NEDO水素・燃料電池成果報告会2024

発表No.P1-9

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：国立大学法人京都大学、技術研究組合ＦＣ－Ｃｕｂｉｃ、公益財団法人 高輝度光科学研究センター、国立大学法人九州大学

発表日：2024年7月18日

1. 期間

開始　　：2023年6月

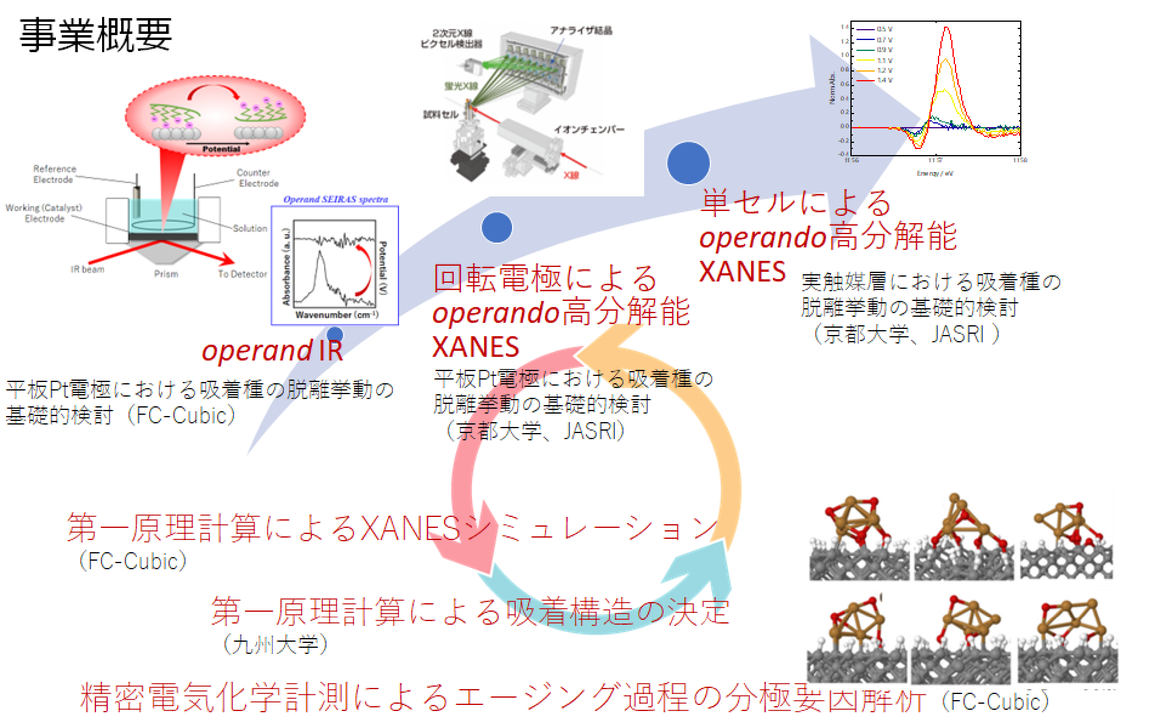
終了（予定）：2025年3月

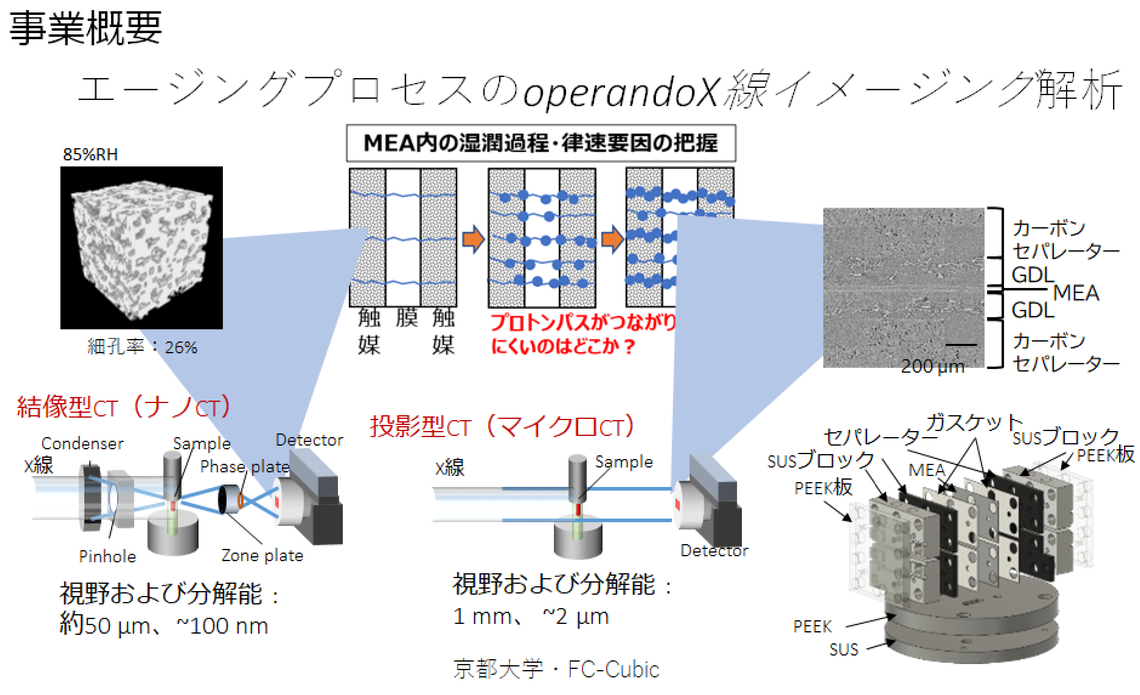
2. 最終目標

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

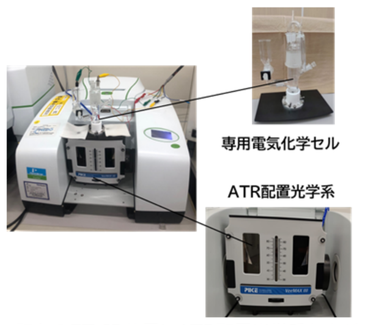
製造プロセス中にセル内に混入する有機系コンタミ成分、また、その分解物の触媒表面への吸着・脱離プロセスを理解するため、*operando*表面増強赤外吸収分光(SEIRAS)、 *operando*高分解能XASにより、エージング反応下の吸着分子の振動を測定し、吸着化学種の同定や定量解析をする手法を開発した。産業界から提示されたコンタミモデル分子を用いて、データを収集し、官能基に特徴的なスペクトルが観察され、これらの手法による実際のコンタミ分子の特定が可能であることを示した。理論的解釈としてPt(111)スラブモデルの適用を行い、スラブモデルの層の厚さや第一原理計算の収束条件などについて検討を行った。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。





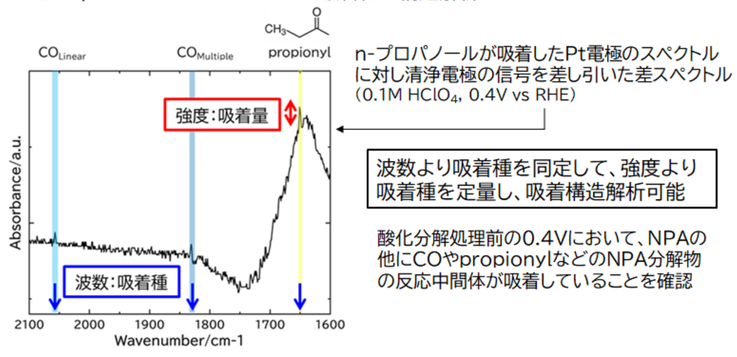
- Ⅰ-b. 赤外分光計測（FC-Cubic）
  - 製造プロセス中にセル内に混入する有機系コンタミ成分、また、その分解物の触媒表面への吸着・脱離プロセスを理解するため、Pt平板モデル電極を用いたoperando表面増強赤外吸収分光（SEIRAS）により、エージング反応下の吸着分子の振動を測定し、吸着化学種の同定や定量解析をする。
  - Operando SEIRAS測定系を構築し、標準的な測定方法を確立した。産業界から提示されたコンタミモデル分子を用いて、データを収集した。

□ 構築したOperando SEIRAS測定系



既存のFT-IR装置にATR配置光学系および自作の電気化学セルを導入し、構築

□ Operando SEIRASによる吸着種の構造解析

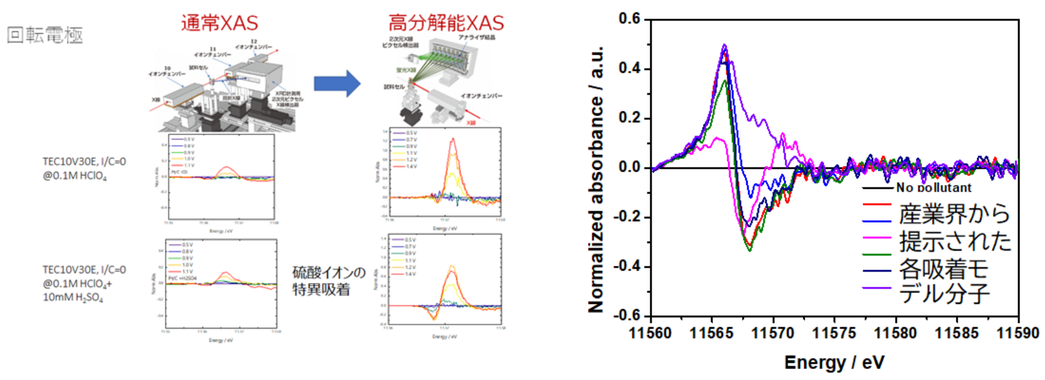


n-プロパノールが吸着したPt電極のスペクトルに対し清浄電極の信号を差し引いた差スペクトル（0.1M $HClO_4$, 0.4V vs RHE）

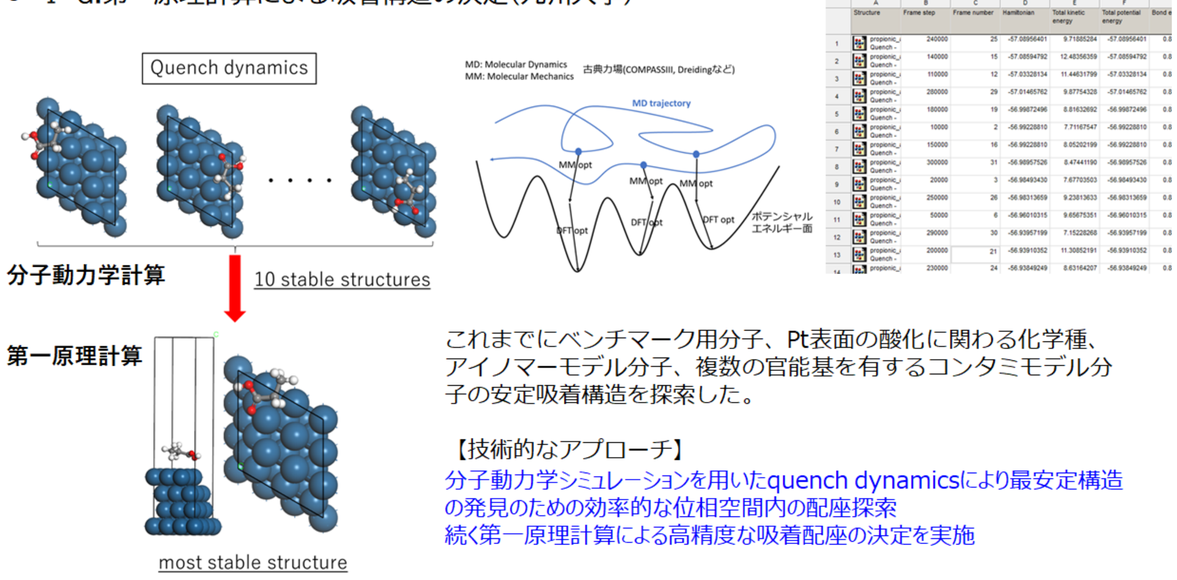
波数より吸着種を同定して、強度より吸着種を定量し、吸着構造解析可能

酸化分解処理前の0.4Vにおいて、NPAの他にCOやpropionylなどのNPA分解物の反応中間体が吸着していることを確認

- Ⅰ-c. operando高分解能X線吸収計測（京都大学、JASRI）
  - 高分解能XANESスペクトルより、コンタミ成分の吸着を定性・定量的に解析するためにはXANESスペクトルが、各吸着分子によって異なることを確認する必要がある。
  - 高分解能XANESにより、吸着している分子に応じてXANESの形状が異なることを確認した。これを利用し、第一原理計算と組み合わせることにより吸着物の種類の同定が可能ことを意味する。



- Ⅰ-d.第一原理計算による吸着構造の決定（九州大学）



これまでにベンチマーク用分子、Pt表面の酸化に関わる化学種、アイノマーモデル分子、複数の官能基を有するコンタミモデル分子の安定吸着構造を探索した。

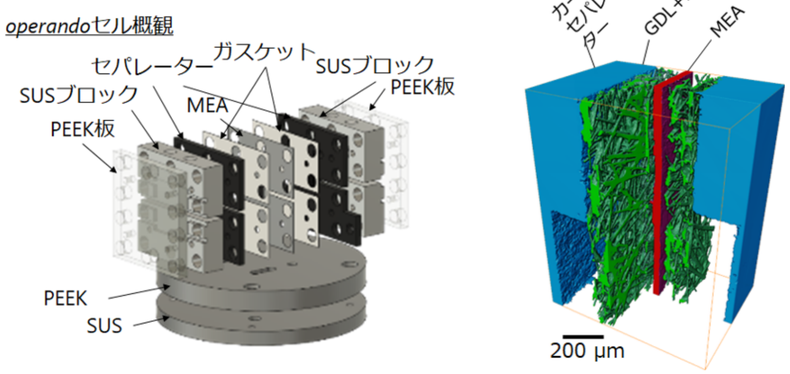
【技術的なアプローチ】

分子動力学シミュレーションを用いたquench dynamicsにより最安定構造の発見のための効率的な位相空間内の配座探索

続く第一原理計算による高精度な吸着配座の決定を実施

- Ⅱ.湿潤過程の解明（京都大学）
  - 発電可能なoperando X線CTセルを開発し、通常のMEA測定と同等の発電特性を示すことを確認した。
  - 産業から提示されたエージング条件を適用し、エージングによるMEA膨潤過程を観察した。

発電可能なoperando CTセルの開発



４．今後の見通しについて

更に必要とされる、複雑なコンタミモデル分子の吸着挙動解析、フロー型セルの構築と、LC-MSの適用等の脱離種の解析なども含めた総合的な解析を加えて、エージング過程における触媒表面状態の変化を明らかにする。

エージング過程における各部材の膨潤状態の解析と抵抗成分の相関を明らかにして、効果的なエージングプロトコルの提案を行う。

連絡先：京都大学
uchimoto.yoshiharu.2n@kyoto-u.ac.jp