

BL33XU 豊田ビームライン

1. はじめに

BL33XU（豊田ビームライン）は、(株)豊田中央研究所が管理・運営するビームラインである。2009年4月にコミッションを行い、2009B期より利用を開始している。ビームライン建設は2段階に分かれており、2009年度末までに、第1期分の設備導入が完了している。

2. ビームライン・実験装置の概要

2-1 全体構成

豊田ビームラインの構成上の特徴は、光源に真空封入ターパーアンジュレータを用いていることと、中尺ビームラインで実験ハッチをリング棟外の専用実験棟（豊田ビームライン実験棟）に設置していることである（図1）。これらの構成は、高速なXAFS測定とマイクロビーム形成に対して最適なものを考えた結果である。

2-2 光学系

2010年3月における豊田ビームラインの光学系の構成は、光学ハッチに高エネルギーX線をカットするための水冷横振りミラー対を、リング棟内の実験ハッチ1に2つのコンパクト分光器及び高次光カット用の水冷縦振りミラー対を設置している。実験ハッチ2では、XAFS測定の他、X線回折、X線小角散乱測定を実施している。さらに、*in situ* 条件での実時間測定を可能とするため、高速ガス反応解析装置を常設し、反応に必要なガスを保管するためのガスボンベ庫も実験棟に設けている。

2-3 XAFS

4.5～50 keVのエネルギー範囲での測定を実現するために2つのコンパクト分光器を用いている。低エネルギー用（約4.5～28 keV）にはSi (111)、高エネルギー用（約6.5～

50 keV）にはSi (220) のチャンネルカット結晶を用いている。各々の結晶はサーボモーターにより直接駆動され、プログラムにより任意の動作が可能となっている。現在はXAFSスペクトル取得用に速度の異なる3つの測定モードを用意している。実験ハッチ2には、ガス雰囲気下での*in situ* 実時間測定を目的に、高速ガス反応解析システムを設置している。さらに、各種の機能材料評価と*in situ* XAFS測定を組み合わせた解析（近年このような手法をOperando解析と称する）を実施するため、XAFSの自動測定プログラムを用意した。このプログラムにより、前記の3つの測定モードと外部トリガーや繰返しを任意に組み合わせた複雑な測定の自動化が実現している（図2）。

2-4 X線回折・小角散乱

X線回折用に多軸ゴニオメーター（Huber製）を導入した。一般的な θ - 2θ 測定に加えて、面内回折、応力測定等の測定を可能としている。

X線用2次元検出器を用いて小角散乱測定も可能とした。カメラ長は最大で約5 mである。

3. 利用状況

2010年度に実施した実験課題数は24件で、対象は排ガス浄化触媒や二次電池等の自動車に関する環境・エネルギー関連材料が中心となっている。測定手法としては、XAFS測定が全体の約7割を占めている。

4. 研究事例

2010年度までの研究成果として、論文4報、口頭発表1件、ポスター発表1件を実施した。また、第2回SPring-8シンポジウムにおいて、第1回豊田ビームライン研究発表会として口頭発表1件とポスター発表5件も実施してい

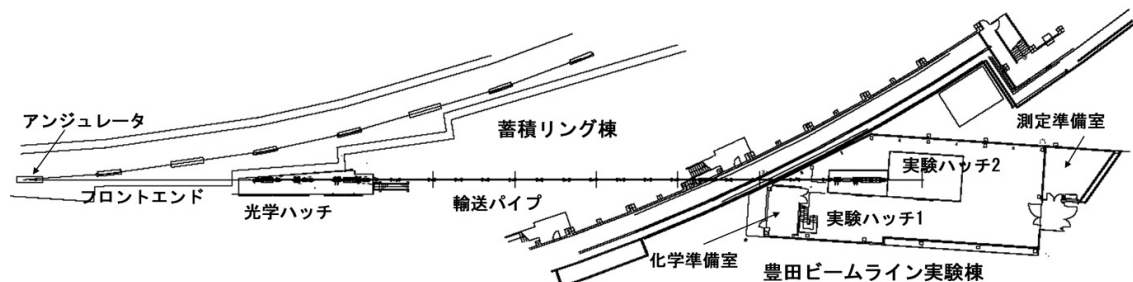


図1 豊田ビームラインの全体構成

る。ここでは、豊田ビームラインならではの事例を2件紹介する。

(1) 自動車触媒のOperando XAFS解析^[1]

通常の場合に調製したPt (1wt%) / Al₂O₃触媒を用いて、500℃にて酸化前処理を行った後、排ガスを模擬したCO + NO + C₃H₆ + H₂O / Heバランスのガスを触媒に流通させながら、触媒温度を50℃から500℃まで10℃/minの速度で昇温させた。昇温過程においてPt L₃ edge XANESを15 sec毎に測定し、かつ触媒通過後のガス成分を質量分析計にて連続的に測定した。

図3 a) は、Pt L₃ edge XANESの変化を示している。吸収端における立ち上がりのピークはwhite-lineと呼ばれ、このピークの高さからPtの平均酸化数を見積もることができ、酸化数が高くなるとwhite-lineは高くなる。今回の実

験において、Pt触媒のwhite-lineピークの高さ、及び触媒通過後のガス成分の濃度変化を温度に対しプロットしたのが図3 b) である。C₃H₆、NO及びCOの出ガス濃度は50℃～145℃付近 (Region I) まで一定であることから、この温度域では触媒による浄化反応は開始していないことが分かる。145℃以上 (Region II) の温度域において、NO及びCOなどの反応ガス濃度が低下することから触媒反応が開始する。一方、Ptのwhite-lineピークはRegion Iの温度域において既に低下し始めていた。これらの結果から、図4に示されるような作用状態を推定した。まず、50℃の初期状態では、酸化前処理されたPt/Al₂O₃触媒のPt粒子はPtO₂の酸化状態にあり、粒子表面は酸素で覆われている。そこから昇温を開始し、145℃までのRegion Iの温度域では、触媒反応は開始していないが、COやC₃H₆の還元性成

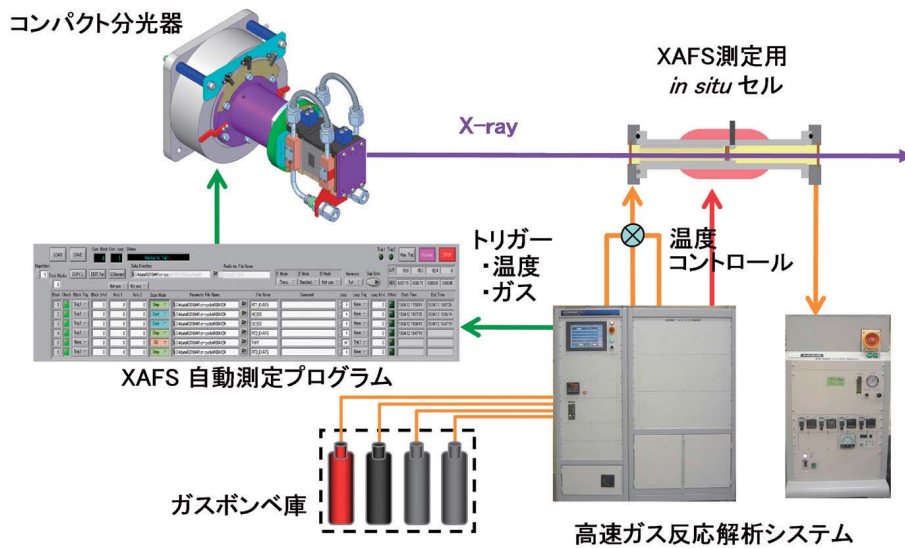


図2 Operando XAFS測定システム

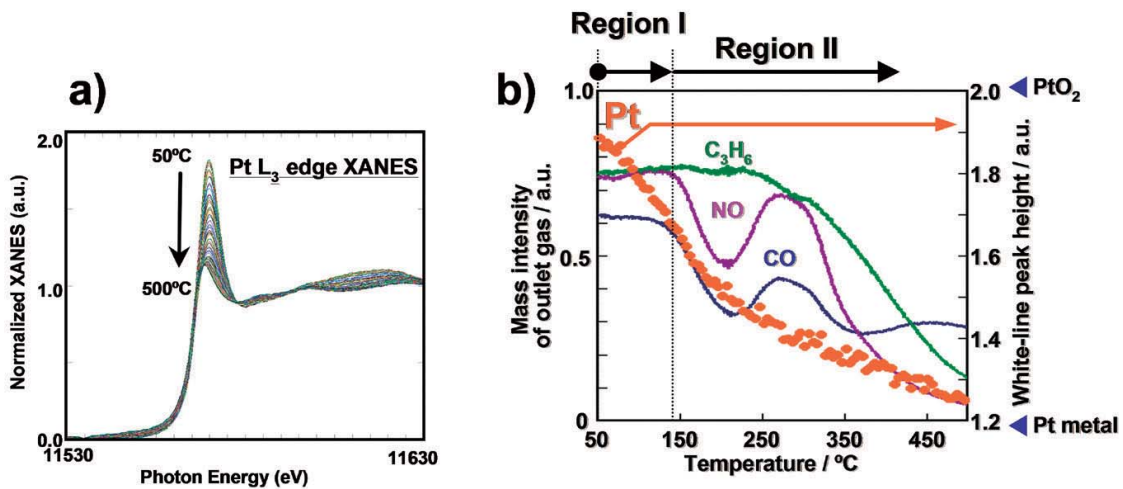


図3 Pt/Al₂O₃触媒のOperando XAFS測定結果
a) Pt L₃スペクトルの変化、b) 触媒出ガスとPtの酸化状態

分がPt粒子表面上に吸着し、Ptの還元が始まる。145℃以上のRegion IIにおいて、Pt粒子表面が触媒反応に活性な金属状態となり触媒反応が開始し、CO、NO及びC₃H₆が触媒によりCO₂、H₂O、N₂に浄化されると考えられた。

(2) 燃料電池用電極触媒のOperando XAFS解析^[2]

in situ XAFS測定用燃料電池単セルを用いて、電気化学測定と時分割XAFS測定を同期して行った。燃料電池単セルの温度は60℃、水素極にH₂を、燃料極にN₂を流した。このときの開回路電圧は0.13 Vであった。CV測定では、0.05~1.2 Vの電位範囲を速度20 mV/sで掃引した。XAFS測定では、透過法によりPt L₃吸収端のXANESスペクトルを0.625秒間隔で測定した。CV測定データから、0.4 Vの二重層電流をバックグラウンドとして差し引いて電流を積分し、酸化電気量及び還元電気量を求めた。XAFS測定データは、同じく0.4 Vの規格化後のピーク高さを基準とし、その強度変化分 ($\Delta\mu$) をPtの酸化状態の指標として解析した。

図5に、CV測定結果と代表的な電位におけるXANESスペクトルを示す。電位依存性を順に説明すると、0.19 Vの

水素吸着電位から0.46 Vの清浄表面電位を経て0.81 Vの酸化物形成電位に至るまでのXANESスペクトルの変化は小さい。その後、1.19 Vにかけてピーク高さが顕著に増大し、再度0.81 Vに達した状態では、1.19 Vの状態よりもピーク高さは減少するものの、先の0.81 Vの状態よりも明らかにピーク高さが高いことがわかる。このように、同じ0.81 Vという電位にあっても、そのときの電極内のPt微粒子は異なるピーク高さを示す状態になっていることがわかる。このピーク高さはPtが酸化すると増大することが知られているので、高電位から掃引した時のPt微粒子の方が、低電位から掃引した時に比べて、より酸化した状態になっていることがわかる。これは、図5の右に示したCV曲線から求められる酸化還元電気量の大小関係とも合致した結果であり、定性的に、電気化学的測定結果とXAFS測定結果とが合致した結果を与えることが確認されたことになる。

この結果をより定量的に比較検討するため、酸化還元電気量(破線)及び $\Delta\mu$ (実線)の電位依存性を解析した結果をまとめ、図6に示した。まず正方向掃引時に着目すると、酸化電気量は0.7 Vから増加を始めるが、 $\Delta\mu$ が増加し

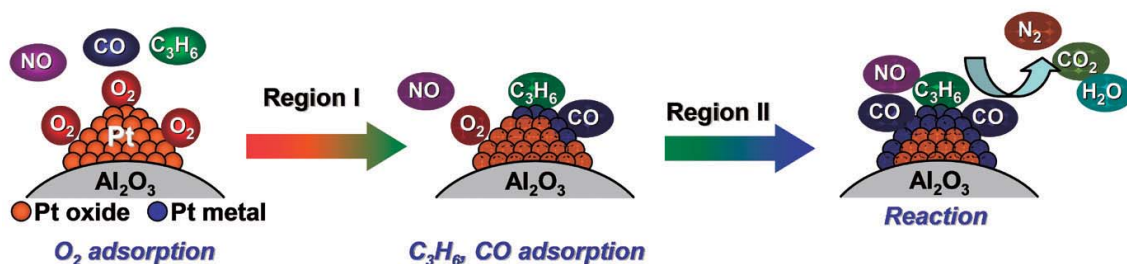


図4 Pt/Al₂O₃触媒の作用状態のイメージ図

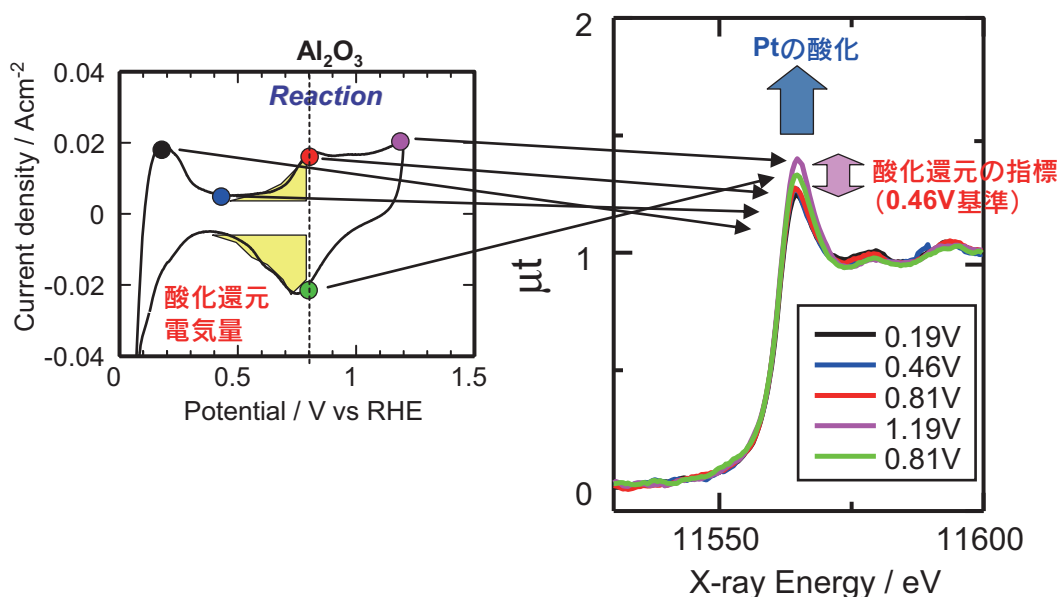


図5 各電位におけるCV値とPt L₃スペクトルの比較

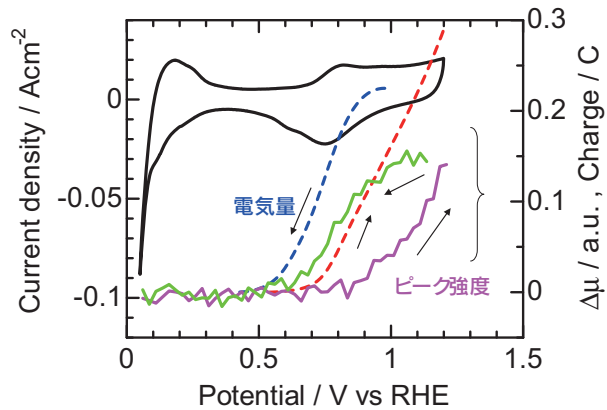


図6 酸化還元電流量及び $\Delta\mu$ の電位依存性

始めるのは、0.9 Vからであり、 $\Delta\mu$ に明らかな電位的な遅れが観察される。負方向掃引時は逆に、 $\Delta\mu$ が減少し始めた後に電流量が減少する（還元される）ように見える。これは、Pt微粒子のXAFS検出可能な化学的な変化が電荷移動からずれて起こっていることを示している。

5. 今後の予定

2011年度より、第2期の設備導入を進めている。主な導入設備は第3実験ハッチ及び3次元X線回折装置、高エネルギーマイクロビーム実験装置である。加えて、最新の計測器、検出器を導入することによって、従来の分析技術の性能向上を予定している

参考文献

- [1] 長井康貴：第1回豊田ビームライン研究発表会（第2回SPring-8合同コンファレンス）講演番号T-03 2010年11月
- [2] 畑中達也、廣嶋一崇 他：第1回豊田ビームライン研究発表会（第2回SPring-8合同コンファレンス）講演番号T-04 2010年11月

(株)豊田中央研究所 分析研究部
堂前 和彦