

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18288

研究課題名(和文)実触媒活性ドメインを3次元的に可視化するイメージングXAFSの開発と応用

研究課題名(英文)Development and application of 3D-imaging-XAFS technique that can visualize the catalytic active domain in practical materials

研究代表者

松井 公佑(Matsui, Hirosuke)

名古屋大学・理学研究科・助教

研究者番号：90754309

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、2次元走査型顕微XAFS法(Nano-XAFS法)や、3次元イメージング法であるコンピュータトモグラフィーと組み併せたCT-XAFS法を開発し、これらの計測法を実固体触媒材料のオペランド計測へ応用した。自動車排ガス浄化助触媒材料や固体高分子形燃料電池電極触媒膜における固体触媒材料の反応や劣化過程の2次元及び3次元可視化の観点より実用材料が抱える諸問題解決の糸口となる構造基盤情報を明らかにした。

研究成果の概要(英文):In this study, we newly developed two kinds of imaging-XAFS techniques; two-dimensional scanning XAFS technique (Nano-XAFS) and CT-XAFS technique combined with 3D-computed tomography (CT) method. The developed XAFS imaging techniques were applied for the operando characterization while the practical catalyst materials were reacted or operated. Through the investigation for the reaction and degradation processes in a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) catalyst membrane and practical catalyst particles, we clarified the details of interaction among the structure, chemical state, and their properties in the view of two/three-dimensional visualizations.

研究分野：触媒化学、XAFS

キーワード：PEFC 酸素吸蔵材料 イメージングXAFS ナノXAFS CT-XAFS

1. 研究開始当初の背景

固体触媒は、化学工業・環境対策・エネルギー産業の分野で多用されており、次世代の物質変換を支える基盤材料である。実固体触媒は粒子ごとに形状やサイズ、化学組成が異なり、また、その表面構造もランダムである。加えて、多くの固体触媒はその表面に貴金属や酸化物が分散担持された複雑系である。固体触媒の触媒効率を上げるためには、触媒表面上で個々の触媒活性種の活性を向上させることに加えて、触媒重量あたりの活性面積(触媒活性ドメインの数)を最大化させることが必要であるが、不均質な固体触媒材料における活性ドメインの分布や化学状態の3次元空間情報を明らかにできる評価手法はこれまでに存在しなかった。そのため、これまでの触媒研究では材料の調製・反応を最適化するため、スクリーニングが必須とされ、膨大な時間とコストが必要であった。また、触媒性能に関連させて、触媒活性ドメインの量を定量することは難しく、不活性ドメインを極限まで低減させた材料・反応設計は具体化されていなかった。

2. 研究の目的

このような背景を踏まえ、本研究では、複雑な実固体触媒においても、内部の元素分布や化学状態の違いを可視化できる、*in situ* イメージング XAFS (X線吸収微細構造) 分光法を新たに立ち上げ、実固体触媒材料中における化学種の空間情報を可視化することを目指す。XAFS 分光法は、実反応下における触媒の局所構造や化学状態解析において必須の計測法である。一方、通常の計測法では試料・反応の時間・空間発展を解析することはできない。そこで本研究では、2次元走査型顕微 XAFS 法 (Nano-XAFS 法) や、3次元イメージング法であるコンピュータトモグラフィと組み併せた CT-XAFS 法を開発し、これらを利用して実触媒材料中の構造・反応・劣化などの内部現象の空間発展をイメージングすることで、金属・酸化物界面の接合や触媒活性ドメインの分布を理解し、不活性ドメインを極限まで低減した触媒設計に向けた具体的情報を提供することを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、SPring-8 と共同で2種類の空間分解 XAFS 法 (Nano-XAFS 法、CT-XAFS 法) の開発を進めた。前者は、Kirkpatrick-Baez (KB) ミラーにより集光した硬 X 線を試料内で走査し、試料から放出された蛍光 X 線をプローブとして、元素の吸収端近傍にてエネルギー掃引を行い、XAFS イメージングを行う手法である。一方後者では、試料の投影像を各角度で取得し、これを吸収端近傍のエネルギーで繰り返し計測することで、コンピュー

ター上で3次元の XAFS イメージングを行う手法である。本研究では、これらの計測法を実固体触媒材料のオペランド計測へ応用し、自動車排ガス浄化助触媒材料や固体高分子形燃料電池電極触媒膜における固体触媒材料の反応特性、劣化過程の2次元及び3次元可視化の観点より実用材料が抱える諸問題解決の糸口となる構造基盤情報を明らかにした。

4. 研究成果

(1) 2次元走査型顕微 XAFS イメージングによる酸化物固体触媒粒子内の酸素吸蔵・放出反応様式の可視化

自動車の排ガス浄化プロセスにおいては、排ガス中の有害ガスの酸素組成の制御 ($\text{CO}+1/2\text{O}_2$, CO_2 , 2NO , N_2+O_2) が極めて重要であり、セリウム酸化物をベースとする材料が触媒として利用されている。特に、セリア-ジルコニア固溶体 (CZ) は、高い酸素吸蔵・放出量を示す物質として知られており、酸素吸蔵・放出に伴って CZ 内の Ce の酸化数を可逆的に変化させ、反応系の酸素組成を制御する。そこで本研究では、反応が中途・完結状態の CZ 粒子内部の不均一な Ce 酸化数の分布を Nano-XAFS 法により可視化し、反応が開始される活性部位を明らかにするとともに、粒子内部の不均質な酸素拡散メカニズムを明らかにした。

まず、市販の Pt 粒子と CZ 粒子 (豊田中央研究所より提供) を混合して SiN 薄膜上に担持し、これを *in situ* で蛍光 X 線の検出が可能な反応セルに設置した。次に、SiN 薄膜上に担持された無数の CZ 粒子から、SEM 観察により計測に最適な粒子を選定し、同時に Pt 粒子との接触位置・構造を確認した。選定した粒子に H_2 または O_2 を流通させた条件下で加熱し、粉末 XRD により酸素吸蔵・放出の

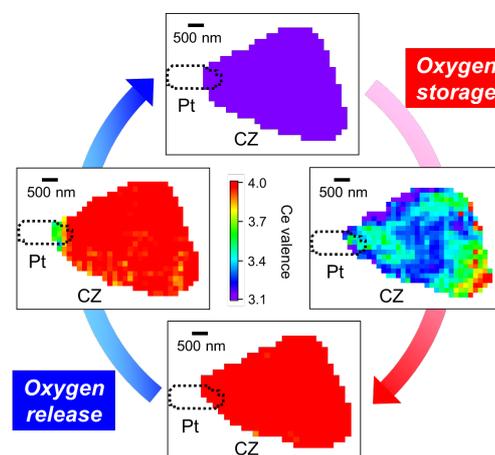


図1. 2次元走査型顕微 XAFS 法により可視化した酸素吸蔵放出反応過程における $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ 粒子内の Ce 酸化数の空間分布の変化。

両反応が中途 (423 K)、および完結 (573 K) する条件を決定し、顕微ラマンを用いて対象の CZ 粒子一粒の反応の進行を確認した。走査型顕微 XAFS 計測においては、SPring-8 BL36XU, BL39XU において行った。KB ミラーにより硬 X 線を $409 (h) \times 154 (v) \text{ nm}$ に集光し (6 keV), 選定した CZ 粒子内を 150 nm おきに 2 次元走査しながら試料から放出された Ce La 蛍光 X 線 (XRF) をマッピングし、これを Ce L_{III} 吸収端近傍の 122 点のエネルギーで計測した。一連の測定から得た XRF イメージングデータは、試料の各位置から抽出した空間分解 Ce L_{III} 端 XANES スペクトルに変換し、Ce³⁺ と Ce⁴⁺ の XANES の線形和としてフィッティング解析し、Ce 酸化数をイメージングした。

図 1 に、代表的な CZ 粒子に関して、酸素吸蔵・放出過程における Ce 酸化数の変化をマッピングした結果を示す。423 K での酸素吸蔵過程においては、Pt の位置とは無関係に粒子内部でドメイン状に酸化が進行し、反応の中途状態では青色 (Ce³⁺) から緑色 (Ce^{3.5+}) の不均質な分布をとることが分かった。また、573 K での反応では、粒子内が一様に赤色 (Ce⁴⁺) になることから、酸化が完結したことが分かる。Pt 粒子との接触位置とは無関係に反応することから、CZ 粒子内のランダムな活性ドメイン構造に由来した、部分的な酸化反応が粒子全体に伝搬していく様子が可視化された。

一方、酸素放出過程においては、423 K での反応では粒子内が全体的に赤色 (Ce⁴⁺) であり、この条件では未反応部位が大多数であるものの、Pt 粒子との接触部位で選択的に還元反応が進行した様子が見られた。573 K での反応では、粒子内が一様に紫色 (Ce^{3.1+}) まで還元されたことから、CZ 表面に担持された Pt 粒子との界面を通じて反応が活性化され、CZ 粒子内全体に伝搬していく様子が可視化された。以上より、本研究の実施により、酸素吸蔵・放出の両過程で異なる反応様式を経て、触媒内に酸素が拡散される様子を初めて観察することに成功した。これらの可視化研究の結果は、担体の表面に担持する Pt 触媒が担体の酸素放出の鍵となることを示しており、触媒の担持形態が試料全体の反応特性に密接に結びつき、個々の担体の反応不均質性を触媒が補って反応を促進している可能性を示唆している。

(2) Operando CT-XAFS 法の開発と固体高分子形燃料電池電極触媒の劣化イメージング

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、高エネルギー変換効率・地産地消のオンサイト発電・低環境負荷が特徴の次世代型発電デバイスであり、燃料電池自動車や定置用燃料電池、小型発電機など民生用機器の開発・販売が既に開始されている。しかし、カソードに用いられる Pt 触媒は、燃料電池自動車の実走行で

想定される電位サイクルやガスの交換などにより劣化し、電解質相に溶出・凝集することがよく知られている。そこで本研究では、PEFC が実際に発電している *operando* 条件下で PEFC 触媒膜中の不均一な内部現象 (活性・劣化・溶出など) を明らかにするため、CT-XAFS 法による 3 次元可視化を試みた。PEFC 発電下で同一試料の劣化前後を比較することで、試料内で Pt 触媒が溶出し、その不均質な分布や化学状態を劇的に変化させる様子の可視化を試みた。

CT-XAFS 計測は、広範囲の投影角から X 線入射が可能な PEFC セルを開発し、SPring-8 BL36XU の高分解 X 線イメージングユニットと PEFC 発電システムを用いて実施した。試料を $\pm 80^\circ$ の範囲で回転させながら 1° おきに X 線透過像を撮影し、Pt L_{III} 吸収端近傍の 184 点のエネルギー ($E = 11.451\text{--}11.630 \text{ eV}$) において繰り返し計測を行った。また、画像強度から試料の吸光度を算出するため、試料を待避した状態で、X 線強度の画像 (I_0) を各エネルギーで得た。一連の計測で得たイメージングデータは、1 pixel (空間分解能 300 nm) ごとに空間分解 Pt L_{III} 端 XANES スペクトルを抽出し、視野全域に対して XANES フィッティング解析を実施した。エッジ強度とホワイトラインのピーク強度をもとに、それぞれ Pt 触媒の密度と酸化状態に関するパラメータをフィッティングにより算出し、これらのパラメータに関して 3 次元再構成計算を行うことで、試料内の元素・化学状態の 3 次元イメージングを実現させた。

試料には、市販の PEFC 触媒膜 (Pt 担持量: $0.5 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) を使用し、FCCJ プロトコルにしたがって燃料電池を動作させた。PEFC に 1.0 V を印可することで、Pt 触媒の酸化状態の違いを空間的にイメージングし、Pt 触媒の表面反応サイト数の違いを空間的に可視化した。コンディショニングを行ったフレッシュ試料と、ビームラインにてオンラインで加

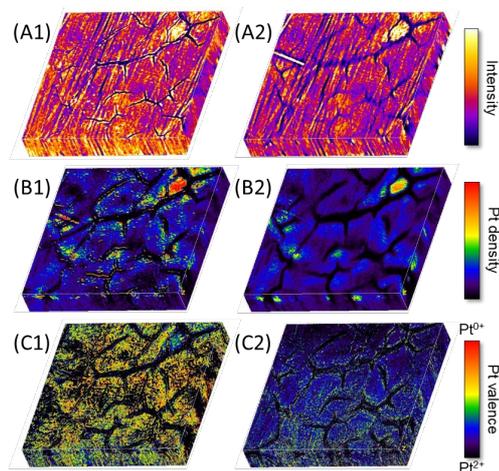


図 2. 3D-CT-XAFS 法により可視化した固体高分子形燃料電池内部の膜電極接合体の (A) モルフォロジー、(B) Pt 触媒の分布、(C) Pt 触媒の酸化数、(1) 劣化前、(2) 劣化後。

速劣化試験 (0.6–1.0 V の矩形電位サイクル) を行って電気化学表面積 (ECSA) が十分に低下させた劣化試料に対し、同視野での CT-XAFS データの比較から、Pt カソード触媒の溶出・劣化の様子をイメージした (図 2)。コンディショニング後の Pt カソード触媒層では、試料作製時に生成したと見られるクラック構造に分断されたモルフォロジーに加え、一部の場所で Pt 触媒が凝集した不均質な分布が見られた (図 2(A1))。全体的に微細なスポット状の分布が見られ、分断されたドメインの外周部でその密度が高くなる傾向が見られた (図 2(B1))。また、クラック中にライン状に凝集した Pt の分布が見られ、初期動作により Pt 触媒の分布が不均質化する様子が可視化された。

一方、加速劣化試験により ECSA が低下した劣化試料においては、クラック構造がより明瞭化し、カーボン担体の腐食が示唆されたほか (図 2(A2))、Pt 触媒の分布が全体的にブロード化し、深さ方向には電解質膜との界面付近に凝集が見られ、Pt 触媒の大幅な溶出が見られた (図 2(B2))。また、一部の場所では Pt 触媒の欠落も見られ、触媒層中のクラック構造を起点に、イオンとして溶け出した Pt 触媒が溶出・凝集する過程を初めて 3 次元可視化することに成功した。また、Pt 触媒の酸化状態を 3 次元可視化したイメージにおいては、コンディショニング後は全体的に Pt¹⁺ (黄色) まで酸化されたのに対して、Pt 触媒が一部凝集した部位では相対的に酸化数が減少していることから、Pt 触媒の密度や粒径に応じた触媒の表面反応サイト数の違いがイメージされた (図 2(C1))。一方、加速劣化試験を行った後では、全体的に酸化数が Pt^{0.5+} (青色) まで低下しており、Pt が触媒層から電解質層に溶出し、価数変化を伴いながら劣化していく様子を 3 次元的に明らかにできた (図 2(C2))。これらの知見は、触媒層に入ったクラック構造により触媒の溶出・劣化が加速される可能性を示すものであり、PEFC の劣化抑制に向けた実セル内部の劣化過程の詳細を世界に先駆けて可視化することに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

1. 松井公佑, *放射光*, **31**, 162-165 (2018). (査読無)
2. M. Hirose, N. Ishiguro, K. Shimomura, N. Burdet, H. Matsui, M. Tada, Y. Takahashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **130**, 1490-1495 (2018).
<https://doi.org/10.1002/ange.201710798> (査読有)
3. H. Matsui, N. Ishiguro, T. Uruga, O. Sekizawa, K. Higashi, N. Maejima, M. Tada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 9371-9375 (2017).

<https://doi.org/10.1002/anie.201703940> (査読有)

4. H. Matsui, S. Ozawa, N. Ishiguro, O. Sekizawa, T. Uruga, M. Tada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 12022-12025 (2016).
<https://doi.org/10.1002/anie.201606046> (査読有)
5. H. Matsui, M. Tada, “Imaging Analysis of Heterogeneous Solid Catalyst by Spatially-Resolved XAFS”, *J. Vac. Soc. Jpn.* **59**, 307-314 (2016).
<http://doi.org/10.3131/jvsj2.59.307> (査読無)

〔学会発表〕(計 28 件)

1. 松井公佑, “Operando イメージング XAFS 法の開発と実固体触媒材料の可視化”, 第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2018 年 1 月 8 日 ~ 2018 年 1 月 10 日, つくば国際会議場.
2. 松井公佑, “実固体触媒中の反応・劣化現象の画像化計測技術の開発”, 第 6 回 NF 財団 研究開発奨励賞 研究発表会, 2017 年 11 月 17 日, 学士会館.
3. 松井公佑, “空間分解 XAFS 法による触媒材料の化学状態イメージング”, X 線スペクトロスコーピー利用研究会, 2017 年 3 月 17 日, 慶応大学.
4. H. Matsui, M. Tada, “Visualization of Oxygen Diffusion Mode in Individual Pt/C₆Zr₂O_x Catalyst Particles under Redox Reactions by Scanning Nano-XAFS”, 9th Singapore International Chemistry Conference, 2016 年 12 月 11 日 ~ 2016 年 12 月 14 日, National University of Singapore.
5. 松井公佑, “In situ CT-XAFS による燃料電池 Pt 電極触媒の劣化過程観察”, 第 8 回岩澤コンファレンス「挿すティナブル社会のための最先端触媒化学・表面化学」, 2016 年 12 月 5 日 ~ 2016 年 12 月 6 日, 名古屋大学

〔図書〕(計 2 件)

1. H. Matsui and M. Tada, “XAFS technique for Catalysis, Nanomaterials, and Surfaces”, Springer (2017) Eds. Y. Iwasawa, K. Asakura, M. Tada.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 公佑 (MATSUI, Hirotsugu)
名古屋大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 90754309