

放射光を用いたイメージング技術の開発と
燃料電池内の液水観察に関する研究

2023年 3月

山口 聡

兵庫県立大学大学院理学研究科

目次

第1章 緒言.....	3
1-1 研究の背景.....	3
1-2 固体高分子形燃料電池.....	4
1-3 固体高分子形燃料電池のガス拡散層内の水.....	7
1-3-1 撥水層の設置によるフラッディングの抑制と撥水層の修飾.....	7
1-3-2 ガス拡散層内における水の観察の現状.....	10
1-4 目的.....	16
第2章 固体高分子形燃料電池の撥水層における液水の微細構造の観察.....	17
2-1 Zernike 位相板を備えた結像型 X 線ナノ CT 計測システム.....	19
2-1-1 Zernike 位相コントラスト法.....	21
2-1-2 照明系.....	32
2-1-3 対物レンズ.....	35
2-1-4 検出器.....	37
2-1-5 サンプル回転ステージ.....	39
2-1-6 X 線エネルギー選定.....	40
2-1-7 設置環境整備.....	41
2-1-8 二次元計測における空間分解能の評価.....	43
2-1-9 三次元 (CT) 計測における空間分解能の評価.....	45
2-2 観察サンプルと実験条件.....	47
2-3 撥水層内における液水の微細観察の結果.....	50
2-3-1 液水の識別性の評価.....	50
2-3-2 撥水性多孔体に結露させた液水の観察結果.....	53
2-4 撥水層内における液水の微細観察の考察.....	62
2-5 まとめ.....	68

第3章 時分割 X 線マイクロ CT システムを用いた固体高分子形燃料電池の撥水層における液水の動的挙動の観察	69
3-1 時分割 X 線マイクロ CT 計測システムの構築	72
3-1-1 サンプル回転ステージ	73
3-1-2 検出器	74
3-1-3 X 線エネルギー選定	75
3-2 水圧入セルの開発と観察サンプルおよび実験条件	76
3-3 撥水層内における液水の動的挙動観察の結果	80
3-4 撥水層内における液水の動的挙動観察の考察	94
3-5 まとめ	97
第4章 結言	98
4-1 本研究のまとめ	98
4-2 今後の展開と課題	100
謝辞	104
参考文献	105
付録	109

第1章 緒言

1-1 研究の背景

地球環境問題の取り組みとして、国連は 2015 年に持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals : SDGs) を設定した[1,2]。SDGs は 2030 年までに達成する国際的な目標である。取り組むべき問題の一つにエネルギー問題があり、再生可能エネルギーの利用により CO₂ を排出しないカーボンニュートラルを実現するエネルギー源の普及が求められている。その問題を解決する方法として、太陽光発電、風力発電、地熱発電等の自然エネルギーを直接利用する方法と、自然エネルギーを用いて燃料ガスを生成し、その燃料ガスを利用する燃料電池等の間接的な方法とがある。自然エネルギーの直接利用は天候や気候に大きく左右される一方、燃料電池等の間接利用は燃料ガスを貯蔵することができるため、安定的なエネルギー源となる。そのため燃料電池の利用が注目されている。

表 1-1 に各種燃料電池の特徴を示す[3,4]。この中で、比較的低温で動作し、小規模でシステムを構築でき車載可能な固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell : PEFC) が注目されている。この PEFC を搭載した量産車として、世界初の燃料電池車が 2014 年に販売された[5]。3 分間の水素の供給によって約 850 km の走行が可能であり、また走行時の CO₂ 排出はゼロである。PEFC の性能向上による高出力化が進むことで小型軽量化およびコストダウンが可能となり、燃料電池車の普及が促進し、SDGs が実現できる社会につながる [6]。

表 1-1 各種燃料電池の特徴

	アルカリ形 (AFC)	固体高分子形 (PEFC)	りん酸形 (PAFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)
作動温度	50-150℃	70-90℃	150-200℃	650-700℃	700-1000℃
主な用途	宇宙開発	家庭用 携帯可搬用 車載用	産業用 事業用 非常電源用	産業用 事業用 非常電源用	家庭用 産業用 可搬用 事業用
発電効率	60%	30-40%	35-42%	40-50%	40-65%

1-2 固体高分子形燃料電池

燃料電池車に用いられているPEFCの構造模式図を図 1-1 に示す。固体高分子電解質膜の両側に触媒層、その外側にガス拡散層(Gas Diffusion Layer : GDL)を配置し、ガス流路構造を備えたセパレータによって挟まれたサンドウィッチ構造を有している[7]。電解質膜はプロトン伝導性を有する高分子膜であり、厚さはおおよそ 10 μm 、触媒層はカーボンブラックなどの電子伝導性担体に Pt などからなる電極触媒ナノ粒子が担持された触媒粉と、プロトン伝導性高分子電解質からなる多孔電極であり、厚さはおおよそ数 μm である。一般に触媒層は、担体のネットワークが電子の、高分子電解質のネットワークがプロトンの、細孔のネットワークが水素、酸素、水の経路となり、電極反応は電極触媒と高分子電解質との界面で起こる。GDL は一般的には二層構造を有しており、拡散層基材(以下、基材)と撥水層からなる。基材は、バインダで結着したカーボン繊維の多孔体がポリテトラフルオロエチレン(PTFE)で撥水化されており、厚さは百～数百 μm であることが多い。一般的な撥水層は、PTFE で撥水加工された電子伝導性ナノカーボンで構成された、厚さ数十 μm から百数十 μm の多孔体である。セパレータは、導電性の金属材料が用いられる。水素を供給する側がアノードとなる。

発電時はアノード側に水素、カソード側に酸素を含む空気を供給する。アノード側の水素はアノード側 GDL を拡散し、アノード側の触媒層で水素酸化反応を起こしてプロトンと電子とが生成される。生成したプロトンは電解質膜を通り、カソード側の触媒層に、電子は回路を通過して空気を供給したカソード側の電極に達する。一方、カソード側の酸素は、カソード側 GDL を拡散しカソード側の触媒層に達する。そこでアノード側から到達したプロトンと酸素が酸素還元反応によって水を生成する。この際、アノード側の水素酸化反応で生成した電子を受け取り、回路が成立する。つまり、アノードでは $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ 、カソードでは $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 、全体として $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ の反応が行われ、発電が進んでいく。

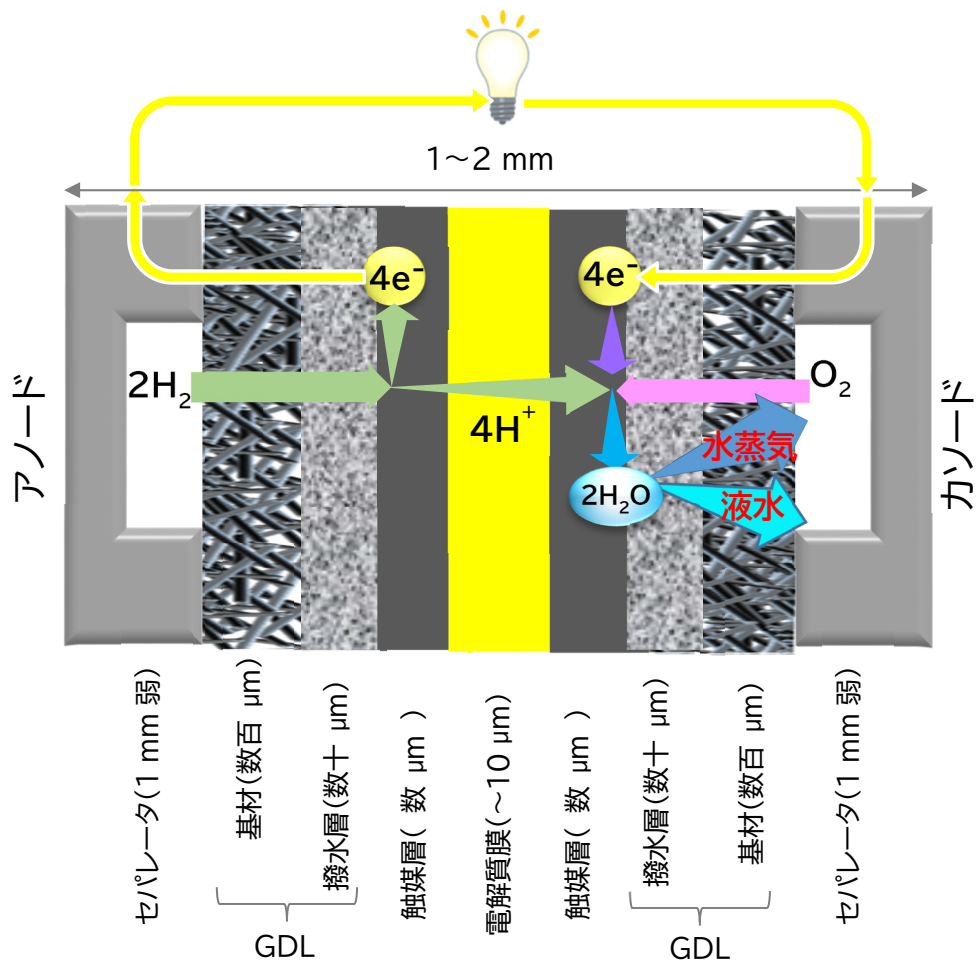


図 1-1 PEMFC の構造模式図

PEFC には、発電の電流密度を上げるほど電圧が下がる現象がある。高出力化を目指すには、電圧を下げる要因を特定し対策を行う必要がある。電圧を下げる要因は、触媒活性、オーム抵抗、物質輸送の 3 つがある。本研究では、そのうちの物質輸送について、特に問題となるカソード側の酸素輸送の確保に注目している。発電の電流密度を上げることで、カソード触媒層表面において発電で消費される酸素が多くなり、供給される酸素が不足することになる。つまり、酸素の供給律速が原因となることから、GDL には十分な酸素の拡散性が必要となる。

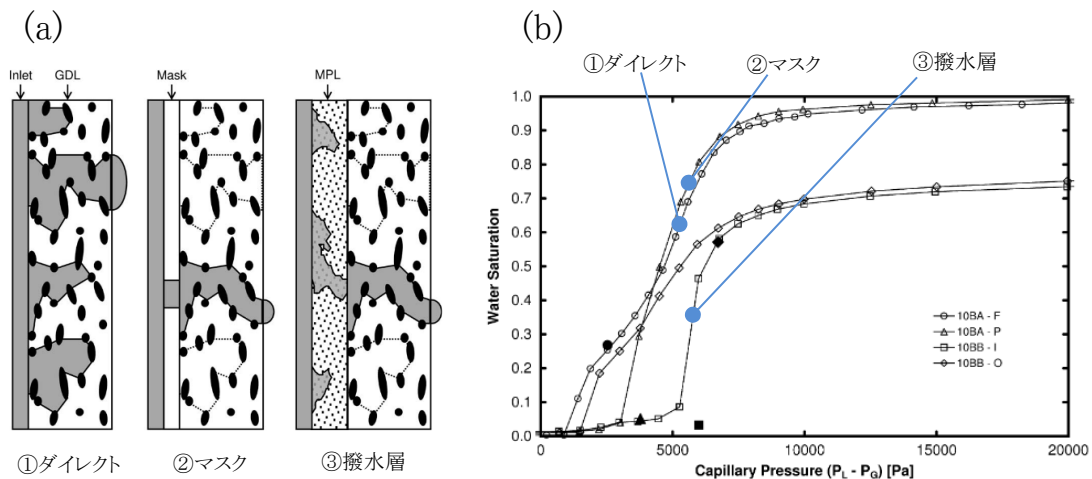
また発電により生成する水が、GDL の酸素拡散性を阻害することがある。生成した水が GDL からセパレータのガス流路へ水蒸気もしくは液体の水(以下、液水)として排出されることで、カソード GDL 内の酸素拡散は確保される。しかし、液水がカソード GDL 内に滞留すると、酸素ガスが触媒層へ拡散できなくなり、有効拡散係数が低下し、酸素還元反応が起こらなくなる。液水による酸素ガスの阻害はフラッディングと呼ばれており、PEFC の実用化に向けた開発当初から克服すべき課題として認識されていた[8]。特に、電流密度が高く単位時間当たりの生成水量が多い場合や、セル温度が低く飽和水蒸気圧が低い場合にフラッディングは顕著になる。つまり、GDL には液水を速やかに流路へ排水する性能と、十分な酸素ガスの拡散させる性能の両立が必要となる。

1-3 固体高分子形燃料電池のガス拡散層内の水

1-3-1 撥水層の設置によるフラッディングの抑制と撥水層の修飾

フラッディングを抑制することが PEFC 高性能化につながるため、多くの研究が行われている[9]。カソード側触媒層に面した GDL に撥水層を設けることでフラッディングを抑制し、高い発電性能が得られることが示されている[10]。Gostick らは、GDL 中の水の毛管圧と水飽和率の関係から GDL 中の水の分布を描写し、撥水層の効果について考察している(図 1-2)[11]。

①基材の表面に何もつけていないサンプル、②水を通すためのマスクを片面につけたサンプル、③撥水層を片面につけたサンプルの 3 種類のサンプルを用意し、マスクや撥水層をつけた側から水を注入した。各サンプルの水飽和率の計測から、①何もつけていないサンプルと②マスクをつけたサンプルに関しては、水飽和率が 100%近くまで上昇することが分かった。一方で③撥水層をつけたサンプルに関しては 60%までにとどまっていた。このことから、水飽和率が 100%になる①何もつけていないサンプル、②マスクをつけたサンプルでは GDL 内の細孔は水で占有されるため、ガスの経路は極めて少なくなっていることが言える。③撥水層がついたサンプルでは、水飽和率が低いいためガスが拡散する経路が十分に確保できていると考えられる。このことから、撥水層の設置は GDL 内の水の飽和率を下げる効果を持ち、フラッディングを抑制していると考えられている。



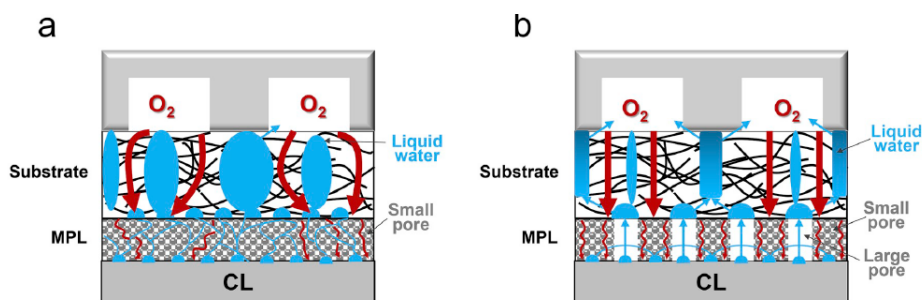
[11] J. T. Gostick et al., *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 576-579 から転載。Elsevier 転載承諾済。

図 1-2 GDL への撥水層の設置の効果[11]

(a) 各構成の液水浸透の模式図 (b) 毛管圧と水飽和率の関係

カソード GDL の触媒層に面した位置に撥水層を設けることによって、フラッドイングの抑制効果があることが分かった。さらにフラッドイング抑制と性能向上を進めるため、撥水層の修飾を行う研究が多くなされている[12-20]。

Nagai らは、カソード側の撥水層に基材へつながるマイクロサイズの貫通孔を開け、液水の排水性とガス拡散性の向上を狙った[12]。撥水層の貫通孔からつながる基材部分での水の滞留が減少し、ガス拡散の経路が確保できることを見出している(図 1-3)。



[12] Y. Nagai et al., *J. Power Sources*, 435 (2019) 226809 から転載。Elsevier 転載承諾済

図 1-3 撥水層に貫通孔を開けた際の液水およびガス拡散の経路確保の模式図[12]

(a) 貫通孔がない場合 (b) 貫通孔を開けた場合

Kitahara らは、撥水性の層の上に親水性の層を重ねた多層膜構造の撥水層を提案している(図 1-4)[13,14]。低湿度条件下での発電性能の向上が確認されたが、親水性層の種類によっては高湿度条件下ではフラッドイングの抑制効果に差がみられた。低湿度状態では、親水性層は湿度を保持して電解質膜の乾燥を防ぎ、その下の撥水性の層はその親水性の層から気流によって、水を排除することに効果があるとしている。高湿度状態では、親水性層は触媒層との界面にある水を速やかに吸水する効果があるが、親水性が高すぎると水の排出ができなくなりフラッドイングに至るとしている。

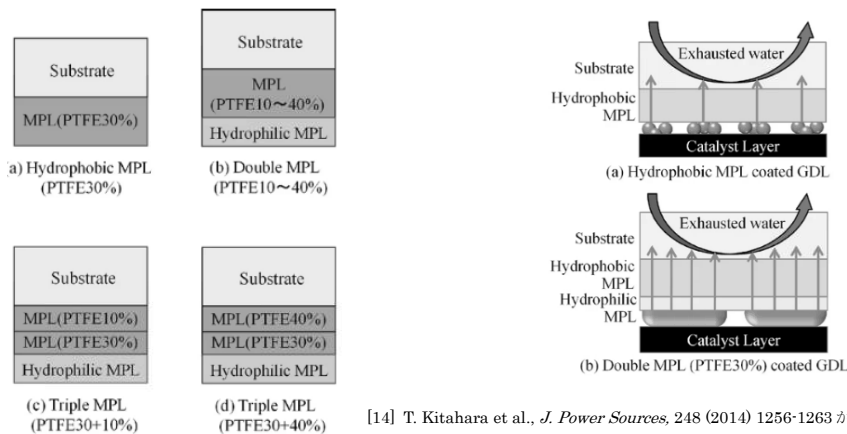
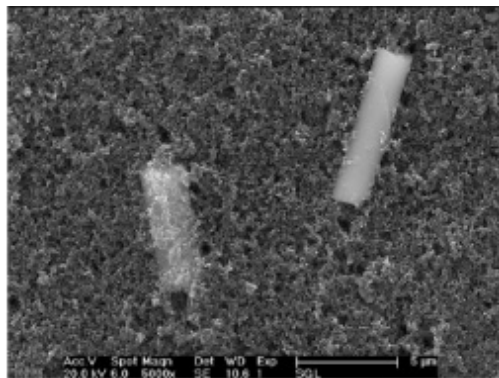


図 1-4 撥水層を親撥水の多層構造にした例[14]

Schmesiss らは、カソード側の撥水層内に親水性の添加物を入れる検討をしている[15]。添加物として直径 2-4 μm 、長さ 20-90 μm の親水性であるアルミシリケートファイバーを用い、撥水層に 10 wt%を添加した(図 1-5)。親水性のファイバーを添加する効果は、そのファイバーが液水を基材へ排出する安定的な経路となり、撥水層のそれ以外の領域は触媒層への原料ガスの経路になると推察している。また低湿度条件下では、親水性のファイバーに含まれる水分によって電解質膜の乾燥を防ぎ、発電性能を保持している。



[15] R. Schweiss et al., *FUEL CELLS*, 10 (6) (2010) 1176-1180 から転載。John Wiley and Sons 転載承諾済

図 1-5 撥水層に添加したアルミシリケートファイバーの電子顕微鏡写真[15]

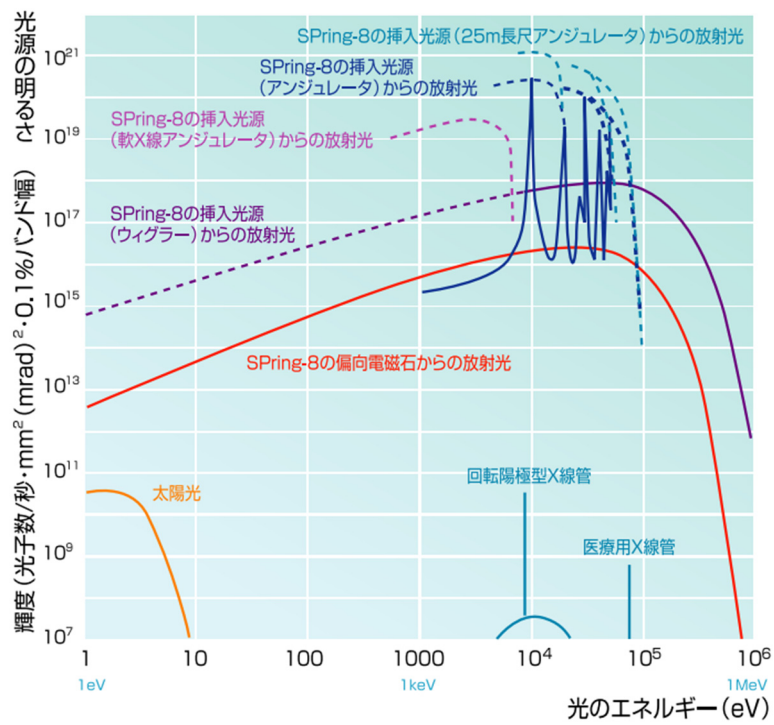
上述の方法以外にも撥水層の修飾により、フラッドイングを抑制する研究が広く行われている[14-20]。GDL 内の液水の挙動を観察することで、撥水層を含む GDL における液水の排水のメカニズムを理解し、排水性の向上に貢献する提案が可能と考えられる。これにより、さらなるPEFCの性能向上が期待できる。発電で生成する液水の観察は様々な手法が用いられている。光学顕微鏡観察、試料環境が準大気圧で観察可能な電子顕微鏡観察、X線イメージング、中性子イメージングなどで液水の観察が行われている[9,21-23]。発電状態の計測においては、大気圧環境下の閉空間の内部観察が可能な非破壊観察が必須となる。また、高空間分解能での観察の要件から、X線イメージングに大きな期待がかけられており、多く用いられている。

1-3-2 ガス拡散層内における水の観察の現状

【放射光の利用】

PEFCのGDL内の液水を観察する方法として、放射光を用いたX線イメージングが有望である。大型放射光施設 SPring-8 は、世界最高性能の放射光を利用することができる施設である。放射光施設で得られるX線は、実験室で得られるX線の利用に比べ大きなメリットがある。図 1-6 に各 X線光源が発生可能な輝度を比較した図を示す[24]。実験室 X線に比べて SPring-8 の放射光の輝度は、偏向電磁石(ベンディングマグネット)では5桁ほど、挿入光源(真空封止アンジュレータ)では9桁ほど高い。この高輝度の放射光X線を用いれば短時間での計測、および高精細な計測が可能となる。放射光を光源とすると、二結晶分光器等で単色化したX線においても実用的な強度のX線を得ることができる。分光器で単色化するため、X線管球の管電圧調整やターゲットの異なる管球への交換とは異なり、分光器の入射角度を変更することで任意のX線エネルギーを数 eV 単位で選択できる。放射光では観察に適したX線エネルギーが選択可能である。放射光の特徴である大強度、高平行性の特徴から、放射光を用いたイメージングは極めて有効である。単色X線を用いた投影型X線マイクロCT計測システムの場合、空間分解能1 μm程度の高空間分解能な計測が4分程度で可能となっている[25]。

本研究の観察対象であるPEFCのみならず、産業界において放射光を用いた分析解析技術は、新奇材料開発やシステムの機能解明および改善には不可欠な存在となっている。多数のシステムの複合から構成されている自動車の開発においても同様である。機能性材料の基礎的な研究から、エンジンや二次電池、燃料電池などのシステムとしての研究、昨今では自動運転などのシステムの研究開発まで多岐にわたる研究開発に、放射光利用分析が役立っており、大きな影響を与えている [25-31]。

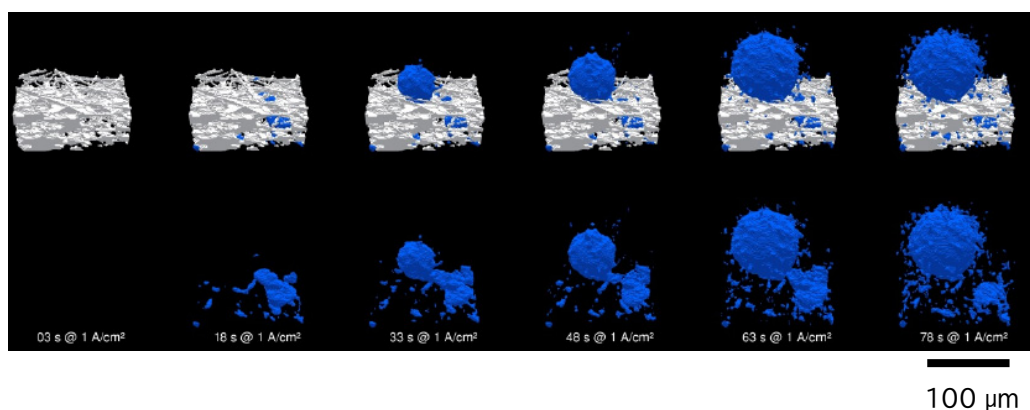


[24] http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sp8/whats_sr/sp8_features/から転載。JASRI 転載承諾済。

図 1-6 各光源の輝度 [24]

【基材内の水の観察】

これまで、発電中の GDL の基材における水の動的挙動をオペランド X 線 CT により三次元的に可視化することが、Büchi らによって検討されている[22, 32-35]。オペランド CT 用セル、CT 計測システムの開発を行い、数十 μm ～数百 μm の細孔構造を持つ基材中の液水を CT 計測時間 10 秒の時間分解能で挙動把握が可能となった。基材中の液水を、撥水層や流路への接続性で分類し、液水の成長メカニズムや数値計算との比較を行っている。さらに Büchi らは、より詳細に基材中の液水を観察するために、CT 計測時間サブ秒かつ空間分解能サブミクロンのオペランド CT 計測システムを開発・更新している。そのシステムを用いて、液水が多く生成される高電流密度条件や凍結過程における基材の液水の観察を試みている(図 1-7)。

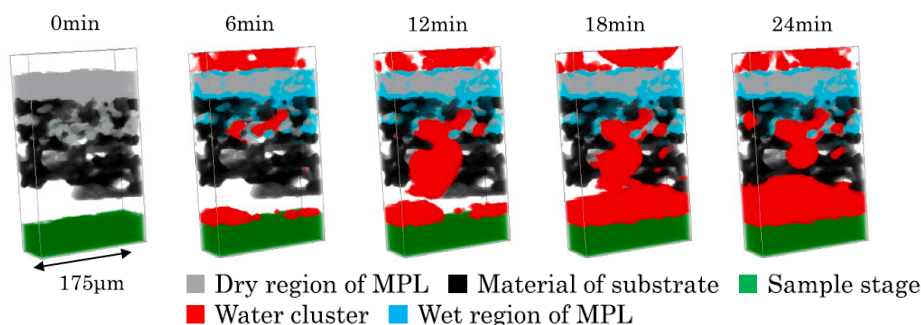


[34] J. Eller et al., *ECS Transactions*, 69 (17) (2015) 523-531 から転載。IOP Publishing 転載承諾済

図 1-7 オペランド CT 計測で得られた基材内の水の観察例[34]

【撥水層内の水の観察】

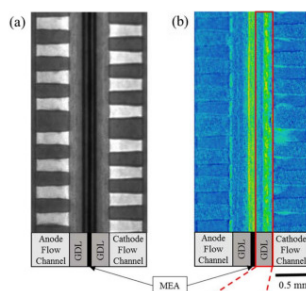
撥水層での液水の挙動の観察がいくつか検討されている[36,37]。しかし、基材よりも組織構造が小さくオペランド観察技術の難易度が高いため、撥水層内での液水挙動については十分な理解が進んでいない。撥水層への水の供給は発電の代わりに、GDL へ水を圧入もしくは水蒸気の結露という手段を用いている。Kato らは、GDL の撥水層側から水蒸気をあてて結露していく状況について、放射光を用いたX線マイクロCT計測を行った[36]。撥水層での湿潤領域の変化を観察して、撥水層から基材へ液水が移動する動きを可視化している(図 1-8)。水の供給を発電ではなく水蒸気の結露で行うことで、撥水層に隣接する Pt の入った触媒層の共存が必須でなくなる。それにより、撥水層の X 線 CT 観察が容易となる利点がある。ただしマイクロ CT であるため、撥水層の微細な構造は確認できていない。



[36] S. Kato et al., *Electrochem. Commun.* 111 (2020) 106644 から転載。Elsevier 転載承諾済

図 1-8 GDL に結露する液水の時分割マイクロ CT 観察例[36]

Lee らは、発電状態のセルを X 線ラジオグラフィによって撥水層中の液水の検出を行っている[37]。撥水層の厚さの違いで液水分布が異なることが可視化できている(図 1-9)。しかし、ラジオグラフィ計測は投影像であるため、厚さ方向に重ね合わせられた二次元分布にとどまっている。撥水層中の液水の分布を、ナノスケールの組織構造を含めて三次元でかつ時分割で計測することは技術的な困難があるため、これまで実現できていない。



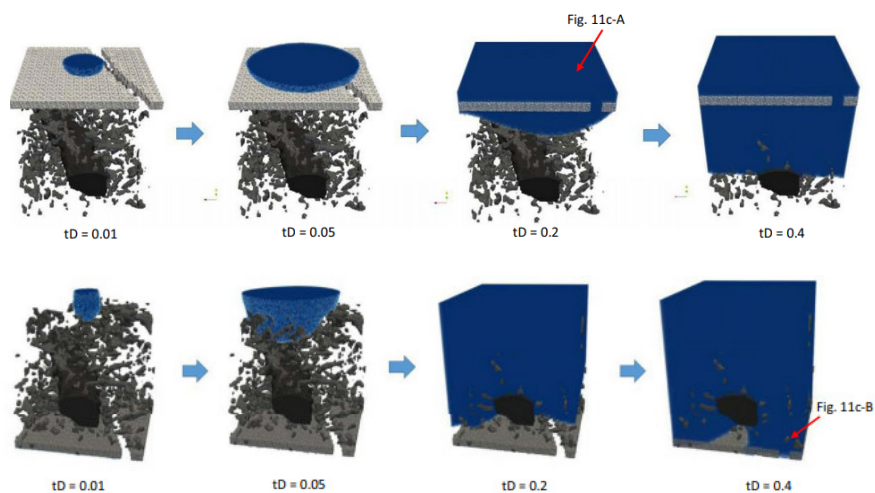
[37] J. Lee et al., *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) F669-F676 から転載。ECS 転載承諾済

図 1-9 オペランドラジオグラフィによる撥水層の液水分布観察例[37]

【シミュレーション】

実験的に撥水層中の液水の直接観察は困難であることから、撥水層中での水の輸送や結露を理解するためにシミュレーションによる研究が行われている[38-41]。撥水層の細孔のネットワーク構造から水の輸送シミュレーションを行い、撥水層中の水の動きが予測されている。

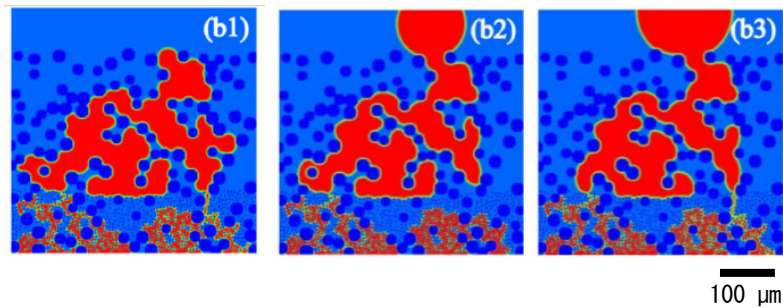
Satjaritanun らは、GDL 内の液水の移動、水飽和率、ブレイクスルー圧力を、直接モデリング Lattice Boltzmann 法 (LBM) といくつかの条件での水圧入を行った放射光 X 線マイクロ CT とナノ CT 計測を組み合わせで決定している[38]。ナノ CT は、撥水層と基材の微細構造を計測し、マイクロ CT は撥水層での亀裂の把握で用いられた。GDL の撥水層側からの液水の浸透、逆に基材側からの液水の浸透のシミュレーションを行い、GDL 内の液水の浸透を描画している(図 1-10)。Kim らは、GDL の撥水層と基材の界面状態の異なるモデルに対して、撥水層から基材への水の浸透をシミュレーションしている(図 1-11)[40]。実際の GDL においてもその界面状態は様々あり、実用上でも重要なシミュレーションである。



[38] P. Satjaritanun et al., *J. Electrochem. Soc.* 164 (7) (2017) E3359-E3371 から転載。ECS 転載承諾済

図 1-10 亀裂を伴う撥水層を有する GDL に対する LBM による GDL 内の液水の浸透のシミュレーション例[38]

(a) 撥水層側から液水を入れた場合 (b) 基材側から液水を入れた場合



[40] K.N. Kim et al., *J. Power Sources*, 278 (2015) 703–717 から転載。ECS 転載承諾済

図 1-11 基材と撥水層の界面状況が異なる GDL に対する LBM による GDL 内の液水の浸透のシミュレーション例[40]

シミュレーションから、これまで考えられていない画期的な構造の GDL が提案できる可能性がある。しかしその実証、つまり撥水層内の液水の詳細な観察は現在のところ実現できていない。シミュレーションの妥当性を見極めるという観点からも、撥水層内の液水の観察技術が必要であることが言える。

1-4 目的

本研究の最終目的は、SDGs やカーボンニュートラルを実現するための PEFC の高性能化である。PEFC の高性能化には、フラッディングを抑制し、GDL 内の液水の排水性と酸素ガス拡散性の両立とそれぞれの向上が重要である。特に、フラッディング抑制に対して重要な機能を持つ撥水層内の液水の状況を把握することは、さらなる性能向上につながると考えられる。しかし、撥水層内の液水を観察する技術が未確立である。PEFC の高性能化につながる研究として、撥水層内の液水を観察することを目的とし、本研究では以下の二点について取り組む。

A) 撥水層内での液水の微細な形を観察する。

発電によりカソード側の触媒層において生成された水蒸気は、対面した撥水層で結露し液水になると考えられる。撥水層は、撥水処理されたナノカーボンで構成され、ナノスケールの細孔構造を有する。その撥水層内での液水の形や結露するメカニズムを把握することが重要であり、その特性を理解することで、効率的に液水が排水される構造を提案すること可能となる。その観察技術の確立のため、撥水層中の液水の観察に適した結像型 X 線ナノ CT システム(目標:空間分解能 200 nm 、CT 計測時間 10 分以内)を構築し、それを観察する。

B) 撥水性の多孔体である撥水層内での液水の動きを観察する。

カソード側で生成する液水は、撥水層で結露して、撥水層内の細孔ネットワーク内を通じて輸送され、基材、さらにガス流路へ排水される。撥水層内での液水の動的な輸送状況を理解できれば、さらなる排水性向上のための情報となる。その観察技術確立のため、撥水層中の液水の動的な観察に適した時分割 X 線マイクロ CT システム(目標:CT 計測時間 5 秒、空間分解能 10 μm)を構築して、その観察を行う。

第2章 固体高分子形燃料電池の撥水層における液水の微細構造の観察 [42]

本研究は、PEFC の撥水層に存在する液水の詳細な形状の観察を行うことで、液水が結露するメカニズムを推定し、撥水層からの排水性向上を狙う。その観察のために Zernike 位相板を備えた結像型 X 線ナノ CT システムを構築し、撥水層で結露する液水を把握する。カソード触媒層で生成する水は水蒸気として撥水層に到達し、そこで結露し液水となると考えられる。その様子は発電初期に対応し、結露するメカニズムを推定して、撥水層の排水性向上につながる情報が得られる。

撥水層およびそこに生成する液水の推測模式図を図 2-1 に示す。撥水層は撥水加工されたナノスケールのカーボンからなり、原料ガスの拡散と生成水の排出のために多孔質な構造を有している。カーボンの一次粒子の間に直径数十 nm の細孔、二次粒子間あるいは造孔剤等による直径数 μm ～数十 μm あるいはそれ以上の大きさの細孔を持つ。その細孔に生成する液水は、周辺材料が撥水性のため細孔の形に沿った形状をしていると推測される。その状況はまだ確認がなされていない。ナノスケールの細孔内の液水の観察であるため、X 線マイクロ CT 計測では空間分解能は不十分であり、また時間変化をすると考えられるため実験室のナノ CT 計測システムでは X 線の強度が足らず数十時間もの長時間計測が必要となる。本研究では、結露によって生じる撥水層内の液水の観察に適した放射光を用いた結像型 X 線ナノ CT 計測システム(目標:空間分解能 200 nm、CT 計測時間 10 分以内)を構築し、液水の詳細な形状の観察を行う。

本章はオリジナル論文([42] S. Yamaguchi, S. Kato, W.Yoshimune, D. Setoyama, A. Kato, Y. Nagai, T. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, J. Synchrotron Rad. 29 (2022) 1258-1264.)に掲載済の内容をもとにしている。

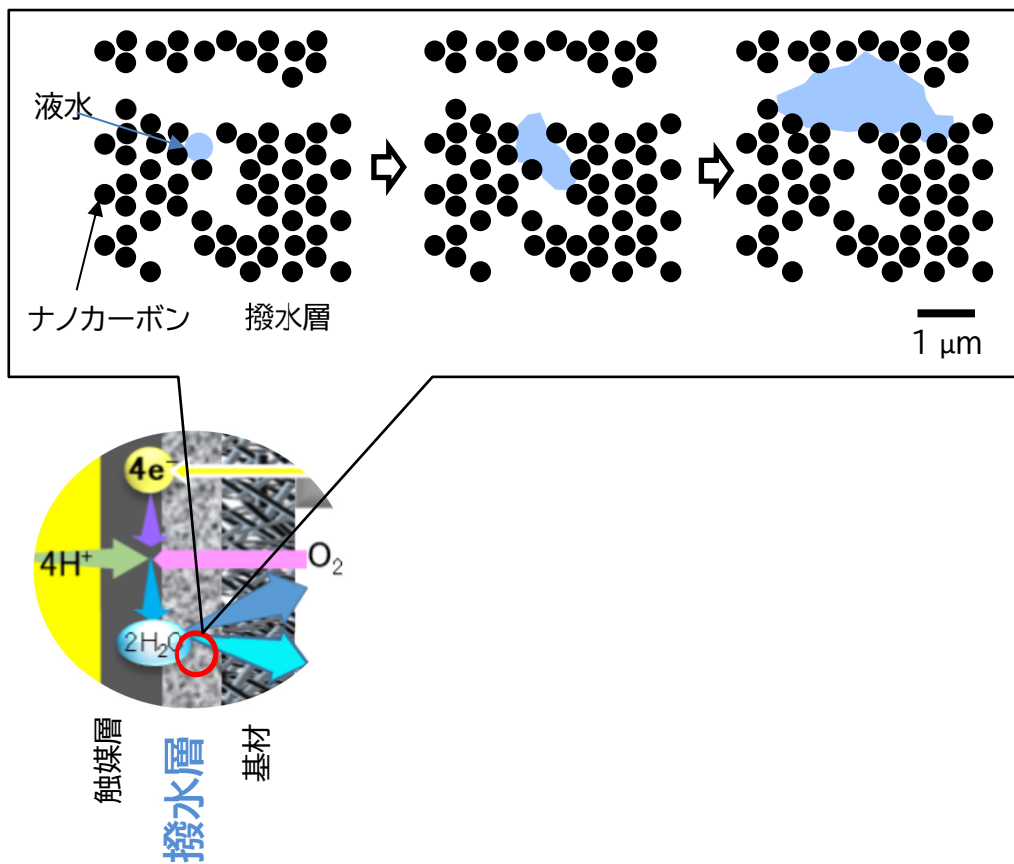


図 2-1 撥水層内の水の詳細な形状の推測図

2-1 Zernike 位相板を備えた結像型 X 線ナノ CT 計測システム

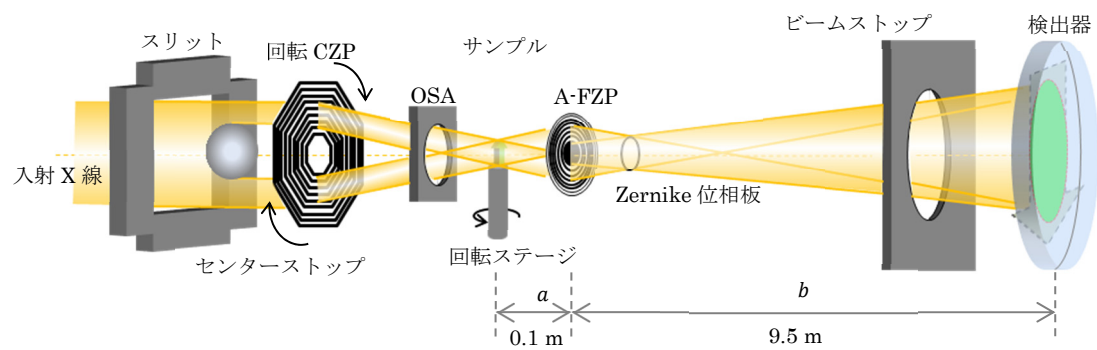
放射光を用いた投影型 X 線マイクロ CT では、準平行光を試料に照射して高分解能 X 線カメラシステムで透過像を撮像する。現在広く用いられている X 線カメラシステムは可視光変換型の検出システムであり、X 線をシンチレータで可視光に変換し、その可視光をレンズ光学系で拡大しイメージセンサーで検出する。そのため変換した可視光の回折限界およびシンチレータの厚みが律則となり、空間分解能は 1 μm 程度が限界と考えられる[43]。さらに高い空間分解能を実現するには、結像型 X 線顕微鏡光学系による結像型 X 線ナノ CT 計測を用いることが一つの方法である。また、観察対象の液水は減圧下で蒸発が促進するため大気圧下での計測が必要条件である。そのため用いる X 線のエネルギー領域は、大気を十分に透過可能な硬 X 線である必要がある。

本研究で構築した結像型ナノ CT 計測システムの構成図を図 2-2 に示す。図 2-2 において X 線上流からに対応する左からの順に、主な特徴を以下に 4 つ示す。

- A) 照明系: サンプルに均一照明を与えることが可能なケーラー照明を疑似的に実現する回転コンデンサーゾーンプレート(Condenser Zone Plate : CZP)
- B) 対物レンズ: 軸外でノイズが抑えられ結像性が良いアポダイゼーション機能付きフレネルゾーンプレート(Apodization-Fresnel Zone Plate : A-FZP)。
- C) 位相板: 位相コントラストを得るための Zernike 位相板
- D) 検出器: 高感度な検出が可能なファイバーカップリング(Fiber Coupling: FC)方式の X 線 CMOS カメラ

いずれも SPring-8 BL47XU で検討され用いられている実績のあるコンポーネントである[44]。将来的に発電中の液水を観察するオペランド計測を目指すため、オペランド環境の整った SPring-8 BL33XU に本システムを構築した[9]。

本研究の目的である液水の観察には、特に Zernike 位相板を用いた位相コントラスト法が重要となる。観察対象は軽元素からなる液水であり、さらにナノからマイクロオーダーの小さい液水サイズを想定しているため、液水による硬 X 線の吸収は小さく吸収コントラストで鮮明に可視化することが困難であることが予見される。Zernike 位相コントラスト法によって、吸収で観察が困難な液水を観察可能にする。まず本システムで最重要である Zernike 位相コントラスト法について、その後他のコンポーネントについて述べる。



[42] S. Yamaguchi, et al., *J. Synchrotron Rad.* 29 (2022) 1258-1264. から一部変更して転載。IUCr 転載承諾済

図 2-2 SPring-8 BL33XU に構築した結像型 X 線ナノ CT システムの構成図[42]

2-1-1 Zernike 位相コントラスト法 [44-48]

【Zernike 位相コントラスト法の原理】

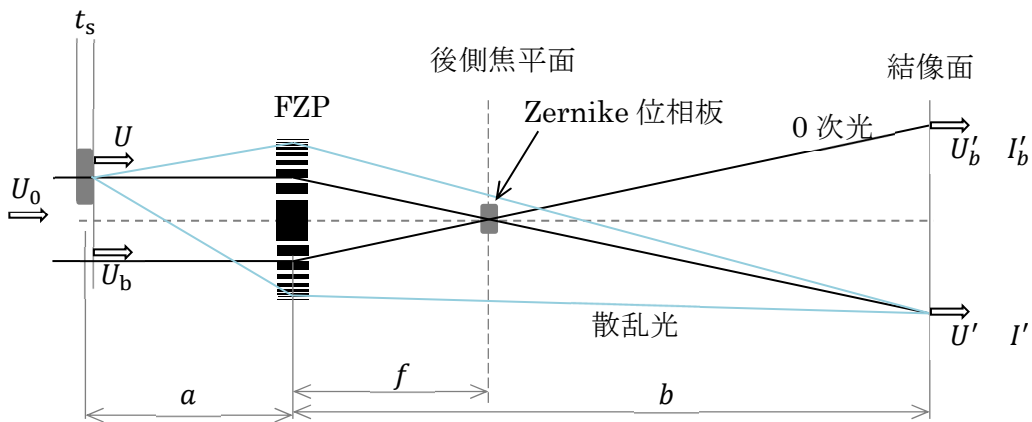
入射光の位相を変えるが、振幅は変えない物体を位相物体(phase object)という。単純なX線透過像観察では、X線検出器上の強度分布を計測するため、物体の吸収すなわち強度(複素振幅の二乗)の減衰分布を捉えることはできるが、位相変化を捉えることはできない。観察対象がX線の吸収が弱い軽元素から構成される場合は、吸収コントラストでの観察は困難である。物体によるX線の吸収ではなく、位相変化を捉えればそのような観察対象も識別できると考えられる[49]。位相変化を強度変化に変換する一つの方法に Zernike 位相コントラスト法がある。

Zernike の位相コントラスト法の原理について述べる。ここで、FZP を対物レンズとする結像系は無収差光学系であり、FZP の回折効率と画像検出器の検出効率は 100%という前提とする。物質によるX線の複素屈折率は式(2-1)である。

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2-1)$$

コヒーレント照明における Zernike 位相コントラスト法の原理を図 2-3 に示す。それぞれの複素振幅を以下のように定義する。

- U_0 : 入射 X 線
 - U_b : 試料のない部分の試料面透過後
 - U : 試料透過後
 - U'_b : 結像面におけるバックグラウンド像
 - U' : 試料像
- (2-2)



[46] 籠島靖ら, 放射光, 第 15 巻第 3 号 (2002) 28-34.から一部変更して転載。日本放射光学会 転載承諾済

図 2-3 Zernike 位相コントラスト法の原理[46]

入射 X 線の波長を λ 、試料の複素屈折率 $n_s = 1 - \delta_s - i\beta_s$ 、厚さを t_s とすると、

$$\begin{aligned} U_b &= U_0 \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda}t_s\right) \\ U &= U_0 \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda}(1 - \delta_s - i\beta_s)t_s\right) \\ &= U_b \exp\left(-\frac{\mu_s}{2}t_s\right) \cdot \exp(i\phi_s) \end{aligned} \quad (2-3)$$

となる。ここで μ_s は試料の吸収係数、 ϕ_s は試料によって生じる位相変化であり、それぞれ式(2-4)で表される。

$$\begin{aligned} \mu_s &= \frac{4\pi\beta_s}{\lambda} \\ \phi_s &= \frac{2\pi\delta_s t_s}{\lambda} \end{aligned} \quad (2-4)$$

結像レンズの後側焦平面には、物体のフーリエスペクトルが生じる。Zernike 位相コントラスト法は、後側焦平面に位相板を配置し、0 次光(サンプルにより回折されずに透過した X 線)のみに位相変調を与えることにより、像面でのコントラストを向上させる原理である。式(2-3)に式(2-4)を代入して変形すると、

$$U = U_b \exp\left(-\frac{\mu_s}{2}t_s\right) \cdot (1 + \exp(i\phi_s) - 1) \quad (2-5)$$

となり、式(2-5)右辺の第 1 項(1)はサンプルで散乱を受けない 0 次光、第 2 項と第 3 項($\exp(i\phi_s) - 1$)は回折光と表現することができる。結像面で観察される複素振幅は、0 次光と散乱光の複素振幅の和の絶対値の二乗となる。位相板の振幅透過関数を $A = a \exp(i\alpha)$ (a と α は実数)とする。位相板が 0 次光を吸収せずに位相のみを変化させる場合は $a = 1$ 、吸収する場合は $a < 1$ である。0 次光のみが位相板に作用したとき、結像面での複素振幅は

$$\begin{aligned} U'_b &= U_b \cdot a \exp(i\alpha) \\ U' &= U_b \exp\left(-\frac{\mu_s}{2}t_s\right) \cdot (a \exp(i\alpha) + \exp(i\phi_s) - 1) \end{aligned} \quad (2-6)$$

となる。結像面で観察される強度 I'_b, I' は、複素振幅の絶対値の二乗である。

$$\begin{aligned} I'_b &= |U'_b|^2 = |U_0|^2 a^2 \\ I' &= |U'|^2 = |U_0|^2 \cdot \exp(-\mu_s t_s) \\ &\quad \cdot [a^2 + 2\{1 - a \cos \alpha - \cos \phi_s + a \cos(\alpha - \phi_s)\}] \end{aligned} \quad (2-7)$$

$\phi_s \ll 1$ の場合は近似的に

$$I' = |U_0|^2 \cdot \exp(-\mu_s t_s) \cdot (a^2 + 2a\phi_s \cdot \sin \alpha) \quad (2-8)$$

となる。第 2 項に注目すると、試料による位相変化 ϕ_s が強度変化として現れ、特に $\alpha = \pi/2, 3\pi/2$ の時は最大の寄与をもたらすことがわかる。

$$\begin{aligned}
I'_{pos} &= |U_0|^2 \cdot \exp(-\mu_s t_s) \cdot (a^2 + 2a\phi_s) @ \alpha = \frac{\pi}{2} \text{ positive contrast} \\
I'_{neg} &= |U_0|^2 \cdot \exp(-\mu_s t_s) \cdot (a^2 - 2a\phi_s) @ \alpha = \frac{3\pi}{2} \text{ negative contrast}
\end{aligned} \tag{2-9}$$

また、位相板が X 線を吸収しない場合 ($a = 1$)、強度変化は位相変化に直接比例する。吸収によって入射 X 線の強度が a^2 ($a < 1$) になるときは、0 次光は弱まるため像は暗くなるが、式(2-9)右辺の第 1 項に対する第2項の比は $\pm\phi_s/a$ となり、感度は $1/a$ に向上して、像のコントラストは増加する効果がある。

図 2-4 に Zernike の位相コントラスト法で得られる X 線の位相変化に伴う振幅変化を模式的に示す。結像面で観察される X 線は、サンプルによる回折 X 線と 0 次光の足し合わせとなる。positive コントラストの場合は 0 次光の位相を $\pi/2$ 、つまり X 線波長の $1/4$ だけ遅らせた 0 次光と、negative コントラストの場合は 0 次光の位相を $3\pi/2$ 、つまり X 線波長の $3/4$ だけ遅らせた 0 次光と、サンプルによる回折 X 線との足し合わせとなる。吸収での振幅はわずかな差しか現れないが、位相コントラスト法ではサンプルによる回折光の位相変化を振幅の変化に変換できていることが分かる。本研究では positive コントラストを採用しているが、吸収コントラストよりも振幅が大きくなるため位相物体はより明るく観察されることになる。一方で negative コントラストの場合は、振幅が小さくなるために位相物体は暗く観察されることになる。

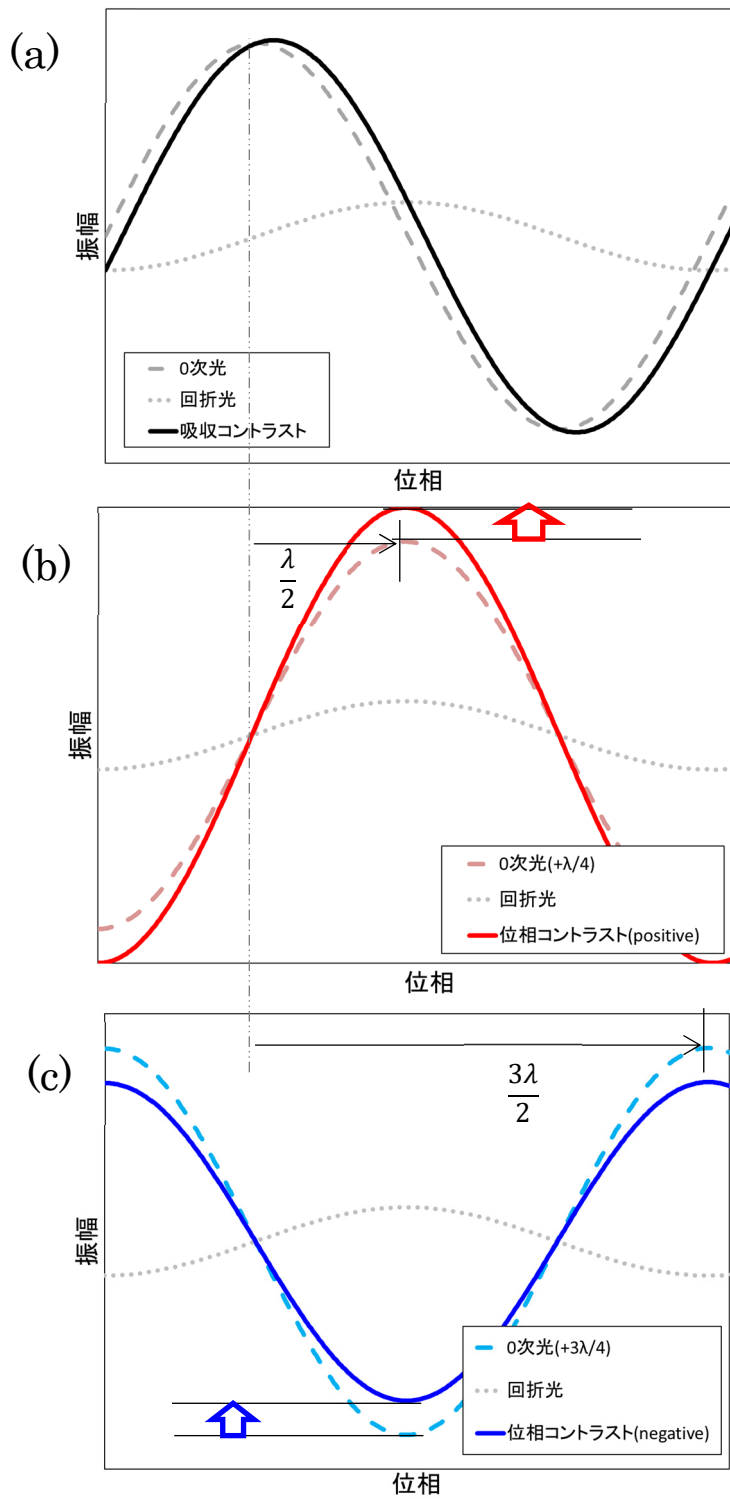


図 2-4 Zernike 位相板による位相変化と振幅変化の関係
 (a)吸収コントラスト (b)位相コントラスト(positive)
 (c)位相コントラスト(negative)

【Zernike 位相コントラスト法の定量的コントラスト】

Zernike 位相コントラスト法の定性的なコントラスト生成の原理は上記のようであるが、定量的に見積もる。位相板での複素屈折率を $n_p = 1 - \delta_p - i\beta_p$ 、位相板の厚さを t_p とすると、位相板の振幅透過関数 $A = a \exp(i\alpha)$ の各係数は

$$\alpha = \phi_p = \frac{2\pi\delta_p}{\lambda} t_p = \frac{m\pi}{2} \quad (m = 1, 3)$$

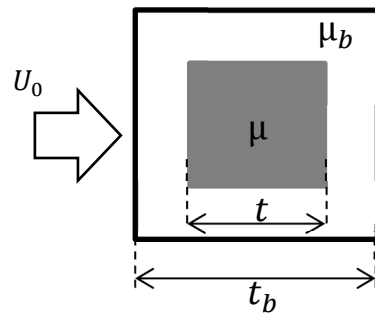
$$a = \exp\left(-\frac{\mu_p}{2} t_p\right)$$
(2-10)

となる。Zernike 位相コントラスト法での $m = 1$ は positive コントラスト、 $m = 3$ は negative コントラストに対応する。次に図 2-5 に示すようなサンプルの形状を計測するとする。サンプルが均一な周辺状況に存在する場合、式(2-7)で得られる強度は以下のような一般式になる。

$$I'_b = \exp(-\mu_b(t_b - t) - \mu_b t) \cdot \exp\left(-\frac{m\beta_p\beta}{\delta_p}\pi\right)$$

$$I' = \exp(-\mu_b(t_b - t) - \mu t)$$

$$\cdot \left[2\{1 - \cos(\phi - \phi_b)\} + \exp\left(-\frac{m\beta_p\beta}{\delta_p}\pi\right) \pm 2 \sin(\phi - \phi_b) \cdot \exp\left(-\frac{m\beta_p\beta}{2\delta_p}\pi\right) \right]$$
(2-11)



[46] 籠島靖ら, 放射光, 第 15 巻第 3 号 (2002) 28-34. から一部変更して転載。日本放射光学会 転載承諾済

図 2-5 Zernike 位相コントラスト法でのサンプル形状例[46]

均質な周辺状況にサンプルが存在する場合に得られるコントラストは以下ようになる。

$$C_p = \frac{|I' - I'_b|}{I' + I'_b} \quad (2-12)$$

$$= \frac{\left| \exp(-\mu t) \cdot \left[2\{1 - \cos(\phi - \phi_b)\} + \exp\left(-\frac{m\beta_p}{\delta_p}\pi\right) \pm 2 \sin(\phi - \phi_b) \cdot \exp\left(-\frac{m\beta_p}{2\delta_p}\pi\right) \right] - \exp(-\mu_b t) \cdot \exp\left(-\frac{m\beta_p}{\delta_p}\pi\right) \right|}{\exp(-\mu t) \cdot \left[2\{1 - \cos(\phi - \phi_b)\} + \exp\left(-\frac{m\beta_p}{\delta_p}\pi\right) \pm 2 \sin(\phi - \phi_b) \cdot \exp\left(-\frac{m\beta_p}{2\delta_p}\pi\right) \right] + \exp(-\mu_b t) \cdot \exp\left(-\frac{m\beta_p}{\delta_p}\pi\right)}$$

$\phi - \phi_b = \frac{2\pi}{\lambda}(\delta - \delta_b)t \ll 1$ 、 $\mu t \ll 1$ とすると、式(2-12)は近似することができ、

$$C_p = \frac{\left| (\mu_b t - \mu t) \cdot \exp\left(-\frac{m\beta_p}{2\delta_p}\pi\right) \pm 2(\phi - \phi_b)(1 - \mu t) \right|}{(2 - \mu_b t - \mu t) \cdot \exp\left(-\frac{m\beta_p}{2\delta_p}\pi\right) \pm 2(\phi - \phi_b)(1 - \mu t)} \quad (2-13)$$

となる。式(2-13)は硬 X 線領域で空気中や液体中の薄い軽元素試料を観察するとき、上記の仮定が成り立つので使用できる。

式(2-13)から得ることができる Zernike 位相コントラスト法での空気中のカーボンおよび水の期待されるコントラストを検討する[50]。図 2-6 に空気中の厚さ 100 nm、密度 2.0 g/cm³ のカーボン粒子 (アモルファスカーボンの密度は 1.8 ~ 2.1 g/cm³) に期待されるコントラスト、図 2-7 に空気中の厚さ 100 nm、密度 1.0 g/cm³ の液水に期待されるコントラストの X 線エネルギー依存性を計算したものをそれぞれ示す。位相板の材料はタンタル(Ta)を使用し、どの X 線エネルギーにおいても位相差が positive コントラストでは $\pi/2$ 、negative コントラストでは $3\pi/2$ となるような厚さを与えている。位相コントラストの 10 keV 付近でみられる不連続性は Ta L 吸収端に起因するものである。いずれの観察対象でも、5 から 20 keV の X 線エネルギー範囲にわたり、位相コントラストでは 1~10% のコントラストが得られると期待できる。0.01% 以下の吸収コントラストと比べて、2~3桁の高いコントラストである。

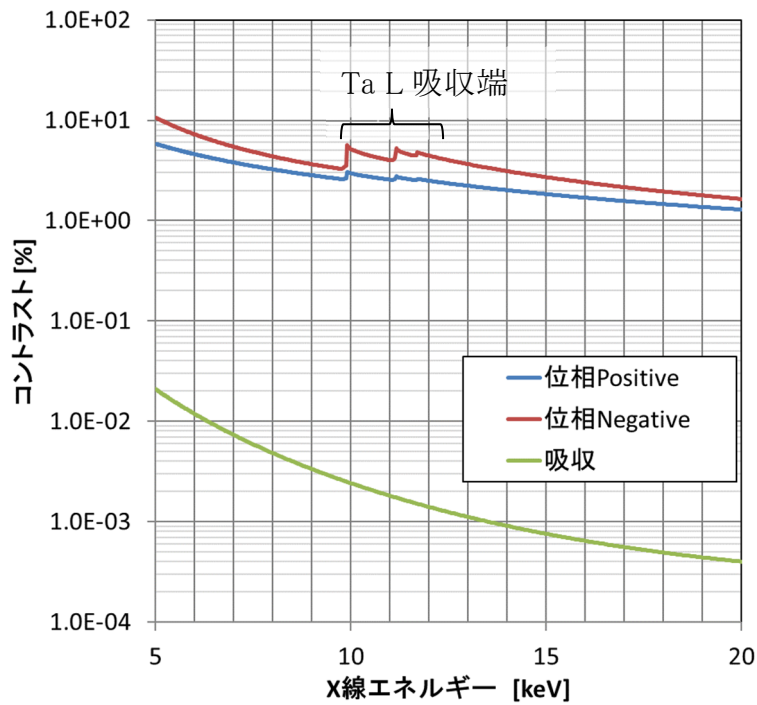


図 2-6 空気中の厚さ 100 nm のカーボン (密度 2.0 g/cm³) で得られる吸収コントラストと位相コントラストの X 線エネルギー依存性

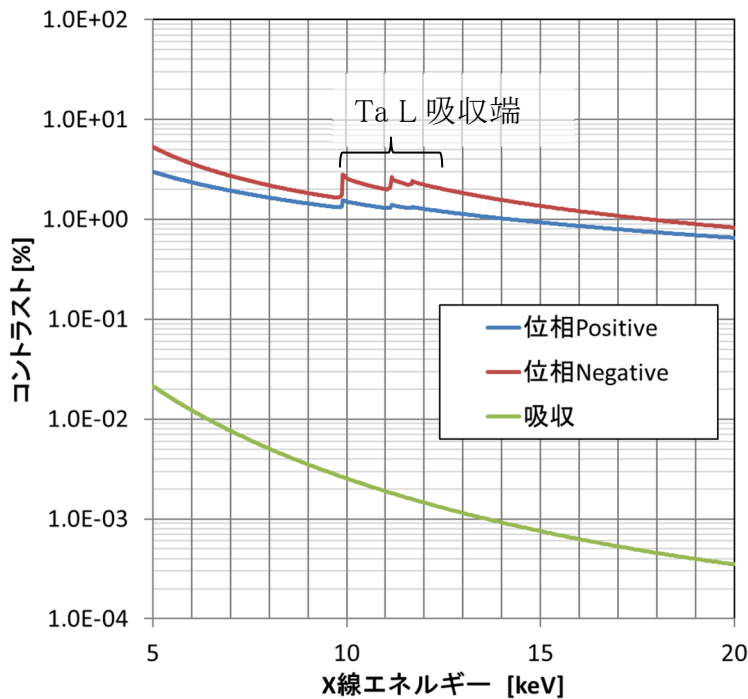


図 2-7 空気中の厚さ 100 nm の水 (密度 1.0 g/cm³) で得られる吸収コントラストと位相コントラストの X 線エネルギー依存性

空気中の材料ではなく、次にカーボンと水が共存した際のコントラストを検討した。図 2-8 にカーボン(密度 2.0 g/cm^3)と液水(密度 1.0 g/cm^3)の混合物で期待されるコントラストの X 線エネルギー依存性を示す。図 2-8 でわかるように、どの X 線エネルギー境域においても3桁以上位相コントラストの方が高いことがわかる。吸収コントラストで落ち込んでいる 19 keV 弱では、設定したカーボンと液水の X 線吸収量が等しくなるため、吸収コントラストでは全く区別ができないことを示している。

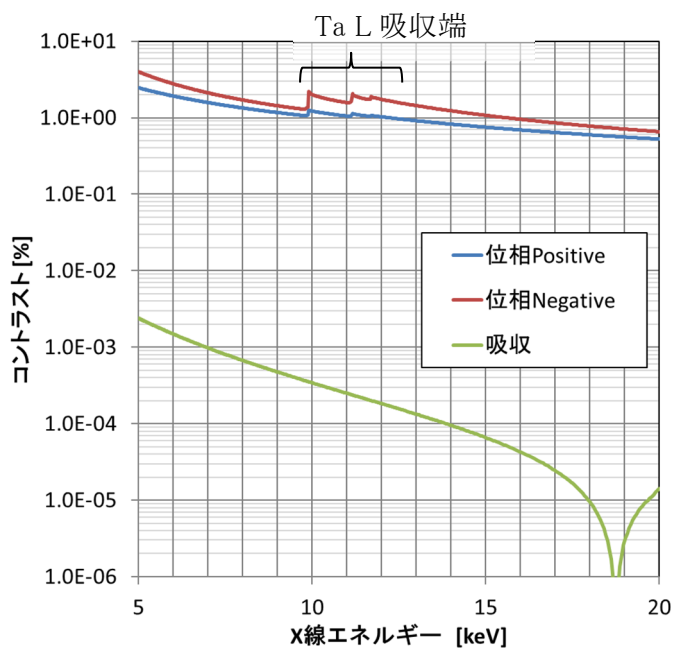


図 2-8 厚さ 100 nm のカーボン (密度 2.0 g/cm^3) と水 (密度 1.0 g/cm^3) で得られる吸収コントラストと位相コントラストの X 線エネルギー依存性

図 2-9 に空気中に存在する液水のコントラストのサイズ依存性を示す。X 線エネルギーは 8 keV とした。吸収コントラストはランベルトベールの法則にしたがい指数関数的に増加する。8 keV の X 線に対して 100 μm 以下の液水 (密度 1.0 g/cm^3) では $\mu t \ll 1$ となり、この領域では吸収コントラストは厚さに対してほぼ線形に増加していく。一方で位相コントラストの方は、常に吸収コントラストよりは高いが複雑なプロファイルをしている。図 2-9 の範囲では negative コントラストの 9 μm で特異的なコントラストの落ち込みが確認される。これはサンプルのその厚みによる位相シフトから結像される強度と周辺の空気を通過し結像される強度がほぼ一致し、コントラスト差が生じないという結果である。位相コントラスト法では、このような特異的なコントラストを示す厚さが表れることに注意が必要になる。positive コントラストはこの範囲では特異的な変化はなく、安定したコントラストを得られることがわかる。本研究で positive コントラストを選択した理由の一つである。

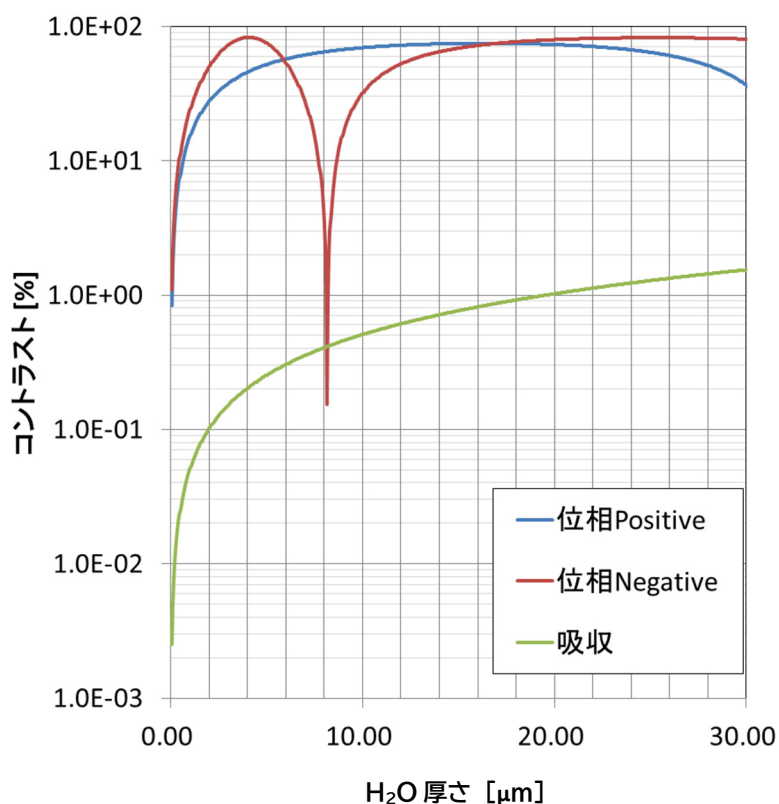


図 2-9 空気中の液水 (密度 1.0 g/cm^3) で得られる吸収コントラストと位相コントラストの液水厚さの依存性

【本研究で用いた Zernike 位相板】

Zernike 位相板は、想定している X 線エネルギーに対して位相差が $\pi/2$ または $3\pi/2$ になるような厚みで設計する必要がある。また式(2-9)から、結像される像のコントラストを上げるためには位相板である程度の X 線を吸収することも必要である。厚さ t の位相板に対して、物質中と真空中との位相差は

$$\frac{2\pi t}{\lambda} - \frac{2\pi(1-\delta)t}{\lambda} = \frac{2\pi\delta t}{\lambda} \quad (2-14)$$

である。この位相差が $\pi/2$ または $3\pi/2$ となるような厚み t は

$$t = \frac{m\lambda}{4\delta} \quad (2-15)$$

である。ここで m は位相差が $\pi/2$ のときに $m = 1$ 、位相差が $3\pi/2$ のときに $m = 3$ である。本研究で用いた位相板のパラメータを表 2-1 に、模式図を図 2-10 示す。本研究では位相板の材質は Ta を用い、X 線エネルギーは 8 keV とした(8 keV を用いた理由は後述)。位相差 $\pi/2$ を与える厚さ t は 0.96 μm であり、透過率は 77%である。一方で、位相差 $3\pi/2$ を与える厚さ t は 2.88 μm であり、透過率は 46%である。本研究では位相差 $\pi/2$ を与える positive コントラストを用いた。negative コントラストも実験的に可能なように備えている。ただし negative コントラスト向けの素子は、素子作製の観点から位相板の厚さを変えて 0 次光に位相差 $3\pi/2$ を与えるのではなく、散乱光に位相差 $\pi/2$ を与える素子を準備した。位相差をつける観点では等価であるが、期待されるコントラストは式(2-12)の計算結果とは異なるものとなる。素子パターンとしては、位相差 $\pi/2$ を与えるパターンを反転したパターンである。厚みは位相差 $\pi/2$ を与えるため positive コントラストのパターンと同様であり、一枚の基板中に並べて作製することが容易となり、かつ基板の位置を変えるだけで positive コントラストと negative コントラストおよび吸収コントラストへ切り替えが可能なことも利点となる。

表 2-1 Zernike 位相板のパラメータ

項目	
メーカー	NTT アドバンステクノロジー株式会社 [51]
材質	Ta
材質厚さ	0.96 μm
パターン形状	直径 77.5 μm 、線幅 4 μm
基板	0.6 mm Si / 2 μm SiC

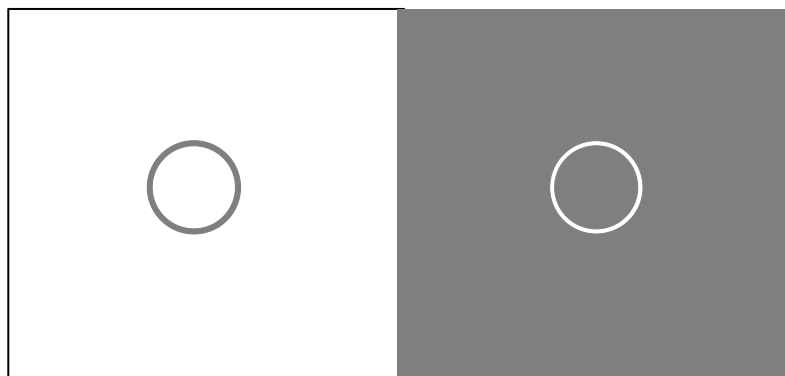


図 2-10 Zernike 位相板の模式図

左が **positive** コントラスト、右が **negative** コントラスト用

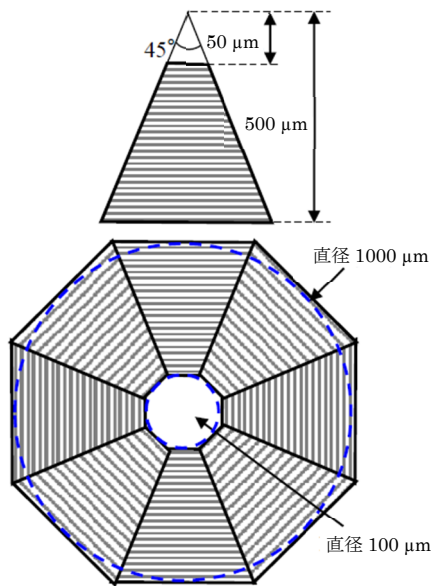
灰色領域は Ta (厚さ 0.96 μm) の領域

白色領域は SiC(厚さ 2 μm)の基板の領域

円環の直径は 77.5 μm で輪帯幅は 4 μm

2-1-2 照明系 [44]

サンプルを観察するための照明系は、検出系と同等に重要である。結像型X線顕微鏡では、これまで様々な照明系が開発されている。代表的なものとしては、臨界照明、平行照明、ケーラー照明である。この中で、ケーラー照明は光源の構造由来の照明ムラがなく、均一な照明を供給することができる優れた照明であり、1893年にケーラーによって考案され、一般的な光学顕微鏡に採用されている。可視光の顕微鏡と同様にX線顕微鏡においても有効であると考えられる。ケーラー照明を実現するX線光学素子として、八角形のCZPを採用した。模式図を図2-11、主な仕様を表2-2に示す。400 nmの等間隔ピッチで配置されたパターンにより、X線は回折される。八角形の八つの各セクションで同様な回折が起こり、サンプル位置で交差するような距離に配置する。8 keVの場合、CZPからの回折角は0.39 mradであり、センターストップの直径を0.4 mmとすると照明光が交差する中心距離は約900 mmとなる。CZPの中央を中心として面内回転をさせる。これにより八方向からの照明が時間平均としてリング状の照明となり、疑似的なケーラー照明を作り出すことができる。これによりサンプル全面に均一なX線を入射することが可能となる。また、CZPのような回折格子を用いた場合、1次回折以外の不要な次数の回折光も発生する。それをサンプルおよび対物レンズに到達させないようにするため、CZPとサンプルの間にピンホールを設置する必要がある。このピンホールはOrder Selecting Aperture(OSA)と呼ばれる。センターストップの材質はSn-Pb合金(はんだ)であり、形状は直径0.4 mmの球形を用いた。



1 セクターのパラメータ

外形：頂角 45 度、高さ 500 μm の二等辺
 三角形の上 50 μm を切り取った台形（底
 辺 414.2 μm , 上辺 41.1 μm ）

上のセクターを 45 度ずつ回転して周上
 に 8 つ並べた八角形
 外側の八角形と内側の八角形はそれぞれ
 直径 1000 μm 、100 μm の円が内接する
 サイズ

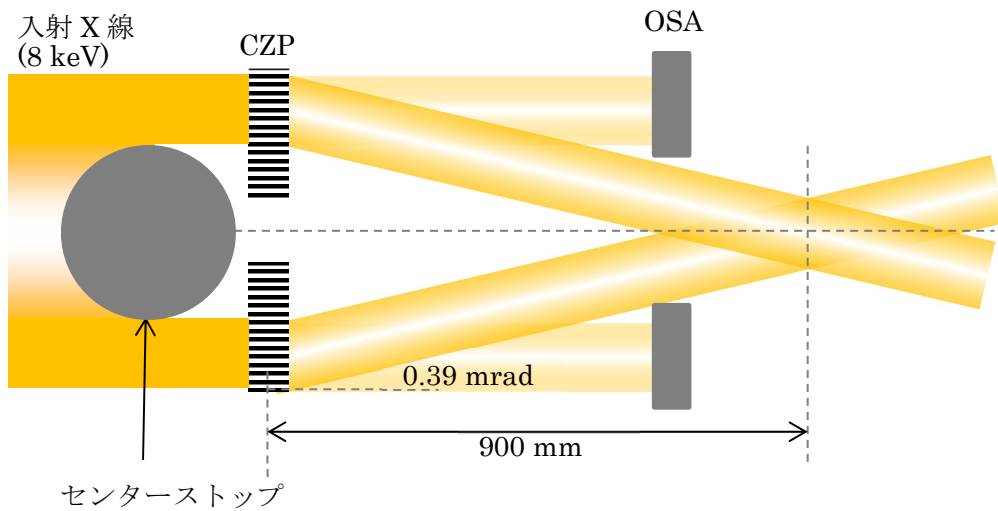


図 2-11 疑似ケーラー照明のための CZP の模式図と配置図

表 2-2 疑似ケーラー照明のための CZP のパラメータ

項目	
メーカー	NTT アドバンステクノロジー株式会社 [51]
材質	Ta
パターン厚さ	1.65 μm
パターンピッチ(パターン幅)	400 nm (200 nm)
基板	0.6 mm Si/ 2 μm SiC
回転	面内回転してリング状の照明を生成

2-1-3 対物レンズ [52,53]

本研究で対物レンズとして用いた A-FZP の模式図を [図 2-12](#)、パラメータを [表 2-3](#) に示す。A-FZP は、最外輪帯に向けて徐々に輪帯の厚さを薄くし Point Spread Function にリップルが生じないため、特に軸外で結像される像に関してフリッジノイズの低減が期待できる(詳細は付録に記載)。

製作は、NTT アドバンステクノロジー株式会社に依頼した。A-FZP は Ta 製で、極微細パターンはエッチング加工で作製された。支持膜は 2 μm 厚の SiC 膜である。素子中央部の Ta の厚みは 1 μm で、直径 155 μm の第 388 ゾーンから外側は徐々に Ta パターンの厚みが減少していく構造となっている。

最外輪帯幅は 50 nm、ゾーン数は 1550 であり、8 keV の X 線に対する FZP の焦点距離 f は 100 mm である。また、FZP の空間分解能 d_0 は 61 nm、焦点深度 Δf は 64.5 nm である。本研究の空間分解能の目標値は 100 nm の物質の有無を識別できる 200 nm であり、対物レンズの性能としては満足する。

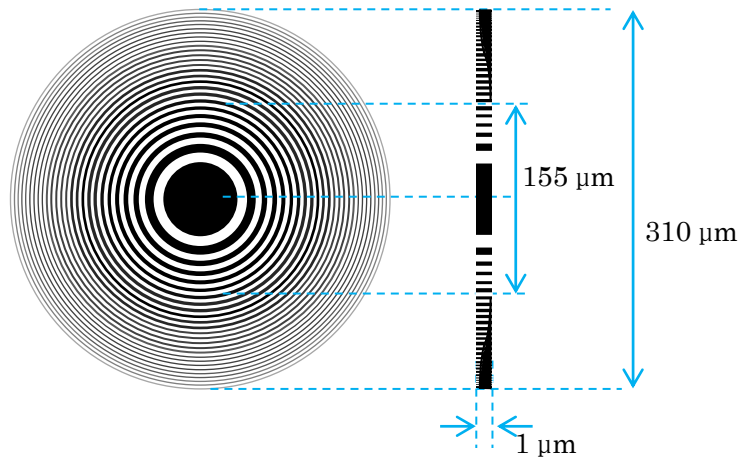


図 2-12 A-FZP の模式図

表 2-3 A-FZP のパラメータ

項目	
メーカー	NTT アドバンステクノロジー株式会社 [51]
基板	0.6 mm Si / 2 μ m SiC
材質	Ta
パターン厚さ	中央部 1 μ m 直径 155 μ m(第 388 ゾーン)より外側は徐々に薄くなる アポダイゼーション構造
FZP 直径 $2r_n$	310 μ m
最外輪帯幅 Δr_n	50 nm
ゾーン数 N	1550
焦点距離 f @ 8 keV	100 mm
空間分解能 d_0	61 nm
焦点深度 Δf	64.5 μ m

2-1-4 検出器 [43]

X線CT装置の構成要素の中で、検出器は重要な位置を占める。検出器には、視野、ダイナミックレンジ、ピクセルサイズ、ピクセル数、読み出し速度などで相応の性能が求められる。

X線画像検出器には直接撮像型と間接撮像型があるが、本研究で使用した間接撮像型について述べる。間接撮像型は、X線を電子線や可視光に変換してから撮像素子へ導き、電気信号を得るタイプである。その中でも、可視光変換型、電子-可視光変換型、電子変換型の三種類があり、前の二種類は撮像素子に可視光用のものを使用することになり、CCDやCMOSセンサーが用いられている。撮像素子まで可視光を導く方式は主に二種類あり、レンズカップリング方式(Lens Coupling : LC)とファイバーカップリング方式(Fiber Coupling : FC)である。

LC方式とFC方式のいずれもX線による蛍光面の発光を、可視光光学系を用いて撮像素子に投影する構造である。撮像素子のCCDやCMOSセンサーの素子サイズと画素サイズは必ずしも計測に対して最適化されていない。そのため可視光光学系によってX線画像を拡大・縮小する必要がある。LC方式とFC方式でそれぞれ特徴があり、LC方式は対物レンズの交換で1 μm 以下の高空間分解能での撮像が可能なこと、一方でFC方式はファイバーオプティックによって効率よくX線画像を撮像素子に導けるために非常に明るい。

本研究の結像型X線ナノCT計測では表2-4に示すFC方式の検出器を用いた。浜松ホトニクス株式会社製のFC方式のX線CMOSカメラシステムである(図2-13)。P43の蛍光体が等倍のファイバーオプティクスプレート(FOP)に塗布されており、FOPの反対側はCMOSセンサーに接合されている。蛍光体で変換された可視光は損失なくほぼCMOSセンサーへと伝搬していると考えられる。画素サイズは6.5 μm であり、後述するが本研究の条件ではX線結像光学系での拡大率は約95倍であるために、実効ピクセルサイズは68 nm程度が計算上は得られる。本研究で用いたFZPの空間分解能はその最外輪帯幅から61 nmと求められ、それと同等である。本来であればそれを数ピクセルで再現することが望ましい。LC方式の検出器を用いればそれを実現することができるが、LC方式では検出感度が低い。FC方式とLC方式では約二桁の強度差があるため、画像のS/N比の差、計測時間の長時間化による各種ドリフトの影響がある。このことを考慮し、本研究では感度の高いFC方式の検出器を使用する方がよいと判断した。

表 2-4 結像型 X 線ナノ CT システムで用いた検出器の詳細

項目	
メーカー	浜松ホトニクス株式会社 [54]
X 線カメラシステム名	X 線 CMOS カメラ (C12849-101U)
シンチレータ	GOD(P43) 10 μm
ファイバー	等倍ファイバーオプティックプレート
画素サイズ	6.5 μm \times 6.5 μm
画素数	2048 \times 2048
ダイナミックレンジ	18000 : 1 (16bit グレースケール出力)
フレームレート	最速 30 Hz

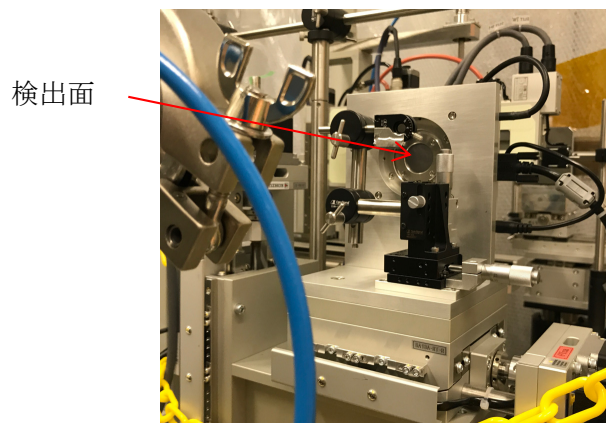


図 2-13 結像型 X 線ナノ CT システムで使用した検出器
(システムに組み込まれた状態)

2-1-5 サンプル回転ステージ

精度の高い CT 計測を行うには、サンプル回転ステージも空間分解能と同等の精度で偏芯を抑える必要がある。本研究で用いたステージの製作は神津精機株式会社に依頼した。回転ステージのスペックを表 2-5 に示す。偏芯量は実測値として 200 nm であった。本研究で目標とした 100 nm の空間分解能と同等であり、CT 計測に適した性能であると考えられる。回転ステージ制御は、ツジ電子株式会社のパルスモータコントローラ PM16C[55]を用いた。

表 2-5 サンプル回転ステージの詳細

項目	
メーカー	神津精機株式会社 [56]
ステージ型番	CRA070-002
駆動範囲	±180°
偏芯量	200 nm (実測値)
角度送り	0.002° (full step)

2-1-6 X線エネルギー選定

撥水層の中の水を観察する目的に対して、100 nm の物体の存在を認識できる空間分解能、つまり 200 nm の空間分解能を、CT 計測時間は 10 分以内を目標とした。本研究で用いる X 線エネルギーは、大気による X 線の吸収、FZP の焦点距離が X 線エネルギーに依存することによる結像光学系の拡大率、位相コントラスト量を判断材料とした。大気による X 線吸収と実効ピクセルサイズの X 線エネルギー依存性を図 2-14 に示す。本研究の結像型 X 線ナノ CT システムでは、およそ 12 m の全長を有し、大気による X 線の減衰を抑えるためサンプルと検出器以外は可能な限り He 雰囲気とした。それでも約 1.5 m の大気経路が存在する。一方、FZP の焦点距離は X 線エネルギーに依存し、同じ鏡筒長での拡大率は X 線が高エネルギーほど低下する。同じ検出器を用いた場合の実効ピクセルサイズは X 線エネルギーが高いほど大きくなる。8 keV の X 線に対して、1.5 m の大気による減衰で 20% 程度の透過率、実効ピクセルサイズは 70 nm 程度となり空間分解能目標値の 200 nm を 1/3 程度に分割したサイズ、2-1-1 で述べたように適切な位相コントラストが得られる。本研究の計測には 8 keV が適切であると判断した。

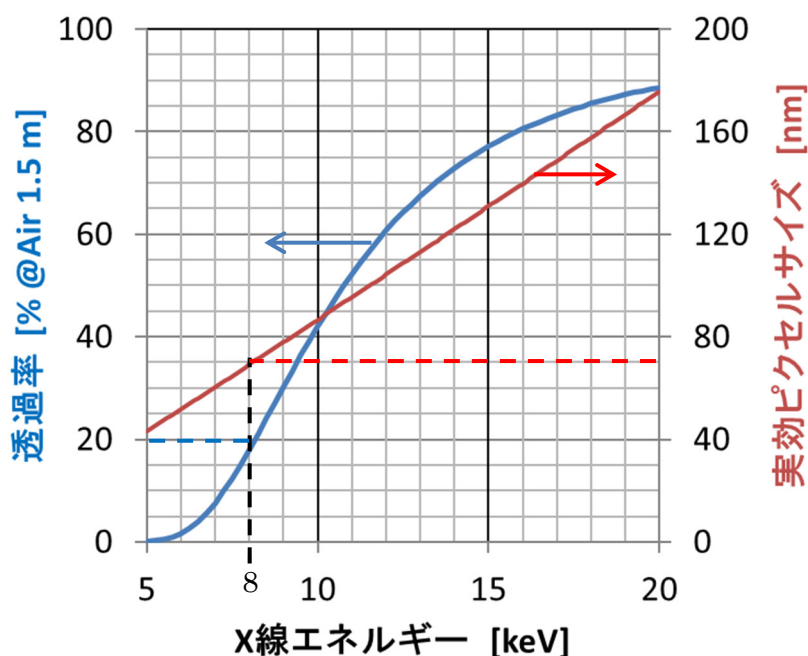


図 2-14 大気に対する X 線の透過率と結像光学系で得られる実効ピクセルサイズの X 線エネルギー依存性

2-1-7 設置環境整備

2-1-6までに示したコンポーネントや条件を組み合わせることで結像型 X 線ナノ CT 計測システムを構築した。ただし本研究で目標とした 200 nm の分解能を得るには、機器設置環境の整備もまた必須である。具体的には以下の対策を行った。

- A. 振動対策
- B. 温度変化抑制

A 振動対策

目標とした 200 nm の分解能を得るには、各コンポーネントにおける振動をできるだけ排除する必要がある。計測に影響のある振動源を調査した。その結果、実験ハッチ内に設置されていた真空ポンプ(スクロールポンプ)が悪影響を及ぼすことが明らかとなった。真空ポンプはハッチ外に移動して除振台上に設置し、さらに真空ポンプをつなぐフレキシブルチューブにもダンパーを設けて、振動を極力排除した。

B 温度変化

各コンポーネントは、高剛性な自動ステージ上に設置されている。自動ステージは主にアルミニウムやステンレスなどの金属からできており、温度変化に伴う熱膨張・収縮がある。それによって各コンポーネントの形状や位置の変化が発生する。それらを抑制するために、以下の2つの措置を行った。①A-FZP と位相板を搭載する駆動ステージユニットの温度変化による位置変化を抑えるため、駆動ステージユニットとそれを設置している架台定盤との間にセラミックス板を挿入、②サンプルステージ、A-FZP と位相板の周辺空気の温度変化を抑えるためにブースを設置した。対策による効果を図 2-15 に示す。2-1-8で詳細に述べるテストチャートの X 線拡大像を 1 秒露光で 30 秒毎に撮影し、テストチャートの位置シフト量を計測すると同時に、サンプルステージ周辺の温度を計測した。温度変化と位置シフト量の挙動が一致していることがわかる。対策前は2時間周期で温度変化 0.5°C があり、それに追従して 400 nm 程度の位置変化があった。10 分間に 100 nm を超える変化量を持つ場合があり、目標値を達成できていない。この温度変化は実験棟の空調によるものである。対策によって、温度変化とそれに伴うシフト量の急激な変化はなくなった。長時間でみると 1 μm 程度のドリフトがあるが、目標値として設定している 10 分間で 100 nm 以内を達成できている。

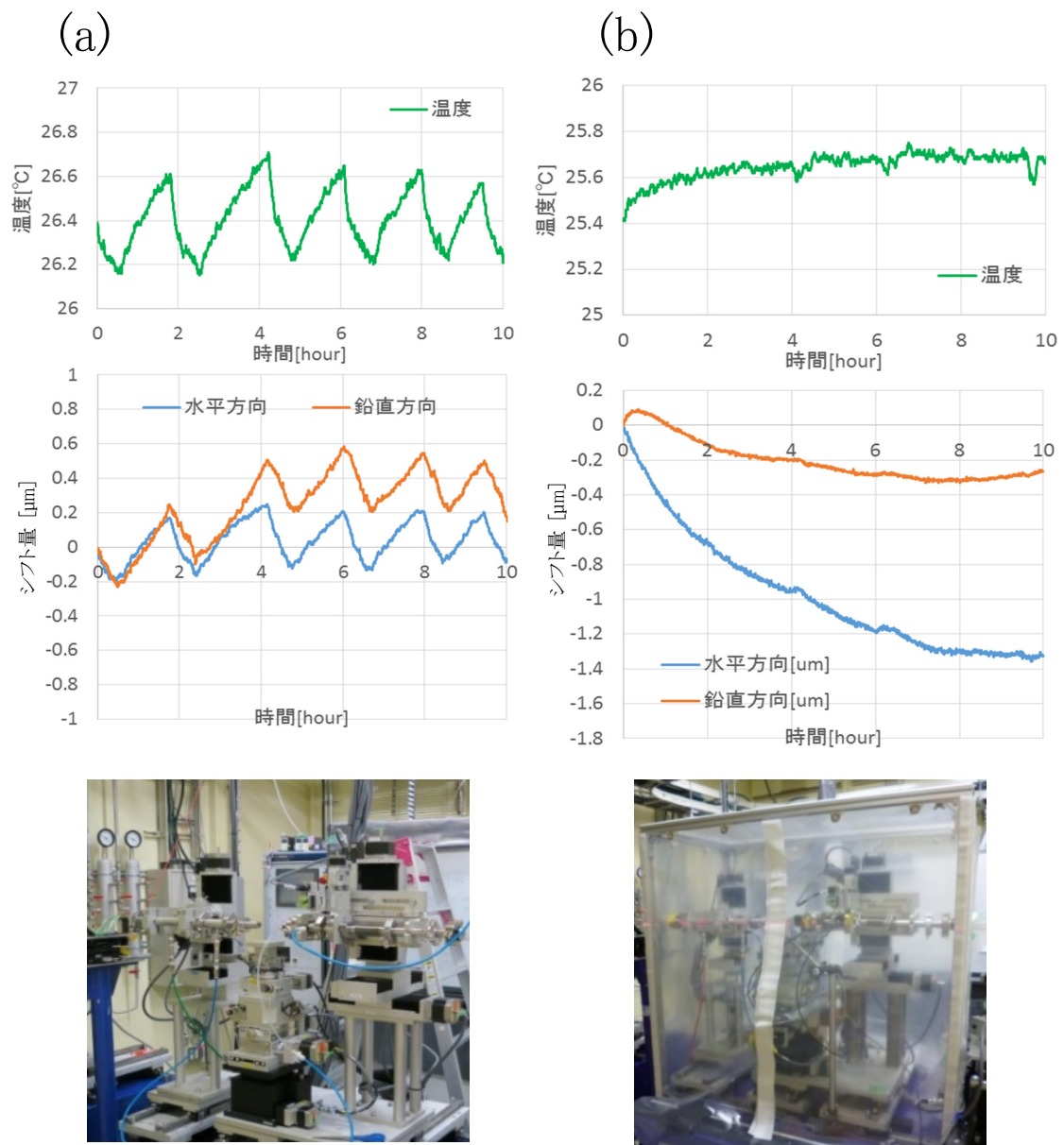


図 2-15 結像型 X 線ナノ CT システムの装置環境の整備(温度変化)

(a) 対策前の温度変化、チャート像のシフト量、外観写真

(b) 対策後の温度変化、チャート像のシフト量、外観写真(ブースの設置)

2-1-8 二次元計測における空間分解能の評価

表 2-6 に示す条件で二次元計測による空間分解能の評価を行った。計測サンプルは NTT アドバンステクノロジー株式会社製のテストチャートであり、吸収体は 500 nm 厚の Ta で、最も細かい構造は 50 nm である(50 nm のラインアンドスペース)。得られた吸収コントラスト像及び位相コントラスト像(positive コントラスト)を図 2-16 に示す。

吸収コントラスト像(図 2-16(a))、位相コントラスト像(図 2-16(b))いずれも 100 nm のラインアンドスペースを識別できた。この結果から、本 X 線結像光学システムは約 200 nm の空間分解能を持つことが言える。positive コントラスト像と吸収コントラスト像では明暗が反転していた。また、図 2-16 中の (a-2)と(b-2)は 100 ms 露光を 50 枚計測して平均した画像、図 2-16 中の (a-3)と(b-3)は 100 ms 露光 1 枚の画像である。統計誤差は、50 枚積算の方が小さくなるため画像は鮮明になるが、1 枚だけの画像においても 100 nm のラインアンドスペースを識別できる性能を有する。つまり、数秒の時間スケールではドリフトや振動がない安定性を持つことが言える。

表 2-6 結像型 X 線光学システムの空間分解能の評価

項目	
X 線エネルギー	8 keV (分光器は Si 111 二結晶分光器)
実効ピクセルサイズ	67.2 nm
計測サンプル	NTT-アドバンステクノロジー株式会社製 X 線テストチャート (XRESO-50HC、Ta 500 nm) [51]
計測時間	100 ms
積算枚数	50 枚

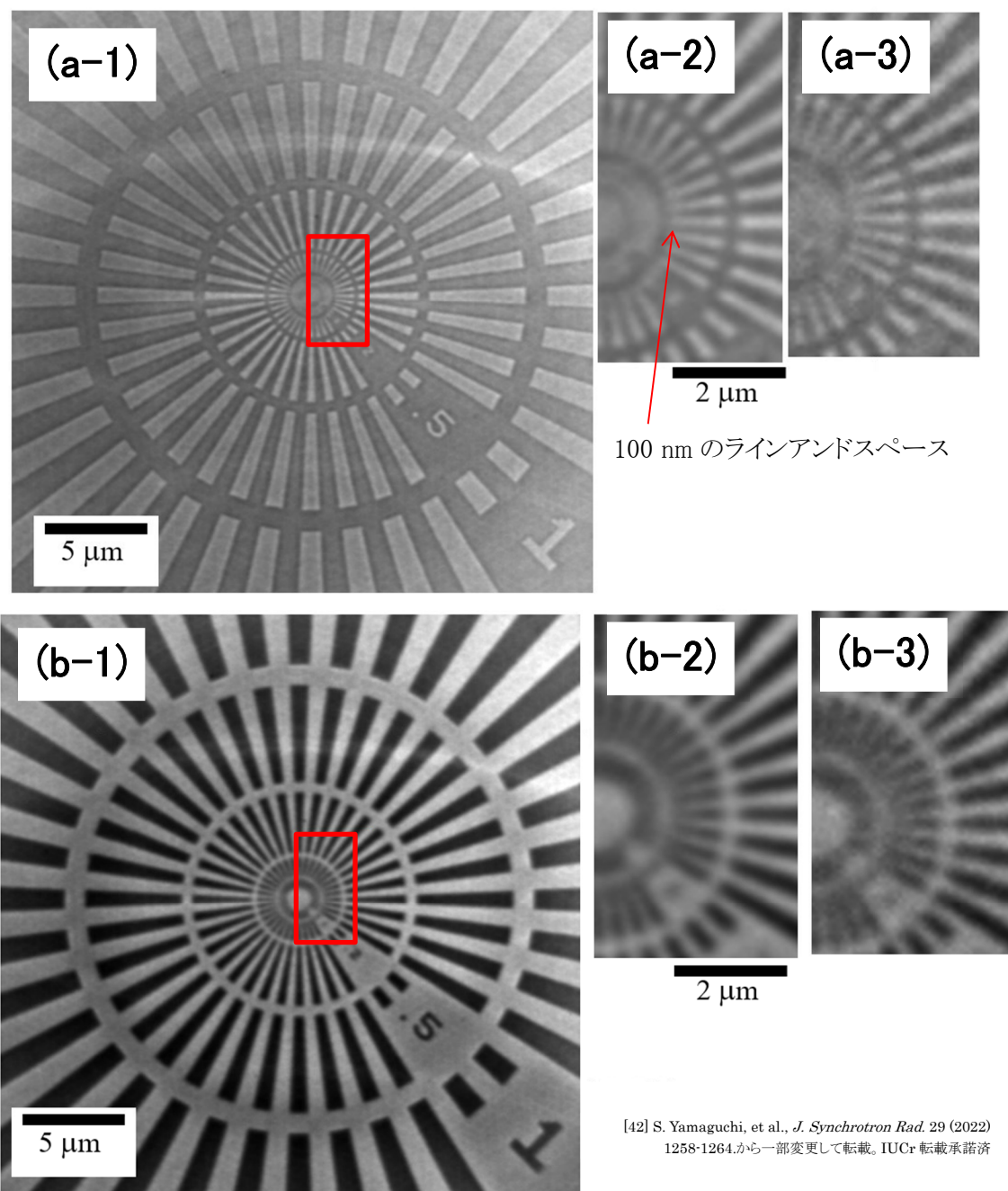


図 2-16 結像型 X 線光学システムのテストチャートによる空間分解能の評価結果[42]。(a-2)と(a-3)は(a-1)の、(b-2)と(b-3)は(b-1)の赤枠部の拡大像。

(a) 吸収コントラスト像

(b) 位相コントラスト像(positive コントラスト)

- 1) 広視野像(100 ms × 50 枚平均)
- 2) 狭視野(100 ms × 50 枚平均)
- 3) 狭視野(100 ms × 1 枚)

2-1-9 三次元(CT)計測における空間分解能の評価

表 2-7 に三次元計測における空間分解能の評価方法を示す。サンプルは、AFM で用いられる探針であり、材質は Pt、針の先端は数十 nm である。材質が Pt-Ir 合金であり、X 線吸収でも十分に認識することができるため、吸収コントラスト法で計測した。得られた CT 断層像とそこから抽出した強度プロファイルを図 2-17 に示す。探針の中の 400 nm 程度のボイドを鮮明に認識できておりまた、探針のエッジのプロファイルの立ち上がりはおよそ 200 nm が得られている。また YZ 面では、尖った先端を確認でき三次元計測においても 200 nm 程度の構造の観察は可能であると言える。

表 2-7 結像型 X 線ナノ CT システムの空間分解能の評価

項目	
X 線エネルギー	8 keV
実効ピクセルサイズ	67.2 nm
計測サンプル	Bruker 製 AFM 探針 (Pt10、Pt-Ir 合金) [57]
コントラスト法	吸収コントラスト法
CT スキャン法	ハーフスキャン、on-the-fly スキャン
計測枚数	1800 枚
各計測時間	100 ms

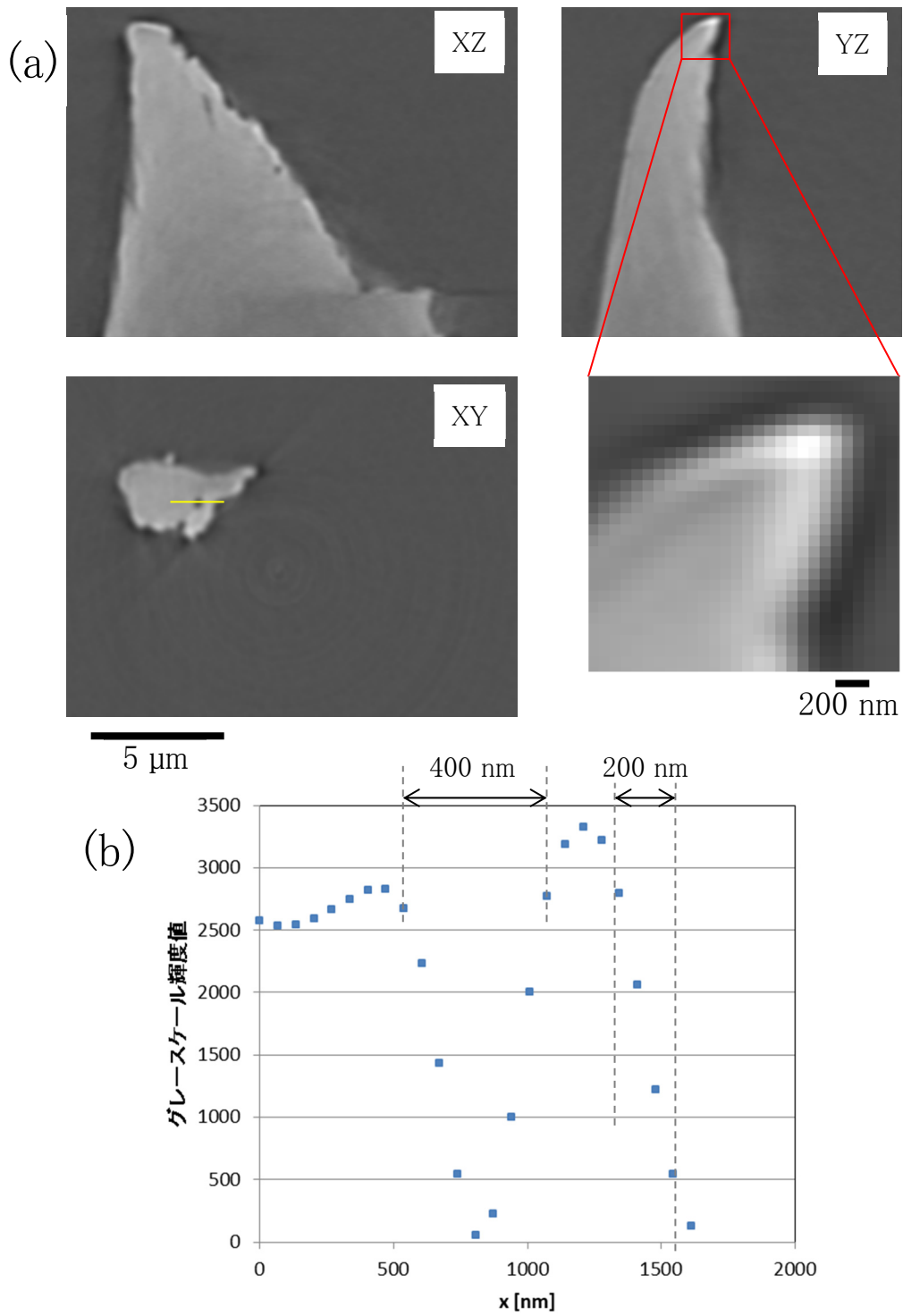


図2-17 結像型X線ナノCTシステムの空間分解能の評価結果(AFM探針)

(a) AFM探針のCT断層像

(b) (a)XY断層像の黄色いラインのラインプロファイル

2-2 観察サンプルと実験条件

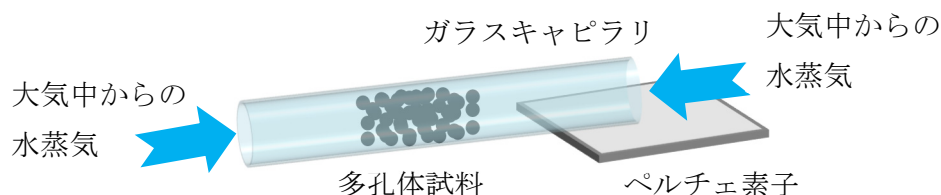
CT 観察でより鮮明な計測を行うには、サンプルの横幅と視野 (Field of View : FOV) が同程度であることが望ましい。疑似ケーラー照明を用いたナノ CT システムの FOV 幅は約 70 μm であるため、サンプル径をそれ以下の大きさにすることが理想である。本研究では、GDL の撥水層そのものを使用せず、内径 60 μm のガラスキャピラリ内に撥水的な多孔体であるモデル撥水層を作製した。サンプルの詳細を表 2-8 に示す。

表 2-8 モデル撥水層の作製方法

項目	内容
原料	・カーボン粒子 (CABOT Corp. の Vulcan XC72R、一次粒子径: 約 30 nm) ・PTFE 粒子 (株式会社喜多村製 KTL-500F、一次粒子径: 500 nm)
混合比	カーボン粒子: PTFE = 60 : 40 (重量比)
充填	ガラスキャピラリ (富士理化工業株式会社製 FS-008、ソーダガラス、外形 80 μm 、肉厚 10 μm) に充填
熱処理	大気中で 30 分間、360°C で焼成

撥水層作製方法を参考に、表 2-8 に示す原料粉末をその割合で混合後、ガラスキャピラリに充填、熱処理をした[58]。熱処理によって PTFE は溶解し、カーボン粒子表面をコートすることにより撥水性の多孔体を形成することができた。これを GDL の撥水層の構造及び撥水性を再現したモデル試料とした。

本研究では、発電初期における水蒸気が液水に結露する状態を模擬するため、大気中の水分を冷却により結露させる方法を用いた。模式図を図 2-18 に示す。ガラスキャピラリの両端を解放にし、片端をペルチェ素子で冷却することで、ガラスキャピラリ内の多孔体表面で結露させた。大気中の水蒸気は、拡散によって十分に供給されて撥水性多孔体で結露すると考えられる。ペルチェ素子の表面温度は約 -5°C であった。結露処理終了後、5分以内にナノCT計測を行った。



[42] S. Yamaguchi, et al., *J. Synchrotron Rad.* 29 (2022) 1258-1264.から一部変更して転載。IUCr 転載承諾済

図 2-18 モデル試料での結露方法の模式図[42]

ナノCT計測条件は表 2-9 に示す。X線エネルギーは 8 keV を用いて、実効ボクセルサイズは $68.5\text{ nm} \times 68.5\text{ nm} \times 68.5\text{ nm}$ 、Zernike 位相コントラスト法の positive コントラストで計測した。計測時間は 4 分であった。CT 断層像への再構成は、公益財団法人高輝度光科学研究センター（以下、JASRI）公開の ct-cbp[59]、断層像およびボリュームレンダリング描写は、Fiji[60] および GeoDict[61]を用いた。

表 2-9 結像型ナノCT の計測条件

項目	
X 線エネルギー	8 keV
CZP 位置でのフラックス	1.6×10^{12} photons/s/mm ²
照明	疑似ケーラー照明
対物レンズ	FZP
実行ピクセルサイズ	68.5 nm
サンプル - 対物レンズ距離	約 10 cm
対物レンズ - 検出器距離 (鏡筒長)	約 9.5 m
検出器	X 線 CMOS カメラ 浜松ホトニクス株式会社製 C12849-101U
コントラスト法	Zernike 位相板を用いた位相コントラスト (positive コントラストモード)
スキャン方法	On-the-fly 法
スキャン範囲	180°
スキャン速度	130 ms / 0.1°
撮影枚数	1800 枚
1枚当たりの撮影時間	100 ms
計測時間	3 分 54 秒

2-3 撥水層内における液水の微細観察の結果

2-3-1 液水の識別性の評価

まず、本計測システムにおいて液水を識別することが可能であるかの評価を行った。図 2-19 に結像型 X 線顕微鏡による液水の吸収コントラスト像および位相コントラスト像 (positive コントラスト) を示す。図 2-19 の両画像は短時間で取得されたものであり、サンプル内の液水の状況はほぼ同じであると考えられる。サンプルを退避したそれぞれの I_0 像を取得して、サンプルの像を I_0 像で除算した画像である。本研究で用いたサンプルは、2-2 で示したサンプルではなく、GDL の撥水層部分を切り出して $\phi 100 \mu\text{m}$ のガラスキャピラリーに充填したサンプルである。画像中右側は撥水層である (図 2-19(a) の黄色点線内)。中央左付近に円形として確認されているものが液水であると考えている (図 2-19(a) の水色点線内)。いずれの構造物も位相コントラストの方が高い認識性を持つことがわかる。図 2-19(a) の吸収コントラスト像中で黄色太線のアからイで得た強度プロファイルを図 2-194(c) に示す。円形部分の領域に入ったところで、若干ではあるが強度が下がったことから円形外の領域よりも X 線吸収が大きい。つまり、この円形は空気ではなく液水であることが示唆される。図 2-19 のこの円形は直径 $21 \mu\text{m}$ である。厚さ $21 \mu\text{m}$ の液水を通過する 8 keV の X 線の透過率は 98% 程度であり、イ付近ではその程度の強度の減少を示している。

図 2-19(b) の位相コントラスト像 (positive コントラスト) では、円形の領域の強度は高く (画像中では空気領域よりも白く) なって観察されていることが分かる。直径 $21 \mu\text{m}$ の液水の球で想定されるコントラストについて式(2-22)を用いて計算し、その結果を図 2-20 に示す。図 2-19 で得られた実測のコントラストは、図 2-19(c) から吸収コントラストは 1.2% 、位相コントラストは 8.2% であった。吸収コントラストは図 2-19 で示した値とほぼ一致した。一方で位相コントラストは、1 桁程度の乖離があった。式(2-12)は 0 次光と回折光が完全に分離した理想的な場合である。実際は、結像面において位相板で受けきれない 0 次光の混入が考えられ、そのためにコントラストが低下したと推察する。図 2-20 中の negative コントラストの場合、直径 $21 \mu\text{m}$ の液水の観察では液水の厚さに対して複雑なコントラストを示すことが計算から分かる。一方で positive コントラストでは液水の厚さに対して急激な変化はない。そのため今回の観察では positive コントラストを用いることが適していると考えられる。位相コントラスト法での計算値に対して定量的なコントラスト値の乖離はあるものの、吸収コントラスト法に比べてコントラストにして数倍程度識別性がよいことが実証された。また、球形の液水の輪郭が強調されるハローが観察された。これは Zernike 位相コントラスト法特有の現象である[46]。

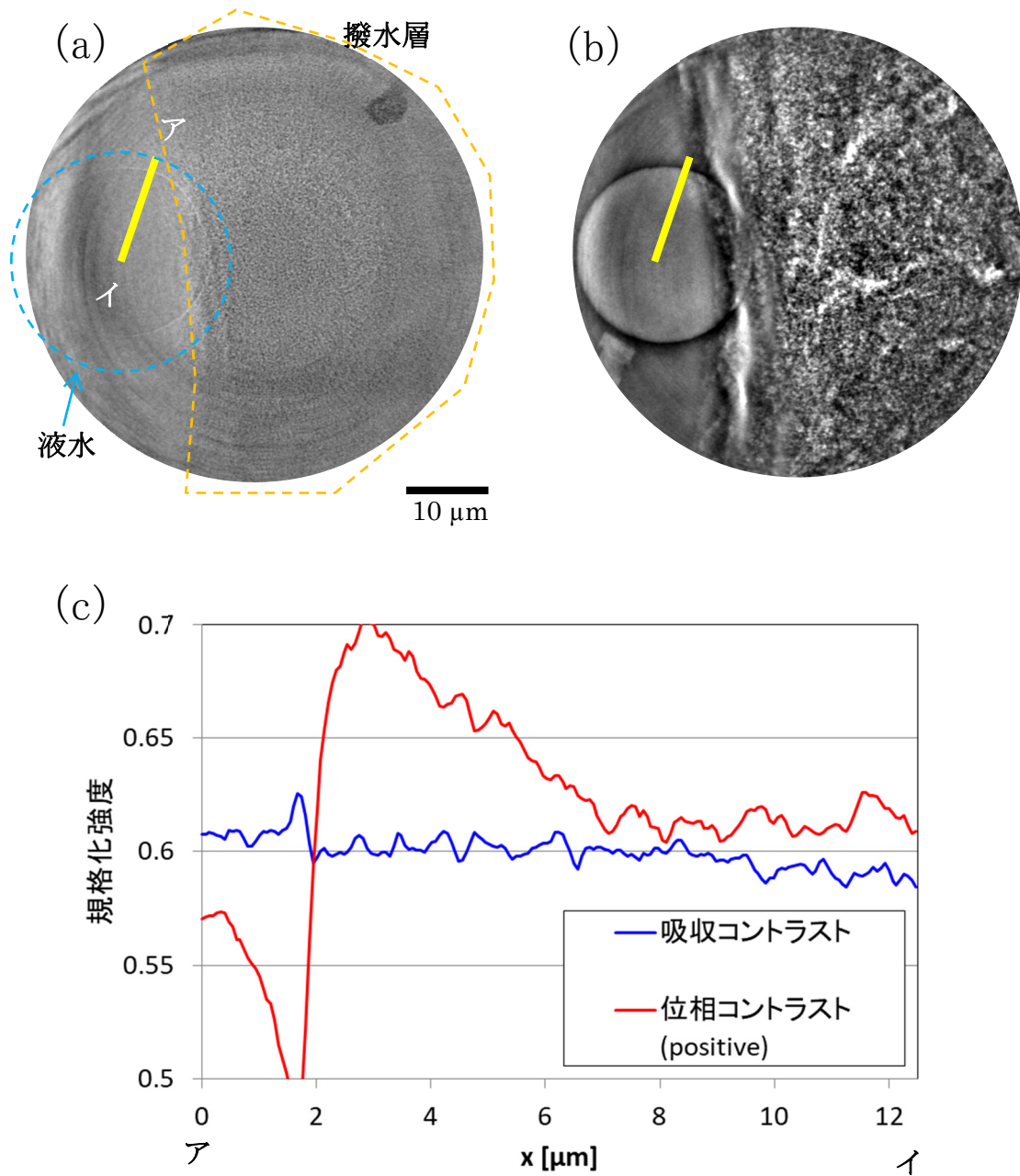


図 2-19 結像型 X 線顕微鏡による液水の強度変化の様子 (入射 X 線像で規格化)

(a) 吸収コントラスト法

(b) 位相コントラスト法 (positive)

(c) (a)と(b)の黄色太線アからイの強度プロファイル

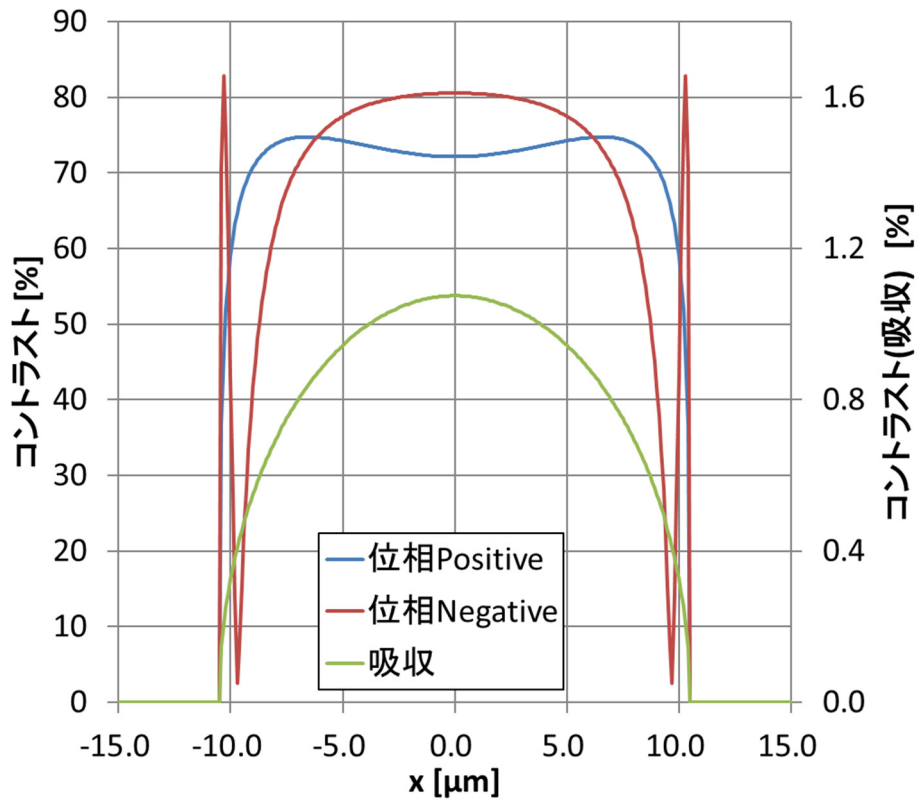


図 2-20 空気中の直径 21 μm の液水球で得られるコントラスト
液水球の中心は $x=0$

2-3-2 撥水性多孔体に結露させた液水の観察結果

図 2-21 に得られた位相コントラスト像の一例を示す。全体に確認できる細かい構造は多孔体材料起因であり、中央に確認できる円形のコントラスト(青の点線内)が液水に対応する。2-3-1で示したように、positive コントラストの場合は周辺に比べて液水はより強度が高く表現されると考えられる。それに従うためこの観察された球形は、液水の中の微小な気泡ではなく、液水であることが言える。

位相コントラスト法を用いたナノ CT 計測によって得られた観察視野全体のボリュームレンダリング画像を図 2-22 に示す。得られたグレースケール画像から Otsu 法による閾値処理によって、撥水性カーボンを黒、液水を青、空隙を透明として、三値化処理を行った。Zernike 位相コントラスト法を適用することにより、撥水性カーボン、液水、空隙に十分なコントラスト差を得ることができた。2-1-1で述べたように、吸収と位相シフトによる相互作用の断面積の比は特に軽元素に対して大きく、数百倍にもなる[49]。吸収コントラスト法では鮮明な画像を得ることが困難なサンプルに対しても、位相コントラスト法では観察が可能である。

図 2-22 において、黒で表現された領域はカーボンや PTFE からなる粒子であり、その粒子径は数百 nm であった。また比較的密な領域とその隙間があるが、その前者の領域であっても密に凝集しておらず、CT 像から得られた空隙率はおよそ 90% であった。本サンプルは狙い通りの多孔体構造が形成できていることがわかる。ただし 100 nm 以下の細孔は本計測では観察することはできていない。一般的な撥水層での 100 nm 以下の細孔の体積分率は 10% である[62]。そのため本サンプルの実効的な空隙率は 81% であると考えられる。

青で表現された液水の形は球状であり、サンプル中に局所的に点在していた。全視野で液水は 4 個確認でき、サイズは直径 3.29 μm から 8.15 μm の球形であった。本研究により、燃料電池の撥水層を模擬した撥水性多孔体中の液水の詳細な形が初めて観察され、球形であることが明らかになった。

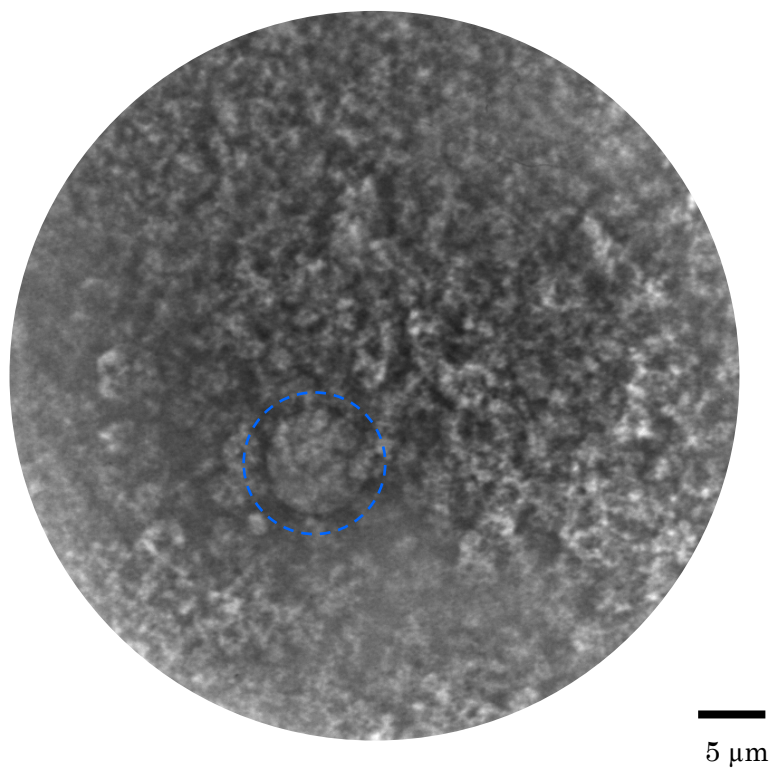
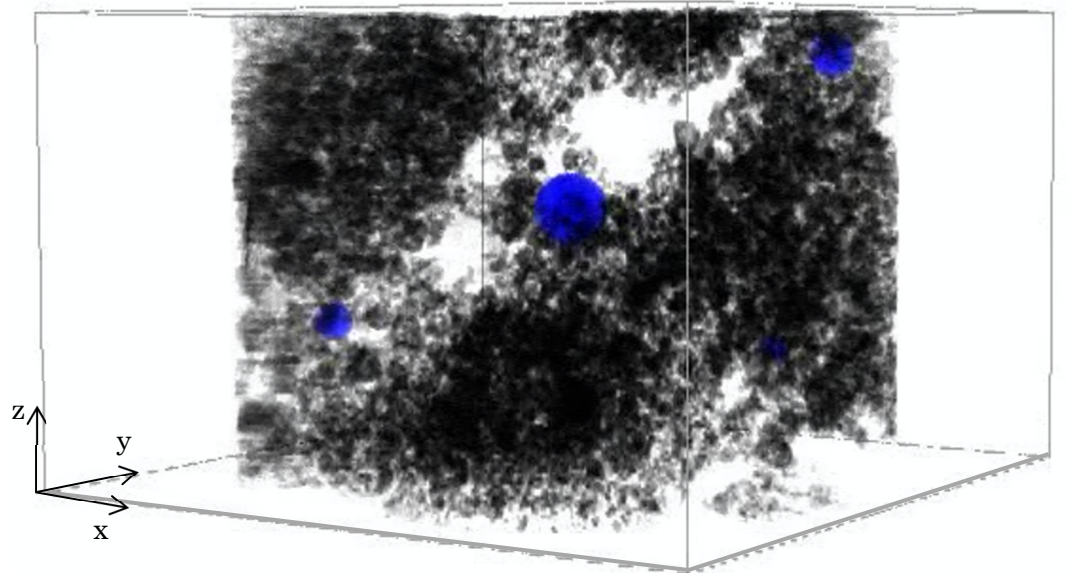
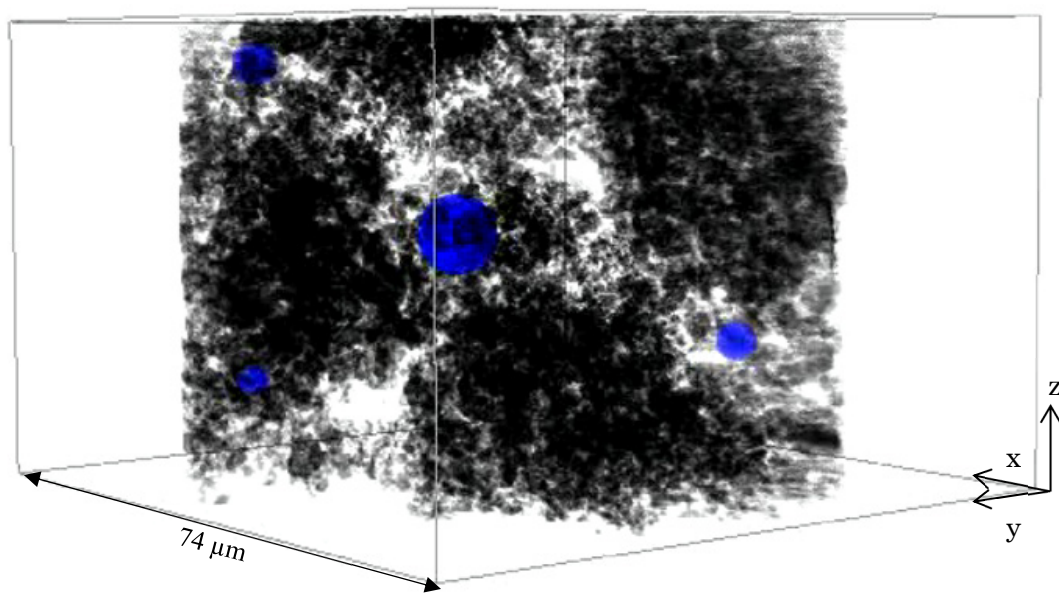


図 2-21 結露処理した試料の位相コントラスト像
青の点線で示した白い円形が液水



■ 多孔質材料
 ■ 液水

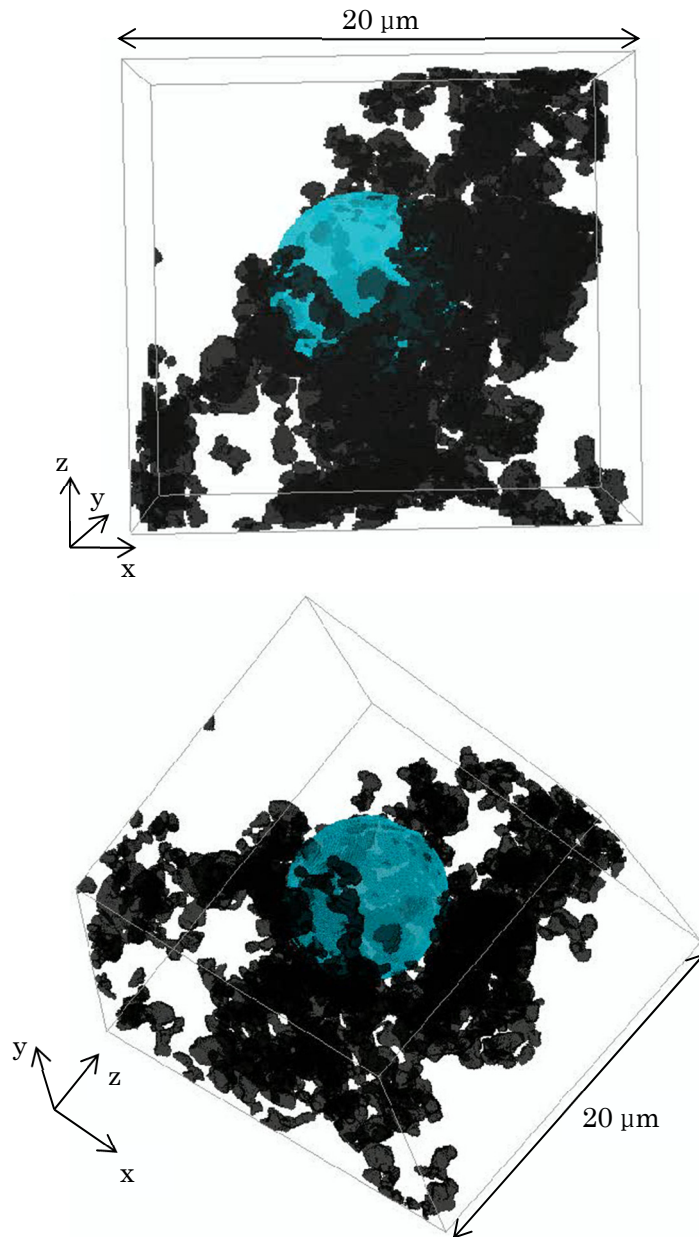


[42] S. Yamaguchi, et al., *J. Synchrotron Rad.* 29 (2022) 1258-1264.から一部変更して転載。IUCr 転載承諾済

図 2-22 結露処理した試料のナノ CT 計測のボリュームレンダリング像[42]
 黒は多孔質材料、青色が液水に対応

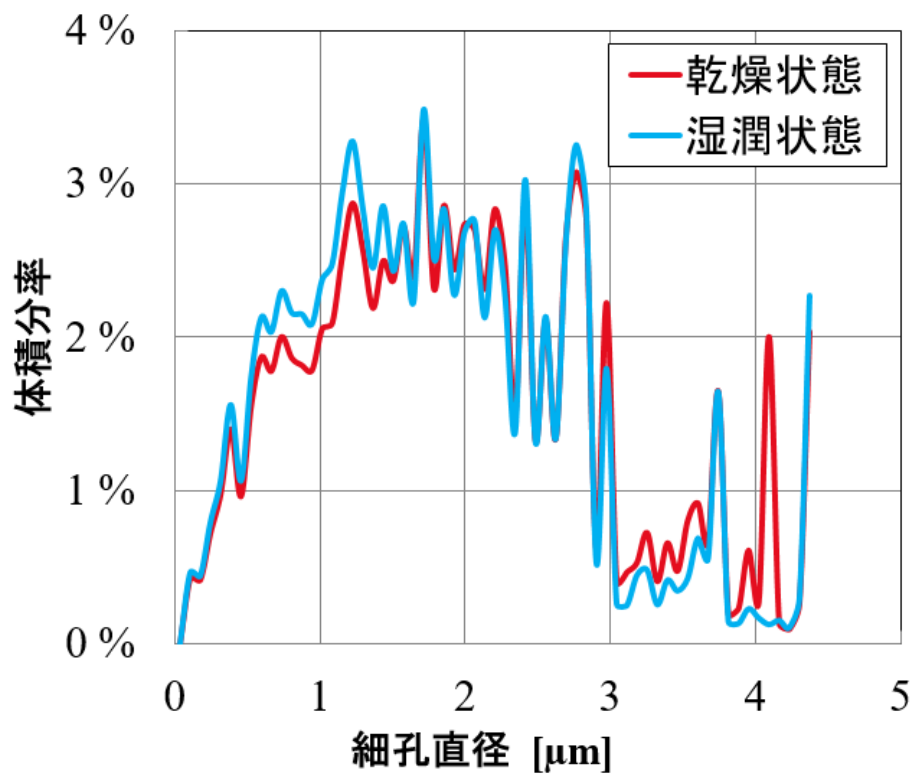
図 2-23 には、図 2-22 で観察された中で一番大きな液水である $8.15\ \mu\text{m}$ の液水周辺のみを切り出したボリュームレンダリング像を示す。切り出した一辺は $20\ \mu\text{m}$ である。外周部の材料が取り除かれた描画であるため、液水およびその周辺の構造が把握しやすい画像である。撥水性カーボンによって多孔質な構造ができていることがさらによく確認できる。中央の液水は球形の液滴である。液水の周辺を取り囲むように材料が存在するが、図 2-1 の推測図のように液水は細孔の形に添った形とはならず、球形であることが初めて観察された。

図 2-23 の領域から得た細孔径分布を図 2-24 に示す。この解析によって、液水が存在する細孔のサイズを把握することができる。撥水性カーボンからなる骨格構造の細孔径分布は、三値化画像から液水部を削除した画像から得た。この構造を乾燥状態とした。一方、液水も含んだ画像から得た細孔径分布は、濡れた状態での情報であり湿潤状態とした。細孔径分布で体積分率が大きかったのは、 $1\ \mu\text{m}$ から $3\ \mu\text{m}$ 以下であった。これは撥水性カーボン粒子が凝集した二次粒子内の隙間に相当すると考えられる。一方で $3\ \mu\text{m}$ 以上の細孔は、その二次粒子間の隙間と考えられる。乾燥状態と湿潤状態の細孔径分布を比較すると、細孔径が $4.1\ \mu\text{m}$ で顕著な差があった。このサイズは液水の直径である $8.15\ \mu\text{m}$ よりも小さく整合しない。この矛盾を解くために三値化処理する前のグレースケール画像を確認する。



[42] S. Yamaguchi, et al., *J. Synchrotron Rad.* 29 (2022) 1258-1264.から一部変更して転載。IUCr 転載承諾済

図 2-23 結露処理した試料のナノ CT 計測のボリュームレンダリング像[42]

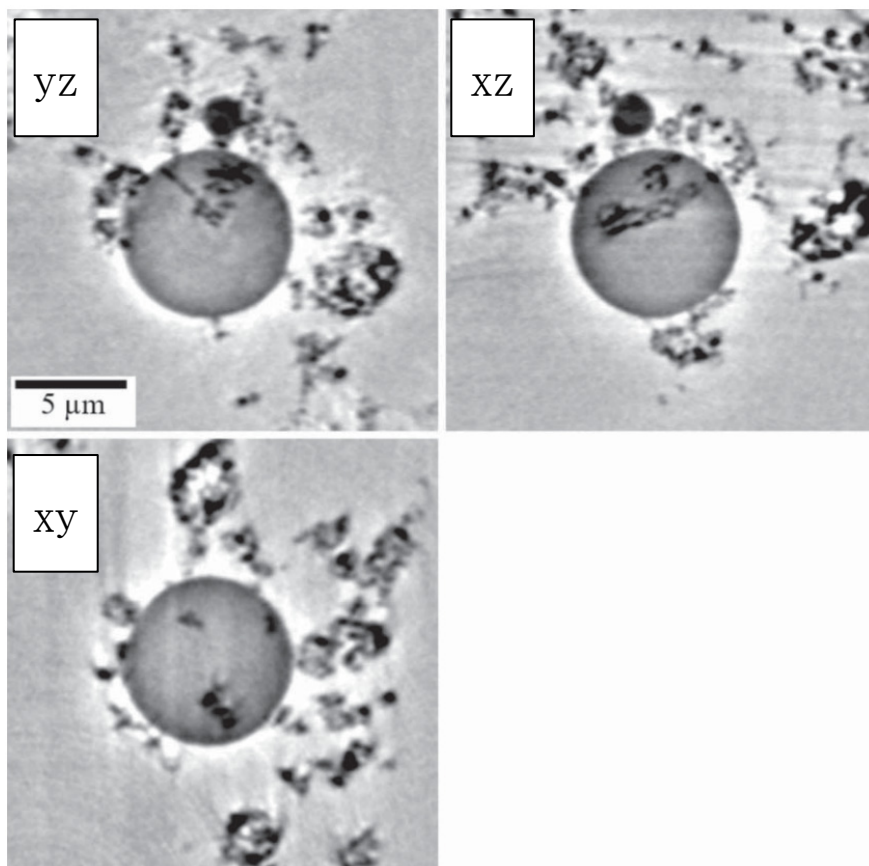


[42] S. Yamaguchi, et al., *J. Synchrotron Rad.* 29 (2022) 1258-1264.から一部変更して転載。IUCr 転載承諾済

図 2-24 図 2-23 のボリュームレンダリング像から得た細孔径分布[42]

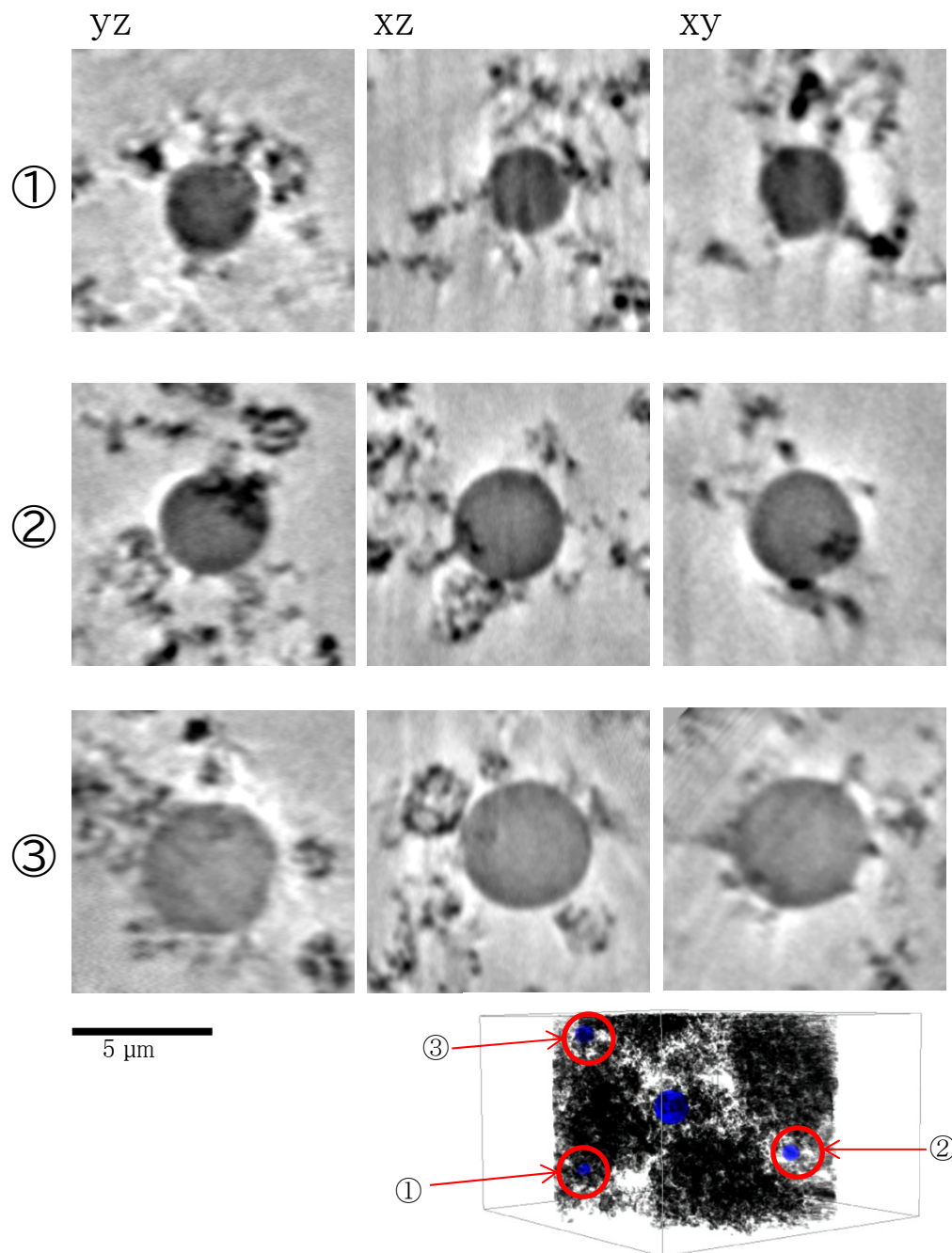
図 2-23 の中心の領域に相当する三値化処理していないグレースケールの CT 断層画像 (xy,xz,yz のそれぞれの断層画像)を 図 2-25 に示す。周辺の明るいグレーの領域が空隙・細孔、中央の丸く少し暗いグレーの領域が液水、より暗いグレーの黒の領域がカーボンや PTFE である。断層画像の液水の内部に液水よりもより黒いコントラストが確認され、これは撥水性多孔体の材料に対応する。図 2-25 は透過像ではなく断層像であるため、材料は液滴の内部に存在していることを示している。ミクロンオーダーの液水の中に撥水性材料が存在することは初めて観察された研究結果である。乾燥状態で細孔構造を形成していた材料の一部が湿潤状態では液滴に隠されてしまうため、乾燥状態で確認されていた直径 4.1 μm の細孔の割合が湿潤状態で減少する結果となったと考えられる。前段落の矛盾は、液滴中に含まれた材料によって説明することができる。

本研究の観察で確認された他の 3 つの液水についても、グレースケールの CT 断層像を 図 2-26 に示す。図 2-25 の液水よりも小さく、また視野の端であるために鮮明さは若干低下するが、形状は球形であり、液水内部に物質を含む傾向も同様であることが確認できた。図 2-25 で見られた材料が液滴内に存在した現象は、偶発的ではないことが示唆される。



[42] S. Yamaguchi, et al., *J. Synchrotron Rad.* 29 (2022) 1258-1264.から一部変更して転載。IUCr 転載承諾済

図 2-25 グレースケールの CT 断層像(図 2-27 に示す液滴周辺)[42]



[42] S. Yamaguchi, et al., *J. Synchrotron Rad.* 29 (2022) 1258-1264.から一部変更して転載, IUCr 転載承諾済

図 2-26 他の3つの液滴のグレースケールの CT 断層像[42]

2-4 撥水層内における液水の微細観察の考察

以上の観察結果から、撥水性多孔体で液水が形成される際のメカニズムを考察する。

【飽和蒸気圧から考察する液滴の大きさ】

気体中の液体は蒸発と凝縮が常に起こっており、飽和水蒸気圧下ではそれが平衡状態となる。雰囲気圧が飽和水蒸気圧以下では蒸発の方が優勢となり、液水は気化する。本研究で観察した液水は球形であり、一般に微小な液滴の表面蒸気圧は表面張力により平面上の飽和蒸気圧よりも上昇する。これは Kelvin 効果と言われ、式(2-16)で与えられる。これは過飽和度を示す式である[63]。

$$\frac{e_d}{e} = \exp\left(\frac{4\sigma}{d\rho_w R_v T}\right) \quad (2-16)$$

e : 平面の飽和水蒸気圧

(20°Cの水では 2.34 kPa、0°Cでは 0.61 kPa)

e_d : 直径 d の液滴の飽和水蒸気圧

σ : 表面張力

(20°Cの水では 72.8 mN/m, 0°Cでは 75.6 mN/m)

d : 液滴の直径

ρ_w : 水の密度(1×10^3 kg/m³)

R_v : 水蒸気の気体定数 (461 J/kg/K)

T : 温度

図 2-27 に 20°C と 0°C における液滴の直径に対する飽和水蒸気圧を示す。飽和水蒸気圧は、液滴直径が小さいほど上昇する。冷却によって結露させる際のサンプルの温度を 0°C とすると平面での飽和蒸気圧は 0.61 kPa である。大気の水蒸気圧は、温度と湿度を 20°C、40%RH とすると 0.94 kPa となり、その雰囲気を 0°C に冷却するとことで過飽和水蒸気がサンプルに結露する。サンプルは撥水処理を行っているため、その結露した液滴は接触角が大きい状態で成長すると考えられる。ただし、隣接して存在する液滴が成長によって接触した場合は、結合してオストワルト成長し大きな液滴へととなると考えられる。0°C の段階では、数十 nm ～ 数 μm の液滴が混在していると推定する。ナノ CT 計測のためにサンプル温度が 20°C となった際、飽和水蒸気圧は 2.34 kPa へ上昇するため、小さな液滴は蒸発する。本研究で観察された液滴は直径 3.29 ～ 8.15 μm であり、その大きさの液滴の飽和水蒸気圧は平面のそれとほぼ等しい。ナノ CT 計測の間、この液滴が比較的安定に存在していたことから、サンプルキャピラリ内の雰囲気の水蒸気圧は 2.34 kPa 程度であったと推察する。3 μm 以下の液滴が確認されなかったのは、小さな液滴が 20°C で存在するためには高い飽和水蒸気圧が必要であるためと考えられる。

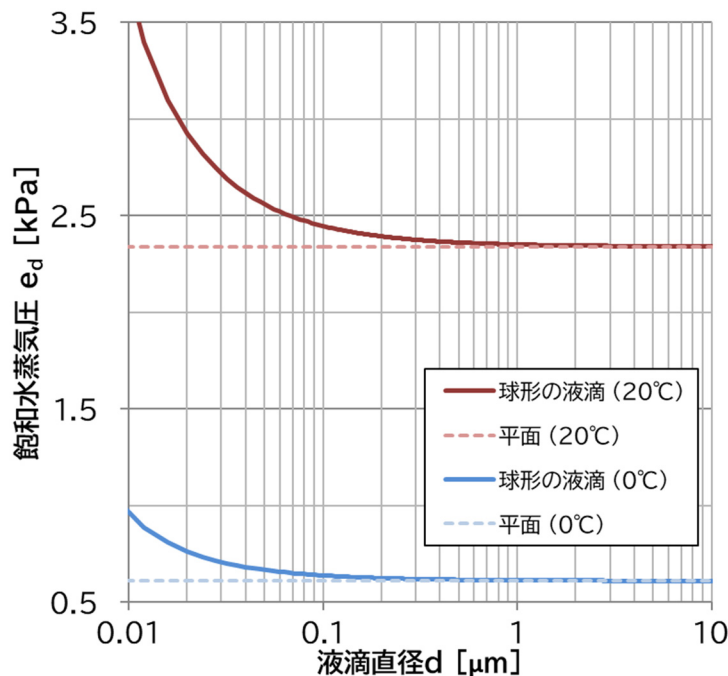
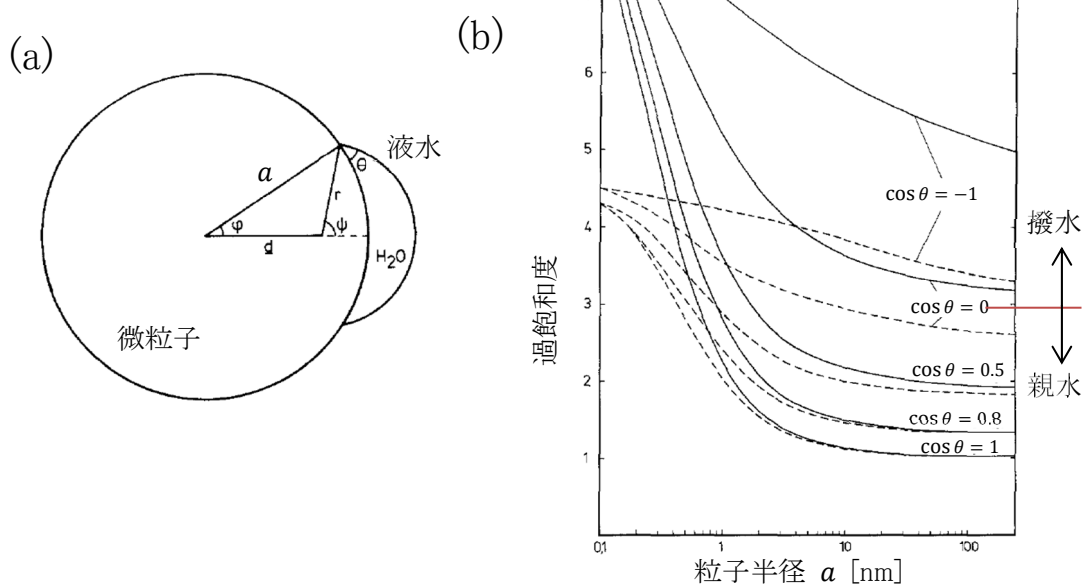


図 2-27 液滴の直径と飽和水蒸気圧の関係

【液滴が結露する場所】

本研究で観察された4つの液滴が、サンプル中のその場所に存在した理由について考察する。サンプルキャピラリー内雰囲気の水蒸気圧が飽和水蒸気圧よりも高い状況下で凝縮が優位となり、固体表面に液滴が生成される。液水の結露のしやすさはその固体表面の接触角に依存し、凝縮は微粒子である核を起点に進むと考えられる[64,65]。球形の微粒子上に液水が凝集する模式図を図 2-28(a)に示す。微粒子上においてもその接触角に依存した水の形になると考えられる。図 2-28(b)に、粒子の大きさとその粒子を核として水が凝縮するために必要な過飽和度の関係、および粒子表面の接触角の関係を示す。核となる微粒子が小さいほど、凝縮には大きな過飽和度が必要となる。また粒子が撥水性の場合は、より大きな過飽和度が必要であることを示している。過飽和度は核となる粒子のサイズと接触角に依存することになるが、本研究のサンプルを構成する撥水性カーボン粒子のサイズは数十 nm～数百 nm であり、粒子サイズ依存性は比較的小さく、接触角に依存することが示唆される。つまり、本研究で観察された液滴の発生場所には周囲よりも撥水性が弱い粒子であり、その粒子が核となったと推察する。

GDLの撥水層の撥水性は、その領域で完全に均一であるとは考えにくい。今回のモデルサンプルも同様であると考えられる。GDL の撥水層は撥水度が位置によって異なる”mixed wettability”の状態であるとする研究もあり[20,66]、本研究で捉えた液滴内部に存在する材料がその核である可能性がある。



[65] H. G. Scheibel and J. Porstendörfer, *J. Colloid Interface Sci.* 109 (1) (1986) pp.261-274 から一部変更して転載。Elsevier 転載承諾済

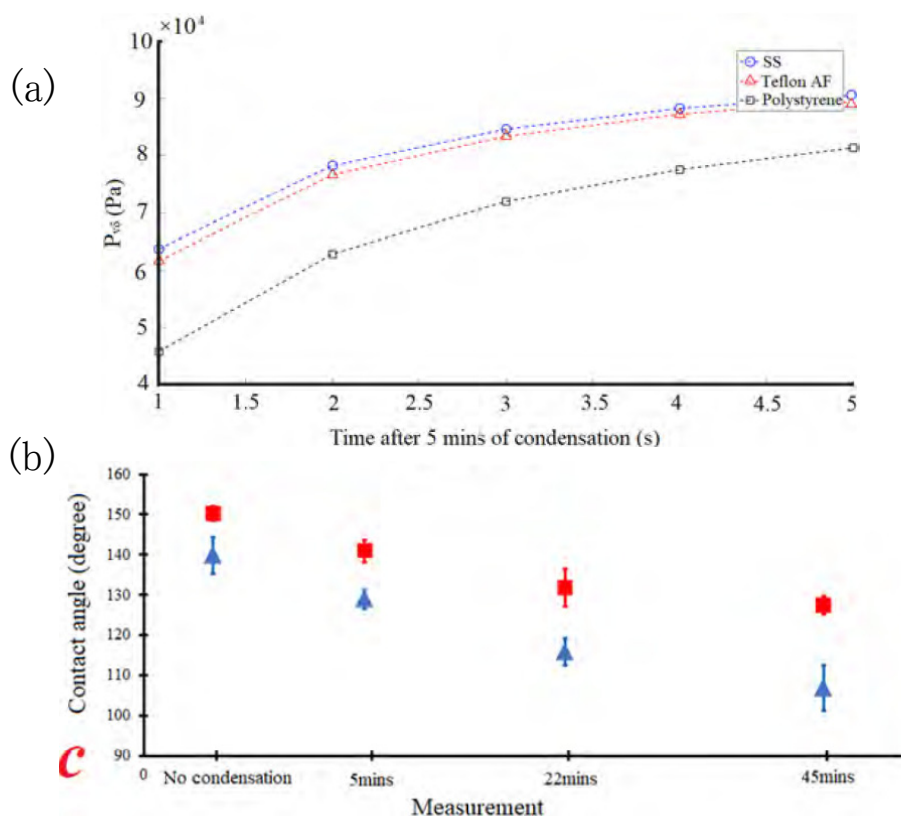
図 2-28 微粒子を核として液滴が凝縮する状況 [65]

- (a) 粒子表面上に液滴が凝縮する描像
- (b) 核となる粒子半径と過飽和度、粒子の接触角の関係
実線は表面張力一定、破線は表面張力の曲率による補正を考慮

【液滴周辺の水蒸気圧】

サンプルキャピラリー内の平均の水蒸気圧と液滴表面近くの水蒸気圧は異なると考えられる。Papakonstantinou らは液滴周辺の水蒸気圧を計測し、液滴の大きさは一定であったが液滴周辺の水蒸気圧が徐々に上昇していることを示した(図 2-29(a))[67]。液滴の周辺は水蒸気圧が高くなるため、液滴の成長がしやすいことが言える。また、材料表面に水分子が吸着して表面自由エネルギーが増加し、接触角が小さくなり撥水性が低下していることも示している(図 2-29(b))。すなわち、液滴周辺は液滴が生成しやすく成長しやすい環境になっていると考えられる。

本研究で観察された液滴の周辺についても、液水表面近くの水蒸気圧が高いこと、撥水性多孔体表面への水分子の吸着により撥水性が低下することから、が生じていると考えられる。



[67] C.A. Papakonstantinou et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 632 (2022) 127739 から転載。Elsevier 転載承諾済

図 2-29 加湿雰囲気下での撥水性材料上の液滴の状況変化 [67]

(a) 液滴周辺の水蒸気圧の時間変化

青は超撥水処理表面、赤は Teflon™ AF、黒はポリスチレン

(b) 超撥水処理表面の接触角の時間変化

赤が前進接触角、青が後退接触角

【液水形成の推定メカニズム】

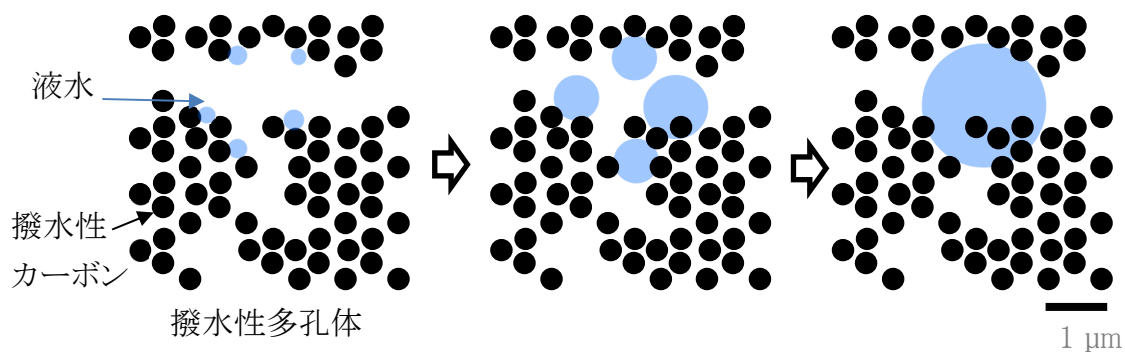
以上のことから、撥水層中の液水形成のメカニズムを推測する。まず観察事実としては以下である。

- ・撥水性多孔体の細孔構造にかかわらず、液水は球形の液滴である
- ・液滴内部に多孔体の材料を含んでいる
- ・液滴の直径は3～8 μm である

図 2-30 に液水形成のメカニズムのモデル図を示す。以下のようなメカニズムで、撥水層中の液水が形成すると推測した。

- ① 撥水性多孔体中において水蒸気圧が過飽和の雰囲気となり、撥水性の低い材料を核として、数 nm から数百 nm の球状の液水が点在して結露する。
- ② 液滴の周辺は水蒸気圧が高いため球形を保ちながら液滴は成長する。また隣接する液滴と合体する。(オストワルト成長)
- ③ 核を含んだ液水は数ミクロンサイズに成長する。球形が安定な形である。

本研究で観察された状態は③の状況と考えられ、①②は考察をもとにした推察である。液水が凝縮する場所は、撥水性の不均一性に大きく依存することが示唆された。このことから撥水性が弱く液滴が凝縮しやすい場所を作為的に配置することで、撥水層内で液水が凝縮する場所を制御して排水性を向上させることが可能であると考えられる。1-3-1で示した親水性の材料を撥水層に添加する修飾[15]がこのメカニズムを体現した構造の一例であると言える。



[42] S. Yamaguchi, et al., *J. Synchrotron Rad.* 29 (2022) 1258-1264.から一部変更して転載。IUCr 転載承諾済

図 2-30 撥水層中の液水の生成推定メカニズム [42]

2-5 まとめ

本研究は、PEFC の撥水層内に存在する液水の詳細な形状を観察することで、液水の結露するメカニズムを推定し、撥水層からの排水性向上の指針を得ることが目的である。本観察は、撥水層内で液水が結露する発電初期に対応すると考えられる。液水の観察に最適化した空間分解能 200 nm、CT 計測時間 4 分の結像型X線ナノCTシステムを構築し、撥水層のモデルサンプルに結露する液水を観察した。観察の結果、撥水層内の液水は直径 3~8 μm の球形の液滴であり、液滴内部には材料が存在することを初めて明らかにした。この結果から、撥水層内の親撥水性の不均一性が液水の結露する位置を決めている可能性があることが示された。撥水層内で新撥水性の位置制御を行うことで PEFC の撥水層からの排水を改善することが予見でき、本計測技術は有用な情報を提供するものである。

第3章 時分割 X 線マイクロ CT システムを用いた固体高分子形燃料電池の撥水層における液水の動的挙動の観察 [68]

本研究は、PEFC の撥水層内の液水の動きを観察することで、撥水層内から液水が排水されるメカニズムを理解し、撥水層内からのより効率的な排水を狙う。その観察のために、撥水層を備えた GDL に水を圧入しながら時分割 X 線マイクロ CT 計測するシステムを構築し、撥水層内の水の輸送現象を理解する。その結果から、撥水層からの排水性向上につながる情報が得られると考えられる。

本研究では、発電ではなく撥水層に水を圧入することで水を供給した。2 つのメリットがあると考えられる[36,69]。一つ目は、触媒層非共存により液水認識性が向上する点である。PEFC として発電するには撥水層に面した位置に触媒層の設置が必要になる。触媒層には Pt が含まれるため、吸収コントラストで得られる画像は Pt による X 線の吸収が大きく影響する。液水の X 線吸収係数は小さく特に撥水層中の液水のサイズは小さいため、Pt の影響を大きく受け識別が極めて困難である。触媒層が不要である水圧入法を用いれば、液水の微弱なコントラストを捉えられる可能性が上がる。二つ目は、GDL の細孔構造が持つ純粋な液水輸送の性質を観察できる点である。PEFC の発電を行った場合、それに伴う反応熱が発生する。液水の輸送に関連する表面張力や密度は、温度の影響を受けるため、撥水性の細孔が持つ液水輸送の特性に影響を与えると考えられる。撥水層から基材、さらにガス流路への液水の排水のうち、本研究により撥水層から基材への液水の排水性向上の情報が得られことが期待できる。

撥水性の多孔体の細孔への水の侵入しやすさは、式(3-1)の Washburn の式で表される[70-72]。

$$R = - \frac{2\sigma \cos \theta}{P} \quad (3-1)$$

R : 細孔の半径

σ : 液体の表面張力

θ : 接触角

P : 圧入圧力

接触角を固定した時の、圧入圧力と細孔の半径の関係を [図 3-1](#) に示す。接触角(θ)が同じ場合、細孔径と圧入圧力は反比例の関係にあるため、小さい細孔ほど必要な圧入圧力が大き

くなる。つまり撥水性の多孔体に水を圧入した場合、[図3-2](#)のように大きな細孔から水が入りやすく、大きな細孔から水が満たされ、次いで小さい細孔に水が入ってくると考えられる。また、同じ細孔径で接触角が異なる場合は、強い撥水性の細孔の方が圧入に必要な圧力が高く、撥水性の弱い細孔の方が水は入りやすい。燃料電池の撥水層の場合は、水の供給は水の圧入ではなく水蒸気の拡散である。しかし高出力化した PEFC は高い電流密度であり、多くの水蒸気が生成されることになる。撥水層の水蒸気圧は過飽和状態と考えられる。第2章で述べたように撥水層において液水は核で凝縮し、その液水は成長を続けて撥水層内で大きな液水となると考えられる。その液水が撥水層から輸送されて排水される機構を明確にすることは、排水性向上に向けて重要な情報となり、フラッディング抑制となる。

本研究では、撥水層内の液水の輸送を理解するため、GDL へ水を圧入しながら観察可能な放射光を用いた時分割 X 線マイクロ CT 計測システム(目標:CT 計測時間5秒、空間分解能 10 μm)を構築し、GDL の主に撥水層内の水の動きの観察を行う。

本章はオリジナル論文([\[68\]](#) S. Yamaguchi, S. Kato, A. Kato, Y. Matsuoka, Y. Nagai, T. Suzuki, *Electrochem. Commun.* 128 (2021) 107059.)に掲載済の内容をもとにしている。

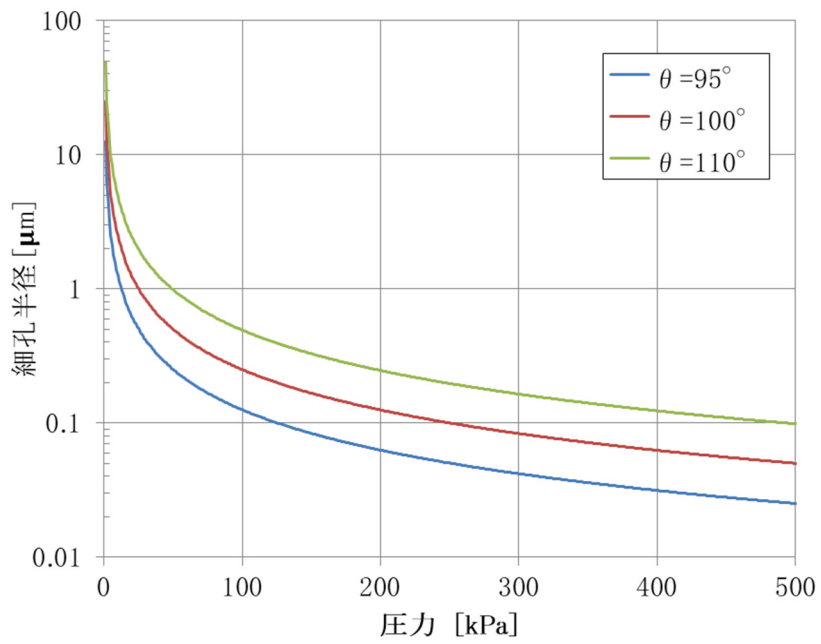


図 3-1 撥水性多孔体への水の圧入圧力と侵入する細孔の半径の関係

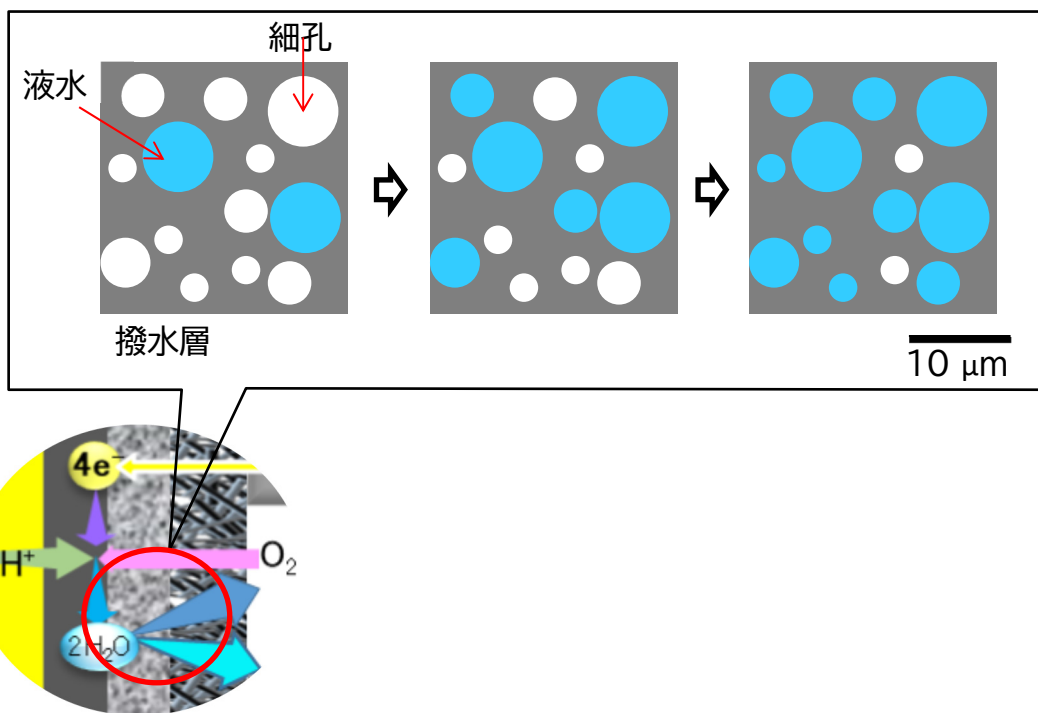


図 3-2 撥水層内の細孔の水の浸透の推測図

3-1 時分割 X 線マイクロ CT 計測システムの構築

本研究では、放射光を用いた時分割計測が可能な投影型 X 線マイクロ CT 計測システムを用いて、GDL に圧入し輸送される水の可視化を行う。時分割の時間スケールは観察対象に依存し、本研究においては CT 計測時間を 5 秒以内と、空間分解能を 10 μm と目標設定し、それを実現する装置構成を設計した。

本研究で構築した時分割 X 線マイクロ CT 計測システムの構成図を図 3-3 に示す。特徴としては以下の点である。

- A) サンプル回転ステージ：最速で $720^\circ / \text{s}$ の回転が可能で軸振れ精度 $5 \mu\text{m}$ のベルト駆動型高速回転ステージ
- B) 検出器：高空間分解能な LC 方式の X 線カメラシステム

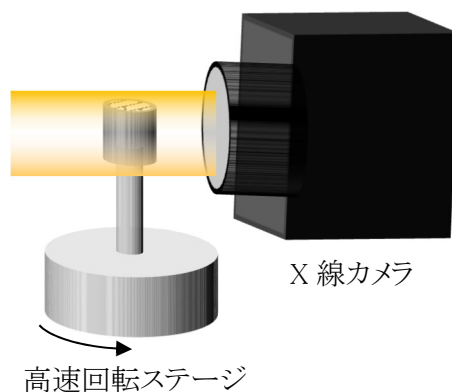


図 3-3 時分割 X 線マイクロ CT システムの構成図

将来的に発電中の液水を観察するオペランド計測を目指すため、オペランド環境の整った SPring-8BL33XU に本システムを構築した。

3-1-1 サンプル回転ステージ

本計測の目標精度内の偏芯量でかつ高速回転可能なステージの製作は神津精機株式会社に依頼した。表 3-1 にサンプル回転ステージの情報を示す。ベルト駆動型を採用することで高速回転を可能にして、最速の回転速度としては $720^{\circ} /s$ である。偏芯量は $1 \mu m$ 程度、面振れは $5 \mu m$ 程度ある。そのため時分割マイクロ CT 計測としての空間分解能は約 $5 \mu m$ である。回転ステージの制御は、ツジ電子株式会社のパルスモータコントローラ PM16C [55]を用いた。

表 3-1 時分割マイクロ X 線 CT で用いた高速回転ステージの詳細

項目	
メーカー	神津精機株式会社 [56]
ステージ型番	CRA10A-V01
駆動範囲	360° 無限回転可能
回転速度	最高速度 $720^{\circ} /s$
偏芯量	$1 \mu m/360^{\circ}$ (実測値)
面振れ	$5 \mu m/360^{\circ}$ (実測値)

3-1-2 検出器

2-1-4で述べたようにX線CT計測では検出器の選定は重要である。本研究の時分割マイクロX線CT計測ではLC方式のX線カメラシステムを用いた。詳細を表3-2に示す。LC方式はFC方式に比べ感度が低いが、対物レンズを交換することで実効画素サイズを変更することができる。観察したい事象に必要な空間分解能、サンプル位置でのビームサイズ、サンプルサイズの観点から、1ピクセルあたり0.65 μm とした。用いたCMOSセンサーはフルフレームのデータ転送に1枚あたりおよそ20ms必要である。時分割計測ではこの20msは大きな損失時間になってしまうため、読み取るピクセルを限定したサブアレイモードを用いてデータ転送時間の短縮し、損失時間の短縮化を図った。

サンプル回転角度とX線カメラシステムでの撮影の同期は、サンプル回転ステージ制御に用いたパルスモータコントローラに搭載されているタイミングトリガー機能を用いた。

表 3-2 時分割 X 線マイクロ CT システムで用いた検出器の詳細

項目	
メーカー	浜松ホトニクス株式会社 [54]
X線カメラシステム	高分解能 X 線 CMOS カメラシステム
シンチレータ	P43
対物レンズ	M Plan Apo 10x (株式会社ミツトヨ製)
結像レンズ	MT-L4 (株式会社ミツトヨ製)
撮像センサー	Orca-Flash 4.0
実効画素サイズ	0.65 μm \times 0.65 μm
画素数	2048 \times 2048
ダイナミックレンジ	23000 : 1 (16bit グレースケール出力)
フレームレート	最速 100 Hz

3-1-3 X線エネルギー選定

3-2で述べるが、本研究では撥水層の細孔構造が大きいGDLを用いた。そのため撥水層内の液水の動的な挙動を観察する目的に対して、10 μm 程度の液水を5 μm の空間分解能でCT計測1回あたり5秒程度が必要であると考え。コヒーレントで高平行なX線を用いる投影型での観察の場合、屈折率の異なる物質の界面ではSnellの法則にしたがい、 10^{-5} ラジアン程度の屈折を起こすことが知られている[73]。この屈折によるコントラストを用いる方法を位相コントラスト法の一つとして屈折コントラスト法(Propagation based phase contrast imaging)という。この屈折コントラストによる撮像は物質の形状の認識の助けになるが、吸収コントラストを前提にするとその屈折による偽像であるため、極端に現れないようにする方がよいと考えられる。屈折角度は、X線エネルギーと観察物質の密度差に依存する。空気中の液水の観察において、サンプルと検出器距離を15 mmとし、界面への入射角が 1° とする場合の、界面に対応する位置に現れる急峻な強度変化(明線と暗線のペア)の幅を検討した結果を図3-4に示す。X線エネルギーが高いほど屈折率が1に近づくため角度が小さくなる。また10 μm の液水の透過率も合わせて図3-4示す。本研究で用いるX線エネルギーは、屈折幅が1 μm 程度に抑えることを優先して14 keVとした。14 keVのX線に対する液水のX線透過率は99.8%程度であり、水の認識性は高くない。それを補うために3-2で述べるように水が無い断層像との差分から求める方を用いて、水の認識性を向上させる工夫をした。

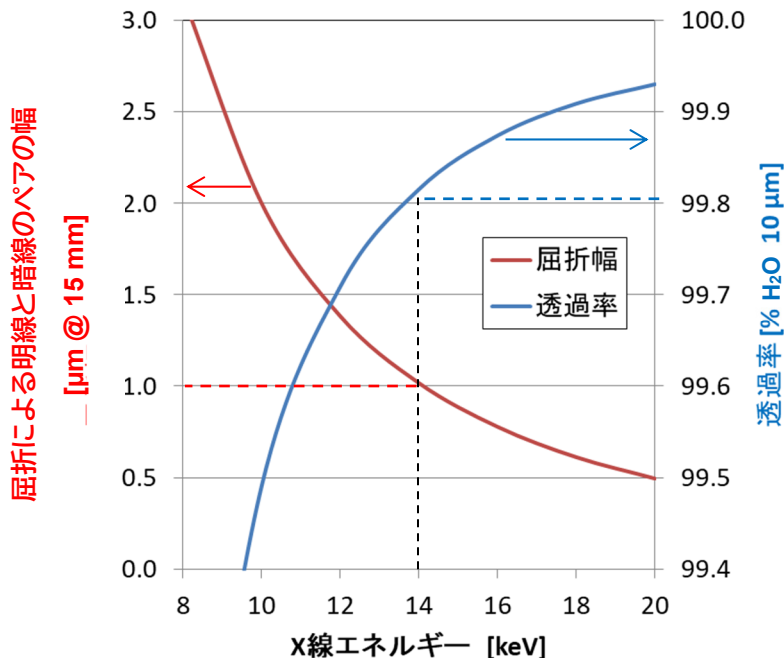
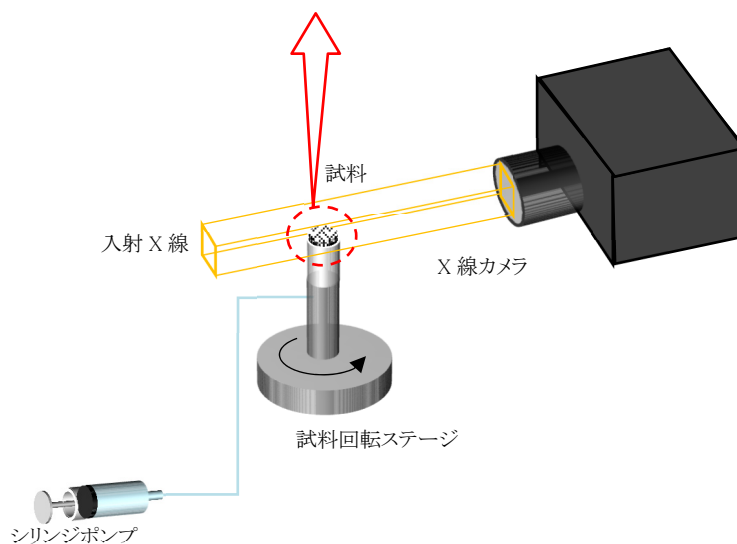
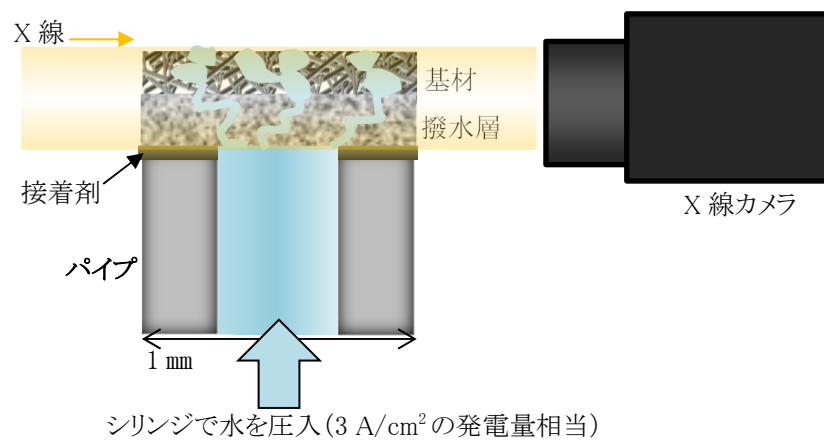


図3-4 液水に対する屈折コントラスト幅との10 μm の液水のX線透過率のX線エネルギー依存性

3-2 水圧入セルの開発と観察サンプルおよび実験条件

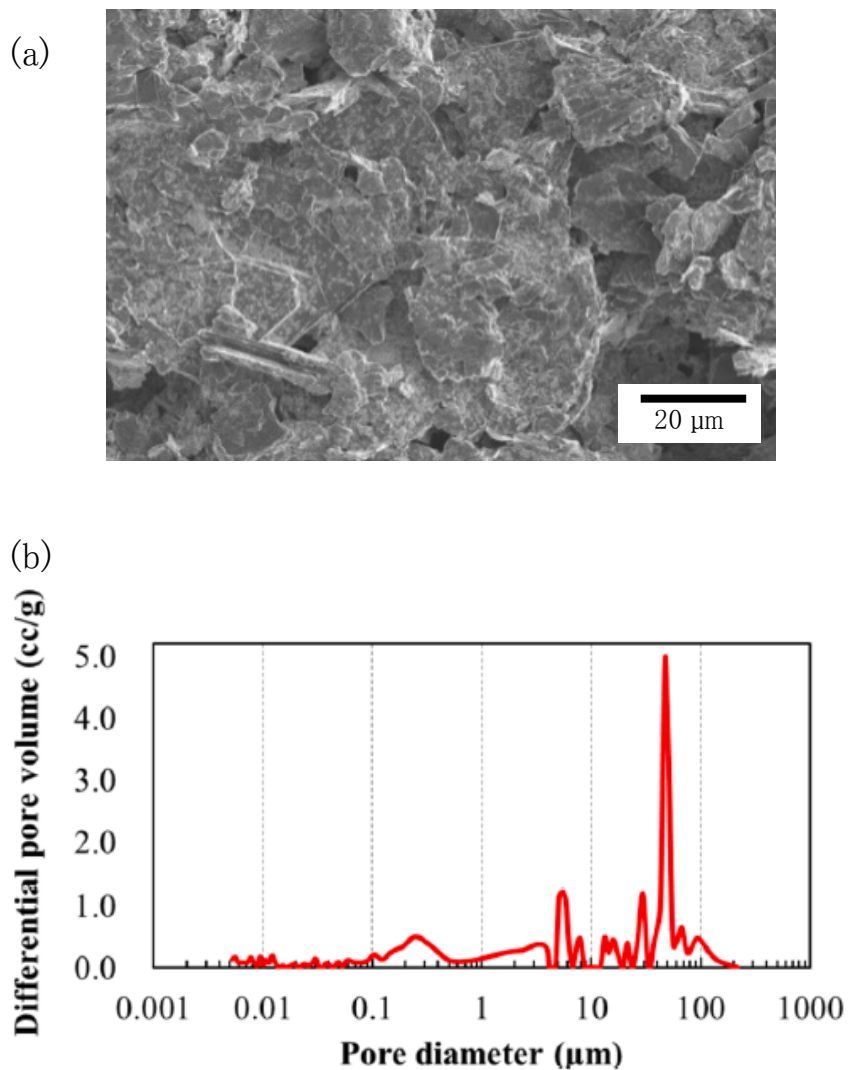
図 3-5 に本研究で開発した液水の圧入機構付き CT 装置の概略図を示す。GDL に水を圧入するための、X 線 CT 計測用水圧入セルを開発した。外径 1 mm、内径 0.76 mm の PEEK パイプの解放端の片方に直径 1 mm に切り出した GDL を、エポキシ樹脂接着剤を用いて内径部分に接着剤が入らないように接着した。もう一方の解放端には細いキャピラリーチューブを接続し、シリンジを用いて水を圧入した。水圧入のスピードは、 $4.5 \mu\text{Lh}^{-1}$ とし、これは高電流密度領域である 3 Acm^{-2} の発電で生成される水の量に対応する。CT 計測のためのステージは、パルスモータ制御のベルト駆動タイプの回転ステージ(神津精機株式会社製、CRA10A-V01 [56])を用い、パイプを CT 回転ステージに設置した。本システムを用いることで、GDL に水を圧入しながら X 線マイクロ CT 計測を行うことが可能となる。

GDL は市販品の GDS22100 (AvCarb 社製) を用いた。この GDL は、厚さは $87 \pm 26 \mu\text{m}$ でありカーボンペーパーベースの基材と撥水層から構成されている。図 3-6 に試料 GDL の撥水層表面の走査型電子顕微鏡写真(SEM)、水銀ポロシメータで得られた GDL の細孔径分布を示す。SEM 観察から、撥水層は鱗片状のカーボン粒子からなることが確認できる。一方、水銀ポロシメータ計測からは、基材の平均細孔径は $45 \mu\text{m}$ 、GDL としての空隙率は 62.5% であり、撥水層は $0.005 \mu\text{m}$ から $200 \mu\text{m}$ 強と幅広い細孔径分布を持つことが得られた。撥水層としては比較的大きな細孔径を持つが、撥水性の多孔体内の水の動きを観察する観点からは、マイクロ CT での計測に適したサンプルであると考えられる。



[68] S. Yamaguchi et al., *Electrochem. Commun.* 128 (2021) 107059.から一部変更して転載。Elsevier 転載承諾済

図 3-5 水圧入 CT セルの概要[68]



[68] S. Yamaguchi et al., *Electrochem. Commun.* 128 (2021) 107059.から一部変更して転載。Elsevier 転載承諾済

図 3-6 試料 GDL の予備観察[68]

(a) 撥水層表面の走査型電子顕微鏡像

(b) 水銀ポロシメータ計測による細孔径分布

表 3-3 に計測条件を示す。時分割 X 線マイクロ CT 計測は、SPring-8 BL33XU で実施した。入射 X 線は、Si(111)二結晶分光器で 14 keV に単色化され、Rh コートミラーを用いて高次光をカットされた X 線を用いた。CT 計測の回転スキャン方式は on-the-fly 法であり、4.2 秒で 180 度回転する間に 601 枚の透過像を計測した。サンプル回転ステージの回転によりキャピラリーチューブのねじれがあるため、180 度計測の後に元の角度へ戻り、次の CT 計測を行う方式とした。回転ステージ制御と X 線透過撮影の同期はパルスモータコントローラ(ツジ電子株式会社製、PM16C-16 [55])からのタイミングトリガー信号を用いた。透過像はそれぞれ 1.5 ms の撮影時間とした。サブアレイモードを用いデータ量を小さくし、データ転送時間をフルフレームの 20 ms から 5.5 ms へ短縮し、CT 計測時間のうちの撮影時間に寄与しない損失時間を軽減した。CT 計測の周期は 9 秒であった。回転ステージの偏芯精度が空間分解能を律則し、CT 再構成画像における空間分解能は約 5 μm であった。

CT 再構成は、JASRI 公開の ct-cbp を用いて行った[59]。再構成画像における液水の抽出は、水圧入前の GDL の材料のみを計測した乾燥状態の再構成像(I_{dry})と水圧入した湿潤状態の再構成画像(I_{wet})との差分像($I_{wet} - I_{dry}$)とした。画像演算および描写は FIJI[60]と GeoDict[61]を用いて行った。

表 3-3 時分割 X 線マイクロ CT の計測条件

X 線エネルギー	14 keV
フラックス	1.9×10^{12} photons/s/mm ²
CT 計測時間	4.2 s
透過像撮影枚数	601 枚
透過像撮影時間	1.5 ms
透過像撮影毎のデータ転送時間	5.5 ms
CT 計測周期	9 秒
実効ピクセルサイズ	0.65 μm
実効空間分解能	約 5 μm

3-3 撥水層内における液水の動的挙動観察の結果

図 3-7 に水圧入前の CT 断層像の一例を示す。水を圧入する側から順番に 30 μm ずつ上側に移動した CT 断層像である。図 3-7(a)はパイプと GDL を接着した接着剤が外周部であり中央の暗い領域がパイプの中空部分、図 3-7(b)は撥水層下側表面付近、図 3-7(c),(d)はほぼ撥水層、図 3-7(e),(f)は撥水層と基材の界面付近、図 3-7(g),(h),(i)は基材領域である。白いほど密度が高く、白い(明るい)領域は GDL を構成する材料、黒い(暗い)領域は細孔に対応している。撥水層は鱗片状カーボンからなることから、撥水層の断層像では紡錘状の構造が確認される。基材は、カーボンファイバーおよびそれらをつなぐ細かい細孔構造を持つと考えられるバインダが確認された。撥水層の断層像である図 3-7(d)では、数十 μm から百数十 μm のサイズの細孔が確認できる。本研究の試料では、30 μm 程度と 100 μm 程度の細孔が主に確認され、以下ではその 2 つのサイズの細孔に注目する。以降、30 μm 程度の細孔を小細孔、100 μm 程度の大きな細孔を大細孔と表記する。

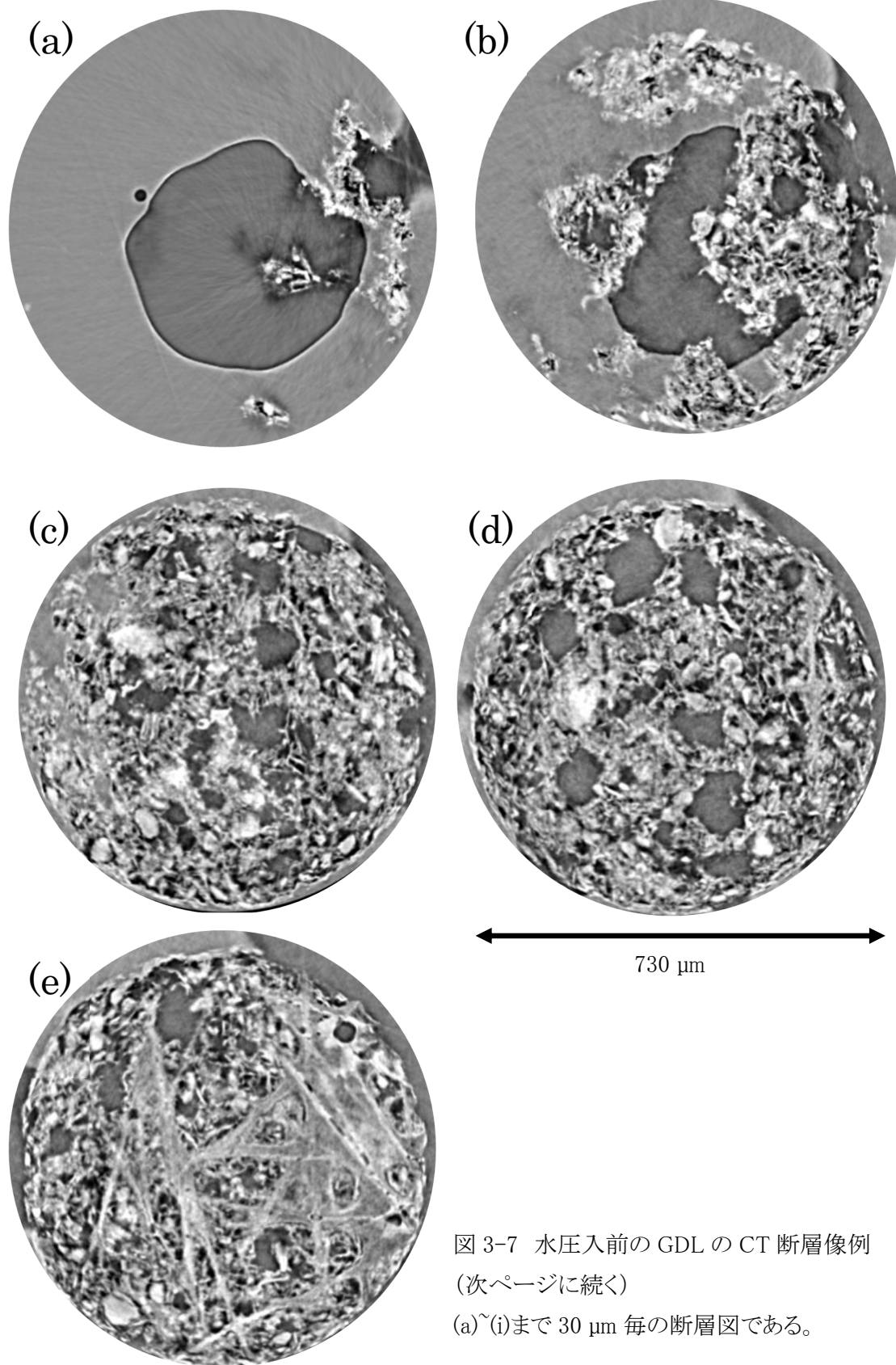


図 3-7 水圧入前の GDL の CT 断層像例
(次ページに続く)
(a)~(i)まで 30 μm 毎の断層図である。

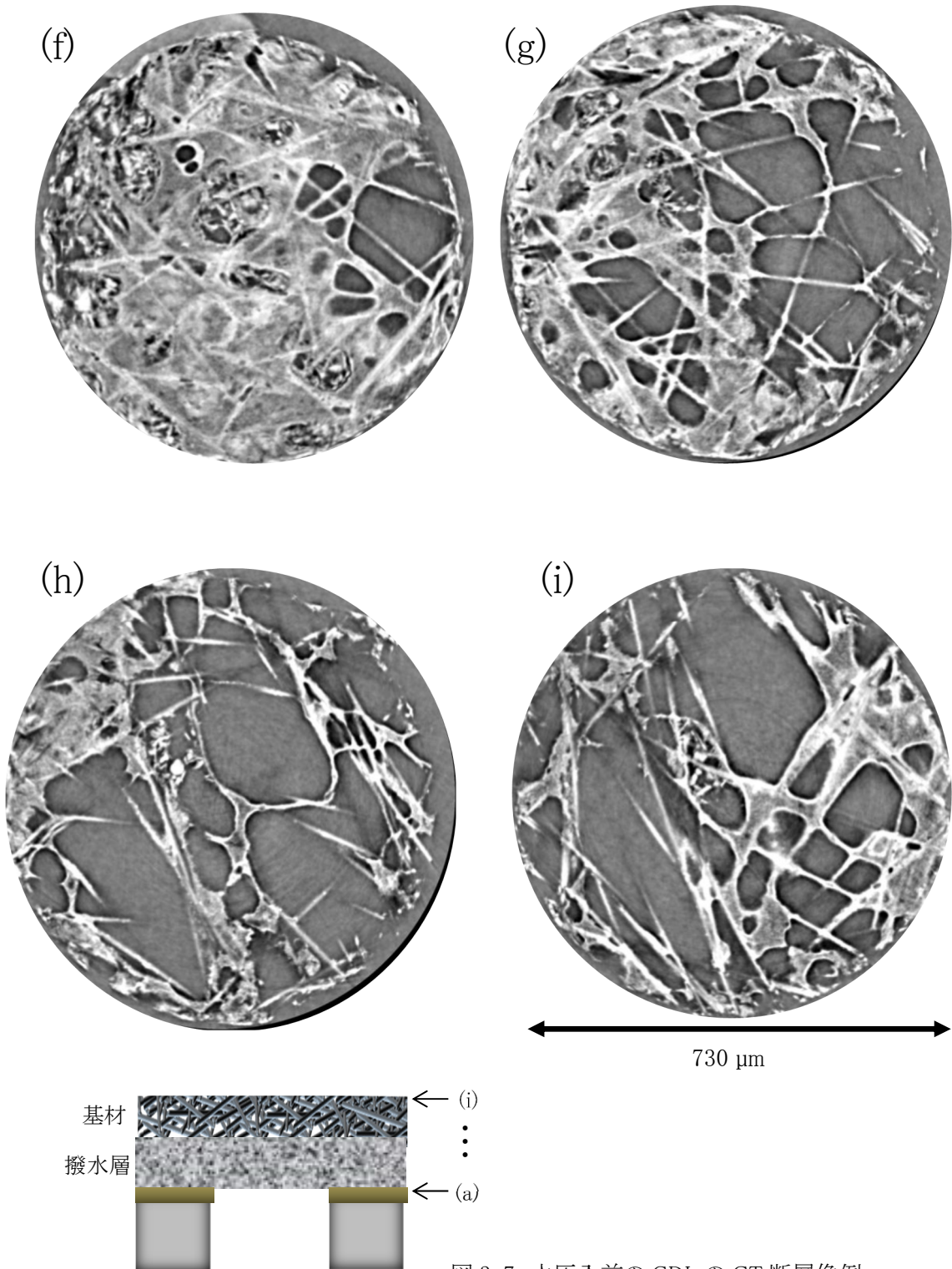
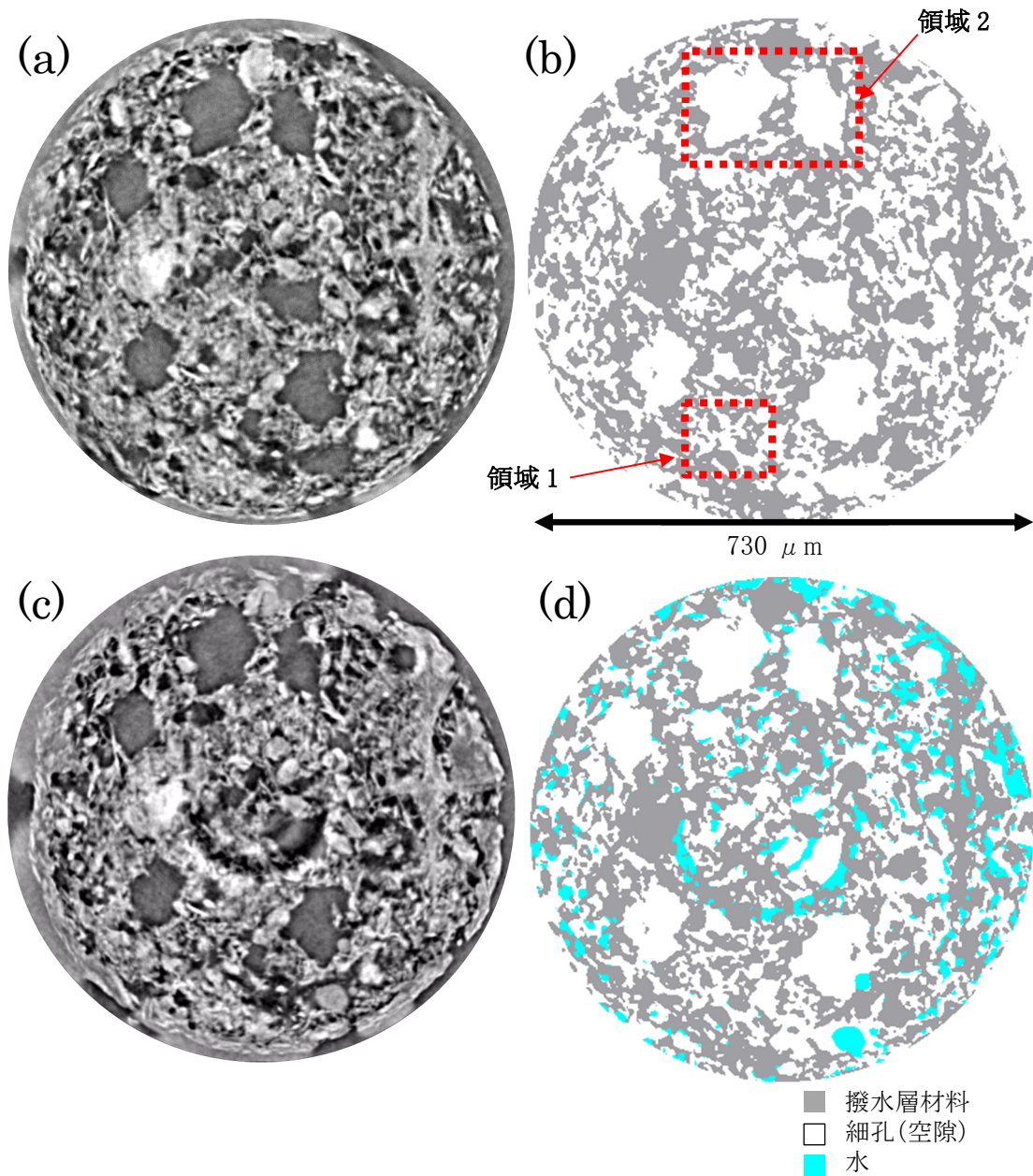


図 3-7 水圧入前の GDL の CT 断層像例
(前ページから続く)

(a)~(i)まで 30 μm 毎の断層図である。

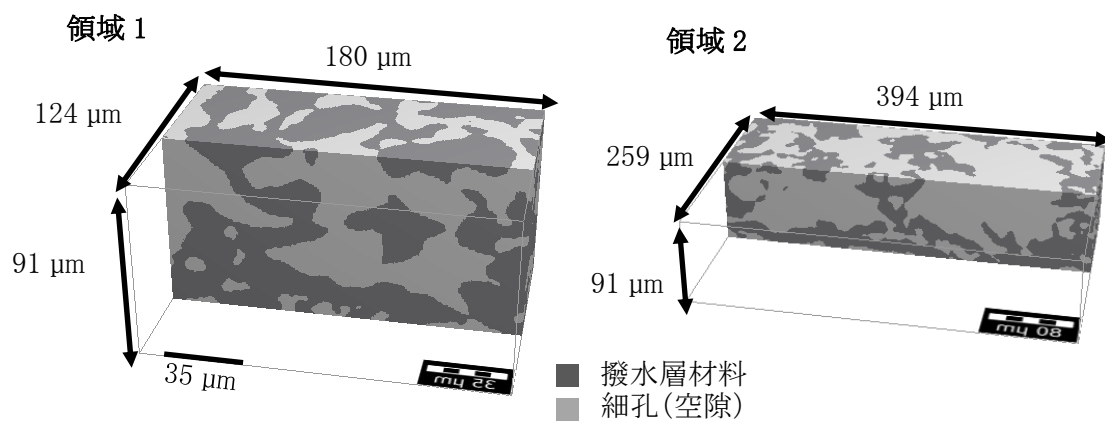
図 3-8 に、撥水層領域である図 3-7(d)での水圧入前後の撥水層の断層像を示す。図 3-8(c)は水を圧入した湿潤状態のグレースケールの断層像(I_{wet})であるが、この断層像のみから撥水性材料と水を一意に識別することは困難である。 I_{wet} と水を圧入する前の乾燥状態のグレースケールの断層像(図 3-8(a))(I_{dry})との差から液水を抽出するため、 I_{dry} を Otsu 法で閾値設定し二値化处理することで GDL の構造を抽出する(図 3-8(b))。 I_{wet} と I_{dry} の差分像($I_{wet} - I_{dry}$)が圧入した水に対応する。その処理によって得られた三値化画像の例が図 3-8(d)である。GDL の材料の部分(グレー)、細孔(空隙)の部分(透明)、水の部分(水色)に対応する。本画像処理法によって、GDL 内の水を抽出できた。図 3-8(b)中に示す主に小細孔を含む領域 1 と、小細孔以外に大細孔も含む領域 2 に注目して、抽出したドライ画像の三次元構造を図 3-9 に示す。細孔は相互に連結しており、ネットワーク構造を形成していることが確認できる。



[68] S. Yamaguchi et al., *Electrochem. Commun.* 128 (2021) 107059.から一部変更して転載。Elsevier 転載承諾済

図 3-8 水圧入前後の CT 断層像例 [68]

- (a) 圧入前の乾燥状態のグレースケール画像
- (b) (a)の二値化画像
- (c) 水圧入中のグレースケール画像
- (d) (c)を三値化処理して(b)との差分を水とした画像

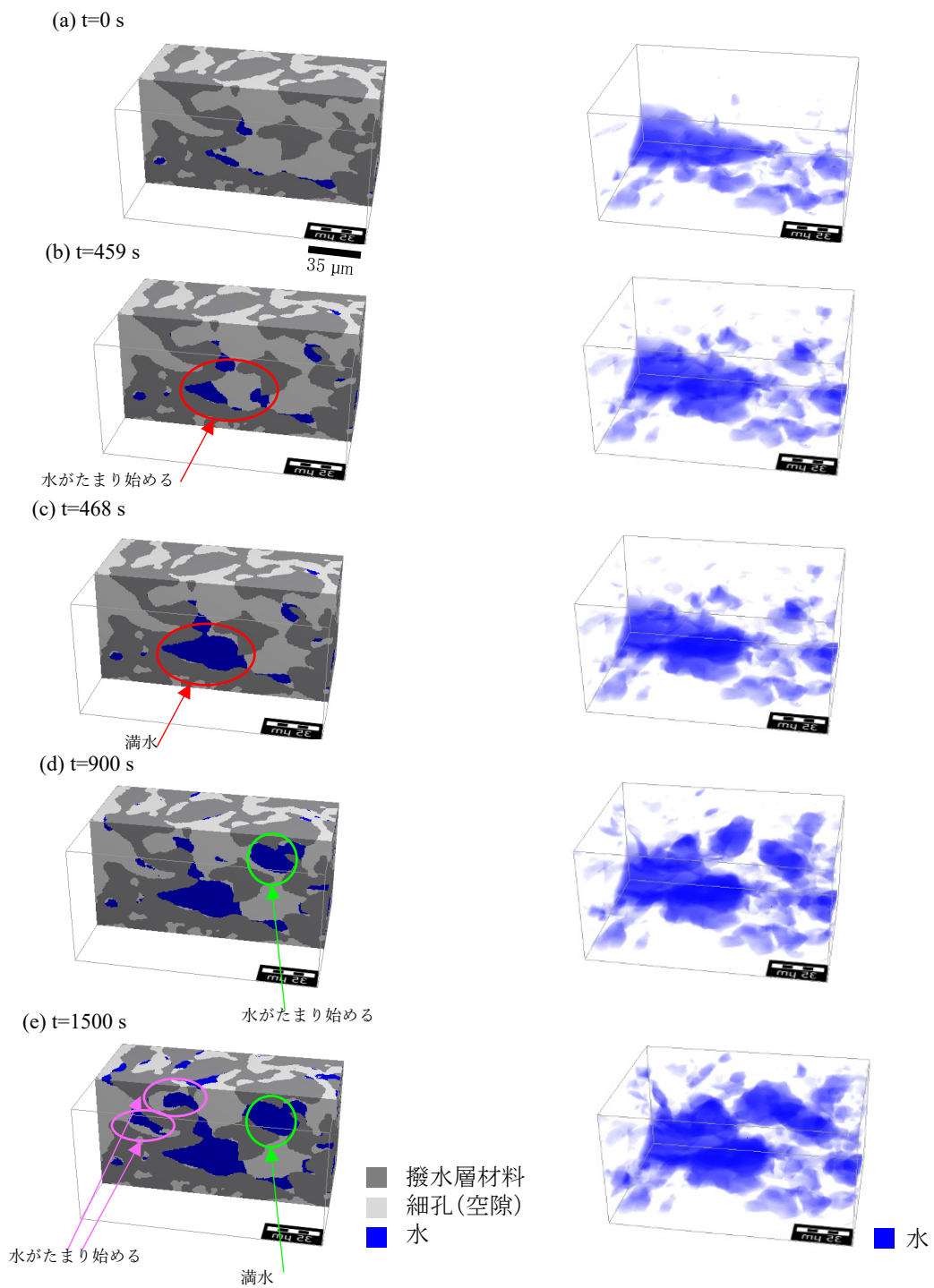


[68] S. Yamaguchi et al., *Electrochem. Commun.* 128 (2021) 107059. から一部変更して転載。Elsevier 転載承諾済

図 3-9 図 3-8(b)の赤枠で示す小細孔の領域 1 と大細孔を含む領域 2 の三次元像 [68]

図 3-10 と図 3-11 に、図 3-9 で抽出した領域 1 および領域 2 の三次元領域での水の分布 (撥水層材料も含んだ描画と、撥水層材料は透明化し水のみを描画) の時間変化を示す。本 CT 計測の空間分解能は約 5 μm であるため、10 μm 以下の水の認識性の確度は低いと考えている。図 3-10 の領域 1 において、水圧入の開始 ($t=0$ 秒) から赤丸部分の細孔に水がたまり始めている様子が確認できる。圧入開始から 459 秒後にかけて、徐々に水の量は増加している。468 秒の画像では赤丸の細孔に急激に水が増え、満水になる様子が確認された。この赤丸で示した細孔は、計測終了時まで満水の状態が保持されていた。この細孔が満水になった後に、隣接する緑色で示す細孔に水がたまり始める様子が確認され、1500 秒後には満水となった。それと同じく、ピンク色で示す別の隣接する細孔に水がたまり始まる様子が確認された。小細孔においては順番に水が満たされていくことが観察され、式(3-1)の Washburn の式に従う挙動を示した。468 秒では、小細孔内において急激な水の増加が確認された。ただし領域 1 ではこのような急激な変化は他の時間では確認されなかった。そのため、この急激な変化は細孔の構造起因の水の動きの特徴ではなく、水圧入の揺らぎであると考えている。

一方、図 3-11 に示した領域 2 においては、まず大細孔ではなく周辺の小細孔に水が観察された。撥水層表面から抽出した領域まで必ずしも大細孔のみで細孔のネットワーク構造が形成されているとは限らず、まず細孔のネットワークが接続している小細孔に水が浸入し、その後に大細孔に移動していると考えられる。図 3-11 で、600 秒から 900 秒の間に赤丸と緑色で示した大細孔に徐々に水が流入している。大細孔の水は徐々に増えるが、緑色で示した大細孔では 1035 秒に、赤色で示した大細孔では 1044 秒に急激に水が減少する様子を捉えた。大細孔内の水の減少に要する時間は、次のフレームになると急激に変化しているため 9 秒以内であると考えられる。この現象は、本研究の時分割 X 線 CT 計測で初めて可視化された現象である。

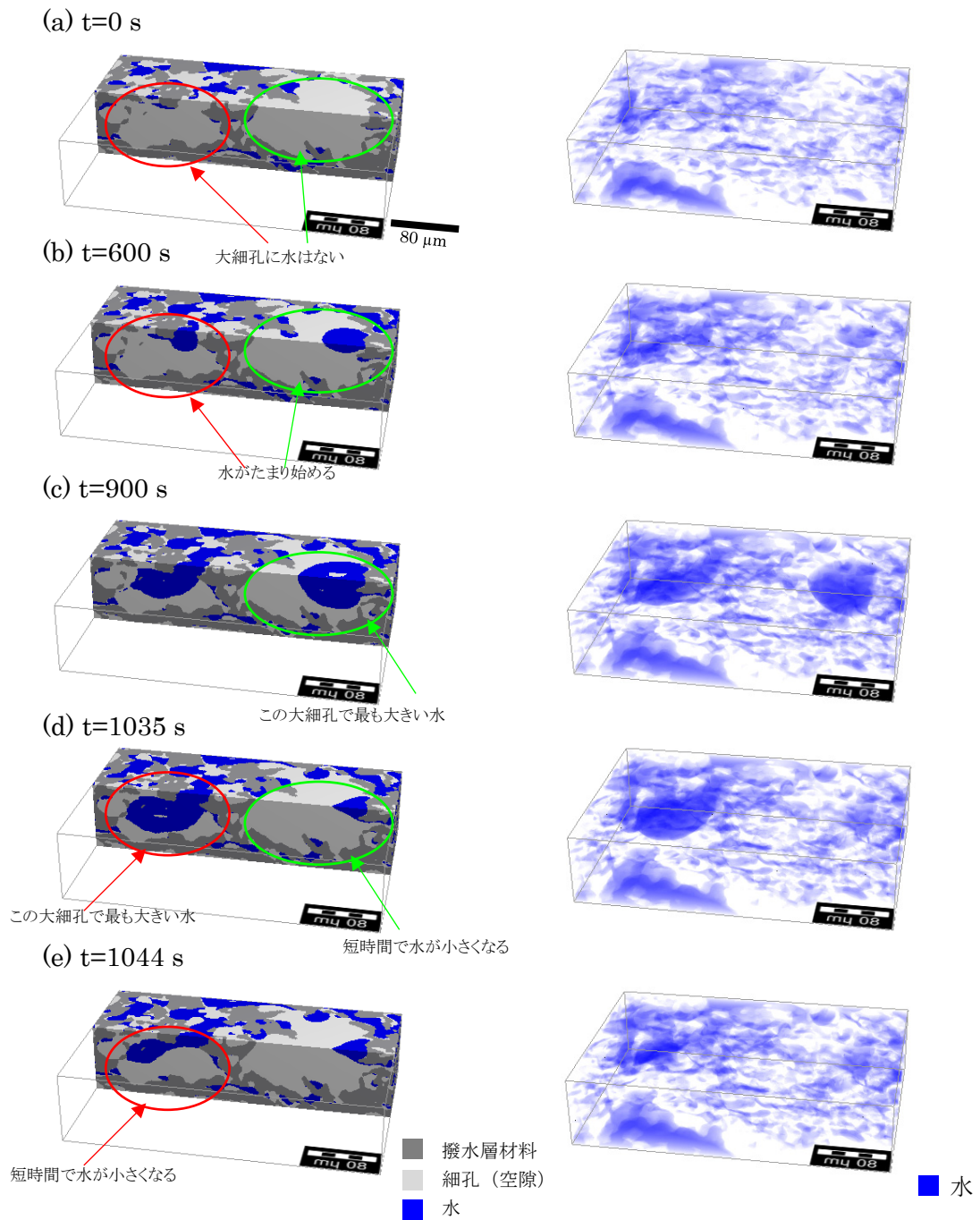


[68] S. Yamaguchi et al., *Electrochem. Commun.* 128 (2021) 107059.から一部変更して転載。Elsevier 転載承諾済

図 3-10 領域 1 の時間変化 [68]

左列：撥水層と細孔と水の三値化像

右列：撥水層と細孔を透明化し、水のみ像



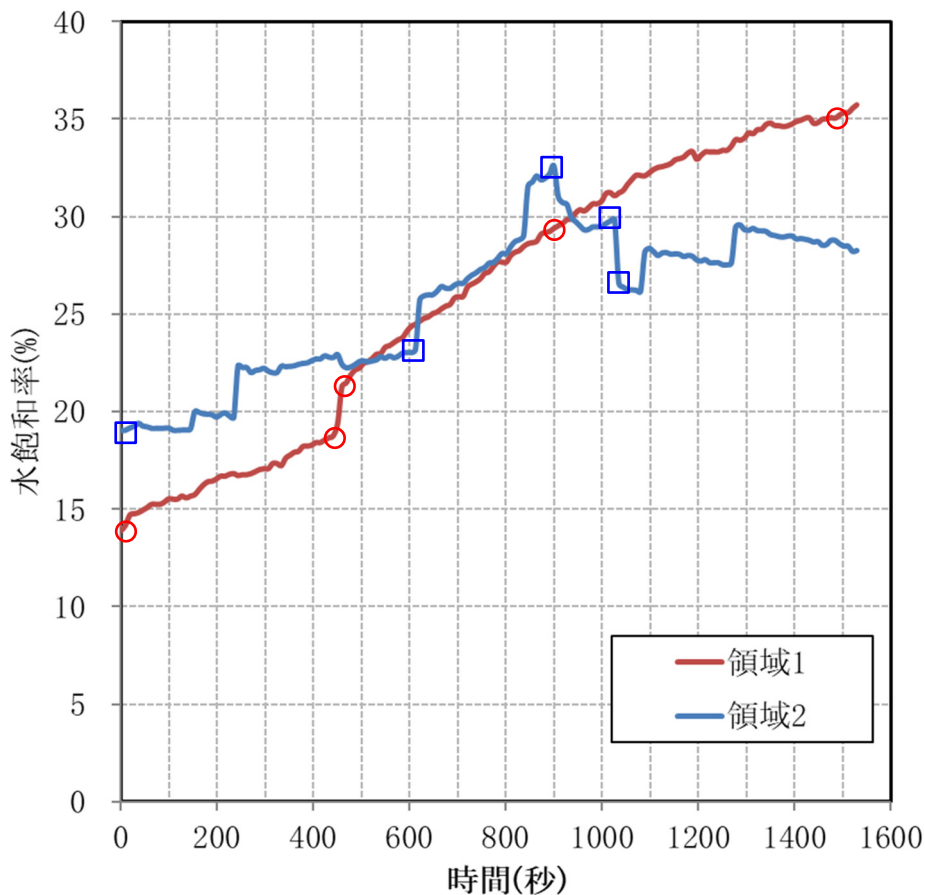
[68] S. Yamaguchi et al., *Electrochem. Commun.* 128 (2021) 107059.から一部変更して転載。Elsevier 転載承諾済

図 3-11 領域 2 の時間変化 [68]

左列：撥水層と細孔と水の三値化像

右列：撥水層と細孔を透明化し、水のみ像

このような細孔内の水の占有状況を可視化するために、[図 3-10](#) と [図 3-11](#) の三次元像から画像解析ソフト GeoDict を用いて水飽和率(細孔体積に対する水体積)を抽出し、領域 1 と 2 の水飽和率の時間変化を表すグラフを [図 3-12](#) に示す。領域 1 の水飽和率は時間とともに単純増加をしていることがわかる。400 秒から 500 秒でみられる急激な増加は、[図 3-10](#) の三次元像でも見られた水圧入の揺らぎによる増加と一致する。一方で、領域 2 は複数個所で急激な変動が確認された。これは大細孔への水の流入と上で言及した急激な水の減少に対応する。急激に減少した水の行方は、体積を領域 2 として区切っているためにその体積外に流出している可能性はあるが、それだけでは急激な変化の説明できない。

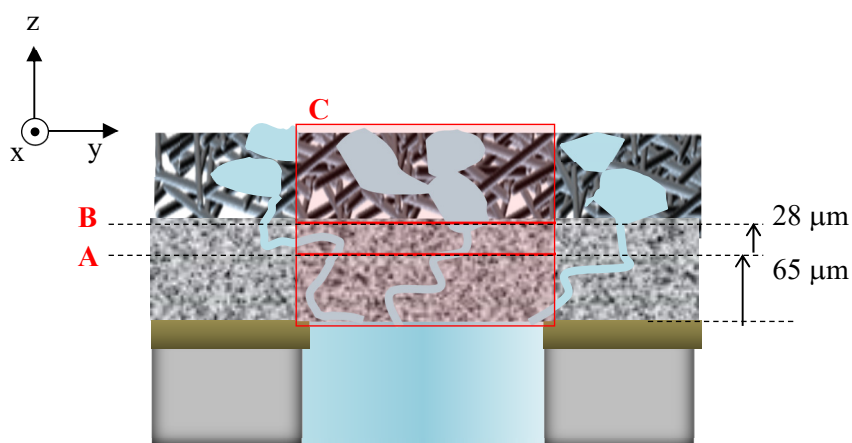


[68] S. Yamaguchi et al., *Electrochem. Commun.* 128 (2021) 107059.から一部変更して転載。Elsevier 転載承諾済

図 3-12 図 3-10,11 から抽出した領域 1 と 2 の水飽和率の時間変化[68]

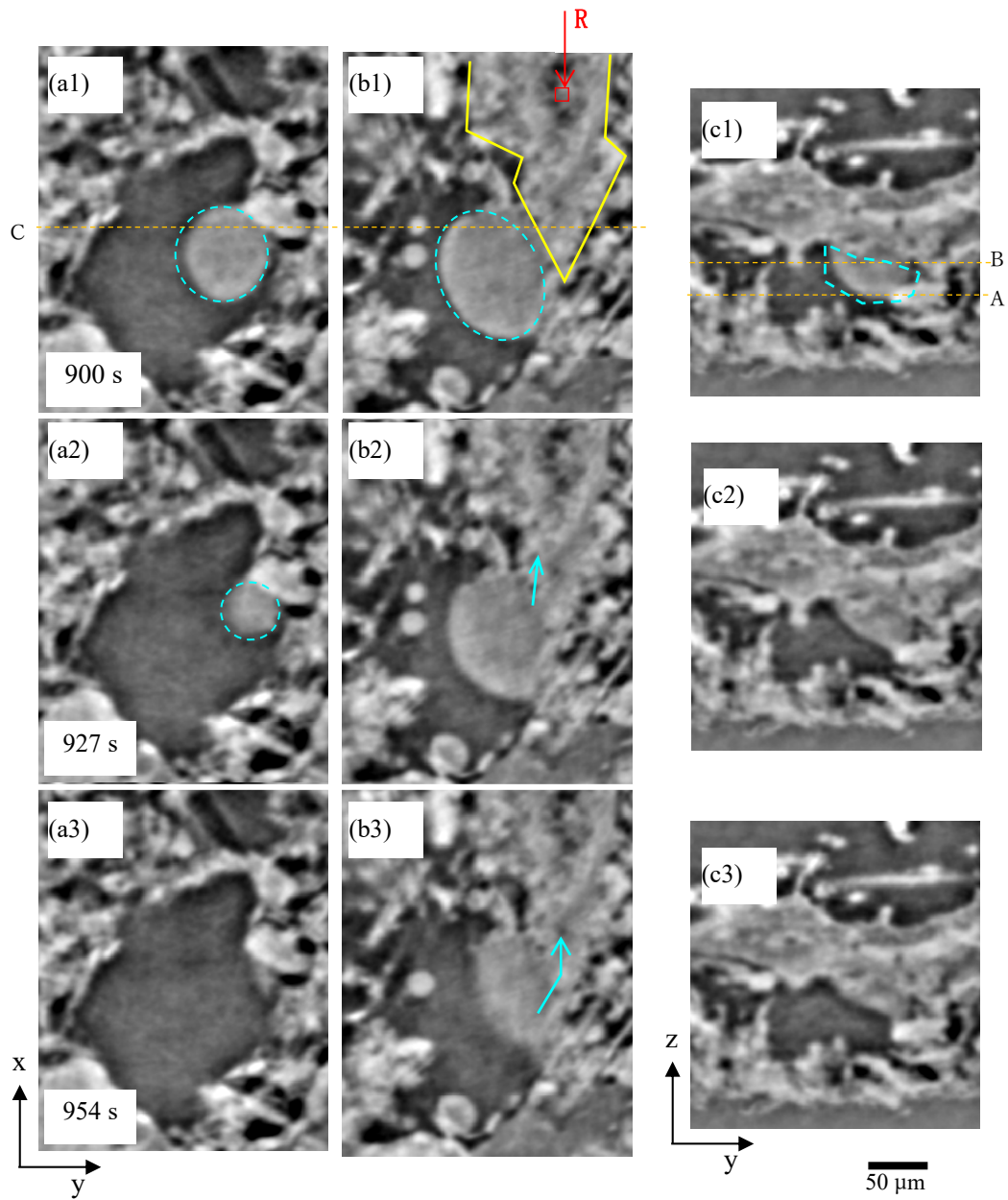
図中の赤丸と青四角は図 3-10,11 に対応

図 3-12 で抽出された大細孔での水の動きを明らかにするために、より詳細に断層像を観察する。GDL 内で比較した場所の位置関係と断面方向の関係を図 3-13 に示す。異なる高さの水平方向の CT 断層像および鉛直方向の縦断層像の時間変化を図 3-14 に示す。それぞれ三値化処理せずグレースケール画像での比較である。図 3-14(a)は GDL の撥水層表面から 65 μm 内部、図 3-14(b)の位置は(a)よりも 28 μm 基材側である。図 3-14(c)は(a)と(b)を含む縦断層像である。図 3-14 に示す領域は、図 3-9 の領域 2 の三次元画像の右側の大細孔に対応する。断層像(a)は撥水層のみ、断層像(b)は撥水層と基材の界面付近であり基材のカーボンファイバーとバインダが存在している。図 3-14(b)中の黄色線で囲った領域がバインダ領域である。図 3-14(a)(b)(c)のどの断層像においても大細孔内の液水は円形であるため大細孔内は撥水的であると言える。時間とともに大細孔内の水が減少していることが把握でき、それと同時に図 3-14(b)のバインダ領域のグレースケール輝度が下から上に向かってが上昇している(図 3-14(b)中の矢印に対応)。このバインダの細孔構造は空間分解能よりも小さいためバインダ内のシャープな水の形は確認できないが、グレースケール輝度の上昇は水がバインダ領域に浸透したことに対応する。図 3-15 は図 3-14(b)中に示した領域 R のグレースケール輝度の時間変化を示すグラフである。本 CT 計測は吸収コントラスト法であり、密度が高い方が高い輝度で表現される。1150 秒でグレースケールが急激に増加しており、ここでバインダに吸収された水が領域 R に到達したと考えられる。



[68] S. Yamaguchi et al., *Electrochem. Commun.* 128 (2021) 107059. から一部変更して転載。Elsevier 転載承諾済

図 3-13 図 3-14 のグレースケールの CT 断層像の位置関係 [68]



[68] S. Yamaguchi et al., *Electrochem. Commun.* 128 (2021) 107059.から一部変更して転載, Elsevier 転載承諾済

図 3-14 大細孔付近の CT 断層像の時間変化 [68](次ページに続く)

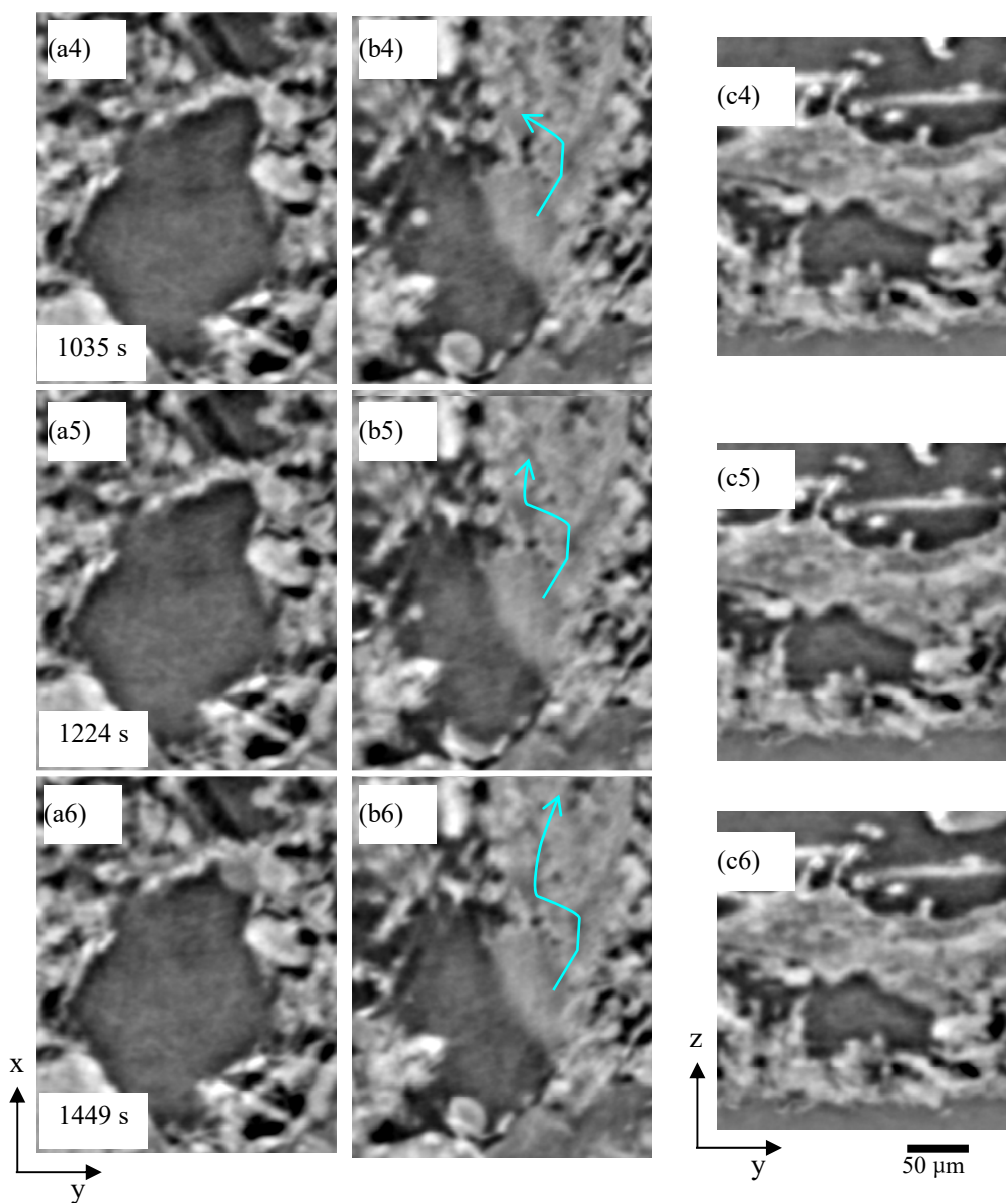
(a) 図 3-13 の A の高さの xy 断層像

(b) 図 3-13 の B の高さの xy 断層像

(c) 図 3-13 の C の位置の yz 縦断層像

水色の点線は大細孔内の液水、黄色領域はバインダ領域

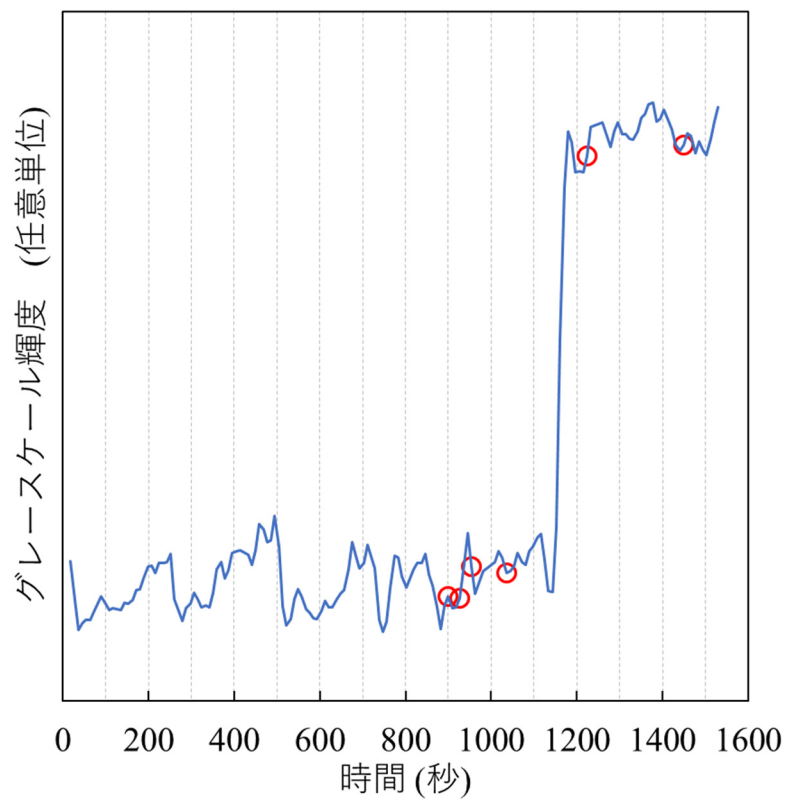
(b1)中の領域 R は図 3-15 でグレースケール強度を抽出する領域



[68] S. Yamaguchi et al., *Electrochem. Commun.* 128 (2021) 107059.から一部変更して転載。Elsevier 転載承諾済

図 3-14 大細孔付近の CT 断層像の時間変化 [68](前ページの続き)

- (a) 図 3-13 の A の高さの xy 断層像
- (b) 図 3-13 の B の高さの xy 断層像
- (c) 図 3-13 の C の位置の yz 縦断層像



[68] S. Yamaguchi et al., *Electrochem. Commun.* 128 (2021) 107059.から一部変更して転載。Elsevier 転載承諾済

図 3-15 図 3-14 の領域 R のグレースケール輝度の時間変化[68]
 グラフ中の赤丸は、図 3-14 の時間に対応

3-4 撥水層内における液水の動的挙動観察の考察

撥水層内の小細孔は、ある細孔が満水となった後に他の細孔に水がたまり始まり満水となる現象を捉えることができた。これは式(3-1)の Washburn の式と矛盾しない現象であると考えられる。一方で、大細孔で確認された基材のバインダへの水の浸透は、バインダによる水の吸水と考えられる。この大細孔で確認されたバインダの吸水について考察する。

図 3-16 にその現象の模式図を示す。大細孔の内壁の大部分は撥水層であり、一部は基材のバインダで構成されている。図 3-16 に示す過程として、(a)大細孔内に水がたまりそれが成長、(b)成長した水が基材のバインダに接触、(c)親水的であるバインダに水が吸収され、大細孔内の水が減少、である。これまで報告されている撥水層内の液水のシミュレーションでは、撥水層内の液水の急激な増減は再現できていない。図 3-16 のような撥水層の細孔と親水性の材料が共存していることを考慮したモデルが必要であることを本研究結果は示している。

また本研究の結果から、バインダ内での水の浸透速度を求めることができる。図 3-17(a)に示す領域アと領域イは 50 μm の距離があり、それぞれのグレースケール輝度の時間変化を図 3-17(b)に示す。領域 A と領域 B ではグレースケール輝度が明るくなるタイミングが異なる。時間差としては 81 秒であり、バインダでの水の浸透速度は 0.6 $\mu\text{m}/\text{s}$ と求めることができる。これは時分割 X 線 CT 計測で初めて求められた数値である。

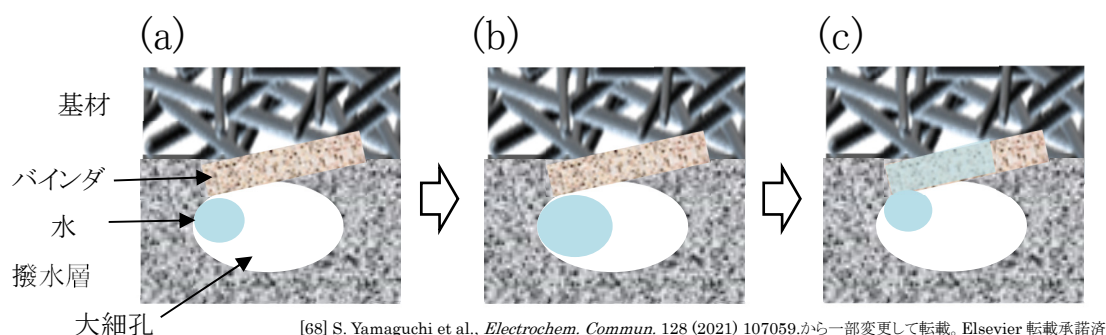


図 3-16 撥水層の大細孔から基材バインダに液水が浸透する模式図 [68]

浸透速度を抽出した断層位置

- (a) 撥水層の大細孔に液水が成長
- (b) 成長した液水が基材のバインダと接触
- (c) 基材のバインダが水を吸収

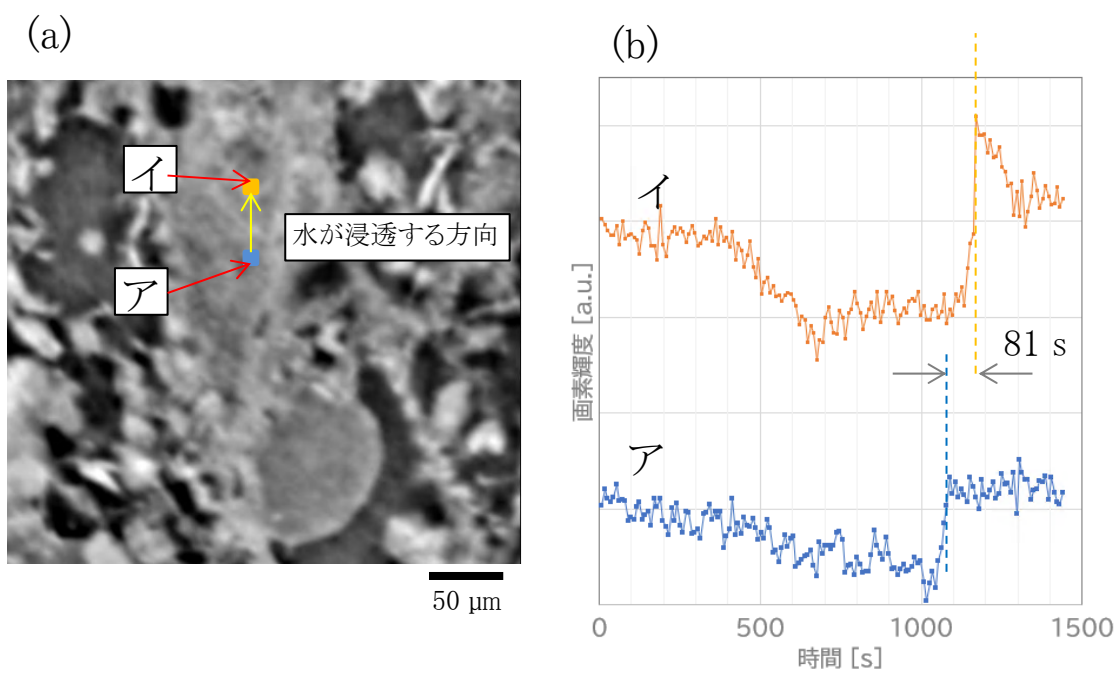


図 3-17 基材バインダ内での水の浸透速度

(a) 浸透速度を抽出した断層位置

(b) (a)中の四角の領域のグレースケールの時間変化

大細孔内の水が満水になる前に減少する現象は、撥水性のみからなる多孔体では不可解である。水が親水性の材料に接することで、水が表面自由エネルギーの大きな親水性の領域に移動することがその現象を説明できる。そのため本研究で観察したバインダは親水性であると考えられる。水の浸透は表面の親水性ではなく内部の親撥水に大きく依存する。そのため水に対する内部接触角が重要となってくる。表面が親水性であっても内部が撥水性の場合、もしくは表面が親水性で内部が撥水性の場合、水は浸透しないと考えられる。また、内部に細孔構造がないと水は浸透しない。本研究で求められた内部の水浸透から内部接触角を求めることができる。その関係式である Lucas-Washburn の式を式(3-2)に示す[74]。Lucas-Washburn の式は、親水性粉体を液体に浸した時に毛管現象により液体が粉体内に浸透する状況を示す関係式であり、親水性の挙動を示す多孔体のバインダに用いることは適切であると考えられる。

$$h = \sqrt{\frac{r\sigma t \cos \theta}{2\eta}} \quad (3-2)$$

h : 液体の浸透高さ

t : 時間

r : 細孔の半径

σ : 液体の表面張力

η : 液体の粘性

θ : 接触角

得られた浸透のパラメータ、水の物性値、バインダの細孔径から内部接触角が求められる。バインダの細孔の直径は図 3-6(b)の水銀ポロシメータ計測から 200 nm とした。

$$h = 50 \mu\text{m}$$

$$t = 81 \text{ s}$$

$$r = 100 \text{ nm} \quad \rightarrow \quad \theta = 89.5^\circ$$

$$\sigma = 72 \text{ mN/m (20}^\circ\text{Cの水)}$$

$$\eta = 1.002 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

得られた内部接触角は 89.5° と求めることができた。大細孔内の液水を吸い上げる重要な現象を担うパラメータであり、不透明体の内部接触角は表面観察では得られない情報である。ただし大細孔内に存在した液水の量が十分でなく、バインダでの浸透が停滞していた可能性がある。その場合は、浸透速度は遅くなると考えられ、内部接触角は上記よりも小さくなると考えられる。内部接触角は、GDL 内の排水性を向上させるために行われる液水の排水のシミュレーションにとって重要なパラメータである。

3-5 まとめ

本研究では、PEFC の撥水層内の液水の動きを観察することで、PEFC のカソード側の撥水層内で成長した液水の排水の理解を進め、撥水層からの排水性向上の指針を得ることが目的である。本観察は、第2章で述べた撥水層で凝縮した液水がさらに成長を続け大きくなった液水が撥水層から輸送されて排水される過程に対応すると考えられる。水の動きを観察するために CT 計測時間 4.2 秒、空間分解能 10 μm の水圧入時分割マイクロ X 線 CT 計測システムを構築し、GDL に圧入する水を観察した。観察の結果、30 μm 程度の細孔では Washburn の式に従い水が溜まることが分かった。100 μm 程度の細孔では、水の急激な増減が確認され、基材のバインダが細孔内の水を吸い上げていることを初めて明らかにした。この結果から、バインダ内の浸透速度を把握でき、バインダの内部接触角を求めることができた。内部接触角は GDL 内の排水のシミュレーションの重要なパラメータであり、排水性を向上させる GDL の設計に有益な情報が得られる。本計測技術は有用な情報を提供するものである。

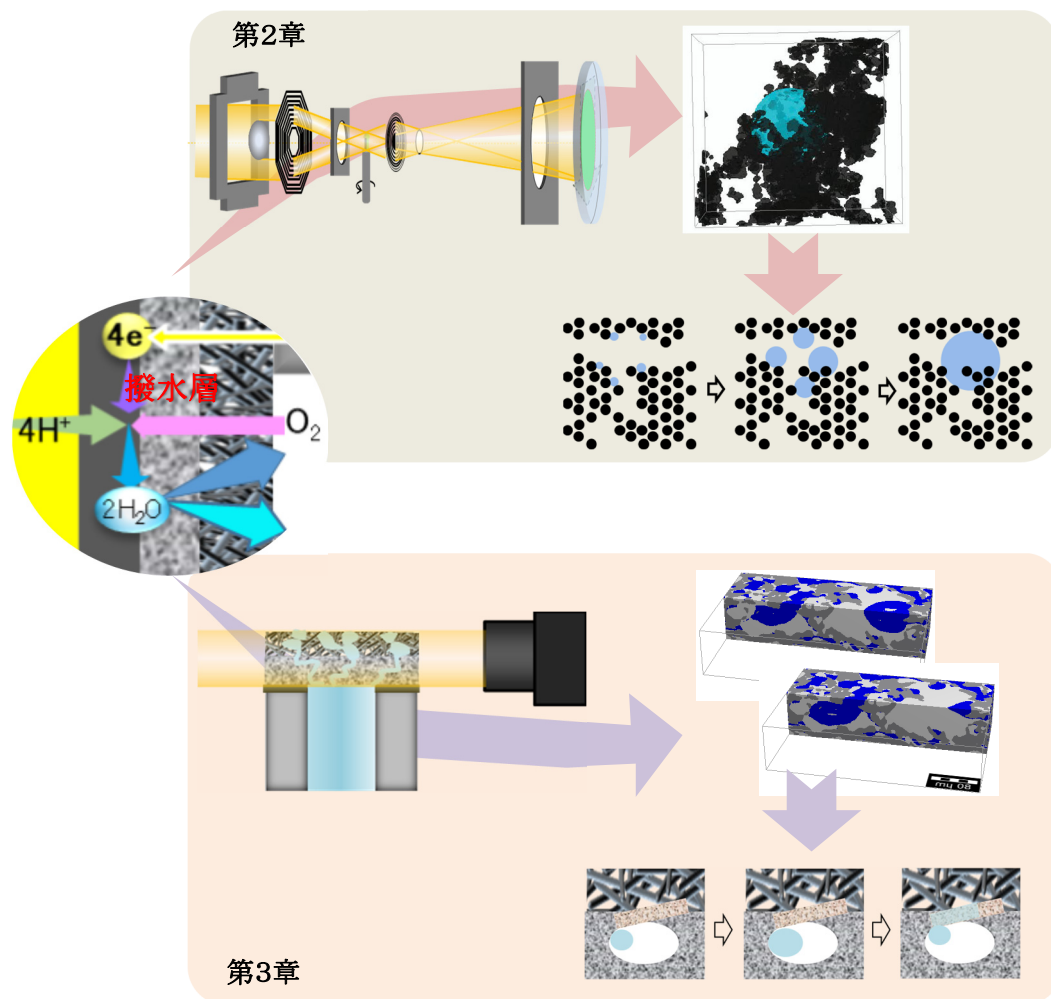
第4章 結言

4-1 本研究のまとめ

本研究の最終目標は、固体高分子形燃料電池の性能向上であり、その問題となるフラッディングを抑制し高性能化につながる撥水層内の液水の排水性の向上のため、撥水層内の液水の観察技術の構築とその観察を行った。図 4-1 に本研究の概略図を示す。

液水の微細な形を観察するため、Zernike 位相板を備える結像型 X 線ナノ CT 計測システム (目標: 空間分解能 200 nm、CT 計測時間 10 分以内) を構築した。1 ピクセル当たり 67 nm、空間分解能 200 nm で、CT 計測時間 4 分を実現した。撥水層を模擬した撥水性多孔体を用いて、撥水性多孔体中に結露した液水の観察に成功した。液水は 3~8 μm の球形であり、液滴の内部に多孔体の材料を含むことが初めて確認された。撥水層における液水の結露の推定メカニズムとして、局所的に撥水性の低い領域が液水の結露する核となり、そこを起点に液水が成長すると示唆された。撥水層内の水の制御に対し、液水の生成場所を制御できる可能性がある重要な情報となる。

撥水層内での液水の動きを観察するため、時分割 X 線マイクロ CT システム (目標: CT 計測時間 5 秒以内、空間分解能 10 μm) を構築した。空間分解能 5 μm 、CT 計測時間 4.2 s で 9 s ごとに CT 計測が可能なシステムを実現した。細孔構造の大きな撥水層を持つ GDL に水を圧入し、その水の動きを時分割マイクロ CT で計測した。30 μm と 100 μm の細孔では液水飽和率の挙動が異なることが見いだされた。特に 100 μm の細孔でみられた急激な変化は、基材のバインダによって液水が吸い上げられていることが初めて可視化された。この計測結果からバインダの浸透性を示す内部接触角を得ることができた。撥水層内の液水の動きを観察する技術を構築し、排水性向上の重要な情報を得ることが可能となる。



[42] S. Yamaguchi, et al., *J. Synchrotron Rad.* 29 (2022) 1258-1264.から一部変更して転載。IUCr 転載承諾済
 [68] S. Yamaguchi et al., *Electrochem. Commun.* 128 (2021) 107059.から一部変更して転載。Elsevier 転載承諾済

図 4-1 本研究の概略図

4-2 今後の展開と課題

PEFC の性能向上に向け撥水層での液水の役割は大きく、さらに理解を進めることが重要となる。そのための課題があり、以下の5点について述べる。

A 液水凝縮過程の観察

第2章において、撥水性多孔体で結露によって凝縮した直径 3~8 μm の球形の液水が観察された。それ以前の液水の凝縮過程は推定であり、凝縮中の状態、つまり発電初期の状態を観察できれば液水の生成メカニズムの検証となる。より正確にメカニズムの理解が進めば、撥水層内で液水の凝縮する場所の制御ができフラッディング抑制が進んだGDLを設計することが可能となる。本研究では、オフラインで結露処理を行い、その後ナノCT計測を行った。結露処理をおよびその後の液水成長過程をナノCTもしくはラジオグラフィ計測をin-situで観察を行うことは原理的に可能であり、より詳細な凝縮過程を解明することができる。

B 発電中のオペランド計測

本研究では発電ではなく、それを模擬した水の供給であった。液水を鮮明に観察するための工夫であったが、発電状態での液水が本来の液水の状況であり、正確に把握するにはオペランド計測が必要であると考え。オペランド計測では、セルの開発が重要となる。微細な形を計測するナノCT計測では、発電によって発生する熱による膨張やドリフトへの対策、発電に必須の配線配管による応力の対策、セルサイズを計測視野と同等にするサイズ制限など、取り組むべき課題が多く、難易度の高い開発が必要である。動的な観察を行う時分割CT計測も同様にオペランドセルの開発が重要となる。

C 結像型X線ナノCTの空間分解能向上と広視野化

本研究で開発したCTでは、1ピクセル当たり67 nmで空間分解能200 nm、視野は70 μm 程度であった。液水の観察ではミクロンオーダーの比較的大きな液水の観察となった。それ以前の段階で結露する液水は数 nm から数百 nm と推察しており、本研究で整備した装置の空間分解能200 nmでは空間分解能が不足している。数十 nm より空間分解能が高い観察は、X線タイコグラフィなどの別の手法の範疇となる。数十 nm までの空間分解能の観察は、FZPを用いた結像型X線ナノCTで可能である。そのためには結像型ナノCTの空間分解能および実効ピクセルサイズをより向上させる必要がある。1ピクセルあたりのサイズを小さくするには、3つ方法がある。①入射X線エネルギーの低エネルギー化、②FZP-検出器間(鏡筒長)距離の延伸、③検出器の高空間分解能化である。

① X線エネルギーを低くすると、FZPの焦点距離 f が小さくなり、鏡筒長が同じ場合は拡大率が大きくなる。本研究で用いたX線エネルギーは8 keVである。システムのうち1.5 m

程度は空気層を通過しているため、低エネルギー化しても 7 keV 程度が限界である。その場合の拡大率と同じ検出器を使用した場合の倍率と実効ピクセルサイズは、94 倍→108 倍、69 nm→60 nm となる。この場合、7 keV に対して適切な厚さの Zernike 位相板が別途必要となる。

- ② 本研究では鏡筒長は 9.5 m であった。現在の装置設置状況では、鏡筒長を 15 m に延伸することは可能であると考えられる。同様に 8 keV の X 線を用いた場合、拡大率は 94 倍→149 倍となり、実効ピクセルサイズも 69 nm→44 nm を得ることができる。
- ③ 本研究では画像の S/N 比および計測時間によるドリフトを考慮して、ピクセルサイズは大きいが高感度なファイバークップリング方式の検出器を用いた。レンズカップリング方式のカメラを用いれば、検出器で X 線を受けた後に数倍の拡大が可能である。現状は、2 倍、5 倍、10 倍などのレンズで拡大可能である(実効ピクセルサイズが 35 nm, 14 nm, 7 nm に対応)。FZP の性能による空間分解能の限界があるため、むやみに小さくしても無意味である。鏡筒長の変更も行い適切な実効ピクセルサイズを得ることも可能である。しかしレンズカップリング方式はファイバークップリング方式に比べ 2 桁暗いため、実効的な空間分解能の向上は得られず、また時間分解能も低下する方向であると考えられる。

以上の点を考慮して、高分解能化の検討を行う必要があると考えられる。

また将来オペランド計測を行うには、結像型 X 線ナノ CT での視野が狭いことが重大な制約事項になる。セル作製の難易度の容易化、または観察体積拡大によるデータ信頼性の向上のため、観察視野の拡大化が必要であると考えられる。その対応としては 2 つ考えられる。①照明系を疑似ケーラー照明から準平行ビーム照明へ変更、②オフセットスキャン法およびその拡張である。

- ① 本研究で用いた疑似ケーラー照明はサンプルに均一な照明を実現する優れた照明であるが、対物レンズに FZP などの 0 次光が生じる場合は、それを遮蔽するためのピンホールが必要となり、それが視野を制限する。視野はピンホールの内径で決まり $\phi 70 \mu\text{m}$ であり、検出器の面積を有効に利用できていない。準平行ビーム照明では、0 次光の遮蔽は上下方向のブレードで行うため、検出器の横幅をより広く使用することが可能であり、 $140 \mu\text{m}$ ほどの視野幅を得ることができる。
- ② CT 計測は回転中心を検出器画角の中央付近に設置し、180 度分の透過像を撮影して再構成を行うハーフスキャン法で行った。観察視野を拡げるため、オフセットスキャン法を用いることが可能である。回転中心を画角の端とし、360 度分の透過像を撮影する。これによって、最大で 2 倍の幅の透過像観察ができ、空間分解能はそのまま CT 再構成の断層像は直径が 2 倍、面積は 4 倍の観察視野となる。

D 結像型 X 線顕微鏡の X 線高エネルギー化と重元素への対応

本研究の観察対象はカーボンや液水であったため、比較的低い X 線エネルギーを用いるのが適しており、Zernike 位相コントラスト法を用いた方法が極めて有効であった。観察対象が重元素の場合や金属ケースなどで覆われている場合、X 線を高エネルギー化する必要がある。Cu の微粒子と Pt の微粒子についての期待値を図 4-2 に示す。Cu の場合は、空気中の 100 nm の粒子のコントラストとし、20 μm のバルク体として X 線透過率も合わせて示す。Pt の場合は、同様に 100 nm の粒子で、5 μm のバルク体として X 線透過率を示す。Cu と Pt の密度はそれぞれ 8.96 g/cm³、21.45 g/cm³ とした。位相板の厚さは各 X 線エネルギーに対して最適化している。結像光学系としての拡大率は低下するが、いずれの観察対象に対しても、吸収コントラストに比べて位相コントラストは 1 桁程度の優位性を持つため有用であると考えられる。また、金属ケースなどに覆われていることは実材料で多くある状況である。図 2-6~8 に示したように、液水の観察に関して X 線エネルギーを 20 keV 程度に高エネルギー化しても、吸収コントラストに対して位相コントラストが 2 桁程度有利であることは変わらない。実材料の観察に有効であり、今後の活用が期待できる。

E 時分割マイクロ CT の高精度化

本研究の時分割マイクロ CT の計測時間は 4.2 秒であった。4.2 秒の中で画像撮影に用いた正味の時間は 0.9 秒であり、残りの 3.3 秒はイメージセンサーから制御パソコンへのデータ転送時間であった。検出器の特性上この転送時間は不可避であった。この転送時間に消費される時間も画像撮影時間として利用できれば、画像の S/N 比向上および時間分解能の向上も期待できる。イメージセンサーから制御パソコンへの転送を撮影毎に行わず、オンボードメモリに画像データを蓄積する様式の高速度カメラをイメージセンサーとして用いることで、そのような高度化が可能であると考えられる。また高速回転軸の偏芯および面振れの精度向上もそのまま高精度化につながると考えられる。

入射 X 線のフラックス増加によっても、高速化および画像高 S/N 化が可能になる。しかし放射光を照射し続けると PEFC の発電性能が低下するという報告がされている[75]。10¹¹ photons/s/mm² のフラックスの 13.5 keV の準白色 X 線を PEFC に照射すると、GDL の撥水性が劣化し 100 s ほどで性能が低下するとしている。本研究での時分割マイクロ CT では 14 keV の単色 X 線で 10¹² photons/s/mm² でありフラックスの比較ではそれより上回っている。しかし、X 線は単色化されておりエネルギーもわずかに高いため、サンプルへのダメージ状況は異なる可能性がある。サンプルダメージの少ない状態でより鮮明でより高速な計測を実現することが課題である。

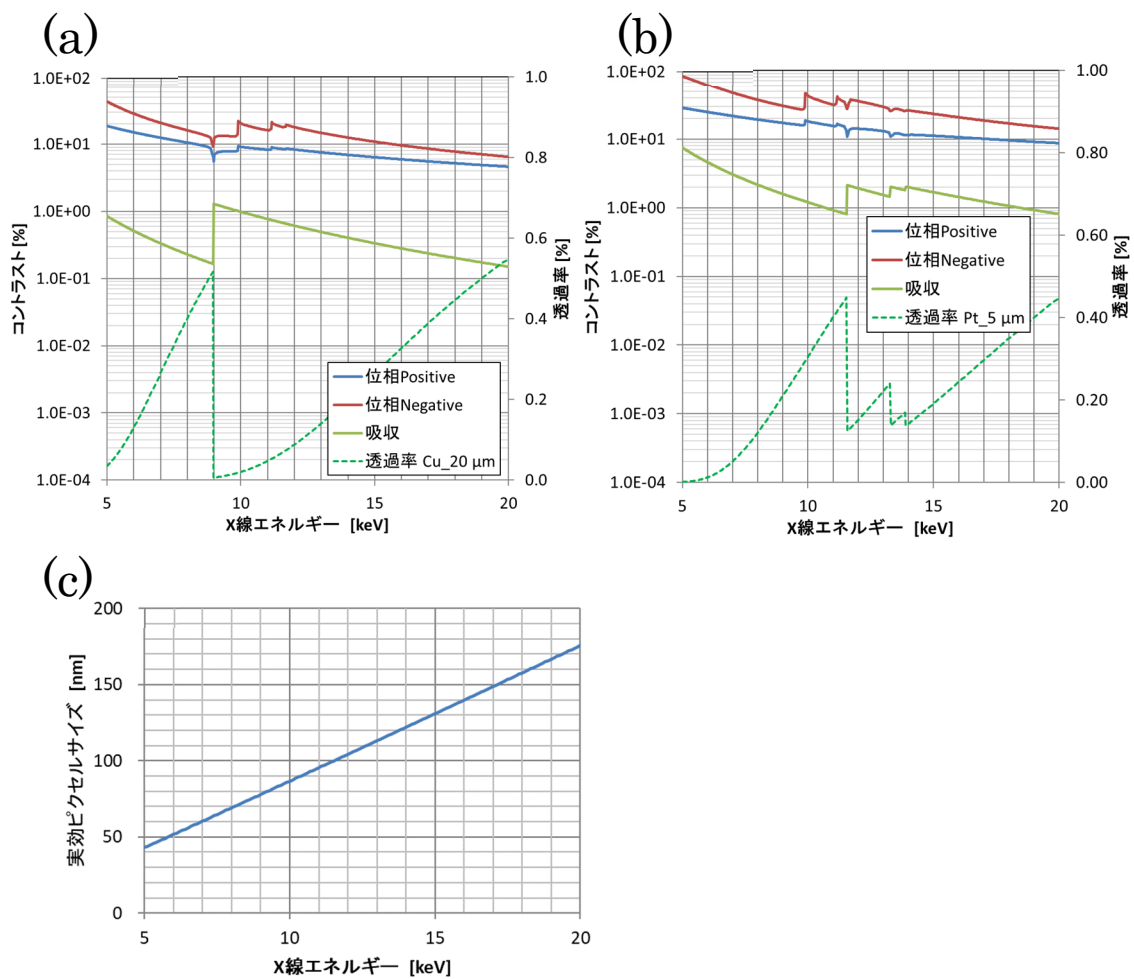


図 4-2 金属微粒子での位相コントラストと吸収コントラストのエネルギー依存性と実効ピクセルサイズ

(a) Cu 100 nm 粒子、透過率は厚さ 20 μm のバルク体を想定

(b) Pt 100 nm 粒子、透過率は厚さ 5 μm のバルク体を想定

(c) 現在の FZP と検出器を用いた場合での実効ピクセルサイズの X 線エネルギー依存性

謝辞

本研究をまとめるにあたりご指導いただきました、兵庫県立大学大学院 理学研究科 籠島靖教授に深く感謝いたします。

公益財団法人高輝度光科学研究センター 上杉健太郎博士、竹内晃久博士に感謝いたします。結像型 X 線ナノ CT システムの装置設計にご協力いただき、また調整方法および CT 技術につきまして非常に有益なアドバイスをいただきました。

株式会社豊田中央研究所 加藤悟博士、吉宗航氏、加藤晃彦氏、瀬戸山大吾博士、松岡世里子氏、鈴木孝尚氏、長井康貴博士に感謝いたします。本研究の目的である固体高分子形燃料電池の撥水層の液水を観察する研究に協力いただきました。

株式会社豊田中央研究所 野中敬正博士、木村英彦博士、野崎洋博士、岸田佳大氏、木本康司氏、奥村公平博士に感謝いたします。SPring-8 豊田ビームラインのビームラインおよび実験装置の運営、保守および高度化にご協力いただきました。

SPring-8 豊田ビームラインの建設と利用の礎を一緒に築かせていただいた株式会社豊田中央研究所の OB である広瀬美治氏、妹尾与志木博士、堂前和彦氏、荒木暢博士、林雄二郎博士、吉田友幸博士に感謝いたします。

富山大学修士課程で X 線トポグラフィを通じて X 線イメージング技術の基礎をご指導いただきました飯田敏先生に感謝いたします。単結晶を対象とした X 線トポグラフィで X 線回折の研究をご指導いただいたおかげで、原理原則に基づいて研究を行う研究者として素養を身に着けることができました。

兵庫県立大学 理学研究科 竹内佐年教授、田中義人教授、和達大樹教授、関西学院大学 工学部 鈴木基寛教授の皆様からは本研究をまとめるにあたり、多くのご助言をいただきました。ここに感謝いたします。

最後に、研究者として専念することができるように協力して支えてくれている、妻と子供たちに感謝します。

2023 年 1 月 7 日 山口聡

参考文献

- [1] 国際連合広報センターのページ,
https://www.unic.or.jp/activities/economic_social_development/sustainable_development/2030agenda/ (2023年1月7日閲覧)
- [2] 経済産業省のページ、SDGs,
https://www.meti.go.jp/policy/trade_policy/sdgs/index.html (2023年1月7日閲覧)
- [3] FC-Cubic のページ, <https://www.fc-cubic.or.jp/> (2023年1月7日閲覧)
- [4] 日本電機工業会のページ,
https://www.jema-net.or.jp/Japanese/res/fuel/images/syurui_01.pdf (2023年1月7日閲覧)
- [5] トヨタ自動車のページ、Mirai, <https://toyota.jp/mirai/> (2023年1月7日閲覧)
- [6] D. Hayashi, A. Ida, S. Magome, R. Hori, T. Suzuki, S. Yamaguchi, SAE Technical Paper (2017) 2017-01-1188.
- [7] 山口聡、鈴木孝尚、畑中達也、井田敦巳、林大甫、菊地克英、堀良輔, SPring-8/SACLA Information 24 (2019) 2-6.
- [8] D. M. Bernardi, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 3344-3350.
- [9] R. Omrani, B. Shabani, Int J Hydrogen Energy 42 (2017) 28515-28536.
- [10] L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio, E. Passalacqua, Electrochim. Acta 43 (1998) 3675.
- [11] J. T. Gostick, M. A. Ioannidis, M. W. Fowler, M. D. Pritzker, Electrochem. Comm. 11 (2009) 576-579.
- [12] Y. Nagai, J. Eller, T. Hatanaka, S. Yamaguchi, S. Kato, A. Kato, F. Marone, H. Xu and F. N. Büchi, J. Power Sources 435 (2019) 226809.
- [13] T. Kitahara, H. Nakajima, K. Mori, J. Power Sources 199 (2012) 29-36.
- [14] T. Kitahara, H. Nakajima, M. Inamoto, K. Shinto, Electrochem. Commun. 248 (2014) 1256-1263.
- [15] R. Schweiss, M. Steeb, P. M. Wilde, Fuel Cells 10 (6) (2010) 1176-1180.
- [16] T. Tanuma, M. Kawamoto and S. Kinoshita, J. Electrochem. Soc. 164 (6) (2017) F499-F503.
- [17] D. Ko, S. Doh, H. S. Park, M. H. Kim, Int. J. Hydrogen Energy 43 (2018) 2369-2380.
- [18] V. Manzi-Orezzoli, M. Siegwart, D. Scheuble, Y. -C. Chen, T. J. Schmidt and P. Boillat, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 064516.
- [19] Z. Zhan, J. Xiao, D. Li, M. Pan, R. Yuan, J. Power Sources 160 (2) (2006) 1041-8
- [20] C. Simon, J. Endres, B. Nefzger-Londers, F. Wilhelm and H. A. Gasteiger, J. Electrochem. Soc. 166 (13) (2019) F1022-F1035.

- [21] P. Boillat, E. H. Lehmann, P. Trtik and M. Cochet, *Current Opinion in Electrochemistry* 5 (1) (2017) 3–10.
- [22] V. Manzi-Orezzoli, A. Mularczyk, P. Trtik, J. Halter, J. Eller, T. J. Schmidt and P. Boillat, *ACS Omega* 4 (2019) 17236–17243.
- [23] E. A. Wargo, T. Kotaka, Y. Tabuchi, E. C. Kumbur, *J. Power Sources* 241 (2013) 608–618.
- [24] SPring-8 のページ,
http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sp8/whats_sr/sp8_features/ (2023年1月7日閲覧)
- [25] M. Usui, H. Kimura, T. Satoh, T. Asada, S. Yamaguchi, M. Kato, *Mircoelectronics Reliability* 63 (2016) 152–158.
- [26] T. Nonaka, K. Dohmae, Y. Hayashi, T. Araki, S. Yamaguchi, Y. Nagai, Y. Hirose, T. Tanaka, H. Kitamura, T. Uruga, H. Yamazaki, H. Yumoto, H. Ohashi and S. Goto, *AIP Conf. Proc.* 1741 (2016) 030043.
- [27] T. Nonaka, K. Dohmae, T. Araki, Y. Hayashi, Y. Hirose, T. Uruga, H. Yamazaki, T. Mochizuki, H. Tanida and S. Goto, *Rev. Sci.Instrum.* 83 (2012) 083112.
- [28] Y. Hayashi, D. Setoyama, Y. Hirose, T. Yoshida, H. Kimura, *Science* 366 (2019) 1462–1496.
- [29] T. Kusano, N. Kumano, W. Yoshimune, T. Munekata, T. Matsunaga and M. Harada, *Langmuir* 37 (24) (2021) 7503–7512.
- [30] T. Izumi, K. Yagi, J. Koyamachi, K. Saito, S. Sanda, S. Yamaguchi, H. Ikehata, Y. Yogo, J. Sugimura, *Tribology Letters* 66(3) (2018) 120.
- [31] A. Kato, S. Kato, S. Yamaguchi, T. Suzuki, Y. Nagai, *J. Power Sources* 521 (15) (2022) 230951.
- [32] J. Eller, T. Rosen, F. Marone, M. Stampanoni, A. Wokaun and F. N. Büchi, *J. Electrochem. Soc.* 158 (8) (2011) B963–B970.
- [33] J. Eller, J. Roth, F. Marone, M. Stampanoni and F. N. Büchi, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2) (2017) F115–F126.
- [34] J. Eller, F. Marone and F. N. Büchi, *ECS Transactions* 69 (17) (2015) 523–531.
- [35] H. Xu, S. Nagashima, H. P. Nguyen, K. Kishita, F. Marone, F. N. Büchi, J. Eller, *J. Power Sources* 490 (2021) 229492.
- [36] S. Kato, S. Yamaguchi, W. Yoshimune, Y. Matsuoka, A. Kato, Y. Nagai, T. Suzuki, *Electrochem. Commun.* 111 (2020) 106644.
- [37] J. Lee, R. Yip, P. Antonacci, N. Ge, T. Kotaka, Y. Tabuchi and A. Bazylak, *J. Electrochem. Soc.* 162 (7) (2015) F669–F676.

- [38] P. Satjaritanun, J. W. Weidner, S. Hirano, Z. Lu, Y. Khunatorn, S. Ogawa, S. E. Lister, A. D. Shum, I. V. Zenyuk and S. Shimpalee, *J. Electrochem. Soc.* 164 (11) (2017) E3359–E3371.
- [39] P. Satjaritanun, S. Hirano, I. V. Zenyuk, J. W. Weidner, N. Tippayawong and S. Shimpalee, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 013516.
- [40] K. N. Kim, J. H. Kang, S. G. Lee, J. H. Nam, C. -J. Kim, *J. Power Sources* 278 (2015) 703–717.
- [41] D. Zhang, Q. Cai, S. Gu, *Electrochim. Acta* 262 (2018) 282–296.
- [42] S. Yamaguchi, S. Kato, W. Yoshimune, D. Setoyama, A. Kato, Y. Nagai, T. Suzuki, A. Takeuchi and K. Uesugi, *J. Synchrotron Rad.* 29 (2022) 1258–1264.
- [43] 上杉健太郎, 博士学位論文「放射光 X 線 μ CT 技術の高度化とその応用」、東京大学 (2013)
- [44] A. Takeuchi, K. Uesugi and Y. Suzuki, *Journal of Physics: Conf. Series* 186 (2009) 012020.
- [45] Y. Kagoshima, T. Ibuki, Y. Yokoyama, Y. Tsusaka, J. Matsui, K. Takai and M. Aino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L1190–L1192.
- [46] 籠島靖、横山佳行、新美敏弘、伊吹高志、津坂佳幸、松井純爾、高井健吾、相野公孝、「硬 X 線位相差顕微鏡による植物生体試料の観察」、*放射光*、第 15 巻第 3 号 (2002) 28–34.
- [47] 伊吹高志, 修士論文「硬 X 線領域におけるゼルニケ位相差顕微鏡の研究」、兵庫県立大学 (2001)
- [48] 菊田惺志, *X 線回折・散乱技術 上*、東京大学出版会 (1992)
- [49] A. Momose and J. Fukuda, *Med. Phys.* 22 (1995) 375–379.
- [50] The Center for X-ray Optics, Index of Refraction データベース,
https://henke.lbl.gov/optical_constants/getdb2.html (2023 年 1 月 7 日閲覧)
- [51] NTT アドバンステクノロジー株式会社、X 線光学部品のページ,
<https://keytech.ntt-at.co.jp/xray/> (2023 年 1 月 7 日閲覧)
- [52] A. Takeuchi, K. Uesugi, Y. Suzuki, S. Itabashi and M. Oda, *J. Synchrotron Rad.* 24 (2017) 586–594.
- [53] A. Takeuchi, K. Uesugi, Y. Suzuki, *Journal of Physics: Conf. Series* 849 (2017) 012055.
- [54] 浜松ホトニクス株式会社、カメラのページ,
<https://www.hamamatsu.com/jp/ja/product/cameras.html> (2023 年 1 月 7 日閲覧)
- [55] ツジ電子株式会社、ステッピングモーターのページ,
<https://www.tsuji-denshi.co.jp/product/lineup/stepping/> (2023 年 1 月 7 日閲覧)
- [56] 神津精機株式会社、ステージのページ, <https://www.kohzu.co.jp/products/> (2023 年 1 月 7 日閲覧)

- [57] Bruker Corp., AFM probes のページ,
<https://www.brukerafmprobes.com/p-3439-pt10.aspx> (2023 年 1 月 7 日閲覧)
- [58] W. Yoshimune, S. Kato, S. Yamaguchi, Y. Akimoto, A. Koiwai H. Nakamura, ACS Sustainable Chem. Eng. 9 (2021) 7922-7929.
- [59] K. Uesugi, M. Hoshino, A. Takeuchi, Y. Suzuki, N. Yagi and T. Nakano, AIP Conf. Proc. 1266 (2010) 47-50.
- [60] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak and A. Cardona, Nat. Methods 9 (2012) 676-682.
- [61] Math2Market, Geodict のページ, <https://www.geodict.com/> (2023 年 1 月 7 日閲覧)
- [62] Y. Matsuoka, S. Kato and W. Yoshimune, Kagaku Kougaku Ronbunshu 47 (2021) 76-84.
- [63] 鈴木祥仁、深尾浩次, ブット・グラフ・カペル 界面の物理と科学、丸善出版 (2016)
- [64] 奥山喜久夫、伊藤正行, エアロゾル研究 8 (3) (1993) 200-211.
- [65] H. G. Scheibel and J. Porstendörfer, J. Colloid Interface Sci. 109 (1) (1986) 261-274.
- [66] R. Wu, Q. Liao, X. Zhu, H. Wang, International Journal of Heat and Mass Transfer 55 (2012) 2581.
- [67] G. A. Papakonstantinou, H. Chen, V. Bertola, A. Amirfazli, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 632 (2022) 1277.
- [68] S. Yamaguchi, S. Kato, A. Kato, Y. Matsuoka, Y. Nagai and T. Suzuki, Electrochem. Commun. 128 (2021) 107059.
- [69] P. Satjaritanun, S. Hirano, A. D. Shum, I. V. Zenyuk, A. Z. Weber, J. W. Weidner and S. Shimpalee, J. Electrochem. Soc. 165 (13) (2018) F1115-F1126.
- [70] B. M. Cummins, R. Chinthapatla, F. S. Ligler and G. M. Walker, Anal. Chem. 89 (2017) 4377-4381.
- [71] 林為人、高橋学、佐東大作、葉恩肇、橋本善孝、谷川亘, Jour, Japan Soc. Eng. Geol. 57 (5) (2016) 201-212.
- [72] 内海秀幸、多田眞作, コンクリート工学年次論文集 26 (1) (2004) 651.
- [73] S. W. Wilkins, T. E. Gureyev, D. Gao, A. Pogany and A. W. Stevenson, Nature 384 (1996) 335-338.
- [74] E. W. Washburn, Phys. Rev. 17 (1921) 273.
- [75] J. Roth, J. Eller and F. N. Büchi, J. Electrochem. Soc. 159 (8) (2012) F449-F455.

付録

付録 A. FZP

【レンズとしての働き】 [45-47]

FZP は X 線を集光する素子として最も一般的に用いられている。FZP の模式図を [図 A-1](#) に示す。X 線に対して透明、不透明な同心円状の格子 (輪帯) が交互に配置されており、外側の輪帯ほど幅が狭くなっている。そのため、より外側の輪帯に入射した X 線ほど大きく曲げることが可能な不等間隔の透過型回折格子として機能する。[図 A-1](#) の青線で示したように平面波の X 線が FZP に入射すると、各透明輪帯がスリットの働きをして X 線が回折される。各輪帯の境界からの光軸上の点 F への光路差が $\lambda/2$ の整数倍であるとき、点 F では全ての透明輪帯を透過した X 線の光路差が λ の整数倍となり干渉により強め合い、集光されることになる。FZP の中心から n 番目の輪帯の境界までの距離を r_n 、FZP からの点 F までの光軸上の距離を f とすると式(A-1)の関係になる。

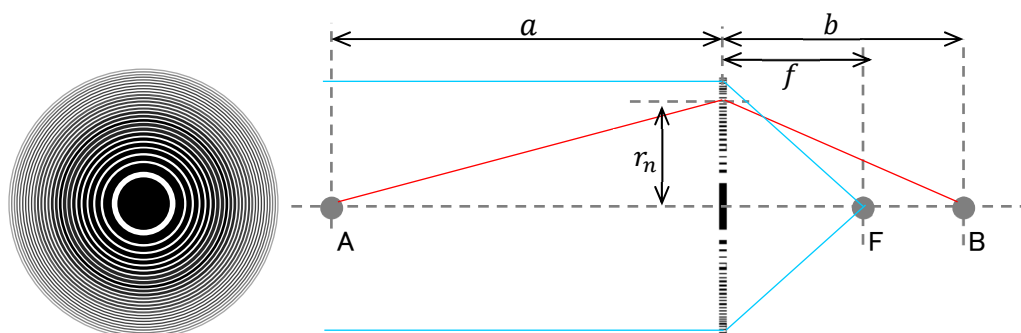


図 A-1 フレネルゾーンプレートの模式図と光路

$$\sqrt{f^2 + r_n^2} = f + \frac{mn\lambda}{2} \quad (\text{A-1})$$

ここで m は回折次数である。 $m = 1$ の時、式(A-1)を変形すると、半径 r_n は

$$r_n^2 = nf\lambda + \frac{n^2\lambda^2}{4} \quad (\text{A-2})$$

となる。一般的に硬X線向けの FZP では $n\lambda \ll f$ であるため、式(A-2)より式(A-3)が求められる。

$$f = \frac{r_n^2}{n\lambda} \quad (\text{A-3})$$

焦点距離 f は X 線の波長 λ に反比例(X 線エネルギーに比例)する。また、[図 A-1](#) の赤線のように、FZP から距離 a だけ離れた光軸上の点光源 A から光が FZP の各輪帯で回折されて距離 b だけ離れた点 B で強め合うとすると式(A-4)が成り立つ。

$$\sqrt{a^2 + r_n^2} + \sqrt{b^2 + r_n^2} = a + b + \frac{n\lambda}{2} \quad (\text{A-4})$$

この式を展開し、また $a \gg r_n, b \gg r_n$ であり、式(A-3)を代入すると式(A-5)となる。

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{a} + \frac{1}{b} \quad (\text{A-5})$$

これは FZP が焦点距離 f 、拡大率 b/a のレンズとして作用をすることを意味している。

【空間分解能】

FZP で得られる理論的な空間分解能は、レイリーの回折限界から求められる。レンズの半径 r 、X 線の波長を λ とし、 $r \ll f$ の場合、レイリーの回折限界 d_0 は式(A-6)のように定義される。

$$d_0 = C\lambda \left(\frac{f}{r} \right) \quad (\text{A-6})$$

FZP のような円形開口のレンズの場合は $C = 0.61$ である。また、 r/f は開口数(numerical aperture; N.A.)にあたる。輪帯の境界の総数が N の FZP の場合、一番外側のゾーンの幅(最外輪帯幅)を Δr_N とすると、

$$2\Delta r_N \left(\frac{r_N}{f} \right) = \lambda \quad (\text{A-7})$$

が求められる。回折限界 d_0 は

$$d_0 = 1.22\Delta r_N \quad (\text{A-8})$$

となる。つまり、FZP の空間分解能は X 線の波長によらず、最外輪帯幅のみで決まり、ほぼその幅程度の空間分解能が限界となる。そのため、FZP を光学素子に用いた顕微鏡では、FZP の最外輪帯幅を狭くするほど高い空間分解能が得られることになる。

また焦点深度 Δf は式(A-9)で与えられる。

$$\Delta f = \frac{\lambda}{(N.A.)^2} \quad (\text{A-9})$$

FZP における焦点深度は

$$\Delta f = \frac{4 \Delta r_N^2}{\lambda} \quad (\text{A-10})$$

となる。最外輪帯幅の 2 乗に比例し、X 線の波長に反比例(エネルギーに比例)することになる。

【アポダイゼーション機能付き FZP】 [52,53]

レンズを用いて光を結像する際、得られる像はサンプルの透過率分布関数と光学系の点像分布関数(Point Spread Function : PSF)の畳み込みで表される。レンズの開口関数と PSF はフーリエ変換の関係にある。一般的な結像光学系では円形もしくは矩形の開口形状であるため、その PSF はベッセル関数もしくはシンク関数となる。これらの関数はメインピーク周辺にリップルと呼ばれる複数のサイドピークを持つため、軸外の結像ではフリッジノイズを生じることになる。理想的な無収差レンズであってもこのノイズは不可避であり、吸収の小さな物体であっても位相成分を反映するため、強いコントラストを発生することになる。そのため、PSF にリップルが生じない開口関数を持つレンズを使用すれば、フリッジノイズを低減することができる。レンズの開口関数がガウシアンのような明確な境界を持たないとき、ガウシアン PSF を実現できる。このように、リップルを抑えるためにフーリエ面に適切なフィルタを乗ずることをアポダイゼーション(apodization)という。

X 線結像光学素子として、フリッジノイズ低減を目的とした開口関数がガウシアンになるような、アポダイゼーション機能付きの FZP(A-FZP)が開発されている。A-FZP と一般的な FZP の比較概念図を図 A-2 に示す。FZP の開口関数は、一回折効率の分布関数で表される。一般的な FZP の場合、中央から最外輪帯まで一様な厚さのゾーンを持っており、矩形の開口関数を持っている。上で述べたように、矩形の開口関数では PSF はベッセル関数となり、リップルが生じる。一方で A-FZP では、最外輪帯に向けて徐々にゾーン厚さが小さくなるような構造をしており、回折効率もそれに応じて低下し、ガウシアンのような回折効率曲線となる。つまりアポダイゼーション機能を持つため、リップルの発生を抑えることができる。

A-FZP のメリットはリップルの抑制だけでなく、製作および高エネルギー X 線への対応の容易さがある。FZP の X 線を遮蔽する不透明もしくは半透明材料は、高いアスペクト比で作製されている。一般的な FZP ではおおむね 1 μm の厚さで、最外輪帯幅 50 nm 程度とアスペクト比が 20 程度となり、加工の難易度が高い。A-FZP のように最外輪帯に向けて徐々に厚みを薄くするならば、アスペクト比は下がり製作は相対的に容易になると考えられ、最外輪帯幅の狭いさらに空間分解能の高い素子も製作しやすくなる。また、X線を遮蔽する素子の厚さを最外輪

帯に近づくほど薄くするという一方で、素子厚みを厚くする必要がある高エネルギー領域のX線に対しても製作しやすくなるというメリットがある。

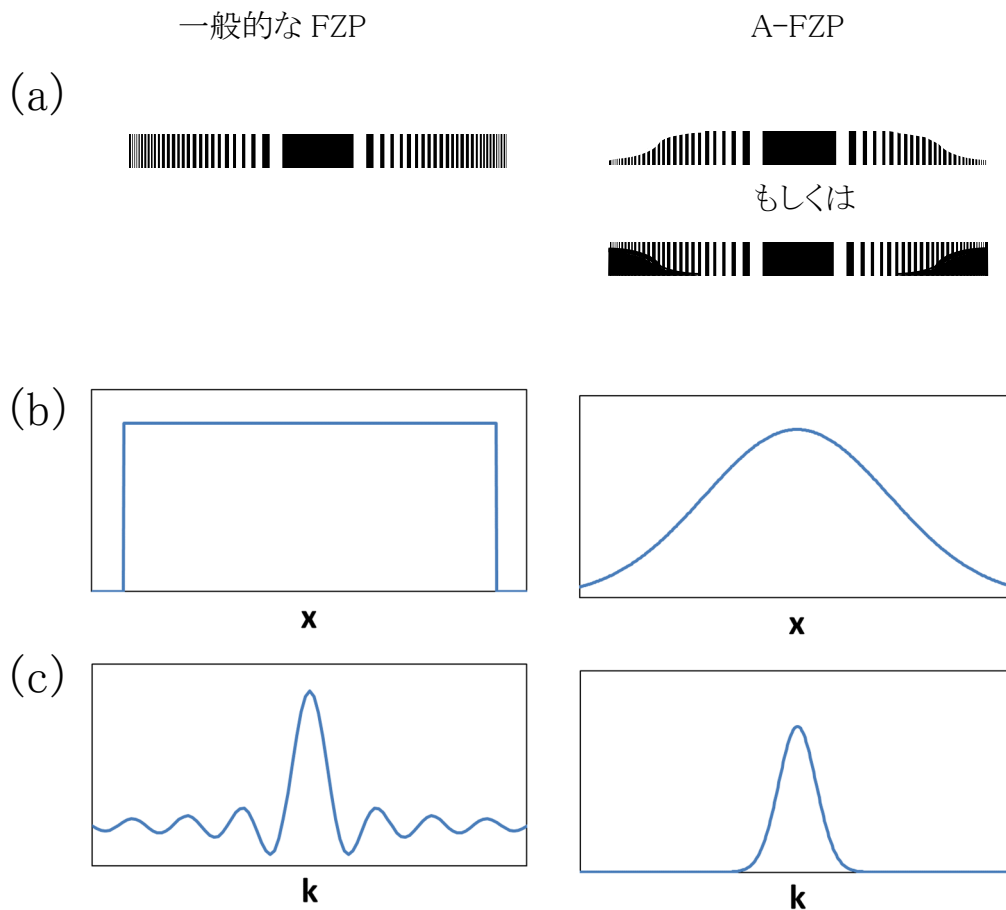


図 A-2 一般的な FZP とアポダイゼーション FZP の比較

(a) FZP の断面の模式図

(b) 開口関数

(c) PSF