

自動車関連材料の in-situ XAFS 解析

野中敬正

(株)豊田中央研究所

XAFS は着目原子の化学状態と局所構造に関する情報を同時に取得できるユニークな分析手法であり、今や産業界の材料開発においても“必須ツール”のひとつとして挙げられるようになった。本発表では、XAFS の産業利用の例として、時分割 XAFS 測定を主な目的として建設された SPring-8 豊田ビーラインの概要と、Li イオン電池および排ガス浄化触媒の in-situ XAFS 解析例について紹介する。

豊田ビーライン

SPring-8 豊田ビーライン(BL33XU)は、トヨタグループの現在および将来の材料研究ニーズに応えるべく、放射光の特徴を活かした実用材料の解析を目的として 2008 年に建設された専用ビーラインである。本ビーラインには、二次電池、燃料電池、排ガス浄化触媒などの自動車関連材料の実時間化学反応解析を主な目的として、時分割 XAFS 測定系が導入されている。本測定系の最大の特徴は、エネルギーバンド幅が可変なテーパアンジュレータ光源と、高速揺動可能なコンパクト分光器を組み合わせることにより、最速 10 ミリ秒での高速測定 (super quick XAFS) を実現していることである^[1]。また、時間分解能、測定時間、ループ回数、測定トリガーなどを自由に組み合わせて設定できるマクロプログラムの利用により、触媒評価装置、電池セルなどと同期させた複雑なシーケンス測定が可能である。

Li イオン電池の昇温 XAFS 解析^[2]

構造的により安定な Li イオン電池を開発するための手掛かりとすべく、材料を高温下に晒した際の状態変化に関する研究を進めている。その一環として、試料を加熱しながら透過 XAFS、転換電子収量 XAFS および XRD が測定可能な手法を開発し、Li イオン電池正極材料 ($\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$) の高温下における化学状態変化・結晶構造変化について調査した。XAFS 測定結果から、温度上昇に伴い Ni 価数は低下していき、その低下速度は、バルク (透過) よりも表面 (転換電子) の方が、また、放電状態よりも充電状態の方が速いことがわかった。XRD 測定からは、昇温に伴い岩塩型 NiO 相が生成することがわかった。XAFS、XRD とともに、450°C 昇温後に 50°C に冷却しても、元の状態には戻らなかった。これらの結果から、『温度上昇に伴って、不可逆的に、2 価の Ni を含有する相が正極粒子表面から次第に成長していく』という状態変化モデルが得られた。

排ガス浄化触媒の Operando XAFS 解析^[3]

触媒の活性評価と XAFS による触媒の状態解析とを同一触媒で同時評価する手法 (Operando XAFS) を用いて、貴金属代替を目指した触媒機能発現に関する解析を行っている。Cu/CeO₂ 触媒について、反応ガスのリーン・リッチ雰囲気を変動的に変動させた条件 (Periodic 条件) と酸素濃度を一定に保った条件 (Static 条件) において、XAFS による Cu、Ce の酸化状態評価と NO 還元活性評価を実施した。その結果、Periodic 条件では、Cu および担体 Ce の酸化状態がガス雰囲気に応じて変動し、Ce の価数変動周期は Cu の変動と同期 (シンクロ) することがわかった。この時、Periodic 条件における NO 浄化活性は Static 条件に比べ高活性であった。Periodic 条件では、Cu と Ce の価数変化がシンクロすることにより、Cu の低温での還元性が高まり、NO 浄化活性が向上したと考えられる。

[1] T. Nonaka, *et al.*, *Rev. of Sci. Instrum.*, **83**, 083112 (2012).

[2] Y. Makimura, *et al.*, *ECS Electrochem. Lett.*, **3** (6), A66 (2014).

[3] Y. Nagai, *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 8461 (2013).