

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15023

研究課題名(和文)プロトン伝導セラミック燃料電池におけるイオンダイナミクスの3次元可視化

研究課題名(英文)3D-visualization of ion dynamics in protonic ceramic fuel cells

研究代表者

松井 公佑 (Hirosuke, Matsui)

名古屋大学・理学研究科・講師

研究者番号：90754309

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：CT-XAFSイメージングをさらに発展させ、より多様な材料系への応用と、CT-XAFS解析からより多くの構造情報を抽出するため、2つの方針で研究を展開させた。まず第一に、材料内に微量存在する希薄元素の分布やその化学状態を3次元可視化するため、走査型蛍光CT-XAFSイメージングを実現させ、希薄な試料系での3D化学イメージングを実現させた。次に、広域X線吸収微細構造(EXAFS)領域のCT-XAFS解析を実現させ、新たに化学結合の配位数や原子間距離に関する局所構造情報も試料空間内で3次元的に可視化することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の実施により、材料内の微量元素や局所構造の3次元可視化が実現され、これまで明らかにされなかった試料内の不均一反応やマイナー種の反応、そしてこれらを時間軸方向に同視野可視化することで、反応の軌跡も追跡できるようになった。現在、情報学の研究者との連携も開始しており、将来的にはイメージング計測の性能で制限される時間・空間軸に飛び飛びとなったスパースなデータの情報処理や、イメージング解析によって得られた多次元、且つ膨大なデータ(数億点以上)の統計解析、データ蓄積を生かした知能創生など、さらなる研究発展を目指したい。

研究成果の概要(英文)：We further developed CT-XAFS imaging to apply to more tenuous material systems and to extract local structural information from CT-XAFS analysis. First, we realized scanning fluorescence CT-XAFS imaging to visualize the distribution and chemical states of dilute elements in materials in three dimensions. Next, EXAFS fitting analysis in CT-XAFS data was realized, and the local structure information on the coordination number and interatomic distance of chemical bonds was also successfully visualized in three dimensions in the sample space.

研究分野：電気化学、触媒化学、X線分光学、X線イメージング

キーワード：CT-XAFS 固体高分子形燃料電池 Pt電極触媒 加速劣化試験 蛍光X線イメージング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

触媒や電池などの固体材料は、材料単体の反応性や機能だけでなく、これらが複数組み合わせられたときに発現する、複雑な反応・劣化・被毒・溶出などの様式がシステム全体の性能に密接に関連する。このような複雑な化学的挙動を捉えるためには、デバイスなどのシステム全体に対して、稼働中の「その場」状態を非破壊、且つ材料の幾何学情報を実次元で捉えられるようにすることが必要である。また、その際にどのような化学現象が関与しているか明らかにするには、構造情報だけでなく化学情報も含めた多次元の情報を捉えるようにする必要がある。

硬 X 線は高い物質透過性を有し、試料セル中に置かれた試料や、複数の部材が積層された試料をそのまま透過させることができ、例えば、燃料電池のガスや水が多量に存在する反応系であっても、稼働中のセル実機のオペランド計測に応用できる。セルを透過した硬 X 線からは、X 線回折による結晶構造情報や、X 線吸収微細構造(XAFS)分光法による化学状態・局所構造情報が得られる。一方で、mm サイズの X 線ビーム照射領域の平均情報となるため、固体材料内の空間的な不均一性、異方的な構造情報は未だ明らかにすることは難しい。

2. 研究の目的

このような背景を踏まえ、我々は硬 X 線によるコンピュータトモグラフィ(CT)イメージングと XAFS 分光法を組み合わせた CT-XAFS イメージングを開発し、固体材料内の 3 次元化学イメージングを実現させた。世界的には元素の吸収端近傍のエネルギー数点で CT 計測を行うに留まっているが、我々は XAFS スペクトル全体のエネルギー領域で計測を行い、画像データから抽出した膨大なスペクトルデータを定量的に解析するためのプロトコル開発を行い、材料の 3 次元空間内での元素量や化学状態、局所構造の可視化に繋げてきた。

本研究では CT-XAFS イメージングをさらに発展させ、より多様な材料系への応用と、CT-XAFS 解析からより多くの構造情報を抽出するため、2 つの方針で研究を展開させた。まず第一に、材料内に微量存在する希薄元素の分布やその化学状態を 3 次元可視化するため、集光させた硬 X 線を試料表面で走査し、放出された蛍光 X 線を検出する走査型の蛍光 CT-XAFS イメージングを実現させ、透過法による CT-XAFS 計測で適用が難しかった希薄な試料系への展開を目指した。次に、従来まで X 線吸収端近傍構造(XANES)に限られた計測を、計測法の見直しとデータ処理法の開発により、XANES の 1/100 程度の微細な信号を捉える広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)領域の解析を実現させた。これにより、従来の CT-XAFS 法では元素量や化学状態の解析に限定されていたが、新たに化学結合の配位数や原子間距離に関する局所構造情報も試料空間内で 3 次元的に可視化できるようにした。

3. 研究の方法

上記の目的の達成のため、走査型蛍光 CT-XAFS 法では SPring-8/電通大と共同で、固体高分子形燃料電池(PEFC)のオペランド計測セットアップの立ち上げを行った。PEFC セルは正面から $\pm 80^\circ$ の範囲で X 線投影と蛍光 X 線の検出が可能であり、試料の全周囲領域での CT 計測は技術的に困難であった。そこで、2 台の検出器を用いて、これらの幾何学的な配置関係と信号量の演算、両検出器を切り替えて使用することで、CT データの補完を行った(図 1(a))。また、PEFC 内部の触媒膜試料からは、蛍光 X 線の取り出し角度によって試料自身の自己吸収により信号量の減衰が発生するため、実測データに対して試料と検出器の配置関係と、試料の組成・厚みを考慮した信号補正プログラムの開発を行った(JASRI/電通大 宇留賀朋哉氏と共同研究)。

また、EXAFS 領域までの CT-XAFS 計測については、SPring-8 BL36XU に備えられたコンパクトモノクロによる X 線エネルギーのクイックスキャンを利用し、XAFS スキャンを試料の各投影角に対して繰り返し実施する方式に改良を行った。これにより、エネルギー方向に取得したイメージングデータのスペクトル接続性が大幅に改善され、画像データから EXAFS 振動の抽出に成功した。また、解析プログラムを新たに開発し(東北大学 石黒志助教と共同研究)、EXAFS フィッティング解析パラメータの 3D 可視化を実現させた。

4. 研究成果

4-1. PEFC 内部の Ce ラジカルスカベンジャーの 3 次元化可視化

PEFC のカソードでは、アノードからのプロトン、電子とカソードに供給される酸素が反応して 4 電子還元反応が進行し水が生成されるが、より低いエネルギーで 2 電子還元反応も発生し過酸化水素が生成される。生成された過酸化水素は強い酸化力を発揮するヒドロキシルラジカルを生成し、これが電解質などを攻撃し、やがてセル内部の触媒膜を破壊する。したがって、長時間の安定的な運転が求められる燃料電池システムでは、ラジカル種の固定化剤(ラジカルスカベンジャー)を燃料電池内部に混ぜ込み、対応がなされているが、稼働中のセル内部でどのような分布、化学状態でこれが機能しているか全く明らかにされていない。

現状、ラジカルスカベンジャーには電極反応を阻害せず、且つラジカル種の生成に寄与しない、セリウム酸化物が用いられている。4 価の酸化物(CeO_2)がガス拡散層に担持されており、カソードの酸性環境下で Ce イオンは溶出し、触媒層で生成されるラジカル種をトラップする効果が期

待されている。当初、透過法での CT-XAFS 法で Ce 種の 3 次元イメージングを試みたところ、ガス拡散層に混ぜ込まれた Ce の分布は μm オーダーの粒上のドメインを形成し、試料設計時と同様の 4 価の状態分布している様子が観察された。しかし、目的とした触媒層での Ce の分布は検知されず、透過法での検出限界以下の濃度で分布している可能性が示唆された。そこで、より微量な元素量を検知できる蛍光法での CT-XAFS 計測の検討を行った。

本研究を着手するにあたり、PEFC 内部に含まれる Ce はガス拡散層に集中していたため、触媒層での Ce の挙動を選択的に観察するために、カソード触媒層、電解質膜、アノード触媒からなる 3 層の膜電極接合体(MEA)を $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液に浸し、カチオン交換法により MEA 上へ Ce の担持を行った(Ce 濃度: $11 \mu\text{g cm}^{-2}$)。2 μm に集光させた分光 X 線(Ce L_{III} 端)を試料表面で 400 μm (h) \times 20 μm (v)の領域でスキャンして 2 次元マトリクスとし、セルを $\pm 80^\circ$ の投影角で 2° おきにスキャンして CT データとした。上記の計測を Ce L_{III} 端のエネルギー 4 点で計測を行い、Ce のエッジ強度から Ce 分布を、XANES のホワイトラインピークの高さから Ce 酸化数を算出し、最後にこれらのパラメータ画像セットの 3 次元再構成計算を行った。

可視化された Ce 分布の 3D マッピングでは、一部で Ce の密度が凝集しており、また、触媒層中のクラック近傍に集中している様子が見られた(図 1(b))。セル運転中に発生した水やガスが担持された Ce を押し流して分布を変化させ、水やガスが集中するクラック部に Ce の分布を集中させたと考えられる。Ce の酸化数マッピングでは、3 価から 4 価までの変化に富む不均一な化学状態の分布が可視化され、GDL に担持された Ce とは異なる化学状態で分布していることが確認された。カソード触媒層中の Ce 密度・酸化数の相関性を調べたところ、Ce が低密度の領域で 3.4 価程度の低酸化数状態をとる傾向があり、セル運転下では試料調製時と異なる化学状態へ変化する様子を初めて可視化することに成功した(図 1(c))。凝集した Ce は表面積が小さく不活性であることが予想され、高分散した Ce が触媒層中でラジカルスカベンジャーとして機能している可能性が示唆された (*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 6762-6776)。

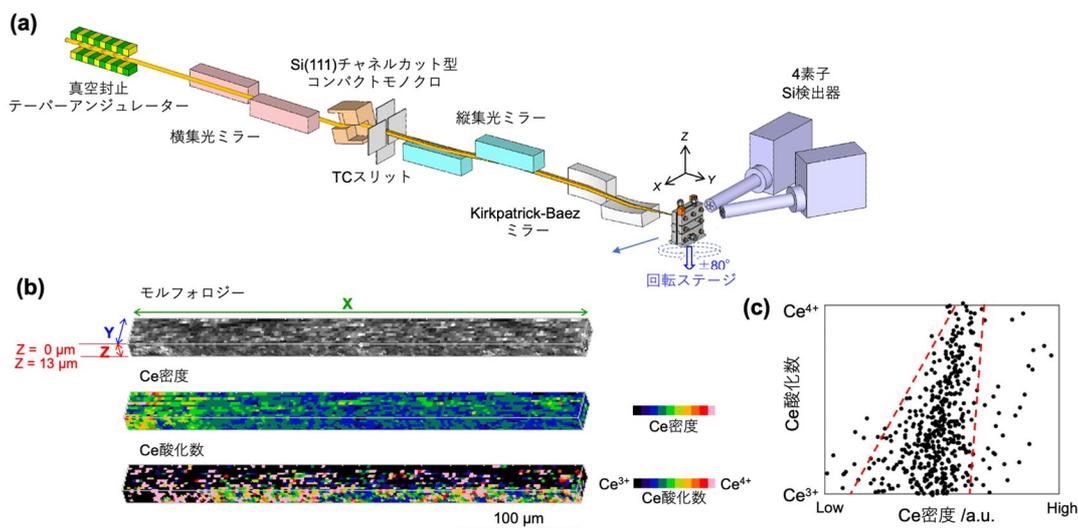


図 1. (a) 開発を行ったオペランド走査型蛍光 CT-XAFS の実験セットアップ . (b) 可視化した固体高分子形燃料電池(PEFC)カソード触媒層のモルフォロジー像と担持された Ce ラジカルスカベンジャーの分布と酸化数の 3D マッピング .(c) 3D 可視化データから算出した Ce 密度と酸化数の相関分布。

4-2. CT-EXAFS 法による PEFC 劣化前後の Pt カソード触媒の局所構造分布の可視化

発電中の PEFC 内部では、ガスや水が不均一に分布し、電位の勾配や試料調製時の構造ムラなど様々な因子が絡み合っており、デバイス内部では空間的に不均質、且つ化学的に非平衡な状態が形成される。一般に、PEFC はセル電位や電極のガス雰囲気や繰り返し切り替えられることによって、電極触媒の溶出や凝集が起きることが知られており、劣化後のセルを解体し、電解質や Pt 電極触媒の構造変化が調べられているが、実機セルの稼働中、どこでどのような劣化反応が起き、セル出力の低下に繋がっているか明らかになっていない。そこで我々は過去に、CT-XAFS 法を開発し、稼働中の PEFC 内部の Pt カソード触媒に焦点を当て、触媒の溶出や、セル電位に対する Pt 酸化数の応答性を PEFC 劣化前後でオペランド可視化することに成功した。しかし、従来までの計測では、信号量の大きい XANES 領域の解析に限られ、主に材料内の元素量やその化学状態の可視化に限定されていた。一方、PEFC 内部で Pt 触媒はイオンの溶出、酸化物の形成、Pt 粒径の変化など様々な構造変化が生じ、これらが空間的に不均質に分布することが予想されるため、XANES と比較すると 1/100 程度の微細な信号を捉える EXAFS 信号の定量解析&イメ

ーシングを行い、触媒の局所構造分布を可視化できるようにする必要があった。

CT-XAFS 法では、画像検出器により XAFS スペクトルを取得するが、試料からの X 線吸収シグナルは画像の各ピクセルで空間的に分割されるため、非常に S/N の厳しいスペクトルデータを解析することになる。従来までは、試料回転角方向にスキャンした CT データをエネルギー方向に繰り返し測定する方法でデータを得ていたが、この方法では試料の移動が何度も繰り返されるため、同視野での厳密なスペクトルデータを抽出することが難しかった。また、入射 X 線の強度/パターンの時間変化が無視できないほど大きく、技術的にこれを補正する方法も存在しないため、数時間程度の CT-XAFS スキャンではイメージングデータのエネルギー軸方向への接続性に問題があった。そこで本研究では、SPring-8 BL36XU のコンパクトモノクロによる X 線エネルギーのクイックスキャンを活用し、エネルギー軸方向に高速掃引したイメージングデータを試料の各投影角で得る方式に変更した。その結果、同じ空間領域から抽出したスペクトルデータの S/N に大幅な改善が見られた。測定に使用する膜電極接合体(MEA)のカソード触媒層の膜厚を適切な X 線吸光度となるよう調整したところ、 $1.3 \mu\text{m} \times 1.3 \mu\text{m}$ の領域から解析可能な EXAFS 振動の抽出に成功した。EXAFS フィッティング解析の結果、Pt-Pt 結合、Pt-O 結合の配位数に関する試料内の 3 次元マッピングを得ることに成功し、合計で 9 種類の 3 次元構造データを PEFC の劣化前後で同視野可視化することを世界で初めて実現させた。(ChemNanoMat 2022, online published)

本研究の実施により、材料内の微量元素や局所構造の 3 次元可視化が実現され、これまで明らかにされなかった試料内の不均一反応やマイナー種の反応、そしてこれらを時間軸方向に同視野可視化することで、反応の軌跡も追跡できるようになった。現在、情報学の研究者との連携も開始しており、将来的にはイメージング計測の性能で制限される時間・空間軸に飛び飛びとなったスパースなデータの情報処理や、イメージング解析によって得られた多次元、且つ膨大なデータ点数(数億点以上)の統計解析、データ蓄積を生かした知能創生など、さらなる研究発展を目指したい。

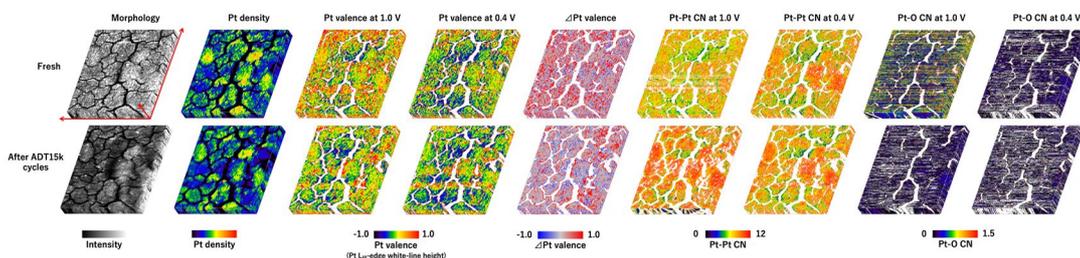


図 2. オペランド CT-XAFS 法により可視化を行った PEFC セル内部のカソード触媒層の 3D 構造マッピング。加速劣化試験(ADT)前後の同視野計測により、Pt 触媒の溶出や粒径変化、活性変化を 3 次元で捉えられるようになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Ichihashi, S. Muratsugu, H. Matsui, K. Higashi, O. Sekizawa, T. Uruga, and M. Tada	4. 巻 124
2. 論文標題 Oxygen Reduction Reaction Performance Tuning on Pt Nanoparticle/MWCNT Catalysts by Gd Species	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 26925-26936
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c09308	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Higashi, S. Takao, G. Samjeske, H. Matsui, M. Tada, T. Uruga, and Y. Iwasawa	4. 巻 22
2. 論文標題 Visualization and Understanding of Degradation Behaviors of a PEFC Pt/C Cathode Electrocatalyst by a Multi-Analysis System Combining Time-Resolved Quick XAFS, Three-Dimensional XAFS-CT and Same-View Nano-XAFS/STEM-EDS Techniques	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 18919-18931
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0CP01356K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 1.H. Matsui, N. Ishiguro, Y. Suzuki, K. Wakamatsu, C. Yamada, K. Sato, N. Maejima, T. Uruga, and M. Tada	4. 巻 22
2. 論文標題 Reversible structural transformation and redox properties of Cr-loaded iron oxide dendrites studied by in situ XANES spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 28093-28099
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0CP04416D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 X.-K. Wan, G. Samjeske, H. Matsui, C. Chen, S. Muratsugu, M. Tada	4. 巻 50
2. 論文標題 Ultrafine Pt-Ni Nanoparticles in Hollow Porous Carbon Spheres for Remarkable Oxygen Reduction Reaction Catalysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 6811-6822
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1DT00647A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Matsui, S. Takao, K. Higashi, T. Kaneko, G. Samjeske, T. Uruga, M. Tada, and Y. Iwasawa	4. 巻 14
2. 論文標題 Operando Imaging of Ce Radical Scavengers in a Practical Polymer Electrolyte Fuel Cell by 3D Fluorescence CT-XAFS and Depth-Profiling Nano-XAFS-SEM/EDS Techniques	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 6762-6776
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscami.1c22336	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Matsui, N. Ishiguro, Y. Tan, N. Maejima, Y. Muramoto, T. Uruga, K. Higashi, D.-N. Nguyen, H.-C. Dam, G. Samjeske, M. Tada	4. 巻 0
2. 論文標題 Variation of Local Structure and Reactivity of Pt/C Catalyst for Accelerated Degradation Test of Polymer Electrolyte Fuel Cell Visualized by Operando 3D CT-XAFS Imaging	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemNanoMat.	6. 最初と最後の頁 0
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cnma.202200008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 H. Matsui
2. 発表標題 3D-Visualization of Catalyst Materials and its Application to Infographic Approach
3. 学会等名 The 3rd Workshop of the Reaction Infography (R-ing) Unit (Online) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松井公佑, 石黒志, Duong-Nguyen Nguyen, Hieu Chi Dam, 東晃太郎, 宇留賀朋哉, 唯美津木
2. 発表標題 The 3rd Workshop of the Reaction Infography (R-ing) Unit (Online)
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------