第15回 SPring-8 産業利用報告会 第9回 豊田ビームライン研究発表会

豊田中央研究所発表予稿集

日時

口頭発表 : 2018 年 9月 6日 (木) 14:10 - 14:50 ポスター発表 : 2018 年 9月 7日 (金) 11:10-12:10 / 13:10-14:10

場 所

口頭発表:兵庫県民会館 9階 けんみんホール ポスター発表:兵庫県民会館 11 階 パルテホール (兵庫県神戸市中央区下山手通 4-16-3)

豊田中央研究所発表内容

口頭発表: 9月6日(木) 14:10-14:50 兵庫県民会館 9階 けんみんホール

- TO-1 X線ラマン散乱分光によるLiイオン電池黒鉛負極のその場状態解析 〇野中敬正、川浦宏之、牧村嘉也、西村友作、堂前和彦
- TO-2 放射光イメージングによるナノ流体流動状態のその場観察 〇橋本俊輔、原田雅史、樋口雄紀、松永拓郎
- ポスター発表: 9月7日(金) 11:10-12:10 / 13:10-14:10 兵庫県民会館 11 階 パルテホール
- P66/T-01 排ガス浄化用触媒の *in-situ* ハイスループット XAFS 解析
 〇岩崎正興、高木秀樹、田辺稔貴、堂前和彦、井部将也¹⁾
 1) トヨタ自動車株)
- P30/T-02 走査型 3DXRD 法による冷間圧延鋼板の大視野非破壊結晶方位マッピング 〇林 雄二郎、吉田 友幸
- P35/T-03 導電性高分子(PEDOT:PSS)の構造に電流が及ぼす影響
 ○原田雅史、中村浩、平野明良¹、井上慎介¹
 1)アイシン精機(株)
- P36/T-04
 PPS 部品の放射光回折によるひずみ評価

 ○瀬戸山大吾,木村英彦,小島由梨,上山道明
- P59/T-05 固体酸化物形燃料電池の電極解析 ○藤田悟、松尾秀仁、野崎洋、林雄二郎、人見卓磨¹⁾、小林圭介¹⁾ 1)(株) デンソー
- P60/T-06 酸化物イオン伝導体ライブラリ膜の作製と高速評価法の開発 ○松原賢東、田島伸、岸田佳大、鈴村彰敏、間広文、吉川信明
- P15/T-07 豊田ビームラインにおけるナノCTシステムの構築
 ○山口聡、瀬戸山大吾、木村英彦、林雄二郎、加藤悟、加藤晃彦、長井康貴、 上杉健太朗¹¹、竹内晃久¹¹
 1)(公財)高輝度光科学研究センター
- P70/T-08 Ni 添加β-FeOOH 電気化学触媒の XAFS 解析○野中敬正、鈴木登美子、森川健志

TO-1

2017A7008, 2017B7008

BL33XU

X線ラマン散乱分光によるLiイオン電池黒鉛負極のその場状態解析

(株)豊田中央研究所 野中敬正、川浦宏之、牧村嘉也、西村友作、堂前和彦

<u>背景・目的:</u> X線非弾性散乱測定のひとつである X線ラマン散乱法(X-ray Raman Scattering: XRS) は、入射 X線のエ ネルギーの一部を測定元素の吸収端励起に用いることにより、透過能の高い硬 X線をプローブとして軟X線 XAFS と 同等のスペクトルを得ることができる手法である。本手法の適用により、軟 X線 XAFS では困難である軽元素の非破 壊・その場状態解析が可能となる。本研究では、XRS 法の Li イオン電池への適用を目指す一環として、充放電可能な セルを用いた黒鉛負極のその場 XRS 測定を試み、放電に伴う黒鉛負極の状態変化を検知できるか否かについて調 査した。

<u>実験:</u> その場 XRS 測定用に作製した AIラミネートセルを用いて、放電過程における3つのセル電位(0.005 V、0.12 V、 2V) (図1)において黒鉛負極のCK吸収端 XRS 測定を実施した。XRS 測定条件は以下の通りである。分光結晶:球面 湾曲型 Si(660)結晶、分光 X 線エネルギー:9793eV、散乱角:40度、ビームサイズ:0.024(縦)×3.0(横) mm。 XRS と同時 測定可能である X 線回折(XRD)により、各セル電位における黒鉛負極の状態(結晶相)を確認した。また、放電に伴う スペクトル変化の解釈の一助とすべく、計算コード FDMNES [1]によるスペクトルシミュレーションを実施した。

結果: XRDの結果より、各セル電位において、黒鉛負極はそれぞれLiC。、LiC」および黒鉛の単相として存在していることがわかった(図1)。これらの電位において測定したCK吸収端XRSスペクトルを図2に示す。セルの放電に伴い2つの系統的な変化(π+ピーク強度の増大、σ+遷移の立ち上がり位置の高エネルギー側へのシフト)が観測された。これらの変化は、Li 脱離に伴う炭素原子近傍の電子密度変化に起因すると考えられており2、今回実施したスペクトルシミュレーションの結果とも傾向が一致していた。以上の結果から、その場XRS測定により、放電に伴う黒鉛負極の状態変化を検知可能であると結論づけた。



図 2 その場 XRS 測定セルの C K 吸収端 XRS スペクトル

謝辞: X 線ラマン散乱測定手法に関して、数多くのご指導、ご助言を賜りました日本女子大学 林久史教授に深く感謝 の意を表します。

参考文献: [1] Y. Joly, et al., Phys. Rev. B 63, 125120 (2001). [2] J. T. Titantah, et al., Carbon 47, 2501 (2009).

TO-2

2017A7033, 2017B7033 BL33XU

放射光イメージングによるナノ流体流動状態のその場観察

(株)豊田中央研究所 橋本俊輔、原田雅史、樋口雄紀、松永拓郎

<u>はじめに</u>: 新規な熱輸送材料として、固液混相流媒体が注目されている。数十~数百 nm の直径を有するナノ粒子を 分散させたナノ流体において、壁面熱伝達の向上が報告されているが、メカニズムについては未解明である。我々 は、ナノ流体の流動時に粒子が流路中心部へ局在化し、流路壁面近傍の粒子濃度が希薄になることが要因の一つで あると考えている。そこで、本研究では、ナノ流体が流動する流路断面を放射光イメージングによりその場観察する ことで、粒子濃度分布を定量的に評価することを目的としている。本発表では、SiO₂粒子(粒子径 d: 300, 1000 nm)を 50 wt%のエチレングリコール(EG)水溶液に分散させたナノ流体に対して、流路壁面近傍における粒子濃度分布の有無お よびそれらに対する粒子径の影響ついて報告する。

実験: 主な実験条件を以下に示す。また、測定試料の濃度を表1に示す。

X 線エネルギー:約12.0 keV 分光器:D-mono(標準分光器)スリットサイズ:1.2 mm(垂直)×1.5 mm(水平) カメラレンズ倍率:10 倍 視野:1.33×1.33 mm(0.65 μm/pixel) 露光時間:100 ms 積算回数:100 回/1 視野 矩形流路断面(エポキシ樹脂製可視化セル):6×6 mm 測定温度:29,80 °C 平均流速 u:0~2 m/s

<u>結果:</u> 同等の屈折率条件において、

+EG水溶液Ref物質とナノ流体の 壁面近傍における吸光度分布を比較・検 討した結果を図 1 に示す。図 1(a)では、

流路下部にある目盛の下端を基準点(ゼロ位置)とすると、流路下端は約70 μmの位置となる。ただし、実際には、流路壁面の加工むらや樹脂材の疎密により、0~70 μm の範囲にも吸光度の勾配や凹凸が生じている。したがって、 壁面がある程度の幅を持っていることが想定されるため、ここでは壁面は平均位置と定義する。一方、図 1(b)では、 既述の流路下端壁面をゼロ位置とする。また、図 1(b)の縦軸は、図 1(a)における Ref 物質とナノ流体の吸光度の差分 を表す。すなわち、粒子濃度が均一であれば、吸光度の差分はゼロとなる。これらの図より、均一な食塩+EG 水溶 液の吸光度と比較して、ナノ流体では壁面から約30 μm程度の範囲で吸光度の低下が観察された。すなわち、壁面 近傍において、ナノ粒子の濃度分布が生じ、濃度が希薄になっていることが分かった。壁面近傍における粒子の存 在割合が減少すると、速度勾配がより急峻になるため、境界層が薄層化し、熱伝達が向上していると推察される。た



図1 流路下端近傍のX線吸光度(29°C); (a) Ref物質との比較 (b) Ref物質との差分(壁面をゼロ位置とする)

表1 測定試料組成の詳細※各粒子径ともに、7 wt% 食塩

試料	溶媒	SiO ₂ [wt%]	食塩[wt%]
ナノ流体	EG 水溶液(50 wt%)	7*	
Ref 物質	EG 水溶液(50 wt%)		7

P66/T-01

2017A7001, 2017B7001 BL33XU

排ガス浄化用触媒のin-situ ハイスループット XAFS 解析

(株)豊田中央研究所 岩崎正興、高木秀樹、田辺稔貴、堂前和彦

トヨタ自動車(株) 井部将也

<u>はじめに</u>: 触媒研究において、機械学習やインフォマティクスを活用した新たな研究プロセスが注目されている。そのデータ源の1つとして、反応作動下(m-situ)での触媒状態を記述する XAFS スペクトルが有用であるが、ビックデータ取得のためには、複数の触媒試料を同時に評価するハイスループット(High Throughput; HT)測定法の確立が望まれる。そこで本研究では、加熱条件下で任意のガスを流通可能な触媒反応セルに、複数の触媒を充填した試料ホルダーを設置し、集光したX線を用いて試料を高速スキャンするin-situ HT XAFS測定を試みた(図a)。

<u>実験:</u> 各種担体(A₂O₃, TiO₂, CeO₂, ZrO₂)にPdを担持(05~5w%)した触媒粉末を、19個の貫通孔(*φ*1 mm)がある試 料ホルダー(図b)に所定量充填した。PdK 吸収端の透過XANES 測定は SPring-8 BL33XU 豊田ビームライン)にて行った。単 色化したX線を集光(04 x 0.4 mm)させることで、1つの触媒試料のみを測定し、高速スペクトル測定と迅速なセル移動(XZス テージ使用)を組み合わせることで、短時間に複数試料のXANESスペクトルを取得した。触媒は、500°Cで酸化処理(10% O₂/He)した後、1% CO/He流通下で50°Cから500°Cまで昇温し(3°C/min)、10°C毎に全ての触媒の XAFS スペクトルを 測定した。

<u>結果</u>: 図c は 3wt% Pd/TiO₂の昇温時の Pd K-edge XANES スペクトルであり、温度の上昇に伴う PdO から Pd への還 元を観測した。図dは、3wt% Pd担持触媒の吸収端近傍の第1ピーク強度の温度変化であり(50°Cのプロットは昇温還元前 の 10% O₂下の測定点)、担体による PdO の還元性の違いを確認した。尚、触媒充填位置による影響はわずかであり、高い 再現性が得られることも確認した。本手法は、従来の測定法に比べておよそ 7.6 倍の時間短縮(効率向上)が見積もられ た。以上より、本手法は複数の触媒の酸化状態をハイスループットスクリーニングでき、その有効性を確認した。今後は、X 線カメラを用いた2次元XAFS 測定を活用した HT XAFS 解析法の構築を予定する。



図. a) HT 用 in-situ XAFS 実験のセットアップ概略図、b) 19 個の触媒が充填可能な試料ホルダー、c) 1% CO 下で昇温還 元した時の Pd K-edge XANES スペクトル、d) 担体の異なる Pd 触媒の吸収端近傍の第1ピーク強度と温度との関係 P30/T-02

2017A7002, 2017B7002 BL33XU

走査型 3DXRD 法による冷間圧延鋼板の

大視野非破壊結晶方位マッピング

[北辺01:: 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金属材料内部における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]。多結晶金属内部におけるすべり変形[2]や双晶変形[3]の解析、 き裂先端の第2種応力評価[4]などの応用例が既に報告されており、金属材料の新しい非破壊評価方法として期待され 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、実用金属材料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(株)豊田中央研究所は走 査型 3DXRD 法を開発した[5-6]。この方法を使って冷間圧延鋼板の非破壊結晶方位マッピングに初めて成功した[7]。従 来の3DXRD法と比較して取り扱える結晶粒数の上限が大きく向上することを実証するため、本研究では、走査型3DXRD 法 による大視野の結晶方位マッピング実験を行った。

実験: 冷間圧延鋼板(SPCC, JIS G3141) 板厚1mmの商用流通受入材をワイヤカットにより幅1mmに切り出し、1×1mmの 角棒状の試料を用意した。測定では試料を回転(ω)と並進(X)の2軸走査を行いながら連続的に回折画像を記録した。測定 条件は ω ステップ 0.3°、 ω 範囲 0~180°、X ステップ 1 μ m、X 範囲±340 μ m、露光時間 37.5ms/枚、測定時間9.3hoursとし た。この4×10°枚の回折画像を使って走査型3DXRD法による結晶方位マップの再構成[5]を行った。

結果: 得られた非破壊方位マップを図に示す。1×1mm断面内における視野φ680μmの中に約1,000個の結晶粒が含まれる方位マップが得られた。これは従来の3DXRD法では明らかに適用困難な試料であり、産業利用実用化へ向けて大きく前進したと言える。



図. 冷間圧延鋼板 SPCC 材内部の大視野非破壊結晶方位マップ.

<u>謝辞:</u> 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。

<u>参考文献:</u> [1] H. F. Poulsen, J. Appl. Cryst. 45, 1084 (2012). [2] J. Oddershede et al., Acta Mater. 85, 301 (2015). [3] L Wang et al., Scripta Mater. 92, 35 (2014). [4] J. Oddershede et al., Acta Mater. 60, 3570 (2012). [5] Y. Hayashi et al., J. Appl. Cryst. 48, 1094 (2015). [6] Y. Hayashi et al., AIP Conf. Proc. 1741, 050024 (2016). [7] Y. Hayashi et al., Mater. Sci. Forum 905, 157 (2017).

P35/T-03

2017A7003

BL33XU

導電性高分子(PEDOT:PSS)の構造に電流が及ぼす影響

(株)豊田中央研究所原田雅史、中村浩 アイシン精機(株)平野明良、井上慎介

<u>はじめに</u>: PEDOT:PSSはポリ(4-スチレンスルホン酸)をドープしたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)で、優れた安定性と適当な光透過性をもつ実用的な導電性高分子である。PEDOTとPSSは静電的な引力で結合してポリイオンコンプレックスを形成し、ポリイオンコンプレックスは凝集してナノスケールの階層構造を形成する¹⁾。PEDOT:PSSを構成するPSSは親水性が高いので環境の湿度に応じて吸放湿し、水が含まれると階層構造に影響を及ぼすと考えられる。一方、水を含んだ状態で PEDOT:PSS に電流を流すと放湿することが知られているがメカニズムは明らかでない。そこで、小角 X 線散乱法(SAXS)により、電流が PEDOT:PSS の構造に及ぼす影響を観察する。

<u>実験:</u> 試料は PEDOT:PSS の水溶液を不織布に塗工して乾燥させた膜である。所定の湿度に保持したケースに 900 秒保持したのち、電流の ON と OFF を 10 回繰り返した。ON の時間は 60 秒、OFF の時間は 120 秒に設定した。 SAXS の測定は、15keV のエネルギーをもつ X 線で実施した。検出器に PILATUS300K を用いて、カメラ長を 4.5m に した。測定時間は 1 スペクトルあたり 5 秒とした。

<u>結果:</u> 図1に不織布に塗工した PEDOT: PSS の SAXS スペクトルを示す。各時刻のスペクトルを奥行き方向にず らし、強度の等しい点を同じ濃さで表示した。スペクトルの形は時刻によって大きく変化しなかったが、小角領域の強 度に着目すると 10 個の周期構造が観測された。これは電流の ON と OFF の回数と一致する。

周期性について考察するため、q=0.1nm⁻¹における SAXS 強度の時間に対するプロットを図2に示す。強度は、各周 期において、はじめの 60 秒で減少した後、120 秒かけて増加することが明らかとなった。900 秒保持した状態に対し、 電流を流すと SAXS 強度が小さい構造に変化し、電流を切ると、SAXS 強度が回復して元の構造に戻ろうとしている。 このことから、電流が水を含む PEDOT:PSS の階層構造に影響を及ぼすことが明らかとなった。





図 1 PEDOT: PSS に流した電流の ON と OFF による SAXS スペクトルの経時変化。 図2 q=0.1nm⁻¹における SAXS 強度の周期的 な増減。

1) 応用物理 83 巻 10 号(2014)834.

P37/T-04

2017A7012, 2017B7012 BL33XU

PPS 部品の放射光回折によるひずみ評価

(株)豊田中央研究所 瀬戸山大吾, 木村英彦, 小島由梨, 上山道明

概要: PPS (Polyphenylenesulfide) は熱可塑性樹脂の一つであり, 代表的な構造用樹脂材料として単独であるいは炭 素繊維等とともに複合材料として用いられる. PPS は結晶性の樹脂で, 成形温度によって結晶性を制御できる (高温 ほど結晶性が高い). したがって, 成形温度の異なる PPS の応力ひずみ評価技術の確立は, 非結晶性から結晶性ま での包括的な強度特性の理解の一助になると期待される. そこで引張負荷中の PPS 弾性応力およびひずみを X 線 回折法により評価し考察した.

<u>実験:</u> 異なる成形温度(30°C,140°C)で平板引張試験片を作製し, 引張負荷を受けた試験片平行部を X 線回折計測した. より多くの回折面を得るため, 2次元検出器を試料回りに旋回移動させて2*8 =*4.0~62 degの範囲での計測を実施した. X 線波長は 0.04275 nm (29 keV) とした.

<u>結果:</u>図1に140℃成形 PPSの引張変形による回折プロファイルの変化を,図2に回折角のシフト量から格子ひずみを求めた結果をそれぞれ示す.これらの結果から,PPS 中の結晶相部分に由来する回折ピークを利用した応力ひずみ計測が可能な事を確認した.また,成形温度により図2の勾配が異なることから,いわゆる応力定数が成形温度に依存する結果となった. 応力定数を取得しておくことで、2次元検出器の数秒の露光で取得した回折環像から sin² Ψ法で応力をオペランド計測できる目途が得られた.

本実験では図 1 の範囲外を含めて最大 18 本の回折ピークを計測した. その結果, ピークシフトのひずみ感受性に 違いが見られた. この違いは PPS の結晶構造に起因する弾性異方性と相関があることが見出された.





図2140℃成形 PPS の格子ひずみ

P59/T-05

2017A7024, 2017B7024 BL33XU

固体酸化物形燃料電池の電極解析

(株)豊田中央研究所 藤田悟、松尾秀仁、野崎洋、林雄二郎

(株)デンソー 人見卓磨、小林圭介

<u>はじめに</u>

固体酸化物形燃料電池(SOFC)はセラミックスから構成される燃料電池であり、700°C以上の高温作動で高効率発 電を実現している。SOFCは発電効率が高いだけでなく、高温排熱を回収できるため、コージェネレーションシステム として構築が可能となり、その結果として、燃料効率をさらに向上させることができる。また、SOFCは燃料として、水 素だけでなく、メタン、他のハイドロカーボンや一酸化炭素も使用できるため、車両に搭載される補助電源から定置型 発電まで、幅広い範囲の発電装置として使用可能である。しかし、SOFC普及に向けて、低コスト化、高耐久性および 信頼性を担保するためのSOFCセルの開発は重要であり、特に電極材およびその構造を最適化することが必須で ある。本発表では、空間分解能の高いX線マイクロビーム法によって、電池耐久試験前後における空気極材のミクロ ンレベルでの膜厚方向の構造変化を調べた。

<u>実験</u>

・試料 燃料極支持型 SOFC コインセルを厚み方向に切断し、さらに断面を鏡面研磨し観察面とした。 電極構成(図1):空気極(LSCF)/中間層(GDC)/電解質(YSZ)/燃料極(Ni-YSZ サーメット)

LSCF:(La,Sr)(Co,Fe)O₃、GDC:(Gd,Ce)O₂、YSZ:Y 安定化 ZrO₂ • <u>測定条件</u> 豊田ビームライン(BL33XU)において、Si311 分光 結晶で単色化した 50 keV(波長 0.2478Å)の X 線を、K-B ミラー で縦1 μ m×横1 μ mに集光し、試料に 1.5°の入射角で照 射した。試料から回折される X 線を試料から約 500 mm 離れた 位置に設置した二次元検出器(Pilatus-300K)で計測した。 さらに試料空気極膜厚方向へ 1 μ m ステップで動かし、各点で 150 秒間 X 線回折測定した。

<u>結果</u>

図2は耐久試験前後の空気極層厚み方向における LSCFの格子定数変化を示す。耐久試験後(3000h) のLSCFの格子定数は、耐久試験前と比較して増加 していることが確認できた。この結果は、LSCF中の Sr 欠損によるものと推測され、電極の膜厚方向に おけるミクロンレベルでの空気極劣化現象を可視化 することができた。







2017A7030, 2017B7030 BL33XU

酸化物イオン伝導体ライブラリ膜の作製と高速評価法の開発

㈱豊田中央研究所 松原賢東、田島伸、岸田佳大、鈴村彰敏、間広文、吉川信明

1. はじめに: 近年、マテリアルインフォマティクス(MI)による新規材料探索が盛んに行われてきている。一般的 に、MIではメガデータの解析により、人間では容易に判断できない相関関係を見出している。しかしながら、無機材 料系の場合、そのデータ数はそれほど多くないため、世の中のデータベース(DB)をだけを利用して MI により新規材 料を探索することは困難である。そのため、各研究機関では、それぞれの目的に応じた材料系を高速・大量に作製し て評価して、その DB を利用した MI を検討している。一方、材料ライブラリの合成に比べて、多くの場合、評価実験お よびその解析に時間がかかり、この点がボトルネックになっている。今回、この目的のために、SPring-8 の高フラック スを利用して、超高速 XRD&蛍光X線(XRF)測定を行った。

2. 実験方法: 今回は、新規な酸化物イオン伝導体の探索を行った。試料の材料ライブラリは、インクジェット法で 印刷・焼成することにより、成膜した。基板は口30x30mmの板状アルミナ、膜組成は、各種添加元素を含む Bi 系酸化 物である。この薄膜試料をXZステージに固定して、ステージを高速で移動させ、各スポット毎に高速 XRD・XRF測定 を行った。また、伝導度も専用のハイスループット評価装置を試作し、高速測定を試みた。

3. 結果: 今回は、PILATUS で XRD を、4素子 SDD 検出器でXRFを測定している。PILATUS を使用した場合、厚 さ1μm 程度の薄膜試料で、1点1秒程度の測定時間で、ラボ装置の数倍の S/N 比の XRD スペクトルが得られた。 この条件では、試料のセッティングなども合わせて、約100点の試料点を XRD と XRF 合わせて約60分程度で測定で きることがわかった。

SPring-8 での評価後に、図1の左側に示す高速自動伝導度評価装置により材料ライブラリの各点の伝導度を評価した。得られた伝導度の模式的な結果を図1の右側に示す。添加元素により、伝導度が変化していることがわかる。このように、各点ごとの結晶相(XRD)、組成(XRF)、伝導度が高速かつ系統的に測定できるようになり、有用なDBが 構築できた。これらの大量のデータを利用したMIIにより、新規材料探索が加速されるものと期待される。



図1 高速自動伝導度評価装置の測定部分と得られた伝導度の結果の模式図

P15/T-07

2017B7032 BL33XU

豊田ビームラインにおけるナノ CT システムの構築

(株豊田中央研究所 山口聡、瀬戸山大吾、木村英彦、林雄二郎、加藤悟、加藤晃彦、長井康貴(公財)高輝度光科学研究センター 上杉健太朗、竹内晃久

<u>はじめに</u>: 燃料電池、二次電池や軽量化ボティ接合部などでは、性能と信頼性がミクロな内部構造に依存する場合が多く、非破壊で三次元の内部構造を可視化することで重要な情報を得ることができる。同じ材料の部材でも内部構造が異なるとその性能が大きく変わることがあり、内部構造を特徴づける寸法はミリメートルからナノメートルまでマルチスケールである。その内部構造を可視化する技術としてX線CT(Computed tomography)が適しており、これまで豊田ビームライン(BL33XU)において投影型マイクロX線CTシステムでサブミリメートルからマイクロメートルの計測を行ってきた。今回、さらに微細な内部構造の観察を可能にするナノCTシステムを豊田ビームラインに構築した。

設計目標: 燃料電池用ガス拡散層等のカーボン系材料を対象として、以下の目標で装置設計・構築を行った。

- ① X線エネルギー8 keV~12 keV において解像度およそ 100 nm
- ② カーボンなどの軽元素で構成される材料の組織構造を可視化
- ③ 三次元 CT 計測時間 20 分以内

<u>結果:</u>図1に構築したナノCTシステムの概要を、図2に本システムで得たX線チャート像を示す。

- ・ 基本的な X 線光学設計は、SPring-8 BL47XU に構築されているナノ CT システムの技術を踏襲した。軽元素の識別能を上げるために Zemike 位相板を採用した。
- 鏡筒長 9.5 m を確保し、8 keV において約 95 倍の拡大率を得ることで、1 ピクセルあたり約 68 nm とした。また、
 FOP(ファイバオプティックプレート)タイプの高感度 X 線カメラ、および on-the-fly スキャン法の採用により計測時間は 10 分程度であった。
- ・ 本システムによりテストチャートを観察した結果、100 nm L&S を識別可能であった。

今後は、燃料電池等の実用材料へ展開する。



図1 豊田ビームラインに構築したナノCT システムと光学設計図



5µm

図2 テストチャート像

P70/T-08

2017A7034 BL33XU

Ni 添加 β -FeOOH 電気化学触媒の XAFS 解析

豊田中央研究所 野中敬正、鈴木登美子、森川健志

背景・目的: 太陽光を利用した水中での人工光合成(CO₂ 還元反応)や水分解による水素生成はクリーンなエネルギ 一変換・貯蔵法として期待されている。これらの反応を実現するためには、水の酸化反応(2H₂O⇒O₂+4H⁺+4e⁻, +1.23 V <RHE>)を担う酸化触媒の開発が必要不可欠である。我々は、資源量豊富で毒性の低い Fe を用いた酸化触媒の実 現を目指して、Niを Fe に添加したβ-FeOOH ナノ粒子(β-FeOOH:Ni)を検討している¹⁾。これまでの検討より、Ni 添加 量が 22 at%のβ-FeOOH 触媒が優れた電気化学的な水の酸化触媒活性を発現することを見出している。そこで、本 研究では、本触媒の Fe および Ni の化学状態・局所構造から、構造と触媒活性の相関を解明することを目的として、 XAFS 測定を実施した²。

<u>実験:</u> Ni 添加量の異なる(0, 1.2, 22, 33 at%)β-FeOOH ナノ粒子をカーボンペーパー(CP)に担持したサンプルを測定 に供した。サンプルの Fe および Ni K 吸収端の透過法 XAFS 測定を BL33XU にて実施した。

<u>結果:</u> 図 1(a)の Ni K-edge XANES スペクトルより、全てのサンプルの Ni は 2 価であり、NiOOH や Ni₂O₃のような 3 価の化合物である可能性は棄却された。また、図 2(b)の ^ル-weighted Ni K-edge FT-EXAFS スペクトルより、Ni 22 at% および 33 at%サンプルでは、Ni-O 結合に相当する第 1 隣接ピークが結晶性の Ni(OH)₂に近いピーク位置・形状を有し ていることがわかった。また、第 2 隣接以降のピーク強度が結晶性の Ni(OH)₂に比べて低いことから、長周期の構造 が乱れていることが示唆された。これらより、Ni 化合物は結晶性の低い非晶質の Ni(OH)₂ であると推定された。

一方、Fe K 吸収端 XAFS 解析からは、本サンプルがβ-FeOOH 構造を有していることが示唆された。また、Fe 化合物の局所構造は Ni 添加量0~33 at%でほとんど変わらないものの、最も Ni 添加量が多い 33% at%サンプルでは Fe 周辺の局所構造がわずかに乱れている可能性があることがわかった。

今後、これらの構造変化と水の酸化触媒活性との関係に明らかにするため、さらなる検討を進める予定である。



図1 Ni 添加量の異なる(0, 1.2, 22, 33 at%) β - FeOOH:Niの (a) Ni K-edge XANES および(b) k³ - weighted Ni K-edge FT-EXAFS スペクトル

参考文献: 1) T. M. Suzuki, T. Nonaka, A. Suda, N. Suzuki, Y. Matsuoka, T. Arai, S. Sato, and T. Morikawa, *Sustainable Energy Fuels*, 2017, **1**, 636. 2) T. M. Suzuki, T. Nonaka, K. Kitazumi, N. Takahashi, S. Kosaka, Y. Matsuoka, K. Sekizawa, A.. Suda, and T. Morikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 2018, **91**, 778.