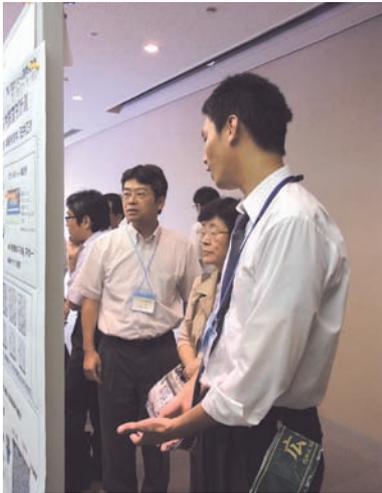


Part 3 第12回サンビーム研究発表会 (第9回 SPring-8産業利用報告会)

場 所 名古屋市・栄
愛知芸術文化センター

開催日 2012/9/6,7





XAFS を用いた系統連系用大型 Ni-MH 電池の材料評価

中山 耕輔
川崎重工業株式会社

今後の新エネルギー社会に向けて、風力や太陽光などの自然エネルギー発電の導入拡大が期待されているが、それに伴う出力変動による電力系統の不安定化が懸念されており、これに対処する方法として二次電池併設による出力平滑化が有望視されている。当社では大容量 Ni-MH 電池「ギガセル®」を開発し、系統連系平滑化用途への適用を目指している。同用途における二次電池の寿命・性能をさらに向上させるためには、劣化メカニズムの解明およびその対策が必要となる。

本研究では、SPring-8 の高輝度放射光を利用した XAFS による Ni-MH 電池材料の評価を行った。特に充放電条件と電池劣化の関係について評価を実施し、大型電池の実証試験の結果も交えて、系統連系平滑化用途における二次電池の劣化傾向およびその使用法について検討を行った。

充電後および放電後の電池正極サンプルについて、導電材として用いられている Co の K 吸収端 XAFS を計測した結果、充電後では Co はほぼ CoOOH の状態で存在しているのに対し、放電後では一部が還元されている様子が見て取れた。この結果から、電池の完全放電を繰り返すことで導電材の構造劣化を招き、電池性能に悪影響を及ぼすという仮説を立てた。ここでは本仮説の検証及び、大型電池を用いた風力平滑化実証試験の結果を報告する。

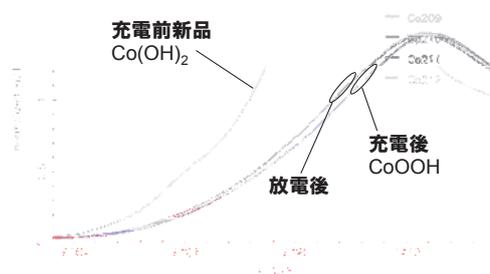
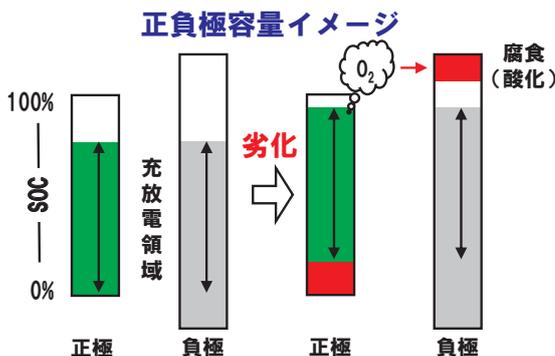
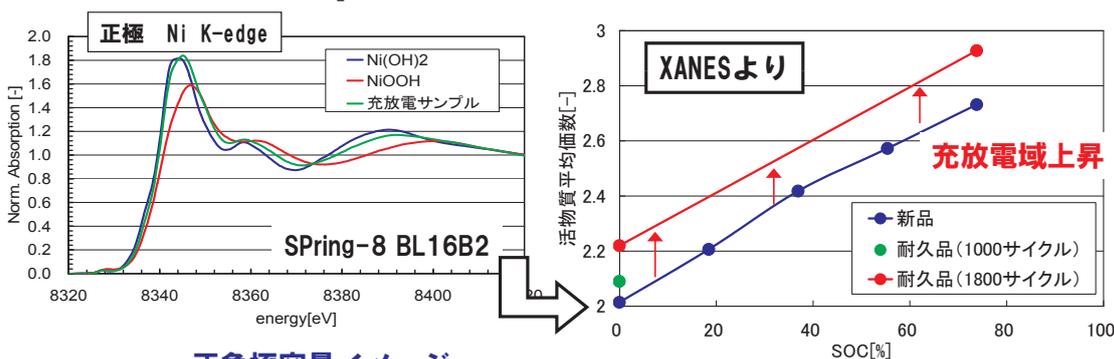


図 充電後、放電後の Ni-MH 電池正極中 Co-K 吸収端 XANES

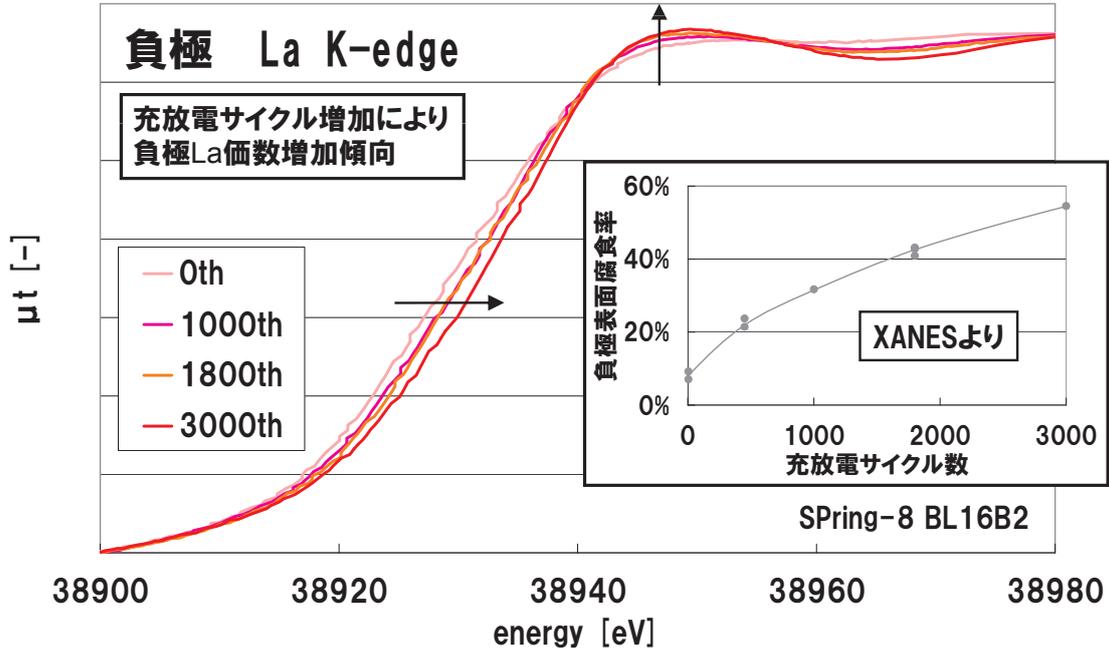
透過法XAFSによる価数評価 (Ni-K吸収端) Kawasaki

新品の電池と耐久劣化品について各SOC（充電状態）でXAFS測定し、標準物質であるNi(OH)₂とNiOOHのXANESスペクトルの足し合わせから価数を評価



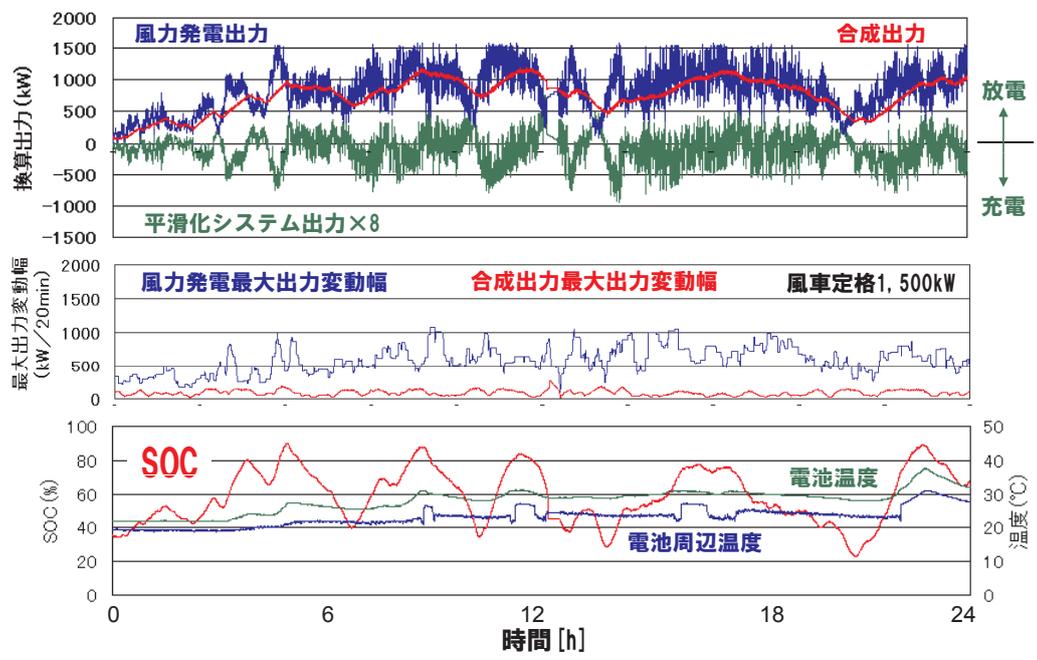
完全放電繰り返しにより
正極低SOC域の劣化が進行し、
充放電SOC域上昇
⇒酸素発生による負極劣化が
懸念される

転換電子収量 XAFSによる負極価数評価 (La -K吸収端) **Kawasaki**



充放電繰り返しにより負極表面の腐食が進んでいる
⇒負極耐久性の面では高SOC域を使用しないことが望ましい

風力発電出力平滑化蓄電システムの実証 **Kawasaki**



電極の劣化を招くSOC20%以下、90%以上を使用せず
出力変動幅をほぼ10%以内に抑制可能

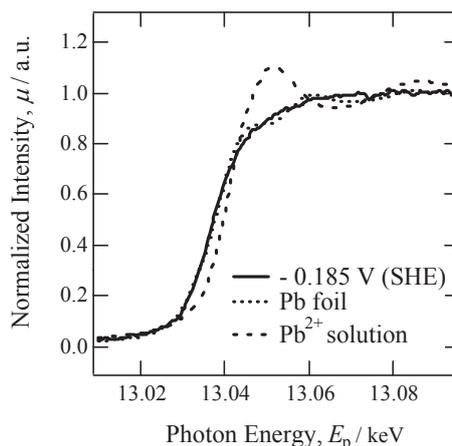
Ni 表面に UPD した Pb 単原子層の in-situ XAFS 解析

瀬尾 眞浩、中山 武典
株式会社神戸製鋼所

はじめに： UPD (Underpotential Deposition) とは、水溶液中の金属イオンが金属として電析する平衡電位よりも高い電位領域で異種金属上に単原子層程度析出する特異現象である。実用金属の腐食（応力腐食割れ、水素脆化等）や電気めっき膜の性能に UPD の関与が考えられるが、腐食をともなう実用金属上の UPD の研究はこれまで皆無に近い。我々は、in-situ XAFS により Ni 表面上への Pb の UPD 現象を世界で始めて捉えることに成功した。

実験： Ni めっきした Ni 板を酸でエッチングすることにより、表面粗度の大きな Ni 電極 (Rs = 78.3) を作成した。アルゴンガスで脱気した 0.1 M NaClO₄ + 10⁻² M HClO₄ + 10⁻⁴ M Pb²⁺ 水溶液中、Ni 電極の電位を一定に保持し、液レベルを周期的に変動させ、液から露出した Ni 部位に放射光を照射し、Pb L_{III} 端 XAFS スペクトルを蛍光法により測定した。

結果： 右図は、電位を Pb 析出の平衡電位よりも 60 mV 高い -0.185 V (SHE) に保持した Ni 電極の Pb L_{III} 端 XANES スペクトルを、Pb 箔および 10⁻⁴ M Pb²⁺ 水溶液のスペクトルと比較した結果である。スペクトルの比較から、Ni 電極上に析出した Pb は金属状態であることが明らかである。また EXAFS 解析から、析出した Pb 原子の一部は Ni 原子と表面合金を形成することが示唆された。



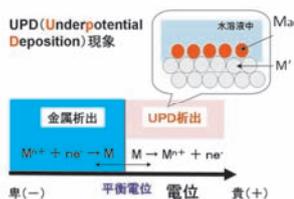
第9回 Spring-8 産業利用報告会
第12回 サンプル研究発表会
2012.9.6. 愛知芸術文化センター12F

Ni上にUPDしたPb単原子層のin-situ XAFS解析

(株) 神戸製鋼所： 瀬尾眞浩 (北大名誉教授)、中山武典

研究の背景

- 原子力発電所の蒸気発生管(Ni基合金)の微量Pbによる応力腐食割れ(Pb-SCC)の問題
- Ni上へのPbのUPD(Underpotential Deposition)とPb-SCCの関連性
- UPDとは、水溶液中の金属イオンが金属として電析する平衡電位よりも高い(貴な)電位領域で異種金属上に金属原子として単原子層程度析出する特異現象
- 貴金属上でUPDは確認されているが、実用金属上でのUPDの確認は皆無



研究の目的

- Ni 上のPbのUPDを確認するためのin-situ XAFS(X線吸収微細構造) 測定の試み
- 克服すべき問題点:
a) Ni 試料の表面粗度の増大→Niめっきと硝酸エッチング
b) 溶液Pb²⁺からの情報を除外→周期的露出法の開発
- Ni上に析出したPbのXANES(X線吸収端近傍構造) スペクトル→実用金属上でのUPD現象の確認(世界初)
- Ni上に析出したPb 単原子層の表面構造に関するEXAFS(広域X線吸収微細構造) 解析→Pb-SCCとの関連

実験方法

Ni 試料

20 mm x 25 mm x 0.5 mmの純Ni板(純度99.6%以上、ニラコ製)
Niの電析(NiSO₄/NiCl₂の混合溶液中)と硝酸エッチングによる表面粗度の増大

電解質溶液

0.1 M NaClO₄ + 10⁻² M HClO₄ + 10⁻⁴ M PbO水溶液(pH 1.9)および
0.1 M NaClO₄ + 10⁻² M HClO₄ 水溶液(pH 1.9)
(実験前および実験中、高純度アルゴンで十分脱気)

In-situ XAFSの改良(周期的露出法)

電気化学セル: 光センサーによる液レベルの周期的制御

液レベル制御系:

電磁弁と電動ポンプを用いて、溶液の一部を電気化学セルと溶液溜りの間で周期的に移動

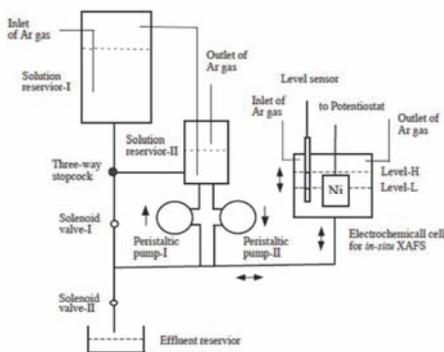
蛍光法XAFS測定:

- 1) 定電位制御下で、液面から露出したNi箇所放射光照射(Ni試料全体40 s浸漬と上部10mm、3 min 露出の20回繰り返し)
- 2) 露出面のQuick Scan モード(4.52 eV s⁻¹)によるPb L_{III} 蛍光X線(10.550 keV)の検出(Quick Scan モードによるXAFS測定と液レベル制御との同期はDAQ (NI PCI-MIO-16XE-50)とLabVIEWソフトを使用)

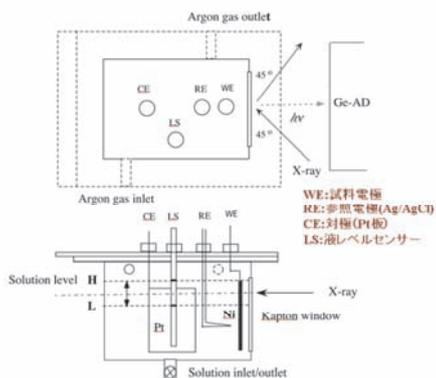
蛍光法 in-situ XAFS測定

ビームライン	SPring-8 産業界専用ビームライン BL16D2 (SUNBEAM)
二結晶分光器	Si(111)
集光および高調波除去	Rhコーティング石英シリンドリカルミラー
蛍光X線強度検出器	Quick Scan XAFSシステム (7素子SDD用) と19素子Ge半導体検出器の組み合わせ (エネルギー走査範囲: 12.7 keV~14.6 keV 走査速度: 4.52 eV s ⁻¹)
吸収端	Pb L _{III} 吸収端 (13.04 keV)

分光器の校正には、Cuのプリエッジピーク(8980.3 eV)を使用

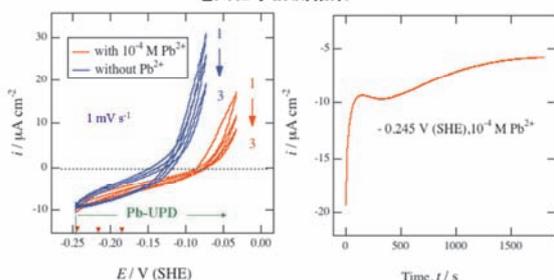


周期的露出法のための溶液制御系の模式図



In-situ XAFSのために設計された電気化学セル

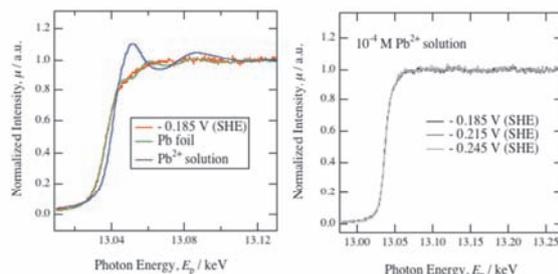
電気化学計測結果



10⁻⁴ M Pb²⁺有無の0.1 M NaClO₄ + 10⁻² M HClO₄水溶液中におけるNi試料のサイクリックボルタモグラム (Pb²⁺はNiのアンード溶解を抑制する)
 図中の数字: サイクル数, ↓: 3水準のXAFS測定電位
 Pb析出の平衡電位: E_{eq}(10⁻⁴ M Pb²⁺/Pb) = -0.245 V (SHE)

0.1 M NaClO₄ + 10⁻² M HClO₄ + 10⁻⁴ M Pb²⁺水溶液中、-0.245 V (SHE)の定電位分極におけるNi試料の電流の経時変化

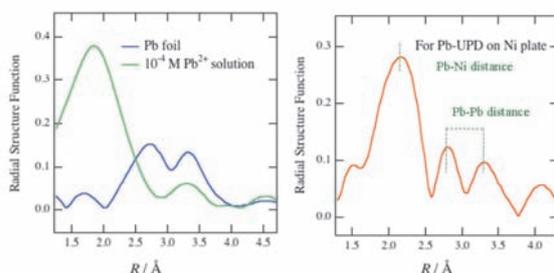
7



-0.185 V (SHE)に保持したNi試料、Pb箔および10⁻⁴ M Pb²⁺水溶液の規格化 Pb L_{III} XANES スペクトルの比較 (Ni表面に析出したPbは金属状態である)

-0.245 V (SHE)、-0.215 V (SHE)および-0.185 V (SHE)に保持したNi試料の規格化 Pb L_{III} XAFS スペクトルの比較 (表面構造に電位依存性無し)

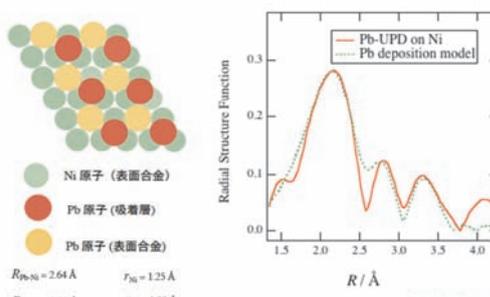
8



Pb箔および10⁻⁴ M Pb²⁺水溶液の動径分布関数 (波数領域 k = 2.2 Å⁻¹ ~ 10.5 Å⁻¹)

動径分布関数の主ピーク位置と Pb-NiおよびPb-Pb 最近接距離との対応

9



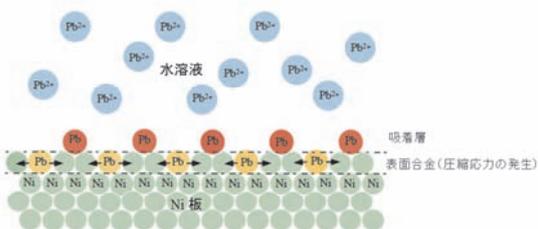
Ni(111)表面のPbの析出モデル (析出したPbの一部が下地Ni第一層と表面合金を形成)

表面合金: p (2 x 2)
 吸着層: p (2 x 2)

測定された動径分布関数 (赤色実線)とPb析出モデル (左図)に基づきFEFF8.2プログラムを用いてカーブフィティングした結果* (青色点線)

*計算に当たり、Pb-Ni最近接配位数を6およびPb-Pb最近接配位数を3に固定

10



Pb原子の半径(1.75 Å)はNi原子の半径(1.25 Å)よりも大であり、PbがNiと表面合金を形成すると圧縮応力が発生する。この圧縮応力は外部から加えられる引張応力と等価であり、き裂先端における割れの進展を促進すると考えられる。液体金属による脆化(HgによるZnおよびGalによるAlの脆化等)が知られているが、微量Pbによる応力腐食割れが類似の機構で起こることが示唆される。



11

まとめ

●Niめっきと硝酸エッチングにより表面粗度を増大させたNi板を用い、in-situ XAFS測定のための周期的露出法を開発することにより電位制御下でNi表面に析出したPbの単原子層を感度良く検出することが可能になった。

●Pb L_{III} XANESスペクトルの測定から、Pb析出の平衡電位より貴な電位でNi表面にPbが金属状態で析出することが明らかになった。Ni上でPbのUPDが確認されたのは、この研究が初めてである。

●Pb L_{III} EXAFS解析から、Ni表面に析出したPbの一部は、下地Ni第一層と表面合金を形成する表面構造モデルが提案された。表面合金の形成は液体金属脆化(HgによるZn、GalによるAl等)と類似の機構でPb-SCCが進行する可能性を示唆する。

12

S-03

2009A1482
2012A5020
BL16XU

小角散乱法による金属ナノ粒子の評価

北原 周
株式会社神戸製鋼所

当社グループでは、ナノオーダーの粒子を制御することにより材料強度の向上や、腐食物を制御することにより耐食性の向上を目指している。基材や測定環境の影響により、TEM などではナノ粒子が十分に観察や分析できない場合も多い。本課題で我々は、非破壊分析可能な X 線小角散乱 (SAXS) にて、各種金属材料中のナノ粒子の評価を検討した。

試料は Al 合金 (Al-10%Zn-1%Mg) 合金、および非晶質鉄さびを用いた。SAXS は多軸 X 線回折装置を用いて、試料を透過した X 線を 2θ 走査して測定した。Al 合金は、測定エネルギーを Zn の K 吸収端近傍で変化させて、異常分散 SAXS 測定を試みた。一方、非晶質鉄さびは一次粒子から凝集構造に対応する広い q レンジの測定を試みた。

Al 合金の SAXS 測定結果を図に示す。エネルギーを 8710eV から 9640eV へと変化させると、 $q = 1\text{nm}^{-1}$ 近傍の SAXS 強度は減少する。これは、Al 合金中のナノ粒子は Zn 化合物であり、Zn の異常分散に従って強度変化したと考えられる。また、非晶質鉄さびの測定では、 $0.02\text{nm}^{-1} < q < 10\text{nm}^{-1}$ 程度の領域で十分な強度が得られた。Al 合金の結果とあわせて、BL16XU において金属材料のナノ粒子の SAXS 評価が可能であることが分かった。

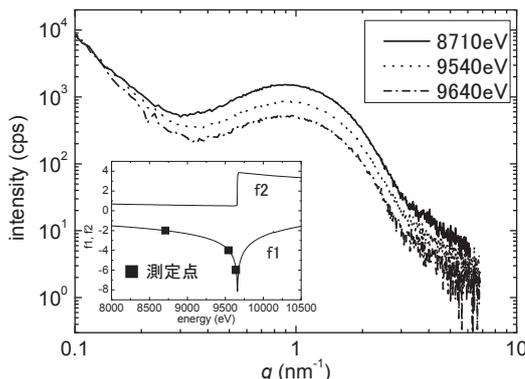


図 Al-10Zn-1Mg 合金の Zn 異常分散 SAXS 測定結果 (挿入図は Zn の異常分散計算値および測定点)



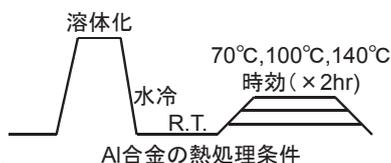
実験

X線回折測定条件

- ★狙い: サンビームにおける SAXS 測定の見極め
- ・場所: BL16XU (サンビーム)
- ・単色器: Si(111)2 結晶
- ・ミラー: Rh コートミラー 1.5~5 mrad
- ・エネルギー: 6~20 keV
- ・測定装置: HUBER 製 8 軸 X 線回折計
- ・検出器: NaI シンチレーション検出器
- ・測定法: 回折計による 2θ 走査

試料1

- ・試料: Al 合金 (Al-10mass%Zn-1mass%Mg)
- ・狙い: Zn 異常散乱を利用した析出挙動の解析 (ナノ析出物の **サイズ・析出量・組成**)
- ・熱処理条件: 下図



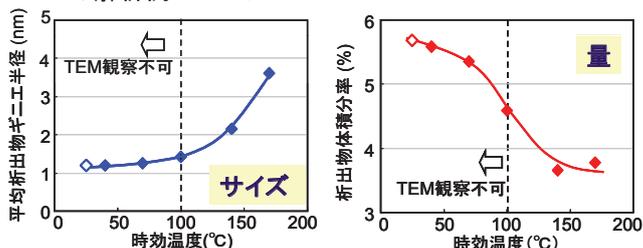
試料2

- ・試料: Ti 添加非晶質鉄さび (粉末およびペレット)
- ・狙い: さび 1 次~高次凝集構造の測定
- ・組成比 Ti/(Fe+Ti): 0.6 [TU18]、1.0 [TU20]

T. Ishikawa, et al., J. Mater. Chem. 2002, 12, 2416-2420.

SAXSの特徴

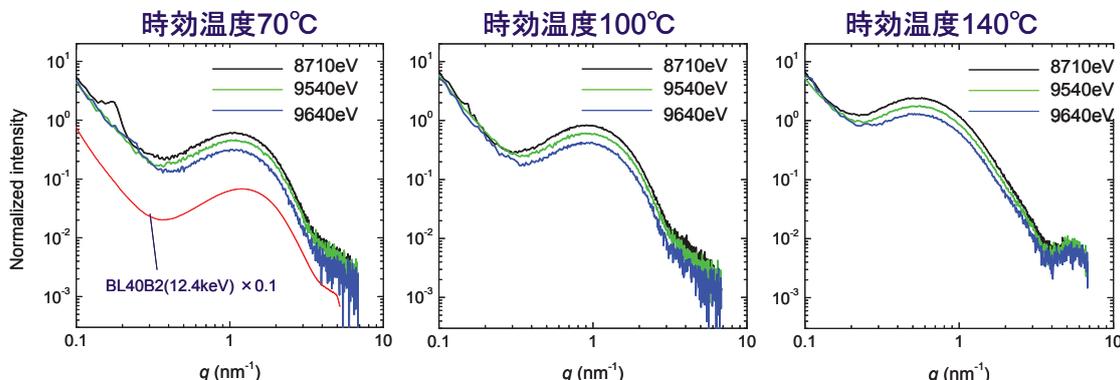
Al 合金 (Al-10mass%Zn-1mass%Mg) の解析例 @BL40B2



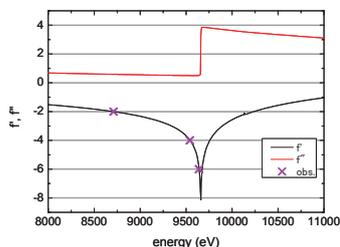
母材の歪場や密度コントラストの影響で、TEM で観察しにくい金属析出物も SAXS で明瞭に観察できることがある。さらに、SAXS は定量解析の面で利点も

7000系Al合金のSAXS測定結果

Znの異常分散を利用したSAXS



Zn K-edge近傍のエネルギーで測定

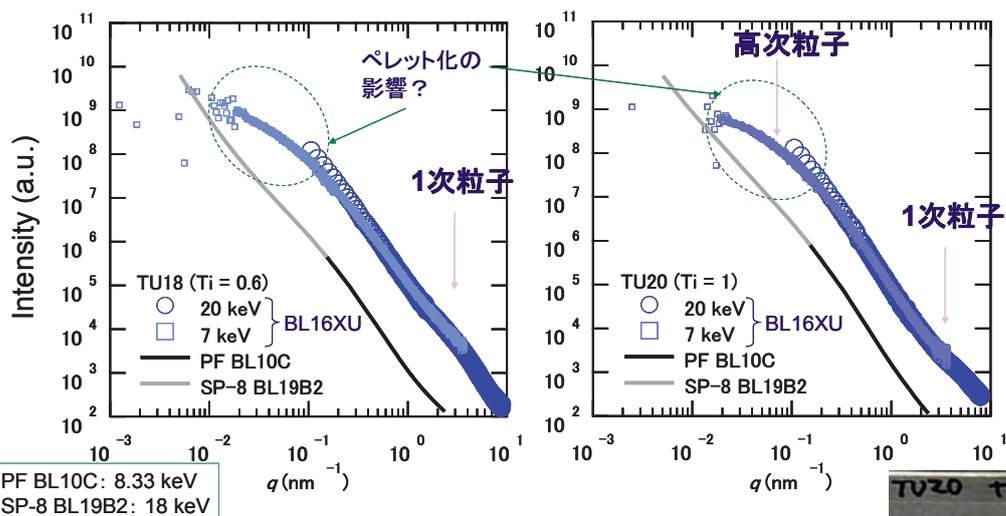


BL16XUで回折計を利用したSAXS測定_1

- ・Al合金結果: Znの異常分散に従い、析出物からの強度が増減することが確認できた。今後、ナノ析出物の組成ゆらぎを解析予定
- ・測定時間: 30~60分、(比較 BL40B2: 5~10分)
- ・データの質: 0D検出器計測のため、2D検出器に比べノイズ
- ・その他利点: 半導体検出器や、アナライザーを利用して、隣り合う元素でも異常分散SAXS測定が期待できる?

今後、析出量の少ない合金系へ適応を検討

非晶質鉄さびのSAXS測定例

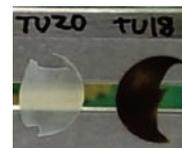


PF BL10C: 8.33 keV
SP-8 BL19B2: 18 keV

BL16XUで回折計を利用したSAXS測定_2

- ・非晶質さび結果: 1次粒子、高次粒子の散乱が確認できた
- ・ $0.03\text{nm}^{-1} < q < 10\text{nm}^{-1}$ の波数領域が測定可能
- ・ $7\text{keV} < E < 20\text{keV}$ のエネルギーで測定可能

今後、光学系や試料調整法など測定条件の最適化し、さび凝集状態のSAXS評価を引き続き検討したい



7keV@BL16XUのみ
粉末をペレット成型して測定

S-04

2012A5330
BL16B2

低環境負荷タングステンリサイクル技術開発

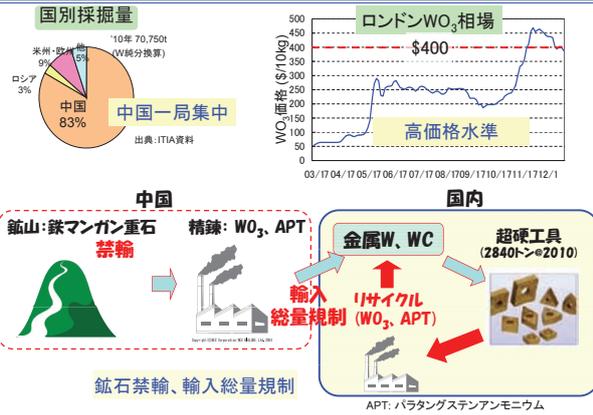
飯原 順次
住友電気工業株式会社

超硬工具等に用いられるタングステンは 100% を輸入に頼っている。加えて、希少金属であること、産地が限定されることから原料の安定確保が極めて重要である。当社グループでは国内販売する超硬工具全てのタングステン原料をリサイクル原料で賄うべく技術開発をすすめてきた。その一つとして、独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構からの委託開発により、従来プロセスに比べて 40% 以上の省エネルギーでのリサイクルプロセスを実現し、2011 年 10 月より量産を開始した。本プロセスの概要は、廃超硬工具を熔融塩に溶解後、水溶液化し、イオン交換プロセスを経てパラタングステン酸アンモニウム (APT) として回収する。回収した APT は超硬工具原料のタングステンカーバイド製造工程にそのまま投入可能である。本プロセスの開発に際し、主として XAFS 法を利用し、不純物モリブデンの除去方法検討、イオン交換プロセスの条件最適化等を実施した。具体的には、モリブデンイオンの状態解析による Mo 分離方法の検討、イオン交換プロセス中のタングステンの吸着・溶離挙動の解析によるイオン交換効率の向上などを行った。これにより、タングステンに関してはモノタングステン酸イオンではなくポリタングステン酸イオンを使用可能な条件を決定し、イオン交換効率を 2 倍以上に引上げることに成功した。



図 イオン交換中の XAFS 測定模様

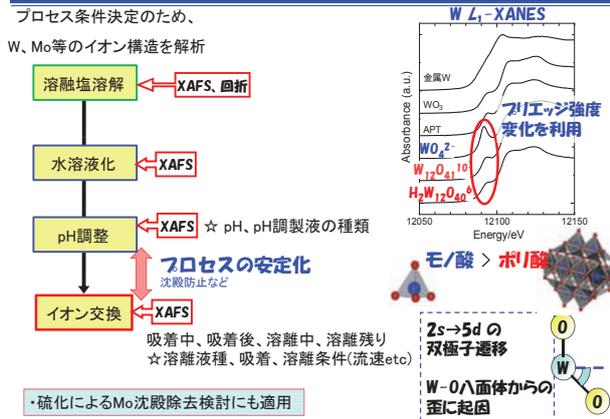
背景: 中国リスクを最小とするW資源の確保が不可欠



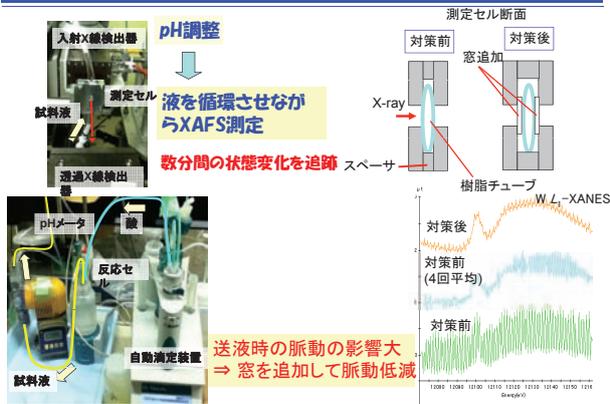
タングステンリサイクルの概要



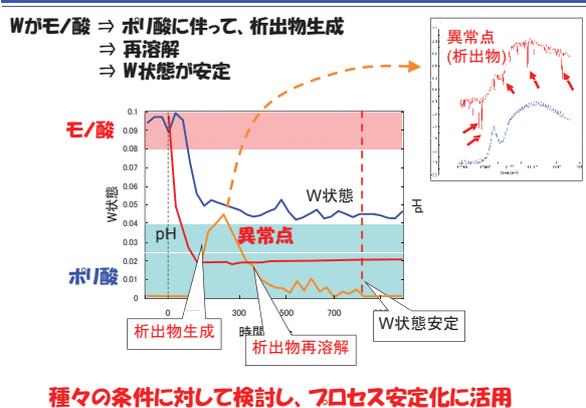
タングステンリサイクルプロセス開発における放射光利用



水溶液中のW-XAFSその場測定システム



pH調整後のW状態変化(例)



まとめ

- Wリサイクルプロセス開発に放射光分析を適用し、プロセス条件最適化に貢献 ⇒ 2011/10より新プロセスでの量産を開始
- 当社Gの国内使用タングステンの全量リサイクル化に貢献

謝辞

・本研究の一部は独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC) の支援を受け、実施されたものである。
 ・本研究はSPring-8、佐賀LSにおいて実施されたものである。
 (課題番号一覧: 2008B2008、2009A5330、2009B2050、2009B1800、2010A5330、010A1707、2010B5330、2012A5330、090870G、1011103P)
 ・SPring-8、サンビーム、佐賀LS、住友電工グループの関係各位に感謝します。

共同研究者(敬称略)

名古屋大学 名誉教授 伊藤秀章
 住友電工 池ヶ谷明彦、奥野拓也、山口浩司、斎藤吉広、上村重明
 住友電工ハードメタル㈱ 井口剛寿、板倉剛、山中俊介、佐藤史淳
 ㈱アライドマテリアル 山本良治、笹谷和男

S-05

2010B5340, 2011A5340, 2011B5340
BL19B2

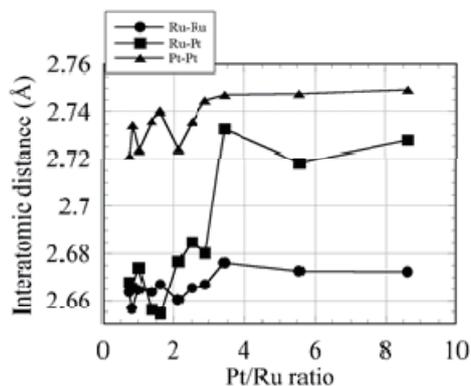
RuPt コアシェルナノ粒子の XAFS 解析

細井 慎
ソニー株式会社

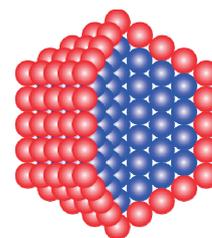
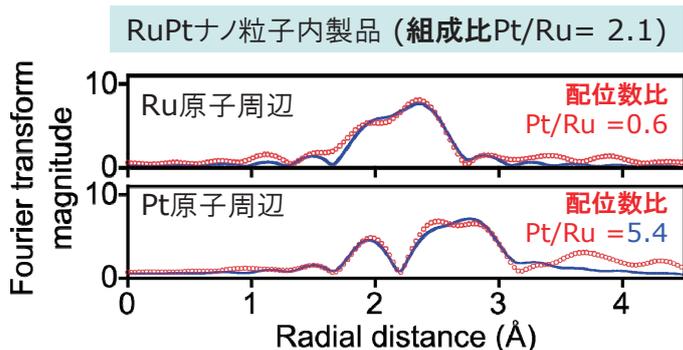
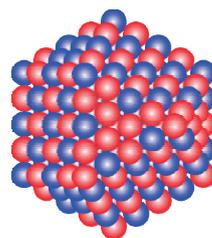
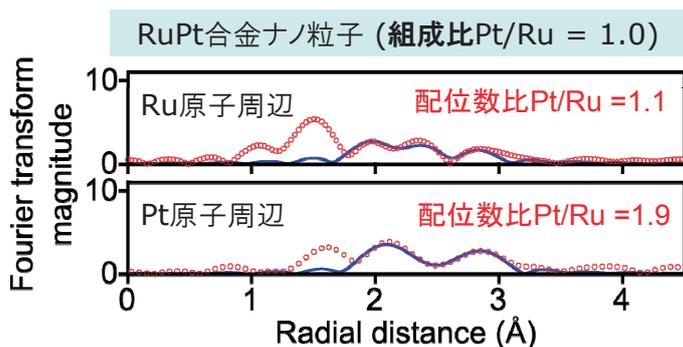
はじめに： Pt 単体ナノ粒子や Ru と Pt の合金ナノ粒子に比べて、Ru をコア、Pt をシェルとしたコアシェルナノ粒子は高い触媒活性を示す。その原因を明らかにすることを目的として、Ru/Pt 組成比の異なる複数のコアシェルナノ粒子に対して、Ru と Pt のそれぞれの周りの局所構造を XAFS により評価し、活性との相関を議論することにした。

実験： カーボン担持した RuPt ナノ粒子を、不活性ガス雰囲気中で薄く均一にテープに塗布し、それを複数枚重ねたまま真空封止したものを測定試料とした。XAFS 測定は、BL16B2 にて 19 素子 Ge 半導体検出器を用いた蛍光法で、Ru K 端と Pt L_{III}、L_{II} 端のそれぞれで実施した。

結果： Pt L_{III} 端スペクトルと Ru K 端スペクトルから得られた 2 つの動径構造関数を同時にフィットすることで、ナノ粒子における Ru-Ru、Pt-Ru、Pt-Pt 間の原子間距離などの構造解析を実施した。右図にはこの解析により得られた、コアシェルナノ粒子の原子間距離の組成依存性を示した。Pt 被覆が 1 層以下に対応する組成 (Pt/Ru 比 3 程度以下) では、Pt 周りの原子間距離が大きく短縮した。原子間距離の短縮により、Pt-Pt 間の結合性軌道のエネルギーが深くなり、Pt 5d バンドの d-band center が低下すると予想される。d-band center の低下は粒子表面での中間生成物との相互作用を弱める効果があり、この効果がコアシェルナノ粒子の高い触媒活性の要因となっている可能性が示唆される。



メタノール酸化反応触媒ナノ粒子、市販品の合金ナノ粒子と内製品の構造を XAFS で比較。FEFF+Artemis を用いて、Ru 周り/Pt 周りの動径構造関数を同時フィット。配位数を求める。

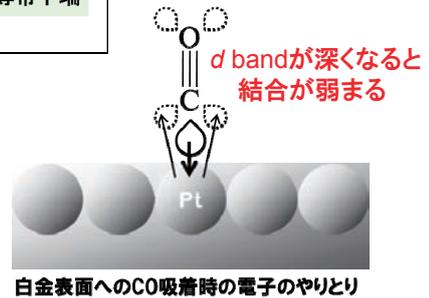


内製品は Pt-Pt の配位数が有意に高く、コアシェル構造を示唆。

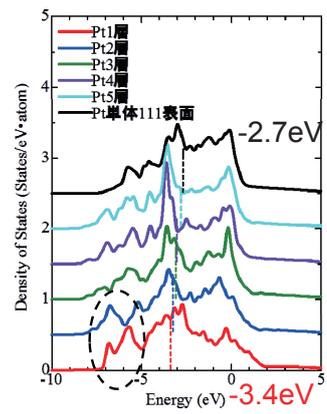
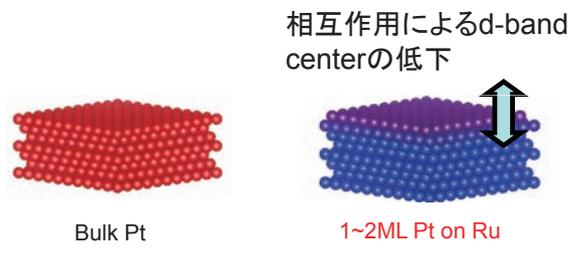
占有電子数 $N_e = \int_{E_{CBM}}^{E_F} D(E)dE$ $D(E)$: d状態密度
 d band center $\epsilon_d = \int_{E_{CBM}}^{E_F} D(E)(E - E_F)dE / N_e$ E_F : フェルミ準位
 E_{CBM} : 伝導帯下端

「d band center」と呼ばれるdバンドを占有している電子の平均束縛エネルギーと、中間生成物(CO)の吸着エネルギー・触媒活性と高い相関がある。

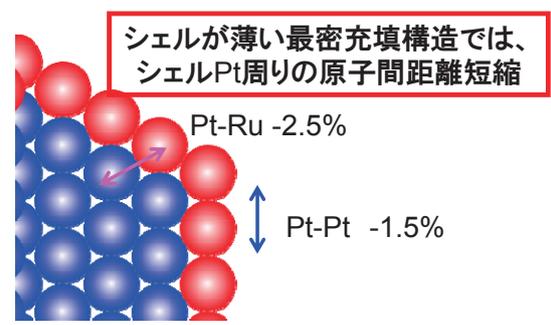
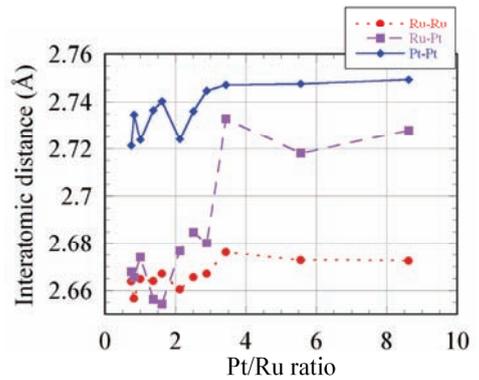
・Norskov et. al.; Angew. Chem. Int. Ed. 45,2897 (2006)
 ・Mun et.al.; J. Chem. Phys. 123,204717(2005)



第一原理計算による表面Pt5dの電子状態密度



動径構造関数のFEFFフィッティングによる原子間距離解析



原子間距離短縮

Pt Pt

Pt5d軌道の重なりが大きくなる

$N(E)$

E_d E_f $CO_{2\pi^*}$

E

Pt-Ruの相互作用、Pt-Pt間の相互作用、両方が強まってd-band centerを低下させ、CO被毒を軽減 → シェルの薄いコアシェル構造の高活性化

有機半導体薄膜の X 線回折法による構造評価

越谷 直樹
ソニー株式会社

フレキシブルディスプレイや大面積ディスプレイなどの実現のために有機分子材料を用いた電子デバイスの開発が行なわれている。特にペンタセンに代表される低分子芳香環化合物は、有機 TFT の半導体材料として有望視されている。キャリア移動度は低分子芳香環化合物材料では、分子の配列、配向やパッキングなどに支配される。そのため有機半導体の薄膜状態において、結晶構造を把握することは移動度の向上を図るうえで重要である。そこで放射光 X 線回折により、有機半導体薄膜の結晶性について評価を試みた。

測定試料は有機絶縁膜を形成した Si 基板上に PXX 誘導体をスピコートで成膜したものを用いた。図に PXX 誘導体薄膜の In-plane XRD プロファイルを示す。3つの明瞭なピークが観察され、面内方向に周期性が存在していることが分かった。また、これらのピークから面内格子定数は $a = 11.56 \text{ \AA}$ 、 $b = 12.89 \text{ \AA}$ 、 $\gamma = 96.2 \text{ deg}$ と求められた。別途測定した原料粉末と異なっていることから、薄膜の結晶構造は、元の原料粉末とは異なっていることが分かった。

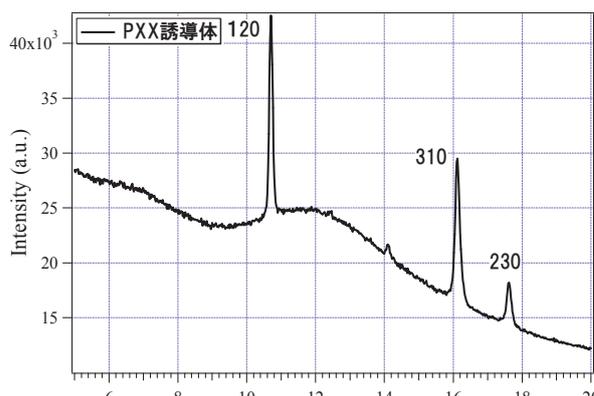
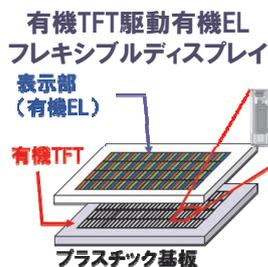


図 PXX 誘導体薄膜の In-plane XRD プロファイル

背景・目的



ボトムコンタクト・ボトムゲート断面構造

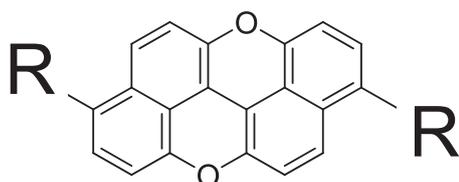


キャリア移動度は、有機半導体の分子構造、結晶構造などに依存しており、薄膜状態での結晶構造を把握することが重要→XRDにより有機半導体薄膜の構造評価を行なう。

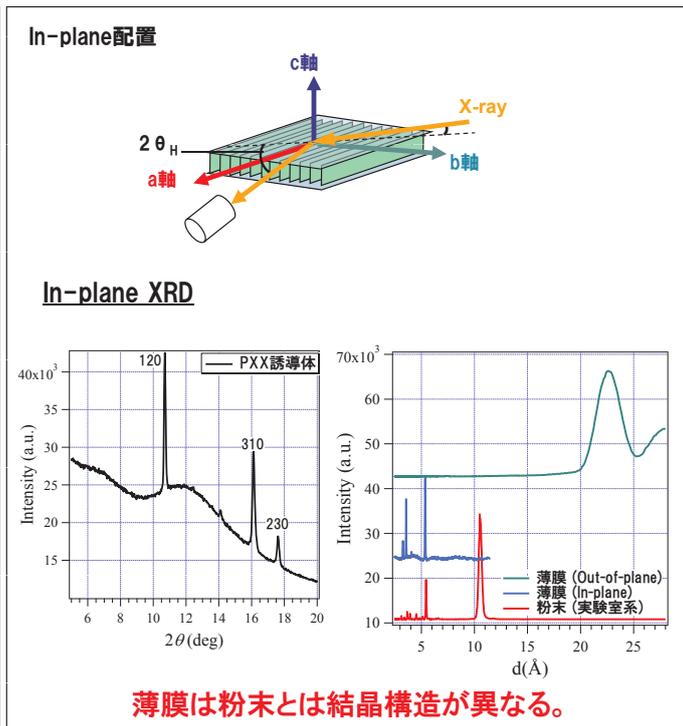
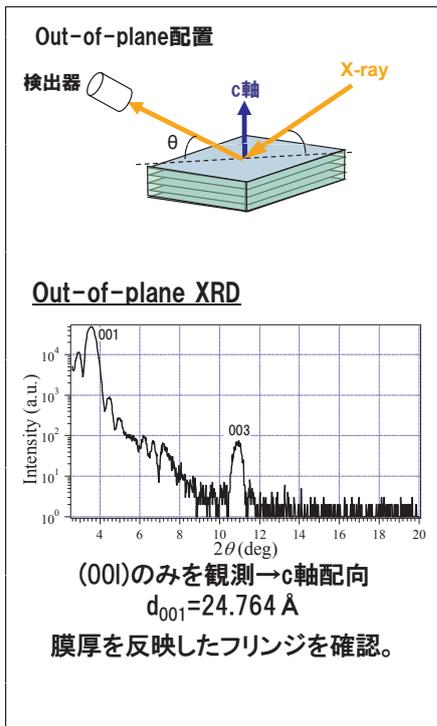
試料

有機半導体PXX誘導体を有機絶縁膜を形成したSi基板上にスピコートで成膜

PXX(peri-Xanthenoxanthene)誘導体

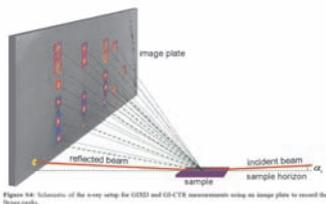


SPring-8 サンビームBL16XU 実験結果

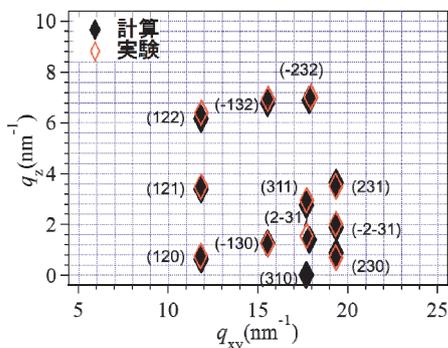


SPring-8 BL19B2実験結果

- ・すれすれ入射X線回折
- ・入射X線エネルギー 12.4 keV
- ・2次元検出器PILATUS

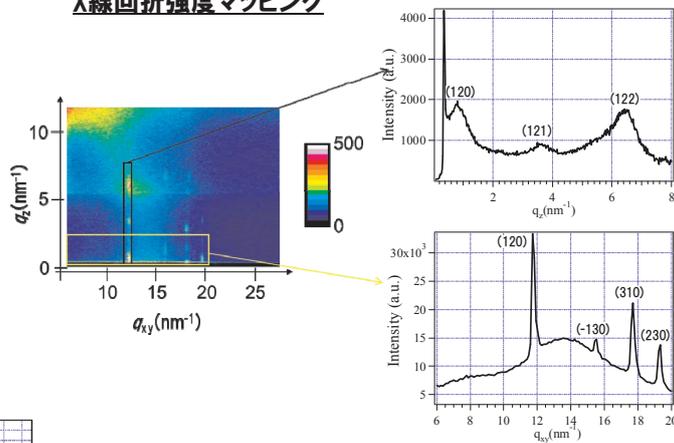


TEMの電子線回折結果から指数を推測し、
 最小二乗法にて格子定数を精密化。



$a=11.44 \text{ \AA}$, $b=12.67 \text{ \AA}$, $c=22.17 \text{ \AA}$,
 $\alpha=94.8^\circ$, $\beta=88.4^\circ$, $\gamma=94.8^\circ$ と求められた。

X線回折強度マッピング



黒色、黄色枠内で積分し、 q_z, q_{xy} のプロファイルを作成。
 回折斑点の位置を求めた。

PXX誘導体薄膜結晶は、原料粉末(P21/c $a=12.56 \text{ \AA}$,
 $b=7.95 \text{ \AA}$, $c=13.76 \text{ \AA}$, $\beta=115.2^\circ$)とは結晶構造が異なる。

今後、誘導体分子構造と結晶構造との関係、結晶構造と電気特性(移動度など)との関係調べる予定。

S-07

2011B5050, 2010B1255
BL16XU, BL04B2

二酸化炭素吸収液用アルカノールアミン分子の配座解析

出口 博史
関西電力株式会社

アブストラクト

火力発電所排ガスを CO₂ 吸収液に接触させて CO₂ を分離し、その後加熱して CO₂ を回収する「化学吸収法」の研究が行われている。この方法における大きな課題の1つは吸収液の開発にあるが、吸収液は溶液系であり構造解析は難しく、このことが新吸収液を開発する上で1つの支障となっている。本課題では、吸収液に用いられる最も基礎的なアミンであるモノエタノールアミン (MEA) 分子の配座について解析した。

MEA 液を専用の試料セルに充填し、散乱 X 線強度分布を測定した。得られた強度分布に対し規格化、吸収補正等を行い、干渉に寄与しない散乱を除去することにより干渉項 $i(Q)$ を求めた。一方、MEA 分子の構造は模式的に図1のように表され、原子 OCC が存在している面と原子 CCN が存在している面の角度 (二面角) が MEA 分子の骨格構造を決定する。二面角を変えて分子内の $i(Q)$ をシミュレーションした結果と実験的に得られた $i(Q)$ を図2に示す。分子内干渉が支配的な $Q > 5 \text{ \AA}^{-1}$ で比較すると、二面角が 60° の時に実験とシミュレーションはよい一致を示すことがわかった。

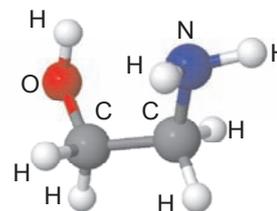


図1 MEA 分子の構造模式図

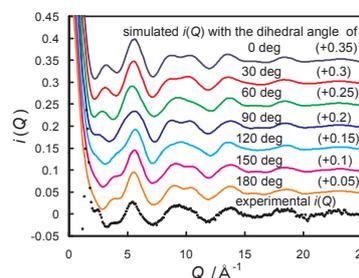


図2 実験とシミュレーションとの干渉項比較

二酸化炭素吸収液用アルカノールアミン分子の配座解析

出口博史¹, 窪田善之¹, 古川博敏¹, 八木靖幸¹, 今井義博¹, 辰巳雅彦^{1*}, 山崎紀子², 亘 紀子², 平田琢也³, 松林伸幸⁴, 亀田恭男⁵

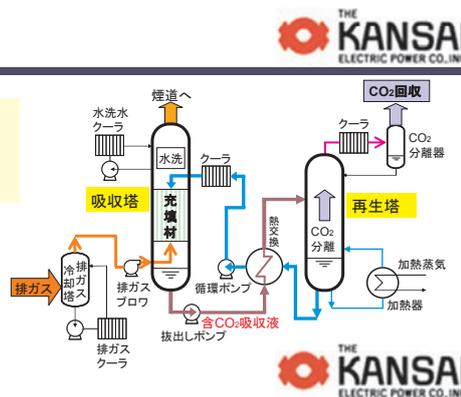
¹関西電力(株)電力技術研究所, ²三菱重工業(株)先端技術研究センター, ³三菱重工業(株)広島研究所,

⁴京都大学化学研究所, ⁵山形大学理学部物質生命化学科 (* 現所属 (株)関電プラント)

化学吸収法とは

排ガスを吸収液に接触させることにより
CO₂を分離・回収する方法

吸収液として**アルカノールアミン水溶液**が用いられる



本研究の目的

CO₂吸収液の性能 → 吸収速度, 吸収容量, 反応熱,

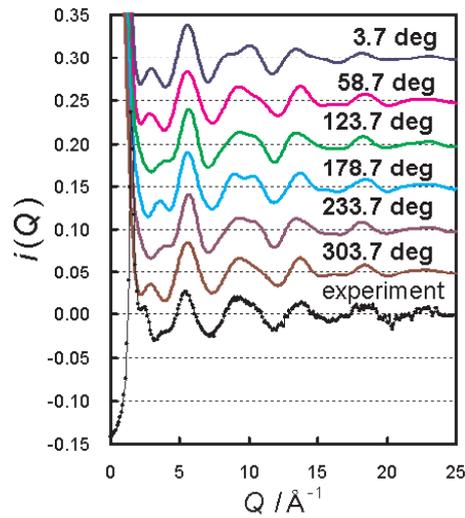
これらの性能は, アミン分子の構造, CO₂を束縛する分子の構造, CO₂と水分子との相互作用などに依存すると考えられるが, 詳細は明らかになっていない

- SPring-8 X線散乱法をCO₂吸収液に適用し, 性能に影響を与えるこれらの構造を解析
 - 本課題では, 原液中のアミン分子の配座(立体構造)に着目
- 試料 : モノエタノールアミン(MEA)原液, ジエタノールアミン(DEA)原液

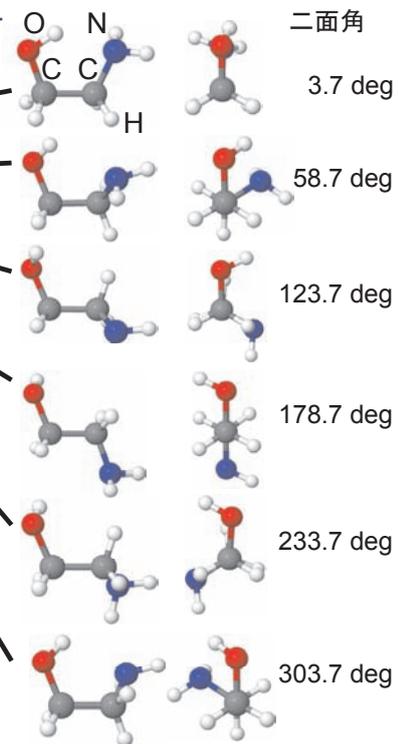
原液中MEA分子の構造



二面角 \angle NCCOを6通りに変えた構造からX線干渉項 $i(Q)$ をシミュレーションし、実験的 $i(Q)$ と比較



干渉項シミュレーション



二面角58.7 degと303.7 degのときに実験結果を再現。両者は左右鏡像のため、二面角としては約58 degといえる。

MEA原液中のMEA分子の構造は二面角として約58 degを有し、分子内水素結合OH...Nを持つ気体MEA分子とほぼ同じ構造

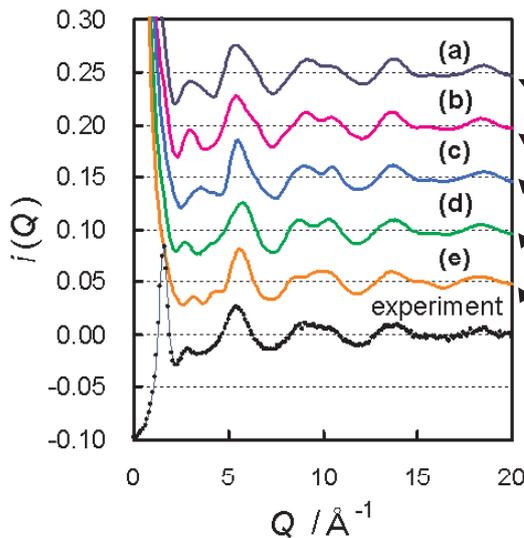
原液中DEA分子の構造



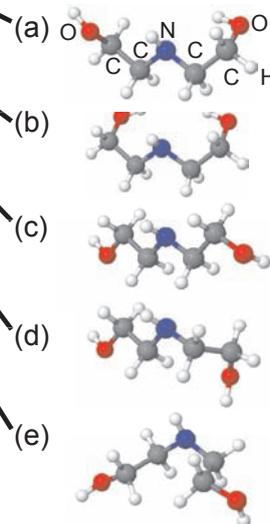
構造を5通りに変えた構造からX線干渉項 $i(Q)$ をシミュレーションし、実験的 $i(Q)$ と比較

シミュレーションを行った構造

- (a) 分子内水素結合としてHO...HN, N...HOを一對ずつ有する
- (b) 分子内水素結合としてN...HOを二対有する
- (c) OCCNCCOが同一平面状に存在
- (d), (e) 上記以外



干渉項シミュレーション



DEA原液中のDEA分子の構造も、MEA分子と同様に、分子内水素結合を有する可能性が高い