# NEDO水素・燃料電池成果報告会2024

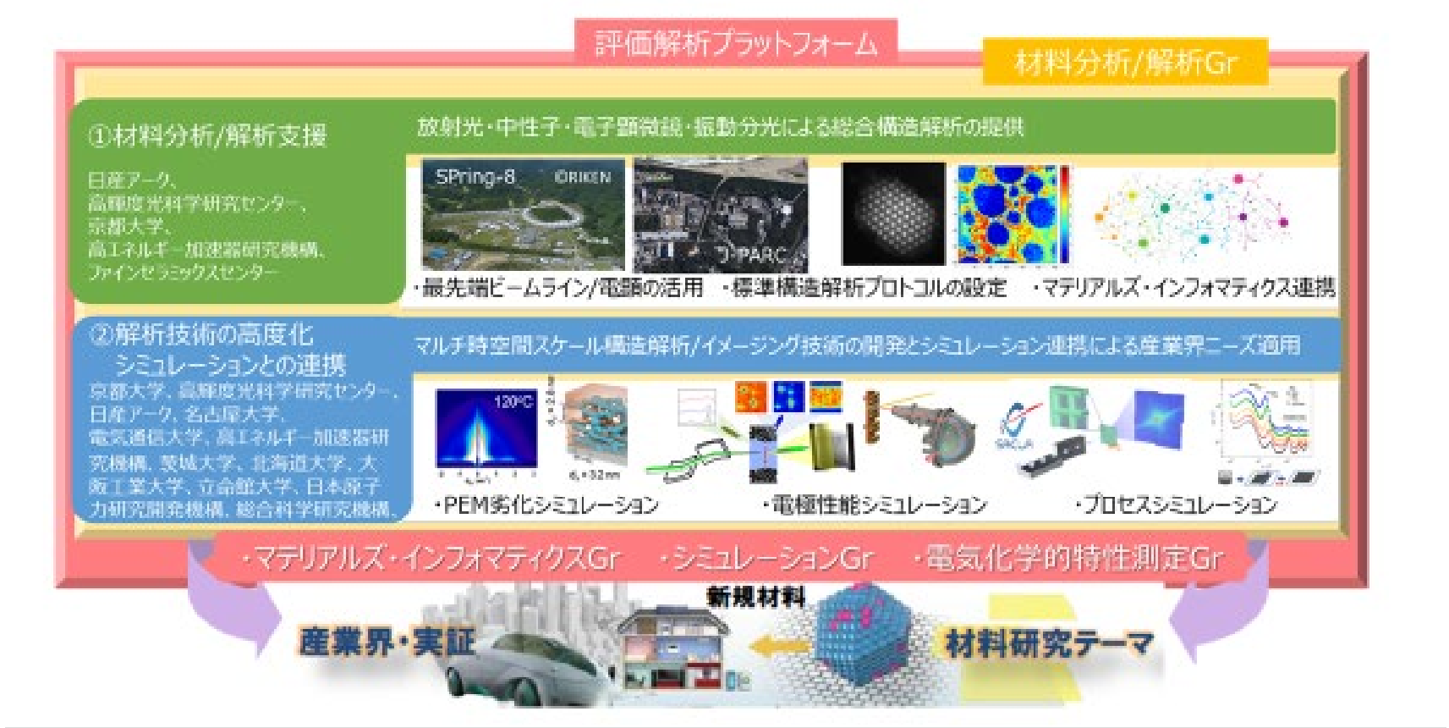
# 発表No.P2-18　燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業／プラットフォーム材料の解析及び解析技術の高度化の研究開発

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

発表日：2024年7月19日

### 研究開発の概要・目的　研究開発の概要

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


評価解析プラットフォーム
材料分析/解析Gr
①材料分析/解析支援
日産アーク、高輝度光科学研究センター、京都大学、高エネルギー加速器研究機構、ファインセラミックスセンター
放射光・中性子・電子顕微鏡・振動分光による総合構造解析の提供
・最先端ビームライン/電顕の活用　・標準構造解析プロトコルの設定　・マテリアルズ・インフォマティクス連携
②解析技術の高度化　シミュレーションとの連携
マルチ時空間スケール構造解析/イメージング技術の開発とシミュレーション連携による産業界ニーズ適用
・PEM劣化シミュレーション　・電極性能シミュレーション　・プロセスシミュレーション
・マテリアルズ・インフォマティクスGr　・シミュレーションGr　・電気化学的特性測定Gr
新規材料
産業界・実証
材料研究テーマ

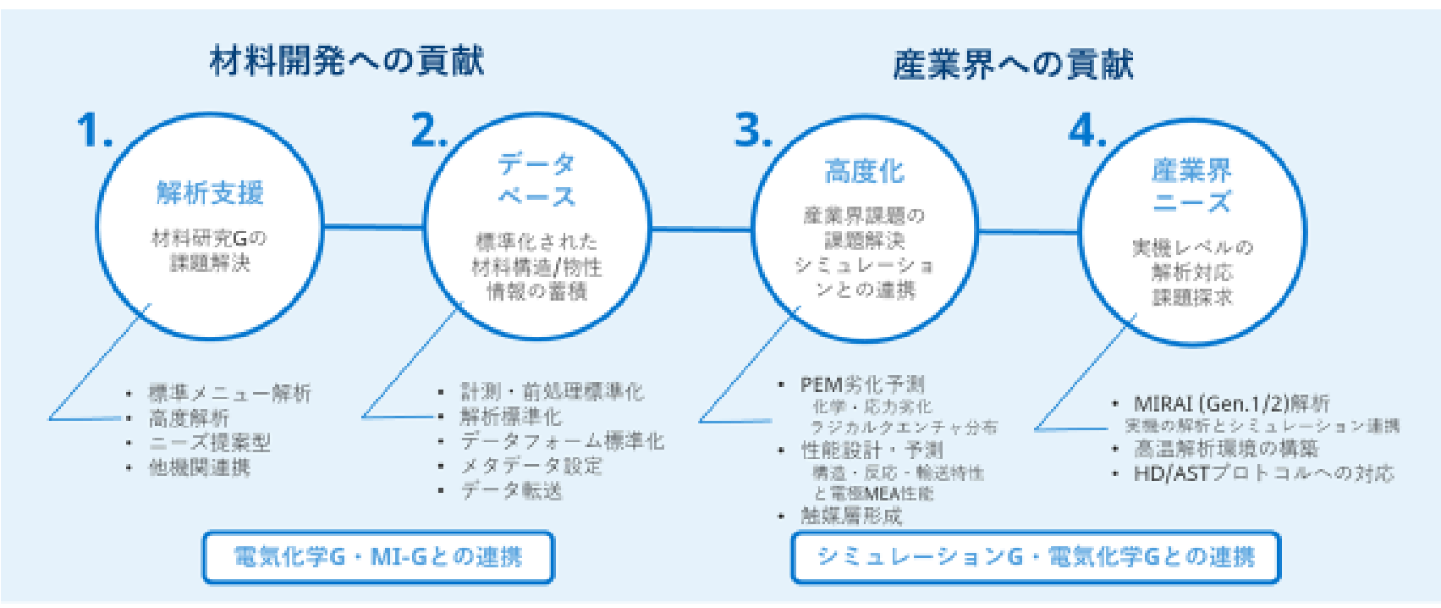
### 研究開発の概要・目的　研究開発の研究目的と実施する意義

○研究目的

・PEFC評価解析プラットフォームにおける分析／解析技術の役割として、材料開発グループから提供される材料の分析／解析支援を行い、さらに産業界の課題解決を進めるためのシミュレーター開発支援とそのための解析技術の高度化を実施する。

・取得したデータは、データベースとしてストックし、マテリアルズ・インフォマティクスで活用する。

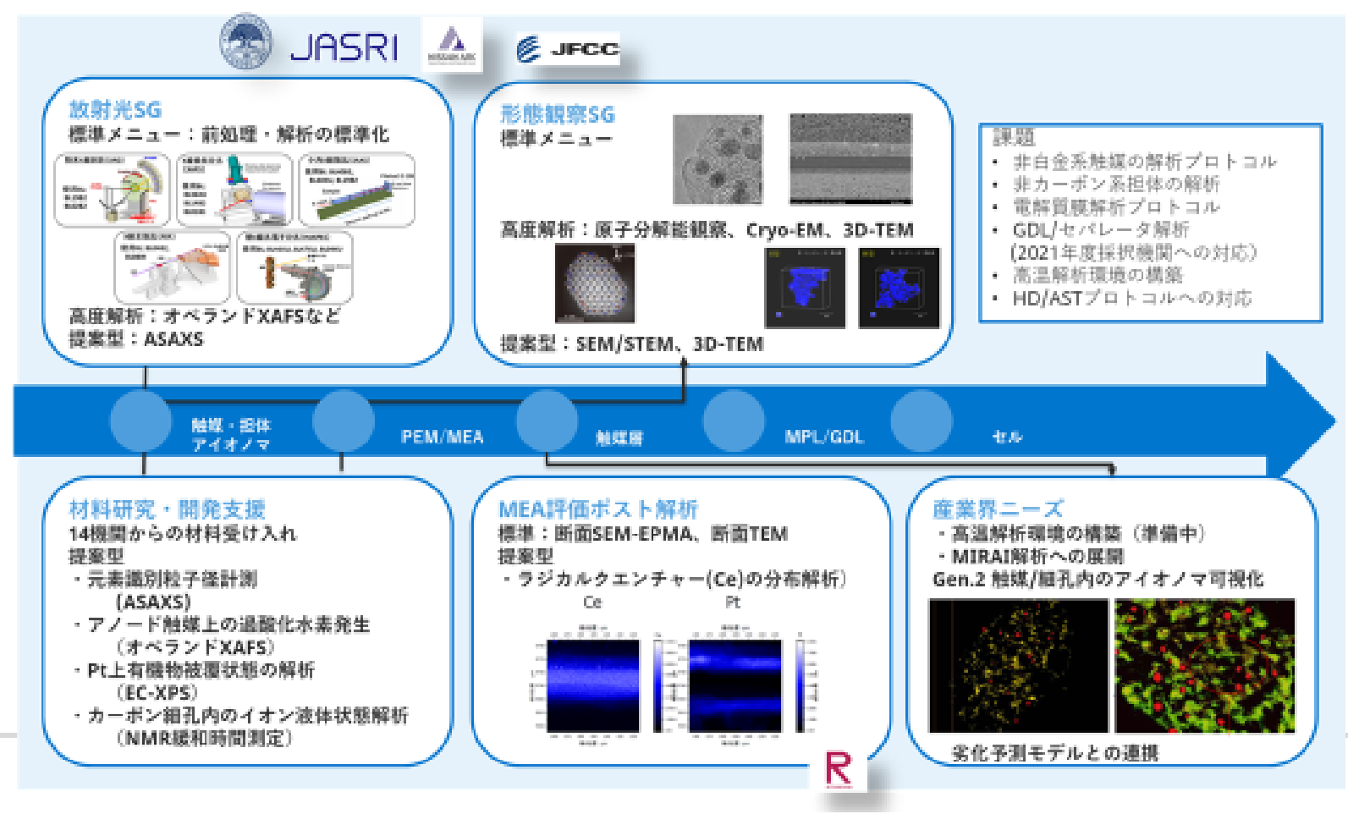
・燃料電池を使用した製品の分析/解析にも適用することで、研究開発への貢献可能性を示す。


材料開発への貢献
産業界への貢献
1. 解析支援　材料研究Gの課題解決
2. データベース　標準化された材料構造/物性情報の蓄積
3. 高度化　産業界課題の課題解決　シミュレーションとの連携
4. 産業界ニーズ　実機レベルの解析対応　課題探求
・標準メニュー解析　・高度解析　・ニーズ提案型　・他機関連携
・計測・前処理標準化　・解析標準化　・データフォーム標準化　・メタデータ設定　・データ転送
・PEM劣化予測　・性能設計・予測　・触媒層形成
・MIRAI (Gen.1/2)解析　・高温解析環境の構築　・HD/ASTプロトコルへの対応
電気化学G・MI-Gとの連携
シミュレーションG・電気化学Gとの連携

### 研究開発の概要・目的　研究開発の研究目的と実施する意義

概要　1．材料解析支援

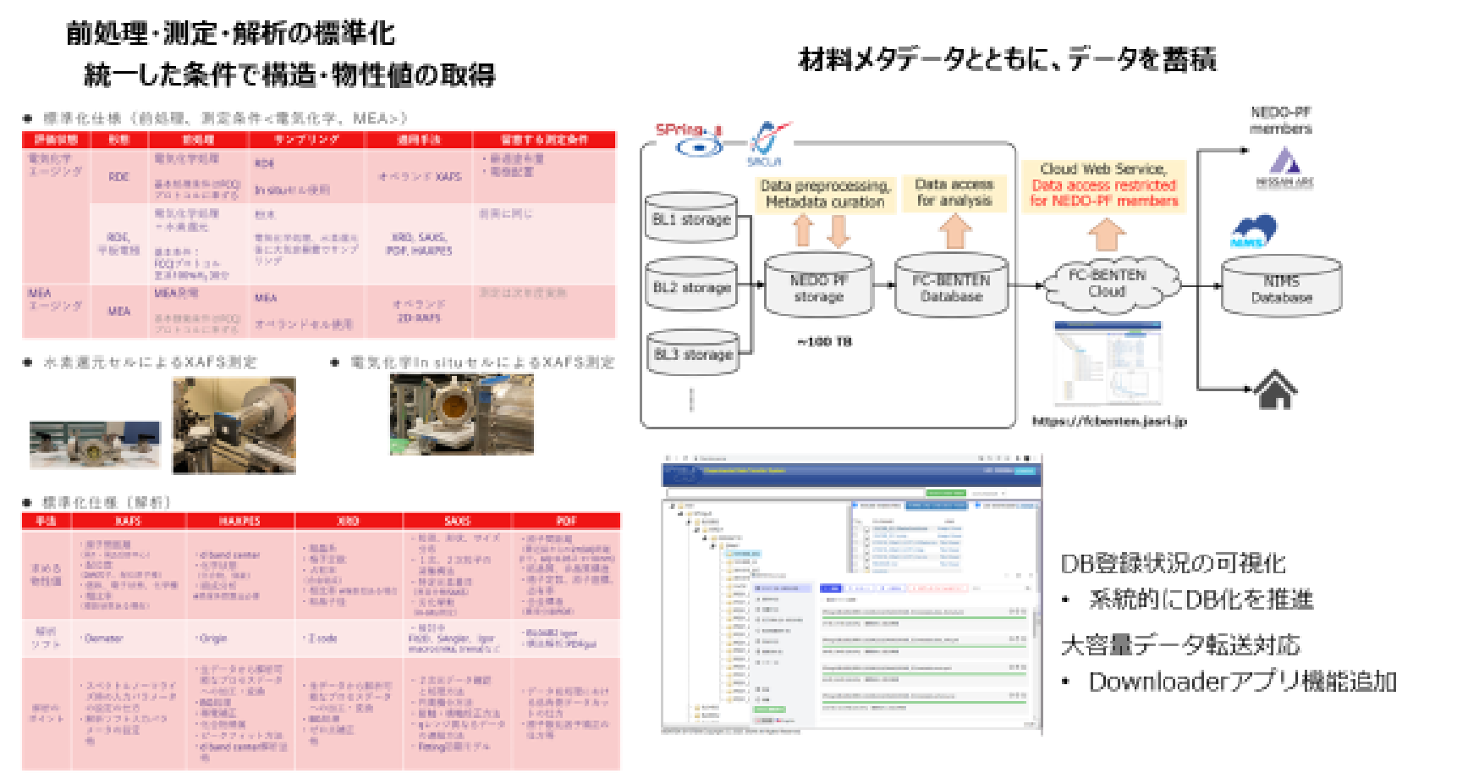
・PEFC評価解析プラットフォームの役割として、材料開発グループから提供される材料の分析／解析支援を実施する。そのために必要な量子ビーム・形態観察等の手法を整備し、標準化を実施する。連携会議による解析ニーズのヒアリングから解析提案を行い、解析結果を提示し、材料開発における課題解決を支援する。


JASRI
JFCC
放射光SG　標準メニュー：前処理・解析の標準化
高度解析：オペランドXAFSなど
提案型：ASAXS
形態観察SG　標準メニュー
高度解析：原子分解能観察、Cryo-EM、3D-TEM
提案型：SEM/STEM、3D-TEM
課題
・非白金系触媒の解析プロトコル
・非カーボン系担体の解析
・電解質膜解析プロトコル
・GDL/セパレータ解析（2021年度採択機関への対応）
・高温解析環境の構築
・HD/ASTプロトコルへの対応
触媒・担体　アイオノマ
PEM/MEA
触媒層
MPL/GDL
セル
材料研究・開発支援
14機関からの材料受け入れ
提案型
・元素識別粒子径計測（ASAXS）
・アノード触媒上の過酸化水素発生（オペランドXAFS）
・Pt上有機物被覆状態の解析（EC-XPS）
・カーボン細孔内のイオン液体状態解析（NMR緩和時間測定）
MEA評価ポスト解析
標準：断面SEM-EPMA、断面TEM
提案型
・ラジカルクエンチャー(Ce)の分布解析
産業界ニーズ
・高温解析環境の構築（準備中）
・MIRAI解析への展開
Gen.2 触媒/細孔内のアイオノマ可視化
劣化予測モデルとの連携

### 研究開発の概要・目的　研究開発の研究目的と実施する意義

概要　2．データベース構築

・標準化された分析・解析データはデータベースとして蓄積し、マテリアルズ・インフォマティクスで活用する。


前処理・測定・解析の標準化
統一した条件で構造・物性値の取得
材料メタデータとともに、データを蓄積
BL1 storage
BL2 storage
BL3 storage
Data preprocessing, Metadata curation
Data access for analysis
NEDO PF storage
FC-BENTEN Database
~100 TB
Cloud Web Service, Data access restricted for NEDO-PF members
FC-BENTEN Cloud
NIMS Database
NEDO-PF members
https://fcbenten.jasri.jp

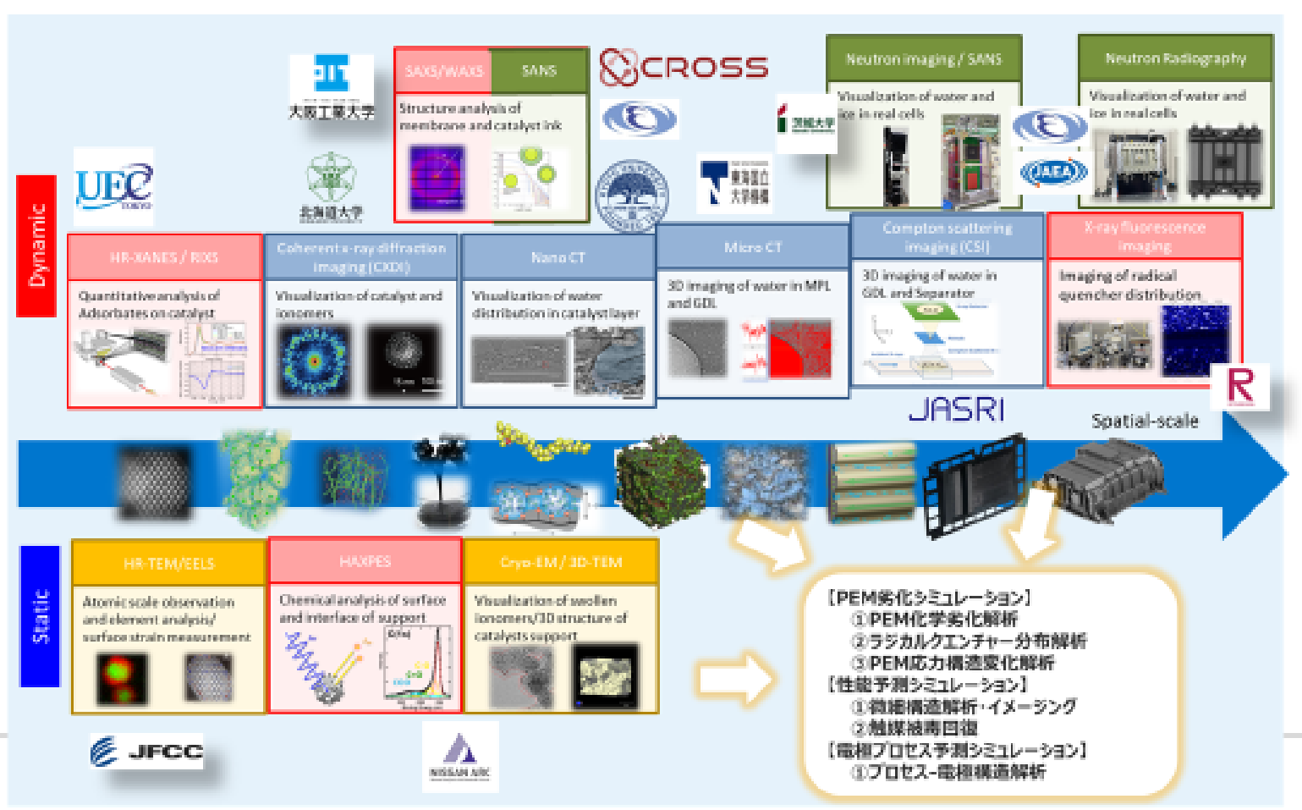
DB登録状況の可視化
- 系統的にDB化を推進

大容量データ転送対応
- Downloaderアプリ機能追加

### 研究開発の概要・目的　研究開発の研究目的と実施する意義

概要　3．高度化

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


Dynamic
Static
SAXS/WAXS
SANS
Structure analysis of membrane and catalyst ink
CROSS
Neutron imaging / SANS
Visualization of water and ice in real cells
Neutron Radiography
Visualization of water and ice in real cells
HR-XANES / RIXS
Quantitative analysis of Adsorbates on catalyst
Coherent x-ray diffraction imaging (CXDI)
Visualization of catalyst and ionomers
Nano CT
Visualization of water distribution in catalyst layer
Micro CT
3D imaging of water in MPL and GDL
Compton scattering imaging (CSI)
3D imaging of water in GDL and Separator
X-ray fluorescence imaging
Imaging of radical quencher distribution
JASRI
Spatial-scale
HR-TEM/EELS
Atomic scale observation and element analysis/ surface strain measurement
HAXPES
Chemical analysis of surface and interface of support
Cryo-EM / 3D-TEM
Visualization of swollen ionomers/3D structure of catalysts support
JFCC

【PEM劣化シミュレーション】
①PEM化学劣化解析
②ラジカルクエンチャー分布解析
③PEM応力構造変化解析
【性能予測シミュレーション】
①微細構造解析・イメージング
②触媒被毒回復
【電極プロセス予測シミュレーション】
①プロセス-電極構造解析

### 研究開発の概要・目的　研究開発の研究目的と実施する意義

全体テーマと分担一覧

| 項目番号 | 実施項目 | 担当実施機関 |
|---|---|---|
| 1 | 材料開発グループから提供される材料の分析／解析支援 | |
| 形態観察 | | |
| 1－1－1 | 形態観察・振動分光による材料の解析 | 日産アーク |
| 1－1－2 | 高分解能電子顕微鏡による材料の分析 | ファインセラミックスセンター |
| 量子ビーム | | |
| 1－2－1 | 量子ビームによる汎用的分析支援 | 日産アーク、高輝度光科学研究センター |
| 1－2－2 | 量子ビームによる分析／解析支援 | 高輝度光科学研究センター |
| 1－2－3 | 量子ビームによる高度分析支援 | 京都大学、高輝度光科学研究センター、日産アーク |
| 2 | 解析技術の高度化 | |
| PEM劣化 | | |
| 2－1－1 | PEM化学劣化解析: 高次構造と化学劣化の関係解析 | 高輝度光科学研究センター、（再委託）大阪工業大学 |
| 2－1－2 | ラジカルクエンチャー分布の解析 | 高輝度光科学研究センター、（再委託）立命館大学 |
| 2－1－3 | PEM劣化に対する応力の効果の解析 | 高輝度光科学研究センター、（再委託）大阪工業大学 |
| 性能予測（液水） | | |
| 2－2－1－1 | 放射光イメージングによる液水・MEA構造の可視化解析と技術開発 | 名古屋大学 |
| 2－2－1－2 | コンプトン散乱イメージングによる水分布の計測 | 高輝度光科学研究センター |
| 2－2－1－3 | 中性子イメージングによる水分布の計測 | 高エネルギー加速器研究機構、（再委託）日本原子力研究開発機構 |
| 2－2－1－4 | 中性子小角散乱による運転中の実機燃料電池セルのマルチスケール解析 | 茨城大学 |
| 性能予測（触媒） | | |
| 2－2－2－1 | 担体構造・アイオノマー被覆状態の解析 | 高輝度光科学研究センター、（再委託）北海道大学 |
| 2－2－2－2 | 担体表面キャラクタリゼーション | 日産アーク |
| 性能予測（被毒） | | |
| 2－2－3－1 | オペランドRIXSによる触媒被毒・回復現象の解析 | 電気通信大学、名古屋大学 |
| 触媒層形成 | | |
| 2－3－1 | 中性子による触媒インク/形成プロセスの解析 | 高エネルギー加速器研究機構、（再委託）総合科学研究機構 |

略称：JFCC（ファインセラミックスセンター）、JASRI（高輝度光科学研究センター）
KEK（高エネルギー加速器研究機構）、JAEA（日本原子力研究開発機構）、CROSS（総合化学研究機構）

### シミュレータの検証

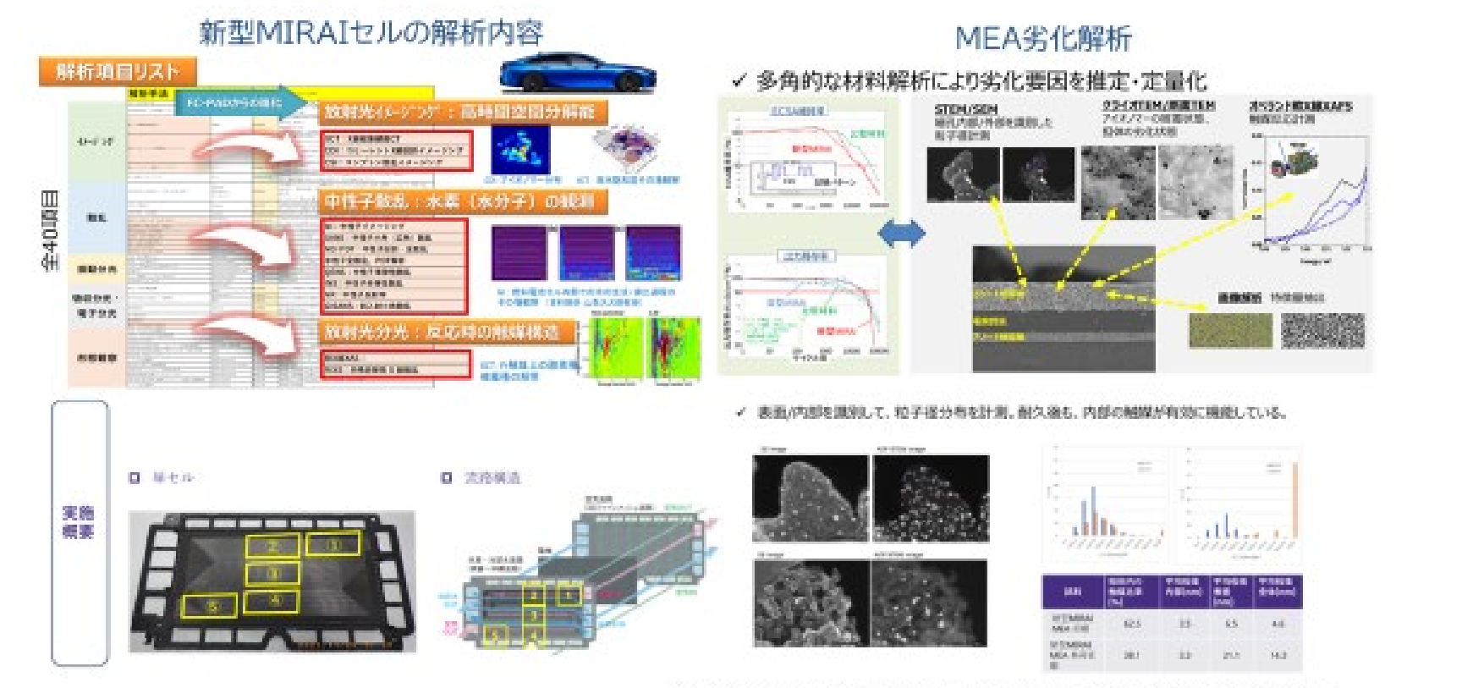
| | シミュレーター | バリデーション方法 | シミュレーションGr | 電気化学Gr | 材料分析・解析Gr |
|---|---|---|---|---|---|
| 膜劣化 | 1. 膜化学・機械劣化連成シミュレーター（京大・東北大） | 小型セル/フルサイズセルで耐久後のMEAのIV性能/分子量分布データでバリデート | | ②-3 フルサイズMEAによる劣化シミュレーターのバリデーション (FC3), ②-2-3 膜化学・機械劣化連成シミュレーターのバリデーション (FC3) | |
| | 1-1 分子量分布予測シミュレーター（京大） | ドライフェントン試験により電解質膜成分の分子量、分解生成物計測 | | ②-2-1 膜劣化シミュレーターのバリデーション（FC3） | 2-1-1 PEM化学劣化解析: 高次構造と化学劣化の関係解析（大工大） |
| | 1-2 応力下の高分子膜構造変化シミュレーター（東北大徳増） | 耐久試験後機械特性測定・高次構造解析(S-S曲線計測, 解析)で検証 | | ②-2-2 膜高次構造変化シミュレータのバリデーション（FC3） | 2-1-3 PEM劣化に対する応力の効果の解析（大阪工業大学） |
| | | 官能基, 水クラスター状態 | | | |
| | 1-4 Ce³⁺分布予測シミュレーター（東北大徳増） | 小型/フルサイズセルで耐久後のCe分布 | 1-3 酸化セリウムからのセリウムイオン溶出速度の計測と溶出制御法の開発(東工大) | ②-3 フルサイズMEAによる劣化シミュレータのバリデーション（FC3), 各種劣化条件での面内分布計測・解析 | 2-1-2 ラジカルクエンチャー分布の解析（立命館大学） |
| プロセス | 2. 触媒層製造プロセスシミュレーター（東北大） | アルコールと水の蒸発速度比, アイオノマー被覆状態 | 2-1 触媒インクからの触媒層構造形成過程の計測（東工大） | | |
| | 2-2 触媒層モデル形成シミュレーター（九大） | 触媒層二次細孔径分布の比較検証<br>凝集粒子径分布の比較検証<br>アイオノマークラスター分布の比較検証 | | 2-3-1 中性子による触媒インク/形成プロセスの解析（KEK/CROSS） | |
| 性能向上 | 3. マルチスケール性能向上シミュレーター（東北大徳増・九大） | 大面積セルでのIV曲線の比較検証 | | ②-3 フルサイズMEAによる劣化シミュレータのバリデーション（FC3), 各種劣化条件での面内分布計測・解析 | |
| | | MEA電気化学特性の触媒層構造感度および評価条件感度を計測し, マクロ物性・特性の計算結果と比較検証 | | ②-1 電気化学計測による構造・性能シミュレータのバリデーション（FC3） | |
| | | 触媒層構造の計測と比較検証 | 3-5 Cryo-SEM画像から触媒層構造を数値的に再構築する技術開発と数値モデル化（東大） | | |
| | | セル内水分布の中性子線イメージングならびにX線散乱での計測, 計算結果と比較検証 | | 2-2-1-2 コンプトン散乱イメージングによる水分布の計測（JASRI), 2-2-1-3 中性子イメージングによる水分布の計測（KEK/JAEA), 2-2-1-4 中性子小角散乱による運転中の実機燃料電池セルのマルチスケール解析（茨城大学） | |
| | 3-1 電極反応活性発現シミュレーター（東北大久保） | | （計測不可能） | | |
| | 3-3 担体形状構造モデル（九大） | 担体構造, アイオノマー被覆状態の比較検証 | | 2-2-2-1 担体構造・アイオノマー被覆状態の解析（北海道大学), 2-2-2-2 担体表面キャラクタリゼーション（日産アーク） | |
| | 3-4 担体細孔内水輸送シミュレーター（東北大徳増） | | （計測不可能） | | |
| | 3-6 触媒層内液水飽和モデル（東大） | 触媒層内液水分布, MEA構造の放射光イメージングでの計測, 比較検証 | | 2-2-1-1 放射光イメージングによる液水・MEA構造の可視化解析と技術開発（名古屋大学), 1-2-3 量子ビームによる高度分析支援（京大） | |
| MBD | 4. PEFCシステムシミュレーター（京大） | MIRAIの非定常IV特性, 補器特性データ, MIRAI耐久試験データで検証 | 4-1 スタック性能・劣化モデルの開発 | ②-3 フルサイズMEAによる劣化シミュレータのバリデーション（FC3), 各種劣化条件での面内分布計測・解析 | 2-1-1 PEM化学劣化解析: 高次構造と化学劣化の関係解析（大工大), 2-1-2 ラジカルクエンチャ―分布の解析（立命館大学） |

※シミュレーションGrで計測したデータを定式化する実施項目はこの表には挙げていない。

### 研究開発の概要・目的　研究開発の研究目的と実施する意義

概要　4．産業界ニーズへの対応

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


新型MIRAIセルの解析内容
MEA劣化解析
解析項目リスト
全40項目
放射光イメージング：高時間空間分解能
中性子散乱：水素（水分子）の観測
放射光分光：反応場の触媒構造
✓ 多角的な材料解析により劣化要因を推定・定量化
実施概要

新旧MIRAIの解析事例。FC-Cubicシンポジウム等で公開。

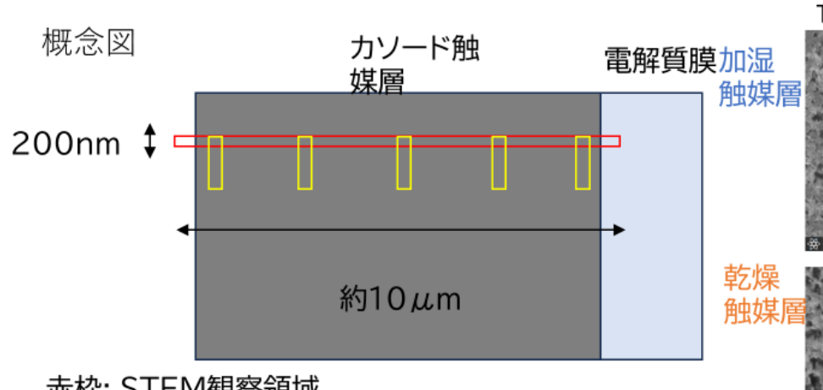
## 1－1－1　形態観察・振動分光による材料の解析　FC-Cubic

■ 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

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

**大視野高分解能TEM**

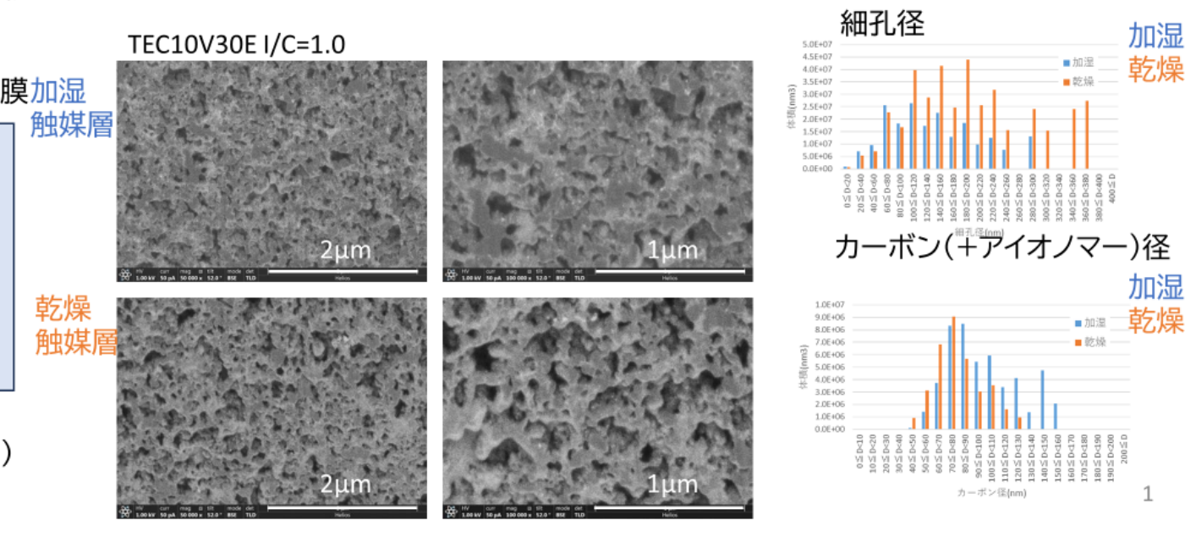
SAXSなどバルクの平均情報と比較できる測定粒子数。触媒層中の部位による触媒劣化の違いを把握。


概念図
カソード触媒層
電解質膜
200nm
約10μm

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

**クライオ（凍結）SEM観察**

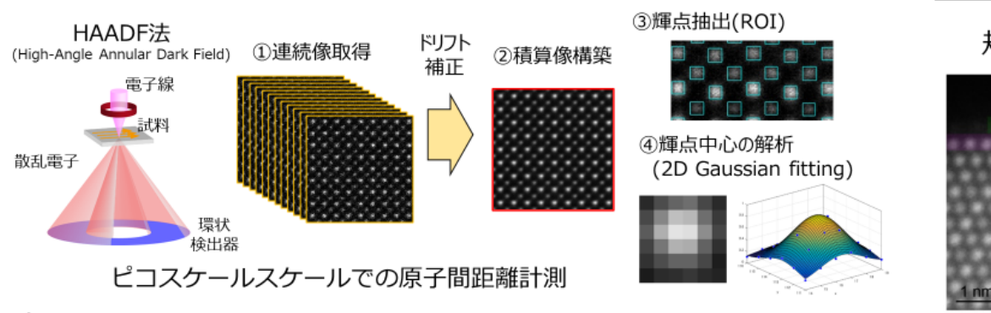
加湿凍結した触媒層の観察。加湿によりアイオノマーが膨潤。


TEC10V30E I/C=1.0
加湿触媒層
乾燥触媒層
2μm
1μm
細孔径
加湿
乾燥
カーボン(+アイオノマー)径
加湿
乾燥

## 1－1－2　高分解能電子顕微鏡による材料の分析　ファインセラミックスセンター

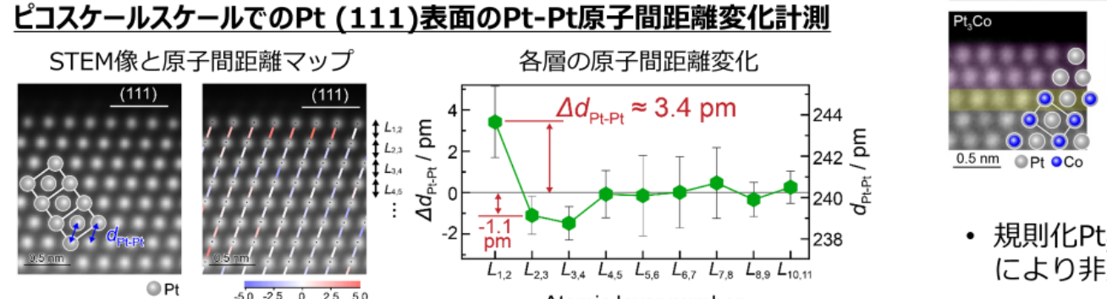
- 研究開発の目標及び進捗状況

**走査透過電子顕微鏡(STEM)による高精度原子位置決定手法の開発**


HAADF法 (High-Angle Annular Dark Field)
①連続像取得
ドリフト補正
②積算像構築
③輝点抽出(ROI)
④輝点中心の解析 (2D Gaussian fitting)
電子線
試料
散乱電子
環状検出器

ピコスケールスケールでの原子間距離計測

**ピコスケールスケールでのPt (111)表面のPt-Pt原子間距離変化計測**



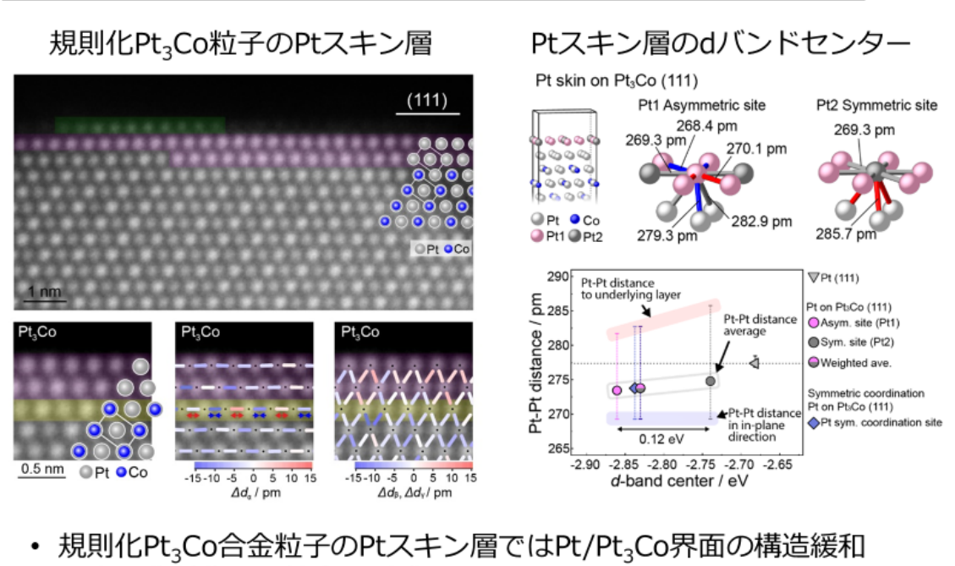
純粋なPt (111) 表面では2,3層目が収縮し、1層目が数pm格子膨張

- 外部発表実績

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

- 研究開発の成果と意義

**規則化合金のPtスキン層では特異なPt結合を形成　（論文投稿準備中）**



- 規則化$Pt_3Co$合金粒子のPtスキン層では$Pt/Pt_3Co$界面の構造緩和により非対称なPt結合を形成
- 非対称なPt結合サイトにおいてdバンドセンターが大きくシフト

- 高度観察成果の触媒開発への展開

✓ 材料開発Gから依頼された触媒ナノ粒子の高分解能構造解析を実施

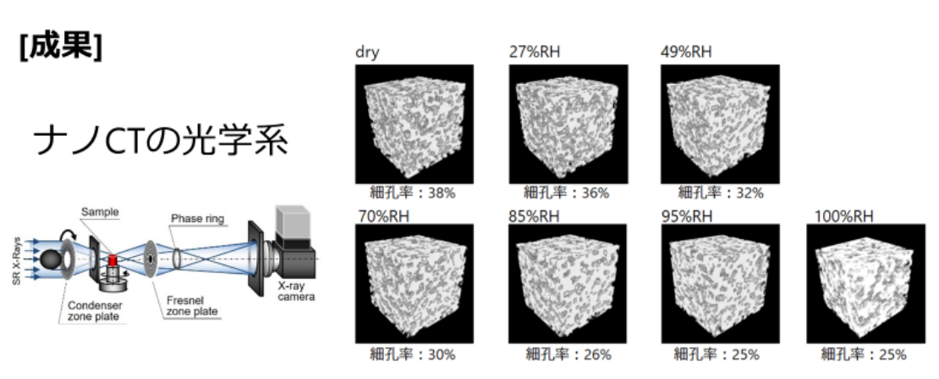
## 1－2－3　量子ビームによる高度分析支援　　京都大学

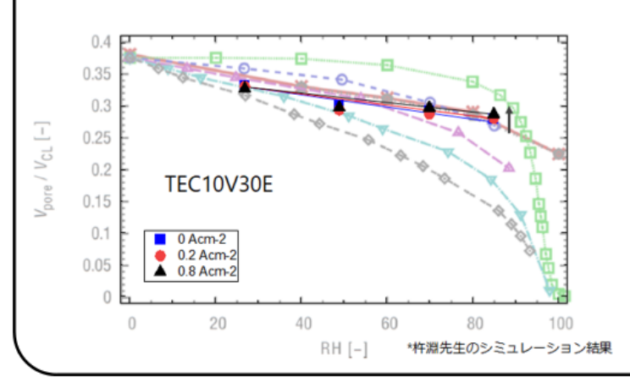
### ナノCTを用いた触媒層の凝縮水観察

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

**[成果]**

ナノCTの光学系

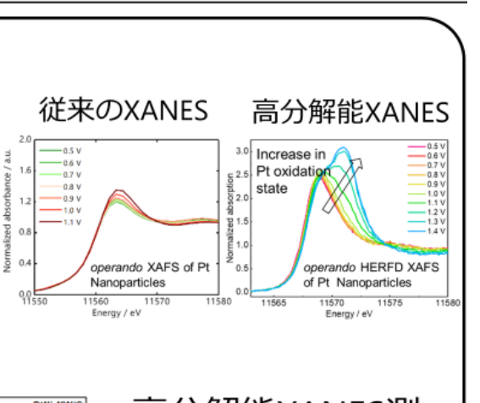

Sample
Phase ring
SR X-Rays
Condenser zone plate
Fresnel zone plate
X-ray camera
dry
27%RH
49%RH
細孔率：38%
細孔率：36%
細孔率：32%
70%RH
85%RH
95%RH
100%RH
細孔率：30%
細孔率：26%
細孔率：25%
細孔率：25%



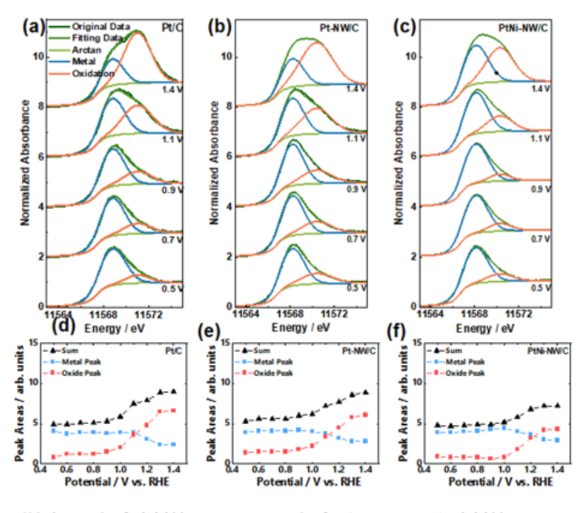
各相対湿度の発電時において非発電時と比較して、有効空隙率はほとんど変化しない。シミュレーションGrの結果のバリデーション

### 高分解能XANES測定

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



**[成果]**



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

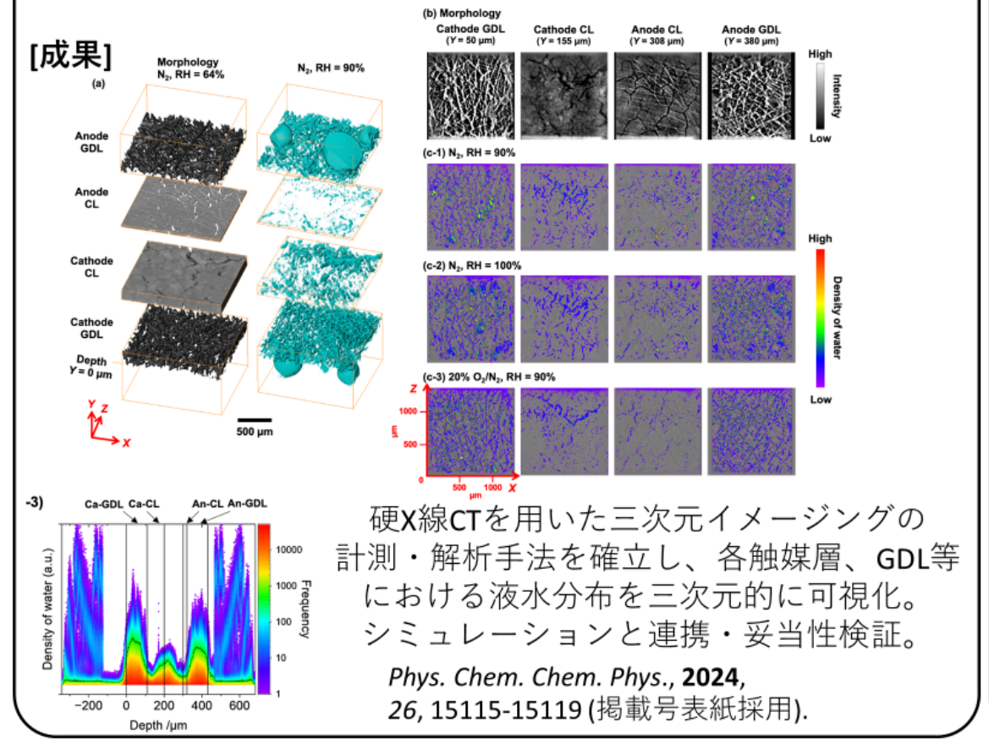
高分解能XANES測定は、蛍光X線収量法を用いるために従来の手法と比べてエネルギー分解能がはるかに高い。白金酸化物の形成過程が従来のXANESに比べてははるかに明瞭に計測できていることが分かる。

## 2－2－1－1　放射光イメージングによる液水・MEA構造の可視化解析と技術開発　名古屋大学

### 放射光イメージングによる液水・MEA構造の可視化解析と技術開発

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

**[成果]**



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

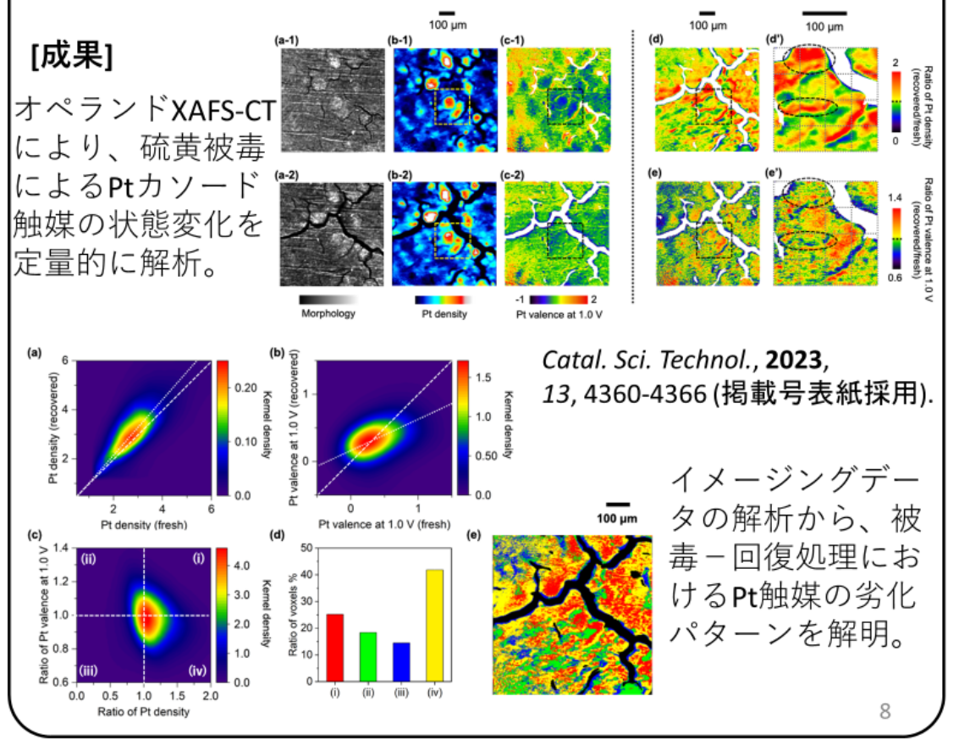
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, *26*, 15115-15119 (掲載号表紙採用).

### オペランドHR-XANESによる触媒被毒・回復現象の解析（名古屋大学分）

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

**[成果]**

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



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

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

## 2－2－1－2　コンプトン散乱イメージングによる水分布の計測　高輝度光科学研究センター

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

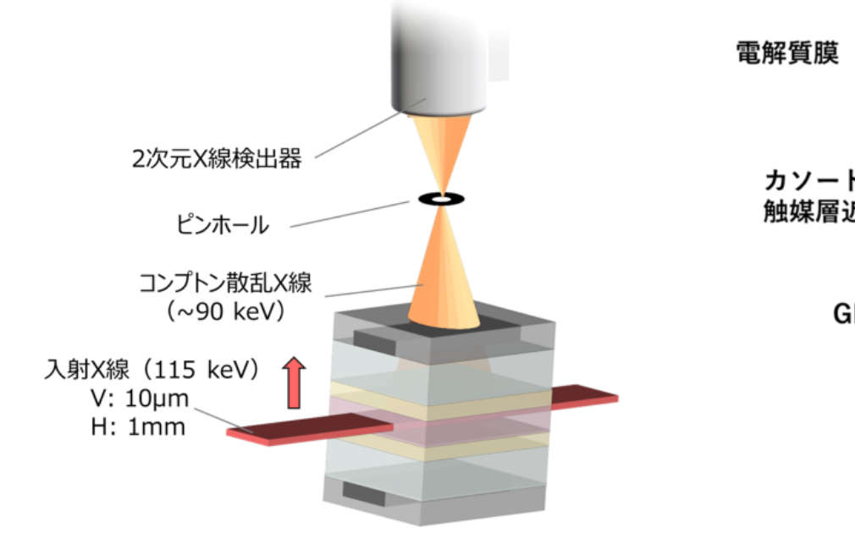

2次元X線検出器
ピンホール
コンプトン散乱X線 (~90 keV)
入射X線（115 keV）
V: 10μm
H: 1mm

図１：コンプトン散乱イメージングの測定概念図

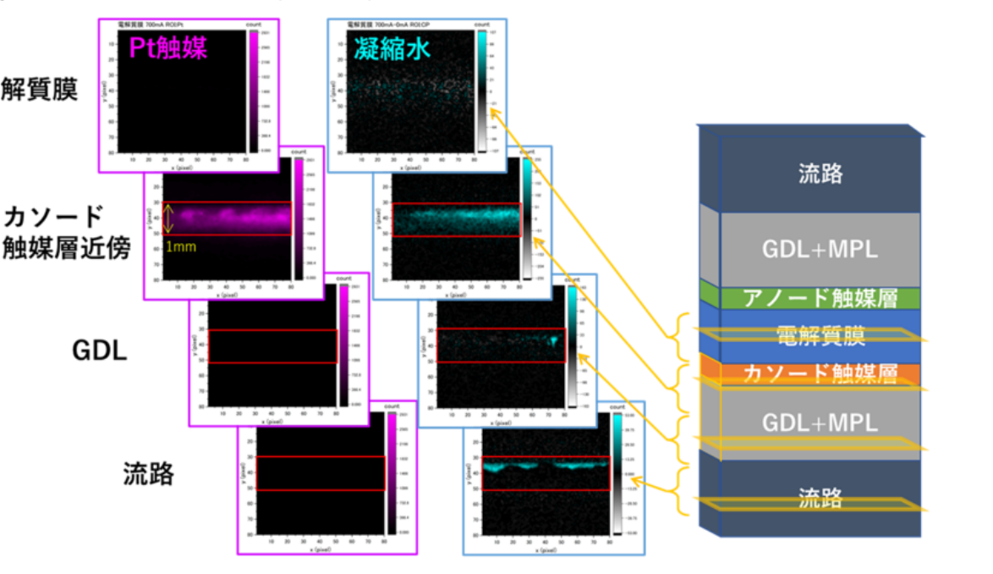

Pt触媒
凝縮水
電解質膜
カソード触媒層近傍
GDL
流路
1mm
流路
GDL+MPL
アノード触媒層
電解質膜
カソード触媒層
GDL+MPL
流路

図２：モデルセル内部の液水分布とPt触媒分布[2]

## 2-2-1-3　中性子イメージングによる水分布の計測　高エネルギー加速器研究機構、（再委託）日本原子力研究開発機構

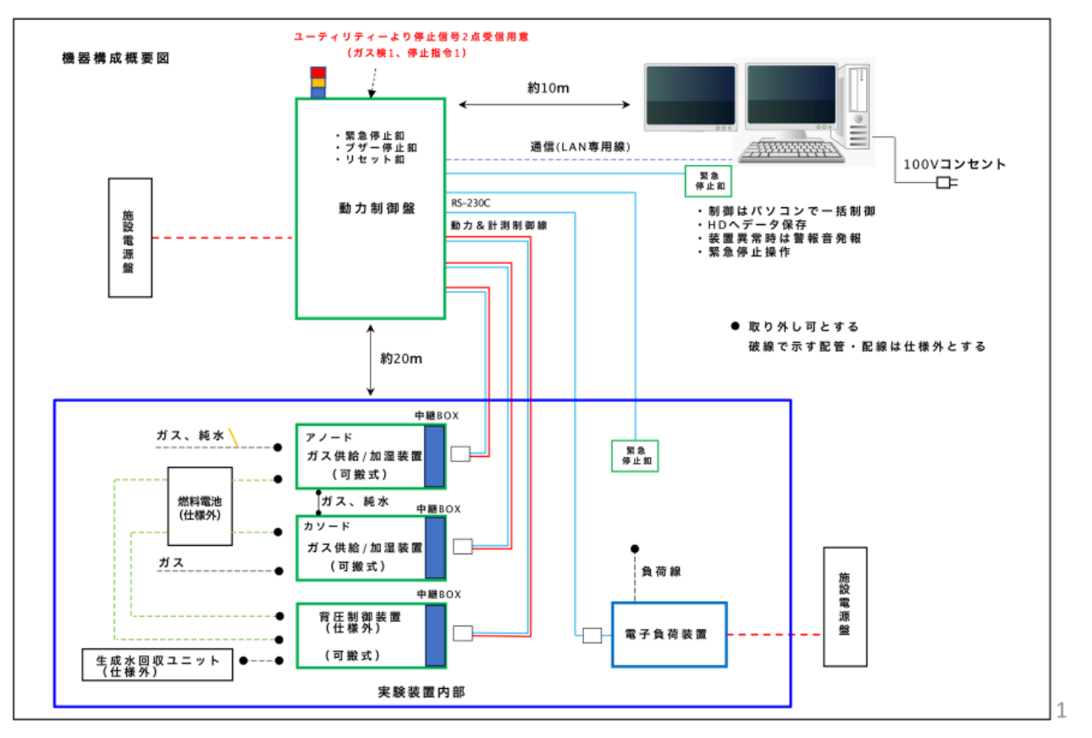
- 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

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

- 研究開発の成果と意義

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

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

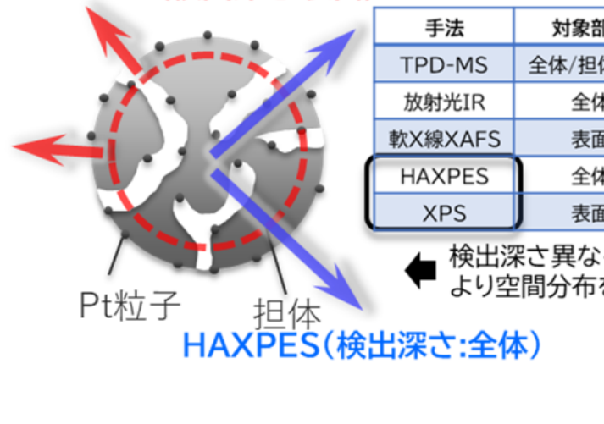

機器構成概要図
ユーティリティーより停止信号2点受信用意（ガス検1、停止指令1）
約10m
・緊急停止釦　・ブザー停止釦　・リセット釦
動力制御盤
通信(LAN専用線)
100Vコンセント
緊急停止釦
RS-230C
動力＆計測制御線
・制御はパソコンで一括制御
・HDへデータ保存
・装置異常時は警報音発報
・緊急停止操作
施設電源盤
約20m
● 取り外し可とする
破線で示す配管・配線は仕様外とする
ガス、純水
燃料電池（仕様外）
中継BOX
アノード　ガス供給/加湿装置（可搬式）
ガス、純水
カソード　ガス供給/加湿装置（可搬式）
ガス
背圧制御装置（仕様外）（可搬式）
生成水回収ユニット（仕様外）
負荷線
電子負荷装置
緊急停止釦
施設電源盤
実験装置内部

## 2－2－2－2　担体表面キャラクタリゼーション FC-Cubic

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

**担体表面官能基構造解析**

担体表面と細孔内部の官能基を分離し、定性定量

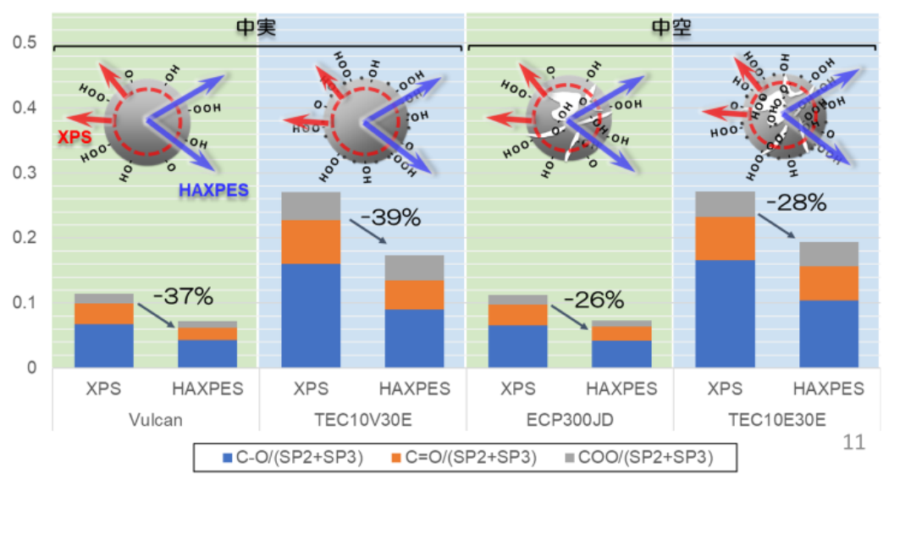

Lab XPS（検出深さ:表面）
Pt粒子
担体
HAXPES（検出深さ:全体）

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

⬅ 検出深さ異なるXPSより空間分布を解析

**解析事例**

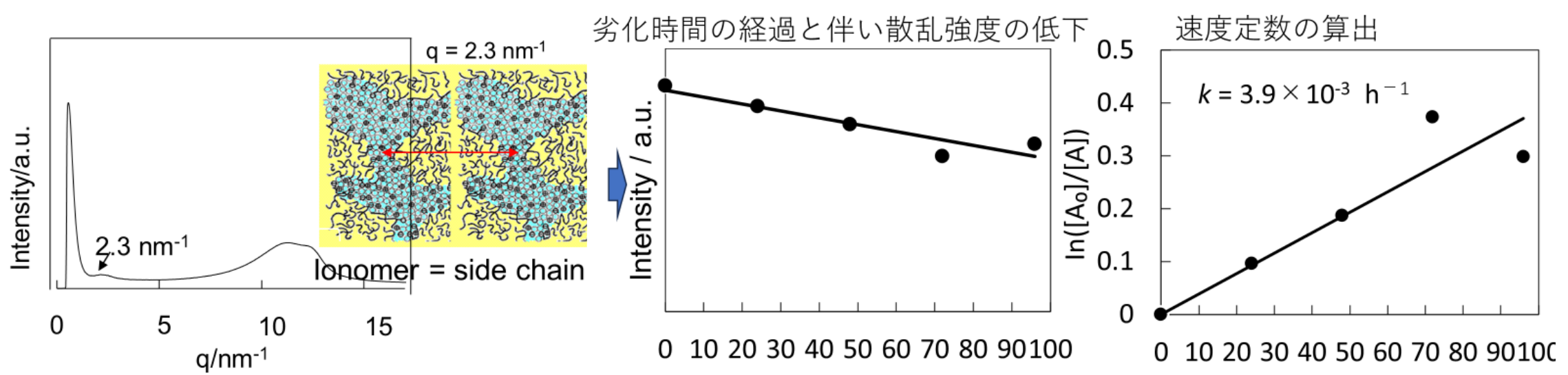
●構造の異なる担体と触媒の官能基分布構造



学会発表1件244th ECS Meeting

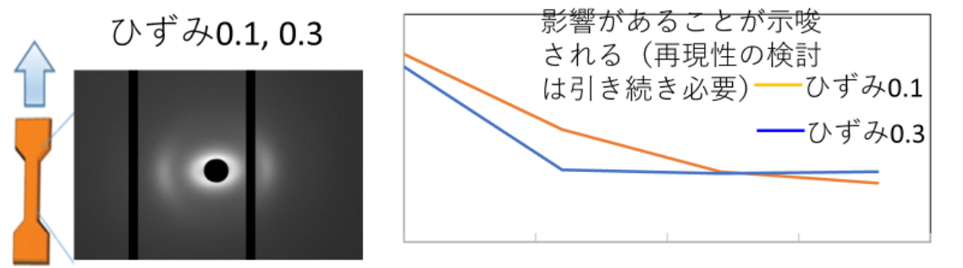
## 2－1－1 PEM化学劣化解析: 高次構造と化学劣化の関係解析　大阪工業大学

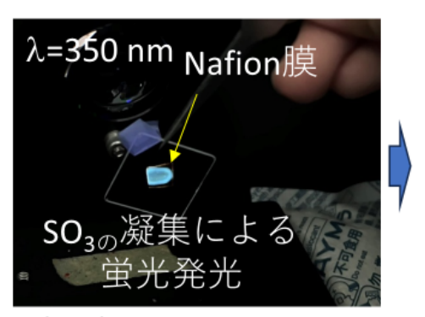
- 温度/湿度制御下の放射光SAXSにより、PEM劣化解析の手法を確立。



**ひずみ**がNafion膜の劣化挙動に与える影響を明らかにする。
（ビス止めの影響を明らかにできる）

凝集発光を利用した劣化挙動評価の取り組み




λ=350 nm
Nafion膜
SO₃の凝集による蛍光発光

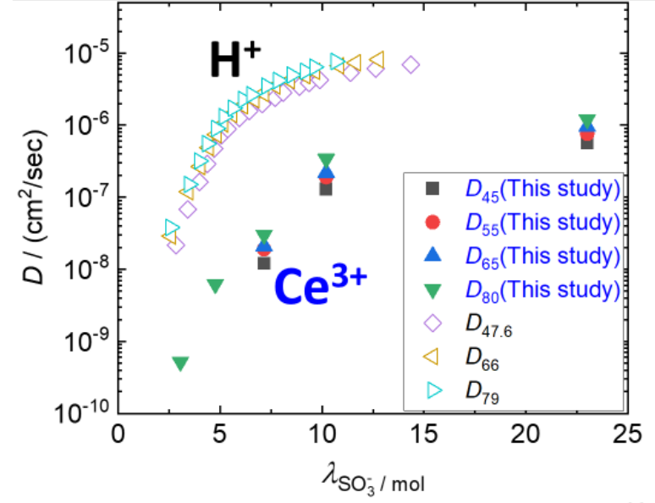
放射光との相関を検討することで劣化挙動のメカニズム解明につながることが期待される

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

## 2－1－2 ラジカルクエンチャ―分布の解析 立命館大学

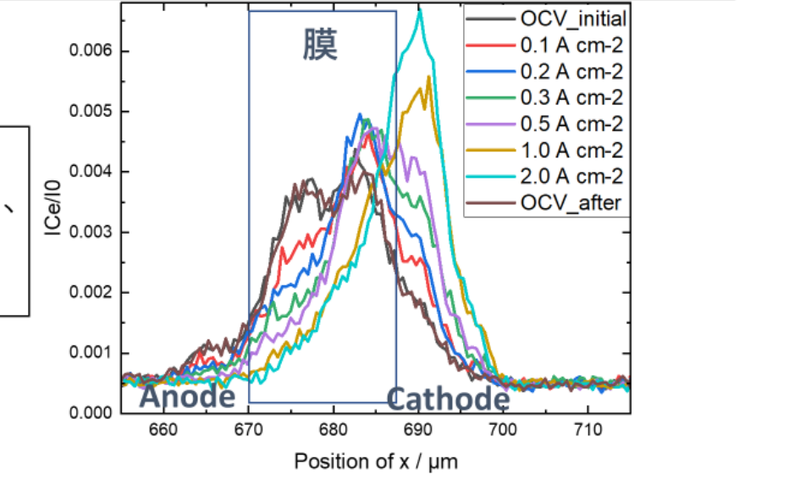
SPring-8の高エネルギーX線による蛍光X線を用いて、燃料電池運転条件下におけるラジカルクエンチャーのマルチスケールマッピング技術を開発し、セリウム輸送現象を解明する。
23年度目標：ラジカルクエンチャー分布を、面方向は100mm角の範囲を1mmの空間分解能で、膜厚方向は1μmの空間分解能で測定し、データをシミュレーショングループに提供する。

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



得られた技術をプラットフォームとして活用、MIRAIのMEA解析へも適用

膜直方向において発電中のオペランドセリウムイオン分布解析技術を確立



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

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

## 2-2-3-1) オペランドHR-XANESによる触媒被毒・回復現象の解析　電気通信大学・名古屋大学

- **研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ**
  設計建設したビームラインBL36XUにおいて、HR-XANES（HERFD-XANES：高エネルギー分解能蛍光検出X線吸収端近傍構造)及びRIXS (共鳴非弾性X線散乱)法（図１）を用いて、同時系列計測されるQXAFS/XRD/XAFS-CT、DFT計算とFDMNESによるsimulationと合わせて、MEAカソード触媒の硫黄被毒・回復過程の*operando*解析手法を確立し、硫黄被毒種の特定と定量解析法、及び共存する酸素種の特定と評価解析を実現。
- **研究開発の成果と意義**
  ＊PEFC作動下、硫黄被毒回復過程のカソードPt/Cの*operando*時間分解HR-XANESと電位依存RIXSの同時系列計測を初めて実現した(図２，図３)。
  ＊HR-XANESにより特徴的な3種の被毒硫黄種と６種の吸着酸素種を見出し特定して、RIXSによりPt-S結合とPt-O結合の可視化に成功した。
  ＊酸素種の存在による硫黄種の状態と挙動の違いを明らかにし、吸着水の存在と回復操作に依存して最大で92%の回復を見出した (未発表)。
  ＊世界唯一の*operando*マルチ同時系列計測システム(BL36XU)による高い国際競争力を持つ評価解析技術を広く産業界と学術界へ普及することで、我が国独自の情報による燃料電池開発や様々な材料開発が加速される。

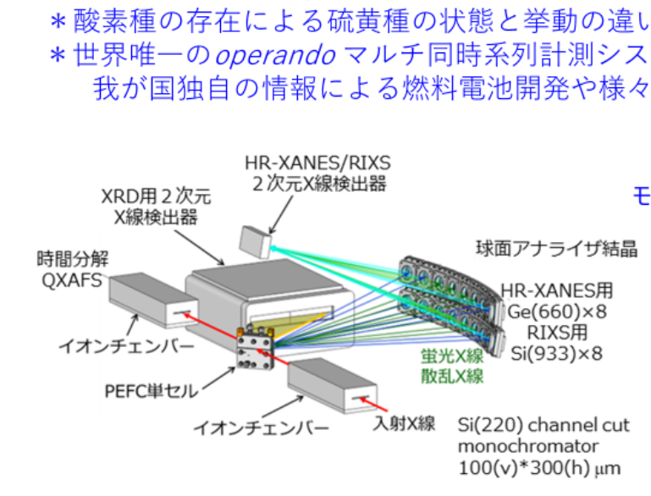

HR-XANES/RIXS 2次元X線検出器
XRD用２次元X線検出器
時間分解QXAFS
球面アナライザ結晶
HR-XANES用 Ge(660)×8
RIXS用 Si(933)×8
蛍光X線 散乱X線
イオンチェンバー
PEFC単セル
イオンチェンバー
入射X線
Si(220) channel cut monochromator 100(v)*300(h) μm

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

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

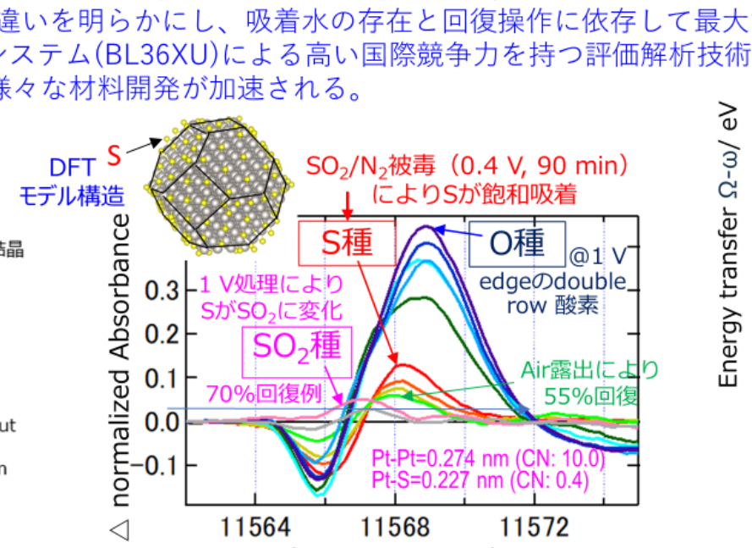


図２．25 ppm $SO_2/N_2$によるカソードPt/Cの被毒と、Air流通下、1 V回復処理による HR-XANES変化 (差スペクトル)

三輪、岩澤ら、触媒討論会にて発表（2024).

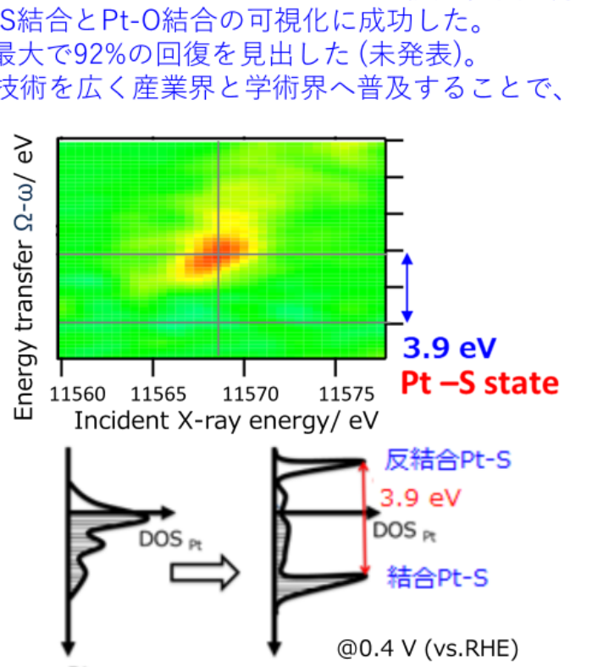


図３．飽和被毒S種のPt-S結合のRIXS可視化

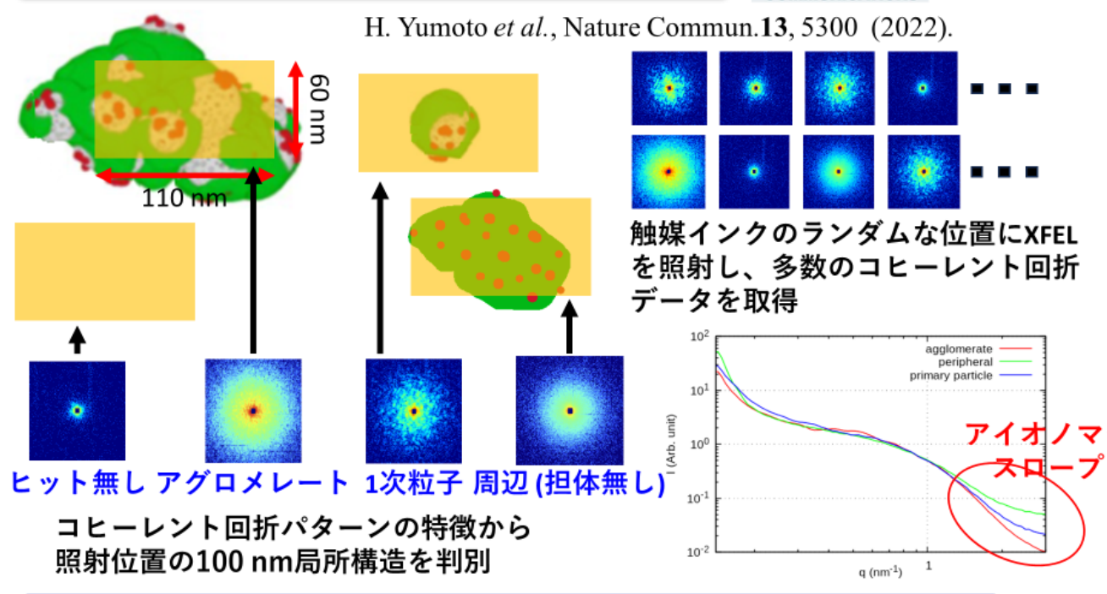
著書　M. Tada, Y. Iwasawa, et a. “Fuel Cells”, in: Operando Methods in Catalysis and Materials Science, Chapter 6, Wiley-VCH (2024).

## 2－2－2－1　担体構造・アイオノマー被覆状態の解析　　北海道大学

研究開発の目標：フェムト秒パルスのＸ線自由電子レーザー（XFEL）を用いたコヒーレントＸ線回折により、PEFC触媒の担体構造・アイオノマー被覆状態の情報を得る ➡ 「破壊前の回折」の原理によりＸ線照射によるアイオノマーのダメージを回避

**100 nm集光XFELコヒーレント回折装置を開発**

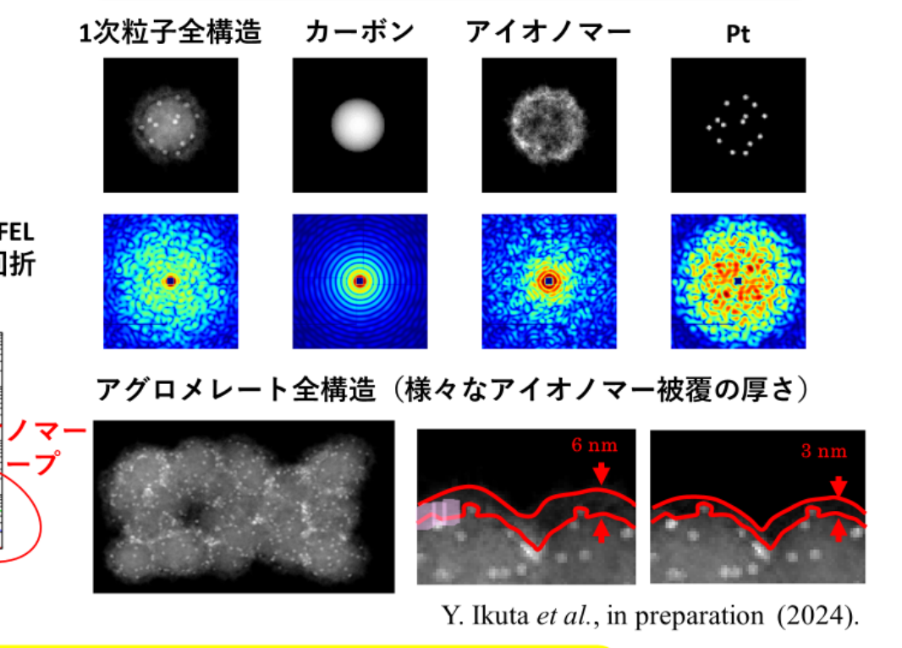
H. Yumoto *et al.*, Nature Commun.**13**, 5300 (2022).


60 nm
110 nm
ヒット無し
アグロメレート
1次粒子
周辺 (担体無し)

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

コヒーレント回折パターンの特徴から照射位置の100 nm局所構造を判別

**全原子モデルを用いたシミュレーション**


1次粒子全構造
カーボン
アイオノマー
Pt
agglomerate
peripheral
primary particle
アイオノマースロープ
q (nm⁻¹)
I (Arb. unit)
アグロメレート全構造（様々なアイオノマー被覆の厚さ）
6 nm
3 nm

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

**XFEL測定データと全原子モデルを用いたシミュレーションとを比較**

① 触媒インクを薄く被覆するアイオノマーの寄与は、触媒金属の寄与に隠れX線散乱では見えないものとされてきたが、「アイオノマースロープ」は観測可能であることを発見し、アイオノマー被覆の厚さを解析可能であることを新規提案。
② XFEL測定データは、100 nm局所毎にアイオノマー被覆の厚さにばらつきがあることを示唆。
➥ アイオノマー被覆の不均一性による発電性能の大きな制限の問題の分析に資する新規手法として期待

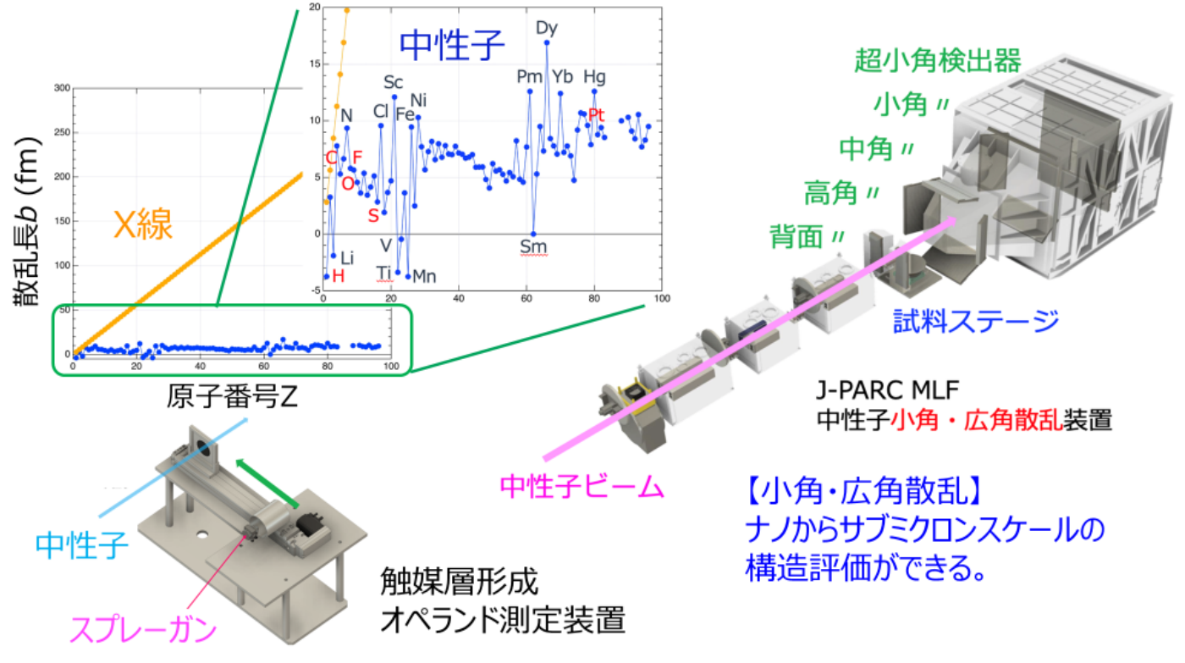
## 2－3－1　中性子による触媒インク/形成プロセスの解析　高エネルギー加速器研究機構、（再委託）総合科学研究機構

- 研究開発の目標及び進捗状況、目標達成に向けたアプローチ

燃料電池の発電効率の向上のためには、触媒層で起こる化学反応の効率化が必要である。そのために、触媒層の炭素担体の構造、アイオノマーの構造、空隙の分布を中性子小角散乱法(SANS)により解析し、最適な触媒層の構造や作製プロセスに繋げる構造情報を明らかにする。中性子が水素等の軽原子や白金(重原子)に対して同程度の散乱力を持つ特徴を利用して、触媒層形成プロセスの測定を行う。

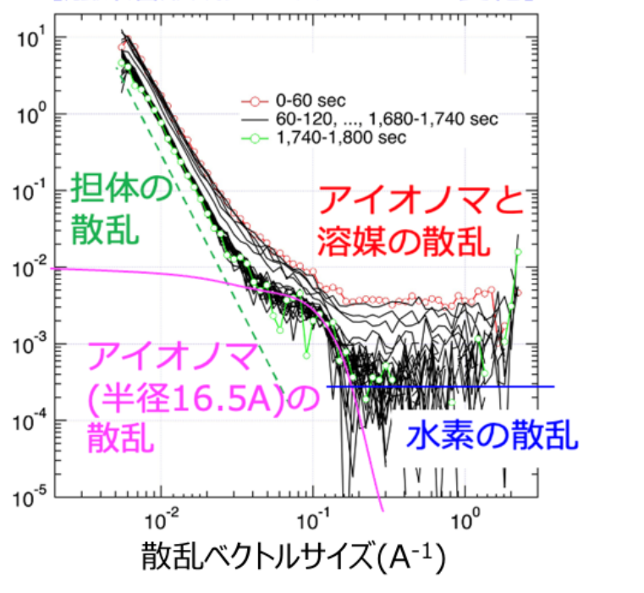
- 研究開発の成果と意義

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


散乱長b (fm)
X線
中性子
原子番号Z
超小角検出器
小角〃
中角〃
高角〃
背面〃
試料ステージ
J-PARC MLF 中性子小角・広角散乱装置
中性子ビーム
中性子
スプレーガン
触媒層形成 オペランド測定装置

【小角・広角散乱】
ナノからサブミクロンスケールの構造評価ができる。

【触媒層形成プロセスのSANSの変化】



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

## 連絡先

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