

(様式 2)

議事録番号

提出 2014 年 8 月 19 日

## 会合議事録

研究会名：高分子科学研究会

日 時：平成 26 年 7 月 31 日 (木)

場 所：SPring-8 中央管理棟 1 階会議室

出席者：(議事録記載者に下線)

田中 (兵庫県大)、関澤 (電気通信大) 松村 (原研)、田代、山本、吉岡 (豊田工大)、佐々木 (京工大)、伊奈、増永 (JASRI)、星野 (RIKEN)、佐藤、松井 (帝人)、土井 (新日鉄住金)、細田 (クレハ)、福本 (神津精機)、落合 (兵庫県科学情報局)、田村 (DIC)、今泉 (旭化成) 船城、村瀬 (東洋紡)

計 20 名

議題：高速時間分解測定 of 最新の研究事例

議事内容：

(1) 午後 1 時半～2 時半

兵庫県立大学 物質理学研究科光物性学分野 教授 田中 義人先生

「放射光時間分解 X 線回折法を用いた高速相変化材料の動的構造測定」

(要旨) 高輝度放射光施設や X 線自由電子レーザー施設で、大強度パルス X 線を利用することによって、高時間分解能での X 線回折測定が可能になった。要求される時間分解能と、利用すべき光源および測定手法の対応を示すとともに、これまでの高速相変化材料の動的構造測定 や、半導体材料における格子ダイナミクス測定の例を紹介していただいた。

SPring-8 および SACLA を用いていわゆるポンププローブ法による高速構造解析を、DVD へのレーザー照射過程での結晶成長挙動の解析の実例をあげて詳しく解説していただいた。照射スポット径  $30 \mu\text{m}$  のレーザーを DVD に照射し、径  $3 \mu\text{m}$  の X 線ビームにより結晶成長過程を 1KHz のタイムレートで高速測定することに成功した。ただし、DVD の実サンプルでは、記録層の厚さが薄すぎて SPring-8 のビーム強度をもってしても回折シグナルを検出することができず、厚めのサンプルを使用したとのこと。さらに 18000 枚取得した回折パターンの積算によってようやく解析可能なデータとなり、薄膜の高速測定の難しさを実感す

るお話であった。SACLA では 30 フェムト秒以下の照射時間で 10~30Hz の同期測定が可能である。1ms ~10ns の測定は SPring-8 にて行い、サブピコ秒以下は SACLA で行うといった使い分けが適切とのこと。

(質疑応答)

Q. S/N 比はビーム径が小さくなると悪くなると思われるが、3 $\mu$ m まで小さくして問題なかったか？

A. S/N の問題はビーム径よりもバックグラウンドを下げる方が重要であった。特に、サンプル廻りのシールドの状態でバックグラウンドが大きく変わる。その点にはかなり気を使ったが、ビーム径の問題は気にしていなかった。ビーム径に関して言えば、X 線よりもレーザーを 30 $\mu$ m に絞る方が大変だった。

Q. DVD の初期状態としてのアモルファス散乱の抽出は可能か？

A. 一応できる。

Q. ひとつ一つのディフラクションの構造解析は可能か (特にアモルファス) ？

A. 理屈としてはできる。現在は、結晶構造変化に関しては 2 相構造を仮定している。途中に中間状態が存在すると考えると大変。

Q. ラマン散乱などの分光法との同時測定は可能でしょうか？

A. そのようなアプローチを今後実施したいと考えている

(2) 午後 3 時 40 分~4 時 40 分

電気通信大学燃料電池イノベーション研究センター特任助教 関澤央輝先生

「固体高分子形燃料電池触媒の In-situ 時間分解 XAFS 解析」

(概要) 固体高分子型燃料電池実用化への課題としてカソード Pt 触媒の利用率向上や燃料電池使用条件での活性金属種の溶解による触媒劣化の解決が求められている。本報告では、Pt/C 触媒及び Pt<sub>3</sub>Co/C カソード触媒について、燃料電池運転条件下での電子状態及び触媒金属種の局所配位構造の変化を、BL36XU における in-situ 時間分解 XAFS 法を用いて明らかにする試みについて報告いただいた。

BL36XU は NEDO の燃料電池プロジェクトにおいて設置された専用ビームラインであり、2012 年 11 月に完成した。テーパーアンジュレーターを備え、4.5~35keV のエネルギー範囲での XAFS 測定が可能である。特に特徴的なのは、ガルバノモーター分光器を用いた 800 $\mu$ s の高速測定を可能にしたクイック XAFS が可能な点である。電池駆動させながら測定可能な特殊燃料電池セルを用いて、例えば Pt 触媒の充放電過程における反応解析が可能である。また、ラミノグラフィ-XAFS (表面に対して傾斜した軸を中心に回転させながらイメージング XAFS を測定する手法) により 3 次元構造の解析が可能である。1 エネルギー点

あたり 36 秒で測定が可能である。また KB ミラー集光によりビーム径 100 nm のマイクロビーム XAFS も可能で、サンプル走査により 40  $\mu$  m の領域の 2 次元像を取得することもできる。

Q. イオンチャンバーを用いた検出器に関して、なぜ 3 段も用いるのか？3 段目はリファレンス？

A. そうである。2 段目は S/N 向上のため。

Q. 半導体検出器を用いたらどうなるのか？

A. おそらく半導体検出器の方が感度が高い。しかしイオンチャンバーでも十分な感度があり、薄いサンプルでもすぐに飽和してしまう。現状ではイオンチャンバーの感度で十分であると考えている。

Q. 燃料電池の他の構成部材、例えば高分子電解質に関してはどのようなことを研究する予定か？

A. 現在議論が始まっている。例えば水の流れを見るなど。XAFS で軽元素からなる高分子はエネルギー的に難しい。低エネルギーなので空気の吸収が問題になる。

Q. 炭素の XAFS はできるのか？

A. BL36XU ではできない。例えば BL27XU では、差動排気によりサンプル部分と X 線パスの真空度に差をつけるなどの工夫が施してある。

Q. さらに短時間の時間分解は可能か？

A. In-situ のセルでは難しい。2  $\mu$  s のガルバノモーター分光器を用いて新たな知見も得られている。

Q. 100nm まで絞ると、短い時間測定との関係は？

A. 1 ミリ秒で測定している時は大きいビームを用いている。100nm ビームと高速測定の併用はまだ実施したことがない。原理的には可能。

Q. ビームダメージの問題は？

A. サンプルに孔が空いたケースもあった。

(3) 午後 2 時半～3 時半

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究センター副主任研究員 松村大樹先生

「分散型光学系を用いた X 線吸収分光による化学反応の実時間分割観測」

(概要) X 線吸収分光法は元素選択性と局所構造敏感という特徴と共に、Photon-in Photon-out の特性を持った手法であるから、「その場」観測に対して適した手法である。時間発展系への適用という観点からは、分散型光学系を用いて X 線吸収分光測定に必要なエネルギーを持った X 線を一度に取り出すというやり方があり、SPring-8 BL14B1、BL28B2 に

て本光学系を用いた数 Hz レベルの実時間分割 X 線吸収分光測定がいくつか行われている。本講演では、金属微粒子や触媒などの応用例をいくつか紹介いただいた。

先ほどの関澤先生は入射 X 線の波長を高速で掃引するクイック XAFS という手法であったが、松村先生はエネルギー幅を持った X 線を湾曲分光結晶を用いて同時にサンプルに照射し、位置分解型検出器を用いて同時にスペクトルを得るエネルギー分散型 XAFS により時間分解測定を実施している。ビームラインは BL14B2 を持ちいて、測定レートは 200Hz である。分散型 XAFS を用いた時間分解測定により、Pd の水素吸蔵過程の詳細な解析を実施した。また、Pd の原子間距離、エネルギーシフト、デバイワラー因子の時間変化の観測により、Pd の自動車排ガス (CO+NO) の浄化機構を解明した。詳細な解析により 0.001Å 原子間距離、0.001eV の変化を追跡可能としている点が大変興味深かった。その他、アニオン交換系燃料電池の CO-ポリピロール焼成系触媒の反応機構、粘土によるセシウム吸着機構の解明などの事例を紹介いただいた。

Q. Pt の水素吸蔵機構に関して、粒子サイズを小さくすると Pt 結合距離があまり変化していない。どう考えるのか？

A. 粒子を小さくすると熱力学的本質が変化したと考える（粒子が小さくなることによる吸着速度などのキネティクスの問題ではない）。

Q. Pd-Pd 距離は中間状態があるのか？それとも 2 つの状態の混合平均を見ているのか？

A. 2 つの状態のアンサンブル平均を見ていると考えている。

Q. モデル化は可能か？

A. できる。基本的には散乱理論が適用できるが、上記のアンサンブル平均の議論を考慮する必要がある。

Q. セシウム吸着において、層間距離は測れないか？

A. むずかしい。Pure はバーミキュライトならばできるが、実際の福島のは混合物でありディフラクションが出ない。

### 【まとめ】

ディフラクションと XAFS という異なる手法ながら、極めて短い時間間隔での高速測定の最先端の研究事例を 3 名の講師の先生から学ぶことができた。それぞれ高分子における応用の可能性を示唆する興味深い研究事例であり、今後の研究の参考にしてゆきたい。また、異分野間の刺激的な交流は、新しい手法や研究領域の開拓を誘発する可能性を強く感じさせるものであり、今後もこのような企画を継続的に実施してゆきたい。

以上