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)

サンビーム発表予稿集



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

ポスター:神戸国際会議場1階ロビー(ホワイエ)および地下フロア ロ頭発表:神戸国際会議場1階メインホール

"サンビーム"とは?

日本企業 13 社は 1996 年に共同体を結成、1998 年に(財)高輝度光科学研究センターのご協力 を得て2本のビームライン(BL16XU、BL16B2)を建設致しました。この2本のビームラインの名称 はそれぞれ"サンビームID"と"サンビームBM"であり、総称して"サンビーム"と呼びます。

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

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 ₃ O 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。

2022A5132

BL16XU

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

三菱電機株式会社 永野 千草、野村 徹

東京理科大学 矢田 詩歩

奈良女子大学 王 珊、吉村 倫一

<u>はじめに</u>: 樹脂の破壊機構のひとつである溶剤ストレスクレージング(SSC: Solvent Stress Crazing) [1]は、応力下で 樹脂と薬剤が接触することで、本来であれば材料破壊に至らない低応力(低ひずみ)であっても、短時間のうちに樹 脂表面にクレーズやクラックが発生する現象である。その破壊メカニズムについて、樹脂と界面活性剤の構造変化の 観点で解析を行った例は少ない[2]。近年、新型コロナウイルス感染拡大による衛生観念の高まりから、家電筐体など の樹脂部材と洗浄剤の接触機会が増加している。洗浄剤に含まれる界面活性剤は樹脂部材に SSC を発生させる可 能性がある。そこで、SSCによる樹脂および薬剤分子の凝集構造変化を明らかにすることを目的に、放射光 X 線小角 散乱(SAXS)測定による構造解析を試みた。

<u>実験:</u>樹脂は PS-HI(PS ジャパン製、H8672)、薬剤は汎用的な洗浄成分であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS、東京 化成工業製)の 1000mM 水溶液を用いた。樹脂試験片は射出成形平板から機械加工で切り出したダンベル型試験片 (厚み 1mm)を用いた。SSC 試験は定荷重法にて行い、樹脂試験片の平行部に薬剤を塗布し、一定応力を負荷した。比 較のため薬剤を塗布しない条件も実施した。SSC 試験後の試験片の凝集構造評価(SAXS 測定)は SPring-8 BL16XU にて実施し、エネルギー18 keV、ビームサイズ 50 × 50 μm²、カメラ長 1 m、検出器 Pilatus 300K、露光時間 1 秒とした。

結果および考察: SSC 試験において、薬剤を塗布し 14 MPa を負荷した試 験片は試験開始後1.5hで破断し、薬剤を塗布せず18MPaを負荷した試験 片は試験開始 3.4 h 後に破断した。薬剤を塗布した試験片の破断面には SSC 特有の光沢のある平滑な表面が見られ、SSC の発生により、薬剤を塗 布しない試験片よりも低応力(低ひずみ)、短時間で破断したことが分かっ た。SSC が発生した試験片の SAXS 像(応力負荷方向は紙面左右方向⇔) を図1に示す。図1を1次元化処理した散乱プロファイルより、散乱ピーク 位置は q = 1.6、3.3、4.9 nm⁻¹であった。界面活性剤は、溶液中で様々な凝 集構造を形成することが知られており[3]、図1で見られた散乱は SDS の凝 集構造に由来すると考えられる。多くの界面活性剤はラメラ液晶の形成によ り整数比の高次反射が観測されることが知られている。今回得られた散乱 ピーク位置は相対比がおよそ 1:2:3 であり、ラメラ液晶の形成が示唆され た。 q=1.6 nm⁻¹ の 1 次ピークより算出したラメラ液晶の層間距離 d は、約3.8 nm であった。また、散乱はアーク状の異方的な散乱であることから、ラメラ 液晶は樹脂内部で配向していることが分かった。 以上より、SSC により樹 脂内部に洗剤成分である界面活性剤分子が浸透し、凝集構造を形成したこ とが分かった。

参考文献:

北条英光、金属表面技術, 26(9), 392 (1975).
 H. G. Krenz, E. J. Kramer, D. G. Ast, *J. Mater. Sci.*, 11, 2211 (1976).
 佐藤高彰、色材協会誌, 82(12), 561 (2009).



図 1. SSC 発生試験片の SAXS 像



図 2. 界面活性剤のラメラ液晶の 模式図および層間距離 d

2020A5410, 2022A5410, 2022B5110, 2022B5410 BL16B2、BL16XU

インフォマティクスを活用した放射光データの解析(3)

富士通株式会社¹、FDK株式会社²、 土井修一¹、安岡茂和²

<u>はじめに:</u>

SPring-8 の高輝度 X 線を利用することによって、結晶構造や電子状態など材料の本質に迫る分析データを取得する ことが可能である。一方で、近年、材料科学分野において、材料に関する種々の情報をデータベース化し、データマ イニングや機械学習などのデータ科学手法を駆使して、新規の材料設計を行うマテリアルズ・インフォマティクス(MI) が推進されている。 MI の本質は、研究者の先入観にとらわれず客観的にデータを取り扱うことで、従来手法では得 ることが困難であった材料情報をデータから効率的に引き出す。 我々の研究グループでは、スパースモデリングの 技術に着目し、観測したスペクトル・画像といった分析データそのものから、データ科学手法を活用して材料開発に有 効な情報を抽出するための技術の開発を進めてきた。

取り組み:

我々は、富士通が開発した量子現象に着想を得た計算機アーキテクチャであり、組合せ最適化問題に能力を発揮す るデジタルアニーラを活用する技術として、従来の計算機では計算困難なLO正則化を適用することによって、分析デ ータから材料・デバイス特性や物性値を説明可能なデータ領域を抽出する手法を開発した。本手法を開発中のニッ ケル水素電池用の正極材料のスペクトル群に適用し、その有効性と従来技術に対する優位性を検証した。図1は、 BL16B2において取得した正極材料の Co K 吸収端近傍の XAFS スペクトルから成るデータセットと、本手法により電 池特性と密接に関係するデータ領域を抽出した結果を示している。また同じデータセットに、スパースモデリングの 従来技術として代表的なL1 正則化を適用し、同様に電池特性と密接に関係するデータ領域を抽出した。図2は、こ れら2 つの手法により抽出されたスペクトル要素の数と、抽出要素で生成される特性予測モデルの精度(訓練誤差)を 比較した結果である。図2 から、どちらの手法を用いても、電池特性は XAFS スペクトルのわずかな要素で説明可 能であるが、L0 正則化を用いる本手法の方がより少ない抽出要素で精度の高い予測モデルを構築でき、スペクトル のより本質を捉えることが可能であることが分かった。



図 1. ニッケル水素電池用の各種正極試料の Co K 吸 収端の XAFS スペクトル(下)と LO 正則化による抽出 結果(上)





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、高松大郊

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。

<u>結果</u>

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. <u>13</u>, 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]。 研究分野:産業利用 技術分野: X線イメージング

2021A5100, 2021B5100, 2022A5100, 2023A5100

BL16XU

固体高分子形水電解の劣化挙動のオペランド計測

(株)日立製作所 研究開発グループ 基礎研究センタ

高松大郊、米山明男、渡邉敬司、平野辰巳

<u>はじめに</u>: 地球温暖化などの環境問題解決に向けた脱炭素化施策として、太陽光・風力などの再生可能エネルギー (再エネ)を徹底利用する社会システムへの変革が求められている。再エネ導入拡大に向けて、再エネの出力変動に 伴って発生する余剰電力を"水素"に変換して貯蔵・運搬・利用する Power to Gas (P2G)システムの構築が期待される。 グリーン水素の製造技術として、再エネ電力による水の電気分解が注目されており、なかでもプロトン交換膜形水電 解(PEMWE)の研究開発が活発化している。しかし、再エネのような変動電力で稼働させた PEMWE の耐久性に関す る知見が十分ではなく、その劣化機構が未解明である。我々は、マイクロビーム走査型 X 線顕微鏡(SXFM)による電 極膜(CCM)の触媒溶出・凝集挙動の可視化に取り組み、サイクル試験後の CCM の ex situ 評価から、カソードの Pt は低価数(Pt 金属)で存在して電解質膜に溶出していないのに対し、アノードの Ir は電解質膜に高価数(Ir 酸化物)の 状態で溶出・凝集していることを位置分解 X 線吸収分光(XAS)から確認している[1]。本研究では、起動停止サイクル 試験中の PEMWE の触媒劣化挙動の in situ SXFM 計測によるその場観察を検討した。

実験:: 実験は、SPring-8 BL16XUに構築したマイクロビーム SXFM システムにて行った[2]。エネルギー:11.2 keV(Ir-L』 端後)と 11.6 keV(Pt-L』 端後)の入射 X 線を、KB ミラーにてサブミクロン(縦:0.6 µm、横:0.8 µm)に集光した。高速 駆動可能なピエゾスキャナステージ上に PEMWE セルを設置し、CCM(カソード: Pt/C、アノード: IrO₂、電解質膜: ナフ ィオン)断面領域を二次元走査し、各位置での蛍光 X 線(Pt、Ir)を半導体検出器で計測した。ペリスタポンプを用いて PEMWE セル両極に脱イオン水を導入し、電気化学制御装置にて起動停止模擬加速試験3]を倣ったプロトコル(図 1 (a))を室温で実施した(計2240 サイクル)。サイクル試験中の PEMWE セル内の CCM 領域の SXFM 像を連続取得した。 結果: 図 1(b)に in situ SXFM 測定中に実施した起動停止サイクル試験中のセル電圧の変化を示す。サイクルに伴っ てセル電圧が徐々に上昇し、劣化が加速的に進行していることが確認された。図 1(c)に、E=11.6 keV で取得したサイ クル初期(上段)とサイクル後期(下段)での CCM 断面領域の SXFM 像(Ir マップ)を示す。Pt マップではサイクルによ る Pt 分布の変化がなかったが、Ir マップではサイクルに伴ってアノードに亀裂が発生(赤矢印)する様子が観察され た。また、E=11.2 keV で取得したサイクル前後の Ir マップでは、サイクルに伴って電解質膜内に Ir が析出していく様 子が観察された(図割愛)。アノード電位の変化が繰り返される起動停止サイクル試験では、アノード Ir 触媒の剥離・ 溶出がセル電圧上昇(劣化現象)の主要因と考えられる。in situ SXFM 計測によって、変動電力運転時の PEMWE で顕 在化する劣化現象と電極触媒の変質挙動の因果関係を直接的に解釈することが可能になった。



図1. (a) PEMWEの起動停止模擬サイクル試験のプロトコル、(b) in situ SXFM測定中のセル電圧の経時変化、 (c) E=11.6 keVで取得したPEMWEセルCCM断面領域のin situ SXFM像(Ir-L蛍光X線強度分布)上段:サイクル 初期、下段:サイクル後期。

[1] K. Watanabe, D. Takamatsu, A. Yoneyama, et al., submitted.

[2] 米山明男他: サンビーム年報・成果集, vol 2, part 3, 138 (2012).

[3] 光島重徳、五百蔵勉他::電気化学, 90, 136 (2022).

課題番号 2019A5120, 2019B5120, 2020A5120 実施 BL16XU

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

パナソニックホールディングス株式会社 関本 健之、松井 太佑

<u> 背景:</u>

ペロブスカイト太陽電池は、桐蔭横浜大学の宮坂教授のグループにより2009年に発表[1]されて以来、世界的に注 目が集まっている新しい太陽電池であり、近年ではその光電変換効率は、単接合で26.0%まで達している[2]。しかし、 ペロブスカイト太陽電池は光照射により劣化が進むため、光耐久性を確保することが実用化への課題となっている。 これまで、我々はSPring-8のHAXPES法を用いて、光照射前後のpvsk太陽電池の接合界面の解析を行い、長時間 の光照射によって電子輸送層(ETL)、正孔輸送層(HTL)とペロブスカイト層(pvsk)の界面近傍に、反応生成物の0価 鉛(Pb⁰)、0価目ウ素(P)が増加しており、これらの蓄積が劣化を引き起こしていることを明らかにしてきた[3]。ペロブ スカイト太陽電池の光劣化については、酸素の存在下で光劣化が加速すること(酸素誘起光劣化現象)やETL/pvsk 界面へバッファ層を導入することで光劣化が抑制される現象が報告されている[4]。今回、これらの現象による反応生 成物の変化を調査したので報告する。

<u>実験:</u>

X 線入射側の層の膜厚が、HAXPES 測定の分析深さと同程度となるよう調整されたペロブスカイト/HTL(膜厚 50 nm)(構造 A)、又は ETL/(バッファ層)/pvsk(膜厚 50 nm)(構造 B)のサンプルを作製し、光照射前後の不可逆な変化を調べた。構造 A を用いて大気環境下で光劣化加速現象の調査を、構造 B を用いてバッファ層導入の有無に対する光劣化抑制現象の調査を行った。

<u>結果:</u>

HAXPES 測定の結果、擬似太陽光スペクトルを 6 時間照射すること により構造 A の pvsk/HTL 界面近傍で P の急増が観測された(上 図)。これは、「電子が酸素(O₂)を O²に還元する反応」が生じたため、 ペア反応である「正孔がヨウ素イオン(F)をP⁰に酸化する反応」が起きた ものと推測される。一方、同様の光照射を行った構造 B の ETL/pvsk 界面近傍において、バッファ層の導入によって Pb⁰の形成が抑制され ることを観測した(下図)。これは、バッファ層が ETL/pvsk 界面近傍の 「電子が鉛イオン(Pb²⁺)を Pb⁰に還元する反応」が抑制されたことで、ヨ ウ素のペア反応も生じず、光耐久性が向上することを意味している [4]。

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合 開発機構NEDOの委託を受け実施したものであり、関係者に感謝いた します。

参考文献:

[1] A. Kojima et al.: J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 6050.

[2] M. A. Green et al.: Prog. Photovolt. Res. Appl. 31 (2023) 651.

[3] T. Sekimoto et al., ACS Appl. Energy Mater. 2 (2019) 5039.

[4] T. Sekimoto et al., ACS Appl. Energy Mater. 5 (2022) 4125.



2018B5090, 2019A5090, 2019A5091, 2019A5390, 2019B5091, 2019B5390, 2021B5090 BL16XU, BL16B2

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

日産自動車株式会社 秦野 正治

株式会社日産アーク 伊藤 孝憲

<u>はじめに</u>: 持続可能な社会、カーボンニュートラル実現のために、車両の電動化が求められている[1]。一方で、車 両の電動化に向けた阻害になりうる社会問題も存在する。その一つがバッテリー製造に起因する資源問題である[2]。 その解決と資源循環によるエコシステム構築のために、バッテリーのリユース、リサイクル技術の構築が必要不可欠 である[3]。そのためにはバッテリーの劣化状態の評価、残存寿命の予測技術が重要であり、様々な評価手法やモデ ルが提案されている[4]。しかし、特に製品ベースのバッテリーの劣化現象は複雑であり、さらなる研究の進展が期待 されている。その課題の一つにバッテリー内部の不均一な劣化現象がある。その観察には放射光による in-situ 測定 が有用である。本研究では、共焦点 XRD をはじめとする様々な手法を用いてバッテリー内部を観察することにより、 劣化メカニズムをより詳細に把握することを目的とした。

<u>実験:</u> 実験には円筒型 18650 リチウムイオン電池(正極:LiNi₀₅Co₀₂Mn₀₃O₂、負極:グラファイト、容量 21Ah)を用いた。 非破壊のまま 18650 電池の巻回電極の位置の違いによる劣化状況を観察するために in situ 共焦点 XRD 測定を BL16XU にて実施した。

<u>結果:</u> 図には、初期、200 サイクル後、500 サイクル後の 18650 電池を、充電しながら in situ 共焦点 XRD 電池 の内周部、中間部、外周部の正極材料(003)ピークを観測した結果と容量の関係を示す。



図 正極材料の充電挙動の充放電サイクル数依存性

初期状態では内周部、中間部よりも外周部の方が(003)ピークが早くシフトし、外周部の正極の方が Li イオンは 動き易いと考えられる。200 サイクルでは内周部、中間部、外周部ほぼ同等であるが、500 サイクル後では外周部 のピークシフトが内周部、中間部よりかなり遅いことが分かる。以上の結果より、バッテリー内部の劣化は均一では なく、外周部の劣化の方がより顕著であることがわかった。発表当日には、他の分析結果を含めてより詳細に劣化メ カニズムについて議論する。

[1] 例えば、IEA report "Net Zero by 2050".

- [2] F.A. Lopez et al., Resources, Conservation & Recycling 193 (2023) 106951.
- [3] T. Fan et al., J. Energy Storage 71 (2023) 108126.
- [4] Y. Liu et al., J. Traffic and Transportation Engineering (English Edition), in press.

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 In₀₃₂Ga₀₆₈N 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 In₀₃₂Ga₀₆₈N 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 2 *G*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/26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/In₀₃₂Ga₀₆₈N 試料の逆格子マッピング 図 2 DAFS の解析により得た In₀₃₂Ga₀₆₈N 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).

2022A537、2022B5370、2021A5370、2021B5370 BL16B2,

放射光を用いた反射 X線トポグラフィによる GaN 基板の評価

名古屋大学 兼近将一

(株)豊田中央研究所山口聡、北住幸介、岸田佳大、伊勢川和久、木本康司

<u>はじめに</u> 窒化ガリウム(GaN)は、絶縁破壊電界がSiよりも1桁高く(3.3MV/cm)、電子移動度が高い(≧1000cm²/Vs) ため、カーボンニュートラル社会を支える次世代パワーデバイス用半導体として期待されている。現在、世の中では 高耐圧・低損失・大電流用にGaN 基板を用いた縦型デバイスが研究されている。

縦型デバイスの特性向上には、低転位密度の GaN 基板が必要である。市販基板の転位密度は 10⁵~10⁶/cm²と高 く、刃状転位、らせん転位、混合転位が多数含まれている。転位種ごとにデバイス特性への影響は異なることが予想 されるので、非破壊で分類する方法が求められている。そこで今回、転位種の分類技術の確立を目指して、2 つの反 射面を用いて、背面反射型の X 線トポグラフィを行った。

<u>実験:</u> 試料は米国 SixPoint 社製のアモノサーマル法で製造した市販 GaN 基板である。使用ビームラインは BL16B2 であり、Si(111)モノクロメータで単色化した X 線を用いた。反射面は(0008)と(00-211)を用いた。(0008)では X 線エネルギー10.55keV で入射角 & ~65°、20=130°の条件で、(02-211)では X 線エネルギー15.33keV で入射角 & ~ 46.2°、20=130°で評価した(Fig.1)。解像度の高い像を得るため、トポグラフ像は原子核乾板フィルムに記録した。

<u>結果:</u> Fig2に、0008 反射のトポグラフ像を示す。Fig3には、2つの反射面のトポグラフ像拡大(Fig2の黄色枠)を示 す。白点1つが転位1つに対応している。*g+b*関係則(回折ベクトルと転位バーガスベクトルの内積)から、(0008)反 射では白点はコントラストが弱く、(02-211)では白点が視認できる転位(水色の〇)が観測された。これらは刃状転位 である。今後は、混合転位とらせん転位の分類技術を行う。





Fig.2 0008 反射トポグラフ像





(a) (0008)
 (b) (02-211)
 Fig.3 トポグラフ像 (Fig.2 黄色枠の拡大)

2022B5071 BL16XU

電動車用駆動系油被膜の HAXPES 分析

高橋直子¹、小坂悟¹、磯村典武¹、大石敬一郎¹、樽谷一郎¹、青山隆之¹、森谷浩司¹、佐野敏成²、白石有² ¹㈱豊田中央研究所、²トヨタ自動車㈱

HEV(Hybrid electric vehicle)、FCEV(Fuel cell electric vehicle)、BEV(Battery electric vehicle)などの電動化車両の燃 費・電費の向上には、車両の軽量化、空気抵抗の低減等に加え、パワートレーンの機械損失の低減が重要となる。特 に駆動系ギヤのかみ合い部における摩擦はエネルギー損失の大きな要因の一つであり、潤滑油の撹拌抵抗は損失 の主要因となる。撹拌抵抗による損失の低減にはトランスアクスル油の低粘度化が有効であるが、低粘度の油では 摺動部の油膜が薄くなるため、ギヤ歯面における金属接触の増加が懸念される。

この問題に対し、潤滑油添加剤の処方を変更することで添加剤から形成される摩擦面の反応被膜により、ギヤ歯面の金属接触を低減する対策を検討している。被膜を機能させるためには、被膜の組成や化学状態、膜厚などの詳細を分析し、把握する必要があるが[1]、100 nm 前後の当被膜を分析するのに際しては、EPMA や IR では分析深度が深く、XPS や TOF-SIMS では浅い。そこで、当被膜の分析に適した分析深度の HAXPES を用いて、被膜を形成する主な添加剤元素の濃度を調べた。

実験では、処方を変更した低粘度油と通常粘度油を用いて 1.7 GPa、2.0 GPa および 2.5 GPa の面圧にて摩擦試験 を行った。試験後の鋼試験片を超音波洗浄し、消磁を行った上で HAXPES 分析に供した。HAXPES 分析は SPring-8 の BL16XU(サンビーム)にて、入射 X 線エネルギー7.9 keV、Take off angle80°の条件で実施した。油の主な添加剤 元素であるリンとカルシウムの HAXPES スペクトルを取得し、各ピーク面積を X 線エネルギー8 keV の光イオン化断 面積で割ることにより補正を行い、各元素濃度を求めた。

HAXPES 分析の結果、処方を変更した低粘度油ではリン、カルシウム共に濃度が高くなっていた。このことから、低 粘度油であっても通常粘度油相当かそれ以上の厚みの被膜が生成し、ギヤ歯面を保護する機能が担保されていると 考えられた。また、面圧が高くなるのに従って、リンの濃度は増加し、カルシウムの濃度は減少する傾向が認められ た。この理由として、低面圧下ではリンとカルシウムから成るリン酸カルシウム等の被膜が、高面圧下ではリンを主 体としたリン酸鉄等の被膜が生成したためと推察された。面圧によって摩擦面に生成する被膜の成分が異なる可能 性があることから、今後、被膜の化学状態等の詳細を調査し、高面圧下においても充分なギヤ歯面の保護機能を有 する被膜設計を行っていく予定である。



図1 被膜中のリン(左)およびカルシウム(右)濃度

[1] N. T. Takahashi et al., JAMDSM, 16, 3 (2022).

2021B5070, 2022A5070 BL16XU

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

(株)豊田中央研究所 磯村 典武、小坂 悟、高橋 直子

<u>はじめに</u>: X 線吸収分光(X-ray Absorption Spectroscopy: XAS)は、化学状態だけでなく原子構造に関する情報も 得られることから強力な分析ツールの一つとして認知され、広く行われるようになってきた。測定方法の一つである 蛍光収量法は、透過法や電子収量法と違い、簡便かつ絶縁物に対しても利用できるという優位性を持つ。ところが、 試料中に目的物質が高濃度に含まれる場合、自己吸収効果(厚み効果、過吸収効果)と呼ばれる影響によってスペク トルに歪みが生じるという欠点がある。そこで、L 線検出 K 吸収端蛍光収量 XAS 法を提案する[1]。原理的に予想され る本提案手法の特徴は、L 吸収端と同等の分析深さを持つ、自己吸収効果の影響を受けない、動径構造解析ができ る、表面に凹凸がある試料に適用できる。本研究では、L 線検出 K 吸収端蛍光収量 XAS 法におけるいくつかの特徴 を実験的に検証した。蛍光 X 線検出には、K 線とL 線の双方を検出可能な広いエネルギー範囲を持つ波長分散型蛍 光 X 線分析装置を用い、典型元素かつ高濃度(バルク)の Cu を試料とした。

<u>実験:</u> SPring-8 のアンジュレータ型ビームライン BL16XU(サンビーム)にて実験を行った。波長分散型蛍光 X 線 分析装置は、リガク製 RIX3100 で使われているものと同じである。使用した分光結晶は、K 線検出に PET(002)、L 線 検出に TAP(001)とした。試料には、Cu 板(厚さ:200 µm)、Cu 箔(厚さ:0.25, 0.52, 1.00, 5 µm)を用いた。

結果: Cu 板の Ka 線および La 線検出 K 吸収端蛍光収 量 XAS スペクトルを、透過法で得られたスペクトルと共に示 す(図 1)。Ka 線検出では吸収端直後での強度が抑えられ、 振動も小さくなっている。これは、高濃度試料で一般に見ら れ、自己吸収効果と呼ばれる現象である。入射 X 線が吸収 端後に吸収されることで試料への侵入深さが浅くなり、結果 的に対象とする Cu 原子数自体が減少することによって引き 起こされたと考えられる。Ka 線検出に対して、La 線検出で は透過スペクトルとほぼ一致しており、自己吸収も見られな い。なおかつ、動径構造解析に必要な広いエネルギー範囲 のスペクトル振動も透過スペクトルと同様に認められた(図 1 の範囲外)。また、厚さの異なる Cu 箔を用いて分析深さを 調べたところ、0.5 µm と見積もられ、一般的な L 吸収端蛍光 収量 XAS 法と同等であることが確認できた。



図 1. Cu 板の Ka 線および La 線検出 K 吸収端 蛍光収量 XAS スペクトルと透過スペクトル (Ref.1)

[1] N. Isomura, S. Kosaka, and N. Takahashi, Appl. Surf. Sci. 608, 155198 (2023).

2021A5060, 2021B5060, 2022A5060

BL16XU

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

株式会社東芝 吉木 昌彦、 盛本 さやか、沖 充浩

はじめに 世界的に自動車の電動化が強く推し進められるなか、電源の主役であるリチウムイオン二次電池(LB) の高性能化を目指した研究開発が進められている。このLBの性能を左右する要因の1つが、充放電によって電極 表面、すなわち電解液と電極活物質の界面に形成される厚さが数 nm 程度の被膜で、活物質や電解液の組成、充放 電条件等による膜厚、組成、結合状態の変化を解析し、電池性能との相関を明らかにする必要がある。放射光を利 用した HAXPES(硬 X 線光電子分光法)は、最表面の被膜に加えて活物質表面近傍の情報まで得られる極めて有効 な分析手法であり、世界でもっとも HAXPES の導入が進んでいる SPring-8 では、LB について多くの研究成果が報告 されている[1]。しかし、電極表面からは活物質や電解液、さらに添加剤に由来する10種類以上の元素が検出される ため、それらの組み合わせから存在しうる化合物の数は膨大で、まだスペクトルデータの蓄積が少ない HAXPES で は、ピーク位置から結合状態を帰属するのが困難な場合も多い。そこで、各元素のスペクトルの強度スケールに相 対感度係数を反映させて表示することで原子数比を視認しやすくし、ピーク位置に加えて元素比を考慮した結合状態 の帰属が容易に行える方法を考案した。本発表では、この原子数比スケールのスペクトル表示を含め、多くの元素、 結合状態が混在する LB 電極に有用な HAXPES の解析技術を紹介する。

実験 試料は、充放電の電圧範囲を変えてサイクル試験を行った電池の NCM(LiNi₀₈Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂)正極 4 種類で、負極の活物質はチタン酸リチウムである。Ar グローブボックス中で解体した電池から切り出した電極試料は搬送ベッ セルに封入して搬送し、大気非暴露のまま HAXPES 装置の真空チャンバーに導入した。 HAXPES 測定は BL16XU に 設置した電子分光器 SCIENTA R4000 Lens 1 10 keV を使用し、励起エネルギー 6 keV、光電子検出角度 88°、パス エネルギー 200 eV、スリット curved 0.5 mm、全エネルギー分解能 0.3 eV 以下で行った。

<u>結果</u> 図 1 は電極表面で検出された主成分元素のスペクトルを原子数比スケールで表示したもので、各スペクトル はNi2p_{3/2}ピーク面積と相対感度係数で規格化した。ここで示していないNi2p_{3/2}スペクトルでは、NCMのピークがLi1s の同ピークの 8 割程度と弱く、HAXPES の検出深さである表面数 10 nm においては被膜が主成分であることが分か る。主成分元素のうち、P1s 以外は複数のピーク、すなわち複数の結合状態を含んでおり、データベースのピーク位 置を参考に、ピーク面積比が化合物の元素比と概ね一致するかどうかを考慮して帰属を行った。さらに試料間での 結合状態比の変化の傾向や、面内の不均一帯電によるピークシフトの連動も参考にすると、より信頼性の高い結合 状態解析が可能で、特に後者は主ピークの干渉でピークを確認しにくい微量の結合状態の帰属に有効である。



[1] 例えば http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/research_highlights/no_76/



2020A5440 BL16B2

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

サンビーム XAFS 装置 SG 株式会社東芝 沖 充浩

<u>はじめに</u>近年、放射光利用の普及活動により、国内の放射光施設において活発に産業利用が行われるようになっている。多様な測定対象を有する産業利用ユーザーがより有効に活用するには、各施設および各ビームラインの特徴を把握し、対象に応じて適切に使い分けることが重要である。文科省共用促進事業「光ビームプラットフォーム」では、国内のラウンドロビンテストが進められ、いくつかのデータが公開されている[1]。X線吸収微細構造(XAFS)分析は、元素の化学状態や局所構造を知ることのできる手法であり、学術・産業の分野を問わず広く活用されている手法の1つである。サンビームのBL16B2においても、XAFSを利用した多くの実験課題が実施されており、本ビームラインの現状を把握することや、各施設において得られたデータとの比較を行って特徴を明確にすることは非常に意義深いと考えられる。本研究では、光ビームプラットフォーム事業におけるラウンドロビンテストで使用された標準試料を借用し、サンビームBL16B2においてXAFS測定を行い、得られたデータについて他施設の結果と比較することを目的とした。

<u>実験</u>測定に用いたサンプルを表 1 に示す。なお、光ビームプラットフォーム事業から借用したサンプルを太字で示している。箔状サンプルはそのまま測定に供し、それ以外の酸化物等の粉末は窒化ホウ素(BN)により錠剤成型したものを用いた。XAFS 測定は、すべて透過法により行い、分光器を連続的に掃引するクイックスキャン法を用い、Cufoil、Ti-foil および ZrO₂に関してのみ、ステップスキャンによる測定も行った。

結果 図1に代表的な測定結果として、Cu-foilをクイックスキャンで測定した場合の XAFS スペクトルを示す。サンビーム以外のデータは「光ビームプラットフォーム XAFS & HAXPES スペクトルデータ集」に収録されているものを用いた。SPring-8 BL14B2 以外のスペクトルの測定時間はいずれも 60 秒であるが、BL14B2 のデータは 60 秒のものが収録されていなかったため、163 秒のデータを用いた。なお、サンビームのデータを基準にエネルギー軸を揃えた。図1 からわかるように、サンビームで得られたデータは他のビームラインで得られたものと比べて遜色なく、良好であったと考えられる。当日の発表では、その他のサンプルのデータについても報告する予定である。

[1] 光ビームネットワーク WEB サイト https://photonbeam.jp/rr-reports/



Thoton Energy (ev)



【謝辞】本測定にあたり、光ビームプラットフォーム事業より試料をご提供いただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

2021A5350, 2021B5350

BL16B2

異常散乱 X 線回折法を活用した Fe₃O₄への Ni 置換解析手法の開発

*関西電力株式会社、**大阪大学大学院工学研究科、***株式会社京都マテリアルズ 出口 博史*、大本 篤**^a、土谷 博昭**, 花木 宏修****、山下 正人****、藤本 慎司* a 現所属 株式会社小松製作所

<u>はじめに</u>: 金属カチオンをさび層中に導入することによりさびの性質が変化し、鉄鋼の耐食性が向上することが報告されているが、金属カチオンがさびの性質を変えるメカニズムについては不明な点が多い。このメカニズムを解明 するうえで、金属カチオンがさびの結晶格子内で Fe に置換していることが確認できれば非常に貴重な情報となる。本 研究では金属カチオンとして Niを取り上げ、異常散乱 X 線回折法を活用し、代表的なさびの 1 つである Fe₃O₄への Ni の置換状態を解析する手法を開発した。

解析方法 : Fe₃O₄には 2 種類のカチオンサイト(8a、16d)が存在し、Ni はどちらにも存在する可能性がある。Ni K 吸 収端から-150 eV と-25 eV 離れた X 線エネルギー(それぞれ 5、5とする)で、Ni が置換した Fe₃O₄の回折強度変化 /(*⊑*)//(*E*)について、回折面 220、311、440 を例にシミュレーションした結果を図1に示す。 置換条件は N₂Fe_{3→}O₄で表 される x(以下、置換量と呼ぶ)を 0、0.5、1.0 の 3 通りとし、同じ置換量でも置換するサイトによって強度変化は異なる ため、8a、16d 各サイトへの置換 Ni 比を図1 に示す Case 1~4の 4通りに変化させて計算した。異常分散項は Sasaki による報告値[1]を、シミュレーションにはリートベルド解析ソフトウェア[2]を用いた。220 では 16d サイトに置換しても 強度は変化しないこと、440 では両サイトの区別なく強度が変化することなど、各回折面の特徴が現れている。ここで、 たとえば回折面 311 の強度変化が 0.98 であったとすると、Case 1~4 の置換量 x は図 2(a)のように求められ、さらに 各ケースで 8a サイトと 16d サイトの Ni 置換率(それぞれα、βとする)を求めてα-β面上にプロットすると、図 2(b)のよ うに直線を成す。すなわち、回折面 311 の強度変化からαとβが満たすべき直線関係が導かれる。他の回折面でもそ れぞれの強度変化に基づき直線関係が導かれる。解となるα、βは全体として各回折面の直線関係を最も満足する値、 具体的には各直線までの距離の二乗和を最小にする値として最小二乗法で求められ、置換量 x は x=α+2β により算 出できる。検証のため x = 0.5 で Case 2、すなわち $\alpha = 1/3$ 、 $\beta = 1/12$ の条件でシミュレーションを行い得られた強度変 化を入力値として解析したところ、図 3 のように各回折面のα-β直線は1点で交わり、その交点であるα=0.334、 eta = 0.083 が解として正しく再現されることを確認した。このように理想的な強度変化を入力値とした場合は各回折面の *α−β*直線は1点で交わる。発表当日は本解析手法を実さびから得た Fe₃O₄に適用した結果についても報告する。(本 内容は SPring-8/SACLA 利用研究成果集 Vol. 11、No. 5(2023 年 10 月末発行)に掲載予定)



[1] S. Sasaki, KEK Report, 88–14 (1989). [2] F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130, 15 (2007).

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

<u>はじめに</u>: 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(sin² ψ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。

<u>実験</u>: 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 2 *G*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。

<u>結果:</u> 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 試験片の残留応カマップ(平面応力状態仮定)

2022B5040, 2023A5040 BL16XU

硬 X 線光電子分光法による酸化物半導体の電子状態解析

ソニーセミコンダクタソリューションズ株式会社 水島 啓貴、新井 龍志、稲葉 雄大、田邊 守、西 寿朗、工藤 喜弘

<u>背景・目的</u>: TiO₂ は電子デバイス、光触媒などに広く用いられる代表的な酸化物半導体のひとつである。その特性 は、欠陥や不純物によって生じるエネルギーギャップ内の準位(ギャップ内準位)に依存する。^[12] 放射光 X 線を用いた 硬 X 線光電子分光法(HArd X-ray PhotoElectron Spectroscopy; HAXPES)は、高強度な単色光を用いることで、内殻準 位や価電子帯(Valence Band; VB)に加えてギャップ内準位から放出される光電子の微弱な信号の測定が可能である。 今回は、成膜条件を変化させて作製した TiO₂ スパッタ膜について HAXPES を実施し、成膜条件とギャップ内準位、キ ャリア特性との相関を明らかにすることを目的とした。

<u>実験方法:</u> 試料は Si 基板上の TiO₂ スパッタ膜(150 nm)であり、成膜時の基板温度を 50,200,250,300°Cに設定して作 製した。HAXPES は SPring-8 の産業用専用ビームライン(サンビーム)BL16XU で実施し、エネルギー7948.1 eV の X 線を用いて行った。Si 二結晶分光器と Si チャンネルカット分光器で単色化した縦 40 µm、横 40 µm 程度の放射光 X 線 を試料に照射し、内殻準位や VB 近傍のエネルギー領域の光電子をアナライザー(VG Scienta 社 R4000)で取り込ん だ。

<u>結果:</u> Fig. 1(a)に TiO₂の VB 近傍のエネルギー領域の HAXPES スペクトルを示す。 横軸は VB 上端のエネルギー位 置を基準にしたエネルギーである。 Fig. 1(b)には、 Fig. 1(a)に示したギャップ内準位の強度を成膜時の基板温度に対し てプロットした結果を示す。 成膜時の基板温度を上げることでギャップ内準位は減少し、 特に 200°Cから 250°Cの間で 大きな変化があることがわかった。 ポスター発表では、 ギャップ内準位解析に加えて、 結合状態や結晶構造、 キャリ ア特性との対応についても議論する。



Fig.1 (a) VB 近傍の HAXPES スペクトル(b)成膜時の基板温度とギャップ内準位強度の関係

参考文献

[1] H. Zhao, *et al., J. Materiomics* 3, 17 (2017).
[2] J. Ji, *et al., Iscience* 23, 101013 (2020).

2017B5330, 2019B5330, 2022B5331

BL16B2

合金特性に影響を及ぼす微量添加元素の XAFS 構造解析

住友電気工業(株) 後藤 和宏

はじめに

電気配線用の導体材料として用いられる純銅や銅合金は、要求される電気・強度特性に応じて材料の純度や加工 プロセスを適宜選択して、電線や端子等の製品形状へ加工される。導電率低下を抑制しつつ強度を高めるには 0.1% 前後の微量な添加元素を添加し、化合状態を制御する必要がある。特に添加元素が固溶しているか析出しているか の違いは導電率に与える影響が大きいため、電気特性を直接調べる以外に XAFS 等による状態解析も有効な分析手 段である[1]。ただし純金属や典型的な合金の XAFS スペクトルはデータベース[2]からアクセスできる一方で、合金中 の固溶元素に対応するスペクトルはあまり知られていない。そこで本研究では銅合金中のいくつかの添加元素につ いて XAFS スペクトルを測定した。また、固溶状態の XAFS スペクトルについて理論的な検証をするために第一原理 計算による計算スペクトルとの照合も試みた。

<u>方法</u>

実験では BL16B2(サンビーム BM)にて XAFS 測定を行った。Si 111 二結晶分光器で単色化し、Cr から Ag までの 数種類の元素における K 吸収端を取得した。高次光は入射エネルギー毎に角度を調整した Rh コートミラーで除去 した。各元素の標準試料としては純金属箔または単純酸化物を用い、透過法で測定した。0.01%~0.6%の微量元素を 添加した銅合金は個別に鋳造試作し、種々の加工と熱処理を加えた後に蛍光法で測定した。検出器には 25 素子 SSD(CANBERRA 製を用いた。

計算では、密度汎関数理論に基づく計算が可能なパッケージのうち、遷移エネルギーを計算可能だと従来から報告がある[3]WIEN2k[4]を用いた。

結果

図 1,2 に、添加元素 Ni, Zn それぞれが銅合金中に固溶した 状態のスペクトルを示す。図 1(a)の固溶 Ni について得た実験ス ペクトルにおいて縦棒で示したピーク頂点や吸収端立ち上がり の肩は、図 1(b)の計算スペクトルにおいても同様の位置に認め られており、実験スペクトルにおけるピークの山谷の位置を概 ね再現したと言える。図 2(a)、(b)に示す固溶 Zn の実験スペクト ルと計算スペクトルについても、同様である。当日は、Cr から Ag までの複数元素についての実測結果や、実験的に得た吸収 端のエネルギーを計算で得た遷移エネルギーの値と比較した 内容についても述べる。

参考文献

- [1] 後藤 和宏, 第 17 回 SPring-8 産業利用報告会, SO-03.
- [2] 例えば A. Jain *et al*, APL Mater. 1, 011002 (2013).
- [3] I. Tanaka and T. Mizoguchi, J. Phys.: Condens. Matter, 21, 104201 (2009).
- [4] P. Blaha et al., J. Chem. Phys., 152, 074101 (2020).



Photon Energy (eV) 図2 銅合金中の固溶Znから得たXANES. (a)実験スペクトル, (b)計算スペクトル

2021A5320, 2021B5320 BL16B2

等方圧処理を用いた全固体リチウムイオン電池の放射光による評価

(株)神戸製鋼所 林 和志(株)コベルコ科研 森 拓弥、福田 一徳

<u>はじめに:</u>

全固体リチウムイオン電池は、高い安全性を有し、かつ高いエネルギー密度と出力密度が期待できることから電気 自動車への適用が検討されている。全固体リチウムイオン電池では、すべてが固体材料で構成されるため、通常、 活物質/電解質間の界面形成のために加圧処理がなされる。冷間等方圧処理(CIP: Cold Isostatic Pressing)あるいは温 水間等方圧処理(WIP: Warm Isostatic Pressing)は、材料を高圧で等方圧的に加圧することが可能であり、全固体リチ ウムイオン電池への応用が期待される。しかしながら、CIP・WIP 処理が全固体電池に適応された例や特性に与える 影響についての報告は多くない。本報告では、①WIP 処理が全固体リチウムイオン電池電極構造に与える影響2 CIP 処理の全固体リチウムイオン電池セル作製への応用について報告する。放射光による評価として、①では X 線 CT 測定、②では全固体リチウムイオン電池での operando XAFS 測定を適用した。

① X線CTによる全固体リチウムイオン電池電極構造の評価:

正極活物質に LiNbO₃を表面コートした Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ (NMC)、 固体電解質(SE)として Li₆PS₅Cl を使用した。NMC と SE、導電助剤(AB) を 74:23:3 (wt%)となるように混合し、バインダーと溶剤を加えスラリー 化させた後、Al 集電箔に塗工・乾燥させ合剤電極を作製した。WIP 処理 にはピストン直圧式縦型高圧処理装置(神戸製鋼所製)を用いた。最大 処理圧力は 980 MPa、最大処理温度は 190 °C である。処理時間は 60 秒で固定した。放射光実験はサンビーム SPring-8 BL16B2 で行った。入 射 X 線のエネルギーは 30 keV とした。X 線透過像の取得には Xsight Micron LC を用いた。X 線 CT データのボクセルサイズは 0.65 µm であ る。試料は、測定視野 1.3 mm に収まるように電極試料を 1 mm 以下で切 り出し、Ar 雰囲気下のグローブボックス内でガラスキャピラリへ密閉し



箇所のボクセル比の解析結果

た。得られたX線CTデータについて、そのCT値を元に、ボクセルごとに試料の炭素や空孔といった部位を識別 し、「炭素/空隙部」に相当するボクセル比(体積比)を指標として、電極の高密度化度合を評価した。図1に炭素/空隙 部のボクセル比を各温度、圧力に対してプロットした結果を示した。より高温・高圧程その比率は減少していることが 確認されたため、高温・高圧での処理により、電極を高密度に充填できる可能性があることがわかった。

② CIP 処理を用いた全固体リチウムイオン電池セル作製と operando XAFS を用いた動作検証:

上記の電極を正極として、表面に固体電解質層を形成した。さらに、活物質に graphite、SE には Li₆PS₅Clを用い、

50:50 (wt%)で混合し、バインダーと溶剤を加えスラリー化させたものを集電 箔に塗工・乾燥することで負極を作製し、対向させフルセルとした。CIP 処理を 行い、SE 層と各電極層の密着性を向上させた。放射光実験は SPring-8 BL16B2 で行った。XAFS 測定は、NiK 吸収端の測定を透過法にて行った。 *operando* 測定のため、作製したセルを X 線窓付治具に挟んで固定した。

CIP 処理を施すことで、治具に挟みこむだけで動作させることが可能であった。充電過程の operando Ni K 吸収端 XAFS 測定の結果を図2に示す。充電時、明確に吸収端の高エネルギー側へのシフトが確認された。以上から、正極活物質中 Ni の酸化による Li 脱離反応が示唆され、正常動作を確認した。



図2 充電過程の operando Ni K 吸収端 XAFS 測定結果

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

<u>はじめに</u>: 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。

<u>実験</u>: 本実験では、Ti-6AI-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、&Ti(102)の回折面に ついて sin² ψ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°C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。

<u>結果</u>: 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

