

第13回FC-Cubicオープンシンポジウム

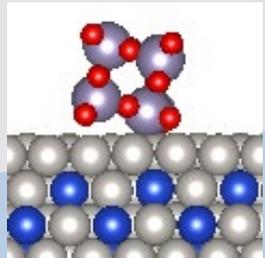
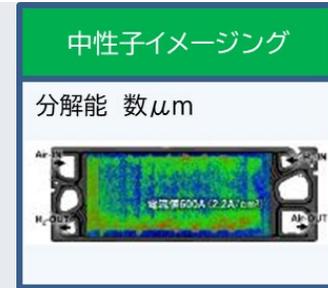
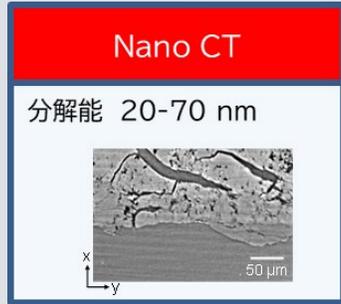
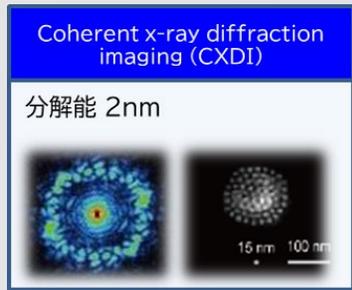
SPring-8における水素・燃料電池研究

大型放射光施設 SPring-8 SACLA実験棟
2024年3月21日

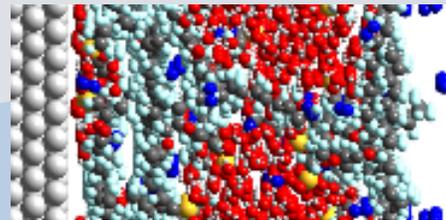
京都大学 大学院人間・環境学研究科
内本 喜晴

機構・現象解明/解析 解析技術

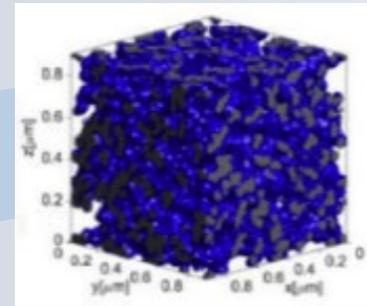
- ◆ 燃料電池・水電解には、様々な空間・時間分布を有する反応の階層構造が存在するため、様々な階層の機構・現象を解析するための解析技術のプラットフォーム化が重要
- ◆ SPring-8の高輝度放射光を用いたoperando計測は電気化学反応時の構造・電子構造計測のために極めて重要



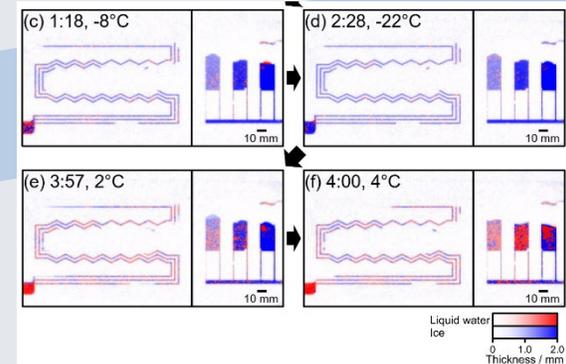
触媒反応機構



電解質・触媒層



セル



スタック

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

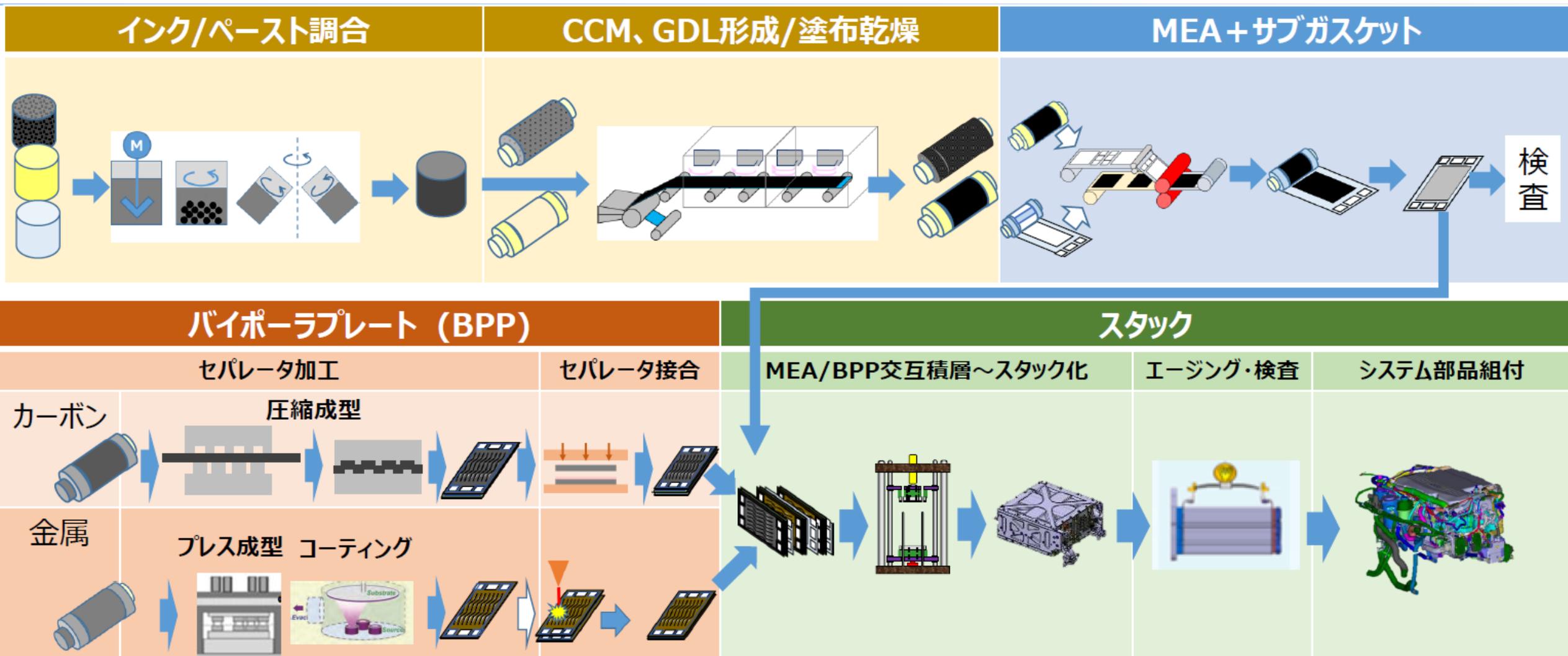
X線小角散乱
GI-WAXS, GI-SAXS
高エネルギーX線回折・PDF
軟X線XAFS
中性子準弾性散乱(QENS)
中性子小角散乱(SANS)

位置分解XRD
位置分解XAFS
コヒーレントイメージング

位置分解XRD
位置分解XAFS

青:軟X線、赤:硬X線、緑:中性子、黒:電子顕微鏡、振動分光等

SPring-8を用いたプロセス技術開発



SPring-8を用いたプロセス技術開発

複合体形成プロセス

MEA形成プロセス

MEA性能

ナノ化（サスペンション）・インク → 塗布・プレス等 → MEA → セル

複合体形成現象解明

MEA形成現象解明

エージング
セル内部現象

高エネルギーX線回折・全散乱
触媒インクの中長期構造

触媒層形成プロセスの支配因子、
物理現象の明確化
量産技術開発

X線小角散乱（SAX）
塗布層の規則構造の解析
GI-WAXS, GI-SAXS
塗布乾燥時の触媒層構造
高エネルギーX線イメージング法
塗布乾燥時の触媒ムラ、厚さ変化

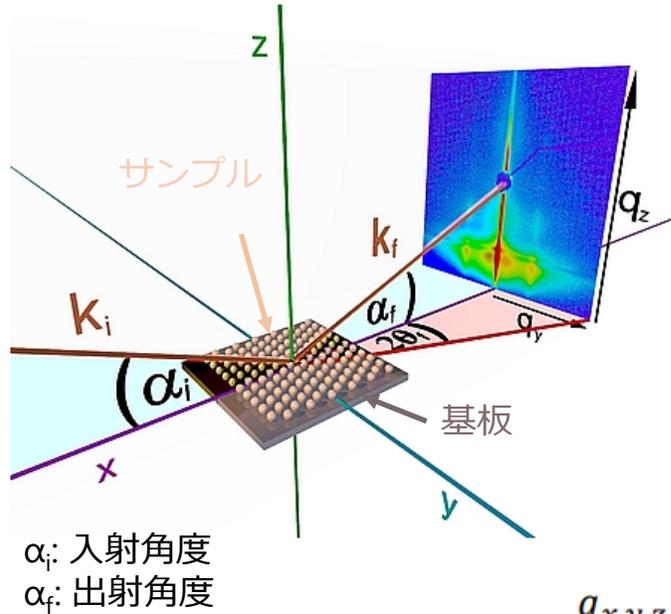
触媒層形成プロセスの支配因子、
物理現象の明確化
量産技術開発

X線吸収
高エネルギーX線イメージング法
コンプトン散乱イメージング
セル構成部材のイメージング
部材接着性
異物・短絡の起こらない生産技術開発

触媒層形成プロセスの支配因子、
物理現象の明確化
量産技術開発

in situ 微小角入射小角X線回折(GISAXS), 微小角入射広角X線回折(GIWAXS)

斜入射小角X線散乱(Grazing Incidence Side Angle X-ray Scattering)
斜入射広角X線散乱(Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering)



特徴：

- 短時間で精度の高い測定が可能(ms~)
- Åからnmまでの幅広い測定が一度に可能
- 薄膜の周期性構造が基板に対しての配向性を調べる事が可能

散乱ベクトル q

実空間 d -spacing

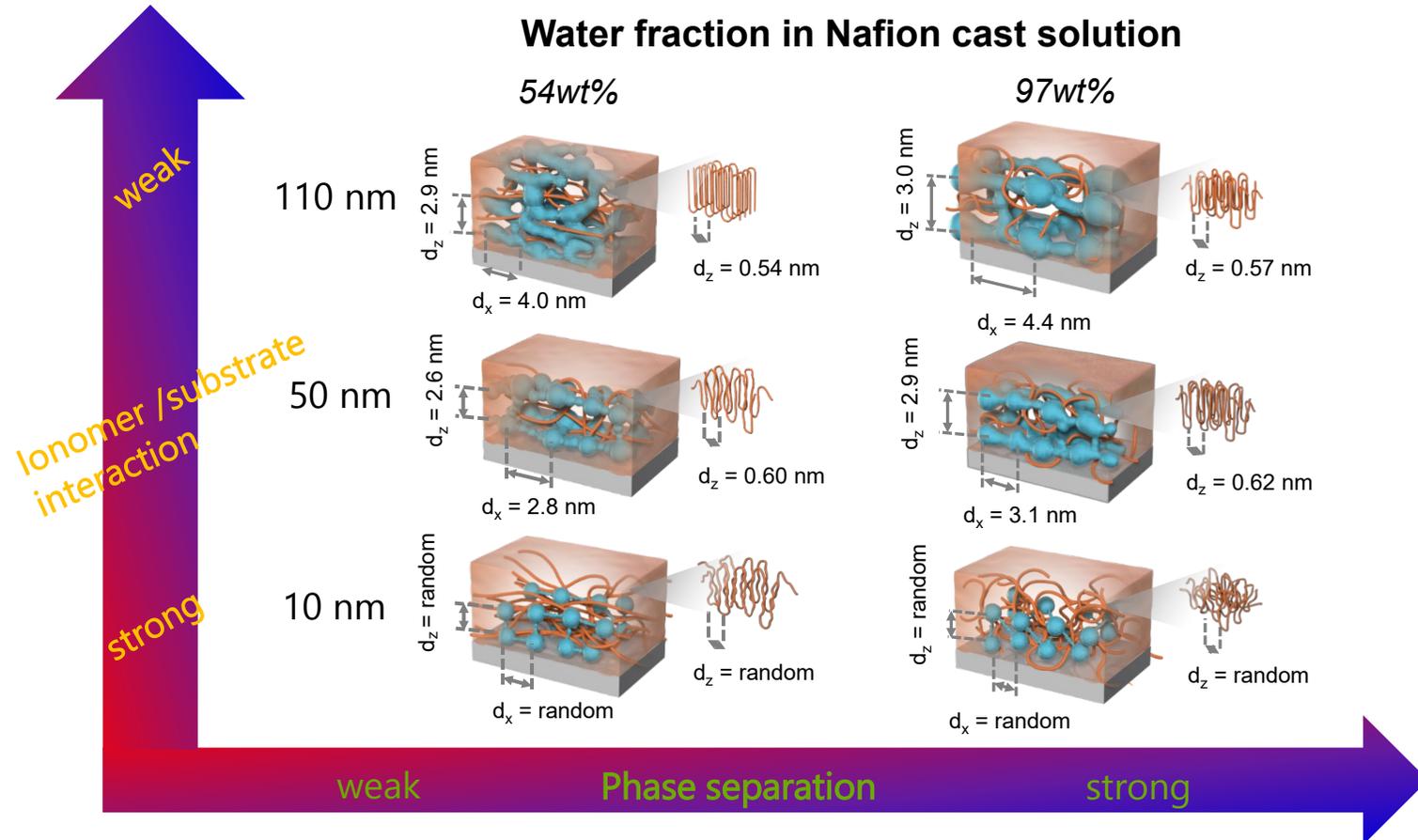
$$q_{x,y,z} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{bmatrix}$$



$$d = \frac{2\pi}{q}$$

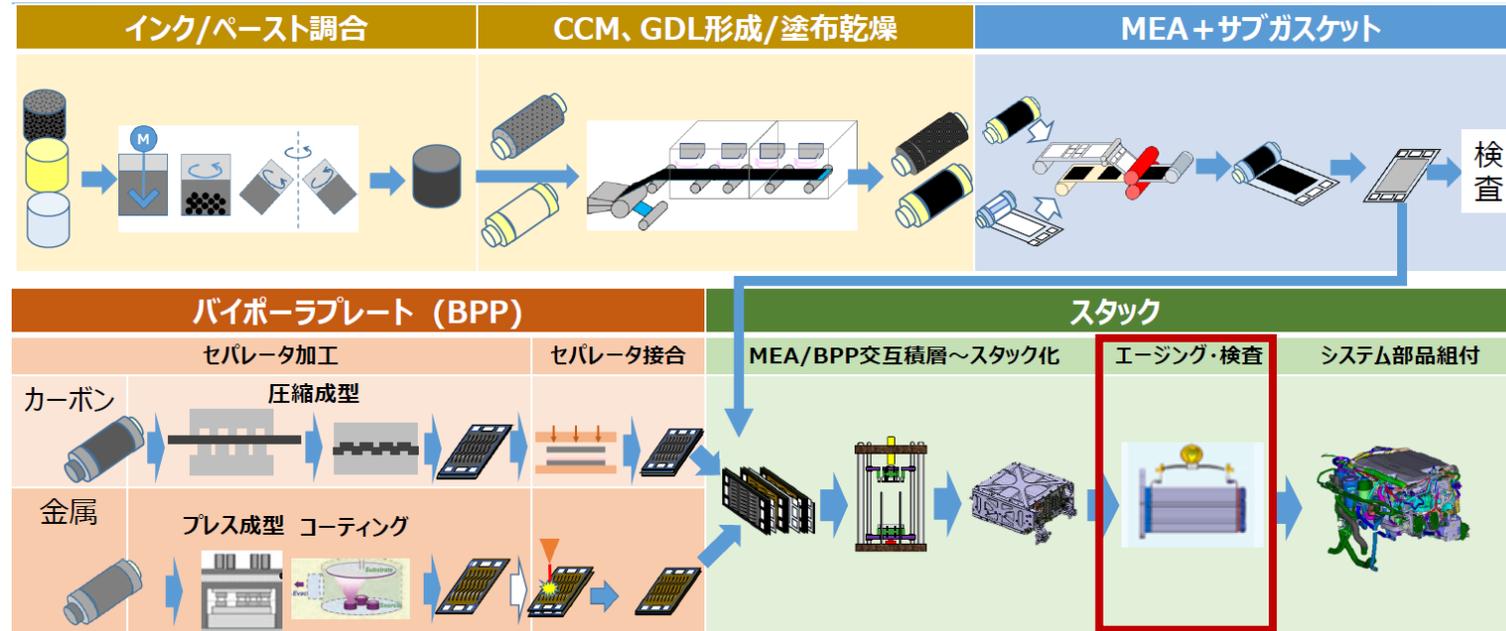
高分子、コロイドなどのソフトマテリアル試料表面すれすれにX線を入射し、表面にすれすれに出射されたX線を計数する。比較的構造規則性の低い物質の構造解析に用いられることが多い

アイオノマー構造



Nafionの分散液でキャストしたNafion薄膜の親水性ドメイン、疎水性ドメインの配向性また結晶化度がキャスト分散液の水の分量に影響され、さらに基板との相互作用で異方性が現れる。

エージングプロセスの解明



第6回FC-Cubicオープンシンポジウム資料

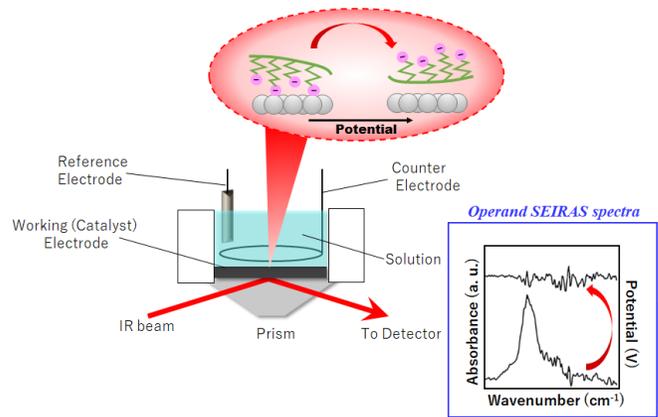
出荷後運転により最大出力が発現可能な状態にするために、最低限の活性化処理 (エージング)を行う。

エージング工程は、数十分から数時間を要するため莫大な設備投資が必要

FCオールスターの生産技術WG活動で策定された目標

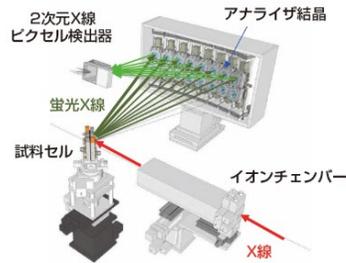
- ①エージング時間は5分以下にすること (現状40分～数時間) 、
- ②設備投資額を80%削減すること、
- ③湿潤工程を5分以下にすること (現状20分ほど) 、
- ④検査用H₂ガス使用量を80%削減すること。

エージング過程における触媒表面状態の解析



operando IR

平板Pt電極における吸着種の脱離挙動の基礎的検討 (FC-Cubic)

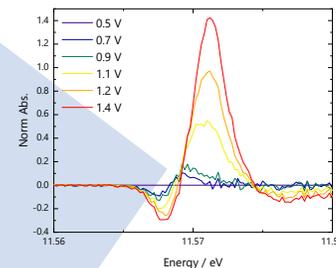


回転電極による operando 高分解能 XANES

平板Pt電極における吸着種の脱離挙動の基礎的検討 (京都大学)

単セルによる operando 高分解能 XANES

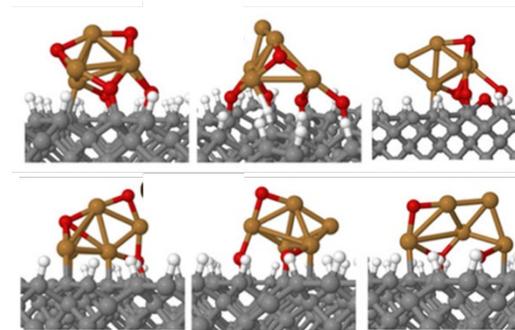
実触媒層における吸着種の脱離挙動の基礎的検討 (JASRI)



LC-MSによる脱着分子の検出
(京都大学・FC-Cubic)

第一原理計算によるXANESシミュレーション
(京都大学・FC-Cubic)

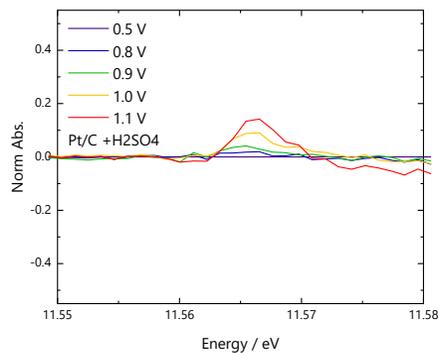
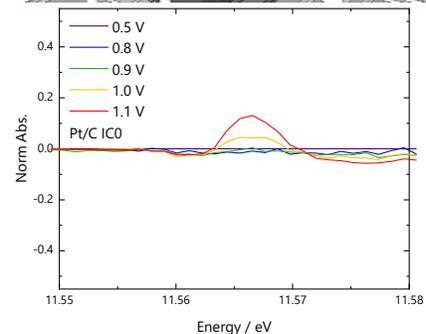
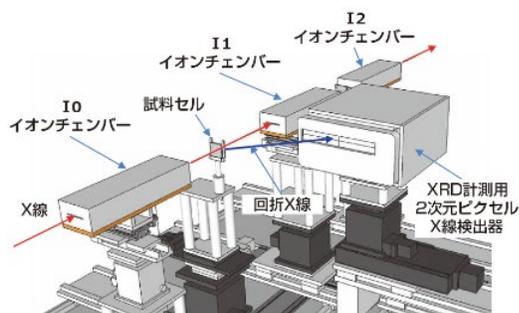
第一原理計算による吸着構造の決定
(九州大学)



精密電気化学計測によるエージング過程の分極要因解析 (FC-Cubic)

吸着種解明 高分解能XANES

通常XAS

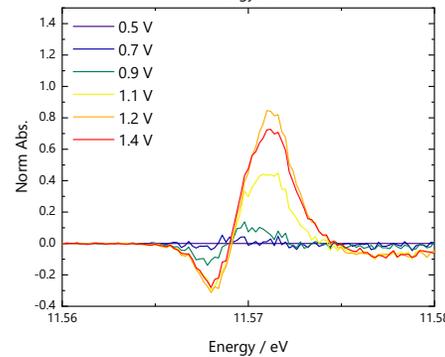
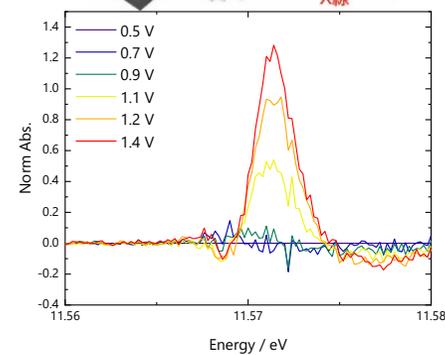
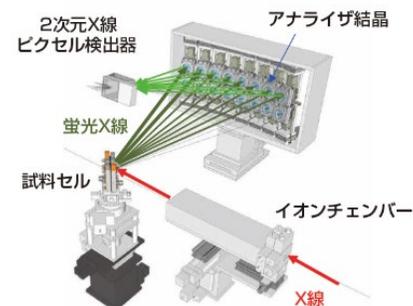


TEC10V30E, I/C=0
@0.1M HClO₄

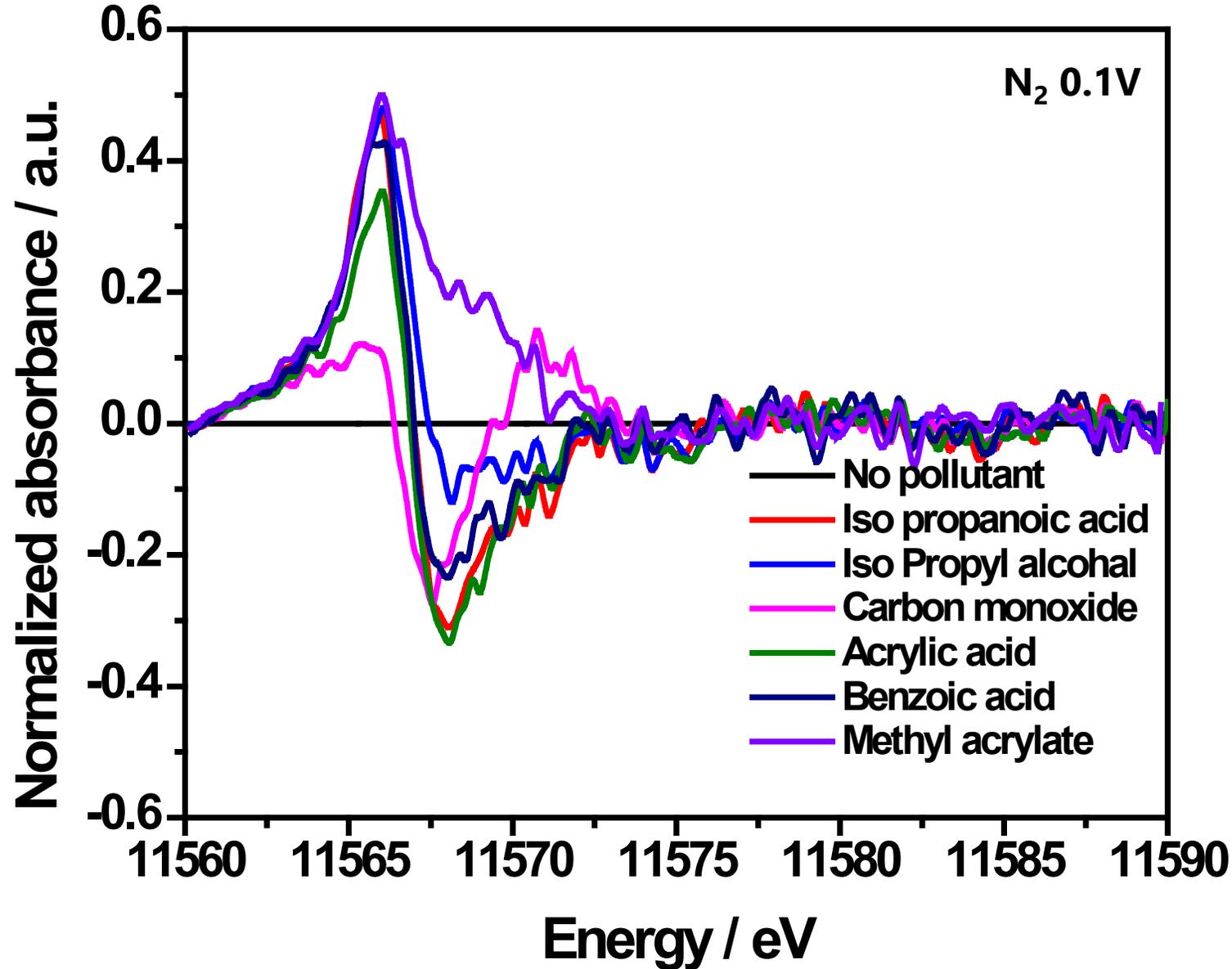
TEC10V30E, I/C=0
@0.1M HClO₄+
10mM H₂SO₄

硫酸イオンの
特異吸着

高分解能XAS



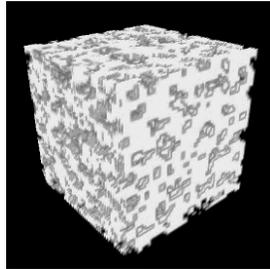
*operando*高分解能XANES



不純物の吸着挙動
吸着しているものに応じて
XANESの形状が異なる。
これを利用し、第一原理計算と組
み合わせることで吸着物の種
類の同定が可能

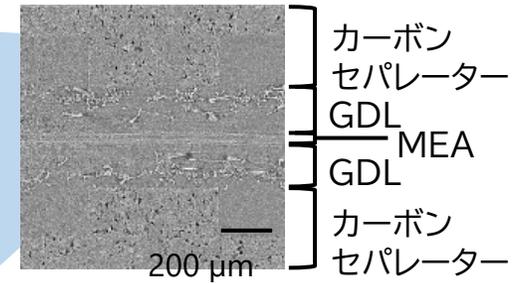
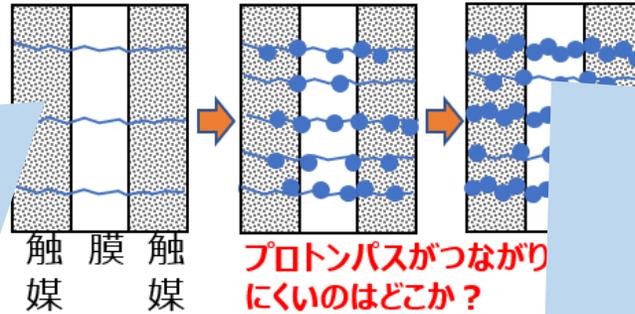
エージングプロセスのoperando X線イメージング解析

85%RH

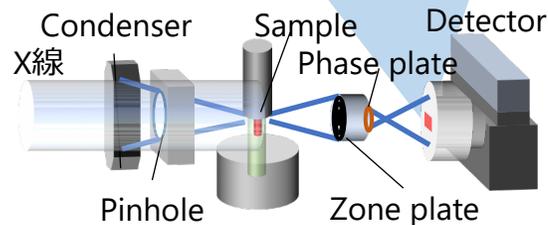


細孔率：26%

MEA内の湿潤過程・律速要因の把握

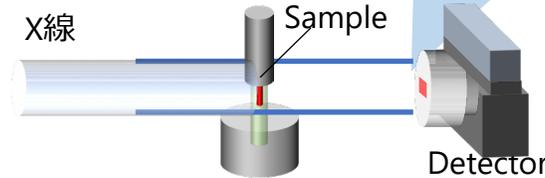


結像型CT (ナノCT)



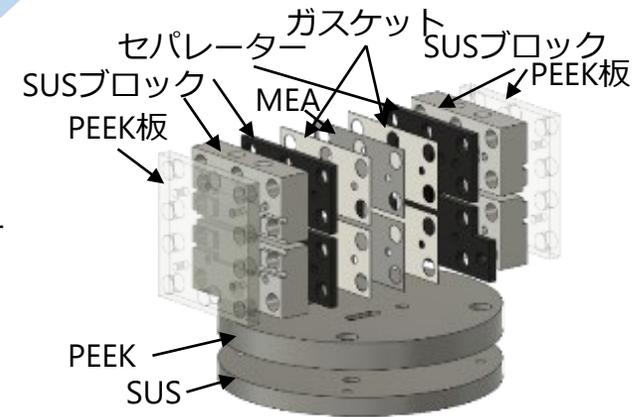
視野および分解能：
約50 μm、~100 nm

投影型CT (マイクロCT)



視野および分解能：
1 mm、~2 μm

京都大学・FC-Cubic

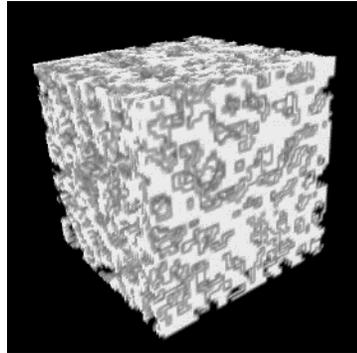


加湿条件下における触媒層の有効空隙率の解析

- 相対湿度に対する有効空隙率

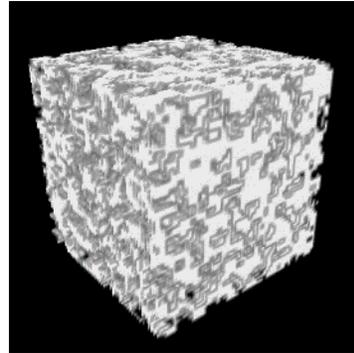
0-95%RHのCT像

dry



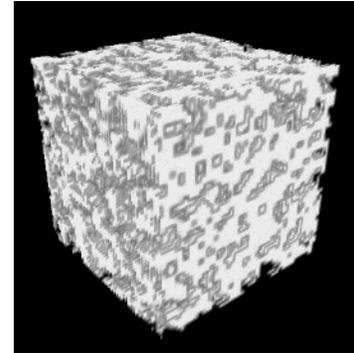
細孔率 : 38%

27%RH



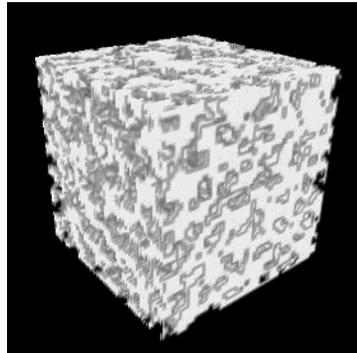
細孔率 : 36%

49%RH



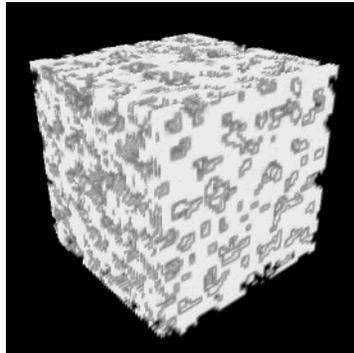
細孔率 : 32%

70%RH



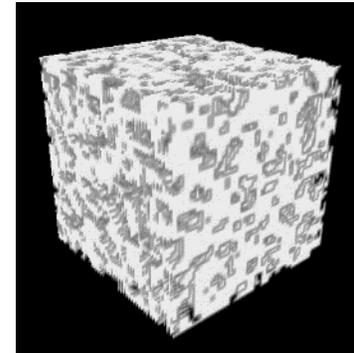
細孔率 : 30%

85%RH



細孔率 : 26%

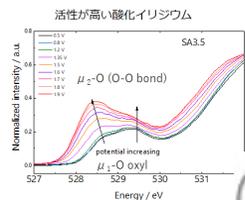
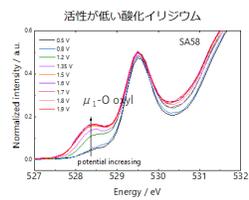
95%RH



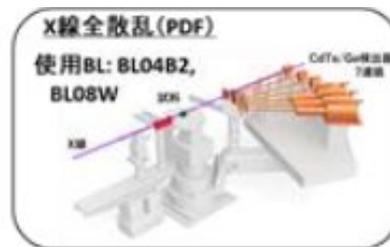
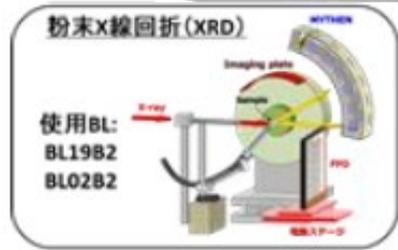
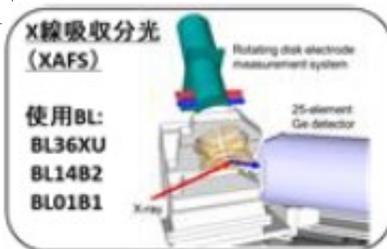
細孔率 : 25%

PEM型水電解触媒活性・劣化機構解明例

水電解時の界面層の構造・電子構造情報を *operando* 軟X線XAS、
差分PDF解析で解析

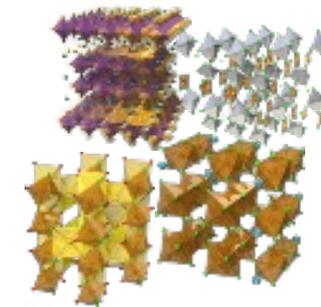


構造・電子構造計測

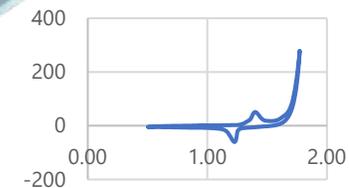


水電解触媒
(電気化学特性、
構造・電子構造計測)

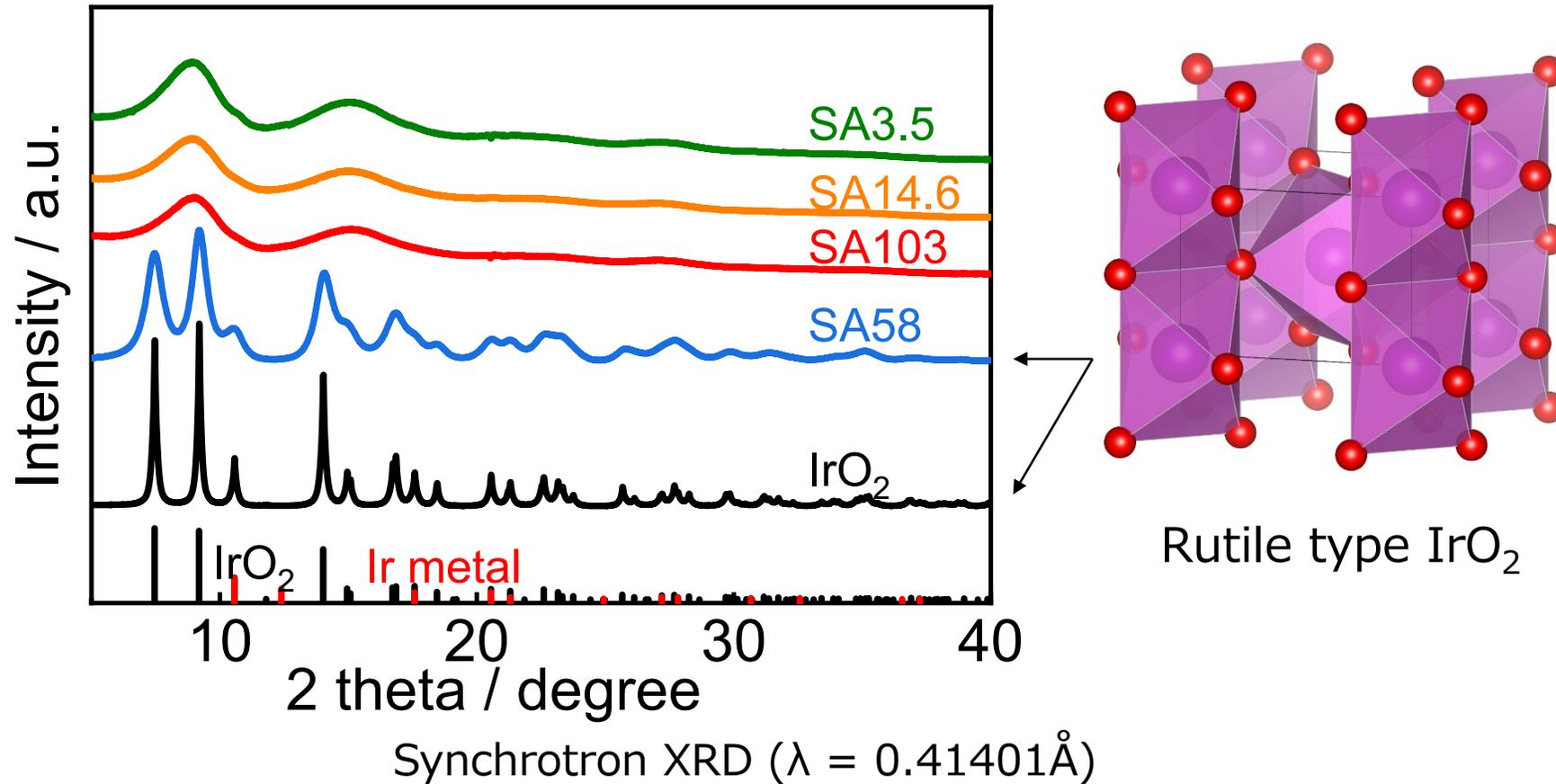
電気化学特性評価



各種材料



XRD測定結果



- ✓ SA58とIrO₂は、space group $P_{42}mnm$ で説明できるがそれ以外は、明瞭なブラッグピークを生じないため、結晶構造解析が不可能

X線全散乱測定 (PDF測定)

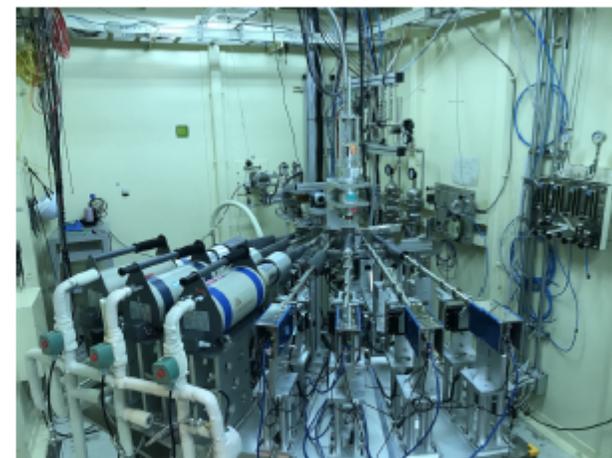
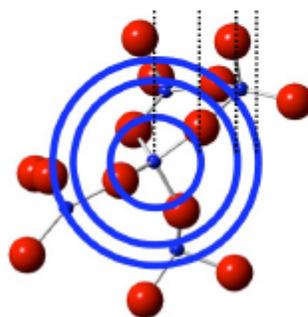
X線全散乱測定とは

粉末X線回折とほぼ同じ装置での測定。ただし...

1. 高エネルギーX線を使用する (放射光施設の利用)
2. 寄生散乱を可能な限り除去する (試料周りの空気やガラス容器由来)
3. 角度分解能よりも強度 (=統計精度) 重視 (特に広角領域)

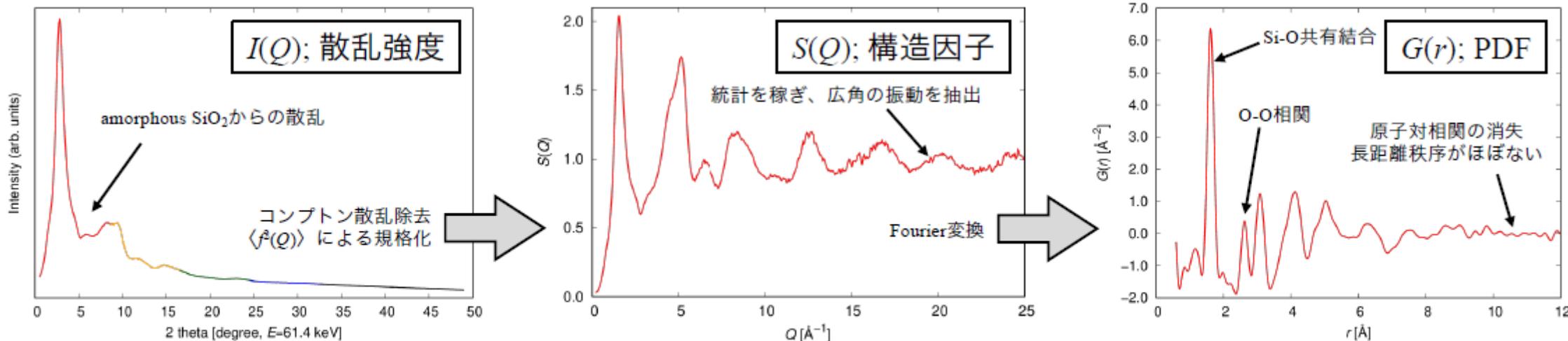
得られる情報は

- 二体分布関数 (pair distribution function, PDF)
⇒ 近接原子間の局所構造 (2原子間の距離、配位数など)



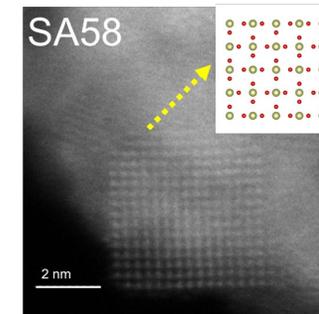
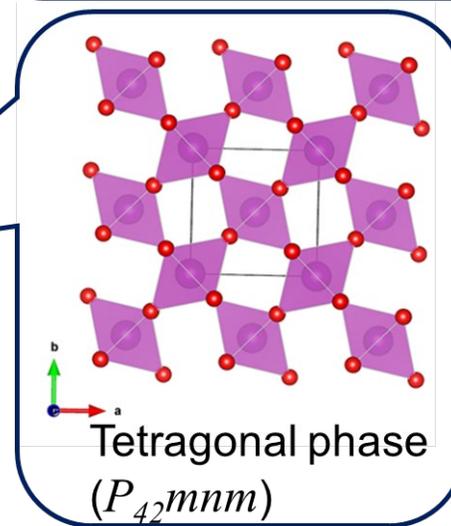
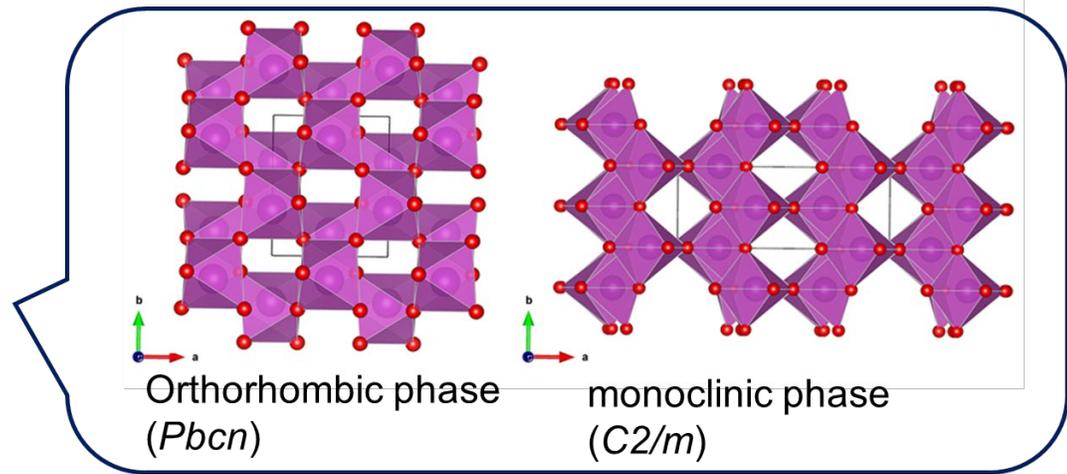
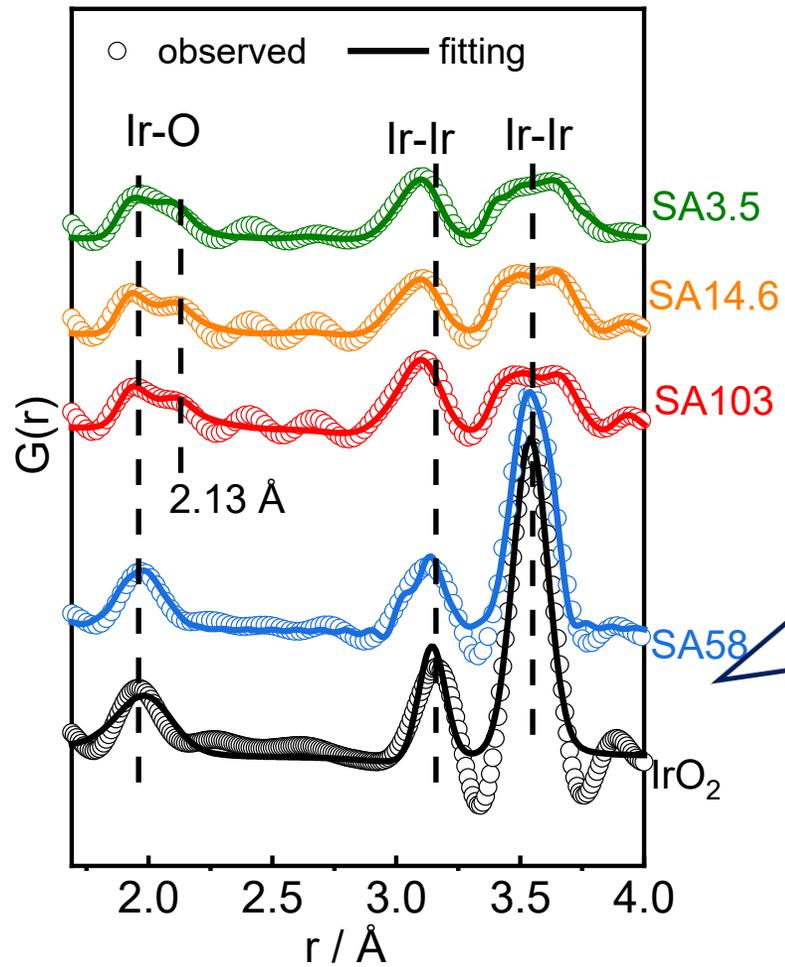
X線全散乱測定用ビームラインBL04B2 @ SPring-8

- 非晶SiO₂に対するX線全散乱測定の適用例 -

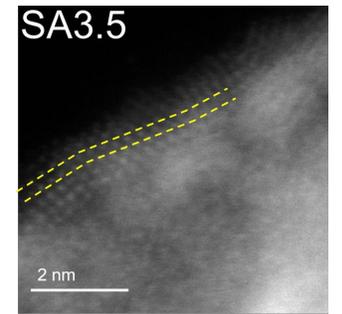


局所構造の記述に強み ⇒ 液体・非晶などの構造不規則系材料で古くから利用されている。

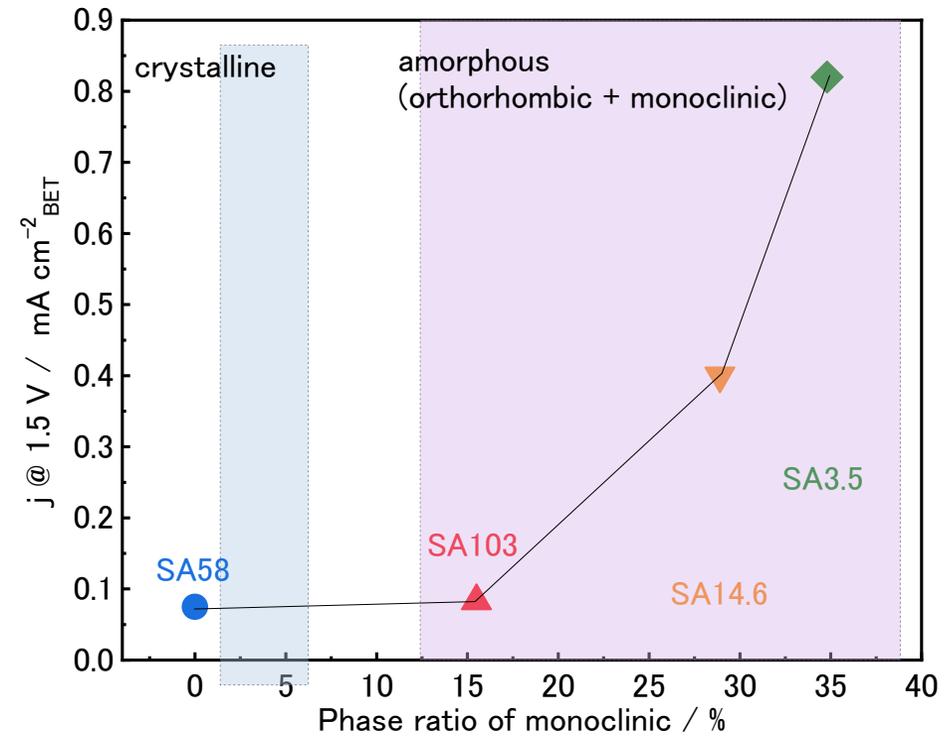
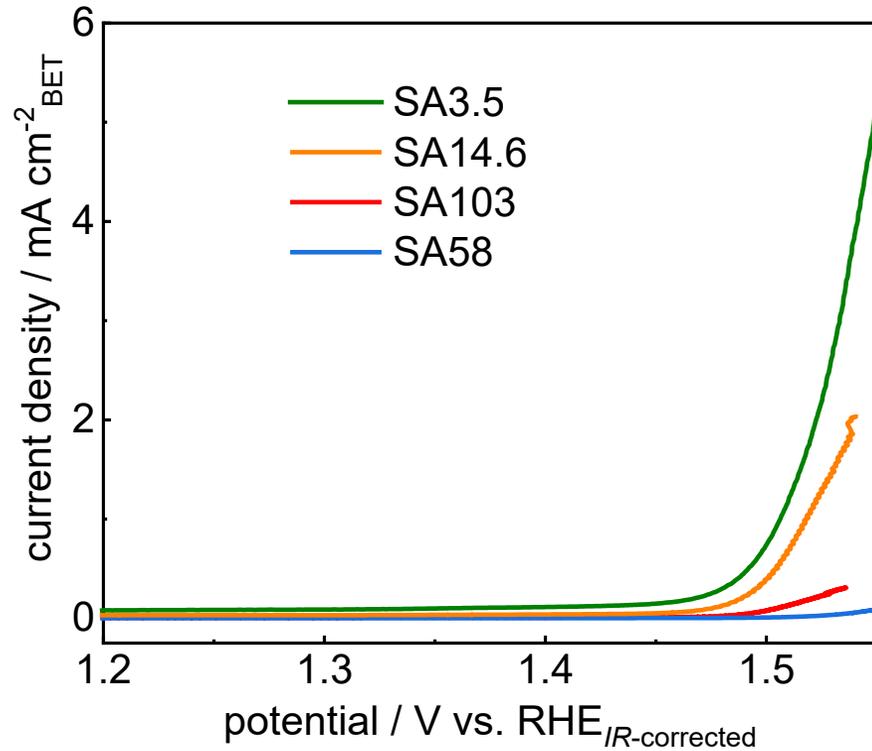
PEM水電解 PDF Analysis



STEM-HAADF



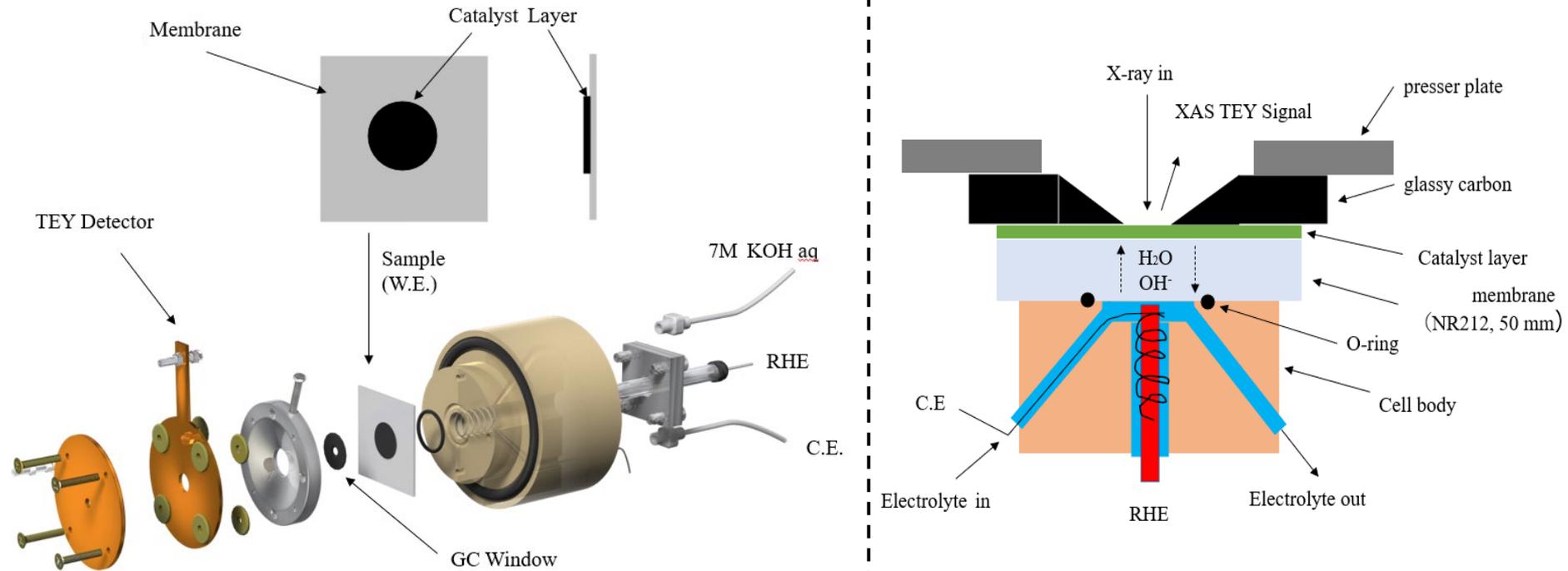
酸素発生 (OER) 活性



✓ Monoclinic相が多いほど、OER活性が高いことがわかった。

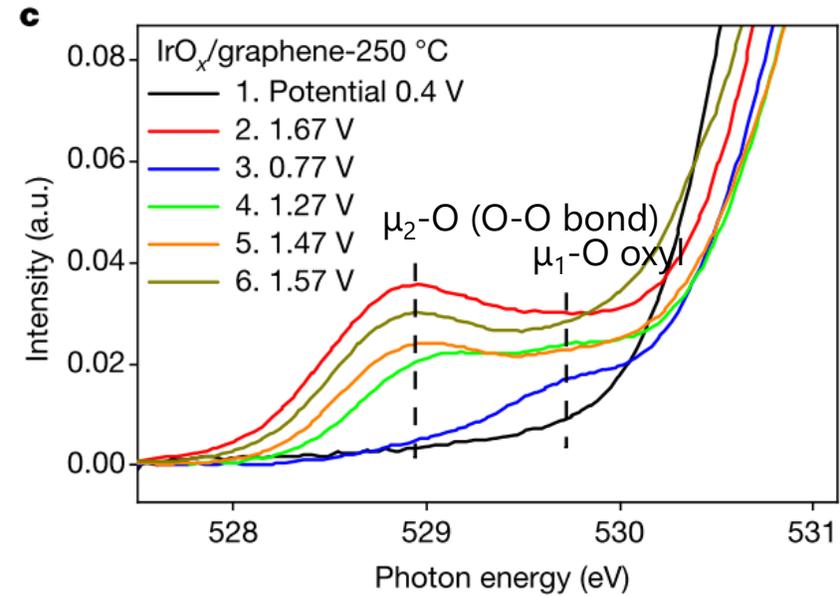
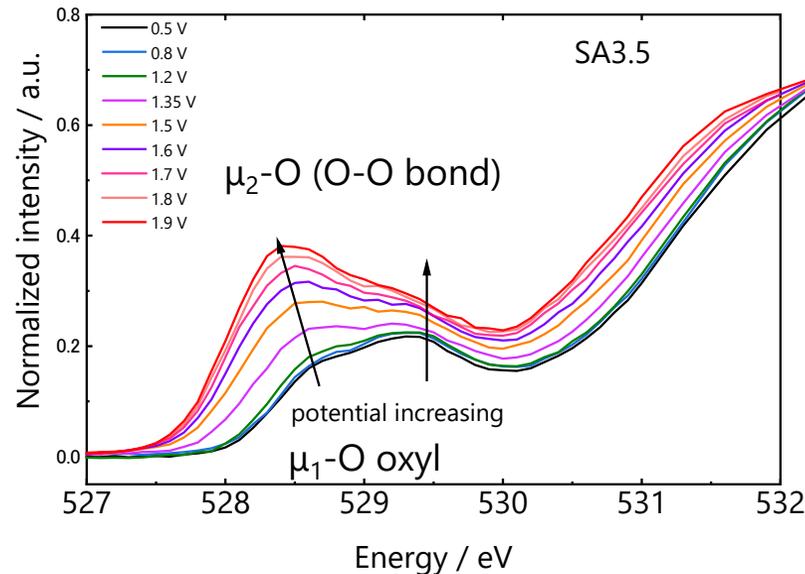
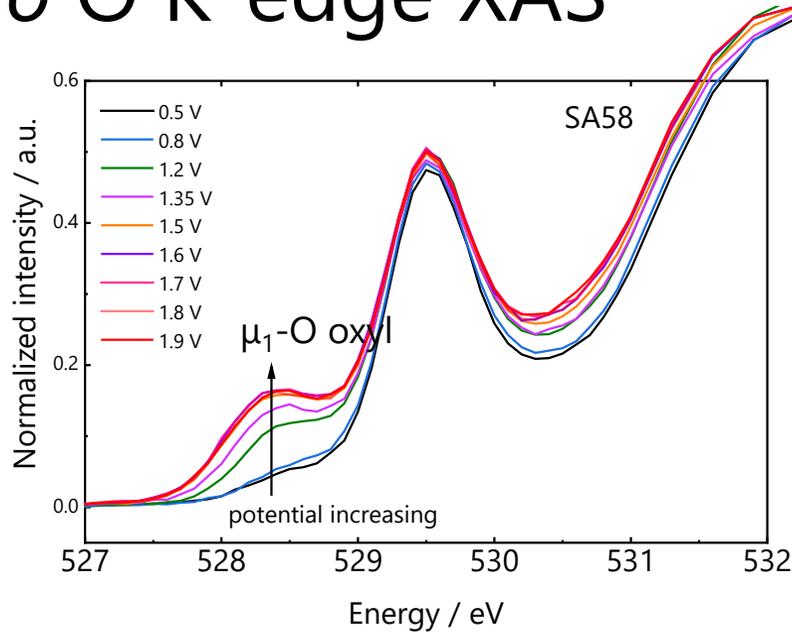
operando XAS

➤ Diagram of Operando soft XAS cell



- *operando* measurements were conducted to observe changes in the catalyst "in situ" while the electrochemical reaction is in progress
- *Operando* Soft XAS at the O K-edge, and transition metal' L-edge were measured by a total electron yield (TEY) in order to investigate the state on the surface of the particle.
- The measured potentials are 0.5V, 0.8V, 1.0V, 1.2V, 1.25V, 1.28V, 1.29V, 1.3V, 1.34V, 1.42V, 1.5V, 1.7V, 1.9V, 0.8V_back

operando O K-edge XAS



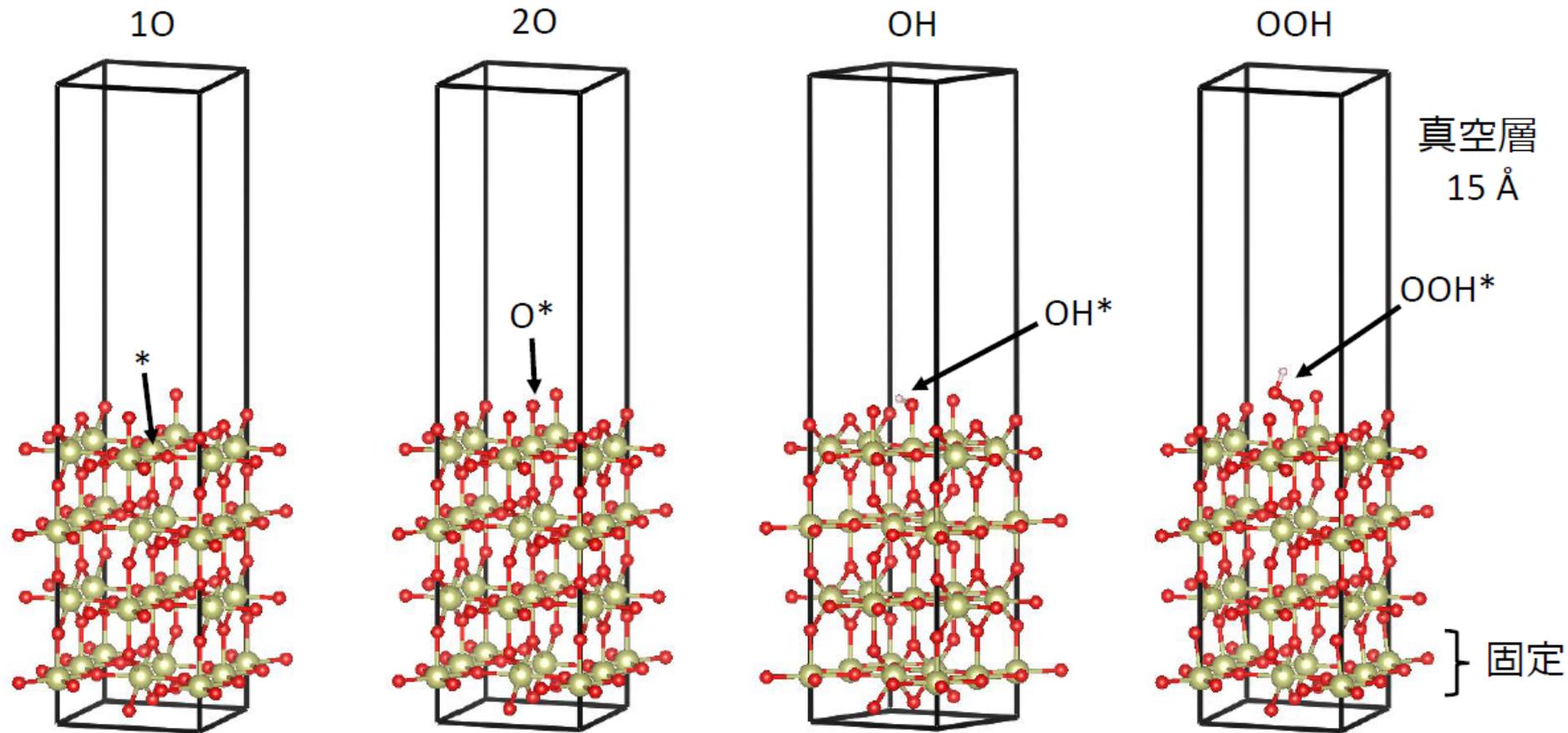
Nong, H. N.; Falling, L. J.; Bergmann, A.; Klingenhof, M.; Tran, H. P.; Spöri, C.; Mom, R.; Timoshenko, J.; Zichittella, G.; Knop-Gericke, A. Key role of chemistry versus bias in electrocatalytic oxygen evolution. *Nature* **2020**, *587*, 408–413, DOI: 10.1038/s41586-020-2908-2

- ✓ SA58では、OH種の形成が1.6 Vで飽和している。
- ✓ 一方、SA3.5では、O-Oボンドを有する表面吸着種が出現し、高電位ほど多く存在することがわかった。
- ✓ 対称性の低い歪んだ構造により表面の吸着種としてO-O種が形成されやすくなり、OERが促進されたと考えられる。

IrO₂(正方晶P4₂/mnm)の(110)表面における中間体の吸着構造

吸着構造は先行文献を参考にして作成

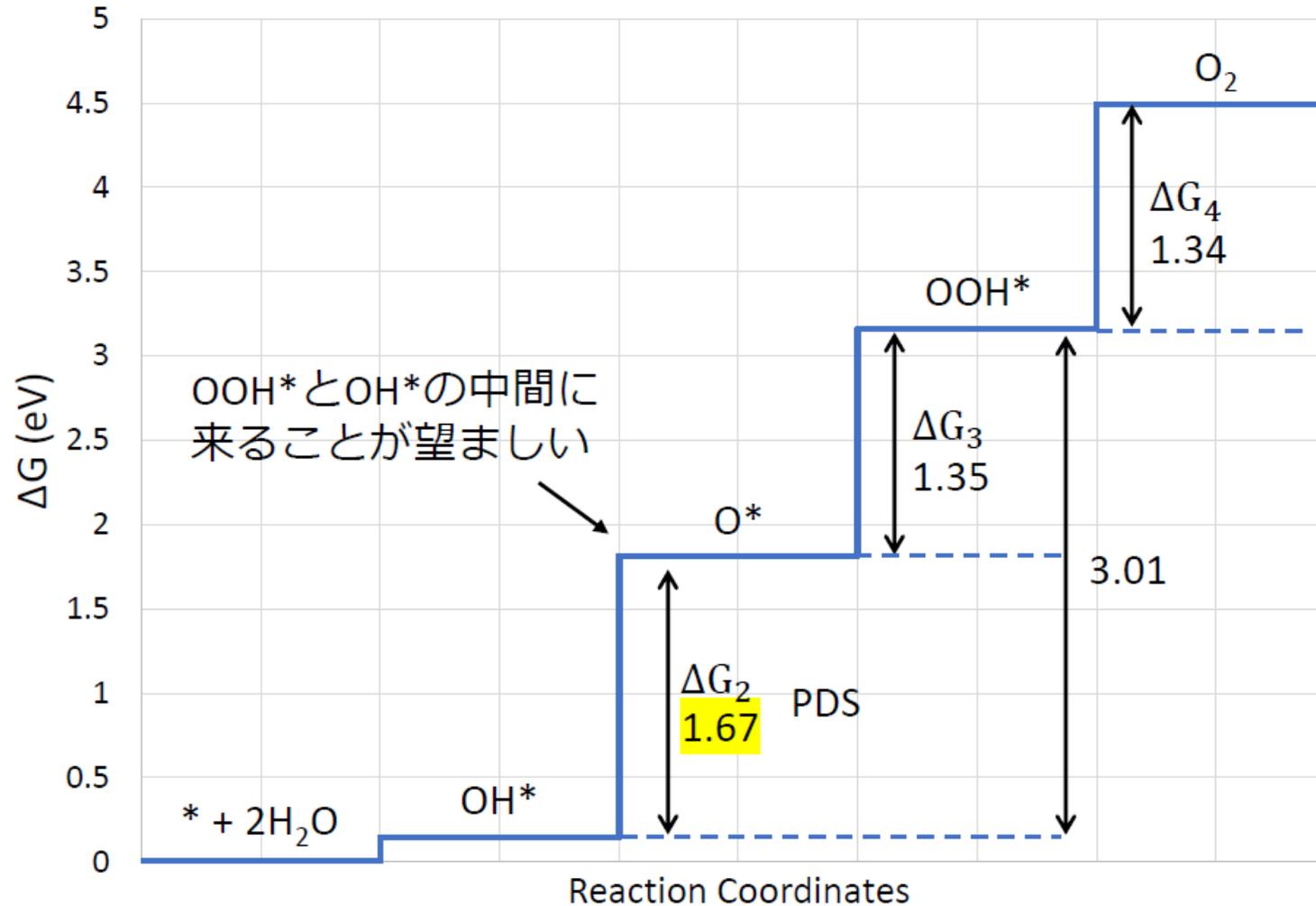
Briquet, L. G. V.; Sarwar, M.; Mugo, J.; Jones, G.; Calle-Vallejo, F. A New Type of Scaling Relations to Assess the Accuracy of Computational Predictions of Catalytic Activities Applied to the Oxygen Evolution Reaction. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 1261– 1268.



構造最適化：下一層(O-Ir-O)の原子を固定

振動解析：吸着原子以外固定（吸着原子の振動のみを考慮）

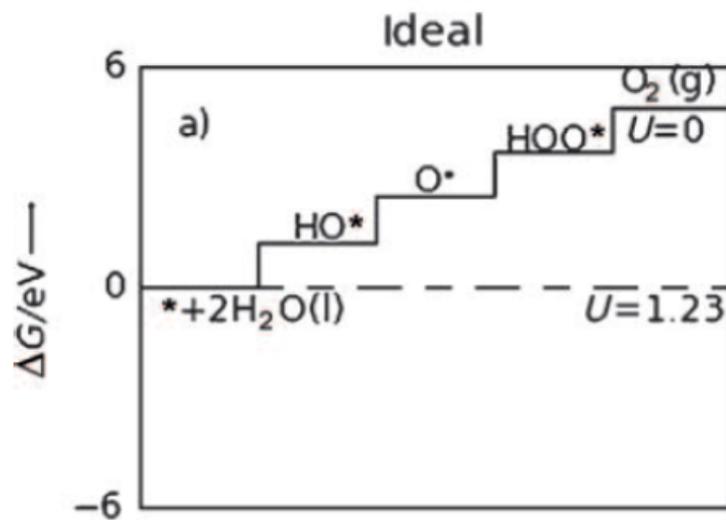
IrO₂(正方晶P4₂/mnm)の(110)表面におけるOERのエネルギーダイアグラム



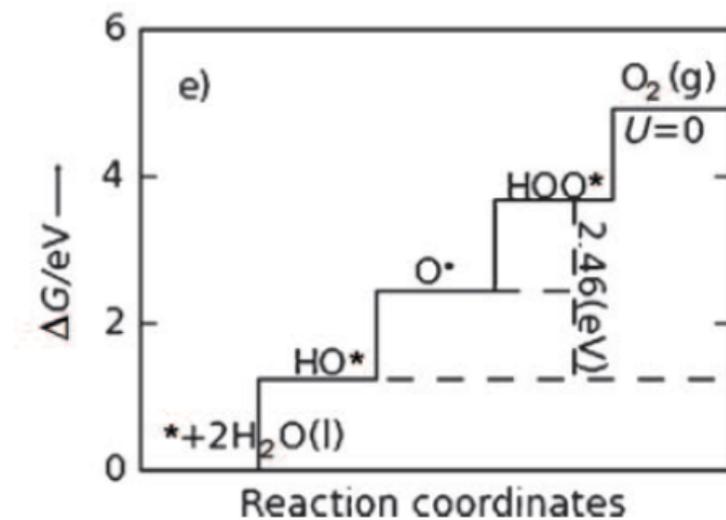
一般に、 ΔG_2 か ΔG_3 がPDSとなる

また、 O^* の吸着エネルギーに関係なく OH^* と OOH^* の吸着エネルギーの差は約3.2 eV

理想的なエネルギーダイアグラム

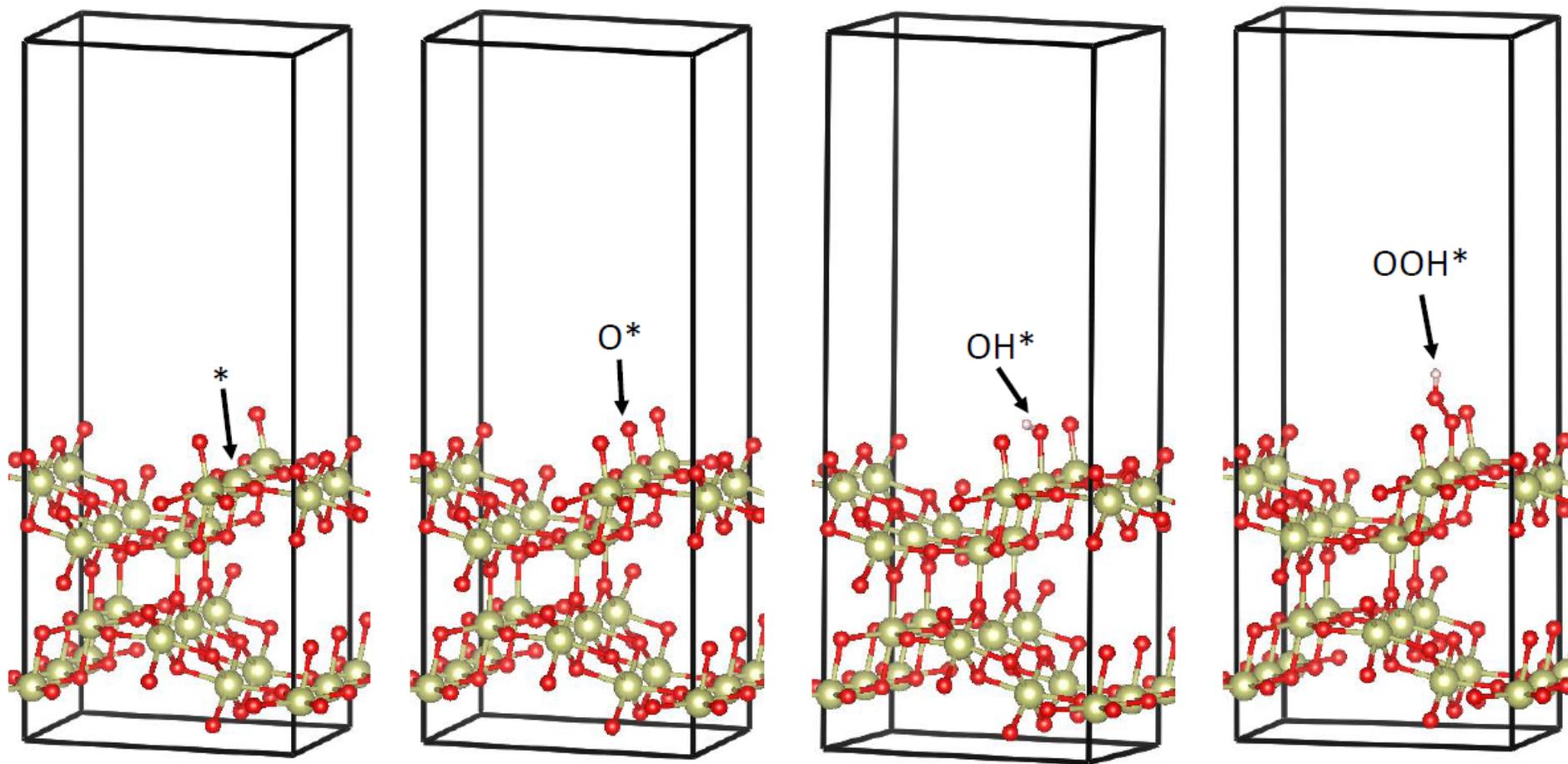


各ステップのエネルギー差が1.23 eVである

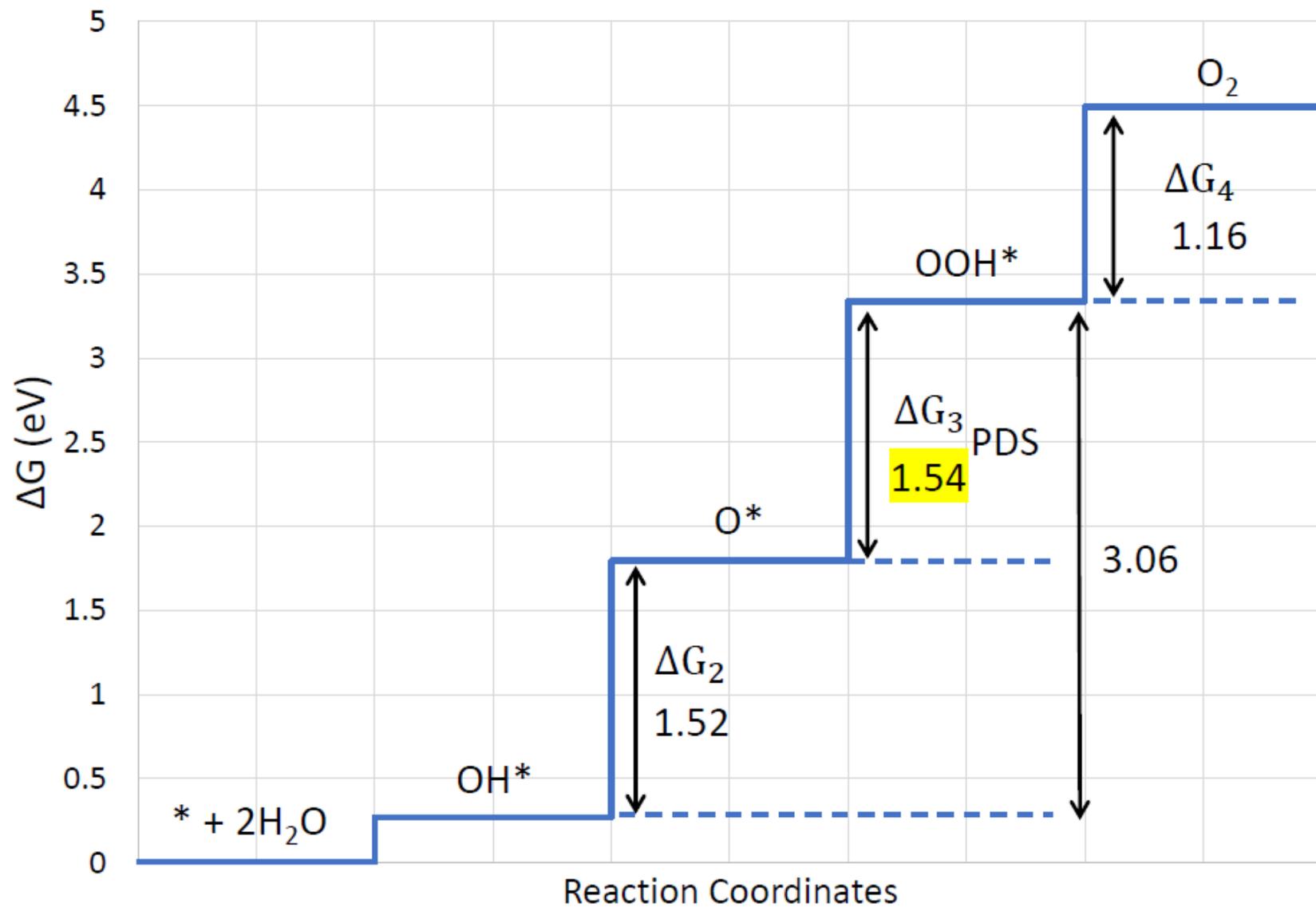


OOH^* と OH^* のエネルギー差が2.46 eVである

IrO_2 (単斜晶 $C2/m$)の(-100)表面における中間体の吸着構造

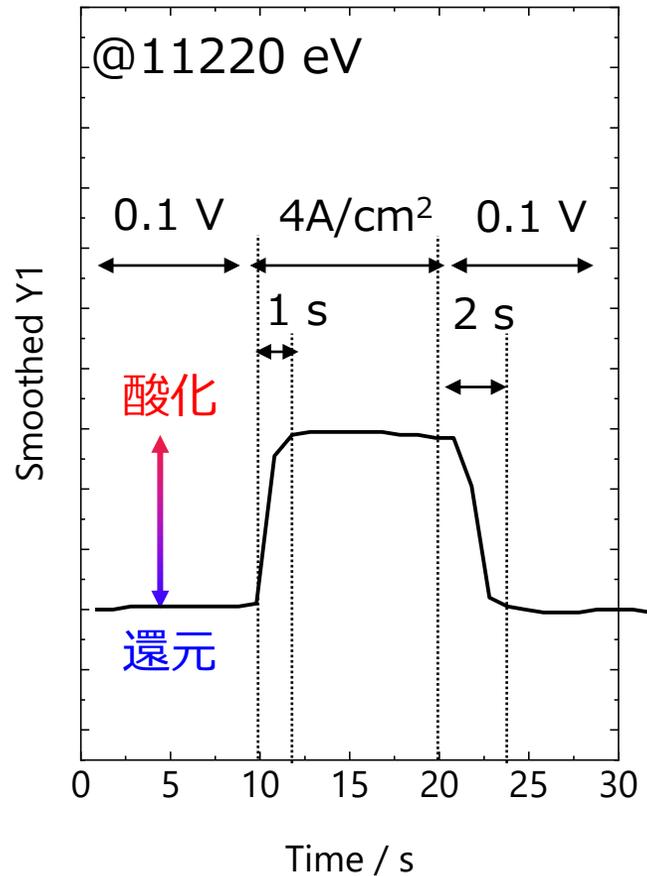


IrO₂(単斜晶C2/m)の(-100)表面におけるOERのエネルギーダイアグラム

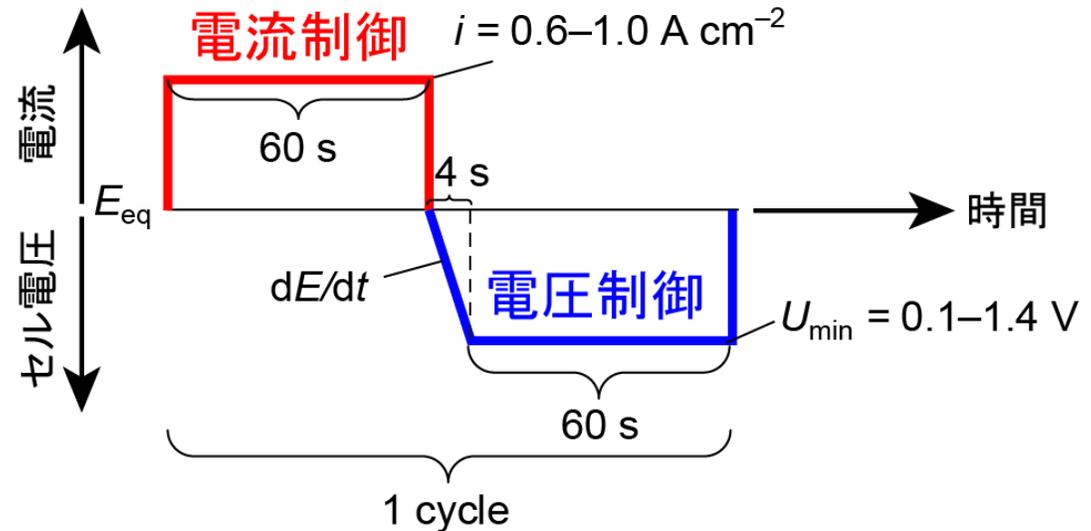


起動停止に伴う触媒の電子構造変化

- $4 \text{ A/cm}^2 \Leftrightarrow 0.1 \text{ V}$ の変動に対するIrOxアノード (SA103) 触媒の緩和

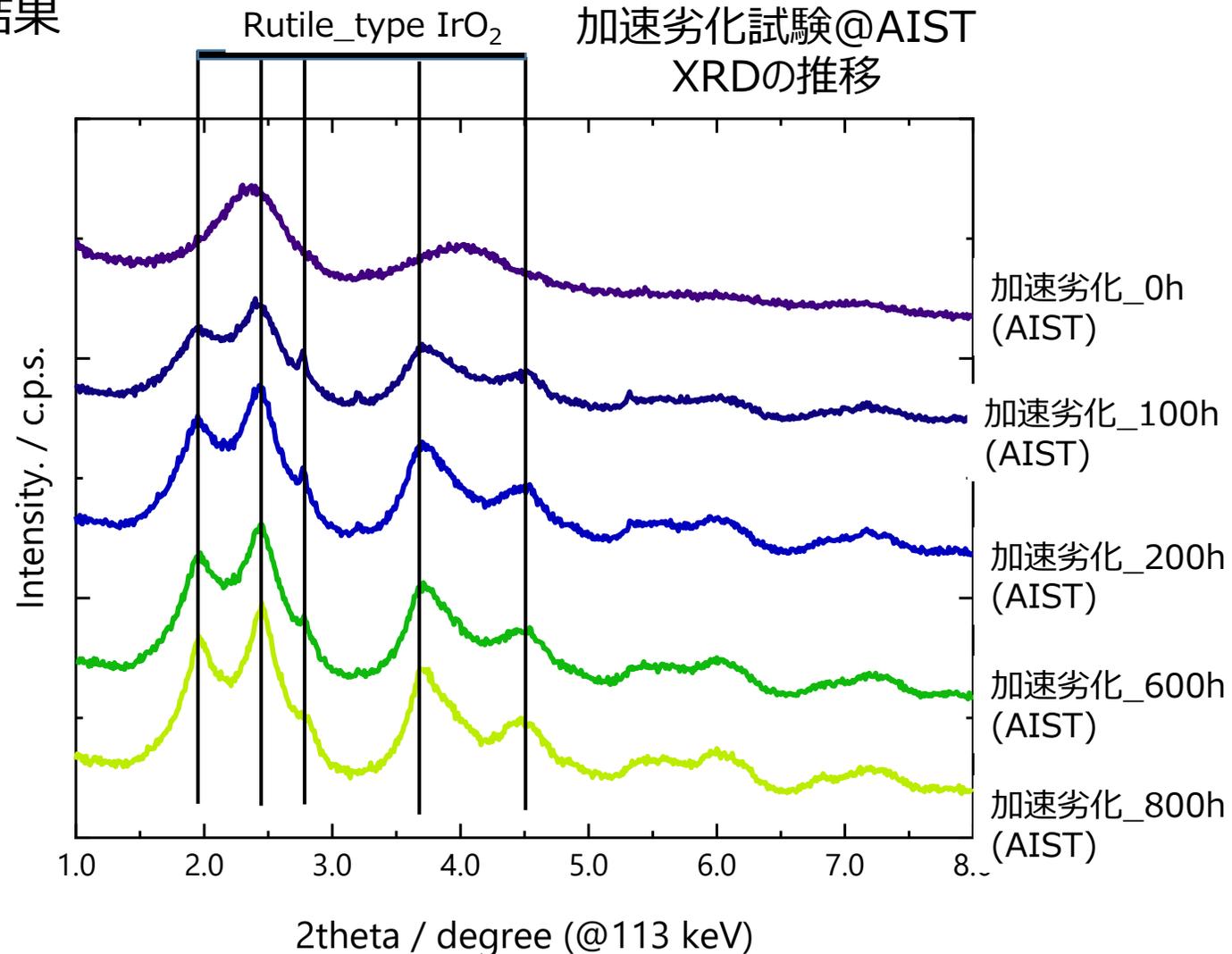


- ✓ 産総研で開発された触媒評価プロトコルにおけるIrの電子構造変化を時間分解計測で明らかにした。
- ✓ アノードの酸化過程 (4 A/cm^2) は、約1秒で緩和が終了するのに対し、還元過程 (0.1 V) は約2秒で緩和が終了することがわかる。
- ✓ 0.1 V へのステップの際の緩和に2秒かかるので、4秒の電位移行期間があると、ステップよりゆっくりと緩和が進行するためにADTとしてはより緩やかな条件になる。



ADTに伴う構造変化

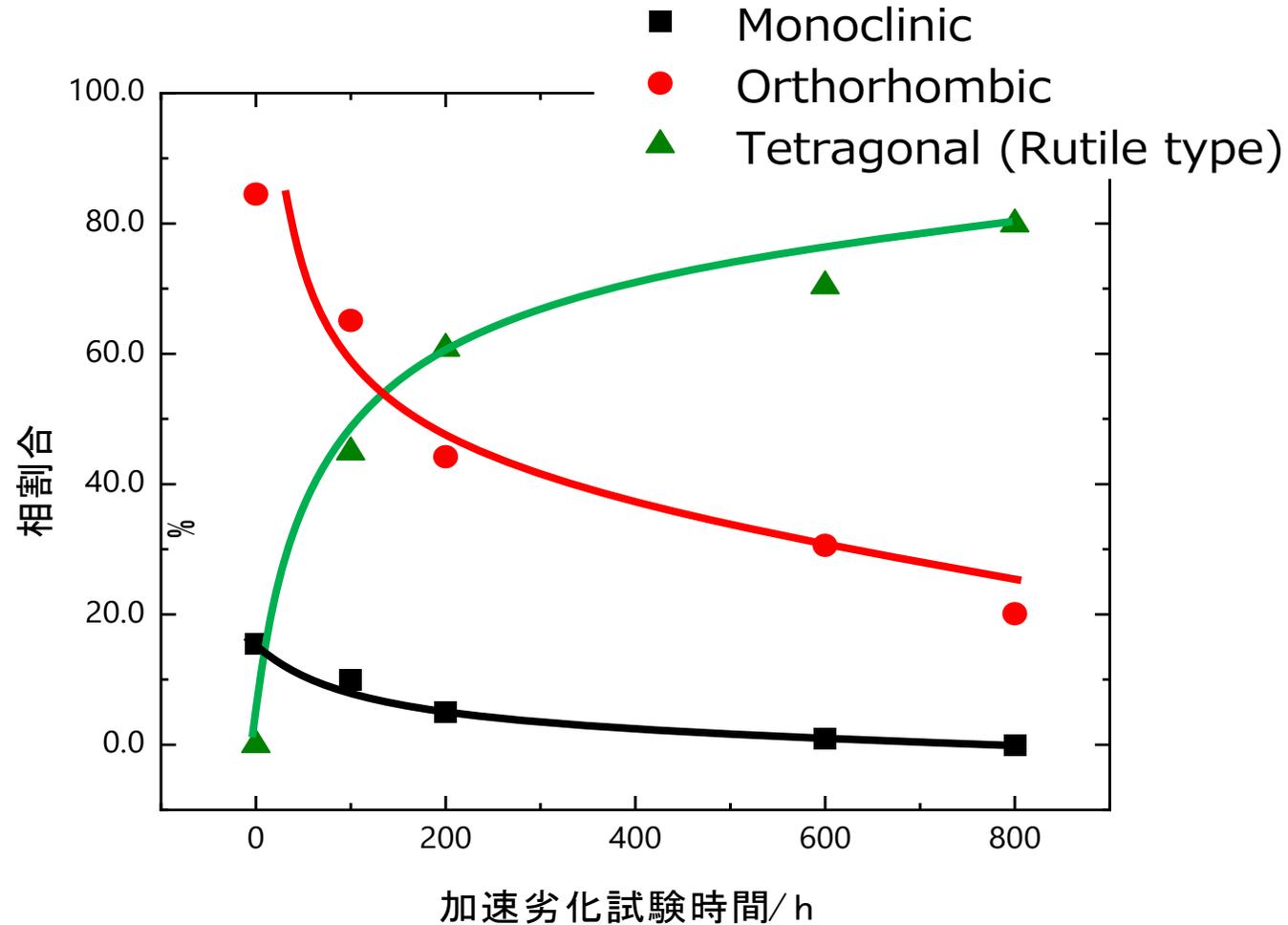
■ XRD測定結果



- ✓ 加速劣化時間の増加に伴い、ルチル型構造由来のピークが出現し、結晶性が増加している。この傾向はCVから予想される結果とよく一致している。

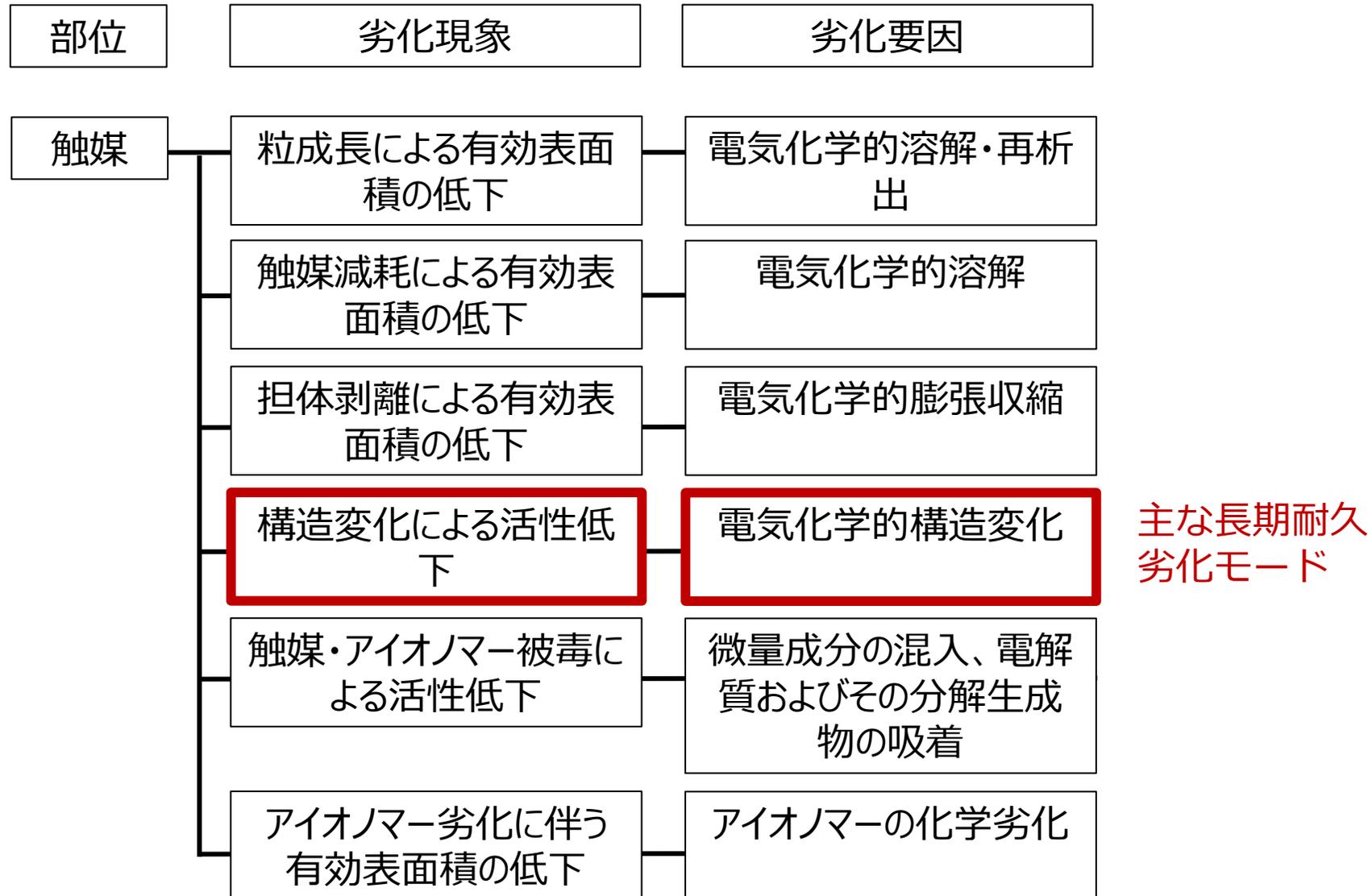
ADTに伴う構造変化

■ PDFによる相割合解析結果



- ✓ 加速劣化時間の増加に伴い、ルチル型構造の割合が増加した。
- ✓ ルチル型構造への構造変化によって触媒の劣化が生じている。

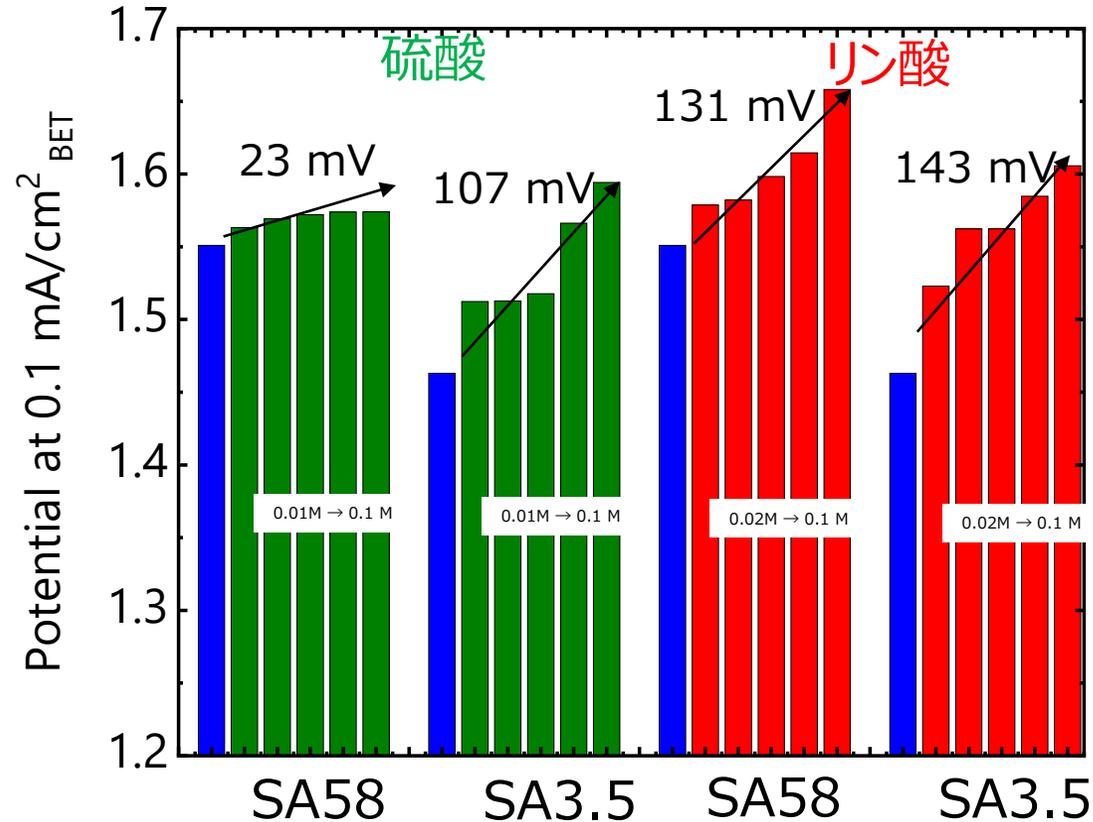
PEM水電解電極触媒の活性支配因子と劣化機構



PEM水電解電極触媒の活性支配因子と劣化機構

■ 電解質の影響（アニオンの特異吸着）

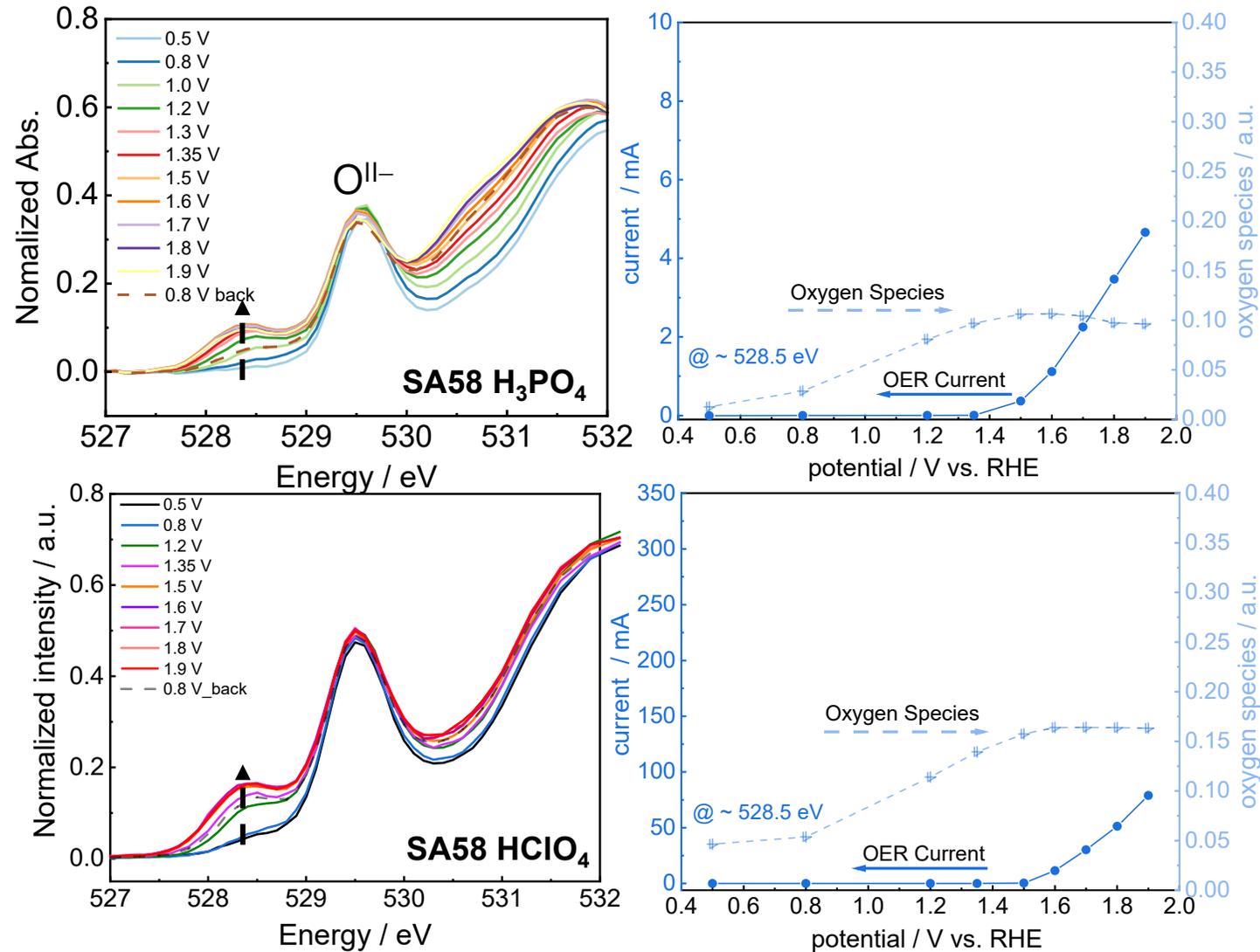
0.10 mA/cm²_{BET} 時の電位比較



✓ 図中の数値は、過塩素酸と0.1M硫酸/リン酸中での分極の差を示している。

- ✓ 酸化物においてもアニオンの特異吸着の影響があることがわかった。
- ✓ 高活性な触媒ほどアニオンの被毒を受けやすいことがわかった。

operando O K-edge XAS

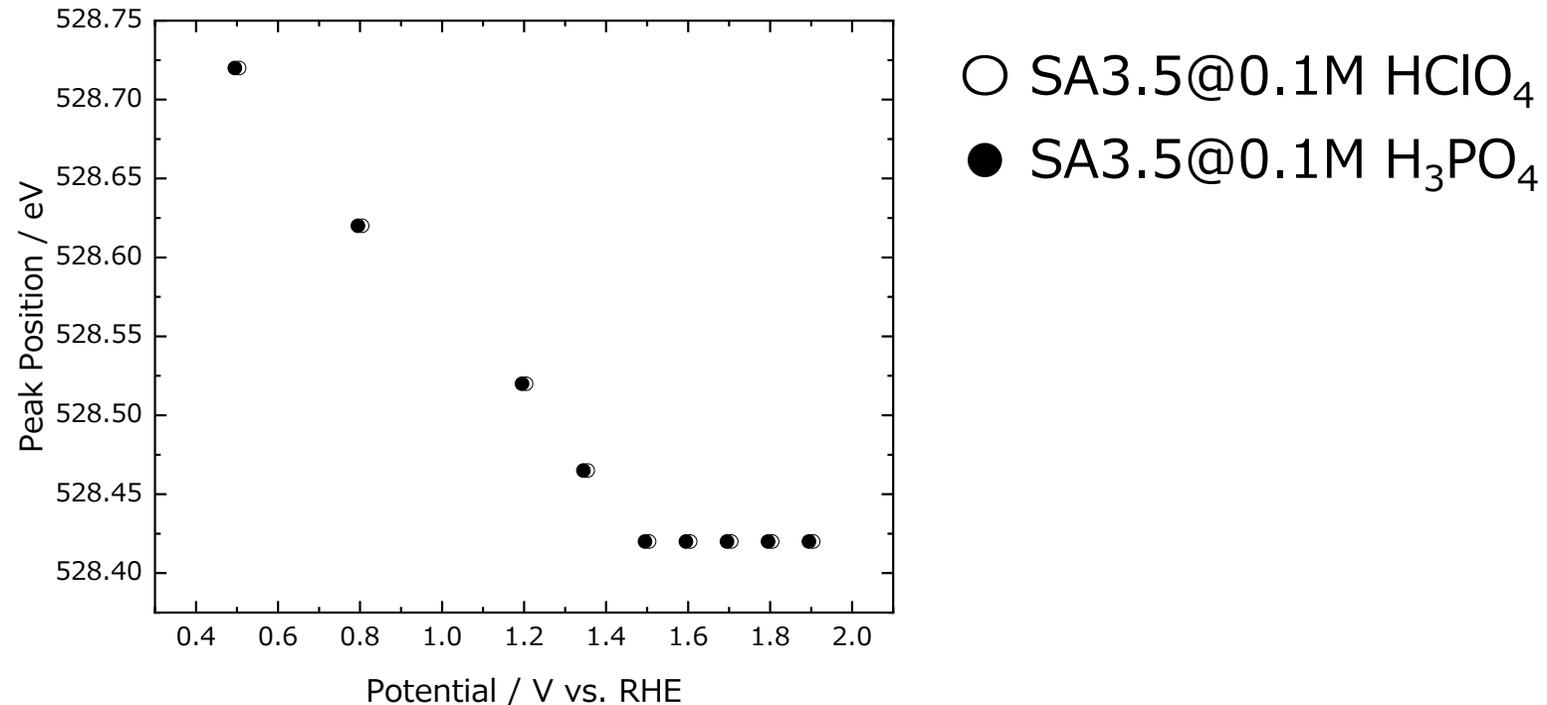


- A new peak appeared at approximately 528.5 eV, while the peak intensity increased until 1.6 V and then stayed stable with the further applied high potential in HClO₄. Compared to SA3.5, this catalyst is less affected by anions.

PEM水電解電極触媒の活性支配因子と劣化機構

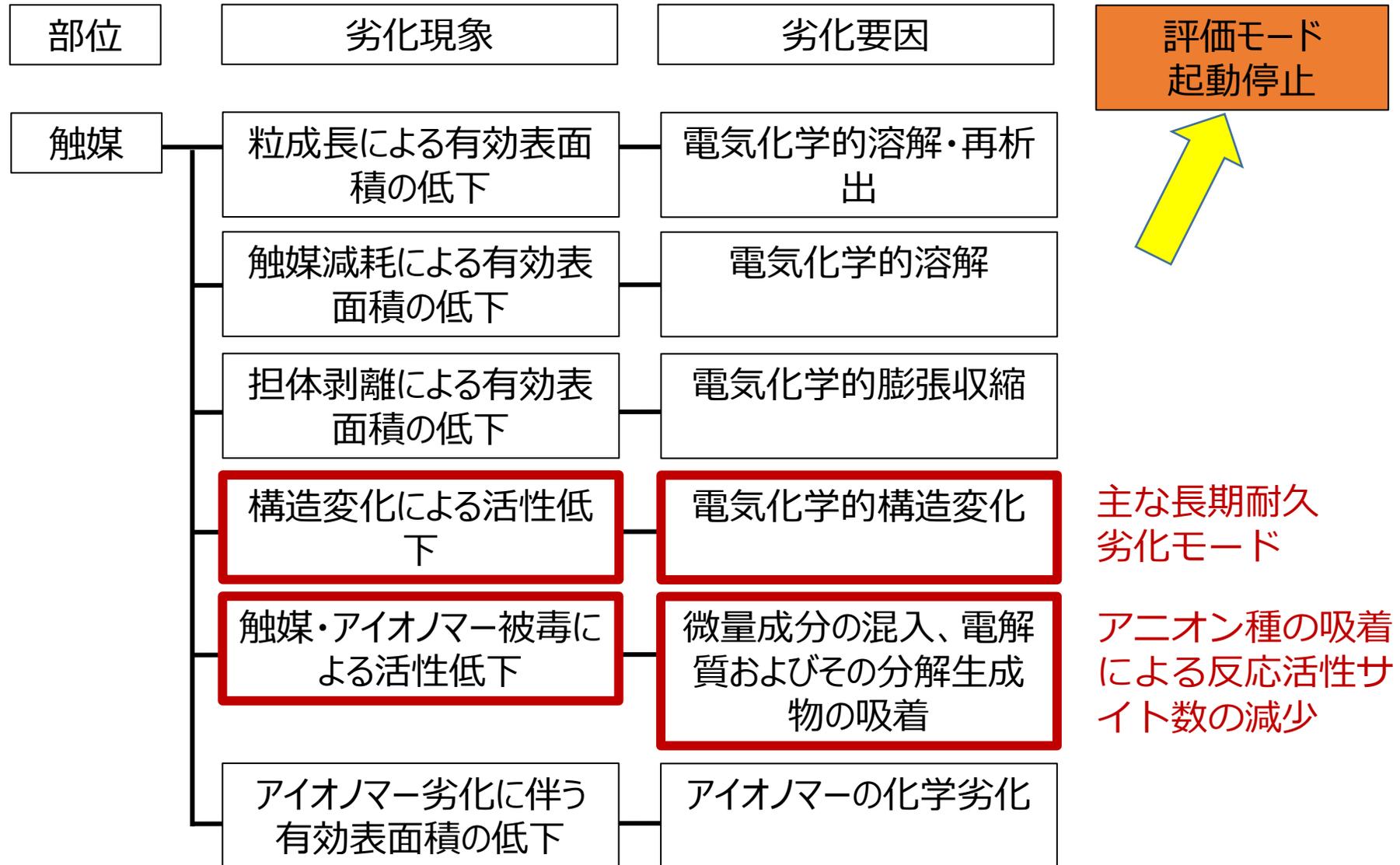
■ 軟X線XAS測定結果

✓ 電位に対してスペクトルのピーク位置をプロット



- ✓ ピーク位置が同じ履歴をたどることから、過塩素酸、リン酸下でも触媒表面に生じる活性種は同じである。
- ✓ アニオンが活性点に吸着し、活性種の生成をブロックしていると考えられる。
- ✓ その結果、活性点の数が減り、活性が低下していると考えられる。

PEM水電解電極触媒の活性支配因子と劣化機構



水素・燃料電池研究におけるSPring-8の重要性

- ◆ 燃料電池・水電解には、様々な空間・時間分解能を有する反応の階層構造が存在するため、様々な階層の機構・現象を解析するための解析技術のプラットフォーム化が重要
- ◆ SPring-8の高輝度放射光を用いた*operando*計測は材料開発のみならず、セルの構造最適化やプロセス最適化のためにも極めて重要
- ◆ 現在の空間・時間分解能では、実際の反応の*operando*計測には不足する場合が多く、SPring-8-IIによる高輝度化、ナノビーム・コヒーレント利用技術の適用が望まれる。

謝辞

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／共通課題解決型基盤技術開発／プラットフォーム材料の解析及び解析技術の高度化の技術開発
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／水素利用等高度化先端技術開発／常温水電解の実用化基盤研究プラットフォームの構築

