

氏名	Yu Wen		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第 10239 号		
学位授与年月日	令和 4 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Application of Topological Data Analysis to TEM Images of Metal/Oxide Nanocomposites for Quantitative Structural Description (定量的な構造抽出のための金属/酸化物ナノ複合体のTEM画像へのトポロジカルデータ解析の応用)		
主査	筑波大学教授(連係大学院)	博士(理学)	中山 知信
副査	筑波大学教授(連係大学院)	博士(理学)	唐 捷
副査	筑波大学准教授	工学博士	谷本 久典
副査	筑波大学准教授(連係大学院)	博士(工学)	橋本 綾子

## 論文の要旨

本学位論文は、透過型電子顕微鏡(TEM)のナノスケールの画像に、トポロジーの概念を導入し、従来の方法では得られなかった構造情報を引き出すことを目的としている。その新たな手法の検証のために、合成条件を変えて、様々な構造を有する金属/金属酸化物ナノ複合体(Pt/CeO<sub>2</sub>)を作製し、ベッチ数とパーシステントホモロジーという2つのトポロジカルな解析手法を用いて、TEM画像を解析した。また、イオン伝導性を測定し、解析結果と比較検討した。よい相関関係が得られたことから、連結性を抽出する本手法がTEM画像の解析にも非常に有効な解析手法であることを示された。本論文は以下の7つの章から成る。

Chapter 1では、本研究の背景として、貴金属/金属酸化物やトポロジーの説明があり、本研究の目的を述べている。Pt/CeO<sub>2</sub>複合体は、化学触媒や固体酸化物燃料電池用の電極など幅広い用途が考えられている。CeO<sub>2</sub>の優れた酸素貯蔵能力により、酸素イオン伝導性は重要な機能となり、微細構造とイオン伝導性の関係を明らかにすることは重要である。最近、二元合金の酸化条件を調整することで、様々な構造を有するPt/CeO<sub>2</sub>複合体を合成できることが分かった。構造を識別するため、従来、析出した相のサイズや密度が測定されてきた。しかし、複雑な構造中の微小な変化や大量の多次元データに対して、従来の測定法では解析が行えない。そこで、本研究では、異なる構造間の微少な差異を抽出するために、トポロジー

データ分析 (TDA) を透過型電子顕微鏡 (TEM) のナノスケールの画像に適用する。TDA はマクロスケールから原子スケールで、様々な材料を対象に適用されてきたが、TEM 画像への応用はまだである。本研究では、TDA を使って Pt/CeO<sub>2</sub> 複合体の構造情報を定量的に抽出し、イオン伝導性の関係を調べることを目的とし、(1) 前駆体 Pt<sub>5</sub>Ce の自己組織化プロセスを原子スケールで理解すること、(2) ホモロジー記述子であるベッチ数を通して二次元構造とイオン伝導度の定量的関係を明らかにすること、(3) ベッチ数を通して三次元構造とイオン伝導性の関係を明らかにすること、(4) 別のホモロジー記述子であるパーシステントホモロジーを利用して、ベッチ数では得られない構造情報を抽出することを行った。

Chapter 2 では、Pt/CeO<sub>2</sub> 複合体の合成方法、TEM や高角度環状暗視野走査型 TEM (STEM) 観察方法、酸素イオン伝導度の測定方法、TDA としてのベッチ数やパーシステント図の計算方法など、本研究で用いた実験手法をまとめている。Chapter 3 では、ex-situ 実験と高分解能 TEM 観察によって Pt/CeO<sub>2</sub> 複合体の自己組織化プロセスを解明し、その後の TDA 検証のための試料準備につなげた。混合酸化ガス中の酸素分圧と加熱温度は、合金中の Pt と Ce の移動、酸素の拡散に影響を与えるため、複合体の構造を制御する要素となることを明らかにした。

Chapter 4 と 5 では、ホモロジーの一つであるベッチ数を STEM 画像に適用して、定量的な構造連結性を評価した。i 次元 (iD) の穴の数は、ベッチ数  $\beta_i$  で表される。TDA で抽出するのは、切り貼りせずに連続的に変形させたときに保持されるトポロジカルな特徴である。TDA の一手法であるホモロジーは相の連結性に注目し、様々な材料の複雑な構造を識別および分類するために材料科学で広く適用されている。Chapter 4 では、混合酸化ガス中の酸素分圧を変えて、Pt/CeO<sub>2</sub> 複合体を作製したところ、縞模様から迷路状パターンが得られた。また、インピーダンス分光法により酸素イオン伝導性を測定し、活性化エネルギー  $E$  と前指数因子  $\ln \sigma_0$  をアレニウスの式に従って計算した。その結果、イオン伝導性を表す 2 つの数値が、CeO<sub>2</sub> 相の連結成分数を表すベッチ数  $\beta_0$  と負の相関があることが分かった。酸素イオンは主に導電性 CeO<sub>2</sub> 相を介して輸送されるため、高度に結合された CeO<sub>2</sub> 相では酸素イオンが高速に輸送し、イオン伝導性が向上する。したがって、 $\beta_0$  は、構造とイオン輸送特性を相関させるために適した記述子としてなることが示唆された。Chapter 4 では二次元画像を取扱ったが、深さ情報が欠落していた。そこで、Chapter 5 では正確な構造解釈のために、酸化温度を変えて合成した Pt/CeO<sub>2</sub> 複合体に対し、トモグラフィーを用いて三次元構造の再構築を行った。酸化温度とともに、結晶性は向上し、より長い縞模様が形成されたが、800°C では CeO<sub>2</sub> 相は小さな島状の構造を呈した。三次元構造を構築すると、島状ドメインは内部で連結し、三次元ネットワーク構造を有することが明らかになった。Chapter 4 と同様に、イオン伝導性を測定して比較すると、CeO<sub>2</sub> 相の三次元連結成分数のベッチ数  $\beta_0$  と関連していることが示された。また、活性化エネルギー  $E$  については、ベッチ数に加えて、結晶性と総界面面積も付加的に関与していることが分かった。

Chapter 6 では、別のホモロジー手法、パーシステントホモロジーを利用して、Chapter 4 と 5 で作製した Pt/CeO<sub>2</sub> 複合体を解析した。本手法は、フィルターを通してトポロジカルな特徴の出現と消失を追跡する、新しいマルチスケール表現として提案された。パーシステント図を理解するために、複合体構造を模したパターンを作製した。ベッチ数  $\beta_0$  に対応する情報も得られるが、それ以外にも孤立した相、連結した相、それぞれに関する様々な構造情報がパーシステント図から得られた。また、従来の方法で測定した統計データとも一致し、パーシステント図から微細な構造情報が得られることが分かった。さらに、機械学習によって構造を分類するために、主成分分析を利用した。まだサンプル数が小さいが、それぞれの複合体の構造が異なる領域に分離され、分類することが可能であることが示唆された。

最後、Chapter 7 では、本研究の総括と展望をまとめている。本研究の主な成果は、Pt/CeO<sub>2</sub> 複合体の TEM 画像へ TDA を適用し、微細構造を定量的に記述することに成功したことである。イオン伝導性との関連も明確に現れ、TDA が物性・特性の予測や微細構造の最適化に有用な方法であることを示唆した。ジオメトリックな測定などの従来の手法と比較して、TDA は複雑で微小な微細構造の識別やビッグデータの解析時間の短縮が期待される。他のナノマテリアルの微細構造の解析への応用、イオン伝導性以外の輸送特性への応用を展望し、本学位論文は結ばれている。

## 審 査 の 要 旨

### [批評]

令和4年2月21日、本学位論文の著者が、論文審査委員全員およびオンライン傍聴者に対して学位論文内容を発表した後、活発な議論が行われた。

議論では、審査委員から学位論文に関するいくつかの質問がなされ、著者より回答があった。例えば、解析する画像がTDA結果へ与える影響に関する質問に対しては、観察領域サイズや画像前処理条件は事前に十分に検討し、さらに、複数画像の平均値を用いることで、影響をできるだけ小さくしたとの回答があった。また、TDAからの構造情報とイオン伝導性の関連性の議論における界面の影響に関する質問では、著者の回答が不明瞭な部分もあったが、前指数因子には界面の面積や整合性、結晶性が負荷的に影響することを学位論文では述べている。主成分分析に関しては、軸となる成分についての質問があり、著者は本分析原理を踏まえ、物理的意味を把握することは難しいと回答し、他の委員よりパラメータ数に関する助言があった。本学位論文でもっとも重要な成果の確認においては、本研究全体の意義を十分かつ簡潔に明言できなかったことから、学位論文内で材料科学における成果を強調することを指示した。

初めての試みで挑戦的な課題であるにも関わらず、著者は真摯に取り組み、学位論文をまとめ上げたことは審査委員全員から高く評価された。昨今のコンピュータ科学との相性もいい本解析手法は、複雑で微小な微細構造の抽出だけでなく、ビッグデータの解析時間の短時や高精度化も期待できる。また、様々な構造を有するナノマテリアル、磁気や電子輸送などの他の輸送現象への応用のためには、まだ越えるべき課題も多いと思われるが、従来の幾何学的な測定と比較して、数多くの利点を有する解析手法である。今後の発展に期待される課題に果敢に挑み、著者は見事にその礎を形成したことが博士課程の学位論文として評価された。

### [最終試験結果]

令和4年2月21日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

### [結論]

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。