

# NEDO水素・燃料電池成果報告会2023

発表No.A1-8

## 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、  
国立大学法人茨城大学（2022.6まで）  
（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、  
株式会社日産アーク（2022.10まで）

2023/7/13

連絡先：  
技術研究組合 F C - C u b i c

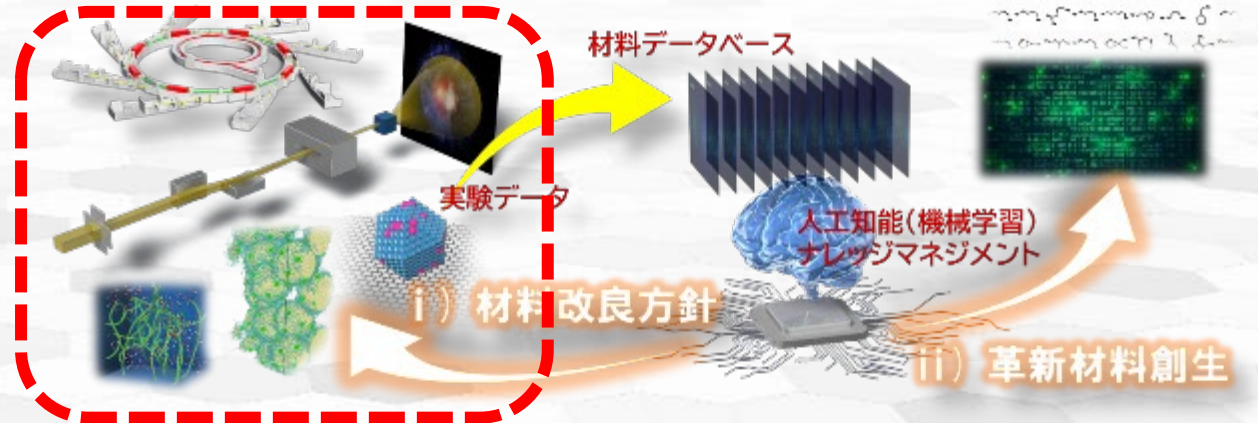
## 【WP1】データ駆動型アプローチ（材料開発研究に貢献）

産業界・実証



材料解析支援

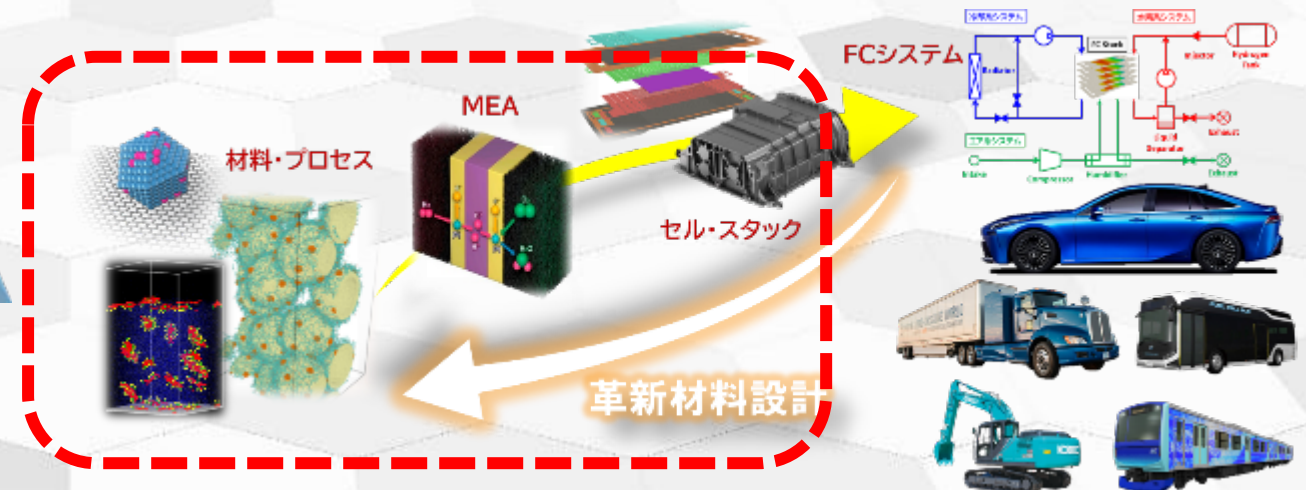
材料インフォマティクス



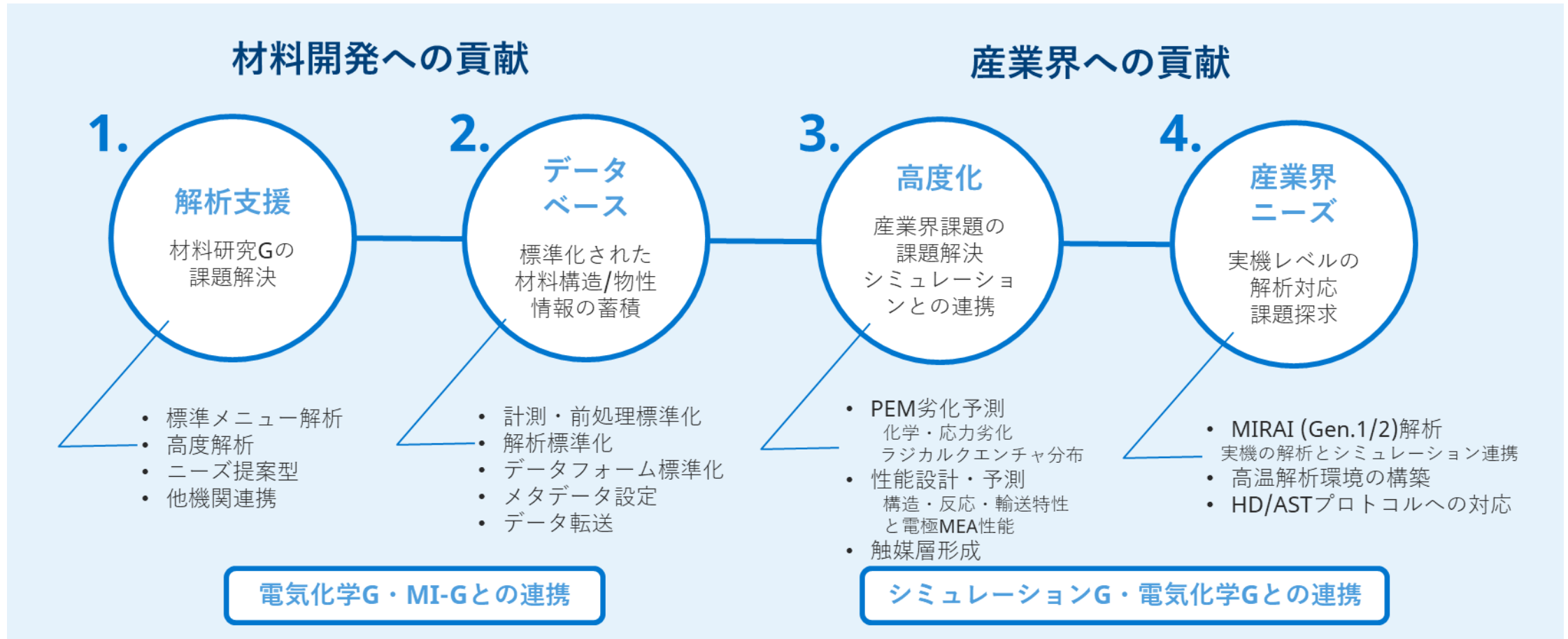
## 【WP2】モデル駆動型アプローチ（基盤技術開発に貢献）

現象可視化

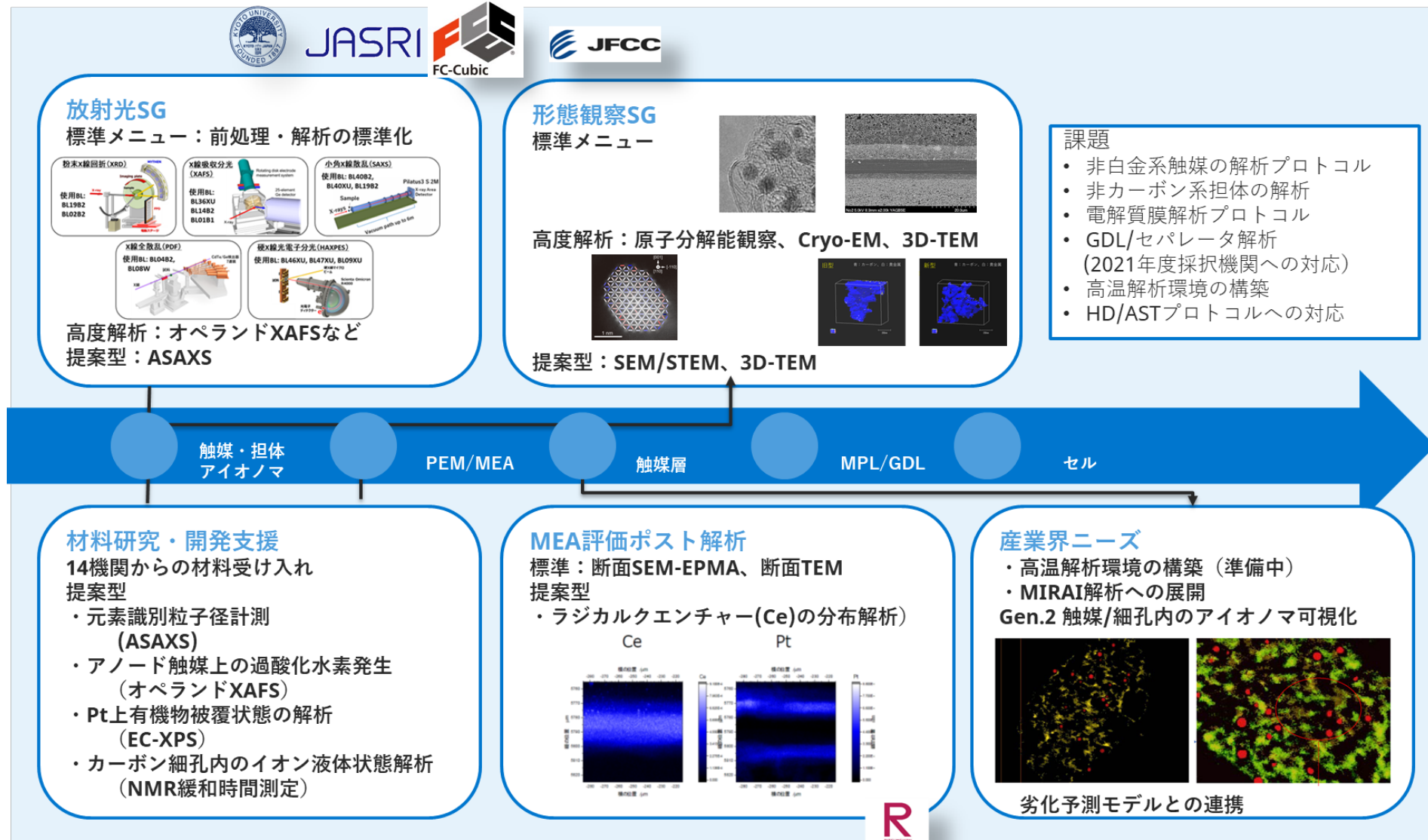
現象予測



- 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。



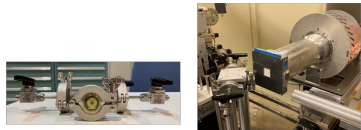
- 標準化された分析・解析データはデータベースとして蓄積し、マテリアルズ・インフォマティクスで活用する。
- 100種類以上の触媒に関し、標準データの蓄積が完了している。

## 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

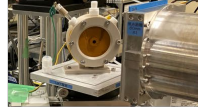
- 標準化仕様（前処理、測定条件<電気化学、MEA>）

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



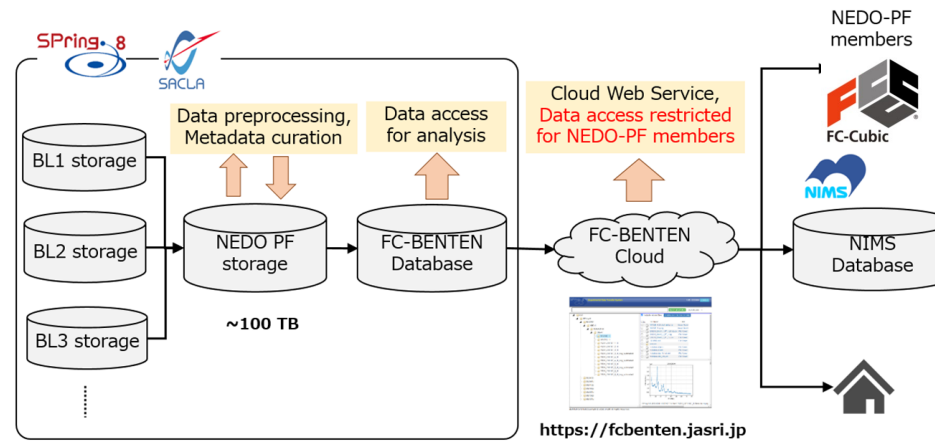
- 電気化学In situセルによるXAFS測定



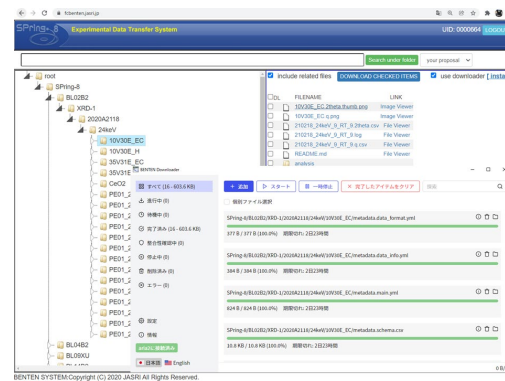
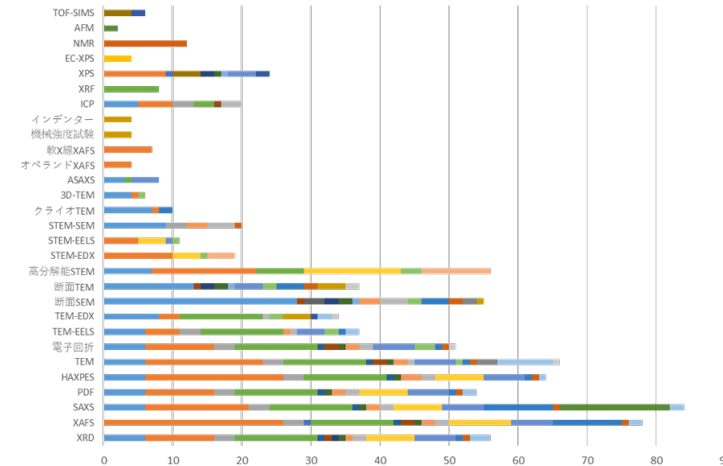
- 標準化仕様（解析）

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

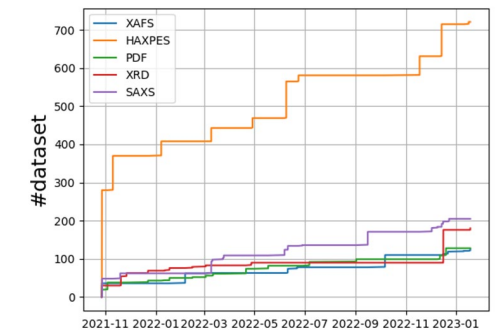


## 標準データの収集状況



## 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

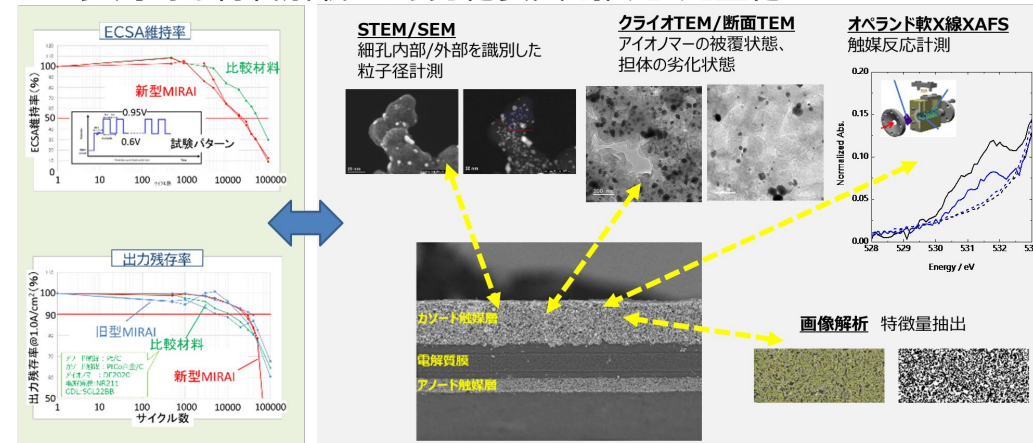


### 解析項目リスト

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

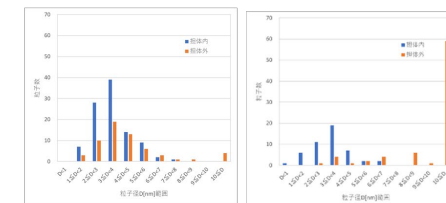
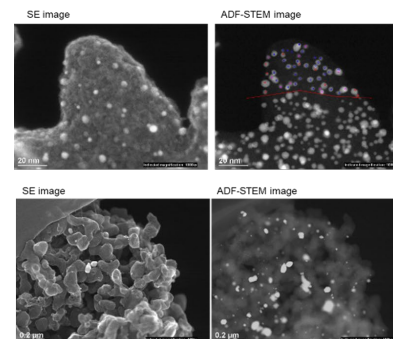
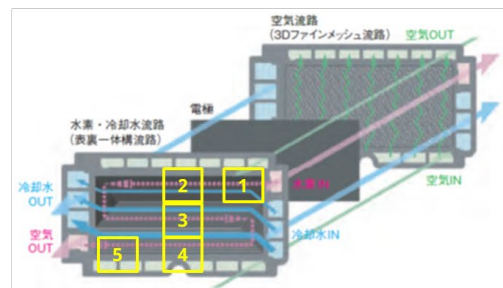


- ✓ 表面/内部を識別して、粒子径分布を計測。耐久後も、内部の触媒が有効に機能している。

### □ 単セル



### □ 流路構造

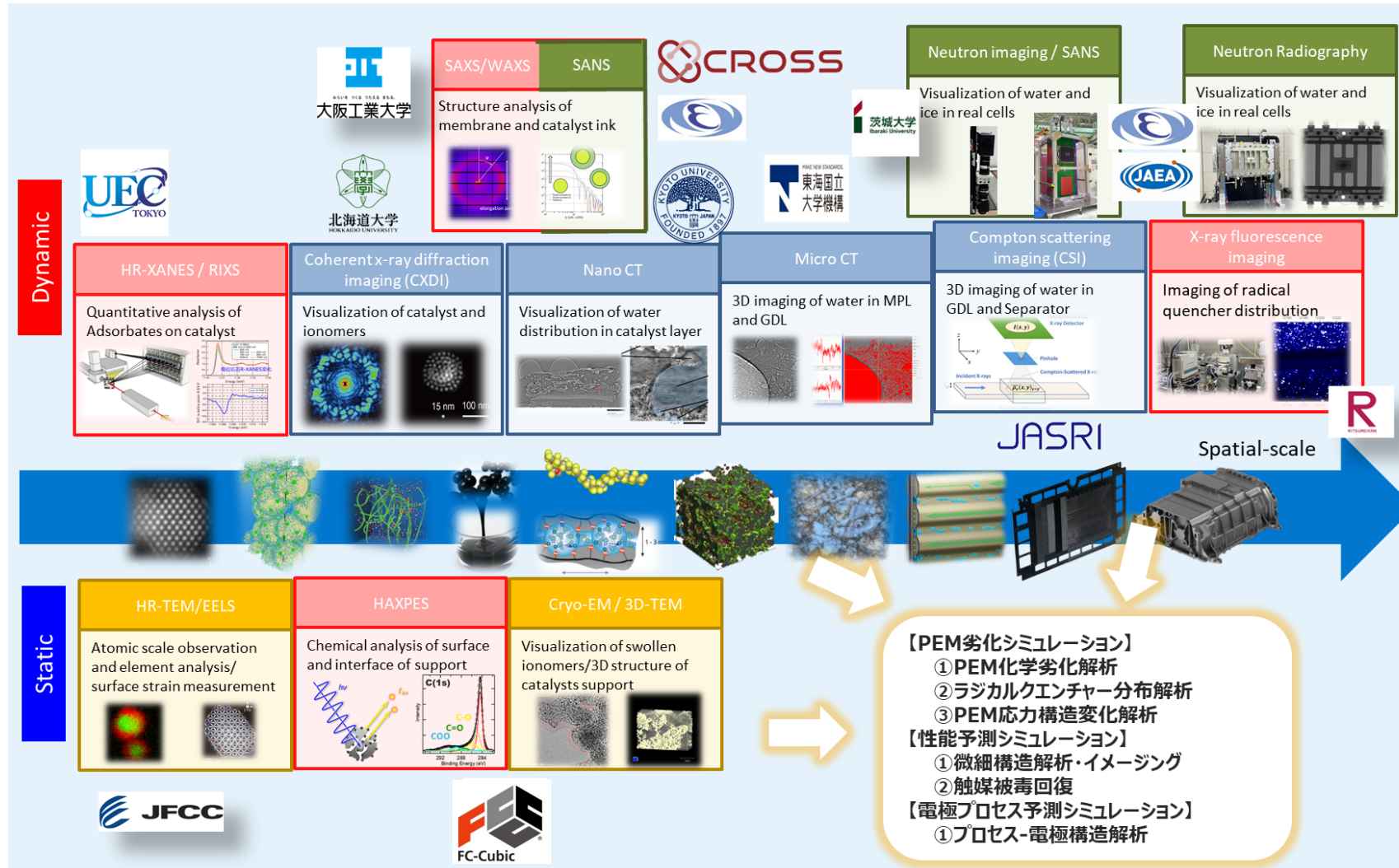


試料	担体内の触媒比率 (%)	平均粒径内部 (nm)	平均粒径表面 (nm)	平均粒径全体 (nm)
新型MIRAI MEA 初期	62.5	3.5	6.5	4.6
新型MIRAI MEA 負荷変動	38.1	3.3	21.1	14.3

新旧MIRAIの解析事例。FC-Cubicシンポジウム等で公開。

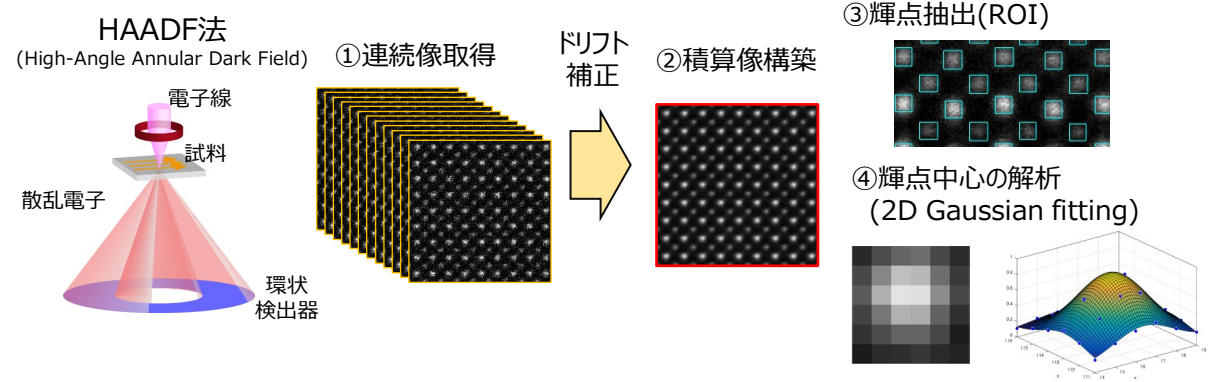
実施概要

- 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を出口として、解析技術の高度化を進める。

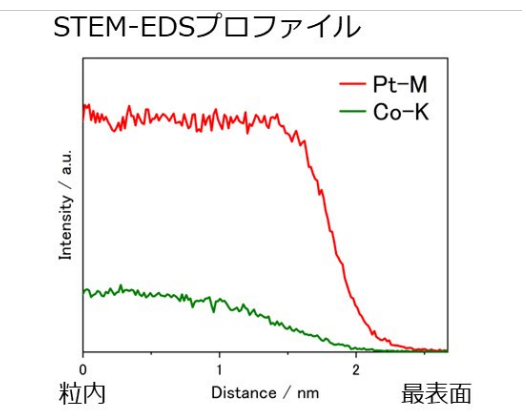
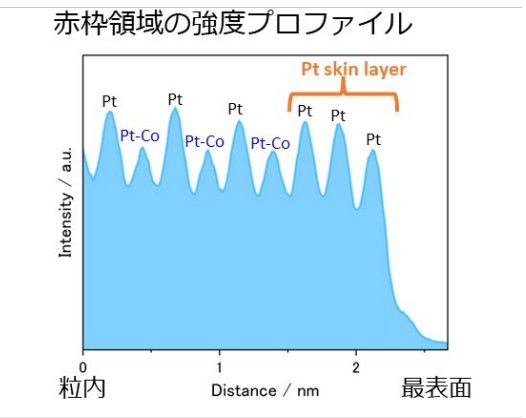
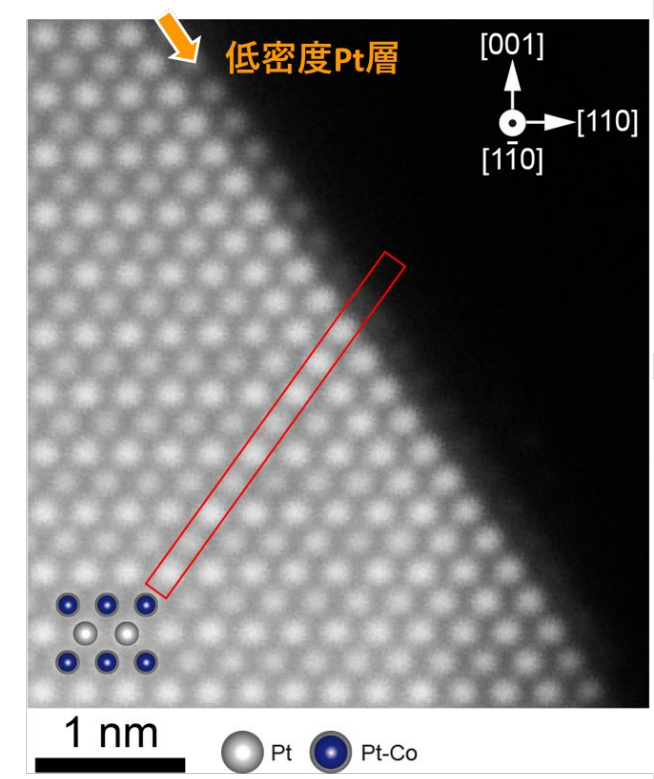


高精度原子位置計測技術の構築

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



Pt<sub>3</sub>Co粒子の(111)表面構造

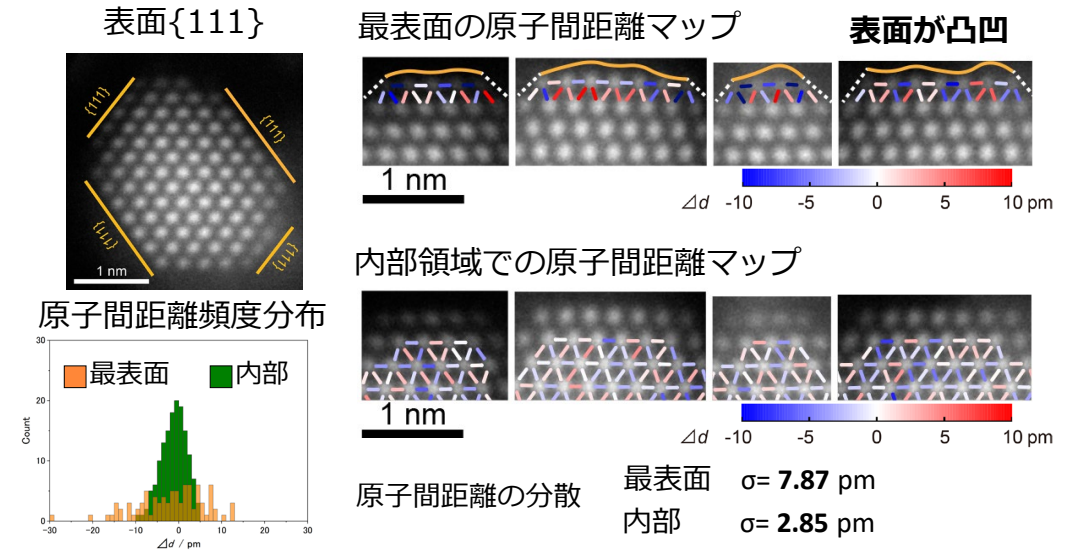


Pt<sub>3</sub>Co粒子の(111)最表面には2~3原子層分のPtスキン層が形成

高度観察成果の触媒開発への展開

材料開発Gからの触媒ナノ粒子に対する高分解能構造解析の依頼に対応 MIRAI (Gen2) に搭載した触媒粒子の構造解析実施

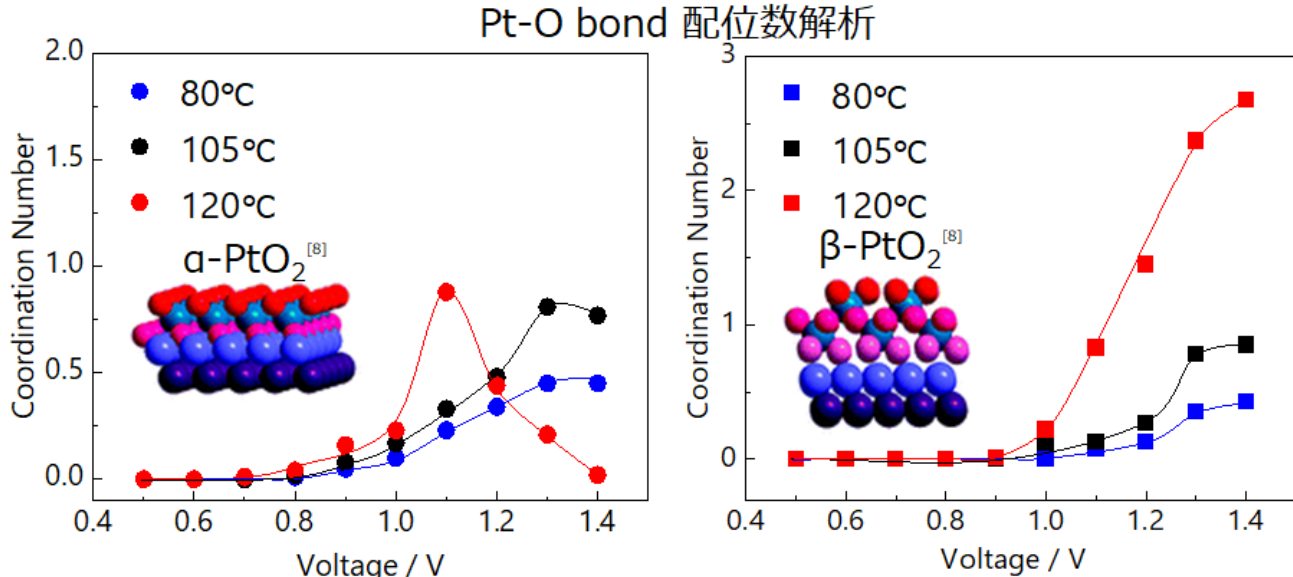
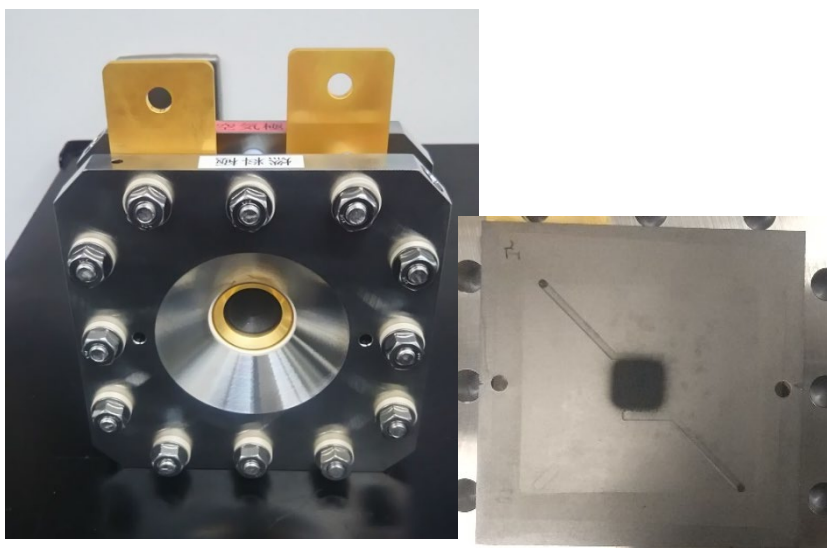
Ptナノ粒子{111} 最表面/内部 原子間距離計測



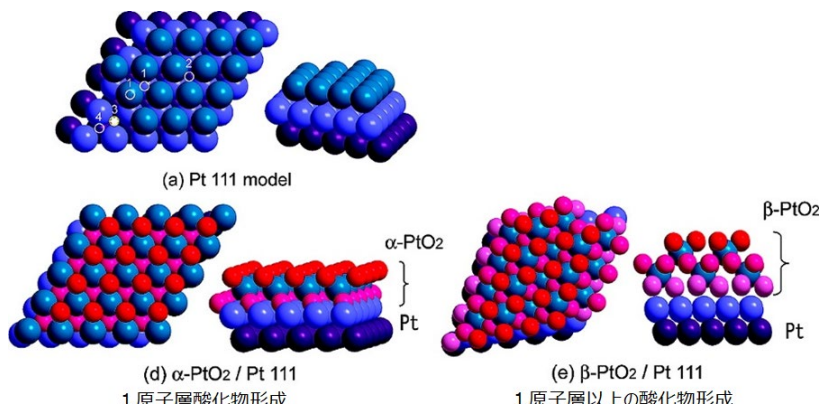
触媒粒子最表面の原子間距離が大きく変化していることを解明



長距離トラックなどのHeavy-Duty用途のPEFCの開発が世界中で加速している中で、高温条件での発電時の触媒の状態（特異吸着、酸素被覆等）を明らかにする手法の確立な急務である。高温運転WGとの連携により、これまでの高温運転WGの検討の結果予測される120°C / 300 kPa加圧系に対応できるXAFS評価系を構築した。高温での酸化物形成の加速を明らかにした。

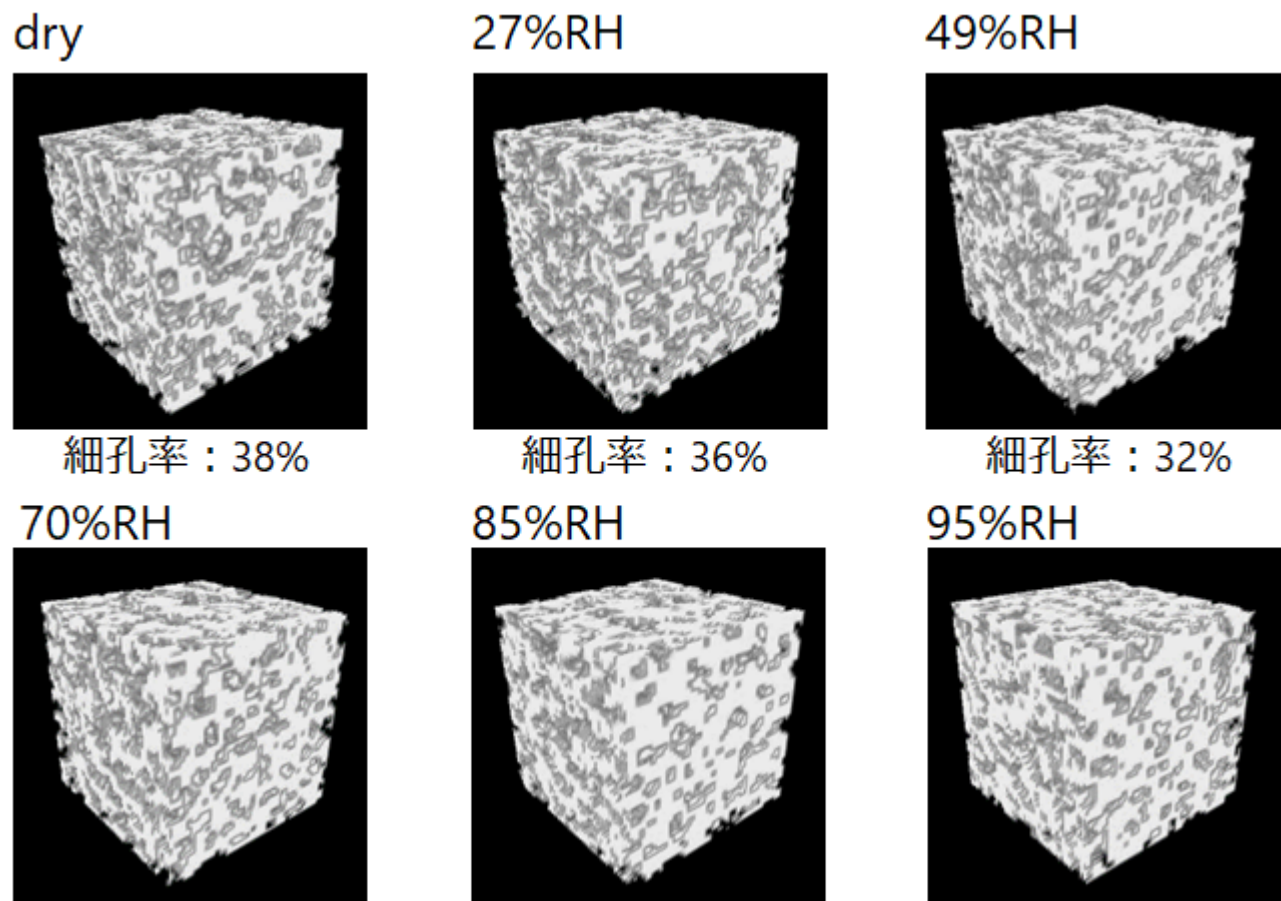
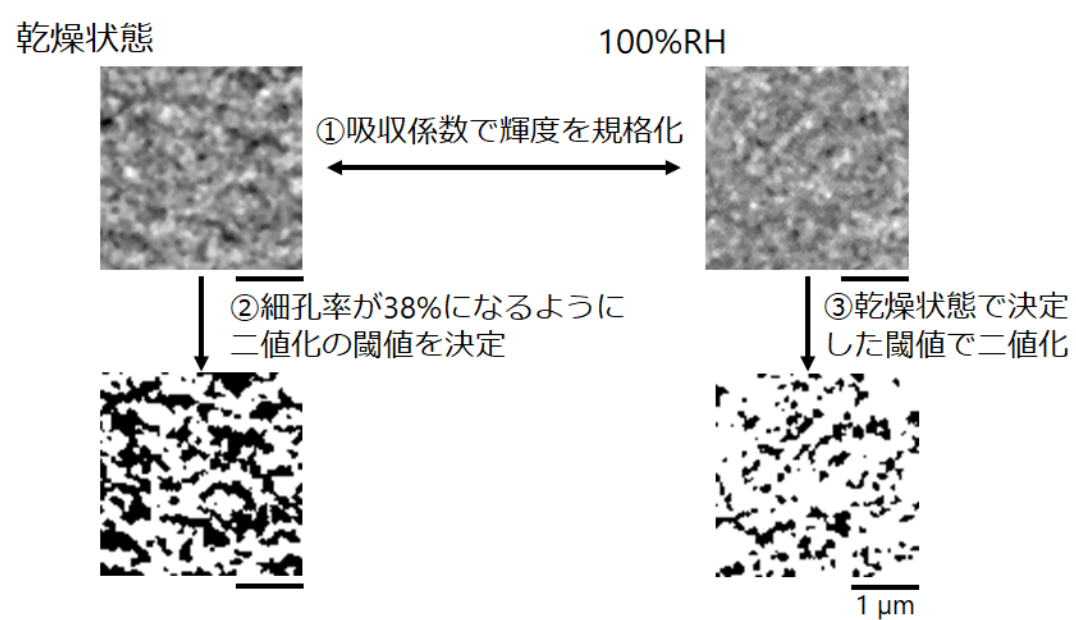


- 120°Cを達成するため、従来の水温制御からジャケットヒータによる外部加熱式へ設計を変更した。
- Oリングシール式から面シール式へ変更し、加圧条件にも対応できるように工夫した。

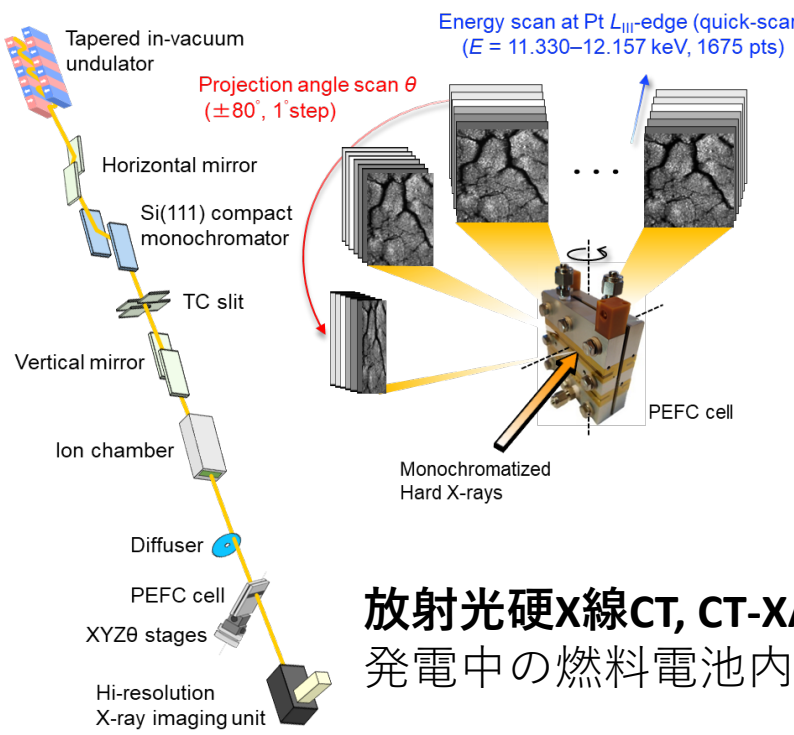


α相：二次元的な酸素の単層が白金格子内に形成  
β相：1.5層以上の酸素の層が三次元的に形成

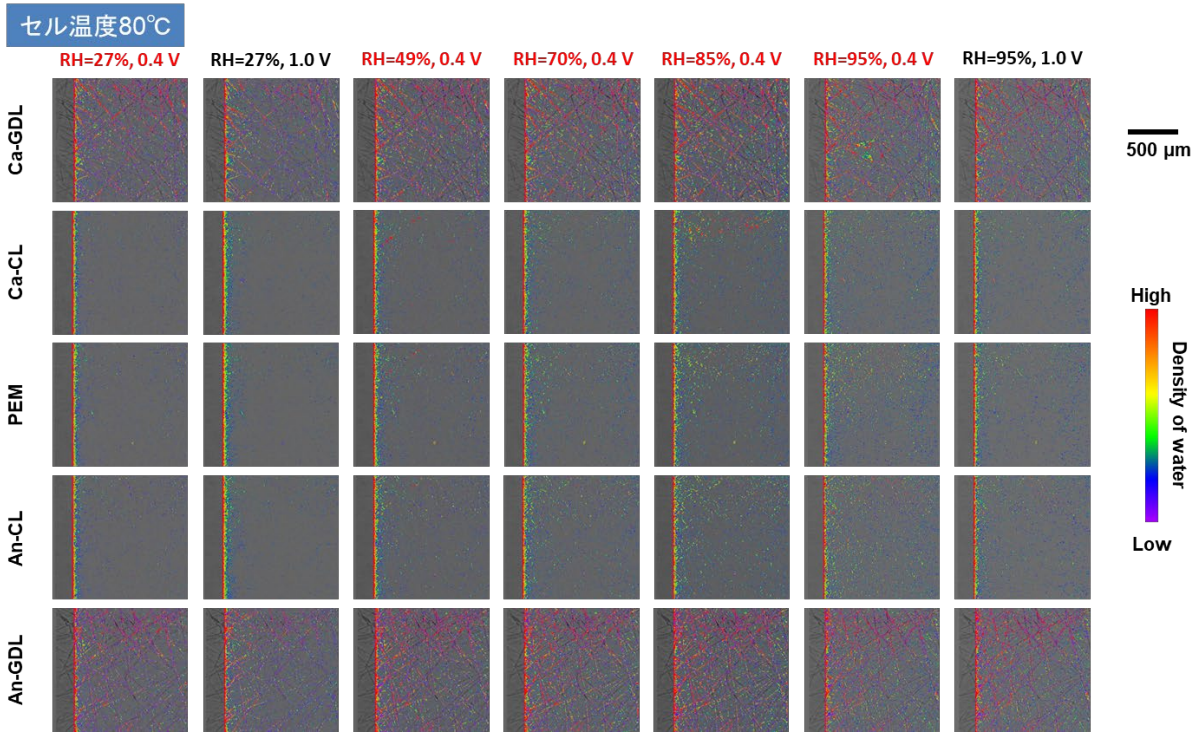
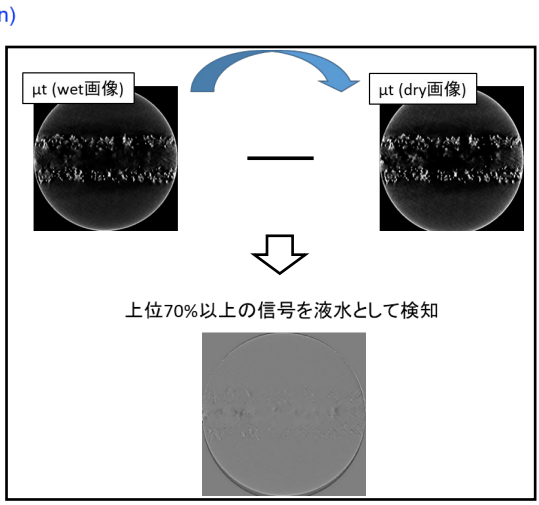
発電時のセパレーター、GDL、MPL内の凝縮水の分布に関しては中性子や放射光を用いたoperando CT計測によって明らかにされてきたが、触媒層内の凝縮水分布に関してはこれまで明らかになっていない。そこで加湿条件下でのナノCT測定によって触媒層内の凝縮水分布を明らかにした。シミュレーションGrとの連携により、実験による加湿条件下における触媒層内の細孔分布とシミュレーション結果を比較することにより、バリデーションを行った。



乾燥時の細孔率を杵淵先生の結果（38%）となるように二値化の閾値を決定し、その閾値を用いて100%RH時のデータを二値化して細孔率を求めた。

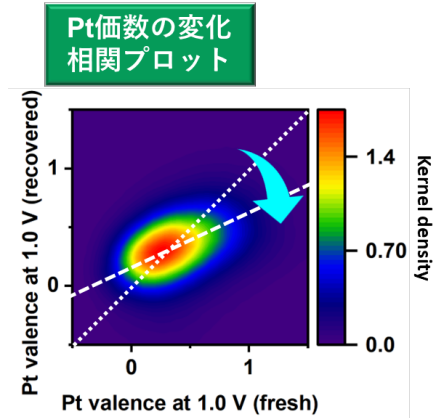
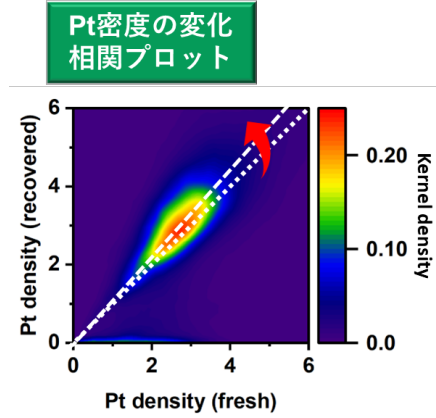
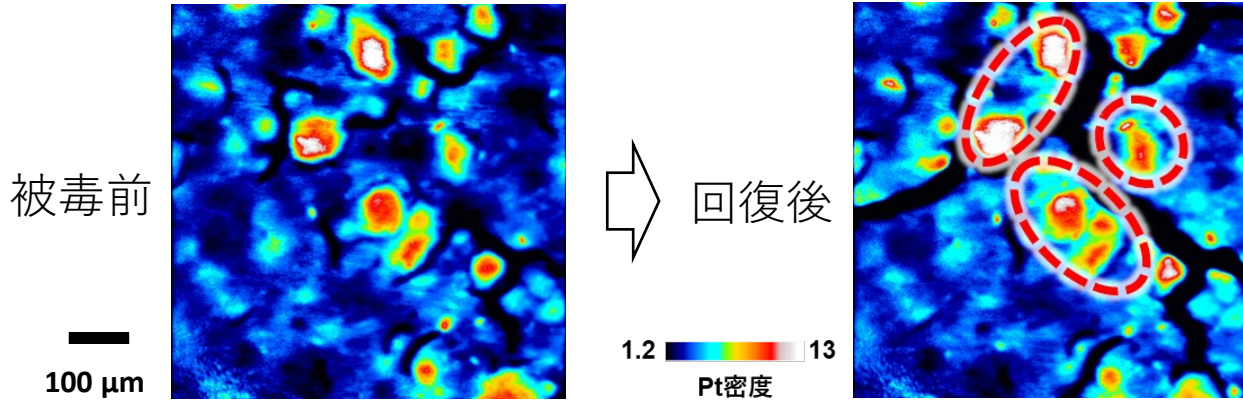


**放射光硬X線CT, CT-XAFS:**  
発電中の燃料電池内部を非破壊で可視化



加湿度、温度を変えた条件での三次元液水分布を可視化

**オペランドRIXSによる触媒被毒・回復現象の解析**



SO<sub>2</sub>による被毒箇所・様式を可視化

- **目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ：**

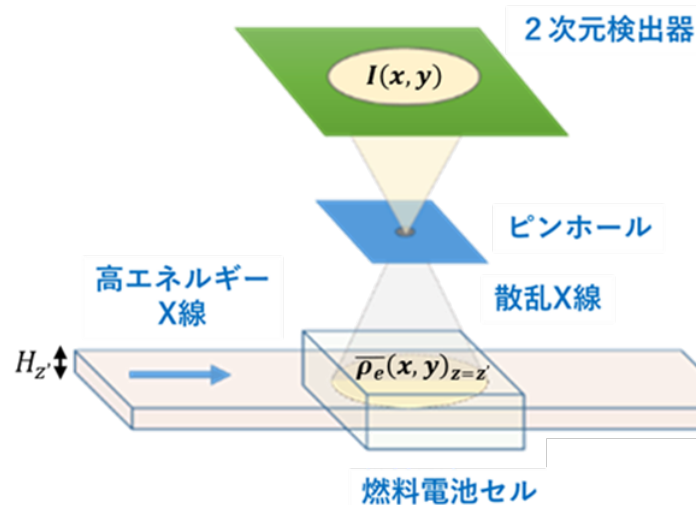
(目標) 発電条件下で実セル内部の液水分布及び物質移動の可視化を可能にする。

(進捗状況、目標達成に向けたアプローチ)

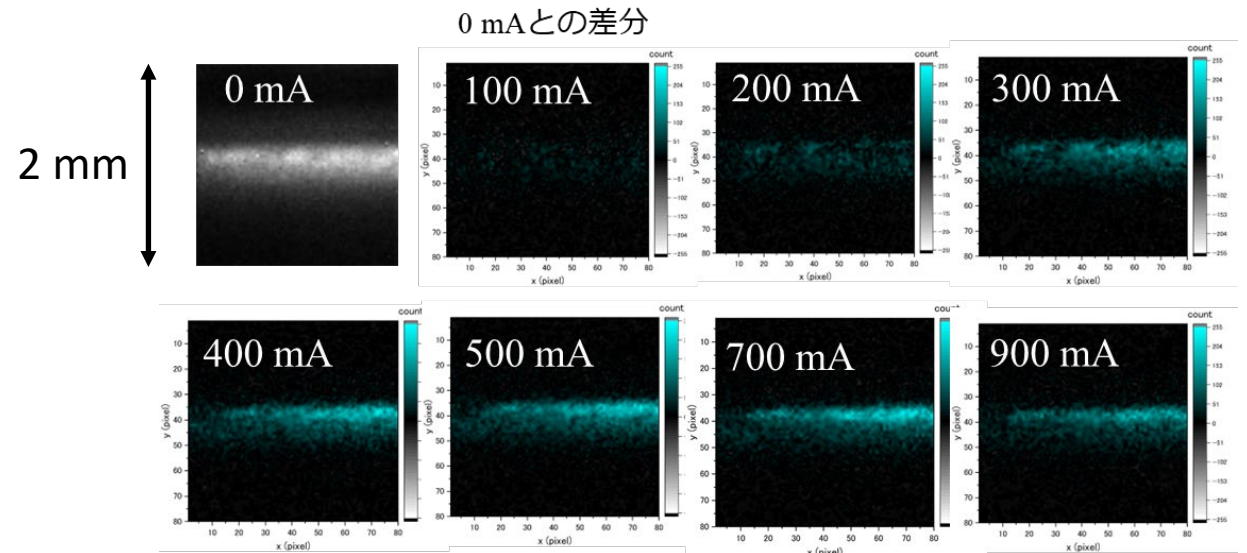
ガス拡散層材料中の液水観察の実証を行い、発電中のモデルセル内部の液水観察に成功した。また、実セル内部の構造観察において、コンプトン散乱X線と蛍光X線の同時計測によりPt触媒、ラジカルクエンチャーの観察が行われた。現在、液水の定量的評価手法の確立を行っており、発電条件下での液水を含む物質移動の可視化手法を確立する。

- **研究開発の成果と意義：**

コンプトン散乱と蛍光X線の同時計測により、液水、Pt触媒、ラジカルクエンチャーの同時観察の7可能性が示された。ミリ/センチメートル領域における実セル内部の物質挙動の観察（エージング過程など）への応用が考えられる。



コンプトン散乱イメージングの概略図



モデルセル・カソード触媒層の液水分布の電流値依存性

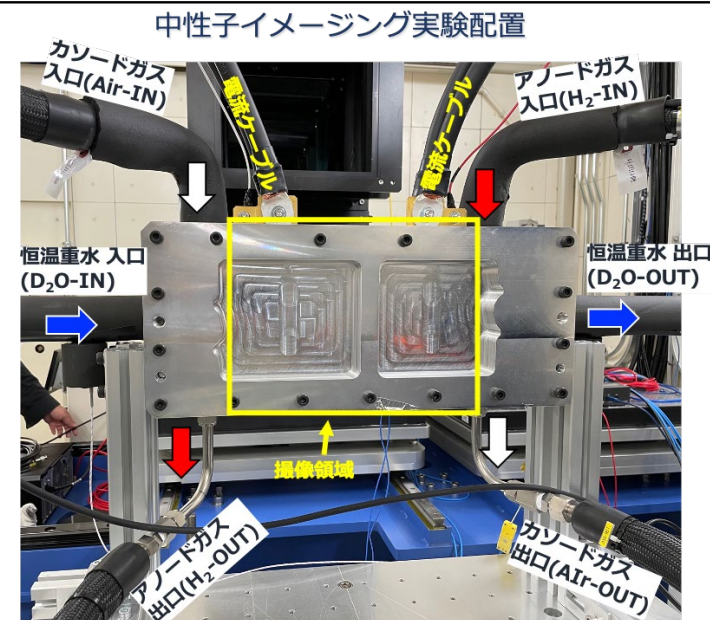
- 車載燃料電池セルを使用したオペランドイメージングを実現
- 稼働条件模擬環境下での水分布の可視化 (温度、ガス、負荷条件)
- 運転・走行環境模擬下での水分布の可視化 (傾斜・揺動・振動など)

✓ 撮像技術の確立 → 車載燃料電池観察のための条件を決定

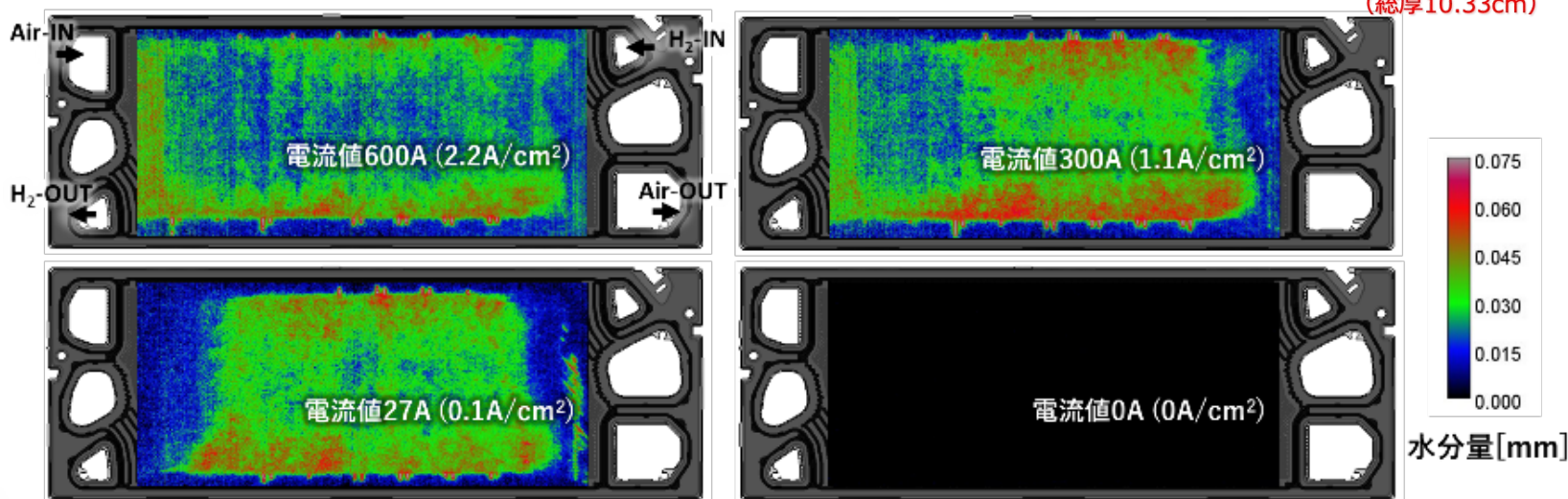
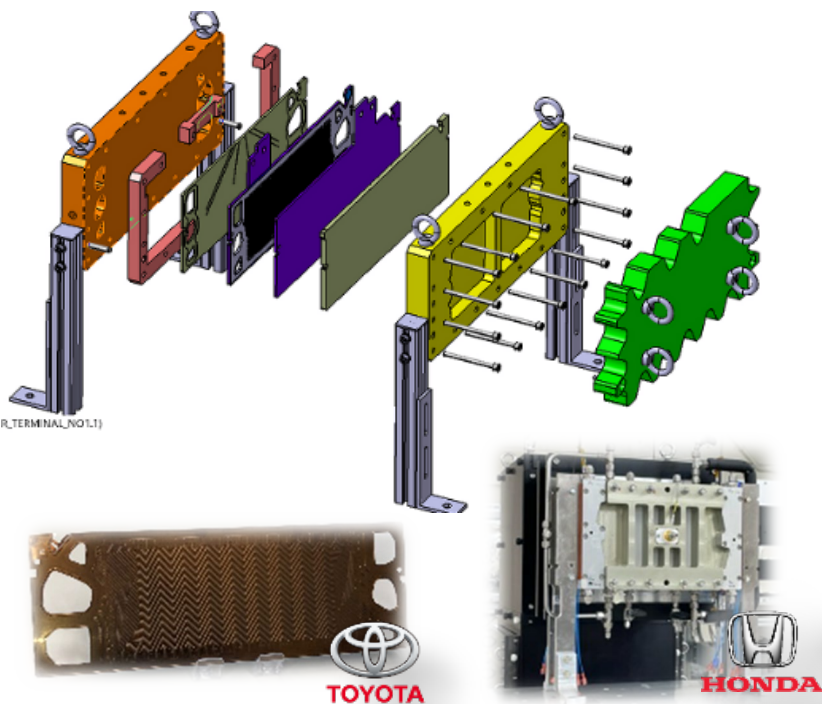
✓ フルサイズ燃料電池セル稼働のための環境整備

→ J-PARCのイメージング装置RADENにガス供給・排気環境装置を整備

✓ 第2世代MIRAIの燃料電池を中性子実験環境下で稼働するための治具製作



セルは4cm厚のアルミ合金製エンドプレートで拘束 (総厚10.33cm)



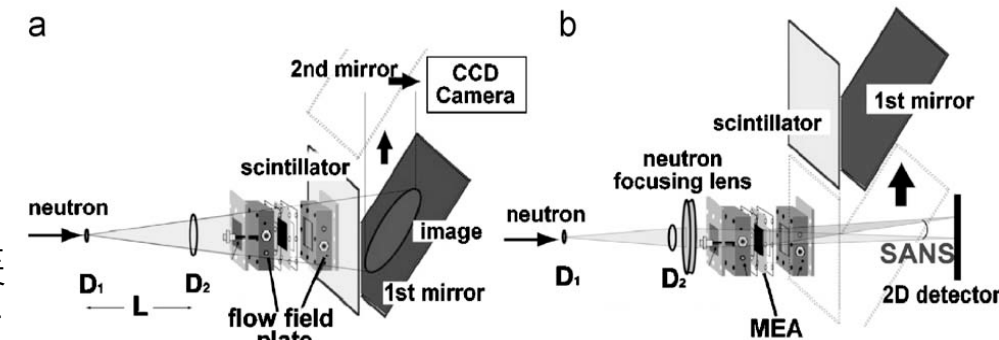
中性子イメージングによる作動中MIRAIセルの凝縮水可視化に成功

「小角散乱とイメージングの同時計測システム」の着想 (右図)  
 研究炉JRR-3 集光型偏極中性子小角散乱装置 SANS-J-IIにおいて実施。



・このアイデアを大強度陽子加速器 J-PARC 茨城県材料構造解析装置iMATERIA に適用し「小角散乱とイメージングの同時計測システム」を制作した (2021年度完成) .

・2022年度上期に運転を模擬したJARIセル中の液水の観察を実施。



H. Iwase, S. Koizumi et al. NIM in Phys. Res. A 605 (2009) 95–98.

中性子イメージングカメラ R3完成 (IIを除く)

- 浜松ホトクス製 CMOSカメラ
- イメージングインテンシファイア II
- 自動フォーカスレンズ
- 光学ミラーボックス
- パルス中性子シンチレータ

画角は50x50mm

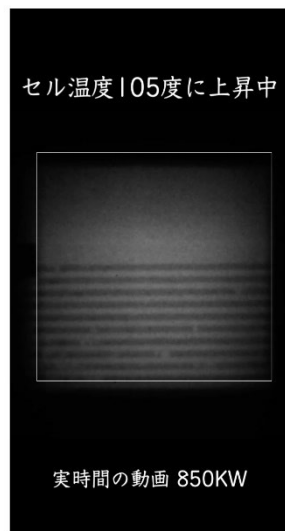
カメラの装填

透過 小角散乱

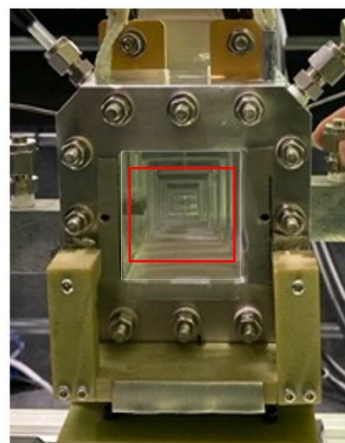
実機燃料電池セル

小角散乱との同時計測 & CT観察が可能

大気環境容器 R2完成



セル温度を室温から105°Cに上昇させる途中での液水の動きを動画撮影. 測範囲はJARIセルの流路部分 (赤枠) .

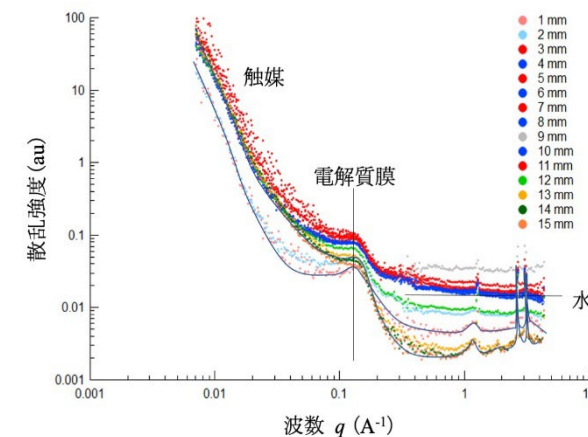


JARIセルは締め付け板をアルミ製に変更  
 流路 (集電板) はアルミ表面に金メッキを施した。



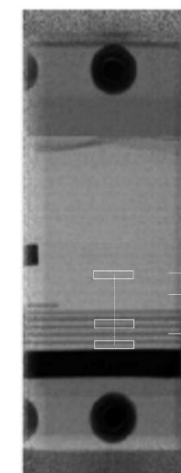
JARI セル (中性子小角散乱)

23 °C with water



液水が流路に存在する状態で、中性子ラジオグラフィと中性子小角散乱の同時計測を実施. 燃料電池各所の触媒、電解質膜の含水状態が検出できることを実証した。

JARI セル (透視画)



研究開発の成果と意義： 本課題で達成した観測技術「小角散乱とイメージングの同時計測システム」は現在、燃料電池に留まらず、広く中性子産業利用にも活用される状況にある. 大強度陽子加速器 J-PARCの他のビームラインに波及することを期待する。

イメージングインテンシファイア II は2022年度上期に今井英人リーダーのご英断で購入した。

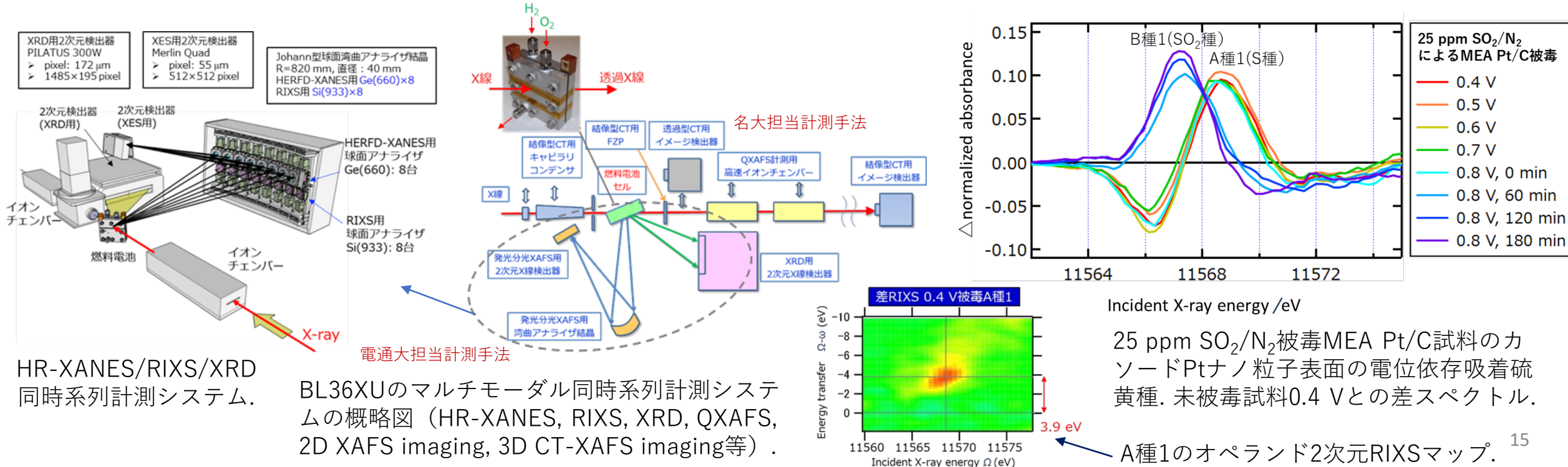
# オペランドHR-XANESによる触媒被毒・回復現象の解析 電気通信大学・名古屋大学

- 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

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)を用いて、RIXS、XAFSイメージング、DFT計算等のデータと合わせて、MEA電極触媒の硫黄被毒状態および回復過程のオペランド解析手法を確立し、硫黄被毒種の同定と定量が可能になりつつある。

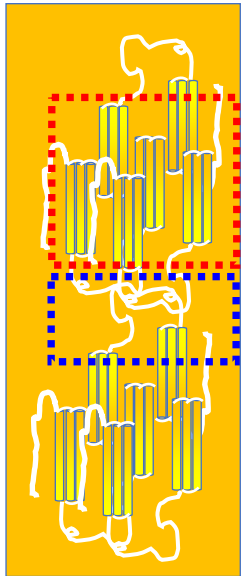
- 研究開発の成果と意義

実燃料電池に対する電極電位依存オペランド HR-XANES、時間分解HR-XANES、RIXS計測を初めて実現し、さらに、同一試料でのCT-XAFS、QXAFS、XRD計測を実現した。HR-XANESにより、特徴的な3種の硫黄吸着種と吸着条件を見出し、一方で硫黄存在の可否による吸着酸素種の状態と挙動の違いも明らかにした。世界唯一の計測システムにおける高い国際競争力をもつ評価解析技術が広く産業界・学術界へ普及することで、独自の燃料電池開発や様々な材料開発が加速される。

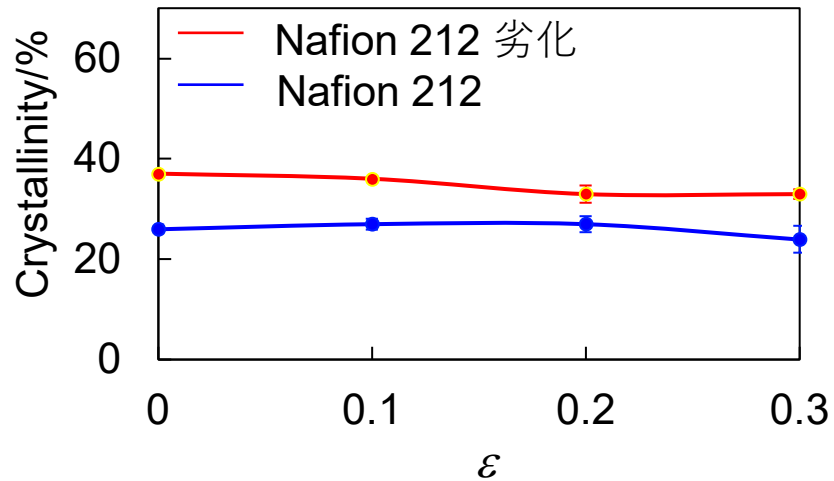


## 放射光を利用したNafion膜の局所構造解析

$q = 12 \text{ nm}^{-1}$   
(非晶 + 結晶)



### ■ 結晶部位の歪依存性を利用したNafion劣化評価



ポイント：NMR, SECでは膜内の結晶・非晶の局所構造評価が困難

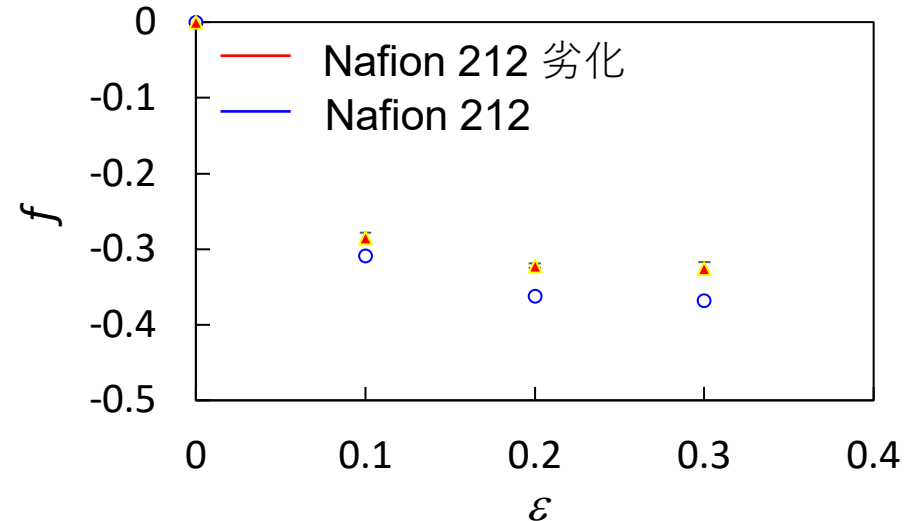
Nafion膜では非晶部で選択的に劣化が生じる

歪による低分子化合物の結晶化は0.3までの領域では抑制される

以下の項目を参考に記載してください

- 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
- 研究開発の成果と意義

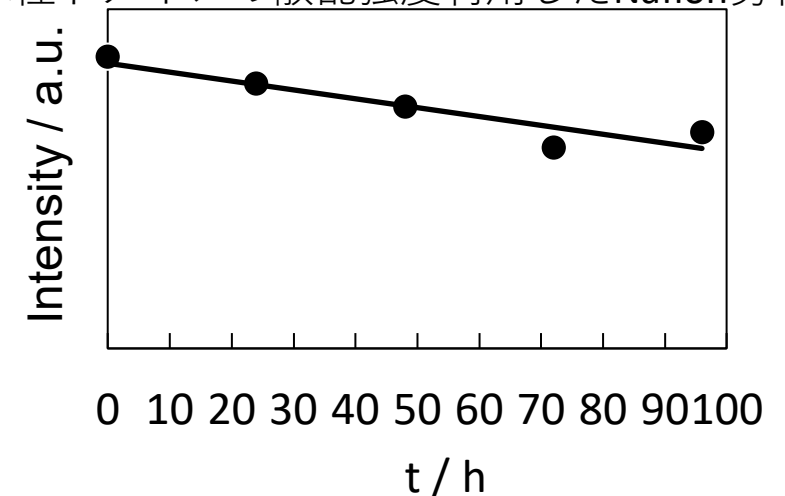
### ■ 親水性ドメインの歪依存性を利用したNafion劣化評価



劣化試料では親水性ドメインが歪みに対して追従しにくい

Nafionの側鎖基が選択的に劣化している

### ■ 親水性ドメインの散乱強度利用したNafion劣化評価



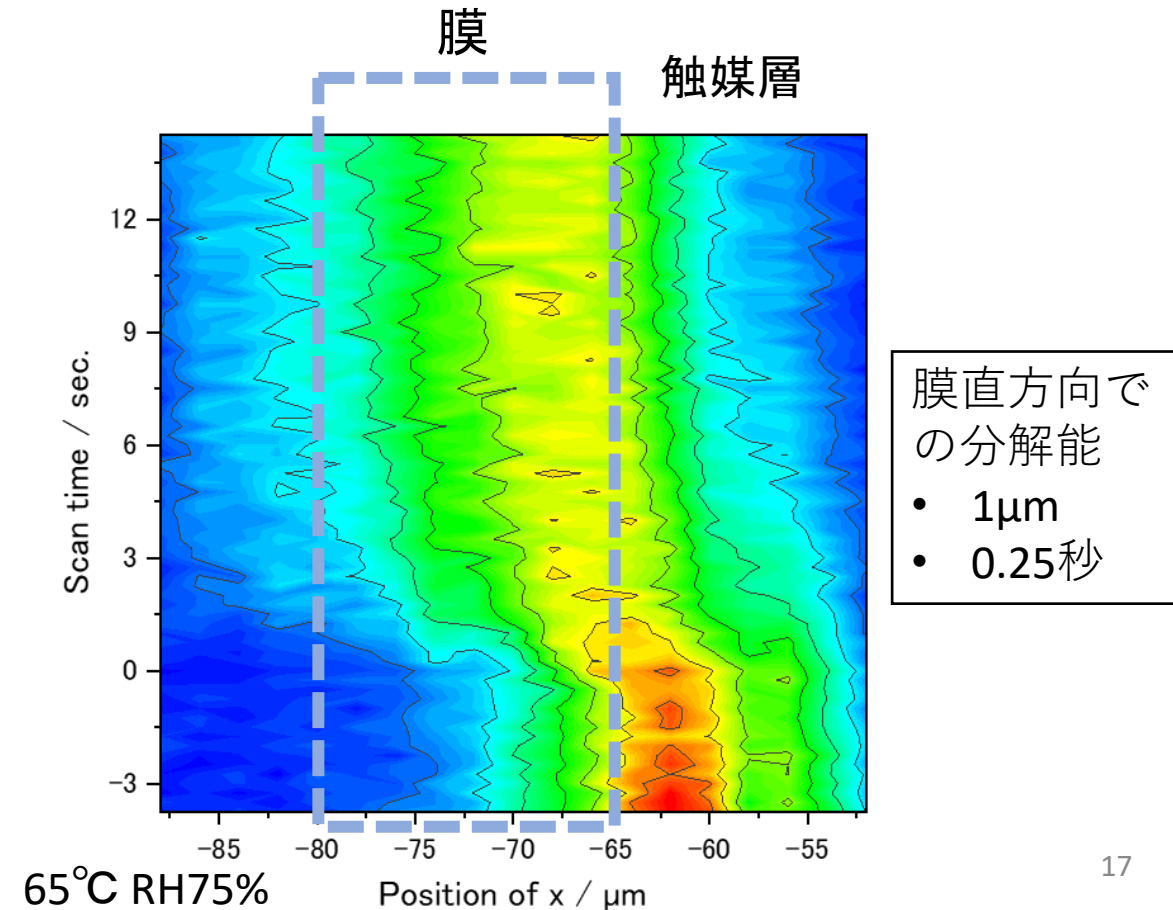
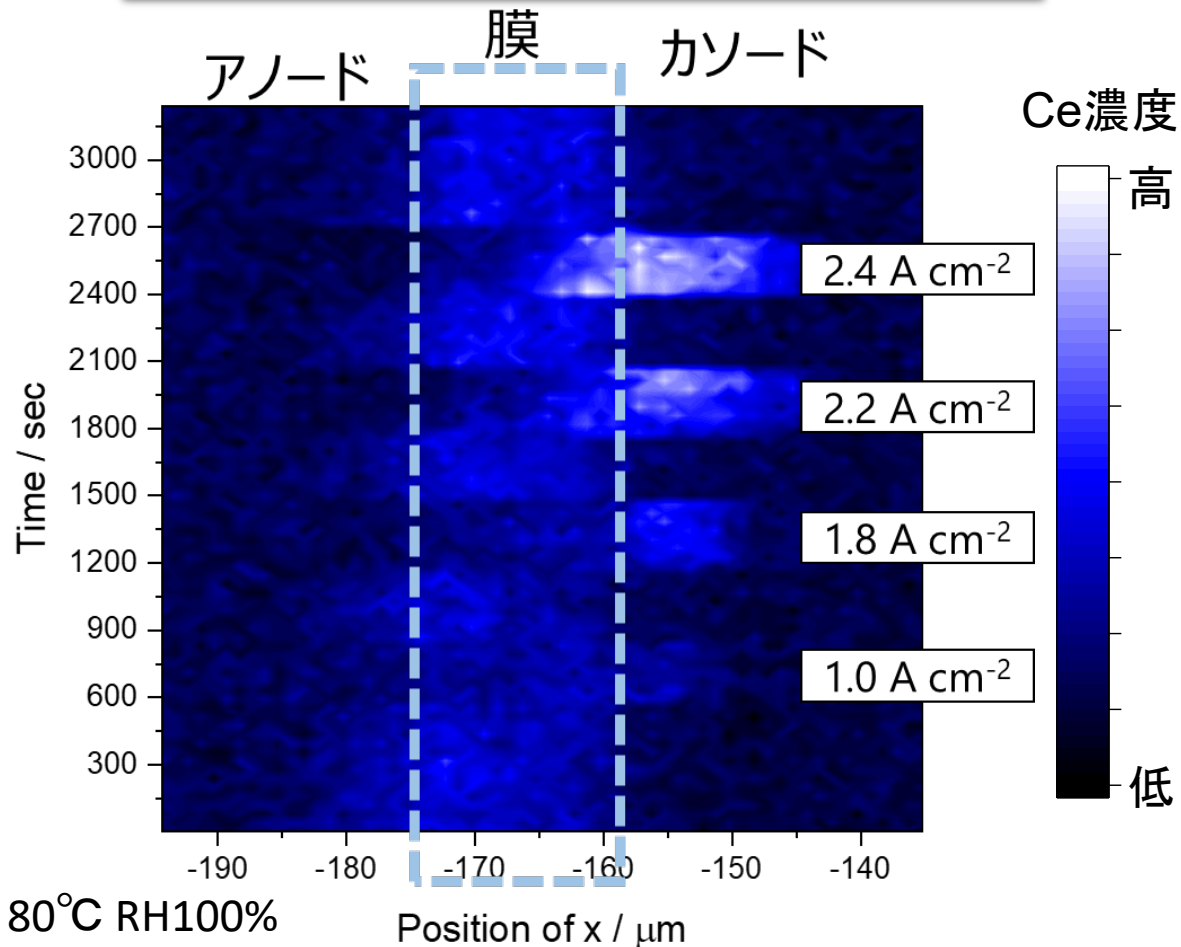
Nafionの劣化の様子をモデル試料を用いて可視化できる



- 前年度までに開発した燃料電池を発電しながらセリウム濃度を膜厚方向で計測可能なセルを用いて、放射光マイクロビームX線によるマッピングを行い、 $1\mu\text{m}$ 以上の高い空間分解能を実現することとともに、発電条件におけるセリウム移動挙動の経時変化を解析した。

燃料電池発電状態ではカソード側へセリウムが移動する（数秒の時間スケール）

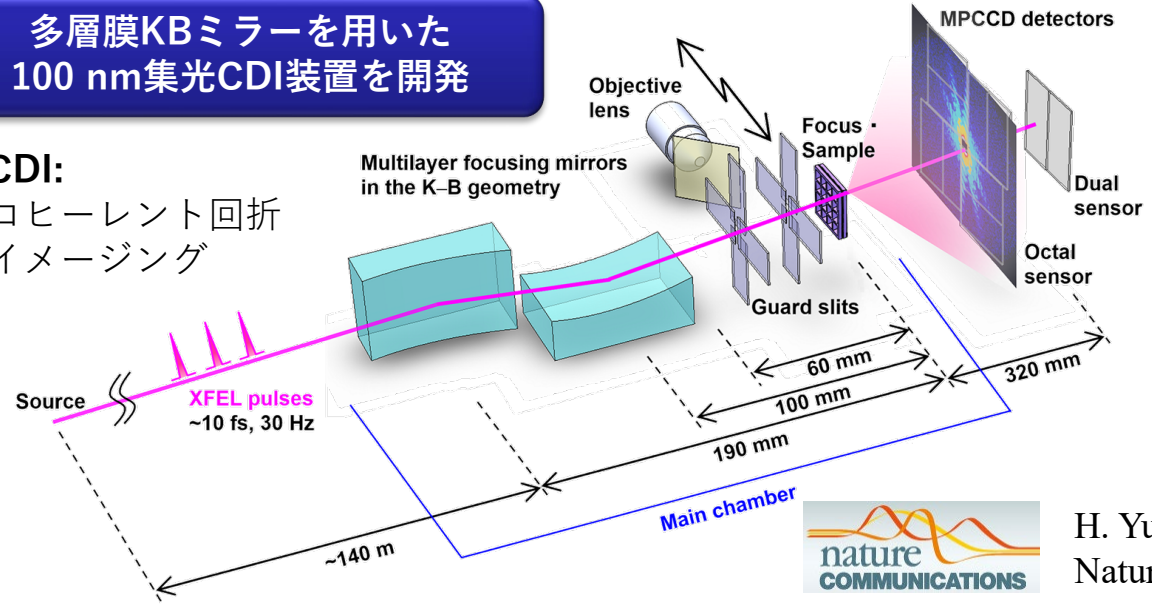
サブ秒オーダーで膜中のセリウム濃度変化を観測する技術を確認した



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

多層膜KBミラーを用いた100 nm集光CDI装置を開発

CDI: コヒーレント回折イメージング



世界で最も高い光子数密度のCDI装置

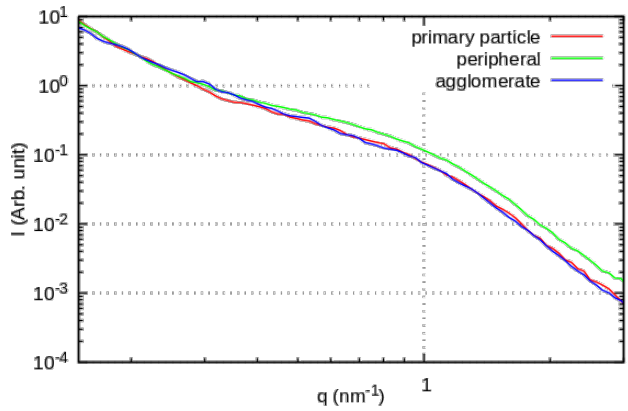
世界記録となる2 nmのシングルショット分解能を実現

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

触媒凝集構造（アグロメレート）の解析に向けた試み

ナノ集光XFELが可能にするダメージフリー100 nm局所SAXS

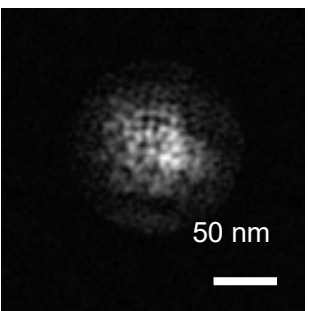
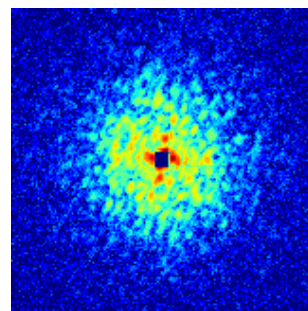
100 nm集光XFELビームが照射された局所構造をコヒーレント回折パターンから推測 → 局所構造毎に異なるX線小角散乱（SAXS）パターンが実験的に得られた。



水中の触媒一次粒子のイメージング

コヒーレントX線回折パターン

位相回復計算により再構成した試料像

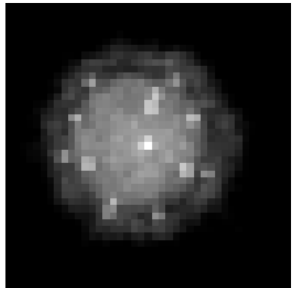


ピクセルサイズ~1.5 nm

溶液によるイメージコントラスト増強の新規提案



A. Suzuki *et al.*, Nano Lett. **22**, 4603 (2022).



←全原子シミュレーション構造 (東北大学 久保 百司 研究室)

コヒーレントX線回折パターンを数値計算し、実験データとの比較を進めている。

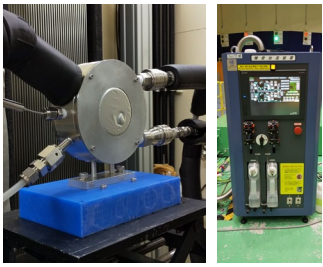
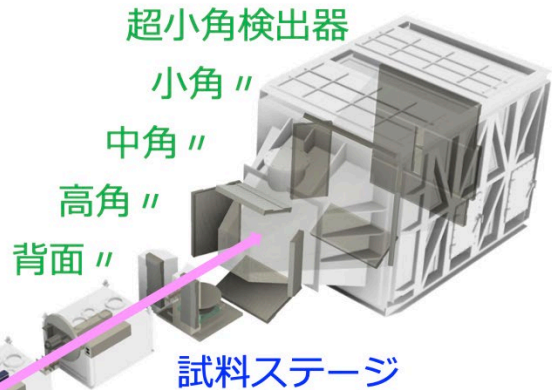
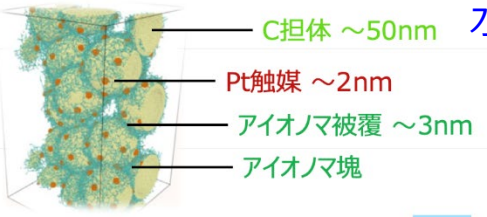
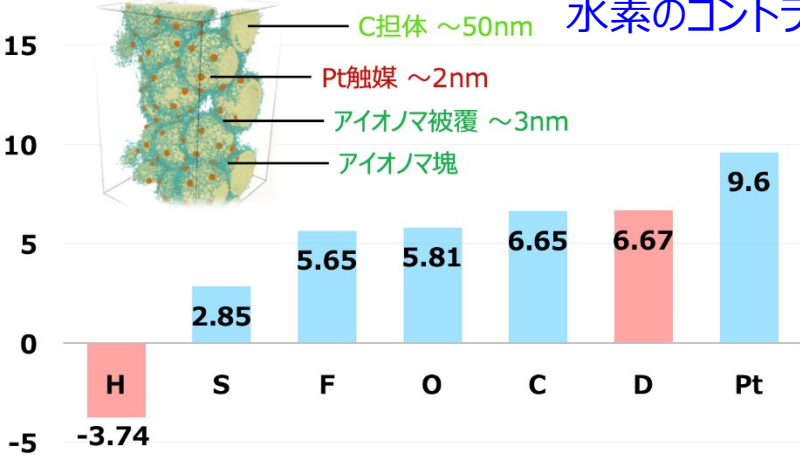
研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

燃料電池の発電効率の向上のためには、触媒層で起こる化学反応の効率化が必要である。そのために、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。軽水素および重水素が中性子に対して大きな散乱力の差を持つ特徴を利用したコントラスト変化測定を行なった。今後、それらを踏まえた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】 触媒層の構成原子を同レベルの散乱能で観測できる。  
水素のコントラストを重水素置換で変えられる。

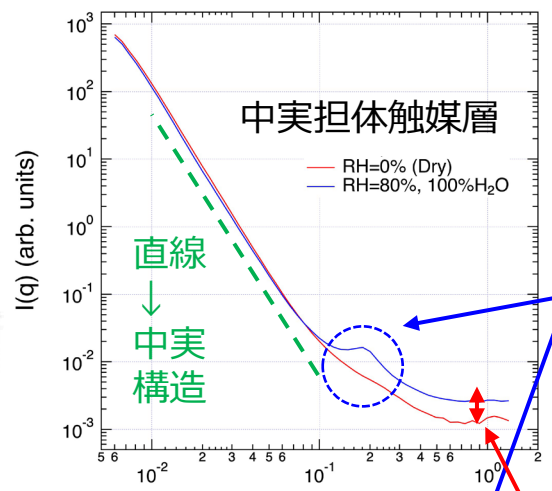
中性子核散乱長 (fm)



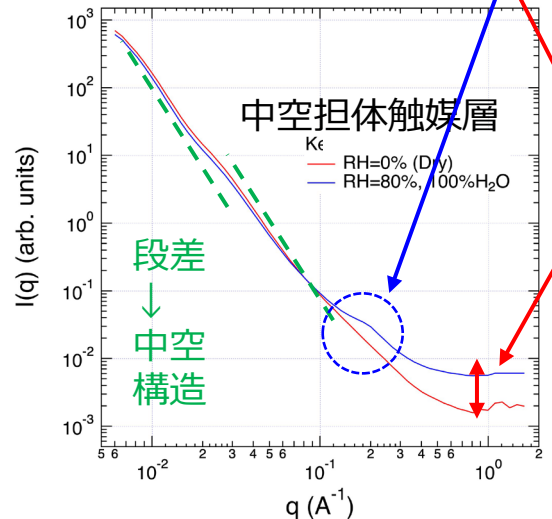
重水・軽水混合  
調温・調湿ガス  
環境装置  
→水素の  
コントラスト変化

中性子ビーム

【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。

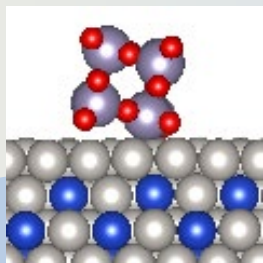
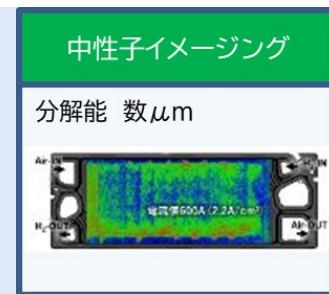
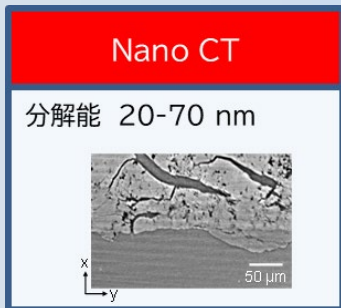
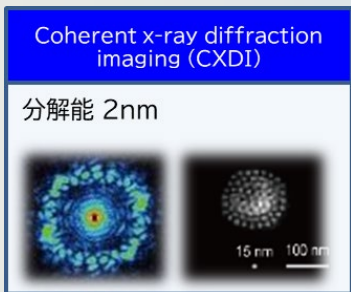


乾燥→  
膨潤(水の浸入)で  
捉えたアイオノマ  
由来のピーク

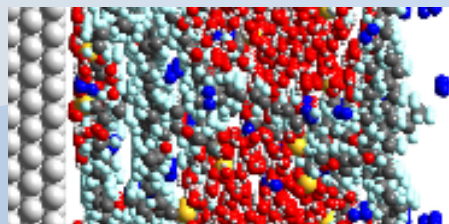


中空試料は中実  
試料に対し、  
約3倍の水が浸入

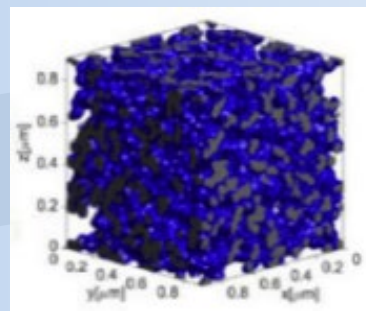
- ◆ 燃料電池には、様々な空間・時間分布を有する反応の階層構造が存在するため、様々な階層の機構・現象を解析するための解析技術のプラットフォーム化が重要
- ◆ 40年シナリオで想定される材料の解析には、さらなる計測技術の高度化が必要(ハード、計測インフォマティクス)



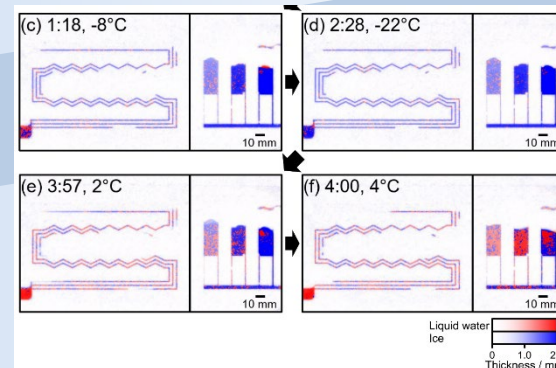
触媒反応機構



電解質・触媒層



セル



スタック

軟X線XAFS  
RIXS  
全反射XRD・XAFS  
反射率、HAXPES  
中性子反射率  
電子分光、振動分光、核磁気共鳴、  
電子スピン共鳴、走査プローブ顕微鏡

X線小角散乱  
GI-WAXS, GI-SAXS  
高エネルギーX線回折・PDF  
軟X線XAFS  
中性子準弾性散乱(QENS)  
中性子小角散乱(SANS)

位置分解XRD  
位置分解XAFS  
コヒーレントイメージング

位置分解XRD  
位置分解XAFS

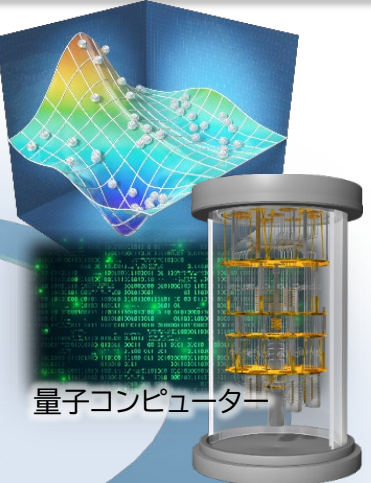
青: 軟X線、赤: 硬X線、緑: 中性子、黒: 電子顕微鏡、振動分光等

- ◆ 世界最高性能を持つ大型解析施設の活用により、触媒反応のその場解析、水・プロトンのナノスケール解析、実機レベルの現象解析、プロセスの自動解析の実現が期待される。
- ◆ 高度なDX化(計測インフォマティクス)、オペランド計測、自動/自律実験等を可能にするための技術開発推進



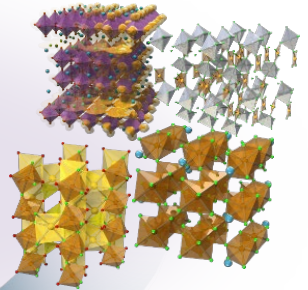
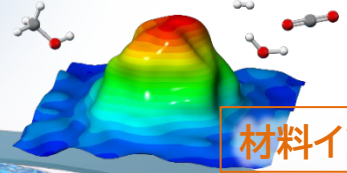
	SPring-8	SACLA	NanoTerasu	J-PARC
線源	放射光X線			中性子線
	高エネルギー領域(硬X線)	X線自由電子レーザー(硬X線)	低エネルギー領域(軟X線)	
解析技術対象	マルチモーダル構造解析 マルチモーダルセルイメージング <b>材料開発・プロセス技術</b>	<b>階層構造ダイナミクス</b> ピコ・フェムト秒イメージング 新原理材料開発	<b>界面構造/反応解析</b> 化学結合可視化 新原理材料開発	<b>構造・分子運動(水、プロトン)</b> 大視野・高分解能イメージング <b>実機・材料・部品開発</b>
ニーズ	高エネルギーX線回折・全散乱 雰囲気制御下の触媒および触媒担体の 中長期構造	高速時分割ナノスケールXRD・ XAFS 燃料電池反応進行時の触媒の構造ダイ ナミクス計測	軟X線XAFS 燃料電池反応進行時の触媒上の酸素 種の電子構造・局所構造	中性子イメージング 燃料電池作動状態でのフルサイ ズセルの水/氷分布状態
	X線小角散乱(SAX) 雰囲気制御下の電解質のマクロスケール の規則構造の解析	X線フラッシュ顕微鏡 雰囲気制御下の触媒、担体、電解質膜 の構造ダイナミクス	高分解能軟X線RIXS 雰囲気制御下の触媒および触媒担体 の酸素種の電子構造・局所構造	中性子小角散乱(SANS) アイオノマ/電解質膜、接合界面の ナノスケール構造
	GI-WAXS, GI-SAXS 雰囲気制御下のアイオノマーの構造、配 向性	ポンプ・プローブ分光 ピコ・フェムト秒の触媒反応解析・プロ トン伝導機能解析	高分解能軟X線タイコグラフィー 触媒層中のカーボン担体、アイオノマ の三次元構造	中性子準弾性散乱(QENS) 触媒層/電解質膜の水・プロトン の分子運動(拡散・振動・回転)

バーチャル  
(性能計算予測)

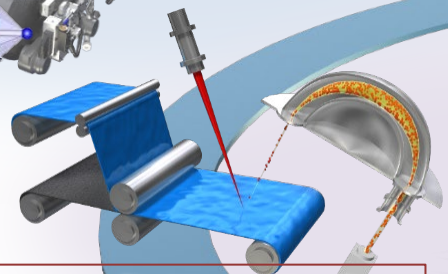


量子コンピューター

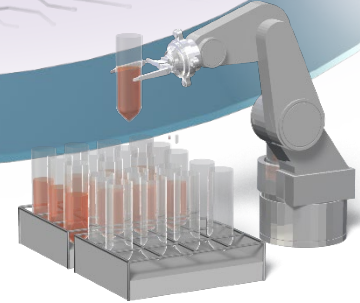
材料インフォマティクス



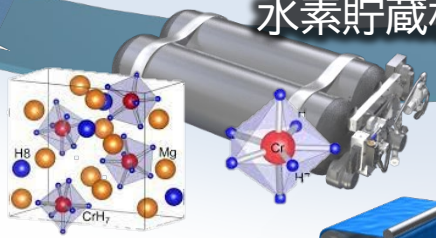
プロセスインフォマティクス



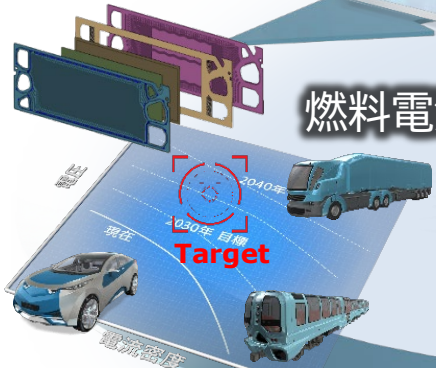
計測インフォマティクス



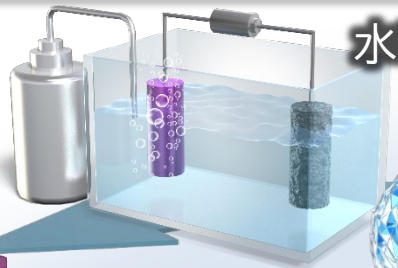
水素貯蔵材料



燃料電池



水電解



フィジカル  
(AI・ロボット自動自律)

