

コベルコ科研における量子ビームの活用と展開

稲葉 雅之

株式会社 コベルコ科研

1. 量子ビームと弊社の取組み経緯

量子ビームとは「光子や中性子などの量子を細くて強いビームに整えたもの」であり、「究極に小さい原子や分子といったナノサイズの世界をぶれずにのぞくために使う」ものと説明されている¹⁾。大型の加速器から導かれる強力な量子ビームを用いることで、実験室型装置を凌駕する検出感度や分解能が達成でき、従来では検知できなかった物質の組成・構造・状態などについての知見を得ることが可能となる。総合試験研究会社である弊社においても、実験室型装置では得難い「その場」での「あるがまま」の評価を行いたいという顧客ニーズに応えるべく、鉄鋼・金属材料から量子ビームへの取り組みを進めてきた。

2. 活用手法と事例紹介

鉄鋼・金属材料から着手した量子ビーム利用であるが、近年では「その場」評価が特に重要となる二次電池分野での活用が進められている。元素選択性があり、アモルファス構造であっても化学状態と局所構造の情報が得られるXAFSは、その場測定を軸とした硬X線領域の利用と軽元素を対象とした軟X線領域の利用が並行して増加してきている。講演ではXRD/SAXS、HAXPES、中性子利用なども含めた事例紹介を行う予定である。

3. 今後の展開について

量子ビーム利用手法は実験室型装置では得られない知見が取得可能となる非常に強力なツールであるが、測定機会・費用・利用ノウハウなどの面でユーザーにとって障壁となりうる事柄も存在する。一方で実験室型装置を利用する場合でも、試料調製法や機器の改善・高度化により、「その場」的な測定データの取得が可能となりつつある。弊社としては量子ビーム・実験室型装置双方の特徴を活かして顧客ニーズに最適な評価を実現できるよう、相補的な利活用を進めて「橋渡し」役を務めていきたいと考えている。

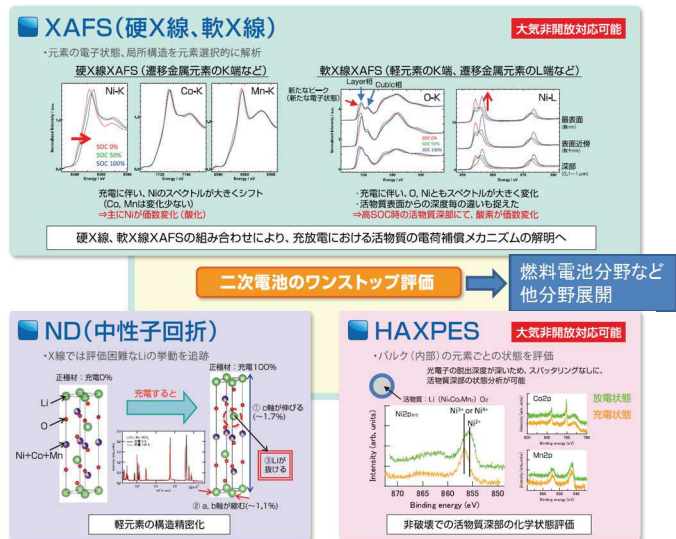


図1 量子ビームの相補的利活用（二次電池分野）

(参考文献)

1) 文部科学省ウェブサイト : http://www.mext.go.jp/a_menu/shinkou/ryoushi/index.htm

KOBELCO

コベルコ科研における 量子ビームの活用と展開

(株)コベルコ科研 稲葉雅之

2016/8/3 第10回九州シンクロトロン光研究センター 研究成果発表会

1

株式会社コベルコ科研

KOBELCO

本日の内容

1. コベルコ科研について
2. 量子ビームの活用について
3. まとめ、展開

2016/8/3 第10回九州シンクロトロン光研究センター 研究成果発表会

2

株式会社コベルコ科研

KOBELCO

1.コベルコ科研について

1. コベルコ科研について

2016/8/3 第10回九州シンクロトロン光研究センター 研究成果発表会

3

株式会社コベルコ科研

KOBELCO

コベルコ科研について

- 神戸製鋼グループの総合試験研究会社
 – 1979年に神戸製鋼所の分析・試験業務を分離・独立した後、総合試験研究会社として発展した
- 分析・試験・測定から試作・製造にいたるまで、最新鋭の設備と技術でお客様のご要望にお応えします
- 最近では特に「電池材料のワンストップ評価」に力を入れて取り組んでおります

2016/8/3 第10回九州シンクロトロン光研究センター 研究成果発表会

4

株式会社コベルコ科研

KOBELCO

コベルコ科研の業務形態

2016/8/3 第10回九州シンクロトロン光研究センター 研究成果発表会

5

株式会社コベルコ科研

KOBELCO

物理解析メニュー

1. 形態・構造: SEM, TEM
2. 化学状態: SEM-EDX, FE-EDS, XPS, SIMS, TOF-SIMS
3. 熱物性: DSC, TMA, 加工フォーメクスなど

電池材料の総合評価

2016/8/3 第10回九州シンクロトロン光研究センター 研究成果発表会

6

株式会社コベルコ科研

KOBELCO

2. 量子ビームの活用について

2016/8/3 第10回九州シンクロtron光研究センター 研究成果発表会

7

KOBELCO

分析への要求と測定手法の高度化

分析への要求高度化

- 高性能化、高機能化を狙った**実用材料**の直接評価(微小、微量、微細)
 - 金属材料における微細組織制御
 - 耐候性鋼中微量添加元素
- 製造プロセス、動作環境下**における挙動解明、動的観察
 - 鋼板表面スケールの生成挙動
 - 電池材料の充放電メカニズム

測定手法の高度化

- 大型量子ビーム施設**の利活用拡大
- 実験室型分析装置**の性能向上
 - ↓
 - 評価対象の拡大(高感度化等)
 - その場、動的観察手法の実用化

ニーズにマッチした評価手法を用いて、顧客課題解決を行う
 ↓
 量子ビーム利活用も含めてベストの評価手法を検討する

2016/8/3 第10回九州シンクロtron光研究センター 研究成果発表会

8

KOBELCO

量子ビームへの期待

高輝度放射光(SR)

- 特徴
 - 極めて明るい
 - 細く絞られ拡がりにくい
 - エネルギー可変
 - 試料周りの自由度大
- 利用手法
 - 高速・高効率のデータ取得
 - 比較的表面的情報
 - 動的観察(その場、時分割)
 - 良質のデータ

中性子ビーム

- 特徴
 - 回折現象と磁気散乱
 - 高い透過能
 - 核散乱振幅の特性
 - 広い(Q, E)空間をスキャン
 - 飛行時間法の利用
- 利用手法
 - 試料深部の情報
 - 時分割測定可能
 - X線電子線とは異なるデータ
 - 磁気構造、軽元素、運動...

実験室型装置では困難な評価が可能になる

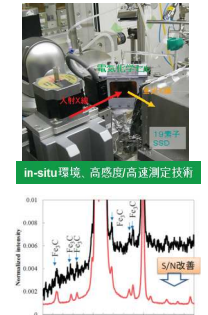
2016/8/3 第10回九州シンクロtron光研究センター 研究成果発表会

9

KOBELCO

コベルコ科研における量子ビーム利用

- 金属材料を対象にSR利用開始(XAFS, XRD)
 - SPring-8 BL16B2/XU(サンビーム)
 - XAFS, XRDを中心にSAXS, X線イメージングまで
 - ex-situ→in-situへ
- 金属材料を対象に中性子利用へ
 - 回折、小角散乱
- 他材料、金属以外の元素への展開
 - 共用BL、測定代行、他手法
 - 軽元素狙いで軟X線利用可能な施設へ



in-situ環境、高感度/高速測定技術

2016/8/3 第10回九州シンクロtron光研究センター 研究成果発表会

10

KOBELCO

量子ビーム利活用を含めた評価への取組み

お客様 神鋼→社外(ニーズホルダ)

SR (ソースホルダ)

SPring-8 BL16 サンビーム

SPring-8他BL 他SR施設

施設

- 強力/特徴ある光源
- 特色のある実験設備
- 多様な実験手法が可能

構造

産業利用
窓口

J-PARC

ラボ分析設備(コベルコ科研・協力会社)

- 新材料開発
- 不良原因調査(品質改善)
- 製品開発

既存手法による依頼分析
分析手法の開発・検討
高度な評価・解析技術

ラボ装置では観測不可能なデータの獲得(微量・微小・微細、高速、経時変化、in situ など)

2016/8/3 第10回九州シンクロtron光研究センター 研究成果発表会

11

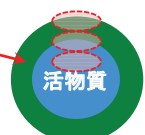
KOBELCO

二次電池材料

評価上の留意点

- 変質しやすい
- 表面に皮膜が存在する
- 無機/有機含め元素・化合物が混在する
- 評価対象・内容により着目部位が異なる

正極



表面皮膜

- 無機/有機混在
- 厚さ数nm
- Li⁺の通り道

着目部位

- 最表面皮膜(劣化評価)
- 界面(充放電挙動、劣化評価)
- バルク(充放電挙動)

適切に評価するには実験室型のみならずSR手法活用まで検討する必要がある

2016/8/3 第10回九州シンクロtron光研究センター 研究成果発表会

12

活用する手法

XAFS (硬X線・軟X線)

元素の電子状態、局所構造を元素選択的に解析

硬X線XAFS (遷移金属元素のK殻など) 大気非露光対応可能

軟X線XAFS (軽元素のL殻など)

状態分析
局所構造
元素選択性
その場測定

■ TEM-EELS

二次電池のワンストップ評価 → 燃料電池分野などへ展開

■ XRD

■ SAXS

■ ND (中性子回折)

■ HAXPES

■ XPS

定性・定量
状態分析
深さ分析

2016/8/3 第10回九州シンクロトロン光研究センター 研究成果発表会

【硬XAFS】三元系LIB正極中金属の状態解析

Ni

Co

Mn

大気非曝露ままで充電深度を変えて測定
⇒ Niが価数変化 (バルクでの評価)

価数評価に有用
(operando測定可)

【軟XAFS】三元系LIB正極中金属の価数評価

価数評価に有用

充電に伴い、
・低価数側のピークが減少
・高価数側のピークが増加

↓
・深さ方向の部位によらず、様にNi価数の増加が見られる

【軟XAFS】三元系LIB正極中酸素の状態解析

充電深度に応じた変化を確認

【軟XAFS】酸素の詳細挙動解析

充電に伴い、
・低エネルギー側ピークが増加
(層状酸化物、cubic相はほぼ変わらず)

↓
・表面側は様に増加
→ Niの価数増加による影響と推測
・バルクの高SOC側においてNiと異なる傾向
・より低エネルギー側にピーク出現
→ Oの価数変化(超酸化物の存在示唆)

充放電挙動把握には金属と酸素の両方を確認することが重要

XAFSまとめ

軟X線XAFS、硬X線XAFSを複合的に組み合わせることにより、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ の荷電補償メカニズムの解析を行った。

NCMにおいて、
 Li^+ の脱離に伴い、主としてNiが価数変化する。
さらに、高SOC時の活物質深部にて、酸素が価数変化していることが示唆された

系全体の金属元素の価数評価には硬XAFSが有効 (operando測定も容易)
軟XAFSは金属価数評価でも有効、酸素の状態評価は非常に重要 (深さを変えた評価も必要)

<課題> 酸素の詳細な状態解析 (定量化)
<展開> 異なる組成のLIB材料 (High-Ni NCM811等) や革新型次世代材料へ適用、劣化解析・試作評価へのフィードバック

KOBELCO

Saga-LSの活用(軟XAFS)

- 特にBL12を利用
 - 主として電池材料(金属L端、酸素K端)
 - 高真空移送ベッセル利用可能、自社GB作業/XPS等と連携した測定が可能
 - ビーム径が小さく、多試料測定がし易い
 - 蛍光法、XPS測定も可能
 - 柔軟な利用申込対応



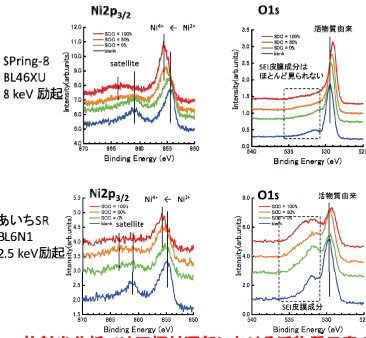
2016/8/3 第10回九州シンクロtron光研究センター 研究成果発表会

19

株式会社コベルコ科研

KOBELCO

【高エネルギー励起XPS】材料深部の評価



材料深部の非破壊評価

- SEI皮膜の影響をほとんど受けない
- 充電深度増加による活物質中Ni価数変化を確認(Co, Mnの価数変化はほぼなし)

SEI皮膜/活物質界面の評価

- SEI皮膜と活物質の両方を評価可能
- 充電深度増加による活物質中Ni価数変化を確認
- 充電深度増加によるSEI皮膜変化を確認

放射光分析では正確材深部における活物質元素の化学状態を非破壊で確認可能
励起エネルギーを変更することで測定深さを調整することができる(界面~深部評価)

2016/8/3 第10回九州シンクロtron光研究センター 研究成果発表会

20

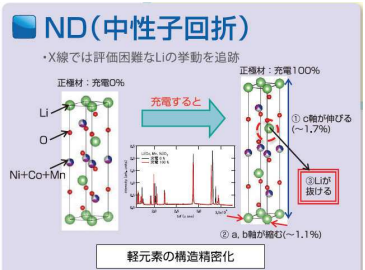
株式会社コベルコ科研

KOBELCO

【中性子回折】Li(CoMnNi)O₂の充電過程

ND(中性子回折)

- X線では評価困難なLiの挙動を追跡



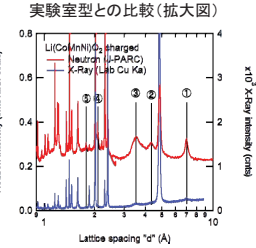
正極材: 充電0% → 充電100%

① c軸が伸びる (~1.7%)
② a, b軸が縮む (~1.1%)
③ Liが抜ける

軽元素の構造精密化

軽元素も含めた構造解析可能に

実験室型との比較(拡大図)



Neutron intensity (cts. arb. scale) vs Lattice spacing "d" (Å)

- ① ② ③ ④ ⑤

- 複数検出器による広いd範囲の測定が可能
- ラボXRDでは微弱または見えていなかったピークを良く検出(①、②、③、④、⑤)

2016/8/3 第10回九州シンクロtron光研究センター 研究成果発表会

21

株式会社コベルコ科研

KOBELCO

1.コベルコ科研について

複数手法の相補的利用による評価拡大

3. まとめ、展開

2016/8/3 第10回九州シンクロtron光研究センター 研究成果発表会

22

株式会社コベルコ科研

KOBELCO

まとめ

- コベルコ科研における量子ビーム活用取組みの一例を紹介させていただいた。
- 手法・施設の特徴を活用することで、材料や反応挙動についてより深く知ることが可能となる
 - 二次電池材料では金属元素とともに酸素の評価が重要であり、軟XAFSの活用が一層期待される
 - 状態分析で有用なXPS/HAXPES、軽元素含む結晶構造解析が可能な中性子回折も活用が進む

2016/8/3 第10回九州シンクロtron光研究センター 研究成果発表会

23

株式会社コベルコ科研

KOBELCO

【展開】複数手法による相補的評価

二次電池のフナストップ評価 ⇒ 燃料電池分野などへ展開

XAFS(硬X線、軟X線)

- 元素の電子状態、局所構造を元素選択的に解析
- 軟X線XAFS(遷移金属元素のK殻など)
- 硬X線XAFS(遷移金属元素のL殻など)
- 大気非開放対応可能

ND(中性子回折)

- X線では評価困難なLiの挙動を追跡
- 軽元素も含めた構造精密化
- 軽元素の構造精密化

HAXPES

- ハレク(内部)元素の化学状態を非破壊で評価可能
- 状態分析・深さ分析
- 大気非開放対応可能

状態分析

- 局所構造
- 元素選択性
- その場測定

TEM-EELS

定性・定量

- 状態分析
- 深さ分析

XPS

2016/8/3 第10回九州シンクロtron光研究センター 研究成果発表会

24

株式会社コベルコ科研