

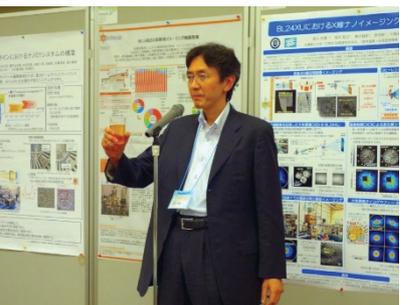
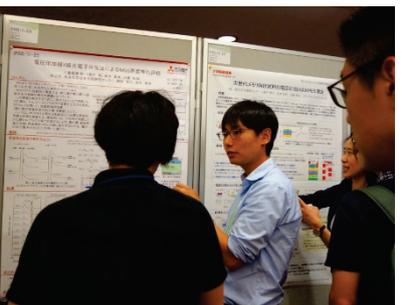
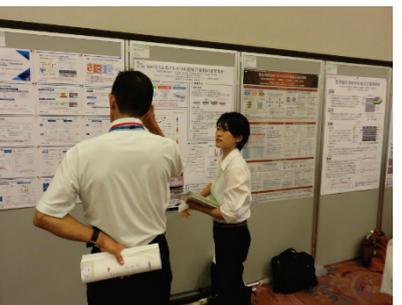
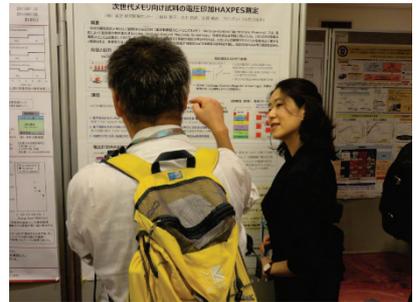
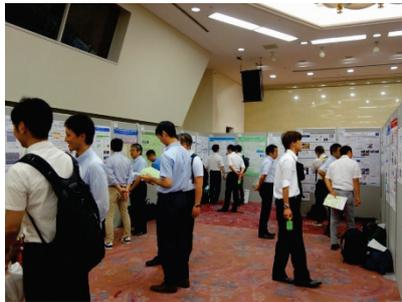
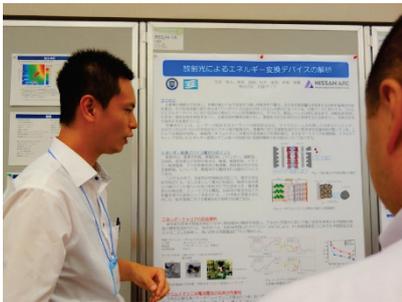
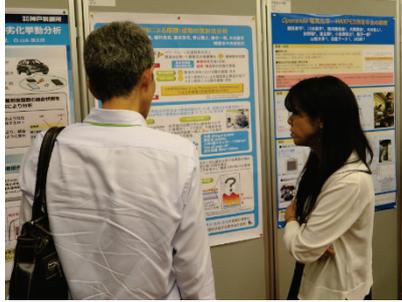
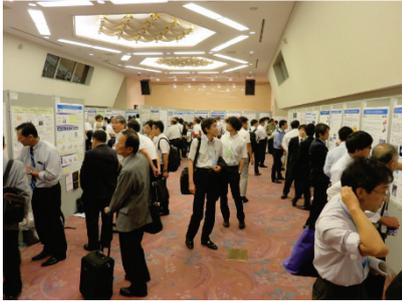
Part 3 第18回サンビーム研究発表会

(第15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 2018/9/6,7





XAFS によるアルカリ水電解用電極の表面解析

川崎重工業株式会社 大石彩加, 谷口達也, 永島郁夫, 松田千明, 中山耕輔, 尾角英毅

川重テクノロジー株式会社 濱田明信

デノラペルメック株式会社 辻井文哉, 中井貴章, ザエナル・アウルデン, 加藤昭博, 錦善則

横浜国立大学 黒田義之, 光島重徳

背景: 低炭素社会の実現に向けて、再生可能エネルギーの導入が進められている。しかし、再生可能エネルギーは天候や地域によって発電量が変動するため、再生可能エネルギーを水素に変換し、貯蔵・輸送を行うことで電力需給のバランスをとるシステムが考えられている。エネルギー変換技術のひとつである水電解は、電気によって水を分解し、水素を生成する反応を利用した技術である。当社が技術開発を進めているアルカリ水電解は、低コスト材料が使用可能であり、商用規模に大型化した際のコストメリットを有している。アルカリ水電解の電極材料には、高濃度アルカリ水溶液中で安定なニッケルやコバルトなどが使用され、安定電力下では長期寿命を有することが知られている。しかし、再生可能エネルギーによる変動電力下では、激しい起動停止や負荷変動が予想され、過酷な運用条件による電極の性能劣化が危惧されている。

本研究では、変動電力に対する高耐久電極の開発を目的に、転換電子収量法による XAFS 測定にて耐久試験前後の電極表面状態を解析し、負荷変動耐性の向上に対する開発電極の有効性を評価した。

実験: 試料として、従来電極(基材にニッケル系触媒を塗布した電極)、開発電極(基材とニッケル系触媒層の間に中間層を導入した電極)を準備した。基材にはメッシュ状ニッケル板を使用した。中間層はリチウムをドーブしたニッケル酸化物であり、熱分解法により作製した。上記の電極をゼロギャップ型電解槽の陽極側に設置し、風力発電の起動停止を模擬した電気化学測定による耐久試験を行った。まず、電流値を一定の速度で実用電流密度まで増加させた後、定電流電解を行い、一定時間後に電流を停止して電解槽を静置した。定電流電解および起動停止の一連の操作を1サイクルとして、16 サイクル実施した。耐久試験前後の電極を、SPring-8 の BL16B2 にて、転換電子収量法による XAFS 測定を行い、Ni-K の吸収スペクトルを取得した。得られたスペクトルは Athena で解析し、バックグラウンド補正及び規格化を行った。試料の表記は従来電極、開発電極とし、before または after にて試験前後を示した。

結果: Fig.1 に電極表面の Ni の XANES スペクトルを示す。従来電極は、耐久試験後にピーク位置が低エネルギー側へシフトし、表面状態が還元方向へ変化した。一方、中間層を導入した開発電極は、試験前後でのピークシフトはほぼ見られず、耐久試験による表面状態の変化が小さかった。以上の結果から、中間層の導入によって、耐久試験による電極表面状態の変化を抑制できることがわかった。当日は、XAFS 測定結果に加え、電気化学測定による電極性能評価結果についても報告する。

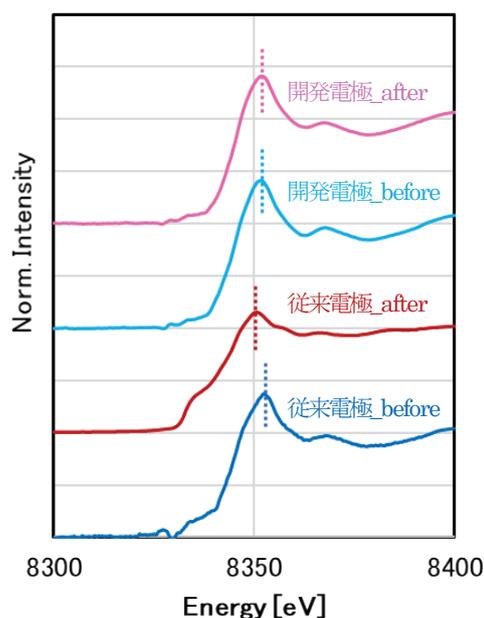
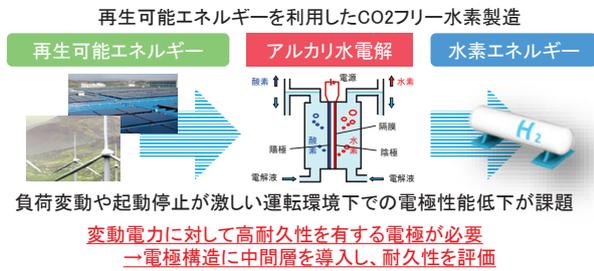


Fig.1 表面 Ni の XANES スペクトル

S-01 BL16B2 XAFSによるアルカリ水電解用電極の表面解析

川崎重工業株式会社 大石彩加, 谷口達也, 永島郁夫, 松田千明, 中山耕輔, 尾角英毅
 川重テクノロジー株式会社 濱田明信
 デノラペルメック株式会社 辻井文哉, 中井貴章, ザエナル・アフルディン, 加藤昭博, 錦善則
 横浜国立大学 黒田義之, 光島重徳

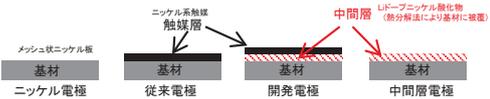
1. 背景および目的



2. 実験方法

(1) 電極の準備

- ニッケル電極: 触媒塗布のない基材そのもの
- 従来電極: 基材にニッケル系触媒を塗布した電極
- 開発電極: 基材とニッケル系触媒層の間に中間層を導入した電極
- 中間層電極: 基材上に中間層を形成した電極



(2) 耐久試験

<シャットダウン試験>

- ゼロギャップ型水電解槽の陽極側に各種電極を設置し、下記の操作を1サイクルとして、サイクル数とセル電圧の関係を評価
 - 電流値を一定の速度で実用電流密度まで増加
 - 定電流電解を一定時間継続
 - 電流を停止(シャットダウン)して電解槽を静置

<寿命加速試験>

- 三電極式セルの作用極に各種電極を設置し、所定の電位範囲の三角波を投入して、連続的に電位をスイープ
- 電位スイープ1往復を1サイクルとして、約5000サイクルごとに、各電位での電流値を評価

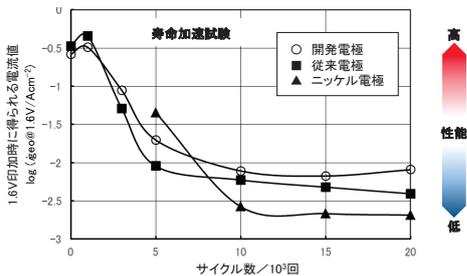
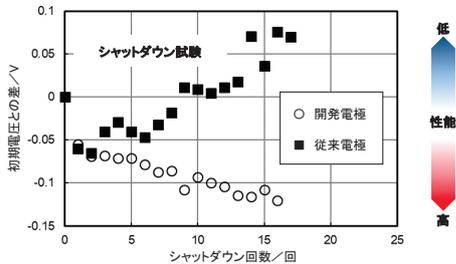
(3) XAFS測定

- 測定方法: 転換電子収量法
- 対象元素: Ni-K
- 解析ソフト: Athena(バックグラウンド補正及び規格化)

3. 試験結果

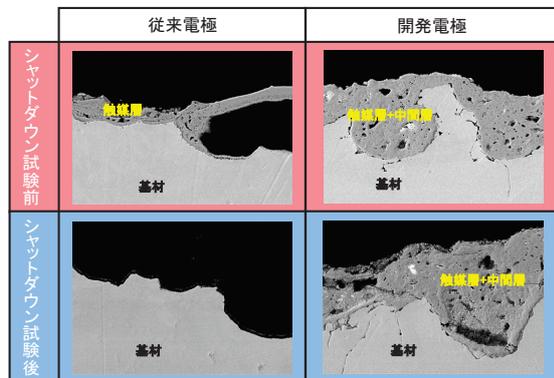
■ 電気化学測定

※特願2018-040569より



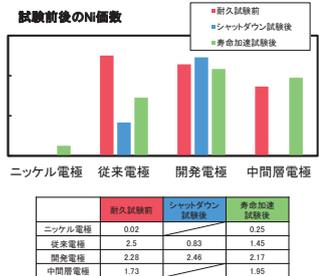
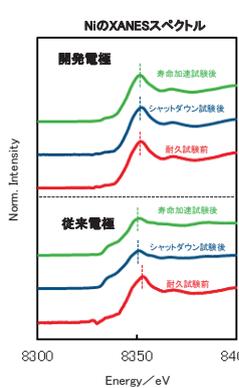
- 開発電極はシャットダウンを繰り返しても性能低下せず
- 開発電極は電位変動を繰り返しても従来電極以上の性能を維持
 → 中間層の導入で負荷変動やシャットダウン耐性が向上

■ 断面観察



- 試験後の従来電極は触媒層の剥離などにより基材が露出
- 開発電極は中間層によって触媒層の脱離を抑制し、試験後も基材を被覆

■ XAFSによる表面状態評価



- 従来電極は試験後に低エネルギー側へピークシフト
 → 触媒の脱離による基材の露出
 → 見かけ表面価数が低下し、ピークシフトに寄与した可能性有
- 開発電極は試験後のピークシフト小
 → 中間層によって電極の表面状態が安定化

4. まとめ

- 開発電極は耐久試験後も電極性能が低下せず
 → 中間層によって変動電力に対する耐久性が向上
- 従来電極と比較して、開発電極は耐久試験前後で価数変化小
 → 中間層によって電極の表面状態が安定化
- 開発電極は中間層によって触媒層の脱離を抑制

中間層の導入は変動電力に対する耐久性の向上に有効
 再生可能エネルギー利用に適した電極開発が可能

浸炭層の残留応力分布評価

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

はじめに： 輸送機器の効率向上や輸送スペース拡大のために、動力伝達機構である減速装置にはさらなる高強度化、小型・軽量化が求められている。浸炭焼入れ処理は、表面硬度を向上させるとともに表層に圧縮残留応力を付与できるため、歯車部材に広く使用されている。浸炭焼入れ歯車のさらなる高強度化のためには、浸炭層の圧縮残留応力分布を定量的に考慮した設計を行う必要がある。そこで、本研究では、大強度陽子加速器施設 J-PARC BL19 匠における ND(中性子線回折)と大型放射光施設 SPring-8 の BL16XU, BL16B2 での XRD(X 線回折)のハイブリッド測定による、浸炭層の残留応力分布の評価を試みた。

実験： 有効硬化層深さ約 5mm の低合金鋼製の歯形試験体浸炭焼入れ焼戻し処理品を作製した。炭素濃度依存の無ひずみ状態の格子定数測定用サンプルとして、歯形試験体の歯部より、□1~□5mm×15mm の棒状サンプル、□4×t0.2mm の薄片サンプルを切り出した。J-PARC BL19 匠にて中性子線回折を用いて、飛行時間法により格子定数測定を実施した。薄片サンプル及び□1~□5mm の棒状サンプルを対象に、SPring-8 BL16XU にて XRD 測定を実施した。薄片サンプルは、10keV の X 線を用い、 ω -2 θ スキャンで測定した。棒状サンプルは、側面を薄片サンプルと同条件で測定することに加え、BL16B2にて、70keV の X 線を用いたひずみスキニング法による測定も実施した。

結果： 図 1 に各種サンプルの炭素濃度依存の無ひずみ状態の格子定数測定結果を示す。J-PARC と SPring-8 の格子定数測定結果の絶対値に差異が認められた。また、棒状サンプルのひずみスキニングの測定(図 1 中 stick core のデータ)では、いずれの測定においても、格子定数は、炭素濃度が高くなるにつれて小さくなっているため、無ひずみ状態の格子定数測定を行うには、さらに小片化する必要があることがわかった。薄片サンプルおよび棒状サンプルの側面で測定したサンプルの格子定数は、炭素濃度に対する変化が少ないが、これは焼戻し処理を行っていることが影響していると推測される。

図 2 に中性子線回折による格子定数測定結果をもとに算出した歯形試験体の残留応力分布を示す。上述の測定精度上の課題はあるものの鉄鋼材料の浸炭処理材に対して、表層から深さ 12mm 程度の位置まで非破壊で残留応力が測定できる目途が得られた。以上の結果から、浸炭層の残留応力分布を精度良く測定するためには、放射光を用いて、浸炭層における無ひずみ状態の炭素濃度依存の格子定数を正確に測定することと、中性子を用いた構造物の非破壊格子定数測定とを組み合わせることが効果的であると言える。一方、両施設で測定した格子定数の絶対値には差異が認められたため、両者の測定精度の検証が今後の課題として挙げられる。

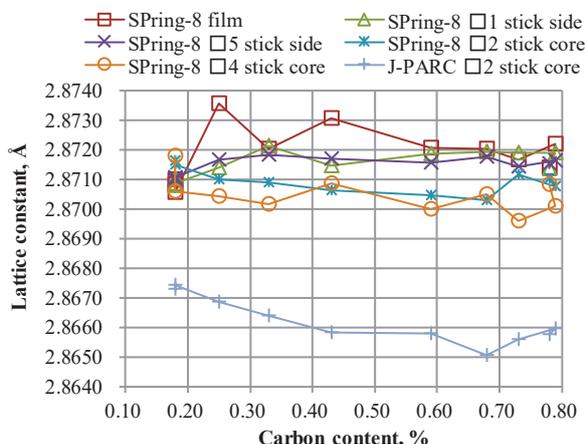


図 1 炭素濃度依存の無ひずみ状態の格子定数測定結果

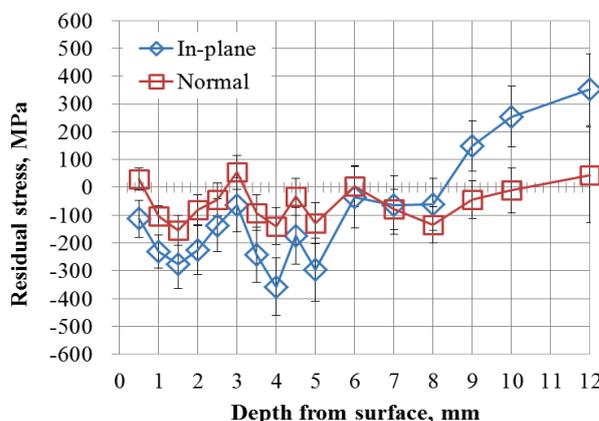


図 2 中性子線回折による残留応力分布測定結果

2018/9/7 第15回SPring-8産業利用報告会

課題番号: 2016B5010, 2016B5311, 2017A5010

P-41/S-02 浸炭層の残留応力分布評価

川崎重工(株) 今村嘉秀、根上將大、日比野真也、水間秀一、尾角英毅
川重テクノロジー(株) 黒松博之

1. 背景

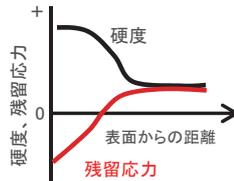
◆輸送機器用減速機歯車へのニーズ

燃費向上、積載スペース拡大 ⇒ **小型・軽量化(高負荷化)**



◆浸炭歯車の特徴

表層に炭素濃度分布を有する
表層の高硬化化、圧縮残留応力付与
⇒ 歯車の寿命向上、小型化に寄与



◆高負荷化に向けた課題

歯車かみ合い時に内部にも高いせん断応力が生じる
残留応力分布によっては、**内部起点型の損傷**が生じる可能性あり
⇒ 浸炭歯車の残留応力分布を定量的に評価する必要がある

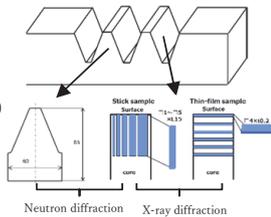
◆本研究の目的

放射光、中性子の相補利用により、浸炭処理された歯車の深さ方向残留応力分布を調査する

2. 実験手法

◆サンプル

材質: 低合金鋼(SNCM系)
熱処理: 浸炭焼入れ焼戻し
(有効硬化層深さ約5mm)
形状: 歯形模擬試験体



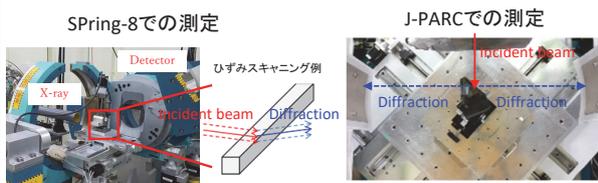
◆格子定数測定方法

・SPring-8での測定(X線回折)
薄片サンプル: BL16XU、10keV、 ω -2 θ スキャン
棒状サンプル: BL16B2、70keV、ひずみスキャン
回折面はいずれもFe- α (211)
・J-PARCでの測定(中性子回折)

棒状サンプル、歯形試験体をTOF(Time of Flight)法で測定
歯形試験体は、歯丈・歯幅方向、法線方向を測定

◆残留応力の算出

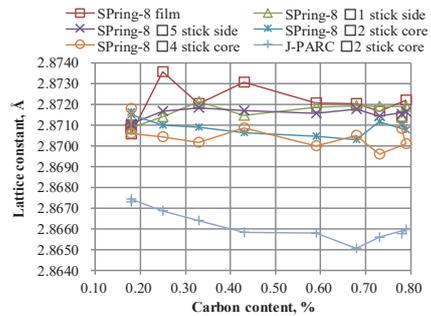
薄片、棒状サンプルと歯形試験体の格子定数測定結果からひずみを算出 → 等二軸応力状態を仮定して残留応力を算出
ヤング率206GPa、ポアソン比0.28を使用



3. 結果

①無ひずみ状態の格子定数測定結果

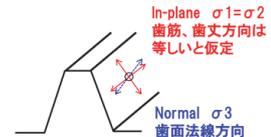
薄片、棒状サンプルの測定結果



- 炭素濃度に対して格子定数の変化が小さい ⇒ 焼戻しの影響が考えられる
- 鉄鋼材料に対して、放射光で \square 5mm程度のサンプルの測定が可能
- SPring-8とJ-PARCで測定値の絶対値に差あり (J-PARC測定値は一部純鉄の値を下回る)

② 残留応力分布

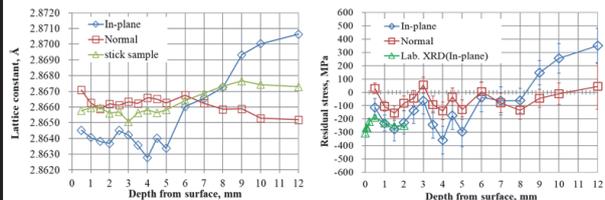
J-PARC測定値を使用
等二軸応力状態を仮定し、以下の式より応力値を算出



等二軸応力状態における応力算出式

$$\text{面内方向: } \sigma_{In-plane} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} [(1-\nu)\epsilon_{In-plane} + \nu(\epsilon_{In-plane} + \epsilon_{Normal})]$$

$$\text{法線方向: } \sigma_{Normal} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} [(1-\nu)\epsilon_{Normal} + 2\nu\epsilon_{In-plane}]$$



- 法線方向の圧縮残留応力は小さい
- 面内方向は表層で圧縮、深さ6mm付近で引張へ転じる
⇒ 概ね有効硬化層深さに対応
- 中性子線を用いることで、鉄鋼材料に対して、深さ12mmまでの残留応力分布測定が可能

⇒ 浸炭歯車の残留応力分布を定量的に把握できた
無ひずみ状態の格子定数測定精度には課題あり

◆今後の課題

- 無ひずみ状態の格子定数の高精度な測定技術の確立
- 測定施設における測定精度の確認

⇒ 残留応力分布の定量的把握、浸炭熱処理の最適化
材質、熱処理状態と無ひずみ状態の格子定数のデータベース化

HAXPES による金属－樹脂界面の劣化挙動分析

株式会社神戸製鋼所 山本慎太郎 高橋佑輔

緒言

自動車の軽量化、マルチマテリアル化、高剛性化を可能にする次世代接合技術として、接着剤による接合技術が注目されている。しかし、金属材料と接着剤の接合は水分等の影響により剥離し、接合強度が低下することが知られている。このような劣化現象を防ぎ、接着接合を安定化するためには金属-接着剤界面の状態を分析できる手法が求められている。しかしXPSやFT-IR等従来の分析手法では試料の最表面の状態に敏感であるため、金属-接着剤接合面のような「埋もれた」界面の分析は困難であった。高エネルギーX線光電子分光法(HAXPES)は表面からの染み込み深さが数十nm程度あることから、金属表面と接着剤との界面を分析することのできる強力な手法となると期待できる(図1)。本課題では金属表面に塗布する接着剤層厚さを調整することで、アルミ-接着剤界面の結合状態の分析に成功し、また水分による劣化挙動に由来すると思われる状態変化をとらえることに成功した。

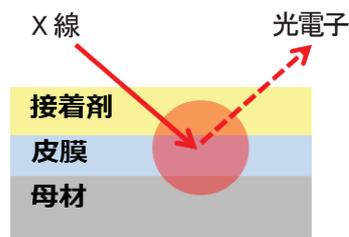


図1

実験

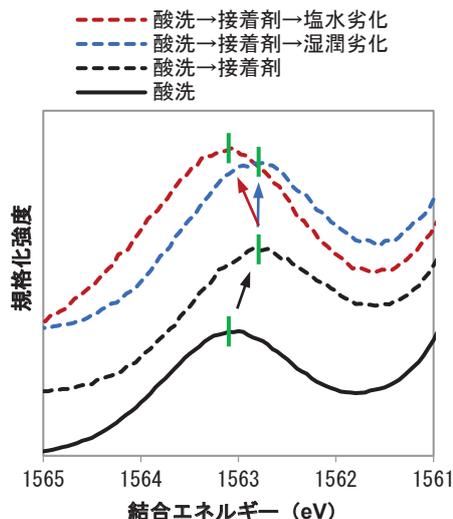
Si基板に純Alを蒸着した後、酸エッチングで表面状態を調整した試験片(酸洗材)に接着剤をスピコートで塗布し、分析試料を調製した。接着剤を塗布した試料を湿潤環境、もしくは塩水浸漬後に湿潤環境に晒すことで劣化させた試料についても測定を行った。

BL16XUに設置したVG Scienta製R4000アナライザーを搭載したHAXPES装置にて、Al 1s光電子ピークを測定した。励起エネルギーは7945eV、光電子検出角度(ToA)は約89°で、界面近傍のAl化合物と母材の金属Alが同時に検出できる条件とした。

結果

Al1s光電子ピークは、母材の金属Alのピーク位置を1560eVに揃えることで校正した。Al化合物に帰属されるピーク付近を試料間で比較したものを図2に示す。酸洗材に接着剤を塗布した試料では1562.7eVにピークトップが見られた。塗布する前の酸洗材のピークトップは1563.2eVであり、接着剤の塗布により生じた界面では酸洗材の表面とは異なる結合状態となっていると推定された。湿潤劣化の試料のピークトップ位置は未劣化に対して明確な差は見られなかったが、塩水浸漬+湿潤劣化の試料ではピークトップ位置が高エネルギー側にシフトする傾向が見られた。

アルミニウム合金と、今回使用したのと同じ接着剤を用いて接合試験片を作成し、上記劣化環境下に晒した後に引張試験を行ったところ、塩水浸漬+湿潤劣化の試料で接合強度の大きな低下が見られた。以上の結果から、金属-接着剤間の界面の劣化挙動をHAXPESで分析することができる可能性が示唆された。本手法は金属-接着剤間の劣化メカニズムを解明し、劣化を防止する表面処理技術の開発へと繋がると期待される。



HAXPESによる金属-樹脂界面の劣化挙動分析

技術開発本部 材料研究所 表面制御研究室 / 高橋 祐輔、○山本 慎太郎

【背景】接着接合の現状と課題

- ◆ 自動車の軽量化・マルチマテリアル化に際し、**接着剤**を用いた接合法が注目されている。
- ◆ 接着剤は水分等の影響により接合劣化することが知られており、適用拡大のためには詳細な劣化メカニズムの解明が必要。
- ◆ 金属と接着樹脂の接合部という「埋もれた」界面は、従来のXPSやFT-IRといった手法では分析が困難であるため、**HAXPESによる分析に着目**。



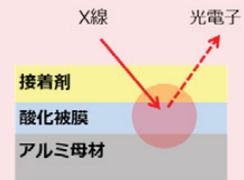
HAXPES (硬X線光電子分光) の特徴

- ◆ H、Heを除く元素を対象とした非破壊の定性・定量分析
- ◆ 1keV以上の高結合エネルギー部を解析可能
- ◆ 高エネルギーのX線を使用し、**数十nmの試料深さ**まで検出可能

装置スペック
 設置場所: BL16XU
 アナライザー: シエンタオミクロン R4000
 ビームサイズ: $\lt; 50 \mu\text{m}$ (pass energy: 200eV)
 分解能: $\lt; 0.25\text{eV}$
 検出器取出し角(TOA): 約89°

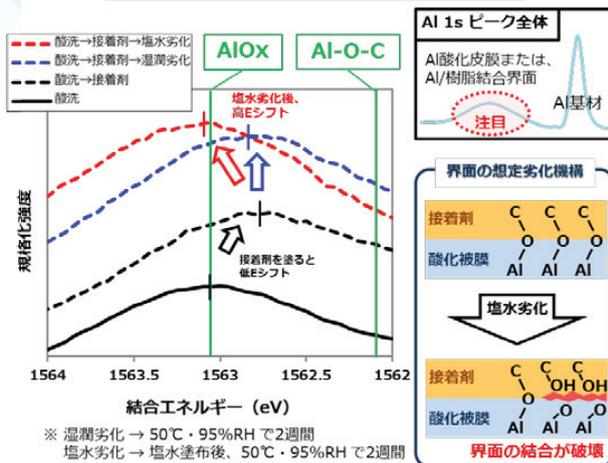
金属と接着剤樹脂間の結合状態をHAXPESにより分析

- 接合部にどのような化学結合が存在するか?
- 浸水劣化により、結合状態がどのように変化するのか?



【結果】金属-樹脂界面の結合状態とその強度

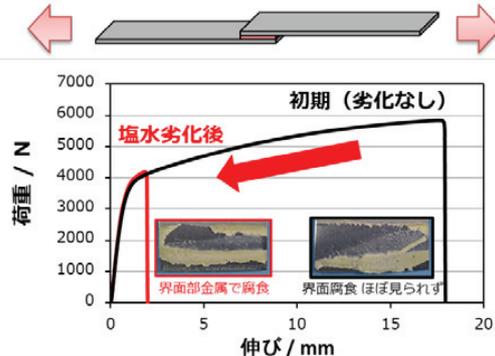
金属-樹脂界面の結合解析



✓ 塩分を含む高湿環境下では、アルミ-樹脂界面が劣化し、結合状態に変化有。

接着接合部のせん断強度

試験片 : 100mm × 25mm × 1mm 6000系Al板
 接着剤 : 1液エポキシ接着剤
 劣化試験: 塩水塗布後、50℃・95%RHで2週間
 引張条件: 50 mm/min



✓ 塩分を含む高湿環境下では、接合部が劣化し、強度・伸びが大幅に低下。

鋼板上酸化膜の高温その場残留応力測定

(株)コベルコ科研 北原 周、和田 理誠、(株)神戸製鋼所 中久保 昌平、武田 実佳子

背景: 熱間圧延中に鋼板表面に形成するスケール(酸化皮膜)は高圧水デスケーラにより除去される。残留するスケールは鋼板の品質に影響するため、密着性の因子と考えられる残留応力の理解が重要になる。スケールは地鉄側から順に FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 の積層構造を形成する。高温環境において、各スケール相の残留応力が理解できれば、製造工程最適化によるコストダウンや品質向上が期待できる。本課題では、高温その場における、各スケール相の残留応力評価を試みた。

実験: 試料は $Fe - 0.1 \text{ mass\% C} - 1.0 \text{ mass\% Si}$ の鋼板を $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ に加工後、表面を鏡面研磨して用いた。高温装置に Anton Paar 製 DHS1100 を用い、鋼板を平坦なセラミック試料台に固定して、温度変化中に極力反らないようにした。スケール皮膜は、昇温および冷却中は Ar 雰囲気中に保ち、 $700^\circ C$ に達した後に空気ガスを流して 750 秒間酸化させて得た。スケール成長温度の $700^\circ C$ から室温まで、 $100^\circ C$ 毎に温度を保持して、残留応力を測定した。

残留応力は、 $E = 20 \text{ keV}$ で、Huber 8 軸回折計上に 2 次元検出器 PILATUS 100K を設置して、 $Sin^2\psi$ 法(側傾法)にて測定した。検出器は固定して、 $2\theta = 18.5^\circ \sim 24.5^\circ$ の範囲で、複数の回折が同時観察できるカメラ長(354 mm)にした。ゼロ応力の参照試料として CeO_2 粉末(NIST SRM674b)を測定して、回折計の偏芯を補正した。

結果: X 線回折パターンから Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の 2 相の酸化物が検出された。 Fe と O の状態図では FeO も形成される温度であるが、 FeO は検出下限値以下であった。図 1 に Fe_3O_4 511 回折、図 2 に Fe_2O_3 116 回折の $700^\circ C$ 、 $400^\circ C$ 、室温(RT)の $2\theta - Sin^2\psi$ 線図を示す。図 1 と図 2 の線図で得られる傾き(+; 圧縮、-; 引張)に、参照試料のわずかにプラスの傾きを補正して、スケール 2 相の残留応力が算出される。2 つの線図からは、各温度における格子定数の変化に加え、スケール 2 相の熱膨張率の差も観察されている。 $Sin^2\psi$ 法は、 2θ が大きな角度である方が残留応力の感度が高い。一方、本実験条件の 2θ は低角度であるが、線図のプロットはきれいな直線であるため、残留応力は精度よく測定できていると期待される。

スケールの残留応力は Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の 2 相とも成長温度の $700^\circ C$ ではゼロに近い圧縮であった。冷却にしたがって、 Fe_3O_4 は引張応力に転じる傾向にあり、 Fe_2O_3 は圧縮応力が増加した。この変化は、 Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の 2 相に加え、地鉄の熱膨張率の差にともなう熱応力が支配的であると考えられる。

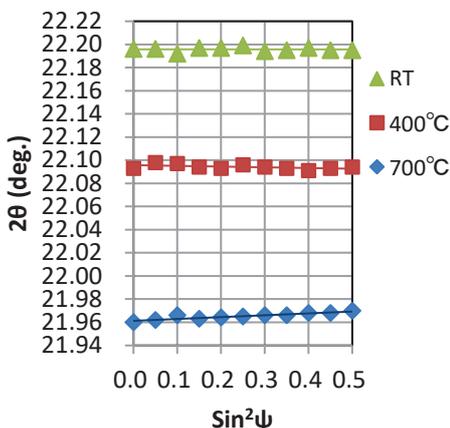


図1 Fe_3O_4 511 回折の $2\theta - Sin^2\psi$ 線図

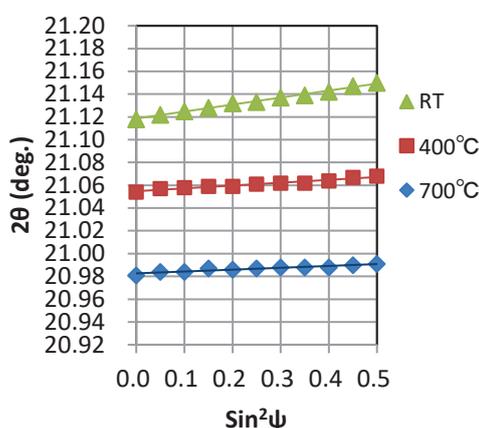


図2 Fe_2O_3 116 回折の $2\theta - Sin^2\psi$ 線図



鋼板上酸化膜の高温その場残留応力測定

(株)コベルコ科研 北原 周、和田 理誠、(株)神戸製鋼所 中久保 昌平、武田 実佳子

背景

一般的な熱応力

酸化膜 > 基材 ⇒ 凹: 引張応力

酸化膜 < 基材 ⇒ 凸: 圧縮応力

鉄酸化膜の残留応力を高温その場評価したい

評価試材: 鉄鋼の酸化膜 ⇒ 多層膜

Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO

鉄基材 欠陥

実験

エネルギー	20keV
装置	HUBER回折計@BL16XU
検出器	PILATUS100K (カメラ長803mm)
ビームサイズ	0.1~0.2mm角
残留応力評価	側傾法(sin2ψ法)
2θ	21.4° ± 約3°
Sin2ψ測定点数	6点(ω揺動有): 10分
測定時間/1水準	11点(ω揺動無): 2分

皮膜応力変化

高温 → 室温

線膨張係数

★高温酸化膜その場測定の課題★

1. 多層構造 ⇒ 2D検出器同時測定
2. 結晶粒の粗大化 ⇒ 揺動、ψ多数測定
3. 状態非平衡 ⇒ 放射光で速い測定

2D-XRDパターン

組織

微粒子~数μm ⇒ 滑らかなリングパターン

高温で粗大粒~10μm ⇒ スポット状のパターン

18.4° < 2θ < 24.4° Δψ~2.6°

CeO₂

FeO

ピークが割れる

課題1&3: 複数相の回折を2D検出器で同時観察

課題2: ω揺動して平均化, ψ点を増やし平均化

参照試料 (NIST SRM674b CeO₂) ~装置関数

ゼロ応力による装置関数の評価 ⇒ 測定値の補正

CeO₂の2θ-sin²ψ線図

ω揺動時の偏芯誤差

sin²ψ

揺動ω相対値 (deg.)

装置の偏芯誤差 散乱角2θ vs. 線図傾き

線図の傾き

2θ (deg.)

酸化膜、高温その場応力測定

700°Cの酸化膜2D-XRDパターン

Fe₂O₃ 024, Fe₃O₄ 422, Fe₂O₃ 116, Fe₃O₄ 511

Fe₂O₃, Fe₃O₄, 鉄基材

鉄酸化膜の2θ-sin²ψ線図

Fe₂O₃ 116, Fe₃O₄ 511

RT, 400°C, 700°C

2θ (deg.)

sin²ψ

線膨張係数(×10⁻⁶/K): Fe₃O₄(16.6)>Fe(14.4)>Fe₂O₃(12.5)~文献値

- Fe₃O₄膜/Fe基材 ⇒ 引張応力
- Fe₂O₃膜/Fe基材, または, Fe₂O₃膜/Fe₃O₄膜 ⇒ 圧縮応力

Fe₂O₃ 圧縮

Fe₃O₄ 引張

傾きを補正 (約0.007分のオフセットを補正)

温度(°C)

Fe2O3_024, Fe2O3_116, Fe3O4_511, Fe3O4_422

微妙な傾き差(応力)が評価できた

2つの指数でほぼ同じ傾き

まとめ

- 鋼板上酸化膜の残留応力を“高温その場”で精度よく測定できる見通し
- 700°C生成酸化膜の応力挙動は、熱応力が支配的な傾向

S-05

2017A5320, 2017B5320, 2018A5320
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(2)

株式会社コベルコ科研 横溝 臣智、森 拓弥
株式会社神戸製鋼所 中山 武典

はじめに:

耐候性鋼は大気耐食性向上のためNi, Cr, Cu等他の金属元素を添加したものであり、その表面に緻密な保護性さびを形成することから、橋梁など屋外環境において裸(無塗装)で用いられている。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。またこの生成、成長過程は主にさび層と地鉄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²⁾。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、湿状態からの乾燥過程で低価数のFeを含む構造が増加していると推定された³⁾。本研究では乾燥過程での価数・構造変化がさび層、地鉄、界面のどの部分で生じているかを検討するため、2次元検出器を用いたイメージングXAFS測定を行った。

実験:

耐候性鋼をマイクロームで厚さ約1 μm に薄片化し、カプトンフィルム上に展開して固定した後3.0 mass% NaCl水溶液を塗布して大気乾燥させる過程を3回繰り返す、さびを進展させたものを測定試料とした。初期状態(乾燥状態)と、表面を濡らした後乾燥を防ぐために上面をカプトンフィルムで封じた状態(湿状態)についてCCDカメラを用いてイメージングXAFS測定を行った。測定はSPRING-8の産業用専用ビームライン(SUNBEAM)BL16B2で行った。

結果:

耐候性鋼の乾燥状態のイメージングXAFS測定結果をクラスタ解析で4成分に分離した結果を図1に、それぞれの成分のFe-KXANESスペクトルを図2に示す。分布とスペクトル形状から①、②は地鉄、③は界面に近い状態、④はさび層と推定された。湿状態では主に③の分布が変化しており、現在推定している保護性さび層の生成過程のうち、濡れによる界面近傍の溶出過程と関連していると推定された。

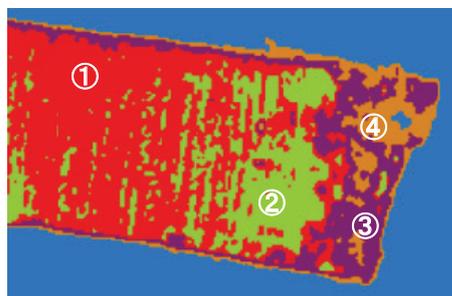


図1 成分分離結果(乾燥状態)

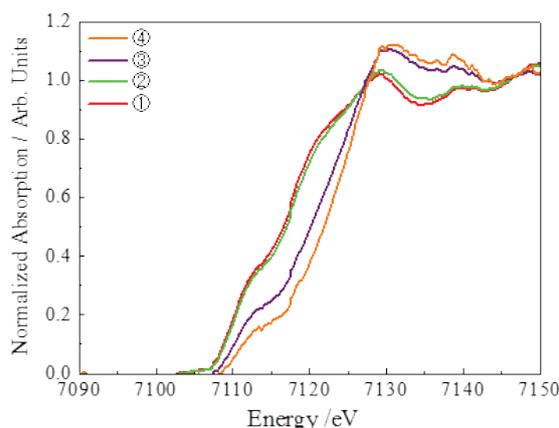


図2 Fe-KXANESスペクトル

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、2017、Vol.7、p.114.

XAFSを用いた鋼材腐食過程における添加元素の影響評価(2)



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

①背景

Cu, Cr, Ni等を含む**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。

緻密な保護性さび層の**形成メカニズム**について、**XAFS, SANS**を用いて検討。

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

②2D-XAFSを用いた濡れ状態の評価

<目的>

濡れ状態における地鉄/さび層界面近傍の**腐食過程**を明らかにする。
2D-XAFS測定を行うことで、界面近傍を「面」方向から評価する。

<試料>

約1 μmに薄片化した耐候性鋼を3wt%NaClで1時間濡らした後2時間乾燥させる過程を3回繰り返し、表面に初期さびを発生させたもの。

<測定>

測定施設: SPring-8 BL16B2(SUNBEAM)
測定吸収端: Fe-K(単色器: Si(111)、ミラー: 5mrad)
測定手法: 2D-XAFS法(カメラ: Olca-flash2.8)
⇒**乾燥状態**(初期状態)と、**濡れ状態**(水中保持)について、透過法で2D-XAFS測定を行った。

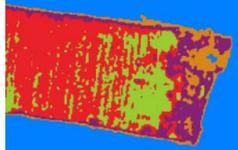
③測定結果

測定により得られたイメージングデータを、k平均法によるクラスタ解析(類似のデータをグループ化する多変量解析)で分類し、マップ化した。クラスタ数は同データの主成分分析による解析からk=5(試料がない部分を含む)とした。

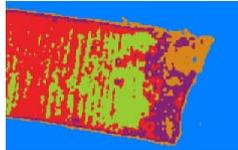
試料位置の模式図



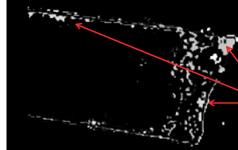
乾燥状態



濡れ状態(水中保持)

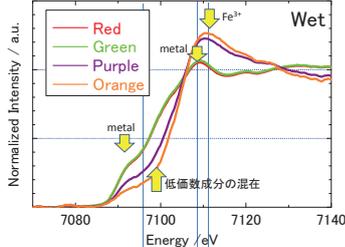


差分(Red⇔Greenは除く)



濡れ状態でPurpleの所が消失

色分けしたマップに対応する平均スペクトル



スペクトル形状から、主状態は
Red Green: 金属状態(地鉄)
Purple: 混合状態(Fe³⁺, Fe²⁺, Fe⁰)
Orange: Fe³⁺(さび層)と同定された。

⇒地鉄とさび層の間に存在する、Purpleの部分が**界面に近い状態**と推定。

乾燥状態と濡れ状態の差分を取ると、主に**Purple**で示される部分(混合状態)の減少が確認された。

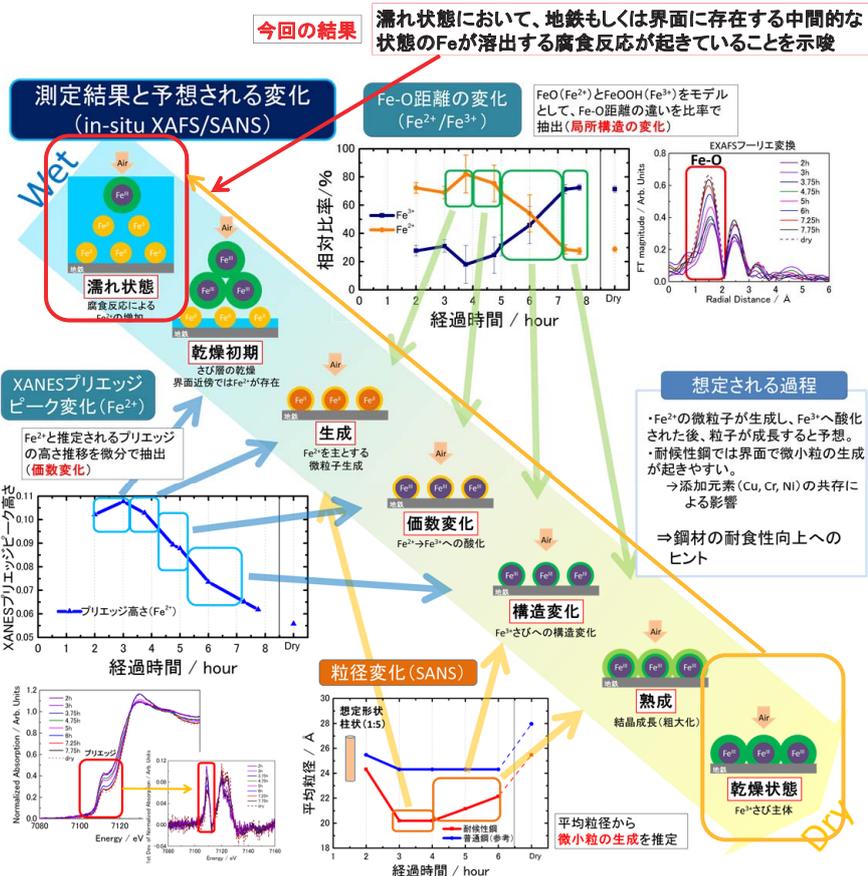
⇒濡れることにより、成分の溶出が起きている可能性を示唆。

※本来は溶出成分もさび層近傍に留まり乾燥過程で再結晶すると予想されるが、本試料は薄く、かつ水中に保持しているため留まらずに流れ出したと考えられる。

⑤課題

- 薄片試料とバルク試料の挙動は異なる可能性がある。
⇒バルク試料の断面からの評価(さび層が剥離しやすいので難しい)
- 現状の2D-XAFSでは乾燥過程を時分割で追うことが困難
⇒測定範囲を絞った高速化(エッジ近辺のみに狙いを絞る)
- 普通鋼と耐候性鋼の差異の明確化
⇒近い条件の試料を用意(さびやすさが異なる)

④これまでの検討結果との対応



銅合金の加工と熱処理に伴う

添加元素状態変化の X 線吸収分光による解析

住友電気工業(株) 後藤 和宏, 豊島 遼, 斎藤 吉広

はじめに

銅は電気配線用の導体材料として最も重要な金属の一つであり、実用的には元素を少量添加した銅合金が幅広い分野の工業製品に用いられている。当社で製造する銅合金製品には、板材や線材など多様な形状があり、必要な電気抵抗や機械的強度などの特性を実現するため、用途に応じて添加元素量や加工プロセスを最適化している。銅合金の強度と導電率は、一般にトレードオフの関係にあるため、両特性を同時に向上させることは容易ではないが、特性を支配するとされる添加元素の存在状態(形状・化合物形成・相分離など)を精密に制御すれば実現可能となる。このような材料設計を実現するには、元素の状態を正確に識別できる分析技術が必要不可欠となる。今回、放射光を用いた X 線吸収分光(XAFS)により銅合金中の添加元素の状態を調べ、固溶と析出の各状態を識別し定量化する解析技術の検討を行った。この技術を用いて、鉄を添加した銅合金の加工と熱処理に伴う添加元素の状態変化を明らかにし、高強度かつ高導電率実現への指針を得たので、その内容を報告する。

実験方法

銅合金の添加元素として 0.6~9 wt%の鉄を含むよう casting し、 casting 径を基準として断面積減少率が 75 %以上となる線径まで伸線加工後に種々の条件で熱処理を施し、熱処理後にさらに伸線加工を施すことで測定試料を準備した。試料の特性は引張試験と電気抵抗測定で調べ、試料中の鉄の状態を XAFS で調べた。XAFS は SPring-8 の BL16B2、および佐賀 LS の BL16(住友電工ビームライン)を用いて実施した。

結果および考察

図 1 に、鉄量が 0.6 wt%の試料における Fe-K 端の XANES スペクトルを示す。標準試料における銅合金中に固溶した鉄の XANES スペクトルと比較すると、熱処理前および 500 度で熱処理後の鉄は固溶状態に近いことがわかる。600 度で熱処理後は XANES スペクトルが大きく変化しており、固溶から析出への状態変化に対応すると考えられる。このスペクトルを固溶状態の鉄と析出状態の鉄と重ね描くと図 2 に示すように等吸収点を通るため、それらの足し合わせで再現でき、足し合わせの比率から固溶と析出の量比を見積もることができた。当日は、伸線加工後の線径ごとに状態変化を解析した結果についても議論する。本実験の結果からは伸線加工により鉄の固溶が増える事を示唆する結果が得られており、鉄を添加した銅合金で報告されている加工に伴う大きな導電率低下[1]と同様の挙動を捉えられたと考えられる。

参考文献

[1] A. Boltax, Trans AIME, 224(1962)

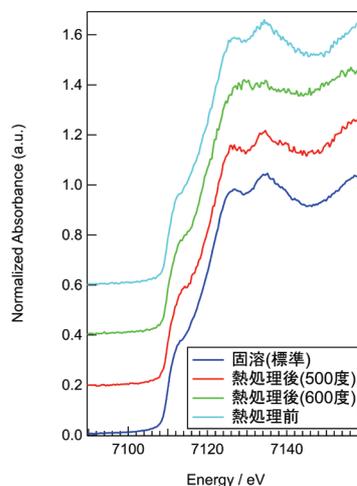


図 1. 熱処理前後における銅合金中の鉄の XANES スペクトル

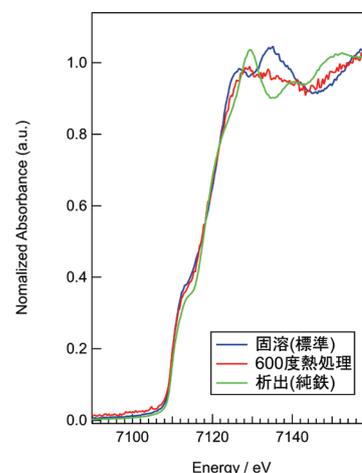


図 2. 熱処理後の試料と固溶/析出鉄の XANES スペクトル比較

銅合金の加工と熱処理に伴う 添加元素状態変化のX線吸収分光による解析

住友電気工業(株) 後藤和宏、豊島遼、徳田一弥、斎藤吉広

概要

【銅合金の特徴】

- ・電線用導体として製造コストと特性のバランスが良い
- ・添加元素とプロセスの最適化→高い強度と電気伝導性を両立できる

【技術課題】

- ・安価な鉄のみ添加→加工による顕著な電気抵抗増大 (メカニズム未解明)
- ・(本研究) 鉄の状態をX線吸収分光により解析
→プロセス・特性との関係解明 & 特性向上を目指す

住友電気

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

Cu-Fe二元合金線の特性確認

加工と熱処理に伴う特性変化

原料成分

元素	量 (wt%)
Fe	0.6
P, S, C	<0.01
Cu	Bal.

試作工程

評価項目
・強度 (引張試験)
・線径公差
250 μm
・距離
50 mm/分
・温度
25 °C
・導電率
・ダブルブリッジ
・測定長 500 mm
・温度 25 °C

試作品特性

✓ 軟化→強度DOWN, 導電率UP
✓ 加工→導電率が大幅に低下
要因[1,5,6,7]: ひずみ, Fe破砕, 固溶増
✓ 加工に伴うFe状態変化の影響度不明 (Cu-Ag, Fe-C系で研究例あり[8])

析出(相分離) → 固溶

Fe原子
Cu原子

住友電気

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

XAFS測定条件・標準データ

測定条件・ビームライン	SPing-8 BL16B2 (サンビームBM)	SAGA-LS BL16 (住友電気ビームライン)
X線単色化	Si111 二結晶分光器	Si111 二結晶分光器
集光ミラー	Rhコート (入射角 5.0 mrad)	Ptコート (2.5 mrad)
高次光除去ミラー	入射角 5.0 mrad	Rhコート (5.0 mrad)
入射, 透過強度モニタ	イオンチャンパー	イオンチャンパー
蛍光X線モニタ (蛍光収量法)	Ge 19素子SSD (CANBERRA社)	4素子SSD (TechnoAP社)

標準XAFSデータ取得

- ✓ 固溶Fe, 析出Fe(BCC, FCC) → XANES変化あり
- ✓ RSFはBCC/FCC構造による変化あり

図. Fe-K端 XANES
図. EXAFS振動(x k²)
図. 動径構造関数(RSF)

住友電気

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

多相解析・加工による状態変化

加工前の状態推定(600 °C軟化)

全試料のLCF解析結果と導電率

2相共存での解析
3相共存での解析

固溶&析出(FCC-Fe, BCC-Fe)の3相共存で良好なLCF結果 → プロセス毎に解析実施

- ✓ 導電率低下は固溶増が主因
- ✓ 600°C軟化後の低下は加工歪が主因か
- ✓ φ0.05 mmへの加工後にFe粒子確認

住友電気

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

背景・課題

Cu合金の主用途

電線の基本構造
絶縁(樹脂等) 導体(Cu, Al等)

板材: 端子など接点材料
線材: 電線用の導体

- ・機器の小型/高度化
- ・環境負荷低減

材料の高度化: 強度, 加工性など

車内配線
ワイヤーハーネス

イヤホン
小型スピーカー
ボイスコイル用極細巻線

既存合金の特徴

- ・導電率と強度のトレードオフ関係
- ・高特性を与える添加元素の特殊性 ex. 原料コスト(Ag), 有害性(Be) など

合金開発の狙い

- ✓ 汎用元素を活用した高性能化
- ✓ Cu-Fe二元合金 (豊富な先行研究)
- ✓ 安価な高強度高導電材料を実現

図. 代表的な銅合金の特性

住友電気

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

研究目的・実験試料

目的: X線吸収分光(XAFS)によりFeの状態を調べ特性制御の指針を得る

類似の先行研究(Fe中のCu)

Fe-K端XAFSの解析
→状態(固溶/析出), 結晶構造を識別

本研究のアプローチ(Cu中のFe)

Fe-K端XAFSの解析
→状態識別, 特性変化と対応取り

XAFS測定試料

標準試料	形状	備考
Fe (BCC)	箔 10 μm	市販®庄砥品
Invar Alloy (FCC-Fe)	箔 10 μm	市販®庄砥品
Cu-0.6%Fe (固溶Fe)	棒状	試作試作品 表面は研磨

測定配置

SPing-8 BL16B2
SAGA-LS BL16

測定試料

測定試料	線径 (対数加工)	軟化条件
Cu-0.6%Fe	φ5.8 mm (η=0.0)	なし
	φ2.6 mm (η=1.6)	400 °C, 8 h
	φ0.9 mm (η=3.7)	500 °C, 8 h
	φ0.3 mm (η=5.8)	600 °C, 8 h
	φ0.1 mm (η=8.1)	
φ0.05 mm (η=9.5)	600 °C, 8 h	

住友電気

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

導電率, XANES, RSF の比較

加工による導電率低下

600 °Cならば低下し難い

φ5.8 mmでの軟化温度

加工前後のRSF

解析条件はP.5同様

加工によるRSF変化

加工後のXANES

*等吸収点⇔2相共存

- ✓ 軟化なし~500 °Cでは主に固溶状態
- ✓ 600 °Cで析出(BCC) & 固溶が2相共存
- ✓ LCF解析(*) → 析出: 固溶=51:49

住友電気

住友電気

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

解析結果・まとめと今後

成分濃度変更による特性向上

成分	線径 (加工率η)	軟化条件 (軟化線径)	強度 (MPa)	導電率 (%IACS)
Cu-0.6 %Fe	0.10 mm (η=8.1)	600 °C (5.8 mm)	642	47
Cu-2.7 %Fe	0.05 mm (η=7.9)	600 °C (2.6 mm)	686	56
Cu-8.9 %Fe	0.05 mm (η=7.2)	600 °C (1.8 mm)	1150	48

まとめと今後

- ✓ 希薄なCu-Fe合金を試作, XAFSによりCu中のFe状態を解析
- ✓ 軟化プロセスでの析出形態は2通り; BCC構造(α-Fe) & FCC構造(γ-Fe)
- ✓ Fe箔/Invar合金箔/固溶の標準試料により α-Fe/γ-Fe/固溶Fe を簡易定量
- ✓ 軟化温度 ≤ 500 °C: 加工でγ-Feが分解 & 固溶Feが増加 → 導電率が大幅に低下
- ✓ 軟化温度 = 600 °C: 加工でγ-Feがα-Feの一部変態 & 固溶し難い → 高導電性を維持
- ✓ 軟化条件を最適化し成分変更試作 → 高強度・高導電性を確認
- ✓ 製品展開に向けて 更なる高導電率化を図る

引用元

住友電気

住友電気

SUMITOMO ELECTRIC GROUP

レドックスフロー電池の電解液中の金属イオン状態の解析

住友電気工業(株) 徳田 一弥, 加來 宏一, 飯原 順次, 斎藤 吉広

はじめに

レドックスフロー電池は、電解液に含まれる金属イオンが活物質として動作する二次電池である。同じ二次電池であるリチウムイオン電池と比較して、単位体積当たりのエネルギー密度は小さいものの、大容量化が容易で、サイクル寿命が長く、不燃性であるなどの特徴があり、出力変動が激しい風力や太陽光等の再生可能エネルギーの安定化用の大容量二次電池として期待されている。

レドックスフロー電池の性能は、活物質である金属イオンに大きく依存する。当社ではこれまで、バナジウムを用いた電池システムを世界に先駆けて実用化してきた[1]。更に、資源的に豊富かつ安価なチタン(Ti)とマンガン(Mn)を活物質とする電解液も開発中である[2]。この系では、負極ではTi、正極ではMnが反応するが、正極側電解液では充電によって生成する Mn^{3+} が不安定なため不均化と呼ばれる反応が生じ、 MnO_2 が析出するという問題があった。これに対し、当社では正極液にもTiを混合させることで MnO_2 析出が大きく抑制されることを独自に見出し、さらなる大容量化・長寿命化に向けて開発を進めている。この際に活物質である金属イオンの状態解析が必要となるが、液体サンプルであるため、固体を活物質とした電池と比較して解析が困難という課題があった。そこで本研究では、放射光解析とシミュレーションを組み合わせた解析技術の確立と開発への応用を目指し、Ti-Mn 混合液中の金属イオンの状態解析を試みた。

実験方法

測定試料には、Tiのみ(Ti 1M/硫酸 4M)、Mnのみ(Mn1M/硫酸 4M)、Ti-Mn 混合電解液の3種(Ti 1M/Mn 1M/硫酸 5M)を用意した。放射光実験としては、SPring-8のBL16B2でXAFS、同BL19B2でX線散乱の測定を実施し、それぞれTi及びMnの価数と短距離構造、及び、全元素の短～中距離に渡る平均構造の解析を行った。

結果および考察

図1に、各試料のTi-K端のXANESスペクトルを示す。Tiのみ電解液中の吸収端位置は、標準サンプルである TiO_2 (ルチル型) とほぼ同一であり、 TiO_2 同様の4価であることが分かった。また、Ti-Mn 混合電解液はTiのみ電解液と同一のスペクトル形状であり、Tiの電子状態はMnの存在には影響されないことが分かった。さらに、プリエッジには、周囲の酸素配位数と強い相関を持つとされるピークが表れている。Ti-Mn 混合電解液及びTiのみ電解液のプリエッジ位置をFargesらの報告[3]と比較すると、 TiO_2 (ルチル) 同様に酸素は6配位となっていることが明らかになった。また図2のとおり、EXAFS動径構造関数ではどちらの液も第一近接Ti-Oのピークしか見られず、TiとMnが直接相互作用をしていないことも明らかになった。当日は、X線散乱や分子動力学シミュレーションの結果も併せて、液中金属イオンの配位状態について、より詳細な議論を行う予定である。

参考文献

- [1] 矢野 他, SEIテクニカルレビュー 第190号 p.15
 [2] 董 他, SEIテクニカルレビュー 第190号 p.27
 [3] F. Farges et al., Phys. Rev. B 56, 1809 (1997).

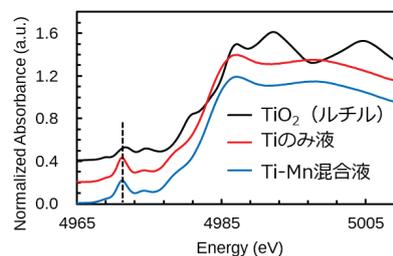


図1. TiO_2 (ルチル、標準試料) と Ti のみ液、Ti-Mn 混合液の XANES スペクトル

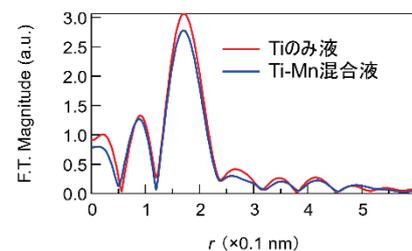


図2. Ti のみ液、Ti-Mn 混合液の動径構造関数 (k の範囲を $30 \sim 90 \text{ nm}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換)

住友電工

第15回Spring-8産業利用報告会(2018/9/7)

「レドックスフロー」型電池電解液の金属イオン状態解析

住友電気工業(株) 橋田 一弥, 加来 宏一, 飯原 順次, 斎藤 吉広

古典MDは東京大学の井上博之先生、第一原理MDは斎藤彰樹の藤原基先生、土田英二先生との共同研究で実施したものです

背景：レドックスフロー電池の用途

電力会社の送電ネットワーク

北海道電力(株)内の実証システム^[1]
(住友電工製)
-検証期間: 2015/12~現在
-建屋サイズ: 全長120m×幅35m×高さ20m (小学校の体育館の4倍程度)
-出力: 60 MW
-容量: 60 MWh (6,000世帯の標準の1日分の電気量に相当)

用途: 電力系統の安定化 (太陽光や風力など再生可能エネルギー由来の電力変動を調整)

レドックスフロー 太陽光発電電池

住友電工 / ITR

背景：レドックスフロー電池の原理と特徴

【動作原理】活物質は液中金属イオン、金属イオンの酸化還元(レドックス)反応を溶液のポンプ循環(フロー)によって進行させて充放電

【特徴】活物質の劣化が無いため長寿命。水溶液のため発火なし → 大容量2次電池として有望

住友電工 / ITR

背景：電解液の開発課題

開発課題：電解液(活物質)の低コスト化

活物質	ベース	起電力	コスト	備考
(正極) V ⁴⁺ /V ⁵⁺ (負極) V ²⁺ /V ³⁺	硫酸水溶液	○ (~1.4V)	△	・実用レベル ^[2] 、製品展開中
(正極) Mn ²⁺ /Mn ³⁺ (負極) Ti ³⁺ /Ti ⁴⁺	硫酸水溶液	○ (~1.4V)	○	・[問題]充電時のMnO ₂ 析出

Ti-Mn系の問題点：MnO₂の析出現象

- 正極反応： $Mn^{2+} \xrightarrow{\text{充電}} Mn^{3+}$
- Mn³⁺不均化反応： $2Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + Mn^{2+} + 4H^+$

Mn³⁺は水溶液中で不安定 → MnO₂(4価)が析出

住友電工 / ITR

Ti-Mn系電解液でのMnO₂析出対策

2液系：負極Ti, 正極Mn

負極: Ti³⁺ + 充電 → Ti⁴⁺ 正極: Mn²⁺ + 充電 → Mn³⁺ → MnO₂ (大粒子)

1液系：両極共Ti-Mn混合

負極: Mn²⁺ + 充電 → Mn³⁺ 正極: Ti³⁺ + 充電 → Ti⁴⁺ MnO₂微粒子

Ti-Mn混合により析出抑制・微細化 → 実用レベルで連続動作可能^[4]も、原理不明

住友電工 / ITR

開発目標と本日の報告内容

開発目標

- Ti-Mn系レドックスフロー電池の高性能化(高容量化、長寿命化、etc.)
- 長寿命化の肝であるTi-Mn混合によるMnO₂析出抑制原理が不明で指針無し
- 実験室手法(可視分光、顕微鏡観察)では限界

本日の報告内容

- 放射光とシミュレーションを活用したレドックスフロー電池のイオン配位構造解析技術を確立
- 析出抑制原理を考察

測定対象

試料名	Ti	Mn	SO ₄
Tiのみ	1M		4M
Mnのみ		1M	4M
Ti-Mn混合	1M	1M	5M

*M=mol/dm³

住友電工 / ITR

XAFS測定概要

測定条件

- BL: Spring-8 BL16B2
- 吸収端: Ti-K (5 keV), Mn-K (6.5 keV)
- 光学系: Si (111) 二結晶で準直化、Rhコートミラーで集光・高次光除去

専用セル

- Ti, Mn吸収端は低エネルギー、高濃度(1M)、⇒吸収(μ及びΔμ)大
- 短光路長(〜100 μm)の透過法で測定必

スペーサ(125 μm)

Al板

液体試料 (in ポリエチレン袋)

多結晶ダイヤ(100 μm, 自社製)を窓材として測定

特徴: 吸収(μで+1.3@5keV)が硬質

住友電工 / ITR

XAFS: XANESによる電子状態評価

メインエッジ プリエッジ

Ti: Ti-O 6配位

Mn: Mn-O 6配位

ダイヤ窓の専用セルにより良好なスペクトル取得に成功

Ti-Mn共存しても価数・配位数は同一

住友電工 / ITR

XAFS: EXAFSによる局所構造評価

EXAFS振動(×k)

Ti-O Mn-O

Ti-Mn共存しても局所構造は同一 → Ti-Mnの直接的な相互作用は無し

住友電工 / ITR

X線散乱結果

測定条件

- BL: Spring-8 BL19B2
- 光学系: Si(111)二結晶で5keVに準直化
- 検出器: IP

全相関関数 T(r)

測定角: 1~270° (波数k: 6~220 nm⁻¹)

散乱X線

0.7mm径キャピラリー

より詳細に解析するためMDシミュレーションを実施

住友電工 / ITR

分子動力学(MD)シミュレーションの概要

手法概要

原子位置(三次元)を仮定

原子間に働く力を計算

力に従って原子を動かす

原子配列確定

測定データとの比較

解析の手順

(1)古典MD

- 経験的パラメータ使用
- ラフなモデル構築
- 詳細は下記文献参照

(2)第一原理MD

- 経験的パラメータ不使用
- 水素結合を含め高精度に解析
- 計算ソフト: FEMTEC[8]及びCP2K[9]

住友電工 / ITR

MD解析の結果(1) X線散乱によるT(r)の比較

各モデルの原子数

試料名	S	O	H	Ti	Mn	合計
硫酸5M	30	384	588			1002
Ti (+硫酸4M)	24	384	600	6		1014
Mn (+硫酸4M)	24	378	600		6	1008
Ti-Mn混合 (+硫酸5M)	30	395	576	6	6	1014

全相関関数 T(r)

実験 T(r) を概再現

住友電工 / ITR

MD解析の結果(2) 原子配列の評価

Ti-Mn無し(硫酸5M) Ti-Mn有り(+硫酸5M)

SO₄四面体 TiO₆八面体 MnO₆八面体

分子の配位数、形状

- SO₄は四面体形成、均一に分散
- Ti, Mnは酸素6配位(八面体形成)、均一に分散 → XAFSと合致

硫酸イオン

- ほぼ全てHSO₄⁻(一段階電離、平衡定数的に妥当)
- Ti, Mnに平均1つ配位
- Tiに配位しているのは全てSO₄²⁻(二段階電離)

実験結果と比較して妥当な配列であること確認。硫酸イオンの存在形態が判明

住友電工 / ITR

考察: Ti-Mn混合によるMnO₂析出抑制効果

Ti無し Ti有り

実験・シミュレーション結果

- 硫酸イオンはHSO₄⁻
- Ti-Mnに直接的な相互作用無し
- Ti (1M) 周囲には硫酸イオンが一つ配位
- 配位した硫酸イオンはSO₄²⁻

推定メカニズム

2Mn³⁺ + 2H₂O → MnO₂ + Mn²⁺ + 4H⁺

Ti-硫酸の相互作用より液中H⁺増で逆反応進行し、MnO₂析出抑制と推定

住友電工 / ITR

まとめと今後の展望

まとめ

- Ti-Mn系レドックスフロー電池の高性能化に向け、高精度電解液のイオン配位構造解析技術を確立
- 解析技術を未充電液に適用 → Ti-Mn混合によるMnO₂析出抑制原理を解明

今後の展開

- 今回確立した技術をさらに高度化して製品開発に展開し、Ti-Mn系電解液の実用化に貢献する
- 解析技術の高度化
 - 別手法(SAXS、中性子散乱、etc.)の併用
 - その増測定化
- 開発への活用
 - 充電状態の測定/劣化進行度評価

住友電工 / ITR