

SPring-8 における豊田ビームライン (BL33XU) の建設とその利用

広瀬美治 ㈱豊田中央研究所 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

要旨 SPring-8に単独企業としてははじめての専用ビームラインを建設した。テーパー・アンジュレータとコンパクト分光器を組み合わせて10 ms オーダの時分割 XAFS が可能であることが第1の特長である。実験ハッチにはガス供給設備と質量分析器を設置し、operando XAFS が可能であることが第2の特長である。2009年11月から本格的な利用を開始して、排気触媒や、自動車用燃料電池の材料開発に活かしている。

SPring-8に㈱豊田中央研究所の専用ビームライン、BL33XU 豊田ビームラインを鈷理化学研究所と鈷高輝度光科学研究センター（以下、JASRI）と共同で建設し、2009年11月から本格的に利用している。ビームライン建設にいたる経緯、豊田ビームラインの特長、利用状況を報告したい。

1. 豊田ビームライン構想

当社は1980年頃から、EXAFS 構造解析法の応用を開始した。当時、市販装置はなく、X線発生装置は理学電気、計測系はセイコー EG&G、制御ソフトは当社という分担で、メーカーと共同でラボ XAFS 装置を開発した。解析法は大学の先生方に指導していただいた。1試料の測定に12時間以上要し、測定できない元素もあった。

その後、SPring-8の稼働開始と同時にサンビームに参加し、1999年の後半からサンビームを中心とする当社の放射光利用が始まった。それから数年の放射光利用時間の増加を Fig. 1 に示すが、急速に増加し2006年には、年間2,000時間に迫るマシンタイムを利用するに至った。放射

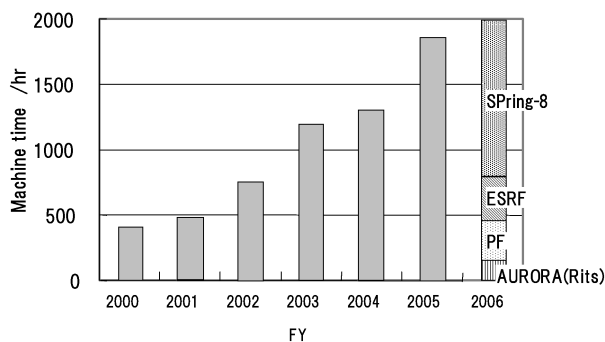


Fig. 1 Machine time of SR experiments used by Toyota CRDL.

光利用の中心は XAFS であり、国内、国外の放射光施設を使い、その場観察 XAFS が排気浄化触媒の材料開発に有用であることを示すことができた¹⁻³⁾。

2006年7月、SPring-8に専用ビームラインを建設する計画を親会社のトヨタ自動車㈱から打診された。その時考えたのが、豊田ビームライン構想 (Table 1) である。

トヨタグループの将来の材料研究のニーズに応えるために、次の2つの装置が必要と考えた。

第1は時分割 XAFS 測定系である。触媒のその場観察では、モデル試料、モデルガスを使った実験の限界が明らかになってきた。エンジンの可視化技術がエンジン内の燃焼シミュレーション技術の確立に役だったように、実際の排気ガス雰囲気下での触媒コンバータの可視化が、理想的な触媒システムを完成するために必要不可欠であると考えられる。そのために、モデルガスをを用いた基礎的反応解析システムと共に、実験ハッチにエンジンベンチを設置して実用自動車エンジンの排気ガスを実用の触媒システムに導入して、時分割 XAFS を行いたい。

第2は3次元 X線顕微鏡⁴⁾である。世の中では、放射光を用いた3次元 X線顕微鏡がいくつか提案されていて、外場や熱などが加えられた状況下で、内部の組織変化を明らかにする方法として有望である。EBSP (Electron

Table 1 Aim of Toyota beamline

	Real Time X-ray Analysis	Micro X-ray Analysis
Feature	Time Resolved-XAFS resolution ~10 msec (current ~sec) ↓ in situ, dynamic reaction	3D X-ray Diffraction Microscope resolution ~100 nm (current μm) ↓ in situ, interior texture
Research theme	•Catalytic reaction •Chemical reaction	•Plastic deformation •Stress distribution •Magnetic domain structure

Back Scattering Pattern) で可能となった2次元組織観察を、放射光を用いて3次元に拡張できれば、金属・セラミックス材料の研究において、新たな研究スタイルを提案することが期待できる。出来る限り大きな作動距離を有する3次元X線顕微鏡は、材料が機能を発現する状況下で、表面に限らず内部で何が起り、どのように機能が発現するかを明らかに出来る、これまでにないツールを提供し、材料研究の進展に大きく貢献することが期待できる。

このような狙いを実現するために、ビームラインには、

- (1) リング棟の外に実験棟を有すること
- (2) ビームラインにエンジンベンチが設置可能なこと
- (3) テーパー・アンジュレータを用いた時分割 XAFS 測定系 (quick XAFS, dispersive XAFS)
- (4) 80 keV で数100 nm の空間分解能を持つマイクロビーム光学系
- (5) ダイヤモンド移相子を用いた円偏光作製装置と磁場発生装置を組合せた、磁区構造観察装置

が必要であると考えた。

2. 完成までの経緯

2006年9月から、豊田ビームライン構想を具体化するために調査を開始した。Table 2 に完成までの主な出来事を記す。まず、SPring-8 にテーパー・アンジュレータを導入できるかが心配であったが、SPring-8 では既にオーストラリアの放射光施設向けにその技術開発を終えており、SPring-8 に導入することにも問題はなかった。

2006年12月に SPring-8 で「豊田ビームライン構想」に関するワークショップを実施した。これを契機に、ビームラインの具体化が大きく前進した。そこでは、構想には余りにも多くの技術開発が含まれているので、優先順位を明確にして実現すべきであるとの助言を受けた。また、時分割 XAFS の手法として、super quick XAFS 法が提案された。2007年度には SPring-8 に研究員1名を常駐させ、JASRI の光源光学部門の指導を仰いで豊田ビームライン構想の具体化を進めた。コンパクト分光器を用いた super quick XAFS 光学系、実験ハッチまで準白色 X 線を導い

て実施する dispersive XAFS 光学系、光学ハッチに置いた標準2結晶分光器を用いるマイクロ X 線光学系の3つが使えるユニークなビームラインの基本設計が固まった。実行計画書の作成、設備予算案の作成、実験棟の設計なども同時並行で進めた。

社内では2008年3月に、ビームライン建設の最終決定が下された。結局、設備費の制約から構想の中の幾つかは削る必要があった。主なものとして、エンジンベンチ、dispersive XAFS, 80 keV の高エネルギー領域のマイクロビームの導入、磁区構造観察装置の導入を断念した。こうして豊田ビームラインは、ハッチや実験棟は豊田ビームライン構想の実現に支障がないように図りつつ、時分割 XAFS を中心とするビームラインとして出発することになった。豊田ビームライン構想の残された部分は以後2期計画と呼ばれるようになった。

ビームラインの建設には約1年を要し、2009年4月3日に初めての光を光学ハッチに導いた。その後、ビームラインの光学調整、コンパクト分光器の調整、実験装置の調整を進めて、その年の夏季休止期間前に、所期の性能が得ていることを確認することができた。

Table 2 History of Toyota beamline

2006 Jul.	Start Planning
Dec.	Workshop at SPring-8
2007 Feb.	Proposal of TOYOTA Beamline
Nov.	Official acceptance
2008 May.	Construction of Out Station
Aug.	Optics Hutch, Front End
Oct.	Completion of Construction of Out Station
Dec.	Experimental Hutch
2009 Jan.	Undulator
Mar.	Inspection
Apr.	Commissioning
	First Light in Optical Hutch: April 3
Jul.	Confirm super quick XAFS performance
Nov.	Start user operation
2010 Mar.	The 2 nd compact monochromator

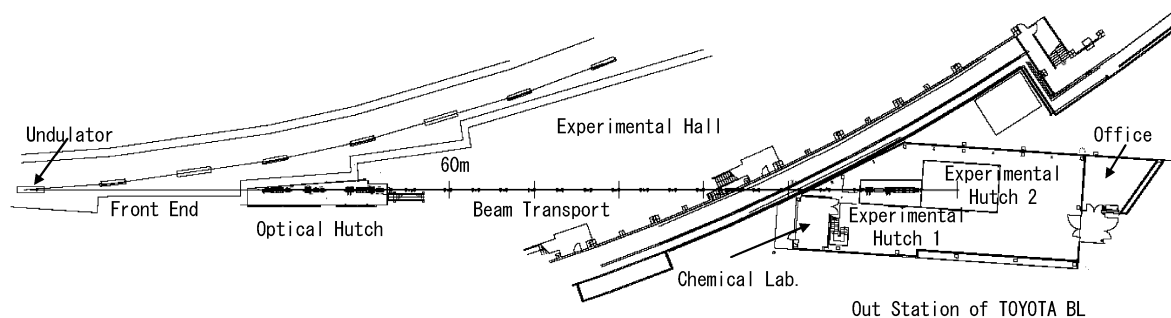


Fig. 2 Layout of Toyota beamline.

3. BL33XU の構成

3.1 全体構成および光学系

Fig. 2 に豊田ビームラインの全体図を示す。リング棟の外に専用実験棟（豊田ビームライン実験棟）を建設した（Fig. 3）。収納部にはテーパー・アンジュレータとフロントエンドが設置されている。リング棟内には光学ハッチ（Fig. 4）がある。実験棟内には実験ハッチ 1（Fig. 5）、実験ハッチ 2（Fig. 6）、化学準備室および測定準備室がある。光学ハッチと実験ハッチは、輸送パイプで連結されている。実験棟の南側壁面はガスポンベ庫となっている。

光学ハッチに 1 組の横振りミラー（M1, M2）を設置した。入射角は 1.5 mrad に固定した。約 45 keV 以下の X 線を全反射し、高エネルギー X 線をカットする。第 2 ミラーはベント機能を有し、水平方向に集光可能である。実験ハッチ 1 に、後述するコンパクト分光器を設置した。コンパクト分光器の下流に、1 組の縦振りミラー（M3, M4）を設置した。コンパクト分光器で単色化された X 線は縦振りミラーにより高次光カットと縦集光をされ、実験ハッチ 2 内の試料に向かう。Table 3 にミラーの諸元を示す。4 枚のミラーは全て水冷されている。光源から試料までの距離は約 120 m である。

3.2 光源・フロントエンド

X 線の発生源は SPring-8 では初めて導入となる、真空封入型のテーパー・アンジュレータである（Fig. 7）。Table 4 にその主な諸元を示す。収納部内のフロントエンド機器は、SPring-8 標準仕様に準じたものである。

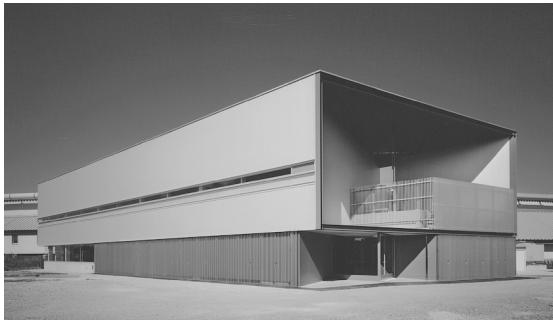


Fig. 3 Out station of Toyota beamline.

3.3 コンパクト分光器

分光器は 1 辺が 7 cm の Si 結晶に穴を開けてチャンネルカット面を設け、それをサーボモータを用いて回転させている。角度誤差を $10 \mu\text{rad}$ 以下にするために液体窒素冷却を行っている。従来の SPring-8 標準 2 結晶分光器に比

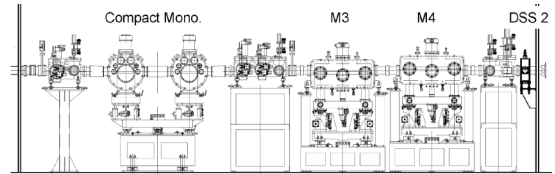


Fig. 5 Optical components in experimental hatch 1.

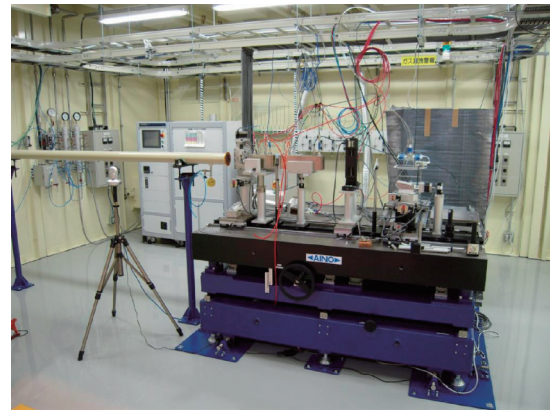


Fig. 6 Experimental hatch 2.

Table 3 Specification of the mirrors

	M1	M2	M3	M4
Length (mm)	1000	1000	700	700
Coating	Pt/Rh	Pt/Rh	Pt/Rh	Pt/Rh
Θ range (mrad)	-1~3 vertical	-1~3 vertical	-1~8 horizontal	-1~8 horizontal
X range (mm)	± 10	± 12	± 15	± 15
Z range (mm)	± 10	± 15	± 15	± 20
Bend	—	possible	possible	possible
Cooling method	water	water	water	water

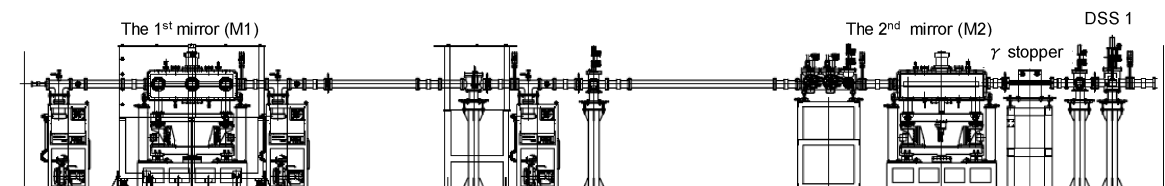


Fig. 4 Optical components in optical hatch.



Fig. 7 Undulator of Toyota beamline.

Table 4 Specification of the undulator

Power	13.7 kW
Periodic Length	32 mm
Number of Periods	141
Total Length	4512 mm
Gap Range	6~50 mm
Max. Taper Value	2 mm/4.5 m
Magnetic Field	0.87T

べて、小型であるため、コンパクト分光器と呼んでいる。4.0~46 keV (Ti~Nd の K 吸収端) のエネルギー範囲をカバーするために、2 台のコンパクト分光器をタンドムに配置し、どちらか一方を退避させることによりエネルギー範囲の切替が可能である。(111)面で4.0~28.2 keV、(220)面で6.5~46.0 keV をカバーする。チャンネルカット結晶を用いるため、エネルギースキャン時は厳密には定位置出射とはならない。しかし稼動部分が一つだけであるので、機構が単純化され、高速エネルギースキャンが可能である。サーボモータの回転は磁気シールを介して結晶ホルダーに伝えられる (Fig. 8)。

4. ビームライン制御と XAFS 測定方法

コンパクト分光器のサーボモータを除く全てのステップモータは、SPring-8 の MADOCA (Message And Database Oriented Control Architecture) システムを用いて、Ethernet を経由して制御している。ビームライン制御ソフトは LabVIEW を用いて作成した。コンパクト分光器のサーボモータは、DeviceNet 上でデータをやり取りする。LabVIEW の DeviceNet インターフェースを用いて、分光器の角度制御も他のモータと全く同様に取り扱えるようにした。ユーザ毎に異なる用いるエネルギーの切替や繰り返し測定の自動化のために、LabVIEW 上で動くス

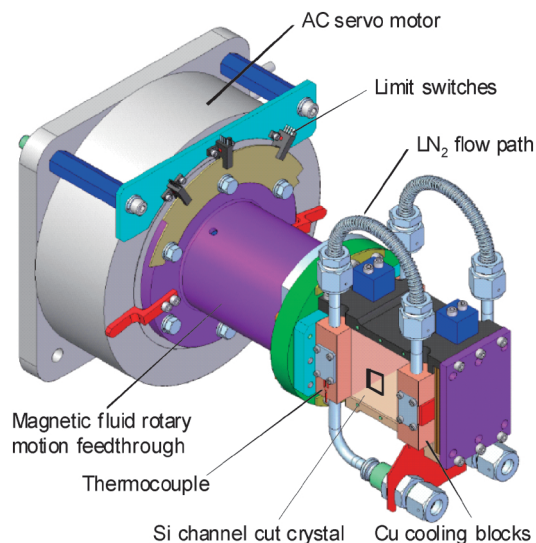


Fig. 8 Compact monochromator.

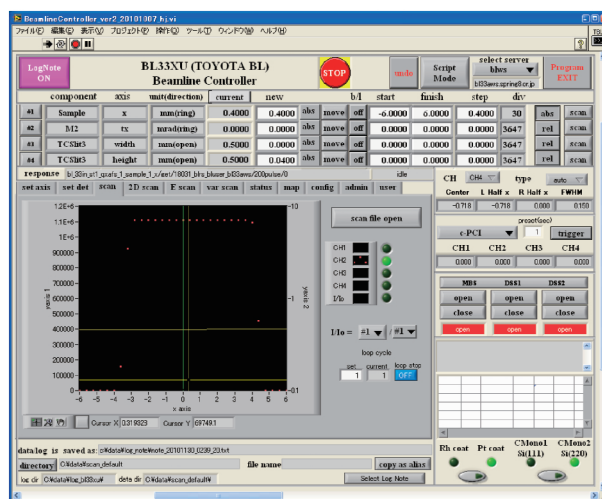


Fig. 9 GUI of beamline controller software.

クリプト言語を作成した。基本的な制御文 (if, while, for) とサブルーチンが使えると同時に、LabVIEW の vi を呼んで値の受渡しができる (Fig. 9)。

XAFS 測定法としては透過 XAFS (検出器: イオンチェンバー), 蛍光 XAFS (検出器: ライトル及びシンチレーションカウンター), 転換電子収量法 XAFS が可能である。低速の XAFS 測定には電流アンプの出力を V/F コンバーターでデジタル化した後、cPCI カウンターを用いて計測する。高速の XAFS 測定には、AD 変換器を用いる。XAFS 測定モードとしては Table 5 に示す 3 つのモードを用意した。Fig. 10 に XAFS ソフトの GUI 画面を示す。また、複数の XAFS 測定をあらかじめ指定したとおり、順次実行するマクロ制御ソフトを作成した。Fig. 11 にその GUI 画面を示す。外部トリガー入力にも対応したマクロ制御により、3 種類の測定モードを任意に組み合

Table 5 XAFS measurement modes in Toyota beamline

Mode	Time resolution	Motion pattern	Data acquisition
Step	> 1 min	Step by step	Counter
Continuous	1 sec~1 min	Straight line	Counter/ADC
Super Quick	< 1 sec	Sinusoid	ADC

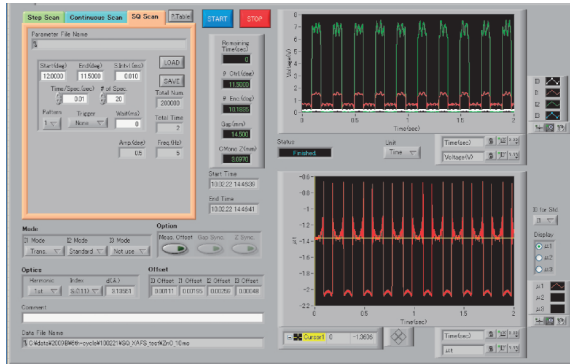


Fig. 10 GUI of XAFS software.

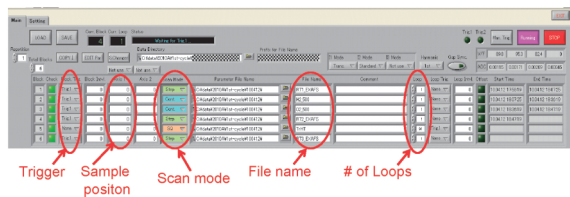


Fig. 11 GUI of XAFS macro software.

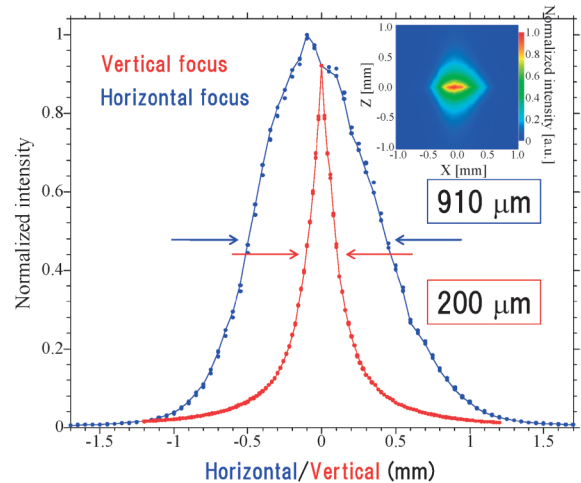


Fig. 12 Beam profile at 11.8 keV with M2, M3, M4 bent.

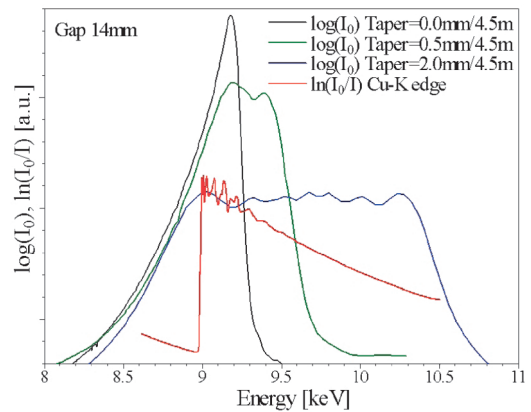


Fig. 13 Undulator spectra with and without tapering.

わせた測定が可能である。

5. 豊田ビームラインの性能と特長

試料位置でのビームプロファイルを Fig. 12 に示す。横 0.9 mm 縦 0.2 mm のビームが試料に到達する。12 keV における光子フラックスは 10^{13} photons/sec であった。

豊田ビームラインの第 1 の特長は、光源にテーパー・アンジュレータを用い、分光器にコンパクト分光器を用いて、かつてない高速の XAFS 測定ができることである。テーパー・アンジュレータを用いることにより、gap を動かさずに、EXAFS スペクトルを測定することができる。Fig. 13 に gap = 14 mm の時のスペクトルを示す。3 つのスペクトルは、それぞれ、テーパーなし、テーパー 0.5 mm/4.5 m、テーパー 2.0 mm/4.5 m に対応している。参考のために挿入した Cu の EXAFS スペクトルと比較すれば、テーパー 0.5 mm/4.5 m では XANES 領域を、テーパー 2.0 mm/4.5 m では EXAFS 領域をカバーし、XAFS 測定の際に、gap を動かす必要がないことがわかる。コンパクト分光器と組み合わせて、XANES 及び EXAFS スペクト

ルを測定した例を Fig. 14, 15 に示す。所期の目標どおり、XANES では、10 ms、EXAFS では 25 ms で 1 スペクトルを得ることができることを確認した。

豊田ビームラインの第 2 の特長は、自動車の排ガス環境を模擬した各種ガス雰囲気下でのその場観察が常時可能であるということである。触媒が実際に作用する状態において、触媒表面上での動的な構造を捉えることは触媒を設計する上で重要な知見を与える。触媒の活性評価と放射光による触媒の状態解析とを同一触媒で同時評価することにより、より詳細な反応機構の議論が可能となるが、この手法は operando XAFS と呼ばれ、近年の高速 XAFS 測定技術の進歩と相まって、触媒の分野で盛んに行われるようになってきた。

Fig. 16 は、BL33XU に常設するガス設備を用いた排気浄化触媒の実験レイアウトを示している。本設備は、NO や CO などのガスを供給する屋外ボンベ庫、独立した 3 系統の混合ガス調製・高速ガス・スイッチャーによりガス系統を迅速に切替えるガス供給システム、および 5 種類のガス種を 50 msec 間隔で分析することを可能とするガス分

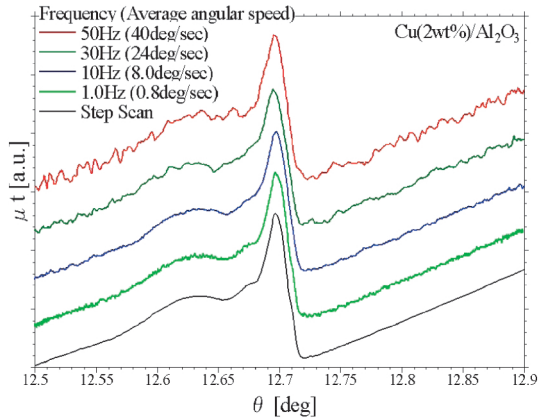


Fig. 14 Super quick XAFS spectra (XANES).

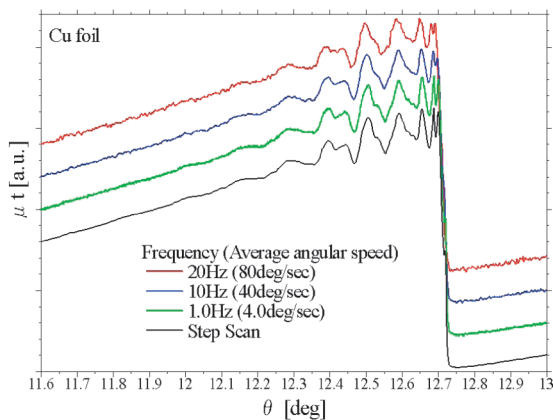


Fig. 15 Super quick XAFS spectra (EXAFS).

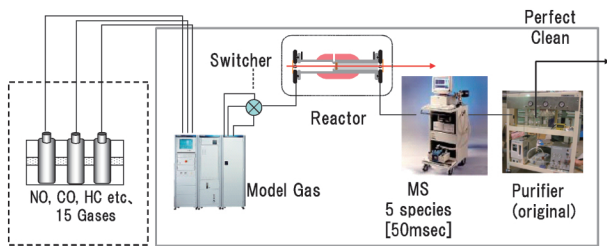


Fig. 16 Gas supply system and MS for operand XAFS.

析系（質量分析器）から構成されている。上記、高速ガス反応解析システムを用いて触媒が実際に作用するガス雰囲気・温度を制御し、触媒の活性評価を行うと共に、触媒にX線を照射し、XAFS測定を行うことによって触媒の状態解析も同時に可能となる。

6. 利用例

本格的な利用から1年が経過し、新しい知見が得られ始めている。ここでは、そのうち、排気浄化触媒と自動車用燃料電池に関する利用例を紹介する。

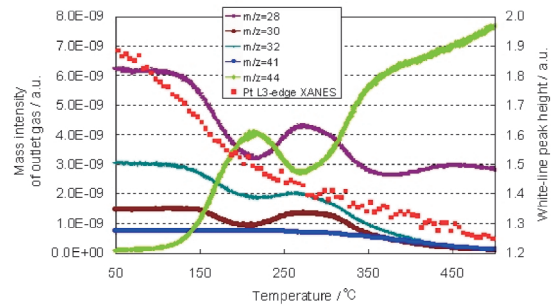


Fig. 17 Reduction of Pt under NO/C₃H₆/CO/O₂/H₂O atmosphere.

Fig. 17に、Pt (1 wt%)/アルミナ触媒35 mgをNO+C₃H₆+CO+O₂+H₂O/Heの混合ガス(100 ml/min)を触媒に通過させながら、室温から500°Cまで10°C/minの速度で昇温させた時のoperando XAFS測定結果を示す。出ガス成分を質量分析装置で測定した結果を左Y軸に、また、Pt L₃-edge XANESを5°C毎に測定し、スペクトルを規格化した後、white lineと呼ばれるピークの高さを右Y軸にプロットした結果を示している。この図より、アルミナ上のPtは50°C付近から徐々に還元され、それと同時にCO(m/z=28、ただしNOの還元により生成したN₂と干渉する)やプロピレン(m/z=41)の燃焼により生成したCO₂(m/z=44)の排出量が増加した。また、150°C以上でNO(m/z=30)の還元が始まり、Ptの還元もさらに進行することが分かった。

燃料電池(FC)の酸素還元電極触媒として用いられている白金微粒子が、電気化学環境下でどのような状態となっているかを知ることは実用的・学問的の両面で重要であり、そのための手法として*in situ* XAFS解析が有用であることが示されている。これらを発展させ、真の白金微粒子の状態を解析するには、温度・電位・ガス雰囲気およびその履歴を含めすべての環境を制御した実作動条件下で、電気化学測定と同期した実時間測定が可能なoperando XAFS解析技術の構築が必要と考えられる。

BL33XUのoperando XAFS測定系は自動車排気触媒の実験に特化されているので、自動車用燃料電池の実験にはFC単セル評価用システムを用いる新たな実験系を構築する必要があった。XAFS測定用ハッチ内に、ガス供給装置、ポテンシオスタット、燃料電池単セルを設置し、ハッチ外に設置した関数発生装置からのトリガ信号でN₂雰囲気下でのサイクリックボルタンメトリー(CV)測定と時分割XAFS測定とが同期して行えるようにした。測定は透過法のsuper quick XAFS測定を行った。膜/電極接合体の構成は、燃料極にPd/C(0.3 mg/cm²)、空気極にPt/C(1 mg/cm²)、電解質膜にNafion膜(膜厚50 μm)とした。

セル温度60 °C、H₂/N₂供給下、20 mV/sで0.05-1.2 VのCV測定を行ったときのPt L₃ white lineの規格化後の

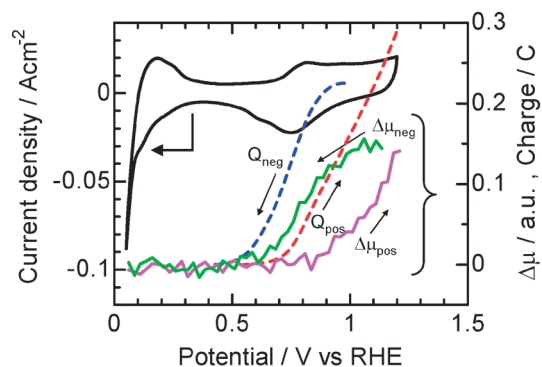


Fig. 18 Potential dependence of white line intensity difference ($\Delta\mu$) and electrochemical charge (Q) in cyclic voltammetry.

強度変化 ($\Delta\mu$: 0.4 V 基準) および電気量 (Q) の電位依存性を調べた結果を Fig. 18 に示す。XAFS 測定は 625 ms ごとに 1 スペクトルの測定を、電気化学測定は 100 ms ごとに電位と電流の測定をおこない、それぞれから $\Delta\mu$ および Q を求めた。この図から、Pt の酸化還元を示す $\Delta\mu$ の増減は、Q の増減より高電位で生じることがわかる。この結果は、CV 時の 0.5 V 以上で観測される酸化還元電流は Pt の酸化還元によるものとする単純な考え方では説明できず、 $\Delta\mu$ の変化が生じる反応と生じない反応が存在することを示唆している。これは電気化学測定を同期した operando XAFS 解析によって始めて得られた新たな知見である。

7. まとめ

super quick XAFS を特長とする operando XAFS のビームラインとしての本格的利用を開始して、豊田ビームラインは 1 年を経過した。排気浄化触媒、自動車用燃料電池の分野で新しい知見が得られるようになった。一方で、最初の豊田ビームライン構想にあった 3 次元 X 線顕微鏡に向けた技術開発も進めている。

当社は、サンビームに参加することにより、参加企業の

技術者から多大な刺激と放射光利用のノウハウを学ぶことができた。ビームラインの建設に手を挙げることができたのもその経験があったからに他ならない。サンビームの皆さんにお礼を申し上げたい。豊田ビームラインは、SPring-8 ではじめての単独企業の専用ビームラインである。門外漢の我々では到底、手に負えないビームラインの設計・建設は、物理化学研究所と JASRI、更にメーカーや業者の多大な協力を得ながら進められた。ここに数々のご協力に対して厚くお礼を申し上げたい。

本報告は、SPring-8 の課題番号 2009A7000, 2009A7001, 2009B7002, 2009B7003, 2010A7000, 2010A7001, 2010A7005 で実施した内容をまとめたものである。

参考文献

- 1) Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okubo, A. Suda and M. Sugiura: Catalysis. Today. **74**, 225 (2002).
- 2) Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh and S. Matsumoto: J. Cat. **242**, 103 (2006).
- 3) Y. Nagai, K. Dohmae, Y. Ikeda, N. Takagi, T. Tanabe, N. Hara, G. Guilera, S. Pascarelli, M. A. Newton, O. Kuno, H. Jiang, H. Shinjoh and S. Matsumoto: Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 9303 (2008).
- 4) H. F. Poulsen: "Three-Dimensional X-Ray Diffraction Microscopy", Springer (2004).

● 著者紹介 ●



広瀬美治

株式会社豊田中央研究所 ナノ解析研究室 シニアパートナー

E-mail: e0432@mosk.tytlabs.co.jp

専門: 分析計測

【略歴】

1976年3月名古屋大学工学研究科修士課程卒業(応用物理学専攻), 1976年4月株式会社豊田中央研究所入社, 2010年5月より現職。

Construction and application of Toyota beamline “BL33XU” at SPring-8

Yoshiharu HIROSE Toyota Central R&D Labs., Inc.
41-1, Aza Yokomichi, Oaza Nagakute, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi-ken,
480-1192, Japan

Abstract We have constructed BL33XU (Toyota beamline), which is the first contract beamline owned by a private company in the SPring-8. Owing to adoption of tapered undulator and a compact monochromator, a XAFS spectrum can be acquired in 10 msec. BL33XU is especially designed for the observation of chemical reaction dynamically through XAFS technique. Therefore it will be very useful for research of catalysts, secondary batteries and fuel cells, which are very important technological targets for our sustainable future.
