

有機材料及び蓄電材料の STXM 評価

辻 淳一, 八尋 惇平, 国須 正洋
株式会社東レリサーチセンター

走査型軟 X 線顕微鏡 (STXM) は、数十 nm の空間分解能を有する X 線透過像が得られ、各分析点での X 線吸収スペクトルによる局所での状態評価が可能である。日本では、近年、UVSOR および PF で運用が開始され、様々な分野での活用が進められている¹⁾。東レリサーチセンターでは、受託分析企業として、各種材料開発支援の立場から、STXM 分析が有益となる分野、材料の探索や分析技術開発を進めている。本発表では、①ポリマー材料(ABS 樹脂)および②リチウムイオン電池(LIB)正極材料への適用事例について紹介する。本発表の STXM 分析結果は、いずれも PF BL13A の STXM 装置にて取得している。

1. ポリマー材料(ABS 樹脂)

ポリマー材料は、その軽量性や強度、加工性に優れていることから、土木・建築や電子部品、医療、自動車産業など様々な分野で利用されている。その中でも、複数のポリマーを混合させるポリマーブレンド法は、それぞれの単一相とは異なる新規特性を発現させる方法として古くから知られている。その合成方法の違いにより、nm もしくは μm レベルでの海島構造や層状構造など、様々な空間分布を有する材料が得られ、特性を左右することが知られている。STXM は、ブレンドポリマーの空間分布や状態評価に適切な分析法と考えられる。

本発表では、様々な分野で広く使用されている ABS 樹脂の STXM 評価例を示す。図 1 では、ABS 樹脂初期品における C K 端, N K 端それぞれでの $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合に由来するピーク強度の分布を示している。分析の結果、C K 端, N K 端ともに、数十 nm ~ $1\mu\text{m}$ 程度の粒子を含むポリマー海島構造が確認され、海領域にアクリロニトリル由来の $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合成分が多く存在することが確認された。また、紫外線照射による耐久処理により、海部島部とも、初期品と比べ $\text{C}=\text{C}$ 成分の顕著な減少が確認された。

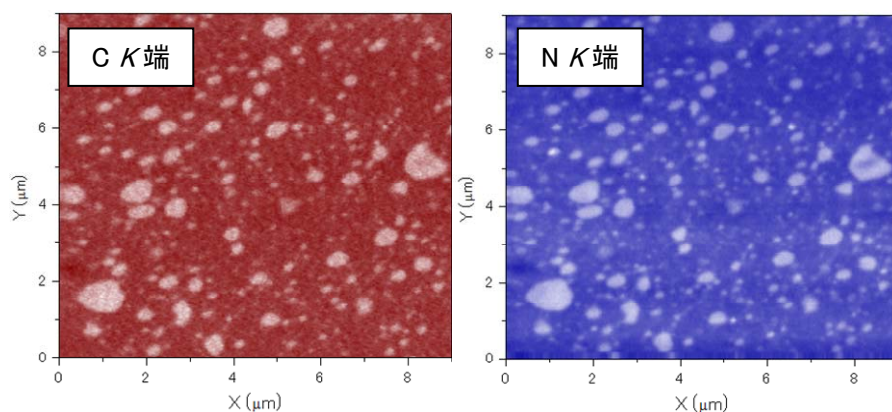


図 1 ABS 樹脂初期品の C K 端および N K 端 STXM 像 (各吸収スペクトルの $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合に由来する強度分布)

2. リチウムイオン電池(LIB)正極材料

LIB 正極材料は、エネルギーの有効活用の観点から、今後ますます重要となると考えられる。Li の移動を伴う充放電により、正極活物質に含まれる遷移金属元素の化学状態が変化するが、長期間の使用により、充放電による遷移金属の状態変化が十分に進行しない領域が増加することが報告されている²⁾。Ni-Co-Mn 系 LIB 正極活物質における、STEM-EDX や XAFS および STXM の分析結果から、長期間の充電試験により、 Ni^{2+} 主体の劣化成分が一部の活物質の表層などで生成することが確認された。

1) Y. Takeichi, et. al., Rev. Sci. Instrum. 87(2016) 013704.

2) T. Nonaka, et. al., Ceram. Int. 34(2008) 859.