NEDO水素・アンモニア成果報告会2025

発表No.P2-27

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／固体高分子形燃料電池生産時のエージングプロセスの現象解明

団体名：京都大学, 技術研究組合ＦＣ－Ｃｕｂｉｃ, 高輝度光科学研究センター、九州大学

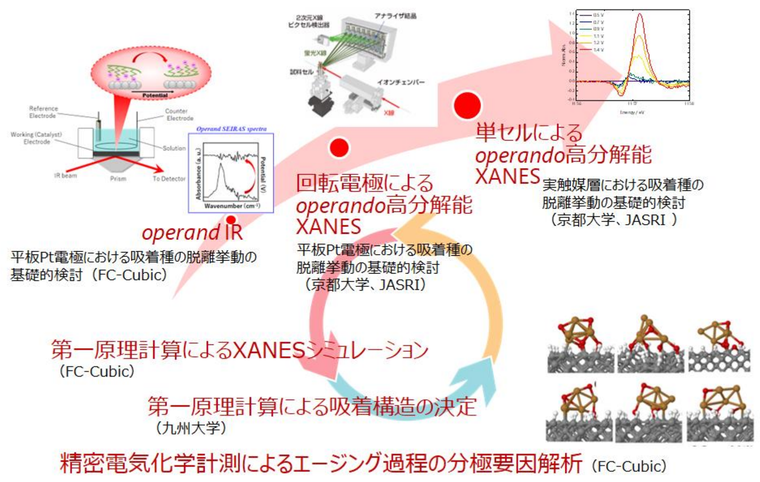
発表日：2025年7月16日

１．期間　開始：2023年6月
　　終了：2025年3月

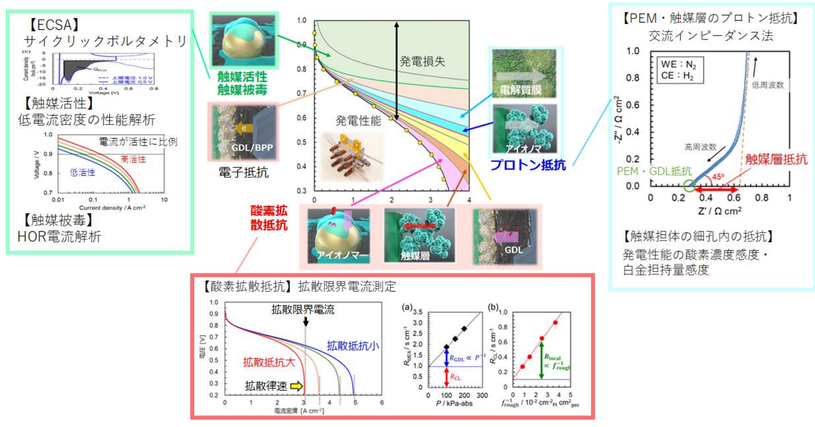
２．最終目標　エージングプロセスにおける湿潤過程を放射光X線イメージングにより解明する。触媒表面の現象解明は、operando赤外分光法、operando高分解能X線吸収分光法（XAS）による計測と、スラブモデルを用いた第一原理計算との結合により明らかにする。これらの先端計測技術と、エージング時の精密な電気化学計測結果を統合することにより、産業界のニーズに対応するエージング過程の現象解明につなげる。本事業の成果を用いることにより、エージング工程の短縮化、レス化を実現するための対策を立てることが可能となる。

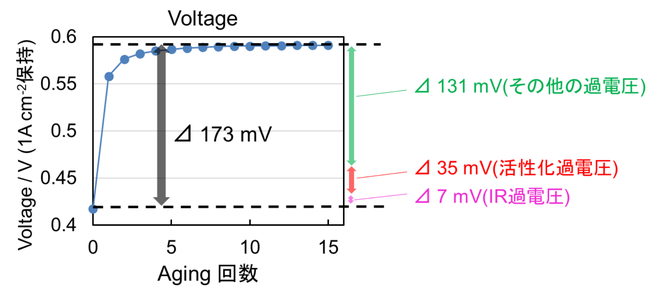
３．成果・進捗概要

製造プロセス中にセル内に混入する有機系コンタミ成分、また、その分解物の触媒表面への吸着・脱離プロセスを理解するため、*operando*表面増強赤外吸収分光(SEIRAS)、*operando*高分解能XAS、スラブモデルを用いた第一原理計算により、AFC（トヨタ、本田、パナソニック、東芝）の知見からの候補分子の同定や定量解析をする手法を開発した。また、放射光マイクロX線CT法により、エージング過程におけるMEAの膨潤過程を明らかにした。これらの解析ツールの確立によって反応機構の解明を行い、効率的なエージングプロセスの提案につなげる。



セルの分極挙動を各過電圧ごとに分離





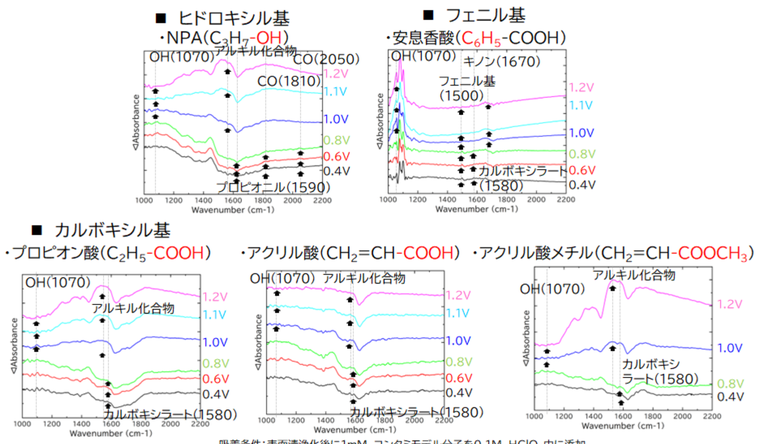
典型的な被毒物質である安息香酸の場合のコンタミ成分の除去に関わる分極を示す。IR過電圧や活性化過電圧の寄与は全体の24%程度であり、その他の分離できていない過電圧が性能低下の要因になっている可能性がある。

● コンタミモデル分子の電気化学酸化分解反応解析

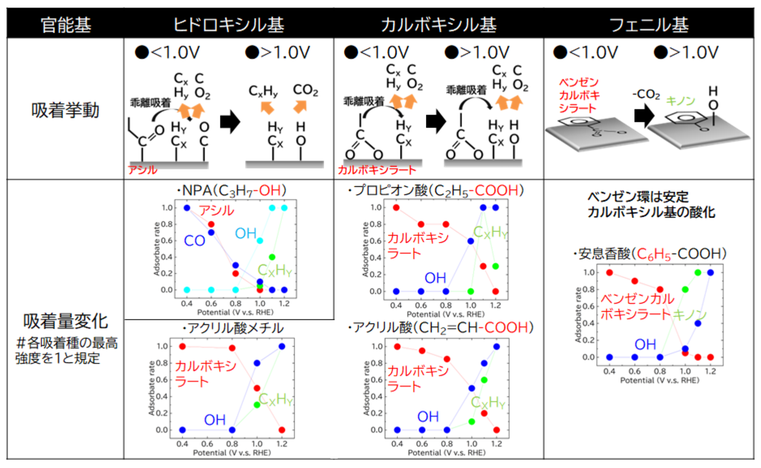
・コンタミモデル分子の電気化学酸化分解反応下（定電位保持：0.4V～1.2V）における、Pt平板モデル電極表面上の吸着種の構造解析を実施
・分子内に含まれる官能基種により異なった吸着挙動で酸化分解が進行

コンタミモデル分子	吸着挙動に影響する官能基	吸着挙動の特徴
NPA	ヒドロキシル基（-OH）	・アシル基からCO吸着を介し酸化分解
プロピオン酸 アクリル酸 アクリル酸メチル	カルボキシル基（-COOH）	・カルボキシラートを介し酸化　カルボキシラートからCO_2脱離 ・二重結合炭化水素やエステル結合の影響小
安息香酸	フェニル基（$-C_6H_5$）	・高電位下(～1.2V)でも、フェニル基は分解せずに吸着 ・安息香酸のカルボキシル基部分が酸化分解

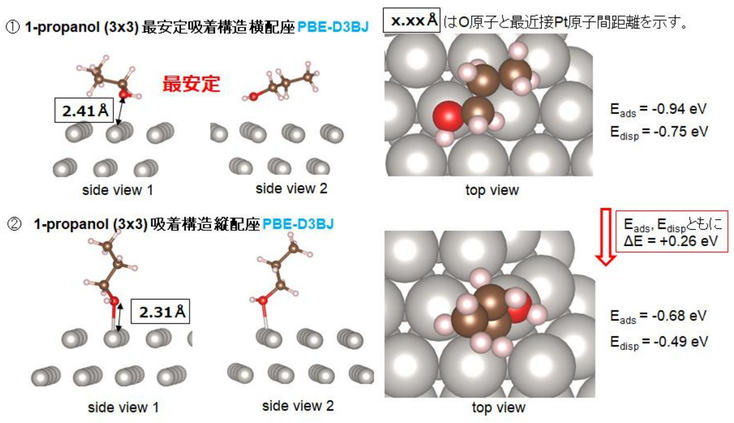
● コンタミモデル分子の電気化学酸化分解反応下のOperandoSEIRAS



● コンタミモデル分子の電気化学酸化分解反応下の電気化学酸化分解反応下の吸着挙動

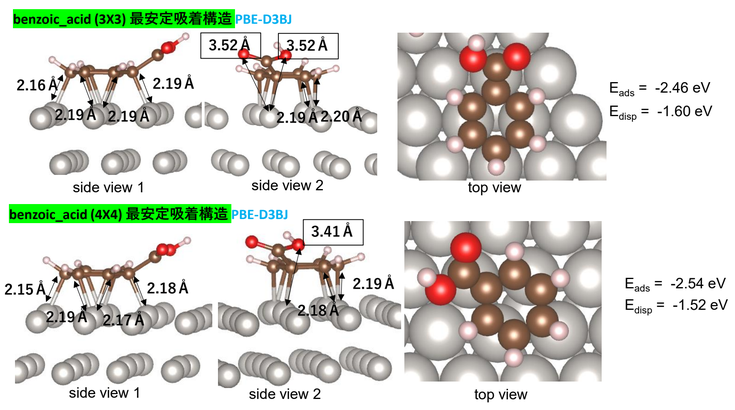


● スラブモデルを用いた第一原理計算によりコンフォメーションの違いによる吸着エネルギーの変化を検討



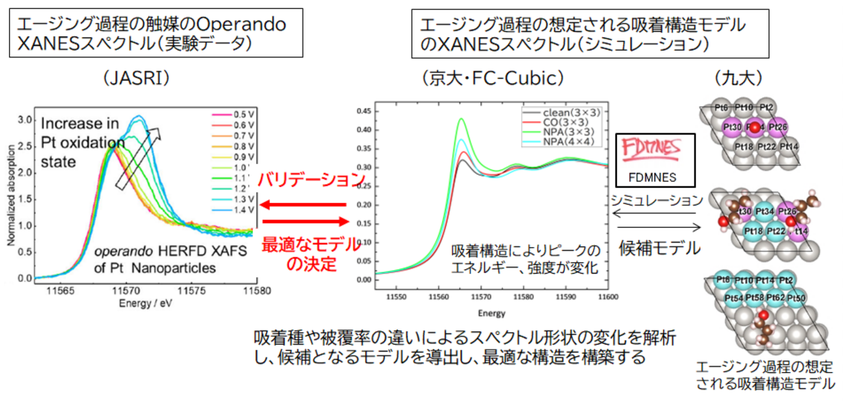
アルキル鎖と白金の相互作用は主に分散力（誘起双極子-誘起双極子相互作用）

● スラブモデルを用いた第一原理計算結果：安息香酸



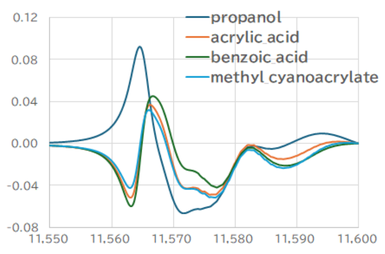
安息香酸：カルボキシル基ではなく芳香環とPt表面との強い吸着が確認できる

● XANESスペクトルシミュレーションによるXAFSスペクトル解析

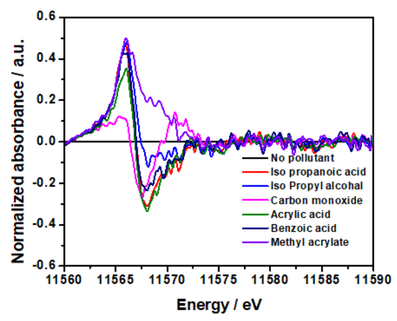


エージング過程でコンタミ分子が吸着した触媒のXANESスペクトルの再現。シミュレーションデータを検証し、最適な吸着構造モデルを導出する。

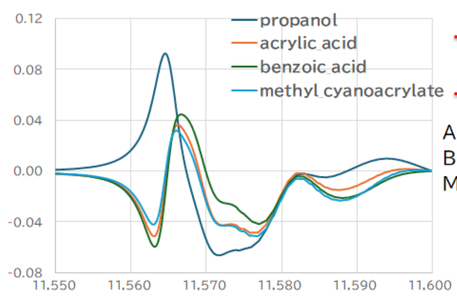
XANESシミュレーション



*operando*高分解能XANES



■ コンタミモデル分子吸着種の差スペクトル

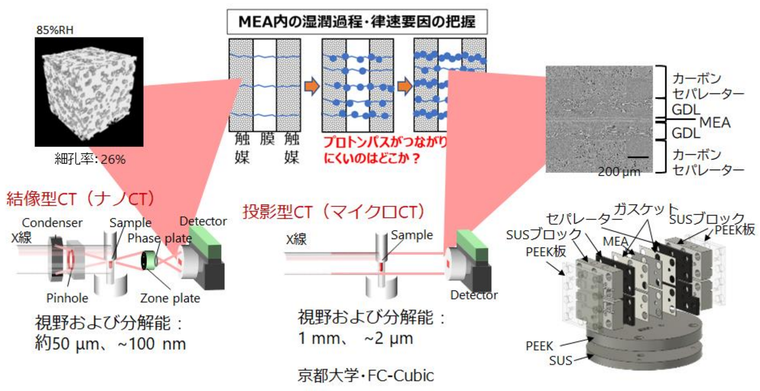


SEIRASにより分離可

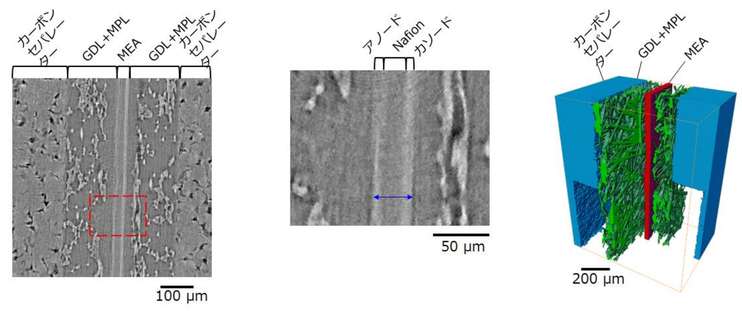
Acrylic acid:カルボキシル基(1768cm⁻¹)
Benzoic acid:フェニル基(1500cm⁻¹)
Methyl cyanoacrylate:シアノ基(1655cm⁻¹)

● プロパノール、アクリル酸、安息香酸、メチルシアノアクリルレートのXANESスペクトルに特徴が見られ、定性・定量解析が可能
● XANESスペクトルの形状が似通っているアクリル酸、安息香酸、メチルシアノアクリルレートについては、定性分離が可能なSEIRASとの相補的な解析が必要
● 実際には、コンタミモデル分子の分解が起こっているので、実験スペクトルの解析には中間体を用いた構造最適化とXANESシミュレーションが必要
● 高分解能XANES、SEIRAS、スラブモデルを用いた第一原理計算の連携によるコンタミ分子の吸着構造の解明ツールを構築した

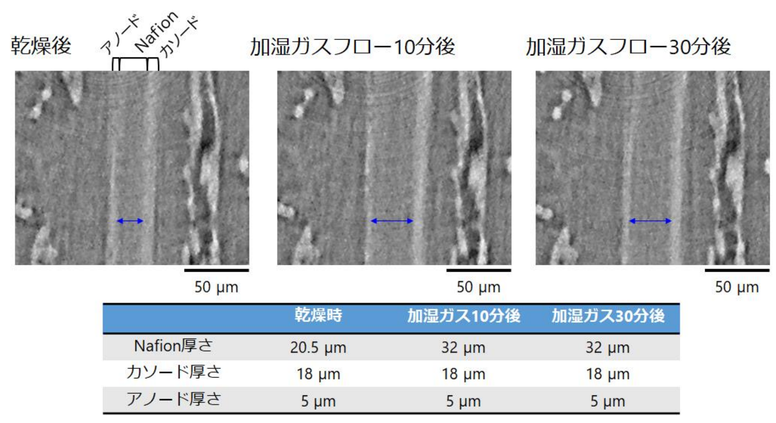
エージングプロセスの*operando*X線イメージング解析



セル組後（乾燥）状態



• Nafion、カソード、アノード触媒のX線の吸収の違いから区別ができる。



	乾燥時	加湿ガス10分後	加湿ガス30分後
Nafion厚さ	20.5 μm	32 μm	32 μm
カソード厚さ	18 μm	18 μm	18 μm
アノード厚さ	5 μm	5 μm	5 μm

• 乾燥後、加湿ガスフロー10分後、加湿ガスフロー30分後の測定からMEAが膨潤している。
• マイクロCT測定により、MEAの膨潤をとらえ、厚さの変化を定量することに成功した。

連絡先：京都大学　内本　喜晴
uchimoto-lab.sec@mail2.adm.kyoto-u.ac.jp