

E 放射光および中性子をもちいた 試料環境制御下での動的評価

当社では放射光や中性子施設での高強度光源の利用により、各種材料の静的な高精度分析だけでなく、試料環境を制御した動的な結晶構造解析、化学状態分析などを行っている。本報告では、試料環境を制御した鋼材や電池材料の動的評価について紹介する。

E-1 時分割回折法の鋼材への展開 1)-3)

X線回折法や中性子回折法は古くから試料の結晶構造解析、結晶性評価に多用されている。当社の所有する実験室系X線回折装置群や、よく利用させていただいている放射光X線回折装置 (SPring-8 BL19B2 多目的ハイスループット回折計)⁴⁾、中性子回折装置 (J-PARC MLF BL20 iMATERIA)⁵⁾をもちいた回折法を鋼材に適用する場合の、典型的な測定条件や特徴を第1表にまとめた。

これらいずれの設備においても、鋼材の特性制御に重要となる熱処理過程を模擬した条件下での測定が行える。通常のX線源を持つ実験室系X線回折(ラボXRD)では、2次元検出器の利用により引張、温調下でのその場測定が行える⁶⁾。放射光X線回折(SR-XRD)では、ラボXRDと比べ高輝度なX線源が利用できるため、より高精度・短時間での測定が行える。さらに入射X線のエネルギー選択が可能であり、例えば、低いエネルギーをもつ入射X線をもちいる場合には表面構造に敏感な、逆に高エネルギーの場合にはバルキーな構造を反映した回折データを得ることがで

きる。鋼材について中性子回折 (ND) をもちいる場合には、一般的にX線よりも透過能が高いため、10mm程度の厚さの平均的な構造情報が取得可能である。

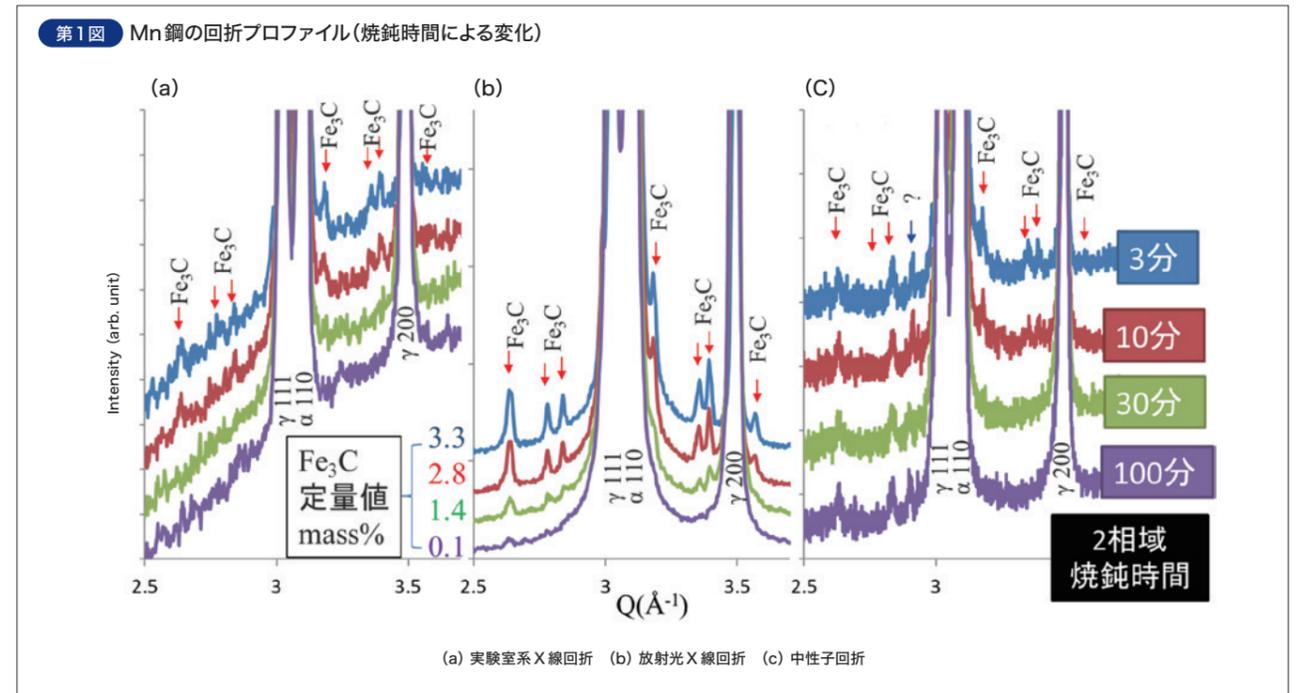


技術本部 材料ソリューション事業部 応用物理技術部 福田 一徳
 技術本部 材料ソリューション事業部 応用物理技術部 横溝 臣智
 技術本部 材料ソリューション事業部 応用物理技術部 北原 周
 技術本部 材料ソリューション事業部 応用物理技術部 森 拓弥

これら手法を、焼鈍時間を変えた5%Mn鋼に適用し、それぞれ得た回折プロファイルを示す。これらは、典型的な測定条件によるものである。ラボXRDによるプロファイル(第1図(a))とSR-XRDによるもの(第1図(b))を比較すると、第1図(a)において僅かに観測されるFe₃Cによる回折ピークが第1図(b)では明瞭に観測されており、明らかにS/N比が向上していることがわかる。一方、ND(第1図(c))ではプロファイルに見るノイズは第1図(a)と大差がない。したがって、試料に微量に存在する炭化物相の検出能は、SR-XRDが最も高いと言える。第2図にSR-XRDとNDをもちいて評価した5%Mn鋼のγ相分率を示す。NDに関し、図に青線(Mnなし)で示すものでは、プロファイルから相分率を解析する際に、MnのFeへの固溶を考慮していないが、赤線(Mnあり)ではFeへの固溶を考慮している。XRDの場合、原子散乱因子は元素によらず正の値をとり、周期表で隣り合う元素であるMnとFeの原子散乱因子は近い値をとる。NDの場合、Feは正の散乱長を持つがMnは負の散乱長を持つ。MnとFeの散乱長が大きく異なる

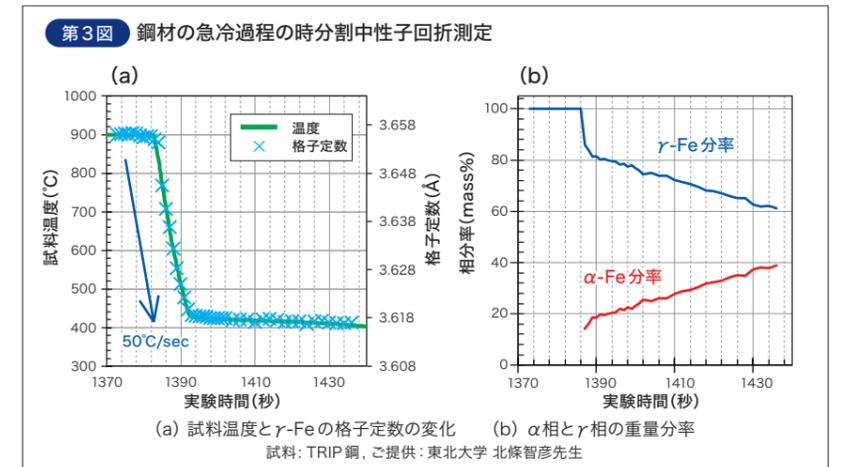
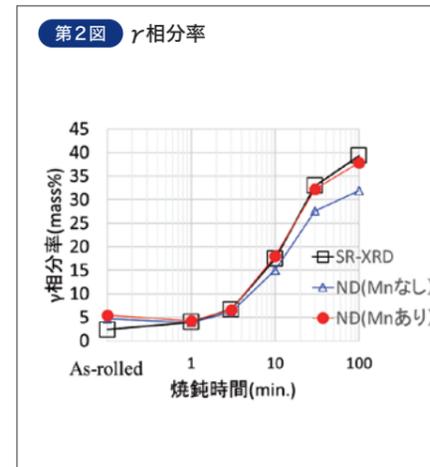
るNDの場合、焼鈍によるγ-Fe相中でのMnの濃化まで考慮すれば、SR-XRDとNDによるγ相分率の結果がよく一致するようになる。このように散乱挙動の異なる回折法を併用することにより、試料の結晶構造を正確に評価できるようになる。

熱処理中の鋼材を1秒ごとの時分割NDにより観測した結果を第3図に示す。第3図(a)に試料温度とγ-Feの格子定数の変化を比較し、第3図(b)に回折プロファイルから得たα相とγ相の重量分率を示す。ND測定でのプロービングエリアは試料全体(10mm×20mm×1.2mm)に及ぶと考えられ、第3図に示す格子定数や重量分率は試料の平均構造を反映していると考えられる。第3図(a)を見ると急冷過程であるものの、格子定数変化は温度変化に追随していることがわかる。またγ相からα相への変態挙動も明確に捉えられている。このような急冷過程は鋼の熱処理工程に一般に見られるが、上述のような試料環境を制御した回折法が、熱処理過程で発生する金属組織の生成メカニズムの解明に役立つと期待している。



第1表 鋼材に対する各回折装置での測定条件や特徴

評価手法 (利用装置)	実験室系X線回折 コベルコ科研所有	放射光X線回折 SPring-8 BL19B2 ⁴⁾	中性子回折 J-Parc MLF BL20 iMATERIA ⁵⁾
代表的な試料形状	板状 (10mm□)	バルク (0.2mmφ円柱状)	バルク (6mm厚の板など)
入射光サイズ	0.1mmφ~数mm□	数mm□	20mm□
測定時間	数秒~50分	0.1秒~5分	数秒~5分
特徴	表面構造向き (分析深さ~数10μm) 引張/高温	短時間測定 温調:-170°C~+700°C 微量相定量	バルク構造向き 集合組織、相分率 高温・急冷/引張



E-2 その場X線吸収分光法の電池材料への展開

X線吸収分光法(XAFS)は、試料の結晶状態を問わず、着目元素の化学状態を分析できる手法であり、これまでも *ex-situ* 測定にもちいてきた。当社では、電池材料について、軟X線XAFS用充放電セルや硬X線XAFS用試験セルを導入し、試料環境制御下での評価を実施している。以下、二次電池負極材料および固体燃料電池触媒の評価事例を紹介する。

2.1 オペランド軟X線XAFSによる二次電池負極材料の評価⁷⁾⁻⁹⁾

第4図に立命館大学 中西康次先生(現 兵庫県立大学)と共同開発した軟X線XAFS用充放電セルの外観写真を示す。軟X線でプローブできるように中央部に窓が開いているが、窓材はカプトン膜でありセル内面側に合剤電極を塗布することで、窓材部分に測定試料が配置される。セル内部にはセパレータ、電解液、対極を備えているため電流を印加できる。カプトン膜のX線透過能から約1.5keV以上の軟X線を利用することができるため、Si, P, Sなどの化学状態が観測対象となる。

このセルをもちいて測定した、初期充電過程のリチウム二次電池負極材料SiOのSi K吸収端 XAFSスペクトルを第5図(a)に示す。第5図(b)にはスペクトルの変化が分かりやすいように、その微分値を示している。測定は立命館大学SRセンターのBL-13にて実施した。スペクトルあたりの測定時間は7分半である。各スペクトルの調色はXAFS測定時の充放電曲線より得た充電容量の変化で示しており、充電容量を第5図上のカラーバーで示す。また、充電過程におけるスペクトルの変化：エッジやピークの動く方向を図中の矢印にて示す。

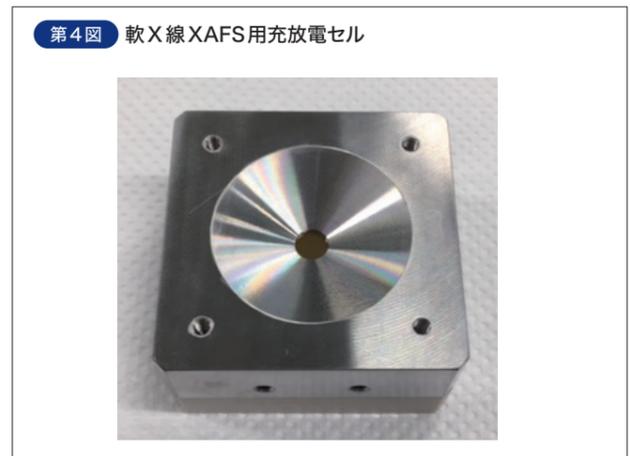
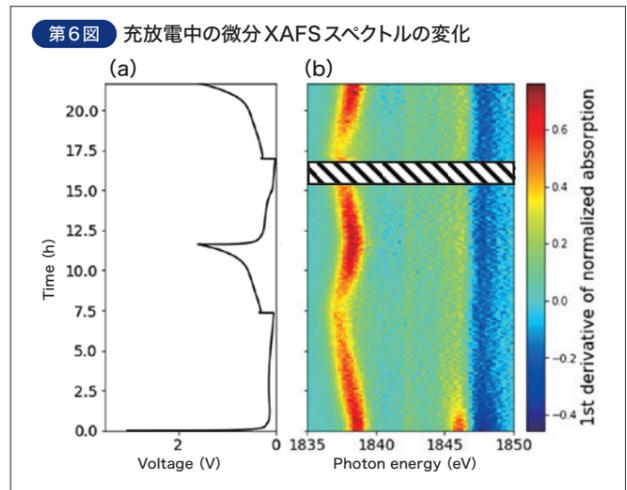
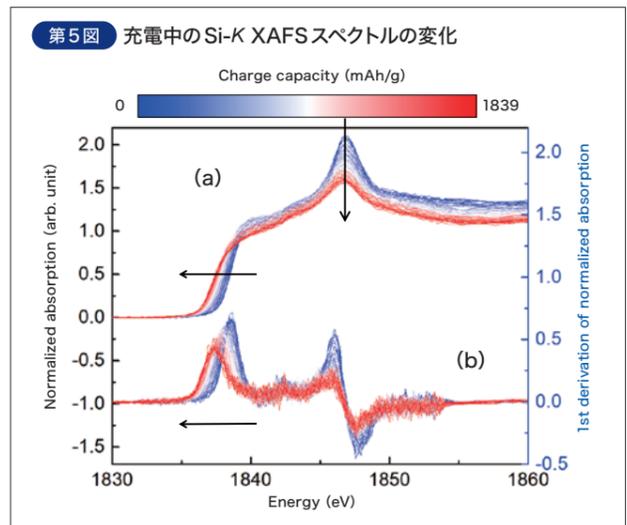
第5図において充電過程でのXAFSスペクトルの明確な変化が観測されている。例えば、1838eV付近のXAFSスペクトルではエッジの低エネルギー側へのシフトが見られる。このエネルギー付近のXAFSスペクトルは、Si-Si結合のような0価のSiに相当する化学状態を反映している。よってこのようなエッジのシフトは、Si-Si結合に対して、充電によりLiが挿入されSiと合金化することでLi-Si結合が形成していく過程を反映していると推定している。

第6図に充放電曲線(a)と微分XAFSスペクトル(b)の時間変化を比較する。なお、第5図(b)は第6図(b)の一部であり、その充

放電時間：0~約7.5時間での結果に相当する。また第6図(b)中にハッチングした箇所は、SR施設における光源運転時間外のため、スペクトルが測定できなかった時間帯を示す。第6図(b)において1838eV付近の微分スペクトルには充放電時間に対し蛇行するような変化がみられる。もし第5図での構造推定が正しかったとすると、これは充放電に対しLiがSi-Si構造と反応し合金化・脱合金化する過程を追跡しているものと考えられる。

第5図において1847eV付近のXAFSスペクトルに見られるピークは、初期充電過程において、ピーク高さの減少とブロードニングが観測されるものの、第6図(b)に示すようにその後の充放電過程において大きな変化は示していない。1847eV付近のXAFSスペクトルはSiO₂のような4価のSiに相当する化学状態を示すものであることから、初期充電過程においてLi silicateのような化合物が生成し、以降の充放電過程ではこれらが大きく変化しないと推定している。

以上のように軟X線でも透過可能なX線窓を有する充放電セルをもちいた負極材料のオペランドXAFS測定により、SiO負極でのLiの振る舞いを詳しく捉えることができた。



2.2 in-situ 硬X線XAFSによる固体燃料電池触媒の評価

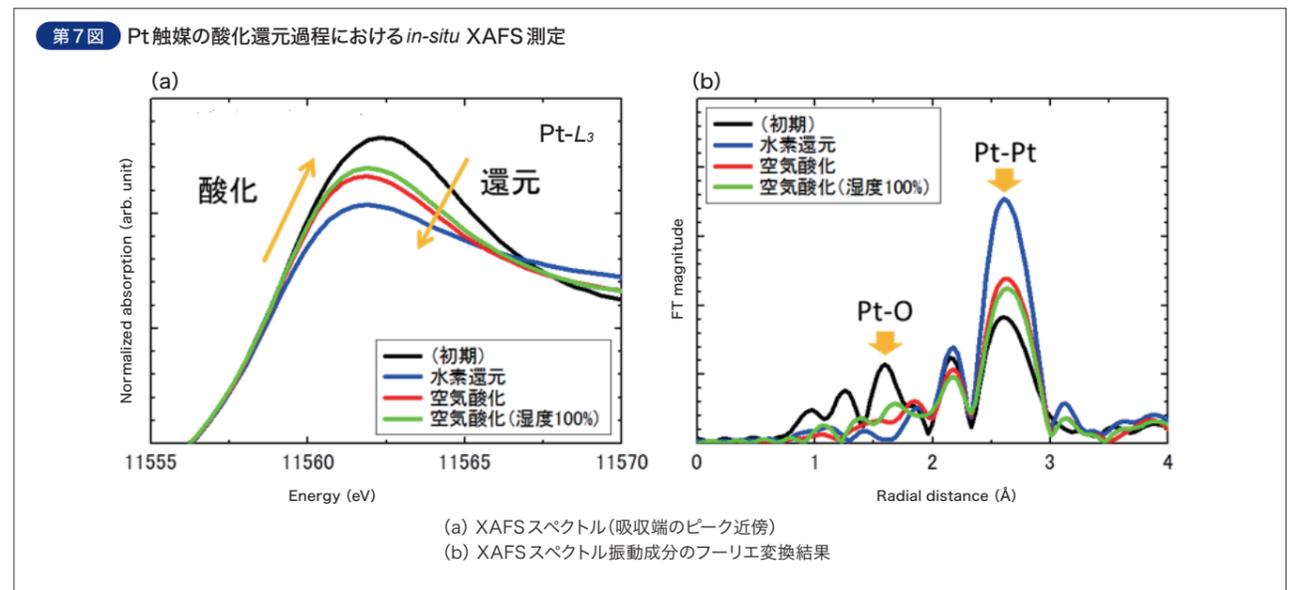
第7図に固体高分子形燃料電池用Pt触媒(粉末)に水素もしくは空気をフローさせて昇温・加湿を行った場合のPt L₃ 吸収端XAFSスペクトルの、吸収端のピーク近傍の変化(a)とEXAFS振動成分のフーリエ変換結果(b)を示す。測定は、あいちシンクロトロン光センターのBL5S1で行った。測定セルは施設所管の高温セルをもちい、調湿器は当社所有品をもちいた。

第7図(b)において、初期状態(黒線)ではPt-Pt構造に相当する相互作用による2.6Å付近のピーク以外にも、1.6Å付近にPt-Oに相当するピークが他の試料に比べ高い強度分布を持って観測されている。したがって初期状態は、一部酸化しているものと推定される。(この図には、これら相互作用によるピーク以外にも、周期的な強度振動パターンが見られる。ただし、これらは実際の構造に由来するものでなく、解析処理に起因するエラーである。)

水素をフローさせた状態(還元過程、第7図(b)青線)では、

1.6Å付近の強度が低くなり、Pt-O相互作用がほぼ消失している。このためPtは金属状態で、かつOが表面に吸着していないと推定される。次に一般的な固体高分子形燃料電池の動作温度である80°Cで空気をフローさせると、吸収端形状はあまり変化しないが、そのピーク強度が高くなる(第7図(a)赤線)ため、PtにOが吸着していると考えられる。さらに湿度100%まで加湿するとOの吸着がさらに増えると推定される(同図 緑線)。このような空気フローおよび加湿による酸化過程では第7図(b)において、還元過程よりもPt-Ptに相当するピークの減少が見られる。また初期状態のようにPt-Oによる明確なピークは見られないが、1.6Å付近の強度が高くなっている。以上により、酸化過程では還元過程の終了時よりも若干多くのPt-O結合が生じていると推定される。

当社ではこのような粉末状態での評価の他、理化学研究所 石黒志先生(現 東北大学)のご協力により自動車用燃料電池膜/電極接合体(MEA)用試験セル(JARI規格用)10), 11)を導入しており、MEA状態での評価も実施している。



本報告では数々の評価事例の中から、放射光や中性子を応用した動的な材料分析技術を紹介した。これまで当社では、分析目的に応じて試料環境を制御できる材料分析技術を開発し、各試料に適用してきた。今後も適用できる試料形状や試料に与える環境条件など広く検討すると共に、顧客ニーズに合わせ最適な分析手段の提案を行っていきたい。

参考文献 *1) 北原: 鉄鋼材料における放射光-中性子回折を用いた相補の利用法, 2019年度J-PARC MLF産業利用報告会
 *2) 栗田ら: 鉄と銅, 102 (2016) 525
 *3) 栗田ら: 鉄と銅, 104 (2018) 274
 *4) <http://www.spring8.or.jp/wkg/BL19B2/instrument/lang/>
 *5) <https://mlfinfo.jp/ja/bl20/>
 *6) 北原ら: こべるにくす, No. 46 (2016) 1
 *7) 森拓弥ら: オペランド Si K-edge XAFSを用いたリチウムイオン二次電池用SiO負極の充放電反応解析, 第58回電池討論会(福岡), 1B21
 *8) 森拓弥ら: “その場”軟X線XAFSによるSi系負極材料のリチウムイオン電池中での諸現象観察, 第59回電池討論会(大阪), 3E24
 *9) 森拓弥ら: オペランド軟X線XAFS およびXRDを用いたGraphite/SiO混合負極の初期充放電反応挙動観察, 第60回電池討論会(京都), 3B04
 *10) Ishiguro *et al.*: ACS Catal., 2 (2012) 1319
 *11) Ishiguro *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys., 15 (2013) 18827