

発表No. A1-6

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

発表者名 内本 喜晴

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 2024.7.18

連絡先：京都大学

[uchimoto.yoshiharu.2n@kyoto-u.ac.jp](mailto:uchimoto.yoshiharu.2n@kyoto-u.ac.jp)

# 事業概要

## 1. 期間

開始 : 2023年6月

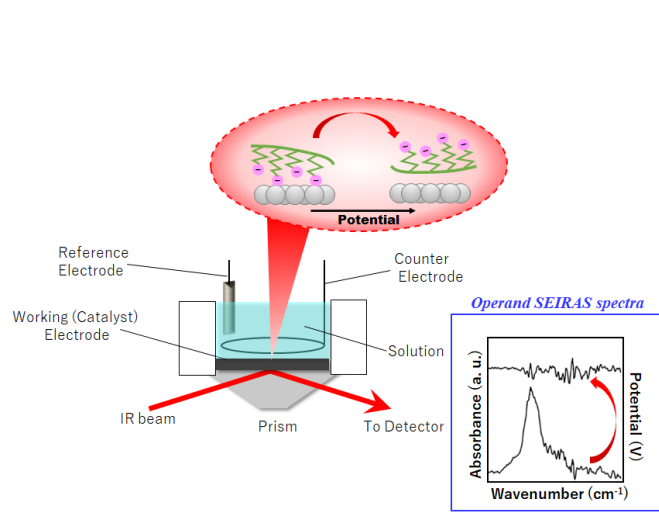
終了 (予定) : 2025年3月

## 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。

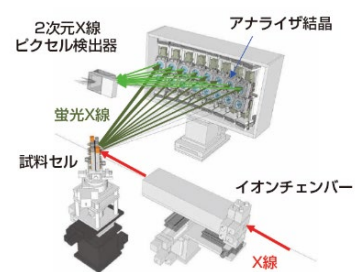
## 3. 成果・進捗概要

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。



## operand 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)

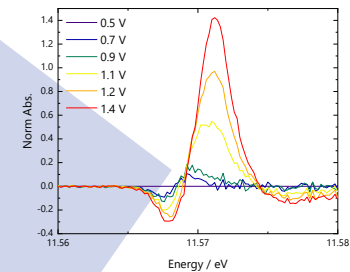


## 回転電極による operando高分解能 XANES

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、JASRI)

## 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 (京都大学、JASRI)



## LC-MSによる脱着分子の検出

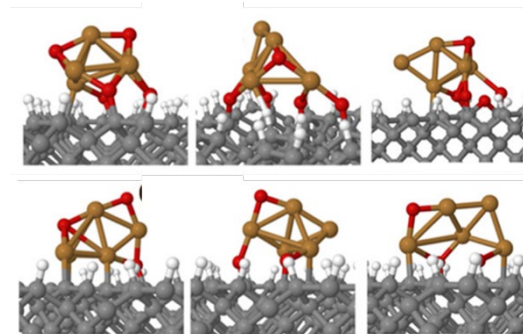
(京都大学・FC-Cubic)

## 第一原理計算によるXANESシミュレーション

(FC-Cubic)

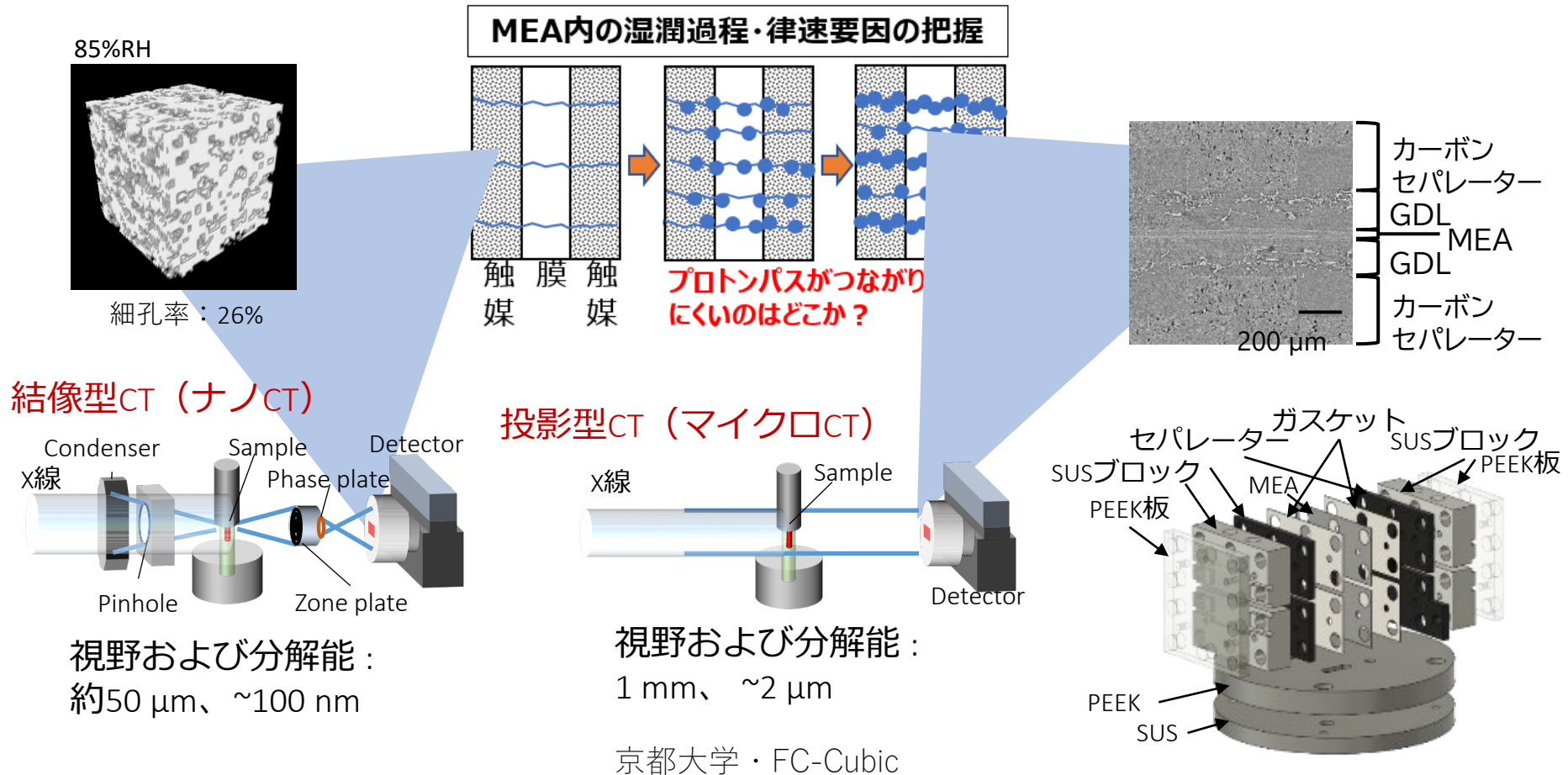
## 第一原理計算による吸着構造の決定

(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)

## エージングプロセスのoperandoX線イメージング解析



# 1. 事業の位置付け・必要性

- 本事業を実施する背景や目的

現在、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)が行われている。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となる。燃料電池スタックの生産性向上と設備投資削減の取り組みが必要とされている中、スタック製造工程の最終段階で行われるエージング工程が最大のネックとなることが予想されている。

ロードマップで示されている条件は下記の通りである。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H<sub>2</sub>ガス使用量を80%削減すること。エージング工程の時間短縮、コスト削減のためには、その過程で起こっている現象を解明することが必要となる。

- 本事業の位置づけや意義、必要性

現在考えられているエージングの機能要件は、白金触媒表面のクリーニング、付着物除去と、電解質膜・触媒層アイオノマーの湿潤、触媒表面までのプロトンパス形成である。高感度赤外分光法、高分解能XANES、第一原理計算、LC-MSの組み合わせでの触媒表面を覆う化学種の特定、付着形態、吸着離脱過程などの解明、operandoX線イメージング解析を用いたプロトン伝導パス形成、高精度電気化学計測による分極要因の解明、を組み合わせることにより、エージング過程における分極要因を明らかにすることが出来る

## 2. 研究開発マネジメントについて

- 研究開発の目標と目標設定の考え方

| 目標        | 方針  | ベンチマークとの比較  | 技術的な戦略  |
|-----------|---|---|---|
| 触媒表面状態の解明 | 高感度赤外分光法、高分解能XANES、第一原理計算、LC-MSの組み合わせでの現象解明 | 現状は高感度赤外分光法、LC-MS、通常XANESの適用がなされている。高分解能XANESと第一原理計算も組み合わせて統合的な現象解明を行う。 | 産業界からの情報を基に候補分子を決定し、最先端計測およびシミュレーションを駆使して現象解明を行う。                             |
| 湿潤過程の解明   | <i>operando</i> X線イメージング解析を用いた現象解明          | マルチスケール解析により、触媒層から高分子固体電解質の膨潤までの現象解明が可能。                                | 最新の放射光X線CTイメージング技術による、時間分解能マルチスケール（マイクロ、ナノ）、マルチモーダル（吸収コントラスト、位相コントラスト）による現象解明 |
| 分極挙動解明    | 高精度電気化学計測により、分極要因を明らかにする                    | 表面状態の解明と、湿潤過程の解明との総合的な解明が可能   | 現象解明との組み合わせが重要  |

- 研究実施体制

京都大学

◆研究開発テーマ

- ・触媒表面状態の解明
- ・時間分解放射光X線CTイメージングによる湿潤過程可視化

FC-Cubic

◆研究開発テーマ

- ・触媒表面状態の解明
- ・高精度電気化学計測

九州大学

◆研究開発テーマ

- ・吸着構造の決定
- 触媒表面状態の解明

JASRI

◆研究開発テーマ

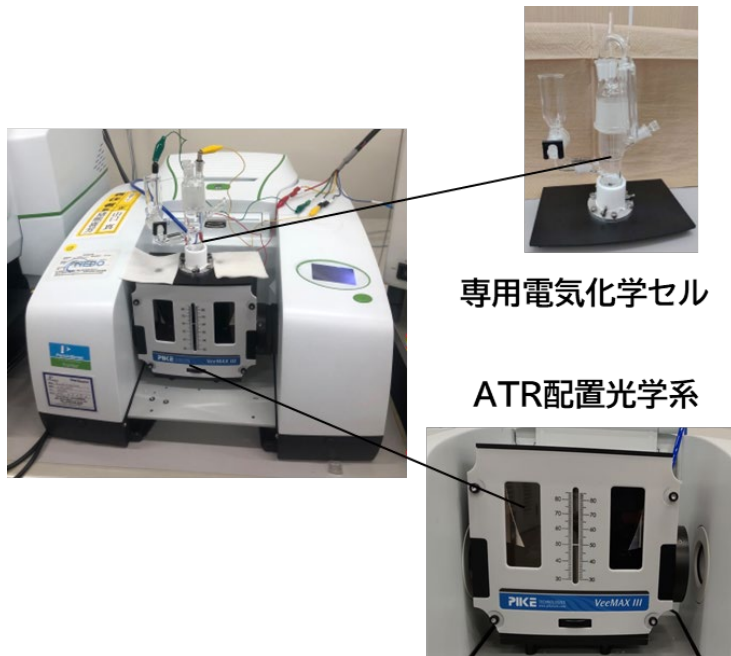
- ・触媒表面状態の解明

### 3. 研究開発成果について

#### ● I -b. 赤外分光計測(FC-Cubic)

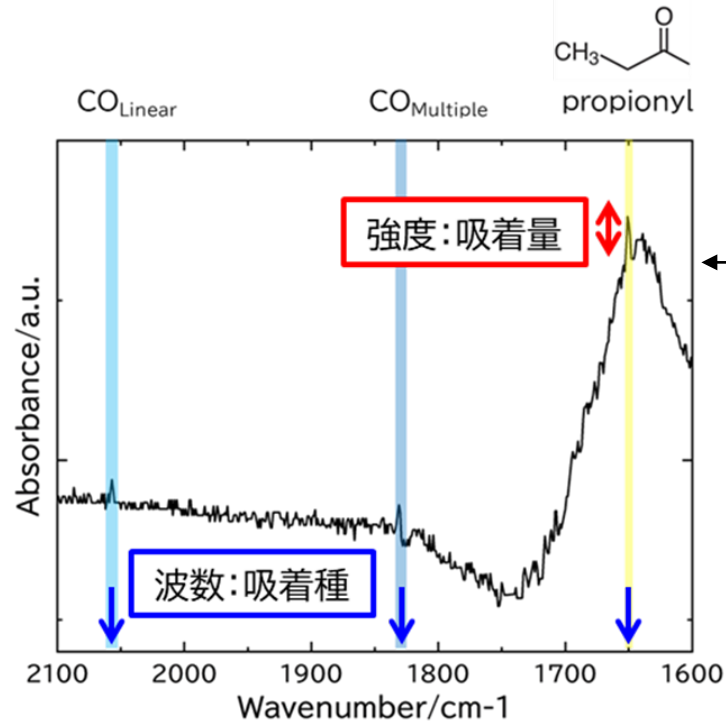
- 製造プロセス中にセル内に混入する有機系コンタミ成分、また、その分解物の触媒表面への吸着・脱離プロセスを理解するため、Pt平板モデル電極を用いたoperando表面増強赤外吸収分光(SEIRAS)により、エージング反応下の吸着分子の振動を測定し、吸着化学種の同定や定量解析をする。
- Operando SEIRAS測定系を構築し、標準的な測定方法を確立した。産業界から提示されたコンタミモデル分子を用いて、データを収集した。

#### □ 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<sub>4</sub>, 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

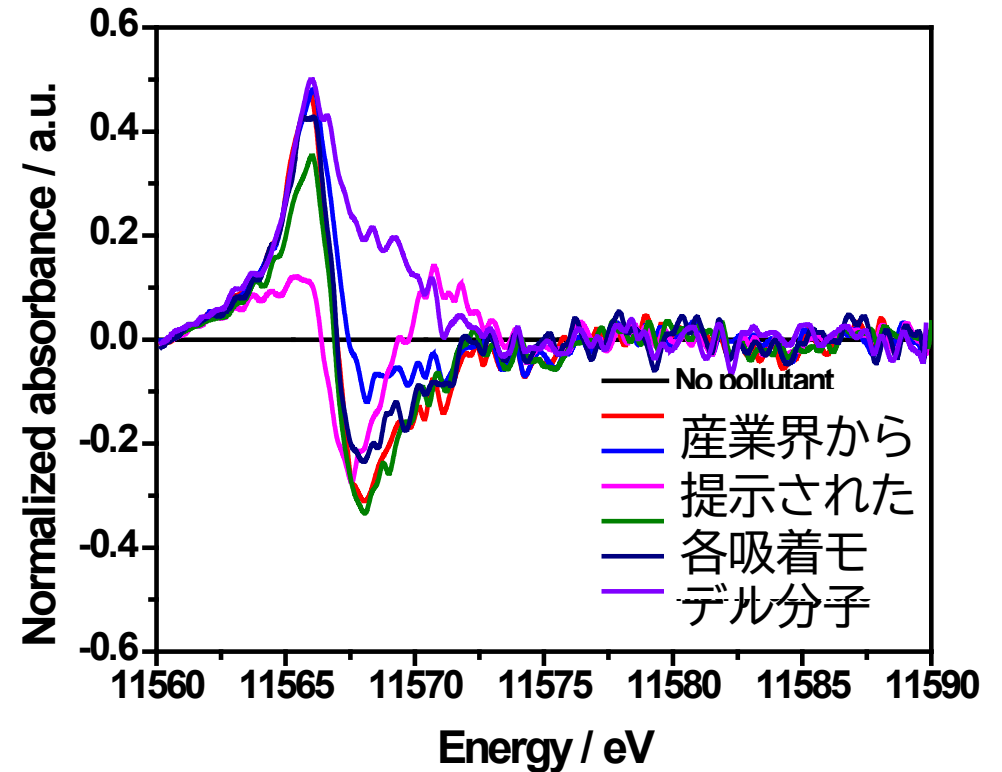
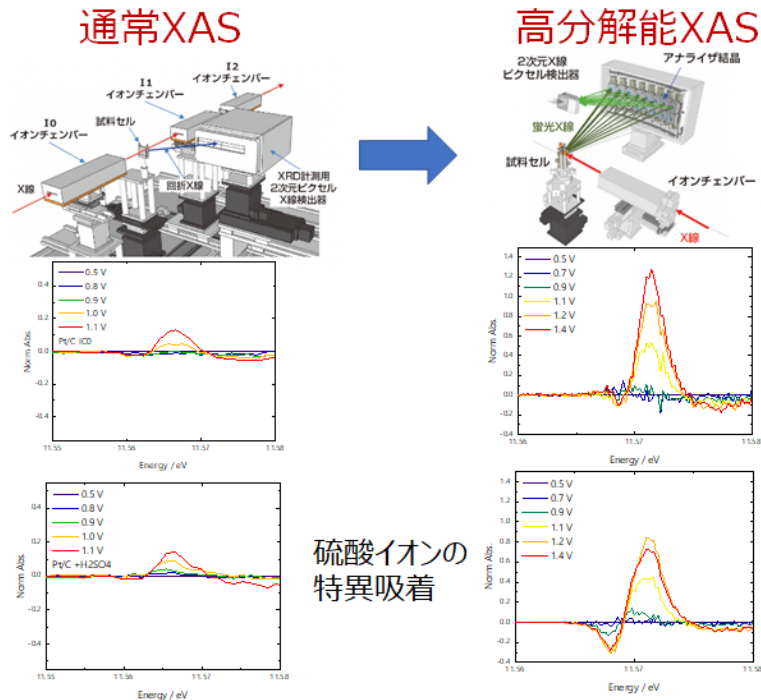
酸化分解処理前の0.4Vにおいて、NPAの他にCOやpropionylなどのNPA分解物の反応中間体が吸着していることを確認



### 3. 研究開発成果について

- 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であることを意味する。

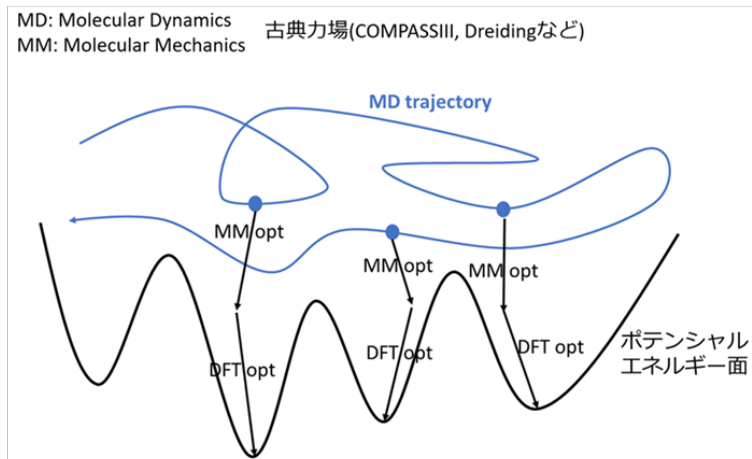
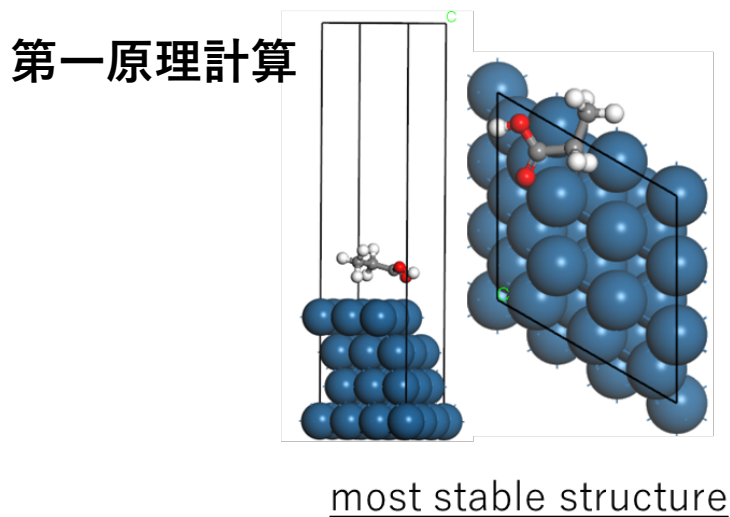
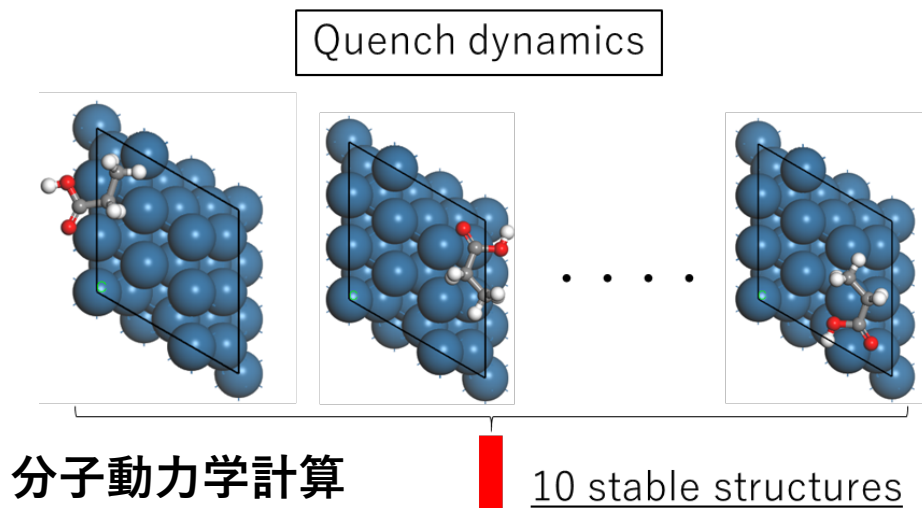
回転電極





### 3. 研究開発成果について

- I -d. 第一原理計算による吸着構造の決定(九州大学)



|    | A                  | B          | C            | D            | E                    | F                      |        |
|----|--------------------|------------|--------------|--------------|----------------------|------------------------|--------|
|    | Structure          | Frame step | Frame number | Hamiltonian  | Total kinetic energy | Total potential energy | Bond e |
| 1  | propionic_Quench - | 240000     | 25           | -57.08956401 | 9.71885284           | -57.08956401           | 0.8    |
| 2  | propionic_Quench - | 140000     | 15           | -57.08594792 | 12.48356359          | -57.08594792           | 0.8    |
| 3  | propionic_Quench - | 110000     | 12           | -57.03328134 | 11.44631799          | -57.03328134           | 0.8    |
| 4  | propionic_Quench - | 280000     | 29           | -57.01465762 | 9.87754328           | -57.01465762           | 0.8    |
| 5  | propionic_Quench - | 180000     | 19           | -56.99872496 | 8.81632692           | -56.99872496           | 0.8    |
| 6  | propionic_Quench - | 10000      | 2            | -56.99228810 | 7.71167547           | -56.99228810           | 0.8    |
| 7  | propionic_Quench - | 150000     | 16           | -56.99228810 | 8.05202199           | -56.99228810           | 0.8    |
| 8  | propionic_Quench - | 300000     | 31           | -56.98957526 | 8.47441190           | -56.98957526           | 0.8    |
| 9  | propionic_Quench - | 20000      | 3            | -56.98493430 | 7.67703503           | -56.98493430           | 0.8    |
| 10 | propionic_Quench - | 250000     | 26           | -56.98313659 | 9.23813633           | -56.98313659           | 0.8    |
| 11 | propionic_Quench - | 50000      | 6            | -56.96010315 | 9.65675351           | -56.96010315           | 0.8    |
| 12 | propionic_Quench - | 290000     | 30           | -56.93957199 | 7.15228268           | -56.93957199           | 0.8    |
| 13 | propionic_Quench - | 200000     | 21           | -56.93910352 | 11.30852191          | -56.93910352           | 0.8    |
| 14 | propionic_Quench - | 230000     | 24           | -56.93849249 | 8.63164207           | -56.93849249           | 0.8    |

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】

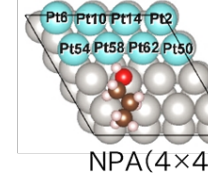
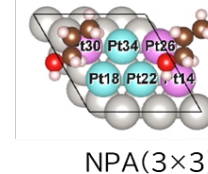
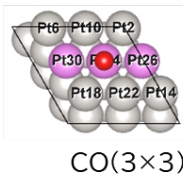
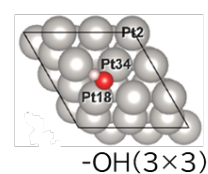
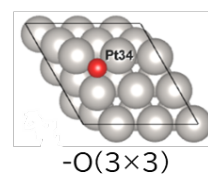
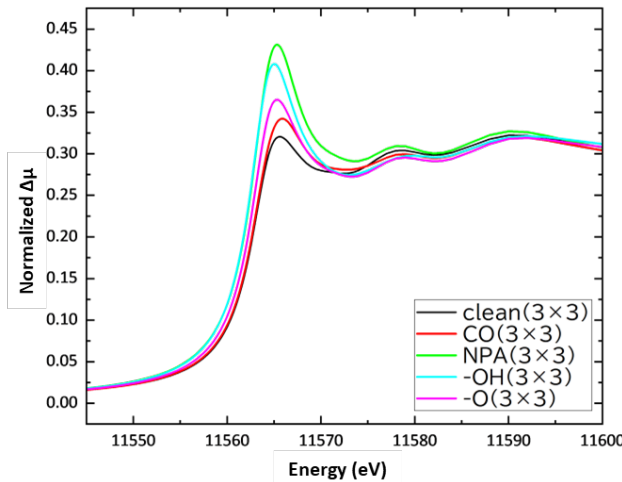
分子動力学シミュレーションを用いたquench dynamicsにより最安定構造の発見のための効率的な位相空間内の配座探索  
 続く第一原理計算による高精度な吸着配座の決定を実施

### 3. 研究開発成果について

- I -e. 第一原理計算によるX線吸収端近傍構造シミュレーション(FC-Cubic)
- MEA/触媒層の高分解能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、得られたXANESスペクトルを成分ごとに分離することが必要である。そのために、第一原理計算によって吸着構造モデルを構築し、FDMNES を用いてXANESスペクトルのシミュレーションを行う。
- シミュレーションを実施するための計算環境構築し、いくつかのコンタミモデル分子が吸着した構造に対して、XANESスペクトルのシミュレーションを検討した。吸着種や被覆率でスペクトル形状が異なることを確認し、吸着種の同定、定量が可能であることを確認した。

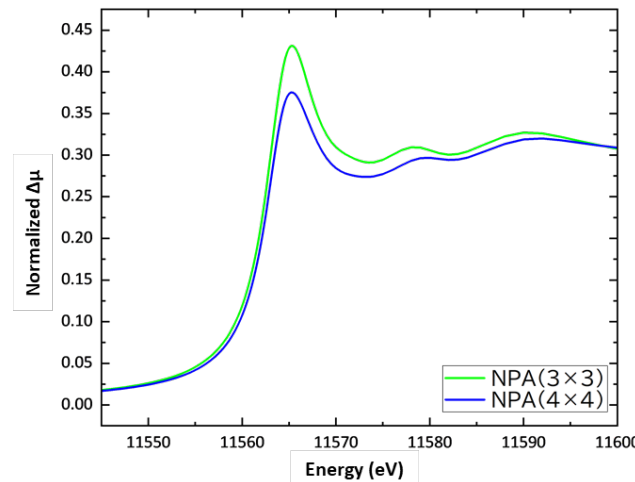
#### □ 異なった吸着種のXANESスペクトル(同被覆率)

吸着化学種によりホワイトラインの強度とピーク位置が異なる



#### □ 異なった被覆率のXANESスペクトル(NPA)

被覆率増加するとホワイトライン強度大きくなる



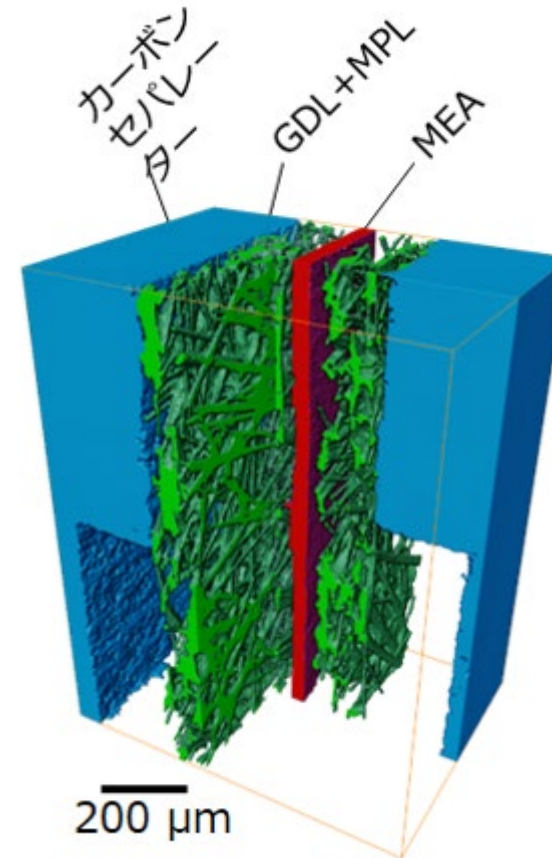
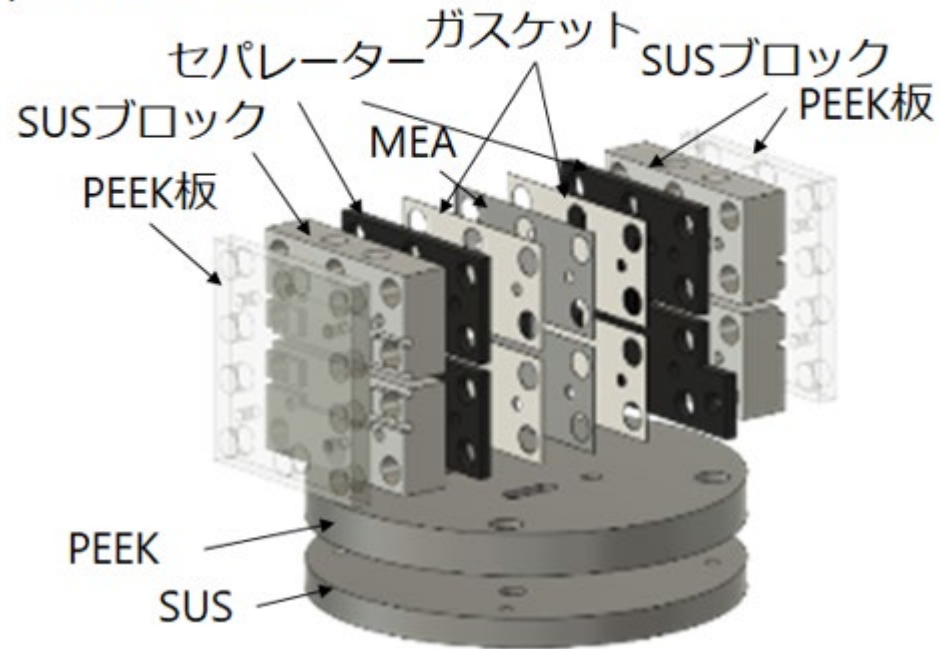
吸着種や被覆率でスペクトル形状が異なり、各々の成分を分離可能

### 3. 研究開発成果について

- 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

operandoセル概観



## 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。

### 本プロジェクト (2023-2024)

エージングのプロセスの現象解明  
燃料電池スタック生産の最終工程であるエージング工程において、その工程の時間の短縮に資する知見、解析手法を提供

接着剤、溶剤等の材料選定の指針

### 2030年

さらに多くの計測技術を組み込んだ形でのプロセス機構解明のための本格的プラットフォームを構築  
(例えば中性子をプローブとするイメージングや中性子散乱による水クラスター情報)

使用を回避すべき材料がより明確になるとともに、  
・効果的なコンタミ成分の除去  
・効果的な湿潤過程  
のプロトコル (電位変動条件等) を提案

ロードマップ目標の生産技術確立

個社の燃料電池製造ラインにおいて、接着剤などの材料設計への反映、新たなエージング手法の実装