

2021年11月3日(水)

E会場

環境・エネルギー材料(SU・EN)

[1Ea07-12] 環境・エネルギー材料

座長:山下 弘巳(大阪大学)

10:30 ~ 12:00 E会場 (直島)

[1Ea07] 収着性粘土材料の表面科学と放射性廃棄物処分

\*佐藤 久夫<sup>1</sup>、荒木 優希<sup>2</sup> (1. 日本原燃、2. 立命館大学)

10:30 ~ 11:00

[1Ea09] In-situ 中性子反射率法を用いた燃料電池用イオン導電性ポリマーの水分布構造解析

\*川本 鉄平<sup>1</sup>、青木 誠<sup>2</sup>、野原 慎士<sup>1,3</sup>、犬飼 潤治<sup>1,3,4</sup> (1. 山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター、2. 神戸大学 大学院海事科学研究科、3. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター、4. マレーシア国民大学)

11:00 ~ 11:15

[1Ea10Y] オペランド時間分解 CARS分光法による発電時過渡状態における燃料電池電解質膜内の水分布とその化学状態の解析

\*西山 博通<sup>1</sup>、犬飼 潤治<sup>1,2,3</sup> (1. 山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター、2. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター、3. マレーシア国民大学 Fuel cell institute)

11:15 ~ 11:30

[1Ea11S] オペランド XAS観測によるアルカリ金属含有マンガニ触媒の機能解明

\*恒川 舜<sup>1</sup>、吉田 真明<sup>1</sup> (1. 山口大学大学院創成科学研究科)

11:30 ~ 11:45

[1Ea12] コバルトフタロシアニン分子の一酸化炭素還元触媒能: 誘導体化の影響

\*梅島 裕太郎<sup>1</sup>、中村 淳<sup>1</sup> (1. 電気通信大学大学院情報理工学研究科)

11:45 ~ 12:00

---

環境・エネルギー材料(SU・EN)

## [1Ea07-12] 環境・エネルギー材料

座長:山下 弘巳(大阪大学)

2021年11月3日(水) 10:30 ~ 12:00 E会場 (直島)

---

### [1Ea07] 収着性粘土材料の表面科学と放射性廃棄物処分

\*佐藤 久夫<sup>1</sup>、荒木 優希<sup>2</sup> (1. 日本原燃、2. 立命館大学)

10:30 ~ 11:00

### [1Ea09] In-situ 中性子反射率法を用いた燃料電池用イオン導電性ポリマーの水分布構造解析

\*川本 鉄平<sup>1</sup>、青木 誠<sup>2</sup>、野原 慎士<sup>1,3</sup>、犬飼 潤治<sup>1,3,4</sup> (1. 山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター、2. 神戸大学 大学院海事科学研究科、3. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター、4. マレーシア国民大学)

11:00 ~ 11:15

### [1Ea10Y] オペラント時間分解 CARS分光法による発電時過渡状態における燃料電池電解質膜内の水分布とその化学状態の解析

\*西山 博通<sup>1</sup>、犬飼 潤治<sup>1,2,3</sup> (1. 山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター、2. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター、3. マレーシア国民大学 Fuel cell institute)

11:15 ~ 11:30

### [1Ea11S] オペラント XAS観測によるアルカリ金属含有マンガン触媒の機能解明

\*恒川 舜<sup>1</sup>、吉田 真明<sup>1</sup> (1. 山口大学大学院創成科学研究科)

11:30 ~ 11:45

### [1Ea12] コバルトフタロシアニン分子の一酸化炭素還元触媒能: 誘導体化の影響

\*梅島 裕太郎<sup>1</sup>、中村 淳<sup>1</sup> (1. 電気通信大学大学院情報理工学研究科)

11:45 ~ 12:00

## 収着性粘土材料の表面科学と放射性廃棄物処分

○佐藤 久夫<sup>1</sup>, 荒木 優希<sup>2</sup>

<sup>1</sup>日本原燃株, <sup>2</sup>立命館大学

### Surface science of clay sorbent and radionuclide waste disposal

○Hisao Satoh<sup>1</sup>, Yuki Araki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Japan Nuclear Fuel Limited, <sup>2</sup>Ritsumeikan University

#### 1. はじめに

国内で唯一操業中の低レベル放射性廃棄物埋設処分施設は、浅地中ピットに、ドラム缶にセメント固化された廃棄物を定置し、充填モルタルとコンクリートでモノリス化した建造物をベントナイト系粘土質で覆土するもので、現在六ヶ所村に3施設が建設中である。覆土に用いるベントナイトはモンモリロナイトと呼ばれるスメクタイト質粘土鉱物が主成分で、層状ケイ酸塩構造に由来する膨潤やイオン交換特性が核種移行遅延に寄与すると期待されており、この機能確認のための試験や原子スケールの観察が多く実施されてきた。

#### 2. モンモリロナイトの膨潤性と収着性

モンモリロナイトは、六員環ケイ酸塩メッシュが、 $Al^{3+}$ の八面体酸化層をバインドした2:1構造をとり、 $Al^{3+}$ の  $Mg^{2+}$ 置換による正電荷不足分は(001)層に  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ などの陽イオン交換性を付与し、同時に陽イオンの水和による膨潤性も生まれる。この特性は、CEC (陽イオン交換容量, meq/100g) として農学、土壌学分野での土質指標として古くから用いられている。膨潤性は土木工事などで目視できるマクロな現象であるが、分子レベルでは水和状態の異なる層間陽イオンの存在に起因している。計測上は in-situ XRD 測定で定量可能であるが、これは通常の AFM (原子間力顕微鏡)でも可視化、定量できるものである(Fig. 1)。

一方で、陽イオン交換特性は、従来、化学分析で確認される現象であるが、FM-AFM(周波数変調原子間力顕微鏡)などのその場観察技術により分子スケールで可視化できるようになっている。粘土の CEC による放射性核種の閉じ込め性能としては、ヘンリー型収着の場合、液相の平衡濃度  $C_e$  に対する固相上の収着量  $\mu_s$  の比である収着分配係数  $K_d (= \mu_s/C_e = [g/g]/[g/mL] = [mL/g])$  に換算可能である。 $K_d$  は、「固相単位質量当たり収着する核種が支配する溶媒の体積」と考えると、

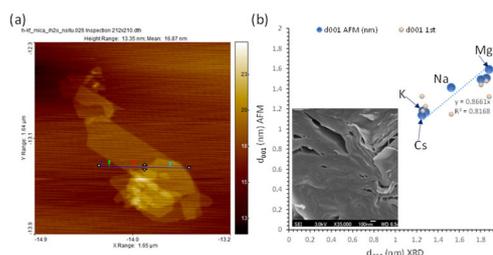


Fig. 1. Direct measurement of montmorillonite  $d_{001}$  in 1 M solutions (KCl, CsCl and etc.) by AFM (a) and XRD (b).

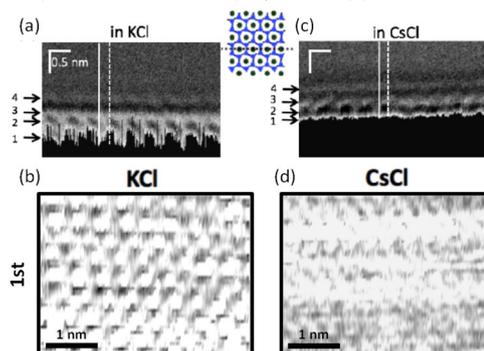


Fig. 2. Visualizations of K (a: XZ, b: XY) and Cs (c, d) adsorbed montmorillonite (001) in 0.1 M solution [1].

固相含水比[mL/g]に相当する値である。FM-AFM では、固相の水和の影響が、構造化した水分子による周波数シフトトモグラフィーとして可視化される。モンモリロナイト界面の溶媒和した収着陽イオン、K や Cs に伴う水分子は、多層分布しており(Fig. 2)、K 収着では結晶構造を強く反映したドットパターンを示す。これらの水和量が  $K_d$  (mL/g)を反映していることになる。

これまで化学分析でのみ定量可能であった核種の収着は、この新しい計測技術によって収着現象への微視的理解と可視化定量への可能性を広げた。これは安全性の可視化でもあり、発電所廃棄物処理事業の継続に貢献するものと期待される。

#### 文 献

1) Y. Araki, K. Kobayashi and H. Yamada: ALC Proc. (2017).

\*E-mail: hisao.satou@jfnl.co.jp

## In-situ 中性子反射率法を用いた燃料電池用イオン導電性ポリマーの水分分布構造解析

○川本 鉄平<sup>1</sup>, 青木誠<sup>2</sup>, 野原 慎士<sup>1,3</sup>, 犬飼潤治<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup>山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター,<sup>2</sup>神戸大学大学院海事科学研究科,

<sup>3</sup>山梨大学クリーンエネルギー研究センター,<sup>5</sup>マレーシア国民大学

### Water Distributions inside Ionomer Thin Films for Fuel Cells Analyzed by in-situ Neutron Reflectometry

○Teppey Kawamoto<sup>1</sup>, Makoto Aoki<sup>2</sup>, Shinji Nohara<sup>1,3</sup>, Junji Inukai<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup>Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi, <sup>2</sup>Organization for Advanced and Integrated Research, Kobe University, <sup>3</sup>Clean Energy Research Center, University of Yamanashi, <sup>4</sup>Institut SEL FUEL, Universiti Kebangsaan Malaysia

#### 1. 緒言

固体高分子形燃料電池の電解質膜や触媒層中のバインダーに使用されているイオン導電性ポリマー（イオノマー）は、ポリマー内部に共存する水分子と相互作用をし、燃料電池の発電性能および耐久性に大きな影響を及ぼす<sup>1</sup>。この相互作用については、代表的なプロトン交換型イオノマーである Nafion<sup>®</sup>においても不明な点が多く、アニオン交換型イオノマーにおいては、研究が始まったばかりである。本研究では Nafion およびアニオン交換型イオノマーを Pt および C 基板上に構築し、燃料電池実作動温度における薄膜内部の含水構造のその場解析を、中性子反射率法(NR)を用いて行った<sup>2,3</sup>。

#### 2. 実験方法

市販燃料電池に用いられる Nafion (Fig. 1(a)) と合成したアルカリ交換型 BAF-QAF イオノマー (Fig. 1(b))<sup>3</sup>を、ナノメートルレベルで平坦な Pt および C 基板上に膜厚 100 nm 程度でスピコート製膜した。試料温度は一定とし、Nafion では H<sub>2</sub>O, BAF-QAF では D<sub>2</sub>O で加湿した N<sub>2</sub> をチャンバー内に流通させて、相対湿度を制御した。NR 測定は、J-PARC, MLF, BL16 で実施した。

#### 3. 結果と考察

例として、Fig. 2 に Pt 基板上の Nafion (80 °C/80% RH) (a)と BAF-QAF (60 °C/90% RH) (b)薄膜の含水構造モデルを示す。Nafion, および BAF-QAF 密度, 水密度は NR 測定結果から Fitting 解析した, 中性子散乱長密度から同定した BAF-QAF 薄膜, Nafion 薄膜共に 3 層の各層

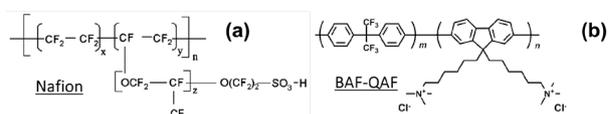


Fig. 1 Chemical structure of Nafion(a) and BAF-QAF(b)

ごとに含水率の異なるサブレイヤーが形成された。Pt 基板上において、Nafion では、厚さ 0.8 nm, H<sub>2</sub>O 密度 0.60 g cm<sup>-3</sup> サブレイヤーが形成され、Bulk 層の H<sub>2</sub>O 密度 0.16 g cm<sup>-3</sup> の 3.8 倍の含水量を持ち、親水的であった。BAF-QAF では、厚さは 4.3 nm, D<sub>2</sub>O 密度 0.09 g cm<sup>-3</sup> のサブレイヤーが形成され、Bulk 層の D<sub>2</sub>O 密度 0.24 g cm<sup>-3</sup> の 0.4 倍の含水量を持ち、疎水的であった。また Topmost layer において、Nafion では、厚さ 5.3 nm, H<sub>2</sub>O 密度 0.22 g cm<sup>-3</sup> と Bulk 層と比較して親水的であったが、BAF-QAF では厚さは 1.3 nm, D<sub>2</sub>O 密度 0.15 g cm<sup>-3</sup> と Bulk 層と比較して疎水的であった。このイオノマーによるサブレイヤーと含水量の違いは、発電および耐久性に違いをもたらす要因と考えられる。

#### 文 献

- 1) H. Nishiyama et al. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 9703.
- 2) T. Kawamoto et al. *Electrochemistry* **2019**, 87, 270.
- 3) T. Kimura et al. *Langmuir* **2020**, 36, 4955.

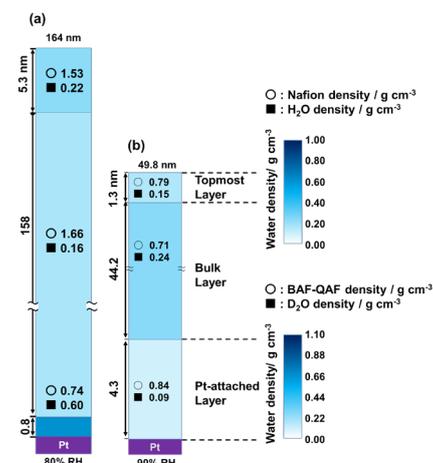


Fig 2 Models for humidified thin films (a): Nafion 80% RH on Pt/SiO<sub>2</sub>/Si(100), (b): BAF-QAF 90% RH on Pt/SiO<sub>2</sub>/Si(100).

\*E-mail:jinukai@yamanashi.ac.jp

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

## オペランド時間分解 CARS 分光法による発電時過渡状態における燃料電池電解質膜内の水分分布とその化学状態の解析

○西山 博通<sup>1</sup>, 犬飼 潤治<sup>1,2,3\*</sup><sup>1</sup>山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター, <sup>2</sup>山梨大学 クリーンエネルギー研究センター,<sup>3</sup>Fuel Cell Institute Universiti Kebangsaan Malaysia,

### *Operando* time-resolved CARS spectroscopy of water distribution and its chemical state inside the proton exchange membranes under transient conditions during power generation

○Hiromichi Nishiyama<sup>1</sup> and Junji Inukai<sup>2\*</sup><sup>1</sup>Fuel Cell Nanomaterials Center University of Yamanshi, <sup>2</sup>Clean Energy Research Center University of Yamanshi,<sup>3</sup>Fuel Cell Institute Universiti Kebangsaan Malaysia

#### 1. 背景

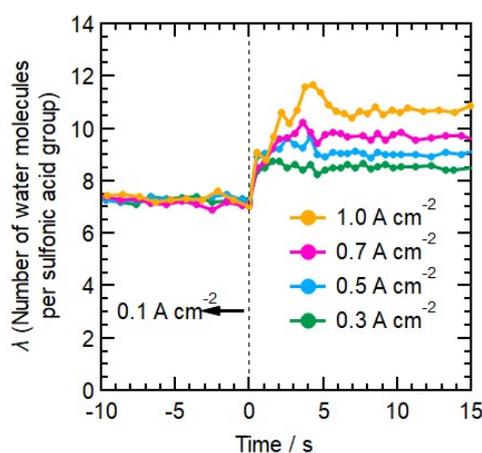
燃料電池自動車の運転中、電力は刻一刻と変化する。プロトン交換膜 (PEM) 内部の水分布やその化学状態は、燃料電池の性能や耐久性に大きな影響を与える。そのため、PEM 内部の 3 次元的な反応分布を測定するためのオペランド分析法の開発が不可欠である。本研究では、CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) 分光法を用いて、燃料電池運転中の電解質膜中の水の分布とその化学状態を、高い空間分解能 ( $10\mu\text{m}\phi$  (面積)  $\times 1\mu\text{m}$  (深さ)) と時間分解能 (0.5 秒) で測定した。

#### 2. 実験

燃料電池単セル内部を安定させるため、電流密度を  $0.1\text{A cm}^{-2}$  に設定し、1 時間以上保持した。強度 40mW のポンプ光 (532nm) とストークス光 (550-700nm) を同軸かつ同位相に配置し、燃料電池の Nafion 膜に照射した。光は、膜のカソード面からアノード面まで  $5\mu\text{m}$  ごとに 5 つの位置に集光し、放出される CARS 光のスペクトルを 0.5 秒ごとに測定した。電流密度は、 $0.1\text{A cm}^{-2}$  から  $0.3\sim 1.0\text{A cm}^{-2}$  の間で段階的に変化させ、過渡状態のスペクトルを取得した。ナフィオン膜内の水分子の数は、ピーク面積比とあらかじめ作成しておいた検量線を用いて求めた<sup>1)</sup>。また、O-H 伸縮振動ピークの波形分離により、膜内の水分子数の化学状態を解析した<sup>1, 2)</sup>。

#### 3. 結果と考察

Fig.1 に、ナフィオン表面のカソード側のスルホン酸



**Fig. 1.** Transient values of  $\lambda$  at the cathode-side surface of a Nafion membrane during the current density jump from 0.1 to 0.3 (yellow), 0.5 (blue), 0.7 (green), and 1.0 (red)  $\text{A cm}^{-2}$ .

あたりの水分子数 ( $\lambda$ ) の時間変化を示す。 $\lambda$  の値は電流密度切り替え後、速やかに増大し、数秒後にオーバーシュートを示したのちに一定の値まで減少した (Fig.1)。このオーバーシュートは、電流密度の変化の大きさ、すなわち、カソードでの水生成反応速度と、電気浸透によって輸送される水の量に応じて大きくなった。電流密度の増加に伴う  $\lambda$  値の増加は、その大部分が互いに水素結合した水分子の数の増加によるもので、水素結合ネットワークの発達を示唆された<sup>2)</sup>。

#### 文 献

- 1) H. Nishiyama, S. Takamuku, K. Oshikawa, S. Lacher, A. Iiyama, J. Inukai, *J. Phys. Chem. C*, 124, 9703 (2020).
- 2) H. Nishiyama, S. Takamuku, A. Iiyama, J. Inukai, *J. Phys. Chem. C*, 124, 19508 (2020).

\*E-mail: jinukai@yamanashi.ac.jp

## オペランド XAS 観測によるアルカリ金属含有マンガン触媒の機能解明

○恒川 舜<sup>1</sup>, 吉田 真明<sup>1\*</sup><sup>1</sup> 山口大学大学院創成科学研究科Investigation of MnO<sub>x</sub> OER electrocatalyst including alkali metal ions by operando XAS observation○Shun Tsunekawa<sup>1</sup> and Masaaki Yoshida<sup>2\*</sup><sup>1</sup>Yamaguchi University

## 1. はじめに

化石燃料を使わないCO<sub>2</sub>フリーで持続可能な水素社会が求められている。その実現のため、再生可能エネルギーや深夜電力などの余剰電力を利用した水の電気分解による水素製造プロセスが注目されている。しかし、水分解反応は水素生成と比べ、酸素生成側に大きな過電圧が必要なため、高活性な酸素生成触媒の開発が求められている。その中で近年、高い水分解活性を持つカリウムを層内に含んだMn酸化物触媒(K:MnO<sub>x</sub>)が報告された<sup>1</sup>。これまで、K:MnO<sub>x</sub>触媒の機構解明を目指して数多くの研究が行われており、当研究室でも触媒作用中の状態を直に観測するオペランドX線吸収分光(XAS)法を駆使した分析を行ってきた<sup>2</sup>。そこで本研究では、層内に含むアルカリ金属イオンを変えたMn酸化物触媒(M:MnO<sub>x</sub>; M=Na, K, Cs)を調製し、触媒活性への影響を調べた。さらに、硬X線、テンダーX線、軟X線という異なるエネルギーの放射光X線を用いたオペランドXAS法により、層内のMnとアルカリ金属イオンを観測し、触媒の機能解明を目指して研究を行った。

## 2. 実験

テフロン製の三電極式の電気化学セルにより電析法でMn酸化物触媒(M:MnO<sub>x</sub>; M=Na, K, Cs)を調製した。続いて、SPring-8 BL01B1にてオペランドMn-KおよびCs-K端XAS、KEK-PF BL-9AにてオペランドK-K端XAS、UVSOR BL3UにてオペランドO-K端XAS測定を行った。

## 3. 結果と考察

まず、酸素発生電流による触媒の活性試験を行った。その結果、Na:MnO<sub>x</sub>とK:MnO<sub>x</sub>の酸素発生電流に比べ、

Cs:MnO<sub>x</sub>は大きな電流値を示し、Cs:MnO<sub>x</sub>は優れた触媒として機能することが分かった。

次に、各触媒のマンガンの化学状態や局所構造を調べるために、オペランドMn-K端XAS測定を行った(Fig. 1)。酸素発生電位をかけた各触媒のXASスペクトルを比較すると、Na:MnO<sub>x</sub>とK:MnO<sub>x</sub>に比べ、Cs:MnO<sub>x</sub>の吸

収端は低エネルギー側に位置しており、酸素生成電位においてCs:MnO<sub>x</sub>はMn<sup>3+</sup>を多く含んでいることが示唆された。また、局所構造の情報を含む広域X線吸収微細構造(EXAFS)解析を行うと、酸素発生電位印加によってマンガンの酸化数がMn<sup>3+</sup>からMn<sup>4+</sup>に酸化されることによるヤーンテラー効果の緩和が起きていることが確認され、各触媒の構造は層状のδ-MnO<sub>2</sub>となっていることが分かった。

発表では、軟X線O-K端XAS測定やテンダーX線K-K端XAS測定等、様々な分光法で調べた結果と触媒活性との相関について詳細に議論することを予定している。

## 4. 文献

- 1) M. Huynh et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 6002.
- 2) S. Tsunekawa and M. Yoshida\*, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 23611.

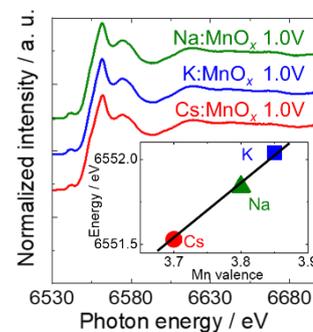


Fig. 1 Mn-K 端 XAS 測定

\*E-mail: yoshida3@yamaguchi-u.ac.jp

## コバルトフタロシアニン分子の一酸化炭素還元触媒能: 誘導体化の影響

○梅島 裕太郎<sup>1</sup>, 中村淳<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>電気通信大学大学院情報理工学研究科

### Derivatization effect of cobalt phthalocyanine on the catalytic activity for carbon monoxide reduction reaction

○Yutaro Umejima<sup>1</sup> and Jun Nakamura<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> The University of Electro-Communications (UEC-Tokyo)

一酸化炭素 (CO)に対する再生可能エネルギー源の生成サイクルの確立は、C1 化学の大きな目標の1つである。一酸化炭素還元 (COR) 反応に対する高活性な触媒として知られている貴金属触媒は高過電圧、高コストなどの多くの課題を有しているため、貴金属の使用量を減らした代替材料の開発が求められている。ごく最近、コバルトフタロシアニン (CoPc) が COR 反応の高活性な触媒であることが明らかになった [1]。一方で、典型的な電気化学反応である酸素還元反応において、フタロシアニンの誘導体化が触媒性を向上させることが明らかになった [2]。本研究では密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、CoPc の誘導体化が COR 反応の触媒性に与える影響を調べた。CoPc の誘導体として、我々は CoAzPc-4N と CoAzPc-8N を考慮した。Figs.1(a)-1(c) はそれぞれ、CoPc および CoPc の誘導体 (CoAzPc-4N, CoAzPc-8N) の分子構造を示す。COR 反応に対する触媒性は Nørskov らによって提案された Computational hydrogen electrode model [3] を用いて評価した。最終生成物はメタンとメタノールを仮定した。また、CO 分子の反応サイトはコバルト原子直上とした。

Fig. 1 (d) は CoPc, CoAzPc-4N, CoAzPc-8N の COR 反応における自由エネルギーダイアグラムを示す。COR 反応はいずれの分子においても  $\text{CO} \rightarrow * \text{CHO} \rightarrow * \text{CHOH} \rightarrow * \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$  と進行し、最終的にメタノールへと還元される過程がエネルギー的に安定であることが示唆された。CoPc, CoAzPc-4N, CoAzPc-8N の過電圧の大きさは、それぞれ 1.21V, 1.18V, 1.14V となり、電子吸引力の高い誘導体ほど、より低い過電圧を示すことが分かった。

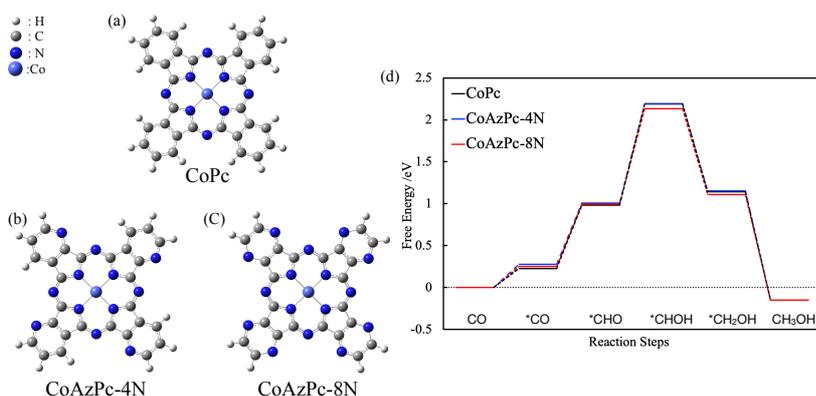


Fig. 1: Molecular structure of (a) CoPc, (b) CoAzPc-4N, (c) CoAzPc-8N, and (d) free energy diagrams of CoPc, CoAzPc-4N, and CoAzPc-8N for the COR reaction. “\*” means that a reaction intermediate adsorbs on the reaction site of molecules.

[1] Y. Wu, Z. Jiang, X. Lu, Y. Liang, H. Wang, *Nature* **575**, 639 (2019)

[2] H. Abe, Y. Hirai, S. Ikeda, Y. Matsuo, H. Matsuyama, J. Nakamura, T. Matsue, H. Yabu, *NPG Asia Materials* **11**, 57 (2019)

[3] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886 (2004)

\*E-mail: umejima@natori.ee.uec.ac.jp