

第15回FC-Cubicオープンシンポジウム

世界の高度解析施設と水電解・燃料電池研究への取り組み

みずほリサーチ&テクノロジーズ

サイエンスソリューション部

2024年11月1日

ともに挑む。ともに実る。

MIZUHO



1. 世界の高度解析施設

- X線や中性子による解析は物質・材料の構造や化学状態、ダイナミクスを可視化するための重要な基盤技術
- カーボンニュートラル実現に向けては、電気化学によるエネルギー貯蔵・転換技術（燃料電池、電解槽、蓄電池等）の更なる進化が鍵であり、それらの性能・耐久性向上に向けた材料・部材の研究には不可欠



NanoTerasu
第4世代

放射光軟X線
物質の化学状態を電子で見る



J-PARC

中性子
構造を原子核や磁気で見る



Spring-8 第3世代

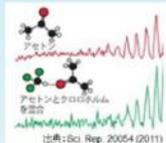
放射光硬X線
構造を電子で見る



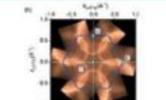
SACLA

X線自由電子レーザー
動的変化を電子で見る

物質の表面状態を追う



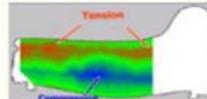
分子の振動状態観察



トポロジカル絶縁体の電子状態

表面反応の解析

内部をイメージする



金属内部の歪み



モーター内部の磁場分布

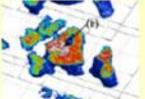
元素により透過率に差



中性子
ライターオイルが影になる



X線
金属部品が影になる



排ガス触媒ナノ粒子内の化学状態の分布



集積回路の立体配線

金属製の装置丸ごと透視して歪み、磁場分布等を、 $\mu\text{m} \sim \text{mm}$ で可視化

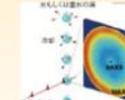
化学状態、電子状態を、 $\text{nm} \sim \mu\text{m}$ で可視化

超高速の動きを追う

SACLAの極めて明るい光では、1,000兆分の1秒という一瞬の動きをコマ送りで見る事が可能



一酸化窒素ガスを取り込んだ瞬間の還元酵素の構造と一酸化窒素分子の位置関係

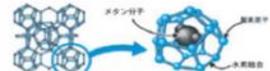


過冷却の水滴が凍る瞬間の分子の凝集状態の変化を観測

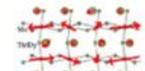
化学反応のダイナミクスを解析

分子構造や結晶構造を解析する

J-PARCの中性子は原子核の位置やスピン配列を調べるのが得意

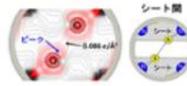


ハイドレート中のメタン分子（水素の位置も含む）

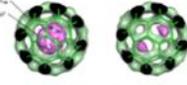


マルチフェロイック材料のスピン配列

SPring-8・SACLAのX線は電子密度分布を調べるのが得意



層状物質の電子密度分布



Li内包C60の電子密度分布

世界の代表的な硬X線放射光施設

- 硬X線施設はこれまで日米欧で競ってきたが現在、欧州は既に第4世代にアップグレード済で米国も今年度から運用予定（現在、ビームライン調整中）であるため、**第3世代であるSPring-8との性能差（最高輝度）は2桁差に拡大**
- アジアにおいて中国・韓国でも同性能の硬X線施設を建設中であり、SPring-8で3年かかる実験も第4世代では計算上は5日間で済んでしまうほどの世代間格差がある

世代	施設名	状況	所在国	建設開始 (予定)年	運用開始 (予定)年	エネルギー (GeV)	電流値 (mA)	エミッタス (水平) (nm・rad)	最高輝度 (アンジューダ)	ビームライン		リング 周長	運営主体	アップグレード/建設予算
										本数	最大			
3G	SPring-8	稼働中	日本 (播磨)	1991	1997	8	100	2.4	7	57	62	1435.43	理研・ JASRI	
	SPring-8-II	計画中 アップグレード	日本 (播磨)	2024	(2029)	6	200	0.05	863	57	62	1435.43	理研・ JASRI	480億円
4G	APS-U	建設中 アップグレード	米国 (アルゴンヌ)	2017	2024	6	200	0.042	325			1104	ANL/DOE	\$815M (1,220億円@150円/\$)
	ESRF-EBS	稼働中 アップグレード	フランス (グルノーブル)	2015	2020	6	200	0.147	66		44	843.98	ESRF	€610M (854億円@150円/€)
	PETRA-IV	計画中 アップグレード	ドイツ (ハンブルク)	2025	2028	6	200	0.02	300		35	2304	DESY	
	HEPS	建設中 新規	中国 (北京)	2019	2025	6	200	0.06	100		90+	1360.4	IHEP	869億円@18.1円/RMB



APS-U (米国・アルゴンヌ)



ESRF-EBS (仏・グルノーブル)



PETRA-IV (独・ハンブルク)



HEPS (中国・北京)

【出所】文科省、「SPring-8の高度化に関する現状と課題について」、他、各施設ウェブサイト情報に基づき当社作成

- 表面で起こる化学反応を精緻に捉え、軽元素を超高感度で分析できる軟X線領域では国際的に劣後していたが、第4世代のNanoTerasuが2024/4より運用開始
- SPring-8および将来のSpring-8-II（次頁）との2つの放射光施設の相乗効果で競争力を飛躍的に強化することに期待

世代	施設名	状況	所在国	建設開始 (予定)年	運用開始 (予定)年	エネルギー (GeV)	エミッタ (水平) (nm・rad)	ビームライン		周長 (m)
								本数	最大	
第3.5世代※	NSLS-II	運用中	米国	2009	2015	3	1.0(実効値)	28	58	792
	TPS	運用中	台湾	2010	2016	3	1.5(実効値)	16	40	518
第4世代	MAX-IV	運用中	スウェーデン	2011	2016	3	0.33(目標値)	16	26	528
	SIRIUS	運用中	ブラジル	2015	2019	3	0.25(目標値)	14	38	518
	NanoTerasu	運用中	日本	2019	2024	3	1.14(目標値)	10	28	349
	HALS	計画中	中国 (合肥)		2025	2.4	0.0851 (目標値)	-	30+	480
	SPS-II	計画中	タイ		2027	3	0.97 (目標値)	-	23	330
	Korea-4GSR	計画中	韓国		2028	4	0.058 (目標値)	-	-	800

※MBAラティスを採用していないものの改良等により第3世代よりエミッタンスを低くしているNSLS-II（米国）とTPS（台湾）については便宜上第3.5世代と定義

【出所】文科省、「SPring-8の高度化に関する現状と課題について」に基づき当社作成

- 2030年頃は次世代半導体の量産やGX社会の実現など、我が国・世界にとって技術革新の契機となる時期
 - 次世代半導体（ゲート長2nmクラス）の国内量産が見込まれる時期でBeyond 2nm世代の半導体構造では3D集積に向かうとされており、非破壊による内部構造解析やオペランド計測などの技術が必要
 - GX社会実現については、FCEVの更なる普及や全固体電池の実用化が期待され、2030年代にはモビリティの脱炭素化に向けたxEVの市場が加速
 - サステナブル社会の実現に向けたバイオものづくりやサーキュラーエコノミーの市場など、再生材の物性・分子構造評価といった放射光技術が必須または有望視される市場が次々と成長
- NanoTeraseとあわせ、これまで基礎科学・工学の進展を牽引してきたSPring-8の高度化（SPring-8-II）は、これらを実現していく上で不可欠な最重要基盤施設の一つであり、国際的に劣後しないためにも待ったなしの状態

NanoTerase（軟X線）：感度が極めて高いため、物体の浅い表面を高解像度に捉えるが、内部を観察するためには物体を破壊する必要



J-PARC（中性子線）：透過力が極めて高く、数10cm以上の物体を破壊せずに観察可能だが、相互作用が非常に小さいため、透過像の分解能はmmオーダー程度

SPring-8（硬X線）：透過力が高く、物体を破壊せずに観察可能だが、くっきりとみえにくい

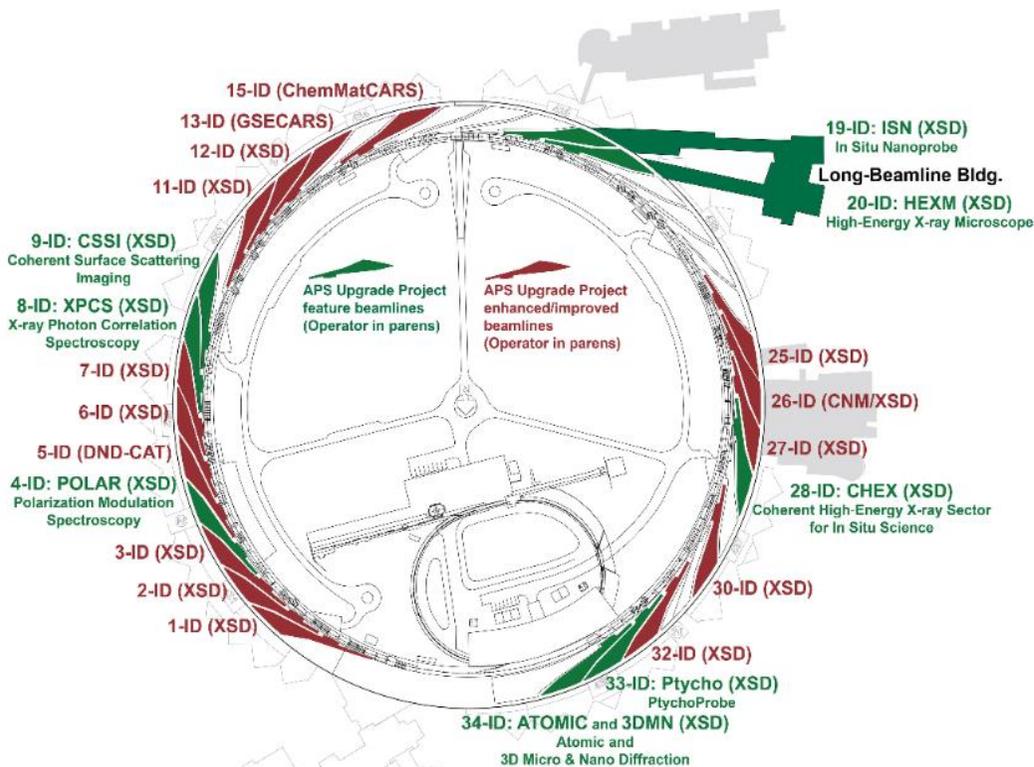


SPring-8-IIで強度が100倍になると、さらに深部まで鮮明に見えるようになり、非破壊3Dナノ解析が可能に

【出所】文科省、「SPring-8の高度化に関する現状と課題について」に基づき当社作成

- 第4世代へのアップグレードとして蓄積リングの整備が完了、ビームラインの調整に入っている段階
- 稼働後はアップグレード前と比べてデータ量が数十倍 (100PB以上/year) の規模で増加、1エクサフロップスの処理能力 (High Performance Computing) とAIによるリアルタイム解析への挑戦

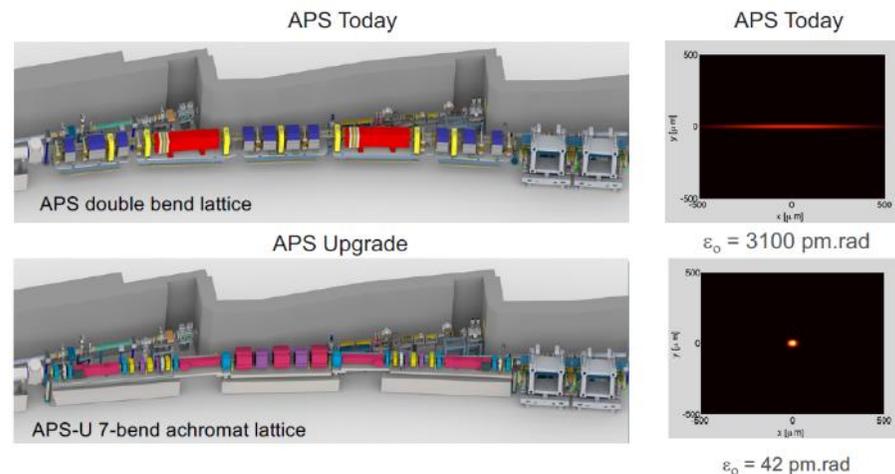
アップグレードされるビームライン



緑：強化・改良されたビームライン／赤：新規ビームライン

【出所】 ANL, "WELCOME & OVERVIEW OF ADVANCED PHOTON SOURCE (APS)"

低エミッタンス化による輝度の大幅上昇



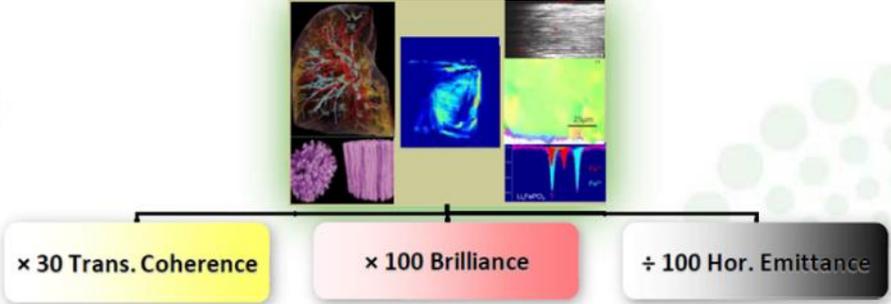
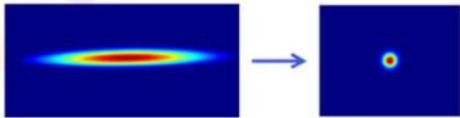
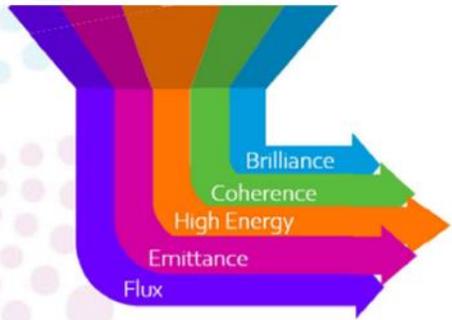
HIGH ENERGY	BRIGHTNESS	COHERENCE	DATA SCIENCES
Penetrate bulk materials and operating systems	Provide 3D fields of view, at a scale visible to the naked eye, with resolution at the nanometer scale	Enable highest spatial resolution even in materials that do not have a fixed, repeating structure	Enable real-time data analysis and decision making at the beamline

バルク材料の透過・運転下での観測 nm解像度での肉眼スケールの3D対象物観察 プレやすい材料の空間解像度向上 リアルタイム解析

- ESRF-EBS(Extremely Brilliant Source)は、2015年から2022年にかけてESRFが第3世代の放射光施設をアップグレード、科学ユーザーには**世界初の低エミッタンス、高エネルギーのシンクロトロン光源と最先端のビームラインを提供**
- 2020～2023 年にかけて**4本の新しい主力ビームラインを建設**
 - EBSL1: ナノスケールでのダイナミクスとイメージングのためのコヒーレントX線
 - EBSL2: 物質の複雑さに関する硬X線回折による顕微鏡検査
 - EBSL3: ナノスケールの3D空間分解能を備えたメートルサイズの物体の広視野位相コントラストトモグラフィー
 - EBSL8: 高分子ナノ結晶の連続結晶構造解析

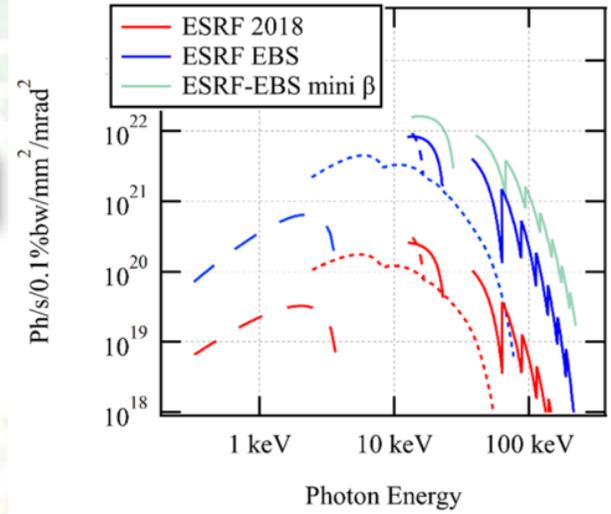


HMBE Lattice



コヒーレンス30倍、輝度100倍、水平エミッタンス1/100

- マルチスケール (mm→μm→nm)
- 時間分解能向上
- 様々な条件対応：厳しい圧力・温度条件、in-situ、オペランド
- 優れた機能：エネルギー分解能、感度、スループット、選択性
- 機械学習アルゴリズム、e.t.c...



ESRF-EBSの輝度

【出所】 The European Synchrotron, “STRAEM LINE INTRODUCTION & OVERVIEW”に基づき当社作成

【出所】 P. Raimondi, et. al., "The Extremely Brilliant Source storage ring of the European Synchrotron Radiation Facility", Comm. physics, (2023)

- 中国国内で3箇所のX線放射光施設、X線自由電子レーザー、コヒーレント光源施設が稼働中
- 第4世代の硬X線施設としてHEPS（北京、2025年完成予定）と軟X線施設としてHALF（合肥、2028年末完成予定）、X線自由電子レーザー（FEL）が建設中、4箇所が計画中や要素技術の研究開発段階



①Beijing（北京）

Beijing Synchrotron Radiation Facility (BSRF)

High Energy Photon Source (HEPS)



②Shanghai（上海）

Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF)

Shanghai soft X-ray Free-Electron Laser facility (SXFEL)

Shanghai High Repetition Rate X-ray FEL and Extreme Light Facility (SHINE)

③Hefei（合肥）

Hefei Synchrotron Radiation Facility (HLS)

Hefei Advanced Light Facility (HALF)



④Others（その他）

Dalian Coherent Light Source (DCLS)

Dalian Advanced Light Source (DALS)

Ultrafast Transient Synchrotron Radiation Facility

Shenzhen Superconducting Soft X-Ray FEL (S3FEL)

Southern Advanced Photon Source (SAPS)

Wuhan Photon Source (WHPS)

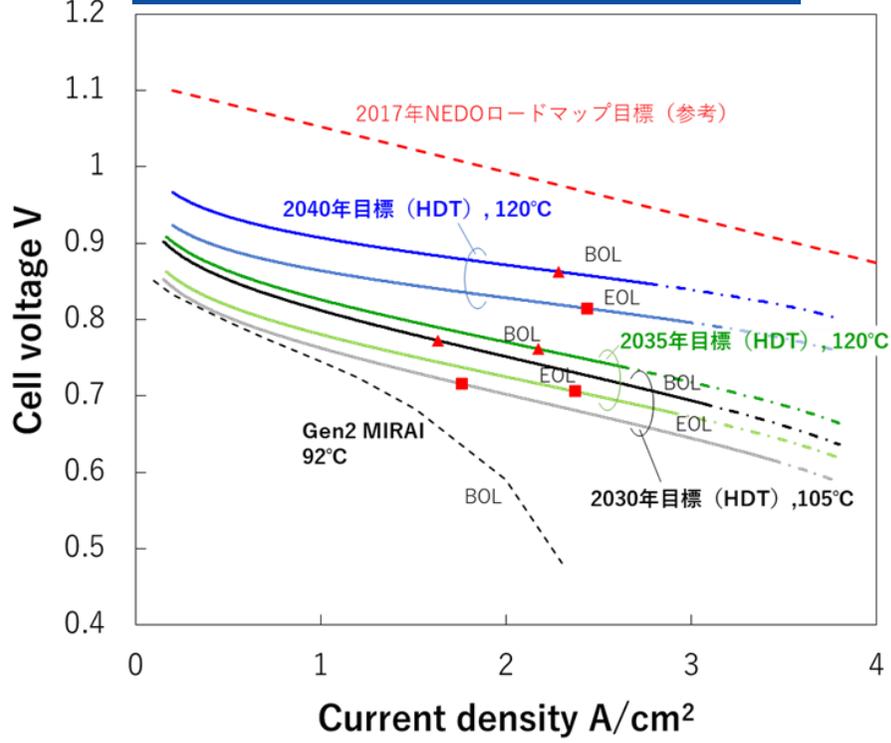
【出所】 Overview of SRF projects for Synchrotron Light Sources in China (2023/12)

2. 水電解・燃料電池の機構・現象解析

HDV向け燃料電池の性能および材料・部材の目標

- NEDOロードマップにおいて、HDVの製品競争力として2030年頃、2035年頃および2040年頃のFCシステム・スタック技術目標（I-V目標、作動条件、耐久性）を設定
- 動作点においてFCセル内部の温度は最大で冷却水出口温度（2030年では105°C、2035/2040年では120°C）に対して+3~5°C、RH12%以上の範囲を前提とした材料開発が必要
- 空気極触媒活性向上、プロトン伝導性向上と薄膜化、ガス拡散抵抗低減に加え、触媒・担体劣化抑制、膜劣化に起因するH₂O₂生成の抑制、ラジカルクエンチ剤の開発などHDVに要求される50,000h（大型トラック）の耐久性確保

FCスタックのI-V目標と材料物性



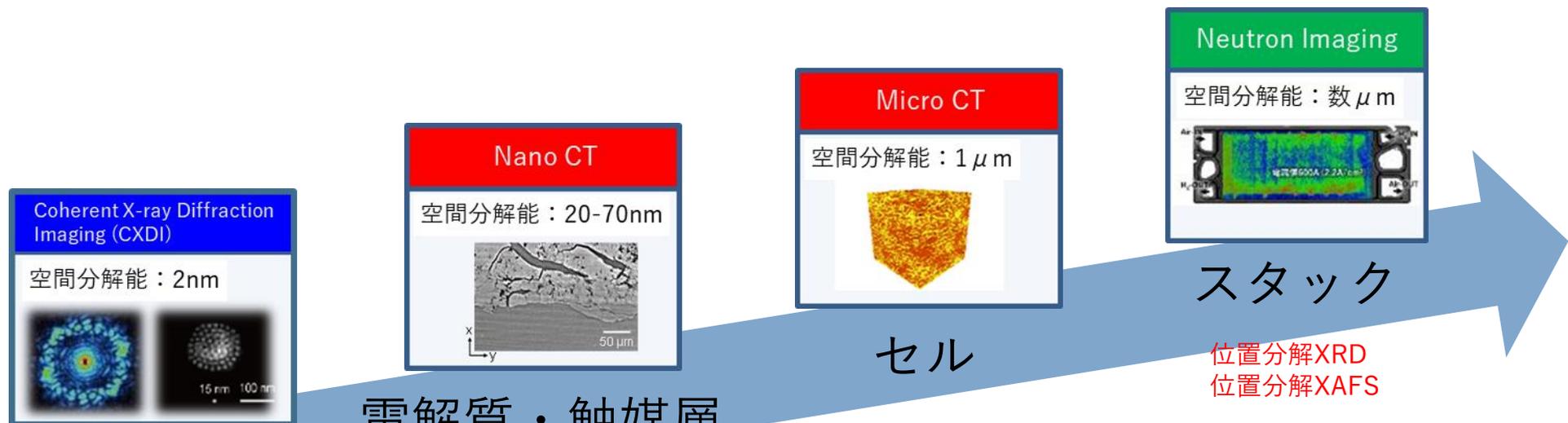
要素	物性	Gen2	203X	2035	2040
空気極触媒	Pt目付 (mg cm ⁻²)	0.17	0.20	0.18	0.12
	触媒層厚さ (μm)	7.5	6.0	6.0	3.6
	BOL 質量活性 (A g ⁻¹ @80°C・100%RH)	500	1,740 [×3.4]	4,630 [×8]	39,400
	EOL 質量活性 (A g ⁻¹ @80°C・100%RH)	-	348	1088 ^a	9968
	BOL 酸素拡散抵抗 (sm ⁻¹) [界面抵抗成分]	9.1 [×1]	10 [×1]	10 [×0.9]	8 [×1]
電解質膜	Pt溶出速度	×1	×1	×1/2	×1/30
	厚さ (μm)	8.5	8	5	1
流路・GDL	プロトン伝導率@120°C・30%RH (mScm ⁻¹) ^b	18	32	50	150 ^e
	酸素拡散抵抗 (sm ⁻¹) ^c	58.3 ^d	18	16 [×0.9]	18
GDL/セパ、セパ/セパ等：接触抵抗合計 (Ωcm ²)		-	0.0065	0.0065	0.0004

a. 材料種問わず担体・活性種双方の高耐久化により実現, b. 電解質膜プロトン伝導率は補強材・クエンチャ導入後の値, c. 流路・GDL込みで達成する目標値, d. 並行流路での測定結果, e. 120°C12%RH

【出所】NEDO燃料電池・水素技術開発ロードマップ（FCV・HDV用燃料電池）解説書

	アルカリ水電解 (AWE)	固体高分子形水電解 (PEMWE)	固体高分子形水電解 (AEMWE)	固体酸化物形水蒸気電解 (SOEC)
概念図				
TRL	商業化段階	商業化段階	技術開発段階	実証段階
特徴・課題	<ul style="list-style-type: none"> ・最も技術面で成熟しており、大出力装置の導入実績が豊富なほか、設備コストも他の装置より経済的 ・周辺機器含め装置が大きくなる傾向にあるため、技術的には集中製造に適していると想定 ・多孔質隔膜を用いているため、PEMと比較して水素純度が低く、クロスリーク抑制のため隔膜を厚くする必要があり、PEM水電解と比較して、電流密度が低い ・起動停止時に逆電流が発生し電極の劣化が進行する 	<ul style="list-style-type: none"> ・アルカリ形に比べると負荷追従性に優れる、設備がコンパクトなどが特長 ・変動の大きい再エネとの接続や分散型水素製造に適していると想定 ・要素技術・部材・構造は燃料電池と共通点が多く、コストダウンポテンシャルがあることも想定 ・イリジウム・白金など貴金属を多く要するため、普及に向けては貴金属使用量の低減と耐久性の両立が重要 ・現行の電解質膜に対するPFAS対応が将来求められる懸念 	<ul style="list-style-type: none"> ・アルカリ形とPEM形の利点を活用できるポテンシャルを有する ・アルカリ性環境であるため非貴金属触媒との組み合わせが可能、PEM形と比べて貴金属使用量を低減できる点から注目 ・電解液濃度を低減することで逆電流問題の抑制、高濃度アルカリ溶液を扱う複雑さが解消されるというメリット ・水管理、アニオン交換膜のイオン伝導性、化学的安定性、機械的完全性の両立が大きな課題、特に高濃度アルカリ溶液中で、顕著に劣化が進行 	<ul style="list-style-type: none"> ・特に低温電解に比べて効率で大きく優れ、排熱利用が期待できる工業プロセスでの利用が有力と想定 (約10kWh/kg-H₂の熱で40kWh/kg-H₂の電力消費量を実現) ・同技術はe-methaneやe-fuel、化学品などの原料となる合成ガス製造にも共電解方式で適用できる ・現状アルカリ・PEMに比べ、耐久性や負荷追従性の点で技術成熟度には改善の余地あり ・高温、水蒸気存在といった環境での運転が必要であり材料耐久性やガスシール性確保に課題

- 水電解・燃料電池は様々な空間・時間分布を有する反応の階層構造（時空間マルチスケール）が存在するため、様々な階層の機構・現象を解析する技術のプラットフォーム化が重要、かつ高分解能、高スループットに向けて、更なる計測技術の高度化が必要



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

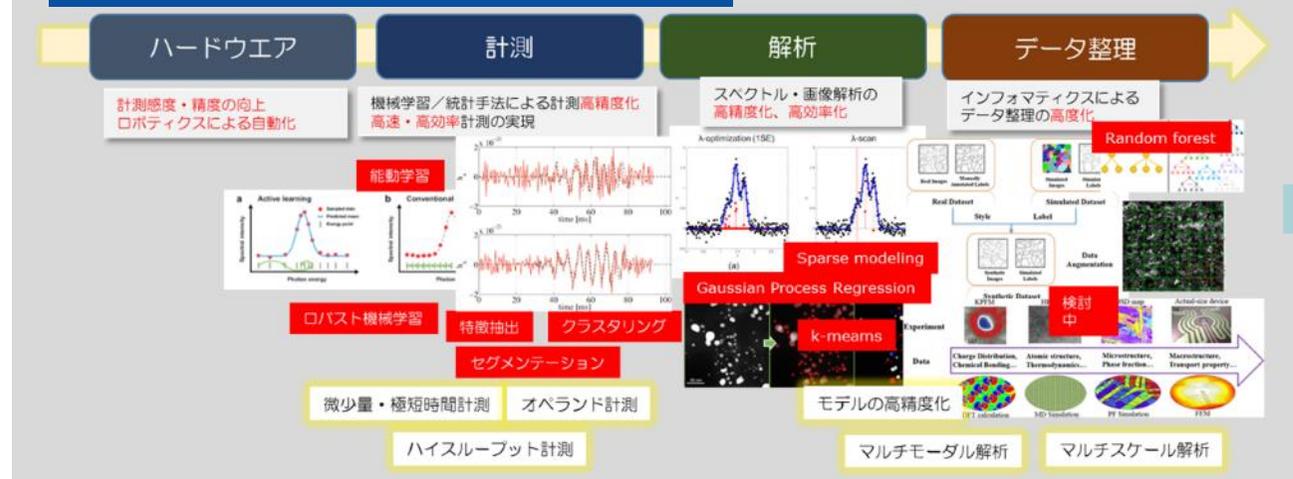
位置分解XRD
位置分解XAFS

青：軟X線、赤：硬X線、緑：中性子、黒：電子顕微鏡、振動分光等

【出所】” NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ（FCV・HDV用燃料電池）” 報告会資料（2023/2）

- 2030年および2040年頃の目標に向けた水電解・燃料電池の開発の加速化・効率化のために高度解析技術と連携したDX（デジタル・トランスフォーメーション）技術も必要不可欠
 - 研究開発人口が欧米・中国と比べて少ない中でDX活用による効率化、関連する人材育成が急務
- スタック・水素貯蔵材料・生産技術などの研究開発・実用化に向けて研究開発者・技術者がアクセスできる横断的・共通技術の整備が重要
 - データ基盤（データベース、データプラットフォーム）、各種インフォマティクス（MI/PI/MEI）、自動・自律実験、計算科学技術、自然言語処理

MEI（計測インフォマティクス）の適用領域



量子ビーム計測・先端計測機器への実装

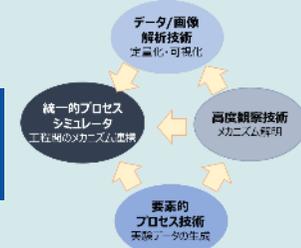
大量データ生成



MI（マテリアルズ・インフォマティクス）



PI（プロセスインフォマティクス）



自動・自律実験



【出所】” NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ（FCV・HDV用燃料電池）” 報告会資料（2023/2）

高度解析シーズの技術ポテンシャルマップ

- 量子ビーム（X線・中性子線）施設の能力は5年程度で世界トップへ躍進、DXによる計測の高度化・効率化・自動化が実施または計画
- 35年/40年の開発課題に照準を合わせて、解析技術のプラットフォーム化や高度化、MI/PI活用を想定した計測自動化技術の導入が期待（燃料電池での検討を先行に、水電解への適用も可能）

		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 ニーズ×シーズ	解析ニーズ 30~40年課題	●触媒、電解質膜の120°C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 ●発光分光イメージング、オペランド計測 ●生産技術課題への対応 ●高温現象解析	●自動計測 ●Operando計測基盤構築 ●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	●ビームライン増強 ●実機セルの大視野/高分解能可視化技術		

3. 高度解析による水電解・燃料電池研究への取組事例

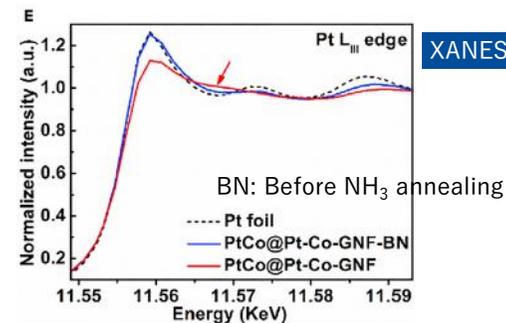
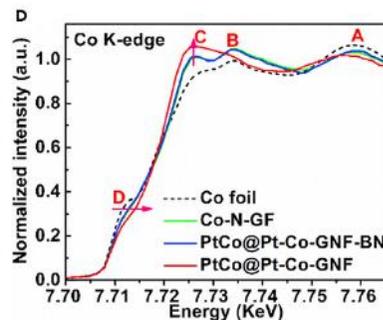
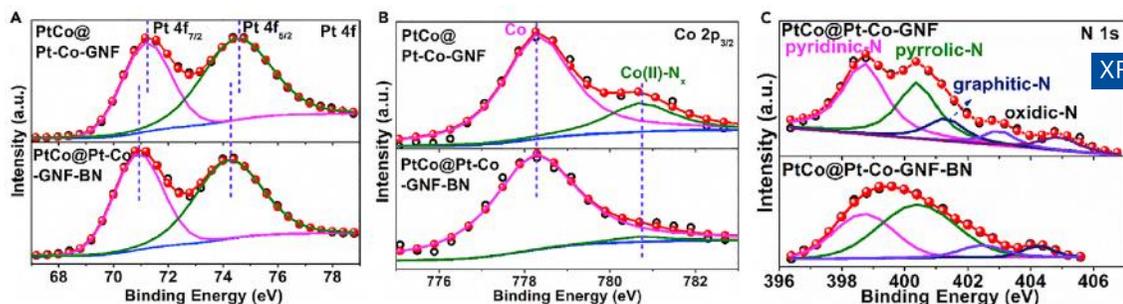
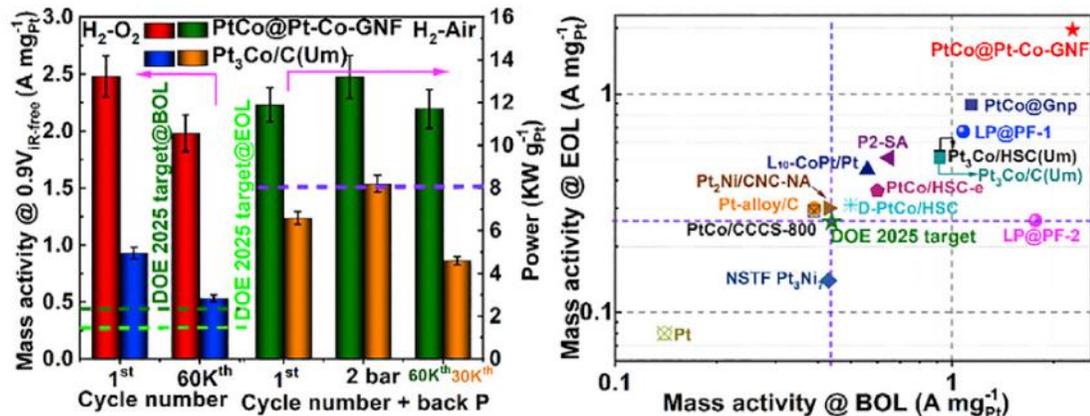
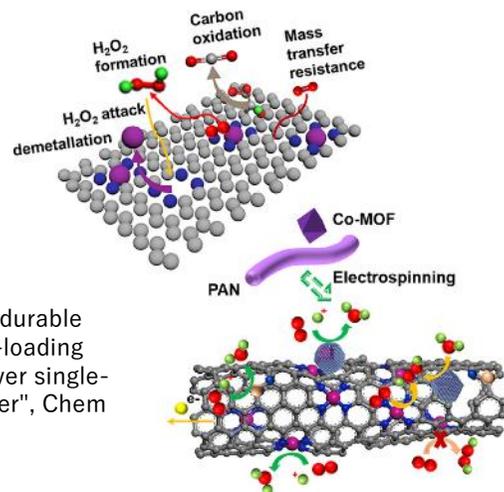
■ 単一原子Pt-Co-N-グラフェンナノファイバー上に低負荷のPt-Coナノ粒子を分散させた高活性・耐久性電極触媒

【研究概要】

- 高い表面積、階層的な細孔構造、Co-N₄の高密度部分、および微量の単一原子Ptサイトを有するPt-Co-GNF上にPtCoナノ粒子を担持したハイブリッド触媒の開発
- オペランドXAS実験とDFT計算により、PtCo@Pt-Co-GNFのORRに対する固有の高活性と優れた耐久性を系統的に研究
- PtCo@Pt-Co-GNFはRRDE試験で5,548 ± 410 A/gPt (Pt/CおよびPt₃Co/Cの246倍と15倍)、総Pt担持量が0.083mgPt/cm²のH₂-O₂ PEFCで2,480 ± 180 A/gPtと非常に高い質量活性を達成
- 本触媒は非常に安定、H₂-Airセルで30,000サイクル、H₂-O₂セルで60,000サイクルのAST後も初期質量活性の80%を保持

【出所】 L. Chong, et al., "Highly durable fuel cell electrocatalyst with low-loading Pt-Co nanoparticles dispersed over single-atom Pt-Co-N-graphene nanofiber", Chem Catalysis 3, 100541 (2023)

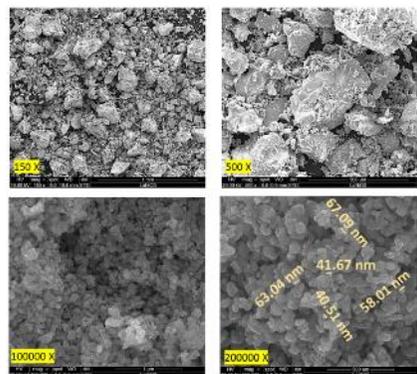
PtCo@Pt-Co-GNF触媒は、Co-MOGとPANポリマーを前駆体として含む溶液をエレクトロスピンニングして得られるCo-N-グラフェンナノファイバー上にPtCo粒子を超低負荷で分散させたハイブリッド触媒



■ オペランドX線吸収分光法 (XAS) による酸素発生 (OER) 反応のための多結晶LaNiO₃の表面活性化のその場観察

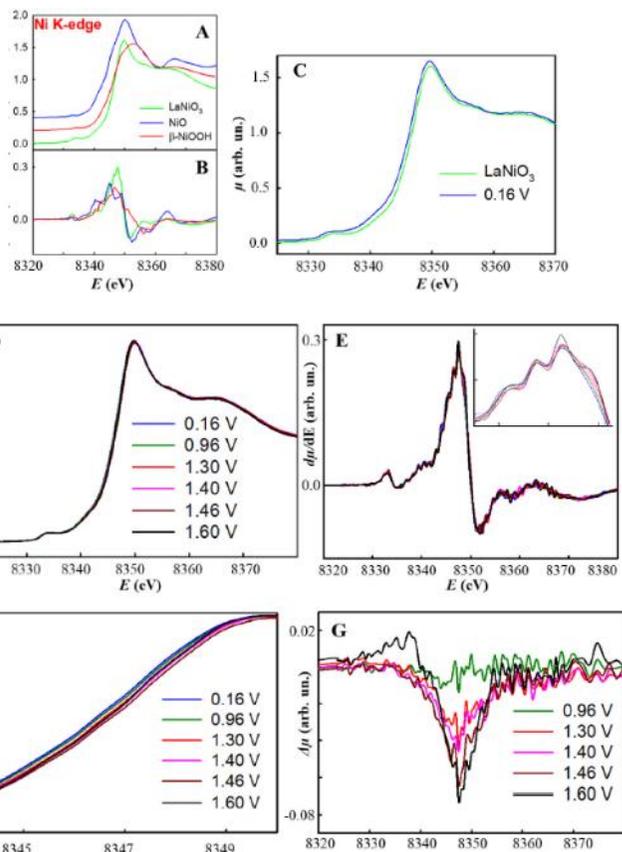
【研究概要】

- アルカリ水電解におけるOER電極触媒としてコスト低減とスケールアップの容易性が可能なLaNiO₃を調査、共沈法で調製したLaNiO₃は良好なOER活性と電気化学的安定性を示した
- オペランドX線吸収分光法 (XAS) により、Ni (II) /Ni (III) 酸化還元対の重要な役割、触媒表面に形成されたNi (II) 化合物の層は陽極電位下で酸化され、OH⁻の吸着とOER反応の活性サイトになる可能性
- さらに、高分解能透過型電子顕微鏡により、操作中の欠陥外層の形成を確認し、OERの活性部位数を増加させる電極触媒表面上の無秩序構造の存在を示した

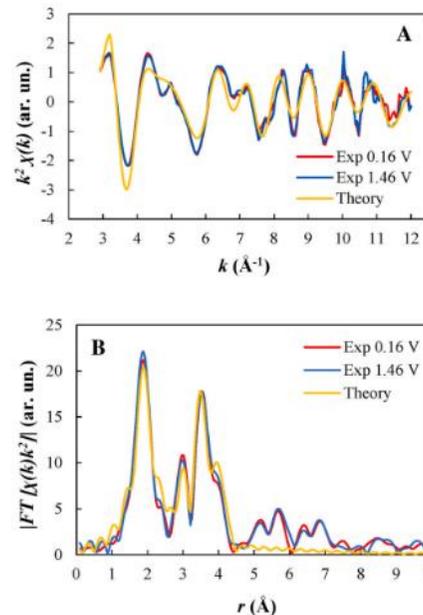


LaNiO₃の表面形態と粒子分布 (SEM画像)

【出所】 G. De Amicis, et al., "In-situ surface activation of polycrystalline LaNiO₃ electrocatalyst for the oxygen evolution reaction", Int. J. Hydrogen Energy 87 890–901 (2024)



0.16 V(C)の材料のスペクトルと異なる電位D(パネルFの拡大)でのオペランド条件下での材料のスペクトルと比較した、Ni KエッジXANESスペクトル (A)とLaNiO₃の導関数(B)
 A : Ni(II)とNi(III)のエッジ位置を基準としたNiOとNiOOHのスペクトル
 BとF : (A)と(D)で報告された微分スペクトル
 G : 基準として用いた-0.16Vのスペクトルを各電位のスペクトルで減算した $\Delta \mu$ スペクトル



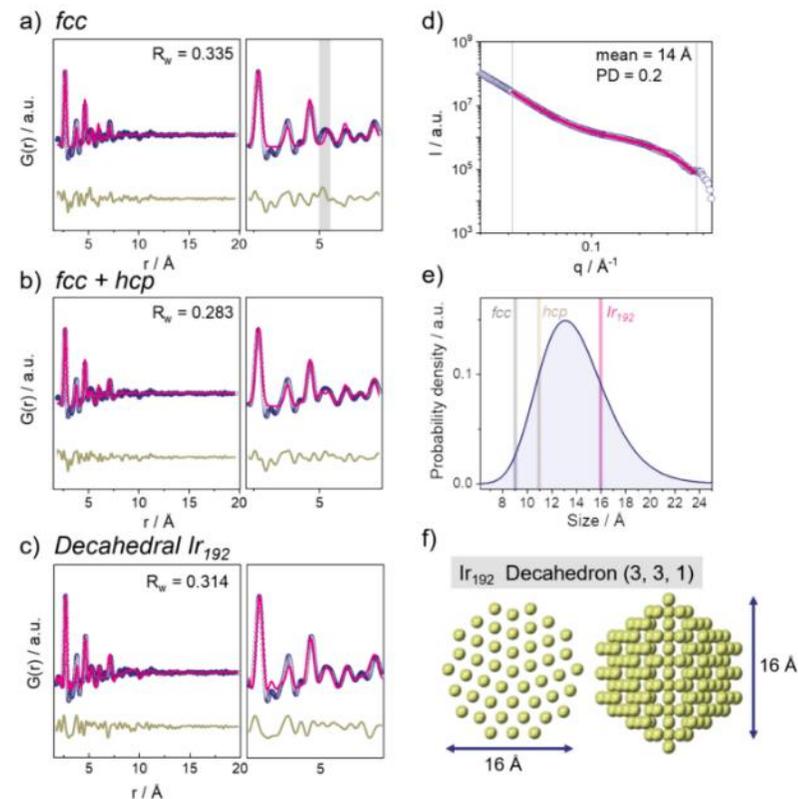
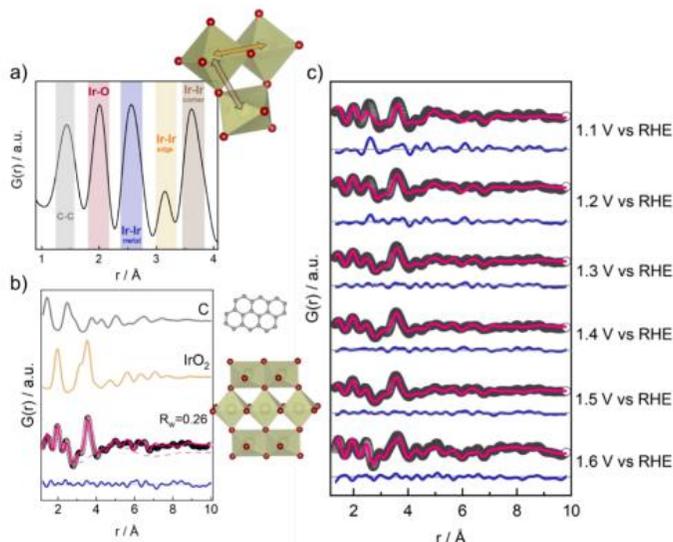
A: 異なるオペランド条件下でのEXAFSスペクトル
 B: Aのフーリエ変換

■ オペランドX線全散乱・小角散乱によるOERにおけるIrナノ粒子の構造変化

【研究概要】

- オペランドX線全散乱 (PDF) および対分布関数解析とオペランド小角X線散乱 (SAXS) を組み合わせることにより、超微小 (<3nm) イリジウムナノ粒子に関する酸性下での酸素発生反応 (OER) における構造変化を追跡
- 還元電位で電気化学的条件を受けると、金属Irナノ粒子は十面体であることが分かった。電気化学的酸化で形成された酸化イリジウムは、非常に限られた範囲の端と隅が連結した $[\text{IrO}_6]$ 八面体からなる分域1nm以下のルチル様クラスターを含んでいる
- 粒子サイズを抽出するための相補的SAXSデータ解析と組み合わせ、OER活性酸化イリジウム相は結晶秩序を欠いていることを見出し、さらに、OER条件下での酸化イリジウムの収縮を観測し、オペランドX線吸収分光法 (XAS) で確認、OERで電気化学的に形成された活性酸化Irを完全に理解するためのマルチオペランド研究の必要性を示唆

(a) 粒子コアに金属特性が残っている電気化学的に形成された酸化IrのPDFの局所範囲(1-4Å)と、エッジとコーナーを共有する $[\text{IrO}_6]$ 八面体ユニットのルチル構造モチーフ、(b) 1.5 V vs RHEで測定されたPDFデータへのルチル構造クラスターモデルの適合、(c) 1.1-1.6 V 対RHEの電位についてクラスターモデルで得られた適合



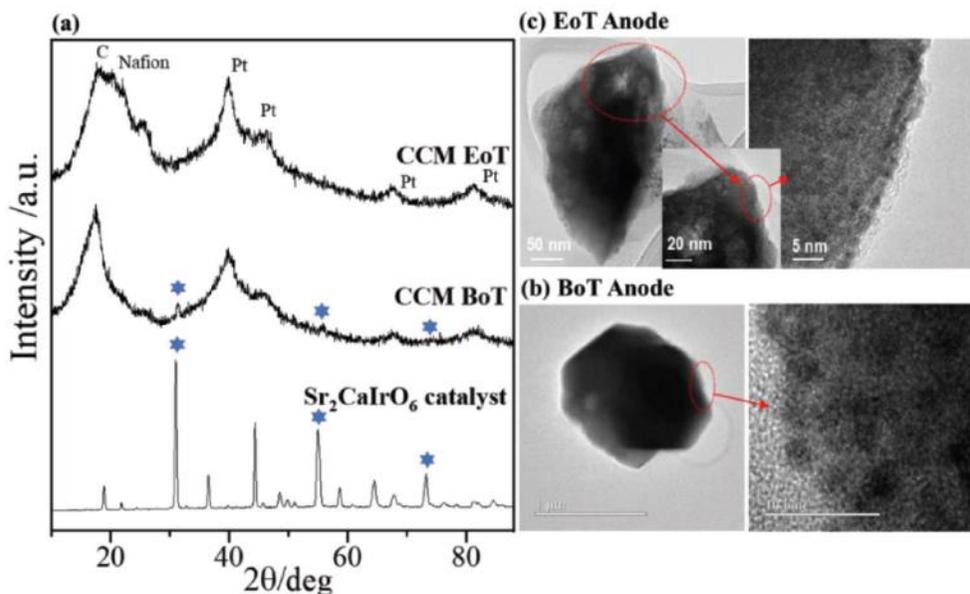
電気化学的還元(0.2 V対RHEでの電位保持)による金属ナノ粒子の特性評価 (a) fcc相モデルの適合、(b) fcc相とhcp相の両方を含む二相モデルのPDFデータへの適合および(c)十面体粒子のモデルのPDFへの最適適合 (五角形のエッジに対して垂直に切り捨てられた3層と、5つの頂端の頂点(192個のIr原子)に対して垂直に切り捨てられた1層) (d) 多分散球状粒子のモデルのSAXSデータへの適合、(e) 異なるPDF構造モデルから得られた粒子径を追加した対数正規サイズ分布の確率密度、および(f) Ir192十面体クラスターの構造

【出所】 R. K. Pittkowski, et al., "Monitoring the Structural Changes in Iridium Nanoparticles during Oxygen Evolution Electrocatalysis with Operando X-ray Total Scattering", J. American Chem. Soc. 146 27517-27527 (2024)

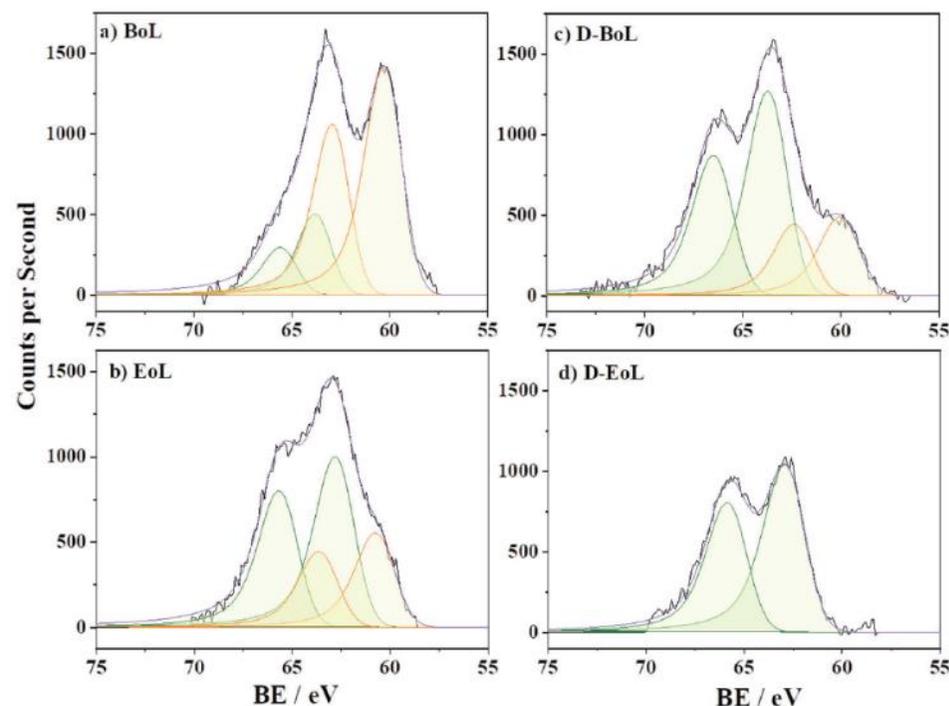
■ TEM、X線光電子分光法 (XPS) およびX線吸収分光法 (XAS) による担持量1/10のアノードIr触媒の評価

【研究概要】

- 1,000時間以上の商用PEMWEで使用されるものと比較して、Ir負荷 ($0.2\text{mg}/\text{cm}^2$) を10倍低減したアノード触媒の開発を目指し、Ir混合酸化物 ($\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$) をベースにした先進触媒の開発が目的
- 透過型電子顕微鏡 (TEM)、X線光電子分光法 (XPS) およびX線吸収分光法 (XAS) 分析は、再構成触媒の非従来型構造が触媒層中のIrの還元に寄与できることを示し、触媒層中のイオノマの再配置も走査電子顕微鏡 (SEM) と原子間力顕微鏡 (AFM) で観察、触媒層をイオノマでほぼ完全に被覆
- 著しい劣化を示すことなく、アノード触媒として低Ir担持量でPEMWEの高性能と安定性を達成する可能性があることを提示



(a) 合成された $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$ 触媒、触媒被覆膜 (CCM) BoTおよびCCM EoTのX線回折、(b) BoTアノードの透過型電子顕微鏡 (TEM) および高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) の顕微鏡画像、(c) EoTアノードのTEMおよびHRTEM顕微鏡画像



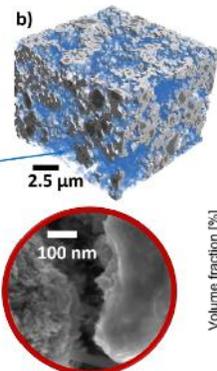
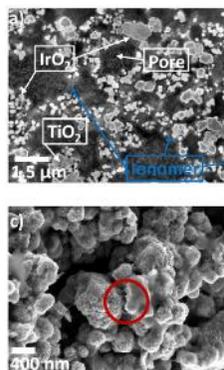
XPSによる $\text{Sr}_2\text{CaIrO}_6$ の陽イオンの表面性状および組成分析

【出所】 J. Torrero, et al., "High Performance and Durable Anode with 10-Fold Reduction of Iridium Loading for Proton Exchange Membrane Water Electrolysis", Adv. Energy Mater. 2023, 13, 2204169 (2023)

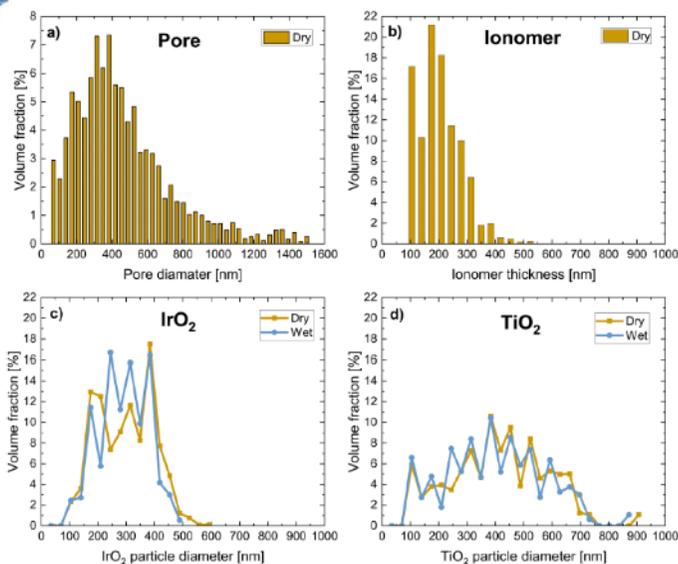
■ PEM水電解におけるIrの担持量低減を促進する微孔性輸送層（Micro Porous PTL）の評価

【研究概要】

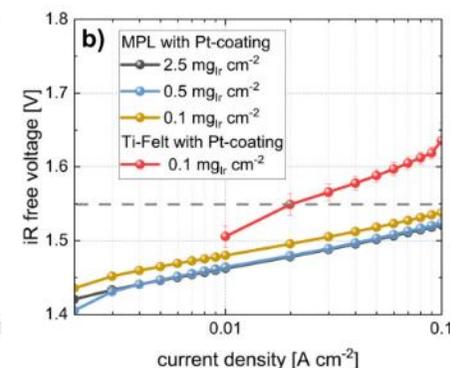
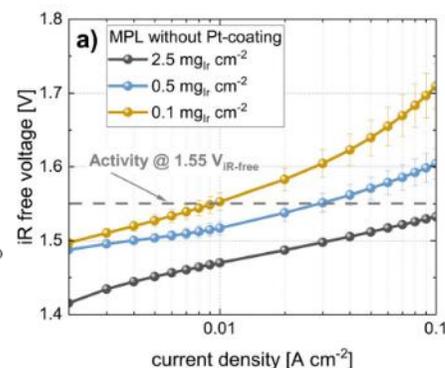
- PEM水電解のIr量の最小化は商業化と規模拡大に不可欠である一方、担持量の減少は、性能及び安定性に深刻な影響を及ぼす
- 微孔性層（MPL）は、触媒利用を最大化し、電池効率を増加することにより、これらの問題のいくつかを克服できる。新しいMPLを用いて低Ir担持量でのPEWEセル性能を改善するために、先進的なシンクロトロンおよび実験室ベースのX線イメージング技術と電気化学的特性評価を組み合わせ、**触媒層の3Dナノ構造を乾湿条件下でタイコグラフィー-X線ラミノグラフィーを用いて特性化**
- 2.5~0.1 mg/cm²の間の3つのIr担持量に対し、MPL構造と表面における触媒分布をX線トモグラフィーを用いて解析、さらに、MPLへの薄い保護Pt被覆の導入効果を調査した結果、MPLはイリジウム負荷を低減するために大きな利点を示し、わずかな電圧損失で性能を維持することができることを示した



(a)細孔径、(b)アイオノマー厚、(c) IrO₂粒子径、および(d) TiO₂粒子径のPyXLによるアノードCLの4つの相の細孔および粒度分布、(c)および(d)については、乾湿時の分布比較



(a) PyXL（タイコグラフィー-X線トモグラフィー）によって得られた乾燥時の3D触媒層構造、(b)青で示されたアイオノマー相のボリュームの表面レンダリング、(c) CL粒子とアイオノマー層のSEM画像



Ir担持量に対するIRフリーのターフェルプロット

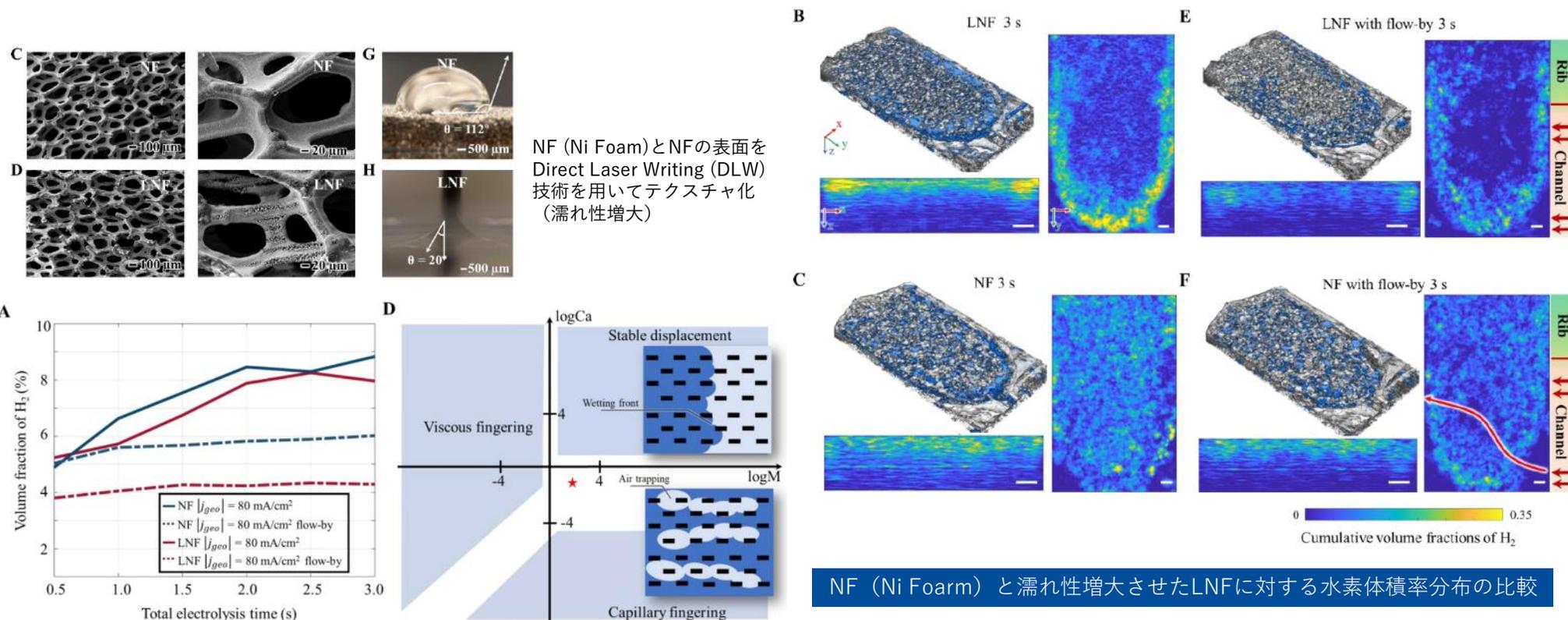
(a) PtコーティングなしのMPL、(b) Ptコーティング付きのMPLおよびPtコーティング付きのTiフェルトリファレンスとの比較（電解質膜N115、T = 80°C、10 barの平衡圧力での測定）

【出所】 C. C. Weber, et. al., "Microporous transport layers facilitating low iridium loadings in polymer electrolyte water electrolysis", EES Catal. 2 585 (2024)

■ 走査音響顕微鏡（SAM：Scanning Acoustic Microscopy）によるAWE内の気液二相挙動の定量化

【研究概要】

- 体積走査音響顕微鏡（SAM）イメージングによりアルカリ水電解（AWE）中の濡れ性と構造が異なる多孔質Ni電極中の気泡と電解質の動力学を定量化
- 高周波球状集束超音波を用いて10分の1 μm レベルの高分解能三次元イメージングを実現、多孔質電極中に生成した気泡の空間分布を経時的に明瞭に可視化、濃度過電圧を支配する気泡発生による電極中の残留ガス体積とその被覆率を定量化
- これらの利点を利用して、通常の実験室ベースで電極の濡れ性と構造が電解性能に及ぼす影響を解明、得られた知識はAWE設計と運用方式の重要な最適化指針に寄与

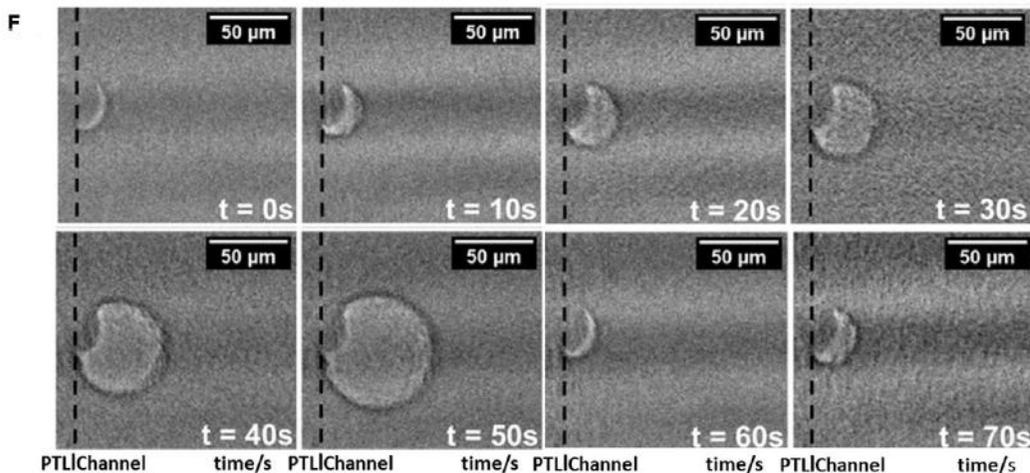


NF（Ni Foam）と濡れ性増大させたLNFに対する水素体積率分布の比較

【出所】 Z. Dou, et al., “Scanning Acoustic Microscopy for Quantifying Two-phase Transfer in Operando Alkaline Water Electrolyzer”, Applied Physics 2024

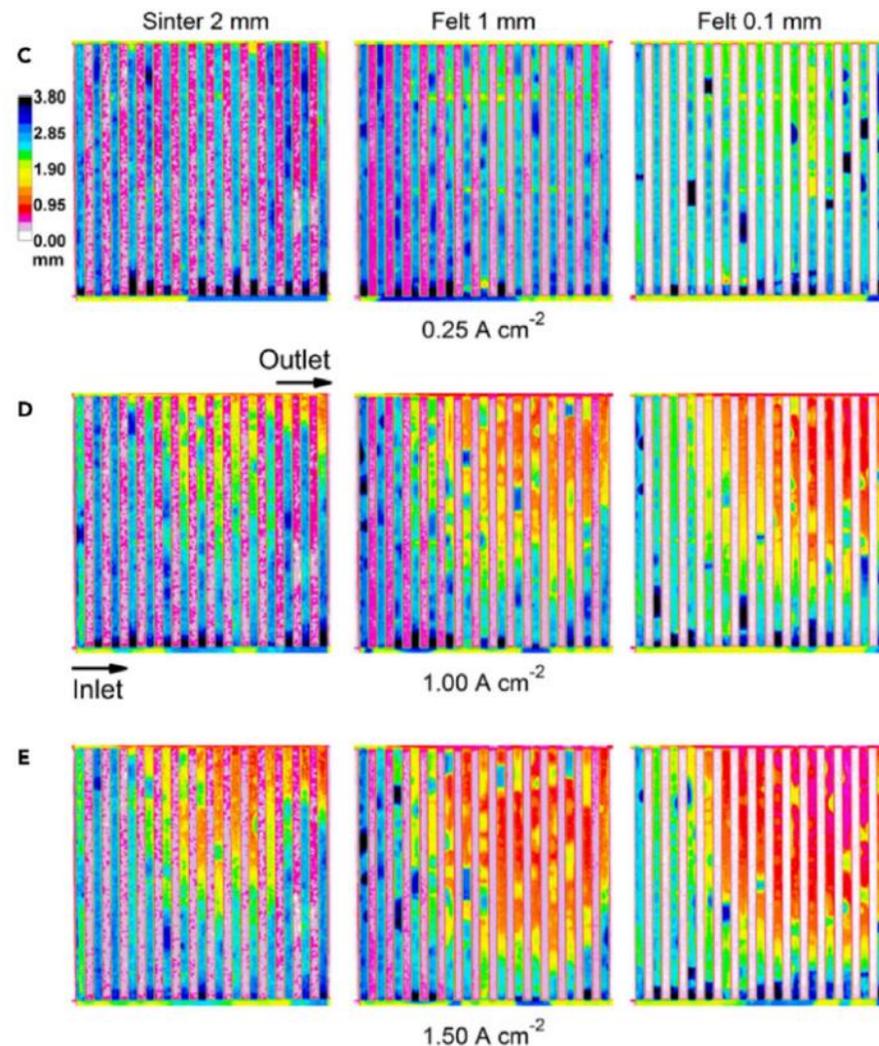
- 近年、幾つもの研究グループがPEM電解槽の運転中の定常状態及び過渡現象の二相可視化へのこのような画像技術の適用について報告
- Maierら（右図）は、PEM水電解槽のPLにおける水と生成ガスの物質輸送を調べるための装置を開発：オペランド中性子ラジオグラフィーとマイクロCTを組み合わせ、PTLの基材違いによる水分分布と微細構造をそれぞれ特性化、高電流密度（E）では、水の消費速度が高いために水の厚さが減少、焼結したPTLは 0.25 A/cm^2 と比較して 1.5 A/cm^2 でより高い酸素含有量を示した
- Hoehら（下図）は、PEM水電解槽システムのオペランドシンクロトロン放射光を用いて二相現象を調査：電極・流路間で水と水素気泡が移動する二相を可視化、気泡形成は電流密度の増加に伴ってガス輸送のより活性な経路が検出され、PTLの水飽和を強く示唆

カソードPTLと流路界面における臨界径までの水素気泡成長の観察



【出所】 Fritz, D.L., et al., Electrochem. Commun. 55, 55–59 (2015)

PTLの(C) 焼結体、(D) 厚フェルト、(E) 薄フェルトにおける水分分布計測



【出所】 Maier, M., et al., J. Power Sources 455, 227968 (2020)

X線および中性子ベースのイメージング（将来展望レビュー）

■ 水電解によるX線および中性子イメージングの総括と今後の展望

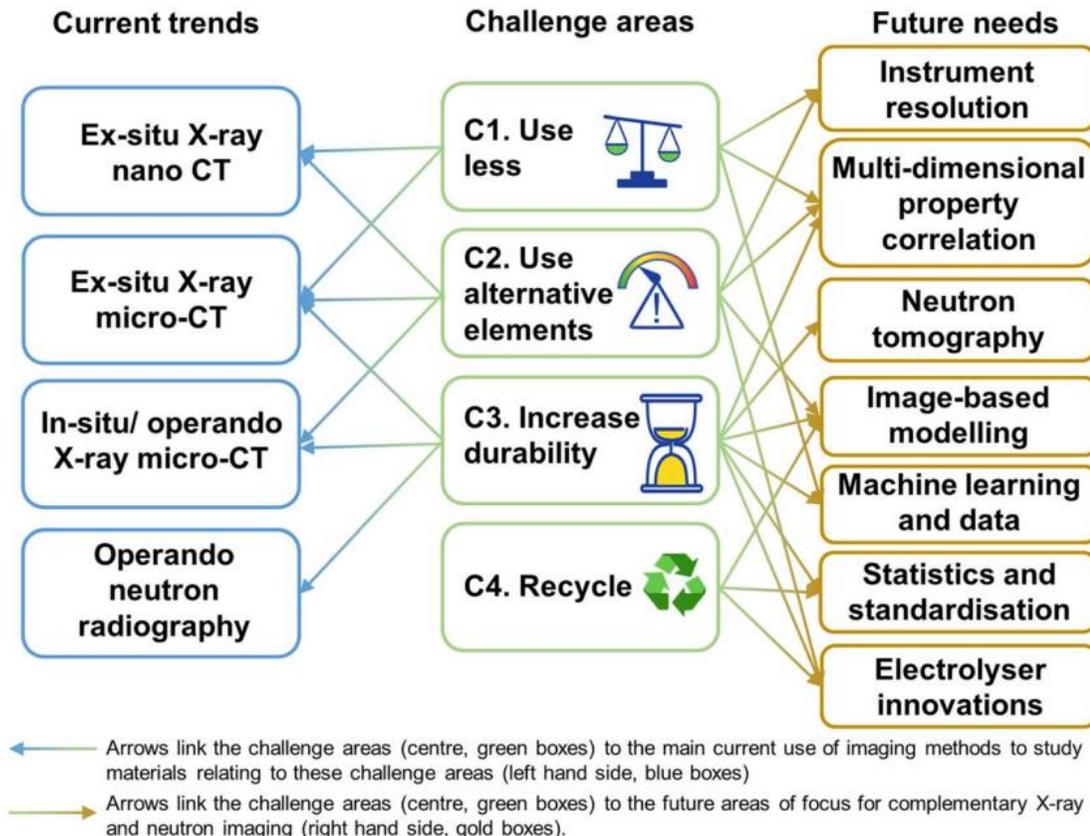
【研究概要】

- グリーン水素を大規模に製造する方法として電解装置が最大限の可能性を発揮するために、すべてのタイプの電解装置が直面している4つの主要な課題（C1：材料使用量低減、C2：代替材料、C3：高耐久化、C4：リサイクル）の解決が必要（燃料電池も共通）
- 現在のイメージング法と材料の課題との関連性について、X線ナノCT、X線マイクロCT、中性子イメージングはC1～C3の課題に適用されてきているが、材料のリサイクル課題(C4)に対処するための適用例はない

	X線CT	中性子CT	X線トモグラフィ	中性子トモグラフィ
触媒/CL	●	●	●	●
多孔層	●	●	●	●
水輸送	●	●	●	●
ガス輸送	●	●	●	●

各断層撮影/X線撮影法の適合性

- X線や中性子を使用して電解槽で行われる最も一般的なタイプの研究は、触媒/CLのイメージング、多孔質輸送層(PTL)の形態のイメージング、層を介した水/ガス輸送のイメージングが対象（分解能を前提とした適合性を整理）
- 電解槽開発のためのX線と中性子は補完的な性質を持ち、将来の研究のための4つの主要領域の研究推進のための双方のイメージングソースが電解装置の性能と開発の全体像を構築するために重要



【出所】 S. J. Altus, et. al., “Complementary X-ray and neutron imaging of water electrolyzers for green hydrogen production”, J. Mater. Chem. A, 12, 23364 (2024)

■ 水電解によるX線および中性子イメージングの総括と今後の展望

テーマ	効果・課題
解像度	<ul style="list-style-type: none">■ シンクロトロン、中性子装置の双方の能力向上で、電解装置の特性評価は空間的および時間的分解能の向上から恩恵を受け、特に新しい材料の概念を調査する研究が可能になる（C1およびC2）。これは、磁束の改善（国のシンクロトロン施設のアップグレード、実験室ベースのX線源の改善）、ビーム径の縮小、および多波長法によって実現する可能性がある■ X線イメージングを用いたナノスケール（<50nm）の特徴、中性子イメージングを使用したマイクロスケール（<10μm）の性質を解決するための現在の課題は克服できる可能性■ 「超解像」データを達成するための深層学習アルゴリズムでは、高解像度スキャンの実効解像度を持つ目に見えない低解像度スキャンを「超解決」することができ、PTL細孔内の電解槽内の水とガスの画像ベースのモデリングが可能になるが、データ集約的な性質により、オペランド研究の実施には制限が生じる可能性■ サンプル面積が大きくなるだけでなく、ナノスケールでの分解能の向上により、X線ナノCTを用いた内部CLの多孔性や材料のin situ/operando研究も可能になることへも期待。これにより、触媒自体の劣化を可視化・観察することができ（現在はマイクロCTのバルクCL特性に限定）、CL内部の空隙率や材料分布のナノスケールの変化を可視化が可能になる（C3）
多次元相関	<ul style="list-style-type: none">■ X線イメージングについては、次元の増加が進むと予測：初期の研究では、3次元空間と時間、さらに別の次元（回折など）の組み合わせが増えるにつれて、ex situの3D相関イメージングが使用されているが、電解装置の5Dイメージングは、新しい触媒の劣化や性能などの触媒材料特性について切望されていた観察を提供できうる■ 5D研究では、断層撮影の各ボクセルに透過データ（従来のCTなど）と散乱（XRD）データの両方があり、さらに時間分解能が保持されているデータの収集が含まれるが、主な課題は、このようなスキャンには時間がかかる可能性があるため、時間分解能を向上させることが重要■ 現在、約1μmまでの空間分解能が報告されており、これは電解槽CLの構造的および形態学的変化を調査するために十分（C2、C3）■ 中性子については、トモグラフィーの活用・実証の増加が予想され、電解槽の動作の全体像を把握し、PTLの細孔内またはチャンネル内のガス形成に関するリアルタイムの体積情報を得ることができるようになる

【出所】 S. J. Altus, et. al., “Complementary X-ray and neutron imaging of water electrolyzers for green hydrogen production”, J. Mater. Chem. A, 12, 23364 (2024)

■ 水電解によるX線および中性子イメージングの総括と今後の展望

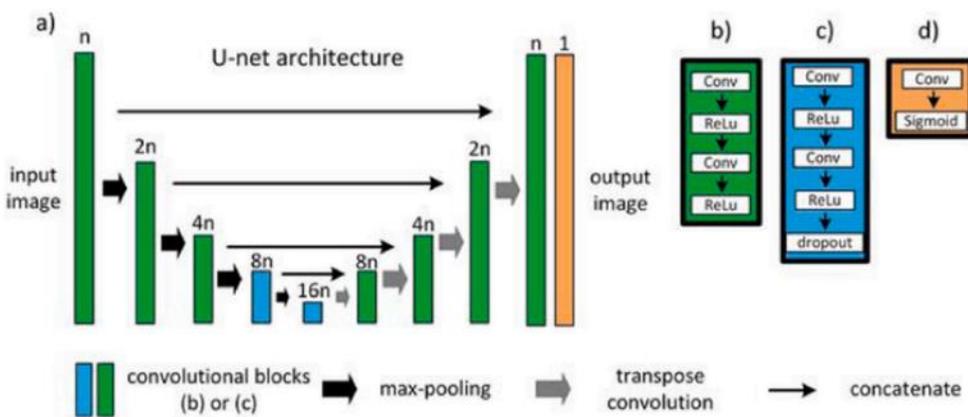
テーマ	効果・課題
中性子トモグラフィ	<ul style="list-style-type: none"> ■ あらゆる電解槽タイプの多孔質材料内の二相ダイナミクスのイメージングにトモグラフィがますます使用されるようになる予想 ■ 新しい多孔質構造と輸送層の視覚化と特性評価が可能になり、高解像度（$<10\mu\text{m}$空間、断層撮影時間あたり<18秒）とともに、化学種のダイナミクスのリアルタイム性の進化について3Dでより深い理解が可能（C3）
画像ベースのモデリング・ML・データ分析	<ul style="list-style-type: none"> ■ X線と中性子の両方について、イメージングデータを取り込み、実験的観察を現実的に表現するモデルを構築する画像ベースのモデリング手法の開発が加速 ■ 機械学習（ML）と人工知能（AI）の加速に伴い、X線・中性子イメージングとモデリング手法の組み合わせにより、新材料の発見と全ての電解槽タイプ（C2、C3、C4）の最適な材料形態の予測と生成を加速できると期待 ■ MLとディープラーニング（DL）の主な懸念事項：信頼性が高く高精度なモデルを生成するには大量の学習データが必要、ロバストなモデルを生成するためには、例えば、電解槽のCCMをセグメント化するための新しいDLツールなど、膨大な量のデータを収集する必要
トモグラフィの統計と標準化	<ul style="list-style-type: none"> ■ 画像処理用の計算ツールへのアクセスが容易になるにつれ、マルチロケーショントモグラフィはデータセットの統計的関連性を向上させることができると期待、主要な指標であるねじれ、細孔径分布、劣化指標（厚さの変化/不動態化/亀裂形成など）（C1-C4）のロバストなパラメータ化も可能になる ■ 各試料タイプまたは実験について、試料の少なくともセル内の3つの領域を走査し、可能であれば、複数のセルを走査することが、トモグラフィの代表的な性質を大いに改善する可能性。これと並行して、標準セルの利用が増えれば、同じ一連の運転条件の下で異なるビームライン/装置で運転されるセル間の直接比較が可能になる
電解槽の革新	<ul style="list-style-type: none"> ■ すべての電解装置技術の研究と革新が加速するにつれて、補完的なイメージング方法の幅広い範囲を他の種類の電解装置に展開することができる。X線および中性子イメージング法を使用した既存の文献の大半はPEM水電解技術に焦点をあてているが、2050年までにグリーン水素の生産規模を達成するためには、AEM、SOEC、AWE技術など、より多様な技術オプションが必要 ■ 次世代のAEMやSOECへの注目が高まることで、Ir、Ru、PtなどのPGM触媒（C1、C2）への依存度の低下、耐久性と材料破壊（C3）の理解の深化、利用可能な電解装置技術の範囲から材料や部品の再利用とリサイクルのための革新的な方法（C4）を通じて、4つの電解装置の課題すべてに対処することに役立つ

【出所】 S. J. Altus, et. al., "Complementary X-ray and neutron imaging of water electrolyzers for green hydrogen production", J. Mater. Chem. A, 12, 23364 (2024)

■ データ駆動AIアプローチによる材料探索におけるシンクロトロン放射光の活用

【研究概要】

- 放射光技術は、物質科学、生命科学、エネルギー研究など多くの分野で高分解能・高感度の情報を提供、放射光のデータ駆動法は材料発見と分析の開発を著しく加速する一方、放射光データは複雑で大規模であり、解析にはAIが不可欠であり、複雑な高次元データの処理を効率化、分析プロセスを自動化し、内在的なパターンや関連性を発見し、予測モデルを構築することが可能
- 材料発見分野におけるシンクロトロン放射光データ駆動法と人工知能を組み合わせた応用と開発の概要を提示。この方法の科学への応用は、大規模で複雑なシンクロトロン放射光データ、貴重なビーム時間、解釈不可能なAIモデルの問題によりまだ制限されており、これらの問題に対して、**AIデータバンク**、**標準化された実験記録システム**、および**解釈可能なAI予測モデルに対するソリューション**を提案

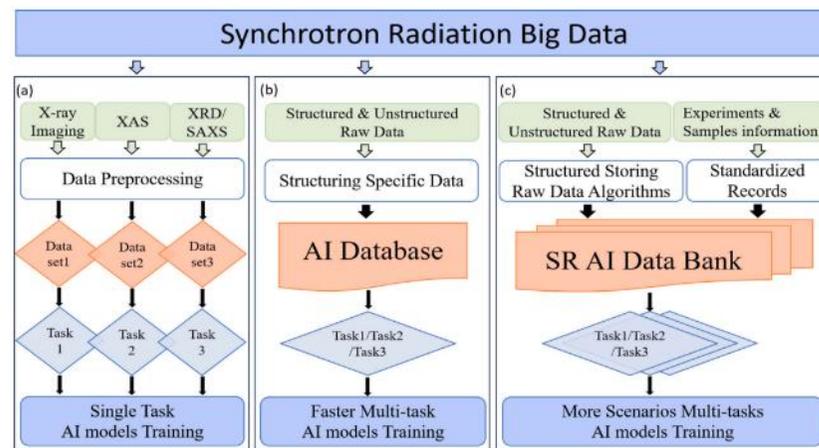


X線顕微鏡とAIを組み合わせることで、さまざまな条件下での材料の動的挙動（反応・構造変化）を解析

AIは多孔質媒体の動的特性を研究するためのX線CTスキャンの時間分解能を向上させるために使用、MLアルゴリズムは高品質の初期および最終段階のスキャンでトレーニングするために使用されるため、投影の数を減らし低品質の再構築画像を強化することでデータ取得時間を短縮

提案されたワークフローには、敵対的生成ネットワーク(GAN)やSimultaneous Iterative Reconstruction Techniqueなどの他の画像強調方法と比較して高い精度を提供するU-Netと呼ばれるMLモデルを使用

【出所】 Q. Li, et. al., "Synchrotron radiation data-driven artificial intelligence approaches in materials discovery", Artificial Intelligence Chemistry 2 100045 (2024)



(a) 従来のデータセットは通常、AIの科学への現在のアプリケーションにおける単一のタスクに基づき構築（生データは1つのタスクの対応する要件に従って前処理され、その後、NNトレーニング用に特定のデータセットが構築）

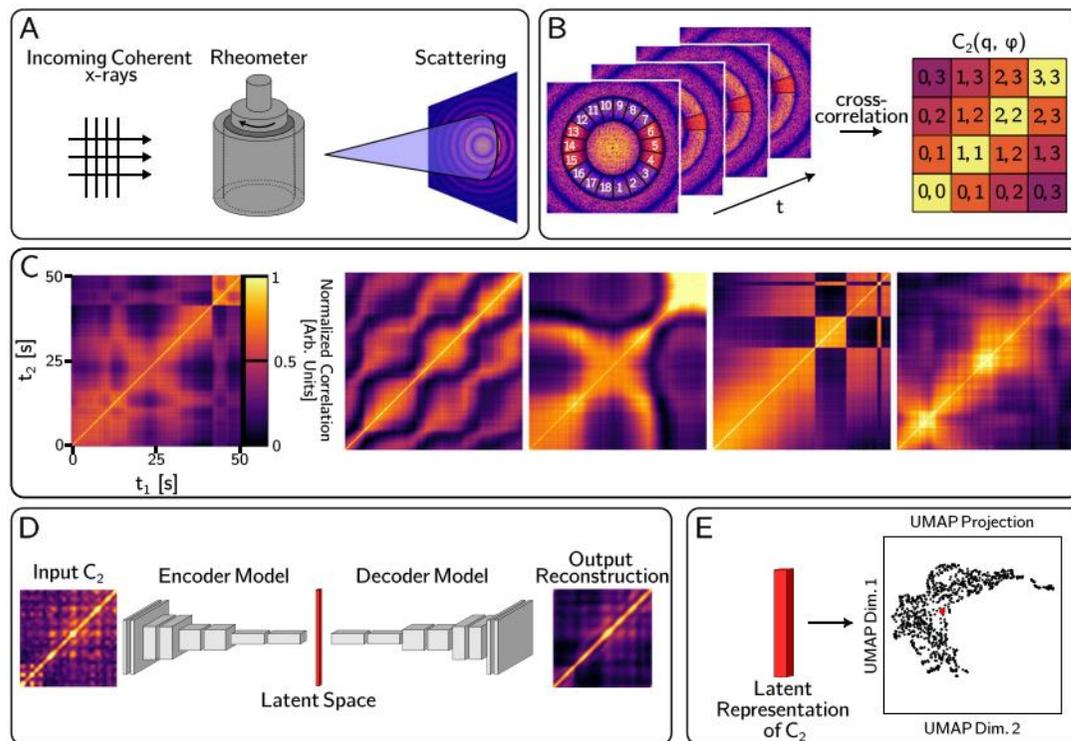
(b) AIデータベースは、必要なデータ情報と精緻なデータ情報を含むデータベースのレイヤー、構造化された生データの場合、AIデータベースは統合の役割を果たし、非構造化生データの場合、その特定の情報は構造化（A必要なデータ情報をカバーし、正確な予測結果でNN学習の高速化に貢献、多くの種類のNNトレーニングタスクとマルチタスクを提供）

(c) 大規模で包括的なSR AIデータバンクはAIデータベースがユーザーのために抽出する情報に加えて、異なるSR実験からの構造化および非構造化生データは、設計されたアルゴリズムによって構造化、SR実験条件とサンプル情報も標準化され格納、SR実験条件やサンプル情報、および対応するSR構造化データを階層データ形式(HDF5)ファイルに記録され、研究者はそれぞれの研究ニーズに応じて、マルチタスクAIモデルトレーニングのための特定のデータセットを直接抽出可能

■ AIを活用したX線光子相関分光法（XPCS）による平衡を超えた緩和ダイナミクスの解明

【研究概要】

- 機能性材料の動力学を理解・解釈することは、様々な空間・時間スケールで材料を実験的に探査する困難さのため、物理学と材料科学における壮大な挑戦
- X線光子相関分光法(XPCS)は、広範囲の時間スケールにわたる材料のダイナミクスの特性評価に適しているが、物質的な挙動の空間的および時間的な不均一性は、実験的なXPCSデータの解釈を困難にする可能性：システムに関する事前の物理的知識なしに、実験データから緩和ダイナミクスを自動的に分類するための教師なし深層学習(DL)フレームワークを開発
- 大規模なデータセットの探索を加速し、関心のあるサンプルを特定する方法を示し、このアプローチを適用して、モデルシステムの微視的なダイナミクスと巨視的な特性を直接関連づけた
- 本DLフレームワークは、材料やプロセスにとらわれず、自律的な材料発見に向けた技術の具体的な一歩となりうる



XPCSデータの実験セットアップと機械学習ワークフローの概略図

A : rheo-XPCSでは、レオメータをビームパスに配置して、コヒーレントなX線がリラックスしたサンプルから散乱するようにセット
 B : XPCSの二時間の相関 $C_2(q, \phi)$ は、特定の散乱領域の強度を実験時間 t_1 と t_2 にわたって相関させることによって計算されます。 q は放射状散乱波数を表し、 ϕ は C_2 が計算される方位角散乱を表わす

C : 非平衡XPCSで見られるダイナミクスの大きな変動を示すための実験 C_2 のサンプル、時間スケールバーは、他の全ての画像と共通

D オートエンコーダは C_2 の生データを再現するように訓練され、学習された潜在空間への埋め込みはデータポイントのクラスタリングと分類に使用される (E)

【出所】 J. P. Horwath, et. al., "AI-NERD: Elucidation of relaxation dynamics beyond equilibrium through AI-informed X-ray photon correlation spectroscopy", Nature Communications 15 5945 (2024)

4. まとめ

■ 世界の高度解析施設

- X線や中性子による解析は物質・材料の構造や化学状態、ダイナミクスを可視化するための重要な基盤技術
- 硬X線施設はこれまで欧米中が第4世代へのアップグレードが先行、2030年頃は次世代半導体の量産やGX社会の実現など、我が国・世界にとって技術革新の契機となる時期、研究開発力が劣後しないようにSPring-8のアップグレードは急務

■ 水電解・燃料電池研究における解析技術への期待

- 水電解・燃料電池の本格普及に向けては材料・部材の性能・耐久性の両立など高いハードルが求められる。これらは様々な空間・時間分布を有する反応の階層構造（時空間マルチスケール）が存在、様々な階層の機構・現象を解析するための技術、高分解能・高スループットに向けた計測技術の高度化が必要
- 量子ビーム（X線・中性子線）施設の能力は5年程度で世界トップへ躍進、2030年以降の開発加速に照準を合わせて、解析技術のプラットフォーム化や高度化、MI/PI活用を想定した計測自動化技術の導入が期待（燃料電池での検討を先行に、水電解への適用も進める）

■ 高度解析による水電解・燃料電池研究への取組事例

- 触媒活性向上と長寿命化に資するX線の活用は水電解、燃料電池で幅広く活用
- イメージング技術も材料使用量低減、代替材料、高耐久化に貢献、リサイクルについては今後の重点課題となる
- AIやデータベース等のDX連携も高度解析のスループットを上げる技術として重要

ともに挑む。ともに実る。

MIZUHO



本資料は、当社が信頼に足り且つ正確であると判断した情報に基づき作成されておりますが、当社はその正確性・確実性を保証するものではありません。本資料のご利用に際して、貴社ご自身の判断にてなされますよう、お願い申し上げます。

本資料の著作権は当社に属し、本資料の一部または全部を、①複写、写真複写、あるいはその他の如何なる手段において複製すること、②当社の書面による許可なくして再配布することを禁じます。