

# Part 2 サンビーム成果集

---

～2016 年度上期





2015A5010, 2015B5010, 2016A5010

BL16XU

## 耐熱合金表面の酸化物生成挙動の評価 Oxidation Behavior Analysis of Superalloy Surfaces

根上 将大<sup>1</sup>, 日比野 真也<sup>1</sup>, 水間 秀一<sup>1</sup>, 黒松 博之<sup>2</sup>, 尾角 英毅<sup>1</sup>, 野村 嘉道<sup>1</sup>, 井頭 賢一郎<sup>1</sup>  
Masahiro Negami<sup>1</sup>, Shinya Hibino<sup>1</sup>, Shuichi Mizuma<sup>1</sup>, Hiroyuki Kuromatsu<sup>2</sup>, Hideki Okado<sup>1</sup>,  
Yoshimichi Nomura<sup>1</sup>, Kenichiroh Igashira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>川崎重工業株式会社, <sup>2</sup>川重テクノロジー株式会社

<sup>1</sup>Kawasaki Heavy Industries, Ltd., <sup>2</sup>Kawasaki Technology Co., Ltd.

近年、発電、推進用途に用いられるガスタービンエンジンは、効率向上の為、燃焼ガス温度の高温化が進んでいる。それに伴い、燃焼器及びタービン部に用いられる耐熱合金の耐酸化性向上が求められている。一般には耐熱合金表面に耐酸化コーティングを施工し、コーティング表面に生じる  $Al_2O_3$  等の酸化物により耐熱合金を酸化より保護するが、この酸化物の成長機構については不明な点も多い。本研究では、大型放射光施設 SPring-8 BL16XU での HAXPES 及び XRD 測定を活用して、耐酸化コーティングとして用いられる NiCoCrAlY 合金の表面酸化物の成長挙動の分析を行った。

キーワード：X線回折, 高温酸化, 耐熱合金

### 背景と研究目的

近年、エネルギー問題への意識の高まりから、発電、推進用途に用いられるガスタービンエンジンの高効率化への要求が高まっている。ガスタービンエンジンの熱効率向上において、タービン入口ガス温度の向上が有効な手段であることから、そこで用いられる耐熱合金はより一層の耐熱性、耐食性が求められるようになってきている。一般的には、耐熱合金母材の表面に MCrAlY (M は Ni, Co) 等のコーティングを施して対応する。これらのコーティングは、表面に  $Cr_2O_3$ 、 $Al_2O_3$  等の保護性の酸化物膜スケールを形成することで、内部への腐食及び酸化の進行を防ぐ。近年、ガス温度の向上により、損傷因子としては腐食よりも酸化が支配的となりつつある為[1]、コーティング表面には耐酸化性の高い  $\alpha$ - $Al_2O_3$  スケールを形成させることが望ましいとされている[2]。しかしながら、MCrAlY 合金表面には他に  $\gamma$ 、 $\theta$ - $Al_2O_3$  等の準安定相  $Al_2O_3$  や、Ni、Co 等の酸化物も生成する可能性があり[3]、MCrAlY 合金の表面酸化物の成長挙動については、不明な点が多い。

本研究では、MCrAlY 合金の予備酸化を想

定し、SPring-8 BL16XU を利用して、表面感度が高く nm スケールの酸化物膜の成長をその場分析可能な放射光 XRD、及び分析深さが通常の XPS より深く、構造材料の表面酸化物分析に適すると考えられる HAXPES を用い、合金表面の酸化物膜の成長挙動の分析を行った。

### 実験方法

#### XRD及びHAXPES分析

15×10×5 mm 厚の Ni 基耐熱合金の上に NiCoCrAlY 合金を約 100  $\mu$ m 溶射し、鏡面研磨した後、大気中及び異なる 2 種の酸素分圧の真空雰囲気中で 1080°C、4 hr 熱処理したものを試料として用いた。XRD 測定は SPring-8 BL16XU にて実施した。X線エネルギーは 10 keV とし、HUBER 製 8 軸回折計と、X線検出器として YAP 検出器を用いた。入射側スリット形状は 0.5×0.2 mm とし、検出器側にはソーラススリットを用いた。X線の入射角は 0.5° で固定し、2 $\theta$ 軸をスキャンして out of plane 方向の回折を測定した。HAXPES 測定は、SPring-8 BL16XU にて、励起エネルギー：7911.69 eV、光電子検出角：88°、パスエネルギー：200 eV、電子アナライザー：SCIENTA

R4000 で行った。また測定されたスペクトルに対して C1s を 284.6 eV として補正を行った。

また、同じ熱処理を行った試料の酸化膜構造について、FIB (Focused Ion Beam) 加工により断面試料を作製し、TEM を用いて観察を行った。

**in-situ XRD 分析**

Ni 基耐熱合金の上に NiCoCrAlY 合金を約 100 μm 溶射し、鏡面研磨したものを試料として用いた。試料サイズは 15×10×1.5 mm 厚である。Fig. 1 に実験に用いたセットアップを示す。試料は雰囲気制御可能な高温ステージ (Anton Paar 社 DHS1100) に設置した。雰囲気条件は、酸素分圧の異なる 2 種の真空雰囲気とし、酸素分圧の影響を評価した。試料は昇温速度 10°C/min で 1000°C まで加熱し、1 hr 保持した後、50°C/min で冷却を行った。in-situ XRD 測定は SPring-8 BL16XU にて実施した。X 線エネルギーは 10 keV とし、HUBER 製 8 軸回折計と、X 線検出器として YAP 検出器を用いた。入射側スリット形状は 0.5×0.2 mm とし、検出器側にはソーラーズスリットを用いた。X 線の入射角は 0.5°、2θ角は 1°に固定し、2θ<sub>H</sub> 軸をスキャンして in plane 方向の回折を測定した。測定間隔は約 5 分、1 回のスキャン時間は約 2.5 分とした。

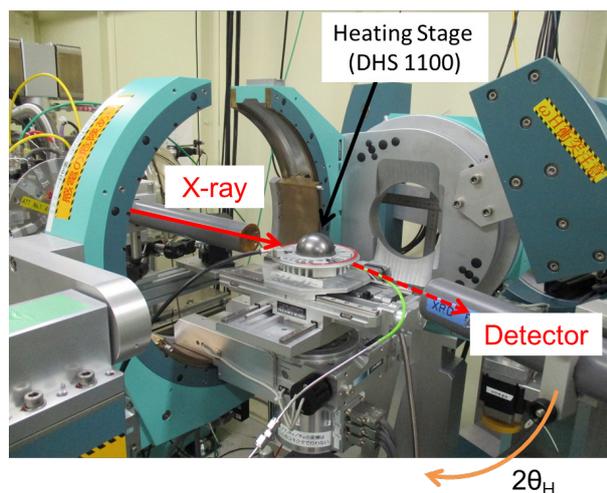


Fig. 1. Schematic view of experimental setup.

**実験結果・考察**

**XRD 及び HAXPES 分析**

Fig. 2 に、種々の雰囲気中で熱処理した試料

の XRD 測定の結果を示す。二種類の真空雰囲気 (酸素分圧  $PO_2$  が約  $10^{-14}$  Pa 及び  $10^{-16}$  Pa) 下で処理した試料から検出された酸化物のピークは  $\alpha$ - $Al_2O_3$  と  $Cr_2O_3$  のみであったが、大気中で処理した試料からは、 $\theta$ - $Al_2O_3$  とスピネル型の (Ni, Co) $Al_2O_4$  酸化物のピークも検出された。

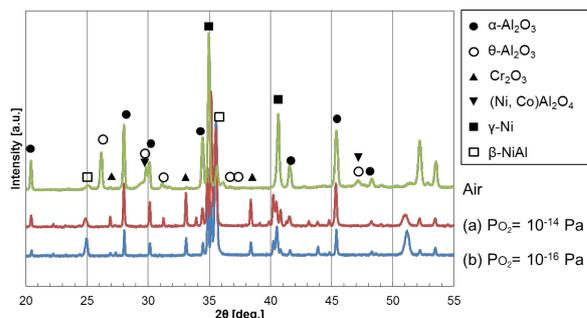


Fig. 2. X-ray diffraction spectra of NiCoCrAlY surface.

Fig. 3 に、HAXPES 測定の結果を示す。Al のピークシフトから、いずれの雰囲気下で熱処理を行った試料にも Al の酸化物が存在することが示唆された。一方、Ni、Co に関しては、大気中処理の試料では酸化物のピークが、真空雰囲気処理の試料では金属のピークが検出された。また、(b) [ $PO_2 = 10^{-16}$  Pa] 処理の試料では、(a) [ $PO_2 = 10^{-14}$  Pa] 処理の試料に比べ Al、Cr、Ni、Co の金属ピークが強く検出された。

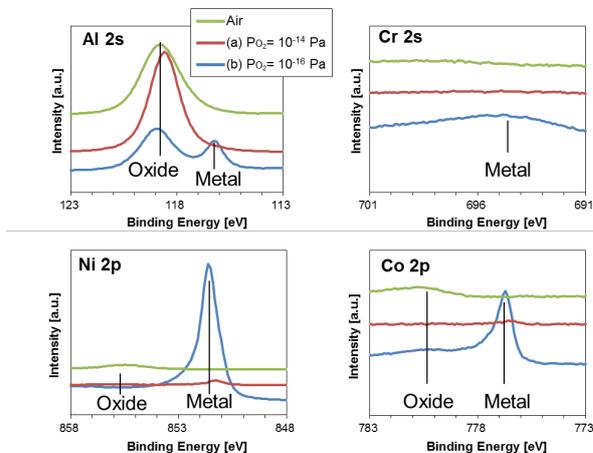


Fig. 3. HAXPES spectra of NiCoCrAlY surface.

以上の XRD 及び HAXPES の結果から、NiCoCrAlY 表面の酸化挙動は熱処理の雰囲気

によって異なり、酸素分圧の高い大気雰囲気下ではAlだけでなくNi、Co等も酸化し、(Ni, Co) $\text{Al}_2\text{O}_4$ 等の複合酸化物を形成すると考えられる。一方酸素分圧の低い真空雰囲気では、Alが優先的に酸化されAl酸化物としては $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみを生じると考えられる。

次に、真空雰囲気で熱処理した試料をTEM観察した結果をFig. 4に示す。(a) [ $\text{Po}_2 = 10^{-14}$  Pa]処理の試料では、NiCoCrAlY表面に連続的な $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜が形成されていたが、(b) [ $\text{Po}_2 = 10^{-16}$  Pa]処理の試料では表面の一部にしか $\text{Al}_2\text{O}_3$ が形成されていなかった。この結果は、HAXPES測定において、(b) [ $\text{Po}_2 = 10^{-16}$  Pa]処理の試料からAl、Ni、Coの金属ピークが検出された事実とも合致する。

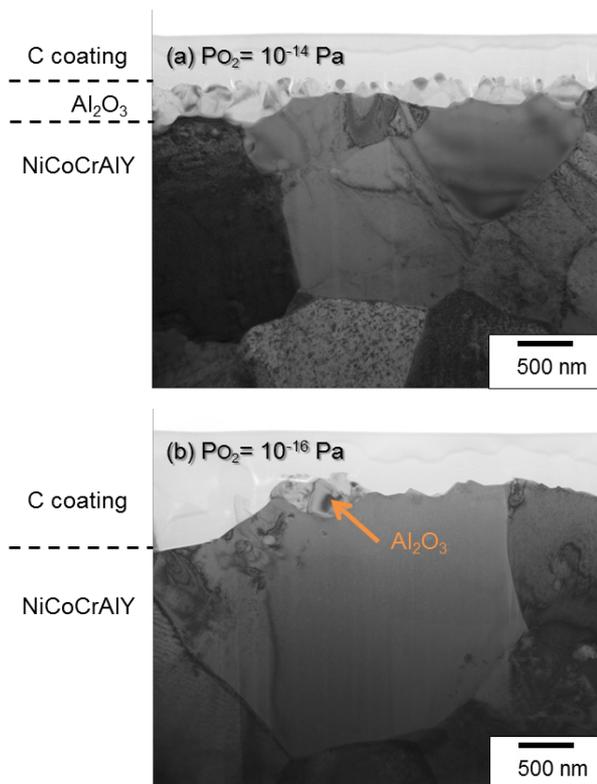


Fig. 4. TEM images of cross sections of NiCoCrAlY surface after heat treatment.

以上から、適切な酸素分圧で熱処理することにより、NiCoCrAlY表面に連続的な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜を形成できることが分かった。しかしながら、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は $\gamma$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ からの相変態によって形成される可能性がある。 $\gamma$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ から相変態を経て形成される $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、変態過程で体積収縮を伴うため、Alから直接形成される $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に比べ、

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 層内部やNiCoCrAlYとの界面の力学特性が劣る可能性がある。そこで、次にin-situ XRDによる酸化物形成過程のその場測定を試みた。

### in-situ XRD 分析

Fig. 5は、in-situ XRD測定の結果である。(i) [ $\text{Po}_2 = 10^{-1}$  Pa]及び(ii) [ $\text{Po}_2 = 10^{-12}$  Pa]のいずれの条件でも、昇温中の酸化物の発生はみられなかった。なお、いずれの条件でも $600^\circ\text{C}$ 付近から $\gamma\text{-Ni}$ 由来のピーク幅減少、及び $\beta\text{-NiAl}$ ピークの出現がみられたが、これは結晶性の低い溶射膜の $\gamma\text{-Ni}$ 組織が、昇温により再結晶が進むとともに熱力学的に安定な $\gamma\text{-Ni} + \beta\text{-NiAl}$ 混合組織に変化したためと考えられる。(i) [ $\text{Po}_2 = 10^{-1}$  Pa]では、 $1000^\circ\text{C}$ での保持開始とともに、 $\beta\text{-NiAl}$ ピークは消失し、変わって酸化物のピークが出現した。検出された酸化物は $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であり、同時に出現し、かつ徐々にピーク強度が増えていく挙動が見られた。これに対して(ii) [ $\text{Po}_2 = 10^{-12}$  Pa]では、 $1000^\circ\text{C}$ での保持中に出現した酸化物ピークは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみであった。

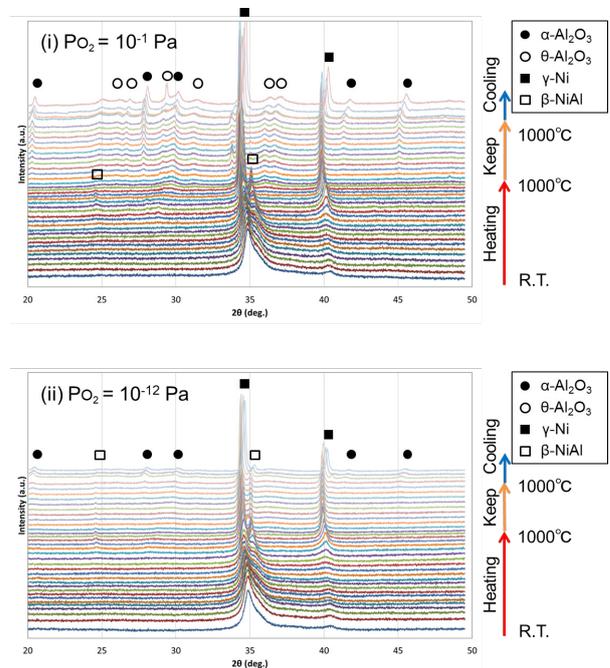


Fig. 5. In-situ XRD spectra of NiCoCrAlY surface under heat treatment.

以上より、真空中であっても、比較的高酸素分圧の環境では、NiCoCrAlYの酸化生成物

は $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ だけでなく $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の準安定アルミナを含むが、一定以下の酸素分圧になると、NiCoCrAlYの酸化生成物としては $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ のみを生じ、また $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ は他の準安定アルミナからの相変態を経ず、直接的に生成されることが明らかとなった。

#### まとめと今後の課題

NiCoCrAlY表面の酸化膜形成過程をHAXPES及びXRDによって分析することにより、熱処理時の酸素分圧を適正化することで、健全性が高く、環境からの保護性に優れる

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が成形できることを明らかにした。今後は保護性の高い $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 形成に必要な条件について、より詳細に調査する。

#### 参考文献

- [1] 吉岡洋明他：日本ガスタービン学会誌 **32** (3), 130 (2004).
- [2] V. Aurelie et al. : Surf. Coat. Technol. **205** (3), 717 (2010).
- [3] 北岡諭：工業材料 **58** (1), 76 (2010).

2014B5310, 2015A5310  
2015B5310, 2016A5310

BL16B2

## ガス雰囲気変動下における三元触媒中の酸化セリウムの価数評価 (2) Chemical Specification of cerium(IV) oxide in three-way catalyst under changing gas atmosphere condition (2)

中山 耕輔<sup>1</sup>, 松田 千明<sup>1</sup>, 尾角 英毅<sup>1</sup>, 潰田 明信<sup>2</sup>

Kousuke Nakayama<sup>1</sup>, Chiaki Matsuda<sup>1</sup>, Hideki Okado<sup>1</sup>, Akinobu Tsueda<sup>2</sup>

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

セリア ( $\text{CeO}_2$ ) ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) 系酸化物に、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と酸化雰囲気に交互に切り替えた際のセリウム (Ce) の酸化状態を XAFS により観測した。その結果、貴金属担持量の増加とともに酸素放出量も増大する傾向が見られたが、担持量が一定以上になると酸素放出量が低下する傾向が確認できた。

キーワード：二輪車, in-situ XAFS, ガス雰囲気変動, セリウム (Ce)

### 背景と研究目的

近年、環境への意識が高まる中、二輪車の排ガス規制も四輪車と同様に厳しくなる傾向にある。二輪車および四輪車では、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) などの貴金属をアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、セリア ( $\text{CeO}_2$ )、ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) に担持した三元触媒を用いて、排ガス中の主な有害物質 [一酸化炭素 (CO), 炭化水素 (HC), 窒化酸化物 ( $\text{NO}_x$ )] を無害な物質 [二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ), 水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 窒化酸化物 (NO)] にそれぞれ酸化または還元している。酸化・還元を進めるためには、排ガス中の空燃比 (A/F, 空気と燃料の比率) が最適な比率 [理論空燃比] である必要があり、そこから外れると、有害ガスの浄化率が低下する。

しかし、二輪車は四輪車に比べて加減速に伴う A/F の変動が大きい。加速時には、燃料噴射が多く排ガスの A/F が低くなるため [1]、HC と CO の浄化性能が低下する [還元雰囲気]。一方、減速時には燃料噴射が少なく、A/F が高くなるため  $\text{NO}_x$  の浄化性能が低下する [酸化雰囲気]。そのため二輪車では四輪車と比較して、雰囲気変動に強い触媒の開発が

必要とされている。さらに二輪車では触媒を搭載できるスペースが限られているため、触媒の高効率化による低容量化も課題となる。

$\text{CeO}_2$  はガス雰囲気中の酸素濃度の変動に応じて酸素を放出または吸収する働きを持ち (Fig. 1)、 $\text{ZrO}_2$  は  $\text{CeO}_2$  からの酸素吸放出を容易にする [2]。  $\text{CeO}_2$  と  $\text{ZrO}_2$  によって触媒表面近くの A/F 変動を低減し、ガス雰囲気の変動による浄化性能の低下を緩和させている。そのため、この  $\text{CeO}_2$  の酸素吸収・放出反応と、ガス雰囲気や温度との関係を調査することが、より効果的な触媒開発に繋がる。

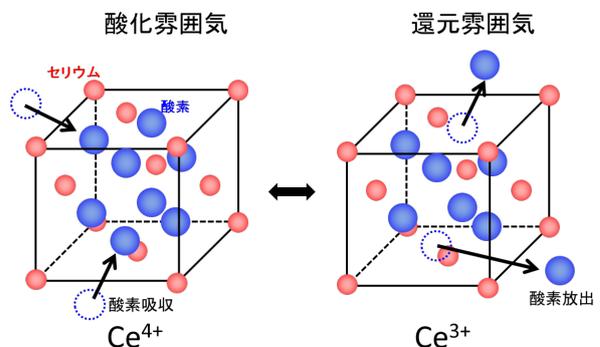


Fig. 1. Illustration of the  $\text{O}_2$  release-storage behavior of  $\text{CeO}_2$ .

そこで本研究ではBL16B2にてin-situ XAFS測定により、ガス雰囲気変動下でのセリウム (Ce) の酸素放出挙動の解明を試みた。

**実験**

セリア-ジルコニア混合物 (以下CZ材、CeO<sub>2</sub>50wt% + ZrO<sub>2</sub>50wt%、第一希元素) に、白金 (Pt) またはパラジウム (Pd) を総重量に対して0.1-10.0wt%の範囲で含浸法にて担持し、0.1-10.0%Pt/CZおよび0.1-10.0%Pd/CZを調製した。また、比較用として貴金属を担持しないCZサンプルも調製した。調製したCZ材を所定量のBN (窒化硼素) と混合し、φ10 mmのペレットに成型して実験に用いた。3価のCe標準試料には酢酸セリウム、4価の標準試料には酸化セリウムを用いた。

in-situ XAFS測定は、SPring-8のBL16B2のXAFS設備を用いて行った。Si(111)の2結晶分光器で単色化したX線を実験ハッチに導入し、Quick XAFSによる計測を行った。ペレットはFig. 2に示すXAFS測定用セルに設置した。

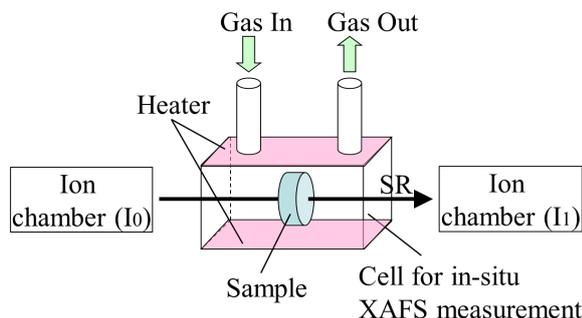


Fig. 2. Measurement system of in-situ XAFS.

セルはヒーターを用いて室温～800°Cまで加温し、導入ガスは1800ppmC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+N<sub>2</sub>バランス[還元雰囲気]と1.5%O<sub>2</sub>+666ppmC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+N<sub>2</sub>バランス[酸化雰囲気]を10分30秒間隔で交互に切り替えた。そしてその間のCe-K端XANESスペクトルを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。XAFS解析にはAthenaを用いた。

**結果および考察**

標準試料である酸化セリウム (IV) と酢酸セリウム (III) の XANES スペクトルを比較すると価数が高いほど吸収端のエネルギー位

置が高エネルギー側にシフトするため[3]、この吸収端 E<sub>0</sub>のエネルギー変化量を酸素の吸蔵放出量を評価する指標として採用した。

Fig. 3 に 500°C においてガス雰囲気を還元 (赤) →酸化 (青) →還元 (赤) 雰囲気に切り替えた際の Ce-K edge XANES スペクトルを示す。担持無しの CZ は、ガスを切り替えても Ce-K 吸収端が変化しないのに対して、貴金属を担持したものは還元雰囲気では Ce-K 吸収端が低エネルギー側に、酸化雰囲気では高エネルギー側にシフトすることが確認できた。酸素は貴金属粒子上に解離吸着しやすいため、CZ 上の貴金属の存在が酸素吸放出を促進しているものと思われる。[4]。

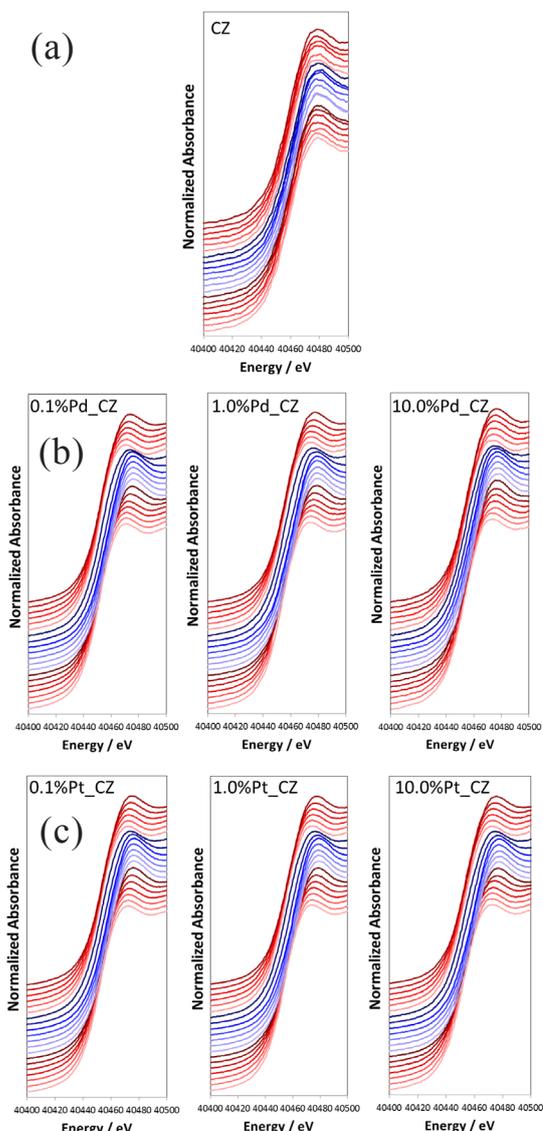


Fig. 3. Temporal changes of the Ce-K XANES spectra of (a)CZ, (b) Pd/CZ, (c)Pt/CZ.

また、酸化雰囲気から還元雰囲気への切り替えでは CZ 材からの酸素の放出が徐々に起こっている一方、還元雰囲気から酸化雰囲気への切り替えでは、比較的早く酸素の吸収が行われていることが確認できた。

この結果について、吸収端エネルギーの最小値（還元時）と最大値（酸化時）の差を、触媒質量あたりの貴金属表面積に対してプロットしたものを Fig. 4 に示す。貴金属表面積は、貴金属に選択的に吸着した CO 量から表面積を求める CO パルス法により計測した (BEL-METAL-3、マイクロトラックベル)。

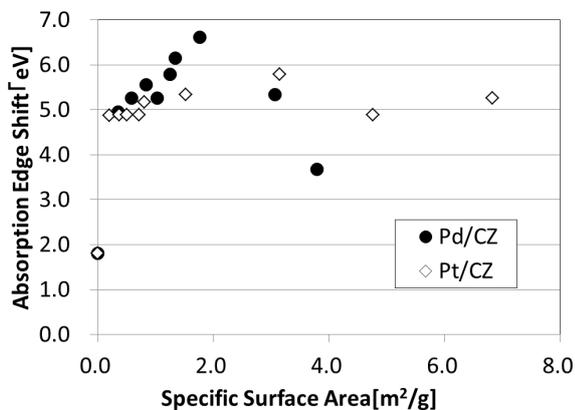


Fig. 4. Absorption edge shifts of Ce-K XANES spectra of Pd/CZ and Pt/CZ.

Fig. 4 より、Pd では貴金属表面積の増加に伴いエネルギー変化量が增大していくが、貴金属表面積が 2.0 m<sup>2</sup>/g を超えると変化量が減少していく傾向が確認できた。これは、CZ からの酸素の放出が、CZ 上に担持されている貴金属粒子と CZ の境界を出口として行われるため、ある程度までは担持量の増加に伴い酸素の放出が増えるが、担持量が一定以上になると担持された貴金属粒子自体が、CZ からの酸素の放出を妨げることが要因であると推察される。このモデルを Fig. 5 に示す。

また Pt については、今回調査した範囲においては担持量が増加してもエネルギー変化量が低下する領域は確認できなかった。これは Pt の原子量が Pd より大きいため、担持した質量あたりの Pt 粒子の占める面積が Pd と比較して小さくなり、CZ からの酸素の放出を妨げるに至らなかったことが要因と考えられる。

これらの結果より、酸素貯蔵能力 (Oxygen Storage Capacity : OSC) を最大限に活かすためには、貴金属担持量を最適に調整する必要があることが分かった。

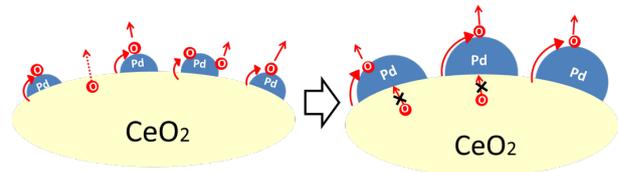


Fig. 5. Oxygen release through Pd surface on CZ.

次に、6%Pd/CZ および 6%Pt/CZ について、雰囲気温度を室温～800°C に 100°C 間隔で調整して同様の実験を行った際の、Ce-K 吸収端のエネルギー変化量の推移を Fig. 6 に示す。結果から、Pd/CZ、Pt/CZ とともに、200°C 以下では OSC はほとんど働かず、300°C 以上で酸素の吸収・放出が起こっていることが確認できた。この結果より、OSC を効果的に働かせるためには、200-300°C 以上の温度域で触媒を使用する必要があることが分かった。

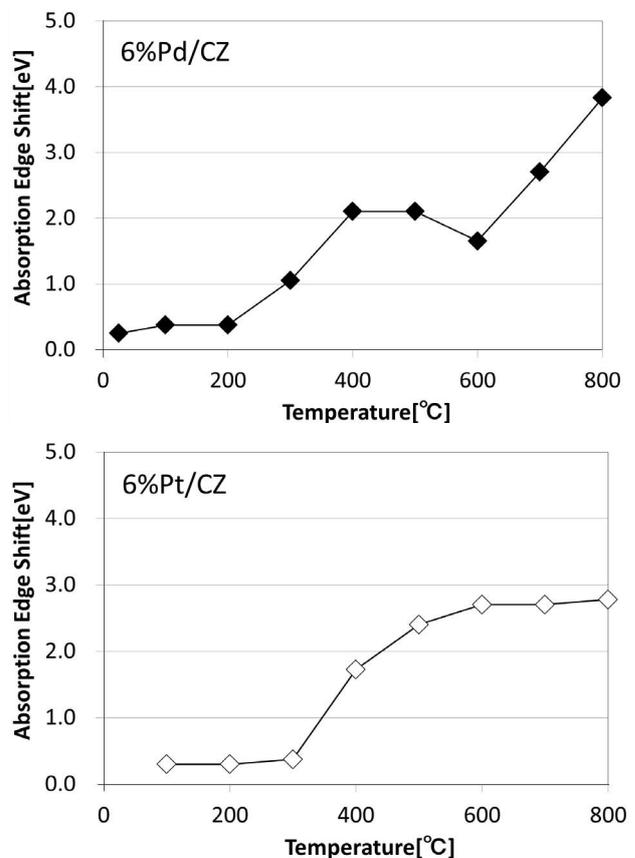


Fig. 6. Temperature dependence of the Ce-K absorption edge shifts of 6%Pd/CZ and 6%Pt/CZ.

### まとめと今後の課題

ここまで、酸化雰囲気では酸素が貴金属に解離吸着し、CZ 材に移動することで酸素が吸収され、還元雰囲気では CZ 材から貴金属に酸素が移動し、ガス雰囲気には放出されることを示した。また、貴金属と CZ 材の酸素放出能には密接な関係があり、貴金属の種類や濃度によって酸素放出能が変わることが分かった。

これらの結果から、ガソリンエンジン用の三元触媒中の貴金属は、直接的な浄化反応だけでなく、CZ と組み合わせることでガス雰囲気変動の影響低減にも効果を発揮していることが示唆された。

今回、Pt や Pd を担持させた CZ 材の in-situ XAFS 測定を行い、ガス雰囲気変動時の Ce の吸収端変化を観測することで、担持量や使

用温度の酸素吸放出量への影響が明らかとなった。

今後はこれらの知見を生かして、実際の二輪車排ガスの雰囲気変動や温度に対して、CZ 材や貴金属の構成を最適化し、より効果的な触媒開発につなげていく。

### 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, 155(2010)
- [2] A. Suda and M. Sugiura: J. Soc. Power Technol, Japan, **41**, 218 (2014)
- [3] T. Yamamoto, et al.: Angewante Chem. Int. Ed., **46**, 9256 (2007)
- [4] 羽田政明, 水嶋生智, 角田範義, 上野晃史: 日化, No. 3, 169 (1997)

2015A5020、2015B5020

BL16XU

## 硬 X 線光電子分光法を用いたアルミ合金上の自然酸化膜の測定 Observation of Native Oxide on Aluminum Alloy by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

北原 周<sup>1</sup>, 横溝 臣智<sup>1</sup>Amane Kitahara<sup>1</sup>, Mitsutoshi Yokomizo<sup>1</sup><sup>1</sup>株式会社コベルコ科研<sup>1</sup> KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

大気中でエージングした Al 合金上自然酸化膜の化学状態変化を硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) にて測定した。Al 1s および O 1s の光電子スペクトルより、水の吸着および脱水による皮膜の状態変化を評価できる可能性が示せた。また、Al 合金表面を鏡面研磨で仕上げることで、X 線の全反射条件で HAXPES 測定が可能であった。

キーワード：硬 X 線光電子分光法, アルミニウム合金, 自然酸化膜

### 背景と研究目的

アルミニウム (Al) は輸送機、容器、包装などに使用される最も身近な金属の 1 つである。Al は鉄に比べて比重が 1/3 程度と軽量であり、鉄鋼製品の代替材料としても高機能化が望まれる。Al 製品として流通する際は、耐食性、化学的安定性や装飾性などを向上させるため、用途に合わせて様々な表面処理が施される[1]。酸洗後に形成される Al 酸化物に限っても、安定な $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に遷移する過程には、準安定な酸化物を経由する多数の経路が知られている[2]。多様な Al の表面処理皮膜は非晶質である場合が多く、一般的に構造解析が困難である。各種機能の発現を目指すためには、Al 表面や界面の化学結合状態を理解して、皮膜を制御することが重要である。

Al 表面の状態分析は赤外分光法を利用した事例が報告されている[3, 4]。しかしながら、ボイド等の影響によりスペクトルプロファイルが変化するなど、定量的な状態分析には必ずしも十分ではない。実験室型の X 線光電子分光法による化学結合状態の解析は有用であるが、情報深さが浅く、アルゴンイオンスパッタリングで変質するため[5]、数 nm を超える皮膜の平均構造や皮膜界面の分析法としては不十分である。これらより、数 10nm 程度

の分析深度のある硬 X 線光電子分光法 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, HAXPES) を用いて Al 基板上の酸化皮膜の化学結合状態の分析を試みた。水を吸着する性質を持つ Al 酸化皮膜が、水を吸着・脱離する挙動を HAXPES 法で測定し、Al 皮膜の状態分析法としての有用性を検討した。

### 実験

試料には6000系Al合金 (約1 mass% Si -約1 mass% Mg含有) の圧延板を用いた。圧延後の表面を脱脂処理後、酸化皮膜を除去するため硫酸とフッ酸の混合溶液で表面処理した。また、HAXPESの角度分解法により皮膜の深さ分解分析する目的で、鏡面研磨した基板も準備した。鏡面研磨板は圧延板をラップ研磨して、X線反射率法で全反射が観察できる程度に表面ラフネスを低減させた。鏡面研磨板も圧延板と同様に酸洗により表面処理した。圧延板と鏡面研磨板の2種類の基板上に形成される自然酸化膜を、酸洗後に大気中で数か月エージングしてHAXPES測定した。また、脱水挙動を調べるために、HAXPES測定する直前に大気中にて180°Cで30分以上アニールした試料も同時期に測定した。参照用の試料として $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (株式会社高純度化学)、

AlO(OH) (Boehmite、和光純薬工業株式会社)、Al(OH)<sub>3</sub> (関東化学株式会社) の各粉末をInシートに薄く埋め込んで測定した。

HAXPES測定はサンビームBL16XUに設置してある装置を励起エネルギー7.945eVで用いた[6]。光電子検出器は入射X線に対して90度方向に設置してある。帯電中和システムを装備しているが、本課題では用いなかった。圧延板の表面に対するX線入射角を5°程度とした。鏡面研磨板では、臨界角以下(入射角<臨界角≒0.24°)と、その角度に対して+0.1°程度(入射角>臨界角)の2つの入射角度でHAXPES測定した。光電子スペクトルはAl 1s、Si 1s、O 1s、Mg 1sを測定した。

結果および考察

参照用試料のAl 1sとO 1sの光電子スペクトル測定結果をそれぞれFig. 1 (a)とFig. 1 (b)に示す。横軸は補正しないで測定値のまま表示してある。Al 1sピーク位置で比較するとα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl(OH)<sub>3</sub>が同等で、AlO(OH)が高エネルギー側に観測された。O 1sピーク位置はAlO(OH)とAl(OH)<sub>3</sub>が同等で、それらに比べ

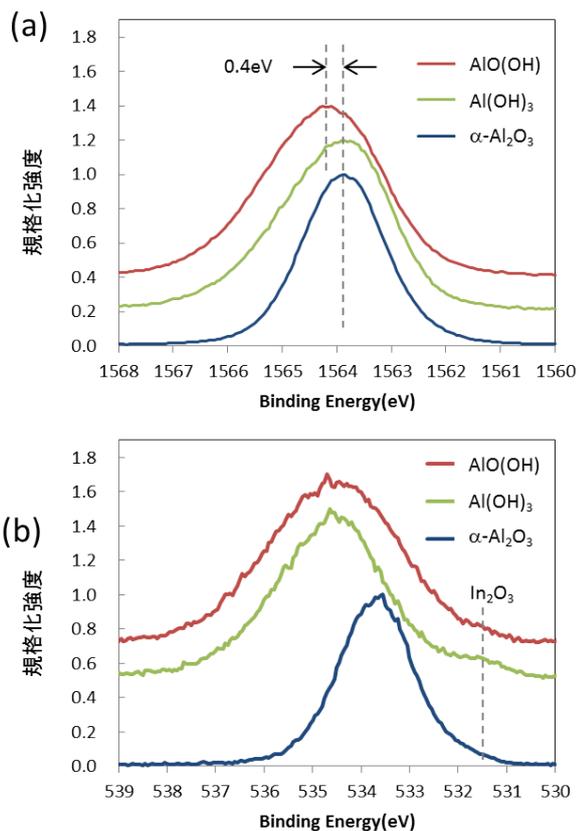


Fig. 1. Element spectra of (a) Al 1s and (b) O 1s for powder samples.

α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0.4 eV低エネルギー側に観測された。Inシートに由来するIn酸化物のピークも531.5eV付近に観察されている。エージング時間2か月と4か月の圧延板のAl 1sの測定結果をFig. 2 (a)に示す。金属Alに帰属される基材からの信号と酸化皮膜に帰属される信号が観測された。各測定結果はAl 1sの金属ピークが一定と仮定して、横軸を校正して示した。以後、圧延板の他の元素についても同じ値で横軸を校正した。基材の信号の強さか

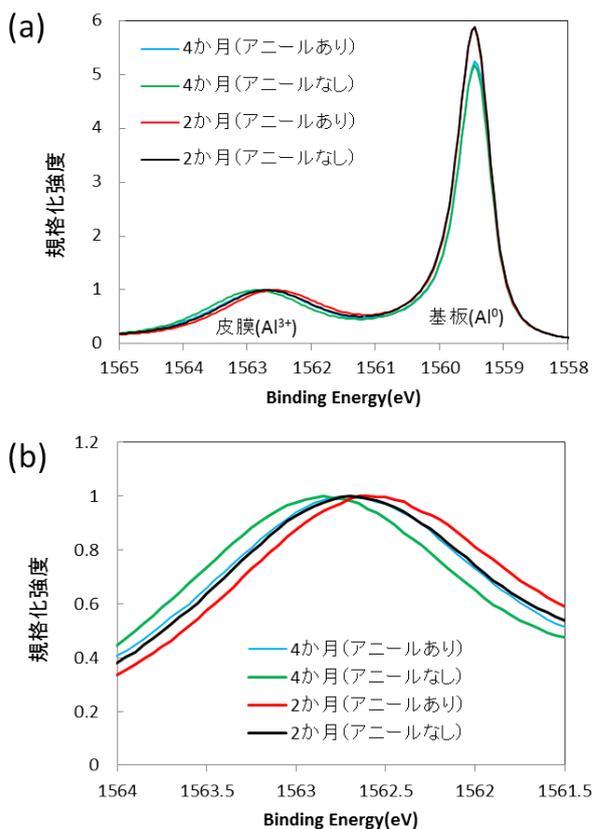


Fig. 2. Normalized overlay plot of the Al 1s for rolled plate. (a) is whole spectra of Al 1s and (b) zoom in the oxide layer.

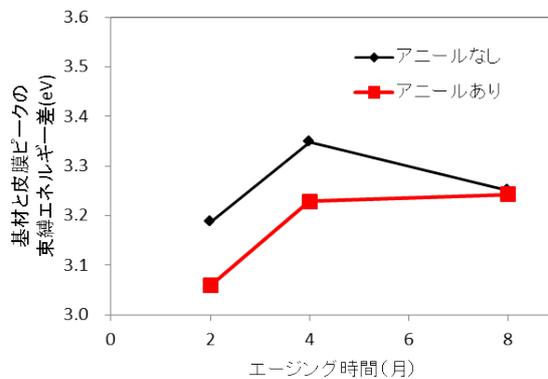


Fig. 3. The difference of Al 1s peak position between metal and oxide for rolled plate.

ら、分析深さが十分深く皮膜の深さ方向の平均情報が取得できていると考えられる。Fig. 2 (b) に酸化皮膜付近を拡大した結果を示す。エージング時間とアニールの有無により、酸化物のピーク位置が変化している。Al 1s の基材ピークに対する酸化物ピークの相対位置をエージング時間でまとめた結果を Fig. 3 に示す。ピーク位置は、ピーク全幅に対して 1/3 程度の範囲をガウス関数でフィットして求めた。エージング時間 2 か月から 4 か月にかけて酸化物の束縛エネルギーはアニール有無ともに増加している。アニールありのエージング時間 4 か月から 8 か月においては、酸化物ピーク位置は高エネルギー側で飽和している。8 か月のアニールなしの結果は 4 か月と比較して低下している。

圧延板の O 1s の測定結果を Fig. 4 に示す。O 1s ピークもエージングによりピークプロファイルとピーク位置が変化した。2 か月と 4 か月エージングした試料はアニールすることにより、ピークトップ位置がわずかに低エネルギー側にシフトし、かつ、534 eV 付近の強度が減少した。一方、8 か月エージングした試料はアニール前後の変化は Al 1s と同様に観測されなかった。

圧延板について、以上の結果をまとめる。Al 酸化物は水蒸気を吸着しやすいことが知られ、酸化皮膜中には OH 基の存在が知られている[7]。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  は完全に脱水した構造で、一方、 $\text{AlO}(\text{OH})$  は水を含んだ構造(組成式  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )である。圧延板のエージング時

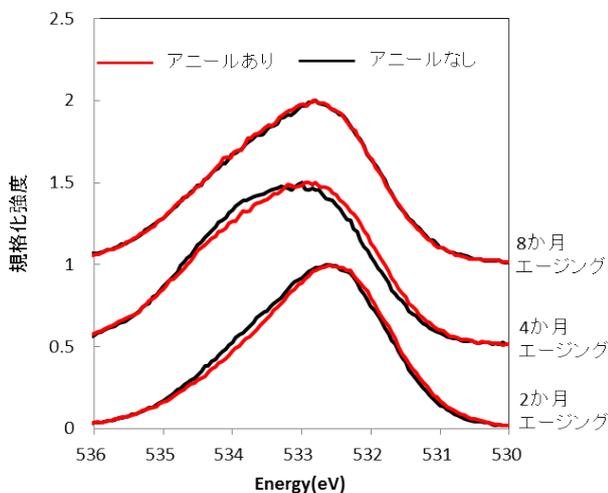


Fig. 4. O 1s spectra of rolled plate.

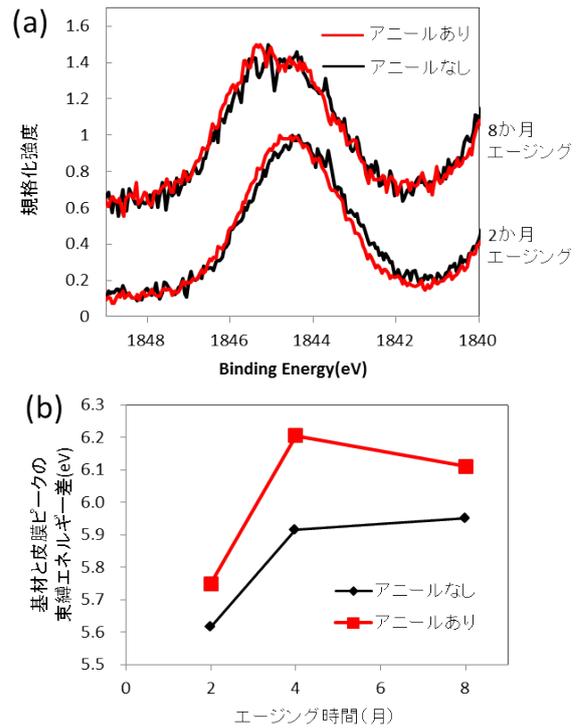


Fig. 5. (a) Si 1s spectra of rolled plate, (b) the difference of Si 1s peak position between metal and oxide.

間 2 か月から 4 か月に見られる Al 1s の皮膜ピークの高エネルギー側へのシフトは吸着水が増えることによる影響が推察される。圧延板の O 1s のピークは複数成分が重畳しているようなプロファイルである。吸着水の存在は O 1s の 534 eV 付近の強度に現れると仮定すると、2 か月よりも 4 か月エージングした試料の方が、吸着水が多いと考えられる。2 か月と 4 か月の試料は Al 1s と O 1s とともにアニールすることにより、吸着水が脱離している傾向が得られた。一方、8 か月エージングした試料は Al 1s のピーク位置と O 1s のピークプロファイルともにほとんど変化しないことから、 $180^\circ\text{C}$  のアニールでは脱水しない結合状態へ変化していると考えられる。

次に、添加元素が受ける影響について調べた。圧延板の Si 1s 光電子スペクトル測定のうち、酸化物の結果を Fig. 5 に示す。基材中に固溶または金属間化合物として存在する 0 価のスペクトルも確認された。Fig. 3 と同様の手順で、Si 1s も酸化物と金属ピークの相対

位置をエージング時間に対して Fig. 5 (b) にプロットした。Si 酸化物はエージングにより、高価数側にシフトしている。エージングおよびアニールすることで酸化が進んでいると推定される。8 か月エージングした試料の O 1s がアニール前後で変化しないのに対して、Si 1s はアニール前後でピーク位置が変化している。したがって、O 1s 中の Si の信号成分は Al に比べると少ないと考えられる。また、Mg 1s の光電子スペクトルは微弱で定量的な解析は困難であった。O 1s で見られる変化において、Mg の影響は限定的と推測される。圧延板の O 1s の変化は、Al 酸化物の状態変化が支配的であると考えられる。

最後に、鏡面研磨板の Al 1s の光電子スペクトル測定結果を Fig. 6 (a) に示す。圧延板では表面ラフネスが大きく、励起 X 線の入射角度を変化させても基材と皮膜のスペクトルの強度比に変化はなかった。一方、鏡面研磨板は入射角度を臨界角前後で変えることで、基材と皮膜の強度比を大きく変化させて測定することができた。角度分解で測定することで自然酸化膜の表面側の情報を多く含んだスペ

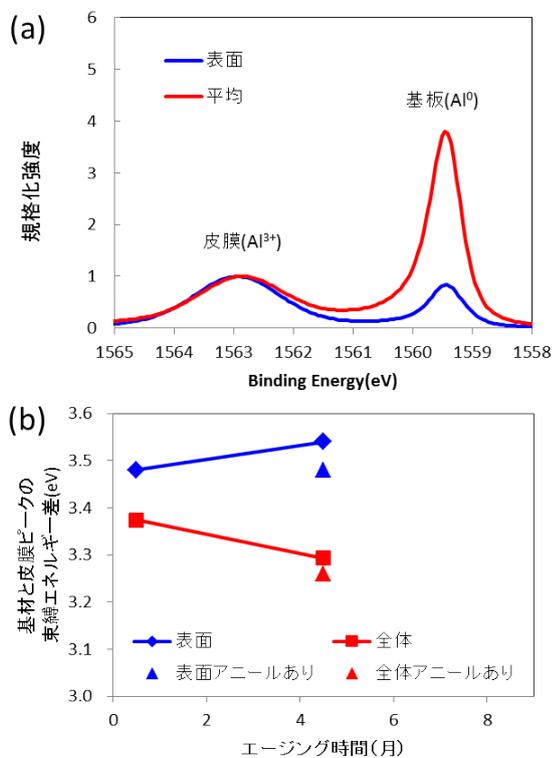


Fig. 6. (a) Normalized overlay plot of the Al 1s for polished plate, (b) the difference of Al 1s peak position between metal and oxide for polished plate.

クトルが取得できると期待される。臨界角以下で入射して得たスペクトルを表面、臨界角以上の結果を全体と示す。Fig. 3 と同様に、鏡面研磨板の基材と酸化物ピークの束縛エネルギー差を Fig. 6 (b) に示す。表面の束縛エネルギー差が 3.5 eV 程度であり、全体より高エネルギー側にある。さらにアニールすることにより、圧延板と同様に表面も全体も低エネルギー側に変化した。鏡面研磨板もまた水の吸着と脱離による挙動が観測されていると期待される。表面の結果は全体に比べて、より水の吸着状態が強調されて観測されていると推定される。

### まとめ

Al 合金上の酸洗後の自然酸化膜の状態変化を HAXPES 法にて評価した。Al 1s と O 1s の光電子スペクトルの測定結果より、水が吸着・脱離する挙動の評価が可能であった。また、鏡面研磨した基板を用いて、角度分解測定することにより、皮膜深さ方向の光電子スペクトルを測定することができた。今課題において、HAXPES 法を用いて、従来では困難であった Al 合金上酸化皮膜の化学状態を定量的に解析できる可能性が示された。

### 今後の課題

今回、Al 合金の圧延板を用いて、最も基礎的な皮膜である自然酸化皮膜の HAXPES 測定を試みた。吸着水に着目してその挙動の一部を観察することができた。一方、弱い吸着水は真空中で脱離するため、高真空中の HAXPES 分析環境下では評価が困難な結合状態も存在する。大気中での皮膜表面・界面の挙動を分析するには HAXPES 法のみではなく、赤外分光法などを相補的に使用する必要があると考えられる。

今後は、Al 合金の耐食性など高機能化に寄与する各種表面処理皮膜の分析を進める予定である。

### 参考文献

- [1] 千葉和郎, 当摩建: 軽金属 **45**, 355 (1995).
- [2] 田部浩三, 清山哲郎, 苗木和雄: 金属酸化物と複合酸化物 (講談社サイエンティフィック, 72-86, 1978) .

- [3] J. B. Peri: J. Phys. Chem., **69**, 211 (1965).
- [4] 大脇武史: 軽金属 **54**, 31 (2004).
- [5] 橋本哲ら: 鉄と鋼 **78**, 149 (1992).
- [6] 吉木昌彦: サンビーム年報成果集 **4**, 14 (2014).
- [7] 前田重義: 表面技術 **44**, 2 (1993).

2015A5320, 2015B5320  
2016A5320

BL16B2

## XAFS と SANS を併用した鋼材表面の腐食過程の評価 (3) Structural evaluation of steel surface in corrosion process by using SANS and XAFS (3)

横溝 臣智<sup>1</sup>, 若林 琢巳<sup>1</sup>, 北原 周<sup>1</sup>, 中山 武典<sup>2</sup>Mitsutoshi Yokomizo<sup>1</sup>, Takumi Wakabayashi<sup>1</sup>, Amane Kitahara<sup>1</sup>, Takenori Nakayama<sup>2</sup><sup>1</sup>株式会社コベルコ科研, <sup>2</sup>株式会社神戸製鋼所<sup>1</sup>Kobelco Research Institute, Inc., <sup>2</sup>Kobe Steel, Ltd.

金属材料の表面反応メカニズムを解明する技術の構築のため、鋼材表面に生成したさび層の湿状態からの乾燥過程における結合状態、局所構造とその変化をX線吸収微細構造法(XAFS)の時分割測定で追跡した。塩水浸漬試験で生成した模擬さび層について転換電子収量法で測定した結果、乾燥初期状態におけるさび層中のFeはFe<sup>3+</sup>であるβ-FeOOHに近い状態であるが、湿状態では還元が起こりFe<sup>3+</sup>よりも低価数のFe酸化物が増加し、湿状態からの乾燥に伴い徐々に酸化されて元のFe<sup>3+</sup>に戻る過程が明らかになった。また耐候性鋼は普通鋼に比べてFeの価数変化の度合いが小さいことを確認した。

キーワード：X線吸収微細構造法、XAFS、さび、その場測定

### 1. はじめに

金属材料の表面状態は材料の機能、特性を決定する重要な因子の一つであり、表面状態およびその反応メカニズムを解明することは、材料開発において非常に重要である。本研究は、表面状態が重要な機能を果たしている金属材料のその場分析を通して、材料開発に資する評価技術の構築を目的としている。

近年、橋梁分野を中心に、合金元素添加によりさびを緻密化し、大気耐食性を向上させた耐候性鋼がライフサイクルコストを低減する構造用材料として注目されている[1,2]。鉄鋼さびは一般的にα, β, γ-FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>や非晶質さび等を含む複雑な構造であり、ナノメートルサイズの粒子が集合したさび層を形成することが知られている。中でも耐候性鋼は乾湿繰り返しの大気腐食環境でさび層が酸化還元サイクルを生じ、地鉄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。

このさび層の評価や形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の時分割

測定が必要である。またさびの進行、もしくは保護過程はさび層と地鉄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[3,4]。

JIS耐候性鋼上に生成したさび層の乾燥および湿状態、湿状態からの乾燥過程におけるさび微粒子の粒径について中性子小角散乱法(SANS)、結合状態および局所構造についてX線吸収微細構造法(XAFS)の時分割測定で評価した。その結果、湿状態からの乾燥に伴い数nm程度の微粒子が生成し、FeとNiの局所構造が経時的に変化していることが明らかになった[5]。しかし、湿状態および乾燥過程で地鉄との界面に生じていると予想されるFeの結合状態、局所構造変化は観測できなかった。

さび層表面および地鉄との界面の変化をより詳細に追跡するため、これまで用いていた蛍光法よりも更に表面敏感な転換電子収量法を用いてその場XAFS測定を実施した。JIS耐候性鋼および普通鋼の表面に塩水浸漬/乾燥繰り返し試験で生成させた模擬さび層の、湿状態からの乾燥過程における状態変化を連続的に追跡した。

## 2. 試料と実験

JIS耐候性鋼および普通鋼 (15 mm 角、厚さ0.5 mm) について、3.5%のNaCl水溶液に浸漬した後乾燥させる過程を30回繰り返して表面に模擬さび層を生成させたものを測定に供した。断面観察による模擬さび層の厚さは中心部付近で約70  $\mu\text{m}$  (片面) で、X線回折の測定結果から、さび層はいずれの試料も主に $\text{Fe}^{3+}$ である $\beta\text{-FeOOH}$ で構成されていると推定された。

### XAFS (転換電子収量法) :

SPring-8 の産業用専用ビームライン (SUNBEAM) BL16B2で、転換電子収量法を用いてFe-K 吸収端XAFSを測定した。

まず試料を転換電子収量法の検出器内にカーボンテープを介して固定し、乾燥初期状態 (dry initial) の測定を行った。次に表面に純水を染み込ませ 15 分放置して十分濡らした後、乾燥過程を 1 分毎に 30 分間測定した。さびの湿状態からの乾燥過程における反応には酸素が必要なため、検出器内のガス雰囲気は乾燥空気とし、自然乾燥に近い乾燥速度とするため、乾燥過程はガスをフローさせず封じ切りとした。

得られた XAFS スペクトルの解析はソフトウェアパッケージ Demeter に含まれる Athena および Artemis を用いた[6]。

## 3. 実験結果

### XANES形状による結合状態:

JIS耐候性鋼および普通鋼表面の乾燥初期状態 (dry initial) と湿状態からの乾燥過程 (wet  $\rightarrow$  dry) のFe-K XANESスペクトルをFig. 1 に示す。横軸はX線のエネルギー (eV)、縦軸は規格化強度とした。乾燥過程は経過時間1, 5, 7, 10, 15 分を抽出して示しており、1 分が湿状態に対応している。またピーク位置の比較のため、Fe酸化物の標準試料の測定結果を併記した。

JIS耐候性鋼、普通鋼共に乾燥初期状態は $\text{Fe}^{3+}$ である $\beta\text{-FeOOH}$ に近いピーク位置、形状を示しており、X線回折の結果と一致した。図中に矢印で示す7096 eV付近にプリエッジピークが見られているが、乾燥初期状態では鋼種による差はほとんど見られなかった。湿状態 (wet  $\rightarrow$  dry: 1 min.) ではこのプリエッジピークが高くなり、7110 eV付近のピークトップは低くなった。このため、 $\text{Fe}^{3+}$ よりも低価数のFe酸化物の割合が増加

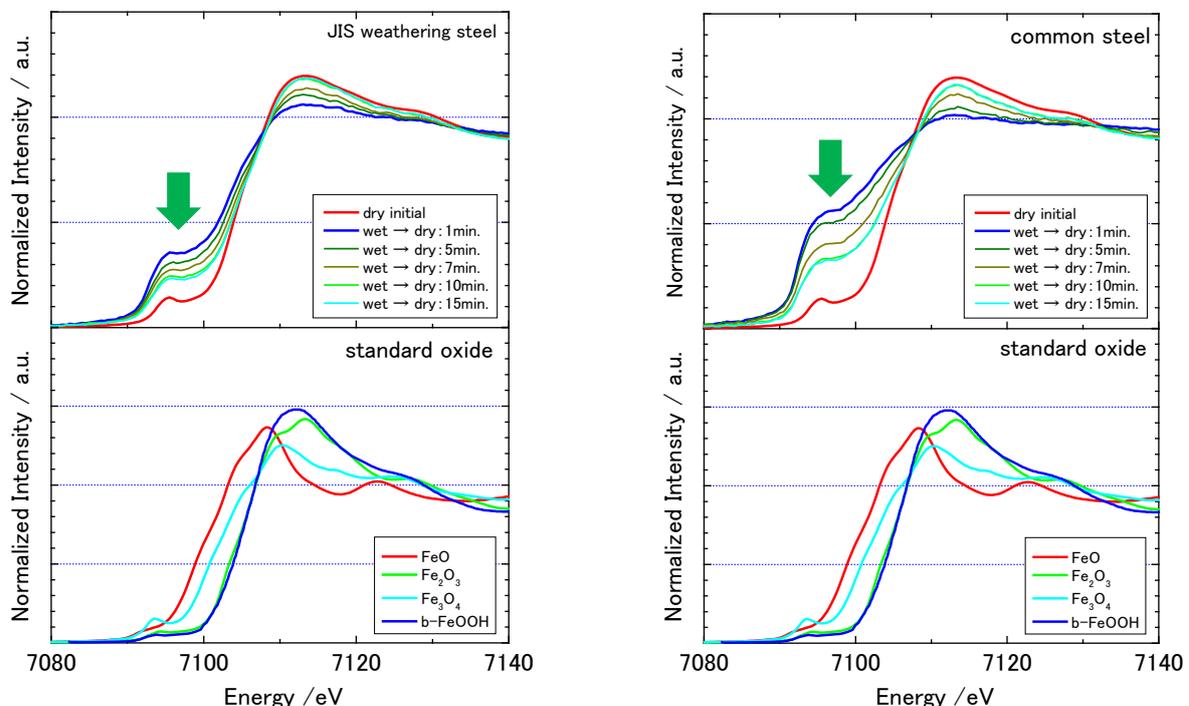


Fig. 1. Fe-K XANES Spectra of rusts of JIS weathering steel and common steel from in-situ XAFS (Conversion Electron Yield).

していると推定された。また普通鋼のプリエッジピークはJIS耐候性鋼より高く、普通鋼でより多くの低価数成分が生じていると見積もられた。乾燥とともにこのプリエッジピークは減少し、10分程度で顕著な経時変化が見られなくなった。この時点でも乾燥初期状態に比べると高く、複数の価数が混在した状態が持続していると考えられた。また普通鋼はJIS耐候性鋼より高いプリエッジピークを示しており、低価数成分が多い状態が持続していると推定された。蛍光法による測定では乾燥初期状態と湿状態および乾燥過程でXANES形状の顕著な変化は見られなかったため、結合状態、価数変化は極めて限られた領域のみで生じていると予想された。

### 動径分布関数による局所構造：

JIS耐候性鋼および普通鋼表面の乾燥初期状態 (dry initial) と湿状態からの乾燥過程 (wet → dry) の動径分布関数をFig. 2 に示す。横軸は動径距離、縦軸はFourier変換による強度とした。XANES形状の経時変化と合わせるため、乾燥初期状態と経過時間1, 5, 7, 10, 15 分の結果を示した。またピーク位置の比較のため、Fe酸化物の

標準試料の測定結果を併記した。Fourier変換に用いたEXAFS振動関数の範囲は $k = 3.0 \sim 8.0$  とした。

JIS耐候性鋼の乾燥初期状態は $\text{Fe}^{3+}$ である $\beta\text{-FeOOH}$ に近いピーク位置、形状を示しており、X線回折およびXANESの結果と一致した。湿状態 (wet → dry : 1 min.) では2.5 Å付近の2ndピークが近距離側にシフトしているが、乾燥とともに乾燥初期状態に近い位置に戻った。標準試料のピーク位置から、Feが低価数になると同ピークが近距離側にシフトすると予想されるため、湿状態では $\text{Fe}^{3+}$ よりも低価数のFe酸化物の割合が増加していると推定された。

普通鋼は乾燥初期状態においても2.5 Å付近の2ndピークが $\beta\text{-FeOOH}$ より近距離側に見られており、湿状態では更に近距離側へシフトした。また最近接のFe-Oに対応する1.5 Å付近のピークは遠距離側へシフトしていると見積もられた。このため、普通鋼の局所構造は乾燥初期状態においても $\beta\text{-FeOOH}$ だけでなく、複数の酸化物が混在している状態であると推定された。湿状態ではJIS耐候性鋼よりも多くの低価数Fe酸化物が生じている可能性がある。

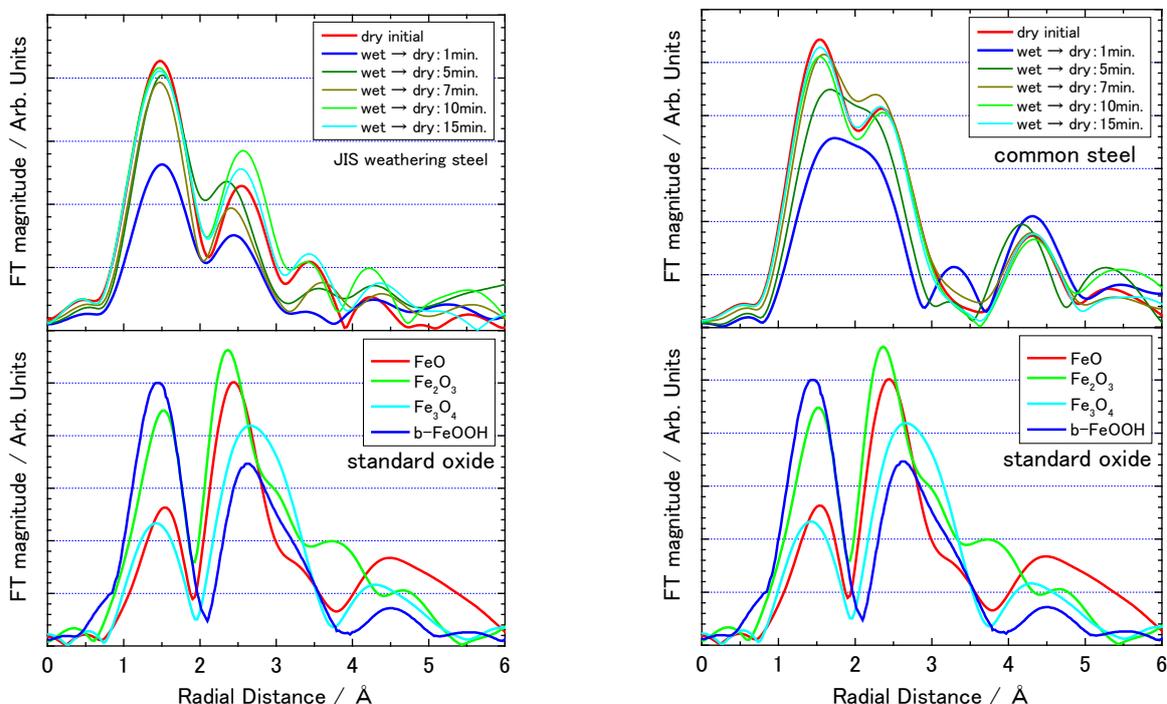


Fig. 2. Radial distribution functions of rusts of JIS weathering steel and common steel from in-situ XAFS.

#### 4. まとめと課題

模擬さび層の乾湿状態、湿状態からの乾燥過程における結合状態、局所構造を転換電子収量法によるXAFS測定で追跡した結果、JIS耐候性鋼の乾燥初期状態は主に $\text{Fe}^{3+}$ である $\beta\text{-FeOOH}$ に近い状態で、湿状態において一時的に低価数のFe酸化物が生じていると推定された。普通鋼の乾燥初期状態は $\beta\text{-FeOOH}$ を含む複数の酸化物の混在状態であり、湿状態においてJIS耐候性鋼よりも多くの低価数Fe酸化物が生じていると推定された。

これまでのSANSと蛍光法によるXAFSの時分割測定結果から、JIS耐候性鋼は湿状態からの乾燥過程において約3時間で数nm程度の微粒子が増加していると推定された。今回確認された低価数のFe酸化物は、この微粒子生成の起点となっている可能性がある。さび層の模式図とXAFSの測定手法による分析領域の概念図をFig. 3に示す。

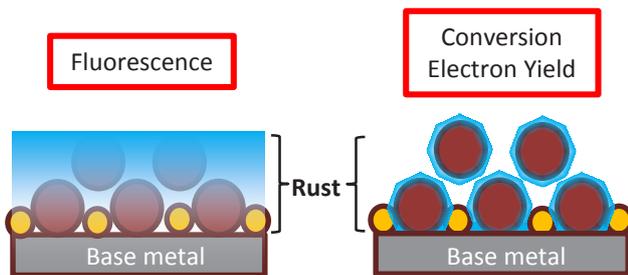


Fig. 3. Schematic structure of the rust layer and expected detecting depth of in-situ XAFS measurements.

茶色の丸はさび層の粒子、界面の小さな丸は新たに生じた微粒子を示しており、青色でXAFSの分析領域を示している。

今回の結果において、転換電子収量法を用いることで極表面に着目したXAFSその場時分割測定を行うことが出来たと考えられる。しかし、転換電子収量法はごく表面の状態を捉えているため、さび層表面の情報とさび層と地鉄との界面の情報が混在している可能性がある。また、測定手法上、試料に電位がかかって反応が進んでいる可能性も考えられる。

今後、表面のさび層のみを取り出した測定、印加電圧、ガス雰囲気を変えた測定を行うことで、より詳細なメカニズムの解明を進める。

#### 参考文献

- [1] 中山武典, 他: ふえらむ **10**, 932 (2005).
- [2] 中山武典: 神戸製鋼技報 **65**(1), 2 (2015).
- [3] 中山武典, 他: 材料と環境討論会 **B102**, 91 (2011).
- [4] 安永龍哉, 他: 第49回材料と環境討論会 **A-104**, 11 (2002).
- [5] 横溝臣智, 他: サンビーム年報・成果集 **5**, 115 (2015).
- [6] B. Ravel and M. Newville: J. Synchrotron Rad. **12**, 537 (2005).

2014B5330,2015A5030,2015B5330

BL16XU,BL16B2

## ナトリウムイオン電池のサイクル特性向上機構の解析 (1) :XRD Analysis of mechanism to improve cycle property of cathode electrode for sodium ion battery (1):XRD

徳田 一弥, 福永 篤史, 新田 耕司, 飯原 順次  
Kazuya Tokuda, Atsushi Fukunaga, Koji Nitta, Junji Iihara

住友電気工業株式会社  
Sumitomo Electric Industries, Ltd.

ナトリウムイオン電池の新規正極活物質として、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  の Mn の一部を Ti に置き換えた  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  を開発し、Ti 置換による大幅なサイクル特性向上を確認した。このメカニズムを調べるため、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  正極を放射光で分析した。具体的には、in-situ XRD (X-ray diffraction) により充電過程の平均構造変化を解析し、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  の報告例と比較した。結果として、置換前と比較して Ti 置換後は充放電中の体積変化が抑えられていることが明らかになった。

キーワード：ナトリウムイオン電池、in-situ XRD

### 背景と研究目的

ナトリウムイオン電池は、ナトリウムが資源的に豊富であることから、既に広く普及しているリチウムイオン電池の代替として、大型蓄電池などでの利用拡大が期待されている。

当社では正極活物質に  $\text{NaCrO}_2$ 、負極活物質にハードカーボン (Hard Carbon: HC)、電解液に難燃性のイオン液体を用いた大型缶セルを開発し、初期状態での容量 27 Ah、エネルギー密度  $125 \text{ Wh L}^{-1}$  ( $75 \text{ Wh kg}^{-1}$ )、および、雰囲気温度  $60^\circ\text{C}$  での容量維持率が 500 サイクルで 85%以上と、実用レベルの性能を確認している[1]。ただし課題としてナトリウム系正極活物質はリチウム系に比べ、酸化還元電位および元素重量に由来するエネルギー密度が低いという点が挙げられる。ナトリウムイオン電池の本格的な普及には、正極活物質のエネルギー密度をリチウム系と同等の  $600 \text{ Wh kg}^{-1}$  程度まで向上させる必要がある。

そこで我々は、新たな正極活物質の候補材として、O3 型構造[2]をとり高いエネルギー密度が報告されている  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [3]に

着目した。 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  は動作電圧 3.4 V で  $180 \text{ mAh g}^{-1}$  ( $=600 \text{ Wh kg}^{-1}$  級) の高いエネルギー密度を示す一方、サイクル特性が不十分であった[3]。これに対し当社では、この  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  (以下、NiMn 系) 中の Mn の 40%を Ti に置換した  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  (以下、NiMnTi 系) を開発し、サイクル特性が改善することを見出した。

本研究では、この NiMnTi 系正極が持つ高いサイクル特性の発現メカニズム解明を目指し、in-situ XRD (X-ray diffraction) により結晶の平均的な構造変化を解析し、NiMn 系の報告[3]との違いについて議論した。

### 実験

充放電試験およびin-situ XRDの実験方法を以下に示す。

[実験1: 充放電試験]

NiMnTi系活物質は固相法で合成した。導電助剤にアセチレンブラック (AB)、バインダにポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用い、活

物質:AB:PVdF = 92:5:3 wt%の混合比でAl箔上に合剤電極を作製した。電解液には、*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>Pyrr[FSA]) およびNa[FSA]を混合したイオン液体(混合比はC<sub>3</sub>C<sub>1</sub>Pyrr[FSA] : Na[FSA]=80:20 mol%)を用いた。対極を金属ナトリウムとしたコインセルを作製し、充放電レート18 mA g<sup>-1</sup> (0.1C相当)で充放電試験を行った。動作電圧範囲は2.4-4.4Vとした。

#### [実験2: in-situ XRD]

試料として、実験1と同じNiMnTi系正極、及び、バインダをスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)としたHC負極(HC:SBR = 98:2 wt%)を封入したAlラミネートセルを作製した。電解液は実験1同様のイオン液体を用いた。正極と負極の間隔を一定にするため、X線を透過しやすく、正極からの回折ピークとの重畳が少ない六方晶BN(以下、hBN)板で電池を両側から挟んで固定した。

残留相の影響を排除するため、初回の充電過程を測定した。充電は18 mA g<sup>-1</sup> (0.1C相当)で、上限電圧を4.4 VとしてCCCV(Constant Current Constant Voltage)モードで実施した。

実験はSPring-8 BL16B2及びBL16XUで実施した。セットアップをFig. 1に示す。入射X線はSi 111 二結晶分光器を用いて15 keVに単色化し、Rhコートミラーで高調波を除去した後、4象限スリットで0.5 mm角に整形し試料に照射した。

回折X線はHuber製回折計の2θアーム上に設置した二次元検出器(PILATUS 100K)によ

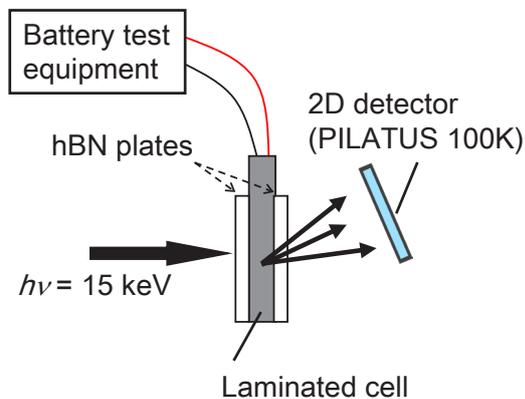


Fig. 1. Setup for in-situ XRD experiment.

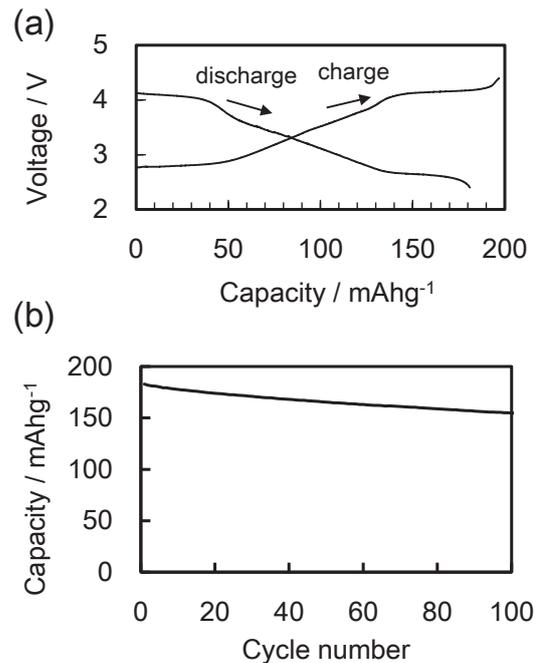


Fig. 2. (a) Initial charge-discharge curves of  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ . (b) Discharge capacity of  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  as a function of cycle number.

って測定した。高いS/N比と高分解能を広い角度範囲で実現するため、2θアームを走査しながら測定を実施した。具体的には、検出器の長手方向を鉛直向きに、850 mmのカメラ長で設置(測定角度範囲:5.6°)し、2θアームを7.5°から30°まで2.5°間隔で測定した。積算時間は1点あたり50秒とした。この時、1プロファイル辺りの測定時間は約10分であった。

## 結果

#### [実験1: 充放電試験]

Fig. 2(a)にNiMnTi系正極の初回充放電曲線を示す。平均電圧は3.4 V、放電容量は182 mAh g<sup>-1</sup>であり、エネルギー密度はNiMn系と同等である600 Wh kg<sup>-1</sup>以上の高い値[3]を示した。

Fig. 2(b)に放電容量のサイクル数依存性を示す。駒場ら[3]によると、NiMn系は10サイクル程度で可逆容量は初期の180 mAh g<sup>-1</sup>から50 mAh g<sup>-1</sup>程度まで低下したのに対して、

NiMnTi系は100サイクル後でも容量150 mAh g<sup>-1</sup>を維持した。やや劣化は見られるものの、NiMn系と比較してサイクル特性が大き

く向上しており、高エネルギー密度正極活物質として有望と言える。

[実験2: in-situ XRD]

Fig. 3(a)に充電前に得られた XRD プロファイルを示す。回折角は Cu  $K\alpha$ 線における値に変換した。

hBN (抑え板)、Al (Al ラミネート及び Al 箔) の強い回折線と共に、NiMnTi の回折線も観測出来ている。

Fig. 3(b)で低強度部を拡大すると、抑え板である hBN のピークは狙い通り NiMnTi のそれぞれのピークと重複しておらず、本セットアップで NiMnTi の構造変化が測定できることが確認できた。

Fig. 4(a)に低角領域、Fig. 4(b)に高角領域の XRD プロファイル、Fig. 4(c)に対応する充電曲線を示す。ここで Fig. 4(a)及び(b)では 1h (=6 測定) 毎のデータのみ掲載し、Fig. 3 同様に回折角は Cu  $K\alpha$ 線における値とした。

Fig. 4(a)は O3 型構造の 003 回折を含む領域

である。O3 型構造は別名層状岩塩構造と呼ばれ、遷移金属 (八面体配位) の層と Na (八面体配位) の層が c 軸方向に重なった六方晶系の構造である。充電により相変化しても、こ

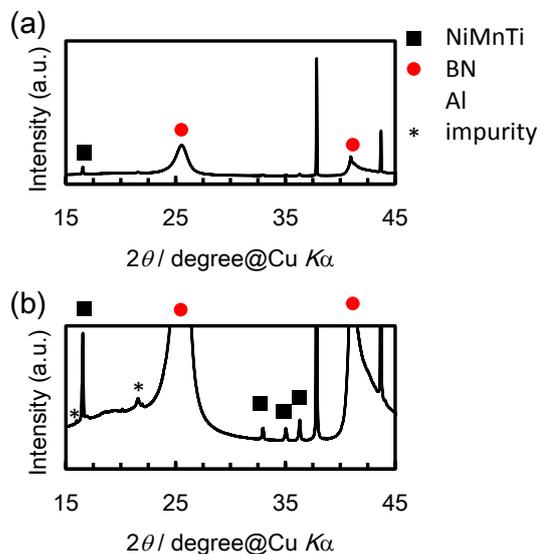


Fig. 3. (a)XRD profile in initial state of in-situ experiment. (b) Expansion of (a).

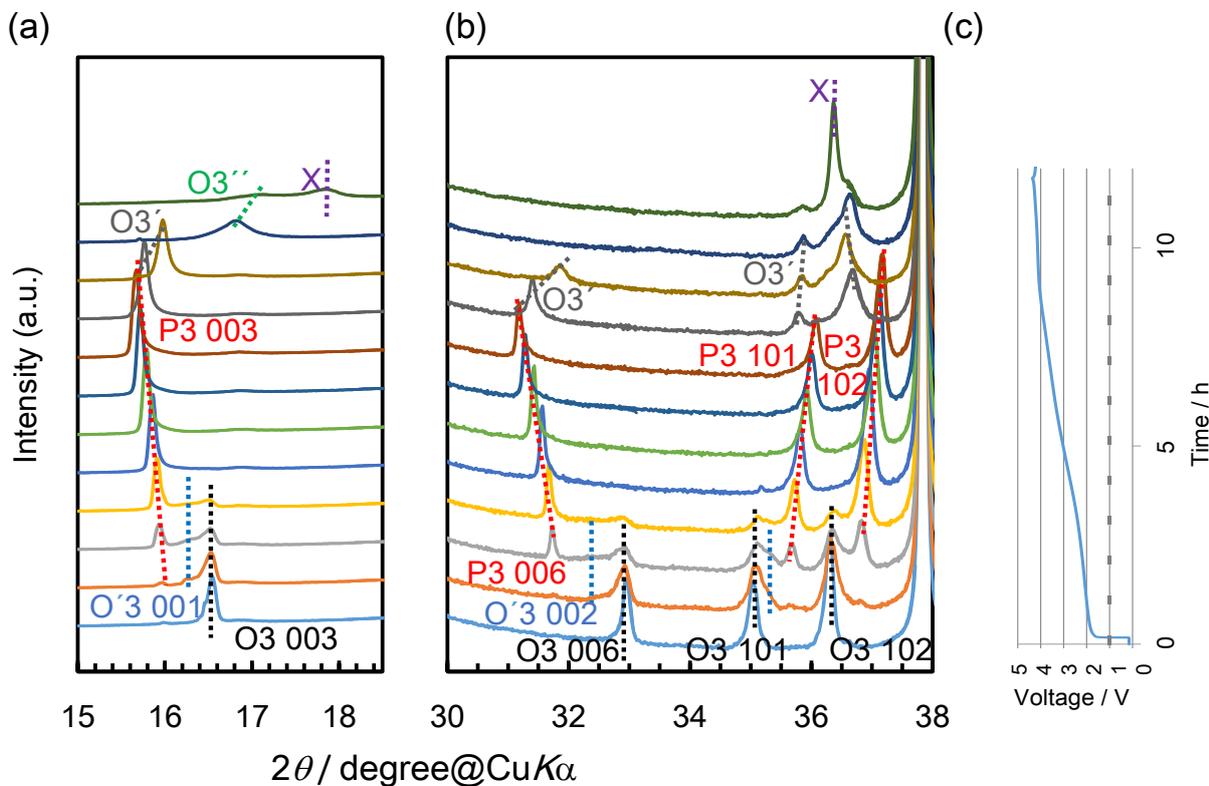


Fig. 4. (a) Lower and (b) higher angle of in-situ XRD profiles. (c) Charge curve corresponding to (a) and (b).

の領域のピークは各相の 001 回折、即ち c 軸方向の変化に対応する。

これらのピークは、グラフの下から上へ向かう、即ち充電が進むにつれて、充電初期は黒点線→青点線→赤点線のように低角、即ち c 軸面間隔が膨張する方向に進んでいる。その後、後期では、黄点線→緑点線→紫点線で示すように元の相よりも高角 (= 収縮) 方向に移動している。

このような挙動はリチウムイオン電池正極でもよく見られるものであり、充電初期の膨張は、充電時の Na<sup>+</sup>脱離に伴って遷移金属層間の反発が強まるため、後期の収縮は、遷移金属の酸化に伴うイオン半径収縮や、相変化によるものと考えられる。

Fig. 4(b)では O3 の 006 回折(003 と同系統)と共に 101 や 102 回折が存在する。これらは a 軸の面間隔も反映したピークであり、これらも c 軸単独のピークと連動して変化していることが分かる。

各段階での結晶構造について、O3 系正極の文献を参考に決定を試みた。初期の黒点線、青点線、赤点線で示した変化については NiMn 系の初期と同一の変化[3]であり、それぞれ O3、O'3、P3 であると考えられる (O3 構造は Na が八面体サイトに存在するが、O'3 はそこから歪んだ単斜晶、P3 は Na が三角柱サイトに存在する構造)。

これ以降の相変化は異なり、NiMnTi 系の特徴と言える。灰点線と緑点線については O3 型構造の Na(Mn<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.25</sub>Co<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.25</sub>)O<sub>2</sub> の例[4]と類似しており、O3' と O3'' と呼ばれる構造と思われる。ただしこれらの構造は、名称から O3 と類似した構造と推定されるものの、詳細は不明である。また、紫点線で示すピークについても、文献等に該当は無く、不明である。

## 考察

以上の結果より、求めた初期状態からの体積変化と c 軸長変化について NiMn 系の ex-situ XRD の報告例[3]と比較する。c 軸長変化は NiMn 系では +30%、NiMnTi 系では -8.2% と NiMnTi 系の方が小さくなっている。ただ

し、前者は ex-situ 測定の結果であり、遷移金属層間への水の挿入等、大気の影響[5]等を受けている可能性もある。

体積変化については、構造が同一の P3 型構造の末期において、NiMn 系で -1.2%、NiMnTi 系で -0.4% であり、NiMnTi 系の方が小さいことが明らかになった。以上より、構造が未知な充電末期を含む全領域での比較は現状困難であるが、NiMnTi 系の方が NiMn 系より体積変化が少なく、これが高サイクル特性を示す直接的な原因であると考えられる。

## まとめ

ナトリウムイオン電池の正極活物質として、既報の NiMn 系の Mn の一部を Ti で置換した NiMnTi 系を開発した。本正極では置換前に比べて大幅なサイクル特性の向上を実現した。in-situ XRD により、この直接的な原因は NiMnTi 系の方が NiMn 系よりも充放電に伴う体積変化が小さいためであることが分かった。

Ti 置換で体積変化が抑制されるメカニズムについては、「ナトリウムイオン電池のサイクル特性向上機構の解析 (2) :XAFS」で報告する。

## 今後の課題

今回の測定は初期充電過程のみに着目したが、今後は放電過程、及び 2 サイクル目以降の挙動等についても調査を実施し、NiMnTi 系のサイクル特性をさらに向上させる指針を得たい。

## 参考文献

- [1] A. Fukunaga et al.: J. Appl. Electrochem. **46**, 487 (2016).
- [2] C. Delmas et al.: Physica **99B**, 81 (1980).
- [3] S. Komaba et al.: Inorg. Chem. **51**, 6211 (2012).
- [4] X. Li et al.: Electrochem. Comm. **49**, 51 (2014).
- [5] D. Buchholz et al.: J. Mater. Chem. A **2**, 13415 (2014).

2014B5330,2015B5330

BL16B2

## ナトリウムイオン電池のサイクル特性向上機構の解析 (2) :XAFS Analysis of mechanism to improve cycle property of cathode electrode for sodium ion battery (2): XAFS

徳田 一弥, 福永 篤史, 新田 耕司, 飯原 順次  
Kazuya Tokuda, Atsushi Fukunaga, Koji Nitta, Junji Iihara

住友電気工業株式会社  
Sumitomo Electric Industries, LTD.

当社では、ナトリウムイオン電池の新規正極活物質として、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の Mn の一部を Ti に置き換えた  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  を作製し、Ti 置換による大幅なサイクル特性向上を確認している。その原因は、「ナトリウムイオン電池のサイクル特性向上機構の解析 (1) :XRD」で報告した通り、Ti 置換による充放電中の体積変化の抑制にある。更に詳細なメカニズムを調べるため、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  正極の ex-situ XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) を実施した。各充電状態における各元素の価数・局所構造を解析し、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ に関する報告例と比較した結果、Ti は電気化学的に不活性で電池反応に関与せず、Ti と Mn のイオン半径の違いに伴う構造安定化効果が、Ti 置換による体積変化抑制の原因であることが分かった。

キーワード：ナトリウムイオン電池、ex-situ XAFS

### 背景と研究目的

当社ではリチウムイオン電池の代替として、ナトリウムイオン電池を開発している。ナトリウムイオン電池ではリチウム系と比較した正極エネルギー密度の低さが課題とされており、当社でも改善に向け開発に取り組んでいる。「ナトリウムイオン電池のサイクル特性向上機構の解析 (1) :XRD」で報告した通り、 $180 \text{ mAh g}^{-1}$ の高いエネルギー密度が報告されている正極活物質  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [1] (以下、NiMn 系) に着目し、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中の Mn の 40% を Ti に置換した  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  (以下、NiMnTi 系) を開発し、優れたサイクル特性を有することを見出した。また、その原因を探るべく in-situ XRD (X-ray diffraction) で充電時の平均構造変化を解析したところ、NiMn 系の報告例 [1]と比較して、NiMnTi 系では体積変化が抑制されていることが明らかになった。

本報告では、Ti 添加による体積変化抑制の

詳しいメカニズムを探るべく、ex-situ XAFS を用いて各元素の価数と局所構造変化を解析し、NiMn 系の報告 [1]との違いについて議論した。

### 実験

NiMnTi系活物質は固相法で合成した。導電助剤にアセチレンブラック (AB)、バインダーにポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用い、活物質:AB:PVdF = 92:5:3 wt%の混合比でAl箔上に合剤電極を作製した。電解液には、*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide ( $\text{C}_3\text{C}_1\text{Pyrr}[\text{FSA}]$ ) およびNa[FSA]を混合したイオン液体を用いた。対極を金属ナトリウムとしたコインセルを作製し、充電深度 (State of Charge: SOC) として40%、60%、80%までの充電を実施した。ここでSOC100%は正極容量が約  $180 \text{ mAh g}^{-1}$ として定義したものであり、正極からNaが全て脱離した理論容量である約  $240 \text{ mAh g}^{-1}$ の3/4

の値とした。

XAFS測定はNi、Mn、Tiの3元素に対し、それぞれの吸収端エネルギーに応じて最適な手法を選択した。まず、Ni-K吸収端 (8.3 keV) とMn-K吸収端 (6.5 keV) のXAFSは、SPring-8 BL16B2にて透過法で測定した。入射X線はSi 111 二結晶分光器で単色化し、Rhコートミラーで高調波を除去した。測定には入射強度 (I0) 用として17 cm、透過強度 (I1) 用として31 cmのイオンチャンバーを用いた。不活性ガスには、Ni-KではI0用にN<sub>2</sub>、I1用にN<sub>2</sub>70%-Ar30%を、Mn-KではI0用にHe50%-N<sub>2</sub>50%、I1用にN<sub>2</sub>85%-Ar15%を用いた。各充電状態の電極試料は、グローブボックスを用いて不活性雰囲気中でAlラミネートに封入し、Alラミネートを通して測定した。

一方、Ti-K端 (5.0 keV) の測定では、Alラミネートによる吸収が大きいため、グローブボックス内でAlラミネートを解体し、トランスファーベッセルを用いて、測定用真空チャンバーに移送した。この測定は、立命館大学SRセンターにて実施した。X線はSi 220二結晶分光器で単色化し、蛍光法で測定した。

## 結果

はじめに XANES 領域での標準試料との照合を行い、各充電状態での元素の価数を評価

した。Ni については Fig. 1(a)より、充電前 (SOC 0%) では2価の標準試料 (NiO) と近い吸収端位置にあるが、充電が進むと吸収端が平行移動的に高エネルギー側にシフトし、3価の標準試料 (LiNiO<sub>2</sub>) を越えて4価に変化していることが分かった。

Mn については Fig. 1(b)より、充電前 (SOC 0%) の吸収端は4価標準試料 (LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>[2]) に近く、充電進行後も、微妙な形状変化は認められるものの吸収端位置としては変化していないことが明らかになった。この変化はNiMn系と類似しており[1]、形状変化はMn周囲の局所構造変化に対応するものの、価数自体は4価のままほとんど変化していないと考えられる。

Ti については Fig. 1(c)より、充電前 (SOC 0%) は4価の標準試料 (rutile-TiO<sub>2</sub>) に近いことが分かった。充電に伴う形状変化はMnと類似しており、Tiの価数変化に伴う吸収端のシフトはスペクトルが平行移動的であること[3]と合わせると、充電しても4価を維持していると考えられる。

次に、EXAFS 領域の解析により、各充電状態での局所構造を評価した。Ti については積算時間等の関係から EXAFS までは評価できなかったため、Ni と Mn の結果のみを示す。

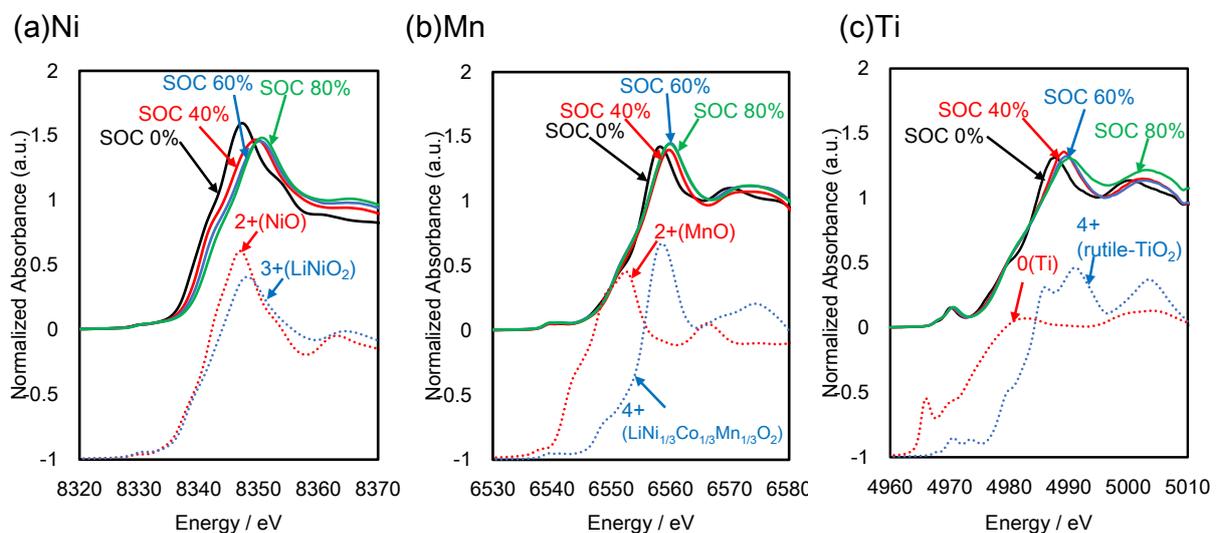


Fig. 1. XANES spectra of  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  and reference samples: (a) Ni, (b) Mn, and (c) Ti.

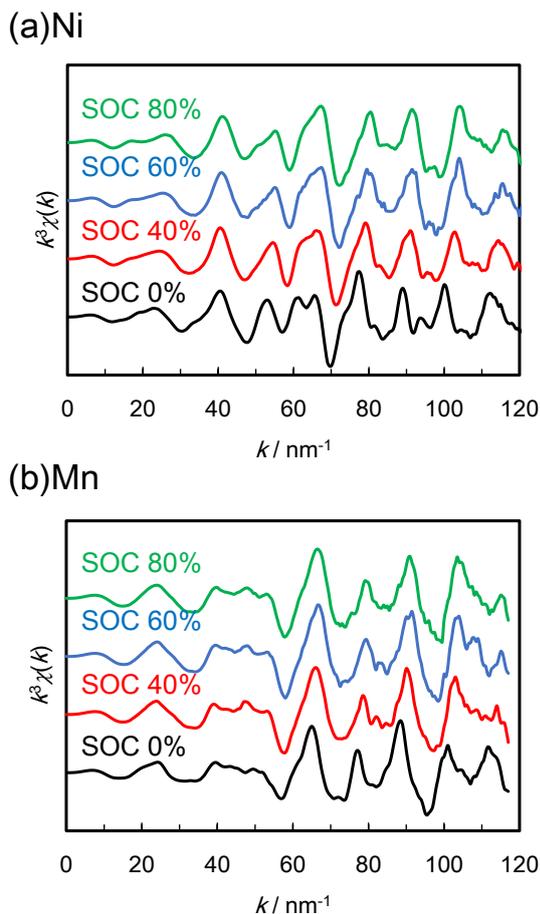


Fig. 2. EXAFS oscillation structures of  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  samples: (a) Ni, (b) Mn.

Fig. 2(a)に Ni、(b)に Mn の EXAFS 振動 ( $k^3$  で重み付け) を示す。また、Fig. 3 はこれらを  $k$  が  $30\sim 120 \text{ nm}^{-1}$  の範囲でフーリエ変換して得た動径構造関数である。Fig. 3(a)の Ni の動径構造関数では、第一近接と第二近接がピークとして確認できる。ここで前者は Ni-O、後者は Ni-metal (Ni、Mn、Ti あるいは Na) に対応する。Fig. 3(a)では、第一近接 Ni-O のピーク位置 ( $\equiv$  結合距離) が充電進行に伴い短距離側へシフトしていることが分かる。これは、Ni 酸化に伴うイオン半径の減少と考えられ、XANES の結果にも対応すると考えられる。

Fig. 3(b)でも同様に第一近接 Mn-O と第二近接 Mn-metal が存在する。しかし Mn-O では充電進行に伴う短距離シフトはほとんど見られず、Mn は価数変化しないという XANES の結果と整合している。また、第二近接に着目

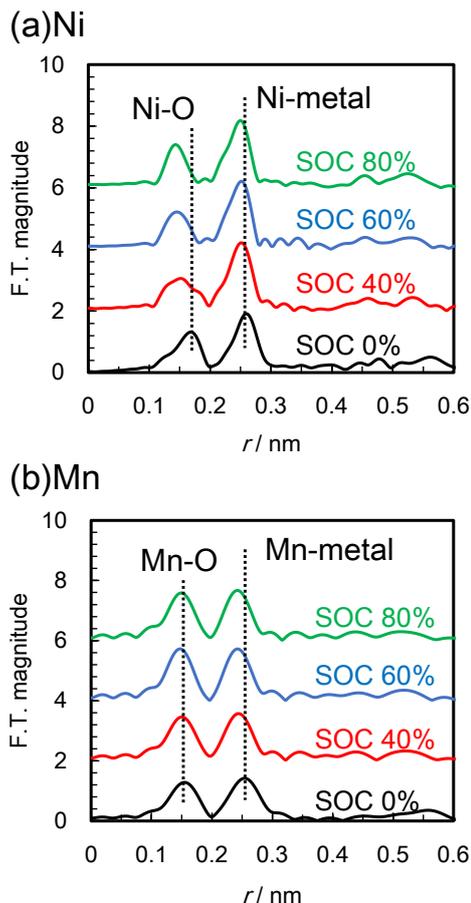


Fig. 3.  $k^3$ -weighted Fourier transforms of  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  samples: (a) Ni, (b) Mn.

すると、Ni、Mn とともに充電が進むにつれて結合距離が短くなっている。これらの Ni 及び Mn の動径構造関数の変化は、NiMn 系の結果 [1] と類似している。

### 考察

以上の結果より、NiMnTi 系のサイクル特性向上のメカニズムを以下に述べる。

XANES で得られた結果より、Mn、Ti は充放電に伴う価数変化がないことから、NiMnTi 系の電荷補償は Ni の 2 価から 4 価への変化によって担われており、Ti と Mn は電気化学的に不活性であることが分かった。

一方、EXAFS の結果より、充放電に伴って Ni では第一近接 Ni-O 及び第二近接 Ni-metal の距離が、Mn では第二近接 Mn-metal の距離が、それぞれ変化していることが明らかとなった。

さらに、第一近接の結合距離を定量的に解析するため、フィッティングによる解析を実施した。解析には Rigaku 製のソフトウェア REX2000[4]を用い、位相シフト及び後方散乱因子は Mckale の値[5]を用いた。Fig. 4 にこれらの結果を示す。参考のため、Shanon のイオン半径[6]より計算した各価数における Ni-O 及び Mn-O (Ni, Mn の O 配位数は 6) も示している。これらの結果から、確かに Ni-O の結合距離変化は 2 価から 4 価への酸化に対応し、Mn-O の結合距離変化はほとんどなく 4 価を維持していると考えられる。これは NiMn 系の結果[1]と類似している。

また、Fig. 3(a)と Fig. 3(b)から、第二近接は Ni でも Mn でも短距離化していることが分かる。これは、遷移金属層が全体的に収縮していることを反映している。この原因は前述の通り Ni のイオン半径が酸化に伴って収縮していることである。

今回のように複数の遷移金属を含む活物

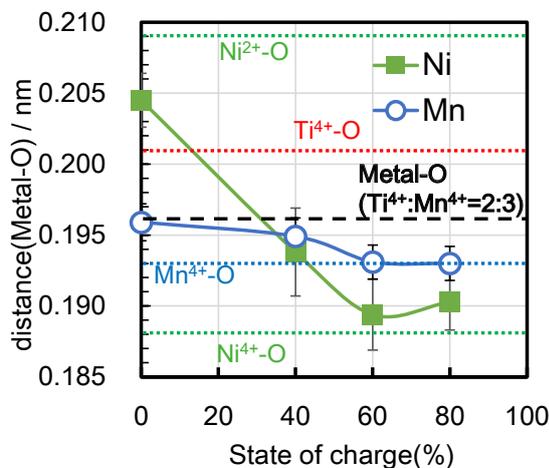


Fig. 4. Distance change of Ni-O, Mn-O in  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  according to the state of charge.

質では、一般に電池反応に寄与しない元素 (NiMnTi 系では Ti 及び Mn) は、結晶構造の安定化に寄与していると考えられている。

Shanon の値[6]によると、Ni が 2 価から 4 価に酸化されると、Ni-O の結合距離変化は約 -10%と非常に大きい。この局所構造の急激な変化 (及び当然 Na の脱離) が最終的な結晶

全体の平均構造に大きく影響を与えると考えられる。

ここで NiMn 系では、Fig. 4 に示すように、 $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$  結合距離が  $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$  と  $\text{Ni}^{4+}\text{-O}$  の間をとるため、Ni-O の急激な収縮が全体の平均構造に及ぼす影響は Mn によって緩和されていると考えられる。

さらに、NiMnTi 系では、 $\text{Ti}^{4+}$ の方が  $\text{Mn}^{4+}$ より少しイオン半径が大きい ( $\text{Ti}^{4+}$ :61 pm、 $\text{Mn}^{4+}$ :53 pm) ことから、NiMnTi 系の組成 ( $\text{Ti}:\text{Mn}=2:3$ ) において  $\text{Ti}^{4+}\text{-O}$  と  $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$  の平均は、 $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$  の -6%と、より中心に近い値を持つ。このため、Ti で置換した方が Mn 単独よりも平均構造変化の緩和効果が大きい可能性がある。

### まとめ

ナトリウムイオン電池の正極活物質として、既報の NiMn 正極の Mn の一部を Ti で置換した NiMnTi 系正極活物質を開発した。この正極では置換前に比べて充放電に伴う体積変化が抑制されており、大幅なサイクル特性の向上を実現した。ex-situ XAFS 分析により、Mn 及び Ti は電荷補償ではなく構造安定化に寄与していることが明らかになり、Mn と Ti のイオン半径の違いが体積変化の違いの原因であると推定した。

### 今後の課題

今回の測定は初期充電過程のみに着目したが、今後は放電過程、及び 2 サイクル目以降の挙動等についても調査を実施し、NiMnTi 系のサイクル特性をさらに向上させる指針を得たい。

### 参考文献

- [1] S. Komaba et al.: Inorg. Chem. **51**, 6211 (2012).
- [2] N. Yabuuchi et al.: J. Electrochem. Soc. **154**, A314 (2007).
- [3] S. Kim et al.: J. Power Sources. **268**, 294 (2014).
- [4] T Taguchi et al.: Phys. Scripta. **T115**, 205 (2005).

- [5] A. G. Mckale et al.: J. Am. Chem. Soc. **110**,  
3763 (1988).
- [6] R. D. Shanon: Acta. Cryst. **A32**, 751 (1976).

## 燃料電池電解質の Ni 拡散評価 Analysis of Ni diffusion from anode to electrolyte for protonic ceramic fuel cells

上村重明<sup>1</sup>, 飯原順次<sup>1</sup>, 斎藤吉広<sup>1</sup>, 平岩千尋<sup>1</sup>, 真嶋正利<sup>1</sup>, 韓 東麟<sup>2</sup>, 宇田 哲也<sup>2</sup>  
Shigeaki Uemura<sup>1</sup>, Junji Iihara<sup>1</sup>, Yoshihiro Saito<sup>1</sup>, Chihiro Hiraiwa<sup>1</sup>,  
Masatoshi Majima<sup>1</sup>, Donglin Han<sup>2</sup> and Tetsuya Uda<sup>2</sup>

<sup>1</sup>住友電気工業株式会社, <sup>2</sup>京都大学

<sup>1</sup>Sumitomo Electric Industries, LTD., <sup>2</sup>Kyoto University

中温型固体酸化物形燃料電池の Y ドープ BaZrO<sub>3</sub> 電解質では、水素極から触媒の Ni が拡散し、プロトン伝導度が低下することが知られている。そこで、伝導度回復を念頭に各種熱処理を実施した際の電解質中の Ni 拡散状態を低温蛍光 XAFS 測定により解析した。これにより、電解質の熱処理条件によって、Ni 状態が異なっていることを明らかにした。加えて、同じ熱処理条件においても、Ni 含有量によって、Ni 状態に違いが見られることが明らかとなった。

キーワード：燃料電池, Y ドープ BaZrO<sub>3</sub>, Ni 拡散, 低温蛍光 XAFS 実験

### 背景と研究目的

燃料電池は発電時に CO<sub>2</sub> を排出しないため、クリーンなエネルギー源として注目されている。現在、上市および開発が進められている主な燃料電池を動作温度と発電効率で分類すると、A: 固体高分子型 (70~100°C、30~40%)、B: リン酸型 (160~190°C、40~45%)、C: 熔融炭酸塩型 (600~650°C、50~60%)、D: 固体酸化物形 (700~1000°C、55~60%) となる。A は家庭用、自動車用、D は家庭用として利用されている。これらの電池における課題は、A、B は高価な白金触媒の使用が不可欠であり、高コストである点、C は出力 250 kW 以上の中・大型電源用途で大規模な設置

スペースが必要な点、D は高い動作温度のため高価な耐熱部材が必要である点と耐久性である。そこで我々は家庭及び業務用として、触媒に安価な Ni 合金を用い、ステンレスなどの汎用部材が利用可能な動作温度 400~600°C の中温型固体酸化物形燃料電池 (IT-SOFC; The intermediate temperature solid oxide fuel cell) を開発している。

我々が開発している燃料電池の構造概略を Fig. 1 に示す。アノード (水素極: Ni 合金触媒+ Y ドープ BaZrO<sub>3</sub> (以下、BZY)) とカソード (酸素極: (La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)(Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>)O<sub>3-δ</sub>) が電解質を挟む構造となっている。我々はプロトン伝導型の電解質として Y ドープ BaZrO<sub>3</sub> が有力候補の一つと考えている。なお、電解質厚を薄くして伝導度を確保するため、水素極支持型を採用している。しかし、水素極と電解質を共焼結する際に水素極から電解質に Ni イオンが拡散することで電解質の伝導度低下が引き起こされることが確認されている [1]。伝導度低下は燃料電池の発電効率低下に直結するため、これを抑制または回復することが出来れば燃料電池の性能向上に大きく寄与することが出来る。

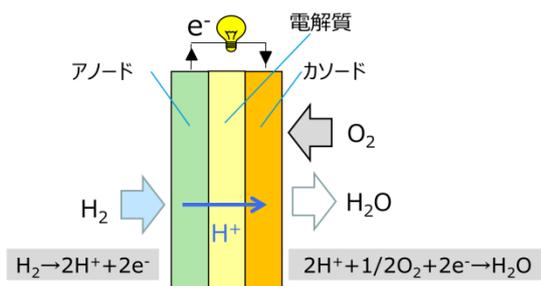


Fig. 1. Structure of IT-SOFC.

本研究では、共焼結後の Ni 触媒が拡散した BZY を模擬した試料を用いて、伝導度回復のための各種熱処理による Ni の化学状態に関する知見を得ることを目的とし、低温蛍光 XAFS 測定を実施した。

## 実験

実験用試料として、電解質の  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BZY20) と NiO をモル比で 100:5 または 100:1 で混合したものを用意した。前者の組成を BZY20-5NiO、後者の組成を BZY20-1NiO と表記する。上記比率で混合した粉末をペレット成形後、 $1600^\circ\text{C}$  の大気中で 24 h 焼結した。この試料に対し、Table 1 に示す②～④の3種類の熱処理を実施し、各組成に対して4種類の試料を作製した。なお、③の Ti スポンジは雰囲気酸素濃度を低下させるためのものであり、試料近傍に配置した。

Table 1. The annealing conditions.

No.	温度	時間	雰囲気
①	$1600^\circ\text{C}$	24 h	air
②	$600^\circ\text{C}$	72 h	$\text{H}_2$
③	$1400^\circ\text{C}$	100 h	Ar with sponge Ti
④	$600^\circ\text{C}$	72 h	$\text{O}_2$

各試料の熱処理は、試料 1 : ①、試料 2 : ①→②、試料 3 : ①→③、試料 4 : ①→③→④ とした。

XAFS 測定はサンビーム BM (BL16B2) および産業利用 II (BL14B2) [3] にて実施した。標準試料の Ni 金属および NiO は透過法にて測定したが、実試料は測定対象マトリックスの影響を懸念し、透過法ではなく蛍光法を用いた。入射 X 線は Si 111 二結晶分光器で単色化し、Rh コートミラー (入射角 5 mrad) で高次光を除去した。入射及び透過 X 線強度測定にはイオンチェンバーを用い、蛍光 X 線測定には 19 素子 Ge-SSD を用いた。EXAFS の詳細解析を実施するために、試料は冷凍機を用いて 20 K に冷却し測定を行った。なお、試料は焼結後のペレット状態のまま評価を行った。

なお、冷凍機常設の Cu 製ホルダを用いる際、試料からの散乱光の影響で Cu の吸収信号の重畳が懸念されたため、Al 製のホルダに

よる測定検討も実施した。

XANES および EXAFS 解析には解析ソフトの Athena[2] を用いた。

## 結果および考察

はじめに、試料ホルダ材質による Ni-K EXAFS 振動構造の比較を Fig. 2 に示す。青線は Cu ホルダ、赤線が Al ホルダを用いて蛍光 XAFS 測定した結果である。Cu ホルダで測定した EXAFS 領域の  $130 \text{ nm}^{-1}$  (約 8980 eV) 付近にノイズが確認出来る。一方、赤線で示す Al ホルダで測定したスペクトルにおいては、同様の影響は認められていない。Cu の K 吸収端が 8979 eV であり、上記のノイズの位置と一致していることから、ホルダの Cu の影響と推定している。蛍光 X 線信号として、Ni  $K_\alpha$  のみを検出するよう ROI 設定しているが、試料からの散乱光等の影響で、試料ホルダに使用している Cu の吸収の影響が重畳したものと考えている。以後のデータは Al ホルダを用いて測定を行った。

BZY20-5NiO の XANES 測定結果を Fig. 3 に示す。なお、以後各試料のスペクトルは Fig. 中にて、試料 1=(1)、試料 2=(2)、試料 3=(3)、試料 4=(4) と表記する。焼結直後の試料 1 は、Ni 金属、NiO とは全く異なるスペクトル形状を示す。吸収端は NiO に比べて高エネルギー側にシフトしており、高酸化状態にあるものと考えられる。試料 2 は試料 1 と似た形状ではあるもののホワイトラインがふた山に分裂するなどの細かい違いが認められる。吸収端エネルギーは試料 1 と同等であり、高酸化状態をとると考えられる。試料 3 は Ni 金属とほ

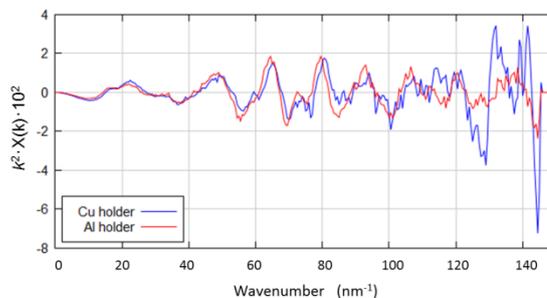


Fig. 2.  $k^2\chi(k)$  spectra of Ni K-edge for BZY20-1NiO. Blue line: Cu holder, Red line: Al holder for refrigerator.

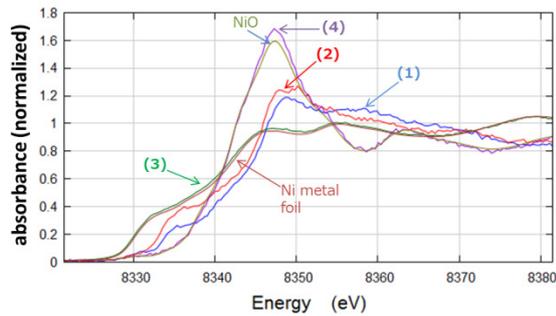


Fig. 3. Ni K-XANES spectra of BZY20-5NiO. (1) as-sintered, (2) annealed with process②, (3) annealed with process③, (4) annealed with process③+④.

ほぼ同じ形状であり、金属状態に還元されたものと考えられる。試料 4 は NiO とほぼ同じ形状を示している。

同じく、BZY20-5NiO の動径構造関数を Fig. 4 に示す。フーリエ変換範囲は  $k:30\sim130\text{ nm}^{-1}$  とした。試料 1 は  $0.15\text{ nm}$  付近に最近接原子との結合ピークが認められるが、それよりも長距離側には明瞭な構造は認められない。このピーク位置は、NiO の Ni-O 結合よりも短距離側に位置している。試料 2 においては、XANES 同様に試料 1 とよく似たスペクトルである。ただし、 $0.2\text{ nm}$  から  $0.3\text{ nm}$  の間にピークらしき成分が認められている。これは NiO の第 2 近接の Ni-O-Ni 結合が現れる領域であり、試料 1 に比べて中距離秩序が整いつつあることを示していることが考えられる。

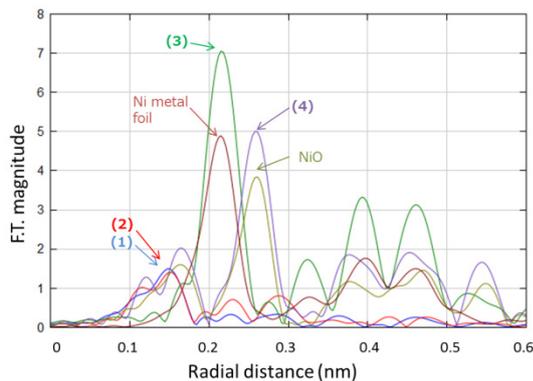


Fig. 4. Ni Radial structure functions of BZY20-5NiO. (1) as-sintered, (2) annealed with process②, (3) annealed with process③, (4) annealed with process③+④.

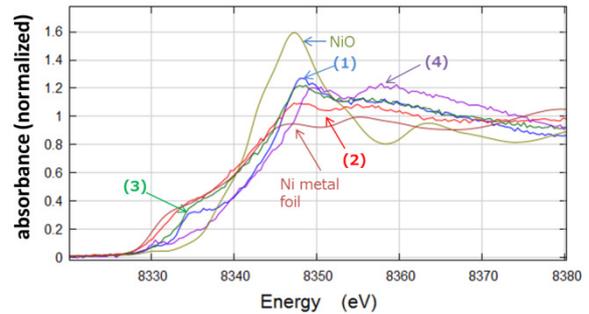


Fig. 5. Ni K-XANES spectra of BZY20-1NiO. (1) as-sintered, (2) annealed with process②, (3) annealed with process③, (4) annealed with process③+④.

試料 3 においては、XANES 同様 Ni 金属とよく似たスペクトルを示す。試料 4 においてはこれも XANES の結果同様に NiO とよく似たスペクトルを示している。

BZY20-1NiO の XANES 測定結果を Fig. 5 に示す。試料 1 は、Ni 金属、NiO とは全く異なるスペクトル形状を示す。吸収端位置に関しては、BZY20-5NiO の試料 1 同様に NiO よりも高エネルギー側に位置しており、高酸化状態であると考えられる。試料 2 においては、Ni 金属、NiO、試料 1 のいずれとも異なる形状である。8330 eV のプリエッジピークの形状、吸収端エネルギーは Ni 金属に近いが、8345 eV から 8350 eV の形状は試料 1 から Ni 金属への中間状態のように思われる。試料 3 では試料 1 とほぼ同じ形状を示している。試料 4 では 8330 eV から 8340 eV のプリエッジピークがほぼ認められなくなっており、8348 eV 付近のピークが 8350 eV にシフト、8358 eV 付近のピークが明瞭化している。

BZY20-1NiO の動径構造関数を Fig. 6 に示す。試料 1 は  $0.15\text{ nm}$  付近に最近接原子との結合ピークが認められる。これに加えて、 $0.2\text{ nm}$  から  $0.3\text{ nm}$  の間にピークらしき成分が認められている。試料 2 においては  $0.2\text{ nm}$  付近に Ni 金属と同様のピークが現れており、Ni-Ni 結合の存在を示唆している。これに加えて、 $0.1\text{ nm}$  から  $0.2\text{ nm}$  の領域にも強度は弱いものの試料 1 とよく似た成分が認められている。XANES でも同様の結果であり、試料 1 から Ni 金属に遷移する中間状態と推定して

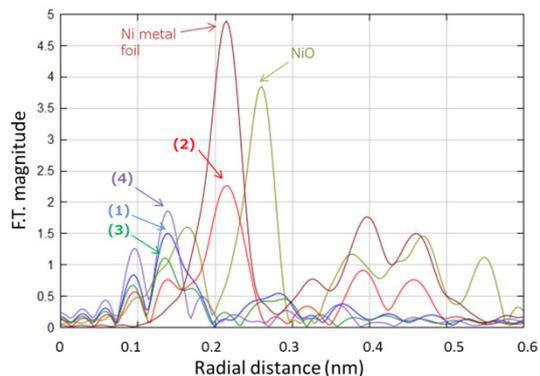


Fig. 6. Ni Radial structure functions of BZY20-1NiO. (1) as-sintered, (2) annealed with process②, (3) annealed with process③, (4) annealed with process③+④.

いる。試料 3 においては、試料 1 とよく似ているものの全体的に強度が低く現れている。試料 4 においては、試料 3 とよく似ているものの強度は試料 4 のほうが強く現れている。

次に、Ni 含有量による比較を実施する。Fig. 7 には BZY20-5NiO および BZY20-1NiO の XANES スペクトルを処理ごとに示したものである。Fig.7(a)で示す試料 1 同士で比較すると、形状はよく似ているものの、プリエッジピークおよび、8348 eV のホワイトラインは

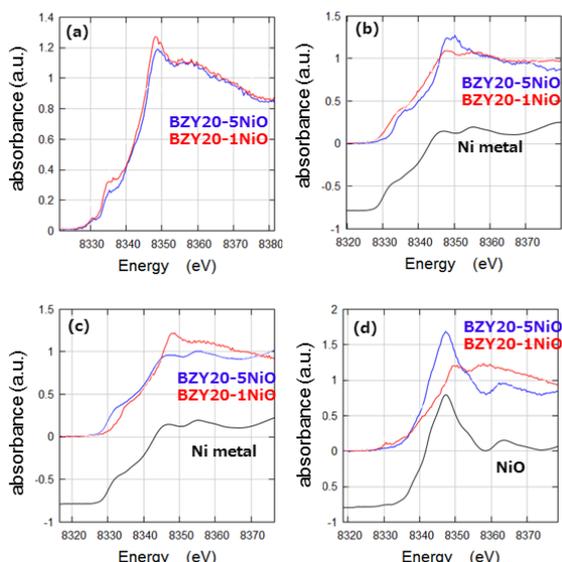


Fig. 7. Ni K-XANES spectra of BZY20-5NiO and BZY20-1NiO. Blue line: BZY20-5NiO, Red line: BZY20-1NiO. (a) as-sintered, (b) annealed with process ②, (c) annealed with process③, (c) annealed with process③+④.

BZY20-1NiO の方が強く現れている特徴がある。Fig. 7(b)で示す試料 2 では、大きく XANES 形状が異なっており、BZY20-5NiO は試料 1 との違いが少ないものの、BZY20-1NiO では Ni 金属との中間状態と思われる。Fig. 7(c)で示す試料 3 でも組成による違いが XANES 形状に明瞭に現れており、BZY20-1NiO で試料 1 からの変化が殆どないのに対し、BZY20-5NiO では Ni 金属と近い状態となっている。Fig. 7(d)で示す試料 4 に於いても組成による違いが XANES 形状に明瞭に現れ、BZY20-5NiO では NiO に近く、BZY20-1NiO では試料 1 よりもさらに酸化が進んだ状態である。

Fig. 8 は BZY20-5NiO および BZY20-1NiO の動径構造関数を処理ごとに示したものである。Fig. 8(a)に示す試料 1 の動径構造関数を比較すると BZY20-1NiO のほうが 0.1 nm から 0.3 nm 領域およびのピークがより明瞭に認められる。これより、BZY20-5NiO 中の Ni のほうがより均一に BZY 中に拡散しているものと推定される。試料 2、3、4 の動径構造関数は上述のとおり、試料間で明確な違いが認められている。Fig. 8(b)で示す試料 2 では BZY20-5NiO は試料 1 同様、BZY20-1NiO で

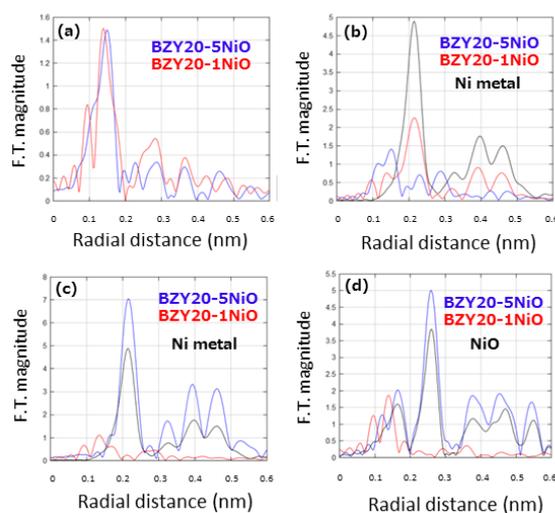


Fig. 8. Radial structure functions of BZY20-5NiO and BZY20-1NiO. Blue line: BZY20-5NiO, Red line: BZY20-1NiO. (a) as-sintered, (b) annealed with process ②, (c) annealed with process③, (c) annealed with process③+④.

は金属的、Fig. 8(c)で示す試料 3 では BZY20-5NiO は金属的、BZY20-1NiO は試料 1 同様、Fig. 8(d)で示す試料 4 では BZY20-5NiO は NiO、BZY20-1NiO は試料 1 同様の形状である。

これらの結果から、BZY20-5NiO と BZY20-1NiO では試料 2,3,4 における Ni 状態が大きく異なっていることが明らかとなった。この要因としては、試料 1 における僅かな違いとして、第 2 近接成分が BZY20-1NiO でより明瞭に見えており、Ni を含むクラスターサイズがより大きいこと、試料 2 で水素還元が進んでいることから、粒内ではなく水素拡散が起きやすい粒界に近い位置に存在しているのではないかと推定している。

#### 今後の課題

BZY20-5NiO と BZY20-1NiO における Ni 状態のさらなる考察に関しては、BZY20-5NiO ですでに実施した TEM 等による解析[3]を、BZY20-1NiO にも適用し、上記仮説を明確化していく方針である。

#### 参考文献

- [1] D. Han, K. Shinoda, S. Tsukimoto, H. Takeuchi, C. Hiraiwa, M. Majima and T. Uda: J. Mater. Chem. A **2**, 12552 (2014).
- [2] B. Ravel and M. Newville: J. Synchrotron Rad. **12**, 537 (2005).
- [3] D. Han, J. Iihara, S. Uemura, K. Kazumi, C. Hiraiwa, M. Majima and T. Uda: J. Mater. Chem. A **4**, 10607 (2016).

## 充電状態における LiCoO<sub>2</sub> 薄膜正極表面層の HAXPES 解析 HAXPES analysis on the surface of charged LiCoO<sub>2</sub> cathode thin films

細井 慎, 後藤 習志, 池澤 慶太, 西 寿朗, 工藤 喜弘  
Shizuka Hosoi, Shuji Goto, Keita Ikezawa, Toshio Nishi, and Yoshihiro Kudo

ソニー株式会社  
Sony Corporation

Li イオン二次電池の正極活物質に用いられる LiCoO<sub>2</sub>(LCO)表面の劣化状態を、HAXPES によって非破壊で評価した。充電時には電極と電解液界面に被膜が形成されるため、その被覆下にある活物質の状態変化に関しては、検出深さが深い HAXPES の方が XPS よりも有効である。パルスレーザー堆積法で作製した薄膜 LCO を正極として、高温高充電圧で保持すると、電解液にニトリルを添加しない場合には表面で LiPF<sub>6</sub>の分解に由来する PO<sub>4</sub>様の生成物が確認され、LCO 中の Co の一部が反応し CoF<sub>2</sub>となったが、ニトリルを添加した場合にはこの反応は起こらなかった。ニトリル添加により形成される被膜は、高温高充電圧充電時に LiPF<sub>6</sub>の酸化分解を抑制する効果があるものと思われる。

キーワード : HAXPES、Li イオン二次電池、LiCoO<sub>2</sub>、薄膜

### 背景と研究目的

Li イオン二次電池において、高容量特性と長寿命特性を信頼性ととも満足させるには、高充電圧でのセル膨れを抑制することが重要課題の一つとなっている。膨れの原因としては、正極活物質材料である LiCoO<sub>2</sub>(LCO)表面が高電圧印加状態で電解液との反応により変性し、Co が溶出するとともに酸素が脱離することにあると考えられている[1-2]。それに対し、電解液にニトリルを添加することで LCO の Co 溶出を抑制する手法が検討されている[3]。ニトリル添加剤由来の固体・電解液界面相 (Solid Electrolyte Interphase: SEI) 被膜が LCO を保護し、Co 溶出を抑制するものと推定されているが、正極表面の反応メカニズムは十分に理解されていなかった。

SEI を含む表面の解析手法としては X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)がよく知られている。表面 3~5 nm の領域に対し、%オーダーの組成比の評価や、各元素の結合状態の評価を行う手法として用いられており、最近でも SEI に関する解析報

告は多い[4]。しかしながら、SEI 下の活物質の状態の詳細な差異を解析するには Ar スパッタなどで SEI を除去しなければならず、荷電粒子線の照射により Co の酸化還元状態が変化してしまう恐れがある。このため、本研究ではより検出深さが深く、非破壊で解析できる硬 X 線光電子分光法 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy:HAXPES)の利用を検討した。

ここで、バインダや導電助剤を含まず、試料内での検出深さが均一になるため、平坦な活物質のみの薄膜で電極を構成したほうが、充電時の活物質電解液の界面の化学変化のメカニズムの解明には有利である[5]。そこで、パルスレーザー堆積法(Pulse Laser Deposition: PLD)により成膜した LCO 薄膜を正極とした。

ニトリル添加剤による充電時の劣化抑制効果を議論するため、高温高充電圧印加状態で保持した場合の LCO 薄膜表面と SEI の化学状態について、HAXPES を用いた評価を行った。

## 実験

Pt箔集電体上7 mm×7 mmの領域に、PLDで作製した300 nm厚のLCO薄膜を試料とした。自作の樹脂製2極セルに上記薄膜を正極として組み込み、対極を金属Li、電解液をエチレンカーボネート(EC)/プロピレンカーボネート(PC) = 1/1(wt.%) + LiPF<sub>6</sub> 1 mol/kg とした。定電流値3 μA、4.45 V 定電圧10時間カットの定電流-定電圧充電を実施したのち、45°Cの恒温槽中で4.45 V で45時間保持した。ここで、電解液にニトリル添加剤を含む条件と含まない条件でSEIと活物質の界面の状態を比較した。

BL16XUにて放射光X線をSi(111)二結晶モノクロメータで8 keVのエネルギーに単色化してから、Si(444)チャンネルカット結晶によりエネルギー幅を250 meVに狭めた。さらに鉛直及び水平集光ダブルミラーにより、およそ35 μm角の大きさに2次元集光したX線を試料に照射した。試料から放出される光電子を、出射角88°でSCIENTA製の光電子分光器で受け、HAXPESスペクトルを測定した。測定点間隔は50 meV、Pass Energyは200 eV、1点当たりの測定時間は0.2 sとした。

## 結果および考察

Fig. 1(a)には、ニトリル添加の有無による4.45 V 高温保持後のCo 2p 3/2のHAXPESスペクトルを比較した結果を示した。参照試料として未充電のLCO粉末試薬のデータも併記した。780 eV 付近のピークがLCOに対応するが、4.45 V 充電状態は、未充電のLCO粉末試薬のピークと比較して酸化側(図左側)にシフトしている状態であった。充電によりLiがLCOから脱離し、電荷補償によりCoイオンが酸化したことを反映しているものと考えられる。ニトリル添加の有無によってLCOのピーク位置に差は見られないものの、添加剤なしの場合には782 eV付近に従来の充電条件では見られない新たなショルダーピークが見られた。既報文献[5]ではCo酸化物より高エネルギー側に出るピークはフッ化物CoF<sub>2</sub>に帰属されており、添加剤なしで4.45 V 高温保持した場合には、電解液中のLiPF<sub>6</sub>の分解に伴い発生し

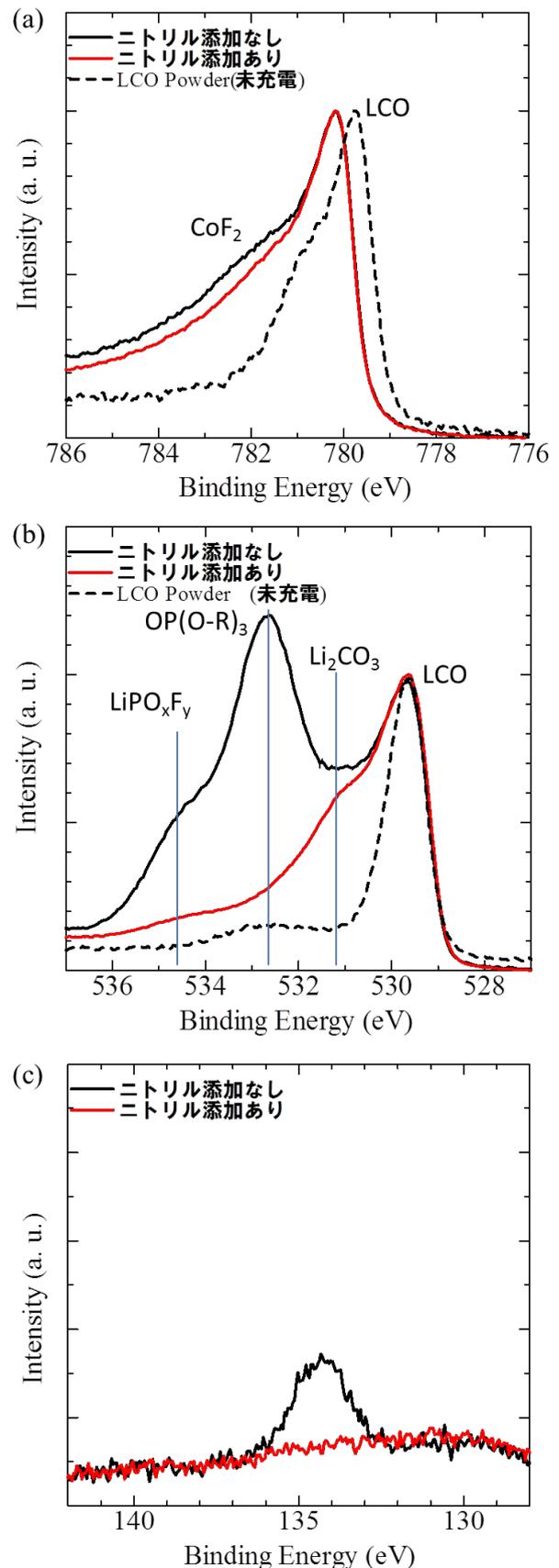


Fig. 1. HAXPES spectra of LCO film holding at 4.45 V and 45°C for 45 hours; Co 2p 3/2 (a) O 1s (b) and P2p (c).

たHF(F-イオン)によって、LCO表面がフッ化され、溶出につながっている可能性がある。

また、O1sのHAXPESスペクトルを比較した結果をFig. 1(b)に示した。530 eV のピークがLCO、531 eV のショルダーがSEI中のLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に対応するものと考えられる。添加剤なしの場合には、533 eV、534.5 eV のピークが顕著に増大する傾向である。Fig. 1(c)の通り、添加剤がない場合にはP2pのピークが増大することから、これらのピークはLiPF<sub>6</sub>の分解に伴い生成したリン酸エステルO-P-(O-R)<sub>3</sub>やLiPO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>などリン酸様のLiPF<sub>6</sub>塩分解物に対応するものと考えられる[4]。

ニトリル添加の場合にはLiPF<sub>6</sub>の分解生成物に由来するピークが見られないことから、ニトリル基が表面のCoに配位して被膜形成することにより、高電圧印加時にLiPF<sub>6</sub>の分解反応それに伴うLCOのフッ化を抑制する効果があるものと考えられる。

#### まとめと今後の課題

LCO 正極 45 時間 4.45 V で高温保持したときの状態変化を評価したところ、Co のフッ化物に対応するピークがニトリル添加なしの条件で見られたが、添加ありの条件では見られなかった。また、ニトリル添加なしの条件では、P2p のピークが増大し、O1s の LiPO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> に由来すると思われるピークが見られたが、ニトリル添加ありの条件ではそれらは見られなかった。上記 2 つの結果より、電解液と活物質の界面では LiPF<sub>6</sub> がリン酸様の PO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> に分解し、同時に生じる F イオン(フッ化水素)によって活物質表面に CoF<sub>2</sub> が生成するものと考えられる。ニトリルはこの界面での LiPF<sub>6</sub> 分解反応を抑制する。

今後は形成される被膜の各相や Co 表面の酸素比率の深さ方向分布の定量的な変化を角度分解型測定で評価し、より詳細なメカニズムの理解につなげていく予定である。

#### 参考文献

- [1] J. Cho, Y. J. Kim, T. J. Kim and B. Park: *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 3367 (2001).  
 [2] Y. J. Kim, J. Cho, T. J. Kim and B. Park: *J.*

- Electrochem. Soc.* **150**, A1723 (2003).  
 [3] Y.-S. Kim, H. Lee and H.-K. Song: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 8913 (2014).  
 [4] R. A. Quinlan, Y.-C. Lu, D. Kwabi, Y. Shao-Horn and A. N. Mansour: *J. Electrochem. Soc.* **163**, A300 (2016).  
 [5] S. Malmgren, K. Ciosek, M. Hahlin, T. Gustafsson, M. Gorgoi, H. Rensmo and K. Edström: *Electrochimica Acta* **97**, 23 (2013).  
 [6] Y. T. Teng, S. S. Pramana, J. Ding and R. Yazami: *Electrochimica Acta* **107**, 301 (2013).

2014A5340, 2014B5340, 2015A5340

BL16B2

## リチウムイオン二次電池正極活物質の in situ XAFS 解析 In Situ XAFS Analysis of Li-ion Battery Cathode Materials

後藤 習志, 稲葉 雄大, 越谷 直樹, 細井 慎, 工藤 喜弘

Shuji Goto, Yuta Inaba, Naoki Koshitani, Shizuka Hosoi, Yoshihiro Kudo

ソニー株式会社  
Sony Corporation

リチウムイオン電池内で充放電反応が進行中の活物質に対して in situ XAFS 測定を行うための電気化学セルを設計、製作し、代表的正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$  の in situ 解析に適用した。Co K 吸収端 XANES スペクトルの連続的变化を解析したところ、充電時の 4.5~4.6 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  において Co 電子状態変化における可逆性が失われ、大きな容量損失が引き起こされていることが示された。この結果は、文献における記述と矛盾しないものであり、リチウムイオン電池向けの in situ XAFS 測定系としての完成度が実証された。今後、各種活物質の高精度 in situ XAFS 解析に適用することが期待できる。

キーワード : in situ、リチウムイオン電池、正極、活物質、リチウム、コバルト

### 背景と研究目的

リチウムイオン二次電池の充放電挙動は、電極活物質の電気化学反応に伴う電子状態変化が反映されたものである。従って、電極活物質の電子状態変化が可逆的であることが良好な充放電サイクルには求められる。X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure、XAFS) 測定は、活物質の電子状態解析が可能な手法であるが、充放電時の電気化学反応が進行中の活物質に対して in situ で測定を行うことにより、電子状態変化の連続的観測、更には、電子状態変化における可逆性の有無の見極めが可能となる。可逆性が損なわれる電極電位付近における電子状態変化を解明することにより、充放電サイクル特性向上のための活物質の開発方針を明確化することも期待できる。しかし、こうした実用的な情報を実際に取得するためには、実電池内と同様の充放電反応が進行中の試料活物質に対する in situ XAFS 測定と電気化学的計測とを同時に行うための特殊な電気化学セルが必要となる。ここでは、試料活物質の充放電特性の観点、試料活物質に対する XAFS 測定の観点及び電

気化学測定の観点、これら 3 つ全ての観点から適切と考えられる電気化学セルを設計、製作し、代表的正極活物質  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) の充放電反応時の in situ XAFS 解析に適用した結果を報告する。

### 実験

Fig. 1 に示した in situ 測定用の電気化学セルの筐体設計、各種部材の材質選定及び配置においては、充放電性能に求められる低内部抵抗化、XAFS 測定に求められる X 線透過経路確保、試料電極電位を追跡するための 3 極式化の全てを実現出来るように配慮した。この電気化学セルに対し、LCO の試料極、金属 Li の対極及び参照極を組み込み、更に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート (1:1 vol%) の混合溶媒に 1M  $\text{LiPF}_6$  を溶解させたものを電解液として注入した。SPRING-8 の BL16B2 を使った in situ XAFS 測定においては、効率 100% で LCO の Li を全て引き抜くと仮定したときに 6 時間要する電流値で 4.2、4.4、4.6 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  のいずれかの電位まで充電し、その電位で 2 時間放置後、充電時と同じ電流値

で3.2 Vの電位まで放電した。この充放電と同時に、セル筐体に設けられたポリイミド膜製の窓から入射させた放射光X線をLiCoO<sub>2</sub>試料極に透過させながらin situ Co K吸収端XAFS測定を行うことでX線吸収端近傍構造（X-ray Absorption Near Edge Structure、XANES）スペクトルの変化を追跡した。以下では、観測された一連のXANESスペクトルの変化を明確にするため、Fig. 2に示すように、規格化強度0.5を与える入射X線のエネルギーを吸収端エネルギー $E_0$ とし、その変化に関して述べる。

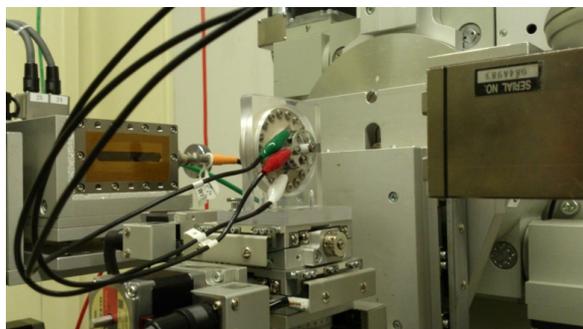


Fig. 1. Electrochemical cell for in-situ transmission-mode XAFS measurements at BL16B2 of SPring-8.

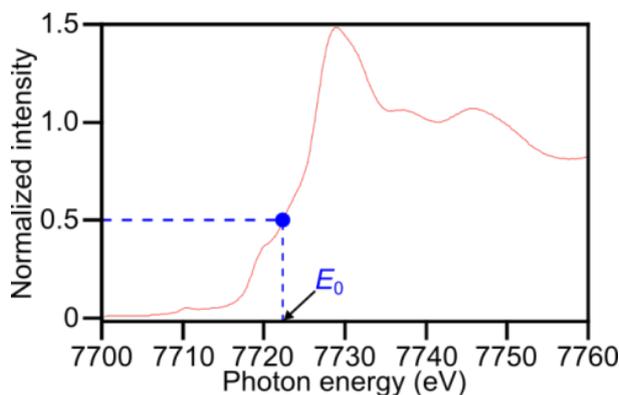


Fig. 2.  $E_0$  for a Co K-edge XANES spectrum.

結果および考察

Fig. 3には、in situ XAFS測定時のLCOの充放電カーブを示したが、充電時の最大電位が4.6 Vの場合では、4.2 Vと4.4 Vの場合と比較し、放電時の容量損失が比較的大きくな

った。更に、充電時の最大電位が4.6 Vの場合では、放電開始直後に電位の急降下が発生することも明らかとなった。これらのことは、充電時の最大電位を4.4 Vから4.6 Vに上げることに伴い、電気化学的挙動における可逆性が損なわれたことを示している。

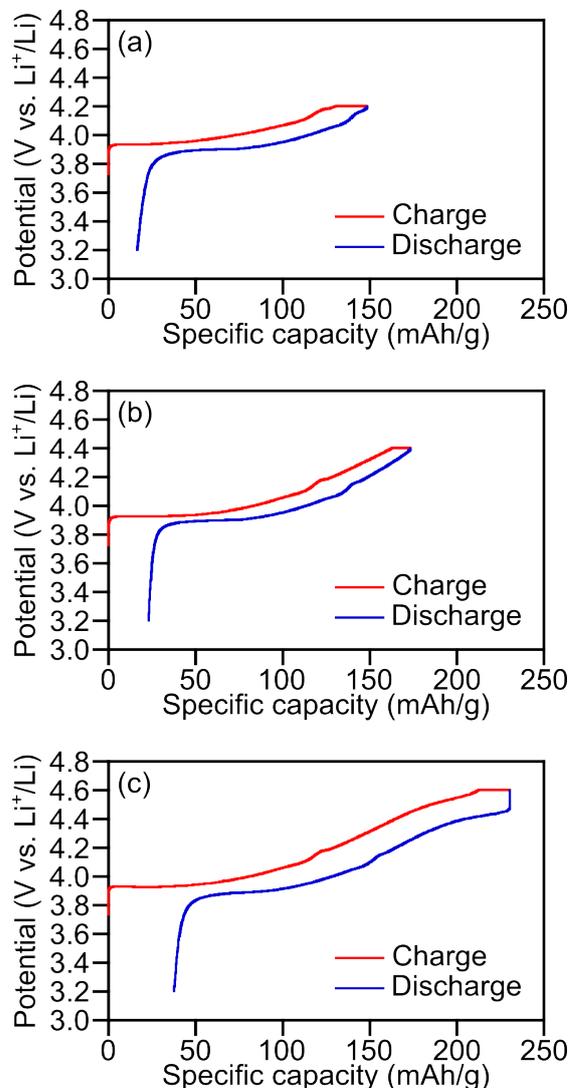


Fig. 3. Charge–discharge curves obtained in parallel with the in situ XAFS measurements. The upper limit potentials were set at (a) 4.2, (b) 4.4, and (c) 4.6 V vs. Li<sup>+</sup>/Li.

Fig. 4には、Co K吸収端XANESスペクトルの $E_0$ の変化を示した。充電時の最大電位が4.2 V及び4.4 Vの際は、充電時に単調な $E_0$ の増加が観測され、放電時には充電時の変化を遡るような単調な $E_0$ の減少が観測された。

こうした  $E_0$  の変化は、4.4 V 以下における LCO の Co 電子状態の高い可逆性を示している。Co K 吸収端 XANES スペクトルは、Co の電子状態と Co 原子周辺の局所構造の双方の影響を受けて変化すると考えられるが[1]、4.4 V 以下では、LCO は層状岩塩構造を維持することが知られている[2]。

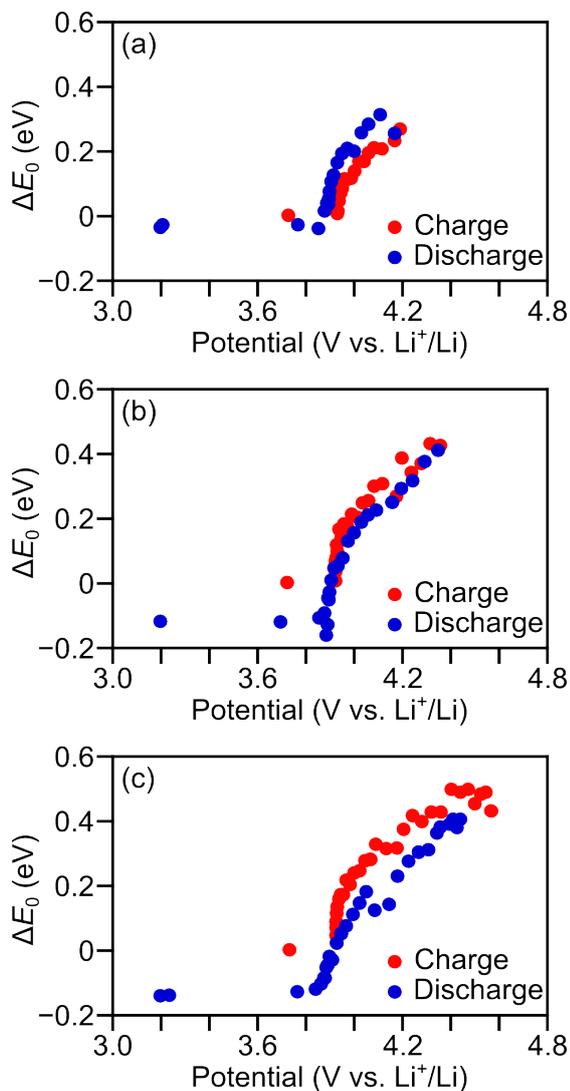


Fig. 4. Change in  $E_0$  relative to its initial value during the in situ XAFS measurements. The upper limit potentials were (a) 4.2, (b) 4.4, and (c) 4.6 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

従って、充電時の最大電位が 4.2 V 及び 4.4 V の時は、 $E_0$  変化は Co 電子状態変化をほぼ反映したものとなり、充電時の  $E_0$  の増加は Co の価数上昇、放電時の  $E_0$  の減少は Co の価

数低下、 $E_0$  の変化における可逆性は、Co 価数の可逆性に事実上対応するものであると考えられる。

一方、充電時の最大電位が 4.6 V になると、充電末期(4.5~4.6 V)において  $E_0$  の変化が増加から減少に転じる現象が観測されたことが Fig. 4 からわかる。しかし、その後の放電時には、 $E_0$  はほぼ単調な減少となり、充電末期の  $E_0$  の変化が不可逆なものであることが明らかとなった。4.5~4.6 V においては、O3 構造から H1-3 構造への大きな結晶構造変化が発生することが知られているが[2]、Co 原子周辺の局所構造に大きな違いは発生しないため、充電時の最大電位が 4.6 V の場合においても、 $E_0$  変化は Co 電子状態変化をほぼ反映したものであると考えられる[1]。従って、充電末期に  $E_0$  変化が増加から減少に転じる現象は、酸化進行により電子密度が低下した Co 3d 軌道への重なり度合を増加させた O 2p 軌道にホール移動が発生した際[3]の Co 電子状態の変化を反映していると考えられる。

以上のように、観測された XANES スペクトル変化から読み取ることの出来る LCO の Co 電子状態変化は、文献における記述と矛盾しないことが明らかとなった。このことは、開発した in situ XAFS 測定系の完成度を実証するものであり、今後、他の各種活物質の高精度解析への適用も期待できる。

#### 参考文献

- [1] Y. Koyama, H. Arai, Z. Ogumi, I. Tanaka and Y. Uchimoto: *Phys. Rev. B* **85**, 075129 (2012).
- [2] Z. H. Chen, Z. H. Lu and J. R. Dahn: *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1604 (2002).
- [3] D. Enslin, G. Cherkashinin, S. Schmid, S. Bhuvaneswari, A. Thissen and W. Jaegermann: *Chem. Mater.* **26**, 3948 (2014).

2014B5050, 2015A5050, 2015A1664  
2015B5050, 2016A5050

BL16XU, BL46XU

## Ni 基超合金の引張変形挙動に及ぼす試験温度の影響 Influence of temperature on tensile deformation behavior of Ni-base superalloy

向井 康博<sup>1</sup>, 林 利彦<sup>1</sup>, 出口 博史<sup>1</sup>  
Yasuhiro Mukai<sup>1</sup>, Toshihiko Hayashi<sup>1</sup>, Hiroshi Deguchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 関西電力株式会社

<sup>1</sup>The Kansai Electric Power Company

ガスタービン動翼などに適用される Ni 基超合金は母相である $\gamma$ 相に対して $\gamma'$ 相を体積率で 50~70% 程度整合析出させた複合組織を有しているため、その力学特性はマクロ的に作用する応力やひずみだけでは評価できない場合がある。本研究では Ni 基超合金の変形特性の詳細な理解を目的として、室温と 800°C において塑性変形を与えた Ni 基超合金を供試材とした X 線回折測定を実施し、 $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相の変形挙動の評価を試みた。

キーワード：ガスタービン， X 線回折， 微視的ひずみ， 残留応力

### 背景と研究目的

ガスタービンコンバインド発電プラントでは熱効率の上昇を目指した燃焼ガス高温化が進められており、環境の最も厳しい初段動翼には高温強度に優れた一方向凝固材や単結晶材などの結晶制御超合金の適用が進められている。

Ni 基単結晶超合金は fcc 構造を有する $\gamma$ 母相に対して  $L1_2$  構造を有する $\gamma'$ 析出物相を体積率で 50~70% 整合析出させた複合組織を有している。 $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相の格子定数は非常に近い値を有することから両相間は整合界面を示すと共に、 $\{100\}$ 面の $\gamma/\gamma'$ 間の界面エネルギーが最も低いため、 $\{100\}$ 面で構成されるサイコロ状の $\gamma'$ 相が微細かつ規則正しく析出する特徴を有している。これらの材料が適用される部品の強度や寿命を高精度に評価するためには材料の力学特性を詳細に理解する必要があるが、単結晶超合金は複雑な変形特性を示すことが知られている。すなわち、単結晶超合金では結晶すべりによる塑性異方性を示すと同時に、 $L1_2$  構造を有する $\gamma'$ 相は一定の温度まで温度の上昇とともに降伏強度や引張強度が上昇するという、強度の逆温度依存性と呼ば

れる特異な性質も有していることが複雑な変形特性の原因となっている[1]。

さらには $\gamma'$ 相が $\{001\}$ 面上に規則正しく析出した一種の複合材料のような組織を有していることから、種々の力学特性がマクロ的に作用する応力やひずみだけでは評価できない場合があることも知られており[2]、Ni 基超合金の塑性変形挙動を詳細に把握するためには超合金特有の複合組織形態とその温度依存性を考慮する必要もあると考えられる。

著者らはこれまでに Ni 基単結晶超合金を供試材とした引張試験を通じて降伏挙動の温度・方位依存性を明らかにすると共に、 $\gamma/\gamma'$ 複合組織形態をモデル化したユニットセルによる結晶塑性 FEM 解析を通じて、 $\gamma/\gamma'$ 複合組織が塑性変形挙動に及ぼす影響を計算した[3]。本研究では X 線的に $\gamma/\gamma'$ 両相における変形挙動を明らかにすることを目的として、室温と 800°C において塑性変形を与えた Ni 基超合金を供試材とした X 線回折測定を実施した。なお、800°C 引張試験片に対する X 線回折測定は BL46XU で実施した[4]。

## 実験方法

Ni 基単結晶超合金を供試材とし、平行部の板幅 3.2 mm、板厚 1.5 mm、負荷軸方向が[001]方位となる平板状引張試験片を加工し、種々の全ひずみを付与した。これらの試験片に対して X 線回折測定を実施した。実験は BL16XU で行った。約 20 keV の X 線を用いることで(001)面から(008)面までの測定を実施した。実験の様子を Fig. 1 に示す。回折 X 線ピーク測定の際には、回折ピーク強度が最大となるように、あらかじめ $\omega$ 軸スキャンおよび $\chi$ 軸スキャンを実施し、それらの軸のピーク角度に回折系の軸をあらかじめ移動させたうえで、 $\omega$ - $2\theta$ スキャンにより回折 X 線ピークプロファイル測定を実施した。

## 実験結果および考察

X 線回折測定結果の一例として室温引張試験片の(007)面と(008)面の回折 X 線ピークプロファイルを Fig. 2 に、800°C 引張試験片の結果を Fig. 3 に示す。

前述のとおり $\gamma'$ 相(Ni<sub>3</sub>Al)は L1<sub>2</sub>構造を有するため、fcc 構造では回折が生じない(007)面などにおいても超格子回折による回折光を得ることができる。Fig. 2 と Fig. 3 の(007)面のプロファイルを比較すると、ともに負荷ひずみの増大とともに顕著な回折ピークの広がりを示した。これは塑性変形の開始と進行とともに材料中の転位密度が増大したことを表している。また、Fig. 1 の室温引張試験片の(007)面ではピークのシフトは認められなかったのに対して、Fig. 2 の 800°C 引張試験片ではピークが低角度側にシフトした。これは、800°C

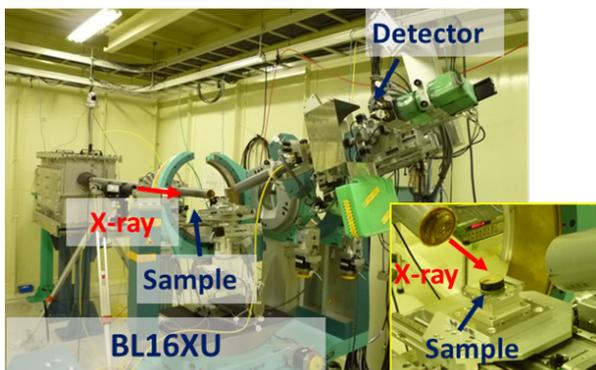


Fig. 1. Layout of XRD measurement.

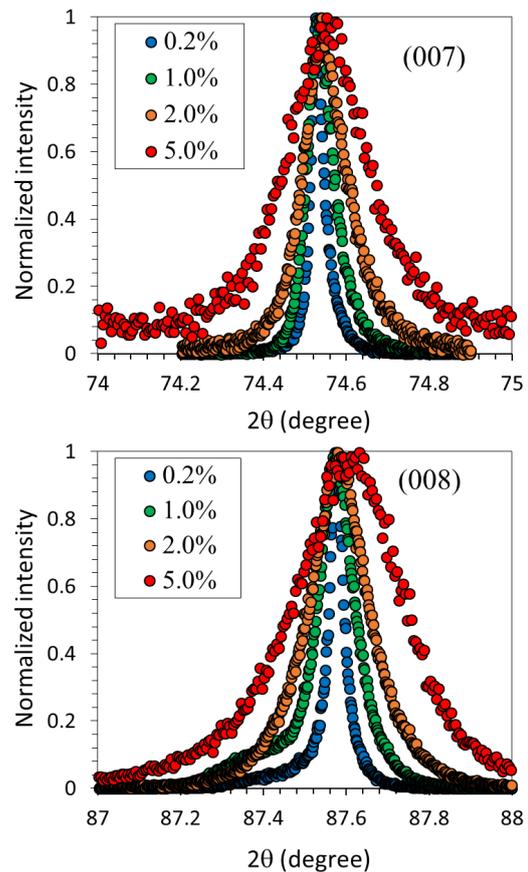


Fig. 2. Diffraction X-ray peak profile of tensile specimens at room temperature.

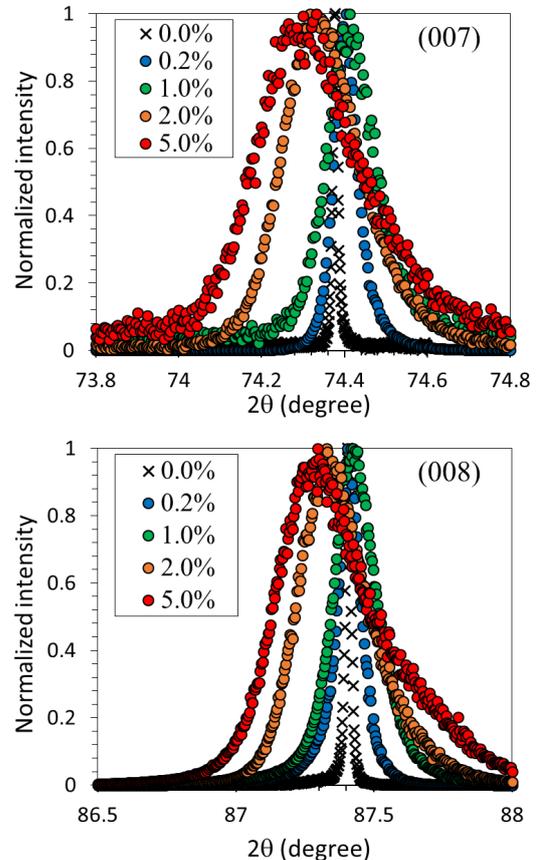


Fig. 3. Diffraction X-ray peak profile of tensile specimens at 800°C [4].

引張試験では除荷後に $\gamma'$ 相に引張の残留応力が発生したことを表している。

次に、(008)面の結果を比較する。(008)面では $\gamma'$ 相と $\gamma$ 相の両相からの回折情報を含んだデータが得られるが、体積率から勘案すると、(008)面のプロファイルのピークが $\gamma'$ 相の回折に対応し、ピークの裾の位置における非対称な幅広がりに対応するのが $\gamma$ 相の回折に対応すると考えられる。Fig. 2 と Fig. 3 の(008)面における負荷全ひずみ量 0.2%の試験片のプロファイルと比較すると、ともに低角度側に $\gamma$ 相の回折と思われるピークの裾が認められる。一方で、負荷ひずみの増大と共に(008)面のピークプロファイルの傾向に変化が認められた。室温引張試験片では $\gamma'$ 相の回折ピーク角度は殆ど変化しなかったが、800°C 引張試験片ではピークが低角度側にシフトするとともに、 $\gamma$ 相に対応すると思われる裾の広がりが高角度側で顕著に生じた。これは、800°C 引張試験では $\gamma'$ 相に引張の残留応力が生じ、 $\gamma$ 相に圧縮の残留応力が発生したことを示唆している。今後、 $\gamma/\gamma'$ ユニットセルによる結晶塑性 FEM 解析などを通じて、本実験で得られた結果の詳細な評価を進めたい。

## 謝辞

SPring-8 の実験では株式会社電力テクノシステムズの野口真一様に多くのご協力を頂きました。ここに心より感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] C. Lall, S. Chin and D. P. Pope: Metal. Trans. **10A**, 1323 (1979).
- [2] D. W. MacLachlan and D. M. Knowles: Fatigue Fracture Eng. Mater. Struct. **24** (8), 503 (2001).
- [3] Y. Mukai, H. Kagawa, M. Sakaguchi and M. Okazaki: J. Soc. Mater. Sci. Jpn. **64** (2), 120 (2015).
- [4] 向井康博, 林利彦, 出口博史: 平成 27 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題 (産業分野) 実施報告書 (2015A1664) .

2014B5350, 2015A5350, 2015B5350

BL16B2

## 蛍光 XAFS 法を用いた脱硫石膏中セレンの化学形態分析 Fluorescence XAFS Analysis of Selenium in Desulfurization Gypsum

秋保 広幸<sup>1</sup>, 山本 融<sup>1</sup>, 野田 直希<sup>1</sup>, 野口 真一<sup>2</sup>  
Hiroyuki Akiho<sup>1</sup>, Tohru Yamamoto<sup>1</sup>, Naoki Noda<sup>1</sup>, Shinichi Noguchi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(一財)電力中央研究所, <sup>2</sup>(株)電力テクノシステムズ

<sup>1</sup>CRIEPI, <sup>2</sup>DENTEC Co. Ltd.

石炭火力発電所の湿式脱硫装置内におけるセレンの挙動解明の一環として、SPring-8 の BL16B2 を使用して、脱硫石膏中セレンの X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。測定は、複数プラントから採取した脱硫石膏 (14 種類)、および価数の異なるセレン標準試薬 (3 種類) を対象に、検出感度の高い多素子半導体検出器 (19Ge-SSD) を用いた蛍光法にて実施した。セレンの吸収端近傍の XAFS スペクトル (XANES) の解析、ならびにフィッティング解析により、脱硫石膏中のセレンは主に 0 価、+4 価の化学形態で存在することが明らかとなった。

キーワード：石炭, セレン, 脱硫, 石膏, 排水, XAFS

### 背景と研究目的

石炭火力発電所では、燃焼排ガスに含まれる NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、およびばいじんを処理するため、脱硝装置、脱硫装置、および集じん装置等の排煙処理設備が設置される。このうち、脱硫装置については、石灰石 (炭酸カルシウム:CaCO<sub>3</sub>) スラリーを用いて排ガス中の SO<sub>x</sub> を有価な石膏 (硫酸カルシウム二水和物:CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) として回収する湿式石灰石-石膏法が主に採用されている。

石炭には、微量ながら様々な重金属成分が含まれており、成分によってプラント内での挙動が異なる。セレン (Se) は、石炭中の微量金属の中でも揮発性が高く [1]、ボイラー内の燃焼過程で大半が揮発する。その後、排ガス温度の低下に伴い、ガス状セレンが同伴するフライアッシュに移行し、集じん装置で捕集される。しかしながら、一部のガス状セレンは集じん装置を通過して脱硫装置に流入し、石膏や排水に含まれて排出される。我が国では、セレンに対して排水基準 (0.1 mg/L) が設けられており、効率的な排水管理を行うには、脱硫装置に流入するセレンの量を把握するとともに、脱硫装置内におけるセレンの挙動を明らかにする必要がある。

脱硫装置内におけるセレンの挙動について、排水中のセレンに関する多くの研究事例があり、これまでに、排水中セレンの化学形態 [2] や形態毎の処理特性 [3]、酸化性物質による Se(IV) から難処理性 Se(VI) への酸化挙動 [4] 等が明らかになっている。しかしながら、石膏中のセレンに関する情報は少なく、不明な点が多い。石膏中のセレンの化学形態が明らかとなれば、脱硫装置内におけるセレンの挙動解明、ひいては脱硫装置を有する石炭火力発電所における排水管理のさらなる効率化に資する有用な情報となる。

そこで本研究では、脱硫装置内におけるセレンの挙動解明の一環として、SPring-8 の蛍光 XAFS 法を利用して、石膏中セレンの化学形態の解析を行った。

### 実験

#### (1) 試料

湿式石灰石-石膏法の脱硫装置には、スプレー式、バブリング式、液柱式等の複数の気液接触形式があり、プラント毎に運転 pH が異なる。また、SO<sub>2</sub> の溶解で生じた亜硫酸水素イオン (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) を速やかに硫酸イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) に酸化して石膏の生成を促進するた

め、脱硫装置の吸収塔内には酸化空気が供給されており、酸化雰囲気の強さを表す指標として酸化還元電位 (ORP) が用いられる。本研究では、形式や運転条件の異なる複数の脱硫装置から採取した計 14 種類の脱硫スラリーを使用した。まず、各スラリーを  $0.45 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターでろ過し、石膏と排水に分離した。その際、石膏表面に排水中のセレンが残存しないよう、イオン交換水で十分に洗浄した。分離、洗浄後の石膏を  $45^\circ\text{C}$  の低温で 24 時間乾燥させてから  $\Phi 10 \text{ mm}$  のペレットに成型し、測定試料とした。なお、石膏試料中のセレン濃度は、 $0.3 \sim 7.3 \text{ mg/kg}$  である。また、比較のため酸化状態の異なる 3 種類のセレン標準試薬 ( $\text{Se}^0$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4$ ) を窒化ホウ素 (BN) と混合してペレット成型し、標準試料 (Se 濃度:  $100 \text{ mg/kg}$ ) とした。

## (2) 蛍光 XAFS 測定

BL16B2 にて、蛍光 XAFS 測定を行った。Fig. 1 に蛍光 XAFS 測定時の装置構成の概要を示す。実際の XAFS 測定では、モノクロメータを用いて放射光 X 線から必要なエネルギー (波長) の X 線を取りだし、集光ミラーおよびスリットで  $2 \text{ mmH} \times 3 \text{ mmW}$  に成形して試料に照射した。照射 X 線は、Se-K 吸収端 ( $12.6 \text{ keV}$ ) を含む  $12.3 \sim 14.0 \text{ keV}$  の範囲でエネルギーを変化させながら、イオンチャンバーにより照射 X 線強度 ( $I_0$ ) を計測した。また、試料表面から発生するセレン固有の蛍光 X 線強度 ( $I_F$ ) を多素子半導体検出器 ( $^{19}\text{Ge-SSD}$ ) で計測し、 $I_F/I_0$  を XAFS スペクトル強度とした。なお、モノクロメータのエ

ネルギー較正は、測定に先立ち透過法で測定した銅箔の K 吸収端スペクトルで実施した。

## (3) XAFS スペクトルの解析

解析ソフト Athena[5]を用いて、Se-K 吸収端近傍の XAFS スペクトル (XANES スペクトル) の抽出、バックグラウンドの除去、ならびに規格化等の一連の処理を行った。複数の測定期間で得られた XAFS スペクトルの解析にあたり、各期間で計測した  $\text{SeO}_2$  ならびに  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  の吸収端エネルギー値を使用して補正した。また、石膏中の Se が 0 価の単体 Se ( $\text{Se}^0$ )、4 価の亜セレン酸塩 ( $\text{M}_x(\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3)_y$ )、および 6 価のセレン酸塩 ( $\text{M}_x(\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4)_y$ ) として存在すると仮定し、標準試料 ( $\text{Se}^0$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4$ ) の XANES スペクトルに基づくフィッティング解析を行い、石膏中セレンの化学形態毎の割合を算出した。

## 結果および考察

### (1) XANES スペクトルの比較

Fig. 2 に石膏試料と標準試料の XANES スペクトルを示す。ORP 値が石膏中の Se の化学形態に影響する可能性があるため、Fig. 2 では ORP 値を元に石膏試料の XANES スペクトルを二つに分けて記載した。

Fig. 2(a)において、石膏試料の XANES スペクトルがピークトップをとるエネルギー値は、 $\text{Se}(0)$ あるいは  $\text{Se}(\text{IV})$ とほぼ一致している。一方、Fig. 2(b)の石膏試料の XAFS スペクトルについては、Fig. 2(a)と同様に  $\text{Se}(0)$ の存在は確認されるものの、 $\text{Se}(\text{IV})$ から  $\text{Se}(\text{VI})$ 側にピークトップ位置が若干シフトしている傾向が見られる。これらの結果から、石膏中の Se

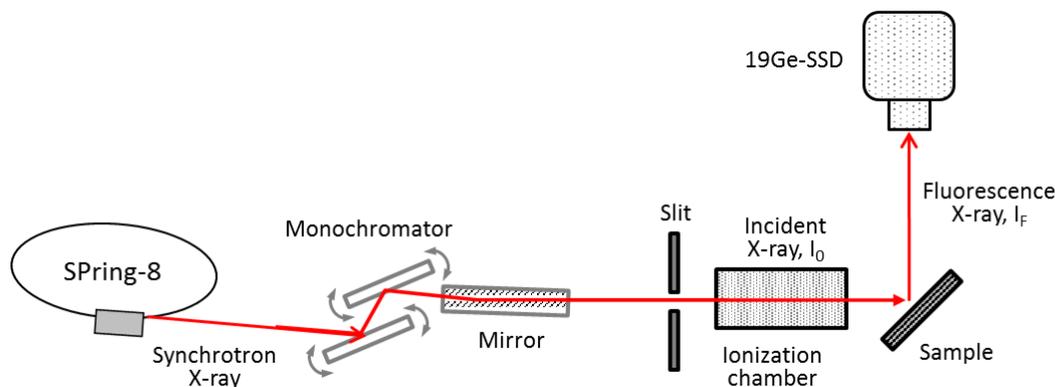


Fig. 1. Schematic diagram of fluorescence XAFS analysis. [6]

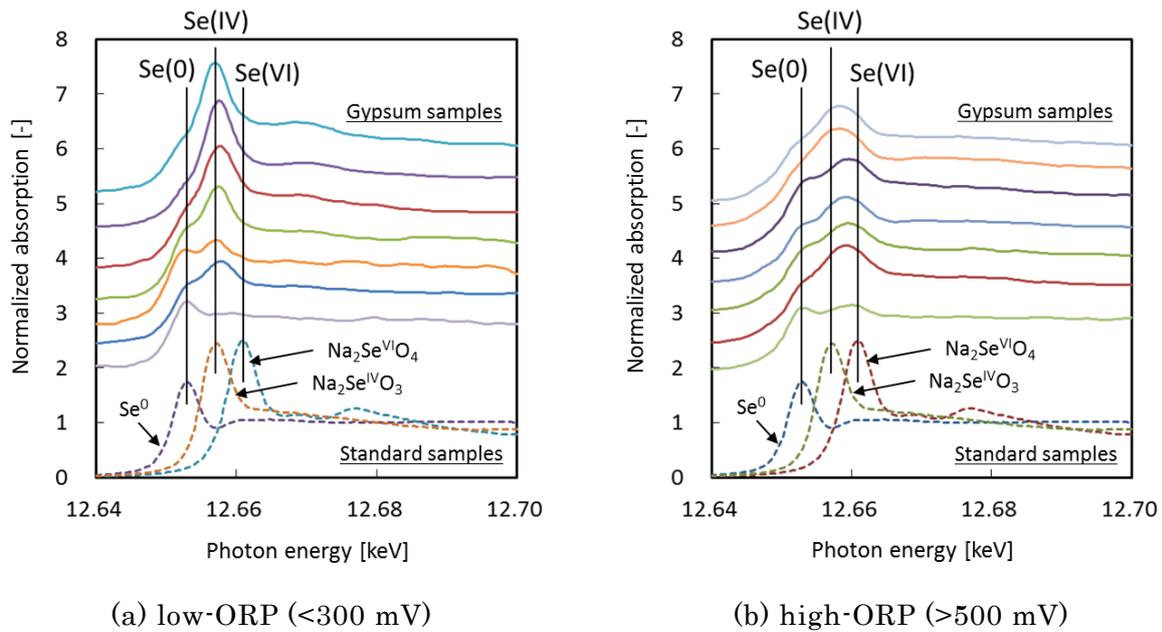


Fig. 2. Normalized Se-K XANES spectra of gypsum samples (solid line) and those of the Se standard samples (broken line).

は試料によって Se(0)、Se(IV)、Se(VI)の複数の化学形態をとり、各形態の割合に対して脱硫装置の酸化雰囲気の影響していることが示唆される。

## (2) フィッティング解析

Fig. 3 は、フィッティング解析結果の一例として、石膏試料 (No.14) の XANES スペクトルと、フィッティングで得られたスペクトルを併記したものである。本例では、石膏中セレンの存在割合として、Se(0) : 58%、Se(IV) : 26%、Se(VI) : 17%と算出された。なお、フィッティングの誤差を示す R-factor 値は全試料を通じて 6.7%以下 (Fig. 3 では 1.6%) であり、概ね良好なフィッティング結果が得られた。

Fig. 4 は、フィッティングで算出した石膏中セレンの形態別の割合と ORP 値との関係を示している。なお、横軸の試料番号は ORP 値の昇順である。Fig. 4 より、石膏中の全セレンに占める Se(0)、Se(IV)の割合は、それぞれ 20~78%、20~80%であり、Se(0)と Se(IV)の総量 (Se(0)+Se(IV)) の割合は 80~100%であった。このことから、石膏中のセレンは主に Se(0)あるいは Se(IV)として存在することが明らかとなった。一方、Se(VI)の割合は最大でも 20% (No.12) にとどまり、脱硫スラリーの ORP 値が高い場合に、Se(VI)の割合が

大きい傾向が見られた。

上述の通り、脱硫装置に流入するセレンは、集じん装置を通過したガス状セレンに由来することから、石膏中のセレンはガス状セレンが脱硫スラリーに溶解し、液相から固相に移行したものと考えられる。液相中のセレンの化学形態は主に +4 価 ( $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ )、+6 価 ( $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ ) であり、このうち  $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ は脱硫スラリー中の  $\text{Ca}^{2+}$ と難溶性の塩 ( $\text{CaSeO}_3$ ) を形成する[7]。一方、液相中の  $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ は極めて安定であり、 $\text{Ca}^{2+}$ との塩 ( $\text{CaSeO}_4$ ) の溶

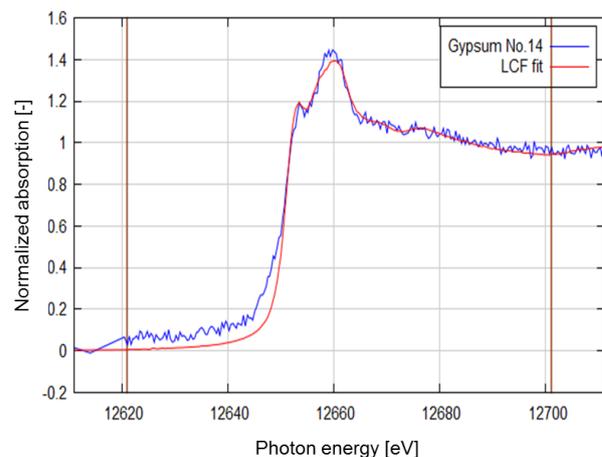


Fig.3. An example of linear combination fitting (LCF) result of XANES spectra to gypsum sample (No.14).

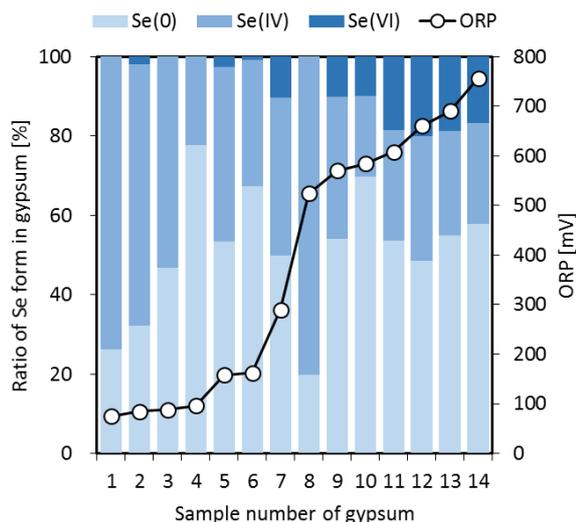


Fig. 4. The ratio of Se valence in gypsum and the ORP value of desulfurization slurry.

解度積は  $\text{CaSeO}_3$  に比べて約 4 桁大きい[8]。このことから、石膏中セレンに占める Se(IV) の割合が Se(VI) に比べて大きくなるのは、液相中の  $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$  が  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{CaSeO}_3$  を形成して固相に移行したためと考えられる。また、石膏中の Se(0) の割合が大きいのは、還元性ガスである  $\text{SO}_2$  の流通等により  $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$  が還元されたためと推測される。

#### まとめと今後の課題

石炭火力発電所の脱硫装置におけるセレンの挙動解明の一環として、蛍光 XAFS 測定を通じて石膏中セレンの化学形態解析を行った。その結果、石膏中の主なセレンの化学形態は 0 価と +4 価であることが明らかとなった。本研究の成果を踏まえ、セレンの固液相間移動に関する実験的検討を行い、脱硫装置内におけるセレンの挙動を解明していきたい。

#### 謝辞

本研究の XAFS 測定実験においては、電力グループとして産業 BL 建設利用共同体に参画する関西電力株式会社の林利彦氏にご協力いただきました。ここに記して感謝の意を表します。

#### 参考文献

[1] L. B. Clarke, L. L. Sloss:

IEACR/49,34(1992)

- [2] P. K. Petrov, J. W. Charters, D. Wallschlager: *Environ. Sci. Technol.* **46**, 1716 (2012).
- [3] 秋保広幸, 野田直希, 白井裕三, 伊藤茂男: *火力原子力発電* **66** (2), 110 (2015).
- [4] H. Akiho, S. Ito, H. Matsuda, T. Yoshioka: *Environ. Sci. Technol.* **47**, 11311 (2013).
- [5] B. Ravel, M. Newville: *J. Synchrotron Radiation* **12**, 537 (2005).
- [6] 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).
- [7] I. Baur, C. A. Johnson: *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3442 (2003).
- [8] <http://chempaths.chemeddl.org/services/chempaths/?q=book/General%20Chemistry%20Textbook/Ionic%20Equilibria%20in%20Aqueous%20Solutions/1478/solubility-product> (accessed 2016-10-26)

## 硬 X 線光電子分光法による半導体積層構造の深さ方向分析 Depth Profile Analysis of Semiconductor Stack Structure by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

吉木 昌彦<sup>1</sup>, 白田 宏治<sup>1</sup>, 高石 理一郎<sup>1</sup>  
Masahiko Yoshiki<sup>1</sup>, Koji Usuda<sup>1</sup>, Riichiro Takaishi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>株式会社東芝  
<sup>1</sup>Toshiba Corporation

半導体デバイスの薄膜積層構造に対して、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) を利用した 2 つの深さ方向分析技術を検討した。1 つは HAXPES の検出深さである表面から数 10 nm 程度までを対象としたもので、X 線全反射を利用して検出深さを制限することにより、深さ方向の組成や結合状態の変化を高感度かつ非破壊で分析した。もう 1 つは HAXPES の検出深さよりも深い領域に存在する層や界面を対象としたもので、傾斜エッチングによる試料加工と位置分解測定を組み合わせることで、HAXPES 装置内でスパッタエッチングを行うことなく、迅速に深さ方向プロファイル进行分析した。

キーワード：硬 X 線光電子分光法, HAXPES, 半導体, 深さ方向分析, 全反射, エッチング

### 背景と研究目的

放射光を利用した HAXPES では、実験室で利用される X 線光電子分光 (XPS) に比べて数倍以上の検出深さが得られるため、厚さ数 nm 程度の薄膜を積層した半導体デバイス構造の解析に極めて有効である。

HAXPES において、Fig. 1(a)に示す表面から数 10 nm までの検出深さ内の深さ方向分布を分析する場合、XPS で用いられる光電子の検出角度 (TOA) 依存が利用されている。しかし、多くの HAXPES 装置では X 線と試料、電子分光器の配置の都合上、TOA を小さくすると検出感度が極端に低下してしまう。これに対し全反射を利用して X 線の侵入長を浅くする全反射 HAXPES では、表面近傍の励起効率が非常に高い斜入射配置で測定するため、非全反射条件での測定と比較することで、高感度かつ非破壊の深さ方向分析が期待できる[1]。

一方、Fig. 1(b)に示すような HAXPES の検出深さを越える深さ方向分布の分析では、イオン銃を用いたスパッタエッチングの利用が考えられる。しかし、HAXPES 装置にイオン銃が必要となるうえ、スパッタエッチングや測定条件の検討によるビームタイムロスが避

けられない。これに対し、あらかじめ傾斜エッチング加工した表面を位置分解で測定することで、HAXPES 測定時にイオン銃を使用することなく、一括で深さ方向分布を得ることができる[2]。

本研究ではこれらの HAXPES 深さ方向分析技術を利用して半導体デバイスにおける薄膜積層構造試料の深さ方向分析を行い、その有効性を調べた。

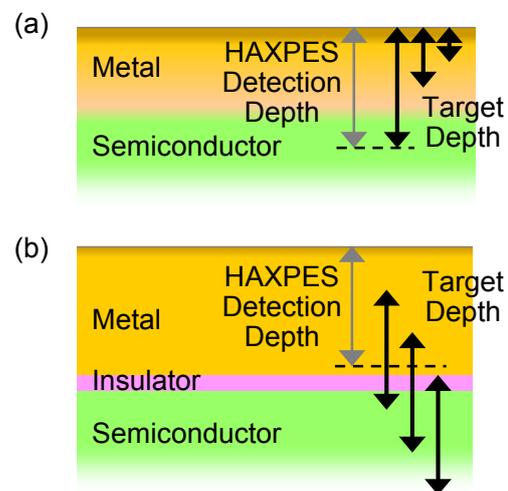


Fig. 1. HAXPES detection depth and target analysis depth in semiconductor stack structure.

実験

HAXPES測定にはBL16XUのサンビームHAXPES装置を用いた。この装置では、斜入射配置による高感度化を図るため、X線の入射方向と電子分光器（VG SCIENTA R4000 Lens1 10 keV）のレンズ軸および試料の傾斜軸が直交しており、X線視射角（XGA）とTOAの和は常に90度となる。測定条件は励起エネルギーが7944.05 eV、パスエネルギーが200 eV、スリットがcurved 0.5 mmで、全エネルギー分解能は約0.25 eVである。

全反射HAXPESを利用した分析では、Fig. 2(a)に示すようにXGAが試料の全反射臨界角 $\theta_c$ 以下と $\theta_c$ より大きい条件で測定を行い、検出深さが異なるスペクトルを得た。傾斜エッチングを利用した分析では、オージェ電子分光装置（PHI SAM680）のArイオン銃（2 keV）を用いて加工を行い、傾斜領域を含むライン状の分析領域を18分割で測定した（Fig. 2(b））。

なお、評価試料として、Si酸化膜および半導体積層膜を用いた。

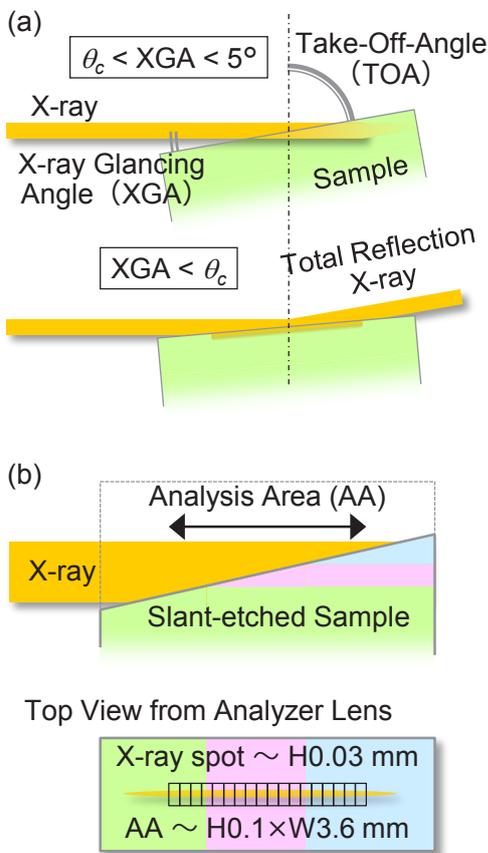


Fig. 2. Depth profile analysis using (a)x-ray total reflection and (b)slant-etched sample.

結果および考察

SiO<sub>2</sub>(9.4 nm)/Siについて、全反射条件を含む複数のXGAで測定したSi1sスペクトルをFig. 3(a)に示す。SiO<sub>2</sub>とSi基板に由来するピークの強度比は、SiO<sub>2</sub>のX線全反射臨界角0.23°を挟んだ0.4°と0.2°で大きく変化しており、SiO<sub>2</sub>表面でのX線全反射によって検出深さが変化していることが分かる。なお、60°および75°における変化はTOA依存、すなわち光電子の脱出深さによって検出深さが変化したものである。Fig. 3(b)に示す各ピーク強度のXGA依存を見ると、XGAが小さい斜入射配置ではX線の侵入深さが小さく、表面近傍で励起される光電子の割合が増加するため、測定感度が急激に高くなることが分かる。また、ピーク強度比のXGA依存から、全反射条件における検出深さはTOA=15°とほぼ同程度と考えられるが、測定感度は約100倍であり、表面が平坦な試料に対しては、光電子検出角依存を利用した非破壊深さ方向分析よりも高感度であることを確認できた。

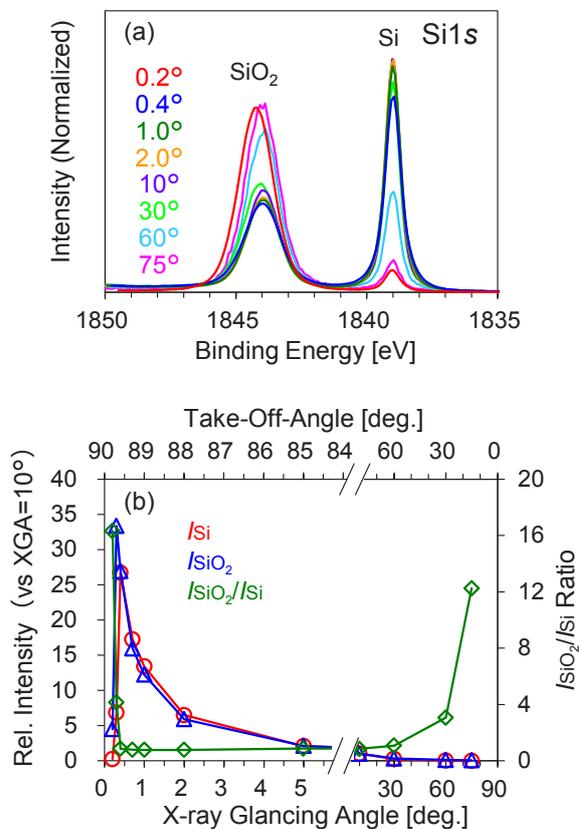


Fig. 3. XGA dependence of (a)Si1s spectra and (b)Si1s peak intensity for SiO<sub>2</sub>(9.4 nm)/Si.

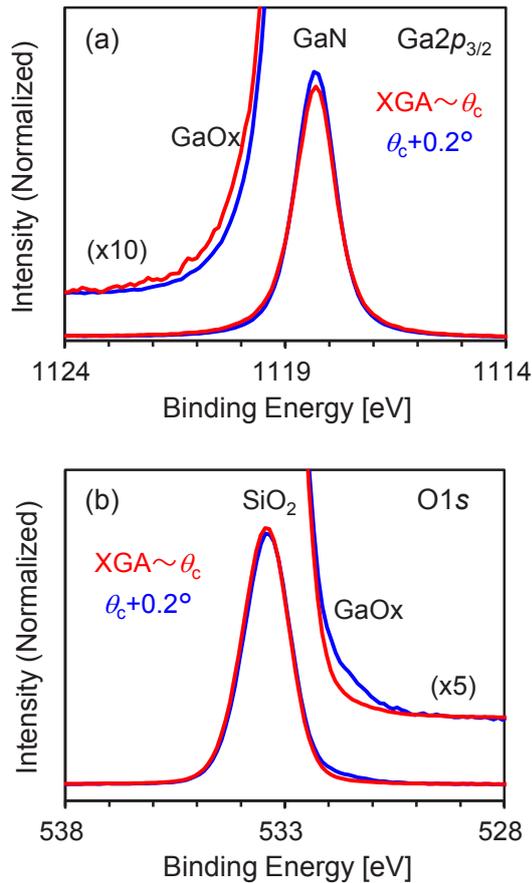


Fig. 4. XGA dependence of (a)Ga<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> and (b)O1s spectra for SiN(10 nm)/GaN.

Fig. 4 に SiN(10 nm)/GaN 試料における Ga<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> および O1s スペクトルの XGA 依存を示す。いずれのスペクトルも測定時間は約 1.5 分と短い、十分な S/N 比が得られており、ごくわずかだが XGA による変化が認められる。検出深さの違いから、Ga<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> では GaN に対して表面側、O1s では SiN 表面の SiO<sub>2</sub> に対して基板側に微量の結合状態が存在することが分かる。これらはそれぞれのピーク位置から、SiN/GaN 界面の GaOx に帰属され、SiN 成膜時に形成されたものと推定される。その厚さはたかだが 1-2 原子層レベルとごく微量であり、全反射を利用した高感度な深さ方向分析でなければ検出は困難である。

傾斜エッチング加工を行った NiSix(50 nm)/Si の走査型二次電子顕微鏡 (SEM) 像を Fig. 5 に示す。傾斜エッチングは Ar イオン銃を備えたオージェ電子分光装置内で行っており、イオンビームの形状を調整して分析領域内のエッチングレートを変化させるとともに、

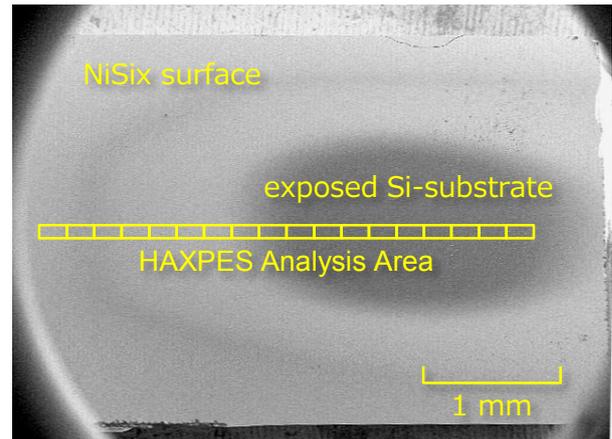


Fig. 5. SEM image of slant-etched NiSix(50 nm)/Si.

元素分析によりエッチングの終点判断と傾斜領域のプロファイルの確認を行った。この試料を HAXPES 装置の位置分解モードで測定した Si1s、Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> および O1s のスペクトルを Fig. 6 に示す。ここでは約 3.6 mm のライン状の分析領域を 18 分割で測定しており、個々のスペクトルは試料上の約 0.03 × 0.2 mm の領域から得られたものである。Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> スペクトルでは NiSi と Ni<sub>2</sub>Si 由来のピークが認められ、深さ方向で NiSix 組成が変化、すなわち表面付近が Ni リッチになっていることが分かった。また、Si1s スペクトルでは NiSix 層の途中で SiO<sub>2</sub> 由来のピークが増加しており、シリサイド化前の表面酸化に起因するものと推定された。なお、Ar イオン照射によるダメージ層の厚みは 2 nm 程度で HAXPES の検出深さよりも小さく、スペクトル間の変化からも、今回の試料ではダメージ層の影響は無視できるものと判断した。

このような深さ方向分析を、一般的なスパッタエッチングとスペクトル測定の繰り返しの行う場合、あらかじめ試し測定を行ってエッチングレートや測定間隔、スペクトル積算時間などを決定したうえで本測定を行う必要がある、貴重なビームタイムのロスが避けられない。また、サンビーム HAXPES を除く SPring-8 の HAXPES 装置の多くはスパッタ用のイオン銃を備えていないが、本手法を適用すればそれらの装置でも深さ方向プロファイルや表面から所望の深さにおけるスペクトルを測定することが可能である。

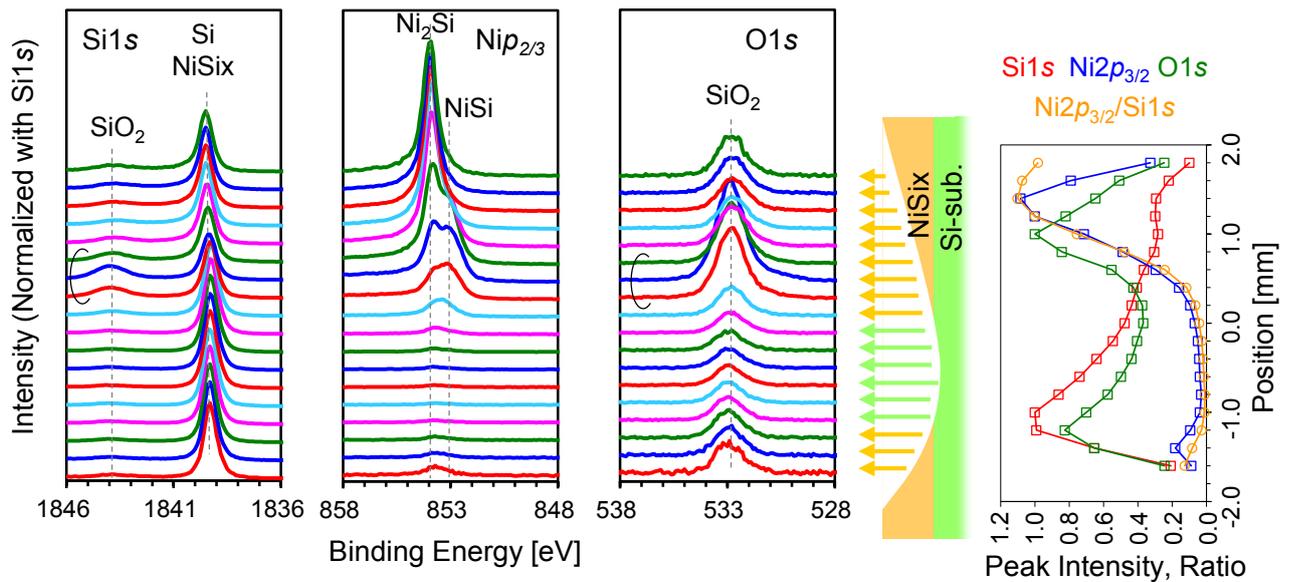


Fig. 6. Depth profile analysis using positron-resolved measurement in slant-etched NiSix(50 nm)/Si.

#### まとめと今後

HAXPESを用いた半導体デバイスの薄膜積層構造の分析において、対象となる深さ、試料構造に合わせた2種類の深さ方向分析技術を適用した。斜入射配置での測定に適したサンビーム HAXPES 装置では、全反射 HAXPES を利用することで表面から数 10 nm 程度の範囲を高感度で分析できることを確認した。また、これよりも深い領域に対しては、あらかじめ試料を傾斜エッチング加工し、位置分解 HAXPES 測定を行うことで、HAXPES 装置内でスパッタエッチングを行うことなく、深さ方向プロファイルを一括して測定できることを確認した。

今後は、分析試料や目的に合わせてこれらの方法を使い分け、次世代半導体デバイスの開発に活用していく。

#### 参考文献

- [1] 吉木他: 第 70 回応用物理学会学術講演会, 10a-TB-7 (2009).
- [2] 吉木他、放射光 **22** (1), 20 (2009).

2015A5360, 2015B5360, 2016A5360

BL16B2

## リチウムイオン二次電池負極上の正極溶出物質の X 線吸収微細構造解析 XAFS Analysis of Precipitates on the Lithium Ion Battery Negative-electrode

盛本 さやか<sup>1</sup>, 沖 充浩<sup>1</sup>, 吉木 昌彦<sup>1</sup>Sayaka Morimoto<sup>1</sup>, Mitsuhiro Oki<sup>1</sup>, Masahiko Yoshiki<sup>1</sup><sup>1</sup>株式会社東芝<sup>1</sup>Toshiba Corporation

リチウムイオン二次電池の一つであるマンガン酸リチウム (LMO) 正極/黒鉛負極セルにおいて、劣化要因の一つである正極からの Mn 溶出挙動を明らかにした。また、正極から溶出した Mn が負極上にどのような形態で存在しているのか調べるために、専用チャンバーを作製し、大気非暴露で転換電子収量法を用いた XAFS 測定を行った。

キーワード：リチウムイオン電池, XAFS, 転換電子収量法, ICP-AES

### 背景と研究目的

リチウムイオン二次電池 (LIB) は、モバイル機器や電気自動車、ハイブリッド車、定置用蓄電システムなどの電源として広く用いられている。LIB は高いエネルギー密度と長寿命といった特性を持っているが、時間の経過や繰り返し充放電することで性能が劣化する。また、その劣化速度は使用温度や充放電回数及び電流値などの使用条件により大きく変化することが知られている。そのため、劣化機構を把握することは重要となる[1]。

今回、広く普及している LIB の一つであるマンガン酸リチウム (LMO) 正極/黒鉛負極系 LIB について着目した。この系のセルの劣化要因の一つとして、LMO 正極から Mn が溶出し、負極上に堆積することが挙げられる。正極から Mn が溶出することで正極容量が低下するとともに、それが負極上に堆積することで抵抗上昇などの劣化を生じる。そこで、負極上の Mn 量について、ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy ; ICP 発光分光分析法) により定量し、劣化に伴う Mn 溶出挙動を調べた。一方、負極上に Mn が金属の状態で堆積すると短絡の原因にもなってしまう、安全性の面で問題となる。そのため、負極上の Mn の存在形態について XAFS により調べることにした。LIB の電極

は大気中で即座に酸化されてしまうため、正確な状態を知るためには、大気非暴露での測定が必要である。そこで、ステンレス製 T 字管を加工して、大気非暴露で転換電子収量法による XAFS 測定が可能なチャンバーを作製し、測定を行った。

### 実験

市販の LMO/黒鉛系 LIB について、充電深度 (SOC; State of Charge) 25、50、75、100%、温度 35、45、55°C でそれぞれ貯蔵試験を行った。貯蔵後のセルを Ar グローブボックス内で解体した。負極上に堆積した Mn 量を測定するために、負極の中心部分を切り出し、エチルメチルカーボネートにより洗浄をした後、真空乾燥させた。その後、大気中に取り

Table 1. Measurement Conditions for ICP-AES.

RF Power	1.2 kW
Observation height	12 mm
Carrier gas	1.0 L/min
Nebulizer gas	0.5 L/min
Plasma gas	16.0 L/min
Integration time	1.0 s
Number of repetitions	3 times
Chamber gas	OFF
Wavelength	257.61 nm

出し、集電体から電極合剤層を削り取り、均一化した。電極合剤は酸を用いた加熱分解により溶解させ、適宜希釈後、ICP-AES（日立ハイテクサイエンス社製、SPS3520UVDD）により Mn 量を定量した。測定条件を Table 1 に示す。

次に、負極上での Mn の存在形態を調べるため、取り出した負極を Ar ガスグローブボックス中で、大気非暴露の転換電子収量法用チャンバー内のサンプルホルダーにカーボンテープで固定した。チャンバー内を Ar ガスで満たした状態で封止し、測定まで大気非暴露の状態を保持、搬送した。測定時には、チャンバーに設けたガスポートから He ガスを導入してチャンバー内を Ar 雰囲気から He 雰囲気に置換し、対向電極に -500 V を印加して転換電子収量法による XAFS 測定を行った。また、参照試料として MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO の粉末試薬を透過法により測定した。なお、透過法及び転換電子収量法による XAFS 測定は SPring-8 の専用ビームライン BL16B2（サンビーム BM）において実施した。Si 二結晶分光器の Si(111)面を利用して、入射 X 線のエネルギーはおよそ 6140~7340 eV の範囲で、連続的に分光器の角度を変化させるクイックスキャン XAFS（QXAFS）により Mn-K 吸収端の吸収スペクトルを取得した。また、スリット開口量は H0.2×W3.0 mm で測定を行った。得られたスペクトルはバックグラウンドを補正し、規格化した[2]。

**結果および考察**

貯蔵試験を行った各セルの 0.1 C 放電容量維持率を Fig. 1 に示す[3,4]。Fig. 1 より、貯蔵温度が高いほど容量低下が大きかった。且つ、SOC25%貯蔵と SOC100%貯蔵で容量低下が大きく、劣化が進行していた。

これらの各劣化セルの負極中の Mn 量を、ICP-AES により定量した結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、貯蔵温度と関係なく低 SOC 貯蔵ほど負極上の Mn 量は多かった。また、同じ SOC では貯蔵温度が高くなるほど、負極上の Mn 量が多かった。よって、低 SOC で貯蔵温度が高くなるほど、正極からの Mn の溶出が進行することが明らかになった。このため、

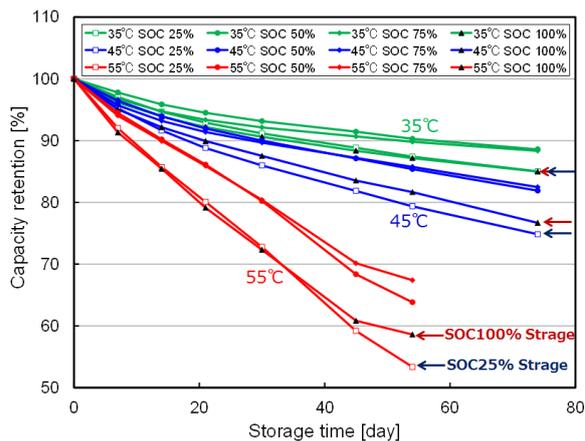


Fig. 1. Discharge capacity retention rate.

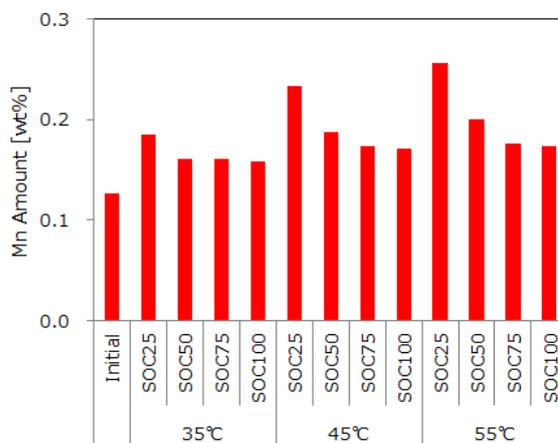


Fig. 2. Mn amount on negative electrodes.

SOC25%における容量低下は正極からの Mn の溶出が大きいことが原因の一つと考えられる。一方で、SOC100%における容量低下については、正極からの Mn 溶出以外の要因が支配的であることが示唆された。

Fig. 3 に参照試料及び 55°C、SOC25%貯蔵試験により劣化した負極について、それぞれ透過法、転換電子収量法により得た Mn-K XAFS スペクトルを示す。負極上の Mn 量は劣化モードにより異なっていたが、Mn-K XAFS スペクトルの形状は、全ての試料においてほぼ一致した。

なお、負極の Mn-K XAFS については、透過法及び蛍光収量法による測定も行ったが、エッジジャンプが非常に小さく、質のよいスペクトルを得ることが出来なかった。これは、負極上の Mn 濃度が極めて微量なためと考えられる。しかし、この微量の Mn は負極表面

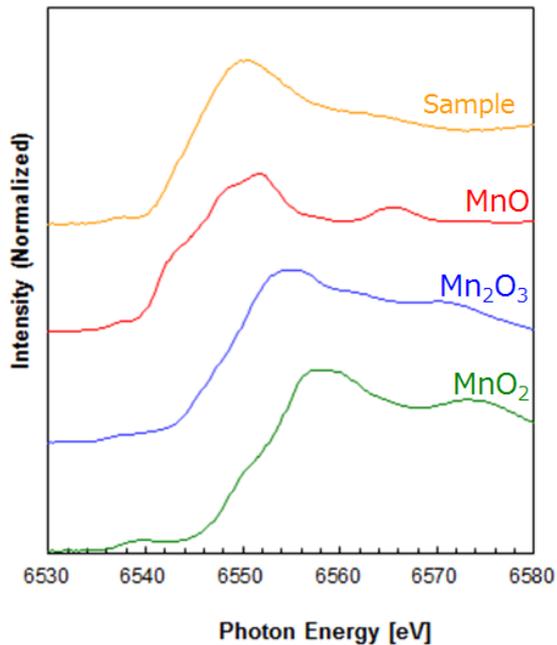


Fig. 3. Mn-K XAFS Spectra.

に堆積しているため、表面敏感な測定手法である転換電子収量法では感度良く解析可能なスペクトルを得ることができたと考えられる。

Fig. 3 より、参照試料のスペクトルの吸収端のエネルギーは MnO、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub> の順で高エネルギー側にシフトしており、吸収端のエネルギーは価数が高いほど高エネルギーになることが分かる。一方、負極上の Mn のスペクトルにおいて、吸収端のエネルギーは MnO の値に近く、大部分は Mn(II)化合物となって存在しているものと推察できる。Mn が負極上に金属の状態で堆積すると短絡の原因となり危険であるが、LMO 正極の場合、Mn は金属ではなく化合物として存在しているので、劣化により正極から Mn の溶出が進行しても短絡の危険性は低いことが分かった。

#### まとめ

LMO 正極／黒鉛負極系 LIB において、劣化要因の一つである正極からの Mn 溶出について調べた。Mn 溶出は低 SOC になるほど、貯蔵温度が高くなるほど進行した。また、負極上に堆積した Mn の存在形態について、大気非暴露で転換電子収量法により分析したところ、Mn は金属ではなく、Mn(II)化合物の状態であると推察され、短絡の危険性は低いことが分かった。

#### 今後の課題

負極上での Mn の存在形態をさらに特定できるように他の分析手法を用いて検討を行う。また、LMO 正極だけではなく、コバルト酸リチウム (LCO) 正極／黒鉛負極系セルなど他の LIB についても同様の検討を行っていく予定である。

#### 参考文献

- [1] 森田朋和, 門田行生, 本多啓三: 東芝レビュー **68** (10), 54 (2013).
- [2] 盛本さやか, 沖充浩, 吉木昌彦: 利用課題実験報告書 2016A5360 (2016).
- [3] 藤田有美, 杉山暢克, 石井恵奈, 森田朋和: 第 56 回電池討論会予稿集, 1M24 (2015).
- [4] 沖充浩: 日本分析化学会第 76 回分析化学討論会予稿集, P1018S (2016).

2012A1524, 2012B1641, 2013A1577  
2014B5071, 2015A5071, 2015B5071

BL16XU  
BL47XU

## リチウム二次電池負極被膜の HAXPES 分析 HAXPES studies of solid electrolyte interphase on carbon electrode for lithium ion batteries

高橋 直子, 近藤 康仁, 川浦 宏之, 中野 広幸, 岡 秀亮, 水谷 守  
小坂 悟, 磯村 典武, 菅沼 義勇, 木本 康司

Naoko Takahashi, Yasuhito Kondo, Hiroyuki Kawaura, Hiroyuki Nakano, Hideaki Oka,  
Mamoru Mizutani, Satoru Kosaka, Noritake Isomura, Yoshitake Suganuma, Yasuji Kimoto

株式会社 豊田中央研究所  
TOYOTA Central R&D Labs., INC.

リチウム二次電池のグラファイト負極表面に生成した SEI の詳細を HAXPES により調査した。この結果、充電によって生成された被膜は、放電により薄くなっている可能性が推察された。さらに、リチウムの脱挿入経路となるエッジ面の SEI を分析した結果、PEO またはカルボン酸と思われる有機被膜に加えて、リチウムを含む被膜が生成しており、これらの成分が充放電に関与していると考えられた。

キーワード：リチウム二次電池, SEI, カーボン負極, ベーサル・エッジ面, HAXPES, XPS

### 背景と研究目的

ハイブリッド車、電気自動車等クリーンエネルギー自動車の普及が拡大する現在、高エネルギー密度で小型化が可能なリチウム二次電池の性能向上は必須の課題である。中でもリチウム二次電池の長寿命化に関する研究開発が急速に進められており、筆者らも電解液の分解成分であり、電池容量や反応抵抗に影響すると考えられる負極の SEI (Solid Electrolyte Interface) [1-2] の分析を試みてきた。これまで XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy: X 線光電子分光) を有力な分析手法として適用してきたが、実験室で用いられる軟 X 線を励起源とした XPS は、分析深さが表面下 2~3 nm と浅く、電解液の残渣の付着や被膜の表面変質により、本来の SEI の情報が得られない場合が多々あった。

一方、硬 X 線を励起源とした HAXPES (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: 硬 X 線光電子分光) は分析深さが数十 nm の領域となるため、上述のような表面汚染や変質の影響が軽減される。また、放射光からの X 線を励起

源とする HAXPES は実験室系の XPS に対し、エネルギー分解能や S/N の向上が期待される。

そこで、リチウム二次電池負極の SEI を SPring-8 の放射光を励起源とした HAXPES で分析し、XPS より詳細な SEI に関する情報を得ることを試みた[3-4]。リチウム二次電池の SEI は大気中のガス成分や水分によって変質し易く、大気非開放分析が必要であるため、トランスファーベッセルを作製し、その効果を確認した。また、有機成分を含む SEI に対しては X 線照射によるダメージが懸念されたため、光の強度とダメージとの関係を調査した。その上で、充放電に伴い負極表面に生成される SEI の膜厚を調べ、カーボン負極のリチウム脱挿入経路となるエッジ面と[5]、不活性なベーサル面における SEI を比較し、充放電に関与する物質の特定を試みた。

### 実験

はじめにトランスファーベッセルの効果を確認した。供試試料はグラファイトを Cu 箔に塗工した充電状態の負極である。実験に際し、

グローブボックス内のAr雰囲気下で電池を解体後、電極をDMC (dimethyl carbonate) で洗浄し、電解液成分を除去した後、乾燥させた。Arを充填したベッセル内で10分または12時間保存した電極と、12時間大気解放した電極を用い、これらの重量測定、イオンクロマト分析ならびにXPS分析を行った。イオンクロマト分析には日本ダイオネクス社製ICS-2000を用いた。カラムは内径2 mmのIon Pac15A+15Gを使用し、溶離液はKOHグラジエント、流量は0.5 mL/min、試料導入量は10  $\mu$ Lの条件で分析を行った。XPS分析にはULVAC PHI社製5500MCを用いた。X線源はMg K $\alpha$ 線 (1253.6 eV)、分析領域は約800  $\mu$ m $\phi$ 、Take off angleは45°である。

次に、X線によるSEIへのダメージ対策を検討した。ダメージを軽減させる方法としては、減衰板を設置する、またはアンジュレーターギャップを変更することで光の強度を下げるなどが挙げられる。このうち、本検討においては最適なアンジュレーターギャップと、この状態からディチューンし光の強度が1/4となるギャップの2水準でHAXPES分析を行い、2分~40分X線を照射した際の各F 1sスペクトルを比較した。試料は充電状態のグラファイト負極で、上述方法にて洗浄、乾燥を行った。なお、本検討にはバインダーとしてPVdFが含まれている電極と、含まれていない電極の2種を用いた。HAXPES分析はSPring-8のBL47XUで実施した。X線の入射エネルギーは7940 eV、照射領域は約30 $\times$ 1500  $\mu$ m、Take off angleは80°の条件で測定を行った。

これらの予備実験を経て、リチウム二次電池の負極SEIの分析を実施した。分析に供した試料は小型セル (2 cm<sup>2</sup>) で充放電を行った際のグラファイト負極である。対極は金属Liで、電解液にはEC (ethylene carbonate)、DMCおよびEMC (ethyl methyl carbonate) にLiPF<sub>6</sub>を添加したものを用いた。Fig. 1のような充放電曲線を示すうち、①が電解液に浸漬したのみの状態で未充電、②が電圧を1.5 Vとした状態、③電圧を0.05 Vとし、100%充電した状態、④が100%充電した状態から放電させ、50%充電した状態、⑤は④の状態からさらに放電させ、25%充電した状態、そして⑥は0%まで放電し

た状態である。各状態で電池を解体し、上述の方法で洗浄、乾燥させた電極をXPS、HAXPES分析に供した。なお、各分析条件についても上述の条件と同様である。

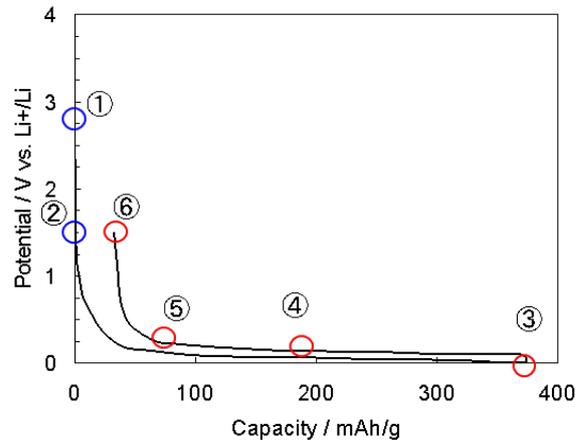


Fig. 1. Charge - discharge behavior of graphite anode.

さらに、カーボンのエッジ面またはベール面に生成したSEIをHAXPESで分析した。エッジ面とベール面の両面を有するHOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) をモデル負極として、各面に生成した充電時と放電時のSEIを比較した。電池系ならびに電極の洗浄、乾燥方法は上述と同様である。なお、HAXPES分析はSPring-8のBL16XUにて実施した。X線の入射エネルギーは7937 eV、照射領域は約40 $\times$ 200  $\mu$ m、Take off angleが80°の条件で測定を実施した。

### 結果および考察

トランスファーベッセルの効果を確認した結果、トランスファーベッセル内に10分または12時間保存した電極では、重量およびイオンクロマトによる炭酸イオンの量に顕著な増加は認められず、XPSからは負極のSEIに由来するPが検出された。しかし12時間の大気解放では、重量と炭酸イオンの量が著しく増加し、XPSにおいては、LiおよびOのピーク強度が高くなったことでPのピークが検出限界以下の強度となった (Fig. 2、3、および4)。このことから、大気解放によりSEIの表面が炭酸リチウムに変質したこと、また、トランスファーベッセルを用いることでこのような変質を抑える効果があることが確認された。

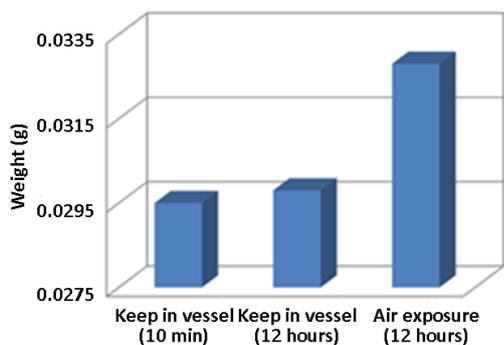


Fig. 2. Weight of graphite anode after holding in or out of transfer vessel.

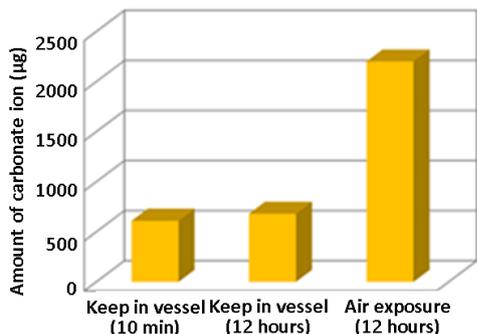


Fig. 3. Amount of carbonate ion by Ion chromatograph after holding in or out of transfer vessel.

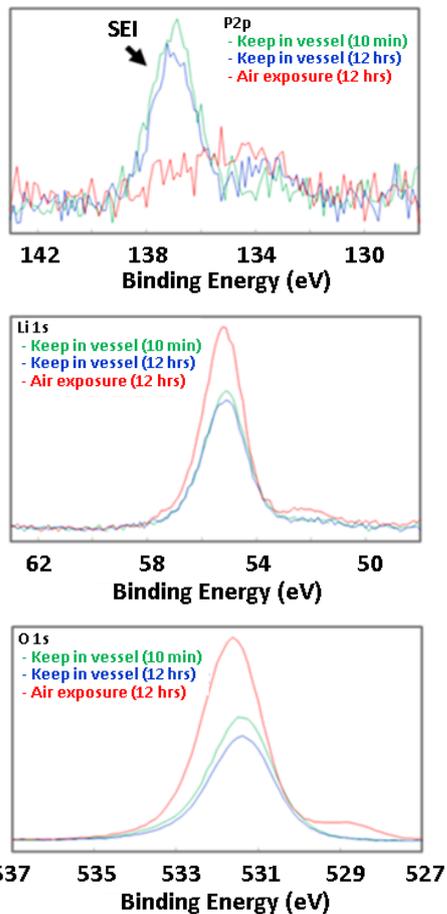


Fig. 4. XPS spectra of P2p, Li1s and O1s after holding in or out of transfer vessel.

次に、アンジュレーターギャップを変更することにより、照射 X 線の強度を落として、SEI のダメージの低減を試みた。この結果、バインダーに PVdF を含む電極の場合、最適ギャップによる HAXPES 分析では、X 線の照射時間に伴い、F 1s の PVdF ピーク強度の低下と LiF ピーク強度の上昇が認められた。この結果は、X 線照射により SEI がダメージを受け、変化したことを示している。一方、ギャップを変更し、照射 X 線の強度を 1/4 まで落とした分析では、スペクトルに変化は認められず、ダメージが低減されていることが確認された (Fig. 5)。

さらに、バインダーに PVdF を含まない電極で同様の分析を行った場合、最適ギャップで約 40 分の X 線照射を行っても、F のスペクトルに変化は認められなかった (Fig. 6)。この結果から、X 線照射による SEI のダメージは、バインダーの PVdF が分解し、生成した HF が被膜やグラファイト中の Li と反応して LiF に変化する現象であると考えられた。

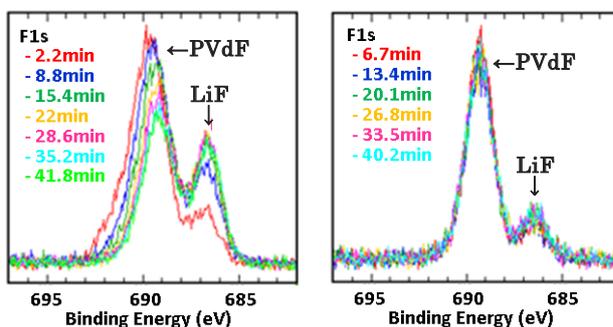


Fig. 5. F1s HAXPES spectra of graphite anode containing PVdF binder ; (Left) optimized gap, (Right) 1/4 flux.

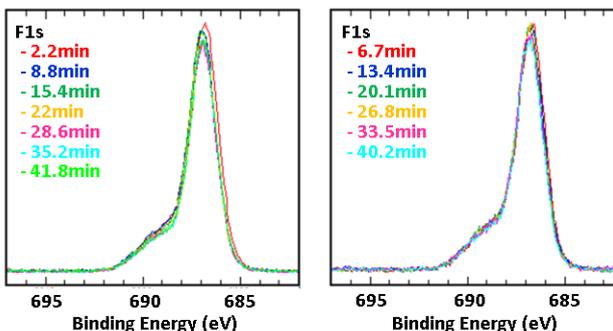


Fig. 6. F1s HAXPES spectra of graphite anode without PVdF binder ; (Left) optimized gap, (Right) 1/4 flux.

小型セルで充放電を行った際のリチウム二次電池の負極 SEI を分析した。その結果、HAXPES では、負極のカーボンに由来する C-C 結合のピーク強度が③および④の充電状態で最も低くなり、その後、放電に伴ってこのピークの強度が徐々に高くなっていった。一方、XPS では C-C 結合のピークが満充電状態で見えなくなり、その後、放電を行ってもピークは検出されなかった (Fig. 7)。この現象は充電時に生成した SEI によって下地のカーボンが見えなくなった事を表していると考えられる。これらの結果と、HAXPES は被膜全体をとらえることが可能であることを考慮すると、充電によって生成された被膜は、放電により薄くなっている可能性が推察された。

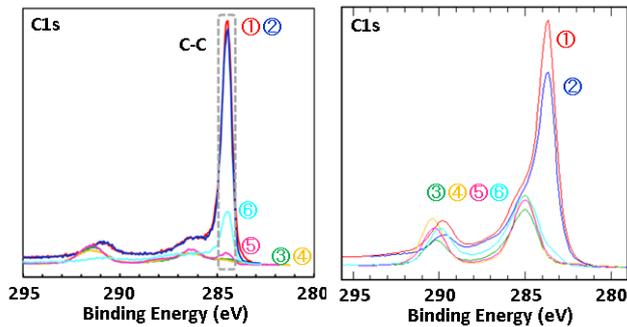


Fig. 7. C1s HAXPES and XPS spectra of graphite anode at each step described in Fig. 1 ; (Left) HAXPES, (Right) XPS.

さらに、充放電後の HOPG のエッジ面とベールサル面を HAXPES で分析した結果、エッジ面では、充電後の負極表面に PEO (Poly Ethylene Oxide) またはカルボン酸と推察されるピークと、リチウムアルキルカーボネートまたは炭酸リチウムと推察されるピークが検出された。しかし、放電後は両者のピークが消失し、炭化水素と、基材に由来する C-C 結合の微弱なピークが認められた。一方、ベールサル面では、充電後の負極表面に PEO またはカルボン酸と推察されるピークに加え、比較的高強度の C-C 結合のピークが検出され、放電後では C-C 結合のピークがさらに支配的となった (Fig. 8)。

充電後、放電後いずれにおいても、ベールサル面に対してエッジ面のほうが基材の HOPG に由来する C-C 結合のピーク強度が低いこと

から、ベールサル面よりもエッジ面の方が SEI が厚いことが推察された。ベールサル面に対してエッジ面におけるピークの S/N 比が小さいのは、SEI が厚いことにより表面の電気伝導性が低くなり、より帯電していることが要因と考えられる。また、いずれの面においても、充電では PEO またはカルボン酸と推察される有機被膜が生成し、放電に伴ってこれらの成分は減少することが分かった。さらに、リチウムが脱挿入するエッジ面では充電時、上述の有機被膜に加えて、リチウムアルキルカーボネートまたは炭酸リチウムといったリチウムを含む被膜が生成していることが推察され、これらの物質が充放電に関与していると考えられた。

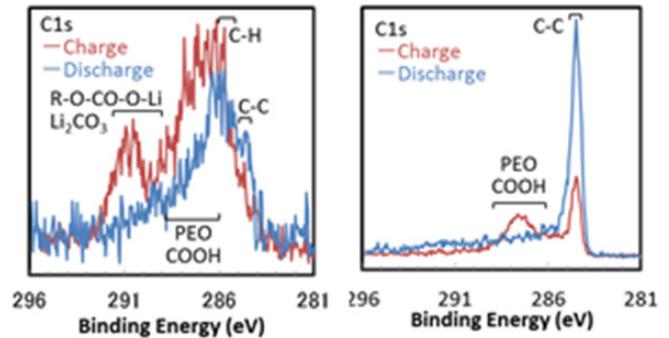


Fig. 8. C1s HAXPES spectra of charged or discharged graphite anode ; (Left) edge - plane of HOPG, (Right) basal - plane of HOPG.

## 今後の課題

充放電による SEI の膜厚の変化について、環境型 SPM (Scanning Probe Microscope) による観察や、中性子反射率法を用いた散乱長密度解析により確認する。

## 参考文献

- [1] E. Peled: J. Electrochem. Soc. **126** (12), 2047 (1979).
- [2] M. Gauthier et. al.: J. Phys. Chem. Lett. **6**, 4653 (2015).
- [3] 高橋直子, 他: 第 50 回 X 線分析討論会講演要旨集, 116 (2014).
- [4] 高橋直子, 他: 第 51 回 X 線分析討論会講演要旨集, 43 (2015).
- [5] Inaba et al.: Langmuir **12**, 1535 (1996).

## 溶液法高品質 4H-SiC バルク単結晶の X 線トポグラフィによる評価 Evaluation of solution growth of high quality 4H-SiC bulk crystals by X-ray topography

山口 聡<sup>1</sup>, 吉田 友幸<sup>1</sup>, 宇山 健<sup>1</sup>, 且野 克典<sup>2</sup>, 木本 博行<sup>2</sup>

Satoshi Yamaguchi<sup>1</sup>, Tomoyuki Yoshida<sup>1</sup>, Takeshi Uyama<sup>1</sup>, Katsunori Danno<sup>2</sup>, Hiroyuki Kimoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>株式会社豊田中央研究所, <sup>2</sup>トヨタ自動車株式会社

<sup>1</sup>Toyota Central R&D Labs., Inc. <sup>2</sup>Toyota Motor Corp.

4H-SiC バルク単結晶の高品質成長を狙い溶液法成長を行い、その成長結晶を X 線トポグラフィで評価した。成長時のメニスカス高さを調整することにより結晶口径が拡大した場合、口径拡大部分では無転位の領域が確認された。また、(1-100)面成長で得た貫通転位を含まない種結晶を用いた場合は、種結晶直下でも部分的に無転位の領域が得られ、溶液法成長のポテンシャルを確認できた。

キーワード: X 線トポグラフィ、シリコンカーバイド、溶液法成長

### 背景

4H-SiC は優れた物性値から、次世代のパワーデバイスの基板材料として期待されている。現在の SiC 単結晶は転位などの結晶欠陥が存在しており、デバイス化した時にそれらがエラーを引き起こすことがある。そのため、信頼性の高いデバイスの開発には高品質な SiC 基板が必要となる。

SiC バルク単結晶成長には、一般的に昇華法、ガス法、溶液法がある。昇華法はもっとも研究が進んでおり、市場では昇華法基板が主流である。2004 年には Nakamura によって RAF (Repeated a-Face) 成長法が開発され、飛躍的に高品質な SiC バルク成長が可能となった[1]。しかし、 $10^{2-3}$ 個/cm<sup>2</sup>の貫通転位 (TD: Threading Dislocation) が残存しており、それらを低減する研究が現在でも精力的に行われている。昨今では品質を保持したまま大口径化を果たした直径 6 インチの基板が市販されている。ガス法は原料の連続供給が可能で一度の成長で長尺化が期待できる。このことは量産化に対する大きなメリットであり、研究が進められている。

SiC の溶液法は、シリコン融液に炭素を溶

け込ませ、液相状態から結晶を引き上げる成長方法である。Si の単結晶は、ネッキングおよび口径拡大を用いた溶液法により無転位で大口径のバルク成長が実現できている[2]。SiC でも溶液法は熱平衡に近い環境での成長であるため、高品質な結晶成長が可能であると期待されている。

今回、高品質化検討を行った溶液法 SiC バルク単結晶を X 線トポグラフィで評価した。

### 実験

溶液法 4H-SiC バルク結晶は Si/Cr 系溶媒を用いて作製した (Fig. 1)[3]。下記の 2 種類の成長結晶をサンプルとした。

- ① 種結晶に昇華法 4H-SiC(000-1)基板を用い、メニスカス (溶液に接触した結晶を若干引き上げることで溶液が表面張力によって吊り上げられる部分の事) 高さを調整し、Si のチョコラルスキー法のように口径拡大した成長結晶
- ② TD が少ない (1-100)面成長結晶を溶液法で作製し、それを種結晶として c 面成長した結晶 (RAF 成長法)

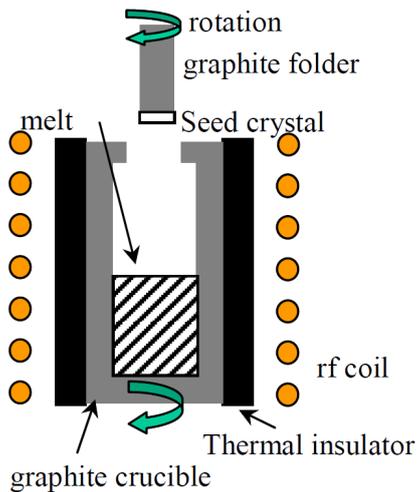


Fig. 1. Schematic illustration of the growth system for SiC solution growth (Reprinted from [4]).

X線トポグラフィ実験はSPRING-8 BL16B2で行った。Si311分光器で9.5 keVに単色化したX線を用い、Berg-Barrett配置の11-28回折でトポグラフを得た。結晶格子面に大きな反りがあったため、入射角度を固定したときにサンプル面内で同時にブラッグ条件を満足する領域が狭かった。入射角度を一定の間隔で変えてトポグラフを多重露光し、サンプル面内で大きな面積の情報を得ることができるステップスキャントポグラフィ法を用いた。X線トポグラフィは工業用X線フィルム上に記録した。

## 結果および考察

### ① 口径拡大した結晶

Fig. 2 に得られたトポグラフィを示す。(a)は種結晶直下にあたる中央部、(b)は口径拡大部に対応する。

(a) 中央部では貫通らせん転位 (TSD: Threading Screw Dislocation) に対応する大きめの白丸の欠陥像、貫通刃状転位 (TED: Threading Edge Dislocation) に対応する小さめの白丸の欠陥像が確認できる。それぞれ、TSDは  $3 \times 10^3$  個/cm<sup>2</sup>、TEDは  $9 \times 10^4$  個/cm<sup>2</sup>の密度で存在していた。この転位密度は種結晶として用いた基板と同等であった。

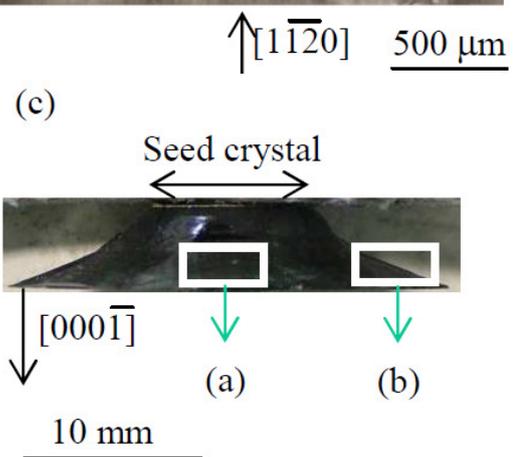
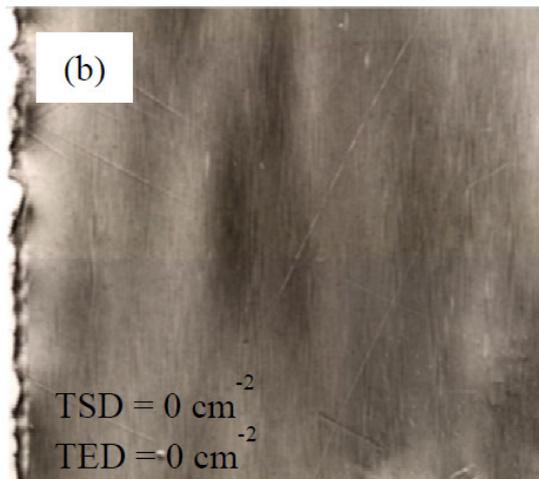
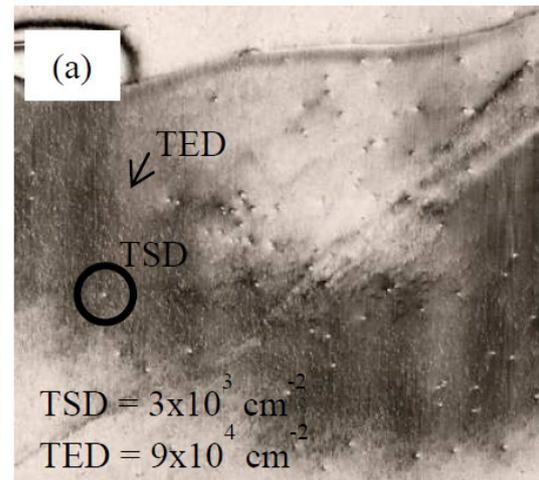


Fig. 2. Bragg-case X-ray topograph ( $g=11\bar{2}0$ ) of 4H-SiC(0001) wafer with diameter of 25mm obtained on a seed crystal with diameter 12mm. Topograph was taken at (a) center and (b) periphery of the crystal ((c); side view of the grown crystal ingot by solution growth and localization of areas observed by X-ray topography) (Reprinted from [4]).

(b)口径拡大部のトポグラフでは、転位に起因するような欠陥像が確認されない領域があった。この口径拡大部では無転位の領域が存在することが分かった。

その理由として、以下の点が考えられる。SiCでc面成長の場合、原則としてTDはc軸方向に伝搬する。しかし、結晶成長中は鏡像力によって転位は成長端面に直行するように力を受け、端面形状に応じて転位は曲がる。今回の成長結晶の成長端面は凹面であり、元々種結晶に存在していた転位は種結晶の直下の(a)中央部に集まるが、一方で(b)口径拡大領域へは進行しない。そのため(b)口径拡大部では種結晶から継承される転位が伝搬せず、無転位が実現できたと考えられる。

また、(a)中央部は種結晶と同等の転位密度であったことから、溶液法は結晶成長中の成長端面での熱均一性が良く、成長結晶への熱歪みの導入が小さいため、新たな転位の発生は少ないと考えられる。このことは高品質な結晶成長が可能である一因となっている。

② TDが少ない種結晶を用いたc面成長

(1-100)面成長ではTDが少ない結晶が得られるが、基底面転位(BPD: Basal Plane Dislocation)や積層欠陥(SF: Stacking Fault)が多く導入されることが分かっている。SFはデバイス化に悪影響を及ぼすため、最終的にはSFを排除されるc面成長が必要となる。一般的に成長結晶は基本的に種結晶の状況を引き継ぐことが多い。昇華法で開発されたRAF法は、種結晶から引き継がれる結晶の歪みは、成長方向に直行する方向には引き継がれにくいという考えに基づいた成長手順である。(11-20)面成長結晶からそれと直行方向の(1-100)面成長のための種結晶を切り出す。結晶成長した後、その(1-100)面成長結晶からc面成長のための種結晶を切り出す。これによって、c面成長のための結晶に歪みの少ない種結晶が準備できる。今回RAF法を溶液法成長で試みたが、(11-20)面成長については健全な成長ができなかった。RAF法としては不完全

ではあるが、(1-100)成長結晶から切り出したc面基板を種結晶として用いた。そのc面基板種結晶を溶融KOH-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>エッチング[5]によってエッチピット評価したところ、(1-100)成長領域ではBPDやSFは確認されたが、TDは確認されなかった。このc面基板を種結晶として溶液法c面成長し、成長結晶を得た。

Fig. 3にc面成長基板のX線トポグラフを示す。部分的ではあるが無転位の領域が確認できた。特にその領域は種結晶直下の部分である。①で検証した種結晶から成長結晶への転位の引継ぎは、種結晶に引き継がれるような転位が少ない場合は高品質な成長が溶液法でも可能であることが分かった。

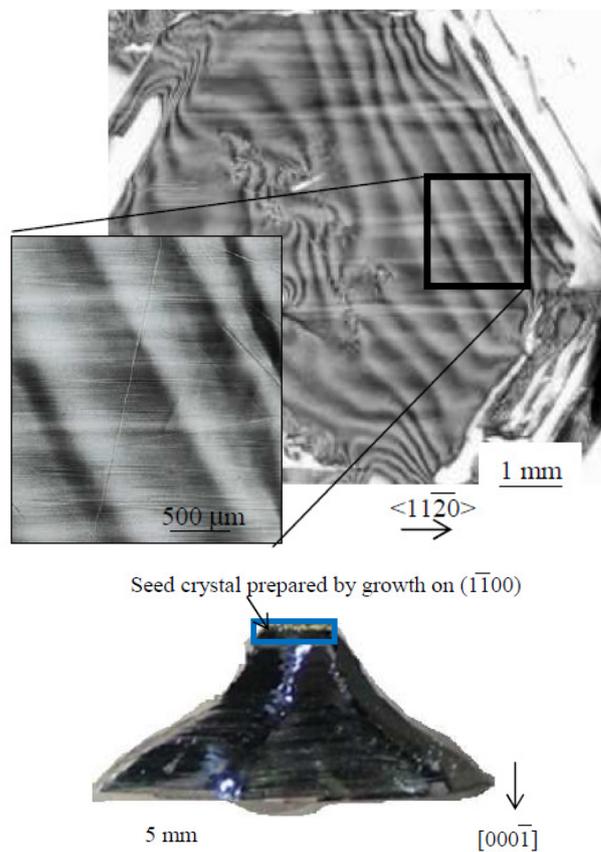


Fig. 3. Bragg-case X-ray topograph ( $g=11\bar{2}0$ ) of 4H-SiC(0001) crystal grown on TD-free seed crystal and side view of grown crystal ingot (Reprinted from [4]).

## まとめ

溶液法バルク成長で得られた 4H-SiC 基板の X 線トポグラフィ観察を行った。口径拡大および種結晶の貫通転位低減によって、それぞれで部分的に無転位の領域が得られていることが分かった。このことから溶液法による 4H-SiC 高品質成長の可能性を実証することができた。

## 謝辞

溶液法成長に関して、信州大学の干川教授に多大な助言をいただきました。また、トポグラフィ実験においては、豊田中央研究所の広瀬美治氏、西川恒一博士、朽木克博博士、重藤啓輔博士、木村大至博士、中村大輔博士、稲垣友美博士、郡司島造博士の協力で行いました。感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] D. Nakamura, I. Gunjishima, S. Yamaguchi, T. Ito, A. Okamoto, H. Kondo, S. Onda and K. Takatori: *Nature* **430**, 1009 (2004).
- [2] W. B. Dash: *J. Appl. Phys.* **29**, 736 (1958).
- [3] K. Danno, H. Saitoh, A. Seki, H. Daikoku, Y. Fujiwara, T. Ishii, H. Sakamoto and Y. Kawai: *Mater. Sci. Forum* **645-648**, 13 (2010).
- [4] K. Danno, S. Yamaguchi, H. Kimoto, K. Sato and T. Bessho: *Mater. Sci. Forum* **858**, 19 (2016).
- [5] Y. Z. Zhao, Y. Ishikawa, Y. Sugawara, H. Saitoh, K. Danno, H. Suzuki, Y. Kawai and N. Shibata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 75502 (2011).

2014B5380,2015A5080,2015B5080

BL16XU, BL16B2

## 完全結晶に近い高結晶性試料の X 線回折測定 X-ray diffraction measurement of highly crystalline sample close to the perfect crystal

宮野 宗彦, 吉成 篤史, 榎 篤史, 川村 朋晃  
Munehiko Miyano, Atsushi Yoshinari, Atsushi Sakaki, Tomoaki Kawamura

日亜化学工業株式会社  
NICHIA Corporation

LED の特性改良のため、ウエハの結晶性向上がなされてきた。その結果、完全結晶に近い試料が得られるようになったが、実験室系 X 線回折装置では分解能が不足し、正確な結晶性を評価できない事態が生じている。そこで大型放射光施設 SPring-8 を利用し、高結晶性試料の結晶性評価を試みた。シリンドリカルミラー有無の条件で測定を行い、ミラーを退避させた条件で理論値に近い半値幅の測定に成功した。応用として半値幅から転位密度を求め、1 オーダーのばらつきは存在するが、 $10^4 \text{ cm}^{-2}$  のオーダーでも変換式が成立する事を確認した。

キーワード：窒化物系半導体, X 線回折, 完全結晶, 動力学的回折理論, 転位密度

### 背景と研究目的

InGaN 層を発光層とする III-V 族窒化物半導体を利用した発光デバイスは青色 LED の開発以来、急速なスピードで発光効率の向上、高出力化がなされてきた。方針の一つとしてウエハの高結晶化が進められており、近年、完全結晶に近い高結晶性試料が得られるようになった。一方、それに伴い実験室系 X 線回折装置の分解能が不足し(試料の半値幅の方が小さくなり)、正確な結晶性を評価出来ない事態が生じている(分光結晶は Ge(220) 4 結晶を使用)。そこで大型放射光施設 SPring-8 にて X 線回折測定を実施し、完全結晶に近い高結晶性試料の結晶性評価を試みた。

その後の展開として、半値幅から転位密度への変換を検討した。半値幅は空間的な転位の分布と関連すると考えられ、複数の変換式が提案されてきた[1]。転位の分布条件によって変換式が異なり、転位が粒界に分布しているという仮定(モザイク構造)とランダムに分布しているという仮定がある。それらの仮定を用いた変換式を Gay らが 1953 年[2]、Krutz らが 1956 年[3]、Dunn と Koch が 1957 年に提

案した。それ以降、半値幅から転位密度を求める試みを実施されてきたが[4-8]、これらの論文で検討されている転位密度の下限は  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  近傍であり、それ以下のオーダーで変換式が成り立つか検証されていない。そこで完全結晶に近い高結晶性試料の測定結果を用い、変換式が成立するか検討した。

### 実験

BL16XU に設置された回折装置を用いて以下の要領で実験を行った。入射 X 線のエネルギーとして 20 keV を用い、ミラー 2 mrad にてビームを調整した。入射ビームとして上流側の 4 象限スリットを  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  に設定した。検出器に高速 2 次元検出器 PILATUS を用い、試料から約 1150 mm の位置に設置した。また、シリンドリカルミラーを退避させた条件でも測定を実施した。ミラーを退避させるため高次光を除去出来ないが、本条件での高次光は約 60 keV であり、このエネルギー領域では PILATUS の感度が低いため影響は小さいと考えた。

試料は GaN 単層品を用いた。形状は 1 インチ

のウエハである。転位密度を求めるため BL16B2 でトポグラフ測定を実施し、約  $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$  という値を得た。

試料が完全結晶に近い場合、半値幅の目安として動学的回折理論を用いた[9,10]。動学的回折理論とは、結晶が完全に近い場合に生じる多重散乱（結晶の多数の格子面での散乱）を考慮した理論である。ブラッグケースの回折強度曲線（吸収は無視）を Fig. 1 に示す。この曲線はシルクハット型のプロファイルであり、Darwin 曲線と呼ばれる。回折強度が 1 となる全反射領域の角度幅を半値幅の目安とし、(1)式を用いて計算値を得た。

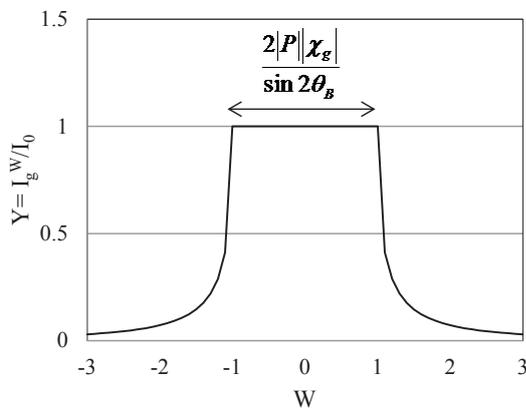


Fig. 1. Rocking curve for Bragg geometry.

$$\omega = \frac{2|P||\chi_g|}{\sin 2\theta_B} = \frac{2}{\pi} \frac{r_e}{v_c} |F_g| \lambda^2 \frac{|P|}{\sin 2\theta_B}, \quad (1)$$

ここで、 $r_e$  は電子の古典半径、 $v_c$  は単位格子の体積、 $F_g$  は結晶構造因子、 $P$  は偏光因子である。

半値幅の転位密度への変換には(2)式を用いた[4]。

$$D_{Dis} = D_{screw} + D_{edge} = \frac{\beta_{(0002)}^2}{9b^2} + \frac{\beta_{(10\bar{1}2)}^2}{9b^2}, \quad (2)$$

$\beta$  は  $\omega$  スキャンプロファイルの半値幅、 $b$  はバーガーズベクトルの大きさに相当する。螺旋転位密度では  $b = [0001]c$  ( $= 0.5185 \text{ nm}$ )、刃状転位密度では  $b = 1/3[11\bar{2}0]$  ( $= 0.3189 \text{ nm}$ ) とした。(2)式は転位がランダムに分布していると仮定しており、モザイク構造を仮定した式より高結晶性試料に適していると考えられる。

## 結果および考察

Fig. 2 に GaN(0004) Bragg 反射の  $\omega$  スキャン

プロファイル、Table 1 に動学的回折理論を用いて算出した全反射領域の角度幅を示す。(a) シリンドリカルミラーを用いた条件での半値幅は約 17 秒、(b) 退避させた条件での半値幅は約 3 秒となり、退避させた条件での半値幅は計算値（約 2 秒）に近い。シリンドリカルミラーの上流にある二結晶単色器 Si(111) の角度幅（計算値）は約 3 秒であり、分解能の悪化はシリンドリカルミラーが原因と考えられる。

以上の結果から、本件の目的である完全結晶に近い試料の結晶性評価には、シリンドリカルミラー退避条件が適していると考えられる。ただし、半値幅が 17 秒以上の試料ならシリンドリカルミラーを使用した方が強度的に有利であり、目的によって適宜選択する方が良い。

本実験では単色器に Si(111) を用いたが、Table 1 に示したように、他の Bragg 面を使用することで分解能を向上できる可能性がある。ただし、BL16XU では斜め配置を取ることが出来ないため、Si(111) の高次光である Si(333) が現実的と考える。

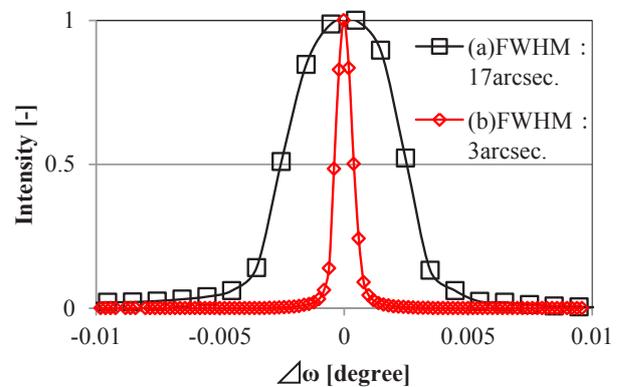


Fig. 2. 0 0 0 4 Rocking Curves of GaN (a) with the Cylindrical Mirror and (b) without the Mirror.

Table 1. Calculation of the angular width of the reflection region at 20 keV.

結晶面	計算値/arcsec.
GaN(0002)	7
GaN(0004)	2
Si(111)	3
Si(333)	0.6
Si(311)	1

目的である高結晶性試料の結晶性評価に成功したため、次に半値幅から転位密度への変換を検討する。SPring-8 では高結晶性試料の(0002)面、(10 $\bar{1}$ 2)面を測定していないため、(0002)面の半値幅は計算値(Table 1)、(10 $\bar{1}$ 2)面の半値幅は(10 $\bar{1}$ 4)面、(11 $\bar{2}$ 4)面の半値幅を $\Psi$ に対してプロットし、外挿した値を用いた[11]。CL やトポグラフから求めた転位密度を横軸に、XRD 測定の半値幅から算出した転位密度を縦軸にプロットした図を Fig. 3 に示す。図中の点線は Y=X の直線であり、◇は高結晶性試料と異なる試料である(多層構造)。ラボ装置での測定値を用いて計算した高結晶性試料の転位密度(□)は点線から2オーダー上に位置するが、SPring-8 で測定した半値幅を用いた転位密度(■)は点線から1オーダー上の位置まで近づく。

以上の結果は変換式が成立する下限は装置の分解能に依存することを示唆しており、1オーダーのばらつきは存在するが、10<sup>4</sup> cm<sup>-2</sup>のオーダーでも変換式は適用可能と考える。一方、(0002)面、(10 $\bar{1}$ 2)面の代わりに(0004)面、(10 $\bar{1}$ 4)面の半値幅を用いると転位密度は10<sup>4</sup> cm<sup>-2</sup>のオーダーでも Y=X の直線に乗る。Gay らは Bragg 面を指定しておらず、どの Bragg 面を使用するか検討の余地があると考ええる。

最後に補足としてラボ X 線回折装置での高結晶性試料の結晶性評価について述べる。分

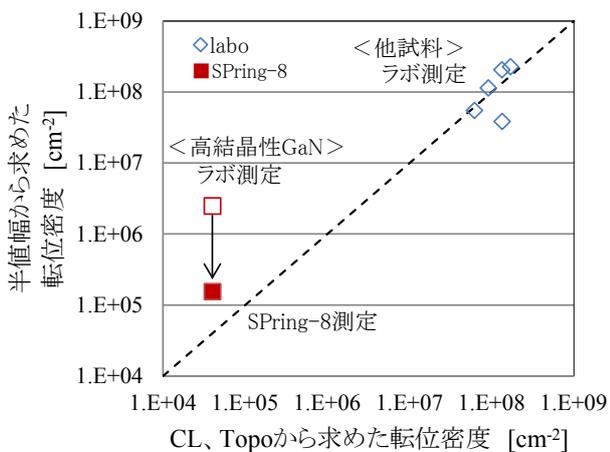


Fig. 3. Comparison of dislocation densities measured by XRD to those measured by CL or topography.

光結晶に Ge(220) 4 結晶を用いた測定結果を述べてきたが、分光結晶に Ge(440) 4 結晶を用いた試みを報告する。Cu 波長での角度幅の計算値は Ge(220)が約 12 秒、Ge(440)が約 6 秒と Ge(220)の半分であり、GaN(0004)の角度幅と値が近いため、高結晶性試料の結晶性評価が期待出来る。また、測定波長の異なる SPring-8 データと分解能を比較するため、計算値を基準とした角度幅の比を求めた(厳密にはエネルギー分散も半値幅に影響するが、簡易的に角度比を指標とした)。

Fig. 4 に GaN(0004)Bragg 反射の $\omega$ スキャンプロファイル、Table2 に角度幅の比を示す。SPring-8 (ミラー退避条件)での半値幅は計算値の約 1.2 倍、Ge(440) 4 結晶を用いた半値幅は計算値の約 1.5 倍であり、ラボの X 線回折装置でも SPring-8 と近い角度幅の比を得る事が出来る。ただし、ラボ装置のビームサイズは数百 $\mu$ m オーダーであり、試料の平均的な情報を得る場合はラボ装置で問題無いが、微小領域の情報を必要とする場合は SPring-8 が適している。

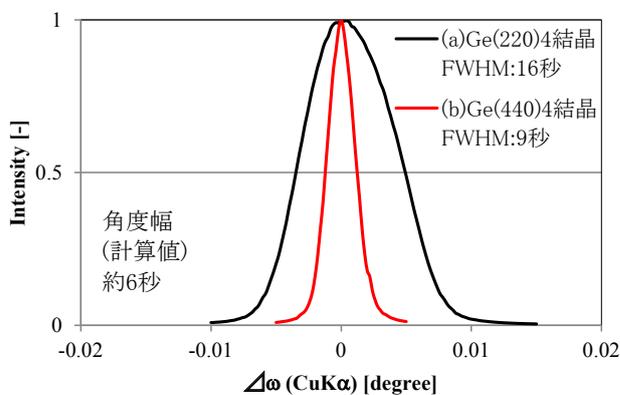


Fig. 4. 0 0 0 4 Rocking Curves of GaN using (a) Ge(220) 4 Crystals, (b) Ge(440) 4 Crystals.

Table 2. The ratio of the angular width.

光学系	角度幅の比 実測値/計算値
Ge(220) 4 結晶	2.7
Ge(440) 4 結晶	1.5
SPring-8 (ミラー退避)	1.2

以上のように、放射光を用いた高結晶性試料の結晶性評価を実施し、計算値に近い半値幅を得る事に成功した。その際、シリンドリカルミラーは退避すべきである事を明らかにした。また、半値幅から転位密度を求め、1 オーダーのばらつきは存在するが、 $10^4 \text{ cm}^{-2}$ のオーダーでも変換式が成立する事を明らかにした。

#### 今後の課題

$10^4 \text{ cm}^{-2} \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ の転位密度を有する試料について測定点数を増やし、モザイク構造から完全結晶までの領域で変換式が成り立つか検証する必要がある。その際、変換式を改良する必要性について明らかになると考える。

本件では一か所の半値幅や転位密度について述べたが、測定箇所によっては転位線の有無により半値幅が大きく変化する可能性がある。今後、複数箇所の測定 (mapping) や微小試料の測定についても検討したい。また、トポグラフと対応を取る方法も有効と考える。

#### 参考文献

- [1] M. A. Moram and M. E. Vickers: Rep. Prog. Phys. **72**, 036502 (2009).
- [2] P. Gay, P. B. Hirsch and A. Kelly: Acta Metallurgica **1**, 315 (1953).
- [3] A. D. Kurtz, S. A. Kulin and B. L. Averbach: Phys. Rev. **101**, 1285 (1956).
- [4] T. Ide, M. Shimizu, X. Q. Shen, K. Jeganathan, H. Okumura and T. Nemoto: J. Cryst. Growth **245**, 15 (2002).
- [5] S. R. Lee, A. M. West, A. A. Allerman, K. E. Waldrip, D. M. Follstaedt, P. P. Provencio and D. D. Koleske: Appl. Phys. Lett. **86**, 241904 (2005).
- [6] Q. S. Paduano, A. J. Drehman, D. W. Weyburne, J. Kozlowski, J. Serafinczuk. J. Jasinski and Z. Liliental-Weber: Phys. stat. sol. (c) **0** (7), 2014 (2003).
- [7] R. Chierchia, T. Bottcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge and D. Hommel: J. Appl. Phys. **93**, 8918 (2003).
- [8] X. H. Zheng, H. Chen, Z. B. Yan, Y. J. Han, H. B. Yu, D. S. Li, Q. Huang and J. M. Zhou: J. Cryst. Growth **255**, 63 (2003).
- [9] 菊田惺志著: X線散乱と放射光科学 基礎編, 東京大学出版社, 170 (2011).
- [10] 大橋治彦, 平野馨一 編: 増補版・放射光ビームライン光学技術入門, 日本放射光学会, 423 (2013).
- [11] 宮野, 吉成, 榊, 川村: サンビーム年報・成果集 Vol. 4, 58 (2014).

## 偏光 XAFS 及び FEFF を用いた InGaN 結晶の In 分布可視化(2) Visualization of indium coordination in InGaN crystal using polarization XAFS and FEFF method (2)

吉成 篤史, 宮野 宗彦, 榊 篤史

Atsushi Yoshinari, Munehiko Miyano, Atsushi Sakaki

日亜化学工業株式会社

NICHIA Corporation.

InGaN 系発光デバイスは転位密度が他材料と比べて高いにも関わらず、高い量子効率を得られる。その理由として In 原子の配位環境が大きく寄与していると考えられており、性能向上には InGaN 結晶の In 原子配位環境と量子効率との相関の解明が必要不可欠となっている。そこで我々は偏光 XAFS 法と FEFF を用いて InGaN 結晶の可視化を試みた。サファイア基板上 InGaN/GaN サンプルを BL16B2 にて InK $\alpha$  偏光蛍光 XAFS を測定し、FEFF を用いて実測配位数を反映したモデルの構築に成功した。可視化の過程や可視化されたモデルの詳細解析により、結晶モデル内での In 原子の配位数分布、結晶モデルの安定性、In 原子分散度、In 原子の分散多重性などの情報が得られ、InGaN 結晶のより詳細な In 原子配位環境の情報を得ることに成功した。

キーワード：窒化物半導体, 偏光 XAFS, FEFF, LED

### 背景と研究目的

III-V 族窒化物 InGaN を発光層とする LED デバイスは 2009 年以降高輝度化の技術開発の進展が目覚ましく、蛍光灯器具、白熱電球はもとより、ハロゲン電球や小型高輝度放電ランプ (HID) と置き換わり始めている。さらに 2012 年の新成長戦略及びエネルギー基本計画、2014 年の日本再生戦略の政府方針が示されたことにより、省エネ効果の高い LED デバイスへの置き換えがさらに加速し、各メーカーのコストダウン競争、技術開発競争が激しさを増している。

LED デバイスは主に窒化物半導体の InGaN 結晶が発光層に用いられ、InGaN 結晶は高い結晶性が必要とされている。しかし基板であるサファイアとの格子不整合により高密度貫通転位 (約  $10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) を誘発し、発光効率は低いとされていた。しかしながら、InGaN 結晶を用いた発光デバイスは転位密度が高いにもかかわらず高い量子効率を得られる。そのメカニズムは結晶中の In 原子の配位環境と

相関があると考えられているが詳細は明らかにはなっていない[1]。LED デバイスは交換サイクルが長いという理由から、In 原子の配位環境と量子効率との相関解明による LED 性能の向上が急務である。

In 原子の配位環境の観察手法として、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察が考えられるが、TEM は観察エリアが狭く、サンプルを切り出した断面のみの情報しか得られないうえに、切出し断面の加工ダメージも無視できない。他に配位環境を得る手法として XAFS がよく知られているが、配位数の情報は温度因子や平均自由行程と同じ測定スペクトルの振幅高さに相当し、さらにフィッティング解析であるが故に任意性があり、解析の信頼性は 10%程度だと言われている[2]。その解析の任意性を補うため、第一原理計算を用いてフィッティングパラメータを少なくする試みが実施されているが、シミュレーション計算で用いられるクラスターの大きさは PC のスペックに左右され、クラスターが大きくなるに

つれ要求される PC スペックも高くなる。クラスターの巨大化を回避するために、対称性を用いて最小クラスターでのシミュレーションを行う場合が多いが、InGaN 結晶のような 2 元系では実験値を精度よく再現するにはクラスターの巨大化は避けられない。実際の XAFS 測定エリアと同等なクラスターモデルを一般的な PC スペックでスペクトルシミュレーションすることは極めて困難である。

そこで偏光 XAFS 法と多重散乱計算コード FEFF[3, 4]の 2 つの手法を組み合わせる用いて XAFS スペクトルシミュレーションを行い、InGaN 結晶モデルを可視化し結晶モデルからの発光層内の In 配位環境情報の取得を試み、InGaN 結晶の In 原子分布の可視化に成功した [5]。

測定スペクトルの取得は XAFS 法の中でも、希薄なサンプルでの XAFS 測定において鮮明なスペクトル取得が可能な蛍光法を用いた。さらに放射光の偏光性を利用した偏光 XAFS 法を実施した。偏光した X 線を利用し単結晶のように高い結晶性を有する材料を測定した場合、X 線の吸収確率は結合方向と偏光ベクトルのなす角 $\theta_i$ の関数となる。この時の有効配位数  $N^*$ は(1)のように定義される。

$$N^* = 3 \sum_i \cos^2 \theta_i. \quad (1)$$

したがって、結晶に対して様々な角度で入射することで、XAFS の振幅依存性を測定することができ、結合方向に関する情報を得ることが可能となる[6]。この偏光 XAFS 法で得られた解析値を基にワシントン大学によって確立された X 線吸収スペクトルと電子構造計算を行う多重散乱計算コードである FEFF を用いて XAFS スペクトルシミュレーションを行い InGaN 結晶の In 原子分布の可視化を実現した。

可視化された結晶モデルは、測定エリア内の平均情報である XAFS 測定結果を元に可視化していることにより、多数のパターンの結晶モデルが結果として得られる。それらの結晶モデルが導出される際、In 配位環境に関する様々な情報を得ることができる。本稿では InGaN 結晶可視化の過程で得ることができる

In 原子配位環境について紹介する。

## 実験

偏光 XAFS 実験は BL16B2 にて実施し、InK $\alpha$  蛍光 X 線を 19 素子 SSD により検出した。偏光方向は InGaN 結晶の m 面垂直かつ c 面平行偏光、m 面平行かつ c 面平行偏光、m 面平行かつ c 面垂直偏光となるようサンプルを設置した (Fig. 1)。サンプルはサファイア基板上 InGaN/GaN を用いた。

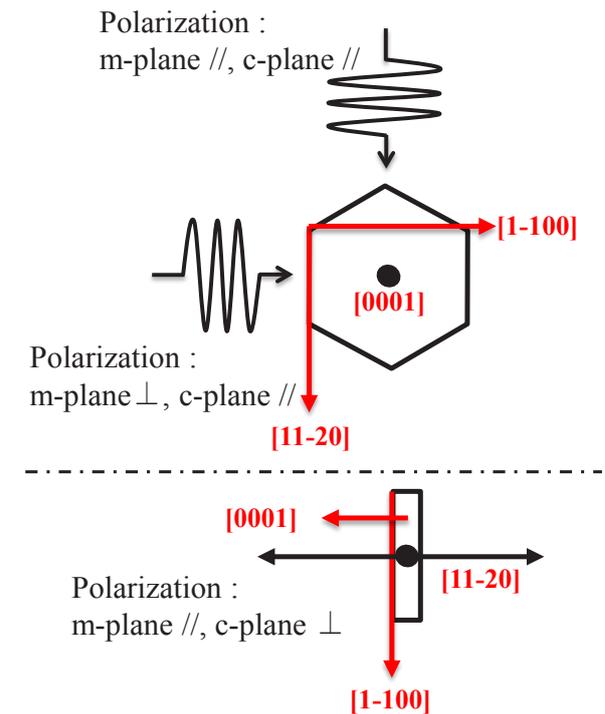


Fig. 1. Direction of the incident polarization.

## 計算手法

InGaN 結晶モデル可視化の流れを Fig. 2 に図示した。①まず FEFF を用い GaN 結晶中の各方向の第 2 近接 12 配位箇所それぞれの有効配位数を算出した。②算出した有効配位数を用いて実際の発光層膜厚に相当する 249 原子モデルに In 原子を配置し、①での有効配位数と偏光 XAFS 法で得られた配位数が近い In 原子配置を抽出した。③この状態ではスペクトル解析結果の実測配位数しかモデルに反映されておらず、実測スペクトルにフィッティングさせるには原子間距離情報の反映が必要となる。そこで 249 原子モデルを第 2 近接原子までの 27 原子モデルに分解した。偏光 XAFS 法により測定されたスペクトル解析値である In-N

間距離、In-Ga間距離、In-In間距離を標準偏差、最小二乗法を利用し27原子モデル中の各偏光方向に対応する原子に付与することでIn原子起因の歪を反映した。④次に各々の27原子モデルに対しFEFFにてスペクトルシミュレーションを実施し、その平均スペクトルと実験スペクトルとの比較を行い、さらに有効配位数と実測配位数の比較によりInGaN結晶モデルの妥当性を判断した。

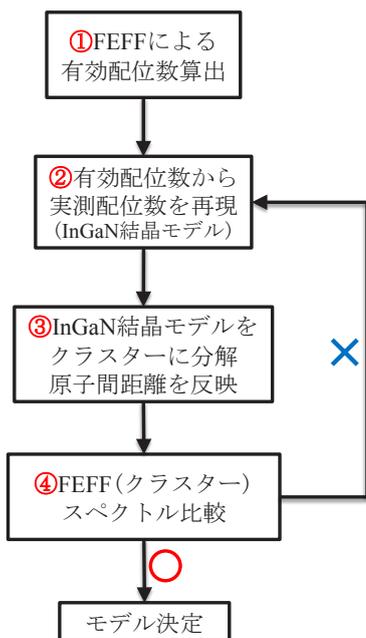


Fig. 2. Scheme of InGaN crystal visualization.

Table 1. Results of simulation.

Sample	InGaN Sapphire基板
In濃度 /%	17.6
中心6配位 /個	2730
中心5配位 /個	2139
中心4配位 /個	1226
中心3配位 /個	49
中心2配位 /個	0
総数 /個	6144

結果および考察

偏光 XAFS 測定及び FEFF シミュレーションを用いて InGaN 結晶の可視化を実施した結果を Table 1 及び Fig. 3 に示した。シミュレーション過程及び結果には、InGaN 結晶モデルに関する様々な情報が含まれている。In 原子の配位数分布、結晶モデルの安定性、In 原子の分散度、多重度などの In 原子配位環境に関する詳細な情報が得られる。以降、各情報に

ついて詳しく記載する。

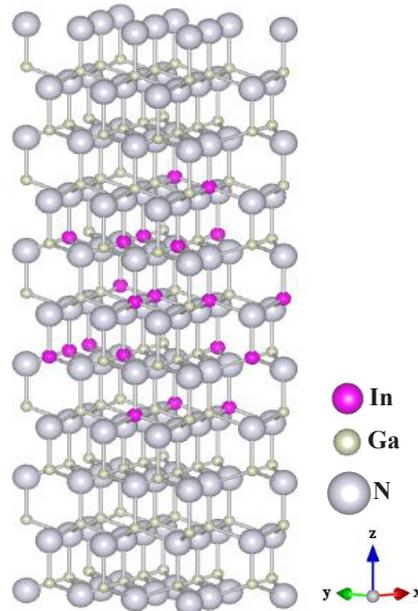


Fig. 3. InGaN crystal model corresponding to emission layer. Structure images were drawn using VESTA[7].

249 原子により構成されている Fig. 3 の InGaN 結晶モデルは、カチオンサイトが 119 あり、In 原子の個数は 21/119 であるため、組成は  $In_{0.176}Ga_{0.824}N$  となる。Fig. 4 に他のパターンの InGaN 結晶モデルを示した。2つのモデルを比較すると、Aモデルのほうが中心部に In が集まっているように見える。しかしこの Aモデルを構成しているクラスターの最大 In-In 配位数は 3 である。一方、Bモデルは In 原子が散在しているように見えるが、構成クラスターの最大 In-In 配位数は 6 である。さらに Table 1 の中心配位数に着目すると、中心に 6 配位を持つ InGaN 結晶モデルは 2730 個存在するのに対し、中心配位数が 2 個であるモデルは 0 となり、今回の偏光 XAFS スペクトル解析値からは組み上げることができないことを示している。In 原子配位数の分布とはこのように InGaN 結晶モデルはクラスターの集合体であるため、クラスターの In-In 配位構成数を比較することにより、XAFS 測定エリアの平均情報から、約 3 Å オーダーの In 原子配位環境の分布情報を得ることができる。

有効配位数を用いて組み上げられた InGaN 結晶モデルの配位数と偏光 XAFS スペクトル

解析値の差を収束値とし、その平均を Table 2 に示した。有効配位数の導出は GaN 結晶の座標を使用しているため、解析値との差が大きいことはイオン半径の大きな In 原子の配位により、エピタキシャル成長が困難であることや、転位等による影響が考えられ、この収束値は結晶モデルの安定性を表しているといえる。

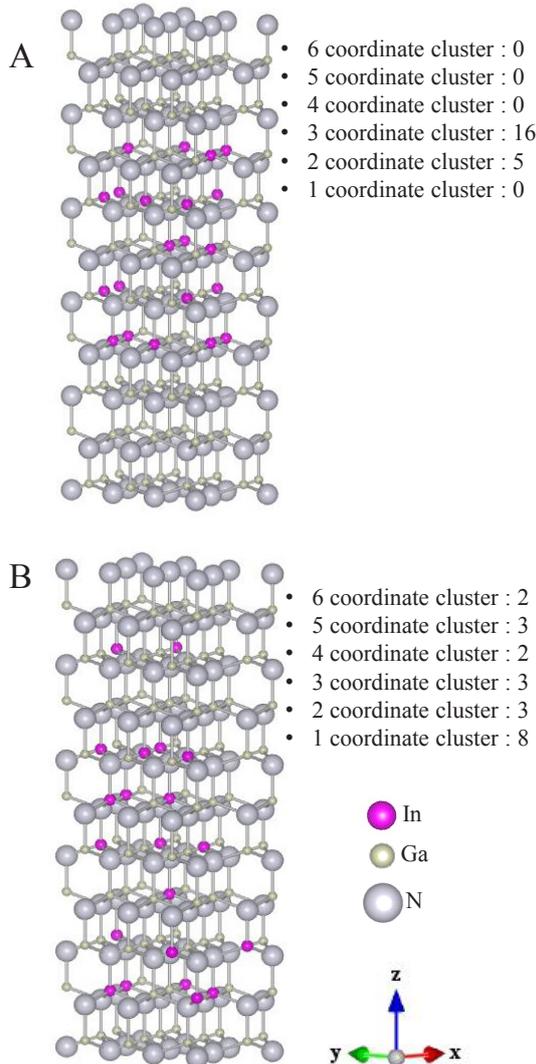


Fig. 4. Two patterns of InGaN crystal model and composition of cluster.

InGaN 結晶モデルの中心に位置する In 原子から各 In 原子までの距離 (Fig. 5) の平均は数十 Å の In 配位環境を表しており、In 原子の分散度と呼んでいる。数十 Å の情報をもつ分散度と約 3 Å の情報を持つ In 原子配位数の分布により、広範囲の In 原子配位環境の情報を一度に取得することが可能である。

Table 2. Average of convergence.

Sample	In濃度 XRD見積もり	収束値 最小値	収束値 平均
InGaN Sapphire基板	0.176	0.048	0.148

この手法により組み上げられる結晶モデルの数は Table 1 に示したように、多い場合で数千モデルにも及ぶ。この各結晶モデルの In 原子の分散度の最小値と最大値の差を取ると、In 原子配位の取り得る可能性となる。差が大きい場合、In が中心部に集まった状態と、In 原子がモデルの隅々まで散らばった状態が存在することになる。この In 原子分散度の最小値と最大値の差を多重度と呼んでいる。

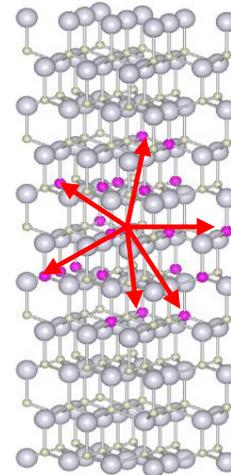


Fig. 5. Level of dispersion is average of distance from center In atom to each In atoms.

#### まとめと今後の課題

我々は偏光 XAFS 法と FEFF を用いて窒化物半導体 LED の発光層である InGaN 結晶の可視化を試み、InGaN 結晶モデルを構築し In 原子配置を可視化することに成功した。さらに InGaN 結晶モデルを作成する過程において、TEM や XAFS のみでは得られない広範囲かつ詳細な In 原子の配位環境の情報を取得できることを見出した。これにより InGaN を発光層とする LED デバイスにおける In 原子の配位環境と量子効率の相関メカニズム解明の一助となる情報を得ることが期待できる。

この手法は偏光 XAFS 測定と FEFF のみで

実現できるため、他の材料への応用も可能である。また現在は XAFS 測定スペクトルの高精度化や X 線ホログラフィーなどのデータ等と比較により、可視化された InGaN 結晶モデルの評価なども行っている。

#### 参考文献

- [1] H. Jeong, H. J. Jeong, H. M. Oh, C. H. Hong, E. K. Suh, G. Lerondel and M. S. Jeong: Nature.com Scientific Reports **5**, 9373 (2015).
- [2] 太田俊明 編 : *X 線吸収分光法*, アイピーシー, 76 (2002).
- [3] A.L. Ankudinov, J. J. Rehr, J. Sims and H. Hung: *Phy. Rev.* **B65**, 104107 (2002).
- [4] A.L Ankudinov and J. J. Rehr: *Phy. Rev.* **B56**, R1712 (1997).
- [5] 吉成篤史, 宮野宗彦, 榊篤史, 川村朋晃 : *サンビーム年報・成果集* **5**, 67 (2015).
- [6] 宇田川康夫 編著 : *X 線吸収微細構造*, 学会出版センター, 152 (1993).
- [7] K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).

2015B5090, 2016A5092

BL16XU

## オペランド共焦点 XRD によるリチウムイオン二次電池の反応分布解析 Operando confocal X-ray diffraction analysis of inhomogeneous electrode reactions in a Li-ion battery

高尾 直樹<sup>1</sup>, 前田 壮宏<sup>2</sup>, 新田 芳明<sup>2</sup>, 今井 英人<sup>1</sup>  
Naoki Takao<sup>1</sup>, Takehiro Maeda<sup>2</sup>, Yoshiaki Nitta<sup>2</sup>, Hideto Imai<sup>1</sup>

<sup>1</sup>株式会社日産アーク, <sup>2</sup>日産自動車株式会社

<sup>1</sup> NISSAN ARC, Ltd., <sup>2</sup> Nissan Motor Co, Ltd.

リチウムイオン二次電池の電極内における不均一分布を観測する試みは、各種分析や XAFS を用いて行われているが、解体した電極に対して行われることが多い。電極材料の緩和現象や望まない表面反応の進行などの課題があるため、非破壊、オペランドで反応分布を評価できる解析手法の開発が望まれている[1,2]。今回は、充放電中の反応分布解析を行うことを目的として、Li(Ni, Co, Mn)O<sub>2</sub>/正極 - Graphite/負極を用いたラミネートセルを試験用に準備し、オペランド共焦点 XRD 測定を実施した。電極密度が異なる電極に対し、異なる充電速度で充電を行い、正極と負極それぞれの集電箔側、中間、対極側の3点を測定し、充電時と緩和時それぞれの挙動の違いを確認した。

キーワード：共焦点 XRD, リチウムイオン二次電池, 正極, 負極, 反応分布, オペランド

### 背景と研究目的

次世代電気自動車に搭載される蓄電池には、現行のリチウムイオン二次電池よりも、高い容量、高い出力を持つものが必要である。これには、材料開発のみならず、電極としての性能最適化も重要なファクターとなっており、電極反応の不均一性評価が重要になっている。

これまで、電極を解体して不均一分布を観測する試みは、各種分析や XAFS を用いて行われているが[3,4,5]、電極材料の緩和現象や望まない表面反応の進行などの課題が残る。そのため、解体を伴わないオペランド状態での反応分布評価法の開発が望まれている。

今回の実験では、リチウムイオン二次電池の充放電中の反応分布解析を行うことを目的として、オペランドでの共焦点 XRD 測定を行った。

### 実験

実験手法確立のため、Li(Ni, Co, Mn)O<sub>2</sub>/正極(NCM) - Graphite/負極からなるラミネート型電池を試験用に作製し、充電と緩和状態の両電極の回折測定を行った。電極は高密度試

料として正極密度3.5 g/cm<sup>3</sup>、負極密度1.7 g/cm<sup>3</sup>、低密度試料として正極密度3.2 g/cm<sup>3</sup>、負極密度1.55 g/cm<sup>3</sup>のものを用意した。電極の厚みは正極が80 μm、負極が81.2 μmとした。

測定装置はSPring-8 BL16XU設置の回折計を使用し、正極はNCM 003面、負極はGraphite 002面の回折線を測定した。回折線の検出には回折計に備え付けのYAP検出器を用いた。X線の入射スリットサイズを20 μm、検出器前の受光スリットサイズを2段とも同様の20 μmとして、試料位置に共焦点領域を作り、回折線の検出サイズを制限することにより、電極厚さ方向の位置分解測定を行った。検出位置は固定となるため、測定箇所の変更は自動ステージで試料を移動させることにより行った。測定は集電箔側、中間、対極側の3点に対して行った。試料からの回折線を用いて厚さ方向の共焦点領域サイズを確認したところ、X線の広がりの影響もありスリットサイズとは異なる40 μmであった。試料周りの概念図をFig. 1に示す。

XRD測定は充電中とその後の緩和中に行い、測定と測定箇所の変更を繰り返す形で実

施した。測定は正極、負極ともに40 μm刻みとした。充電は電位4.2 Vまでの定電流制御で、レートは0.5 C、1 C、2 Cの3条件とし、0.5 Cは高密度試料のみ、1 Cと2 Cは高密度試料と低密度試料を測定した。0.5 Cと1 C充電では正極と負極のそれぞれ厚さ方向3点ずつ、計6点の測定を1回の充電・緩和中に実施し、2 C充電では正極3点と負極3点の測定を2回の充電・緩和に分けて行った。

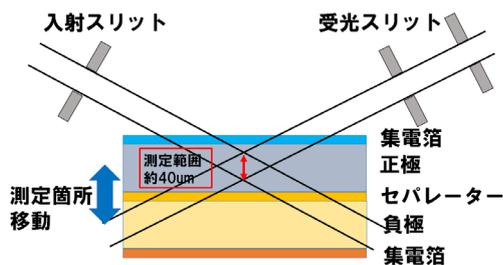


Fig. 1. Principle of a confocal XRD measurement for a Li-ion battery.

結果および考察

測定によって得られた 0.5 C 充電条件での正極 NCM 003 と負極 Graphite 002 の回折ピークの動きを Fig. 2 に示す。正極、負極ともに集電箔側、中間、対極側で同様の挙動が観測された。

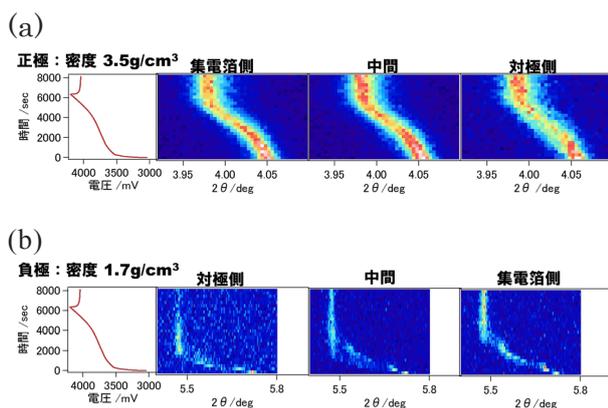


Fig. 2. Time evolution of (a) NCM 003 peak position and (b) Graphite 002 peak position during charge at 0.5C rate.

次に 1 C 充電時の結果を Fig. 3 に示す。測定箇所による正極 NCM 003 ピークの変化に違いが見られ、集電箔側と中間と比較して、

対極側のピークがわずかではあるが早く移動しており、リチウムの脱離速度に厚さ方向の分布が見られる。これは高密度、低密度試料ともに同様の傾向である。負極 Graphite 002 ピークについては、低密度電極では、測定箇所による違いが見られないが、高密度電極では、測定箇所によって移動速度に違いが見られる。リチウムの挿入速度が対極側では早く、離れるほど遅くなる傾向があることを示している。

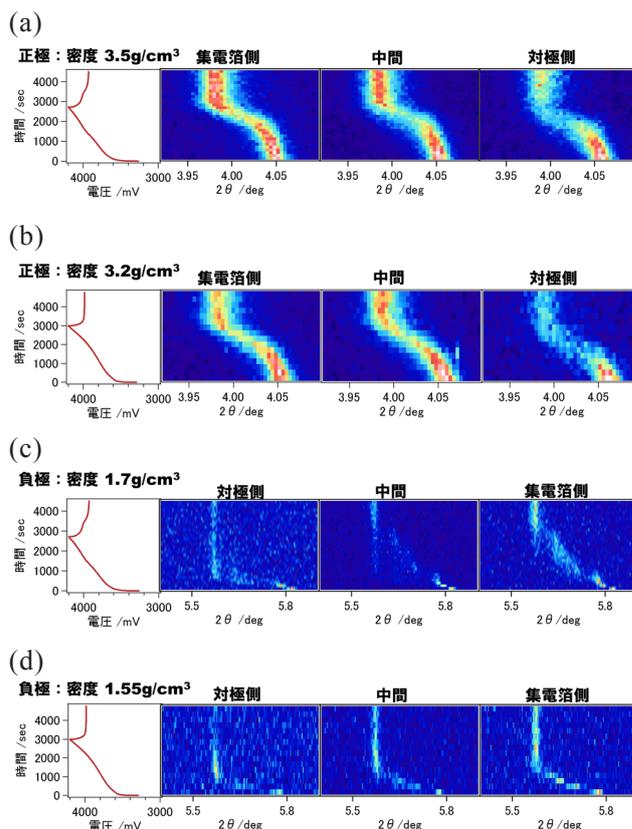


Fig. 3. Time evolution of (a) (b) NCM003 peak position and (c) (d) Graphite002 peak position during charge at 1C rate.

次に 2 C 充電時の結果を Fig. 4 に示す。正極 NCM 003 ピークの変化に違いが見られ、電極密度の比較では、高密度電極の方が全体的にピークの動きが小さい。その中でも集電箔側のピークの動きが、僅かではあるが他の 2 点と比較して小さい。逆に低密度電極では、対極側の方がピークの動きが、他の 2 点と比較して大きい。また、密度による緩和挙動の違いも見られる。高密度と比較して低密度の方が早い緩和挙動となっている。負極

Graphite 002 ピークでは、低密度電極では、1 C 充電時の高密度電極の場合と似た挙動を示し、測定箇所によるリチウム挿入速度の違いが見られた。高密度電極では、すべての位置において複数のピークが存在し、充電深度の違う活物質が存在していることと推定される結果となった。

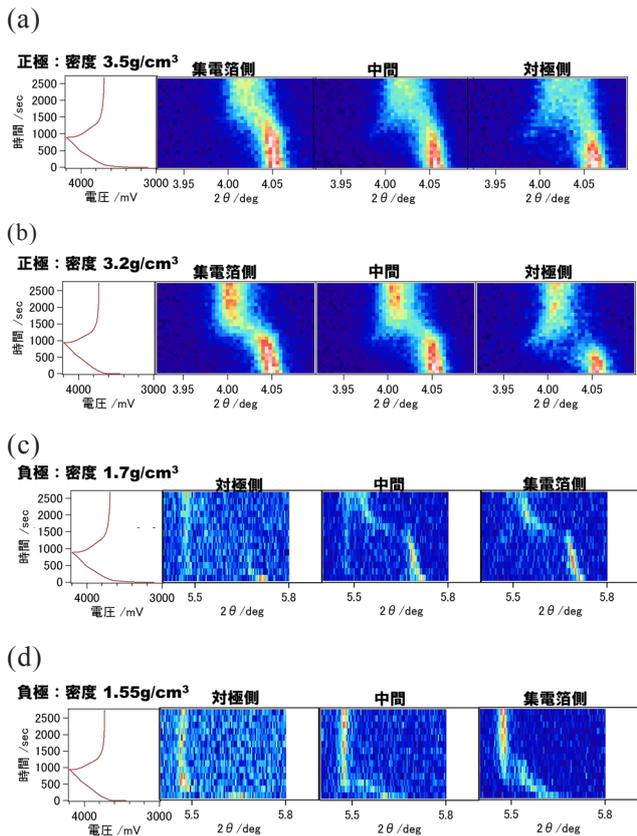


Fig. 4. Time evolution of (a) (b) NCM 003 peak position and (c) (d) Graphite 002 peak position during charge at 2 C rate.

## まとめ

電極密度が異なる試験電極を用いたリチウムイオン二次電池に対して、オペランド共焦点 XRD 測定を実施し、電極内における反応分布の観測を試みた。充放電速度の違い、電極密度の違いにより、異なる反応分布状態を観測することに成功した。この手法は、非破壊・オペランドでの電極反応の解析に有効であることが検証できた。

今後、空間的な分解能、時間分解能を高めることで、より広範な反応分布解析に対応できるように、改良を進める計画である。

## 参考文献

- [1] 菖蒲敬久, 水木純一郎, 鈴木賢治, 鈴木裕士, 桜庭義明, 田中啓介: 材料 **55** (7), 647 (2006).
- [2] Haruno Murayama, Koji Kitada, Katsutoshi Fukuda, Akio Mitsui, Koji Ohara, Hajime Arai, Yoshiharu Uchimoto, Zempachi Ogumi and Eiichiro Matsubara: J. Phys. Chem. C **118**, 20750 (2014).
- [3] 浅田敏広, 高橋洋平, 久保渕啓, 真田貴志, 今井英人: サンビーム年報・成果集 **1**, 48 (2011).
- [4] H Tanida, H Yamashige, Y Orikasa, Y Gogyo, H Arai, Y Uchimoto and Z Ogumi: J. Phys. Chem. C **120** (9), 4739 (2016).
- [5] D. Wiebold et al.: Spectroscopy **30**, 6 (2015).

2015A5392, 2015B5092, 2015B5390  
2016A5091, 2016A5390

BL16XU, BL16B2

## 燃料電池用新規 Pt 系触媒の構造解析及び電子状態計測 Structures and electronic states of new Pt-alloy catalysts for polymer electrolyte fuel cells

青木 誠<sup>1</sup>, 犬飼 潤治<sup>1</sup>, 矢野 啓<sup>1</sup>, 柿沼 克良<sup>1</sup>, 内田 誠<sup>1</sup>, 内田 裕之<sup>1</sup>, 飯山 明裕<sup>1</sup>  
高尾 直樹<sup>2</sup>, 谷田 肇<sup>2</sup>, 与儀 千尋<sup>2</sup>, 松本 匡史<sup>2</sup>, 今井 英人<sup>2</sup>

Makoto Aoki<sup>1</sup>, Junji Inukai<sup>1</sup>, Hiroshi Yano<sup>1</sup>, Katsuyoshi Kakinuma<sup>1</sup>, Makoto Uchida<sup>1</sup>, Hiroyuki Uchida<sup>1</sup>,  
Akihiro Iiyama<sup>1</sup>, Naoki Takao<sup>2</sup>, Hajime Tanida<sup>2</sup>, Chihiro Yogi<sup>2</sup>, Masashi Matsumoto<sup>2</sup>, Hideto Imai<sup>2</sup>

<sup>1</sup>山梨大学, <sup>2</sup>(株)日産アーク

<sup>1</sup>University of Yamanashi, <sup>2</sup>NISSAN ARC LTD.

ナノカプセル法により合成した PtCo 合金触媒と連珠構造を持つ SnO<sub>2</sub>担体の構造について、大型放射光施設 SPring-8 の BL16B2 および BL16XU を使って、XAFS および HAXPES のその場測定を行った。PtCo 合金触媒は、加熱処理を行うことによって Co 酸化物が減少することが XAFS 測定により明らかとなった。Nb をドーピングした SnO<sub>2</sub>担体上に Pt を担持した触媒では、SnO<sub>2</sub>担体に含まれる一部の Sn (2価) が高電位にて Sn (4価) に変化すること、及びその変化に可逆性があることを見出し、この触媒の高電位耐久性の要因の一つを明らかとした。

キーワード：燃料電池, PtCo 合金触媒, セラミック担体

### 背景と研究目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) を搭載した燃料電池自動車の本格普及のためには、低コスト化および性能と耐久性を両立した触媒と担体の開発が重要である。性能向上および低コスト化を実現し得る触媒としては、Ptと遷移金属からなる合金 (Pt-M合金) が注目されており、研究が活発に行われている。また、既存触媒にはカーボン担体を使用されているが、高電位での腐食が問題となるため、新たな高耐久性担体の開発が必要と考えられる。山梨大学は高耐久・高性能・低コストの電極触媒の開発を目指し、新規Pt-M合金触媒およびカーボンに類似した微細構造の一つの“連珠構造”を有する導電性酸化物である SnO<sub>2</sub>担体 (Sb, Nb, Taのいずれかをドーピング) の合成を行っている。合成したPtCo合金触媒およびTaまたはNbをドーピングしたSnO<sub>2</sub>担体のXAFSおよびHAXPES測定を、山梨大学と日産アークが共同で行い、耐久性・性能と構造・電子状

態の関係性を明らかにすることで、更なる高性能・高耐久触媒開発の指針を得ることを目指した。

### 実験

山梨大学で開発されたナノカプセル法を用い[1]、カーボン担体上にPtCoナノ粒子を高分散した。また、化学炎法を用いて[2]、NbまたはTaをドーパントとしたSnO<sub>2</sub>担体を合成し、この担体上にコロイド法[3]を応用してPt微粒子を高分散した。これらの触媒の合成過程における構造および電子状態を理解するために、合成の各段階でXAFS (BL16B2) およびHAXPES (BL16XU) 測定を行った。また、試料に電位を印加して測定を行うことが可能なin situ XAFSセルを用いて0.1 M HClO<sub>4</sub>溶液中での測定を行った。合成の各段階でのXAFS測定は透過法と蛍光法を併用し、溶液中でのXAFS測定は蛍光法を採用した。

## 結果および考察

### 1. PtCo/CB 触媒

ナノカプセル法により、粒径および粒子間距離が非常によくそろった PtCo カーボン担持触媒 (PtCo/CB) を合成することに成功した。ここで、合成過程において N<sub>2</sub> 中で熱処理を行った触媒を PtCo/CB 触媒、H<sub>2</sub> 中で熱処理を行うことで表面に Pt を表面に偏析させた [1,4] (1 原子層相当と推定) 触媒を Pt<sub>1AL</sub>-PtCo/CB、これに Pt をもう 1 原子層被覆させた触媒を Pt<sub>2AL</sub>-PtCo/CB と表記する。合成した触媒はすべて市販触媒に比べて高い酸素還元活性および耐久性を示し、PtCo/CB < Pt<sub>1AL</sub>-PtCo/CB < Pt<sub>2AL</sub>-PtCo/CB の順で触媒活性および耐久性が向上していた [1]。熱処理過程による構造・電子状態変化を解明し高活性の由来を理解するために、N<sub>2</sub> 中と H<sub>2</sub> 中熱処理過程の in-situ XAFS スペクトル測定を行った。Fig. 1 に PtCo/CB 触媒の熱処理過程における Co-K 端の XANES および EXAFS 測定結果を示す。

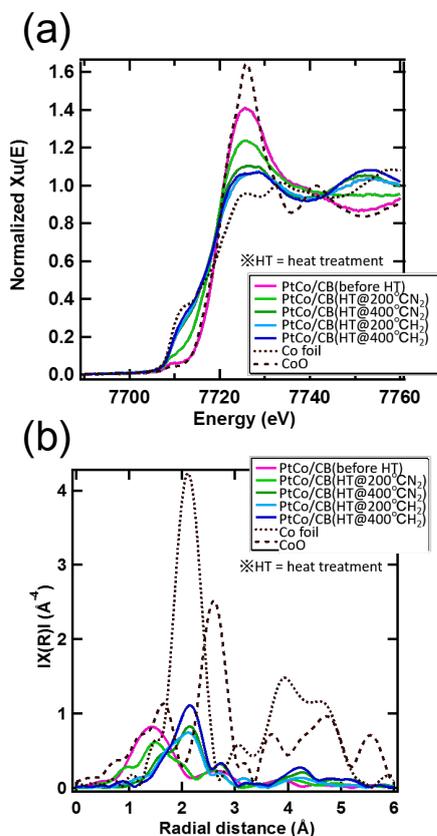
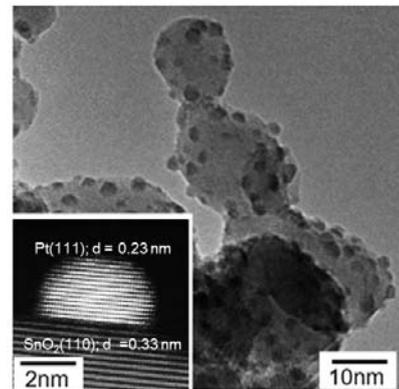


Fig. 1. Co-K edge (a) XANES and (b) EXAFS of PtCo/CB catalysts.

PtCo/CB 触媒のスペクトルは加熱処理を行うことによって CoO から Co foil のスペクトル形状に近づいていた。これは加熱処理により表面の Co 酸化物が減少し、Co メタルに還元されていくことを示している。また、N<sub>2</sub> 中よりも H<sub>2</sub> 中熱処理の方がより Co foil に近づいていることが明らかとなった。この結果から、N<sub>2</sub> 熱処理した PtCo/CB よりも H<sub>2</sub> 熱処理した Pt<sub>1AL</sub>-PtCo/CB の触媒活性が向上していたのは、H<sub>2</sub> 処理によって Co と Pt の空間的な分布 (ナノレベルでの合金構造) が変化したためと考えられる。電子顕微鏡観察などの結果と合わせた、ナノ合金構造の詳細な解析が進行中である。

### 2. SnO<sub>2</sub> 担体

改良コロイド法にて Pt 担持 Nb-SnO<sub>2</sub> (Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> : Pt 粒子径 2.9±0.5 nm (TEM 分析値)、Pt 担持 Ta-SnO<sub>2</sub> (Pt/Ta-SnO<sub>2</sub> : Pt 粒子径 3.1±0.6 nm (TEM 分析値)) を合成した [5]。Pt ナノ粒子は SnO<sub>2</sub> 上に高分散すると共に、SnO<sub>2</sub> の結晶方位を反映し、配向して担持されていた (Fig. 2)。



空気飽和した 0.1 M、HClO<sub>4</sub> 中で回転電極法により触媒活性を評価した。Pt の高分散担持、Pt 粒子径の制御、Pt 担持量の最適化を図ることで Pt/Ta-SnO<sub>2</sub> 及び Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> の酸素還元反応の質量活性 (0.85 V) は、市販 Pt/CB の 1.2 倍になった [6,7]。更に、加速耐久試験 (FCCJ 推奨起動停止サイクル試験 2007 年度版) を行った。Pt/Ta-SnO<sub>2</sub>、Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> の Pt 質量当たりの電気化学的活性表面積 (ECSA) は 1000 サイクル後でも初期値とほ

ば同じに維持され、サイクル寿命は市販 Pt/CB の 300 倍以上大きく、高電位耐久性も確認した。

Pt/Nb-SnO<sub>2</sub> の触媒の電圧印加時における電子状態等を明らかにするため、BL16B2 にて in situ XAFS 測定を行った。Fig. 3 に 0.1 M HClO<sub>4</sub> 中で測定した 0.2 V と 1.2 V での Sn-K のスペクトルを示す。

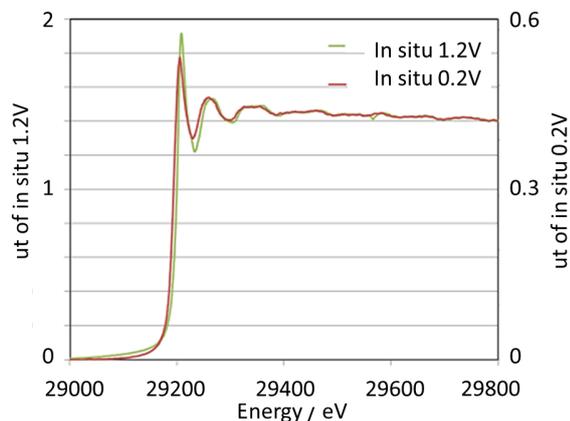


Fig. 3. In situ XAFS (Sn-K) at 0.2 V and 1.2 V for Pt/Nb-SnO<sub>2</sub>.

1.2 V では 0.2 V に比べ Sn-K 吸収が大きくなっており、これは Sn の酸化数が大きくなっていることを示している。この結果から、SnO<sub>2</sub> 相 (担体) に含まれる一部の Sn (2 価) が高電位にて Sn (4 価) に変化することを見出した。酸化スズは 4 価になるほど酸耐性が高くなることから、この触媒の高電位耐久性の要因の一つが明らかになった。

#### まとめ

PtCo 触媒および SnO<sub>2</sub> 担体の in situ XAFS および HAXPES 測定を行い、これらの測定が触媒の高性能・高耐久性の由来を解明する有効な手法であることがわかった。今回得られた結果から、触媒活性および耐久性の向上には、Pt と遷移金属との空間的な分布 (ナノレベルでの合金構造)、および SnO<sub>2</sub> 担体の Sn 酸化数が重要であることが見出され、更なる高性能・高耐久触媒開発の指針を得ることができた。

#### 今後の課題

今回得られた合成の各段階の測定データを

もとにさらに詳細な解析を行い、原子レベルでの合成過程を明らかにする計画である。さらに、電解質溶液中において種々の電位での XAFS 測定や加速耐久試験中の XAFS、HAXPES 測定などを行い、合成した触媒の触媒活性・耐久性向上機構を解明する計画である。

#### 参考文献

- [1] M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk and H. Uchida: *J. Electrochem. Soc.* **163**, F455 (2016).
- [2] K. Kakinuma, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida and M. Watanabe: *Electrochim. Acta* **56**, 2881 (2011).
- [3] M. Watanabe, M. Uchida and S. Motoo: *J. Electroanal. Chem.* **229**, 395 (1987).
- [4] M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura and P. Stonehart: *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2659 (1994).
- [5] K. Kakinuma, Y. Chino, Y. Senoo, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, S. Deki and M. Watanabe: *Electrochim. Acta* **110**, 316 (2013).
- [6] Y. Chino, K. Taniguchi, Y. Senoo, K. Kakinuma, M. Hara, M. Watanabe and M. Uchida: *J. Electrochem. Soc.* **162**, F736 (2015).
- [7] Y. Senoo, K. Taniguchi, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, S. Deki and M. Watanabe: *Electrochem. Commun.* **51**, 37 (2015).

2015B5120, 2016A5120

BL16XU

**硬 X 線光電子分光および in-plane X 線回折による  
固体電解質／正極活物質界面の解析**  
**Study on the Solid Electrolyte/Cathode Active Material Interface Using Hard  
X-ray Photoemission Spectroscopy and In-plane X-ray Diffraction.**

大内 暁, 杉本 裕太, 浅野 哲也, 久米 俊郎  
Saroru Ohuchi, Yuta Sugimoto, Tetsuya Asano, Toshiro Kume

パナソニック株式会社  
Panasonic Corporation

薄膜プロセスにより全固体電池の固体電解質／正極活物質の積層界面を作製し、大型放射光施設 SPring-8 の BL16XU を用いて硬 X 線光電子分光および in-plane X 線回折による解析を行った。その結果、界面ごく近傍のみに両層とは異なる電子状態・結晶構造の存在が確認され、全固体電池の未充放電状態における界面層の自発形成が示唆された。

キーワード : HAXPES、XRD、全固体電池

### 背景と研究目的

近年、可燃性電解液を用いた従来のリチウムイオン二次電池に対し、固体電解質を用いた高い安全性を有する全固体リチウムイオン二次電池（全固体電池）が注目されている。

しかし、全固体電池は正極活物質と固体電解質間の界面抵抗が大きく高速充放電が困難という実用化への課題がある。これに対し抵抗の発生メカニズム解明に向けた界面構造の解析が進められている[1]ものの、未解明な点が多いのが現状である。全固体電池は一般に活物質と固体電解質等の粉末を混合することで作製されるため、界面抵抗の解明には粒子同士の接触界面の解析が必要となり、この解析の困難さがメカニズム解明の妨げとなっている。

そこで、本研究では全固体電池の構成を単純化した平坦な積層界面を薄膜プロセスで作製し、薄膜に適した分析手法である硬 X 線光電子分光（Hard X-ray Photoemission Spectroscopy: HAXPES）および in-plane X 線回折（X-ray diffraction: XRD）を活用することで、界面抵抗の発生メカニズムを解明する

ことを目的とした。

### 実験

#### サンプルの作製

各測定に用いたサンプルの構成を Fig. 1 に示す。アセトンで超音波洗浄した SrTiO<sub>3</sub>(001) 基板上に、正極活物質として層状岩塩構造の LiCoO<sub>2</sub> を、固体電解質として非晶質の LiPON（リン酸リチウム窒化物）を積層した。また、HAXPES 用のサンプルのみ、接地のために導電性の SrRuO<sub>3</sub> 層を LiCoO<sub>2</sub> 層の下に設置した。

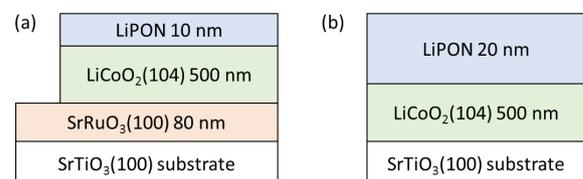


Fig. 1. Schematic of studied samples for (a) HAXPES, (b) in-plane XRD.

SrRuO<sub>3</sub> 層と LiCoO<sub>2</sub> 層は PLD（Pulsed Laser Deposition）法で成膜した。ここで、LiCoO<sub>2</sub> 結晶の最安定面は(001)であり、一般に LiCoO<sub>2</sub> の薄膜成長では(001)配向することが

多い。しかし、Fig. 2に示すように(001)面はLiレイヤーに平行であるため、固体電解質とのLiイオンの授受は困難である。授受が容易な準安定面としては(110)面、(104)面などが知られており、本研究ではSrTiO<sub>3</sub>(001)、SrRuO<sub>3</sub>(001)、LiCoO<sub>2</sub>(104)の格子整合を用いたエピタキシャル成長を行うことにより、ラフネスが数nm以下のフラットなLiCoO<sub>2</sub>(104)配向膜を得た。各層の成膜条件を

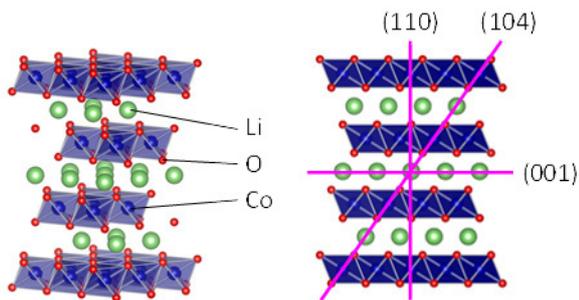


Fig. 2. Crystal structure of LiCoO<sub>2</sub>.

Table. 1. Deposition conditions of PLD.

	SrRuO <sub>3</sub> (001)	LiCoO <sub>2</sub> (104)
レーザー	KrFエキシマレーザー (波長248 nm)	
レーザーエネルギー密度	0.8 J/cm <sup>2</sup>	
レーザーパルス周波数	10 Hz	
ターゲット-サンプル間距離	50 mm	
ターゲット材料	SrRuO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O 15 wt%ドープ LiCoO <sub>2</sub>
基板温度	600 °C	650 °C
ベース圧力	< 5×10 <sup>-3</sup> Pa	
成膜時圧力	7 Pa	1 Pa
導入ガス	O <sub>2</sub>	

LiCoO<sub>2</sub>層の成膜後、トランスファーベッセルを用いて大気曝露することなくRFマグネトロンスパッタ装置に搬入し、LiPONを反応性スパッタリング法で積層した。膜厚はHAXPES用のサンプルは検出深さを考慮し10nm、in-plane XRD用のサンプルは20nmとした。成膜条件をTable. 2に示す。

Table. 2. Deposition conditions of sputtering.

	LiPON
投入電力密度	3 W/cm <sup>2</sup>
ターゲット-サンプル間距離	40 mm
ターゲット材料	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
基板温度	RT
ベース圧力	< 5×10 <sup>-3</sup> Pa
成膜時圧力	1 Pa
導入ガス	N <sub>2</sub>

**HAXPES 測定**

サンプルはトランスファーベッセルで大気曝露することなくBL16XUのHAXPES装置に搬入した。SrRuO<sub>3</sub>層のパッド部とサンプ

ル台を結線し、SrRuO<sub>3</sub>層のフェルミレベルを結合エネルギーの原点とした。入射X線のエネルギーは8keVとし、取り出し角85°~15°の角度分解により検出深さを変えながら、下層のLiCoO<sub>2</sub>からLiPON/LiCoO<sub>2</sub>(104)界面、上層のLiPONに至る化学状態の変化を評価した。

**in-plane XRD 測定**

サンプルは大気曝露することなくArガス雰囲気グローブボックス中でアルミラミネート袋に封入し、袋越しに測定を行った。入射X線のエネルギーは20keVとし、LiCoO<sub>2</sub>の(104)と等価な(0-14)ピーク付近でω<sub>H</sub>/2θ<sub>H</sub>スキャンを行った。入射角を質量密度の大きいLiCoO<sub>2</sub>の臨界角前後に合わせて測定することで、LiCoO<sub>2</sub>のバルクから界面に至る結晶構造の変化を評価した。

**結果**

**HAXPES 測定結果**

85°、30°、15°の各取り出し角におけるO1sのスペクトルをFig. 3に示す。

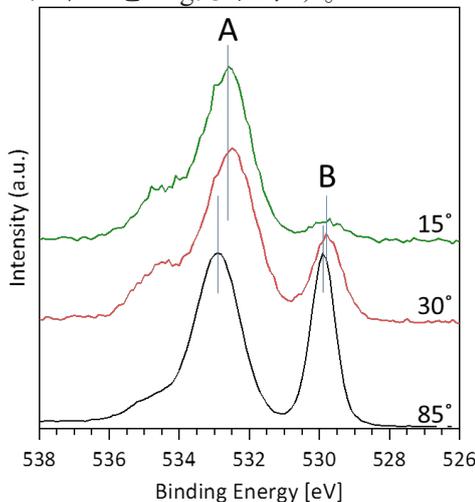


Fig. 3. O 1s angle-resolved HAXPES spectra.

LiPONに帰属されるピーク(図中A)で規格化した。ピークAに対するLiCoO<sub>2</sub>に帰属されるピーク(図中B)の強度は検出深さが浅くなるに従い減少しており、LiPON/LiCoO<sub>2</sub>界面前後を測定していることがわかる。検出深さが浅くなるに従い、ピークAは

0.4 eV、ピーク B は 0.1 eV ほど低エネルギー側にシフトしている。同様のシフトは他の元素や価電子帯のスペクトルでも見られ (図示せず)、このことから、界面に近づくにつれて LiCoO<sub>2</sub> 層はフェルミレベル側に、LiPON 層はその逆側にバンドベンディングしており、LiCoO<sub>2</sub> 層側が正、LiPON 層側が負の電気二重層が存在していると推定される。

各取り出し角における Co 2p のスペクトルを Fig. 4 に示す。2p<sub>3/2</sub> のピークで規格化した。検出深さが浅くなるにつれてスペクトル形状はブロードに変化しており、文献[2]と同様、界面近傍において 3+ よりも小さい価数を持つ Co の存在が推測される。特に図中矢印で示した肩は金属的な Co<sup>0</sup> と考えられ、界面で Co が強く還元されていることが示唆される。

#### in-plane XRD 測定結果

入射角を浅くしていきながら in-plane 測定した結果を Fig. 5 に示す。2θ<sub>H</sub> = 17.8° のピークは LiCoO<sub>2</sub> (0-14)、18.3° のピークは基板の SrTiO<sub>3</sub> (100) である。

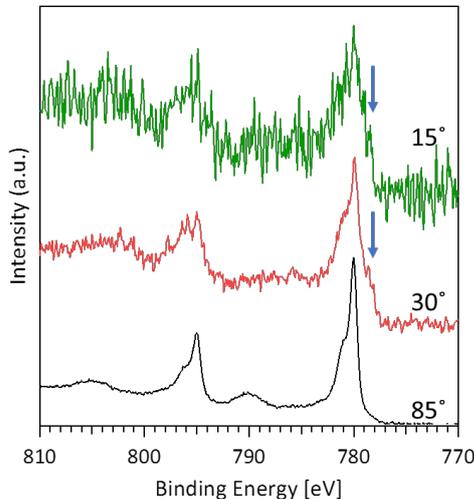


Fig. 4. Co 2p angle-resolved HAXPES spectra.

2θ = 0.35° 以下で SrTiO<sub>3</sub> 基板のピークは消え、この臨界角以下で界面での全反射となる。したがって、0.35° 超のスペクトルは LiCoO<sub>2</sub> 層の全体、0.35° 以下のスペクトルは界面ごく近傍の結晶構造を反映する。

臨界角以下において、図中囲み点線で示すように、(0-14) よりも低角の 17° 付近に弱いピークが出現しており、LiCoO<sub>2</sub> バルクよりも格

子間隔が広い構造が界面ごく近傍に存在していることが示唆される。これが層状だとすれば、X線の侵入深さから膜厚は十数 nm 程度と見積もられる。

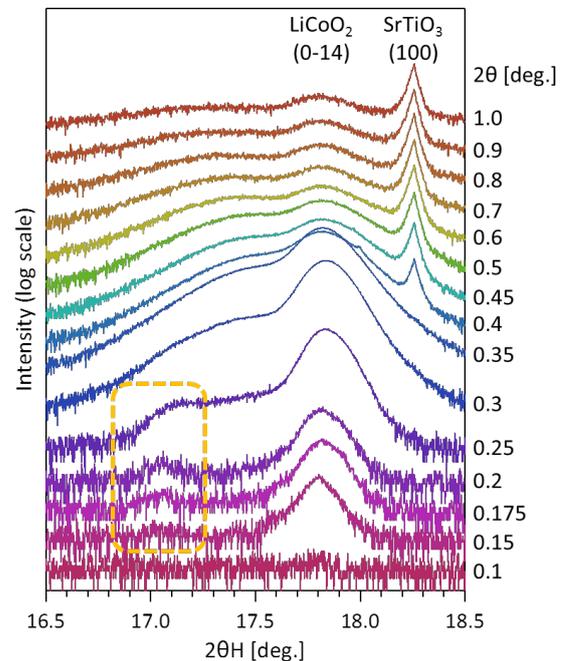


Fig. 5. In-plane XRD spectra around the critical angle of LiCoO<sub>2</sub>.

#### 考察

HAXPES および in-plane XRD の結果から、LiCoO<sub>2</sub> (104) と LiPON の積層界面には、以下の性質を持つ界面層が存在すると推測される。

- LiCoO<sub>2</sub> よりも格子定数大きい。
- Co の価数が LiCoO<sub>2</sub> の 3+ よりも低い。

また、LiCoO<sub>2</sub> 層側が正、LiPON 層側が負の界面電気二重層が発生していると推測される。

これらを説明し得る界面層の構造として、例えば Li イオンが過剰に挿入された Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (x>1) が挙げられる。LiPON の表層よりも LiCoO<sub>2</sub> (104) の表層の方が Li イオンが安定であれば、LiCoO<sub>2</sub> 層側は過剰に Li イオンが挿入され格子間隔が広がり、内在あるいは SrRuO<sub>3</sub> 層からの電子で電荷補償され Co が還元される。一方、LiPON 層側は電子伝導性をほとんど持たないため、Li イオンの欠乏を補償出来ずに負に帯電する。

このようにして、LiCoO<sub>2</sub> よりも格子定数が大きく Co が還元された界面層、および LiPON 層との間の界面電気二重層が形成されると考

えられる。LiCoO<sub>2</sub>とLiPONで構成される全固体電池では、充放電前に既にこの界面層が自発形成され、界面抵抗に何らかの寄与をしていると推察される。

#### 今後の課題と展望

今回は全固体電池の充放電前の固体電解質／正極活物質界面を模したサンプルを測定したが、今後は特に in-plane XRD では実際に動作する薄膜電池を作製し、駆動させながら界面構造の変化を解析する予定である。今回存在が示唆された界面層が、充放電でどのように変化し、どのように界面抵抗に関与するのかを解明できれば、界面の低抵抗化への指針が得られ、全固体電池の早期実用化に繋がることが期待される。

#### 参考文献

- [1] S.Wenzel et al.: Solid Stat. Ion. **278**, 98 (2015).
- [2] S. Jacke et al.: Ionics **16**, 769 (2010).

2015B5420,2016A5420

BL16B2

## Pd 含有多孔質材料の X 線吸収微細構造 測定 XAFS Measurement of the Pd-containing Porous Materials

上野 巖, 小林 信幸, 畑 秀樹, 米住 元匡, 山田 周吾, 黒岡 和巳

Iwao Ueno, Nobuyuki Kobayashi, Hideki Hata, Motomasa Yonezumi, Syugo Yamada, Kazumi Kurooka

パナソニック株式会社  
Panasonic Corporation

大量の水素を安定的に安価で貯蔵する技術開発が望まれており、我々は、水素貯蔵ができる新規 Pd 含有材料の開発を行っている。今回、本材料の水素貯蔵メカニズムについて、金属 Pd よりも水素貯蔵量が多い Pd 含有ゼオライト (4A、13X) と比較として Pd 含有活性炭への水素の貯蔵による構造変化を、Pd-K 端の X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行うことによって評価した。

今回の実験では、Pd 含有ゼオライト (4A、13X) では、Na とイオン交換した Pd は、Pd-O としてゼオライト中に存在し、水素暴露によって Pd-O が還元されナノ Pd 粒子になっているが、Pd 含有活性炭では、イオン交換が起こらないため、活性炭表面に PdCl<sub>2</sub>、金属 Pd として析出していることがわかり、水素吸着の仕方は、Pd 含有ゼオライトは化学吸着がメインであるのに対して、Pd 含有活性炭は物理吸着がメインであることがわかった。また、イオン交換時にゼオライト骨格が壊れており、水素吸着におけるゼオライトの効果はないと考えられ、水素量貯蔵量増加はナノ Pd 粒子の効果によるものと考えられる。

キーワード：XAFS、Pd、水素貯蔵、ゼオライト、活性炭

### 背景と研究目的

再生可能エネルギーで発電した電力での水の電気分解や人工光合成によって製造された水素を燃料電池車 (FCV) や家庭用電源 (エネファーム) への応用は、究極の CO<sub>2</sub> フリーのエネルギー技術として世界中で注目されている [1]。この実現のためには安全な水素の大量貯蔵技術が必要不可欠であり、再生可能エネルギーの弱点である不安定さを克服できる最も重要な必須技術の一つである。例えば、現在市販の燃料電池車では 70 MPa という非常に高圧の大型水素ボンベに水素を貯蔵している。ここに水素を大量に貯蔵できる水素貯蔵材料を搭載できれば、水素ボンベの圧力、容積を大幅に低減でき、安全性と居住性の飛躍的向上が期待される。

現在は、水素吸蔵合金の他に、圧縮・液化、

水素化物への変換、金属有機構造体 (MOF) などが研究・開発されている。代表的な MgNi 系水素吸蔵合金の水素貯蔵量は 3.6wt% とかなりの水素貯蔵量を持つが、その放出温度は 300°C と高く、実用化には水素取り出しに工夫が必要となる [2]。

我々は、熱安定性と化学安定性に優れ、MOF と同等またはそれ以上の特性を発揮する無機材料の開発を目指しており、これまでに独自の複合化技術によって、金属 Pd に比べて 5~6 倍もの水素を貯蔵し、しかも常圧において 50°C 程度から放出開始する、市販のゼオライト 4A と Pd イオンを複合化した新材料を発見した [3]。しかしながら、その水素吸着放出メカニズムが明らかではない。そこで、各種多孔質材料に Pd を含有させた材料の XAFS 測定を行うことで、Pd の構造変化を調

べる。

**実験**

測定試料は、ゼオライト(4A、13X)、活性炭をPdCl<sub>2</sub>またはPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液中で攪拌し、それぞれPdを約5wt%導入した試料を水素雰囲気中に暴露した前後の試料と、標準試料として金属Pd、PdO、PdCl<sub>2</sub>である。フویل状の金属Pd以外の試料は、錠剤成型し測定に供した。

XAFS実験は、SPring-8 BL16B2で実施した。

実験条件は、

分析法：透過XAFS法

分光結晶：Si(311)面

ミラー角：2 mrad

ビームサイズ：1 mm×2 mm

である。

**結果および考察**

Fig. 1に各種試料のPd-K吸収端近傍のX線吸収端スペクトル(XANES領域)を示す。

Pd含有ゼオライトは4A、13Xともに水素雰囲気中に暴露することで、Pdの還元が起こっているが、Pd含有活性炭は、還元が起こっていないことがわかった。

Fig. 2に各種試料の動径構造関数を示す。Pd含有ゼオライトの水素暴露前の動径分布はPdOに似ているが、Pd-Oのみで、Pd-O-Pdは認められなかった。このことから、水素暴露前のPd含有ゼオライトは、ゼオライトのNaとイオン交換したPdにOが付いていると考えられる。このPd-Oが水素暴露により消失し、Pd-Pdに変化していると考えられる。一方、Pd含有活性炭の水素暴露前の動径分布は、Pd-ClとPd-Pdの2つのピークが認められる。水素暴露により、これらのピークの形状はほとんど変化することなく、わずかにPd-Clが減少しPd-Pdが増える程度であった。このことから、Pd含有活性炭のPdは水素暴露による構造変化はほとんど起こっていないと考えられる。

以上より、

1. Pd含有ゼオライトでは、Pd導入に用いたPdCl<sub>2</sub>がゼオライトのNaとイオン交換したのち酸化されてPd-Oになっている。
2. Pd含有活性炭では、イオン交換が起こらないため、活性炭表面にPdCl<sub>2</sub>、金属Pdとし

て析出している。

と考えられ、水素吸着の仕方は、Pd含有ゼオライトは化学吸着がメインであるのに対して、Pd含有活性炭は物理吸着がメインであると考えられる。

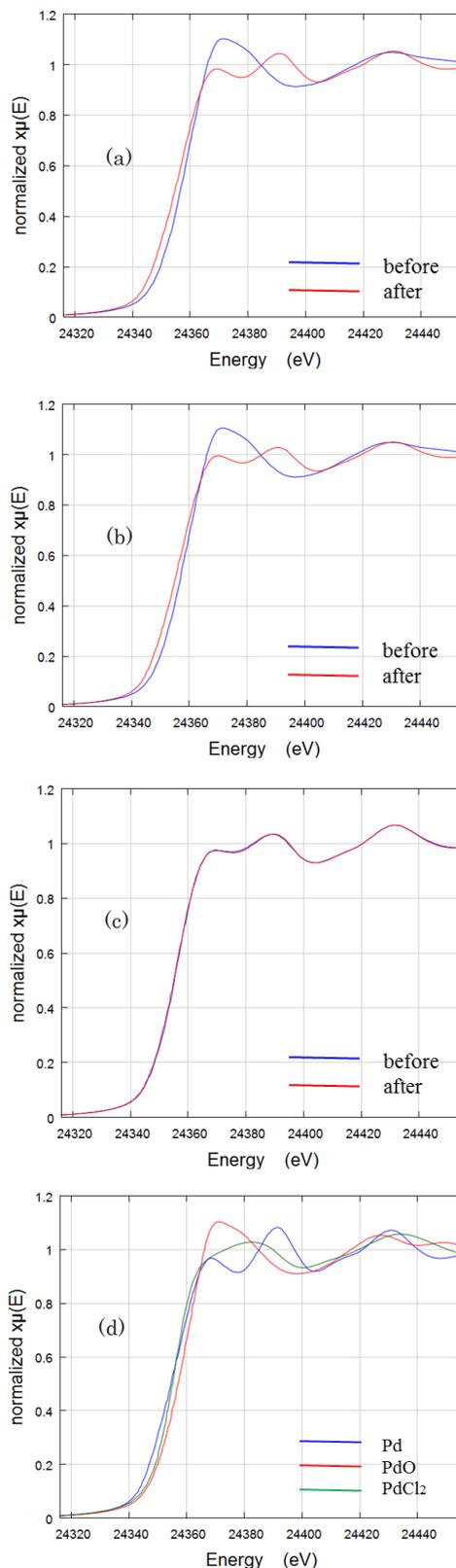


Fig. 1. Pd K-edge XANES spectra (a)Pd\_zeolite(4A), (b)Pd\_zeolite(13X), (c)activated coal, (d)standard sample

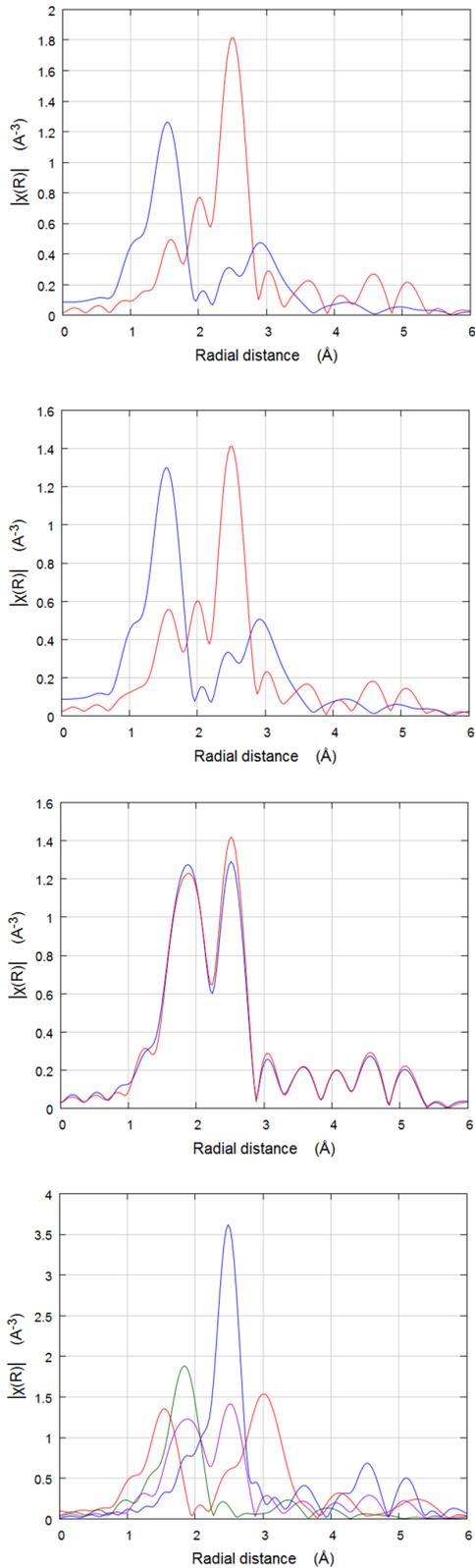


Fig. 2. Radial distribution functions from XAFS.

(a)Pd\_zeolite(4A), (b)Pd\_zeolite(13X),  
(c)activated coal, (d)standard sample

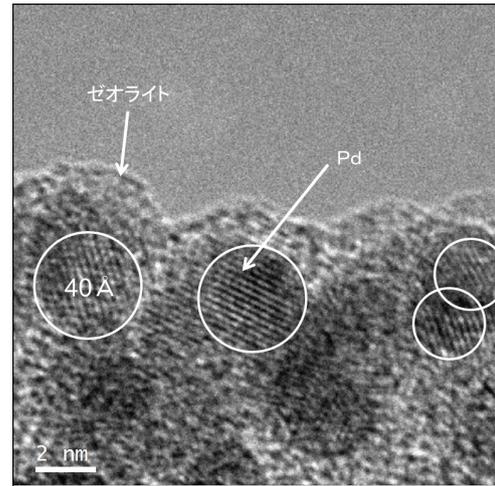


Fig. 3. TEM image of Pd\_zeolite after H<sub>2</sub> gas treatment.

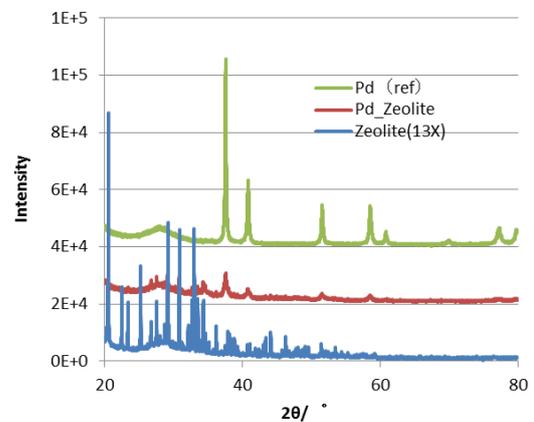


Fig. 4. XRD results.

Fig. 3 に水素貯蔵後の Pd 含有ゼオライト(13X)の TEM 観察結果を示す。

Fig. 3 からわかるように、約 40 Å の Pd ナノクラスターが形成されていた。ゼオライト(13X)の細孔サイズは、13 Å なので、細孔よりも大きなクラスターが形成されていることから、Na と Pd をイオン交換時か、水素貯蔵により、水素貯蔵により、ゼオライトの骨格構造が崩れていることが予想されたため、Fig. 4 に示すように XRD の測定を実施したところ、イオン交換時にゼオライト骨格が崩れていることが確認でき、今回の試料では、ゼオライト骨格が崩れた状態、すなわち細孔がつぶれた状態であった可能性がある。水素吸蔵におけるゼオライトの効果はないと考えられ、水素量貯蔵量増加はナノ Pd 粒子の効果によると考える。

## 今後の課題

本実験で、Pd 含有ゼオライトへの水素貯蔵が、ナノ Pd への化学吸着によることがわかった。また、今回用いた試料では、ゼオライトの細孔が潰れている可能性が高く、スピルオーバーや、細孔効果が無かった可能性が高く、金属 Pd に比べ、Pd 含有ゼオライトの水素貯蔵量が多い理由は、Pd のナノ化の効果と考えられる。

今後、ゼオライト骨格が壊れない合成法を検討するとともに、in-situ XAFS 測定などにより、水素放出時の構造変化の観察や、透過型電子顕微鏡 (TEM)、X 線回折 (XRD)、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) も併せて行うことで、水素貯蔵のメカニズムと貯蔵量増加の検討を進める。

## 謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られたものです。

## 参考文献

- [1] 西宮伸幸: 水素エネルギーシステム 37 (4), 348 (2012).
- [2] 東馬秀夫: まてりあ 38 (6), 493 (1999).
- [3] 特願 2015-051157 号公報.

2014B5100、2015A5100  
2015B5100

BL16XU

## 結像型硬 X 線磁気円二色性顕微鏡の開発 Development of hard X-ray magnetic-circular dichroism imaging microscope

上田 和浩, 米山 明男, 菅原 昭

Kazuhiro UEDA, Akio YONEYAMA and Akira SUGAWARA

株式会社日立製作所

Hitachi Ltd.

X 線磁気円二色性顕微鏡は、高空間分解能で元素別の磁化を計測する技術である。ネオジム磁石の微小領域での磁化反転過程を明らかにすることを目的に高空間分解能、高速撮像型の硬 X 線磁気円二色性顕微鏡として、フレネル・ゾーン・プレートを対物レンズとした結像型硬 X 線磁気円二色性顕微鏡を開発した。開発した顕微鏡を用いて、 $27 \times 27 \mu\text{m}$ 、厚さ  $5 \mu\text{m}$  の焼結ネオジム磁石試料を透過観察した結果、ドリフトを補正することで、空間分解能  $0.25 \mu\text{m}$ 、測定時間 3 時間以下で、面直方向に磁化容易軸をもつ磁性体が示すメイズ磁区構造に似た磁区構造が明瞭に得られた。

キーワード : X 線磁気円二色性, XMCD, FZP, 結像型 X 線顕微鏡, ネオジム磁石, Nd-Fe-B

### 背景と研究目的

持続可能な社会の実現には、電動機(モータ)の省エネルギー化は重要である。その実現には、エネルギー積の大きな永久磁石材料の開発が求められている。これまでの磁石材料開発には、振動試料型磁力計(VSM)が用いられてきた。VSM で測定できる磁化情報はバルク試料に関してのみのため、微量、微小域の磁気情報を得ることはできなかった。近年、高輝度放射光の登場により、X 線磁気円二色性(X-ray magnetic-circular dichroism: XMCD)を用いた磁気計測技術が実用化された。XMCD は試料を構成する個々の元素の磁性に関する情報を与える分光法であり、外部磁場に影響されることなく、X 線の照射領域の磁気情報だけが測定できる、Photon in-Photon out の性質に特徴がある。このため、試料走査型集光 X 線顕微鏡と外部磁場印加装置を組み合わせた走査型 X 線磁気顕微鏡は、微量、微小領域の元素別磁気情報を磁場中の試料から得ることが可能な顕微鏡技術として、高空間分解能化、外部磁場の強磁場化が進められている[1-3]。

軟 X 線 XMCD は、その X 線透過能の低さから、真空中に保持した試料の表面の磁気情報しか検出できない。硬 X 線 XMCD (HXMCD)は、試料を大気中に保持した状態で自然酸化膜や保護膜を通した内部の磁気情報を計測できることから、より磁石の使用環境に近い状態で磁気計測できることに特徴がある。そこで我々は、保磁力の大きなネオジム磁石の開発に資するため、走査型硬 X 線磁気顕微鏡を活用し、ネオジム磁石中の析出物や Nd-Fe-B 微結晶の元素識別磁気ヒステリシス(Element specific magnetic hysteresis: ESMH)測定を通し、ネオジム焼結磁石の元素識別磁化反転分布像を測定してきた[4-6]。最近になり、ネオジム焼結磁石の材料組織に関して、従来、非磁性と考えられていた粒界相が Fe リッチの強磁性層であることが報告されている[7-9]。このことから粒界の磁化や粒間磁気結合の大きさ、析出物の磁化等の微小領域の磁性を知ることは、ネオジム磁石の保磁力発現を理解する上で重要であることがわかる。

しかし、走査型硬 X 線磁気顕微鏡で、ネオジム磁石の粒界近傍や粒界析出物の ESMH を

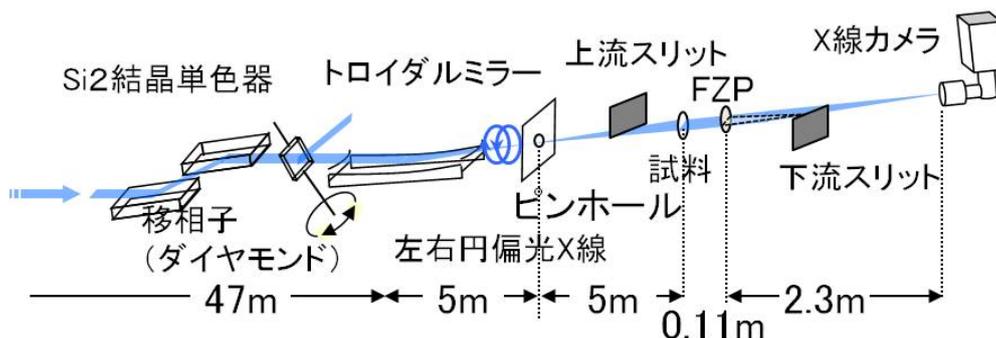


Fig. 1. Schematic drawing of hard X-ray magnetic-circular dichroism (HXMCD) imaging microscope at BL16XU of SPring-8.

計測するためには、長測定時間が必要であり、試料および光学系のドリフトが発生する。このため、サブミクロン以下の分解能でのHXMCD測定は困難になっていた。また磁化反転過程を観察するには、一度に高空間分解能磁区像を撮影する必要がある。このような目的に、走査型HXMCD顕微鏡は対応できない。

X線顕微鏡技術としては、集光光学系を用いる走査型顕微鏡法の他に、X線レンズを用いる結像型顕微鏡法がある。X線は、物質に対する屈折率が1より僅かに小さいため、通常の屈折レンズを用いることはできない。そのため結像型X線顕微鏡用の光学系では、X線レンズとしてフレネル・ゾーン・プレート (Fresnel Zone Plate: FZP) という回折を用いた光学素子を用いる。HXMCD計測可能なビームラインには、集光X線を用いた走査型顕微鏡が設置されており、結像型顕微鏡でHXMCDを測定できるビームラインは無い。そこでFZPを用いた結像型硬X線顕微鏡でHXMCDを測定し、高空間分解能磁気測定が可能か検討を進めた。

本稿では、開発した結像型HXMCD顕微鏡の性能と、Nd-Fe-B焼結磁石のHXMCD像を測定した結果を報告する。

### 結像型HXMCD顕微鏡

Fig. 1にSPring-8 BL16XUに構築した結像型HXMCD顕微鏡の概略を示した。入射X線は、アンジュレータ光源で発生したX線を2結晶分光器により6.721 keVに単色化して用いた。

6.721 keVのX線はNd-L<sub>2</sub>吸収端のHXMCDが最大となるエネルギーである。単色化されたX線の偏光は、光学ハッチ内に設置されているダイヤモンド位相子により円偏光化された。円偏光化された単色X線はRhコートされた前置集光鏡 (トロイダルミラー) に5 mradの視斜角で入射し、全反射された後、試料に照射した。また、透過像の結像に用いるFZPの1次回折像と-1次回折像がX線カメラ上で重畳しないようにするため、上流スリットでFZPの上半分を隠し、下流スリットで下半分を隠した。これにより、FZPの1次回折像のみがX線カメラ上に結像される[10]。

対物レンズとして用いたFZPは、Ta厚1.5 μm、最外輪帯幅150 nmのNTT-AT製ATN-FZP150/123である。6.7 keVでの焦点距離は、101 mmである。FZPの1次回折光に関する回折限界分解能 (レイリー限界) Δは、FZPの最外輪帯幅をδr<sub>n</sub>とすると、

$$\Delta = 1.22 \delta r_n. \quad (\text{式1})$$

と表される。最外輪帯幅150 nmのFZPの場合、0.183 μmである。

X線カメラは、蛍光体、顕微光学レンズ系 (倍率10倍)、CMOSカメラで構成されており、1画素のサイズは0.65 μmである。また試料-カメラ間が2.3 mのため、結像光学系の倍率は20.9倍となり、最終的なX線カメラの1画素のサイズは0.031 μmである。

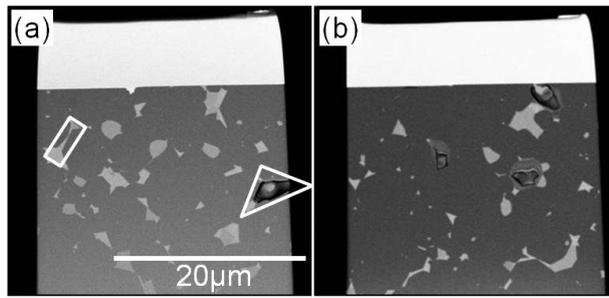


Fig. 2. (a) a front and (b) a rear surface SEM images of a Nd-Fe-B sintered magnet sample.

### 実験

結像型 X 線顕微鏡の空間分解能評価には、NTT-AT 製の X 線テストチャート XRESO-100 を用いた。

磁化分布像測定用の試料は、日立金属(株)の NMX-53 相当のネオジウム焼結磁石から、(株)日立ハイテクノロジーズ製 NB5000 FIB 装置を用いて、 $27 \times 27 \mu\text{m}$ 、 $t=5 \mu\text{m}$  の薄片を切り出し、TEM 用 Cu メッシュ上に固定したものを準備した。HXMCD は、入射 X 線の進行方向への磁化の射影成分を検出するため、試料の厚さ方向を磁化容易軸方向とした。試料の SEM 像を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) は試料の表面、Fig. 2(b) は裏面の SEM 像である。試料像に見られる明るい領域（例えば、四角で囲った領域）は表面に出ている析出物であり、三角形で囲って示した領域は析出物が欠落した部分である。表面と裏面ではほぼ同じ位置に析出物が見られないことから、試料厚み方向に 1 個の析出物が貫通して存在していないと考えられる。

現在の SPring-8 の X 線強度では、ワンショットで HXMCD 像を得ることは困難である。そこで今回は、Fig. 3 に示す測定アルゴリズムに従って計測し、HXMCD 像を演算した。視野を 2 分割し、左を視野 A、右を視野 B とする。視野 A に試料がある状態で左回り円偏光(ヘリシティ;+)条件にて、視野全体の画像を撮る(Fig. 3(a))。この画像には視野 A の試料像  $I_1^{A+}$  と、視野 B のバックグラウンド像  $I_0^{B+}$  が含まれている。次に右回り円偏光(ヘリシティ;-)条件にて、視野全体の画像を撮る(Fig. 3(b))。この画像には視野 A の試料像  $I_1^{A-}$  と、

視野 B のバックグラウンド像  $I_0^{B-}$  が含まれている。更に視野 B に試料を移動させ、左回り円偏光(ヘリシティ;+)条件と右回り円偏光(ヘリシティ;-)条件で、視野全体の画像をそれぞれ撮る (Fig. 3(c), (d))。得られた画像からは、視野 B の試料像  $I_1^{B+}$ 、像  $I_1^{B-}$  と視野 A のバックグラウンド像  $I_0^{A+}$ 、 $I_0^{A-}$  が得られる。シーケンスの最初に戻り、これを十分な露出時間になるまで繰り返す。この方法は、一度の撮影で片方の視野で試料をもう片方で背景を同時に撮影しているため、試料像と背景を交互に撮影するよりもトータルの露光時間を半分にすることができる。また試料像と背景を繰り返し撮影しているため、入射 X 線強度の分布変化も規格化可能である。

次に各画像を視野 A と視野 B に分割し、(式 2)に従ってループ毎に画像演算する。 $t$  は試料膜厚を、 $\mu$  は試料の線吸収係数をそれぞれ表す。上付き文字の±は円偏光のヘリシティを、A、B は視野を表す。

$$\mu^{A\pm} \cdot t = -\ln \left[ \frac{I_1^{A\pm}}{I_0^{A\pm}} \right], \quad \mu^{B\pm} \cdot t = -\ln \left[ \frac{I_1^{B\pm}}{I_0^{B\pm}} \right]. \quad (\text{式 2})$$

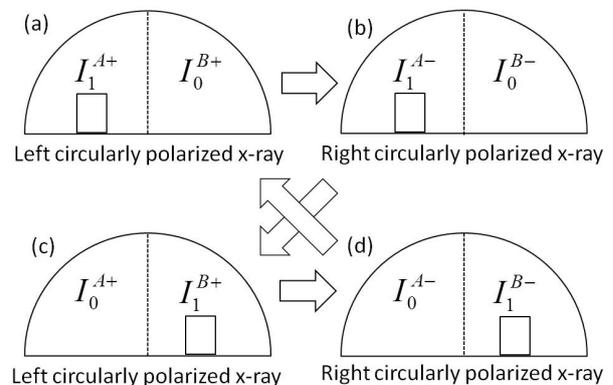


Fig. 3. HXMCD was calculated from four images which were measured by transmission hard X-ray microscope. The images were measured by changing the helicity and the sample position. Since the sample and the background are taken at the same time, the exposure time is halved compared with the case where the sample and the background are alternately photographed. Also, since the sample image and the background are repeatedly photographed, the distribution change of the incident X-ray intensity can also be normalized.

得られた試料像のドリフトを補正し、視野 A と視野 B の同じ偏光状態の画像を加算する。左右円偏光像を加算すると、 $\mu \cdot t$  に対応する試料吸収像が得られ、(式 3)に従って画像演算することで、HXMCD 像が得られる。

$$\frac{\Delta\mu_{HXMCD}}{\mu} = \sum \left( \frac{\mu^{A+} \cdot t - \mu^{A-} \cdot t + \mu^{B+} \cdot t - \mu^{B-} \cdot t}{\mu^{A+} \cdot t + \mu^{A-} \cdot t + \mu^{B+} \cdot t + \mu^{B-} \cdot t} \right) \quad (式 3)$$

**結果および考察**

最初に、結像型硬X線顕微鏡としての空間分解能をX線テストチャートで評価した。Fig. 4(a)は、0.2  $\mu\text{m}$ 幅のライン&スペース(L&S)像であり、Fig. 4(b)は0.1  $\mu\text{m}$ 幅のL&S像である。0.2  $\mu\text{m}$ のパターンは、縦横ともに解像しているが、0.1  $\mu\text{m}$ のパターンは解像していない。分解能が、FZPの空間分解能と矛盾していないことが確認できた。

次にNd-Fe-B薄片試料の透過X線強度を測定し、露出時間を決定した。本光学系において、X線カメラが飽和しない露光時間は200秒であった。十分なS/NでXMCDを測定するために、実験条件を200秒露光、13ループ（1ループ：Fig. 2に示した4画像取得）とした（トータルの測定時間は2.9時間）。同様のHXMCD像を走査型硬X線磁気顕微鏡で得るには、0.031  $\mu\text{m}$ ステップ送りで、870 x 870点のマップ測定が必要であり、試料走査時間を含めた

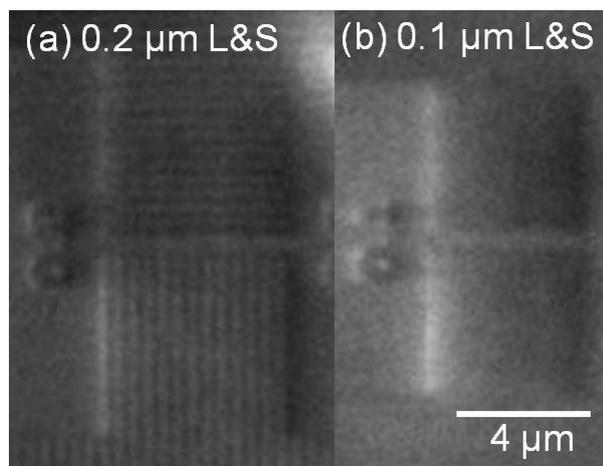


Fig. 4. Magnified images obtain by the imaging transmission hard X-ray microscope (THXM) of (a) a 0.2  $\mu\text{m}$  line-and-space pattern and (b) a 0.1  $\mu\text{m}$  line-and-space pattern.

測定時間を1秒/点としても測定時間は210時間となる。

Fig. 5(a) は、200秒露光、13ループで取得した52枚（視野A; 26枚、視野B; 26枚）の画像をドリフト補正し、積算したNd-L<sub>2</sub> 吸収端の吸収像( $\mu \cdot t$ 像)である。試料中の明るい領域（例えば、四角で囲った領域）は、Ndリッチ粒界相である。Fig. 2(a)に見られた析出物が欠落した部分を、Fig. 5(a)にも示した。

Fig. 5(b) は、26枚（視野A; 13枚、視野B; 13枚）の左回り円偏光の画像と右回り円偏光の26枚の画像を(式3)に従い画像演算し、積算したNd-L<sub>2</sub> 吸収端のHXMCD像であり、カラースケールは、赤(-)～白(0)～青(+)で表示した。Fig. 5(b)には垂直磁化膜試料に見られるメイズ磁区のような磁区構造が明瞭に観察できた。Fig. 2(a)、Fig. 5(a)で観察された、析出物が欠落した部分をFig. 5(b)でも、三角形で囲って示した。周囲との像コントラストとしての違いは見えないことから、(式2)に従って、膜厚の影響が除去できていることが分か

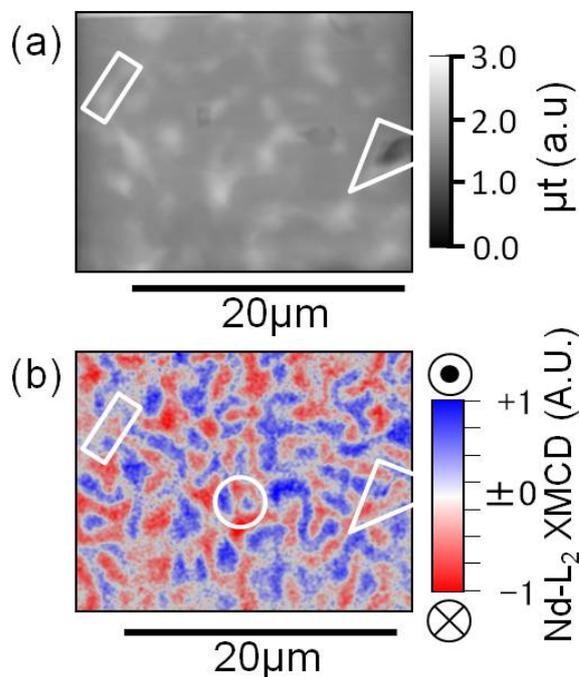


Fig. 5. Magnified images measure of Nd-Fe-B sintered magnet sample by (a) a THXM and (b) a HXMCD microscope. The image (a) is ( $\mu \cdot t$ ) absorption map at Nd-L<sub>2</sub> edge. The image (b) is HXMCD map at the Nd-L<sub>2</sub> edge. The exposure time of (b) image was 10400 sec.

る。また、Fig. 2(a)、Fig. 5(a)において四角で囲った析出物の領域をFig. 5(b)でも同様に示した。X線の透過パス中に析出物以外にNd-Fe-B結晶が含まれているため、HXMCDが完全に0となっていなかった。また、Fig. 5(b)中の丸で囲った領域は赤の領域に小さい青の領域が孤立して存在している。この領域の縦方向の大きさは0.6  $\mu\text{m}$ であった。測定試料は視野Aと視野Bの間を往復しており、その試料位置の合わせも含め、ドリフト補正が良好に機能していることが確認できた。

最後に、試料の左側エッジを用いて、ドリフト補正後の顕微鏡像の分解能を評価した。透過X線顕微鏡の場合、エッジプロファイルとして、透過X線強度を用いる。しかし、HXMCD像では、 $(\mu \cdot t)$ 像の差分像を用いることから、分解能評価にも $(\mu \cdot t)$ 像のエッジプロファイルを用いた。測定した52枚の透過像を $(\mu \cdot t)$ 像に変換した後、試料左側エッジを上下に積分して、試料エッジの強度プロファイルとし、各点での平均強度を求めた。その結果をFig. 6に●で、その微分プロファイルを示した。Fig. 6中に、分解能評価に用いた試料エッジ部分のX線顕微鏡像の内の1枚を合わせて示した。分解能を示す微分プロファイルの半値幅(Full width half maximum: FWHM)は、

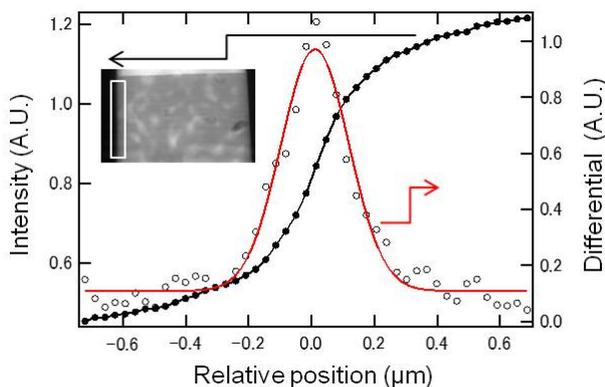


Fig. 6. Analyzed sample edge response (dots). Open circles show differential curve from the measurement. The solid line of red shows fitted curve with a gauss function. The full width half maximum (FWHM) that corresponds to the spatial resolution of the HXMCD microscope was evaluated to be 0.25  $\mu\text{m}$ .

微分プロファイルをガウス関数でフィッティングして求めた。得られた半値幅は、0.25  $\mu\text{m}$ であった。この結果から、ドリフト補正後の結像型HXMCD顕微鏡の空間分解能は0.25  $\mu\text{m}$ と言える。

以上の結果より、開発した結像型HXMCD顕微鏡は、膜厚5  $\mu\text{m}$ のNd-Fe-B焼結磁石からのNd-L<sub>2</sub>吸収端透過HXMCD観察を3時間以内で可能であること、その空間分解能が、ドリフト補正をした状態で0.25  $\mu\text{m}$ であることが分かった。測定したNd-Fe-B焼結磁石のHXMCD像は、メイズ磁区のような磁区構造が明瞭に観察された。

### 今後の課題

結像型HXMCD顕微鏡により、透過磁区構造が観察可能であることを明らかにした。次に、外部磁場の印加・掃引機能を付加した結像型硬X線磁気顕微鏡を開発し、結晶粒界近傍でのESMH測定を進め、結晶粒界での元素分布が磁化反転に与える影響の解明を進める。

結像型HXMCD顕微鏡は、放射光源の輝度が高くなれば、ワンショットで磁区観察が可能となる技術である。次世代放射光光源では、ネオジム磁石の磁化反転過程の高速撮影が可能になることが期待でき、ネオジム磁石の保磁力発現の理解が進むと考えている。

### 参考文献

- [1] K. Ono, T. Araki, M. Yano, N. Miyamoto, T. Shoji, A. Kato, A. Manabe, H. Nozaki, Y. Kaneko and J. Raabe: IEEE Transactions on Magnetics **47**, 2672 (2011).
- [2] T. Nakamura, M. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 021006 (2013).
- [3] M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto and T. Ishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L1488 (1998).
- [4] K. Ueda, A. Nambu, A. Yoneyama, A. Sugawara, S. Heike, T. Hashizume, H. Suzuki and M. Komuro: Appl. Phys. Lett. **97**, 022510 (2010).
- [5] A. Sugawara, K. Ueda, T. Nakayama, N. Lee

- and H. Yamamoto: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 425001 (2016).
- [6] K. Ueda, A. Yoneyama, A. Nambu and A. Sugawara: *SUNBEAM Annual Report with Research Results* **5**, 45 (2015).
- [7] T. Nakamura, A. Yasui, Y. Kotani, T. Fukagawa, T. Nishiuchi, H. Iwai, T. Akiya, T. Ohkubo, Y. Gohda, K. Hono and S. Hirosawa, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 202404 (2014).
- [8] Y. Murakami, T. Tanigaki, T. Sasaki, Y. Takeno, H. S. Park, T. Matsuda, T. Ohkubo, K. Hono and D. Shindo: *Acta Mater.* **71**, 370 (2014).
- [9] T. Kohashi, K. Motai, T. Nishiuchi and S. Hirosawa: *Appl. Phys. Lett.* **104**, 232408 (2014).
- [10] Y. Kagoshima, T. Ibuki, Y. Yokoyama, K. Takagi, Y. Tsusaka and J. Matui: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 412 (2002).

2014B5400,2015A5400,2015B5400  
2016A5400

BL16B2

## スキヤントポグラフィー法を用いた SiC ウェハの 定量的な結晶歪みの評価 Quantitative analysis of crystal distortions in SiC wafers using scanning X- ray topography

米山 明男, 横山 夏樹, 山田 廉一  
Akio Yoneyama, Natsuki Yokoyama, and Renichi Yamada

株式会社日立製作所  
Hitachi Ltd.

次世代パワーデバイスの材料である炭化ケイ素(SiC) の結晶欠陥や歪みの非破壊かつ定量的な評価法の構築を目的として、放射光を用いたX線スキヤントポグラフィー法を新たに開発した。本法は、試料をブラッグ角近傍で微小回転して得た複数の回折像から計算により結晶の歪みを検出する方法で、結晶歪みの高感度かつ高精細な空間分布像（トポグラフィー像）を取得することができる。エピタキシャル膜を成長した SiC 基板の試用観察を行った結果、従来法に比べて入射 X 線の強度ムラの影響が小さく、貫通らせん転位や基底面転位など各種の結晶欠陥が高精細に画像化されたスキヤントポグラフィー像を取得できた。

キーワード：トポグラフィー, SiC

### 背景と研究目的

ワイドギャップ半導体である炭化ケイ素（シリコンカーバイド、SiC）は、シリコンに比べて約 10 倍の絶縁破壊強度を持ち、さらに耐高温特性や周波数特性に優れることから、次世代パワーデバイスの材料として注目されている。現在、口径 6 インチのウェハーまで製品化されているが、基板やエピタキシャル膜に貫通らせん転位や積層転位などが残留し、デバイス性能の劣化や不良の原因になっている。このため、結晶内部の欠陥や歪みを非破壊かつ高感度に検出でき、さらにその種類まで同定可能な X 線トポグラフィー法は、フォトルミネッセンスやラマン分光と同様に、デバイスを開発・製造する上で不可欠な評価方法となっている。

従来のトポグラフィー法では、X 線の入射角をブラッグ角近傍のある角度に固定して撮像し、得られた各試料位置における回折 X 線の強度変化から結晶性を評価している。このため、入射 X 線の強度が空間的に不均一で強

度ムラがある場合、結晶欠陥による強度変化と区別することが難しく、定量的な評価を行うことが難しかった。また、X 線の検出系に感度ムラが存在する場合も同様な影響があるため、ムラの少ない X 線フィルムや原子核乾板が主に使用されている。このため、撮影毎のフィルム交換に加え、暗室内における長時間の現像・定着作業が必要であり、今後期待されているデバイス動作下での動的な観察（オペランド観察）には対応できないという問題があった。

本研究ではオペランド観察に対応し、高感度に結晶の歪みを非破壊で定量的に検出できる新しい X 線トポグラフィー法の構築を目的として、複数の回折像から計算で結晶歪みの像を求める「スキヤントポグラフィー法」を新たに開発し、SiC ウェハーを対象としてその機能確認を行った。

### 原理

従来のトポグラフィーがブラッグ角におい

て 1 枚の回折像を取得するのに対して (Fig. 2(a))、スキヤントポグラフィー法では、試料をブラッグ角近傍において微小角度で回転し、各角度で取得した回折像から計算により歪みを定量的に算出する (Fig. 2(b))。ロックイン検出の手法を応用することで、原理的に強度及び感度ムラと、歪みを分離できる。

具体的にはブラッグ角を中心として強度が最大値の 1/10 程度となる角度範囲  $W$  を設定し、 $W$  内において入射角度を微小変化させて複数 (最低 3 点以上) の角度で回折像  $I_n$  を測定する。次に取得した各回折像  $I_n$  の各画素位置  $(x, y)$  における強度  $I_n(x, y)$  を用いて、

$$C_g(x, y) = \frac{\sum_i i \times I_i(x, y)}{\sum_i I_i(x, y)} \quad (1)$$

から、重心  $C_g(x, y)$  を計算する。以上により算出した  $C_g(x, y)$  は各位置  $(x, y)$  におけるブラッグ角度  $\theta_{B0}$  との差  $d\theta$  となり、結晶の歪みを定量的に表していることになる。この際、点線で示すように入射 X 線の強度ムラや感度ムラにより最大強度が他の画素に比べて小さい場合でも、上記計算過程でその影響が原理的に打ち消されるので、正確に重心  $C_g$  を求めることができる。

また、(1) 式の代わりに

$$I_S(x, y) = \sum_i I_i(x, y) \quad (2)$$

から積分回折強度  $I_S$  を求めることも可能で、この場合は歪みではなく結晶性の乱れに起因する回折効率 (反射率) だけを示す像を得ることができる。(但し、この場合は各種ムラが

含まれた像となる。)

## 実験

Fig. 3 にサンビーム BL16B2 における装置の構成を示す。装置は、四象限スリット (Q スリット)、イオンチャンバー、試料台及び試料台ステージ、X 線画像検出器、及び制御系で構成されている。本装置に導かれた X 線は Q スリットによりビームの形状を整形された後に試料台に設置された試料 (SiC ウェハー) に入射する。試料台は X-Z ステージに取り付けられており、X 線に対して試料の位置を  $\pm 10$  mm の範囲で 1 ミクロンの精度で調整することができる。X-Z ステージはアームを有した回転ステージ ( $\theta$ -20 ゴニオ) に取り付けられており、入射角を 0.00005 度 (20000 パルス=1 度) の精度で調整することができる。

回折 X 線の検出には、性能の異なる 2 種類の画像検出器を用途に応じて交換して用いた。第 1 画像検出器 (以下大視野カメラ) は入射 X 線を蛍光体 (厚さ 30 ミクロンの GOS ( $Gd_2O_2S$ )) で可視光に変化し、光ファイバーで CCD 受光素子に転送するファイバーカップリング方式で、視野は  $53 \times 35$  mm<sup>2</sup>、画素サイズは 12.5 ミクロン角である。熱ノイズを低減するために水冷仕様となっており、受光素子は  $-30^\circ\text{C}$  まで冷却することができる。

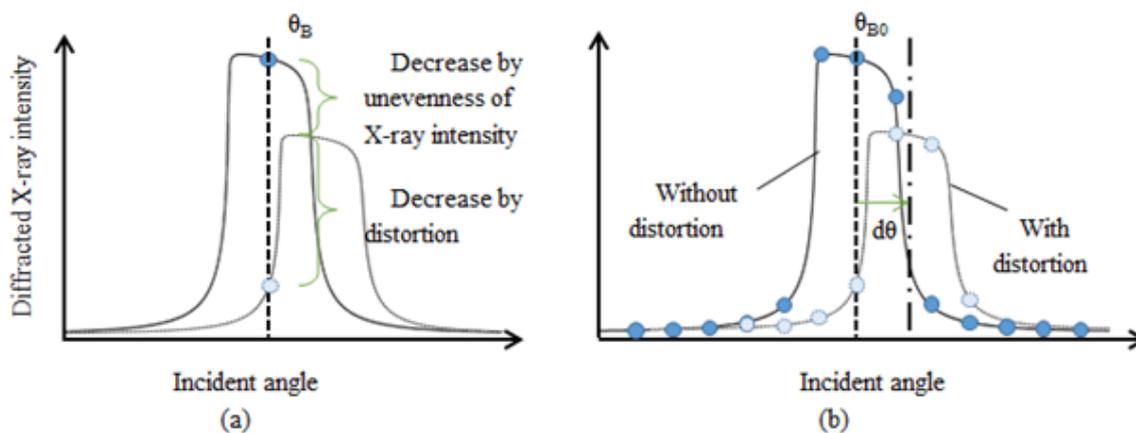


Fig. 1. Illustrations of rocking curve and measurement angles. (a) Conventional topographic image is obtained at the Bragg angle, and (b) scanning topographic image is calculated with images obtained at each angle through rocking curve.

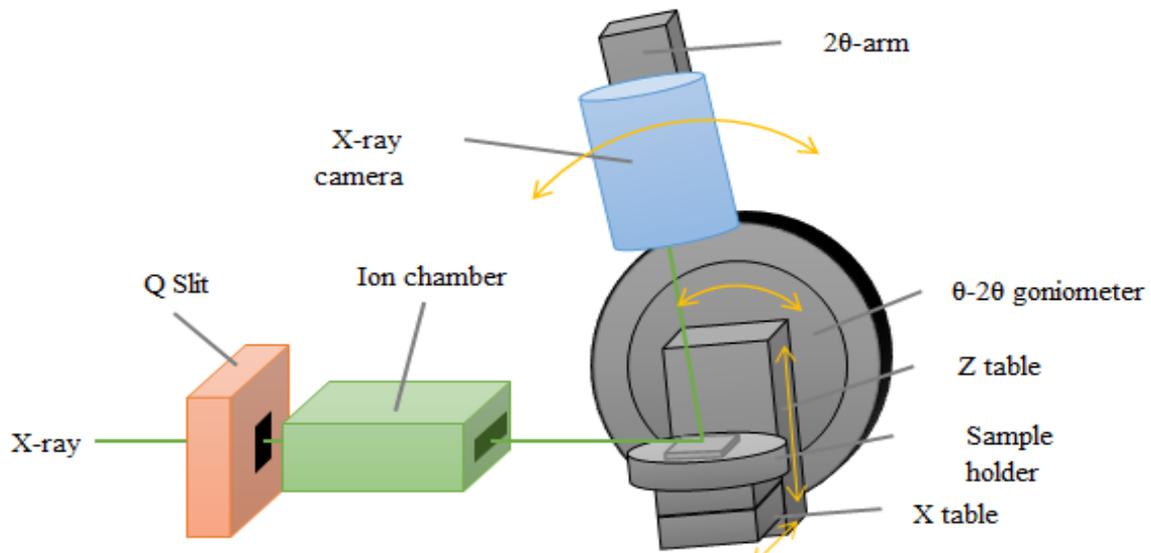


Fig. 2. Experimental setup at the beamline BL16B2 at Spring-8.

画像の転送レートはフルフレームで1.6 fpsである。本検出器の重量は3 kgであり、専用のアタッチメントを用いて2θアームに取り付ける構造となっている。また、空間分解能を向上するために、アーム上のレールを利用して試料との位置を最小30 mm程度まで近づけることができる。

第2画像検出器（以下顕微カメラ）は、大視野カメラと同様に蛍光体によりX線を可視光に変換して検出する構成になっているが、光ファイバーの代わりに平行ビーム照射系を使用しており対物レンズを交換することによって、倍率を2~20倍まで変更することがで

きる。カメラには科学計測用のCMOS(sCMOS)を利用しており、画素数は2650×2160、画素サイズは6.5ミクロン角である。このため、5倍のレンズを用いた場合の画素サイズは1.3ミクロン角、視野は3.3×2.8 mm<sup>2</sup>となる。転送レートはフルフレームで100 fpsと非常に高速で、動的な観察にも十分に対応することができる。本カメラも大視野カメラと同様に2θアームに取り付ける構造となっている。

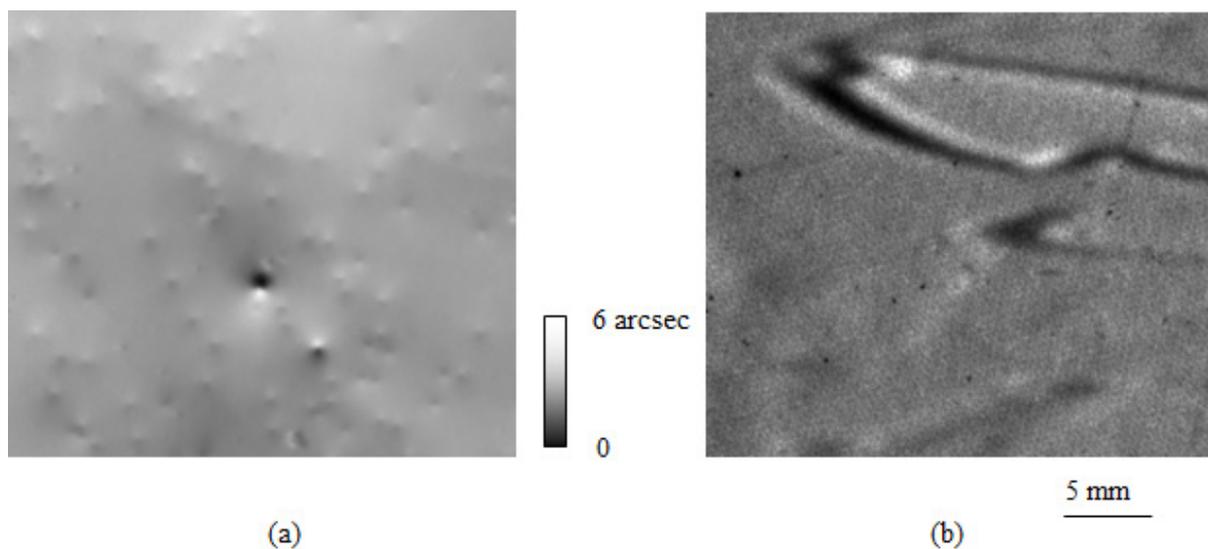


Fig. 3. (a) scanning topographic image and (b) conventional topographic image. Both images were obtained using large-area X-ray camera.

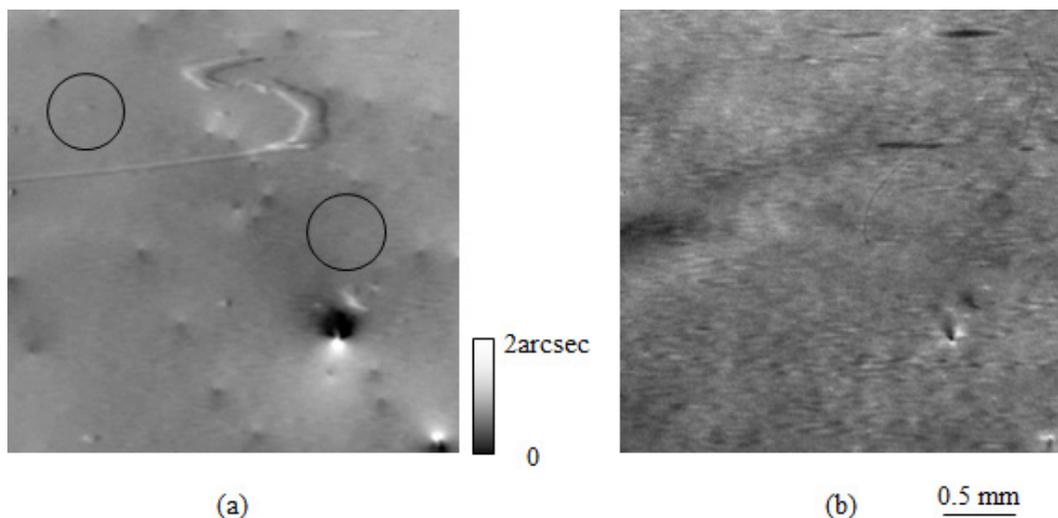


Fig. 4 . (a) scanning topographic image and (b) conventional topographic image. Both images were obtained microscopic X-ray camera.

#### 試用観察の結果と考察

本装置を用いて、エピタキシャル膜(30 ミクロン)を成長した SiC 基板の観察を行った。X線のエネルギーは 8 keV とし、回折面には (11-28)を利用した。また、角度のスキャン範囲は $\pm 0.006$ 度 ( $\pm 21.6$ 秒)、送り幅は 0.0004 度 (1.44 角度秒)、点数は 15 点とした。像の検出には大視野カメラを利用し、各像の露光時間は 1 秒とした。Fig. 3(a) にスキヤントポグラフィー像 (以下スキヤントポ像)、(b) に従来のトポグラフィー像 ( $\theta_B$  で測定) を示す。この結果から、スキヤントポ像では、貫通らせん転移やマイクロパイプと考えられる多くの点状の欠陥が鮮明に可視化できていることがわかる。なお、X線の侵入深さが 20 ミクロンと浅いために、線状の基底面転位は現れていない。本法では歪みの大きさを定量的に評価できることも大きな特徴であり、図の縦軸の濃淡は結晶の歪みを直接表している。すなわち、貫通らせん転移周辺では歪み量が 0.7 秒程度、マイクロパイプ周辺では 5 秒程度になっていること、また、その歪みは 0.5 mm の範囲にまで広がっていることがわかる。一方、従来のトポグラフィー像にも点状の様子が現れているが、スキヤントポ像と比較するとその多くで位置が異なっている。全体像で確認すると、この模様は光ファイバーの各接合部

分の隙間で生じている模様であり、転位ではなかった。

次に顕微カメラを用いて同一の試料を測定した結果を Fig 4 に示す。(a)がスキヤントポ像、(b)が従来トポ像 ( $\theta_B$  で測定) である。倍率 2 倍の対物レンズを用いたので、画素サイズは 3.25 ミクロン角、視野は 8.3 mm $\times$ 7.0 mm である。角度のスキャン範囲は $\pm 0.004$ 度 ( $\pm 14.4$ 秒)、刻みは 0.0005 度 (1.8 秒) で、像の露光時間は各 30 秒である。この結果からスキヤントポ像では、Fig. 3 で検出できていなかった小さな点欠陥 (○で表示。主に貫通刃状転位など) が新たに検出できていることがわかる。一方、従来のトポグラフィー像ではマイクロパイプが辛うじて検出できるようになったが、全体にわたって真空間仕切り用 Be 窓の研磨痕によって生じた横方向の縞模様 (フレネル干渉縞) が背景に混入しており、貫通らせん転位も検出できていない。以上から、スキヤントポグラフィー法は入射 X 線の強度ムラやカメラの感度ムラ等の除去に極めて有効であることが分かる。

#### まとめと今後の展望

X線スキヤントポグラフィー法を新たに開発し、SiC ウェハを対象として試用実験を行った。この結果、従来のトポグラフィー法に比べて入射 X 線の強度ムラ等の影響が少

ない歪み像（スキントポグラフィー像）が取得可能であることがわかった。また、貫通らせん転位や基底面転位など各種の結晶欠陥も高精細に画像化することができた。今後はデバイスを動作した状態でどのように結晶欠陥が変化していくか等を動的に観察可能なオペランドトポグラフィーに展開する予定である。

#### 参考文献

- [1] 米山明男, 横山夏樹, 山田廉一: 第 63 回応用物理学会春期学術講演会  
20p-H113-1~13.

2015A5110,2015A5410  
2015B5110,2015B5410

BL16XU,BL16B2

## BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子膜の放射光による構造評価 Structure evaluation of the BaTiO<sub>3</sub> nanoparticulate film using the Synchrotron Radiation

淡路 直樹  
Naoki Awaji

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

エアロゾル方式のナノ粒子堆積法(Nano Particle Deposition:NPD)により作成したチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)の構造について、放射光利用のX線回折、XAFS、HAXPESにより複合的に調べた。その結果、次の結果が得られた。①温度依存回折データから、結晶のtetragonalityは粒径の減少とともに低下するが、熱処理により回復する。②Ti-K edge XANESから、相転移は秩序無秩序(order-disorder)型である。③Ti,Ba-K edge XAFSから、ナノ粒子膜では、結晶の秩序性が低下しており、特にBaで顕著である。④HAXPESデータから、ナノ粒子・アズデポ膜ではBaTiO<sub>3</sub>結合のほかBaO<sub>2</sub>や構造緩和相など、BaTiO<sub>3</sub>結合が崩れた成分がある。以上の結果から、NPDアズデポ膜には約10nm径のチタン酸バリウム結晶粒子のほかに、Ba位置の秩序性が崩れたアモルファス状態の膜成分があり、この成分が基板との密着性を担っていると考えられる。

キーワード：チタン酸バリウム、ナノ粒子堆積法、X線回折、XAFS、XANES、HAXPES

### 背景と研究目的

エアロゾル方式のナノ粒子堆積法(NPD)は、Fig. 1に示すように各種のセラミック・パウダーをノズルから基板に吹き付けることにより膜を形成する方法であり、室温において緻密なセラミック膜が種々の基板上に形成できること、膜組成は原料粉末に近いことから電気特性もバルクに近いものが得られることなどから、各種電子デバイス・環境・エネルギーデバイスへの応用が期待されている。

一方、この方法における膜形成のメカニズムや、作製された膜のナノ構造については十分には理解されていなかった。本研究では、ナノ粒子膜の成膜過程や、その結晶構造を調査する目的で、薄膜コンデンサーに用いられるチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)のNPD膜を作製し、各種の放射光分析技術を利用して、その結晶構造や化学結合状態、熱処理の影響、基板への密着性の起源などを調べた。[1]

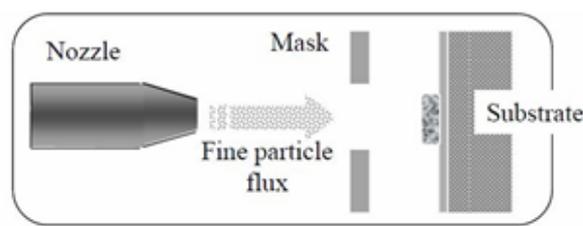


Fig. 1. Schematic view of Nano Particle Deposition at room temperature.

### 実験

本研究では、平均粒径約50および200 nmの水熱合成法で作製したチタン酸バリウム粒子(純度 99.9%以上)および、200 nm粒子を用いてNPD法により銅箔上に成膜したアズデポ膜と、このアズデポ膜を窒素中900°C 30 minの熱処理したアニール膜の4種類のサンプルを分析に利用した。

Fig. 2 は、これらのサンプルに対して、波長  $0.6 \text{ \AA}$  の放射光を用いたX線回折 (XRD) の結果である。ピークはBaTiO<sub>3</sub>に対応するものである。この回折データの 111 ピークに対して、シェラーの式  $L = K\lambda / (T \cos\theta)$  [K:  $8/3\pi$ , L: 粒径,  $\lambda$ : 波長, T: ピーク幅(FWHM)] を適用し、原料粉末: 粒径50 nm、200 nm、NPDアズデポ膜、アニール膜の平均結晶子サイズを算出すると、44 nm, 220 nm, 12 nm, 170 nmであった。

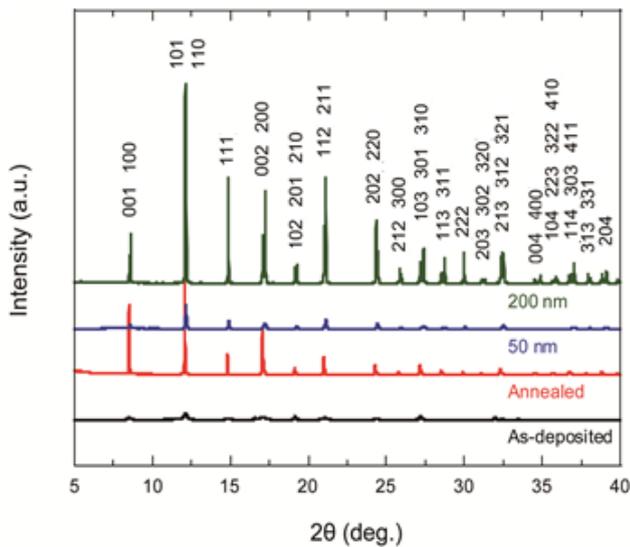


Fig. 2. XRD pattern of the samples with X-ray wave length of  $0.6 \text{ \AA}$ .

一方、BaTiO<sub>3</sub>は高い誘電率を有し、キャパシタ部品のセラミック材料として幅広く使用されている。バルクセラミックスでは、 $130^\circ\text{C}$  付近にキュリー点があり、誘電率は極大となる。キュリー点温度以下では tetragonal 構造 ( $a = b = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$ ) であり、強誘電特性を示し、キュリー点以上では, cubic 構造 ( $a = b = c = 4.031 \text{ \AA}$ ) の常誘電体である。各サンプルの相転移での振舞いの違いを調べるために、Anton Paar 加熱炉を用い、サンプルを  $25^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$  間で加熱し、温度依存X線回折を行った。Fig. 3 には 200 nm 粉末試料と NPD アニール膜の 002/200 回折プロファイルを示す。 $130^\circ\text{C}$  付近での相転移構造が明確に見える。Fig. 4 は上記データから格子定数を算出し、その温度依存性を示したものである。同図から、200 nm 粒子は a, b 軸と c 軸が大きくスプリットしており、 $120^\circ\text{C}$  付近で急峻に相転移しているが、50 nm 粒子では tetragonality ( $c/a$ ) が低減しており、相転移も急峻ではない。また、平均粒径が 12 nm であったアズデポ膜では、 $130^\circ\text{C}$  以下の a 軸と c 軸長は分離しているが、その差は小さい。アニール後では、粒径は 170 nm と増大し、相転移は急峻になっており、結晶性が回復したと考えられる。

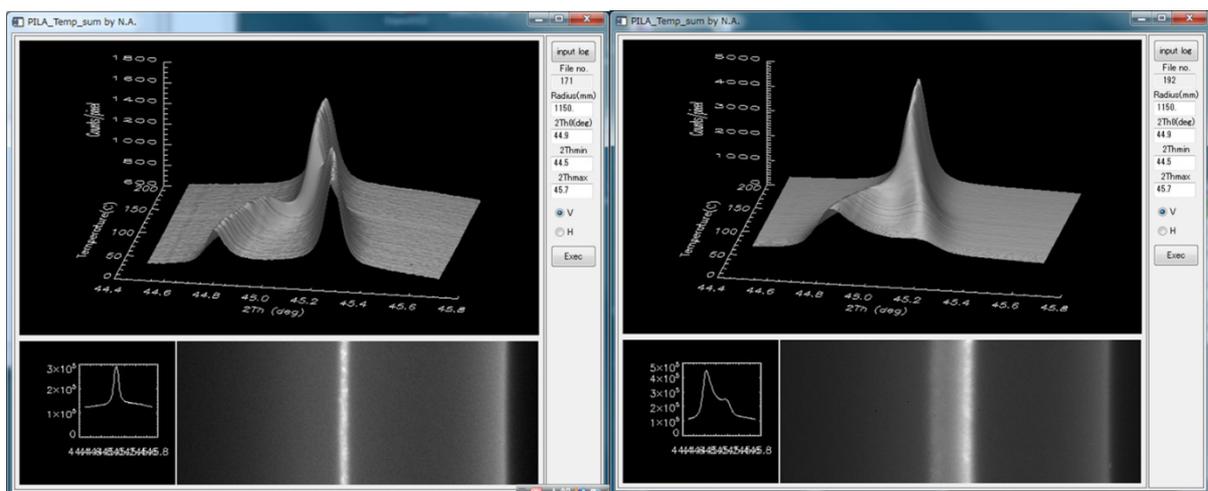


Fig. 3. Temperature dependence of 002/200 diffraction peak of 200nm powder and annealed film. Clear phase transition can be seen.

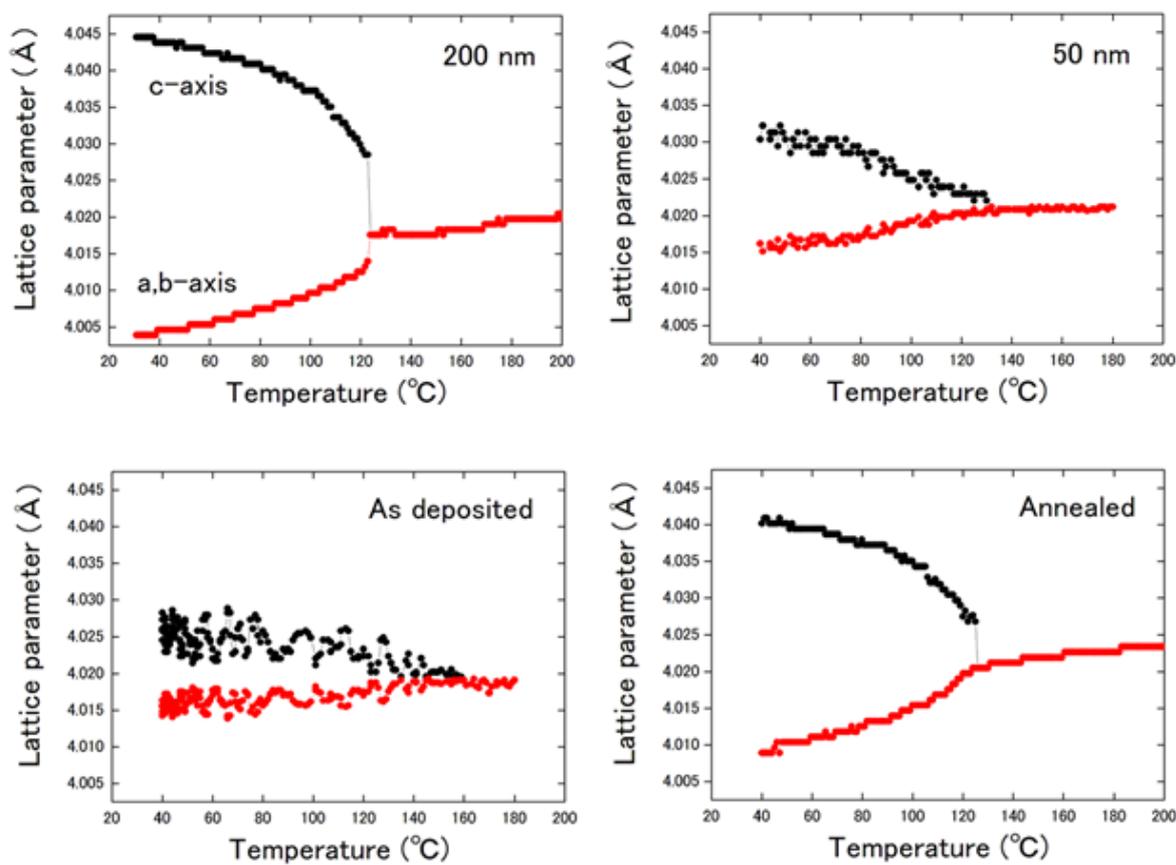


Fig. 4. Thermal dependency of lattice constants of each sample based on the X-ray diffraction analysis and calculated from the diffraction peak position at 002 and 200.

以上の比較から、高い誘電率を持つチタン酸バリウムの相転移と粒径には、明確な相関があることが分かった。そこで、粒径依存性をさらに調べるために、Ti-K edge の X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)および X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)を調べた。

Fig. 5 には、NPD アズデポ膜と 200 nm 粉末の(XANES)スペクトラムの温度依存性を比較している。図中の点線で示した 4970 eV 近辺のプリエッジピークは Ti 1s 電子の 3d 遷移に由来しており、TiO<sub>6</sub>八面体の対称性が良い場合は dipole 遷移が禁止されるため、ピークは現れない[2]。両サンプルでは、温度によらず同程度のピークが検出されていることから、両サンプルでは、相転移にかかわらず Ti 原

子は TiO<sub>6</sub>八面体の中心からずれていると考えられる。この Ti 原子のずれは、高誘電率を生み出す起源といわれ、バルクのチタン酸バリウムでも検出されるものであり、NPD で形成したチタン酸バリウムのアズデポ膜は、バルクと同様に、Ti が中心からずれた構造を有しているということがいえる。この結果は、チタン酸バリウムの相転移が、変位型(displacive)ではなく、秩序・無秩序型(order-disorder)であることを示唆している。

更に、NPD アズデポ膜とアニール膜について、その秩序性を比較するために、XAFS 測定を行った。Fig. 6 の左図は Ba-K edge XAFS より、右図は Ti-K edge XAFS 測定より得られた動径分布関数である。

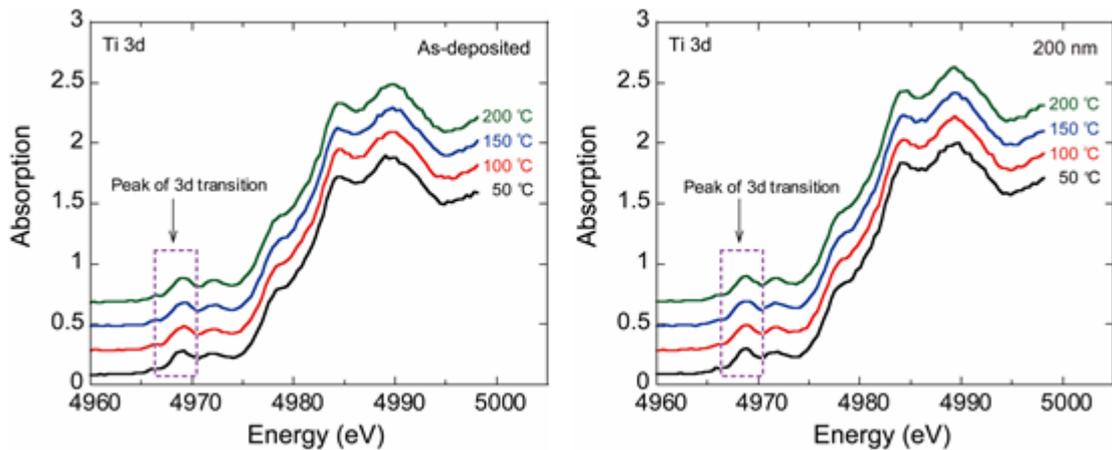


Fig. 5. XANES spectrum at the Ti-K edge taken at different temperature. Pre-edge peak around 4970 eV corresponds to the 1s-3d transition, which indicates the position of Ti is off-centered. These peaks showed no dependence on temperature.

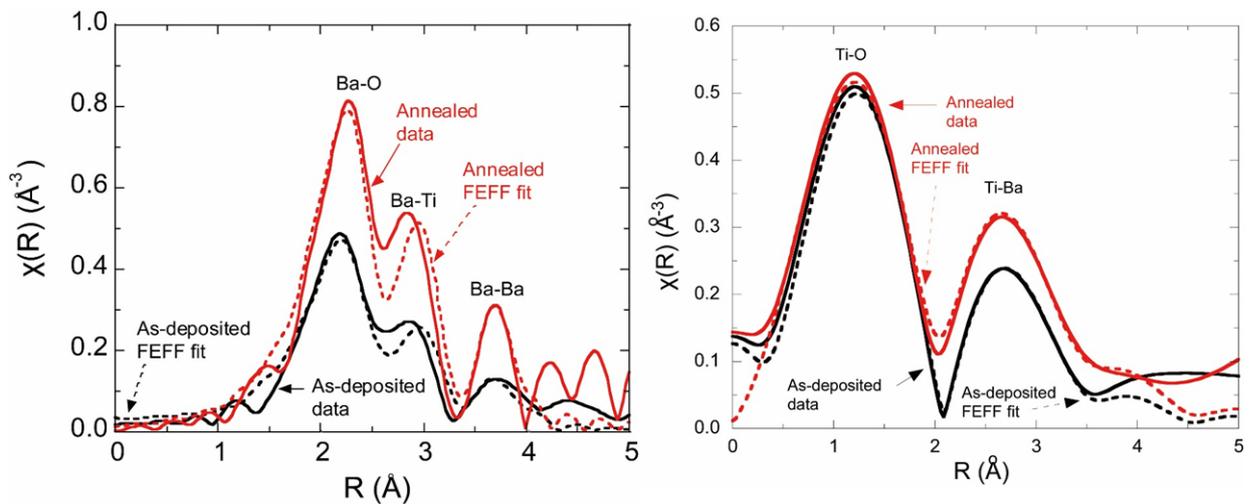


Fig.6. Radial distribution function obtained from Ba-K edge XAFS (left) and Ti-K edge XAFS (right), respectively. As-deposited sample and annealed sample were compared. Broken line indicates the result of FEFF fit.

アズデポ膜は Ba-O, Ba-Ti, Ba-Ba のいずれの動径ピークもアニール膜に比べて小さい。これは、アズデポ膜では規則位置に存在しない Ba が多く存在するということを意味し、Ba の格子がひずんだ disorder 相がアズデポ膜内部に多く見られるということを示している。ちなみに、Ti の動径位置については、顕

著な違いは見られない。

これまでにチタン酸バリウム粒子のサイズ効果については多くの議論がなされている。[3,4] 一般に、粒子径が小さくなるに従い、全体の体積中の表面の割合が増すことがその原因といわれている。今回の結果では、結晶粒表面は、結晶内部と異なり、ダングリングボ

ンドが形成されるために結晶構造の秩序性が低下しており、この不均質性から、Ti原子のずれの遠距離秩序性が弱くなった結果、order-disorder 構造相転移が明確ではなくなり、室温での tetragonality が低下したと考えられる。Fig. 7 は、アズデポ膜(上)とアニール膜(下)について、HARd X-ray PhotoEmission Spectroscopy (HAXPES) を使い、Ba 3d 軌道、O 1s 軌道、Ti 2p 軌道の結合状態を調査した結果を示す。アニール膜においては、BaTiO<sub>3</sub> 結合からの Ba 3d、O 1s 軌道からのピークが主であるのに比べ、アズデポ膜においては、Ba および O 軌道において、異なる結合に由来すると考えられるサブピークが顕著である。これらにピーク分離を行ったところ、そのエネルギー位置から、BaO 結合、BaTiO<sub>3</sub> の表面に見られる構造緩和結合[5]、および BaTiO<sub>3</sub> 結合の 3 つの結合が混在していることが判明した。

以上、種々の放射光 X 線を用いた分析により得られた BaTiO<sub>3</sub> のアズデポ膜の構造に関する知見は、以下のように整理することができる。

- (1) X 線回折結果からアズデポ膜の結晶粒径は 10 nm 程度である。また、キュリー温度 (130°C) 以下では、結晶構造の tetragonality は低下し cubic に近づいているが、基本的には tetragonal である。
- (2) XAFS の結果から Ti の位置は、通常のチタン酸バリウムセラミックスと同じように、中心からずれている (off-centered)。Ba に関しては、規則位置に存在しない Ba が多く存在し、Ba に伴う秩序性が低い disorder 相が多く存在する。
- (3) HAXPES の結果から、アズデポ膜では、正規の BaTiO<sub>3</sub> 結合以外の結合 (BaO、構造緩和

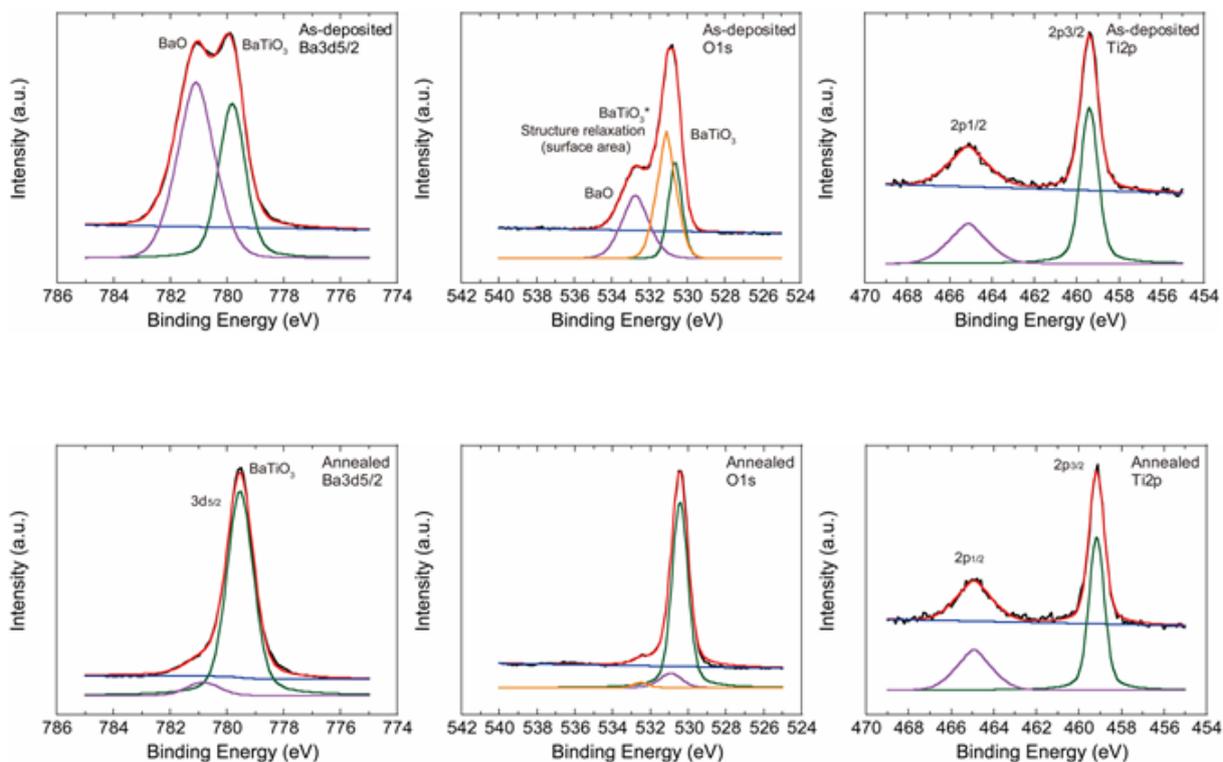


Fig. 7. HAXPES results of bonding states on orbitals Ba3d, 1s, and Ti2p: As deposited film (up) and annealed film (down).

相)が多く存在するが、アニールによりほぼ単一相に回復する。

Fig. 8 は、以上の結果を総合して構築したアズデポ膜の微構造組織のイメージである。10 nm 程度の結晶性がよい粒子がランダム配向状態で存在し、秩序性が崩れた状態の結晶が約 2 nm の粒界のような状態を呈して、結晶粒子同士を結合させている独特の組織を有する緻密な構造である。

この粒界部は正規の  $\text{BaTiO}_3$  の他に、Ba 格子が壊れて形成された BaO や、Ba 位置の秩序性が崩れた状態の構造緩和  $\text{BaTiO}_3$  などの界面構造が混在した disorder 相から成る。この disorder 相は、熱力学的に不安定であり、熱処理を施すと、容易に order 相へ相転移する。以上の結果からチタン酸バリウム構造中の Ba 格子の秩序性の崩れた成分が粒子間の密着を担っているものと考えられる。

#### 今後の課題

今回の種々の放射光利用分析により、NPD の成膜メカニズムや膜の構造についての知見が得られることが分かった。今後、これらの分析手法を利用し、各種電子デバイス・環境・エネルギーデバイス用の NPD 膜の分析を行い、デバイス開発に利用していく。

#### 謝辞

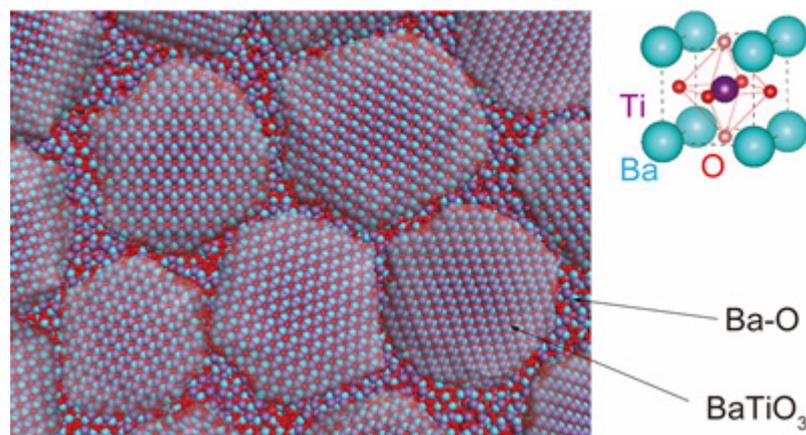


Fig. 8. Rendered microstructure of the as-deposited film. Highly crystalline particles of 10nm lay randomly, with the grain boundary forming in between, consisting of crystals with Ba of a disordered lattice inside the perovskites.

本研究の一部は、SPring-8放射光施設サンビーム・ビームラインで実施されました。また、本研究の一部は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォームに参画する東京大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施されました。

#### 参考文献

- [1] Y.Imanaka, H.Amada, F.Kumasaka, N.Awaji, A.Kumamoto: J. Nanopart. Res. 18,102 (2016).
- [2] B.Ravel, EA.Stern, RI.Vedrinskii, V.Kraizman: Ferroelectrics, 206,407-430 (1998).
- [3] M.H.Frey,and D.A.Payne:Phys.Rev.B 54,3158 (1996).
- [4] T.Hoshina, H.Kakemoto, T.Tsurumi, S.Wada, M.Yashima: J.Appl.Phys. 99,054311 (2006)
- [5] J.L.Wang et al: Phys. Rev. B 84, 205426 (2011).

## 高次 Co 化合物被覆 Ni(OH)<sub>2</sub>によるニッケル水素電池の高耐久化 Development of Highly Durable Ni-MH Batteries through High Conductive Co Compound-coated Ni(OH)<sub>2</sub> Technology

土井 修一<sup>1</sup>, 井本 雄三<sup>2</sup>, 伊藤 武<sup>2</sup>, 矢野 尊之<sup>2</sup>, 安岡 茂和<sup>2</sup>, 武野 和太<sup>2</sup>, 柳川 浩章<sup>2</sup>

Shuuichi Doi<sup>1</sup>, Yuzo Imoto<sup>2</sup>, Takeshi Ito<sup>2</sup>, Takayuki Yano<sup>2</sup>,  
Shigekazu Yasuoka<sup>2</sup>, Kazuta Takeno<sup>2</sup>, Hirofumi Yanagawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>株式会社富士通研究所, <sup>2</sup>FDK 株式会社

<sup>1</sup>Fujitsu Laboratories Ltd., <sup>2</sup>FDK Corporation

ニッケル水素電池の高温環境及び過放電状態に対する耐久性が向上した、新規開発の高次 Co 化合物被膜 Ni(OH)<sub>2</sub>について、放射光 XAFS 測定を実施し従来との違いを調査した。初期状態の電池、及び抵抗接続放置後の電池から採取した活物質に対して、転換電子収量法を用いた XAFS 測定を行うことにより、Ni(OH)<sub>2</sub>表面上の Co 化合物層を直接分析した。抵抗接続放置後の XAFS スペクトルの変化から、従来の高次 Co 化合物被膜は被膜層が薄くなるとともに、Co 原子の化学・結合状態が変化するため、電池特性が劣化する可能性が高いことが分かった。一方、新規開発の高次 Co 化合物被膜は、化学・結合状態及び被膜構造の変化が小さく、耐久性が向上していることを確認した。

キーワード：Ni-MH 電池、Ni(OH)<sub>2</sub>、高次 Co 化合物被膜、XAFS、高温放置、過放電状態

### 背景と研究目的

近年、ニッケル水素 (Ni-MH) 電池は、乾電池互換用途に加えて、車載用途や蓄電用途等、屋内外に利用範囲を拡大している。このような用途においては、Ni-MH 電池は多直多並の組電池として利用されることから、組電池内の電池容量のアンバランスによる一部セルの過放電状態や屋外での使用を想定した、従来よりも高温放置や過放電状態に強い Ni-MH 電池が求められている。

一般に、Ni-MH 電池正極の主要材料である水酸化ニッケル Ni(OH)<sub>2</sub>は導電性が低いため、活物質の利用率向上を目的に、導電材として Co 化合物が使用される。従来、別添加された水酸化コバルト (Co(OH)<sub>2</sub>) を電池の充電反応によって、導電性を有するオキシ水酸化コバルト (β-CoOOH) へ電気化学的に酸化させる方法が用いられてきた。それに対し、我々独自の「高次 Co 化合物被膜 Ni(OH)<sub>2</sub>」技術では、Ni(OH)<sub>2</sub>表面に被覆した Co(OH)<sub>2</sub>をアルカリ存在下で高温加熱処理することにより、

Ni(OH)<sub>2</sub>表面にアルカリカチオンを含んだ厚さ 100 nm 程度の、高次 Co 化合物層を化学的に形成させる[1,2]。我々はこれまで、放射光を用いた分析技術により高次 Co 化合物層を直接分析することに成功し、高次 Co 化合物層の Co 原子の価数はアルカリカチオンの影響によって3価よりも大きくなり、Co 化合物層の導電性が増大し、従来よりも活物質の利用率が向上することを実証した[3,4]。

現在、高温及び過放電状態で耐久性の優れた Ni-MH 電池が必要とされる中で、表面 Co 化合物層の耐久性は非常に大きな役割を持っている。元来、高次 Co 化合物被覆 Ni(OH)<sub>2</sub>は、過放電に強い特性を有する材料であったが、今回、これまでの高次 Co 化合物被膜形成処理に加えて、新規に開発した処理を加えて表面 Co 化合物層の改質を施すことにより、従来よりも高温環境での放置や過放電状態に強い正極の開発に成功した。本研究では、高温環境・過放電状態下における高次 Co 化合物被膜の状態変化と従来処理と新処理によ

る違いについて、X線吸収微細構造 (XAFS) 分析を用いて調査した。

### 実験

本研究では、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  表面に  $\text{Co}(\text{OH})_2$  を被覆し、(A)酸化処理なし ( $\text{Co}(\text{OH})_2$  被覆)、(B)空气中の高温でアルカリ水溶液を用いた酸化処理 (高次Co化合物被覆)、(C)条件(B)を改良した新たな酸化処理 (新規高次Co化合物被覆) の各種処理を施した3種類の活物質を準備した。それぞれの活物質とバインダー及び添加剤を混練し、発泡体Niに充填、正極板を作製した後、水素吸蔵合金から作製した負極板と併せてAAサイズの円筒型電池を作製した。Co化合物被膜層の状態と高温・過放電耐久性との関係性を調べるため、1.0It充電 ( $\Delta V = -10 \text{ mV}$ )/0.2It放電 (E.V.=1.0 V) で3回充放電を行い電池の初期容量を評価した後の電池 (初期状態) と、2 Ωの抵抗を接続し80°Cで所定の日数放置した後、回復容量を評価するため上記同条件で3回充放電を繰り返した後の電池 (抵抗接続放置試験後) を解体して、分析用の正極活物質試料を得た。

Fig. 1に、本研究に用いた試料の抵抗接続放置試験の結果を示す。図中の回復率は、それぞれの活物質を用いた電池の初期容量に対する、抵抗接続放置試験後の回復容量を表す。従来の(A)酸化処理なしでは、抵抗接続放置3日で容量回復率が75%まで低下するのに対して、(B)高次Co化合物被膜は、短期間では100%近くの容量維持率であるものの、長期の放置では、80%程度まで低下することを確認した。一方、今回開発した(C)新規高次Co化合物被膜は12日間の抵抗接続放置でも容量劣化はほとんどないことが分かる。

XAFS測定は、BL16B2においてCo K吸収端及びNi K吸収端について行った。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  粒子表面の厚さ100 nmのCo化合物被膜からの吸収シグナルを感度良く測定するため、測定方法として転換電子収量法を採用した。試料粉末を適量塗布した導電性カーボンテープを転換電子収量セルの試料ステージに設置してXAFS測定を実施した。

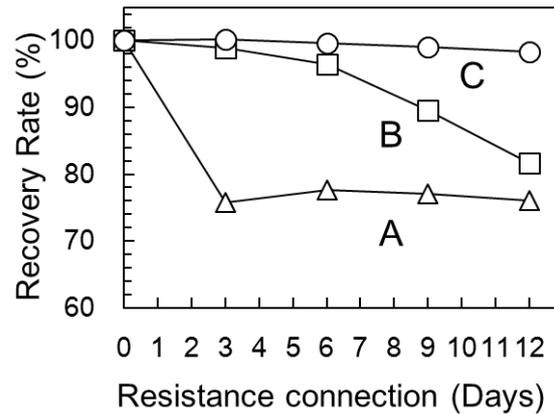


Fig. 1. Over-discharge characteristics of Ni-MH cells using (A) conventional  $\text{Co}(\text{OH})_2$ -coated  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , (B) high conductive Co compound-coated  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (H2CN), and (C) new developed H2CN, at 80 degrees Celsius.

### 結果および考察

Fig. 2にCo K吸収端のX線吸収端微細構造 (XANES) 領域のXAFSスペクトルを示す。Fig. 2a)は、初期状態の電池から採取した(A)~(C)の各種活物質について得られたスペクトル、Fig. 2b)及びc)は、初期状態と抵抗接続放置9日後の電池から採取した(B)及び(C)の7736 eV近傍のスペクトルを拡大したものである。Fig. 2a)において、(A)のスペクトルは、 $\text{Co}(\text{OH})_2$  被膜が電池の充電反応によって電気化学的に $\beta\text{-CoOOH}$ に酸化されたことを表す[3]。高次Co化合物被膜である(B)と(C)のスペクトルは、(A)よりも高エネルギー側にシフトしている。従って、高次Co化合物中のCo原子の価数は、 $\beta\text{-CoOOH}$ 中のCo原子よりも高い。また、(B)と(C)のスペクトルは、(A)で確認される7736 eV近傍のピーク状の構造が存在しない[3]。初期状態では(B)と(C)の違いはほとんどない。一方、Fig. 2 b)及びc)との比較から、抵抗接続放置後、(B)高次Co化合物被膜層では、7736 eV近傍に $\beta\text{-CoOOH}$ 特有の構造が出現しているのに対して、(C)新規高次Co化合物被膜では、初期状態との違いは小さい。従って、今回新たに開発した高次Co化合物被膜の方が、Co原子に関して初期の化学・結合状態を保っていることが分かった。

Fig. 3に、(B)高次Co化合物被膜について得られたCo K吸収端とNi K吸収端領域を含

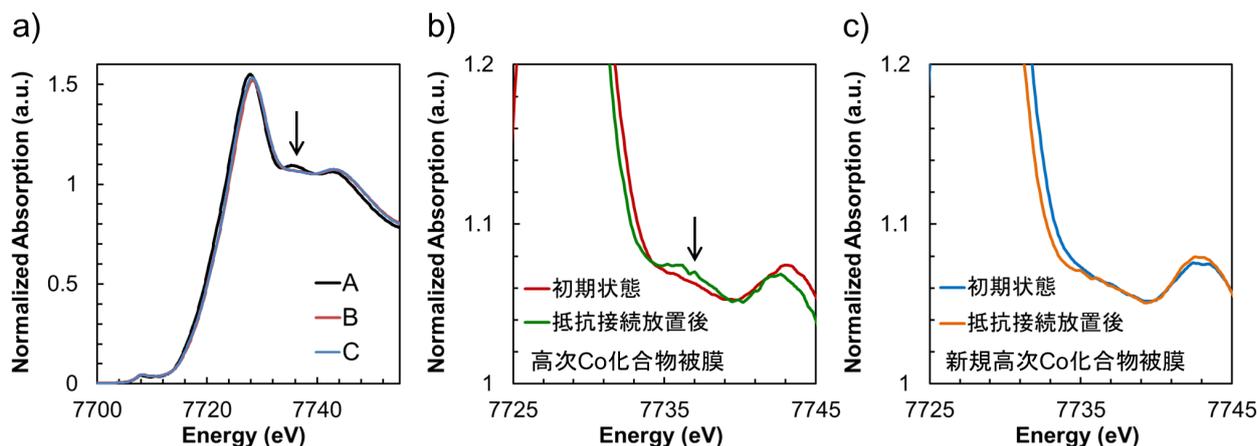


Fig.2. XANES spectra at Co *K*-edge. a) Comparison of three types of Ni(OH)<sub>2</sub> material extracted from the cell. (A) conventional Co(OH)<sub>2</sub> coated Ni(OH)<sub>2</sub>, (B) HCN and (C) new developed HCN. b) Comparison of HCN before and after 9 days over-discharge test. c) Comparison of new developed HCN before and after 9 days over-discharge test. In the figures, arrows represent the peak-like structure around 7736 eV typically observed from β-CoOOH.

んだ吸収量を規格化する前の XAFS スペクトルを示す。バックグラウンドは除去している。本研究では、転換電子収量法による XAFS 測定において、被膜層に含まれる Co 原子の XAFS スペクトルだけでなく、被膜層内部の Ni(OH)<sub>2</sub> 中の Ni 原子の XAFS スペクトルが観測された。それだけでなく、Fig. 3 に示すように、抵抗接続放置前後で、Co と Ni の *K* 吸収端前後の吸収のジャンプ量が変化することが分かった。Co 化合物被膜層を持つ Ni(OH)<sub>2</sub> 粒子の場合、Co *K* 吸収端でのジャンプ量は、

Co 化合物被膜層の厚さに依存すると考えられる。一方、Ni *K* 吸収端でのジャンプ量は、Ni 原子から放出された後に Co 化合物被膜層を通過して表面に達した電子数に依存するため、Ni(OH)<sub>2</sub> 粒子の粒径が一定であれば、Co 化合物被膜層の平均厚さ及び厚さのばらつきに依存する。厚さのばらつきに依存するのは、被膜層を通過する電子数は、被膜層の厚さに対して指数関数的に減少することから、膜厚が一様であるよりも膜厚にばらつきがあり部分的に薄い領域が存在する方が、より多くの電子が表面に達するためである。従って、上記の考察から、本研究では XAFS スペクトルの Co *K* 吸収端でのジャンプ量と Ni *K* 吸収端でのジャンプ量の変化から、高次 Co 化合物層の膜厚や膜厚のばらつきなどの被膜構造の変化を評価できる。Fig. 4 に、被膜形成直後から電池の初期状態、及び抵抗接続放置後まで、各状態の正極活物質の Co *K* 吸収端と Ni *K* 吸収端のジャンプ量の変化について、(B)高次 Co 化合物被膜と(C)新規高次 Co 化合物被膜の違いを比較した。Fig. 4 において、縦軸は被膜形成直後が 1.0 となるように規格化した、Co *K* 吸収端と Ni *K* 吸収端のジャンプ量の比 (Ni/Co) である。この値は、Co 化合物被膜層が平均的に薄くなったり、部分的に薄くなったりすることにより大きくなる。各状態の

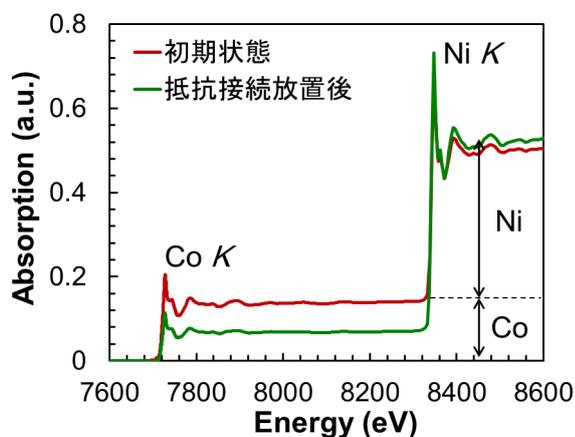


Fig. 3. XAFS spectra around Co *K*-edge and Ni *K*-edge obtained from (B) HCN material extracted from the cell before and after 9 days over-discharge test.

ジャンプ量の比の変化から、抵抗接続放置日数が増加し、高温環境及び過放電状態が続くことにより、(B)高次 Co 化合物被膜と(C)新規高次 Co 化合物被膜のどちらもダメージを受け、被膜層が平均的もしくは部分的に薄くなることが分かった。しかし、傾向として、従来の(B)高次 Co 化合物被膜の変化の方が大きい。このことが Fig. 2b)で示したような高温環境及び過放電状態での Co 原子の結合状態変化につながり、その結果、Co 化合物被膜層の導電性の低下により、電池容量が低下したと考えられる。一方、(C)新規高次 Co 化合物被膜は、Co 原子の結合状態及び被膜構造ともに変化が小さく、容量劣化が小さいことを裏付ける結果を得た。

以上の結果から、高温環境及び過放電状態での、高次 Co 化合物被膜における Co 原子の化学・結合状態、及び被膜構造の変化が明らかとなった。従来の高次 Co 化合物被膜は、抵抗接続放置後において被膜構造が物理的に薄くなり、Co 原子の結合状態も変化するため、Co 化合物層の導電性の低下により、電池容量が低下する可能性が高いことが分かった。一方、新規に開発した高次 Co 化合物被膜は、抵抗接続放置後においてもこれらの変化が小さいことを確認した。

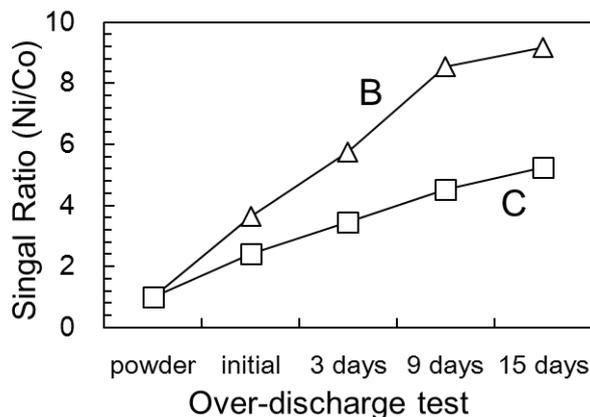


Fig. 4. Change in the magnitude of edge jump of Co *K*-edge and Ni *K*-edge with the resistance connection test about (B) HCN and (C) new developed HCN materials.

## まとめと今後の展開

放射光を用いた XAFS 分析を適用し、本研究では、高温環境・過放電状態下における高次 Co 化合物被膜の状態変化と従来の処理と新処理による違いについて調査した。抵抗を接続し高温環境下で放置された電池から採取した正極活物質を測定することにより、高温環境・過放電状態での高次 Co 化合物被膜層の化学・結合状態及び被膜構造の変化を分析した。XANES スペクトル及び XAFS スペクトルの吸収端でのジャンプ量の比較から、従来の高次 Co 化合物被膜は、高温環境・過放電状態下で、被膜層が平均的もしくは部分的に薄くなるとともに、一部の高次 Co 化合物が低価数の $\beta$ -CoOOH の状態に変化することにより、電池特性が劣化することが明らかとなった。一方、新規に開発した高次 Co 化合物被膜は、高温環境・過放電状態下においても、従来の高次 Co 化合物被膜に比べて、高次 Co 化合物特有の結合・化学状態を有し、また物理的にも被膜構造を維持していることが分かった。

今後、今回の測定手法や多次元検出器 PILATUS を用いた高感度な X 線回折測定[3]を併用した分析を行うことにより、新規高次 Co 化合物被膜の結合状態・被膜構造維持のメカニズムの解明をはじめとして、Ni-MH 電池の高性能化に向けて材料開発を加速させる。

## 参考文献

- [1] T. Ogasawara, M. Yano, Y. Baba, M. Tadokoro and S. Nakahori, SANYO Technical Review **34**, 94 (2002).
- [2] A. Yamawaki, S. Nakahori, T. Hamamatsu and Y. Baba, US Patent 6632568 (2003).
- [3] 土井修一, 井本雄三, 伊藤武, 矢野尊之, 安岡茂和, 武野和太, 柳川浩章 : サンビーム年報 5 (2015) 41.
- [4] S. Yasuoka, S. Doi, Y. Imoto, T. Yamazaki, T. Kai, T. Ito, T. Yano, K. Takeno and H. Yanagawa, ECS Transactions **66** (8) 19 (2015).

2013B5430, 2014A5430, 2014B5131, 2014B5430, 2015A5131  
2015A5430, 2015B5131, 2015B5430, 2016A5131, 2016A5430

BL16XU, BL16B2

## 酸化物半導体薄膜の構造・電子状態解析 Structural / Electronic States Analysis of Oxide Semiconductor Thin Films

本谷 宗, 湯田 洋平, 今澤 貴史, 中村 勇, 上原 康

Tsukasa Motoya, Yohei Yuda, Takashi Imazawa, Yu Nakamura, Yasushi Uehara

三菱電機株式会社

Mitsubishi Electric Corporation

高効率太陽電池の更なる高効率化には、集電補助電極材料である透明導電酸化物（TCO）薄膜の物性パラメータ最適化が必須となる。光透過性の高い TCO 材料として水素化酸化インジウム（InOx:H）薄膜を選択し、形成方法/条件・後処理により変化する膜構造・電子状態を調査している。ここでは、結晶化前の非晶質水素化酸化インジウム改質を目的として行った酸素プラズマ処理による構造・価電子状態の応答の評価から、酸素プラズマ処理条件の適用課題を明確にすることができた。

キーワード：XRR, XAFS, HAXPES, 酸化物半導体薄膜

### 背景と研究目的

太陽光エネルギーは、温室効果ガスを排出せずに国内で生産可能なことから、極めて重要な低炭素社会に向けた国産エネルギー源と位置付けられている。一方で、その発電コストが高いという課題が常に指摘されている。NEDO PV Challenges には、2030 年に究極の低発電コスト（7 円/kWh：従来火力発電並）[1] が目標に掲げられており、この達成には究極の発電効率の達成も必要不可欠と考えられる。

実用段階にある単結晶シリコン（Si）太陽電池において、世界最高水準の変換効率をもつ HIT セル構造[2]の模式図を Fig. 1 に示す。

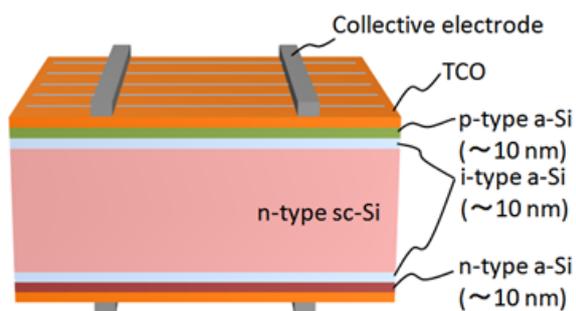


Fig. 1. Schematic image of HIT cell structure.

チョクラルスキー（CZ）法によって製造された n 型の単結晶 Si を基板に用い、この両面に異方性エッチングによるテクスチャ構造を形成（Fig. 1 中では省略）する。その後単結晶 Si 基板表裏面に表面欠陥低減効果が期待される真性半導体の非晶質 Si（a-Si）薄膜[3]が製膜され、さらに受光面側に製膜される p 型 a-Si 層により pn 接合構造が、裏面に製膜される n 型 a-Si 層により裏面電界構造がそれぞれ形成されている。

太陽電池の表裏面には、集電補助機能と光反射防止効果を併せもった透明導電酸化物（TCO: Transparent Conducting Oxide）と集電極が形成されている。HIT セルはこのようなセル構造を採用することによって世界最高水準の超高変換効率を達成している。しかし、単結晶 Si 太陽電池の変換効率の理論計算から、理論限界は 29%程度とされており、未だ改善の余地が示されている。

高効率太陽電池の受光面側最表面に形成される TCO 薄膜の改善課題は、集電補助機能を担うための電気伝導性を維持しつつ、TCO 内部における光吸収損失を低減することである。TCO 薄膜には、その位置関係から良好な光透過性と電気伝導性とが同時に求められている。

電気伝導度 $\sigma$ はキャリアの電荷 $q$ 、キャリア濃度 $n$ およびキャリア易動度 $\mu$ を用いて次式で表されるため、電気伝導度の向上にはキャリア濃度は高い方が好ましい。

$$\sigma = qn\mu. \quad (1)$$

その一方で、TCO膜中の過剰なキャリアは波長900 nm以上のフリーキャリア吸収を生じ、入射光量の減衰を引き起こすことが知られている。このようにTCO膜の物性制御・最適化は複合的な視点から最適解を導き出さなければならない。

我々はこれまでに、優れた可視光透過率を誇り、有望なTCO材料である水素化酸化インジウム(InOx:H) [4]薄膜について、製造工程で結晶化する際の熱処理温度を最適化するために、非晶質状態から結晶に至るまでの局所構造変化をX線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)によって評価することで、結晶化開始温度等の情報を取得することで、製造工程パラメータの最適化に取り組んできた[5]。

ここでは、InOx:H薄膜の非晶質状態を維持した上で、膜品質を改善するために実施した実験について述べる。

## 実験

分析試料は、有機汚染洗浄後のガラス基板上に、スパッタ法によって水素化酸化インジウム薄膜(約50 nm相当)を形成した試料を標準試料として、これに膜改質を目的に実施した酸素プラズマ処理のプラズマ照射時間を2分、6分および20分とした試料を作製した。酸素プラズマ照射は膜中酸素欠損の修復(キャリア濃度の低減)を目的に実施した。

薄膜の巨視的な構造評価として膜密度解析を実施した。膜密度解析はBL16XUの多軸回折計を用いたX線反射率(XRR: X-ray Reflectivity)測定を用い、入射X線エネルギーはCu K $\alpha$ 線相当の約8.045 keVとし、2 $\theta$ 範囲で10°までを0.005°ステップで測定した。入射側スリットの開口は試料サイズによって適宜調整した。

膜密度解析の構造モデルは、分析試料の断面観察も用いて推定し、市販の反射率解析ソフトにてフィッティング解析を実施した。

微視的・局所的な構造評価としてEXAFS解析によるIn原子周りの動径分布関数(RDF)評価を実施した。XAFS測定は、BL16B2に設置のXAFS架台において試料薄膜中に含まれるIn原子のIn-K吸収端を蛍光収量法により測定した。測定の光学系は、分光結晶をSi(311)とし、集光ミラーは1 mradとした。蛍光X線の検出器には19素子Ge-SSD検出器を用いた。ROIはIn-K $\alpha$ 線を中心とした約150 eV範囲とした。EXAFS信号の解析にはAthena (Demeter 0.9.23) [6]を用いた。

さらに、電子状態解析として価電子励起領域を対象にBL16XUに設置の硬X線光電子分光(HAXPES: Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy)装置を用いて測定を行った。励起エネルギーは約8 keV(~7944.110 eV)で測定する束縛エネルギー測定範囲は-5~+5 eVとした。各分析・評価に供した分析試料は、同一ガラス基板から適宜、測定方法に適した試料サイズに切断して使用した。

## 結果と考察

Fig. 2にXRR測定の結果を示す。全ての試料で9桁程度のダイナミクスレンジを確保した測定を実施することができた。

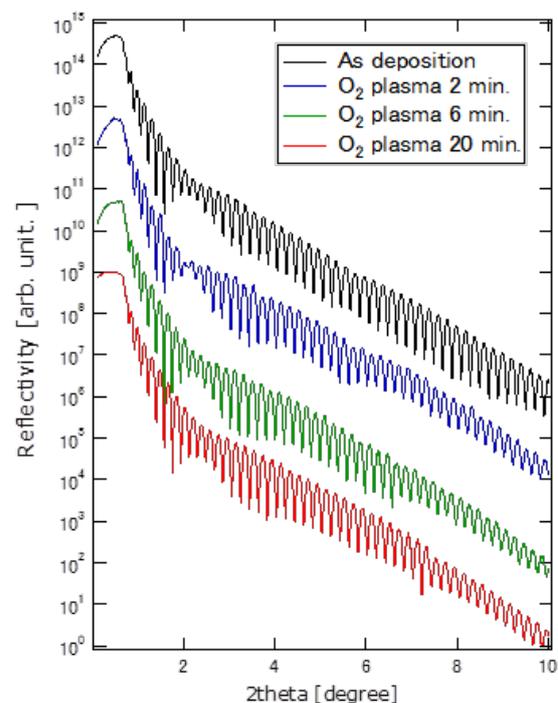


Fig. 2. X-ray reflectivity spectra of InOx:H films prepared with the varied O<sub>2</sub> plasma exposure time.

プロファイル形状は、単層膜と想定していた標準試料においても非単調な結果だったため、多層モデルによる解析が必要と推察されたため、膜密度解析に先立って試料断面方向から透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Spectroscopy) 観察 (Fig. 3) を実施し、実施結果から膜構造モデルを推定した。試料表面・ガラス基板界面近傍を除いた膜密度の変化をFig. 4に示す。尚、観察前の試料調整 (超薄断面試料作製) は、FIB (Focused Ion Beam) 法を用いた。観察の結果からInOx:H膜とガラス基板との界面のガラス基板側に2 nm厚程度の低密度層が形成されていることも判明した。

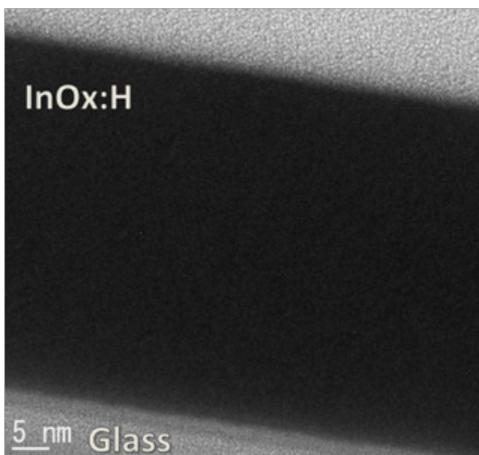


Fig. 3. Cross-section transmission electron microscope image of a InOx:H reference specimen.

酸素プラズマ照射6分で相対的に0.2 g/cm<sup>3</sup>程度の高密度化が見られた。照射時間20分では膜密度の向上は見られなかったが、数 nm オーダーの膜減りが示唆された。

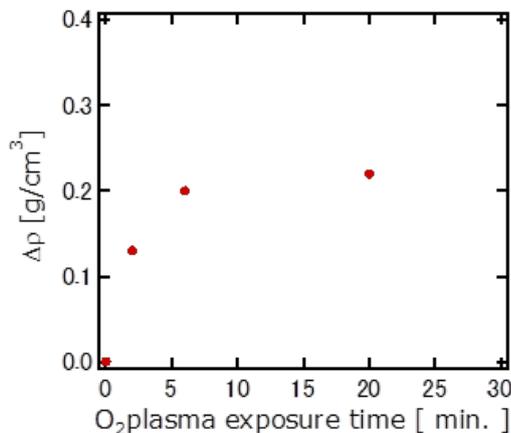


Fig. 4. Relationship between film density and O<sub>2</sub> plasma exposure time.

次に、XAFS測定結果として蛍光収量法により測定したX線吸収スペクトルをFig. 5に示す。

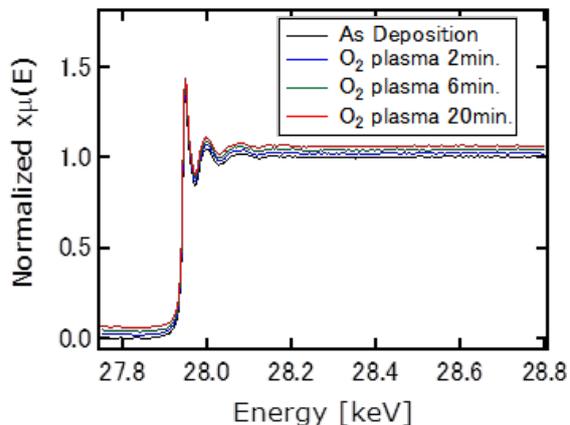


Fig. 5. Normalized X-ray absorption spectra of InOx:H films prepared with the varied O<sub>2</sub> plasma exposure time.

XANES領域から吸収端のエネルギーシフトは見られず、酸素プラズマ処理によって膜厚方向全域で酸化するような変化は生じていないことが示唆された。Fig. 6にX線吸収スペクトルから得られた動径分布関数を示す。

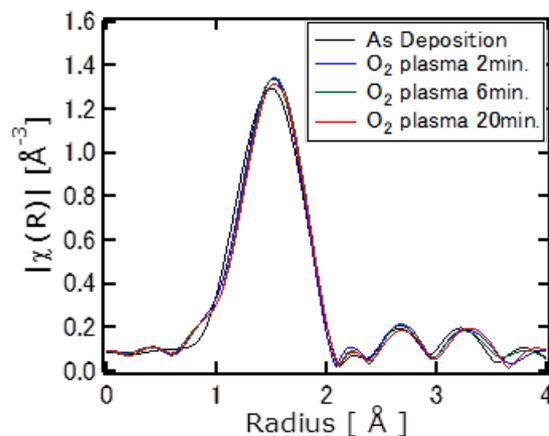


Fig. 6. Radial distribution function curves of InOx:H films prepared with the varied O<sub>2</sub> plasma exposure time.

僅かではあったが最近接原子間距離に変化が見られたため、酸素プラズマ照射時間との相関を抽出し、Fig. 7にプロットする。照射時間の増加に伴い、6分までは最近接原子間距離の拡張が認められるが、6分以降は広がっていないことが分かった。

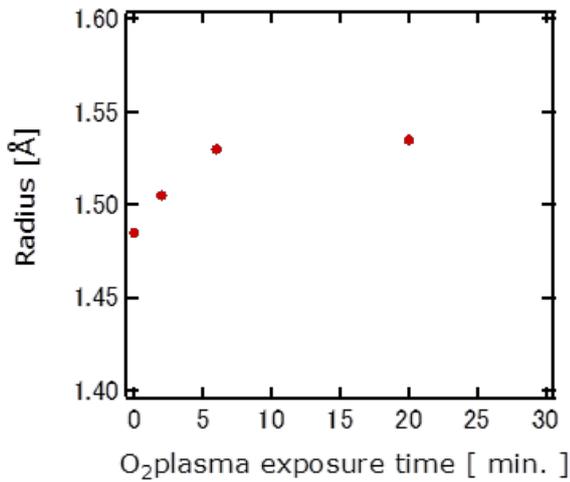


Fig. 7. Relationship between nearest interatomic distance and O<sub>2</sub> plasma exposure time.

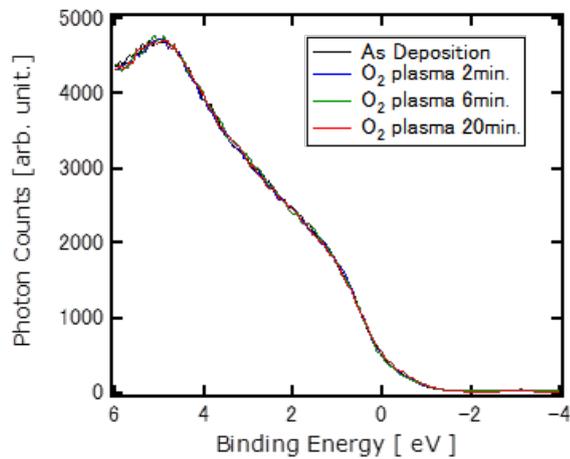


Fig. 8. Hard X-ray photoelectron spectra near Valence Band Maximum (VBM) of InO<sub>x</sub>:H films prepared with the varied O<sub>2</sub> plasma exposure time.

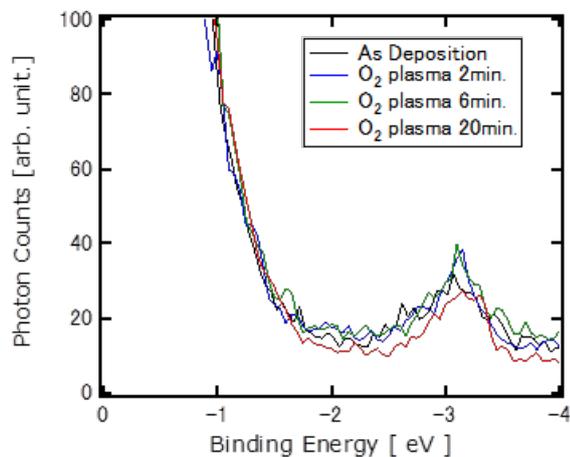


Fig. 9. Expanded hard X-ray photoelectron spectra near VBM of InO<sub>x</sub>:H films prepared with the varied O<sub>2</sub> plasma exposure time.

最後にFig. 8およびFig. 9にHAXPES測定結果を示す。価電子励起領域にはそのテイリングを含めて有意差は認められず、XAFSから得られたRDFと同様に非晶質状態を維持していることが推察された。Fig. 9に示す-3 eV付近にみえる微小なピークは何らかの欠陥準位を反映したものと思われる。

#### 今後の課題

非晶質水素化酸化インジウム薄膜に対する酸素プラズマ処理による構造・価電子状態解析を実施した結果から、膜密度が増加している一方で、最近接原子間距離の拡張といった現象が見られた。これは、膜密度の値は一部からの値であるのに対して、RDF結果は膜全域からの解析結果であることに起因することが考えられる。その為、構造解析間の対応を取るためには測定領域を限定したXAFS測定が有意義だと推察される。HAXPESによる価電子状態解析において、今回有意差が得られなかったことについては、より過酷な処理条件に晒した試料等を評価することで、結果解釈が進むと考えられる。今回の結果から、本条件下の酸素プラズマ処理は6分程度が好ましいことが推察できた。

#### 参考文献

- [1] NEDO 太陽光発電開発戦略 (NEDO PV Challenge). 2 (2014).
- [2] A. Yano, S. Tohoda, S. Shimada, M. Taguchi and E. Maruyama: *Panasonic Tech. J.* **60**, 29 (2014).
- [3] M. Tanaka et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3518 (1992).
- [4] T. Koida, M. Kondo, K. Tsutsumi, A. Sakaguchi, M. Suzuki and H. Fujiwara: *J. Appl. Phys.* **107**, 033514 (2010).
- [5] T. Motoya, Y. Yuda and Y. Uehara: SUNBEAM Annual Report with Research Results **4**, 84 (2014).
- [6] B. Ravel and M. Newville: *J. Sync. Rad.*, **12**, 537–541 (2005).

## サンビームにおける冷凍食品中氷粒子の3D観察技術開発 Ice imaging in frozen foods at SUNBEAM

須藤 和幸, 本谷 宗, 上原 康

Kazuyuki Sudo, Tsukasa Motoya, Yasushi Uehara

三菱電機株式会社

<sup>1</sup>Mitsubishi Electric Corporation.

当社が開発した「瞬冷凍」方式による冷凍食品は、一般冷蔵庫冷凍庫による冷凍食品に比べて内部の氷結晶が細かく均一であることを、共用ビームライン (BL) に構築された実験系で明らかにすることができたが、冷凍条件の更なる改善を狙い、サンビームでも冷凍食品の3D観察実験系を構築した。小型液体窒素デュアーの上に試料台を設け、また液体窒素温度の窒素ガスを試料上から吹き降ろす実験系にて、冷凍状態での食品内部氷結晶の3D観察を可能にした。

キーワード：放射光 X 線 CT, 冷凍食品, 氷結晶, 液体窒素冷却

### 背景と研究目的

家庭用冷凍冷蔵庫は、食生活の多様化に対応するため、様々な進化を遂げてきた。冷凍機能の重要な指標となる冷凍前後での食感維持に関しては、氷核成長による細胞膜や細胞壁の破壊が、食感劣化の主因とされている。当社は、食品を一旦過冷却状態に保ち、そこから更に温度を下げることで氷核成長が抑制できることを見出し[1]、温度プロファイル制御による「瞬冷凍」庫を搭載した家庭用冷蔵庫を発売、食材の食感維持に顕著な効果が見られている。しかし、この効果と氷核成長抑制との関係は解凍食材の状態確認に止まっており、氷核成長の違いを可視化するには至っていなかった。

食品中の氷結晶の評価は、古くから染色法や凍結乾燥での切片作製・観察により行われてきたが、切片観察は試料系に限られ、冷凍による食感の変化が大きい根菜類の観察は難しく、また、食感上も重要な立体としての捉え方は不可能である。一方、固体の内部構造観察に広く用いられるラボ X 線透視・コンピュータ断層撮影 (CT) は、食品中の氷結晶のように、X 線吸収率の差異が小さい物質を区別した画像化は難しかった。これに対し、放

射光を用いた X 線透視は、強力な且つ位相が揃った単色 X 線を用いることが可能であるため、X 線吸収率の違いが大きい波長領域の選択や位相コントラスト法の適用により、生体や樹脂等の主に軽元素から構成される試料内部の詳細観察が可能になっている。更に最近、新たな冷凍ステージの開発等により、食品中の氷結晶の X 線 CT による三次元可視化が可能になった[2]。我々は、このシステムを用いて「瞬冷凍」食品中の氷結晶が、従来冷凍品のそれに比べて細かく均一な形状を有していることを、初めて可視化することができた[3]。

しかしながら同実験においても、氷結晶の観察が困難な試料系があることが分かった。また、冷凍条件の更なる改善のためには、冷凍や解凍過程における氷結晶の状態変化を捉えることが重要である。放射光 X 線 CT は、食品の細胞レベルの動的観察に十分な能力を有しており、試料温度の精密な制御機構の開発が課題と考えている。

本研究では、まず、冷凍食品中氷結晶の3D観察が可能な範囲を明確にする目的の下、サンビームでも共用BLと同様の冷凍食品中氷結晶の3D観察が可能な実験系を構築することを目的とした。

## 実験系の構築

X線透視・CT実験は、BL16B2において実施した。観察に使用したX線エネルギーは12.4 keVで、分光器デチューンにより高調波を除去した。入射強度モニタ用電離箱手前のスリットにより、試料位置におけるビームサイズを幅15 mm、高さ7 mmに成形した。下記に述べる試料台を、実験ハッチ常設の $\theta$ -2 $\theta$ ゴニオメータ上に設置し、CT撮像には同ゴニオの水平面内回転機構を用い、0.5°ステップで180°回転させて透過像を取得した。試料のX線透過像は、試料台後方のカメラ長約200 mmの位置に設置したX線CCDカメラで取得した。

最初のトライアルでは、30 mm四方のペルチエ素子をアルミ板に直付けし約-5°Cに保持できるようにしたものを試料台とし、約5 mm角に切断した冷凍マグロの観察を試みた。しかし、実験ハッチ内のカメラで観察しながらX線透過像取得を行ったところ、取得開始時には試料表面に見られた霜が、像取得途中で消失し、観察完了時には完全に解凍されてしまっていることが分かった。更に、実験途中段階でペルチエ素子が暴走し、試料を加熱する方向に機能した結果、瞬時に氷が蒸発し空隙を多数生成してしまうことが分かった。Fig. 1に、ペルチエ暴走により瞬間解凍された冷凍マグロの観察結果（断層像）を示す。

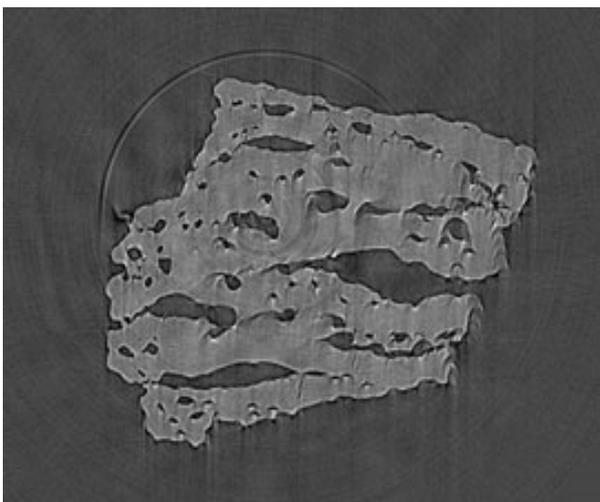


Fig. 1. X-ray tomogram (X-Y cross-section image) of dried-up normally frozen tuna.

試料台の熱容量が小さ過ぎると判断し、Fig. 2に示す新たな冷却ステージ系を構築した。小型液体窒素デュアー（内径80 mm、深さ70 mm）に、10 mm厚の杉材製の蓋を設けた。

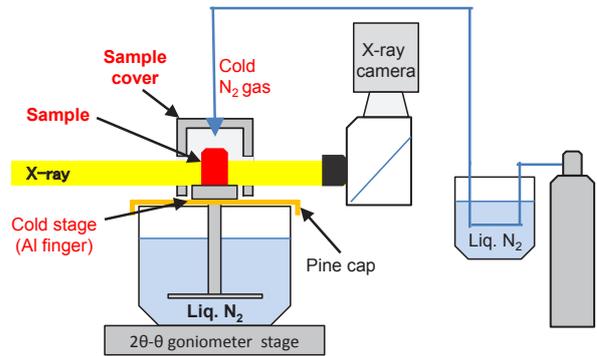


Fig. 2. Schematic drawing of the sample cooling system for X-ray imaging at BL16B2.

蓋中央に50 mm長・5 mm $\phi$ のアルミ棒を貫通させ、蓋上部中央で1 mm厚・10 mm $\phi$ のアルミ円板とネジ止めした。杉材の熱伝導率は小さく、デュアーに液体窒素を適量入れて蓋をすると、アルミ円板表面の温度は容易に-50°C以下になることを確認した。更に、上方からの熱放散と試料への霜付着を防ぐため、液体窒素溜めを通過させた窒素ガスを試料上方から吹き付ける機構を設けた。Fig. 3に、ゴニオメータに設置した冷却ステージの写真を示す。デュアーの蓋や試料カバーとそれを固定するクランプには薄い着霜が認められるが、全体としては効率よく試料が冷却可能で且つ断熱性に優れた実験系を構築することができた。

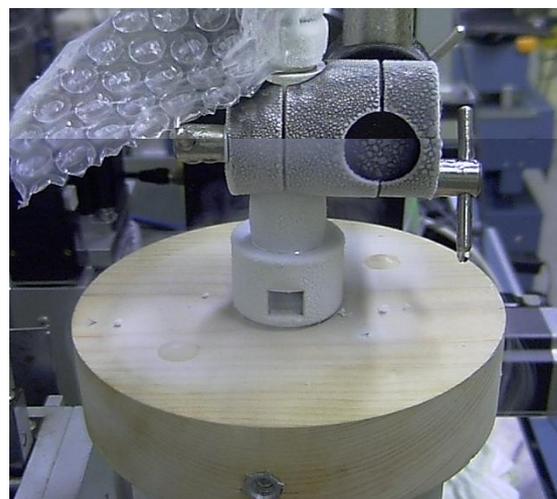


Fig. 3. Photo of the sample cooling system for X-ray imaging at BL16B2.

### 冷凍食品の観察結果

Fig. 4に、通常冷凍牛肉のX線断層写真を示す。試料内部に見られるコントラストは、共用ビームライン実験で得られた粗大粒ではなく、むしろ瞬冷凍状態に近い。共用ビームライン実験との違いは、試料切断時の冷却状態であり、今回の実験では、切断時に溶融したものがステージ上で再凍結したものを観察した可能性が高い。試料観察時のみならず、切断時のケアも重要であることを再確認できた。

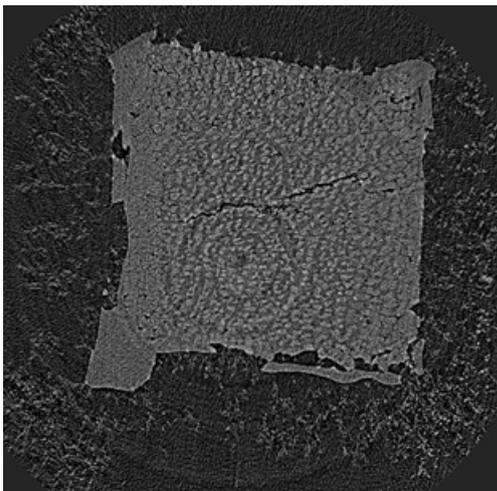


Fig. 4. X-ray tomogram (X-Y cross-section image) of normally frozen beef.

Fig. 5に、「茹で大根」通常冷凍品の断層像を示す。この試料は、通常の熱湯ではなく、重元素を含む加圧水に24時間浸漬したもので、非常に明るく見える箇所には重元素が偏析しているものと推定される。

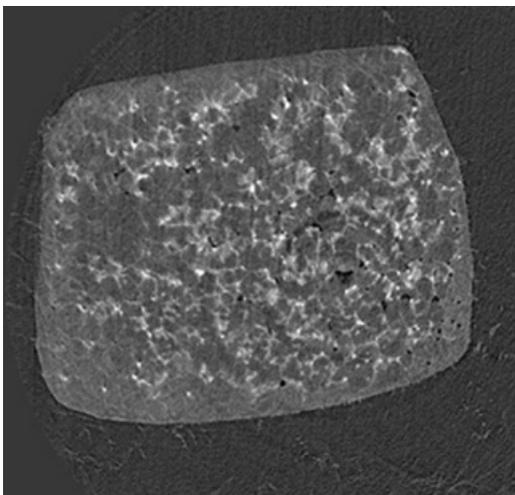


Fig. 5. X-ray tomogram (X-Y cross-section image) of normally frozen radish (boiled).

氷結晶の状態は、Fig. 4に示した牛肉と同様、実際の冷凍時とは異なることが推察されるが、水分量が多い根菜でも、水にマーカ元素を溶け込ますことで、氷結晶の観察が可能になることが示唆される。

### まとめ及び今後の課題

小型液体窒素デュアーベースにした試料冷却ステージを構築し、BL16B2において冷凍状態での食品内部氷結晶の3D観察を可能にした。

今後は、試料切断時の冷却を改善することで、冷凍状態維持での観察を実現すると共に、冷凍前処理の工夫により、観察が困難とされてきた冷凍野菜類中の氷結晶の状態解明を進める。

### 参考文献

- [1] 柴田, 田代: 冷凍 **87**, 258 (2012).
- [2] 佐藤, 梶原, 佐野: 第28回日本放射光学会年会予稿集, 12P071 (2015).
- [3] 上原, 須藤, 本谷, 松本, 柴田: SPring-8 利用研究成果集 **4** (2), 320 (2016).



