第14回 SPring-8 産業利用報告会 第8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 : 2017 年 9月 1 日 (金) 12:30 - 13:10 ポスター発表 : 2017 年 9月 1 日 (金) 13:20-14:10 / 14:10-15:00

場 所

口頭発表:川崎市産業振興会館1階ホール ポスター発表:川崎市産業振興会館4階企画展示場 (神奈川県川崎市幸区堀川町66番地20)

豊田中央研究所発表内容

口頭発表: 9月1日(金) 12:30 - 13:10 川崎市産業振興会館 1階 ホール

- TO-1 放射光ラミノグラフィによる次世代パワーモジュール接合材の内部挙動追跡 〇上山道明、木村英彦、臼井正則、佐藤敏一、瀬戸山大吾
- TO-2 コンビケミ薄膜試料を利用した高速・同時 XRD-XRF 分析
 〇田島伸、野中敬正、岸田佳大、鈴村彰敏、間広文、松原賢東、吉川信明、高木秀樹、 梅原密太郎、西川和孝

ポスター発表: 9月1日(金) 13:20-14:10 / 14:10-15:00 川崎市産業利用振興会館4階 企画展示場

- T-01/P77 排気浄化触媒リアクターの時間-空間分解解析 〇高木秀樹、田辺稔貴、岩崎正興、森川 彰、長井康貴、堂前和彦、三浦真秀¹⁾、井元瑠伊¹⁾ 1) トヨタ自動車(株)
- T-02/P15 走査型 3DXRD 法による結晶方位マッピングの検証 ~SPCC 材の粒径評価~ 〇林 雄二郎、吉田 友幸、高谷 恭弘
- T-03/P44 時分割広角 X 線散乱法による樹脂の重合・結晶化プロセス解析 ○成田麻美子、原田 雅史、松永拓郎、福森健三
- T-04/P66 リチウムイオン電池の充電黒鉛負極の昇温 XRD 解析 〇野中敬正、牧村嘉也、宇山健、奥田匠昭、岡秀亮、佐々木厳、西村友作
- T-05/P68 固体酸化物形燃料電池の電極解析
 〇松尾秀仁、野崎洋、林雄二郎、藤田悟、小林圭介¹⁾
 1)(株) デンソー
- T-06/P75 Pt レス PEFC 用ポリオキソメタレート水溶液の redox 種の同定 〇畑中達也、野中敬正、高木秀樹
- T-07/P79 排ガス浄化用触媒層の細孔特性が層内ガス流れに及ぼす影響 〇加藤悟、山口聡、宇山健、長井康貴、田辺稔貴
- T-08/P73 β-FeOOH 電気化学触媒の XAFS 解析
 ○野中敬正、鈴木登美子、森川健志

TO-1

2016A7012, 2016B7012

BL33XU

放射光ラミノグラフィによる次世代パワーモジュール接合材の 内部挙動追跡

株式会社 豊田中央研究所 上山道明 木村英彦 臼井正則 佐藤敏一 瀬戸山大吾

<u>はじめに</u>: ハイブリッド車や電気自動車の環境性能と走行性能を決定づける重要部品のひとつにパワーモジュール がある。パワーモジュールは半導体、配線金属やセラミックスなどの異種材料接合体である。その性能向上と低価格 化には小型化が重要で、今後は小型化に伴う熱密度の増加や、動作温度の上昇が見込まれており、高温においても 信頼性の高い接合方法が必要とされている。ナノスケールの微細な金属粒子による接合法は、プロセス温度を低く することが可能でパワーモジュールの接合工程に適していることから、銅や銀のナノ粒子接合法が研究されている。

パワーモジュールのように異種材料が接合された部品の場合、各材料の線膨張係数の差や使用時の温度分布等 により、内部に応力や劣化が発生する場合がある。その信頼性評価のために部品を切断して観察すると、劣化過程 の経時追跡ができなくなるため劣化のメカニズムを知ることができない。また、切断すると拘束状態が変化するため、 正確な内部応力などの計測が困難になる。そのため、非破壊の内部挙動計測法が必要である。

放射光 CT 法は高分解能で内部の3次元(3D)像が得られ、特に扁平なパワーモジュールの計測には放射光ラミノ グラフィ法(斜め CT 法)が適している[1]。本研究では、放射光ラミノグラフィにより、銅のナノ粒子で接合した次世代パ ワーモジュール構造体の内部におけるミクロ 3D 形態の可視化を試みた。

<u>実験:</u>計測試料は、Si 製の半導体と DBA(Al/AIN/AI の積層体)を銅のナノ粒子で接合したパワーモジュール構造であり、ナノ粒子銅の厚さは 30~50μm である(Fig. 1)。放射光ラミノグラフィ計測は SPring-8 の BL33XU(豊田ビームライン)で行った。エネルギーは 29keV とし、試料は放射光に対して 30 度傾斜した高剛性回転ステージ上に設置し、 3600 枚/360°で透過像を撮影した。画像の解像度は約 0.33 および 1.3 μm/pixel とした。





<u>結果:</u> 放射光ラミノグラフィにより、種々の材料を接合したままでナ ノ粒子銅の接合層を明確に可視化できた。計測結果の 3D 図、上面 図および正面図を Fig. 2 に示す。ノイズが少ない高精細な 3 次元画 像が得られている。一部に観察される空孔は、焼結時にガスが抜 けた領域と考えられる。また、20~50µm の明るい領域が分散して 存在している。これはナノ粒子銅が密に集合した領域であり、本手 法によるナノ粒子銅の密度差も捉えられることがわかった。

放射光ラミノグラフィ CT 法は、 扁平なパワーモジュール構造のまま非破壊で次世代パワーモジュール構造の内部を高分解能で可視化できるため、 内部で発生する劣化挙動の追跡に有用と言える。 参考文献: [1] H. Kimura, T. Asada, S Yamaguchi *et. al*, SPring-8/ SACLA 利用研究成果集, Vol. 1, No. 3, pp. 194–196 (2013)



Fig.2. Internal 3D morphology showing distribution of Cu density of bonding layer in power module structure.

TO-2

2016B7030, 2017A7030 BL33XU

コンビケミ薄膜試料を利用した高速・同時 XRD-XRF 分析

株式会社 豊田中央研究所 田島伸、野中敬正、岸田佳大、鈴村彰敏、間広文、松原賢東、吉川信明、高木秀樹、 梅原密太郎、西川和孝

<u>はじめに</u>: 近年、マテリアルインフォマティクス(MI)による新規材料探索が盛んに行われてきている。一般的に、 MIではメガデータの解析により、人間では容易に判断できない相関関係を見出している。しかしながら、無機材料系 の場合、そのデータ数はそれほど多くないため、世の中のデータベース(DB)をだけを利用して MI により新規材料を 探索することは困難である。そのため、各研究機関では、それぞれの目的に応じた材料系を高速・大量に作製して評 価して、その DB を利用した MI を検討している。今回、この目的のために、インクジェット成膜法で基板上に組成を変 化させた薄膜を多点成膜した。構造解析のためにはX線回折(XRD)が必要であるが、SPring-8 の高フラックスを利用 して、超高速 XRD 測定を行った。また、同時に蛍光X線(XRF)による組成測定も行い、高速 XRD・XRF 分析の可能性を 検討した。

<u>実験方法:</u> 試料は、市販のインクジェットプリンタのインクタンクに金属硝酸塩水溶液を入れて印刷・焼成すること により、成膜した。基板は口30x30mmの板状アルミナ、膜組成は、La-Sr-Ga-Zn-Mg-Cr-O、焼成温度は 1200°C、1h である。この薄膜試料をXZステージに固定して、ステージを高速で移動させ、各スポット毎に XRD・XRFを同時測定 した。

<u>結果:</u> 得られた試料の写真を図1に示す。各点が成膜試料であり、ここでは紫外線照射時の発光状態を示している。図2に、XRD・XRF 測定の全体写真を示す。PILATUS で XRD を、4 素子 SDD 検出器でXRFを測定している。 PILATUS を使用した場合、厚さ1μm 程度の薄膜試料で、1 点 1 秒程度の測定時間で、ラボ装置の数倍の S/N 比の XRD スペクトルが得られた。この条件では、試料のセッティングなども合わせて、81 点/基板試料3 枚を 45 分程度で 測定できることがわかった。

また、XRFも XRD と同時に測定できることがわかり、結晶構造と組成に関する情報が SPring-8 を利用することにより、高速で取得できることが明確となった。これらの大量のデータを利用した MIにより、新規材料探索が加速されるものと期待される。





図2 高速XRD XRF測定の配置状況

図1 アルミナ基板上にコンビケミ成膜した試料 (9x9 = 81点/1枚)



図3 得られたXRD図形81点(測定時間:15分)

P77/T-01

2016A7001, 2016B7001 BL33XU

排気浄化触媒リアクターの時間-空間分解解析

株式会社 豊田中央研究所 田辺稔貴、高木秀樹、岩崎正興、森川 彰、長井康貴、堂前和彦 トヨタ自動車 株式会社 三浦真秀、井元瑠伊

<u>はじめに</u>: 排気浄化触媒において、ゼロエミションを目指した極めて高い浄化効率を達成するためには、反応中の触媒状態について、リアクター全体を観るマクロ的視点の解析が不可欠である。触媒中の貴金属やセリア系酸素吸放出材は雰囲気変動に伴いその酸化状態が変化するが、ガス流れ方向に対する位置によってもその変化する 挙動が異なると考えられる。本研究では、Rh 担持触媒への酸素吸放出材の添加効果を明らかにすることを目的として、X線吸収分光を用いた時間・空間分解過渡反応挙動解析を行った。

<u>実験:</u> SPring-8 BL33XU(豊田ビームライン)にて Ce K 吸収端 および Rh K 吸収端の X 線吸収端近傍スペクトル (XAFS) を測定し、ガス流れ方向に沿った異なる位置での Ce および Rh の酸化還元挙動を解析した。具体的には、 円筒状石英反応管(ϕ 6mm、O_oD_o)に触媒粉末 100mg を充填し、入りガス上流側の触媒端からガス流れ方向に沿って A; 0mm、B; 2mm、C; 4mm、D; 6mm、E; 8mm の 5 箇所の位置で時分割 XAFS 測定した。 同時に質量分析計 を用いて触媒出ガス中の各成分濃度を測定した。 触媒は Rh/Al₂O₃、 蛍石型 CeO₂-ZrO₂(CZ) + Rh/Al₂O₃、 およびパ イロクロア型 CeO₂-ZrO₂(CZ) + Rh/Al₂O₃ の 3 種類を用いた。 ガス流量 200ml/min、反応温度 450°Cの条件下、雰囲 気は還元ガス(0。45%O₂、1%CO、0。05%C₃H₆、0。3%NO in He) と 酸化ガス(0。7%O₂、1%CO、0。05%C₃H₆、0。3%NO in He) を 220 秒毎に切り替え、ガス切り替え直後の過渡反応における Ce および Rh の酸化還元変化を追跡し た。

<u>結果と考察:</u> 図1に上記3種の触媒について、それぞれ還元雰囲気→酸化雰囲気へ切り替え直後の位置Dにおけ る Rh K 吸収端エネルギー変化を示す。吸収端エネルギーの上昇は Rh メタルから Rh³⁺への酸化変化に対応する。 Rh/Al₂O₃に CZ を添加すると、Rh の酸化開始時間が約20 秒程度遅れる現象が見られ、これは CZ の酸素吸収効果 によるものと考えられる。Rh の酸化開始から終了までかかる時間は、Rh/Al₂O₃と蛍石型 CZ を添加した触媒ではほ ぼ同じであったが、パイロクロア型 CZ を添加した触媒ではより長く(Rh 酸化速度が遅く)なり、Rh のメタル状態が維 持される時間が長くなることが明らかになった。これはパイロクロア型 CZ の高い酸素吸放出容量と遅い酸素吸収反 応に起因する現象であると解釈した。

今回の結果から推察される過渡反応における Rh 酸化状態の空間分布を図 2 に概念図として示す。 パイロクロア 型 CZ の添加により、還元雰囲気⇒酸化雰囲気の過渡時に Rh 酸化速度が遅くなり、浄化反応に高活性を示す Rh のメタル状態が、リアクターのより広い領域で維持されることが明らかになった。







図2. 空間分解 XAFS 解析結果から求められた雰囲気過渡反応時の Rh 酸化状態の空間分布イメージ パイロクロア型 CZ の添加により、下流部での Rh メタル 状態の領域(活性化領域)が拡大していると考えられる P15/T-02

2016A7002, 2016B7002 BL33XU

走査型 3DXRD 法による結晶方位マッピングの検証

~SPCC 材の粒径評価~

株式会社 豊田中央研究所 林 雄二郎、 吉田 友幸、 高谷 恭弘

<u>はじめに</u>: 3 次元 X 線回折顕微鏡(3DXRD)法は高エネルギー放射光を使って多結晶金属試料内部における結晶方 位とひずみの 3 次元非破壊マッピングを可能にした新しい手法である[1]。既に多結晶金属のすべり変形[2]や双晶変 形[3]の解析、き裂先端の第 2 種応力評価[4]などへの応用が報告されている。3DXRD 法ではある結晶粒からの回折 斑点が異なる粒からの回折斑点と 2 次元検出器上で重ならないようにする必要があり、実用鋼板の場合この条件を 満たすのに困難を要する。この問題を解決するために細い入射ビームを用いて試料を走査し回折斑点を収集する走 査型 3DXRD 法を提案した[5]。これまでに 50keV マイクロビームを用いた走査型 3DXRD 顕微鏡装置を構築し[6]、冷 間圧延鋼板の結晶方位マッピング結果を報告した[7]。本研究では、電子線後方散乱回折(EBSD)法による結晶粒径評 価と比較することにより、走査型 3DXRD 法による結晶方位マッピングの検証を行う。

実験: 板厚 1mm 冷間圧延鋼板(SPCC, JIS G 3141)の as-received 材をワイヤカットにより 1×1mm の角棒状に切り 出し、走査型 3DXRD 法により試料内部 1×1mm 断面において非破壊結晶方位マッピング(視野 φ 160 µm、1 µm ステ ップ)を行った。また、EBSD 法により同材料の表面結晶方位マッピング(視野 250×250 µm, 1 µm ステップ)を行った。 結晶方位マップより結晶粒径の面積率を評価した。

<u>結果:</u> 走査型 3DXRD 法による方位マッピングの結果を図(a)に、結晶粒直径の面積率ヒストグラムを図(b)に示す。 EBSD 法による粒径ヒストグラムを図(c)に示す。走査型 3DXRD 法の視野が小さいため統計ばらつきが見られるもの の、平均値は約 15 μm、分布は約 5~25 μm であり、EBSD 法による評価結果と概ね一致が得られた。



図. (a)走査型 3DXRD 法による SPCC 材の結晶方位マップ及び(b)結晶粒直径面積率ヒストグラムと(c)EBSD 法による 結晶粒直径面積率ヒストグラム.

謝辞: K-Bミラー集光装置の導入にあたり(公財)高輝度光科学研究センターの大橋治彦博士及び湯本博勝博士に 多大なるご協力を頂きました。また、EBSD 分析にあたり(株)豊田中央研究所の門浦弘明氏にご協力頂きました。こ こに感謝を申し上げます。本研究は JSPS 科研費 JP22760571, JP26870932 の助成を受けたものです。

<u>参考文献:</u> [1] H. F. Poulsen, J. Appl. Cryst. 45, 1084 (2012). [2] J. Oddershede et al., Acta Mater. 85, 301 (2015). [3] L Wang et al., Scripta Mater. 92, 35 (2014). [4] J. Oddershede et al., Acta Mater. 60, 3570 (2012). [5] Y. Hayashi et al., J. Appl. Cryst. 48, 1094 (2015). [6] Y. Hayashi et al., AIP Conf. Proc. 1741, 050024 (2016). [7] 妹尾 与志木, 第13回 SPring-8 産業利用報告会, 走査型 3DXRD 顕微鏡法の開発, 2016/9/7, 神戸.

2016A7003, 2016B7003

BL33XU

時分割広角 X 線散乱法による樹脂の重合・結晶化プロセス解析

株式会社 豊田中央研究所 成田麻美子、原田 雅史、松永拓郎、福森健三

<u>背景と目的:</u>ポリアミド 6(PA6)の重合反応型成形は、温和な温度条件下で短時間に成形できるという特徴が ある[1]。重合反応中に分子量の増加と PA6 の結晶化が同時に進行していると考えられるが、両者は短時間 (数分以内)に進行するため、実際にその様子を捉えた研究例はない。そこで、0.1 秒以下の時分解能を持つ放 射光広角 X 線散乱法(WAXS)を用いて、重合型樹脂の重合と結晶化過程をその場観察する。

<u>実験:</u>樹脂の重合・結晶化プロセスのその場観察実験は新規に設計、製作した加熱ユニットを BL33XU の WAXS 測定システムの試料部に設置して実施した(図1)。入射X線エネルギーは、15 keV (波長2:0.826 Å)、 試料検出器間距離は、170.7 mm、データは1秒ごとに 900 点取得した。測定試料は、事前に作製した溶液セ ル(*ε*カプロラクタムと重合触媒の混合溶液を冷却し固化させた状態で封入)を用いた。その場観察の実験手 順は以下の通りである。

① 加熱炉は所定の温度に加熱し、溶液セルを支持台に載せた。

② ハッチ外操作により、支持台の上昇と同時に WAXS スペクトルの測定を開始した。

③ 15 分間の測定を終了した後、試料を加熱炉から下して室温に冷却した。

<u>結果:</u> 150°C における樹脂の重合・結晶化過程での WAXS スペクトルの時間変化を図2に示す。溶液セルが 測定位置に到達した時間(0.5 分)から 7 分までのスペクトルを表示した。

WAXS スペクトルは、モノマーの結晶が融解したブロードなピーク(1.25 Å¹付近) へ変化した後、樹脂の結晶 に由来するシャープな2つのピーク(1.45, 1.64 Å¹付近) へと変化した。ピークの高さは時間とともに増加し、結 晶化度が大きくなる様子を観測することができた。結晶化度はピーク分離することによって定量的に評価するこ とが可能である。



[1] 福本修編「ポリアミド樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社 1988年, 451-462.

P66/T-04

2016A7008, 2016B7008

BL33XU

リチウムイオン電池の充電黒鉛負極の昇温 XRD 解析

株式会社豊田中央研究所野中敬正、牧村嘉也、宇山健、奥田匠昭、岡秀亮、佐々木厳、西村友作

<u>背景・目的</u>: 二相共存反応で充放電する LiFePO₄の場合、相境界拡散が充放電反応の律速とされている[1]。二相共存状態の Li 放出試料 Li₂FePO₄ (0 < z < 1)は高温で固溶相へと相転移[2]することが報告されており、高速での充放電の際には準安定相 Li₀₆₂₅FePO₄ が生成することが知られている[3]。一方、黒鉛は複雑な相変化を伴う二相共存反応により層間にリチウムイオンが挿入される[4]。C₆Li_y (0 < y \leq 1)を高温に加熱した際には室温とは異なる(準)安定相となることが第一原理計算で予測されているものの[5]、その実験的な検討はほとんどされていない。本研究では、黒鉛へのLiインターカレーションと結晶構造のメカニズムを明らかにすることを目的として、電気化学的に作製したC₆Li_y (y \approx 0.6)の昇温 X 線回折(XRD)測定を行い、高温に加熱した際の相変化を追跡した。

<u>実験方法:</u>

セル構成:

【作用極】人造黒鉛 / PVdF (95 / 5 wt%)、【電解液】1M LiPF₆ EC/DMC/EMC (3 / 4 / 3 vo%)、

【対極】Li金属、【試料作製】300 mAh/g 基準 C/15 レートで還元し、C₆Li,を作製した。

XRD 測定: SPring-8 豊田ビームライン (BL33XU)にて、昇温測定装置を用いて加熱時の XRD 測定を行った;昇温条件 5°C/min、X 線露光時間 25 秒。

<u>結果と考察:</u>Li 挿入黒鉛電極 C_oLi_yを電気化学的に作製し、その化学組成を ICP-OES 測定を用いて調べたところ、Li 挿入量 y は 0.67 であった。

室温で XRD 測定を行ったところ、充電黒鉛電極は C₆Li と C₁₂Li (C₆Li₀₅)の二相共存状態であった。昇温に伴い 250°C 付近から二相のピークが徐々に移動して 280°C付近で一本 の回折ピークに集約した。その後、340°C付近まで回折ピ ークに変化はなく、それよりも高温では徐々に回折ピーク が高角度側に移動して黒鉛 C₆まで変化した(図1)。340°C 付近からの回折ピークの高角度側への移動は、電極中の PVdF バインダーとの反応による黒鉛からの Li 放出に由来 すると考えられる。

以上のように、二相共存状態の C₆Li_yを 280°C以上の温度 領域まで加熱することで固溶相が生成することが分かった。 第一原理計算の結果を元に作成された相図、回折ピーク の角度から、C₆Li₀₈に近い組成の固溶相となることが示唆さ れた。

[1] R. Malik, et al., Nature Mater., **10**, 587 (2011).

[2] C. Delacourt, et al., Nature Mater., 4, 254 (2005).

[3] M. Hess, T. Sasaki, et al., Nature Comm., 6, 8169 (2015).

[4] T. Ohzuku, et al., J. Electrochem. Soc., **140**, 2490 (1993).

[5] K. Persson, et al., Phys. Rev. B., 82, 125416 (2010).



図1 電気化学的に作製した C₆Li₀₆₇の昇温 XRD 測定結果

P68/T-05

2016B7024 BL33XU

固体酸化物形燃料電池の電極解析

株式会社 豊田中央研究所 松尾秀仁、野崎洋、林雄二郎、藤田悟

株式会社 デンソー 小林圭介

<u>はじめに</u>: 固体酸化物形燃料電池(SOFC)の空気極において発電に寄与する活性領域は電解質側界面付近(~10 μm)と推定されており、空気極の高耐久化に向けて界面付近における電極材料の結晶構造解析が重要である。X 線 マイクロビーム回折法は高い空間分解能で結晶構造解析が可能な手法である。今回は発電試験初期と長期発電試 験後の空気極材料の膜厚方向における結晶構造変化をX線マイクロビーム回折法で測定解析した。

<u>実験:</u>

[試料] 燃料極支持型 SOFC コインセルを厚み方向に切断し、さらに断面を鏡面研磨し観察面とした。

電極構成:空気極(LSC)/中間層(GDC)/電解質(YSZ)/燃料極(Ni-YSZ サーメット)

LSC:(La,Sr)CoO₃、GDC:(Gd,Ce)O₂、YSZ:Y 安定化 ZrO₂ 試料条件: セルA 発電初期、セルB 長期発電試験後 [実験条件] Si311 分光結晶で単色化した 50 keV(波長 0.2478Å)のX線を、K-Bミラーで縦1 μ m×横1 μ mに集光 し、試料に 1.5°の入射角で照射した。試料から回折されるX線を、試料から約 500 mm離れた位置に設置した二次元 検出器で計測した。試料空気極膜厚方向へ 1 μ m 毎にステップで動かし、各点で 150 秒間 X線回折測定した。各点 の二次元回折パターンより 310 回折線を円周方向に積分し、一次元の回折パターンに変換し d 値を得た。

<u>結果:</u> セルA , B 各々において、空気極の膜厚方向 1 μ m 毎に、35 点二次元回折パターン測定を行い、空気極 LSCに由来するデバイリングを得た(図1)図2に、LSCの310回折線から求めたd310値の膜厚方向の厚み依存性を 示す。 z=0 は空気極表面を表す。セルA(発電初期)の空気極深さ方向におけるd310値の変化は計測誤差の範囲内 であり、LSCの組成は一定と考えられた。それに対しセルB(長期発電試験後)はd310値が空気極側表面から10 μ m 程度の領域では増加、電解質界面近傍(~10 μ m)では減少していることが確認できた。この結果は、長期発電時の 熱的・化学的影響により、LSC 中のA サイト成分(La, Sr)の元素拡散が生じている可能性を示唆している。



P75/T-06

2016A7029 BL33XU

Pt レス PEFC 用ポリオキソメタレート水溶液の redox 種の同定

株式会社 豊田中央研究所 畑中達也、野中敬正、高木秀樹

はじめに: 究極のエコカーとして市販が開始された燃料電池自動車(FCV)には比較的低温で作動可能な固体高分 子形燃料電池(PEFC)搭載されているが、大量普及に向けては、電極触媒として使われている Pt 使用量のさらなる低 減あるいは Pt レス PEFC の実用化が必要とされている。後者の研究開発では、カーボン系や酸化物系などの Pt 代 替空気極触媒の開発が主流であるが、現状の電池性能は Pt のそれに大きく劣るのが現状である。他方で、これらの、 電極触媒に直接、空気を供給する従来型 PEFC に代わり、「メディエータ」と呼ばれる酸化還元(redox)機能を有する溶 液を空気(酸素)と反応させながら循環供給するフロー型PEFC が提案され、Pt 電極触媒を使用した PEFC と同等の電 池性能が実現できるとの報告がある[1]。本報では、メディエータ溶液として好適とされるポリオキソメタレート(POM) 水溶液について、電池反応時の redox 種の同定とその変化をX 線吸収分光により行ったので、その結果を報告する。 <u>実験:</u>通常の PEFC と同じ構成の燃料極、電解質膜に、Pt レスのカーボンクロスのみを空気極として。これを単セルに組 み込み、空気極こ POM 水溶液として 0.3M H₀PV₃Mo₉O₄₀(日本無機化学工業製)を用いて循環供給した。セル温度は 40°Cと し、燃料極には加湿した純水素を供給した。この単セルを 0.3A/cm²で定電流発電し、所定の時間経過後に少量をサンプリ ングすることで、充電状態(State of Charge: SOC)を調整した試料を得た(SOC と発電電気量との関係は、POM が1分子あた り V が 5 価→4 価の 3 電子還元反応すると仮定した)。これらに関して、POM の構成元素のうち、複数の価数を取り得る V と Mo に関して XAS 測定を行った。V の標準試料には、V₂O₅粉末(+5 価)と 0.3M VOSO₄水溶液(+4 価)を用いた。

<u>結果</u>: 図1に、各SOCにおける Vの K 吸収端 XANES スペクトルを示す。プレピーク位置が SOC の低下とともに、低エネ ルギー側にシフトすることがわかる。プレピーク位置と SOC との関係を調べたところ、良好な直線関係が得られたこと、お よび Moの K 吸収端には変化がなかったことから、平均的には POM 分子換算で Vの5 価→4 価の3 電子還元反応が生じ ているとした仮定が正当であることが確認された。すなわち、POM の発電時の redox 種は Vの5 価→4 価であると同定さ れた。他方で、図2に示した Vの EXAFS 解析からは興味深い結果が得られた。すなわち、V-O の結合に由来する0。17nm 付近のピークは、発電による SOC の低下 (Vの5 価が減少し4 価が増加)に伴い、その位置が短結合長側にシフトとともに、 ピーク強度が増大している。標準試料とした4 価の VOSO₄と5 価の V₂O₅のピーク位置から、4 価の V-O 結合は5 価のそ れより長いと推定されるが、今回の実験結果はこれと逆の傾向である。また、ピーク強度の増加は、発電に伴って POM の V 周辺構造が均質化していることを示唆しているとも考えられる。

<u>まとめ:</u>以上のように、POMの発電中の変化は単純なVの価数変化だけでなく、Vの周辺構造の変化を伴っていることが 示唆された。Ptレス PEFC の実用化に向け、それに使用されるメディエータの反応機構の解明は必須であり、今回使用した XAS に加え、他の解析手法も併用しながら、研究を進めたい。





[1] A_o Creeth; Fuel Cells Bulletin (2011) 12–15_o

P79/T-07

2016B7031

BL33XU

排ガス浄化用触媒層の細孔特性が層内ガス流れに及ぼす影響

株式会社 豊田中央研究所 加藤悟、山口聡、宇山健、長井康貴、田辺稔貴

<u>緒言</u>: 自動車排気触媒は、ハニカム基材に触媒が層状にコートされているため、触媒性能を向上させるにはコート 層内におけるガスの拡散挙動を理解する必要がある。コート層のガス拡散挙動は、細孔の連結状態の影響を受ける ことが予想される。本研究では、担体粒子間の細孔をX線CT(Computed Tomography)で解析し、細孔の連結特性が コート層内ガス流れに及ぼす影響を検討した。

<u>実験</u>: Al_2O_3 または ZrO₂の担体粒子をハニカム基材にコートし、細孔形態の異なるコート層を 4 種類作製した。コート 層のガス拡散性を評価するために、He の透過係数を実験的に測定した。コート層内の細孔構造を X 線 CT で撮影した。X 線 CT では、SPring-8 BL33XU(豊田ビームライン)にて 29keV の単色 X 線を用い、1800 投影/180°、撮像範囲 1 辺 650 μ m、分解能 0.325 μ m/voxel で撮影した。再構成は SPring-8 公開ソフト(ct_cbp)を用いた。得られた三次元像 における細孔連結性を、解析ソフト GeoDict®を用いて解析した。

<u>結果と考察</u>: 測定した 4 種類のコート層のうち 1 種について、スライス画像を図 1 に示す。 灰色の部分が担体材料、 黒色の部分が細孔である。 スライス像から三次元像を再構築し、細孔連結性を解析した。 細孔連結性の指標には、 浸 透経路(Percolation Path)を採用した。 Percolation Path とは、 細孔内にて仮想的な球を移動させて得られる経路であり、 仮想球の直径・軌跡から Path 径および屈曲係数を算出することが可能である。 可視化した Percolation Path を図 2 に 例示する。 図 2 では、解析領域の上面と下面の間(直線距離 18 µ m)を接続する細孔が線として表されている。 Path 径の分布は、 図 3 に示すようにサンプル毎に大きく異なっていた。 発表では、 このような細孔連結性の違いがガスの 透過係数に及ぼす影響について報告する。



図1 X線CTで撮影した触媒層のスライス画像







図 2 Percolation Path の可視化画像

P73/T-08

2016B7032 BL33XU

β -FeOOH 電気化学触媒の XAFS 解析

株式会社 豊田中央研究所 野中敬正、鈴木登美子、森川健志

<u>背景・目的:</u> 太陽光を利用した水中での人工光合成(CO₂ 還元反応)や水分解による水素生成はクリーンなエネル ギー変換・貯蔵法として期待されている。これらの反応を実現するためには、水の酸化反応(2H₂O→O₂+4H⁺+4e⁻, +1.23 V <RHE>)を担う酸化触媒の開発が必要不可欠である。我々は、資源量豊富で毒性の低いFeを用いた酸化触媒 の実現を目指して、Niを Fe に対して数 at%レベル添加したβ-FeOOH ナノ粒子(β-FeOOH:Ni)を検討している。本研 究では、本触媒の Fe および Ni の化学状態・局所構造から、構造と触媒活性の相関を解明することを目的として、 XAFS 測定を実施した。

<u>実験:</u> Niドープ量の異なる(0~8.0 at%)β-FeOOH ナノ粒子をカーボンペーパー(CP)に担持したサンプル¹⁾を測定に 供した。サンプルの Fe および Ni K 吸収端の XAFS 測定を SPring-8 BL33XUビームラインにて、透過法(測定時間 5 分/スペクトル)により実施した。

<u>結果:</u> Niドープ量の異なる β -FeOOH サンプル(Ni量:0,0.3,8.0 at%)の Fe K 吸収端 XANES スペクトルを図1a に示す。 これらのサンプルのスペクトルはほぼ同じであった。7130 eV 付近にピークが確認できたことより、 β -FeOOH に由来 する Fe(皿)の存在が示唆された。また、図 1b の k³ -weighted Fe K-edge FT-EXAFS スペクトルはサンプル間でほとん ど差が見られなかったことより、Fe-O および Fe-Fe の結合状態は Ni のドープの有無で変化が見られないことが明ら かになった。また、 β -FeOOH:Ni (Ni 量:1.2 at%)および各種 Ni 化合物の Ni K-edge XAFS 測定の結果、 β -FeOOH:Ni の Ni 成分は 2 価の状態で存在しているものと示唆された[1]。しかしながら、Ni の詳細な化学構造は不明であった。

Ni ドープの場合、Fe サイトを Ni が置換し、この構造の変化が水の酸化触媒活性向上をもたらすことが期待される。 今回の測定ではサンプルの Ni ドープ量が低いため、構造変化が確認できなかったと考えられる。今後、これらの構 造変化と水の酸化触媒活性との関係に明らかにするためにさらなる検討を進める予定である。





<u>参考文献:</u> [1] T. M. Suzuki, T. Nonaka, A. Suda, N. Suzuki, Y. Matsuoka, T. Arai, S. Sato, T. Morikawa, *Sustainable Energy Fuels*, 2017, **1**, 636.