

NEDO水素・燃料電池成果報告会2024

発表No.A2-3

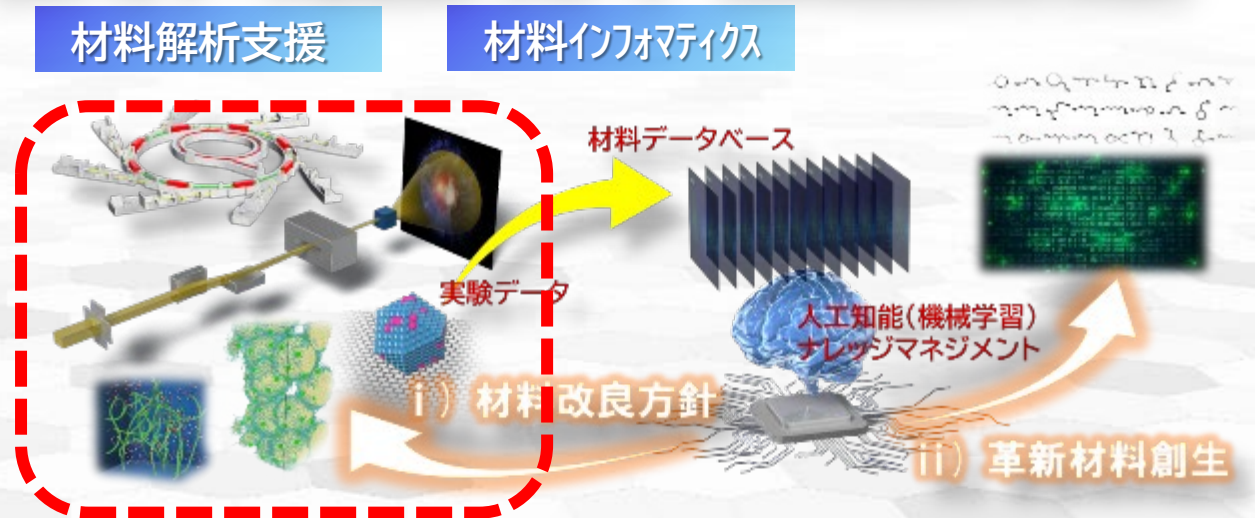
燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事/ プラットフォーム材料の解析及び解析技術の高度化の研究開発

技術研究組合 FC-Cubic、公益財団法人高輝度光科学研究センター、国立大学法人京都大学、
国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学、大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構、
一般財団法人ファインセラミックスセンター、国立大学法人電気通信大学、
(再委託)
大阪工業大学、立命館大学、北海道大学、日本原子力研究開発機構、総合科学研究機構、

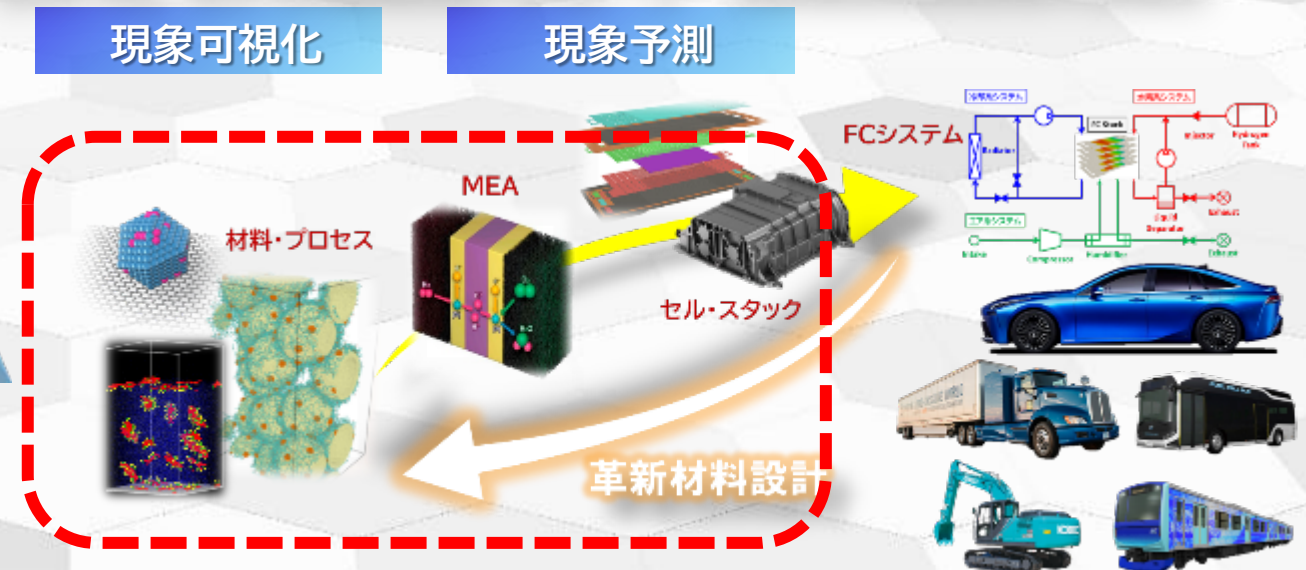
2024/7/19

連絡先：
技術研究組合FC-Cubic
<https://www.fc-cubic.or.jp>

【WP1】データ駆動型アプローチ（材料開発研究に貢献）



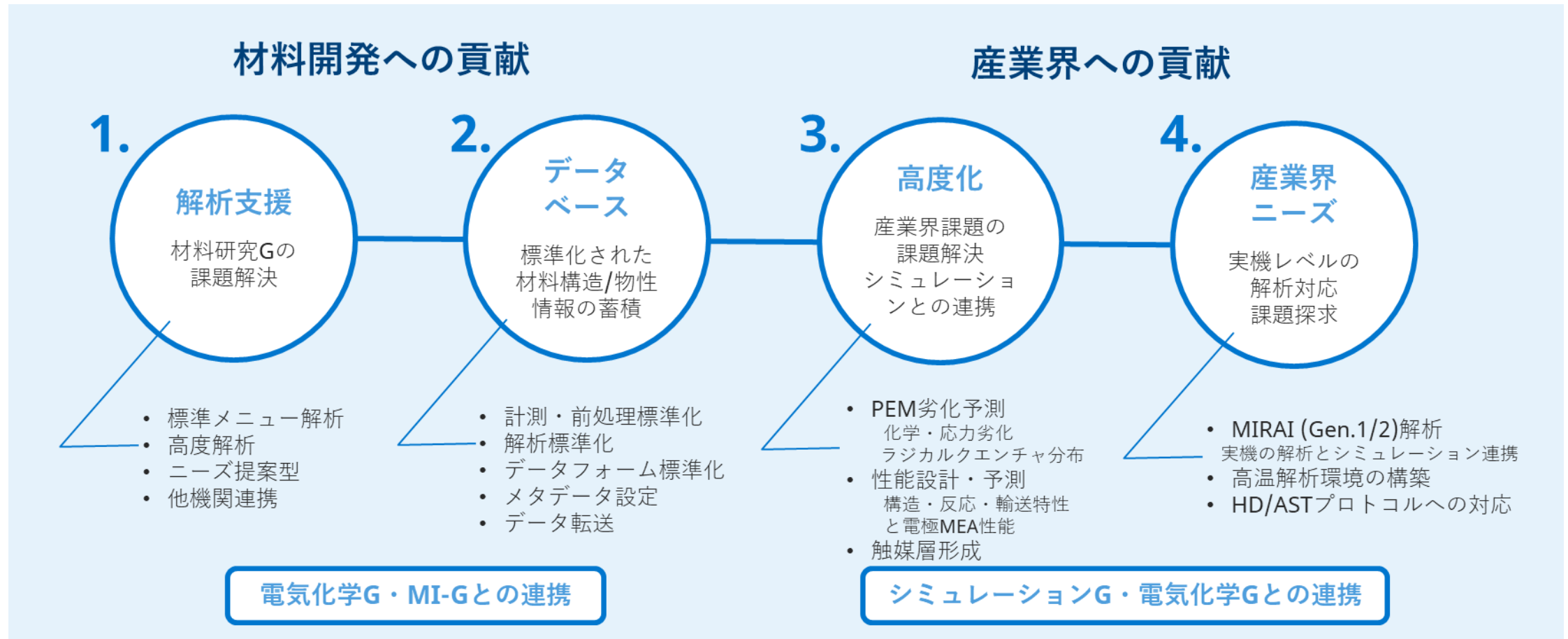
【WP2】モデル駆動型アプローチ（基盤技術開発に貢献）



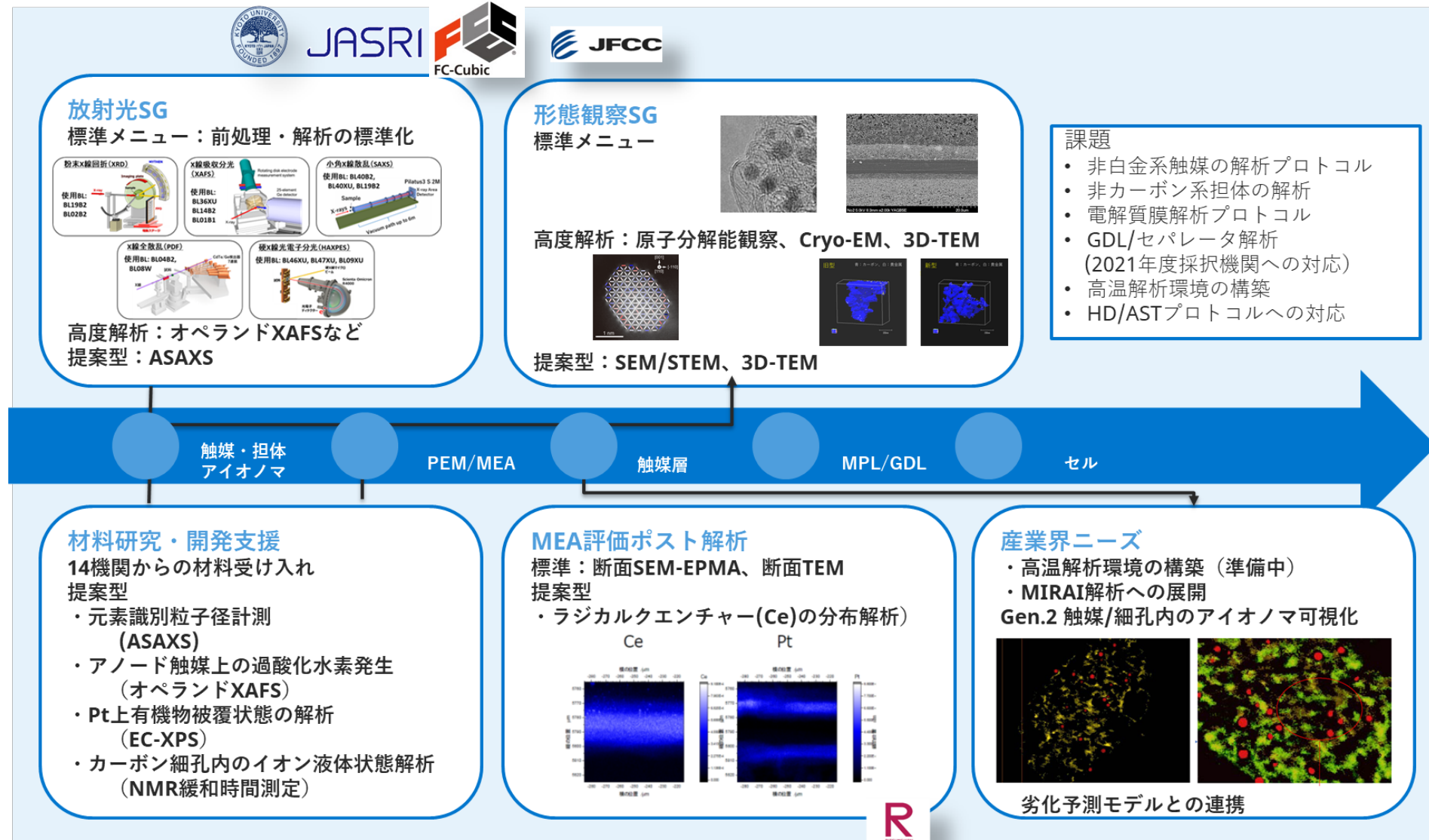
産業界・実証



- PEFC評価解析プラットフォームにおける分析／解析技術の役割として、材料開発グループから提供される材料の分析／解析支援を行い、さらに産業界の課題解決を進めるためのシミュレーター開発支援とそのため解析技術の高度化を実施する。
- 取得したデータは、データベースとしてストックし、マテリアルズ・インフォマティクスで活用する。
- 燃料電池を使用した製品の分析/解析にも適用することで、研究開発への貢献可能性を示す。



- PEFC評価解析プラットフォームの役割として、材料開発グループから提供される材料の分析／解析支援を実施する。そのために必要な量子ビーム・形態観察等の手法を整備し、標準化を実施する。連携会議による解析ニーズのヒアリングから解析提案を行い、解析結果を提示し、材料開発における課題解決を支援する。



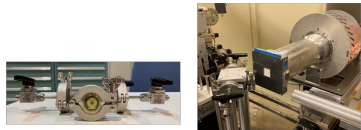
- 標準化された分析・解析データはデータベースとして蓄積し、マテリアルズ・インフォマティクスで活用する。
- 100種類以上の触媒に関し、標準データの蓄積が完了している。

前処理・測定・解析の標準化 統一した条件で構造・物性値の取得

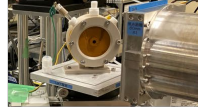
- 標準化仕様（前処理、測定条件<電気化学、MEA>）

評価状態	形態	前処理	サンプリング	適用手法	留意する測定条件
電気化学エージング	RDE	電気化学処理 基本処理条件はFCJプロトコルに準ずる	RDE In situセル使用	オペランド XAFS	・最適塗布量 ・電極配置
	RDE, 平板電極	電気化学処理 + 水素還元 基本条件: FCJプロトコル 室温100% H_2 , 30分	粉末 電気化学処理、水素還元後に大気非暴露でサンプリング	XRD, SAXS, PDF, HAXPES	前頁に同じ
MEAエージング	MEA	MEA発電 基本稼働条件はFCJプロトコルに準ずる	MEA オペランドセル使用	オペランド 2D-XAFS	測定は次年度実施

- 水素還元セルによるXAFS測定



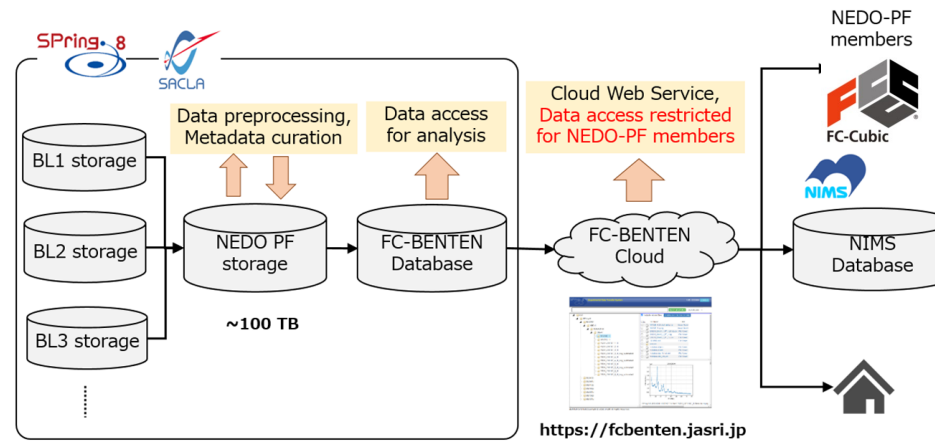
- 電気化学In situセルによるXAFS測定



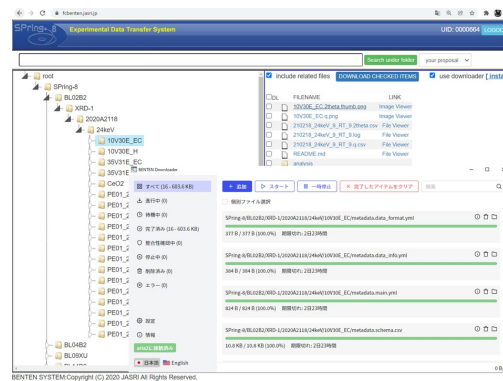
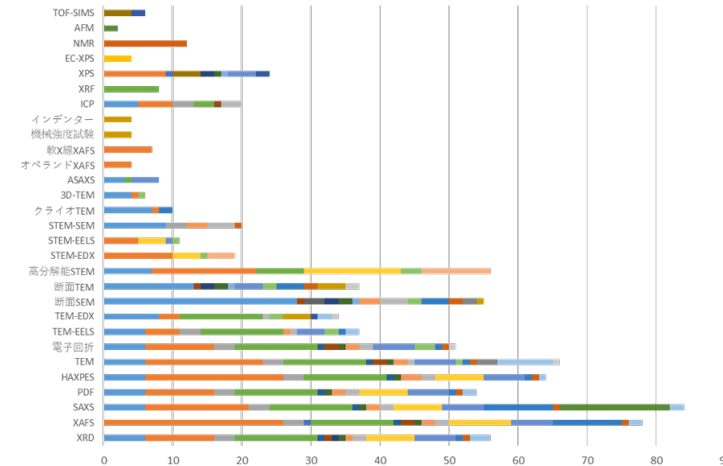
- 標準化仕様（解析）

手法	XAFS	HAXPES	XRD	SAXS	PDF
求める物性値	・原子間距離 (第1・第2近接中心) ・配位数 (DW因子、配位原子種) ・価数、電子状態、化学種 ・相比率 (複数状態ある場合)	・d band center ・化学状態 (化合物、価数) ・組成分析 #感度係数算出必要	・結晶系 ・格子定数 ・占有率 (合金組成) ・相比率 #複数相ある場合 ・結晶子径	・粒径、形状、サイズ分布 ・1次、2次粒子の凝集構造 ・特定元素着目 (異常分散SAXS) ・劣化挙動 (in-situ測定)	・原子間距離 (最近接から $r=2\pi/\Delta Q$ 距離まで、 $\Delta Q=0.05 \text{ \AA}^{-1}$ (10 nm)) ・結晶質、非晶質構造 ・格子定数、原子座標、占有率 ・合金構造 (異常分散PDF)
解析ソフト	・Demeter	・Origin	・Z code	・検討中 Fit2D, SAngler, Igor macro (nika, Irena) など	・BL04B2 Igor ・構造解析:PDFgui
解析のポイント	・スペクトルノーマライズ時の入力パラメータの設定の仕方 ・解析ソフト入力パラメータの設定	・生データから解析可能なプロセスデータへの加工・変換 ・BG処理 ・帯電補正 ・化合物帰属 ・ピークフィット方法 ・d band center解析法他	・生データから解析可能なプロセスデータへの加工・変換 ・BG処理 ・ゼロ点補正他	・2次元データ確認と処理方法 ・円筒積分方法 ・旋轉・機械校正方法 ・qレンジ異なるデータの連結方法 ・Fitting初期モデル	・データ前処理における低角側データカットの仕方 ・原子散乱因子補正の仕方等

材料メタデータとともに、データを蓄積

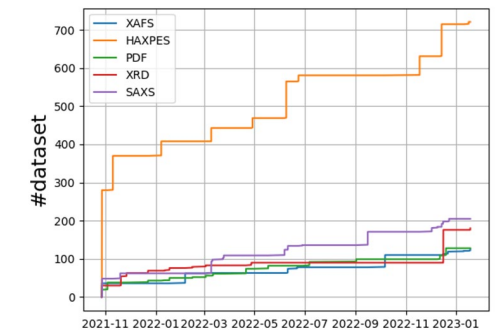


標準データの収集状況



DB登録状況の可視化

- 系統的にDB化を推進
- 大容量データ転送対応
- Downloaderアプリ機能追加



- 高度化した分析／解析技術は、燃料電池を使用した製品の分析／解析にも適用することで、産業界実機レベルでの研究開発への貢献可能性を示す。また、産業界の動向を把握しながら、長期的開発課題に関する要素技術課題の抽出に活用する。

新型MIRAIセルの解析内容

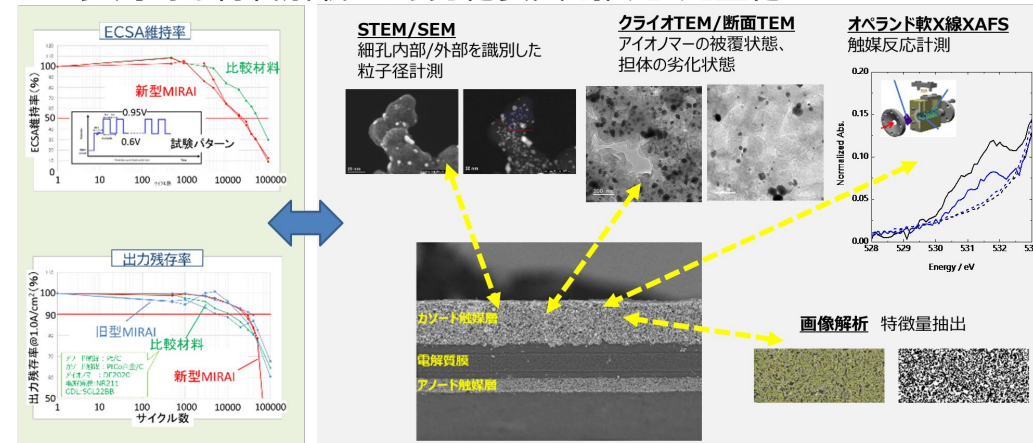


解析項目リスト

全40項目	解析手法	
	FC-PADからの進化	FC-PADからの進化
イメージング	放射光イメージング：高時間空間分解能 XCT：X線結像顕微鏡CT CDI：コヒーレントX線回折イメージング CSI：コンプトン散乱イメージング	XCT：アイオノマー分布 XCT：液水飽和度その場観察
散乱	中性子散乱：水素（水分子）の観測 NI：中性子イメージング SANS：中性子小角（広角）散乱 ND/PDF：中性子回折・全散乱 中性子全散乱、PDF解析 QENS：中性子準弾性散乱 INS：中性子非弾性散乱 NR：中性子反射率 GISANS：斜入射小角散乱	NI：燃料電池セル内部での水の生成・排出過程のその場観察（資料提供：山梨大犬飼教授）
振動分光	放射光分光：反応時の触媒構造 軟X線XAS RIXS：共鳴非弾性X線散乱	XCT：Pt触媒上の酸素種被毒種の解明
吸収分光・電子分光		
形態観察		

MEA劣化解析

- ✓ 多角的な材料解析により劣化要因を推定・定量化

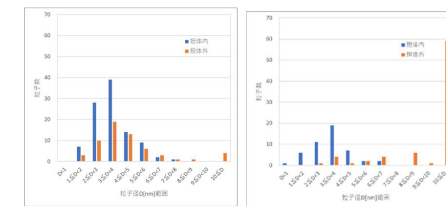
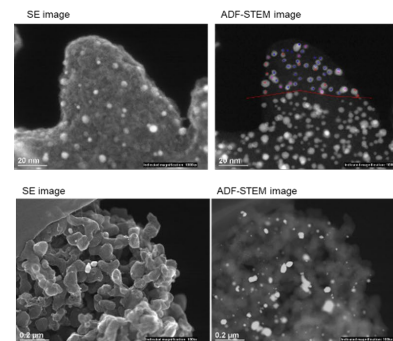
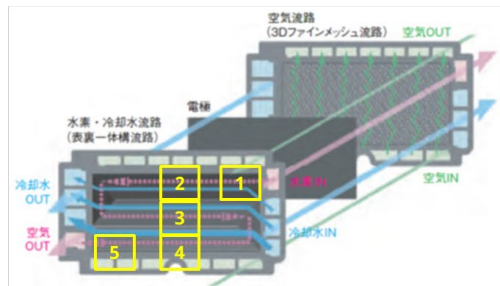


- ✓ 表面/内部を識別して、粒子径分布を計測。耐久後も、内部の触媒が有効に機能している。

□ 単セル



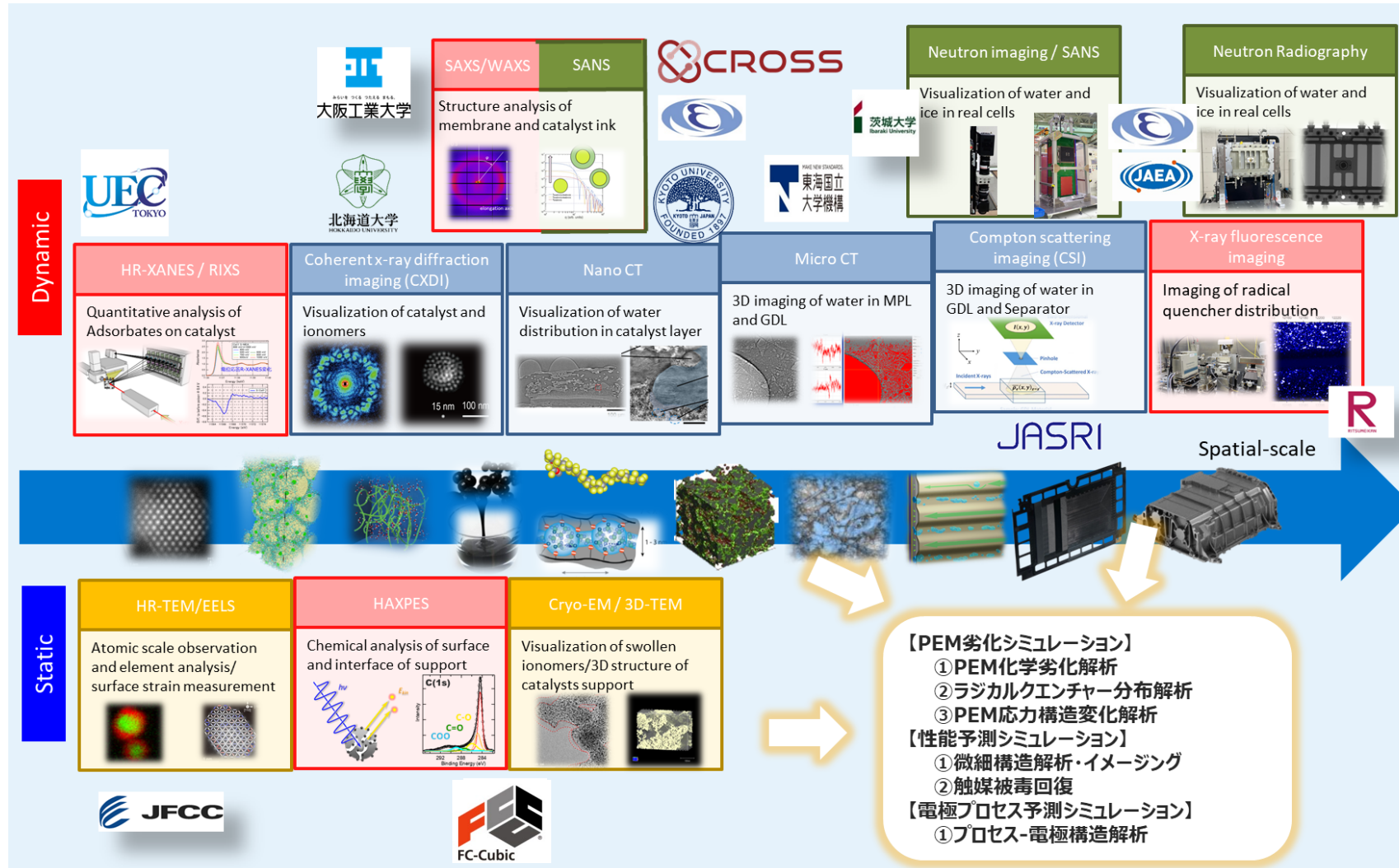
□ 流路構造



試料	担体内の触媒比率 (%)	平均粒径内部 (nm)	平均粒径表面 (nm)	平均粒径全体 (nm)
新型MIRAI MEA 初期	62.5	3.5	6.5	4.6
新型MIRAI MEA 負荷変動	38.1	3.3	21.1	14.3

新旧MIRAIの解析事例。FC-Cubicシンポジウム等で公開。

- 産業界から提示されるPEFC開発の課題を解決するため、解析技術とマルチスケールシミュレーション技術を融合させ、材料とシステムをつなぎ現象解析から「予測」を可能にするシミュレーター、および、シミュレーターへの入力物性値の計測と結果検証を可能とする高度な解析技術の出口として、解析技術の高度化を進める。



事業概要

1. 期間

開始 : 2020年9月

終了（予定） : 2025年3月

2. 最終目標

材料研究テーマの分析／解析支援、および、産業界におけるPEFC開発の課題解決を進めるためのシミュレーター開発支援とそのための解析技術の高度化を実施する。この確立した分析／解析技術を広く学術界・産業界に普及させ、PEFCの開発を加速する。

3. 成果・進捗概要

①解析支援 31グループ 総件数：570件（2020年：28、2021年：202、2022年：181、2023年：159）

解析の納期短縮に向けた分析機関数の増加、品質向上に向けたラウンドロビンの取り組み
放射光・高分解能電子顕微鏡技術による高度解析支援の充実

②解析技術の高度化とシミュレーター開発の支援

- ・ラジカルクエンチャー可視化/イオン伝導度の導出
- ・電解質膜の化学劣化挙動の解析
- ・触媒層/GDL/MPL内における凝縮水の可視化
- ・MPC/触媒層の3次元構造の解析

1 - 1 - 1 形態観察・振動分光による材料の解析 FC-Cubic

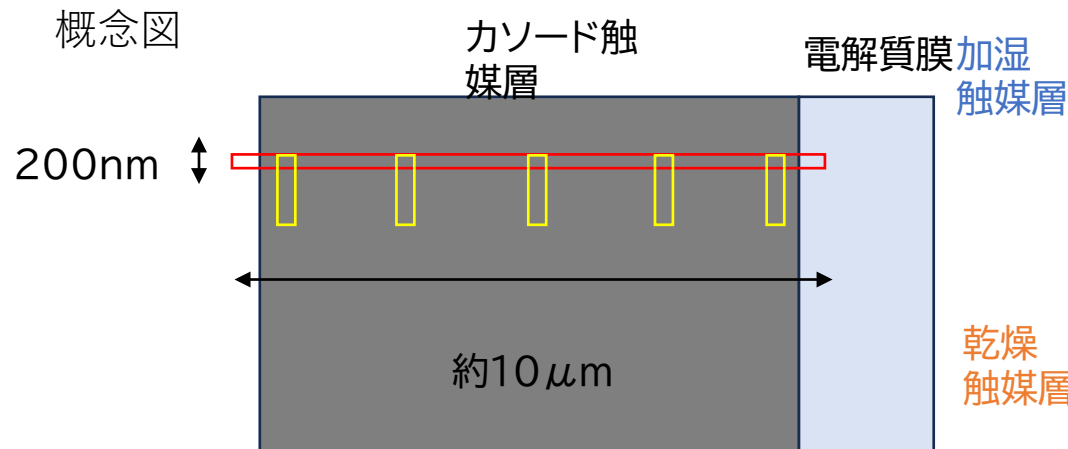
■ 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

TEM, SEMによる形態観察、電子回折、元素分析の他、原子レベル構造解析、大視野高分解能TEM観察、3D-TEM/SEMによる多孔質担体や触媒層の細孔3次元観察、クライオTEM/SEMによるインクや加湿触媒層の観察などの高度解析手法を検討し、一部は材料開発グループに提供する準備が出来ている。

大視野高分解能TEM

SAXSなどバルクの平均情報と比較できる測定粒子数。触媒層中の部位による触媒劣化の違いを把握。

概念図

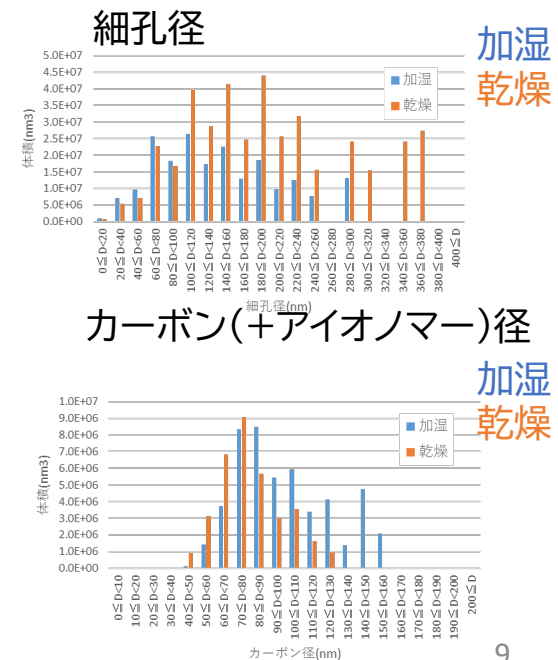
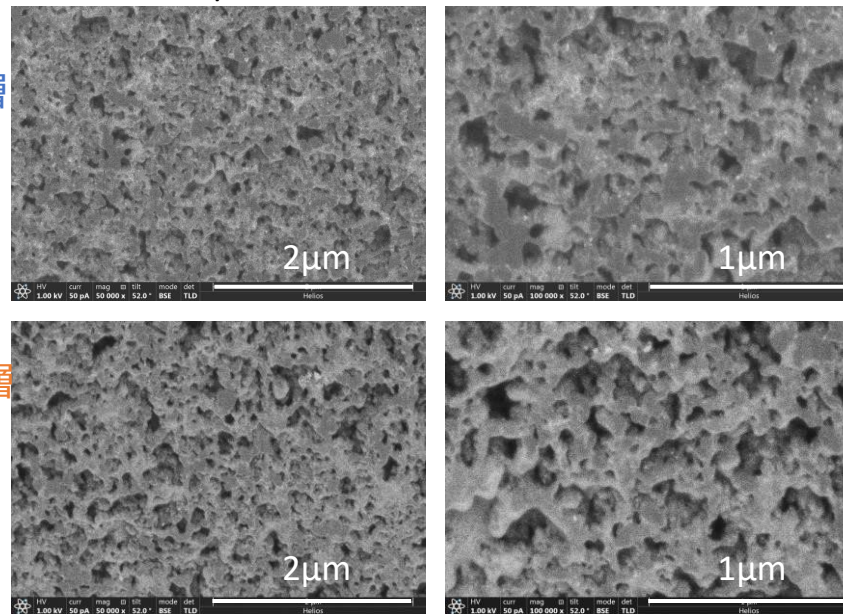


赤枠: STEM観察領域
(200nm角の視野を触媒層厚さ方向に約60枚連結)
黄枠: EDX分析領域
(200nm角の視野を触媒層面内方向に4枚連結)

クライオ(凍結)SEM観察

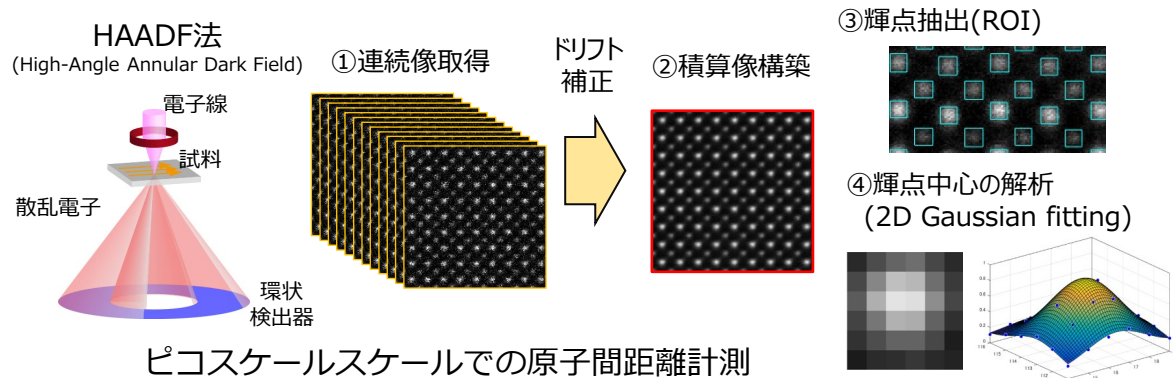
加湿凍結した触媒層の観察。加湿によりアイオノマーが膨潤。

TEC10V30E I/C=1.0

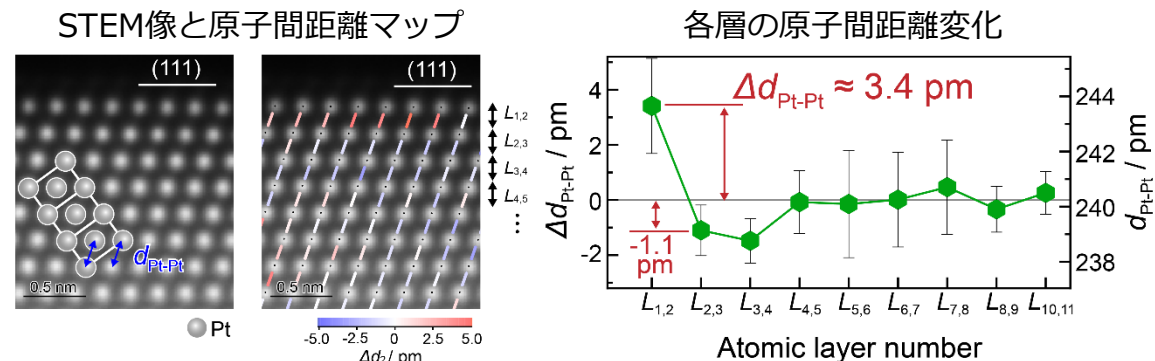


研究開発の目標及び進捗状況

走査透過電子顕微鏡(STEM)による高精度原子位置決定手法の開発



ピコスケールスケールでのPt (111)表面のPt-Pt原子間距離変化計測



純粋なPt (111) 表面では2,3層目が収縮し、1層目が数pm格子膨張

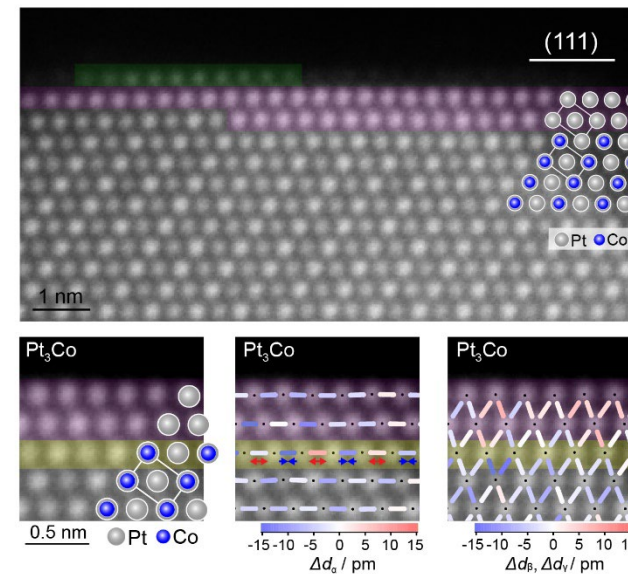
外部発表実績

学会発表14件、論文1報 (S. Kobayashi et al, Microscopy 2024 DOI: 10.1093/jmicro/dfae001)

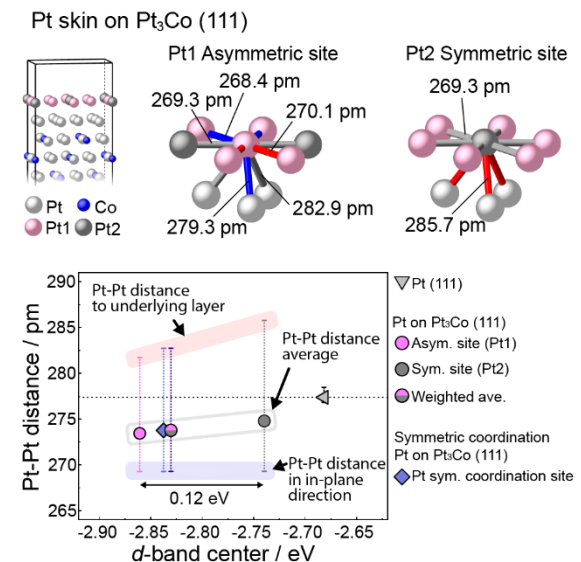
研究開発の成果と意義

規則化合金のPtスキン層では特異なPt結合を形成 (論文投稿準備中)

規則化Pt₃Co粒子のPtスキン層



Ptスキン層のdバンドセンター



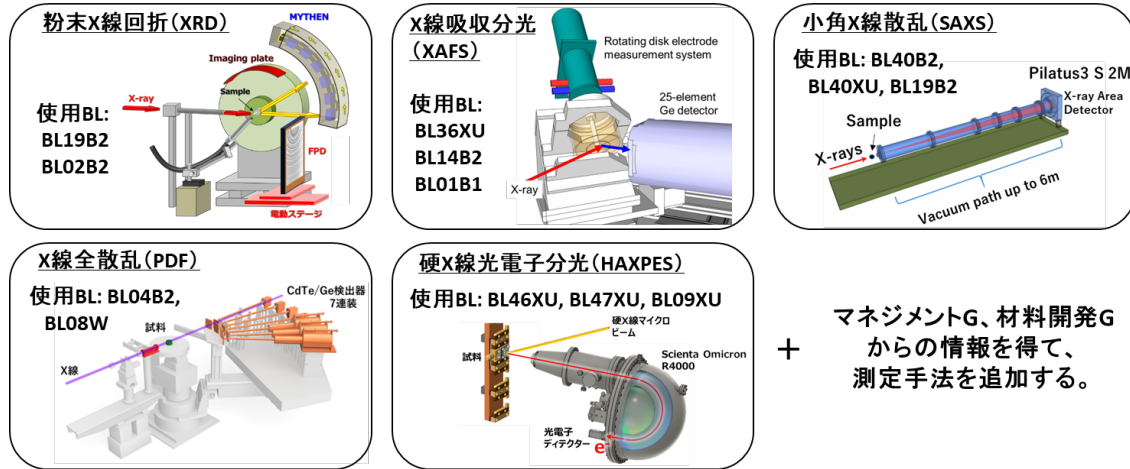
- 規則化Pt₃Co合金粒子のPtスキン層ではPt/Pt₃Co界面の構造緩和により非対称なPt結合を形成
- 非対称なPt結合サイトにおいてdバンドセンターが大きくシフト

高度観察成果の触媒開発への展開

- ✓ 材料開発Gから依頼された触媒ナノ粒子の高分解能構造解析を実施

1 - 2 - 1 量子ビームによる汎用的分析支援 FC-Cubic 高輝度光科学研究センター

- 研究開発の目標： 多様な材料を客観的に横並びで評価する計測方法を確立する。
- 進捗状況： 主要放射光計測（図1）に関して、試料前処理/測定/解析/データベース登録の標準化を完了し、適用を開始している。
プロジェクト専用化学実験室（図2）を整備し、運用を開始している。
- 広報の取り組み： 第5回FCワークショップ（2023.06.29, 東京）で発表。



マネジメントG、材料開発Gからの情報を得て、測定手法を追加する。



図1：放射光標準計測（標準メニュー）；
材料開発G、産業界から提供された試料の計測、分析・解析を実施

図2：プロジェクト専用化学実験室（入退室管理）；
試料前処理、燃料電池セルの調整、試料保管等に活用

- 研究開発の目標： 材料開発Gおよび産業界から提供された試料について、放射光標準計測で分析/解析を行い、ノウハウとデータを蓄積し、材料開発に貢献する。
- 進捗状況： 産業界等のユーザーに展開することを目的に、マニュアル（図1）のアップデートを進めるとともに、標準試料の解析事例集を作成している。
2024年3月末の時点で、分析依頼試料：171個、標準試料：46個の計測を実施し、計2,218点のデータをFC-BENTENデータベースに登録済。
- 材料開発論文例： 燃料電池用新規電解質膜の開発（名大・野呂G）（図2）
Kajita *et al.*, ACS Omega **8**, 1121-1130 (2023)

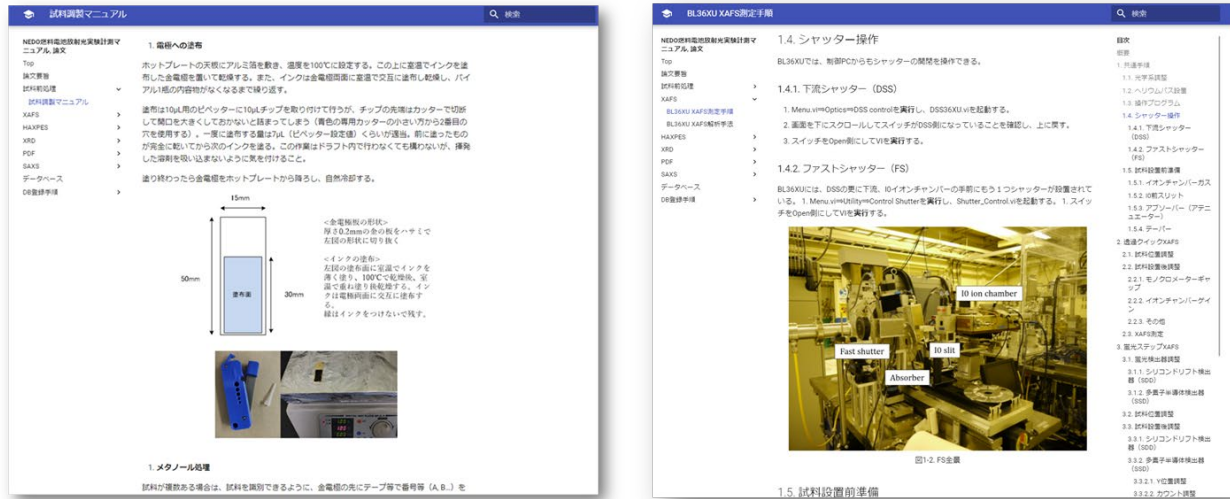


図1：オンライン・マニュアルの例；
左：試料前処理；右：XAFS測定@BL36XU

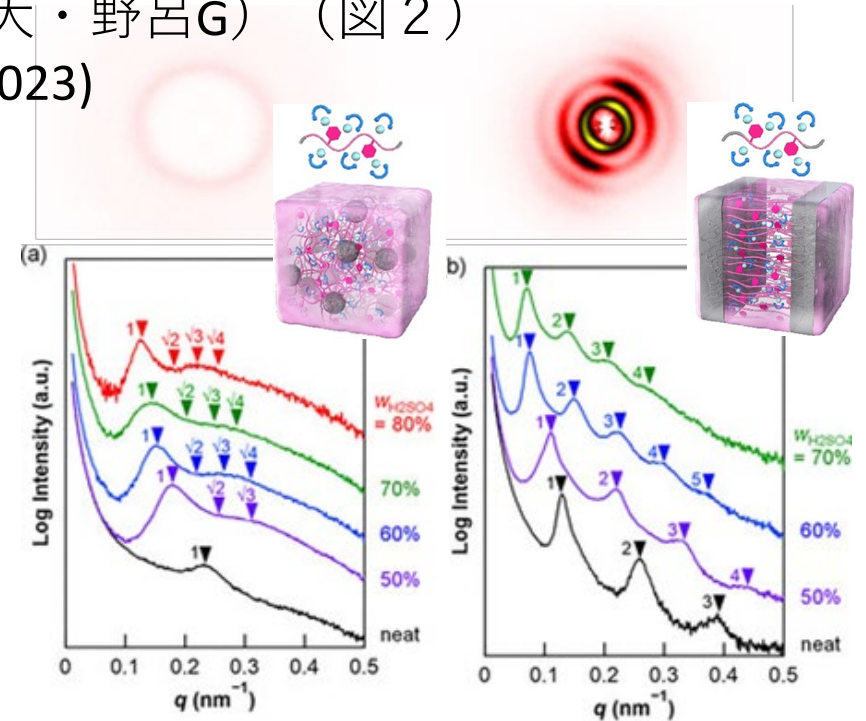


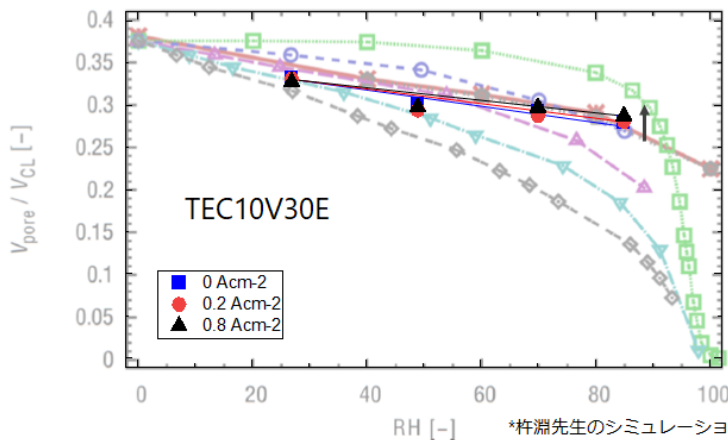
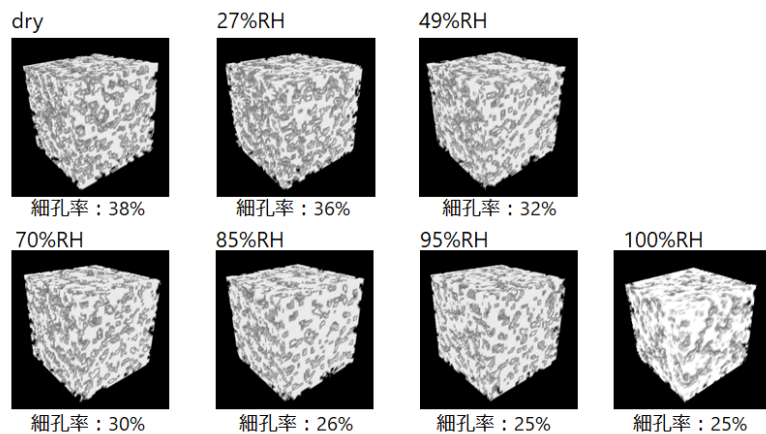
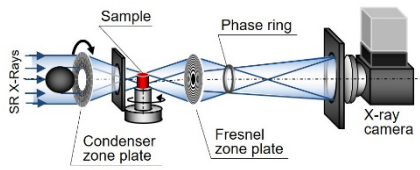
図2：小角X線散乱（SAXS）による新規電解質膜の構造評価；左：球状構造；右：層状構造 12

ナノCTを用いた触媒層の凝縮水観察

[目標] カソード触媒層における凝縮水の状態を明らかにすることは、酸素の供給や水の排出の設計を行う上で極めて重要、シミュレーションとの連携をはかる

[成果]

ナノCTの光学系

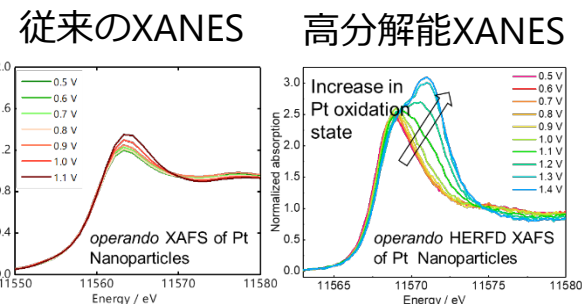


各相対湿度の発電時において非発電時と比較して、有効空隙率はほとんど変化しない。シミュレーションGrの結果のバリデーション

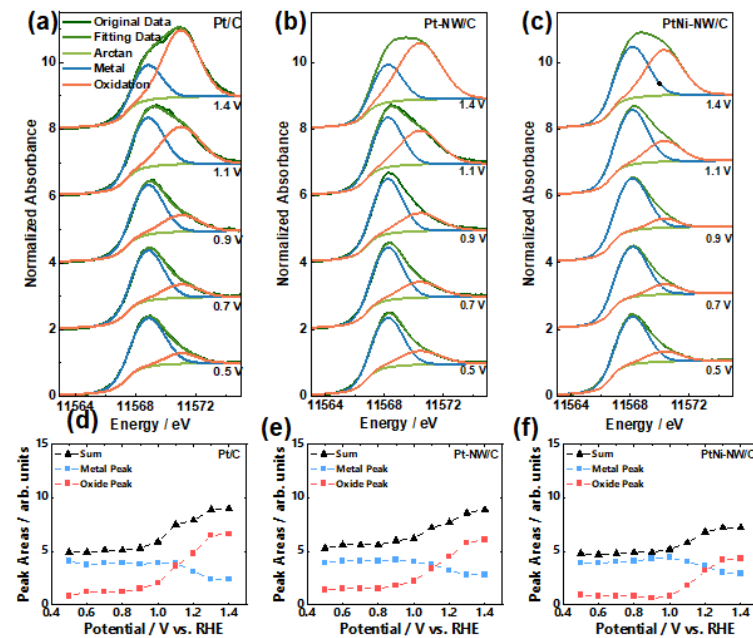
* 杵淵先生のシミュレーション結果

高分解能XANESによる触媒反応解析

[目標] NEDOプロジェクトで開発されている形状規制白金触媒等のORR活性支配因子の解明を行うための、高分解能な電子構造変化の測定手法の確立と展開



[成果]

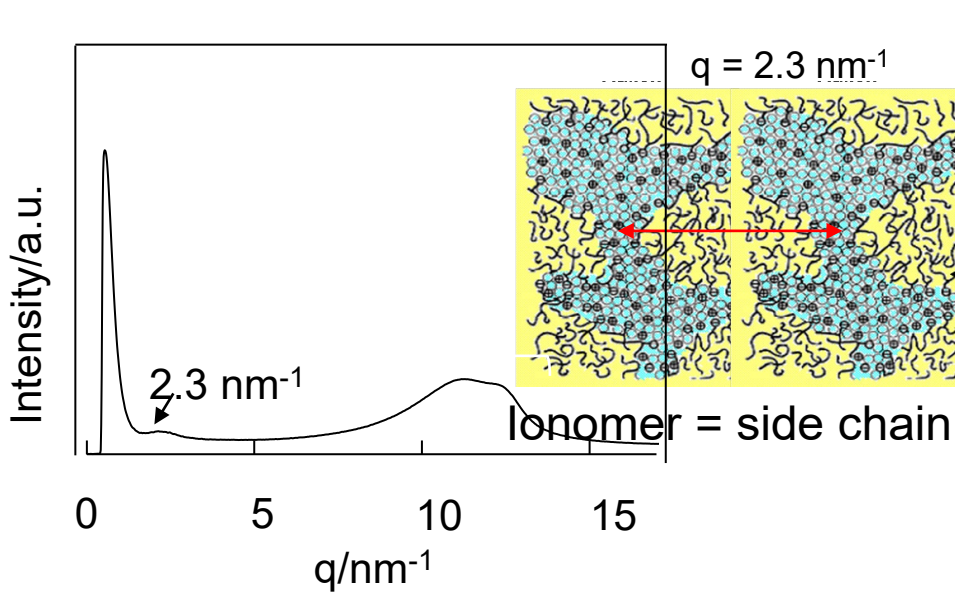


従来の白金触媒(a)(d)と、白金ナノワイヤ触媒(b)(e)、白金-ニッケルナノワイヤ触媒(c)(f)の高分解能XANES

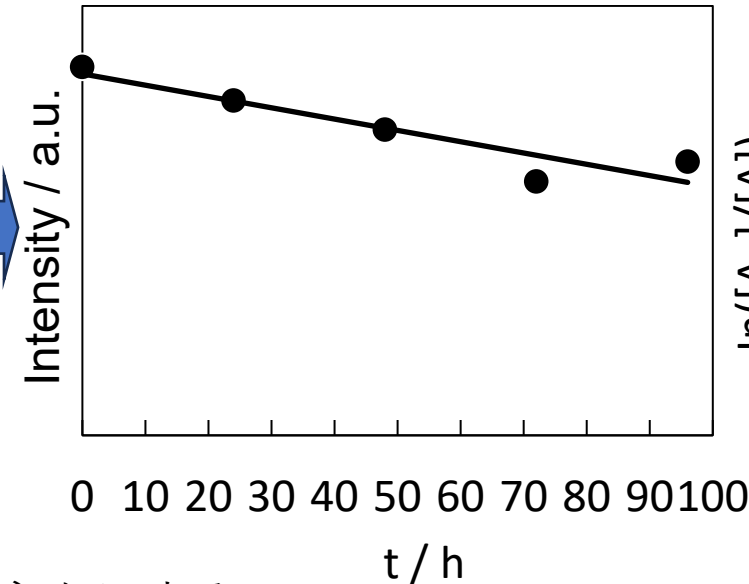
高分解能XANES測定は、蛍光X線収量法を用いるために従来の手法と比べてエネルギー分解能がはるかに高い。白金酸化物の形成過程が従来のXANESに比べてはるかに明瞭に計測できていることが分かる。

2-1-1 PEM化学劣化解析: 高次構造と化学劣化の関係解析 大阪工業大学

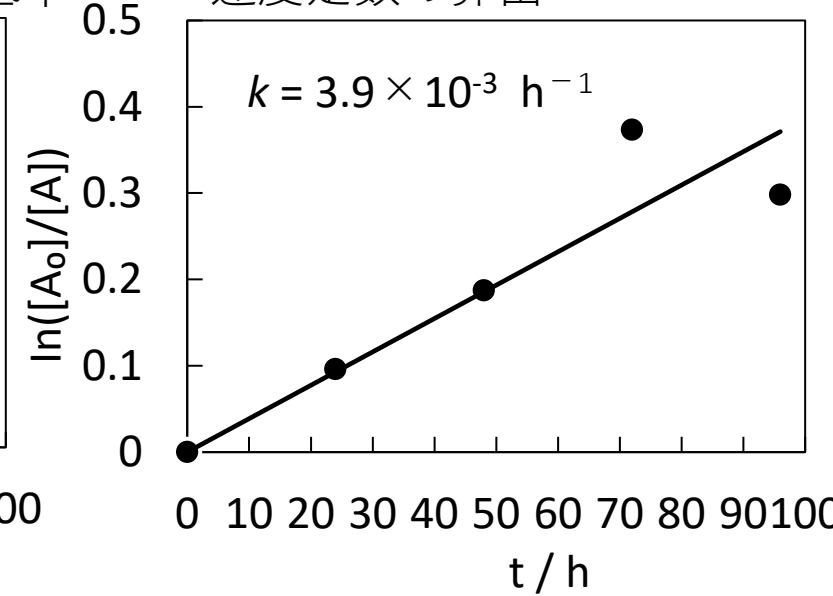
- 温度/湿度制御下の放射光SAXSにより、PEM劣化解析の手法を確立。



劣化時間の経過に伴い散乱強度の低下



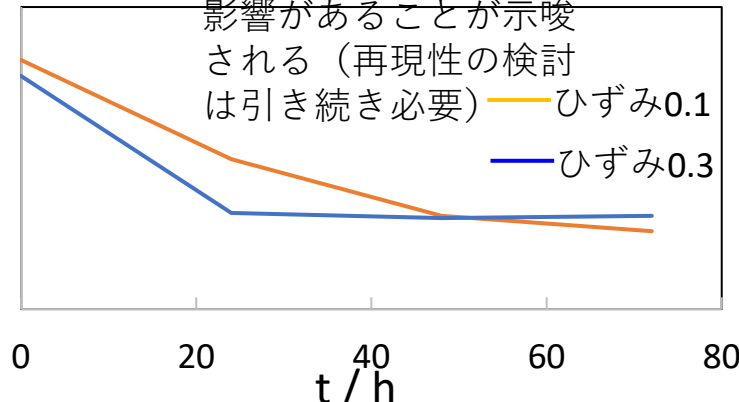
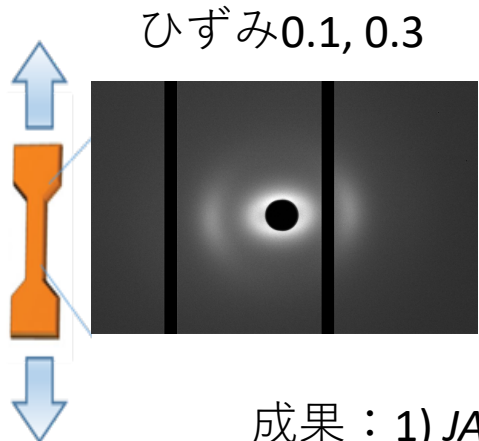
速度定数の算出



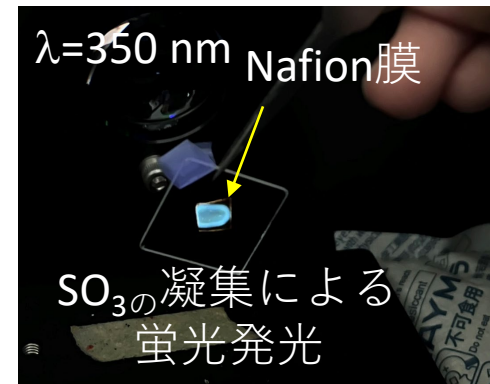
ひずみがNafion膜の劣化挙動に与える影響を明らかにする。

(ビス止めの影響を明らかにできる)ひずみが劣化に与える

影響があることが示唆される (再現性の検討は引き続き必要)



凝集発光を利用した劣化挙動評価の取り組み



放射光との相関を検討することで劣化挙動のメカニズム解明につながる事が期待される

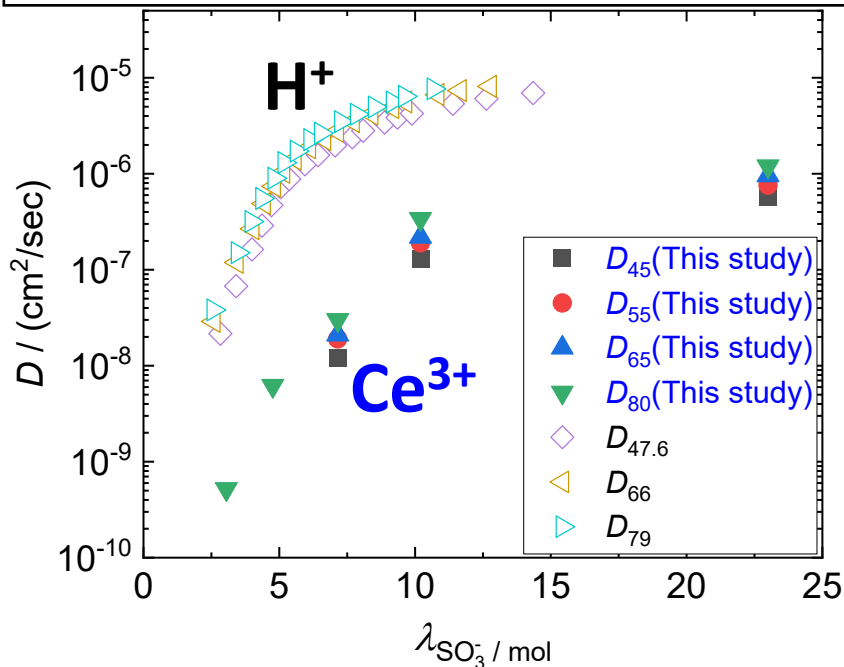
成果: 1) *JACS Au*, **2023**, 3, 2698. (Supplementary Cover), 2) *ACS Macro Lett.*, **2024**, 13, 537. (Front Cover)

2-1-2 ラジカルクエンチャー分布の解析 立命館大学

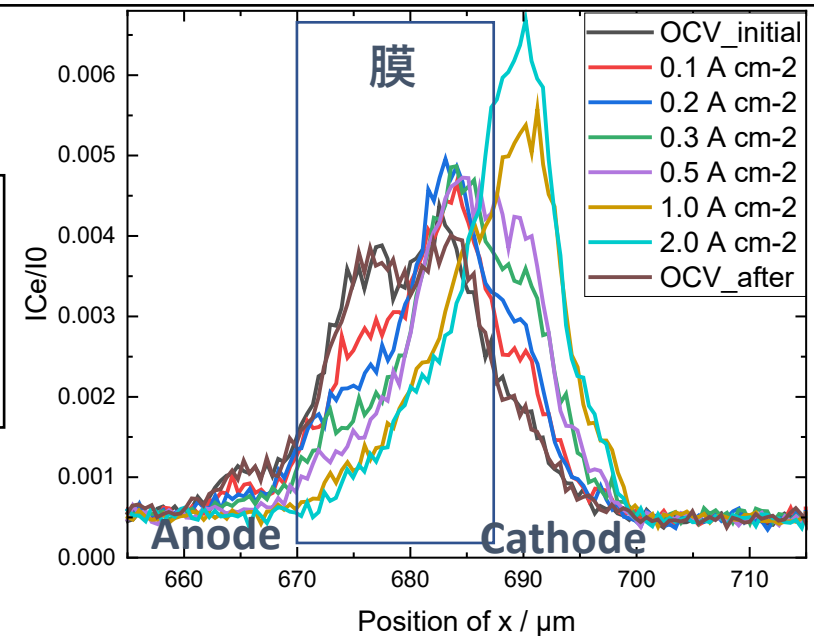
SPring-8の高エネルギーX線による蛍光X線を用いて、燃料電池運転条件下におけるラジカルクエンチャーのマルチスケールマッピング技術を開発し、セリウム輸送現象を解明する。

23年度目標：ラジカルクエンチャー分布を、面方向は100mm角の範囲を1mmの空間分解能で、膜厚方向は1 μ mの空間分解能で測定し、データをシミュレーショングループに提供する。

膜直方向でセリウムイオン拡散係数を算出
プロトンの傾向に類似していることを見いだす



膜直方向において発電中のオペランドセリウムイオン分布解析技術を確立



得られた技術をプラットフォームとして活用、MIRAIのMEA解析へも適用

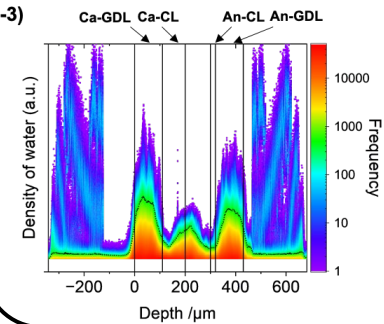
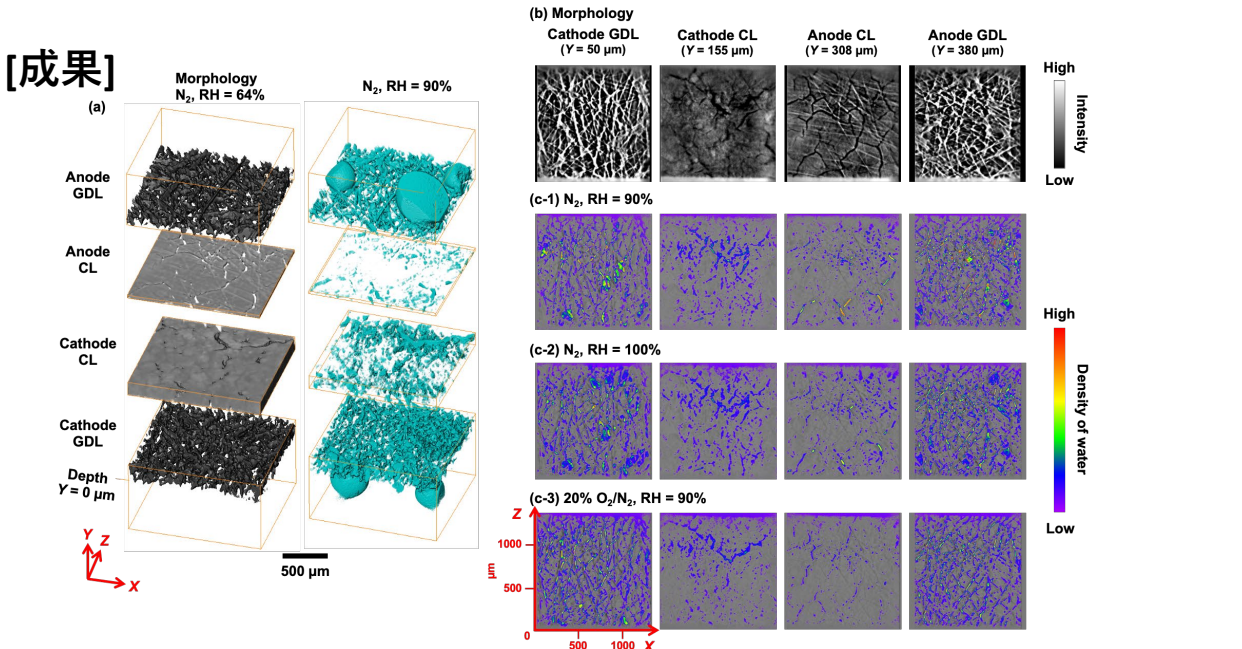
Y. Oriksa et al, 245th ECS Meeting I03-2015, Y. Oriksa, et al, ECS Trans., 109 109 (2022).

これまで見えなかった発電中の膜内ラジカルクエンチャー分布を可視化することでMEAの設計指針の高度化につながる。

放射光イメージングによる液水・MEA構造の可視化解析と技術開発

[目標] MEA内の液水をイメージングする計測・解析手法の確立
プラットフォーム材料への計測展開, シミュレーションとの連携

[成果]



硬X線CTを用いた三次元イメージングの計測・解析手法を確立し、各触媒層、GDL等における液水分布を三次元的に可視化。シミュレーションと連携・妥当性検証。

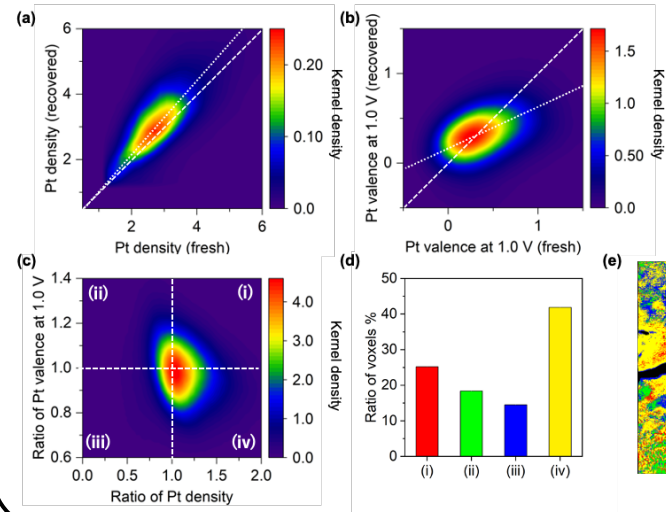
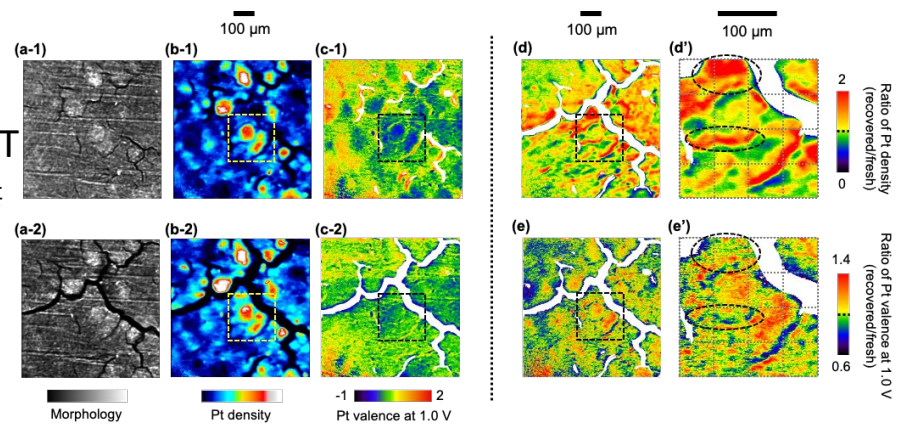
Phys. Chem. Chem. Phys., **2024**, *26*, 15115-15119 (掲載号表紙採用).

オペランドHR-XANESによる触媒被毒・回復現象の解析 (名古屋大学分)

[目標] 硫黄成分によるカソード触媒被毒・回復過程のXAFSイメージング計測と定量解析方法の確立

[成果]

オペランドXAFS-CTにより、硫黄被毒によるPtカソード触媒の状態変化を定量的に解析。



Catal. Sci. Technol., **2023**, *13*, 4360-4366 (掲載号表紙採用).

イメージングデータの解析から、被毒-回復処理におけるPt触媒の劣化パターンを解明。

- 研究開発の目標： オペラド条件下で実セル内部の水発生・移動などの現象や液水分布を可視化するコンプトン散乱イメージング技術（図1）を開発する。
- 進捗状況： モデルセルの内部構造と液水分布の観察に成功し[1,2]（図2）、さらに実セルの内部構造の観察に成功した。
- 発表論文： [1] N. Tsuji *et al.*, *Appl. Sci.* **11**, 3951 (2021)
[2] T. Miyazawa *et al.*, *Appl. Sci.* **13**, 10753(2023)

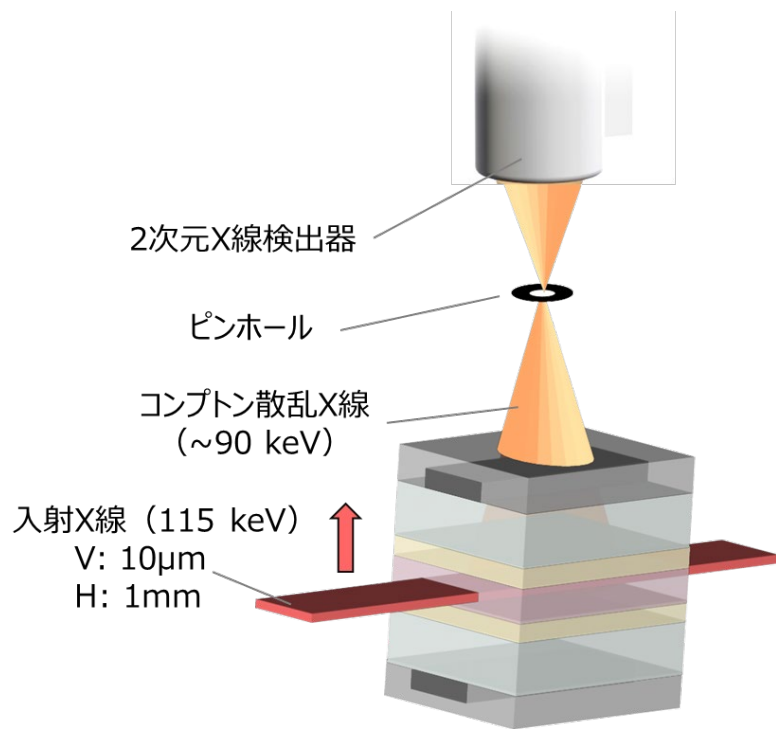


図1：コンプトン散乱イメージングの測定概念図

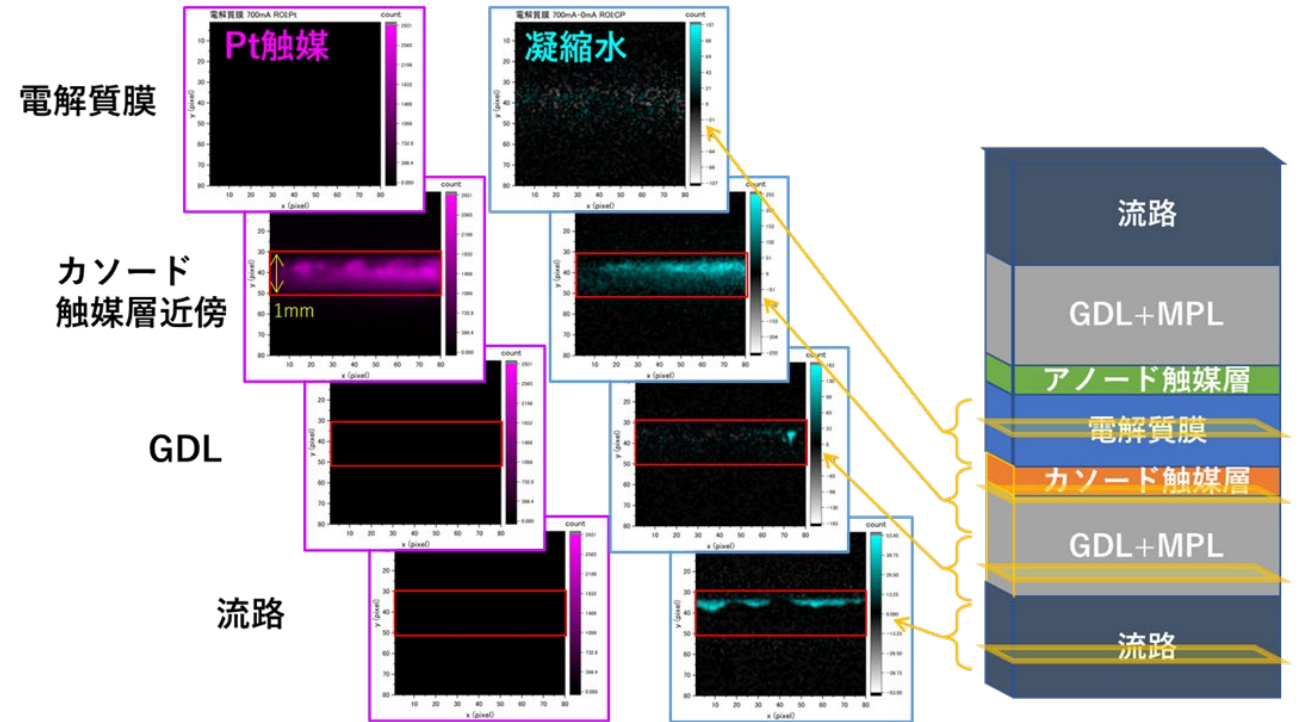


図2：モデルセル内部の液水分布とPt触媒分布[2]

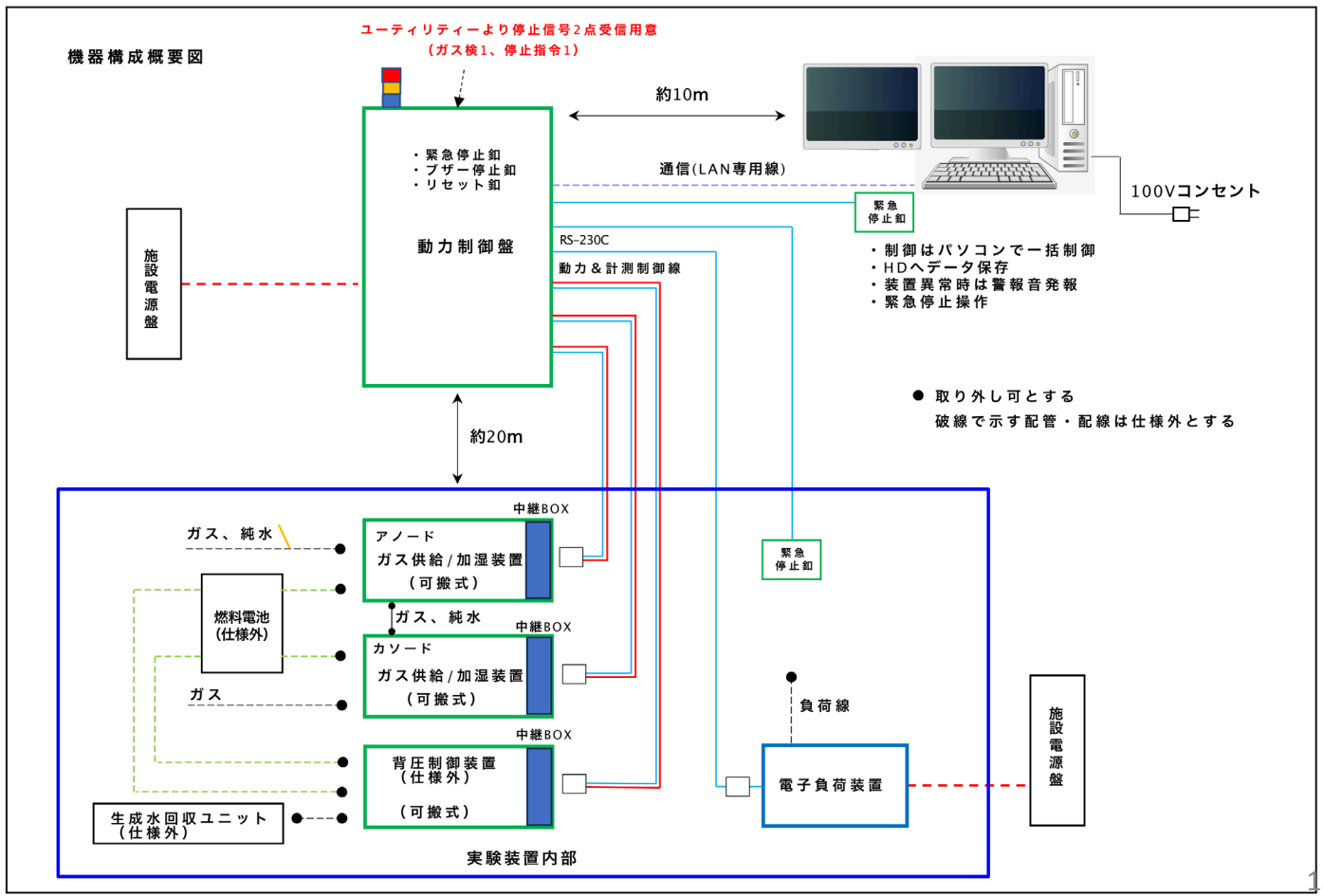
● 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

実稼働条件下における車載燃料電池内部の水の生成・排出挙動を直接的に把握するため、パルス中性子を用いたイメージングによる可視化技術を開発する。これまでに、実際の運転に則した条件で稼働中の車載燃料電池のパルス中性子による観察を実施するとともに、セル内部に滞留する水を定量的に評価した。これにより、車載燃料電池内部の水分分布を稼働条件下で中性子を用いて観察することが可能となった。燃料電池自動車用のセルを中性子実験装置内部において稼働させて、観察するための評価装置の整備を進めている。

● 研究開発の成果と意義

● ガス制御装置と電子負荷装置を中性子実験装置の遮蔽体内部に設置可能な設計とすることにより、ガス制御に対する電池の応答速度を改善した。これにより、より実運転条件に近い評価が可能となる。(右図)

● 小型のモデルセルを用いた局所範囲の観察や、セルの断面方向の観察を実現するため、広視野での観察に加えて、50mm角以下の撮像視野条件での観察を実施し、実現可能な空間分解能と時間分解能を評価
 → 光イメージンシファイアを導入することで、視野サイズ10mm角において空間分解能20 μ m、時間分解能1分が実現できた



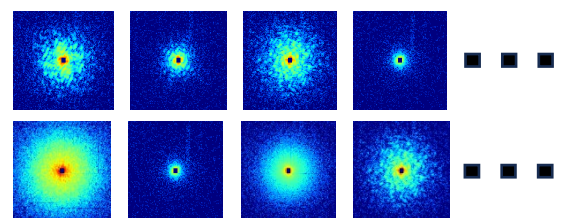
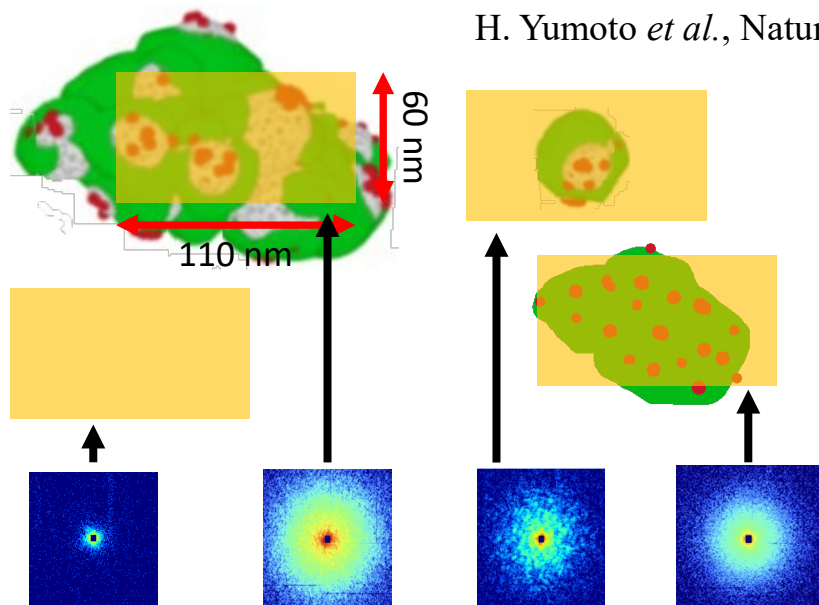
研究開発の目標：フェムト秒パルスのX線自由電子レーザー（XFEL）を用いたコヒーレントX線回折により、PEFC触媒の担体構造・アイオノマー被覆状態の情報を得る

「破壊前の回折」の原理によりX線照射によるアイオノマーのダメージを回避

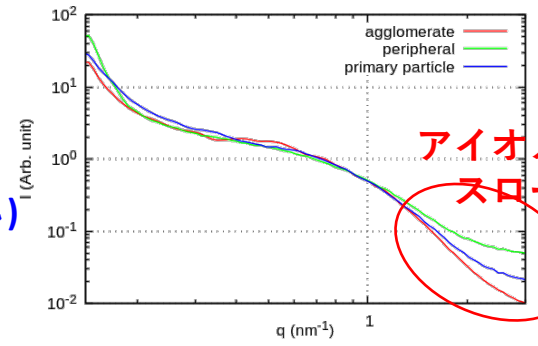
100 nm集光XFELコヒーレント回折装置を開発



H. Yumoto *et al.*, Nature Commun.13, 5300 (2022).



触媒インクのランダムな位置にXFELを照射し、多数のコヒーレント回折データを取得

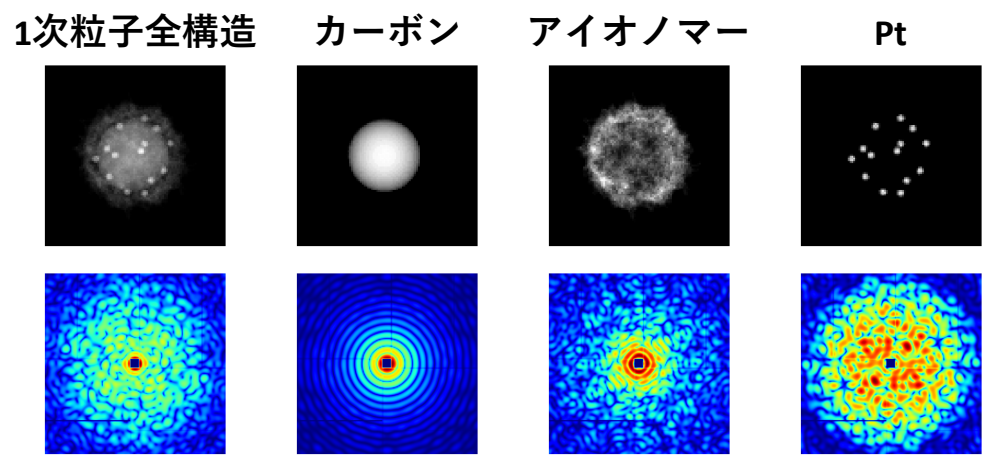


ヒット無し アグロメレート 1次粒子 周辺 (担体無し)

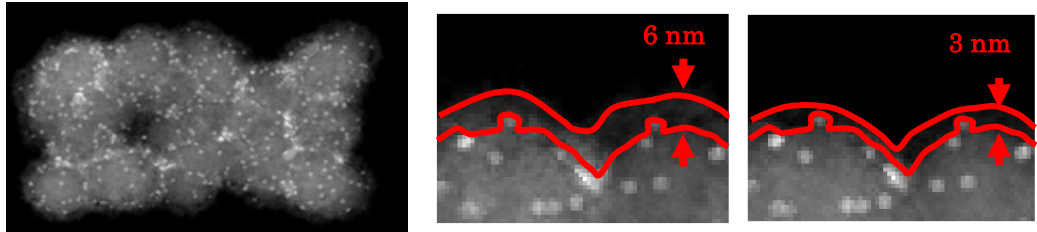
コヒーレント回折パターンの特徴から照射位置の100 nm局所構造を判別

XFEL測定データと全原子モデルを用いたシミュレーションとを比較

全原子モデルを用いたシミュレーション



アグロメレート全構造 (様々なアイオノマー被覆の厚さ)



Y. Ikuta *et al.*, in preparation (2024).

- ① 触媒インクを薄く被覆するアイオノマーの寄与は、触媒金属の寄与に隠れX線散乱では見えないものとされてきたが、「アイオノマー Slope」は観測可能であることを発見し、アイオノマー被覆の厚さを解析可能であることを新規提案。
- ② XFEL測定データは、100 nm局所毎にアイオノマー被覆の厚さにばらつきがあることを示唆。

アイオノマー被覆の不均一性による発電性能の大きな制限の問題の分析に資する新規手法として期待

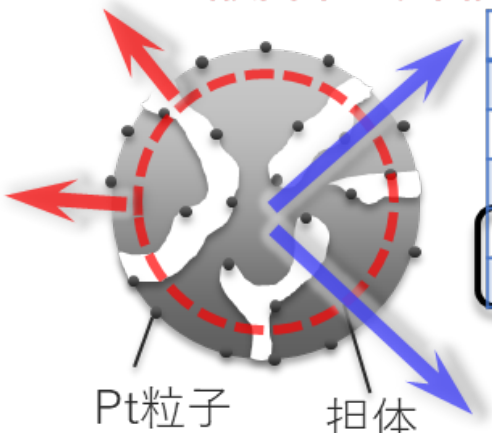
2-2-2-2 担体表面キャラクタリゼーション FC-Cubic

- XPS/HAXPES、軟X線、放射光IR、熱分析を組み合わせ、担体表面と細孔内部に存在する官能基を分離して高精度に定性定量する方法を開発
- 標準資料やメソポーラスカーボン触媒や産業界で用いられている触媒などの官能基構造解析に適用

担体表面官能基構造解析

担体表面と細孔内部の官能基を分離し、定性定量

Lab XPS (検出深さ: 表面)



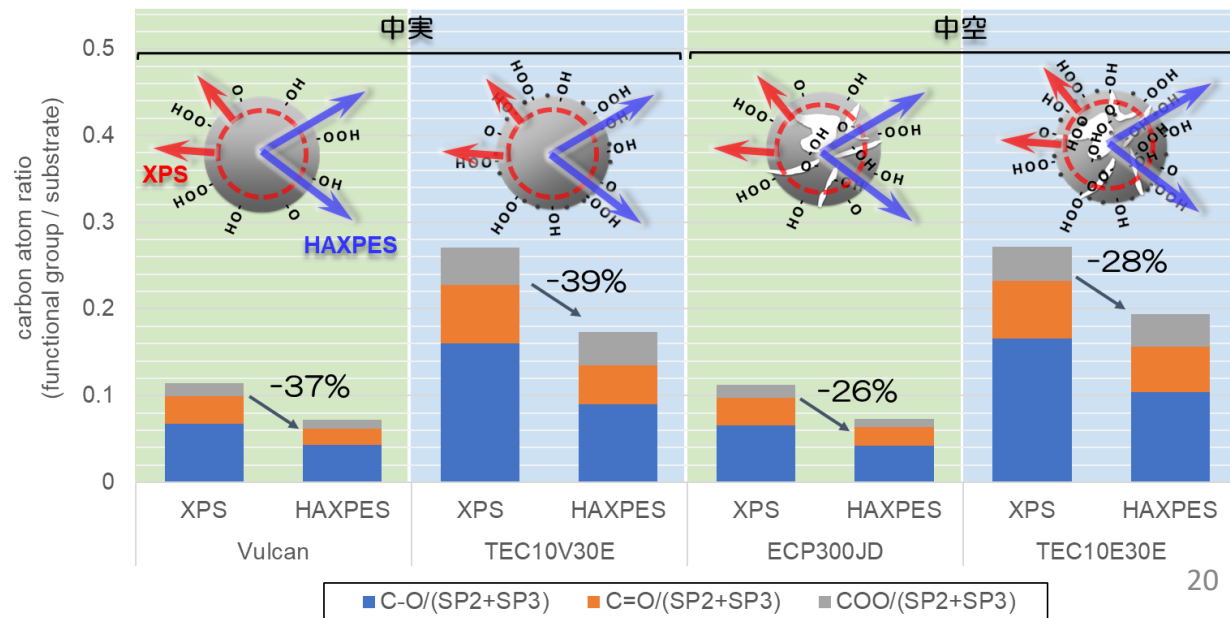
手法	対象部位	解析内容
TPD-MS	全体/担体のみ	官能基種の同定
放射光IR	全体	
軟X線XAFS	表面	
HAXPES	全体	上記で決定した官能基種の定量
XPS	表面	

← 検出深さ異なるXPSより空間分布を解析

HAXPES (検出深さ: 全体)

解析事例

● 構造の異なる担体と触媒の官能基分布構造



● **研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ**

設計建設したビームラインBL36XUにおいて、HR-XANES (HERFD-XANES: 高エネルギー分解能蛍光検出X線吸収端近傍構造)及びRIXS (共鳴非弾性X線散乱)法 (図1) を用いて、同時系列計測されるQXAFS/XRD/XAFS-CT、DFT計算とFDMNESによるsimulationと合わせて、MEAカソード触媒の硫黄被毒・回復過程の *operando* 解析手法を確立し、硫黄被毒種の特定と定量解析法、及び共存する酸素種の特定と評価解析を実現。

● **研究開発の成果と意義**

- * PEFC作動下、硫黄被毒回復過程のカソードPt/Cの *operando* 時間分解HR-XANESと電位依存RIXSの同時系列計測を初めて実現した(図2, 図3)。
- * HR-XANESにより特徴的な3種の被毒硫黄種と6種の吸着酸素種を見出し特定して、RIXSによりPt-S結合とPt-O結合の可視化に成功した。
- * 酸素種の存在による硫黄種の状態と挙動の違いを明らかにし、吸着水の存在と回復操作に依存して最大で92%の回復を見出した(未発表)。
- * 世界唯一の *operando* マルチ同時系列計測システム(BL36XU)による高い国際競争力を持つ評価解析技術を広く産業界と学术界へ普及することで、我が国独自の情報による燃料電池開発や様々な材料開発が加速される。

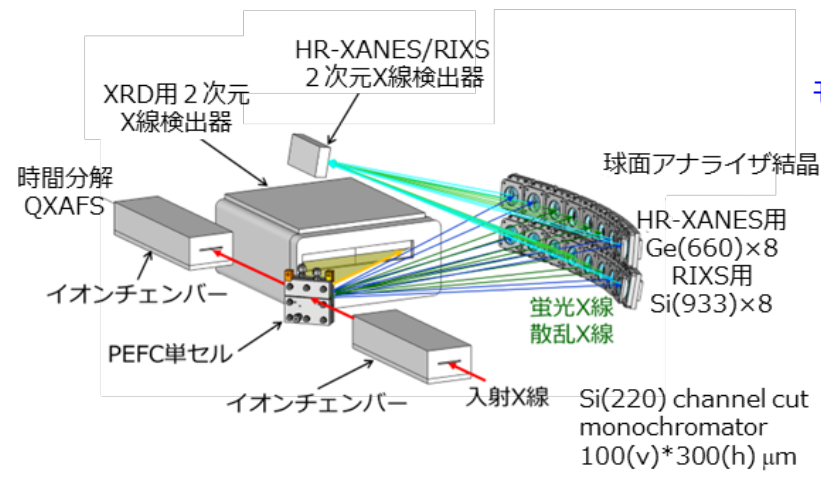


図1. 設計製作した同時系列計測マルチHR-XANES/RIXS/XRD/QXAFSシステム。

T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, et al. Chem. Rec. 19, 1444-1456 (2019).

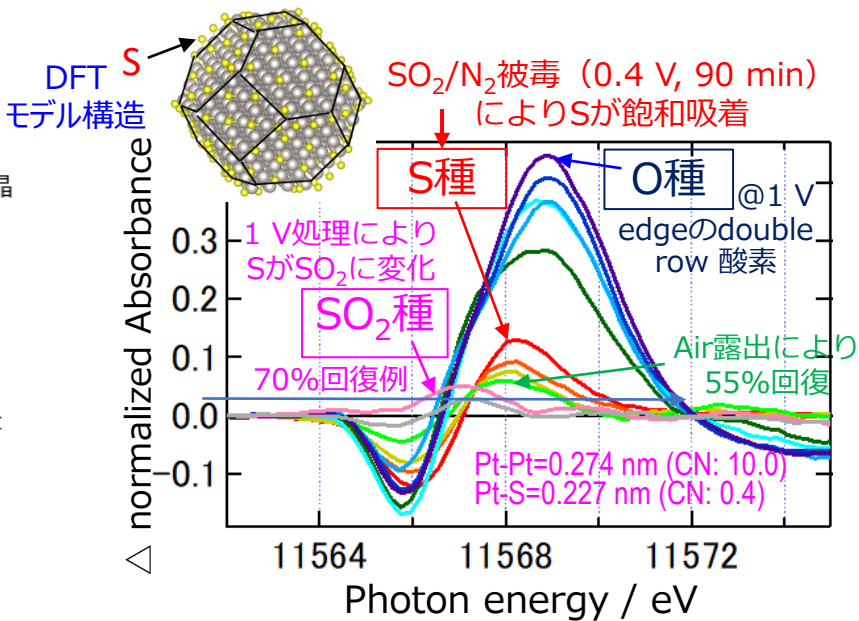


図2. 25 ppm SO₂/N₂によるカソードPt/Cの被毒と、Air流通下、1 V回復処理による HR-XANES変化 (差スペクトル)

三輪、岩澤ら、触媒討論会にて発表 (2024).

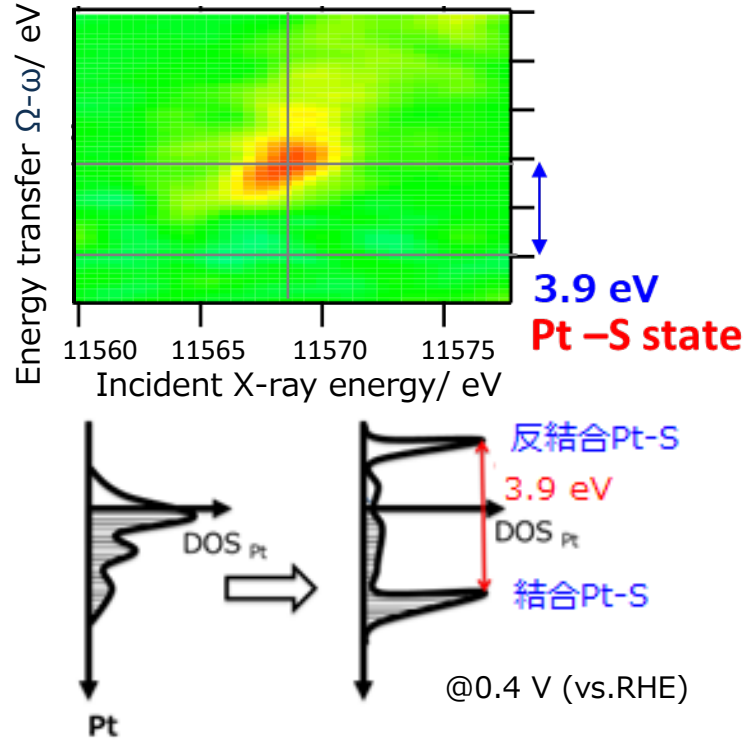


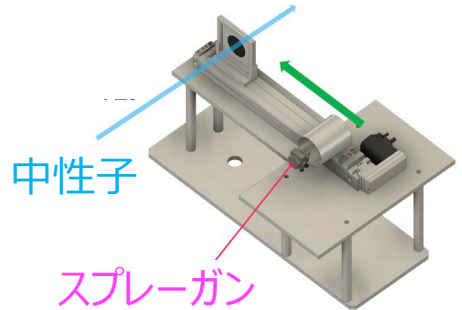
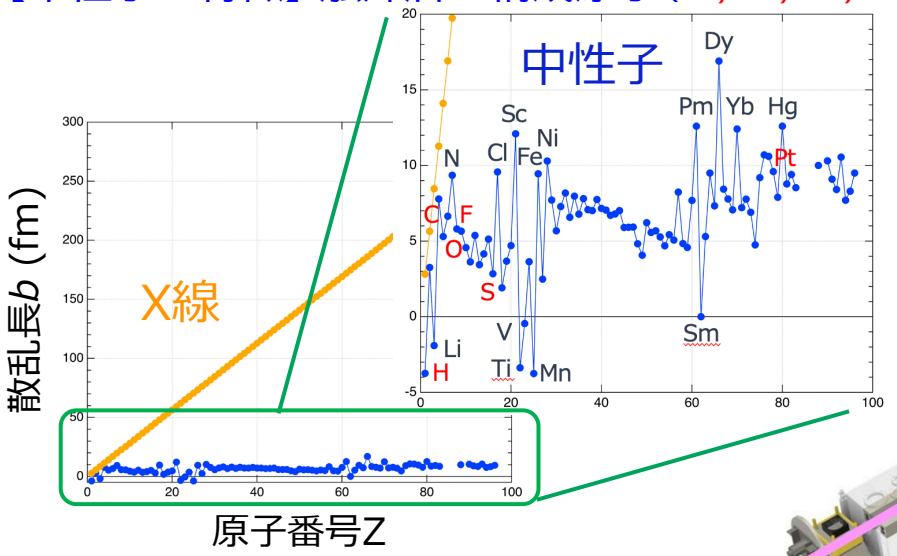
図3. 飽和被毒S種のPt-S結合のRIXS可視化

研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

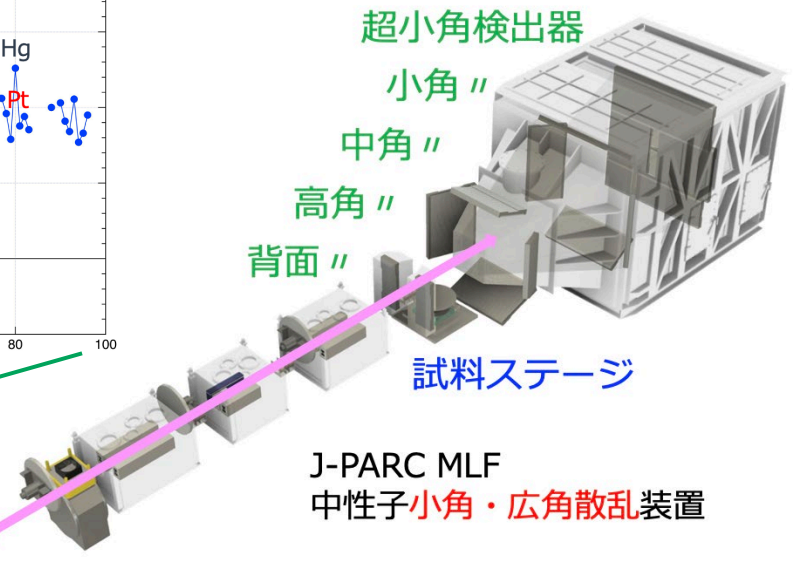
触媒層の炭素担体の構造、アイオノマーの構造、空隙の分布を中性子小角散乱法(SANS)により解析し、最適な触媒層の構造や作製プロセスに繋げる構造情報を明らかにする。中性子が水素等の軽原子や白金(重原子)に対して同程度の散乱力を持つ特徴を利用して、触媒層形成プロセスの測定を行う。

研究開発の成果と意義

【中性子の特徴】触媒層の構成原子(H, C, O, F, S, Pt)を同程度の散乱力で測定。

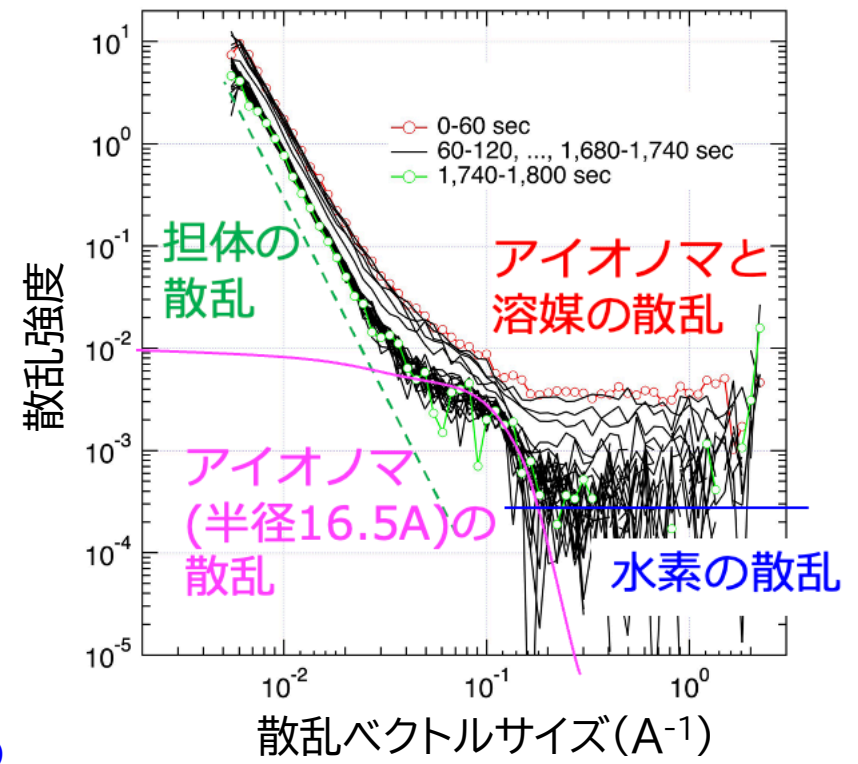


触媒層形成
オペランド測定装置



【小角・広角散乱】
ナノからサブミクロンスケールの
構造評価ができる。

【触媒層形成プロセスのSANSの変化】



触媒層形成プロセスのオペランド測定で、
アイオノマの状態変化を捉えることに成功

4. 今後の見通しについて

- 材料解析支援の継続と充実
革新FC-MEAの取り組み
高度解析技術の積極的展開
- シミュレータ開発支援
シミュレーションGとの連携
- 計測インフォマティクスの導入
放射光スペクトル解析/電子顕微鏡画像解析での活用を計画
- NanoTerasuの活用
材料解析支援と技術開発を計画