

被毒を解明し、エージングを「5分以内」へ

エージングの反応機構を解明してプロトコルを提案

1. 最終目標

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。数十分から数時間を要するため莫大な設備投資が必要エージング機構の解明に基づき、使用回避物質・電位制御によるクリーニング・湿潤促進を含むプロトコルを確立し、エージング時間を5分以内に短縮する。将来的にはオンボードエージングの実現を目指す。

2. 成果・進捗概要

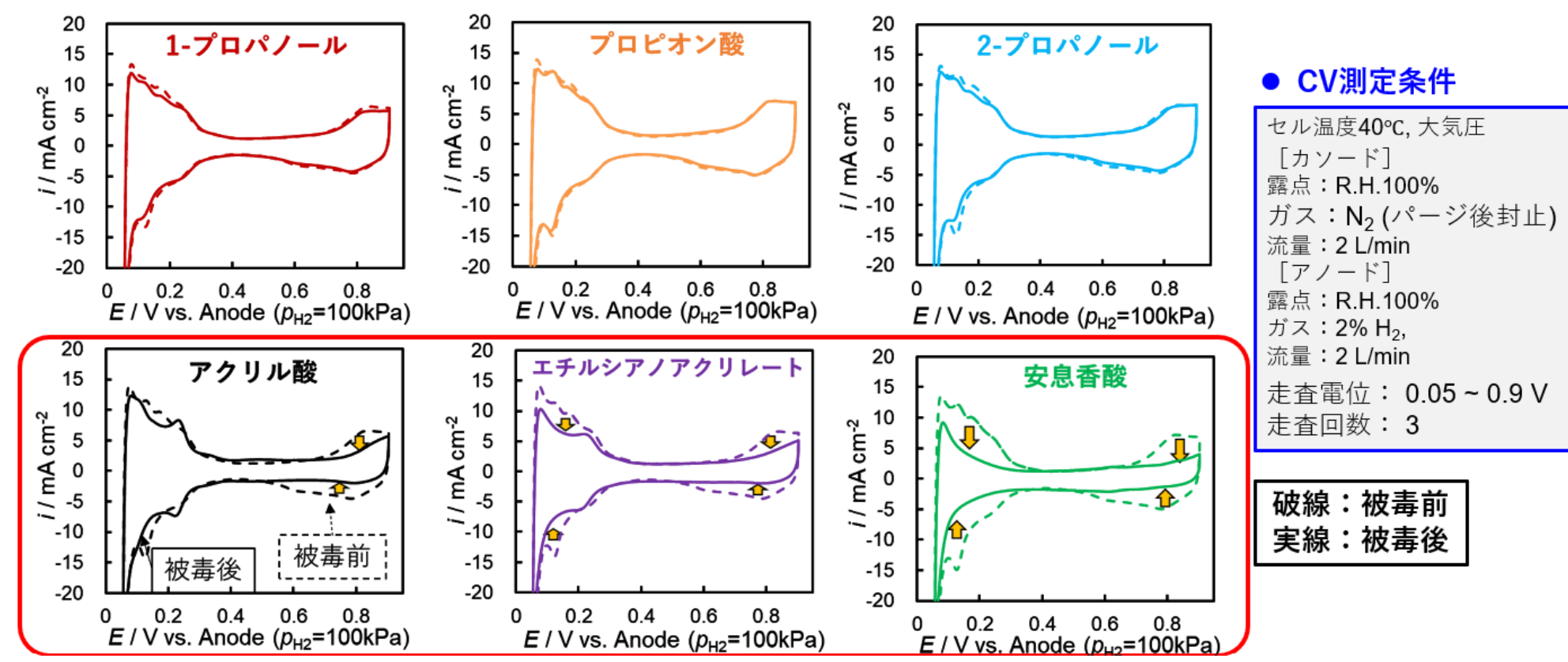
産業界が想定するコンタミ分子を電気化学評価し、被毒が顕著な安息香酸を代表分子に選定。Operando SEIRAS・高分解能XANES・第一原理計算・電気化学を統合して各電位の吸着種を同定。フローセルで脱離の電位依存性を定量し、低電位+高電位の二段階処理が被毒回復を加速することを発見。マイクロCTで膨潤も可視化した。

計測×計算の統合の有用性

- コンタミモデル分子吸着種の差スペクトル形状の違い
・プロパノール、アクリル酸、安息香酸、メチルシアノアクリレート
・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レートについては、SEIRASで明確に分離できるため、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ため、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
- SEIRASの分離可
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)
- FY26計画
九州大学で行われた第一原理計算による安定吸着構造の結果をXANESシミュレーションし、被毒及びクリーニング過程での白金原子と吸着モデル分子の状態変化の解析を行う。

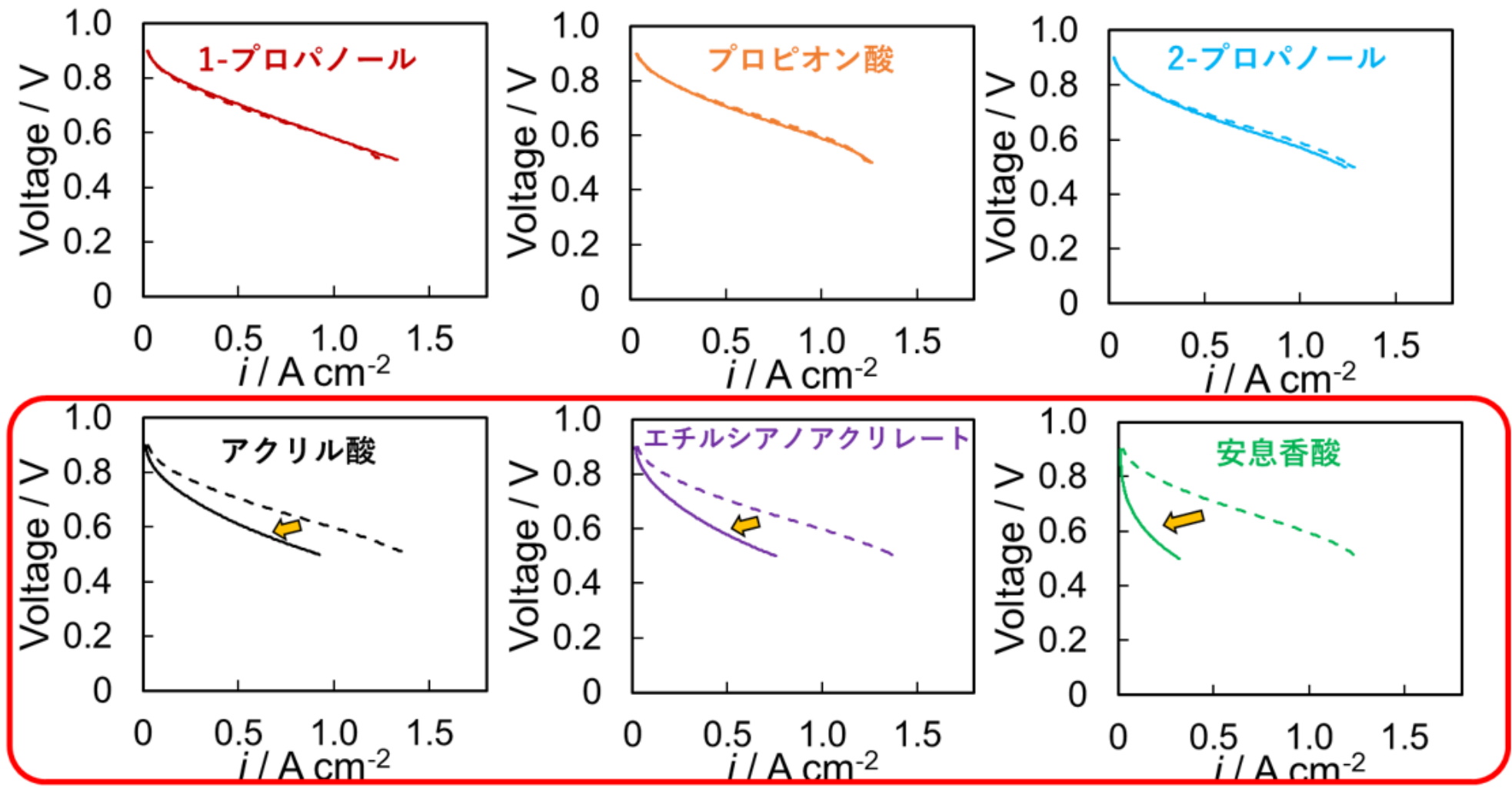
意義 XANESシミュレーションで分子を識別。形状が似た分子もSEIRASで分離でき、相補的に吸着分子を同定。

① 標的分子の電気化学 (CV)



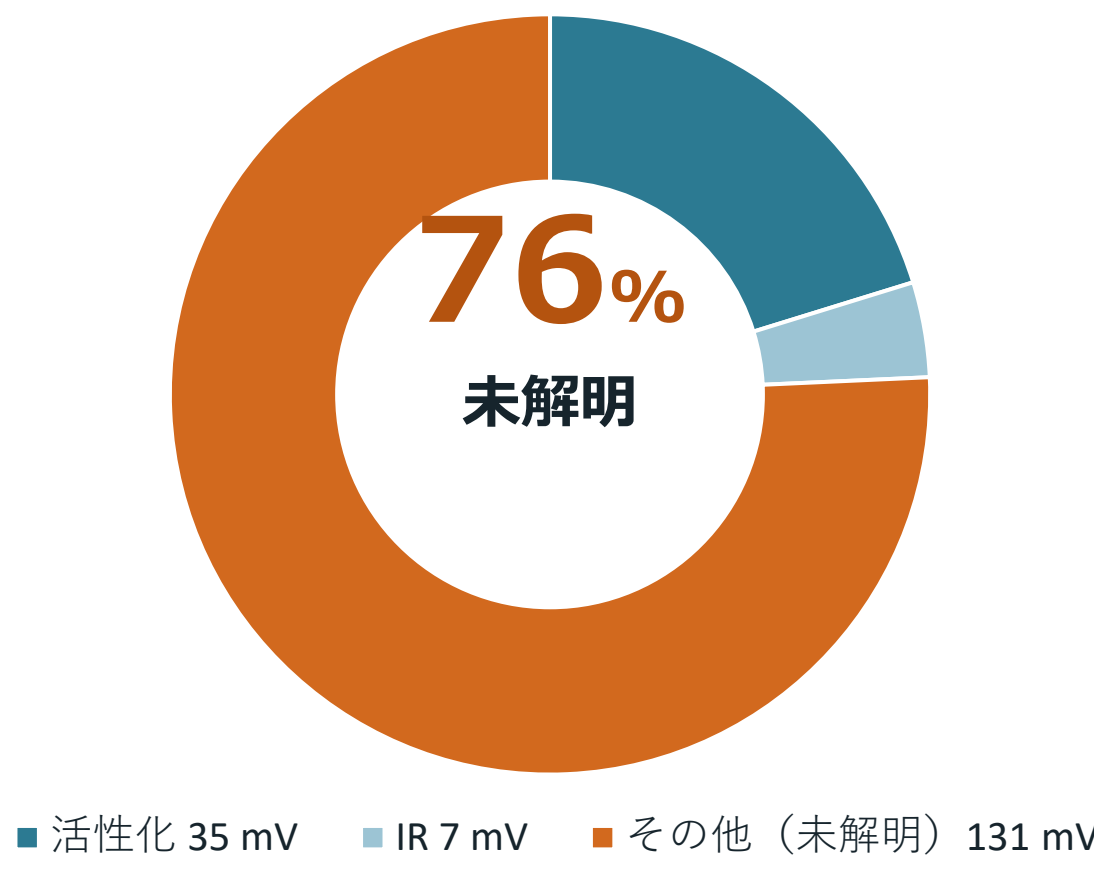
意義 接着剤由来の安息香酸・エチルシアノアクリレートが強く被毒(インク由来は被毒なし)。安息香酸を標的に選定。

② 発電特性 (IV特性)



意義 IV特性でも接着剤由来分子で電圧が低下。被毒の影響をMEA発電特性として確認。

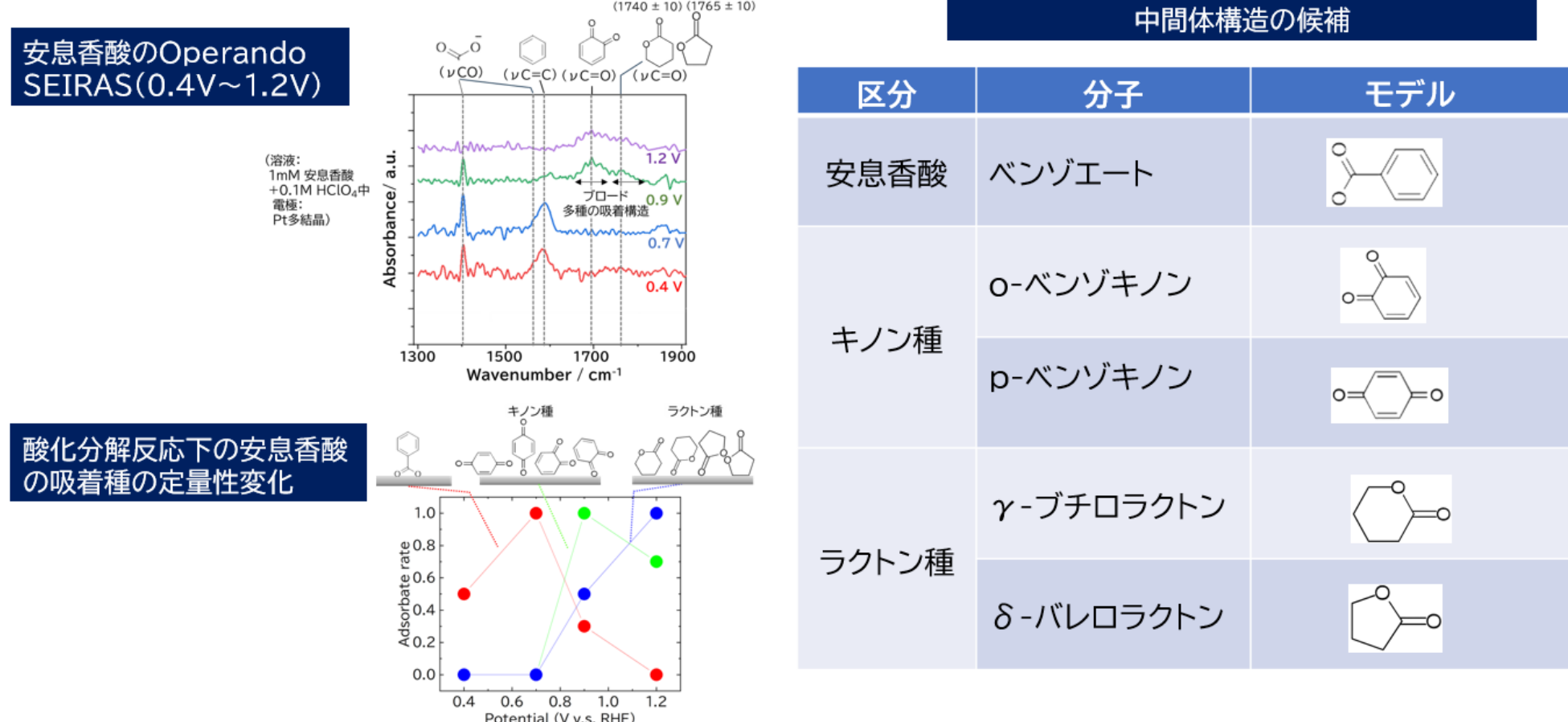
③ 分極要因の分離



意義 173 mVのうち約24%のみ説明可。残り約76% (131 mV) が未解明 = 機構解明が鍵。

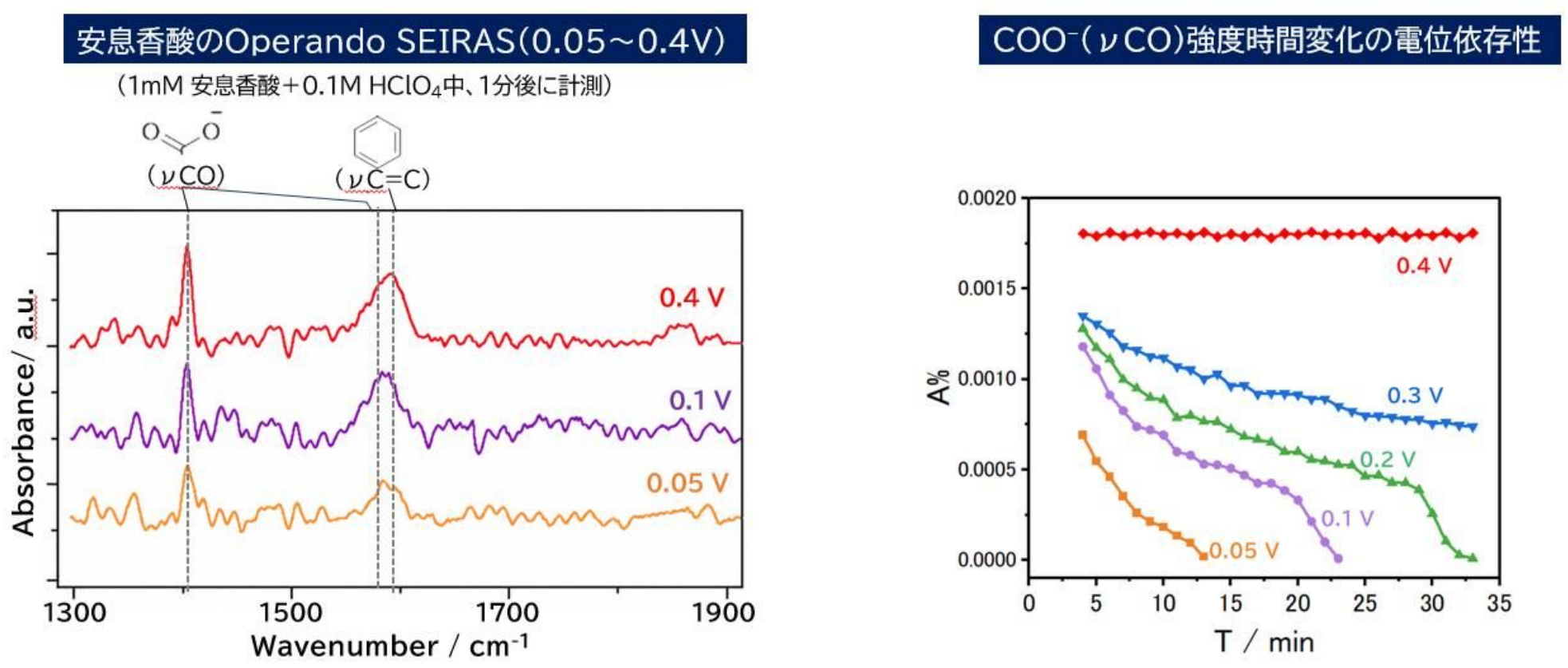
④ 各電位の吸着種と中間体

- 安息香酸の酸化分解過程の中間体を解析
- 中間体の吸着構造モデル構築をお願いしたい



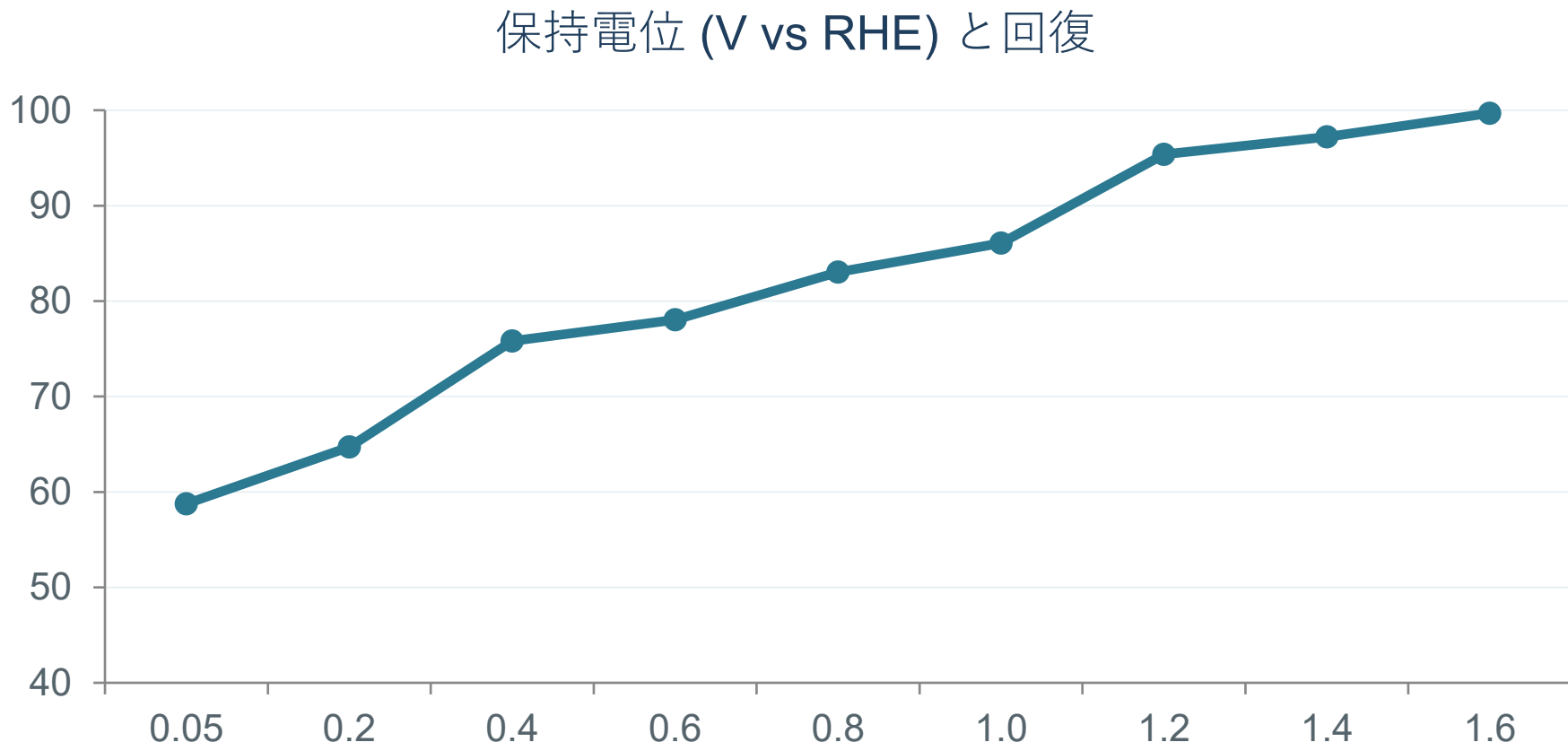
意義 高電位で酸化分解し、0.8 V以上でキノン種、さらにラクトン種を生成(中間体構造を帰属)。

⑤ 低電位での脱離挙動



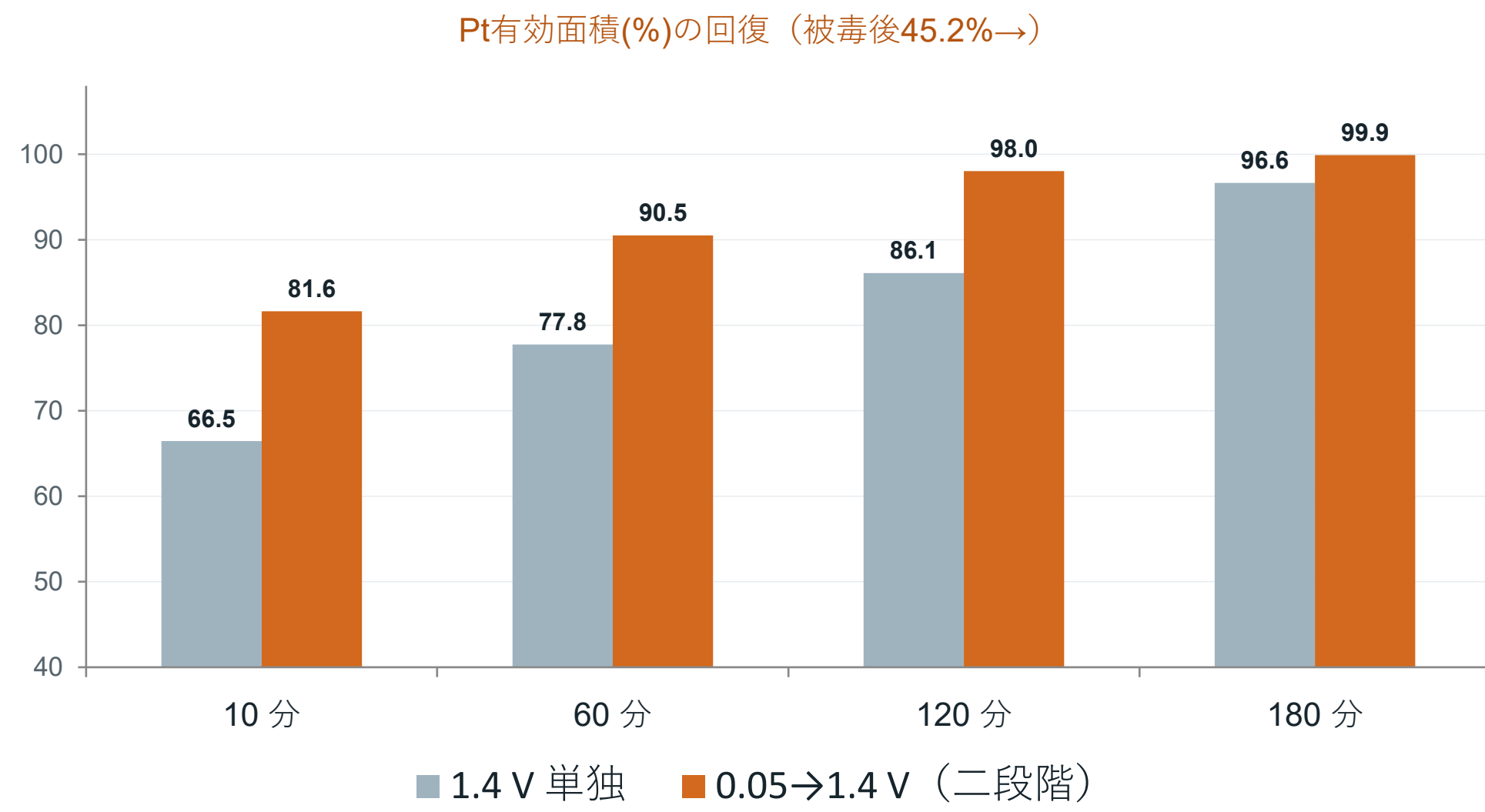
意義 ベンゾエートのCOO-が0.05 Vで減少(脱離)、0.4 Vでは不変。低電位で脱離が進む。

⑥ 脱離の電位依存性



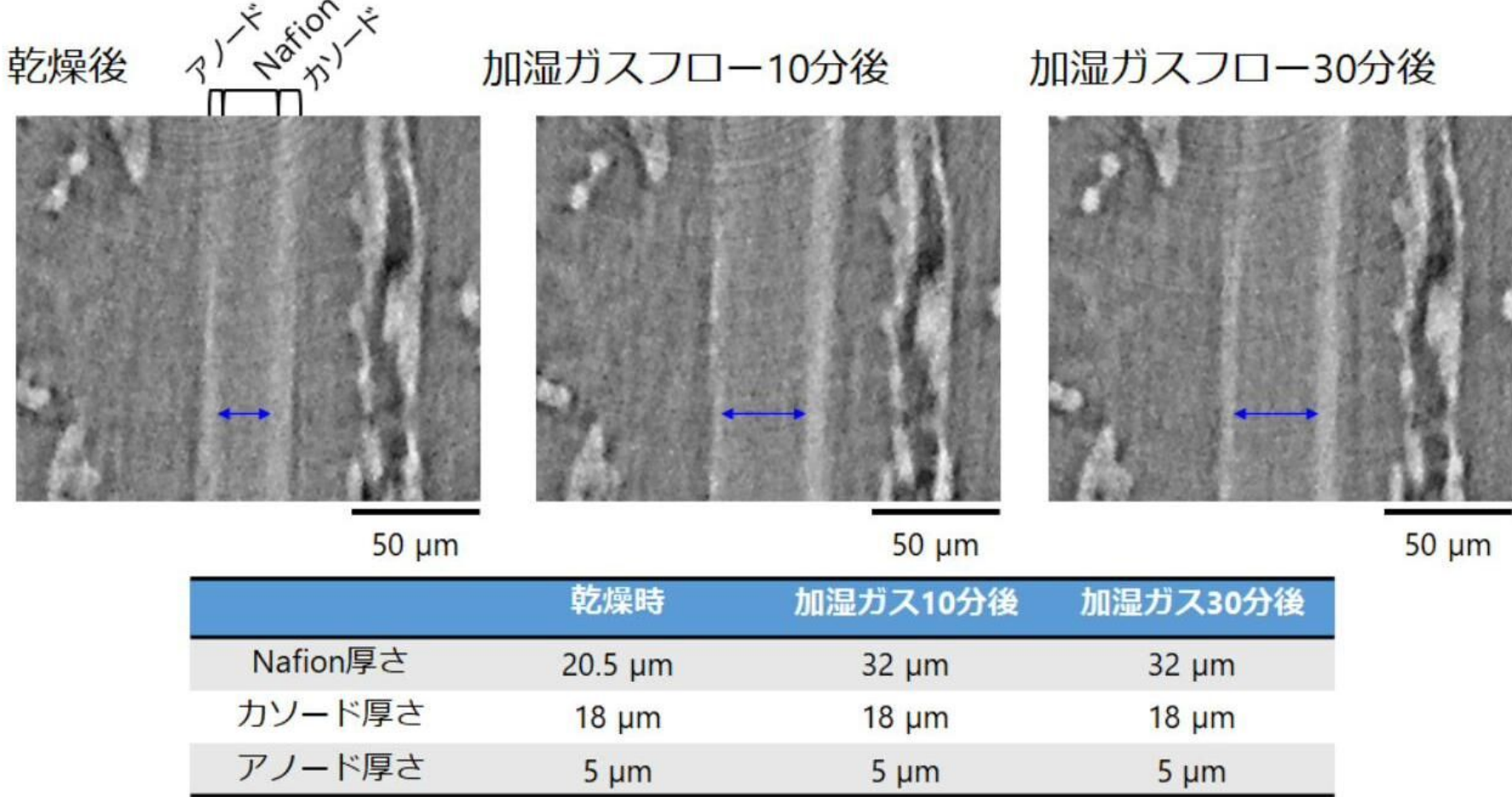
意義 被毒後45.2%が、保持電位を上げるほど速く回復(5分・1.4 Vで97%)。高電位ほど酸化除去が進む。

⑦ 新しい二段階エージングプロトコルと被毒除去の機構



意義 二段階処理は1.4 V単独より速く回復

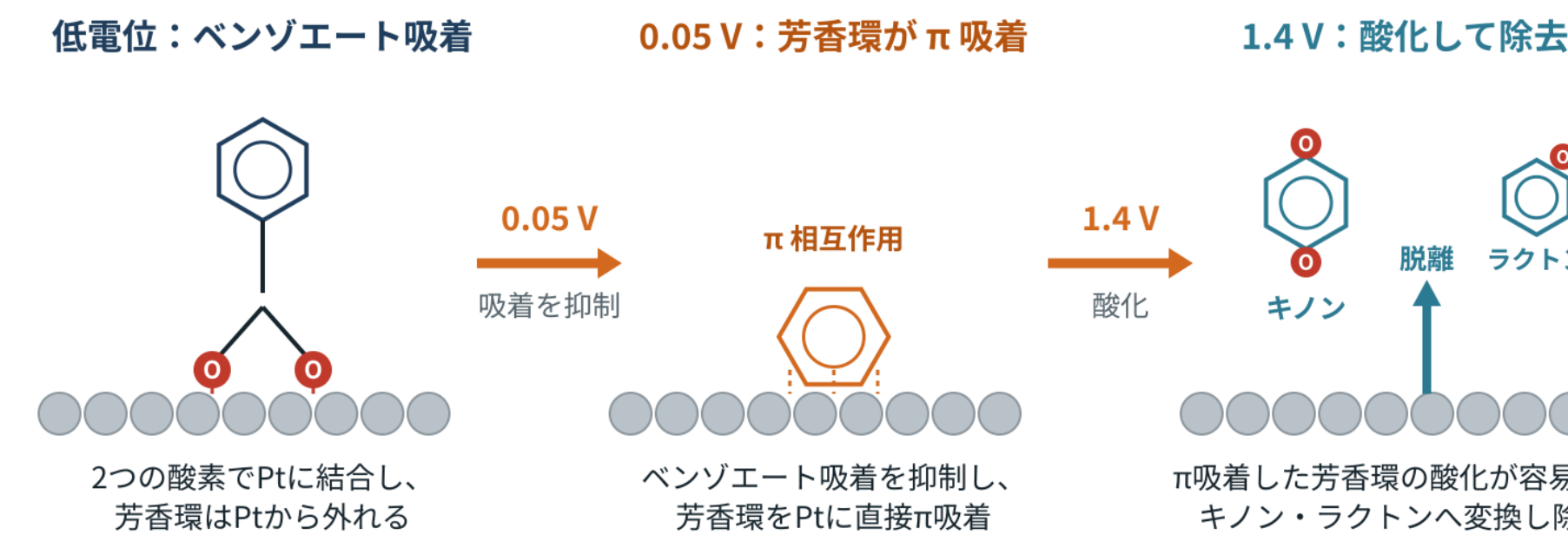
⑧ 膨潤の可視化 (マイクロCT)



意義 マイクロCTで加湿時のNafion膨潤(20.5→32 μm)を直接可視化・定量。

⑨ 実用化・事業化の見通し

- SEIRASと高分解能XANES、第一原理計算によるXANESシミュレーションで、ある程度の吸着分子が推定できること、今後LC-MSを併用することにより完全に反応機構を把握したい
- 機構解明に基づき、最適のエージングプロトコルを提案し、使用回避物質・湿潤促進技術と統合する
- 今後は、さらに実際のプロセスで予想されるコンタミ分子に拡張する。
- エージング 5分以内 のプロトコルを提案し、オンボードエージング実現へ。



機構 0.05 Vで芳香環を直接π吸着させると、1.4 Vでのキノン/ラクトンへの酸化変換が容易になり、白金から速やかに除去される。