

BL36XU 先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームライン

1. はじめに

BL36XUは、電気通信大学が中心となり、分子科学研究所が参画し、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発」プロジェクトの研究開発テーマ「時空間分解X線吸収微細構造(XAFS)等による触媒構造反応解析」から支援を受け建設したビームラインである。BL36XUは、燃料電池の中で、特に固体高分子形燃料電池をターゲットとしており、高い時間・空間分解能をもつ専用XAFSビームラインと計測機器群を駆使して、電池発電動作下における電極触媒のナノ構造変化、化学反応状態および劣化過程をリアルタイムでその場観察し、それらのメカニズムを時間軸と空間軸で解明することにより、燃料電池電極触媒の高性能化および高耐久性を実現するために必要な基盤情報を提供することを目的としている^[1-3]。図1に実験ハッチ内の装置配置を示す。

BL36XUは、2013年1月からユーザー利用を開始し、2013年度は15課題を実施し、順調に運用を行っている。以下に、2013年度の活動内容を報告する。

2. 新規計測システムの開発・高度化

2-1 in-situ ラミノグラフィ XAFS 計測システム

ラミノグラフィ法は、燃料電池のような板形状試料に適用できる3次元イメージング法である。試料膜面を鉛直方

向から30°程度傾けた回転軸の周りに回転しながら各エネルギーで透過X線イメージを計測し、3次元再構成を行う。この計測を各エネルギーで行うことにより、3次元イメージングXAFSスペクトルが得られる^[4]。2013年度は、燃料電池セルに対し発電下でin-situ ラミノグラフィ XAFS計測ができるシステムの開発を行った。

図2に本計測システムの概観を示す。検出器には、高空間分解能型X線イメージングシステムを用いている。燃料電池セルは、入射X線とセルの回転軸が30°になるように傾斜配置されている。セルを1回転する際にX線がセルを

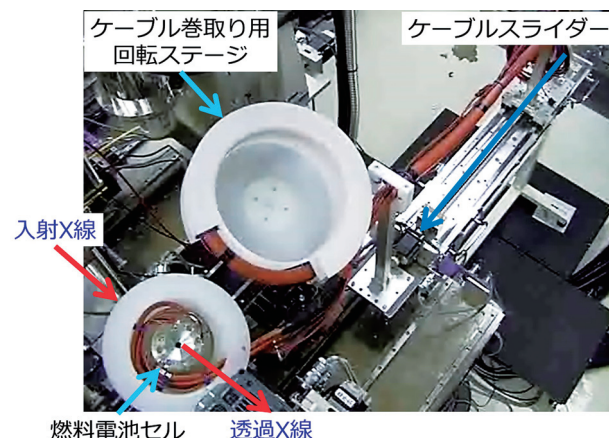


図2 in-situ ラミノグラフィ XAFS 計測システム概観

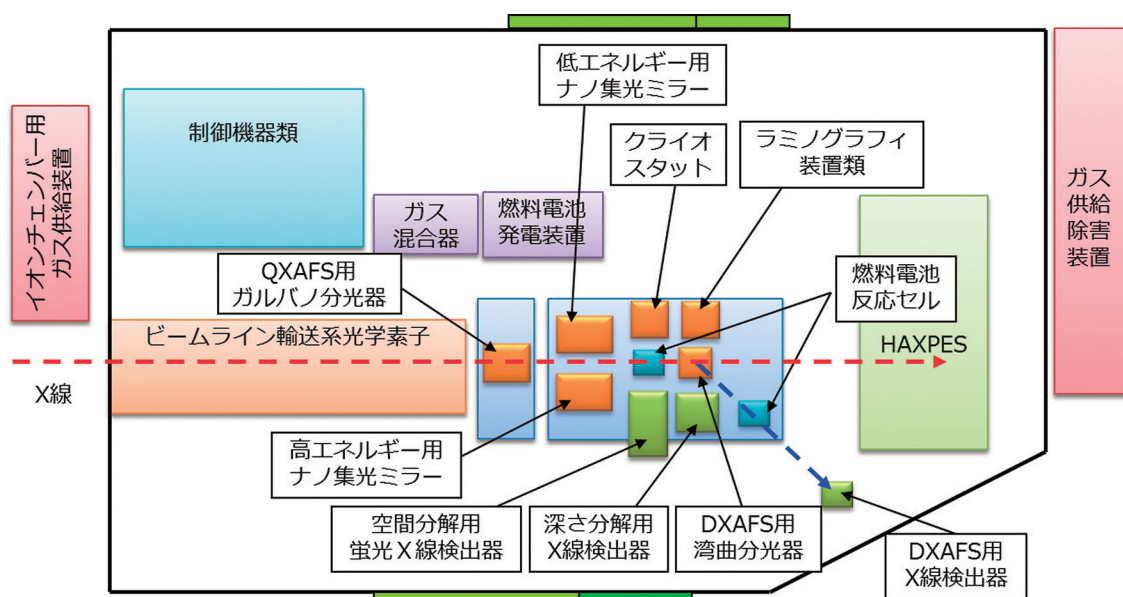


図1 BL36XU実験ハッチ内装置配置

入射・透過するように、X線透過・出射窓部は円錐形の開口形状をもつ。セルには、ガス供給・排出用チューブ、過熱用ヒーター、熱電対が接続されている。ガス供給チューブには、供給ガスを過熱するためのヒーター・保温チューブが巻かれている。これらのチューブ・ケーブル類は、セルが1回転する際に、X線光路を横切らないようにするため、セルの外形を円盤状にし、セル側面にチューブ・ケーブル類が巻き付くように設計されている。ラミノグラフィ計測では、試料セル回転中にX線照射位置のずれが空間分解能以下に抑えられていることが必要である。チューブ・ケーブル類はセル側面に巻き付く際に、ケーブルスライダーにより400～500 mm移動する。この移動の際に、セル位置にずれが生ずることが判明した。これを抑えるため、セルとケーブルスライダーの間にチューブ・ケーブル類巻き取り用回転ステージを導入した。これにより、セルに掛かる負荷が軽減され、セルの位置ずれを大幅に低減することができた。この結果、良好なin-situラミノグラフィ計測が実現され、利用研究が開始されている。

2-2 in-situ時間分解QXAFS/XRD同時計測システム

燃料電池運転条件下で電極触媒作用の反応素過程を調べる際に、クイックXAFS (QXAFS) 計測と並行して、同一観察領域に対して触媒ナノ粒子の結晶構造の変化に関する情報を得ることを目的として、in-situ時間分解QXAFS/XRD同時計測システムの開発を行った。

図3に本計測システムの概観を示す。XRD計測には2次元ピクセル検出器 (PILATUS 300K) を用い、その上流に回折X線を透過する窓をもつQXAFS計測用イオンチェンバーを設置している。コンパクト分光器結晶の回折角をサイン波1周期走査 (QXAFS計測) 後、固定 (XRD計測) する制御を繰り返すことにより、QXAFS/XRDの同時計測を実現している (図4参照)。これにより、同一観察領域に対するQXAFS計測とXRD計測を最短40 msの周期で交互に行うことが可能となり、利用研究が開始されている。

2-3 雰囲気型HAXPES計測システム

雰囲気型HAXPES計測システムは、燃料電池動作下における電極触媒の電子状態の測定を想定した気体雰囲気下で動作する硬X線光電子分光測定システムである。XAFSと相補的となる情報を光電子分光測定によって取得し、燃料電池電極の反応過程を解明することを目的としている。2013年度は本装置の構築・立ち上げを行った。

本装置は試料準備槽を備えた高真空到達可能な測定槽と作動排気型の雰囲気型光電子分光器 (VG Scienta社 R4000 Hipp-2) からなり、実験ハッチの最下流に設置されている (図5)。入射X線はチャンネルカット結晶を用いて高分解能単色化した上で、縦横集光鏡により測定試料

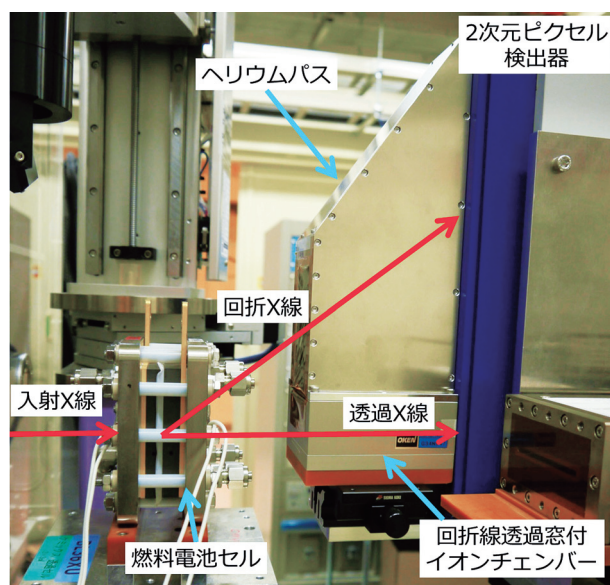


図3 QXAFS/XRD同時計測システム

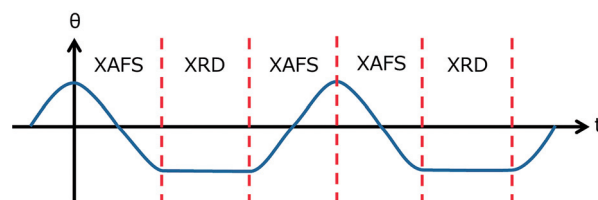


図4 QXAFS/XRD同時計測時のコンパクト分光器角度制御。横軸：時間、縦軸：分光器結晶角度

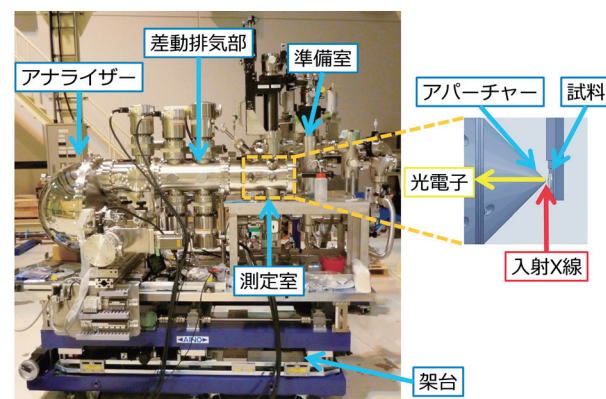


図5 雰囲気型HAXPES測定装置の全体写真と試料付近の拡大図

位置で縦120 μm × 横20 μm のサイズまで集光し高密度化している。分光器先端部の直径300 μm のアパーチャーで分光器内に流入する気体を抑制し、かつ分光器前段のプリレンズ部に差動排気としてターボ分子ポンプを4台備えることで、分光器内部の真空を保ちつつ試料付近の圧力を3,000 Paまで上げた状態での光電子分光測定を可能にしている。本装置は順調に立ち上げが完了し、気体雰囲気下の固体試料表面の測定だけでなく、燃料電池の電極のin-situ測定も開始されている。

謝辞

BL36XUの維持管理、運営および高度化に当たっては、JASRI、理化学研究所の多くの方々より、多大な協力・支援を頂いている。深く謝意を表したい。BL36XUの建設は、NEDO開発機構「固体高分子形燃料電池実用化推進技術/基盤技術開発/MEA材料の構造・反応・物質移動解析開発/時空間分解X線吸収微細構造(XAFS)等による触媒構造反応解析」プロジェクトから支援を受けている。

参考文献

- [1] 宇留賀朋哉、唯美津木、岩澤康裕：SPRING-8利用者情報, **16** (2011) 81.
- [2] 宇留賀朋哉、関澤央輝、唯美津木、横山利彦、岩澤康裕：SPRING-8利用者情報, **18** (2013) 17.
- [3] O. Sekizawa, *et al.*: *J. Phys. Conf. Ser.* **430** (2013) 012019.
- [4] T. Saida, *et al.*: *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 10311.

電気通信大学

岩澤 康裕、関澤 央輝

電気通信大学、JASRI

宇留賀 朋哉

名古屋大学、自然科学研究機構 分子科学研究所

唯 美津木

自然科学研究機構 分子科学研究所

横山 利彦、高木 康多