

S-18

2013B5350, 2013B1562, 2014A5350, 2014A1585, 2014B5350, 2014B1633,
2014B1930
BL16B2, BL27SU, BL46XU

電気化学的な Na 脱離・挿入の繰り返し による NaCoO₂ の不可逆反応の解明

(一財)電力中央研究所 小林剛、大野泰孝、吉田洋之、野口真一、小林陽、山本融

はじめに: NaCoO₂(NCO)では電気化学的に Na を脱離・挿入することが知られている^[1]。近年ナトリウム電池の研究が活発化しているので、その劣化機構の解明が本電池の実用化に必要である。そのため NCO をモデル正極材料として用い、充放電の繰り返しにより NCO を劣化させ、その劣化挙動を Na、Co、O の X 線吸収端近傍構造(XANES)測定から評価したので、その結果について発表する。

実験: NCO 正極、金属ナトリウム、セパレータ、電解液を用いてセルを作製した。上限電圧 4.0 V、下限電圧 1.5 V、3.3 V の電圧範囲において、充放電を 40 回繰り返し容量維持率が異なるセルを用意した。Co の K 端 XANES 測定を SPring-8 の BL16B2、Na と O の K 端 XANES 測定を BL27SU にて行った。前者の測定では透過法、後者の測定では部分蛍光収量法(PFY)と全電子収量法(TEY)で行った。

結果: 1.5 V で充放電を繰り返したセルの容量維持率は、初期の 60%である一方、3.3 V のセル容量は低下しなかった^[2]。充放電に伴って Co が酸化・還元されるので、満充電状態で Co-K 端 XANES を測定した(Fig. 1)。同じ電圧にもかかわらず、1.5 V のセルの Co-K 端は 3.3 V のセルより低かった^[3]。次に Na-K 端 XANES を測定し、満充電と充放電前の NCO、および Na₂CO₃ のスペクトルを参照データとして、劣化 NCO のスペクトルをフィッティングにより定量解析した(Fig. 2)。1.5 V のセルでは、3.3 V に比べ Na₂CO₃ 量が多く、Na/Co 比も低かった。次に PFY 法で O-K 端 XANES を測定すると、下限電圧によらず未劣化と劣化 NCO のスペクトルは類似であり、材料内部の構造を反映する 530 eV のピークを主に有していた。一方 TEY 法では、3.3 V のセルのスペクトルは、未劣化と類似していたが、1.5 V で劣化させると、未劣化スペクトルとは異なった(Fig. 3)^[4]。これらの測定結果をまとめると、1.5 V まで放電すると NCO 表面で構造変化と酸素放出が起こり、Na₂CO₃ が不可逆的に生成するため容量維持率が低かったと考えられる。一方 3.3 V まで放電した NCO では、表面の構造変化が 1.5 V に比べ少なく、材料内部の構造が維持されたので、容量維持率が高かったと示唆された。発表当日には、XRD、HAXPES の結果も加え、材料内部と表面に着目して NCO の劣化機構を詳細に考察する。

参考文献: [1] C. Delmas *et al.*, *Solid State Ionics*, **3-4**, 165 (1981), [2]

小林ら, 第 54 回電池討論会講演要旨集, 2F02, (2013), [3] 小林ら, 日本化学会第 95 回年会講演要旨集, 1F9-06, (2015),

[4] 小林ら, 第 55 回電池討論会講演要旨集, 2D08, (2014).

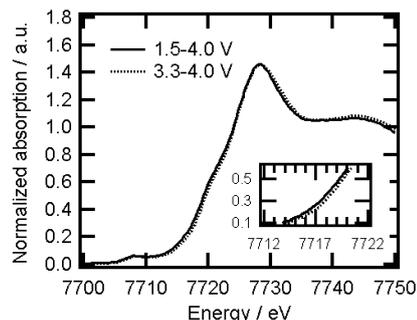


Fig. 1 XANES spectra of Co K-edge in the degraded NCO of 1.5-4.0 and 3.3-4.0 V.

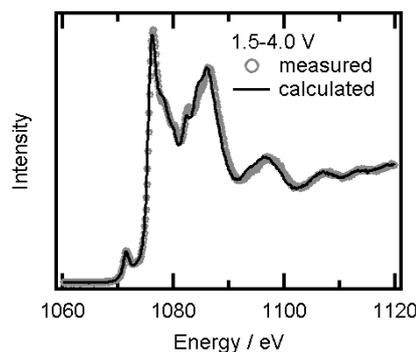


Fig. 2 Measured and calculated XANES spectra of Na K-edge in the degraded NCO of 1.5-4.0 V at full-charge voltage.

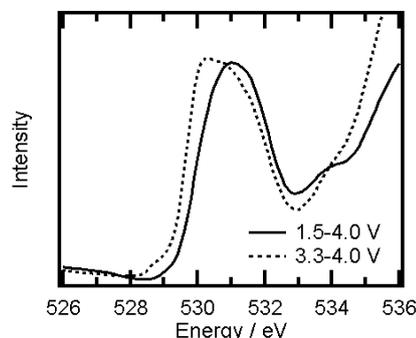
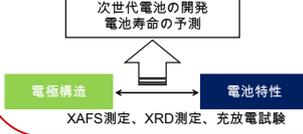


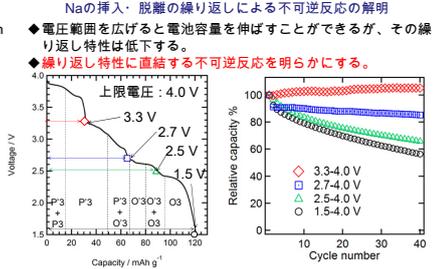
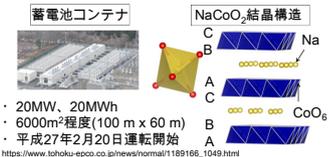
Fig. 3 XANES spectra of O K-edge in the degraded NCO of 1.5-4.0 and 3.3-4.0 V.

研究背景

- 電池材料における放射光の活用
- 蓄電池の電極材料では、充電・放電を繰り返しても可逆的な構造変化が望ましい。
- しかし、実際には不可逆反応が進行して電池容量が低下する。
- 高性能蓄電池の開発や電池寿命の予測のために、不可逆反応を解明することが求められる。
- そのため放射光によるXAFS測定を活用した。

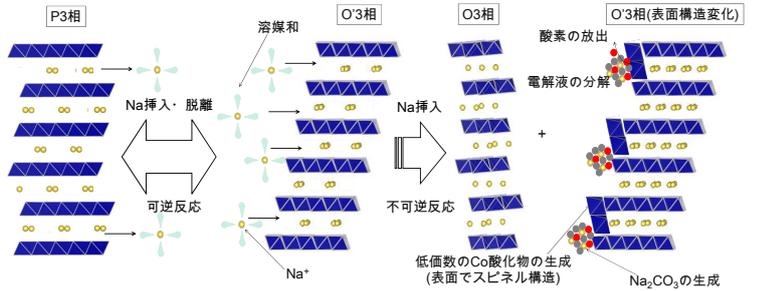


- 次世代電池(ナトリウム電池)の劣化機構の解明
- 電力貯蔵 (ex.東北電力西仙台変電所)には20MWhLi-ion電池導入には、安価で高効率な電池が望まれる。
- 豊富で安価なNaを用いたナトリウム電池のモデル正極としてNaCoO₂(NCO)を用いて、電池特性を評価。
- NCOでは、Na/Co比に応じて複数の相が存在。
- これらの相の生成は、電圧によって制御可能。

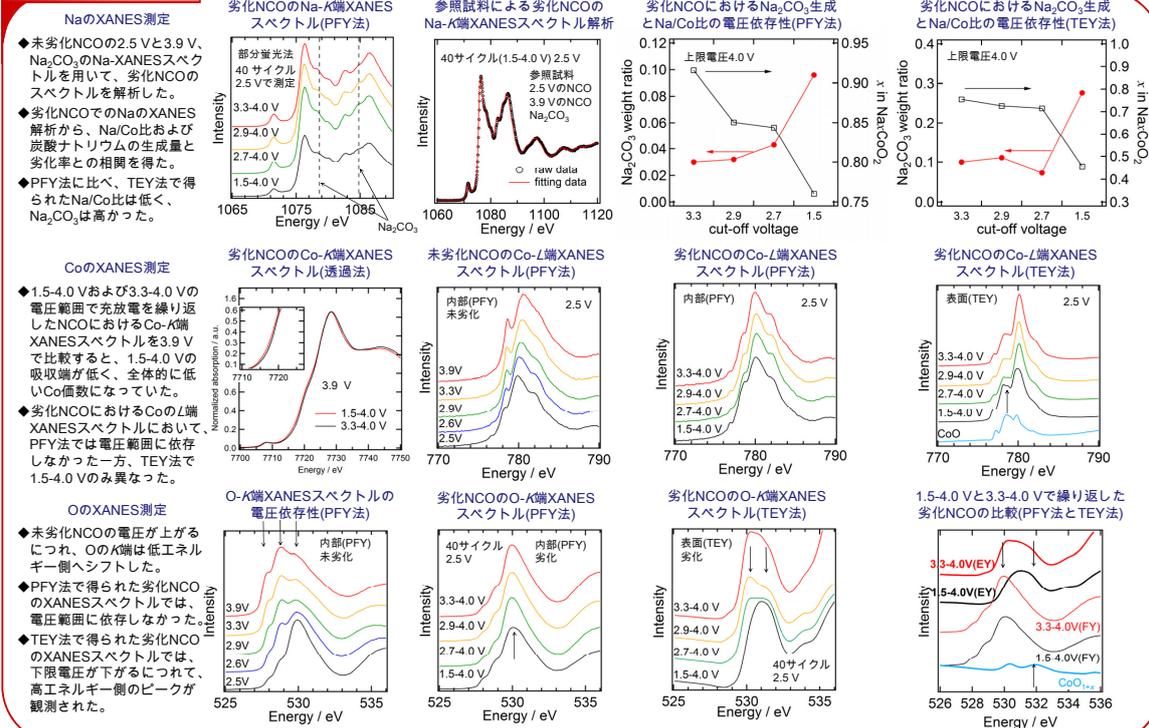


考察と結論

- NaCoO₂の劣化機構
- NCOでは、Na挿入時の単斜晶(O'3相)から六方晶(O3相)への相転移が不可逆に進行し、それ以外の相転移では可逆的に進行する。
- この相転移で以下の挙動をXANES測定から評価した。
 - NCO内部と表面でのNa/Co比の低下(表面で顕著)。
 - 炭酸ナトリウムの生成。
 - NCO表面構造の変化。
 - Co価数の低下。
- 結論
 - NaCoO₂の充放電の繰り返しによる劣化挙動をXRD測定、Na、O、CoのXANES測定により評価した。
 - NaのXANES解析から、Na₂CO₃由来のNa量および炭酸ナトリウムの生成量と劣化率との相関を得た。
 - 不可逆反応の劣化挙動を評価し劣化機構を提唱した。

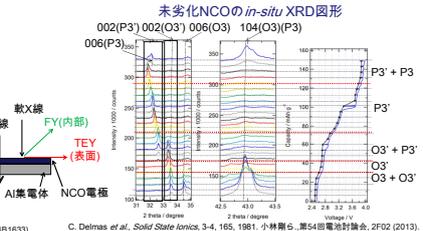


XANES結果



実験内容とXRD測定結果

- 実験内容
- 充放電の繰り返し試験(40サイクル)
C/20, 25°C, 1 M NaPF₆ in PC, 2032 コイン電池
- 劣化NCOのex-situ XRD測定
充放電の繰り返し試験後2.5 Vでコイン電池を解体し、Ar雰囲気中で実施、15 kV, Cu-Kα
- Co K端XANESスペクトル測定
透過法によりデータ取得、3.9 V, SPRING-8 BL16B2
- Na-K端、O-K端、Co-L端XANESスペクトル測定
部分蛍光(PFY)法、全電子収量(TEY)法によりデータ取得、2.5 V, SPRING-8 BL27SU



SPRING-8 BL16B2(2014A5350, 2014B5350), BL27SU (2013B1562, 2014A1585, 2014B1633)

C. Delmas et al., Solid State Ionics, 3-4, 165, 1981, 小林剛ら, 第54回電池学術大会, 2F02 (2013).

Sn 系ナノ粒子の in situ XAFS 解析

ソニー(株) 細井慎、後藤習志、工藤喜弘

はじめに: Sn や Si のような高容量負極材料は、充放電に伴う体積膨張収縮が原因となり、サイクル経過で急速な容量の低下が見られる。ナノ粒子化すると充電膨張時の構造破壊が防止されるという報告がなされているが[1]、高比表面積となることから、電解液との反応が課題となることも予想され、Sn ナノ粒子を μm サイズのカーボン2次粒子に包埋させた複合粒子を用いることを企図した。しかしながら、包埋状態では電解液との直接接触界面が少なく、Sn ナノ粒子が電気化学的に活性かどうかは明らかではない。そこで本実験では、包埋状態でも Sn が酸化還元するか、XANES 形状および動径構造関数の変化から in situ で評価することを目的とした。

実験: Sn-フェナントロリン錯体を原料とし、エチレングリコールまたはメタノールを溶媒にグルコースを添加してマイクロ波で加熱した。この状態を前駆体とし、 800°C で焼成して複合ナノ粒子を得た。対極を金属 Li とし、濃度 1M の EC/DMC/LiPF₆ 電解液に浸漬した状態で、自作の in situ 測定用電気化学セルを用いて、印加電位を 1.5 V \sim 0.1 V (vs. Li/Li⁺)まで掃引しながら各電位で蛍光法による Sn K 端の XAFS 測定を実施した。

結果: 下図に、充電時および放電時の Sn 周りの動径構造関数を示した。充電に伴い Sn-O ピーク強度が単調に減少していき、初期状態で酸化していた Sn ナノ粒子が還元していく様子が確認できた。印加電位が 0.1V に達しても Sn-O ピークは完全にはなくなり、強度は初期状態の 30 \sim 40%を保持した。放電時には、Sn-O ピークはあまり変化せず、2.7 Å 付近のピークが電位上昇に伴い明瞭になっていく様子が確認された。このピークは β -Sn の Sn-Sn ピークよりはやや短距離側にあるが、金属状態の Sn-Sn ピークと考えられる。還元寄りの 0.1V では Sn 系ナノ粒子の一部に Li が挿入され、 $\text{SnO}_2 + \text{Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{Sn} + 2\text{Li}_{(1-x)/2}\text{O}$ 反応が起こる[2]。放電時の電位上昇に伴い非晶質的な Li_xSn から Li が脱離すると、金属的な Sn-Sn のパスが現れてくる。これに伴い、Sn-Sn ピークはわずかに増大するものと考えられる。カーボン包埋状態でも、酸化 Sn ナノ粒子は電気化学的に酸化還元することを in situ で明らかにできた。

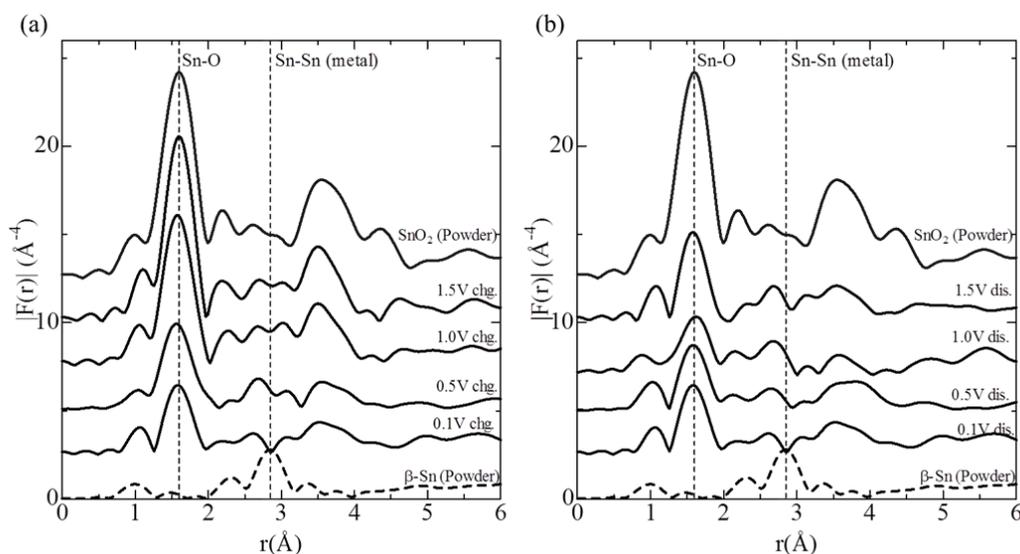


図:カーボン包埋 Sn ナノ粒子の(a)充電時(b)放電時の Sn 周りにおける動径構造関数の電位依存性

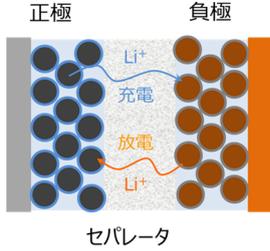
参考文献:

- [1] X. H. Liu et al., ACS Nano, 6, 1522 (2012).
[2] Y. Wang et al., J. Pow. Sour. 89, 232 (2000).

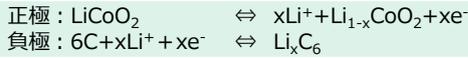
Sn系ナノ粒子のin situ XAFS解析

ソニー(株) 細井 慎、後藤 習志、工藤 喜弘

リチウムイオン二次電池

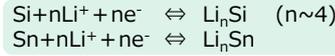


カーボン系負極の容量限界
さらなる高容量化の要求
⇒ 新規負極活物質の開発が必要



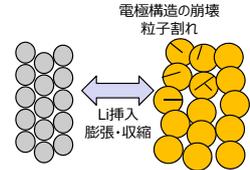
新規負極活物質材料の課題

カーボンを超える容量の負極活物質として、 Sn_nSi を用いた研究開発が行われている



※Sn負極実用化例
<http://www.sony.co.jp/SonyInfo/News/Press/201107/11-078/>

Li挿入による大きな体積変化/活物質粒子の構造破壊による容量低下
 ・ナノコンポジット化、ナノ粒子化による劣化対策[1]
 ⇒電解液との接触面積増大による表面反応の増大懸念
 ⇒表面被覆・包埋による安定化処理(⇔電気化学的反応性とトレードオフ)



目的

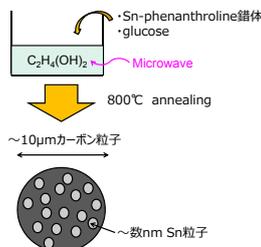
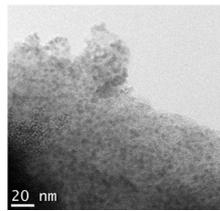
包埋粒子の電気化学反応性をin situ で評価する解析手法を開発する必要
 ⇒in situ XAFS用電気化学セルの設計・開発

[1] X. H. Liu et al., ACS Nano, 6, 1522 (2012).

試料

Snナノ粒子をカーボン二次粒子に包埋した活物質を合成

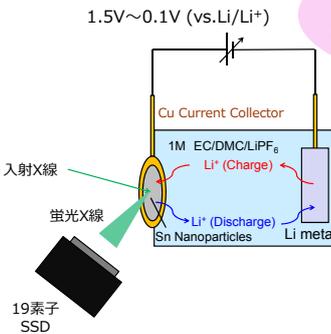
TEM観察像



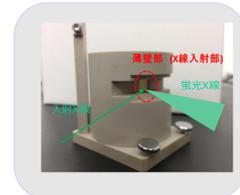
電解液の直接接界面の少ない包埋した状態で、電気化学的にSnナノ粒子が酸化還元反応するか、in situ XAFS測定を用いて評価する。

実験方法

in situ XAFSセルの構成



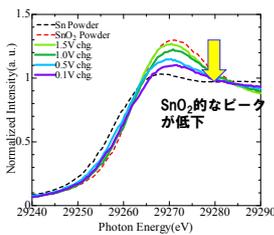
SPring-8・BL16B2(サンビーム)にて、19素子半導体検出器を用いたSn K端の電気化学的 in situ 蛍光XAFS実験を実施



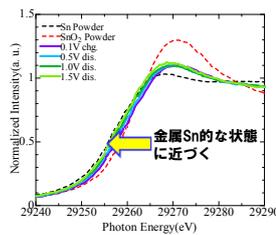
結果

Sn K端XANESスペクトル

充電時

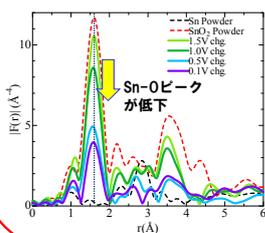


放電時

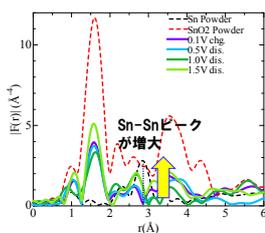


Sn 周り動径構造関数

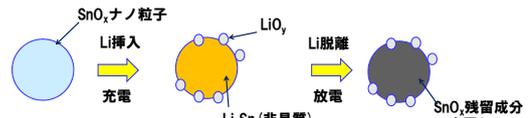
充電時



放電時



推定されるSnナノ粒子反応モデル



- 初期状態はSnO₂的な酸化物成分が支配的
⇒充電により、酸化物成分の減少
- 放電時にはピークシフトにより金属側にシフト
⇒初回充放電サイクルで、一部金属Snに還元された成分あり

初期状態で酸化したナノ粒子ではあるが、包埋状態でSn粒子が電気化学的に活性であることがin situ XAFSで評価できた

ただし、0.1V満充電時に酸化したままの一部のSnについては、放電でもほとんど変化せず

今後の課題

- 集電体/電極部形状の最適化
- 試料厚み最適化・透過法測定への対応
- 2サイクル以降の金属Sn成分の電気化学反応性の評価

In situ 二次元 XRD を用いたナトリウム二次電池の充放電状態分布解析

住友電気工業(株) 福永篤史、今崎瑛子、酒井将一郎、新田耕司、徳田一弥、久保優吾、飯原順次

はじめに: ナトリウム二次電池は、ナトリウム資源の豊富さと、リチウムイオン電池(LIB)に近いエネルギー密度を得られる期待から、今後需要の増加が見込まれる大型蓄電池への適用が検討されている。当研究グループでは、より安全で長寿命の大型ナトリウム二次電池を実現すべく、難燃性を有するイオン液体を電解液として用いたナトリウム二次電池の研究開発を実施している。ナトリウム二次電池は、LIBと作動原理がほとんど同じであることから、製品の設計や製造方法は類似しており、大面積の電極を積層して大型化するのが一般的である。このような大型電池の劣化要因の一つとして、電極面内の充電状態分布が挙げられる。したがって、より長寿命の電池を作製するためには、電極面内の充電状態がより均一となるような製品設計が必要である。しかしながら、ナトリウム二次電池に関して、電極面内の充電状態分布を観測した研究例はこれまでにほとんどない。そこで、本研究ではラミネート型のナトリウム二次電池を作製し、放射光を用いて in situ 二次元 XRD 測定を行い、充放電中の正極材料の結晶構造変化と電極面内分布の検証を行った。

実験: 正極は活物質である NaCrO_2 、導電助剤、および PVdF バインダを混合、負極は活物質であるハードカーボン、PAI(ポリアミドイミド) バインダを混合し、集電体に塗布し乾燥することでそれぞれ作製した。得られた電極を所定のサイズに切断し、樹脂セパレータを介して正負極各1枚を積層し、アルミラミネートフィルム内に封入した。電解液は $\text{Na}[\text{FSA}]$ (Sodium bis(fluorosulfonyl)amide)、および $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ (1-methyl-1-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide) を混合したものを、これをアルミラミネートフィルム内に注入することで容量 23mAh の電池を得た。得られた電池を治具に固定し、X線を照射した状態で治具を取り付けたステージを移動させることで、正極活物質 NaCrO_2 の結晶構造変化の二次元測定を行った。X線のエネルギーは 24keV とし、BL16B2 に設置された回折装置を用い、 $2\theta = 8.7\text{--}14.5^\circ$ の範囲で、検出器には二次元検出器 PILATUS 100K を用いて XRD 測定を行った。測定対象は 006 回折であり、 NaCrO_2 の c 面間隔の変化として捉えた。露光時間は 60sec/1点とし、図1に示す電池内の電極端部から中央部の計15箇所について、電池の充放電を行いながら XRD 測定を行った。

結果: 0.2Cでの充放電曲線を図2に示す。容量は22.5mAhであり、ほぼ設計通りの容量が得られた。また、充放電中の回折パターンの変化を図3に示す。電極中央部では放電後も充電前と同様の回折パターンが得られており、可逆的な充放電反応が起こっていることが示されたが、電極端部は放電後の回折パターンが充電状態に近い形状であった。すなわち電極端部が局所的に放電できておらず、電極の充電状態に分布があると考えられる。電池設計との相関について検討した結果に関しては、発表当日に詳細を報告する。

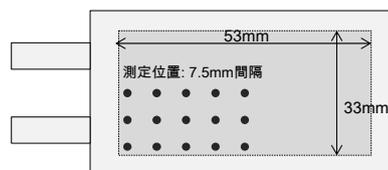


図1 作製したラミネートセルと XRD 測定箇所

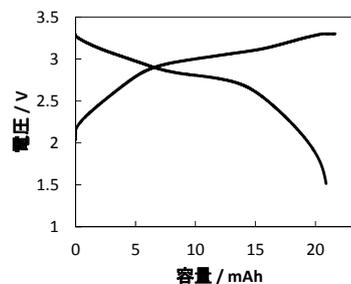


図2 作製した電池の充放電曲線

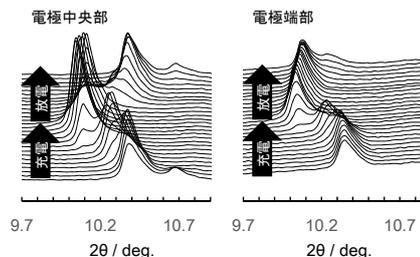


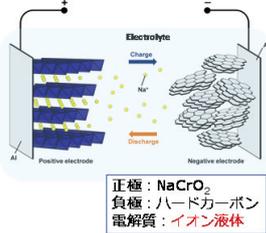
図3 電極中央部と電極端部の充放電時の回折パターン変化

ナトリウム二次電池

ナトリウムの利点

1. 豊富な資源
2. コスト
3. 高いエネルギー密度

電力貯蔵や車載電池への応用



イオン液体の特長

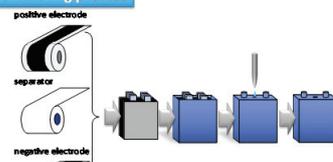
- ・難燃性
- ・難揮発性
- ・電気化学的安定性
- ・熱安定性

中高温度領域でも安全に作動可能な蓄電システムを構築可能 (LIBは冷却が必要)

Large scale battery

27 Ah cell (125Wh/L)

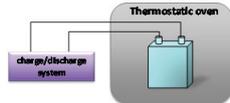
Manufacturing process



- Positive electrode: NaCrO₂/AB/PVDF
- Negative electrode: HC/PAI
- Electrolyte: NaFSA-C₄C₆pyrFSA
- Separator: Polyolefin microporous membrane

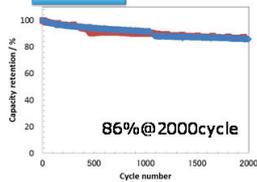
Evaluation of 27 Ah cell

- Charge-discharge properties
- rate capability (temperature dependence)
- cycle property (333 K)

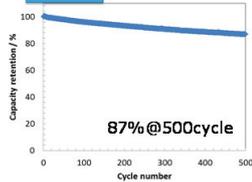


さらなる寿命向上のために

コインセル

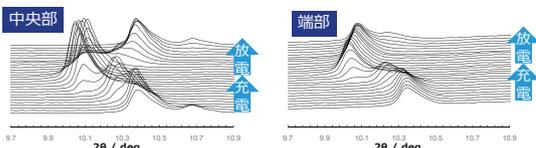


大型セル



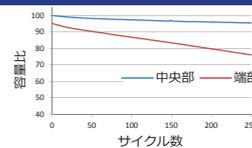
大型セルではコインセルほどの寿命を実現できていない
→大型セル特有の現象: 大面積化に伴う充電状態の分布が要因?
二次元XRDで検証

結果 (抜粋) : 中央部と端部の比較



中央部は可逆的な構造変化、端部は放電で元の状態に戻りきっていない
→端部で不可逆な充放電反応が発生している

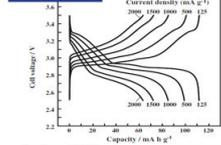
塗膜中央部と端部のサイクル特性比較(コインセル)



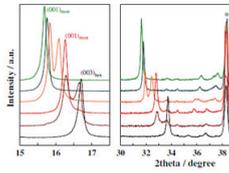
端部は初期容量が低く、サイクル劣化が大きい傾向
→端部の不可逆反応は電池特性への影響大

NaCrO₂の充放電特性

充放電曲線

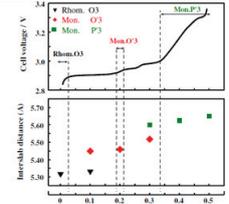


充電状態正極のex-situ XRD

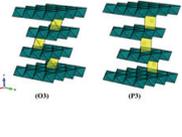


C. Chen, Journal of Power Sources 237 (2013) 52-57

充電時の相転移



放電状態 充電状態



大型電池の充放電特性

298 K

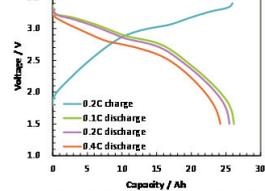


Fig. Charge-discharge curves for 27 Ah HC/NaFSA-C₄C₆pyrFSA/HC cell. Charge rate: 0.2C, discharge rate: 0.1C, 0.2C, 0.4C. Operating temperature: 298 K; cut-off voltages: 3.5 and 3A V.

303 K

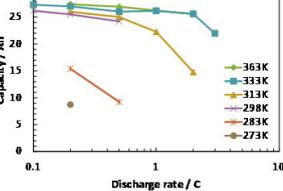
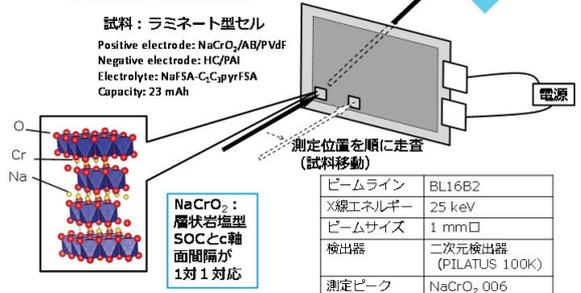


Fig. Rate dependence of discharge capacity for 27 Ah HC/NaFSA-C₄C₆pyrFSA/NaCrO₂ cell at 273, 283, 298, 313, 333, and 363 K. Charge rate: 0.1-0.2C, discharge rate: ~3C.

- Operable in wide temperature region
- Good performance at 298-363 K
- Charge-discharge energy efficiency: 93.7% (298 K, 0.2C)
- 96.8% (333 K, 0.2C)

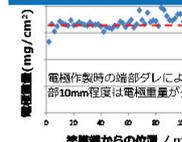
In situ二次元XRDによる反応分布測定

- ◆ マクロな反応分布解析のため、in situ二次元XRDを実施
- ✓ 広い面積を測定可能
- ✓ 結晶構造を直接測定可能

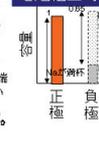


不可逆反応と電池設計

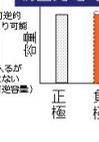
電極重量分布測定結果



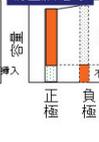
電池組立時



初回充電時



初回放電時



電極作製時の端部ダレにより、端部10mm程度は電極重量が少ない
Na+が正極側に偏り、負極側にNa+が不足している (不可逆反応)
Na+が正極側に偏り、負極側にNa+が不足している (不可逆反応)
Na+が正極側に偏り、負極側にNa+が不足している (不可逆反応)

局所的に正極/負極バランスが異なる領域が起点となり劣化と推測
→電極重量分布の小さい電極/電池設計とすることでさらなる寿命向上が可能

Si 添加鋼の加熱中のスケール生成挙動の観察

株式会社 神戸製鋼所 中久保 昌平、武田 実佳子
株式会社 コベルコ科研 北原 周、鎌田 麗香

はじめに: 鋼板の高強度化を目的に Si 添加鋼の使用が広がっている。その製造プロセスで生成する Si 酸化物は、スケール全体の成長挙動に影響して表面品質不良の原因となる場合があるため、Si 酸化物の生成挙動の把握は極めて重要である。本研究では加熱中の酸化挙動に着目し、SPring8 での in-situ X 線回折法(XRD)により、スケール組成の変化を観察した。また加熱途中のスケール構造を SEM-EDX で観察することで、スケール組成の変化との対応付けを行った。

実験: 鋼表面に生成するスケールについて、in-situ XRD 分析を行った。X 線エネルギーは Si 111 の 2 結晶で分光した 20 keV とし、Huber 8 軸 X 線回折装置と、X 線検出器として Dectris 製 PILATUS 100K を用いた。測定間隔は 10 秒、露光は 1 秒とし、試料表面に対して 5 度で入射することでスケール層の感度を上げた。試料には、真空溶製した Fe-0.1%C-1.0%Si 鋼の鋳塊から 10×10×0.5mm のサイズの板を切り出し、鏡面研磨したものをを用いた。試料を雰囲気制御可能な X 線回折用高温装置(Anton Paar 製 DHS1100)内に置き、乾燥 Air(N₂-20%O₂)を 1L/min で導入しながら、室温から 5°C/sec の昇温速度で 500~900°C まで加熱し、その後速やかに Ar ガスで冷却した。冷却後の試料について CP 加工を施し、スケール断面の SEM 観察を行った。また、スケールと鋼界面に生成した Si 酸化物について、TEM を用いて構造解析を行った。

結果: 図 1 に 500°C、700°C、900°C 到達時の X 線回折パターンを示す。700°C 以下では、Fe₂O₃ と Fe₃O₄ のピークが観察された。また、800°C 以上で FeO の生成を確認した。900°C の FeO のデバイ環は不連続であることから、粗大な結晶粒となっていると推測される。また、900°C では Fe₂SiO₄ のピークを確認した。一方、500°C、700°C のサンプルについては、XRD で Si 酸化物のピークをとらえることはできなかったが、TEM の構造解析から、スケール/鋼界面に非晶質の SiO₂ が存在していることが分かった(図 2)。また、SEM 観察結果から、スケール厚さは 800°C までは緩やかに増加し、800°C から 900°C の間で急激に増加することが分かった。800°C 以下ではスケールの成長に寄与する鋼からスケールへの Fe の拡散が非晶質の SiO₂ により阻害されることでスケール成長が遅かったのに対し、800°C から 900°C で非晶質 SiO₂ と FeO の反応で Fe₂SiO₄ が生成されたことで、Fe の拡散がスムーズになり、スケールが急成長したと考えられる。

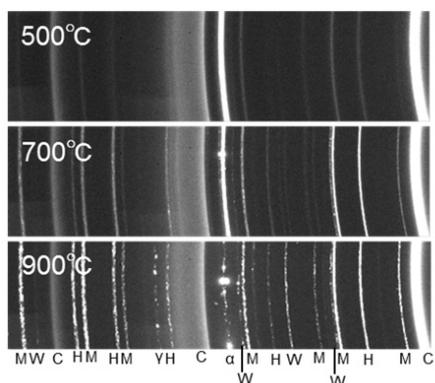


図 1 X 線回折パターン

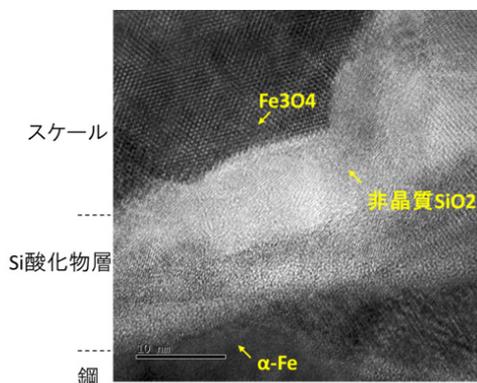


図 2 スケール/鋼界面の TEM 像

Si添加鋼の加熱中のスケール生成挙動の観察

(株)神戸製鋼所 技術開発本部 材料研究所 ○中久保 昌平 武田 実佳子
 (株)コベルコ科研 技術本部 エレクトロニクス事業部 北原 周 鎌田 麗香

背景・目的

近年、鋼板の高強度化を目的にSi添加鋼の使用が広がっている。Si酸化物は、スケール全体の成長挙動に影響して、熱延鋼板、めっき鋼板などの色調不良、めっき品質不良の原因となる。

Si添加鋼のスケールの模式図

本研究では、加熱中のSi添加鋼の酸化挙動の解明を目的に、SPring8でのin-situ X線回折法(XRD)を活用してスケール成長挙動の観察を行った。

産業上の適用例
 熱延鋼板、めっき鋼板の外観品質向上、歩留改善、生産性向上

実験方法

【供試材】
 鋼成分: 溶製したFe-0.1wt.%C-1.0wt.%Si 鋼
 サイズ: 10×10×0.5mm (鏡面研磨、アセトン脱脂)

【実験方法】
 ヒーターの上に供試材を設置し、カーボンドーム内をN₂-20%O₂雰囲気中に置換した。N₂-20%O₂を1L/min.導入しながら、5°C/sec.で加熱を行い、加熱中の回折X線を測定した。目標温度(500~900°C)に到達後、Arガスに切り替え冷却した。

装置(加熱部)模式図

【分析】
 スケール断面のSEM観察、TEM観察、EDX分析

スケールのSEM観察

スケール厚さは温度上昇に伴い増加し、800~900°Cで急激に増加した。
 温度の上昇につれてポイドが増加する傾向となった。
 800°Cで粒界酸化が生成した。

加熱中のXRD 分析結果

900°CのX線回折ピーク

スケール組成の温度変化

TEM観察 (500°C)

100nm程度のFe₃O₄とFe₂O₃の結晶粒から構成されていることが分かった。
 スケールと鋼の間には、アモルファスのSi酸化物を含む層が観察された。

TEM観察 (700°C)

スケールは表面からFe₂O₃、Fe₃O₄、Fe₃O₄+アモルファスのSi酸化物の3層から構成されることが分かった。
 中間のFe₃O₄層は、柱状の結晶粒から構成されることが分かった。
 スケール/鋼界面付近には、細かい空隙が存在することが分かった。

TEM観察 (900°C 界面付近)

界面付近は、隙間が多いスケール構造で、Fe₃O₄とFeOの粒子が混在した形態となっていることが分かった。
 EDX分析から、界面付近のスケールにSiの存在を確認できたが、この観察では、構造までは分らなかった。

まとめと考察

Si添加鋼の加熱中のスケール成長について調査を行い、以下の知見を得た。

- 400~800°Cで生成するスケールは、Fe₂O₃、Fe₃O₄、アモルファスのSi酸化物(SiO₂と考えられる)で構成されていることが分かった。
- XRD半定量分析から、600~800°CではFe₂O₃が多いスケール組成となることが分かった
- 850°CでFeO、900°CでFe₂SiO₄の生成することが分かった。
- 800°Cから900°Cでスケール厚さは急速に成長した。

(考察)
 600~800°CでFe₂O₃が増加した理由として、スケール下層のアモルファスのSiO₂が鋼からスケールへのFeの拡散を阻害したためと考えられる。
 850°Cを超えると、スケール/鋼の界面付近に生成したFeOとアモルファスのSiO₂と反応することでFe₂SiO₄が生成すると考えられる。900°Cでスケールが急速に成長した理由として、アモルファスのSiO₂の消失により、Feの外方への拡散がスムーズになったことが考えられる。

800°C以下のスケール成長(想定) 850°C以上のスケール成長(想定)

S-22

2013A5320, 2013B5320, 2014A5320, 2014B5320
BL16B2

XAFS と SANS を併用した鋼材表面の腐食過程の評価(2)

株式会社コベルコ科研 横溝 臣智、若林 琢巳、稲葉 雅之
株式会社神戸製鋼所 中山 武典

はじめに:

耐候性鋼は乾湿繰り返しの大気腐食環境で基材との界面に緻密な保護性さび膜を形成することによって、さびの進行を防いでいると考えられている。このさび膜の評価や生成メカニズムの究明には、非破壊で試料雰囲気を保ったまま時分割測定が可能な分析が重要である。またさびの進行もしくは保護過程はさび層と基材との界面で起きていると考えられるため、表面や界面近傍に着目した評価が必要である^{1,2)}。これまで湿状態からの乾燥過程におけるさび微粒子の粒径を中性子小角散乱法(SANS)、局所構造をX線吸収微細構造法(XAFS)の時分割測定で追跡した結果、乾燥に伴い数nm程度の微粒子が生成し、FeとNiの状態が変化していることが明らかになった³⁾。

本研究では、乾燥過程の極初期における局所構造の変化について、測定手法に転換電子収量法を用いることで表面近傍に着目して追跡した。

実験:

塩水でさび層を発生させた耐候性鋼(15mm角、厚さ0.5mm)を転換電子収量法の検出器内に固定し、表面を十分に濡らした後乾燥空気を送って乾燥させながら5分間隔でXAFS測定を実施した。測定はSPRING-8の産業用専用ビームライン(SUNBEAM)BL16B2で行った。

結果:

耐候性鋼の測定開始直後と乾燥状態のFe-K XANESスペクトルを図1に、動径分布関数を図2に示す。測定開始直後ではXANES形状が乾燥状態と大きく異なり、表面近傍が濡れている状態を捉えていると考えられた。動径分布関数も変化が見られ、濡れ状態での配位構造の変化が推定された。

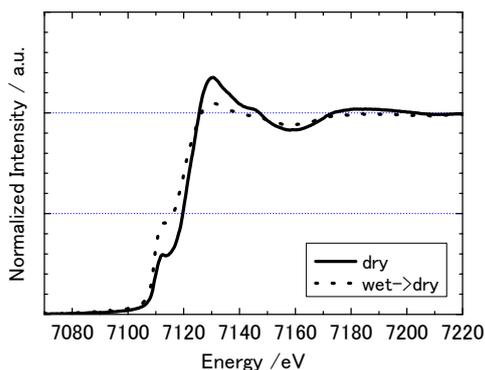


図1 Fe-K XANESスペクトル

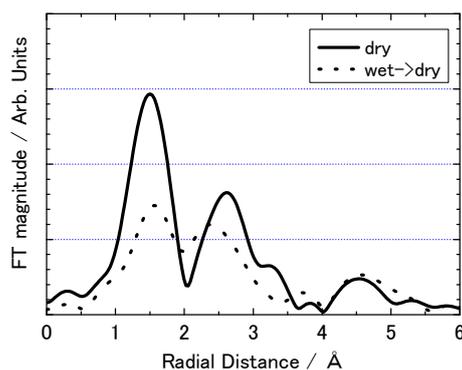


図2 Fe周りの動径分布関数

参考文献

- 1) 中山武典ほか、材料と環境討論会、2011, B102, p.91.
- 2) 安永龍哉ほか、第49回材料と環境討論会、2002, A-104, p.11.
- 3) 第11回SPRING-8産業利用報告会(S-02).

XAFSとSANSを併用した鋼材表面の腐食過程の評価(2)

株式会社コベルコ科研 ○横溝 臣智、若林 琢巳
株式会社神戸製鋼所 中山 武典

概要

耐候性鋼は乾湿繰り返しの大気腐食環境下で基材との界面に緻密な保護性さび層を形成することによって、さびの進行を防いでいると考えられている。

↓

保護性さび層のメカニズムについて、XAFS、SANSの**その場観察手法**を用いて検討した。

- ・X線吸収微細構造法(XAFS)⇒元素の結合状態
- ・中性子回折(SANS)⇒構造(粒径)

耐候性鋼の保護プロセス

界面の緻密なさび(保護性さび層) ⇒ さびの進行を防いでいる

※日本鉄鋼連盟HPより

その場測定

XAFSとSANSで共通の雰囲気制御系を利用

転換電子収量法(XAFS)

蛍光法に比べて

- ・より表面近傍
- ・反応初期(短時間)の変化

蛍光法(XAFS)

さび粒子の粒径の変化(SANS)

平均粒径

散乱体積

結合状態(XAFS:蛍光法)

耐候性鋼(Fe)

普通鋼(Fe)

SANS

濡れ状態で

- ・平均粒径が減少
- ・総量は増加

さびの濡れ乾きでの変化の考察

Niを鍵とする構造の増加

XAFS: 蛍光法

- ・Fe-M結合に変化有
- ・Niとの相互作用

耐候性鋼(Ni)

転換電子収量法による表面近傍の結合状態変化(XAFS:転換電子収量法)

蛍光法

耐候性鋼

・変化が見られない
・ノイズが多い

転換電子収量法

耐候性鋼

転換電子収量法

普通鋼

転換電子収量法

耐候性鋼(実環境品)

・より緻密なさびを形成

↓

乾湿過程の初期の挙動について検討中

173

耐熱合金表面の酸化物生成挙動の評価

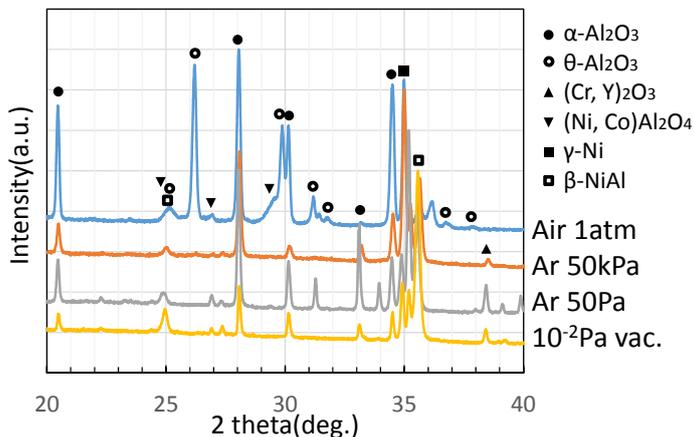
川崎重工業株式会社 日比野真也、根上将大

はじめに： 発電・推進機器として用いられるガスタービンエンジンは、高効率化のために燃焼ガス温度の高温化が進んでいる。それに伴い、耐熱合金の用いられる環境は日々過酷になっており、さらなる耐熱性・耐酸化性・耐腐食性等が求められている。Ni 基耐熱合金においては、母材表面に Ni, Co, Cr, Al 等からなるコーティングを施すことが一般的であり、これらの表面に Al_2O_3 , Cr_2O_3 等の酸化物を形成して過酷な環境に対応している。本評価では、表面酸化物の生成挙動を詳細に理解するため、XRD により種々の温度履歴を与えたサンプルの測定を実施した。

実験： Ni 基耐熱合金上に NiCoCrAlY を溶射した後、800~1100°C の温度で 45 分~4 時間の熱処理を行い、表面酸化膜を形成させた。また、熱処理雰囲気についても、ガス種類、圧力をパラメータとした。XRD 測定は X 線のエネルギーを 10 keV とし、BL16XU に設置された多軸回折装置を用いて行った。表面敏感な測定となるよう、X 線の入射角度は 0.5° 程度とした。

結果： 代表的なデータとして、1080°C 4 時間保持の熱処理を行ったサンプルについて、冷却後に室温で測定した結果を右図に示す。熱処理雰囲気は、大気 1atm、Ar 50kPa、Ar 50Pa、真空 10^{-2} Pa 程度の 4 通りの結果を載せた。

いずれの試料においても、主な表面酸化物である Al_2O_3 , Cr_2O_3 等が観測され、その他に特徴的なピークとして大気 1atm 熱処理時には、Ni, Co と Al の複合酸化物も観測された。この違いは、熱処理雰囲気の酸素分圧の差に起因すると考えられる。



2015/9/4 第15回サンビーム研究発表会 第12回SPring-8産業利用報告会

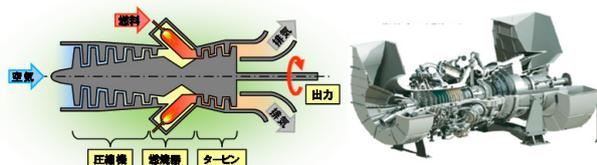
S-23/P-27 耐熱合金表面の酸化物生成挙動の評価

川崎重工業(株) 日比野真也 根上将大 課題番号:2015A5010

1. 背景

◆ガスタービンを取り巻く環境

ガスタービンエンジンは、産業用発電機および航空・船舶の推進機器として、高効率化への競争が激化。
高効率化は、『燃焼ガスの高温化』によって実現可能。
→タービン部で用いられる耐熱合金の耐熱性向上が必要。



◆耐酸化コーティング

Ni基耐熱合金(母材)を酸化から守るため、表面にNiCoCrAlYコーティングを施す。
→その表面 Al_2O_3 , Cr_2O_3 等で内部を保護。

これらの酸化膜の熱安定性向上のため、組成、生成過程、等を詳細に知る必要がある。



◆本研究の目的

耐酸化コーティング表面の酸化物生成挙動を詳細に調べることで、酸化膜の熱安定性向上への指針を得る

2. 実験手法

◆サンプル

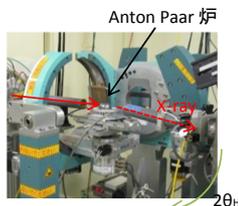
母材: 鑄造Ni基耐熱合金
コーティング: 市販NiCoCrAlY溶射膜(膜厚~100 μ m)

◆高温ガス雰囲気下in-situ XRD

BL16XU 6軸回折装置
X線エネルギー 10keV
入射角0.5° (表面敏感測定)

- 熱処理済みサンプル
1080°C 4hr予備酸化
ガス雰囲気 (Air, Ar50kPa, Ar50Pa, 10⁻²PaVacuum)
Out of plane XRD

- Anton Paar炉にて、高温・ガス雰囲気in-situ測定【温度プロファイル】
R.T.→(8°C/min)→875°C
→(50min Keep)→875°C
→(40°C/min)→300°C
ガス雰囲気 (Air, Ar)
2 θ scanによるin-plane XRD



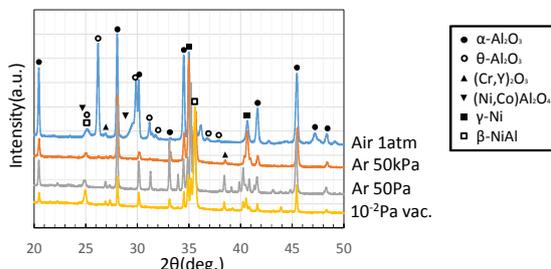
◆HAXPES(追加実験)

BL16XU HAXPES装置
X線エネルギー 8keV TOF=87°
最表面元素の酸化状態の把握
測定元素: O1s C1s Al2s Ni2p3/2 Co2p3/2 Cr2p3/2
→いずれのサンプルも最表面酸化物は Al_2O_3 と同一

3. 結果

◆1. 予備酸化サンプルのXRD測定

1080°C 4hour予備酸化 XRD結果 (out of plane)

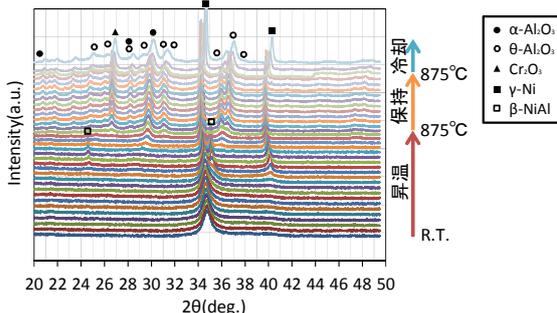


熱処理雰囲気の違いにより、種々の酸化物が生成
特に、準安定 θ - Al_2O_3 、Spinel型 $(Ni,Co)Al_2O_4$ について、
熱処理中 酸素分圧の影響があると考えられる

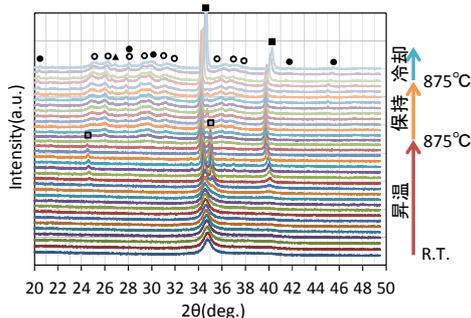
◆2. in-situ XRD測定

875°C 50min Keepでのin-situ XRD結果 (in-plane)

① 雰囲気ガス: Air (1atm)



② 雰囲気ガス: Ar (1atm)



- ✓ 予備酸化として低温の875°Cでは、主に θ - Al_2O_3 が生成
- ✓ 50minの保持時間では、 α - Al_2O_3 への相変態はほとんど進行しない
- ✓ AirとArで生成酸化物の違いは見受けられない。
酸素分圧の差が実現できているか要評価。

◆今後の展望

- 異なる温度・雰囲気でのin-situ測定により、酸化物生成挙動、相変態挙動を追う
- 母材・溶射被膜の組成による差の評価も検討

サンビームにおける X 線異常分散回折測定技術の開発

(株)富士通研究所 野村健二, 淡路直樹, パナソニック(株) 山田周吾, 日亜化学工業(株) 川村朋晃, 榊篤史
 関西電力(株) 林利彦, (一財)電力中央研究所 野口真一, 住友電気工業(株) 飯原順次, 徳田一弥
 (株)コベルコ科研 北原周, 川崎重工業(株) 尾角英毅, 巽修平, スプリングエイトサービス(株) 梅本慎太郎, 小西繁輝

はじめに: 回折 SG では、放射光の特徴の1つであるエネルギー可変性を利用した測定技術の開発を推進している。今回、吸収端近傍の異常分散効果を積極的に活用する MAD(Multi-wavelength Anomalous Diffraction method)法や DAFS(Diffraction Anomalous Fine Structure)法の測定を可能とするための測定技術の開発を行ったので報告する。

装置開発: 図1に示した X 線エネルギー制御部を新規開発し、既存の回折計制御ソフトに組み込むことで、異常分散回折測定を可能とした。開発した制御部により、X 線エネルギー、ID ギャップ、単色器の $\Delta \theta 1$ (ピエゾを含む)の制御が可能である。制御の自由度を高める為に、各種モードの選択を可能とした。例えば、高調波の影響を低減させる為に、各エネルギーでピエゾチューン実施後、所望の量のデチューンを行う制御や、測定時間を短縮する為に、MOSTAB と連動させピエゾチューンを行わない制御等も可能である。また、X 線エネルギーを大きく変更した場合に入射 X 線を見失わないように、ピエゾスキャンを繰返し行うことでピークを探し出す機能を付加する等、測定ミスを低減させる工夫を図った。回折計の制御においては、連続測定モードを採用することで測定時間の短縮化を図った。さらに、DAFS 測定に有効な各種ソールの開発も行った。測定マクロ作成支援ツールの利用により、XAFS Measuring Parameter ファイルに加えて、結晶構造、回折ピークの指数、スキャン幅を入力するだけで、容易に DAFS 測定を行うことが可能である。また、簡易解析ツールの利用により、自動的に測定プロファイルの積分が実施され、DAFS 測定後すぐに振動構造を確認することが可能である。

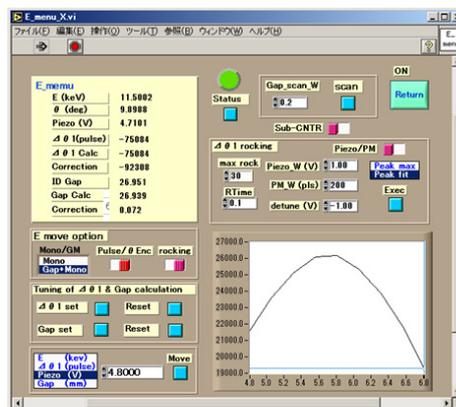


図1. 新規開発した X 線エネルギー制御部。

検証実験: 構築した測定系の検証を行う目的で、Si 基板上 Pt 薄膜の DAFS 測定を行った。スペクトルには Pt 444 回折ピークを選定し、 $2\theta/\omega$ スキャン法でデータを取得した。検出器には YAP 検出器を選択し、検出器前スリットはオープンにして測定を行った。得られたプロファイル Lorentz 関数でフィッティングし、積分強度 I (DAFS)を導出した。結果を図2(a)に示す。さらに、異常分散項 f' , f'' に Kramers-Kronig の関係があることを利用して、DAFS 強度を iterative にフィッティングした、モデル計算結果 $I(\text{model})$ も併せて図2(a)に示す。測定結果 $I(\text{DAFS})$ とモデル計算 $I(\text{model})$ は、良く一致している。本フィッティングにより得られた f' , 即ち吸収スペクトルを図2(b)に示す。構築した測定系を用いた DAFS 測定より、所望の吸収スペクトルを得ることが出来た。今後、XAFS 法では困難な、DAFS 法特有の空間選択制や結晶サイト選択制を活用した、各種デバイス/材料分析を予定している。

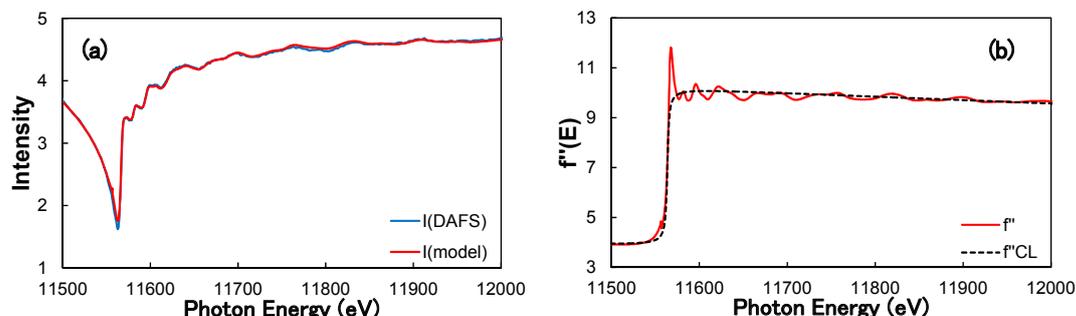


図2. (a) Pt 444 の DAFS 測定結果 $I(\text{DAFS})$ 及びモデル計算 $I(\text{model})$ 、(b)解析の結果得られた吸収スペクトル。



サンビームにおける X線異常分散回折測定技術の開発

(株)富士通研究所 野村健二, 淡路直樹, パナソニック(株) 山田周吾, 日亜化学工業(株) 川村朋晃, 榊篤史, 関西電力(株) 林利彦, (一財)電力中央研究所 野口真一, 住友電気工業(株) 飯原順次, 徳田一弥, (株)コベルコ科研 北原周, 川崎重工業(株) 尾角英毅, 巽修平, スプリングエイトサービス(株) 梅本慎太郎, 小西繁輝

はじめに

サンビーム回折SGでは、放射光の特徴の1つであるエネルギー可変性を利用した回折測定技術の開発を推進している。今回、吸収端近傍の異常分散効果を積極的に活用するMAD(Multi-wavelength Anomalous Diffraction method)法やDAFS(Diffraction Anomalous Fine Structure)法の測定を可能とするための制御系の構築を行ったので報告する。

構築した制御装置

・X線エネルギー制御部を新規開発し、既存の回折制御ソフトと連動させることで、異常分散回折測定を可能化。

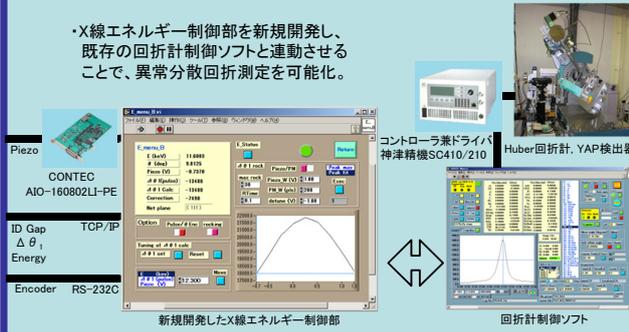


図1. 構築した制御装置。

- 【特徴その1】 制御の自由度を高める為に、各種制御モードの選択の可能化。
高調波低減モード：各エネルギーでピエゾチューン実施後、所望の量のデチューンを行う制御。
測定時間短縮モード：MOSTABと連動させピエゾチューンを行わない制御。
- 【特徴その2】 X線エネルギーを大きく変更したときに入射X線を見失わないようにするために、ピエゾスキャンを繰返し行うことでピークを探し出す機能を付加。
- 【特徴その3】 回折計の制御に連続測定モードを採用し、測定時間を短縮化。

検証実験② Si基板上Pt膜へのDAFS法の適用

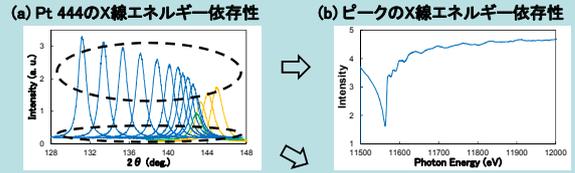


図4. Si基板上Pt膜へのDAFS法の適用結果。(c) バックグラウンドのX線エネルギー依存性

Si基板上Pt膜にDAFS法を適用し(図4(a)), Pt 444回折における、ピークのエネルギー依存性からDAFSデータ(図4(b)、バックグラウンドのエネルギー依存性から蛍光XAFSデータ(図4(c))を取得。

DAFS解析アルゴリズム

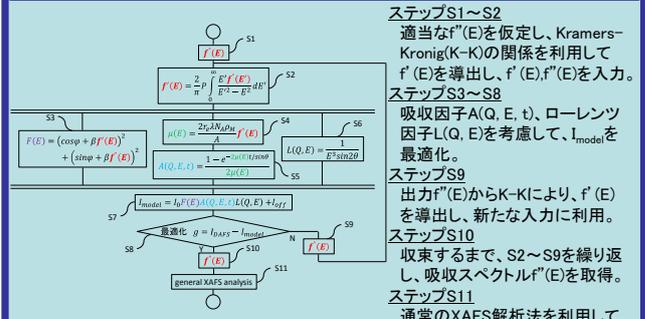
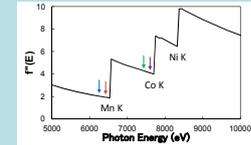


図5. DAFS解析のフローチャート。

検証実験① LiNiCoMnO₂へのMAD法の適用

(a) 測定に使用したX線エネルギー



・LiNiCoMnO₂に対してMAD法を適用し、Mn K及びCo K吸収端近傍において、異常分散効果に伴う、強度の相違を観測。

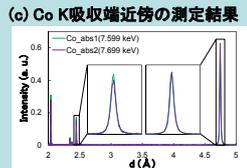
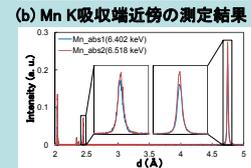
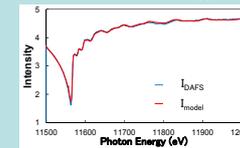


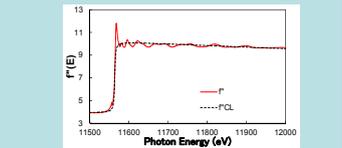
図2. LiNiCoMnO₂へのMAD法の適用結果。

DAFS解析結果

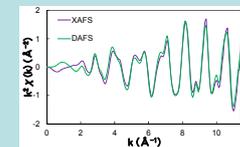
(a) Pt 444のDAFS測定結果I_{DAFS}及びモデル計算結果I_{model}



(b) 解析の結果得られた吸収スペクトルf^l(E)と孤立原子を仮定した理論計算f^{cl}(E)



(c) DAFS法とXAFS法より得た吸収スペクトルf^l(E)の振動構造の比較



(d) DAFS法とXAFS法より得た動径分布Rの比較

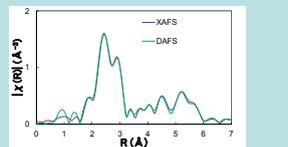


図6. DAFSの解析結果とXAFSとの比較。

異常分散項f^l(E)、f^{cl}(E)にKramers-Kronigの関係があることを利用して、DAFS強度をiterativeにフィッティングし(図6(a))、吸収スペクトルf^l(E)を取得(図6(b))。DAFS法と転換電子XAFS法の解析結果は、良く一致(図6(c)、(d))。

DAFS測定支援ツールの開発

(a) 測定マクロ作成支援ツール



(b) 簡易解析ツール

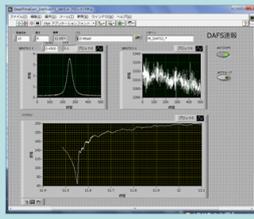


図3. DAFS測定を容易にするために開発したツール。

- ・測定マクロ作成支援ツール：XAS Measuring Parameterファイルに加えて、格子定数、回折ピークの指数、スキャン幅を入力するだけで、DAFS測定が可能。
- ・簡易解析ツール：自動的に測定プロファイルの積分が実施され、測定後すぐにDAFS振動を確認することが可能。

まとめ

- 吸収端近傍の異常分散効果を積極的に活用する、MAD法やDAFS法の測定を可能とするための制御系を構築。LiNiCoMnO₂へのMAD法の適用、Si基板上Pt膜へのDAFS法の適用により、構築した制御系の検証実験を行い、各社利用を開始した。

今後

- 多次元検出器の利用による測定時間の短縮化、吸収スペクトルの同時測定可能化等の制御系の高度化を計画。
- XAFS法では困難な、DAFS法特有の空間選択制や結晶サイト選択制を活用した、各種デバイス/材料分析への適用を予定。

圧電素子を用いた走査型X線顕微鏡の高速化

(株)日立製作所 米山明男, 上田和浩, 日亜化学工業(株) 川村朋晃, 榊篤史
 (一財)電力中央研究所 野口真一, 関西電力(株) 林利彦,
 スプリングエイトサービス(株) 梅本慎太郎, 小西繁輝

はじめに

走査型X線顕微鏡は、集光X線ビームを試料上で走査し、各照射位置における元素、結晶状態、密度などの情報をミクロン以下の空間分解能で取得する顕微鏡である。今回、測定時間の大幅な短縮を目的として、高速かつ高精度な位置決めが可能な圧電素子(PZT)を用いた試料ステージと制御系を新たに導入した。

装置

図1にPZTステージを用いたシステムの概要を示す。PZTステージはXYZの3軸構成で各ストロークは250マイクロン、位置決め精度は10nm、位置決め時間は数10msである。本ステージの伸縮はコントローラを介してDAQの電圧で制御する。また、本システムでは試料を透過したX線強度、及び試料から発生した蛍光X線をデジタル信号処理し、同DAQにデジタル入力することにより、一層の高速化を図っている。

結果

図2に銅メッシュ(2000本/インチ)を測定した結果を示す。左が透過像、右が蛍光像である。X線のエネルギーは10keV、ビーム径は縦横共に0.5マイクロンである。像の画素サイズは250×250マイクロン、送りは1マイクロン、各点の測定時間は200ms、合計の測定時間は3.5時間である。従来のステップモータを用いた試料ステージでは、試料送りに時間を要するために同様の像の測定に15時間を要していた。このため、本高速ステージの導入により、測定時間を1/5に短縮できたことになる。なお、1点当たりの測定時間を最短10msまで短くできることを確認している。

まとめと今後

圧電素子を用いた高速ステージの導入により、測定時間を1/5以下に短縮することができた。これにより、高分解能のイメージングXAFS、各種動的な観察、及びマイクロCTなどが可能になると期待される。

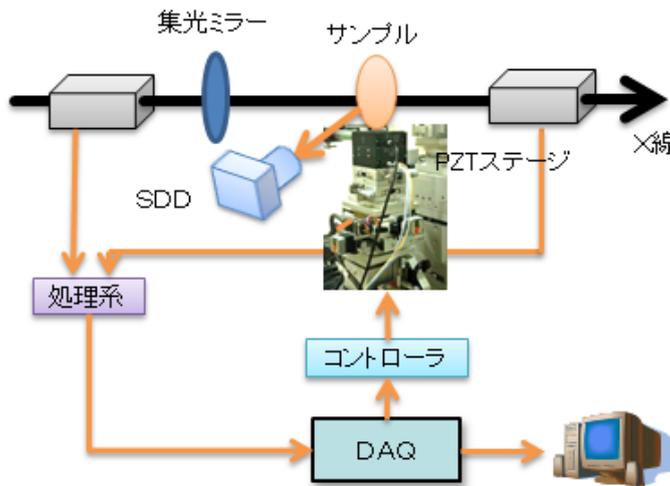


図1 PZTステージと制御系

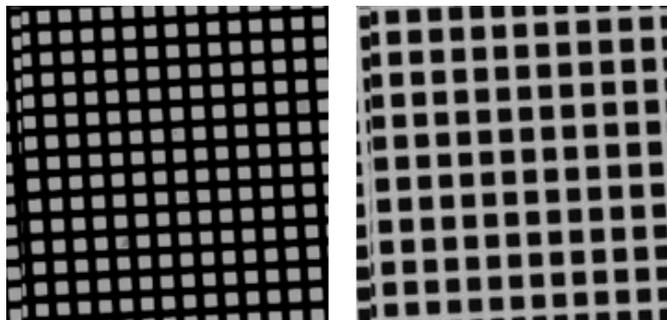


図2 銅2000メッシュの透過像(左)と蛍光像(右)

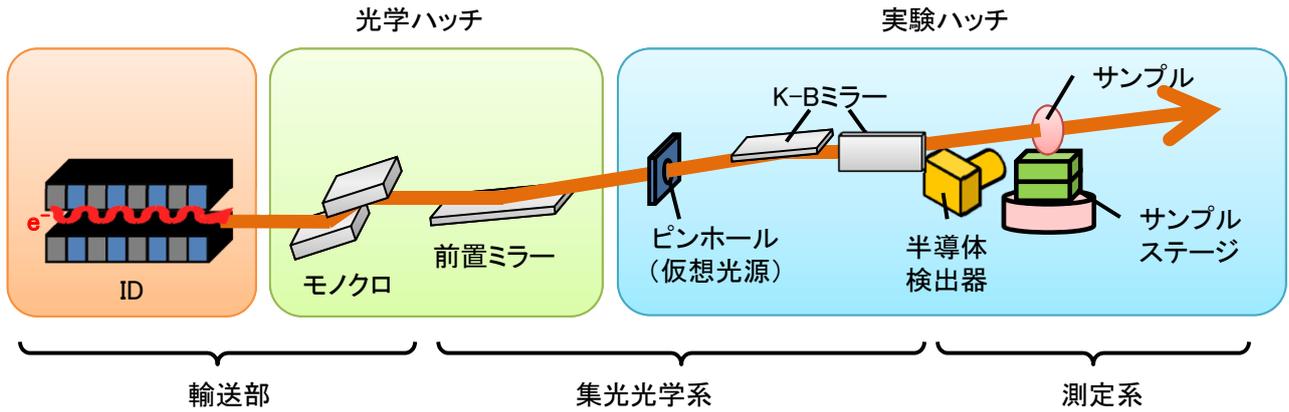


図3 X線顕微鏡の構成

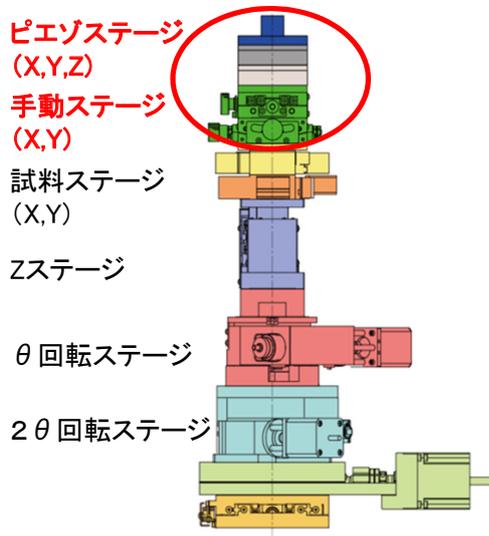
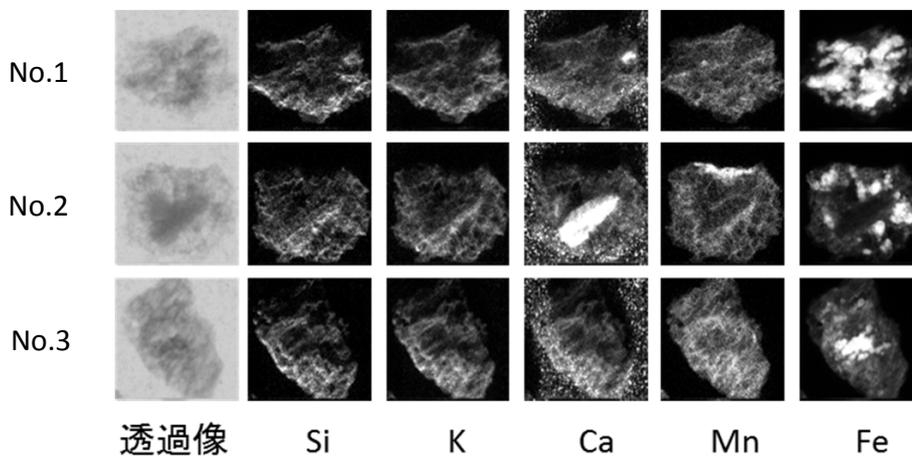


図4 試料ステージ系

表1 PZTステージの主な仕様

	X-Y軸	Z軸
駆動方式	圧電素子	圧電素子
ストローク	±125 μm	±125 μm
精度	2 nm	2 nm
移動時間	<50 ms	<50 ms
応答周波数	175 Hz	175 Hz
制御方式	電圧 (DAQ経由)	



資料提供
里口保文氏
(琵琶湖博物館)

図5 火山灰の観察例

サンビームにおける2次元XAFS法の検討 その2

(株)日産アーク 高尾直樹, 真田貴志, 三菱電機(株) 本谷宗, (株)富士通研究所 野村健二, 淡路直樹,
 (株)日立製作所 米山明男, 上田和浩, パナソニック(株) 山田周吾, 藪内康文, 牧野篤,
 日亜化学工業(株) 川村朋晃, 榊篤史, (株)豊田中央研究所 山口聡, (一財)電力中央研究所 野口真一,
 関西電力(株) 林利彦, 住友電気工業(株) 飯原順次, (株)コベルコ科研 稲葉雅之,
 川崎重工業(株) 尾角英毅, 巽修平, スプリングエイトサービス(株) 小西繁輝

はじめに: 2次元XAFSはX線イメージングとXAFSを組み合わせた測定手法である。面内スペクトルの同時測定が可能で、多点測定を行うことなく位置分解データの取得が可能となるため、電池材料における反応分布評価等への活用が期待される。本報告では、サンビームの技術領域拡大をはかるため共同作業(SG活動)として実施した *in-situ* 2次元XAFS測定の結果を報告する。

実験: 試料としてLi(Mn, Co, Ni)O₂系正極を用い、ラミネートパックに封止し大気非曝露で測定した。3.9 Vから4.2 Vまでの充電した後、4.2 Vから3.0 Vまで3Cレートで放電を行い、その間2次元XAFSの測定を実施した。対極Liの配置関係の違いによる正極材料の反応分布の影響をみるため、Li極の大きさは、正極よりも小さくした。

入射X線はSi(111)の2結晶分光器で単色化し、Rhコート平面ミラーで高次光をカットした。試料を透過したX線は浜松ホトニクス製シンチレーターP20Eで可視光に変換後、CMOSカメラで検出した。視野の縦方向はビームサイズによる制限で約1mm、横方向はシンチレーターによるサイズの制限で約10mmとなっている。

測定はNiに着目して行い、充放電しながら、入射X線のエネルギーをスキャンした2次元XAFS(XANESのみ)と、入射X線のエネルギーを固定した(エッジジャンプ位置8343.8eV)、高速での透過像連続撮影を行った。

結果: Li対極と重なる部分、エッジ部分(境界付近)、およびLi対極と対向しない部分(1.8mm離れた部分)の3点におけるNi-K吸収端XANESスペクトルを図1に示す。取得画像から各点100μm口の範囲を切り出してXANESスペクトルを抽出した。Liと対向している部分では、充放電に応じたエッジジャンプのシフトが確認される一方、境界付近ではシフトはあるが反応が遅れて現れている。さらに、対向していない部分では、全くシフトしていないことが明確に捉えられており、面内で反応分布を捉えることができた。

図2に、入射エネルギーを固定し、連続撮影した画像を処理して得た吸収率の分布を示す。画像左側の赤枠で囲った箇所がLi対極の部分であり、充電状態の違いに応じて吸収率が顕著に変化していること、高レート充放電過程においても、Niの価数変化が生じている部位を可視化できることが明らかになった。

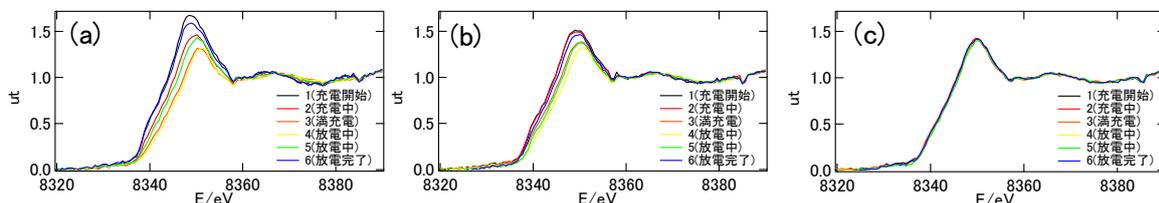


図1 充放電時のNi XANES スペクトルの変化

(a) 対向Li極あり, (b)境界付近, (c)対向Liなし(1.8mm離れた部分)

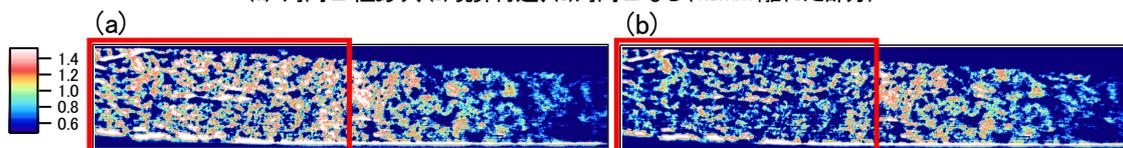


図2 Ni XANES エッジジャンプ位置(8343.8eV)での吸収率分布

(a) 充電開始時, (b)満充電

サンビームにおける2次元XAFS法の検討 その2

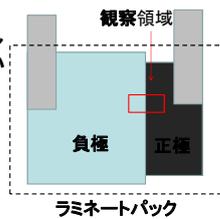
(株)日産アーク 高尾直樹, 真田貴志, 三菱電機(株) 本谷宗, (株)富士通研究所 野村健二, 淡路直樹, (株)日立製作所 米山明男, 上田和浩, パナソニック(株) 山田周吾, 藪内康文, 神前隆, 牧野篤, 日亜化学工業(株) 川村朋晃, 柳篤史, (株)豊田中央研究所 山口聡, (一財)電力中央研究所 野口真一, 関西電力(株) 林利彦, 住友電気工業(株) 飯原順次, (株)コベルコ科研 稲葉雅之, 川崎重工業(株) 尾角英毅, 巽修平, スプリングエイトサービス(株) 小西繁輝

はじめに:

2次元XAFSはX線イメージングとXAFSを組み合わせた測定手法である。面内スペクトルの同時測定が可能で、多点測定を行うことなく位置分解データの取得が可能となるため、電池材料における反応分布評価等への活用が期待される。本報告では、サンビームの技術領域拡大をはかるため共同作業(SG作業)として実施したin-situ 2次元XAFS測定の結果を報告する。

■試料

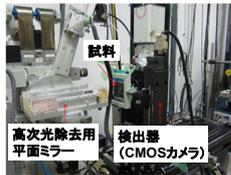
Li(Mn, Co, Ni)O₂系正極
ラミネートパックに封止し
大気非曝露で充放電を行い
ながら測定



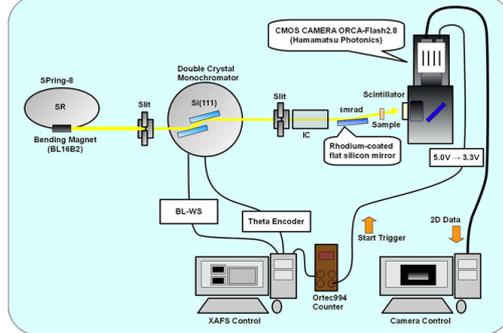
対極Liの配置関係の違いによる正極材料の反応分布の影響をみるため、Li極の大きさは、正極よりも小さくした。

■検出器(カメラ)

ORCA-Flash2.8(浜松ホトニクス)
ピクセルサイズ 3.63μm□(1:1レンズ使用)
有効画素数 1440(H)×1920(W)
有効素子サイズ 5.23(H)×6.97mm(W)
ダイナミックレンジ 4500:1
シンチレータ P20E(浜松ホトニクス)



■測定系概略

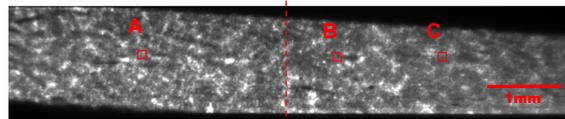


- ・使用ビームライン BL16B2
- ・入射X線サイズ 1mm(H)×10mm(W)
- ・XAFS測定と連動した外部トリガーによる自動測定
- ・充放電は測定系とは別制御

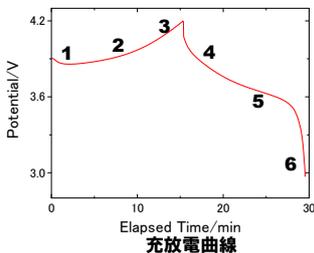
■2次元XAFS

3.9Vから4.2Vまでの充電した後、4.2Vから3.0Vまで3Cレートで放電を行い、その間2次元XAFSの測定を実施。(Ni-K吸収端XANES測定5分)

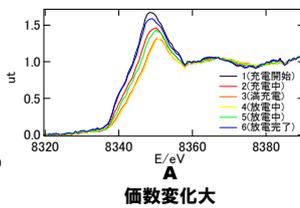
対極Liあり ←→ 対極Liなし



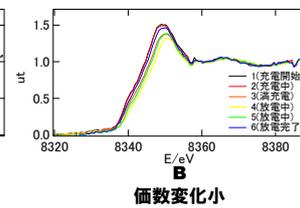
100μm□箇所のXANESスペクトルを抽出
A 対極Liあり
B エッジ付近
C 対極Liなし



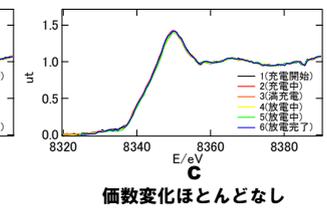
充放電中に6点XANESスペクトルを取得した。



価数変化大



価数変化小



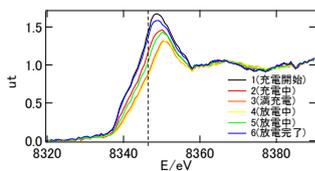
価数変化ほとんどなし

画像から得られたNi-K XANESスペクトル

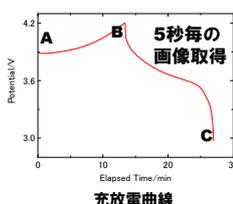
試料透過像をI₁、試料なしで撮影した像をI₀として、抽出箇所に $-\ln(I_1/I_0)$ の処理を行い吸収率を得た。

■充放電時の透過像連続撮影(エネルギー固定)

Ni-Kエッジ位置(8343.8eV)にエネルギーを固定し、充放電を行いながら画像を連続撮影。画像に対して $-\ln(I_1/I_0)$ の処理を行い吸収率の分布を得た。

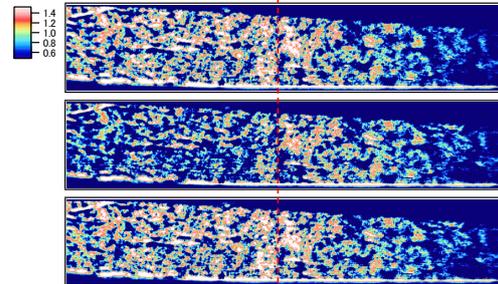


8343.8eVの吸収率分布を可視化



5秒毎の画像取得

対極Liあり ←→ 対極Liなし



1mm
A 充電初期
B 満充電
C 放電完了

Ni XANESエッジジャンプ位置での吸収率分布

■まとめと今後の課題

- ・2次元XAFSを利用することによりin-situでXANESの面内同時測定を行い、状態変化を追うことが出来た。
- ・XAFS測定と組み合わせた連続撮影を行うことにより、高レート充放電においても変化が起きている箇所を可視化出来た。
- ・利用拡大のため、3Dや蛍光X線など適用範囲を広げることや、測定視野の拡大、データ処理の自動化を検討したい。

