JASRI 実施課題報告会

ポスター発表

J-01/P44 軟 X 線分光によるりん酸鉄化成皮膜の組成および構造解析

宮澤 悠介(日本パーカライジング株式会社)

J-02/P39 微量 V 添加 BaTiO₃の HERFD-XAS 評価

西村 仁志(株式会社村田製作所) 光電子顕微鏡(PEEM)を用いた Zr-11%Al-3%Mg-0.2%Si 合金(SD)めっき上酸化膜の構造解析

J-03/P45 光電子顕微鏡(PEEM)を用いた Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si 合金(SD)めっき上酸化膜の構造解析 西原 克浩(日本製鉄株式会社)

- J-04/P05 皮膚角層細胞間脂質モデルの脂質ダイナミクスに及ぼすセラミドキラリティーの影響 小幡 誉子(星薬科大学)
- J-05/P48 金属 3D プリンタにより作製した Al-Si 合金における弾塑性変形挙動の観察 足立 大樹(兵庫県立大学大学院)
- J-06/P07 高熱流束下で熱分解する木質バイオマス内部の非定常構造変化の超高速 X 線 CT 計測 大徳 忠史(秋田県立大学)
- J-07/P49 Inconel718 Ni 超合金の高温引張変形時の転位密度変化

興津 亮太(兵庫県立大学)

J-08/P50 3 次元造形 HastelloyX 合金の高温 S-S カーブにおける転位密度依存性

豊岡 尚弥(兵庫県立大学)

J-09/P16 Improving the cyclic reversibility of layered Li-rich cathodes by combining oxygen deficiency introduction and surface fluorination

松永 利之(京都大学)

- J-10/P09 Investigation the Degradation Mechanism on PtxCoy Alloy Catalysts for Oxygen Reduction Reaction Gao yunfei(高雲飛)(京都大学)
- J-11/P12 規則的ナノ細孔を活用した中温プロトン伝導膜の開発における SPring-8 利用

田部 博康(京都大学)

J-12/P37 高感度・高速X線検出技術による高速バーストイメージング

奈良 康永(浜松ホトニクス株式会社)

- J-13/P29 小角散乱を用いた解繊技術によるセルロース反応性向上要因の解析 大本 正幸(セイコーエプソン株式会社)
- J-14/P06 ハフネートシンチレータの開発と医療応用への検討

黒澤 俊介(東北大学)

J-15/P43 真空紫外光照射により表面改質した COP フィルムと無電解めっき膜界面の HAXPES 解析 有本 太郎(ウシオ電機株式会社)

J-16/P11 放射光による燃料電池解析:NEDO FC-Platformの取組み (JO-01) 今井 英人(技術研究組合 FC-Cubic)

- J-17/P60 BL13XU, BL19B2 の多目的6軸回折計の現状 仲谷 友孝(高輝度光科学研究センター)
- J-18/P57 ロボットを活用した XAFS 測定試料調整自動化システムの開発

大渕 博宣(高輝度光科学研究センター)

- J-19/P25 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
- (JO-04) 間下 亮(住友ゴム工業株式会社)
- J-20/P46 非破壊 CT-XRD 連成法によるセメント系材料の観察

(JO-03)

J-21/P59 HAXPES Iビームライン BL46XU の現状

(JO-06)

安野 聡(JASRI)

高橋 駿人(東京理科大学)

P44/J-01

2021B1742, 2022A1644, 2022B1281

BL27SU

軟X線分光によるりん酸鉄化成皮膜の組成および構造解析

¹日本パーカライジング株式会社、²東北大学 環境科学研究科、³東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究 センター、⁴東北大学 多元物質科学研究所 O宮澤悠介¹、中島圭一¹、板本航輝²、福島颯太¹、内山瑛¹、安藤美来 ¹、田口秀之¹、福士英一¹、二宮翔²³⁴、西堀麻衣子²³⁴

【緒言】

金属材料の塗膜下(金属表面)には、塗膜との密着性や素材の耐食性を担保するために、耐食性に優れた皮膜を 形成する化成処理技術が活用されている。代表的な化成処理技術としてりん酸亜鉛処理が知られており、自動車や 家電など様々な工業分野に利用されている。近年は、皮膜特性と環境性能を両立する薄膜化成処理技術が求められ ており、りん酸鉄化成処理やジルコニウム化成処理など新たな手法が注目されている[1]。りん酸鉄化成皮膜は非晶 質かつ数 10 nm 程度の薄膜であるため解析が難しく、皮膜の詳細な構造はもとより皮膜を構成する元素の化学状態 も未だ明らかにされていなかった。そこで本研究では、りん酸鉄化成皮膜の微細構造を明らかにすることを目的とし、 放射光軟 X 線発光分光(XES)法により、皮膜を構成する化学種の精密な化学状態解析を試みた。

【実験方法】

冷間圧延鋼板(70 mm×150 mm×0.8 mm)に対して、異なる処理時間(3,15,90 s)で浸漬処理して膜厚を約 15~100 nm に制御したりん酸鉄皮膜を分析試料とした。XES 測定は O1s スペクトルを対象に、入射 X 線エネルギーを 550 eV として、1 スペクトルあたりの積算時間を 30 min とした。

【結果】

鋼板には自然酸化膜が形成されており、化成皮膜由来の 酸素の情報を選択的に取得することは困難である。そこで、 各試料のスペクトルから未処理鋼板のスペクトルを差し引く ことで、化成皮膜由来の酸素の情報を差スペクトルとして抽 出した(Fig.1)。XES スペクトルの強度は、着目した元素の濃 度に依存する。各試料のスペクトル強度を比較すると、膜厚 の増加にともなってスペクトルの強度の増大が認められた。 差スペクトルに対し、参照試料のスペクトルを基底として非 線形最小二乗法によりフィッティングを行うことで、化成皮膜 中の酸素の化学状態の分離・定量評価を試みた(Fig. 1)。そ の結果、全ての試料で皮膜の主成分が FePO4 である一方 で、膜厚 15~30 nm では FeO が、30~100 nm では Fe₂O₃が 混在することが明らかとなった。また、膜厚100 nm では皮膜 中に存在する成分の存在比が異なっており、皮膜の形成が 段階的に進行することが示唆された。以上より、極薄膜非晶 質皮膜の化学状態解明に対し、放射光軟 X 線発光分光は有 用な手段になりうると言える。

【参考文献】

[1] 福士英一, ジルコニウム化成処理技術の特徴と今後の 動向, *表面技術* 69 (2018) 24.



Fig. 1 Fitting results of difference spectra for coating thickness of (a) 15 nm, (b) 30 nm and (c) 100 nm by O1s XES and thickness dependence of coating composition

P39/J-02

2021B1723 実施 BL39XU

微量 V 添加 BaTiO₃の HERFD-XAS 評価

株式会社村田製作所 西村 仁志, 藤中 翔太

<u>はじめに</u>: 積層セラミックコンデンサ(MLCC)は、携帯電話や PC、家電をはじめとする様々な電子機器に欠かせない電子部品であり、その高機能化のためには特に信頼性設計技術を高めることが重要課題となっている。信頼性向上の施策の一つとして、誘電体として主に用いられるチタン酸バリウム(BaTiO3)へのバナジウム(V)の微量添加が挙げられる。V は BaTiO3の Ti サイトに固溶すると推定されるが、その価数次第で役割が大きく異なる。そのため V の価数を評価できることが重要だが、0.1 at%オーダーの微量 V を一般的な蛍光収量 XAFS で評価するのは容易ではない。これは主成分元素である Ba や Ti の蛍光 X 線による妨害で V の検出が阻害されるためである。そこで我々は高エネルギー分解能で XAFS が評価できる HERFD-XAS(High Energy Resolution Fluorescence Detected X-ray absorption spectroscopy)に着目し、この手法で BaTiO3に微量添加した V の価数が評価可能かどうかの検討を行った。

<u>実験:</u> Vを微量添加した BaTiO₃を還元焼成し、得られた焼結体の単板を測定サンプルとした。Vの添加量は 0.05 at% ~ 0.5 at%の範囲でいくつかの水準を準備した。装置は BL39XU の X 線発光分光器を用い、最初に V K_{a1}線のピーク 位置を確認するため XES (X-ray emission spectrometry)による測定を行った。なおモノクロメータは Si 220 を選択した。 HERFD-XAS による V K 吸収端スペクトルの測定は、XES で得た V K_{a1}線のピークに Ge 331 アナライザー結晶を合 わせ、入射エネルギーを掃引することによって行った。

<u>結果:</u>図1はVの添加量が0.3 at%のサンプルから得た XES スペクトルである。一般に半導体検出器を用いた蛍光 X線計測ではVK_{a1}線のピークをTi K_{β13}線やTi K_{β5}線のそれと分離することはできないが、X線発光分光器を用い た今回の測定では、各ピークが明瞭に分離できていることが分かる。またVK_a線もVK_{a1}線とVK_{a2}線のピークに分 離できており、目的に合ったピークを使って HERFD-XAS が実施できることが確認できた。図2はVK_{a1}線のピーク から HERFD-XAS によって得たVの添加量が0.3 at%のサンプルのVK吸収端スペクトルである。また比較のため蛍 光収量 XAFS で取得した同スペクトルも示してある。これらを見ると HERFD-XAS ではスペクトル形状が明瞭である のに対して蛍光収量 XAFS ではバックグラウンドが高くシグナルが非常に小さいことが分かる。つまりこの結果は HERFD-XAS の方がシグナル/バックグラウンド比(S/B 比)の面で明らかに優れることを示している。また V の添加 量がさらに低濃度でも、明瞭なスペクトルが得られることが確認できており BaTiO₃に微量添加した V の価数評価に対 して HERFD-XAS 評価のメリットは非常に大きいことが明らかになった。



P45/J-03

2022B1271 BL25SU

光電子顕微鏡(PEEM)を用いた

Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si 合金めっき上酸化膜の構造解析

日本製鉄株式会社 西原 克浩、吉住 歩樹、高輝度光科学研究センター 大河内 拓雄

[はじめに: 鋼材に耐食性を付与することを目的として開発された Zn系合金めっき鋼板は、自動車、家電、建材などに使用 されているが、さらなる高性能化(耐食性、軽量化委、意匠性など)と共に、低コスト化も求められている。本研究の目的は、 母材合金の金属組織や合金組成が、腐食皮膜の構造(膜厚、組成、化学結合状態およびその深さ方向/面内方向分布) や腐食反応機構に及ぼす影響に着目して[1-2]、次世代材料の設計指針ならびに製造プロセスを構築することである。今回 は、溶融 Zn めっき鋼板に比べて、耐食性が向上した溶融 Zn-11%Al-3%Mg-02%Si (SD)めっき鋼板について、めっき組成 や金属組織が、SD めっき上に生成された酸化膜の構造や組成に及ぼす影響を調査した結果について報告する。

実験: 溶融 Zn-11%Al-3%Mg-02%Si(SD) めっき鋼板を直径 10mm に打ち抜き、片面を鏡面研磨して、大気中に6か月以上放置した。そして、SD めっき上に生成された酸化膜の OK端、ZnL端、MgK端および AlK端近傍の励起エネルギーに対する光電子放出強度の 2 次元分布像(PEEM像)を SPing8/BL17SU・BL2SSU にて取得した(図1)。注目元素の吸収端における各エネルギーの PEEM像は、吸収端前の非共鳴エネルギーにおける像強度で規格化して化学マッピングを得た。 結果: 元素別の吸収端近傍励起エネルギーに対する PEEM像には、基材 SD めっきの合金組成や金属組織の 2 次元分布が反映されると共に、元素別の異なる価数や化学結合状態の存在量に比例した吸収強度の 2 次元分布に関する情報が含まれる。AlK端(図 1f•1g)とOK端(図 1a•1b)においては、励起エネルギーによって吸収強度の 2 次元分布が異なると 共に、AlK端吸収強度の大きい領域が一致することが確認された。次に、ZnL端(図 1c)と OK端(図 1a•1b)を比較すると、MgK端吸収強度の大きい領域とOK端吸収強度の力きい領域が一致した。また、MgK端





[1] 西原克浩、他、材料と環境,57,76(2008).

[2] 西原克浩、他、第66 回材料と環境討論会,腐食防食学会,D-311(2019).

P05/J-04

2021A1205, 2022A1293, 2022B1465

BL43IR

皮膚角層細胞間脂質モデルの脂質ダイナミクスに及ぼす

セラミドキラリティーの影響

星薬科大学 小幡誉子、池内由里 高砂香料工業 石田賢哉

<u>はじめに</u>:「角層」は、皮膚の表面の薄い膜であり、生体を脱水や異物侵入から保護する役割をもつ。角層は、角層 細胞の周辺を細胞間脂質が取り囲んだ構造を有し、これはレンガーモルタル構造あるいはミルフィーユ構造と呼ば れている。なかでも、細胞間脂質は規則正しいラメラ構造を形成し、皮膚の物理的なバリア機能の要となっている。細 胞間脂質は、セラミド(CER)、コレステロール(CHOL)、遊離脂肪酸を主な成分としているが、なかでも、CER は、ラメ ラ構造の周期性を決める成分として重要である。今回は、CER の物理化学的特性として、光学活性に着目して、脂質 モデル利用して皮膚のバリア機能形成への影響を推察した。

<u>実験方法:</u>脂質モデルの調製: CER[NDS](光学活性体あるいはラセミ体)、CHOL、パルミチン酸(PA)をクロロホルム:メタノール混液に溶解した。有機溶媒を留去し、精製水を加え水和させ、凍結乾燥を行い、脂質モデルとした。<u>示</u> <u>差走査熱量(DSC)測定</u>:脂質モデルをアルミパンに充填し、熱挙動を調べた。<u>放射光 X 線回折測定:</u>調製した脂質 モデルをガラスキャピラリーに充填して、PF の BL10C において X 線回折実験を行った。<u>赤外分光測定</u>:脂質モデル を用いて、SPring-8 の BL43IR において赤外分光測定を行った。

<u>結果および考察</u>: 光学活性体モデルでは、脂質 3 成分からなるラメラ構造よりもやや広角側に確認できる PA 単独 のピークが 20°C付近で明らかだったことから、PA が相分離を生じている可能性が示唆された。一方、ラセミ体モデル では当該ピークは非常に微小であったことから、相分離した PA は少量であったことが推察された。これは、PA のカ ルボン酸由来の吸収がラセミ体モデルでは高温まで確認できたのに対し、光学活性体モデルでは、昇温と共にブロ ードになったことを示す赤外分光測定の結果とよく対応した。また、Fig11に示すように CER および脂肪酸の CH₂対称・ 逆対称伸縮振動の温度上昇に対するピークーの変化は、ラセミ体モデルのほうが大きく高波数への移行が認められ

た。これは、炭化水素の充填状態がより脆弱であることを意味し ており、ラセミ体のほうが温度上昇に伴って trans 体から gauche 体へと変化する CER の量が多い可能性を示している。ラセミ体 モデルでは、高温まで PA がラメラ構造中で分散した状態が保た れている一方で、光学活性体モデルでは、PA の融点を超えると ラメラ構造中から相分離している PA が融け出したことで主に光 学活性体 CER[NDS]と CHOL からなる新たなラメラ構造を形成し たと考えられる。したがって、CER の光学活性は環境の変化に より引き起こされる脂質成分の減少に際してもバリア機能の維 持にとって要となる性質である可能性が示唆された。



2022A1001 BL13XU,

金属 3D プリンタにより作製した Al-Si 合金における

弾塑性変形挙動の観察

兵庫県立大学大学院 足立大樹

<u>はじめに</u>:アルミニウム合金を高強度化しつつ、高延性化を両立するためには高い加工硬化能を有するが必要で ある。積層造形法の一つであるレーザー粉末床溶融結合法, L-PBF(Laser -powder bed fusion)法によって作製された Al-12%Si 合金は同組成の従来鋳造材と比べて,高い強度と高い加工硬化能を両立することが報告されている。高強 度と高加工硬化能を両立した合金開発の設計指針を見出すため、本研究では L-PBF 法によって作製した Al-12%Si 合金において引張変形中の In-situ XRD 測定を行い, α-Al 相と Si 相の弾塑性変形挙動を個別に調べ、それぞれの 相への応力分配挙動と転位密度変化を明らかにし、高加工硬化能の起源を明らかにすることを試みた。

<u>実験</u>: 3D systems 社製 ProX200 printer を用い、Al-12%Si 合金アトマイズ粉末の積層造形を行った。造形まま材に 対し、530°C, 6h の熱処理を施すと同組成の通常鋳造材とほぼ同じ機械的性質を示すことから、これを比較材とした。 それぞれの試料から 1mm 角、長さ 40mm の棒状試料を切り出し、BL19B2 において二軸回転と棒の長手方向への揺 動をおこないながらガンドルフィカメラを用いた X 線回折測定を行い、測定結果に対し、リートベルト解析を行うことに より、Si 相分率や α -Al 相への Si 固溶量を定量化した。入射光のエネルギーは 37keV であり、12 台の MYTHEN ー 次元検出器を用いて測定した。また、平行部長さ 6mm、幅 2mm の引張試験片を BL13XU において、ゴニオメータ上 に設置した小型引張試験機に引張試験片を取り付け、平行部に垂直に 30keV の放射光を入射し、透過方向に発生し た α -Al 相と Si 相からの回折 X 線プロファイルの引張変形に伴う変化を 6 台の MYTHEN 検出器によって測定した。 初期ひずみ速度は $3.3 \times 10^4 s^1$ であり、測定の時間分解能は 2 秒である。

<u>結果</u>: 造形まま材の降伏強度は 250MPa 程度であり,高い加工硬化能を有していたが,530℃焼鈍により、強度と 加工硬化能が大きく低下した。電子顕微鏡観察結果から、α-Al 相の結晶粒組織は焼鈍に伴いほとんど変化していな かった。一方、Si 相は造形まま材では初晶α-Al 相の周りに微細な共晶 Si 相として存在していたが,530℃焼鈍によっ て Si 相は粒状化するとともに粗大化した。ガンドルフィカメラを用いた X 線回折測定結果をリートベルト解析した結果, 造形まま材では初晶α-Al 相には過飽和に Si が固溶し, 共晶 Si 相の分率は 8%程度であったが, 焼鈍によって Si 粒 子が析出し、Si 相の分率が 12%まで増加した。ダイヤモンド構造を有する硬質な Si 相分率が増加したにも関わらず、 強度が低下したことから、Si 相の量ではなく、サイズや存在形態が強度特性に影響を与えたと考えられる。

In-situ XRD 測定により得られた回折ピークのシフト量から面間隔の変化、つまり弾性変形量を求め、これにヤング 率をかけることによって各相が負担している応力、いわゆる相応力を求めた。さらにリートベルト解析により求めた相

分率をかけることによって、全応力の内、各相がどの程 度の応力を負担しているかを評価することができる。こ れを右図に示す。造形まま材の変形初期ではα-Al 相の 負担応力が大きく、ひずみが 2%を超えるとα-Al 相が降 伏し負担応力の増加が緩やかとなった。しかし、α-Al 相 の降伏後から Si 相の負担応力が大きく増加し、加工硬化 につながった。一方、焼鈍材では Si 相の相応力はほとん ど増加しないことから、造形まま材における高い加工硬 化能は Si 相が大きく弾塑性変形することによる負担応力 の大幅な増加が原因であることが明らかとなった。



2020A1387, 2021B1391 BL20B2

高熱流束下で熱分解する木質バイオマス内部の非定常構造変化の

超高速 X 線 CT 計測

秋田県立大学 大徳 忠史

<u>はじめに</u>: カーボンニュートラルの観点から木質バイオマスの熱分解について、バイオマス内部構造変化に着目 して解明することを目指す。木質バイオマス表面への入熱として赤外ふく射方式による高熱流束条件で行うことにより、 表面から内部への温度分布が大きくなる条件を作り出す。表面と内部で熱分解の状況が大きく異なり、また速い現象 である。熱分解過程にある木質バイオマス熱分解様相を BL20B2 ビームラインで1CT 当たり数秒という超高速で計測 することにより検討した。

<u>実験</u>: 試料は直径 5mm、高さ 5mm の円柱型のヒノキ材およびペレットを使用した。なおペレットは直径約 300um の球状微粒子を投入した自作成型した試料を使用した。小型炉内に設置した試料に対しふく射ヒーターによる試料表 面への照射加熱を行った。試料は試料台に乗せて小型炉内に挿入した。なお、小型炉と試料台を取りつけた回転ス テージは独立しているので、加熱しながら X 線 CT 計測が可能となっている。木材の水分を除去するため、木材中心 が 100°Cとなる出力でふく射ヒーターを 10 分間照射し、その後目的の出力まで上げた。 X 線の透過窓はアルミ箔とし た。 X 線照射方向に対して垂直方向からふく射ヒーターによる加熱を行った。その際、試料は回転ステージにより回転 するため全周加熱が可能である。炉内は窒素雰囲気とし有炎燃焼は起こらない。 X 線のエネルギー値は木材を構成 する主元素として炭素を対象とし 15 keV とした。撮像の画素は仮道管の構造を可視化できることを狙い、有効空間分 解能 6.6 um とした。撮像速度が 8.3 s/CT の場合は 1CT 当たり 900 shot、3 s/CT の場合は 1CT 当たりの投影数を 300 shot とした。

<u>結果:</u> 結果の一例として微粒子を投入したペレットに対してヒーター出力 40W で加熱し熱分解していく過程のモ ンタージュ画像を示す。撮像速度は 8.3 s/CT840 層の画像を積み重ね、回転中心の位置で高さ方向に切った断面図 である。ペレットは仮道管構造のある木材のような一方向に繊維状の構造を持っていない。また画像の白く輝度の高 い円形の部分は投入した微粒子である。今回作成した試料の場合、15 keV で従来のような金属アーチファクトは現れ ておらず、像を成している。CT073 で加熱を開始し、約17 秒後の CT075 では左右の高さ方向中央付近の輝度が下が っていることが分かる。また、加熱開始後約58 秒後の CT080 では左右がくびれており、また内部の空隙が多くなり輝 度が下がっている。高さ方向の収縮はこの時点ではまだ顕著では無いようである。CT090(加熱開始後約 141 秒後) 以降は、顕著な形状の変化は見られないようであるが内部の構造変化は進んでいる。ペレットの熱分解では仮道管 構造をもつ木材の熱分解で見られたような膨張は観察されていない。紙面の都合で他のデータは割愛するが、当日 のポスターでは他の条件の結果も紹介する。



技術分野: X線イメージング

P49/J-07

2022A1760 2022A1598 2022B1975 2022B2038 2022B1672 2022B1103 BL13XU

Inconel 718 Ni 超合金の高温引張変形時の転位密度変化

兵庫県立大学 興津亮太(修士1年)、堀田優希、伊東 篤志、鳥塚 史郎

<u>1. 緒言</u>

Inconel 718 は優れた高温特性を持つ Ni 基超合金である。3D 造形による Inconel 718 Ni 超合金の作製が行われている。しかし、3D 造形材と従来の ESR 溶解 ・ 圧延材で、高温での力学性質は明らかではない。そこで本研究では、 Inconel 718 Ni 超合金を対象に、新規に開発した高温引張試験機を用いた高温引張その場 X 線回折試験で高温引張 変形時の転位密度変化を明らかにすることを目的とした。

<u>2. 実験方法</u>

SLM(Selective laser Melting)方式金属 3D プリンターを用 いて Inconel 718 Ni 合金粉末の造形材を作製した。SPring-8 の高輝度放射光を用いた高温引張その場X線回折試験 を行い、引張試験中のX線回折プロファイル変化を測定 した。小型引張試験機をゴニオメーターの上に設置した。 引張試験片は平行部長さ12mm、幅2.5mm、厚さ0.4mmを 用いて大気中で室温と 400°C、500°C、650°C、760°C、 870°C、1000°Cに加熱後 5min 保持したのちクロスヘッド速 度 4.08×10⁻³mm/s(初期ひずみ速度 3.4×10⁻⁴s⁻¹)で引張試験 を行った。そのデータより、修正 Williamson-Hall 法および 修正 Warren-Averbach 法を用いて転位密度を算出した。

<u>3. 結果および考察</u>

高温引張その場X線回折試験でX線回折測定を行えた。 Fig.2(a)に造形材の公称応カー公称ひずみ曲線を示す。



Fig.1 Schematic illustration of high temperature tensile test with X-ray diffraction.

400°Cではおよそ 600MPa で降伏した。その後加工硬化し、引張強さ 850MPa、全伸び 25%となった。760°Cでは 500MPa で降伏した後急激に加工軟化し 15%ほど伸びた。Fig2(b) に公称ひずみに対する転位密度変化を示す。 400°Cでは、初期転位密度が 6.0×10¹⁴m⁻²からひずみの増加にともない単調増加し破断直前では 1.4×10¹⁵m⁻²となった。 760°Cでは、転位密度が初期の 4.1×10¹⁴m⁻²からひずみの増加に伴い 7.7×10¹⁴m⁻²まで増加した。その後 5.5×10¹⁴m⁻² まで減少することが見られた。公称応力 - 公称ひずみ曲線と公称ひずみ - 転位密度曲線はよく一致していた。



Fig. 2 (a) Nominal stress – nominal strain curves and (b) dislocation density – nominal strain curves at 400°C and 760°C in Inconel 718 3D manufactured alloy.

P50/J-08

2022A1760 2022A1598 2022B1975 2022B2038 2022B1672 2022B1103

BL13XU

3 次元造形 Hastelloy-X 合金の高温 S-S カーブにおける 転位密度依存性

兵庫県立大学 豊岡尚弥(修士2年),興津亮太,伊東篤志,鳥塚史郎

<u>1. 緒言</u>

航空機用部品の製造において、耐熱・耐腐食性の高さから耐熱 Ni 基合金の1 種である Hastelloy-X の需要が拡大しており、積層造形技術を用いることで効率的な製造が可能となる.しかし、製造 を行うにあたって、金属 3D プリンターを用いて作製された 3D 造形材の高温下における力学特性を 理解する必要がある.金属の塑性変形は主に転位の運動によって生じるため、力学特性を理解する ためには転位挙動を把握する必要がある.また航空機用部品の製造は主に高温下での鍛造が一般的 であり、鍛造性の評価法には圧縮試験が用いられる.本研究では、Hastelloy-X を 3D 造形し、正確 な高温真応力-真ひずみ曲線を取得するために画像計測法を用いた高温圧縮試験を行い、高温真応 カー真ひずみ曲線を求め、同時に放射光その場引張試験 X 線回析を行い、転位密度変化を測定する ことによって高温真応力-真ひずみ曲線を転位密度の観点から解析することを目的とした.

2. 実験方法

Fig.1 の模式図に示すように, Hastelloy-X の 3D 造形材に対して圧 縮率 50 %,加工温度 870,760,650, 400℃,ひずみ速度 0.01s⁻¹で高温圧 縮試験を行った.このとき,加工時 の温度分布をゼロにするために通電 加熱と誘導加熱を用いた.CCD カ メラを用いた試験片形状変化の 画像計測も行い、高温真応カー 真ひずみ曲線を作成した.さら



Fig.1 Schematic illustration of high temperature compression test without temperature distribution. Fig.2 Schematic illustration of high temperature tensile test with X-ray diffraction.

に, Fig.2 に示すように SPring-8 の高輝度放射光 X 線を用いた放射光その場引張試験 X 線回析を行い,引張試験中の X 線プロファイル変化を測定した. そのデータより,修正 Williamson-Hall 法および修正 Warren-Averbach 法を利用して転位密度を算出した.

3. 結果および考察

Fig.3 は 650℃, 0.01s⁻¹の高温圧縮における真応力-真ひずみ曲線を示す.降伏点に達した後,流動応力が増加する加工硬化型の真応力-真ひずみ曲線を示した.Fig.4 は 650℃の高温引張における真応力-真ひずみ曲線および転位密度変化を示す.高温圧縮における真応力-真ひずみ曲線と同様に加工硬化型の曲線を示し,ひずみの増加に伴い転位密度も増加した.この結果から,3 次元造形 Hastelloy-X 合金の 650℃の高温圧縮における真応力-真ひずみ曲線の流動応力挙動は転位密度の変化に依存していると考えられる.



Fig.3 True strain – stress curves at strain rate of $0.01s^{-1}$ and at 650°C for 3D printed specimen.



Fig.4 Change in dislocation density during high temperature tensile test at 650°C for 3D printed specimen.

P16/J-09

Improving the cyclic reversibility of layered Li-rich cathodes by combining oxygen deficiency introduction and surface fluorination

<u>Aierxiding Abulikemu¹</u>, Toshiyuki Matsunaga¹, Tsuyoshi Takami¹, Kentaro Yamamoto², Tomoki Uchiyama¹, Toshiki Watanabe¹, Yoshiharu Uchimoto¹*

¹Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan. ²Faculty of Engineering, Nara Women's University, Kita-uoya Nishimachi, Nara 630-8506, Japan.

Layered-type Li-rich cathode materials have attracted significant attention for the next generation Li-ion batteries, but the advantage of their high capacity is eclipsed by their poor reversibility upon cycling. Irreversible oxygen redox activity and surface degradation have been deemed as the root cause and direct cause for their poor performance, respectively. We have attempted to suppress surface degradation by inserting fluoride ions to some depth on the surface. By fluorination with NH₄HF₂ after introducing a significant amount of oxygen vacancies in layered Li₁₂Ni₀₂Co₀₂Mn_{0.4}O₂by using CaH₂ as reducing agent, the reversible capacity reached 268 mAh/g and the capacity retention after 100 cycles was about 99%. STEM-EELS technique revealed that, in contrast to directly fluorinated samples, our materials exhibit deeper fluorine signals as well as surface, and HAXPES patterns show ionic and covalent fluorine coordination. These results indicate that the combination of oxygen deficiency introduction and surface fluorination allows some F⁻ ions to occupy near-surface oxygen vacancy sites rather than forming only a LiF layer on the surface, suggesting a new strategy to modify cathode materials for lithium-ion batteries.

The Ni₀₂Co₀₂Mn₀₄(OH)_{1.6} precursor was prepared by the coprecipitation method. The stoichiometric NiSO₄·6H₂O, CoSO₄·7H₂O and MnSO₄·5H₂O were dissolved in ultrapure water and dripped in NaOH solution while maintaining the pH at 11.0 and temperature at 55 °C. The precursor was dried at 80 °C overnight and mixed with 2% extra amount of stoichiometric LiOH·H₂O then calcined with oxygen flow at 900 °C for 12 h to obtain pristine Li₁₂Ni₀₂Co₀₂Mn_{0.4}O₂ (P-LNMC). For introducing oxygen vacancies, the P-LNMC was mixed with the different molar ratio of CaH₂ in a vacuumed glass tube and heated at 260 °C for 6 h, afterwards the product was washed with methanol solution having 0.1 M of NH₄Cl to eliminate the CaO and CaH₂. Then the fluorination process was conducted by mixing the reduced Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{2-x} with various amounts of NH₄HF₂ and sintering them at 450 °C with argon flow for 5 h. Hard X-ray photoemission spectroscopy (HAXPES, at BL46XU in SPring-8) was used to investigate the coordination state of fluorine ions. The electrodes of different samples were prepared by slurrying the active material, acetylene black, and PVDF with a weight ratio of 8:1:1, then coating on the Al foil. The 2032-type coin cells were assembled for the electrochemical test. The counter electrode was lithium metal and the electrolyte was 1 M LiPF₆ in EC and EMC solvent (3:7 by volume). The charge-discharge test was operated on an automatic cycling and data recording system (HJ1001SD8, Hokuto Denko).



Fig. 1 (a) F 1s HAXPES spectra of fluorinated samples by using various amounts of NH4HF₂ to the reduced Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{1.85}, and LiF for the reference (b) Cyclic performance of pristine Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂, Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{1.85} by CaH₂ reduction and their fluorinated samples between 2.0 V and 4.8 V at 25 °C with a current density of 20 mA \cdot g⁻¹

Fig. 1a shows the F 1s HAXPES spectra of fluorinated samples which were synthesized by subjecting reduced $L_{1,2}N_{10,2}C_{0,2}Mn_{0,4}O_{1.85}$ to chemical fluorination using NH₄HF₂. When F is 0.1 stoichiometry, F ions are more covalent which implies they could mainly occupy the oxygen vacancy sites near surface. Further fluorination increased the intensity of LiF on surface. The cyclic performance of four samples is shown in Fig. 1b. The pristine sample suffered from the severe capacity decay whose drastic oxygen redox activity is deemed to cause various deterioration^[1]. Direct fluorination of pristine sample had some positive effect to the cyclic performance because of the reported interface stabilization^[2]. The initial capacity of the reduced sample is higher than pristine sample owing to the increased cation redox contribution, but its cyclability is still poor especially after long cycles. The important point to note is the combination of reduction and fluorination significantly improved both the capacity and cyclic performance upon 100 cycles, and the coordination and role of fluorine ions could be different from the conventional fluorination strategy.

References

[1] M. Ben Yahia, J. Vergnet, M. Saubanère, M. Doublet, Nat. Mater. 18 (2019) 496-502.

^[2] R.J. Clément, G. Ceder, et al, Energ. Environ. Sci. 13 (2020) 345-373.

P09/J-10

2022B1031 2022B1441 BL37XU

Investigation of the Degradation Mechanism on Pt_xCo_y Alloy

Catalysts for Oxygen Reduction Reaction

^{*}Yunfei Gao¹, Tomoki Uchiyama¹, Kentaro Yamamoto², Toshiki Watanabe¹, Toshiharu Teranishi¹, Ryota Sato¹, Hideto Imai³, Yoshiharu Sakurai⁴, Yoshiharu Uchimoto¹

¹Kyoto University, ²Nara Women's University, ³FC-cubic, ⁴JASRI

* gao.yunfei.46i@st.kyoto-u.ac.jp

Keywords: Oxygen reduction reaction, PtCo alloy catalysts, operando XAS, Pt-skin structure, fuel cell

At present, alloying the Pt with 3d-transition metal, such as Co, has been demonstrated as an efficacious approach in enhancing the activity of the cathodic catalysts and diminishing the cost of Pt through ligand effect and strain effect. However, these catalysts were facing with a substantial challenge of the limited durability, primarily attributed to the leaching of the 3d-transition metal under the rigorous electrochemical conditions for the proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)¹. Herein, we applied both operando conventional XAS and high energy resolution fluorescence detection (HERFD) XAS to identify the electro-chemical behaviors of subsize (about 2.5 nm) Pt_xCo_y alloy catalysts with different Co content and associated with the Pt₁Co₃@Pt core-shell (CS) nanostructure catalysts obtained by simple displacement reaction. We find that the introduction of Co helps to modify the structure of PtCo alloy catalysts and benefit the activity, however, the increase content of Co brings to the heavier oxidation of Pt, which accelerate the degradation of the PtCo alloy catalysts. While the structure with Pt-rich shell suggested a high tolerance to the Pt oxidation which benefits both stability and activity. Based on these findings, we demonstrate the significance of designing PtCo CS nanostructure with high Co content to achieve optimal performance in PEMFCs. Our research provides valuable insights in designing the catalysts combined with *operando* XAS analysis and paves the way for the development for the large-scale application for PEMFCs.

Operando conventional XAS (at BL36XU in Spring 8) was performed to investigate the electronic statement and structure changes during the operation. Operando HERFD XAS (at BL39XU in Spring 8) further identified the formation of metal Pt with chemisorbed O and Pt oxidation during the polarization varying different Co content and Pt-rich shell. Fig. 1a shows the STEM mapping results for $Pt_1Co_3@Pt$ catalysts, the linear scanning profile is shown in the mix-image, and the signal intensity between the Pt L-edge and Co K-edge indicates the Pt-rich shell and Pt and Co core structure, which suggested the successful synthesis of Pt-rich shell with high Co content. To further analyze the electronic-behavior for the catalysts, the operando HERFD-XAS analysis was performed on Pt_1Co_3 and $Pt_1Co_3@Pt$ catalysts, which provides a higher signal-to-noise ratio and detailed information about the electronic statement of Pt atom². As shown in Figure 1b and c, the main Pt L3-edge white line intensity continuously increased and positively shifted, which suggested the increasing coverage of chemisorbed O or OH onto the Pt surface and the generation of oxidic component at high polarization potential for Pt_1Co_3 catalyst.



Fig. 1 (a) STEM-mapping image for Pt₁Co₃@Pt catalysts and its linear-scanning mapping result for Pt L-edge (red) and Co K-edge (green), *operando* HERFD XAS analysis for (b) Pt₁Co₃ and (c) Pt₁Co₃@Pt catalysts varying different polarization potential (vs. RHE) in O₂-satureated 0.1 M HClO₄ solution.

References:

1) Z.P. Wu, D.T. Caracciolo, Y. Maswadeh, et al., Nat. Commun. 12, 859 (2021).

2) M. Bauer, Phys.Chem.Chem.Phys. 16, 13827 (2014).

P12/J-11

2022A1666, 2022A1813

BL14B2

規則的ナノ細孔を活用した中温プロトン伝導膜の開発における

SPring-8 利用

田部 博康¹、高橋 一輝²、篠崎 良太²、金 甫根²、岡本 拓巳²、世登 裕明²、堀毛 悟史¹ (1 京都大学、2株式会社デンソー)

<u>はじめに</u>: 次世代のエネルギー供給システムとして注目されている固体高分子型燃料電池(PEFC)では、アノード、 カソードで水素酸化、酸素還元がそれぞれ進行し、両極は Nafion[®]などの固体電解質膜で隔離されている。Nafion[®] は液水存在下でのみ高い H⁺伝導度を示すとともに、材料自体の耐熱性も高くない。水の沸点である 100℃ 以下で使 用することが必須であることから、ラジエータにより PEFC を冷却する必要がある。大型車向けの高出力型 PEFC の 需要は大きいものの、居住性や車重の観点から、巨大なラジエータを搭載することは非現実的である。そこで、 100℃ 超で機能する固体電解質膜が求められている。

そこで本研究では、有機—金属構造体(MOF)あるいは配位高分子(CP)とよばれる材料に着目した。これらの多く は規則的ナノ細孔を有する材料であるとともに、細孔の内表面に露出する官能基や骨格全体の組成を制御すること でH*伝導性を付与できる。

結

黒:MOFは、水分子と同様H*キャリアとなるリン酸アニオンとジエチルメチルアンモニウムカチオンからなるイオ

ン液体に亜鉛イオン(Zn²⁺)を加えるこ とで合成した^[1,2]。BL14B2でのMOFお よび比較となる亜鉛化合物のXAFS 測 定、BL04B2 でのX線回折測定による PDF 解析から、室温および120°C で MOF 全体でZn²⁺とリン酸イオンの大き な配位結合ネットワークを形成している ことが分かった(図2)。このMOF は 120°C、無加湿雰囲気で13.3 mS/cm の伝導性を示した。

図 2. (a) リン酸イオン、亜鉛イオン、dema からなる MOF および種々の亜鉛 化合物の XAFS スペクトル。(b) 室温および 120℃ での MOF の PDF プロフ ァイル。

<u>参考文献:</u>

T. Ogawa, K. Takahashi, S. S. Nagarkar, K. Ohara, Y. Hong , Y. Nishiyama, S. Horike, *Chem. Sci.*, **2020**,11, 5175.
 T. Ogawa, K. Takahashi, T. Kurihara, S. S. Nagarkar, K. Ohara, Y. Nishiyama, S. Horike, *Chem. Mater.*, **2022**, 34, 5832.

P37/J-12

2022B

BL40XU 高感度・高速 X 線検出技術による高速バーストイメージング

浜松ホトニクス株式会社 奈良 康永

<u>概要:</u> 高速度撮影は動的現象を研究する極めて有用な手法であり、可視光領域においては 4.37 Tfps(フレーム間隔 229 fsec)という超高速な連続撮影 ¹⁾が実現されている。しかしながら、X 線領域においては検出器の制約によりその 撮影速度は 10 Mfps(フレーム間隔 100 nsec)に留まっている。本実験では高速蛍光体と、高感度・高速な光検出器と を組み合わせることで、高い時間分解能を有する2次元検出系を構築し、撮影速度が約84.8 Mfps、および約508 Mfps と高速な X 線検出が可能なことを確認した。また、この検出系を用いてパルスレーザ照射により金属薄板が除去され る様子の高速観察を実施した。

<u>実験方法:</u> 残光の少ない高速な蛍光体と、ストリークカメラやイメージ増強管を含む高感度・高速な光検出系などを応用し、放射光の蓄積リングを周回するバンチ間隔よりも高い時間分解能を有する 2 次元検出系を構築した。本手法では、各バンチから生じる X 線パルスは検出器上で時間軸方向に分離され、各瞬間における 2 次元像が記録されるため、検出器の有効時間窓中に入射する全ての X 線を検出可能である。このため、従来手法では捉えることができなかったナノ秒領域の超高速な動的現象を、連続画としてシングルショットで記録可能である。蓄積リングを周回するバンチ構造と本手法で取得される X 線画像の関係を図1に示す。

図1:蓄積リングのバンチ構造及び放射光X線の時間構造と検出器に記録される画像の関係

また、パルスレーザ照射による金属薄板除去過程の観察実験では、試料の下流に検出器を設置し、X 線吸収像を 取得した。試料は Au 薄板とし、大気中に保持した試料へナノ秒レーザパルスを集光照射した。レーザは BL40XU 実 験ハッチ1に常設されている Continuum 社製 Surelite I-10の2次高調波を用いた。試料の下流に設置した高速検出 系で試料を透過した X 線の2次元像を取得した。

<u>結果:</u> SPring-8 蓄積リングの運転モードがそれぞれ H モード及び F モードでの実験において、フレーム間隔が 11.796 nsec(約 84.8 Mfps)及び 1.966 nse(約 508 Mfps)となる連続 2 次元像を得た。またパルスレーザ照射による金 属薄板の除去過程を対象に高速過渡現象をフレーム間隔 11.796 nsec、シングルショットにて撮影可能なことを確認し た。

[1]Nakagawa, et al., Sequentially timed all-optical mapping photography (STAMP). Nature Photon 8, 695–700 (2014). DOI: 10.1038/nphoton.2014.163

[2] Emilio M. Escauriza, et al., "Ultra-high-speed indirect x-ray imaging system with versatile spatiotemporal sampling capabilities," Appl. Opt. 57, 5004-5010 (2018)

P29/J-13

課題番号:2022A1065 2022A2052 2022B2079

実施BL19B2

小角散乱を用いた粉砕技術によるセルロース反応性向上要因の解析

セイコーエプソン株式会社 大本正幸

【はじめに】セルロースは、日常的に広く利用されており、また紙や木材等から大量に得られることからも、資源循 環を牽引する有望な材料の一つとして注目されている。しかしセルロースは分子間を水素結合で強固に結合してい る為、紙から紙への循環など用途が限定されているのが現状である。これに対し用途を広げる一つの手段として誘 導体化があり、セルロース分子間の水素結合を化学修飾することで、成形性や機能性を向上させ、資源循環の用途 を拡大すると考えられている。弊社においても効率的なセルロースの誘導体化方法を検討しているが、反応性向上 に向けたセルロースの前処理技術については深く理解できていない。

そこで本発表では、そのメカニズム解明を目的に、前処理によるセルロース繊維のほどけ方と誘導体化の反応との関係性を調査した。前処理により、セルロースのどのスケールの階層、どの結晶面でほどけるかを知ることで、反応性向上への理解に繋がると考えた。

【実験方法】前処理方法として金属ボールの衝突による衝撃力で繊維を粉砕する市販のボールミル(MM400)を用いて、粉砕時間を変えてユーカリパルプを処理した。粉砕した繊維は XRD を用いて、結晶化率の変化を評価した。さらに、セルロース繊維の階層構造への影響を解析するため、SPring-8の BL19B2を使用して SAXS 測定を行った。セルロース繊維は大気中ではセルロースと空気の屈折率の違いなどの影響により、散乱ピークが判別しにくい事が知られている。また、水分中ではセルロース繊維が膨張し安定的な評価が困難なことから、非極性溶媒である DMSO(Dimethyl sulfoxide)中に分散した繊維を測定した。データは SASview を用いて楕円柱を用いた wood model⁴²で解析した。

【結果と考察】図1に結晶化率と粉砕時間の関係を示す。粉砕時間が長くなるにつれて結晶化率の減少が生じ、非 晶化が進んでいることを確認できた。楕円柱を用いた wood model より、SAXS 測定で検出されるピークは、CNF の 18 鎖モデルと同程度の大きさを示すことから、CNF 由来の散乱ピークであると考えられた。粉砕時間による CNF の形 状変化を図 2 で示す。粉砕時間に対して、長軸は広がるのに対し、短軸はほとんど変化しないことが確認された。以 上より粉砕処理によって、CNF の長軸方向の分子同士の水素結合が緩和していくことが示された。粉砕処理時間を長 くすることで誘導体化反応時間が短くなることから、セルロース分子間のヒドロキシ基同士の水素結合が緩和される ことで反応速度が向上したと考えられる。

2021B1770

BL14B2

ハフネートシンチレータの開発と医療応用への検討

東北大学·大阪大学 黒澤俊介、山路晃広

<u>はじめに</u>: シンチレータは放射線を「見える化」する機能性材料であり、素粒子物理学実験などの基礎的な学問から、 非破壊検査、核医学などの産業に多く使われている。核医学では、がん診断のために放射線を用いるが、低被ばく 化とより解像度の向上が開発の方向となっている。すなわち、現場作業員および患者への負担を極力減らすために、 可能な限り放射線量を減らし、早期がんなどを発見、もしくは、短時間で診断し時間単価を上げるために、より感度の 高いがん診断装置が求められている。そのためには、高感度のガンマ線シンチレータが必要であり、ガンマ線の検 出効率(光電吸収の断面積)はシンチレータ材料の有効原子番号の4-5乗程度に比例する。そこで、われわれは、 原子番号の大きいハフニウム(Hf)を含む、酸化物シンチレータに注目して開発を行った。Hf は、既存の核医学用のシ ンチレータに含まれる Lu よりも原子番号が 1 つ大きく、かつ、Lu のようなガンマ線内在バックグラウンドを含まない 点が大きな特徴である。そこで、有力材料候補である Ce 添加 SrHFO。を、放電プラズマ焼結法などによって合成した が、Ce イオンは 4 価と 3 価を示す可能性があり、発光効率の向上の観点からは発光中心となりうる Ce³⁺の割合を評 価することが重要である。そこで、Sr とHfまわりの局所構造と Ce まわりのそれと価数を評価した。

<u>実験:</u>ビームラインは BL14B2 で、Sr および Hf、それぞれK端および L3 端を XAFS 透過法で評価した。また、Ce に ついては、K端について蛍光法を用いて評価を行った。すべての評価は室温で、湿度なども室温条件のままとした。 これにかかる装置は BL14B2 に備えてあるイオンチャンバー、半導体検出器などを用いた。

<u>結果:</u>SrHfO₃のカチオンサイトは Sr²⁺と Hf⁴⁺であり、発光中心となりうる Ce³⁺はその価数、さらにはイオン半径からも、 Sr²⁺とHf⁴⁺のどちらか一方的に入りやすいということは考えにくかった。そして、一部の Ce は Ce⁴⁺になって、Hf⁴⁺に入る ことが予想されていたが、実際に Ce⁴⁺になって存在していることが分かった(図1)。また、Hf と Sr まわりの局所構造 について調べたところ、広域 X 線吸収微細構造において、第3 近接部分までの観測ができたが、Ce 周りのそれが、 Hf と Sr のどちらか一方と完全に一致するということは無かった。つまり、このことからも、Ce は Sr と Hf サイトのどち らにも存在することが分かった。本発表では上記の結果とともに医療応用に向けた取り組みも含めて紹介する。

図1 Ce添加 SrHfO3の Ce K吸収端付近での蛍光法での結果

2022B0511 BL09XU

真空紫外光照射により表面改質した COP フィルムと

無電解めっき膜界面の HAXPES 解析

ウシオ電機株式会社 有本 太郎、三浦 真毅、竹元 史敏

<u>はじめに</u>: プリント配線基板の製造工程では、基板表面を薬品で粗化することで、基板と配線界面の凹凸に起因 するアンカー効果によりその密着を得ていた。しかし、高周波帯域では、電気信号が導体表面に集中して流れる表皮 効果の影響が顕著に表れるため、表面粗度に依存する伝送損失が新たな課題となっている。そのため、伝送損失を 低減するために、基材と回路の間には、nm レベルの平坦性が求められている。真空紫外光(Vacuum Ultra Violet, VUV)処理は基板と配線界面の平滑性を維持したまま回路形成が可能であるため、従来のアンカー効果を狙った粗 化処理に変わる次世代プリント基板製造プロセスとしての期待が高まっている。めっき前処理として VUV 処理を導入 することで、化学的な結合が形成され、めっき被膜の密着強度が向上することが確認されている¹⁾。しかしながらその メカニズムは未だ明らかにされていない。密着に寄与する要因解析の一つとして、無電解 Cu-Ni めっきの触媒として 作用する Pd 粒子の界面での挙動を捉える事が重要であると考えている。今回、Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy(HAXPES)により、めっき密着界面の深さ分解測定を行った。結果、Pd 粒子は、基板樹脂とは結合せず に VUV 処理で形成された改質層内部に食い込む形で存在していることが分かった。

実験: 試料基材には高周波対応基板材料として開発された耐熱仕様の厚さ 75 μm のシクロオレフィンポリマー (Cyclo Olefin Polymer, COP)フィルムを用いた。VUV 照射装置(ウシオ電機製 SVK Series)により乾燥空気内でサン

プルに VUV を 1800 mJ/cm2 照射して表面改質を行った。表面改質を施 したサンプルを触媒液に浸漬させ、Pd 触媒を付与した後、無電解銅め っき液に浸漬させて、Cu-Ni のめっき被膜を形成した。HAXPES 解析は BL09XU EH2 に設置された 3 次元空間分解 HAXPES 装置 ²を用いて行 った。形成しためっき皮膜の厚みはおよそ 100 nm であり、このままで は界面に X 線が届かないため、前処理として Ar イオンスパッタでめっ き被膜を薄片化した。薄片化したサンプルに対してめっき被膜側から励 起光源を入射し、Wide Scan において Cu 2p, C 1s, Ni 2p, O 1s, Pd 3d の ピークが同時に現れたところを測定ポイントとした(図 1)。

<u>結果:</u> 界面近傍の深さ方向に対する Pd の結合状態の変 化を確認するため、Pd 3dの Narrow Peak を取得した。結果、 Pd 3d のピークから明らかな酸化物を形成している痕跡はな く、めっき側から基板方向にかけて深さが変わっても Pd-O のピークの増減はみられなかった。したがって、Pd は COP と直接的にあるいは、酸素を介して間接的に結合することな く、金属単体で存在している可能性が高いことが判明した(図 2)。触媒である Pd 粒子は、基板樹脂とは結合しておらず、 VUV 処理で形成された改質層内部に入り込む形で存在して いると考えられる。

[1] 有本 太郎 他, 第 61 回日本接着学会要旨集, A-06, 47 (2023)
[2] 高木 康多 他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 10(4), 365 (2022)

図1 3次元空間分解 HAXPES 測定外観

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: <u>https://pf.fc-cubic-event.jp/analysis/</u>

P60/J-17

2022A2069,2022A2063 BL13XU, BL19B2

BL13XU, BL19B2の多目的6軸回折計の現状

(公財)高輝度光科学研究センター 仲谷 友孝, ロシャンタ クマーラ, 小金澤 智之

JASRI 共用ビームラインである BL13XU, BL19B2 では、産業、学術利用における様々な材料および課題に柔軟に対応するため、Huber 社製の多目的 6 軸 X 線回折計が設置されている。光学ハッチ内には、BL13XU では Si(111)とSi(311)が並行に設置され切替可能な液体窒素冷却型 2 結晶分光器、Si, Rh がそれぞれコートされた 2 枚の横振りミラー、BL19B2 には SPring-8 標準偏向電磁石ビームライン用ニ結晶分光器、2 枚の縦振り Rh コートミラーと湾曲シリンドリカルミラーが設置されている。BL 再編により BL46XU から BL13XU へと多目的 6 軸回折計が移設されたことにより、利用できる X 線エネルギー範囲は両 BL ともに 5 – 72 keV の範囲となった。BL13XU では SPring-8 標準アンジュレーターによる高輝度かつ数十〜数百 um オーダーの小さな光が利用できることに対して、BL19B2 では数百 um〜数 mm オーダーの大きな光の利用でき、実験に合わせて適した X 線サイズが選択可能となっている。2022 年度の多目的 6 軸回折計を用いた課題実施数は、BL13XU は 2022B 期からの運用で 29 課題、BL19B2 では 20 課題であった。本報告会では BL13XU および BL19B2の性能、回折計移設前後の性能評価について報告する。

BL46XU から BL13XU への回折計の移設に伴い、利用可能な X 線ネルギーが 37 keV から 72 keV へと大幅に上が ったことで、材料や実デバイスなどを対象とした X 線透過能の必要な実験が容易となり、それに伴って産業利用での 成果専有課題が増えてきている。より産業界の要望へと応えるため、本報告では BL46XU、BL19B2、BL13XU で行っ てきた実験事例の紹介、来年度から運用予定の高エネルギーX 線に特化したスパイラルスリットの開発についても報 告する。

図1. 移設後のBL13XU第1ハッチの多目的6軸回折計の外観写真

P57/J-18

課題番号

BL14B2

ロボットを活用した XAFS 測定試料調整自動化システムの開発

公益財団法人 高輝度光科学研究センター 大渕博宣、本間徹生

透過XAFS 測定を行う際のペレット試料を作成するには、測定対象試料及び窒化ホウ素を乳鉢にて攪拌後、錠剤成型 器でペレット化する方法がよく用いられている。しかしながら、乳鉢で試料を均一にするためには最低でも20分以上 乳鉢で攪拌する必要があり、多数のペレット試料を作成する際は非常に手間となる。このペレット試料作成を効率良く 行うために、過去に我々は作業工程のうち(1)窒化ホウ素の分注、(2)試料と窒化ホウ素の攪拌、(3)ペレット化の個々 の作業を一度に複数個分行えるシステムを導入した[1]。今回我々は、これらの作業を自動で連続的に行えるようロ ボットを活用した XAFS 試料調整自動化システムを開発した。

本システムでは、XAFS 測定試料を調製する際の窒化ホウ素の分注(図1(a))、試料と窒化ホウ素の混合(図1(b))、ペレット成型(図1(c))、カードリッジへのセット(図1(d))を自動で連続的に行うことができる。ユーザーがペレット成型に必要な試料を予め粉砕、定量し、容器に入れたものを本システムに準備することでペレット試料最大60個を約5時間で成型することができる。本システムにはペレット成型時の各操作の制御及び連携にヒト型ロボット「NEXTAGE」[2]を活用している。また、成型完了後、カードリッジにセットされた試料はそのまま BL14B2 の試料自動交換システム(Humming Brid)[3]にて測定が可能である。当日は、本システムを用いて成型された試料の XAFS スペクトルデータも併せて報告する。

図 1 XAFS 測定試料自動化システム (a) ロホットによる窒化ホウ素の分注、(b) 試料と窒化ホウ素の混合、(c) ペレット成型、(d) カードリッジへのセット

参考文献

[1] H. Ofuchi, T. Watanabe and T. Honma, SPring-8/SACLA Annual Report FY2020, 44 (2021).

[2] https://nextage.kawadarobot.co.jp/

[3] T. Watanabe, H. Ofuchi and T. Honma, SPring-8/SACLA Annual Report FY2019, 38 (2020).

P25/J-19(JO-04)

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

<u>はじめに</u>: 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。

<u>実験:</u> 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。

<u>結果</u>: 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

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 高橋駿人

<u>はじめに</u>: 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 μ m 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°(2 θ =10°)であり,ビームの幅は 50 μ m,高さ 300 μ m 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.

<u>結果:</u> 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 P59/J-21(JO-06)

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.