

オペランド可視化イメージングに基づく 触媒材料の構造反応インフォグラフィ

唯 美津木

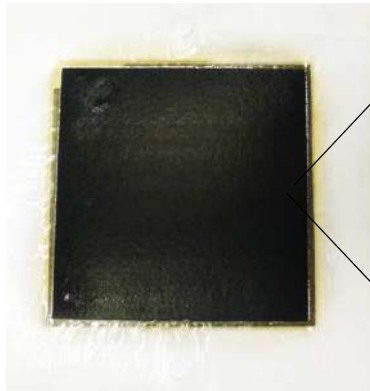
名古屋大学 物質科学国際研究センター
国際高等研究機構



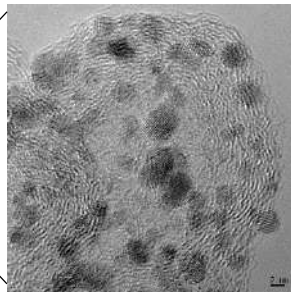
Structure



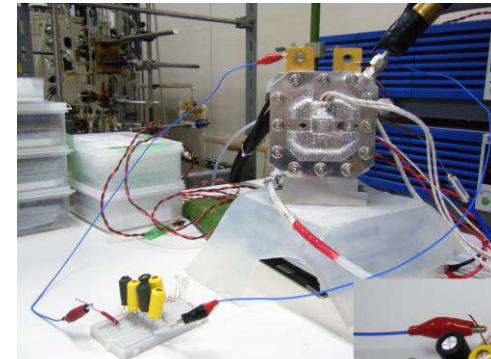
Performance



電極膜



触媒粒子



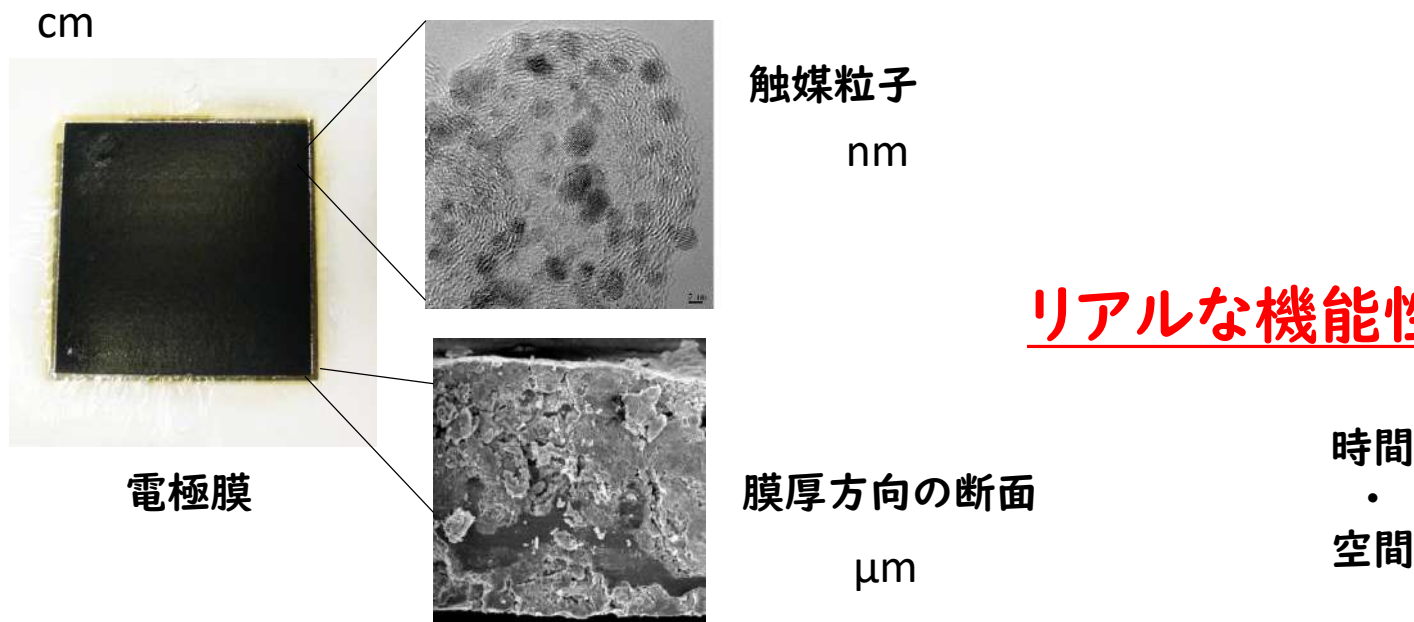
発電セル



構造－機能相関

- 必要とする機能を得るために、何を考える必要があるのか？
- どのように構造をデザインすれば、機能の向上につながるか？
- 機能の劣化や変性などの課題を解決するには、何をしたらよいのか？

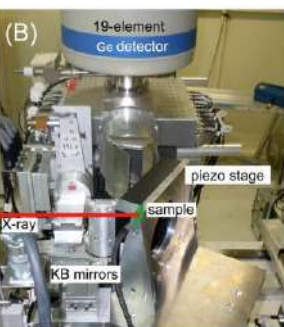
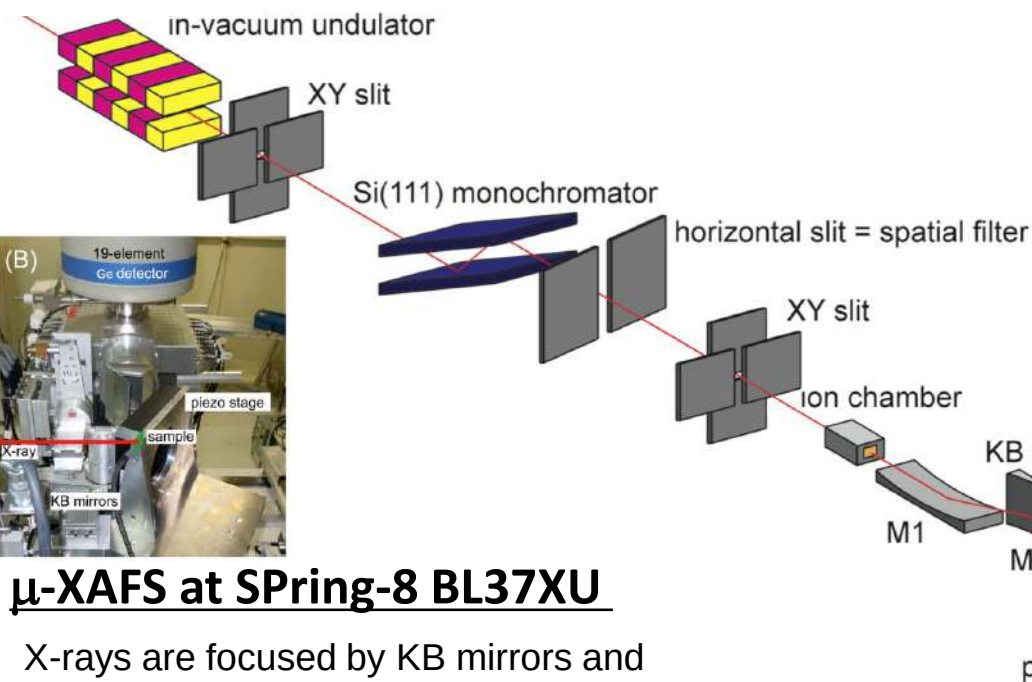
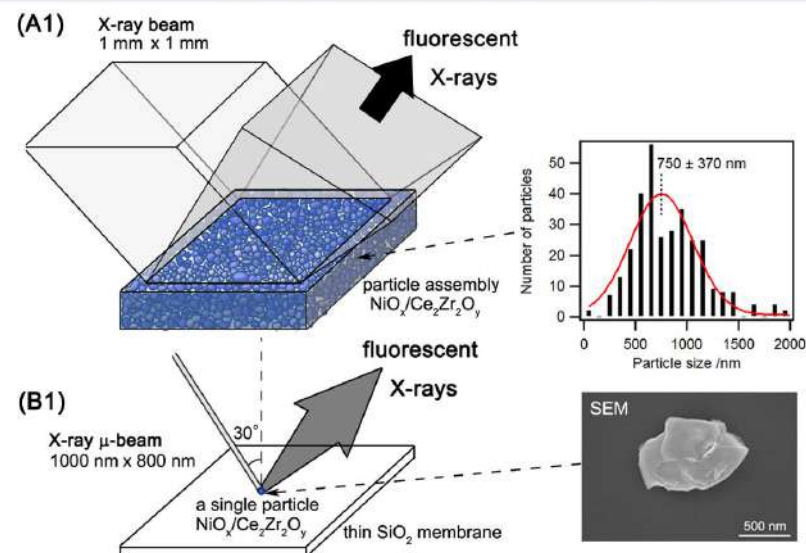
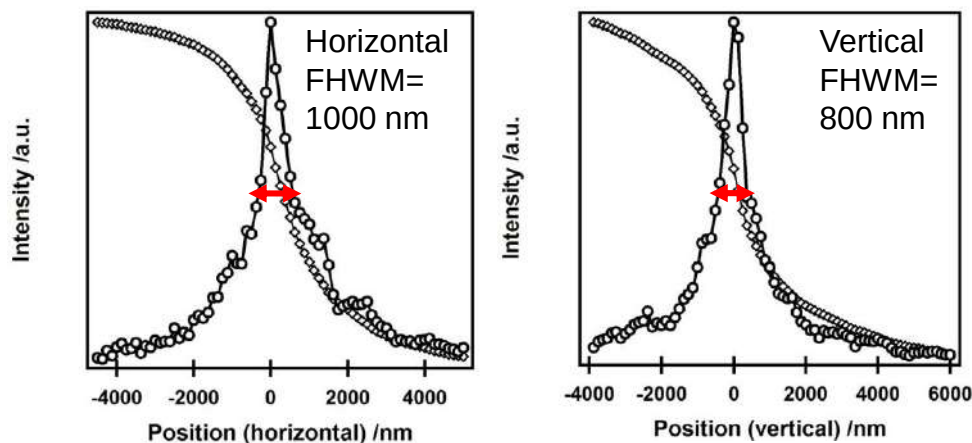
リアルな機能性材料を扱う難しさ



これまでのアプローチ:

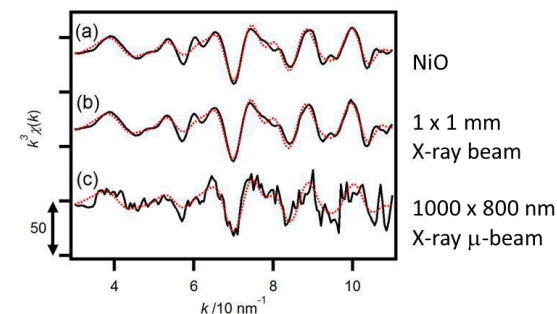
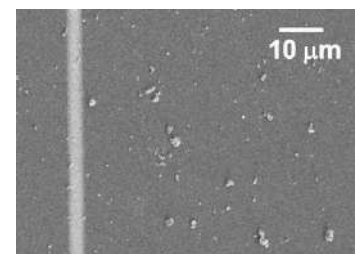
- ・ 構造が把握できる (モデル) 物質の合成と解析 (の積み重ね)
- ・ 機能に紐づいた構造データ (限定的)
- ・ 動的・揺らぎ・不均質性: 平均化して扱わざるを得ない
- ・ 網羅的な合成 (複雑な解析をするより作ったほうが早い)

2010年頃: X線マイクロビーム @ SPring-8



μ-XAFS at SPring-8 BL37XU

X-rays are focused by KB mirrors and sample is 2-dimensionally scanned by electric piezo-stage.





可視化物質科学研究グループ

Materials Visualization Photon Science Group

X線自由電子レーザー施設SACLAの登場は、SPring-8が創成した放射光ナノアプリケーションと共に、散乱・回折・分光・イメージングなどの個別の計測技術がこれまで担ってきた高エネルギー光科学のサイエンスケースに、パラダイムシフトをもたらしつつある。そのため、既存の利用技術から脱却し、SPring-8/SACLAの低エミッタンス・高コヒーレンスな光源特性を、広範囲な時空間スケールで多元的(電子状態、化学状態、構造)に統合活用する新しい可視化科学の概念体系の構築が急務である。

本研究グループは物質機能に関わる情報要素を、原子・分子レベルから更に微細な電子レベルで(各階層の複合化を含む)、かつフェムト秒レベルでリアルタイムに可視化する先導技術を5年を目途に確立する。そして、エネルギー変換素子、触媒等の機能を可視化し、その高効率化を推進したり、可視化された情報から、疲労・老化・破壊を原子レベルで理解し、壊れることをデザインしたモノ作り技術を確立するなど、ゲームチェンジをもたらす可視化物質科学を創生する。生命科学への展開も視野に入れ、グループの構成は可視化する情報要素にフォーカスした、構造、量子状態、元素の3チーム構成とする。

X線自由電子レーザー

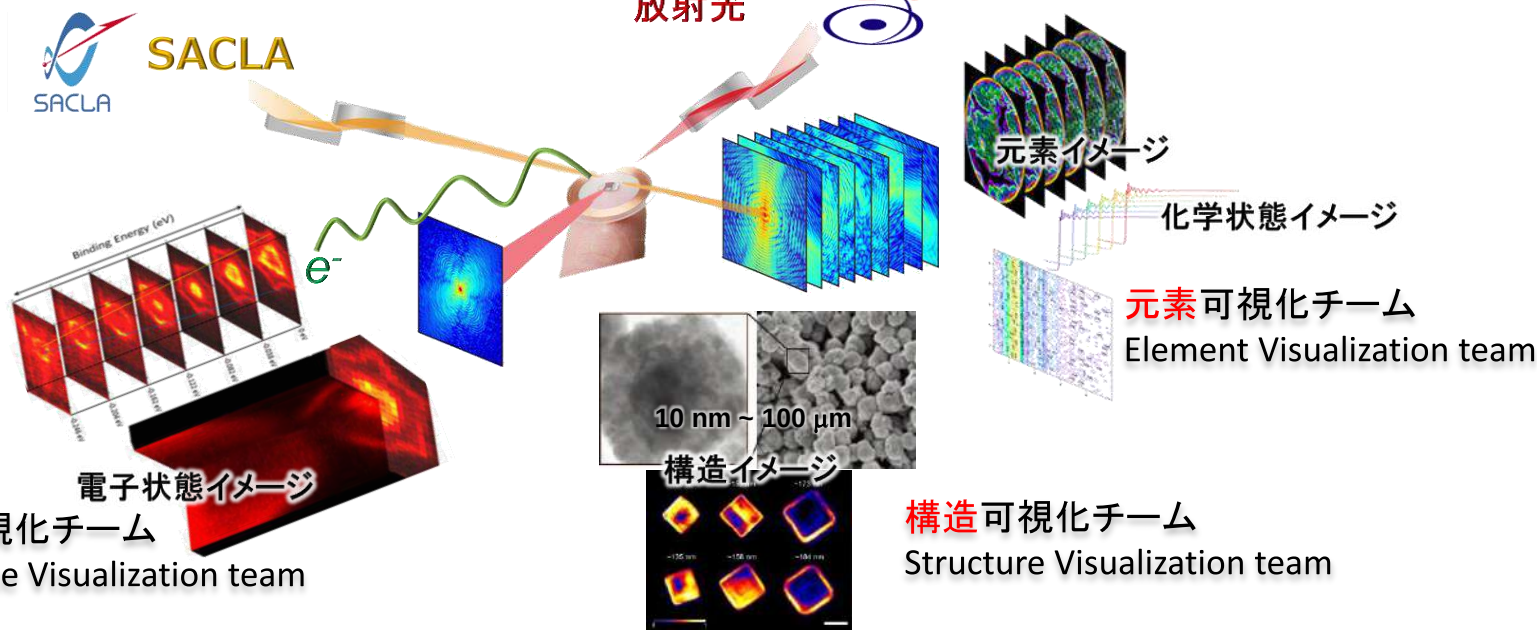


SACLA

放射光 SPing-8

GL: 高田先生

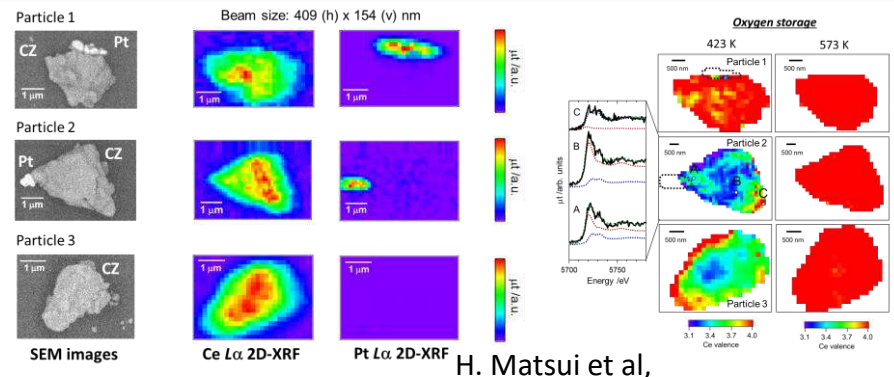
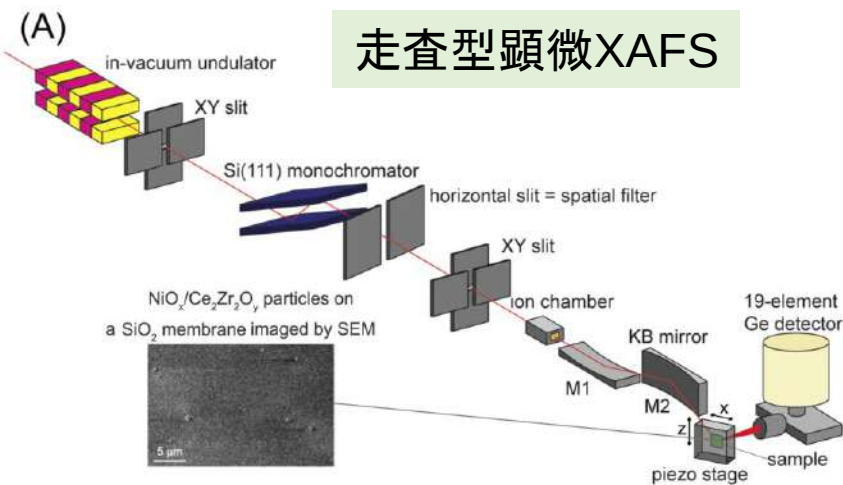
TL: 高橋
木須
唯



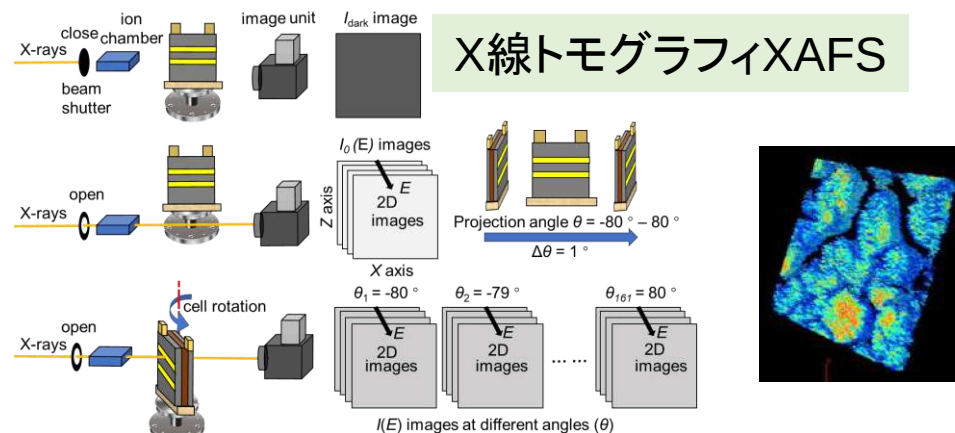
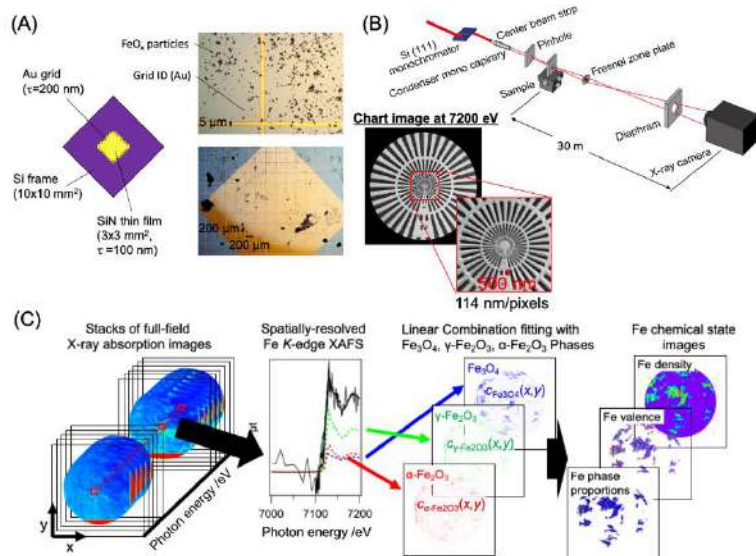
量子状態可視化チーム
Quantum State Visualization team

構造可視化チーム
Structure Visualization team

XAFS (分光) イメージングによる可視化計測

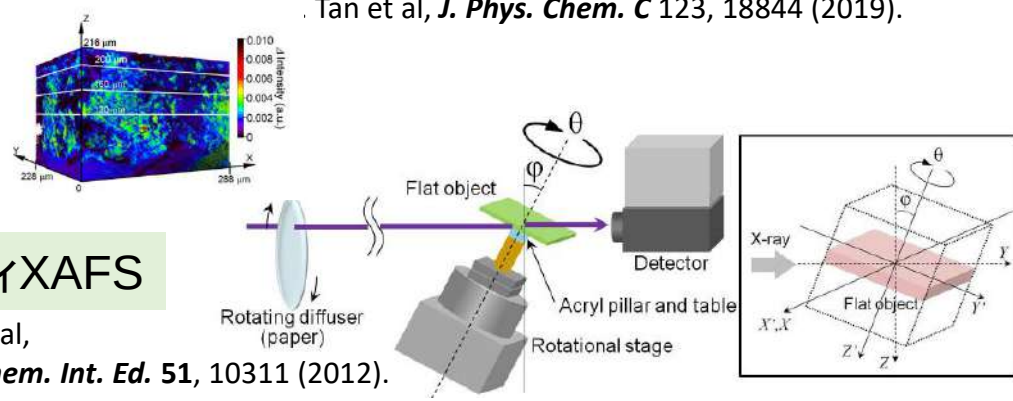


結像型XAFSイメージング

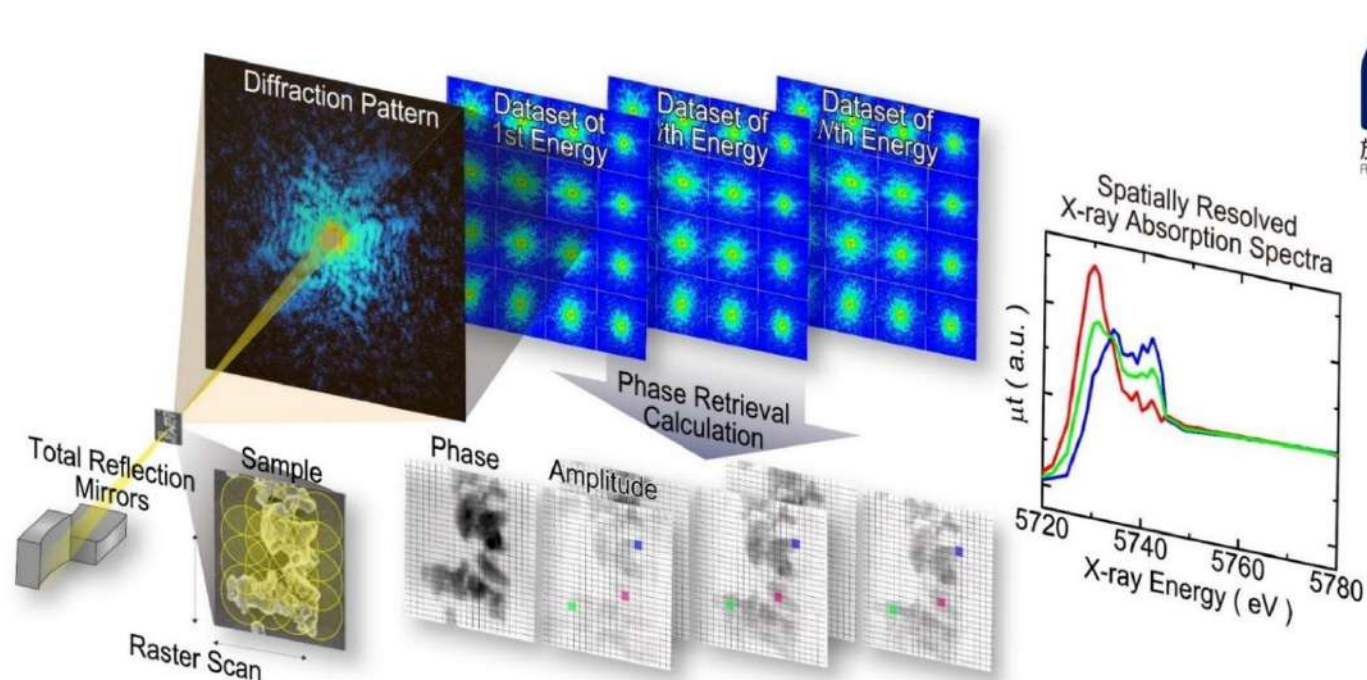


X線ラミノグラフィXAFS

T. Saida et al,
Angew. Chem. Int. Ed. 51, 10311 (2012).



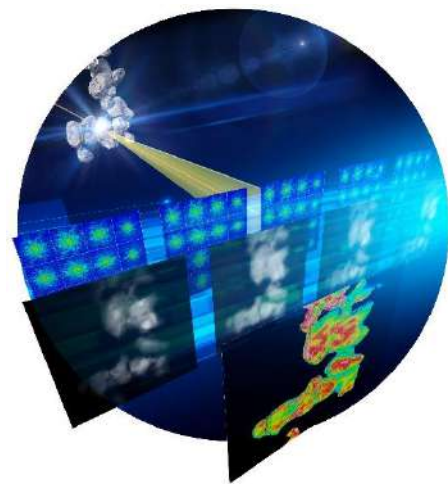
X線スペクトロタイコグラフィー



RIKEN
放射光科学総合研究センター
RIKEN Spring-8 Center

OSAKA UNIVERSITY

with
高橋幸生先生
(阪大/理研SP8)

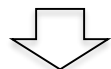


Angew. Chem. Int. Ed. **57**, 1474 (2018).
(selected as Frontispiece)

X線タイコグラフィー: 位相回復計算による高分解能コヒーレントイメージング

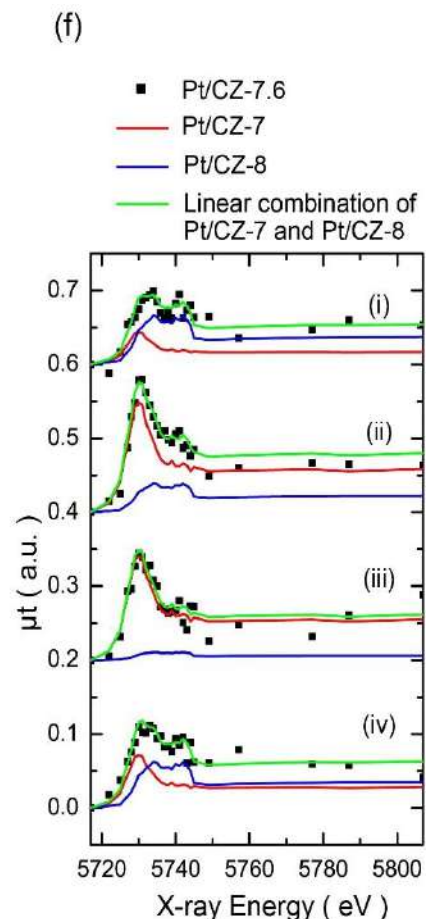
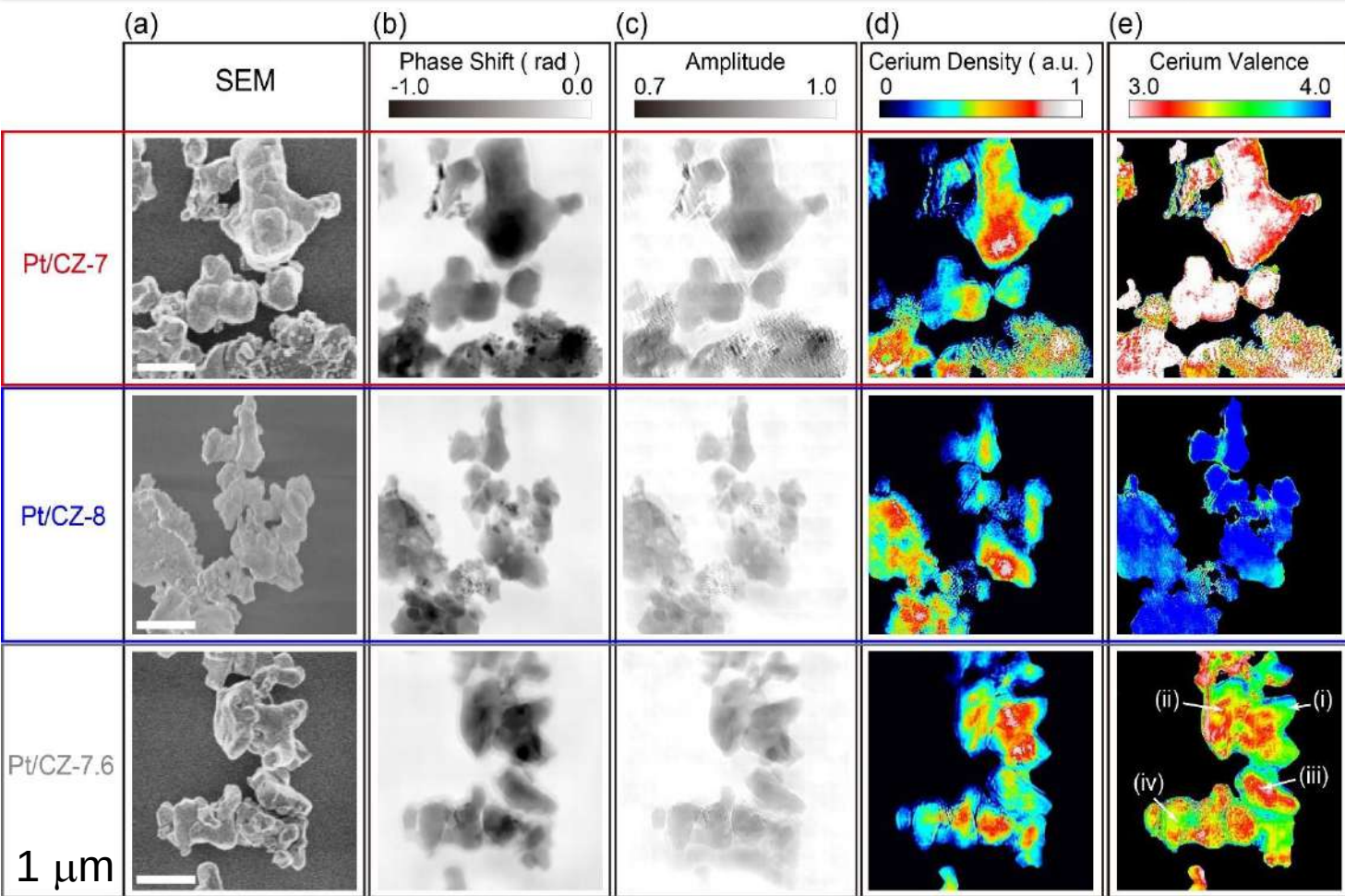
+

XAFS分光: 化学状態・配位構造解析



X線スペクトロタイコグラフィー: ナノスケールの化学イメージング

スペクトロタイコグラフィー: Ceの価数分布の可視化

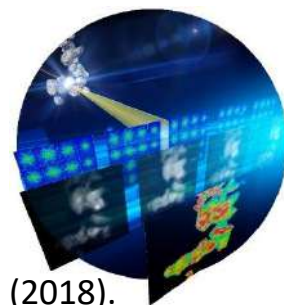


Ce density
map

Ce valence
map

高橋幸生先生
東北大(阪大)/理研SP8

Angew. Chem. Int. Ed. **57**, 1474 (2018).
(selected as Frontispiece)



1 pixel = 13 nm

Resolution: 48 nm (~ 5720 eV), 40 nm (> 5740 eV)

Powders were mounted on 500 nm Si_3N_4 membranes.

Pt/CZ-7.6 prepared by oxidation of Pt/CZ-7 at 423 K

X-rays: focused by KB mirrors to 500 nm.

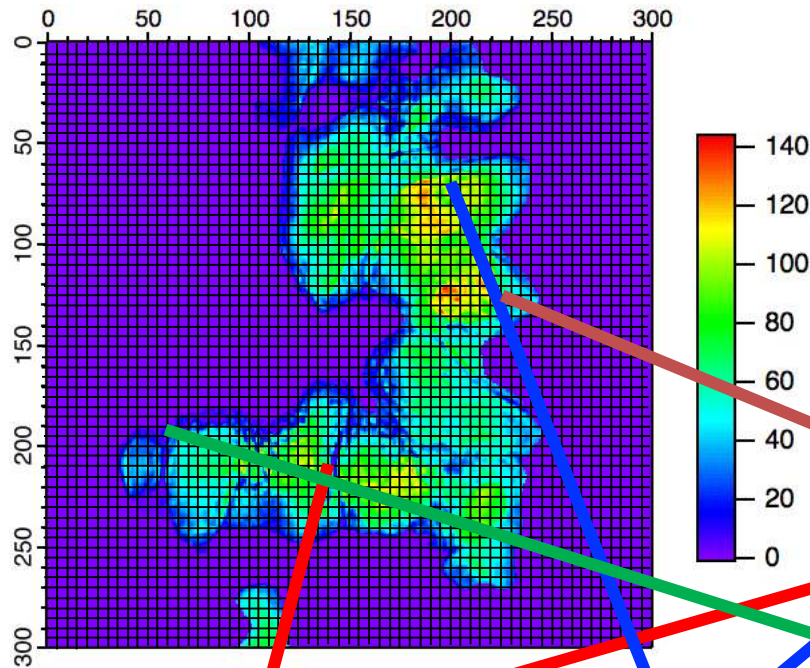
Multiple diffraction pattern at each position: 4 s.

Image reconstruction: the ePIE algorithm using the KKR constraint.

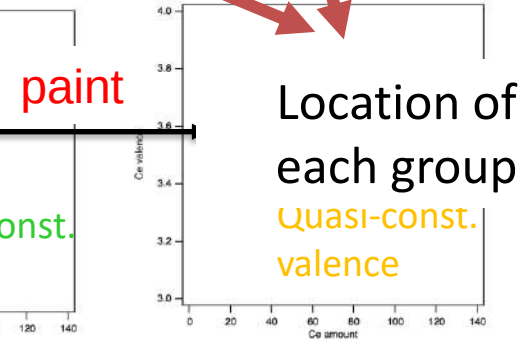
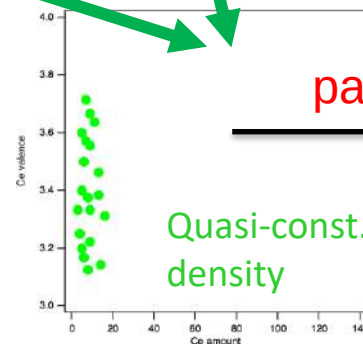
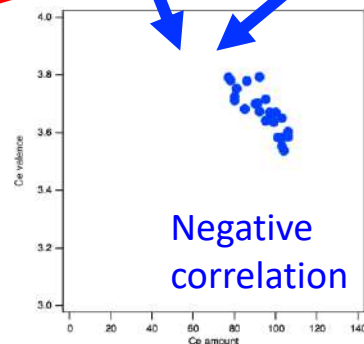
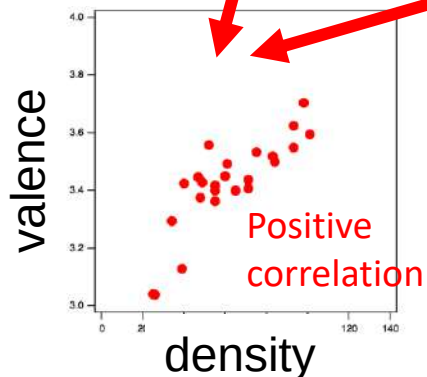
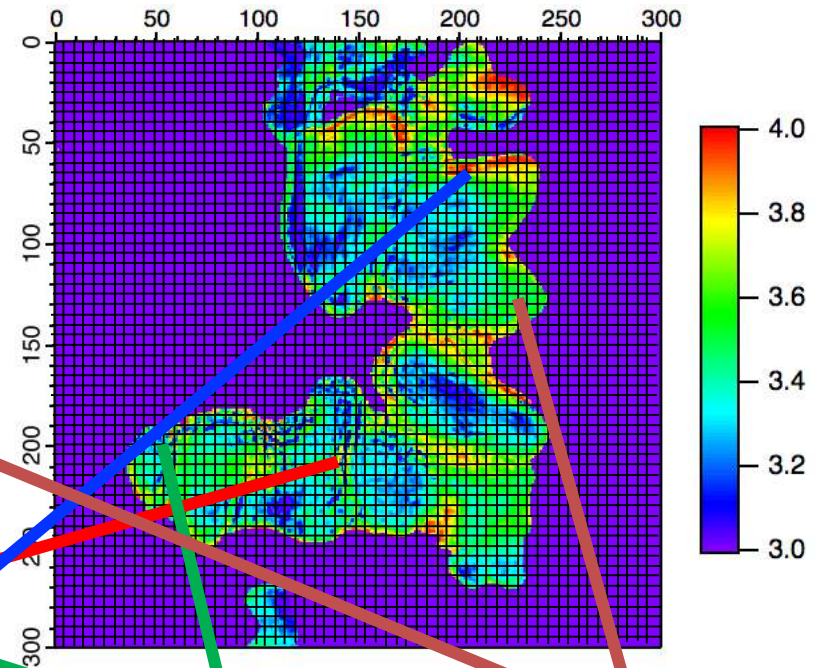
2Dマップの相関解析

300 x 300 pixels (90000 data set) $\xrightarrow{\text{binning}}$ 5 x 5 pixels (65 x 65 nm²) 1 binning = 25 data sets $\xrightarrow{\text{plot}}$ Density-Valence plot

Ce density

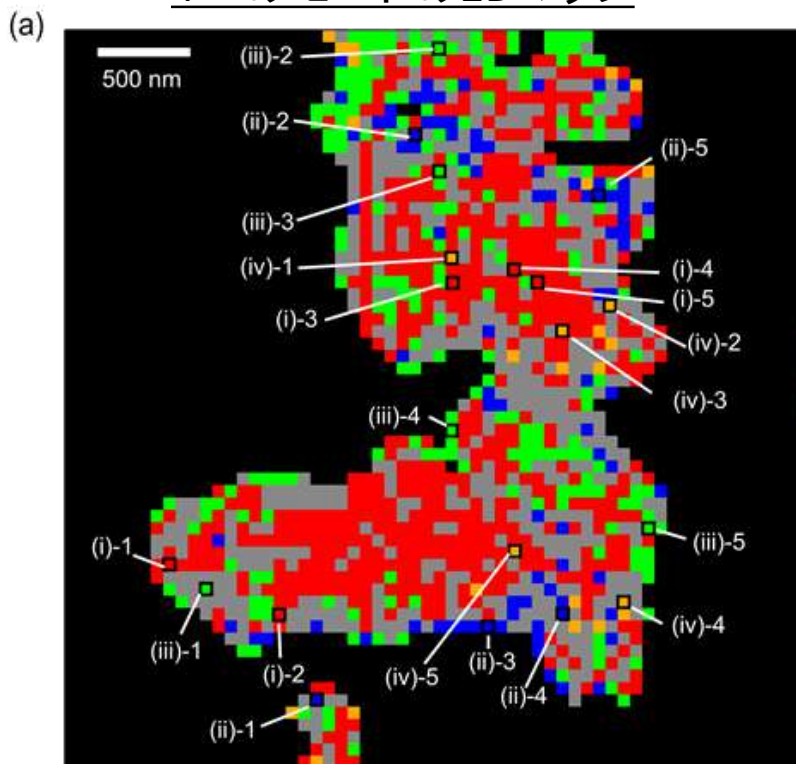


Ce valence

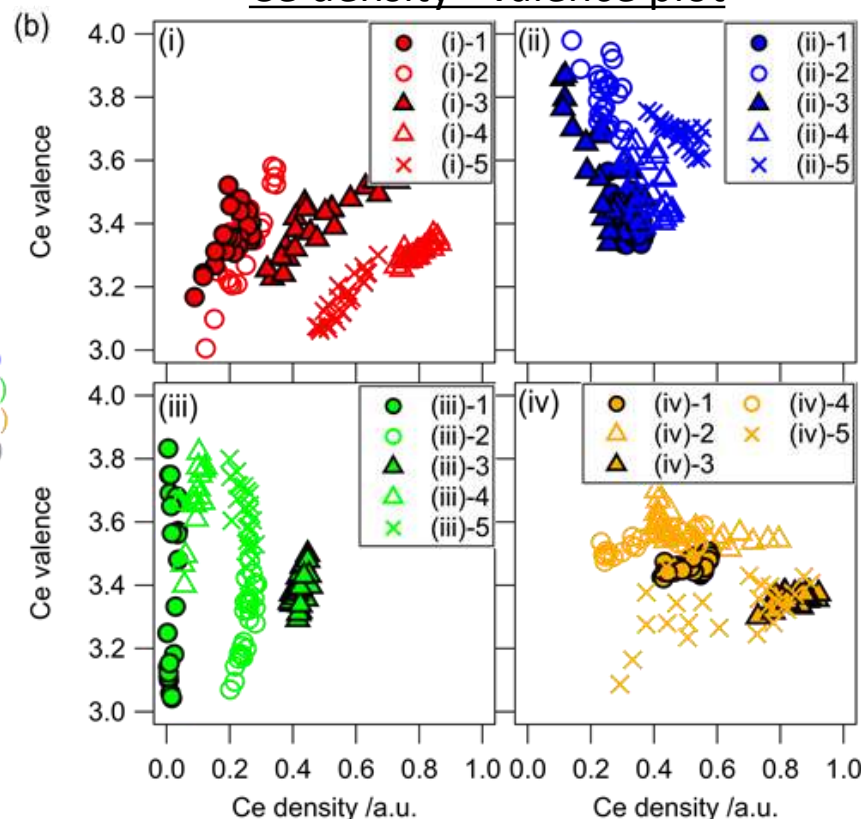


可視化された酸素吸蔵における反応様式の違い

4つのモードの2Dマップ



Ce density - valence plot



i 正の相関: Ce価数 < 3.5, バルクの方が表面より酸化 (バルクへの酸素拡散が速い).

ii 負の相関: Ce価数 > 3.5, 表面の方がバルクより酸化 (バルクへの酸素拡散が遅い).

iii 一定量: 粒子の外側・界面に見られる

iv 一定価数: Ce価数 ~ 3.5, 準安定?

v 無相関:

石黒 志
(現東北大)



粒子内に複数の反応様式が存在

Angew. Chem. Int. Ed. **57**, 1474 (2018).

2D → 3D

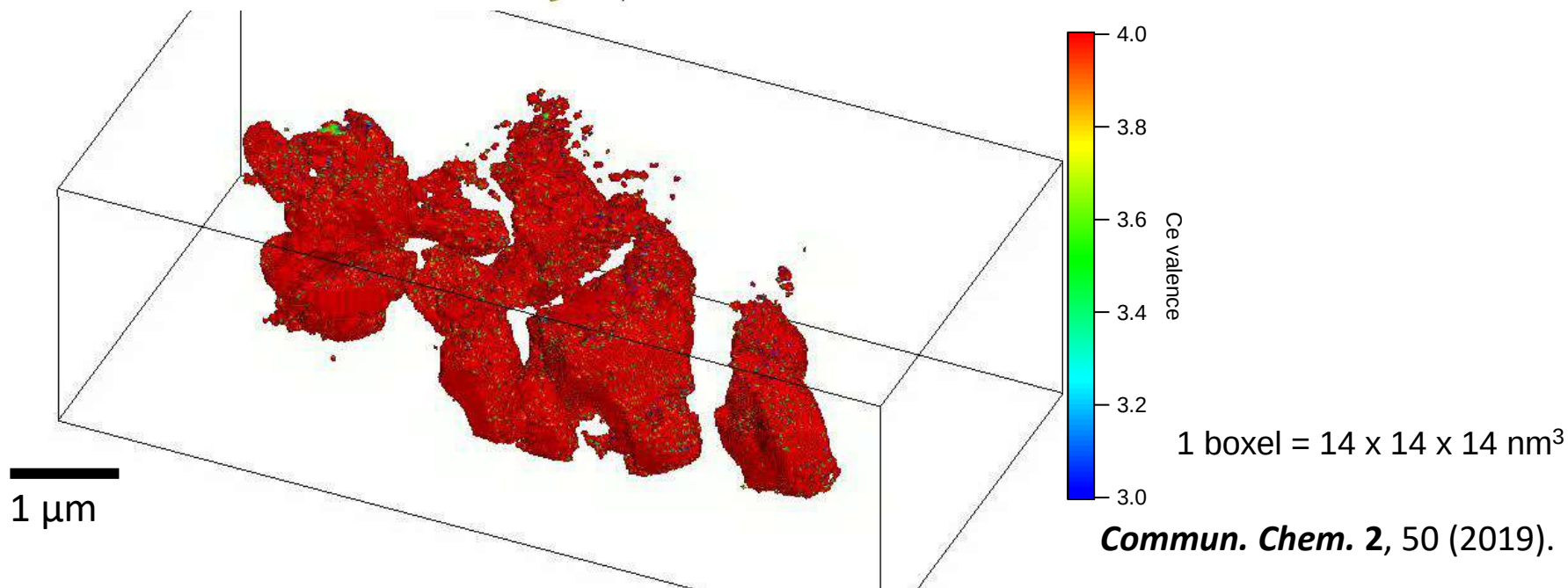
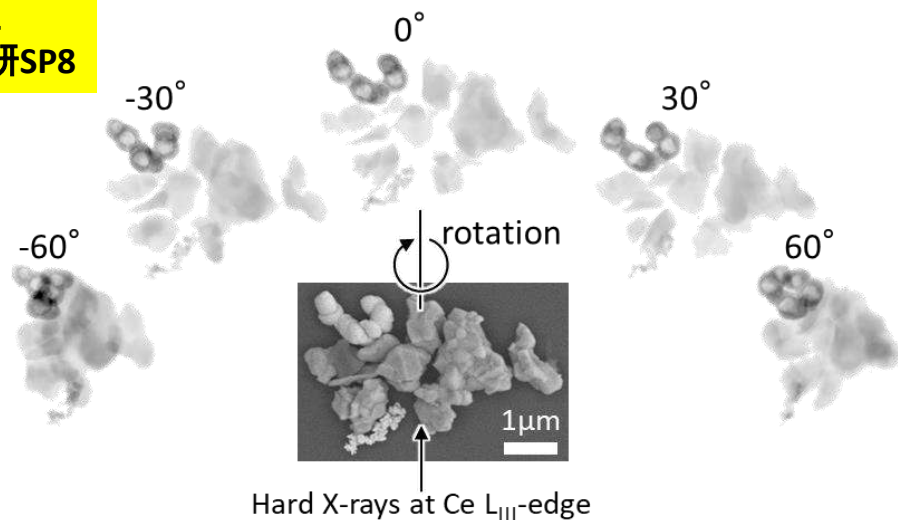
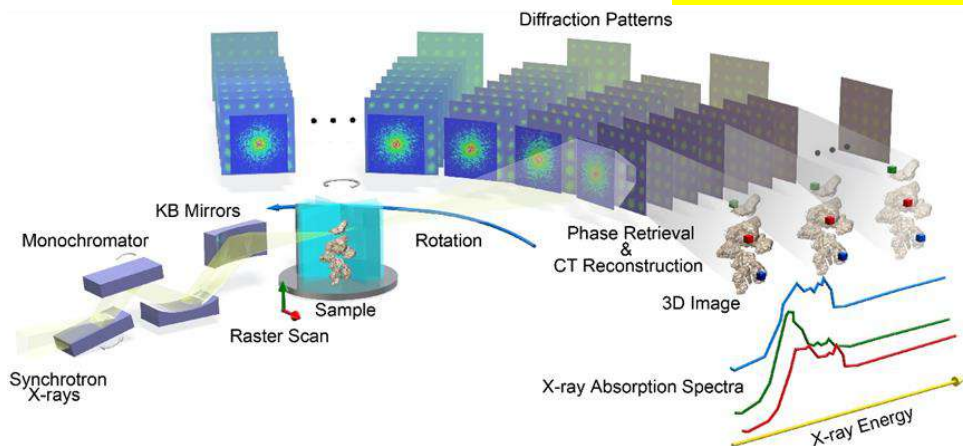
Sample: Partially oxidized Pt/CZ

X-ray energy: 5.707-5.770 kV (Ce L_{III}-edge)

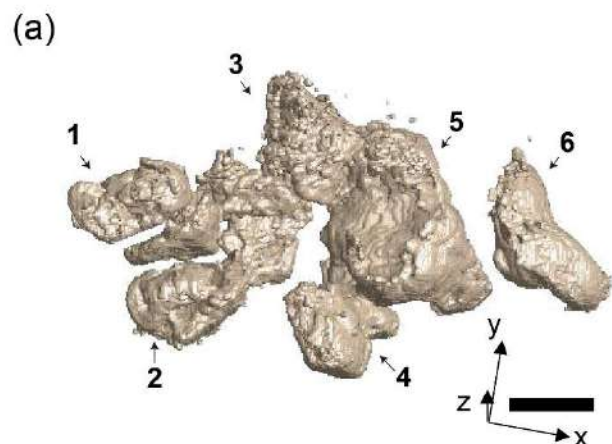
Rotation: $\pm 75^\circ$, 2.5° step⁻¹

Tilt series of projection image @5708 eV

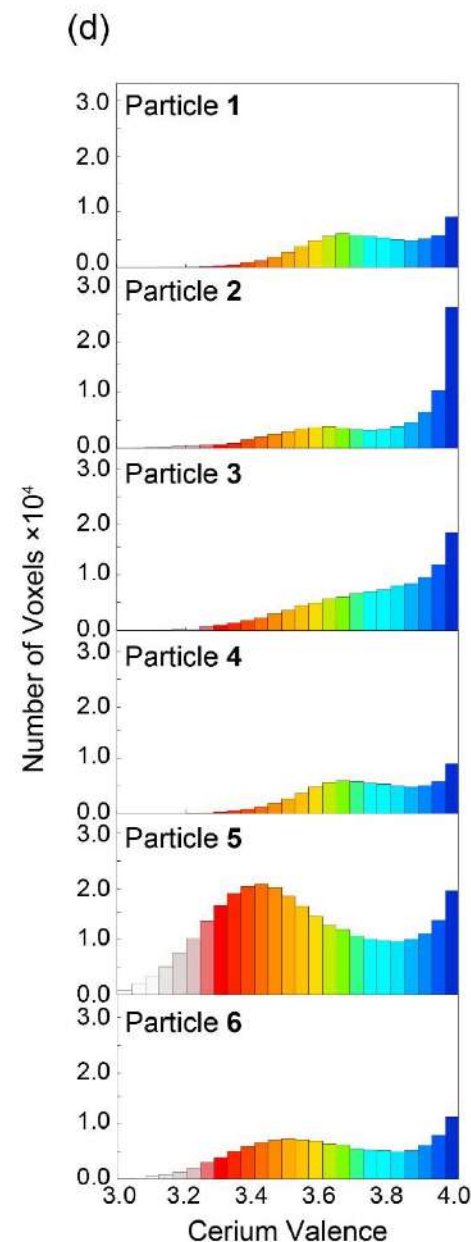
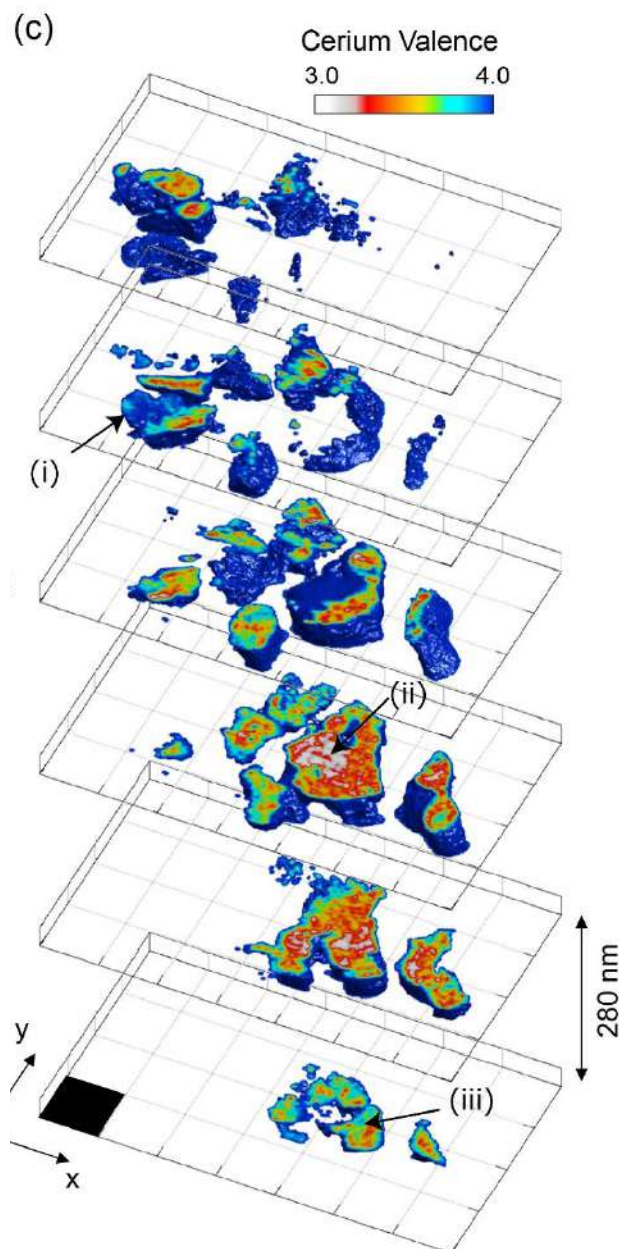
高橋幸生先生
東北大(阪大)/理研SP8



触媒粒子毎の反応性の違いが可視化



触媒粒子毎に
これだけ反応性に差がある



教師なし機械学習による可視化データの理解

Descriptors:

Mean of Ce valence in $42 \times 42 \times 42 \text{ nm}^3$ ($m(x,y,z)$)

Standard deviation of Ce valence in $42 \times 42 \times 42 \text{ nm}^3$ ($sd(x,y,z)$)

Coordinates x, y, z in real space

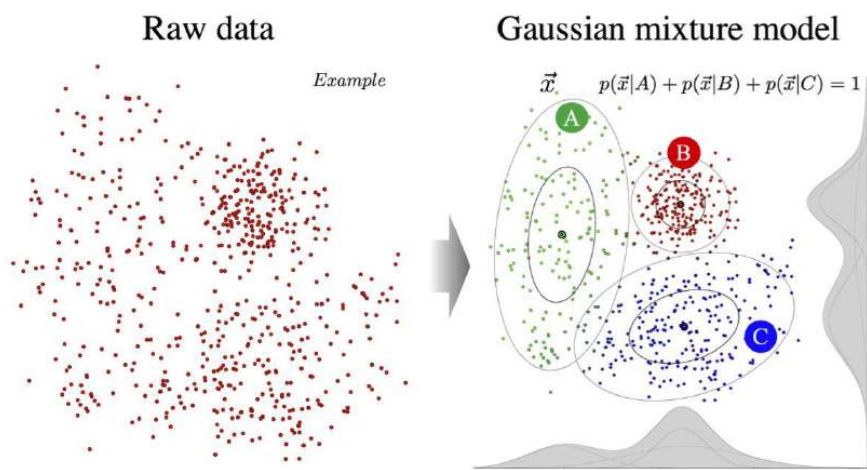
Clustering: 4 groups

with
ダムヒョウチ先生/JAIST

Clustering: Expectation-maximization algorithm,
minimizing Bayesian information criterion

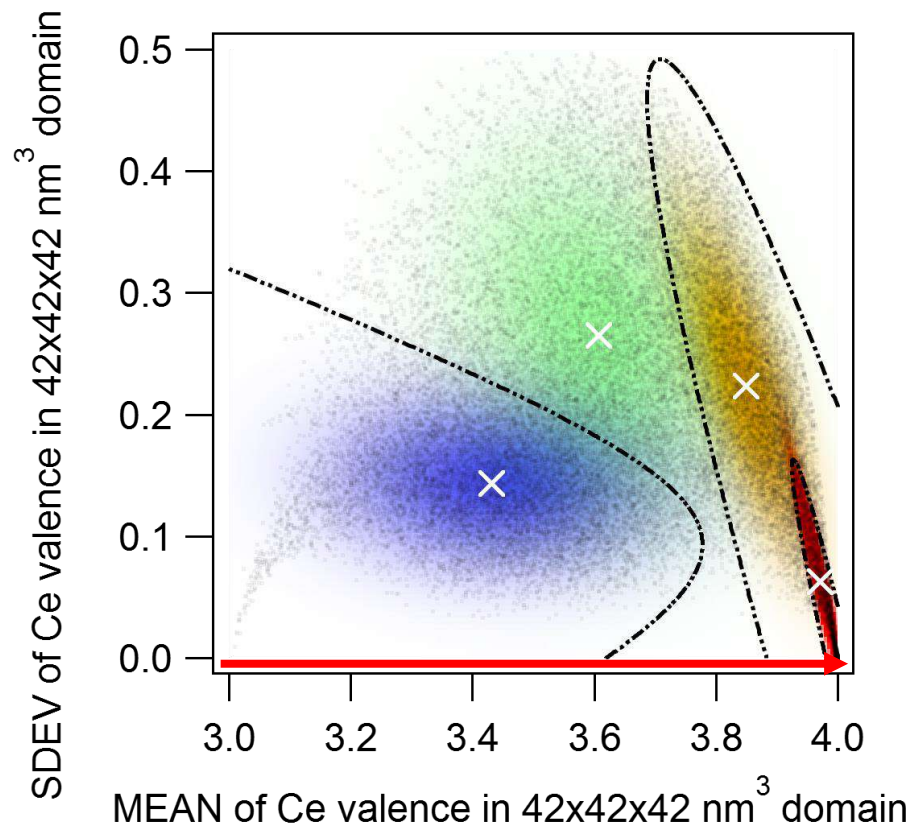
$$p(\mathbf{x}_i|\theta) = \sum_{k=1}^K \pi_k \mathcal{N}(\boldsymbol{\mu}_k, \boldsymbol{\Sigma}_k),$$

π : weights, μ : center, Σ : coefficients matrices of 2D Gaussians



Commun. Chem. **2**, 50 (2019).

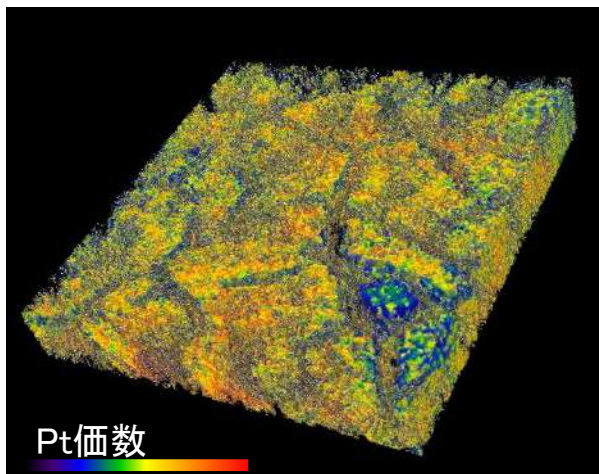
固体触媒粒子の中の反応性の分布を
世界で初めて3次元可視化



リアル機能性物質の反応のブラックボックスを開ける

三次元CT-XAFSイメージング

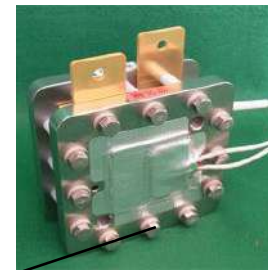
反応の**時間・空間**のブラックボックスを
その場で開けるオペランド可視化



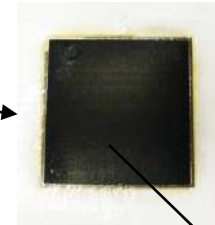
発電(反応)しているその場で
電池セル内の触媒の状態を可視化

モデルでは必ずしも
高い機能が得られない **触媒劣化・失活**
リアル系物質の
解析は困難

反応の**時間・空間**情報 欠如
When・Where・Why 不明

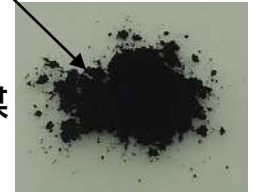


燃料電池単セル

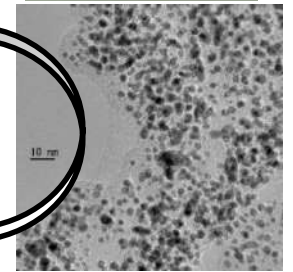
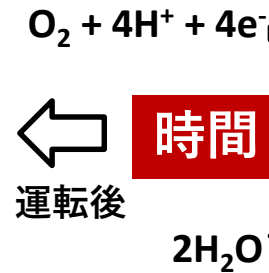
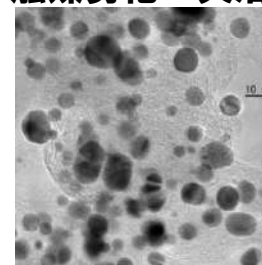


膜電極接合体

従来の分析



電極触媒



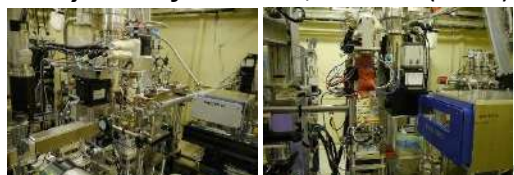
セルから取り出して
観た電子顕微鏡像

構造を作り分けたモデル物質に頼らずとも、
不均質なリアル系材料を丸ごと可視化して、
膨大な構造－機能相関データ(実測)を得る

燃料電池MEA内の反応・現象の可視化

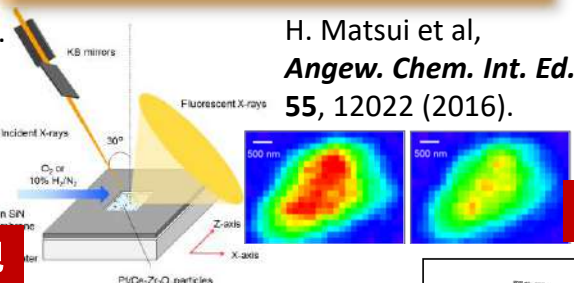
各種イメージングXAFS法の開発

O. Sekizawa et al,
J. Phys.: Conf. Ser. **849**, 012022 (2017).



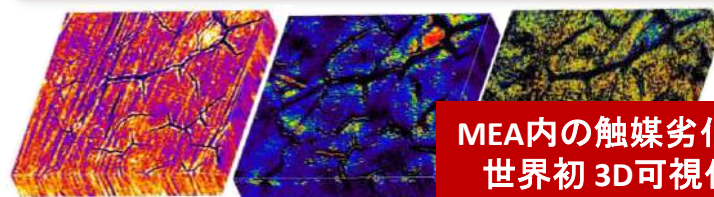
各種イメージングXAFS計測を実現

極細X線集光ビームを用いた 走査型顕微XAFSによる 2次元イメージング



H. Matsui et al,
Angew. Chem. Int. Ed. **55**, 12022 (2016).

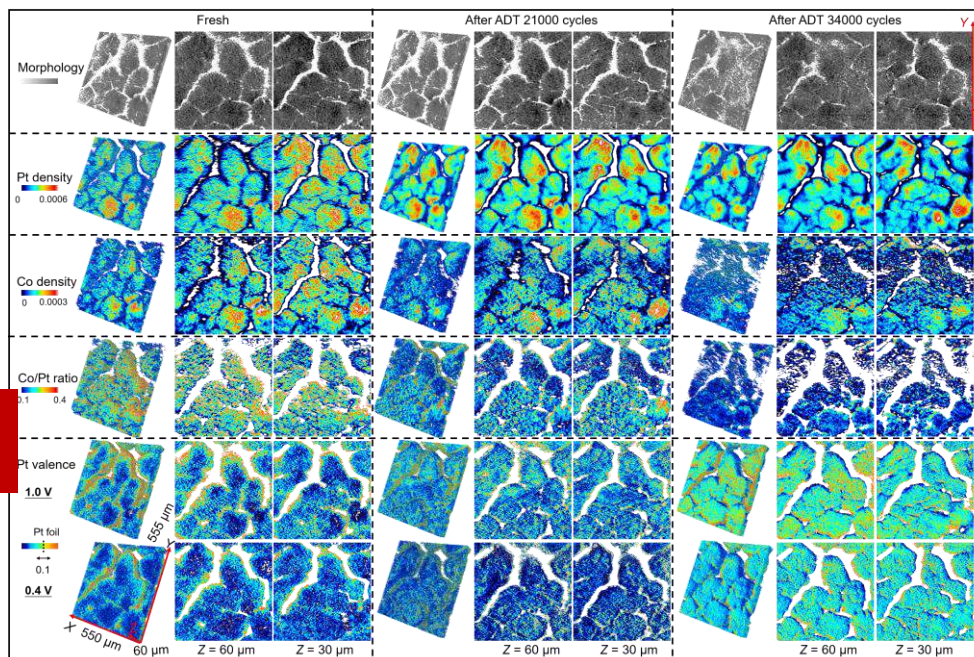
オペランド3次元CT-XANESイメージング



MEA内の触媒劣化を
世界初 3D可視化

H. Matsui et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 9371 (2017).

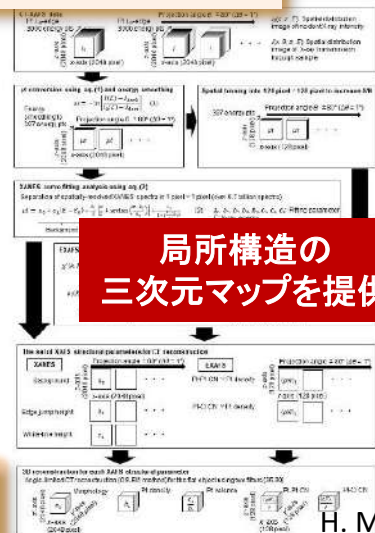
触媒1粒の反応様式解明



Y. Tan et al, *J. Phys. Chem. C* **123**, 18844 (2019).

PtCo合金触媒の溶出・劣化機構可視化
機械学習を取り入れた可視化データ解析

オペランドEXAFS-CT イメージング



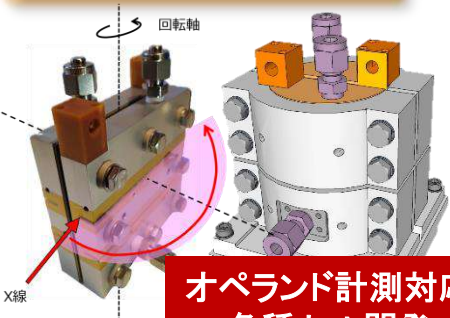
局所構造の
三次元マップを提供

H. Matsui et al,
Chem. Rec. **19**, 1380 (2019).

M. Tada et al,
Catal. Lett. **145**, 58 (2015).

発電条件でセル部材可視化

オペランドXAFS イメージング用 燃料電池セル開発



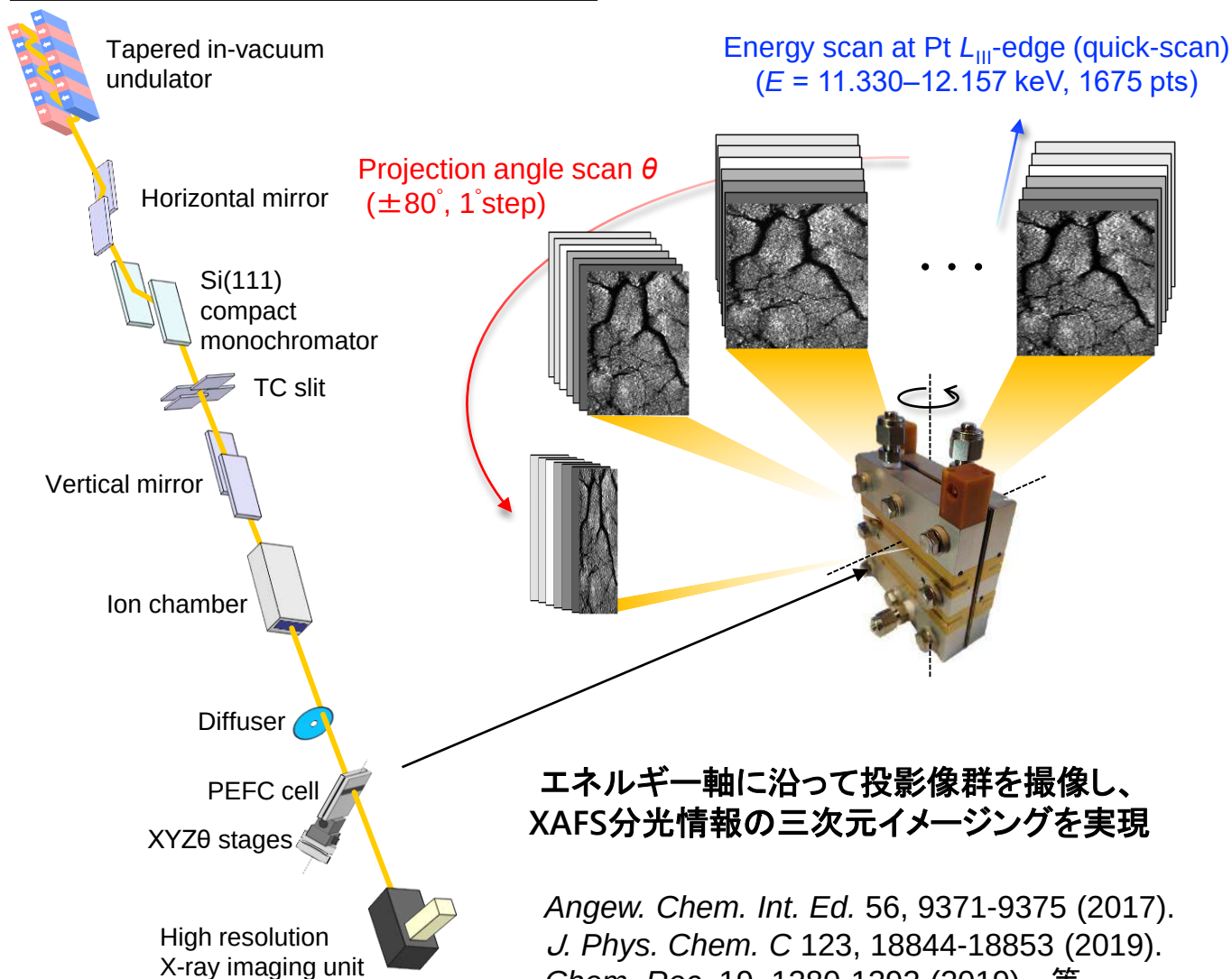
オペランド計測対応
各種セル開発

オペランド3Dラミノグラフィー

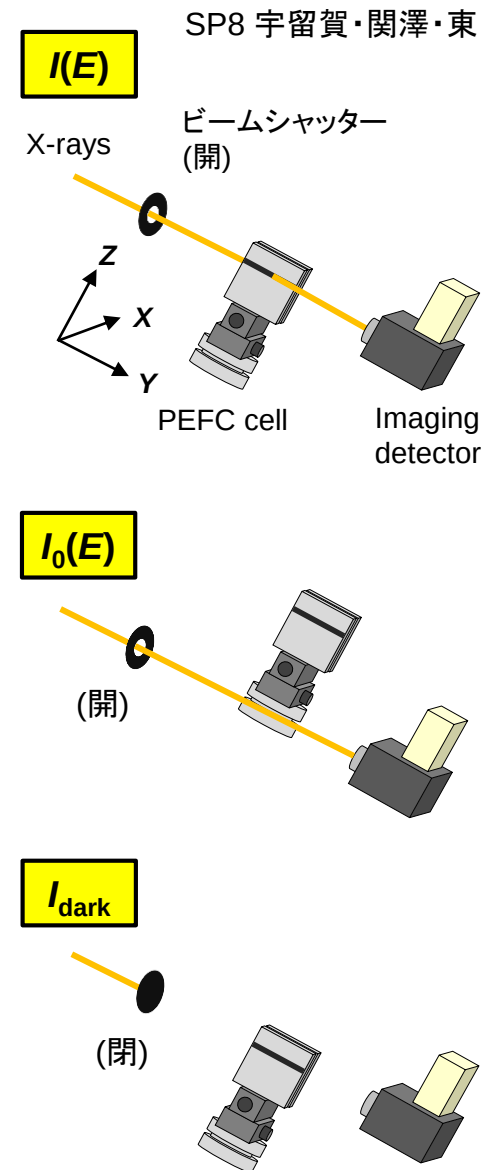


オペランドCT-XAFSイメージングによる PEFC内電極触媒の可視化

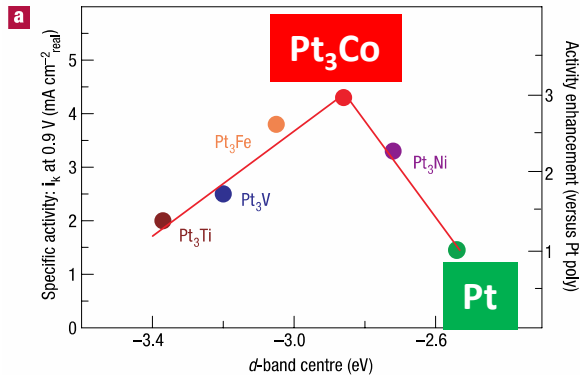
Computed-Tomography XAFS



Angew. Chem. Int. Ed. 56, 9371-9375 (2017).
J. Phys. Chem. C 123, 18844-18853 (2019).
Chem. Rec. 19, 1380-1392 (2019). 等



オペランドCT-XAFSによるPEFC運転時の触媒劣化可視化

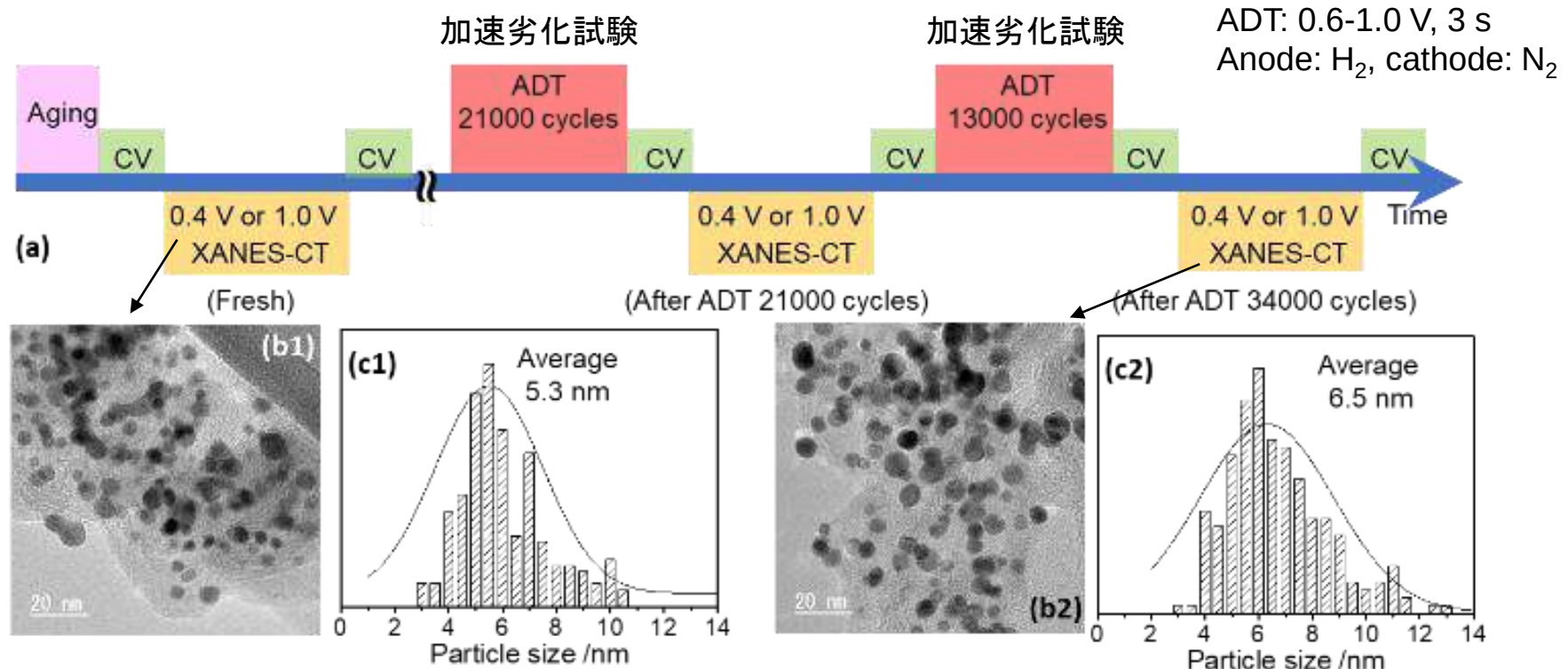


Pt-Co合金:

カソード触媒の活性・耐久性が向上。燃料電池車にも搭載。

長期の使用や運転条件によるカソード触媒の溶出・劣化が課題。
Pt-CoはPtよりも耐久性が向上するが、劣化は緩やかに進行。
本質的な劣化抑制はできていない。

V. R. Stamenkovic et al, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 241.



化学状態パラメータの三次元像を再構成する

CT-XANES & CT-EXAFS解析

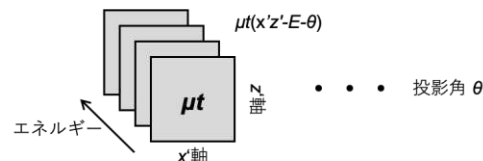
17

Chem. Rec. 19, 1380-1392 (2019).

Step 1: 吸収係数 μt への変換 (式1)

$$\mu t = -\ln \left[\frac{I(E) - I_{\text{dark}}}{I_0(E) - I_{\text{dark}}} \right] \cdots \text{(式1)}$$

Step 2: データの空間ビンニング

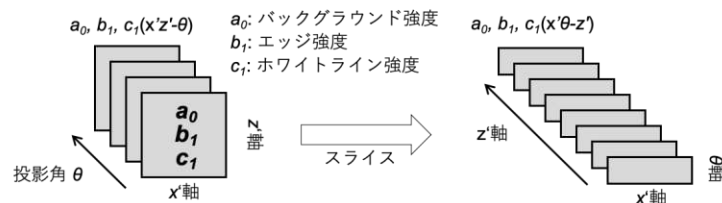


CT-XANES解析

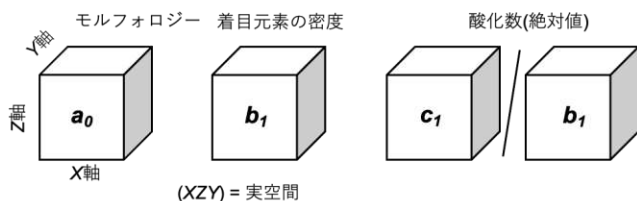
Step 3: XANESカーブフィッティング解析 (式2)

$$\mu t = \underbrace{a_0 + a_1(E - E_0)}_{\text{バックグラウンド}} + \underbrace{\frac{b_1}{\pi} \left[\frac{\pi}{2} + \arctan \left(\frac{E - b_2}{b_3} \right) \right]}_{\text{エッジジャンプ}} + \underbrace{\frac{c_1}{1 + (E - c_2)^2}}_{\text{Pt L}_{\text{III}} \text{端ホワイトライン}} \cdots \text{(式2)}$$

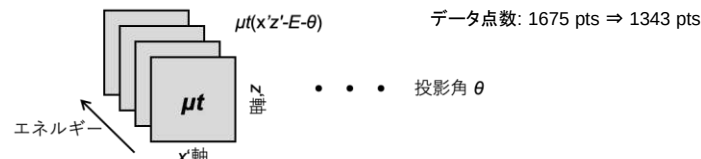
Step 4: シノグラム(CT準備画像)への変換



Step 5: 3D再構成計算(OS-EM法)



Step 3: エネルギースムージング

Pre-edgeエネルギー幅: 10 eV, XANESエネルギー幅: 0.1 eV, EXAFS幅: 0.05 Å⁻¹


Step 4: EXAFS振動の抽出

2048 pixel × 2048 pixel => 512 pixel × 512 pixel (0.325 pixel/μm => 1.3 pixel/μm)

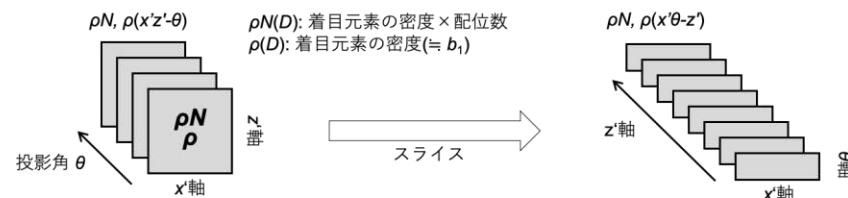
Step 5: EXAFS-Fourier transformsのカーブフィッティング解析(式3)

$$\chi'(k, D) = S_0^2 \sum_i \frac{(\rho N)_i(D) F_i(k_i(D))}{k_i(D) R_i^2(D)} e^{-2k_i^2(D) \sigma_i^2(D)} \sin(2k_i(D) R_i(D) + \phi_i(k_i(D))) \cdots \text{(式3)}$$

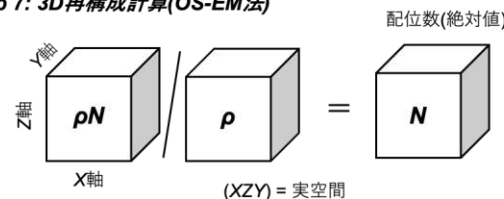
$$k_i(D) = \sqrt{k^2 - \frac{2m_e}{\hbar^2} \Delta E_{i0}(D)}$$

$(\rho N)_i(D)$: 着目元素の密度 × 配位数 (CN)
 $R_i(D) = R_{0i} + \Delta R_i(D)$: 近接原子との距離
 $\Delta E_{i0}(D)$: エネルギーシフト値
 $\sigma_i^2(D)$: デバイワラー因子
 $D = (x', z', \theta)$: CT-XAFSデータのマトリクス

Step 6: シノグラムへ(CT準備画像)への変換

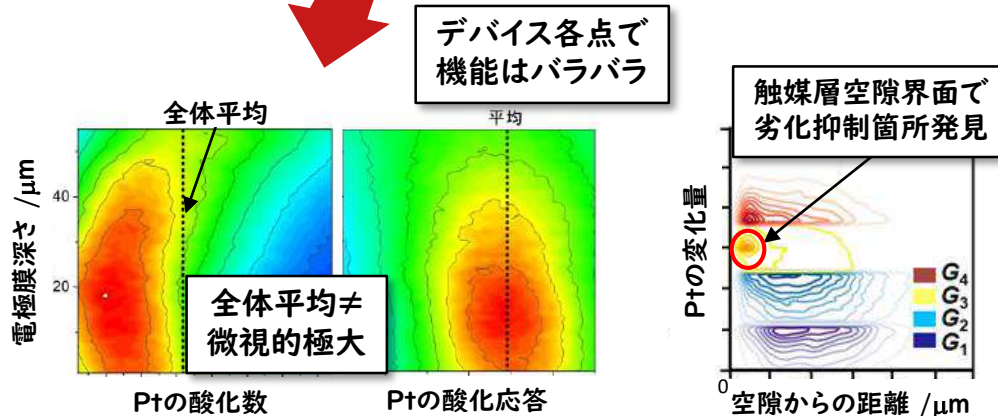
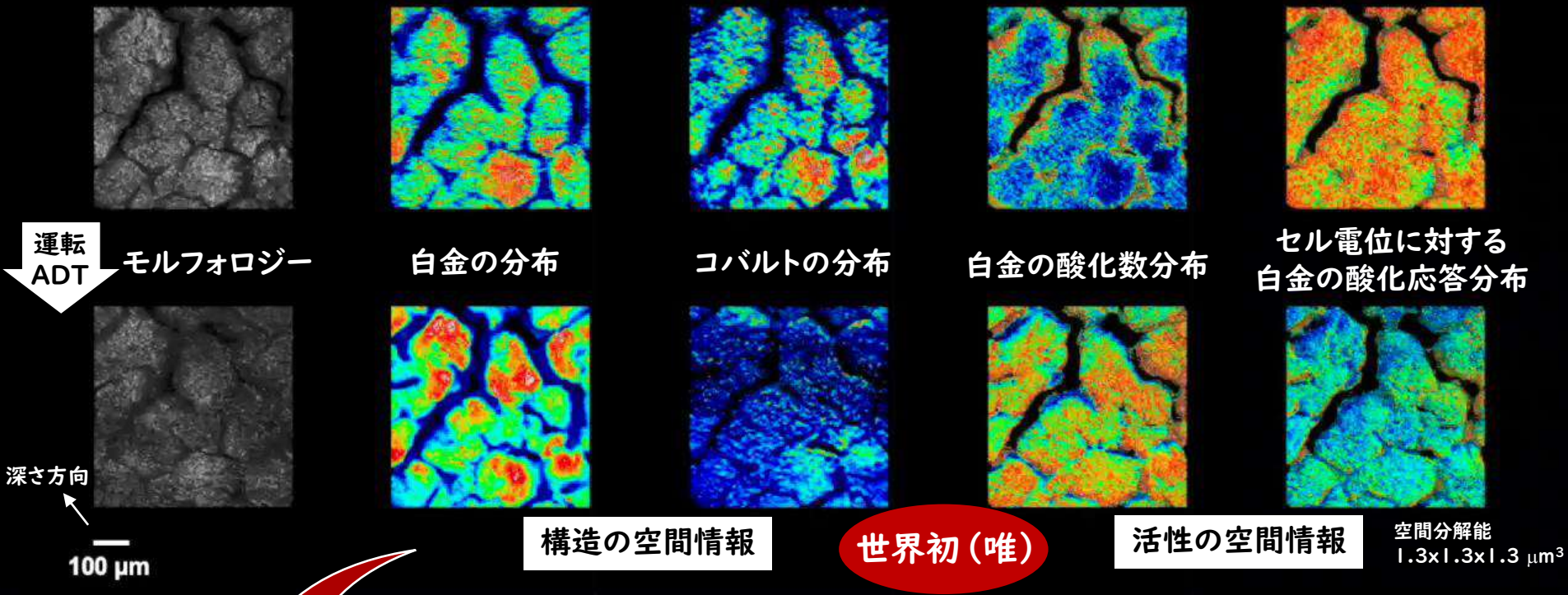


Step 7: 3D再構成計算(OS-EM法)



オペランドCT-XAFSによるMEAの可視化

実機セル発電中の膜内の**生きた**触媒の**生身の姿**



1画像: 1860万点の構造・機能データ

XAFS分光: モルフォロジーだけでなく、各元素の分布、価数(酸化状態)などが同視野の三次元像として再構成可能。

実測できるパラメータが格段に増える。



松井 公佑

Angew. Chem. Int. Ed. 56, 9371-9375 (2017).
J. Phys. Chem. C 123, 18844-18853 (2019).

オペランドXAFS分光イメージングから得られるデータ群

1点の3D可視化画像: 19,575,876点のデータ(x, y, z)で構成

構造パラメータ
(説明変数)

Fresh	ADT 21000 cycles	ADT 34000 cycles
morphology	morphology	morphology
Pt density	Pt density	Pt density
Co density	Co density	Co density
Co/Pt ratio	Co/Pt ratio	Co/Pt ratio
Pt valence at 1.0 V	Pt valence at 1.0 V	Pt valence at 1.0 V
Pt valence at 0.4 V	Pt valence at 0.4 V	Pt valence at 0.4 V

座標 (x, y, z) $\longleftrightarrow$

オペランド可視化イメージング:
1つの試料から、一度の測定で、
膨大な量の構造データセット
(説明変数) を実測値として提供



機械学習 (教師なし学習) による
可視化データの認知が不可欠

Δ morphology	Δ morphology : Cの腐食
Δ Pt density	Δ Pt density : Ptの溶出・凝集
Δ Co density	Δ Co density : Coの溶出・凝集
Δ Co/Pt ratio	Δ Co/Pt ratio
Δ Pt valence at 1.0 V	Δ Pt valence at 1.0 V
Δ Pt valence at 0.4 V	Δ Pt valence at 0.4 V

<u>Mean</u> and <u>Standard deviation</u> for local area (e.g. 3 x 3 x 3 voxel ³)	
morphology	Δ morphology
Pt density	Δ Pt density
Co density	Δ Co density
Co/Pt ratio	Δ Co/Pt ratio
Pt valence	Δ Pt valence

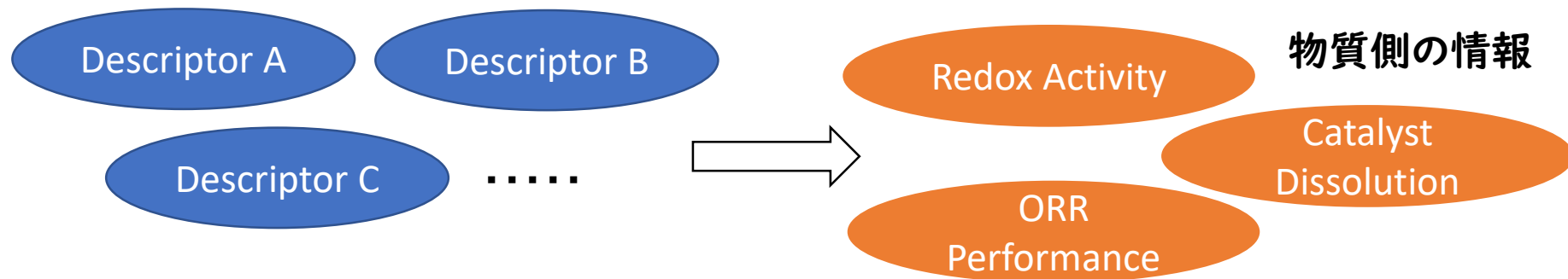
ベイズ推定に基づく説明変数のクラスタリング：教師なし学習

実測した説明変数 (descriptor) 群から、物質の機能や現象に関連する因子や相関を抽出
教師なし学習

Descriptor ($\rho(x, y, z)$):

Parameters obtained by CT-XAFS imaging
(e.g. morphology, element density, valence
atomic ratio, coordination number etc.)

with
ダムヒョウチ先生
グエン先生/JAIST



Clustering:

The mixture of Gaussian models.

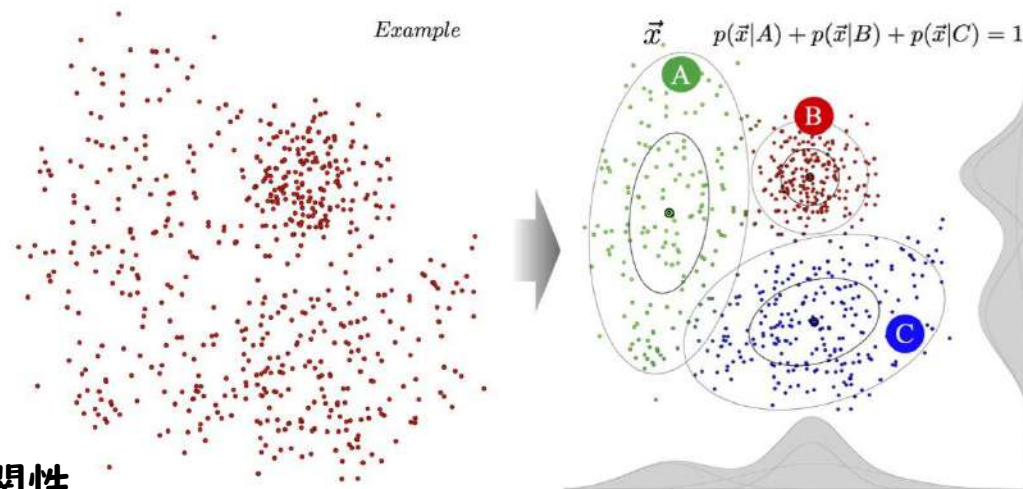
$$p(\mathbf{x}_i|\theta) = \sum_{k=1}^K \pi_k \mathcal{N}(\boldsymbol{\mu}_k, \boldsymbol{\Sigma}_k),$$

π : weights, μ : center, Σ : coefficients matrices of 2D Gaussians

ベイズ推定に基づくクラスタリング
(期待値最大化法アルゴリズム)

Raw data

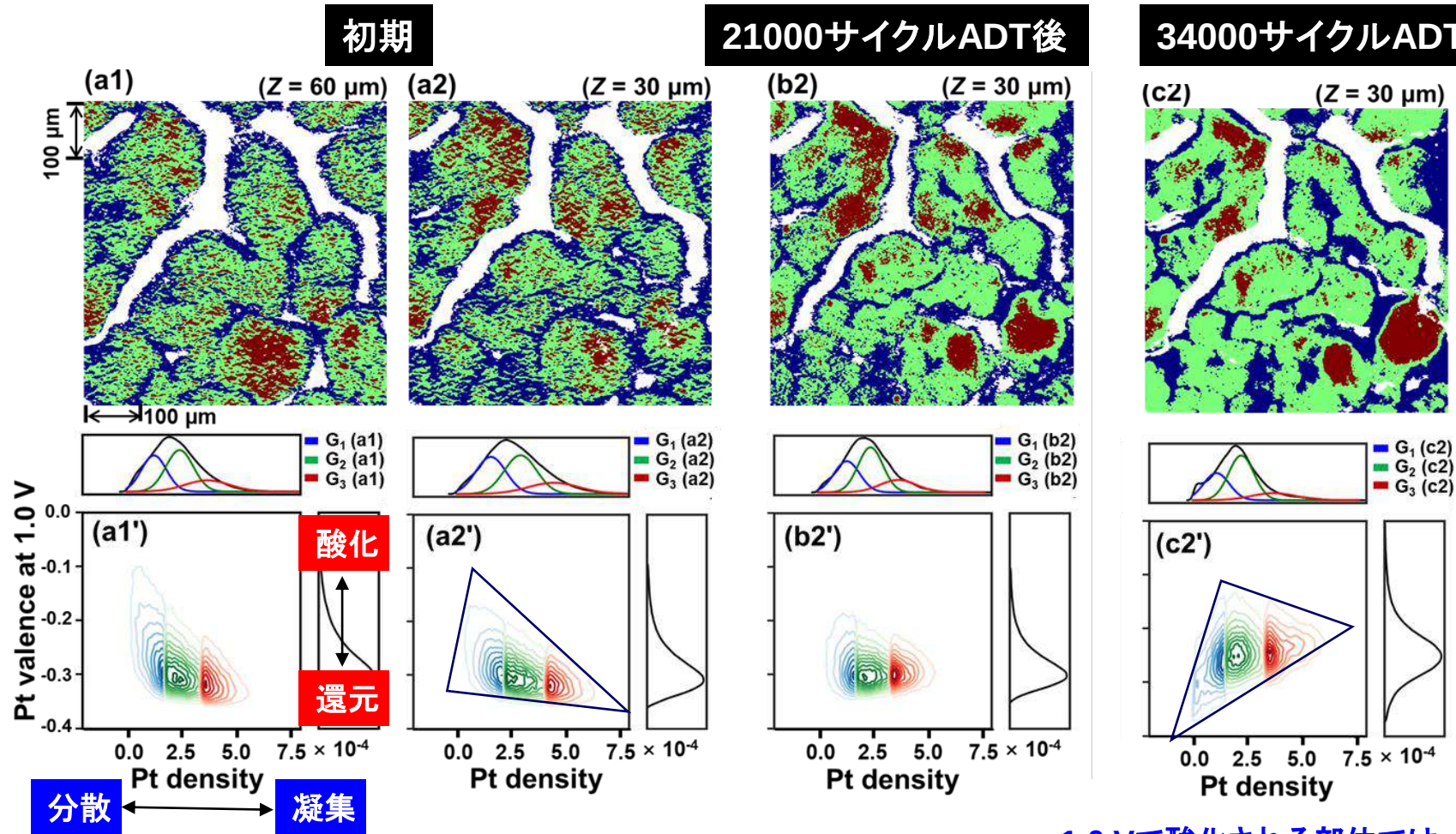
Gaussian mixture model



実測した複数のdescriptorの間の相関性
クラスターの数や種類からの化学種の推定

触媒層内のPt触媒の分布・凝集度とレドックス応答の相関

Pearson plot: 可視化によって得られた二つの説明変数 (descriptor) の散分図を二次元的にプロット、Gaussian modelでフィッティング: 含まれる成分数を算出し、それらの空間分布を可視化。



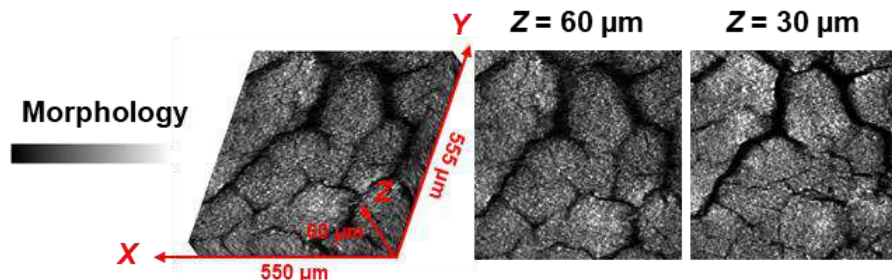
Ptが凝集している箇所の方が
Ptの電位に対する
レドックス応答性が低い。

Coの溶出

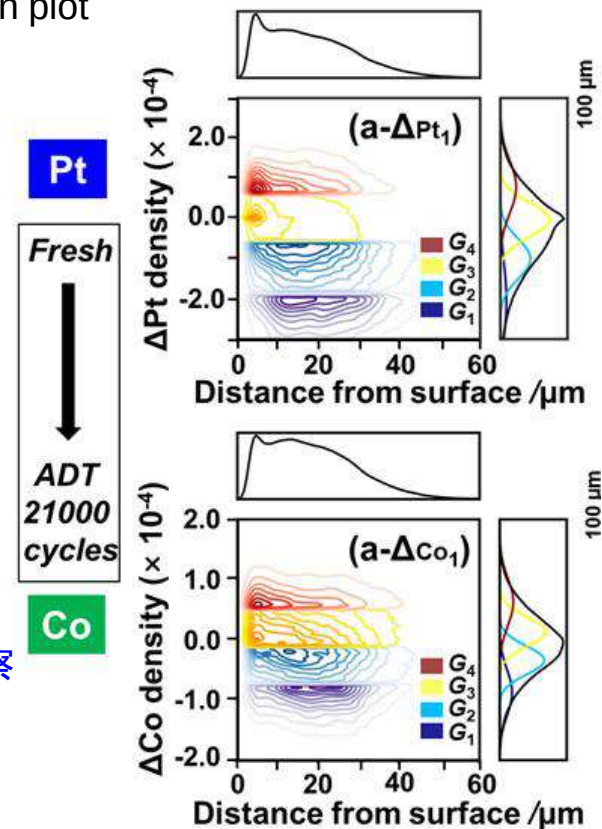
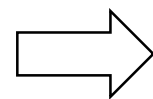
1.0 Vで酸化される部位では、Ptが
凝集する傾向が観察 (Coが溶出する
と、Ptの凝集も促進されてしまう)。
このような触媒の劣化は、ドメイン内の
特定の箇所で進行しやすい。

触媒層内におけるPt移動・溶出

morphology像(一次データ)を用いて、
各座標における触媒層内のクラック(空隙)からの
幾何学的距離(二次データ)を算出

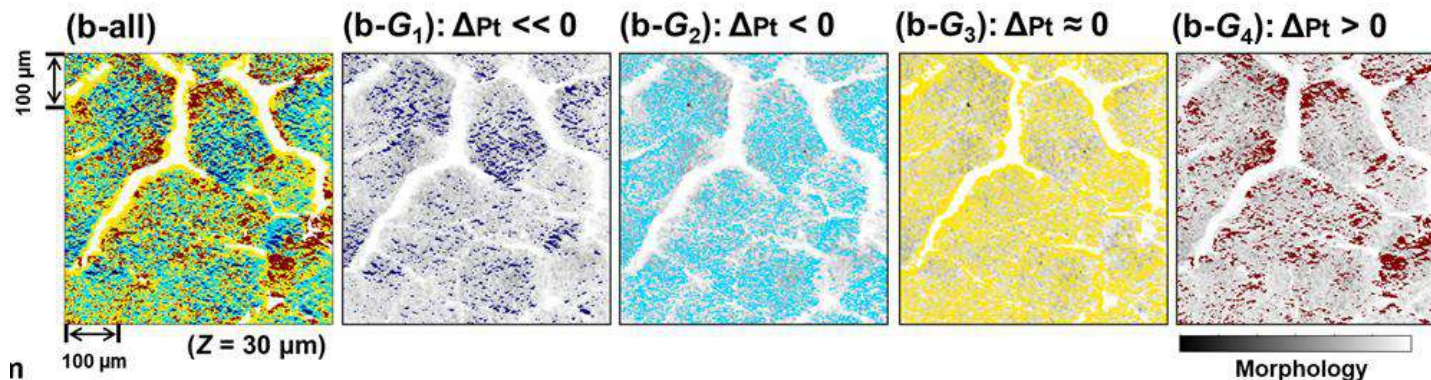


ADTによるPt, Co量の差分値に対する
Pearson plot



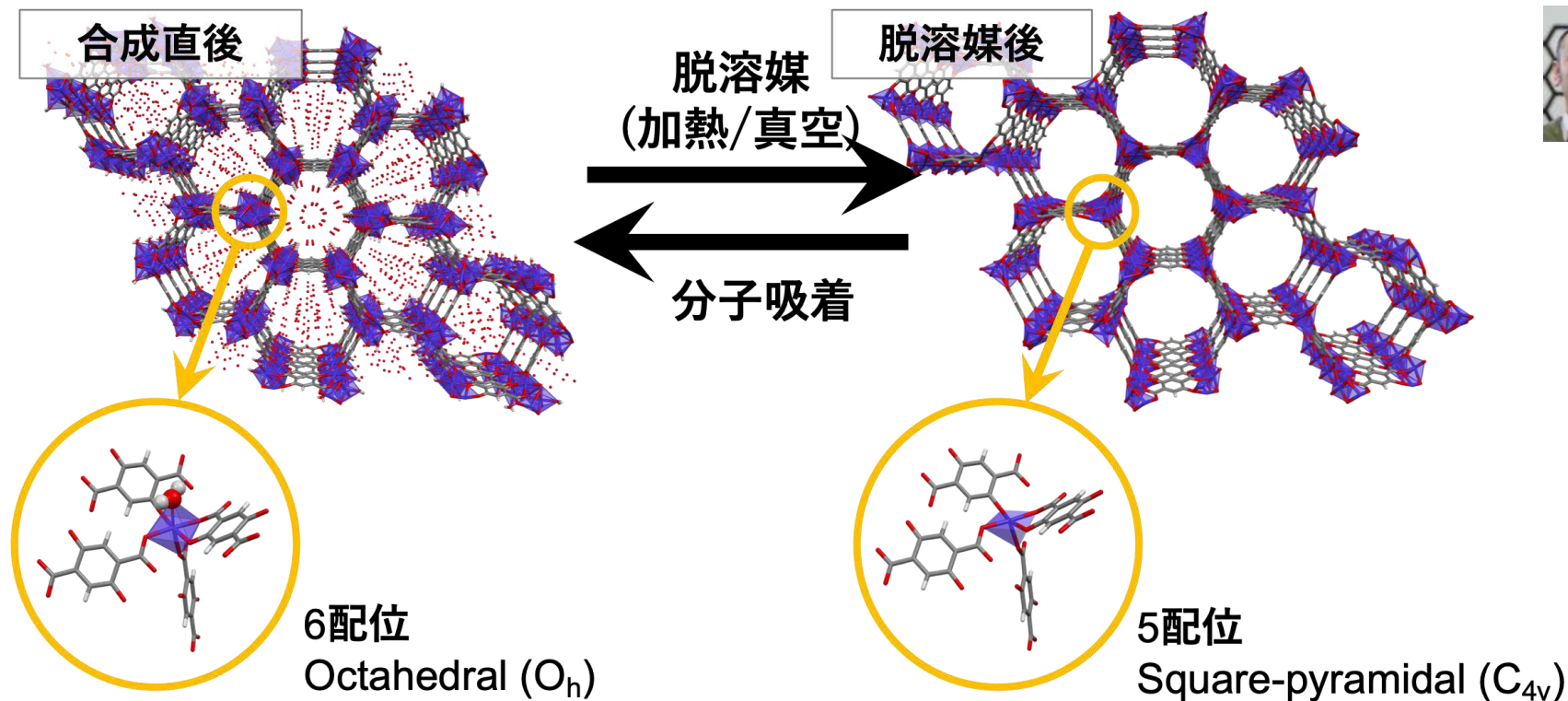
PtとCoで異なるPearson plotの傾向が観察

- ・ Ptでは、黄色成分が表面に偏在
- ・ Coでは、どの成分もクラック内外に分布



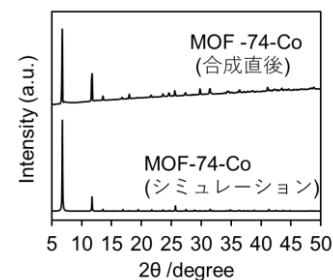
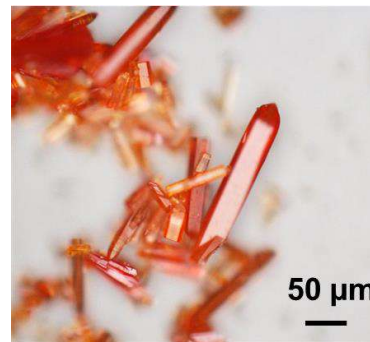
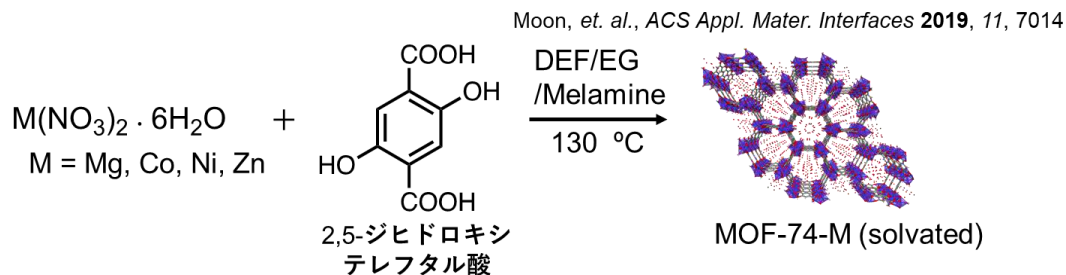
空隙近傍全体に、
Ptの溶出(移動)が
抑制されている箇所が
存在

多孔性材料MOFの反応可視化 (MOF-74-Co)

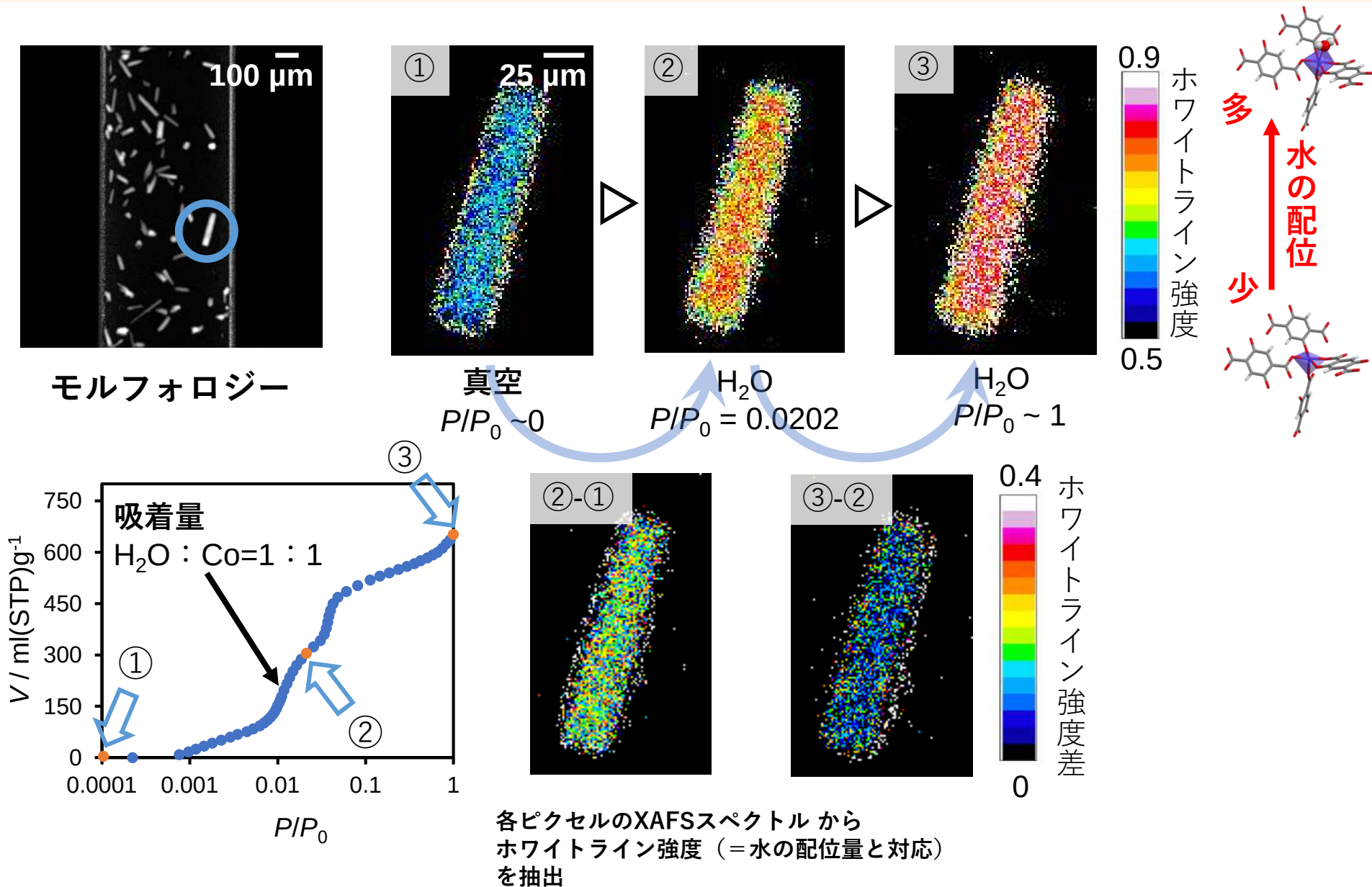


坂本

Dietzel, et al.,
Angew. Chem. Int. Ed. **2005**, 44, 6354 (Co)



CT-XAFSによるMOF結晶内の吸着伝搬の可視化



まとめ

オペランドX線（分光）三次元イメージングなどの計測技術の発展によって、これまで実測することすらできなかった不均質な材料中の膨大な構造、機能（反応）の関連パラメータを一挙に取得できるようになってきた。

これまでは、実験データの解析はラボ（個人）レベルで簡単に解析できたが、先端計測の発展がもたらす情報量は、人的な解析では対応できなくなっており、データサイエンスとの連携が不可欠。

データサイエンスとの連携は、実験レベル、データ解析、展開と様々なフェーズで求められる。多様な物質や材料への展開が期待。

名古屋大学(理・物国セ)

松井公佑 邨次智 坂本裕俊 G. Samjeske
石黒志(東北大) 笹部崇(東工大) 前島尚行(立教大)
才田隆広(名城大) S. Kityakarn(タイKasetsart Univ.)
Y. Tan(中国Inst. Mat.)
小澤沙記 市橋健太郎 村本雄太 山田笑菜 佐藤功真

名大(工)

松田亮太郎 堀彰宏 日下心平

理研・JASRI

石川哲也 矢橋牧名 宇留賀朋哉 関澤央輝 東晃太郎

東北大

高田昌樹 高橋幸生 雨澤浩史 木村勇太

北陸先端大

H. C. Dam D. N. Nguyen

NEDO 科研費基盤B
名古屋大学研究大学強化促進事業
「反応インフォグラフィー」
理研RSC