第2回 豊田ビームライン研究発表会

プロシーディングス

(第8回 SPring-8 産業利用報告会)



- 期間: 2011 年 9月 9日 (金)
- 場所: 臨床研究情報センター(兵庫県)
- 主催:(株)豊田中央研究所 (財)高輝度光科学研究センター(JASRI) 兵庫県

サンビーム(産業用専用ビームライン建設利用共同体)

共催: SPring-8 利用推進協議会 蛋白質構造解析コンソーシアム フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体

目 次

ご挨拶						0
	妹 甩马芯木	•	•	•	•	2
口頭およ	てびポスター発表					
T-02	大気浄化用 Fe 系多孔体触媒					
	鈴木賢一郎、トーマス マテュー、長井康貴、野中敬正、生田靖弘、高橋ī	直子	•			
Τ ΔΩ	鈴木教友、新圧博文 ODVDD 原始焼汁による良た地間地本形での相知索モ汁の思惑	•	•	•	•	3
1-03	3DARD 頭傾頻法による金偶材料塑性変形での場観祭手法の開発 林雄二郎 広瀬美浜	•				Q
Т-04	中雄二時、本旗天伯 豊田 BL におけろ小角散乱測定					0
1 01	野崎洋、山口聡,堂前和彦、青木良文、原田雅史、光岡拓哉、福家	森健	三、			
	矢野一久、林雄二郎、広瀬美治 (原著	論	文书	え稿	中)
T-05	燃料電池用電極触媒の実作動状態 XAFS 解析					
	畑中達也、廣嶋一崇、西村友作、野中敬正、堂前和彦	•	• •	•	•]	15
T-06	Li イオン電池の in situ XAFS 解析 野中数式 図柔真 奥田匠切 亜壮女佐 近藤唐仁 佐内亜二				. (20
Т-07	野中敏正、両方元、奥田匹哈、四竹及作、虹藤承仁、竹内安二 GaNのArイオンエッチングに上ろダメージ評価	•	•	•	• 2	20
1 01	片岡恵太、木本康司、堀渕嘉代、野中敬正、高橋直子、成田哲生、					
	兼近将一、堂前和彦(Surf. Iterface Anal. 2012,	44,	709	-71	2)	
T-08	セラミックス板の内部応力の計測					
	木村英彦、山口聡、瀬戸山大吾、浅田崇史、北條浩、妹尾与志木、					
π	庄司智幸、垣貴紀、広瀬美治、林雄二郎 時代朝 WAPS 焼き 思いた 広井加佐 えんま 化 MPD の加佐小 鉄 知た	•	• •	•	• 2	24
1-09	「「「」 AAFS 寺を用いた「「「」 東米橋糸水茶化 NBK の米橋次態解析 米岡広告 野山勘正 吉木良文 芒木嶋 垣杰健三	•	• •	•	• '	28
	几回消吸、为于吸止、月小以入、几个物、油杯医				2	-0

追記:

本プロシーディングは、2013年3月8日に SPring-8 成果審査委員会により、 公開技術報告書の認定を受けました。

ご挨拶

2012年7月

株式会社豊田中央研究所

分析研究部 部長 妹尾与志木

株式会社豊田中央研究所が SPring-8 内に専用ビームラインとして設置させていた だきました BL33XU 豊田ビームラインの 2011 年度分の成果報告集を発刊させていただ きます。われわれの不手際で発刊が遅くなってしまいましたことをお詫び申し上げま す。

豊田ビームラインは全体の計画を第一期分と第二期分とに分けて進めさせていただ いております。第一期分の計画の柱は XAFS 法においてスペクトルの質を保ちつつ時間 分解能を数十ミリ秒単位にまで高めることのできる Superquick XAFS 法の開発でした。 2007 年 11 月に実行計画書をご承認いただいてより、公益財団法人高輝度光科学研究 センターや独立行政法人理化学研究所の多くの先生方のご指導を仰ぎ、2009 年 7 月に ようやく所期性能の達成を確認することができました。さらに、2011 年度より、多く の関係者の方々のご理解をいただき、豊田ビームライン計画は第二期分に進んでおり ます。第二期分の柱は、金属変形を個々の結晶粒の方位マップおよび変形前後にける マップの変化から理解するための 3DXRD 法の開発です。これらのほかに X 線回折法、 小角散乱法などの測定・解析手法整備も併せて進めさせていただいております。

これらの放射光を利用した測定・解析手法を自動車にかかわる材料開発にうまく適 用していくことが私たちの最終的な大きな使命です。自動車には触媒、二次電池、燃 料電池など多くの開発アイテムがあり、開発のキーポイントとなる点に放射光を用い た測定・解析を適用し貢献できる結果を得ることが重要であることは言うまでもあり ません。本成果報告集では、このような材料開発への適用結果の一端をご紹介してお ります。その中には豊田ビームラインの使用を始める以前から培ってきたその場観察 用の試料の工夫が多く盛り込まれている貴重な結果もあります。一方で、本成果報告 集の多くの報告が、製品の開発という長い道程の中ではほんの一過程の結果に過ぎな いという側面も持っています。今後この成果報告集は毎年発刊していく予定ですので、 長い目で見守っていただければ幸いです。

今後とも皆様のご指導・ご鞭撻をよろしくお願い申し上げます。

以上

大気浄化用 Fe 系多孔体触媒

Iron based porous catalyst for removal of organic contaminants in air

鈴木賢一郎、トーマス マテュー、長井康貴、野中 敬正、生田靖弘、高橋直子、鈴木教友、新庄博文 Kenichirou Suzuki, Thomas Mathew, Yasutaka Nagai, Takamasa Nonaka, Yasuhiro Ikuta, Naoko Takahashi, Noritomo Suzuki, Hirofumi Shinjoh

(株) 豊田中央研究所 TOYOTA Central Research and Development Labs., Inc.

テンプレート(鋳型剤)を用いた自己組織化法により酸化鉄系メソ多孔体を合成した。この多孔体 は従来の酸化鉄系材料に比べて優れた VOC 吸着・触媒能を有し、EXAFS、XANES 解析等から均一なメソ 孔を持つ 2-ラインフェリハイドライト(M2LFh)であることが分かった。また、この吸着活性発現の 要因がフェリハイドライト(Fh)骨格中の酸素不飽和となる3配位および4配位のFe に由来すること を DFT(密度汎関数法)計算と併せて明らかにした。

キーワード: 触媒、フェリハイドライト、メソ多孔体、XAFS、DFT 計算

1. 緒言

常温下大気中で揮発性有機化合物を除去する機能材料の開発は、それらの汚染物質によって引き起こされる生態学的影響や健康上の問題から見て重要である[1]。吸着材、触媒を用いる大気汚染物質の除去は有用な方法であり、近年開発された Cr₂0₃や Au/MnO₂などの遷移金属酸化物のメソ多孔体は活性炭、ゼオライト、およびメソ孔シリカより除去性能が優れた[2]。しかしながら、これらは重金属や貴金属を用いているため実用上制約が多い。そこで環境面で調和がとれ、容易に利用できる鉄をベースとした酸化物に着目した。なかでも、近年トップジャーナルにおいてその構造が明らかにされているフェリハイドライト[3]は自然界に存在し、As などの重金属回収に用いられている [4-8]。しかしながら、Fhナノ粒子の中の表面水和層が有機ガス分子のFe 活性サイトへの拡散を低下させ、吸着および触媒反応性が低いこと[9]、さらに低細孔容積、非細孔構造、相変化する脆弱性などの課題が挙げられている[6,10]。メソ多孔質シリカをハードテンプレートとして用いたメソ孔を有する 2-ラインフェリハイドライト (2LFh)が報告されているが[11]、この場合 Si は Fh 相の維持に必須成分であるため Si が Fh に含有されており、Fh 本来の表面性状が変質する[6,10a]。そこで本研究では、従来のFh の問題点を解決すべく有機テンプレートを利用した自己組織化法により新規 Fh 多孔体の合成を試みた。

2.2-ラインフェリハイドライトメソ多孔体(M2LFh)の合成と構造解析

材料の合成は、界面活性剤[polyoxyethylene (20) cetyl ether]を溶解した 1-プロパノール中に 硝酸鉄を加えアンモニアで析出反応させて Fh ナノ粒子をつくり、界面活性剤と Fh ナノ粒子との水素 結合相互作用を介して Fh ナノ粒子の安定化を図った。その後、熟成過程を通して粒子間のメソ細孔 ネットワークを形成させ、アルコールで界面活性剤を除去し、300℃での熱処理により構造水の除去 と部分的な脱-ヒドロキシル化により粒子成長を抑制して安定な Fh 相とした。

Fe K-edge XAFS, XRD, メスバウアー, TEM, N₂吸着, XPS により、得られた材料の解析を行った。 図 1 に示されるように、今回合成したサンプル(M2LFh)の EXAFS パターンは、 α および γ -Fe₂O₃の物 とは異なり、文献の方法で合成した 2LF h [3] と類似していた。さらに、カーブフィッティング解析か らも(図2、表1)、M2LFhの局所構造は基本的に文献の2LFhと同じであることが確認された[12]。M2LFhの広角XRDパターンは、2LFhの特徴であるd値が0.26nm(110)と0.15nm(300)の位置にブロードなピークを示した(図3)[6]。室温でのメスバウアー解析では異性体シフト及び四極分裂の値がそれぞれ0.34mm/秒0.72mm/秒の二重線を示し、典型的な2LFhのピークパターンであった(図4)[6][13]。SAEDパターン(図5)における0.26nmと0.15nmの2個の同心円は広角XRDのd値と一致し、さらにHRTEM像と対応する高速フーリエ変換回折パターンはこれまで報告されている2LFhに合致した(図5)[3][5]。一方、TEM像からナノ粒子が凝集してメソ細孔を形成し、粒子径は10nm未満で大半は5-8nmであった。N2吸着等温線はメソ孔をもつ固体表面への吸着を示す典型的なIV型で、BJH細孔分布による中心細孔径は5.6nmであった(図6)。またBET比表面積は180m²/g、細孔容積は0.36cm³/gであった。以上より本合成品はメソ孔領域に均一な細孔をもつ新規な2LFhメソ多孔体(M2LFh)であることが確認された。

3. M2LFh のアセトアルデヒド除去能と除去能発現機構の考察

様々な鉄系材料を用いて室温にて CH₃CHO の除去能を評価した結果、M2LFh が最も優れており、0.1g の M2LFh で 31.7ppm のアセトアルデヒドが 1 時間後に 84%減少したのに対し、非メソポーラス 2LFh ではわずか 19%で、 α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃は更に低かった(図 7)。

Fe 原子周りの配位数や対称性を反映する Fe K-edge XANES スペクトルのプリエッジピークに着目 すると、M2LFh には顕著なプリエッジピークが観測された(図 8)。Fh や酸化鉄ナノ粒子におけるこれ までの XANES の研究[10a, 14]を斟酌すると、M2LFh には配位不飽和な Fe サイトが存在すると判断され る。さらに、Fh(110)の表面の密度関数理論(DFT)計算から、この XANES の解釈に対する確証を得るこ とができた。すなわち、最近報告された Michel の Fh 構造のモデルを使用した DFT 計算では、表面の 構造は、Fh 表面に 3 配位と 4 配位の 2 つの異なる不飽和の Fe のサイトが主に存在することが示され た(図 9)[15]。また、M2LFh の 01sXPS スペクトルでは高エネルギー側へのシフトとブロードニングが 見られることから(図 10)、粒子表面の不飽和な Fe の配位サイトの存在により、求電子性酸素種(反 応活性酸素)が生成していると考えられる。事実、H₂-TPR では今回の様々な鉄系材料のなかでは最も 還元され易かった[15]。以上の結果から、M 2 LF h が有するメソ多孔性と容易な酸化-還元性が吸着・ 触媒材料として有用であることが示唆された。

4. おわりに

豊田ビームラインでのXAFSによる解析結果をこれまでのキャラクタリゼーション結果と併せるこ とで、新規 M2LFh の表面状態を含めた構造を明らかにすると共に、活性発現の理由を解明することが 出来た。今後、更に豊田ビームラインを活用して新しい知見を見出し、より高度な触媒の設計と実用 化を進めてゆく。

参考文献

[1] G. Centi, P. Ciambelli, S. Perathoner, P. Russo, Catalysis Today 2002, 75, 3-15.

[2]a) A. K. Sinha, K. Suzuki, Angew. Chem. 2004, 117, 275-277; Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 271-273; b)
A. K. Sinha, K. Suzuki, M. Takahara, H. Azuma, T. Nonaka, K. Fukumoto, Angew. Chem. 2007, 119, 2949-2952; Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 2891-2894.

[3] F. M. Michel, L. Ehm, S. M. Antao, P. L. Lee, P. J. Chupas, G. Liu, D. R. Strongin, M. A. A. Schoonen, B. L. Phillips, J. B. Parise, *Science* 2007, *316*, 1726-1729.

[4] R. M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides:Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses (VCH, Weinheim, Germany, 1996).

[5] F. M. Michel, L. Ehm, G. Liu, W. Q. Han, S. M. Antao, P. J. Chupas, P. L. Lee, K. Knorr, H. Eulert, J. Kim, C. P. Grey, A. J. Celestian, J. Gillow, M. A. A. Schoonen, D. R. Strongin, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1489-1496.

[6] J. L. Jambor, J. E. Dutrizac, Chem. Rev. 1998, 98, 2549-2586.

[7] M. F. Hochella Jr., S. K. Lower, P. A. Maurice, R. L. Penn, N. Sahai, D. L. Sparks, B. S. Twining, *Science* **2008**, *319*, 1631-1635.

[8] L. Machala, R. Zboril, A. Gedanken, J. Phys. Chem. B 2007, 111, 4003-4018.

[9] J. J. Erbs, B. Gilbert, R. L. Penn, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 12127-12133

[10] a) J. Zhao, F. E. Huggins, Z. Feng, G. P. Huffman, *Clays and Clay Minerals* **1994**, *42*, 737-746; b) D. G. Lewis, *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, **1992**, *155*, 461-466.

[11] H. Tüysüz, E. L. Salabasü, C. Weidenthaler, F. Schüth, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 280-287.

[12] B. M. Toner, C. M. Santelli, M. A. Marcus, R. Wirth, C. S. Chan, T. McCollom, W. Bach, K. J. Edwards, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2009**, *73*, 388-403.

[13] E. Murad, J. Magn. Magn. Mater. 1988, 74, 153-157.

[14] L. X. Chen, T. Liu, M. C. Thurnauer, R. Csencsits, T. Rajh, J. Phys. Chem. B 2002, 106, 8539-8546.

[15] T. Mathew, K. Suzuki, Y. Nagai, T. Nonaka, Y. Ikuta, N. Takahashi, N. Suzuki, H. Shinjoh, *Chem. Eur. J.* 2011, 17,1092-1095



Figure 1. (a) Fe K-edge EXAFS (left) and (b) corresponding FT spectra of M2LFh (black), 2LFh (red), α -Fe₂O₃ (blue), γ -Fe₂O₃ (green).



Figure 3. Low angle(a) and wide angle(b) XRD patterns of M2LFh.



Figure 2. Multi-shell fit to Fe EXAFS data for M2LFH.



Figure 4. Mossbauer spectrum of M2LFh obtained at room Temperature.



Figure 5. TEM image and SAED pattern (inset) of M2LFh (left). HRTEM image and fast FT diffraction pattern (inset) of M2LFh (right).



Figure 6. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of M2LFh.

The Barrett-Joyner-Halenda(BJH) analysis of pore size distribution is given in the inset.



Figure 7. Comparison of the first hour of CH₃CHO removal efficiency of M2LFh (1), 2LFh (2), α -Fe₂O₃ (3) and γ -Fe₂O₃ (4).



Figure 9. The geometry-optimized (110) surface of Fh by DFT calculation shows tetra- and tricoordinated iron sites on the Fh surface.

Figure8. The pre-edge peak form Fe K-edge XANES supectra for each sample: M2LFh (black), 2LFh (red), α -Fe₂O₃ (blue), γ -Fe₂O₃ (green).



Figure 10. O1s XPS spectra of M2LFh(Black), 2LFh (red), and α -Fe₂O₃(blue).

tor M2LFh.												
Atom Pair	CN	<i>R</i> (Å)	σ²(Ų)	ΔE_0	MF	<i>R</i> - range	<i>R</i> - factor					
Fe-O1	2.7	1.91	0.005	-2.97								
Fe-O2	2.7	2.03	0.007		-2.97	2.06	1 2 17	0.011				
Fe-Fe1	3.7	3.01	0.010			3.90	1-3.47	0.011				
Fe-Fe3	1.4	3.45	0.002									

Table 1. Multi-shell fit parameters obtained by curve-fitting analysis for M2LFh.

CN is the coordination number, *R* is the interatomic distance, σ^2 is the mean-square displacement of bond length, and ΔE_0 is the threshold energy, MF is mean free path.

The crystal structure of goethite (Gualtieri and Venturelli, 1999) was used

3DXRD 顕微鏡法による金属材料塑性変形その場観察手法の開発 Development of in-situ observation technique for plastic deformation of polycrystalline metallic materials by 3DXRD microscopy

林雄二郎、広瀬美治 Yujiro Hayashi, Yoshiharu Hirose

(株) 豊田中央研究所 TOYOTA Central Research and Development Labs., Inc.

3DXRD 顕微鏡法は多結晶金属材料内部の個々の結晶粒の結晶方位や格子定数を非破壊で観察できる手法で金属材料の新しい変形特性解析手法として期待されている。豊田ビームラインでは自動車用金属薄板材等にこの手法を適用するために3DXRD法を応用した走査型3DXRD法を提案し、現在走査型3DXRD 法の開発を進めながら最初のステップとして3DXRD法のフォローアップ実験を行っている。本報告ではフォローアップ実験において塑性変形させた粗大粒化純金属線試料中の各結晶粒の結晶方位変化及び格子定数変化が可能であることを確かめたので報告する。また走査型3DXRD法の原理について紹介する。

キーワード: 3DXRD 顕微鏡法、多結晶金属、塑性変形

1. 背景

3DXRD 顕微鏡(Three-Dimensional X-Ray Diffraction microscopy, 3DXRD)法は高エネルギー放射光 X線を用いて多結晶材料内部の各結晶粒の方位や格子定数等を非破壊で決定する新しい手法で、材料 内部の結晶方位分布や応力分布を試料の薄片化のような処置なしに観察できる手法として期待され ている[1-2]。本方法によれば、自動車車体構成材料の主流である鋼板材料において内部を結晶粒径 程度の空間分解能で各粒の変形に伴う応力や方位変化のその場観察が可能で[3-4]、高張力鋼板スポ ット溶接部の疲労強度機構解明といった自動車産業において急務な課題に適用できる。また、次世代 軽量薄板材として期待されている Mg 合金板材においては延性の低さが実用化を阻害しており、高延 性化へ向けてまだよく分かっていない塑性変形機構の解明の一助となると期待できる。

しかし現状の3DXRD 法そのままでは観察できる粒数の制限等から実用材料の観察に対して困難が多いと考えられる。我々は3DXRD 法を応用した走査型3DXRD 法を提案し豊田ビームラインにおいてその開発を行っている。走査型3DXRD 法の詳細は付録で紹介するが基本的には3DXRD 法を踏襲したものである。本報告では走査型3DXRD 法による金属材料塑性変形その場観察や残留応力観察等へのアプローチとして豊田ビームラインで行った3DXRD 法のフォローアップ実験について述べる。

2. 3DXRD法の実験方法

アンジュレータからの放射光X線を順に2枚組の水平偏向Ptミラー、Si220チャネルカット分光器、2 枚組の垂直偏向Ptミラーを通して単色X線ビームを実験ハッチへ導入する。X線のエネルギーは試料の 吸収係数及びミラー反射率を考慮して40keVとした。垂直偏向ミラーの湾曲機構を利用して垂直方向 に集光し、実験ハッチにおいて垂直開口20μm×水平開口1000μmのスリットを通して試料に入射する。 試料からの回折X線は Fig.1(a) のように試料の下流に配置したフラットパネル検出器(C9312SK-06, Hamamatsu)により記録し、試料を透過した入射ビームはビームストップで吸収する。検出器の画素ピ ッチは50×50µmで、受光面サイズは幅123.6×高さ109.2mmである。試料から検出器までの距離Lは約 120~150mmとし試料によって変えている。検出器の仰角やビーム位置及びLは標準試料としてSi結晶 の回折画像から補正した。

試料には、十分焼鈍して粒径を粗大化させた金属を用いた。Fig.1(b)のように試料の長手方向中 心部に約1mm間隔でφ10μm Au細線2本をエポキシ系の接着剤で固着させ、Au細線からの蛍光X線をモ ニタすることによりAu細線の位置を割り出しそれらの二等分位置を観察部とした。この試料を観察部 を中心に20mmの間隔をあけて半割り治具で挟み込み Fig.1(c)のような引張試験機にセットし引張試 験機ごと回転させる。回転ステージは偏芯10μm以下のボールベアリング式回転ステージ(RA16A-WH, Kohzu)である。引張試験機は2本の鋼の丸棒で支えられたリニアアクチュエータによりロードセル及 びユニバーサルジョイントを通してチャックを引張上げるような簡単な構造になっている。引張方向 は線試料長手方向に平行な方向である。試料観察部の歪は位置合わせ用の2本のAu細線を利用しその 間隔の変化から歪を計算した。

測定は回転ステージを0.5~0.8°/sec で定速度回転させながら 0.2~0.4°毎に検出器の画像を記録し340°まで回転させて行った。解析にはESRFのDr. J.P.Wrightらによって開発されている ImageD11[5]を用いた。1枚の回折画像には複数の粒からの回折斑点が含まれる。各回折画像から検出器上での回折斑点のピーク位置(D_x, D_y, ω)を計算し、これを逆空間座標(q_x, q_y, q_z)に変数変換する。 このデータから晶系を既知として試行錯誤法により粒数・重心座標・方位・格子定数をフィッティングする。これにより観察断面における各結晶粒の重心座標と粒内平均の方位・格子定数が得られる。 また回折点の強度から粒径の目安が得られる。解析パラメータによっては観察断面における全ての粒が必ずしも再構成されるという訳ではない。詳細な解析方法は文献[2,5]に記載のとおりである。

3DXRD法においては各結晶粒の空間分解能は検出器の空間分解能により決まるが、 Far field detector には一般に大面積2次元検出器が用いられ、これのみでは空間分解能が不十分である。その ため 3DXRD法ではFar field detector とは別に高分解能2次元検出器をNear field detectorとして 試料の近くに配置し、 両者のデータを組み合わせることにより空間分解能を向上させている。これ に対し、走査型3DXRD法ではマイクロビーム化した入射ビームの走査により高い空間分解能を狙う。 用いる検出器は3DXRD法で言うところのFar field detectorに相当するもの1個である。今回の実験は、 走査型3DXRD法の行うための装置構成で3DXRD法のフォローアップ実験を行ったので Near field detector は使用していない。したがって、本実験においては粒重心座標の空間分解能は50μm程度で あり、この理由から試料には粗大粒化試料を用いた。

3. 結晶方位変化その場観察実験結果

まず、塑性変形による多結晶金属各結晶粒の結晶方位変化を観察した結果を述べる。この実験は多結晶純A1の引張塑性変形による結晶粒方位変化を3DXRD法により調べた文献[6-7]のフォローアップ 実験に相当する。試料には純A1(純度99.98%)の線材(直径500µm)をAr雰囲気で400℃2時間焼鈍し、 その後炉冷し粗大粒化させたものを用いた。引張荷重負荷前において1つの結晶粒あたり回折点が30 個以上観測された粒を採用した場合、再構成された粒数は38 個であった。再構成され得た結晶粒の 重心座標分布とその方位をFig.2 に示す。観察断面における全ての粒が再構成されている訳ではな いため過大評価にはなるが、これらの粒数から平均粒径を求めると約80µmとなった。FCC線材を粗 大粒化させているため試料外径に対して平均粒径が1/10以上あり、かつ強い結晶配向が存在してい ることが観測されている。

次に Fig. 3 の挿入図の応力・歪プロットにある点 A から点 B まで 10^{-4} /sec 以下の歪速度で引張変 形させ点 B で引張を止め応力緩和の飽和を確認してから観察部の位置を合わせ 3DXRD 測定を行った。 点 A 及び B で再構成された各粒の試料断面内重心座標 (x_{An} , y_{An})及び (x_{Bm} , y_{Bm})と逆極点図座標 (u_{An} , v_{An}) 及び (u_{Bm} , v_{Bm})を比較し、 $x_{Bm}=x_{An}\pm\Delta x$, $y_{Bm}=y_{An}\pm\Delta u$, $v_{Bm}=v_{An}\pm\Delta u$ の関係を唯一満たし た粒の組み合わせだけを同一の粒であると仮定すると 34 個の粒が同定された。ここでΔx は 2 次元検 出器の画素ピッチと同じ 50 μm とした。点 B-C 及び点 C-D に対して同様の解析を行った結果、点 A か らDまで通して同定できた粒数は 30 個であった。この 30 個の粒に対して点 A における方位を黒丸で、 引張変形に伴う方位変化を細線で逆極点図上に表したものを Fig. 3 に示す。

文献[7]の実験結果では結晶方位変化は主にもとの結晶粒の方位に対する依存性が支配的で逆極点 図上の<111>点付近の方位をもつ粒は引張塑性変形により、より<111>に近づくという結果が得られて おり、多結晶塑性モデルとも概ね合致している。一方、Fig.3 ではそのような挙動が見られるとは言 えず、同様の初期方位をもった粒でも方位変化が全く異なる粒も見られる。本実験の試料は粗大であ るため表面の影響が強く表れた変形挙動を示している可能性が考えられる。むしろ本実験結果に於い ては結晶方位の変化に存在位置依存性が見いだされた。すなわち隣接結晶粒が同様の方位変化を示す ものを同じグループとして分類すると Fig.4(a) のようにグループ分けすることができた。Fig.4(a) には方位変化が追跡できた 30 個の粒を表示している。Fig.4(b) は同じグループの粒の初期方位を同 じ図形でプロットした逆極点図である。これによると隣接粒でまとまったいくつかのグループが同様 の方位変化を示しており、初期方位が同様でも別グループでは異なる方位変化を示していることが分 かる。これらの結果は材料学的に意味を持ったものと推定され、実験結果の妥当性を示していると考 えることができる。

4. 格子定数変化その場観察実験結果

次に変形による多結晶金属各結晶粒の格子定数変化を観察した結果を述べる。この実験は IF 鋼の 弾性変形による各結晶粒の応力変化を 3DXRD 法により調べた文献[3]のフォローアップ実験に相当す る。試料には純 Fe(純度 99.5%)の線材(直径 300 µm)を真空炉で1250℃・5時間焼鈍し粗大粒化したも のを用いた。引張荷重負荷前において1つの結晶粒あたり回折点が40個以上観測された粒を採用し た場合、再構成された粒数は72個であった。この粒数から求めた平均粒径は約40 µm である。再構 成された結晶粒の重心座標分布とその方位を Fig.5に示す。BCC線材の集合組織を反映して逆極点図 上において優先方位である<011>点付近に存在する結晶粒が多数であるが、それ以外の方位(非優先方 位)をもった粒もほぼランダムに存在している。この試料をすべり変形させると多数の優先方位をも った粒が比較的容易にすべり変形し、非優先方位をもった粒に応力が集中すると予想される。Fig.5に は表示しきれないが各粒に対して格子定数として軸長 an が得られている。この格子定数の変化を利 用して塑性変形による応力集中が観察できるかを調べる。

Fig.6 挿入図の応力・歪プロットのように引張変形させ3節と同様に重心座標と方位を基に粒の同 定を行った。ここで応力・歪プロット点Aにおいて応力が0でないのは試料下側のチャックの自重 による引張荷重のためである。応力・歪プロット点AからFにわたって粒の同定が可能であった粒数 は62 個あった。この62 個の粒に対して格子定数変化の評価方法の1つとして次のような方法を用い た。すなわち例えば点Bにおける軸長の変化率 $|a_n-a_0|/a_0$ の最大値を点Bにおけるその粒の軸長変 化率とする。ここで a_0 は引張荷重負荷前(点A)における軸長 a_n の平均値である。点BからFにわ たる軸長変化率のうちその最大値をその粒が経験した最大の軸長変化率 $|\Delta a|_{max}/a_0$ とする。62 個の 粒に対して $|\Delta a|_{max}/a_0$ を円の直径に比例させて表示したものをFig.6に示す。Fig.6を見ると優先 方位をもった粒に対して非優先方位をもった粒が概ね大きな軸長変化率を経験していることが分か る。これは変形中に非優先方位の粒に応力集中が起こったことが捉えられていることを示している。 なお、引張荷重負荷前(点A)における全粒の a_n の格子定数の標準偏差は2~3×10⁻⁴であった。これ を本方法で格子定数を求める際の精度の指標と見なすことができる。

5. まとめ

豊田ビームラインにおける走査型 3DXRD 法の確立を目指してその基礎となる 3DXRD 法のフォローア

ップ実験を行った。まず塑性変形させた粗大粒化純 A1 線において試料内部各結晶粒の方位変化その 場観察が可能であった。次に塑性変形させた粗大粒化純 Fe 線において試料内部各結晶粒の格子定数 変化その場観察が可能であった。今後実用金属材料の観察を目指して走査型 3DXRD 法の開発を進める 予定である。

謝辞

走査型 3DXRD 法の検討にあたってご指導・ご協力を頂いた(財)高輝度光科学研究センター(JASRI)の 大橋治彦博士、湯本博勝博士、八木直人博士、上杉健太郎博士に深く感謝申し上げる。本実験は SPring-8 課題番号 2010B7002 において実施した。また本研究は科学研究費補助金 課題番号 22760571 の助成を受けて実施した。

参考文献

- [1] L. Margulies et. al., Science 291, 2392-2394 (2001).
- [2] H.F. Poulsen, "Three-Dimensional X-Ray Diffraction Microscopy" Springer (2004).
- [3] J. Oddershede et. al., J. Appl. Cryst. 43, 539-549 (2010).
- [4] J. Oddershede et. al., Proceedings of the 31st Riso International Symposium on Materials Science, 369-374 (2010).
- [5] http://sourceforge.net/apps/trac/fable/wiki/imaged11
- [6] H.F. Poulsen et. al., Acta Materialia 51, 3821-3830 (2003).
- [7] G. Winther et. al., Acta Materialia 52, 2863-2872 (2004).

付録. 走査型 3DXRD 法の原理

3DXRD 法では複数の結晶粒からの回折線が1つの回折画像で検出されることになるが、異なる粒からの回折線が検出器上で重ならないようにする必要がある。そのためには主に観察断面における粒数もしくは入射ビームサイズを制限することになるが、我々の取り扱う試料はできるだけ観察断面における粒数を制限したくないという要望がある。観察断面における粒数を少ないと3節で取り扱った試料のように変形挙動が表面や加工層に大きく影響してしまうためである。そこで豊田ビームラインでは入射ビームサイズを制限した上で3DXRD 手法的観察を行う方法を模索している。文献[2]でも言及されているようにそのような方法は原理的には簡単だが測定時間がかかるためそこに1つの技術開発要素がある。例えば上述の実験セットアップで説明すると Fig.1(a) のように垂直(z)方向制限スリットで試料の1軸回転(ω)スキャンによりω軸に垂直な試料断面の観察を行う。試料の要請により水平(x)方向制限スリットを設けて入射ビームサイズを制限するならば試料をx方向にもスキャンすればよい。しかしスキャンする軸がωとxの2軸になるため測定時間がかかるという訳である。我々はこのような手法を3DXRD 法に対して走査型3DXRD 法と呼んでいる。走査型3DXRD 法よりも測定時間が長いという欠点があるが、塑性変形その場観察や残留応力分布観察などに対してこの点は本質的な欠点にはならないと考えられる。

ここで少し詳しく走査型 3DXRD 法の原理について説明する。まず結晶粒径より小さいビーム径を有 する入射ビームを試料中のω軸を通るように入射した場合を考える。ここで入射ビームとω軸が交差 する点をPとする。検出器にはやはり複数の粒からの回折斑点が記録されることになる。この配置で ωスキャンを行うと試料が単一結晶相で粒径が均一な場合、点Pにある粒からの回折斑点の数が点P 以外にある粒からのそれと比べて最も多くなると仮定できる。3DXRD の解析手法によれば複数の粒か らの回折斑点が含まれる回折画像群からある特定の粒からの回折斑点群だけを抽出することができ る。したがって 3DXRD 解析により回折斑点数が最も多くなる粒を特定することで点Pにある粒の結晶 方位を求めることができる。空間分解能は入射ビーム径と回転ステージの芯振れ精度等により決まり、 検出器の空間分解能や回折斑点のプロファイルには依存しない。 上では結晶方位を求める点 P を ω 軸上に限ったが、必ずしも ω 軸上である必要はない。 ω 軸に垂直 な試料断面を考えたとき ω 軸上にはない試料中のある点をQとする。まず入射ビームが点Qを通るように配置し回折斑点を記録する。次に試料を ω 軸の周りに回転し入射ビームが点Qを通るようにX 軸 方向に並進させ回折斑点を記録する。ここでX 軸は入射ビームと ω 軸に直交する水平面内の並進軸と する。このように常に点Qにビームが入射するような ω ,X で記録したデータセットを 3DXRD 解析 することで点Qの結晶方位が求まる。実際には ω ,X の2次元スキャンを行い、次式を満たすよう な ω ,X のデータセットで 3DXRD 解析することにより x,y における結晶方位が求まる。

 $X = (x^2 + y^2)^{1/2} \cos(\omega + \tan^{-1}y/x)$

ここで x, y は試料に固定した直交座標系でその原点は ω 軸上にある。これが2次元集光ビームで 試料断面を観察する走査型 3DXRD 法の原理である。



Fig.1 Setup of 3DXRD experiment in the Toyota beamline.



Fig.2 Distribution of center of mass and crystal orientation of grains in a coarse-grained pure aluminum wire sample.

Center of circles is center of mass. Size of circles indicates criterion of grain size estimated by diffraction peak intensity. Color defined by inserted inverse pole figure represents tensile direction on

Fig.3 Rotation of crystal orientation of grains in the plastically-deformed Al sample.

Plots and lines represent initial orientation and rotation of grains, respectively. The insertion figure is strain-stress plots.



Fig.4 Groups of neighboring grains showing similar rotation. The groups are indicated by dotted lines in (a). Orientations of grains in the same group are represented by the same plots in (b).



燃料電池用電極触媒の実作動状態 XAFS 解析 Operando-XAFS analysis of electrocalalyst for polymer electrolyte fuel cells

畑中達也、廣嶋一崇、西村友作、野中敬正、堂前和彦 Tatsuya Hatanaka, Kazutaka Hiroshima, Yusaku Nishimura, Takamasa Nonaka, Kazuhiko Dohmae

(株) 豊田中央研究所 TOYOTA Central Research and Development Labs., Inc.

燃料電池用電極触媒として用いられる Pt/C の酸素雰囲気下の実作動状態での挙動把握を可能とする 解析技術を開発した.BL-33XU において,固体高分子型燃料電池単セルの電気化学測定と X 線吸収 分微細構造 (XAFS)解析とを同期させた技術である.Pt L₃吸収端強度を Pt の酸化の程度を示す指標 とし、この手法を用いて発電時および非発電時における電位依存性,時間依存性を調べた.その結果, 同じ電位であっても電位履歴によって Pt の酸化の程度は異なり,低電位を経た後に形成される酸化 されていない Pt 状態のほうが,高電位を経た後のそれより高活性であることなど,未解明であった 実作動状態の Pt/C の挙動の一部を明らかにすることができた.

キーワード:固体高分子型燃料電池,電極触媒,白金,酸化,X線吸収分微細構造

はじめに

固体高分子型の燃料電池(Fuel Cell: FC)自動車の普及には,空気極の白金(Pt)使用量の低減が必須と されているが,実際の空気極で生じる酸素還元反応(O₂+4H⁺+4e⁻→2H₂O)中に,電極触媒としてのPt がどのような化学状態となっているかは明らかにされていない.これを明らかにすることができれば 反応機構が解明され,電極触媒の改良指針が提示できると期待される.それを可能とする技術の一つ に,XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)解析がある.これまでにいくつかの報告(1-3)があるが,実用 的な電池構成である MEA(Membrane Electrode Assembly)を組み込んだFC セルが実際に発電している 状態で,XAFS 解析を行った例はほとんどない.例えて言うなら,「泳いでいる魚」を観察しようとい う試みであり,従来の,「干物」である大気中の XAFS 測定,「活け造り」である液相電位制御 XAFS 測定では得られない知見が期待される.

FC セルの実作動状態 XAFS 解析は、1) 反応に寄与する表面 Pt の割合は全 Pt の半分以下で、反応時の化学状態の変化も小さいため、高感度な測定が必要なこと、2) 発電中に生成する水で X 線の吸収が時間的に変化するため、短い時間での測定が必要なこと、の技術的に相反する課題に加え、3) 限られたマシンタイム中に数多くの FC 実験用装置の設置・撤去を行うため、十分な実験時間が確保できないなどの運用面の課題もあった.

我々はこれらの課題を解決するため, SPring-8 の BL-33XU (通称,豊田ビームライン)を利用して実 験を行うことした.このビームラインは,XAFS 測定に必要な広いエネルギー帯で高い輝度の放射光 が得られるテーパーアンジュレータと,短時間で放射光のエネルギーを掃引できるコンパクト分光器 とを備えているため,1),2)の両方の課題を解決できると考えられる.また,常設のガス供給装置が 設置されているため,短期間で実験準備が可能となり3)に対してもメリットがある.

実験

実験装置の概略図を図1に示す. FC セルに加湿した H₂と O₂(あるいは N₂)とをそれぞれ供給し,ポ テンショスタットでセル電圧を制御して,発電(あるいは非発電)時の Pt の状態を制御した. ポテンシ ョスタットに制御信号を送る任意関数発生器のトリガー信号を利用して,XAFS 測定を同期させた. このようなセットアップにより,FC セルの状態を任意の環境下に制御した状態での XAFS 測定 (Operando-XAFS 測定)を可能とした.

XAFS 測定は、PtL₃吸収端(X 線エネルギー範囲:11.4~11.7keV)について透過法で行った. 1スペ クトルを約1秒で測定し、約200秒間連続測定して、その間のセル電圧および酸化還元電流とともに 記録した. Pt の化学状態の指標として、 PtL₃吸収端の規格化ピーク高さ(Normalized Peak Height: NPH)を用いた. この値が大きいほど Pt は酸化した状態にあると解釈した.

FC セルに組み込んだ MEA は, 燃料極に 30%Pd/C (0.3mg-Pd/cm²), 空気極に 30%Pt/C(2mg-Pt/cm²), 電解質膜にデュポン製 NRE212(膜厚 50µm)を用いて作製した. 燃料極に Pd を用いたのは, 空気極の Pt のみの変化を検出するためである. 電極面積は 1cm²とし,反応電流に対して大過剰のガスを供給 することで,電極面内の反応均一性を確保した. ビーム径を 300µm 角とし, 測定部位を変えても XAFS プロファイルがほとんど変化しないことから,電極面内で均一な環境が実現できていることを 確認した.

結果と考察

① 非発電時における電気化学的 Pt 酸化挙動

図2に、H₂/N₂ガス導入時の非発電状態で、空気極電位を 0.05V~1.2V までを 20mV/s で掃引する、 いわゆるサイクリックボルタンメトリを行なったときの Operando-XAFS 測定から得られた電位-電流 特性(左)と電位-NPH 変化(右)とを示す. 左図の右軸には、電流値を時間積分して得た酸化およ び還元電気量も示している. 一般に、この電位領域の酸化還元電流は、Pt 表面の酸化還元 (Pt + H₂O \Leftrightarrow PtOH + H⁺ + e⁻ \Leftrightarrow PtO + 2H⁺ + 2e⁻)に伴う電流と理解されているが、酸化電流の一部にはカーボン担体 などの酸化電流が重畳しているために、酸化電気量は還元電気量より大きくなる場合が多く、本実験 でもそうなっている. 従って、電気化学測定だけで Pt の酸化還元状態を知ることは不十分である. 他方、これと同時測定した XAFS スペクトルから求めた、Pt の酸化指標である NPH は、明確なヒス テリシスを示し、低電位では初期の状態に戻ることが確認された. すなわち、電気化学測定だけでは 電気量しか情報がなく、何が反応しているのかが不明確であるが、XAFS 測定を同期させることで反 応化学種に着目した解析が行えることがわかった.本実験によって Operando-XAFS 測定の有用性が 示されたと考える.

② 発電時と Pt 状態との比較

図3に、H₂/O₂ガス導入時の発電状態とH₂/N₂ガス導入時の非発電状態とにおけるNPHのセル電圧 依存性を重ねて示す.発電状態では、非発電状態よりもNPHの値が大きく、Ptがより酸化した状態 になっていることがわかる.また、その差はセル電圧が低くなる、すなわち発電量が多くなるほど大 きくなる.この酸化状態の差の起源が酸素還元反応中であるか否かにあることを考えると、発電状態 におけるNPHの増加分は、Pt表面に吸着した酸素還元反応の反応中間体であるとも考えられる.し かし、触媒層厚み方向のプロトン抵抗に起因する発電(電位)分布の影響や、後述するようなPtの 酸化状態の経時変化など他の要因も考えられるので、今後より詳細な測定によってこの差の起源を明 らかにする必要がある.

③ 発電履歴による Pt 状態の変化

図4に, H₂/O₂ガス導入時の発電状態(0.8V)について,その履歴の影響を調べた結果を示す.低電位 状態(0.4V)からステップしたよりも、開回路状態(1.0V)からステップしたほうが、NPH の値が大きく、 Pt がより酸化した状態になっていることを検出できた。同時に測定した発電電流密度は後者の方が小 さく、性能が低いことがわかる。3.1 で推測したように,発電時の NPH が反応中間体の存在を反映し ているとすれば,低電位からステップした Pt 表面は反応中間体の量が少なく,酸素還元反応がスム ースに進行するため,活性が高いと考えることができる.他方で,1.0V に保持中に,NPH が時間と ともに増加していることにも注意する必要がある.これは、Ptの酸化状態は電位だけでなく、その電 位に置かれた時間にも依存して変化することを示している.この観点から、②の結果を考えると、酸 素雰囲気に置かれた時間を制御しないと、発電時のPtの状態を議論することは難しいことがわかる.

他方,このような発電履歴による影響を理解することは,FC 車の運転制御において重要である. 従来は、生成水の影響によるセル抵抗の変化、あるいはガス拡散の阻害など、実作動条件下では複数 ある FC 性能支配因子を特定することは簡単ではなかったが、今回開発した Operando-XAFS 解析によ って、触媒である Pt の実作動状態の姿が明らかになることで、その寄与分を整理して理解すること が可能になると期待される.

まとめ

SPring-8 の豊田ビームラインを利用した Operando-XAFS 解析の技術確立を行い, その有用性を確認 した. 今後は, FC の様々な技術課題について, 実作動状態で何が起きているのかを知るための有力 なツールとして活用する予定である.本研究は,実験課題番号 2010A7005, 2010B7005 において BL33XUにて実施した.

参考文献

[1] A. Russell et. al. : Chem. Rev. 104, 4613-4635 (2006).

[2] H. Imai et. al. : J. Am. Chem. Soc. 131, 6293-6300 (2009).

[3] M. Tada et. al. : Angew. Chem. Int. Ed. 46, 4310-4315 (2007)



Fig.. 2. Typical electrochemical (left) and XAFS (right) measurement results by operando-XAFS analysis.



Fig.. 3. Cell voltage dependence of PtL_3 NPH (triangle) and current density (line), 20mV/s sweep from 0.4V to 1.0V.



Fig.4. Voltage step response of current density and Pt L₃ NPH

Li イオン電池の in situ XAFS 解析 In situ XAFS analysis of Li ion battery

野中 敬正、岡 秀亮、奥田 匠昭、西村 友作、近藤 康仁、竹内 要二 Takamasa Nonaka, Hideaki Oka, Chikaaki Okuda, Yusaku Nishimura, Yasuhito Kondo and Yoji Takeuchi

(株) 豊田中央研究所 Toyota Central Research and Development Labs., Inc.

Li イオン電池正極材料の in situ XAFS 測定用のセルを開発し、時分割 XAFS 測定によるセル充放電に 伴う Ni の価数変化のリアルタイム観測を試みた。その結果、Ni の価数がセル電位の変化に対して遅 れて見える現象が観測され、その現象は高強度の X 線照射の影響によって生じていることが明らかに なった。単位面積あたりの入射 X 線強度を減少させることにより、この問題を克服して妥当な Ni 価 数変化の結果が得られることを見出した。

キーワード:XAFS、Liイオン電池、電気化学、Ni

背景と研究目的

Li イオン電池の正極には、LiCoO₂、LiNi_{1-x}Co_xO₂、LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂、LiFePO₄などの材料が用いられて いる。これらの材料では、Li イオンが結晶構造中に脱離・挿入することにより、正極としての機能を 発現している。充電時には正極中から Li が脱離するとともに負極側に移動し、放電時には負極から 来た Li イオンが正極中に吸蔵される。正極結晶構造では Li イオンの吸蔵脱離に伴い、価数補償のた めに正極の遷移金属イオン(Ni、Co、Mn、Fe など)が酸化還元する。X線吸収微細構造解析(XAFS) は、これらの遷移金属イオンの価数や局所構造を評価解析する上で非常に有用な手法である。

我々は XAFS を用いて、電池高温使用による正極劣化解析、正極材料の元素置換効果の解明など、 様々な研究を行ってきた⁽¹⁻³⁾。 しかしながら、これらの研究は主に、あらかじめ電位や充放電量を 制御することにより SOC を調整した正極試料を用いた XAFS 測定、すなわち"ex situ"測定を用いた ものであった。この ex situ XAFS 測定では、

・電池を解体して電極を取り出すことにより副反応が生ずる恐れがある

・XAFS 測定前の試料調製に時間がかかる

・データ点数を多くするためには、多くの試料を準備する必要がある などの問題点があった。

そこで、最近我々は、充放電に伴う遷移金属の状態変化を"in situ"で XAFS 測定可能な手法の確 立を試みている。In situ での XAFS 測定を行うことにより、上記の問題を解決することができるのみ ならず、本ビームラインの特徴である時分割 XAFS 測定を生かして、遷移金属の状態変化のリアルタ イム追跡が可能となる。例えば、電池過充電に伴う過渡現象などのように、ex situ では解析困難な 現象の解析が可能になると期待される。

本報では、in situ 時分割 XAFS 測定手法の確立、およびそれまでの過程で明らかになった高強度 X 線照射による試料ダメージと思われる現象について報告する。

実験

正極活物質LiNi_{0.75}Co_{0.15}Al_{0.05}Mg_{0.05}O₂、導電助剤、結着剤からなるペーストをAl箔に塗工して正極シ ートを作製し、対極をリチウムとしたAlラミネートセルを作製した。作製したAlラミネートセルの概 要図を**Fig.1**に示す。このAlラミネートセルを、X線透過用の穴を設けた2枚のAl板で挟んで固定しin situ XAFS測定に供した。

測定は、Ni K吸収端透過法XAFSをBL33XUの時分割XAFS測定系を用いて実施した。50mA(5C相当)あ るいは10mA(1C相当)でCC充放電(3.0V⇔4.2V)を繰り返しながら30秒毎にXAFSスペクトルを取得し た。試料に入射されるビームのサイズは(0.5(H)x1(W) mm)であった。

結果および考察

Ni K 吸収端 XANES スペクトルの測定例を Fig. 2 に示す。本研究では、規格後の XANES スペクトルに おいて吸収係数が 0.5 になるエネルギー(以下"吸収端エネルギー"と称する)を、Ni 価数評価の指 標として用いた。Mansour らは、このように算出した吸収端エネルギーと Ni 価数が、ほぼ直線的な関 係になっていることを報告している⁽⁴⁾。

50mA(5C相当)の電流値で3サイクル充放電させた際の、セル電位と吸収端エネルギーの時間変化を プロットしたものを Fig.3 に示す。Ni 吸収端エネルギーは、セル電位の変化に追従して直線的に変化 することが予想されたが、Fig.3の結果では、セル電位の変化よりもNiの価数変化が遅れて生じてい るように見えた。測定時の充放電曲線や容量には異常な挙動が見られなかったため、この現象はX線 が照射されている部位で局所的に起こっていると考えられた。そこで、本現象が X 線照射の影響によ るものであるという仮説の元、入射 X 線を Al 箔で遮蔽することにより、その強度を 10 分の 1 程度に 低下させて同様な実験を行ったところ、Ni 価数の遅れは認められなかった(Fig.4)。これらの結果か ら、Ni 価数変化が遅れる現象は、高強度な X 線の照射に起因していることが明らかになった。しかし ながら、X 線強度を低下させると、得られる XAFS スペクトルの S/N も低下してしまうという問題があ る。そこで、ビームのサイズを拡大することにより、試料に入射される全X線強度を保ちながら、単 位面積あたりの X線強度を低下させるという方法を検討した。具体的には、光学ハッチ内のミラーの 曲げ角を調整してビームのサイズを約 12 倍(1(H)x6(W)mm)に拡大させた上で、再度実験を行った。 その結果、Ni 価数の遅れは生じず、セル電位から予想された通りの挙動を示すことがわかった(Fig. 5)。 本検討結果から、入射 X 線の単位面積あたりの強度に制限を加えれば、本セルを用いた in situ XAFS 測定により、遷移金属の状態変化のリアルタイム追跡が可能であることがわかった。今後は、本研究 によって確立された手法を用いてLi イオン電池の様々な現象解析を実施する予定である。

参考文献

[1] Itoh, Y, and Ukyo, Y, J. Power Sources, Vol.146 (2005), p.39.

[2] Nonaka, T., Okuda, C., Seno. Y., Kondo, Y., Koumoto. K. and Ukyo, Y., *J. Electrochem. Soc.*, Vol.154 (2007), p.A353.

[3] Sasaki, T., Nonaka, T., Oka, H., Okuda, C., Itou, Y., Kondo, Y., Takeuchi, Y., Ukyo, Y., Tatsumi., K. and Muto, S., *J. Electrochem. Soc.*, Vol.156 (2009), p.A289.

[4] Mansour, A. N. and Melendres, C. A., J. Phys. Chem. A, Vol.102 (1998), p.65.



Fig. 1 Schematic view of an Al-laminated cell for in situ XAFS measurements.



Fig. 2 (a) Normalized Ni K-edge XANES spectrum and (b) Ni K-edge absorption energy measured at the half-step height of the spectrum.



Fig. 3 The result of the in situ XAFS measurement using typical-intensity X-ray beams. (Time dependence of cell potential and Ni K-edge absorption energy during charge-discharge cycling.)



Fig. 4 The result of the in situ XAFS measurement using attenuated X-ray beams with an intensity of 1/10 of the typical intensity.



Fig. 5 The result of the in situ XAFS measurement using enlarged X-ray beams with a dimension of $1 (H) \ge 6 (W) mm$.

BL33XU, BL46XU, BL16B2

2011A7012, 2010B7012, 2010A1709, 2010A5372, 2009B5370

セラミックス板の内部応力の計測 Measurement of internal stresses in ceramics plates

木村 英彦、山口 聡、瀬戸山 大吾、浅田 崇史、北條 浩、 妹尾 与志木、庄司 智幸、中垣 貴紀、広瀬 美治、林 雄二郎 Hidehiko Kimura, Satoshi Yamaguchi, Daigo Setoyama, Takashi Asada, Hiroshi Hohjo, Yoshiki Seno, Tomoyuki Shoji, Takanori Nakagaki, Yoshiharu Hirose, Yujiro Hayashi

(株) 豊田中央研究所 TOYOTA Central Research and Development Labs., Inc.

放射光回折法によりパワーデバイス等に使用される絶縁セラミックス材料の内部応力計測を行った。 豊田ビームライン (BL33XU) ではゴニオメータを新規導入し、金属とセラミックスが接合された状態 で内部応力を計測するための条件を検討した。接合工程後の室温で計測した結果、2θ-sin²φ 線図 の傾きは正となり、本デバイス構成のセラミックスは圧縮の残留応力を有することがわかった。

キーワード:残留応力、パワーデバイス、セラミックス、XRD

背景と研究目的

セラミックス薄板は、電気自動車やハイブリッド車をはじめ種々の電力機器の絶縁材料として広く 利用されている。近年、電力機器の大容量化・集積化によりセラミックス薄板の使用環境は過酷にな っており、信頼性向上のために内部応力評価の必要性が高まっている。一般的にセラミックス薄板は 金属と接合して使用されるため(図1)、室温ではこれらの線膨張係数の差により残留応力を有する。 また、デバイスの反りや不均一変形等も残留応力に大きく影響する。この応力分布を精密に定量評価 できれば、高い強度と信頼性を有するパワーデバイスの開発が可能となり、高性能で低価格な次世代 自動車の普及を促進すると期待される。

セラミックス薄板を含む積層構造物は、計測のために分解や切断をすると応力が開放されてしまう ため、接合されたまま評価することが重要である。しかし、一般的な汎用 X 線装置では構造体内部の セラミックスの計測は困難である。SPring-8の高エネルギーかつ高輝度な放射光を利用すれば、積層 構造体のまま内部応力の分布を計測できると考えられる[1~3]。

そこで本研究では、放射光によりデバイス内部のセラミックス薄板における残留応力の分布を非破壊で計測するための計測条件を検討した。一般ビームライン(BL46XU、BL16B2)で基礎的検討を行うとともに、豊田ビームライン(BL33XU)にゴニオメータを新規導入し、デバイス表面の金属層を透過して内部セラミックスの応力計測を行った(図2)。

実験

実験はビームラインBL33XU、BL46XUおよびBL16B2で行った。BL33XUでは、ゴニオメータの新規導入 および応力計測のための環境構築を行った。本ゴニオメータのセットアップ例を図3に示す。 1/10000°の分解能を有する4軸ゴニオメータであり、試料ステージは5軸である。ダブルホールのコ リメータによりゴニオメータの精密な位置決めが可能である。

計測試料は市販の金属/セラミックス接合体を使用した。金属部はCuまたはA1であり、セラミックス部はSi₃N₄、A1NやA1₂O₃である。試料寸法は約30×30×1 mmであり、接合体もほぼ同寸法である。計

測時の波長は20keVとし、侵入深さ一定法(一部は側傾法)で応力を計測した。

セラミックスの応力測定の場合、気孔率等の影響により実際のX線的弾性定数が理論値と異なるこ とが多いため、実試料に既知の応力を負荷しながらX線的弾性定数を実測する必要がある。試料の板 厚が数mm以上の場合、一般的に試料を4点曲げ負荷して表面で回折計測を行う。一方、パワーデバイ スの絶縁セラミックスのような薄板の場合、4点曲げでは回折ボリューム内に顕著な応力勾配が存在 するため、正確なX線的弾性定数の実測が難しい。この場合、引張り負荷による均一応力状態での実 測が望ましい。そこで本研究では、独自開発の小型引張り負荷装置をゴニオメータに搭載し、X線的 弾性定数を実測した。図4に示すように、本装置はゴニオメータの試料ステージに搭載可能な小型か つ軽量であり、高トルクモータや高剛性フレームにより1000 Nまで負荷可能である。また、負荷中の 計測位置のずれが発生しないよう、片側引張ではなく両側引張方式である。片側に設置したロードセ ルと同形状の部品を反対側にも配置して負荷機構部を対象構造としており、精密な計測位置の保持が 可能である。セラミックス薄板でも引張り負荷時に曲げが発生しにくい独自ジグにより、0~80 MPa を負荷しながらセラミックス薄板単体のX線的弾性定数を実測した。

結果および考察

図5に BL33XU で得た回折プロファイルの例を示す。平滑なプロファイルを得るためには、入射ビ ームの高さを0.5、幅を1mm 程度にする必要があることがわかった。今後、揺動法により回折ボリュ ームの微小化を検討する。

回折角20とsin² の関係を図6に示す。直線の傾きは正となり圧縮の残留応力を有することがわかった。応力の絶対値については検討中である。図1に示したデバイス構成の場合、接合工程後の 室温では上に凸の反り変形が発生する場合が多い。応力中立面より上側にあるセラミックスに発生す る引張り応力と、線膨張係数の差で発生する圧縮応力によって残留応力が決まるが、本試料では使用 上で安全側と言える圧縮であることがわかった。

本計測で得られる残留応力の実測は、この後の製造工程や、実使用時のパワーサイクル過程における損傷評価の基準値となる。現在の CAE では、接合工程で発生する残留応力の絶対値を算出することは困難であるが、本計測の実測値を初期値とすれば、CAE による信頼性評価を高精度に行うことができる。また、計測の空間分解能を向上して応力の分布が得られれば、残留応力が発生するメカニズムや支配因子を明らかにできる。この結果、高い電気的および熱的特性を保持しながら、応力を緩和して強度と信頼性を両立する最適なデバイス構造を導出するための指針を示せると考えられる。これにより、次世代パワーデバイス開発および EV・HV の普及促進に貢献するとともに、CO₂排出量の削減や化石燃料消費量の低減など、持続的な環境調和型社会の実現に寄与すると期待される。

豊田ビームラインのゴニオメータ立ち上げに際し、(独)日本原子力研究開発機構の菖蒲敬久氏および(財)高輝度光科学研究センターの佐藤眞直氏にご助言いただきました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

[1] 秋庭義明, 鈴木賢治, 応力解析における回折法の相補性, 日本機械学會論文集 A 編, Vol. 74, No. 739, pp. 302-307 (2008).

[2] 秋庭義明, 木村英彦, 田中啓介, 放射光による超細粒鋼の切欠きおよび疲労き裂近傍の応力分布測 定, 材料, Vol. 53, No. 7, pp. 752-757 (2004).

[3] 鷲見裕史,水谷安伸,土肥宜悠,秋庭義明,田中啓介,放射光による固体酸化物形燃料電池の熱サイクル中における内部応力のその場測定,材料, Vol. 54, No. 4, pp. 440-446 (2005).



Fig. 1 Schematic of ceramics in power device layout.



Fig. 2 Internal stress measurement of ceramics through metallic surface layer.



Fig. 3 Setup of goniometer at BL33XU.



Fig. 4 Schematic of tensile device mounted on goniometer.



Fig. 5 Diffraction profile of ceramics measured at BL33XU.



Fig. 6 Relation between 2θ and $\sin^2\psi$, showing compressive stress in ceramics.

時分割 XAFS 法による硫黄架橋配合水素化 NBR の架橋反応解析 A time-resolved XAFS study of sulfur-crosslinking reaction for HNBR

光岡拓哉、野中敬正、青木良文、荒木暢、福森健三

Takuya Mitsuoka, Takamasa Nonaka, Yoshifumi Aoki, Toru Araki, Kenzo Fukumori

(株) 豊田中央研究所

TOYOTA Central Research and Development Labs., Inc.

ゴムの架橋構造は系のマクロ物性に大きく影響を及ぼすことが知られており、架橋反応の進行に伴う 構造およびナノ物性の変化について各種手法を用いた総合的な解析を試みている。その架橋反応過程 の基本的理解のため、ゴムに ZnO、架橋剤(硫黄、促進剤)等を添加した水素化 NBR(HNBR)の各種 硫黄架橋配合系を対象に、時分割 XAFS 測定により Zn 周辺構造の変化を評価し、架橋反応の進行に対 する架橋剤量やカーボンブラックの影響を解析した。

キーワード:ゴム、時分割 XAFS、架橋

1. 背景と研究目的

近年のナノ解析技術の進歩によって、ゴムの架橋構造形成過程に関する微視的観察や精密構造解析 に基づく研究として、特に高性能な電子顕微鏡を用いた元素マッピングや放射光を用いた構造解析が 精力的に進められている[1]。これまで、代表的な高耐油性ゴムであり、かつ伸長結晶化が可能な水 素化 NBR (HNBR)の硫黄架橋配合系を対象に、架橋反応の進行に伴う構造およびナノ物性の変化につ いて各種手法を用いた総合的な解析を試みてきた[2]。 硫黄架橋配合ゴムの架橋反応は、配合成分 である Zn0 と架橋促進剤および硫黄との反応 (Fig. 1 の反応式)に基づき進行すると考えられている [3]。すなわち、その架橋反応は、ゴム分子 (ポリマー)と硫黄が直接反応するのではなく、Zn0 と硫 黄を含む促進剤および硫黄との反応による Zn 系化合物 (反応中間体)の生成と、それに続く ZnS の 生成を経て、最終的な S 架橋構造が形成される。

本研究では、ゴムの硫黄架橋反応過程における ZnO 量の減少(ZnS の生成)挙動を in-situ で追跡 するため、Zn-K 吸収端の XANES スペクトルに着目した時分割 XAFS 法を応用した。

2. 実験

各種硫黄配合 HNBR として、HNBR (Zetpol-2020: AN 量 36.2%、水素化率 90%)をベースに、架橋剤 (S および促進剤:DM&TS)を基準量に対し 0.5~2.0 倍に変量した 3 種類の純ゴム配合系と表面活性の異なる 2 種類のカーボンブラック (CB)を 10phr、40phr に変量した計 4 種類の CB 配合系をそれぞれ作製し、約 0.1mm 厚のシート状に成形した。得られた未架橋シートから切り出した試料を、リング状ヒータを 用いて所定の温度 (160 \mathbb{C} :架橋温度)に制御した時分割 XAFS 装置試料部に配置し、Zn-K 吸収端 XANES スペクトルの解析により架橋反応に伴う ZnO 量の時間変化を評価した。本実験は SPring-8 の BL33XU にて実施した。

3. 結果および考察

3.1 時分割 XAFS 測定における XANES スペクトルの解析

160℃における 4s 毎の時分割 XAFS 測定により得られた Zn-K 吸収端 XANES スペクトルは、Zn0 と ZnS の 2 種類の組成でフィッティング可能であることが分かった。また、架橋反応の進行に伴い Zn0 由来のピーク(9675.2eV)の高さが減少していることから、そのピーク高さを架橋反応進行の指標と

して用いることにした (Fig. 2)。

3.2 架橋反応の進行に対する配合成分の影響

純ゴム配合系では、架橋剤量の増加に対して ZnO の減少が速くなることが確認できた(Fig 3)。一 方、CB 配合系においては、表面活性が相対的に低い SRF—CB 配合系では CB を配合しない純ゴム配合 系とほぼ同等の ZnO 減少速度であったのに対し、表面活性の高い HAF—CB 配合系では、ZnO の減少が 速くなった(Fig. 4)。この結果は、CB の表面活性がゴムの架橋反応速度に影響を及ぼしていること を示唆する。

参考文献

[1] ゴム技術入門,日本ゴム協会編,丸善(2004).

- [2] 光岡、野中、青木、荒木、福森;日本ゴム協会年次大会予稿集,42(2011).
- [3] 山下:日本ゴム協会誌, 45, 160 (1972).



Fig. 1 Sulfur-crosslinking reaction of rubber



Fig.2 Analysis of Zn K-edge XANES spectra



Fig.3 Effect of crosslinking agents on decrease of ZnO



Fig.4 Effect of carbon blacks on decrease of ZnO