第19回 SPring-8 産業利用報告会

第13回 豊田ビームライン研究発表会

豊田中央研究所　発表予稿集

日 時

口頭発表 ： 2022年 8月 31日（水）11:10 – 11:50

ポスター発表 ： 2022年 9月 1日（木）9:30 - 10:25 / 13:30 - 14:25

場 所

口頭発表 ：神戸国際会議場　1階　メインホール

ポスター発表 ：神戸国際会議場　1階　ロビー（ホワイエ）および地下フロア

豊田中央研究所 発表内容

口頭発表 ： 8 月 31 日 (水) 11 : 10 － 11 : 50　神戸国際会議場 1 階 メインホール

TO-1　固体高分子形燃料電池の撥水層内部における動的な液水生成挙動の
時分割 Ex-situ X 線 CT による観察
○加藤 悟、山口 聡、加藤 晃彦、松岡 世里子、長井 康貴、鈴木 孝尚

TO-2　C_2 化合物変換を可能にする CO_2 電気化学還元金属錯体触媒の状態検討
○坂本 直柔、関澤 佳太、佐藤 俊介、大橋 雅卓、野中 敬正、西村 友作、北住 幸介、森川 健志、荒井 健男

ポスター発表 ： 9 月 1 日 (木) 9 : 30 － 10 : 25 / 13 : 30 － 14 : 25
神戸国際会議場 1 階ロビー(ホワイエ)および地下フロア

P32/T-01　X 線 CT を用いた自動車触媒コート層の空隙解析
○山本 敏生、加藤 悟、山口 聡

P14/T-02　放射光ラミノグラフィによる炭素繊維強化プラスチック積層材の内部劣化評価
○北條 浩、小島 由梨、上山 道明、岸田 佳大、木本 康司、木村 英彦

P25/T-03　マイクロビーム X 線による SOFC(固体酸化物形燃料電池)解析
○藤田 悟、岸田 佳大、野崎 洋

P21/T-04　MI により探索した LIB 用負極材 CaBaFe4O8 の充放電挙動
○田島 伸、大庭 伸子、武市 憲典、梅原 蜜太郎

P22/T-05　リチウムイオン電池のイメージング X 線ラマン散乱解析
○野中 敬正、近藤 広規、川浦 宏之、木本 康司

P27/T-06　アンモニア合成･改質触媒の in situ XAFS 解析
○山崎　清、菊川　将嗣、後藤　能宏、岩崎　正興、野中　敬正

P26/T-07　燃料電池過渡解析
○北野 直紀、柴田 昌夫、山口 聡、加藤 悟、加藤 晃彦、鈴木 孝尚、篠崎 数馬

TO-1

2018A7032, 2018B7032, 2019A7032
BL33XU

固体高分子形燃料電池の撥水層内部における動的な液水生成挙動の時分割 Ex-situ X 線 CT による観察

(株)豊田中央研究所　加藤悟、山口聡、加藤晃彦、松岡世里子、長井康貴、鈴木孝尚

はじめに: 固体高分子形燃料電池の低温始動時において、ガス拡散層内部で水蒸気が凝縮し、生成した液水が滞留することで酸素拡散が阻害されて発電性能が低下することがある。ガス拡散層は、カーボンペーパーなどの導電性の基材に、カーボン粉末とフッ素樹脂からなる撥水層が塗布された二層構造を有する。基材内部での液水の生成については、多くの研究がなされているが、撥水層については、2 次元情報しか得られない Radiography が大部分を占めているため不明な点が多い。我々はこれまで、ガス拡散層に水蒸気を導入し、これを撥水層内部で結露させることで湿潤状態を作り出し、その分布を X 線 CT で解析して得られた三次元情報を報告してきた。結果として、撥水層内部では湿潤領域と乾燥領域が混在することを明らかにした[1]が、液水の動的な生成・排出挙動を詳細に解析するには、これまで 6 分間を要していた CT 撮影をさらに短時間にする必要があった。そこで、前回と同様に、ガス拡散層に水蒸気を導入し、液水の生成過程を時分割 X 線 CT で撮影することにより、撥水層内部で発生する湿潤領域の動的挙動を検討した。

実験: 始めに乾燥状態の試料の X 線 CT 像を撮影し、次に水蒸気を供給しながら 4 秒毎に連続撮影(1 s/scan)を実施した。装置の概略を図 1 に示す。回転ステージ 1 に冷却用ペルチェユニット 2 を取り付け、ユニット上部の冷却面に試料台 3 を固定し、直径 3.5 mm の試料 8 を配置し、断熱材 4 で覆った。試料に水蒸気を供給する際には、水蒸気導入管 5 より、水蒸気を含む N_2 (28℃, 相対湿度 78%)を 1000 cm^3/min で供給した。また試料周りをカプトン製カーテン 7 で囲い、水蒸気が試料周辺に流れるようにした。試料台 3 の上部温度を熱電対で測定したところ、7℃であった。

結果と考察: 図 2(a)、(b)に水蒸気供給直後、および 108 秒後における撥水層内部の湿潤領域の三次元像を示す。湿潤領域のラベリングを行い、その数と平均体積の経時変化を算出した結果、水蒸気を供給した直後に、解析領域領域内に約 20000 個の湿潤領域が出現すること、その後の水蒸気の供給に伴い、湿潤領域の数は減少する一方で体積は増大することが明らかになった。これは液水の生成に伴い湿潤領域が拡大し、複数の領域が統合されたことを示唆する。発表では、撥水層表面の湿潤領域の動的挙動、および撥水層内部の湿潤領域から液水が排出される機構についての考察を報告する。

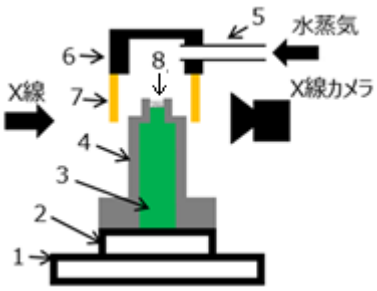


図1　水蒸気凝縮 CT の概略
1:回転ステージ　2:冷却用ペルチェユニット
3:試料台　4:断熱材　5:水蒸気導入管　6:樹脂製治具
7:カプトン製カーテン 8:試料

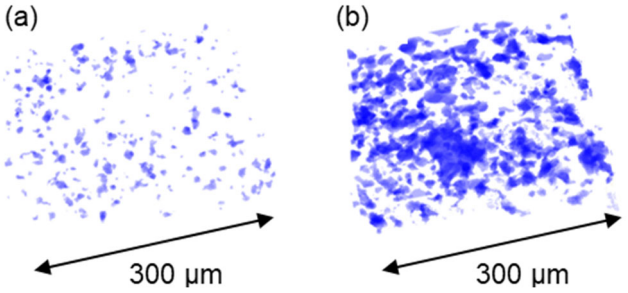


図2　撥水層内部の湿潤領域の三次元像（一部を拡大）
(a) 水蒸気供給直後 (b) 水蒸気供給後108秒

参考文献

[1] Kato,S. *et al*., Electrochem. Commun., 111 (2020) 106644.

TO-2

2021A7038
BL33XU

C_2 化合物変換を可能にする CO_2 電気化学還元金属錯体触媒の状態検討

(株)豊田中央研究所　坂本 直柔、関澤 佳太、佐藤 俊介、大橋 雅卓、野中 敬正、西村 友作、北住 幸介、森川 健志、荒井 健男

はじめに: 世界的に叫ばれる地球温暖化対策やエネルギー資源の枯渇に対して、二酸化炭素(CO_2)の還元反応による高付加価値の炭素化合物への変換は近年もっとも注目されている技術の一つである。特に CO_2 2 分子の C-C カップリング反応を必要とするエチレン(C_2H_4)、エタノール(C_2H_5OH) (以下 C_2 と記載)などは、高い体積エネルギー密度と商業的価値の面から、変動幅の大きな再生可能エネルギーに適用するエネルギーキャリアとして期待されている。C_2 化合物生成触媒開発において C-C カップリング効率に関わる要因を厳密に制御、調節できる触媒として金属錯体触媒に注目した。金属錯体触媒は有機配位子の違いで中心金属の電子状態を変化させることができ、すでに CO や HCOOH などの異なる C_1 生成物を選択的に生成することが報告されている。一方で、これまで報告されている Cu 系金属錯体触媒はいずれも反応前後で Cu(0)金属に変化することで活性が変化する問題があり、金属錯体触媒で構造を維持したままの C_2 化合物生成は挑戦的な課題の 1 つである。我々は、CO_2 電解還元において C_2 化合物を高効率で生成でき、有機配位子の違いで還元生成物を制御できる Cu(I)2 核金属錯体を見出した[1,2]。本発表では、X 線吸収分光(X-ray absorption spectroscopy: XAFS)測定により Cu(I)2 核金属錯体触媒の反応前後、反応中の電子状態検討を行い、金属錯体構造を維持した状態にあるかを調べた。

実験: Cu(I)2 核金属錯体を担持した電極は、既報[1,2]で示したように作製した。反応前後の電極状態は、透過法で測定を行った。入射 X 線はチャネルカットした Si(111)結晶で分光した。高次光除去および集光には Rh ミラー(傾斜 5 mrad)を用いた。アンジュレータに傾斜(1.1 mm)をつけることで高速 XAS 測定を可能とした。ビームサイズは幅 3.0 mm × 高さ 0.5 mm となるようにスリットを調整した。X 線強度は X 線入射方向に対して試料前後に配置したイオンチャンバで計測した。*Operando* Cu K-edge XAFS 測定は電極の触媒面から X 線を入射し、触媒から放出される蛍光光子を検出する蛍光法で測定した。電極に対する X 線の入射角を 45° に設定し、線源と検出器の角度は 90° に設置した。*Operando* XAFS における CO_2 電解では、作用極にサンプル電極、参照極に Ag/AgCl 電極、対極に白金箔を用いた。反応セルはポリカーボネート製の二室型セルを用いた。作用極は触媒面を X 線入射方向に向けて設置し、カプトンフィルムを入射窓とした。電解液は CO_2 を飽和した 0.5 M $KHCO_3$ 水溶液を使用し、CO_2 を流通した状態で電解しながら *operando* XAFS 測定を実施した。

結果: Cu(I)2 核金属錯体は–2.0 V vs. Ag/AgCl で 10 時間安定に C_2H_5OH: 30 %, C_2H_4: 25 %の生成効率で C_2 化合物を生成した[1]。使用する有機配位子に含まれるフェニル基の数で生成物が変化し、最大で約 16 倍の C_2 化合物生成効率の増大が達成された。また、2 つの Cu を架橋するハロゲン元素をヨウ素から塩素に変化させることで C_2 化合物選択性が約 9 倍に向上することが分かった[2]。TEM、FE-SEM、XPS、FT-IR、XRD において反応前後で Cu の価数や周囲の有機配位子の状態に変化がなかった Cu(I)2 核金属錯体[1]に対して、XAFS 測定を実施した。XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)スペクトルより反応前 Cu(I)であることが確認された Cu(I)2 核金属錯体は 10 時間の反応後も変化が見られなかった(図 1)。また、–2.0 V vs. Ag/AgCl での測定中も Cu(I)を保持し続けることが分かった。単純な Cu 金属塩や既報の Cu 金属錯体触媒では約 10 分で Cu(0)に変化した様子が観測されたことから、Cu(I)2 核金属錯体が CO_2 電解還元反応中も構造を維持し続けられることが示された。

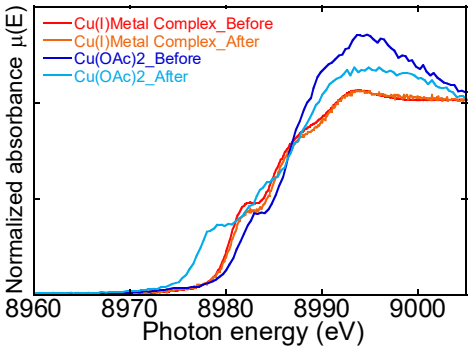


図 1 Cu(I)2 核金属錯体と酢酸銅($Cu(OAc)_2$)の反応前後の Cu K-edge XANES スペクトル

[1] N. Sakamoto *et al., ACS Catal.*, **2020**, 10(18), 10412–10419.
[2] N. Sakamoto *et al., J. Catal.* **2021**, 404, 12-17.

P32/T-01

2021A7001,2021B7001
BL33XU

X 線 CT を用いた自動車触媒コート層の空隙解析

(株)豊田中央研究所　山本 敏生、加藤 悟、山口 聡

はじめに: 自動車の排気浄化触媒では、ハニカム基材にコートされた触媒コート層の細孔を排気ガスが拡散し、触媒活性点上で浄化される。このため、触媒コート層の三次元的な細孔構造を理解することが重要である。特に、触媒コート層の深部に位置する活性点を有効に利用するには、細孔径が大きく屈曲度の小さい連通孔が、触媒コート層の表面から深部まで数多く形成されていることが重要である。しかしながら、ガスや水銀を用いた細孔分布測定では三次元的な細孔構造を求めることができないという課題があった。本研究では空隙率の近い 2 種類のコート層について X 線 CT を用いて三次元で解析し、得られた細孔構造を元に、コート層の表面から深部に連通した細孔(連通孔)を視える化することにより、細孔の三次元連通性を評価した。

実験: 豊田ビームライン(BL33XU)にて、下記の条件で触媒試料の X 線 CT 測定を行った(図 1)

[試料] 触媒スラリーをハニカム基材にコートした触媒から切り出した試験片(触媒 A、触媒 B)
(観察部:約 600 μm(W)×600 μm(D)×800 μm(H))

[測定条件] X 線エネルギー: 20 keV、 検出器ピクセルサイズ: 0.325 μm (20 倍レンズ使用)
X 線カメラ-試料間の距離: 15 mm、 投影枚数: 1801 枚(180 度回転)、 露光時間: 各 0.1 秒

[シミュレーション] シミュレーションソフト GeoDict@を用い、連通孔を細孔径が大きい方から 1000 個抽出した

結果: X 線 CT 測定で得られた透過像を再構成像に変換し、構築した三次元像から触媒コート層の一部を切り出した三次元像を示す(図 2)。最も暗く見える部分が細孔、その他は触媒の二次粒子である。切り出した三次元像の体積に対する二次粒子間細孔の体積、すなわち空隙率は、触媒 A が 18.8 %、触媒 B が 19.0 %であった。空隙率がほぼ同等である触媒 A と触媒 B から連通孔を抽出し、緑で示す(図 3)。触媒 A では連通孔が偏析しているのに対し、触媒 B では連通孔が触媒コート層全体に均等に分布していることが分かった。以上から、本報告の X 線 CT 測定技術と画像解析技術により、触媒コート層における連通孔の空間分布(三次元連通性)を評価、比較することが可能となった。

謝辞: 本研究の観察用ハニカム触媒を御提供いただいたトヨタ自動車株式会社に深く感謝いたします。

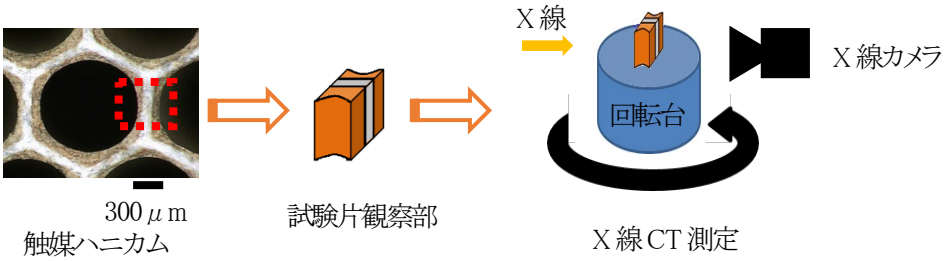


図 1　試料、および X 線 CT 測定の概略図

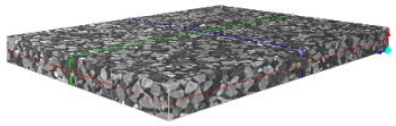
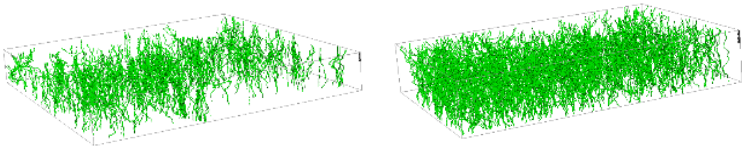


図 2　触媒コート層の三次元像(触媒 A)
(最も暗く見える部分が二次粒子間細孔)



触媒 A(空隙率 18.8 %)　　触媒 B(空隙率 19.0 %)

図 3　連通孔(緑)の抽出結果

P14/T-02

2021A7012、2020B7012
BL33XU

放射光ラミノグラフィによる炭素繊維強化プラスチック積層材の内部劣化評価

(株)豊田中央研究所　北條 浩、小島 由梨、上山 道明、岸田 佳大、木本 康司、木村 英彦

はじめに: 国連が示す持続可能な開発目標(SDGs)では、環境負荷低減は重要項目であり、輸送機械など産業機械からの排出ガスの抑制が求められている。輸送機械の軽量化は燃費向上につながり、環境負荷の低減効果が大きい。軽量化材料として、高強度鋼、アルミ合金に続いて期待される材料の一つが樹脂複合材料であり、中でも炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は、重量比強度に優れるため利用拡大が期待されている。CFRP を構造部材として使用するためには、長期信頼性の確保が重要であり、実部品に近い状態での強度評価や寿命予測が求められている。

樹脂母材と炭素繊維(CF)が 3 次元構造をなす CFRP では、内部のミクロな力学状態や拘束条件は複雑であり劣化挙動のモデル化が困難なため、まず劣化挙動を 3 次元で実測する必要がある。部品に近い形態で、直径が 10μm に満たない CF およびその界面近傍を非破壊で可視化するには、一般的な X 線の約 1 億倍の輝度を持つ放射光 X 線を利用した CT(Computer Tomography)が有用である。自動車部品等は板状の扁平な形状が多く、板幅方向の寸法が大きいためこの方向には X 線の透過が少なくなり、明瞭な CT 像を得ることが難しい。このような扁平部品では、X 線に対し試料を傾け、斜め透過させることで透過距離を短くして明瞭な画像を得るラミノグラフィが適している[1]。

本研究では、力学負荷を受ける CFRP 内部のミクロな劣化形態の放射光ラミノグラフィによる可視化を試みた。

実験: 計測試料は、CF が水平方向および垂直方向に積層された CFRP の構造体である。放射光ラミノグラフィ計測は、BL33XU(豊田ビームライン)で行った[2]。計測セットアップの一例を図 1 に示す。放射光のエネルギーは 10 keV とし、試料は放射光に対して 30 deg 傾斜した高剛性回転ステージ上に設置し、3600 枚/360deg で透過像を撮影した。画像の解像度は約 1.3 および 0.33μm/pixel とした。力学負荷する前の初期状態、および開発した負荷ジグによりその場負荷した状態においてラミノグラフィ計測を行った。

結果: 3 次元に再構成したラミノグラフィの計測結果を図 2 に示す。試料内部の仮想断面表示であり、CF は白色に近い明部として、樹脂は CF より低密度なため灰色で、き裂等の空隙はさらに低密度なため黒色部として視認できる。本力学負荷の条件においては、図に示した端部近傍の内部において、繊維/樹脂界面での剥離などが形成されることがわかった。繊維配向の組合せ、端面の形態やミクロな残留応力の分布など、材料構造の不連続性により CFRP の劣化形態は変化すると考えられ、その強度および寿命の評価には本手法のような非破壊の内部実測法が重要と考えられる。今後、種々の劣化挙動の計測を行うことにより、高強度や長寿命を発現する CFRP の材料・構造やプロセスの開発につながり、SDGs で目指す環境負荷低減に貢献できると考えられる。

参考文献: [1] M. Hoshino et al.: Rev. Sci. Inst. 82-7 (2011) 073706, [2] Y. Hirose: SPring-8 Res. Front. (2009) 170

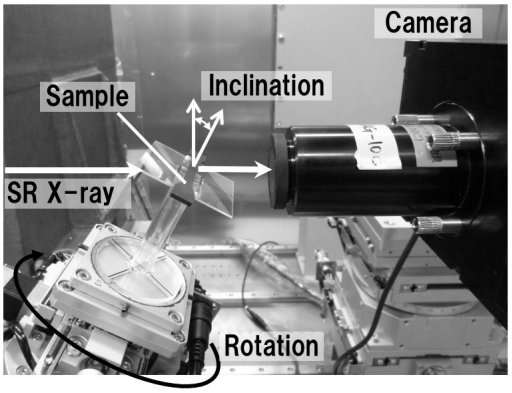


図 1.計測のセットアップの一例

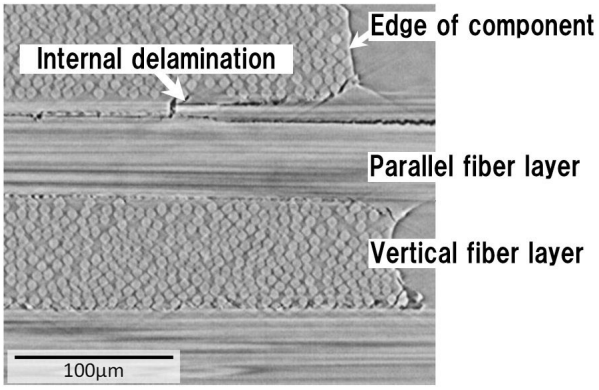


図 2.力学負荷を受ける CFRP 内部の劣化形態

P25/T-03

2021B7024
BL33XU

マイクロビーム X 線による SOFC(固体酸化物形燃料電池)解析

(株)豊田中央研究所　藤田　悟、岸田　佳大、野崎　洋

はじめに:　固体酸化物形燃料電池(SOFC)は高温作動型の燃料電池であり、発電効率 50%以上を実現している。SOFC は燃料として、水素だけでなく、メタン、他のハイドロカーボンやアンモニアも使用できるため、車両に搭載される補助電源から定置型発電まで幅広い範囲の発電装置として期待できる。SOFC普及に向けて、セル耐久性の向上は必須である。とくに、電極、電解質、およびその界面における組成、結晶構造、副生成物を把握することは、セルの耐久性だけでなく信頼性に繋げることが出来る。本発表では、マイクロビーム X 線回折法による、電解質、電極、およびその界面における各構成材の結晶構造変化をミクロンレベルで可視化できる技術を紹介する。

実験:　本実験は、豊田ビームライン(BL33XU)に設置されたマイクロビーム X 線回折装置(μXRD 装置)を用いて実施した。

・試料　SOFC セルを樹脂包埋し、セル端部が露出するように切断して断面を鏡面研磨した。SOFC セル構成(**図1(a)**)は以下の通りである。

空気極(LSC 系)｜コンポジット層(LSC 系/GDC)｜反応防止層(GDC)｜電解質(YSZ)｜燃料極(Ni/YSZ サーメット)｜支持層(Ni/YSZ サーメット)。　LSC 系:$(La,Sr)CoO_3$、GDC:$(Gd,Ce)O_2$、YSZ:イットリア安定化 ZrO_2

・測定条件　入射 X 線(50 keV)は KB ミラーにより集光し、幅 0.51 μm、高さ 0.56 μm のビームに絞った。検出器は PILATUS300K(172 μm/pixel 分解能)を用いた(**図 1(b)**)。試料は XY 平面上で 45° 傾斜して試料台に設置した。また、計測時には、Z方向に 0.001 mm/step で走査し、ステップ走査毎に 50 s 露光した。

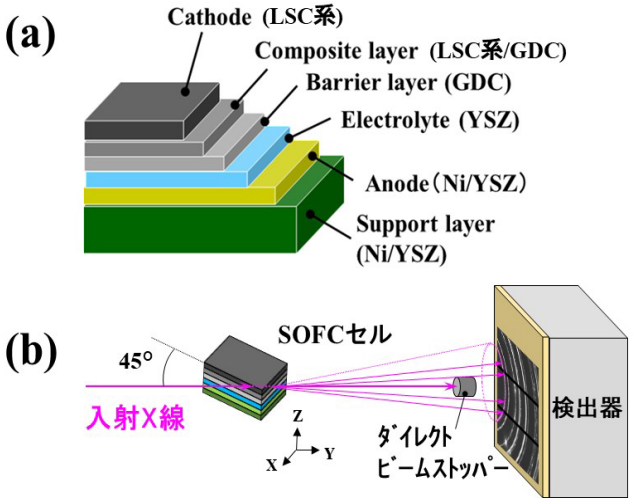


図 1　(a) SOFC セル構成、 (b) マイクロ XRD セッティング構成

結 果:　**図 2** は SOFC セル内のコンポジット層～燃料極における GDC および YSZ の格子定数の変化を示す。反応防止層における GDC の格子定数は電解質層に向けて減少し、また、電解質層の YSZ は反応防止層に向けて格子定数が増加することを確認した。GDC 格子定数の減少は Ce サイトに Zr イオンの一部置換(Ce^{4+}(0.97 Å)>Zr^{4+}(0.84 Å))、また、YSZ の格子定数の増加は Zr サイトに一部 Ce イオンが置換されたことを示す。このように 5～6 μm 範囲内(反応防止層～電解質)で、GDC と YSZ の相互拡散(Ce ↔ Zr)によって生成した固溶相を確認することがでた。以上より、SOFC セル内におけるミクロンオーダーでの結晶構造変化を可視化できることを確認した。

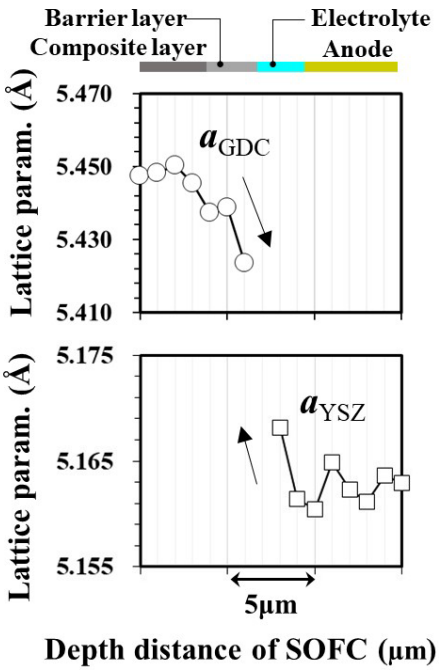


図 2　GDC および YSZ の格子定数変化

P21/T-04

2021A7030
BL33XU

MI により探索した LIB 用負極材 $CaBaFe_4O_8$ の充放電挙動

㈱豊田中央研究所　田島伸、大庭伸子、武市憲典、梅原蜜太郎

はじめに:　近年、マテリアルズインフォマティクス(MI)による新規材料探索や既存材料の改良が研究されている。そのために、ビッグデータの収集方法の検討や機械学習のための記述子の開発が行われている。我々は、今までに MI による新規酸化物イオン伝導体の探索を試みている。その機械学習のためのデータは、文献と酸化物の結晶構造データベースから収集した。記述子としては、酸化物材料の物理特性、およびその結晶構造から導き出せる R3DVS(Reciprocal 3D voxel space)と SOAP(Smooth overlap of atomic positions)を利用した。その結果、MI により新規酸化物イオン伝導体を探索することに成功している[1, 2]。本研究では、上記 MI 技術に、第一原理計算の結果も加えることで、酸化物系のリチウムイオン電池(LIB)用負極材の探索を試みた。その結果、$CaBaFe_4O_8$ が、候補材料として見いだされた。この材料を、実際に合成して、その電池特性を検証した。

実験:　$CaBaFe_4O_8$ の結晶構造と合成については、すでに報告がある(LIB 材料としての報告はない)[3]。その報告に従って、通常の固相法で、それらの粉末を合成した。目的相が生成したことを、X 線粉末回折法(XRD)により確認した。得られた粉末を負極活物質として、Li 金属を対極とした単セル法で、充放電特性を評価した。充放電に伴う、負極活物質の構造変化を XRD で、活物質中の Fe イオンの価数変化を、BL33XU での XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)スペクトル測定で評価した。

結果:　$CaBaFe_4O_8$ 中の全ての Fe イオンが $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ の価数変化を生じ、それに伴って Li^+ が挿入脱離すると仮定すると、$CaBaFe_4O_8$ の充放電容量は、約 200 mAh/g となる。充放電測定の結果は、ほぼこの値であった。図 1 に、$CaBaFe_4O_8$ を負極活物質とした場合の充放電前後の負極部の Fe の XANES スペクトルを示す。図 1 から、充放電に伴い Fe イオンは、$Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ の反応を生じていることがわかった(Fe_2O_3 と FeO を標準試料として比較した場合)。したがって、上記の充放電容量の結果は、リーズナブルであると言える。一方、XRD により充放電に伴う $CaBaFe_4O_8$ の結晶構造変化を調べた結果、Li^+ 挿入(電池としては充電に相当)により、$CaBaFe_4O_8$ の結晶性が低下していることと、その充放電挙動はコンバージョン型であることもわかった。今回の実験では、Li^+ が挿入脱離する結晶サイトは明確にできなかった。以上の結果、$CaBaFe_4O_8$ は、新規酸化物系負極材料であることが実験的に実証できた。[1] S. Kajita et al.; *NPG Asia Mater.* **2020,** *12*, 31. [2] S. Tajima et al.; *Inorg Chem* **2021,** *60*, 17019. [3] D. Herrmann et al., *Mat. Res. Bull* **1971**, *6*, 725.

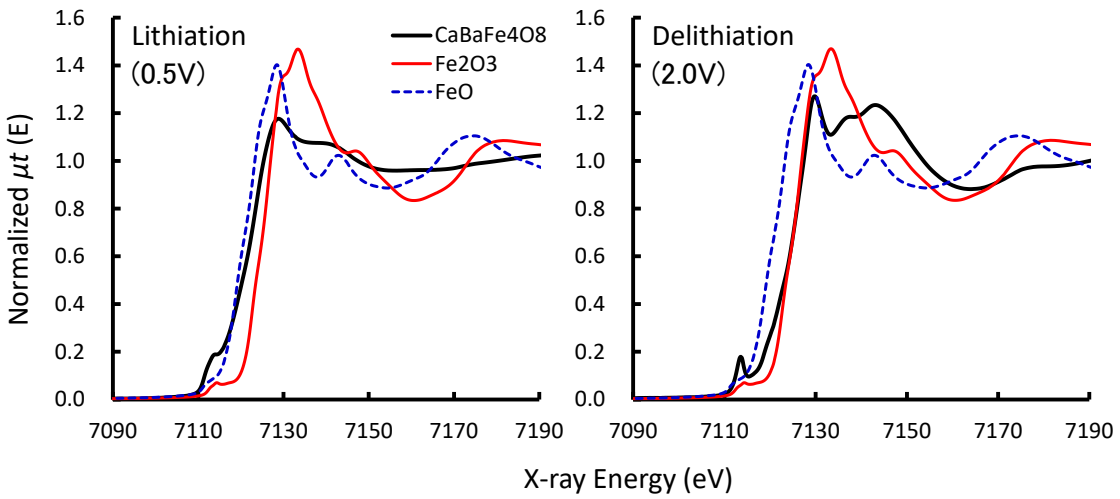


図 1　$CaBaFe_4O_8$ を負極活物質とした場合、充電時(左側、lithiation)および放電時(右、delithiation)における負極部の Fe の XANES スペクトル。標準物質の Fe_2O_3 と FeO との吸収端の比較で、Fe の価数を評価した。

P22/T-05

2021A7008, 2021B7008
BL33XU

リチウムイオン電池のイメージング X 線ラマン散乱解析

(株)豊田中央研究所　野中 敬正、近藤 広規、川浦 宏之、木本 康司

はじめに: X 線ラマン散乱分光(X-ray Raman scattering: XRS)は、透過能の高い硬 X 線をプローブとして軟 X 線吸収分光と同等の情報を得ることができる手法である。同手法を用いれば、軟 X 線吸収分光では一般的に困難である軽元素の非破壊・その場解析を容易に実現できる。我々はこれまでに、Li イオン電池黒鉛負極のその場 XRS 測定手法を開発し、電池動作中の黒鉛負極の電子状態評価が可能であることを明らかにした[1]。また、その場 O K 吸収端 XRS 測定とその場 Mn K 吸収端 XAS 測定を相補的に活用し、$Li[Li_{0.15}Mn_{1.85}]O_4$ 正極材料の反応機構を解明した[2]。同手法による電池内 Li の化学状態マッピングが可能になれば、電池信頼性の定量評価や高性能化に役立つと期待される。本研究では、イメージング XRS 法を Al ラミネート封止した黒鉛負極に適用し、析出金属 Li および負極内 Li イオンの化学状態マッピングが可能であるか検討した。

実 験: 【試料】サイクル試験により表面に金属 Li を析出させた黒鉛負極(Li 析出電極)、サイクル試験未実施の黒鉛負極(初期電極)、Li 金属箔の 3 種類を用いた。Li 析出電極および初期電極の充電深度(SOC)は 100%とした。【測定】縦幅 9 μm に集光した入射 X 線を傾斜角 3 度に設定した試料に照射した。発生した散乱 X 線を球面湾曲分光結晶で分光・集光し、二次元検出器 PILATUS により、試料深さ方向および水平方向(入射 X 線に垂直な方向)の試料構造を反映した散乱 X 線強度像を得た。分光エネルギーは 7247 eV、散乱角は 30 度とした。【解析】新たに開発した Python コードを用いてイメージング XRS データの解析を実行した。バックグラウンドのフィッティングには、Pearson VII 関数など複数のバックグランウド関数を適用し、元素・化学状態毎に最も良好なフィッティング結果が得られる方法を採用した。

結 果: 金属 Li が多く含まれると予想される領域から抽出した Li 析出電極の Li K 吸収端 XRS スペクトルの例を図 1 に示す。比較のため、Li 金属箔および初期電極のスペクトルも合わせて示す。Li 析出電極のスペクトル形状および吸収端エネルギーは、Li 金属箔のものと良く一致していた。これは、本手法により黒鉛負極表面に析出した金属 Li を検出できることを意味している。イメージング XRS 測定・解析により得た炭素、Al、金属 Li、全 Li (金属 Li+負極内 Li イオン) の元素・化学状態マップを図 2 に示す。試料構造および Li の化学状態を反映したマップが得られており、本手法により、Al ラミネート封止した黒鉛負極の元素・化学状態マッピングが可能であることがわかった。

参考文献: [1] T. Nonaka et al.: J. Power Sources 419 (2019) 202-207. [2] K. Mukai et al.: Chemical Communications 56 (2020) 1701-1704.

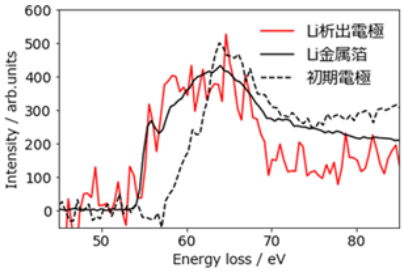


図 1 Li 析出電極、Li 金属箔、初期電極の Li K 吸収端 XRS スペクトル

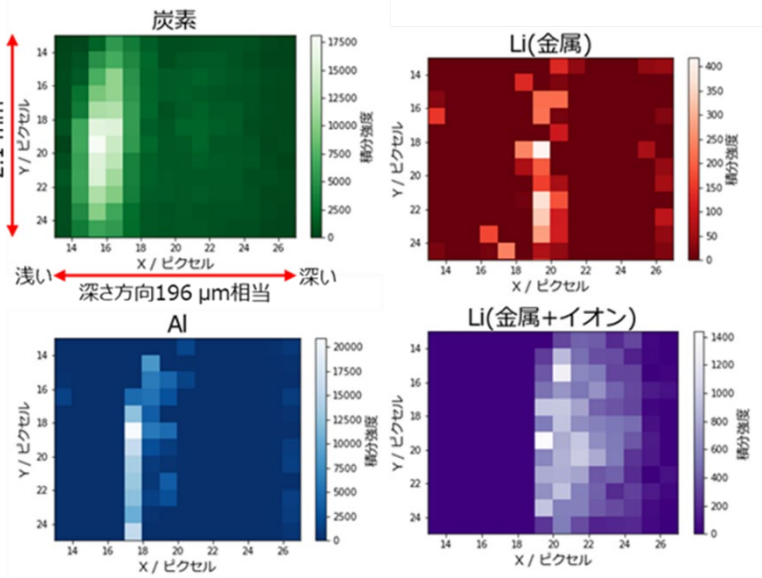


図 2 イメージング XRS 測定・解析により得た、炭素、Al、金属 Li、全 Li (金属 Li+負極内 Li イオン) の元素・化学状態マップ

P27/T-06

2021A7039, 2021B7039
BL33XU

アンモニア合成･改質触媒の in situ XAFS 解析

(株)豊田中央研究所　山崎 清、菊川 将嗣、後藤 能宏、岩崎 正興、野中 敬正

はじめに: H_2とN_2からNH_3を合成する反応に対して$Ru/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{1.75}$触媒は比較的低圧(～3 MPa)でも高い$NH_3$合成活性を示すことが報告されている。我々は、このLaの一部をTiで置換すると($Ru/Ce_{0.5}La_{0.5-x}Ti_xO_{1.75+0.5x}$触媒)、更に活性が向上することを見出している。その効果発現メカニズムを明らかにするため、XAFS測定を用いてTi置換が担体バルクのCe還元率[$Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$]に及ぼす影響を調べた。

実験: クエン酸錯体重合法で$Ce_{0.5}La_{0.5-x}Ti_xO_{1.75+0.5x}$担体を合成し、Ruカルボニル錯体のTHF溶液を用いた含浸法によりRu活性点を担持し、N_2気流中500 ℃で5時間焼成することで$Ru/Ce_{0.5}La_{0.5-x}Ti_xO_{1.75+0.5x}$触媒を調製した。Ti含有量(x)は0～0.4であり、Ru担持量は3wt%である。

ディスク状に成型した試料に、50 ℃で5%O_2/Heガスを供給して酸化雰囲気でのCe-K吸収端のXAFSスペクトルを取得した後、600 ℃で1時間、5%H_2/Heガスを供給して還元雰囲気でのXAFSスペクトルを取得した。

結 果: $Ru/Ce_{0.5}La_{0.5-x}Ti_xO_{1.75+0.5x}$触媒の酸化雰囲気でのCe K吸収端のXAFSスペクトルはTi含有量に関わらずほぼ同じとなり(図1a)、これらの吸収端エネルギー(規格化した吸光度が0.5となるX線のエネルギー)の値は標準試料であるCeO_2の値とほぼ一致した(図1b)。調製後、酸化雰囲気での触媒中のCeは4価で存在することが示された。一方、還元雰囲気でのXAFSスペクトルはTi含有量が多いほど低エネルギー側にシフトし(図2a)、吸収端エネルギーの値は標準試料である$Ce_2(CO_3)_3\cdot 8H_2O$の値に近くなった(図2b)。従って、$Ru/Ce_{0.5}La_{0.5-x}Ti_xO_{1.75+0.5x}$触媒中のCeはTi含有量が多いほど、還元雰囲気であるNH_3合成反応中では3価で存在する割合が多くなることが明らかになった。3価のCeはRuへ電子を供与し($Ce^{3+}\rightarrow Ce^{4+}+e^-$)、Ru活性サイト上での$N_2$分子の解離吸着を助長し、$NH_3$合成反応を促進することが報告されている。以上のことから、Ceの還元度合いの増大が一因となり、$Ru/Ce_{0.5}La_{0.5-x}Ti_xO_{1.75+0.5x}$触媒が$Ru/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{1.75}$触媒より高い$NH_3$合成活性を示したと推定した。

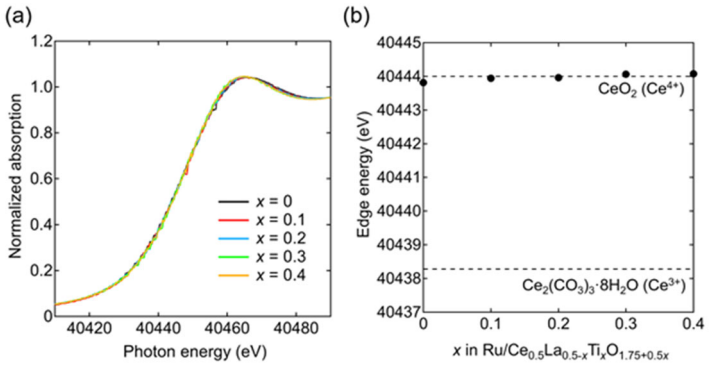


図1. 50 ℃酸化雰囲気での$Ru/Ce_{0.5}La_{0.5-x}Ti_xO_{1.75+0.5x}$触媒の(a)Ce-K吸収端XAFSスペクトルと(b)吸収端エネルギー

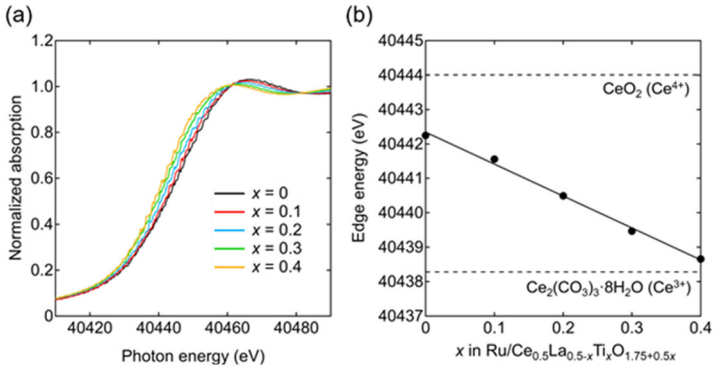


図2. 600 ℃還元雰囲気での$Ru/Ce_{0.5}La_{0.5-x}Ti_xO_{1.75+0.5x}$触媒の(a)Ce-K吸収端XAFSスペクトルと(b)吸収端エネルギー

P26/T-07

2021A7040
BL33XU

燃料電池過渡解析

㈱豊田中央研究所　北野直紀、柴田昌夫、山口聡、加藤悟、加藤晃彦、鈴木孝尚、篠崎数馬

はじめに:　固体高分子形燃料電池用電解質膜の化学耐久性向上には、Ce の添加が有効である[1]。Ce は燃料電池運転環境下では、Ce^{3+}などのカチオンとして電解質のスルホン酸基の H^+と置換し膜電極接合体(MEA)中に分布している。Ce^{3+}の発電特性や膜寿命への影響を予測するには、Ce^{3+}が MEA 中にどのように分布しているかを把握する必要がある。今回、二次元 XAFS(X-ray absorption fine structure)法を用いて、MEA 中での Ce の分布観察を検討したので報告する。

実験:　・サンプル及び実験条件　スルホン酸基の H^+(1 価換算)の 12%を Ce^{3+}(3 価換算)と置換した電解質膜(N115 厚み 127μm)と電極(触媒　TEC10V30E　アイオノマ　Nafion　I/C=0.75　0.2 mg_{pt}/cm^2)とを 140℃、60 kgf/cm^2の条件でホットプレスして複合化して、MEA を作製した。作製した MEA をガス拡散層(SGL-29BC、厚み 235μm)とカーボン製流路兼集電体(直線溝流路)とで挟んだセル(図 1)用いて、評価した。セル温度 80℃で、両極に相対湿度 40%の H_2ガスを流量 200ml/min で導入して、両極の電位差が An 極に対して Ca 極が-0.1V となる条件で 30 分以上保持したのちに、電位差を解除してさらに 30 分以上保持し、この間の Ce^{3+}の偏析及び拡散挙動を測定した。・計測条件　計測は BL33XU(豊田ビームライン)で、Ce K 吸収端(40.35 keV)を用いる二次元 XAFS 法で行った。X 線が MEA に平行に入射するように配置し、Ce K 吸収端付近で X 線エネルギーを掃引しながら、透過像を X 線カメラで撮影した。ピクセルサイズは 1.3μm 角とし、10 秒毎に二次元 XAFS 計測を行った。サンプルによる X 線の屈折の影響を極力小さくするため、サンプルと X 線カメラの距離は約 2 mmまで接近させた。得られたセル断面の X 線吸収像の Ce K 吸収端前後の吸収率の差から Ce 濃度に変換し、各時間における MEA 中の断面方向の Ce の濃度(置換率)分布を観察した。

結果:　XAFS 測定から得られた a)-0.1V 保持中と b)電位差解除後の各時間での MEA の膜厚方向の Ce の置換率分布を図 2 に示す。電圧印加前には Ce は膜厚方向にほぼ均一に分布している。その後、-0.1V に保持すると、時間経過とともに Ca 極側に Ce が偏析していく。これは電位勾配によって、Ce が Ca 極側へと移動するためである。その後、電位差を解除すると徐々に Ce が An 極側へと移動して、膜厚方向の Ce 置換率が均一に戻っていく様子が観察された。これは濃度勾配によって、Ce が An 極側に移動するためである。これらの結果から、本手法が MEA 中の発電中の過渡の Ce の膜厚方向の分布測定に有効であることが示された。

参考文献　[1] F.D. Coms *et al* 2008 *ECS Trans.* **16** 1735

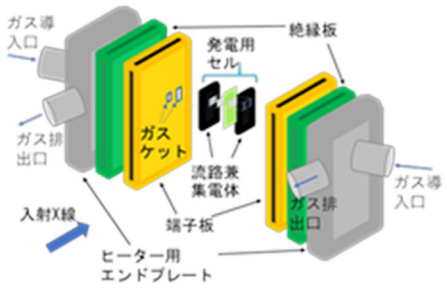


図 1　測定に用いたセルの構成

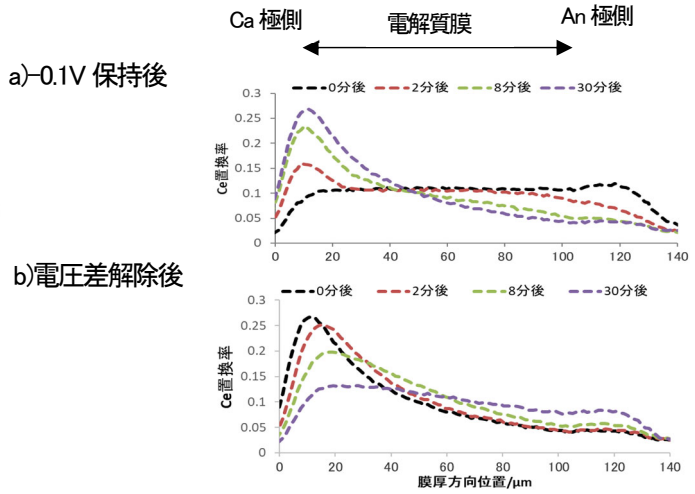


図 2 各時間での MEA の膜厚方向の Ce の置換率分布