

豊田中央研究所発表内容

口頭発表：9月7日(水) 14:10 - 14:50 兵庫県民会館 9階 けんみんホール

- TO-01 X線吸収分光によるNO_x吸蔵還元型(NSR)触媒の時空間解析
○加藤晃彦、長井康貴、岩崎正興、高木秀樹、田辺稔貴、堂前和彦、木下圭介¹⁾
1) トヨタ自動車
- TO-02 走査型3DXRD顕微鏡法の開発
○林雄二郎、妹尾与志木、吉田友幸

ポスター発表：9月8日(木) 11:30-12:30 / 13:30-14:30 兵庫県民会館 2階 大展示室

- T-01/P-66 X線吸収分光によるNO_x吸蔵還元型(NSR)触媒の時空間解析
○加藤晃彦、長井康貴、岩崎正興、高木秀樹、田辺稔貴、堂前和彦、木下圭介¹⁾
1) トヨタ自動車(株)
- T-02/P-51 走査型3DXRD顕微鏡法の開発
○林雄二郎、妹尾与志木、吉田友幸
- T-03/P-10 GISAXS法による垂直配向シリカナノピラーの解析
○山田 有理、原田 雅史、松永 拓郎、三浦 篤志
- T-04/P-40 回転・公転型スパイラルスリットを用いた2D-XRD測定による部品内部の局所ひずみ分布解析
○瀬戸山大吾、木村英彦、山口聡
- T-05/P-75 固体酸化物形燃料電池燃料極のin-situ XAFS解析
○藤田悟、香山智之、西村友作、小林哲郎、小林圭介¹⁾
1) (株)デンソー
- T-06/P-67 バイメタリック触媒のoperando 3次元原子分布解析
○西村友作、濱口豪、堂前和彦、加藤晃彦、野中敬正、山口聡、長井康貴

X 線吸収分光による NO_x 吸蔵還元型(NSR)触媒の時空間解析

(株)豊田中央研究所 加藤晃彦、長井康貴、岩崎正興、高木秀樹、田辺稔貴、堂前和彦
トヨタ自動車 木下圭介

はじめに: 自動車からの排ガスに含まれる窒素酸化物(NO_x)に対する規制は年々厳しくなっており、排ガス浄化触媒の更なる性能向上が求められている。NO_x を効率的に浄化する触媒として、発生した NO_x を一旦触媒に吸蔵し、その後還元剤により N₂ に無害化する NO_x 吸蔵還元型(NSR)触媒が研究されている。NSR 触媒は積分型反応器であり、NO_x をはじめとする各種のガス濃度が触媒の上流から下流にかけて常に変化し、触媒内の各点で生じる反応がそれぞれで異なることが予測される。そこで我々は、触媒の各点で XAFS 測定が可能な Operando セルを新規に開発し、高速 XAFS 測定との組み合わせにより、NSR 触媒の時空間解析を可能とした。今回は、吸蔵 NO_x 量を変化させた場合に触媒中の各部分の貴金属の還元がどのように変化するかを解析した。

実験: 試料は Rh(0.5 wt%)/Ba(11 wt%)/Al₂O₃ をペレット化したものを用いた。触媒長がおおよそ 8 mm になるようにキャピラリーに詰め、上流から 0.5(点 A), 2.8(点 B), 5.1(点 C), 7.5(点 D) mm の各点で XAFS 測定を行った。450 °C において NO_x を吸蔵させる Lean 雰囲気(NO 0.06 %, O₂ 7 % /He)と吸蔵した NO_x を還元する Rich 雰囲気(H₂ 3 % /He)を繰り返し、Rich 雰囲気に切り替えた際に Rh K-edge の XAFS スペクトルを 100 ms/spectrum で取得し、Rh の還元挙動を解析した。また、排出ガスは質量分析器により XAFS との同時測定を行った。

結果: NO_x を飽和吸蔵させた後の還元時における XAFS スペクトルから計算した各点の還元開始時間(t1), 及び還元終了時間(t2)を図 1(a)に示す。図 1(a)から A 点の還元終了後に B 点の還元が開始し、B 点の還元終了後に C 点の還元が開始しているように上流側から貴金属の還元が進行していることが分かる。加えて、貴金属の還元と吸蔵 NO_x の還元は並行して進み、H₂ 消費量は貴金属還元と比べ、吸蔵 NO_x 還元の方がはるかに多いため、貴金属の還元は吸蔵 NO_x の還元も反映していると推定される。したがって、貴金属だけでなく吸蔵 NO_x の還元も触媒上流から順に進行すると推測される。図 2, 3 には吸蔵 NO_x 量を飽和量に対しそれぞれ ~1/2, ~1/4 にまで減らした際の XAFS スペクトルから計算した各点の t1, t2 を示す。図 1(a) ~ (c) の比較から NO_x 飽和吸蔵の場合には、各点における t1, t2 の時間差はあまり変化しないが、吸蔵 NO_x 量を減らすにつれて、触媒の下流ほど t1 と t2 の時間差が小さくなり、貴金属の還元にかかる時間が短くなっていることが分かる。上述のように H₂ はほとんどが NO_x 還元消費されるため、貴金属の還元にかかる時間が短いことは、その測定点の吸蔵 NO_x 量が少ないことを反映していると推測される。したがって、NO_x の吸蔵は触媒の上流から順に進行していくと考えられ、Lean 雰囲気終了時での吸蔵 NO_x の分布は図 2(a) ~ (c) のように推定される。当日は、排出ガス分析も含めた NSR 触媒の時空間解析について報告する。

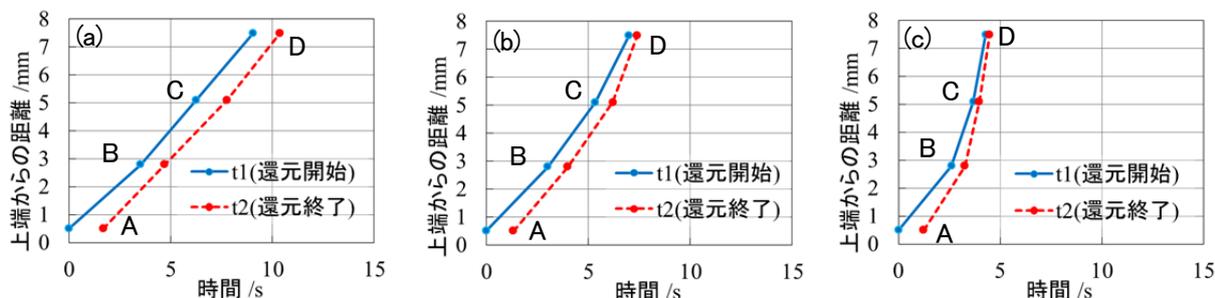


図 1. XAFS スペクトルから計算した各点の t1(還元開始), t2(還元終了)

(a)飽和 NO_x 吸蔵 (b)NO_x 吸蔵量が飽和量の~1/2 (c) NO_x 飽和量が飽和量の~1/4



図 2. Lean 雰囲気終了時において推定される吸蔵 NO_x 分布の模式図

(a)NO_x 吸蔵量が飽和 (b)NO_x 吸蔵量が飽和量の~1/2 (c) NO_x 吸蔵量が飽和量の~1/4

走査 3DXRD 顕微鏡法の開発

(株)豊田中央研究所 林雄二郎、妹尾与志木、吉田友幸

はじめに: 3次元 X線回折顕微鏡(3DXRD)法は高エネルギー放射光を使って多結晶金属試料内部の結晶方位とひずみの3次元非破壊マッピングを可能にした新しい手法である[1]。既に多結晶金属のすべり変形[2-3]や双晶変形[4-5]の解析、及び応力解析[6-7]などへの応用が報告されている。3DXRD法ではある結晶粒からの回折斑点が異なる粒からの回折斑点と2次元検出器上で重ならないようにする必要があり、実用鋼板の場合この条件を満たすのに困難を要する。この問題を解決するために我々は細い入射ビームを用いて、試料を走査し回折斑点を収集する走査型3DXRD法を提案した[8]。これまでに、 $20\mu\text{m}$ スリットビームを用いた粗大粒化純鉄の塑性変形その場観[9]、マイクロビーム化に向けた取り組み[10]について報告した。2015AB期ではマイクロビームを用いて冷間圧延鋼板の3次元方位マッピングを行った。

実験: 板厚1mmの冷間圧延鋼板(SPGC, JIS G 3141)as-received材をワイヤカットによりゲージ部幅1mmの引張試験片状に切り出した。EBSD評価によりSPGC材の平均粒径は $20\mu\text{m}$ 弱であった。これをSPring-8 BL33XUにおいて構築した50keVマイクロビームを使った走査型3DXRD装置[11]により3次元方位マッピングを行った。

結果: 測定時間約12時間で得られた結果を図に示す。隣接粒が3次的に判別できる様子が分かる。今後は塑性変形その場観察実験を行い、結晶塑性有限要素シミュレーションとの比較により実用軟鋼材の多結晶すべり変形解析を行う予定である。

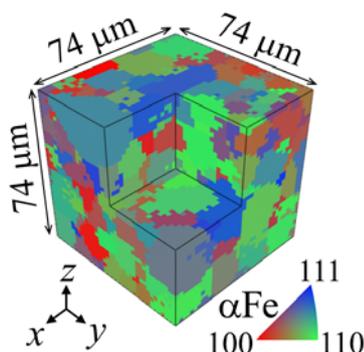


図. 走査型3DXRD法による冷間圧延鋼板内部の3次元非破壊結晶方位マップ。方位はz方向の逆極点図表示。ボックスサイズは $2^3\mu\text{m}$ 。

謝辞: K-Bミラー集光装置の導入にあたり(公財)高輝度光科学研究センターの大橋治彦博士及び湯本博勝博士に多大なるご協力を頂きました。ここに感謝を申し上げます。本研究はJSPS科研費JP22760571, JP26870932の助成を受けたものです。

参考文献:

- [1] H. F. Poulsen, J. Appl. Cryst. **45**, 1084 (2012).
- [2] S. F. Li et al., J. Appl. Cryst. **45**, 1098 (2012).
- [3] J. Oddershede et al., Acta Mater. **85**, 301 (2015).
- [4] L. Wang et al., Scripta Mater. **92**, 35 (2014).
- [5] H. Abdolvand et al., Acta Mater. **93**, 246 (2015).
- [6] J. Oddershede et al., J. Appl. Cryst. **43**, 539 (2010).
- [7] J. Oddershede et al., Acta Mater. **60**, 3570 (2012).
- [8] Y. Hayashi et al., J. Appl. Cryst. **48**, 1094 (2015).
- [9] 林雄二郎, 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), 2013年9月, 神戸。
- [10] 林雄二郎ら, 第6回豊田ビームライン研究発表会(第12回SPring-8産業利用報告会), T-02, 2015年9月, 川崎。
- [11] Y. Hayashi et al., AIP Conf. Proc. **1741**, 050024 (2016).

回転・公転型スパイラルスリットを用いた 2D-XRD 測定による部品内部の局所ひずみ分布解析

(株)豊田中央研究所 ○瀬戸山大吾, 木村英彦, 山口聡

目的: 自動車には様々な構造材料や電子材料が使用されている。一般にこれらの材料による部品ではその製造過程において残留応力が発生し、部品の使用時にさらに外力等で応力が付加される。故に放射光 X 線による内部局所応力測定は有用な信頼性評価手法である。ゲージ体積が狭小な場合、回折像が斑点状となるため 2 次元検出器が有効である。その上、測定部を絞るその位置情報を得るためには特殊スリットが必要となる[1]。これまでに、2 次元回折像から応力ひずみの内部分布を得るため、2 次元検出器用スリットを開発してこのスリットによる評価手法を考案し[2]、基礎的実験を行った[3]。実際の部品の強度評価では、応力測定精度の向上等のために広い回折角範囲の測定が望まれる。本報告では、高回折角まで公転する回転スリットにより自動車用パワーデバイスの接合部評価のための基礎検討を行った。

実験: 測定試料は単結晶シリコンが鉛フリーはんだで電極に接合されたパワーデバイス部品であり、この内部の接合層である鉛フリーはんだの主成分である β Sn の回折を測定した。単色放射光 X 線(29 keV)と 2 次元検出器用回転スリットの焦点位置を一致させ、デバイス内の鉛フリーはんだ層を焦点位置に配置した。 β Sn の回折 X 線は、回転スリットを通して後方の 2 次元検出器で測定した。回転スリットの位置を、焦点位置を中心に巡回移動させれば、より高い回折角まで測定できる。本実験では焦点位置を中心におよそ 5 deg ずつ回転スリットと 2 次元検出器を巡回移動させて 7 枚の回折像を取得した。なお入射光寸法と回転スリット幅ははんだ層の厚さに合わせ、露光時間は 5 sec とした。検出器には Dectris 社製の 2 次元検出器 PILATUS300K を用いた。

結果: 取得した回折像を角度空間へ写像し、7 枚を合成した結果を図に示す。本方法により、デバイス内部の β Sn の回折のみを約 30 deg の広い範囲にわたって測定することができた。既往のスリットでは、スリット直径や検出器寸法以下の狭い回折角範囲しか測定できなかったのも、技術的に大きな進歩といえる。特に、パワーデバイスでは多種の材料の回折を計測する必要があるため、本手法は応力ひずみや損傷程度の評価に有効と言える。

[1] 鈴木, 菖蒲ら, 保全学, Vol. 11, No.2, pp. 99-106 (2012)

[2] 特願 2014-3770.

[3] D. Setoyama, H. Kimura, S. Yamaguchi and Y. Hirose, Proceedings of MECASENS8, p.4 (2015)

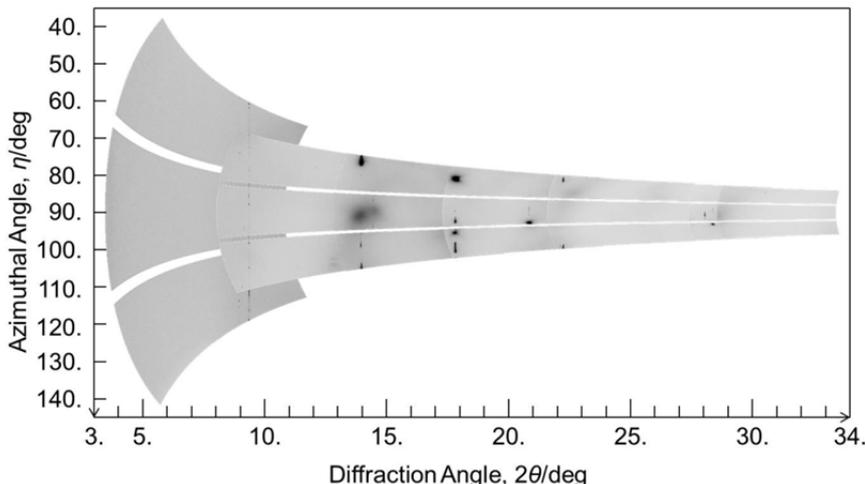


Fig. Merged 2-dimensional diffraction images of beta-tin in power device.

GISAXS 法による垂直配向シリカナノピラーの解析

(株)豊田中央研究所 山田 有理、原田 雅史、松永 拓郎、三浦 篤志

緒言: ナノ材料は、分子、バルクと異なる、特異的なサイズ効果を示すため、様々な分野での応用が期待されている。更に、配向性や組成を制御することで、飛躍的な特性向上の可能性もあり、ナノスケールでの配向制御技術が注目されている。2種類以上の高分子が共有結合により連結したブロック共重合体は、各ポリマーは非相溶でも、マクロ的には乖離せず、分子レベルのナノスケールで相分離(マイクロ相分離)するため、パターンング等ナノテクノロジー分野への応用が期待されている。特に、PS-*b*-PDMS (poly(styrene)-*block*-poly(dimethylsiloxane))は、両ポリマー成分の相互作用パラメータ (χ) が大きく、10 nm 以下のシングルナノ領域の周期構造を形成する結果が報告されているが、規則配向挙動は十分に検討されていない。そこで PS-*b*-PDMS の垂直配向化の過程で、スピンキャスト溶媒の溶解度パラメータが配向性に与える影響を、微小角入射小角 X 線散乱(GISAXS)を測定することで調べた。

実験: PS-*b*-PDMS を THF、シクロヘキサンに溶解させ、シリコン基板上へのスピコートにより薄膜を作製し、クロホルムの飽和蒸気でアニールすることで、PS マトリクス中に PDMS が規則配位する構造を得た。RIE (Reactive Ion Etching) により、表面 PDMS を酸化することでシリカナノピラーを作製した。SEM での構造解析に加え、微小角入射小角 X 線散乱(GISAXS)測定で、ポリマーの自己組織化に伴うマイクロ相分離構造の経時変化を観察した。測定は、BL33XU の小角/広角散乱システムを用い、エネルギー15 keV でサンプル表面に対して 0.1° の斜入射条件で入射した X 線を、カメラ長 4500 mm の二次元検出器で検出し、その散乱パターンを解析した。

結果: ポリマーのメジャー成分である PS に対する溶媒の選択制が、膜構造の配向性に大きく影響することがわかった。PS に選択的な THF からのスピンキャスト膜では、キャスト直後にリング状の GISAXS パターンが観察されるが、90 分アニールすることで、明瞭なストリーク状パターンが得られ、高度に配向した垂直ピラー構造の形成が示唆された。SEM の観察から、膜全体で均一な配向構造が形成されていることを確認した。一方、両成分にニュートラルなシクロヘキサンにポリマーを溶解した場合、キャスト直後から三次元網目状のマイクロ相分離構造が観察され、アニール時間に伴い、垂直ピラー領域は増加するが、配向性は大きく向上しないことが、SEM 及び GISAXS パターンからわかった (Figure 1)。

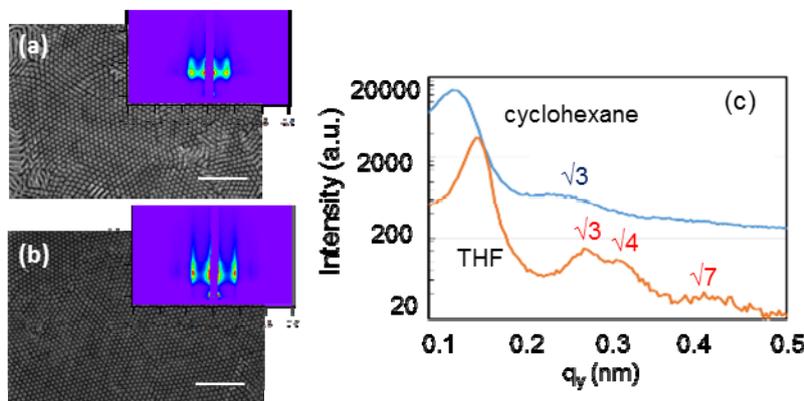


Figure 1. Characterization of the PS-*b*-PDMS films annealed for 90 min. (a) (b) Time-resolved morphological change of SEM and GISAXS patterns for (a) cyclohexane, and (b) THF (scale bars: 500 nm). (c) One-dimensional profiles.

固体酸化物形燃料電池燃料極の in-situ XAFS 解析

(株)豊田中央研究所 香山智之、西村友作、小林哲郎、○藤田悟
(株)デンソー 小林圭介

はじめに: 固体酸化物形燃料電池(SOFC)におけるは燃料極は Ni-YSZ が広く使用されている。通常運転における Ni は還元状態(金属状態)であるが、高出力密度運転時では酸化状態になる可能性がある。さらに、Ni が酸化還元を繰り返すと凝集し、電極が劣化することが知られているため、実作動条件における Ni の酸化還元挙動を把握することは重要である。そこで、発電時における Ni 価数状態を直接観察することを目的として in situ 蛍光 XAFS セルを独自に開発し、燃料極の酸化状態を測定した。

実験

[XAFS セル] 燃料極に X 線を 45° 入射し、蛍光 XAFS 法により 700°C 下で Ni 価数状態を測定することが可能な 2 室式 XAFS セル (図1)を使用した。

[試料] 燃料極支持型 SOFC セル*を使用した。電解質近傍の燃料極中の Ni の価数状態変化を観察するために、燃料極支持体に切り込みを設け、電解質近傍の燃料極反応層を露出させた。切り込み端部に Pt ペーストを塗布し、X 線を反応層露出部に照射する為の位置合わせのマーカースとした。

*LSCF(空気極)/GDC(反応防止層)/YSZ(電解質)/Ni-YSZ(燃料極)

[実験条件] 温度: 700°C. ガス組成: 4%H₂-3%H₂O-N₂(燃料極), 大気雰囲気(空気極). 発電状態: OCV~セル電圧 0.1V.

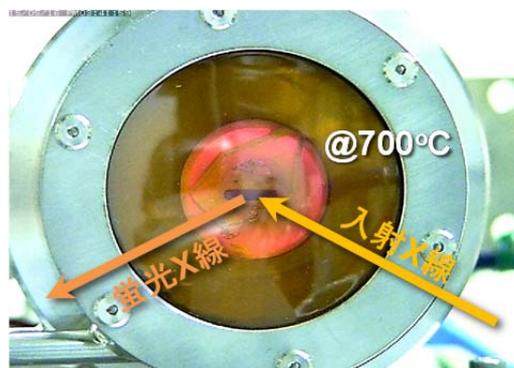


図1 in situ 蛍光 XAFS セル

結果: 図2はセル電圧と燃料極の Ni/NiO 比との関係を示す。各電圧で測定した Ni K 吸収端 XANES スペクトルを、同条件で測定した Ni および NiO の XANES スペクトルを用いて線形最小二乗フィッティングし、Ni/NiO 比を求めた。セル電圧 0.6V 以上では Ni(金属)状態を示しているが、0.5V 以下では Ni の一部が酸化されることが分かった。この電圧は、0.733V(Ni/NiO 標準酸化還元電位)に IR 損が加味された電圧 (0.55V) とほぼ一致した。また、インピーダンス解析より、低電圧下では高周波数領域における抵抗(オーム的な成分)が増大しており、Ni が酸化されたことを示唆していた。

以上より、発電時の燃料極における Ni 酸化状態の電位依存性を直接観察することに成功した。

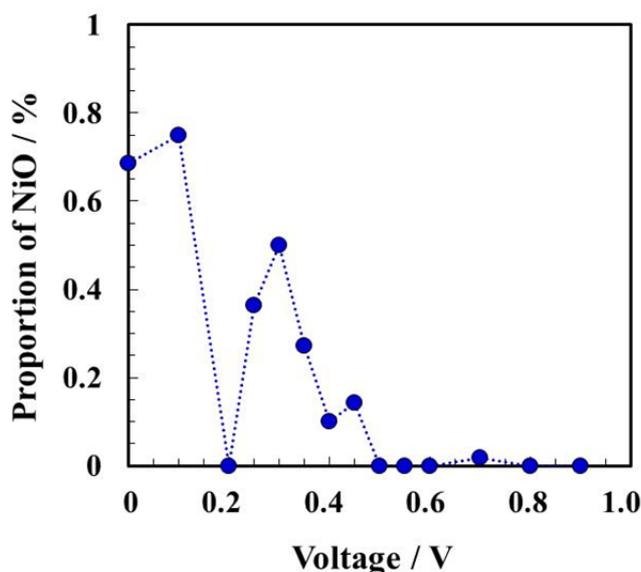


図2 Ni/NiO 比率とセル電圧の関係

バイメタリック触媒の *operando* 3次元原子分布解析

(株)豊田中央研究所 西村友作、濱口豪、堂前和彦、加藤晃彦、野中敬正、山口聡、長井康貴

はじめに: バイメタリックナノ微粒子(BNP)は排ガス浄化触媒、燃料電池用電極触媒等としての応用が期待されている。これまでに EXAFS 解析結果に基づいて BNP の 3 次元原子分布を評価する手法を開発した[1]。同手法を *operando* XAFS 分析に適用し、3 次元原子分布と触媒特性との関係を調べた。

実験: 測定には Pd/Pt 比 1.06 の単分散 PdPt ナノ微粒子(Pd コア Pt シェル構造[以下, Pd@Pt と略記]を意図して合成したものを)を γ -Al₂O₃ 微粒子上に担持したものをを用いた。XAFS 測定は Pt L₃ 吸収端および Pd K 吸収端において透過法で行った。*Operando* XAFS 測定は 0.1% C₃H₆-0.45% O₂-He 気流中、200–600°C の温度域で実施した。データ処理・解析には REX2000, ATHENA, ARTEMIS, FEFF9.05 を用いた。

結果: Pd@Pt を維持する温度域を調べるべく、上記雰囲気中で昇温中に *operando* XAFS 測定を行った所、500°C未満で Pd@Pt を維持し、600°Cで固相を維持した状態での原子混合が促進され Pd-Pt 合金構造となることがわかった[2]。図 1 に 600°C加熱前後の PdPt ナノ微粒子に対して EXAFS 解析に基づき 3 次元原子分布を評価した結果(Pt 存在確率の動径分布)を示す。加熱前は Pd@Pt、加熱後は Pd-Pt 合金構造であることがわかる。この知見を踏まえ、Pd@Pt、Pd-Pt 合金構造の 200°Cにおける C₃H₆酸化活性を比較した(図2)。その結果、Pd-Pt 合金構造よりも Pd@Pt の方が C₃H₆転化率が高いことがわかった。

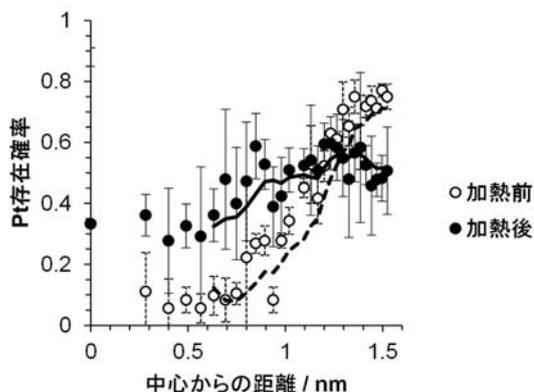


図 1. 600°C加熱前後の Pt 存在確率の動径分布。

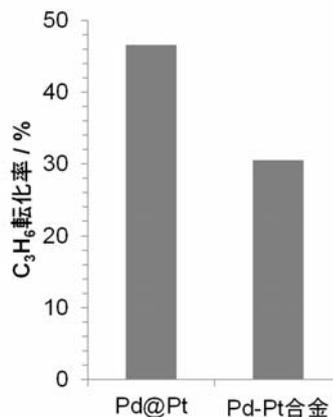


図 2. 200°Cでの C₃H₆転化率の比較。

謝辞: 本研究は JSPS 科研費 若手研究(B)(課題番号 26810127)の助成を受けて実施された。

参考文献

[1] Y. F. Nishimura *et al.*, 16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (2015); 西村ら, 第 12 回 SPring-8 産業利用報告会 (2015); 西村ら, 日本化学会第 96 春季年会 (2016).

[2] Y. F. Nishimura *et al.*, *J. Phys.* **712**, 012067 (2016).