

技術動向

PEFC研究における放射光の利用と展望

2024.3.21

技術研究組合 FC-Cubic

今井 英人

- ◆ NEDO FC-Platformにおける放射光を利用した材料解析の取組み
- ◆ 放射光による材料解析の成果事例
- ◆ 複雑な現象解析のための放射光解析技術の高度化
- ◆ 放射光解析技術の展望と期待

実証・産業界

新規材料

材料研究グループ

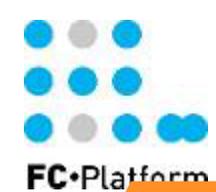


【目的と成果物】

- A) 材料改良方針
材料評価・DB化
- B) 現象の可視化
高度化オペランド
解析
- C) 現象の予測
性能・寿命予測
モデリング

- D) 革新材料創生
経験・理論的設計

PEFC評価解析プラットフォームメンバー



Management Gr



N. Takeuchi



M. Yamauchi



S. Oyama



M. Yoneda

Electrochemical Evaluation Gr



K. Shinohara



T. Asaoka



H. Kanesaka



T. Mikami

Simulation Gr



M. Kawase
(Prof.)



M. Kubo
(Prof.)



T. Tokumasu
(Prof.)



S. Hirai
(Prof.)



G. Inoue
(Assoc. Prof.)



I. Kinefuchi
(Assoc. Prof.)

Materials Informatics Gr



K. Sodeyama
(Prof.)



M. Matsumoto

Materials Analysis Gr



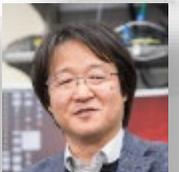
H. Imai



Y. Uchimoto
(Prof.)



Y. Sakurai
(Prof.)



T. Otomo
(Prof.)



Y. Iwasawa
(Prof.)



M. Tada
(Prof.)



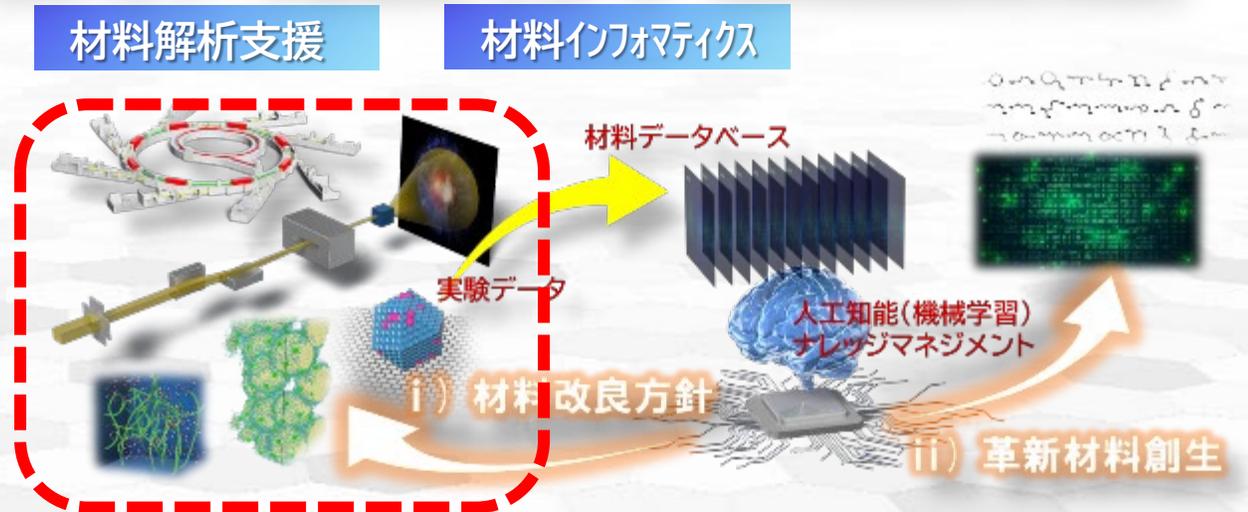
S. Koizumi
(Prof.)



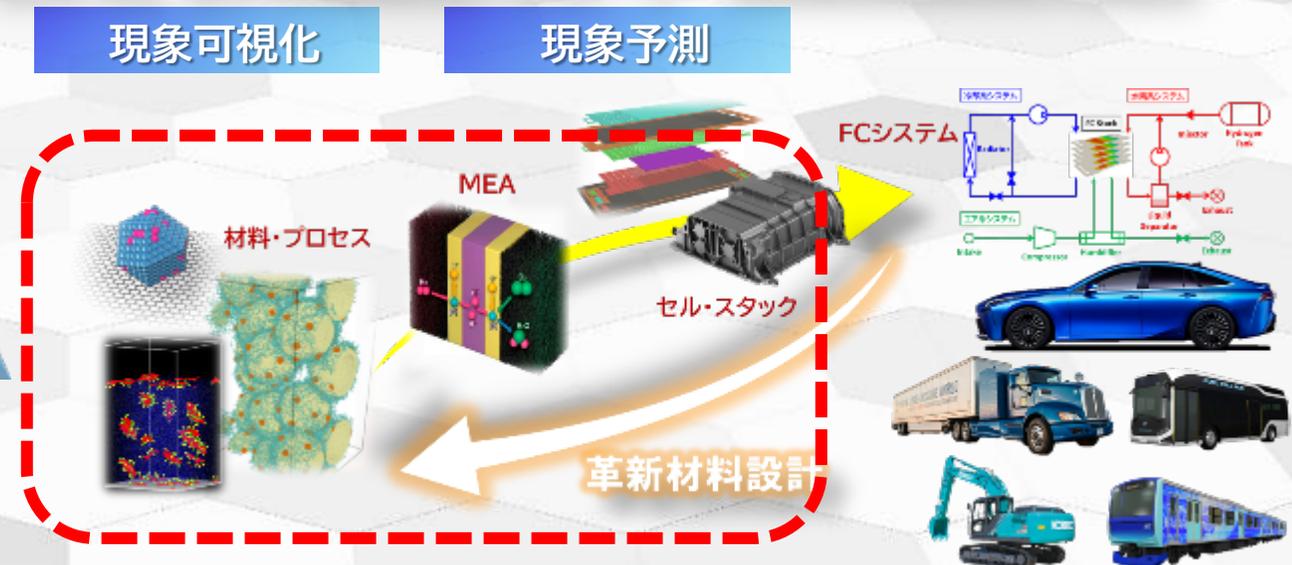
A. Kuwabara



【WP1】データ駆動型アプローチ（材料開発研究に貢献）

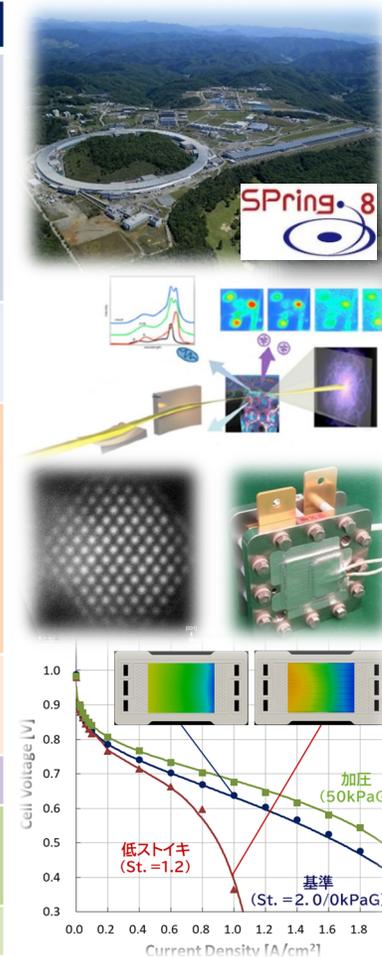


【WP2】モデル駆動型アプローチ（基盤技術開発に貢献）



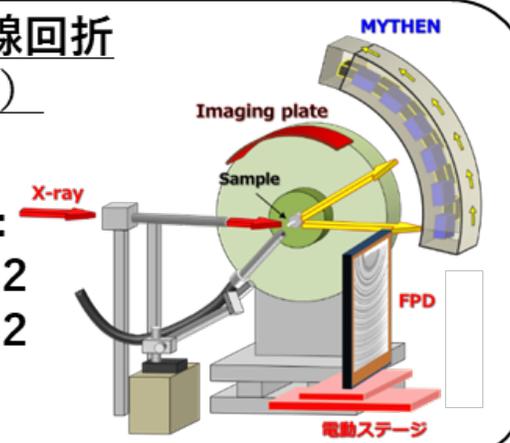
- FC-Platformでは、触媒・電解質膜・MEAの現象解析の基礎となる構造解析を行うための標準的解析手法を整えています。
- 個別の材料開発課題の解決支援に加えて、MIで活用すべきデータ収集&データベース構築を行っています。
- 触媒の構造を特徴づける構造情報として、XRD/XAFS/SAXS/PDF/HAXPESを設定しています。

	手法	取得できる情報	適用材料例
放射光分光 (SPring-8)	粉末X線回折 XRD	結晶構造、合金化度	触媒
	X線吸収分光 XAFS	局所構造、価数、合金化度	
	X線小角散乱 SAXS	平均粒子径、分布	
	X線全散乱 PDF	非晶質構造、粒子径分布	電解質膜
	硬X線電子分光 HAXPES	電子状態、d-band center	
	X線小角/広角散乱 SAXS/WAXS	微細高次構造、結晶構造、配向度	
顕微鏡	軟X線X線吸収分光 XAFS	官能基	触媒
	透過電子顕微鏡 TEM/STEM	結晶構造/ひずみ、粒子形状/分布	
	電子回折 ED	局所結晶構造	
	エネルギー分散型X線解析 EDX	元素分布	
	電子エネルギー損失分光 EELS	局所電子状態	
	トモグラフィー 3D-TEM	3次元構造可視化	
	クライオ電顕観察	アイオノマ被覆状態など	
FIB-SEM	3次元構造可視化		
振動分光	ラマン分光/IR	構造、官能基	電解質
電気化学	オペランド電気化学分光	in-situ反応状態	触媒
	回転ディスク電極 RDE	触媒活性	
	MEA評価	BOL/EOL性能@AST	MEA



粉末X線回折 (XRD)

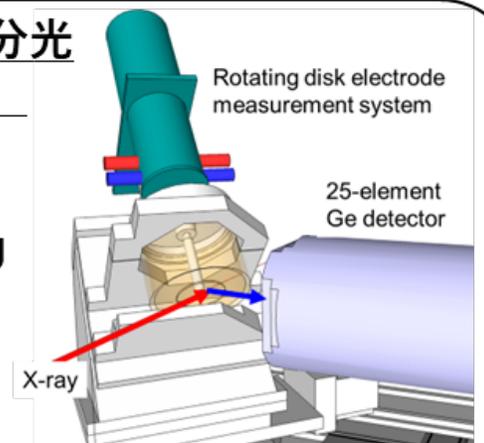
使用BL: BL19B2, BL02B2



MYTHEN
Imaging plate
Sample
FPD
電動ステージ

X線吸収分光 (XAFS)

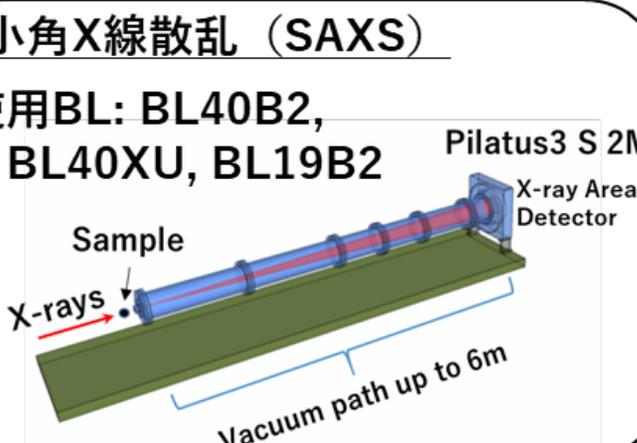
使用BL: BL36XU, BL14B2, BL01B1



Rotating disk electrode measurement system
25-element Ge detector
X-ray

小角X線散乱 (SAXS)

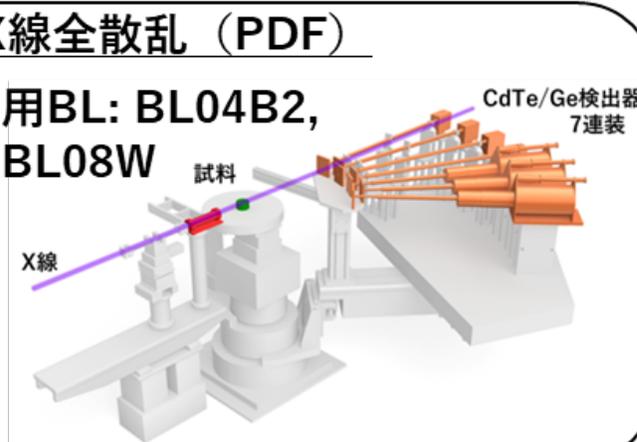
使用BL: BL40B2, BL40XU, BL19B2



Pilatus3 S 2M
X-ray Area Detector
Sample
X-rays
Vacuum path up to 6m

X線全散乱 (PDF)

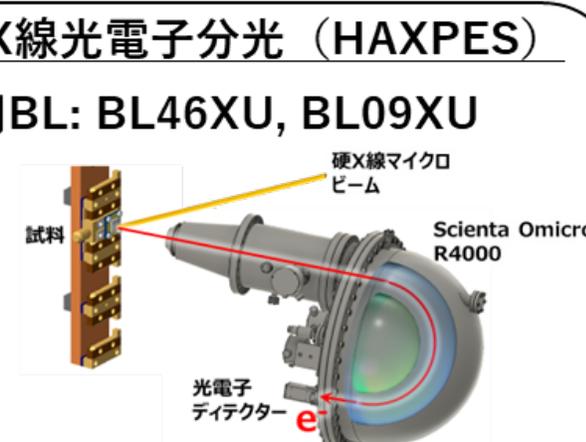
使用BL: BL04B2, BL08W



CdTe/Ge検出器 7連装
試料
X線

硬X線光電子分光 (HAXPES)

使用BL: BL46XU, BL09XU



硬X線マイクロビーム
Scienta Omicron R4000
光電子ディテクター e⁻
試料

+ ニーズに応じて
測定手法を追加

- 測定サンプルの前処理条件を統一、ビームラインごとに異なる計測条件と統一、補正方法を統一しデータベース化を行っています。
- 解析の手順、使用するアプリを統一し、解析者による解析の“ゆらぎ”を徹底排除しています。

前処理・測定・解析の標準化 統一した条件で構造・物性値の取得

- 標準化仕様（前処理、測定条件<電気化学、MEA>）

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

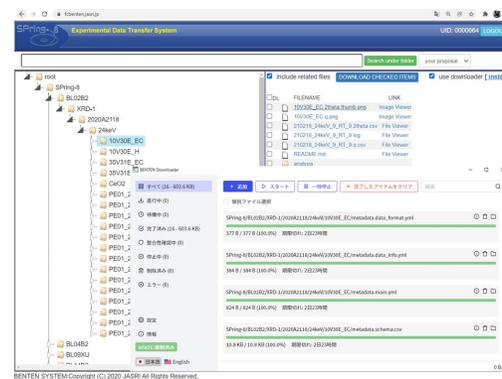
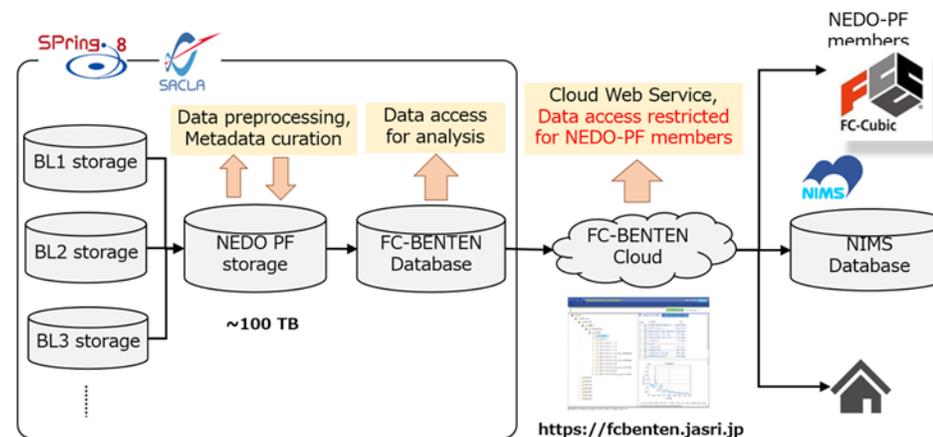
- 水素還元セルによるXAFS測定
- 電気化学In situセルによるXAFS測定



- 標準化仕様（解析）

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

材料メタデータとともに、データを蓄積



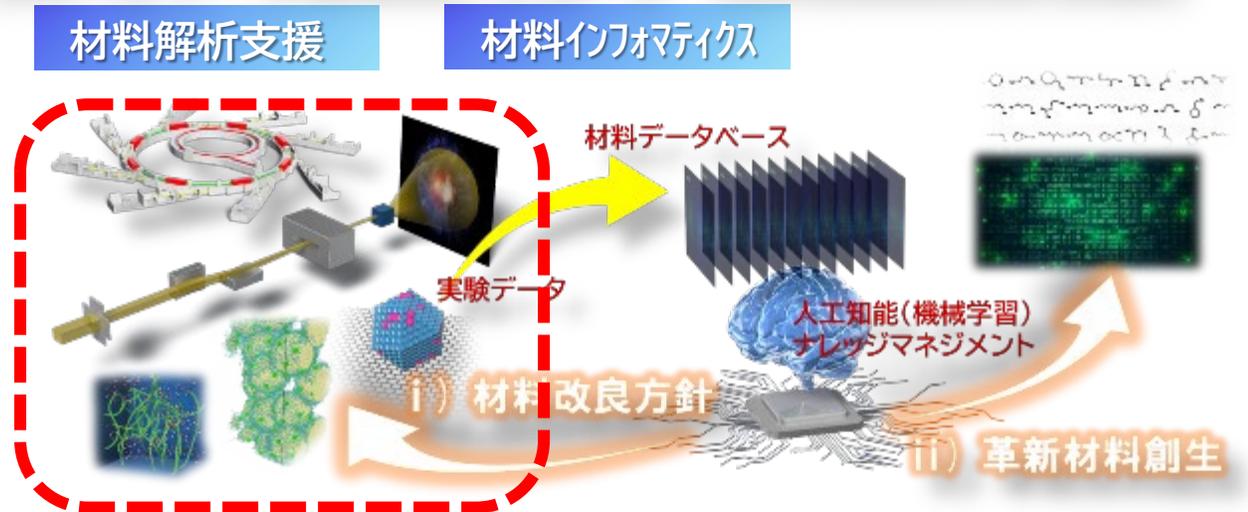
DB登録状況の可視化

- 系統的にDB化を推進

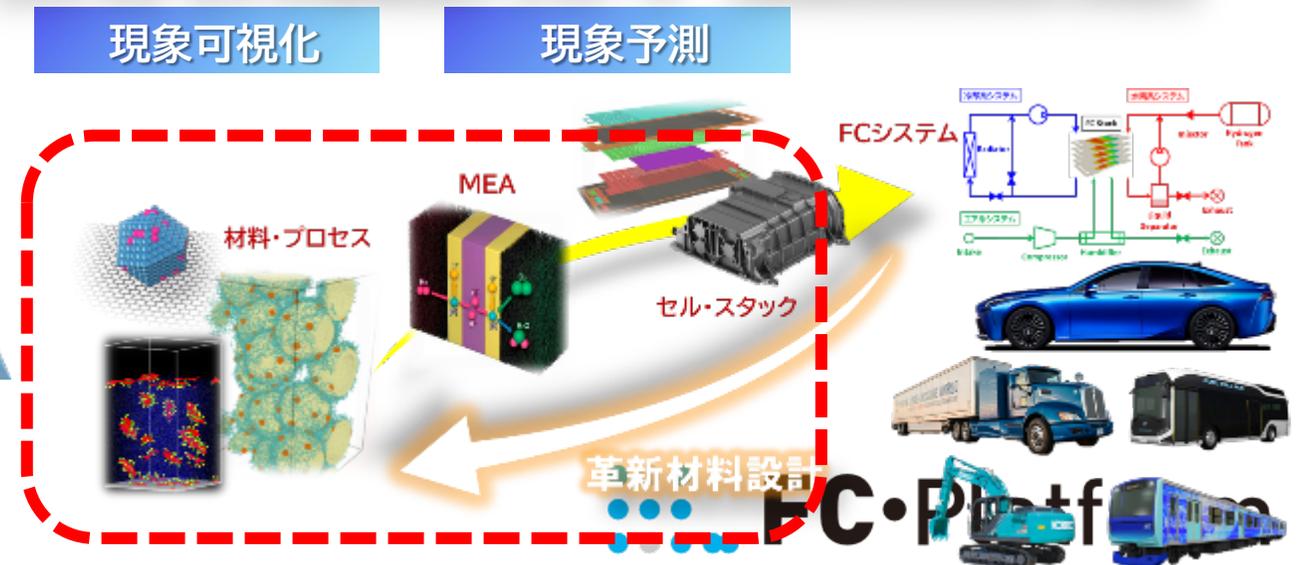
大容量データ転送対応

- Downloaderアプリ機能追加

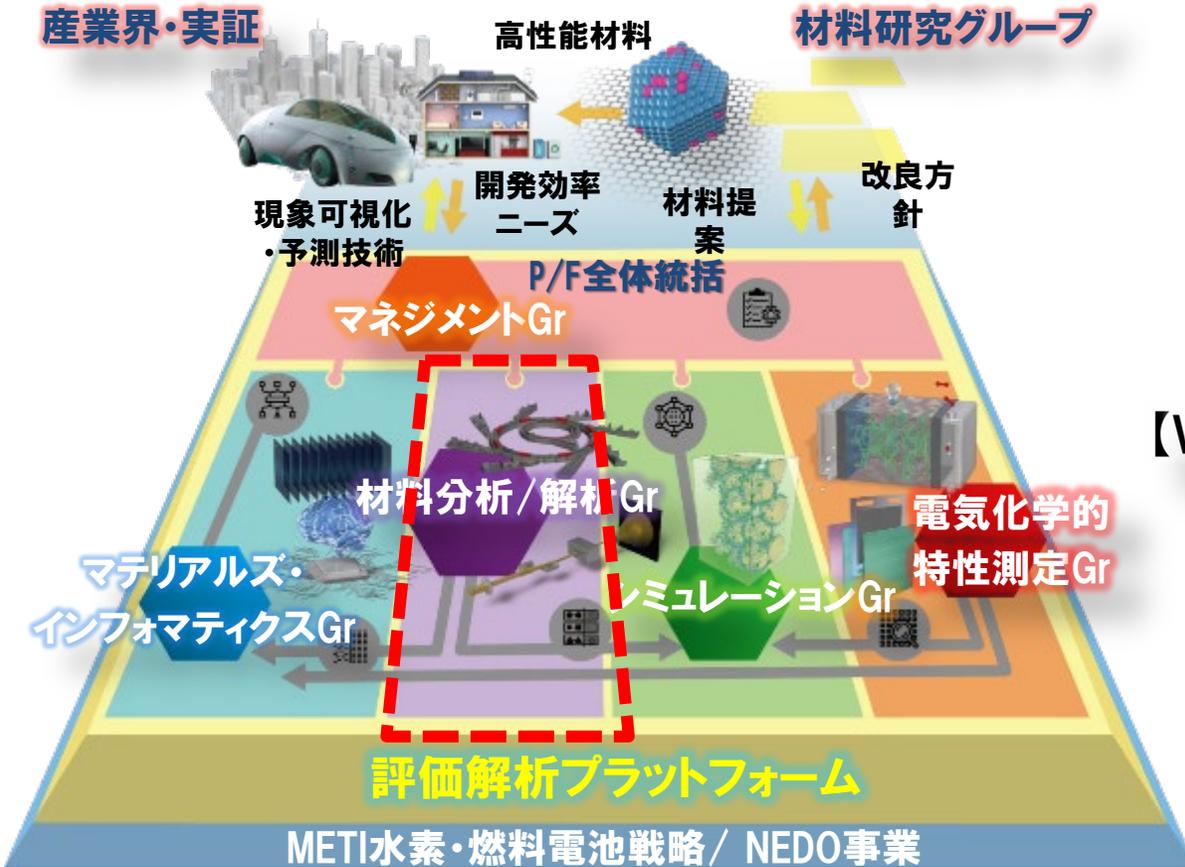
【WP1】データ駆動型アプローチ（材料開発研究に貢献）



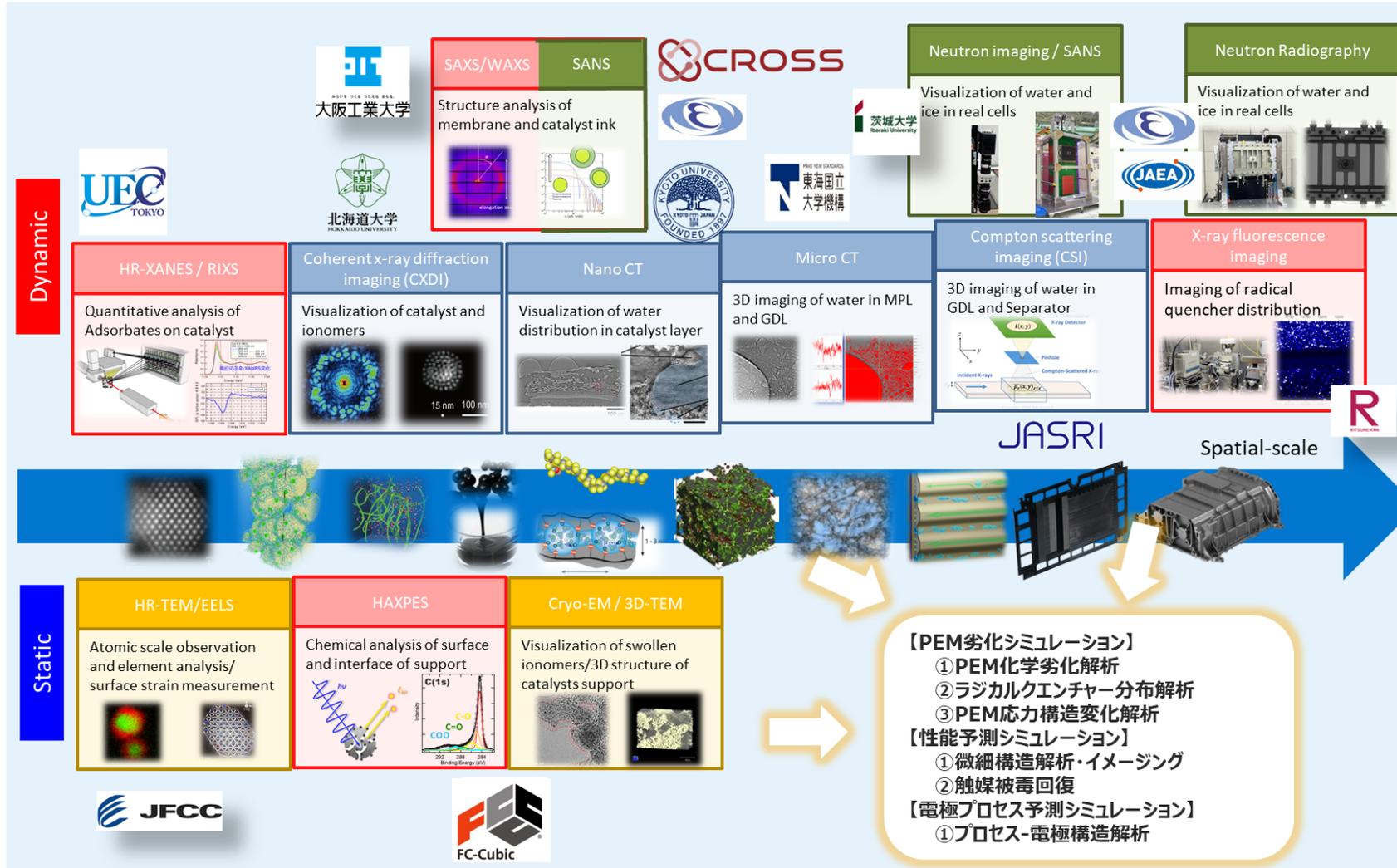
【WP2】モデル駆動型アプローチ（基盤技術開発に貢献）



産業界・実証

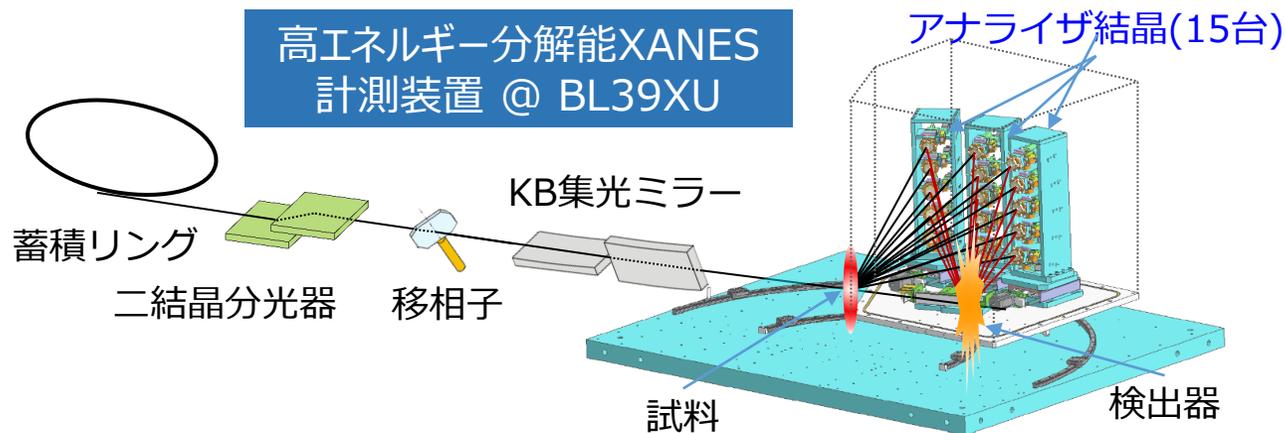


- 材料研究Gから提供される触媒・電解質膜を解析するための標準的解析手法、産業界から提示されるPEFC開発の課題を解決するため、解析技術の高度化を進めています。



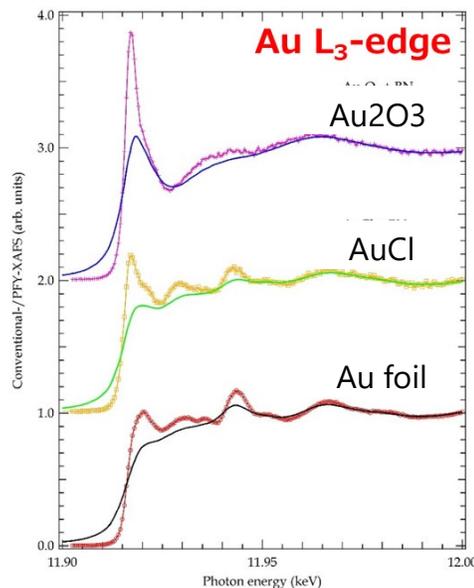
計測システム

- 試料からの蛍光X線をアナライザ結晶で分光し、高分解能計測



通常XANESとの比較

- より詳細な化学状態、吸着種同定等が実現

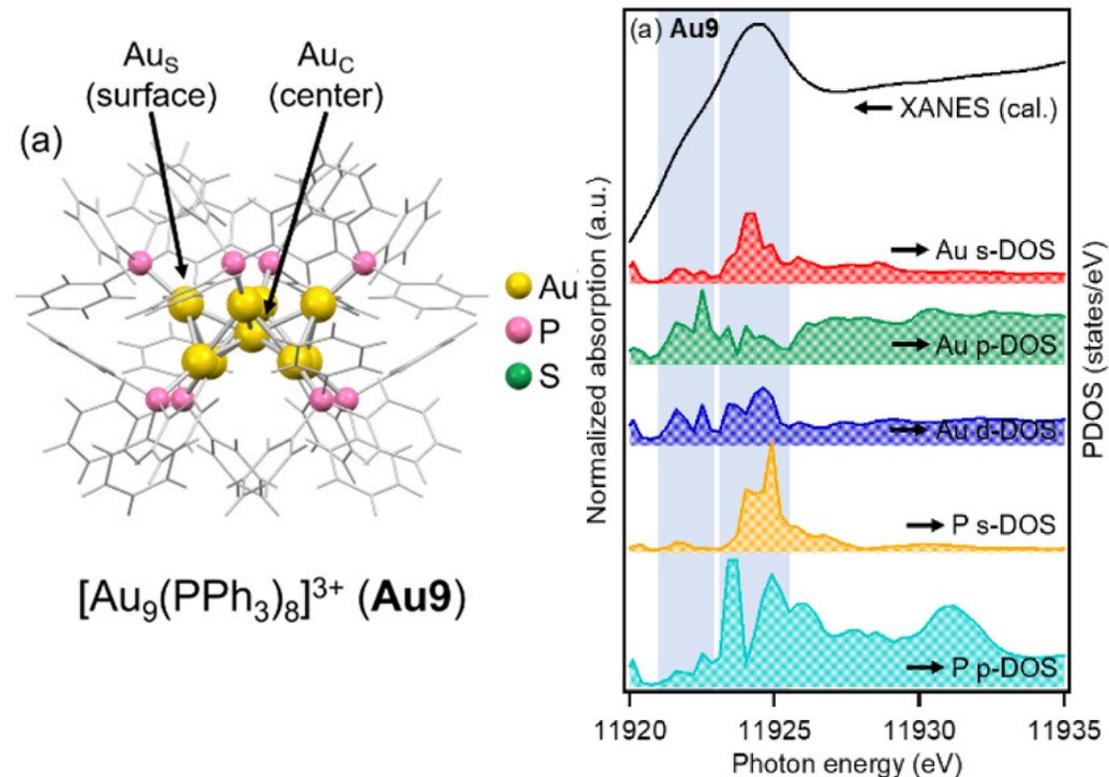


H. Asakura, 第19回XAFS討論会 (2016)

Au原子の電子状態解析

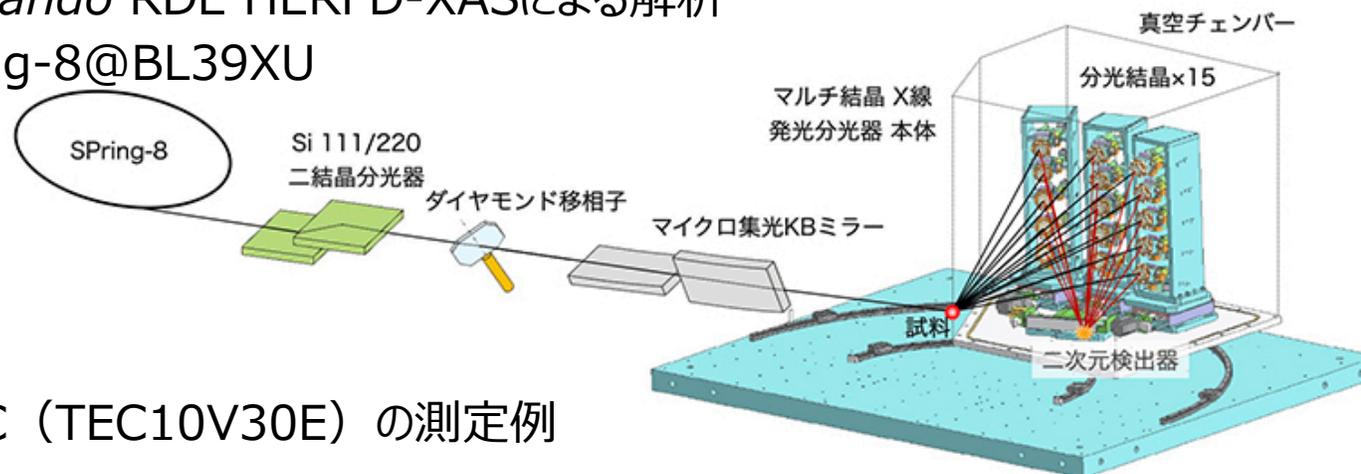
- HERFD-XANESに対する第1原理計算によるDOS計算

Au ナノクラスターの HERFD-XANES

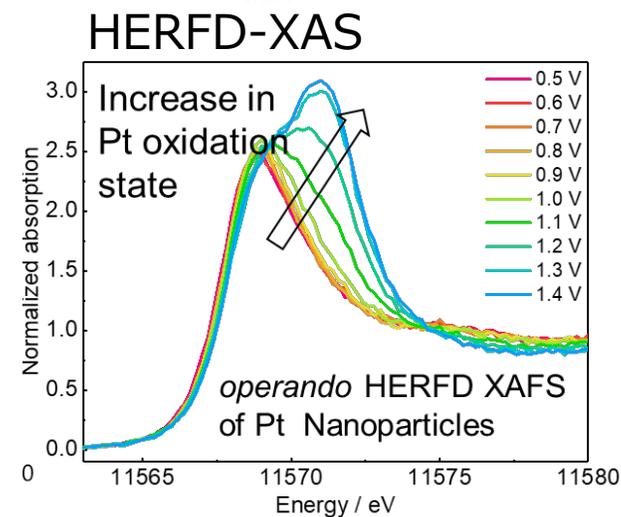
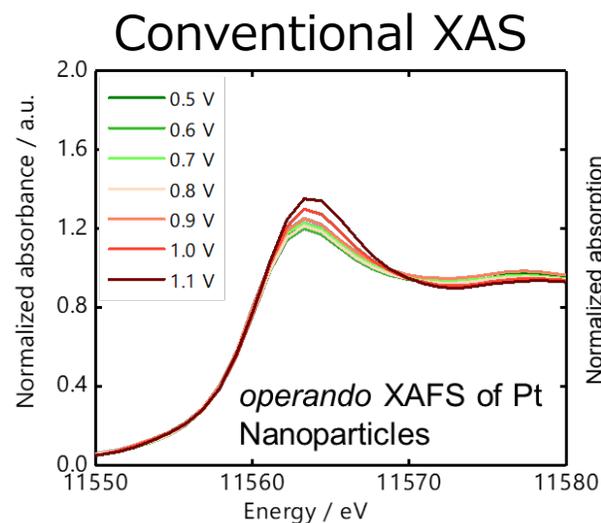


T. Matsuyama, et al., J. Phys. Chem. C **125**, 3143 (2021).

■ *operando* RDE HERFD-XASによる解析 SPring-8@BL39XU



■ Pt/C (TEC10V30E) の測定例



- ✓ Ptの電子構造の微妙な違いを強調して捉え、Pt上の吸着酸素種、Pt酸化物を定量的に分離、解析することができる。
→アイオノマー特異吸着挙動、不純物による劣化挙動

MEA内でのセリウム蛍光X線強度

セル温度: 80 °C, Ca: O₂(RH 100%); An: H₂(RH 100%)
 OCV (5分) → 2 A/cm²発電(15分) → OCV
 1 scan/ 20 sec

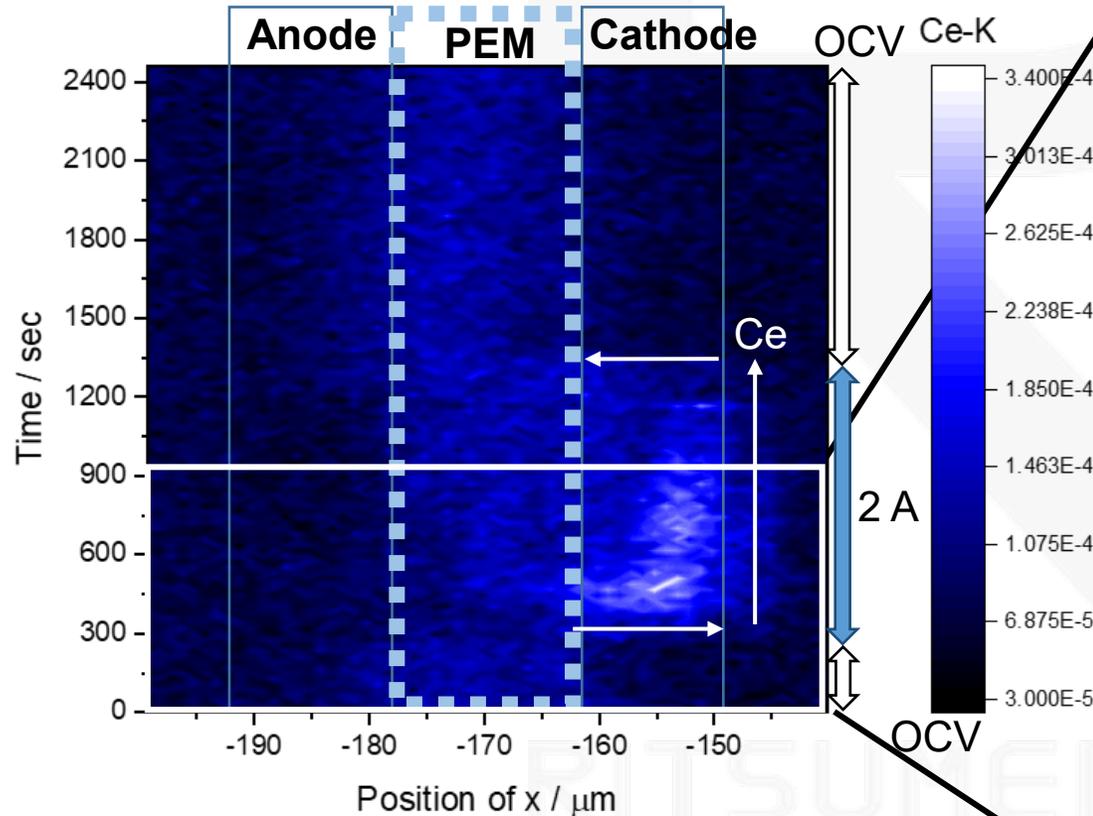


Fig.11 発電中MEA内のCe-K α 強度変化プロファイル

発電前後でPEMとカソード層間を移動する。

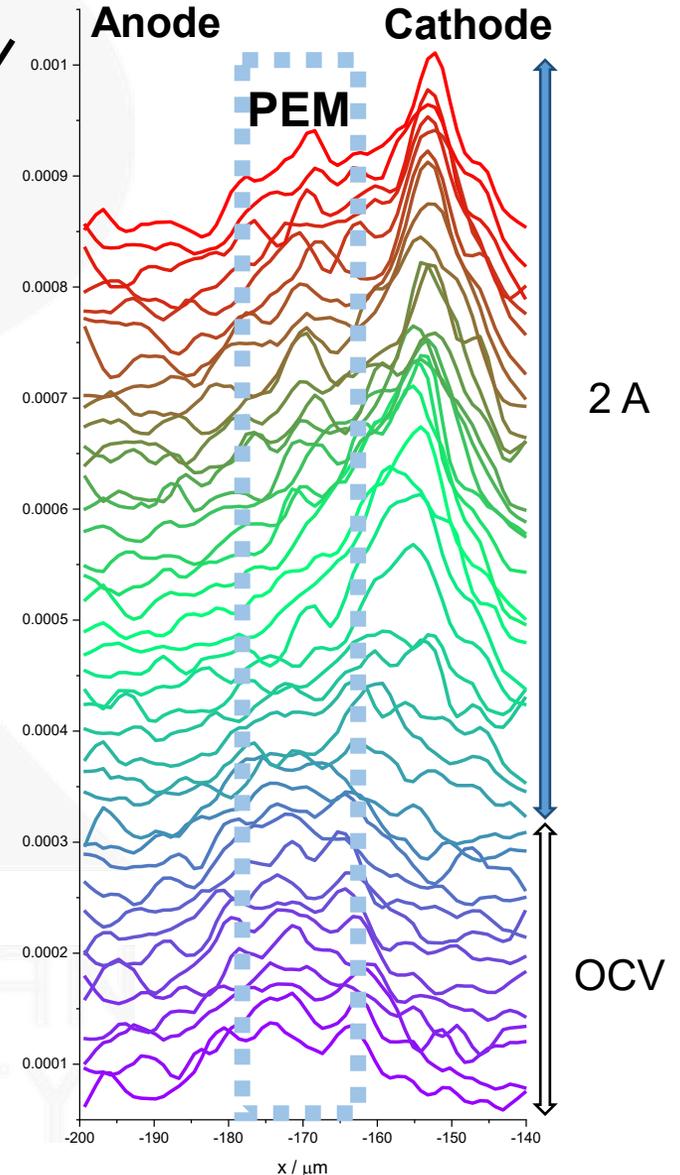


Fig.12 OCVから2 A/cm²の強度変化

セリウム濃度分布の電流密度依存性

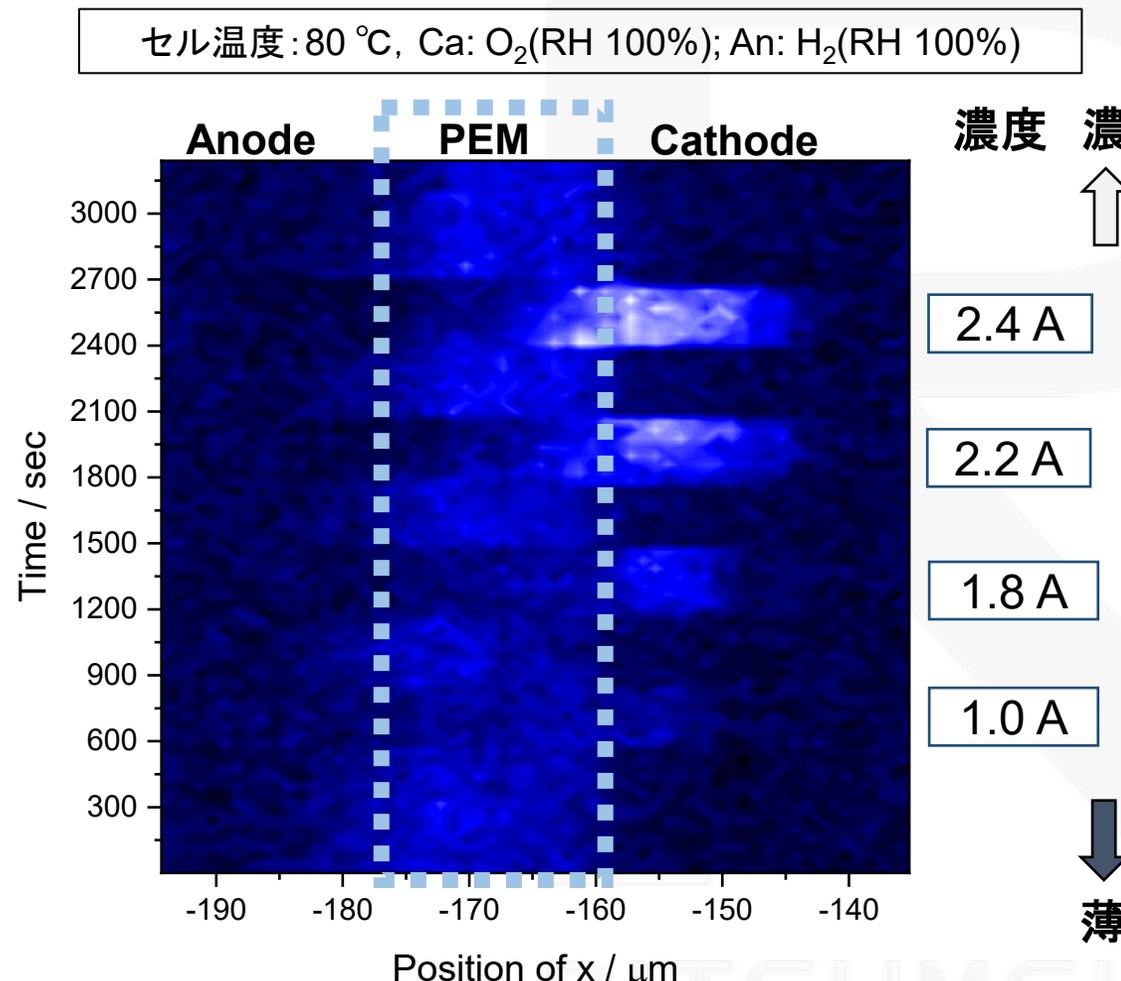


Fig.13 電流密度依存性 (各5分)

電流密度が増加すると、カソード層内セリウム濃度も増大した。
電流印加停止後、カソード層内のセリウムはPEM内に戻る。

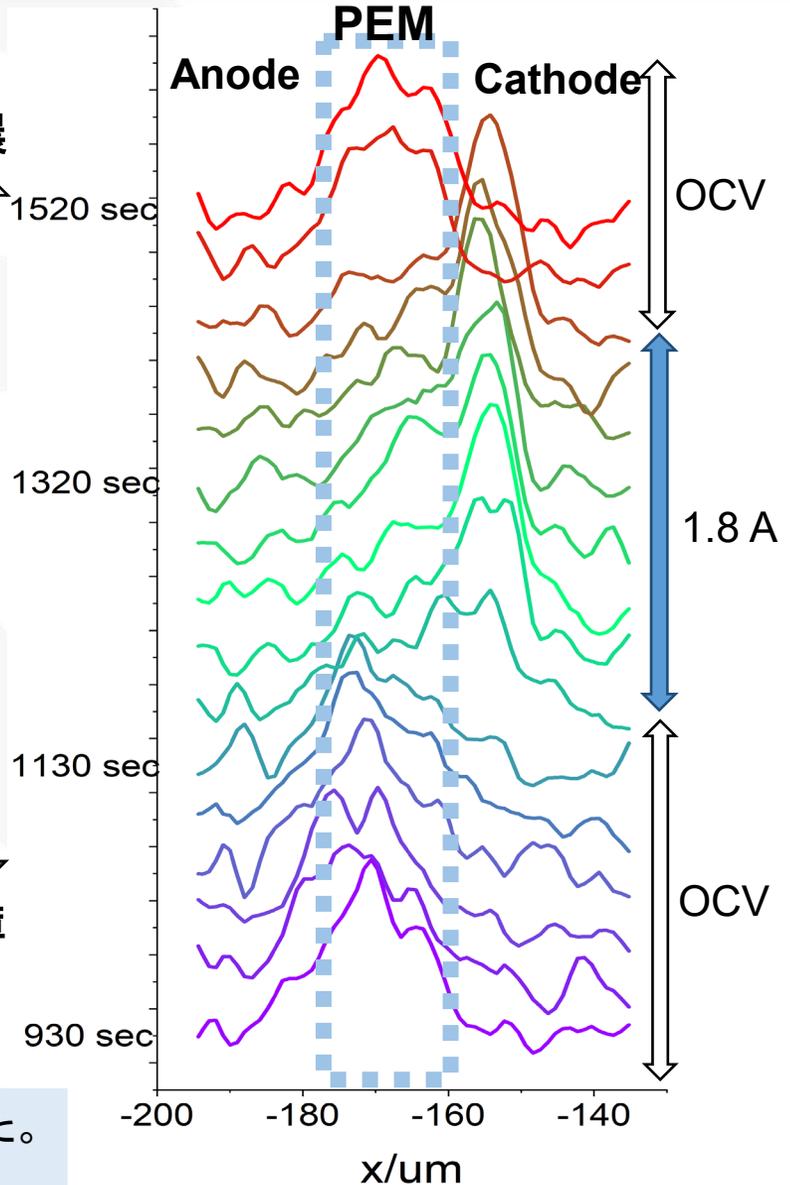


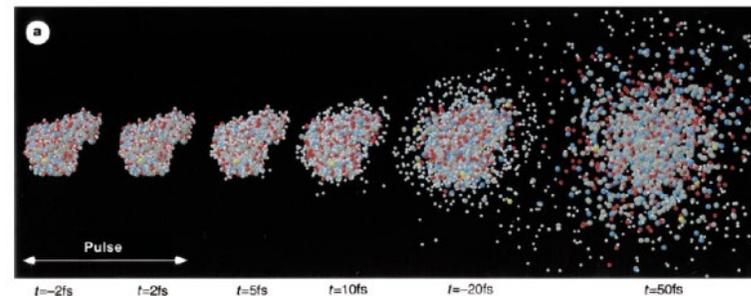
Fig.14 1.8 A/cm²発電時強度変化

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」による無損傷測定

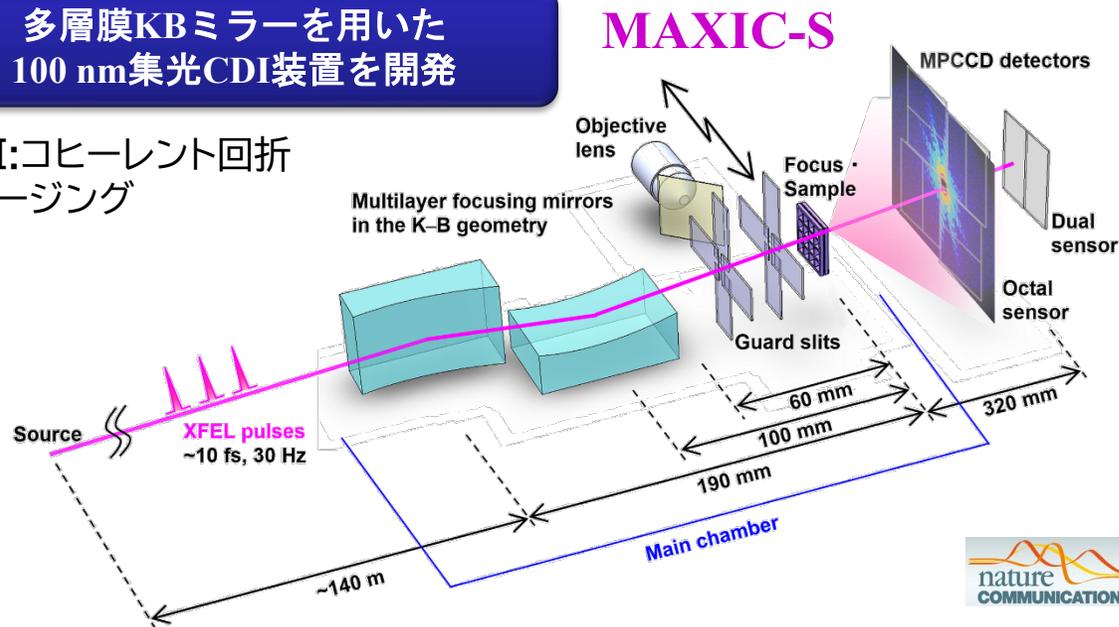
フェムト秒パルスのXFELによるシングルショット測定により、試料の放射線損傷が起こる前の一瞬の姿を捉える。



R. Neutze *et al.*, Nature **406**, 752 (2000).

多層膜KBミラーを用いた
100 nm集光CDI装置を開発

CDI:コヒーレント回折
イメージング



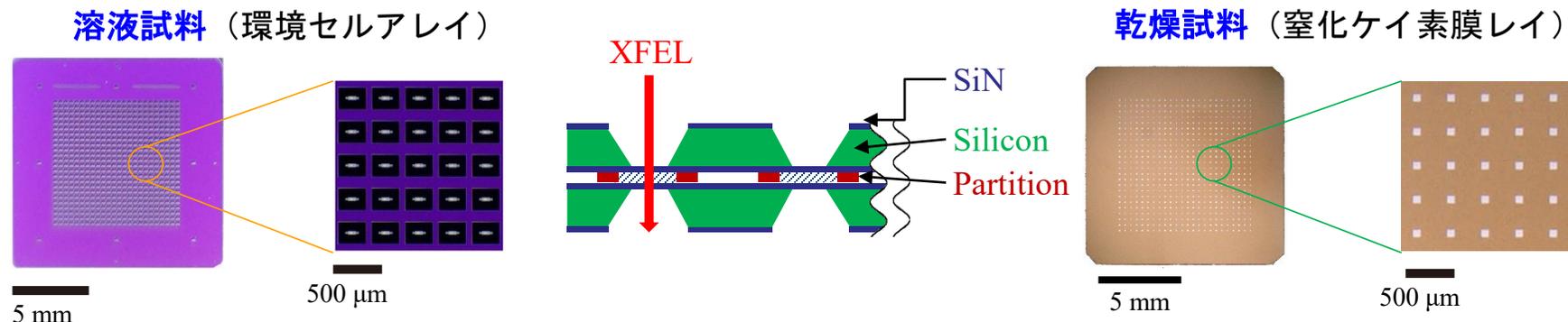
世界で最も高い
光子数密度の
CDI装置

世界記録となる2 nmの
シングルショット分解能での
XFELイメージングを実現



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

- 溶液状態および乾燥状態の触媒インク試料に対して、XFELイメージングに適した試料保持方法を開発

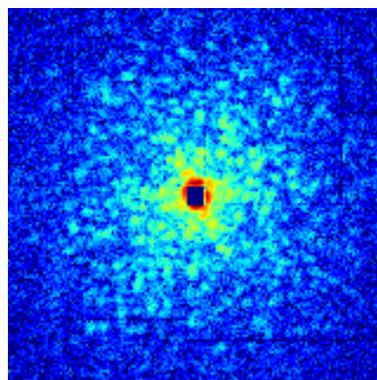


AIP | Review of Scientific Instruments

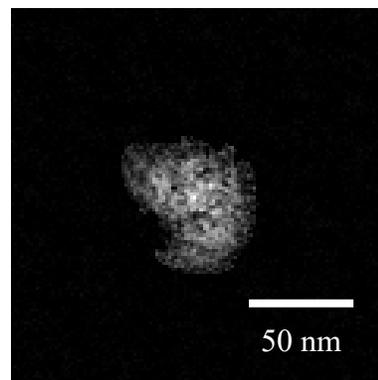
T. Kimura *et al.*, Review of Scientific Instruments **91**, 083706 (2020).

- 触媒インク一次粒子に対してSACLAを用いたCDI測定で行い、ピクセルサイズ2 nm以下での試料像を得ることに成功

白金担持バルカンインク一次粒子の水中イメージング



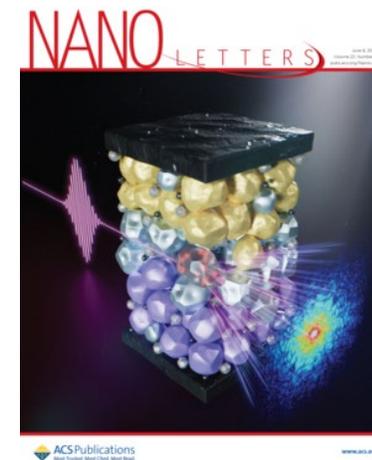
コヒーレントX線
回折パターン



再構成試料像

再構成像
ピクセルサイズ：
1.5 nm

溶媒によるイメージコントラスト増強の
新規提案



NANO LETTERS

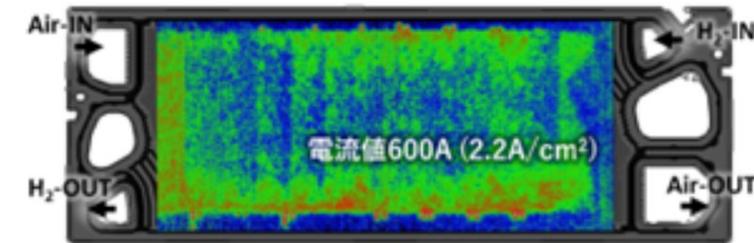
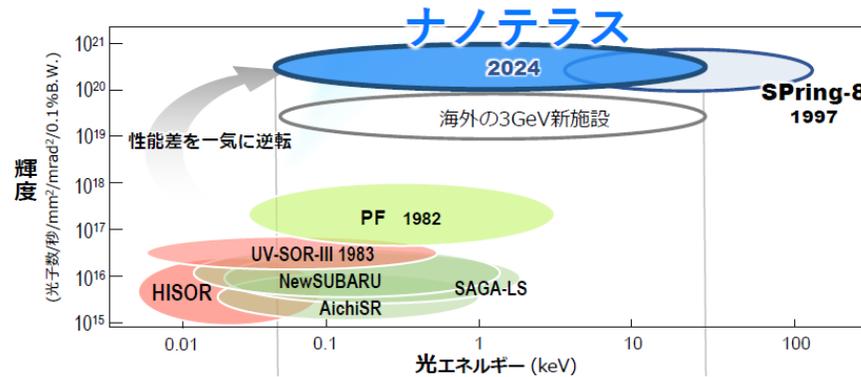
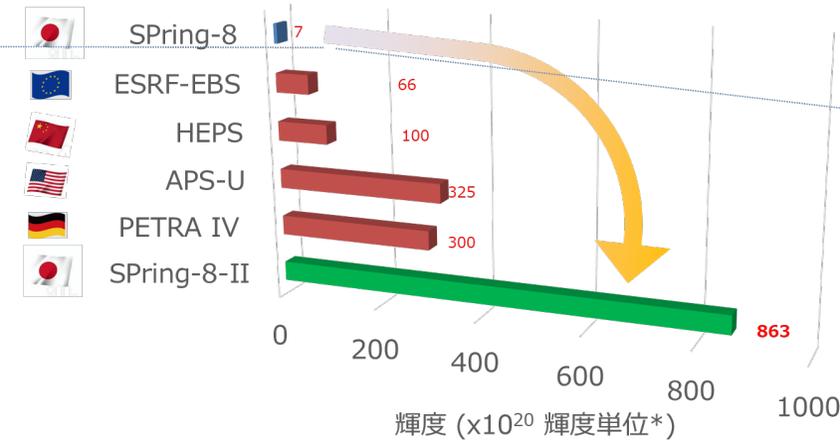
A. Suzuki *et al.*,
Nano Lett. **22**, 4603 (2022).

- ◆ NEDO FC-Platformにおける放射光を利用した材料解析の取組み
- ◆ 放射光による材料解析の成果事例
- ◆ 複雑な現象解析のための放射光解析技術の高度化
- ◆ 放射光解析技術の展望と期待

◆ 30年/35年/40年材料開発目標と検討項目

開発時期	目標値	触媒	電解質膜 アイオノマ	GDL/MPL MEGA	生産技術	産業界ニーズ
2025～ 2030年	電解質膜：厚さ8μm プロトン伝導率：0.032 @120℃, 30%RH 触媒層厚さ：8μm 触媒目付：0.02 比活性：1,740 酸素輸送抵抗：10 S/m 分子拡散抵抗：18 S/m	・高温耐久触媒(120℃) →触媒表面における水可視化 →劣化要因の体系的解析 →120℃運転での非定常状態の可視化 →界面：カーボン・アイオノマ、カーボン表面(高温挙動) →イオン液体の結合状態 →高温環境下における計測技術の確立 →過渡現象の解析	・高温耐久電解質膜 120℃以上, 30%RH条件下でのプロトン輸送解明 膜の相分離(酸官能基の状態)、膜内の水の状態 ダイナミックな計測 ・薄膜化 断面相分離構造：温度・湿度相関 水の分布状態：温度・湿度相関 薄膜化による変化、制御 →高温における解析環境の構築	・高温化 ・薄GDL化 ・触媒層構造最適化 ・ガス(水蒸気)の解析	・生産プロセスの現象解析 ①触媒層形成プロセス ②エージング ・材料開発への適用 ③高耐久セパレータ ④シール材料	・産業界による解析PFの活用 現PF利用可能技術の展開 産業界ニーズ ・電極内での水挙動可視化 ・アイオノマー被覆状態可視化 ・高電位による触媒劣化の影響評価 ・MEA活性とRDE活性 ・電解質膜の耐久性 ・材料表面物性の耐久性
2030～ 2035年	電解質膜：厚さ 5μm プロトン伝導率 0.066 S/cm@120℃, 30%RH 触媒層厚さ：6μm 触媒目付：0.18 mg/cm ² 比活性：4630 A/g 酸素輸送抵抗：10 S/m 分子拡散抵抗：16 S/m	・新材料開発 微粒化・ナノクラスタ、規則化合金、高エントロピー合金、高融点合金、有機修飾、C-C-Nコート、高耐久メソ孔担体、酸化物担体 →触媒反応メカニズム解析 →RDE vs MEA(イオン液体など新規アイテムの現象解析) →高度な材料解析の実現	・新材料開発 HC系、ホスホン酸系ポリマ、ナノファイバ、コンポジット膜、高HOPIアイオノマ、アニオン膜 ・PFAS規制対応 炭化水素系電解質構造一性能相関ライブラリ(スタンダード系) ・新材料に対応するクエンチャ開発 →MIに対応できる計測技術	・理想的触媒層の構造	・PIによる触媒層プロセス最適化 ・工程検査 →PIに対応可能な計測技術・DX技術	・不純物の影響評価 ・高温での担体耐久性 ・EOLまでの触媒層構造変化
2035～ 2040年	電解質膜：厚さ1μm プロトン伝導率：0.15@55～125℃, 12%RH以上 触媒層厚さ：4μm 触媒目付：0.120 比活性：39,000 酸素輸送抵抗：8 S/m 分子拡散抵抗：18 S/m	・MIによる革新的触媒開発 →DX実装による高速・大量データ生成	・MIによる革新的電解質膜開発 ・PIによる電解質膜合成(製膜) ・120℃以上, 12%RH条件下でのプロトン輸送解明 膜の相分離(酸官能基の状態)、膜内の水の状態 →オペランド計測+DX技術	・革新材料に対応する触媒層の最適化	・新規材料に対応するプロセス最適化、システム化 →プロセスや触媒層構造の最適化が可能な計測疑似術	
包括的な 取組		・高温環境下における反応、および、触媒(触媒層)劣化要因の体系的解析	・炭化水素系電解質膜の構造・物性・性能相関ライブラリ作成 ・非フッ素系劣化の要因解析(スタンダード系)	・劣化予測技術 ・大視野/高分解能測定やマーカー的解析活用による劣化起点の計測	・生産技術への高度解析適用 ・触媒インク、インク乾燥過程のオペランド計測を含むPI	・イメージング・DX/シミュレーション技術 ・AIによる画像解析

- ◆ 3つの量子ビーム施設は、今後5年でアップグレード計画が進行中。中国勢の追い上げをかわし、欧米を追い越し、トップの性能へ。
- ◆ 量子ビームのポテンシャルを最大限活用する計測・解析手法の開発と、35年/40年課題を見据えた課題解決型の解析を行える環境を施設の協力を得て進め、仕組みとして運用することで日本の競争力を強化



「SPring-8-II シンポジウム 概要説明資料 (2024年8月2日)」より抜粋
https://new.spring8.or.jp/images/spring8/spring8-2/symposium_y3.pdf

評価・解析技術：技術ポテンシャルマップ 解析シーズ

- ◆ 量子ビーム施設の能力は、5年程度で世界トップへ。DXによる計測の高度化・効率化・自動化が実施、または、計画されている。
- ◆ 35年/40年の開発課題に照準を合わせて、解析技術のPF化や高度化、MI/PI活用を想定した計測自動化技術の導入が期待される。

		2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030以降
施設upgrade	SPring-8	●ビームライン再編 ●検出器高度化、データセンター				●シャットダウン	●SPring-8-II 供用再開 ★ 輝度100倍で世界トップへ	
	NanoTerasu	●供用開始(コアリションメンバー枠) ●高輝度化、検出器高度化、データセンター	●供用開始(共用枠) ★ 輝度100倍で世界トップ					
	J-PARC	●1MW運転			●BL増強 ★ 輝度10倍、パルスイメージングでは世界トップへ			
ニーズ×シーズ	解析ニーズ 30~40年課題	●触媒、電解質膜の120℃環境における解析 ●産業界課題への対応	●新規材料開発のための高度な現象解析 ●構造データライブラリ作成のための高速計測		●その場観察による高度な現象理解 (触媒層構造最適化、劣化機構モデル化) ●MIを活用した材料開発 ●PIを活用したプロセス開発		●プロセスや触媒層構造最適等	
	ロードマップ 解析シーズ	●既存解析ツールのプラットフォーム化と機能拡充	●ハードウェアの性能向上による解析技術の高度化 ●DXによる計測の高度化・高速化	●MIに対応する計測・解析技術	●その場観察技術の高度化 ●PIに対応する計測・解析技術		●自動計測・自動解析(触媒材料、触媒層、電解質膜)	
解析シーズ	SPring-8-II/ SACLA	●既存解析の提供、活用手法の拡大 汎用構造解析(XRD、XAFS、SAXS、HAXPES、PDF) 高分解能XAFS、XAFS-CT、Operando HAXPES ●CITIUS/AKB導入による高感度SAXS、高速XAFS計測 ●生産技術課題への対応 ●高温現象解析	●試料調整の自動化、リモート計測 ●マルチモーダル計測/解析	●触媒表面反応解析のその場解析技術基盤の構築 ●触媒層/プロセス解析技術基盤の構築 ●材料・触媒層解析への対応 ●アイオノマ・電解質膜の構造解析			●ビームライン増強 ●プロセスの自動解析 ●プロセス解析への対応 ●自動計測・自動解析(触媒材料、触媒層、電解質膜)	
	NanoTerasu	●供用手法のPF化 ●自動計測 ●Opeando計測基盤構築 ●生産技術課題への対応 ●高温現象解析		●触媒表面反応解析のその場解析技術基盤の構築 ●軽元素分析(水)、真空中でも大気圧その場観察		●自動計測・自動解析(触媒材料、触媒層、電解質膜)		
	J-PARC	●既存解析のPF化 ●CV-SANS、反射率、準弾性散乱等のオペランド化	●水・プロトンの構造と移動現象解析 ●ユーティリティ機能増強による大容量セルの計測	●イメージングデータのDXによる解析	●BL整備によるラジオグラフィの高度化 ●実機セルの大視野/高分解能可視化技術	●ビームライン増強		

- ◆ NEDO FC-Platformにおける放射光を利用した材料解析の取組み
- ◆ 放射光による材料解析の成果事例
 - 新材料開発・材料技術向上へ貢献するデータが得られている
 - マテリアルズインフォマティクスで活用可能な構造データが蓄積されている
- ◆ 複雑な現象解析のための放射光解析技術の高度化
 - シミュレーション技術との連携で、産業界ニーズを満たす解析が行われている
- ◆ 放射光解析技術の展望と期待
 - SPring-8-II で実現する大強度/高エネルギーX線とDX技術によって、これまで複雑で手が出なかった製造プロセスや実機レベルの課題を“力技”で解決する取り組みへ期待

ご清聴ありがとうございました

本日の内容は、NEDO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と解析技術高度化の技術開発の中で実施されました。