

(様式 2)
議事録番号

提出 2023 年 3 月 23 日

会合議事録

研究会名：表面界面・薄膜ナノ構造研究会

日 時：2023 年 3 月 14 日 (火) 13:30-16:30

場 所：オンライン Webex

出席者：

八木和行(九州大学), 渡部弘達(立命館大学), 内山知貴(京都大学), 隅谷和嗣(JASRI), 中村将志(千葉大), 山口明(兵庫県立大), 石上啓介(東北大), 安藤純也(名古屋大), 西直哉(京大), 橋本光博(東大), 渡邊健太(東工大), 武藤星南(立命館大), Ban, 清水啓佑(東工大), 関口博史(JASRI), 木村滋(JASRI), 櫻井吉晴(JASRI), 坂田修身(JASRI), 玉作賢治(JASRI), 上原康(JASRI), 佐野則道(JASRI), 堂前和彦(JASRI), 松野信也(旭化成), 樹下まゆ(村田製作所), 藤尾亮汰(村田製作所), 佐伯昭裕(豊田自動織機), 柏原浩大(日亜化学), 西原啓三(東成エレクトロビーム), 坂本堯則(JX 金属), 田尻寛男(JASRI) (敬称略) 計 30 名

議題 (プログラム、敬称略)：

1) はじめに

中村将志(千葉大学)

2) 回折計測汎用フレームの概要と整備状況

隅谷和嗣(JASRI)

3) 放射光その場 X 線回折法のトライボロジー分野への適用

八木和行(九州大学)

4) 固液界面における電気二重層のオペランド観測

中村将志(千葉大学)

5) SOFC/SOEC セルの電極表面反応制御に向けた X 線解析と DFT 計算

渡部弘達(立命館大学)

6) 燃料電池・水電解用電極触媒の放射光オペランド分析

内山知貴(京都大学)

7) 総合討論

議事内容：

今回実施した研究会の概要を以下に示す：

(概要) 電池、触媒反応やトライボロジーにおける現象を本質的に理解するには、動作環境下における表面界面あるいは動的な表面界面の構造追跡が不可欠である。放射光 X 線回折ではオペランド計測やその場・時分割計測がその要望に応える手法であるが、昨年リニューアルしたビームライン BL13XU では、持ち込み装置を前提とした回折計測汎用フレームと呼ばれるロボットアームを利用した回折実験を実施できる装置が新たに導入された。今後より幅広い・新しい試料環境を持ち込んでの放射光計測が加速すると期待される。そこで本研究会では、動作環境下・動的表面界面研究のブレイクスルーを目指した研究の動向と回折計測汎用フレームの活用について意見交換をおこなった。ユーザの動向調査を行うための総合討論を実施した。

以下に議事内容の詳細を示す：

まず「はじめに」において、表面界面・薄膜ナノ構造研究会代表の千葉大中村将志先生より本研究会の開催趣旨の説明があり、ビームライン BL13XU が 2022 年に再編されたこと、それに伴い BL13XU の装置構成が刷新されたこと、新しく実験ハッチ 2 に回折計測汎用フレームが整備されたことが紹介された。本研究会を、この回折計測汎用フレームを表面界面研究に積極的に利用していくための意見交換を行う場としたい、ということであった。

研究会では 5 名の先生方による講演が行われた。最初に JASRI の隅谷和司氏より回折計測汎用フレームの概要と整備状況が紹介された。BL13XU は BL 再編により高エネルギーへの対応強化 (約 70 keV)、光学素子のリフレッシュ (分光結晶 Si111, Si311 面切替、ミラー更新コーティング変更) が行われ、より汎用的な回折実験が行えるよう整備されたことが示された。特に実験ハッチ 2 に設置されたロボットアームを備えた回折計測汎用フレームでは、試料周りのワーキングディスタンスが 306 mm まで拡大し、ヘキサポット上への試料環境装置の持ち込みは 250 kg まで可能であると紹介があった。ソフトウェアとレーザートラッカーの組み合わせにより、従来の回折装置のような試料を中心点とする回転動作がロボットアームでも可能であるとのことであった。

続いて、九州大学の八木和行先生より放射光その場 X 線回折法のトライボロジー分野への適用について、主にトヨタビームラインで得られた成果の紹介があった。摩擦面現象を解明するためにはより多くの情報を同時に得たいため、可視カメラ、赤外線カメラを備えた放射光 X 線回折試験機を自作されその場観察

を行なっている。同試験機でステンレスが摩擦によってマルテンサイトからオーステナイトに相変化する様子が 33 msec 間隔の回折パターン計測で観察された。すでに 2022B 期に回折計測汎用フレームによる実験を実施されており、引き続き同フレームによる研究を進めたい、とのことであった。興味深い現象として水素雰囲気中では ppm オーダーの水分と酸素が摩擦摩耗に影響をおよぼすため、水素雰囲気と同種実験を今後行いたいと考えているが、その場合には高真空対応の試験機を作製することとなり、真空チャンバを導入することになるため現在の実験ハッチ 2 のヘキサポッドへの搭載は難しいであろう、ということであった。

さらに、千葉大の中村将志先生からは固液界面における電気二重層のオペランド観測について講演があった。電極表面からの crystal truncation rod (CTR) 散乱とボルタモグラムや IR 計測との組み合わせで、電気二重層の内部・外部ヘルムホルツ面の両面の広域構造を同的に追跡している。特に溶液中の Li と Cs の活性の違いを、CTR 散乱により解析されたそれぞれの電気二重層の構造から明らかにされた。高活性・高耐久性触媒の開発には、実働環境における観測が重要とのことであり、今後高温動作 (100°C) する試料セルなどを開発し実働環境での酸化・劣化の様子を調べていきたい、ということである。これには実験ハッチ 2 のヘキサポッドの広いワーキングスペースが活用できる。また、海外特に ESRF における高エネルギー表面 X 線回折の進展から二次元検出器の積極利用への期待が述べられた。

次に、立命館大学の渡部弘達先生より SOFC/SOEC セルの電極表面反応制御に向けた X 線解析と DFT 計算の講演があった。カーボンニュートラル社会の実現を目指し固体酸化物形セルによる炭素循環系を構築するために、副反応を抑制できる電極構造によって反応制御することを目標としている。CO₂ 電気分解においてサブ μm サイズの電極 Ni 酸化の X 線回折や立命館大 SR センターでオペランド XAFS 観察した結果が紹介され、これにより電解モードにおける酸素イオン輸送と電解質における酸素吸着による電極酸化耐性のメカニズムが明らかとなった。電池自体にはスケールメリットがなく従来の小型セルでも研究は可能であるものの、例えば温度制御を例にとると、小型セルではセル温度 700°C 程度が限界であるのに対し、50 cm 程度の管状電気炉などによるオペランド測定が可能であれば、セル温度 1000°C を超えた新しい実験も可能となる、ということであった。

京都大学の内山知貴先生の講演では、燃料電池・水電解用電極触媒の放射光オペランド分析を紹介いただいた。水分解に関して、IrO_x 触媒活性の解明に SPring-

8 の複数 BL を横断的に利用し、XRD、PDF、XEAFFS、HERFD-XAS、HAXPES、operando XAS といった回折・散乱・分光の幅広い放射光ツールの活用で総合的な触媒活性の理解に成功している。特に水や水素イオンを供給しつつ真空側で AXS 測定を可能とする operando XAS セルの開発には苦労された、とのことであった。今後の展開として、大型・商用モビリティ向け燃料電池開発では、100°C を超える高い温度での運転状況の観察などが必要となる。例えば大量生産を目指した実電池のプロセッシング観察が社会実装には必須であろうと予想された。さらに、触媒活性研究では、しばしば重水素・重酸素を用いた実験を行いたい状況が生じるため、放射光施設においてもそういった材料を用いて安全に実験できる給排装置、できれば移動式のもの共装置として利用できれば研究対象の幅が大きく広がる、とコメントされた。

総合討論では、回折計測汎用フレーム（ロボットアーム）の利用に関して意見交換を行なった。講演内容を踏まえ、各項目で以下のような議論があった。

（持ち込み装置）

高温動作（100°C）する電極試料セルによる実働環境実験は、広いワーキングスペースを有する実験ハッチ 2 のヘキサポッドが活用できる。一方で、水素雰囲気中における摩擦摩耗実験を計画したいが、その場合には高真空対応の試験機の作製が必須で、持ち込み装置としては大きくなり、現在の実験ハッチ 2 のヘキサポッドへの搭載は難しいであろう、ということであった。

さらに、大型・商用モビリティ向け燃料電池開発では、100°C を超える高い温度での運転状況の観察などが必要となり、大型電池の観察には装置も大型化する。電極反応の観察では、小型セルではセル温度 700°C 程度が限界であるのに対し、50 cm 程度の管状電気炉などによるオペランド測定が可能であれば、セル温度 1000°C を超えた新しい実験も可能となる、ということであった。

（給排設備）

放射光施設において重水素・重酸素を用いて安全に実験できる給排装置、できれば移動式のもの共装置として利用できれば触媒活性研究の幅が大きく広がる。重水素・重酸素を使いたいという要望は、内山先生のみならず八木先生からも要望が出された。また、給排装置を準備いただけるならその仕様決定の段階からユーザの意見を取り入れて欲しい。

（検出器）

二次元検出器の利用においては、測定画像データから意味のある回折データを抽出するデータ処理系を施設で用意していただけるとユーザが効率的に解析を進められる。

(施設とユーザ)

ユーザはどうしても利用できる施設の設備をもとに実験を計画する傾向があるので、施設側からよりフレキシブルな実験設備を提案いただくとユーザの実験の幅も広がるので歓迎したい。

以上