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。

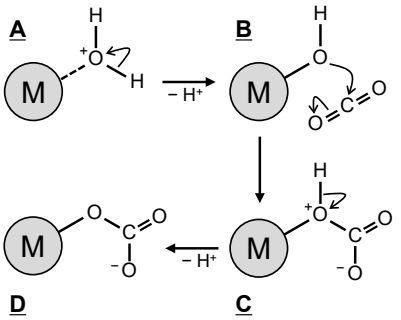


図1　金属錯体による CO_2 の炭酸化

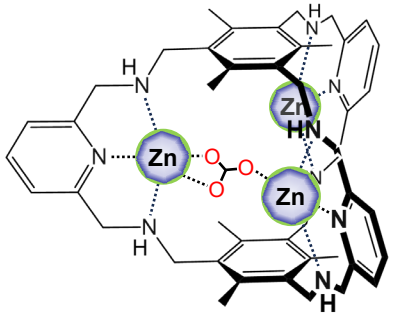


図2　炭酸イオンを固定した状態の三核亜鉛 Cryptate 錯体 (Zn_3**L**-CO_3)

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。

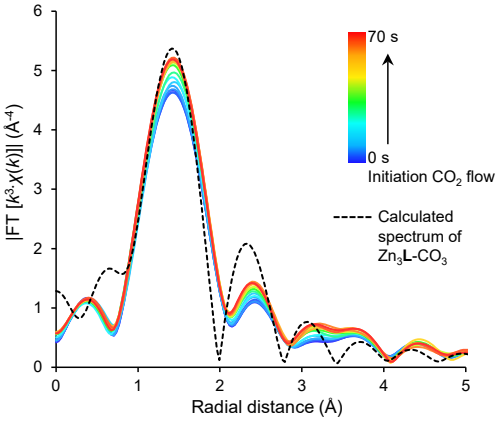


図3　CO_2 固定時における Zn_3**L** 溶液から得た *operando* k^3-weighted Zn K-edge EXAFS スペクトルの変化

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。

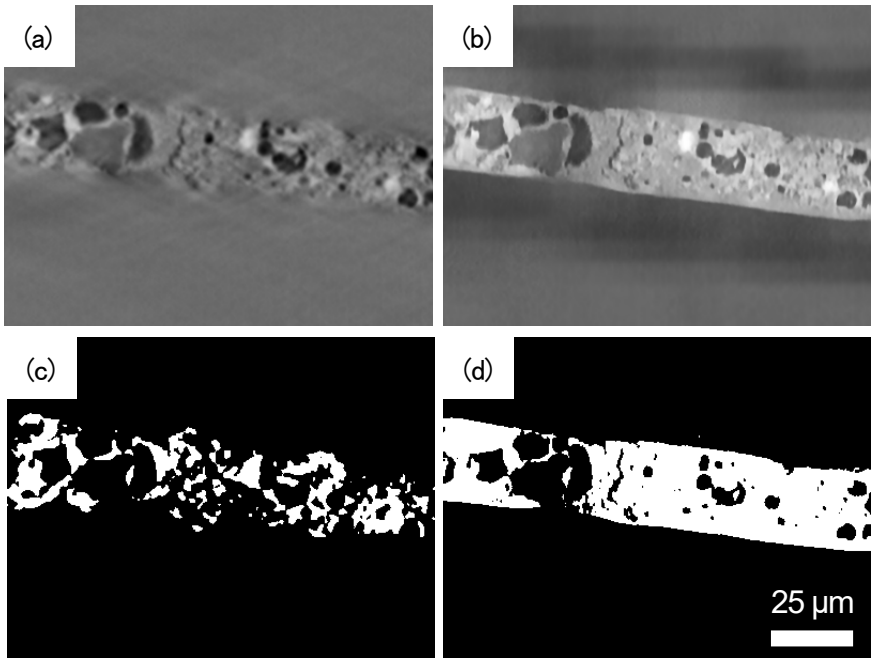


図 1.　実装部品内の Cu ナノ粒子合金接合層のラミノグラフィ像と AI 処理像の比較：(a) ラミノグラフィの垂直断面像、(b) AI による(a)の虚像除去像、(c)、(d) それぞれの二値化像.

[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。

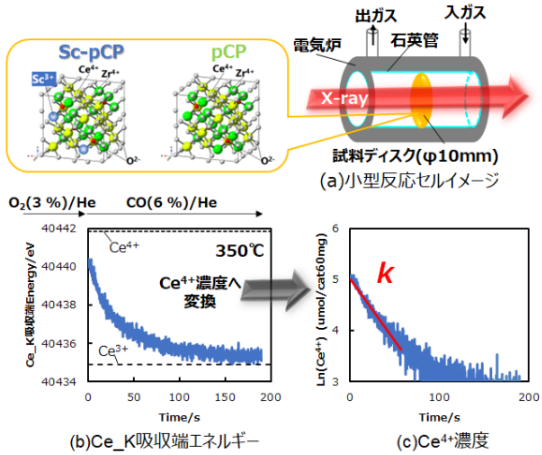


図 1　(a)小型反応セルと、Sc-pCP の(b)Ce_K 吸収端エネルギー経時変化、および(c)Ce^{4+}濃度経時変化

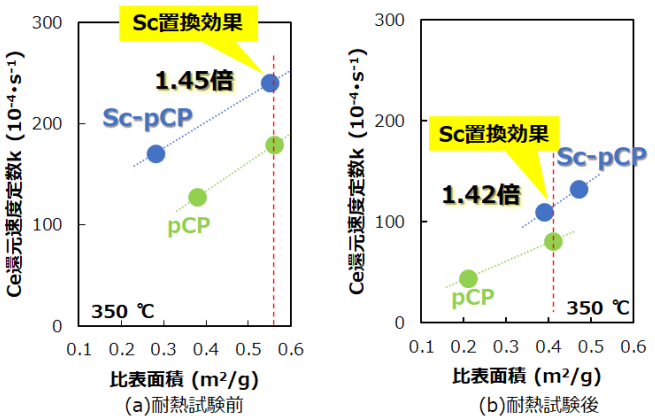


図 2　(a)耐熱試験前と、(b)耐熱試験後の比表面積と Ce 還元速度定数 k の関係

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

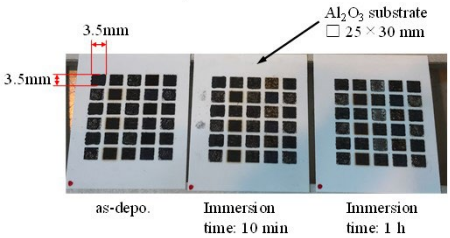
はじめに:　マテリアルズインフォマティクス(MI)による材料研究には、ビッグデータが必要であるが、そのデータの収集が課題の一つである。例えば、文献から収集した材料のデータでは、プロセス条件が不明など、均質性が保証されていない。そこで、我々は、ハイスループット実験により必要なデータを自ら作成し、そのデータを利用した MI による材料開発方法の確立を検討している。この場合、同じ装置や同じ研究者が作成したデータであるため、得られたデータの均質性が保証される、という利点がある。今回は、リチウムイオン電池用正極材料の $LiMn_2O_4$ の特性を改良できる添加元素の探索を行った。今回の研究の概要を図1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

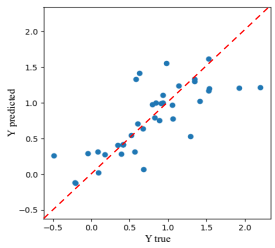
結果:　図 1(a)にインクジェット装置により作製した材料ライブラリ(基板:アルミナ)を示す。このライブラリを、1M の塩酸に 1 時間浸漬して、Li^+イオンを化学的に脱離し、充電(Li^+イオン脱離)状態を模式的に作製した[2]。電池材料の場合、電池評価セルにより電池特性を評価するが、この実験は手間がかかり、ビッグデータ作成のボトルネックとなっていた。この化学的脱離法により、電池評価セル作製実験を省略できると考えた。その材料ライブラリを解析して(図 1(b))、得られたデータで MI を行い(図 1(c))、適切な添加元素を探索した。その添加元素を含む材料を合成して、その電池特性を評価した結果の一つが、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

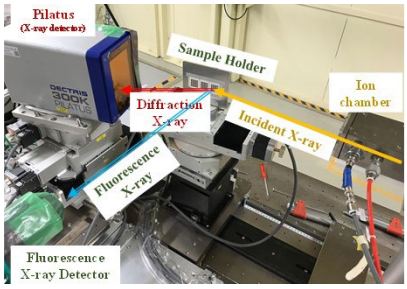
(a) $Li(Mn_{0.7}Ni_xA_yB_z)_2O_{4\pm\delta}$材料ライブラリの作製



(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

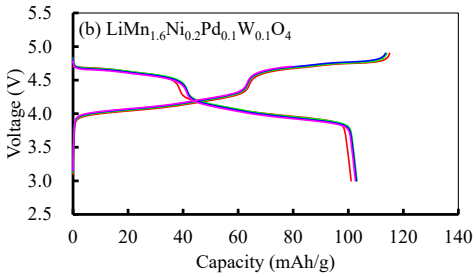


図 1　本研究全体の概要。(a) インクジェット装置により作製した $Li(Mn_{0.7}Ni_xA_yB_z)_2O_{4\pm\delta}$ 材料ライブラリ、(b) SPring-8 を利用したハイスループット評価装置、(c) 得られたデータを利用した機械学習(MI)による材料探索、(d) MI で予測された $LiMn_{1.6}Ni_{0.2}Pd_{0.1}W_{0.1}O_4$ の充放電特性。

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.

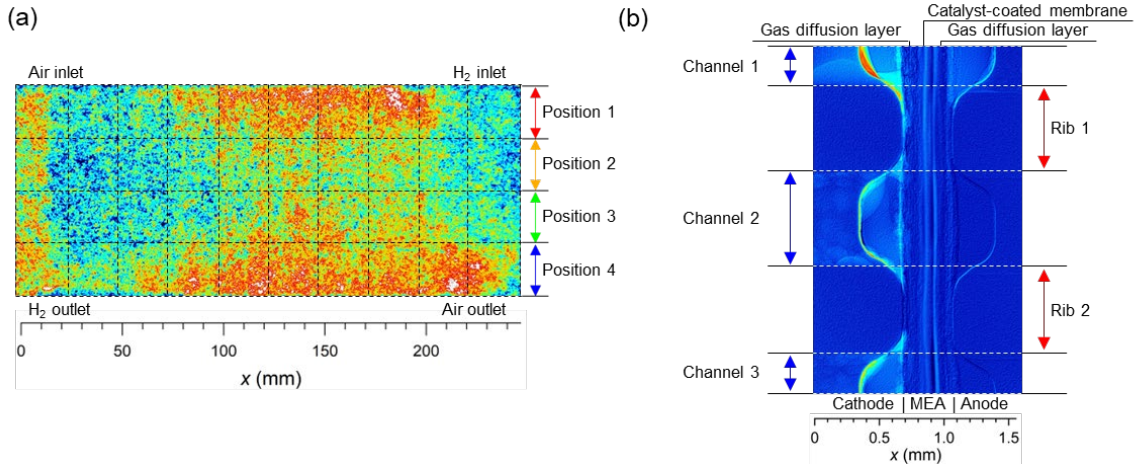


図 1. (a) フルサイズ FC と(b) 小セル FC の液水分布。液水量が多いほど赤く、液水量が少ないほど青く表示されている。

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.

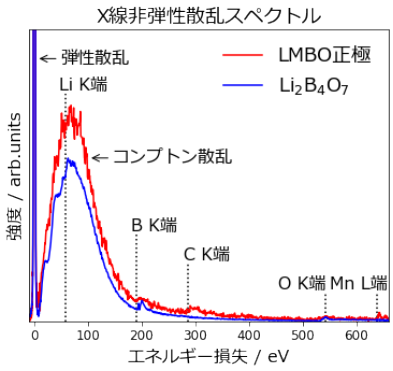


図 1　LMBO 正極および $Li_2B_4O_7$ の X 線非弾性散乱スペクトル

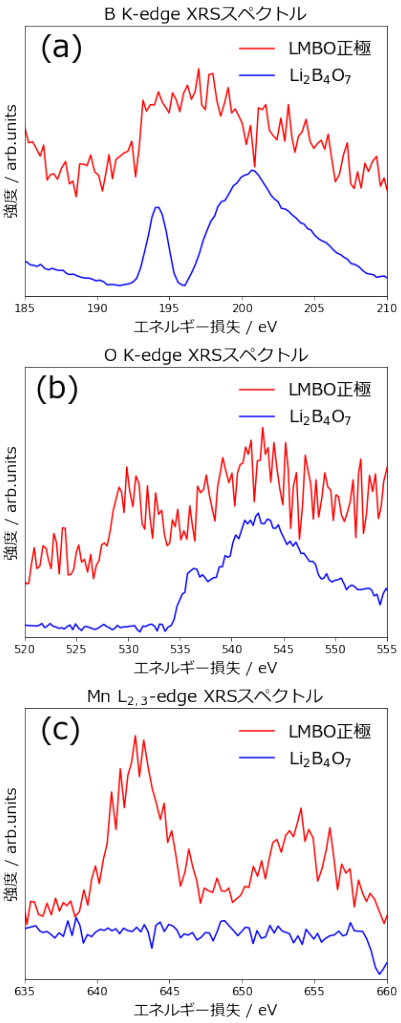


図 2　LMBO 正極および $Li_2B_4O_7$ の XRS スペクトル、(a) B K 吸収端、(b) O K 吸収端、(c) Mn L 吸収端

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

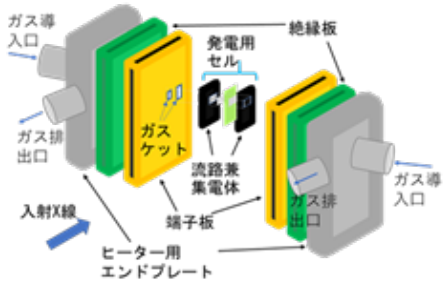


図 1　測定に用いたセルの構成

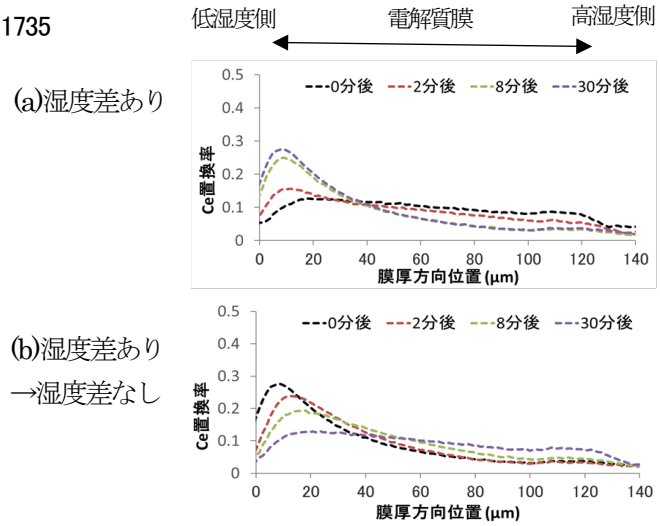


図 2 各時間での MEA の膜厚方向の Ce の置換率分布

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。

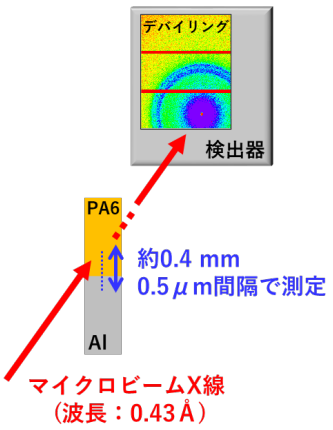


図 1. WAXS 測定装置構成

【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。

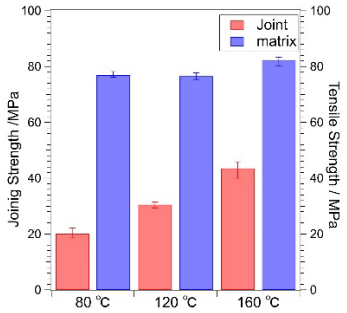


図 2. 各接合体の母材強度(青)と接合強度(赤)

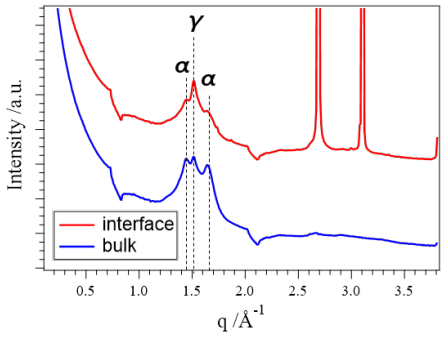


図 3. 金型温度 160℃接合体の界面(赤)、バルク(青)における WAXS スペクトル

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。

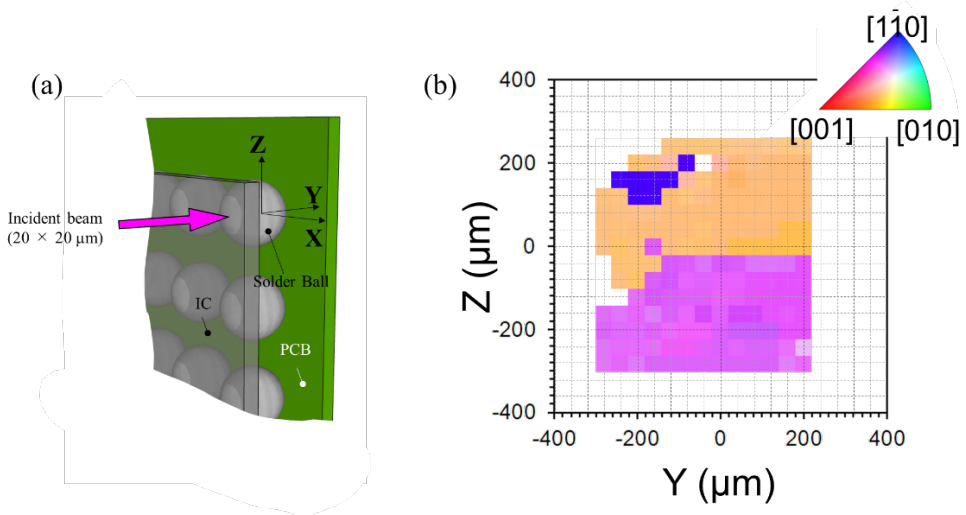


図 1 (a)計測した電子基板の模式図、及び(b)走査型 3DXRD 法で非破壊計測したはんだボール内の結晶方位マップ