

EV・FCV 用高機能材料の開発を支える物理解析技術

Advanced Micro-Beam Analysis for Functional Materials Improving EV and FCV

1. はじめに

持続可能な社会を実現するためには、自動車の電動化や軽量化をはじめとする地球環境負荷低減技術の開発が不可欠である。化石燃料の燃焼によるエンジン駆動から電気によるモーター駆動へ変化することで、電気自動車（EV）や燃料電池自動車（FCV）では自動車の開発要素が大きく変化した。なかでも二次電池、燃料電池、モーター、およびこれらをつなぐインバータなどの電子部品が開発が重要である。EV・FCVでも自動車車体の軽量化は強く求められている。これらの研究開発では、機能発現を担う材料や異種材料の接合界面などを、時にはナノレベルの構造にまで踏み込んで評価することが求められる。JFE テクノリサーチ ナノ解析センターでは物理解析技術を高度化することによりこれらのニーズに応えている。

2. 高機能材料の物理解析技術

高機能材料の研究開発を見据えて取組んでいる物理解析技術の概要を図1に示す。

二次電池や燃料電池（FC）の中核部分は、様々な高機能材料の複合体である。“Into the atomic world”と書かれた軸は、目視から原子レベルにシームレスに続く、このような複合体の二次元・三次元の構造解析に力を入れていることを示す。

“Visualize the difference”軸は、JFEグループが培ってきた球面収差補正走査透過電子顕微鏡（Cs補正STEM）や極低加速走査電子顕微鏡（ULV-SEM）などの高度な物理解析技術¹⁾をベースとして、検出信号などを制御することで、さらなる高感度化や高度な情報抽出を目指すものである。

材料を実環境下で観察・分析する“As they are”軸では、高温・低温環境下あるいは電池作動状態で構造や状態を可視化する技術の構築を、電子顕微鏡、X線・放射光などを

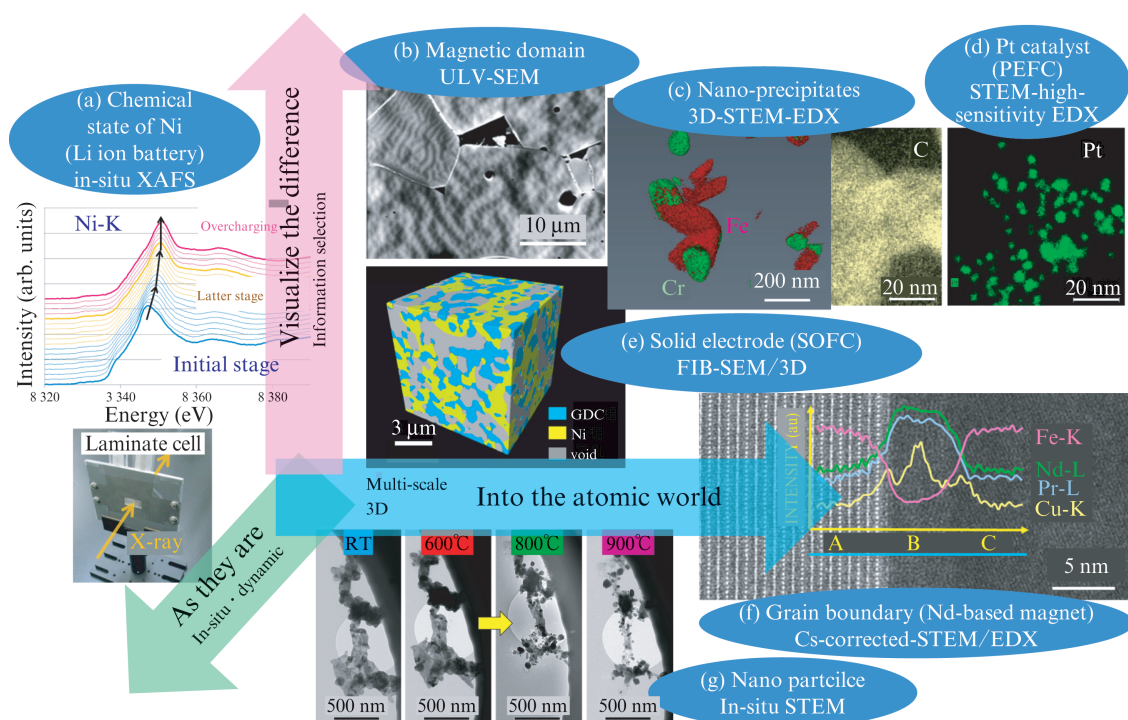


図1 高機能材料の研究開発に資する物理解析技術開発

Fig. 1 Advanced micro-beam analysis techniques for improving functional materials

用いて進めている。

これらの三つの軸をお客様のニーズに合わせ高度に融合させることで、EV・FCV用高機能材料開発におけるブレークスルーにつながる情報を提供できるものと考えている。

3. EV・FCV 開発における物理解析事例

3.1 二次電池材料の解析

リチウムイオン二次電池 (LIB) を代表とする非水溶媒系電解液を用いる二次電池材料の多くは、水分および大気に曝露させない環境で分析することが必須である。当社は大気非暴露分析システムを構築し²⁾、電子顕微鏡や表面分析装置を用いた二次電池の構造解析を定常的におこなっている³⁾。また、高い電池性能と安全性で期待される硫化物系の全固体電池に対応する SEM および STEM の解析システムを構築し⁴⁾、全固体電池の試作⁵⁾から微細構造解析まで一貫したサービスを提供している。

二次電池の性能向上および長寿命化のためには電極活物質の表面処理が重要である。硫化物系固体電解質を用いた全固体電池用の正極活物質 (コバルト酸リチウム) 表面にコーティングした、ニオブ酸化物を ULV-SEM で観察した結果を図 2 に示す。0.5 kV という低い加速電圧条件で、通常条件 (加速電圧 10 kV) では識別困難なコーティング層の分布が、暗いコントラストとして明瞭にとらえられている。新しく導入したウインドウレス型のエネルギー分散型 X 線分光器 (EDX)⁶⁾ を用いて Nb-M 線を検出することで極表面の元素分析が可能となった。図 2 (c) から、この試料のコーティングは局所的であるとわかる。コーティング層の厚さや界面構造は、Cs 補正 STEM を用いてナノレベルで解析している。

電池反応と対応する材料の変化を直接観察するため、X 線回折法や X 線吸収端微細構造 (XAFS) 法を用いた *In-situ*

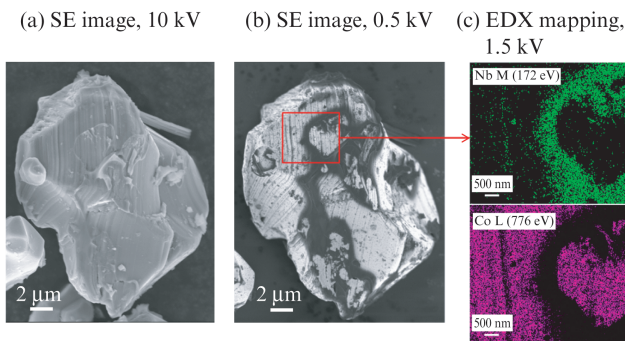


図 2 Nb 系のコーティングが施された二次電池正極材粒子 (コバルト酸リチウム) の ULV-SEM 観察・分析例

Fig. 2 SEM images of cathode material (lithium cobalt oxide) particle with Nb-base coating observed with accelerating voltage of 10 kV (a) and 0.5 kV (b: ULV-SEM condition) EDX mapping of Nb-M and Co-L lines recorded with accelerating voltage of 1.5 kV (c)

実験を実施している。図 1 中に (a) で示した例では、LIB の充電に伴う正極活物質中の Ni の価数変化を Ni-K 吸収端 XAFS により明らかにした⁷⁾。

3.2 燃料電池材料の解析

FCV で実用化されている固体高分子形燃料電池 (PEFC) の発電は膜・電極接合体 (Membrane Electrode Assembly; MEA) が担っている。PEFC の性能向上のためには、MEA の構造と特性とを、様々なサイズレベルで観察、解析する必要がある。MEA を電子顕微鏡で観察した例を図 3 に示す。ULV-SEM による MEA 断面の全体像から Cs 補正 STEM による触媒層の Pt 触媒ナノ粒子までのマルチスケール観察を実現している。Cs 補正 STEM による触媒層の Pt 触媒ナノ粒子の観察では、触媒粒子をとりまくアイオノマーやそのなかに存在する Pt 原子も観察できている (図 3 (c))。集束イオンビーム加工 (FIB)-SEM 複合装置によるマイクロレベルの (図 1 (e)) 固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の例)、STEM トモグラフィーによるナノレベルの (図 1 (c)) 三次元構造可視化技術も確立した。PEFC に関しては、低コスト化が望まれるセパレータ材の表面解析に ULV-SEM や表面分析手法を適用している。また触媒などナノ粒子の高温度下での構造や状態の変化を *In-situ* 観察する手法も確立している (図 1 (g))。

3.3 モーター材料の解析

高効率モーターを低コストで実現するためには希土類焼結磁石の開発が急務であり、高効率化および特性向上を狙った研究開発が盛んである。これらの研究のポイントは、希土類磁石の結晶相構成、主相の結晶粒径分布や結晶配向状態、

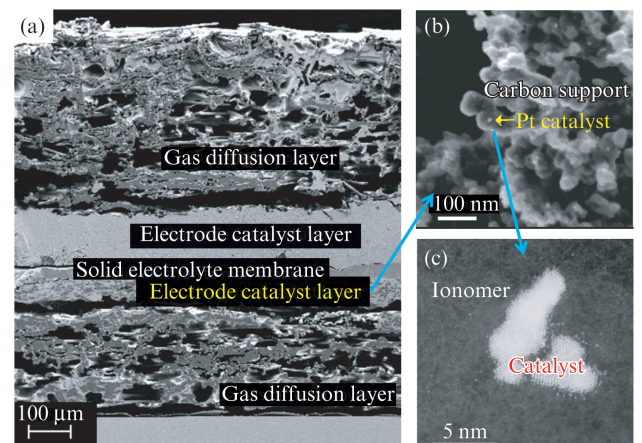


図 3 PEFC/MEA のマルチスケール観察例 (a) MEA 断面全体の SEM 像, (b) 触媒層の ULV-SEM 像, (c) 触媒粒子の Cs 補正 STEM 像

Fig. 3 Multi-scale images of the MEA in a PEFC ULV-SEM images with low magnification (a) and high magnification (b; a catalyst layer) Atomic-scale image of a catalysts and ionomer observed by Cs-corrected STEM (c)

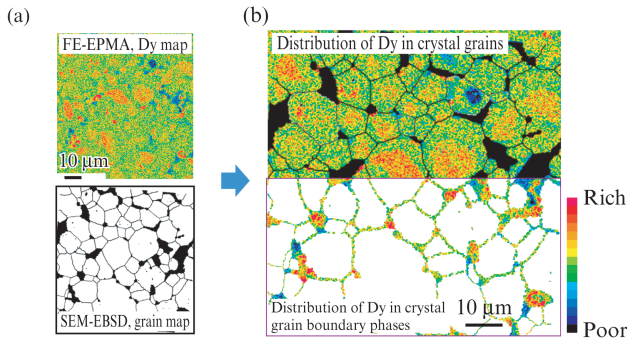


図4 Dyを添加したNd系磁石のDy分布像とEBSDによる結晶粒界像 (a) 結晶粒内と結晶粒界相に分けてDyの分布を評価した結果 (b)

Fig. 4 Dy map measure by FE-EPMA and grain map obtained by EBSD for an identical area of a sintered Nd-based magnet (a) Distribution of Dy in the crystal grain (upper part) and in the crystal grain boundary phases evaluated by superimpose of Dy elemental map and grain map (b)

および結晶粒界の制御である。図4は、ネオジウム磁石に添加したDyの分布を、結晶粒内(図4(b)上側)と結晶粒界相(図4(b)下側)にわけて評価した例である。これは、後方散乱電子回折(EBSD)により抽出した結晶粒界と、電界放出型電子線マイクロアナライザー(FE-EPMA)により測定したDyの分布を重ねることで実現した。

渦電流損失抑制のために重要な結晶粒界の原子レベルの構造と元素分布をCs補正STEMにより調べた結果、厚さ数nmの粒界層の結晶構造や元素分布が明らかになっている(図1(f))。また、ULV-SEM技術を駆使することで、ネオジウム磁石の磁区構造も観察可能とした(図1(b))⁸⁾。

3.4 パワーデバイス材料の解析

EV・FCV用に高出力で作動するパワーデバイス半導体材料として、現在主流のSiより高い耐圧があり高温特性などに優れるSiCが注目されている。素材としてのSiC表面品質を評価するためEBSD-Wilkinson法による歪の定量解析をおこなっている⁹⁾。また、例えばデバイス作製の製造プロセスでSiC/SiO₂界面に残留する微量なNの存在を、高感度EDX搭載のSTEMにより可視化している。

実装部品の開発では、使用時の温度変動などに対する耐久性の確保が重要である。SEMのなかで加熱・冷却可能な装置を用い、温度変化に対するデバイスの構造変化をとらえることに成功した。また、温度変化や引張・圧縮などによる、歪の変化および構造変化を可視化する技術を開発した。

3.5 車体軽量化のための異種材接合界面解析

自動車車体を軽量化するためにアルミニウムや炭素繊維強化プラスチック(CFRP)などの利用が進められている。これらを用いる際には異種材料を接合する必要がある。図5

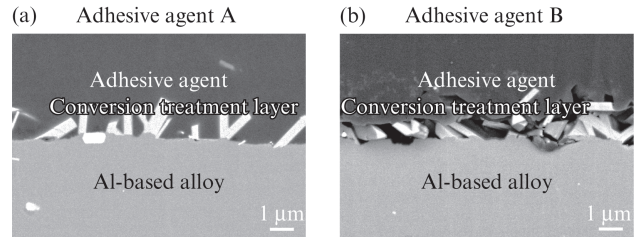


図5 Al合金/接着剤界面の断面SEM像

Fig. 5 ULV-SEM images for the cross sections of aluminum alloy/adhesive agent interfaces resulting high (a) and poor (b) adhesive strength

は、アルミニウム合金とCFRPを接着した部材の、合金と接着剤の界面をSEMで観察した例である。図5(a)と(b)では使用した接着剤が異なる。せん断強度が高い(a)は、せん断強度が劣る(b)よりアルミニウム合金表面に形成させた化成処理層(明るい突起構造部分)への接着剤の回り込みが良いことがわかる。この例のような界面形態の解析に加え、接合前の試料面の極表面状態分析およびSTEMによる界面のナノレベル解析により、接合強度を支配する因子の検討が可能である。

4. おわりに

EV・FCVの研究開発における高機能材料とその複合体の制御の重要性と、そのためにJFEテクノロジーが取り組んでいる物理解析技術について述べた。物理解析技術の適用事例をEV・FCVの重要開発要素ごとに紹介した。現在、材料や部材の特性をより直接的に議論できる情報を物理解析データから抽出する取組みを進めている。例えば、三次元構造解析結果からの特性予測や電子顕微鏡像変化からの歪分布定量化である。

ここでご紹介した当社の取組に対するご意見やニーズをお聞かせいただければ幸いです。高機能材料の開発や実用化に貢献すべく、難しいご要求にもチャレンジしたいと考えています。

参考文献

- 1) 分析・解析特集号. JFE技報. 2016, no. 37.
- 2) JFEテクノロジー. 二次電池分野における低露点および大気非暴露環境での分析・解析技術. JFE技報. 2016, no. 37, p. 85-86.
- 3) 大森滋和, 島内優, 池本祥. リチウムイオン電池次世代Si負極材料の微細構造解析. JFE技報. 2016, no. 37, p. 76-79.
- 4) 鉄鋼新聞 2018年11月8日掲載.
- 5) JFEテクノロジー. 硫化物系全固体電池の試作・評価. JFE技報. 2021, no. 47, p. 73-74.
- 6) Nakamura, T.; Sato, K.; Nagoshi, M. ULV-SEM-EDX analysis of fine precipitates in Cr-Mo steel using windowless silicon-drift detector. Journal of Surface Analysis. 2019, vol. 26, no. 2, p. 206-207.
- 7) 今温希, 島内優, 横石規子, 高橋真, 大森滋和, 小川雅裕, 櫻田委大. In-situ XAFSを用いたリチウムイオン二次電池用正極材料Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂の劣化挙動解析. 第57回電池討論会. 2016, 2A01.

- 8) 小田武秀, 佐藤馨, 北原保子, 櫻田委大. 二次電子像を用いた磁区コントラスト観察条件の最適化. 日本顕微鏡学会第73回学術講演会. 2017, P_I-15.
- 9) Tsukimoto, S.; Ise, T; Maruyama, G.; Hashimoto, S.; Sakurada, T.; Senzaki, J.; Kato, T; Jojima, K.; Okumura, H. Local Strain Distribution and Microstructure of Grinding-Induced Damage Layers in SiC Wafer. Journal of Electronic Materials. 2018, vol. 47, no. 11, p. 6722-6730.

〈問い合わせ先〉

JFE テクノリサーチ 営業本部 TEL: 0120-643-777
ナノ解析センター TEL: 044-322-6181
ホームページ: <https://www.jfe-tec.co.jp>