

# 第4回 豊田ビームライン研究発表会

(第10回 SPring-8 産業利用報告会)



期間：2013 年 9月 5日（木）～ 6日（金）

場所：兵庫県民会館

主催：(株) 豊田中央研究所  
(公財) 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

協賛：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

|        |           |
|--------|-----------|
| 妹尾 与志木 | ・ ・ ・ ・ 2 |
|--------|-----------|

### 口頭発表

|                                     |           |
|-------------------------------------|-----------|
| 豊田ビームラインにおける 3DXRD 顕微鏡法の開発<br>林 雄二郎 | ・ ・ ・ ・ 3 |
|-------------------------------------|-----------|

|                                                           |           |
|-----------------------------------------------------------|-----------|
| 結晶性高分子の階層構造が力学特性に及ぼす影響の解析<br>松永 拓郎、原田 雅史、山口 聡、青木 良文、福森 健三 | ・ ・ ・ ・ 8 |
|-----------------------------------------------------------|-----------|

### ポスター発表

|                                                                                                                                                                                          |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| T-02 Cu/CeO <sub>2</sub> 触媒による NO 還元反応 一雰囲気変動下における Cu-CeO <sub>2</sub> 相互作用—<br>長井 康貴、堂前 和彦、西村 友作、高橋 直樹<br>( <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> <b>15</b> (2013) 8461-8465 に掲載済み)            |            |
| T-03 燃料電池用電極触媒の高精度過渡応答解析<br>畑中 達也、廣嶋 一崇、野中 敬正、西村 友作、堂前 和彦                                                                                                                                | ・ ・ ・ ・ 12 |
| T-04 リチウムイオン電池の <i>in situ</i> XAFS・XRD 解析<br>野中 敬正、西村 友作、奥田 匠昭、岡 秀亮、牧村 嘉也、佐々木 巖、伊藤 勇一、<br>宇山 健、酒井 真利、近藤 康仁、竹内 要二<br>( <i>ECS Electrochemistry Let.</i> , <b>3</b> (2014) A66-A68 に掲載済み) |            |
| T-05 特異応力場における局所応力ひずみの分布計測<br>木村 英彦、瀬戸山 大吾、山口 聡、広瀬 美治、小島 由梨<br>(原著論文投稿中)                                                                                                                 |            |
| T-06 ゴムの架橋および劣化反応解析<br>青木 良文 光岡 拓也 堂前 和彦 福森 健三                                                                                                                                           | ・ ・ ・ ・ 16 |
| T-07 還元鉄の金属吸着機構の時分割 XAFS 解析<br>光岡 拓哉、野中 敬正、鈴木 教友<br>大坪 功、齋藤 史朗(アイシン精機(株))                                                                                                                | ・ ・ ・ ・ 20 |
| T-08 15 keV 対応 HAXPES 装置を用いた深さ方向評価法の検討<br>磯村 典武、野中 敬正、堂前 和彦<br>崔 芸涛、陰地 宏、孫 珍永(JASRI)                                                                                                     | ・ ・ ・ ・ 23 |
| T-09 酸化物全固体電池の電極内反応分布<br>太田 慎吾、野中 敬正                                                                                                                                                     | ・ ・ ・ ・ 28 |
| T-10 XAFS による Ti 系イオン伝導材料の局所構造解析<br>野崎 洋、堂前 和彦<br>大木 栄幹(トヨタ自動車(株))<br>(原著論文投稿中)                                                                                                          |            |

## ご挨拶

2014 年 9 月

株式会社豊田中央研究所  
分析・計測部 妹尾与志木

非常に遅れてしまいましたが、第 4 回豊田ビームライン研究発表会プロシーディングスを発刊いたします。本冊子は、2013 年 9 月 5 日、6 日の両日兵庫県民会館で開催されました第 10 回 SPring-8 産業利用報告会の中での同発表会のプロシーディングスに相当いたします。

豊田ビームラインは 2009 年秋より本格的に運用を開始しており、2013 年は中間評価の年でもありました。ビームライン計画時の最初の技術的柱でありました Superquick XAFS 法は排気浄化触媒や電池の研究に不可欠のものになりつつあります。また、二つ目の柱であります三次元 X 線回折顕微鏡法はやっと原理検証を終え、これから当初想定したスペックに向かって高度化を図っていく段階にさしかかっております。

本プロシーディングスにありますように、現在の豊田ビームラインには上記の柱以外に、回折法による局部のひずみ計測法や X 線小角散乱法の手法も整備されつつあります。これらはいずれも最初の計画では想定していなかったものですが、社内の強いニーズに基づいて徐々に整備を進めてきたものです。放射光の世界の多様性をあらためて実感させられております。

ただ、本冊子の発刊の遅れのように、単独の社で運営していることに起因する短所も徐々に顕在化してきている点も否めません。せっかくこのような世界トップの研究の場を与えていただいておりますので、なんとかそのことに、恥じぬように成果を重ねていきたいと考えております。本冊子をご一読の上、ご指導ご鞭撻を賜れば大変幸いです。

今後ともよろしくお願い申し上げます。

以上

## 豊田ビームラインにおける 3DXRD 顕微鏡法の開発 Development of three-dimensional x-ray diffraction microscopy at the Toyota beamline

林 雄二郎, 広瀬 美治, 瀬戸山 大吾  
Yujiro Hayashi, Yoshiharu Hirose, Daigo Setoyama

(株)豊田中央研究所  
Toyota Central R&D Labs., Inc.

豊田ビームラインにおいて多結晶金属材料内部の 3 次元結晶方位マップを非破壊で観察することのできる走査型 3 次元 X 線回折(3DXRD)顕微鏡法の開発を行っている。最初のステップとして、 $20\times 20\mu\text{m}$  スリットビームを用いて粒径  $100\mu\text{m}$  程度の粗大粒化鉄線(直径  $500\mu\text{m}$ )の 3 次元結晶方位マッピングを行った。さらに、引張試験その場観察により各結晶粒内部の結晶回転を引張歪最大 10.7%まで追跡した。その結果、体心立方格子の 3 次元多結晶すべり変形が観察され、走査型 3DXRD 法の有用性が示された。

キーワード： 3DXRD、多結晶金属、結晶方位、塑性変形、結晶回転、非破壊観察

### 背景と研究目的

3 次元 X 線回折(3DXRD)顕微鏡法[1-3]は高エネルギー放射光 X 線を用いて多結晶金属内部の結晶方位と応力を結晶粒スケールで非破壊観察することを可能にした方法である。金属材料内部の結晶方位を観察する他の X 線回折顕微鏡法([4-5])と比べて主な特徴は高エネルギー X 線を利用するため鉄鋼材料も観察できることと、1 つの結晶粒につき多数の X 線回折斑点を検出するため結晶方位や応力の測定精度が高いことが挙げられる。応用としては例えば、鉄鋼試料内部の各結晶粒の変形時における応力やすべり変形の非破壊観察が既に報告されている[6-7]。変形や疲労の詳細な解析には結晶粒内の結晶方位分布の評価が必要となるが、最近、粗大粒試料において粒内方位分布の非破壊観察も達成されている[8]。

豊田ビームラインでは自動車用金属材料における強度・変形(成形)・損傷特性等の新しい評価方法として 3DXRD 法の活用を目指している。具体的には例えば、組織から強度・成形性を予測する結晶塑性モデルの評価、六方晶系金属材料の塑性変形メカニズム解析、観察のための加工の無い状況での損傷の評価等への活用が期待できる。しかし、後述の理由により 3DXRD 法そのままでは実用金属材料の観察が困難であるため、豊田ビームラインでは”走査型”3DXRD 法の開発を行っている。金属材料の機械特性を調べるため実験技術としては静的荷重下におけるその場測定技術が不可欠である。そのため最初のステップとして、走査型 3DXRD 法により純鉄粗大粒試料における引張試験その場観察実験を行った[9]。

### 実験

実験は SPring-8 BL33XU 豊田ビームライン[10]にて行った。アンジュレータからの放射光をビームライン輸送部に組み込まれた Si220 チャネルカット結晶分光器により 40keV に単色化し、水平及び垂直方向の開口  $20\mu\text{m}$  の制限スリットを通して試料に入射した。多結晶試料からの回折 X 線を入射ビーム透過位置に配置した X 線フラットパネル検出器(C9312SK-06, 浜松ホトニクス)により検出した。同検出器のピクセルサイズ及び検出面積はそれぞれ  $50\mu\text{m}$

及び  $124.8 \times 115.2 \text{ mm}^2$  である。試料から検出器までの距離  $140 \text{ mm}$  及び検出器の傾きは Si 粉末標準試料により校正した。試料はその場観察用引張試験機に取り付け、引張試験機を  $\omega$  回転ステージに搭載した。 $\omega$  回転ステージは  $-x$  及び  $z$  方向に並進する  $X$  及び  $Z$  並進ステージに搭載した。ここで、 $xyz$  は Fig.1 に示すような実験室系直交座標系である。また、引張方向は  $z$  方向である。検出器からの画像を定露光時間で  $\omega$  回転  $0.4^\circ$  ごとに  $0^\circ$  から  $180^\circ$  まで連続的に記録した。 $\omega$  スキャンを  $X$  並進  $\Delta x = 25 \mu\text{m}$  ごとに  $-100 \mu\text{m}$  から  $100 \mu\text{m}$  まで行った。ここで、 $X=0$  のとき入射ビームの中心が  $\omega$  回転中心を通る。この  $\omega$ - $X$  の 2 次元スキャンを  $Z$  並進  $25 \mu\text{m}$  ごとに  $-75 \mu\text{m}$  から  $75 \mu\text{m}$  まで行った。

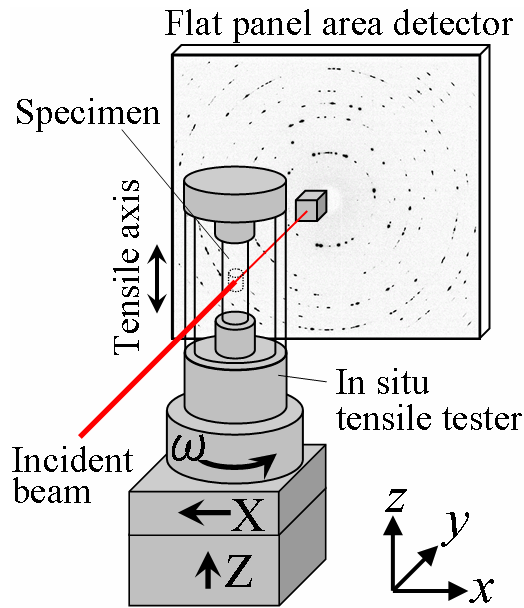


Fig.1. Schematic diagram of the scanning 3DXRD experimental setup.

粒径より小さいビームサイズをもった入射ビームを  $\omega$  回転中心軸に入射した  $X=0$  のときを考える。回転中心  $O$  にある結晶粒は  $\omega$  スキャンの間常に入射ビームによって照射される。一方、それ以外の結晶粒は  $\omega$  スキャンの間常には照射されない。したがって、ある結晶粒から検出される回折斑点の数を  $N$  とすると、点  $O$  にある結晶粒の  $N/M$  が他の粒と比べて最大になると仮定する。ここで  $M$  は検出が期待される最大の  $N$  で結晶方位に依存する。1 枚の回折画像には複数の結晶粒からの回折斑点が記録されるが、3DXRD 解析アルゴリズム[11]により  $\omega$  スキャンで得られた回折斑点の中から同じ結晶粒からの回折斑点を抽出することができる。これにより  $\omega$  スキャンの最中に  $X$  線が照射された各結晶粒の  $N$  及び結晶方位を求め、各粒の  $N/M$  を求める。その中から最大の  $N/M$  をもった結晶粒が点  $O$  を占める粒であると仮定する。点  $O$  を占める結晶粒として特定された粒からの回折斑点のピーク位置を方位と格子定数をパラメータとしてフィッティングすることで点  $O$  における方位と格子歪が得られる。

次に回転中心  $O$  にない任意の点  $Q$  について考える。もし点  $Q$  が  $X$  の並進によって  $\omega$  スキャンの最中常に入射ビームに照射されるとき、点  $Q$  は見かけ上の“仮想的な”回転中心(以下、仮想回転中心と呼ぶ)であると見なすことができる。したがって上述の点  $O$  と同様に点  $Q$  にある結晶粒を特定することができる。入射ビームサイズが無限小のとき、点  $Q(x_s, y_s)$  が仮想回転中心となる  $X$  並進移動量は

$$X_{\text{infinitesimal}}(\omega) = (x_s^2 + y_s^2)^{1/2} \cos(\omega + \tan^{-1} y_s / x_s) \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $(x_s, y_s)$  は試料に固定した直交座標である。入射ビーム幅が有限のとき、簡単のため  $x$  方向のビーム幅が  $X$  スキャンステップ幅  $\Delta x$  と等しいとすると、点  $Q$  が仮

想回転中心となる  $X$  並進移動量は

$$X(\omega) = \Delta x [X_{\text{infinitesimal}}(\omega) + 0.5] \quad (2)$$

となる。ここで、 $[\ ]$  はガウスの記号である。式(2)を満たす  $\omega$  及び  $X$  位置における一連の回折画像から、点  $Q$  を占める結晶粒が特定され、点  $Q$  における結晶方位と格子歪が得られる。視野全体にわたってこれを評価することで 2 次元方位マップが得られる。これを  $z$  方向に積み重ねることにより 3 次元方位マップが得られる。本稿では  $N$  の評価に 3DXRD 解析アルゴリズムの 1 つである ImageD11[12]を用いた。試料中の結晶方位がランダムな場合、 $M$  を考慮しないと 10%程度の方位マッピングエラーが生じると見積もられるが、本稿では最初の解析における近似として  $M$  を一定とした。

試料には直径  $500\mu\text{m}$  の鉄線(純度 99.5%)を  $1250^\circ\text{C}$  で 5 時間焼鈍した粗大粒化フェライトを用意した。粒径は概ね  $100\mu\text{m}$  程度であった。線長手方向を引張方向としてその場観察用引張試験機に取り付け、長手方向と引張方向を一致させるため弾性限界程度の 0.2%引張を加えた。引張試験機の  $X$  線を透過させる部分は炭素繊維強化プラスチックでできている。引張歪を固定した状態で約 10 時間かけて 3 次元スキャンを行った。続けて 4.0%まで引張歪を加えた。試料長手方向には観察部を挟んで上下 2 ヶ所に金細線マーカーが取り付けられており、マーカーの中央部が観察部となるように位置を合わせた。マーカーは引張歪  $\varepsilon$  の評価にも用いた。 $x$  方向は試料外形を基準として観察部の位置を合わせた。引張荷重が緩和した後、3 次元スキャンを行った。順に  $\varepsilon=8.0\%$  及び  $10.7\%$  にて同様の測定を行った。

解析では回折斑点のピーク位置を抽出するため検出器上で異なる結晶粒からの回折斑点が重ならないように、 $X$  線が一度に入射する結晶粒の数  $n_G$  を制限する必要がある。走査型 3DXRD 法では、 $x$  及び  $z$  方向共に粒径より小さい幅の入射ビームを用いることで  $n_G$  を制限している。一方、3DXRD 法では  $x$  方向に試料を走査せずに  $x$  方向のビームサイズを試料外形幅 ( $xy$  面内の試料断面径  $W$ ) 程度とするため、 $W$  を小さく、または、粒径を大きくすることで  $n_G$  を制限することになる。実用金属材料の粒径 ( $10\mu\text{m}$  程度) の場合  $W$  により  $n_G$  を制限すると、除去加工試験片作製による加工層等の影響によりバルク内部の変形と見なせなくなるほど極端に  $W$  が小さくなる恐れがある。そこで豊田ビームラインでは走査型 3DXRD 法を採用した。

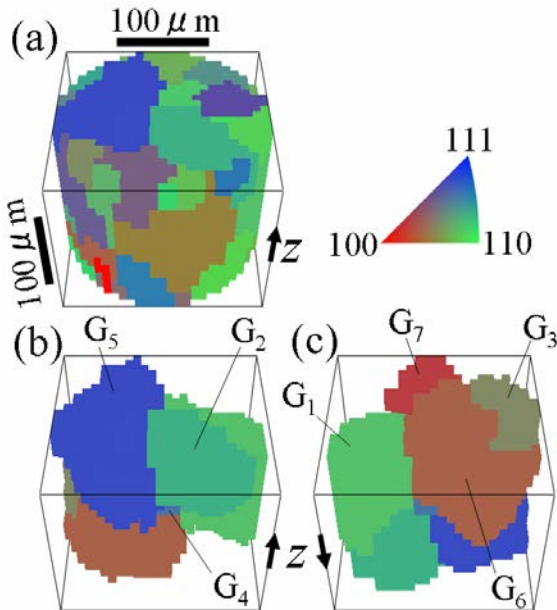


Fig.2. Three-dimensional orientation map at  $\varepsilon=0.2\%$  (a) and extracted typical coarse grains (b)–(c). The mapped volume is  $\phi 200\mu\text{m} \times 175\mu\text{m}$ . The voxel size is  $6.7\mu\text{m} \times 6.7\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ . The voxel length of  $25\mu\text{m}$  is in the  $z$  direction. The colors show the inverse pole figure of the tensile direction in a stereographic triangle.



## 結果および考察

$\varepsilon=0.2\%$ における3次元方位マップをFig.2(a)に示す。3次元的な方位の連続性及び不連続性により各結晶粒及び隣接粒が分かる。各粒の方位変化を評価するため、Fig.2(b)-(c)のように粗大粒  $G_1$ - $G_7$  を抽出した。粗大粒  $G_1$ - $G_7$  を構成する Fig.2(b)-(c)に示された全ボクセルの方位を引張方向の逆極点図としてプロットした。これを  $\varepsilon=0.2$ -10.7% に対して行った結果を Fig.3 に示す。 $\varepsilon=0.2\%$  ではプロットがほぼ1点に集中、すなわち粒内の方位分布が均一であるのに対して、 $\varepsilon$  が大きくなるにつれてプロットが拡がり粒内方位分布が不均一になっている。平均的には体心立方格子(BCC)の1軸引張集合組織の優先方位である $\langle 110 \rangle$ へ方位変化、すなわち結晶回転していることが分かる。 $\langle 100 \rangle$ コーナー近傍の  $G_6$  及び  $G_7$  においては粒内で多方向へ結晶回転している様子が分かる。すなわち、 $G_6$  は $\langle 110 \rangle$ から $\langle 111 \rangle$ にかけて均一に回転しており、 $G_7$  は主に $\langle 110 \rangle$ に回転している一方で一部分が $\langle 100 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ 線に向かって回転している。

これらの結果の妥当性を検討するため、Fig.2(a)の3次元方位マップを初期方位として隣接粒の効果を考慮したBCC多結晶塑性有限要素シミュレーションを行った。詳細は文献[13]を参照されたいが、(1)平均として $\langle 110 \rangle$ への回転、(2) $\varepsilon$ の増加につれて増加する粒内方位分布の不均一性、(3) $\langle 100 \rangle$ コーナー近傍( $G_6$ - $G_7$ )における粒内多方向回転の特徴が定性的に再現された。走査型3DXRD実験の妥当性が示されたと言える。

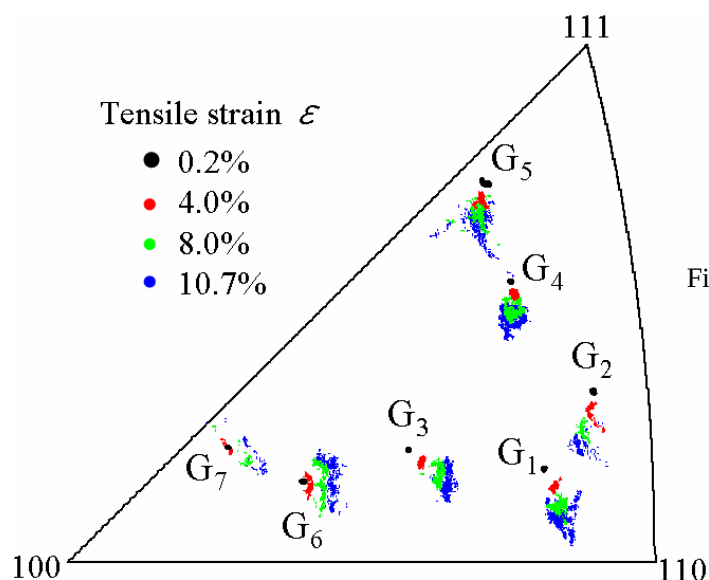


Fig.3. Inverse pole figure of the tensile direction showing crystallographic rotation of each grain in a stereographic triangle.

## まとめ

粗大粒化試料を用いて走査型3DXRD法の妥当性を実証した。実験では多結晶鉄試料内部の3次元結晶方位マッピングを非破壊で行い、引張試験その場観察により各結晶粒内部の結晶回転を観察した。入射ビームには $20 \times 20 \mu\text{m}$ スリットを用い、試料には粒径 $100 \mu\text{m}$ 程度の粗大粒化フェライト線材(直径 $500 \mu\text{m}$ )を用いた。各結晶粒を複数のボクセルで再構成し、最大引張歪10.7%まで各粒の結晶回転を追跡した。引張歪が大きくなるにつれて粒内方位分布が拡がり、平均的にはBCCの引張変形集合組織の優先方位である $\langle 110 \rangle$ に向かって結晶回転している様子が観察された。さらに、引張方向の逆極点図上における $\langle 100 \rangle$ コーナー付近の結晶粒で、粒内多方向回転が観察された。これらの挙動は、隣接粒の影響を考慮したBCC多結晶塑性有限要素シミュレーションにより定性的に再現された。

## 今後の課題

実用材料（粒径 10 $\mu$ m 弱程度）の観察へ向けて高分解能化のため、現在、高エネルギーマイクロビーム装置の導入を行っている。再構成方法に関して今後の課題として、(1)単相・無変形、(2)単相・変形あり、(3)多相の場合に分けて考える。(1)の場合、本報では規格化因子  $M$  を無視しているためこれを考慮する必要がある。最新の結果では、 $M$  を考慮することによりマッピングが改善されることがわかっている。また、粒界近傍においては、隣接粒の方位によっては回折ピーク強度と検出強度の閾値との兼ね合いから  $N/M$  の評価に若干の補正が必要になる可能性がある。この点に関しては今後再構成シミュレーションによって明らかにしていく。

(2)の場合、塑性変形を加えると一般に回折強度が減少するが、方位や隣接粒の状況によって、回折ピーク強度の減少が結晶粒によって異なる可能性がある。実際、本実験で引張方向に  $\langle 100 \rangle$  に近い方位をもった粒の回折ピーク強度が引張によって減少し易い傾向が確認された。これにより検出強度の閾値との兼ね合いから主に粒界近傍において  $N/M$  の評価にエラーが生じる。この点に関しては今後の課題である。

(3)について結晶学的パラメータが既知で回折パターンが斑点状として検出されれば、各相において  $N/M$  の評価が可能で、原理的に多相の再構成は可能である。しかし、回折強度が得られない、または斑点状の回折パターンが得られない相が存在する場合、その相がマッピングできないだけでなく、回折斑点が得られる相との粒界の再構成が原理上不可能である。このようなケースは例えばフェライト・パーライト炭素鋼やフェライト・マルテンサイト二相鋼といった複合強化材によく見られる。この点に関しても今後の課題である。

## 謝辞

本実験及びそれに関わる装置立上げ・予備実験は、(公財) 高輝度光科学研究センターの承認を得て SPring-8 課題番号 2010A7002, 2010B1008, 2010B7002, 2011B7002, 2012A7002, 2012B7002 において行った。また、本研究は(独法) 日本学術振興会 科研費課題番号 22760571 の助成を得て行った。

## 参考文献

- [1] Margulies, L. et al., *Science*, Vol. 291, No. 5512 (2001), pp. 2392-2394.
- [2] Poulsen, H.F., *Three-Dimensional X-ray Diffraction Microscopy* (2004), Springer, Berlin.
- [3] Poulsen, H.F., *J. Appl. Cryst.*, Vol. 45, No. 6 (2012), pp. 1084 -1097.
- [4] Larson, B.C., and Levine, L.E., *J. Appl. Cryst.*, Vol. 46, No. 1 (2013), pp. 153-164.
- [5] Reischig, P. et al., *J. Appl. Cryst.*, Vol. 46, No. 2 (2013), pp. 297-311.
- [6] Oddershede, J. et al., *J. Appl. Cryst.*, Vol. 43, No. 3 (2010), pp. 539-549.
- [7] Oddershede, J. et al., *Proc. of the 31st Risø International Symposium on Material Science* (2010), pp. 369-374, Risø National Laboratory.
- [8] Li, S.F. et al., *J. Appl. Cryst.*, Vol. 45, No. 6 (2012), pp. 1098-1108.
- [9] Hayashi, Y., Hirose, Y., and Setoyama, D. : accepted to *Materials Science Forum*.
- [10] Nonaka, T. et al., *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 83, No. 8 (2012), p. 083112.
- [11] Sørensen, H.O. et al., *Z. Kristallogr.* Vol. 227, No. 1 (2012), pp. 63-78.
- [12] Wright, J.P., “ImageD11”, <<http://sourceforge.net/apps/trac/fable/wiki>> (accessed 2014-1-6)
- [13] Setoyama, D., Hayashi, Y., and Iwata, N.: accepted to *Materials Science Forum*.



## 結晶性高分子の階層構造が力学特性に及ぼす影響の解析 Relationship between Physical Properties and Hierarchical Structure for Semi-crystalline Polymers

松永 拓郎, 原田 雅史, 山口 聡, 青木 良文, 福森 健三  
Takuro Matsunaga, Masashi Harada, Satoshi Yamaguchi, Yoshifumi Aoki, Kenzo Fukumori

(株) 豊田中央研究所  
TOYOTA Central R&D Labs., Inc.

小角・広角 X 線散乱法を用いて、樹脂（ポリフェニレンサルファイド）の射出成形試料の構造解析を実施した。射出成形条件の異なる試料において、結晶化度だけではなく、ラメラ長周期ピークや小角領域の立ち上がりに違いが現れることを確認することができた。ラメラ長周期ピークや小角領域の過剰散乱は結晶ドメインの分散性と関係があり、これら小角散乱領域の構造変化により曲げ試験破断挙動に変化が現れることが明らかとなった。ポリフェニレンサルファイドの場合、低圧条件で成形した試料は結晶分散性が悪く、低樹脂熔融温度で作製した試料はラメラが厚くなり、どちらも破壊しやすい特徴（低破断エネルギー）を持つことがわかった。

**キーワード：** 小角 X 線散乱、結晶性高分子、射出成形

### 背景と研究目的

高分子で構成される部品（製品）の長期信頼性確保のためには、部品成形時の非平衡プロセスでの構造形成と物性の関係を理解する必要がある。しかし、結晶性高分子は分子鎖の折りたたみサイズから球晶のサイズまで幅広い空間スケールにおいて階層的な構造を形成するために、目的とする物性の発現メカニズムを構造情報と結びつけることは容易ではない。そこで本研究では、幅広い空間スケールでの構造解析を可能とする小角散乱システムの設備を BL33XU に導入し、小角・広角 X 線散乱（SAXS/WAXS）測定により、結晶性高分子の射出成形試料における階層構造と力学物性との関係を調べた。測定対象は近年高耐熱樹脂部品用途が拡大しているポリフェニレンサルファイド（PPS）とし、上記関係に対する射出成形条件の与える影響について考察した。

### 実験

(1) 豊田ビームラインへの小角・広角 X 線散乱システムの導入および性能評価

2012 年度より SPring-8 BL33XU（豊田ビームライン）に小角散乱システムを導入した（Fig.1 参照）。構成としては、(i) 3 つの四象限スリットによるピンホール光学系、(ii) 入射、透過ビーム強度測定のための試料位置前後のマикроイオンチェンバ、(iii) 高性能・大面積半導体 X 線検出器 PILATUS 300K (DECTRIS Ltd., Switzerland) からなるシステムを導入した。その他、空気散乱（寄生散乱）を減らすために、試料セット部位外に真空パスを設置し、小角散乱用ダイレクトビームストッパー（3 mm $\phi$ ）を設置した。試料-検出器間距離（SDD）は 10 cm - 4.5 m まで設定可能であり、0.003  $\text{\AA}^{-1}$  から 5  $\text{\AA}^{-1}$  の空間スケールに対応する。Fig.2 に、一般的な標準試料の SAXS 測定結果を示す。Fig.2 (a) は SDD = 20 cm で測定したベヘン酸銀の 2 次元散乱像である。ベヘン酸銀は、面間隔：58.38  $\text{\AA}$  を有する結晶であり、高次の回折ピークまできれいに観測できていることがわかる。X 線散乱ではコラーゲンとともに標準試料として用いられる。Fig.2 (b) に、SDD: 4.5 m で測定した粒径 300 nm, 100 nm（自主合成品、粒径は公称

値)の $\text{SiO}_2$ 球状粒子の SAXS スペクトルを示す。マーカーが実験データ、実線が球状粒子のモデル関数を用いたフィッティング結果である。データフィッティングによりそれぞれの粒子が粒径 317 nm (分布 1.5%) , 117 nm (分布 5%) であることがわかった。装置分解能関数、粒子の分散を考慮することにより非常によく実験データが再現できていることがわかる。

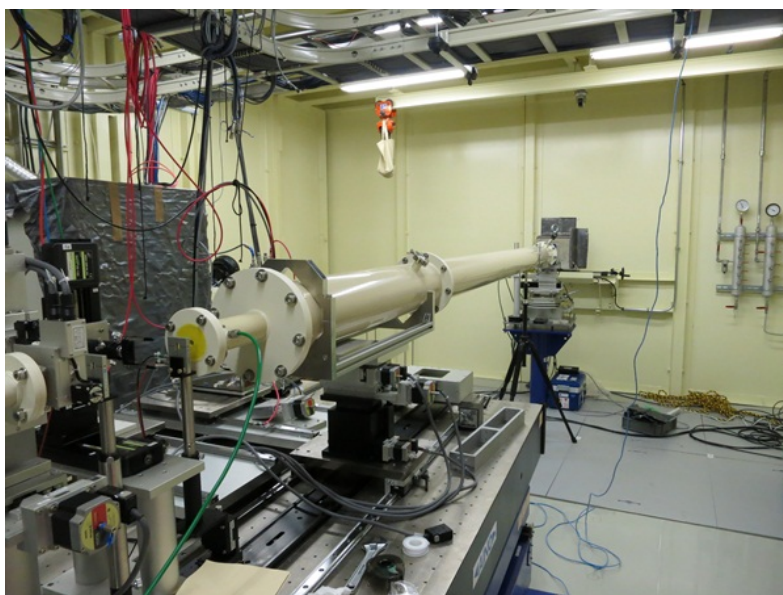


Fig.1 Experimental setup for small-angle scattering measurement at BL33XU.

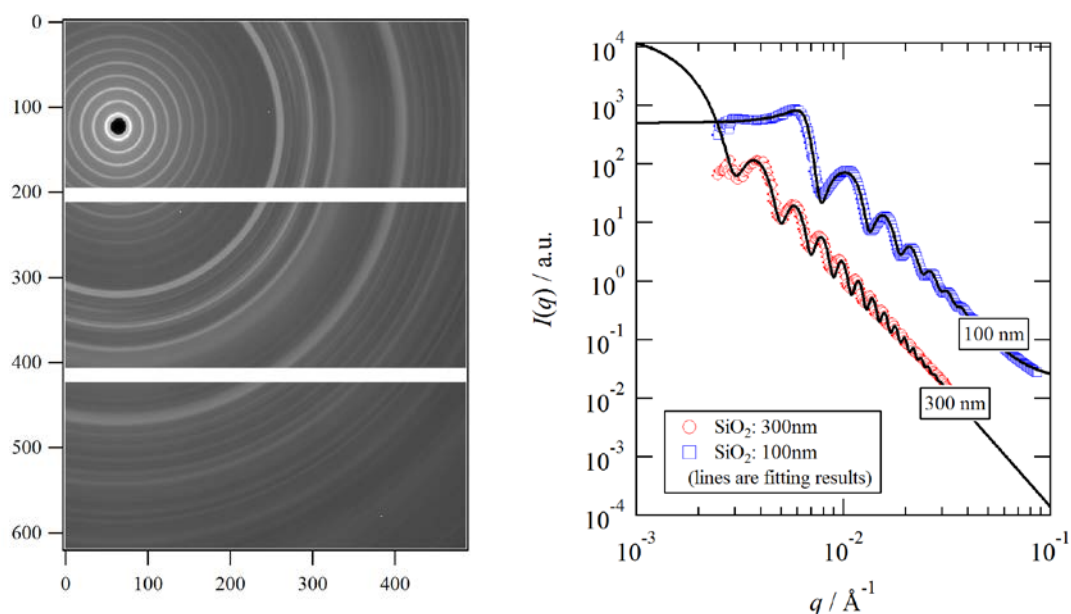


Fig. 2 (a) SAXS 2D image for AgBE powder, (b) SAXS curves for  $\text{SiO}_2$  particles with 300 nm (red circle) and 100 nm (blue square) as a model sample

## (2) 射出成形結晶性高分子の階層構造解析

試料として、非強化直鎖状 PPS フォートロン W202A (株式会社クレハ) を Table 1 の射出成形条件にて作製した。樹脂溶融温度、金型温度、射出速度、保圧をパラメータとした。No.3 の成形条件が標準の成形条件である。試料形状は 60 mm×60 mm×1 mm の平板とした。各試料を用いて力学特性 (三点曲げ試験) および SAXS/WAXS 測定を実施した。

Table 1 Injection molding conditions

|       | Melt Temp. | Mold Temp. | Injection speed | Hold pressure |
|-------|------------|------------|-----------------|---------------|
| No. 1 | 330°C      | 40°C       | 240 mm/s        | 35 MPa        |
| No. 2 | 330°C      | 120°C      | 240 mm/s        | 20 MPa        |
| No. 3 | 330°C      | 140°C      | 240 mm/s        | 30 MPa        |
| No. 4 | 330°C      | 140°C      | 240 mm/s        | 5 MPa         |
| No. 5 | 330°C      | 140°C      | 5 mm/s          | 30 MPa        |
| No. 6 | 300°C      | 40°C       | 240 mm/s        | 35 MPa        |
| No. 7 | 300°C      | 120°C      | 240 mm/s        | 20 MPa        |
| No. 8 | 300°C      | 140°C      | 240 mm/s        | 35 MPa        |

### 結果および考察

Fig. 3 に各試験片の破断エネルギーおよび結晶化度を示す。破断エネルギーは三点曲げ試験における破断までの荷重と変位の積分値を用いて算出した。また結晶化度は WAXS 測定結果をピーク分離し結晶ピークの面積と非晶のハローの面積比より相対値として算出した。WAXS 測定においても結晶ピークが観察されなかった No.1 の試料は、延性があり破壊しにくく高破断エネルギーを示した。No.1 以外の試料はすべての WAXS スペクトルにおいて結晶ピークが観察された。標準成形条件である No.3 の試料と比較して、保持圧の低い No.4 および熔融温度の低い No.7, No.8 の試料は破断エネルギーが低い結果を得た。三つの試料は結晶化度が少し高いという傾向がみられる。しかし、低射出速度 No.5 や低熔融温度・低金型温度 No.6 を見ると結晶化度の大小だけでは破断エネルギーの大小を評価できないことがわかる。

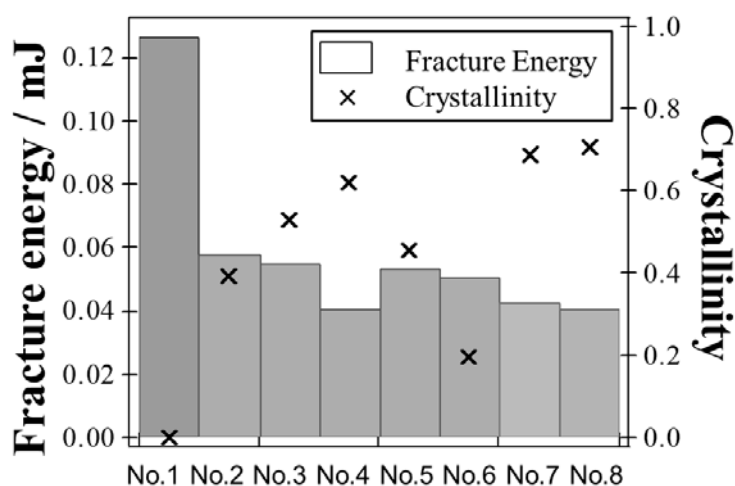


Fig. 3 Fracture energy and crystallinity for injection molded PPSs

Fig. 4 に Table 1 の射出成形条件で作製した各 PPS 試料の SAXS スペクトルを示す。小角領域の立ち上がり、ラメラの長周期のピーク位置に試料間で変化が生じた。No.1, No.6 は低金型温度 (40 °C) の条件にて成形した試料であるが、熔融温度の低い No.6 の条件では結晶化が進んでおり、ラメラの長周期に対応するピークが  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  付近に観測された。No.6 の試料は、WAXS のデータにおいても結晶ピークが観測されており、金型温度だけではなく、熔融

温度も結晶化度に大きな影響を与えることがわかった。溶融温度の低い No.6, No.7, No.8 は  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  付近のピークが低角シフトしており、ラメラ長周期サイズ ( $D = 2\pi/q_{\text{peak}}$ , Fig.4 の挿入図) が大きいことがわかった。ラメラスタックが大きく成長すると破壊しやすくなることが考えられる。また、No.4 は小角領域の立ち上がり大きいことがわかった。小角領域の立ち上がりは、結晶の分布が不均一であることに対応していると考えられ、結果として低破断エネルギーを示した要因と考えられる。Fig.3 および Fig.4 の結果から射出成形 PPS は、低保持圧、低溶融温度で成形すると、結晶化度が上昇するだけでなく形成される結晶サイズが大きくなることや空間分布が不均一になることにより破断しやすくなることがわかった。

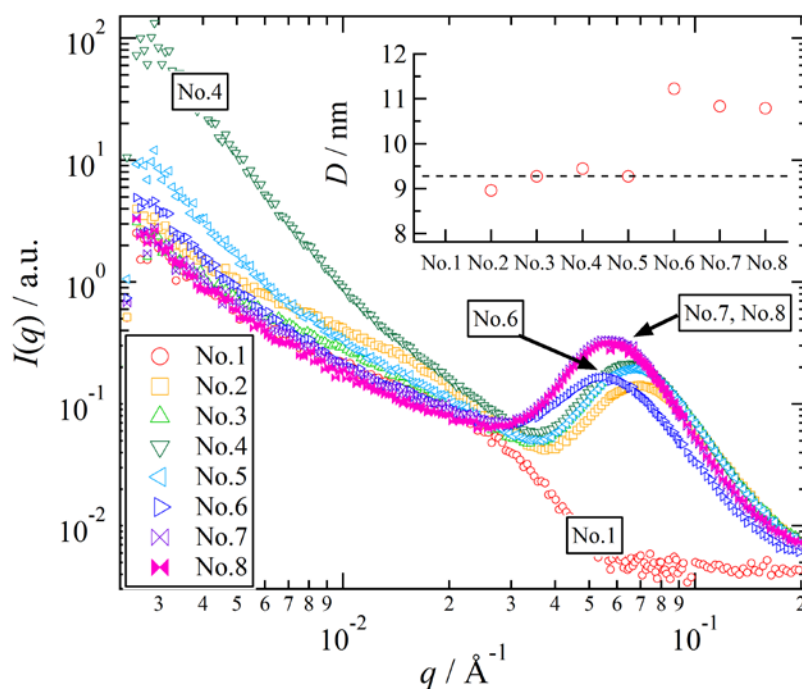


Fig. 4 SAXS curves for injection molded PPSs. The inset shows the Bragg spacing of lamellar stacks for each sample.

#### 今後の課題

放射光の特徴を生かした動的な解析を実施できる環境を整え、結晶性高分子材料の変形時のナノ構造観察や加熱時の構造融解、冷却時の構造形成を調べ、物性と構造形成のメカニズムとの相関を明らかにしていく予定である。

## 燃料電池用電極触媒の高精度過渡応答解析 High-accuracy XAFS Measurements of Transient Behavior in Fuel Cell Electrocatalys

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 R&D Labs., Inc.

固体高分子型燃料電池用の電極触媒として用いられる Pt 微粒子の発電中の酸化状態を、前歴をそろえた状態で解析する Operando-XAFS 技術について、従来よりも少ない Pt 量で同等の実験精度を確保するための新型セルの開発をおこなった。新型セルは透過法、蛍光法の両手法に対応し、前者では、発電試験に一般的に用いられる Pt 量(0.4mg/cm<sup>2</sup>)での Operando-XAFS 測定が、後者では、時間分解能は犠牲になるものの、極微量 Pt 量(0.02mg/cm<sup>2</sup>)での XAFS 測定が可能であることを示した。

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

### 背景と研究目的

固体高分子型燃料電池 (PEFC) は、究極のエコカーとして期待される燃料電池自動車 (FCV) の動力源として実用化が目前となっている。これに電極触媒として用いられる Pt の使用量を低減することが FCV 普及に向けた大きな技術課題である。実作動条件下での Pt の状態を知ることができれば、Pt 量低減の大きなヒントになると考えられる。特に Pt 上での酸化物形成は、酸素還元活性および耐久性に重要な役割を果たしているため、その有用な解析手法が求められてきた。このニーズの応える一手法として、実用的に用いられる MEA (Membrane Electrode Assembly; 膜電極接合体) を用いて、Pt の電気化学測定と XAFS 測定とを同期させる Operando-XAFS 測定法を開発してきた[1]。今後ますます必要となる低 Pt 量化に向け、本手法を、より高感度、高精度な技術へ発展させていくために、新たに透過・蛍光の両手法に対応可能な XAFS 評価セルを開発した。本報では、これを用いた高精度 XAFS 測定の結果を報告する。

### 実験

従来のセル構成は、入射 X 線が MEA の法線方向に直入射するものであり、蛍光を検出することはできなかった。そこで、文献[2]を参考に、入射 X 線に対し MEA を 45 度配置とし、90 度配置とした 4 素子 SSD 蛍光検出器と、180 度配置とした透過光検出器との両方で XAFS シグナルが検出できるセル構造とした。図 1 に新型セルとその実験配置の写真を示す。蛍光検出器に面するセルのエンドプレー

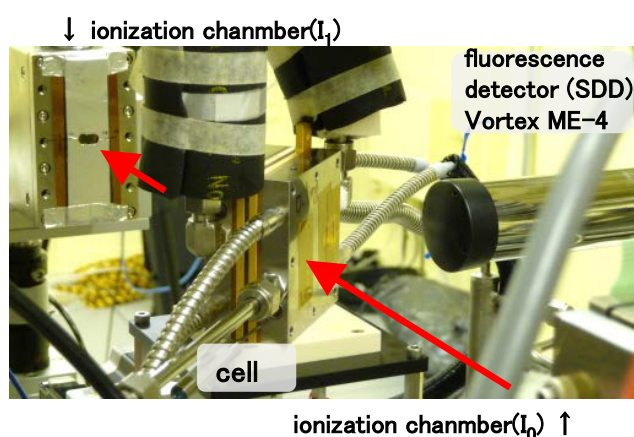


Fig. 1 Developed two-way XAFS cell for transparent and fluorescent method.



トおよび集電板には、すり鉢状の開口部（写真ではカプトンテープで封止）が設けられており、蛍光が検出器に届くのを妨げない構成となっている。セルは、PC 制御可能な XYZ- $\theta$  ステージ上に設置されているので、検出器の X 線強度をモニターしながら最適配置を容易に決めることができる。

本セルを用いた透過法による測定には、燃料極に 30%Pd/C ( $0.3\text{mg-Pd}/\text{cm}^2$ )、空気極に 50%Pt/C ( $0.4\text{mg-Pt}/\text{cm}^2$ )、電解質膜にデュポン製 NRE212(膜厚  $50\mu\text{m}$ )を用いて作製した MEA を用いた。電極面積は  $1\text{cm}^2$  とした。実験シーケンスは前報[1]と同様に、保持電位は  $0.4\sim 1.0\text{V}$  とし、その前後において、 $0.05\text{V}\rightarrow 1.0\text{V}\rightarrow 0.05\text{V}$  の電位掃引（掃引速度  $10\text{mV}/\text{s}$ ）を行なった。所定の保持電位に到達した時点で  $\text{O}_2$  雰囲気中に切り替えて 1000 秒保持した。XAFS 測定は、 $\text{PtL}_3$  吸収端(X 線エネルギー範囲： $11.4\sim 11.7\text{keV}$ )について、1 スペクトルを 5 秒でデータ取得した。所定の電位に到達後の 600 秒後から 1000 秒までの、ほぼ定常に達した状態でのスペクトルを規格化し、その規格化ピーク高さ（Normalized Peak Height: NPH）を Pt 酸化の指標とした。NPH の測定ばらつきとして、測定データ 80 点の標準偏差を用いた。なお、 $\text{O}_2$  雰囲気での発電時の電極電位として、実測されたセル電圧に対して、別途行なったインピーダンス測定から求めたセル抵抗および実効的触媒層内プロトン抵抗を考慮した  $iR$  分を加えた値を用いた[3]。

蛍光法の測定には、空気極の模擬試料として、テフロンシートに Pt/C を塗布したいわゆる転写シートを本セルに組み込んで用いた。Pt 量は、 $0.4, 0.1, 0.02\text{mg}/\text{cm}^2$  の 3 水準とした。測定時間を 30, 150, 450 秒の 3 水準として、繰り返し測定をおこなった場合の  $\text{PtL}_3$  吸収端における蛍光プロファイルから NPH を求め、そのばらつきが Pt 価数を 0.1 の精度で決めるために必要な 0.02 程度となる実験条件を求めた。

## 結果および考察

図 2 に、今回の実験で得られた、各電極電位に対する NPH の変化を示す。 $\text{O}_2$  雰囲気下においても不活性な  $\text{N}_2$  雰囲気下と同じ酸化状態にあることが、標準偏差の範囲内として示された。この結果は、酸素の存在に関わらず、Pt は水を酸素源として電位で決まる酸化状態に至ることを示しており、諸説あった実作動条件下の Pt の酸化状態[4、5]に対して、Operando 測定の結果として結論を与えるものである。

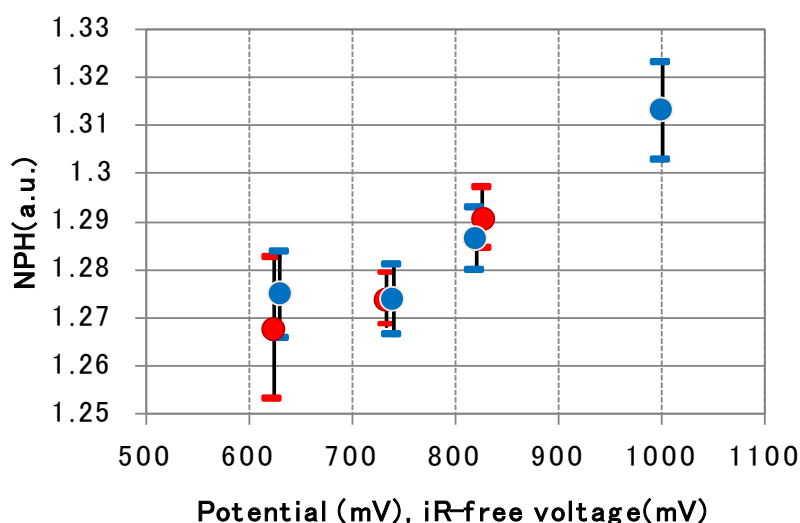


Fig. 2 Potential dependence of Pt oxidative states (blue: in  $\text{N}_2$ , red: in  $\text{O}_2$ ).

今回と同様の結果は前報[1]でも示されたが、Pt 量が  $1\text{mg}/\text{cm}^2$  と多く触媒層が厚かったため、実効的触媒層内プロトン抵抗が大きく、厚さ方向の反応の均一性が確保できない懸念があっ

た。今回の実験では、触媒層厚みを半減することで反応の均一性を確保しつつ、Pt 量が半減したデメリットに対しては、MEA を 45 度配置にすることで光路長を 1.4 倍にして補うことで精度を確保した点が有効だったと考えられる。また、本検討と平行して行なった、XAFS 信号検出系の A/D コンバーター更新などによる、実験系としてのノイズ低減の貢献もあったと考えられる。

図 3 に、Pt 量  $0.02\text{mg}/\text{cm}^2$  の試料で繰り返し測定した際の NPH の生データを、蛍光測定の積算時間の依存性として示した。先に示したように、NPH の精度として 0.02 程度を確保したいときには、30 秒測定では不十分であり、150 秒以上の積算時間が必要とわかる。他方、同じ試料を透過法で測定した場合は、吸収が小さすぎるため積算時間を増やしても精度を上げることはできなかった。したがって、極低 Pt 量の試料の解析には、蛍光法のみが有用で、その場合には秒単位の時間分解能を得ることは、現状では難しいことがわかった。

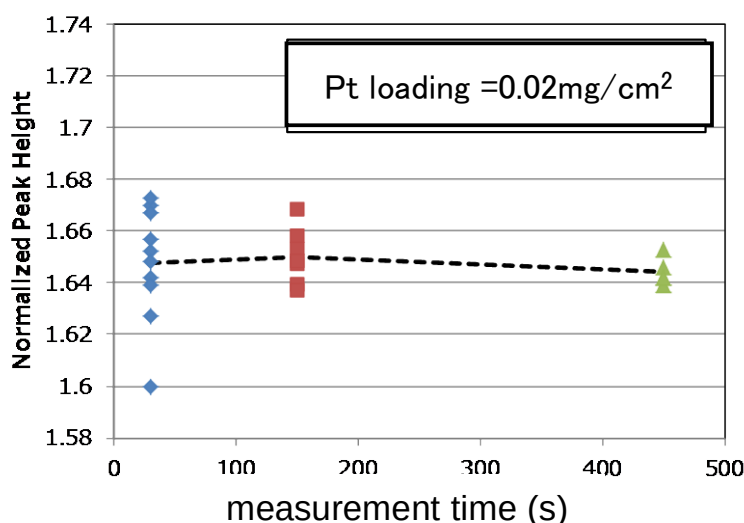


Fig. 3 Measurement time dependence for Pt oxidative states by fluorescent method.

図 4 に、各 Pt 量の試料を用いた場合の、NPH の繰り返し測定ばらつきを、蛍光測定の積算時間の依存性として示した。この図から、いずれの Pt 量であっても、150 秒以上の積算時間を確保することで、Pt 価数換算で 0.1 程度の精度を確保できることがわかった。これは、普及期の FCV の Pt 使用量を想定した場合でも、その MEA の解析に有用なレベルであると判断できる。

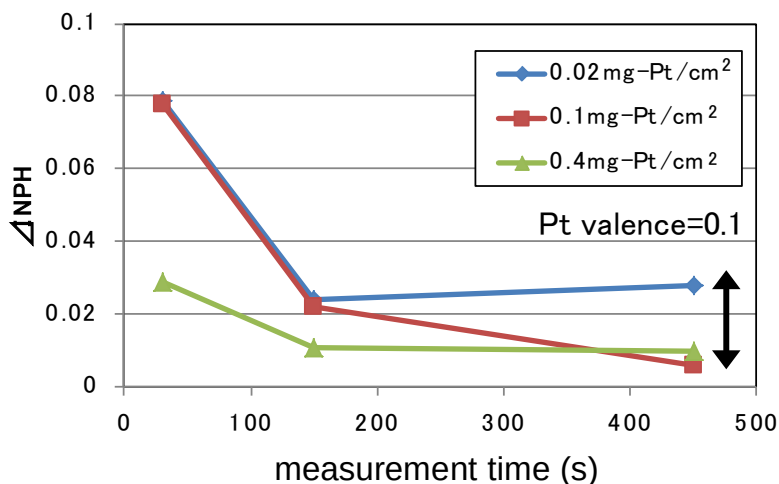


Fig. 4 Measurement time dependence of Pt oxidative state deviation by fluorescent method.



## 今後の課題

今回のマシンタイム内に、蛍光法による実作動状態解析を実施することができなかった。  
今後は低 Pt 量化が期待される新規触媒を中心に、確立した技術の応用展開を図りたい。

## 参考文献

- [1] 畑中達也, 廣嶋一崇, 西村友作, 野中敬正, 堂前和彦, 第3回 豊田ビームライン研究発表会  
プロシーディングス p. 8-12, (2012)
- [2] E. Principi, A. Witkowska, S. Dsoke, R. Marassic and A. Di Cicco, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, **11**,  
9987-9995, (2009).
- [3] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, A. Clark, Jr. and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **154**,  
B279-B287, (2007).
- [4] M. Wakisaka, H. Suzuki, S. Mitsui, H. Uchida and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2750-2755,  
(2008).
- [5] A. Kongkanand and J. M. Ziegelbauer, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 3684-3693, (2012).

## 時分割 XAFS による EPDM の熱劣化解析 Study on Thermal-Aging of EPDM Rubber by Time Resolved XAFS

青木 良文, 光岡 拓哉, 福森 健三, 堂前 和彦  
Yoshifumi Aoki, Takuya Mitsuoka, Kenzou Fukumori, Kazuhiko Dohmae

(株)豊田中央研究所  
TOYOTA Central R&Dt Labs., Inc

EPDM の熱履歴の影響を ZnO 減少反応の速度から考察した。その結果、熱履歴およびその環境に対して反応速度は影響を受けることが判明した。

キーワード： EPDM、熱劣化、酸化亜鉛 (ZnO)、反応速度

### 背景と研究目的

近年の放射光技術の向上により、今まで時間的、あるいは空間的制限により測定することが困難であった情報を得ることが可能になった。前回、汎用ゴムであるエチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム (EPDM) の硫黄架橋段階における架橋助剤、酸化亜鉛 (ZnO) の挙動を、時間分解 XAFS (X 線吸収微細構造解析) にて追跡した[1]。その結果、架橋時の約 7 分間、ZnO は一次の反応で減少することがわかった。さらに架橋反応が終了したと考えられる時間を経過しても ZnO の減少が生じていた。この減少はゴムの劣化を反映していると考えられる。すなわち、熱履歴を受けて劣化したゴムの ZnO は、未劣化のゴムのそれよりも少ない可能性がある。そこで、劣化後に再加熱した架橋ゴムについて、ZnO と架橋剤との反応を追跡することより、ゴムの熱履歴に関する情報を得ることができ、劣化の進行度の指針が得られるものと考えた。

### 実験

測定に用いたゴム試料は、EPDM をベースポリマーとしたもので Table.1 に示す 3 種類の配合 (Sample1~3) である。これらの試料を厚さ 20  $\mu$ m のアルミニウム箔ではさみ、160℃で 30 分の加熱プレスで厚さ 100  $\mu$ m のシート状に成形した。次に箔をはがし、空気加熱オーブン内で所定の温度・時間条件にて熱劣化試験を行った。

Table1. Sample Composition (Weight Ratio)

| Sample  | Polymer <sup>1</sup> | ZnO | Stearic Acid | Sulfur | TMTD <sup>2</sup> | MBT <sup>3</sup> | HAF <sup>4</sup> | SRF <sup>5</sup> |
|---------|----------------------|-----|--------------|--------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| Sample1 | 100                  | 5   | 1            | 1.5    | 1                 | 0.5              | 0                | 0                |
| Sample2 |                      |     |              |        |                   |                  | 40               | 0                |
| Sample3 |                      |     |              |        |                   |                  | 0                | 40               |

1：JSR-EP22：JSR 株式会社製の中ジエンタイプ EPDM、表中の数字はこの重量を 100 とする

2：テトラメチルチウラムジスルフィド (CAS: 137-26-8)、架橋助剤のひとつ

3：2-メルカプト ベンゾチアゾール (CAS: 149-30-4)、架橋剤のひとつ

4：ゴムに配合されるカーボンブラック、比較的表面活性が強いとされる

5：ゴムに配合されるカーボンブラック、HAF より粒径が小さい

これら、熱劣化させた試料に対して、架橋反応の助剤(触媒)として添加されたZn化合物の挙動を200℃に再加熱しながらXAFSにて4秒ごとに追跡した。測定は大型放射光施設のSPring-8の33XUビームラインにて行った。再加熱時のZnOの反応挙動はZnO減少速度により評価した。力学物性の評価は、破断時の引張り真応力（引っ張り試験時における破断面の収縮を考慮に入れた応力）で評価した。

## 結果および考察

### 劣化ゴムの基本的挙動

まず、架橋ゴムの初期（未劣化）試料、およびそれらの劣化試料について ZnO の減少挙動を調べた。劣化時間に関して認められる傾向は以下の2点であった。

(1) 未劣化の試料は、反応速度が著しく大きかった (Fig.1)。

(2) 劣化による力学物性の変化と反応速度の変化との相関は確認できなかった。

(1) に述べたことは、熱履歴を受けた試料について力学物性の低下より先に ZnO 減少の反応速度が低下し、熱履歴の大きさや劣化の進行度の指標として反応速度の値が有効となりうることを示唆している。(2) は一定の大きさ以上の熱履歴を受けた試料は活性な架橋剤が反応により消失したためだと思われる。

次に、配合と反応速度の関係を検討する (Fig.1)。まず、カーボンブラック (CB) を配合した試料と比較して、純ゴム配合 (Sample1) 試料の反応速度は2倍程度大きい。この原因については CB が ZnO と架橋剤との間に反応場を与えていることが原因と思われる。CB 配合の劣化試料について、HAF 配合 (Sample2) より SRF 配合 (Sample3) の方が力学物性の変化が小さく、反応速度の違いもまた後者の方が小さい (Fig.2)。なお、純ゴム配合は極端に力学物性が劣るのでこの二者との比較は妥当でないと判断した。

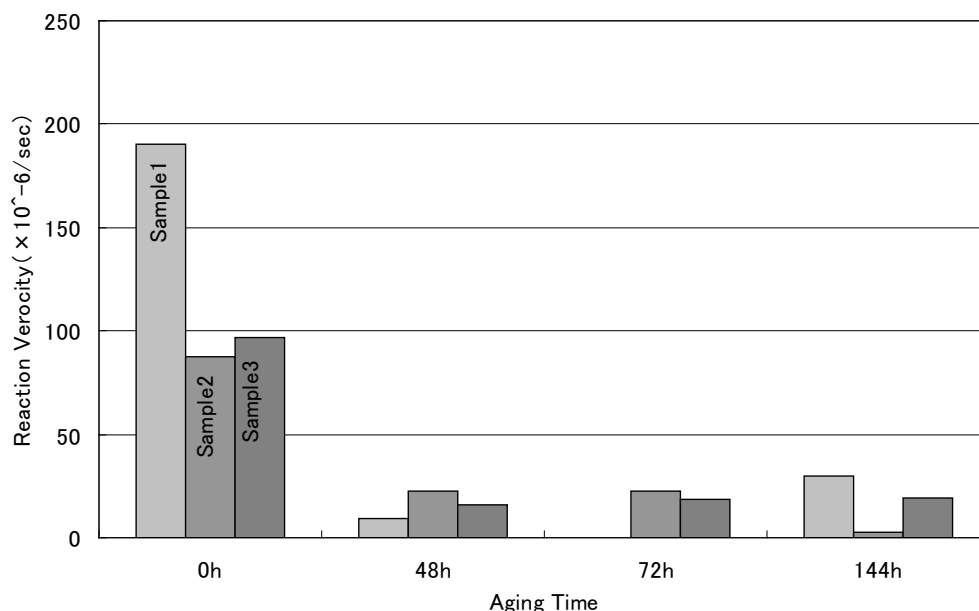


Fig. 1 Relation between aging time and reaction rate. Aging temperature is 140℃.

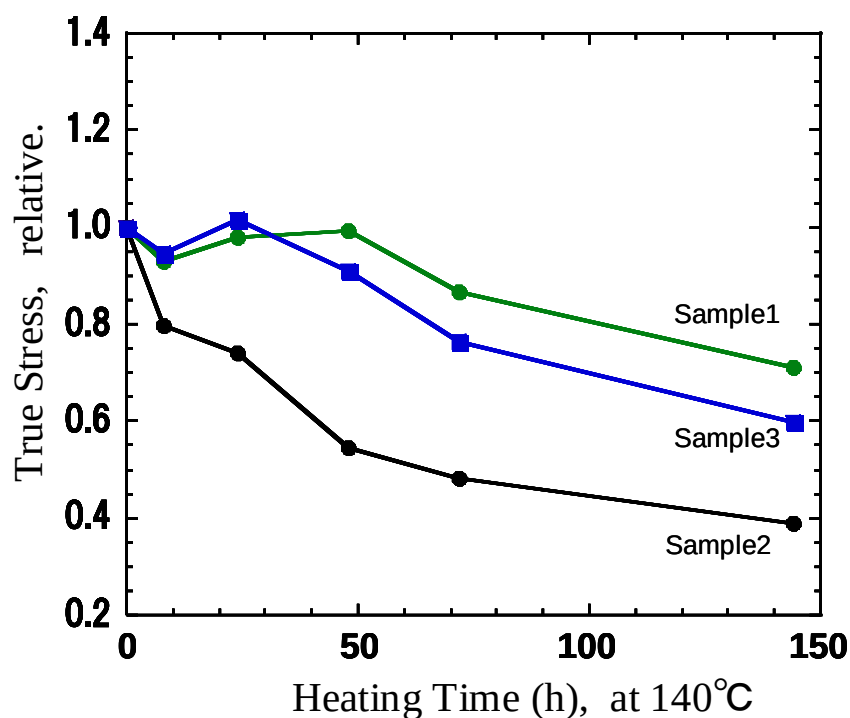


Fig. 2 Relations between true stress at breaking and exposure time. the thermal condition is at 140°C in air.

次に、ゴムの劣化における加熱温度の影響として、100～140°Cの範囲での反応速度の変化を調べるために、加熱時間を 48 時間、劣化温度を 140°Cに加えて 100°C、120°Cで劣化させた純ゴム配合 (Sample1)、CB 配合 (Sample3) について、同様の再加熱に伴う ZnO の時間変化を調べる実験を行った (Fig.3)。その結果、劣化温度の上昇に対し反応速度の明確な減少が示された。さらに HAF 配合と比較して純ゴム配合ではその関係は鋭敏であり、これは、純ゴム配合に比べ、HAF 配合では ZnO 減少の活性化エネルギーが高いことを示している。

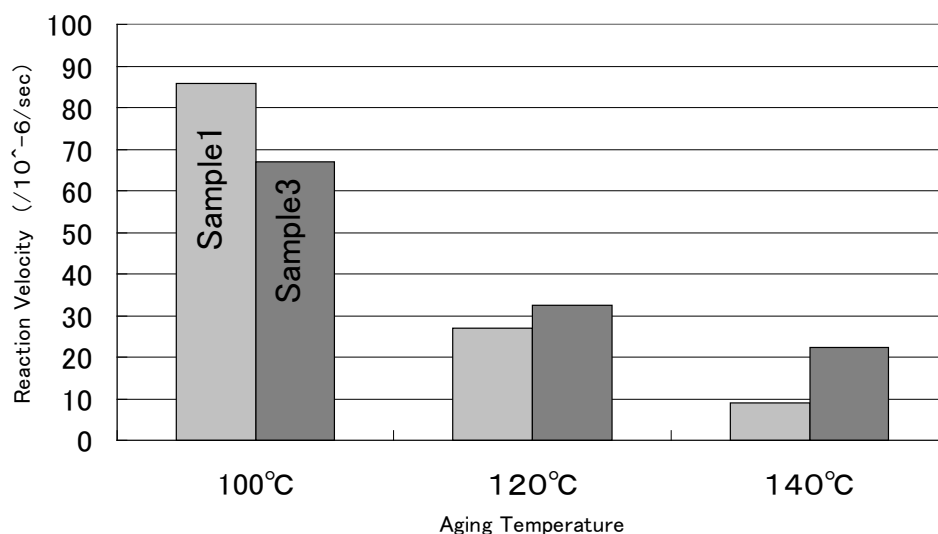


Fig. 3 Relation between aging temperature and reaction rate. Aging time was 48h.

## 結論

1. ゴムを 200℃で再加熱したとき、熱劣化の有無は ZnO の減少速度を観測することで容易に判断できる。
2. 熱履歴を受けたゴムにおける劣化の進行度あるいは残存寿命は、ゴム配合によって大きく異なるが、配合がわかれば 1 の基準に基づきこれらの予測は可能と思われる。
3. 熱劣化したゴムについて、熱劣化時の温度の判断は容易である。

## 参考文献：

- [1] 青木良文, 光岡拓哉, 福森健三, 堂前和彦, 野中 敬正, 第2回豊田ビームライン研究発表会 28、(2012).

## 還元鉄の金属吸着機構の時分割 XAFS 解析 Time-Resolved XAFS study of Metal adsorption mechanism of iron reduced by Bacteria

光岡 拓哉<sup>a</sup>, 鈴木 教友<sup>a</sup>, 野中 敬正<sup>a</sup>, 大坪 功<sup>b</sup>, 齋藤 史朗<sup>b</sup>  
Takuya Mitsuoka<sup>a</sup>, Noritomo Suzuki<sup>a</sup>, Takamasa Nonaka<sup>a</sup>, Isao Ohtsubo<sup>b</sup>, Shiro Saito<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)豊田中央研究所, <sup>b</sup>アイシン精機(株)  
<sup>a</sup>TOYOTA Central R&D Labs., Inc., <sup>b</sup>AISIN SEIKI Co Ltd.

嫌気性バクテリア (*Shewanella algae*) により生成された還元鉄は、金属イオン（白金族、レアアース元素等）の高い吸着能力を有するが、そのイオン吸着メカニズムに関しては未だ不明な点が多い。そこで、その吸着メカニズム解明のため、金属吸着過程を時分割 X 線吸収微細構造解析 (時分割 XAFS) により明らかにした。その結果、反応開始後の数分間で 2 価の Pt が金属 Pt に還元される過程を捉えることができた。

キーワード：バクテリア 還元鉄 白金族、レアアース

### 背景と研究目的

嫌気性細菌である鉄還元バクテリア (*Shewanella algae*) を鉄培地中で嫌気性培養することで還元鉄が生成する。その還元鉄を含む水溶液には高い金属イオン吸着能力があることが見出されている。その飽和吸着量は還元鉄 1g あたり 0.15~0.5g であり既存のイオン交換材と同等以上の性能を有し、さらに容積比はイオン交換材と比較し 1/10 以下と非常に優れた特性を有する。これまでの研究では、この金属吸着状態を透過型電子顕微鏡 (TEM)、X 線吸収微細構造解析 (XAFS) により明らかにした<sup>1)</sup>。XAFS 測定の結果、白金族である Pd は酸化還元反応を伴う吸着過程であったが、レアアース元素である Nd はそれとは異なる吸着過程を示し、これは、生物によって生み出される微細な針状結晶が放射状に凝集した還元鉄のユニークな形状に起因すると推定した。この金属吸着過程をリアルタイムで追跡することができれば、金属吸着プロセスの最適化条件を決定できると期待される。そこで、吸着時間が 30 分程度で時分割 XAFS による測定が比較的容易な Pt イオンをモデルに吸着反応の測定を検討した。

### 実験

還元鉄による Pt イオン吸着過程をリアルタイムで追跡するため、以下の方法で吸着反応の測定を検討した。

まず、鉄還元細菌 *Sewanella. Algae* (ATCC 51181 株) をクエン酸第二鉄培地 (ATCC No.1931) を用いて細菌培養・増殖を行った。この培地には電子受容体として Fe (III) イオンが 56mol/m<sup>3</sup> 含まれており、細菌の増殖過程で呼吸源として培養液内で排出される。細菌は、通常 24hr~36hr で増殖末期を迎え、前記鉄培地中の Fe (III) イオンが細菌により還元され培養液が黒色から褐色に変色する。その後、1 週間程度そのまま培養を続けると細菌による Fe (III) イオン還元量が増大し、培養液が褐色から肌色へ変色し、還元された物質が底層に沈殿する。この状態まで培養した培養液を遠心分離(8000rpm)で固液分離し、イオン交換水を注入・攪拌し、遠心分離で沈殿物を回収する。回収された沈殿



物には、還元鉄と細菌が混合されているが、室温下で、数日放置しておけば、細菌層（上澄）と還元鉄層（下層）に分離される。個々で得られた還元鉄のみを採取し、純水で希釈後、還元鉄を含む水溶液（100mg/mL）を調製した。

上記で得られた還元鉄を含む水溶液を PP 筒（約 1.5cm 径）に入れ、スターラで攪拌させながら金属イオン水溶液を添加した。価数の異なる金属イオンとして  $K_2[PtCl_4]$ （2 価 Pt）および  $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ （4 価 Pt）の水溶液（1mg/mL）をそれぞれ添加し、吸着反応開始直後から時分割 XAFS 測定を行った。測定は BL33XU を用いて透過法で行い、Pt L3 吸収端を Continuous scan モードで測定した。反応開始前のスペクトルを取得した後、反応開始 1 分後から 30 秒毎にスペクトルを得た。

## 結果

反応開始前と反応開始1分後のPt L3吸収端XANESスペクトルの比較を図1に示す。反応前は4価であった $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ 中のPtは反応開始1分以内に2価まで還元された。図2に時分割測定により得られたスペクトルのピーク強度変化を示す。

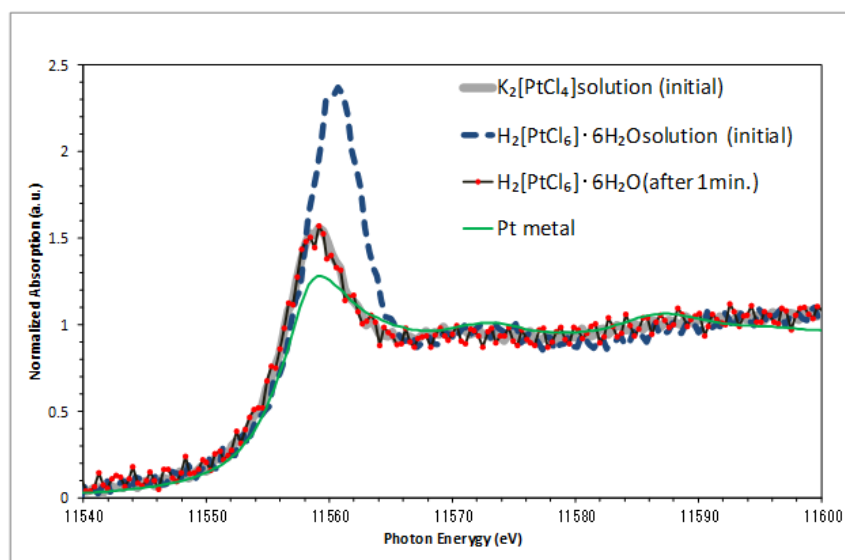


Fig. 1 Pt L3-edge XANES spectra.

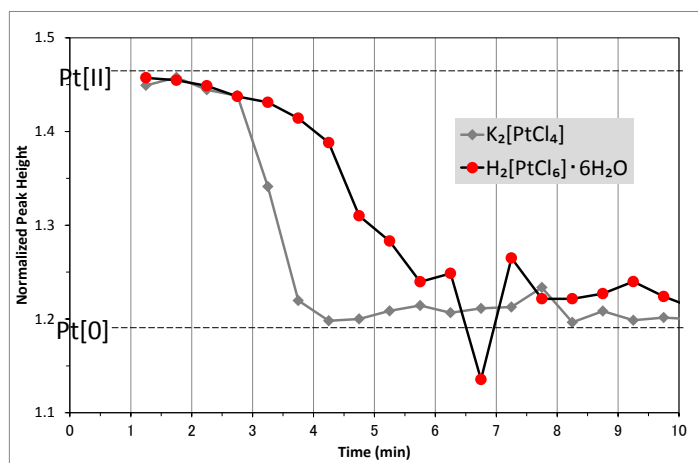


Fig. 2 Time evolution of the normalized peak height of XANES spectra.

Pt価数II価の $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ は反応開始から約4分で金属Pt状態に変化した。一方、Pt価数4価の $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は、測定が開始できた反応開始1分後には既に2価へと変化しており、その後約6分で金属Pt状態に変化した。

## 考察

本検討から、時分割XAFS測定により反応開始後の数分間のPt吸着反応過程が追跡でき、2価のPtが金属Ptに還元される過程を捉えられることがわかった。しかし、今回の検討では金属イオン溶液を添加後測定開始までは最短で1分程度を要する。そのため、反応開始直後から1分以内に完了する4価から2価への還元反応は測定できなかった。そのため、還元反応は反応開始1分以内の変化を捉えるために、反応開始と同時にXAFS測定を開始させる手法の開発が必要であることがわかった。また、前報<sup>1)</sup>でも報告したが、金属種によっても還元鉄への吸着メカニズムが異なるため、今後はICP: Inductively Coupled Plasma測定等の元素定量法と組み合わせ、金属種と吸着メカニズムの関係を明確化が必要と考える。

## 文献

[1] 豊田ビームライン 利用課題実験報告書 2012B7018

## 15 keV 対応 HAXPES 装置を用いた深さ方向評価法の検討 Study of a depth profiling method by HAXPES with energies up to 15 keV

磯村 典武<sup>a</sup>, 崔 芸涛<sup>b</sup>, 陰地 宏<sup>b</sup>, 孫 珍永<sup>b</sup>, 野中 敬正<sup>a</sup>, 堂前 和彦<sup>a</sup>  
Noritake Isomura<sup>a</sup>, Yi-Tao Cui<sup>b</sup>, Hiroshi Oji<sup>b</sup>, Jin-Young Son<sup>b</sup>, Takamasa Nonaka<sup>a</sup>, Kazuhiko Dohmae<sup>a</sup>

<sup>a</sup>(株)豊田中央研究所, <sup>b</sup>(財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>TOYOTA Central R&D Labs., Inc., <sup>b</sup>JASRI

非破壊で固体内部の情報が得られる新たな表面分析法として注目を集めている硬 X 線光電子分光法 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES) について、元素組成の深さ方向評価法の確立に向けて検討を始めた。組成および膜厚の規定された多層膜試料 (Au/SiO<sub>2</sub>/Si 基板) を用いて、14 keV の X 線励起による HAXPES スペクトルの光電子取出し角依存性を取得し、深さ方向について定量的評価を試みた。光電子の非弾性平均自由行程などを考慮したシミュレーションを用いたフィッティング解析から、層構造 (膜厚) をほぼ再現することができた。

**キーワード：** HAXPES、角度依存性、深さ分布、多層膜

### 背景と研究目的

近年、励起光源として硬 X 線領域の放射光を用いた硬 X 線光電子分光法 (Hard X-ray photoelectron spectroscopy: HAXPES) が、非破壊で固体内部の情報が得られる新たな表面分析法として注目を集めている。固体中の電子の非弾性平均自由行程 (Inelastic mean free path: IMFP) は運動エネルギーが大きくなるほど長くなることから、高エネルギーの X 線を使用する HAXPES では、従来の軟 X 線を用いる光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) に比べて約 1 桁深い領域 (深さ: 数十 nm) を調べることができる。この特徴から HAXPES の利用が増加しており、それに伴い光電子ピークのシフトとして見られる化学 (電子) 状態に関する情報だけでなく、元素組成とその深さ分布に関する情報も得たいという要求が増えつつある。しかし、HAXPES によるそれらの定量的評価法はまだ確立されていない。そこで、我々はその確立に向けて検討を始めた。元素組成については、これまでに光電子放出角度分布の電子準位依存性を調べ、その重要性を示した [1]。元素組成の深さ分布については、浅い深さ (数 nm) であれば XPS による角度依存測定から求める方法が確立されている [2]。HAXPES においても、基本的には同じ方法を用いることができると考えられる。Narita らは GaN 系半導体表面のバンド曲がりをも HAXPES により解析し、光電子取出し角から深さへの変換を前述の XPS で用いられる方法と同様に行った [3]。これに対して元素組成の深さ方向評価においては、複数の元素からの光電子ピークを用いることから、元素ごとの光イオン化断面積の考慮、あるいは校正用試料を使用する必要がある、系統的に行われた研究例は見られない。本研究では、組成および膜厚の規定された多層膜試料 (Au/SiO<sub>2</sub>/Si 基板) および校正用試料 (Au/Si 基板) を用いて、14 keV の X 線励起による HAXPES スペクトルの光電子取出し角 (Take-off angle: TOA) 依存性を取得し、深さ方向について定量的評価を試みる。

### 実験

FOCUS 社製 円筒型電子分光器 HV-CSA を備えた 15 keV 対応 HAXPES 装置 (オミクロン社製) を用いて [4]、合計膜厚 20 nm の多層膜試料 Au(10 nm)/SiO<sub>2</sub>(10 nm)/Si(111) (以下、Au/SiO<sub>2</sub>/Si) に

ついて角度分解測定を行う。実験はSPRING-8の豊田ビームライン(BL33XU)で行い、照射X線のエネルギーは13974 eV(チャネルカット結晶未使用)とする。なお、試料角度による光電子の絶対強度変化の影響を取り除くために、角度ごとに較正用試料 Au/Si(100)において Au 強度を取得する。その Au 膜厚は、本測定条件においてバルクとみなせる厚さの 100 nm とした。X 線、電子分光器および試料の角度関係を図 1 に示す。

## 結果および考察

TOA が 85°における Au/SiO<sub>2</sub>/Si 表面の HAXPES スペクトルを図 2 に示す。横軸は光電子の運動エネルギーを表す。図 2 より、O1s(約 13441 eV)は Au 4p と重なるため確認できないが、構成元素である Au と Si のピークを確認することができる。有機系付着物を示す C 1s(約 13689 eV)のピークはほとんど見られない。

Au/SiO<sub>2</sub>/Si における光電子強度の TOA 依存性を図 3 に示す。各準位の光電子強度は、角度ごとに測定した較正用試料の Au 4s 光電子強度で規格化した値を用いた。光電子強度は、光電子ピークから Shirley 法によるバックグラウンドを差し引いた面積とした。なお、Si 1s ピークは Au/SiO<sub>2</sub>/Si における中間層の SiO<sub>2</sub> と基板の Si の成分から成り、ピーク位置がそれぞれ約 12130 eV、約 12125 eV であるピークを分離し面積を求めた。図 3 より、TOA が大きくなるに従い、表面層(Au)の Au 4s 強度が減少し、中間層(SiO<sub>2</sub>)および基板(Si)からの Si 1s 強度が増加した。光電子分光では TOA が大きいほどより深くの情報が得られる。図 3 はこの傾向と一致しており、妥当な結果が得られたと考えられる。このように、較正用試料の使用によって光電子強度の角度依存性が取得できることを確認した。

対象とする試料が、深さ方向(試料の法線方向)z に対して元素 i の濃度分布  $X_i(z)$ をもつとする。元素 i のある光電子ピークに着目し、その光電子強度を  $I_i$ 、元素 i のバルク標準試料の対応する強度を  $I_i^0$  とすると、 $I_i$  と  $I_i^0$  の強度比は、次式で与えられる [2]。

$$\frac{I_i}{I_i^0} = \int_0^\infty X_i(z) \cdot \frac{1}{\lambda_i} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_i}\right) dz$$

ここで、 $\lambda_i$  は元素 i の着目する光電子の z 軸方向脱出深さであり、

$$\lambda_i = \lambda_i^0 \cos \varphi$$

ここで、 $\lambda_i^0$  は元素 i の着目する光電子の非弾性平均自由行程、 $\varphi$  は z 軸に対する光電子検出角である。

これらの式を用いて、多層膜試料 Au/SiO<sub>2</sub>/Si における各層からの光電子強度の TOA 依存性から深さ方向(膜厚)評価を行った。最初に、表面層(Au)と中間層(SiO<sub>2</sub>)の膜厚をいずれも 10 nm とし、光電子強度の TOA 依存性を計算により模擬した(図 4)。光電子の非弾性平均自由行程に、TPP-2M [5]から求めた IMFPを用いた。図 4 中の光電子強度は TOA が 0-90°内での最大値で規格化したものである。次に、光電子強度の TOA 依存性について、表面層(Au)および中間層(SiO<sub>2</sub>)の膜厚をパラメータとして、実験結果との最小二乗近似によるフィッティング計算を行った。計算に用いた膜構造モデルを図 5、フィッティング計算結果を図 6 に示す。ここでは、層間での拡散はないものとした。また、TOA が 10°のときの実験結果については、データの S/N が低く信頼性に疑問があるため計算から除外した。今回は、ファーストライとして該当層のみから発生する光電子を考慮する簡単な方法を用いた。最初に Au 4s 強度の TOA 依存性のみから表面層(Au)の膜厚を計算し、次に Si 1s における Si 酸化物ピーク強度の TOA 依存性のみから中間層(SiO<sub>2</sub>)の膜厚を計算した。最後に、算出された Au 膜厚および SiO<sub>2</sub> 膜厚を用いて Si 基板中 Si 1s 強度の TOA 依存性を求めた。

図 6 より、実験結果と計算結果がよい一致を示していることがわかる。

フィッティング計算によって得られた膜厚は表面層 (Au)、中間層 (SiO<sub>2</sub>) 共に 9.4 nm であり、実際の膜厚 10 nm に近い値が得られた。簡易的なフィッティング法ではあるが、14 keV という高いエネルギーの X 線を用いた光電子強度の角度依存性測定から、深さ 20 nm の深さ方向評価を行うことができた。

#### 今後の課題

較正用試料を必要としない解析および複雑な深さ分布への適用について検討する。

#### 参考文献：

- [1] 磯村、成田、片岡、高橋、木本、堂前、第 32 回表面科学学術講演会, 21P47 (2012).
- [2] 日本表面科学会編、X 線光電子分光法 (表面分析技術選書)、丸善 (東京)、179 (1998).
- [3] T. Narita, D. Kikuta, N. Takahashi, K. Kataoka, Y. Kimoto, T. Uesugi, T. Kachi, M. Sugimoto, *Phys. Status Solidi A* **208**, 1541 (2011).
- [4] H. Oji, Y.-T. Cui, T. Koganezawa, N. Isomura, K. Dohmae, J.-Y. Son, *The 1<sup>st</sup> International Conference on Light and Particle Beams in Materials Science*, P095 (2013).
- [5] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1994).

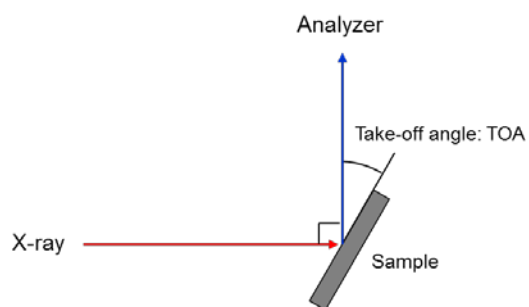


Fig. 1. Angles of the analyzer and the sample relative to incident X-ray.

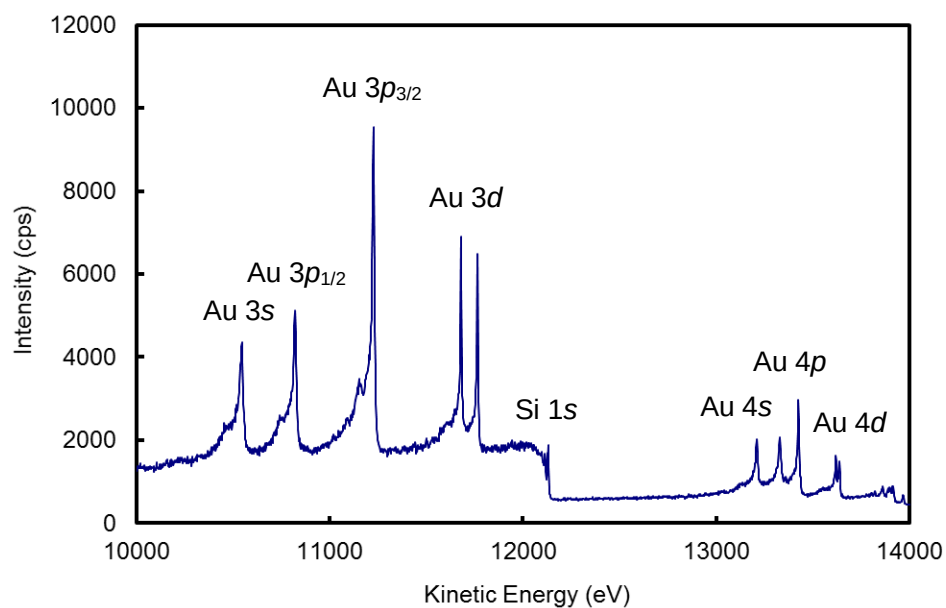


Fig. 2. HAXPES spectrum of Au/SiO<sub>2</sub>/Si(111) at TOA 85deg.

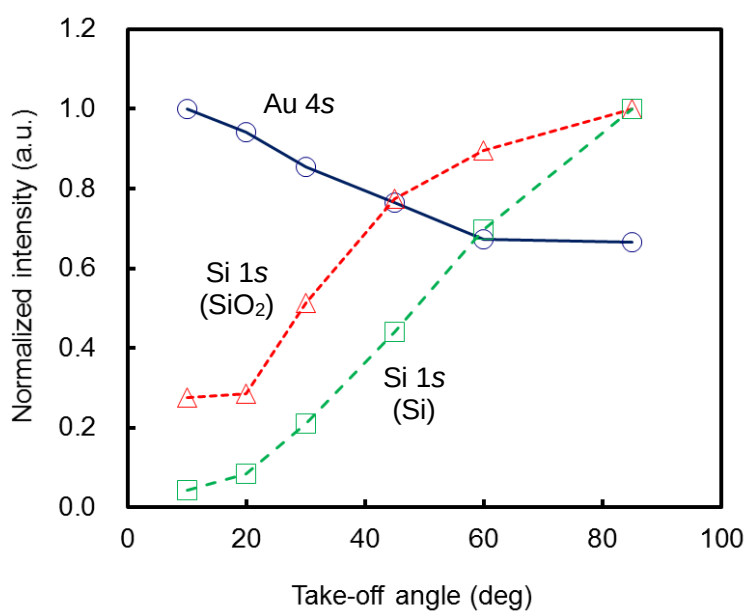


Fig. 3. Experimental result of photoemission intensities from each layer in Au/SiO<sub>2</sub>/Si(111).

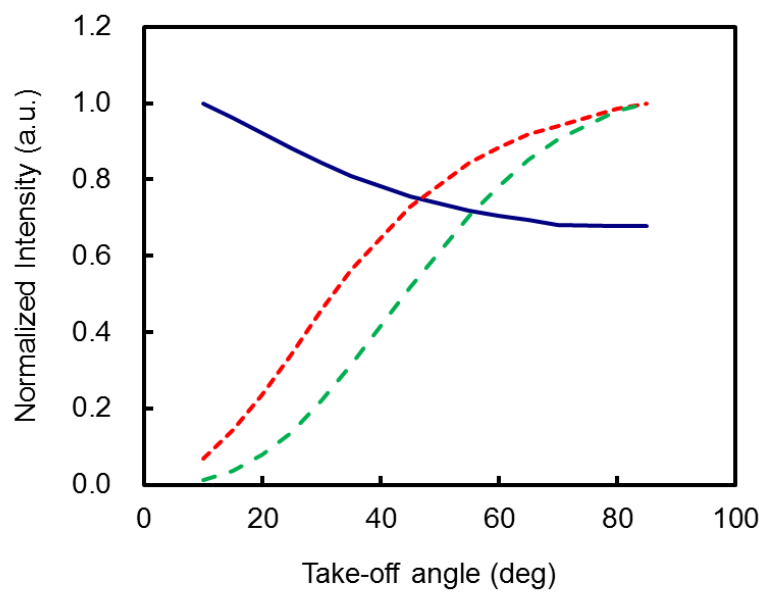


Fig. 4. Simulation result of photoemission intensities from each layer in Au/SiO<sub>2</sub>/Si(111).

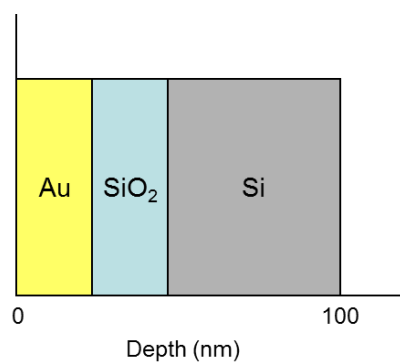


Fig. 5. Layer model for the simulation.

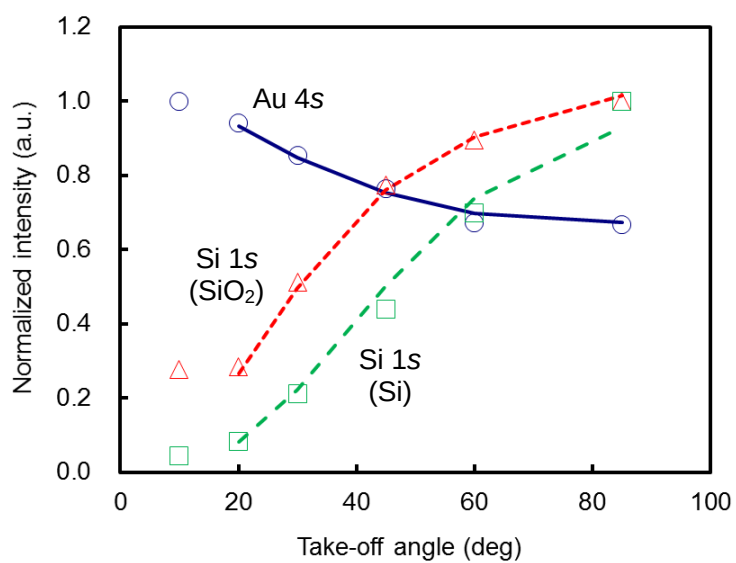


Fig. 6. Fitted curves and experimental result of photoemission intensities. (Dots: experimental, Lines: simulation)



## 酸化物全固体電池の電極層内反応分布 Distribution Analysis of Electrochemical Reaction in Cathode Layer for All-solid-state Lithium Ion Battery

太田 慎吾, 野中 敬正  
Shingo Ohta, Takamasa Nonaka

(株)豊田中央研究所  
Totota Central R&D Labs. Inc.,

### 概要

酸化物全固体電池の正極電極内部の電池反応分布を調べるため、電池を充放電しながらの活物質の深さ分解 XAFS 測定を行った。充放電による活物質の酸化・還元反応に伴う Co の価数変化が観測できた。深さ分解 XAFS 測定の結果、全充電過程を通じて集電体近傍の Co は固体電解質近傍の Co に較べて常に酸化状態が低いことがわかった。放電反応も充電反応と同様に固体電解質近傍から始まり、本電池においては集電体近傍の電池反応が特に遅くなっていることがわかった。

キーワード： XAFS, in-situ, all-solid-state lithium ion battery, electrochemistry

### 背景と研究目的

近年のエネルギー需要の拡大や電子デバイスのモバイル化に伴い蓄電技術の発展は益々求められている。しかし、電池の蓄電量の増加、つまりエネルギー密度の増加は何かしらの事故が起こった時に被害を拡大させる恐れがあり、蓄電池の安全性に関する関心は益々高まっている。全固体電池は従来電池で用いられる可燃性の有機溶液(電解液)の替りに不燃性の固体を電解質に用いることからより高い安全性が期待できる。中でも酸化物固体電解質を用いる酸化物全固体電池は不燃性であるだけでなく、大気中でも高い安定性を持つことから、数ある固体電解質の中でも特に安全性が高い。また、活物質と固体電解質が同じ酸化物同士であることから界面の化学的安定性に優れ、活物質/固体電解質界面の電荷移動抵抗が低いという利点を持つ。

酸化物固体電解質としては 2007 年に報告されたガーネット型酸化物:  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO)<sup>[1]</sup>とその派生化合物<sup>[2-5]</sup>が近年、特に注目を集めている。LLZO は酸化物としては比較的高い Li イオン伝導率( $\sim 0.1 \mu\text{Scm}^{-1}$ )を有し、かつ、Li メタルに対しても耐還元性を有する。これまで我々は Nb を部分置換した LLZO(LLZO-Nb)<sup>[6]</sup>を用いたモデル電池( $\text{LiCoO}_2/\text{LLZO-Nb}/\text{Li}$ )を作製し、充放電特性や界面の電荷移動抵抗を評価することでその有用性を確認してきた<sup>[7]</sup>。また、実用上のプロセスを考慮し固相反応法によって酸化物全固体電池を作製するために、低融点電解質(LBO)を用いて界面層を形成する手法を確立し、固相反応法として作製した酸化物全固体電池としては既報の電池に較べて良好な電池特性(電池容量)を有することを報告してきた<sup>[8]</sup>。

しかし、この固相反応法で作製した酸化物全固体電池は電気化学評価より高速充放電時に活物質の一部が充放電に関与していないことがわかった。より特性の高い酸化物全固体電池を作製するためには電池反応に関与しない活物質量を低減することが非常に重要である。そこで我々は、電池反応に関与しない活物質が正極電極内のどこに分布するかを実験的に求

めることにした。SPring-8 BL33XU (豊田 BL)において、充放電反応中の Co の酸化・還元反応を深さ分解 XAFS より求めることで、電極層内の厚さ方向と活物質の電池反応の相関を明らかにした。

## 実験

全固体電池は次の手法で作製した。まず、固体電解質である LLZO-Nb バルク多結晶体のペレットを通常の固相反応法で作製する。LLZO-Nb 多結晶体のサイズは $\sim 13\text{ mm } \phi$ ,  $\sim 2\text{ mm}^t$ である。この LLZO-Nb 多結晶体ペレットの片面に正極層(活物質:  $\text{LiCoO}_2$ , 正極層内電解質: LBO, 体積比, 1:1)をスクリーン印刷法で塗布し、焼き付ける。正極層上面にイオンコーターにて集電体として Au を堆積させる。その後、

正極層の対面に Li メタルを蒸着し負極とした。この全固体電池を XAFS 測定用のドーム型セル(カプトンドーム、充填ガス: He)内に固定した。セル内に充放電用のリード線を導入することで充放電を行いながらの深さ分解 XAFS を実施した。電池の充放電は、電極内部での電池反応分布を観測するため定電流のみの充放電(定電流充放電:  $10\text{ }\mu\text{A}$ , 電位範囲:  $3\sim 4.2\text{ V}$ ,  $\sim 27^\circ\text{C}$ )とした。深さ分解 XAFS の測定模式図を Figure 1 に示す。X 線は電池電極面の垂直方向より照射し、電極内から出る蛍光 X 線を試料の平行方向に設置した二次元検出器(PILATUS)で検出することで測定を行った。充放電に伴う Co の 3 価/4 価の価数変化を調べるため、入射 X 線は  $7.705\sim 7.725\text{ keV}$  のエネルギー範囲で測定を行った。

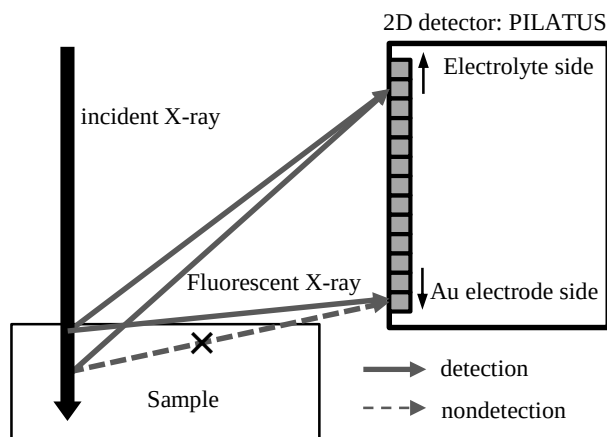


Figure 1 Measurement principle of Distribution-XAFS

## 結果および考察

Figure 2 に本電池の正極層の断面 SEM 像(反射電子像)を示す。コントラストの白い部分が(重元素を含む) $\text{LiCoO}_2$ 、暗い部分が電極内電解質である LBO である。 $\text{LiCoO}_2$  と LBO はほぼ均一に分布しており、電極厚さは $\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ 程度であった。

電池を電流値:  $10\text{ mA}$  ( $\sim 0.1\text{ C}$  相当)でカットオフ電圧:  $4.2\text{ V}$  まで定電流充電した全固体電池の Co 蛍光 X 線二次元像から抽出したラインプロファイル(X 線エネルギー:  $7.718\text{ keV}$ )を Figure 3(a)に示す。測定試料と二次元検出器位置の関係から、チャンネル番号が小さい方が高出射側(=正極電極内部)、大きい方が低出射側(=集電体側)の関係になる。チャンネル番号:  $\sim 350$  より小さいチャンネル番号で蛍光 X 線強度が増大していた。このことからチャンネル番号:  $\sim 350$  が集電体最近傍ということになる。350 以下のチャンネルで任意の 5 点における Co K 吸収端 XANES スペクトルを Figure 3(b)に示す。スペクトルの形

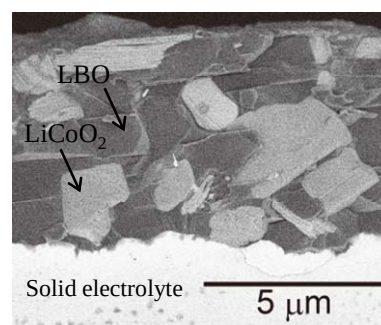
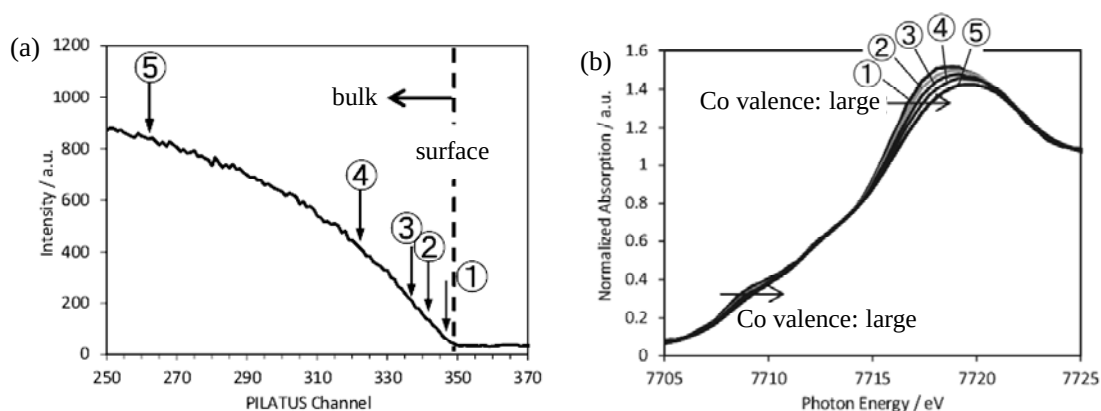


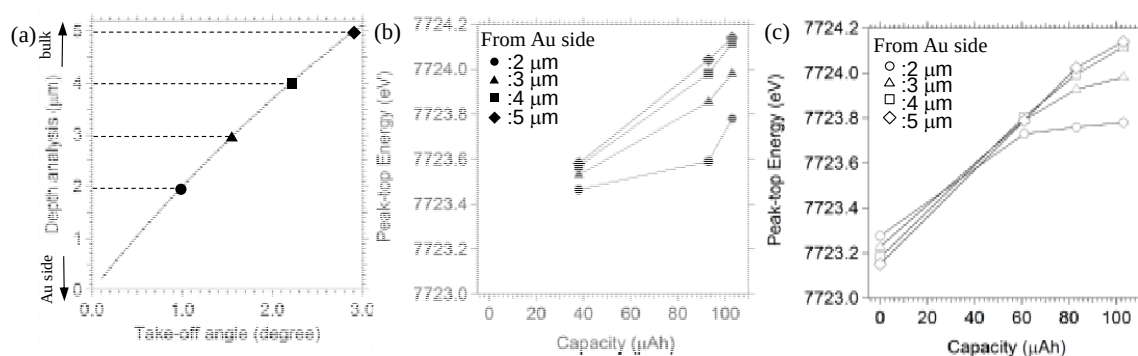
Figure 2 Cross-sectional SEM image of electrolyte/electrode for all-solid-state lithium ion battery

状比較から、正極層内の Co 価数は一様ではなく、表面（集電体側）から内部（固体電解質側）に行くに従って次第に高価数になっていることがわかった。即ち、充電に伴って固体電解質の近くに存在する正極活物質は Co が 3 価から 4 価に変化している。それに対して、電解質の遠くに位置する集電体側の Co はあまり価数変化してないことがわかった。



**Figure 3**(a) Line profile of fluorescent X-ray of Co, (b)Co-K absorption XANES spectrum

今回の実験では定電流充放電のみを行ったため活物質のどこか一部がカットオフ電位に相当する酸化(もしくは還元)状態に達すると充放電が終了し、電極内に酸化(還元)状態の分布が出来ることになる。この分布を観測したい。試料厚さ無限大のときの全蛍光 X 線強度を 100 % として、蛍光 X 線強度が 90 % となる深さをその分析深さと仮定した。この仮定のもと蛍光 X 線の取り出し角度と分析角度の相関関係を Figure 4(a)に求めた。集電体より分析深さが 2, 3, 4, 5  $\mu\text{m}$  における電池の充放電量に対する Co の酸化度の変化を Figure 4(b), (c)に示す。これらの結果から以下のことがわかる。(i)集電体側は電極内部に較べて充電反応(Co の酸化反応)の開始が遅い。(ii)充電終了時、集電体側は電極内部に較べて Co の価数が低い(十分酸化されていない)。(iii)放電反応(Co の還元反応)は電極内部から始まる。(iv)集電体側の放電反応(Co の還元反応)は集電体側と電極内部の Co の酸化状態が同等になってから始まる。以上の結果から、本酸化物全固体電池は電解質界面から電池反応が開始し、集電体近傍の Co は固体電解質界面の Co よりも遅れて電池反応が開始する。そのため、固体電解質界面の Co がカットオフ電圧に相当する酸化状態に達した時にはまだ十分酸化されておらず、これが活物質の利用率を下げる原因となっている。



**Figure 4**(a) The relation of take-off angle for fluorescent X-ray vs. Depth analysis. Charge capacity (b) and Discharge capacity (c) dependence of peak-top energy for Co-K absorption spectrum. Battery was operated by constant-current condition. (absolute current: 10  $\mu\text{A}$  / C-rate:  $\sim 0.1$  C, cut off voltage: 4.2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )

今回の測定結果から、本全固体電池の電池利用率の低下、レート特性の低下は、集電体付近の電池反応が遅れることによるものと推測できた。集電体付近の電池反応が遅れた原因を考察する。電池反応は電極内部から固体電解質へと移動する Li イオンの伝導率と集電体側から供給される電子の伝導率のバランスで決まる。電子伝導率については、今回の電池で使用した  $\text{LiCoO}_2$  は、未充電状態では電子伝導率は非常に低いが、充電により Li イオンが脱離し Co が酸化されると容易に縮退半導体化し、高い電子伝導率を示すことが知られている。よって、 $\text{LiCoO}_2$  の電子伝導率は十分高いものと考えられる。それに対して電極内の Li イオン伝導率は、今回電極内電解質に使用した LBO は固/固界面の形成が容易であるものの、その Li イオン伝導率は室温で  $\sim 10^{-6} \text{ S/cm}$  と、固体電解質に用いた LLZO-Nb ( $\sim 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ) に較べて三桁も低い。加えて、正極層内には正極活物質が存在するため、断面積当たりの Li イオン移動の抵抗は更に大きくなる。これらのことから電極内の LBO の Li イオン伝導率の不足が集電体近傍の反応律速を引き起こしたと考えられる。

## まとめ

酸化物全固体電池の電極内部の電池反応分布を調べるため充放電中の Co の深さ分解 XAFS を実施した。この全固体電池の電池反応は固体電解質近傍から始まり、集電体側で特に電池反応が遅くなっていることがわかった。

## 今後の課題

電池反応律速の原因は電極内部の Li イオンの伝導率不足にあることがわかった。電極内の Li イオン伝導率と電極反応分布の相関を明らかにし、最適な電極構造を明らかにしたい。また、今回の実験では電池の充放電は定電流でのみ行ったが、例えば、定電圧充放電や休止時間をおいた時に電極内でどのような緩和現象が起きるかを調査したい。

## 参考文献

- [1] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** 7778 (2007)
- [2] V. Thangadurai, W. Weppner, *Adv. Funct. Mater.* **15** 107 (2005)
- [3] V. Thangadurai, W. Weppner, *J. Power Sources* **142** 339 (2005)
- [4] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Ionics*, **13** 195 (2007)
- [5] J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, *J. Solid State Chem.* **182** 2046 (2009)
- [6] S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka, *J. Power Sources* **196** 3342 (2011)
- [7] S. Ohta, T. Kobayashi, J. Seki, T. Asaoka, *J. Power Sources* **202** 332 (2012)
- [8] S. Ohta, S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita, T. Asaoka *J. Power Sources* **238** 53 (2013)