

## ■第22回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

# Operando イメージング XAFS 法の開発と実固体触媒材料の可視化

松井公佑 (名古屋大学)

### 1. はじめに

化学工業・環境対策・エネルギー生産などの分野で汎用されている固体触媒は、次世代の物質変換を支える基盤物質であり、その開発と触媒作用の解明が進められている。固体触媒系では、反応物質の吸着・反応・脱離の過程を経て、時々刻々と物質組成や触媒構造を変化させながら触媒反応が進行する。また、実触媒反応下では、反応の進行に伴って、触媒の溶出や凝集、被毒等による触媒性能の低下も発生することが多く、これらの因子やメカニズムを明らかにするためには、活性な実触媒が反応しているその場(オペランド)条件で、触媒自身の構造を明らかにすることが必須である。

実用の固体触媒材料は、空間的な周期性を持たない非晶質の構造を有するものが多く、また触媒活性を担う金属種の担持量も少ないことから、その局所構造の解析には、放射光を用いた X 線吸収微細構造 (XAFS) 分光法が威力を発揮する。対象元素の X 線吸収端近傍に見られる吸光度の違いを解析することで、その局所構造(酸化状態、対称性、局所配位構造等)を明らかにすることができる。通常の XAFS 法では、mm オーダーのビームサイズの硬 X 線を照射して測定を行うため、X 線照射領域の平均構造情報が得られるが、固体触媒は局所的には不均質な構造を有することも多く、固体触媒のミクロな構造分布に基づいた反応特性の理解が望まれるが、固体触媒材料内部の局所構造を可視化する研究は世界的にもほとんど実現されていなかった。

このような背景から、材料中の不均質な化学組成・構造・化学状態を可視化し、材料内の活性・劣化・溶出などの内部現象を明らかにするため、空間分解能を有する XAFS 法の開発が精力的になされている<sup>1,2)</sup>。本稿では、SPring-8 において開発された走査型顕微 XAFS 法<sup>3,4)</sup>および Computer Tomography-XAFS (CT-XAFS) 法<sup>5,6)</sup>を用いた研究成果を紹介する。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。我々は、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、劣化過程の可視化を検討した<sup>3-5)</sup>。

### 2. 走査型顕微 XAFS イメージングによる自動車排ガス浄化担体材料の酸素拡散の可視化

自動車の排ガス浄化三元触媒では、排ガス中の酸素組成の制御が極めて重要であり、Ce を用いた酸化物材料が利用されている。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<sup>7)</sup>、酸素吸蔵・放出に伴って CZ 内の Ce の酸化数が変化する。よって本研究では、反応が中途・完結状態の CZ 粒子内部の不均質な Ce 酸化数の分布を走査型顕微 XAFS 法により可視化することで、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することを目的とした<sup>3)</sup>。

まず、市販の Pt 粒子と CZ 粒子を混合して 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 により計測に最適な粒子を選定し、同時に Pt 粒子との接触構造を確認した。選定した粒子に H<sub>2</sub> または O<sub>2</sub> 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) × 154 (v) 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 L<sub>α</sub> 蛍光 X 線をマッピングし、これを Ce L<sub>III</sub> 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<sub>III</sub> 端 XANES スペクトルに変換し、Ce<sup>3+</sup> と Ce<sup>4+</sup> の XANES の線形和としてフィッティング解析し、Ce の酸化数をイメージングした。

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 (Fig. 1)<sup>3)</sup>。本研究では、Pt と CZ 粒子間の接触構造と反応の分布の関連を明らかにするため、空間分解能に対して十分に大きいミクロンサイズの Pt 粒子を CZ 粒子の先端部一点で接触させた試料系をデザインした。423 K での酸素吸蔵

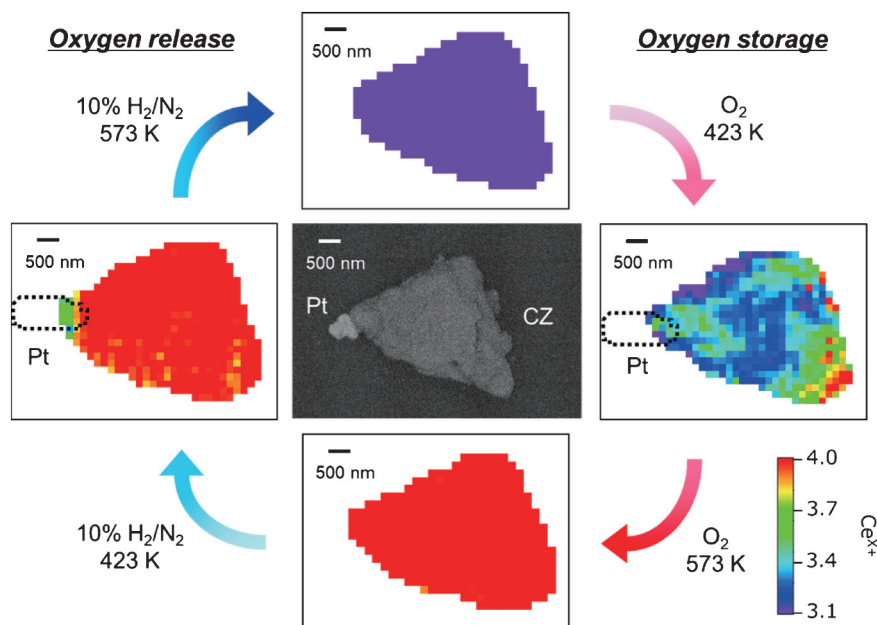


Fig. 1 The variation of Ce valence states in a CZ particle during oxygen storage/release reactions visualized by scanning nano-XAFS technique.

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 ( $\text{Ce}^{3+}$ ) から緑色 ( $\text{Ce}^{3.5+}$ ) 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 ( $\text{Ce}^{4+}$ ) 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、部分的な反応が粒子全体に伝搬していくことが明らかになった。

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 ( $\text{Ce}^{4+}$ ) 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の見られ。573 K での反応では、粒子内が一様に紫色 ( $\text{Ce}^{3.1+}$ ) まで還元されたことから、表面に担持された Pt 粒子で反応が活性化され、CZ 粒子内全体に酸素が伝搬することが明らかになり、酸素吸蔵・放出の両過程で異なる反応様式を経て、酸素拡散が進行することを初めて可視化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も示唆している。

### 3. CT-XAFS による固体高分子形燃料電池電極触媒の劣化過程の *operando* 可視化

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・低環境負荷など、多数

の魅力ある特徴を有する発電デバイスであり、自動車や定置用電源など様々な分野への実用化が進められている。しかし、本格普及を目前とした現在においても、ブレークスルーが求められる課題は依然として多く、特に電極触媒の耐久や活性においては大幅な改善が必要であり、それらの具体的な設計指針の確立が求められる。PEFC の自動車への搭載では、アクセル/ブレーキに相当する電位変化や、エンジンの停止/起動に相当するガス雰囲気の切り替えが繰り返し発生する。これにより、カソードの Pt 触媒が電解質層へ溶出し、PEFC の劣化を引き起こすことが知られている。PEFC 実セル内部では、反応ガスや水だけでなく、電極触媒膜中の Pt 触媒も不均質に分布していることから、このような運転条件下において、カソード触媒の劣化現象を可視化することは容易でない。そこで、Pt 触媒の分布や化学状態を PEFC 運転条件下で 3 次元可視化することのできるオペランド CT-XAFS 法を駆使し、PEFC 触媒膜中の不均質な劣化・溶出の可視化を検討した<sup>5)</sup>。

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 の硬 X 線イメージングユニットと PEFC 発電ユニットを用いて実施した<sup>6)</sup>。試料を  $\pm 80^\circ$  の範囲で回転させながら  $1^\circ$  おきに X 線投影像を撮影し、Pt  $L_{III}$  吸収端近傍の 184 点のエネルギー ( $E=11.451-11.630$  eV) において繰り返し計測を行った。また、画像強度を吸収係数へ変換するため、各エネルギーで  $I_0$  イメージの取得も行った。一連の計測で得たイメージングデータは、画像 1 pixel 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

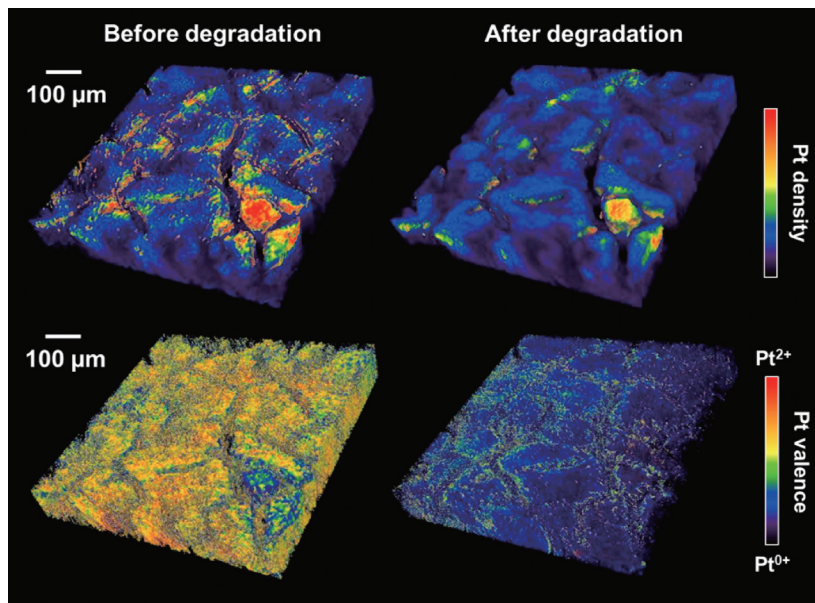


Fig. 2 The 3D-images of Pt cathode catalyst distribution and its valence state for the PEFC catalyst membrane before and after degradation visualized by operando CT-XAFS technique.

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を算出し、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行った。

試料には、市販の PEFC 触媒膜 (Pt 担持量 : 0.5 mg cm<sup>-2</sup>) を使用し、一般的な燃料電池動作条件下で計測を行った。PEFC に 1.0 V 印可し、Pt 触媒の酸化状態の違いを空間的にイメージングすることで、材料内の表面反応サイト数の違いを可視化した。コンディショニングを行ったフレッシュ試料と、ピームラインにてオンラインで加速劣化試験 (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) が十分に低下した劣化試料に対し、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ングした (Fig. 2)<sup>5)</sup>。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。全体的に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。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、PEFC の初期動作により 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、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。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黄色 (Pt<sup>1+</sup>) の分布であり、Pt 触媒が一部凝集した部位で選択的に価数が低くなっていることから、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ングされた。一方、加速劣化試験を行った後では、全体的に青色 (Pt<sup>0.5+</sup>) の分布に変化しており、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。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。

#### 4. 今後の展望

本稿では、SPring-8 において開発・整備された走査型顕微 XAFS 法と CT-XAFS 法を駆使し、実固体触媒材料のオペランドイメージング XAFS 計測への応用について紹介を行った。触媒材料が反応している条件下で、触媒活性・劣化・溶出などの様々な内部現象を元素・構造・化学状態の観点から可視化できるようになったことで、複雑系である実材料中の構造-機能相関の更なる理解が進展すると考えられる。現在、X 線イメージング計測の改善により、より微細な EXAFS 領域の解析や時間分解計測への展開も検討している。また、機械学習やデータベースなどの利用により、複雑・多次元化されるイメージングデータの更なる理解も深めたい。これらの実現により、希少元素の低減・触媒活性種の高密度化・触媒利用面積の増加・長寿命化などを可能とする新奇材料の開発の糸口が切り開けると期待している。

## 謝辞

研究全般においてご指導頂きました、名古屋大学物質科学国際研究センターの唯美津木先生に深く感謝申し上げます。本研究は、理化学研究所可視化物質科学研究グループの成果の一部であり、グループディレクターの高田昌樹先生（東北大学教授）、石黒志研究員に深く御礼申し上げます。イメージング XAFS 計測は、SPring-8 BL36XU ビームラインにおいて実施し、計測の開発・立ち上げに携わられた、JASRI/SPring-8 の宇留賀朋哉博士、関澤央輝博士に深くお礼申し上げます。また、解析プログラムの開発全般にわたって、理化学研究所元素可視化研究チームの石黒志博士にご協力頂きました。CZ の研究は、株式会社豊田中央研究所の長井康貴博士、東京大学岩澤康裕先生、名古屋大学大学院理学研究科榎本香里氏、分子科学研究所高田紀子様感謝申し上げます。本研究は、NEDO 事業、科研費若手研究(B)の支援を受けて行われました。この場を借りて感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) (a) I. L. C. Buurmans and B. M. Weckhuysen: *Nature Chem.* **4**, 873 (2012); (b) J. C. Andrews and B. M. Weckhuysen: *Chem. Phys. Chem.* **14**, 3655 (2013).
- 2) M. Hirose, N. Ishiguro, K. Shimomura, N. Burdet, H. Matsui, M. Tada and Y. Takahashi: *Angew. Chem. Int. Ed.* **130**, 1490 (2018).
- 3) H. Matsui, N. Ishiguro, K. Enomoto, O. Sekizawa, T. Uruga and M. Tada: *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 12022 (2016).
- 4) H. Matsui and M. Tada: *J. Vac. Soc. Jpn.* **59**, 307 (2016).

- 5) H. Matsui, N. Ishiguro, T. Uruga, O. Sekizawa, K. Higashi, N. Maejima and M. Tada: *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 9371 (2017).
- 6) O. Sekizawa, T. Uruga, N. Ishiguro, H. Matsui, K. Higashi, T. Sakata, Y. Iwasawa and M. Tada: *J. Phys: Conference Series* **849**, 012022(1-4) (2017).
- 7) A. Suda, Y. Ukyo, H. Sobukawa and M. Sugiura: *J. Ceram. Soc. Jpn.* **110**, 126 (2002).

## ● 著者紹介 ●



## ● 松井公佑 ●

名古屋大学大学院理学研究科 助教  
理化学研究所放射光科学総合研究センター 客員研究員（兼任）

E-mail: h-matsui@chem.nagoya-u.ac.jp

専門：触媒化学, XAFS

## 【略歴】

2014年3月、奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科博士課程修了、博士（理学）

2011年4月-2014年3月、日本学術振興会、特別研究員（DC1）

2014年4月-2015年2月、名古屋大学物質科学国際研究センター、博士研究員

2015年3月より現職。

2014年SPring-8 萌芽の研究アワード

2016年日本化学会優秀講演賞

2017年エスエフ基金研究開発奨励賞

2018年日本放射光学会奨励賞