2015B5030, 2015B1870, 2016A5031, 2016B5030 BL16XU, BL46XU

硬×線光電子分光による金属/高分子界面の密着機構の調査

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 住友電エファインポリマー株式会社 グェン ホン フク、池田 一秋

はじめに:フッ素樹脂は低摩擦性、耐油性、耐熱性、耐薬品性に優れ、自動車の滑り軸受やオイルポンプロータ等の 摺動部材、調理器具、パッキン等への表面保護膜として広く利用されている[1]。一方、耐摩耗性が悪いことが課題で ある。電子線照射による架橋で耐摩耗性を大幅に向上できる[1]のに加え、金属基材との高密着も同時に実現できる ことが解ってきた。本研究では、密着性向上の機構解明のため、樹脂/基材界面の形態観察、元素分析、及び化学状 態分析を試みた。具体的には、実製造プロセスを模擬した試料を作製し、樹脂と基材(Fe または Al)の界面を、透過電 子顕微鏡(TEM)、エネルギー分散型 X 線分光(EDX)、及び硬 X 線光電子分光(HAXPES)により調査した。

<u>実験</u>:表面平滑な基板上に、SiO₂(約50 nm 厚)とFeまたはAI(約20 nm 厚)の薄膜を、この順に堆積した。次に、Fe(AI) 薄膜上にフッ化エチレンプロピレン(FEP)樹脂の粉末を塗布し、310°Cで焼成後、300 kGy の電子線を照射した(樹脂 厚:数十µm)。最後に、平滑基板と SiO₂ 膜のみ除去した。電子線照射前後の試料に対して TEM 観察、EDX 分析、 HAXPES 分析を実施した(HAXPES は BL16XU 及び BL46XU で実施し、入射 X 線エネルギーを 8 keV とした)。 結果:紙面の都合上、本稿では Fe/樹脂の試料の TEM 及び HAXPES 結果についてのみ記述する。断面 TEM 観察し

た結果(例を図1に示す)、約20 nm 厚の均一な Fe 薄膜層が形成されており、狙い通りの試料構造になっていること を確認した。また、HAXPES分析の結果(C1sスペクトル、図2)、291 eV、289 eV、285 eV 付近にピークが観測された。 291 eV のピークは、樹脂の-CF2-の C 由来と考えられる。一方、289 eV 及び 285 eV 付近のピークは X 線取り出し角 (TOA)が低いほど大きくなること等から、Fe/樹脂界面の化学結合に由来する可能性がある。EDX 分析の結果も総合 し、現時点で下記の通りの密着性向上機構を推定している:①電子線照射により樹脂層から Fe 層へのフッ素拡散が 進行、②樹脂層中の結合手の余った炭素が、酸素を介して Fe 層の Fe 原子と結合し、密着性が向上する(酸素は Fe 層の自然酸化層由来)。講演では、AI/樹脂の結果[2]についても併せて議論する。



図1 Fe/樹脂界面試料の TEM 像と構造模式図

図2 Fe/樹脂界面試料の HAXPES 分析結果

[1] 澤田英夫(監修): フッ素樹脂の最新動向, シーエムシー出版 (2013).

[2] 久保優吾ほか ::第 13 回 SPring-8 産業利用報告会, P-47 (2016).

【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(京都大学微細加エプラットフォーム) の支援を受けて実施されました。

研究分野:(産業利用)その他



2016A5030, 2016B5031, 2017A5031 BL16XU

その場X線回折による薄膜中ナノ結晶成長過程の観測

住友電気工業株式会社 豊島遼、徳田一弥、足立真寛、木山誠、斎藤吉広

はじめに:

熱電変換素子は、廃熱発電や赤外線センサなどの用途で利用拡大が期待されている。当社はその中で SiGe ナノ 結晶を用いた変換素子を開発中である。製法は結晶核となる Au を含む SiGe 非晶質薄膜を積層し、加熱により SiGe ナノ結晶を成長させるというものであるが、高い変換効率を実現するためにはナノ結晶の粒径を制御する熱処理条 件がポイントとなる。しかし、従来の X 線回折や透過電子顕微鏡による結晶化前後の分析では、結晶成長過程の詳細 解析は困難であった。そこで本研究では、高時間分解能で結晶成長過程を測定するため放射光を活用し、加熱ステ ージと 2 次元検出器を組み合わせてその場 X 線回折測定を実施した。

実験:

試料はサファイア基板上に積層した SiGe 非晶質薄膜を用いた(Si/Ge/Auを1 周期とし、総膜厚 220 nm になるように積層させたもの)。 今回は Au 添加効果に注目するため、 Au 濃度の異なる 3 試料(3、6、9%)を用意した。

その場測定は BL16XU(サンビーム)で実施した。X 線は Si 111 により 18 keV に単色化し、Rh コートミラーを用いて 高次光を除去した。薄膜測定のため X 線入射角は試料に対して 1° に設定し、回折 X 線の検出には 2 次元検出器 PLATUS 100K(DECTRIS 製)を用いた。加熱ステージには DHS1100(Anton Paar 製)を用い、カプトン製ドーム内を Ar 雰 囲気に置換した上で室温程度から 650°Cまで 10°C/分で加熱し、3 秒ごとに回折パターンを測定した。 結果:

図 1 に測定結果の一例を示す。ここでは 30 秒ごとの回折パ ターンの変化を表示している。加熱していくと約214°Cで SiGe 結 晶のピークが出現、その後ピーク強度が増加することを確認 し、結晶成長が秒単位で進行することが初めて分かった。

次に回折ピークをフィッティングし、Au 添加量による結晶化の 違いについて検討した。図2にAu 濃度の異なる3試料での温 度に伴う結晶粒径変化を示す。なお、粒径は回折ピークの半値 幅からシェラーの式を用いて見積もった。試料間の比較から、 Au 濃度が濃いほど結晶化温度は低くなること、SiGe 粒径はい ずれも6 nm 程度で一旦飽和すること、及び、加熱を続けるとあ る温度から再度粒径が増加すること(=結晶成長が2 段階で進 行すること)が確認された。これらは Au 濃度と加熱温度の制御 により結晶粒径を制御できる可能性を示唆するものと考えられ る。

以上の結果から SPring-8 の高強度 X 線を活用したその場測 定により、従来困難であった結晶成長過程を捉えることに成功 し、Au 添加が結晶成長に与える影響を明らかにした。

謝辞:この成果の一部は、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。







図2 Au 濃度の異なる3 試料での温度に対する SiGe 結晶粒径の変化。

研究分野:半導体・電子材料



2015A5020、2015B5020、2016A5020、2016B5020 BL16XU

HAXPES を用いた AI 合金表面の改質と変質挙動の評価

株式会社コベルコ科研 北原 周、内免 翔、横溝 臣智

<u>はじめに</u>: 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。製品の品質に影響するため、表面処理皮膜の安定性の理解は重要である。しかしながら、AI 表面処理皮膜は非晶質である場合が多く、回 折手法による構造解析が困難である。また、軟 X 線光電子分光(XPS)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、深さ分析に用いる Ar スパッタリングで変質するため、皮膜全体を分析する手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(HAXPES)を用いて、表面処理法の違いによる AI 基板上皮膜の安定性評価を行った。

<u>実験:</u> 試料には 6000 系 AI 合金(AI-Mg-Si 系)の圧延板上の皮膜を用いた。表面処理法には、硫酸とフッ酸の混合溶 液にて酸化皮膜を一度除去した後、大気中で自然酸化させた皮膜(以下、酸洗)と、酸洗後さらにアルカリ脱脂洗浄で 用いるケイ酸ナトリウム水溶液に浸してリンスした皮膜(以下、アルカリ脱脂)の 2 種類を用意した。アルカリ脱脂はシ リケート皮膜の形成を狙った。表面の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試料と、測定直 前に大気中 180°Cにて 30 分以上アニールした試料を HAXPES 測定した。

HAXPES 測定は BL16XU に設置した VG シエンタ製 R4000 型のアナライザーを搭載した HAXPES 装置を用いた。 励起エネルギーは 7945eV、光電子検出角度(TOA)は 89°~88°程度で、AI 1s、Si 1s、O 1sを測定した。

結果: Al 1s 測定結果のうち皮膜に由来するピークを拡大 して、図11に示す。全試料で金属 Al に帰属されるピークが 皮膜ピークに対して 5 倍程度の強度で観測されるため、 分析深さは Al 基板に達しており、皮膜の平均状態を評価 できている。酸洗のピーク位置は、エージング時間が長 いと高エネルギー側にあり、アニールすると低エネルギ ー側にシフトする。標準試料の軟X線XPSにおける Al 2p の結合エネルギーを参考にすると、低エネルギー側はα-Al₂O₃、高エネルギー側は Al(OH)₃の状態に近いと推定さ れる。さらに O 1s の結果も勘案すると、酸洗表面はエー ジングによって水の吸着が生じていると推定された。酸洗 した皮膜の化学結合状態には水の影響があり、エージン グやアニールによって変化し、不安定であることが推定さ れた。

一方、アルカリ脱脂の AI 1s スペクトルはエージングお よびアニールに対して、ほぼ一定であった。また、Si 1s お よび O 1s の変化も少なく、アルカリ脱脂した皮膜の化学 結合状態はエージングやアニールでほとんど変化しなか った。酸洗に比べて、アルカリ脱脂はシリケート皮膜の存 在により、大気の暴露に対して化学的に安定であることが 推定された。



図1 (a)酸洗皮膜と(b)アルカリ脱脂皮膜(挿入図:全体)のAl 1sスペクトル。処理後の2か月と4か月のエ ージングと、各エージング時間におけるアニールありと なし、計4スペクトル。



2016B5320, 2017A5320

BL16B2

XAFS を用いた鋼材腐食過程における添加元素の影響評価

株式会社コベルコ科研 横溝 臣智 株式会社神戸製鋼所 中山 武典

はじめに:

特殊鋼には耐食性向上のためNi, Ti, Cu等他の金属元素を添加したものがあり、橋梁など大気に晒される環境で用 いられている。しかしこれらの添加元素の酸化皮膜(さび層)中での挙動は明らかになっていない点も多い。我々は これまで緻密な保護性さび層を形成する耐候性鋼の表面に着目して研究を行ってきた。耐候性鋼は乾湿繰り返しの 大気腐食環境でさび層が生成、成長するが、この過程を解析するためには、非破壊・雰囲気制御・時分割の測定が必 要である。またさびの進行もしくは保護過程はさび層と基材との界面で起きていると考えられるため、特に界面近傍 に着目した評価が必要である¹⁾。耐候性鋼表面の湿状態からの乾燥過程における、さび粒子の粒径の経時変化を中 性子小角散乱法(SANS)で追跡した結果、nm オーダの微粒子の生成が確認された²⁰。また転換電子収量法を用いた X線吸収微細構造法(XAFS)測定により、乾燥過程初期にさび層の表面で生じている構造変化を捉えることができた³⁾。 本研究では引き続きXAFS測定によりSANSで観測された粒子の状態および構造について検討を行った。 実験:

塩水浸漬と大気乾燥繰り返しでさび層を形成させた耐候性鋼、普通鋼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の大気環境下での乾燥過程を8時間までXAFS測定で追跡した。測定はSPring-8の産業用専用ビームライン(SUNBEAM)BL16B2で行った。

<u>結果:</u>

耐候性鋼の乾燥過程 4, 6, 8 時間後の 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。 乾燥過程初期を除くと 4 時間後まで変化がなく、2 価の Fe 酸化物が長時間存在していると考えられる。その後数時間 かけて乾燥状態に近づいており、SANS でも 4 時間前後で変動が見られることから、ここで見られる 2 価の Fe 酸化物 はさび層の深部(界面)で生じており、乾燥に伴って酸化され微粒子の核となっていると推定された。







参考文献

- 1) 中山武典ほか、材料と環境討論会、2011, B102, p.91.
- 2) サンビーム年報·成果集、2015、Vol.5., p.115.
- 3) サンビーム年報·成果集、2016、Vol.6., p.38.



2016B5310, 2017A5310 BL16B2

排ガス浄化触媒の in-situ XAFS 評価 川崎重工業株式会社 中山耕輔、松田千明、尾角英毅 川重テクノロジー株式会社 漬田明信

<u>背景</u>: 環境への意識が高まる中、二輪車の排ガス規制も四輪車と同様に厳しくなる傾向にある。排ガス中の主な 有害物質[一酸化炭素(CO),炭化水素(HC),窒化酸化物(NOx)]は、触媒によって浄化され、無害な物質[二酸化炭 素(CO₂)、水(H₂O)、窒化酸化物(NO)]にそれぞれ酸化または還元される。触媒中には活性成分として主に白金(Pt)、 パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)などが使用されており、これらの貴金属の高温排ガス中での挙動を解明することが、 高効率な触媒の開発につながる。そこで、本研究ではBL16B21こて in-situ XAFS 測定を行うことにより、高温模擬排ガ ス中での Pd の挙動を解析し、浄化性能との相関を評価した。

<u>実験:</u> セリアージルコニア混合物(以下 CZ、CeO₂50wt% + ZrO₂50wt%)に、Pd および Rh を総重量に対して 3.0 wt% になるように含浸法にて担持を行い、3% Pt, Rh/CZ 触媒を調製した。この触媒粉末を所定量の BN(窒化ホウ素)と混合 して ϕ 10mm のペレットに成形し、サンプルとした。作成したサンプルを石英製の in-situ XAFS 用実験セル内に設置し、 600, 700, 800 °Cの各温度で、30 分ごとにガス雰囲気を酸化雰囲気(1.5%O2 + 666ppmC3H6 + N2)と還元雰囲気 (1800ppmC3H6 + N2)に交互に切り替えながら、透過法 XAFS にて Pd, Rh の K 吸収端スペクトルを 15 分ごとに測定し た。

結果: Fig.1に各温度で10時間保持し た後の Pd K-edge XANES スペクトルを 示す。(a) 還元雰囲気では高温ほど吸収 端が低エネルギー側にシフトしてピーク が低くなっており、Pd の還元が進んでい た。(b) 酸化雰囲気では 700, 800°Cであ る程度還元状態をキープしているのに 対して、600°Cでは吸収端が高エネルギ ー側にシフトしてピークが高くなっており、 酸化が進んでいることが確認できた。こ の結果から、Pd は高温ほど還元状態を 維持しており、各温度で酸化還元による 価数変化を繰り返しながら構造を変化さ せていることが推察される。

当日は Rhの in-situ XAFS 結果に加え、 浄化率特性や各種分析結果との相関に ついても報告する。



Fig.1 Pd-K XANES Spectra

Kawasaki in-situ XAFS Analysis for Motorcycle Catalysts Powering your potential Kawasaki Heavy Industries, Ltd., Kousuke Nakayama, Chiaki Matsuda, Hideki Okado Kawasaki Technology Co., Ltd., Akinobu Tsueda Introduction Catalyst Motorcycle CO₂ CO Car THC H₂O N₂ NOX Conversion(%) тнс (Total Pt, Pd, Rh Hvdrocarbon) Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂ NOx co letal Honeycom Reducing ← Air/Fuel(-) → Oxidizing **Fun to Ride Emission Control** Analyzing precious metal for highly efficient motorcycle catalysts Conversion Durability Temperature in Aging Cycle **Temperature in Emission Test (WMTC)** (km/h) 200 n % Model B catalyst temperature **High temperature** Frequency man Speed б causes sintering of 100 precious metal. Vehicle At Minpe del A lei A cataly Vehicle Speed 0 Temperature (°C) 400 0 200 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 Time(s) **Precious Metal Surface** Samples 15 3.0wt% Pd and 3.0wt% Rh / CZ Samples Model Gas Conversion(THC) 6 me as on the left _€100 prepared by an impregnation method 2 10 600°C 90 (CZ : 50wt%CeO2+50wt%ZrO2) Aging 750°C Conversion Area(Same gas as on the left. 80 -<u>Aging</u> Oxidizing Gas and 800°C, 10 hours 600°C 700°C 70 400°C 5 Surface 60 $(1.5\%O_2 + 666ppmC_3H_6 + N_2)$ Reducing Gas were Test method Catalyst : φ25mm, L30mm Flow rate : 25L/min 50 $(1800ppmC_3H_6 + N_2)$ alternately shifted every 30min. 800°C 14.5 Air/Fuel (-) $\begin{array}{l} \mbox{Gases}: C_3H_6 \mbox{ and } C_3H_8 \mbox{ 333ppm} \\ \mbox{each}, NO \ 150ppm, CO \ 0.5\%, \\ \mbox{CO}_2 \ 10\%, \mbox{H}_2O \ 10\%, \mbox{O}_2 \ 0 \sim 1.5\% \\ \mbox{(A/F} \ 14.06 \sim 15.45) \end{array}$ 15.0 14.0 0 10 0 5 Test method CO pulse **High temperature** Aging Time(hour) causes high conversion. in-situ XAFS Measuring precious metal valence in the model gas Linear Combination Fitting XANES 2.0 **1**.0 PdO Samples Pd -enn-c +700°C +800°C Conclusion Same as above **0**.8 Pd was kept reduced Aging at high temperature. 0.6 1.0 Same as above , lev 0.4 Rh was oxidized in 0.5 Test method oxidizing atmosphere 0.2 800°C in-situ XAFS at 600-800°C. **2** 0.0 0.0 Conducted at SPring-8 BL16B2 Pd 24350 24400 24450 24500 Pd-K edge, Rh-K edge 24300 5 10 n Vapor pressure 1) En rgy (eV) Pd > PdO RhO₂ > RhO > Rh



179

It is necessary to

Rh

1) http://www.chem.kumamoto-u.ac.ip/~lab0/machida/Lectures/17lecture/9.pdf

maintain Pd oxidized

sintering inhibition and

conversion improvement.

and Rh reduced for

2015A5010, 2015B5010, 2016A5010

BL16XU

耐熱合金表面の酸化物生成挙動の評価

川崎重工業株式会社 根上将大 日比野真也 水間秀一 尾角英毅 野村嘉道 井頭賢一郎 川重テクノロジー株式会社 黒松博之

<u>はじめに</u>: 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Al₂O₃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 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 NiCoCrAIY 合金の表面酸化物の成長挙動 の分析を行った。

<u>実験</u>: Ni 基耐熱合金の上に NiCoCrAIY 合金を約 100 μ n 溶射し、鏡面研磨したものを試料として用いた。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。10 keV の X 線を用い、X 線の入射角は 0.5°、 2 θ 角は 1°に固定し、2 θ ,軸をスキャンして in plane 方向の回折を測定した。各 XRD プロファイルの測定間隔は 5 min である。

<u>結果:</u> in-situ XRD 測定の結果を図1に示す。(i) [Po₂ = 10⁻¹ Pa]及び(ii) [Po₂ = 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°C 付近から γ Ni ピーク幅減少、及び β NiAI 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 γ 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 γ Ni + β NiAI 混合組織に変化したためと考えられる。(i) [Po₂ = 10⁻¹ Pa]では、1000°C での保持開始とともに、 β -NiAI 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 α Al₂O₃、 θ Al₂O₃ であり、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) [Po₂ = 10-12 Pa]では、1000°C での保持中に出現した酸化 物ピークは α Al₂O₃のみであった。

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、NiCoCrAIYの酸化生成物は αAl2O3 だけでなく -Al2O3 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、NiCoCrAIYの酸化生成物としては αAl2O3 のみ が直接的に生成されることが明らかとなった。当日は、熱処理後のサンプルの SEM, TEM による分析結果に関しても 報告する。







BL16XU, BL16B2

X線・中性子線反射率解析ソフトウェア AXRef

(株)富士通研究所 土井修一、淡路直樹、(株)豊田中央研究所 野中敬正

はじめに

X線・中性子反射率法は、平坦な基板上の薄膜・多層膜の深さ方向の膜質、特に各層の膜厚、膜密度、界面のラフ ネスを非破壊的に求めることができる分析技術である。現在、X線・中性子反射率法は、世界中の放射光施設や実 験室装置に広く普及している。しかしながら、その普及状況と比べると、X線・中性子反射率法のデータ解析方法や 解析用ソフウェアなどの技術的な情報は少ない。そこで、サンビーム共同体)ソフトサブグループにおいて、Windows PC上で簡単に利用できるX線・中性子反射率用の解析ソフトウェア AXRef(Analysis of X-ray Reflevtivity)を新しく準備 したので紹介する。

<u>ソフトウェアの機能</u>

AXRefの主な機能を下記(1)~(4)に示す。

(1)データ補正および分割測定データの連結機能

(2)フーリエ変換による膜厚計算機能

(3)X線の散乱因子、及び中性子の散乱長の計算機能

(4)X線・中性子反射率の多層膜モデルによるシミュレーション・フィッティング機能(図1)

AXRef は、主要機能である X 線・中性子反射率データの解析機能の他に、解析に必要なデータ・パラメータを生成す るユーティリティ機能や X 線・中性子反射率データの振動構造から試料の膜厚成分をフィッティングすることなく計算 する機能を備えている。報告会では、これら AXRef の各機能の詳細について報告する。



図 1. AXRef による放射光 X線反射率データのフィッティング



BL16XU,BL16B2

サンビームによる X 線異常分散回折測定技術の開発(2)

住友電気工業(株) 徳田一弥、(株)富士通研究所 淡路直樹、野村健二、土井修一、 川重テクノロジー(株) 黒松博之、(一財)電力中央研究所 野口真一、(株)コベルコ科研 北原周 スプリングエイトサービス(株)梅本慎太郎、小西繁輝

はじめに

サンビーム共同体・回折装置サブグループでは、回折装置及び測定技術の高度化に向けた開発を進めている。最 近では、エネルギー可変回折の制御システムの構築により、X 線異常分散を活用した分析を実現しており、一昨年の 本報告会で、0次元検出器を用いた Pt 高配向膜の DAFS(Diffraction Anomalous Fine Structure)測定について報告した [1]。今回は、これに続き、多次元検出器との連動を新たに可能とし、多結晶体の DAFS 測定を実施した結果について 報告する。

DAFS は、回折ピークを用いて XAFS 測定を行う手法であり、各エネルギーにおける回折スペクトルを、高い S/N 比 で取得する必要がある。既報の通り[1]、サンビームでは、LabVIEWのGUIによる簡便な操作で、入射光の制御(IDギ ャップ、光子エネルギー、単色器のΔθ1)と回折計の制御(0 次元検出器の 20スキャン)との連動を可能としている。今 回は、MYTHEN や PILATUS といった多次元検出器との連動機能を追加し、多結晶体試状を高効率に、粒子統計精度 も高い状態で測定することを可能とした。この検証実験として、以下を実施した。 実験

試料には 5 um 厚のニッケル(Ni)箔を用いた。Ni は fcc 構造で あり、全ての Ni が単一サイトに位置するため、DAFS から得た XAFS スペクトルは、通常の XAFS スペクトルと一致するはずで ある。実験には、BL16B2及びBL16XUを用いた。以下、BL16B2 の測定結果について述べる。Si 111 二結晶分光器で単色化した 回折線を、ロジウムコートミラー(入射角 3 mrad)で集光し、ピエ ゾモーターでΔθ1を 10%程度 detune することで高次光カットを実 施した。Ni 220回折線由来のDebye 環を二次元検出器(PILATUS 100K)で用いて測定すると同時に、イオンチェンバーを用いて 透過光強度を測定し、構造因子算出に必要な吸収補正データ を取得した。解析には、河口らによって開発された、構造因子 の対数を取り、絶対値と位相間の Kramers-Kronig 関係を利用 する手法[2]を用いた。

結果

図1に DAFS 測定から得た XANES、図2に EXAFS 振動を 示す。いずれも同時に取得した透過光強度から得られたデー タと良い一致を示しており、サンビームの回折装置で正しい測 定及び解析が出来ていることが明らかになった。今後は、DAFS ならではの特徴である、相選択性やサイト選択性を 活用し、各社実験で電池材料やデバイス材料、磁性材料等の解析を実施していく予定である。



図 1 DAFS から算出した XANES スペクトル(赤線)と、同 時に取得した XANES スペクトル(黒線)。



図 2 DAFS から算出した EXAFS 振動(赤線)と同時に取得 した EXAFS 振動(黒線)。いずれも Rで重み付けした。

参考文献

[1]野村健二他 第12回 SPring-8 産業利用報告会講演概要集 [2]T. Kawaguchi et al., J. Synchrotron Radiat. 21, 1247 (2014).

研究分野: 産業利用(その他)



BL16B2

サンビームでの XAFS 測定環境の整備

パナソニック(株) 黒岡和巳、(株)日立製作所 南部英、川崎重工業(株) 巽修平、尾角英毅、中山耕輔、 (株)コベルコ科研 森拓弥、住友電気工業(株) 上村重明、(一財)電力中央研究所 野口真一、山本融、関西電力(株) 立松正幹、(株)東芝 吉木 昌彦、藤井景子、(株)豊田中央研究所 山口聡、野中敬正、日亜化学工業(株) 川村朋晃、 宮野 宗彦、吉成篤史、(株)日産アーク 高尾直樹、真田貴志、与儀千尋、(株)富士通研究所 土井修一、

三菱電機(株)本谷宗、今澤貴史、スプリングエイトサービス(株)梅本慎太郎、小西繁輝

<u>はじめに</u>: サンビームでは、安定的な X 線吸収微細構造(XAFS)測定環境を提供するために共同体作業(SG 作業) を行っており、低温 XAFS の測定環境を 2011 年に整備した。本装置は 12K 付近まで冷却できること、最大 12 試料の 多試料ホルダー(Holder)を用いることで効率的に測定できること、透過法・蛍光法を始め、全反射測定など高度な測 定ができることを特徴とする。低温 XAFS 測定環境整備から 5 年経過し、サンビーム参加メンバーの交代に伴う技術 継承を目的として、低温 XAFS 測定の講習会を実施したので報告する。また、現行カレントアンプの入手が困難になり、 安定的な測定環境の維持のために、代替機種の検討を共同体作業(SG 作業)で実施したので、併せて報告する。

<u>実験:</u> 多試料ホルダー(Holder)に錠剤成型した市販のリチウムイオン電池正極材料、酸化数の異なるニオブ酸化物 などをセッティングし、室温での透過 XAFS 測定を実施後、12K まで冷却して低温 XAFS 測定を行い、その後に試料温 度を上げながら、測定温度と動径構造関数の変化を評価した。

カレントアンプの選定は、銅箔(5 µm)の透過QXAFSを測定し、機種間のEXAFS振動ノイズレベルを比較することによって行った。

<u>結果:</u> 図1に NbO の測定温度と動径構造関数の関係を示す。低温では Debye-Waller 因子が小さくなり、S/N 比のよい動径構造関数が得られた。低温測定による効果は、液体窒素温度(77K)程度まで試料を冷却する必要があることがわかった。

図 2 に EXAFS 振動(k³)の比較を示す。ノイズレベルは、検討した機種間で大きな違いはないことが確認され、価格やスペック等を考慮して、後継機種を選定した。



図1 NbOの動径構造関数の温度依存性

図2 EXAFS振動(k³)の比較



定期的な講習会の開催、デジタル多素子検出器の導入、リアルタイムXAFSシステムの整備検討