

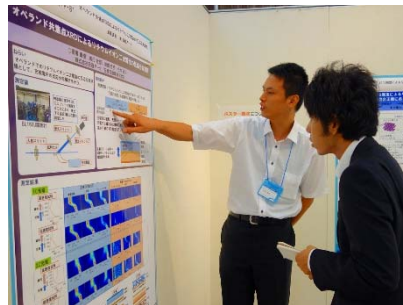
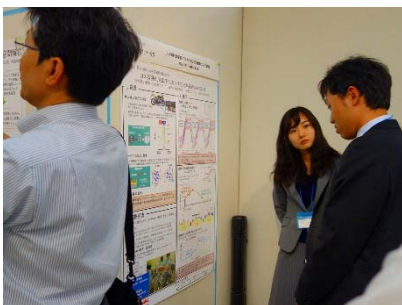
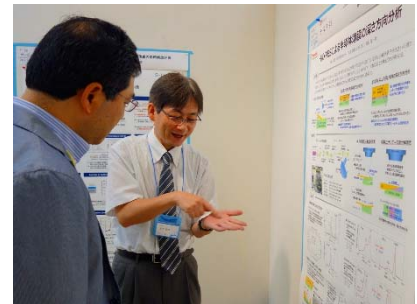
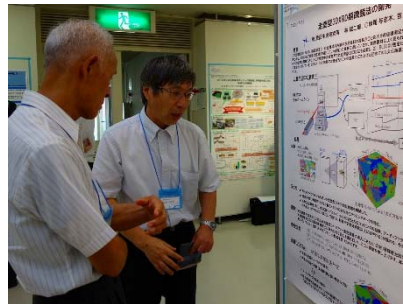
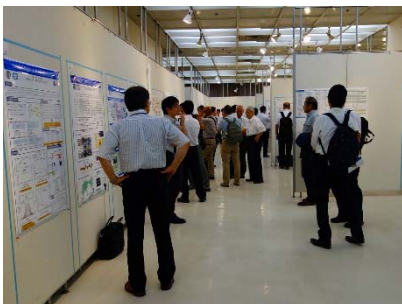
Part 3 第16回サンビーム研究発表会

(第13回 SPring-8 産業利用報告会)

場 所 兵庫県・神戸市
兵庫県民会館

開催日 2016/9/7,8





ガス雰囲気変動下における三元触媒の XAFS 評価

川崎重工業株式会社 松田千明、中山耕輔、尾角英毅
川重テクノロジー株式会社 漬田明信

はじめに: 環境への意識が高まる中、二輪車の排ガス規制も四輪車と同様に厳しくなる傾向にある。排ガス中の主な有害物質[一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒化酸化物(NOx)]は、触媒によって浄化され、無害な物質[二酸化炭素(CO₂)、水(H₂O)、窒化酸化物(NO)]にそれぞれ酸化または還元される。酸化・還元を進めるためには、排ガス中の空燃比(空気と燃料の比率)が最適な比率である必要があり、そこから外れると、有害ガスの浄化率が低下する。ガソリンエンジン用の触媒は、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つセリア(CeO₂)、CeO₂ からの酸素吸放出を容易にするジルコニア(ZrO₂)が含まれている。これらの働きによって空燃比の変動が低減され、ガス雰囲気の変動による浄化性能の低下が緩和される。そこで、本研究ではBL16B2にて in-situ XAFS 測定を行うことにより、ガス雰囲気変動下での、Ce(セリウム)の酸素吸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、CeO₂ 50wt% + ZrO₂ 50wt%)に、白金(Pt)またはパラジウム(Pd)を総重量に対して 6.0 wt% になるように含浸法にて担持を行い、6%Pt/CZ および 6%Pd/CZ を調製した。これらの触媒を、室温～800 °C の任意の温度で、ガス雰囲気を酸化雰囲気と還元雰囲気に 10 分 30 秒ごとに交互に切り替えながら、透過法を用いて Ce の K 吸収端スペクトルを 90 秒ごとに測定した。

結果: 下図に温度が 500 °C においてガス雰囲気を還元→酸化→還元雰囲気に切り替えた際の Ce K-edge XANES スペクトルを示す。貴金属を担持していない CZ は、ガスを切り替えても Ce-K 吸収端はほぼ変化しないが、6wt% の Pt または Pd を担持させた 6%Pt/CZ、6%Pd/CZ 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している。触媒が晒されるガス雰囲気により、Ce の価数が変化し、酸素が吸収または放出されることが確認できた。また、貴金属を担持させた触媒は、貴金属を担持させない触媒と比べ酸素の吸放出が速く進行することが示唆された。当日は、ガス条件、貴金属担持量・反応温度を変えた場合の酸素吸放出特性についても紹介する。

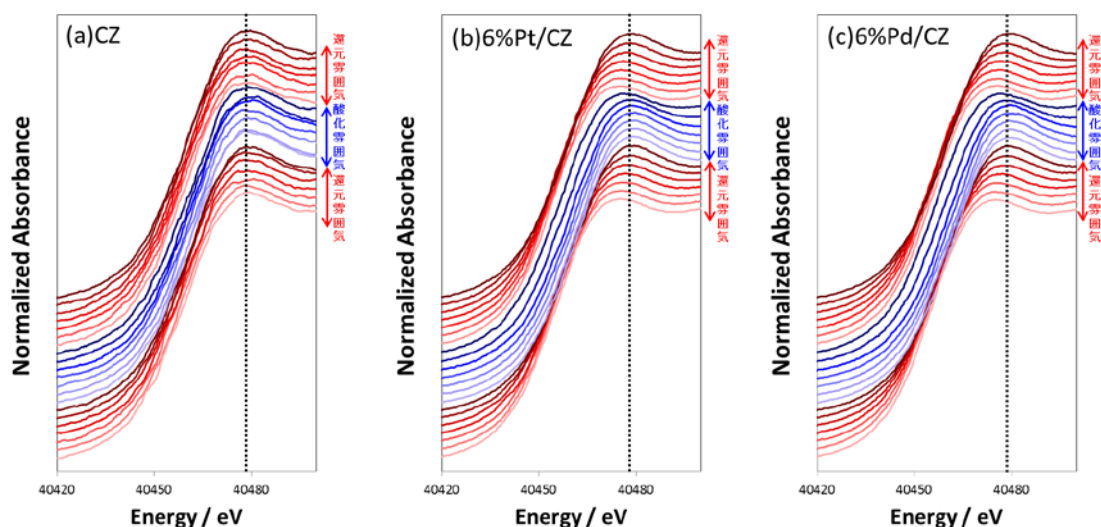


図:ガス雰囲気変動時の Ce XANES スペクトルの変化

2016/9/8 第13回Spring-8産業利用報告会

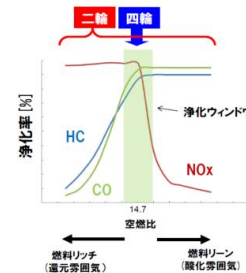
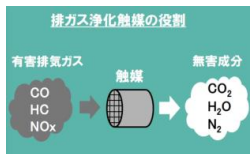
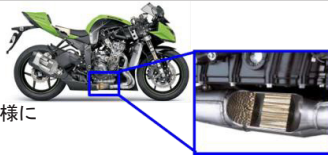
ガス雰囲気変動下における三元触媒のXAFS評価

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

1. 背景

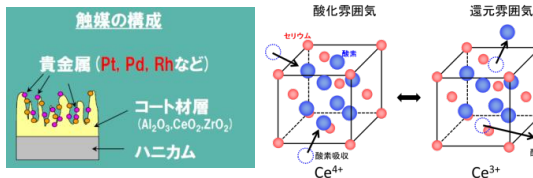
◆二輪の排ガス対策

- ・二輪の排ガス規制も四輪と同様に厳しくなる傾向にある
- ・有害ガスを浄化するには、空燃比(空気と燃料の比率)が最適である必要があるが、二輪は四輪と比べて 雰囲気変動が激しい



◆セリア(CeO₂)の働き

- ・三元触媒には、酸素濃度の変動に応じて酸素を放出/吸蔵するCeO₂と、CeO₂からの酸素吸放出を容易にするZrO₂が含まれている。



◆本研究の目的

ガス雰囲気変動下でのCe(セリウム)のXAFS評価を実施し、酸素吸放出挙動の貴金属担持量との関係・温度依存性を調査する

2. 実験手法

ガスを切り替えながら、CeのXANES観察(透過法)を実施

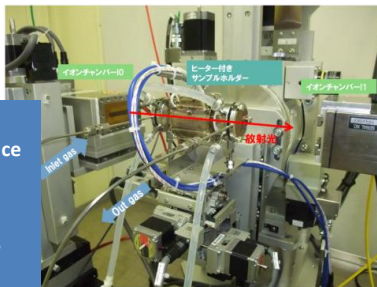
◆サンプル

- ・CZ材(50wt%CeO₂+50wt%ZrO₂)にPt(またはPd)を0.1~10wt%になるように担持し、0.1%Pt_CZ~10%Pt_CZ(0.1%Pd_CZ~10%Pd_CZ)を調製
- ・それぞれ、BN(ホウ化窒素)と1:1の重量比で混合し、ペレットを作成
- ・実験③には、ガス雰囲気中(100ppmC₃H₆+1500ppmO₂+10%H₂O+N₂ balanceと大気を切り替え)800°Cで焼成した触媒を使用

◆in-situ XAFS測定 透過法

ガス雰囲気を還元雰囲気↔酸化雰囲気と交互に10min30secごとに切り替え、90sごとにCe-K XANESを計測

測定BL: BL16B2
分光器: Si(111)
検出器: イオンチャンパー
測定法: 透過法
測定元素: Ce-Kedge



還元雰囲気
1800ppmC₃H₆+N₂ balance

酸化雰囲気
1.5%O₂+666ppmC₃H₆+N₂ balance

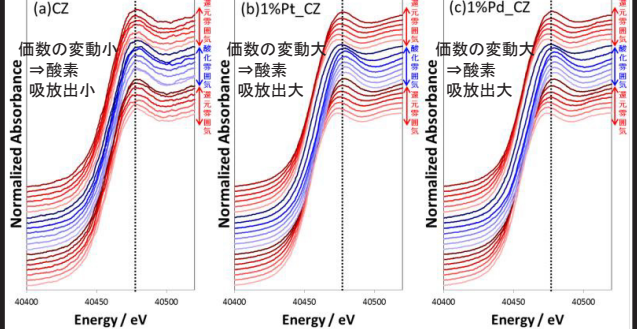


3. 結果

実験①CZ材からの酸素放出・吸収の確認

ガス雰囲気変動下

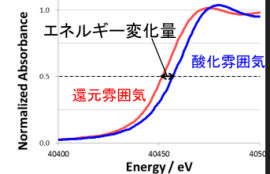
In-situ XAFSスペクトル経時変化



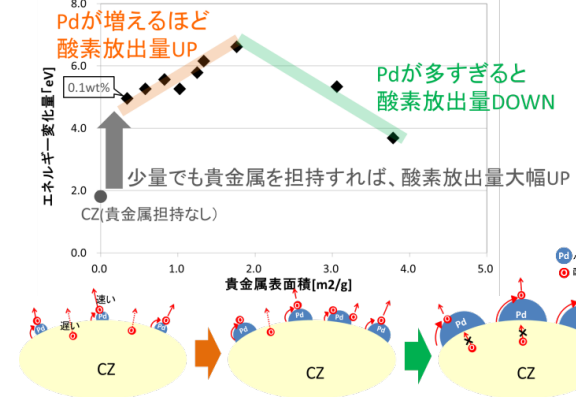
- ガス雰囲気により、Ceの価数に変化し、酸素が吸収または放出されることを確認
- 貴金属を担持させた触媒は酸素吸放出が促進されることを確認

実験②貴金属担持量とCeO₂のはたらき

CZ材に担持するPdを0.1~10wt%で変え、in-situ XAFSを実施

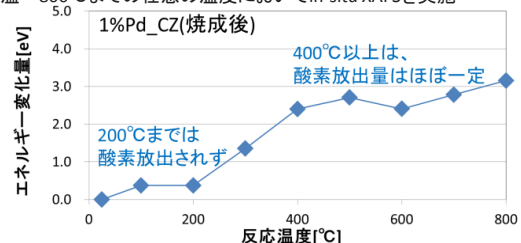


0.1~10%Pd_CZ



実験③ CeO₂の働きの温度依存性

室温~800°Cまでの任意の温度においてin-situ XAFSを実施



- 少量でも貴金属を担持すれば、酸素放出量は著しく多くなる
- 酸素放出はPdが多いほど促進されるが、増えすぎると低下する
- CZ材は200°C以上ではたらき始める

◆今後の展望

- CZ材のはたらき条件(ガス雰囲気など)について詳細に調べる
- CZ材はどのような条件でどのように劣化していくか調査する

積層造形品の残留応力評価

川崎重工工業株式会社 日比野真也、水間修一、井頭賢一郎

はじめに: ここ数年、新たなモノづくり手法として、積層造形(いわゆる 3D プリンター)への大きな注目が集まっている。従来の樹脂材料への適用にとどまらず、金属材料の積層造形についても技術的な進歩が著しい。

金属の積層造形手法としては、Powder Bed Fusionと呼ばれる手法が一般的であるが、金属の急速溶融・凝固プロセスに伴って大きな残留応力が発生することが問題となっている。この残留応力により、所望の寸法が得られないことがあり、普及の妨げとなっている。また、この残留応力の程度は、レーザーパラメータ、材質、粉末性状、形状 等多くの因子の影響を受けることが予想され、系統的に調査できていない。本評価では、特にレーザーパラメータと形状による残留応力への影響を評価したので、以下に報告する。

実験: 積層造形装置として、一般的な Yb-YAG レーザーを搭載した 2 種の装置を選択した。サンプルの材質は、標準材質としてラインナップされる IN718 相当材を選択した。レーザーパラメータの寄与を確認する 10mm 角サイコロ形状については、主要なレーザーパラメータであるレーザーパワー・レーザー走査速度を変更して造形した。また、形状の寄与を確認する目的で、複雑・三次元・中空構造をもつ製品模擬形状を造形した。このときのレーザーパラメータの設定は、装置標準の条件とした。

残留応力測定は、全ての実験を通じ、X 線エネルギー: 10 keV、回折面:(511) (333) or (420)、回折角 2θ 127° or 100°、残留応力評価手法: 側傾法とした。SPring-8 BL16XU の多軸ゴニオメーターを用い、局所的に強い X 線を照射することで、特に製品模擬形状に対して、さまざまな箇所の応力を測定することが可能となった。

結果: レーザーパラメータの整理方法として造形物の比密度を採用し、残留応力との相関を示したものが図 1 である。一部測定誤差の大きな測定点が含まれるものの、比密度の増大とともに引張方向の残留応力も増大していることが分かる。これは、比密度を高めるために入熱が増え、凝固収縮の影響が大きくなったことが要因と考えられる。

次に製品模擬形状の外形図を図 2 に、測定位置・残留応力測定結果をまとめたものを表 1 に示す。いずれの装置・測定位置・測定方向からも、+400~700 MPa 程度の大きな引張残留応力が観測された。

これらの値は、図 1 において比密度 98~100%に相当する高い値である。装置の標準条件での造形では、一般的に 99%以上の密度を得られることから一致した結果であると言える。同時に、測定箇所や方向による差異がないことから、残留応力の主な変動因子は比密度すなわち入熱量が主要因であることが明らかとなった。

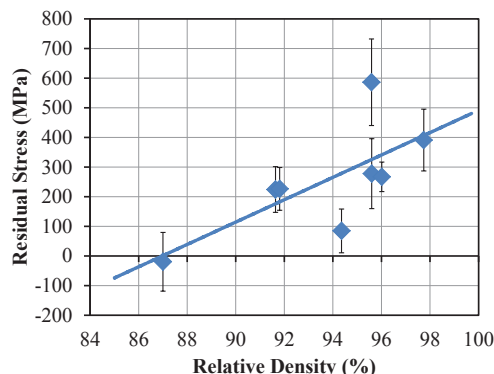


図 1 比密度と残留応力の関係

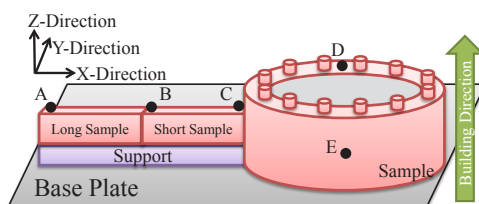


図 2 製品模擬形状の外形図

表 1 製品模擬形状の残留応力

Unit: MPa

AM Equipment		A		B
Length		long	short	short
Pos.-A	X-Dir.	447±139	-	-
	Y-Dir.	415±90	-	-
Pos.-B	X-Dir.	365±139	-	718±137
	Y-Dir.	616±67	713±58	565±96
Pos.-D	X-Dir.	-	493±75	534±111
	Y-Dir.	-	524±95	-
Pos.-E	Z-Dir.	-	493±75	487±36

2016/9/8 第13回SPring-8産業利用報告会

積層造形品の残留応力評価

川崎重工(株) 日比野真也、水間修一、井頭賢一郎 課題番号:2013B5010, 2014A5010

1. 背景

◆3Dプリンタ

新たなモノづくり手法:積層造形(いわゆる3Dプリンタ)が流行
特に『金属』3Dプリンタによる量産適用も視野に入る

↓
従来製造不可能な革新的設計・低コスト生産への期待大

◆Powder Bed Fusionの原理

STEP①

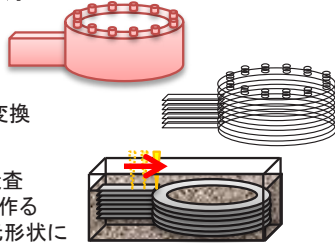
3D-CADデータを準備

STEP②

2次元スライスデータへ変換

STEP③

Powder Bedにレーザー走査
局所溶融・凝固により形作る
1層ずつ繰り返して3次元形状に

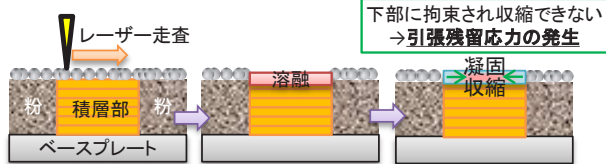


◆残留応力による課題

局所的な『溶接』の連続

⇒ 大きな残留応力が存在 ⇒ 強度、寸法精度へ悪影響

材質、レーザー条件、形状等様々な因子に左右されると推測



◆本研究の目的

新技術3Dプリンタによる積層造形品について、
様々な視点から残留応力の評価を実施し指針を得る

2. 実験手法

◆サンプル

材質:IN718相当材(Ni基耐熱合金)

熱源:レーザー方式

サンプル処理:ベースプレートへの付着までの測定

・パラメータ①

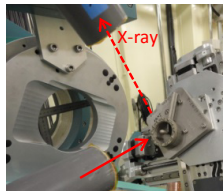
主要なレーザーパラメータ(パワー, 走査速度)を変更
形状は、□10mm t2mm(アブスト誤記)

・パラメータ②

標準レーザー条件にて、製品模擬形状を造形

・パラメータ③(追加試験)

熱処理による応力除去の可否判断



◆残留応力測定方法

BL16XU 6軸回折装置
X線エネルギー 10keV

回折面 (333)(511) (一部(420)を使用)
2θ=127° (一部2θ=100°を使用)

側傾法により残留応力を算出

X線の弾性定数・ポアソン比は、文献値(カリティ, X線回折要論)を使用

3. 結果

① レーザーパラメータ

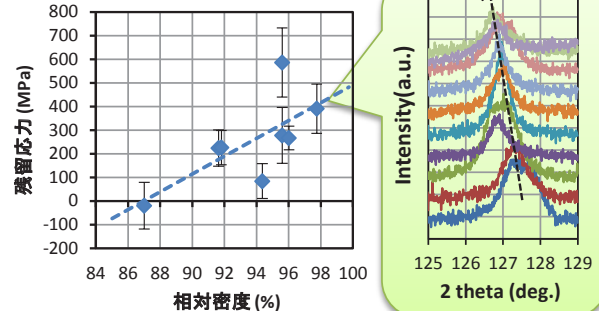
レーザーパワー: 70, 80, 90 W

走査速度: 600, 900, 1200, 1500 mm/sec

レーザー径: φ100μm (固定)

積層ピッチ: 25μm (固定)

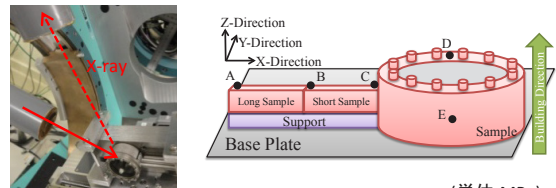
→ 残留応力と入熱量の関係を、造形物の相対密度で整理



- 緻密化するほど、残留応力も大きくなる相関あり
- 100%近い密度時は、+500MPa程度の高い応力

② 形状による差異(+③ 応力除去実験)

製品模擬形状において、代表的な場所・方向を測定



(単位:MPa)

3Dプリンタ	EOS		Concept Laser
サンプル長さ	長	短	短
位置A	X方向	447±139	-
	Y方向	415±90	-
位置B	X方向	365±139	-
	Y方向	-	718±137
位置C	X方向	616±67	713±58
	Y方向	-	565±96
位置D	X方向	-	493±75
	Y方向	-	534±111
位置E	Y方向	-	524±95
	Z方向	-	493±75
			487±36

追加試験:

板状試験片(10 x 20 x t2mm)の応力除去熱処理により
応力緩和(-23~38MPa)が可能であることを確認

- 今回の測定精度の範囲では、残留応力は形状・測定場所・測定方向に依存せず、一様に存在する
- 応力除去熱処理は可能 → 必須の処理と考えられる

◆今後の展望

- 本研究は、新技術の課題抽出への第一歩

⇒ 詳細な検討(レーザーハッチングパターンによる局所的な応力評価、結晶構造との相関、入熱計算による解析等)へ繋げていく必要あり

XAFS と SANS を併用した鋼材表面の腐食過程の評価(3)

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

はじめに:

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

本研究では、乾燥過程の極初期における局所構造の変化について、XAFSの測定手法に転換電子収量法を用い、普通鋼と比較することで表面近傍の状態変化を追跡した。

実験:

実環境暴露試験と塩水浸漬／乾燥繰り返し試験で、各々さび層を生成させた耐候性鋼、普通鋼と塩水でさび層を発生させた耐候性鋼、普通鋼を用いた。試料を転換電子収量法の検出器内に固定し、表面を十分に濡らした後乾燥空気を送って乾燥させながら 1 分間隔で XAFS 測定を実施した。測定は SPring-8 の産業用専用ビームライン(SUNBEAM)BL16B2 で行った。

結果:

それぞれの測定開始時の濡れ状態における Fe-K XANES スペクトルを図1に、Fe 周りの動径分布関数を図2に示す。XANES スペクトルは塩水さびで試料間差異が大きく、主に Cl の共存の影響が表れていると考えられる。動径分布関数では普通鋼において 2nd ピークが短距離側にシフトする傾向が見られており、主に材料による差異が表れていると考えられる。

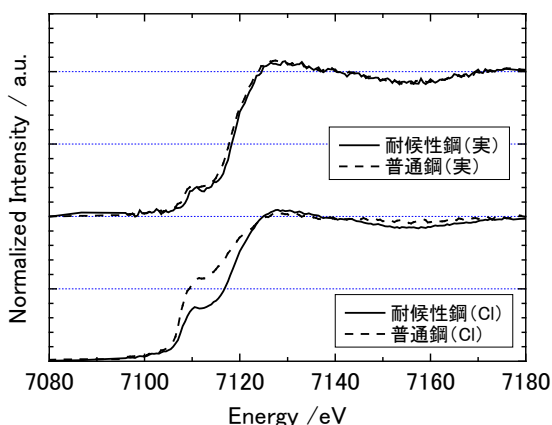


図1 Fe-K XANESスペクトル

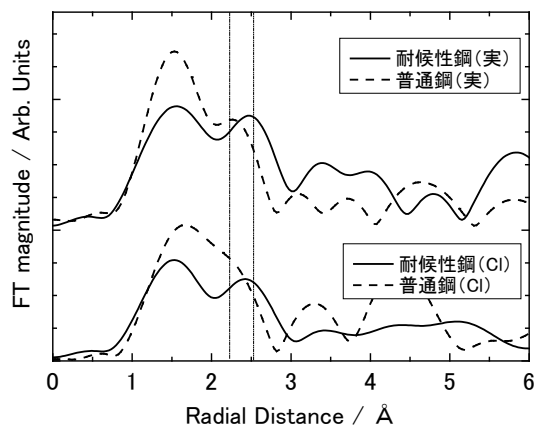


図2 Fe周りの動径分布関数

参考文献

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

XAFSとSANSを併用した鋼材表面の腐食過程の評価(3)

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

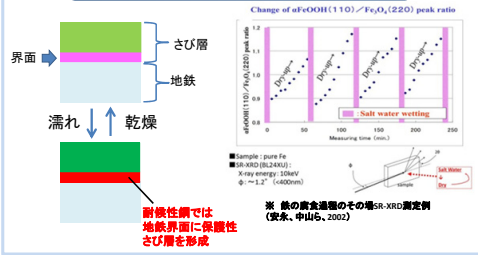
概要

耐候性鋼は乾湿繰り返しの大気腐食環境下で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。

保護性さび層の形成メカニズムについて、XAFS, SANSの
その場時分割測定を用いて検討した。

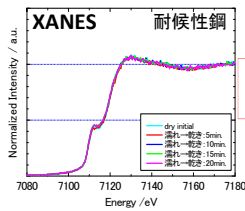
- OX線吸収微細構造法 (XAFS) ⇒ 元素の結合状態
- 中性子回折 (SANS) ⇒ 構造 (粒径)
- OX線回折 (XRD) ⇒ 状態変化、結晶成長

耐候性鋼の保護プロセス

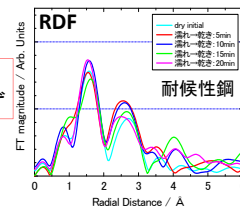


表面・界面の状態変化追跡(XAFS)

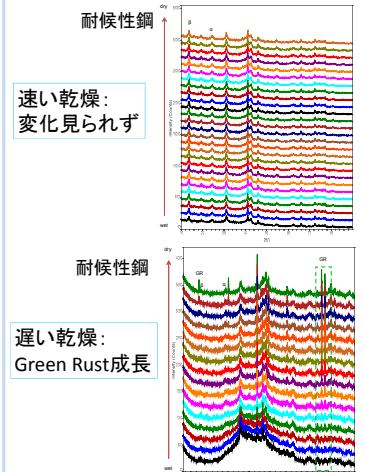
蛍光法 (~数十μm)



・複数の酸化物の混在
・濡れ～乾きで変化見られず



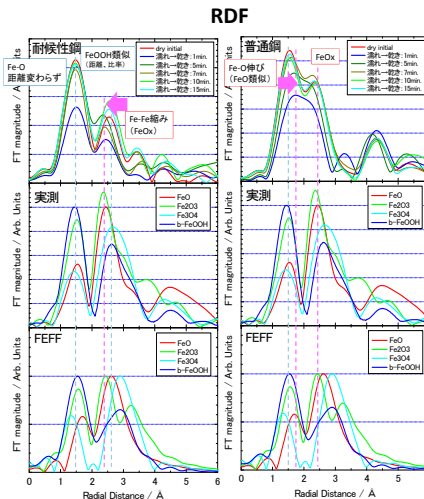
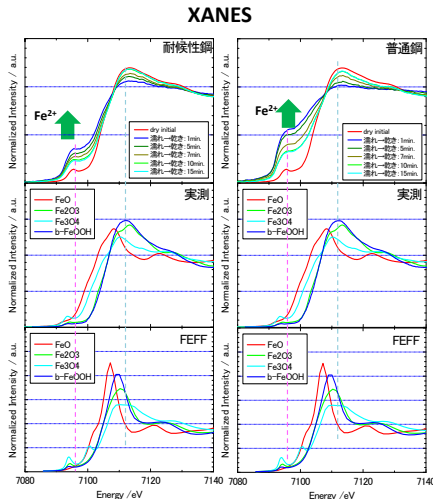
結晶成長(XRD)



乾燥スピードによる成長の違い

- ・Fe²⁺の混在状態
- ・濡れ時間と結晶成長との関係

転換電子収量法 (~100nm)

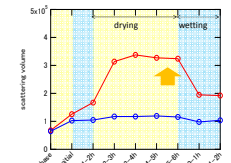


- ・乾燥状態ではβ-FeOOH類似
- ・濡れ状態でFe²⁺増加
- ・普通鋼のほうが変化が顕著

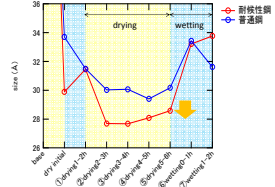
- ・乾燥状態ではβ-FeOOH類似(耐候性鋼)、混在(普通鋼)
- ・濡れ状態でFe²⁺増加
- ・Fe-O距離変化なし(耐候性鋼)、Fe-O類似(普通鋼)

粒径・体積変化(SANS)

散乱体積: 湿→乾で増加



平均粒径: 濡れると減少



小さなさび粒子の数が増加

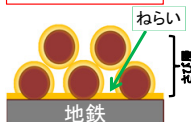
想定される分析領域の模式図

XAFS

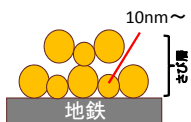
蛍光法



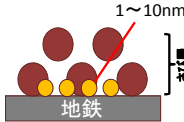
転換電子収量法



XRD



SANS



腐食メカニズムの考察

- ・濡れによってさび表面、界面近傍でFe²⁺が増加し、さびの還元、新たな腐食が起こる。
- ・乾燥に伴いFe²⁺がFe³⁺へ(再)酸化される。
- ・乾燥速度によって、混合価数のさびの生成、成長が異なる。
- ・耐候性鋼はFe-Oの配位構造に違い有?

これらが、表面、界面のごく限られた領域(nmレベル)で活発に起こっている。

今後の課題

- ・さび粒子のみの評価との比較 (XAFS)
- ・乾燥時間を制御した実験 (XAFS, SR-XRD)
- ・中性子による評価の最適化

硬 X 線光電子分光法を用いたアルミ合金上の酸化膜の測定

株式会社コベルコ科研 北原 周、横溝 臣智

はじめに: アルミニウムは輸送機、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。製品として流通する際は化学的安定性や装飾性を向上させるため、用途に合わせて様々な表面処理が施される。Al の表面処理皮膜は非晶質である場合が多く構造解析が困難である。X 線光電子分光による化学結合状態の解析は有用であるが、Ar スパッタリングで変質するため、皮膜の分析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(HAXPES)を用いて Al 基板上的酸化皮膜の化学結合状態の分析法を検討した。

実験: 材料は 6000 系 Al 合金(Al-Mg-Si 系)の圧延板で、圧延ままと鏡面研磨で仕上げた 2 種類の試料を用いた。試料表面は酸洗し、酸化皮膜を一度除去した後、大気中で自然酸化させた。アルミ酸化物は水蒸気を吸着しやすい性質を持つ。吸着水の影響を調べるため、数か月間大気中でエージングした皮膜と、測定直前に大気中 180°Cにて 30 分以上アニールし、吸着水を脱離させた試料を HAXPES 測定した。

BL16XU にて約 8keV の励起エネルギーを用いて、HAXPES 測定した。ラフネスの小さい鏡面研磨した圧延板は試料表面に対する X 線の入射角を変えることで、分析深さを変化させて測定した。

結果: 圧延板の Al 1s 光電子スペクトルの酸化物に帰属されるピーク付近を図1に示す。Al の酸化皮膜由来のピークに加えて、Al 基材の金属ピークも強く観察されている。横軸は金属 Al のピークで補正し、縦軸は酸化物のピーク強度で規格化している。酸洗処理して約 2 か月後の酸化物ピークのアニール有無による差を比較すると、アニールすることにより低エネルギー側にピークがシフトした。さらに、約 4 か月エージングした試料もアニール前後で同様な傾向がみられた。また、4 か月エージングした試料をアニールすると、2 か月エージングしたアニールなしの試料のピークとほぼ一致した。エージングによって酸化物のピークは高エネルギー側にシフトし、アニールによって低エネルギー側の状態に回復する傾向が観察された。エージングおよびアニールによる吸着水の影響が HAXPES 測定で得られていると推測される。

図2に、鏡面研磨した試料における、分析深さを変えた Al 1s 光電子スペクトルを示す。励起 X 線の入射角度を全反射角以下にすることで、1559.5eV 付近の Al の基材由来のピーク強度は低減し(図2 青色の曲線)、表面側の酸化皮膜の情報が強調されている。青色の曲線の酸化物のピーク位置は、皮膜平均の赤色の曲線に比べて高エネルギー側に見られた。このことから、エージングで見られた状態変化は皮膜表面付近でより進行していることが示唆された。

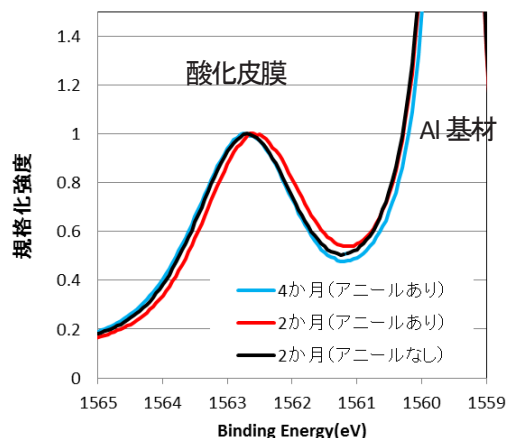


図1 圧延板の Al 1s 光電子スペクトル

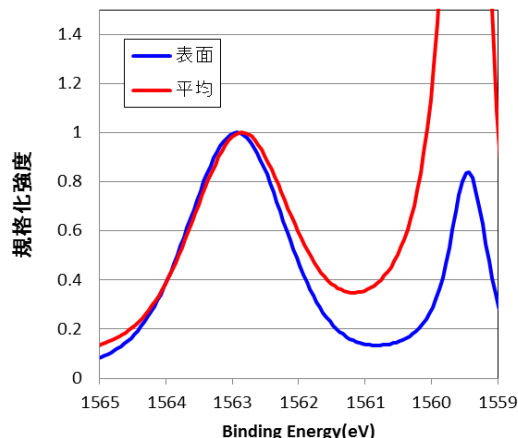


図2 鏡面研磨した圧延板の Al 1s 光電子スペクトル

硬X線光電子分光法を用いたアルミ合金上の酸化膜の測定

株式会社コベルコ科研 北原 周、横溝 臣智

背景

Al合金は耐食性や装飾性などの目的に合わせて、表面処理が施される。Alは多くの酸化物や水酸化物の遷移状態を有し、皮膜は非晶質であることが多い。表面処理を施したAl上皮膜の表面・界面に存在する多様な結合状態を理解することは、耐食性、耐摩耗性など、皮膜の性能向上に有益である。しかしながら、物理分析が難しく、添加元素の影響もあるため、Al酸化皮膜の結合状態の理解は十分進んでいない。本報告はHAXPES法にて、自然酸化皮膜の状態変化の観測を試みた。

Al酸化皮膜の分析手法の候補

分析手法	分かること	欠点
IR	吸着水の状態観察	元素ごとの状態がわかりにくい
XRD	結晶相の同定	非晶質の構造同定困難
XAFS	元素ごとの結合状態	表面感度が低い
TEM	断面の状態・構造	破壊分析・電子線照射で変質
XPS	元素ごとの表面の状態	スパッタにより変質
HAXPES	元素ごとの深部の状態	?

結晶~非晶質を問わない状態分析
 ・皮膜平均
 ・皮膜表面~界面
HAXPESを検討

試料

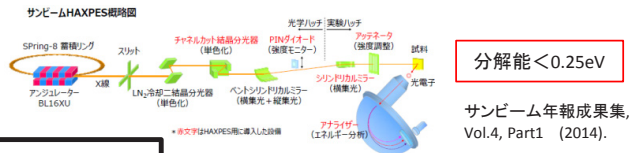
- Al合金圧延材(6000系: Al-約1mass%Si-約1mass%Mg)
 - 1.1. 圧延まま } ラフネスの差
 - 1.2. 鏡面研磨仕上げ } (深さ分解検討)
- 標準試料: α -Al₂O₃, Al(OH)₃, AlO(OH)
 ⇒ 粉末少量を金属Inシートに埋め込み

圧延板の自然酸化皮膜準備法

- ・脱脂+古い酸化皮膜を酸洗除去(硫酸+フッ酸)
- ・酸洗後、大気中で数か月エージング(吸着水影響)
- ・測定前に180°C×30分以上のアニール(脱水)

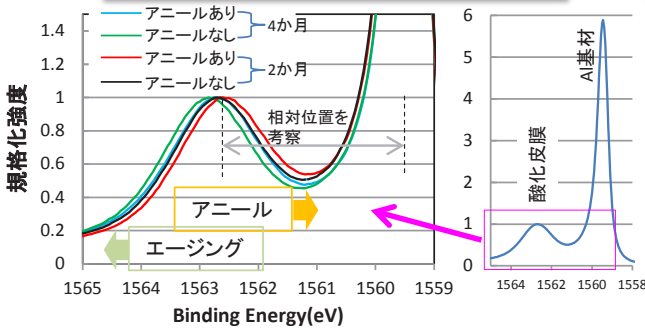
分析手法

- ・硬X線光電子分光(HAXPES)装置@BL16XU
- ・励起エネルギー: 7.945eV
- ・ビームサイズ<50 μ m \square
- ・入射X線視斜角: 0.1° ~5° (評価深さ変更)
- ・評価スペクトル: Al1s, (O1s, Si1s, Mg1s)

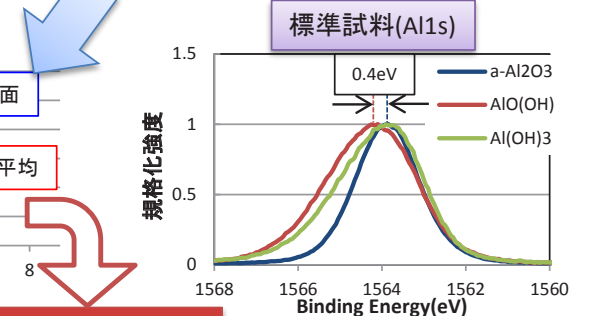
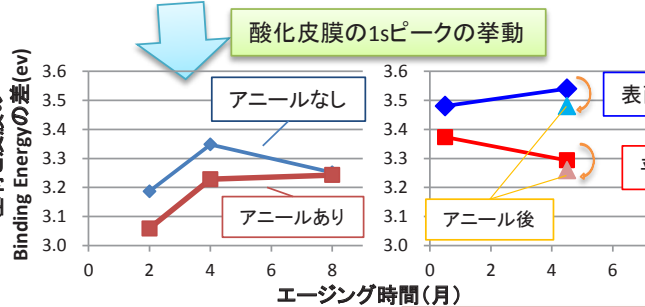
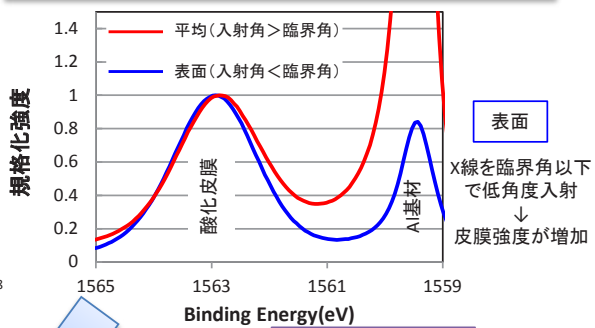


HAXPES測定結果

圧延ままの酸化皮膜(Al1s)~皮膜平均



鏡面研磨仕上げの酸化皮膜(Al1s)~皮膜表面



まとめ

- ・HAXPESを用いて、Al基材上の酸化皮膜の平均状態を非破壊で分析できた。
- ・鏡面研磨で仕上げるにより、非破壊で、酸化皮膜の深さ分解分析ができる可能性を示した。
- ・Al合金自然酸化膜に脱着する水の挙動と推定される状態変化が観測された。
- ・課題: 深さの検証、状態の帰属や定量、帯電の影響の把握

自然酸化膜上の脱着水の状態を観測?

放射光を用いた金属/樹脂界面の化学状態分析

住友電気工業株式会社 久保 優吾、上村 重明、種子田 賢宏、斎藤 吉広
住友電工ファインポリマー株式会社 グエン ホン フク、池田 一秋

はじめに:フッ素樹脂は耐薬品性、耐摩耗性、耐熱性に優れており、パッキン、摺動部材、調理器具等への表面コーティングに幅広く使用されている。しかし使用環境によっては、コーティング樹脂と下地の基材が剥離してしまうという問題がある。これに対し、当社では特殊条件下での電子線照射により、樹脂/基材間の密着力を大幅に向上できることを見出した。本研究では、密着力向上のメカニズムを解明するため、樹脂/基材界面の化学結合の分析を試みた。具体的には、実際の製造プロセスを模擬した分析用試料を作製し、樹脂と Al 基材の界面を硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) で調べた。

実験:試料作製では、まず、平坦基板上に SiO₂(約 50 nm 厚)と Al(約 20 nm 厚)の薄膜を堆積した。次に、Al 薄膜上にフッ化エチレンプロピレン樹脂(以下 FEP と略)の粉体を塗布し、310°Cで焼成後、照射量 300 kGyにて電子線を照射した(最終的な樹脂厚は数十 μm になる)。最後に、平坦基板と SiO₂膜のみ除去した。HAXPES 分析は BL16XU 及び BL46XU で実施した。

結果:HAXPES 分析に先立ち、上記試料から FIB で薄片を切り出し、走査透過型電子顕微鏡(STEM)で断面を観察した。その結果、図 1 に示すように約 20 nm 厚の均一な Al 薄膜が形成されており、かつ、FEP との界面に剥離などもなく、狙い通りの試料構造になっていることを確認した。HAXPES 分析では、図 1 に模式的に示すように Al 側から X 線を照射し、FEP 構成元素である炭素(C)などの光電子スペクトルを測定した。図 2 に、電子線照射「有」「無」の2試料の C 1s スペクトルを示す。また、比較のため FEP 樹脂単体を Al K α 線源を用いた実験室の XPS で測定した結果も併記してある。樹脂単体では 291 eV に大きなピークがあり、-CF₂-の C と考えられる。一方、Al/FEP 界面試料では 291 eV の他に、照射「有」の場合は、287 eV 及び 285 eV に大きなピークが確認された。このうち 287 eV のピークは、文献等から界面の Al-O-C 結合に由来すると推定している [1]。発表では、他のピークの起源も含め詳細に報告する。

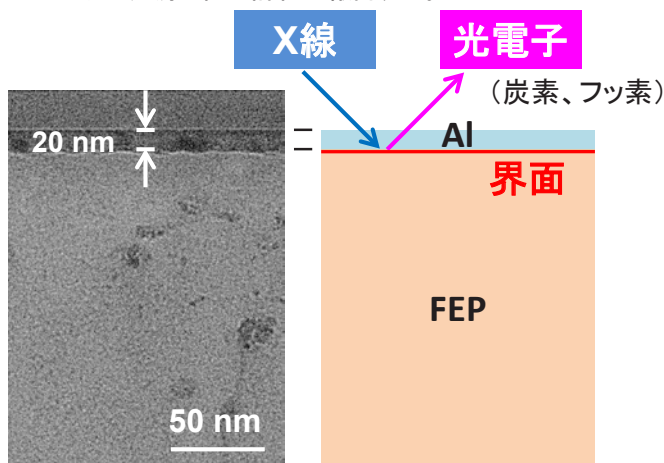


図 1 Al/FEP 界面試料の断面 STEM 像と構造模式図

[1] 石井、他:異種材料界面の測定と評価技術、テクノシステム(2012)

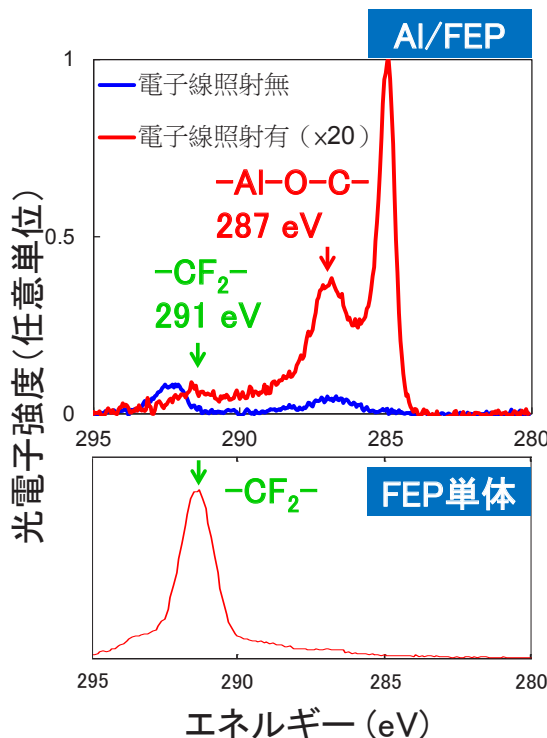


図 2 界面試料の C 1s スペクトル

【謝辞】本研究の一部は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(京都大学微細加工プラットフォーム)の支援を受けて実施されました。

金属/フッ素樹脂界面の透過電子顕微鏡観察

S-05/P-47

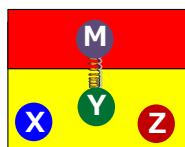
密着性を支配する2大要因

(1) 金属の拡散(アカー効果)



透過電子顕微鏡 (TEM) 観察
・室温では電子線がメージで変質

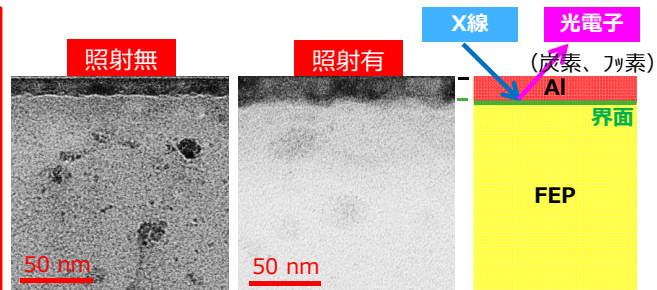
(2) 界面の化学結合



硬X線光電子分光 (HAXPES) 分析
・専用の模擬試料が必要



低温TEM 明視野像観察



(実験)
HAXPES分析に先立ち、FIBで薄片を切り出し、TEMで断面を観察 ※FIB & TEMは低温で実施
(結果)
・約20 nm厚の均一なAl薄膜が形成
・FEPとの界面に剥離等もなし：狙い通りの試料構造

©2015 Sumitomo Electric Industries, Ltd. All Rights Reserved

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

金属/フッ素樹脂界面の硬X線光電子分光分析

S-05/P-47

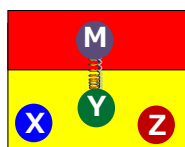
密着性を支配する2大要因

(1) 金属の拡散(アカー効果)



透過電子顕微鏡 (TEM) 観察
・室温では電子線がメージで変質

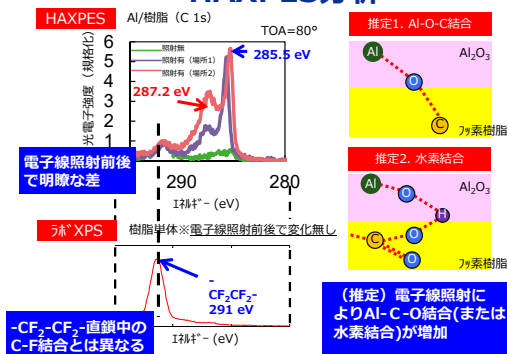
(2) 界面の化学結合



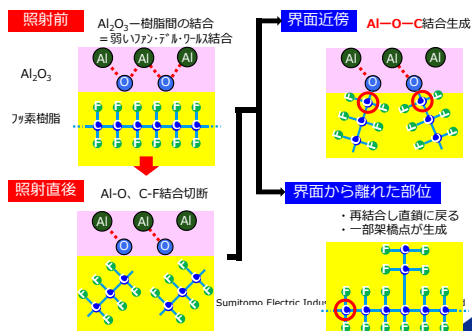
硬X線光電子分光 (HAXPES) 分析
・専用の模擬試料が必要



HAXPES分析



(考察) 電子線照射による密着向上メカニズム



Sumitomo Electric Industries

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

放射光分析を用いた電池材料の構造解析

住友電気工業株式会社 徳田一弥、福永篤史、新田耕司、飯原順次

はじめに

ナトリウム二次電池は、ナトリウムの資源的豊富性から、従来実績のあるリチウムイオン電池の代替として、需要の増加が見込まれる大型蓄電池への適用が期待されている[1]。一方で、エネルギー密度はリチウムイオン電池に劣っており、実用化に向けてより高い特性を有する正極活物質の開発が急務とされている。当社では、 $3.4 \text{ V} \cdot 180 \text{ mAh/g}$ 以上の高エネルギー密度を有する $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [2]に着目し、Mnの40%をTiに置き換えた $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ が良好なサイクル特性を有することを発見した。この正極内の充放電反応における各元素の寄与を調査するために実施した、元素選択的な電子状態・局所構造解析手法であるX線吸収分光(XAFS)法による解析結果について報告する。

実験

$\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ は固相法で合成した。金属Naを対極に用いたハーフセルを用いて一定量の充電を行った。Ni(K端 8.3 keV)及びMn(K端 6.5 keV)については得られた充電状態の電極をAlラミネートに不活性雰囲気中で封入し、SPring-8 BL16B2で透過法によるXAFS測定を実施した。なおTi(K端 5.0 keV)についてはAlラミネートでの強度減衰が激しいことから、立命館SRのBL10の真空チャンバーにトランスファーベッセルで輸送し、蛍光法によりXANES領域のみ測定した。

結果

$\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ および $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の充放電曲線およびサイクル特性を図1に示す。Tiの添加により、可逆容量の増加とサイクル特性の向上が両立可能であることがわかった。

次に各充電状態の価数を、XANESから標準試料との比較により評価した。その結果、各元素の充電前は Ti^{4+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{4+} であり、平均価数として3価となっていることが分かった。これを充電すると、Ti、Mnでは価数変化は見られず電気化学的に不活性であるのに対して Ni^{2+} は Ni^{3+} を経て、 Ni^{4+} に変化することが分かった。

さらに各充電状態での局所構造を、EXAFSで評価した。Niでは価数変化に対応して第一ピーク(Ni-O)の短距離化が見られ、同時にNi-metalに対応する第二ピークもそれに伴い短距離化することが明らかになった。また図2に示すように、Mnでは価数変化が無い第一ピーク(Mn-O)の距離はほとんど変わらないのに対して、第二ピーク(Mn-metal)は短距離化していることが分かった。

これは、Ni-Oの短距離化に引きずられて結晶構造のa軸方向が収縮していることに対応する。 $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ と $\text{Ni}^{4+}\text{-O}$ の結合長変化は-10%と非常に激しく、サイクル性の観点からは望ましくない。ここで、 $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ と $\text{Ti}^{4+}\text{-O}$ は $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ と $\text{Ni}^{4+}\text{-O}$ の間に存在し、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ の割合ではほぼ中間($\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ 比: -6%)に位置する。このため、Ti及びMnは、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 由来の結晶全体の格子定数変化を緩和する役割を果たしていることが明らかになった。このことが、本正極が高いサイクル性を示す一因であると考えられる。

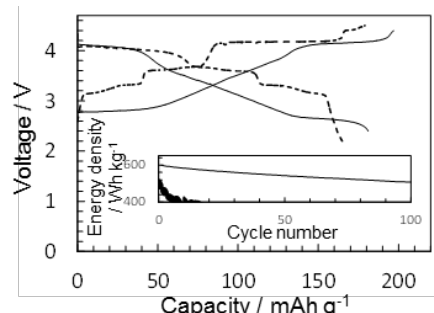
[1] A. Fukunaga et al., J. Appl. Electrochem. **46**, 487 (2016).[2] S. Komaba et al., Inorg. Chem. **51**, 6211 (2012).

図1. $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ (実線) および $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (破線) の充放電曲線とサイクル特性

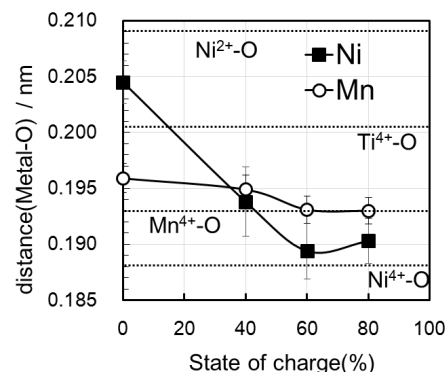


図2. $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 正極中Ni/Mnの充電深度に伴う第一近接距離変化

放射光分析を用いた電池材料の構造解析

住友電気工業株式会社 徳田一弥、福永篤史、新田耕司、飯原順次

背景：ナトリウム二次電池の利点と課題

ナトリウム系の利点

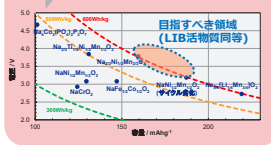
1. 豊富な資源
2. コスト
3. リチウム系と同一の動作原理

電力貯蔵や車載電池への応用

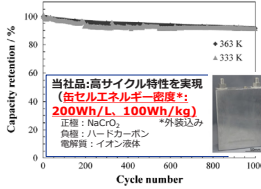


ナトリウム系最大の課題

- ・正極活物質のエネルギー密度不足 (<500Wh/kg)
- ・普及にはリチウム系並 (>600Wh/kg)の性能が必要



現状の実用特性



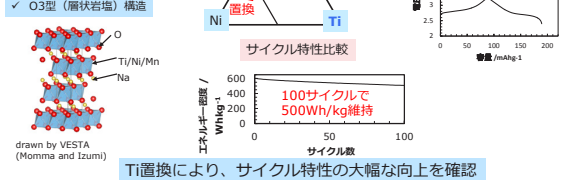
[1] A. Fukunaga et al., J. Appl. Electrochem. 46, 487 (2016).

O3型-TiNiMn正極の特徴

当社では高エネルギー密度の新型正極の開発に着手
→O3-NiMn系^[2]に着目し、改良

先行文献:
O3-NiMn ($\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$)
・高い初期エネルギー密度 (~190mAh/g, 600 Wh/kg)
・サイクル劣化大

独自開発:
O3-TiNiMn ($\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$)
・高い初期エネルギー密度 (~190mAh/g, 600 Wh/kg)
・サイクル特性大幅向上



[2] Komaba et al., Inorg. Chem. 51, 6200 (2012).

実験方法・条件

目的：Ti置換が電子状態及び結晶構造に及ぼす影響調査

実験1：in-situ XRDによる平均構造評価

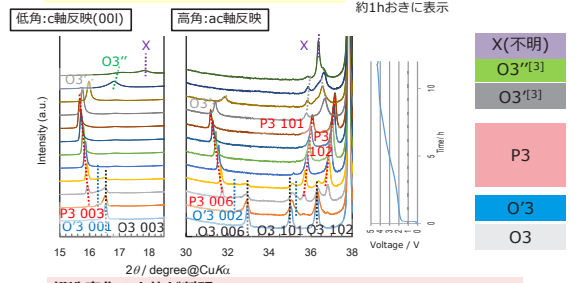
- ◆ 試料
 - ✓ $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ 固相法合成
 - ✓ 正極/AB/PvDFで合剤化、Al箔上に塗布
 - ✓ 負極HCとしたラミネートセルを製作
 - ✓ 電解液：イオン液体
- ◆ 充放電条件
 - ✓ 0.1C (18 mAhg⁻¹) でCCCV充電
 - 過程をXRD測定
- ◆ セットアップ
 - 二次元検出器 (PILATUS 100K)
 - hBNの抑え板
 - 回折X線
 - ラミネートセル
 - hν=15 keV (Si 111単色化)

実験2：ex-situ XAFSによる電子状態・局所構造評価

- ◆ 試料
 - ✓ 合剤電極・電解液の構成: 左に同じ
 - ✓ 対極金属Naとしたコインセルで所定の容量まで充電
- ◆ セットアップ
 - ✓ Ni (8.3 keV), Mn (6.5 keV)
 - ・透過法 in Alラミネート@SP-8 BL16B2
 - イオン交換層 (カチオン交換層)
 - イオン交換層 (アノード)
 - Ti (5.0 keV → 強度減衰のため一法不可)
 - ・蛍光法 in 蛍光チャンバ@立命館BL10
 - 真空チャンバ
 - 放射光 (Si 220 単色化)
 - 試料台 (フローポンプ 貼り付け)
 - 入射X線検出器 (Niメッシュ)
 - 蛍光X線検出器 (SDD)

実験1: in-situ XRD 平均構造の変化

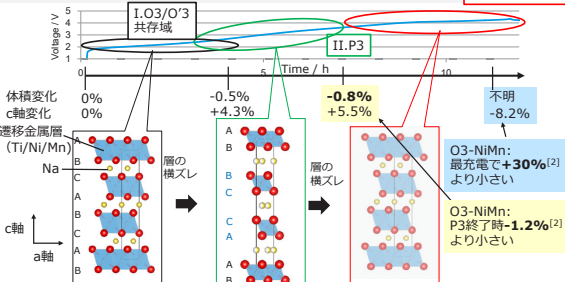
充電 (Na脱離) に伴う構造変化を測定



構造変化の大体が判明
・他のO3系の知見から、O3→O'3→P3→O3'→O3'' と推定^{[2][3]}
・最終相 (Xとした) は不明。 (O3', O3''も具体的な構造は不明)

実験1: in-situ XRD 充放電曲線と体積変化

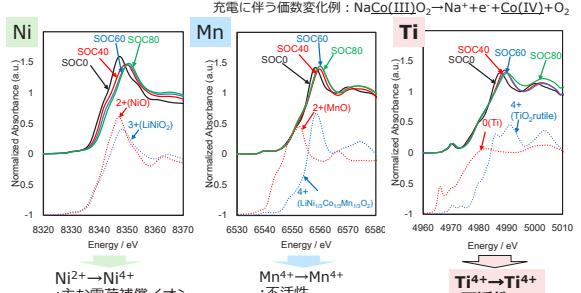
その場XRDにより、充電量と結晶構造・体積変化の関係が判明 (高電位では詳細な結晶構造不明のため、c軸の比較のみ)



文献(O3-NiMn)との比較から、Ti置換で体積変化抑えられていることが判明

実験2: ex-situ XAFS 価数変化(XANES)

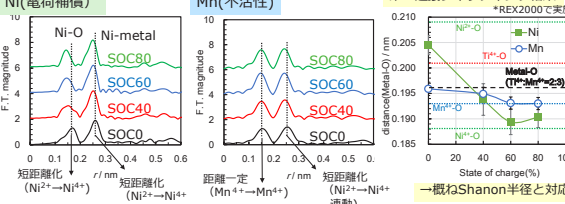
各SOC (充電状態) でのXANESスペクトルを価数標準試料と比較



充電に伴う価数変化例: $\text{NaCo(III)O}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^- + \text{Co(IV)} + \text{O}_2$

実験2: ex-situ XAFS 局所構造変化(EXAFS)

◆ 動径構造関数比較 (×k³をFT) * TiのEXAFSは取得せず



・Ni-O距離変化10% → 結晶全体が大きく変化
・Mn⁴⁺-OとTi⁴⁺-Oはこれらの中間。
 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$ の組成でNi²⁺からの変化率がほぼ中間(-6%)
Ti添加により、Ni²⁺/Ni⁴⁺由来の結晶全体の格子定数変化を緩和している可能性有

まとめ

- ◆ 高エネルギー密度を有するO3-NiMn正極のTi置換により、O3-TiNiMn正極を独自開発
→高いエネルギー密度と、サイクル性向上を確認
- ◆ 特にTi置換の効果に着目して放射光分析を実施
 - ✓ in-situ XRD
 - ・一部不明相はあるが、体積変化はO3-NiMnの報告例より小さい
 - サイクル性改善の由来と考えられる
 - ✓ ex-situ XAFS
 - ・TiはMn同様電気化学的に不活性
 - ・価数変化によりNiは局所的に収縮
 - Mnより大きなTiが平均的な構造変化を緩和す
 - 体積変化減少に寄与している推定

これらの知見を活用し、さらなる高性能化を目指す



リチウムイオン二次電池正極活物質の in situ XAFS 解析

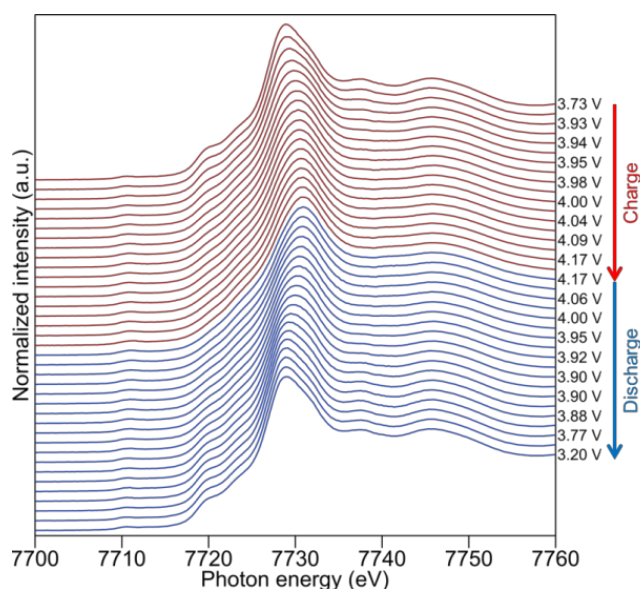
ソニー株式会社 先端マテリアル研究所 後藤習志, 稲葉雄大, 越谷直樹, 細井慎, 工藤喜弘

はじめに: 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構造変化及び電子状態変化が反映されたものであり、これらの変化が可逆的であることが良好な充放電サイクルに求められると考えられる。XAFS 測定は、活物質の構造及び電子状態の解析に適した手法であるが、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、構造及び電子状態の変化の連続的観測、更には、これら変化の可逆性の判定が可能となる。可逆性が損なわれる電極電位における構造変化及び電子状態変化を明らかにすることで、充放電サイクル特性向上のための活物質改良に向けた方針を明確化することができる。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、試料活物質に実電池内と同様の充放電反応を進行させながら、そ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ことを可能とする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、電極活物質 LiCoO_2 の充放電反応時の in situ XAFS 解析に適用した事例を報告する。

実験: 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、 LiCoO_2 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(1:1vol%)の混合溶媒に 1M LiPF_6 を溶解させたものを電解液として注入して in situ 測定に用いた。in situ 測定においては、実用的なレートでの充電とその後の放電をさせながら LiCoO_2 試料極の電位変化を追跡することを電気化学装置で行い、それと同時に、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_2 試料極に透過させる in situ XAFS 測定を行うことで Co K 吸収端 XAFS スペクトルの変化を追跡した。

結果: 右図には、4.2V vs. Li^+/Li までの充電とその後の放電に伴う LiCoO_2 の Co K 吸収端 XANES スペクトル変化を示した。充電に伴い高エネルギー側へシフトしたピーク位置が、放電に伴って低エネルギー側へ可逆的に戻っていくことが確認された。これは、充電時の Co 価数上昇と放電時の Co 価数低下が 4.2V 以下で可逆的なものであることを反映した現象であると考えられる。同様に、EXAFS 領域の解析によっても、 LiCoO_2 の Co 原子周りの局所構造における可逆性が確認された。これらは、一般的に知られている 4.2V 以下での LiCoO_2 の優れたサイクル特性と矛盾のない結果であり、今回の in situ 測定用電気化学セルの設計の妥当性が実証された。

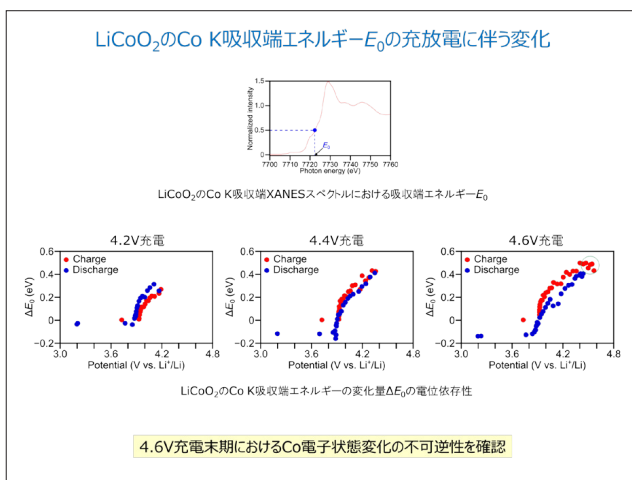
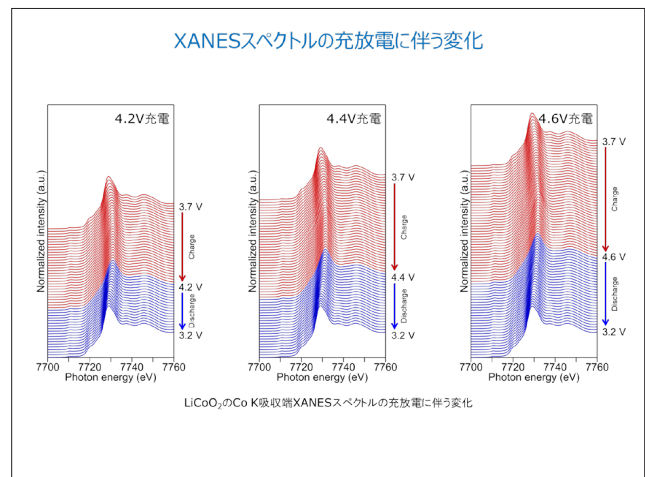
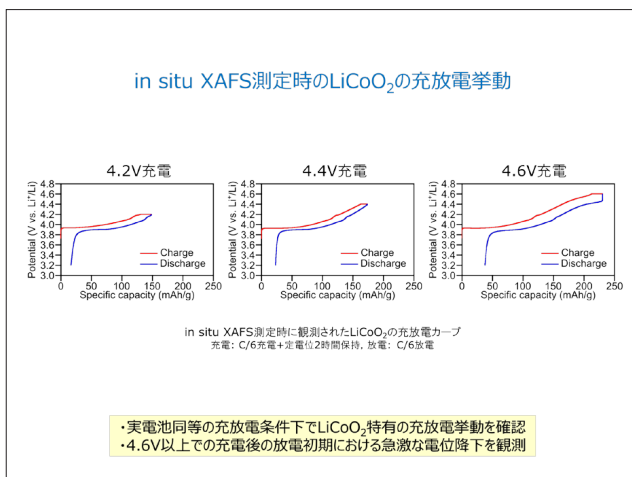
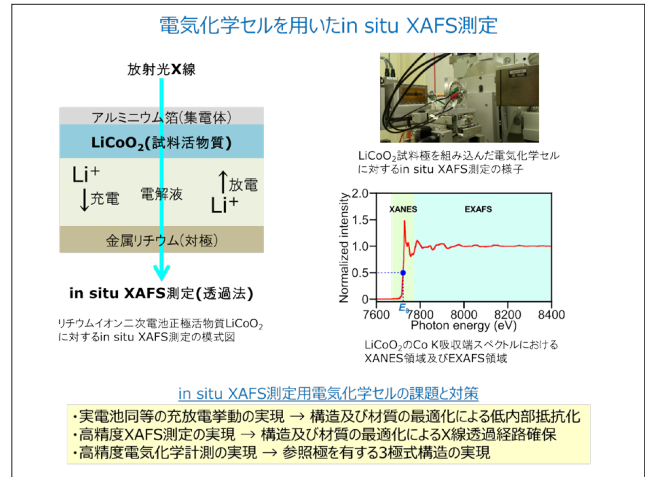
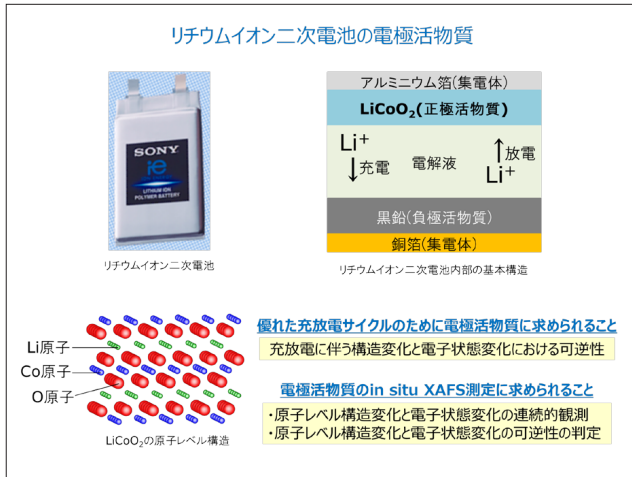
そこで、 LiCoO_2 の 4.2V を超えた充電とその後放電に伴う in situ XAFS 測定を更に行っていったところ、最大充電電位の上昇に伴い、放電時の Co K 吸収端 XANES スペクトル変化における可逆性が失われていくという、高電位充電後の LiCoO_2 の充放電効率低下と矛盾のない現象が観測された。



LiCoO_2 の Co K 吸収端 XANES スペクトルの充放電に伴う変化

リチウムイオン二次電池正極活物質の in situ XAFS 解析

ソニー株式会社 先端マテリアル研究所
後藤習志, 稲葉雄大, 越谷直樹, 細井慎, 工藤喜弘



まとめ

- ・リチウムイオン二次電池活物質向けin situ XAFS測定用電気化学セルを設計、製作し、代表的正極活物質LiCoO₂のCo電子状態の充放電に伴う変化の観測に適用した。
- ・LiCoO₂のXANES解析からは、不可逆な充放電挙動に対応するような不可逆なCo電子状態変化が確認された。
- ・観測されたLiCoO₂のCo電子状態変化において、文献における記述との矛盾はなく、in situ XAFS測定系としての完成度が実証された。

X線回折法によるガスタービン動翼の損傷評価

関西電力株式会社 技術研究所 向井 康博, 林 利彦, 出口 博史

はじめに: ガスタービンの動翼や静翼などは供用中に燃焼ガスに直接曝されるため、信頼性確保の観点から高精度な部品の損傷・余寿命評価手法が求められている。これら部品に生ずる主要な損傷形態の一つとしてクリープ損傷がある。材料にクリープ変形が生じると転位密度が変化すること、結晶材料中に転位などの欠陥が存在すると欠陥周囲において格子間距離の微視的な乱れ(微視的ひずみと呼ばれる)が生じることを利用すると、回折X線の幅広がり情報からクリープ損傷に伴い材料中に蓄積された微視的ひずみを直接的に評価できる可能性がある。そこで、本実験では種々のクリープ損傷を付与したガスタービン用Ni基超合金を対象としたX線回折測定を実施し、クリープ損傷と回折X線幅広がりとの関係性について検討した。

実験方法: ガスタービン動翼に適用されているNi基超合金を供試材とし、100時間、300時間、500時間、1000時間で試験を中断することでクリープ損傷を段階的に付与した試験片と、破断(1740時間)まで試験を実施した試験片を作成し、X線測定用試料とした。また、ガスタービン廃却動翼のうち、リーディングエッジ部においてTBCの剥離が認められた部位について、数百マイクロンサイズに絞ったX線を燃焼ガス側(TBC施工側)から内部冷却孔側にかけて順次照射し、損傷の板厚方向の分布を測定した。

実験結果: あらかじめクリープ損傷を付与した試験片に対する測定結果を図1に示す。図1より、クリープ時間に伴い、回折X線の幅が増大していることがわかる。図2は、回折X線幅に相当する値を、クリープ損傷率に対してプロットしたグラフである。クリープ損傷初期に回折X線幅が急激に増大していることがわかる。すなわち、回折X線幅を測定することにより、実機部材の損傷評価において最も重要となる「部材に非弾性変形が生じているか否か」を直接評価可能であるといえよう。同様のX線測定を実機動翼廃却材に適用した結果を図3に示す。図3の縦軸は図2と同様にX線幅に相当する値であり、横軸は翼外表面から翼内表面(冷却孔側)への距離である。図3に示す通り、TBC剥離部では翼外表面および内表面ともに回折X線幅は新材と同程度であった。TBC剥離部では翼外表面においてクリープ損傷が局所的に生じている可能性も予想されたが、本測定結果よりこの部位ではTBC剥離が生じてもクリープ損傷が顕著に生じなかったことがわかった。

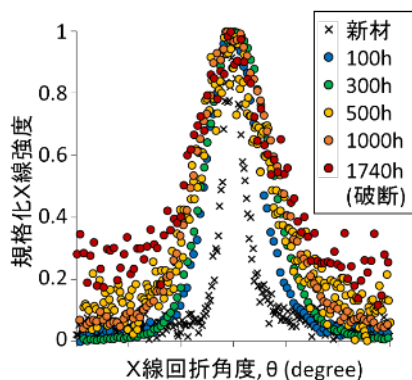


図1 クリープ時間と回折X線プロファイルの関係

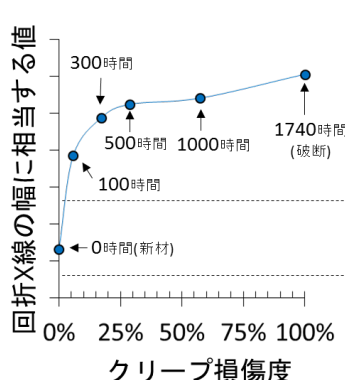


図2 回折X線幅とクリープ損傷の関係

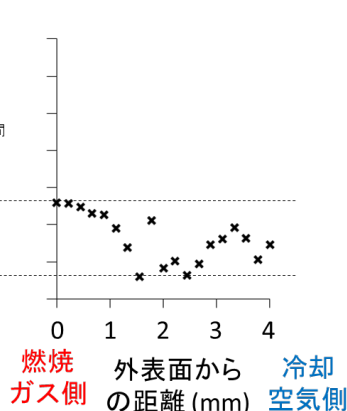


図3 実機動翼TBC剥離部での測定結果

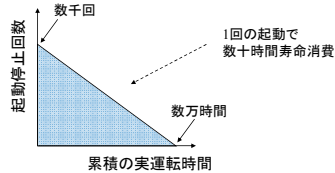
X線回折法によるガスタービン動翼の損傷評価

関西電力 power with heart 関西電力 向井康博, 林利彦, 出口博史

背景

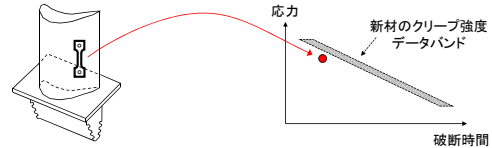
ガスタービン高温部品の取替寿命

- 高温の燃焼ガスに直接曝されるガスタービン高温部品では、部品ごとに**取替寿命**が設定
- 取替寿命はガスタービンの累積の実運転時間と起動停止回数により規定



- 高温部品は非常に高価であるにも関わらず、短時間での部品取替
- 損傷・余寿命の高精度評価技術が必要

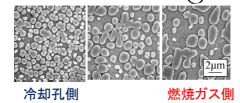
従来のガスタービン高温部品の寿命評価



- 実機廃却材から試験片を切り出し、各種機械試験を実施
- 新材のクリープ破断寿命と比較することで、寿命消費率を計算

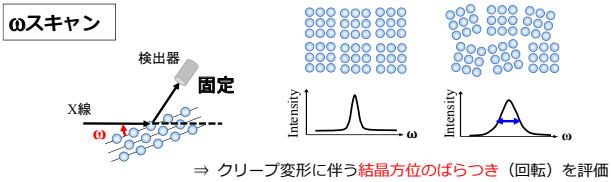
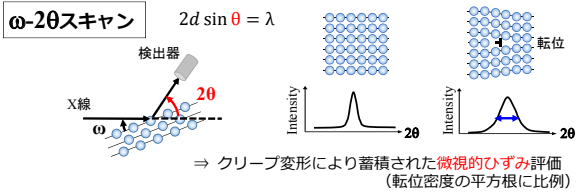
- 短所
- 試験片平行部の**平均的な特性**しか把握できない。
 - 寿命低下の原因を明らかにできない

- クリープ損傷の蓄積による破断寿命低下
- or
- 高温化での単純時効によるγ'相粗大化



目的： X線回折法の結晶情報からクリープ損傷を直接評価する手法の構築

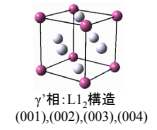
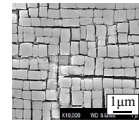
測定原理



実験方法

供試材

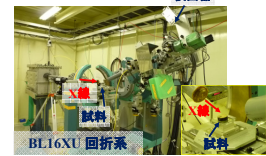
Ni基超合金



- 所定の条件でクリープ損傷を付与

X線回折測定

- X線エネルギー：20keV
- X線サイズ：0.5mm×0.5mm程度
- 測定面：(001), (002), (003), (004)面

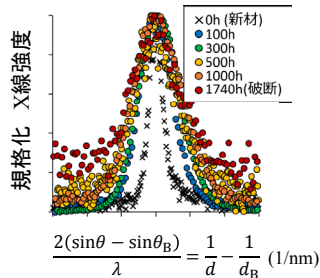


実験結果

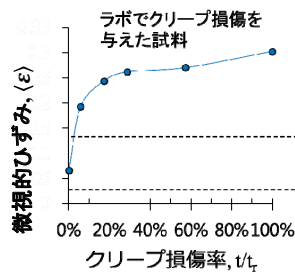
Williamson-Hall法による微視的ひずみの評価

$$\frac{\cos \theta}{\lambda} \Delta(2\theta) = \frac{0.9}{D} + \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda} \epsilon$$

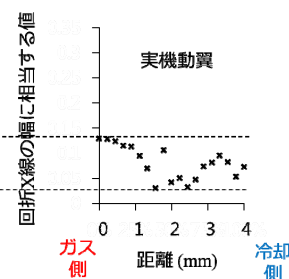
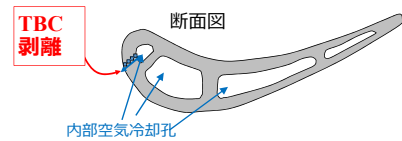
結晶子サイズ 微視的ひずみ



クリープ損傷に伴い、回折ピーク幅は増大



本部位では、TBCの剥離が生じて、燃焼ガス側においてもクリープ損傷していない



まとめ

- 微視的ひずみを測定することにより、実機損傷評価において最も重要となる、「部材に非弾性変形が生じたかどうか」ということを判断でき、かつ、数百マイクロンサイズに絞ったX線を用いれば非弾性ひずみの板厚方向の分布も把握できる可能性がある。

蛍光 XAFS 法を用いた脱硫石膏中セレンの化学形態分析

(一財)電力中央研究所 秋保広幸、山本融、野田直希、野口真一

はじめに: 石炭火力発電プラントでは、燃焼排ガスに含まれるNO_x、SO_x、およびばいじんが、脱硝装置、脱硫装置、および集じん装置でそれぞれ処理されており、脱硫装置としては、石灰石(CaCO₃)と水とのスラリーで排ガスを洗浄し、SO_xを石膏(CaSO₄・2H₂O)として固定化する方式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、物質毎にプラント内で挙動が異なる。微量金属の一つであるセレン(Se)は、一部が石膏および排水に分配され、脱硫装置から排出される。我が国では、脱硫排水中のセレンに対して排水基準(0.1mg/L)が設けられており、効率的に排水の処理や管理を行うためには、脱硫装置を含めたプラント内におけるセレンの挙動や存在形態を明らかにすることが重要である。排水中のセレンについては、これまで-2、0、+4、および+6 価の化学形態で存在し、化学形態によって反応性が大きく異なることが分かっているが、石膏中のセレンに関する情報はほとんどない。そこで、蛍光 XAFS 法を利用して、脱硫石膏中セレンの化学形態の分析を試みた。

実験: 運転条件の異なる複数の脱硫装置から計 14 種類の脱硫スラリーを採取した。各スラリーを 0.45μm のメンブレンフィルターで固液分離して得た脱硫石膏を乾燥、粉砕し、油圧プレスにより錠剤成形して、測定試料とした。セレンの K 殻順位に相当する X 線吸収端エネルギー(12.6 keV)近傍の 12.3~14.0 keV の範囲でエネルギーを変化させながら試料に X 線を照射し、試料表面から発生するセレン固有の蛍光 X 線を半導体検出器(19 素子 Ge-SSD)で計測した。また、脱硫石膏中のセレンが 0 価の単体 Se、+4 価の亜セレン酸塩(M_x(SeO₃)_y)、および+6 価のセレン酸塩(M_x(SeO₄)_y)の化学形態で存在すると仮定して、Se、Na₂SeO₃、および Na₂SeO₄を標準試料とするフィッティング解析を行い、脱硫石膏中セレンの化学形態毎の割合を算出した。

結果: 右図に、14 種の脱硫石膏および 3 種の標準試料の XAFS スペクトルを示す。図より、脱硫石膏中のセレンの化学形態は試料によって異なり、試料 4、6、10 では Se(0)、試料 1~3、5、8 では Se(IV)の割合が多いことが示唆される。フィッティング解析(R-factor 値 ≤ 6.7%)の結果、脱硫石膏中の全セレンに占める Se(0)の割合は 20~78%、Se(IV)の割合 20~80%に分布しており、Se(0)と Se(IV)が脱硫石膏中セレンの主たる化学形態であることがわかった。一方、Se(VI)の割合は最大でも 20%(試料 12)にとどまり、一部の試料では 0%との計算結果が得られた。元々の脱硫スラリーの酸化還元電位(ORP)が高い程、Se(VI)の比率が高くなる傾向が見られたことから、脱硫装置内の酸化還元状態の違いが脱硫石膏中のセレンの化学形態に影響を与えていると考えられる。

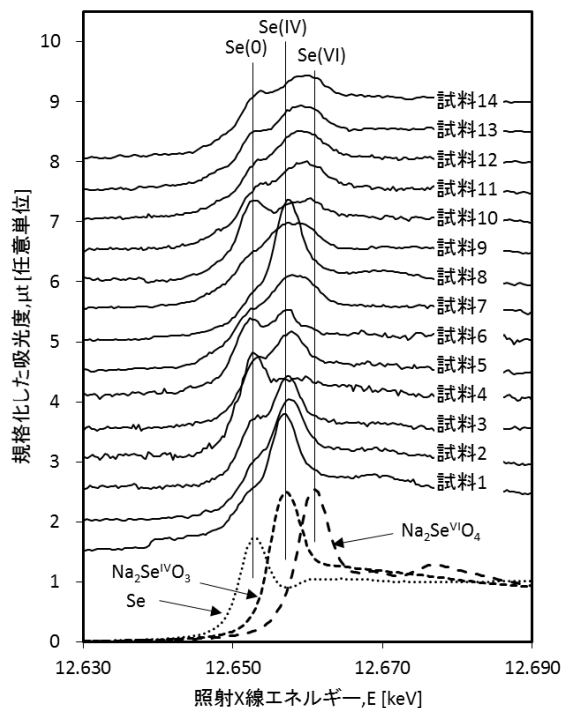


図 脱硫石膏中セレンの XAFS スペクトル

蛍光XAFS法を用いた脱硫石膏中セレンの化学形態分析

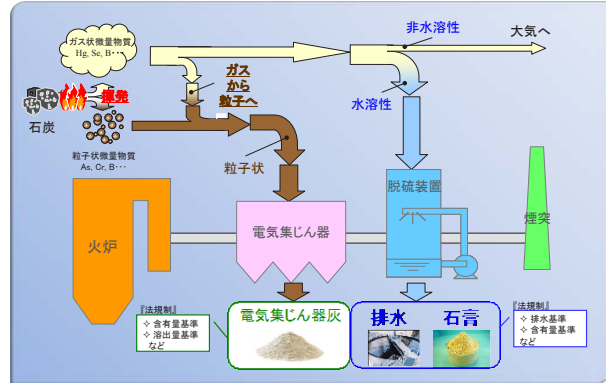
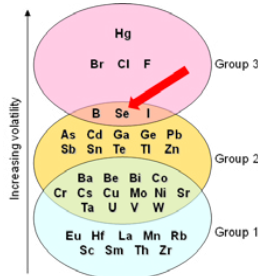
一般財団法人電力中央研究所 秋保 広幸・山本 融・野田 直希・野口 真一

はじめに

石炭には、微量ながら様々な重金属成分が含まれており、石炭火力発電プラントにおいて、様々な挙動をとる。

このうちセレン(Se)は、揮発性が高い微量元素の一つであり、石炭火力発電プラントにおいて、一部が湿式脱硫装置に流入し、石膏および排水に分配される。我が国では、セレンの排水基準(0.1mg/L)が設けられており、効率的に排水の処理や管理を行うためには、脱硫装置を含めたプラント内におけるセレンの挙動や存在形態を明らかにすることが重要である。

これまで、排水中のセレンは-2価、0価、+4価、および+6価の化学形態で存在し、化学形態によって反応性が大きく異なることが明らかとなっているが、石膏中のセレンに関する情報はほとんどない。そこで、蛍光XAFS法を利用して、**石膏中セレンの化学形態**の解明を試みた。



石炭火力発電プラントにおける物質移動

実験

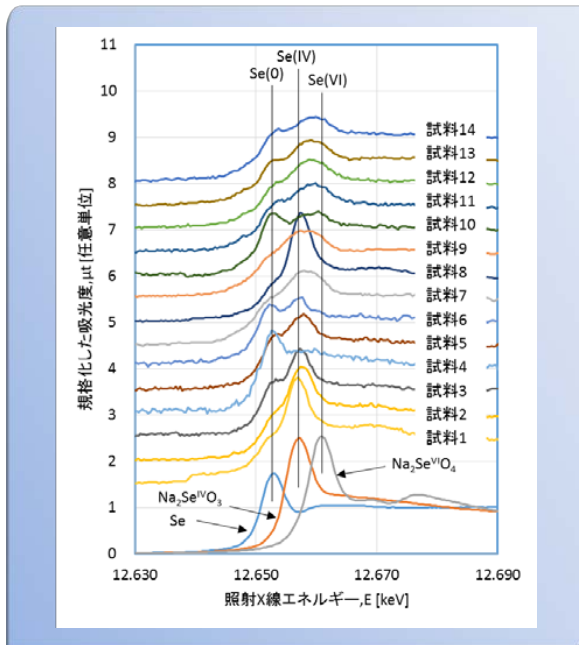
- 運転条件の異なる複数の脱硫装置から、14種類の脱硫スラリーを採取
- 脱硫スラリーをろ過し(0.45 μ m)、排水と石膏に分離
- 石膏を低温乾燥(45 $^{\circ}$ C)、粉砕し、 ϕ 10mmペレットを作製 \Rightarrow 石膏試料
- 比較のため、0価、+4価、+6価のセレン試薬のペレットを作製 \Rightarrow 標準試料
- 蛍光XAFS測定を実施(右表)
- XAFSスペクトルのフィッティングにより、石膏中セレンの化学形態を解析

蛍光XAFS測定条件

項目	内容
ビームライン	BL16B2
入射X線	12.3~14.0 keV (Se-K吸収端: 12.6 keV)
検出器	19素子Ge-SSD
石膏試料中Se濃度	0.3~7.3 mg/kg
標準試料中Se濃度	100 mg/kg

結果 -XAFSスペクトルの比較-

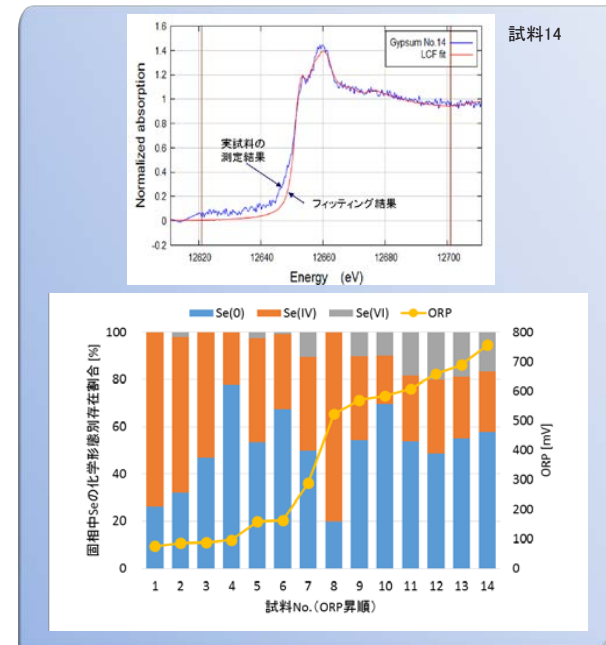
- 脱硫石膏中のセレンは、複数の化学形態で存在
- 試料4、6、10では0価、試料1~3、5、8では+4価が多いことが示唆



脱硫石膏中のセレンのXAFSスペクトル

結果 -フィッティングによる化学形態別存在割合の算出-

- XAFSスペクトルのフィッティング(R-factor \leq 6.7%)
- 石膏中セレンの主たる形態は、0価(20~78%)と+4価(20~80%)
- 酸化還元電位(ORP)が高い場合、+6価もわずかに存在



石膏(固相)中セレンの化学形態別存在割合

まとめ

- 脱硫石膏中の低濃度Se(0.3~7.3 mg/kg)の蛍光XAFS測定を実施した。
- XAFSスペクトルのフィッティングにより、**石膏中のセレンは主に0価と+4価**であり、6価の割合は最大でも20%と低いことが判明した。
- 6価Seの存在と、脱硫スラリーのORPIに一定の相関が見られたことから、**脱硫装置内の酸化還元状態の違い**が脱硫石膏中のセレンの化学形態に影響を与えていると考えられる。



XAFS 測定によるリチウムイオン電池の混合正極における劣化反応解析

(一財)電力中央研究所 小林剛、大野泰孝、野口真一、山本融、関西電力(株) 林利彦

はじめに: リチウムイオン電池の正極には、二種類の正極材料が混合されている場合がある^[1]。混合正極中の正極材料は、充放電可能な電圧範囲、容量、劣化特性等が異なる^[2]。高性能な電池開発や寿命予測のために、これらの正極材料の性能を分離して評価することが必要である。充放電容量によって正極の酸化還元元素の価数が変化するため、X線吸収端近傍構造(XANES)領域でのX線吸収微細構造(XAFS)測定が正極材料の評価に用いられる^[3]。しかし、従来のXANES領域のXAFS解析では、任意の吸光度(例えば、吸光度=0.5)で着目元素の価数を算出するため、吸光度に依って算出する価数が異なることが考えられる。そこで吸光度に依存しない価数の算出方法が必要である。

これまでに我々は、XANES領域の全測定点数を用いた、吸光度に依存しない価数の評価手法を提案してきた^[4]。この手法を混合正極に適用し、正極材料ごとの価数を便宜的に評価することを本研究の目的とした。

実験: 正極材料として $\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ (LMO)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111)を用いた。混合正極(LN73)を、LMO:NCM111=70:30(重量比)で作製した。LN73 正極、金属リチウム負極、1 mol/L LiPF_6 in エチレンカーボネート:ジメチルカーボネート=50:50(体積比)の電解液を用いるラミネート式パウチセルを作製した。このセルを3.0-4.2 Vの電圧範囲で充放電を行った後、4.2 V、4.1 V、4.0 V、3.9 V、3.7 VでXAFS測定を実施した。XAFS測定をBL16B2にて、透過法により実施した。イオンチャンバーのガスは、試料透過前では100% N_2 、試料透過後では80% N_2 +20%Arを用いた。

結果: LN73、および参照試料のNi-K端XAFSスペクトルを測定した。参照試料として充放電前および4.3 Vで充電したNCM111単体電極を用いた。電圧4.0 VでのLN73のNi-K端XAFSスペクトルを参照試料のスペクトルとともにFig. 1(a)に示す。参照試料単体のスペクトルの重ね合わせが、LN73のスペクトルと合致するように、参照試料の重ね合わせ割合を最適化した。その重ね合わせで計算したスペクトルとLN73の実測スペクトルをFig. 1(b)に示す。最適化した割合で規格化した参照試料を重ね合わせたスペクトルが、LN73の実測スペクトルとよく一致した。そこで、LN73中の各電圧でのスペクトルに本手法を適用し、参照試料の割合を求めた。Fig. 1(c)にLN73の電圧に対する参照試料(4.3 V)の割合を示す。LN73の電圧が低下するごとに4.3 Vの参照試料の割合が緩やかに低下し、3.9 V~3.7 Vで急激にその割合が低下した。この挙動は、NCM111の電気化学的な挙動と対応した^[2]。発表当日には、CoやMnの解析結果も加えるとともに、劣化させたLN73中の各元素の価数変化も含めて発表する。

参考文献: [1] P. Röder *et al.*, *J. Power Sources*, **268** (2014) 315, [2] T. Kobayashi *et al.*, *J. Power Sources*, **245** (2014) 1, [3] Y.J. Park *et al.*, *Solid State Commun.*, **127** (2003) 509, [4] 小林ら、第12回SPring-8産業利用報告会講演概要集、S-17/P-53 (2015)。

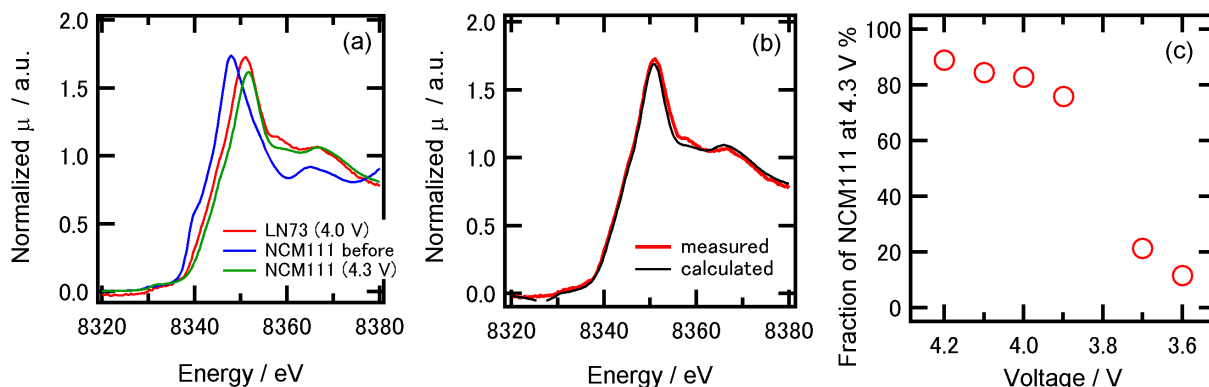


Fig. 1 (a)参照試料と混合正極LN73のNi-K端XAFSスペクトル、(b)4.0 VでのLN73の実測と参照試料の重ね合わせによるXAFSスペクトル、(c)LN73の電圧に対する参照試料(4.3 V)の割合。



XAFS測定によるリチウムイオン電池の混合正極における劣化反応解析



(一財)電力中央研究所 ○小林剛、大野泰孝、野口真一、山本融、
関西電力(株) 林利彦

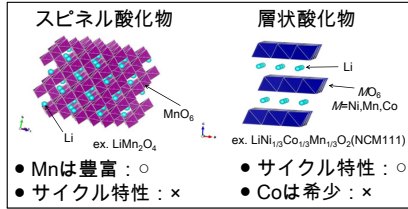
P-82

研究背景

- リチウムイオン電池の劣化挙動の解明
- ◆電力系統用蓄電池には長い電池寿命が要求されるため、高精度な寿命予測が重要である[1]。
 - ◆高精度な寿命予測のために正確な劣化挙動を評価する必要がある。本発表では正極材料に着目した。
 - ◆電池では、スピネル酸化物正極と層状酸化物正極が混合されている。
 - ◆混合正極における両者の劣化挙動を個別に評価することが、電池の劣化挙動の解明には必要である。
- 蓄電池コンテナ
- ・10年以上の運用
 - ・20MW、20MWh
 - ・100 m x 60 m)
 - ・平成27年2月20日 運転開始

[1] https://www.tohoku-epco.co.jp/news/normal/1189166_1049.htm
[2] A. J. Smith et al., *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2012) A1696.
[3] T. Kobayashi et al., *J. Power Sources*, **245** (2014) 1.

正極材料の特徴



本研究の目的

- ◆混合によりスピネル酸化物正極のサイクル特性が改善 [2], [3]。
- ◆両者の劣化挙動を、XANES*領域のXAFS**測定から明らかにすることを目的とした。

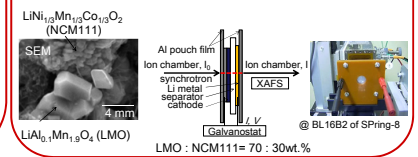
*XAFS: X線吸収微細構造, **XANES: X線吸収近傍構造

結論

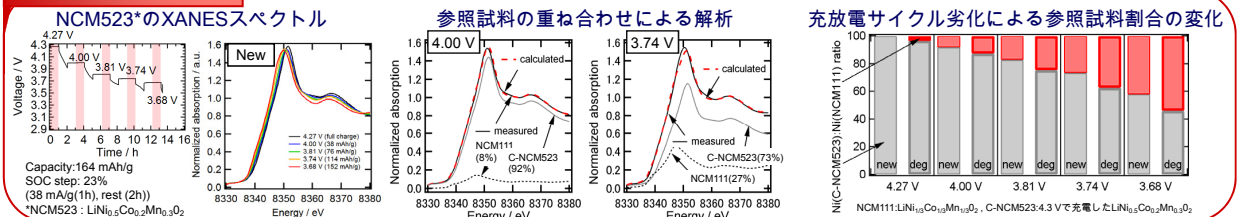
- ◆混合正極中のスピネル酸化物と層状酸化物の電気化学特性を、含有しているMn, Ni, CoのXAFS測定から個別に評価できることがわかった。
- ◆劣化した混合正極では、二つの正極の利用範囲が、異なって変化した。

実験

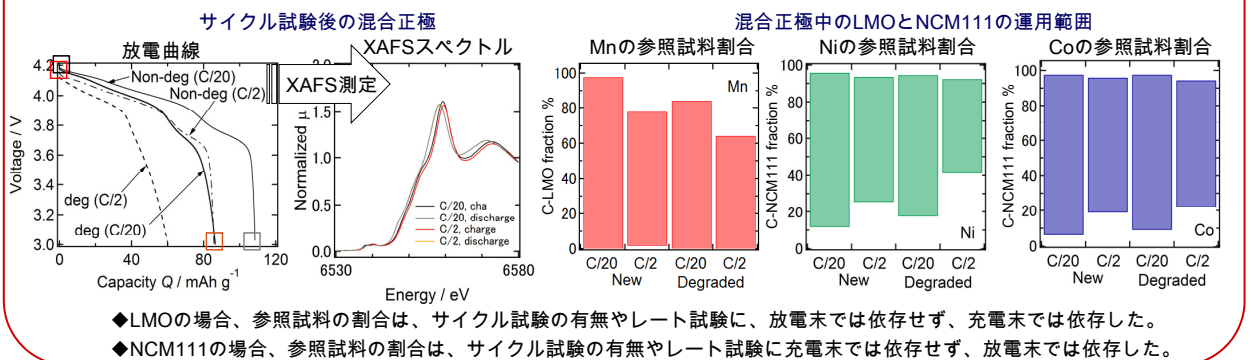
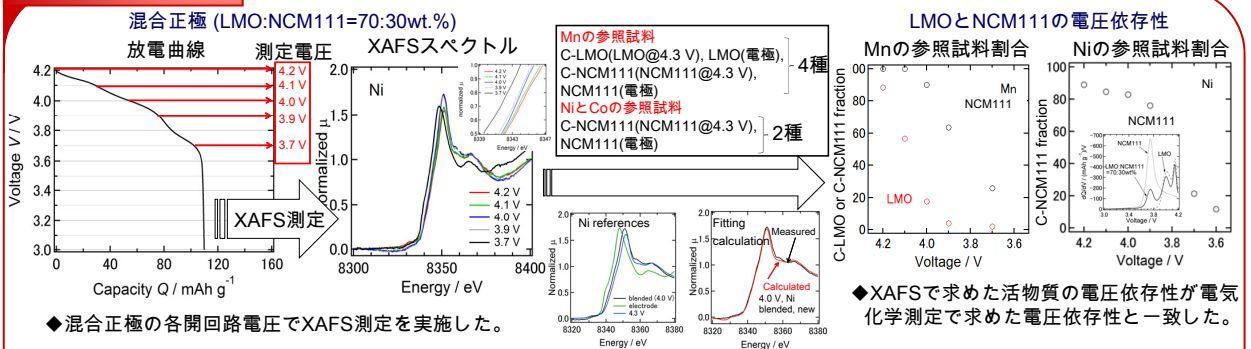
- ◆セル作製: Li / 1M LiPF₆ in EC:DMC / 混合正極の構成で、ラミネートセルを作製。
- ◆充放電試験: 25°C、3.0-4.2V、20時間率で容量評価、50°C、1時間率でサイクル試験。
- ◆XAFS測定: SPRing-8 BL16B2、透過測定。



XANES解析手法の提案



結果



考察

- LMOやNCM111の利用範囲が異なる考察
- ◆混合正極中では、LMOが3.9 - 4.2Vの電圧範囲で充電している間、NCM111は単独で充電するよりも長い時間で充電できるため、充電末のNCM111はサイクル試験やレート試験に依存しないと考えられる。
 - ◆3.9V以下の放電過程では、LMO単独では放電が完了するが、混合正極のNCM111が放電を担う。そのため、NCM111が放電している間LMOも放電できるため、放電末のLMOはサイクル試験やレート試験に依存しないと考えられる。