

小角散乱法を使った固体高分子形燃料電池向け Pt/GDC 触媒の3次元粒子充填構造解析

岩田 知之*, 表 和彦*, 柿沼 克良**

小角X線散乱(SAXS)と逆モンテカルロ(RMC)法を組合せナノ粒子の凝集構造を推定する方法(SAXS-RMC modeling)を触媒に適用する方法を提案し、多孔質セリア(GDC)担体にPtナノ粒子を担持した触媒(Pt/GDC触媒)の3次元構造モデルを推定した。その過程で、SAXSパターンは、Pt粒子とGDC粒子の体積比に対する感度が高いことが分かった。SAXS-RMC modelingにおけるPt粒子の体積率の最適化結果は、誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)のPt担持量よりも遥かに小さく、ほとんどのPt粒子が触媒内で均一に分布していないことを示唆していた。また、構造モデルから計算したPt粒子の配位数はPt担持量の増加とともに減少傾向で、透過型電子顕微鏡(TEM)写真と一致する結果であった。さらに、構造モデルに対して球形体積加重距離変換(LTT)を実行して得られた細孔径分布は、窒素ガス吸着等温線データをBarrett-Joyner-Halenda(BJH)法で解析した細孔径分布の結果と比較し、第一四分位数 Q_1 と中央値 Q_2 は概ね一致した。つまり、SAXS-RMC modelingは、TEM写真のような局所構造だけではなく、ガス吸着実験の細孔径分布の構造スケールを説明できるように、数ナノから数100ナノメートルの広い構造スケールを1つの3次元構造モデルで再現できる非常に有用な解析方法である。本稿ではその解析手法の詳細について説明する。

1. はじめに

固体高分子型燃料電池(PEFC)は、その魅力的な特性(高いエネルギー変換効率、低い作動温度、軽量・コンパクト)から盛んに研究開発が行われている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。PEFCの中核デバイスである膜電極接合体(MEA)は、高分子電解質膜の両面に触媒層とガス拡散層からなる電極を接合させたものである。触媒層の触媒表面での反応を促進させるためには、酸素および水素ガスの供給や生成水の排出経路を確保することが重要であり、高いガス拡散性を備えることが触媒層に求められる。従来の触媒層では多孔質カーボン担体にPtナノ粒子を担持した触媒(Pt/C触媒)が使用されていたが、起動停止サイクルに伴う性能劣化という課題が知られている⁽⁷⁾⁻⁽¹⁵⁾。そのため、高電位耐食性の高い担体として導電性セラミックスの適応が精力的に研究されている⁽¹⁶⁾⁻⁽³¹⁾。Shiらは、火炎法で合成した多孔質セリア(Gd-doped ceria: GDC)にPtナノ粒子を担持した触媒(Pt/GDC触媒)が、市販Pt/C触媒よりも優れた4電子酸素還元反応(ORR)活性を示すことを報告している⁽³²⁾。

電気伝導やガス拡散の特性を解明するために、複雑にナノ粒子が凝集した触媒層全体の3次元構造を調査

することが重要である。透過型電子顕微鏡(TEM)や走査型電子顕微鏡(SEM)は、局所視野における粒子の形状やサイズ、近接の状態などの微細構造観察に有用な方法であるが、非常に薄い試料または表面の2次元画像しか得られない。これに対し、我々は、逆モンテカルロ(RMC)法^{(33),(34)}を改良したデバイの散乱式(Modified Debye scattering equation: mDSE)による小角X線散乱(SAXS)強度計算と組み合わせ、非破壊でナノ粒子の3次元凝集構造を推定する方法(SAXS-RMC modeling)を提案し、多孔質材料であるシリカエアロゲルの3次元構造の可視化に成功した⁽³⁵⁾。さらに、その推定された構造モデルの3次元細孔径分布を球形体積加重距離変換(Local Thickness transformation: LTT)⁽³⁶⁾によって求め、窒素ガス吸着実験結果とよく一致することを見出した⁽³⁷⁾。我々は、これらをPt/GDC触媒の構造解析に適用し、推定された3次元構造をTEMや窒素ガス吸着と比較検討した結果を既報しており⁽³⁸⁾、その詳細をここで紹介する。

まず、SAXS-RMC modeling⁽³⁵⁾は比較的新しいため、改めてその主要部分であるmDSEについて従来課題とともに解説し、Pt/GDC触媒に適応する方法を説明する。次に、Pt/GDC触媒の初期構造モデルの構築からSAXS-RMC modelingによって推定構造モデルを得るまでの一連の手順を説明する。それにより得られた結

*株式会社リガクX線研究所

**山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センター

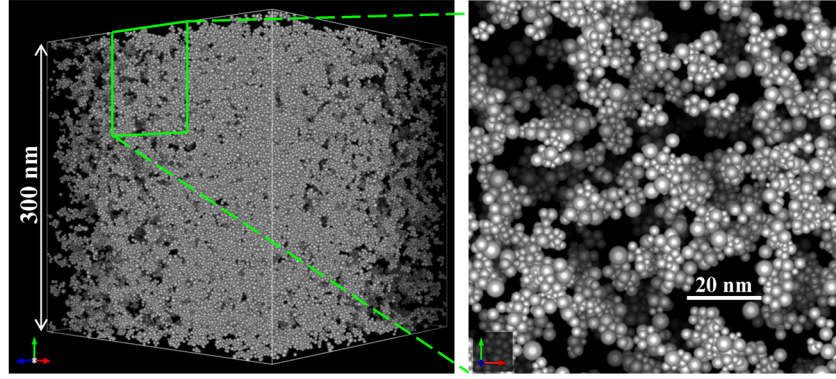


図1. SAXS-RMC modelingで推定されたシリカエアロゲルの構造モデル⁽³⁵⁾。球形粒子117846個(体積率5.6 vol%)が一辺 $L=300$ nmの立方体セル中に配置されている。モデルの細孔径分布の中央値20 nmは、窒素ガス吸着の結果と一致する⁽³⁷⁾。

果とTEMおよび窒素ガス吸着の結果との比較を議論する。

2. 散乱強度の計算について

2.1. DSEの課題と解決

N 個の等方的な散乱体(電子または原子、球形粒子など)からの散乱強度 $I(\vec{q})$ は、散乱ベクトル $\vec{q} = \vec{k}_{out} - \vec{k}_{in}$ を使うと次のように表される⁽³⁹⁾。ただし、 $\vec{k}_{in}$ と $\vec{k}_{out}$ は、それぞれ入射、出射X線の波数ベクトルである。

$$I(\vec{q}) = |F(\vec{q})|^2 \quad (1)$$

$$F(\vec{q}) = \sum_m^N f_m(q) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_m) \quad (2)$$

ここで、 $q = |\vec{q}| = 4\pi/\lambda \sin\theta$ で、 λ はX線の波長、 2θ は散乱角、 $f_m(q)$ と $\vec{r}_m$ は、それぞれ m 番目の散乱体の散乱因子と位置ベクトルである。等方的材料に対しては、式(1)は散乱ベクトル $\vec{q}$ の方向平均 q により、次式で表すことができる。

$$I(q) = \sum_m^N \sum_n^N f_m(q) f_n(q) \text{sinc}(qr_{mn}) \quad (3)$$

ここで、 r_{mn} は m 番目と n 番目の散乱体の中心間距離、関数 $\text{sinc}(x) = \sin(x)/x$ は、非正規化sinc関数である。式(3)はDebyeの散乱式(Debye scattering equation: DSE)と呼ばれている⁽⁴⁰⁾。これは各散乱体の実空間における位置を与えることにより、複雑な構造を持つ系からの散乱強度を計算できることを意味している。DSEは、Acta Crystallographica誌で100周年記念記事が掲載⁽⁴¹⁾されるほど広く知られており、同誌では散乱体が原子である場合の式変形による応用が紹介されている。数学的な扱いやすさ及び計算コストの低減のために、式(2)または(3)において同じ散乱因子であるものを総和計算から括り出し数密度関数(付録A参照)に置き換えることが行われる。

100年という長い歴史に反して、DSEを直接的に粒

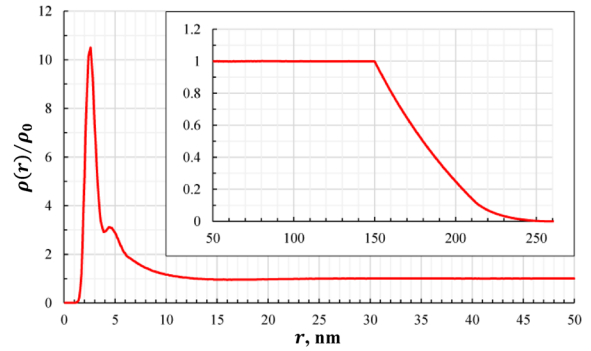


図2. シリカエアロゲルの粒子の規格化数密度関数 $\rho(r)/\rho_0$ 。横軸 r は粒子の中心間距離。 $r \geq 150$ nm ($=L/2$)の範囲の数密度関数の減少はモデルの有限性に由来する。

子の凝集状態の解析に使った事例は少ない。この要因についてはOldら⁽⁴²⁾が大規模構造モデルの計算アルゴリズムにおいて詳細に報告しているとおり、次の2つの課題が古くから知られている。1つ目の課題は、構造モデルに使った計算領域(セル)の外形によって決まるセルの形状因子により、その散乱強度の振動が低角に現れることである。2つ目は、DSEの二重総和計算に由来する計算コストが N^2 と大きいことである。これらの課題について、シリカエアロゲルの構造モデル⁽³¹⁾を使い説明する。図1のように、この構造モデルは1辺 $L = 300$ nmの立方体セル中に球形粒子を N 個配置したもので、拡大図のとおり粒径は均一ではない。図2に規格化した粒子の数密度関数 $\rho(r)/\rho_0$ を示す。数密度関数 $\rho(r)$ は付録の式(A3)で表され、 ρ_0 は平均数密度で値は N/L^3 である。 $r = 2.6$ nmのピークが第一近接距離に相当する。数密度関数の作成に使われる微小体積 $\Delta V(r)$ は r^2 に比例するため、距離 r の増加とともに密度揺らぎは小さくなり、遠方では系の平均値に漸近する。測定散乱強度とDSEの計算強度、一辺300 nmの立方体粒子の計算強度(Cube)、散乱因子の平均の強度 $\langle f_i(q) f_j(q) \rangle = 1/N^2 \sum_i^N \sum_j^N f_i(q) f_j(q)$ を図3の上段に示す。下段に測定強度 $I_{obs}(q)$ と計算強度 $I_{calc}(q)$ の相対誤差 $\Delta I(q)/I_{obs}(q) = |I_{calc}(q) - I_{obs}(q)|/I_{obs}(q)$ (付

録B参照)を示す。DSEの散乱パターンにおいて $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の低角領域に顕著な振動が表れている。これが1つ目の課題として指摘したものであり、振動の周期は一辺300 nmの立方体粒子からの散乱と一致する。これはモデルの有限性(セルの外形)によるもので、図2の数密度関数で説明すると $r \geq 150 \text{ nm} (= L/2)$ の範囲で $\rho(r)/\rho_0$ の値が減少すること起因する。セルサイズをより大きくするという単純な解決方法が考えられるが、平均数密度を固定した状態では粒子数 N はセルの体積 L^3 に比例し、かつ計算コストは N^2 に比例するため、計算機で扱える容量をすぐに超えてしまう⁽³⁵⁾。2つ目の課題は、数密度関数を使うことで解決できることが知られている⁽⁴²⁾。しかし、単一の粒径または粒度分布が十分狭い場合のみ数密度関数を導入することが可能であるため、シリカエアロゲルのように粒度分布が広い場合はこれに該当しない。そこで、距離相関に応じた分割計算による簡素化・高速化を提案した⁽³⁵⁾。短距離相関の計算では個々の散乱因子を使い、長距離相関では数密度関数を使用し、セルサイズを超えるような距離では平均数密度を使うというものである。これを式で表すと次のようになる。

$$I(q) = I_{in}(q) + I_{out}(q) \quad (4)$$

$$I_{in}(q) = \sum_i \sum_{j \in r_{ij} \leq R} f_i(q) f_j(q) H(q, r_{ij}) + 4\pi N \langle f_i(q) f_j(q) \rangle \int_0^{\frac{L}{2}} r^2 \rho(r) H(q, r) dr \quad (5)$$

$$I_{out}(q) = 4\pi N \langle f_i(q) f_j(q) \rangle \rho_0 \int_{\frac{L}{2}}^{\infty} r^2 H(q, r) dr \quad (6)$$

$$H(q, r) = \text{sinc}(qr) \exp\left(-\frac{\Delta q^2 r^2}{2}\right) \quad (7)$$

ここで、距離 R は閾値で、粒子間距離 $r > R$ のとき、個々の散乱因子 $f_i(q) f_j(q)$ は平均の散乱因子 $\langle f_i(q) f_j(q) \rangle$ で置き換えられると仮定している。また、測定装置の分解能 Δq も考慮しており、これは入射ビームの発散と検出システムの分解能によって決定される⁽³⁵⁾。 $I_{in}(q)$ と $I_{out}(q)$ は、それぞれセルの内側と外側の散乱強度である。式(5)の第1項が個々の散乱因子を使って精密に計算する項で、第2項が数密度関数を使い高速に計算する項である。これにより、計算精度を保ちつつ2つ目の課題を解決できる。式(6)は、1つ目の課題のモデルの有限性による低角側に現れる散乱強度の振動を解決するものである。図3に示すようにmDSEの強度は測定強度とよく一致する。式(5)の計算精度は積分体積 $\Delta V(R)$ 中に含まれる粒子数(標本数)が平均値(期待値)を計算するのに統計的に十分な数であること

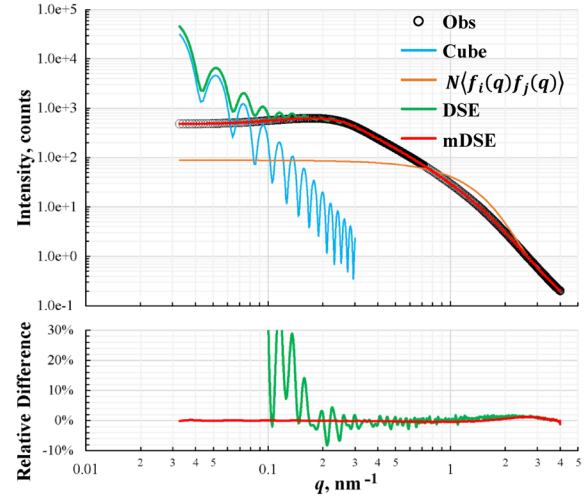


図3. SAXSパターンの比較。上段は散乱強度。下段は相対誤差 $\Delta I(q)/I_{obs}(q) = |I_{calc}(q) - I_{obs}(q)| / I_{obs}(q)$ 。Obsは測定(黒丸)、Cubeは300 nmの立方体粒子(青線)、 $\langle f_i(q) f_j(q) \rangle$ は散乱因子の平均(オレンジ線)、DSE(緑線)、mDSE(赤線)。立方体粒子の計算にはソフトウェア SasView Ver.5.0.5 (<https://www.sasview.org/>) 上で行い、形状因子のモデル関数はsuperball^{(43), (44)}を選択し、立方体とするために辺の長さ300 nm、形状パラメータ $p=1000$ 、その他のパラメータはデフォルト値を使った。 $q \geq 0.3 \text{ nm}^{-1}$ の q 範囲ではDSEは $|\Delta I(q)/I_{obs}(q)| < 2.8\%$ の範囲で一致している。mDSEは全 q 範囲で $|\Delta I(q)/I_{obs}(q)| < 1.3\%$ である。

である。この数は、粒度分布の幅が狭ければ小さくなり、より小さな値を R に用いることができ、計算効率が高くなる。また、粒子体積が小さい場合も $\Delta V(R)$ 中に含まれる粒子数が大きくなるため、小さな R を使うことができる。粒子体積は粒径の3乗に比例するため、担体粒子の体積に比べ触媒粒子の体積はずっと小さく、式(5)において触媒粒子に係る粒子相関の計算では、 R に小さな値を使うことができる。

2.2. 触媒材料への応用

触媒を扱う場合には、異なる M 個の1次粒子種(粒子系列)を導入し、多粒子系列を処理できるようにする必要がある。粒子系列の組合せを表すために α と β を使うと式(7)は次のように表すことができる。

$$I_m(q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left[\sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} f_i(q) f_j(q) H(q, r_{ij}) + 4\pi \sqrt{N_{\alpha} N_{\beta}} \langle f_{\alpha}(q) f_{\beta}(q) \rangle \int_{R_{\alpha\beta}}^{\frac{L}{2}} r^2 \rho_{\alpha\beta}(r) H(q, r) dr \right] \quad (8)$$

ここで、 N_{α} と N_{β} は、それぞれセル中の粒子系列 α と β の粒子数である。 $\langle f_{\alpha}(q) f_{\beta}(q) \rangle$ は平均の散乱因子で、値は $1/(N_{\alpha} N_{\beta}) \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} f_i(q) f_j(q)$ である。 $\rho_{\alpha\beta}(r)$ は粒子系列 α に対する粒子系列 β の数密度で、遠方($r > L/2$)で平均値 $\sqrt{N_{\alpha} N_{\beta}}/L^3$ となる。計算時間を低減するために

閾値 $R_{\alpha\beta}$ は粒子系列の組合せごとに設定する. Pt/GDC 触媒の場合, 触媒粒子系列を P , 担体粒子系列を C とし, 式 (8) に導入すると次のように表すことができる.

$$\begin{aligned}
I_m(q) = & \sum_{i \in P} \sum_{j \in P, r_{ij} \leq R_{PP}}^N f_i(q) f_j(q) H(q, r_{ij}) \\
& + 4\pi N_P \left\langle f_P(q) f_P(q) \right\rangle \int_{R_{PP}}^{\frac{L}{2}} r^2 \rho_{PP}(r) H(q, r) dr \\
& + \sum_{i \in C} \sum_{j \in C, r_{ij} \leq R_{CC}}^N f_i(q) f_j(q) H(q, r_{ij}) \\
& + 4\pi N_C \left\langle f_C(q) f_C(q) \right\rangle \int_{R_{CC}}^{\frac{L}{2}} r^2 \rho_{CC}(r) H(q, r) dr \\
& + 2 \sum_{i \in P} \sum_{j \in C, r_{ij} \leq R_{PC}}^N f_i(q) f_j(q) H(q, r_{ij}) \\
& + 8\pi \sqrt{N_P N_C} \left\langle f_P(q) f_C(q) \right\rangle \int_{R_{PC}}^{\frac{L}{2}} r^2 \rho_{PC}(r) H(q, r) dr. \quad (9)
\end{aligned}$$

Pt 粒子の平均粒径は GDC 粒子に対して 15–26% であり, 粒子体積は半径の 3 乗に比例するため Pt 粒子の体積は GDC 粒子に比べてずっと小さい. そのため, R_{PP} に小さな値を設定することができる.

3. 試料合成と評価

3.1. Pt/GDC 触媒粉末の合成

GDC 担体の合成および Pt 触媒の担持は, それぞれ火炎法とコロイド法⁽¹⁸⁾で行った. その詳細については Shi らの論文⁽³²⁾を参照頂きたい. Pt 触媒担持量は, 0, 20, 40, 50 wt% を用意し, それぞれサンプル名として S-0, S-20, S-40, S-50 と呼ぶこととする.

3.2. 評価

窒素ガス吸着等温線データは全自動ガス吸着量測定装置 (Autosorb-iQ, Anton-Paar GmbH, Austria) にて測定し, 細孔径分布の解析は Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法⁽⁴⁵⁾で行った. Pt 担持量は測定装置 (7500CX, Agilent Technologies Co. Ltd., USA) を使い, 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) にて定量した. TEM 写真の撮影は透過型電子顕微鏡 (H-9500, Hitachi High-Tech. Co., Japan) を使った. SAXS 強度は実験室系測定システム (Rigaku NANOPIX) 上の半導体検出器 (Rigaku HyPix-6000) にて測定を行った. 実験に使用した入射 X 線は, 微小焦点高輝度 X 線発生装置 (Rigaku MicroMax-007 HFMR) で発生した X 線を長焦点楕円面多層膜ミラー (Rigaku Opti-SAXS) にて集光し, 高性能・低散乱ピンホールスリット (Rigaku ClearPinhole) によってコリメートした Cu K α 線である. 粉末試料の SAXS パターンは透過光学系にて測定した. そのときの分解能は $\Delta q = 0.0067 \text{ nm}^{-1}$

で, この値は式 (9) に基づいて構造モデルの散乱強度を計算するために使った. 初期構造モデルの構築から SAXS-RMC modeling によって推定構造モデルを得るまでの一連の手順については次節で説明する. 構造モデルの 3 次元細孔径分布の解析アルゴリズムは LTT^{(36), (37)} を使った. 構造モデルおよび細孔径分布の描画はソフトウェア VESTA3⁽⁴⁶⁾ に行った.

4. 結果と考察

Pt/GDC 触媒構造として, Pt 触媒と GDC 担体の 2 つの粒子系列を導入した. 構造モデルを作成するには, 計算セル中の粒度分布と体積率を決定する必要がある. GDC 粒子の粒度分布解析は図 4 のように Pt 粒子を担持していない試料 S-0 の測定散乱パターンの高角領域 ($0.6 < q < 2 \text{ nm}^{-1}$) を使って行った. 粒度分布が対数正規分布であると仮定して平均径 ($\bar{d}_{\text{GDC}}$) と変動係数 (CV_{GDC}) を精密化すると, それぞれ 11.86 nm と 0.305 であった. 図 5 のように TEM 写真から Pt 粒子に該当する箇所を抽出して Pt 粒子の粒度分布を決定した. 粒度分布が対数正規分布であると仮定して得られたパラメーター ($\bar{d}_{\text{Pt}}$, CV_{Pt}) を表 1 に示す. なお, TEM 画像の選択された箇所は, 電子が透過できるほど試料が薄い場所から取得されたものであり, 構造全体を表すものではない可能性があることに注意する必要がある.

誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) による Pt 担持量 (w_{Pt}) と, 窒素ガス吸着等温線データの最大相対圧の吸着体積から計算される全細孔容積 (v_{pore}) を表 1 に示す. 次のような連立方程式を解くことにより, セル中の Pt 触媒の体積率 (V_{Pt}) と GDC 担体の体積率 (V_{GDC}), 空孔率 (V_{pore}) を計算することができる.

$$\begin{cases} v_{\text{Pt}} : v_{\text{GDC}} : v_{\text{pore}} = V_{\text{Pt}} : V_{\text{GDC}} : V_{\text{pore}}, \\ V_{\text{Pt}} + V_{\text{GDC}} + V_{\text{pore}} = 1, \\ w_{\text{Pt}} : w_{\text{GDC}} (= 1 - w_{\text{Pt}}) = \rho_{\text{Pt}} v_{\text{Pt}} : \rho_{\text{GDC}} v_{\text{GDC}} \end{cases} \quad (10)$$

ここで, v_{Pt} と v_{GDC} はそれぞれ試料 1 g 中の Pt 触媒と

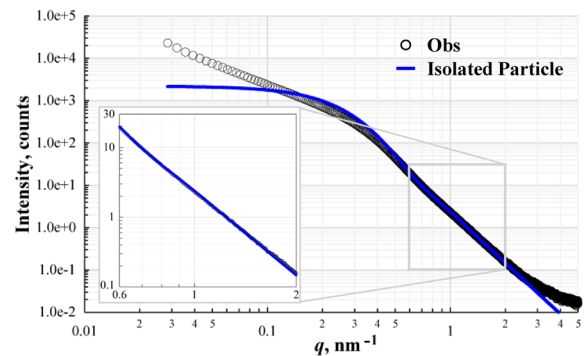


図 4. GDC 粒子の粒度分布解析. Obs は S-0 の測定散乱強度 (黒丸). Isolated Particle は単分散仮定での計算強度 (青線). 拡大図は粒度分布パラメーターの精密化に使ったデータ範囲 ($0.6 < q < 2 \text{ nm}^{-1}$) である. Advanced Theory and Simulations 誌 (<https://doi.org/10.1002/adts.202300713>) より引用.

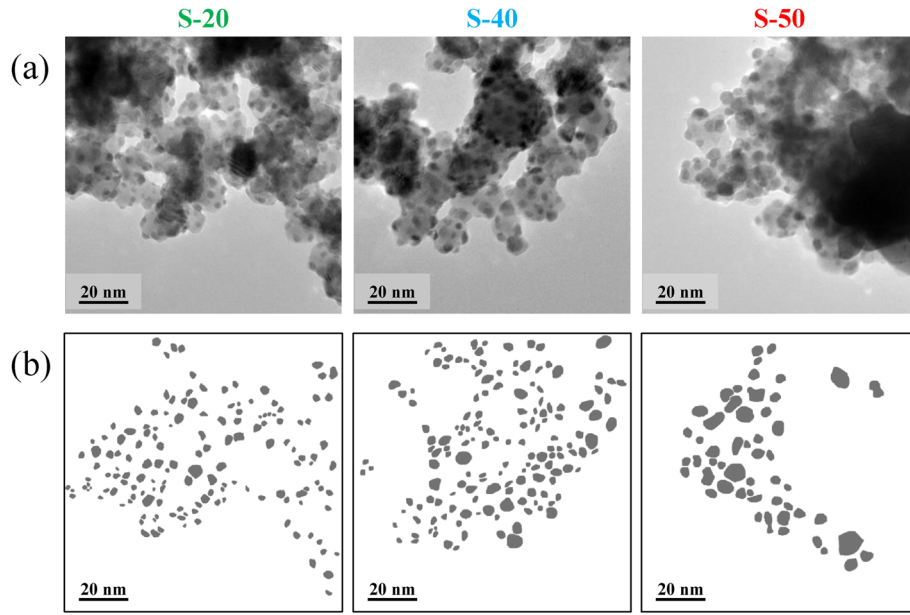


図5. 典型的なTEM写真(上段)とPt粒子の粒度分布の測定に使う箇所. Advanced Theory and Simulations 誌 (<https://doi.org/10.1002/adts.202300713>) より引用.

表1. 測定・解析結果の一部抜粋. Advanced Theory and Simulations 誌 (<https://doi.org/10.1002/adts.202300713>) より引用.

	S-0	S-20	S-40	S-50
$\bar{d}_{\text{Pt}}$, CV _{Pt} ^{*1}	1.75 nm, 0.349	2.28 nm, 0.348	3.10 nm, 0.267	
w _{Pt} ^{*2} (wt%)	19.6	39.0	53.6	
v _{Pore} ^{*3} (cm ³ /g)	1.539	0.454	0.377	0.249

^{*1} TEM写真から決定したPt粒子の粒度分布パラメーター. $\bar{d}_{\text{Pt}}$: 平均粒径, CV_{Pt}: 変動係数.

^{*2} 誘導結合プラズマ発光分析で決定したPt担持量.

^{*3} 窒素ガス吸着等温線データの最大相対圧の吸着体積から計算される全細孔容積.

GDC担体の体積で, w_{GDC} はGDC担体の重量比である. ρ_{Pt} と ρ_{GDC} はそれぞれPt粒子とGDC粒子の結晶密度である. 文献値 $\rho_{\text{Pt}} = 21.43 \text{ g/cm}^3$ (Inorganic crystal structure database (ICSD) code: 180980) と $\rho_{\text{GDC}} = 7.25 \text{ g/cm}^3$ (ICSD code: 28796) を用いて体積比 ($V_{\text{Pt}} : V_{\text{GDC}} : V_{\text{Pore}}$) を計算すると, S-0 は (0 : 8.2 : 91.8), S-20 は (1.6 : 19.3 : 79.1), S-40 は (3.9 : 17.3 : 78.8), S-50 は (7.4 : 18.9 : 73.7) であった.

SAXS-RMC Modelingの構造モデルは上記の粒度分布および体積率に基づいて粒子をセル中に充填する. ここでは, $L=400 \text{ nm}$ の立方体セルを使い, 粒子の体積率が上記の計算値に達するまで粒子の充填を行った. なお, 粒径は上記の粒度分布に基づいた重み付き乱数発生器にてランダムな値とした. その粒子数 (N_{C} , N_{P}) は, S-0 は (4 852, 0), S-20 は (11 142, 264 067), S-40 は (10 084, 291 161), S-50 は (10 961, 249 957) であった. GDC粒子の初期位置 (x_{C} , y_{C} , z_{C}) は線形乱数で与えた. Pt粒子の場合はランダムに選択したGDC粒子の表面に接するように置いた. 他の条件として初期配置およびSAXS-RMC実行中の粒子の移動において

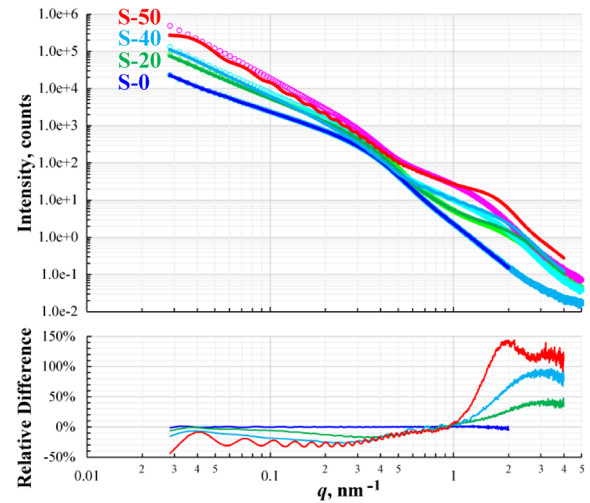


図6. Pt体積率を最適化する前のSAXS-RMC modeling実行後のSAXSパターン. 測定散乱強度(上段の丸), 計算散乱強度(実線), 相対誤差(下段の実線). Pt担持サンプル(S-20とS-40, S-50)の測定と計算強度は一致しない. Advanced Theory and Simulations 誌 (<https://doi.org/10.1002/adts.202300713>) より引用.

各粒子は重ならないようにした.

構造モデルの計算散乱強度 $I_{\text{calc}}(q)$ と測定散乱強度 $I_{\text{obs}}(q)$ の比較には次のような重み付きの一致度 $\chi^{(35)}$ を使った.

$$\begin{cases} w_{i>0} = \ln q_{i-1} - \ln q_i \\ w_0 = w_1 \end{cases}, \quad (11)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i [\ln I_{\text{obs}}(q_i) - \ln I_{\text{calc}}(q_i)]^2}{\sum_i w_i [\ln I_{\text{obs}}(q_i)]^2}, \quad (12)$$

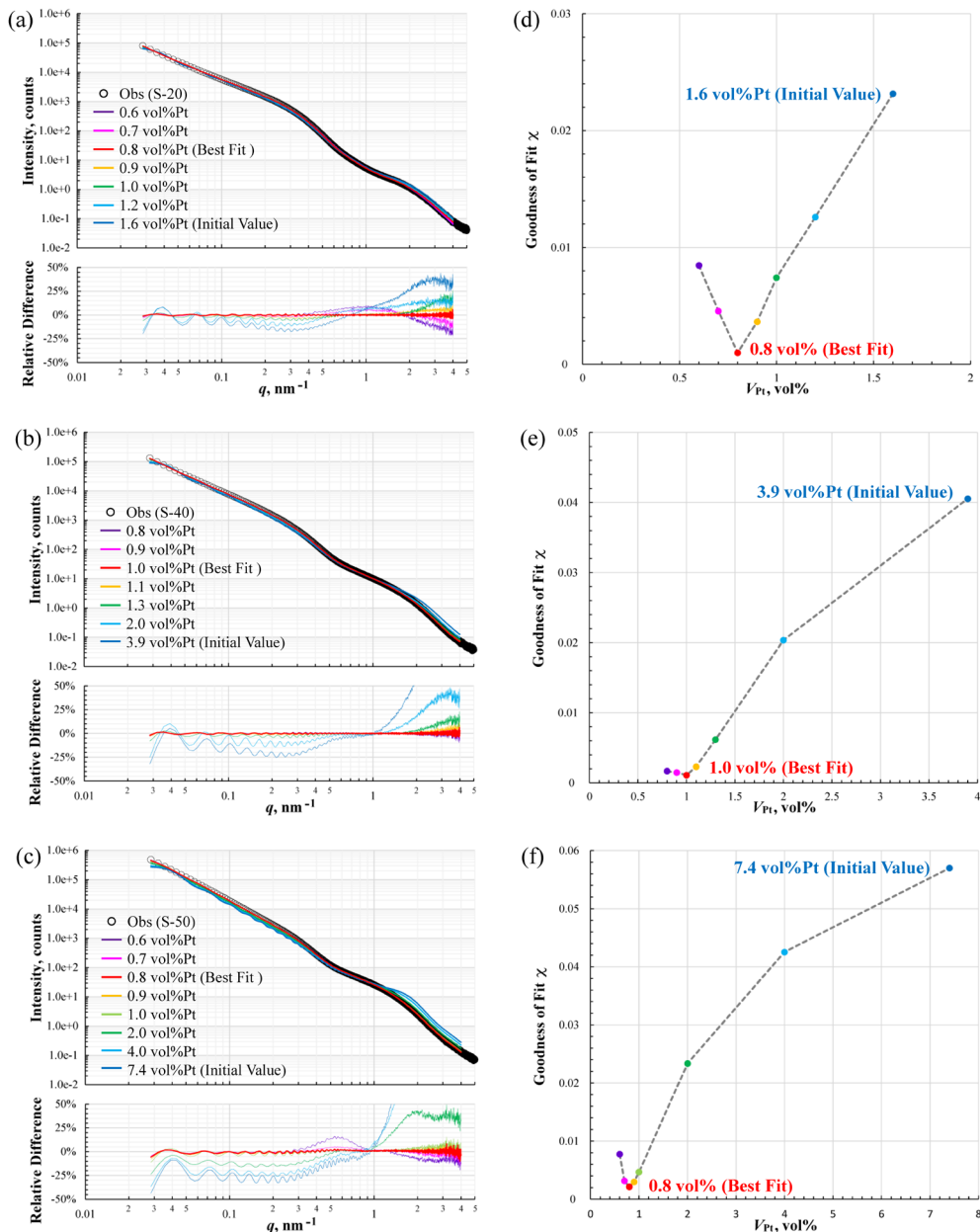


図7. Pt体積率を最適化。(a)–(c): 測定散乱強度(上段の丸), 計算散乱強度(実線), 相対誤差(下段の実線). (d)–(f): 一致度 χ^2 vs. Pt体積率 V_{Pt} . (d)はS-20, (e)はS-40, (f)はS-50. Advanced Theory and Simulations誌 (<https://doi.org/10.1002/adts.202300713>) より引用.

ここで, i は i 番目の測定データ点である. 式(9)における閾値距離 R_{CC} と R_{PC} は 200 nm とした. R_{PP} が 50 nm と 200 nm の場合の散乱強度の違いは全サンプルにおいて $\pm 3\%$ より小さかったため, 計算コストを小さくする目的で 50 nm を使うこととした.

SAXS-RMC modeling における反復処理では次の3つの内部ステップが実行される. 第1ステップ: 粒子をランダムで選択し, 移動させる. 第2ステップ: 移動後の一致度 χ' を計算する. 第3ステップ: 移動前の一致度 χ と比較し, $\chi' < \chi$ ならば移動を採用する. Shiらの報告によるとGDC粒子は部分的な焼結で粒子間が接続したネットワーク構造である⁽³²⁾とされているため, ここではGDC粒子の移動の際にはランダムに選択したGDC粒子の表面に接触するようにした.

SAXS-RMC modeling 実行後の散乱強度と相対誤差を図6に示す. 図6から明らかなように, Pt担持サンプル(S-20とS-40, S-50)において計算と測定散乱強度に大きな乖離が見られた. 特にPt粒子が支配的な $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ の範囲で計算強度は測定強度よりずっと大きかった. このことから図7に示すように, Pt粒子の体積率 V_{Pt} を変え, 測定散乱パターンに合う最適な値の推定を試みた. その結果, 特定の V_{Pt} 値において明らかに最小の一致度 χ^2 を示し, そのときのSAXSパターンは全 q 範囲でよく一致することが分かった. ただし, 得られた最適なPt粒子の体積率はICP-AESで定量された値より小さな値であった. その体積率の値(初期値, 最適値)は, S-20は(1.6 vol%, 0.8 vol%)で, S-40は(3.9 vol%, 1.0 vol%), S-50は(7.4 vol%, 0.8 vol%)

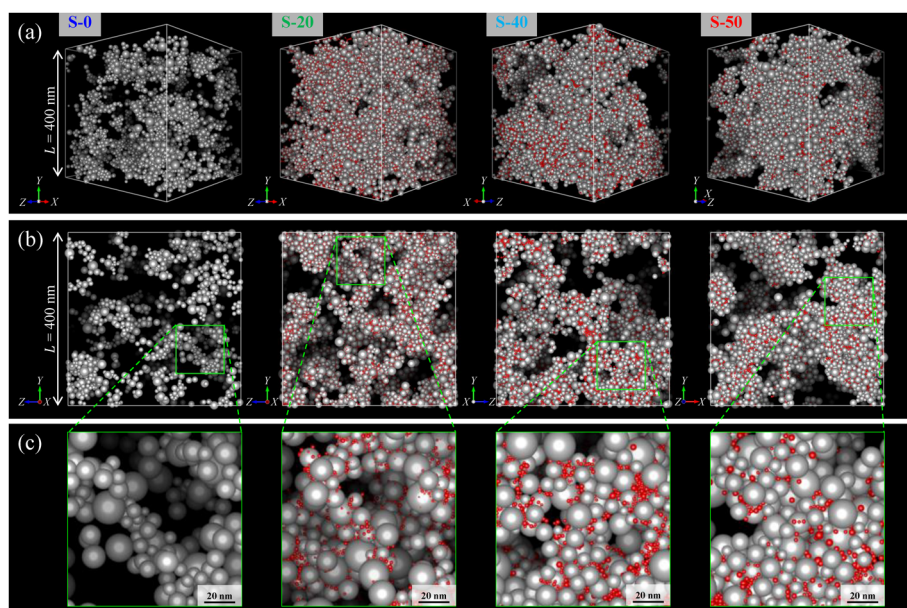


図8. Pt体積率を最適化した構造モデル. Pt粒子(赤色球), GDC粒子(灰色球). (a)3次元構造モデル(透視投影), (b)軸方向から見た構造モデル(平行投影), (c)図5のTEM視野相当の拡大図.

というように, Pt担持量が大きいほど差が大きかった. Pt担持サンプルのSAXSパターンに2つのコブ($q < 0.5 \text{ nm}^{-1}$ と $q > 1 \text{ nm}^{-1}$)が見られることから, GDC粒子とPt粒子の粒径に十分な差がある場合, その粒度分布が支配的なSAXSパターンは散乱ベクトルの異なる領域に現れる. また, 図7の V_{Pt} vs. χ のグラフに明確な最小値が見られるように, SAXSパターンは体積率に対する感度が非常に高い. 最適化された V_{Pt} がほぼ等しいことから, 均一に担持されるPt粒子の体積率は飽和しており, 高濃度にPt粒子を加えてもPt粒子がバルク内で均一に分布していないことを示唆している. つまり, 測定したSAXSパターンの q 範囲に触媒中の全Pt粒子の情報が十分に含まれていないこと示しており, それが今回より高角(高い q 範囲)に現れる場合はTEM写真の粒度分布より小さな粒径が存在し, 低角に現れる場合はGDC粒子より大きな粗大Pt粒子が存在することを意味する. 得られた構造モデルとTEM写真の視野範囲相当の拡大図を図8に示す. Pt担持量の増加とともにPt粒子径が増加し且つPt粒子の体積率はほぼ等しいため, 粒子数は減少傾向にあると言える. このことは図5のTEM写真にもみられる. 付録の式(C3)を使ってGDC粒子を中心粒子, Pt粒子を隣接粒子としたときの配位数分布 $Y_{\text{CP}}(X)$ を図6に示す. なお, 式(C3)のパラメーター ΔR には0.01を使った. 平均配位数 $\overline{X_{\text{CP}}} = \int X Y_{\text{CP}}(X) dX$ を計算すると, S-20は12.8, S-40は3.5, S-50は2.0で定量的に減少傾向であることが確認できる. とりわけS-40とS-50では $X=0$ のとき分布 $Y_{\text{CP}}(X)$ 是最頻値をとり, Pt粒子と配位していないGDC粒子が多く存在していることが分かる.

図8の構造モデルについて $200 \times 200 \times 200$ の格子点

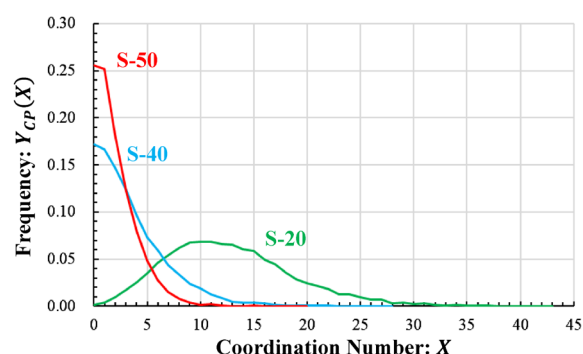


図9. Pt粒子の配位数分布(中心粒子: GDC, 隣接粒子: Pt). Advanced Theory and Simulations 誌(<https://doi.org/10.1002/adts.202300713>)より引用.

でLTTを実行し, 得られた3次元細孔径分布を図10に示す. 測定SAXSパターンは単純な曲線で, 正確な3次元構造を決定するのに十分な情報が含まれていないことに注意しなければならない. つまり, SAXS-RMC modelingで得られた構造モデルは測定パターンをよく再現できた推定解の1つとして解釈する必要がある. 構造モデルから適切な統計的特徴を抽出することが重要である⁽³⁵⁾. 触媒層の重要な統計的構造特徴量の1つは, 細孔径分布である. ここでは, サンプルごとに粒子の初期位置が違う構造モデルを3つ用意しSAXS-RMC modelingを実行した. 得られた3つの構造モデルの細孔径分布の累積体積分布曲線 $C(d)$ を比較すると, その値は標準偏差3.2 vol%以下で一致した. なお, d は細孔径(nm)である. SAXS-RMC modelingとBJH法で得られた細孔径分布の累積体積分布曲線 $C(d)$ を図11に示す. また, 分布の統計的な値(期待値 D_{ave} と四分位数 Q_n)を表2に示す. ただし, 図11のと

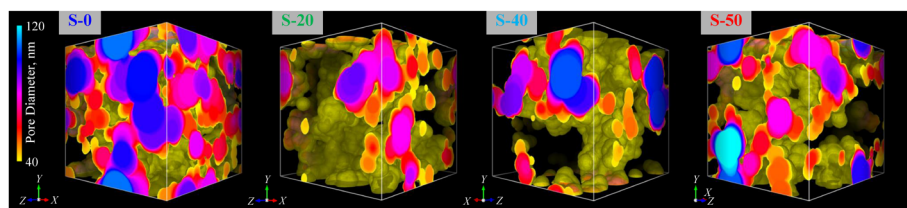


図 10. 3次元孔径分布(透視投影)のカラーマップ表示.

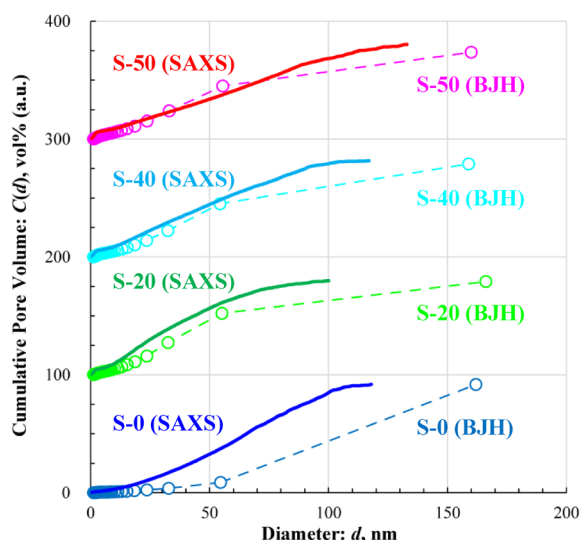


図 11. 細孔径分布の累積体積分布曲線 $C(d)$. BJH 解析結果 (丸: 測定点, 点線: 線形補間の分布曲線). 初期位置を変えた SAXS-RMC modeling の 3 回平均 (実線). BJH の最大値は, 連立方程式 (10) から導かれる V_{pore} である. SAXS の最大値は構造モデルの空孔の体積率 $1 - 1/L^3 \sum_m^N 4\pi/3 (R_m)^3$ である. ここで, R_m は m 番目の粒子半径である. サンプルごとの $C(d)$ の標準偏差 σ はすべての細孔径範囲で, S-0 で $\sigma < 3.2$ vol%, S-20 で $\sigma < 2.4$ vol%, S-40 で $\sigma < 1.9$ vol%, S-50 で $\sigma < 2.2$ vol% である. Advanced Theory and Simulations 誌 (<https://doi.org/10.1002/adts.202300713>) より引用.

表 2. 窒素ガス吸着と SAXS の細孔径分布の期待値 D_{ave} (nm) と四分位数 Q_n (nm). Advanced Theory and Simulations 誌 (<https://doi.org/10.1002/adts.202300713>) より引用.

	S-0	S-20	S-40	S-50
$D_{\text{ave}}^{\text{BJH}}/D_{\text{ave}}^{\text{SAXS}}$ (期待値)	95/61	63/37	68/47	66/58
$Q_1^{\text{BJH}}/Q_1^{\text{SAXS}}$ (第一四分位数)	73/40	27/18	30/23	27/28
$Q_2^{\text{BJH}}/Q_2^{\text{SAXS}}$ (中央値)	103/62	44/34	49/45	47/59
$Q_3^{\text{BJH}}/Q_3^{\text{SAXS}}$ (第三四分位数)	132/83	84/54	98/72	93/85

おり BJH 法の $C(d)$ は $d > 23.5$ nm の領域の僅か 4 点で大きな体積変化が測定され, 全ての Q_n はこの d 範囲内に含まれる. つまり BJH 法の細孔径分布の統計的な値に不確か性があることに注意する必要がある. 特に S-0 は最後の 2 点で大きな体積変化 ($C(162) - C(54.6) = 91.8 - 8.7 = 83.1$ vol%) を示すため, ほとんど信頼性がない. S-0 を除けば, BJH 法の不確か性を考慮しても Q_1 と Q_2 については 2 つの解析方法で概ね一致している. これは, S-0 の細孔径が比較的大きいため,

SAXS の測定 q 範囲が十分に小さくない可能性があるためと考えられる.

5. おわりに

多粒子系における SAXS-RMC modeling を提案し, それを Pt/GDC 触媒に適応することで実測 SAXS パターンとよく一致する 3 次元構造モデルの構築に成功した. また, SAXS パターンは, Pt 粒子と GDC 粒子の体積比に対する感度が高いことが明らかとなった. SAXS-RMC modeling における Pt 粒子の体積率の最適化結果は, ICP-AES の Pt 担持量よりも遥かに小さく, ほとんどの Pt 粒子が触媒内で均一に分布していないことを示唆していた. また, 構造モデルから計算した Pt 粒子の配位数は Pt 担持量の増加とともに減少傾向で, TEM 写真と一致する結果であった. さらに, 構造モデルと窒素ガス吸着実験の細孔径分布と比較すると, 第一四分位数 Q_1 と中央値 Q_2 は概ね一致した. つまり, SAXS-RMC modeling は, TEM 写真のような局所構造だけではなく, ガス吸着実験の細孔径分布の構造スケールを説明できるように, 数ナノから数 100 ナノメートルの広い構造スケールを 1 つの 3 次元構造モデルで再現できる非常に有用な方法である. 構造モデルはあくまで推定解の 1 つであり統計的に解釈することに注意が必要ではあるが, 得られた構造モデルを使用することで複雑な系のガス拡散性や電気導電性などの物性を評価することができるはずである.

謝辞

本研究の一部は NEDO 「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業／共通課題解決型基盤技術開発／高効率・高出力・高耐久 PEFC を実現する革新的材料の研究開発事業」の支援を受けた. 関係各位に感謝する.

参考文献

- (1) R. K. Ahluwalia and X. Wang, *J. Power Sources*: **177** (2008), 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.026>
- (2) M. Uchida, Y.-C. Park, K. Kakinuma, H. Yano, D. A. Tryk, T. Kamino, H. Uchida and M. Watanabe: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013), 11236–11247. <https://doi.org/10.1039/C3CP51801A>

- (3) Y.-C. Park, K. Kakinuma, H. Uchida, M. Watanabe and M. Uchida: *J. Power Sources*, **275** (2015), 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.149>
- (4) Y.-C. Park, H. Tokiwa, K. Kakinuma, M. Watanabe and M. Uchida: *J. Power Sources*, **315** (2016), 179–191. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.091>
- (5) R. Shimizu, Y.-C. Park, K. Kakinuma, A. Iiyama and M. Uchida: *J. Electrochem. Soc.*, **165** (2018), F3063–F3071. <http://doi.org/10.1149/2.0071806jes>
- (6) M. Uchida: *Current Opinion in Electrochemistry*, **21** (2020), 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.019>
- (7) D. A. Stevens, M. T. Hicks, G. M. Haugen and J. R. Dahn: *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005), A2309–A2315. <https://doi.org/10.1149/1.2097361>
- (8) C. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. Deliang, M. L. Perry and T. D. Jarvi: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8** (2005), A273–A276. <https://doi.org/10.1149/1.1896466>
- (9) L. M. Roen, C. H. Paik and T. D. Jarvi: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (2004), A19–A22. <https://doi.org/10.1149/1.1630412>
- (10) K. H. Kangasniemi, D. A. Condit and T. D. Jarvi: *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004), E125–E132. <https://doi.org/10.1149/1.1649756>
- (11) J. P. Meyers and R. M. Darling: *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006), A1432–A1443. <https://doi.org/10.1149/1.2203811>
- (12) M. Lee, M. Uchida, K. Okaya, H. Uchida and M. Watanabe: *Electrochemistry*, **79** (2011), 381–387.
- (13) M. Hara, M. Lee, C.-H. Liu, B.-H. Chen, Y. Yamashita, M. Uchida, H. Uchida and M. Watanabe: *Electrochim. Acta*, **70** (2012), 171–181. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.043>
- (14) Y.-C. Park, K. Kakinuma, M. Uchida, D. A. Tryk, T. Kamino, H. Uchida and M. Watanabe: *Electrochim. Acta*, **91** (2013), 195–207. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.082>
- (15) Y. Yamashita, S. Itami, J. Takano, K. Kakinuma, H. Uchida, M. Watanabe, A. Iiyama and M. Uchida: *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017), F181–F187. <https://doi.org/10.1149/2.0101704jes>
- (16) A. Masao, S. Noda, F. Takasaki, K. Ito and K. Sasaki: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12** (2009), B119–B122. <https://doi.org/10.1149/1.3152325>
- (17) K. Kakinuma, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida and M. Watanabe: *Electrochim. Acta*, **56** (2011), 2881–2887. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.077>
- (18) K. Kakinuma, Y. Chino, Y. Senoo, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, S. Deki and M. Watanabe: *Electrochim. Acta*, **110** (2013), 316–324. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.127>
- (19) Y. Senoo, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, S. Deki and M. Watanabe: *RSC Adv.*, **4** (2014), 32180–32188. <https://doi.org/10.1039/c4ra03988b>
- (20) E. Fabbri, A. Rabis, R. Kötz and T. J. Schmidt: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014), 13672–13681. <https://doi.org/10.1039/c4cp00238e>
- (21) Y. Senoo, K. Taniguchi, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, S. Deki and M. Watanabe: *Electrochemistry Communications*, **51** (2015), 37–40. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.12.005>
- (22) Y. Chino, K. Kakinuma, D. A. Tryk, M. Watanabe and M. Uchida: *J. Electrochem. Soc.*, **163** (2015), F97–F105. <https://doi.org/10.1149/2.0571602jes>
- (23) K. Takahashi, R. Koda, K. Kakinuma and M. Uchida: *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017), F235–F242. <https://doi.org/10.1149/2.0251704jes>
- (24) K. Kakinuma, N. Hirayama, A. Iiyama, M. Watanabe and M. Uchida: *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017), F1226–F1233. <https://doi.org/10.1149/2.1461712jes>
- (25) C. Takei, R. Kobayashi, Y. Mizushita, Y. Hiramitsu, K. Kakinuma and M. Uchida: *J. Electrochem. Soc.*, **165** (2018), F1300–F1311. <https://doi.org/10.1149/2.0591816jes>
- (26) K. Kakinuma, R. Kobayashi, A. Iiyama and M. Uchida: *J. Electrochem. Soc.*, **165** (2018), J3083–J3089. <https://doi.org/10.1149/2.0141815jes>
- (27) H. Ohno, S. Nohara, K. Kakinuma, M. Uchida and H. Uchida: *Catalysts*, **9**(1) (2019), 74. <https://doi.org/10.3390/catal9010074>
- (28) K. Kakinuma, K. Suda, R. Kobayashi, T. Tano, C. Arata, I. Amemiya, S. Watanabe, M. Matsumoto, H. Imai, A. Iiyama and M. Uchida: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, **38** (2019), 34957–34963. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11119>
- (29) K. Kakinuma, M. Hayashi, T. Hashimoto, A. Iiyama and M. Uchida: *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, **7** (2020), 6922–6928. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00993>
- (30) G. Shi, T. Tano, D. A. Tryk, A. Iiyama, M. Uchida and K. Kakinuma: *ACS Catal.*, **11** (2021), 5222–5230. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05157>
- (31) G. Shi, T. Hashimoto, D. A. Tryk, T. Tano, A. Iiyama, M. Uchida and K. Kakinuma: *Electrochim. Acta*, **390** (2021), 138894. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138894>
- (32) G. Shi, T. Tano, D. A. Tryk, A. Iiyama, M. Uchida, Y. Kuwauchi, A. Masuda and K. Kakinuma: *J. Catal.*, **407** (2022), 300–311. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.02.009>
- (33) R. L. McGreevy and L. Pusztai: *Mol. Simul.*, **1** (1988), 359–367. <https://doi.org/10.1080/08927028808080958>
- (34) D. A. Keen and R. L. McGreevy: *Nature*, **344** (1990), 423–425. <https://doi.org/10.1038/344423a0>
- (35) K. Omote and T. Iwata: *J. Appl. Cryst.*, **54** (2021), 1290–1297. <https://doi.org/10.1107/S1600576721006701>
- (36) T. Hildebrand and P. Rüesgsegger: *J. Microsc.*, **185** (1997), 67–75. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.1997.1340694.x>
- (37) T. Iwata, *Rigaku Journal*: **38**(2) (2022), 7–14.
- (38) K. Omote, T. Iwata and K. Kakinuma: *Adv. Theory Simul.*, (2023), 2300713. <https://doi.org/10.1002/adts.202300713>
- (39) B. E. Warren: *X-ray Diffraction*, Dover Publications, New York, (1990), 116–149. ISBN 0-486-66317-5
- (40) P. Debye: *Ann. Phys.*, **351** (1915), 809–823. <https://doi.org/10.1002/andp.19153510606>
- (41) P. Scardi, S. J. L. Billinge, R. Neder and A. Cervellini: *Acta Crystallogr.*, **A72** (2016), 589–590. <https://doi.org/10.1107/201510007>

- doi.org/10.1107/S2053273316015680
- (42) D. P. Olds and P. M. Duxbury: *J. Appl. Cryst.*, **47** (2014), 1077–1086. <https://doi.org/10.1107/S1600576714005925>
 - (43) E. Wetterskog, A. Klapper, S. Disch, E. Josten, R. P. Hermann, U. Rücker, T. Brückel, L. Bergström and G. Salazar-Alvarez: *Nanoscale*, **8** (2016), 15571–15580. <https://doi.org/10.1039/C6NR03776C>
 - (44) D. Dresen, A. Qdemat, S. Ulusoy, F. Mees, D. Zákutná, E. Wetterskog, E. Kentzinger, G. Salazar-Alvarez and S. Disch: *J. Phys. Chem. C*, **125**, **42** (2021), 23356–23363. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06082>
 - (45) E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda: *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951), 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
 - (46) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Cryst.*, **44** (2011), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>

付録

A. 数密度関数

球の中心 $\vec{r}_0$ とし、半径 $r \pm 1/2 \Delta r$ 範囲内の微小体積 $\Delta V(r) = 4\pi r^2 \Delta r$ 中の粒子数から数密度関数 $P(r, \vec{r}_0)$ を作成する場合は、次のように表すことができる。

$$P(r, \vec{r}_0) = \frac{1}{\Delta V(r)} \sum_n^N p(r, |\vec{r}_n - \vec{r}_0|) \quad (\text{A1})$$

$$p(r, r_{0n}) = \begin{cases} 1 & \text{if } \left(r - \frac{1}{2} \Delta r\right) < r_{0n} \leq \left(r + \frac{1}{2} \Delta r\right) \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (\text{A2})$$

DSE や mDSE の二重総和計算での数密度関数 $\rho(r)$ は、次のように表すことができる。

$$\rho(r) = \frac{1}{N} \sum_m^N P(r, \vec{r}_m) \quad (\text{A3})$$

B. 相対誤差

計算強度 $I_{\text{calc}}(q)$ と測定強度 $I_{\text{obs}}(q)$ の誤差 $\Delta I(q)$ と相対誤差 $\Delta I(q)/I_{\text{obs}}(q)$ をそれぞれ次のように定義する。

$$\Delta I(q) = I_{\text{calc}}(q) - I_{\text{obs}}(q) \quad (\text{B1})$$

$$\Delta I(q)/I_{\text{obs}}(q) = \frac{I_{\text{calc}}(q) - I_{\text{obs}}(q)}{I_{\text{obs}}(q)} \quad (\text{B2})$$

図1のシリカエアロゲルの SAXS パターンにおいて測定強度の最小値と最大値は約4桁の違いがあるように、誤差 $\Delta I(q)$ も桁で違いがある。そのため測定強度と計算強度を比べる場合、測定 q データ点ごとに規格化された相対誤差 $\Delta I(q)/I_{\text{obs}}(q)$ を用いた方が直観的にわかりやすいため、本稿では相対誤差を使っている。

C. 配位数

粒径を $(1+\Delta R)$ 倍したとき粒子が重なっている場合に粒子が配位しているとする。 m 番目の粒子を中心粒子とし、隣接粒子を粒子系列 β としたときの配位数 $X_{m\beta}$ は、次のように表すことができる。

$$X_{m\beta} = \sum_{\substack{n \in \beta, \\ m \neq n}}^N x_{mn} \quad (\text{C1})$$

$$x_{mn} = \begin{cases} 1 & \text{if } r_{mn} \leq (1 + \Delta R)(R_m + R_n) \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (\text{C2})$$

ここで、 R_m と R_n はそれぞれ m 番目と n 番目の粒子半径である。中心粒子を粒子系列 α とし、隣接粒子を粒子系列 β としたときの配位数 X の頻度 $Y_{\alpha\beta}(X)$ は、次のように表すことができる。

$$Y_{\alpha\beta}(X) = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{m \in \alpha}^N y_{m\beta}(X) \quad (\text{C3})$$

$$y_{m\beta}(X) = \begin{cases} 1 & \text{if } X = X_{m\beta} \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (\text{C4})$$

なお、 $\int Y_{\alpha\beta}(X) dX = 1$ である。