【口頭発表】

P32/HO-01　BL24XU 明視野トポグラフィの現状

津坂　佳幸　（兵庫県立大学）

P34/HO-02　放射光 X 線トポグラフィーによるパワーデバイス用ワイドギャップ半導体の格子欠陥評価

姚　永昭　（(一財)ファインセラミックスセンター）

P58/HO-03　放射光 NAP-HAXPES による界面現象の分析

住田　弘祐　（マツダ(株)）

P15/HO-04　軟 X 線吸収分光による次世代リチウムイオン二次電池ケイ素負極の評価

中西　康次（兵庫県立大学高度産業科学技術研究所）

HO-01

2022A3202, 2022B3202
BL24XU

明視野 X 線トポグラフィ

兵庫県立大学大学院理学研究科　津坂佳幸、松井純爾

X 線トポグラフィは、結晶の格子欠陥や歪みを回折強度の違いから像のコントラストとして観察する手法である。これまで、ラング法やベルグ・バレット法などが用いられているが、いずれにしても回折光を撮影したものである（暗視野）。一方、BL24XU では 2010 年代なかばから、回折光ではなく前方透過光を用いた X 線トポグラフィ（明視野）を多波近似条件下で試み、迅速なバーガースベクトルの決定が可能であることを示した [1]。この手法は比較的透過率の高い AlN 結晶 [2]や、薄く加工した GaN 結晶 [3]のバーガースベクトル決定に用いられた。

最近では比較的透過率の低い Ga_2O_3 結晶等の転位観察を目的に、Borrmann 効果（異常透過）を用いた転位観察への応用が進んでいる。また、さらに透過率の低い厚い結晶の評価を目的に super − Borrmann 効果を用いた転位観察への応用も進んでいる [4]。図 1 は、厚さ 500 μm の Ge 結晶を用いたときの、通常の透過強度、Borrmann 効果が生じているときの透過強度、super − Borrmann 効果が生じているときの透過強度の比較である。

講演では明視野トポグラフィの概要と最近の成果について紹介する。

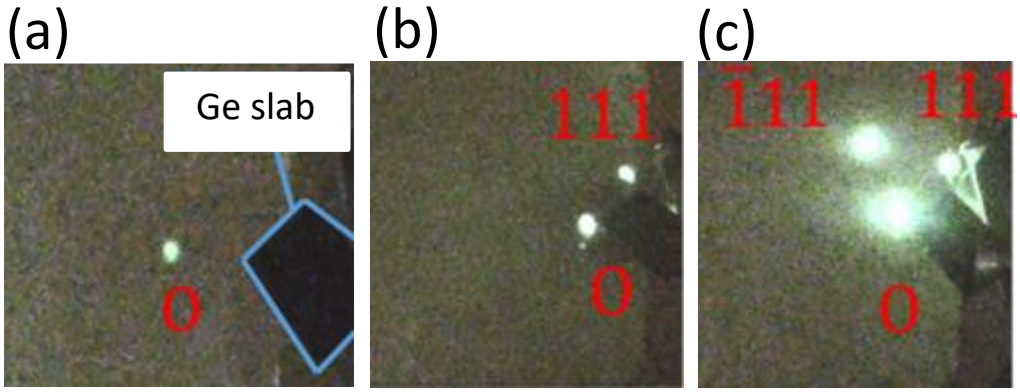


図 1. 蛍光板に映し出された透過強度の比較。(a) 通常の透過、(b) Borrmann 効果が生じていいる状態、(c) super − Borrmann 効果が生じている状態。

1) Y. Tsusaka et. al. *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 023701(2016)
2) Y. Yao et. al. *Appl. Phys. Lett.* **117**, 092102 (2020)
3) Y. Tsusaka et. al. *J. Appl. Phys.* **125**, 125105 (2019)
4) J. Matsui et. al. *J. Synchortron Rad.* **29**, 1251 (2022)

HO-02

2021B3055
BL24XU

放射光 X 線トポグラフィーによるパワーデバイス用ワイドギャップ半導体の格子欠陥評価

ファインセラミックスセンター　姚　永昭

はじめに:　超ワイドギャップ半導体 β型酸化ガリウム（β-Ga_2O_3）によるパワーデバイスの信頼性を確保するには、欠陥の少ない高品位の β-Ga_2O_3 単結晶の育成方法の開発が急務となっている。本研究では、動力学的 X 線回折現象である X 線の異常透過現象を利用した X 線トポグラフィーをベースとし、結晶開発に欠陥情報のフィードバックを提供する「転位のイメージング技術」の確立に取り組んだ。

実験:　本研究で用いた β-Ga2O3 単結晶基板は、ノベルクリスタルテクノロジーで edge-defined film-fed growth（EFG）法と呼ばれる融液成長方法で作製されたものである。単斜晶の b 軸方向、即ち[010]方向、にそって引き上げた板状のバルク結晶から、大きさ 10 mm × 15 mm、厚み約 0.7 mm の(001)面基板を切り出した。機械研磨等の加工によって導入されたダメージ層の異常透過率に与える影響を最大限抑制するために、基板の両面に化学機械研磨を施した。透過配置を用いた明視野 X 線トポグラフィー（XRT）はビームライン BL24XU で行った。波長が 0.124 nm に単色化された放射光 X 線を基板の裏面に照射し、表面から出射した透過波と回折波の強度を蛍光板で観測し、異常透過発生の有無を判定した。異常透過が発生した状態で、蛍光板を退避させ、後方に設置されるデジタル撮影装置で明視野 XRT 像を取得した（図 1）。

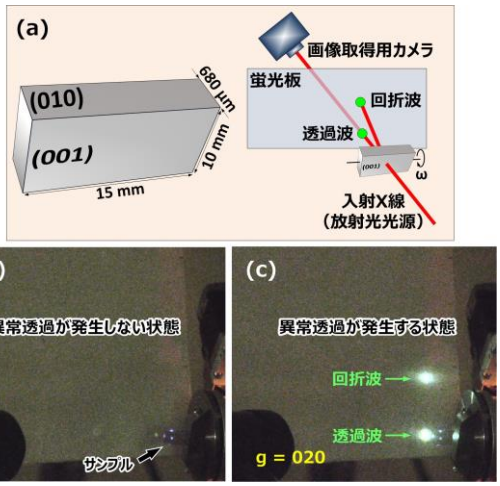


図 1 (a)透過波と回折波の強度を蛍光板で観測し異常透過発生の有無を判定する実験の模式図。(b) 異常透過が発生しない状態の写真。(c) 透過波と回折波の極めて強い2つのスポットが観測された異常透過が発生する状態の写真。

結　果:　異常透過を利用し、透過波の強度分布で撮影した基板の全面転位像を図 2 に示す。画像の取得には逆空間の回折ベクトル g = 020 を用いたため、b = [uvw]（v ≠ 0）をもつ転位が検出される（b は転位のバーガースベクトル）。図 2 から結晶成長方向である[010]に伸展する直線状の転位が高密度に確認され、その中の大部分が基板の端から端まで伸びており、[010]が EFG 成長中に最も安定な転位伸展方向であることが示唆された。一方、[010] 方向以外の(001)面内の転位はほとんど曲線状となっている。欠陥の種類を識別するために、複数の g で撮影した同一場所の XRT 像を比較し、バーガースベクトルを決定するための g・b 解析を行った。本実験の観察結果により、結晶成長条件の最適化に必要な転位の線方向および種類に関する情報を把握した。詳細は会場にて報告する。

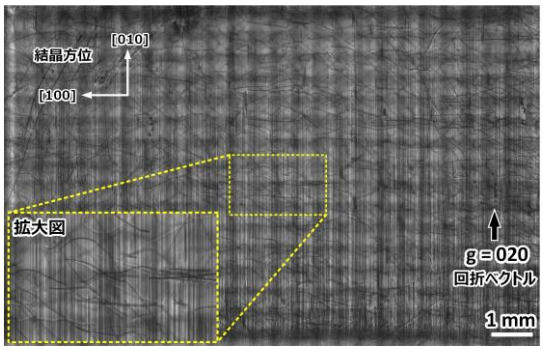


図 2 10 mm × 15 mm の(001)面 β-Ga_2O_3 単結晶基板の異常透過 XRT 像、逆空間格子ベクトル g = 020

HO-03

2022B3231
BL24XU

放射光 NAP-HAXPES による界面現象の分析

マツダ株式会社　技術研究所　　三根生　晋、　百﨑　賢二郎、山本　知樹、住田　弘祐
兵庫県立大学　高度産業科学技術研究所　　鈴木　哲

1.はじめに

将来にわたり地球や社会とクルマが共存していくために、環境保全とお客さま満足を両立させる産業努力が必要となっており、主要な開発において、従来に無い機能を持つ部品を次世代材料で実現することが不可欠となっている。次世代材料の特徴として、特性の異なる成分を微細複合化して新機能を実現していることが多く、それら成分間の界面が材料機能に対してどのように寄与し、それを制御していくかが重要な課題である。そのため、兵庫県ビームラインにおいて兵庫県立大学の協力の下、複合材では必然となる"埋もれた界面"の状態を検出可能な硬 X 線光電子分光を低真空中で実現する NAP-HAXPES システムを導入し、原子・分子レベルで状態を制御するための情報を得る。

2.実験

車載用蓄電材料であるリチウムイオン電池(LIB)電極の界面状態の分析技術を検討した。LIB セルの充放電試験を行った後アルゴンガス置換したグローブボックス内で電極シートを取り出し測定に供試した。正極活物質の状態解析は SPring-8 の兵庫県ビームライン BL24XU で行い、Scienta Omicron 社製 Hipp-2 検出器を備える NAP-HAXPES システムを使用して測定した。入射光エネルギーは 7.95 keV とし、DCM は Si 111 反射およびチャネルカット Si 333 反射で 50 μm 以下のビームサイズを得た。測定は 1.0×10^{-6} Pa の真空からアルゴンガス(Ar)を 1000 Pa から 1800 Pa まで導入し、通常の光電子分光では起きるとされる真空中への酸素脱離欠陥を抑制して電極表面の安定化を試みた。

3.結果と考察

図 1 に試験後の LIB 正極活物質の Ni2p3/2 スペクトルを示す。既報のピーク分離メソッドを適用した結果、1(853.5 eV)、2(855.3 eV)、3(856.9 eV)、4(858.4 eV)の四種類のピークの混成状態と推定した【1】。通常の混合原子価化合物中の Ni^{3+}よりも高 B.E.を示す 4 のピークは試験前には認められず、正極活物質粒子間の界面に生成した高酸化状態であり、電池機能の失活につながる可能性がある。次に正極活物質のバインダーとして利用されるポリフッ化ビニリデン(PVdF)における帯電の緩和法を試みた【2】。図2に PVdF 単体の F1s スペクトルを示す。アルゴンガス圧と試料ー検出器アパーチャ間距離(WD)を変えることで 689 eV 付近にある本来のピークを得ることができる条件を見出した。これらのように NAP-HAXPES を利用することで、従来の光電子分光では得られなかった電極情報を得ることができた。

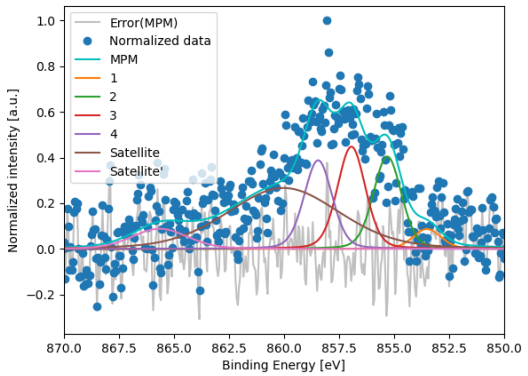


図 1　LIB 正極活物質の Ni2p3/2 スペクトル

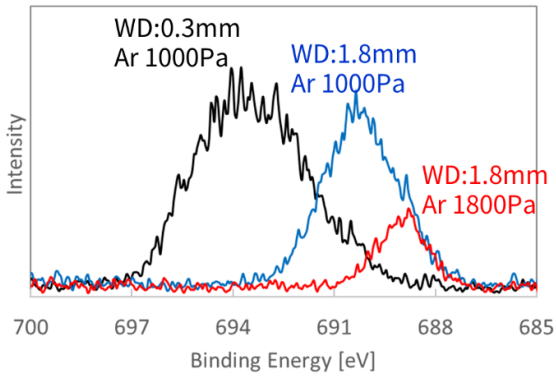


図 2　PVdF において帯電緩和法で分析条件を変えた時の F1s スペクトル

参考文献

【1】山本知樹、第 19 回産業利用報告会アブストラクト、P58/H-07(2022).
【2】S.Suzuki et al, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 257, 147192 (2022).

HO-04

ニュースバル

軟 X 線吸収分光による次世代リチウムイオン二次電池ケイ素負極の評価

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所　中西 康次、今道祐翔
㈱コベルコ科研　森 拓弥, 大園 洋史

はじめに:　リチウムイオン二次電池(LIB)の負極として長年グラファイトが利用されているが、これに置き換わる新規負極材料の研究・開発は正極活物質ほどは進んでいない。数少ない新規負極活物質候補の中で、グラファイトに比べて圧倒的な高容量化が見込まれるケイ素が注目されてきた。グラファイトの理論容量は LiC6 で 372 mAh/g 程度であるのに対し、ケイ素の場合、$Li_{22}Si_5$ まで充電が進行するとその理論容量は約 4200 mAh/g にまで達すると考えられており、非常に魅力的な高容量負極材料である。電気化学試験による Li_xSi 合金の研究は 1970 年代にはすでに報告されているが、その致命的な問題である"過度な膨張／収縮"のために LIB 負極として実用化には至らなかった。ケイ素単体電極(Si 電極)では Si 原子数に対してその 4 倍近くのリチウムイオン数による合金化／脱合金化反応することで極めて大きな容量を得られるが、これは過度な体積膨張／収縮を引き起こし、ケイ素単体活物質(Si 活物質)のひび割れや粉砕(微粉化)が生じる。これにより Si 電極形状の維持や Si 活物質への電子伝導経路の確保が困難となり、激しい容量劣化が生じる。Si 活物質を利用するためにナノ粒子や薄膜、ナノワイヤー、コアシェル化などモルフォロジーの観点から研究されたほか、ケイ素合金、有機化ケイ素、酸化ケイ素などによるケイ素系電極を用いるなど、様々な観点から研究がなされてきた。近年、一酸化ケイ素(SiO)とグラファイトの複合化電極が一部の商用電気自動車に採用されて話題となった。しかし、グラファイト負極と置き換わるにはまだまだ未解決な課題や未解明な現象も多く、さらなる基礎研究データの積み上げが必要不可欠である。

我々のグループではモデル電極としてケイ素薄膜、解析ツールとして軟 X 線吸収分光(軟 X 線 XAS)を用いた充放電反応機構解析を実施してきた。本報告会では充放電反応だけではなく、活物質のケイ素と電解液との反応について興味深い事実が見られたため、これを報告する。

実験:　すべての軟 X 線吸収分光測定はニュースバル放射光施設 BL05 にて実施した。分光結晶には InSb(111)を用い、Si K 吸収端の測定を実施した。モデル電極試料として、40 nm 厚のアモルファスケイ素(a-Si)薄膜を銅箔上に成膜した。成膜後、試料は大気非暴露でグローブボックス、ならびに軟 X 線 XAS 用測定室に輸送された。

結果:　Fig. 1 に 1 mol/L-$LiPF_6$ - EC:DEC=1:1 v/v%電解液に 0 時間(未浸漬)、17 時間、ならびに 35 時間浸された a-Si 電極の Si K 吸収端 XAS スペクトルを示す。未浸漬のスペクトルは純粋な a-Si に由来するスペクトルであるが、浸漬時間とともに Li_2SiF_6 のスペクトルが生長している。これは電極活物質の Si と電解質 $LiPF_6$ が接触のみによって反応し、Si がフッ化することを示している。つまり、過度な膨張／収縮以外に $LiPF_6$ との接触が化学的劣化要因として挙げられることを示している。報告会では電気化学試験結果等も踏まえたケイ素負極の評価について報告する。

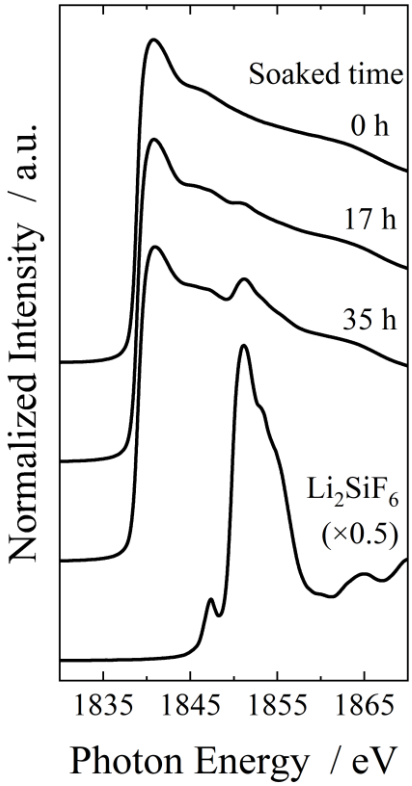


Fig. 1. XAS spectra of amorphous Si film electrodes soaked in $LiPF_6$ electrolyte solution and Li_2SiF_6 powder as reference.

（第 20 回 SPring-8 産業利用報告会）

第23回サンビーム研究発表会

口頭発表予稿集

日　時

ポスター発表：2023 年 9 月 8 日(金) 9:30～10:25 および 10:30～11:25

口頭発表　　：2023 年 9 月 8 日(金) 12:30～14:30

場　所

口頭発表　　：神戸国際会議場 1 階ロビー(ホワイエ)および地下フロア

ポスター発表：神戸国際会議場 1 階メインホール

"サンビーム"とは？

1999 年、日本企業 13 社は共同体を結成し、(財)高輝度光科学研究センターの協力の下、2 本のビームライン(BL16XU、BL16B2)を SPring-8 に建設しました。

"サンビーム"はそれらの 2 本のビームラインの通称です。

サンビームホームページ　https://sunbeam.spring8.or.jp/

9 月 8 日(金)

サンビーム共同体　口頭発表一覧				
12:30－12:45	SO-01 (S-01)	サンビームのこれまで	日亜化学工業(株)	榊 篤史
12:45－13:00	SO-02 (S-02)	サンビームのこれから	川崎重工業(株)	三輪 靖雄
13:00－13:20	SO-3 (S-05)	集光ビームを用いた3次元マイクロトポグラフィーの開発	(株)日立製作所	米山 明男
13:20－13:30	－休憩－			
13:30－13:50	SO-3 (S-09)	DAFS による窒化物半導体の局所構造評価	日亜化学工業(株)	小林 裕
13:50－14:10	SO-4 (S-16)	放射光を用いた二重露光法によるステンレス鋼溶接部の残留応力評価	(一財)電力中央研究所	三浦 靖史
14:10－14:30	SO-5 (S-21)	X 線回折法によるレーザ肉盛溶接部の残留応力評価	川崎重工業(株)	渡邊 健太郎

口頭で発表した成果はポスターでも発表します。(　)内はポスター発表番号を示します。

ポスター発表　:2023 年 9 月 8 日（金） 9:30 ～ 11:25

サンビーム共同体ポスター発表一覧			
S-01(SO-01)/P67	サンビームのこれまで	榊 篤史	日亜化学工業(株)
S-02(SO-02)/P68	サンビームのこれから	三輪 靖雄	川崎重工業(株)
S-03/P31	溶剤ストレスクレージングの現象解明に向けたX線散乱測定の適用検討	永野 千草	三菱電機(株)
S-04/P64	インフォマティクスを活用した放射光データの解析(3)	土井 修一	富士通(株)
S-05(SO-03)/P63	集光ビームを用いた３次元マイクロトポグラフィーの開発	米山 明男	(株)日立製作所
S-06/P10	固体高分子形水電解の劣化挙動のオペランド計測	高松 大郊	(株)日立製作所
S-07/P08	ペロブスカイト太陽電池の光劣化加速及び抑制メカニズムの解析	関本 健之	パナソニックHD(株)
S-08/P19	リチウムイオン電池普及に向けた課題と放射光利用の貢献	秦野 正治	日産自動車（株）
S-09(SO-04)/P40	DAFSによる窒化物半導体の局所構造評価	小林 裕	日亜化学工業(株)
S-10/P35	放射光を用いた反射法X線トポグラフィによるGaN結晶の評価	兼近 将一	名古屋大学 (株)豊田中央研究所
S-11/P23	電動車用駆動系油被膜のHAXPES分析	高橋 直子	(株)豊田中央研究所
S-12/P55	低エネルギーX線検出による自己吸収レス蛍光X線吸収分光法	磯村 典武	(株)豊田中央研究所
S-13/P17	硬X線光電子分光法による高容量リチウムイオン電池正極の解析	吉木 昌彦	(株)東芝
S-14/P56	サンビームにおける硬X線XAFSラウンドロビンテスト結果報告	沖 充浩	(株)東芝
S-15/P53	異常散乱X線回折法を活用したFe_3O_4へのNi置換解析手法の開発	出口 博史	関西電力(株)
S-16(SO-05)/P52	放射光を用いた二重露光法によるステンレス鋼溶接部の残留応力評価	三浦 靖史	（一財）電力中央研究所
S-17/P41	都合によりキャンセルとなりました。		
S-18/P42	硬X線光電子分光による酸化物半導体の電子状態解析	水島 啓貴	ソニーセミコンダクタ ソリューションズ株式会社
S-19/P47	合金特性に影響を及ぼす微量添加元素のXAFS構造解析	後藤 和宏	住友電気工業(株)
S-20/P18	等圧処理を用いた全固体リチウムイオン電池の放射光を用いた評価	林　和志	(株)神戸製鋼所
S-21(SO-06)/P51	X線回折法によるレーザ肉盛溶接部の残留応力評価	渡邊 健太郎	川崎重工業(株)

S-01、S-02、S-05、S-09、S-16、S-21 は口頭でも発表します。

（ ）内は口頭発表番号を示します。

S-01(SO-01)

BL16XU、BL16B2

サンビームのこれまで

産業用専用ビームライン建設利用共同体　榊　篤史(日亜化学工業株式会社)

産業用専用ビームライン建設利用共同体(略称:サンビーム共同体)は、企業グループ 13 社(企業 12 社及び 1 グループ)で構成される任意団体であり、放射光分析技術の産業利用を目的として 1996 年に発足した。1998 年より 2 本のビームライン BL16XU および BL16B2 の建設を開始し、専用ビームライン設置契約を締結、1999 年より各社利用を開始した。その後、第一期(10 年)、第二期(10 年)の利用と契約更新を経て、2018 年より第三期(6 年)の利用中であり、本年度は現契約の最終年にあたる。

サンビーム共同体の特徴は、参画 13 社が相互に協定書を締結することで、費用や義務と責任の全社平等負担と、ビームラインの所有利用に関わる権利の均等保有を両立していることである。これまでの四半世紀以上に渡り、同業他社を含めた各社が基礎技術を協力して開発【協調】し、その技術を各社課題に適用【競争】することを、運用の基本精神としてきた、世界でも類を見ない団体の一つであると考えている。

また、参画全社からの幅広いニーズに応えるため、幅広い実験装置を配置し続けてきたことも特徴である。第一期建設以降も、中間評価や再契約等の節目に大型設備投資を行うことで、ニーズの変化に対応した技術と設備の導入、また陳腐化させない機能向上や老朽化装置に対する整備を実施してきた。現在では、図 1 に示す装置構成となっている。

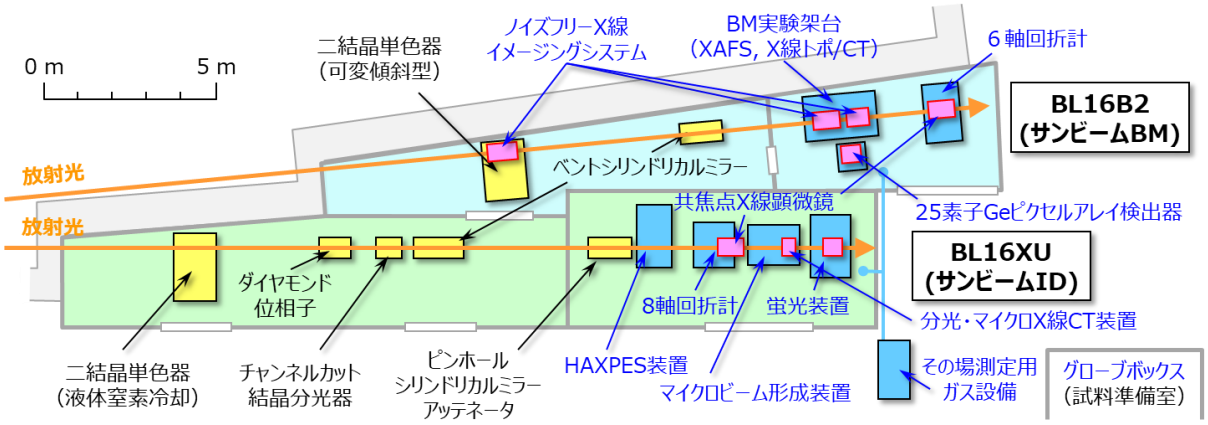


図 1. サンビーム(BL16XU および BL16B2)の装置構成

サンビームの成果として、各社による、基礎研究から製品実用化までの様々な研究フェーズにおいての活用、製品不具合究明への寄与、特許取得、社会問題や環境問題に対するソリューション提供、など様々なステージでの貢献が行われてきた。これらは放射光産業利用特有の取り組み結果であるが、一方で、学術論文、SP8/SACLA 利用研究成果集、各社技報やサンビーム年報などへの投稿、学会発表によるアピールも継続して行ってきた。

現契約最終年の残り半期を迎えるにあたり、これまでの活動の基本方針姿勢は崩さず進めると同時に、発足以来、サンビームで培われてきた放射光産業利用の在り方と英知を継承し、新時代に適応した次期体制への円滑な移行を目指して活動していく。

S-02(SO-02)

BL16XU、BL16B2

サンビームのこれから

産業用専用ビームライン建設利用共同体　三輪 靖雄(川崎重工業株式会社)

産業用専用ビームライン建設利用共同体(略称:サンビーム共同体)は、放射光分析技術の産業利用を目的として1996 年の発足以来、四半世紀以上に渡り、基礎研究から製品実用化までの様々な研究フェーズにおける活用、製品不具合究明への寄与、特許取得、社会問題や環境問題に対するソリューション提供など、幅広く貢献してきた。これらの放射光技術の産業利用を実現してきたサンビーム共同体の特徴としては、費用・義務・責任の全社平等負担と、ビームラインの所有利用に関わる権利の均等保有の両立が挙げられる。

しかし、発足から四半世紀以上が経過し、計算能力やデータ解析ツールの向上で、より迅速に大量の情報を処理できるようになったこと、さまざまな国や組織との連携により、リソースや知識を効果的に共有できるようになったこと、より多くの資金を得て研究開発を進めることができるようになったことなど、さまざまな変化が生じており、研究開発のスピードは非常に速まっている。

そこで、2018 年より開始した第三期(6 年)契約が本年度終了するにあたり、2024 年度からスタートする次期サンビーム共同体では、このような研究開発環境の変化に対応するとともに、図1に示す保有装置を用いて、より機動性の高い運営ができる組織体を目指す。(図1)

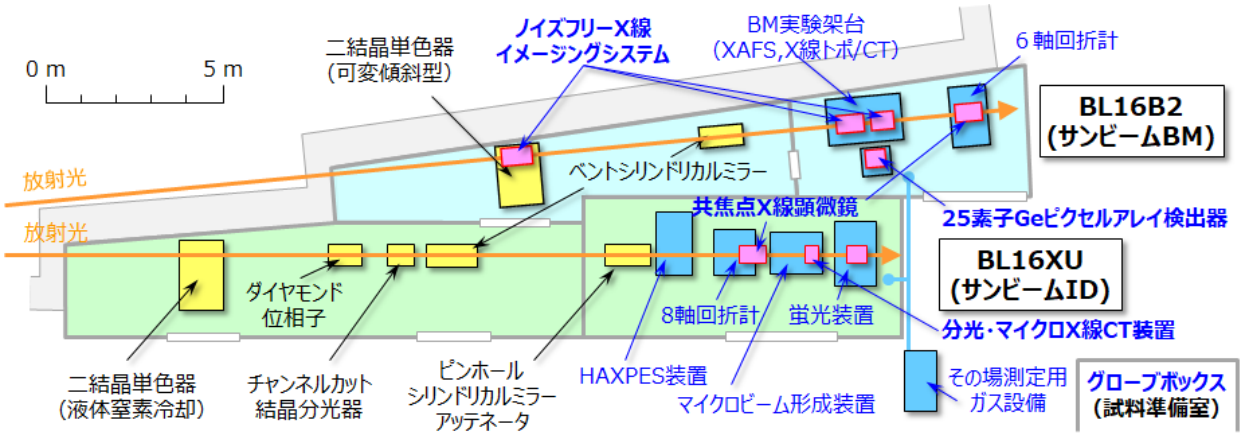


図 1. サンビーム(BL16XU および BL16B2)の装置構成

新体制構築に向けて、一昨年度からさまざまな議論を重ね、現在では、サンビーム共同体の義務・責任範囲を絞込み、装置構成の見直しを図るとともに、サンビーム共同体の組織を必要最小限に簡略化することなどを検討中であり、これまでのサンビーム共同体の利点を維持しつつ、機動性の高い運営を目指して、新体制構築を進めている。

また次期サンビーム共同体では、今後もさまざまな領域・業界に対して、SPring-8 による放射光分析を通じて、研究開発の高度化に寄与していく。適用領域としては、カーボンニュートラル・サーキュラーエコノミーの実現に向けた課題に対して、適用業界としては、モビリティ・鉄鋼・素材などにおける課題に対して、放射光を利用した各種先端分析技術を、計画的かつタイムリーに適用し、産業界における新製品開発に貢献していく。

S-05 (SO-03)

2021B5100, 2022A5100, 2022B5100, 2023A5100
BL16XU

集光ビームを用いた 3 次元マイクロトポグラフィーの開発

(株) 日立製作所研究開発グループ　米山明男、小西くみこ、島明生、高松大郎

はじめに

X線トポグラフィーは結晶性材料の欠陥や歪みを非破壊で高感度に計測できる手法で、ウェハやデバイスの評価に広く利用されている。しかし、X線回折を用いた 2 次元計測のため、一般には深さ方向に関する情報を取得できない。このため、シート状のX線をサンプル上でスキャンして 3 次元像を取得するセクショントポグラフィー等が開発されているが、空間分解能は数 10 ミクロンであり、エピ膜中の欠陥等を高精細に可視化できないという問題があった。そこで、本研究では、1 次元集光ミラーにより集光したシートX線と、セクショントポグラフィーを組み合わせることで、ミクロンオーダーの深さ分解能を有する「3 次元マイクロトポグラフィー」を新たに開発した[1]。

原理と方法

図 1 に従来のセクショントポグラフィーと本トポグラフィーの概要を示す。従来はシートビームを形成するスリットの回折広がりにより、ビームを数ミクロン以下に細線化できず、深さ分解能も 10 ミクロン程度に制限されていた。そこで、本法では全反射の 1 次元集光ミラー(KB配置の集光ミラー系の縦集光ミラー)を用いて 1 ミクロンに集光したシートビームを使用し、さらにミクロンオーダーの空間分解能を有するX線顕微カメラ(XSight)の利用、及びサンプルとカメラ間の距離(WD)の最適化(～10 mm)により、1 ミクロンの深さ分解能の実現を目指した。

結果

本法で取得した SiC パワーデバイスの 3 次元マイクロトポグラフィー像(ボリュームレンダリング像)を図 2 に示す。積層欠陥に加えて、らせん転位など貫通系の転位や基底面転位を 3 次元的にミクロンオーダーで可視化できていることがわかる。なお、積層欠陥の深さ方向の広がりから算出した深さ分解能は 1.3 ミクロンであった。

[1] Yoneyama, A. et al. Sci. Rep. 13, 12381 (2023). https://doi.org:10.1038/s41598-023-39347-4.

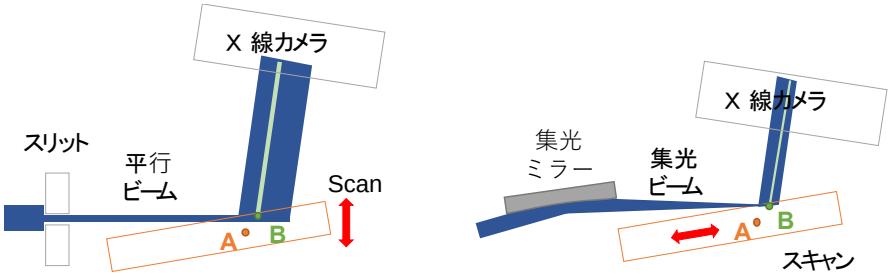


図 1　(左)従来のセクショントポグラフィーと(右)本マイクロトポグラフィーの概要

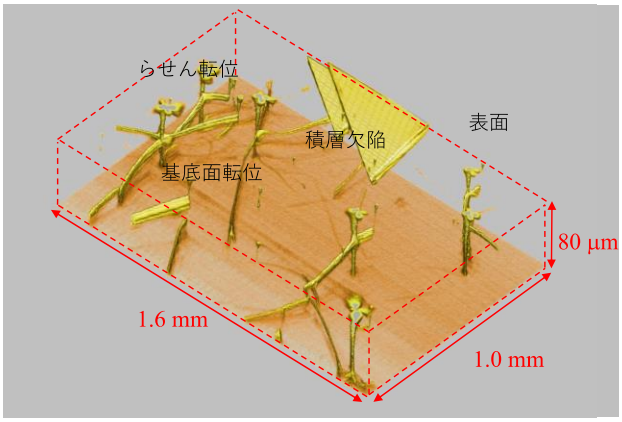


図 2　SiC パワーデバイスの計測結果。各種欠陥や転位が 3 次元かつミクロンオーダーで可視化できている[1]。

S-09(SO-04)

2021B5082
BL16XU

DAFS による窒化物半導体の局所構造評価

日亜化学工業株式会社　小林 裕, 宮野 宗彦, 川村 朋晃, 岡﨑 俊幸, 榊 篤史

はじめに

Ⅲ-Ⅴ族窒化物 InGaN を発光層とする LED デバイスは近年の電力事情、エネルギー問題への関心の高まり、安価な製品の投入により普及率が上昇し、各メーカーの技術開発競争が激化している。ここで InGaN の量子効率は In 原子の局在化と関係していると考えられており[1]、更なる LED 性能向上には InGaN 中原子の局所構造の評価が重要となっている。In 原子の局所環境の評価は、蛍光 X 線の計測による蛍光 XAFS 法により行われていたが、Ga 原子については初期成長層である GaN 層中の Ga に起因する蛍光 X 線の影響で蛍光 XAFS による評価は困難であった。そこで本研究では、XAFS と等価な信号が得られることに加え、空間選択性より特定の層の情報を抽出可能な DAFS 法により、InGaN 層中の Ga 原子の局所構造の評価を試みたのでこれを報告する。

実験

試料は c 面 Sapphire 基板上に 5 μm の GaN 層を成膜後 $In_{0.32}Ga_{0.68}N$ 層を 3.4 nm、キャップ層として GaN 層を 10.4 nm 成長させたウエハ片を使用した。DAFS 測定は BL16XU に設置された回折装置および SUNBEAM で開発された DAFS 測定システムを用いた。DAFS プロファイルの測定は、Ga K 吸収端近傍でエネルギーを掃引しながら、GaN 層および $In_{0.32}Ga_{0.68}N$ 層の 0002 反射回折強度を測定することで行った。入射ビームは四象限スリットにより縦横 0.2 mm に整形して用い、Bragg 反射は 2θアーム上に設置した二次元検出器 PILATUS 100K により測定した。

DAFS プロファイルから対数分散関係(LDR)[2]を用いて、線吸収係数と等価の異常分散項の虚部を抽出し、Larch を用いて XAFS と同様に解析を行った。

結果

図 1 にω/2θスキャンで求めた 0002 反射の逆格子マップを示す。$In_{0.32}Ga_{0.68}N$ 層および GaN 層に対応する Bragg 反射が得られ、$In_{0.32}Ga_{0.68}N$ 層中の Ga 原子と GaN 層中の Ga 原子を分離して解析できると考えられる。図 2 に $In_{0.32}Ga_{0.68}N$ 層の DAFS プロファイルから抽出した異常分散項の虚部を解析し、得られた動径構造関数を示す。フィッティングにより、第二近接圏の原子の 30%を In 原子が占めることが確認された。これは Ga/In 組成比から推測される In 原子の配位数の値と近く、$In_{0.32}Ga_{0.68}N$ 層中で Ga 原子の凝集はなくランダムに分布していると考えられる。当日は $In_{0.32}Ga_{0.68}N$ モデルについて、In 原子の位置が XAFS スペクトルに与える影響を FEFF コードにより評価した結果を、併せて報告する。

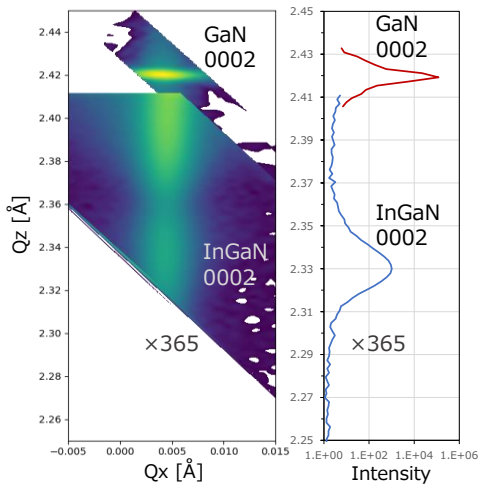


図 1 GaN/$In_{0.32}Ga_{0.68}N$ 試料の逆格子マッピング

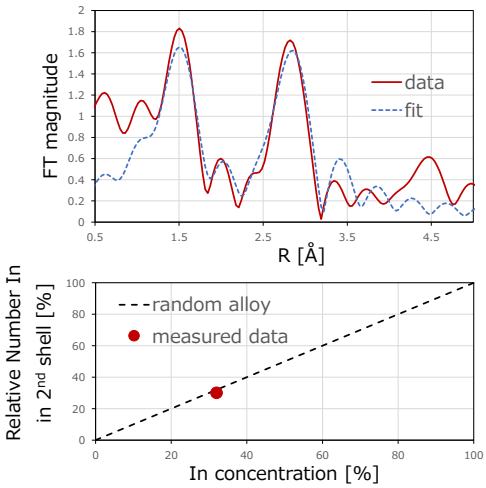


図 2 DAFS の解析により得た $In_{0.32}Ga_{0.68}N$ 層の動径構造関数

[1] H. Jeong, et al., Scientific Report 5, 9373 (2015)., [2] T. Kawaguchi, J. Phys.: Condens. Matter 29 113002 (2017).

S-16(SO-05)

2022A5051
BL16XU

放射光を用いた二重露光法によるステンレス鋼溶接部の残留応力評価

(一財)電力中央研究所　三浦 靖史、 新潟大学　鈴木 賢司

はじめに:　軽水炉プラントにおける応力腐食割れ(SCC)の合理的な欠陥評価手法として、確率論的破壊力学(PFM)による構造健全性評価が期待されている。PFM 評価には SCC による亀裂発生時間、亀裂進展速度、それらの駆動力となる応力分布、配管の破壊抵抗等、種々の入力パラメータを確率分布の形で与える必要がある。軽水炉における SCC は溶接部において発生例が多く、その駆動力となる溶接残留応力は SCC の発生・進展に影響する最重要パラメータの一つとなっており、詳細な分布を把握することが評価上大きな意味を持つ。ただし、溶接部は粗大粒組織を持つため、一般的な X 線回折応力測定法($\sin^2\psi$法)による測定が困難となる場合がある。本報では、測定困難部であるステンレス鋼配管溶接部において、比較的高い空間分解能が期待できる手法である放射光を用いた二重露光法(DEM)の適用性を検討した結果について報告する。

実験:　測定は呼び径 150A の SUS316TP を母管とする突き合わせ配管の溶接部から採取した部材を対象として実施した。測定に用いた試験片を図 1 に示す。試験片は管厚を維持したままワイヤカット加工により採取した軸方向長さ 29.5 mm、周方向厚さ 5 mm の部材である。配管の外表面については溶接後に機械加工により平滑化した。測定には DEM を用い、X 線のエネルギーは 72 keV(24 keV の 3 次光)、ビームサイズは 0.4 mm×0.4 mm とした。回折像の検出には BL16XU で使用可能な二次元検出器 Pilatus CdTe 300K を回折計の 2θアームに設置して用いた。DEM では 2 つのカメラ長で同一測定点の回折像を取得する必要があり、それらの差分情報を用いて回折角を算出する。本測定ではカメラ長を 450 mm および 950 mm とした。測定範囲は配管板厚方向については 0.4 mm ピッチで内外表面近傍までを、配管軸方向については図 1 に示す座標系において 1 mm ピッチで z=-7～10 mm の領域とした。

結果:　実験で得られた回折像は大多数の測定点においてスポット状の不連続環となり、通常の回折法では回折角を求めることが困難であったものの、一部の溶接金属部を除き、DEM により応力の算出が可能であった。本試験片は配管周方向厚さが 5 mm しかないため、当該方向の応力は消失しているものとし、平面応力状態を仮定した。図 2 に配管軸方向および配管径方向の残留応力マップを示す。軸方向応力に注目すると、内表面で引張、板厚内部で圧縮となる、溶接配管における典型的な分布が得られ、SCC 好発部である溶接ルート部近傍の溶接熱影響部において高い引張応力が認められた。なお、外表面の高応力は機械加工による平滑化によって生じたものと考えられる。本結果は FEM 解析結果等で報告されている残留応力分布とよく一致するものであり、通常の X 線回折法の適用が困難なステンレス鋼配管溶接部についても、DEM により残留応力分布を実験的に評価可能であることが示唆された。

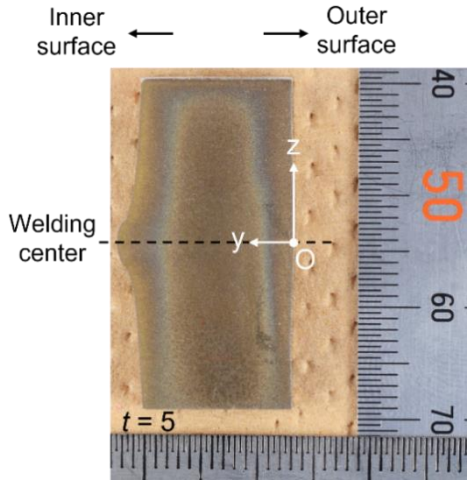


図 1 試験片

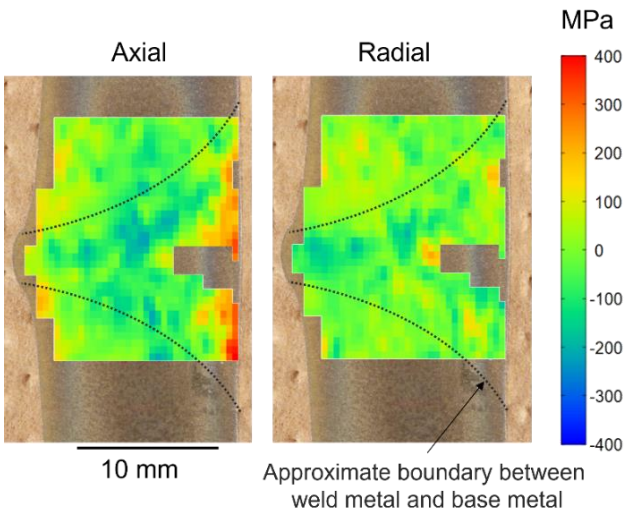


図 2 試験片の残留応力マップ(平面応力状態仮定)

S-21(SO-06)

2021A5010, 2021B5010, 2022A5010
BL16XU

X 線回折法によるレーザ肉盛溶接部の残留応力評価

川崎重工業株式会社　渡邊 健太郎, 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: レーザ肉盛溶接(以後 DED-LB:Directed Energy Deposition – Laser Beam)は金属の積層造形法の 1 種であり、チタン合金・ニッケル基合金などの高価な金属材料から成る部品の素材のニアネットシェイプ化による素材費・機械加工費の削減や、素材表面に耐食性や耐摩耗性などが高い金属材料を造形することで高機能化が可能なため、航空やエネルギー、自動車、医療などの幅広い事業領域で注目されている技術である。DED-LB は既造部品の表面にレーザを照射して溶融金属の池を作り、そこに粉末または線材を供給することで積層造形を行うため、肉盛部を含む熱影響を受けた領域では、鍛造部品などのバルク素材とは異なる金属組織となり、変形や残留応力が発生する。そのため、これらの現象を正確に把握することは DED-LB の製品適用に向けて重要である。

実験: 本実験では、Ti-6Al-4V 合金を用いて直線パスで 1 層または多層積層した試験体を作製し、X 線回折により熱源(レーザ、アーク)や造形条件による肉盛部やその近傍の残留応力への影響を評価するとともに、熱処理による残留応力低減効果についても評価した。応力評価方向はビード長手方向(図 1 中の X 方向)とし、αTi(102)の回折面について $\sin^2\psi$法を用いて応力評価を実施した。また、X 線のエネルギーは 37keV、検出器はシンチレーション検出器(YAP)である。熱処理は応力除去焼鈍とし、真空熱処理炉にて約 600℃で一定時間保持後、炉内にて Ar ガスファン冷却を行った。この際、保持時間をそれぞれ 10 分、30 分、120 分と変えて熱処理を行った。

結 果: 本実験で取得した熱処理前後の試験体の残留応力評価結果を図 2 に示す。熱処理前の試験体の残留応力は、これまでの評価と同様に、全ての試験体においてビード幅中央部では引張の値を示し、ビードの外側に向かって圧縮に変化する傾向を示した。ビード幅中央部付近の引張残留応力(Y=0,1,2 の平均値)は約 498～636 MPa と多少のばらつきがあり、ビード部での残留応力のばらつき要因は、展伸材と比べて結晶粒が大きく異方性も高いためと考える。熱処理後は全ての試験体が熱処理前と比べて残留応力の絶対値が低下する傾向であった。熱処理前に生じたビード幅中央部付近の引張残留応力(X=0,1,2 の平均値)は、保持時間 10 分の試験体 1 で約 281MPa(55%減)、保持時間 30 分の試験体 2 で約 40MPa(92%減)、保持時間 120 分の試験体 3 で約 90MPa(86%減)であり、評価した中では保持時間 30 分以上で残留応力が概ね、解放されることが明らかになった。

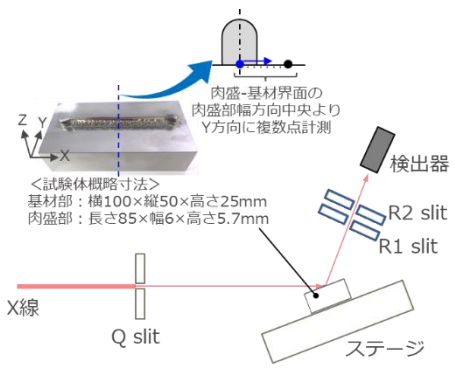


図 1　X 線回折計の構成と試験体評価位置

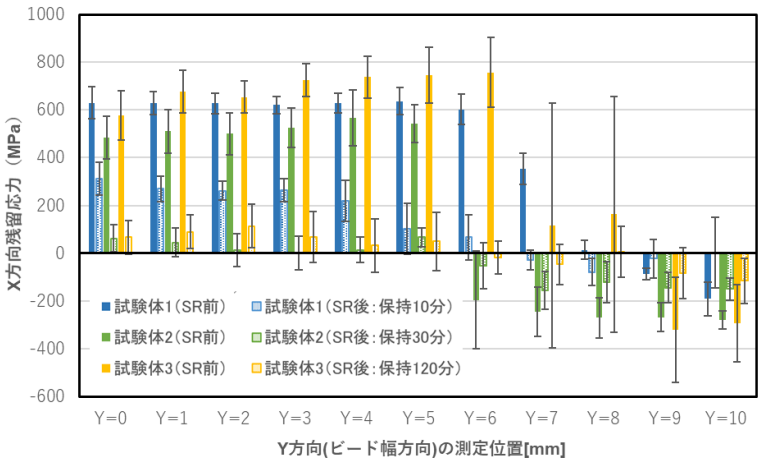


図 2　熱処理前後の X 方向残留応力評価結果

JASR 実施課題報告会

口頭発表

JO-01　放射光による燃料電池解析：NEDO FC-Platform の取組み

今井 英人（技術研究組合 FC-Cubic）

JO-02　二酸化炭素転換のための触媒・材料の放射光を用いた微細構造解析

関根 泰（早稲田大学）

JO-03　X 線イメージングを用いたセメント系材料の解体メカニズムの解明に関する一考察

高橋 駿人（東京理科大学）

JO-04　X 線 4 次元 CT 法を用いたタイヤゴム材料の破壊過程の観察

間下 亮（住友ゴム工業株式会社）

JO-05　シアシックニング現象におけるシリカコロイド溶液の構造変化

大久保 総一郎（住友電気工業株式会社）

JO-06　HAXPES Ⅱビームライン BL46XU の現状

安野 聡（高輝度光科学研究センター）

JO-01（J-16）

課題番号　2022B1967 など
実施 BL　BL46XU など

放射光による燃料電池解析：NEDO FC-Platform の取組み

技術研究組合 FC－Cubic　今井英人

2050 年カーボンニュートラル実現に向け日本国内においても水素基本戦略の策定、カーボンニュートラル宣言、第6次エネルギー基本計画等の政策にリードされる形で、官民一体となった水素関連事業が推進されている。2023 年 6 月には、「水電解装置」、「燃料電池」など9つの分野を中核となる戦略分野と位置づけ重点的に取り組み、技術でリードし世界市場でも勝っていく方針が示されている。このような背景のもと、水素・燃料電池戦略ロードマップ等で定めるシナリオに基づき、燃料電池の自律的な普及拡大に向けて更なる高性能化、高耐久化、抵コスト化に資する要素技術を開発し産業界へ橋渡しする、また、これまで実用化されてきた自動車や定置用以外の様々な用途への燃料電池の展開につながる技術を確立することを目的として、NEDO「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業」が推進されている。[1]

アカデミア・産業界オールジャパン体制で、日本の「知」を結集し、競争優位を維持し、燃料電池の社会実装を加速させるため、PEFC 評価解析プラットフォーム（通称：FC-Platform）が設置され、基礎研究から革新的要素材料開発、早期社会実装を実現するための産業界における開発支援を行っている。[2]

FC-Platform は、マネジメントグループのもと、量子ビーム解析を中心とする材料解析グループと電気化学特性評価グループが評価解析を行い、シミュレーショングループと、マテリアルズ・インフォマティクスグループにバトンをつなぎ、革新材料開発および産業界ニーズを満たす新たな仕組みを構築している。放射光解析には、新たなミッションも期待されている。これまでの成果と今後の展望について紹介する。

[1] NEDO「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業」：https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100182.html
[2] FC-Platform: https://pf.fc-cubic-event.jp/analysis/

JO-02

2021A1617 他
BL14B2

二酸化炭素転換のための触媒・材料の放射光を用いた微細構造解析

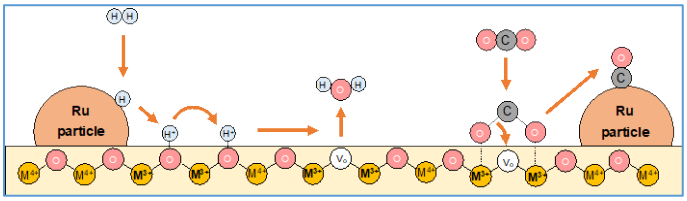
早稲田大学　先進理工学研究科　教授　関根　泰

二酸化炭素転換のための触媒プロセスの一つとして、逆水性ガスシフトが知られる。この反応は下記で表されるように、回収二酸化炭素と再生可能エネルギー由来水素から、化学原料となる一酸化炭素を生成する吸熱反応であり、従来は 700 度以上の高温条件で行われてきた。

$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$　41.2 kJ/mol

これに対し我々は、本反応を 100 度台で実施しうる電場中での触媒反応[1,2]、ならびに 500 度台で実施でき生成物分離が可能になるケミカルループピング[3,4]の 2 つのプロセスと材料について精力的に検討してきた。この際に、用いる触媒・ループピング材料の微細構造が、逆水性ガスシフトの性能を決定づけるため、BL14B2 においてこれらを詳細に検討した。

まず 100 度台で反応を進めうる電場中での触媒については、我々は電場触媒反応を用いて様々な触媒反応の低温化に成功してきた。この反応では電場を利用し、新しい反応パスを誘発して低温域での反応を促進している。電場印加による低温逆水性シフトでは、高分散に担持された Ru 触媒の開発と反応機構の検討を XAFS などによって行った結果、触媒の構造敏感性が明らかになった。微細な Ru を担持した触媒に直流で外部電場を印加した場合にのみ、右図のようなメカニズムを介して低温で選択的に逆水性ガスシフトが進むことがわかった。



次の 500 度台で進み生成物分離が可能となるケミカルループピングについては、金属酸化物を還元・再酸化する次の 2 つの工程からなる。

$H_2 + MO_x \rightarrow H_2O + MO_{x-d}$

$CO_2 + MO_{x-d} \rightarrow CO + MO_x$

この反応では、酸素キャリア材（OC 材）が使用され、反応を分離することで従来の高温触媒プロセスにおける材料制約や副反応の回避、生成物分離のコスト削減が期待される。OC 材の性能が反応全体に大きく影響し、In_2O_3 系 OC 材が低温域で高い性能を示すこと、その際に酸化物イオンのマイグレーションと合金生成・分離の過程が重要であることが XAFS により明らかになった。

これら 2 つのプロセスをともに発展させていくことで、適材適所での高効率な二酸化炭素の再資源化が可能となることが期待される。

1) Ryota Yamano, Shuhei Ogo, Naoya Nakano, Takuma Higo and Yasushi Sekine*, Non-conventional low-temperature reverse water–gas shift reaction over highly dispersed Ru catalysts in an electric field, *EES Catalysis*, 1, 125–133, 2023. doi: 10.1039/D2EY00004K

2) Kensei Yamada, Shuhei Ogo, Ryota Yamano, Takuma Higo, Yasushi Sekine*, Low-temperature conversion of carbon dioxide to methane in an electric field, *Chemistry Letters*, 49(3), 303–306, 2020. doi: 10.1246/cl.190930

3) Jun-Ichiro Makiura, Sota Kakihara, Takuma Higo, Naoki Ito, Yuichiro Hirano, Yasushi Sekine*, Efficient CO_2 conversion to CO using chemical looping over Co-In oxide, *Chemical Communications*, 58, 4837–4840, 2022. doi: 10.1039/D2CC00208F

4) Jun-Ichiro Makiura, Takuma Higo, Yutaro Kurosawa, Kota Murakami, Shuhei Ogo, Hideaki Tsuneki, Yasushi Hashimoto, Yasushi Sato, Yasushi Sekine, Fast oxygen ion migration in Cu–In–oxide bulk and its utilization for effective CO_2 conversion at lower temperature, *Chemical Science*, 12, 2108–2113, 2021. doi: 10.1039/d0sc05340f

JO-03(J-20)

課題番号 2021A1565, 2021B1768, 2022A1662, 2022B1344
BL28B2

X 線イメージングを用いたセメント系材料の解体メカニズムの解明に関する一考察

東京理科大学　髙橋駿人

はじめに:　コンクリート構造物の維持補修や供用終了の際にはコンクリートの解体が必要となるが，現状は大型重機を利用した解体作業がほとんどであり，環境負荷低減のため，新たな解体工法開発へのニーズは高いと考えられる．そこで本提案では，脆性材料であるコンクリートの特性を利用して，応力状態を制御した条件下でのコンクリートにおけるひび割れの発生手法の開発を最終目的とするし，その第一歩としてひび割れ発生メカニズムの解明に取り組んだ．本研究では，その開発の起点として，供試体に外部から応力を導入する手法を適用し，コンクリートの変形・破壊挙動の理解より，制御可能な解体技術工法の開発に資する知見の取得を目的とする．具体的には，供試体外部から応力載荷状態を制御した状態で，破壊の起点となるひび割れの発生とその伝播について，SPring-8 内のビームライン BL28B2 に設置の非破壊 CT-XRD 連成法での観察を実施する．

実験:　試料は水セメント比(W/C)が 0.5 のセメントペーストおよび W/C が 0.5 で砂セメント比(S/C)が 1.0 または 2.0 のモルタルである．使用したの幾何学的形状や劣化状態を把握した上で，非破壊で局所 XRD を実施できる，非破壊 CT-XRD 連成法を用いた．図 1 に非破壊 CT-XRD 連成法の概要を示す．CT 測定では，特定のエネルギーを取得するようシリコン単結晶で回折させ，透過像を取得して画像を再構成する．局所 XRD には，関心領域の固定のため白色 X 線を使用して，エネルギー分散型の回折プロファイルを取得する．実験測定条件は，X 線 CT 測定のエネルギーが 25 keV，投影数が 1500 枚，露光時間が 0.4 秒，画素長が 2.46 μm で実施した．XRD 用の半導体検出器(SSD)と光軸のなす角度は 5°（2θ=10°）であり，ビームの幅は 50 μm，高さ 300 μm であった．また XRD 測定では，供試体から下流側のスリット 2 までは 150 mm，スリット 2 から SSD 前のスリット 3 までは 450mm であった．供試体はアルミ製治具上の，背面支持がある台座内に設置する．外部にネジ送り式のステンレス圧子を設置し，これを操作して供試体への応力載荷状態を制御する．ネジは 1 回転毎に 0.5 mm 進む設計になっており，今回は圧子が接触した時点を基準としたネジの回転角度で応力状態を制御した．

結果:　図 2 にモルタル供試体(S/C=2.0)のひび割れ後の画像を示す．これによると，ひび割れの形状に着目して観察すれば，ひび割れは骨材の界面からではなく，骨材中から発生していることがわかる．図 3 に鋼線入りのモルタル供試体(S/C=1.0)のひび割れ後の画像を示す．これによると，ひび割れは骨材の界面から発生していることがわかる．鋼線の有無による違いもあるかもしれないが，S/C=2.0 の場合では．骨材同士に多くひずみエネルギーが生じ，骨材からひび割れが生じたと考えられ，S/C=1.0 の場合では，骨材とセメントペースト間に，材料的に不連続で空隙が多い遷移帯と呼ばれる領域があり，この領域を起点にひび割れが発生したためと考えられる．

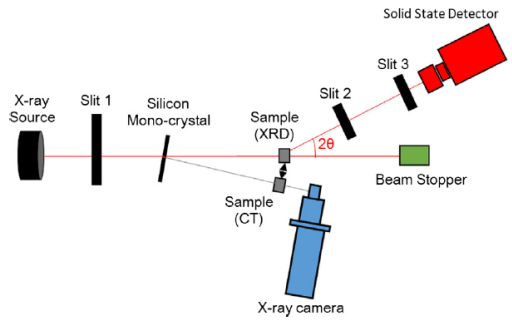


図 1．非破壊 CT-XRD 連成法の概要

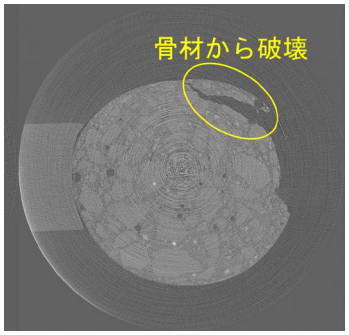


図 2．S/C=2.0 の CT 画像

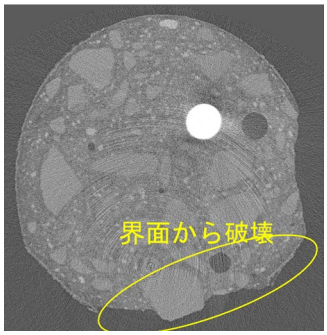


図 3．S/C=1.0 の CT 画像

JO-04(J-19)
2016B1283, 2017A1204, 2017B1403, 2018B1459,2019B1606, 2020A1140, 2019B1606, 2020A1140
BL20B2

X 線 4 次元 CT 法を用いたタイヤゴム材料の破壊過程の観察

住友ゴム工業株式会社　間下亮、岸本浩通

はじめに:　省資源化による持続可能な社会の実現に向け、高強度・耐破壊性の向上は多くのゴム製品に共通して求められている。しかしながら、ゴムの破壊メカニズムは複雑で、完全に解明されたわけではない。ゴム材料の破壊現象の理解が進まない原因の1つに、ゴム材料は多数の添加剤からなる混合物といった非常に複雑な試料であることが挙げられる。今回、タイヤゴム材料の補強剤として用いられているシリカの添加量とゴム材料の破壊過程で生じるボイドとの関係を X 線 4 次元 CT(4D-CT)法で検討した。

実験:　一般的なシリカ充填ゴム材料系にて、シリカ含有量の異なる 5 つの試料 Si(0)～Si(0.25)を準備した。試料名のカッコ内はゴム材料中に含まれるシリカの体積分率を表す。これら試料に対して、伸張過程におけるゴム内部の破壊現象を 4D-CT 法にて観察した。

結果:　伸張過程におけるゴム内部の破壊現象を観察した結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 は、各ひずみにおけるゴム上下中央の断層スライス像を上面とした 3D 画像である。伸張とともにゴム内部に現れる黒い部分は、完全に穴が開いた部分(＝ボイド)で、青～緑色の部分は低密度ゴム部である。Fig. 1 よりシリカの体積分率が 0.15 以下では、ゴム内部に主にボイドが発生していることが分かる。一方、シリカの体積分率が 0.2 以上ではボイドではなく、主にゴムの低密度部が発生する結果が得られた。すなわち、破壊形態に対してシリカ含有量の閾値が存在し、シリカ含有量が閾値以下ではマクロな破壊(＝ボイド)が発生するのに対し、閾値以上ではマクロな破壊に至らず、ゴム密度が低下するに留まることがわかった。またこの閾値と力学物性との間には相関が見られ、且つその相関はパーコレーション理論によって支持されるといった結果も得られている。4D-CT 法による観察結果の詳細、力学物性との関係、理論的解釈については当日示す。

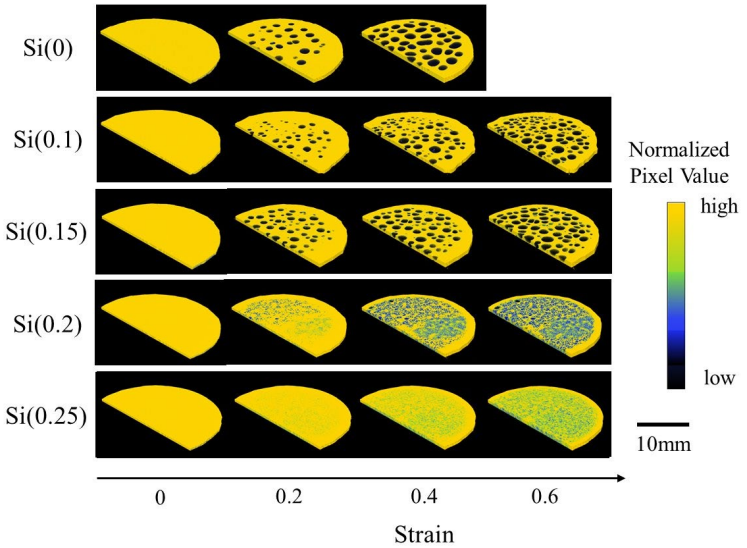


Fig. 1 シリカ含有量の異なる各試料の 3D 断層画像のひずみ依存性

JO-05

2021A1030,2021B1044,2021B1857,2022A1032,2022A1759
BL40XU,BL19B2

シアシックニング現象におけるシリカコロイド溶液の構造変化

住友電工[1], 筑波大数理[2], 高度情報科学技術研究機構[3]
○大久保 総一郎[1], 赤田 圭史[2], 徳田 一弥[1], 山口 浩司[1], 小野木 伯薫[1],
山田 達矢[3], 城野 亮太[3], 手島 正吾[3], 藤田 淳一[2]

はじめに: 静置状態では流動するが、剪断応力をかけると固化する複合材料はダイラタンシー材料、シアシックニング流体として知られており、この現象を応用すると新しい耐衝撃材料への応用、衝撃波吸収材や，機械内部のダンパー等の幅広い応用が見込まれいる。この現象が発現する際の構造変化を解明することで、所望の特性の材料を設計することに貢献でき、特性制御のための機構解明が望まれている。

実 験: Fig. 1 に測定系の概要を示す。サンプルは粒径 8 nm のシリカゾル（スノーテックス ST-S，日産化学）を 0.8 wt%の PEG 水溶液(500 KDa)に分散させた[3]。レオメーター（ONRH-1，大菜技研）に，ポリカーボネート製の X 線透過二重円筒型セルを組み合わせ，粘度と SAXS を同時測定した。得られたスペクトルは円筒の回転方向に対して垂直成分と平行成分に分けてプロットした。BL40XU で SAXS 測定を，SPring-8 BL19B2 で USAXS 測定を行った。

結 果: 本シリカコロイド溶液の粘度測定では、せん断速度 10 s^{-1} 付近でシアシックニングが起こり，粘度が急激に増大した。粘度変化前後のせん断速度で定速回転し SAXS スペクトルを取得，回転速度毎に平行方向で比較した Fig. 2 において、(a)の SAXS スペクトルから，約 0.31 nm^{-1} に特徴的なピークが得られ，約 20 nm 間隔でクラスター構造をとりながら粒子が分散していることがわかる。粘度増大後のせん断速度 18, 32 s^{-1} では、このピークが high-Q 方向へわずかにシフトした。せん断方向の間隔が減少，この方向に圧縮されたと理解できる。せん断応力の印加による一部のクラスターの凝集による粘度増加を示唆している[2]。Fig. 2 (b)の USAXS においても粘度増加に伴い 0.01 nm^{-1} 付近での強度の増加が見らた。このサイズは 600 nm ほどであり，シリカクラスターよりも大規模な floc 構造の形成を示唆した。ポリマーの慣性半径が 50 nm 程度と見積もられるので，ポリマー鎖に吸着したシリカが長周期で緩やかに凝集した構造を作ったと推測される。この領域において異方性が見られ，直交方向に強度の増加が顕著であった。これはポリマー凝集体が流れ方向に整列していることを示唆している。これらの結果は Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Vol 658, 5 February 2023, 130727 にて論文発表済。

謝 辞: 本研究は、防衛装備庁安全保障技術研究推進制度 JPJ004596 の支援を受けて実施しました。放射光実験は SPring-8 BL40XU, BL19B2, の他、九州シンクロトロン光研究センターに設置した住友電工ビームライン BL16, および J-PARC BL15 にて実施しました。施設関係各位に感謝申し上げます。

[1] P. Bonnaud, et al., J. Phys. Chem. B (2021) 125, 25, 6930
[2] Y. Huang, M. Kobayashi, Polymers (2020) 12, 1141
[3] M. Kambayashi, et al., J. Colloid Interface Sci. (2008) 321 294.

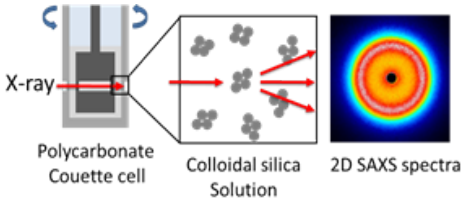


Fig. 1 Schematic of the in situ SAXS setup.

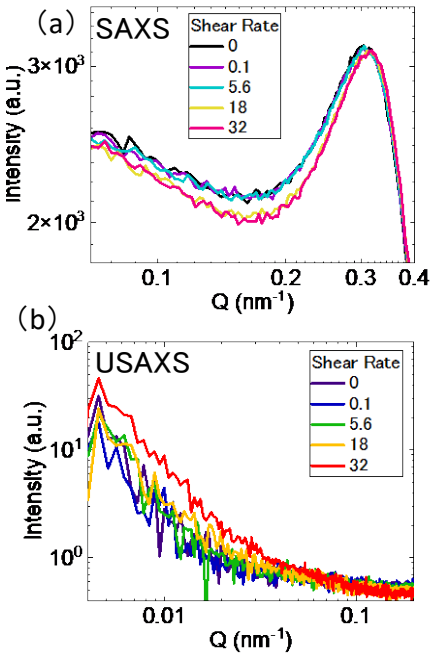


Fig. 2 Rheo-SAXS (a) and USAXS (b) spectra of colloidal silica solution.

JO-06(J-21)

2022B1627
BL46XU

HAXPES Ⅱビームライン BL46XU の現状

公益財団法人 高輝度光科学研究センター　安野 聡, 高木 康多, 保井 晃, Seo Okkyun, 西原 達平

今春、SPring-8 BL46XU では光学系から計測装置に亘る大規模なアップグレードを実施し、大幅な性能の向上を達成した。本ビームラインは SPring-8 では、BL09XU に続く 2 番目の硬 X 線光電子分光(HAXPES)専用ビームライン“HAXPES Ⅱ”として 2023 年 7 月よりユーザー利用が再開された。今回実施したアップグレードの特徴を以下に示す。

1. 2 つの異なる特徴を持つ HAXPES 装置の配置：上流の実験ハッチ1(EH1)には自動測定に特化したハイスループット HAXPES 装置、下流の EH2 にはガス雰囲気下での測定が可能な大気圧 HAXPES 装置を整備した。特に大気圧 HAXPES 装置は国内初の供用利用であり、ガス・湿潤雰囲気下の測定に対応し、固気・固液界面反応など幅広い利用が見込まれる。
2. 2 種類のダブルチャンネルカット結晶分光器の導入：従来は励起エネルギーが 6, 8, 10 keV に限定されていた HAXPES 計測において、定位置出射化により励起エネルギーの選択性が大幅に拡大した。また、2 種類の分光器を使い分け、分析目的に応じて最適な励起 X 線条件(分解能、フラックス)を選択することで効率的な実験が可能になった。
3. Wolter 集光ミラーの導入：高フラックスかつ安定性の高い X 線の利用が可能となった。

BL46XU と BL09XU における計4台の HAXPES 装置を使い分けることで、SPring-8 全体で幅広い測定対象や分析に対応できる。今後、一層の成果創出やユーザーの利便性向上に繋がるものと考えている。本報告では、コミッショニングで得られたビームラインスペックを紹介するとともに、最新の測定結果や将来計画について紹介する。

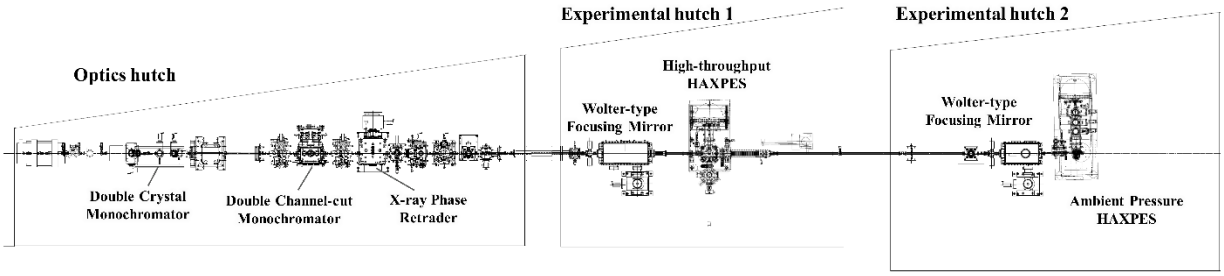


Fig. 1: Beamline layout of BL46XU in SPring-8.

第20回 SPring-8 産業利用報告会

第14回 豊田ビームライン研究発表会

豊田中央研究所 発表予稿集

日 時

口頭発表 ： 2023年 9月 8日（金）14:30 － 15:10

ポスター発表 ： 2023年 9月 8日（金）9:30 - 10:25 / 10:30 - 11:25

場 所

口頭発表 ：神戸国際会議場 1階 メインホール

ポスター発表 ：神戸国際会議場 1階 ロビー（ホワイエ）および地下フロア

豊田中央研究所 発表内容

口頭発表 ： 9 月 8 日 (金) 14 : 30 － 15 : 10　神戸国際会議場 1 階 メインホール

TO-1　迅速な CO_2 回収反応を可能にする酵素模倣多核亜鉛錯体の状態解析
〇村瀬 雅和、前川 佳史、大橋 雅卓、後藤 康友、坂本 直柔、野中 敬正、宇山 健、荒井 健男

TO-2　ディープラーニングによる放射光ラミノグラフィ像の画質向上技術
〇伊勢川 和久、上山 道明、木村 英彦

ポスター発表 ： 9 月 8 日 (金) 9 : 30 － 10 : 25 / 10 : 30 － 11 : 25
神戸国際会議場 1 階ロビー(ホワイエ)および地下フロア

P22/T-01　排気浄化三元触媒用酸素貯蔵材の酸素放出挙動 XAFS 解析
〇森川 彰、山本 敏生、西村 友作、岩崎 正興、鎌田 雅也、三浦 真秀

P20/T-02　ハイスループット実験とマテリアルズインフォマティクスを利用した
リチウムイオン電池正極材 $LiMn_2O_4$ 用添加元素の高速探索
〇田島 伸、梅原 密太郎、武市 憲典

P13/T-03　中性子と放射光を併用した燃料電池内部の液水可視化
〇吉宗 航、樋口 雄紀、加藤 晃彦、日比 章五、山口 聡、野崎 洋、加藤 悟、松本 吉弘、林田 洋寿、篠原 武尚

P21/T-04　リチウムイオン電池正極の X 線ラマン散乱分光
〇野中 敬正、馬原 優治、向 和彦

P24/T-05　燃料電池膜電極接合体の過渡分布解析
〇北野 直紀、柴田 昌男、山口 聡、加藤 悟、加藤 晃彦、鈴木 孝尚、篠崎 数馬

P30/T-06　樹脂金属直接接合界面の樹脂結晶構造解析
〇米山 弘亮、 岸田 佳大、 天野 久美、 山口 聡、 梅本 和彦

P36/T-07　走査型 3DXRD 法による電子基板はんだ接合部の非破壊結晶方位解析
〇岸田 佳大、瀬戸山 大吾、野崎 洋、木村 英彦、荒尾 修

TO-1

2021B7038, 2022A7038, 2022B7038
BL33XU

迅速な CO_2 回収反応を可能にする酵素模倣多核亜鉛錯体の状態解析

(株)豊田中央研究所　村瀬 雅和、前川 佳史、大橋 雅卓、後藤 康友、坂本 直柔、野中 敬正、宇山 健、荒井 健男

はじめに: CO_2 分離回収技術は、大気中における CO_2 濃度の低減に貢献する有用な技術群の一つとして、世界的に研究が進められている。中でも CO_2 回収を担う物質や材料に関しては、直接的に CO_2 回収系の性能に影響を与えるため、研究開発対象として特に注目を集めている。我々は、この CO_2 回収物質の研究に着手するにあたり、自然界にて CO_2 の固定反応を触媒する炭酸脱水酵素(CA)の反応機構に着目した。反応中心に亜鉛を有する CA 系では、CO_2 は亜鉛に配位した水分子と常温常圧下で速やかに反応し炭酸イオンへと変換される(**図1**)。この反応は可逆的であり、炭酸イオンを CO_2 に変換し放出する反応もまた触媒する。この理想的な CO_2 回収系に着想を得て、我々は三核亜鉛 Cryptate 錯体(Zn_3**L**)を合成した(**図2**)[1]。配位子の特徴的な立体構造により、亜鉛に対する溶媒分子などの配位を制限し、水分子の活性化(**図1A**)に必要な亜鉛の Lewis 酸性が保持されると期待した。本発表では、本錯体の CO_2 固定特性を示すとともに、反応時における錯体構造の様子を、広域 X 線吸収微細構造(Extended X-ray absorption fine structure; EXAFS)のスペクトル変化をもとに考察した結果を報告する。

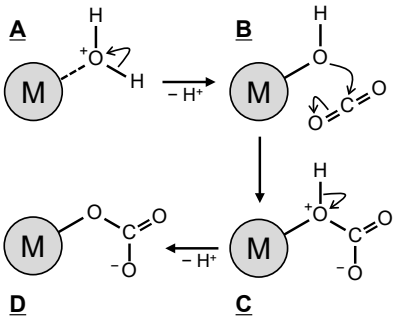


図1　金属錯体による CO_2 の炭酸化

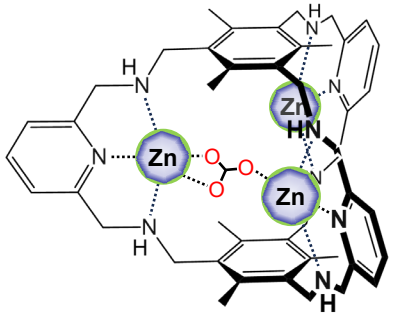


図2　炭酸イオンを固定した状態の三核亜鉛 Cryptate 錯体 (Zn_3**L**-CO_3)

実験: Zn_3**L** を含むメタノールとアセトニトリルとの混合溶液の入った試験管に、CO_2 を注入し密閉・静置した後、試験管内気相中の CO_2 濃度をガスクロマトグラフィー(GC)によって測定し、その濃度の低下量から Zn_3**L** の CO_2 固定速度を評価した。*Operando* EXAFS スペクトルの測定は Zn_3**L** 溶液に対し透過法にて行った。入射 X 線はチャネルカットした Si(111)結晶による分光と、Rh コーティングされたミラーによって単色化した。ビームサイズは幅 3.0 mm×高さ 0.5 mm となるようにスリットを調整し、X 線強度は X 線入射方向に対して入射前後に配置したイオンチャンバで計測した。Zn_3**L** 溶液に対する CO_2 フロー開始から 5 秒間隔でスペクトルを取得し、そのスペクトル変化の推移をモニターした。

結果: Zn_3**L** 溶液の入った試験管内の CO_2 は、反応開始から 10 分で濃度 2.9 vol%から 0.58 vol%に至るまで固定され、60 分経過時点では 0.04 vol%に達した。Zn_3**L** 溶液の CO_2 固定速度は、同じ濃度条件のもと一般的な CO_2 吸収剤である水酸化カリウム水溶液と比較しても速く、CO_2 固定物質として有望であることが示された。CO_2 フロー時における Zn_3**L** 溶液の *operando* EXAFS スペクトルから、炭酸配位錯体(Zn_3**L**-CO_3)の形成を示唆する変化が観測された(**図3**)。ホワイトラインの上昇は、系中の主な化学種が Zn_3**L**-CO_3 となり、Zn 周辺構造の安定化を示している。加えて、得られたスペクトル形状は、Zn_3**L**-CO_3 の結晶構造から算出したスペクトル(破線;**図3**)とよい一致を示しており、Zn_3**L**-CO_3 の形成を指し示している。

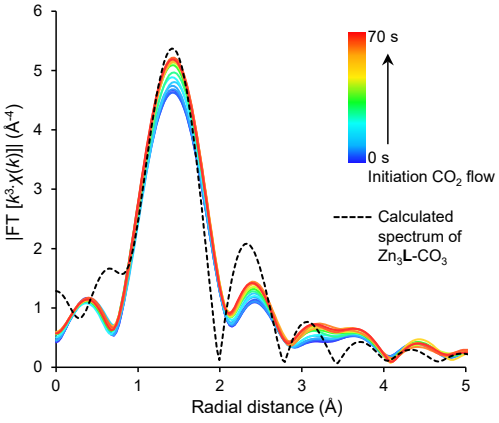


図3　CO_2 固定時における Zn_3**L** 溶液から得た *operando* k^3-weighted Zn K-edge EXAFS スペクトルの変化

本発表では、Zn_3**L** の CO_2 固定特性に加えて、CO_2 放出特性及び固定と放出における可逆性(サイクル特性)についても併せて報告する。

参考文献 [1] M. Murase *et al.*, *ChemSusChem* **2023**, e202300679.

TO-2

2022B7012, 2021B7012
BL33XU

ディープラーニングによる放射光ラミノグラフィ像の画質向上技術

(株)豊田中央研究所　伊勢川和久、上山道明、木村英彦

はじめに　：パワーモジュールや電池など電動化部品の信頼性向上のため、非破壊のミクロ内部可視化法が求められている。X 線 CT は代表的な非破壊内部可視化法であるが、試料長手方向に X 線が十分に透過しにくい板状部品の計測は困難であった。これまで、BL33XU において、放射光 X 線を板状部品に対して斜め透過させる Computed Laminography 法(傾斜 CT。以下ラミノグラフィ)を構築し、ミクロな可視化を実現してきた。一方で、ラミノグラフィは、X 線を斜入射したことによる透過像の情報の欠落が原因で、3 次元再構成像の高さ方向に虚像が発生する。この虚像を除去するために、トータルバリエーション正則化法[1]やディープラーニングを用いた方法[2～4]が提案されているが十分とは言えない。本発表では、考案したディープラーニングモデルにシミュレーションデータを学習させた汎用的なラミノグラフィ虚像除去 AI (Artificial Intelligence：人工知能)の開発と実測定データへの適用について報告する。

実験　：実装部品や電池を模した 3D シミュレーションデータとそのラミノグラフィ像を作成し、ディープラーニングモデルにラミノグラフィの虚像を除去する学習をさせ、虚像除去 AI を作成した。BL33XU で撮像したデバイス接合材料や多孔質チタンなどのラミノグラフィ像に虚像除去 AI を適用し、性能評価を行った。

結果　：図 1(a)に、実装部品の高温接合材料である Cu ナノ粒子合金接合層のラミノグラフィ像を示した。ラミノグラフィの虚像により、接合層とその上下にある基材、半導体素子との界面が判別しにくいことがわかる。このデータに虚像除去 AI を適用した結果が図 1(b)であり、界面および層内の微視構造を明瞭化することができた。図 1(c)および(d)は(a)および(b)の二値化像であり、ラミノグラフィ像のままでは接合層の抽出が難しいが、AI 処理によって高精度に抽出できており、ラミノグラフィ像縦断面における高さ方向の解像度が顕著に向上したことがわかる。今後、様々な試料に本手法を適用し、これまで困難だった内部構造を可視化することで、電動化部品の研究・開発の加速が期待される。

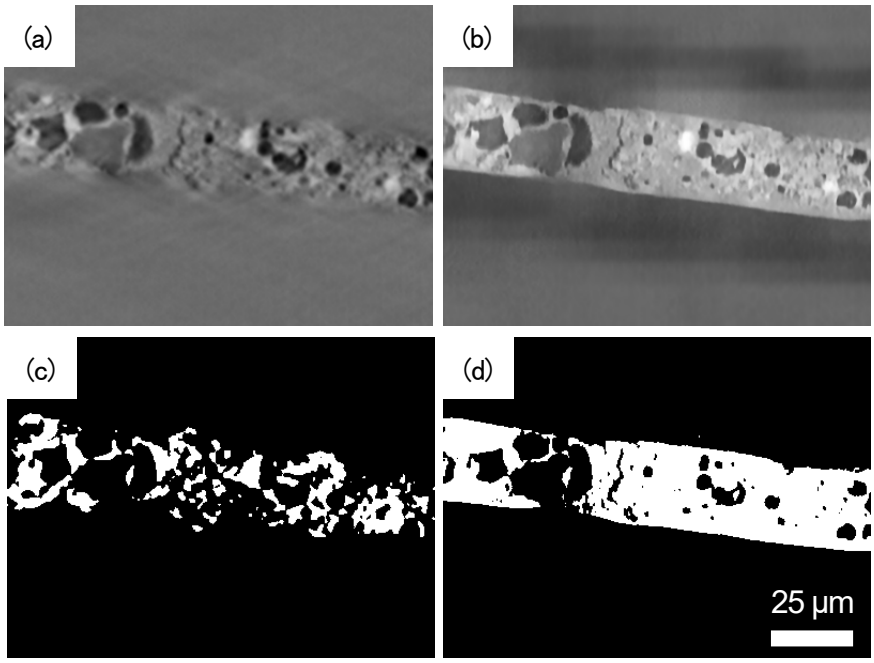


図 1.　実装部品内の Cu ナノ粒子合金接合層のラミノグラフィ像と AI 処理像の比較：(a) ラミノグラフィの垂直断面像、(b) AI による(a)の虚像除去像、(c)、(d) それぞれの二値化像.

[1] Y. Liu, et al., NDT E Int. **133**, 102755 (2023). [2] 上山道明, 第16回 SPring-8 産業利用報告会 (2019). [3] A.-K. Schnurr, et al., Z. Med. Phys. **29**(2), 150 (2019). [4] I. Kang, et al., Optica, accepted (2023).

P22/T-01

2022A7001,2022B7001
BL33XU

排気浄化三元触媒用酸素貯蔵材の酸素放出挙動 XAFS 解析

(株)豊田中央研究所　森川 彰、山本敏生、西村友作、岩崎正興、トヨタ自動車(株)　鎌田 雅也、三浦 真秀

はじめに:　自動車用三元触媒の必須成分である CeO_2-ZrO_2(CZ)酸素貯蔵材は、排気中の酸素を吸蔵・放出して三元触媒が効率よく動作する雰囲気を維持する酸素貯蔵能(OSC:Oxygen Storage Capacity)を持つ。Ce カチオンと Zr カチオンが規則配列したパイロクロア型 CZ(pCP)はほぼ理論限界の OSC を発現するが、3～5 μm の大きな結晶子からなる粉末であり、結晶子内部の酸素が放出される際、結晶子中を移動する必要があるため、酸素放出速度が遅い。我々は、結晶子中の酸素移動を容易にして酸素放出速度を向上するため、pCP 結晶格子中の Zr^{4+}(イオン半径 0.84 Å)の一部をイオン半径が同等で価数の低い Sc^{3+}(イオン半径 0.87 Å)で置換した Sc-pCP を創製した。本発表では、Sc-pCP と pCP の酸素放出挙動を比較するため、Ce_K 吸収端の Operando-XAFS 測定を行い、Ce^{4+}から Ce^{3+}への還元速度定数kを求めた。

実験:　Operando-XAFS 測定は、豊田ビームライン(BL33XU)にて、下記の条件で実施した。

＜試料＞比表面積の異なる原子比 Ce/Zr/Sc＝50/47.5/2.5 の Sc-pCP と原子比 Ce/Zr＝50/50 の pCP を調製した。これらの試料を大気中で 1100 ℃で 5 時間熱処理し、これらに 1 wt%の Pt を担持した後、直径 10 mm、厚さ 0.1 mm の成型ディスクを得た。

＜測定条件＞石英製反応セル(図 1a)に試料ディスクを設置し、CO(2 %)/He と O_2(1 %)/He を 60 秒毎に切り替える雰囲気下で 600 ℃まで加熱し、360 秒保持して前処理とした。次に O_2(3 %)/He に切り替えて 350 ℃まで降温し、300 秒保持した後 CO(6 %)/He に切り替え、190 秒間の Ce_K 吸収端(40,442 eV)近傍の透過 XAFS スペクトルを時間分解能 0.2 秒で測定した(図 1b)。

＜Ce 還元速度定数 k 算出＞Ce 還元速度は酸素貯蔵材結晶子内の OSC に寄与する酸素の濃度、すなわち Ce^{4+}の濃度に比例すると考えられる。上記で得られた透過 XAFS スペクトルを Ce^{4+}、Ce^{3+}の参照試料である CeO_2、$Ce_2(CO_3)_3$ の吸収端エネルギーを用いて Ce^{4+}濃度へ変換し、その経時変化の傾きから Ce 還元速度定数 k を算出した(図 1c)。

結果:　図 2a は耐熱試験前試料の Ce 還元速度定数 k と比表面積の関係を示す。Sc-pCP とpCP は、共に比表面積の増加に伴って Ce 還元速度定数 k が増加した。Sc-pCP の Ce 還元速度定数 k は、比表面積の大きい pCP と比較して、1.45 倍であった(図 2a 赤破線)。耐熱試験後では(図 2b)、Ce 還元速度は低下するものの、Sc-pCP の Ce 還元速度定数 k は pCP の 1.42 倍であった。よって、pCP 結晶格子中の Zr^{4+}の一部を Sc^{3+}で置換することで、比表面積増加とは異なる効果により Ce 還元速度が向上すること、およびその効果は耐熱試験後でも維持されることが明らかになった。

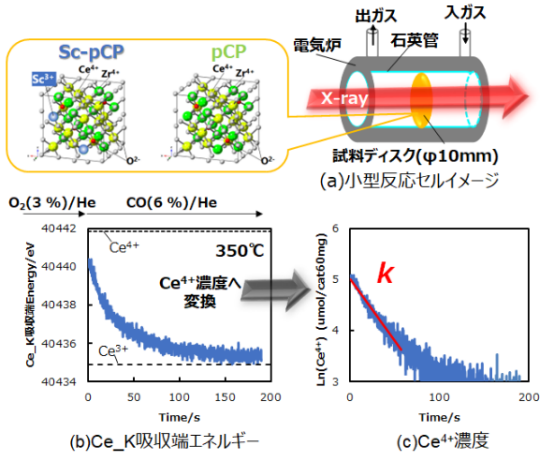


図 1　(a)小型反応セルと、Sc-pCP の(b)Ce_K 吸収端エネルギー経時変化、および(c)Ce^{4+}濃度経時変化

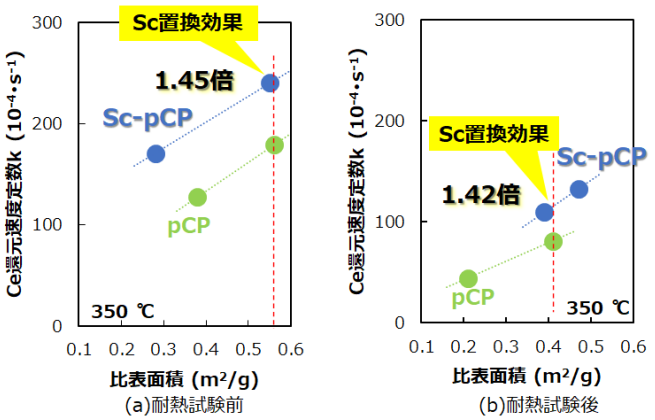


図 2　(a)耐熱試験前と、(b)耐熱試験後の比表面積と Ce 還元速度定数 k の関係

P20/T-02

2021A7030
BL33XU

ハイスループット実験とマテリアルズインフォマティクスを利用したリチウムイオン電池正極材 $LiMn_2O_4$ 用添加元素の高速探索

(株)豊田中央研究所　田島伸、梅原密太郎、武市憲典

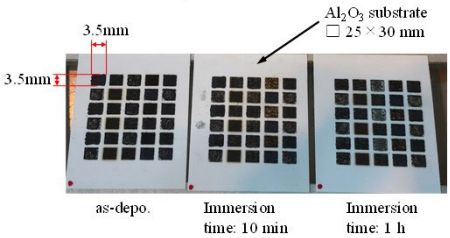
はじめに:　マテリアルズインフォマティクス(MI)による材料研究には、ビッグデータが必要であるが、そのデータの収集が課題の一つである。例えば、文献から収集した材料のデータでは、プロセス条件が不明など、均質性が保証されていない。そこで、我々は、ハイスループット実験により必要なデータを自ら作成し、そのデータを利用した MI による材料開発方法の確立を検討している。この場合、同じ装置や同じ研究者が作成したデータであるため、得られたデータの均質性が保証される、という利点がある。今回は、リチウムイオン電池用正極材料の $LiMn_2O_4$ の特性を改良できる添加元素の探索を行った。今回の研究の概要を図1に示す。

実験:　Mn などの金属塩を溶解したインクを原料として、インクジェット法で、添加元素が入った $LiMn_2O_4$ [1] 薄膜材料ライブラリを作製した。その薄膜を塩酸に浸漬することで、Li^+イオンの化学的脱離を行った。SPring-8 で、そのライブラリの結晶構造、組成、Mn イオンの価数をハイスループット測定した。得られたデータの MI により、$LiMn_2O_4$ の適切な添加元素を探索し、その材料を実際に合成して、電気化学的セルを組立て、その特性を評価した。

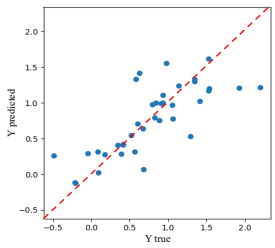
結果:　図 1(a)にインクジェット装置により作製した材料ライブラリ(基板:アルミナ)を示す。このライブラリを、1M の塩酸に 1 時間浸漬して、Li^+イオンを化学的に脱離し、充電(Li^+イオン脱離)状態を模式的に作製した[2]。電池材料の場合、電池評価セルにより電池特性を評価するが、この実験は手間がかかり、ビッグデータ作成のボトルネックとなっていた。この化学的脱離法により、電池評価セル作製実験を省略できると考えた。その材料ライブラリを解析して(図 1(b))、得られたデータで MI を行い(図 1(c))、適切な添加元素を探索した。その添加元素を含む材料を合成して、その電池特性を評価した結果の一つが、図1(d)の $LiMn_{1.6}Ni_{0.2}Pd_{0.1}W_{0.1}O_4$ である。$LiMn_2O_4$ より充放電電位が高く、電流容量が大きくなることがわかり、本コンセプトの有用性が証明された。

[1] Zhong, Q. et al., J. Electrochem. Soc. 1997; 144: 205-213.、[2] Endres, P. et al., J. Power Sources. 1997; 69: 145-156

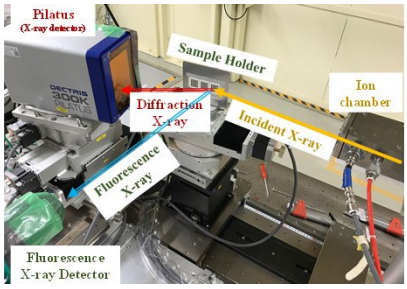
(a) $Li(Mn_{0.7}Ni_xA_yB_z)_2O_{4\pm\delta}$材料ライブラリの作製



(c) 得られたデータのMIによる材料探索



(b) SPring-8を利用したハイスループット解析実験



(d) 探索された材料の合成と評価

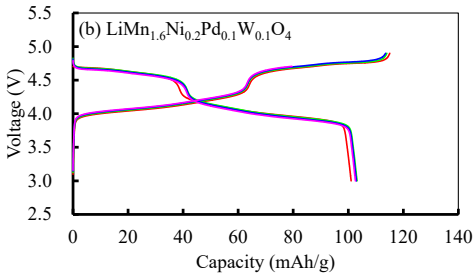


図 1　本研究全体の概要。(a) インクジェット装置により作製した $Li(Mn_{0.7}Ni_xA_yB_z)_2O_{4\pm\delta}$ 材料ライブラリ、(b) SPring-8 を利用したハイスループット評価装置、(c) 得られたデータを利用した機械学習(MI)による材料探索、(d) MI で予測された $LiMn_{1.6}Ni_{0.2}Pd_{0.1}W_{0.1}O_4$ の充放電特性。

P13/T-03

2022A7032
BL33XU

中性子と放射光を併用した燃料電池内部の液水可視化

(株)豊田中央研究所　吉宗航、樋口雄紀、加藤晃彦、日比章五、山口聡、野崎洋、加藤悟
(CROSS)　松本吉弘、林田洋寿、(JAEA)　篠原武尚

はじめに:

固体高分子形燃料電池(FC)のさらなる高出力化において、発電により生成した水を効率的に排出することが重要である。近年、放射光を利用した小セル FC 内部のガス拡散層(GDL)及び流路における液水分布評価技術、中性子を利用したフルサイズ FC 内部の液水分布評価技術の構築を進めている[1]。

実験方法:

中性子ラジオグラフィー測定にはフルサイズ FC を使用し、放射光 X 線ラジオグラフィー測定には三本流路セパレータで構成される小セル FC を使用した。このとき、フルサイズ FC では、セル温度を 60 ℃で保持し、400 A で発電したときの液水量を評価した。液水量を比較するため、小セル FC では、フルサイズ FC と可能な限り条件を揃えて発電したときの液水量を評価した。放射光 X 線ラジオグラフィー測定では、フルサイズ FC の環境を模擬するため、相対湿度(RH)を変えて液水量を評価した。

結果:

フルサイズ FC の発電において、定常状態での液水分布を図 1a に示す。ガス流路上(x = 0–10 mm) 、FC 上部(Position 1)、FC 下部(Position 4)で不均一な液水分布が観察された(図 1a)。中性子で評価した平均液水量はおおよそ 2 mg/cm^2 となった。放射光 X 線ラジオグラフィー測定により評価したカソードを 120%RH まで加湿した小セル FC 内の液水分布を図 1b に示す。ガス拡散層内部や流路壁面に液水が滞留していることがわかる。中性子測定結果との比較のため、X 線経路長に対する水厚を中性子経路長に対応する液水量へ変換したところ、平均液水量は 2 – 3 mg/cm^2 となり、中性子で評価した平均液水量とおおよそ一致した。フルサイズ FC で発電して生じる液水量は小セル FC で再現可能であり、小セル FC を用いた放射光ラジオグラフィー測定によるガス拡散層及び流路解析は合理的であることを確認できた。当日は、各実験における測定手法・測定結果に関する詳細について報告し、中性子・放射光実験の比較及び考察を行う。

参考文献:

[1] W. Yoshimune et al, ACS Energy Lett. 8 (2023) 3485.

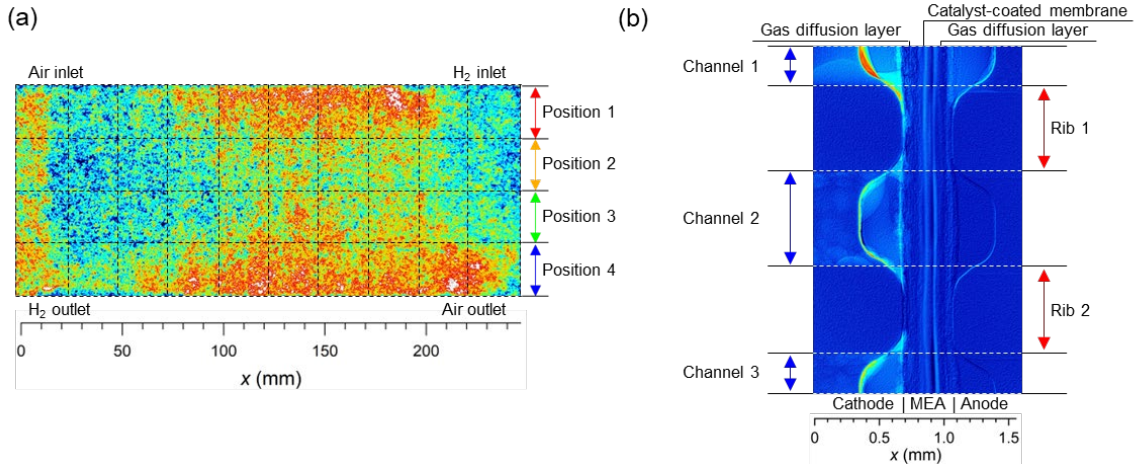


図 1. (a) フルサイズ FC と(b) 小セル FC の液水分布。液水量が多いほど赤く、液水量が少ないほど青く表示されている。

P21/T-04

2022A7008, 2022B7008
BL33XU

リチウムイオン電池正極の X 線ラマン散乱分光

(株)豊田中央研究所　野中 敬正、馬原 優治、向 和彦

はじめに: X 線ラマン散乱分光(X-ray Raman scattering: XRS)は、透過能の高い硬 X 線をプローブとして軟 X 線吸収分光と同等の情報を得ることができる手法である。同手法を用いれば、軟 X 線吸収分光では一般的に困難である軽元素の非破壊・その場解析を容易に実現できる。我々はこれまでに、Li イオン電池黒鉛負極のその場 XRS 測定手法を開発し、電池動作中の黒鉛負極の電子状態評価が可能であることを明らかにした[1]。また、その場 O K 吸収端 XRS 測定とその場 Mn K 吸収端 XAS 測定を相補的に活用し、$Li[Li_{0.15}Mn_{1.85}]O_4$ 正極材料の反応機構を解明した[2]。

現在、ホウ素含有 Mn 系正極活物質(LMBO)の高容量・長寿命の要因を探るべく、ホウ素、酸素、Mn のその場XRS 解析を計画している。しかし、これらの XRS 測定が可能であるかは自明ではなく、特にホウ素の含有量は約 1.3 重量%と微量であるため、測定が困難であると予想された。そこで本研究では、同正極活物質を用いた合材正極のホウ素、酸素、Mn の XRS 測定が可能であるか検討した。

実 験: 【試料】LMBO($Li_{0.96}Mn_{0.91}B_{0.11}O_2$)正極活物質と導電助剤、バインダーを混合しペレット化した合材正極を試料とした。比較試料として、原料である $Li_2B_4O_7$ 粉末も測定に供した。

【測定】散乱角 45 度の XRS 測定セットアップを構築し、以下の測定条件下で X 線非弾性散乱スペクトルを取得した。
分光 X 線エネルギー:9.723 keV、入射角:5 度、測定時間:B K 吸収端…40 分、O K 吸収端…約 11 分、Mn L 吸収端…約 8 分。Mn の蛍光 X 線によるバックグラウンドを低減するため、検出器 PILATUS の検出下限エネルギーを 8.5 keV に設定した。

結 果: 得られた LMBO 正極および $Li_2B_4O_7$ の X 線非弾性散乱スペクトルを図 1 に、同スペクトルから抽出した各吸収端の XRS スペクトルを図 2 に示す。今回比較的短い測定時間であったにも関わらず、LMBO 正極について、ホウ素、酸素、Mn の化学状態判別に必要な精度(S/N 比、S/B 比)を有するスペクトルが得られることがわかった。

当日は、上記研究の詳細とともに、三元系正極活物質($LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$)中の酸素および遷移金属の XRS 測定結果についても報告する。

参考文献: [1] T. Nonaka et al.: J. Power Sources 419 (2019) 202-207.
[2] K. Mukai et al.: Chemical Communications 56 (2020) 1701-1704.

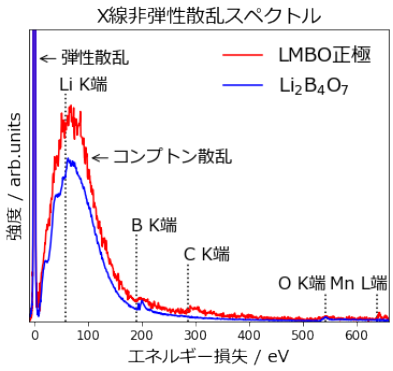


図 1　LMBO 正極および $Li_2B_4O_7$ の X 線非弾性散乱スペクトル

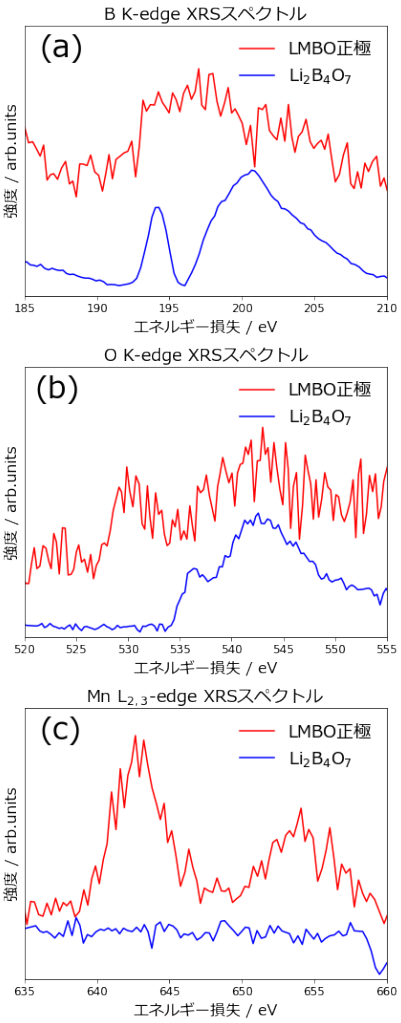


図 2　LMBO 正極および $Li_2B_4O_7$ の XRS スペクトル、(a) B K 吸収端、(b) O K 吸収端、(c) Mn L 吸収端

P14/T-05

2022A7040
BL33XU

燃料電池膜電極接合体の過渡分布解析

(株)豊田中央研究所　北野直紀、柴田昌男、山口聡、加藤悟、加藤晃彦、鈴木孝尚、篠崎数馬

はじめに:　固体高分子形燃料電池用電解質膜の化学耐久性向上には、セリウム(Ce)の添加が有効である[1]。Ce は燃料電池運転環境下では、Ce^{3+}などのカチオンとして電解質のスルホン酸基の H^+と置換し膜電極接合体(MEA)中に分布している。Ce^{3+}の発電特性や膜寿命への影響を予測するには、Ce^{3+}が、膜電極接合体(MEA)中にどのように分布しているかを把握する必要がある。今回、二次元 XAFS(X-ray absorption fine structure)法を用いて、MEA 中での Ce^{3+}の分布観察を検討したので報告する。

実験:　・サンプル及び実験条件　スルホン酸基の H^+(1 価換算)の 12%を Ce^{3+}(3 価換算)と置換した電解質膜(Chemours N115、厚み 127μm)と電極(触媒　田中貴金属 TEC10V30E、アイオノマ Chemours　Nafion、I/C=0.75　0.2 mg$_{Pt}$/cm^2)とを 140℃、60 kg f/cm^{2}の条件でホットプレスして複合化して、MEA を作製した。この MEA をガス拡散層(SGL　29BC、厚み　235μm)とカーボン製流路兼集電体とで挟んだセル(図 1)を用いて、評価した。セル温度 80℃で両極に 30% RH(relative humidity)の H_2ガスを 200 ml/min で供給したのちに、以下に示す(a)の RH 条件で 30 分保持後、(b)の RH 条件で 30 分保持した。この間の Ce の膜厚方向での分布の変化を下記計測条件で観察した。(a)一方の極に 30% RH の H_2ガス、もう一方の極に 60% RH の H_2ガス(膜厚方向に湿度差あり)、(b)両側に 30% RH の H_2ガス(膜厚方向に湿度差なし)

・計測条件　計測は BL33XU(豊田ビームライン)で、Ce K 吸収端(40.35 keV)を用いる二次元 XAFS 法で行った。X 線が MEA に平行に入射するように配置し、Ce K 吸収端付近で X 線エネルギーを掃引しながら、透過像を X 線カメラで撮影した。ピクセルサイズは 1.3μm 角とし、10 秒毎に二次元 XAFS 計測を行った。サンプルによる X 線の屈折の影響を極力小さくするため、サンプルと X 線カメラの距離は約 2 mmまで接近させた。得られたセル断面の X 線吸収像の Ce K 吸収端前後の吸収率の差を Ce 濃度に変換し、各時間における MEA 中の断面方向の Ce の濃度(置換率)分布を観察した。

結果:　MEA の膜厚方向の各時間での Ce 置換率分布を図 2 に示す。両極に湿度差を与える前(図 2(a)の 0 分)では、Ce が膜厚方向にほぼ均一に分布している。この状態に湿度差を与えると、時間経過とともに低湿度側の Ce 置換率が高くなった(図 2(a)の 2 分以降)。これは、湿度勾配により移動する水とともに Ce イオンが低湿側へと移動するためである。その後湿度差を無くすと(図 2(b))、膜厚方向の Ce 置換率が徐々に均一になっていった。これは、濃度勾配によって、Ce が均一に分布する向きに移動するためである。これらの結果から、本手法が燃料電池の運転過渡に生じる湿度勾配などによる Ce 移動現象の把握に有効であることが示された。

参考文献:　[1] F.D. Coms et al 2008 ECS Trans. 16 1735

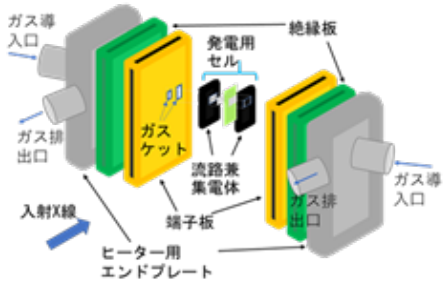


図 1　測定に用いたセルの構成

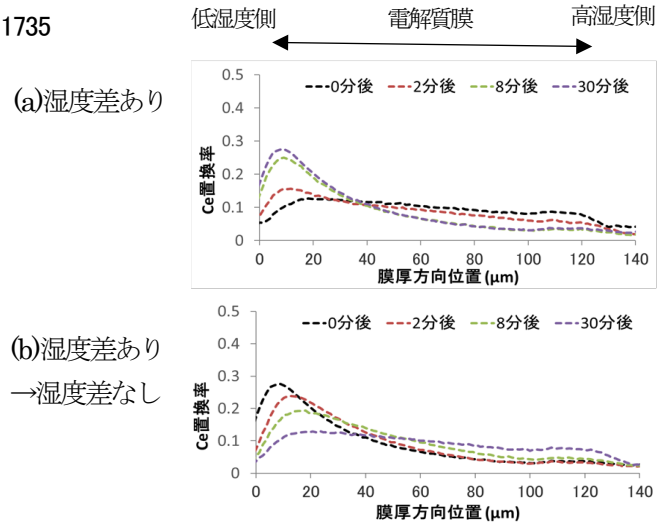


図 2 各時間での MEA の膜厚方向の Ce の置換率分布

P30/T-06

2022A7042
BL33XU

樹脂金属直接接合界面の樹脂結晶構造解析

(株)豊田中央研究所　米山 弘亮, 岸田 佳大, 天野 久美, 山口 聡, 梅本 和彦

【はじめに】

車体の軽量･高機能化を目指し、異種材料である樹脂/金属の接合技術創出を行っている。異種材料の接合は、部品や製品の要求性能を必要な部位だけに最適配置することができるため、要求特性を満足したまま部品を軽量化できると考えられる。異種材料の接合方法として、我々はこれまで軽量材料であるアルミニウム(Al)に表面処理を施したものを金型にインサートし、そこへ樹脂を射出成形する直接接合技術を提案している。本研究では、接合界面における強度発現メカニズムを解明することを目的として、射出成形時の金型温度の異なる条件で作製したポリアミド6(PA6)/Al 直接接合体について、高強度を発現する接合界面状態とその強度発現メカニズムについて議論する。

【方法】

測定試料として、射出成形により、成形時の金型温度の異なる(80℃、120℃, 160℃)3 種類の 1mm 厚突合せ形状接合試験片を作製した。各試験片の接合界面の PA6 結晶状態を分析するため、SPring-8 BL33XU において、広角 X 線散乱(WAXS)測定を行った(図 1)。入射 X 線は BL33XU に設置されているマイクロビーム形成装置を用いて約 1 μm サイズに集光した X 線を用いた。入射 X 線エネルギーは 29 keV(波長 0.43 Å)とした。ピクセルアレイ検出器 PILATUS を用いて、露光時間は 1 秒、スキャンピッチは 0.5 μm とした。各接合体の接合界面近傍をマイクロビーム X 線によりラインスキャンを行い、得られたデバイリングを任意の角度で切り出すことで WAXS スペクトルを取得した。

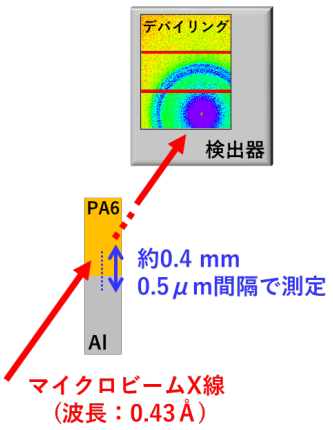


図 1. WAXS 測定装置構成

【結果】

図 2 に各接合試験片の母材である PA6 引っ張り強さ(青)と接合強度(赤)を示す。金型温度が高くなっても母材強度はあまり変化しないが、接合強度は高くなることが分かった。最も高い接合強度を示した金型温度 160℃接合体の WAXS スペクトルを図 3 に示す。PA6 は主にα晶、γ晶の 2 種類の結晶多形が存在することが知られている。金型温度 160℃の接合界面近傍(図 3 赤)では、バルク(図 3 青)と比較してγ晶のピークが先鋭化していることが確認された。以上より、本研究で用いた接合体の界面ではバルクと比べて特異的な PA6 結晶構造を形成しており、それらが接合強度に影響を及ぼしている可能性が示唆された。

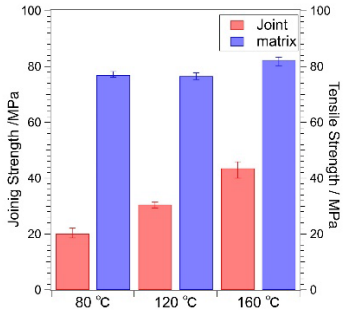


図 2. 各接合体の母材強度(青)と接合強度(赤)

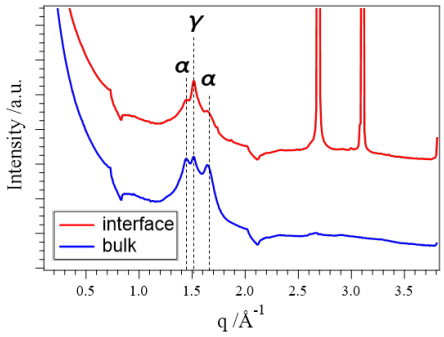


図 3. 金型温度 160℃接合体の界面(赤)、バルク(青)における WAXS スペクトル

P36/T-07

2022B7044
BL33XU

走査型 3DXRD 法による電子基板はんだ接合部の非破壊結晶方位解析

(株)豊田中央研究所　岸田 佳大、瀬戸山 大吾、野崎 洋、木村 英彦
(株)デンソー　荒尾修

はじめに: カーボンニュートラル社会の実現に向けた自動車の電動化に伴い、車載用電子機器の高信頼化がいっそう重要になっている。電子機器の心臓部である電子基板においては、IC チップとプリント基板(PCB)をボールグリッドアレイ(BGA)はんだにより高密度実装した構造が主流である。極度に過酷な使用環境下では、はんだ接合部にき裂等が発生する可能性があるため、はんだの劣化と相関がある結晶方位の変化を実測することが有用である。従来、はんだ接合部の結晶方位解析には電子線後方散乱回折法(EBSD)が多用されているが、EBSD 法では計測試料を破断分離して断面を計測する必要があるため、劣化の過程を追跡して計測できない問題があった。そこで本研究では、電子基板を対象とした走査型 3DXRD 法を構築し、はんだ接合部の劣化過程における結晶方位の変化を非破壊で追跡計測する技術開発を進めている。本報告では、フルサイズの電子基板の計測を可能にして、はんだ接合部の初期結晶方位を非破壊計測した結果について報告する。

実験: SPring-8, BL33XU に設置した走査型 3DXRD 装置を用いた。図 1(a)は電子基板の計測位置の模式図であり、全体のサイズは約 120 × 160 mm のフルサイズ基板である。球状のはんだ接合部(はんだボール)の中心を通る一断面の結晶方位を非破壊計測した。入射ビームのエネルギーは 69 keV、ビームサイズはスリットにより 20 × 20 μm に成形した。試料ステージの面内回転軸上に計測対象のはんだボールが配置されるよう位置を合わせ、電子基板を回転しながら透過 XRD 計測を行った。得られた回折斑点のデータセットを用い、オープンソースとして公開されているピークサーチ・指数付けプログラムを内包した独自計算プログラムにより結晶方位解析を行った。

結果: 図 1(b)に結晶方位解析結果を示す。図中には桃色、橙色、青色で示された方位の異なる 3 つの粒子が存在することが示唆された。はんだボールの断面全域を狙って計測したが、得られた結晶方位マップは図の下、左右がスキャン範囲から外れた。今後、計測位置精度を向上するための調整技術の確立が課題である。また、本報告では初期状態についての計測結果を示したが、今後、冷熱サイクル試験を行い、同一基板、同一箇所を追跡的に計測することで、はんだボールの劣化メカニズム解明と高信頼化につなげる予定である。

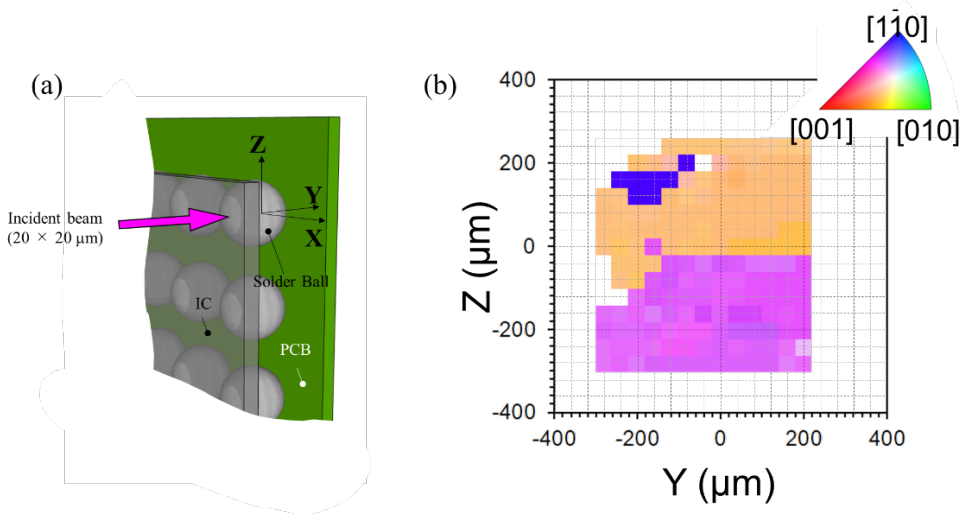


図 1 (a)計測した電子基板の模式図、及び(b)走査型 3DXRD 法で非破壊計測したはんだボール内の結晶方位マップ