

JASR 実施課題報告会

口頭発表

- JO-01 放射光による燃料電池解析: NEDO FC-Platform の取組み
今井 英人(技術研究組合 FC-Cubic)
- JO-02 二酸化炭素転換のための触媒・材料の放射光を用いた微細構造解析
関根 泰(早稲田大学)
- JO-03 X線イメージングを用いたセメント系材料の解体メカニズムの解明に関する一考察
高橋 駿人(東京理科大学)
- JO-04 X線4次元CT法を用いたタイヤゴム材料の破壊過程の観察
間下 亮(住友ゴム工業株式会社)
- JO-05 シアシックニング現象におけるシリカコロイド溶液の構造変化
大久保 総一郎(住友電気工業株式会社)
- JO-06 HAXPES II ビームライン BL46XU の現状
安野 聡(高輝度光科学研究センター)

放射光による燃料電池解析: NEDO FC-Platform の取組み

技術研究組合 FC-Cubic 今井英人

2050 年カーボンニュートラル実現に向け日本国内においても水素基本戦略の策定、カーボンニュートラル宣言、第 6 次エネルギー基本計画等の政策にリードされる形で、官民一体となった水素関連事業が推進されている。2023 年 6 月には、「水電解装置」、「燃料電池」など 9 つの分野を中核となる戦略分野と位置づけ重点的に取り組み、技術でリードし世界市場でも勝っていく方針が示されている。このような背景のもと、水素・燃料電池戦略ロードマップ等で定めるシナリオに基づき、燃料電池の自律的な普及拡大に向けて更なる高性能化、高耐久化、低コスト化に資する要素技術を開発し産業界へ橋渡しする、また、これまで実用化されてきた自動車や定置用以外の様々な用途への燃料電池の展開につながる技術を確立することを目的として、NEDO「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業」が推進されている。[1]

アカデミア・産業界オールジャパン体制で、日本の「知」を結集し、競争優位を維持し、燃料電池の社会実装を加速させるため、PEFC 評価解析プラットフォーム(通称:FC-Platform)が設置され、基礎研究から革新的要素材料開発、早期社会実装を実現するための産業界における開発支援を行っている。[2]

FC-Platform は、マネジメントグループのもと、量子ビーム解析を中心とする材料解析グループと電気化学特性評価グループが評価解析を行い、シミュレーショングループと、マテリアルズ・インフォマティクスグループにバトンをつなぎ、革新材料開発および産業界ニーズを満たす新たな仕組みを構築している。放射光解析には、新たなミッションも期待されている。これまでの成果と今後の展望について紹介する。

[1] NEDO「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業」:

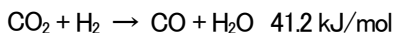
https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100182.html

[2] FC-Platform: <https://pffc-cubic-event.jp/analysis/>

二酸化炭素転換のための触媒・材料の放射光を用いた微細構造解析

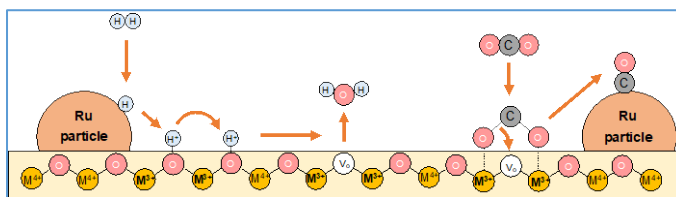
早稲田大学 先進理工学研究科 教授 関根 泰

二酸化炭素転換のための触媒プロセスの一つとして、逆水性ガスシフトが知られる。この反応は下記で表されるように、回収二酸化炭素と再生可能エネルギー由来水素から、化学原料となる一酸化炭素を生成する吸熱反応であり、従来は 700 度以上の高温条件で行われてきた。

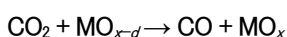
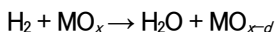


これに対し我々は、本反応を 100 度台で実施しうる電場中での触媒反応^{1,2)}、ならびに 500 度台で実施でき生成物分離が可能になるケミカルルーピング^{3,4)}の 2 つのプロセスと材料について精力的に検討してきた。この際に、用いる触媒・ルーピング材料の微細構造が、逆水性ガスシフトの性能を決定づけるため、BL14B2 においてこれらを詳細に検討した。

まず 100 度台で反応を進めうる電場中での触媒については、我々は電場触媒反応を用いて様々な触媒反応の低温化に成功してきた。この反応では電場を利用し、新しい反応パスを誘発して低温域での反応を促進している。電場印加による低温逆水性シフトでは、高分散に担持された Ru 触媒の開発と反応機構の検討を XAFS などによって行った結果、触媒の構造敏感性が明らかになった。微細な Ru を担持した触媒に直流で外部電場を印加した場合にのみ、右図のようなメカニズムを介して低温で選択的に逆水性ガスシフトが進むことがわかった。



次の 500 度台で進み生成物分離が可能となるケミカルルーピングについては、金属酸化物を還元・再酸化する次の 2 つの工程からなる。



この反応では、酸素キャリア材(OC 材)が使用され、反応を分離することで従来の高温触媒プロセスにおける材料制約や副反応の回避、生成物分離のコスト削減が期待される。OC 材の性能が反応全体に大きく影響し、In₂O₃ 系 OC 材が低温域で高い性能を示すこと、その際に酸化イオンのマイグレーションと合金生成・分離の過程が重要であることが XAFS により明らかになった。

これら 2 つのプロセスをともに発展させていくことで、適材適所での高効率な二酸化炭素の再資源化が可能となることが期待される。

- 1) Ryota Yamano, Shuhei Ogo, Naoya Nakano, Takuma Higo and Yasushi Sekine*, Non-conventional low-temperature reverse water-gas shift reaction over highly dispersed Ru catalysts in an electric field, *EES Catalysis*, 1, 125-133, 2023. doi: [10.1039/D2EY00004K](https://doi.org/10.1039/D2EY00004K)
- 2) Kensei Yamada, Shuhei Ogo, Ryota Yamano, Takuma Higo, Yasushi Sekine*, Low-temperature conversion of carbon dioxide to methane in an electric field, *Chemistry Letters*, 49(3), 303-306, 2020. doi: [10.1246/cl.190930](https://doi.org/10.1246/cl.190930)
- 3) Jun-Ichiro Makiura, Sota Kakihara, Takuma Higo, Naoki Ito, Yuichiro Hirano, Yasushi Sekine*, Efficient CO₂ conversion to CO using chemical looping over Co-In oxide, *Chemical Communications*, 58, 4837-4840, 2022. doi: [10.1039/D2CC00208F](https://doi.org/10.1039/D2CC00208F)
- 4) Jun-Ichiro Makiura, Takuma Higo, Yutaro Kurosawa, Kota Murakami, Shuhei Ogo, Hideaki Tsuneki, Yasushi Hashimoto, Yasushi Sato, Yasushi Sekine, Fast oxygen ion migration in Cu-In-oxide bulk and its utilization for effective CO₂ conversion at lower temperature, *Chemical Science*, 12, 2108-2113, 2021. doi: [10.1039/d0sc05340f](https://doi.org/10.1039/d0sc05340f)

X 線イメージングを用いたセメント系材料の 解体メカニズムの解明に関する一考察

東京理科大学 高橋駿人

はじめに: コンクリート構造物の維持補修や供用終了の際にはコンクリートの解体が必要となるが、現状は大型重機を利用した解体作業がほとんどであり、環境負荷低減のため、新たな解体工法開発へのニーズは高いと考えられる。そこで本提案では、脆性材料であるコンクリートの特性を利用して、応力状態を制御した条件下でのコンクリートにおけるひび割れの発生手法の開発を最終目的とするし、その第一歩としてひび割れ発生メカニズムの解明に取り組んだ。本研究では、その開発の起点として、供試体に外部から応力を導入する手法を適用し、コンクリートの変形・破壊挙動の理解より、制御可能な解体技術工法の開発に資する知見の取得を目的とする。具体的には、供試体外部から応力載荷状態を制御した状態で、破壊の起点となるひび割れの発生とその伝播について、SPring-8 内のビームライン BL28B2 に設置の非破壊 CT-XRD 連成法での観察を実施する。

実験: 試料は水セメント比(W/C)が 0.5 のセメントペーストおよび W/C が 0.5 で砂セメント比(S/C)が 1.0 または 2.0 のモルタルである。使用したの幾何学的形状や劣化状態を把握した上で、非破壊で局所 XRD を実施できる、非破壊 CT-XRD 連成法を用いた。図 1 に非破壊 CT-XRD 連成法の概要を示す。CT 測定では、特定のエネルギーを取得するようシリコン単結晶で回折させ、透過像を取得して画像を再構成する。局所 XRD には、関心領域の固定のため白色 X 線を使用して、エネルギー分散型の回折プロファイルを取得する。実験測定条件は、X 線 CT 測定のエネルギーが 25 keV、投影数が 1500 枚、露光時間が 0.4 秒、画素長が 246 μm で実施した。XRD 用の半導体検出器(SSD)と光軸のなす角度は 5° ($2\theta=10^\circ$) であり、ビームの幅は 50 μm 、高さ 300 μm であった。また XRD 測定では、供試体から下流側のスリット 2 までは 150 mm、スリット 2 から SSD 前のスリット 3 までは 450mm であった。供試体はアルミ製治具上の、背面支持がある台座内に設置する。外部にネジ送り式のステンレス圧子を設置し、これを操作して供試体への応力載荷状態を制御する。ネジは 1 回転毎に 0.5 mm 進む設計になっており、今回は圧子が接触した時点を基準としたネジの回転角度で応力状態を制御した。

結果: 図 2 にモルタル供試体(S/C=2.0)のひび割れ後の画像を示す。これによると、ひび割れの形状に着目して観察すれば、ひび割れは骨材の界面からではなく、骨材中から発生していることがわかる。図 3 に鋼線入りのモルタル供試体(S/C=1.0)のひび割れ後の画像を示す。これによると、ひび割れは骨材の界面から発生していることがわかる。鋼線の有無による違いもあるかもしれないが、S/C=2.0 の場合では、骨材同士に多くひびみずエネルギーが生じ、骨材からひび割れが生じたと考えられ、S/C=1.0 の場合では、骨材とセメントペースト間に、材料的に不連続で空隙が多い遷移帯と呼ばれる領域があり、この領域を起点にひび割れが発生したためと考えられる。

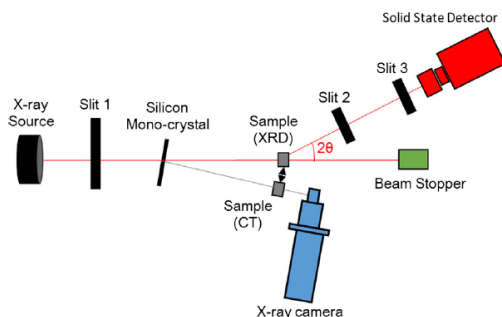


図 1. 非破壊 CT-XRD 連成法の概要

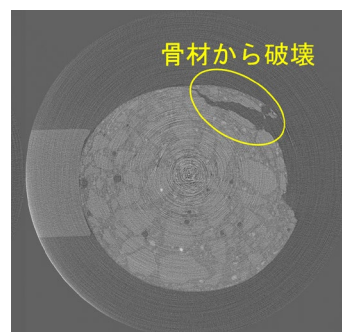


図 2. S/C=2.0 の CT 画像

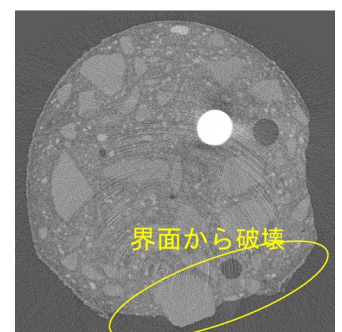


図 3. S/C=1.0 の CT 画像

X 線 4 次元 CT 法を用いたタイヤゴム材料の破壊過程の観察

住友ゴム工業株式会社 間下亮、岸本浩通

はじめに: 省資源化による持続可能な社会の実現に向け、高強度・耐破壊性の向上は多くのゴム製品に共通して求められている。しかしながら、ゴムの破壊メカニズムは複雑で、完全に解明されたわけではない。ゴム材料の破壊現象の理解が進まない原因の1つに、ゴム材料は多数の添加剤からなる混合物といった非常に複雑な試料であることが挙げられる。今回、タイヤゴム材料の補強剤として用いられているシリカの添加量とゴム材料の破壊過程で生じるボイドとの関係を X 線 4 次元 CT (4D-CT) 法で検討した。

実験: 一般的なシリカ充填ゴム材料系にて、シリカ含有量の異なる 5 つの試料 Si(0)~Si(0.25)を準備した。試料名のカッコ内はゴム材料中に含まれるシリカの体積分率を表す。これら試料に対して、伸張過程におけるゴム内部の破壊現象を 4D-CT 法にて観察した。

結果: 伸張過程におけるゴム内部の破壊現象を観察した結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 は、各ひずみにおけるゴム上下中央の断層スライス像を上面とした 3D 画像である。伸張とともにゴム内部に現れる黒い部分は、完全に穴が開いた部分(=ボイド)で、青~緑色の部分は低密度ゴム部である。Fig. 1 よりシリカの体積分率が 0.15 以下では、ゴム内部に主にボイドが発生していることが分かる。一方、シリカの体積分率が 0.2 以上ではボイドではなく、主にゴムの低密度部が発生する結果が得られた。すなわち、破壊形態に対してシリカ含有量の閾値が存在し、シリカ含有量が閾値以下ではマクロな破壊(=ボイド)が発生するのに対し、閾値以上ではマクロな破壊に至らず、ゴム密度が低下するに留まることがわかった。またこの閾値と力学物性との間には相関が見られ、且つその相関はパーコレーション理論によって支持されるといった結果も得られている。4D-CT 法による観察結果の詳細、力学物性との関係、理論的解釈については当日示す。

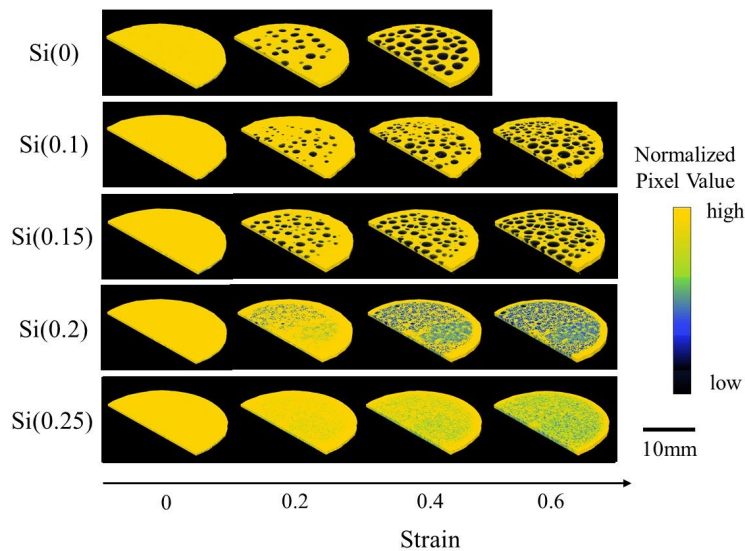


Fig. 1 シリカ含有量の異なる各試料の 3D 断層画像のひずみ依存性

シアシッキング現象におけるシリカコロイド溶液の構造変化

住友電工¹, 筑波大数理², 高度情報科学技術研究機構³○大久保 総一郎¹, 赤田 圭史², 徳田 一弥¹, 山口 浩司¹, 小野木 伯薫¹,
山田 達矢³, 城野 亮太³, 手島 正吾³, 藤田 淳一²

はじめに: 静置状態では流動するが、剪断応力をかけると固化する複合材料はダイラタンシー材料、シアシッキング流体として知られており、この現象を応用すると新しい耐衝撃材料への応用、衝撃波吸収材や、機械内部のダンパー等の幅広い応用が見込まれている。この現象が発現する際の構造変化を解明することで、所望の特性の材料を設計することに貢献でき、特性制御のための機構解明が望まれている。

実験: Fig. 1 に測定系の概要を示す。サンプルは粒径 8 nm のシリカゾル(スノーテックス ST-S, 日産化学)を 0.8 wt% の PEG 水溶液(500 KDa)に分散させた[3]。レオメーター(ONRH-1, 大葉技研)に、ポリカーボネート製の X 線透過二重円筒型セルを組み合わせ、粘度と SAXS を同時測定した。得られたスペクトルは円筒の回転方向に対して垂直成分と平行成分に分けてプロットした。BL40XU で SAXS 測定を、SPring-8 BL19B2 で USAXS 測定を行った。

結果: 本シリカコロイド溶液の粘度測定では、せん断速度 10 s^{-1} 付近でシアシッキングが起こり、粘度が急激に増大した。粘度変化前後のせん断速度で定速回転し SAXS スペクトルを取得、回転速度毎に平行方向で比較した Fig. 2 において、(a) の SAXS スペクトルから、約 0.31 nm^{-1} に特徴的なピークが得られ、約 20 nm 間隔でクラスター構造をとりながら粒子が分散していることがわかる。粘度増大後のせん断速度 $18, 32 \text{ s}^{-1}$ では、このピークが high-Q 方向へわずかにシフトした。せん断方向の間隔が減少、この方向に圧縮されたと理解できる。せん断応力の印加による一部のクラスターの凝集による粘度増加を示唆している[2]。Fig. 2 (b) の USAXS においても粘度増加に伴い 0.01 nm^{-1} 付近での強度の増加が見られた。このサイズは 600 nm ほどであり、シリカクラスターよりも大規模な flocc 構造の形成を示唆した。ポリマーの慣性半径が 50 nm 程度と見積もられるので、ポリマー鎖に吸着したシリカが長周期で緩やかに凝集した構造を作ったと推測される。この領域において異方性が見られ、直交方向に強度の増加が顕著であった。これはポリマー凝集体が流れ方向に整列していることを示唆している。これらの結果は Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Vol 658, 5 February 2023, 130727 にて論文発表済。

謝辞: 本研究は、防衛装備庁安全保障技術研究推進制度 JPJ004596 の支援を受けて実施しました。放射光実験は SPring-8 BL40XU, BL19B2, の他、九州シンクロトロン光研究センターに設置した住友電工ビームライン BL16, および J-PARC BL15 にて実施しました。施設関係各位に感謝申し上げます。

[1] P. Bonnaud, et al., J. Phys. Chem. B (2021) 125, 25, 6930

[2] Y. Huang, M. Kobayashi, Polymers (2020) 12, 1141

[3] M. Kambayashi, et al., J. Colloid Interface Sci. (2008) 321 294.

研究分野: 産業利用(その他)

技術分野: X 線散乱

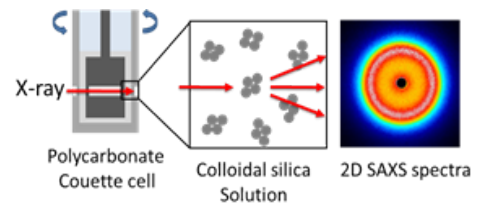


Fig. 1 Schematic of the in situ SAXS setup.

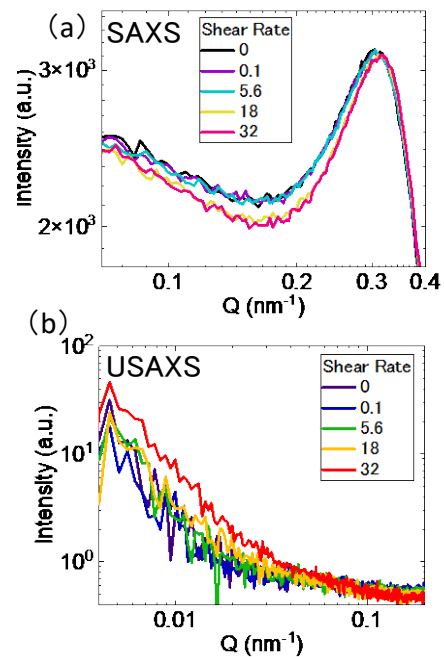


Fig. 2 Rheo-SAXS (a) and USAXS (b) spectra of colloidal silica solution.

HAXPES II ビームライン BL46XU の現状

公益財団法人 高輝度光科学研究センター 安野 聡, 高木 康多, 保井 晃, Seo Okkyun, 西原 達平

今春、SPring-8 BL46XU では光学系から計測装置に亘る大規模なアップグレードを実施し、大幅な性能の向上を達成した。本ビームラインは SPring-8 では、BL09XU に続く 2 番目の硬 X 線光電子分光(HAXPES)専用ビームライン“HAXPES II”として 2023 年 7 月よりユーザー利用が再開された。今回実施したアップグレードの特徴を以下に示す。

1. 2つの異なる特徴を持つ HAXPES 装置の配置: 上流の実験ハッチ1(EH1)には自動測定に特化したハイスループット HAXPES 装置、下流の EH2 にはガス雰囲気下での測定が可能な大気圧 HAXPES 装置を整備した。特に大気圧 HAXPES 装置は国内初の供用利用であり、ガス・湿潤雰囲気下の測定に対応し、固気・固液界面反応など幅広い利用が見込まれる。
2. 2 種類のダブルチャンネルカット結晶分光器の導入: 従来は励起エネルギーが 6, 8, 10 keV に限定されていた HAXPES 計測において、定位置出射化により励起エネルギーの選択性が大幅に拡大した。また、2 種類の分光器を使い分け、分析目的に応じて最適な励起 X 線条件(分解能、フラックス)を選択することで効率的な実験が可能になった。
3. Wolter 集光ミラーの導入: 高フラックスかつ安定性の高い X 線の利用が可能となった。

BL46XU と BL09XU における計4台の HAXPES 装置を使い分けることで、SPring-8 全体で幅広い測定対象や分析に対応できる。今後、一層の成果創出やユーザーの利便性向上に繋がるものと考えている。本報告では、コミッショニングで得られたビームラインスペックを紹介するとともに、最新の測定結果や将来計画について紹介する。

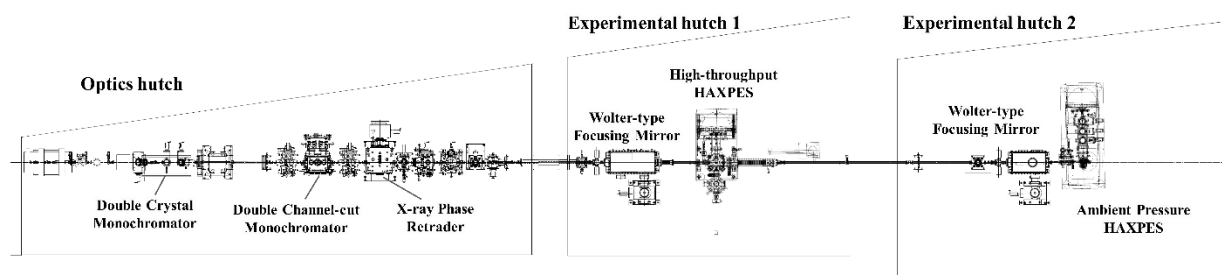


Fig. 1: Beamline layout of BL46XU in SPring-8.