2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会

発表No. FC2-4

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／MEA性能創出技術開発」

発表者名： 篠原和彦*、平井秀一郎* *、金坂浩行*

* 技術研究組合ＦＣ－Ｃｕｂｉｃ
* *国立大学法人東京工業大学
学校法人上智学院
国立大学法人北海道大学
国立大学法人京都大学
株式会社日産アーク
国立大学法人東北大学流体科学研究所
国立大学法人東京大学
国立研究開発法人物質・材料研究機構
一般財団法人日本自動車研究所
山梨県
（再委託）国立大学法人静岡大学
（再委託）国立大学法人茨城大学
（共同実施）国立研究開発法人産業技術総合研究所（2019年度）
国立大学法人電気通信大学
国立大学法人名古屋大学
大学共同利用機関法人自然科学研究機構

連絡先
技術研究組合FC-Cubic　青木亮
E-mail: a-aoki@fc-cubic.or.jp
TEL: 03-3599-2357

2019年7月19日

事業概要

1. 期間

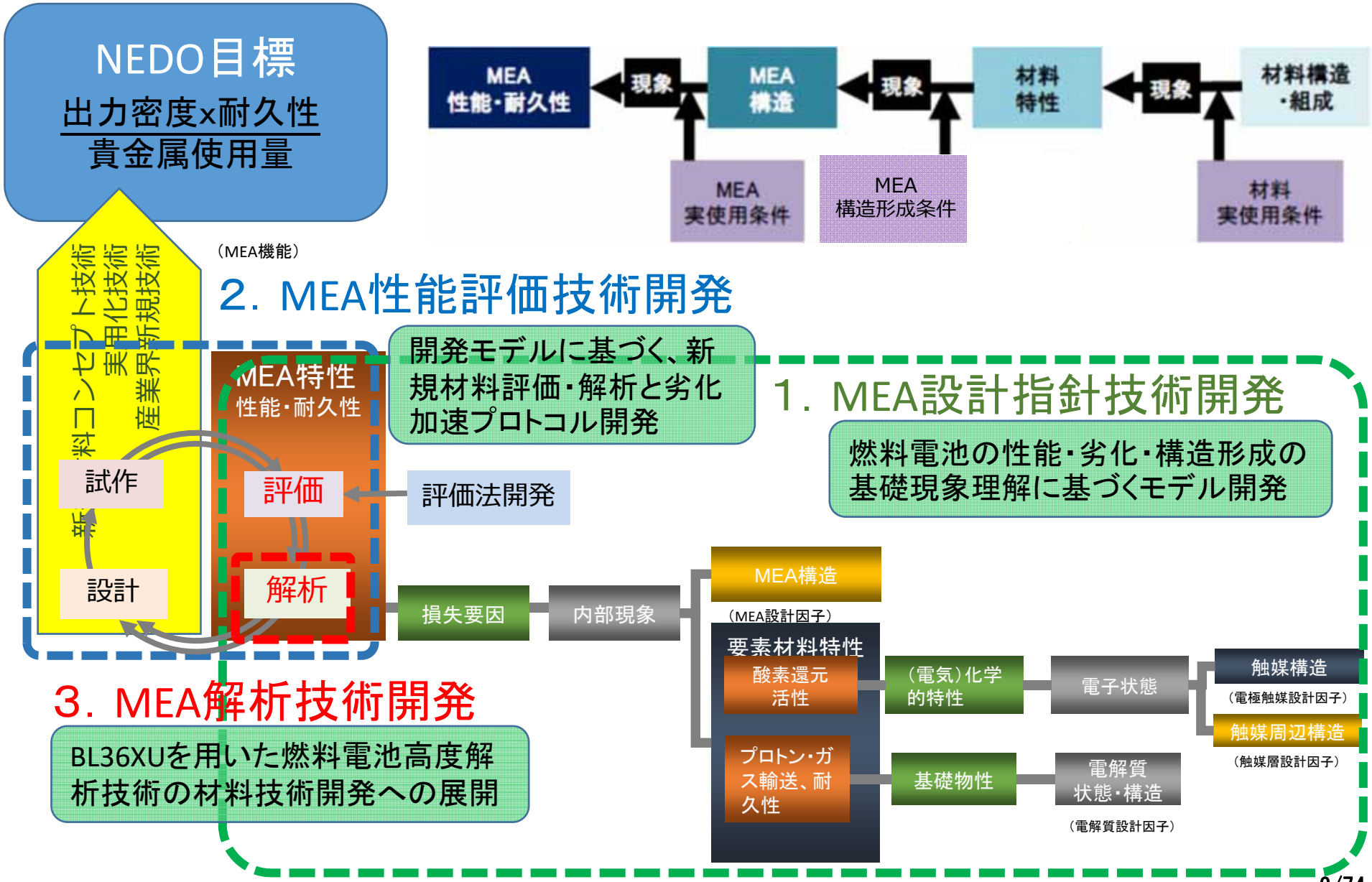
開始　　：2015年7月
終了（予定）：2020年2月

2017年の中間評価を受け、2018-2019年度の実施内容および体制を変更している。

2. 最終目標および進捗

	最終目標(2019年度末)	進捗・成果
全体 MEA性能創出技術開発	1　MEA設計指針の提示と実証 2　確立した要素技術の産業界の技術開発への展開	・設計指針提示と実証に係る基盤技術開発が順調に進捗 ・要素技術の展開に向けた産業界との技術交流を実施
サブテーマ　1 MEA設計指針技術開発	・前事業で確立したMEAを構成する材料に関する解析技術を用いてMEA性能発現メカニズム、劣化メカニズムに関する解析技術開発に取り組み、その成果を活用し高性能・高耐久なMEAを得るための設計指針を提示する。 ・新規材料でMEAを作製する際に仕様決定に至るまでの試作数量を1/10程度に低減する技術を確立する。	・損失要因解析、性能予測モデル、劣化解析モデル開発とも順調に進捗 ・要素パラメータ抽出は計画通り進捗 ・試作MEA性能に係る要素特性とMEA特性の乖離要因解析も計画通り進捗 ・一連の触媒層構造形成現象解析トライアル完了
サブテーマ　2 MEA性能評価技術開発	・種々の材料・MEAに対して、2025年度以降のFCV大量普及期に寄与する、セルを用いた性能・耐久性評価解析技術を確立する。	・高出力化、高寿命化に対応したセルの性能、耐久性評価条件を見出し効果の検証中 ・NEDOプロの開発材料の評価解析を実施中で順調
サブテーマ　3 MEA解析技術開発	ビームラインを活用し種々のMEA・材料に対して大量普及期の目標性能を達成する設計指針の提示につながる有効な解析手法の課題提示および解析手法を確立し、実際のMEA・材料へ適用し高性能・高耐久なMEA・材料の設計技術開発にフィードバックを実施できている。	・MEA・材料に関してビームラインを活用した種々の測定、解析手法の課題解決を進め、劣化現象や性能発現の解析に適用しており順調に進捗。 ・NEDOプロジェクトの開発材料の測定・解析を進め材料開発にフィードバックを継続的に実施し、計画通り。

プロジェクトの取り組み概要　－取組みの全体像－

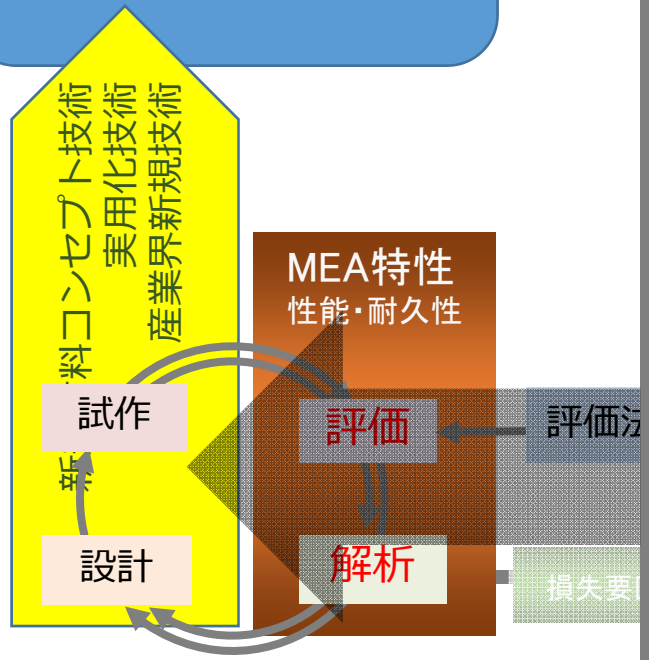


プロジェクトの取り組み概要　－サブテーマ１．MEA設計指針技術開発の取り組み－

プロジェクトの取り組み概要　ーサブテーマ２．　MEA性能評価技術開発の取り組みー

NEDO目標

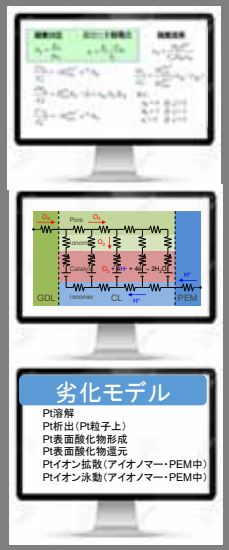
出力密度×耐久性 / 貴金属使用量



種々の材料・MEAに対して、2025年度以降のFCV大量普及期に寄与する、セルを用いた性能・耐久性評価解析技術を確立する。

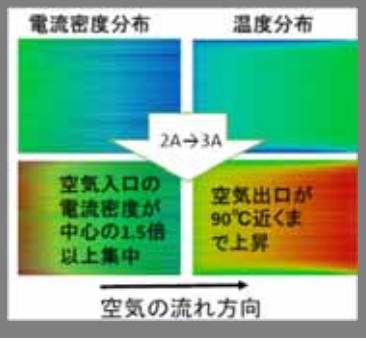
新規材料の性能・耐久性等、全体が鳥瞰できるようなマップをまとめ、2025年度以降の大量普及期の実用化のための課題を整理

開発材料評価



MEA評価と数値解析を連成させた材料評価方法を確立

商用車も想定した適切な評価条件設定



・加速条件の開発材料への適用必要性判断

商用車を想定した劣化加速条件設定

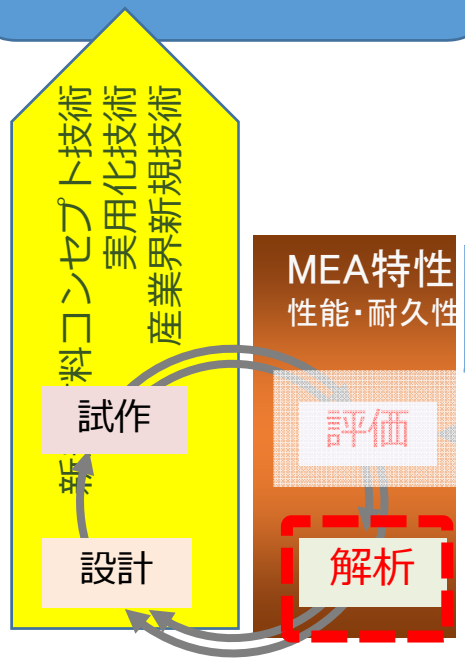
プロジェクトの取り組み概要　－サブテーマ３．　MEA解析技術開発の取り組み－

NEDO目標

出力密度×耐久性 / 貴金属使用量

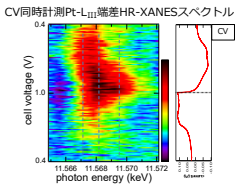
・世界最先端のビームラインを活用し種々のＭＥＡ・材料に対して大量普及期の目標性能を達成する設計指針の提示につながる有効な解析手法の課題提示および解析手法を確立
・実際のMEA・材料へ適用し高性能・高耐久なMEA・材料の設計技術開発にフィードバック

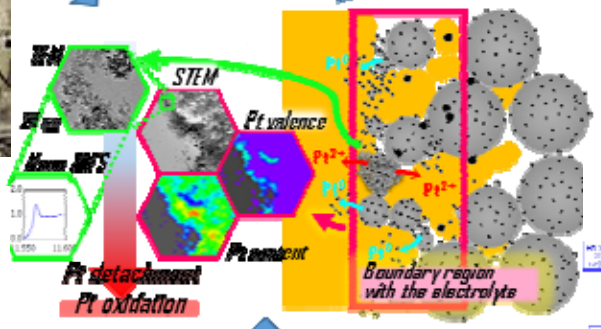
BL36XUで実現した世界オンリーワンの実動作下のin-situ PEFC全系マルチ（複合）計測評価システムを駆使し，MEA電極触媒機能の最大限化と高精度なMEA劣化機構の解明を図る。その知見を，高性能・高耐久MEA電極触媒の設計技術開発にフィードバックする。我が国が今後も世界を先導できるための基盤的な基盤技術を提供。
（既存の共用ビームラインでは実施不可能）

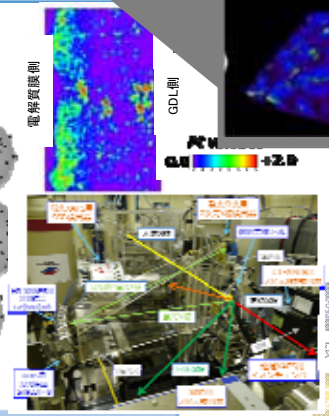


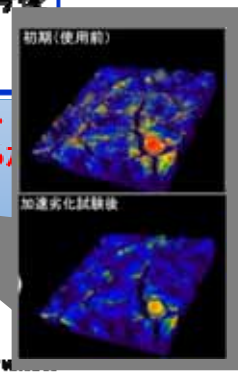
MEA電極触媒の電気化学反応下で、触媒でどのような反応素過程が起こっているのか？
➡ 時間分解XAFS/XRD同時計測

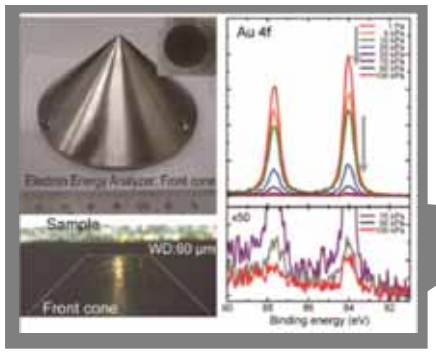
種々のMEA劣化過程において、活性触媒・触媒は電極膜内でどのように分布している
➡ナノXAFS-STEM/３次元XAFS-CT











酸化還元反応中にMEA内の触媒粒子表面では、どのような化学種の吸着が起こっているか？　dバンドセンターのエネルギー値は？
➡ 高分解能X線発光分光（吸着、ｄバンドセンター）
AP-HAXPES（吸着、電子状態）

プロジェクトの取り組み概要　ー研究開発のスケジュールー

サブテーマ	H27	H28	H29	中間目標
	・評価・解析手法開発 ・評価・解析支援の準備			
A 電極触媒基盤技術開発	性能評価、その場構造・周辺構造計測解析、電子状態推定技術開発 活性発現要因解析手法開発 劣化機構解析に対する各種解析技術の活用方法検討			・電極触媒、電解質材料、MEAの主要設計因子解析技術を確立する。
B 電解質材料基盤技術開発	電解質構造・特性・物性評価・解析技術開発 電解質構造制御技術開発			・触媒活性発現、電解質材料特性発現、MEA性能発現メカニズム、およびそれらの劣化メカニズム解析技術を確立するための課題を明らかにする
C MEA基盤技術開発	①-⑤ MEA損失要因（反応/拡散/泳動）構造定量化、劣化要因解析手法決定、性能表現法仮設定 ⑥ BL36XUによる解析手法整備および劣化機構解明上の技術課題抽出・対策 ⑦ 触媒層形成過程計測・評価技術システム構築と、塗布乾燥工程の挙動計測技術検討			
D セル評価・解析技術開発	① プロトコル課題整理・トライアル ② セル評価基盤構築 NEDO事業連携・支援準備と実施 ③ ビームライン活用準備・支援開始			・実使用条件を反映したセル評価法を開発するための課題を明らかにする。 ・共通評価機関・開発支援機関としての機能を果たしている。

統合・再構築

サブテーマ	H30	H31	最終目標（平成31年度末）
	・開発された技術を他のNEDO事業、産業界の技術開発に適用し改良とNEDO目標達成の指針を得る		
サブテーマ　1 「MEA設計指針技術開発」	MEA性能発現要因解析による設計指針創出 劣化要因解析		・前事業で確立したMEAを構成する材料に関する解析技術を用いてMEA性能発現メカニズム、劣化メカニズムに関する解析技術開発に取り組み、その成果を活用し高性能・高耐久なMEAを得るための設計指針を提示する。 ・新規材料でMEAを作製する際に仕様決定に至るまでの試作数量を1/10程度に低減する技術を確立する。
サブテーマ　2 「MEA性能評価技術開発」	プロトコル改定 セル評価支援（NEDO事業連携）		・種々の材料・MEAに対して、2025年度以降のFCV大量普及期に寄与する、セルを用いた性能・耐久性評価解析技術を確立する。
サブテーマ　3 「MEA解析技術開発」	ビームライン活用：NEDO事業連携・支援 産業界連携		・ビームラインを活用し種々のMEA・材料に対して大量普及期の目標性能を達成する設計指針の提示につながる有効な解析手法の課題提示および解析手法を確立し、実際のMEA・材料へ適用し高性能・高耐久なMEA・材料の設計技術開発にフィードバックを実施できている。

プロジェクトの取り組み概要　－2018-19年度の実施体制－

MEA性能創出技術開発

1 MEA設計指針技術開発

1 MEA性能解析・特性予測モデル開発

材料・構造パラメーターに基づく工学モデル開発	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻
MEA性能解析技術開発	技術研究組合FC-Cubic（S）
回転電極測定とMEA測定との性能差異を解析する技術開	京都大学大学院人間・環境学研究科

2 MEA劣化予測モデル開発

負荷変動劣化予測技術開発	技術研究組合FC-Cubic（S）（A）

3 コンタミ-S被毒回復手段（Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法）確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明

	国立研究開発法人物質・材料研究機構

1 活性表現式と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化

1	放射光を用いた触媒構造解析の技術開発	京都大学大学院人間・環境学研究科
2	放射光計測による構造・材料パラメーターの定量化	株式会社日産アーク
3	超高感度測定可能なBI-XAFS法等を用いた電極触媒構造解析	北海道大学触媒科学研究所
4	触媒表面化学種分布計測の技術開発	北海道大学大学院環境科学院環境物質科学専攻
5	触媒周辺の反応中間体・吸着物と中心とした構造解析の技術開発	国立研究開発法人物質・材料研究機構
6	酸素還元活性解析技術開発	技術研究組合FC-Cubic
7	金属ナノ粒子の連続フロー合成技術開発による触媒量産化とex-situ XRDによる触媒ナノ粒子径・分布の簡便な計測	★　国立大学法人静岡大学
8	MEAを用いた酸素還元反応の本質的電気化学反応速度の解析技術開発	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

2 電極内酸素・水輸送・プロトン移動抵抗と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化

1	放射光を用いたアイオノマー構造解析の技術開発	京都大学大学院人間・環境学研究科
2	触媒層被覆状態構造・物質輸送特性推算	技術研究組合FC-Cubic
3	触媒層微細構造の評価技術開発	★　国立大学法人茨城大学
4	酸素のアイオノマー透過抵抗の解析	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻
5	液水生成・酸素移動の連成解析に基づく電極内酸素拡散性の定量化技術の開発	東京大学
6	MEA内部液水定量化による燃料電池性能の解析	東京工業大学
7	アイオノマーにおける物質輸送性の評価と解析	学校法人上智学院
8	シミュレーションによる電極内物質輸送特性予測の技術開発	東北大学流体科学研究所

3 触媒層構造を材料・構造形成パラメーターにより制御する技術開発

1	触媒層構造形成を支配するパラメーターの解析	東京工業大学
2	MEA試作条件・性能相関解釈付与のための試作MEA性能解析と触媒層形成過程微視的構造変化解析	技術研究組合FC-Cubic
3	触媒インク製造時における界面形成過程の構造的・量的解析技術開発	国立研究開発法人物質・材料研究機構
4	シミュレーションによる触媒層形成時の触媒インク状態予測の技術開発	東北大学流体科学研究所
5	クライオ電子顕微鏡による触媒層構造解析の技術開発	株式会社日産アーク

4 電解質膜内プロトン輸送抵抗、水輸送性、ガス透過性と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化

1	電解質膜における物質輸送性の評価と解析	学校法人上智学院
2	階層横断的構造分析に基づく電解質膜物質輸送特性および劣化機構解	技術研究組合FC-Cubic
3	電解質膜の伝導チャンネル構造の評価技術開発	★　国立大学法人茨城大学
4	シミュレーションによる電解質膜内物質輸送特性/機械的特性予測の技術開発	東北大学流体科学研究所

2 MEA性能評価技術開発

1 評価＆耐久項目・条件の設定

1	評価試験項目の設定	技術研究組合FC-Cubic
2	MEA評価試験条件の設定	日本自動車研究

2 MEA評価・解析

1	MEA及び新規材料評価の支援	技術研究組合FC-Cubic
2	新規材料のMEA評価・解析	山梨県

3 MEA解析技術開発

1	ビームラインを活用したMEA・電極触媒構造解析による設計	技術研究組合FC-Cubic

1 放射光による材料構造解析

1	BL36XUビームラインに開発整備した時間空間分解XAFS等マルチ計測システムによるMEA・電極触媒設計技術開発	電気通信大学
2	イメージングXAFS・時間分解XAFSによるMEA・電極触媒設計技術開発	名古屋大学
3	雰囲気制御硬X線光電子分光によるMEA・電極触媒設計技術開発	分子科学研究所

2 新規開発材料の構造解析

1	NEDO専用ビームラインにおけるMEA構造解析の標準化と産業界への展開	株式会社日産アーク
2	BL36XUビームラインに開発整備した時間空間分解XAFS等マルチ計測技術によるMEA構造解析の標準化と産業界への展開	電気通信大学
3	イメージングXAFS・時間分解XAFSによるMEA構造解析の標準化と産業界への展開	名古屋大学
4	雰囲気制御硬X線光電子分光によるMEA構造解析の標準化と産業界への展開	分子科学研究所

★　FC-Cubic再委託

赤字：リーダー機関

プロジェクトの取り組み概要　－課題構造－

サブテーマ　1　MEA設計指針技術開発

- 1-1　MEA性能解析・特性予測モデル開発
  - 1-1-1　活性表現式と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
  - 1-1-2　電極内酸素・水輸送・プロトン移動抵抗と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
  - 1-1-3　触媒層構造を材料・構造形成パラメーターにより制御する技術開発
  - 1-1-4　電解質膜内プロトン輸送抵抗、水輸送性、ガス透過性と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
- 1-2　MEA劣化予測モデル開発
- 1-3　コンタミ-S被毒回復手段（Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法）確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明

サブテーマ　2　MEA性能評価技術開発

- 2-1　評価＆耐久項目・条件の設定
- 2-2　MEA評価・解析

サブテーマ　3　MEA解析技術開発

- 3－1　ビームラインを活用したMEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援

各課題の実施状況　　－課題構造－

サブテーマ　1　MEA設計指針技術開発

- 1-1　MEA性能解析・特性予測モデル開発
  - 1-1-1　活性表現式と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
  - 1-1-2　電極内酸素・水輸送・プロトン移動抵抗と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
  - 1-1-3　触媒層構造を材料・構造形成パラメーターにより制御する技術開発
  - 1-1-4　電解質膜内プロトン輸送抵抗、水輸送性、ガス透過性と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
- 1-2　MEA劣化予測モデル開発
- 1-3　コンタミ-S被毒回復手段（Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法）確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明

サブテーマ　2　MEA性能評価技術開発

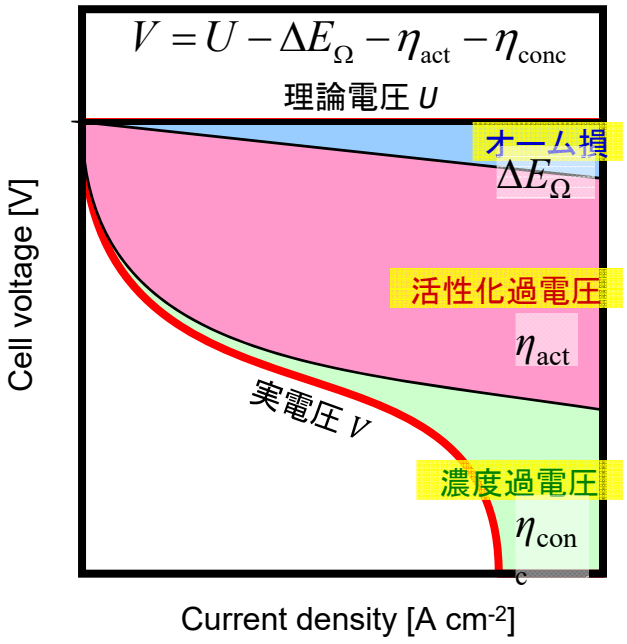
- 2-1　評価＆耐久項目・条件の設定
- 2-2　MEA評価・解析

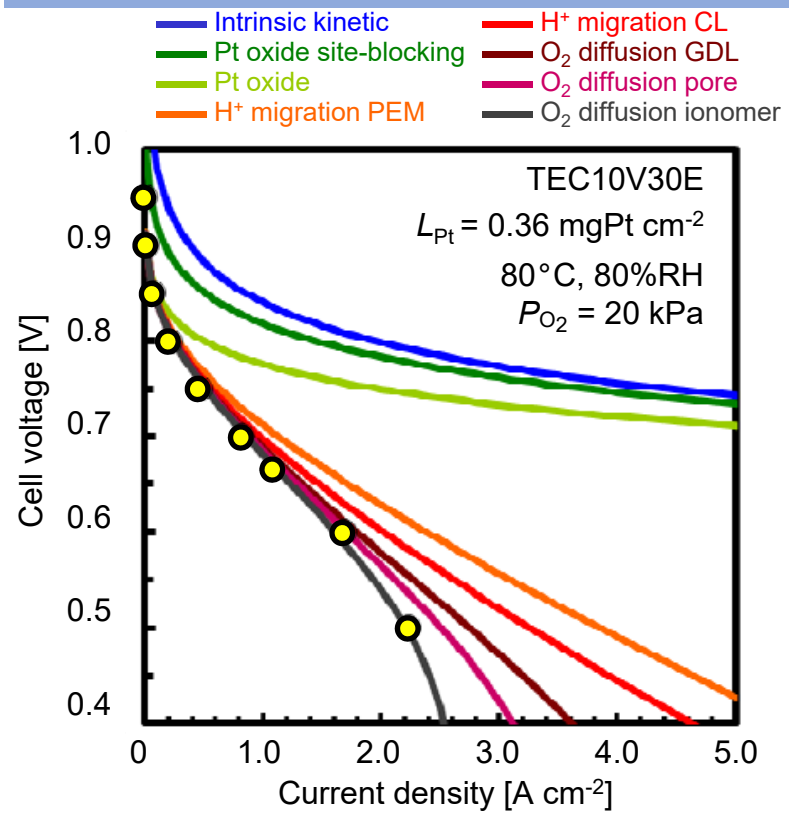
サブテーマ　3　MEA解析技術開発

- 3－1　ビームラインを活用したMEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援

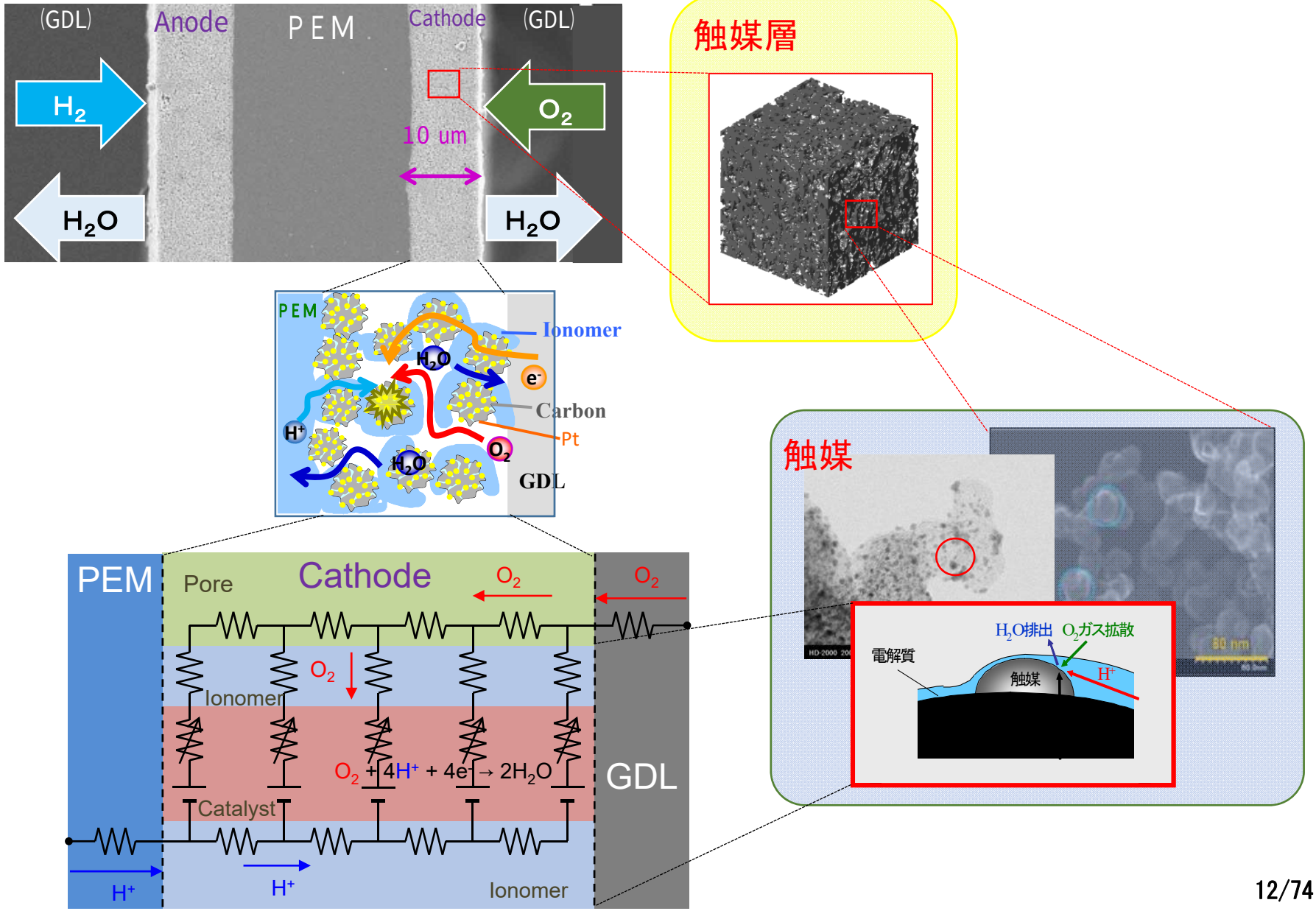
従来は、損失を、
　活性化損失、濃度損失、オーム損失
の3要素に分離した。一方これら損失の発生場所・現象は定性的な推定であったため、MEA性能向上にむけての指針が曖昧になり、MEA試作に際し多くのパラメーターを制御するトライアンドエラーが必要となっていた。
⇒膨大な試作評価作業が必要となっていた。

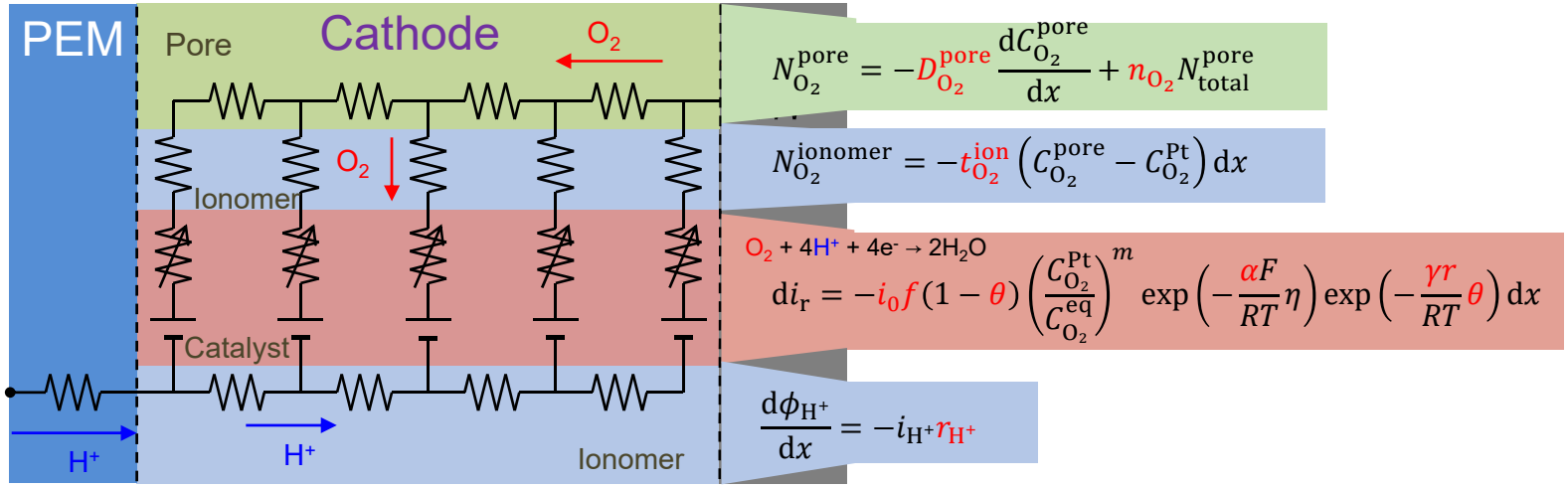
本事業では、損失を、従来の
　活性化損失、濃度損失、オーム損失
の3要素に加えそれぞれの発生部位を特定・定量できるモデルを開発し、MEA性能改善に向けての指針を提供できるようにする。
⇒改良の焦点が絞れ、効率的な試作評価ならびに性能予測が可能になる。





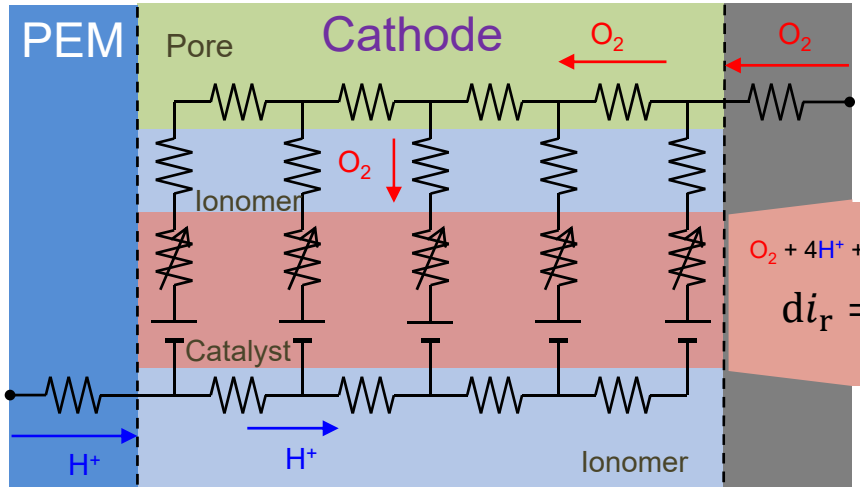
MEA断面

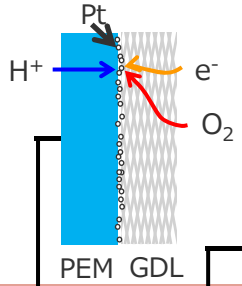

(GDL)
Anode
PEM
Cathode
(GDL)
H_2
O_2
10 um
H_2O
H_2O
触媒層
PEM
Ionomer
H_2O
e^-
Carbon
Pt
H^+
O_2
H_2O
GDL
触媒
PEM
Pore
Cathode
O_2
O_2
O_2
Ionomer
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
GDL
Catalyst
H^+
H^+
Ionomer
H_2O排出
O_2ガス拡散
電解質
触媒
H^+



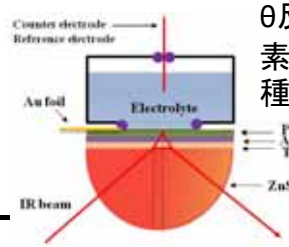
式中の赤字は未知のパラメータ:プロジェクト全体で導出のための技術開発を進めている。
これらのパラメータは、MEAを用いた種々の解析からも求まるが、真値が不明。
要素特性からもこれらのパラメータを得て対比することにより、より正確な数値の導出が可能となり、モデルの確度が向上し、改善の指針が正確になる。

- 数理モデルに基づく損失要因解析技術を開発し、性能予測も可能とし、サブテーマ2のMEA評価・解析に展開した。
  ただし、2枚の厚さ違い触媒層が必要であることが課題
- CO吸着を活用し、解析対象MEAを1枚にする手法にめどをつけた。
  さらに簡便な手法を探索中





超薄触媒層を用いた本質的活性計測



θ反応の構成要素となりうる中間種のO_2^-を検出

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

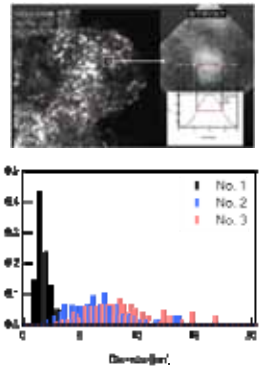
$$di_r = -i_0 f(1-\theta)\left(\frac{C_{O_2}^{Pt}}{C_{O_2}^{eq}}\right)^m \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT}\eta\right)\exp\left(-\frac{\gamma r}{RT}\theta\right)dx$$

サイクリックボルタンメトリー

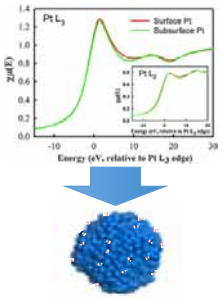
空間座標プロット

触媒構造が触媒活性に与える影響を解析

・触媒粒子径の定量的解析プロシージャーを開発

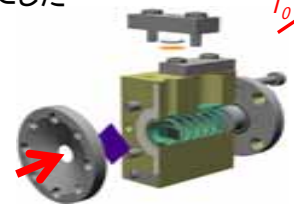


・球状粒子の構造・分布を推定し、実スペクトルから吸着種、被覆率を推定

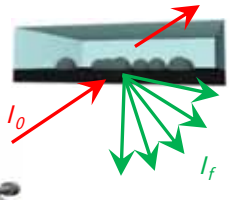


・中長距離間のPt-Pt原子間距離は、実系でも評価可能な活性支配因子として有用

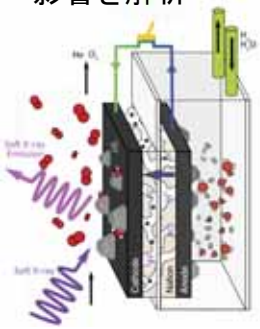
・粒子形状の影響解析も可能にした



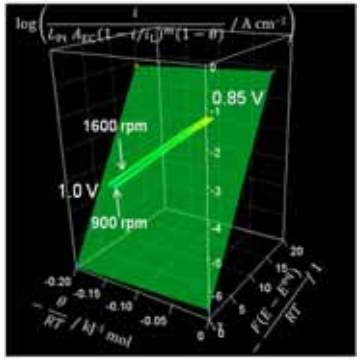
・ごく微量試料の解析を可能に



・アイオノマが触媒活性に与える影響を解析



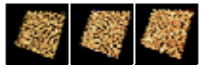
空間座標プロットを用いた電気化学パラメーターの解析

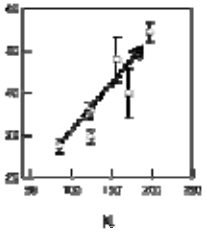


研究開発成果について　　開発技術の詳細：ＰＪ全体での取り組み

高次構造

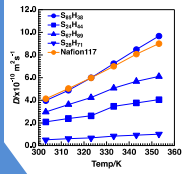
高分子配向性の定量化

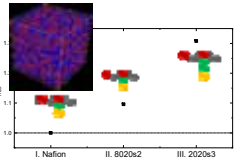




一次化学構造

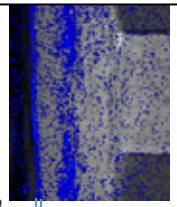
水の自己拡散係数の温度依存性





$\sigma_{H^+} = ne\mu_{H^+}$

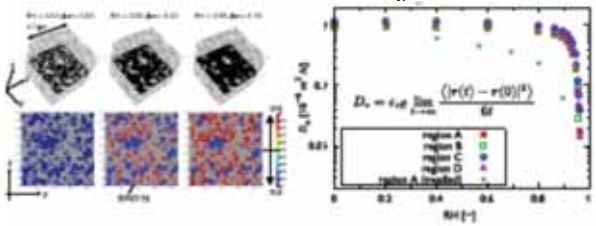
MEA内液状水分布



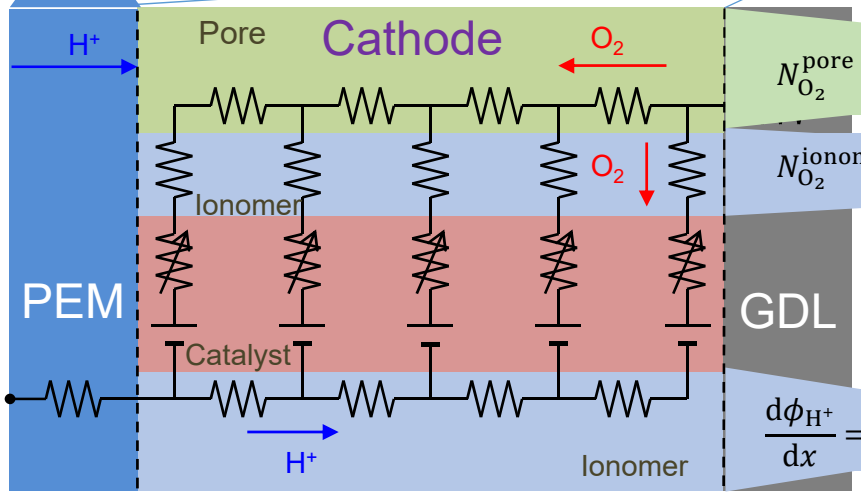
X線可視化
・発電中のMEA内液状水分布の可視化・定量化

触媒層構造・加湿環境

毛管凝縮により、有効空隙率ε_{eff}および有効拡散係数D_eが急激に低



触媒層空隙内拡散

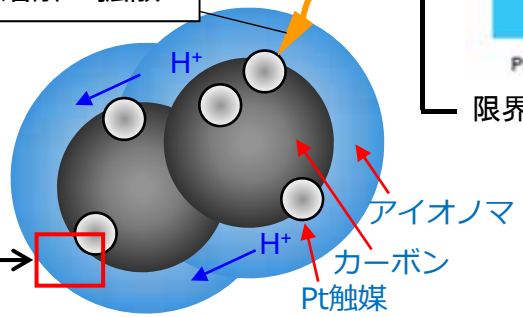


$$N_{O_2}^{pore} = -D_{O_2}^{pore}\frac{dC_{O_2}^{pore}}{dx} + n_{O_2}N_{total}^{pore}$$

$$N_{O_2}^{ionomer} = -t_{O_2}^{ion}\left(C_{O_2}^{pore} - C_{O_2}^{Pt}\right)dx$$

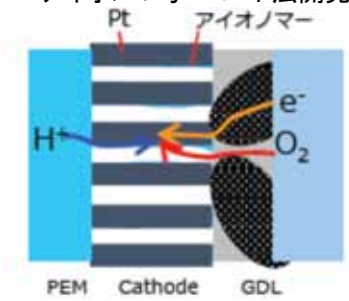
$$\frac{d\phi_{H^+}}{dx} = -i_{H^+}r_{H^+}$$

溶解・拡散

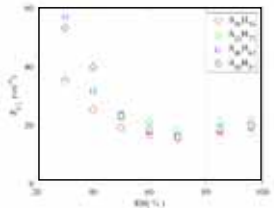


平板スリット電極による評価

アイオノマ均一コート法開発中



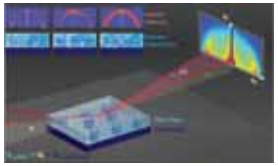
限界電流密度法による評価



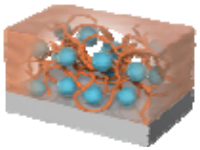
分子構造 vs. 酸素輸送抵抗の湿度依存性

アイオノマの構造 vs. プロトン伝導度、酸素拡散係数

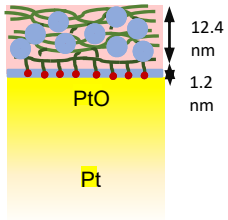
GISAXによる解析



10 nm以下の膜厚では親水性領域と疎水性領域がランダムな構造

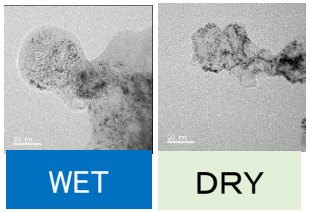


WETではアイオノマ/触媒界面に水が存在

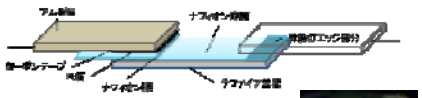


構造・特性シミュレーション

クライオTEMによるアイオノマ状態の定量化



薄膜面内プロトン伝導度測定技術

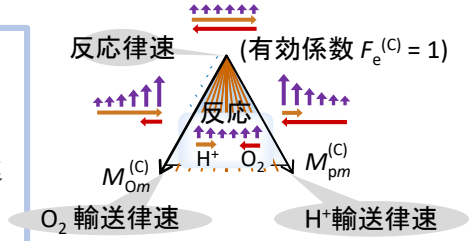


QCMによる薄膜含水率測定技術

- サブテーマ　1　MEA設計指針技術開発
  - 1-1　MEA性能解析・特性予測モデル開発
    - 1-1-1　活性表現式と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
    - 1-1-2　電極内酸素・水輸送・プロトン移動抵抗と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
    - 1-1-3　触媒層構造を材料・構造形成パラメーターにより制御する技術開発
    - 1-1-4　電解質膜内プロトン輸送抵抗、水輸送性、ガス透過性と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
  - 1-2　MEA劣化予測モデル開発
  - 1-3　コンタミ-S被毒回復手段（Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法）確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明
- サブテーマ　2　MEA性能評価技術開発
  - 2-1　評価＆耐久項目・条件の設定
  - 2-2　MEA評価・解析
- サブテーマ　3　MEA解析技術開発
  - 3－1　ビームラインを活用したMEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援

a. 材料・構造パラメーターに基づく工学モデル開発
京都大学 工学研究科

理論的な無次元数を用いた簡便なMEA性能モデルを構築する。カソードの性能は、個々のパラメーターそのものよりも、競争するパラメーターの比で、物質輸送抵抗に起因する電流の低下率（有効係数）が決まる。これらの無次元数を用いた解析モデルをMEA全体に拡張し、装置形状などに起因する個体差を吸収し、MEA性能を統一基準で定量的に比較できるようにする。



b. MEA性能解析技術開発
FC-Cubic (S)

→ 初期損失の種類と部位，量の定量
→ 材料・構造の指針

均一場セルで評価したMEA性能を一次元マクロモデルを用いて詳細に解析する技術を開発する。材料・構造パラメーターに基づく工学モデルに適合させてMEA性能予測モデルとする。
MEAでの活性評価値と回転電極（RDE）法のような材料単独での活性評価値の乖離要因を構造及び電気化学評価条件の観点から明確にする。

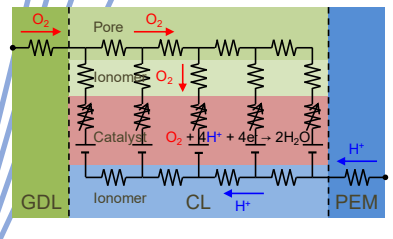
c. 回転電極測定とMEA測定との性能差異を解析する技術開発
京都大学 人間・環境学研究科

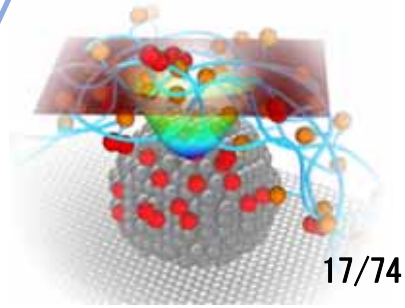
→ 材料開発の効率化

電気化学手法と放射光を活用した解析手法を用い、MEAと回転電極法により求まる触媒活性値の乖離の要因をより詳細に明らかにし、効率的な材料開発手法を提案する。
MEAでの触媒構造については、これまで開発したoperando硬X線EXAFS法および、operando硬X線XANES法を用いる。加速耐久評価法等と連携して、セル、MEA設計指針の提示を行う。

特性
- 1-1-1 触媒活性
- 1-1-2 触媒層物性
- 1-1-3 触媒層構造

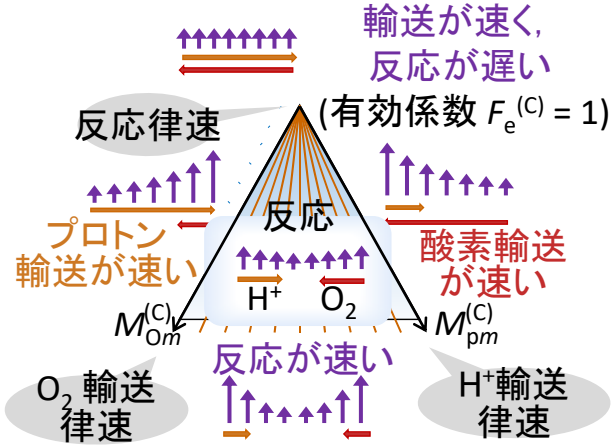
構造
- 1-1-4 電解質





1－１－a 材料・構造パラメーターに基づく工学モデル開発【京都大学大学院工学研究科】

無次元モジュラスによるカソード動作状態表示法の開発



1次元モデル

O_2 収支　$\frac{dN_O}{dz} = -k_{vcm}\exp\left(-\frac{E_c - E_{cm}}{b_c}\right)p_O$

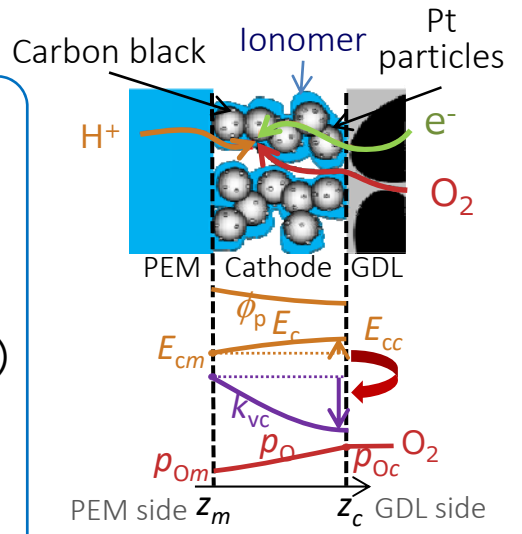
O_2 流束　$N_O = N_g y_O - C_g D_{eO}\frac{dy_O}{dz}$

無次元化

$F_e^{(C)}$ = func.($M_O^{(C)}{}_m$, $M_p^{(C)}{}_m$, $P_O^{(C)}{}_m$, y_{Oc})

$$M_{Om}^{(C)} = \delta^{(C)}\sqrt{\frac{k_{vcm}P}{C_g D_{eO}}}\ ,\quad M_{pm}^{(C)} = \delta^{(C)}\sqrt{\frac{4Fk_{vcm}p_{Oc}}{\sigma_{ep}b_c}}$$

$i\ [\mathrm{A/cm^2}] = 4F\,\delta^{(C)}\,k_{vcm}p_{Oc}\,F_e^{(C)}$



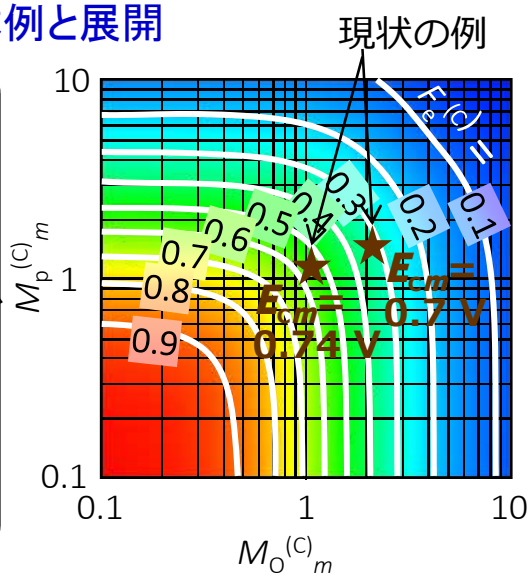
カソード起電力，$E_C = \phi_e - \phi_p$

無次元化により，装置や触媒層構造に起因する個体差を吸収し、MEA性能を統一基準で定量的に比較可能となった。有次元の物性値を使わず有効係数が算出できる。無次元数を使用して電流密度分布の計算が可能である。

カソードモデルをPEMおよびGDLと組み合わせてセルモデルへ拡張した。セルの性能を支配する因子を迅速に特定でき，セル全体構造の最適化に資する。

活用の具体例と展開

酸素分圧のみ異なる電流電圧測定を3～4通り行うことで、活性、酸素輸送抵抗、プロトン輸送抵抗が評価できる。



今後の課題

- ✓ 現状のMEAと運転条件での $M_O^{(C)}{}_m$, $M_p^{(C)}{}_m$ の解析推進と，活性向上余地のフィードバック
- ✓ モデル適用範囲の精査
- ✓ $N_A^{(M)}$推算式の適用範囲拡大
- ✓ 流路間の伏流の定式化

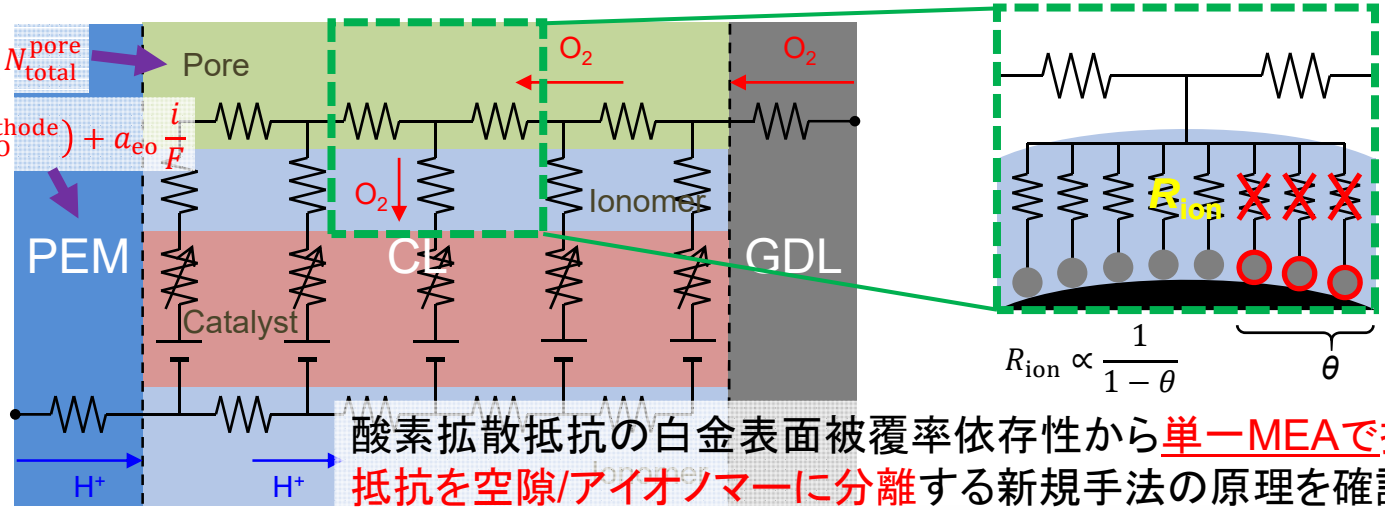
1－１－b MEA性能解析技術開発

【技術研究組合ＦＣ－Ｃｕｂｉｃ】

$$N_{O_2}^{pore} = -D_{O_2}^{pore}\frac{dC_{O_2}^{pore}}{dx} + n_{O_2}N_{total}^{pore}$$

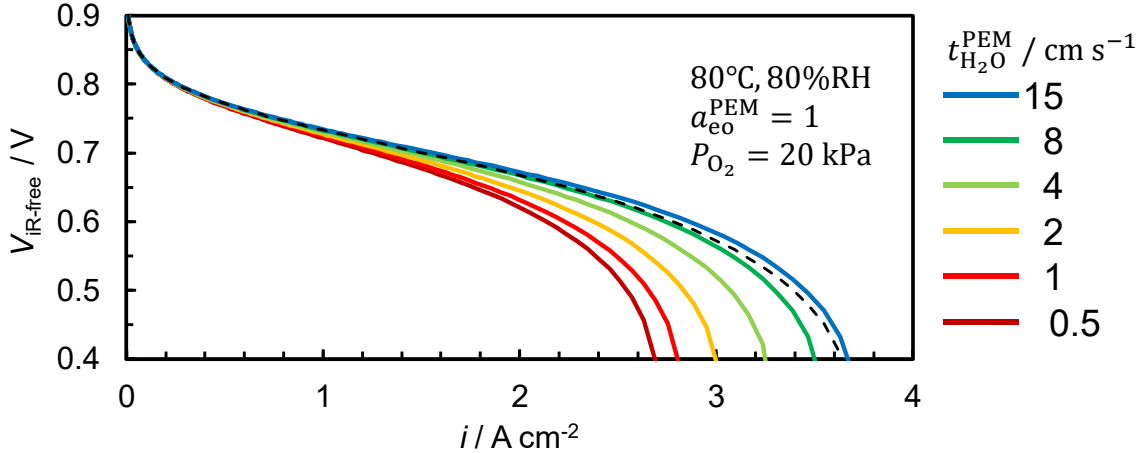
$$N_{H_2O}^{PEM} = -t_{H_2O}^{PEM}\left(c_{H_2O}^{Anode} - c_{H_2O}^{Cathode}\right) + a_{eo}\frac{i}{F}$$

MEAモデルに対流現象を追加し、電解質膜の水輸送特性の損失への影響の解析やモデル適用範囲の明示が可能に

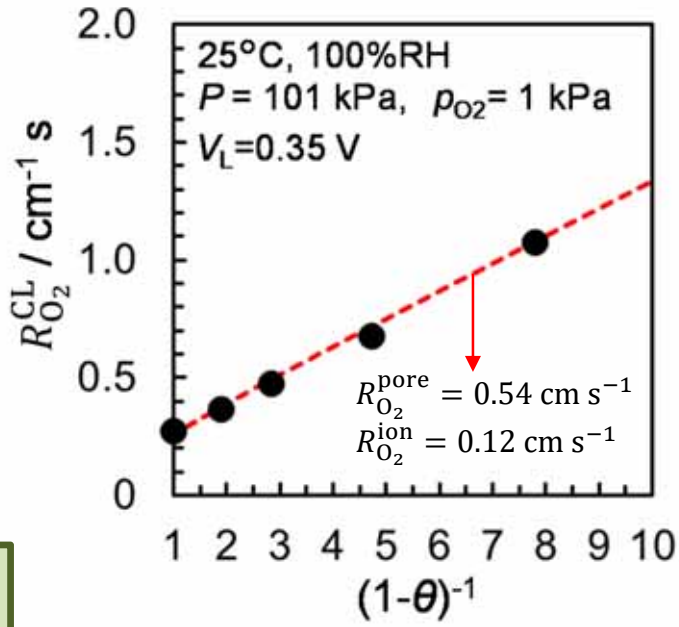


$$R_{ion} \propto \frac{1}{1-\theta}$$

酸素拡散抵抗の白金表面被覆率依存性から単一MEAで拡散抵抗を空隙/アイオノマーに分離する新規手法の原理を確認



IV曲線に対する電解質膜の水透過率の影響予測（破線は旧モデルでの予測）



触媒層酸素拡散抵抗と被覆率の関係

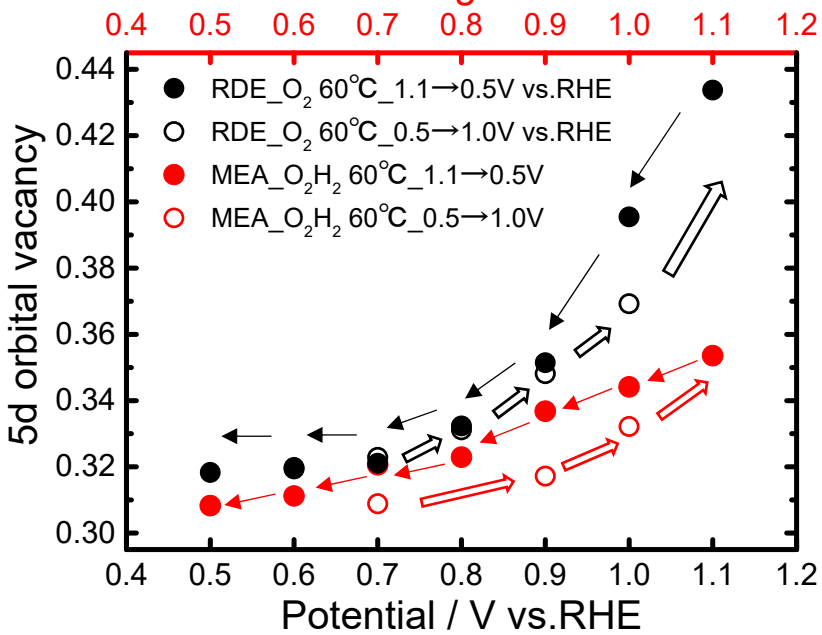
MEAモデルの改良で解析能力が向上、より容易に実施できる解析対象MEAのみでの解析にも目処

1－１－c　回転電極測定とMEA測定との性能差異を解析する技術開発

【京都大学大学院人間・環境学研究科】

RDE・MEAの各評価条件下におけるオペランド計測を可能とするセルの開発を行い、Pt酸化物形成に対する相対湿度の影響、酸素分圧の影響、電位の効果について明らかにした。

MEAでは、RDEよりもアノーディックスキャンとカソーディックスキャンにおいて、Ptの電子状態にヒシテリシスが認められ、ＭＥＡでは白金酸化物の履歴の影響が大きいことがわかる。

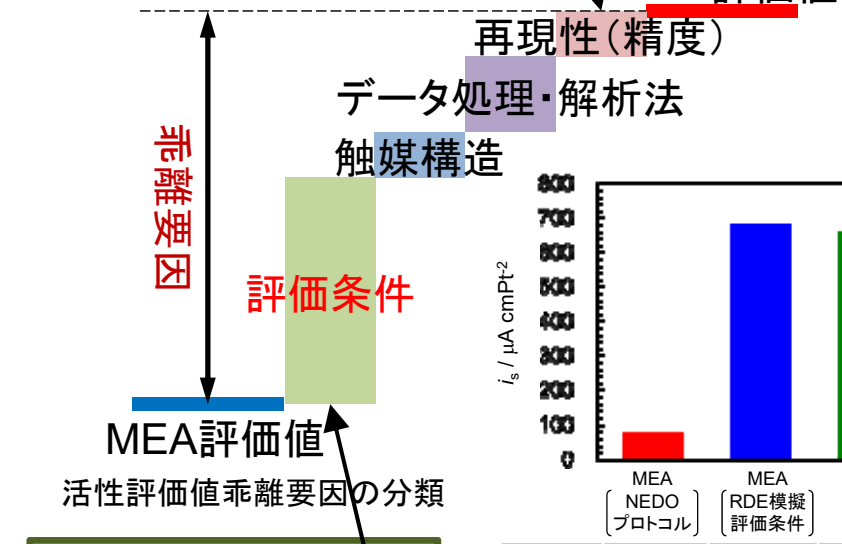


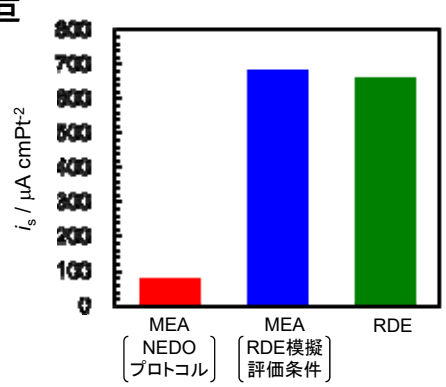
MEA内の断面方向の反応分布を平均して捉えているため、NEA内での電位分布の影響による酸化物の形成量が少なく見積もられている可能性がある。反応分布に由来するPtの電子状態分布がMEAの特性にどのような影響を及ぼすのか、シミュレーションを含めた解析を含めて今後明らかにしていく。

【技術研究組合ＦＣ－Ｃｕｂｉｃ】

インク組成変更　インク分散・乾燥方法変更

RDE触媒層の均一性改善で再現性向上





	MEA NEDOプロトコル	MEA RDE模擬評価条件	RDE
温度 [°C]	80	25	25
露点 [°C]	80	40	-
P_{O_2} [kPa]	52	100	~100
電気化学測定条件	定常15分	LSV	LSV

評価条件と活性評価値の比較

評価条件の違いが乖離の大きな要因と判明

評価条件とORR表現式パラメータの関係明確化で乖離要因を解明していく

- サブテーマ　1　MEA設計指針技術開発
  - 1-1　MEA性能解析・特性予測モデル開発
    - 1-1-1　活性表現式と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
    - 1-1-2　電極内酸素・水輸送・プロトン移動抵抗と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
    - 1-1-3　触媒層構造を材料・構造形成パラメーターにより制御する技術開発
    - 1-1-4　電解質膜内プロトン輸送抵抗、水輸送性、ガス透過性と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
  - 1-2　MEA劣化予測モデル開発
  - 1-3　コンタミ-S被毒回復手段（Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法）確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明
- サブテーマ　2　MEA性能評価技術開発
  - 2-1　評価＆耐久項目・条件の設定
  - 2-2　MEA評価・解析
- サブテーマ　3　MEA解析技術開発
  - 3－1　ビームラインを活用したMEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援

劣化モデル入力

負荷変動劣化モデル

劣化モデル出力＝性能モデル入力

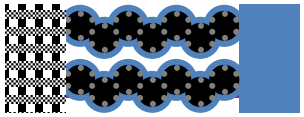
1-1成果を活用

性能モデル

劣化後性能

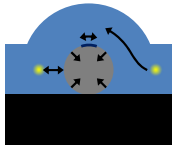
触媒層・材料だけでなく制御の設計にも活用できるよう任意の電位波形を設定可能とした

触媒層構造



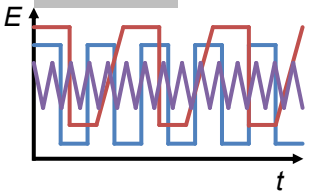
Pt粒径
Pt担持率(wt%)
Pt担持密度(mg/cm²)
触媒層厚み
I/C
アイオノマー屈曲度

材料特性



Pt溶解/析出速度定数
Pt酸化物形成/還元速度定数
Pt表面張力
活性化エネルギー/被覆率
吸着エネルギー/被覆率
イオン交換容量
Ptイオン拡散係数

運転条件



電位波形
(任意に設定可能)
サイクル回数
温度

主要3現象に絞り、従来より厳密に粒径・被覆率・アイオノマー屈曲度の影響を扱いながらも原理に基づいたシンプルな表現式とし、ブラックボックス化を避けてニーズに応じた拡張・改造を容易にした

Pt溶解/析出　$\mathrm{Pt} = \mathrm{Pt}^{2+} + 2\mathrm{e}^-$

$$i_{\mathrm{Pt/Pt^{2+}}} = 2Fk^{\circ}_{\mathrm{Pt/Pt^{2+}}}(1-\theta_{\mathrm{PtO}})\left[\exp\left\{\frac{\alpha_{\mathrm{Pt/Pt^{2+}}}F}{RT}\left(E-E^{\circ}_{\mathrm{Pt/Pt^{2+}}}\right)\right\}\exp\left(\frac{\beta}{RT}\cdot\frac{\sigma_{\mathrm{Pt}}V_{\mathrm{Pt}}}{d}\right)-\frac{c_{\mathrm{Pt^{2+}}}}{c^{\circ}}\exp\left\{-\frac{(2-\alpha_{\mathrm{Pt/Pt^{2+}}})F}{RT}\left(E-E^{\circ}_{\mathrm{Pt/Pt^{2+}}}\right)\right\}\exp\left(-\frac{4-\beta}{RT}\cdot\frac{\sigma_{\mathrm{Pt}}V_{\mathrm{Pt}}}{d}\right)\right]$$

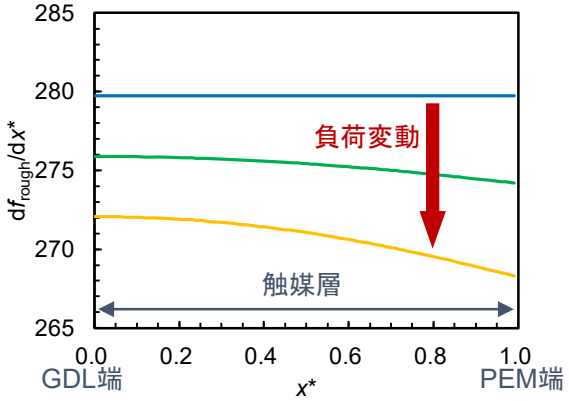
Pt酸化物形成/還元　$\mathrm{Pt} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{PtO} + 2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e}^-$

$$i_{\mathrm{Pt/PtO}} = 2Fk^{\circ}_{\mathrm{Pt/PtO}}\left[(1-\theta_{\mathrm{PtO}})\exp\left\{\frac{\alpha_{\mathrm{Pt/PtO}}F}{RT}\left(E-E^{\circ}_{\mathrm{Pt/PtO}}\right)\right\}\exp\left(\frac{\beta}{RT}\cdot\frac{\sigma_{\mathrm{Pt}}V_{\mathrm{Pt}}}{d}\right)\exp\left(\frac{-\omega\theta_{\mathrm{PtO}}}{RT}\right)-\theta_{\mathrm{PtO}}\left(\frac{c_{\mathrm{H^+}}}{c^{\circ}}\right)^2\exp\left\{-\frac{(2-\alpha_{\mathrm{Pt/PtO}})F}{RT}\left(E-E^{\circ}_{\mathrm{Pt/PtO}}\right)\right\}\exp\left(-\frac{4-\beta}{RT}\cdot\frac{\sigma_{\mathrm{Pt}}V_{\mathrm{Pt}}}{d}\right)\exp\left\{\frac{(r-\omega)\theta_{\mathrm{PtO}}}{RT}\right\}\right]$$

Ptイオン拡散　Pt^{2+} ⟿

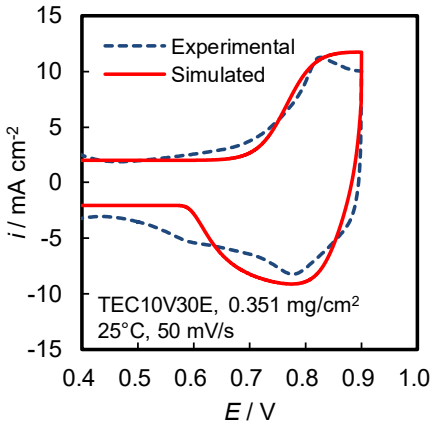
$$J_{\mathrm{Pt^{2+}}} = -\frac{\varphi_{\mathrm{ionomer}}}{\tau_{\mathrm{ionomer}}}\cdot\frac{D_{\mathrm{Pt^{2+}}}}{\ell_{\mathrm{CL}}}\cdot\frac{\partial c_{\mathrm{Pt^{2+}}}}{\partial x^*}$$

性能モデルの入力値であるラフネスファクター分布の変化を模擬できた



負荷変動時のラフネスファクター分布の変化(計算)

劣化モデル入力値の決定にモデル自体の活用が見込める



劣化モデルを用いたCVの模擬

設計ツールとしての有用性を意識した負荷変動劣化モデルを構築した

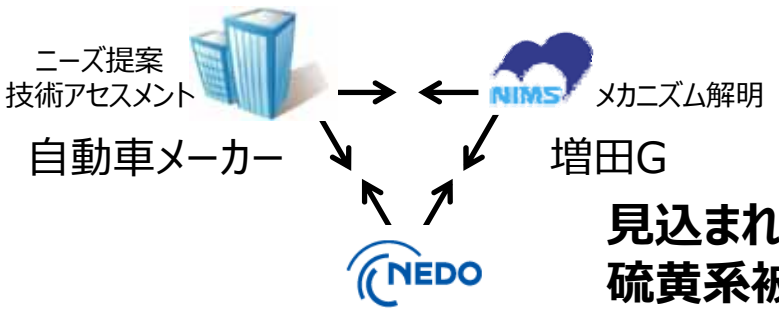
今後の予定
- モデル検証
- 計算コスト低減
- 入力値決定法整備
- 性能モデル連結

各課題の実施状況　－課題構造－

- サブテーマ 1　MEA設計指針技術開発
  - 1-1　MEA性能解析・特性予測モデル開発
    - 1-1-1　活性表現式と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
    - 1-1-2　電極内酸素・水輸送・プロトン移動抵抗と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
    - 1-1-3　触媒層構造を材料・構造形成パラメーターにより制御する技術開発
    - 1-1-4　電解質膜内プロトン輸送抵抗、水輸送性、ガス透過性と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
  - 1-2　MEA劣化予測モデル開発
  - 1-3　コンタミ-S被毒回復手段（Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法）確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明
- サブテーマ 2　MEA性能評価技術開発
  - 2-1　評価＆耐久項目・条件の設定
  - 2-2　MEA評価・解析
- サブテーマ 3　MEA解析技術開発
  - 3－1　ビームラインを活用したMEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援

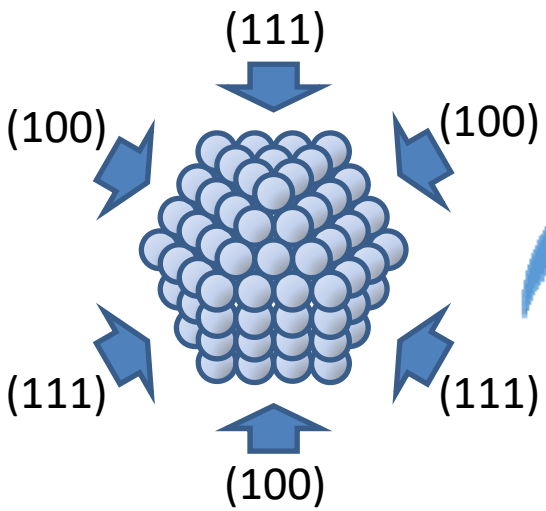
研究開発の取り組みおよび実施体制

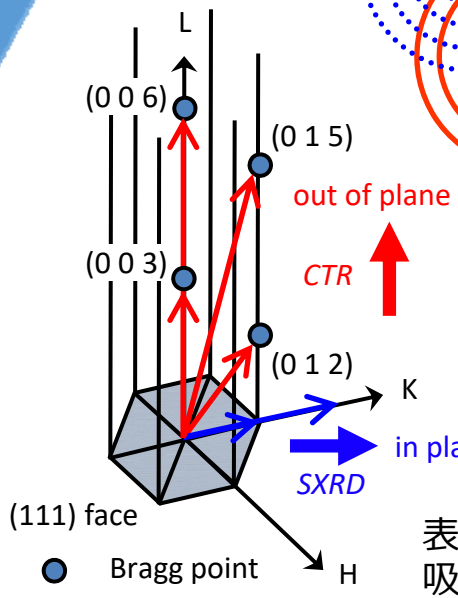
成果活用への課題：
三者の緊密連携によって基礎的知見を技術に昇華



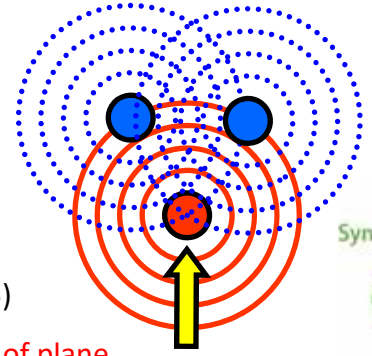
活用の具体例と展開：
補器に頼らずに、
□ 被毒を抑制する（予防モード）
□ 分解を促進する（回復モード）
ためのFC運転モードを立案

見込まれる成果：
硫黄系被毒種の
吸着・脱離メカニズム

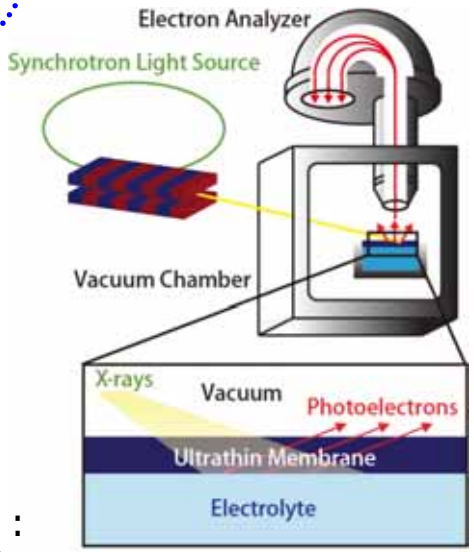




X線吸収微細構造法：局所構造を理解



X線光電子分光法：
組成・化学種を理解



表面X線散乱法：
吸着構造を理解

研究開発の概略：
白金粒子触媒の各面方位における
硫黄種の吸着・脱離現象を解明

各課題の実施状況　　－課題構造－

サブテーマ　1　MEA設計指針技術開発

- 1-1　MEA性能解析・特性予測モデル開発
  - 1-1-1　活性表現式と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
  - 1-1-2　電極内酸素・水輸送・プロトン移動抵抗と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
  - 1-1-3　触媒層構造を材料・構造形成パラメーターにより制御する技術開発
  - 1-1-4　電解質膜内プロトン輸送抵抗、水輸送性、ガス透過性と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
- 1-2　MEA劣化予測モデル開発
- 1-3　コンタミ-S被毒回復手段（Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法）確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明

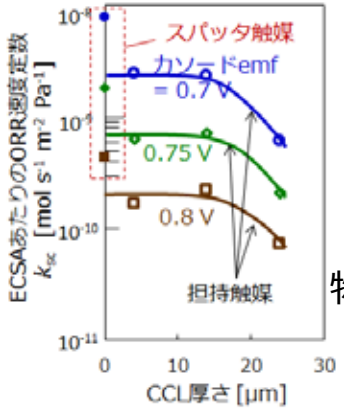
サブテーマ　2　MEA性能評価技術開発

- 2-1　評価＆耐久項目・条件の設定
- 2-2　MEA評価・解析

サブテーマ　3　MEA解析技術開発

- 3－1　ビームラインを活用したMEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援

触媒活性に関わるパラメーターを定量化し、１－１および１－２のモデルに組み込む

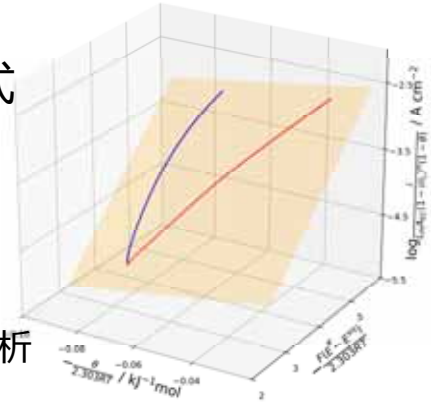


１－１－b MEA性能解析技術開発の数値シミュレーションに用いられる総括反応速度式

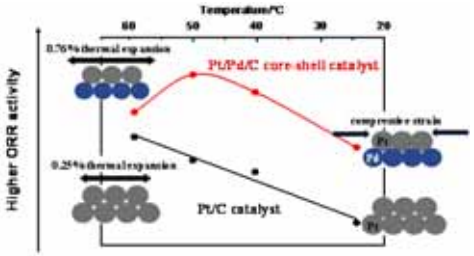
$$i = L_{\mathrm{Pt}}\, A_{\mathrm{S}} \left(\frac{C_{\mathrm{O_2}}}{C_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{eq}}}\right)^{m} i_0\,(1-\theta)\exp\left[-\frac{\alpha F(E-E^{\mathrm{eq}})}{RT}\right]\exp\left(-\frac{\gamma r\theta}{RT}\right)$$

物質輸送抵抗を含まない酸素還元反応速度

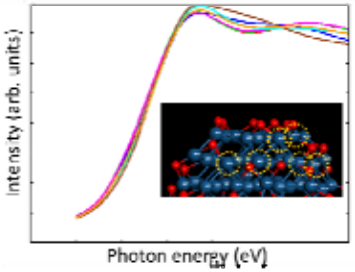
電気化学特性パラメータの精密解析



交換電流密度

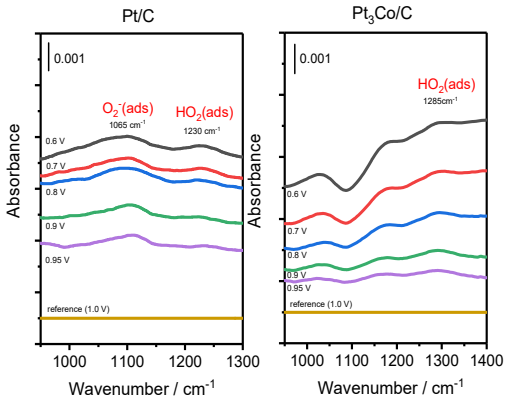


硬X線XAFSから求めたPt-Pt結合長

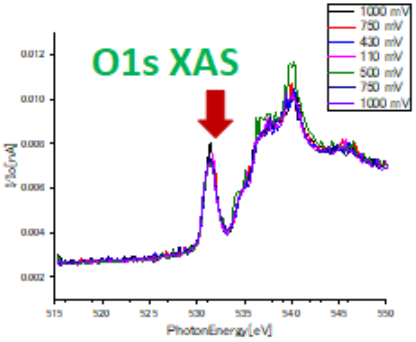


大規模第一原理計算によるXANESスペクトルシミュレーション

被覆率

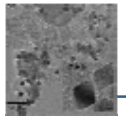


表面増強赤外分光法から求めた白金上の吸着酸素種



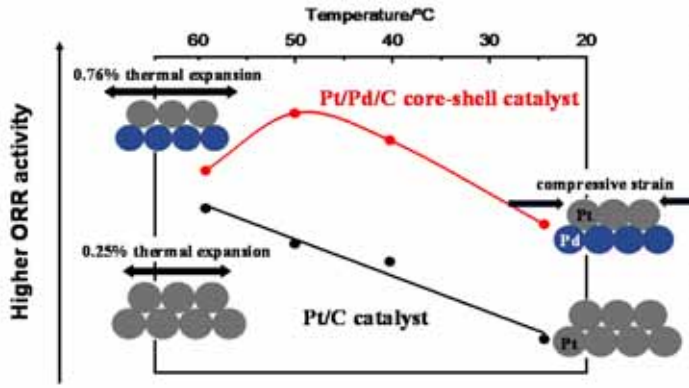
軟X線XAFSから求めた白金上の吸着酸素種

ナノ粒子構造パラメーターが規定されたモデル触媒

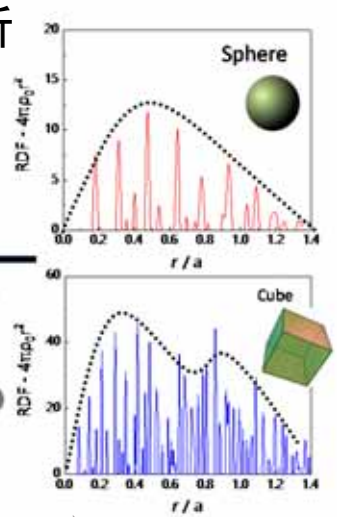


1-1-1-1 放射光を用いた触媒構造解析の技術開発【京都大学大学院人間・環境学研究科】

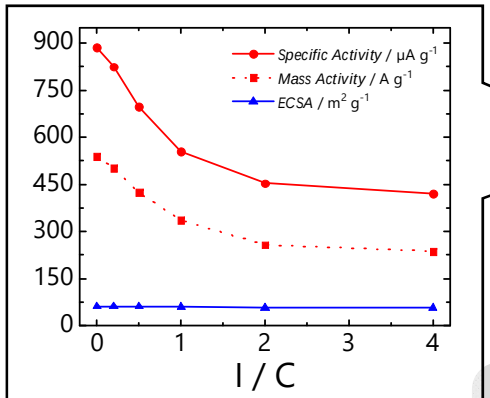
Operando XAFS



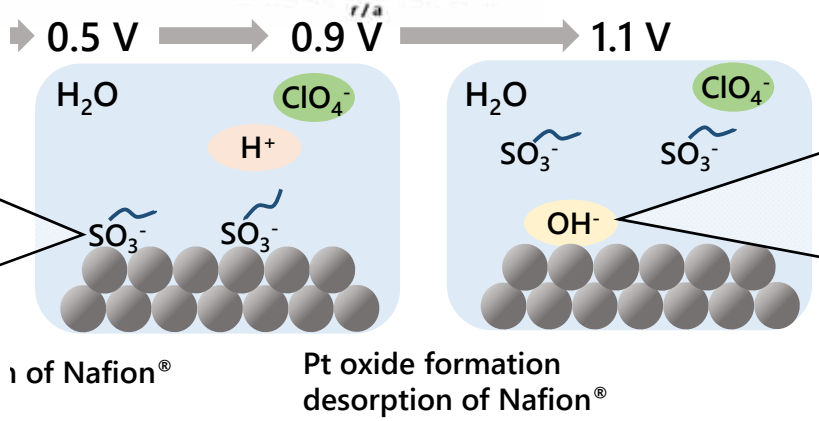
PDF解析

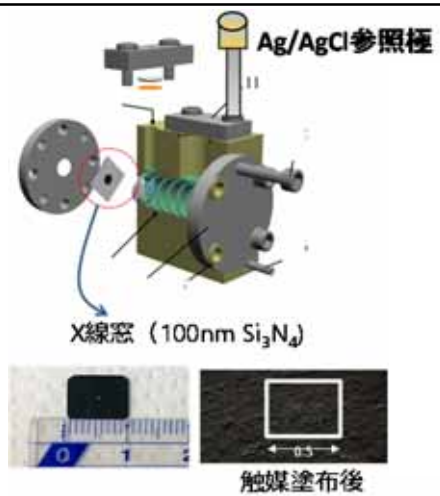


電気化学計測と連動した硬X線XAFS,軟X線XAFS,PDF解析手法を確立し、電気化学パラメーターとの紐付けを開始した。モデルコアシェル触媒を用いて触媒活性の支配因子の定量化を行った。アニオン特異吸着量の定量化が今後の課題。



特異吸着





軟X線XAFS

アニオンの特異吸着特性解析、軟X線 O K-edge XAFS解析を通じて、交換電流密度、被覆率等の燃料電池損失要因の定量的把握を行う。

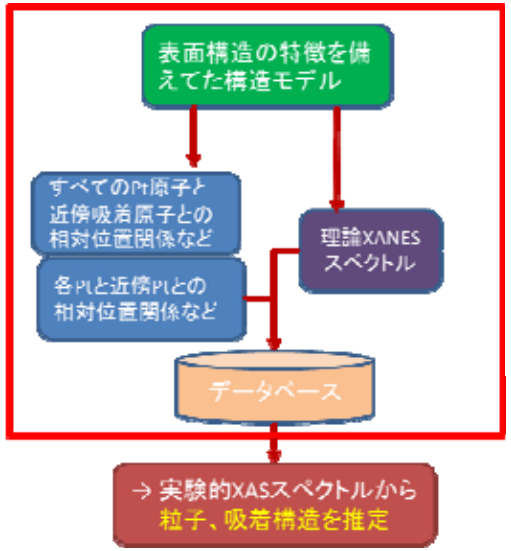
1-1-1-2 放射光計測による構造・材料パラメーターの定量化

【株式会社日産アーク】

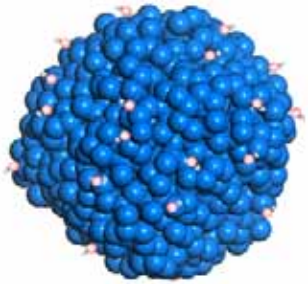
■ **目標**　放射光で計測可能なスペクトルから、活性表現式で表される物性と相関があり、説明可能な構造パラメータを抽出する

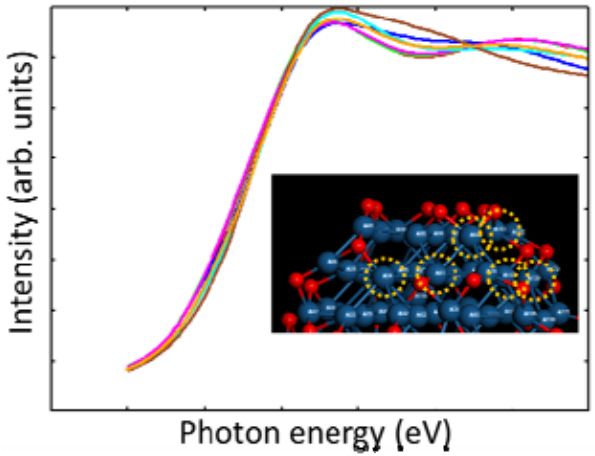
■ **成果**　これまでプロジェクトで実施された放射光計測と、得られる（動的）構造パラメータを俯瞰し、上記目標を達成するために解析するスペクトルの一つとして、オペランドXANESを選択。これまで不十分であったXANESスペクトルの解析手法を見直し、XANESスペクトルから、酸素吸着種を電位の関数として定量的に抽出することが可能である。

触媒周辺構造の決定スキーム



触媒粒子・吸着構造の一例





大規模第一原理計算による
XANESスペクトルシミュレーションの一例

■ **今後の課題**　MEA状態における触媒のXANESスペクトル解析への適用により、活性表現式における触媒周辺構造パラメータを決定する。

1-1-1-3 超高感度測定可能なBI-XAFS法等を用いた電極触媒構造解析

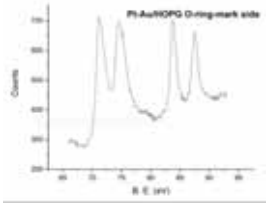
【北海道大学触媒科学研究所】

取組1 XAFS法の超高感度化

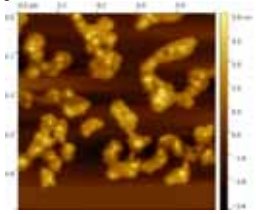
HOPG平坦表面を利用したモデルPt電極触媒研究。

長所

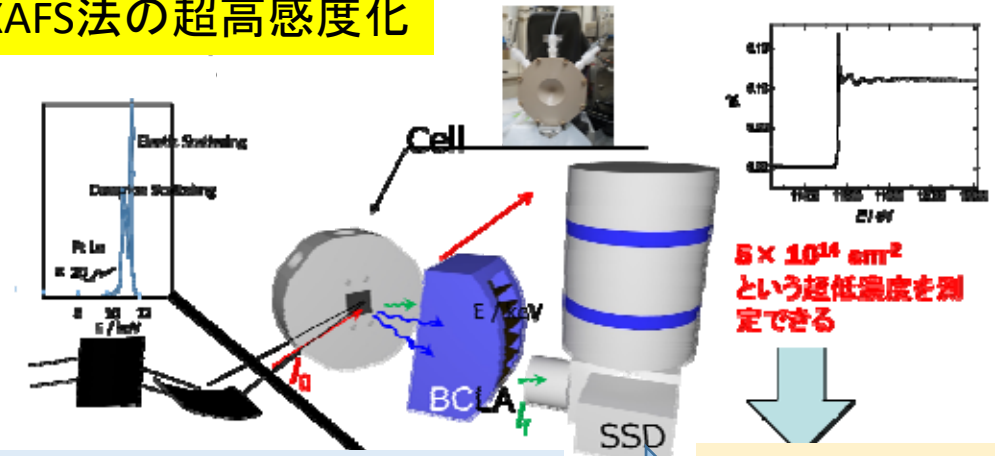
- 均一な表面構築
- 偏光特性を利用したXAFSの利用による立体構造の決定
- AFMやXPSといった表面科学的手法を組み合わせ詳細解析を可能とする。



PtAu/HOPGのXPS



PtAu/HOPGのAFM



BL36XU, BCLAの自作,セルの工夫

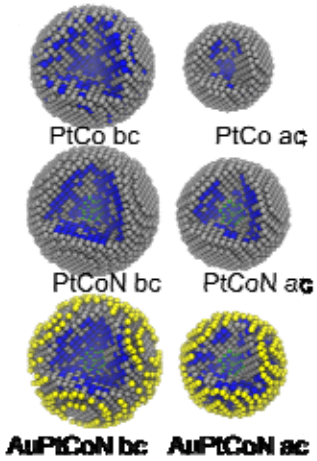
HOPG上の極微量(10¹⁴ cm⁻²)Ptの観測可能

課題

超低濃度Pt(1*10¹⁵cm⁻²)XAFS測定解析技術が必要。

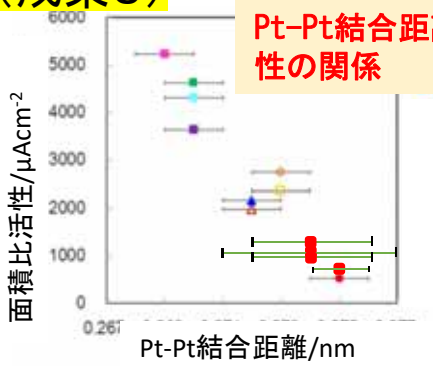
取組

1. **超高感度BCLA+BI-XAFS法**
2. **HOPGに代わるモデル表面構築**
3. **解析法の改良と高速化**



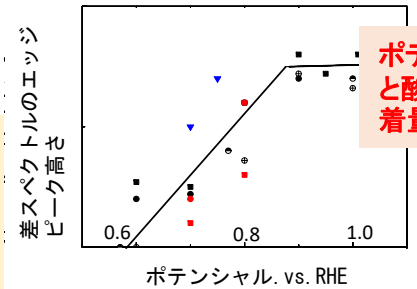
（成果３）

Pt−Pt結合距離と活性の関係



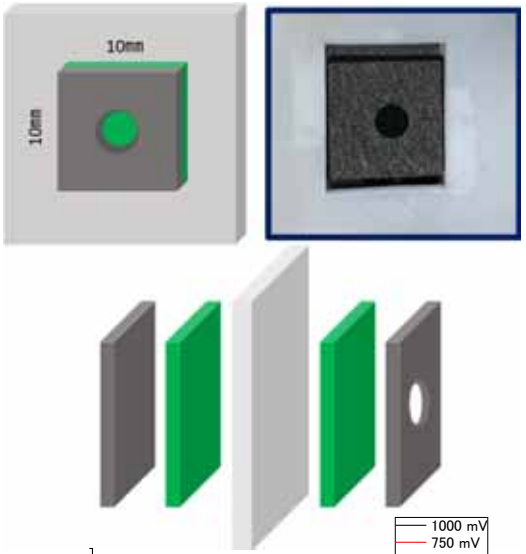
（成果２）

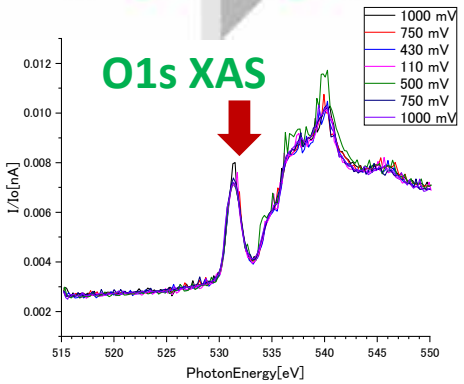
アークプラズマ法で調製したHOPG上の白金合金ナノ粒子のキャラクタリゼーション(東北大学　和田山グループとの共同研究)



ポテンシャルと酸素種吸着量

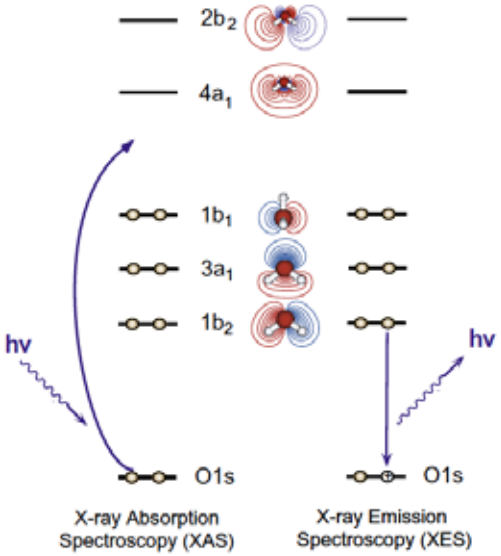
1-1-1-4 触媒表面化学種分布計測の技術開発　【北海道大学大学院地球環境科学研究院】



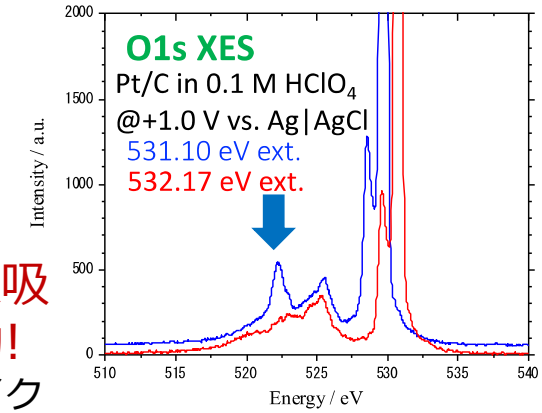


大気圧下MEAでの軟X線吸収分光(XAS)計測に成功!

電解質水溶液中では、電位サイクルにより消失する吸収ピークが、MEAでは残存したまま→大気圧下XESを2019年度中に確立し、同定。**RDEとMEAの違いが見出せる可能性**

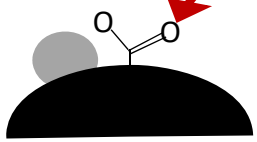


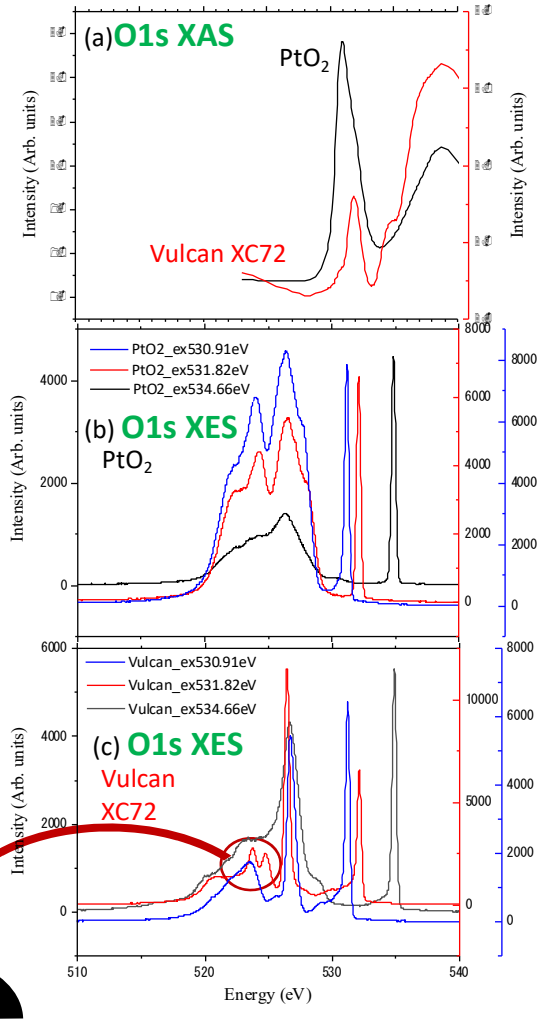
軟X線により酸素電子状態観測



励起エネルギーを変えることで溶液中でPtO_2以外の酸化物のXESを観測

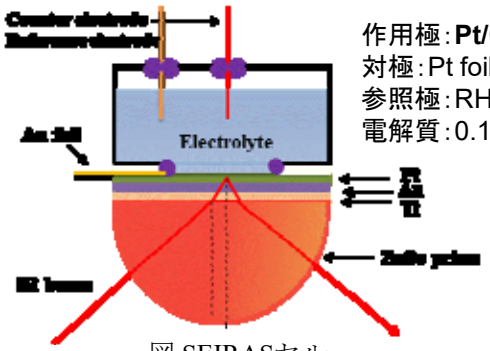
XASで吸収帯を決定
↓
選択励起により特定の含酸素化学種のXESを計測
↓
特定の含酸素化学種の表面濃度を決定





選択励起によるXESにより白金表面だけではなく、炭素担体表面に存在する含酸素化学種の定量が可能
→大気圧下MEAでもXES計測可能にする。

1-1-1-5 触媒周辺の反応中間体・吸着物と中心とした構造解析の技術開発



作用極：**Pt/C, Pt_3Co/C** on Au/Ti/ZnSe prism
対極：Pt foil
参照極：RHE
電解質：0.1M $HClO_4$

図 SEIRASセル

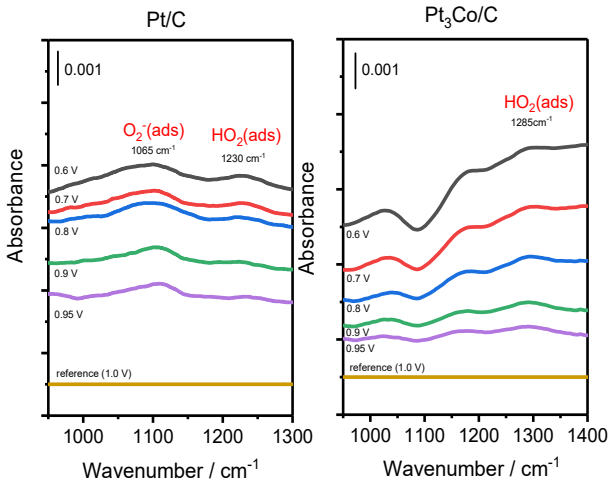


図 Pt/CおよびPt$_3$Co/C触媒上で観測された吸着酸素種領域のSEIRASスペクトル

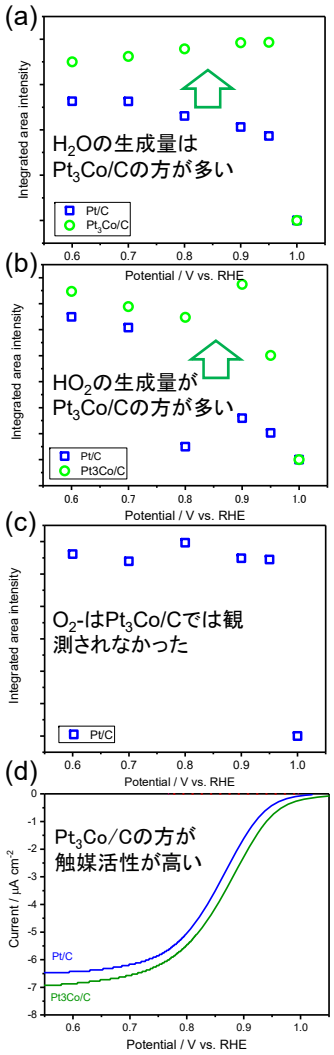


図　Pt/CおよびPt$_3$Co/C触媒を用いたSEIRASによって得られたH_2O (a)、HO_2 (b)、O_2^- (c)、および電流-電位応答（d）

【国立研究開発法人物質・材料研究機構】

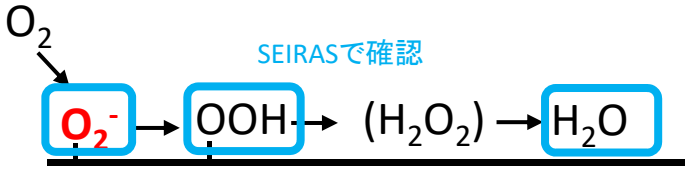
研究開発の概略

電池動作下で触媒周辺の電酸素還元反応にあたえる反応中間種や水、アイオノマーの構造が触媒活性にどのように影響を与えるかを表面増強赤外分光法（SERAS）により「その場測定」を通して定量的に明らかにし、燃料電池材料の性能・機能評価を行う。

反応中間種の被覆率を求め真の酸素還元電流への寄与を明らかにし、触媒活性への寄与を定量化する。

成果

本研究により、反応進行下では触媒表面に酸素が表面に吸着する素過程で生じる吸着O_2^-および、その後のH^+との反応によって生成する吸着HO_2などの吸着酸素種が生成することを確認した。



しかし、触媒活性が高いと言われているPt_3Co/C触媒上では反応速度が大きいためO_2-は即HO_2へと反応してしまうため、吸着O_2^-の確認は困難であった。

反応中間種はORR反応の構成要素となりうるため、反応中間種の濃度が高ければ、触媒活性の指標である交換電流密度i_0は大きくなることを示唆する結果である。

課題と今後の展開

現時点では定性的な結果であり、今後は定量的な情報を得る必要がある。また、本研究により触媒のORR反応に対する基盤的知見が得られるため、2025年ごろにはメーカーにてこの知見を応用した革新的電極触媒の開発着手が可能になると考えている。

1-1-1-6 酸素還元活性解析技術開発

【技術研究組合ＦＣ－Ｃｕｂｉｃ】

酸素還元活性 → 電気化学的特性 ⋯ 電子状態 → 触媒構造（電極触媒設計因子）／触媒周辺構造（触媒層設計因子）

i_m, i_s　　$A_{EC}, i_0, \theta, \alpha, \omega$

$$i = \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{eq}}\right)^m L_{Pt} A_{EC} i_0 (1-\theta) \exp\left\{-\frac{\alpha F(E-E^{eq})}{RT}\right\} \exp\left(-\frac{\omega\theta}{RT}\right)$$

変形

対流ボルタンメトリー　サイクリックボルタンメトリー

$$\log \frac{i}{L_{Pt} A_{EC} (1-i/i_L)^m (1-\theta)} = \underbrace{\log i_0}_{切片} - \underbrace{\alpha}_{傾き} \frac{F(E-E^{eq})}{2.303RT} - \underbrace{\omega}_{傾き} \frac{\theta}{2.303RT}$$

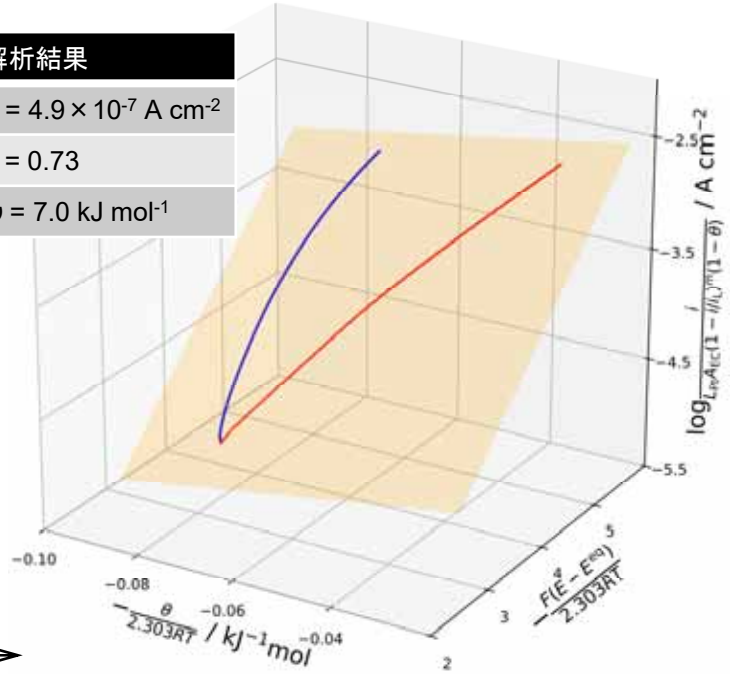
空間座標プロット

解析結果

$i_0 = 4.9 \times 10^{-7}$ A cm^{-2}

$\alpha = 0.73$

$\omega = 7.0$ kJ mol^{-1}



空間座標プロットによる
電気化学特性パラメータの解析
(TEC10V30E)

酸素還元活性と設計因子の紐づけに必要な**電気化学特性パラメータの解析技術を開発**し、プロジェクト内部での活用を開始した

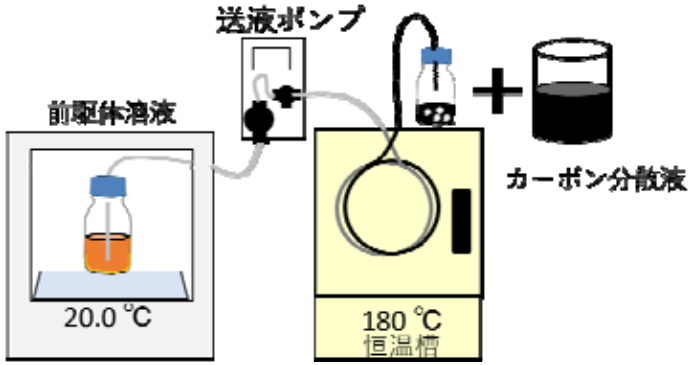
現在、技術の信頼性を確認中

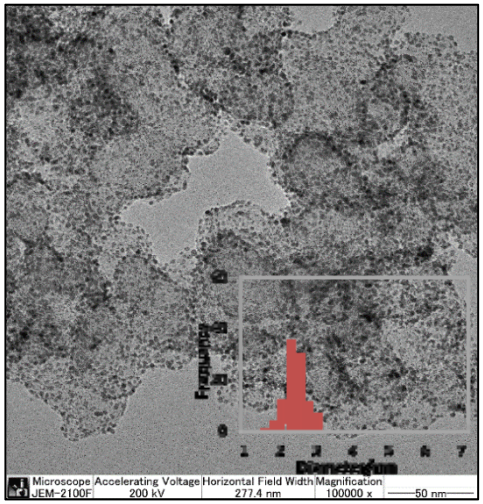
1-1-1-7 金属ナノ粒子の連続フロ-合成技術開発による触媒量産化とex-situ XRDによる触媒ナノ粒子径・分布の簡便な計測

(技術研究組合ＦＣ－Ｃｕｂｉｃ再委託)
【国立大学法人静岡大学】

＜開発した連続フロー合成システムと調製した触媒のTEM像と粒子径分布＞

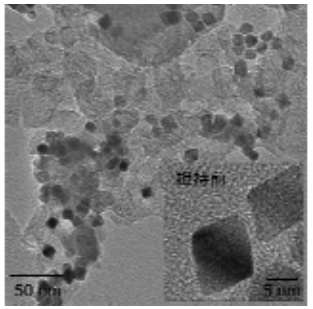
システムの模式図



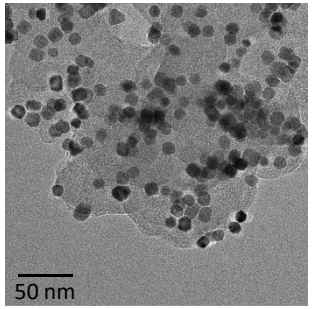


平均粒子径：2.5±0.5 nm

形状制御した触媒



（八面体型）



（立方八面体型）

＜成果＞
・微小で粒子径分布の狭い白金担持率30 wt%の触媒を72時間の連続運転により450 mg調製（バッチ式では20 mg/バッチ）
・調製触媒をプロジェクト内へ提供
・山梨県産業技術センターにおいてMEA化・耐久劣化試験したカソード触媒を粉末XRD測定しWPPF解析により粒子径・分布を算出

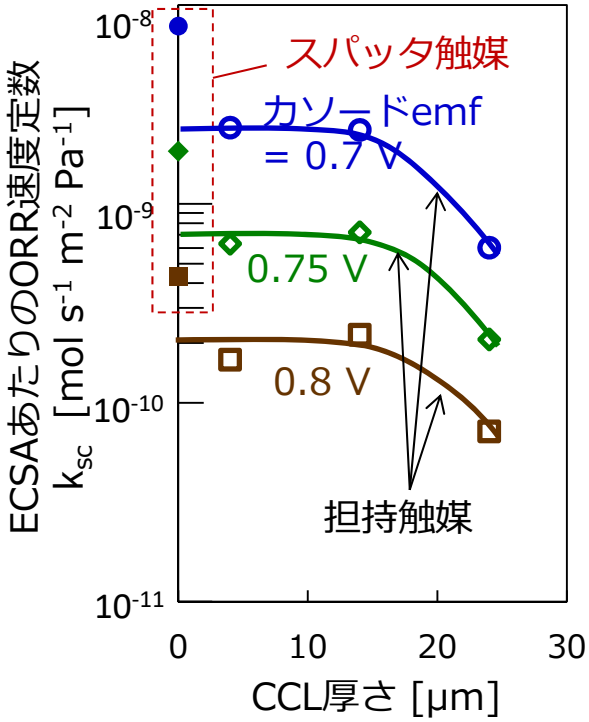
1-1-1-8 MEAを用いた酸素還元反応の本質的電気化学反応速度の解析技術開発

【京都大学大学院工学研究科化学工学専攻】

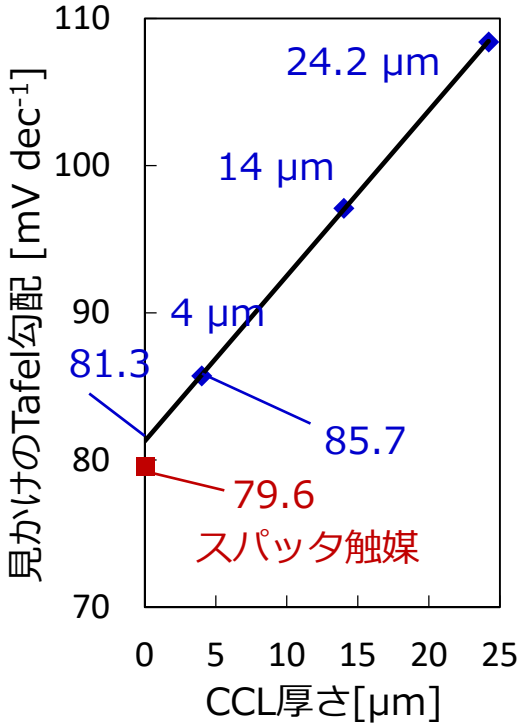
触媒層厚さ方向の物質輸送抵抗を含まない酸素還元反応(ORR)速度式の定式化

1-1で開発する理論モデルを用いた性能予測に必要なパラメーター。MPL付ガス拡散層に白金スパッタを行うことで薄層化電極を作製し、セル温度80℃での物質輸送抵抗を含まないECSAあたりのORR速度定数を決定した。 $k_{sc} = 3.28\ \mathrm{mol\ m^{-2}\ Pa^{-1}\ s^{-1}} \exp(-E_c/0.0346\ \mathrm{V})$

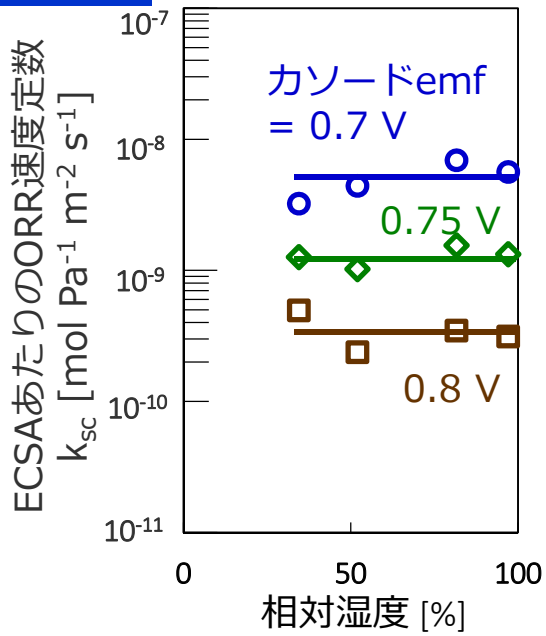
(見かけのTafel勾配 = 79.6 mV/decade, 移動係数 $n\alpha$ = 0.880)



ORR速度定数の比較（80℃）



厚さ方向の輸送抵抗がみかけのTafel勾配に与える影響



ORR速度定数の相対湿度依存性

活用の具体例と展開

$M_p^{(C)}{}_m$の推算にはTafel勾配が不可欠である。アイオノマーの透過抵抗と合わせて、セルモデルを用いた性能予測に使用する。

今後の課題

- ✓ 相対湿度50%以下の湿度依存性、温度依存性
- ✓ 白金粒径効果の定式化

各課題の実施状況　－課題構造－

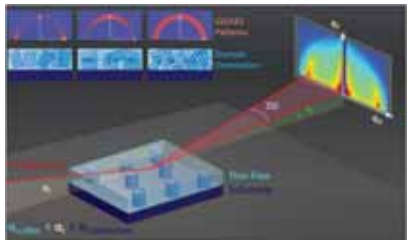
- サブテーマ 1 MEA設計指針技術開発
  - 1-1 MEA性能解析・特性予測モデル開発
    - 1-1-1 活性表現式と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
    - **1-1-2 電極内酸素・水輸送・プロトン移動抵抗と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化**
    - 1-1-3 触媒層構造を材料・構造形成パラメーターにより制御する技術開発
    - 1-1-4 電解質膜内プロトン輸送抵抗、水輸送性、ガス透過性と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
  - 1-2 MEA劣化予測モデル開発
  - 1-3 コンタミ-S被毒回復手段（Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法）確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明
- サブテーマ 2 MEA性能評価技術開発
  - 2-1 評価＆耐久項目・条件の設定
  - 2-2 MEA評価・解析
- サブテーマ 3 MEA解析技術開発
  - 3－1 ビームラインを活用したMEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援

各課題の実施状況

1-1-2「電極内酸素・水輸送・プロトン移動抵抗と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化」

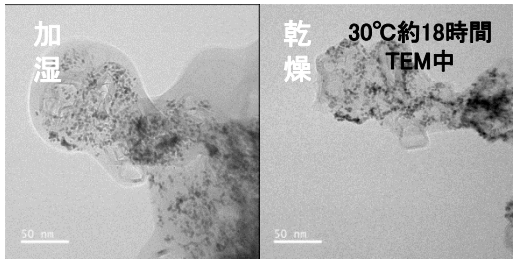
-1 放射光を用いたアイオノマー構造解析の技術開発 京都大学 人・環

GISAXS（Nafion膜の構造）

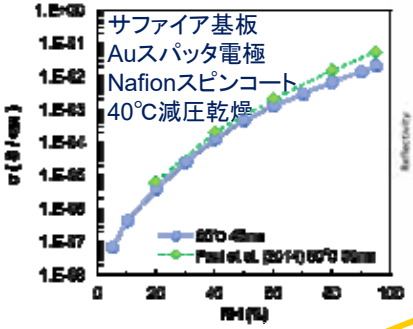


-2 触媒層被覆状態構造・物質輸送特性推算 FC-Cubic

加湿状態でのクライオTEM観察

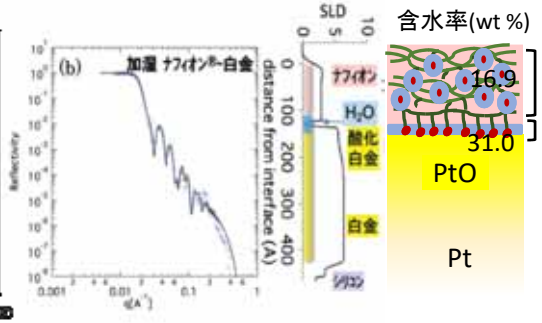


平坦基板上のアイオノマー薄膜のプロトン伝導度



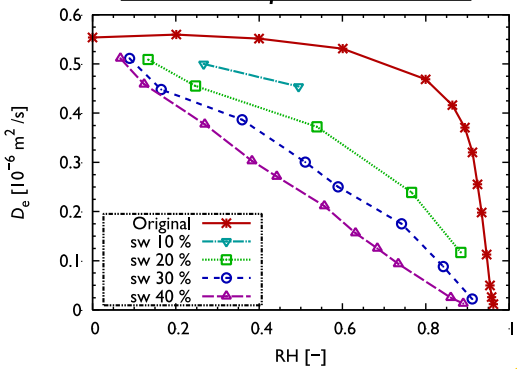
-3 触媒層微細構造の評価技術開発 茨城大学

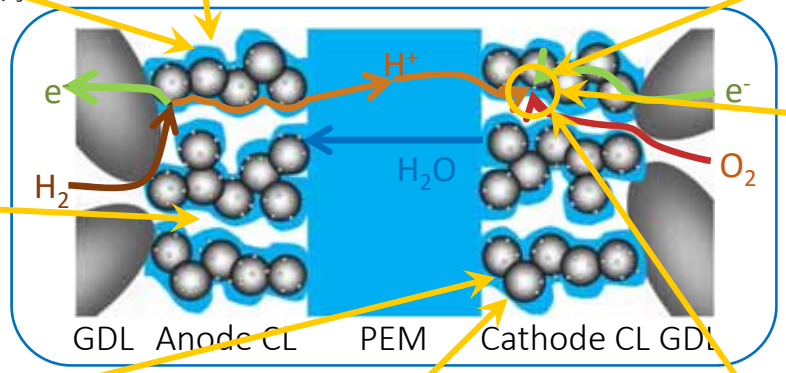
基板上モデル触媒（Nafion®/Pt）



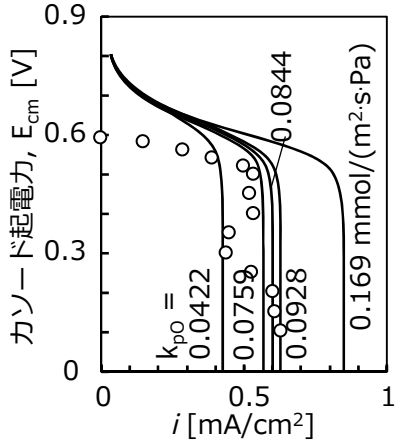
-5 液水生成・酸素移動の連成解析に基づく電極内酸素拡散性の定量化技術の開発　東京大学

T = 350 K, p_{total} = 100 kPa

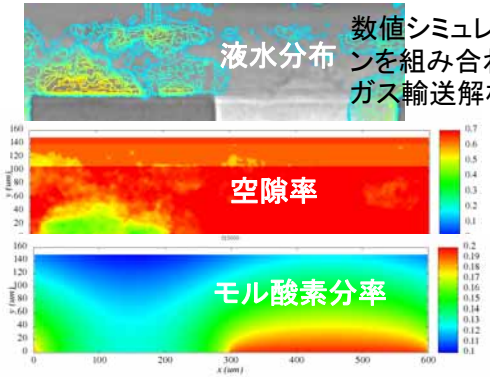




-4 酸素のアイオノマー透過抵抗の解析 京都大学 工



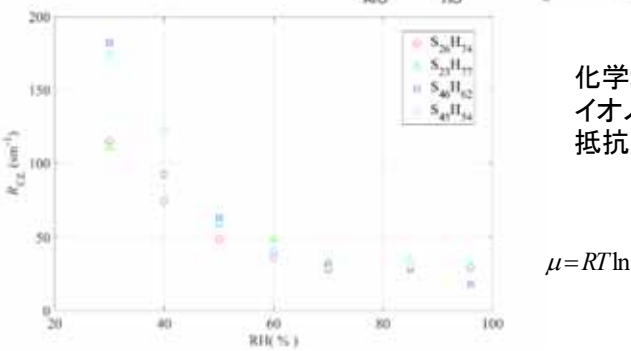
-6 MEA内部液水定量化による燃料電池性能の解析　東京工業大学



数値シミュレーションを組み合わせたガス輸送解析

-7 アイオノマーにおける物質輸送性の評価と解析 上智大学

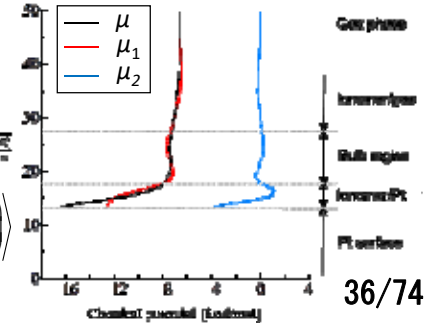
モデルアイオノマーを用いたMEAの酸素輸送抵抗価



-8 シミュレーションによる電極内物質輸送特性予測の技術開発 東北大学 流体研

化学ポテンシャルによるアイオノマー薄膜の酸素輸送抵抗の評価

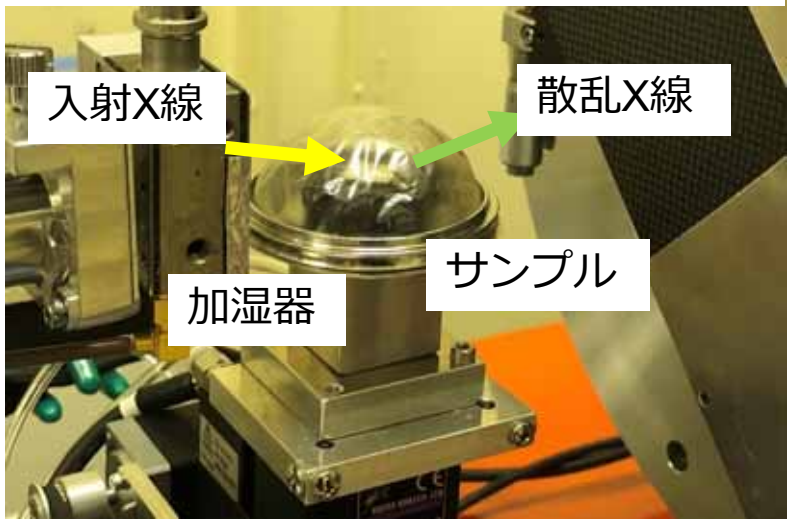
$$\mu = RT\ln\left(\Lambda_T^3 N_A c\right) - RT\ln\left\langle \exp\left(-\frac{\Delta u}{RT}\right)\right\rangle$$



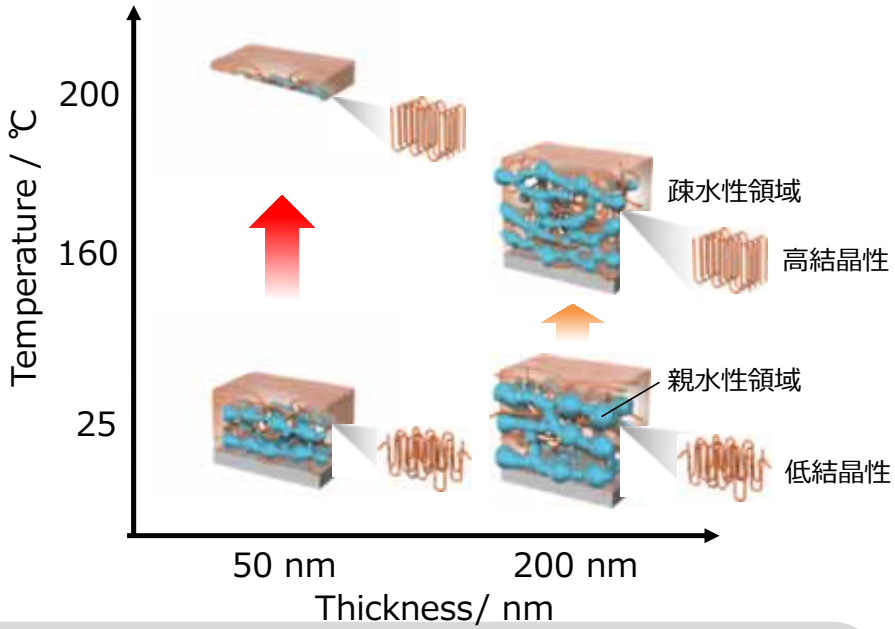
1-1-2-1 放射光を用いたアイオノマー構造解析の技術開発

【京都大学大学院人間・環境学研究科】

斜入射小角/広角X線散乱実験の様子



基板との相互作用によりガラス転移温度上昇



斜入射X線小角法によるPt触媒上のアイオノマー構造解析の結果、アニーリングによりアイオノマーの結晶性が増加し、親水性ドメインの成長が抑制され、プロトン伝導度が低下すること、膜厚の低下に伴い、親水性領域と疎水性領域の規則構造の発達が抑制され、10nm以下の膜厚では規則構造が形成できず、ランダムな構造となることを明らかにした。

今後、高温低加湿条件下等の計測範囲の拡張、プロトン伝導度だけでなくアイオノマー薄膜の酸素透過等の物性評価との比較が課題。

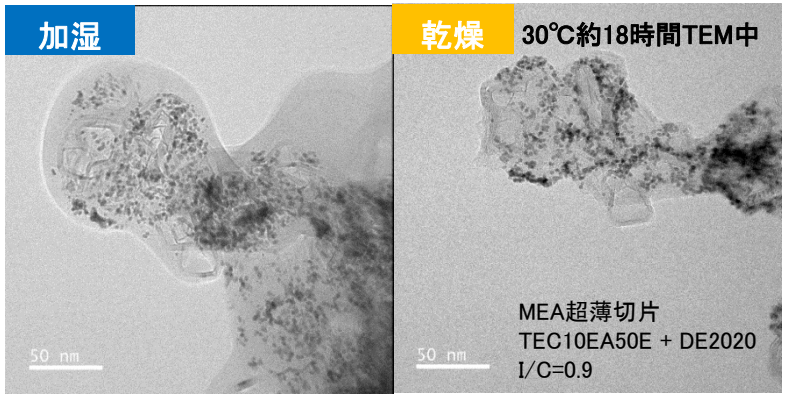
1-1-2-2 触媒層被覆状態構造・物質輸送特性推算　【技術研究組合ＦＣ－Ｃｕｂｉｃ】

触媒層アイオノマーの加湿状態での被覆構造のクライオTEM観察

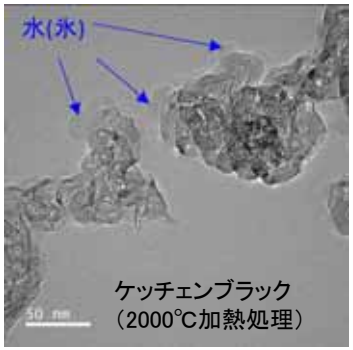
目的　高加湿状態でのアイオノマー被覆構造解明

特色　同じ位置を加湿／乾燥状態でクライオTEM観察

成果



加湿状態で触媒粒子表面に10nm以上の被覆層が存在



カーボン担体表面の水を観察

課題

被覆層中の水は
アイオノマーの中？上？下？
⇒アイオノマー染色による識別
平坦基板上薄膜の加湿時の
水層形成の有無のAFM観察

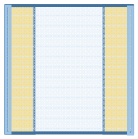
平坦基板上のアイオノマー薄膜のプロトン伝導度および吸水量測定

目的　触媒層アイオノマーの物質輸送特性推算

特色　疎水性のサファイア基板上薄膜をモデル系とし
プロトン伝導度と吸水量を測定

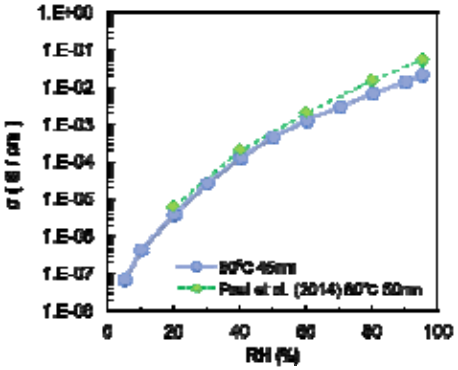
成果

プロトン伝導度



サファイア基板
Auスパッタ電極
Nafionスピンコート
40℃減圧乾燥

60℃　RH5～95%
0.1～10MHz、±100mV

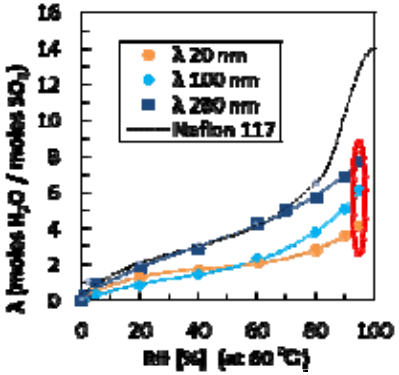


RH依存性は櫛形電極の既往結果を再現

吸水量

水晶振動子
Au電極＋サファイアスパッタ
Nafionスピンコート
60℃減圧乾燥

60℃　RH5～95%
共振周波数変化→重量変化→吸水量

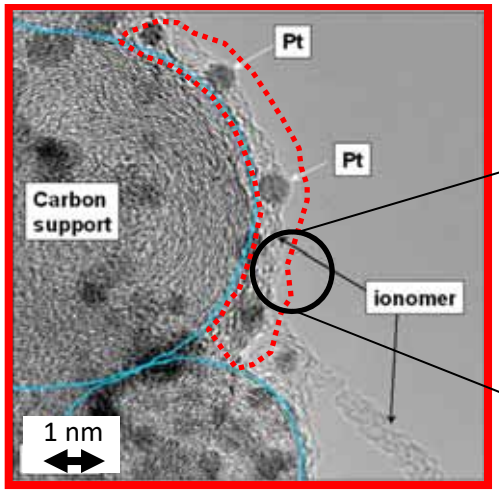


薄膜化による吸水量減少
既往結果を再現

課題　膜厚依存性検討

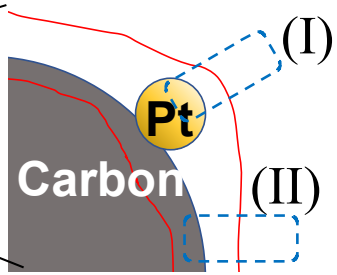
共振抵抗測定による薄膜
粘弾性評価の適用可能性
検討

1-1-2-3 触媒層微細構造の評価技術開発　(技術研究組合ＦＣ－Ｃｕｂｉｃ再委託)【茨城大学】



Karren. L. More, Oak Ridge National Laboratory, DOE Hydrogen Program FY 2005

触媒層のモデル化
(シリコン基板上)

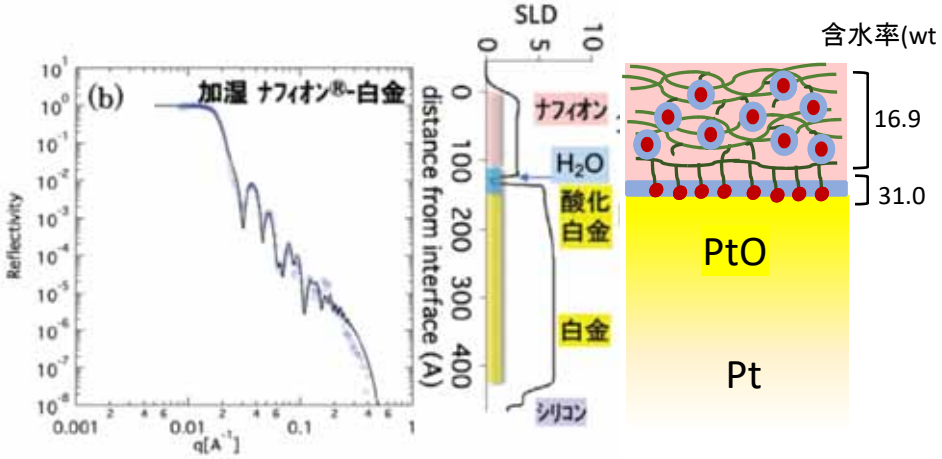


透過型電子顕微鏡
(乾燥、凍結状態)

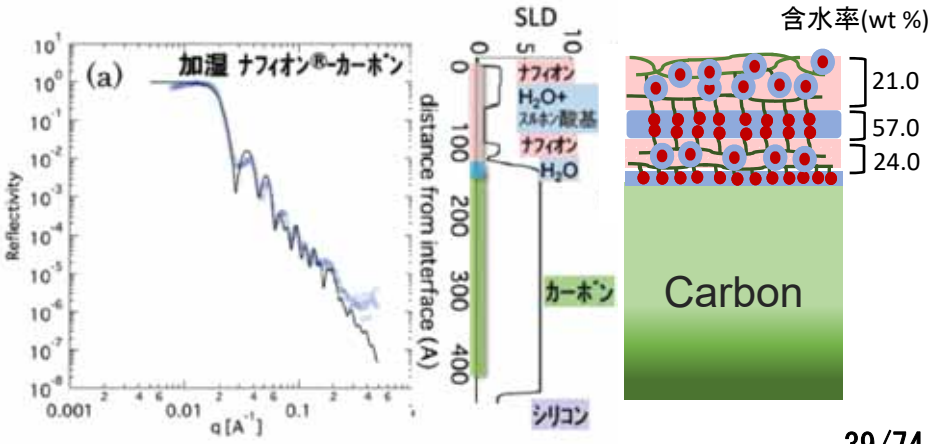
斜入射中性子散乱･中性子反射率 実験験施設

シリコン基板上に模擬したモデル触媒の中性子反射率計測を実施した。
カーボン上では、イオノマー層中央に水分量が多い層状構造を確認し、白金上の加湿状態と異なることを明らかにした。

(I)モデル触媒 Nafion®/Pt (加湿時)



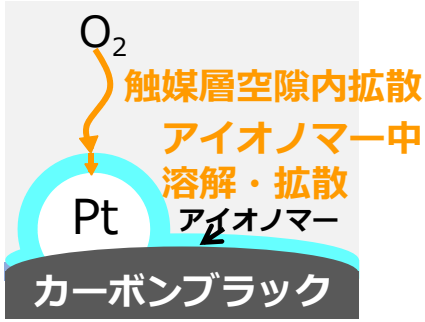
(Ⅱ)モデル触媒 Nafion®/C (加湿時)

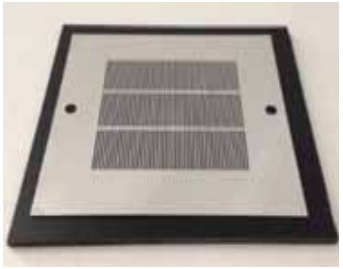


1-1-2-4 酸素のアイオノマー透過抵抗の解析　【京都大学大学院工学研究科化学工学専攻】

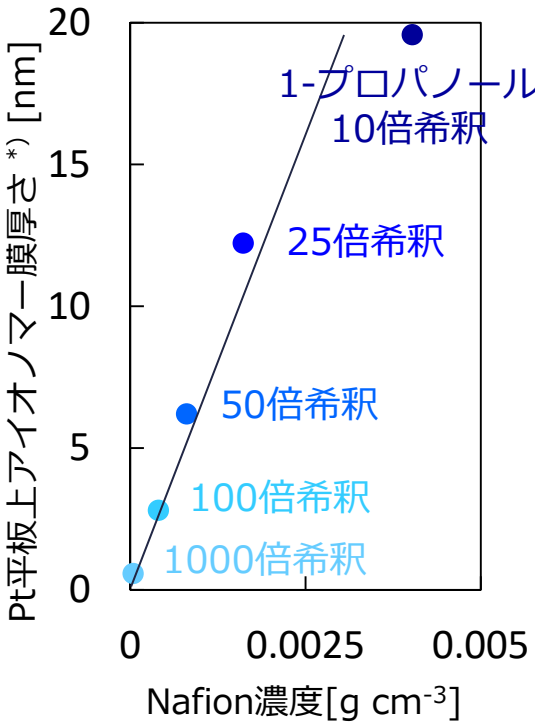
モデル式を用いたアイオノマーの酸素透過抵抗の解析

アイオノマーの酸素透過抵抗は反応と直列であり，反応速度定数の測定値に混入する。Pt薄板に多数のスリットを設け，その側面を触媒として用いるPtスリット触媒を提案した。アイオノマーを塗布した白金スリット触媒を用いて分極曲線を測定し，1-1 aで開発したモデルで解析して、酸素のアイオノマー透過抵抗を求める方法を開発した。ディップコート法で数nm厚さのアイオノマー塗布を実現した。

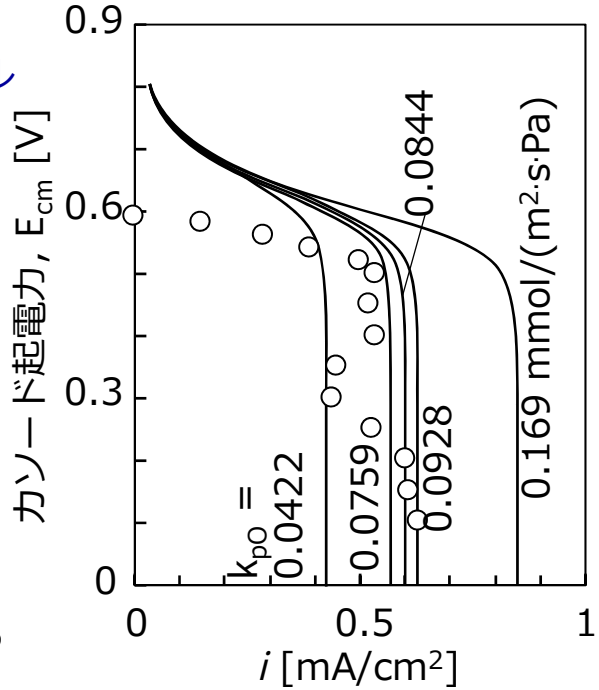




白金スリット触媒



*) 相対湿度ゼロで測定



アイオノマー透過係数の解析

活用の具体例と展開

定常状態では、ECSAあたりのORR速度と酸素のアイオノマー透過流束は等しい。アイオノマーの酸素透過抵抗とPt表面での反応抵抗の和がみかけの反応抵抗1 / k_{sc}である。

$$k_{sc}p_O = k_{sc}^{\circ}p_{Os} = k_{pO}(p_O - p_{Os})$$

$$1/k_{sc} = 1/k_{pO} + 1/k_{sc}^{\circ}$$

左に図示した例では、アイオノマーの酸素透過係数は k_{pO} = 8.4×10^{-8} mol/(m²·s·Pa)。

今後の課題

- ✓ *透過係数k_{pO}の含水率依存性の検討*
- ✓ OCV近傍の電流密度の正確な測定

1-1-2-5 液水生成・酸素移動の連成解析に基づく電極内酸素拡散性の定量化技術の開発

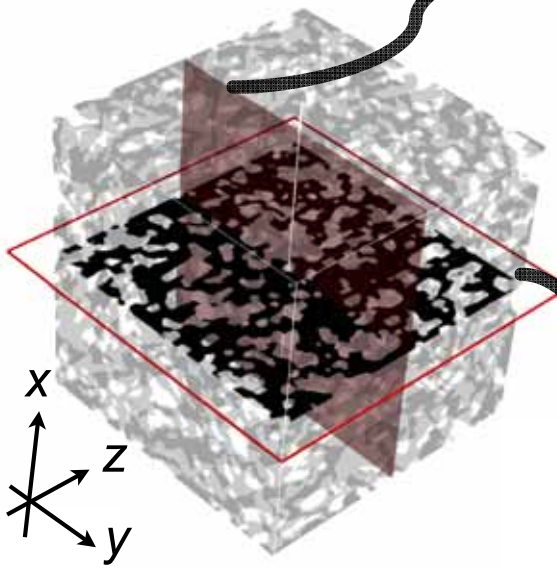
【東京大学】

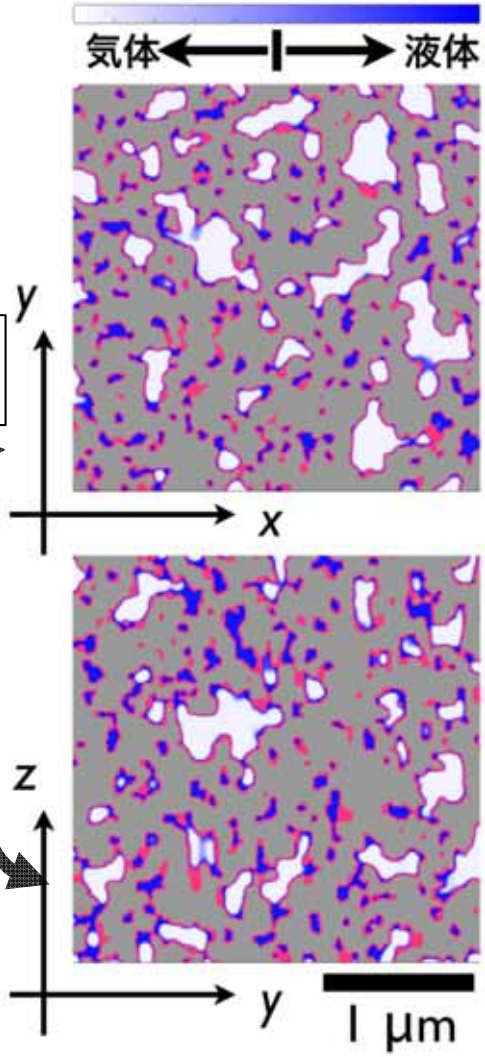
【研究開発の概略】触媒層内の液水生成・酸素移動を予測するシミュレータを開発した。

「入力パラメータ」
・触媒層三次元構造
・相対湿度
・最大アイオノマー膨潤量
・混合ガスの全圧と温度

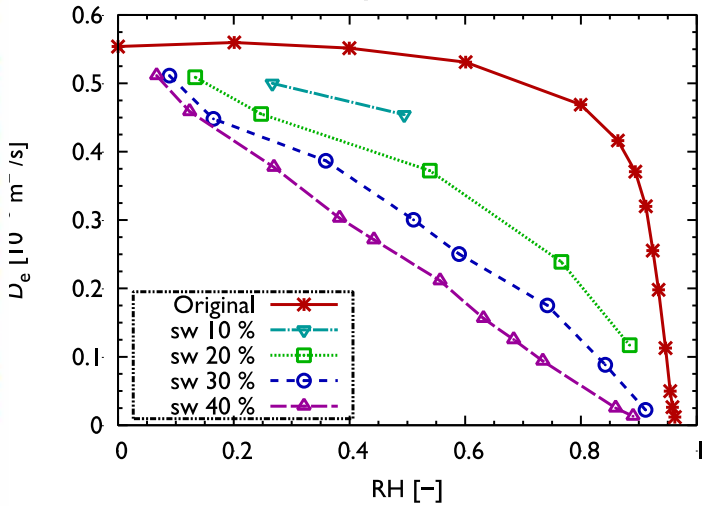
灰色：炭素骨格+乾燥時のアイオノマー
ピンク色：膨潤したアイオノマー

[乾燥時触媒層構造]





T = 350 K, p_{total} = 100 kPa

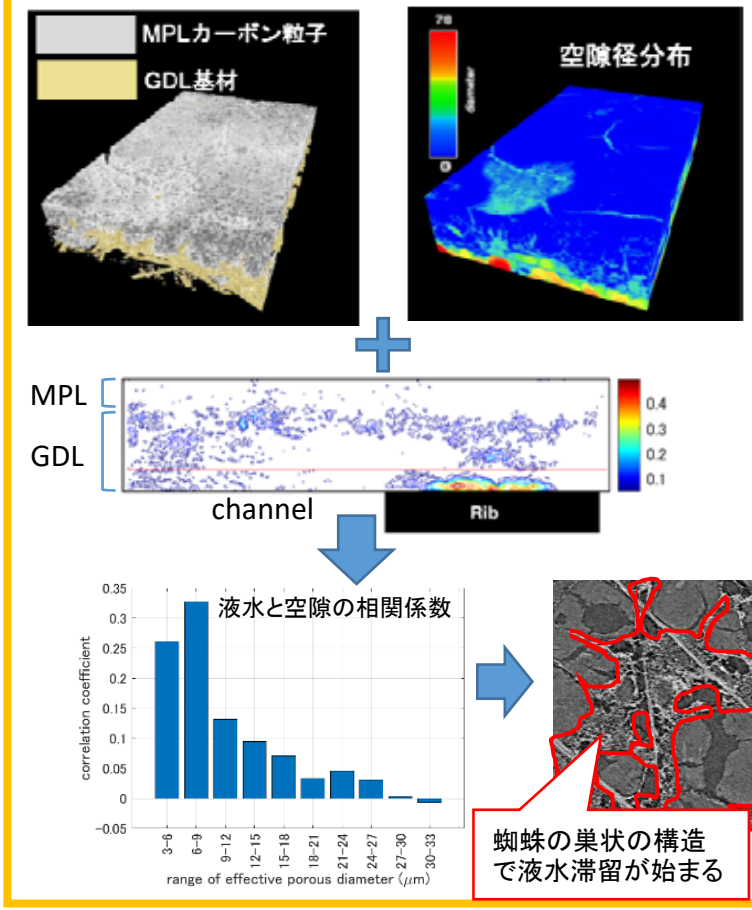


【成果】
- 水の相変化を加味した世界初の酸素拡散シミュレーション技術を確立した。
- プロジェクト共通触媒層（TEC10V30E）の解析が完了した。

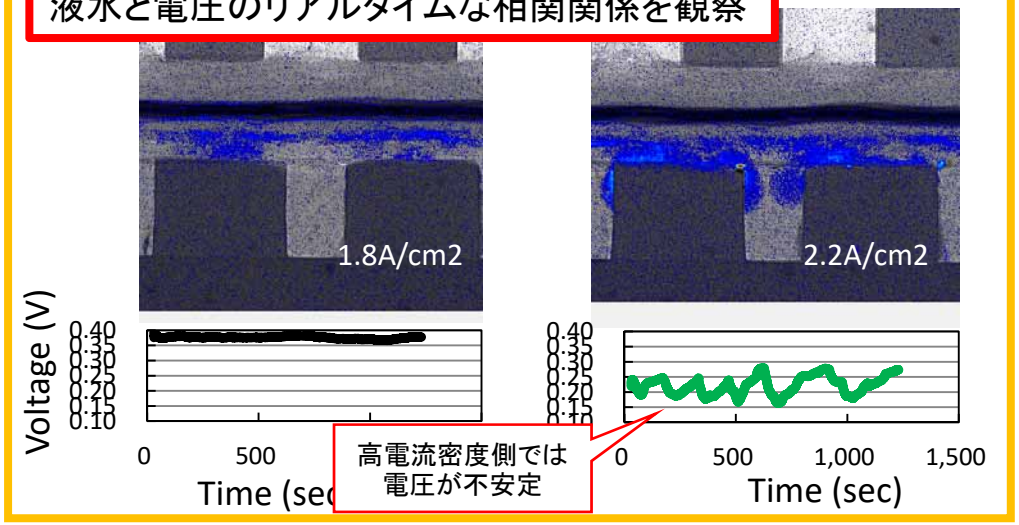
【活用の具体例と展開】
本技術により多様な触媒層を解析することで望ましい水分布と酸素拡散性を両立する触媒構造の開発への寄与が見込まれる。

1-1-2-6 MEA内部液水定量化による燃料電池性能の解析　【東京工業大学】

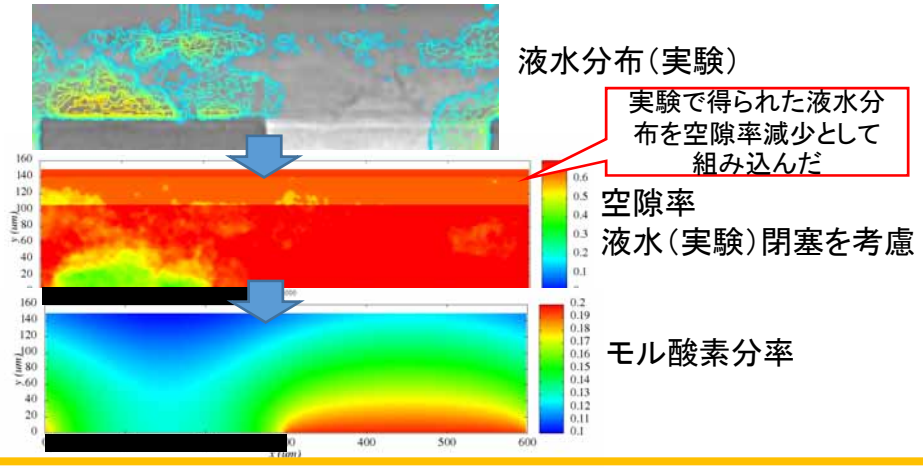
GDLの3次元計測と2次元液水計測から液水の滞留する領域を特定



液水と電圧のリアルタイムな相関関係を観察



数値シミュレーションを組み合わせたガス輸送解析



今後の課題
液水による触媒層内の変化は観察できているがより正確な定量化のためCTセルによる3次元計測を行う。
また精密温度計測により液水と温度場との相関関係を観察する。

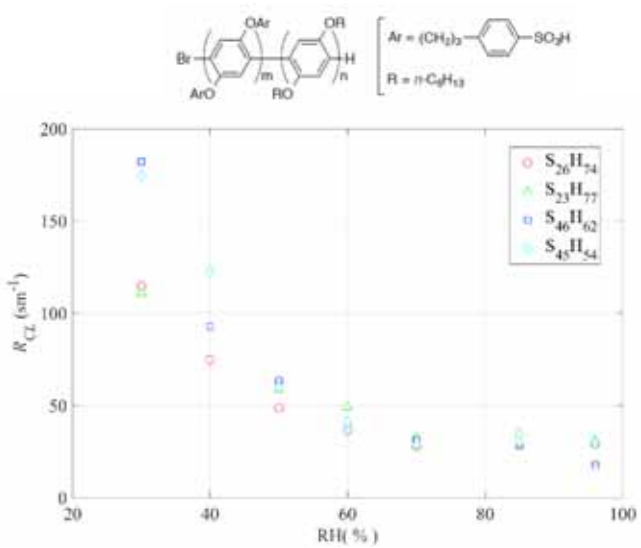
1-1-2-7 アイオノマーにおける物質輸送性の評価と解析　【学校法人上智学院】

研究開発の概略

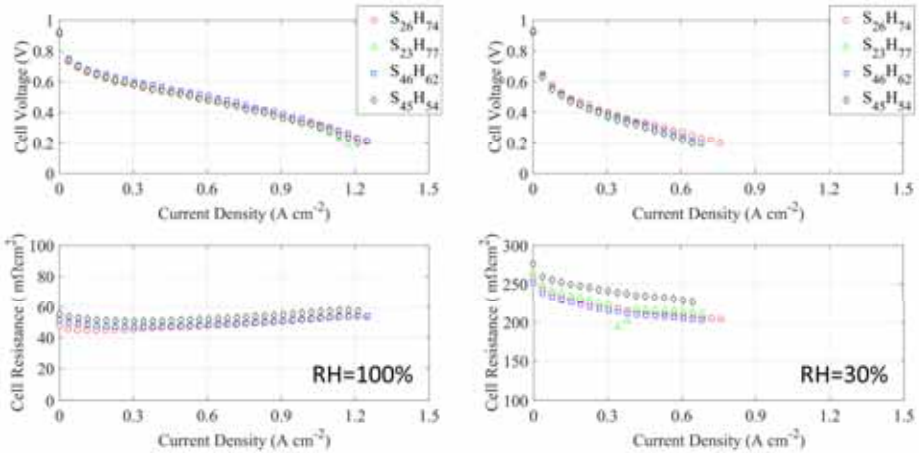
PEFC内部の物質移動現象とセル特性との因果関係の解明を目的として。分子構造、分子量を制御した複数の炭化水素系高分子電解質をモデル電解質としてカソード触媒層に用い、アイオノマーの構造が触媒層の酸素輸送特性に与える影響について検討した。

成果

モデルアイオノマーを用いたMEAの酸素輸送抵抗価



モデル電解質を用いたMEAのI-V特性



・モデル電解質を用いたMEAの触媒層の酸素輸送抵抗は、低湿度条件において顕著に上昇する傾向にあることがわかった。
・*IEC*の大きいアイオノマーを用いたMEAは*IEC*の低いアイオノマーを用いたMEAよりも、低湿度雰囲気における酸素輸送抵抗の上昇幅が大きくなった。

活用の具体例と展開

モデルアイオノマーの資料提供をメーカーに行っている。

今後の課題

酸素輸送抵抗の低減のためのアイオノマー構造とMEA作成プロセスの構築。

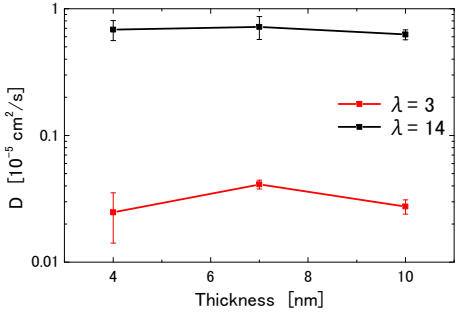
1-1-2-8 シミュレーションによる電極内物質輸送特性予測の技術開発

【東北大学流体科学研究所】

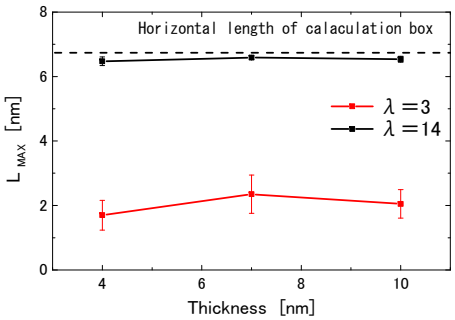
シミュレーションにより触媒層内部のプロトン･酸素輸送特性を評価する

アイオノマー薄膜内部のプロトン輸送特性

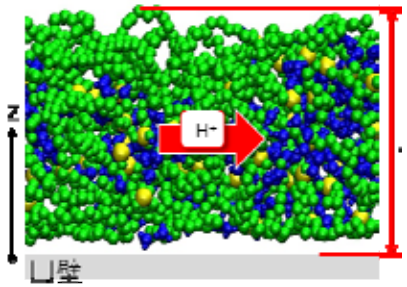
プロトン拡散係数



最大クラスター長

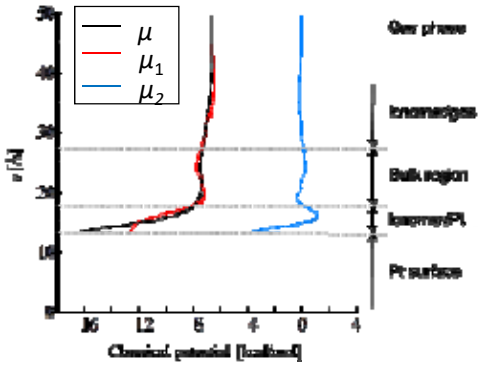


- 低含水率：膜厚7nmで拡散係数とクラスター長にピーク ➡ 膜厚に最適値が存在
- 高含水率：拡散係数が膜厚に依存しない



アイオノマー薄膜の酸素透過特性

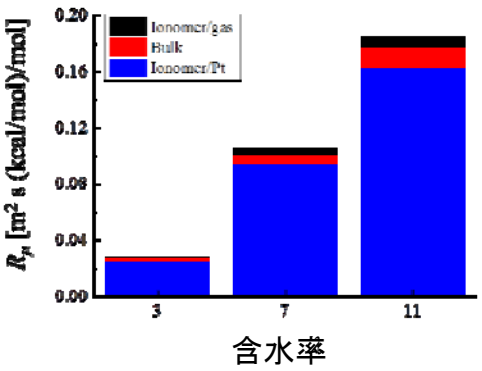
化学ポテンシャルによる酸素輸送抵抗の評価



$$\mu = RT\ln\left(\Lambda_T^3 N_A c\right) - RT\ln\left\langle \exp\left(-\frac{\Delta u}{RT}\right)\right\rangle$$

酸素濃度(μ_1)　　膜の不均一性(μ_2)

- アイオノマー/Pt界面の酸素輸送抵抗が最も大きい



本解析によりプロトン･酸素の輸送抵抗に影響する要因が明らかとなった

今後の課題：プロトン･酸素輸送抵抗を統合した触媒層の物質輸送抵抗の評価

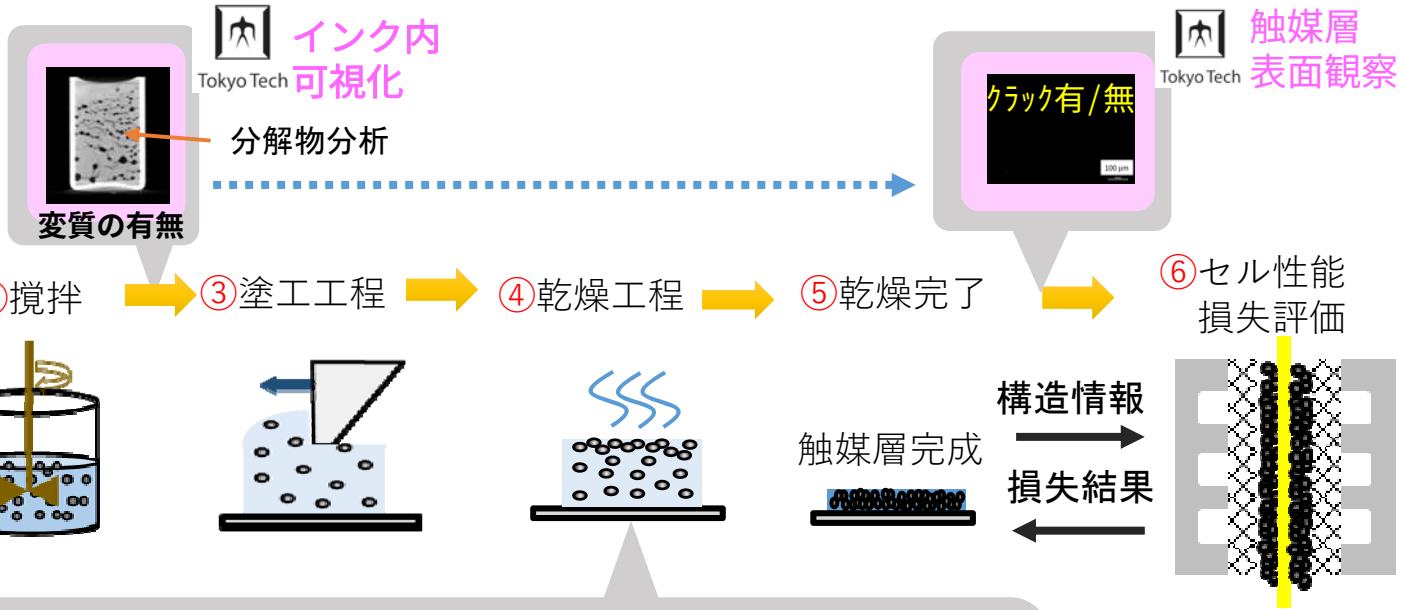
各課題の実施状況　　－課題構造－

- サブテーマ　1　MEA設計指針技術開発
  - 1-1　MEA性能解析・特性予測モデル開発
    - 1-1-1　活性表現式と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
    - 1-1-2　電極内酸素・水輸送・プロトン移動抵抗と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
    - **1-1-3　触媒層構造を材料・構造形成パラメーターにより制御する技術開発**
    - 1-1-4　電解質膜内プロトン輸送抵抗、水輸送性、ガス透過性と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
  - 1-2　MEA劣化予測モデル開発
  - 1-3　コンタミ-S被毒回復手段（Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法）確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明
- サブテーマ　2　MEA性能評価技術開発
  - 2-1　評価＆耐久項目・条件の設定
  - 2-2　MEA評価・解析
- サブテーマ　3　MEA解析技術開発
  - 3－1　ビームラインを活用したMEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援

各課題の実施状況　　－進捗状況－

● 高性能を有する触媒層を再現性良く形成するために必要な構造の制御因子を明確にする

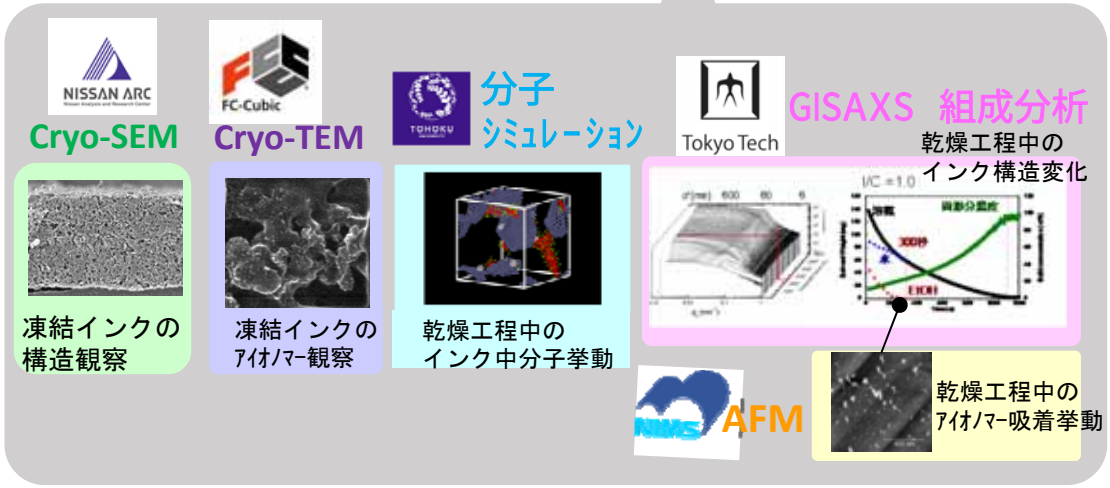
●インクの安定性調査

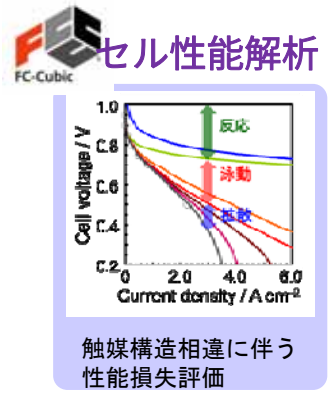


●触媒形成制御ﾊﾟﾗﾒｰﾀ

(1) Ionomer/carbon比
- i) I/C＝1.0
- ii) I/C＝0.75

(2) 溶媒組成
- i) EtOH/水=60/40
- ii) EtOH/水=46/54
- iii) EtOH/水=20/80





● 触媒形成制御パラメータ vs. 触媒層構造,i-V性能の一連の流れを形態観察を含め定量的に把握

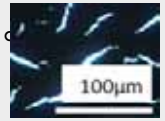
1-1-3-1 触媒層構造形成を支配するパラメーターの解析　【東京工業大学】

● 触媒層構造形成を支配するﾊﾟﾗﾒｰﾀを見出し、触媒層形成過程を明確にすることができた。

1-a. 触媒インク中の有機溶媒の変質

・インク中の有機溶媒種（アルコール）が触媒Pt存在下で、
難溶性・疎水性物質（ｶﾙﾎﾞﾝ酸ｴｽﾃﾙ）生成。

i)NPA $\xrightarrow{\text{酸化/脱水縮合}}$ $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOCH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$
ﾌﾟﾛﾋﾟｵﾝ酸ﾌﾟﾛﾋﾟﾙ



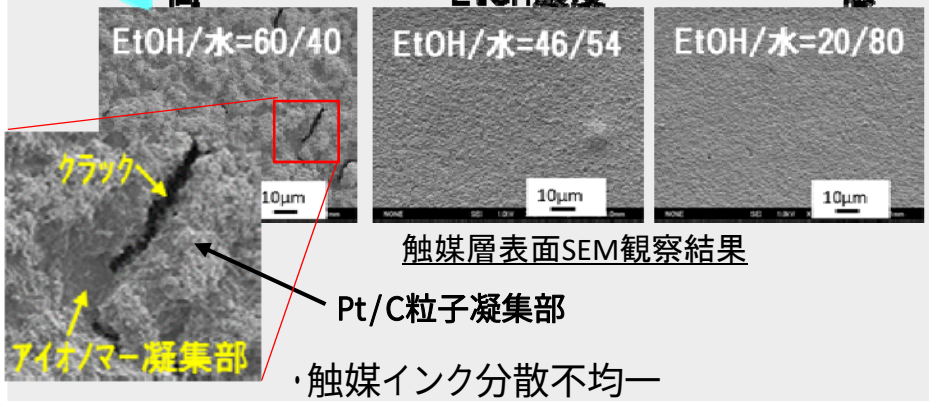
触媒層ｸﾗｯｸ多発

ii)EtOH $\xrightarrow{\text{酸化/脱水縮合}}$ $CH_3\text{-}COOCH_2\text{-}CH_3$
酢酸ｴﾁﾙ

触媒層ｸﾗｯｸ無

1-b. 溶媒比（EtOH/水ﾊﾟﾗﾒｰﾀ）の影響

高　EtOH濃度　低



触媒層表面SEM観察結果

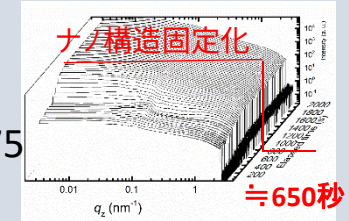
・触媒インク分散不均一に起因したクラック発生

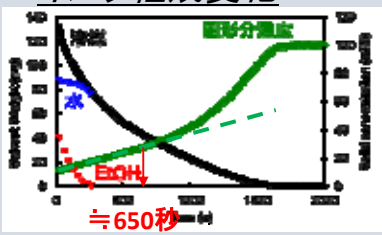
2-a. 触媒層形成過程の明確化---I/Cﾊﾟﾗﾒｰﾀ

条件：　溶媒組成：EtOH/水=46/54、NV=10%

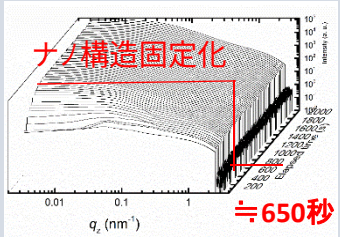
GISAXS測定　　***インク組成変化***

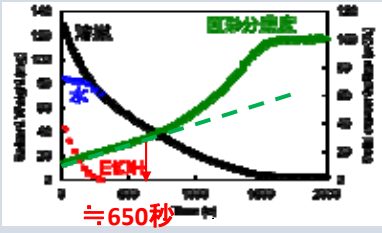
i)I/C =0.75





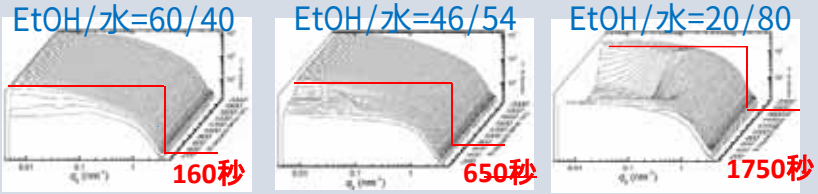
ii)I/C =1.0





⇒ナノ構造固定化時間は、I/Cの影響は、ほぼ受けない

2-b. 触媒層形成過程の明確化---EtOH/水ﾊﾟﾗﾒｰﾀ



⇒溶媒水分比が大ほど，構造固定にかかる時間は長い。

● 今後の課題

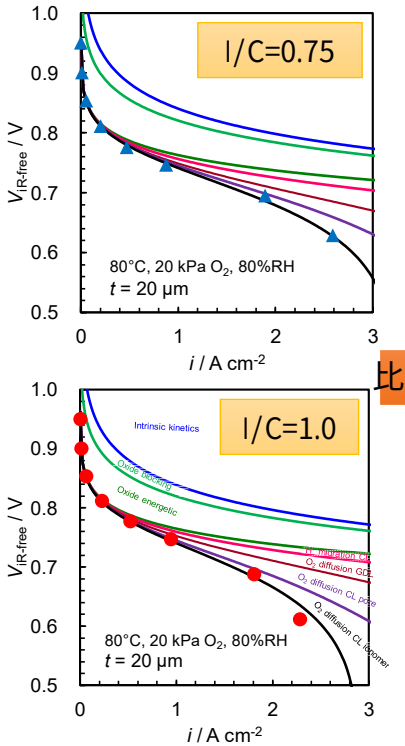
支配パラメータの相互作用の解明、と触媒構造形成ナノスケール（ｱｲｵﾉﾏｰ被覆率等）を支配するパラメータの探索

1-1-3-2 MEA試作条件・性能相関解釈付与のための試作MEA性能解析と触媒層形成過程微視的構造変化解析

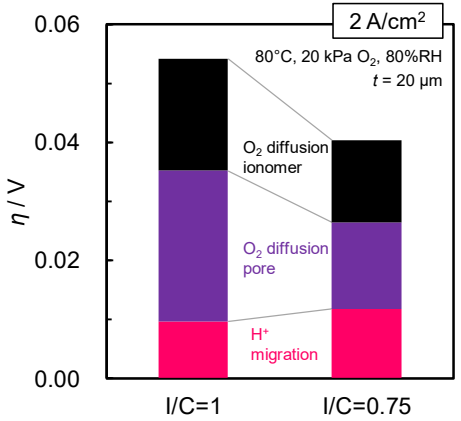
【技術研究組合ＦＣ－Ｃｕｂｉｃ】

(1) 東工大試作MEA性能解析

a. I/Cﾊﾟﾗﾒｰﾀ 性能解析



比較



I/Cの異なる東工大試作MEAの発電性能とその解析結果

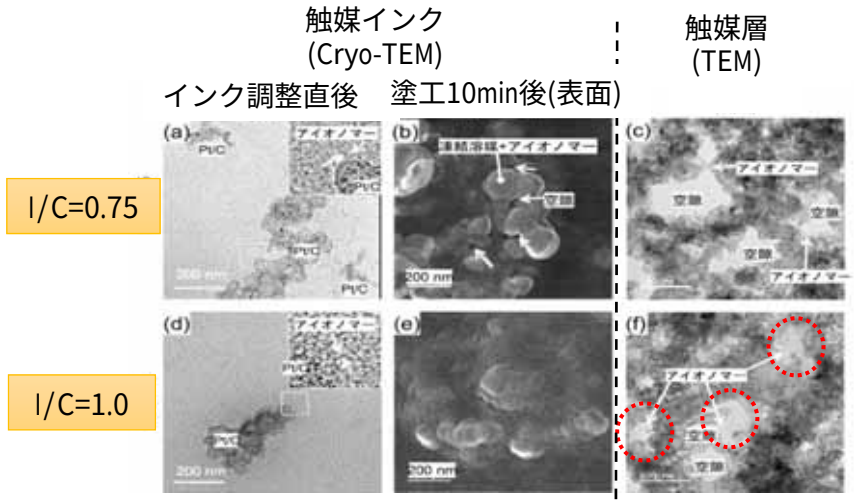
触媒層構造に起因する損失の比較

成果：試作条件と性能の相関解釈への損失要因解析技術の有効性を確認した

今後：引き続き各種試作MEAに本技術を適用する

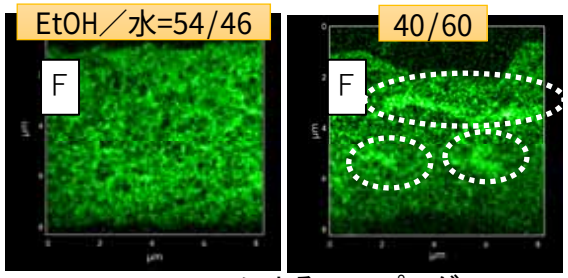
(2) 触媒層形成過程微視的構造変化解析

a. I/Cﾊﾟﾗﾒｰﾀ 触媒インク・乾燥過程・触媒層の観察



● I/C大→ 触媒層でアイオノマー偏在・被覆厚増加（数百nmｻｲｽﾞ）

b. EtOH/水比ﾊﾟﾗﾒｰﾀ 触媒層断面のｱｲｵﾉﾏｰ分布観察



STEM-EDSによるFマッピング

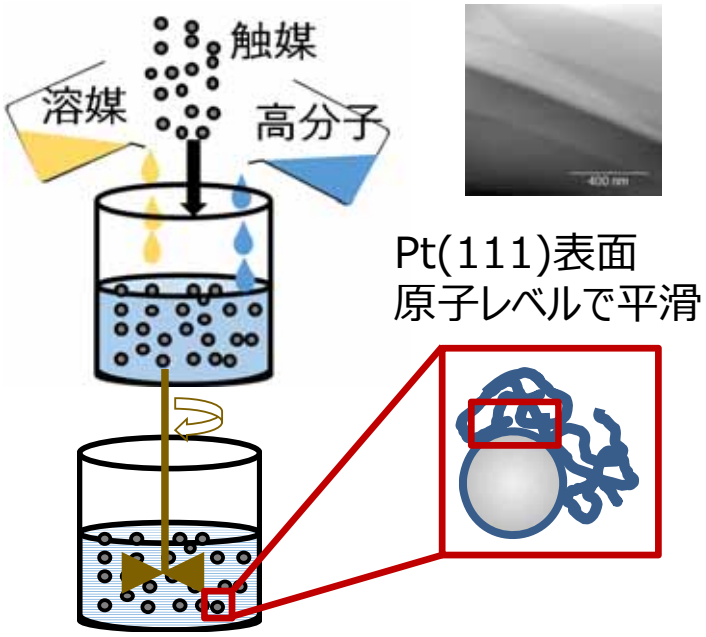
● EtOH比増加
→ｱｲｵﾉﾏｰ偏在大
（μmｻｲｽﾞ）

課題　：乾燥途中におけるｱｲｵﾉﾏｰ分布の可視化は，技術的に可能となったが現象解明には比較検討が必要

1-1-3-3 触媒インク製造時における界面形成過程の構造的・量的解析技術開発　【国立研究開発法人物質・材料研究機構】

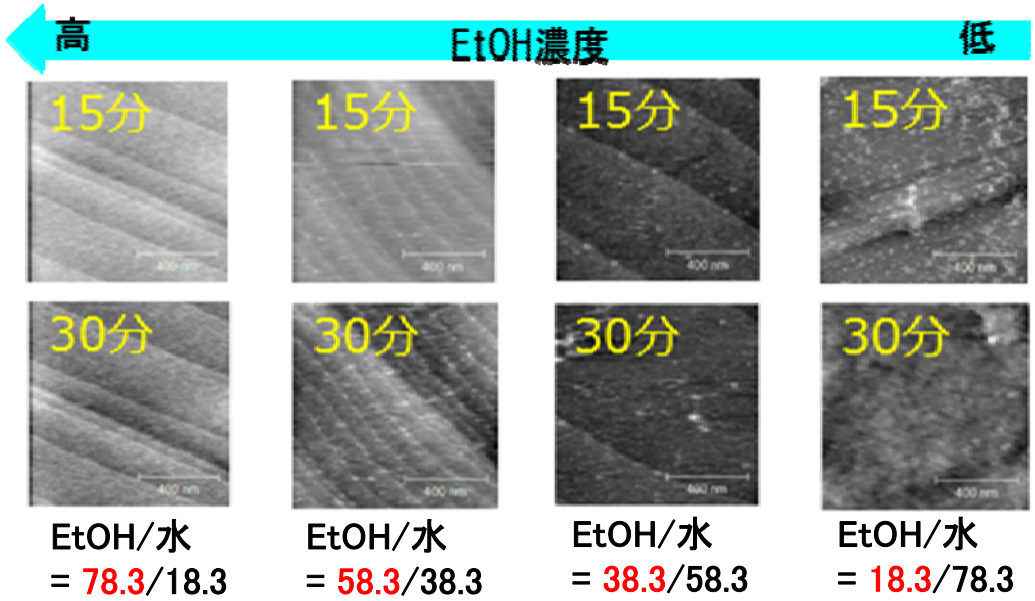
活性支配因子であるアイオノマー／触媒界面構造のハイスループット探索

- 溶媒組成がアイオノマーの液中構造、ひいてはアイオノマー／触媒界面構造に影響を与える
- 溶媒比(EtOH/水)ﾊﾟﾗﾒｰﾀ：水分率が高い⇒　ミセル・バンドル化したアイオノマー凝集体
  アルコール分率が高い⇒アイオノマーは液中でほどけた構造をとり、表面に吸着



インク調製/分散

- 溶媒比（EtOH/水）ﾊﾟﾗﾒｰﾀ　AFM像



*含有水系Nafion　3.3wt%共通

アルコール系溶媒において、特異なアイオノマー／触媒界面構造の形成を実証
今後の課題：製造条件がセル性能に与える影響を明らかにする

1-1-3-4 シミュレーションによる触媒層形成時の触媒インク状態予測の技術開発

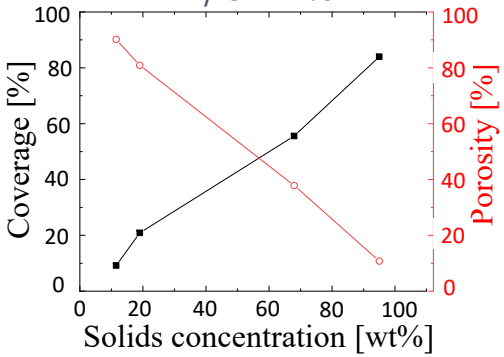
【東北大学流体科学研究所】

シミュレーションにより触媒インク内における材料の凝集構造を解析する

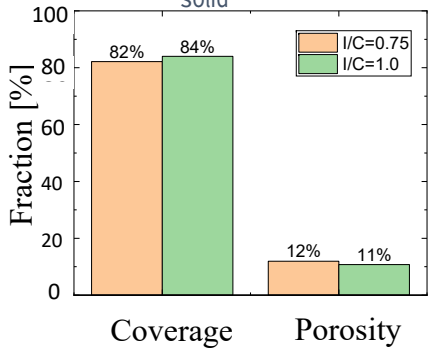
(1) I/C比の触媒層構造への影響

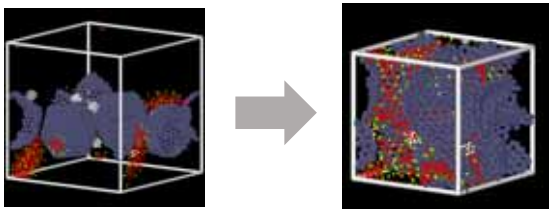
被覆率と空隙率（初期条件Alc/wat=20/80 ）

I/C = 1.0



c_{solid} = 95%





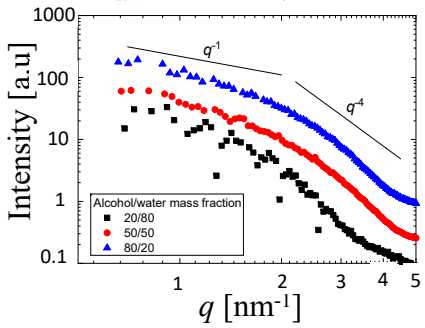
c_{solid} = 10%　　c_{solid} = 95%

触媒インク内の固形分凝集状態の変化

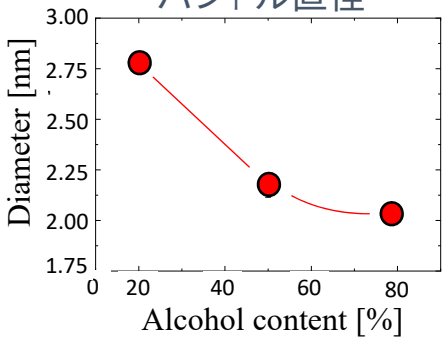
- 固形分濃度増加に伴い被覆率は増加、空隙率は減少
- I/C比の被覆率および空隙率への影響は小さい

(2) EtOH/水比のアイオノマー構造への影響

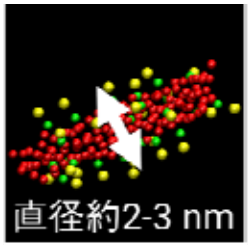
散乱プロファイル



バンドル直径



- 直径約2-3nmのバンドル構造を確認（散乱実験と一致）
- EtOH/水比増加に伴いバンドルサイズは減少



本技術により構造制御に有効な因子の絞り込みを容易にすることが可能となった

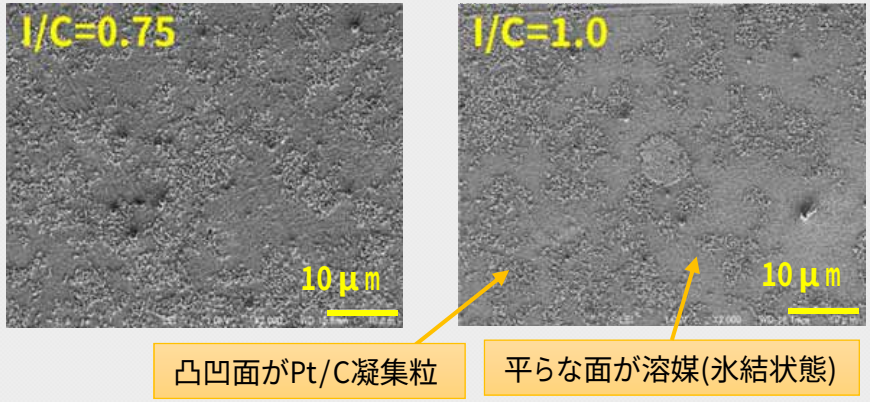
今後の課題：蒸発プロセスにおける（溶媒比に着目した）凝集構造の類推

1-1-3-5 クライオ電子顕微鏡による触媒層構造解析の技術開発　【株式会社日産アーク】

■ **目標**　クライオ電子顕微鏡（おもにSEM）を用いて、ウエットな状態にある触媒インクの構造、および、
乾燥過程の構造を観測する手法を確立・適用し、触媒層構造の決定因子の抽出に貢献する。

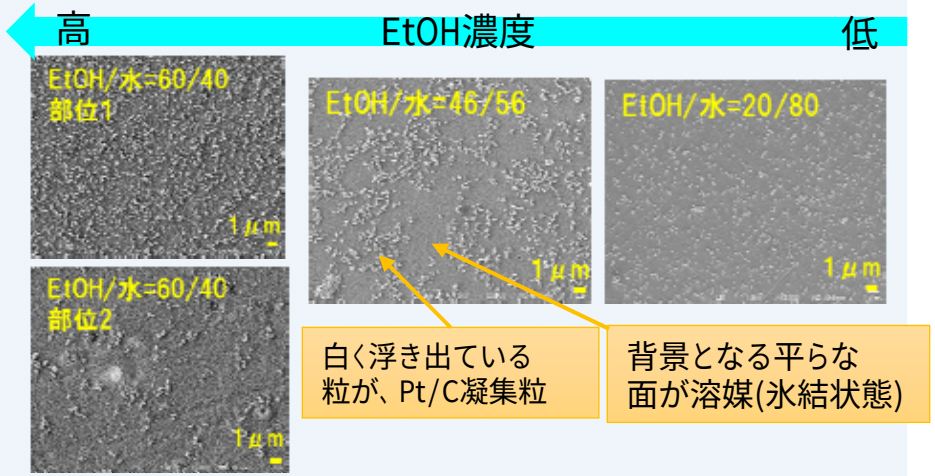
■ **成果**　物性の異なる様々なインク組成に応じた前処理、観測方法を検討し、観測条件の標準化、
および、画像解析により、粒径、粒子間距離などの三次元パラメータを算出する手法を開発。

a. I/Cﾊﾟﾗﾒｰﾀ　インクのCryo-SEM



・I/Cの違いにより、Pt/C凝集体のｻｲｽﾞ・分布に明確な差異は、認められない。
・但し、I/C=1.0の場合に、溶媒領域のサイズが大きくなっている傾向も部分的に見うけられる。

b. 溶媒比（EtOH/水）ﾊﾟﾗﾒｰﾀ　インクのCryo-SEM



・EtOH/水比ﾊﾟﾗﾒｰﾀによりPt/C凝集体のｻｲｽﾞ・分布が変化
・特に、EtOH/水=60/40のインクでは、観察場所により、Pt/C凝集粒の疎密差が大きく、粒径が大きい傾向。

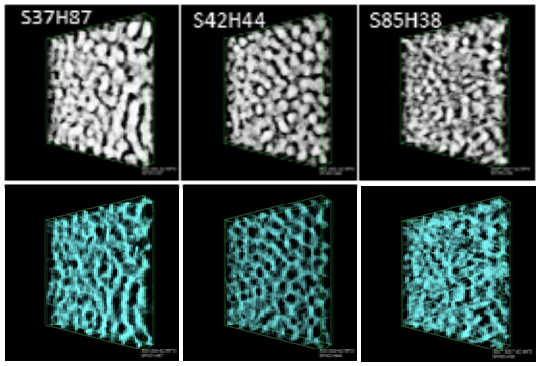
■ **今後の課題**　クライオSEMレベルでのアイオノマー分布の可視化、および、空間スケールの異なるTEM情報とSEM情報の統合的解析手法の確立、MEA発電性能との関連性

各課題の実施状況　　－課題構造－

- サブテーマ　1　MEA設計指針技術開発
  - 1-1　MEA性能解析・特性予測モデル開発
    - 1-1-1　活性表現式と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
    - 1-1-2　電極内酸素・水輸送・プロトン移動抵抗と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
    - 1-1-3　触媒層構造を材料・構造形成パラメーターにより制御する技術開発
    - 1-1-4　電解質膜内プロトン輸送抵抗、水輸送性、ガス透過性と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
  - 1-2　MEA劣化予測モデル開発
  - 1-3　コンタミ-S被毒回復手段（Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法）確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明
- サブテーマ　2　MEA性能評価技術開発
  - 2-1　評価＆耐久項目・条件の設定
  - 2-2　MEA評価・解析
- サブテーマ　3　MEA解析技術開発
  - 3－1　ビームラインを活用したMEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援

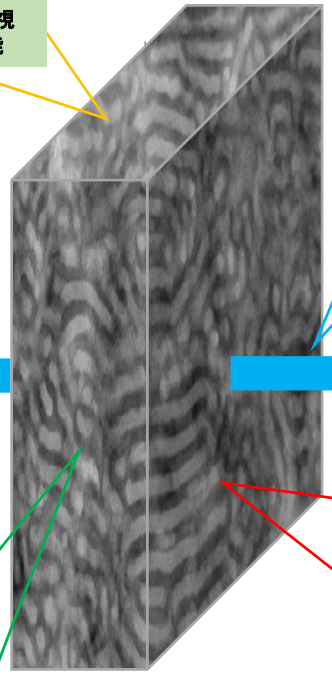
研究成果について

電子線トモグラフィーによるミクロ相分離構造の可視化

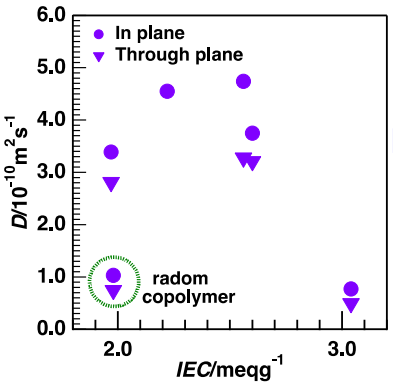


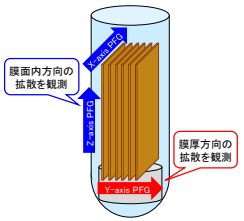
・親水ドメインが連続相を形成
・粒子トラッキングによる拡散係数異方性評価が可能になった。

3次元可視化が可能



水の輸送性と輸送異方性の評価



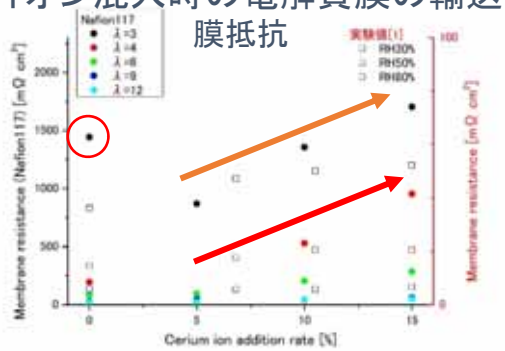


高次構造を有する電解質膜は、ランダム構造のもより、高い水輸送性を示した。

クラスター解析と拡散係数の関係

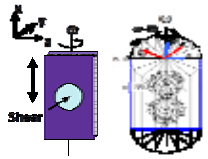
Ceイオン混入時の電解質膜の輸送特性

膜抵抗

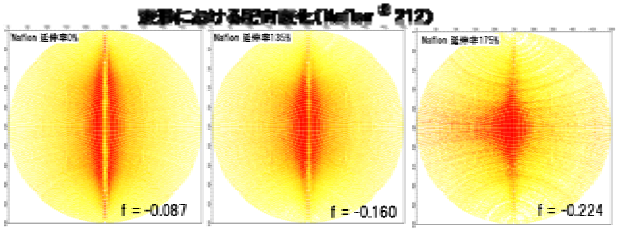


数値解析による電解質膜のプロトン輸送特性・機械的特性の評価が可能となった。

X線による立体小角散乱法による異方性評価



Nafion212®において、引張変形に伴うイオンクラスターの異方性を定量化



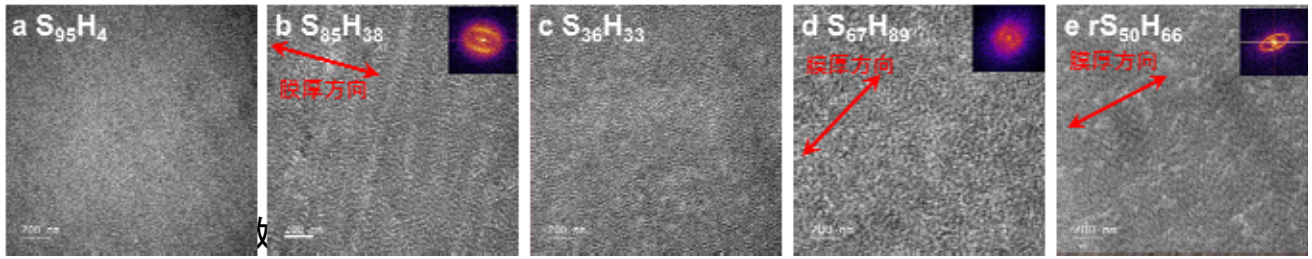
1-1-4-1 電解質膜における物質輸送性の評価と解析　【学校法人上智学院】

研究開発の概略

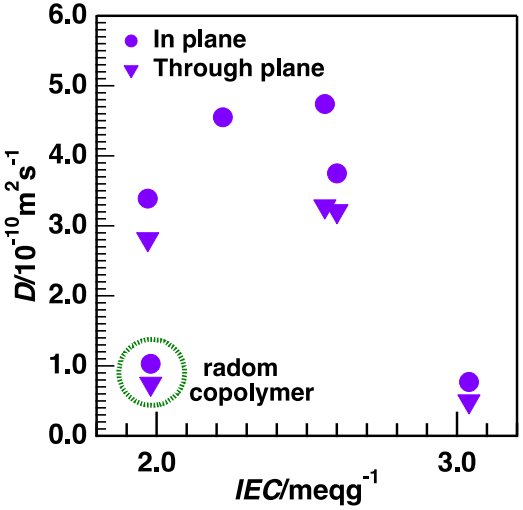
モデルアイオノマーを用い、モデルアイオノマーと物質輸送性（プロトン、水）の関係を明らかにしている。

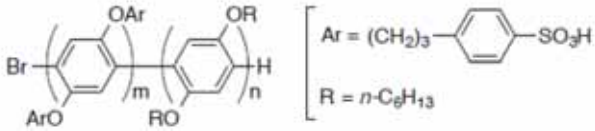
成果

モデルアイオノマーのTEM像



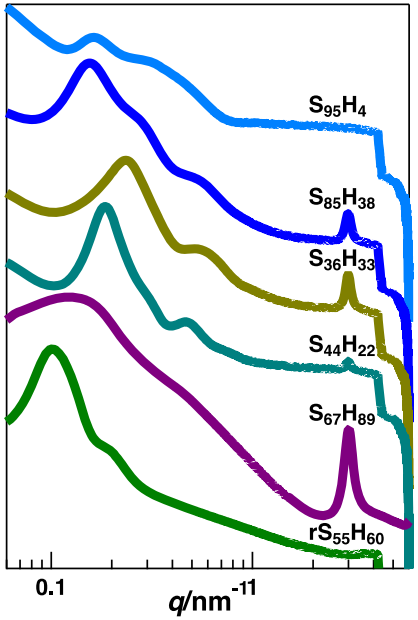
モデルアイオノマーの水の自己拡散係数





- TEM画像のFFT解析から膜厚方向に異方性が認められた。
- 水の自己拡散係数は、高次構造化により飛躍的に増大、しかし異方性は構造を反映していない。

モデルアイオノマーのSAXSプロファイル



活用の具体例と展開

高次構造制御技術とその解析技術は企業により活用されている。

今後の課題

高次構造の精密化と後処理による配列制御技術の確立

1-1-4-2 階層横断的構造分析に基づく電解質膜物質輸送特性および劣化機構解析

【技術研究組合ＦＣ－Ｃｕｂｉｃ】

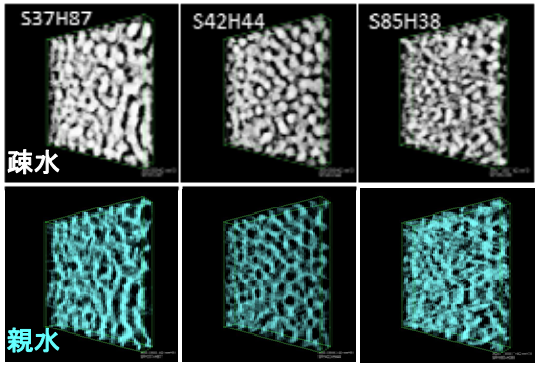
炭化水素系ジブロック共重合体電解質膜の TEM観察によるミクロ相分離構造解析

目的　ミクロ相分離構造の異方性発現によるプロトン伝導度向上

特色　ポリフェニレン系共重合体電解質膜

成果

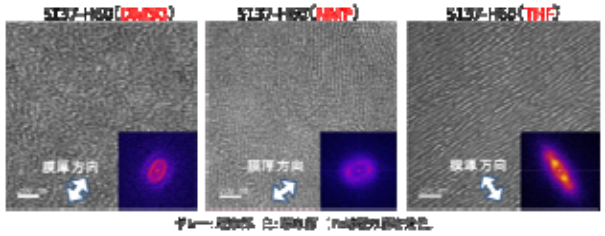
①TEMトモグラフィー3次元再構成

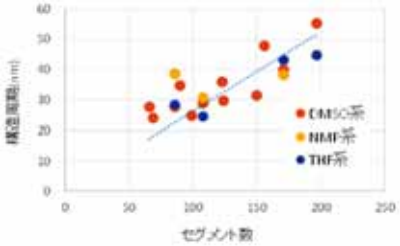


・親水ドメインが連続相を形成
・粒子トラッキングによる拡散係数異方性評価が可能に

②構造周期と異方性発現の支配要因解明

セグメント数 / 親疎水部比 / 溶媒種





構造周期はセグメント長に比例

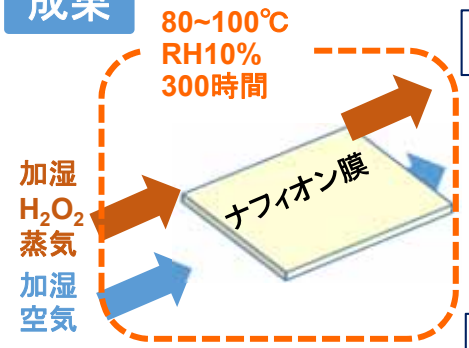
課題　ミクロ相分離構造形成機構

フッ素化スルホン酸アイオノマー膜の過酸化水素化学的劣化反応機構解析

目的　化学的劣化開始反応解明

特色　温湿度制御過酸化水素曝露試験→分解生成物＆劣化膜の詳細な分析

成果



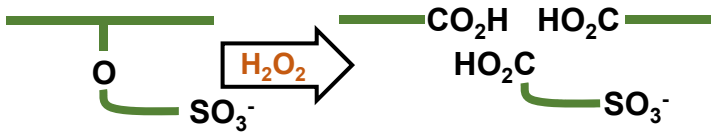
捕集液分析

イオンクロ
F^-捕集速度が次第に上昇
LC-MS（負イオン）
側鎖根元脱離成分検出

劣化膜分析

溶解後SEC測定　分子量が低下
顕微ラマン　主鎖ピークに対する側鎖ピーク強度が一様に減少
熱脱着熱分解MS（負イオン）　側鎖根元脱離成分検出

側鎖根元脱離＆主鎖切断で劣化開始



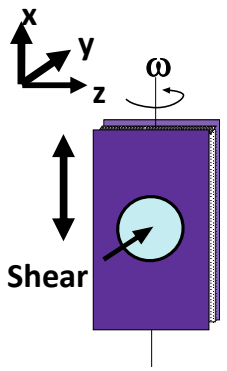
展開　劣化試験後MEAの膜分析へ応用

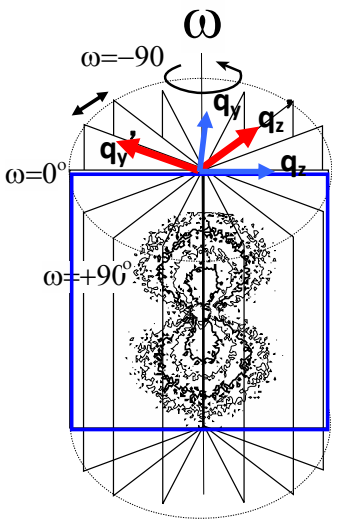
課題　H_2O_2の反応機構

1-1-4-3 電解質膜の伝導チャンネル構造の評価技術開発

(技術研究組合ＦＣ－Ｃｕｂｉｃ再委託)
【茨城大学】

立体小角散乱 ： 膜厚方向のプロトン伝導性に供するミクロドメインの配向性を評価する手法





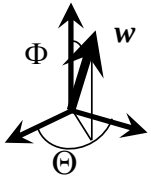
$$\begin{pmatrix} q_x' \\ q_y' \\ q_z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\omega & -\sin\omega \\ 0 & \sin\omega & \cos\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix}$$

フイルム座標系　　実験室座標系

散乱体積 V(ω) と透過率 T(ω) が ω の関数

3次元配向関数の算出

$$\cdot(\Theta,\Phi) = \frac{\cdot(\Theta,\Phi)}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\cdot(\Theta,\Phi)\sin(\Theta)\cdot\Theta\cdot\Phi}$$

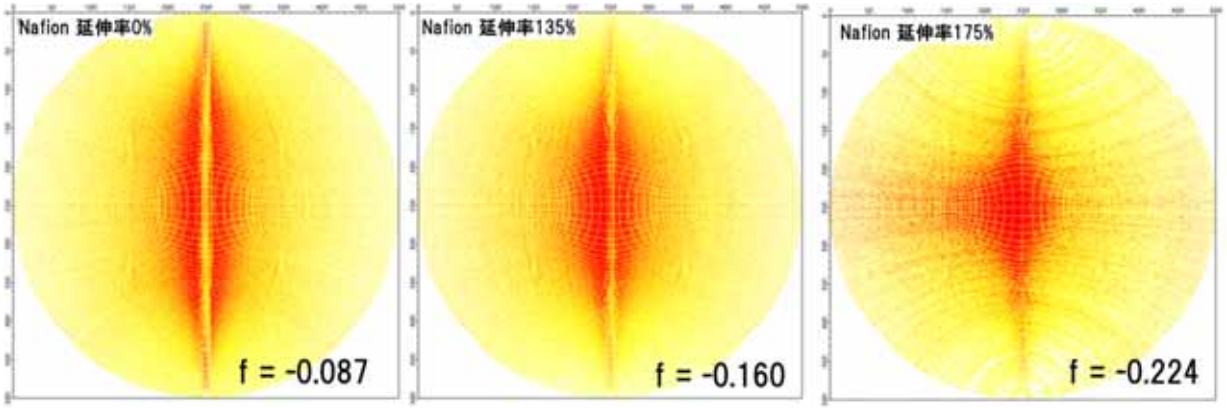


ハーマンスの配向パラメータ

$$\langle \cdots {}^2\Theta \rangle = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \cdots {}^2\Theta \cdot(\Theta,\Phi) \cdots \Theta d\Theta d\Phi$$

$$\cdot = \langle \cdot_2(\cdots\Theta) \rangle = \frac{3}{2}\langle \cdots {}^2\Theta \rangle - \frac{1}{2}$$

変形における配向変化 (Nafion® 212)



立体小角X線散乱法の評価手法を確立し、Nafion212® において、引張変形に伴うイオンクラスターの異方性を定量化。無変形で膜面方向の配向率が8.7 %、75 %の引張変形では22.4 %に増加することを確認。

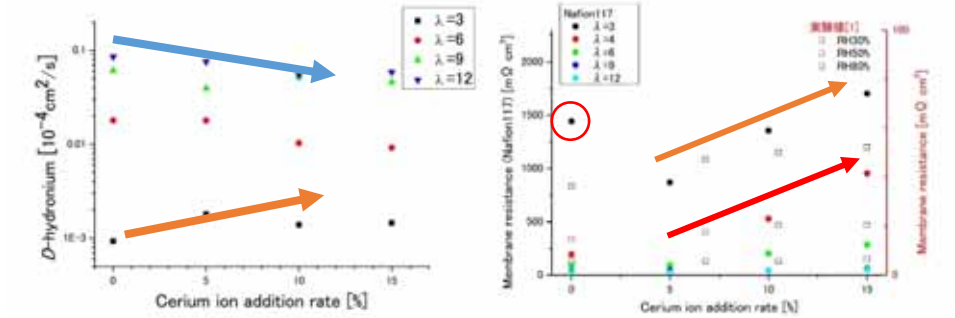
1-1-4-4 シミュレーションによる電解質膜内物質輸送特性/機械的特性予測の技術開発

【東北大学流体科学研究所】

シミュレーションにより電解質膜のプロトン輸送特性/機械的特性を評価する

Ceイオン混入時の電解質膜の輸送特性

プロトン拡散係数　　膜抵抗



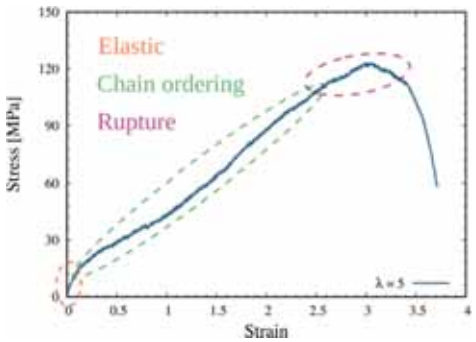
$$R = \frac{k_B T d}{e^2 n D}$$

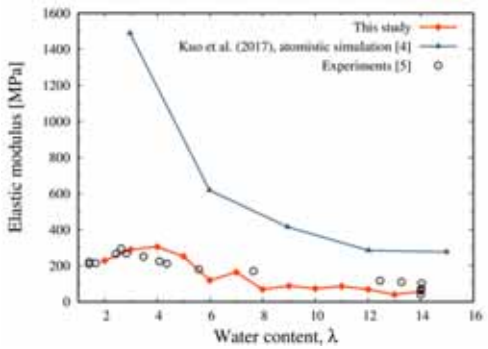
R:膜抵抗, n:プロトン密度, D: 拡散係数
e: 電気素量, T: 温度, d : 膜厚

- 低含水率：Ceイオン混入により拡散係数はむしろ増加 ⇔ 膜抵抗は増加
  ➡ プロトンの数密度減少が原因
- 高含水率：拡散係数減少 ➡ 膜抵抗増加

電解質膜の機械的特性評価

引張り試験による機械的特性評価　　弾性領域の弾性係数

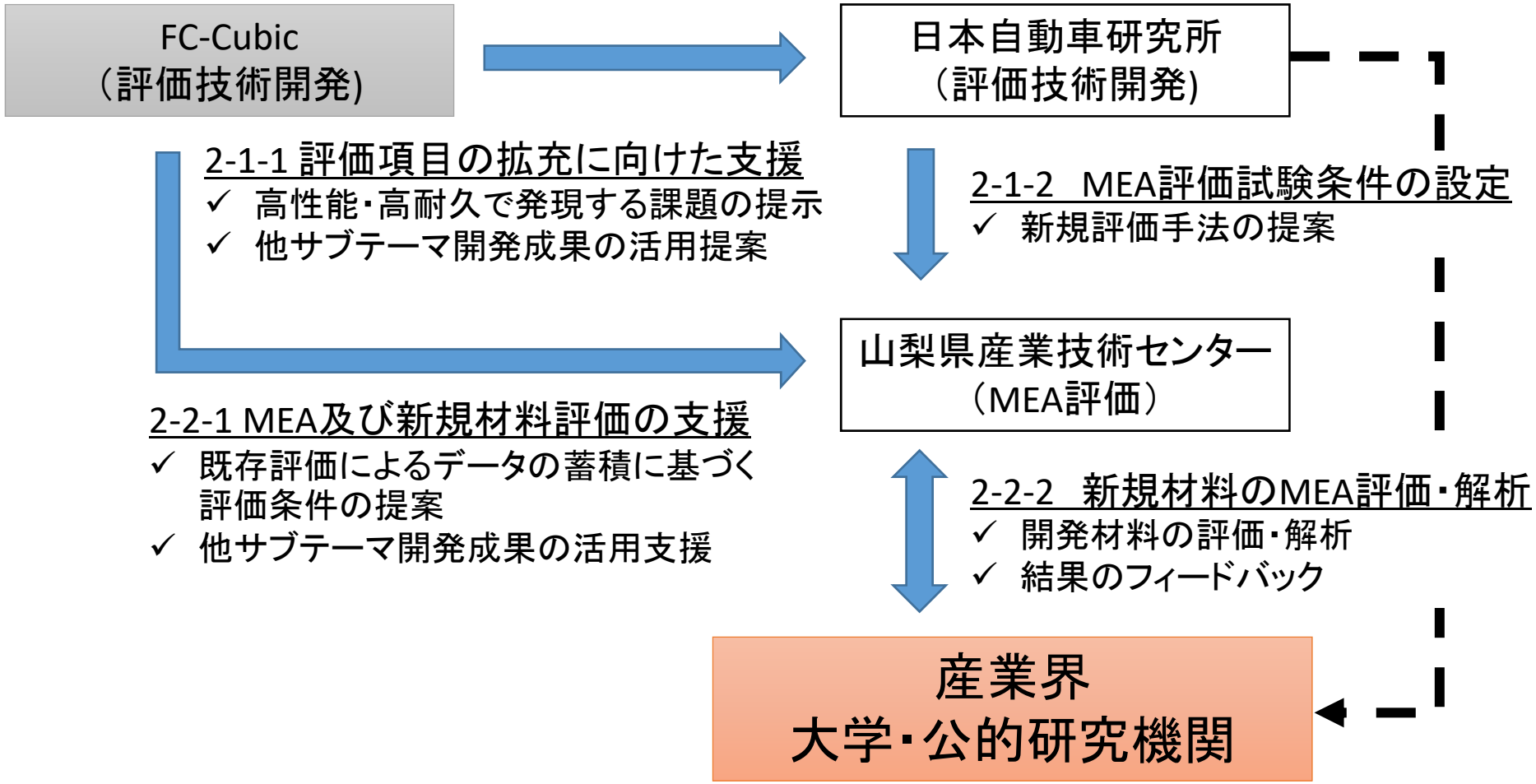




- 電解質膜の機械的特性を
  (1)弾性領域, (2) 塑性領域
  (3) 破断 に分けて評価が可能
- 粗視化モデルによる計算結果は実験結果とよく一致(妥当性の検証)

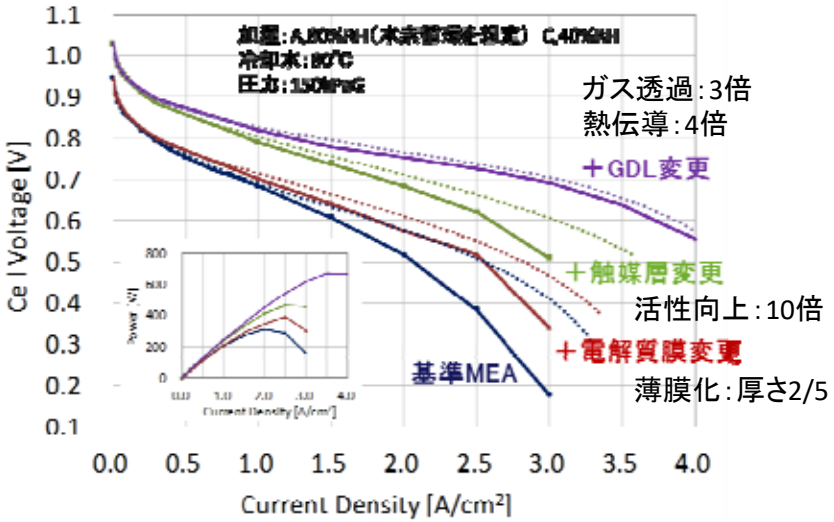
数値解析による電解質膜のプロトン輸送特性・機械的特性の評価が可能となった
今後の課題：Ceイオンの膜内分布やCeイオン混入時の機械的特性の解析

- サブテーマ　1　MEA設計指針技術開発
  - 1-1　MEA性能解析・特性予測モデル開発
    - 1-1-1　活性表現式と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
    - 1-1-2　電極内酸素・水輸送・プロトン移動抵抗と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
    - 1-1-3　触媒層構造を材料・構造形成パラメーターにより制御する技術開発
    - 1-1-4　電解質膜内プロトン輸送抵抗、水輸送性、ガス透過性と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
  - 1-2　MEA劣化予測モデル開発
  - 1-3　コンタミ-S被毒回復手段（Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法）確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明
- サブテーマ　2　MEA性能評価技術開発
  - 2-1　評価＆耐久項目・条件の設定
  - 2-2　MEA評価・解析
- サブテーマ　3　MEA解析技術開発
  - 3－1　ビームラインを活用したMEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援

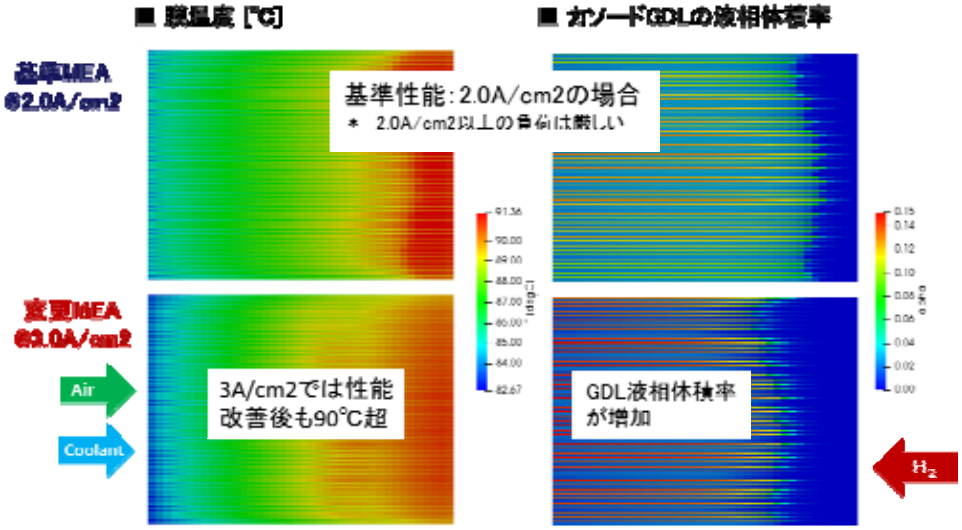

FC-Cubic
（評価技術開発）
日本自動車研究所
（評価技術開発）
2-1-1 評価項目の拡充に向けた支援
✓ 高性能・高耐久で発現する課題の提示
✓ 他サブテーマ開発成果の活用提案
2-1-2　MEA評価試験条件の設定
✓ 新規評価手法の提案
山梨県産業技術センター
（MEA評価）
2-2-1 MEA及び新規材料評価の支援
✓ 既存評価によるデータの蓄積に基づく評価条件の提案
✓ 他サブテーマ開発成果の活用支援
2-2-2　新規材料のMEA評価・解析
✓ 開発材料の評価・解析
✓ 結果のフィードバック
産業界
大学・公的研究機関

2-1-1 評価項目の拡充に向けた支援　　【技術研究組合ＦＣ－Ｃｕｂｉｃ】

NEDO目標の高負荷発電を実現したときに、JARI標準MEA（TEC10E50E採用）性能を基準とした数値モデル解析を充実させ、MEA構成材料の改善と高負荷における生成水の影響を入れて改めて解析し、実サイズMEAで顕在化する課題を予測した。



MEA構成材料の改善とMEAの予測性能
（点線は液水の影響を考慮しない場合）



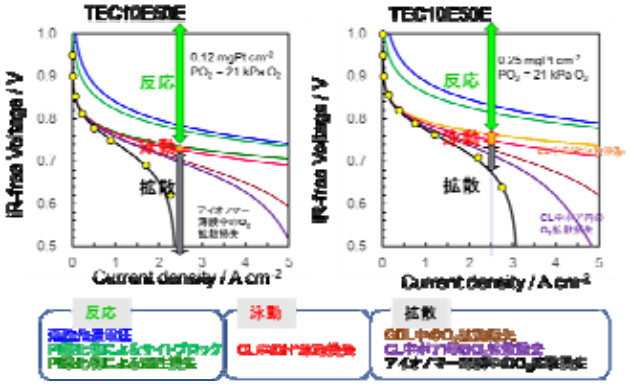
構成材料改善MEAで高負荷発電したときの温度、液水発生分布

上記に示す電解質膜、触媒、GDLの改善で液水の影響があってもNEDO事業目標の0.65V@3A/cm²を狙えるが、一方、目標性能が達成されても、フルサイズではMEA面内の温度、液水分布に課題が残ると予測がされた。今後、フルサイズMEAで高負荷取得時に見られる現象を捉えることも必要と思われる。

2-2-1 MEA及び新規材料評価の支援

山梨県産業技術センターでサブテーマ1で開発された1Dモデル解析用データを取得するときの課題を解決して、TEC10E50Eを用いた標準電極の性能を解析して1Dモデルの有効性を示した（右図）。

1Dモデルを活用した過電圧分離解析を**山梨県産業技術センターの新規材料評価に展開**させ、実際の評価で活用が開始された。



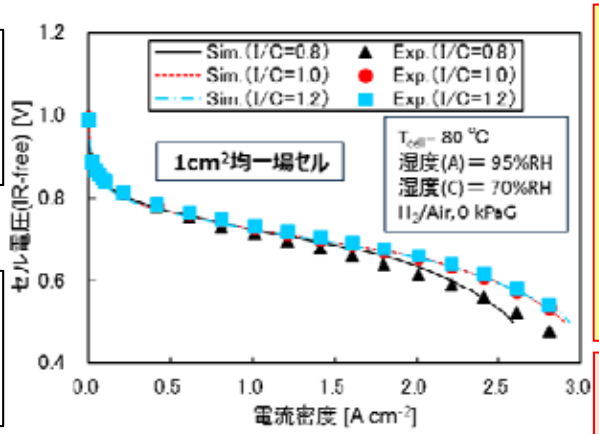
2-1-2 MEA評価試験条件の設定　　【日本自動車研究所】

【概略】高性能，高耐久を目指した材料開発を支援するための性能，耐久性評価法と試験条件を設定する

【目的】新規材料で作製したMEA性能の位置づけを理解し、材料開発を効率的に実施する手法を検討

モデル解析に必要なパラメータ(有効酸素拡散係数等)を標準MEAの発電試験で取得

他の触媒層作製仕様の性能をモデル解析で予測し，実験値との整合を確認する



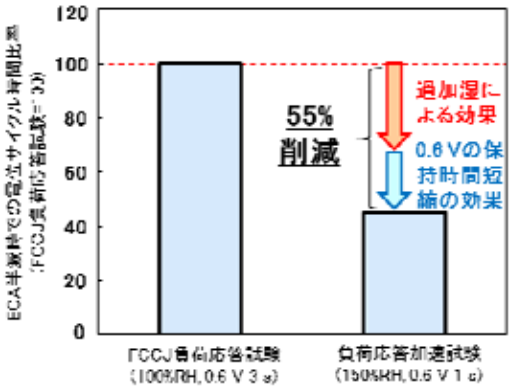
【成果】
・実験値を概ね再現できることを確認。
・パラメータを変化させた場合のI-V特性を予測可能
⇒少量の発電試験データとモデル解析から改良指針を得ることで、材料開発効率化の可能性が示唆

【活用例】カーボン系非白金触媒での性能向上因子の解析に適用。

【目的】FCCJ負荷応答試験の劣化現象を変えずに短時間で評価する条件を設定

・湿度による加速効果を確認
・電位サイクル時間の短縮効果を確認

	FCCJ負荷応答試験	負荷応答加速試験
セル温度, ℃	80	80
相対湿度, %RH	100	150
0.6 V保持時間, s	3	1
1.0 V保持時間, s	3	3



【成果】
・150%RHでECA低下速度が増加
・0.6 Vの保持時間を1 sに短縮可能
⇒従来よりも半分以下の時間で評価可能な負荷応答加速試験を設定。

【活用例】
山梨県産業技術センターへ展開。

【今後の課題】
・MEA性能とモデル解析結果の整合領域を拡大するために、パラメータ取得方法の改善が必要
・提案した負荷応答加速試験条件でより多くの新規材料を試験し，適用性を評価することが必要

【その他の活用例】
設計したセルを知財化し、産業界に展開

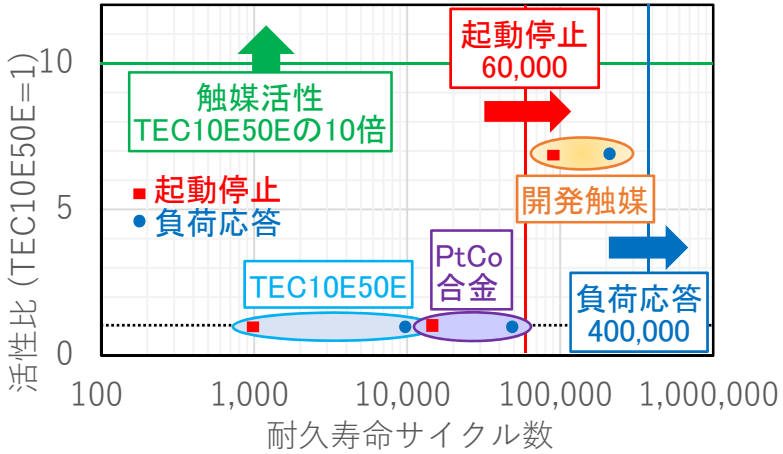
2-2-2 新規材料のMEA評価・解析　【山梨県】

目標：　材料開発機関から提供されるMEAおよび新規材料の評価を実施し開発の支援を行い，2025年度以降の大量普及期の実用化のための課題を提示する．

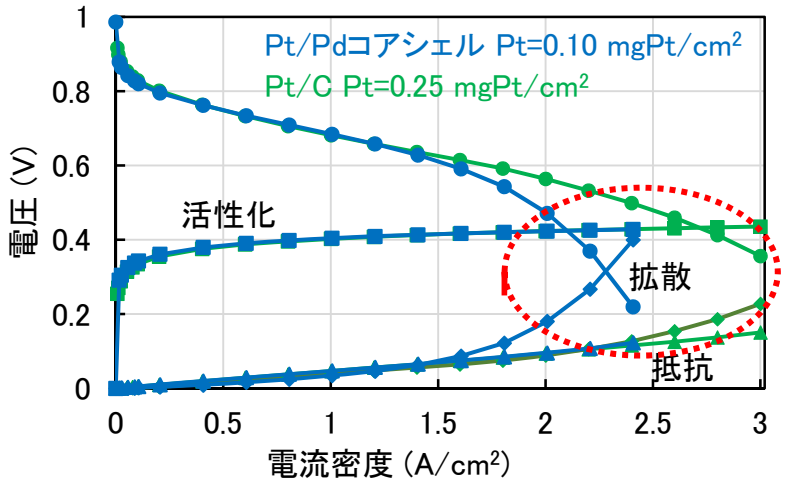
開発材料を共通の試験方法で評価・解析し，FCCJ/NEDO目標に対する各触媒材料の位置付けや技術課題を整理し，今後の材料開発指針を示す．

開発材料の性能や耐久性を標準MEA（TEC10E50E）準標準MEA（PtCo合金）と比較したマップにまとめる

材料位置づけマップのイメージ（FCCJ目標）



新規材料の評価例（同志社大 Pt/Pd/C系コアシェル触媒）



Pt/C (TEC10E50E)に対し同じPt量で活性比2.5倍

拡散過電圧が課題

1Dモデル解析で拡散過電圧をさらに分離解析

高電流密度化への対応にはPd溶出によるアイオノマーO2拡散性低下が課題と推測

各課題の実施状況　　－課題構造－

- サブテーマ　1　MEA設計指針技術開発
  - 1-1　MEA性能解析・特性予測モデル開発
    - 1-1-1　活性表現式と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
    - 1-1-2　電極内酸素・水輸送・プロトン移動抵抗と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
    - 1-1-3　触媒層構造を材料・構造形成パラメーターにより制御する技術開発
    - 1-1-4　電解質膜内プロトン輸送抵抗、水輸送性、ガス透過性と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化
  - 1-2　MEA劣化予測モデル開発
  - 1-3　コンタミ-S被毒回復手段（Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法）確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明
- サブテーマ　2　MEA性能評価技術開発
  - 2-1　評価＆耐久項目・条件の設定
  - 2-2　MEA評価・解析
- サブテーマ　3　MEA解析技術開発
  - ３－１　ビームラインを活用したMEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援

MEA性能創出技術開発

3	MEA解析技術開発	
1	ビームラインを活用したMEA・電極触媒構造解析による設計	技術研究組合FC-Cubic

1	放射光による材料構造解析		
	1	BL36XUビームラインに開発整備した時間空間分解XAFS等マルチ計測システムによるMEA・電極触媒設計技術開発	電気通信大学
	2	イメージングXAFS・時間分解XAFSによるMEA・電極触媒設計技術開発	名古屋大学
	3	雰囲気制御硬X線光電子分光によるMEA・電極触媒設計技術開発	分子科学研究所
2	新規開発材料の構造解析		
	1	NEDO専用ビームラインにおけるMEA構造解析の標準化と産業界への展開	株式会社日産アーク
	2	BL36XUビームラインに開発整備した時間空間分解XAFS等マルチ計測技術によるMEA構造解析の標準化と産業界への展開	電気通信大学
	3	イメージングXAFS・時間分解XAFSによるMEA構造解析の標準化と産業界への展開	名古屋大学
	4	雰囲気制御硬X線光電子分光によるMEA構造解析の標準化と産業界への展開	分子科学研究所

NEDO目標

出力密度×耐久性

貴金属使用量

料コンセプト技術

実用化技術

産業界新規技術

試作

設計

MEA特性

性能・耐久性

評価

解析

・ビームラインを活用し種々のMEA・材料に対して大量普及期の目標性能を達成する設計指針の提示につながる有効な解析手法の課題提示および解析手法を確立

・実際のMEA・材料へ適用し高性能・高耐久なMEA・材料の設計技術開発にフィードバック

BL36XUで実現した世界オンリーワンの実動作下のin-situ PEFC全系マルチ（複合）計測評価システムを駆使し，MEA電極触媒機能の最大限化と高精度なMEA劣化機構の解明を図る。その知見を，高性能・高耐久MEA電極触媒の設計技術開発にフィードバックする。我が国が今後も世界を先導できるための指針盤的な基盤技術を提供。

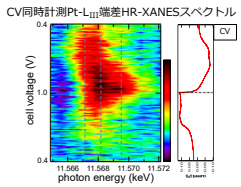
（既存の共用ビームラインでは実施不可能）

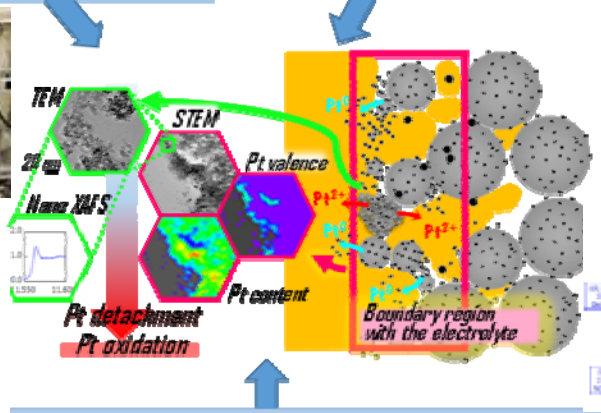
MEA電極触媒の電気化学反応下で、触媒でどのような反応素過程が起こっているのか？

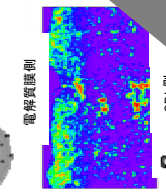
➡ 時間分解XAFS/XRD同時計測

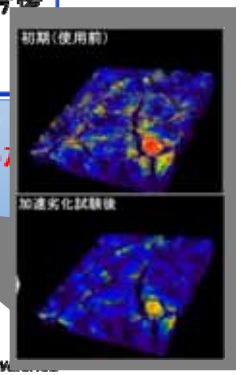
種々のMEA劣化過程において、活性触媒・触媒は電極膜内でどのように分布している

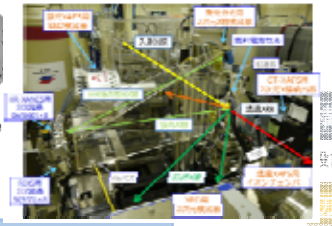
➡ナノXAFS-STEM/３次元XAFS-CT

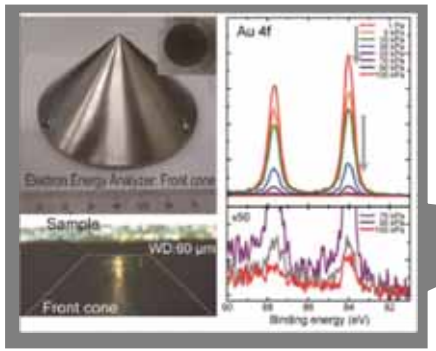












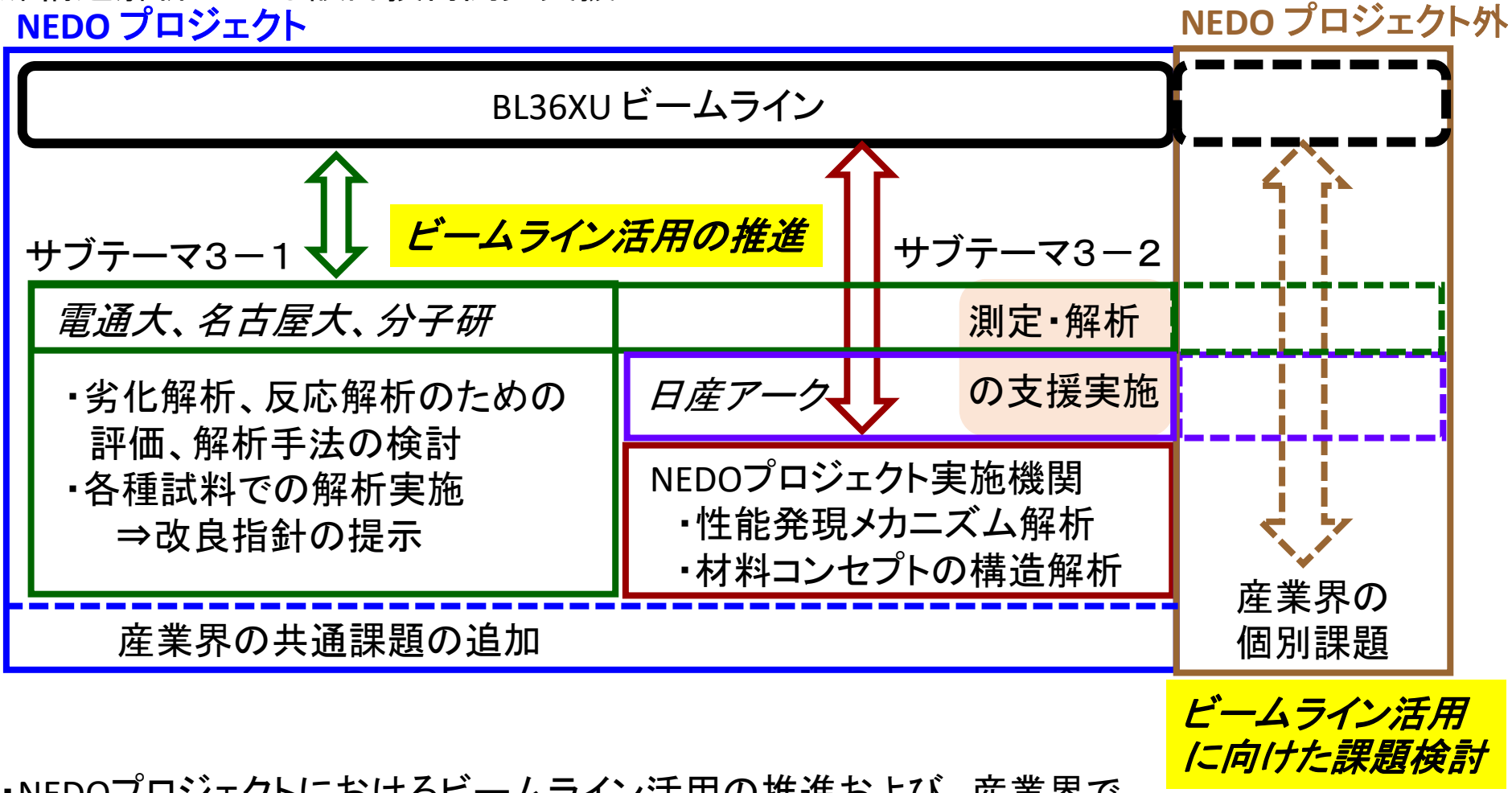
酸化還元反応中にMEA内の触媒粒子表面では、どのような化学種の吸着が起こっているか？　dバンドセンターのエネルギー値は？

➡ 高分解能X線発光分光（吸着、ｄバンドセンター）

AP-HAXPES（吸着、電子状態）

3-1 ビームラインを活用したMEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援

【技術研究組合ＦＣ－Ｃｕｂｉｃ】



・NEDOプロジェクトにおけるビームライン活用の推進および、産業界でのさらなる活用に向けた課題を検討

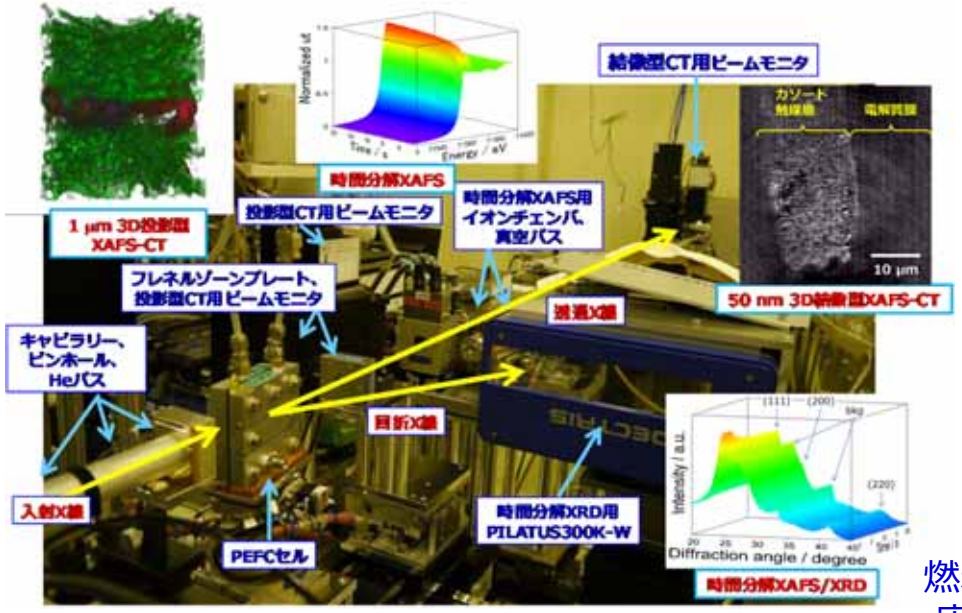
今後の課題：産業界でより幅広くビームラインを活用できるスキーム構築・運営方法確立

3-1-1-1 BL36XUビームラインに開発整備した時間空間分解XAFS等マルチ計測システムによるMEA・電極触媒設計技術開発　【電気通信大学】

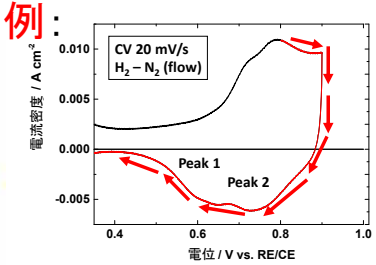
・研究開発の概略：　*In situ* 同一視野連続マルチ計測法（時間分解XAFS/XRD同時計測、CV/HR-XAFS同時計測、3次元XAFS-CT計測）および*in situ/ex situ* 同視野ナノXAFS-STEM/EDS計測法を開発確立。

・成果（何が可能になったか）：　これまで不可能であったセル内部の原子レベルで起こる現象の直接計測を可能にした。世界唯一・最高性能のビームラインは我が国のユーザーに大きな優位性を提供している。

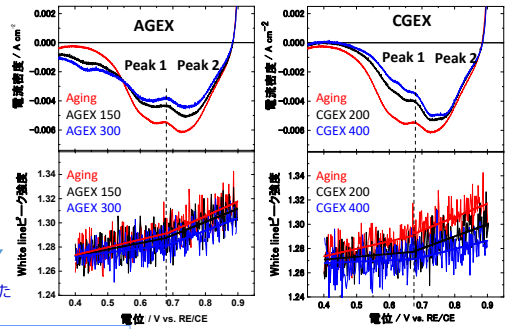
・世界オンリーワン・世界最高性能のBL36XUの活用例：



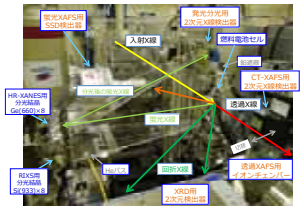
MEA劣化過程の*in situ/operando*総合的解明のための*in situ* 同一視野連続マルチ計測法を開発



MEA Pt/Cカソード触媒のCV（0.4 V以上のみ表示）

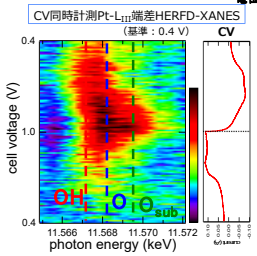


MEA Pt/CのAGEXとCGEXによるCV変化とCV変化に同期した（リアルタイム）XANES white lineピーク強度変化

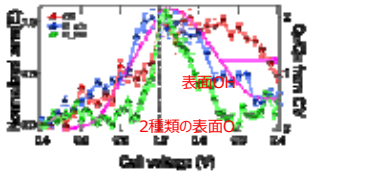


In-situ PEFC発光分光/XRD/2D透過イメージング同時計測システム

CV同時計測Pt-L$_{III}$端差HERFD-XANES（基準：0.4 V）



Pt/Cカソード触媒粒子の表面吸着種の相対比率と酸化還元電気量の電極電位依存性



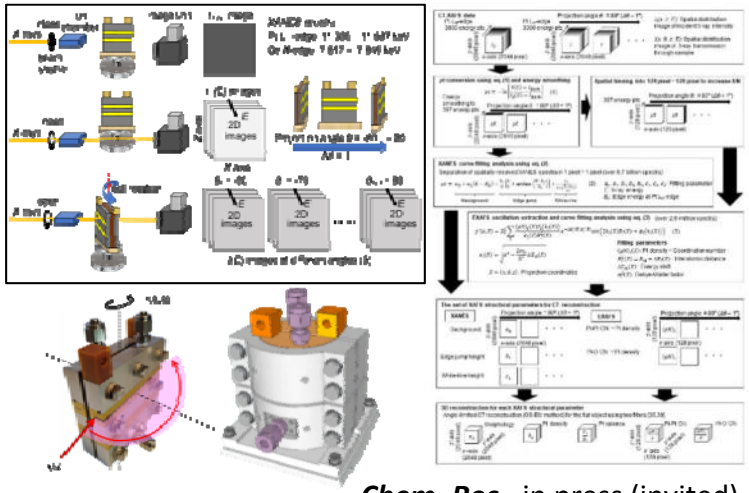
燃料電池触媒のCVに同期した吸着種のリアルタイム計測に成功：実地運転モード下のMEAカソード触媒上の吸着酸素の情報提供

産業界からの追加課題「被毒S計測」に対応するため、提供を受けた試料の*in situ* CV/HR-XANES計測を7月に予定。

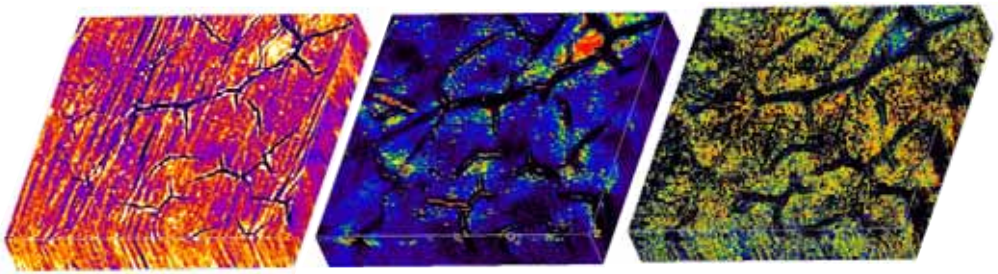
・今後の課題：　種々の実際の開発材料への解析手法適用、ユーザーニーズへ計測解析法改善・開発の必要性把握、計測効率化・情報駆動科学導入、経年劣化する最先端計測法の改善・高度化

3-1-1-2 イメージングXAFS・時間分解XAFSによるMEA・電極触媒設計技術開発　【名古屋大学】

BL36XUを活用した燃料電池に対するイメージングXAFS・時間分解XAFS計測・解析法を開発・確立し、発電時のセル中で起こる反応・触媒劣化の時間・空間情報を可視化、触媒反応・劣化過程を解明。



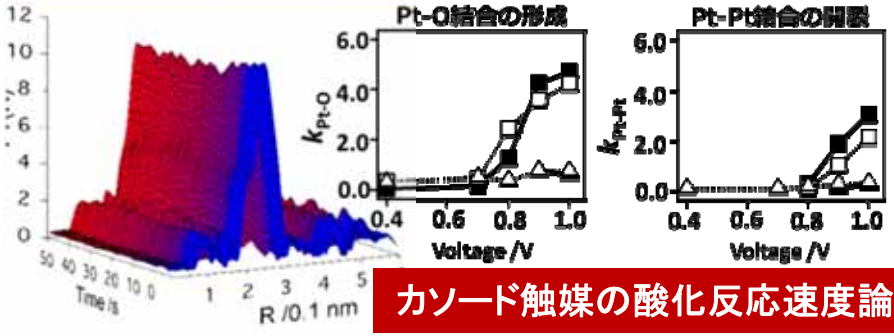
Chem. Rec., in press (invited).



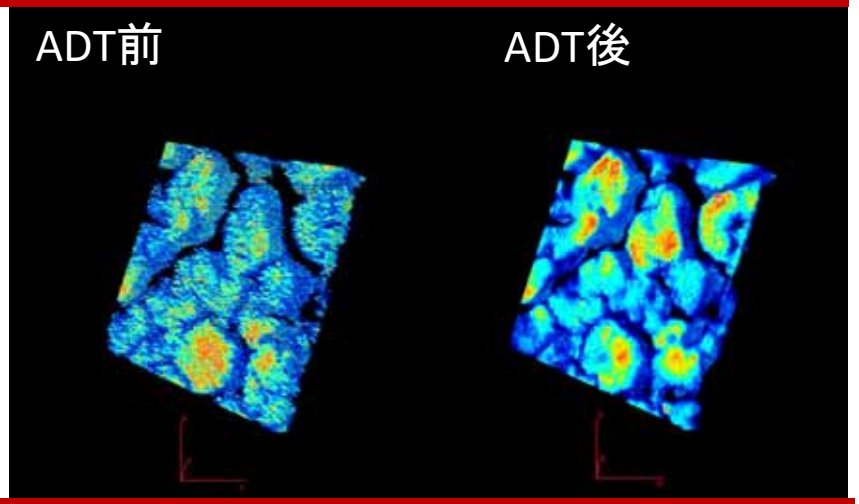
Angew. Chem. Int. Ed. **56**, 9371 (2017).

MEA内のカソード触媒の劣化の3次元的な可視化に成功（世界初）
PEFC作動時のPt触媒の溶出・劣化をセル内で直接診断することに成功

発電しながら
燃料電池触媒層の3次元可視化が可能な
CT-XAFS計測システム・セル・解析法を開発



カソード触媒の酸化反応速度論を解明



MEA内のPt-Coカソード触媒の溶出・劣化を可視化
PtとCoで異なる劣化様式をとることを可視化（世界初）

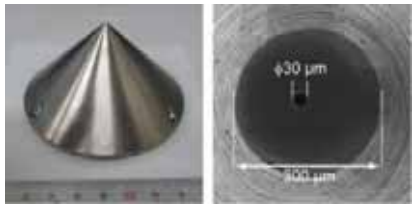
J. Phys. Chem. C **122**, 14511 (2018).

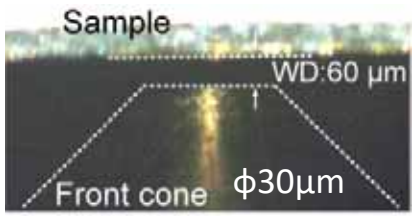
3-1-1-3 雰囲気制御硬X線光電子分光によるMEA・電極触媒設計技術開発

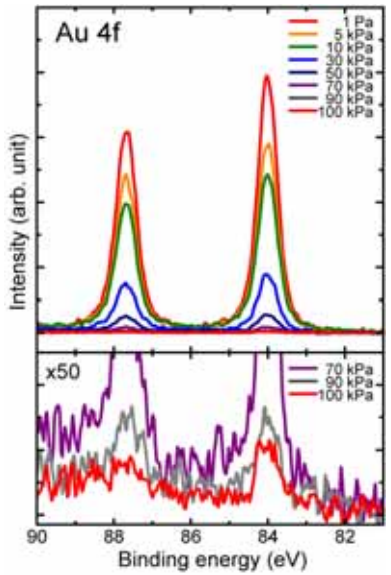
【分子科学研究所】

- 実走行モードＭＥＡ動作下の硬Ｘ線光電子分光観測
- 長期劣化メカニズム、被毒劣化メカニズムの解明
- 高性能高耐久ＭＥＡ設計開発指針提示
- 産業界開発に必要な放射光解析技術整理

完全大気圧下光電子分光測定に成功（世界初）



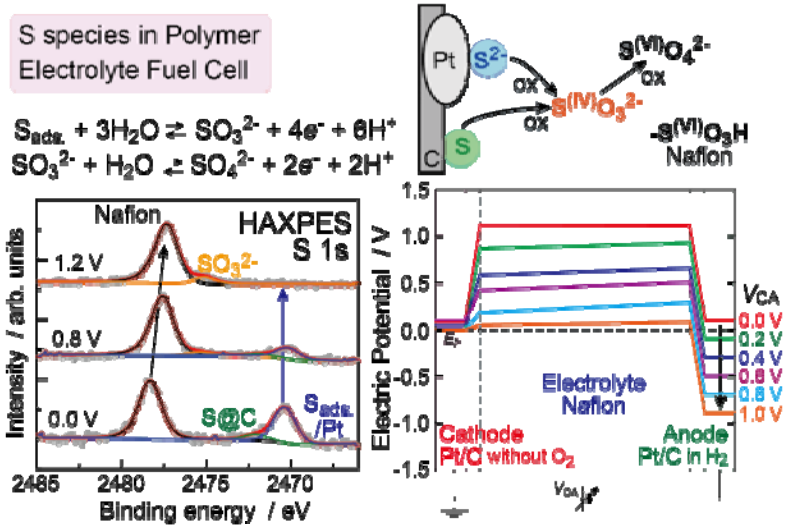




- 通常の軟X線光電子分光の約20倍の高圧下観測
- SPring-8 BL36XU超高輝度硬X線マイクロビーム
- 電子分光器のナノ加工技術アパーチャー作製
- MEA実動作下観測実現

App. Phys. Exp. **10**, 76603 (2017)

電極被毒硫黄化学種の追跡に成功



- 各化学種の電位計測による存在相の決定
  電極：S/Pt, S@C　電解質：SO_3^{2-}
- 通常不可能な電解質電位の決定と有効性実証
- 硫黄化学種の電極吸脱着過程追跡

J. Phys. Chem. C **123**, 603 (2019)

今後の展開と課題

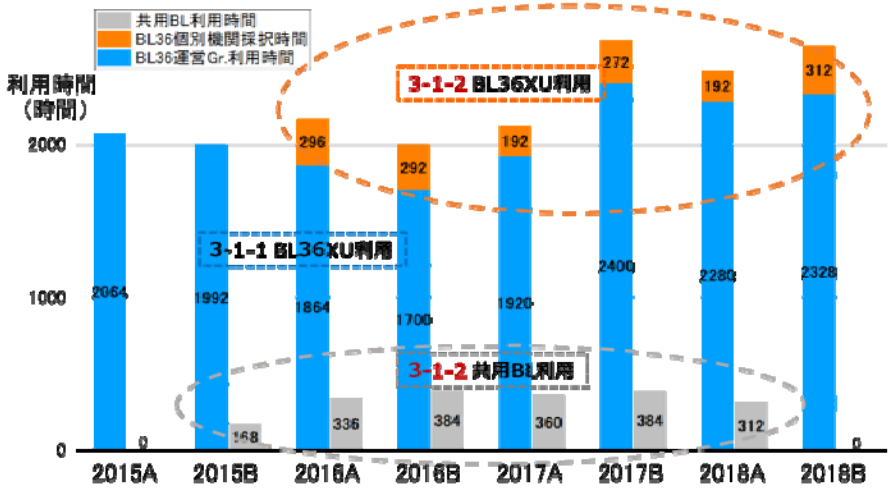
- NEDO参画機関や産業界からの研究課題遂行
  他では実施し得ない最先端計測の円滑運用
- 高速(<<1s)雰囲気下光電子分光計測
- 高温多湿下(100℃, 水1気圧)でのMEA動作中計測
- Pt d-band center等に注目した価電子帯直接観測

3-1-2 NEDO専用ビームラインにおける MEA構造解析の標準化と産業界への展開

【株式会社日産アーク】
【電気通信大学】
【名古屋大学】
【分子科学研究所】

■ **目標**　NEDO専用ビームライン（BL36XU）において開発された解析技術と産業界の開発に必要な放射光解析技術を整理し、放射光解析手法の標準化を実施する。プロジェクト実施者と協力し、プロジェクト終了後に産業界で必要とされる解析手法の標準的解析事例を提示する。

■ **成果**　BL36XUおよび共用BLを活用した放射光による材料・MEA開発の支援を、NEDOプロジェクト実施に対し継続しながら、解析性能・利用利便性を高める改良、および標準化を継続している。



BL36XUの総ビームタイムの10%程度が他事業者へ提供されている。
大学利用者の間で、利用可能な手法を活用し初期の成果が出始めている

3-1-2 NEDO専用ビームラインにおける MEA構造解析の標準化と産業界への展開

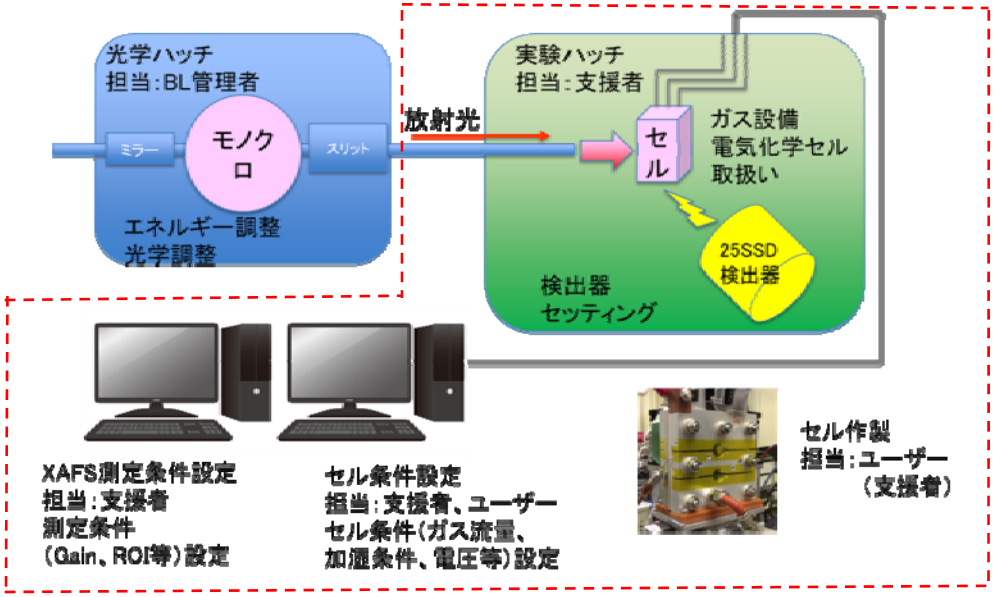
【株式会社日産アーク】
【電気通信大学】
【名古屋大学】
【分子科学研究所】

■ **成果**　産業界への展開を視野に、確立された計測技術の利用実績の整理、潜在的な利用価値を整理し、産業界ユーザーが利用するためのガイドづくりを進めている。
支援者・ユーザーが利用に関し実行すべき操作のマニュアル化を進めている。
産業界ユーザーの利用ニーズのヒアリングを開始している。

放射光計測から得られる構造パラメータの整理の一例

			できている	一部できている	できていない
			XRD/Rietveld	→	✓
				XAFS	
				XAFS-PDF	
				XRD、SAXS	
				CTR	
			XPS/HAXPES	XAFS	
				XAFS、XPS	
					✓
				SAXS	
				HAXPES/RIXS	
				HAXPES/XAFS	
				HAXPES/XAFS	
				XAFS	
				AP-HAXPES	
				XRD	
				2D XAFS	✓
				HAXPES	
				G-XAXS	
				S-XAFS	✓
					✓
				S-XAFS	
				CT-XAFS	
				CT-XAFS	
VFA				AP-HAXPES	
				AP-HAXPES	
				AP-HAXPES	
				XAFS	
				XAFS	

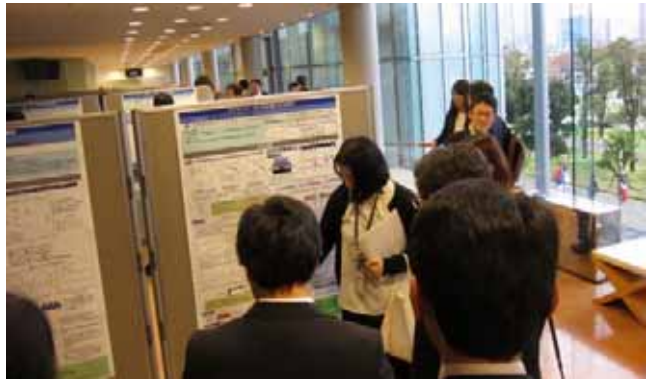
新規利用者向けマニュアル整備の一例
ユーザーが操作する部分（赤枠）をマニュアル化



■ **今後の課題**　プロジェクト成果を産業界へ展開するための仕組みづくり。

より広く研究開発成果を展開するため、定期的な公表の場

・NEDO技術委員会
・NEDO成果報告会



■研究成果（2015/5～2019/5末）

・論文（査読有）　178件
・論文（査読なし）　43件
・口頭発表（含ポスター）　705件

プロジェクト独自の取り組み

□FC-Cubic技術交流会（6回）、
FC-Cubicシンポジウム（3回）を通じ、
企業研究者、大学等の研究機関との交流を実施。

このほか、企業の現状の技術開発課題に対し、現行事業での開発技術を用いた対応を開始

・電解質膜劣化対応技術：上智大、東北大
・触媒被毒現象解析技術：電通大、名古屋大、NIMS

まとめ

１、MEA設計指針技術開発

燃料電池の性能を決める材料部材の構造等による損失の発生メカニズムを解析
⇒数理モデルによる損失要因解析技術を確立⇒性能予測できるレベルまで到達。

➡ **手法の信頼性検証・使いやすさの向上**
劣化予測手法の探索。
要素物性とモデルパラメータの乖離の明確化
触媒層構造形成のキーパラメータの探索

２、MEA性能評価技術開発

各研究機関がNEDO事業で開発した材料やコンセプトをMEAを作成して評価
⇒上記解析手法を先取りして単なる性能結果だけでなく、損失要因や今後の向上ポイントなどのフィードバックに着手。

➡ **上記活動を強化。今後の適用拡大などを考慮した加速試験法の方向性をまとめる。**

３、MEA解析技術開発

BL36XUビームラインを用いた各種解析事例の検討・展開を推進。

➡ **ＮＥＤＯ事業での活用の促進と幅広い展開に向けての取り組み**

・企業や研究機関への成果の展開
（すでに一部展開を開始）
・企業ニーズの研究開発課題へのフィードバック

➡ **材料や製品の開発の効率化、新技術の創出に貢献**

ご静聴、ありがとうございました。

本事業の成果にご関心がありましたら、
ぜひ下記までお問い合わせをお願い申し上げます。

連絡先
技術研究組合FC-Cubic　青木亮
E-mail: a-aoki@fc-cubic.or.jp TEL: 03-3599-2357