2021年4月20日
第4回FC-Cubic オープンシンポジウム

【ワークショップ】
課題共有フォーラム2021

「燃料電池解析技術への産業界ニーズと期待」

第1部：長井 康貴（豊田中央研究所）
第2部：干鯛 将一（東芝エネルギーシステムズ）

東芝エネルギーシステムズ(株)、(株)豊田中央研究所、
トヨタ自動車(株)、パナソニック(株)、(株)本田技術研究所

PEFCスタックの展開

FCCJ 2019.1.22 FCV課題共有フォーラム資料　http://fccj.jp/pdf/2020-PEFC-1.pdf

取り組むべき課題

FCCJ 2019.1.22 FCV課題共有フォーラム資料 http://fccj.jp/pdf/2020-PEFC-1.pdf

電解質・アイオノマ

技術開発ステージ	(A) 2020-2025	(B) 2025-2035
1)実用技術開発	①ラジカルクエンチ技術(材料、固定化)	①プロトン伝導度、機械・化学耐久性、ガスバリア性を両立する材料
2)実用化に向けた開発・技術実証	①化学劣化抑制技術 ②プロトン輸送能力向上技術(低EW) ③酸素透過向上技術(アイオノマ) ④機械的要因による劣化抑制技術(膜) ⑤ガス透過抑制技術(膜) ⑥HC膜技術(機械耐久向上、水素バリア性向上技術含む)	①高温対応技術(120℃) ②機械的要因による劣化抑制技術(膜) ③プロトン導電性向上技術(現行の2～4倍)
3)要素技術開発	①高温対応技術(120℃) ・ガス透過抑制技術 ・高温劣化抑制技術 ・酸素透過向上技術(アイオノマ) ②機械的要因による劣化抑制技術(膜) ③プロトン伝導性向上技術(現行の2～4倍)	①新プロトン輸送機構(無水伝導)材料 ②触媒被毒抑制材料
4)シーズ探索・基盤研究	①新プロトン輸送機構(無水伝導)材料 ②触媒被毒抑制材料	

プロトン伝導度・耐久性の向上、ガス透過性制御、高温化が課題

触媒(アノード・電極)

技術開発ステージ	(A) 2020-2025	(B) 2025-2035
1)実用技術開発	①廃棄製品からの貴金属リサイクル技術確立 ②大型車両用超高耐久電極の開発(100万キロ以上見通し) ③－40℃低温起動技術開発 ④水素品質対応触媒・電極(ソーク時、アノード耐被毒)	①電極の高温(120℃)・高電位(0.70～0.85V)対応技術
2)実用化に向けた開発・技術実証	①電極の高温(120℃)・高電位(0.70～0.85V)対応技術 ・低ストイキ(高電位)耐性向上触媒・電極 ・触媒劣化抑制(Pt粒径溶解・凝集) ・触媒利用率向上電極技術 ・ラジカル低減触媒・電極	①高温対応アノード要素技術(120℃)
3)要素技術開発	①高温対応アノード要素技術(120℃) ・非炭素耐高電位高酸化・腐食耐性アノード担体 ・アノード触媒活性向上(高HOR) ・低ORR・高水電解アノード触媒材料	①非金属触媒(Ptレス) ②水素不純物耐性への対応技術
4)シーズ探索・基盤研究	①非金属触媒(Ptレス) ②水素不純物耐性への対応基盤技術	

中期的：耐久性と水素品質対応、長期的：高温・高電位対応

触媒(カソード)

技術開発ステージ		
1)実用技術開発	①廃棄製品からの貴金属リサイクル技術確立 ②空気品質対応触媒・電極(ソーク時) ③大型車両用カソード触媒高耐久化(担体腐食、貴金属溶解・凝集抑制)	①廃棄製品からの貴金属リサイクル技術の低コスト化と普及
2)実用化に向けた開発・技術実証	①貴金属使用量大幅低減カソード触媒技術(0.05-0.1gPt/kW、0.7V@3Acm^{-2}、触媒活性・利用率の向上、低拡散性、非貴金属コア材料の適用、等)	①高温化対応高耐久高活性カソード触媒(120℃) ②ラジカル発生の無い触媒
3)要素技術開発	①高温化対応高耐久高活性カソード触媒(120℃) ・高電位環境下での触媒活性・利用率向上 ⇒0.85V@4.4Acm^{-2} w/0.03gPt/kW ・高電位/電位変動耐久性向上(逆電位劣化抑制、高耐食性カーボン/非カーボン担体、貴金属溶解大幅抑制 等) ・高電流密度対応カソード触媒層(高酸素透過性) ②ラジカル発生の無い触媒	①非貴金属触媒(革新的高電位高活性触媒)
4)シーズ探索・基盤研究	①非貴金属触媒の探索(革新的高電位高活性触媒) ・カソード非貴金属触媒(PtレスのラジカルO発生抑制 ②Pt系触媒の超高活性化	①Pt系触媒の超高活性化

中期的：耐久性と空気品質対応、長期的：高温・高電位対応

GDL/MPL

技術開発ステージ	(A) 2020-2025	(B) 2025-2035
1)実用技術開発	①低コストGDL基材の適用 ②高ガス透過性材料(濃度分極＆圧損ばらつき低減)	①低電気抵抗材料(接触抵抗低減) ②電解質膜保護とガス拡散性の両立した高ガス透過性材料
2)実用化に向けた開発・技術実証	①低電気抵抗材料(接触抵抗低減) ②電解質膜保護とガス拡散性の両立した高ガス透過性材料	①超低抵抗シート材料 ②高温運転対応(120℃)材料
3)要素技術開発	①超低抵抗シート材料 ②高温運転対応(120℃)材料	①高電位化対応(0.85V)材料 ②革新物性シート(平滑度、熱伝導率、透水性、高電位耐性、濡れ性)
4)シーズ探索・基盤研究	①高電位化対応(0.85V)材料 ②革新物性シート(平滑度、熱伝導率、透水性、高電位耐性、濡れ性)	

中期的：高性能、低コスト 長期的：高温、高電位対応 が必要

解析・評価技術

技術開発ステージ		
1)実用技術開発	①高耐久化 ・電解質劣化機構のモデル化 ・電極触媒劣化機構のモデル化 ②性能向上 ・損失内容予測	①高耐久化 ・高精度劣化予測(材料特性、構造、運転環境) ②性能向上 ・高精度性能設計(材料特性、構造、運転環境) ・設計構造形成技術実証
2)実用化に向けた開発・技術実証	①性能向上 ・構造/要素特性に基づく性能モデルの技術実証	③高耐久化 ・MEA劣化モデリング技術(触媒、電解質、GDL)実証 ④性能向上 ・量子化学・電気化学・流体力学に基づいた計算の技術実証 ・電極構造制御技術実証
3)要素技術開発	①性能向上に向けたプロセス解析 ・電極形成時の現象と機構解明 ・エージング現象の解明と機構解析	
4)シーズ探索・基盤研究	①高耐久化 ・MEA劣化解析技術(高精度部位特定) ・電解質膜劣化機構の解明 ・電極触媒劣化機構の解明 ②高電流密度化 ・MEA中の水・ガス・プロトン・電子輸送現象解明 ・MPL/CL界面の液水・電子・熱移動解析 ・GDL基材/セパレータ界面の電子・熱移動解析 ③活性向上 ・触媒ORR活性発現メカニズム解明&支配因子/阻害因子(被毒を含む)の明確化 ④零下起動 ・零下起動時のMEA中の水・ガス・プロトン輸送現象解明(want) ⑤高精度計測 ・高温下までのMEAセル・部材構造・特性評価手法(100～120℃) ⇒長期 (120℃) ・高精度計量観察技術(触媒表面積、担持量、酸化物被覆率、プロトン伝導度、ガス透過性) ・触媒活性高精度評価技術 ⑥シミュレーション ・量子化学・分子度応力学・電気化学・流体力学等に基づいた計算手法の開発 ・究極の電極構造、材料物性のSimによる提示 ・原子、分子レベルでの燃料電池材料設計手法および新規材料探索の手法確立	

解析・評価技術の深化で将来の目標達成に貢献

セパレータ・表面処理

技術開発ステージ	(A) 2020-2025	(B) 2025-2035
1)実用技術開発	①セパレータ低抵抗材料の適用 ②低コストセパレータ大量生産技術および品質担保手法の確立	①良プレス成形性材料及び表面処理技術 ②低溶出性材料及び表面処理技術 ③低接触抵抗材料及び表面処理技術 ④低コスト高温・高電位耐性材料及び表面処理技術 ⑤高排水性・低接触流路構造
2)実用化に向けた開発・技術実証	①良プレス成形性材料及び表面処理技術 ②低溶出性材料及び表面処理技術 ③低接触抵抗材料及び表面処理技術 ④低コスト高温・高電位耐性材料及び表面処理技術 ⑤高排水性・低接触流路構造	
3)要素技術開発		
4)シーズ探索・基盤研究	①Ti精錬プロセス革新による低コスト化	

中期的：高性能、低コスト 長期的：高温、高耐久対応 が必要

シール(セル内/間ガスケット)

技術開発ステージ	(A) 2020-2025	(B) 2025-2035
1)実用技術開発	①低コストシール材料の成形性(短時間接着含む)向上 ②低コストシール材料の適用	①高温化対応(120℃)シール・ガスケット材料の開発 ②サブガスケット材料の低コスト化 ③低コストシール材料の成形性向上技術(1枚/秒以上) ④含有成分の超低溶出化(反応触媒・残留モノマーなど)
2)実用化に向けた開発・技術実証	①高温化対応(120℃)シール・ガスケット材料の開発 ②サブガスケット材料の低コスト化 ③低コストシール材料の成形性向上技術(1枚/秒以上) ④含有成分の超低溶出化(反応触媒・残留モノマーなど)	①高温化対応(120℃)シール材料の高耐久化 ②高性能化、高温化、高電位化対応技術(成形性、高速生産性との両立含む)
3)要素技術開発	①高温化対応(120℃)シール材料の高耐久化 ②高性能化、高温化、高電位化対応技術(成形性、高速生産性との両立含む)	
4)シーズ探索・基盤研究		

中期的：低コスト、成形性向上 長期的：高温化対応 が必要

量産技術開発

技術開発ステージ	(A) 2020-2025	(B) 2025-2035
1)実用技術開発	①高速生産技術の確立(1秒/枚) ・電極高速塗工技術の確立 ・セパレータ高速生産技術の確立 ・高速積層技術の確立(MEA化、セル化、セル積層)	①超高速化生産技術の確立(10倍以上) ②エージングレスの実用化開発 ③電解質膜、電極触媒材料、製造技術の共通化によるビジネス化の推進
2)実用化に向けた開発・技術実証	②高速生産に対応した技術開発 ・シール/ガスケット材の高速積層対応技術の確立 ③低コスト・高ロバストなMEA要素の量産技術開発 ・電解質膜量産技術の確立 ・担体量産技術の確立 ・触媒量産技術の確立	
3)要素技術開発	①超高速化生産技術コンセプト・要素開発(10倍以上)	
4)シーズ探索・基盤研究	②エージングレス化に向けた技術開発 ③生産装置の共通化(寸法・仕様に対する許容度拡大)	

各生産技術の高度化や設備仕様の共通化が課題

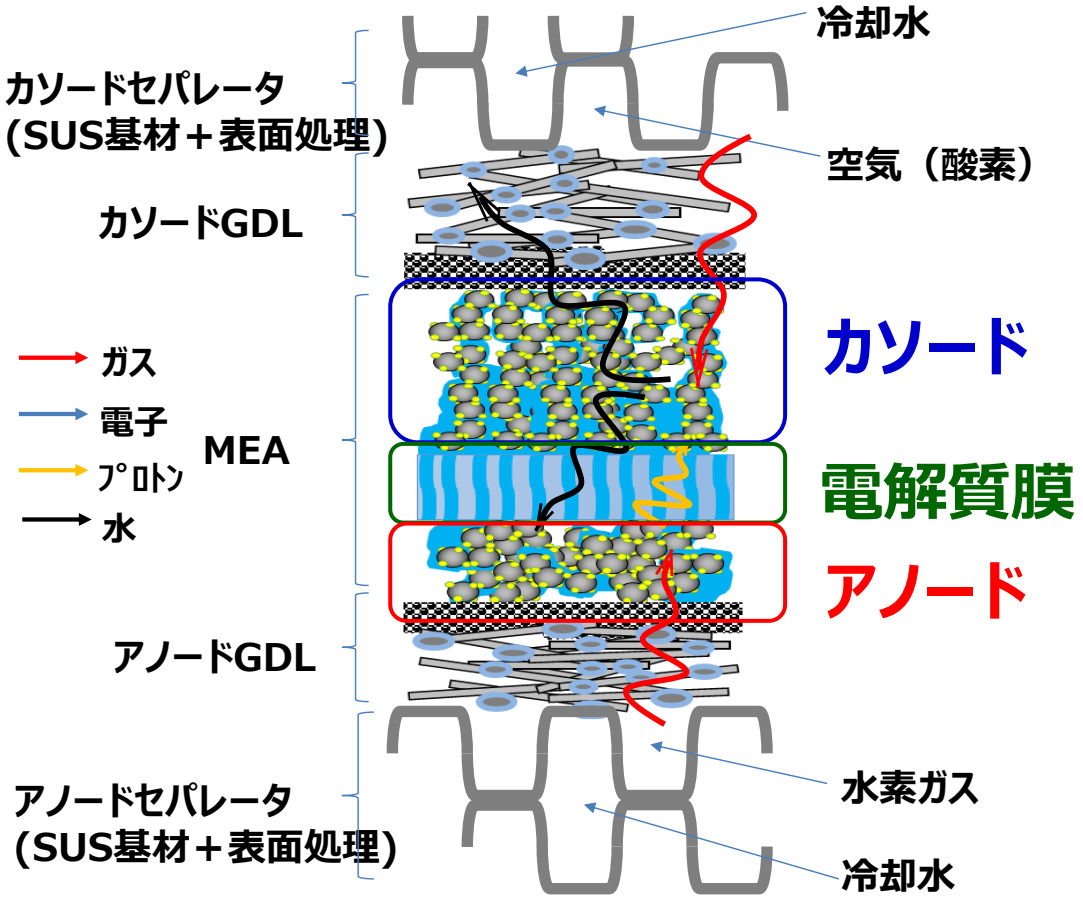
取り組むべきテーマ案

解析・評価技術

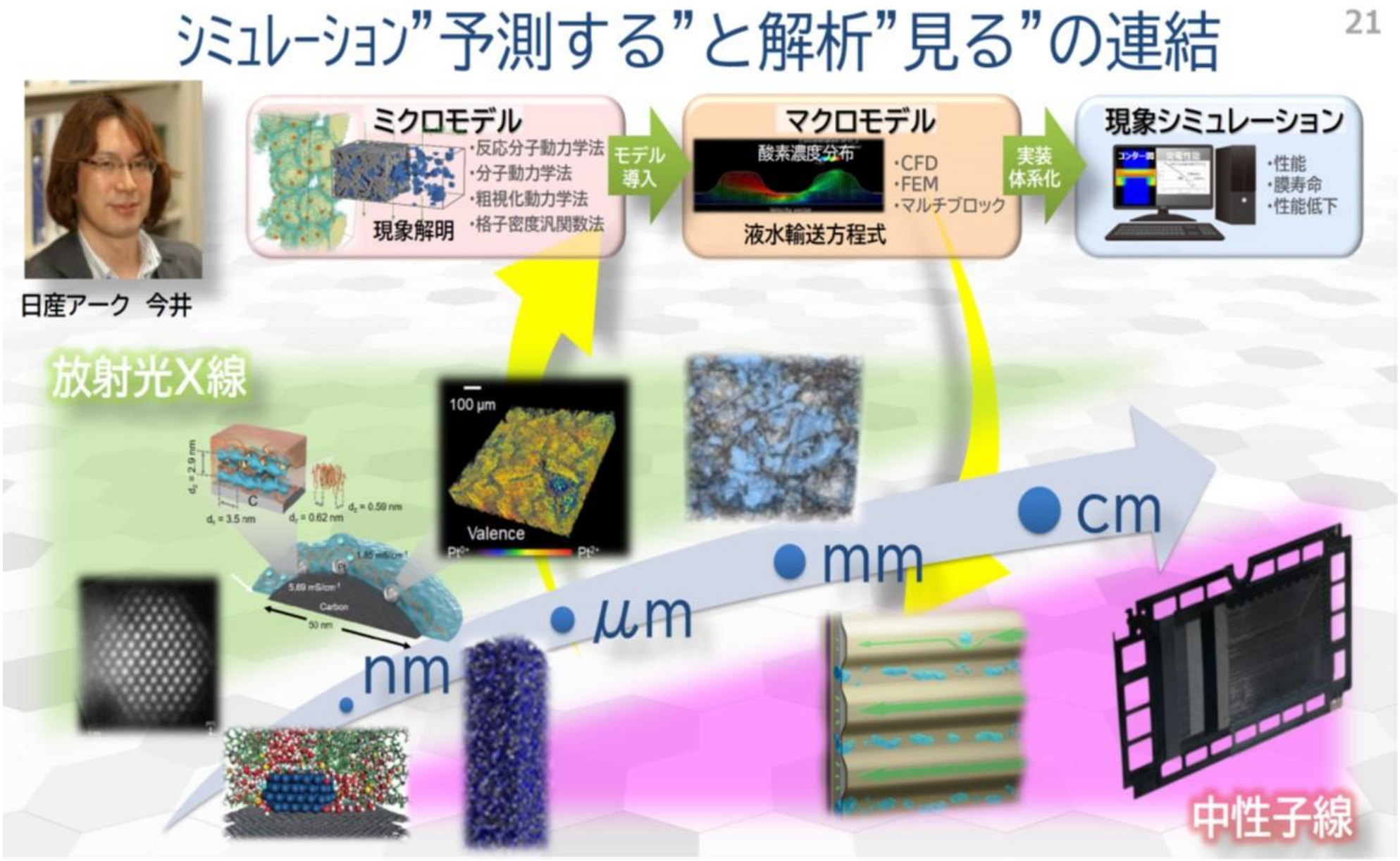
技術開発ステージ	(A) 2020-2025	(B) 2025-2035
1)実用技術開発	①高耐久化 ・電解質膜劣化機構のモデル化 ・電極触媒劣化機構のモデル化 ②性能向上 ・損失内容予測	①高耐久化 ・高精度劣化予測(材料特性、構造、運転環境) ②性能向上 ・高精度性能設計(材料特性、構造、運転環境) ・設計構造形成技術実証
2)実用化に向けた開発・技術実証	①性能向上 ・構造/要素特性に基づく性能モデルの技術実証	③高耐久化 ・MEA劣化モデリング技術(触媒、電解質、GDL)実証 ④性能向上 ・量子化学・電気化学・流体力学に基づいた計算の技術実証 ・電極構造制御技術実証
3)要素技術開発	①性能向上に向けたプロセス解析 ・電極形成時の現象と機構解明 ・エージング現象の解明と機構解析	
4)シーズ探索・基盤研究	①高耐久化 ・MEA劣化解析技術(高精度部位特定) ・電解質膜劣化機構の解明 ・電極触媒劣化機構の解明 ②高電流密度化 ・MEA中の水・ガス・プロトン・電子輸送現象解明 ・MPL/CL界面の液水・電子・熱移動解析 ・GDL基材/セパレータ界面の電子・熱移動解析 ③活性向上 ・触媒ORR活性発現メカニズム解明＆支配因子/阻害因子(被毒を含む)の明確化 ④零下起動 ・零下起動時のMEA中の水・ガス・プロトン輸送現象解明(want) ⑤高精度計測 ・高温下までのMEAセル・部材構造・特性評価手法(100～120℃) ⇒長期 (120℃) ・高精度計量観察技術(触媒表面積、担持量、酸化物被覆率、ﾌﾟﾛﾄﾝ伝導度、ｶﾞｽ透過性) ・触媒活性高精度評価技術 ⑥ｼﾐｭﾚｰｼｮﾝ ・量子化学・分子度応力学・電気化学・流体力学等に基づいた計算手法の開発 ・究極の電極構造、材料物性のSimによる提示 ・原子、分子ﾚﾍﾞﾙでの燃料電池材料設計手法および新規材料探索の手法確立	

量子ビーム解析に期待するPEFCのニーズ

① 電極内での水挙動可視化
② アイオノマーの被覆状態の可視化
③ 高電位による触媒劣化の影響評価
④ アノード水素欠乏対策
⑤ 電解質膜の耐久性
⑥ 材料表面物性の耐久性
⑦ 不純物の影響評価

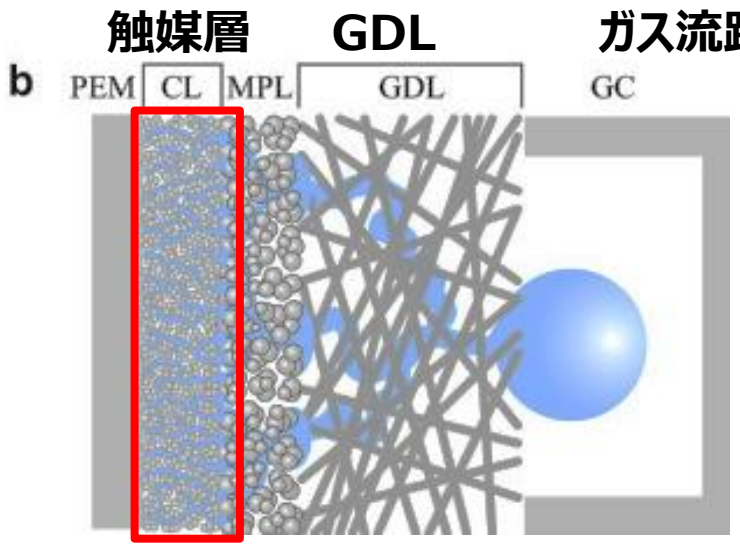


NEDO 評価解析PF　材料分析/解析Gr

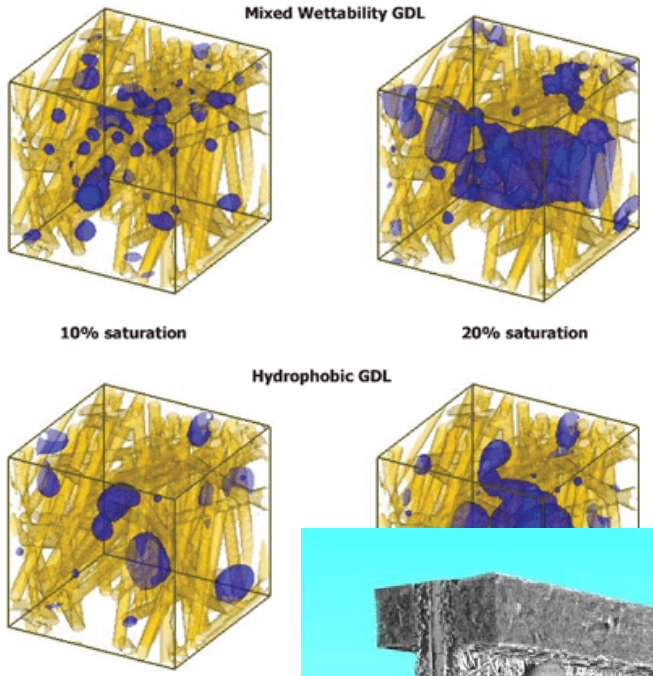


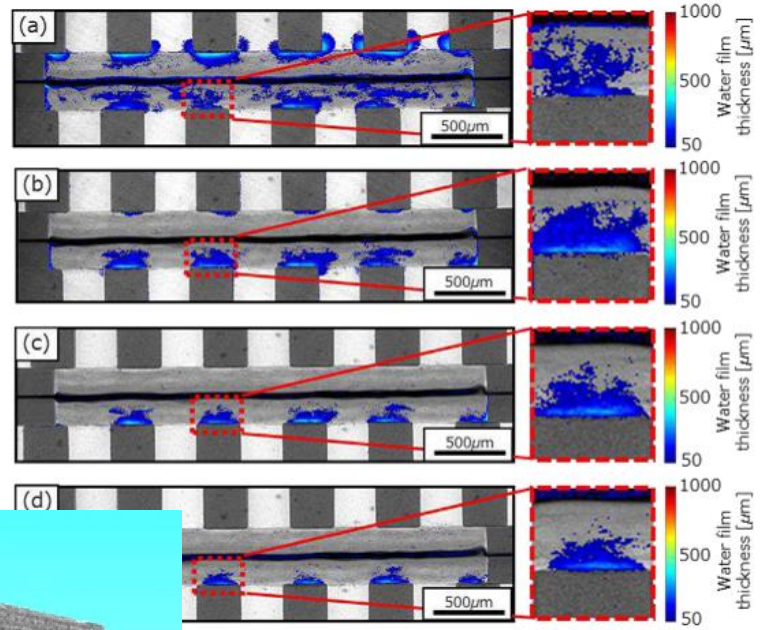
解析ニーズ①　電極内での水挙動可視化

カソード拡散層および電極における生成水



International Journal of Heat and Mass Transfer, 52, 11–12, 2779-2791(2009)





ECS transactions., 2020,98(9), 27-35

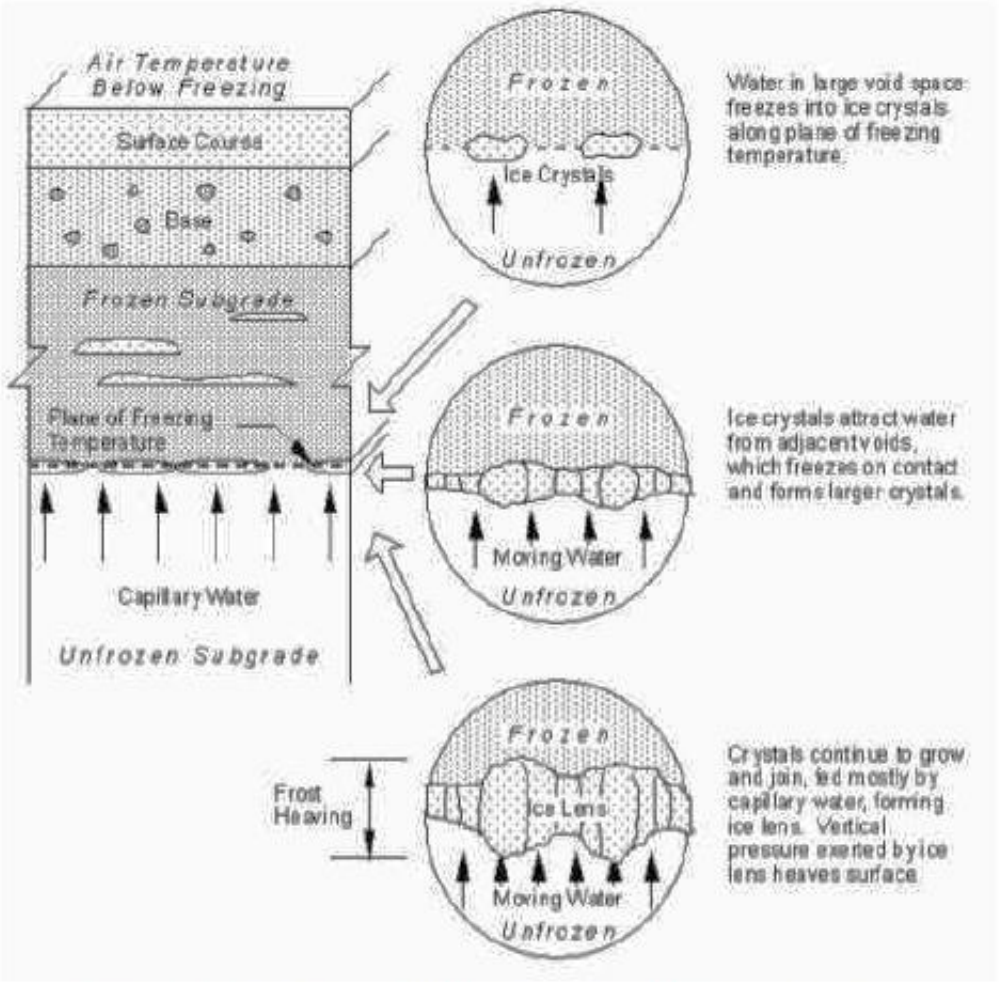
J. Mater. Chem., 2007,17, 3089-3103

GDLおよびガス流路内の水は過去に観察実績がある。

触媒層内のミクロな領域での水をリアルタイム解析で可視化したい。

解析ニーズ①　電極内での水挙動可視化

氷点下における電極内での凍結



http://www.pavementinteractive.org/frost-action/

Journal of The Electrochemical Soc., 154, B1227-B1236, (2007)

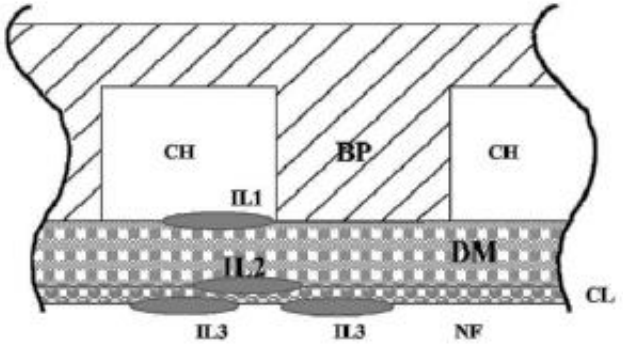
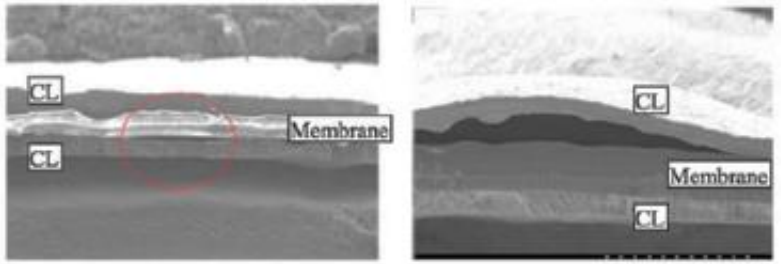


Figure 2. Illustration showing locations of IL1, IL2, and IL3.

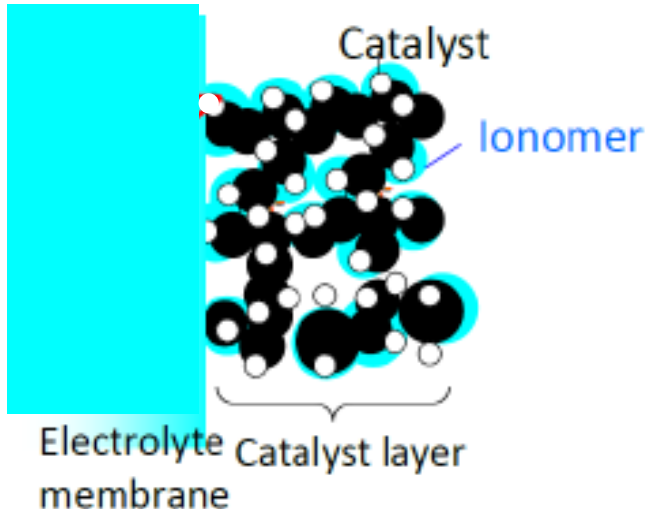


(a) x500 magnification　(b) x500 magnification

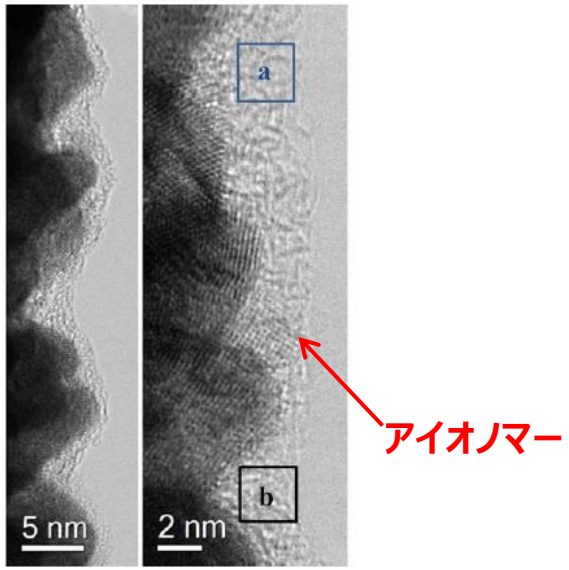
GDLと触媒層の層間での凍結による層間剥離に関する観察実績がある。

触媒層内のミクロな領域での凍結によるミクロ構造の変化をリアルタイム解析で可視化したい。

解析ニーズ②　アイオノマーの被覆状態の可視化



アイオノマー＝電解質
プロトンと水を輸送するパスとなり、触媒表面に三相界面（反応界面）を形成する。



Journal of The Electrochemical Society, 161 (10) F1111-F1117 (2014)

TEMによって、アイオノマーを可視化する技術が開発されているが、実環境の状態を観察できていない。

作動条件下でのリアルタイム解析で、アイオノマーの被覆厚さおよび分布を捉えたい。

表面科学Vol. 36, No. 9, pp. 465-473, 2015

アイオノマーのスルフォン酸基が触媒に異常吸着する様子が電気化学的に捉えられている。ただし、触媒活性に与える影響は捉えられていない。

アイオノマーの吸着による触媒Ptの電子状態の差異を捉えたい。

解析ニーズ③　高電位による触媒劣化の影響評価

セル内の電位

アノード電位

カソード電位

高電位

Pt溶出

1.0V

水生成（酸素）

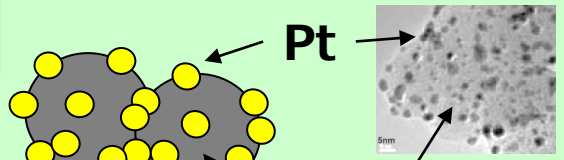
担体カーボン腐食

0V

(プロトン生成)

【課題】
カソード電位が高電位に晒されたり、電位の変動によって触媒Ptおよび担体カーボンの劣化を引き起こす。

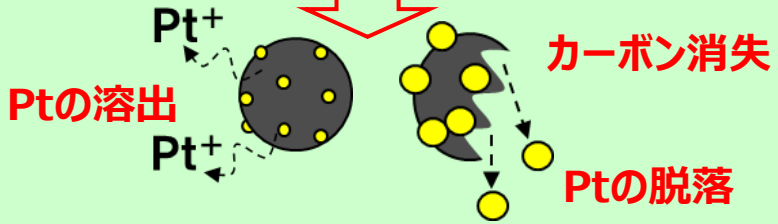
触媒粒子



電位

カーボンが反応：$C+2H_2O \rightarrow CO_2+4H^+ +4e^-$

Ptが溶け出す：$Pt \rightarrow Pt^+$

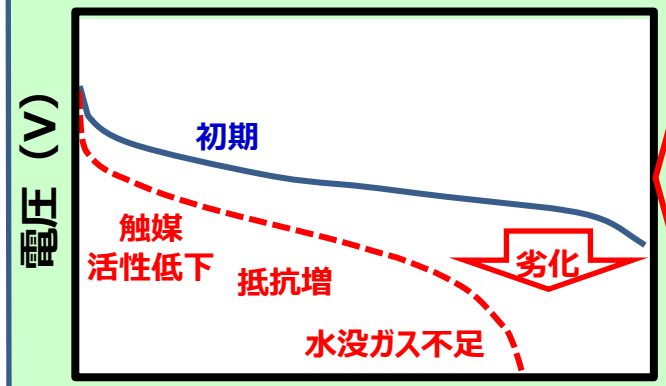


担体カーボン消失

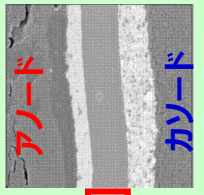
- Pt減少 活性低下
- 親水化による水没
- 電気抵抗増加

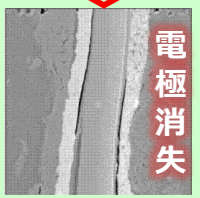
燃料電池のスタート時や電流変動時、OCV（電流を消費していない状態）などの運転状態で発生し性能が低下

高電位劣化による性能低下



初期



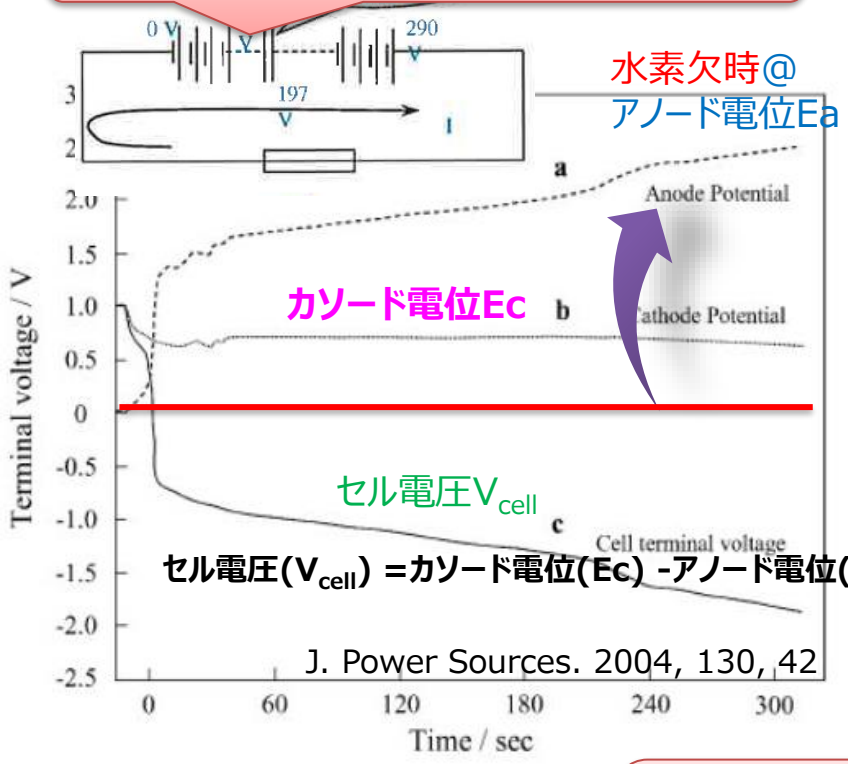


劣化後

劣化品のポスト解析→　運転環境下でリアルタイムにPtやカーボンの電子状態変化を捉えたい！

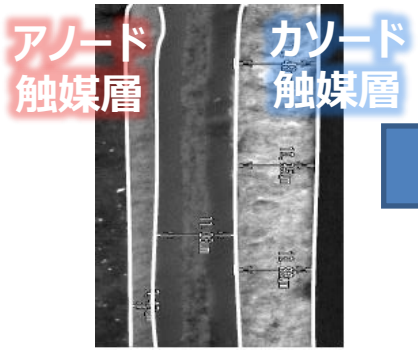
解析ニーズ④　アノード水素欠乏対策

水素欠乏による“Cell Reversal”

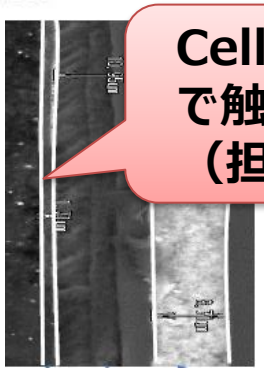


セル電圧(V_{cell}) =カソード電位(Ec) -アノード電位(Ea)

J. Power Sources. 2004, 130, 42

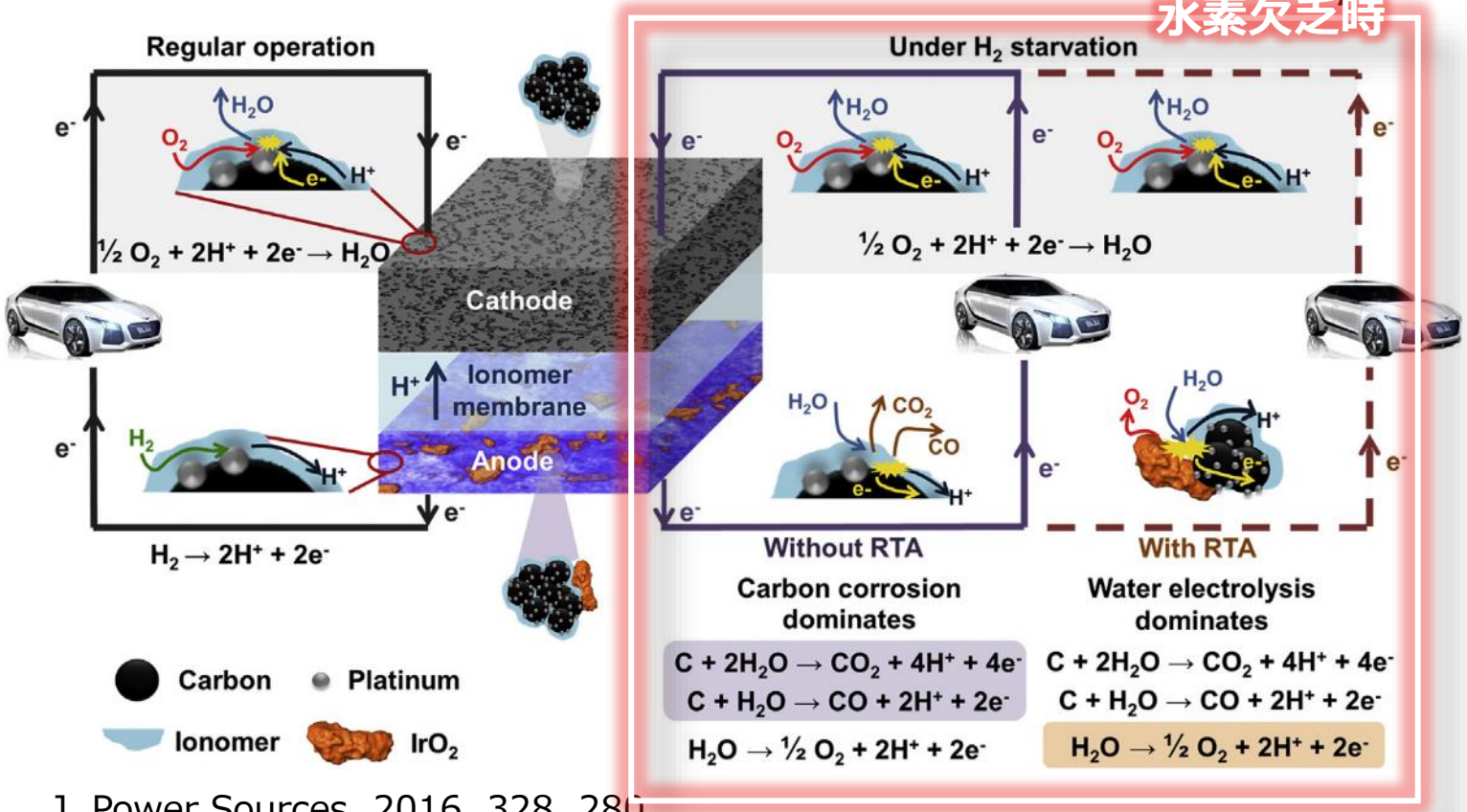


Cell Reversal前



Cell Reversal後

**Cell Reversal
で触媒層が痩せ
（担体C腐食）**



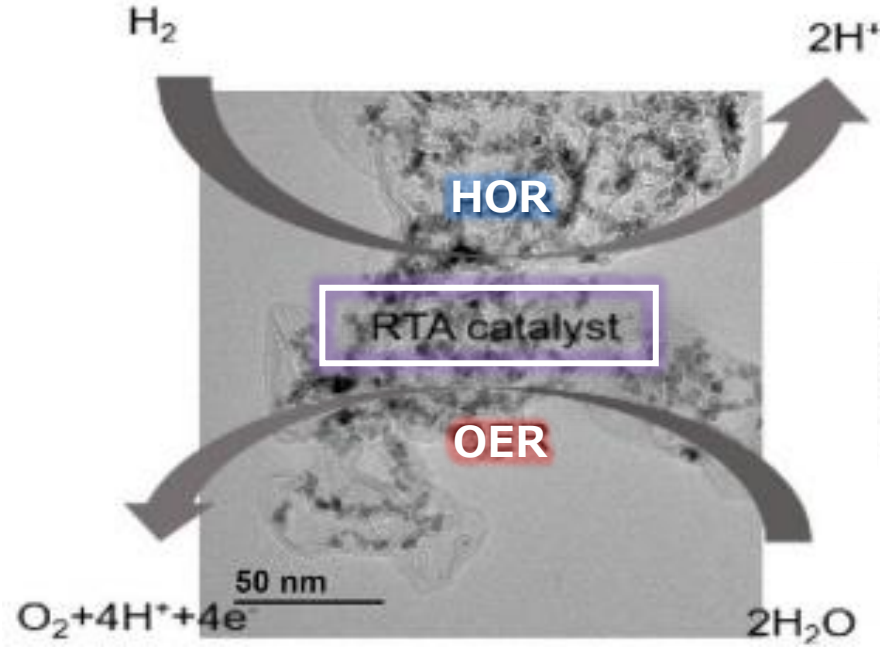
J. Power Sources. 2016, 328, 280

対策①： CVM（Cell Voltage Monitor）でセル電圧を監視し、システム制御でCell Reversalを回避【ホンダ、トヨタが現行で採用】

対策②： Pt/C＋OER触媒※ ⇒ **RTA**（Reversal Tolerant Anodes）でCell Reversalを許容（CVM廃止できる）
※OER触媒： Ir、Ru等の酸素発生（水電解）触媒

解析ニーズ④　アノード水素欠乏対策

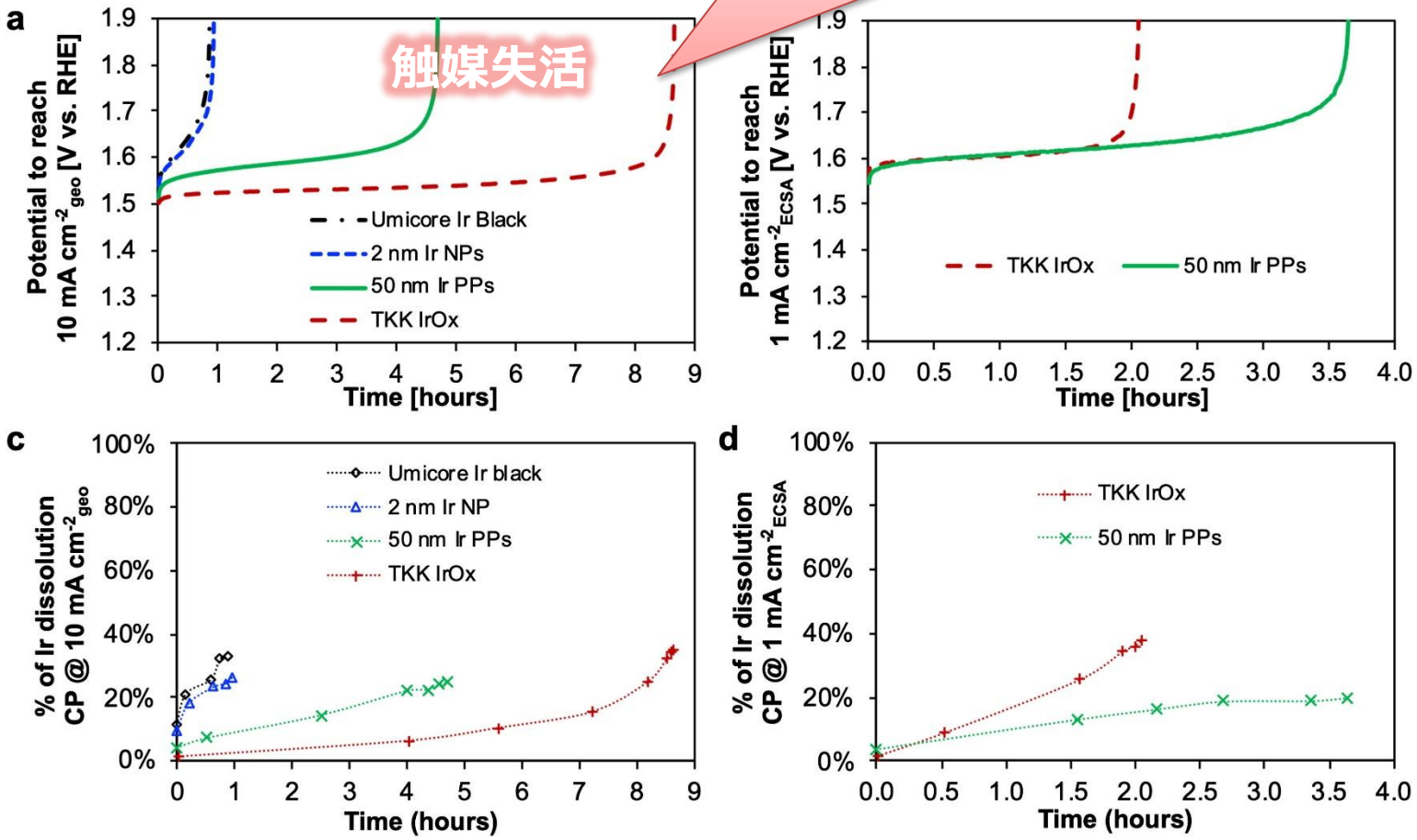
RTA（Reversal Tolerant Anodes）



J. Materials Science & Technology. 2021, 60, 105

J. Catalysis. 20 1 9 , 371, 57

OER触媒は寿命有限（不可逆に失活）

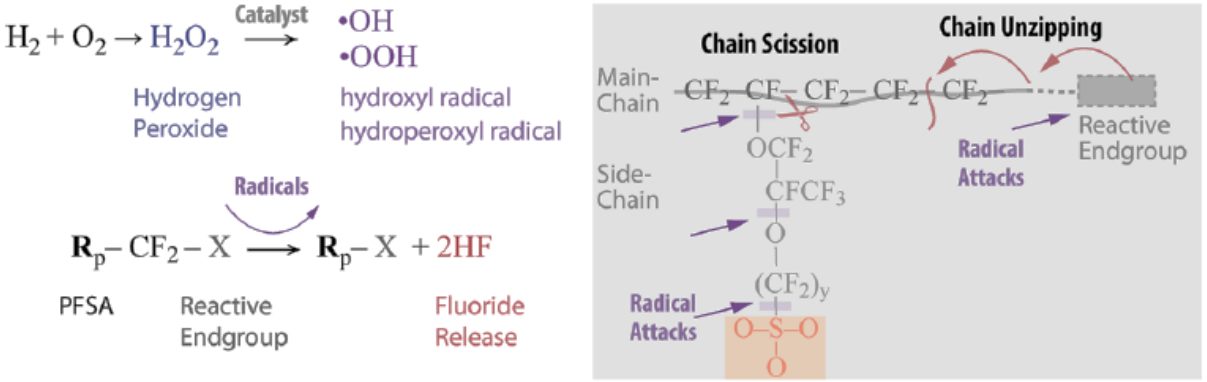


OER触媒の失活メカニズムを押えたい（耐久性改善）　※PEM水電解と共通課題

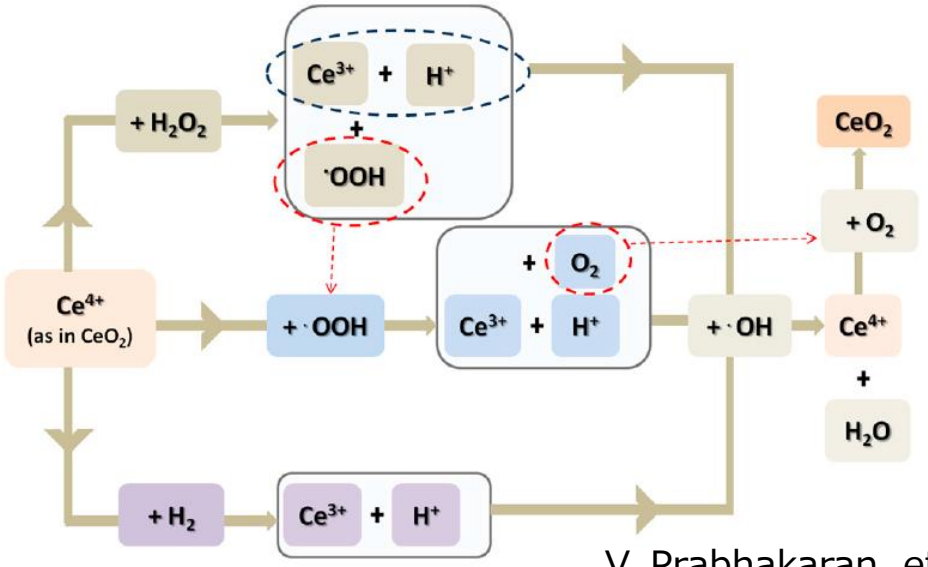
解析ニーズ⑤　電解質膜の耐久性

高分子電解質の化学劣化

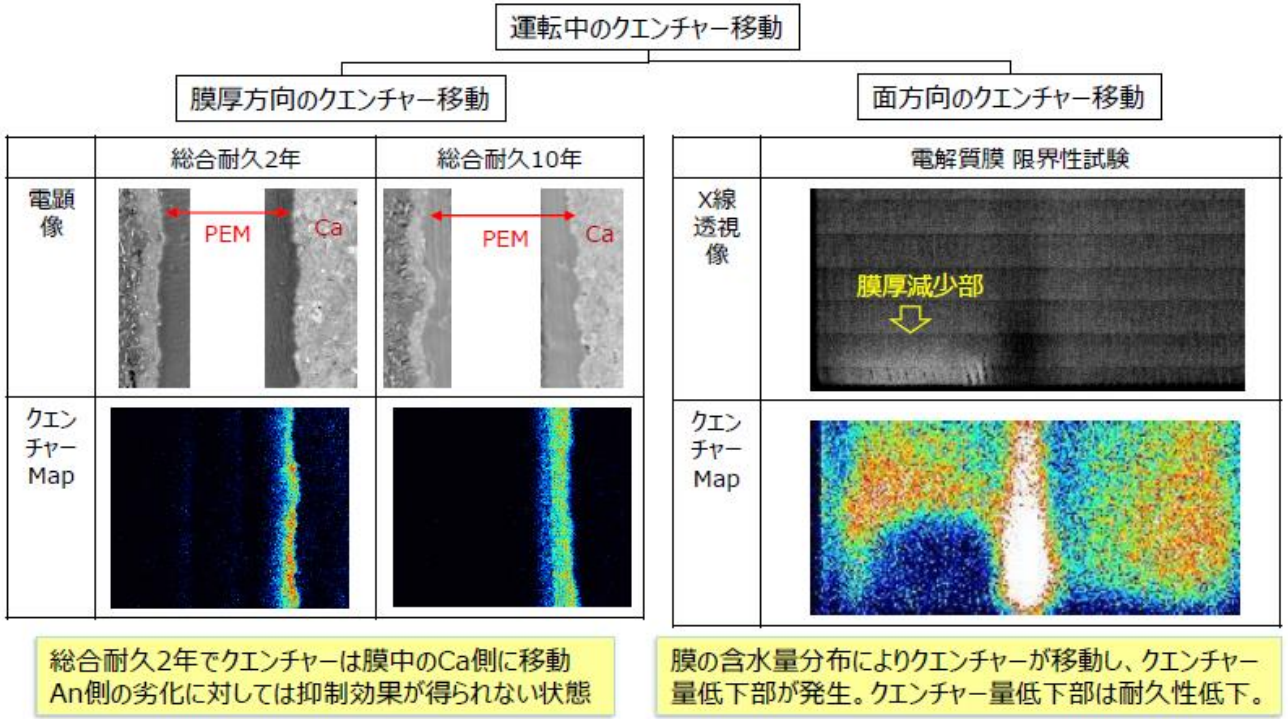
Peroxide Formation ⇨ Radical Formation ⇨ Radical Attack ⇨ Chemical Decomposition



Kusoglu　et. al., Chem., Rev., 117, 987 (2017)



V. Prabhakaran　et. al.
PNAS, 2012 109 (4) 1029-1034



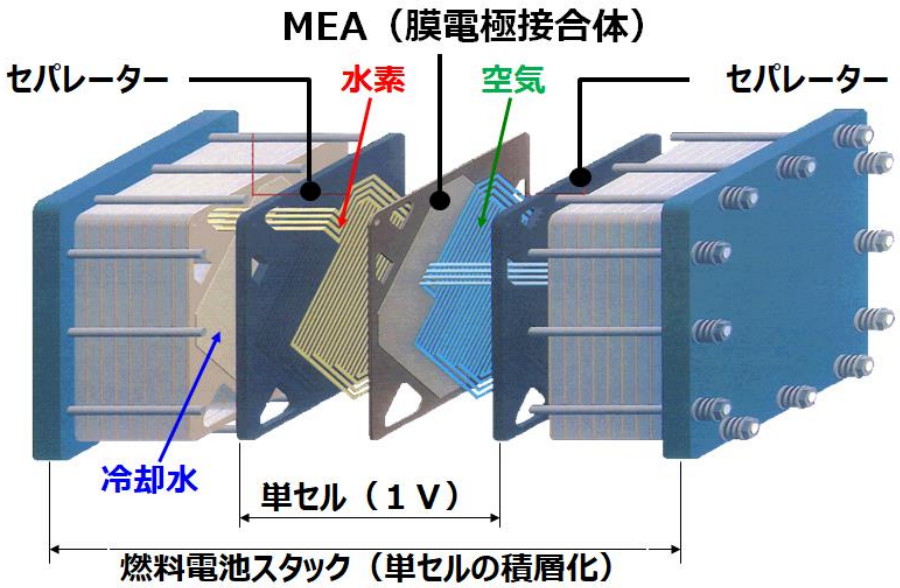
総合耐久2年でクエンチャーは膜中のCa側に移動
An側の劣化に対しては抑制効果が得られない状態

膜の含水量分布によりクエンチャーが移動し、クエンチャー量低下部が発生。クエンチャー量低下部は耐久性低下。

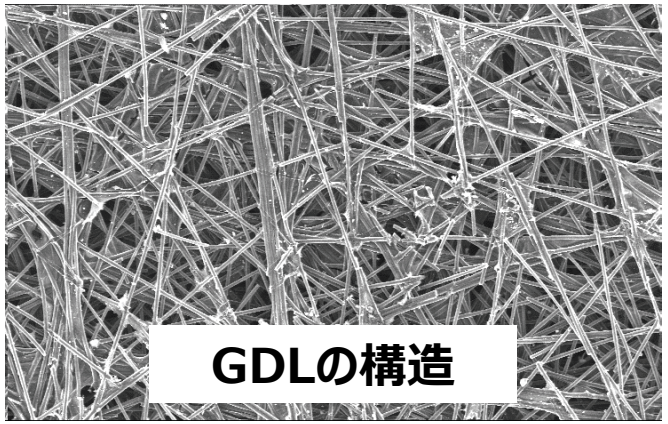
電解質膜の耐久性を向上するために、ラジカルクエンチャーを添加する技術が報告されている。一方で、ラジカルクエンチャーが電解質膜の面内で移動することも報告されている。

ラジカルクエンチャーの移動を、リアルタイム解析で捉えたい。

解析ニーズ⑥　材料表面物性の耐久性



燃料電池スタックは積層方向に荷重をかけて、
接触抵抗を低減する。
GDLには、常に荷重がかかっている。

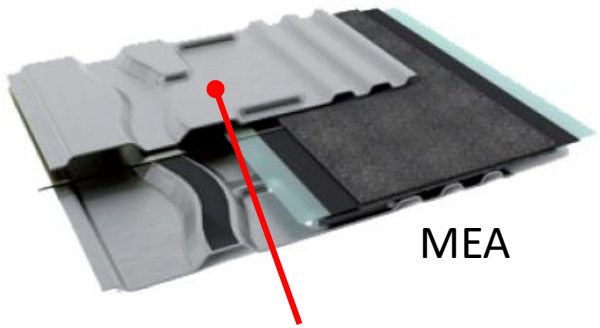


GDLは荷重によるクリープで、
不可逆に構造が壊れる。

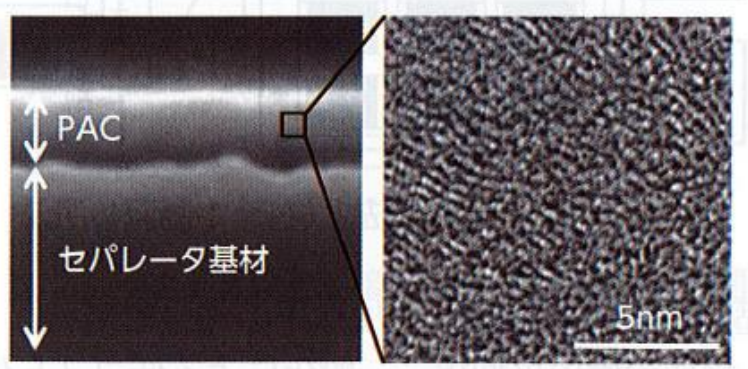
GDLのクリープを決める
要因を捉えたい。

Frontiers in Heat and Mass Transfer, 1, 023002 (2010).

Powecell S3 カタログ



TOYOTA Technical Review, 61
Mar. 2015, 33-38



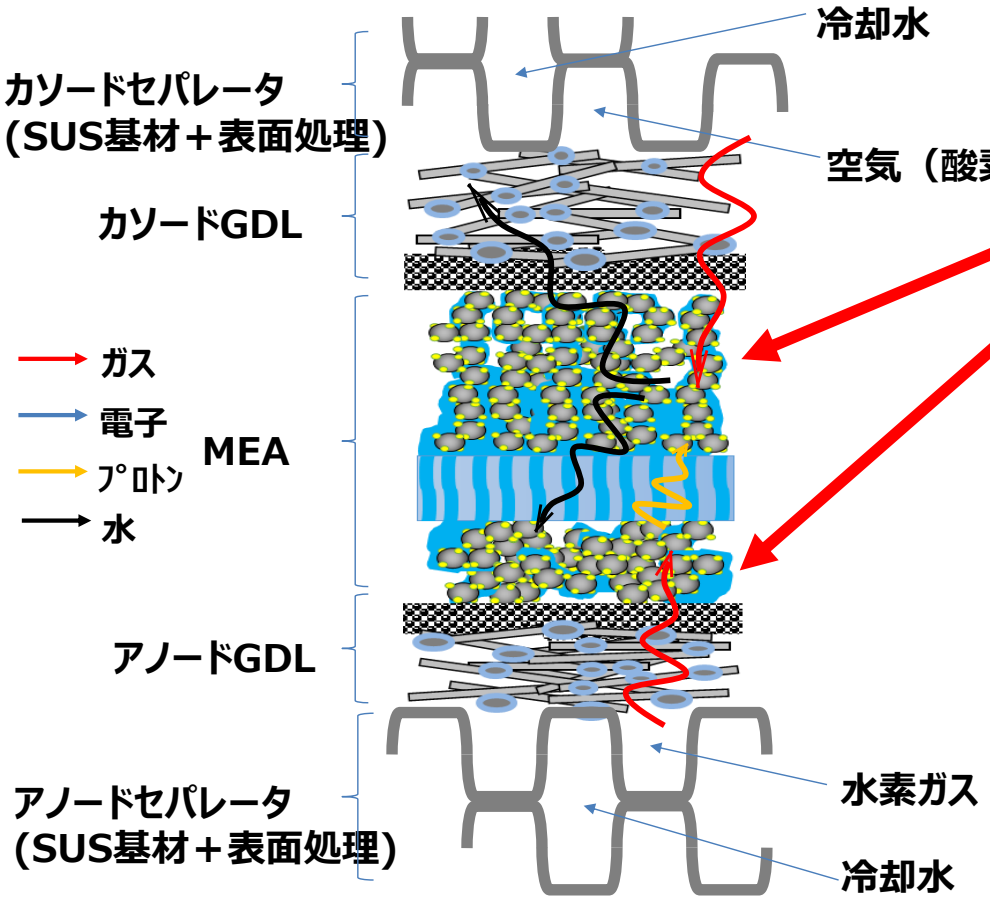
Tiセパレータ表面のPACコーティング

セパレーター表面は、接触抵抗低減あるいは
耐食性を向上するためのコーティングが必要

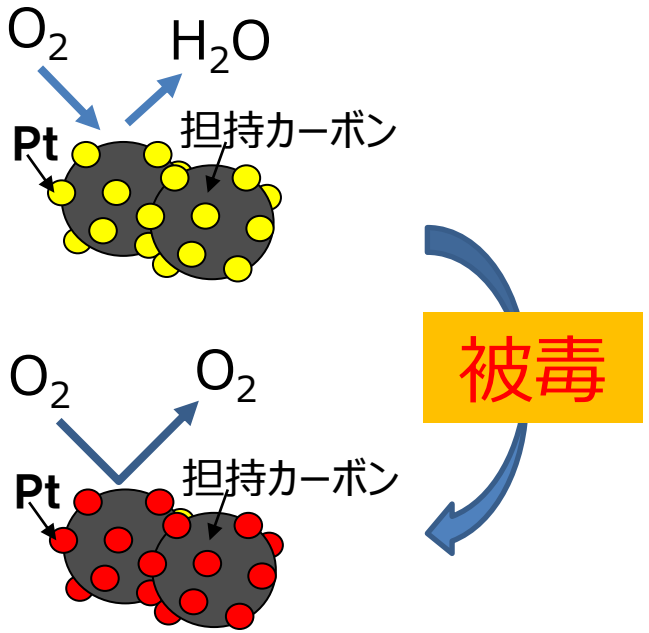
効果を長期に維持できる高耐久な
コーティングとは何か？が求められている。

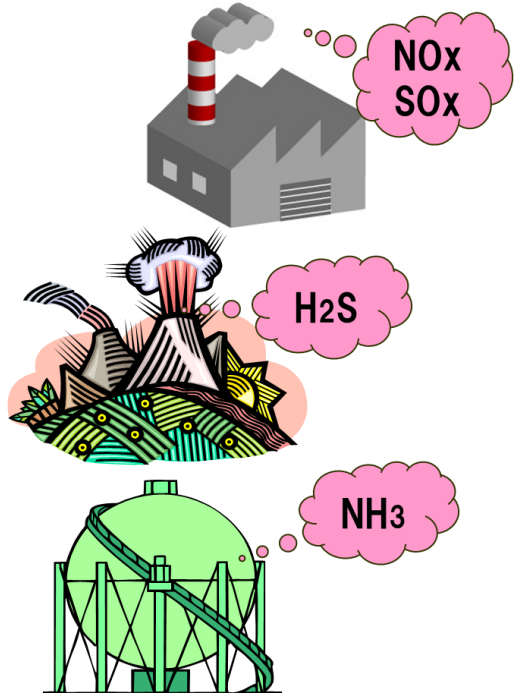
材料表面の物性を支配する因子
およびその変化を捉えたい。

解析ニーズ⑦　不純物の影響評価

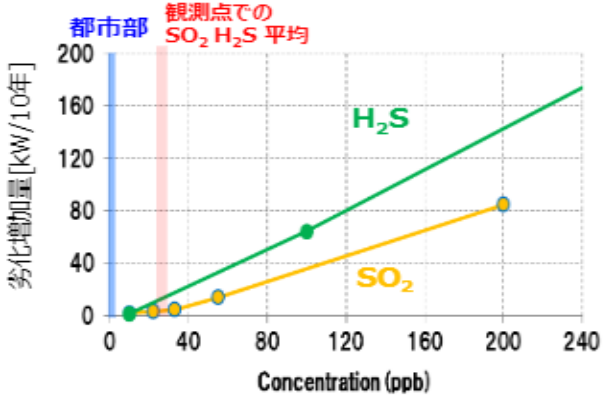


【課題】不純物によって触媒が被毒され性能が低下





●硫黄系の出力低下影響（不可逆劣化）



不純物種、作動条件による触媒の電子状態変化などを作動状態で測定したいメカニズム解明→回復手法

産業界からの高度基盤解析ニーズ

No	PEFCの課題	産業界のニーズ
①	**電極内での水挙動可視化**	• 触媒層内のミクロな領域での水をリアルタイム解析で可視化したい。 • 触媒層内のミクロな領域での凍結によるミクロ構造の変化をリアルタイム解析で可視化したい。
②	**アイオノマーの被覆状態の可視化**	• 作動条件下でのリアルタイム解析で、アイオノマーの被覆厚さおよび分布を捉えたい。 • アイオノマーの吸着による触媒Ptの電子状態の差異を捉えたい。
③	**高電位による触媒劣化の影響評価**	• 運転環境下でリアルタイムにPtやカーボンの電子状態変化を捉えたい
④	**アノード水素欠乏対策**	• OER触媒の失活メカニズムを押えたい（耐久性改善）
⑤	**電解質膜の耐久性**	• ラジカルクエンチャーの移動を、リアルタイム解析で捉えたい。
⑥	**材料表面物性の耐久性**	• GDLのクリープを決める要因を捉えたい。 • 材料表面の物性を支配する因子およびその変化を捉えたい。
⑦	**不純物の影響評価**	• 不純物種、作動条件による触媒の電子状態変化などを作動状態で測定したい

放射光による高度解析により、各課題解決へのアプローチを加速したい！

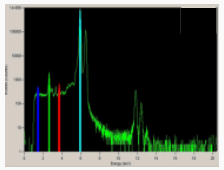
SPring-8/SACLAへのさらなる期待

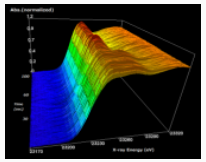
**今回の活用事例は、放射光X線計測技術の一つであるラジオグラフィー
SPring-8（放射光）、さらにはSACLA（X線自由電子レーザー）に期待**

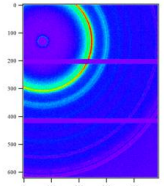
**東芝エネルギーシステムズ(株)、(株)豊田中央研究所、
トヨタ自動車(株)、パナソニック(株)、(株)本田技術研究所**

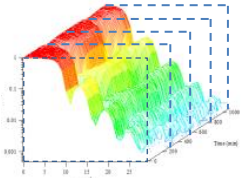
1．オペランド解析技術

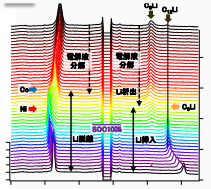
元素　化学状態　局所構造　界面構造　結晶構造　形態

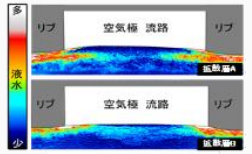

蛍光X線


高速XAFS


SAXS


反射率

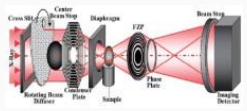

回折

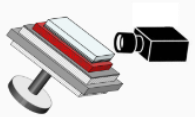


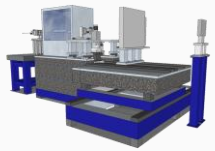
ラジオグラフィ

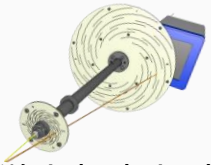
2．非破壊３D構造解析技術

nm　μm　mm


ナノCT


ラミノグラフィ
（薄板用斜めCT）


3DXRD顕微鏡


微小部応力計測
（回転ｽﾊﾟｲﾗﾙｽﾘｯﾄ）