各元素の化学状態や局所構造の印加電位 に対する依存性を明らかにしていくことを考え ている。

参考文献

- [1] S. Goto, *et al*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1127E, T07-1 (2009).
- [2] 細井、第12回サンビーム研究発表会 S-05 (2012).
- [3] S. Mukerjee *et al.*, J. Electrochem. Soc., **142**, 1409 (1995).
- [4] S. Mukerjee *et al.*, J. Electroanal. Chem., 448, 163 (1998).
- [5] R. Viswanathan *et al.*, J. Phys. Chem. B, **106**, 3458 (2002).

2011B5040, 2012B5040

BL16XU

有機半導体 peri-Xanthenoxanthene 誘導体薄膜の X 線回折評価 Structure Analysis of Organic Semiconductor peri-Xanthenoxanthene Thin Films by X-ray Diffraction

越谷 直樹、細井 慎、工藤 喜弘 Naoki Koshitani, Shizuka Hosoi and Yoshihiro Kudo

ソニー株式会社 Sony Corporation

薄膜状態での結晶構造を把握することは有機半導体の移動度向上を図る上で重要である。有機半 導体の一つである *peri*-Xanthenoxanthene(PXX) 誘導体の薄膜結晶の構造評価を X 線回折法で行った ところ、側鎖の炭素数が増えるにつれて、面直方向の層間距離が単調に大きくなるが、面内の周期 性や格子定数は大きく変化しないことが分かった。

キーワード:X線回折、有機半導体

背景と研究目的

薄くて軽く柔軟な表示デバイスとしてフレキ シブルディスプレイ(Fig. 1)の研究開発が進 められている。その実現には、基板、発光層、 薄膜トランジスター(TFT)など全ての構成要 素を柔軟性のある有機材料で作製するのが望ま しい。その中で、ペンタセンに代表される低分 子芳香環化合物は、有機 TFT の材料として有 望視されており、これまで多くの研究がなされ てきた [1],[2],[3]。



Fig. 1. A flexible display driven by organic thin-film transistors.

TFT の性能を決定する重要なパラメータであるキャリア移動度は、低分子化合物材料では、

分子の配列、配向やパッキングに大きく支配さ れる。薄膜状態では原料粉末とは異なる結晶構 造(分子配列)を取る場合があることから、有 機半導体層の膜質を詳細に知ることは、移動度 の向上を図るうえで重要である。

これまでに、我々は、ペンタセン薄膜につ いて、out-of-plane 配置および in-plane 配置で のX線回折(XRD)測定を行い、bulk 相と thin-film 相の面内格子定数を決定し、微小角 入射X線回折(GIXD)測定により thin-film 相 の全格子定数を決定した [4]、[5]。また安定 な有機半導体材料として報告されている peri-Xanthenoxanthene (PXX)誘導体 [6] についても、 GIXD 測定により、薄膜結晶構造の全格子定数 の決定を行った [7]。

今回、PXX の側鎖の炭素数を変えることに より誘導体薄膜の結晶構造に対してどのような 影響が生じるかを明らかにすることを目的とし て、放射光 X 線回折法による評価を行った。

実験

測定試料は、SiO₂絶縁膜を形成した Si 基板 上に、設計膜厚 50 nm で有機半導体 PXX 誘導 体を蒸着成膜したものを用いた。側鎖の炭素数 nを3~6の4通りで変えて用意した。

 $\omega -2\thetaスキャンによる out-of-plane 配置と in$ plane 配置(視射角 0.13°) での XRD 測定は、BL16XU にてシンチレーションカウンターを用い、入射 X 線エネルギー 8keV (out-of-plane)、 $または 12.4keV (in-plane)、2 <math>\theta$ スキャンステッ プ 0.02°、1 ステップあたり 1 秒積算という条 件で行った。

二次元検出器 PILATUS を用いた GIXD 測定 を BL19B2 にて行った。試料からの回折 X 線 は、PILATUS の受光面に広開口ソーラースリッ トを取り付けた擬似 1 次元検出器により測定し た。X 線視斜角は 0.13°、入射 X 線エネルギー は 12.4 keV、ビームサイズは 1.0 mm (H) × 0.2 mm (V)、カメラ長は 490 mm とし、X 線による 試料の損傷を低減するために試料周りを He 雰 囲気にして測定を行った。検出器側での測定角 度範囲は q_{xy} (試料表面平行)方向について 2 θ z:5°~25° (測定角度間隔 0.1°、積算時間 15 s)、 q_z (試料表面法線)方向について 2 θ : 0°~11° とした。 q_z 方向については、2 θ =3°、8°それ ぞれで検出器を固定して測定した結果を、適切 に接続してデータを取得した。

結果および考察

Fig. 2 (a) に PXX 誘導体薄膜の out-of-plane XRD プロファイルを示す。炭素数が増えるに つれて、001 の回折ピークが低角度側にシフト する傾向が見られた。また 001 のピークだけが 確認されたことから、誘導体薄膜は c 軸配向し ていると考えられる。これらのピークから求めた (001) 面間隔 d_{001} と側鎖炭素数 n の関係を Fig. 2 (b) に示す。側鎖の炭素数が増えるにつ れて、ほぼ単調に (001) 面間隔が大きくなる ことが分かった。

Fig. 3 (a) に in-plane XRD プロファイルを示 す。(hk0) で指数付される明瞭なピークが確認 され、いずれの試料も面内方向に周期性が存在 していることが分かった。また側鎖の炭素数に よらず主要なピークはほぼ一致したことから、 面内では互いに類似の結晶構造をとっているも のと推測される。Fig. 3 (b) に示したように、 面内格子定数 a, b 及び γ は、側鎖の炭素数に対 して特に一定の傾向を示さなかった。



Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PXX thin films measured in the out-of-plane geometry (a) and the dependence of the interplanar distance of (001) lattice plane (d_{001}) on the carbon number of the side chain of PXX (b).



Fig. 3. X-ray diffraction patterns of PXX thin films measured in the in-plane geometry (a) and the dependence of the lattice constants a, b and γ on the carbon number of the side chain of PXX (b).



Fig. 4. Two dimensional distribution of the diffraction patterns of the PXX (n: carbon number of the side chain) thin films obtained by GIXD.

Fig. 4の PXX 誘導体薄膜の回折強度マッピ ングは、それぞれの20z角で観察された画像 データの20z方向への積分により得られる20 方向の一次元データをつなぎ合わせたもので ある。この図では20z、20軸をそれぞれ波数 q_{xy} 、 q_z に変換して表示した。 q_{xy} は20 nm⁻¹、 q_z は10 nm⁻¹付近まで回折斑点を確認することが できた。回折斑点のパターンは、側鎖の炭素数 によらずほぼ同じであることから、結晶構造自 体は側鎖の炭素数に依存せずに互いに同様であ ると考えられる。

有機半導体におけるキャリア移動度は分子配 列や分子パッキングに大きく依存することか ら、薄膜結晶状態でそれらを知ることがキャリ ア移動度向上に有効である。実際に、代表的な 有機半導体ペンタセンについては、回折斑点の 二次元的な分布の把握と、それらの指数付け、 回折強度の理論計算による実験結果の再現など で、単位胞内の分子配列が詳細に調べられてい る[8]、[9]。本材料に限らず、このようなアプ ローチで薄膜結晶構造の精密化を図っていくこ とが、有機半導体の高性能化の指針につながっ ていくと考えられる。

参考文献

- C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, Adv. Mater. 14, 99 (2002).
- [2] T. W. Kelley et al., Chem. Mater. 16, 4413 (2004).
- [3] I. P. M. Bouchoms et al., Synth. Met. 104, 175 (1999).
- [4] 越谷、細井、工藤、サンビーム年報・成果 集 vol.1, 80 (2011).
- [5] 越谷、村上、細井、工藤、サンビーム年報・ 成果集 vol.2, 32 (2012).
- [6] N. Kobayashi, M. Sasaki and K. Nomoto, Chem. Mater. 21, 552 (2009).
- [7] 越谷、細井、工藤、SPring-8 利用研究成果集 1, 9 (2013).
- [8] S. Schiefer, M. Huth, A. Dobrinevski, and B. Nickel, J. Am. Chem. Soc. **129**, 10316 (2007).
- [9] H. Yoshida, K. Inaba, and N. Sato, Appl. Phys. Lett. 90, 181930 (2007).

2011B5330, 2012B5330, 2013A5330

BL16B2

固体電解質に拡散した燃料電池用触媒の化学状態解析 Chemical state analysis of diffused catalysis into electrolyte in solid oxide fuel cell

飯原 順次、富永 愛子、平岩 千尋、真嶋 正利、米村 卓巳、斎藤 吉広、山口 浩司
 Junji Iihara, Aiko Tominaga, Chihiro Hiraiwa, Masatoshi Majima, Takumi Yonemura,
 Yoshihiro Saito, Koji Yamaguchi

住友電気工業株式会社

Sumitomo Electric Ind., Ltd.

中温型燃料電池の開発に際し、アノードに用いる高効率触媒として、Ni系の合金触媒の検討を進めている。開発のひとつの課題は、Niの固体電解質(BYZ: BaZrO₃-Y₂O₃)への拡散であり、その拡散 メカニズムを調査した。その結果、NiはBYZの格子間元素として拡散しており、その拡散はYの 存在により速くなることが明らかとなった。

キーワード:燃料電池、触媒、固体電解質、拡散、XAFS

背景と研究目的

固体電解質燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)は、発電効率が高くクリーンな電源と して期待されている[1],[2]。しかし、従来の SOFC は動作温度が 800 ℃以上と高いため、イ ンコネルなど高価な耐熱性部材が必要であり、 生産コストが高い、耐久性の確保が困難などの 課題が存在する。

当社では低価格燃料電池の実用化を目指し、 400℃~600℃の中温で作動する SOFC を開発 中である。中温化はステンレス材等の安価素材 の利用を可能とし、かつ、耐久性向上による耐 用年数拡大も期待できる。中温型 SOFC 実現に おける課題には、発電効率の向上、電極の抵抗 低減等がある。発電効率向上には、高性能なア ノード触媒開発が必須であり、Ni 系の合金触 媒を対象として、組成探索を進めている。一方 の、抵抗低減に関しては、アノード触媒に用い る Ni の固体電解質への拡散に起因したイオン 伝導度の低下に伴う抵抗上昇が問題となってい る。本研究では、アノード触媒中の Ni の固体 電解質への拡散の有無および、固体電解質中で の Ni の状態を確認することで、拡散の要因を 明らかとし、触媒、固体電解質の開発のための 知見を得ることを目的とした。

触媒の電解質への拡散状態の解析

Niの拡散調査には、固体電解質上にアノー ドとカソードを塗布した後、焼成して燃料電池 単セルの構造を作製した試料を用いた。Ni 拡 散条件としては、燃料電池の作製条件を模擬し た 1400 $C \times 5$ 時間の加熱を施した。アノード 触媒としては、Ni 合金ではなく NiO を使用し、 固体電解質には BYZ(BaZrO₃-Y₂O₃)もしくは Y を含まない BZ(BaZrO₃)を用いた。上記の拡散 処理後の試料から、研磨によってアノード、カ ソードを除去し、固体電解質のみとして、測定 試料とした。

固体電解質中のNiの状態解析には、Ni 濃度 が低いことから 19 素子 SSD を用いた蛍光法 XAFS を用いた。XAFS 測定はサンビーム BM (BL16B2)にて以下の条件で実施した。単色器 は Si 111 の二結晶分光器、高次光除去には Rh コートミラーを 5 mrad で使用した。

なお比較のため、金属 Ni 箔、NiO 粉末を BN と混合してペレット成形した試料も用意 し、透過法 XAFS にて測定を行った。測定で 得られたスペクトルに対し、Athena、Artemis [3]、 [4]、[5] および REX2000[6] を用いて解析を行っ た。

触媒の電解質への拡散状態の解析

得られた BYZ、BZ 電解質中の Ni および 標準試料である金属 Ni、NiO の K-XANES を Fig.1 に示す。BYZ 電解質中の Ni K-XANES の 特徴としては、① 8335 eV 付近にプリエッジ ピークが認められる、② 8345 eV 付近のホワイ トラインピーク強度が NiO に比べて弱い、③ 8360 eV付近にピークを有するという点である。 このような特徴より判断して、BYZ 電解質中 へ拡散した Ni は、標準試料の NiO あるいは Ni-metal とは異なる状態であることが明らかと なった。以上の結果から、元々アノード中にあっ た Ni は、電池作製段階で電解質へ拡散し、また、 電解質中では元の NiO とは異なる状態で存在 すると推定される。一般に、試料中に複数の状 態が混在する場合でも、XANES スペクトルは、 個々の状態の線形結合により再現される。しか しながら、Ni 及び NiO を用いたフィッティン グでは BYZ 電解質中の Ni スペクトルを再現出 来なかった。

Fig.2、3 には BYZ 中の Ni 及び2 種の標準試 料(NiO、金属 Ni)の EXAFS 測定から得られた 振動構造および動径構造関数を示す。Fig.2の 振動構造では、金属 Ni、NiO の縦軸は 0.5 倍で 示してある。それにもかかわらず拡散試料の振 幅は標準試料に比べて小さく、また振動構造も 標準試料とは全く異なっている。Fig.3の動径 構造関数においても振動構造同様に標準試料で は縦軸を 0.5 倍して示してあるが、拡散試料で はピーク強度が小さく現れている。また、最近 接原子に起因するピーク位置においても拡散試 料では、0.14 nm 近辺に存在しており、NiOの ピーク位置とは異なり、短距離側に現れている。 また、拡散試料においては EXAFS 振動の振幅、 動径構造関数のピーク強度が小さい。これは、 拡散後は Ni-O 配位数が小さい、もしくは、局 所構造の規則性の低下を示唆していると考える ことが出来る。

Fig.3 に示す Ni-BYZ の 0.15 nm 近辺のピーク をフィッティング解析した結果、最近接の結合 は Ni-O であり、結合距離は、NiO では 0.185 nm であるのに対し、BYZ へ拡散した Ni では 0.209 nm と長くなっている結果であった。



Fig. 1 Ni *K*-XANES spectra of diffused into BYZ and of standard samples.



Fig. 2 Ni *K*-EXAFS oscillation structures of diffused into BYZ and of standard samples.



Fig. 3 RSF of Ni diffused into BYZ and of standard samples.

Niの局所構造を推定するために、FEFF による XANES シミュレーションを実施した。XANES シミュレーションのモデルとしては、(a)NiO、(b) BYZ 中の Ba サイトへの Ni 置換、(c) Y サイト への Ni 置換、(d) 格子間 Ni を仮定した。BYZ 中 のNiの位置は、上記の各モデルを作製した後、 CASTEP による構造最適化を施して安定構造を 決定した。なお、Zrへの置換モデルではエネル ギー的に不安定であったことから、XANES シ ミュレーションの対象から除外した。XANES の 計算には FEFF8[7] を使用した。Fig.4 に示す計算 結果は、NiOの計算値が実測値と整合するよう に計算結果を5 eV 低エネルギー側にシフトして プロットした。実測結果と比較すると、NiO は 実験で得られている XANES スペクトルを良好に 再現している。(b) Ba サイトを置換したモデルで は、低エネルギー側にシフトし、ホワイトライ ンピークの強度が低下する結果であった。(c)格 子間 Ni の場合は、低エネルギー側にプリエッジ プークが現れ、ホワイトラインピーク強度が低 下した。(d)Y サイトへの置換では、ホワイトライ ンピークにおいて強度低下と低ネルギーシフト が認められた。BYZ 中の Ni の XANES と比較す



Fig. 4 Calculated Ni *K*-XANES spectra of (a) NiO, (b) substitution of Ba site, (c) interstitial site and (d) substitution of Y site with FEFF8 code.

ると、その特徴は格子間 Ni 計算結果と似ており、 可能性が最も高いと判断される結果であった。 この際の格子間 Ni の最近接酸素との原子間距離 は 0.195 nm となっており、上記の EXAFS の結 果とも整合している。

更に、固体電解質として BZ を用いた測定結果 を Fig.1 に示す。BZ 中への拡散 Ni は蛍光 X線 強度が非常に弱く、拡散量が少ないと考えられ る。両者での定量的な比較は実施できていない が、概ね BYZ 中の Ni に比べて BZ 中の Ni の量は、 蛍光 X線強度から判断して、一桁以上低濃度で あると考えられる。そのため、XANES の測定の み実施し、EXAFS の測定は断念した。Fig.1 に示 す BZ 中への拡散 Ni の XANES を比較すると、S/ N は悪いものの BYZ 中に拡散した Ni の XANES とよく似た形状を示している事がわかる。

以上より、BZ 中に拡散した Ni の存在状態と しては、BYZ 中に拡散した Ni と同様に格子間 に存在しているものと考えられる。しかしなが ら、Ni が低濃度であることからその拡散量は大 幅に少ない。両者の違いとしては、Y の有無で あり、Y の存在が Ni の拡散を助ける働きがある ものと推定している。

まとめ

固体電解質(BYZ)へ拡散したNiは、格子 間原子として存在することが明らかとなった。 また、BYZとBZではNiの拡散量が大きくこ となり、BYZの方が一桁以上多いことから、 BYZへの拡散速度がBZへの拡散速度よりも一 桁以上速いと考えられる。この拡散はYが存 在することにより顕著になっていることが明ら かとなった。

謝辞

本研究の一部は NEDO イノベーション推進 事業の支援により、実施させていただきました。

参考文献

- [1] S. M. Haile, Acta Mater., 51[19], 5981-6000 (2003).
- [2] B. C. Steele and A. Heinzel, *Nature*, **414**, 345-352 (2001).
- [3] M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **8**, 322-324 (2001).
- [4] B. Ravel et al., J. Synchrotron Rad. 12, 537-541 (2005).
- [5] B. Ravel, J. Synchrotron Rad. 8, 314-316 (2001).
- [6] T Taguchi et al., Phys. Scr. 205-206, (2005).
- [7] A.L. Ankudinovet al., Phys. Rev. B 65, 104107, (2002).

2011B5020, 2012B5020

BL16XU

X 線回折による鋼の初期高温酸化挙動の観察 Study of Initial Behavior of High-temperature Oxidization for Steel by in-situ X-ray Diffraction

中久保 昌平¹、武田 実佳子¹、北原 周²、早川 敬済² Shohei Nakakubo¹, Mikako Takeda¹, Amane Kitahara², Takazumi Hayakawa²

¹株式会社神戸製鋼所,²株式会社コベルコ科研 ¹KOBE STEEL, LTD. ²KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

2 次元検出器を用いた in-situ X 線回折法により、Fe-0.1%C 鋼の初期酸化挙動の観察を行った。Ar 雰囲気にて試料を 500 ℃まで昇温し、500 ℃到達後に雰囲気を Ar-1%O₂ あるいは乾燥空気に切り替 えた。ガス切り替え後、乾燥空気では 6 秒後に、Ar-1%O₂ では 12 秒後に Fe₂O₃ のピークが急激に立 ち上がり、その後ピーク強度の減少が見られた。一方、Fe₂O₃ 発生後の Fe₃O₄ のピーク強度の変化は 単調増加であった。これらの結果から、1% 以上の酸素濃度雰囲気では酸化初期には Fe₂O₃ が生成し、 鋼が Fe₂O₃ で覆われた後は鋼からの拡散 Fe とスケール表面の Fe₂O₃ との反応で Fe₃O₄ が連続的に生 成する可能性を見出した。また、雰囲気の酸素濃度が高いほど、Fe₂O₃ で鋼が覆われるまでの反応律 速段階の時間が短縮され、拡散律速でスケール成長する段階への移行が早まるものと考えられる。

キーワード:高温 in-situ 分析、酸化スケール、初期酸化

背景

鉄鋼の連続焼鈍ラインや連続溶融亜鉛めっき ライン等の連続製造プロセスにおいて短時間で 形成されるスケールは、化成処理性、めっき性 等の鋼の表面品質に影響することから、薄いス ケール領域(初期酸化)での酸化挙動の把握が 重要となる。従来、数十µm以上の厚いスケー ルの生成挙動については多くの研究が報告され ているが、酸化初期の薄いスケール領域の生成 挙動についての報告例は少ない[1]。 今回、表 面に生成する薄いスケールを評価するのに適し た斜入射 X 線回折を用いて、短時間における スケール生成のその場観察を行い、初期酸化挙 動への雰囲気中の酸素濃度の影響について検討 した。

実験

鋼板表面に生成する酸化スケールを BL16XU にて、in-situ X 線回折法(XRD)により観察し た。X 線エネルギーは Si 111 の 2 結晶で分光し た 15 keV を用い、試料表面に対して 3 ~ 5 度 で入射することにより、生成するスケール層の 感度を上げた。

試料は Fe-0.1% C 鋼の 15 mm × 15 mm × 0.5 mm の板を鏡面研磨したものを用いた。試料を 雰囲気制御可能な高温装置内に置き、Ar パー ジした低酸素雰囲気下で 500 ℃ (昇温レート: 20 ℃/分) まで昇温した後、Ar-1% O₂ ある いは乾燥空気の酸化性ガスに切り替え (1 L/ min)、鋼板表面を酸化させた。



Fig. 1. Experimental setup for in-situ XRD.

検出器には生成するスケールを in-situ で観 察できるように、秒単位で連続撮影が可能な 2 次元検出器であるフラットパネル検出器 (FPD) を用いた。酸化性ガス切り替え直後から 3 秒間 隔で XRD パターンを測定してスケールの生成 挙動を観察した。実験のセットアップを図1に 示す。試料からの回折 X 線は高温装置の帯状 の窓を通じて下流の FPD で観測した。FPD で 測定したデバイリングは Fit2D [2] を用いて積 分して、散乱角対強度のデータを得た。

結果

図2にAr-1% O_2 と乾燥空気ガスに切り替え 後のXRDパターン変化をそれぞれ上段と下段 に示す。どちらのガス雰囲気においても、Ar パージ中もわずかに酸化されて弱い2価、3価 の酸化物 Fe_3O_4 のピークが見られた。乾燥空 気ガスで酸化させた結果は、雰囲気切り替え 後6秒で Fe_3O_4 の回折ピークと3価の酸化物 Fe₂O₃の回折ピークが同時に立ち上がっている。 一方、Ar-1% O, ガスで酸化した場合では6秒 後に Fe₃O₄ のピークが立ち上がり、12 秒後に Fe₂O₃のピークが現れ始めた。Fe₃O₄ 311 ピーク 強度と Fe₂O₃ 104 ピーク強度の経時変化を図 3 の(A)と(B)にそれぞれ示す。Fe₃O₄はガス 切り替えから単調にピーク強度が増加するのに 対し、Fe₂O₃はピーク発生初期に急激に立ち上 がり、その後一旦減少して単調に増加し始めた。 このFe₂O₃のピークの立ち上がり、減少の初期 プロセスは、乾燥空気の方が早く完了すること が分かった。図4に in-situ 分析後(500℃、約 720 秒間熱処理後)のスケール断面の SEM 観 察結果を示す。また図5に in-situ 分析終了時 点での XRD パターンを示す。SEM 観察したス ケール厚さに2条件の差はほとんど認められな い。一方、Ar-1%O2雰囲気で酸化処理した方 が Fe₃O₄ のピーク強度が強く Fe₃O₄ リッチな緻 密なスケール構造となっていると考えられる。



Fig. 2 In-situ oxidation measurement by XRD.



Fig. 3. The time-resolved XRD of (A) Fe_3O_4 311 and (B) Fe_2O_3 104 during oxidation at 500 °C in Ar-1%O₂ and dry Air.

これらの結果から、1%以上の酸素濃度雰囲 気においては、酸化の初期段階で Fe₂O₃ が生成 し、その後 Fe₃O₄ が増加していくことが分かっ た。ガス切り替え直後の急激な Fe₂O₃ 生成につ いて、Fe₂O₃ 皮膜が鋼表面を覆うまでのガス反 応律速段階の酸化挙動を捉えた可能性がある [3]。Fe₂O₃ のガス切り替え直後の急激な成長は 雰囲気の酸素濃度が高いほど素早く終了する が、これは Fe₂O₃ 皮膜で覆われるまでの速度が、 高酸素濃度ほど速いことを示唆する結果と考え られる。その後の段階は、鋼からスケール表面 に向かう拡散 Fe によりスケール成長する拡散 律速段階であると推測される [4]。

まとめ

2次元検出器を用いた斜入射 X 線回折を用い ることで、鋼表面に生成する極薄の酸化物の in-situ 観察に成功した。500 ℃における、2 つ の酸化性ガス雰囲気の条件で、鋼の初期酸化挙 動を捉えることができた。

数 μ m以上の厚さのスケールが形成する加熱 炉のような比較的長時間の熱処理プロセスにお いて、酸素濃度が 1%以上ではスケール生成量 に及ぼす酸素濃度の影響は限定的である可能性 があることが分かった。一方、連続焼鈍ライン、 連続溶融亜鉛めっきラインでの数 10 秒程度の 加熱プロセスでは、反応律速段階での Fe₂O₃の 生成挙動、拡散律速段階への移行時間に酸素濃 度が大きく影響する可能性を見出すことができ た。

参考文献

[1] D. J. Young,

[HIGH TEMPERTURE OXIDATION AND CORROSION OF METALS], Elsevier Science, (2008).

- [2] A. P. Hammersley, ESRF Internal Report, ESRF97HA02T, (1997).
- [3] 齋藤安俊、『金属の高温酸化』、内田老鶴圃 (1986).
- [4] C. Wagner, Z. Phys. Chem., 21, 25 (1933).



Fig. 4. SEM image of scale-structures after oxidizing at 500°C for 720s in (A) Ar-1%O₂ and (B) dry Air.



Fig. 5. XRD patterns of steel surfaces after oxidation.

2011B5310, 2012A5310, 2012B5310 2013A5310 BL16B2

ガス雰囲気変動下における三元触媒中の貴金属の挙動解明 Behavior elucidation of noble metals in three-way catalyst under changing gas atmosphere condition

谷口 達也¹、清瀧 元¹、中山 耕輔¹、尾角 英毅¹、黒松 博之² Tatsuya Taniguchi¹, Gen Kiyotaki¹, Kousuke Nakayama¹, Hideki Okado¹, Hiroyuki Kuromatsu²

> ¹川崎重工業株式会社、²川重テクノロジー株式会社 ¹Kawasaki Heavy Industries Ltd., ²Kawasaki Technology Co. Ltd.,

酸化物に白金(Pt)またはパラジウム(Pd)を担持した触媒を調製し、高温下にてガス雰囲気を 還元雰囲気(リッチ)と酸化雰囲気(リーン)に交互に切り替えた際のPtおよびPdの酸化状態を XAFSにより観測した。その結果、Ptは酸化よりも還元の進行が速く、逆にPdは還元よりも酸化が 速く進行することが明らかとなった。

キーワード:二輪車、in-situ XAFS、ガス雰囲気変動、白金(Pt)、パラジウム(Pd)

背景と研究目的

近年、二輪車においても四輪車と同様に排気 ガスの規制が厳しくなる傾向にある。今後予定 されている欧州排出規制(EURO4,5)では、耐 久要件も課される見通しである。

二輪車は四輪車に比べて、触媒を搭載できる スペースが限られており、小容量な触媒が必要 となる。さらには二輪車は四輪車よりも排気ガ ス中の空燃比(A/F)の変動が大きく、三元触 媒において排気ガス3成分(CO, HC, NOx)の 浄化が最も効率的に行われる理論空燃比から大 きく外れる傾向がある。たとえば加速時には燃 料噴射量が多くなり、それにともなって排気ガ ス中のA/Fが低くなる(リッチ雰囲気)。その 雰囲気では CO/HC の浄化活性が低下し[1]、排 出量が増えてしまう。一方、減速時には燃料噴 射量を減らすため、A/F 値が高い、過剰な酸化 雰囲気(リーン雰囲気)になるため、触媒の活 性成分である貴金属の酸化劣化が生じやすくな る。つまり、二輪車用の触媒は常にガス雰囲気 が変動する厳しい状況下に置かれるため、高耐 久かつ高性能な触媒の開発が必要とされてい る。

二輪車用の触媒には活性成分として白金

(Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) など の貴金属が用いられる。これらの貴金属はそれ ぞれ浄化特性が異なり、排気ガスの雰囲気変動 時の挙動も異なると考えられる。高耐久かつ高 性能な触媒の開発にはこれらの貴金属の挙動の 違いを解明することが重要となる。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 / ガス雰囲気変動下での、まず は白金 (Pt) とパラジウム (Pd)の酸化還元挙 動の違いを解明しようと試みた。

実験

サンプルとなる白金触媒は各種酸化物(Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂)に、Ptを総重量に対して12wt%に なるように含浸法にて担持を行い、調製した。 パラジウム触媒は総重量に対して6wt%になる ように含浸法にて各種酸化物に担持した。調製 した触媒は所定量のBN(窒化硼素)と混合し、 φ10mmのペレットに成型して実験に用いた。

in-situ XAFS 測定は、触媒ペレットを XAFS 測定用セルに設置し、加温および排ガス成分を 模擬したガスを導入した条件下で測定を実施し た。

セルはヒーターを用いて300℃

または500 °C で加温し、導入ガスは 0.1%O₂+666ppmC₃H₆+N₂バランス[リッチ雰囲 気]と1.5%O₂+666ppmC₃H₆+N₂バランス[リー ン雰囲気]を10分30秒間隔で切り替えた。 そしてその間のPt L3-edge XANES またはPd K-edge XANES を2つのイオンチャンバーを用 いた透過法にて、90秒ごとに測定した。以下 のFig.1. に装置の概要を示す。



Fig. 1. Measurement system of in-situ XAFS.

結果および考察

Fig.2. に標準試料であるPt箔とPtO₂の XANES スペクトルを示す(縦軸は規格化している)。一般的にPtでは、吸収端直後のピーク (いわゆる White line)の高さは酸化が進むにつ れて高くなり、還元が進むにつれて低くなるこ とが知られている[2]。Pdに関しても同様に、 酸化の度合いが増すにつれてWhite line が高く なり、還元が進むにつれて低くなる。よって今 回はPt、Pdの酸化/還元の進行度の指標とし て規格化後のWhite line の高さに着目した。



Fig. 2. XANES spectra of standard samples of Pt foil and platinum oxide.

Fig.3. (a) (b) に温度が 300°C、500°C それぞ れにおいてガス雰囲気をリッチ→リーン→リッ チに切り替えた際の Pt L3-edge XANES スペク トルにおける White line の高さの経時変化を示 す。



Fig. 3. Temporal changes of the white line height of the Pt L3-edge XANES at (a)300 $^{\circ}$ C and (b)500 $^{\circ}$ C.

300℃における White line の高さはいずれの 触媒においてもガス雰囲気の切り替えによる変 化はあまり見られず、一定して減少しており、 還元が徐々に進行していると考えられる。

それに対して 500℃では、リッチ雰囲気か らリーン雰囲気に切り替えると各触媒で White line の高さが徐々に増加し、Pt の酸化度が増し ている。逆にリーンからリッチへの切り替えで は高さが減少していき、Pt の還元度が増して いると考えられる。

また White line の高さの変化速度に注目する と、リッチからリーンへの切り替えではピーク 高さが徐々に増加し続けているのに対し、リー ンからリッチでは約5分で減少が止まり、その 後は平衡状態になっている。つまりこの結果か ら、Ptの酸化反応と還元反応には反応速度の 違いがあり、酸化反応よりも還元反応の方が速 く進行すると推察できる。また、この傾向は担体に用いる酸化物の種類が違っても同様に見られた。

次に Fig.4. (a) (b) に温度が 300℃、500℃そ れぞれにおいてガス雰囲気を切り替えた時の、 Pd K-edge XANES スペクトルにおける White line の高さの経時変化を示す。



Fig. 4. Temporal changes of the white line height of the Pd K-edge XANES at (a)300 $^{\circ}$ C and (b)500 $^{\circ}$ C.

Pd の場合は Pt とは異なり、300℃において もガス雰囲気を切り替えた際の White line の高 さの変化が見られた。ガス雰囲気をリッチから リーンに切り替えると高さが増して酸化が進行 し、逆にリーンからリッチに切り替えると高さ が減少して還元が進行している。また、300℃ と 500℃の結果を比較すると、White line の高 さの変化は 300℃よりも 500℃の方が大きかっ た。

さらに、ガス雰囲気を切り替えた際のWhite lineの変化速度に関しても、PdはPtとは異な る傾向を示した。Pdではリッチからリーンの 切り替えで、ピークがすばやく増加し、その後 は平衡になるのに対し、リーンからリッチでは なだらかにピークが減少している。つまり、こ の結果からPdでは還元反応よりも酸化反応の 方が早く進行すると推察できる。

今回観測された Pt と Pd の酸化還元挙動の違いは、貴金属酸化物の安定性に起因していると考えられる。Pt では金属状態の方が酸化物状態よりも安定なため[3]還元反応が速く進行し、Pd では酸化物状態の方が金属状態よりも安定なため[3]酸化反応がより速く進行したと考えられる。

まとめおよび今後の課題

in-situ XAFS 測定によって、ガス雰囲気切替 (リッチ⇔リーン)時の Pt、Pd の White line の 変化を観測することができた。その結果、触媒 が晒されるガス雰囲気および温度により、貴金 属の酸化状態が大きく変化することがわかっ た。

また、PtとPdでは酸化/還元反応の進行し やすさが異なり、Ptは酸化反応よりも還元反 応が進行しやすく、Pdは酸化反応の方が進行 しやすいことがわかった。

今後は、触媒の実環境に近いより高温の条件 下で in-situ XAFS 測定を実施し、触媒中の貴金 属の酸化還元挙動の違いを確認したい。

参考文献

- [1] 清瀧元、中元崇、岡田俊治、第 105 回触媒 討論会予稿集 A、2P78 (2010) p155.
- [2] R.Prins, D.C.Koningsberger: Catalysis in "X-ray Absorption" edited by D.C.Koningsberger and R.Prins, (John Wiley & Sons, New York, 1988) p362.
- [3] 中 川 武 志、 国 須 正 洋、The TRC News、 No.111 (2010) p22-25.
2011B5010

BL16XU

ガスタービン用単結晶 Ni 超合金部材の残留応力評価 X-ray stress measurement of single crystalline super-alloy parts for Gas-turbine

井頭 賢一郎¹、水間 秀一¹、尾角 英毅¹、巽 修平¹、黒松 博之² Kenichiroh Igashira¹, Shuichi Mizuma¹, Hideki Okado¹, Shuhei Tatsumi¹, Hiroyuki Kuromatsu²

> ¹川崎重工業株式会社、²川重テクノロジー株式会社 ¹Kawasaki Heavy Industries, Ltd., ²Kawasaki Technology Co., Ltd.

高性能ガスタービンに適用される Ni 超合金の単結晶タービン翼は、引き抜き法により鋳型低部か ら上部に向かって徐々に凝固させることで得られる。鋳造時の極くわずかな振動や温調不良、鋳型 の不整等で望まない結晶が成長した場合、使用不可となるため鋳造には細心の注意が払われる。こ のようにして単結晶として鋳造が無事完了しても、その後融点の数+℃低い温度まで加熱する溶体 化熱処理において、残留応力の高い部位に再結晶が生じる場合がある。この再結晶粒が基準よりも 大きい場合や、小さくても高応力部位に発生した場合には、やはり使用不可と判断され廃棄される。

再結晶が発生しない残留応力値の上限を定量化できれば、凝固解析から算出される残留応力値を もとに、鋳物形状や鋳造条件による再結晶発生の抑制が可能となり、非常に高価な単結晶タービン 翼の廃棄率が低減できる。

キーワード:タービンブレード、単結晶合金、再結晶、残留応力、X線回折

背景と研究目的

ガスタービンエンジンは、航空機や船舶では 推力を得るため、発電プラントでは発電機を回 す回転力を得るために使用される熱機関であ る。図1は発電用ガスタービンの概略図である。 圧縮機で吸気・圧縮された空気は、燃焼器内で 燃料と混ざり激しい燃焼が生じる。ここで生じ る高温高圧の燃焼ガスが、タービン翼にあたり 回転力を発生させる。タービンは先の圧縮機と シャフトを介してつながっているため、回転力 の一部は圧縮機を回転させる動力となり、残り が軸出力として発電機を回転させる。この動作 は連続的であるため、タービン翼は常に燃焼ガ スの高温に晒されながら、高速回転による遠心 力を受けるクリープ環境にある。ガスタービン エンジンも他の熱機関同様に作動ガス温度が高 いほど熱効率は高くなる。そのためタービン翼 にはNiやCoの超合金が適用され、さらには タービン翼を中空構造化し、圧縮機からの高圧

空気の一部を内部に通すことで空冷し、より高 い燃焼ガスに耐えるようにしているものもあ る。近年では、燃料の高騰や炭酸ガス排出削減 機運の高まりにより、航空機、船舶向け、発電 向けのいずれにおいても、さらなる高効率化要 求が厳しく、タービンに突入する燃焼ガス温度 は年々上昇している。これに対し、タービン内 部を冷却する空気量を増やして対応することも 可能であるが、圧縮機はそのための空気を余分 に圧縮する仕事が増えるため、効果が相殺され、 効率は頭打ちになる。更なる高温化に対応する ため、航空機エンジンではすでにクリープ特性 に優れる単結晶合金が適用されており、また最 新の発電用ガスタービンへの適用が進められて いる。

ところで、タービン翼は精密鋳造により製造 されるが、その際凝固速度を制御することで、 多結晶から一方向凝固そして単結晶タービン翼 を作り分けるが、生産性はこの順に劣るため、 単結晶タービン翼は非常に高価なものとなる。 いずれのタービン翼も、鋳造後に溶体化熱処 理、時効硬化処理が施され、これにより所定の クリープ強度を得ることになる。

ガスタービン翼は形状が複雑なため鋳造後の 冷却過程において、各所に残留応力が生じ、残 留応力が大きい箇所では、溶体化熱処理時にこ の残留応力を駆動力として再結晶が生じる。溶 体化熱処理にてひとたび発生した再結晶は、こ れを消すことが出来ず、また高温環境で高速で 回転するタービン翼にとっては致命的な欠陥で あるため、再結晶の発生したタービン翼は廃棄 される。

そのため、解析等を活用し、鋳造後に残留応 力の高い箇所については形状変更により残留応 力の低減を図るが、具体的にどの様な残留応力 で再結晶が発生するのかが分からないため、過 剰な対策となっている可能性がある。そこで、 X線回折法を用い、単結晶タービン翼鋳造品の 再結晶が生じる箇所について、残留応力測定を 行い、その大きさを評価した。



Fig. 1. Schematic structure of Gas-turbine

実験と結果

供試体は、単結晶タービン試作体の一部であ り、鋳型の中で凝固中に、図2の様なひずみを 受ける部位である。この部位は、溶体化熱処理 において高頻度に再結晶が生じる箇所であり、 事前に同ロットの試作体より同様の箇所を切り 出した上で、溶体化熱処理をおこなったところ、 再結晶が生じることを確認している。(図3)

図4は、X線応力測定に使用したゴニオメー タの概略図である。試験体は、試験体評価位置 の面法線をZ軸に、図2に示す鋳型との熱膨張 率差で表面に引張残留応力が作用すると考えら れる方向をX軸に合わせ配置した。

測定対象が単結晶であるため、回折線は空間 上にスポットとして現れる。そのため、まず見 つけたい回折線の2 θ 位置にフラットパネル検 出器を構え、 ω 軸、 χ 軸の調整により回折線を 出現させ、さらに2 θ 軌道上に移動させた。そ の後、フラットパネル検出器を取り外し、ソー ラースリットと YAP 検出器で、回折線が最大 強度となる様2 θ 、 ω 、 χ を微調整し、その値 を記録した。2点以上の回折線情報を得た後は、 任意回折面からの反射を得るためのゴニオメー 夕の角度条件を計算により求めた。



Fig. 2. Mechanism of residual stress generation



Fig. 3. Emergence example of recrystallization



Fig. 4. Schematic diagram of goniometer

回折面	2 <i>0</i> (deg)	ω (deg)	χ (deg)	<i>о</i> 11 (MPa)	σ ₁₂ (MPa)	σ ₂₂ (MPa)
(311)	69.95439	8.58720	-9.91240	878 ± 628	100 ± 81	22 ± 44
(31-1)	69.95795	26.79855	22.03810			
(1 1 - 3)	70.10206	45.84890	68.99755			
(3 - 1 - 1)	69.94568	57.34150	4.14645			

Table 1. Measuring result of residual stress measurement in single crystalline super-alloy

得られた回折線の情報から、単結晶の残留応 力を評価する方法として、田中らが解説する重 回帰分析による方法 [1] を適用した。詳しい計 算方法はこれらの文献を参照されたし。

表1は、この試験体に対し、{311} 面での回 折条件を示したものであり、これらの計測結果 より、文献 [1] にある座標変換マトリックスπ、 ω、γを求め、算出した結果についても同表内 に示す。なお、他の回折面での評価もトライし たが、サンプル形状により回折線が遮られ、計 算に必要な数の回折ピークが得られなかった。

 ${311}$ 面での回折から得られた応力値は、興味の対象となる方向である σ_{11} は 878 ± 628 MPaと比較的大きな中央値となった。凝固解 析より算出した残留応力値は約 1300MPaと本 合金の室温強度である約 900MPaを上回る値で あったが、実際の凝固過程では鋳型は幾分崩壊 し、完全な弾性体ではないため、ここまで大き な値になることはないと考えている。一方、鋳 造後にタービン翼の該当箇所が割れている場合 もあることから、本合金の室温強度に近い値の 残留応力が存在している可能性は十分にあり得 るため、今回の測定より得られた約 880MPaと いう値は十分に考えられる。 誤差が非常に大きいが、その要因として、サ ンプルが平滑でなかったこと、また本合金が Ni 固溶体であるγ相とL12構造であるNi3Al等 からなるγ (相からなり、今回対象とした {311} 回折線には、双方からの回折線が重なっている ことによる効果などが考えられる。

今回の評価で、誤差は大きいものの熱処理に より再結晶が発生する部位には比較的高い残留 応力があることが示されたものと判断してい る。一方で、再結晶が生じない他のサンプルで は、応力計算に必要な数の回折線が得られず、 本来の目的である"どの程度の残留応力ならば、 再結晶は抑制できるのか"について応えられて いない。今後測定方法やサンプル形状を見直し、 さらに精度のよい測定を実施する必要がある。

参考文献

 [1] Machiya, S., Tanaka, K. and Akiniwa, Y., J. Soc. Mater Sci., Japan, Vol. 56, No.7 (2007), pp. 594-601.