第16回 SPring-8 産業利用報告会 第10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 : 2019年 9月 6日(金) 15:00 - 15:40 ポスター発表 : 2019年 9月 6日(金) 11:40-12:40 / 13:40-14:40

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

豊田中央研究所発表内容

口頭発表: 9月6日(金) 15:00-15:40 川崎市産業振興会館 1階 ホール

- TO-1 機械学習による放射光ラミノグラフィ像の高画質化 〇上山 道明、瀬戸山 大吾、木村 英彦
- TO-2 3次元放射光イメージングによる燃料電池触媒層のクラック起点解析 〇樋口 雄紀、熊野 尚美、原田 雅史、工藤 憲治、石井 昌彦、中村 浩

ポスター発表: 9月 6日(金) 11:40-12:40 / 13:40-14:40 川崎市産業振興会館 4階 企画展示場

- P042/T-01 排ガス浄化用触媒の *in-situ* ハイスループット 2D-XAFS 〇岩崎 正興、野中 敬正、田辺 稔貴、高木 秀樹、堂前 和彦
- P094/T-02 走査型 3DXRD 法による炭素鋼中フェライト粒の非破壊方位マッピング 〇林 雄二郎、吉田 友幸
- P036/T-03 固体酸化物形燃料電池の電極解析 ○藤田 悟、松尾 秀仁、野崎 洋、林 雄二郎、人見 卓磨¹⁾、小林 圭介¹⁾ 1)(株)デンンソー
- P005/T-04 コンビケミで作製した酸化物薄膜材料ライブラリの高速 XAFS 測定 〇田島 伸、間 広文、松原 賢東、鈴村 彰敏
- P014/T-05 X線ラミノグラフィー手法における屈折ノイズ量の評価と解析方法の検討 〇松永 拓郎、横田 万里亜、草野 巧巳、代永 彩夏、原田 雅史
- P033/T-06 固体高分子形燃料電池のガス拡散層における水圧入による液水の動的挙動観察 〇山口 聡、加藤 悟、加藤 晃彦、松岡 世里子、長井 康貴、鈴木 孝尚
- P051/T-07 燃料改質触媒の in situ XAFS 解析 〇山崎 清

TO-1

2018A7012.2018B7012 BL33XU

機械学習による放射光ラミノグラフィ像の高画質化

(株)豊田中央研究所 上山道明、瀬戸山大吾、木村英彦

はじめに: ハイブリッド車や電気自動車の環境性能と走行性能に大きな影響を与える重要な電動化部品のひとつが パワーモジュールである。その性能向上と低コスト化には小型化が重要であるが、小型化に伴い熱密度の上昇が見 込まれるため、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できパワーモジュールの製造工程に適しているため、銅や銀のナノ粒子接合法が研 究されている。

パワーモジュールでは半導体素子、金属接合層や樹脂複合材などの異種材料が接合されるため、線膨張係数の 差や使用時の温度分布等により、モジュール内部に応力や劣化が発生する場合がある。しかし、内部計測のため部 品を切断すると、実部品で劣化過程を追跡計測できなくなり、切断により拘束状態が変化するため正確な力学状態の 実測も難しくなる。このため、非破壊の内部計測法が必要とされており、一般的X線より約1億倍の輝度を持つ放射光 X線によるCT法が有用である。パワーモジュールのような扁平な部品の内部計測には、放射光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するラミノグラフィ(以下、ラミノCT)が適している。ラミノCT では縦断面に独 自の虚像(アーティファクトと呼ばれるノイズ)が発生するため、この低減技術が重要である。

本研究では、ラミノCTにより強化粒子を含む樹脂複合材の小型試料を実測し、機械学習によりラミノCTの虚像を低 減する手法を検討した。

実験: SPring-8のBL33XU(豊田ビームライン)において、強化粒子を含む樹脂複合材の小形試料の内部形態を実測 した。試料同一部において、試料回転軸を傾斜したラミノCT 計測と、回転軸を垂直にした一般的な CT 計測を行い、こ れらをセットにしたデータを用いて虚像を低減するための機械学習を行った。機械学習は Python ライブラリ Keras に よるディープラーニングをベースとした手法で実施した。

ラミノ CT 計測のエネルギーは 29 keV とし、試料は放射光に対して 30deg 傾斜した高剛性回転ステージ上に設置し て、3600枚/360degの透過像を撮影した。画像の解像度は約0.33µm/pixelとした。

結果: Figure(a)に強化粒子(図中の明るい灰 色)を含む樹脂複合材のラミノ CT 像を示す。 本図は虚像が顕著になる縦断面の画像であ り、(a)では放射光X線の入射方向(30度)に沿 ったストリーク状の虚像により粒子の輪郭が 不明確である。(b)は機械学習により(a)の虚像 を除去した像である。(a)と比較すると虚像が 低減されており、粒子を明瞭に認識できる。(c) は虚像が発生しない垂直 CT で計測した同一 領域であり、正解像に相当する。(b)では(c)と 同様の形態が得られており、虚像の低減がで きたといえる。



Laminography image

with streak noise in direction of SR beam

Noiseless laminography image obtained from (a) by machine learning

Conventional CT image without streak noise

Figure. Vertical cross-sections in 3D images measured by SR laminography and tomography (bright grains in dark matrix). TO-02

2018A7033 BL33XU

3次元放射光イメージングによる燃料電池触媒層のクラック起点解析

(株)豊田中央研究所 樋口雄紀、熊野尚美、原田雅史、工藤憲治、石井昌彦、中村浩

<u>はじめに</u>: 燃料電池の触媒層は触媒インクと呼ばれる微粒 子分散液を塗布・乾燥製膜しているが、クラックが生じ問題と なる場合がある。成膜時のクラック発生のメカニズムはいまだ 十分には明らかになっておらず、その解明のために放射光イ メージングを用いてクラックの起点を解析した。

<u>実験</u>: 白金担持カーボンとナフィオンを水とエタノールに分散 させ燃料電池の触媒インクを調製した。触媒インクをカバーガ ラスに塗布し、乾燥を防止するためのカバー付きの測定治具 に固定した。X 線の照射開始後、カバーを開放して乾燥させ、 その過程を X 線ラジオグラフィーで連続的に観察した。

また、成膜された触媒層を X 線ラミノグラフィ—で測定し、断 層像を再構成した。いずれも X 線エネルギーは 12keV とした。 **結果**: 燃料電池の触媒インク/触媒層のラジオグラフィー像 の時間変化を図1に示す。また図1中に線で示すクラックの起 点を含む位置の吸光度(面密度)の時間変化を図 2 に示す。ク ラックの起点は、クラックの発生前から周囲より面密度が低い 疎な部位であったことがわかった。また、平均吸光度の変化 量から、測定開始時は水の蒸発初期でアルコールはほぼ蒸 発済みの段階であったことも分かった。このため、クラックの 起点となった疎はアルコール蒸発過程で形成されたと考えら れる[1]。

触媒層の断層像を図3に示す。触媒層を貫通していない微 小なクラックも存在し、それらは表面につながっていた。この ことはクラックの起点が表面またはその近傍であることを示し ている。

両者からアルコールの蒸発による分散媒の組成変化に伴い白金担持カーボンの凝集が進むことで生じた疎密のうち、 表面や表面近傍に存在する疎な部位がクラックの起点である と考えられる。疎密は表面では表面ラフネスとなって現れ、ラ フネスのへこみ部分では応力集中が発生することで疎密の拡 大が促進される。そして、応力が膜の強度を超えるとクラック が生じる。今回の結果から、燃料電池触媒層の成膜時のクラ ック制御にはアルコール蒸発過程における凝集の制御が重 要であることがわかった。









図3 クラックが生じた触媒層の 断層像(a)中に線で示す位置の断層像が(b)

[1] 樋口雄紀他, "燃料電池触媒層のクラックの起点解析",高分子論文集, Vol.76 No.3, P.196-206 (2019)

P042/T-01

2018A7001, 2018B7001 BL33XU

排ガス浄化用触媒の in-situ ハイスループット 2D-XAFS

(株)豊田中央研究所 岩崎正興、野中敬正、田辺稔貴、高木秀樹、堂前和彦

<u>はじめに:</u> 我々は機械学習やインフォマティクスなどのデータ科学の活用をねらったビッグデータ取得のアプロー チとして、XAFSスペクトルのハイスループット(High Throughput; HT)測定を試みている。本研究では、拡大した入射X 線および X 線カメラとの組合せにより、複数触媒の XAFS スペクトルを二次元像として取得した(図a)。さらに、入射 X 線エネルギーを固定して過渡変化を追跡し、エネルギーを変えて同一の測定を繰り返すことで得た XAFS スペクトル により、約0.5 秒の時間分解能で、反応作動下(*in-situ*)の触媒状態変化(最大 19 種)を同時測定した。

<u>実験:</u> 担体(Al₂O₃, SiO₂, MgAl₂O₄など)および Al₂O₃担体への添加物(Ba, K, Mg)を変えた Pt(1wt%)触媒粉末を、19 個の貫通孔(ϕ 1 mm)がある試料ホルダー(ϕ 10 mm)に所定量充填した。入射 X 線を拡大することで試料ホルダー 全体に X 線を照射し、透過 X 線を X 線カメラで撮影した(BL33XU 豊田ビームライン)。100°Cで 3% CO と 20% O₂を交 互に供給した時の透過 X 線像を 5 つの入射エネルギーで測定し、Pt L₃-edge 5 点 XAFS スペクトルを得た(図 b)。

<u>結果:</u> 図 c および図 d は 3% CO および 20% O₂ 供給時の Pt L₃-edge XAFS の white line 近傍(E3 強度、図 b) の規格 化後吸収強度の変化および強度像である。試料部をトリミングして各ピクセルを積算することで、S/N の向上を図った。 Pt を含む試料は、ガスの切り替えに応じて white line 近傍の吸収強度が変化し、その変化幅は触媒によって異なった。 これは、CO で還元された Pt⁰が O₂導入により PtO_xへ酸化される割合が触媒により異なるためである。例えば Pt 粒 子径の大きい Pt/SiO₂は O₂導入時の Pt 酸化割合が低く、一方、Pt が高分散担持された Pt/Al₂O₃では、酸化される Pt 割合が高かった。以上から、本手法により、複数触媒の酸化状態変化を時分割で、かつ定量的に同時解析できる ことが示された。当日は、Pt L₃-edge に加え、Ce K-edge の *in-situ* 2D-XAFS の結果も合わせて報告する。



図. a) HT 用 *in-situ* 2D-XAFS 実験のセットアップ概略図、b) Pt L₃-edge XAFS スペクトルとエネルギー5 点(E1~E5)での強度規格化の概略図、c) 各触媒の規格化後 E3 強度の経時変化、d) 3% CO⇔ 20% O₂供給時(100°C)の規格化後 E3 強度像

P094/T-02

 $2018A7002,\ 2018B7002$

BL33XU

走査型 3DXRD 法による炭素鋼中フェライト粒の非破壊方位マッピング

(株)豊田中央研究所 林雄二郎、吉田友幸

(はじめに: 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金属材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、バルク多結晶金属試料内部におけるすべり 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]、塑性変形モデリング[5-6]などの応用例が報告されて おり、金属材料の新しい非破壊評価方法として期待される。しかし、3DXRD 法では異なる結晶粒からの回折斑点が 2 次元検出器上で重ならないようにする必要があるため報告例[1-6]では主に粗大粒材が使用されており、実用金属材 料への適用は困難である。そこで豊田中央研究所は走査型 3DXRD 法を開発し[7-8]、フェライト単相の実用鋼である 冷間圧延鋼板への適用に成功した[9]。本研究では、焼き入れ可能な安価な材料として広く普及しているフェライト・パ ーライト炭素鋼への適用を図ることを目的とする。ここでの課題は、フェライト粒は検出できるためフェライト/フェライ ト粒界は定まるが、パーライト組織は検出できないためフェライト/パーライト粒界が定まらないことである。そこで本 研究では、隣接粒に依存せずにフェライト粒の存在確率閾値を決定する方法を考案しフェライト・パーライト炭素鋼に 適用した。

<u>実験:</u> 冷間圧延鋼板 SPCC (JIS G 3141) 及び 機械構造用炭素鋼 S35C (JIS G 4051) より1×1mm 角棒状の試料を ワイヤカットにより切り出し、走査型 3DXRD 測定[7-9]を行った。SPCC 材中のフェライト/フェライト粒界を用いてフェラ イト粒の存在確率閾値を決定した。それを S35C 材に適用し S35C 材中のフェライト粒の結晶方位マッピングを行った。 <u>結果:</u> S35C 材中のフェライトの非破壊方位マップの例を図に示す。フェライト粒の存在確率閾値を下回る領域が、 SPCC 材には見られない程のまとまった面積をもって現れることを確認した。この領域がパーライトに該当すると考え られる。今後、パーライト分率やフェライト/パーライト粒界の位置を定量的に検証する。



図. フェライト・パーライト炭素鋼 S35C 内部のフェライト粒の非破壊結晶方位マップ. フェライト粒の結晶方位を逆極点図カラーキーで表しており、白抜きの領域がパーライトに該当する.

<u>謝辞:</u> 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。ここに感謝を申し上げます。

<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] T. Turner et al., Metall. Mater. Trans. A 48A, 627 (2017). [6] H. Abdolvand et al., Nat. Commun. 9, 171 (2018). [7] Y. Hayashi et al., J. Appl. Cryst. 48, 1094 (2015). [8] Y. Hayashi et al., AIP Conf. Proc. 1741, 050024 (2016). [9] Y. Hayashi et al., Mater. Sci. Forum 905, 157 (2017).

研究分野:金属·構造材料

技術分野: X線回折

P036/T-03

2018A7024 BL33XU

固体酸化物形燃料電池の電極解析

(株)豊田中央研究所藤田悟、松尾秀仁、野崎洋、林雄二郎 (株)デンソー 人見卓磨、小林圭介

<u>はじめに:</u>

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、700°C以上の高温作動で高効率発電を実現している。SOFCは燃料として、水 素以外の燃料も使用できるため、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。しかし、SOFC普及に向けて、低コスト化、高耐久性および信頼性を担保するためのSOFCセルの開発は 重要であり、特に電極材の性能保証(構造安定性、耐被毒性、耐レドックス性等)は必須である。本発表では、空間分 解能の高い X 線マイクロビーム法によって、セルの耐久試験前後における空気極材のミクロンレベルでの膜厚方向 の構造変化を調べた。

<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(図1):空気極(LSCF)/中間層(GDC)/電解質(YSZ)/燃料極(Ni-YSZ サーメット)

LSCF:(La,Sr)(Co,Fe)O₃、GDC:(Gd,Ce)O₂、YSZ:Y 安定化 ZrO₂ <u>・測定条件</u> 豊田ビームライン(BL33XU)において、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 μm×横1 μmに集光し、試料に1.5°の入射角で照 射した。試料から約500 mm離れた位置に設置した二次元検 出器(Pilatus-300K)で二次元のX線回折(XRD)パターンを計測 した。また、試料は空気極膜厚方向へ1 μmステップで動かし、 各点で150秒間 XRD 測定した。



<u>・解析方法</u> 測定した二次元の XRD パターンを一次元の XRD パターンに変換し、解析プログラム RIETAN-FP を用いて各相



の格子定数を解析した。さらに、燃料極に含まれる Ni の格子定数で各相の格子定数を校正した。

<u>結果:</u>

図2は耐久試験後(3000時間)のコインセル断面のX線回折結果を示す。また、図3は図2の回折線より得られた空気極層厚み方向におけるLSCFの格子体積変化を示す。3000時間後ののLSCFの格子体積は、耐久試験前と比較して増加していることが確認できた。この結果は、LSCFの組成ずれが生じ、Aサイト欠損(特にSr)によるものと推測され、電極内における膜厚方向に対してミクロンレベルでの劣化現象を可視化することができた。



P005/T-04

2018A7030, 2018B7030

BL33XU

コンビケミで作製した酸化物薄膜材料ライブラリの高速 XAFS 測定

(株)豊田中央研究所 田島伸、間広文、松原賢東、鈴村彰敏

<u>はじめに</u>: 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。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(High Throughput:HT)に作製し、かつ評価・測定も高速で行い、メ ガデータベース(DB)を作成し、その DB を利用した MI を行っている。HT合成はいろいろな方法が提案されているが、 多くの場合、評価・測定の高速化がボトルネックとなり、DB の作成速度が上がっていないことが課題である。今回、 SPring-8 の高フラックスを利用して、薄膜系材料ライブラリの XAFS の高速測定を検討した。

<u>実験方法:</u> インクジェット式によるコンビナトリアルケミストリーにより材料ライブラリを作成した。原料溶液を基板 上に印刷し、焼成することにより、各種組成の酸化物薄膜試料を成膜した。主組成はビスマス酸化物で、Ca, Ta, Nb を 濃度を変えて添加してある。基板は口30x30mmの板状アルミナで、この上に口3x3mm、膜厚1µmのスポット状薄膜 試料を 6×6=36 点成膜した。焼成条件は600~800°C、1hである。この薄膜試料をXYZ-ステージに固定して、ステ ージを移動させ、各スポット毎に XAFS を自動で高速測定した。測定対象元素はビスマスとした。

結果: 図1に、Bi-Ca-Ta-Nb 酸化物系材料ライブラリから得られたビスマスの XANES スペクトルを示す。図から 分るように、本材料ライブラリの場合、1 点 60 秒の測定時間で、解析に利用可能な S/N 比のスペクトルが得られた。 したがって、試料のセッティングなども合わせて、36 点/基板の試料1枚あたり1時間程度で測定できることがわかっ た。この結果、結晶中のビスマス周辺の微細構造に関する情報が 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。さらに、この薄膜試料の酸化物イオン伝導度を測定した結果、新規なイオン伝導体が発見され、 今回のHT合成・HT測定技術の有用性を示すことができた[1]。今後、今回のような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。



参考文献 [1] M. Matsubara, et al., ACS Comb. Sci., (2019) 21, 400-407

図1 ビスマス酸化物系酸化物イオン伝導体ライブラリの XANES スペクトル。36 本のスペクトルを全て重ねて表示してある。挿入写真は 30x30mm のアルミナ基板上に成膜された Bi-Ca-Ta-Nb 酸化物系材料ライブラリ。各点ごとで、 Ca, Ta, Nb の添加量を変化させてある。

研究分野: 無機材料

2018A7035, 2018B7035

BL33XU

X線ラミノグラフィー手法における屈折ノイズ量の評価と解析方法の検討

(株)豊田中央研究所 松永拓郎、横田万里亜、草野巧巳、代永彩夏、原田雅史

<u>はじめに:</u>

放射光 X 線ラミノグラフィー手法を用いた二次電池電極の非破壊構造観察に取り組んでいる。ラミノグラフィー手法 は試料の回転軸を傾けることを除いては、X 線 CT 手法と同様であるが、電池電極のような薄いシート形状の試料に は強力なツールである。CT 実験を行う場合は、試料を微細に(理想サイズは、視野と同程度)切削加工する必要があ るが、電極材料は脆いため微細加工が困難である。また電池の評価セルなどを直接観察する場合においても加工 ができない。そこで、試料の切削加工が不要で、観察視野のみを X 線が透過するラミノグラフィー手法は電極構造の 可視化に非常に有効である。試料を傾けることで試料の透過距離を制御することは可能であるが、X 線屈折の影響 があるため試料-検出器間距離(カメラ長)はできる限り近づけた方がよい。ラミノグラフィー手法におけるカメラ長の 影響評価とその解析方法について検討を行った。

実験:

10mm 角に切り出したリチウムイオン電池の正極膜に対し X 線ラミノグラフィー実験を行った。 X 線ラミノグラフィー実験は、SPring-8 BL33XU にて実施した。試料をアクリルで作成した試料台に固定し、回転軸を入射 X 線に対して 30° 傾斜させた。 X 線エネルギーは 20 keV とし、透過像の撮影は 0.1°ごとに 360°(合計 3601 枚)行った。 X 線の検出器 には、 X 線 CMOS カメラ(浜松ホトニクス製)を用い、画素サイズは 0.325 μ m/px で撮影した。 X 線の屈折の影響を系 統的に変化させ測定を行うために、試料-検出器(シンチレータ)までの距離を、13, 18, 23, 28, 33, 38, 43, 48 mm と変え て測定を行った。 ビーム照射位置は変化させず同視野となるよう測定を実施した。

<u>結果:</u>

図1にカメラ長(A) 13 mm、(B) 48 mm で測定した正極膜の再構成断面像を示す。X 線の入射位置は変えず、X 線カメ ラ位置のみを遠ざけて測定を行っているため、回転軸の位置、つまり試料の観察位置は同じである。細かい位置調 整は画像相関法を用いて、3 軸スキャンすることで実施した。カメラ長を離すことで正極活物質粒子の輪郭が不鮮明 になったことがわかる。屈折の影響が画素サイズ以下になるまでは、カメラを近づけただけその影響は小さくなる。 図1(C)に各カメラ長で撮影した像の輝度値ヒストグラムを示す。カメラ長13 mmのヒストグラムが最もブロードであり、 カメラを遠ざけるにつれてピークが鋭くなった。空隙(黒:輝度値小)、正極活物質(白:輝度値大)のコントラストがつい た像が鮮明であることを示しており、屈折の影響で正極活物質粒子界面が滲み、コントラストが低下し、中央値の画 素の数が増えていくことがわかった。



図1 試料中心-シンチレータ距離(A)13mm、(B)48mm で計測した正極電極の再構成断面像。(C)各カメラ長で 計測した正極電極の輝度値ヒストグラム。

2017B7032. 2018A7032 BL33XU

固体高分子形燃料電池のガス拡散層における

水圧入による液水の動的挙動観察

(株)豊田中央研究所 山口聡、加藤悟、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(PEFC)は、発電に伴いカソードで水が生成される。その生成水は、気体や液体の状態 で基材と撥水層から成るガス拡散層(GDL)を通って流路へと排出される。大量の液水がカソードのGDL中に滞留 すると、酸素ガスの触媒層への拡散が阻害されて発電性能の低下を引き起こす。そのため、PEFCの出力向上に はGDLにおける排水性向上によるガス拡散性の維持が重要である。

|撥水層は非常に細かいカーボン粒子から成る多孔体で、ナノスケールから数百µmにわたる疎水性の細孔を 有する。PEFCでは、液水分布が時々刻々変化するため、液水の動的挙動に基づく議論をするのが望ましい。そ こで、撥水層付GDLに水を圧入しながら高速X線CT計測を行い、撥水層における液水の動的な挙動を把握した。

設計目標:

高速X線CT計測は、SPring-8 豊田ビームライン(BL33XU)で実施した。X線エネルギーは14 keV、画素分解能 0.65μm、1CTあたりの計測時間は4.2秒、CT計測間隔は9秒で行った。試料は鱗片状カーボンから成る撥水層を 持つ市販のGDLを用いた。水圧入前後のコントラストの変化から、撥水層内に侵入した液水の3次元分布を観察し た。

結果:

·撥水層の細孔サイズによって圧入された液水の動的挙動が異なることが明らかとなった。約30μmの細孔は満 水になる一方、約100μmの細孔では細孔が満水になる前に液水が移動する現象を捉えることができた(図1)



100µmの細しの水が減少

図1 撥水層の約100µmの細孔における液水分布 a) 1035 秒後 b) 1044 秒後 濃い灰色: 撥水層材料部、薄い灰色: 空隙、青: 水

P051/T-07

2018A7036 BL33XU

燃料改質触媒の in situ XAFS 解析

(株)豊田中央研究所 山崎清

<u>はじめに</u>: 燃料改質エンジンシステムは、ガソリンやフレックス燃料の一部をエンジン排熱を利用して H₂ や CO へ改 質することによって大幅に燃費性能を向上させることが可能である。それに適用する燃料改質触媒として、コア (CeO₂-ZrO₂固溶体粒子)-シェル(Al₂O₃粒子)構造を有する担体に Rh を担持した Rh/CS 触媒は、CeO₂-ZrO₂固溶体粒 子と Al₂O₃ 粒子が単純に混在する担体を使用した Rh/nCS 触媒より高い低温活性や耐熱性を示す。本報の目的は、 Rh/CS 触媒でこれらの効果が発現するメカニズムを明らかにすることである。

<u>実験</u>: 各種担体に Rh を含浸法で担持して Rh/CS、Rh/nCS、Rh/CeO₂-ZrO₂および Rh/Al₂O₃触媒を調製した(Rh 担 持量 2wt%)。その後、H₂(5%)/N₂気流中 700°Cで 5 時間、O₂(10%)/N₂気流中 800°Cで 5 時間の耐熱試験を実施し て in situ XAFS 解析に使用した。各触媒に BN を加えてディスク状に成型し、豊田ビームラインの in situ XAFS 反応装 置に設置した。 C₃H₆(1.1%)、CO₂(4.4%)、H₂O(3%)および N₂(残部)からなる改質反応ガスまたは H₂(5%)/N₂ガス を触媒に供給しながら室温から 700°Cまで 20°C/分で昇温し、30 秒毎に Rh K 吸収端または Ce K 吸収端の XAFS ス ペクトルを採取した。それと同時に四重極形質量分析計を用いて生成ガス中の H₂と CO 濃度を測定した。

<u>結果</u>: 比較試料である Rh/CeO₂-ZrO₂ と Rh/Al₂O₃ に改質反応ガスを供給した場合、CeO₂-ZrO₂ 固溶体粒子上の Rh 種は酸化物からメタル状態へ還元されるが、Al₂O₃ 粒子上では還元されないことがわかった(図1:破線)。ただし、 H₂/N₂ ガスを供給した場合は、Al₂O₃ 粒子上でも Rh 種はメタル状態へ還元された(結果略)。一方、改質反応ガスを供 給した場合、Rh/CS 触媒では Rh/nCS 触媒より低温で Rh 種が還元されたことから(図1:実線)、前者では後者と比べ て CeO₂-ZrO₂ 固溶体粒子上に存在する Rh 種の割合が多いことが示された。また、Rh 還元と同時に H₂と CO が生成 したことから、燃料改質反応の活性発現には Rh 種はメタル状態であることが必要であると判明した。さらに CO パル ス吸着法の結果から、Rh/CS 触媒では Rh/nCS 触媒と比べて Rh 粒成長が強く抑制されることが確認された。以上の 結果から、Rh/CS 触媒では CeO₂-ZrO₂ 固溶体粒子と完全に分離している Al₂O₃粒子の割合が少ないため、前者の表 面の一部を後者が覆っているにもかかわらず、Rh 種が CeO₂-ZrO₂ 固溶体粒子に優先的に配置されることによって、

CeO₂-ZrO₂からの担体相互作用により低温から活性発現 に必要なメタル状態になりやすく、かつ、高温雰囲気下で 粒成長しにくくなるので、高い低温活性や耐熱性が発現す ると結論した(図2)。







図2. (a) Rh/CS と(b) Rh/nCS 触媒の微細構造および Rh/CS 触媒の効果発現メカニズム