

「 固体高分子形燃料電池
利用高度化技術開発事業 」

事業原簿【公開】

担当部	国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 次世代電池・水素部
-----	--

目次

概 要.....	2
プロジェクト用語集.....	7
I. 事業の位置付け・必要性について	38
1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性.....	38
1. 1 NEDO が関与することの意義.....	38
1. 2 実施の効果（費用対効果）	39
2. 事業の背景・目的・位置づけ	39
II. 研究開発マネジメントについて	42
1. 事業の目標.....	43
1. 1 研究開発の目標.....	43
1. 2 各研究開発項目の目標	43
2. 事業の計画内容.....	62
2. 1 研究開発の内容.....	62
2. 2 研究開発の実施体制	65
2. 3 研究の運営管理.....	67
2. 4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性	70
3. 情勢変化への対応.....	72
4. 中間評価結果への対応.....	74
5. 評価に関する事項	75
III. 研究開発成果について	76
1. 事業全体の成果.....	76
2. 研究開発項目別の成果.....	77
3. 研究開発成果の意義.....	135
4. 特許、論文、外部発表等の件数.....	135
IV. 成果の実用化・事業化に向けた取組及び見通しについて.....	136

(添付資料)

(添付-1) 各研究開発項目の詳細

(添付-2) プロジェクト基本計画

(添付-3) 事前評価関連資料（事前評価書、パブリックコメント募集の結果）

概要

最終更新日	2019年8月30日		
プロジェクト名	固体高分子形燃料電池利用高度化 技術開発事業	プロジェクト番号	P15001
担当推進部/PM または担当者	新エネルギー部 大平 英二(2015年5月～2018年4月30日) 次世代電池・水素部 原 大周(2018年5月1日～現在)		
0. 事業の概要	<p>燃料電池自動車用の燃料電池の研究。基礎基盤研究は委託事業として、実用化に近い応用技術開発は助成事業として実施。具体的には以下のとおり。</p> <p>①普及拡大化基盤技術開発 燃料電池の高効率・高耐久・低コスト化を実現するための低貴金属触媒、非貴金属触媒、電解質等の要素技術開発、膜電極接合体(MEA)及びMEA構成材料の設計技術確立のための反応現象や物質移動現象等の評価・解析・制御技術開発。</p> <p>②プロセス実用化技術開発 燃料電池を構成する電極触媒、電解質、セパレータ等の材料や MEA の大量生産可能な生産プロセス及び品質管理等の技術開発。</p>		
1. 事業の位置 付け・必要 性について	<p>(1)政策上の位置付け 燃料電池は、燃料が有する化学的エネルギーを直接電気エネルギーに変換する発電装置であるため、回転や摺動等の運動エネルギーを介す従来型の発電機関より本質的に高いエネルギー効率を発揮することが可能であるとともに、発電時に二酸化炭素を発生しない。そのため、我が国に課せられた地球温暖化ガス排出抑制目標の達成には燃料電池の大量普及が必要不可欠であり、運輸分野や電力・熱供給分野での応用に向けた研究開発を進めることが肝要である。</p> <p>このような状況を踏まえて、環境負荷低減、エネルギーセキュリティの確保、新規産業創出などの社会的課題の解決の方策として、2014年6月に策定された第4次エネルギー基本計画では水素エネルギーを活用する社会(水素社会)への期待が謳われた。そしてこれを受けて経済産業省は「水素・燃料電池戦略ロードマップ」(2014年6月策定、2016年3月改訂、2019年3月改訂)を示し、水素社会の実現を目指して定置用燃料電池や燃料電池自動車(以下、「FCV」という。)、水素ステーション等の普及目標とともにそれらの実現に向けて取り組むべき具体的な行動を明確化して官民で共有するためのアクションプランを提示した。また、2018年7月に策定された第5次エネルギー基本計画では、我が国のエネルギー政策における水素エネルギーの位置づけが強調された。このように水素関連政策が重要視されつつある中、2017年12月には安倍首相のイニシアティブにより 2050年を視野に将来目指すべきビジョンであると同時に、その実現に向けた 2030年までの行動計画として、世界で初めての水素に関する国家戦略である「水素基本戦略」が策定され、燃料電池の研究開発の更なる推進と多用途化が謳われた。</p> <p>(2)NEDO が関与する意義 パリ協定の目標遵守やエネルギー源多様化のセキュリティ確保の観点等を踏まえて 2017年末に水素基本戦略が策定されると共に 2018年には水素閣僚会議が開催されるなど、安倍首相イニシアティブによって水素社会の実現が我が国政府の重要政策に位置付けられている。しかし、水素利用の飛躍的拡大に欠かすことのできない燃料電池には性能やコストの課題が多いため、大学研究機関等の知見を結集した複雑かつ高度な長期的研究が必要である。このため、燃料電池は未だ民間主体の自立的ビジネスの成立には至っておらず、NEDOによる研究開発支援が必要である。</p> <p>本事業に係る知見は、長年燃料電池に係る研究開発マネジメントを実施してきた NEDO に最も集積されている。</p>		

	<p>こうした状況から、NEDO が適切な技術課題を設定するとともに多数の研究機関等による開発体制を構築して事業を実施することが最も効率的である。</p> <p>(3)実施の効果</p> <p>「水素・燃料電池戦略ロードマップ」で水素・燃料電池関連の市場規模は、日本国内だけで 2030 年に 1 兆円程度、2050 年に 8 兆円程度に拡大するとの試算が示されている。また、2018 年に(株)富士経済が実施した国内市場規模の予測によると、家庭用 PEFC の市場規模は 2025 年に約 1,620 億円、2030 年に約 2,835 億円、FCV は 2025 年に約 1,053 億円、2030 年に約 3,855 億円と予測されている。</p> <p>更に、FCV の CO2 削減量が 1 台あたり約 2 トン-CO2/年であると仮定して試算すると、2030 年の政策目標である累計 FCV 導入台数 80 万台/年を当てはめると、年間 160 万トンの CO2 削減効果が期待できる。上述の水素・燃料電池戦略ロードマップでは、600 万台普及時には運輸部門のうちの旅客部門における CO2 排出量の 9%程度を削減する効果が見込まれており、Well to Wheel ベースでも CO2 削減量が約 390～760 万トン/年であることから、2030 年の累計 FCV 導入台数 80 万台を当てはめると、年間 52～101 万トンの CO2 削減効果となる。</p> <p>更に、本事業で開発対象とする燃料電池本体のみならず、その製造過程において様々な民間企業の当該分野へ参入することにより当該分野の裾野産業の強化と拡大を誘発し、電気化学分野のみならず燃料電池を構成する材料分野システム分野や各アプリケーション分野等の関係者の育成が期待できる。</p>
<p>2. 研究開発マネジメントについて</p>	
<p>事業の目標</p>	<p>(1)アウトプット目標</p> <p>本事業は、燃料電池の普及拡大に対応した性能高度化(2025 年以降の実用化)を目指す研究開発項目①普及拡大化基盤技術開発と、生産性の大幅な向上(2020 年以降の実用化)を目指す、研究開発項目②プロセス実用化技術開発から構成される。それぞれの目標は以下のとおり。</p> <p>研究開発項目①普及拡大化基盤技術開発</p> <p>自動車用燃料電池として 2025 年度以降の大量普及期の実用化を見据え、2019 年度末において、「出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)」として現行の 10 倍以上を実現するための要素技術を確立する。</p> <p>研究開発項目②プロセス実用化技術開発</p> <p>2020 年度以降の市場導入拡大を見据え、燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として現行の1/10 以下を見通す技術を確立する(現行と比較して 10 倍以上の生産性向上)。</p> <p>(2)アウトカム目標</p> <p>水素・燃料電池戦略ロードマップ等の国の政策に示すとおり、FCV は 2025 年頃から一般ユーザーへ本格的に普及することが予想されている。この際、同車格のハイブリッド車と同等の価格競争力を有する車両価格を実現させることを目指しており、同時期により多くのユーザーに訴求するためのボリュームゾーン向けの FCV を投入することにより、2030 年までに 80 万台程度の普及を目指している。本事業では、2025 年～2030 年頃に市場投入される FCV 開発に必要な設計指針となる要素技術の提供を想定しており、これらの政策目標への貢献を期待する。</p> <p>(3)アウトカム目標達成に向けての取組み</p> <p>基礎基盤事業については、ユーザー企業のニーズを適切に抽出し、共通課題については迅速に事業計画へ反映する。また、事業で得られた材料構造や反応機構解析、評価等の基盤技術をユーザー企業側へフィードバックする。</p>

	プロセス実用化技術開発については、必要に応じて基盤技術開発の成果も活用しつつ、早期に実用化させる。					
事業の計画内容	主な実施事項	2015年度	2016年度	2017年度	2018年度	2019年度
	研究開発項目①	出力密度×耐久時間／（単位出力あたりの貴金属使用量）として現行の10倍以上を実現するための要素技術の確立				
	普及拡大化基盤技術開発				セル・MEA設計指針の確立	
	研究開発項目②	燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として現行の1/10以下を見通す技術の確立（現行と比較して10倍以上の生産性向）				
	プロセス実用化技術開発					
開発予算 （会計・勘定別に事業費の実績額を記載） （単位：百万円）	会計・勘定	2015年度	2016年度	2017年度	2018年度	2019年度
	一般会計					
	特別会計(需給)	3,176	3,095	2,311	2,060	2,609
	開発成果促進財源					
	総予算額					
	（委託）	3,019	2,724	2,123	1,997	2,470
	（共同研究）：負担率1/2 （助成）：助成率1/2	158	371	188	63	138
開発体制	経産省担当原課	資源エネルギー庁省エネルギー・新エネルギー部 新エネルギーシステム課 /水素・燃料電池戦略室				
	プロジェクトリーダー	-				
	委託先 （委託先が管理法人の場合は参加企業数及び参加企業名も記載）	FC-Cubic、上智大、北大、東工大、京大、東北大、NIMS、電通大、名大、分子研、日産アーク、JARI、東大、横国大、東大、昭和電工、同志社大、千葉大、豊田中研、産総研、山梨大、岩手大、信州大、田中貴金属、カネカ、パナソニック、東京理科大、九大、石福金属、東レ、旭化成、SCREENホールディングス、日清紡ホールディングス、SCREENファインテックソリューションズ、SCREENラミナテック、ユメックス、日本電機工業会				
情勢変化への対応	<p>世界最高レベルの分解能と電気化学的オペランド測定を可能とする最先端分析手法及び機器を確立させるため、事業内で構築したBL36XUの限られたマシンタイムを有効活用して測定すべき研究テーマを選定するための委員会を設置。（2015年10月）</p> <p>2025年度以降の燃料電池車お大量普及を見据えた各種対応の本格化として、従来から取り組んでいた生産技術の実証事業が終了、2018年5月からは検査技術の実証事業を開始。</p> <p>フォークリフトや燃料電池列車等、世界中で燃料電池の多用途化が拡大してきたため、日本の燃料電池関連技術の海外展開に資する戦略を策定すべく、各国の燃料電池に対する要求仕様の調査を開始。（2018年）</p>					

	<p>国の重要政策である水素・燃料電池ロードマップが改定されたため、国の政策、産業界のニーズ、NEDO事業内容の差分を明らかにして事業の進捗状況を確認するための「水素・燃料電池プロジェクト評価・過大共有ウィーク」を開催。</p>
<p>中間評価結果への対応</p>	<p>◆研究委開発マネジメント</p> <p>[指摘]:基礎技術基盤開発では、想定した実用化技術の導入時期が一部のサブテーマで異なるものがあり、事業全体の統一感やテーマ間連携が不十分であるように思われる。また、事業の目標やフェーズに合わないと感じるテーマも一部含まれる。</p> <p>[対応]:事業全体の統一性を持たせるために、これまでの3年間での多岐に渡る実施内容を、膜電極接合体(MEA)を中心とした指針策定への集約を図った。テーマ間連携を十分引き出すために、「解析評価」で得られた手法を「材料コンセプト開発」での活用を促進し、実用化の確度が高まった技術は、迅速にユーザー企業へ移転して助成事業(例:石福金属興業)に移転するなど、柔軟に対応した。また、事業目標やフェーズを合わせるため、体制を再構築した。具体的には、サブテーマごとにメリハリを付けるとともに、基盤技術開発の解析評価分野のうち、触媒や電解質などの個別材料に関する領域は、MEA 評価領域に再編・集約した。電気化学特性評価に強みを有する山梨県産業センターを NEDO 直下の委託先に加え、新規材料を共通の指標で評価する体制を構築して事業全体の統一感やテーマの連携を深めた。</p> <p>◆研究開発成果</p> <p>[指摘]:最終目標の達成に向けた道筋に不安を感じるテーマも一部みられるので、計画の見直しやテーマ継続の妥当性について、検証する必要があると思われる。</p> <p>[対応]:事業前半では触媒、電解質等の個別テーマで研究を推進していた体制を改変し、出口を見据えてMEA評価に注力する体制を構築した。さらに、成熟度を計画見直しの指標と定め、成熟度の浅い材料コンセプト開発は反応メカニズム解明に注力するよう計画を見直した。</p> <p>◆成果の実用化(・事業化)に向けた取り組み</p> <p>[指摘]:実用化を見通せる段階にないテーマや、耐久性に関する検証が不十分なテーマが一部みられる。</p> <p>[対応]:実用化技術開発のテーマについて、中間評価後に終了した事業に関しては企業化状況報告書を5年間提出頂き、継続的に実用化を見通す努力を促している。耐久性に関する検証については、試験前後の物性の解析評価の精緻化を図るなど検証の精度を上げた。</p>

評価に関する事項	事前評価	2015年度実施 担当部 新エネルギー部
	中間評価	2017年度 中間評価実施
	事後評価	2019年度 事後評価実施予定 (研究開発項目②「プロセス実用化技術開発」に関しては2017年度中間評価時に前倒し事後評価を実施)
3. 研究開発成果について	研究開発項目①「普及拡大化基盤技術開発」 (A) PEFC 解析技術開発 開発したセル性能モデル・損失解析モデルは新規材料の解析に、セル評価設備は定常的に、それぞれ運用が可能な状態となり、これらを活用した解析の導入、産業界の課題に対応するための研究開発を開始した。非白金触媒では活性点や電子還元反応経路の理論的解明を行った。	
	(B) セルスタックに関わる材料コンセプト創出 カソード触媒、アノード触媒、電解質材料に関し、低貴金属量化、高性能・高耐久化に繋がる複数の材料コンセプトを確立した。いくつかの材料については、実用化に向けて材料メーカーへの技術移転を進めてスケールアップによる低コスト化の検討を進めている。また、実用化を見据え、ユーザー企業へのサンプル提供を開始している。	
	研究開発項目②「プロセス実用化技術開発」 テーマの目標である技術の確立(現行と比較して10倍以上の生産性向上)が概ね達成される目途が立ち、事業終了後は実用化・事業化のフェーズに移行する見込みである。	
	投稿論文	370件(2019年7月31日現在)
	特許	「出願」117件、「登録」5件、「実施」0件 (うち外国出願20件) 特記事項: 出願には年度内出願予定を含む
その他の外部発表 (プレス発表等)	研究発表・講演(1597件)／新聞・雑誌等への掲載(65件)／展示会へ出展(10件)	
4. 実用化・事業化の見通しについて	普及拡大化基盤技術開発では随時メーカーと情報交換を実施し、採用に向けて技術交流を推進中である。すでに産業界と以下のような連携実績がある。 <ul style="list-style-type: none"> ・ 田中貴金属: スキン触媒、セラミック担体サンプル提供 ・ 石福金属: コアシェル触媒サンプル提供 ・ カネカ: 炭化水素系電解質膜サンプル提供 ・ 東工大: MEA内の水可視化装置の利用 ・ 産総研: 触媒表面修飾の技術提供を検討中 ・ 日本自動車研究所: 共通評価手法として構築したセルの技術移転 ・ 電通大、名大: Spring-8 ビームラインで産業界の資料の計測 ・ 横国大: 酸化物触媒の原料等に関する共同研究を実施 ・ 東工大: カーボン系触媒の反応経路解析手法の利用 	
5. 基本計画に関する事項	作成時期	2015年2月 制定
	変更履歴	なし

プロジェクト用語集

研究開発項目：①『普及拡大化基盤技術開発』

課題番号：(イ)「MEA性能創出技術開発」

	用語	説明
B	Back-illuminated X-ray Absorption Fine Structure (BI-XAFS)	背面入射 X 線吸収分光法。電解質共存下の電気化学条件で HOPG 上の微量白金の XAFS を測定し、Pt の構造や電子状態を解明する手法。
	Bent Crystal Laue Analyzer (BCLA)	発生した蛍光 X 線を分析するための分光装置。上記の BI-XAFS と組み合わせた BCLA+BI-XAFS 法により、高感度な XAFS 分光を実現した。
C	Carbon Aerogel (CAG)	導電性と非常に高い多孔率を有し、黒鉛粒子の代わりにカーボンナノチューブで作られたカーボンエアロゲルは、高弾性率を持つ。
	Catalyst Layer (CL)	触媒、担体、アイオノマーで構成され、触媒による化学反応が生じている層。
E	Electrochemical Atomic Force Microscopy (e-AFM)	原子力間顕微鏡。先端の鋭いカンチレバー（探針）を用いて、試料表面をなぞる、または試料表面と一定の間隔を保ってトレースし、その時のカンチレバーの上下方向への変位を計測することで試表面形状の評価を行う測定装置。
F	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR)	物質を透過した赤外線の高さを縦軸に波数（1 cm あたりの波の数）を横軸にして分子の赤外線吸収を調べ、そのパターンから化合物の定性、強度から定量を行う方法。特に化合物が有する官能基の判別に利用される。
G	Gas Diffusion Layer (GDL)	燃料電池セルを構成する部材であり、触媒層とセパレータの間に位置し、電気を通す機能や化学反応に必要な空気と水素を効率よく導く機能を持つ。
H	High Energy Resolution Fluorescence Detection (HERFD)	蛍光 X 線を高分解能で測定することで、XANES のエネルギー分解能をまし、白金表面についている酸素種を区別することができるようになる手法。
I	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (IPC-MS)	プラズマ (ICP) をイオン源として使用し、発生したイオンを質量分析部 (MS) で検出する。
	Ion Exchange Capacity (IEC)	プロトン伝導性を担うスルホン酸基の密度として定義され、 $IEC (\text{meq/g}) = 1000 / EW$ で算出される。なお「EW (equivalent weight, 等価質量)」は

		乾燥したナフィオン（プロトン型）1グラム当たりのスルホン酸基のモル数である。
M	Membrane Electrode Assembly (MEA)	燃料極（負極）、固体高分子膜（電解質）、空気極（正極）を貼り合わせて一体化した燃料電池システムの最少構成単位。
	Micro Porous Layer (MPL)	ガス拡散層と触媒層の間に位置し、ガス拡散層の一部として物質移動の調整に利用されている層。
N	Nuclear Magnetic Resonance (NMR)	外部静磁場に置かれた原子核は固有の周波数の電磁波と相互作用（核磁気共鳴）するが、この周波数が分子内での原子の環境によってわずかに変化することを利用して、化合物の化学構造を分析する方法。
O	Oxygen Reduction Reaction (ORR)	カソード側触媒で生じる反応で、燃料電池の損失で最も大きい。
P	Péclet 数	対流による物質輸送と拡散による物質輸送の比を表す無次元数。対流流速と拡散係数の比に比例する。
	Polytetrafluoroethylene (PTFE)	テトラフルオロエチレンの重合体で、フッ素原子と炭素原子のみからなるフッ素樹脂。テフロン® (Teflon®) の商品名で、化学的に安定で耐熱性、耐薬品性に優れる。
S	Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS)	金などの微粒子の周辺にある分子の赤外吸収が増強される現象を利用する赤外分光。表面のみに非常に敏感であり、その場 (in situ) 分析ができる。
	Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)	金、銀などの表面で分子のラマン散乱光の強度が非常に大きくなる現象を利用する。
	Scanning Electron Microscope (SEM)	走査電子顕微鏡。真空中に置かれた試料の表面を1~100nm程度に絞った電子線で2次元走査を行い、試料表面から発生する二次電子や反射電子を検出して試料表面の顕微鏡像を得る手法。光学顕微鏡に比べて焦点深度が2桁以上深く、nmスケールの分解能が得られる。
	Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)	走査透過電子顕微鏡:試料位置で電子ビームを集光し、試料の各部位毎にその散乱強度を計測してイメージ化。ナノ粒子等の微細構造解析・観察ができる。

T	Thiele 数	反応と拡散の起こりやすさの比を表す無次元モジュラス。反応速度定数と有効拡散係数の比の平方根に比例する。
X	X 線光電子分光 (XPS)	サンプル表面に X 線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、サンプルの構成元素とその電子状態を分析することができる
	X 線吸収分光 (XAS)	原子の配置の対称性や電子状態等を解析する。
	X 線吸収微細構造 (XAFS)	X 線に特有の吸収端近傍・吸収端後の細かなスペクトルの変動から、近傍の元素の種類や数、電子状態等を解析する手法。
	X 線吸収端近傍構造 (XANES)	吸収端近傍の X 線吸収スペクトル。特定の元素の対称性や電子状態に関する情報を得る手法。
あ行	アイオノマー	PEFCの触媒層において、触媒（担体）を結着するための電解質。バインダー、イオノマーと表現されることが多い。電解質膜とは異なる特性も求められる。
	イオン交換容量	プロトン伝導性を担うスルホン酸基の密度として定義され、 $IEC (meq/g) = 1000 / EW$ で算出される。なお「EW (equivalent weight, 等価質量)」は乾燥したナフィオン（プロトン型）1グラム当たりのスルホン酸基のモル数である。
	ウルトラマイクロトーム	顕微鏡での観察に用いる試料を極薄の切片にするために用いられる器具。樹脂等で試料を包埋し、ダイヤモンド等でカットする。
	エリプソメトリ	物質の表面で光が反射するときの偏光状態の変化（入射と反射）を観測し、そこから物質に関する情報を求める方法。
	液相還元法	金属塩溶液（水溶媒、非水溶媒）に還元剤を投入して還元する還元方法であり、溶液から一段で金属固体触媒を得る。
か行	開回路電圧 (OCV)	電流を取り出さない状態で生じる電圧。
	カーボンエアロゲル	導電性と非常に高い多孔率を有し、黒鉛粒子の代わりにカーボンナノチューブで作られたカーボンエアロゲルは、高弾性率を持つ。
	核磁気共鳴法 (NMR)	外部静磁場に置かれた原子核は固有の周波数の電磁波と相互作用（核磁気共鳴）するが、この周波数が分子内での原子の環境によってわずかに変化することを利用して、化合物の化学構造を分析する方法。

	緩和時間	NMR から得られる情報の1つ。
	(電解質材料の) ガス透過率	単位体積・時間あたりに膜中を透過するガス(酸素や水素)の体積量。電解質膜においては、ガス透過(クロスリーク)に伴う副反応により触媒劣化が予想されるため、より低いガス透過率が望まれる。
	ガス拡散層(GDL)	燃料電池セルを構成する部材であり、触媒層とセパレータの間に位置し、電気を通す機能や化学反応に必要な空気と水素を効率よく導く機能を持つ。
	共重合体	2種類以上のモノマーを用いて行う重合のこと。
	クロスセクションポリッシャー	ブロードな Ar イオンビームを用いて顕微鏡用試料の断面の研磨を行う方法で、損傷が少ない。
	ケルビンフォース顕微鏡	測定試料の表面形状像の取得と同時に、探針と試料の間にはたらく静電引力によるカンチレバーの変位を検出することによって試料の接触電位差を測定する。
	ゲルパーミエーションクロマトグラフィ-多角度光散乱検出器(GPC-MALLS)	高分子の分子量測定方法。ゲルパーミエーションクロマトグラフ測定法に光散乱測定法を付した測定方法。
	固体高分子型燃料電池(PEFC)	電解質に固体のプロトン交換膜を用いる燃料電池で、電解質としてパーフルオロエチレンスルホン酸系膜などを用いる。電池作動温度は、常温~80℃である。
	高次構造	高分子において高分子鎖を構成する単位の種類とその配列順序を一次構造と呼ぶのに対する、個々の高分子鎖の立体配置(二次構造)や折り畳み構造(三次構造)などの空間配置構造。
	コアシェル型触媒	表面のみを活性の高い材料(白金)で形成した触媒材料。
	高配向性熱分解黒鉛(HOPG)	静置基板発熱体上に生成させた熱分解炭素に高温、加圧処理を施して得る高配向性黒鉛を言う。
さ行	酸素還元反応(ORR)	カソード側触媒で生じる反応で、燃料電池の損失で最も大きい。
	シンクロトロン光	X線光源として他の光源より3~4桁強く、その他の特徴も蛍光X線分析に有利に働く。連続スペクトルである光を単色化することにより、特定の微量元素を検出することができる。
	小角エックス線散乱	X線を物質に照射して散乱するX線のうち、散乱角が小さいものを測定することにより物質の構造情報を得る手法である。

	触媒層 (CL)	触媒、担体、アイオノマーで構成され、触媒による化学反応が生じている層。
	触媒層付きガス拡散層	ガス拡散層に触媒層を形成したもの。
	親水・疎水部	水分子と親和性の良い部たとえばスルホン酸基などを親水部、一方水との親和性が悪い（一般には油との親和性が良い）部を疎水部と呼ぶ。
	時間分解高感度計測	時間分解能を高めた計測法。
	自立膜	薄膜において、それ自体で自立可能な機械的強度を有する膜をいう。
	自由体積	自由体積とは高分子の分子運動にともない瞬間的に生成消滅する固体内空隙。陽電子消滅法で測定が可能に。
	水晶振動子マイクロバランス法	水晶振動子の電極表面に物質が付着するとその質量に応じて共振周波数が変動する（下がる）性質を利用し極めて微量な質量変化を計測する質量センサー。
	水蒸気透過	各層および界面を透過する水蒸気の物質移動。
	側鎖	鎖式化合物の分子構造で、最も長い炭素原子の主鎖から枝分かれした部分。
	走査型プローブ顕微鏡 (SPM)	先端の鋭いカンチレバー（探針）を用いて、試料表面をなぞる、または試料表面と一定の間隔を保ってトレースし、その時のカンチレバーの上下方向への変位を計測することで試表面形状の評価を行う測定装置。
た行	炭化水素系電解質膜	デュポン社の Nafion に代表される含フッ素系電解質と対照的に、フッ素をほとんど（または全く）含まず、炭素、水素、酸素、窒素、硫黄などを主な構成元素とする電解質膜。一般的には優れた耐熱性及び機械特性を有する芳香族炭化水素高分子、例えばポリイミド、ポリエーテル、ポリフェニレンなどが用いられる。
	担体	触媒層でナノオーダーの白金触媒を保持する。
	(電解質) 膜電極接合体 (MEA)	燃料極（負極）、固体高分子膜（電解質）、空気極（正極）を貼り合わせて一体化した燃料電池システムの最少構成単位。
	電極触媒	電極の電気化学反応の速度を促進させる触媒。
	電気化学原子間力顕微鏡 (e-AFM)	原子力間顕微鏡。先端の鋭いカンチレバー（探針）を用いて、試料表面をなぞる、または試料表面と一定の間隔を保ってトレースし、その時のカンチレバーの上下方向への変位を計測することで試表面形状の評価を行う測定装置。

な行	ナフィオン	デュポン社の商標で、フッ素系電解質の代表的な膜として使用されている。
	軟X線発光分光法	シンクロトロン放射光を励起線として用いた軟X線発光分光法からは元素および電子軌道を選択した詳細な電子構造情報を得ることができる。
は行	パーフルオロスルホン酸ポリマー	フッ素樹脂系のイオン交換膜。プロトン導伝性が高いのが特徴で、米 DuPont 社の Nafion 膜が有名である。
	表面増強赤外分光法 (SEIRAS)	金などの微粒子の周辺にある分子の赤外吸収が増強される現象を利用する赤外分光。表面のみに非常に敏感であり、その場 (in situ) 分析ができる。
	表面増強ラマン分光法 (SERS)	金、銀などの表面で分子のラマン散乱光の強度が非常に大きくなる現象を利用する。
	フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)	物質を透過した赤外線の強さを縦軸に波数 (1 cm あたりの波の数) を横軸にして分子の赤外線吸収を調べ、そのパターンから化合物の定性、強度から定量を行う方法。特に化合物が有する官能基の判別に利用される。
	ブロック共重合ポリマー	同種類のポリマーが複数でブロックを形成し、異なる種類のポリマーからなるブロックと交互に結合したポリマー。
	プラズモニック結晶基板	規則的凹凸を有する陰極表面での表面プラズモン共鳴を利用して光エネルギーの取り出す基板。
	本質的反応速度	触媒層の物質輸送抵抗の影響を含まない反応速度。真の反応速度とも呼ばれる。
ま行	マイクロポーラス層 (MPL)	ガス拡散層と触媒層の間に位置し、ガス拡散層の一部として物質移動の調整に利用されている層。
	メソポーラス	1nm から数十 nm の大きさの孔 (メソポア、meso-pore) を多数持つ材料
	モルフォロジー	形態のこと。高分子膜においては、その親水部・疎水部等によりミクロな相分離構造が形成され、その形態のことを指す。
や行	陽電子消滅法	陽電子消滅法は、物質内の原子空孔を直接的に検出できる評価手法で、正の電荷を持つ陽電子が、同じく正の電荷を持つ原子核が抜けた穴 (原子空孔) に捕獲されやすいという性質を利用しています。陽電子が消滅するときに発生する γ 線を検出する。

	有効拡散係数	細孔構造の影響を含む拡散係数。均一相での拡散係数と細孔の体積分率に比例し細孔の屈曲度に反比例する式で表されることが多い。
	有効係数	実際の反応速度と物質輸送抵抗がない場合の反応速度の比。触媒層に対して定義される。触媒有効係数とも呼ばれる。
	有効伝導度	三次元構造の影響を含む伝導度。均一相での伝導度と電解質の体積分率に比例し電解質の屈曲度に反比例する式で表されることが多い。
ら行	ラジカル化学種	不対電子を持つため極めて活性が高く反応性の高い化学種。
	ラングミュア・ブロッジェット法	常温、常圧下において、水面上に単分子膜を形成する方法。
わ行	和周波発光 (SFG)	2次非線形振動分光法で、表面もしくは界面の分子振動を解析（構造・配向）することができる。

課題番号：（ロー1）「白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析（酸化物）」

	用語	説明
A	AP-HAXPES(準大気圧 X線光電子分光)	Ambient Pressure(数 Torr)で XPS 測定が可能な装置。実作動条件に近い条件で表面がどのような構造・状態を持つのか、どのような条件で活性が高いのかを調べることが可能。
C	Cs-STEM-EDX-EELS	球面収差補正 (Corrector-Spherical Aberration) 機能を有した高分解能 STEM (Scanning Transmission Electron -Microscope) により、0.1 nm 以下に収束させた電子プローブにて原子レベルの高空間分解能 STEM 観察が可能な装置。さらにエネルギー分散型 X線分光法 (EDX)分析やエネルギー損失分光法(EELS)分析を組み合わせることで原子分解能での詳細な解析が可能となる。
E	EC-XPS(電気化学 XPS)	電気化学セルと X線光電子分光装置を組み合わせた装置。大気環境に暴露せずに、電気化学的に制御した状態で電極表面を凍結させ、X線光電子分光を行うので、表面吸着種とその電極電位依存性などが情報として得られる。
H	HHV(高品位熱)	燃料電池で生成した水蒸気が凝縮したときに得られる凝縮熱を含めた発熱量を基準としたエネルギー効率。
O	ORR 活性	酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction) 活性の意。酸素還元反応の起こしやすさを示す。

R	RF マグネトロンスパッタリング法	ターゲット側に永久磁石を配置し、高密度プラズマを生成させる（磁界にてプラズマをターゲット近傍に留める）ため、通常のスパッタ法より高速である。さらに交流（高周波）（Radio-Frequency）電源を用いる事により、絶縁物のターゲットを使用することが出来る。
X	XAFS	X線吸収微細構造（X-ray Absorption Fine Structure）。XAFSを解析する事により、特定原子付近の構造状態（価数、配位構造等）に関する情報を得ることができる。
	X線二体分布関数（PDF）	試料の原子によるX線散乱データを用いて得る構造情報（原子間距離と原子ペア密度の情報）であり、格子の歪みや非晶質などの分率までの詳細がわかる手法。
あ行	アークプラズマ蒸着（APD）	アーク放電によりターゲットをイオン化して放射することで、担体にナノ粒子を高分散で担持することが出来る。他の蒸着法と比べ、エネルギーが高く、担体との相互作用が期待できる。
	オペランド計測	触媒やデバイス、材料の実動環境における計測の事。（オペランド（Operando）：動作中を意味する。）
か行	吸着自由エネルギー	酸素還元反応に際して、反応中間体として、 O_2 やOHなどの吸着酸素種が生成する。それらの吸着酸素種が、活性点に吸着する際のギブズエネルギー変化のこと。
	回転リング・ディスク電極法（RRDE法）	ディスク状の電極の同心円上に、リング状電極を配置した、回転リング・ディスク電極（Rotating Ring-Disk Electrode）を用い、電極活性を解析する手法。ディスク電極上で生じた過酸化水素を外側のリング電極で検出する事により、酸素還元反応機構の詳細な情報を得る事ができる。
さ行	酸素還元開始電位	酸素還元反応が始まる、もっとも高い電位。極微小な酸素還元電流を基準にとり、その電流が流れ始める電位として定義する。
	酸素空孔	酸化物の結晶構造において、本来、酸化物イオンが存在すべき位置に、酸化物イオンがない場合、それを酸素空孔と呼ぶ。
	昇温脱離法（TPD）	昇温脱離法（Temperature-Programmed Desorption）は、固体試料を昇温した際に発生する気体（脱離ガス）を分析する方法。温度に対する気体濃度の変化、脱離の速度等を分析する事で、試料への気体の吸着・吸蔵状態に関する情報を得る事ができる。
た行	窒化処理	酸化物への窒素ドーピングを目的として、アンモニアや窒素含有有機物を用いて行う熱処理。窒化処理によって窒素が酸化物にドーピングされると、価数補償により、酸素空孔が生成しうる。

	窒化カーボン（カーボンアロイ）触媒	カーボンにドーピングされた窒素は、酸素還元活性を有することが知られている。国内ではカーボンアロイ触媒として知られている。
	電子スピン共鳴法 (ESR)	不対電子が磁場中に置かれた時に生じる準位間の遷移を観測する分光分析。酸化物に酸素空孔が生じた場合、不対電子が生成することがあり、それが活性点密度と相関がある可能性があるため、酸素空孔の定量化に利用。
	電子線回折	電子線を試料に照射することで得られた回折パターンから結晶構造を調べる手法。物質の結晶学的情報が得られる。
な行	二電子還元反応	酸素還元において、酸素分子が水にまで還元されず、過酸化水素を生成する反応。
ま行	密度汎関数理論(DFT)の一般化勾配近似 (GGA-PBE)	第一原理計算の手法の記述。GGA-PBE は、密度汎関数理論(DFT)という枠組みの中で電子密度の勾配まで考慮した計算を行ったことを示している。GGA-PBE は最も標準的なレベルの計算。
や行	四電子還元反応	酸素還元において、酸素分子が水にまで還元される反応。
ら行	リートベルト解析	粉末X線回折のプロファイルから、パターンフィッティングにより結晶構造を求める方法。単結晶が手に入らない場合の構造解析に非常に有用で、格子定数や格子内の原子の位置を求めることができる。

課題番号：(ロー2)「白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析(カーボン系)」

	用語	説明
英数	2+2 電子還元	2種類の2電子還元が逐次的に進行するタイプの還元反応。疑似4電子還元とも呼ぶ。
	2 電子還元	1つの分子が反応する際に2つの電子の移動を伴う還元反応。本事業では酸素から過酸化水素、および過酸化水素から水への還元反応が該当する。
	4 電子還元	1つの分子が反応する際に4つの電子の移動を伴う還元反応。本事業では酸素から水への還元反応が該当する。
B	BL36XU	SPring-8にあるPEFCの解析に特化したビームライン。
D	Damjanovic モデル	酸素還元反応スキームを最もシンプルに表現したモデル。1966年にDamjanovicが発表した。

F	FC-Cubic	燃料電池及びそのシステムの開発を支える共通基盤的な研究を行う技術研究組合。
	Fe/N/C 系触媒	非白金触媒のうち、Fe、N、Cを構成元素として含む触媒。
I	in-situ 放射光分光	放射光を利用した分光法のうち、作動中の燃料電池の電極など、実際に化学反応が進行している場を観察する分光法
	I-V 曲線	電池の電流と電圧の関係を示す曲線。電流－電圧曲線とも呼ぶ。
K	K 殻吸収端	X線の吸収スペクトルにおいて、K殻の電子の励起によって吸光度が急激に増加する領域
N	N/C 系触媒	非白金触媒のうち、N、Cを構成元素として含む触媒。ただし Fe などの遷移金属が含まれる場合は該当しない。(Fe/N/C 系触媒を参照。)
	Nabae モデル	酸素還元反応スキームの解析において、酸素の疑似 4 電子還元を考慮したモデル。本事業で Nabae が考案し、2016 年に発表した。
	Nafion NR212	デュポン社が開発したフッ素系陽イオン交換膜の一つ。
P	Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC)	Polymer Electrolyte Fuel Cell (固体高分子形燃料電池)
S	SPring-8	兵庫県にある日本最大の大型放射光施設。
X	X-ray Adsorption Fine Structure (XAFS)	X線吸収微細構造。X線吸収原子の電子状態やその周辺構造(隣接原子までの距離やその個数)などの情報を得ることができる。
	X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)	エックス線吸収端近傍構造。XAFSのうち吸収端近傍の構造。X線吸収原子の電子状態を知ることができる。
あ行	アノード	電気化学的酸化反応が進行する電極。固体高分子形燃料電池では水素の酸化を担う。
か行	カーボン系触媒	カーボンに貴金属微粒子を担持した触媒とは異なり、カーボン自身や、カーボンに導入された Fe や N 原子が、触媒作用の発現に関して重要な役割を示す触媒の総称。

	回転リング・ディスク電極ボルタンメトリー	ディスク電極で生成した化合物をディスク電極の周りに配したリング電極で検知するボルタンメトリー。酸素還元の場合は、生成した過酸化水素の酸化によって過酸化水素生成速度を求める。
	カソード	電気化学的還元反応が進行する電極。固体高分子形燃料電池では酸素の還元を担う。
	カワセ数	反応とプロトン輸送の起こりやすさの比を表す無次元モジュラス。反応速度定数と有効プロトン伝導度の比の平方根に比例する。
	疑似 4 電子還元	2+2 電子還元を参照。
	交流インピーダンス	電気化学セルに交流の電圧を印加し、インピーダンスの応答を調べる解析手法。緩和時間の異なる抵抗成分を分離できる。
さ行	遷移金属	周期表で第 3 族元素から第 11 族元素の間に存在する元素の総称。典型元素と異なる性質を示す。
た行	単セル	一組のアノード、電解質膜、カソードで構成される燃料電池。
	チーレ数	反応とガス拡散の起こりやすさの比を表す無次元モジュラス。反応速度定数と有効拡散係数の比の平方根に比例する。
な行	燃料電池車 (FCV)	燃料電池から発生する電力によってモーターを作動させるタイプの自動車。
は行	ビームライン	放射光施設において、ユーザーが放射光を利用して実験をするための施設。
	非白金触媒	白金を用いない触媒。
	不均化分解	ある化合物が 2 つ以上の同一でない化合物に分解する反応。例えば過酸化水素が水と酸素に分解する反応が相当する。
	ボルタモグラム	電気化学セルの電極電位を変化させ、電流を記録することによって得られる波形。
ま行	膜電極接合体 (MEA)	アノード、電解質膜、カソードをホットプレスなどで接合したもの。
	無次元モジュラス法	燃料電池のカソード触媒層を本質的反応速度と無次元モジュラスを用いて記述する手法。シミュレーション不要で定量解析ができる。

課題番号：(ハ)「先進低白金化技術開発」

	用語	説明
A	ADT(加速劣化試験)	燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)で定められた白金系触媒の加速劣化試験法。FCVでの負荷変動試験に対応し、電位変化に伴う白金触媒の比表面積低下を指標として、耐久性を評価する。RDE法とMEA法があるが、RDE法ではGC電極上に塗布した触媒に対し、ポテンシオスタットを使用して0.6Vと1.0Vの矩形波を各3秒間印可し、ECSAの減少率を測定する。温度は標準では60℃であるが、先進低白金化技術開発プロジェクトではFCVでのスタック作動温度である80℃で試験を行っている。
	APD	Arc-Plasma Deposition:アークプラズマ蒸着法 真空中におけるアーク放電を利用しナノ粒子や薄膜を堆積する方法。
C	Cu-UPD法	濃度10mMにおけるCu ²⁺ の還元電位は0.28Vであるが、貴金属表面ではこれより高い電位でCu ²⁺ の還元が起こり、この現象をCu under potential deposition (Cu-UPD)と言う。Cu-UPDではCuが析出すると表面は貴金属でなくなるため、自動的にCuの単原子層が形成される。その後、Pt前駆体であるK ₂ PtCl ₄ を添加するとイオン化傾向の差により置換反応が起こり、貴金属表面にPt単原子層を設けることができ、この方法をCu-UPD法と呼ぶ。通常、貴金属の電位を0.30~0.34Vに制御してCU-UPDを行い、その後Pt前駆体を添加する。
	Cu-O ₂ 高活性化前処理法	Pt/Pd/Cコアシェル触媒を高活性化する手法として開発した高活性化プロトコル(HAP, 後述)は、グラシーカーボン(GC)電極上に塗布した極微量の触媒(数十μg)を電気化学的に電位制御し(0.05~0.6V(300秒)-1.0V(300秒)の矩形波)、高活性化する方法である。一方、Cu-O ₂ 高活性化前処理法はGC電極上のHAPを模擬し、大量の触媒を高活性化するために開発した手法で、化学反応の平衡電位を触媒に一定時間印可するものである。Cu-O ₂ 高活性化前処理法ではPt/Pd/C触媒が分散した酸性溶液に金属Cu板を浸漬し、不活性雰囲気下、低電位にCuの平衡電位である約0.3V、高電位には酸素ガスを導入して酸素還元反応の平衡電位

		である約 1.0 V (過電圧のため 1.23 V より低電位)を使用している。
E	ECSA(電気化学的比表面積)	白金の比表面積を水素の吸着量から求めた値(単位は m^2/g)。粒子径 2.8 nm の市販 Pt/C 触媒では約 $75 \text{ m}^2/\text{g}$ である。白金モノレイヤーコアシェル触媒の理論値は $180 \text{ m}^2/\text{g}$ である。ADT における劣化度の目安としても使用される。
H	H ₂ -O ₂ 高活性化前処理法	Pt/Pd/C コアシェル触媒を高活性化する手法として開発した高活性化プロトコル(HAP, 後述)は、グラシーカーボン(GC)電極上に塗布した極微量の触媒(数十 μg)を電気化学的に電位制御し(0.05~0.6 V (300 秒)-1.0 V (300 秒)の矩形波)、高活性化する方法である。一方、H ₂ -O ₂ 高活性化前処理法は GC 電極上の HAP を模擬し、大量の触媒を高活性化するために開発した手法で、化学反応の平衡電位を触媒に一定時間印可するものである。H ₂ -O ₂ 高活性化前処理法では Pt/Pd/C 触媒が分散した酸性溶液に水素ガスを導入し、低電位として水素の平衡電位である約 0.05 V、高電位には酸素ガスを導入して酸素還元反応の平衡電位である約 1.0 V(過電圧のため 1.23 V より低電位)を使用している。
	HAP(高活性化プロトコル)	HAP(高活性化プロトコル)は Pt/Pd/C コアシェル触媒を高活性化する手法として開発された。グラシーカーボン電極上に塗布した極微量の触媒(数十 μg)に対し、ポテンショスタットを用いて 0.05~0.6 V の低電位と 1.0 V の高電位を各 5 分間印可し、このサイクルを数十サイクル行うものである。これにより ECSA を低減させずに、Pd コアの溶出とそれに伴う Pt シェル原子の再配列を行わせ、高活性化が可能となる。
M	MBE	Molecular Beam Epitaxy:分子線エピタキシー法 超高真空中において金属を蒸発させて単結晶基板上に分子流として照射し、エピタキシャル薄膜を作製する方法
O	OA	オクチルアミン
P	PA	ピレン環を持つアミン
	Pt _{ML}	白金モノレイヤー(単原子層)
S	SiO ₂ 被覆	ADT により触媒粒子が凝集して ECSA が低下し、ORR 活性が低下する。ADT による触媒粒子の凝集を抑制するため、ゾルゲルを用いて SiO ₂ 被覆を行った。

		SiO ₂ の前駆体にテトラエトシシラン(TEOS)を用い、触媒粒子上でTEOSの加水分解/自己縮合後、350℃で熱処理して脱水縮合を進行させてSiO ₂ 被覆を行った。
	STM	Scanning Tunneling Microscope:走査トンネル顕微鏡 電子のトンネル現象を利用し、物質表面形態を観察する手法。表面原子配列や吸着分子の吸着構造を電気化学環境下で観測することが可能。
	SXD	表面 X 線回折の略称
	SECM(走査電気化学顕微鏡)	マイクロ電極を試料基板電極表面に対してマイクロオーダーの距離まで近づけ2次元掃引して、試料基板電極表面の電気化学的異方性を観察する走査プローブ顕微鏡の一種。マイクロ電極-試料基板電極間距離や両電極への印加電位を独立制御して電気化学反応を変化させることにより、HOR 活性およびH ₂ O ₂ 生成挙動についても評価可能。
U	UHV	Ultra-high Vacuum: 超高真空 一般に10 ⁻⁷ Pa以下の真空
あ行	インプレーン XRD	X線を基板(薄膜)に対してすれすれ入射し、同一面内で回折X線を測定することにより基板表面法線方向の結晶構造や格子面間隔に関する情報を得るXRD測定
か行	改良型Cu-UPD法	従来のCu-UPD法ではGC電極上に塗布した極微量のPd/Cコア(数十μg)に対し、ポテンショスタットにより電位を0.34Vに制御してCu-UPD現象を生じさせ、その後Pt前駆体との置換反応によりPt/Pd/Cコアシェル触媒を作製する。一方、改良型Cu-UPD法は大量のPt/Pd/Cコアシェル触媒を作製するため、数gから数十gのPd/Cコアが分散した硫酸酸性水溶液に金属Cu板を浸漬し、Cuの平衡電位である約0.3Vを攪拌によりPd/Cコアに印可してCu-UPD現象を生じさせる。その後のPt前駆体との置換反応は従来法と同様である。石福金属興業では、この改良型Cu-UPD法により100g/バッチのスケールでPt/Pd/Cコアシェル触媒を作製可能なことを確認している。
	高指数面	原子レベルで平坦なテラスと単原子高さの段差であるステップから構成される単結晶面
	構造規整電極	原子レベルで表面原子配列を規整した単結晶電極と形状を制御したナノ微粒子の両方を指す。

	コアシェル触媒	白金以外の金属のコア粒子上に白金シェルを形成した触媒。米国ブルックヘブン国立研究所で開発された。白金シェル層がモノレイヤーであれば白金の利用率は100%となるが、前プロジェクトでは3モノレイヤー程度の白金シェルが活性と耐久性の両立に必要なことが示されている。下地粒子金属を適切に選択すれば電子的相互作用によって白金シェル層の ORR 面積比活性が向上することが知られている。前プロジェクトより活性と耐久性の観点から Pd をコア金属に選択して開発を進めている。PtCo などの合金系触媒も使用時には表面の Co が酸化溶出して表面に Pt シェル層が形成し、実質的にはコアシェル触媒の形態になっていることが知られている。
さ行	振動分光法	赤外スペクトル, ラマンスペクトル, 和周波分光スペクトルなどの分子の振動を検出して, 分子情報を得る分光法。
	ステップ	原子レベルで平滑なテラスの上に周期的に現れる単原子の段差
た行	直接置換法 (Direct Displacement Reaction, DDR)	Pd/C コアと Pt シェル前駆体である K_2PtCl_4 を不活性雰囲気下、酸性溶液中で直接置換反応させることにより Pt/Pd/C コアシェル触媒を合成する方法。従来の改良型 Cu-UPD/Pt 置換法に比べて簡便で高い Pt シェル被覆性が得られる特徴がある。
は行	ポリドーパミン (Poly-Dopamine: PD) 被覆	ADT により触媒粒子が凝集して ECSA が低下し、ORR 活性が低下する。ADT による触媒粒子の凝集を抑制するため、ドポリドーパミン(PD)被覆を行った。ドーパミンが溶解した緩衝溶液に Pt/Pd/C コアシェル触媒を分散し、酸素雰囲気下、30°C で 6 時間攪拌してドーパミンを重合させて PD を触媒上に被覆した。

課題番号：(二)「セルスタックに関わる材料コンセプト創出（高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出）」

	用語	説明
C	CL	キャタリストレイヤー(触媒層)の略称
D	DSS	Daily Start-up and Shut-down の略、毎日起動停止を繰り返す装置運転形態
	DMA	Dynamic Mechanical Analysis の略号

E	ECA	Electrochemically active surface area:電気化学的 反応エリアのこと。PEFC では電気化学的に活性な Pt 表面積として定義される。
	Ef _{Pt}	Effectiveness:触媒有効性指標のこと。MA/MA _{max} として定義される。
	EPMA	Electron Probe Micro Analysis の略号
	EXAFS	広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure) の略号。X 線吸収スペクトルにおい て、吸収端から高エネルギー側に 1000eV 程度まで の領域に見られる構造を呼ぶ。解析することで X 線吸 収原子に隣接する原子の位置などの情報が得られる。
F	FT-IR	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy の略号
G	GDL	Gas diffusion layer:ガス拡散層のこと。
	GPC	Gel Permeation Chromatography の略号
H	HOR	水素酸化反応 (Hydrogen Oxidation Reaction の略 号)
	HAXPES	硬 X 線分光法 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy の略号)。硬 X 線 (5~10 keV) を励起源 として使用することにより,一般的な XPS に比べて光 電子の運動エネルギーが数倍大きくなり,試料表面の みならず,試料の深い領域からの光電子が検出できる 分析手法
I	IC	Ion Chromatography の略号
	IC/MS	Ion Chromatography / Mass Spectrometry の略号
	IEC	Ion exchange capacity : イオン交換容量のこと。プ ロトン伝導性を担うスルホン酸基の密度として定義さ れ、IEC (meq/g) = 1000 / EW で算出される。なお「EW (equivalent weight, 等価質量)」は乾燥したナフィ オン (プロトン型) 1 グラム当たりのスルホン酸基のモ ル数である。
	in-situ TEM	本プロジェクトで導入した高分解能の透過型電子顕 微鏡。触媒等の新規合成材料を各種反応性ガス雰囲気 や温度に晒した際の反応過程を 0.1nm の高分解能で観 察できる。
L	LC/MS/MS	Liquid Chromatography / Mass Spectrometry / Mass Spectrometry の略号 LC の分離物に対して 1 段目の MS で特定イオンを 選択し、Ar との衝突により分解して 2 段目の MS によ

		り特定イオンの分解物のマスペクトルを得る方法。 このマスペクトルから特定イオンの化学構造を推定可能
	LEED	低速電子線回折 (Low energy electron diffraction) の略号。電子回折法の一種であり、電子を試料に照射し、それが回折される様子を観察することで、固体の表面構造を解析することができる。
M	MA	Mass activity:質量活性のこと。Pt1g 当たりの電流として定義される。
	MA _{max}	Maximum mass activity:最大質量活性のこと。1atm の酸素雰囲気下における、Pt1g 当たりの活性支配電流密度(チャンネルフロー二重電極法(CFDE)にて測定)として定義される。
	MEA	Membrane Electrode Assembly:膜電極接合体のこと。燃料極(負極)、固体高分子膜(電解質)、空気極(正極)を貼り合わせて一体化した燃料電池システムの最少構成単位である。
	MPL	拡散層の一部として用いられるマイクロポーラスレイヤーの略称
N	NMR	Nuclear Magnetic Resonance の略号
O	ORR	酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction の略号)
P	pKa	酸解離定数を示す記号で、その数が小さいほど強い酸を意味する。アルキルスルホン酸において pKa は-1程度、パーフルオロスルホン酸は-4程度を示す。(pKa Database からの計算値, ACS/Lab Co.)
Q	QP	キンケフェニレンの略称
S	SEM	Scanning Electron Microscope の略号
	SPAF	スルホン酸化ポリ(フェニレンパーフルオロアルキル)の略称
	SPK	スルホン酸化ポリケトンの略称
	SPP	スルホン酸化ポリフェニレンの略称
	STEM	Scanning transmission electron microscopy (走査透過電子顕微鏡) : 試料位置で電子ビームを集光し、試料の各部位毎にその散乱強度を計測してイメージ化。ナノ粒子等の微細構造解析・観察ができる。
	SAXS	X線小角散乱 (Small Angle X-ray Scattering の略号) 。X線を物質に照射して散乱する X線のうち、散

		乱角が小さいものを測定することにより物質の構造情報を得る手法
	SXS	表面X線散乱 (Surface X-ray scattering の略号)。埋もれた界面・表面の構造をナノスケールで解析可能な手法
	STM	STM (走査トンネル顕微鏡) : 非常に鋭く尖った <u>探針</u> を <u>導電性</u> の物質の <u>表面</u> または表面上の <u>吸着分子</u> に近づけ、流れる <u>トンネル電流</u> から表面の原子レベルの <u>電子状態</u> 、構造など観測できる。
X	XAFS	<u>XAFS</u> (X線吸収端微細構造)は、特定原子付近の構造状態を知ることができ、材料分析等に用いる。
	XANES	<u>XANES</u> (X-ray Absorption Near Edge Structure) : 原子の配置の対称性や電子状態等を解析。
	XRD	X線回折 (X-ray diffraction) の略号。 <u>X線</u> が <u>結晶格子</u> で <u>回折</u> を示す現象である。物質の <u>結晶構造</u> より、結晶内部で原子がどのように配列しているかを決定する。
あ行	安定化 Pt スキン	合金粒子表面に被覆した1~2原子相当のPt原子の層
	アイオノマー	高分子において、その疎水性の主鎖の一部に少量の親水性のイオン基 (カルボン酸、スルホン酸などの塩) が置換されたもの。
	イオン交換容量	単位樹脂量あたりのイオン交換に関わる全てのイオン交換基数で、単位は meq/g、略称は IEC(Ion Exchange Capacity)。一般的にはより高い IEC を有する電解質膜のほうがより高いプロトン導電率を示す傾向がある。現在のフッ素系電解質膜は1程度、炭化水素系電解質膜は1-2.5程度を有する。
	イオンチャンネル	イオンが透過する経路。高分子電解質においては、イオンチャンネルの連結性が導電率向上に大きく影響すると考えられている。
か行	化学炎法	揮発性金属化合物または金属蒸気と他の気体とを反応させ、その後凝縮・核成長させ、粒子を形成する手法の一つ。
	ガス透過率	単位体積・時間あたりに膜中を透過するガス(酸素や水素)の体積量。電解質膜においては、ガス透過(クロスリーク)に伴う副反応により触媒劣化が予想されるため、より低いガス透過率が望まれる。

	カソード質量活性	カソードの触媒単位重量あたりの活性。本件では、単セル電圧 0.85 V における白金 1g あたりのセル電流量とした。
	カップリング反応	二つの化合物を選択的に結合させる方法。ニッケルや銅、パラジウムなどの遷移金属触媒を用いて炭素と炭素を結合させるカップリング反応が多く知られている。
	ガラス転移温度	非晶質(アモルファス)固体へのガラス転移が始まる温度。高分子電解質膜は一般に剛直な非晶質ガラス状態であり、ガラス転移温度以上で流動性を有するゴム状態へと変化する。電解質膜のガラス転移温度が燃料電池の運転作動温度付近あるいは以下の場合、電解質膜の形状維持が困難であり、重大な問題となる。フッ素系電解質膜が一般に 100℃以下であるのに対し、炭化水素系電解質膜の多くは 150℃以上であり、高温作動が期待される。
	クラスタ構造	同種の原子および分子がファンデルワールス力や静電的相互作用、水素結合、金属結合、共有結合などによって数個～数十個、もしくはそれ以上集合した構造。高分子電解質膜においては、効率良いイオン伝導を実現するため、親水部がイオンクラスタ構造を形成し、かつ有効なイオンチャンネルを形成することが重要である。
	高酸化・高加水分解耐性	燃料電池作動中に発生する酸化剤(ヒドロキシラジカルなど)や、加湿ガスやカソード反応により生じる水による高分子電解質の構造劣化・分解が起こりにくい特性。
	高次構造	高分子において高分子鎖を構成する単位の種類とその配列順序を一次構造と呼ぶのに対する、個々の高分子鎖の立体配置(二次構造)や折り畳み構造(三次構造)などの空間配置構造。
さ行	質量活性	触媒 Pt 1g あたりの電流値。本件では、可逆水素電極基準で 0.85 V における白金 1g あたりの電流量とした。
	触媒利用率(U_{Pt})	幾何学的な Pt 表面積(TEM- S_{Pt})に対する、電気化学的に活性な Pt 表面積(ECA- S_{Pt})の割合のこと。幾何学的な Pt 表面積は透過電子顕微鏡像などから、電気化学的に活性な Pt 表面積はサイクリックボルタンメトリから算出される($U_{Pt} = ECA-S_{Pt} / TEM-S_{Pt} \times 100$)

	親水部・疎水部	水分子と親和性の良い部たとえばスルホン酸基などを親水部、一方水との親和性が悪い(一般には油との親和性が良い)部を疎水部と呼ぶ。
	スクリーニング	様々な状況や条件の中から必要なものを選出すること。
	セミブロック共重合体	親水性・疎水性モノマーのいずれかについてのみ連続した構造を有する共重合体。
	相分離構造	物質の状態や性質の異なる領域(相)が分離している構造。親水部および疎水部はそれぞれ集合し合い相を形成、お互いが分離した構造を形成する。
	ソフトテンプレート法	規則性メソ構造体を形成する手法の一つ。界面活性剤分子の自己集合組織などを鋳型(テンプレート)として用いる。鋳型を構成する分子が互いに結合を持たないことから「ソフトテンプレート」と呼ばれる。
た行	炭化水素系電解質膜	デュポン社の Nafion に代表される含フッ素系電解質と対照的に、フッ素をほとんど(または全く)含まず、炭素、水素、酸素、窒素、硫黄などを主な構成元素とする電解質膜。一般的には優れた耐熱性および機械特性を有する芳香族炭化水素高分子、例えばポリイミド、ポリエーテル、ポリフェニレンなどが用いられる。
	超強酸性基	100%硫酸より高い酸性度を示す酸性基が、超強酸性基と定義される。アルキルの水素がフッ素で置換されたパーフルオロアルキルに置換したスルホン酸基(パーフルオロスルホン酸基)は、フッ素の電子吸引性により、硫酸の1000倍以上の非常に強い酸性度を示す。
	中性子準弾性散乱	分子とのエネルギーのやり取りで生じる中性子のエネルギー変化を測定する実験方法。分子の運動の大きさや拡散速度などを解析することができる。
	中性子反射率	中性子が反射する性質を利用して材料の中のナノメートル程度の構造を見る手法。特に、表面あるいは界面や薄膜の密度、膜厚、磁化、表面荒さなどの構造情報を調べるのに利用される。
	電極触媒用電解質	PEFCの触媒層において、触媒(担体)を結着するための電解質。バインダー、アイオノマーと表現されることが多い。電解質膜とは異なる特性も求められる。

	テンプレート法	規則的メソ構造体を形成する手法の分類で、相分離法や結晶化法とは異なり、鋳型（テンプレート）の形状を目的物質に転写することによって構造を制御する手法。
な行	ナノカプセル法	山梨大学で開発した触媒の合成方法。金属塩及び／又は金属錯体の中から選ばれた活性金属の前駆体、親水基を有する溶媒および非水溶性溶媒を混合してナノカプセル溶液を調製し、還元性を有する非水溶性液を加え加熱してナノカプセル内部にて金属粒子を形成すると同時に担体に担持する手法。
	軟 X 線 XAFS	3.5 eV 以下の低エネルギーの X 線を利用した吸収分光法
は行	ハードテンプレート法	規則的メソ構造体を形成する手法の一つ。メソポーラスシリカなどの合成が容易で強靱な規則的メソ多孔体を鋳型とすることにより、高温下でも鋳型の安定構造が保たれ、幅広い組成の複合材料に適用できる。
	引張試験	高分子電解質膜の引張強度、降伏点、伸びなどの機械的性質を測定する試験。
	フラディング	カソードでの生成水がガス拡散層（Gas Diffusion Layer, GDL）の細孔内部で凝縮して、反応に必要な酸素の供給が阻害される現象
	ブロック共重合	親水性・疎水性モノマーがそれぞれ連続した構造を有する共重合体。
	噴霧熱分解法	原料を溶液で混合し噴霧熱分解することで組成の均一な多元系粒子を連続で合成できる手法
	ホワイトピーク	XANES スペクトルの吸収端ピーク：金属・酸素結合（酸化物形成）の度合の指針となる。
ま行	膜抵抗	膜中のプロトン伝導における抵抗。一般的には、単位面積当たりの抵抗値を指す膜厚を考慮したプロトン導電率の逆数。
	モルフォロジー	形態のこと。高分子膜においては、その親水部・疎水部等によりミクロな相分離構造が形成され、その形態のことを指す。
ら行	ラミノグラフィー XAFS	非破壊 3 次元イメージングが行える手法
	ランダム共重合体	親水性・疎水性モノマーの配列に秩序のない共重合体。
	律速段階	逐次反応において最も遅い素反応（過程）。

課題番号：(ホ) 「金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案」

	用語	説明
A	APD	arc plasma deposition、アークプラズマ蒸着法
C	CNT	carbon nanotube、カーボンナノチューブ
	CV	Cyclic Voltammetry サイクリックボルタンメトリー
E	EDX	energy-dispersive X-ray spectroscopy、エネルギー分散型 X 線分析
	ECSA	electrochemical surface area、電気化学的有効表面積
F	FFT	fast Fourier transform、高速フーリエ変換
	FIB	focused ion beam、集束イオンビーム focused ion beam system、集束イオンビーム装置
H	HAADF	high-angle annular dark-field、高角度散乱暗視野
M	MWCNT	multi-walled carbon nanotube、多層カーボンナノチューブ
S	STEM	scanning transmission electron microscopy、走査型透過電子顕微鏡法 scanning transmission electron microscope、走査型透過電子顕微鏡
T	TEM	transmission electron microcopy、透過電子顕微鏡法 transmission electron microscope、透過電子顕微鏡
	HRTEM	high-resolution transmission electron microscopy、高分解能透過電子顕微鏡法 high-resolution transmission electron microscope、高分解能透過電子顕微鏡

X	XAFS	X-ray absorption fine structure、X線吸収微細構造 X線吸収スペクトル上でX線の鋭終端付近にみられる固有の構造。X線吸収原子の電子状態やその周辺構造（隣接原子までの距離やその個数）などの情報を得ることができる。
	XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure、X線吸収端近傍構造 X線吸収端近傍スペクトル内殻電子が空軌道またはバンドへ遷移するエネルギーに対応する。吸収端領域のピーク構造を解析することで、X線吸収原子の電子状態を知ることができる。
	HAXPES	Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy、硬X線光電子分光 一般的なXPSと同様に試料表面に励起光を照射し、放出される光電子の運動エネルギーを測定する。硬X線光電子分光法で使用される励起源の光子エネルギーは5~8 keVと3倍以上になるため、一般的なXPSでは知り得なかった多くの情報が含まれる。
V	Vサイト白金	グラファイト構造の発達した炭素に生じた欠陥（Vサイト）と結合した白金。
か行	グラフェン	原子一個の厚みで六角形の格子状に並んだ炭素。強度と硬度が高く、室温で他のいかなる物質よりも速く電子を流す。
た行	第一原理計算	「もっとも基本的な原理に基づく計算」という意味で、電子間、原子核間、および電子-原子核間のクーロン相互作用から出発し、量子力学の基本法則に立脚した電子状態理論を使って電子分布を決め、物質の諸性質を計算することを指す。 物質の性質や挙動を調べる手法。
た行	チャンネルフロー二重電極法（Channel Flow Double Electrode, CFDE）	チャンネル内の上流に白金触媒電極、下流に金検出電極（CE）を配置し、上流の白金触媒 WE から溶出する白金イオンを下流の金 CE 上で電気化学的に検出する方法。
な行	熱脱離分光法（Thermal desorption spectroscopy, TDS）	原子・分子を吸着・吸蔵させた試料を加熱して脱離してくる原子・分子の脱離速度を測定しその吸着・吸蔵状態を解析する手法。

課題番号：(へ) 「カソード高機能化に資する相界面設計」

	用語	説明
B	Butler-Volmer 式	電極表面の電気化学反応速度式のこと。本式を用い触媒層内部の反応物質輸送特性を計算する。
C	Cu-upd	Cu (銅) under potential deposition の略。電位を規制することで、金属表面に銅を単原子層で析出させる手法、また、電極表面の性質を電気化学的に評価する手法として利用される。本課題の場合は Ru 原子上に Cu を析出させ、その後 Cu と Pt を置換析出させて Ru コア-Pt シェル構造を調製している。
F	FIB-SEM	集束イオンビーム走査型電子顕微鏡のこと。ガリウムイオンビームで多孔質材料の平滑面を切り出し、その表面を SEM により観察する。これを連続的に行い、複数枚の断面像を取得し、その数値再構成により多孔質体の立体構造を取得することができる。
I	ICP	Inductively Coupled Plasma (高周波誘導結合プラズマ) 発光分光分析法の略。高周波誘導結合プラズマを光源とする発光分光分析法であり、主に無機元素の定量に用いられる。
M	MEA	Membrane Electrode Assembly の略称。燃料極 (アノード), 固体高分子膜 (電解質), 空気極 (カソード) を貼り合わせて一体化した膜/電極接合体のことである。
S	SLRR (Pt 置換析出)	Surface limited redox replacement の略。Pt を単原子層で析出させる手法で、化学めっきの一種。Cu と Pt の酸化還元電位の違いを利用し、Cu が溶解し ($\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$), 溶液中の Pt^{2+} が還元される ($\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}^0$)。これにより、Cu 原子 1 つに対して、Pt 原子がのつ置換析出する。
あ行	アイオノマー	アイオノマーとは、イオンとポリマーからの造語。PEFC の MEA では固体高分子電解質として添加される Nafion のことである。Nafion は $-\text{CF}_2-$ を骨格とした高分子で、 $-\text{SO}_3\text{H}$ によりプロトン伝導性を有する。
	アグロメレートモデル	数値計算手法の一つであり、触媒層の担体であるカーボンの二次凝集体 (アグロメレート) を一つの球状の均質多孔質構造に見立てて計算するモデルである。凝集粒子径は粒子径計測から得られる値として、この

		凝集粒子内を酸素が拡散しながら反応していく。その現象は反応工学の触媒有効係数を用いた式で表される。
	インクジェット法	触媒インクを一般的なプリンタと同様のノズルヘッドから吐出して、触媒層を作製する方法。一般的な触媒層形成方法は、触媒スラリーをコーター法で成膜するものであるが、このインクジェット法では、コーター法よりも均一で、また低粘度な触媒インクを扱うことができる。
か行	カソード触媒の劣化原因	PEFCのカソードには炭素担持 Pt 触媒が利用される。このカソード触媒は、酸性、正電位、酸素・水蒸気、高温にさらされる。この条件では、炭素担体上に担持された 2~3 nm 程度の Pt 粒子が担体上を移動し、他の Pt 粒子と衝突することで Pt 粒子が肥大化する。また Pt 粒子表面から Pt カチオンが溶出し、他の Pt 粒子上に再析出し Pt 粒子径が増大する（オストワルド熟成）。さらにカソード条件では炭素担体が酸化劣化（CO ₂ にガス化）し、炭素担体と Pt 粒子の接触が断たれ、Pt 粒子が電気化学的に不活性になる。
	グラフェン	SP ² 配向炭素の一原子層から構成される炭素のナノシート。グラフェンは疎水性が高く、材料合成に扱いにくい。グラフェン表面にエポキシ基、水酸基などの親水性官能基を導入し、酸化グラフェンにすることで、親水性の官能基に分散するようになる。
	屈曲度	多孔質体の物質輸送経路の正味の輸送距離と、実際の多孔質体の厚さの比を示す。直線的な経路が形成されている場合、値は1になる。
	コアシェル型ナノシート	ナノシートは原子レベルの厚み（数原子層）からなる板状結晶の総称である。コアシェルナノシートはナノシート形態のコアシェル構造体である。コアシェルとは内部（コア）組成と殻（シェル）の組成が異なる構造体のことである。
さ行	シリカ層	シリカは、Si 原子を重心に酸素原子を頂点にもつ正四面体構造の基本ユニットが円環上につながることでシロキサンリングを形成した構造である。このシロキサンリングは、酸素原子数が 4~8 個程度で形成され、シリカの細孔構造を形成する。またシリカ層は、シリカ一次粒子が凝集することで形成されるため、一次粒子間の間隙がシリカの細孔構造として機能する。シリ

		カ表面にはシラノール基 Si-OH が存在するため、親水性であるが、シリカを調製する際のシランカップリング剤の種類により Si-OH を Si-CH ₃ にすることができる。この Si-CH ₃ の密度（濃度）により、シリカの疎水性が強くなる。
	相対拡散係数	多孔質体内の有効拡散係数とバルクの拡散係数の比を示す。多孔質体の影響が十分無視できる場合は、この値は 1 となる。
た行	耐久性試験、 (加速劣化試験)	PEFC 作動中の負荷応答および起動停止による電位変動により、PEFC カソード触媒の失活が促進されることが知られている。この 2 つの電位変動を模擬したモードでハーフセルでの電極触媒および MEA のカソード触媒の劣化を促進させる。ハーフセルでは負荷応答モードでは 0.1 M HClO ₄ 電解質中、0.6-1.0 V vs. RHE 間で、起動停止モードでは 1.0-1.5 V vs. RHE 間で電位を変動させる。一方 MEA では、80℃、相対湿度 100%での加湿条件で、負荷応答モードで 0.6-1.0 V vs. RHE 間で、起動停止モードでは 1.0-1.5 V vs. RHE 間で電位を変動させる。
	転写法	PTFE 基材等に触媒層を形成させて、その後電解質膜表面にホットプレスで転写させ MEA を作製する方法。触媒層を直接電解質膜に塗布することは通常困難であるため、より安定した MEA を作製することができる。
な行	ナノシート	グラフェンの発見以来、2 次元化合物であるナノシートが注目されている。ナノシートは平面方向に数十 nm から数十 μm にもおよび、厚さが数 nm ほどの 2 次元構造の物質である。通常ナノシートは、層状化合物を剥離させて調製される。しかしこの方法では、層状化合物を形成しない化合物をナノシート化できない欠点がある。
は行	ハーフセル試験	半電池試験のことである。電気化学測定は正極と負極の間に流れる電流と正負極間の電位差を測定する。電池の評価はこの電位差を測定し、これをフルセル試験という。この場合は、両極の反応の和として電流と電位が測定される（実電池の評価）。半電池試験は正極あるいは負極で起こる反応を分けて評価するための方法であり、燃料電池触媒の場合は被検体を作用極とし、電解液に浸して電極電位と電流を測定する。

ま行	マグネリ相	Magneli phase。一般式 Ti_nO_{2n-1} ($4 \leq n \leq 10$) で表される一連の還元型酸化チタンの総称である。一般に高温 (1000℃程度) で TiO_2 を水素で熱還元することで得られる。電子伝導性が高いこと、耐酸化性に優れること (電位窓が大きい) などからカーボンブラックを代替する担体として期待されている。
や行	有効拡散係数	多孔質体内を拡散するガスのみかけの拡散係数のこと。多孔質体の空隙率や屈曲度の関数になる。

研究開発項目：②『プロセス実用化技術開発』

課題番号：(イ)「カーボンセパレータの製造プロセス及び当該品質管理プロセスに関する実用化技術開発」

	用語	説明
S	S/N 比	信号 (Signal) と雑音 (Noise) の比であり、信号対雑音比 (Signal to noise ratio) の略。
か行	固有抵抗	JIS H0602 (シリコン単結晶及びシリコンウェーハの 4 探針法による抵抗率測定方法の規格) での測定値。
	コンパウンド	原料のカーボンと樹脂を混合したもの (成形前の材料の状態)。
さ行	スプリングバック	カーボンの圧縮されやすさを比較するための指標であり、計算式は下記のとおりである。 スプリングバック (%) : $(L_2 - L_1) / (L_1 - L_0) \times 100$ L ₀ : 測定試料が入っていない金型の全長 (mm) L ₁ : 荷重をかけた金型の全長 (mm) L ₂ : 荷重を開放した後の金型の全長 (mm)
は行	ハイサイクル材料	主成形時間の短い材料。
ま行	曲げ強度	ASTM D790 (非強化プラスチックおよび強化プラスチック、また絶縁材料に対する曲げ試験による機械的特性を取得するための、試験方法を規定した規格) での測定値。

課題番号：(ロ) 「高信頼性炭化水素系電解質膜のプロセス実用化技術開発」

	用語	説明
F	FCCJ	Fuel Cell Commercialization Conference of Japan 燃料電池実用化推進協議会
G	GDE	Gas Diffusion Electrode ガス拡散電極
M	MEA	Membrane Electrode Assembly 膜電極複合体
N	Nafion	パーフルオロカーボン材料として、耐久性と化学安定性に優れるイオン交換能を有する電解質ポリマー。疎水性のテフロン骨格と親水性のスルホン基を持つパーフルオロ側鎖から成る。
あ行	エッジシール	電解質膜の発電性能を評価する際に、膜端部からのガスリーク防止や固定を目的として設けるシール部材。
か行	化学的耐久性	過酸化水素やそれから生成するラジカル種によって生じる電解質膜の化学劣化耐久性を評価するため、電圧印加で強制的に過酸化物を発生させる定められた促進条件で求めた耐久性。
	過酸化物分解触媒	電解質膜の化学的耐久性を向上させる目的で、化学劣化の原因となる過酸化物を分解するために電解質ポリマーに添加する触媒。電解質膜の酸化防止剤として機能する。
	ガス拡散電極	電解質膜の発電性能評価に用いる電極。陽極では水素ガスの透過機能、陰極では空気および生成水の透過機能が求められる。
	ガス透過性	水素ガスが電解質膜中を分子状態で拡散して透過する性状。ガス透過量は、電気化学的にリーク電流として検出される。
	機械的強度	引っ張り弾性率、引っ張り破断強度、破断伸度など、電解質膜の機械的強度特性。
	機械的耐久性	ドライ・ウェットの状態を繰り返すことで強制的に電解質膜の膨張収縮を発生させて行う劣化促進条件での耐久性。
	基準発電性能	基準膜を用い、同一触媒、同一電極、同一セル構成で評価した基準となる発電性能。

	基準膜	電解質膜の性能目標の尺度基準とする電解質膜。発電性能、耐久性の評価が電解質膜以外の触媒・ガス透過電極・評価セルの構成の影響を受けやすいため、評価の再現性を確保する目的で定める。
	共連続相分離構造	疎水領域と親水領域など異なる性状・特性を持つ材料が相分離する際の形態であり、それぞれの相が3次元的に連続した構造である。電解質膜の場合、水素イオン伝導チャンネルである親水性領域が連続していることが発電性能面で重要であり、疎水性領域が連続していることが機械的強度を確保する観点から必要である。
さ行	サーペンタイン	膜電極複合体 (MEA) に隣接するガス供給路・排出路の形態のうち、屈曲形状の流路を指す。
	初期発電性能	電解質膜の発電性能を評価するため、定められた手順で実施する電解質膜/触媒の発電性能。
た行	耐久発電寿命	発電性能の長期持続時間を評価するために実施する、促進評価条件での電解質膜/触媒の発電寿命。
	炭化水素系電解質膜	炭化水素系電解質ポリマーからなる電解質膜。低ガス透過性に優れるとともに、材料コストの低廉が見込める。
	低加湿	電解質膜の中の水分量が減少している状況。水素イオンと結合して膜中を移動する水分量が減少すると、一般にプロトン伝導性が低下し、燃料電池の発電性能が低下する。特に自動車用途でこの特性が重視されるため、少ない水分量を効率的に水素イオン伝導に活用できる性能が電解質膜に求められる。
	電解質膜	水素を燃料として発電する燃料電池の構成部材であり、燃料電池セルに求められる機能のうち、水素ガスを通さず、電子と水素イオンを分離して水素イオンだけを通す機能を持つ。
は行	不純物基準	電解質膜の残留不純物イオンを低減する後処理工程において定める残留イオン濃度の上限基準。
	フッ素系電解質膜	フッ素系電解質ポリマーを用いた電解質膜。一般に、疎水性のパーフルオロアルキレン基からなる主鎖部分と、スルホン基を有する親水性のパーフルオロ側鎖部分とから成る。代表的なポリマーとして Nafion が市販されている。

	プロトン伝導チャンネル	電解質膜中をプロトンすなわち水素イオンが移動する経路。疎水領域と親水領域に相分離した電解質膜のうち、親水領域がプロトン伝導チャンネルになる。
ま行	膜電極複合体	電解質膜を中心に、その両側に触媒層、さらにはガス拡散層を設けた膜と電極の複合体。

課題番号：(ハ) 「コアシェル触媒の検査技術開発」

	用語	説明
C	CV(cyclic voltammetry)	0.05 V→1.2 V→0.05 Vのように電位掃引を繰り返して電流を測定する方法。
E	ECSA(Electro Chemical Surface Area)	電気化学的比表面積。CVから水素吸着量または脱離量を算出し、Pt重量当たりの電気化学的に有効な表面積を指す。
F	FCV(Fuel Cell Vehicle)	燃料電池自動車。内燃機関や電池の代わりにH ₂ とO ₂ を使って燃料電池で発電してモータを回して走る自動車。
L	LSV(linear sweep voltammetry)	電位を一方向に掃引し電流を計測する方法で、ORR活性測定に用いる。
M	MA(Mass activity)	白金の質量当たりの比活性。MAはSpecific activityとECSAの積で表現することができる。
	MEA(Membrane Electrode Assembly)	膜電極接合体。固体高分子電解質膜の両側に電極触媒やガス拡散層から形成された電極を貼り合わせて一体化したもの。固体高分子形燃料電池内で発電する際に形成する。
O	ORR(Oxygen Reduction Reaction)	酸素還元反応。燃料電池のカソード極で起きている反応であり、もう一方の反応であるHOR(水素酸化反応)と比較して圧倒的に遅いため多量のPt触媒がカソード触媒として使用されている。この反応に使用されるPt量を低減することがPEFCのコストダウンに有効である。
P	PEFC(Polymer Electrolyte Fuel Cell)	固体高分子形燃料電池。電解質に高分子を用いた燃料電池であり、低温で作動することが特徴。
	Pt/C	白金担持カーボン。一次粒径が約50nmの導電性カーボンブラックに直径2~6nmのPtナノ粒子を担持したもの。Pt担持率は40~50wt%。
	Pt/Pd/C	導電性カーボンブラックに、Ptシェルを被覆したPdコアからなるコアシェル粒子を担持したもの。

R	RDE(Rotating Disk Electrode)	回転ディスク電極。棒状のグラッシーカーボン電極をテフロンでコーティングしたもの。露出しているグラッシーカーボンの断面に電極触媒粉末を塗布して、回転させて ORR 活性等の電気化学特性を測定する。
S	SA(Specific Activity)	面積比活性。表面積当たりの活性であり、活性点の質を表現している。コアシェル触媒では Pt シェルの SA を下地となる Pd コアによって向上している。
X	XAFS (X-ray absorption fine structure)	X 線吸収微細構造解析。X 線を観察対象に照射することで内殻電子の励起に起因して得られる吸収スペクトルから振動構造を観察する手法。着目した元素の価数、配位構造、近接原子の結合距離、価数に関する情報を得ることができる。
か行	コアシェル	粒子表面のシェルと粒子内部のコアで異なる元素によって構成する構造。触媒反応が起きる表面にだけ活性の高い Pt を配置し、触媒反応に寄与しない粒子内部に非 Pt 元素を適用することで Pt の利用率 (ECSA) を向上させることができる。またコアに適当な金属を選択することでコアとの相互作用によって表面の Pt の ORR の SA を向上することができる。
	高活性化処理法	前プロジェクトでは Pt/Pd/C の電位走査による耐久試験を実施することで ORR 活性が向上することが見出され、電位走査条件の最適化が実施された。しかし電位走査による方法では処理できる量が限られているため、工業的に適用可能な方法が必要であった。そこで触媒と酸化反応および還元反応を起こす化学種を交互に共存させることで化学反応の平衡電位を触媒に印加できることが分かった。還元反応を起こす化学種としては O ₂ 、酸化反応を起こす化学種として H ₂ を適用することで、約 1.0V および約 0.05V を触媒に与えることができる。

課題番号：(二)「高生産性、信頼性を有する ME A 連続生産装置の開発」

	用語	説明
C	CCM	Catalyst Coated Membrane : 電解質膜の表裏面に触媒が形成された膜
G	GDL	Gas Diffusion Layer : ガス拡散層とも呼ばれる
M	MEA	Membrane Electrode Assembly : 触媒層と電解質膜とサブガスケットおよびガス拡散層、場合によってはシーリングも備えた燃料電池用膜電極接合体の事。この研究では、サブガスケット付き CCM の事を MEA と称す。

さ行	触媒インク	白金触媒、アイオノマーを水、溶剤などでスラリー化させたインクの事。この触媒インクを塗工・乾燥させた物が触媒層となる。
	サブガスケット	電解質膜とガスケットの間に入る膜であり、接着層を有することで、ガスケット単体で使うよりもガス漏れを防ぐ効果がある。
	セパレータ	燃料となる水素や酸素を流すための流路が形成され、MEAの燃料電極に水素、空気電極に酸素が供給されるようになっており、MEAの表裏両面に形成される。
た行	塗工	ここでの塗工とは、インク化された触媒をタンクに供給してスロットダイと言われる精密な流路が形成されたノズルにて電解質膜に1セル毎に塗り分ける技術

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性

1. 1 NEDO が関与することの意義

パリ協定の目標遵守やエネルギー源多様化のセキュリティ確保の観点等を踏まえて 2017 年末に水素基本戦略が策定されると共に 2018 年には水素閣僚会議が開催されるなど、安倍首相イニシアティブによって水素社会の実現が我が国政府の重要政策に位置付けられている。しかし、水素利用の飛躍的拡大に欠かすことのできない燃料電池には性能やコストの課題が多く、国の野心的な政策目標を達成するためには、複数の大学研究機関等の学術的知見を結集して長期で行う必要のある複雑かつ高度な技術開発を伴う。このため、短期間で成果適用が求められる民間単独では開発リソースを負担することが困難であり、NEDOが関与しなければこの分野の取り組みが行われぬか、又は大きく遅延する恐れが高い。

また、燃料電池に関する係る知見は、長年当該分野の研究開発を推進してきた NEDO に最も集積されている。具体的には、「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発」(2005 年度－2009 年度(平成 17 年度－21 年度))において燃料電池における劣化現象の解明、電解質膜、電極触媒の性能向上、定置用改質触媒等の開発を行った。「燃料電池先端科学研究事業(METI 事業)」(2005 年度－2007 年度(平成 17－19 年度))と、引き続き実施した「燃料電池先端科学研究事業」(2008 年度－2009 年度(平成 20－21 年度))においては、燃料電池におけるミクロ的な反応・劣化現象の解明を行うための、新規の計測・解析技術開発を実施した。定置用燃料電池技術についても「定置用燃料電池大規模実証研究事業」(2005 年度－2008 年度(平成 17－20 年度))において、実用化に向けた課題抽出を行った。前事業とな

る「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発」(2010—2014 年度(平成 22—26 年度))においては、評価委員会をはじめ学术界・産業界から、2015 年以降の燃料電池自動車の普及初期並びに 2025～2030 年頃の本格普及に向け、さらなるコスト低減や耐久性向上等に向けた技術開発を国が継続して行う必要性について提言を受けた。

こうした状況から、我が国においては NEDO が資金を提供するスキームの中で、適切な技術課題を設定するとともに多数の研究機関等による開発体制を構築して事業を実施することが最も効率的であると判断した。

1.2 実施の効果(費用対効果)

国が示す政策としての「水素・燃料電池戦略ロードマップ」(経済産業省 2014 年 6 月)等では、2030 年の日本の市場規模は 1 兆円程度、2050 年には実に 8 兆円程度と試算しており、これらの実現には本事業の様な国等の研究開発支援が前提となっている。すなわち、これらの市場実現に寄与する。

また、我が国の燃料電池分野の特許出願数は現在でも世界 1 位であり、2 位以下の欧米を中心とした諸国各国を 5 倍以上引き離すなど、本事業を推進することは水素利活用分野での高い産業競争力を支えることに直結する。更には、「Cool Earth —エネルギー革新技术計画」において、世界全体の温室効果ガスの排出量を現状に比して 2050 年までに半減するという長期目標を達成するためのエネルギー分野における 21 の革新的技術開発の中に選定され、温室効果ガスの削減にも大きな貢献をもたらすことが期待されている。

燃料電池自動車(FCV)の CO₂ 削減量は 1 台あたり約 2 トン-CO₂/年と仮定する試算では、2030 年の累計 FCV 導入台数 80 万台/年を想定すると、年間 160 万トンの CO₂ 削減効果が期待できる。「水素・燃料電池戦略ロードマップ改訂版」記載において、600 万台普及時には運輸部門のうちの旅客部門における CO₂ 排出量の 9%程度を削減する効果が見込まれており、Well to Wheel ベースでも CO₂ 削減量が約 390～760 万トン/年であることから、2030 年の累計 FCV 導入台数 80 万台を当てはめると、年間 52～101 万トンの CO₂ 削減効果となる。

このような研究開発投資がもたらす効果として、水素エネルギーの社会への導入・普及は、省エネルギー効果、環境負荷低減効果、エネルギーの供給多様化、石油代替効果、分散型電源としての利用、産業競争力強化と新規産業・雇用の創出が期待される。また、本事業により、民間企業の燃料電池自動車の自立的な普及拡大に繋がる。燃料電池のみならず、その製造において様々な民間企業の該当分野への参画を促進し、この分野における裾野産業の強化、拡大に繋がる。

2. 事業の背景・目的・位置づけ

我が国においては、家庭用 PEFC システムの普及拡大を目的として NEDO が 2002 年度から 2004 年度までは「定置用燃料電池システム実証研究」を、2005 年度より 2009 年度までは「定置用燃料電池大規模実証研究」を実施し、日本全国に累計約 3,300 台の家庭用 PEFC システムを導入してその実運転を通じて省エネ性、信頼性、耐久性等を実証した。こうした成果を受け、家庭用燃料電池の業界の統一ネーミングが「エネファーム」と定められて、2009 年度からは経済産業省の導入支援補助金制度の下、世

界初の一般販売がスタートした。2019 年度現在の累計販売台数は、約 30 万台近くに達している。我が国の主要な燃料電池に関係するメーカー、エネルギー関係企業等が参加する燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)はそれらの導入・普及シナリオを策定した。2020 年度以降には本格普及期として累積導入 250 万台以上の市場規模を目指しており、システムメーカー、材料メーカー、エネルギー事業者、住宅供給者等の民間先行投資も加えながら、市場拡大に向けた努力が進められている。

また、内閣府 内閣官房 国家戦略室が発表した革新的エネルギー・環境戦略(2012 年 9 月)では、2030 年の本格普及時には累計台数 530 万台以上の市場規模を目標に設定しており、システムメーカー、材料メーカー、エネルギー事業者、住宅供給者等の民間先行投資も加えながら、市場拡大に向けた努力が進められている。

FCV に関しては、市場への普及を目指し、2002 年より JHFC プロジェクト(水素・燃料電池実証プロジェクト:Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project)が経済産業省の直轄事業として開始されており、FCV の公道走行試験や水素ステーションの運用等が行われてきた。その結果、FCV の燃料電池スタックや燃料電池システムの改良が進み、我が国の自動車メーカーが販売する FCV の航続距離は 500km 以上、最高速度 150km/h 以上となり、性能は内燃機関車と遜色ないレベルに到達している。

2008 年 7 月、FCCJ によって、2015 年を“商用の水素ステーションの設置開始と FCV 一般ユーザーへの普及開始を目指す年”に位置付ける普及シナリオが発表され、さらに、2010 年 7 月には、このシナリオをさらに発展させたものとして、2025 年には FCV 累計 200 万台程度、水素ステーションを 1,000 箇所程度普及させるというシナリオが発表されている。

また 2011 年 1 月には、自動車メーカー及び水素供給事業者 13 社が“2015 年から FCV の量産車を販売するとともに、これら FCV の販売に先立ち、エネルギー事業者が 4 大都市圏を中心として 100 箇所程度の水素ステーションを先行的に整備することを目指していく”という共同声明を発表した。

その後の 2014 年 4 月 11 日に閣議決定された「エネルギー基本計画(第4次)」において、水素が将来の二次エネルギーの中核として位置づけられた。当該計画では、“水素を日常の生活や産業活動で活用する社会(水素社会)”を実現するための取組を加速させる必要性が謳われ、そのためのロードマップ策定の必要性が示された。これを受けて 2014 年 6 月 23 日には、経済産業省から水素エネルギーの製造、輸送・貯蔵、利用の各段階で目指すべき目標とその実現のための産官学の取組をまとめた「燃料電池・水素戦略ロードマップ」が公表され、2016 年 3 月 23 日には改訂版が公表された。2014 年 12 月 15 日にはトヨタから FCV の、「MIRAI」が日本国内で発売され、2016 年 3 月 10 日にはホンダから「CLARITY FUEL CELL」が発売された。

このような背景のもと FCV は市場に投入されたものの、2019 年時点の累計販売台数は約 3000 台であり、今後の大幅な普及拡大が急務である。しかし、未だ燃料電池システムには、低コスト化にも繋がる燃料電池の性能向上、現状では年間数百台規模程度である生産性の大幅な向上、適用車種を乗用車から商用車へと拡大するための耐久性の向上といった技術的な課題が存在する。

これらの課題に対処するため、NEDOは引き続き産学官の叡智を結集した本事業を開始することとしたが、過去にNEDOが実施した事業の事後評価における評価委員会でのコメントを受け、本事業では以下の点に留意した。

- ・基盤技術開発／実用化技術開発／次世代技術開発という枠組みの再編
- ・実用化の見通しを意識した目標設定や体制構築
- ・本格普及に要求される高性能材料のコンセプト創出

- ・反応機構や物質移動現象の評価・解析・制御技術の深耕、共有化
- ・大量生産を可能とする量産プロセス品質管理の確立に資する技術の拡充
- ・セル評価解析による材料開発へのフィードバック
- ・第三者機関を活用した成果の評価と課題の共有化

本事業の主な目標は、2025 年～2030 年頃の本格普及期に市場投入される FCV に実装する PEFC の設計開発に必要な高出力密度化、高性能化、低コスト化、長寿命化に資する技術の設計指針の構築である。2030 年までの FCV に搭載される技術であれば、本事業の成果を踏まえた材料や部材等は、2025 年頃には燃料電池メーカーに採用されている必要がある。

なお、セルスタックを開発して製造するのは燃料電池メーカーが担う競争領域であることから、NEDO 事業としては、電極触媒等の材料そのものを開発するのではなく、事業終了後に材料メーカー等が自社で独自に材料を開発する際の科学的拠り所となる反応出現機構や劣化機構を明確にするとともに性能向上のための設計指針を提示するものである。また、市場拡大のための生産性向上に資する実用化技術開発も並行して推進する。

本事業の運営に関しては、NEDO がテーマ横断的に議論の場を設定するとともに、高度な分析・解析装置を相互利用するシステムを構築するなどの実施者間連携を強化する。更に、ユーザー企業や FCCJ 等の各種業界団体との情報交換に努め、現行事業以外のニーズも取り入れ、引き続き、情勢変化に対応したタイムリーな運営管理を行う。

水素、燃料電池に関しては、日本以外でも米国や欧州、中国等世界各国において、基礎研究から実証研究まで広く取り組みが為されている。例えば欧州では、FCH2JU (Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking: 欧州燃料電池水素共同実施機構) が燃料電池の研究開発や実証事業を推進している。移動体用 PEFC の研究開発においては、非白金触媒などの材料開発のみならず、セル評価手法の標準化や周辺機器の改良及び大量生産を見据えた部材・スタックの製造技術の検討等も行われている。また、車載用だけでなく、鉄道、船舶、航空機などの多用途展開も志向している点が特徴的である。定置用 FC では、家庭用を指向した小型の SOFC システムから業務用を志向した micro-CHP、数 MW 級 SOFC の開発・実証だけでなく、診断技術の開発等も推進している。欧州における燃料電池の研究開発レベルは日本とほぼ同水準、大量生産技術は完成車・スタック・サプライヤーが一体となって推進している。また車載以外の移動体用途への早期展開が特徴的である。車載 FC システムのモデリング、定置用 FC システム診断・制御ツールの開発などシステムレベルの基盤技術構築にも積極的に投資を行っている。

米国では主に DOE (Department of Energy, エネルギー省) 主導のもと、車載用 PEFC として商用車 (Medium-Duty) のコスト分析の結果、白金使用量低減を大きなテーマとしており、コアシェル触媒や非白金触媒の開発を推進。その他、非貴金属触媒が使用可能なアルカリ形燃料電池 (AEMFC) や既存のエネルギー貯蔵技術との競争力工場を目指した可逆燃料電池 (RFC) も開発している。定置用 FC は、NETL (National Energy Technology Laboratory) の主導のもとで SOFC の材料開発からセルスタック、システムの開発・実証まで一貫通貫で研究が進められており、特に実証には民間企業が参画して取組を加速させている。米国における燃料電池の研究開発レベルは日本とほぼ同水準であり、日本では乗用車 FCV の高性能・低コスト化から多用途への展開を目指した幅広い研究開発であるのに対し、商用車の普及に注力した研究テーマに集中投資していることが特徴的である。

中国では「第 13 次五カ年計画戦略的進行産業発展計画」(2016~2020)が燃料電池の研究開発を支援し、2017 年までに燃料電池動力システムに約 7.1 億 RMB(114 億円、1RMB=16 円)を投入している。基礎研究(FC 主要材料・部材の研究開発)、応用技術研究(スタックの性能向上、FC システムの高出力・高耐久化、車両統合システムプラットフォーム開発)を推進している。また、2018 年以降、上記国家計画などの政策に含まれる重点分野「水素エネルギー技術開発」において、燃料電池部材やシステム補機の海外依存からの脱却を目標として、MEA やセパレータの製造技術、空気コンプレッサ、水素循環ポンプの開発を重点課題としている。中国における燃料電池部材・スタック・車両システムの技術は現状、日本の方が高水準だが、近年政策支援を急激に拡大、今後急成長の可能性があり、2025 年には欧米・日本と同レベルの水準を達成することを目標としている。

韓国では 2019 年 1 月に「水素経済活性化ロードマップ」を策定、2025 年には年産 10 万台で現在の FCV 価格を半減(3,000 万 KRW、約 280 万円、1KRW=0.092 円)を目標としている。今後 10 年の技術開発に向けて現在 6 省庁の要望を統合した燃料電池 R&D ロードマップを作成中である。総予算は約 2 兆 KRW(1840 億円、1KRW=0.092 円)と推計されている。燃料電池の技術開発項目として、FCV 向けの高出力・低コスト燃料電池の開発、大量製造技術の開発に加え、発電用大型燃料電池の技術開発にも取り組んでいる。昨年度から政策支援を加速させており、独自の取り組みとして、燃料電池での大型発電を計画し、大型燃料電池の技術開発に取り組んでいることが特徴的である。

II. 研究開発マネジメントについて

本事業は燃料電池の普及拡大に対応した性能高度化(2025 年から 2030 年頃までの実用化)を目指す。研究開発項目①「普及拡大化基盤技術開発」と、生産性の大幅な向上を目指す、研究開発項目②「プロセス実用化技術開発」から構成される。具体的には、以下の体制で研究開発を遂行した。

研究開発項目①「普及拡大化基盤技術開発」

(A) PEFC 設計支援基盤技術開発

(イ)MEA 性能創出技術開発

(ロ)非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析

(B) セルスタックに関わる材料コンセプト創出

(ハ)先進低白金化技術開発

(ニ)セルスタックに関わる材料コンセプト創出(高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出)

(ホ) 金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案

(ヘ) カソード高機能化に資する相界面設計

研究開発項目②「プロセス実用化技術開発」

1. 事業の目標

1.1 研究開発の目標

研究開発項目①「普及拡大化基盤技術開発」においては、自動車用燃料電池として 2025 年度以降の大量普及期の実用化を見据え、2019 年度末において、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)として現行の 10 倍以上を実現するための要素技術を確立する。

【目標とする燃料電池スペック】

燃料電池スタック出力密度 : >4kW/L

動作圧力 : <1.2 気圧

動作最高温度 : >100°C

起動最低温度 : -30°C

耐久性 : >50,000 時間、起動回数 600,000 回 (商用車向)

* 100 万km走行後に所定の性能を満たすこと

> 5,000 時間、起動回数 60,000 回 (乗用車)

* 10 万km走行後に所定の性能を満たすこと

出力設定 定格電流: >3A/cm²

定格電圧: >0.65V

Pt使用量: <0.1~0.03g/kW (耐久性能とのトレードオフ)

材料コスト:スタック製造原価 <1,000 円/kW(<10 万円/100kW)

を見通せる。

研究開発項目②プロセス実用化技術開発においては、2020 年度以降の市場導入拡大を見据え、燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として現行の 1/10 以下を見通す技術を確立する(現行と比較して 10 倍以上の生産性向上)。なお、プロセス技術、品質管理・検査技術の開発にあたって、2020 年度時点で実用化が見通せている燃料電池技術および本事業の普及拡大化基盤技術開発により実現可能となる燃料電池技術への対応を想定する。

1.2 各研究開発項目の目標

2017年時点での本事業に定める目標を下表に示す。なお、2017 年10月に実施した中間評価を踏まえて研究開発体制を変更したため、2019年時点では一部のテーマは最終目標が変更されている。その様なテーマは、最終目標を灰色でハイライトした。

具体的には、「(A) PEFC 解析技術開発」のうち「(イ)触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価」は、出口を見据えてMEAを重視するという意味を含めて「(イ)MEA 性能創出技術開発」に変更し、非カーボン系の2テーマを連携させて拡充させるために「カーボン系複合電極触媒」を「非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析」に変更した。

研究開発項目 ①「普及拡大化基盤技術開発」の最終目標

中間目標	最終目標
(A) PEFC 解析技術開発<2015 年度 ~ 2017 年度>	
<ul style="list-style-type: none"> ・最終目標を満たすためのセル、MEA における性能設計因子が把握できており、燃料電池性能、耐久性の設計を可能とする技術確立の方向性が示せ、必要な評価、解析手法開発が着手できている。 	<ul style="list-style-type: none"> ・自動車用燃料電池として 2025 年度以降の大量普及期の実用化を見据え、2019年度末において、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量) が現行の 10 倍以上を実現するための要素技術を確立する。
(イ)触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価 (2015~2017 年度)	
テーマ全体	
<ul style="list-style-type: none"> ・最終目標を満たすためのセル、MEA における性能設計因子を把握する。 ・燃料電池性能、耐久性能の向上を可能とする技術確立の方向性を明示する。 ・必要な評価、解析手法開発に着手する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・触媒表面の反応点における反応機構や物質移動性を論じるための高感度、高精度な評価・解析技術、開発サイクル促進につながる実使用条件を反映した加速耐久評価法を開発する。 ・加速耐久評価法等に基づくセル、MEA 設計指針を提示する。 ・確立した要素技術を産業界の技術開発に展開する。
A. 電極触媒の性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立	
<ul style="list-style-type: none"> ・電極触媒の主要設計因子の解析技術を確立する。 ・実使用条件下での MEA における電極触媒の活性を単体で評価可能な範囲を明確にする。 ・触媒活性発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする。 ・カーボン系複合電極触媒/東工大を、反応機構解明用モデル触媒として活用する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・触媒活性発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立する。 ・それらの技術に基づきメカニズムを明確にし、高性能・高耐久な電極触媒の設計指針を提示する。
B 電解質材料の性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立	
<ul style="list-style-type: none"> ・電解質材料特性を支配する制御可能な因子を見出すための方法論を確立する。 ・電解質材料特性の発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする。 	<ul style="list-style-type: none"> ・電解質材料特性の発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立する。 ・それらの技術に基づきメカニズムを明確にし、高性能・高耐久な電解質材料の設計指針を提示する。
C MEA における性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立	
<ul style="list-style-type: none"> ・MEA の主要設計因子の解析技術を確立する。 ・MEA の性能発現要因の解析技術を確立する。 ・MEA 性能発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする。 	<ul style="list-style-type: none"> ・MEA 性能発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立する。 ・それらの技術に基づきメカニズムを明確にし、高性能・高耐久な MEA の設計指針を提示する。
D 燃料電池セルの評価・解析手法の確立と研究開発への展開	

<ul style="list-style-type: none"> ・実使用条件を反映したセル評価法を開発するための課題を明らかにする。 ・共通評価機関・開発支援機関として性能向上の方向性の明示を行う。 	<ul style="list-style-type: none"> ・セルを用いた性能・耐久性評価・解析技術を確立する。 ・それらの技術に基づきメカニズムを明確にし、高性能・高耐久な電極触媒の設計指針を提示する。
(ロ) 酸化物系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析 (2015 年度～2017 年度)	
<ul style="list-style-type: none"> ・酸化物系触媒の活性発現メカニズムを解明する。 ・活性点の定量的評価法の構築及び耐久性評価手法の検討を開始する。 ・酸化物系触媒の安定表面構造に関する理論を解明する。 <ul style="list-style-type: none"> ・異元素ドーピングの活性に及ぼす影響を解明する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・酸化物系触媒の耐久性影響因子を解明する。 ・耐久性評価手法を構築する。 ・酸化物系触媒の反応機構と活性に関する理論を解析する。 ・異元素ドーピングの耐久性に及ぼす影響を解明する。

下表に、前述の中間評価を踏まえて変更後の体制における中間目標及び最終目標を示す。ただし、新たに設定されたテーマは中間目標が存在しないことから最終目標のみを示す。

最終目標
(イ) MEA 性能創出技術開発 (2018～2019 年度)
テーマ全体
<ul style="list-style-type: none"> ・MEA 設計指針の提示と実証 ・確立した要素技術の産業界の技術開発への展開
(サブテーマ-1) MEA 設計指針技術開発
<ul style="list-style-type: none"> ・前事業で確立した MEA を構成する材料に関する解析技術を用いて MEA 性能発現メカニズム、劣化メカニズムに関する解析技術開発に取り組み、その成果を活用し高性能・高耐久な MEA を得るための設計指針を提示する。 ・新規材料で MEA を作製する際に仕様決定に至るまでの試作数量を 1/10 程度に低減する技術を確立する。
1-1 MEA 性能解析・特性予測モデル開発
<ul style="list-style-type: none"> ・無次元モジュラスを用いて温度、湿度、酸素分圧、起電力ならびに MEA の立体構造が MEA の性能に与える影響を定量的に示し、運転条件に対する効果的な材料・構造の指針を示す。 ・解析対象以外の仕様の MEA を使用せずに MEA 性能を解析する技術を開発する。また、MEA 性能の解析によって得られる電極触媒活性評価値と RDE による活性評価値の乖離要因を明確にする。 ・これまで開発した operando 硬 X 線 EXAFS 法および、operando 硬 X 線 XANES 法を用いた MEA での触媒構造と回転電極による酸素還元活性評価時の触媒構造とを比較する。加速耐久評価法等と連携して、セル、MEA 設計指針の提示を行う。
1-2「MEA 劣化予測モデル開発」
<ul style="list-style-type: none"> ・負荷変動による電位サイクルに伴う MEA 劣化の予測技術を開発する。 ・電位サイクルによる触媒の劣化現象を定量的に把握する。

1-3「コンタミ-S被毒回復手段(Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法)確立のための硫種吸着構造および分解・脱離過程の解明」
白金表面における硫黄種の吸着・分解・脱離過程を解明し、材料開発・構造最適化の観点より被毒を抑制して高活性を維持する、あるいは運転モード管理の観点より硫黄被毒状態から触媒活性を回復させるための効果的手法を提案する。
(サブテーマ-2) MEA 性能評価技術開発
・種々の材料・MEA に対して、2025 年度以降の FCV 大量普及期に寄与する、セルを用いた性能・耐久性評価解析技術を確立する。
2-1「評価&耐久項目・条件の設定」
・既存評価から詳細評価まで評価項目を拡充するために必要な基盤情報を収集する。 ・燃料電池材料の開発目的に対応した評価を行うための MEA 性能データ、劣化データの蓄積と、蓄積されたデータに基づく評価条件拡充の必要性判断、必要な場合の評価条件設定を行う。
2-2「MEA 評価・解析」
・2025 年度以降の大量普及期の MEA、新規材料の課題を明示するのに必要な新規材料、比較用材料の MEA 評価解析が実施できている。 ・新規材料の評価目的にあった MEA の仕様を選定できる技術を構築する。 ・材料開発機関から提供される MEA および新規材料の評価を実施し開発の支援を行い、2025 年度以降の大量普及期の実用化のための課題を提示する。
(サブテーマ-3) MEA 解析技術開発
ビームラインを活用し種々の MEA・材料に対して大量普及期の目標性能を達成する設計指針の提示につながる有効な解析手法の課題提示及び解析手法を確立し、実際の MEA・材料へ適用し高性能・高耐久な MEA・材料の設計技術開発にフィードバックを実施できている。
3-1 ビームラインを活用した MEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援
種々の MEA・材料に対して大量普及期の目標性能を達成する設計指針の提示につながる有効な解析手法の課題提示および解析手法を確立し、実際に MEA・材料へ適用し、他の評価解析結果と比較検討を行えるよう材料開発者へフィードバックを実施できている。

中間目標	最終目標
(ロ)非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析(2018 年度～2019 年度)	
(ロ-1)非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析(酸化物)	
<ul style="list-style-type: none"> ・酸化物系触媒の活性発現メカニズムを解明する。 ・活性点の定量的評価法の構築及び耐久性評価手法の検討を開始する。 ・酸化物系触媒の安定表面構造に関する理論解明を実施する。 ・異元素ドーブの活性に及ぼす影響を解明する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・酸化物系触媒の耐久性影響因子を解明する。 ・耐久性評価手法を構築する。 ・酸化物系触媒の反応機構と活性に関する理論解析を実施する。 ・異元素ドーブの耐久性に及ぼす影響を解明する。

中間目標	最終目標
(ロ-2) 非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析(カーボン系)	
—	<ul style="list-style-type: none"> ・RRDE ボルタンメトリーにおいて反応電流を分離する手法を確立すること。特に Fe/N/C 系以外の触媒(酸化物系や Pt/C 系)に適用できるように、手法の実証、改良が完了していること。 ・カーボン系非白金触媒を用いた MEA の評価とその解析、および解析モデルの実証・改良により、触媒の改良による MEA の性能向上が予測できる手法を確立すること ・in-situ 放射光分光などの解析手法を駆使して、カーボン系非白金触媒の劣化要因が特定されていること。 ・酸化物系触媒を開発するグループと連携して、測定や開発に伴う非白金触媒共通の課題、性能向上の指針を共有すること。
(B) セルスタックに関わる材料コンセプト創出	
<ul style="list-style-type: none"> ・最終目標の一部を満たすための個別の新規材料コンセプト案をユーザー企業に提示するとともに、最終目標を満たすためのコンセプト創出のための技術的方向性が示せていること。 	<ul style="list-style-type: none"> ・自動車用燃料電池として 2025 年度以降の大量普及期の実用化を見据え、2019 年度末において、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量) が現行の 10 倍以上を実現するための材料コンセプト(メカニズムに基づく材料設計の考え方)を確立する。
(ハ) 先進低白金化技術開発	
テーマ全体	
<ul style="list-style-type: none"> ・自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量) が 10 倍以上を見通し可能な先進低白金化電極触媒コンセプトを提示する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量) が 10 倍以上である先進低白金化電極触媒コンセプトを確立する。
A. 相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コアシェル触媒の開発	
<ul style="list-style-type: none"> ・相互拡散性の低いコア材料を探索し、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量) が 10 倍以上となるようなコアシェル触媒の提案を行う。Pd 系コア触媒に関しては、活性 5 倍以上、耐久性 2 倍以上を、また化合物コア触媒に関しては、活性 3 倍以上、耐久性 5 倍以上を目安とする。 	<ul style="list-style-type: none"> ・相互拡散性の低いコア材料を用いるコアシェル触媒の合成方法を確立、個別サブテーマの成果との組み合わせにより、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量) が 10 倍以上を実証する。

中間目標	最終目標
B.相互拡散バリアとなる中間層の開発	
<p>・拡散バリア中間層を有する軽元素(LE)添加 Pt-LE-M モデル単結晶合金触媒やモデルナノ微粒子合金触媒をドライプロセス合成する。さらに、それらの ORR 活性・耐久性を検討し、ORR 過程前後の最表面構造・電子状態解析とあわせ、Pt-LE-M 合金ナノ構造における拡散バリア中間層の形成機構と、高活性化・高耐久化へ向けた構造因子を明示する。</p>	<p>・開発した拡散バリア中間層を有する Pt-LE-M モデル合金触媒を用いて、触媒動作条件(電気化学環境下)における ORR 活性ならびに耐久性を評価し、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)で現行比 10 倍以上の高活性・高耐久性を見通した上で、その発現メカニズムや実触媒開発における拡散バリア中間層形成のための材料学的設計指針を提示する。</p>
C.共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析	
<p>・白金ドーパングステンブロンズおよび白金ブロンズのバルク材料を調製し、酸素還元活性・表面構造を解析する。それにより組成・調製条件との関係を明らかにする。また耐久性・水素酸化および発生特性・炭素腐食特性・酸素発生特性・不純物耐性を明らかにする。次いで活性を有する表面構造を持つ触媒について、明らかになった表面構造中の各原子について電子状態を量子化学計算で明らかにする。</p>	<p>・表面構造中の各原子について電子状態から、酸素還元反応における反応メカニズムを推定し、活性を支配する因子およびそれを向上させる指針を見出す。その指針に従って改良触媒を調製し、さらにそれを微小化・高表面積化・コアシェル化し、実用触媒としての基盤を築く。</p>
D.酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾電極の開発	
<p>・白金高指数面およびテラスエッジを金で選択的に修飾した白金高指数面に有機物を吸着させて、吸着水の構造と d バンド空孔を制御し、ORR 面積比活性が高い構造規整修飾電極を開発する。あわせて、振動分光法・STM・表面 X 線回折(SXD)などを用いて、水の構造や有機物の吸着構造を調べ、ORR 活性を増大させる白金スキン界面の構造を決定する。</p>	<p>・革新的コア開発グループが開発したコア材料の構造規整電極を作製し、2017 年度末までに明らかにした ORR 活性を増大させる有機物の修飾を行い、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が現行の 10 倍以上を実現する構造規整修飾電極を開発する。</p>
E.酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発	
<p>・有機物修飾による白金触媒の酸素還元反応活性上昇効果を実触媒(Pt/C)で見極め、提示する有機物修飾のコンセプトの有効性を示すとともに、候補有機物の構造を提示する。また、開発触媒の高分解能分析電子顕微鏡による構造解析を進め、活性と構造の相関について知見を得る。</p>	<p>・有機物による表面修飾技術を開発された新規コアシェル触媒に適用し、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が現行の 10 倍以上を見通せる有機物修飾触媒の開発を行う。開発触媒の高分解能分析電子顕微鏡による構造解析・元素分布解析を引き続き進め、高活性化・高耐久化に影響を及ぼす構造因子を抽出し、触媒設計に関する指針を得る。</p>

中間目標	最終目標
(二)セルスタックに関わる材料コンセプト創出(高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出)	
① カソード触媒材料の新規コンセプト創出	
テーマ全体	
中間目標	最終目標
<ul style="list-style-type: none"> ・(出力密度×耐久時間)／(貴金属使用量)が現状カソード触媒層の10倍以上を実現するための方向性を明らかにする。 	<ul style="list-style-type: none"> ・(出力密度×耐久時間)／(貴金属使用量)が現状カソード触媒層の10倍以上を実現するためのコンセプトを確立し、MEAにより実証する。
➤ カーボン担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出	
<ul style="list-style-type: none"> ・カーボン担体を用いたカソード触媒の活性支配因子を明らかにし、質量活性を向上させるための方向性を示す。 ・FCVでの負荷変動に対するカーボン担体を用いたカソード触媒の劣化支配因子を明らかにし、耐久性を向上させるためのカーボン担体の構造的な方向性を示す。 ・電解質バインダー／触媒／カーボン担体の相互作用を明らかにし、有効性を向上させるための方向性を示す。 ・電解質バインダー／触媒／カーボン担体の劣化抑制因子を明らかにし、耐久性を向上させるための方向性を示す。 ・想定されうる電解質分解生成物等の不純物などの各因子が上記開発触媒の酸素還元活性と耐久性に及ぼす効果を広作動レンジで明確にし、不純物耐性向上のための方向性を示す。 	<ul style="list-style-type: none"> ・カーボン担体を用いたカソード触媒の質量活性を標準触媒の5倍に向上させる設計指針を確立する。 ・カーボン担体を用いたカソード触媒のFCVの負荷変動に対する耐久性を標準触媒の3倍に向上させる設計指針を確立する。 ・貴金属使用量当たりの出力密度が現状触媒層の3倍以上となるカーボン担体を用いた触媒層の設計指針を確立する。 ・カーボン担体を用いた触媒層のFCV負荷変動に対する耐久性が現状触媒層の5倍以上となる設計指針を確立する。 ・想定されうる電解質分解生成物等の不純物に対する耐性向上のための指針を確立する。
➤ セラミック担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出	
<ul style="list-style-type: none"> ・セラミック担体を用いたカソード触媒の活性支配因子を明らかにし、質量活性を向上させるための方向性を示す。 ・FCVでの負荷変動および起動停止に対するセラミック担体を用いたカソード触媒の劣化支配因子を明らかにし、耐久性を向上させるためのセラミック担体の構造的な方向性を示す。 ・電解質バインダー／触媒／セラミック担体の相互作用 	<ul style="list-style-type: none"> ・セラミック担体を用いたカソード触媒の質量活性を標準触媒の3倍に向上させる設計指針を確立する。 ・セラミックス担体を用いたカソード触媒のFCV負荷変動・起動停止に対する耐久性を標準触媒の5倍に向上させる設計指針を確立する。 <p data-bbox="900 1980 1219 2013" style="text-align: center;"><2015年度～2017年度></p>

中間目標	最終目標
<p>用を明らかにし、有効性を向上させるための方向性を示す。</p> <p>・電解質バインダー／触媒／セラミック担体の劣化抑制因子を明らかにし、耐久性を向上させるための方向性を示す。</p>	<p>・貴金属使用量当たりの出力密度が現状触媒層の2倍以上となるセラミック担体を用いた触媒層の設計指針を確立する。</p>
<p>➤ 機能を極限まで発揮させる触媒層による新規コンセプトの検証</p>	
<p>・上記の「カーボン担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出」および「セラミック担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出」の各コンセプトを創出するためのカーボン担体系およびセラミック担体系カソード触媒と各種バインダーによる新たな界面を具現化して触媒機能を極限まで発揮させる触媒層を調製、実用の検証に資するサイズのMEAで評価し、カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出を加速する。</p>	<p>・「カーボン担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出」および「セラミック担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出」で開発されたカーボン担体系およびセラミック担体系カソード触媒を用い、触媒機能を極限まで発揮させる触媒層を調製、実用の検証に資するサイズのMEAで評価し、カソード触媒の新たな高性能・高耐久化コンセプトの創出を加速するとともに(出力密度×耐久時間)／(貴金属使用量)が現状カソード触媒層の10倍以上を実現するためのコンセプトをMEAにより実証する。</p>
<p>➤ 触媒調製プロセスの単位操作コンセプト</p>	
<p>・触媒調製プロセスの単位操作を検討して課題を抽出し、再現性よく触媒を合成する方向性を示す。</p>	<p>・触媒メーカーにおける量合成を通じて、触媒調製プロセスの単位操作コンセプトを実証する。</p>
<p>②電解質材料の新規コンセプト創出</p>	
<p>テーマ全体</p>	
<p>・広作動レンジ(温度、湿度、電流密度等)で高いプロトン伝導性、電極性能および耐久性を実現させる新型電解質の方向性を示す。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性に及ぼす効果を検討する。</p>	<p>・広作動レンジ(温度、湿度、電流密度等)で高いプロトン伝導性、電極性能および耐久性を実現させる新型電解質のコンセプトを提案する。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性に及ぼす効果を明確にする。</p>
<p>➤ 炭化水素系電解質膜の高耐久化を目指した分子構造設計</p>	
<p>・高分子電解質膜の分解機構や劣化因子を明らかにし、劣化を抑制して高耐久化を可能とする分子設計の方向性を示す。</p>	<p>・現状電解質膜の10倍レベルの耐久性を見通せる高耐久性高分子電解質膜の分子設計指針を明らかにする。</p>

中間目標	最終目標
<p>➤ 炭化水素系電解質膜の高性能化を目指した高次構造/モルフォロジー制御</p>	
<p>・高分子電解質膜の物性規制因子を明らかにし、高性能化のための高次構造/モルフォロジー制御の方向性を示す。</p>	<p>・耐久劣化後においても高出力密度(高電流密度で高電圧)を可能とする高性能高分子電解質膜の設計指針を明らかにする。</p>
<p>➤ 炭化水素系電解質膜の水分制御と高温無加湿対応</p>	
<p>・高分子電解質膜の水分制御の方法を明らかにし、高温無加湿対応のための方向性を示す。</p>	<p>・高温無加湿対応の高分子電解質膜の設計指針を明らかにする。</p>
<p>➤ 炭化水素系電解質膜の超薄膜化と機械強度改善、気体透過抑制</p>	
<p>・薄膜における物性や劣化因子を明らかにし、補強材や架橋などによる薄膜高分子電解質膜設計の方向性を示す。</p>	<p>・機械強度改善と気体透過抑制を達成する薄膜高分子電解質膜の設計指針を明らかにする。</p>
<p>➤ 炭化水素系電解質材料の合成プロセス、量合成と製膜方法の検討</p>	
<p>・高分子電解質材料の量合成、製膜方法の課題を抽出し、高純度電解質を高精度で製膜できるプロセスの方向性を示す。</p>	<p>・上記項目で提案される高分子電解質材料の量合成、製膜プロセスの指針を明らかにする。</p>
<p>➤ 触媒層用炭化水素系電解質の高性能化を目指した分子構造設計</p>	
<p>・触媒層用高分子電解質バインダーの物性規制因子を明らかにし、高性能化のための分子構造やバインダー溶液設計の方向性を示す。</p>	<p>・高性能触媒層用高分子電解質バインダーの分子設計指針を明らかにする。</p>
<p>➤ 触媒層用炭化水素系電解質の高耐久化を目指した分子構造設計</p>	
<p>・触媒層用高分子電解質バインダーの分解機構や劣化因子を明らかにし、劣化を抑制して高耐久化を可能とする分子設計の方向性を示す。</p>	<p>・高耐久性高分子電解質バインダーの設計指針を明らかにする。</p>
<p>➤ 電解質/電極界面の高性能・高耐久化コンセプトの創出</p>	
<p>・高分子電解質と電極触媒の界面構造や酸素還元反応規制因子、劣化機構を明らかにし、高性能・高耐久性な電解質/電極界面の設計の方向性を示す。</p>	<p>・上述の高分子電解質膜および電解質バインダーの特性を活かした高性能・高耐久性な電解質/電極界面の設計指針を明らかにし、電解質材料の設計指針を実証する。</p>
<p>③不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出</p>	
<p>テーマ全体</p>	
<p>・アノード触媒の酸化劣化に対する影響・現象解明を行うとともに低白金での各種不純物による被毒/劣化現象解明を行い、低白金で高ロバスタ化・高耐久化の指針を得る。</p>	<p>・MEA での検証を経て、低白金で高ロバスタ化・高耐久化を可能にするアノード触媒の設計指針を確立するとともに、触媒メーカーでの簡便な量合成につながるコンセプトを創出する。</p>

中間目標	最終目標
	<p>＜2015 年度～2017 年度＞</p> <ul style="list-style-type: none"> ・MEA での試験結果をフィードバックし、作用機構・劣化機構の解析をさらに進めて、低白金で高ロバスタ化・高耐久化を可能にするアノード触媒の設計指針を確立する。さらに、触媒メーカーでの簡便な量合成につながるコンセプトを創出する。
<p>➤ 不純物耐性と酸化耐性を有する Pt 合金触媒の開発と作用・劣化機構の解明</p>	
<ul style="list-style-type: none"> ・合金コア組成と粒径を自在に精密制御した安定化 Pt スキン-Pt 合金を種々の炭素担体に高分散し、調製した触媒の結晶構造、微細構造と平均組成を明確にすること。 ・組成、粒径、担体等を最適化した安定化 Pt スキン-Pt 合金およびプロジェクト開発触媒の、70℃、0.1 M HClO₄ 電解液中、純水素飽和での HOR 質量活性を正確に評価し、低白金化への触媒コンセプトを明確にすること。 ・さらに、250 ppm CO 存在下での水素酸化活性 j_{250} (初期定常活性)が、純水素飽和電解液での市販標準触媒 Pt₂Ru₃/C の HOR 活性 j_s の 60%を上回る触媒コンセプトを明確にすること。 ・安定化 Pt スキン-Pt 合金触媒およびプロジェクトでの開発触媒のアンモニア耐性を比較検討し、低貴金属量でアンモニア耐性を高める指針を明確にすること。 ・耐酸化性の加速評価試験法を確立すること。上記の安定化 Pt スキン-Pt 合金触媒およびプロジェクトでの開発触媒の耐酸化性を比較検討し、低貴金属量で耐酸化性を高める指針を明確にすること。 ・その場赤外分光法により触媒作用機構、劣化機構を解明して、触媒の不純物耐性・高耐久化コンセプト構築を促進すること。 	<ul style="list-style-type: none"> ・システムメーカーでの実機サイズ MEA での検証を経て、低白金で高 HOR 活性、高ロバスタ性(耐酸化性と不純物耐性)を可能にする安定化 Pt スキン-Pt 合金アノード触媒のコンセプトを実証すること。 ・触媒メーカーの協力を得て、安定化 Pt スキン-Pt 合金アノード触媒の簡便な量合成につながるコンセプトを創出すること。
<p>➤ Pt の分布を制御した不純物・酸化耐性合金触媒の開発とその作用・劣化機構の解明</p>	
<ul style="list-style-type: none"> ・不純物・酸化耐性を向上させるために、炭素担体上に安定に SnO₂ ナノ粒子あるいは TiO₂ ナノ粒子を分散させること。触媒の調製条件を変えることで Pt の Pt-M(金属)結合数を変化させ、合金表面の Pt 分布 	<ul style="list-style-type: none"> ・CO 濃度 100 ppm を含有する改質ガス、不純物(NH₃)が存在する条件でも、電圧低下が 20 mV 以下である、高ロバスタアノードを設計すること。貴金属の分布や、貴金属の酸

中間目標	最終目標
<p>を制御すること。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・空気流入時を模擬して、アノードを 1.0 V の高電位状態に保って、触媒劣化現象を電気化学的手法やその場 XAFS などを活用して解析し、その機構を明らかにすること。100 ppm CO 条件での触媒の劣化機構を電気化学的手法やその場 XAFS などを活用して解析し、劣化機構を明らかにすること。高電位の操作、あるいは、CO 濃度 100 ppm での操作による、電圧低下が 20 mV を見通せる触媒の候補を提案すること。 ・プロジェクト内のプロトコルに従い、調製触媒の不純物(NH₃)耐性について共通の耐性評価を行うこと。耐久後に CO ストリッピング法により CO 酸化性能を再度、評価し、酸化性能が維持されていることを確認すること。 ・物性評価法や計算科学で解明された CO 耐性発現のメカニズムを考慮して、新触媒を設計すること。CO 濃度 100 ppm を含有する改質ガスを用いた MEA 試験を行うこと。 	<p>化状態を精緻に解析された結果を活用し、物性評価法や計算科学で解明された、CO や不純物に対する耐性発現と耐酸化性発現のメカニズムを考慮して、新ロバスト触媒の設計コンセプトの触媒を合成し、ロバスト性の向上を実証すること。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・実機レベル MEA でのアノード触媒の性能・耐久性の検証結果と、理論によるアノード触媒の不純物(CO、NH₃、H₂S)被毒による劣化メカニズム及び高い不純物耐性を有するアノード触媒の設計指針を生かした新触媒を、性能のばらつきのない均質な 5~50 g 量を、触媒メーカーで合成を行うこと。
<p>➤ 不純物と酸化耐性を有する酸化物-Pt 複合触媒の開発とその作用・劣化機構の解明</p>	
<ul style="list-style-type: none"> ・70°C、0.1 M HClO₄ 電解液中、250ppm CO 存在下での水素酸化活性 j_{250} (初期定常活性)が、純水素飽和電解液での市販標準触媒 Pt₂Ru₃/C の HOR 活性 j_s の 60%を上回る触媒を見通すコンセプトを明確にすること。 ・山梨大学のナノカプセル法や岩手大学のカーボンエアロゲル担体などプロジェクト内開発技術と酸化物(RuO₂、TiO₂など)を微量添加した複合触媒の性能評価し、高耐久性、高 HOR 活性、高選択性(CO や NH₃ 耐性など)を比較検討し、開発指針を確立すること。アノード電位が高電位に暴露されることを想定し、市販標準触媒 Pt₂Ru₃/C の 10 倍の耐酸化性を見通すコンセプトを明確にすること。 ・開発触媒の結晶学的特性や作用・劣化機構を評価し、構造-物性相関を解明すること。酸化物、酸炭化物、酸窒化物による性能向上機構解明を通し、新規アノード触媒の設計指針を導く。 	<p><2015 年度~2017 年度></p> <ul style="list-style-type: none"> ・2017 年度までに得た触媒のコンセプトをもとに、高ロバスト性(耐酸化性と不純物耐性)を可能にするアノード酸化物助触媒を絞り込み、CO 濃度 100 ppm での操作による、電圧低下が 20 mV 以下であるアノード触媒のコンセプトを実証すること。

中間目標	最終目標
<p>➤ 計算科学によるアノード触媒の被毒・劣化メカニズムの解明と不純物耐性と酸化耐性を有する触媒の設計</p> <p>・アノード触媒の酸化劣化現象の解明と機構解析を行い、得られた知見から酸化耐性を発現できるアノード触媒の設計指針を得ること。</p> <p>・アノード触媒の CO による被毒現象の解明と機構解析を行い、得られた知見から高い CO 耐性を有するアノード触媒の設計指針を得ること。</p> <p>・アノード触媒の NH₃ による被毒現象の解明と、NH₃ が高分子電解質膜に与える影響について理論的な検討を行うこと。</p> <p>アノード触媒の H₂S による被毒現象及び劣化機構を理論的に明らかにすること。</p> <p>・高い酸化耐性と不純物耐性を併せ持つアノード触媒の理論的な設計指針を得ること。</p>	<p>・2017 年度末までに構築した設計指針を活用し、実機レベル MEA において高酸化耐久性を有するアノード触媒を理論的に提案すること。</p> <p>・2017 年度末までに構築した設計指針を活用し、実機レベル MEA において高不純物耐久性を有するアノード触媒を理論的に提案すること。</p>
(ホ) 金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案	
テーマ全体	
<p>・金属/カーボン系の酸素還元触媒において、カーボン担体の性状と金属の担持方法に関する諸因子が金属粒子の性状および担体との相互作用に及ぼす影響を解析するとともに、金属と担体との相互作用と触媒の初期活性および劣化特性との相関を検討する。</p>	<p><2015 年度～2017 年度></p> <p>・酸化物ナノシートを複合した金属/カーボン系の酸素還元触媒において、酸化物ナノシートの性状と複合方法に関する諸因子が金属と担体との相互作用に及ぼす影響を解析するとともに、触媒の初期活性および劣化特性に対する酸化物ナノシートの複合効果を検討する。</p> <p>MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高性能化コンセプトの提案につなげる。</p> <p><2018 年度～2019 年度></p> <p>・金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒で得られる特異な金属粒子の性状及び電気化学的特性について、担持条件に着目しつつシミュレーションを含む基礎物性評価・解析を進め、その発現機構を解明する。</p> <p>・電気化学試験前後の状態の差異についても検証を行い、金属と担体との相互作用に立</p>

中間目標	最終目標
	脚した触媒高性能化・長寿命化コンセプトを提案する。
A. 「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と触媒活性との相関に関する検討」	
<p>・高エネルギーパルス制御が可能なナノ粒子形成法であるアークプラズマ堆積(以下、APDと略記する)法を機軸とした、金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、カーボン担体、特にCNT担体上における金属粒子の性状に関する制御因子を系統化する。さらに、金属/カーボン系触媒の調整に関して金属と担体との相互作用の発現に寄与する因子を抽出し、初期活性との相関を検討する。</p>	<p><2015年度～2017年度></p> <ul style="list-style-type: none"> ・酸化物ナノシート/金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、金属/カーボン系触媒に対する酸化物ナノシートの複合状態に関する制御因子を系統化する。さらに、酸化物ナノシートの複合化に関して金属と担体との相互作用に影響を及ぼす因子を抽出し、初期活性との相関を検討する。 ・MEA評価を実施し、中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高活性化コンセプトの提案につなげる。 <p><2018年度～2019年度></p> <ul style="list-style-type: none"> ・CNTやグラフェン、HOPG、GCなどの担体を用いたモデル系において、金属種を担持する際の雰囲気や金属種のエネルギー・空間密度、処理時間が金属担持前後におけるカーボン担体の分子構造変化及び担持金属粒子の性状や熱力学的・電気化学的な特性に与える影響を系統的・定量的に評価するとともに、計算科学的な観点からの比較・検証を行うことで、金属とカーボン担体との相互作用に立脚した触媒高活性化に関する統一理論を確立する。 ・プロジェクト間連携の一環としてMEA評価を実施し、中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高活性化コンセプトを提案する。

中間目標	最終目標
B.「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と劣化特性との相関に関する検討」	
<p>・ APD 法を機軸とした、金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒の調製およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、カーボン担体、特に CNT 担体上における金属粒子の性状に関する制御因子を系統化する。さらに、金属/カーボン系触媒の調整に関して金属と担体との相互作用の発現に寄与する因子を抽出し、劣化特性との相関を検討する。</p>	<p><2015 年度～2017 年度></p> <ul style="list-style-type: none"> ・酸化ナノシート/金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、金属/カーボン系触媒に対する酸化ナノシートの複合状態に関する制御因子を系統化する。さらに、酸化ナノシートの複合化に関して金属と担体との相互作用に影響を及ぼす因子を抽出し、劣化特性との相関を検討する。 ・MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高寿命化コンセプトの提案につなげる。 <p><2018 年度～2019 年度></p> <ul style="list-style-type: none"> ・ CNT やグラフェン、HOPG、GC などの担体を用いたモデル系において、金属種を担持する際の雰囲気や金属種のエネルギー・空間密度、処理時間が電気化学試験時における金属種の溶解挙動や電気化学的特性の変化及び試験後におけるカーボン担体の分子構造、金属粒子の性状や熱力学的特性に与える影響を系統的・定量的に評価する。 ・中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高寿命化コンセプトを提案する。
(へ)カソード高機能化に資する相界面設計	
テーマ全体	
<p>・高耐久性化・低コスト化・高効率化の両立が可能な PEFC 用カソード触媒の設計指針を得るために、新たに多孔性・疎水性シリカ層—Pt—高耐久性金属酸化物担体、およびアイオノマー—Pt 系ナノシートから構成される新規相界面を有するカソード触媒のコンセプトを提案する。2017 年度末までに、シミュレーションにより新規相界面の妥当性を検討するとともに、MEA 内で新規触媒の活性・耐久性に関わる構造因子を検討する。また実験により新規相界面の創製に必要な触媒調製法を検討する。</p>	<p>・先端的な無機材料設計技術を燃料電池触媒へ適用し、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能な新規触媒材料の設計コンセプトを確立する。</p>

中間目標	最終目標
アプローチ I :「物質輸送に着眼した相界面設計」	
A.「シリカでの被覆による Pt 系触媒の高活性化および高耐久性化」	
(A1) シリカ層の細孔径制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化	
<p>・異なる細孔構造のシリカ層による Pt 触媒の被覆法を確立するとともに、調製したシリカ被覆 Pt 触媒の酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価する。ここで得られた知見を基に、高活性・高耐久性が両立可能なシリカの細孔構造に関する知見を得る。</p>	<p>・九州大学で得られたシミュレーション結果から導かれた最適な細孔構造を実験で再現するとともに、本研究で得られたシリカ被覆 Pt 触媒を MEA で評価する。ここで得られた知見を基に、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能なシリカ被覆 Pt 触媒のシリカ層の設計指針を提案する。</p>
(A2) シリカ層の親・疎水性制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化	
<p>・親・疎水性の異なるシリカ層での Pt 触媒の被覆法を確立するとともに、調製したシリカ被覆 Pt 触媒の酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価する。ここで得られた知見を基に、高活性・高耐久性が両立可能なシリカの親・疎水性に関する知見を得る。</p>	<p>・九州大学で得られたシミュレーション結果から導かれた最適なシリカ層の親・疎水性を実験で再現するとともに、本研究で得られたシリカ被覆 Pt 触媒を MEA で評価する。ここで得られた知見を基に、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能なシリカ被覆 Pt 触媒のシリカ層の設計指針を提案する。</p>
B.「金属酸化物担体による触媒の高耐久性化」	
(B1) 高表面積マグネリ相を担体に用いた Pt/Ti _n O _{2n-1} の合成方法の確立	
<p>・高比表面積 Ti₄O₇ 担体に Pt ナノ粒子を高分散担持する合成条件を見出す。これにシリカ被覆したカーボンフリー電極触媒でハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。</p>	<p>・高比表面積 Ti_nO_{2n-1} 担体に高密度で Pt 系ナノ粒子を高分散担持する合成条件を見出す。これにシリカ被覆したカーボンフリー電極触媒でハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。</p>
(B2) 高耐久導電性バインダーを用いた Pt/酸化物の試作と評価	
<p>・耐酸化性に優れた酸化物担体に Pt ナノ粒子を高密度担持する。導電パスを確保するために高耐久性電子伝導性酸化物や高結晶性カーボンナノファイバーやナノシートを導電助剤として添加する。これをシリ</p>	<p>(事業開始時に設定した最終目標) ・安価な導電性酸化物バインダーを検討する。高表面積酸化物担体に Pt 系ナノ粒子を高分散担持し、これをシリカ被覆し、ハーフセ</p>

中間目標	最終目標
<p>カ被覆し、ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。</p> <p>【中間評価の結果、2017 年度で終了】</p>	<p>ル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。</p>
C. 新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案と高出力 MEA の試作と評価	
(C1) シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案	
<p>・シミュレーションによる新規触媒・新規担体の触媒構造、担持状態、担体構造、担体表面性状のセル特性への感度評価を進め、設計指針提案により材料開発グループにフィードバックを進める。関連企業との連携でコンセプトを共有し、最終目標への道筋を定める。</p>	<p>・シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の物理限界と律速因子把握、ならびに実構造と理想構造の差異の検証を進め、種々のパラメータに基づきシミュレーションから得られる物理限界の最高性能に最も近い実 MEA を開発する。</p>
(C2) 新規材料 MEA の最適構造化による高出力セルの設計	
<p>・(C1)に基づいてシリカ被覆厚さや担体構造の最適化を進め、セルの高出力化を図る。出力性能として相対湿度 100%において 0.6V@2.0 A/cm²を超える MEA、または後にメーカーとの連携により周辺セルの設計によりその出力目標の達成が見通せる MEA を開発する。</p>	<p>・新規材料のインク調製と MEA 作製条件の最適化を進め、細孔内の物質輸送と電気化学反応の解析に基づく構造設計(担体配向性、細孔制御など)により、従来材料やプロセスの物質輸送限界を打破する高電流密度化(高出力密度化)を図り、0.65 V@3.0 A/cm²を超える MEA、または後にメーカーとの連携により周辺セルの設計によりその出力目標の達成が見通せる MEA を開発する。</p>
アプローチ II :「ナノシート構造に着眼した相界面設計」	
D. 金属酸化物あるいは金属ナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート 触媒の合成と酸素還元反応活性	
(D1) ナノシートをテンプレートとした白金ナノシート触媒の合成方法の確立	
<p>・酸化ルテニウムナノシートをテンプレートとし、RuO₂@Pt コアシェルナノシート触媒を合成する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。</p>	<p>・安価かつ活性の劇的な向上が見込まれる金属種を用いたコアシェルナノシート触媒を検討する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。</p>
(D2) コアシェル型 M@Pt ナノシート触媒の設計	
<p>・ルテニウム金属ナノシートをテンプレートとした Ru@Pt コアシェルナノシート触媒を作製する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。</p>	<p>・Ni@Pt コアシェルナノシート触媒および Co@Pt コアシェルナノシート触媒のような安価かつ活性の劇的な向上が見込まれる金属種とのコアシェルナノシート触媒の作製手法を検討する。ハーフセル試験にて市販触媒</p>

中間目標	最終目標
	50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。
(D3) ナノシート触媒における構造と ORR 活性相関の解明	
・酸化ルテニウムナノシートをテンプレートとした Pt ナノシート触媒を平滑基板上で作製し、ナノシート触媒の作用機構・高耐久性機構を解析し、触媒の設計指針を確立する。	・平滑基板上で作製した M@Pt コアシェルナノシート触媒をモデル触媒とし、Pt 金属の積層数や積層様式を制御し、ナノシート触媒の作用機構・高耐久性機構を解明する。
E. カーボンナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性	
(E1) 厚さ、大きさ、構造が制御された Pt ナノシートの調製	
・Pt ナノシートの大きさ(50 nm~5 μm 程度)および厚さ(2~4 nm 程度)の制御法を確立する。	・現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能なコアシェル型 Pt ナノシートの設計コンセプトを提案する。
(E2) 多層 Pt 系ナノシートの調製	
・Ni、Co、Cu などの安価な金属をコアとし、Pt をシェル層とするコアシェル型 Pt 系ナノシートの調製法を確立する。目標としてコア金属層が 2~3 nm で、Pt シェル層が 1~2 nm のコアシェル型 Pt 系ナノシートの開発を目標とする。 【中間評価の結果、2017 年度で終了】	(事業開始時に設定した最終目標) ・現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能な Pt 系ナノシートの設計コンセプトを提案する。
(E3) 調製した Pt 系ナノシートの酸素還元活性および耐久性の検討	
・コアシェル型および合金型 Pt 系ナノシートの酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価し、Pt 系ナノシートカソード触媒の更なる高活性化への設計指針を明らかにする。	・現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能なコアシェル型 Pt 系ナノシートの設計コンセプトを提案する。
F. ナノシート触媒の物質移動現象に着目した分極低減技術の検討	
(F1) ナノシート触媒を用いた作製方法の異なる多孔質層の構造解析	
・ナノシート触媒を用いた MEA の分極低減技術を確立するために、電極多孔質層形成における触媒ペーストの組成や混合・塗布条件の最適化を図る。交流インピーダンススペクトルをモデルにより解析し、ナノシート触媒において特徴的な MEA 中の物質移動現	・ナノシート触媒を用いた電極多孔質層において、物質移動を含めた反応機構・劣化機構を解析し、ナノシート触媒を用いた電極多孔質層における作用機構と高耐久性機構を解明し、分極低減のための指針を得る。

中間目標	最終目標
象を解明し、電極多孔質層の設計指針を確立する。	
(F2) Pt ナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価	
<p>・Pt ナノシート触媒を用いて作製した MEA において、使用するナノシートの大きさ、厚さと発電特性の関係を明らかにする。得られた知見を総括し、最終目標（現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍)に到達するための Pt ナノシートを用いた電極多孔質層の設計指針を得る。</p> <p>【中間評価の結果、2017 年度で終了】</p>	<p>(事業開始時に設定した最終目標)</p> <p>・2018 年度までに明らかになった Pt ナノシート触媒を用いた MEA において求められる物性について、触媒作製にフィードバックし、現行の Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能な Pt ナノシート触媒を用いた低分極 MEA の作製手法を確立する。</p>
(F3) M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価	
<p>・M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いて作製した MEA において、使用するナノシートの大きさ、厚さと発電特性の関係を明らかにする。得られた知見を総括し、最終目標(現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍)に到達するための M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた電極多孔質層の設計指針を得る。</p>	<p>・2018 年度までに明らかになった M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた MEA において求められる物性について、触媒作製にフィードバックし、現行の Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能な M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた低分極 MEA の作製手法を確立する。</p>
燃料電池システムの海外展開に係る要求仕様調査	
<p>・基本計画の達成に資する情報収集を実施する。</p>	

研究開発項目 ②「プロセス実用化技術開発」については本事業開始時に 2015 年度～2017 年度のテーマとして実施。2018 年度に追加公募を行い 2018 年度～2019 年度のテーマを実施した。以下に各テーマの目標を示す。

研究開発項目 ② 「プロセス実用化技術開発」 (2015 年度～2017 年度)

(イ)コアシェル触媒の大量生産技術開発
①製造工程の安定化
<p>・コアシェル触媒の性能を決める主要性能因子を明確にし、工程の最適化によって、ロット間の ORR の質量活性のばらつきを 1/10 に低減する。(質量活性で Pt/C 比の 3.0±0.2 倍)</p>
②製造工程の簡略化
<p>・コアシェル触媒の製造工程の簡略化によって、単位製造量に対する工程時間を現行の 2/3</p>

<p>に低減する。</p> <p>③製造工程のスケールアップ</p> <ul style="list-style-type: none"> ・コアシェル触媒の「1kg/バッチ」を見通せる技術を開発することによって、単位製造量に対する工程時間を 1/7 に短縮する。
<p>④高活性化処理のスケールアップ</p> <ul style="list-style-type: none"> ・高活性化処理の量産技術を開発する。(質量活性で Pt/C 比の 3.5 倍以上) <p>⑤品質管理技術</p> <ul style="list-style-type: none"> ・検査項目を抽出し、評価方法を検討、実証する。
<p>(ロ)高信頼性炭化水素系電解質膜のプロセス実用化技術開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・前次世代技術開発事業で開発した高信頼性炭化水素系電解質膜についての発電性能・耐久信頼性を工業製品として実現するべく、製造プロセスと検査プロセスの実用化技術を開発し、燃料電池スタック製造において 10 倍以上の生産効率向上として示された基本目標を超える 1 万台/年に相当する電解質膜 10 万 m²/年の生産能力・検査能力の実証を目標とする。
<p>(ハ)フッ素系高分子電解質原料の低コスト合成プロセス開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・既存 NOSF 製造プロセスコストに比較し、1/6~1/10 へのコストダウン可能にする新規製造プロセス技術を確立する。
<p>(ニ)高生産性、信頼性を有する CCM 量産製造装置開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・15 μm 以下の電解質膜の安定搬送と 1 セル当たりの生産タクト 2.5 秒以下(搬送速度 52mm/sec 時) ・材料(触媒、電解質膜など)の多様化に伴う電解質膜低張力搬送技術、直接塗工技術の確立
<p>(ホ)カーボンセパレータの製造プロセス及び当該品質管理プロセスに関する実用化 要素技術開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・A4 サイズ以上のセパレータで、成形サイクル:2014 年度比 1/10 以下が見通せる成形プロセスの開発を行う。併せて、前記成形サイクルと同等程度での検査測定時間を有するセパレータ欠陥検査方法を開発する。
<p>(ヘ)高性能で低価格な炭素被覆金属セパレータ製造方法の確立</p> <ul style="list-style-type: none"> ・セパレータ:表面処理を含めて 100 円/枚以下 ・セパレータ:肉厚を 0.2 mm 以下 ・燃料電池としての耐久性が 5,000 時間以上

研究開発項目 ②「プロセス実用化技術開発」（2018年度～2019年度）

<p>(イ)カーボンセパレータの製造プロセス及び当該品質管理プロセスに関する実用化技術開発</p>
<p>(1)ハイサイクルで連続生産可能な成形プロセスの開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・自動成形システムについて、2014年度比1/10以下の成形サイクルにて、1時間以上の連続運転を達成する。 <p>(2)欠陥検出装置の自動判定条件の最適化</p> <ul style="list-style-type: none"> ・2014年度比 1/10 以下のサイクルにて、1時間以上の連続運転を達成する。その際、検出漏れゼロ、過検出による良品の誤判定率 2%以下を目指す。
<p>(ロ)高品質・高信頼性炭化水素系電解質膜のプロセス実用化技術開発</p>
<ul style="list-style-type: none"> ・前次世代技術開発事業で開発した高信頼性炭化水素系電解質膜についての発電性能・耐久信頼性を工業製品として実現するべく、製造プロセスと検査プロセスの実用化技術を開発し、前プロセス実用化技術開発事業で達成した 10 万 m²/年を超える 20 万 m²/年以上の生産能力の実証を目標とする。
<p>(ハ)コアシェル触媒の検査技術開発</p>
<ul style="list-style-type: none"> ・固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業/プロセス実用化技術開発/コアシェル触媒の大量生産技術開発にて作製した ORR活性が異なる Pt/Pd/C があるため、これらを活用して以下の目標を達成することで検査技術を開発する。 <p>② ORR活性が異なるPt/Pd/CのPtシェルの構造や組成を明らかにする。</p> <p>②-1 Pt シェル構造が異なる Pt/Pd/C を使って、簡便な電気化学測定で得られる測定結果と Ptシェルの構造と最表面組成との相関を明らかにする。</p> <p>②-2 簡便な電気化学測定で測定できる評価項目を決定し、評価項目とORR活性との関係から合否判定基準を設定する。</p> <p>②-3 現状の電気化学特性評価(EGSA測定およびORR活性測定)の工程時間(インク調製開始から ORR活性測定完了までの時間)約24時間に対して、1/10 を見通す。</p> <p>③ 電気化学測定による Pt シェル被覆過程を計測できる技術を開発する。</p>
<p>(ニ)高生産性、信頼性を有する MEA 連続生産装置の開発</p>

2. 事業の計画内容

2.1 研究開発の内容

事業の目標を達成するために、以下の項目の研究を行った。

(1) 研究開発項目①「普及拡大化基盤技術開発」

高耐久性と低コスト化、高効率化の両立を可能とする PEFC の膜電極接合体(MEA)、セルを実現するために、耐久性、発電効率性能を決める因子及びその制御方法を明らかにする原子・分子レベルの高感度、高精度なピンポイントでの実発電条件に即した評価・解析技術の開発、モデル材料による構造制御と性能との関係性把握を行い、耐久性、発電性能の設計技術の構築を行う。さらに、我が国の国際市場での優位性の確立に資する国際標準化等を推進する。材料に関しては高耐久性と低コスト化、高効率化を実現可能とする材料コンセプト(メカニズムに基づいた材料設計の考え方)の創出を行う。

具体的な開発内容は以下のとおり。

(A) PEFC 設計支援基盤技術開発

(イ)MEA 性能創出技術開発

触媒活性発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立する。

開発した性能発現、劣化機構の評価・解析技術に基づきそれぞれのメカニズムを明確にし、高性能・高耐久な電極触媒、電解質材料、MEA の設計指針を提示する。

セルを用いた性能・耐久性評価・解析技術を確立する。

種々の材料・MEA に対して、2025 年度以降の大量普及期での実用化のための課題を提示する。さらに、事業終了後の研究開発資産の産業界への有効活用及び迅速な成果普及方策を検討する。

(ロ)非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析

実験・解析と理論の両面から酸化物系触媒の耐久メカニズムを解明する。特に酸化物系触媒に特有の耐久性評価手法を構築し、反応機構と活性に関する理論解析および耐久性影響因子を解明する。

カーボン系触媒について RRDE ボルタンメトリーにおいて反応電流を分離する手法を確立する。

特に Fe/N/C 系以外の触媒(酸化物系や Pt/C 系)に適用できるように、手法の実証、改良を実施する。

(B) セルスタックに関わる材料コンセプト創出

(ハ)先進低白金化技術開発

相互拡散性の低いコア材料を用いたコアシェル触媒の提案を行う。さらに、モデル触媒を用いて、拡散バリア中間層の形成機構と、高活性化・高耐久化へ向けた構造因子を明らかにする。また、共有結合性白金化合物触媒の酸素還元活性・表面構造・耐久性等を明らかにする。有機物修飾のコンセプトの有効性を示すために、有機物修飾による ORR 活性上昇効果を実触媒で検証する。これら検証を行い、先進低白金化電極触媒のコンセプトを確立する。

(ニ)セルスタックに関わる材料コンセプト創出(高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出)

カソード触媒については 現在までに得られた超微細構造および電子状態と担体/電解質バインダーとの相互作用の知見をもとに、高活性・高耐久なカソード触媒の設計コンセプトを創出し、MEA による実機セル評価において、2015 年の標準的な触媒において達成された性能に対し質量活性 3 倍、耐久性 5 倍以上を達成する。電解質については、高導電性、高機械強度を併せ持つ分子構造およびモルフォロジーのコンセプトを創出し、薄膜高分子電解質膜の量産化に向けた指針を提案する。アノード触媒については、MEA での試験結果をフィードバックし、作用機構・劣化機構の解析をさらに進めて、低白金で高

ロバスト化・高耐久化を可能にする設計指針の確立に取り組むとともに、触媒メーカーでの簡便な量合成につながるコンセプトを創出する。

(ホ) 金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案

金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒で得られる特異な金属粒子の性状及び電気化学的特性について、担持条件に着目しつつシミュレーションを含む基礎物性評価・解析を進めることでその発現機構を解明する。モデル系として CNT、グラフェン、GC や HOPG などのカーボン担体上における金属粒子との相互作用の発現に寄与する因子を計算科学的手法により検証し、触媒高活性化に関する統一理論を確立する。また、金属種を担持する際の雰囲気や金属種のエネルギー・空間密度、処理時間がカーボン担体の分子構造、金属粒子の性状や熱力学的特性に与える影響を系統的・定量的に評価する。さらに、MEA 評価を実施し、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高性能化・長寿命化コンセプトを提案する。

(ヘ) カソード高機能化に資する相界面設計

カソード触媒の高耐久性化・低コスト化・高効率化を両立することを目的に、新たな相界面設計を試みる。具体的には、多孔性・疎水性シリカ-Pt 系粒子-高耐久性酸化物担体から構成される相界面、およびアイオノマー-Pt 系ナノシートから構成される相界面を提案する。具体的には実験およびシミュレーションから得られるシリカ被覆 Pt 触媒の構造、表面性状制御および酸化物担体に関する特性解析結果を材料設計にフィードバックし、シリカ層および担体のコンセプト実証に取り組む。ナノシート触媒については、シート構造と活性との相関解明を進め、これらをカソードに用いた MEA の物質輸送評価および解析を行い、ナノシート特有の物質輸送現象等を明らかにし、高耐久性を見通すナノシートのコンセプトを創出する。

(2) 研究開発項目②「プロセス実用化技術開発」

高品質の燃料電池を短タクトで大量生産可能な製造プロセス技術、品質管理技術を成立させるために、燃料電池に用いる材料、部品特性に依存する性能を決める主要性能因子(共有化技術)を明確にして、プロセスを実用化する技術開発を行う。

具体的には、燃料電池スタックを構成する、セル部材としてセパレータ、シール材、膜電極接合体(MEA)、MEA を構成する電極触媒、電解質膜等の材料に関して、年間に数万台~10 万台以上(セル、MEA:~数千万枚/年)の生産に対応でき大量普及に見合ったコストでの生産を可能とするプロセスを実用化する技術、品質管理方法・検査方法を成立させる実用化技術(短タクトのプロセスに対応した装置、プロセス制御・品質管理等のためのセンサー・センシング技術、高精度の検査手法 等)を開発する。

プロセス技術、品質管理・検査技術の開発にあたって、2020 年度時点で実用化が見通している燃料電池技術および本事業の普及拡大化基盤技術開発により実現可能となる燃料電池技術への対応を想定する。

2. 2 研究開発の実施体制

(1) 研究開発の実施体制

本研究開発は、本邦の企業、研究組合、公益法人、大学等の研究開発機関(原則、国内に研究開発拠点を有していること。ただし、国外企業等(大学、研究機関を含む)の特別な研究開発能力、研究施設等の活用あるいは国際標準獲得の観点からの国外企業との連携が必要な場合はこの限りではない。)から公募により実施者を選定して実施する。

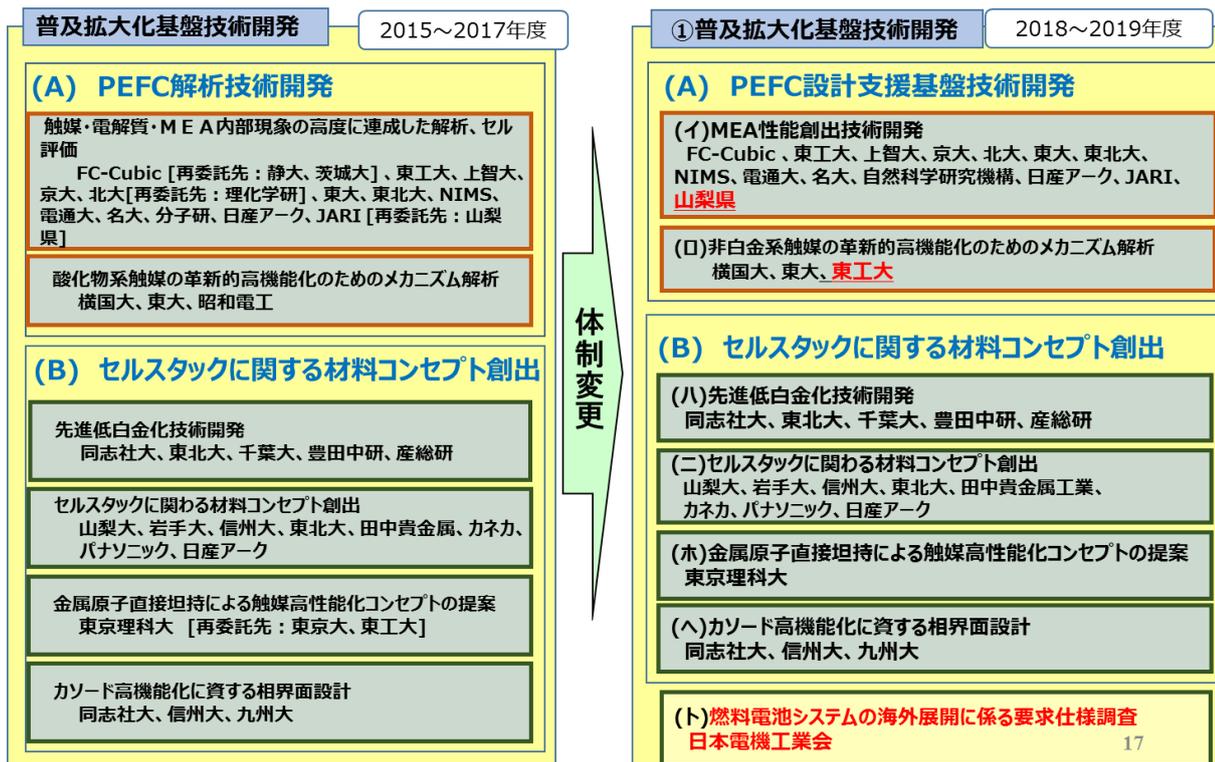
なお、研究開発項目①「普及拡大化基盤技術開発」においては、各実施者の研究開発能力を最大限に活用し、効率的かつ効果的に研究開発を推進する観点から、NEDO は第三者である外部専門家をプロジェクトリーダーとして選定し、各実施者は客観的立場からの技術的助言を受けそれぞれの研究テーマについて研究開発を実施する。

性能が発現するメカニズム解析については、資源や知見の有効活用をはかる視点から相互の研究機関、企業等をまたいで連携した運営を行う体制とする。性能評価については、最終的な性能評価は、本事業における共通した評価機関における性能評価を実施することとし、相互の性能の関連性、相対的な位置関係がわかるような実施体制・運営とする。また、国際標準化および規制見直しに関して、NEDO の他の事業と相互に連携を取り、必要なデータ等については適切に提供するものとする。

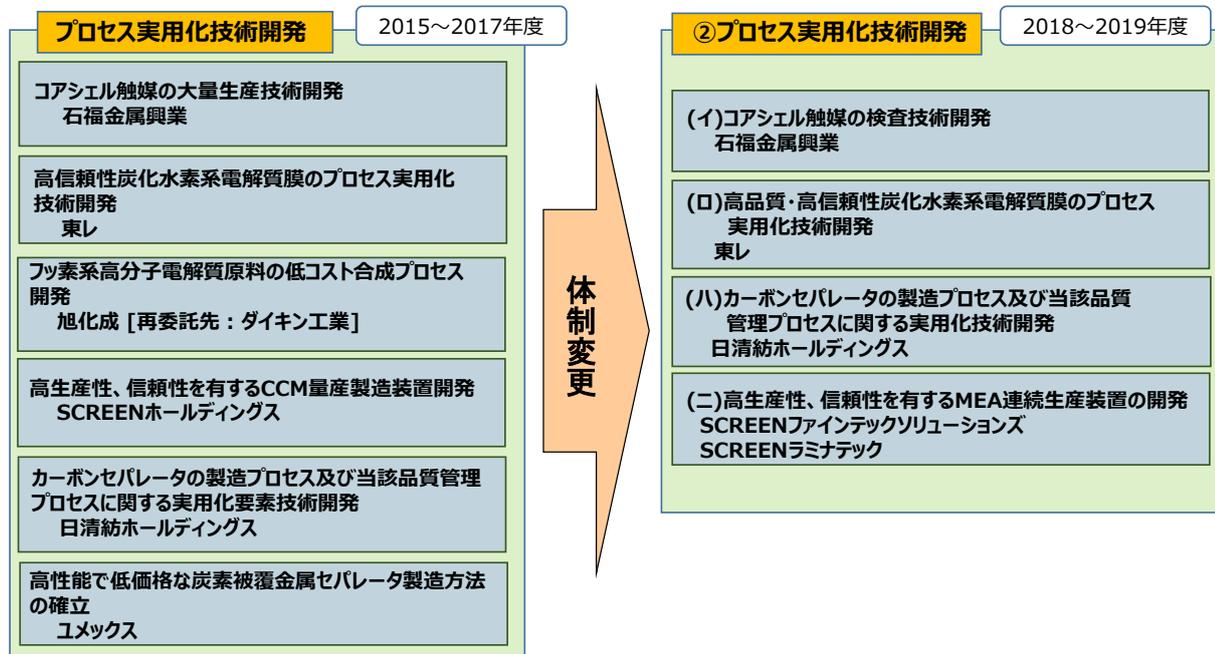
研究開発項目②「プロセス実用化技術」については、燃料電池を構成する部材は多岐に渡り、必要とされる技術も多種多様となること、また当該分野への民間企業の参入を促進する観点から、提案公募により実施するが、効率的な技術開発実施のため、前述の研究開発項目①「普及拡大化基盤技術開発」と連携し、企業が有するノウハウの理論化を図るとともに、ユーザーから構成される技術検討委員会を設置する等、ユーザーニーズの実施企業へのフィードバックや成果の共有化、ユーザーへの移転が促進されるようなマネジメントを実施する。

なお、2017 年に実施した中間評価の委員からは、「研究開発マネジメント」及び「研究開発成果」の項目で後述の指摘が為されたことから、中間評価後に出口を見据えて体制を再構築した。具体的には、研究開発項目①「普及拡大化基盤技術開発」の (A)PEFC設計支援基盤技術開発 の中で、(イ)MEA性能創出技術開発 に、電気化学測定技術に知見を有する山梨県を委託先として追加し、新規材料を共通の指標で評価して事業全体の統一感やテーマ連携を深化させた。また、非白金系触媒の開発に取り組む 2 者(カーボン系の東工大と酸化物系の横国大)の情報交換会議を定期開催するなど連携を強化するため、(ロ)非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析 という項目を設定した。さらに、研究開発項目②「プロセス実用化技術開発」では、製造工程の迅速化のために取り組んできた大量生産技術は事業前半である程度確立してきたことから、後半では検査技術に注力した。

研究開発項目①普及拡大基盤技術開発 の体制変更



研究開発項目②プロセス実用化技術開発 の体制変更



また、ユーザー企業等を含めた外部有識者から構成されるアドバイザリーボードとして推進委員会を設定し、各種会議や国際ワークショップの開催を通じて、外部有識者の知見を事業実施者へ展開して事業成果を最大化する機能を構築した。

アドバイザリーボードとしての推進委員会概要

2.3 研究の運営管理

(1) 研究開発の進捗管理の妥当性

研究開発全体の管理・執行に責任を有する NEDO は、経済産業省及び研究開発実施者と密接な関係を維持しつつ、事業の目的及び目標に照らし適切な運営管理を実施する。

具体的には、研究開発実施者が設置する WG 等における外部有識者の意見を実施計画に反映させる、実施者が開催する進捗会議に出席して研究進捗に関する密に議論を行う等は当然として、その他、多様な取組を進めている。

研究開発項目 ①「普及拡大化基盤技術開発」においては、以下のとおり。

- 研究開発成果の受け取り手となるユーザー企業等の外部有識者から構成される技術委員会を定期的に関催して事業の進捗を確認(2016年1月、2017年1月、2017年9月、2018年12～2019年1月 計4回開催)。事業成果の利用拡大を目指して、技術委員会の成果報告書資料のうち公開可能な部分は冊子としてユーザー企業へ迅速に提示。

技術委員会の開催状況

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
2015年度										①②③ ④⑤⑥		
2016年度										③④ ⑤⑥	①(-3) ①(-4) ①(-5) ②	①(-6)
2017年度	①(-1)	①(-2)				①②③ ④⑤⑥						
2018年度							②	③ ④	⑤ ⑥	①(-1) ①(-2) ①(-3)		
2019年度												

【凡例】表中、「①」の記載は以下の分科会①を示す。

分科会①：(イ) MEA性能創出技術開発(但し、テーマが複数にわたるため、1(-X)の様に表示)

分科会②：(ロ) 非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析

分科会③：(ハ) 先進低白金化技術開発

分科会④：(ニ) セルスタックに関わる材料コンセプト創出

分科会⑤：(ホ) 金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案

分科会⑥：(ヘ) カソード高機能化に資する相界面設計

- 基礎研究参画機関により以下WGを設置
 - ・ 「NEDO プロジェクト BL36XU(NEDO 専用ビームライン)利用委員会」の設置
 - ・ BL36XU 支援グループ(電通大、名大、分子研、FC-Cubic、日産アーク)
 - ・ 課題選定委員会(電通大、名大、分子研、FC-Cubic、NEDO)
- 多数の事業者の研究成果を共通の MEA 発電評価方法で相対評価するため、電気化学測定に強みを有する評価機関(山梨県)を委託先に追加し、多様な新規材料を横断的に評価することを可能な体制とした。
- NEDO職員は各事業者の連絡会・進捗報告会に参加すると共に定期的に研究現場を訪問して進捗状況を把握し、必要に応じて迅速に研究計画を変更するなど柔軟に対応。

研究開発項目 ②「プロセス実用化技術開発」においては以下のとおり。

- 定期的に事業者を訪問して実証現場を直接確認しつつ、事業進捗状況を確認するなど、事業者との密な連携に尽力。
- 特に、事業を終了した企業にはその後5年間は「企業化状況報告書」の提出義務を課して事業成果の実用化を確認することで、継続的に実用化を見通す努力を促している。

事業全体の重要共通事項としては以下のとおり。

- 事業の活動成果を広く社会に提示してユーザー企業やアカデミアとの密な意見交換等を促し、成果の実用化を促進させることを目的として、毎年、成果報告会を大規模に開催(2019年7月@東京ビッグサイト、約300人以上が参加)。多数の参加者が口頭発表やポスターセッションを通じて研究成果を確認。

- 産業界の共通ニーズ課題とNEDO事業内容の差分を明らかにして進捗状況を確認すると共に、今後の取組方針を検討するため、『水素・燃料電池プロジェクト評価・課題共有ワークショップ』を開催。約400名の有識者が参加して事業の成果を確認。

(2)NEDO と実施者との面談及び意見交換について

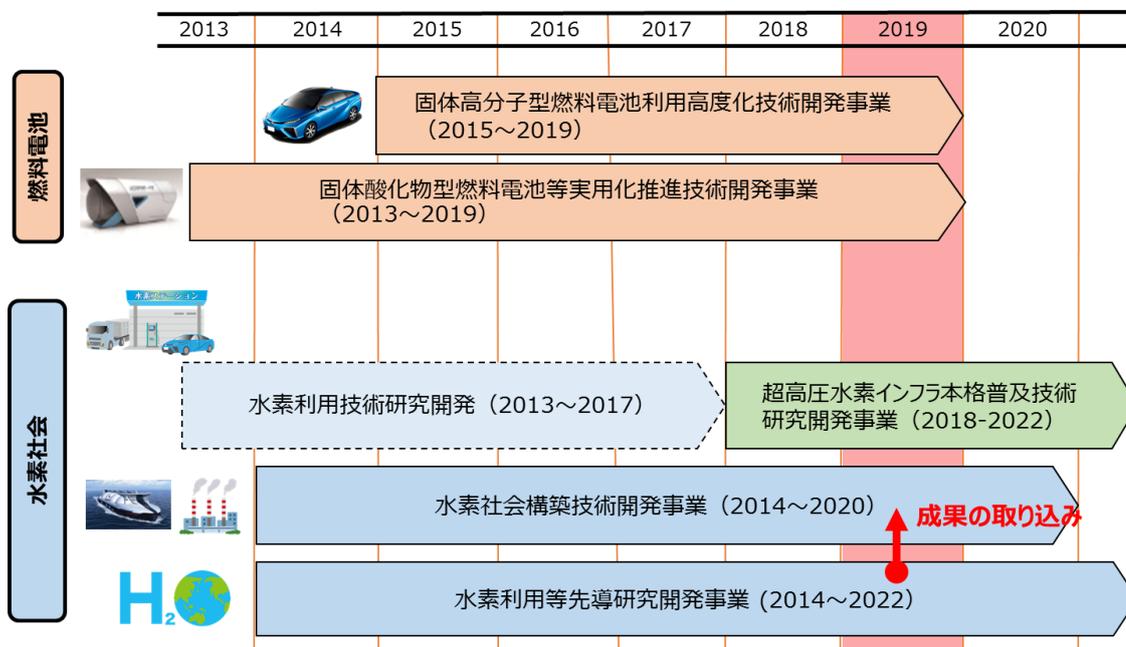
前述の成果報告会では、オーラルセッションとは別にポスターセッションの時間を確保し、NEDO担当者と実施者が密に研究進捗に関する議論を行う場を設定している。またNEDO担当者は、各実施者が開催するグループ内のWG等へ積極的に出席し、研究開発の進捗状況、課題の抽出、今後の実用化に向けた見通し等に関して意見交換を行っている。

また、実施者からは毎年度末に中間年報を提出してもらい、毎年度の進捗内容を確認している。さらに、NEDO全体で行われている「予算執行調査」の結果を踏まえ、実施計画書と実際の予算執行に乖離がある場合は、事業者に適切な予算運営を指導した。

(3)他事業及び事業内の連携体制について

水素社会の実現に向けて、NEDOは本事業の他にも、FCVと並行して開発を進めるべき水素インフラ普及のための事業、そして定置型の業務・産業用を目指した固体酸化物形燃料電池の研究開発事業、さらには、水素の価格低減や大規模なサプライチェーンを構築する事業等、水素社会の実現に向けて全方位で事業を進めている。

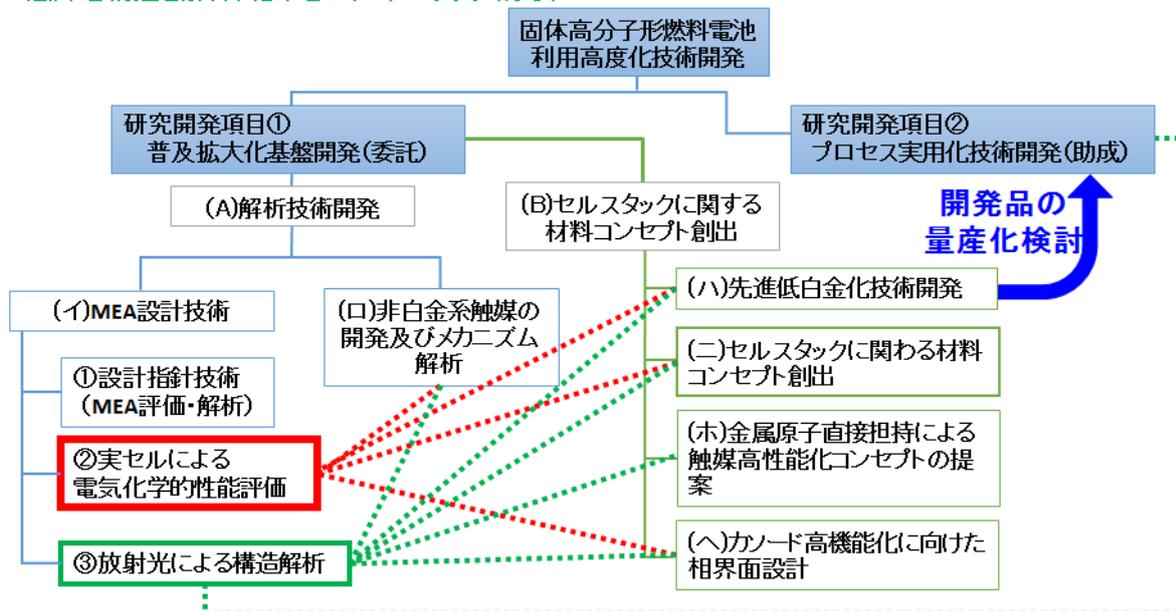
NEDO内のこれら事業の担当者は毎週定期的な情報交換会を開催して常に他事業の進捗状況も確認しつつ、必要に応じて事業成果を他事業に活用するなど、臨機応変に対応している。



本事業は多様なグループが研究に参加していることから、特に実用化を見据えつつあるプロジェクト後半ではグループ間連携を重視した。具体的には、以下のような例がある。

研究グループ間の連携概要

- 材料コンセプトから創出された新規材料を、山梨県が各テーマ横断的に共通のMEA発電評価手法で相対評価。(赤字)
- 先進低白金化技術開発グループで開発した成果を、石福金属興業が助成事業で量産化検討。(青字)
- SPring-8のビームラインによって、テーマ横断的に材料コンセプトや助成事業から提供されたサンプルの触媒層構造を解析、結果をフィードバック。(緑字)



2. 4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

研究開発成果を実用化させるためのマネジメントとしてNEDOが特に重視したのは主に以下の3点であり、それぞれを説明する。

(1)基本計画の設定

研究計画の良否はその後の成功確度に大きな影響を及ぼすことから、研究を開始する前に社会及び技術動向を踏まえた業界ニーズを反映して適切に課題を設定する必要がある。そのためには、技術開発ロードマップの設定と、それを基にして基本計画を策定することが重要である。具体的なプロセスを以下に示す。

- 2013年3月、NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップを改定。(2005年から4度目の改定) この策定過程において産学官の有識者による意識統一に貢献。
- 2014年～10月、FCV、定置用燃料電池関連メーカー、材料メーカー等と協力して技術ニーズの発掘と対処方針案の設定。
- 2015年1月、本事業の前事業の事後評価委員会が開催され、評価委員意見を新事業基本計画案に反映。
- 2015年2月、NEDO ポストを実施し、国民のパブリックコメントを聴取。

(2) 研究開発体制の構築

真に成果へ繋げる研究開発体制を構築するためには、外部有識者を活用した真に実力を有する研究実施者の選定、テーマごとの責任と権限の明確化等々多様な工夫が必要である。本事業で対処した主な事例は以下のとおり。

- 2015年4月、外部有識者を活用した厳格な採択審査により、真に実力を有する研究実施者を採択。
- 各提案にテーマリーダーを設置し、責任と権限を明確化。
- 前プロジェクトで構築した世界最高性能測定装置である SPring-8(BL36XU)の限られたマシンタイムをプロジェクト内で有効活用するため、有識者による「課題選定委員会」を設置し、半年毎に測定テーマを検討。
- 「普及拡大化基盤技術開発」ではプロジェクト横断的に燃料電池の共通評価指標を構築して研究を迅速化。
- 知財委員会を設立し、各テーマ内で知財戦略を議論する機会を創り、知財戦略を高度化。

(3) 環境変化への柔軟な対応

独法制度を活かして社会情勢や技術動向の変化に柔軟に対応するため、外部有識者を活用した定期的な技術委員会の意見や、公的機関たるNEDOがハブとなって複数のユーザーから共通課題を抽出し、それらを迅速に研究計画へ反映。

- 毎年度末に外部有識者を活用した「技術委員会」を開催し、目標に対する達成度、産業界ニーズとの整合性、各テーマの予算拡充／縮小／中段の必要性等について議論。
- NEDOが複数のFCVメーカーと意見交換し、最終製品を市場投入して顕在化しつつある共通課題等の業界ニーズを抽出して喫緊に取り組むべき最大公約数的課題を選別。それらを迅速に基本計画へ反映。

FCVメーカーの共通課題抽出と、我が国研究者との情報共有の取組

FCVフォーラムと題し、市販FCVの共通課題を抽出し、喫緊の課題は迅速に基本計画へ反映。それらを広く業界関係者で共有して我が国の研究の方向性を確認。

【開催概要】平成1月22日 於ベルサール神田、約400名参加

【講演者等】トヨタ自動車+本田技術研究所「FCV用燃料電池の現状と課題」(短・中期課題)

NEDO「2040年に向けたチャレンジ」(ロードマップ)

燃料電池実用化推進協議会「2030/2040年に向けたチャレンジ」(長期課題)

会場全員「質疑応答」(全領域)



FCV関連フォーラムの開催状況

日時	機会(学会等)	場所	想定参加者
5月23日	人とくるまのテクノロジー展 (自動車技術会)	パシフィコ横浜	400名/企業
6月13日	燃料電池・FCH部会 定例研究会 (OSTEC)	大阪科学技術 センター	100名/アカデミア 企業
9月13日	ゴム技術シンポジウム (日本ゴム協会)	工学院大学 新宿校舎	150名/アカデミア 企業
9月26日	高分子討論会 (高分子学会)	福井大学	300人/アカデミア
10月12日	熱工学コンファレンス(機械学会)	名古屋工業大学	400名/アカデミア
10月15日	CSJフェスタ (高分子学会)	タワーホール船堀	400名/アカデミア
10月25日	水素・燃料電池材料研究会 (高分子学会)	上智大学 四谷キャンパス	100名/アカデミア
11月14日	電池討論会 (電気化学会)	京都国際会館	500名/アカデミア

- 最終年度を迎え、プロジェクト成果を迅速に紙媒体の冊子に整理し、ユーザー候補となる企業等へ配布開始。
- 研究成果は続々と産業界へ提供が開始されつつあり、NEDOは積極的にこの動きを推奨中。

既に産業界と連携中又は連携を検討中の案件の一部

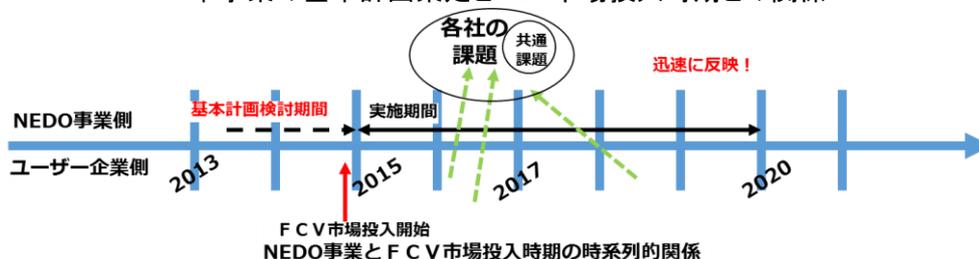
実施者	連携内容
東工大	MEA内の水可視化装置の利用
日本自動車研究所	共通評価手法として構築した燃料電池セルの技術移転
東北大	電解質膜の劣化現象シミュレーション技術
電通大、名大	SPring-8ビームラインで産業界の試料の計測
東工大	カーボン系触媒の反応経路解析手法の利用
横国大	酸化物触媒の原料等に関する共同研究を実施
石福金属	コアシェル触媒のサンプル提供
産総研	触媒表面修飾の技術提供を検討中
カネカ	炭化水素系電解質膜のサンプル提供
田中貴金属	スキン触媒、セラミック担体触媒のサンプル提供

3. 情勢変化への対応

NEDO は、当該研究開発の進捗状況及びその評価結果、社会・経済的状況、国内外の研究開発動向、政策動向、研究開発費の確保状況等、プロジェクト内外の情勢変化を総合的に勘案し、必要に応じて目標達成に向けた改善策を検討し、達成目標、実施期間、実施体制等、プロジェクト基本計画を見直す等、柔軟かつ迅速に対応してきた。具体的には以下のとおり。

- 2018年5月31日に年間数百台規模のFCV生産台数の律速要因となっている燃料電池スタックの生産性を2020年以降の普及拡大期に大幅に向上させ、初期市場需要拡大への着実な対応を図るために量産に対応する為の検査技術開発を目的とする助成事業を追加公募し触媒、電解質膜、セパレータ、MEAに関する4件を採択し事業を推進した。
- 2018年6月6日に高いエネルギー効率を有する日本の燃料電池システムを海外で普及拡大させていくために必要な技術仕様を明らかにするため調査事業を公募した。
- 事業開始前にユーザー業界と十分に議論を重ねて策定した基本計画ではあるが、2014年からFCVが市場投入されたことにより顕在化しつつある今後の取組課題が顕在化してきたため、公的機関であるNEDOが複数のFCVメーカーのハブとなり、これら課題を整理して各社が個別に取り組むべき課題と、企業単独では対応が困難な協調領域の技術課題を分別。この協調領域の課題は迅速に事業計画へ組み込んだ。

本事業の基本計画策定とFCV市場投入時期との関係



主な共通課題例

カテゴリ	項目	現状	問題点
耐久性向上	電解質膜の耐久性向上	ラジカルクエンチャ添加膜	・クエンチャ移動による遍在 ・クエンチャ性能不足
		Feコンタミによる膜劣化	・Feコンタミ排除による高コスト化
運転温度の高温化	高温DRYに対する電解質膜のプロトン導電性向上	高スルホン酸密度化(低EW)	・性能不足 ・耐久性悪化
Pt使用量の低減/耐久性向上	メソ孔触媒担体による高性能化	市販カーボンブラック(中実/中空構造)	・構造設計と最適化 ・高コスト
	Air由来のコンタミ耐性向上	Airフィルタ設置	・電解質劣化成分による被毒
	水素由来のコンタミ耐性向上	高純度の水素を使用	・コンタミ耐性不足 ・性能復帰処理

- 2019年3月12日に改訂した「水素・燃料電池戦略ロードマップ」では水素基本戦略の目標達成に向けたアクションプランと共に、目標を確実に実現するため有識者による評価W

Gを設置し、分野ごとのフォローアップを実施することが策定された。このフォローアップに対応するために、2019年6月17日に「水素・燃料電池プロジェクト評価・課題共有ウィーク」を開催し、進捗状況の評価が行われ課題が抽出された。

4. 中間評価結果への対応

2017年に開催された中間評価においては、以下のような指摘が為され、適宜対応した。

(1) 事業の位置付け・必要性

[指摘]

無し

[対応]

無し

(2) 研究開発マネジメント

[指摘]

- 基盤技術開発では、想定した実用化技術の導入時期が一部のサブテーマで異なるものがあり、事業全体の統一感やテーマ間連携が不十分であるように思われる。
- また、事業の目標やフェーズに合わないように感じるテーマも一部含まれているので位置づけを明確にしていきたい。

[対応]

- 事業全体の統一性を持たせるために、これまでの3年間での多岐に渡る実施内容を、膜電極接合体(MEA)を中心とした指針策定へ集約させた。
- テーマ間連携を十分引き出すために、「解析評価」で得られた手法を「材料コンセプト開発」で最大限に活用することを目的として、新規材料を共通のMEA発電方法(FCCJプロトコル)で評価解析するノウハウに長けた機関である山梨県(産業技術センター)をNEDO直下の委託先に追加し、多数のグループの研究成果を横断的な指標で評価することを可能とした。また、元々は「触媒・電解質・MEA内部現象の高度化に錬成した解析、セル評価」のFC-Cubicグループの中で研究していたカーボン系非白金触媒の活カニズム解析の東京工業大学は、同じく酸化物系非白金触媒のメカニズム解析を行う横浜国立大学と情報交換会議を定期開催するなど連携させるため、新たにして非白金触媒のメカニズム解析を実施することとした。
- 事業目標やフェーズを合わせるため、基盤技術開発の中で、触媒や電解質などの個別材料に関する領域のテーマは、出口を意識してMEA評価領域に再編・集約した。

(3) 研究開発成果

[指摘]

- 中間目標の達成見通しが困難なテーマや、最終目標の達成に向けた道筋に不安を感じるテーマも一部みられるので、計画の見直しやテーマ継続の妥当性について、検証する必要があると思われる。

[対応]

- 解析評価技術として取り組んできた触媒や電解質材料に関する解析技術について、出口を見据えつつ MEA 解析に集約した。また材料コンセプト開発において、比較的成熟度の浅い材料は、計画を見直し、反応メカニズム解明に特化するように実施計画書に反映した。

(4) 成果の実用化・事業化に向けての取り組み及び見通し

[指摘]

- 実用化を見通せる段階にないテーマや、耐久性に関する検証が不十分なテーマが一部で見られる。

[対応]

- 実用化技術開発のテーマは 2017 年度で事業が終了したが、事業期間終了後も企業化状況報告書の提出等を通じて適切にフォローし、企業が独自に開発を継続して実用化させていく努力を促した。また、製造工程の短縮化に向けて大量生産技術はある程度の目途が付いたことから、検査技術の高度化に向けたテーマを公募した。なお、耐久性に関する検証について、試験前後の物性の解析評価の精緻化を図るなど検証の精度を上げた。

5. 評価に関する事項

NEDO は、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義、将来の産業への波及効果等について、中間評価を 2017 年に実施し、その結果を踏まえて適切に研究開発体制を見直した。なお、研究開発項目②次世代製造プロセス技術開発については 2017 年度で開発が終了したことから、事業の中間評価時にテーマ評価を実施し、事後評価とした。

また、本事業の事後評価は事業終了前の 2019 年度中に実施し、その結果得られた知見は、新規事業の企画立案に適切に反映させていくこととする。

Ⅲ. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果

次に示す成果一覧のとおり、概ね目標を達成する見込みである。本事業の最終目標は燃料電池の普及拡大に対応した性能高度化(2025年以降の実用化)を目指す研究開発項目①普及拡大化基盤技術開発として2019年度末において、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)として現行の10倍以上を実現するための要素技術を確立することである。すなわち、触媒の活性を向上する検討、電解質の性能向上、MEAとしての反応性向上の検討を行い、性能が向上した“向上分”を各メーカーにて所望の車両に応じた仕様に適合するように、白金量低減や耐久性向上出力密度向上に振り分けることになる。生産性の大幅な向上を目指す研究開発項目②プロセス実用化技術開発として2020年度以降の市場導入拡大に向けたメーカー採用を見据え、燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として現行の1/10以下を見通す技術を確立することを目標としており、各取組において大幅な生産性向上が見込める技術を開発し、各メーカーにて工程時間を飛躍的に短縮するように生産工程に取り入れることになる。最終目標を達成すれば、この成果は日本国内のみならず世界市場への拡大が期待できる。

研究開発項目①「普及拡大化基盤技術開発」

解析評価技術開発においては、燃料電池のセル、MEAの性能高度化を実現するために、電気化学的な視点だけでなく、物理学的、機械工学的視点からの解析手法の検討を実施し、それらの理論的根拠を示すためのシミュレーション技術を構築することができた。これら成果を本普及拡大化基盤技術開発内の性能評価技術開発に展開し新規材料の開発を推進することができた。その結果、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が現行の10倍以上を実現するための評価・解析手法における要素技術を確立する見込みである。セルスタックに関わる新規材料コンセプト創出においては、触媒の高活性化、高耐久化、低白金化を実現する材料コンセプトを創出すべく、触媒、担体材料、触媒構造の観点で、量産性も視野に入れた多岐にわたる新規材料コンセプトを創出することができた。電解質材料については機械強度と気体バリア性を併せ持つ新型炭化水素系電解質材料のコンセプトを確立することができた。上記材料コンセプトを採用したMEAにおいて出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)として現行の10倍以上を実現するための要素技術を確立する見込みである。

また本技術開発の成果である高活性、高耐久な特性を有する新規触媒材料をユーザー候補である自動車メーカーが実用の燃料電池を想定した評価を実施し、その結果を事業の開発にフィードバックする取り組みも開始し、本事業成果のアウトプットをより最大化することを進めている。

研究開発項目②「プロセス実用化技術開発」

タクトタイム低減を伴う生産性向上を目的として、大幅な生産性向上が可能な技術開発が行われ、一部技術においては、燃料電池メーカーに採用された。また、本事業前半分(2015年度～2017年度)で開発した技術によって生産される供給材料が燃料電池メーカーで採用されるためには、厳しい品質管理、品質保証を行う必要があり、高速かつ大量の生産量を管理可能な検査技術の開発を事業後半分(2018年度～2019年度)で推進した。

2. 研究開発項目別の成果

中間評価時点までの各テーマの中間目標、達成度は以下のとおりである。
達成度「◎:大幅達成、○:達成、△:一部達成、×:未達」

研究開発項目①「普及拡大化基盤技術開発」

(A)PEFC 解析技術開発

<本項目全体の中間目標>

最終目標を達成するためのセル、MEAにおける性能設計因子が把握できており、燃料電池性能、耐久性能の設計を可能とする技術確立の方向性が示せること、及び必要な評価、解析手法開発に着手できていることを目標としている。

研究開発項目①「普及拡大化基盤技術開発」

(A)PEFC 解析技術開発における中間目標及び研究開発成果

中間目標	研究開発成果	達成度
(イ)触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価		
テーマ全体		
・最終目標を満たすためのセル、MEAにおける性能設計因子を把握	・未知の電気化学パラメータの定量化による活性の数式化、電解質配向性定量・数式化、電解質材料特性シミュレータ、劣化に伴う触媒材料、触媒層構造の特徴的変化などの性能設計因子を把握	△
・燃料電池性能、耐久性能の向上を可能とする技術確立の方向性の明示	・技術確立の方向性提示として、触媒の局所構造、触媒電子構造、触媒周辺環境と吸着構造(アニオン、酸素種、水)、酸化物被覆率、アイオノマー配向性、電解質配向性、水チャンネル構造、MEA 内水分分布、触媒層要素構造の詳細な情報を提案し技術確立の方向性を明示 ・耐久性評価プロトコル改良に向けての提案、他 NEDO 事業への貢献を開始し、技術改善のための方向性を提示	○

中間目標	研究開発成果	達成度
<p>・必要な評価、解析手法開発への着手</p>	<p>・MEA の損失の要素分解、性能（損失）、耐久性を支配する MEA 構造・材料構造等の因子解明を可能とする、新たな評価・解析手法開発およびそれらの制御技術開発をモデル材料および多面的現象解析により進め、性能発現機構・劣化機構の解明を進める準備が整った。</p> <p>さらに一部はすでに他の NEDO 事業や産業界への貢献を開始</p> <p>・RDE-MEA の活性値の差異要因解析は、技術的困難度が高く遅れが発生</p>	<p>○</p>
<p>A 電極触媒の性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立</p>		
<p>・電極触媒の主要設計因子の解析技術を確立する。</p>	<p>・電極触媒の主要設計因子として、電気化学パラメータを正確に捉えるとともに、触媒構造、周辺構造、電子状態の解析手法検討を開発し、順調に推移している。</p> <p>・モデル系として、平均粒子径、標準偏差を制御した白金ナノ粒子を作製し、電気化学的手法を主とした電極触媒活性要因解析技術により、速度論的解析が行える技術を開発した。</p>	<p>○</p>
<p>・実使用条件下でのMEAにおける電極触媒の活性を単体で評価可能な範囲を明確にする。</p>	<p>・触媒構造・電子構造の解析については、in situ 小角散乱やテラヘルツラマン分光による粒径やモルフォロジーの解析、偏光背面照射高感度 EXAFS 法による高感度解析、電気化学計測とリンクした operando EXAFS、XANES 解析手法を開発した。</p> <p>・周辺構造の解析技術として、吸着種構造を明らかにするための、酸素の operando 軟X線 XAFS 解析手法、探針増強ラマン分光、表面増強赤外分光法、イオノマー構造を明らかにするための operando 斜入射 X線小角散乱測定手法、硫黄の operando 軟X線 XAFS 解析手法を開発した。</p>	<p>△</p>

中間目標	研究開発成果	達成度
<p>・触媒活性発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする。</p>	<p>・MEA と RDE の活性の差異要因の解析においては、酸化物形成等の吸着量に差があることなどが明確になり、電気化学パラメーターの違いで整理できるよう進めている。その定量性の向上が活性支配因子の特定の精度に影響を与える状態となってきた。</p>	<p>△</p>
<p>・カーボン系複合電極触媒／東工大を、反応機構解明用モデル触媒として活用する。</p>	<p>・カーボン系電極触媒のセル評価が可能な触媒材料として、JARI に 6g を提供し、評価の結果非白金系触媒の世界最高性能を確認した。</p>	<p>○</p>
<p>B 電解質材料の性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立</p>		
<p>・電解質材料特性を支配する制御可能な因子を見出すための方法論を確立する。</p>	<p>・制御可能な因子を見出す手法として以下を開発・確立した。</p> <ul style="list-style-type: none"> －光散乱法により、溶液(擬似触媒インク)のアイノマーの凝集観察が可能になった。 －粗視化モデルを構築し、50nm 立方、100nm 程度の計算に対応できるようになった。 －ナフィオンにおける酸素還元反応に最適な膜厚が存在し、それが配向性の高い超薄膜である可能性を見出した。 	<p>△</p>
<p>・電解質材料特性の発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする。</p>	<p>・過酸化水素暴露試験装置を製作し試験開始。劣化膜の化学構造および機械的特性のマッピングを実施した。</p> <p>・DMA の結果との比較からナノインデンテーションにより局所領域の粘弾性測定が可能なことを確認した。</p> <p>・フッ素系膜における劣化モデルを構築し、圧力とひずみの関係を求めるシミュレーションを実施した。</p> <p>・フッ素系膜における劣化モデルを構築し、劣化時の高分子電解質膜のプロトン伝導の解析を行った。</p>	<p>△</p>

中間目標	研究開発成果	達成度
C MEAにおける性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立		
<p>・MEAの主要設計因子の解析技術を確立する。</p>	<p>・通常触媒の活性評価として用いられる MEA 評価時と全く同じ条件で operando XAFS 解析計測する技術を確立。また負荷変動の耐久試験を開始し、低白金担持量 MEA でも誤差の小さい ECSA 評価法を確立した。</p> <p>・In situ PEFC 全系評価システムの再構築を行い、高精度解析を実現。MEA 内 Pt 粒子の表面とバルクの構造変化の高精度解析、触媒表面の反応性の低下等を明らかにし、解析技術の確立を行った。</p> <p>・触媒層作製プロセスにおける構造解析技術の開発として、Cryo-SEM/TEM、GISAXS、NMR 等各種計測技術を確立するとともに、触媒インクからインク乾燥過程までの触媒層構造状態を把握した。</p> <p>・アイオノマー溶液内における凝集体構造の安定形状やその存在確立の解析や、蒸発過程における溶液内部の状態変化について理論的解析を行うための評価シミュレータを構築した。</p>	○
<p>・MEAの性能発現要因の解析技術を確立する。</p>	<p>・等温条件を仮定した 1 次元モデル式を無次元モジュラスを用いて単純化した。湿度、酸素分圧、カソード起電力ならびにカソード触媒層の立体構造がカソード動作状態に与える影響を定量的に示した。</p> <p>・シミュレーションなしで性能の予測が可能となった。</p> <p>・XAFS-STEM/EDS 計測法の確立、In situ 条件での MEA の CT-XAFS 計測の高性能化整備と解析高速化の実現、運転に伴う触媒の劣化様式の直接可視化等、解析技術の確立を行った。</p>	○

中間目標	研究開発成果	達成度
<p>・MEA性能発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする。</p>	<p>・従来の計測解析手法では低担持触媒等の高活性材料の特性・構造解析には再現性・精度が不十分であることを明らかにし、実稼働条件、高精度かつ再現性が高い計測手法を考案した。</p> <p>・MEA劣化機構解明として、全系計測・解析高精度化が課題であり、非破壊 <i>in situ</i> イメージング計測技術の確立、機能発現や劣化のメカニズムを解明するためにマルチ同時時間/同時系列計測法の確立と有効利活用、Ptだけでなく軽元素の AP-HAXPES 計測技術が必要。</p> <p>・触媒層作製時のインク調製過程においては性状変化(気泡発生, 相分離)が生じていることを MRI/X線 CT 観察から明らかにした。</p>	○
<p>D 燃料電池セルの評価・解析手法の確立と研究開発への展開</p>		
<p>・実使用条件を反映したセル評価法を開発するための課題を明らかにする。</p>	<p>・将来の燃料電池の運転環境の推定から高出力化による発電分布の増大、高電流密度化により性能低下の課題が明らかにした。耐久評価の長期化に対応し、負荷応答試験で加速効果の条件を見出した。</p>	△
<p>・共通評価機関・開発支援機関として性能向上の方向性の明示を行う。</p>	<p>・共通評価機関・開発支援機関として NEDO プロジェクト開発材料等のセル評価・解析、NEDO 燃料電池専用ビームラインを用いた評価解析を行い性能向上のフィードバックを継続的に実施。</p> <p>・MEA 作製、評価と結果のフィードバックを迅速に実施し、共通評価機関・開発支援機関として高評価を得ると共に、評価解析のニーズが幅広く存在することを明確化。</p>	◎
<p>(ロ) 酸化物系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析</p>		
<p>・酸化物系触媒の活性発現メカニズムの解明</p>	<p>・活性点の解明: 酸素空孔あるいは低次金属イオンと特定</p> <p>・活性点を有する酸化物構造を推定</p> <p>・トンネル電流で活性向上を実証</p>	○

中間目標	研究開発成果	達成度
	<p>【意義】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・活性発現メカニズムを解明し、酸化物触媒の可能性を提示 ・活性点の制御を可能とし、高活性触媒の設計指針を提示 	
<ul style="list-style-type: none"> ・活性点の定量的評価法の構築及び耐久性評価手法の検討開始 	<ul style="list-style-type: none"> ・TEM と XPS の組み合わせで活性点密度の定量化に成功 ・AP-HAXPES による電池作動状態での活性点密度の定量化を検討 ・酸素分子吸着による表面活性点の定量化の可能性 <p>【意義】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・活性点の定量化により、活性支配因子の解明に寄与 ・耐久性評価に適用可能、高耐久触媒の開発に貢献 	◎
<ul style="list-style-type: none"> ・酸化物系触媒の安定表面構造に関する理論説明 	<ul style="list-style-type: none"> ・ジルコニア及びチタニア表面の安定構造およびいくつかの準安定構造を決定 ・チタニア: アナターゼ準安定表面の活性が最大、順調に計算が進行 ・ジルコニア: 反応経路を求め酸素空孔の役割を示し、高活性化に向けた指針を獲得して実験にフィードバック <p>【意義】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・酸化物触媒の活性発現メカニズムの本質解明に貢献 ・実験にフィードバックし、高活性触媒の合成に貢献 	○
<ul style="list-style-type: none"> ・異元素ドーピングの活性に及ぼす影響の解明 	<ul style="list-style-type: none"> ・窒素ドーピング酸化物モデル触媒の作製 ・電子スピン共鳴法による酸素空孔の定量化 ・窒化が活性に及ぼす影響の解明 ・分析サンプル: 2g/B を達成 <p>【意義】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・窒素ドーピングによる高活性化メカニズムの本質解明 ・窒素ドーピングによる高活性触媒の実現に貢献 	○

(B) セルスタックに関わる材料コンセプト創出

<テーマB全体の中間目標>

最終目標の一部を満たすための個別の新規材料コンセプト案をユーザー企業に提示するとともに、最終目標を満たすためのコンセプト創出のための技術的方向性が示せていること。

研究開発項目①「普及拡大化基盤技術開発」

(B) セルスタックに関わる材料コンセプト創出における中間目標及び研究開発成果

中間目標	研究開発成果	達成度
(ハ)先進低白金化技術開発		
<p>・自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上を見通し可能な先進低白金化電極触媒コンセプトを提示する。</p>	<p>・各サブテーマにおける研究開発は順調に進んでおり、今後さらなる材料探索、組成等の最適化、および開発されたPt/Pd/C コアシェル触媒および新規化合物コアシェルに有機物表面修飾技術を組み合わせることにより、プロジェクト全体最終目標は十分達成可能と考えている。</p>	○
A. 相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コアシェル触媒の開発		
<p>・相互拡散性の低いコア材料を探索し、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上となるようなコアシェル触媒の提案を行う。Pd 系コア触媒に関しては、活性5倍以上、耐久性2倍以上を、また化合物コア触媒に関しては、活性3倍以上、耐久性5倍以上を目安とする。</p>	<p>・量産に適し簡便な Pt/Pd/C コアシェル触媒の合成法として直接置換法を開発した。次に Pt/Pd/C コアシェル触媒の ORR 質量活性を高める量産化に適した手法として、Cu-O₂と H₂-O₂ 化学処理を開発した。さらに、ADT によって生じる触媒粒子凝集を抑えるため、SiO₂とドーパミン保護膜被覆を開発した。これらの三つの技術開発により、高活性で高耐久性を有する Pt/Pd/C コアシェル触媒を量産化する見通しが得られたことは本プロジェクトの大きな進展である。また、新規高耐久性コア材料として ADT の電位範囲で酸化還元を起こさない新規化合物 A、B コアが合成され、今後の高耐久性コアシェル触媒開発への指針が得られた意義は大きい。</p>	○

中間目標	研究開発成果	達成度
B.相互拡散バリアとなる中間層の開発		
<p>・拡散バリア中間層を有する軽元素(LE)添加 Pt-LE-M モデル単結晶合金触媒やモデルナノ微粒子合金触媒をドライプロセス合成する。さらに、それらの ORR 活性・耐久性を検討し、ORR 過程前後の最表面構造・電子状態解析とあわせ、Pt-LE-M 合金ナノ構造における拡散バリア中間層の形成機構と、高活性化・高耐久化へ向けた構造因子を明示する。</p>	<p>・拡散バリア中間層を有するモデル触媒をドライプロセス合成する方法を確立した。その上で、窒化 Ta コアは拡散バリア性を有し高耐久性(ADT 後維持率 85%)であること、窒化 Co コアは脱合金化処理により Pt/Co コアシェル構造を形成し市販 Pt/C 比 10 倍、ADT 後 4 倍の高活性であること、さらに窒化 Ta および Co 系とも耐久性向上には明瞭なコア/シェル界面形成が重要であることを明確にした。</p>	○
C.共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析		
<p>・白金ドーピングステンブロンズおよび白金ブロンズのバルク材料を調製し、酸素還元活性・表面構造を解析する。それにより組成・調製条件との関係を明らかにする。また耐久性・水素酸化および発生特性・炭素腐食特性・酸素発生特性・不純物耐性を明らかにする。次いで活性を有する表面構造を持つ触媒について、明らかになった表面構造中の各原子について電子状態を量子化学計算で明らかにする。</p>	<p>・ブロンズ系触媒はこれまでにない新しいタイプの高耐久性触媒で、現状ではまだ大粒径のために重量活性が小さいが、小粒径化ができれば活性と耐久性とを兼ね備えた燃料電池触媒になる可能性がある。また高い酸素発生反応活性は自動車用燃料電池の起動停止ストレスへの耐性につながるため実用性が高い。</p>	○
D.酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾電極の開発		
<p>・白金高指数面およびテラスエッジを金で選択的に修飾した白金高指数面に有機物を吸着させて、吸着水の構造と d バンド空孔を制御し、ORR 面積比活性が高い構造規整修飾電極を開発する。あわせて、振動分光法・STM・表面 X 線回折(SXD)などを用いて、水の構造や有機物の吸着構造を調べ、ORR 活性を増大させる白金スキン界面の構造を決定する。</p>	<p>・比較的広い(111)テラスを持つ面に疎水性のアルキル鎖を持つ物質を修飾すると ORR 活性が増大する知見は電極触媒の設計に重要な知見を与える。アルキル鎖の炭素数が 6 のアルキルアンモニウムカチオンによる Pt(111)電極の ORR 活性は 7 倍に増大しており、アルキル鎖長をさらに長くすれば、より大きな活性増大が期待され、Pt 使用量の大幅な削減につながる。</p>	○
E.酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発		
<p>・有機物修飾による白金触媒の酸素還元反応活性上昇効果を実触媒(Pt/C)で見極め、提示</p>	<p>・実触媒(Pt/C)の白金ナノ粒子表面を有機物で修飾して ORR 触媒活性を向上可</p>	○

中間目標	研究開発成果	達成度
<p>する有機物修飾のコンセプトの有効性を示すとともに、候補有機物の構造を提示する。また、開発触媒の高分解能分析電子顕微鏡による構造解析を進め、活性と構造の相関について知見を得る。</p>	<p>能であることを明らかにし、さらにこの手法が高活性なコアシェル触媒の更なる活性向上にも適用可能であることを示した。コアシェル触媒本体と表面修飾による活性向上が相乗的に機能することで、大幅な活性向上(低白金化)を狙うことができる。</p>	
<p>(二)セルスタックに関わる材料コンセプト創出(高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出)</p>		
<p>① カソード触媒材料の新規コンセプト創出</p>		
<p>・(出力密度×耐久時間)／(貴金属使用量)が現状カソード触媒層の10倍以上を実現するための方向性を明らかにする。</p>	<p>・Pt粒径を均一に制御すれば小粒径触媒ほど負荷変動に対して高い質量活性を維持できることを初めて見出した。 ・高活性と耐久性を両立する安定化Ptスキーン-PtM合金(M=Fe, Co, Ni)/C触媒を合成し、M=Coでは殆ど脱合金しないことを見出した。合金粒子内の構造を原子スケールで明確にした。 ・Ptスキーン-PtCo単結晶電極の酸素還元活性が(111)面27atom%Coで最高27倍の活性に達すること、合金内部数層のCo分布の制御の重要性を初めて明確にした。 ・高耐久性連珠状セラミック担体Ta-SnO₂にPt_xCo合金を高分散して高活性化できた。また、エレクトロスプレー法により低Pt触媒層の調製に成功し、高い触媒有効性を初めて実証できた。</p>	○
<p>➤ カーボン担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出</p>		
<p>・カーボン担体を用いたカソード触媒の活性支配因子を明らかにし、質量活性を向上させるための方向性を示す。</p>	<p>・Ptスキーン-PtCo単結晶電極を用いて活性支配因子を明らかにした。安定化Ptスキーン-PtM(M=Fe, Co, Ni)/C開発触媒では標準触媒の3.3倍の初期質量活性を達成し、質量活性向上の方向性を示した。</p>	○

中間目標	研究開発成果	達成度
・FCVでの負荷変動に対するカーボン担体を用いたカソード触媒の劣化支配因子を明らかにし、耐久性を向上させるためのカーボン担体の構造的な方向性を示す。	・粒径を均一(標準偏差 $\leq 10\%$)に制御すれば、小粒径 Pt 触媒ほど高活性を維持できること、カーボン担体の規則的凸凹構造による Pt ナノ粒子の凝集抑制による耐久性向上の方向性を示した。	○
・電解質バインダー/触媒/カーボン担体の相互作用を明らかにし、有効性を向上させるための方向性を示す。	・Pt と Nafion、炭化水素系バインダーとの相互作用を XAFS により解析できた。有効性をさらに向上させる方向性を示すための実験・解析を進めている。	△
・電解質バインダー/触媒/カーボン担体の劣化抑制因子を明らかにし、耐久性を向上させるための方向性を示す。	・in-situ XRD、XAFS、SAXS により電解質バインダー/安定化 Pt スキン-PtCo/C 触媒/カーボン担体構造の劣化抑制因子を明らかにできた。	△
・想定されうる電解質分解生成物等の不純物などの各因子が上記開発触媒の酸素還元活性と耐久性に及ぼす効果を広作動レンジで明確にし、不純物耐性向上のための方向性を示す	・安定化 Pt スキン-PtCo/C が電解質分解物 H_2SO_4 に優れた耐性をもつことを広作動レンジで明確にできた。この開発触媒が不純物耐性向上の決め手となる。	○
➤ セラミック担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出		
・セラミック担体を用いたカソード触媒の活性支配因子を明らかにし、質量活性を向上させるための方向性を示す。	・ $Pt_3Co/Ta-SnO_2$ 触媒の合成に初めて成功し、質量活性を標準触媒の 2.5 倍に向上させた。	○
・FCVでの負荷変動および起動停止に対するセラミック担体を用いたカソード触媒の劣化支配因子を明らかにし、耐久性を向上させるためのセラミック担体の構造的な方向性を示す。	・高導電性と耐酸性を併せ持つ $Pt_xCo/Ta-SnO_2$ 触媒が担体との相互作用により、標準触媒よりも負荷変動耐久性が高いことを明らかにした。	△
・電解質バインダー/触媒/セラミクス担体の相互作用を明らかにし、有効性を向上させるための方向性を示す。電解質バインダー/触媒/セラミクス担体の劣化抑制因子を明らかにし、耐久性を向上させるための方向性を示す。	・電解質バインダー/触媒/セラミック担体の強い相互作用及び劣化抑制因子を低加速 TEM、NMR 等で明らかにできた。更に、その触媒有効性を現状触媒層の 2 倍、負荷変動耐久性を 10 倍向上させ、方向性を示すことができた。	○
➤ 機能を極限まで発揮させる触媒層による新規コンセプトの検証		
上記コンセプトを創出するためのカーボン担体系およびセラミック担体系カソード触媒と各種バインダーによる新たな界面を具現化して触媒機能を極限まで発揮させる触媒層を調製、実	・エレクトロスプレー法で、バインダーを均一被覆した Pt/GCB、Pt/Ta-SnO ₂ の低 Pt 触媒層を調製できた。 ・上記触媒層は従来の触媒層よりも高い	○

中間目標	研究開発成果	達成度
<p>用の検証に資するサイズの MEA で評価し、カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出を加速する。</p>	<p>初期性能と優れた負荷変動耐久性を示すことを実証できた。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・高酸素透過とイオン交換容量を向上させた電解質バインダーにて出力性能を向上できた。 ・水素起動での触媒劣化機構を解明し、抑制法を提案した。 <p>これらを MEA 評価で実証し、コンセプトを創出できた。</p>	
<p>➤ 触媒調製プロセスの単位操作コンセプト</p>		
<p>・触媒調製プロセスの単位操作を検討して課題を抽出し、再現性よく触媒を合成する方向性を示す。</p>	<p>・TKK と密接に連携し、安定化 Pt スキン触媒を 15 g バッチで合成可能になった。量合成した触媒の活性を RDE 及び MEA 試験により明らかにし、課題を抽出してプロセス改良の方向性を示した。</p>	○
<p>②電解質材料の新規コンセプト創出</p>		
<p>広作動レンジ(温度、湿度、電流密度等)で高いプロトン伝導性、電極性能および耐久性を実現させる新型電解質の方向性を示す。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性に及ぼす効果を検討する。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・幅広い温度、湿度条件下で優れたプロトン導電性、気体バリア性、機械強度を示し、化学的に極めて安定な炭化水素系電解質膜の新規構造コンセプトを見出した。 ・自動車会社や DOE が提案する特性評価や加速劣化試験を行い、新型炭化水素系電解質膜の優れた性能と耐久性を実証した。 ・従来よりも安価な触媒を用いた新型炭化水素系電解質材料の合成方法を見出した。また、量合成、製膜法を行い、各機関にサンプルを提供する体制を整えた。 	○
<p>➤ 炭化水素系電解質膜の高耐久化を目指した分子構造設計</p>		
<p>・高分子電解質膜の分解機構や劣化因子を明らかにし、劣化を抑制して高耐久化を可能とする分子設計の方向性を示す。</p>	<p>・新型炭化水素系電解質膜の分解挙動や劣化因子を明らかにした。耐久性向上のための分子構造改善に繋げた。</p>	○
<p>➤ 炭化水素系電解質膜の高性能化を目指した高次構造/モルフォロジー制御</p>		

中間目標	研究開発成果	達成度
・高分子電解質膜の物性規制因子を明らかにし、高性能化のための高次構造/モルフォロジー制御の方向性を示す。	・新型炭化水素系電解質膜のモルフォロジーと様々な条件におけるモルフォロジー変化を明らかにした。	○
➤ 炭化水素系電解質膜の水分制御と高温無加湿対応		
・高分子電解質膜の水分制御の方法を明らかにし、高温無加湿対応のための方向性を示す。	・新型炭化水素系電解質膜における水分の吸収挙動と様々な温度、湿度条件における変化を明らかにした。	○
➤ 炭化水素系電解質膜の超薄膜化と機械強度改善、気体透過抑制		
・薄膜における物性や劣化因子を明らかにし、補強材や架橋などによる薄膜高分子電解質膜設計の方向性を示す。	・従来の炭化水素系電解質膜に比べて膜厚を薄くした場合でも優れた機械強度と低い気体透過特性を示す新型炭化水素系電解質膜を開発した。	○
➤ 炭化水素系電解質材料の合成プロセス、量合成と製膜方法の検討		
・高分子電解質材料の量合成、製膜方法の課題を抽出し、高純度電解質を高精度で製膜できるプロセスの方向性を示す。	・電解質樹脂を定量的かつ再現性よく得ることができた。枚葉サンプルの製膜や膜厚制御方法も確立でき、プロトン導電率、機械強度、ガス透過性など各種物性が安定した電解質膜を再現性よく得ることに成功した。さらに、重合触媒の検討を行った結果、汎用性の2価のニッケル化合物(NiBr ₂)を用いても、適切な配位子や添加剤と組み合わせることにより、同等の分子量やIECを有する重合体を得る条件を見出した。	○
➤ 触媒層用炭化水素系電解質の高性能化を目指した分子構造設計		
・触媒層用高分子電解質バインダーの物性規制因子を明らかにし、高性能化のための分子構造やバインダー溶液設計の方向性を示す。	・高分子電解質の溶液中での構造や挙動(分子運動性や拡散係数など)、触媒層内での電解質分布を明らかにした。	○
➤ 触媒層用炭化水素系電解質の高耐久化を目指した分子構造設計		
・触媒層用高分子電解質バインダーの分解機構や劣化因子を明らかにし、劣化を抑制して高耐久化を可能とする分子設計の方向性を示す。	・触媒層中での新型電解質バインダーの特異吸着や様々な条件での特異吸着挙動を明らかにした。部分フッ素化電解質によりカソード特性を向上させた。	○
➤ 電解質/電極界面の高性能・高耐久化コンセプトの創出		

中間目標	研究開発成果	達成度
・高分子電解質と電極触媒の界面構造や酸素還元反応規制因子、劣化機構を明らかにし、高性能・高耐久性な電解質/電極界面の設計の方向性を示す。	・自動車会社や DOE が提案する加速劣化試験を行い、炭化水素系電解質膜の優れた耐久性を確認した。	○
③不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出		
・アノード触媒の酸化劣化に対する影響・現象解明を行うとともに低白金での各種不純物による被毒/劣化現象解明を行い、低白金で高口バスタ化・高耐久化の指針を得る。	<p>・安定化 Pt スキン-PtFe 合金/C 触媒が市販 Pt₂Ru₃/C の 2.5 倍の水素酸化質量活性と高い CO 耐性を示して低白金化が可能なこと、耐酸化性を示すことを初めて見出した。</p> <p>・Pt-Ru 合金ナノ粒子を高表面積炭素担体に高分散した開発触媒の MEA での高い CO 耐性を実証し、合金化度が高いほど CO 耐性が向上する CO 耐性発現機構を明らかにできた。</p> <p>・Ru@Pt-1.5ML コアシェルナノシート/C 触媒が市販 PtRu/C の 2.1 倍の水素酸化質量活性と高い CO 耐性を示し低白金化が可能なこと、電位変動耐久性も併せ持つことを初めて見出した。</p> <p>・計算科学、その場赤外分光法、その場 XANES、EXAFS 等により、開発触媒の作用機構を初めて明らかにできた。</p>	○
<p>➤ 不純物耐性と酸化耐性を有する Pt 合金触媒の開発と作用・劣化機構の解明</p>		
・合金コア組成と粒径を自在に精密制御した安定化 Pt スキン-Pt 合金を種々の炭素担体に高分散し、調製した触媒の結晶構造、微細構造と平均組成を明確にすること。	・安定化 Pt スキン-Pt 合金: Pt _{xAL} -PtM (M=Fe, Co, Ni)を標準炭素担体(780 m ² g ⁻¹)に高分散し、XRD, TEM, その場 EXAFS により目標を達成できた。	○
・組成、粒径、担体等を最適化した安定化 Pt スキン-Pt 合金およびプロジェクト開発触媒の、70°C、0.1 M HClO ₄ 電解液中、純水素飽和での HOR 質量活性を正確に評価し、低白金化への触媒コンセプトを明確にすること。さらに、250 ppm CO 存在下での水素酸化活性 j_{250} (初期定常活性)が、純水素飽和電解液での市販標準	・70°C, 90°Cで Pt _{xAL} -PtFe/C 触媒の純水素の HOR 質量活性が市販 Pt/C 触媒の 1.9 倍、市販 Pt ₂ Ru ₃ /C の 2.5 倍であり、目標以上の低白金化を達成。90°C, 1000 ppm CO 90 分吸着後の質量活性は、純水素飽和時の市販 Pt ₂ Ru ₃ /C の j_s の 2 倍以上を達成。	◎

中間目標	研究開発成果	達成度
触媒 Pt ₂ Ru ₃ /C の HOR 活性 j_s の 60%を上回る触媒コンセプトを明確にすること。		
・安定化 Pt スキン-Pt 合金触媒およびプロジェクトでの開発触媒のアンモニア耐性を比較検討し、低貴金属量でアンモニア耐性を高める指針を明確にすること。	・アンモニア耐性試験法を初めて開発。市販 Pt ₂ Ru ₃ /C 触媒、低白金化が可能な Pt _x AL-PtFe/C 触媒ともに NH ₃ の影響を殆ど受けないことを明らかにできた。	○
・耐酸化性の加速評価試験法を確立すること。上記の安定化 Pt スキン-Pt 合金触媒およびプロジェクトでの開発触媒の耐酸化性を比較検討し、低貴金属量で耐酸化性を高める指針を明確にすること。	・空気曝露と通常作動の繰返しを模擬した耐酸化性加速評価法を初めて開発。低白金化が可能な安定化スキン触媒の高い酸化耐性(2500 サイクル後でも初期の約 70%を維持)を確認できた。	○
・その場赤外分光法により触媒作用機構、劣化機構を解明して、触媒の不純物耐性・高耐久化コンセプト構築を促進すること。	・その場赤外分光法、その場 XANES、EXAFS、DFT 計算により触媒作用機構を複合的に解析できた。	◎
➤ Pt の分布を制御した不純物・酸化耐性合金触媒の開発とその作用・劣化機構の解明		
・不純物・酸化耐性を向上させるために、炭素担体上に安定に SnO ₂ ナノ粒子あるいは TiO ₂ ナノ粒子を分散させること。触媒の調製条件を変えることで Pt の Pt-M(金属)結合数を変化させ、合金表面の Pt 分布を制御すること。	・高比表面積炭素 KB1600 に SnO ₂ ナノ粒子あるいは TiO ₂ ナノ粒子を担持できた。 ・開発 PtRu _{1.3} /KB1600 触媒の PtRu 合金表面の Pt 分布を制御でき、粒子径は 2.8 nm まで小さくできた。調製条件を変えることにより Pt-Ru 結合数と Pt-Pt 結合数の割合を変え、表面の Pt 分布を制御できることを XAFS 測定で確認した。	○
・空気流入時を模擬して、アノードを 1.0 V の高電位状態に保って、触媒劣化現象を電気化学的手法やその場 XAFS などを利用して解析し、その機構を明らかにすること。100 ppm CO 条件での触媒の劣化機構を電気化学的手法やその場 XAFS などを利用して解析し、劣化機構を明らかにすること。高電位の操作、あるいは、CO 濃度 100 ppm での操作による、電圧低下が 20 mV を見通せる触媒の候補を提案すること。	・市販アノード触媒を高電位状態に保つと、Pt-Ru の結合数が減少し、劣化する機構を解明できた。PtRu _{1.3} /KB1600 開発触媒は、Pt-Ru 結合数が最も多く、理論上の最高値をとった。Pt-Ru 結合と CO 耐性が相関する CO 耐性発現機構が明らかにできた。PtRu _{1.3} /KB1600 触媒は、100 ppm の CO 共存による電圧低下が 20 mV を見通せた。	○
・プロジェクト内のプロトコルに従い、調製触媒の不純物(NH ₃)耐性について共通の耐性評価を行うこと。耐久後に CO ストリッピング法によ	・共通の NH ₃ 耐性評価を行うための PtRu _{1.3} /TiO ₂ /KB1600 触媒を合成し、その場 XANES で TiO ₂ の構造を確認した。	△

中間目標	研究開発成果	達成度
り CO 酸化性能を再度、評価し、酸化性能が維持されていることを確認すること。		
・物性評価法や計算科学で解明された CO 耐性発現のメカニズムを考慮して、新触媒を設計すること。CO 濃度 100 ppm を含有する改質ガスを用いた MEA 試験を行うこと。	・一次候補の開発触媒を用いた小型 MEA で CO 耐性を評価で、市販 Pt ₂ Ru ₃ /C 触媒よりも高い耐性が確認できた。CO 耐性発現のメカニズムを考慮した新触媒を設計している。	△
➤ 不純物と酸化耐性を有する酸化物-Pt 複合触媒の開発とその作用・劣化機構の解明		
・70°C、0.1 M HClO ₄ 電解液中、250 ppm CO 存在下での水素酸化活性 j_{250} (初期定常活性) が、純水素飽和電解液での市販標準触媒 Pt ₂ Ru ₃ /C の HOR 活性 j_s の 60% を上回る触媒を見通すコンセプトを明確にすること。	・Ru@Pt-1.5ML コアシェルナノシートが 60°C で、純 H ₂ 中で市販 Pt/C 触媒の 1.9 倍、市販 PtRu/C の 2.1 倍の HOR 質量活性を達成。300 ppm CO/H ₂ 中でも市販 PtRu/C の 1.3 倍の HOR 質量活性で、純水素飽和時の市販 Pt ₂ Ru ₃ /C の j_s の 66% を達成。触媒コンセプトを明確にできた。	○
・山梨大学のナノカプセル法や岩手大学のカーボンエアロゲル担体などプロジェクト内開発技術と酸化物 (RuO ₂ 、TiO ₂ など) を微量添加した複合触媒の性能評価し、高耐久性、高 HOR 活性、高選択性 (CO や NH ₃ 耐性など) を比較検討し、開発指針を確立すること。アノード電位が高電位に暴露されることを想定し、市販標準触媒 Pt ₂ Ru ₃ /C の 10 倍の耐酸化性を見通すコンセプトを明確にすること。	・高電位条件下で安定性を有する RuO ₂ ナノシートや WO ₃ 微粒子が助触媒として機能することを明らかにした。Ru@Pt-1.5ML コアシェルナノシートは負荷変動試験後での HOR 質量活性 (300 ppm CO/H ₂ 中) が、市販 Pt/C や PtRu/C の約 2.0~1.6 倍を達成。コアシェルナノシートは 1.5 V vs RHE という高電位でも安定である。開発指針は確立できた。	○
・開発触媒の結晶学的特性や作用・劣化機構を評価し、構造-物性相関を解明すること。酸化物、酸炭化物、酸窒化物による性能向上機構解明を通し、新規アノード触媒の設計指針を導く。	・各種酸化物や炭化物の CO 耐性に対する助触媒効果ならびに、WO ₃ 微粒子と RuO ₂ ナノシートが CO 除去触媒として有用であることを示した。さらに、XANES、EXAFS により Ru@Pt コアシェルナノシート触媒の高活性・高耐久化作用機構を解析し、電子的効果と安定結晶面の露出により高性能化されていることを明らかにした。	○
➤ 計算科学によるアノード触媒の被毒・劣化メカニズムの解明と不純物耐性と酸化耐性を有する触媒の設計		
・アノード触媒の酸化劣化現象の解明と機構解析を行い、得られた知見から酸化耐性	・高電位状態を表すため、正電荷を加えた Pt ナノ粒子モデルにおいて CO 及び	△

中間目標	研究開発成果	達成度
を発現できるアノード触媒の設計指針を得ること。	NH ₃ の吸着エネルギーが増加することを確認できた。	
・アノード触媒のCOによる被毒現象の解明と機構解析を行い、得られた知見から高いCO耐性を有するアノード触媒の設計指針を得ること。	・安定化Ptスキーン-Pt合金: Pt _{2AL} -PtM (M=Fe, Co)は、純Ptよりも低いCO吸着エネルギーをとることを明らかにした。また、酸化物との複合化によりPt触媒のCO耐性が向上するメカニズムを解明した。	△
・アノード触媒のNH ₃ による被毒現象の解明と、NH ₃ が高分子電解質膜に与える影響について理論的な検討を行うこと。	・安定化Ptスキーン-Pt合金: Pt _{2AL} -PtM (M=Fe, Co)は、純Ptよりも高いNH ₃ 被毒耐性を有することを示した。また、SnO ₂ (110)との複合化によりNH ₃ のPt触媒への吸着を抑制できることを理論的に示唆した。	△
・アノード触媒のH ₂ Sによる被毒現象及び劣化機構を理論的に明らかにすること。	・安定化Ptスキーン-Pt合金: Pt _{2AL} -PtM (M=Fe, Co)は、純Ptよりも高いH ₂ Sの被毒耐性を有することを、第一原理計算により示した。	○
・高い酸化耐性と不純物耐性を併せ持つアノード触媒の理論的な設計指針を得ること。	・山梨大グループがXAFSで測定したデータに基づいて安定化Ptスキーン-Pt合金(M=Fe, Co, Ni)の表面構造をモデル化し、東北大グループの提案したモデルよりもCO吸着に対して安定であることを示した。	○
(ホ)金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案		
テーマ全体		
・金属/カーボン系の酸素還元触媒において、カーボン担体の性状と金属の担持方法に関する諸因子が金属粒子の性状および担体との相互作用に及ぼす影響を解析するとともに、金属と担体との相互作用と触媒の初期活性および劣化特性との相関を検討する。	・APD法により特異的なPtの結晶格子を有し、高い初期活性の触媒系を得た。	○
A. 「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と触媒活性との相関に関する検討」		
・高エネルギーパルス制御が可能なナノ粒子	・熱脱離法によりPt由来の水素吸脱着	△

中間目標	研究開発成果	達成度
<p>形成法であるアークプラズマ堆積(以下、APDと略記する)法を機軸とした、金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒の調製およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、カーボン担体、特にCNT担体上における金属粒子の性状に関する制御因子を系統化する。さらに、金属/カーボン系触媒の調整に関して金属と担体との相互作用の発現に寄与する因子を抽出し、初期活性との相関を検討する。</p>	<p>挙動を解析し、APD法のPtが耐熱安定性の高いことを見出した。</p>	
<p>B.「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と劣化特性との相関に関する検討」</p>		
<p>・APD法を機軸とした、金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒の調製およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、カーボン担体、特にCNT担体上における金属粒子の性状に関する制御因子を系統化する。さらに、金属/カーボン系触媒の調整に関して金属と担体との相互作用の発現に寄与する因子を抽出し、劣化特性との相関を検討する。</p>	<p>・チャンネルフロー二重電極法により白金の溶出挙動を解析できた。</p>	<p>△</p>
<p>(へ)カソード高機能化に資する相界面設計</p>		
<p>テーマ全体</p>		
<p>・高耐久性化・低コスト化・高効率化の両立が可能なPEFC用カソード触媒の設計指針を得るために、新たに多孔性・疎水性シリカ層—Pt—高耐久性金属酸化物担体、およびアイオノマー—Pt系ナノシートから構成される新規相界面を有するカソード触媒のコンセプトを提案する。平成29年(2017)度末までに、シミュレーションにより新規相界面の妥当性を検討するとともに、MEA内で新規触媒の活性・耐久性に関わる構造因子を検討する。また実験により新規相界面の創製に必要な触媒調製法を検討する。</p>	<p>・これまでの研究により、多孔性・疎水性シリカで被覆されたPt触媒がハーフセルで高い活性と優れた耐久性を示すことを実証した。またPtのナノシート化にも成功している。さらに炭素担体に替わる高耐久酸化物担体の開発にも成功している。一方本事業では、疎水性・多孔性シリカ層で被覆された酸化物担持Pt触媒をMEAのカソードに利用することを目的としているが、シミュレーションにより開発触媒がMEAの高活性化に有効であることが示唆された。これらいずれの研究成果も、PEFCの早期本格的普及に向けた技術課題を解決するのに重要な指針を与えるものである。</p>	<p>○</p>

中間目標	研究開発成果	達成度
A. 「シリカでの被覆による Pt 系触媒の高活性化および高耐久性化」		
(A1) シリカ層の細孔径制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化		
<p>・異なる細孔構造のシリカ層による Pt 触媒の被覆法を確立するとともに、調製したシリカ被覆 Pt 触媒の酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価する。ここで得られた知見を基に、高活性・高耐久性が両立可能なシリカの細孔構造に関する知見を得る。</p>	<p>・各種シランカップリング剤を利用して細孔構造の異なるシリカ被覆 Pt 触媒を調製した。いずれのシリカ被覆触媒もハーフセルで高活性、高耐久性を示した。さらにこれらシリカ被覆 Pt 触媒の活性・耐久性を MEA で評価し始め、MEA の高活性化につながる触媒層作製法を検討している。</p>	○
(A2) シリカ層の親・疎水性制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化		
<p>・親・疎水性の異なるシリカ層での Pt 触媒の被覆法を確立するとともに、調製したシリカ被覆 Pt 触媒の酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価する。ここで得られた知見を基に、高活性・高耐久性が両立可能なシリカの親・疎水性に関する知見を得る。</p>	<p>・各種シランカップリング剤を利用して親・疎水性の異なるシリカ被覆 Pt 触媒を調製した。いずれのシリカ被覆 Pt 触媒もハーフセルで高活性・高耐久性を示した。また調製したシリカ被覆 Pt 触媒の親・疎水性を水蒸気吸着実験により定量化した。さらにこれらシリカ被覆 Pt 触媒の活性・耐久性を MEA で評価した。</p>	○
B. 「金属酸化物担体による触媒の高耐久性化」		
(B1) 高表面積マグネリ相を担体に用いた Pt/Ti _n O _{2n-1} の合成方法の確立		
<p>・高比表面積 Ti₄O₇ 担体に Pt ナノ粒子を高分散担持する合成条件を見出す。これにシリカ被覆したカーボンフリー電極触媒でハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。</p>	<p>・高比表面積ナノサイズ Ti₄O₇ を合成し、Pt ナノ粒子の担持に成功した。初期活性は市販 Pt/C 触媒の同等以上を達成した。負荷変動加速劣化試験 (ADT) 後に対しても市販触媒以上の耐久性を有するが、起動停止 ADT に対しては耐久性が乏しい。nano-Ti₄O₇ はバルクと比べて耐酸化性が低いと考えられる。</p>	○
(B2) 高耐久導電性バインダーを用いた Pt/酸化物の試作と評価		
<p>・耐酸化性に優れた酸化物担体に Pt ナノ粒子を高密度担持する。導電パスを確保するために高耐久な電子伝導性酸化物や高結晶性カー</p>	<p>・還元型酸化グラフェン (rGO) を電子伝導性バインダーとして用いた rGO@TiO_x、rGO@NbO_x、さらには Ti₃C₂ ナノシートを還</p>	○

中間目標	研究開発成果	達成度
ボンナノファイバーやナノシートを導電助剤として添加する。これをシリカ被覆し、ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。	元した r-MXene (nano-Ti ₄ O ₇) などの高電位耐性に優れる有望な担体を見出し、Pt を担持した。	
C. 新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案と高出力 MEA の試作と評価		
(C1) シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案		
・シミュレーションによる新規触媒・新規担体の触媒構造、担持状態、担体構造、担体表面性状のセル特性への感度評価を進め、設計指針提案により材料開発グループにフィードバックを進める。関連企業との連携でコンセプトを共有し、最終目標への道筋を定める。	・シリカ被覆触媒のシミュレーションモデルを構築した。その計算により、酸素輸送抵抗および湿度依存性計測により、親水性シリカ層とアイオノマー層の酸素輸送抵抗とプロトン伝導性は同程度であることがわかった。これらをキーパラメータとした解析により、アイオノマー低減を材料開発のコンセプトにした。	○
(C2) 新規材料 MEA の最適構造化による高出力セルの設計		
・(C1)に基づいてシリカ被覆厚さや担体構造の最適化を進め、セルの高出力化を図る。出力性能として 相対湿度 100%において 0.6 V@2.0 A/cm ² を超える MEA、または後にメーカーとの連携により周辺セルの設計によりその出力目標の達成が見通せる MEA を開発する。	・シリカ被覆触媒は、インク時の分散性が高いが、アイオノマーとの親和性が乏しく、触媒層の空隙構造が異なることがわかった。これを踏まえ、インクジェット法を用いたアイオノマー極低量触媒層を作製した。従来のシリカ被覆触媒MEAの欠点を改善し、高出力化を達成できた。	◎
D. 金属酸化物あるいは金属ナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性		
(D1) ナノシートをテンプレートとした白金ナノシート触媒の合成方法の確立		
・酸化ルテニウムナノシートをテンプレートとし、RuO ₂ @Pt コアシェルナノシート触媒を合成する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。	・原子平滑性の高い、ORR 活性なサブナノ Pt 原子膜を合成することに成功した。	○
・ルテニウム金属ナノシートをテンプレートとしたRu@Ptコアシェルナノシート触媒を作製する。ハーフセル試験にて市販触媒50 wt% Pt/Cの10倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。	・市販 Pt/C に対比で4倍の初期 ORR 質量活性、2~3倍の高耐久化を M@Pt (M= Ru, Pd)コアシェルナノシートで実現した。高電位耐性に優れる可能性のある触	◎

中間目標	研究開発成果	達成度
	媒担体を見出した。	
(D3) ナノシート触媒における構造と ORR 活性相関の解明		
<p>・酸化ルテニウムナノシートをテンプレートとした Pt ナノシート触媒を平滑基板上で作製し、ナノシート触媒の作用機構・高耐久性機構を解析し、触媒の設計指針を確立する。</p>	<p>・平坦なグラッシーカーボン担体に変更したモデル触媒である、Ru@Pt-xML(ns)/GC の調製に成功した。x は平均 Pt シェル厚に相当する。調製したナノシート触媒のラフネスファクターは Pt 積層数に依らず、ほぼ1であった。カーボンブラック担体の場合は積層数の増大にもないラフネスファクターは増大した。平坦なグラッシーカーボン担体を用いることで、Pt シェルが疑エピタキシャル成長し、平滑性が高いナノシート触媒が得られたと考えられる。Pt シェルを 0.5~3.5ML 相当に増加させることで酸素還元活性は増大し、その後さらに積層数を増やすと減少した。この傾向はカーボンブラック担体と同様であり、グラッシーカーボン電極を用いることで多孔質触媒系のモデル電極として有用であることが示された。</p>	○
E. カーボンナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性		
(E1) 厚さ、大きさ、構造が制御された Pt ナノシートの調製		
<p>・Pt ナノシートの大きさ(50 nm~5 μm 程度)および厚さ(2~4 nm 程度)の制御法を確立する。</p>	<p>・酸化グラフェン(GO)を鋳型に用いることで、大きさ、厚さの異なる多結晶 Pt ナノシートの調製に成功し、また GO 層間を利用して単結晶 Pt ナノシート調製法を開発し、特許を出願した。</p>	○
(E2) 多層 Pt 系ナノシートの調製		
(E3) 調製した Pt 系ナノシートの酸素還元活性および耐久性の検討		
<p>・コアシェル型および合金型 Pt 系ナノシートの酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価し、Pt 系ナノシートカソード触媒の更なる高活性化への設計指針を明らかにする。</p>	<p>・Pt ナノシートの大量合成と、ナノシート触媒電極の作製に必要となる触媒インクの作製を進めており、一部、ハーフセルでの活性評価を始めている。</p>	○

中間目標	研究開発成果	達成度
F. ナノシート触媒の物質移動現象に着目した分極低減技術の検討		
(F1) ナノシート触媒を用いた作製方法の異なる多孔質層の構造解析		
<p>・ナノシート触媒を用いた MEA の分極低減技術を確立するために、電極多孔質層形成における触媒ペーストの組成や混合・塗布条件の最適化を図る。交流インピーダンススペクトルをモデルにより解析し、ナノシート触媒において特徴的な MEA 中の物質移動現象を解明し、電極多孔質層の設計指針を確立する。</p>	<p>・ナノシート触媒を従来の Pt/C 触媒と同様に MEA に組み込んで、発電できることは確認しており、またナノシート特有の物質移動現象が発現している可能性も示唆されている。今後はテーマ D で作製した M@Pt コアシェルナノシート触媒を利用して多孔質触媒層の調製を試みるとともに、それら触媒層内での物質移動現象や触媒劣化機構を明らかにする。</p>	△
(F2) Pt ナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価		
<p>・Pt ナノシート触媒を用いて作製した MEA において、使用するナノシートの大きさ、厚さと発電特性の関係を明らかにする。得られた知見を総括し、最終目標(現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍)に到達するための Pt ナノシートを用いた電極多孔質層の設計指針を得る。</p>	<p>・テーマ E から供給された Pt 種/GO を MEA に組み込んだ。Pt 種の状態では特徴的な挙動が発現しない可能性が示唆された。</p>	○
(F3) M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価		
<p>・M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いて作製した MEA において、使用するナノシートの大きさ、厚さと発電特性の関係を明らかにする。得られた知見を総括し、最終目標(現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍)に到達するための M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた電極多孔質層の設計指針を得る。</p>	<p>・テーマ D から提供された Ru@Pt-ns/C を MEA に組み込んだ。また、Ru-ns/C を用い、Ru@ Pt-ns を触媒層中で合成する新規 MEA 化法の可能性が確認できた。今後、触媒層中のアイオノマー比や空隙率を変更するで、ナノシート触媒を用いた MEA にふさわしい運転条件を解明する</p>	○

研究開発項目 ②「プロセス実用化技術開発」

＜本項目全体の成果目標＞

2020 年度(平成 32 年度)以降の市場導入拡大を見据え、燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として現行の 1/10 以下を見通す技術を確立する(現行と比較して 10 倍以上の生産性向上)。

研究開発項目②「プロセス実用化技術開発」における研究開発成果と達成度 (2015 年度～2017 年度)

達成目標	研究開発成果	達成度
(イ)コアシェル触媒の大量生産技術開発		
・製造工程の安定化	・小粒径 Pd が活性のばらつきの原因と判明。 MA のばらつきを 7%から 5%に減少した。	◎
・製造工程の簡略化	・工程時間を従来技術の 1/2 に短縮	○
・製造工程のスケールアップ	・スケールアップにより工程時間を 1/3 に短縮	△
・高活性化処理のスケールアップ	・スケールアップにより大幅な工程時間削減, MA で Pt/C 比 4.2 倍	◎
・品質管理技術	・Pt 被覆率を測定できる手法を開発	△
(ロ)高信頼性炭化水素系電解質膜のプロセス実用化技術開発		
・前「次世代技術開発事業」で開発した高信頼性炭化水素系電解質膜の発電性能と耐久信頼性を連続ロール品で再現しながら、電解質膜 10 万 m ² /年以上を供給可能とする製造プロセス技術と検査技術を開発することで、100 万 m ² /年以上(10万台/年以上)の供給を見通すことを目標とする。	・生産プロセス能力としては高品質電解質ポリマー溶液の大量供給、高速製膜プロセス条件、広幅製膜プロセスの課題に取り組み、目標を達成した。さらに、後処理工程に関しては、処理速度の高速化に取り組み、目標を越える2m ² /minを達成した。両社を合わせて高生産性の製膜プロセス制御条件を確立した。	◎
・生産プロセス能力、欠点検査技術(欠点検出能力)を1m ² /分と設定する。	・欠点検査技術に関しては実際の欠点を標品として欠点検出の事前評価を実施した上で方式を選定して検査機を設計した。	○
(ハ)フッ素系高分子電解質原料の低コスト合成プロセス開発		
既存 N0SF 製造プロセスコストに比較し、1/6～1/10 へのコストダウン可能にする新規製造プロセス技術を確立する。	低コストプロセスを狙って環化反応抑止原料の開発を推進。開発した原料を用いた一貫合成プロセス開発により別ルートでのプロセス開発を進め工程数の半減を可能にし、コストとしては約 1/6 の	○

達成目標	研究開発成果	達成度
	達成が見込まれる。	
(二)高生産性、信頼性を有する CCM 量産製造装置開発		
・15 μ m以下の電解質膜の安定搬送と1セル当たりの生産タクト2.5秒以下 (搬送速度 52mm/sec 時)	・対面塗工装置の乾燥方式見直し・大型化を実施し、片面塗工装置は1セル辺り1.2sec以下、対面塗工装置は1セル辺り1.44secでCCMを製造する事を可能とした。目標としていた1セル辺り2.5sec以下で処理可能な製造装置/プロセスの開発が完了した。	○
・材料(触媒、電解質膜など)の多様化に伴う電解質膜低張力搬送技術、直接塗工技術の確立	・乾燥後の触媒表面が搬送ロールに接触しない機構を新規に開発する事で高品質なCCMの生産を可能として、厚み15 μ m以下の電解質膜を数百mレベルでシワ無く安定搬送しながらCCMを連続生産する技術を確認した。最終的にはCCMを最大800mまで安定処理する事が可能となった。	○
(ホ)カーボンセパレータの製造プロセス及び当該品質管理プロセスに関する実用化要素技術開発		
<新材料システムの開発> ・主成形時間9秒以下で成形可能な新材料システムを開発する。	・カーボン材料のスプリングバックを調整することで、主成形時間9秒で成形可能な材料を開発した。	○
<成形プロセス技術の開発> ・新材料を使用して、材料投入から脱型まで可能な成形システムを開発する。	・新成形プロセスの各設備が目標サイクルで動作可能であることを確認した。	○
<全数検査可能な欠陥検出方法の開発> 赤外線サーモグラフィによる高速検出方法を確認する。	検査測定時間が成形サイクルと同等程度で、セパレータ中の欠陥が検出可能なことを確認した。	○
(ヘ)高性能で低価格な炭素被覆金属セパレータ製造方法の確立		
・目標1:セパレータ:表面処理を含めて100円/枚以下とする。	・貫通抵抗:10m Ω 以下(9.8N、1cm ²)、耐食性:10 μ A/cm ² 以下(+1.0V vs. SHE)と設定し、貫通抵抗、耐食性を両立した。	○
・目標2:セパレータの肉厚を0.2mm以下とする。	・0.1tでのプレス加工を確認し、炭素被膜処理を実施した。但し、凸部の膜厚不均一性が顕在化した。	△

達成目標	研究開発成果	達成度
・目標3:燃料電池としての耐久性を5,000時間以上確保する。	・加速試験、初期寿命試験(2000h)実施。	△

事後評価時点での各テーマの最終目標及びその達成度は以下のとおりである。
達成度「◎:大幅達成、○:達成、△:一部達成、×:未達」

研究開発項目① 普及拡大化基盤技術開発

(A)PEFC 解析技術開発

<本項目全体の最終目標>

自動車用燃料電池として 2025 年度以降の大量普及期の実用化を見据え、2019 年度末において、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が現行の 10 倍以上を実現するための要素技術を確立する。

要素技術として、従来の 1/10 レベルの低貴金属担持量や商用車への適用も想定した乗用車の 10 倍レベル耐久劣化後においても、高出力密度(高電流密度で高電圧)を実現するための物質移動性や触媒表面での反応点での反応機構の高感度、高精度な評価・解析技術、開発サイクル促進につながる実使用条件を反映した加速耐久評価法、それらに基づくセル、MEA 設計指針を 2020 年度末までに確立する。確立した要素技術が順次、産業界で活用されることにより 2025 年以降に市場投入する燃料電池スタックへ技術適用できることを目標とする。

<本項目全体の研究開発成果と達成度>

MEA 設計指針創出に係る技術開発としては、セル性能モデル開発、これに係る損失解析モデル、RDE-MEA の活性解析値の差異要因解析並びにこれらに係る基盤技術開発が順調に進んだ。セル性能モデル、損失解析モデルについては MEA 性能評価解析技術開発に展開できるレベルとなりトライアルを経て新規材料の解析に活用を開始した。

確立した要素技術の産業界の技術開発への展開については、産業界との技術交流を進め、実施内容の変更に反映した。また材料開発者への指針提示につながる技術展開として、セル評価においては既に NEDO 事業実施者を対象とした利用展開を進め、定常的に運用できる形とし開発したモデルを活用した解析も導入を開始した。SPring-8 に設置した NEDO 燃料電池専用ビームライン(BL36XU)における高度解析技術に関しても NEDO 事業実施者を対象とした利用が定常的に可能となる体制とし運用を進めた。

これらに加え、2018 年度は電極触媒の S 被毒、電解質膜のラジカルクエンチャー、MEA 氷点下起動に係る劣化などの産業界の課題に対応するため、実施内容に追加・修正を加え、研究開発を開始した。

また、非白金触媒(酸化物系とカーボン系)では、活性点の評価方法の確立が進んだ事により、酸化ジルコニウム系触媒の活性点が酸素空孔であることや複数の活性点が混在するカーボン系触媒では条件により 2 電子還元と 4 電子還元の反応経路があることを明らかとした。

上記の通り順調に進展しており最終目標を達成する見込みである。

研究開発項目① 普及拡大化基盤技術開発の最終目標とその達成度

最終目標	研究開発成果	達成度
(テーマA) PEFC 解析技術開発		
2018 年度～2019 年度		
(イ)MEA 性能創出技術開発		
テーマ全体		
・MEA 設計指針の提示と実証	・設計指針提示と実証に係る基盤技術開発が順調に進捗	○
・確立した要素技術の産業界の技術開発への展開	・要素技術の展開に向けた産業界との技術交流を実施 ・NEDO 事業内での技術展開が進んだ	○
(サブテーマ-1) MEA 設計指針技術開発		
・前事業で確立した MEA を構成する材料に関する解析技術を用いて MEA 性能発現メカニズム、劣化メカニズムに関する解析技術開発に取り組み、その成果を活用し高性能・高耐久な MEA を得るための設計指針を提示する。	・MEA モデル、セルモデル、負荷変動劣化モデル開発とも順調に進捗し、技術をサブテーマ 2 へ移管 ・要素パラメータ抽出技術開発は計画通り進捗 ・試作 MEA 性能に係る要素特性と MEA 特性の乖離要因解析も計画通り進捗 ・触媒層構造の制御パラメータと性能との関係を実証	○
・新規材料で MEA を作製する際に仕様決定に至るまでの試作数量を 1/10 程度に低減する技術を確立する。	・モデル活用により試作数量の大幅な低減にめどをつけた。	○
1-1 MEA 性能解析・特性予測モデル開発		
【運転条件に対する効果的な材料・構造の指針創出】 ・無次元モジュラスを用いて温度、湿度、酸素分圧、起電力ならびに MEA の立体構造が MEA の性能に与える影響を定量的に示し、運転条件に対する効果的な材料・構造の指針を示す。	・無次元モジュラスを用いて、酸素分圧、起電力ならびに触媒層の厚さが MEA の性能に与える影響を定量的に示した。	○

最終目標	研究開発成果	達成度
<p>【性能モデリング】</p> <p>・解析対象以外の仕様のMEAを使用せずにMEA性能を解析する技術を開発する。また、MEA性能の解析によって得られる電極触媒活性評価値とRDEによる活性評価値の乖離要因を明確にする。</p>	<p>・解析対象MEAのみを用いて触媒層酸素拡散抵抗を解析する新規手法を確立する見込み。</p>	○
<p>【MEAとRDE活性値の乖離要因明確化】</p> <p>・MEA性能の解析によって得られる電極触媒活性評価値とRDEによる活性評価値の乖離要因を明確にする。</p>	<p>・評価条件の違いが大きな乖離要因になっており、各条件の寄与度を明確化する見込み。</p>	○
<p>【MEAとRDE活性値の乖離要因明確化】</p> <p>・これまで開発したoperando硬X線EXAFS法および、operando硬X線XANES法を用いたMEAでの触媒構造と回転電極による酸素還元活性評価時の触媒構造とを比較する。加速耐久評価法等と連携して、セル、MEA設計指針の提示を行う。</p>	<p>・MEAとRDEの活性評価時の触媒の電子構造、局所構造の解析手法を開発した。それにより、白金酸化物の形成因子を明らかにするとともに、MEAとRDEで、触媒の電子構造、局所構造が異なっていることを確認した。</p>	○
1-2「MEA劣化予測モデル開発」		
<p>・負荷変動による電位サイクルに伴うMEA劣化の予測技術を開発する。</p> <p>・電位サイクルによる触媒の劣化現象を定量的に把握する。</p>	<p>・活用しやすく予測精度が妥当な負荷変動劣化予測モデルの開発を完了する見込み。</p>	○
1-3「コンタミ-S被毒回復手段(Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法)確立のための硫種吸着構造および分解・脱離過程の解明」		
<p>・白金表面における硫黄種の吸着・分解・脱離過程を解明し、材料開発・構造最適化の観点より被毒を抑制して高活性を維持する、あるいは運転モード管理の観点より硫黄被毒状態から触媒活性を回復させるための効果的手法を提案する。</p>	<p>・白金単結晶表面における硫黄種の吸着配列、化学状態およびその電位依存性を解析するための実験システムを構築した。</p>	○

最終目標	研究開発成果	達成度
(サブテーマ-2) MEA 性能評価技術開発		
<p>・種々の材料・MEA に対して、2025年度以降の FCV 大量普及期に寄与する、セルを用いた性能・耐久性評価解析技術を確立する。</p>	<p>・高出力化、高寿命化に対応したセルの性能、耐久性評価解析技術を提案、有効性を確認</p> <p>・NEDO プロの開発材料の評価解析、モデルを用いた解析手法の適用を行い有効性について確認した。</p>	○
2-1-1 評価試験項目の設定		
<p>・既存評価から詳細評価まで評価項目を拡充するために必要な基盤情報を収集する。</p>	<p>・サブテーマ1で開発された1Dモデルによる過電圧の詳細解析手法を山梨県産業技術センターで実証を行ない、解析手法を山梨県産業技術センターへ移管した。</p> <p>実サイズ MEA の高負荷取得時の面内諸分布を液水の影響を導入したモデルで解析して面内諸分布の見直しを実施した。</p>	○
2-1-2 MEA 評価試験条件の設定		
<p>・燃料電池材料の開発目的に対応した評価を行うための MEA 性能データ、劣化データの蓄積と、蓄積されたデータに基づく評価条件拡充の必要性判断、必要な場合の評価条件設定を行う。</p>	<p>・MEA の作製仕様や発電条件をパラメータとした発電試験とモデル解析(無次元モジュラス法、1D モデル解析)を標準材料や新規開発材料を用いて行い、少量の発電試験データとモデル解析によって材料改良指針が得られ、開発を効率化できる可能性を示した。更に、耐久劣化データを蓄積し、負荷応答試験の加速条件を提示した。また、本テーマで設計したセルを知財化して公開することで産業界に成果を発信した。</p>	○
2-2-1 MEA 及び新規材料評価の支援		
<p>・2025 年度以降の大量普及期の MEA、新規材料の課題を明示するのに必要な新規材料、比較用材料の MEA 評価解析が実施できている。</p>	<p>・白金担持カーボン触媒と構造の異なる新規触媒に 1D モデル解析を活用したときに発生した課題を、MEA の仕様やデータ取得条件などを検討して解析の精度を上げた。</p>	○
<p>・新規材料の評価目的にあった MEA の仕様を選定できる技術を構築する。</p>	<p>・新規材料が触媒に集中していたこと、サンプル量が少量であったことから MEA 仕様を振った評価の要求はなかった。</p>	○

最終目標	研究開発成果	達成度
2-2-2 新規材料の MEA 評価・解析		
<p>・材料開発機関から提供される MEA および新規材料の評価を実施し開発の支援を行い、2025 年度以降の大量普及期の実用化のための課題を提示する。</p>	<p>・当該事業で開発中の新規触媒材料(5 テーマ 10 機関、当初計画 6 テーマ 11 機関に対して 91%達成)を共通の試験方法で評価・解析し、MEA としての発電性能や耐久性を横並びで比較可能なマップとしてまとめた。</p> <p>・材料開発者に対しては、NEDO 目標に対する各触媒材料の位置付け(準標準材料に対する)や技術課題を示し開発を支援した。</p> <p>・以上のデータをベースに、2025 年度以降の大量普及期の実用化のための課題を整理し、今後の触媒開発の指針を示した。これは世界初のこころみであり、これからの燃料電池材料開発に大いに貢献するものである。</p>	○
(サブテーマ-3)MEA 解析技術開発		
<p>・ビームラインを活用し種々の MEA・材料に対して大量普及期の目標性能を達成する設計指針の提示につながる有効な解析手法の課題提示及び解析手法を確立し、実際の MEA・材料へ適用し高性能・高耐久な MEA・材料の設計技術開発にフィードバックを実施できている。</p>	<p>・MEA・材料に関してビームラインの高度解析技術を活用した種々の測定、解析手法の課題解決を進め、劣化現象や性能発現の解析に適用しており順調に進捗。</p> <p>・NEDO プロジェクトの新規開発材料の開発状況に連動して測定・解析を実施。新規材料の設計技術開発にフィードバックを継続的に実施。</p>	○
3-1 ビームラインを活用した MEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援		
<p>・種々の MEA・材料に対して大量普及期の目標性能を達成する設計指針の提示につながる有効な解析手法の課題提示および解析手法を確立し、実際に MEA・材料へ適用し、他の評価解析結果と比較検討を行えるよう材料開発者へフィードバックを実施できている。</p>	<p>・NEDO ビームラインで確立した測定、解析手法を用いて NEDO プロジェクトの材料開発課題に対し、実際の測定・解析の支援を継続して実施した。電気化学計測等の他の解析結果と比較検討が行えるよう解析内容等の支援を行った。</p> <p>・産業界での幅広い活用に向け、運用面の課題抽出およびその対応案の検討を進</p>	○

最終目標	研究開発成果	達成度
	めている。	
(ロ-1)非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析(酸化物)		
<p>II-1 酸化物系触媒の耐久性影響因子の解明</p>	<p>【酸化チタン系材料】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・有機錯体由来の酸化チタン触媒の場合、レピドクロサイト型の層状構造から安定なルチル構造になる過程の中間層として、TiO₆ の配位八面体の結合様式の中で、エッジ共有とコーナー共有の割合がブルックサイトに類似している非晶質構造が存在し、それが活性サイトを含んでいる。 ・ニオブドープ酸化チタンの場合は Nb⁵⁺ のドープによる価数補償によって生成する Ti³⁺、および還元雰囲気熱処理によって生じるアナターゼ型からルチル型への構造変化に際して形成される酸素空孔が、活性点として機能するほか電子伝導を担うキャリアを生み出し、触媒性能に影響する。 ・酸化チタンナノ粒子の溶解度は温度上昇とともに低下。高温化する将来の PEFC 作動に対して有利になる。 <p>【酸化ジルコニウム系材料】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・窒素などの異元素ドープにより安定化された酸素空孔が活性点として機能することを実験的に検証。 <p>【オール酸化物系触媒】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・酸化物触媒と酸化物担体の間で明瞭な界面を形成すると界面エネルギー障壁が形成され、界面を横切る電子移転が阻害され、見かけ低活性になる。 ・高表面積・高導電率のリンドープ酸化スズ粉末の表面に、アークプラズマ蒸着により、酸化ジルコニウムを担持させた触媒は、界面制御により、脱貴金属・脱炭素酸素還元触媒として、世界最高レベルの活性を示した。これは今後のオール酸化物酸素還元触媒の設計指針になりうる。 	◎

最終目標	研究開発成果	達成度
II-2 耐久性評価手法の構築	<p>【活性点密度評価法に関して】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・SPring-8 の NEDO ビームラインの使用により、酸化ジルコニウム系触媒の活性点が酸素空孔であること、被覆カーボンの酸化燃焼によって生じる局所的還元により、表面近傍の酸素空孔が生成すること、電位変動に対して可逆応答することがわかった。 ・TEM、XPS、HAXPES を用いて活性点密度の評価が可能になった。 ・極低温酸素分子吸着は、直接、酸素還元活性点を評価できる可能性があり、有用である。 	○
II-3 酸化物系触媒の反応機構と活性に関する理論解析	<ul style="list-style-type: none"> ・世界で初めて、酸化物触媒を用いれば、酸素電極反応の平衡電位が達成可能であることを理論的に示した。 ・酸化物の活性点は、安定な酸素空孔であることを理論的に示した。 ・理論的な反応中間体のエネルギー準位に注目した場合、構造制御により、酸素電極平衡電位に達する可能性を示した。 	◎
II-4 異元素ドーパの耐久性に及ぼす影響の解明	<ul style="list-style-type: none"> ・窒素ドーパ量と酸素空孔密度の定量化に成功した。 ・窒素ドーパ量と酸素空孔密度を独立に制御可能な作製法の開発に成功した。 ・高度分析用サンプルは数種類作製可能な状態である。 	○
(ロ-2)非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析(カーボン系)		
RRDE ボルタンメトリーにおいて反応電流を分離する手法を確立すること。特に Fe/N/C 系以外の触媒(酸化物系や Pt/C 系)に適用できるように、手法の実証、改良が完了していること。	<p>酸素の 4 電子還元速度定数 k_1、2 電子還元速度定数 k_2、および過酸化水素の 2 電子還元速度定数 k_3 が共存する酸素還元反応について、k_1、k_2、k_3、およびそれぞれに対応する反応電流 I_1、I_2、I_3 を、回転リングディスク電極(RRDE)ボルタンメトリーによって定量的に求める手法を開発した。その結果、酸性条件下での Fe/N/C 系と塩基性条件下の N/C 系触媒はかなりの割合</p>	◎

最終目標	研究開発成果	達成度
	で 2+2 電子還元により酸素還元が進行するのに対し、酸性条件下の N/C 系触媒、および塩基性条件下の Fe/N/C 系触媒は、それぞれ 2 電子還元と 4 電子還元を選択的であることが明らかとなった。	
カーボン系非白金触媒を用いたMEAの評価とその解析、および解析モデルの実証・改良により、触媒の改良によるMEAの性能向上が予測できる手法を確立すること。	東工大で作製した Fe/N/C 系触媒を用いて取得した I-V 曲線について、MEA 性能創出技術開発事業において京都大学河瀬らが開発した無次元モジュラス法を用いて、モデル解析を実施した。活性点密度や触媒層の厚みを変化させた際のMEAが示す性能を、定量的に予測する手法が確立された。	○
・ <i>in-situ</i> 放射光分光などの解析手法を駆使して、カーボン系非白金触媒の劣化要因が特定されていること。	・東工大で作製した Fe/N/C 系触媒を用いて単セルを作成し、発電中の Fe K 殻吸収端スペクトルを、 <i>in-situ</i> 測定により追跡した。 <i>in-situ</i> X 線吸収分光は、SPring-8 BL36XU において、MEA 性能創出技術開発事業を担当する電気通信大学と日産アークの支援を受けて実施した。その結果、発電中に Fe 種が溶出する様子を、リアルタイムで追跡することに成功した。	○
・酸化物系触媒を開発するグループと連携して、測定や開発に伴う非白金触媒共通の課題、性能向上の指針を共有すること。	・触媒の性能評価に関する注意点、ハイブリッド触媒の作製法の検討など、非白金触媒の革新的高機能化に資する多くの知見を共有することができた。	○

(B) セルスタックに関わる材料コンセプト創出

<本項目全体の最終目標>

自動車用燃料電池として 2025 年度以降の大量普及期の実用化を見据え、2019 年度末において、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が現行の 10 倍以上を実現するための要素技術を確立する。

要素技術として、従来の 1/10 レベルの低貴金属担持量や商用車への適用も想定した乗用車の 10 倍レベル耐久劣化後においても、高出力密度(高電流密度で高電圧)を実現するためのセル、MEA 関わる材料の設計コンセプト(メカニズムに基づく材料設計の考え方)の確立に取り組み、産業界による実用化につなげるための新規材料コンセプトを提示する。

＜本項目全体の研究開発成果と達成度＞

カソード触媒、アノード触媒、電解質材料に関し、低貴金属量化、高性能・高耐久化につながる材料コンセプト(Pd 系コアシェル触媒、Pt 合金/カーボン担体触媒、Pt/SnO₂ 系触媒、新型炭化水素系電解質材料、APD 法による Pt ナノ粒子担持、シリカーPt 相界面による高活性化等)を複数確立した。いくつかのコンセプトおよび材料については、実用化に向けて材料メーカーへの技術移転・スケールアップによる低コスト化を進めている。また、実用化を見据え、ユーザー企業へのサンプル提供も開始している。

最終目標	研究開発成果	達成度
(ハ)先進低白金化技術開発		
<p>・自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上である先進低白金化電極触媒コンセプトを確立する。</p>	<p>・Pd 系コアシェル触媒の低コスト製造法を開発し、実用化プロに技術移転、サンプルワークを進めた。RDE 評価では活性×耐久性指標10倍以上を見通した。</p> <p>・金属化合物コア触媒に関しては、活性×耐久性指標10倍を超えるモデル触媒が開発され、金属酸化物(白金ブロンズ)コアを用いたコアシェル触媒の開発にも成功。</p> <p>・有機物表面修飾による高活性化手法のコンセプトを確立できた。Pdコアシェル触媒との組み合わせで活性10倍を実証した。</p>	◎
A. 相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コアシェル触媒の開発		
<p>・相互拡散性の低いコア材料を用いるコアシェル触媒の合成方法を確立、個別サブテーマの成果との組み合わせにより、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上を実証する。</p>	<p>・量産に適したPt/Pd/C触媒の合成法として直接置換法、触媒の耐久性を高めるSiO₂とポリドーパミン保護膜および触媒の高活性化手法としてCu-O₂とH₂-O₂法を開発し、高活性で高耐久性を有するPt/Pd/C触媒を量産する見通しが得られた。これらの技術を石福金属興業に技術移管し、FCVメーカーへの触媒のサンプル供給を開始した。</p> <p>・高耐久性を有するRhSx/CとRhPx/Cコアが見出された。今後、均一なこれらのコアへの均一なPtシェル形成法の検討が必要である。</p> <p>・Pt/Pd/C触媒のメラミン被覆(産総研)に</p>	◎

最終目標	研究開発成果	達成度
	<p>て活性 10 倍を達成 (対 Pt/C)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・高耐久性を有する IrPd/C コアを 10 g/バッチで作製できる見通しが得られ、1 g/バッチで Pt コアシェル触媒を合成できる見込みを得た。 	
B. 相互拡散バリアとなる中間層の開発		
<ul style="list-style-type: none"> ・開発した拡散バリア中間層を有する Pt-LE-M モデル合金触媒を用いて、触媒動作条件 (電気化学環境下) における ORR 活性ならびに耐久性を評価し、出力密度 × 耐久時間 × 1 / (単位出力あたりの貴金属使用量) で現行比 10 倍以上の高活性・高耐久性を見通した上で、その発現メカニズムや実触媒開発における拡散バリア中間層形成のための材料学的設計指針を提示する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・Pt-LE-M モデル合金触媒を気相合成する手法を確立した。コア・中間層、並びにコア・シェル構造自体を電気化学的に安定化させるために、(1) 熱力学的に安定な化合物 (Ta-C, Ta-N, Zr-N) をコア種として選択すること、(2) 化学的に安定な元素 (Au, Ir) や燃料電池動作環境下で不動態化する元素 (Ta, Zr, Si) で触媒表面を修飾することが有効であることを実証し、実触媒開発の材料設計指針を提示してコンセプト創出した。 ・Ir-Ru 合金系および W 酸化物表面修飾 Pt 系の HOR 活性と H₂O₂ 生成について SECM を用いて評価・検討し、いずれも Pt に比較して H₂O₂ 発生が抑制され、HOR 活性は同等以上であることを示した。 	◎
C. 共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析		
<p>表面構造中の各原子について電子状態から、酸素還元反応における反応メカニズムを推定し、活性を支配する因子およびそれを向上させる指針を見出す。その指針に従って改良触媒を調製し、さらにそれを微小化・高表面積化・コアシェル化し、実用触媒としての基盤を築く。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・耐酸化性が著しく高く高電導性の新しいタイプの触媒である白金ブロンズはそのまま OER 活性および CO 酸化反応活性を有し、表面を電位サイクルで還元しメタル化することで、コアシェル状になり ORR および水素酸化反応に活性を示すことが明らかになった。ORR 活性は表面の金属 Pt に依存しており、特別の表面積比活性向上効果は見られなかった。テンプレート法で小粒径化には成功したが、コア部にも白金が存在するため、重量活性でも標準触媒に及ばなかった。しかしその耐酸化性の 	○

最終目標	研究開発成果	達成度
	<p>高さから溶解しにくく、再電位処理により活性を復活させられる点は特筆に値する。またこの触媒は、OER や CO 酸化反応に特異な活性を示し、この分野での応用が期待される。</p>	
D.酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾電極の開発		
<p>・革新的コア開発グループが開発したコア材料の構造規整電極を作製し、平成 29(2017)年度末までに明らかにした ORR 活性を増大させる有機物の修飾を行い、出力密度×耐久性×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が現行の 10 倍以上を実現する構造規整修飾電極を開発する。</p>	<p>・7 原子列(1.4 nm)以上の(111)テラスへの OA/PA 吸着により初期活性を最大で 2.5 倍増大させることに成功し、(OA/PA)/Pt(111)で(初期活性比)×(耐久性比)=10 倍を得た。</p> <p>疎水性の四級アルキルアンモニウムカチオン(THA+)修飾により、Pt(111)上の活性を 8 倍増大させることに成功し、THA+/Pt(111)の(初期活性比)×(耐久性比)は 65 倍に達する。</p> <p>THA+/PtPd_{0.1}Co_{0.2}(111)面では初期活性が Pt(111)の 15 倍、THA+/Pt₃Co(111)面の初期活性は Pt(111)の 26 倍を達成した。</p> <p>・メラミン/Pt(111)で初期活性 4.2 倍、(初期活性比)×(耐久性比)=7.9 倍を確認した。</p> <p>・ OA/PA 修飾で Pt(111)の H₂O₂ 選択率を 0.73 から 0.08 に低下させ、メラミン修飾で Pt(1/10)の H₂O₂ 選択率を 0.10 から 0.05 へ低減させることに成功。両電極では有機物修飾後に HOR 活性がそれぞれ 1.9 倍と 1.1 倍に増大した。</p>	◎
E.酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発		
<p>・有機物による表面修飾技術を開発された新規コアシェル触媒に適用し、出力密度×耐久性×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が現行の 10 倍以上を見通せる有機物修飾触媒の開発を行う。開発触媒の高分解能分析電子顕微鏡による構造解析・元素分布解析を引き続き進め、高活性化・高耐久化に影響</p>	<p>・白金ナノ粒子表面への有機物修飾により ORR 質量活性を 2 倍程度向上させる新しい高活性化コンセプトを確立し、コアシェル等の高活性化触媒にも有効であることを実証した。</p> <p>・開発触媒の高分解能元素・構造解析を進め、触媒改良に貢献した。</p>	◎

最終目標	研究開発成果	達成度
響を及ぼす構造因子を抽出し、触媒設計に関する指針を得る。		
(二)セルスタックに関わる材料コンセプト創出(高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出)		
①カソード触媒材料の新規コンセプト創出		
・(出力密度×耐久時間)／(貴金属使用量)が現状カソード触媒層の10倍以上を実現するためのコンセプトを確立し、MEAにより実証する。	・Pt合金/カーボン担体触媒とPt/SnO ₂ 系触媒で高性能と耐久性を両立するコンセプトを複数確立できた。触媒メーカーと協働して量合成プロセスを確立できる見込みである。低Pt触媒層において性能と耐久性向上の指針を明確に示し、コンセプトを確立できた。Pt/SnO ₂ 系触媒層を用いたMEAで、(出力密度×耐久時間)／(貴金属使用量)10倍以上を実現し目標を達成した。	○
➤ カーボン担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出		
・カーボン担体を用いたカソード触媒の質量活性を標準触媒の5倍に向上させる設計指針を確立する。	・安定化Ptスキーン-PtM合金/C触媒を合成し、M=Niで標準触媒の3.3倍の初期質量活性を達成した。M=Coは殆ど脱合金せず耐久性が最も高いことを明らかにした。 ・Ptスキーン-PtCo単結晶電極の特異な原子構造と電子修飾効果を明らかにし、表面層組成制御が高活性化の重要指針となることを示した。	○
・カーボン担体を用いたカソード触媒のFCVの負荷変動に対する耐久性を標準触媒の3倍に向上させる設計指針を確立する。	・Pt粒径を均一に制御すればOstwald熟成が抑制されて、小粒径触媒ほど負荷変動に対して高い質量活性を維持できる重要な設計指針を初めて見出した。カーボン担体の規則的凸凹構造によりPtナノ粒子の移動凝集を抑制できることを見出し、カーボン担体触媒の高活性と耐久性を両立させる触媒設計のコンセプトを確立できた。	◎
・貴金属使用量当たりの出力密度が現状触媒層の3倍以上となるカーボン担体を用いた触媒層の設計指針を確立する。	・触媒メーカーのプロセス改良型PtCo/Cを触媒層に用い、貴金属当たりの出力密度(0.5V)をc-Pt/C触媒層の1.9倍、c-	○

最終目標	研究開発成果	達成度
	Pt3Co/C 触媒層の 1.4 倍に向上できた。 今後、適切なカーボン担体への均一高分散(2 倍)とアイノマー(1.3 倍)による触媒層の出力密度向上技術を組み合わせて 3 倍以上となる設計指針を予定通り確立する見込みである。	
・カーボン担体を用いた触媒層の FCV 負荷変動に対する耐久性が現状触媒層の 5 倍以上となる設計指針を確立する。	・Pt スキン層と内部 Co 構造の原子スケール解析に基づき、調製法を最適化した PtCo/C 触媒では、FCV の負荷変動模擬 1 万サイクル以降は脱合金化しないことを見出した。初期質量活性が市販 c-Pt/C の 3.9 倍、1 万サイクル後も 3.6 倍の高い活性を維持できた。今後、触媒層での耐久性を実証する。	○
・想定されうる電解質分解生成物等の不純物に対する耐性向上のための指針を確立する。	・安定化 Pt スキン-PtCo/C が広い温度範囲で電解質分解物 H ₂ SO ₄ に優れた耐性をもつことを初めて見出した。電子修飾効果による吸着エネルギー減少の重要性を DFT 計算で明らかにし、指針を確立できた。	○
➤ セラミック担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出		
・セラミック担体を用いたカソード触媒の質量活性を標準触媒の 3 倍に向上させる設計指針を確立する。	・PtCo 合金担持 SnO ₂ 系セラミックス触媒(カーボンフリー)の合成に世界で初めて成功した。標準触媒の 3.3 倍の初期質量活性を達成し、質量活性を標準触媒の 3 倍に向上させる設計指針を確立した。	○
・セラミックス担体を用いたカソード触媒の FCV 負荷変動・起動停止に対する耐久性を標準触媒の 5 倍に向上させる設計指針を確立する。	・Pt とセラミックス担体との界面相互作用を利用して Pt の移動・凝集を抑制すると共に、セラミックス担体の表面電子状態を制御して Pt の溶解を抑制することを見出した。SnO ₂ 系セラミックス担体の化学的安定性と併せ、起動停止耐久性を標準触媒の 4000 倍、負荷変動耐久性を標準触媒の 10 倍向上させることに成功した。	◎
・貴金属使用量当たりの出力密度が現状触媒層の 2 倍以上となるセラミック担体を用いた触	・Pt/SnO ₂ /アイノマーの相互作用によりアイノマーが厚さ 2 ナノメートル以下で均	○

最終目標	研究開発成果	達成度
<p>媒層の設計指針を確立する。</p>	<p>一に被覆でき、その添加量を大幅に削減できることを見出した。その結果、出力密度を現状触媒層の 2 倍以上にすることに成功した。</p>	
<p>➤ 機能を極限まで発揮させる触媒層による新規コンセプトの検証</p>		
<p>・上記「カーボン担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出」および「セラミック担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出」の各テーマで開発されたカーボン担体系およびセラミック担体系カソード触媒を用い、触媒機能を極限まで発揮させる触媒層を調製、実用の検証に資するサイズの MEA で評価し、カソード触媒の新たな高性能・高耐久化コンセプトの創出を加速するとともに（出力密度×耐久時間）／（貴金属使用量）が現状カソード触媒層の 10 倍以上を実現するためのコンセプトを MEA により実証する。</p>	<p>・カーボン担体系触媒層の実用セルサイズの発電を伴う実負荷変動において、OCV 時間と湿度を制御する高性能かつ高耐久を両立する触媒層の重要な設計コンセプトを実証した。</p> <p>・静電スプレー法による実用セルサイズ性能評価において従来法と比較して、アイオノマー凝集体率が 76%低下し、質量活性が 2.4 倍に向上できた。</p> <p>・セラミック担体系カソード触媒 (Pt/Nb-SnO₂) は負荷変動時の担体の電子キャリア濃度の低下により、Pt の溶解が抑制される固有の劣化抑制機構を解明できた。発電を伴う実負荷変動において、（出力密度×耐久時間）／（貴金属使用量）が現状カソード触媒層の 10 倍以上を実現する重要な設計コンセプトを実証した。</p> <p>・Pt 担持 TiO₂ 系セラミックス触媒にて雰囲気により抵抗が瞬時にスイッチングする機構を初めて見出し、それをアノードに応用することで起動停止の逆電流を抑制してカソードの劣化を防止する設計コンセプトを確立した。</p> <p>・FCV メーカーからの課題共有追加テーマにおいて、Pt 担持カーボン触媒の最表面におけるアイオノマー被覆状態のナノスケール観察に初めて成功し、Pt 分布とアイオノマーの被覆状態の改善により高性能と高耐久を両立する触媒層の重要な設計コンセプトを実証した。</p>	<p>◎</p>

最終目標	研究開発成果	達成度
<p>➤ 触媒調製プロセスの単位操作コンセプト</p>		
<p>・触媒メーカーにおける量合成を通じて、触媒調製プロセスの単位操作コンセプトを実証する。</p>	<p>・ナノカプセル法 PtCo/C の作製プロセスのさらなる最適化により、粒子の分散性と高活性を発現する構造を両立しつつ酸耐性を向上させることができた。MEA 評価にて市販 Pt₃Co/C よりも高い出力密度を達成できた。</p> <p>・TKK にて試作スケールで Pt/Nb-SnO₂ 触媒を合成可能になった。上記触媒は Pt/GCB や山梨大学製 Pt/Nb-SnO₂ の性能に匹敵することを確認できた。現在 50 g バッチで合成可能になり、各メーカーへのサンプル供給が可能となった。</p>	<p>◎</p>
<p>②電解質材料の新規コンセプト創出</p>		
<p>・広作動レンジ(温度、湿度、電流密度等)で高いプロトン伝導性、電極性能および耐久性を実現させる新型電解質のコンセプトを提案する。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性に及ぼす効果を明確にする。</p>	<p>・フッ素系電解質膜と同等以上のプロトン導電率と化学安定性を両立し、広作動レンジで優れた発電特性と耐久性を実現する新型炭化水素系電解質材料のコンセプトをセルでの実証データをもとに提案した。電解質の高次構造や物性制御のための規制因子を明らかにし、機械強度と気体バリア性を併せ持つ炭化水素系超薄膜、高性能高耐久性炭化水素系電解質バインダーの設計指針を示した。新型高分子電解質膜および電解質バインダーの特性を活かした高性能・高耐久性な電解質/電極界面の設計指針を得た。</p>	<p>○</p>
<p>➤ 炭化水素系電解質膜の高耐久化を目指した分子構造設計</p>		
<p>・現状電解質膜の 10 倍レベルの耐久性を見通せる高耐久性高分子電解質膜の分子設計指針を明らかにする</p>	<p>・新型炭化水素系電解質膜の分解挙動や劣化因子を明らかにした。従来の炭化水素系電解質では不可能であった耐久性の著しい向上(フェントン試験でも全く分解しない)のための新しい分子設計指針を明ら</p>	<p>◎</p>

最終目標	研究開発成果	達成度
	かにした。	
<p>➤ 炭化水素系電解質膜の高性能化を目指した高次構造/モルフォロジー制御</p>		
<p>・耐久劣化後においても高出力密度(高電流密度で高電圧)を可能とする高性能高分子電解質膜の設計指針を明らかにする。</p>	<p>・新型炭化水素系電解質膜のモルフォロジーと様々な条件におけるモルフォロジー変化の制御因子を明らかにした。耐久試験後でも発電性能がほとんど低下しない高性能な炭化水素系電解質膜の設計指針を明らかにした。</p>	○
<p>➤ 炭化水素系電解質膜の水分制御と高温無加湿対応</p>		
<p>・新規炭化水素系電解質の原子・分子レベルでのプロトン輸送挙動を研究することにより、水分制御と高温無加湿対応の高分子電解質膜の設計指針を明らかにする。</p>	<p>・新規炭化水素系電解質の分子レベルでのプロトン輸送挙動を明らかにするために、中性子準弾性散乱という最先端分析手法を応用した。その結果、プロトン粒子の輸送距離と移動時間がナフィオンと炭化水素系電解質で異なり、それが拡散係数に反映するという、新たな知見が生まれた。このコンセプトは、高温無加湿に対応可能な電解質材料設計にフィードバックできる。</p>	○
<p>➤ 炭化水素系電解質膜の超薄膜化と機械強度改善、気体透過抑制</p>		
<p>・機械強度改善と気体透過抑制を達成する薄膜高分子電解質膜の設計指針を明らかにする。</p>	<p>・従来の炭化水素系電解質膜に比べて、薄膜化しても気体バリア性と優れた機械強度を示す新型炭化水素系電解質の補強膜の開発に成功した。</p>	○
<p>➤ 炭化水素系電解質材料の合成プロセス、量合成と製膜方法の検討</p>		
<p>・機械強度改善と気体透過抑制を達成する薄膜高分子電解質膜の設計指針を明らかにする。</p>	<p>・従来の炭化水素系電解質膜に比べて、薄膜化しても気体バリア性と優れた機械強度を示す新型炭化水素系電解質の補強膜の開発に成功した。</p>	○
<p>➤ 触媒層用炭化水素系電解質の高性能化を目指した分子構造設計</p>		
<p>・高分子電解質バインダーの物性規制因子を明らかにし、触媒層界面での構造を解析する</p>	<p>・高分子電解質の触媒相界面および触媒上への吸着構造を明らかにして、触媒層</p>	○

最終目標	研究開発成果	達成度
ことにより、高性能触媒層用炭化水素系高分子電解質バインダーの分子設計指針を得る。	の高活性化のための指針を得ることができた。	
➤ 触媒層用炭化水素系電解質の高耐久化を目指した分子構造設計		
・高分子電解質バインダーの分解機構や劣化因子を明らかにし、高耐久性炭化水素系高分子電解質バインダーの設計指針を得る。	・触媒層中での新型電解質バインダーの界面吸着構造を利用して、アノード触媒層に炭化水素系電解質バインダーを用いることにより、カソード触媒層の耐久性を改善する重要な設計指針を得た。	○
➤ 電解質／電極界面の高性能・高耐久化コンセプトの創出		
・高分子電解質膜および電解質バインダーの特性を活かした高性能・高耐久性な電解質／電極界面の設計指針を明らかにし、電解質材料の設計指針を実証する。	・自動車会社や米国 DOE が提案する加圧 OCV や乾湿サイクル等の加速劣化試験を行い、分子構造を改良した新型炭化水素系電解質膜(SPP-QP)と基材レス GDL やガスケットなどの MEA 構成を最適化した。GDL エッジ部での面圧集中を軽減し、現行のフッ素系電解質膜を凌駕する優れた耐久性を炭化水素系電解質で初めて達成した。	◎
③不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出		
・MEA での検証を経て、低白金で高ロバスタ化・高耐久化を可能にするアノード触媒の設計指針を確立するとともに、触媒メーカーでの簡便な量合成につながるコンセプトを創出する。	・市販触媒の倍以上の HOR 質量活性、高い CO・NH ₃ 耐性、高い酸化耐性を有する新規触媒を複数開発し、MEA で検証できた。さらに H ₂ O ₂ 生成を抑制する触媒も開発できた。その場 FTIR、X 線吸収分光、DFT 計算等により、上記新触媒の電子状態変化による CO 耐性向上機構を明らかにし、触媒コンセプトを確立できた。	○
➤ 不純物耐性と酸化耐性を有する Pt 合金触媒の開発と作用・劣化機構の解明		
・システムメーカーでの実機サイズ MEA での検証を経て、低白金で高 HOR 活性、高ロバスタ性(耐酸化性と不純物耐性)を可能にする安定化 Pt スキン-Pt 合金アノード触媒のコンセプトを実証すること。	・安定化 Pt スキン-Pt 合金: Pt _x AL-PtM (M=Fe, Co, Ni)/C 触媒の純水素の HOR 質量活性が市販 c-Pt/C 触媒の 1.9 倍、市販 Pt ₂ Ru ₃ /C の 2.5 倍であり、90℃,1000 ppm CO 90 分吸着後の質量活性は、純水	◎

最終目標	研究開発成果	達成度
	<p>素飽和時の市販 Pt₂Ru₃/C の 2 倍以上を達成。空気曝露に対する酸化耐性とアンモニア耐性も高いことを見出した。</p> <p>・FCV メーカーからの課題共有追加テーマに対応し、開回路から実 HOR 作動での酸素混入時の Pt_xAL-PtCo/C 触媒の H₂O₂ 生成速度が c-Pt/C の 1/2 以下に抑制できることを明らかにし、OH ラジカルによる電解質膜の劣化を抑制できる可能性を初めて示した。</p> <p>・これら触媒の高い HOR 活性、CO 耐性、H₂O₂ 抑制の機構を FTIR、XAS、DFT 計算により明らかにし、触媒コンセプトを明確にできた。</p>	
<p>・触媒メーカーの協力を得て、安定化 Pt スキン-Pt 合金アノード触媒の簡便な量合成につながるコンセプトを創出すること。</p>	<p>・触媒メーカーの協力を得て、これらアノード触媒の簡便な量合成につながるコンセプトを創出できた。</p> <p>・JARI セルにおいて量合成触媒の高い CO 耐性を実証できた。今後はシステムメーカーでの実機レベル MEA で性能を予定通り検証する見込みである。</p>	○
<p>➤ Pt の分布を制御した不純物・酸化耐性合金触媒の開発とその作用・劣化機構の解明</p>		
<p>・CO 濃度 100 ppm を含有する改質ガス、不純物(NH₃)が存在する条件でも、電圧低下が 20 mV 以下である、高ロバストアノードを設計すること。貴金属の分布や、貴金属の酸化状態を精緻に解析された結果を活用し、物性評価法や計算科学で解明された、CO や不純物に対する耐性発現と耐酸化性発現のメカニズムを考慮して、新ロバスト触媒の設計コンセプトの触媒を合成し、ロバスト性の向上を実証すること。</p>	<p>・低白金化に不可欠な PtRu_{1.3} 合金の微粒子化と高合金化に成功し、5 g ロットの触媒を合成できた。</p> <p>・アノード触媒を高電位状態に保つと、Pt-Ru の結合数が減少し、劣化する機構を解明できた。</p> <p>・PtRu_{1.3}/KB1600 開発触媒を用いた単セルでの 100 ppm CO 添加による電圧低下を大幅に抑制できた。0.2 A cm⁻² での CO による電圧低下は 20 mV で目標値を達成できた(市販触媒: 29 mV を上回っている)。1.0 A cm⁻² では市販触媒セルを大きく超える 0.6 V 以上のセル電圧を達成でき</p>	◎

最終目標	研究開発成果	達成度
	た。CO 耐性発現機構を明らかにできた。	
<p>・実機レベル MEA でのアノード触媒の性能・耐久性の検証結果と、理論によるアノード触媒の不純物(CO、NH₃、H₂S)被毒による劣化メカニズム及び高い不純物耐性を有するアノード触媒の設計指針を生かした新触媒を、性能のばらつきのない均質な 5~50 g 量を、触媒メーカーで合成を行うこと。</p>	<p>・上記の PtRu_{1.3}/KB1600 開発触媒の 5~50 g を触媒メーカーで合成できた。今後、実機レベル MEA で予定通り検証の見込みである。</p>	○
<p>➤ 不純物と酸化耐性を有する酸化物-Pt 複合触媒の開発とその作用・劣化機構の解明</p>		
<p>・2017 年度までに得た触媒のコンセプトをもとに、高ロバスト性(耐酸化性と不純物耐性)を可能にするアノード酸化物助触媒を絞り込み、CO 濃度 100 ppm での操作による、電圧低下が 20 mV 以下であるアノード触媒のコンセプトを実証すること。</p>	<p>・Ru ナノシートをコアにし、表面を Pt 化した新しい触媒を調製し、不純物耐性と耐酸化性に優れたコアシェル型ナノシート触媒という新概念触媒の概念実証に成功した。新開発触媒(Ru@Pt-1.5ML コアシェルナノシート/C 触媒)は、市販 PtRu/C の 2.1 倍の HOR と優れた CO 耐性を有し、電位変動耐久性と耐酸化性も併せ持つことを示し、目標を上回る成果を得た。</p>	◎
<p>・不純物(NH₃)が存在する条件でも作動可能を見通す被毒耐性をもったコンセプトを明確にすること。</p>	<p>・酸化物助触媒の作用機構解析に関しては目標を達成。CO 吸着を抑制する酸化グラフェン助触媒を見出し、目標を達成した。</p>	○
<p>・2017 年度末までに構築した設計指針をもとに、性能向上因子の特定と機構を明確にし、実機レベル MEA において検証すること。</p>	<p>・開発した Ru@Pt-1.5ML コアシェルナノシート/C 触媒をシステムメーカーの実機レベル MEA において予定通り検証する見込みである。</p>	○
<p>➤ 計算科学によるアノード触媒の被毒・劣化メカニズムの解明と不純物耐性と酸化耐性を有する触媒の設計</p>		
<p>・2017 年度末までに構築した設計指針を活用し、実機レベル MEA において高酸化耐久性を有するアノード触媒を理論的に提案すること。</p>	<p>・高電位状態を表すため正電荷を加えた安定化 Pt スキン-Pt 合金ナノ粒子モデルにおいて、合金原子が Pt スキン層へより拡散しやすくなることを示した。また、高い酸化耐性のためにはスキン層の厚さが重要であるという設計指針を示した。</p> <p>・0 K の計算では、安定化 Pt スキン-Pt 合</p>	○

最終目標	研究開発成果	達成度
	<p>金ナノ粒子において、スキン層が厚い方が構造変化しにくいことを示した。本事業終了までに作動温度における安定性を計算し、実機レベル MEA の環境でも同様の特性を示すかどうかの検討は予定通り終了する見込みである。</p>	
<p>・2017 年度末までに構築した設計指針を活用し、実機レベル MEA において高不純物耐久性を有するアノード触媒を理論的に提案すること。</p>	<p>・安定化 Pt スキン-Pt 合金は、純 Pt よりも CO 吸着エネルギーが低くなることを明らかにした。また、高 CO 耐性を示すアノード触媒のためには酸化物との複合化が有効であるという設計指針を示した。</p> <p>・安定化 Pt スキン-Pt 合金は、純 Pt よりも高い H₂S の被毒耐性を有することを、第一原理計算により示した。また、SnO₂ との複合化により H₂S 被毒から回復しやすくなると考えられるが、それには H₂O が解離するほどの高電位が必要であることを明らかにした。</p> <p>・作動温度の範囲において CO、NH₃、H₂S といった不純物に対する Pt/SnO₂(110)の被毒耐性が変化しないことを確認できた。実機レベル MEA において不純物耐性を持つアノード触媒のためには、SnO₂ との複合化が有効であるという理論的な設計指針を示した。</p>	◎
(ホ) 金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案		
テーマ全体		
<p><2015 年度～2017 年度> 酸化物ナノシートを複合した金属/カーボン系の酸素還元触媒において、酸化物ナノシートの性状と複合方法に関する諸因子が金属と担体との相互作用に及ぼす影響を解析するとともに、触媒の初期活性および劣化特性に対する酸化物ナノシートの複合効果を検討する。</p>	—	

最終目標	研究開発成果	達成度
<p>MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高性能化コンセプトの提案につなげる。</p>		
<p><2018 年度～2019 年度></p> <ul style="list-style-type: none"> ・金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒で得られる特異な金属粒子の性状及び電気化学的特性について、担持条件に着目しつつシミュレーションを含む基礎物性評価・解析を進め、その発現機構を解明する。 ・電気化学試験前後の状態の差異についても検証を行い、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高性能化・長寿命化コンセプトを提案する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・APD 法により、各種カーボン担体上に、シャープな粒径分布で、平均粒径 2～3 nm の白金ナノ粒子を担持することに成功した。 ・APD 処理時の放電エネルギーや照射回数数の制御により、白金種によって直接カーボン担体に欠陥を形成しつつ白金粒子を堆積させる手法を確立した。 ・白金/GC 系モデル触媒において、APD 処理時の放電エネルギーや照射回数数の制御により、白金粒子の電子状態が大きく変化することを見出した。 ・熱脱離分光法により、特異な水素 UPD (HER) を示す高活性な白金/CNT 系及び白金/GC 系触媒において水素分子の解離吸着エネルギーが低下していることを示した。 ・第一原理計算に基づく検討により、欠陥を導入したグラフェン上の白金ナノ粒子において、欠陥近傍の白金原子(V サイト白金)とカーボンとの間に共有結合性相互作用が生じ、V サイト白金の d-バンドセンターが有意に低下することを予測し、実験結果と矛盾しないことを示した。 ・第一原理計算に基づく検討により、歪みを加えた白金表面における水素・酸素原子の吸着安定性が低下すること、歪みの増大に伴う水素・酸素原子の吸着安定性の変化率は白金の結晶面によって異なることを予測し、実験結果と矛盾しないことを示した。 	○
<p>A. 「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と触媒活性との相関に関する検討」</p>		
<p><2015 年度～2017 年度></p> <ul style="list-style-type: none"> ・酸化ナノシート/金属/カーボン系触媒の 	—	

最終目標	研究開発成果	達成度
<p>調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、金属/カーボン系触媒に対する酸化物ナノシートの複合状態に関する制御因子を系統化する。さらに、酸化物ナノシートの複合化に関して金属と担体との相互作用に影響を及ぼす因子を抽出し、初期活性との相関を検討する。</p> <p>MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高活性化コンセプトの提案につなげる。</p>		
<p><2018 年度～2019 年度></p> <ul style="list-style-type: none"> ・CNT やグラフェン、HOPG、GC などの担体を用いたモデル系において、金属種を担持する際の雰囲気や金属種のエネルギー・空間密度、処理時間が金属担持前後におけるカーボン担体の分子構造変化及び担持金属粒子の性状や熱力学的・電気化学的な特性に与える影響を系統的・定量的に評価するとともに、計算科学的な観点からの比較・検証を行うことで、金属とカーボン担体との相互作用に立脚した触媒高活性化に関する統一理論を確立する。 ・プロジェクト間連携の一環として MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高活性化コンセプトを提案する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・特異な水素 UPD を示す高活性な白金/CNT 系、グラフェン系 ORR 触媒に特徴的な白金ナノ粒子の性状を見出した。 ・白金/GC 系モデル触媒において、ORR に対する面積比活性と PtL3 端の XANES ピークシフトの間に火山型の相関(面積比活性:最大 7.4 倍 vs. 標準触媒)を見出し、「グラファイト骨格内に白金原子を導入する手法」によって、合金化・コアシェル構造化に匹敵する電子状態制御が可能であることを示した。 ・標準触媒(TEC10E50E)比で約 7.5 倍の面積比活性を示す白金/GC 系モデル触媒の作製に成功した。 	○
<p>B. 「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と劣化特性との相関に関する検討」</p>		
<p><2015 年度～2017 年度></p> <p>・酸化物ナノシート/金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、金属/カーボン系触媒に対する酸化物ナノシートの複合状態に関する制御因子を系統化する。さらに、酸化物ナノシートの複合化に関して金属と担体との相互作用に影響を及ぼす因子を抽出し、劣化特性との相関を検討する。</p>	—	

最終目標	研究開発成果	達成度
<ul style="list-style-type: none"> ・MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高寿命化コンセプトの提案につなげる。 		
<p><2018 年度～2019 年度></p> <ul style="list-style-type: none"> ・CNT やグラフェン、HOPG、GC などの担体を用いたモデル系において、金属種を担持する際の雰囲気や金属種のエネルギー・空間密度、処理時間が電気化学試験時における金属種の溶解挙動や電気化学的特性の変化及び試験後におけるカーボン担体の分子構造、金属粒子の性状や熱力学的特性に与える影響を系統的・定量的に評価する。 ・中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高寿命化コンセプトを提案する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・白金/カーボン系触媒における白金溶解挙動を CFDE によって定量的に評価する手法を確立した。 ・バルク白金と市販の白金/カーボン系触媒において、白金が溶解する電位域に大きな差がないことを見出した。 ・PEFC の起動・停止を模擬した電位サイクル下において、APD 法で作製した白金の電気化学的活性面積あたりの溶解量がバルク白金と比較して 2-3 倍多く、標準触媒と同程度であることを示した。 ・白金/カーボン系触媒における白金溶解量の温度依存性を CFDE によって定量的に評価する手法を確立した。 ・白金/カーボン系触媒の白金溶解量が電位サイクルの電位範囲に強く依存し、上限電位の低減により強く抑制されることを示した。 ・第一原理計算に基づく検討により、白金の原子数が同じ場合、欠陥を導入したグラフェン上の白金ナノ粒子が、独立粒子及び欠陥を含まないグラフェン上の粒子と比して有意に安定であることを予測した。 	△
1. 白金/カーボン担体系触媒の調製 (サブテーマ A, B)		
<ul style="list-style-type: none"> ・APD 法を機軸とした気相法によって、各種カーボン担体に白金微粒子を担持する 	<ul style="list-style-type: none"> ・APD 法により、各種カーボン担体上に、シャープな粒径分布で、平均粒径 2~3 nm の白金ナノ粒子を担持することに成功した 	○
2. 白金/欠陥導入担体系触媒の調製 (サブテーマ A, B)		
<ul style="list-style-type: none"> ・APD 法を機軸とした気相法によって欠陥密度を制御した各種カーボン担体に白金微粒子を担持する 	<ul style="list-style-type: none"> ・APD 処理時の放電エネルギーや照射回数数の制御により、白金種によって直接カーボン担体に欠陥を形成しつつ白金粒子を 	○

最終目標	研究開発成果	達成度
	堆積させる手法を確立した	
3. 金属と担体との相互作用及び金属表面における化学種の吸着・拡散に関するシミュレーション (サブテーマ A)		
<ul style="list-style-type: none"> ・カーボン担体と白金粒子との界面をモデル化し、第一原理計算を適用することで、カーボン担体上の白金粒子の安定な原子配列及び電子構造を予測する。 ・実験系で得られた白金粒子の性状を模した白金表面モデルを作成し、水素種や酸素種の吸着・拡散挙動を予測する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・欠陥を導入したグラフェン上の白金ナノ粒子において、欠陥近傍の白金原子(V サイト白金)とカーボンとの間に共有結合性相互作用が生じ、V サイト白金の d-バンドセンターが有意に低下することを予測した。 ・白金の原子数が同じ場合、欠陥を導入したグラフェン上の白金ナノ粒子が、独立粒子及び欠陥を含まないグラフェン上の粒子と比して有意に安定であることを予測した。 ・歪みを加えた白金表面における水素・酸素原子の吸着安定性が低下すること、歪みの増大に伴う水素・酸素原子の吸着安定性の変化率は白金の結晶面によって異なることを予測した。 	○
4. 触媒粒子の化学的安定性の評価 (サブテーマ B)		
<ul style="list-style-type: none"> ・CFDE により電位走査に伴う触媒金属粒子の溶解挙動を評価し、カーボン担体の性状と金属の担持方法の違いが金属粒子の化学的安定性に及ぼす影響を明らかにする。 	<ul style="list-style-type: none"> ・白金/カーボン系触媒における白金溶解挙動をCFDEによって定量的に評価する手法を確立した。 ・バルク白金と市販の白金/カーボン系触媒において、白金が溶解する電位域に大きな差がないことを見出した。 	○
5. 初期活性の評価(サブテーマ A)		
<ul style="list-style-type: none"> ・1、2 で調製した触媒の ORR に対する初期活性を評価し、金属粒子と担体との相互作用と初期活性との相関について検討する ・研究開発項目①普及拡大化基盤技術「MEA 性能創出技術開発」の委託先との協力に基づき、電解液下・電位走査下における in-situ XAFS や HAXPES を行うことで、1、2 で調製した触媒の反応素過程に関する知見を得る 	<ul style="list-style-type: none"> ・特異な水素 UPD を示す高活性な白金/CNT 系、グラフェン系 ORR 触媒に特徴的な白金ナノ粒子の性状を見出した ・白金/GC 系モデル触媒において、APD 処理時の放電エネルギーや照射回数の制御により、白金粒子の電子状態が大きく変化する事を見出した。 ・白金/GC 系モデル触媒において、ORR に対する面積比活性と PtL3 端の XANES ピークシフトの間に火山型の相関(面積比活 	○

最終目標	研究開発成果	達成度
	性:最大 7.4 倍 vs. 標準触媒)を見出し、「グラファイト骨格内に白金原子を導入する手法」によって、合金化・コアシェル構造化に匹敵する電子状態制御が可能であることを示した。	
6. 金属表面における化学種の吸脱着挙動に関する基礎評価 (サブテーマ A)		
<ul style="list-style-type: none"> ・1、2 で調製した触媒について、熱脱離(反応)分光法により、白金表面における水素・酸素の吸脱着挙動及び水の生成挙動を解析する。 ・1、2 で調製した触媒について、熱脱離(反応)分光法により、水素・酸素吸脱着に伴う、白金粒子の価電子帯における電子状態の変化を観測する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・熱脱離分光法により、特異な水素 UPD (HER)を示す高活性な白金/CNT 系触媒において水素分子の解離吸着エネルギーが低下していることを示した。 	△
7. 電気化学的劣化挙動の評価(サブテーマ B)		
<ul style="list-style-type: none"> ・1、2 で調製した触媒について電位サイクル試験を行い、カーボンの性状と金属の担持方法の違いが触媒の劣化挙動に及ぼす影響を明らかにする 	<ul style="list-style-type: none"> ・白金/カーボン系触媒において 80°Cの加速条件で劣化挙動を定量的に評価する手法を確立した 	△
8. 触媒粒子の溶解再析出挙動の評価 (サブテーマ B)		
<ul style="list-style-type: none"> ・1、2 で調製した触媒について、CFDE 及び ICP-MSs により電位サイクル下における触媒粒子の溶解再析出挙動を評価し、金属/担体の状態が白金の溶解挙動に与える影響について検討する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・PEFC の起動・停止を模擬した電位サイクル下において、APD 法で担持した白金の電気化学的活性面積あたりの溶解量がバルク白金と比較して 2-3 倍多く、標準触媒と同程度であることを示した。 	○
9. 劣化に対する環境因子の影響の検討(サブテーマ B)		
<ul style="list-style-type: none"> ・1、2 で調製した触媒について、CFDE 及び ICP-MSs により、触媒粒子の溶解再析出挙動に及ぼす環境因子の影響を検討する 	<ul style="list-style-type: none"> ・白金/カーボン系触媒における白金溶解量の温度依存性を CFDE によって定量的に評価する手法を確立した ・白金/カーボン系触媒の白金溶解量が電位サイクルの電位範囲に強く依存し、上限電位の低減により強く抑制されることを示した 	△

最終目標	研究開発成果	達成度
10. MEA 特性の評価 (サブテーマ A, B)		
<p>・研究開発項目①普及拡大化基盤技術「MEA性能創出技術開発」の委託先との協力に基づき、1、2 で調製した触媒の MEA 評価を実施し、金属粒子と担体との相互作用と MEA 特性との相関について検討する。</p>	<p>・MEA 評価用の高容量粉末試料の気相調製に向けた三次元 Ar エッチング/Pt スパッタ装置を設計した。</p>	△
(へ)カソード高機能化に資する相界面設計		
テーマ全体		
<p>・先端的な無機材料設計技術を燃料電池触媒へ適用し、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能な新規触媒材料の設計コンセプトを確立する。</p>	<p>アプローチ I) シリカーPt-酸化物担体から構成される新規相界面の創成を目的に、細孔構造および親・疎水性が制御されたシリカ層での標準触媒の被覆方法と高耐久チタン酸化物担体を開発した。シリカーPt 相界面およびチタン酸化物-Pt 相界面はハーフセルで高活性、高耐久性を有し、シリカーPt 相界面は MEA でも高活性、高耐久性を示すことを実証した。さらにシミュレーションにより、シリカーPt-酸化物新規相界面は MEA で高活性を示すことが示唆された。シリカーPt 相界面内での酸素およびプロトンの拡散抵抗の数値化に成功し、これらの値を基に新規相界面が低アイオノマー、低加湿条件で作動可能であることが示唆された。</p> <p>アプローチ II) 二次元の新規相界面(ナノシート触媒)という新しいコンセプト創出に取り組み、単結晶および多結晶 Pt ナノシートに加え、コアシェル型 Pt 系ナノシートの調製法を開発した。開発した Pt 系ナノシートが、標準触媒より高い酸素還元活性(3~4倍)を示すと同時に、優れた耐久性(2倍)を示すこともハーフセルで実証した。さらに MEA カソード環境でのコアシェル触媒調製にも成功し、それらが単セルで高活性を示すことも分かつ</p>	◎

最終目標	研究開発成果	達成度
	<p>た。</p> <p>アプローチ I, II ともに汎用性の高い技術で、高活性 Pt 系合金、Pt 系コアシェル型触媒に応用することで、Pt 使用量を 1/10 以下にする事業目的に貢献できる技術である。</p>	
A. 「シリカでの被覆による Pt 系触媒の高活性化および高耐久性化」		
(A1) シリカ層の細孔径制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化		
<p>・九州大学で得られたシミュレーション結果から導かれた最適な細孔構造を実験で再現するとともに、本研究で得られたシリカ被覆 Pt 触媒を MEA で評価する。ここで得られた知見を基に、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量) の 10 倍が達成可能なシリカ被覆 Pt 触媒のシリカ層の設計指針を提案する。</p>	<p>・シリカでの被覆時に利用するシランカップリング剤の種類により、細孔構造の異なるシリカにより標準 Pt 触媒を被覆することができた。</p> <p>・シリカ被覆 Pt 触媒は、シリカの細孔構造に関係なく、ハーフセルおよび MEA で高耐久性を示すことが分かった。最適化したシリカ層での被覆により、標準触媒の耐久性を 2 倍程度改善することができた。</p> <p>・細孔構造が発達したシリカ層を用いれば、MEA 内での物質輸送は問題にならないことが示唆された。</p>	◎
(A2) シリカ層の親・疎水性制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化		
<p>・九州大学で得られたシミュレーション結果から導かれた最適なシリカ層の親・疎水性を実験で再現するとともに、本研究で得られたシリカ被覆 Pt 触媒を MEA で評価する。ここで得られた知見を基に、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量) の 10 倍が達成可能なシリカ被覆 Pt 触媒のシリカ層の設計指針を提案する。</p>	<p>・シリカでの被覆時に利用するシランカップリング剤の種類により、親・疎水性の異なるシリカにより標準 Pt 触媒を被覆することができた。</p> <p>・シリカ被覆 Pt 触媒は、シリカの親・疎水性に関係なく、ハーフセルおよび MEA で高耐久性を示すことが分かった。最適化したシリカ層での被覆により、標準触媒の耐久性を 2 倍程度改善することができた。</p> <p>・親水性シリカに比較して、疎水性シリカでの被覆により MEA 内での物質輸送抵抗を低減できた。</p> <p>・本 A1、A2 で得られたシリカでの被覆による高耐久化は汎用性の高い方法である</p>	◎

最終目標	研究開発成果	達成度
	め、高活性 Pt 系合金, Pt 系コアシェル型触媒に応用することで, Pt 使用量を 1/10 以下にする事業目的に貢献できる技術である。	
B. 「金属酸化物担体による触媒の高耐久化」		
(B1) 高表面積マグネリ相を担体に用いた Pt/Ti _n O _{2n-1} の合成方法の確立		
<p>・高比表面積 Ti_nO_{2n-1} 担体に高密度で Pt 系ナノ粒子を高分散担持する合成条件を見出す。これにシリカ被覆したカーボンフリー電極触媒でハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。</p>	<p>・高比表面積マグネリ相 Ti₄O₇ (nano-Ti₄O₇) をシェルとする SiO₂@nano-Ti₄O₇ の合成に成功した。</p> <p>・マイクロ波照射による急速カーボサーマル処理で平均粒子径が 30 nm の Ti₄O₇ へ Pt ナノ粒子の担持に成功した (Pt/nano-Ti₄O₇)。</p> <p>・Pt/nano-Ti₄O₇ の初期 ORR 活性は市販 Pt/C 触媒比で 1.4 を達成した。</p> <p>・Pt/nano-Ti₄O₇ の負荷変動耐久は市販 Pt/C 触媒比で 2~3 倍の性能向上を実現した。起動停止 ADT 試験に対しては耐久性が乏しい。</p> <p>・rGO をバインダーとして利用した rGO@TiO_x と rGO@NbO_x ならび Ti₃C₂ ナノシートを還元した r-MXene (nano-Ti₄O₇) などが高電位耐性に優れる可能性のある触媒担体として見出した。</p> <p>・ここで得られた酸化物担体による高耐久化は汎用性の高い方法であるため、高活性 Pt 系合金, Pt 系コアシェル型触媒に応用することで, Pt 使用量を 1/10 以下にする事業目的に貢献できる技術である。</p>	○
(B2) 高耐久導電性バインダーを用いた Pt/酸化物の試作と評価		
<p>・安価な導電性酸化物バインダーを検討する。高表面積酸化物担体に Pt 系ナノ粒子を高分散担持し、これをシリカ被覆し、ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目</p>	—	

最終目標	研究開発成果	達成度
<p>標とする。</p> <p>【中間評価の結果、2017 年度で終了】</p>		
C. 新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案と高出力 MEA の試作と評価		
(C1) シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案		
<p>・シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の物理限界と律速因子把握、ならびに実構造と理想構造の差異の検証を進め、種々のパラメータに基づきシミュレーションから得られる物理限界の最高性能に最も近い実 MEA を開発する。</p>	<p>・シリカ被覆触媒のシミュレーションモデルを構築した。</p> <p>・シリカ被覆・未被覆触媒のセル特性計測とシミュレーションモデルの検証により、高加湿域(80-100%RH)にて、親水性シリカ層の物性を同定できた。その結果、酸素輸送抵抗はアイオノマーの 0.5 倍相当、プロトン伝導性はアイオノマーの 0.6 倍相当であることがわかった。</p> <p>これらをキーパラメータとした解析により、アイオノマー低減を材料開発のコンセプトにした。</p>	○
(C2) 新規材料 MEA の最適構造化による高出力セルの設計		
<p>新規材料のインク調製と MEA 作製条件の最適化を進め、細孔内の物質輸送と電気化学反応の解析に基づく構造設計(担体配向性、細孔制御など)により、従来材料やプロセスの物質輸送限界を打破する高電流密度化(高出力密度化)を図り、0.65 V@3.0 A/cm² を超える MEA、または後にメーカーとの連携により周辺セルの設計によりその出力目標の達成が見通せる MEA を開発する。</p>	<p>・シリカ被覆触媒は、インク時の分散性が高いが、アイオノマーとの親和性が乏しく、触媒層の空隙構造が異なることがわかった。</p> <p>・以上を踏まえ、インクジェット法を用いたアイオノマー極低量触媒層を作製した。従来のシリカ被覆触媒 MEA の欠点を改善し、高出力化を達成できた。</p>	○
D. 金属酸化物あるいは金属ナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性		
(D1) ナノシートをテンプレートとした白金ナノシート触媒の合成方法の確立		
<p>・安価かつ活性の劇的な向上が見込まれる金属種を用いたコアシェルナノシート触媒を検討する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。</p>	<p>・RuO₂ ナノシートをコアに、原子平滑性の高い、ORR 活性なサブナノ Pt 原子膜を蒸着法により得ることに成功した。</p>	○

最終目標	研究開発成果	達成度
(D2) コアシェル型 M@Pt ナノシート触媒の設計		
<p>・Ni@Pt コアシェルナノシート触媒および Co@Pt コアシェルナノシート触媒のような安価かつ活性の劇的な向上が見込まれる金属種とのコアシェルナノシート触媒の作製手法を検討する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。</p>	<p>・金属ナノシート担持カーボン (Ru(ns)/C または Pd(ns)/C) をコアに Cu-upd と置換析出反応を繰り返すことで Ru@Pt(ns)/C および Pd@Pt(ns)/C の合成に成功した。</p> <p>・市販 Pt/C に対比で4倍の初期 ORR 質量活性、2～3倍の高耐久化を M@Pt (M= Ru、Pd) コアシェルナノシートで実現した。</p> <p>・ここで開発されたナノシート触媒は汎用性の高い方法であるため、高活性 Pt 系合金、Pt 系コアシェル型触媒に応用し、さらにシリカ被覆法を利用することで、市販 Pt/C 触媒の 20 倍の耐久性に貢献する技術である。</p>	◎
(D3) ナノシート触媒における構造と ORR 活性相関の解明		
<p>平滑基板上で作製した M@Pt コアシェルナノシート触媒をモデル触媒とし、Pt 金属の積層数や積層様式を制御し、ナノシート触媒の作用機構・高耐久性機構を解明する。</p>	<p>・モデル電極法にてコア形成過程を明らかにした。XAFS、XANES (日産アークと協働) にて高耐久化の作用機構を明らかにした。</p>	○
E. カーボンナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性		
(E1) 厚さ、大きさ、構造が制御された Pt ナノシートの調製		
<p>・構造制御された Pt ナノシートの活性評価を踏まえ、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能なコアシェル型 Pt ナノシートの設計コンセプトを提案する。Pt ナノシートの大きさ(50 nm～5 μm 程度)および厚さ(2～4 nm 程度)の制御法を確立する</p>	<p>・酸化グラフェンを鋳型に用いることで、単結晶 Pt ナノシートおよび多結晶 Pt ナノシートを調製することに成功した。(単結晶 Pt ナノシート調製法では特許出願)</p> <p>・Pt ナノシートの厚さ、および大きさを制御することができた。</p> <p>・ここで開発されたナノシート触媒は汎用性の高い方法であるため、高活性 Pt 系合金、Pt 系コアシェル型触媒に応用し、さらにシリカ被覆法を利用することで、市販 Pt/C 触媒の 20 倍の耐久性に貢献する技術である。</p>	◎

最終目標	研究開発成果	達成度
(E2)多層 Pt 系ナノシートの調製		
<p>・現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能な Pt 系ナノシートの設計コンセプトを提案する。</p> <p>【中間評価の結果、2017 年度で終了】</p>	—	
(E3)調製した Pt 系ナノシートの酸素還元活性および耐久性の検討		
<p>・ハーフセルおよび MEA での活性・耐久性評価の結果を踏まえ、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能なコアシェル型 Pt 系ナノシートの設計コンセプトを提案する。</p>	<p>・単結晶および多結晶 Pt ナノシートの酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価することができた。</p> <p>・単結晶 Pt ナノシート、多結晶 Pt ナノシートは起動停止耐久試験に対して、優れた耐久性を示すことを実証した。</p>	○
F. ナノシート触媒の物質移動現象に着目した分極低減技術の検討		
(F1) ナノシート触媒を用いた作製方法の異なる多孔質層の構造解析		
<p>・ナノシート触媒を用いた電極多孔質層において、物質移動を含めた反応機構・劣化機構を解析し、ナノシート触媒を用いた電極多孔質層における作用機構と高耐久性機構を解明し、分極低減のための指針を得る。</p>	<p>・テーマ(II-D)や(II-E)で開発した2次元材料を、従来触媒と同様にMEAとして組み込むことができた。ナノシート触媒の特徴的な挙動が得られる可能性が示唆された。</p>	△
(F2) Pt ナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価		
<p>・Pt ナノシート触媒を用いて作製した MEA において、使用するナノシートの大きさ、厚さと発電特性の関係を明らかにする。得られた知見を総括し、最終目標(現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍)に到達するための Pt ナノシートを用いた電極多孔質層の設計指針を得る。</p> <p>【中間評価の結果、2017 年度で終了】</p>	—	
(F3) M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価		
<p>・2018 年度までに明らかになった M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた MEA において求</p>	<p>・テーマ(II-D)から提供された Ru@Pt-ns を MEA に組み込んだ。また、コアシェル化反</p>	△

最終目標	研究開発成果	達成度
められる物性について、触媒作製にフィードバックし、現行のPt触媒の出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりのPt使用量)の10倍が達成可能なM@Ptコアシェルナノシート触媒を用いた低分極MEAの作製手法を確立する。	応を触媒層中で行う新規製造法を開発し、それを用いてRu@Pt-nsを触媒層中で合成する新規MEA化法を確立し、それらが単セルで高活性を示すことも分かった。	

燃料電池システムの海外展開に係る要求仕様調査		
・基本計画の達成に資する情報収集を実施する	・燃料電池技術の市場として重要な地域ごとに開催される代表的な国際会議に参加し、発表内容のみならず、研究開発者から直接ヒアリングにより情報収集を進めている。 年6回の作業会を開催し、都度得られた情報の共有と課題について議論を進めている。	○

研究開発項目 ②「プロセス実用化技術開発

<テーマ全体の成果目標>

2020年度(平成32年度)以降の市場導入拡大を見据え、燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として現行の1/10以下を見通す技術を確立する(現行と比較して10倍以上の生産性向上)。

<テーマ全体の研究開発成果と達成度> (2018年度~2019年度)

タクトタイム低減を伴う生産性向上を目的として、大幅な生産性向上が可能な技術開発が行われ、一部技術においては、燃料電池メーカーに採用された。また、本事業前半分(2015年度~2017年度)で開発した技術によって生産される供給材料が燃料電池メーカーで採用されるためには、更に厳しい品質管理、品質保証を行う必要があり、高速かつ大量の生産を管理可能な検査、品質管理手法の開発を事業後半分(2018年度~2019年度)で推進し、各テーマでの成果を得た。

達成目標	研究開発成果	達成度
(イ)カーボンセパレータの製造プロセス及び当該品質管理プロセスに関する実用化技術開発		
<p>ハイサイクルで連続生産可能な成形プロセスの開発</p> <p>・自動成形システムについて、平成 26 年度比 1/10 以下の成形サイクルにて、1 時間以上の連続運転を達成する。</p>	<p>・主成形時間 9 秒で低圧成形可能な材料の開発を行った。その結果、カーボン粉末の粒度を最適化することにより、成形圧力を抑制できることを見出した。</p> <p>・低圧成形の実現によって歪の少ないセパレータを成形することができ、搬送不良などの連続成形を阻害する要因を除くことができた。</p> <p>以上により、主成形時間 9 秒で連続成形可能な材料を開発した。</p> <p>・歪みの大きなセパレータを搬送や固定するために、非接触式パッドが有効であることを確認した。この技術を適用することで搬送途中のチョコ停を抑えることができ、連続運転を達成できた。</p>	○
<p>欠陥検出装置の自動判定条件の最適化</p> <p>・2014年度比1/10以下のサイクルにて、1時間以上の連続運転を達成する。</p> <p>その際、検出漏れゼロ、過検出による良品の誤判定率 2%以下を目指す。</p>	<p>・過検出率低減対策として以下の 2 点を実施し、効果を確認した。</p> <p>・ランプ励起とカメラ撮像の同期精度向上</p> <p>・判定ロジックの最適化</p> <p>以上により、過検出率を低減しての連続運転を達成できた。</p>	○
(ロ)高品質・高信頼性炭化水素系電解質膜のプロセス実用化技術開発		
<p>前次世代技術開発事業で開発した高信頼性炭化水素系電解質膜についての発電性能・耐久信頼性を工業製品として実現するべく、製造プロセスと検査プロセスの実用化技術を開発し、前プロセス実用化技術開発事業で達成した 10万m²/年を超える20万m²/年以上の生産能力の実証を目標とする。</p>		
<p>製造プロセス技術・検査技術の開発・実証</p> <p>・20 万 m²/年 以上の達成</p> <p>・炭化水素系電解質膜に残存する不純物を簡便に評価できることを実証する。</p>	<p>【製造プロセス】前事業で導入したクリーン製膜設備を用いて、主として、高品質電解質ポリマー溶液の大量供給、高速製膜プロセス条件、広幅製膜プロセスの課題に取り組み、20 万 m²/年の生産性の製膜プロセス制御条件を確立できる見込みである。</p> <p>【後処理プロセス】前事業で導入したクリーン後処理プロセス設備を用いて、高速化・広幅化の課題に取り組み、20 万 m²/年の生産性の条件下で枚葉での後処理強化プロセス条件検討を行い不純物量が基準値以下となる目処を得た。</p> <p>【検査技術】不純物が検出・定量可能であることを</p>	○

達成目標	研究開発成果	達成度
	確認し、不純物検査設備の設計に反映。不純物検査設備を導入、後処理プロセス技術開発の適用を開始した。	
<p>発電性能と耐久信頼性の両立</p> <ul style="list-style-type: none"> ・初期発電性能: 目標 0.24V / 基準膜 同等以上 ・化学的耐久性: 目標 1,000 時間以上 / 基準膜 (225 時間) ・機械的耐久性: 目標 20,000 回以上 / 基準膜 同等以上 	<ul style="list-style-type: none"> ・高生産性の製膜プロセス、後処理プロセスで生産して得られた炭化水素系電解質膜を用いて、MEA 作成・評価セル組立てを行い、燃料電池性能評価を検討中。 現時点で発電性能や化学的耐久性に影響のある不純物量が基準値以下、膜強度は初期段階で基準値達成する目途を得ている。 ～2020/2末までに炭化水素系電解質膜を用いたMEA でセル評価を実施し、発電性能と耐久信頼性の両立を達成する。 	<p>△ 2020/2 完了 予定</p>
(ハ)コアシェル触媒の検査技術開発		
<ul style="list-style-type: none"> ・ORR 活性が異なる Pt/Pd/C の Pt シェルの構造や組成を明らかにする。 電気化学測定検査技術の開発として ・最表面組成と電気化学測定 Pt シェル構造が異なる Pt/Pd/C を使って、簡便な電気化学測定で得られる測定結果と Pt シェルの構造と最表面組成との相関を明らかにする。 ・簡便な電気化学測定による ORR 活性評価 簡便な電気化学測定で測定できる評価項目を設定し、評価項目と ORR 活性との相関から合否判定基準を設定する。 ・ORR 活性評価の工程時間 1/10 現状の電気化学特性評価(ECSA 測定および ORR 活性測定)の工程時間(インク調製開始から ORR 活性測定完了までの時間)約 24 時間に対して、1/10 を見通す。 ・Pt シェル形成工程のインライン計測技術のため電気化学測定による Pt シェル被覆過程を計測できる技術を開発する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・高活性な Pt/Pd/C は Pt-Pd の配位数が小さく、Pt シェルの被覆性が高いことを明らかにした。 ・CV 測定から得られる H₂ 放出ピークの H₂ 脱離波に対する割合から Pt シェルの被覆性を評価できる技術を開発した。 ・ORR 活性を変化させる要因である表面の構造や組成で変化する H₂ 脱離波の形状に着目した。CV 測定から得られる H₂ 脱離波の歪度と SA に相関関係があることを見出し、SA を推定できる技術を開発した。 ・CV 測定のみで評価できる技術を開発し、ORR 活性測定を含む従来の電気化学測定の工程時間を大幅に短縮でき、1/10 を見通すことができた。 ・直接置換法による工程内での自然電位測定を実施し、Pd 粒子表面組成変化と電位の関係を明らかにすることにより、Pt シェル形成反応の進行を電位変化によって「見える化＝数値化」し工程内管理項目とする。(本年 8 月以降に実験を予定) 	<p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>○</p> <p>△ 2020/2 完了 予定</p>

達成目標	研究開発成果	達成度
(二)高生産性、信頼性を有する MEA 連続生産装置の開発		
<p>【テーマの目標】 ロールツーロール技術で生産されたロール状の CCM を MEA にする連続生産技術・品質管理技術を開発する。</p>		
<p>・サイクルタイム短縮の為、CCM切出、サブガスケット貼付連続処理を1枚辺り15秒以下にする技術確立を行う。</p> <p>・量産工程での品質管理の為工程毎にNG品を下流工程に流品させない方式を確立し、MEA検査装置を開発する。</p>	<p>・切断した CCM の搬送技術開発の為、シワ除去構造を持つ搬送ロール機構を新規開発する事で CCM をシワなく搬送する技術を確立し、十諸事業内の後工程に設計仕様を提示した。</p> <p>その仕様を受け、非接触ダンサーの検討評価、設計検討を実施した。非接触方式は安定搬送が困難であることが明確になったため、提示されたシワ除去構造を持つ搬送ロールにて設計を完了した。</p> <p>・CCM とサブガスケットの接合技術開発に関しては電解質膜と低温で瞬間接合(0.02 秒以下)する接着剤付きサブガスケットフィルムをフィルムメーカーと開発完了した。サブガスケット付き CCM サンプルを作製してリーク無き事を確認し接合、画像処理付き新規搬送機構を開発し後工程への設計仕様を提示完了。仕様を受け、接合前の CCM、サブガスケットフィルムの位置検知画像処理システム設計を完了すると共に貼付機構の設計を完了した。</p> <p>・良品 CCM を自動識別して選択切断する技術の検討を実施し後工程に設計仕様を提示完了した。また、MEA 外観検査において表裏同時検査技術の確立と検査装置の手配を完了した。後工程では提示された切断仕様を受け、CCM 画像認識手法の決定、触媒位置検知・補正式切断機構の設計を完了した。更には前工程から提示された仕様により、MEA 検査用の搬送機構の設計を完了させた。</p>	<p>○</p> <p>○</p>

3. 研究開発成果の意義

(1) 成果の市場性

本事業で開発された技術はFCVのみならず家庭用燃料電池等、PEFC全般に適用することが可能である。2025年および2030年時点での市場は以下のとおり予想されている。

	2025年	2030年
燃料電池自動車	1,053億円 (25,000台)	3,855億円 (115,000台)
家庭用燃料電池※	600億円 (120,000台)	810億円 (180,000台)

出典：富士経済 2018年版燃料電池関連技術・市場の将来展望

(2) 成果の水準

解析評価技術としては、放射光を用いた In situ 解析を始めとして世界初・世界オンリーワンの技術開発に成功している。材料コンセプトとしても FCV に求められる非常に高い性能目標を目指した高水準の成果を得た。

(3) 成果の汎用性

本事業で得られた成果は、科学的な原理に基づいて材料を設計し、分析し、評価する手法の要素技術であるため、特定条件に限定されるものではなく、燃料電池等に関わる研究機関や企業において広く活用することが可能なものである。

(4) 他の競合技術と比較しての優位性

FCVは、エネルギー効率が高く Well to Wheel での CO₂ 排出量において優位性があり、運輸部門での CO₂ 削減 80% (1990年比) に貢献する。また、燃料となる水素は海外の未利用エネルギーや再生可能エネルギーを含む多様な一次エネルギー源から製造可能であり、エネルギー多様化の面でも優位性を有する。

4. 特許、論文、外部発表等の件数

本事業での特許、論文、外部発表等の件数は2019年7月末で以下の表のとおりである。論文発表、研究発表等は順調に成果をあげ、特許出願については今年度までに117件出願している。

年度	2015	2016	2017	2018	2019	合計
論文	69	92	85	97	29	372
研究発表・講演	285	418	421	407	67	1598
受賞実績	14	26	23	22	5	90
新聞・雑誌等への掲載	16	23	12	8	6	65
展示会へ出展	1	3	3	3	0	10
特許出願	21	29	47	11	7	117
うち外国出願	1	2	3	0	3	9

※詳細は各項目の成果詳細に記載

2019年8月末時点での件数。特許に関しては、今年度出願予定も含む。

IV. 成果の実用化・事業化に向けた取組及び見通しについて

平成 28 年(2010 年)に改定された経済産業省の燃料電池・水素技術開発ロードマップに基づき、水素の製造から輸送・貯蔵、そして家庭用燃料電池(エネファーム)や燃料電池自動車等の利用が進められている。ロードマップは産学官の多様な有識者が糾合し、水素社会の実現に向けて向かうべき方向性と目標値を議論したものであるため、それらの目標に沿って開発を進めている本事業の成果は、確実に実用化の流れに乗っていると見えよう。

特に本事業は、FCVの更なる普及拡大を推し進めるために、大学、国研、材料メーカーがそれぞれの強みを活かしつつ研究チームを構成し、一丸となって、コスト低減と高耐久化を両立させるための研究を行うものである。事業の成果は、2025 年～2030 年頃に市場に投入される FCV に実装されるレベルを想定しており、未だ先の長い内容ではあるものの、ユーザーとなる複数の自動車メーカーも積極的に解決すべき課題を開示して、本事業の開発内容に協力していることから、確実にユーザーニーズを反映したものになっている。

本事業の研究成果は、今後、特に安定的に大きな水素需要が期待されるバスやタクシー等の業務用車両にも展開されていくとともに、2025 年頃からの普及本格期においては、比較的小型の普通乗用車等のボリュームゾーン向けの FCV にも活用されることが期待される。

PEFC システムの更なる普及拡大のために、本事業の最終目標である「出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が現行の 10 倍以上となる要素技術と材料コンセプト創出」を創出できた。今後は、本事業の成果をユーザー企業と機関が一体となり、2025 年以降の燃料電池の実用化を期待することができる。

各研究開発項目での実用化、事業化の見通しについて以下に詳述する。

1. 研究開発項目 ①「普及拡大化基盤技術開発」実用化の見通しについて

本プロジェクトは、「PEFC 解析技術開発」と「セルスタックに関する材料コンセプト創出」の 2 つのパートからなっている。

「PEFC 解析技術開発」では随時自動車メーカー、定置用メーカーと情報交換を実施し、開発を進めている解析技術の採用に向けて技術交流を実施した。事業を通じて確立された技術の一部は、既に自動車メーカーや大学などの研究機関での燃料電池開発に活用され初めている。その代表的な事例としては、X 線可視化装置を用いて燃料電池内の液水滞留の様子をその場観察する技術であり、これにより、GDL の細孔径と液水分布との相関関係が明らかになるとともに、MEA 内部の酸素輸送現象に対する液水の影響を明らかにすることができた。また、放射光施設である SPring-8 を用いた解析技術は最先端の世界オンリーワン技術として、オペランド時間分解 XAFS-XRD 同時計測法を用いた MEA 電極触媒機能最大限化と劣化機構を解析する手法として構築され、電位過渡応答過程における触媒粒子表面層への酸素吸着による結晶粒サイズと電子状態等の変化を同時計測することを可能とした。また、大気圧飽和水蒸気下劣化前後の MEA カソード触媒のナノ XAFS-STEM/EDS 同視野計測技術においては、MEA 内の Pt²⁺溶出箇所、金属状 Pt ナノ粒子脱落箇所を 2 次元イメージングすることに成功した。これらの高度解析技術は自動車メーカーでも電気化学的反応によるセルスタックの内部状態のその場観察の手法として、活用が開始されつつある。

「セルスタックに関する材料コンセプト創出」では、2025 年～2030 年頃の大量普及期の FCV に実装される材料等の設計指針を構築するため、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が現行の 10 倍以上を実現するための要素技術の確立を目標として、触媒、電解質、更にはこれらを組み合わせた MEA 等において、新たな指針が提案されている。例えば先進低白金化技術として、量産に適した Pt/Pd/C コアシェル触媒の直接置換法により、触媒の耐久性を高める保護膜と、触媒自体の高活性化手法を開発し、高活性で高耐久性を有する Pt/Pd/C コアシェル触媒を量産する見通しを得つ

つある。また、有機物表面修飾による高活性化手法のコンセプトを確立し、Pd コアシェル触媒との組み合わせで活性 10 倍を実証した。

さらに、カソード触媒材料の新規コンセプト創出の取り組みとして、安定化 Pt スキン-PtM 合金/カーボン触媒や、PtCo 合金担持 SnO₂ 系セラミクス触媒という世界初の触媒開発に成功し、高性能と耐久性を両立するコンセプトを創出した。これら取組の実証として、Pt/SnO₂ 系触媒層を用いた MEA で、(出力密度×耐久時間) / (貴金属使用量) 10 倍以上を実現して目標を達成した。電解質の新規コンセプト創出の取り組みとしては、高温状態でも安定な炭化水素系電解質膜の更なる高耐久化を目的とし、化学的に分断されやすい炭素-酸素結合部を有さない構造である新規電解質膜を開発し、標準電解質膜の 10 倍の強度を実現することができた。

一方、本事業を進めながら、業界共通課題であるユーザーニーズに基づいた燃料電池の高活性・高耐久化の課題を解決する開発を進め、電解質膜の耐久性向上という課題に対して、劣化要因であるラジカルの発生または H₂O₂ の発生を抑制するアノード触媒の開発、電解質膜の劣化抑制種(ラジカルクエンチャー)が経時的に膜内部で移動する機構をシミュレーションにより予測する技術開発を進めており、電解質膜の劣化を抑制することを可能性が示されている。

これらの開発された新規材料で優れた特性を示した材料に関しては、既にユーザー候補である自動車メーカーでの実用化を見据えての触媒の RDE での初期特性評価、MEA での初期特性評価を進めている。これら NEDO 事業とユーザー候補が連携して評価および評価結果のフィードバック等を進めることで、事業成果の実用化に向けて加速的に開発が進むことを想定しており、2025 年以降の実用化が大いに期待される。なお、その他の各種成果物に対してもユーザー候補から引き合いが多数存在し、徐々にサンプル提供が開始されつつある状況である。

上述の通り、自動車用燃料電池として将来の大量普及期の実用化を見据え、「PEFC 解析技術開発」と「セルスタックに関する材料コンセプト創出」の二つの方向から開発を進め、開発された技術のアウトプットとして、出力密度×耐久時間×1 / (単位出力あたりの貴金属使用量)として現行の 10 倍以上を実現する要素技術を開発することができた。この開発成果をユーザーへ提案し、ユーザーでの実用レベルでの検証を進め、その検証結果を事業へフィードバックすることを加速することで、2025 年～2030 年の FGV の本格普及に対して本事業成果が大いに貢献することが期待される。

2. 研究開発項目 ②「プロセス実用化技術開発」事業化・実用化の見通しについて

各事業者で検査技術を含めた生産性 10 倍(従来比)を目指して開発を進めている。目標達成の見込みが高い技術は、ユーザー候補に認められあてサンプル提供等の取組や量産に向けた活動も検討されつつある。各事業者の具体的な状況は以下のとおり。

<カーボンセパレータの製造プロセス及び当該品質管理プロセスに関する実用化技術開発>

開発した設備を組み込んだ量産試験設備を構築し、実証試験と少量生産を実証している。設備の検証と並行して顧客ニーズ、マーケット調査を行い、適切な規模の量産設備導入を図ることで、可能な限り迅速な実用化・事業化を図る。

<高品質・高信頼性炭化水素系電解質膜のプロセス実用化技術開発>

先行するフッ素系電解質膜対比で同等以上の性能を示し、本開発の成果である低コスト材料で、かつ補強膜不要な高信頼性炭化水素系電解質膜の高生産性製造プロセス技術と検査技術を客先に展開することにより、事業化を優位に進めることが可能となる見通しである。

<コアシェル触媒の検査技術開発>

これまで開発してきた Pt/Pd/C の採用に向けたサンプルワークを既に開始。今後の採用に向けて本事業で得られたデータ、検査技術を元にユーザーへの説明を強化する。

<高生産性、信頼性を有する MEA 連続生産装置の開発>

本事業の成果として評価装置を完成させ、既に販売済みの CCM 量産装置メーカー、各システムメーカーと本開発装置にて検証テストを実施予定である。装置販売時期は、2021 年以降を想定している。

(添付-1)

各研究開発項目の詳細

研究成果詳細目次

固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業

①普及拡大化基盤技術開発

(イ)	MEA 性能創出技術開発	1
(ロ-1)	非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析 (酸化物系)	114
(ロ-2)	非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析 (カーボン系)	232
(ハ)	先進低白金化技術開発	244
(ニ)	セルスタックに関わる材料コンセプト創出 (高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出)	334
(ホ)	金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案	420
(ヘ)	カソード高機能化に資する相界面設計	441

調査事業

(ト)	燃料電池システムの海外展開に係る要求仕様調査	472
-----	------------------------------	-----

②プロセス実用化技術開発

(イ)	カーボンセパレータの製造プロセス及び当該品質管理プロセスに関する実用化技術開発	479
(ロ)	高品質・高信頼性炭化水素系電解質膜のプロセス実用化技術開発	491
(ハ)	コアシェル触媒の検査技術開発	498
(ニ)	高生産性、信頼性を有するM E A連続生産装置の開発	510

①-(イ) 「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業 / 普及拡大化基盤技術開発 / MEA性能創出技術開発」

● 成果サリ (実施期間 : 2018年度 ~ 2019年度終了(予定))

- セル性能モデル開発、MEA損失解析モデル、負荷変動劣化モデル並びにこれらに係る触媒形成現象解明を含む基礎技術を開発し、サブテマ2ハモデル解析手法を展開
- NEDO事業実施者を対象としたセル評価 (サブテマ1 開発の手法を含め) ならびにNEDO燃料電池専用ビームライン(BL36XU)活用によるフィードバックを定常的に実施
- 産業界との技術交流に基づき、開発技術の一部を2018年度から電極触媒のS被毒、電解質膜のラジカルエンチャン、MEA氷点下起動に係る劣化などに展開

● 背景/研究内容・目的

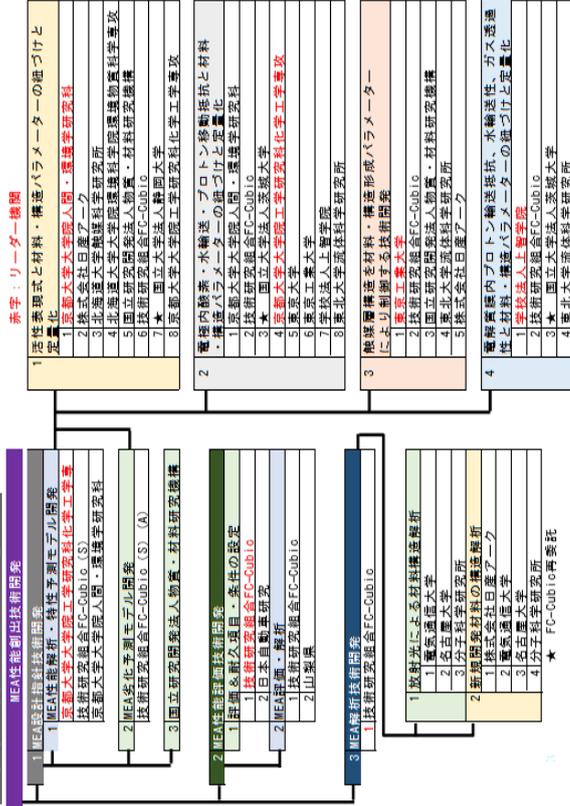
これまで燃料電池内部で発生する現象の理解は進んできたものの定性的な理解にとどまっており、損失低減や劣化抑制に関する対策は対症的かつ暫定的な手法にならざるを得ず、非効率な技術開発が進められていた。本事業では、燃料電池の損失発生ならびに劣化に影響を与える要因を、ミクロ構造、とその構成形成過程、構成材料の物性にさかのぼって解析する技術を開発し、開発した技術および知見を広く展開し、材料開発の指針の創出ならびに開発の効率化により産業界の技術開発を支援する。

● 研究目標

- プロジェクト全体目標
 - MEA設計指針の提示と実証
 - 確立した要素技術の産業界の技術開発への展開

実施項目	目標
サブテマ-1 MEA設計指針 技術開発	<ul style="list-style-type: none"> ● MEA性能発現メカニズム、劣化メカニズムに関する解析技術開発に取り組み、その成果を活用し高性能、高耐久なMEAを得るための設計指針を提示する。 ● 新規材料でMEAを作製する際に仕様決定に至るまでの試作量を1/10程度に低減する技術を確立する。
サブテマ-2 MEA性能評価 技術開発	<ul style="list-style-type: none"> ● 種々の材料・MEAに対して、2025年度以降のFCV大量普及期に寄与する、 ● セルを用いた性能、耐久性評価解析技術を確立する
サブテマ-3 MEA解析技術 開発	<ul style="list-style-type: none"> ● ビームラインを活用し種々のMEA・材料に対して大量普及期の目標性能を達成する設計指針の提示につながる有効な解析手法の課題提示および解析手法を確立し、実際のMEA・材料へ適用し高性能、高耐久なMEA・材料の設計技術開発にフィードバックを実施できている。

● 実施体制及び分担等



● 研究成果まとめ

特許出願	論文発表
1	72
外部発表	受賞等
202	6

● 実用化・事業化の見通し

開発モデルの解析適用を開始しており (実用化済み)、今後はその展開範囲の拡大により企業での開発品への活用が進む。

● これまでの実施内容 / 研究成果 / 今後の課題

実施項目	成果内容	自己評価	今後の課題
MEA設計指針技術開発	<ul style="list-style-type: none"> ● 開発解析モデルをサブテマへ移管、要素パラメータ抽出技術を開発、触媒層構造制御因子と性能との関係を実証、モデル活用により試作数量の大幅低減にめど 	○	<ul style="list-style-type: none"> ● モデルの深化と活用範囲の拡大、適用材料の拡大、構造制御性の拡大
MEA性能評価技術開発	<ul style="list-style-type: none"> ● 解析モデルを活用し新規試作材料へのフィードバック開始 	○	<ul style="list-style-type: none"> ● 劣化加速機構のさらなる探索
MEA解析技術開発	<ul style="list-style-type: none"> ● 高度解析技術を活用した測定、解析手法を、劣化現象や性能発現の解析に適用し、新規材料の設計技術開発にフィードバックを継続的に実施 	○	<ul style="list-style-type: none"> ● 幅広い技術活用展開

課題番号：①-(イ)

研究開発名：「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／

普及拡大化基盤技術開発／

MEA 性能創出技術開発（2018 年度～2019 年度）」

委託先名

技術研究組合 F C - C u b i c

学校法人上智学院

国立大学法人北海道大学

国立大学法人東京工業大学

国立大学法人京都大学

国立大学法人東北大学流体科学研究所

国立大学法人東京大学

国立研究開発法人物質・材料研究機構

国立大学法人電気通信大学

国立大学法人名古屋大学

大学共同利用機関法人自然科学研究機構

株式会社日産アーク

一般財団法人日本自動車研究所

山梨県

(再委託) 国立大学法人静岡大学

(再委託) 国立大学法人茨城大学

(共同実施) 国立研究開発法人産業技術総合研究所（2019 年度）

1. 研究開発の概要

1.1 研究開発の目的

低コスト化に繋がる燃料電池の性能向上、適用車種を乗用車から商用車等へと拡大しさらに耐久性の向上といった、今後の燃料電池技術の大規模な普及に向けて、未だ大幅な技術向上が必要とされている。特に、今回設定された目標値である耐久性をこれまでの 10 倍程度向上していくためには、これまでの燃料電池内部で起こる発電現象、劣化現象の理解のレベルを大きく超えていく必要がある。

これまでの燃料電池内部で発生する現象理解においては、性能・構造・要素材料のつながりが定性的に理解され、主たる影響因子が特定されてきているが、その構造、特に触媒層内部についてはいまだ詳細に可視化・定量化できる手法が開発できておらず、損失や劣化といった現象を各構成要素のマイクロ構造や形成過程、さらには要素材料の特性と定量的に影響度を整理することはできていない。その結果、損失低減や劣化抑制に関する対策は対処療法的かつ暫定的手法にならざるを得ず、さらにその根本対策の創出においてはいまだ手探りの状況であるといえる。本プロジェクトでは、燃料電池の損失発生ならびに劣化に影響を与える要因を、そのマイクロ構造、マイクロ構造形成過程、構成材料の物性、ならびにその物理現象にさかのぼって解析する技術を開発し、それを用いて損失発生と劣化という現象を支配する要因を明確にすること、また、開発した技術および知見

を広く展開し、改善を期待されている損失の低減、劣化の抑制といった産業界の技術開発を支援することを目的としている。

2. 研究開発目標

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業/普及拡大化基盤技術開発自動車用燃料電池」の技術開発目標である、2025年度以降の大量普及期の実用化を見据えた2020年度末において、「出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が現行の10倍以上」を実現するための要素技術に資する技術として、本事業においては、従来の1/10レベルの低貴金属担持量や商用車への適用も想定した乗用車の10倍レベル耐久劣化後においても、高出力密度(高電流密度で高電圧)を実現するために必要な技術開発を効果的にすすめるため、セル、MEAの性能を的確に評価するための内部構造および発生現象の解析技術開発、ならびに要素材料の構造形成過程でのMEAの性能支配因子を明らかにすることを目的とし、2015年度からの3年間、燃料電池の損失発生に影響を与える要因を分解し、そのマイクロ構造、マイクロ構造形成過程、構成材料の物性、ならびにその物理現象にさかのぼって解析する技術を開発し、解析手法の活用をめどを立て中間目標を達成した。2018年度、2019年度においてはこれら開発した手法を活用し、MEAの損失と劣化という現象を支配する要因を詳細に明確にすることにより、産業界から改善が強く期待されている損失低減、劣化抑制のための設計指針の創出を目指し、最終目標を以下のように定めた。

最終目標(2019年度末)

1 MEA設計指針の提示と実証

2 確立した要素技術の産業界の技術開発への展開

これに伴い、2017年度まで「電極触媒基盤技術開発」、「電解質材料基盤技術開発」、「MEA基盤技術開発」、「セル評価・解析技術開発」の体制で進めていた研究開発をMEA開発の視点から「MEA設計指針技術開発」、「MEA性能評価技術開発」、「MEA解析技術開発」の3サブテーマの体制とし、より効果的にMEAの耐久性・性能の向上の技術開発に貢献する基盤技術開発を行うこととした。

(サブテーマ-1) MEA設計指針技術開発

「MEA設計指針技術開発」は、1-1「MEA性能解析・特性予測モデル開発」、1-2「MEA劣化予測モデル開発」を設定し、これまでに開発した電極触媒材料、電解質材料、MEAの実運転下の構造・状態解析技術を、MEAの性能発現メカニズムおよび劣化メカニズム解析技術として整理し、損失要因の詳細な内訳と触媒、電解質の構成材料、調製条件のパラメーターに遡って関連性を明確にし、MEAの性能向上にかかわる設計指針を提案し、産業界への展開を行う。

開発した解析技術は、「MEA性能評価技術開発」に適用するとともに、材料開発者に対して評価・解析結果、改良のポイント、改善の方向性を精度よくフィードバックする。また、産業界からの技術要望に基づいて、1-3「コンタミ-S被毒回復手段(Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法)確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明」を設定している。

サブテーマ-1の最終目標(2019年度)

・前事業で確立したMEAを構成する材料に関する解析技術を用いてMEA性能発現メカニズム、

劣化メカニズムに関する解析技術開発に取り組み、その成果を活用し高性能・高耐久な MEA を得るための設計指針を提示する。

・新規材料で MEA を作製する際に仕様決定に至るまでの試作数量を 1/10 程度に低減する技術を確立する。

(サブテーマ-2) MEA 性能評価技術開発

「MEA 性能評価技術開発」では、2017 年度までに開発したセル評価・解析技術を用いた性能・評価解析支援機能の内容に加えて、(サブテーマ-1)MEA 設計指針技術開発で開発する評価・解析手法の適用を進め、コンセプト創出等の機関や産業界の材料開発機関に対し、開発材料の特性の評価・解析結果、性能改善の方向性など、開発に有益な情報の提供を行う。

本サブテーマにおいては、以下の実施課題を設定し、(サブテーマ-1)MEA 設計指針技術開発で創出された技術を積極的に活用し、各課題を効果的に連携して MEA 性能評価技術とし、新規材料開発機関に対し効果的な改善提案を行うことにより新規材料開発を促進させる。

サブテーマ 2 の最終目標(2019 年度)

- ・種々の材料・MEA に対して、2025 年度以降の FCV 大量普及期に寄与する、セルを用いた性能・耐久性評価解析技術を確立する。

(サブテーマ-3)MEA 解析技術開発

「MEA 解析技術開発」では、2017 年度までに SPring-8 にて整備した NEDO 専用ビームライン (BL36XU)の内容に加えて、「MEA 設計指針技術開発」、「MEA 性能評価技術開発」で開発する評価・解析手法の適用を進め、コンセプト創出等の機関や産業界の材料開発者に対し、開発材料の特性の評価・解析結果、性能改善の方向性など、開発に有効な情報の提供を行う。

サブテーマ 3 の最終目標(2019 年度)

ビームラインを活用し種々の MEA・材料に対して大量普及期の目標性能を達成する設計指針の提示につながる有効な解析手法の課題提示および解析手法を確立し、実際の MEA・材料へ適用し高性能・高耐久な MEA・材料の設計技術開発にフィードバックを実施できている。

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

これまでにプロジェクト全体として、各サブテーマ内における実施課題について、2015~2017 年度の進捗に基づき課題優先度の整理・再設定を行い、またサブテーマ間の情報共有を進めサンプルの共用化、実験条件の共通化を評価・解析技術開発並びにセル評価、さらには他の NEDO 事業実施機関等によって開発された新規材料の評価および解析を実施し、下記の通り順調に進展し最終目標を達成する見込みである。

MEA 設計指針創出に係る技術開発としては、セル性能モデル開発、これに係る損失解析モデル、RDE-MEA の活性解析値の差異要因解析並びにこれらに係る基盤技術開発が順調に進み、セル性能モデル、損失解析モデルについてはサブテーマ 2 における MEA 性能評価解析技術開発に展開できるレベルとなりトライアルを経て新規材料の解析に活用を開始した。

確立した要素技術の産業界の技術開発への展開については、産業界との技術交流を進め、実施内容の変更に反映し、また材料開発者への指針提示につながる技術展開として、セル評価におい

では既に NEDO 事業実施者を対象とした利用展開を進め、定常的に運用できる形とし、サブテーマ 1 で開発したモデルを活用した解析も導入を開始した。Spring-8 に設置した NEDO 燃料電池専用ビームライン(BL36XU)における高度解析技術に関しても NEDO 事業実施者を対象とした利用が定常的に可能となる体制とし運用を進めた。

これらに加え、2018 年度は電極触媒の S 被毒、電解質膜のラジカルクエンチャー、MEA 氷点下起動に係る劣化などの産業界の課題に対応するため、サブテーマ 1,3 で計画した実施内容に追加・修正を加え、研究開発を開始した。

表 3-1 に、プロジェクト全体の上記中間目標に対する成果と達成度を示す。

表 3-1 プロジェクト全体の最終目標に対する進捗・成果

最終目標	進捗・成果	達成度	今後の課題
1.MEA 設計指針の提示と実証	<ul style="list-style-type: none"> 設計指針提示と実証に係る基盤技術開発が順調に進捗 	○達成	<ul style="list-style-type: none"> 性能・耐久性解析技術のさらなる高度化によるモデルベース設計・開発への展開
2.確立した要素技術の産業界の技術開発への展開	<ul style="list-style-type: none"> 要素技術の展開に向けた産業界との技術交流を実施 NEDO 事業内での技術展開が進んだ 	○達成	<ul style="list-style-type: none"> 開発技術の幅広い展開 ・

以下、各サブテーマそれぞれの課題別の成果と達成度を示す。

3.1.1 (サブテーマ-1) MEA 設計指針技術開発

サブテーマ概要

「MEA 設計指針技術開発」では、実施課題として、1-1「MEA 性能解析・特性予測モデル開発」、1-2「MEA 劣化予測モデル開発」を設定し、これまでに開発した電極触媒材料、電解質材料、MEA の実運転下の構造・状態解析技術を、MEA の性能発現メカニズムおよび劣化メカニズム解析技術として整理し活用する。これにより、MEA の構成材料、MEA の調製条件のパラメーターを考慮した MEA 性能・耐久性評価およびその性能発現の要因解析を行い、損失要因の詳細な内訳と触媒、電解質の構成材料、調製条件のパラメーターに遡って関連性を明確にして、MEA の性能向上にかかわる設計指針を提案につなげ、産業界への展開を行った。また、開発した解析技術は、「MEA 性能評価技術開発」に適用するとともに、材料開発に有効かつ簡便な性能モデルを開発し、材料開発者に対して評価・解析結果、改良のポイント、改善の方向性を精度よくフィードバックできるように進めた。開発した評価・解析手法は随時本プロジェクト外の評価・解析を必要とするコンセプト創出等の実施機関にも展開し、連携して NEDO 目標達成に貢献できるよう技術開発を進めた。

2017 年度までに開発した性能解析モデル(セルモデル、MEA モデル、負荷変動劣化モデル)および要素解析技術(モデルに必要な要素パラメーターの個別解析技術)を用い、2018 年度以降、モデルの検証、高精度化、利用の簡易化を進めた。加えて、性能に影響する触媒層の構造決定に関与する主要な現象の計測および構造制御に着手し、上記モデルを用いた解析を通じ想定した構造と性能の関係を実証した。

また、上記モデルの新規材料等への展開を進め、手法を(サブテーマ-2) MEA 性能評価技術開発に活用を開始し、新規材料開発者に対し効果的な改善提案を行っている。

サブテーマ-1 の最終目標(2019 年度)

- ・前事業で確立した MEA を構成する材料に関する解析技術を用いて MEA 性能発現メカニズム、劣化メカニズムに関する解析技術開発に取り組み、その成果を活用し高性能・高耐久な MEA を得るための設計指針を提示する。
- ・新規材料で MEA を作製する際に仕様決定に至るまでの試作数量を 1/10 程度に低減する技術を確立する。

表 3-2 に最終目標に対する成果・進捗概要を示す。

表 3-2 サブテーマ-1 研究開発成果と進捗概要

最終目標	進捗・成果	達成度	今後の課題
・前事業で確立した MEA を構成する材料に関する解析技術を用いて MEA 性能発現メカニズム、劣化メカニズムに関する解析技術開発に取り組み、その成果を活用し高性能・高耐久な MEA を得るための設計指針を提示す	<ul style="list-style-type: none"> ・MEA モデル、セルモデル、負荷変動劣化モデル開発とも順調に進捗し、技術をサブテーマ 2 へ移管 ・要素パラメーター抽出技術開発は計画通り進捗 ・試作 MEA 性能に係る要 	○	<ul style="list-style-type: none"> ・モデル解析の効率化(実験、仕様面) ・セルモデルの活用条件拡大 ・負荷変動劣化モデルの高精度化、適用性拡大

る。 ・新規材料でMEAを作製する際に仕様決定に至るまでの試作数量を1/10程度に低減する技術を確立する。	素特性とMEA特性の乖離要因解析も計画通り進捗 ・触媒層構造の制御パラメーターと性能との関係を実証 ・モデル活用により試作数量の大幅な低減にめどをつけた。	・他の劣化現象への対応 ・要素-MEAのパラメータ乖離の主たる要因の探索 ・触媒層構造の制御性拡大のためのパラメーターの抽出
--	---	--

また、サブテーマ-1は以下の実施課題を設定し、以下の体制で研究開発を進めた。

1 MEA設計指針技術開発		
1 MEA性能解析・特性予測モデル開発	材料・構造パラメーターに基づく工学モデル開発 MEA性能解析技術開発 回転電極測定とMEA測定との性能差異を解析する技術開発	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 技術研究組合FC-Cubic(S) 京都大学大学院人間・環境学研究科
2 MEA劣化予測モデル開発	負荷変動劣化予測技術開発	技術研究組合FC-Cubic(S)(A)
3 コンタミ-S被毒回復手段(Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法)確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明		国立研究開発法人物質・材料研究機構
1 活性表現式と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化	1 放射光を用いた触媒構造解析の技術開発 2 放射光計測による構造・材料パラメーターの定量化 3 超高感度測定可能なBI-XAFS法を用いた電極触媒構造解析 4 触媒表面化学種分布計測の技術開発 5 触媒周辺の反応中間体・吸着物と中心とした構造解析の技術開発 6 酸素還元活性解析技術開発 7 金属ナノ粒子の連続フロー合成技術開発による触媒量産化とex-situ XRDによる触媒ナノ粒子径・分布の簡便な計測 8 MEAを用いた酸素還元反応の本質的電気化学反応速度の解析技術開発	京都大学大学院人間・環境学研究科 株式会社日産アーク 北海道大学触媒科学研究所 北海道大学大学院環境科学院環境物質科学専攻 国立研究開発法人物質・材料研究機構 技術研究組合FC-Cubic 国立大学法人静岡大学(FC-Cubic再委託) 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻
2 電極内酸素・水輸送・プロトン移動抵抗と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化	1 放射光を用いたアイオノマー構造解析の技術開発 2 触媒層被覆状態構造・物質輸送特性推算 3 触媒層微細構造の評価技術開発 4 酸素のアイオノマー透過抵抗の解析 5 液水生成・酸素移動の連成解析に基づく電極内酸素拡散性の定量化技術の開発 6 MEA内部液水定量化による燃料電池性能の解析 7 アイオノマーにおける物質輸送性の評価と解析 8 シミュレーションによる電極内物質輸送特性予測の技術開発	京都大学大学院人間・環境学研究科 技術研究組合FC-Cubic 国立大学法人茨城大学(FC-Cubic再委託) 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 東京大学 東京工業大学 学校法人上智学院 東北大学流体科学研究所
3 触媒層構造を材料・構造形成パラメーターにより制御する技術開発	1 触媒層構造形成を支配するパラメーターの解析 2 MEA試作条件・性能相関解釈付与のための試作MEA性能解析と触媒層形成過程微視的構造変化解析 3 触媒インク製造時における界面形成過程の構造的・量的解析技術開発 4 シミュレーションによる触媒層形成時の触媒インク状態予測の技術開発 5 クライオ電子顕微鏡による触媒層構造解析の技術開発	東京工業大学 技術研究組合FC-Cubic 国立研究開発法人物質・材料研究機構 東北大学流体科学研究所 株式会社日産アーク
4 電解質膜内プロトン輸送抵抗、水輸送性、ガス透過性と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化	1 電解質膜における物質輸送性の評価と解析 2 階層横断的構造分析に基づく電解質膜物質輸送特性および劣化機構解析 3 電解質膜の伝導チャンネル構造の評価技術開発 4 シミュレーションによる電解質膜内物質輸送特性/機械的特性予測の技術開発	学校法人上智学院 技術研究組合FC-Cubic 茨城大学(FC-Cubic再委託) 東北大学流体科学研究所

サブテーマ-1を構成する1-1、1-2、1-3それぞれの最終目標と進捗概要を表3-3にまとめた。

表 3-3 実施課題 1-1,1-2,1-3 の研究開発成果と進捗概要

最終目標	成果	達成度	今後の課題
1-1 「MEA性能解析・特性予測モデル開発」			
【京都大学大学院工学研究科化学工学専攻】 【技術研究組合FC-Cubic】 【京都大学大学院人間・環境学研究科】			
・運転条件に対する効果的な材料・構造の指針創出			
・無次元モジュラスを用いて温度、湿度、酸素分圧、起電力ならびにMEAの立体構造がMEAの性能に与える影響を定量的に示し、運転条件に対する効果的な材料・構造の指針を示す。	・無次元モジュラスを用いて、酸素分圧、起電力ならびに触媒層の厚さがMEAの性能に与える影響を定量的に示した。	○	開発者にわかりやすい指針の提示。
・性能モデリング			
・解析対象以外の仕様のMEAを使用せずにMEA性能を解析する技術を開発する。	・解析対象MEAのみを用いて触媒層酸素拡散抵抗を解析する新規手法を確立する見込み。	○	解析可能範囲拡大
・MEAとRDE活性値の乖離要因明確化			
・MEA性能の解析によって得られる電極触媒活性評価値とRDEによる活性評価値の乖離要因を明確にする。 ・これまで開発したoperando硬X線EXAFS法およびoperando硬X線XANES法を用いたMEAでの触媒構造と回転電極による酸素還元活性評価時の触媒構造とを比較する。加速耐久評価法等と連携して、セル、MEA設計指針の提示を行う。	・評価条件の違いが大きな乖離要因になっており、各条件の寄与度を明確化する見込み。 ・MEAとRDEの活性評価時の触媒の電子構造、局所構造の解析手法を開発した。それにより、白金酸化物の形成因子を明らかにするとともに、MEAとRDEで、触媒の電子構造、局所構造が異なっていることを確認した。	○ ○	明確になった乖離要因に基づくRDE評価法の確立 MEAとRDEの差異の原因の明確化とそれを反映した触媒評価手法確立
1-2 「MEA劣化予測モデル開発」		【技術研究組合FC-Cubic】	
・負荷変動による電位サイクルに伴うMEA劣化の予測技術を開発する。 ・電位サイクルによる触媒の劣化現象を定量的に把握する。	活用しやすく予測精度が妥当な負荷変動劣化予測モデルの開発を完了する見込み。	○	コアシェル等新規触媒に適用するための改造
1-3 「コンタミ-S被毒回復手段(Sによる被毒状態からの触媒活性回復手法)確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明」			
【国立研究開発法人物質・材料研究機構】			
白金表面における硫黄種の吸着・分解・脱離過程を解明し、材料開発・構造最適化の観点より被毒を抑制して高活性を維持する、あるいは運転モード管理の観点より硫黄被毒状態から触媒活性を回復させるための効果的手法を提案する。	白金単結晶表面における硫黄種の吸着配列、化学状態およびその電位依存性を解析するための実験システムを構築した。	○ (年度内に達成される見込み)	2018年度下期に着手したため、計測装置の立ち上げに多くの時間を費やし、データ取得はこれから行う。

以下、それぞれの進捗の詳細を示す。

(1) 1-1 「MEA 性能解析・特性予測モデル開発」 【京都大学大学院工学研究科化学工学専攻】

【技術研究組合 F C - C u b i c】

【京都大学大学院人間・環境学研究科】

1-1 内の各テーマの成果を定量的に統合するため、MEA の無次元、有次元モデル解析手法を開発し、MEA を用いた実験からモデルパラメータを決定することができるようになった。また、RDE と MEA での実験結果の乖離要因となる測定条件ならびに解析方法の差異を明らかにした。

・運転条件に対する効果的な材料・構造の指針創出

提案している 4 つの無次元モジュラスの値を求めることができれば、カソード触媒層(CCL)内の酸素の有効拡散係数 D_{eO} や有効プロトン伝導度 α_{ep} 、ORR 速度定数 k_{vc} が不明でも MEA 性能を有効係数で評価、予測することができる。カソード触媒層の有効係数 $F_e^{(C)}$ を用いると、電流密度 i は、

$$i = 4F \delta^{(C)} k_{vc} p_{Oc} F_e^{(C)} \text{ [A/m}^2\text{]} \quad (1)$$

と表される。ただし、 $\delta^{(C)}$ は CCL 厚さ、 F はファラデー定数である。有効係数 $F_e^{(C)}$ は、式(2)~(5)に示す 4 つの無次元数のみの関数である。

$$M_{O_m}^{(C)} = \delta^{(C)} \sqrt{k_{vc} RT / D_{eO}} \quad (2) \quad M_{P_m}^{(C)} = \delta^{(C)} \sqrt{4Fk_{vc} p_{Oc} / (\sigma_{ep} b_c)} \quad (3)$$

$$P_{O_m}^{(C)} = \delta^{(C)} N_A^{(M)} / C_g D_{eO} \quad (4) \quad y_{Oc} = p_{Oc} / P \quad (5)$$

ただし、 C_g は全ガス濃度、 $N_A^{(M)}$ は PEM 透過水分流束であり、添え字 m は PEM-CCL 境界位置を、添え字 c は CCL-GDL 境界位置を表す。

サブテーマで反応速度定数と輸送物性値を測定、解析するのと並行して、セルでの実験結果から無次元モジュラスを決定する手法を検討した。一例として、同一の触媒層(TEC10E50E、同一 I/C、同一厚さ)、同一供給湿度 100%、同一温度 80°C、同一全圧 1 気圧で、CCL-GDL 境界酸素分圧 p_{Oc} のみが異なる条件(酸素分圧は窒素と置き換えることで変更)でのセル実験(サブテーマ 2 の JARI での実験)結果から、無次元モジュラスを推算し、有効係数を求めることで MEA 性能を評価した。 $M_{O_m}^{(C)}$ は p_{Oc} の影響を受けず、カソード起電力 E_{cm} (≡IR 補正セル電圧)が同じであれば、 k_{vc} が同じとなり、この条件での実験データに対して $M_{O_m}^{(C)}$ の値はただ 1 つとなる。また、式(1)からわかるように、全圧、温度が同一で、触媒層も同じであれば、 E_{cm} が同一の場合には、電流密度 i は p_{Oc} と $F_e^{(C)}$ のみの関数となる。 $M_{P_m}^{(C)}$ の定義より、 $M_{P_m}^{(C)}$ は $p_{Oc}^{0.5}$ に比例する。よって、 i/p_{Oc} 対 $p_{Oc}^{0.5}$ の関係が、ある $M_{O_m}^{(C)}$ における理論的な $F_e^{(C)}$ 対 $M_{P_m}^{(C)}$ の関係に対応する。理論線と実験値がもっとも一致する値を探すことで、図 1-1-1 に示すように $F_e^{(C)}$ 、 $M_{O_m}^{(C)}$ 、 $M_{P_m}^{(C)}$ の値を決定した。これらの値から、 $k_{vc} = 1.03 \times 10^8 \exp(-E_c / 0.0383 \text{ V}) \text{ mol}/(\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s})$ 、 $D_{eO} = 7.33 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $\sigma_{ep} = 1.26 \text{ S/m}$ と決定できた。1 つの MEA を用いて 3~4 通りの酸素分圧のみが異なるセル実験を行うだけでこのような評価が可能となった。

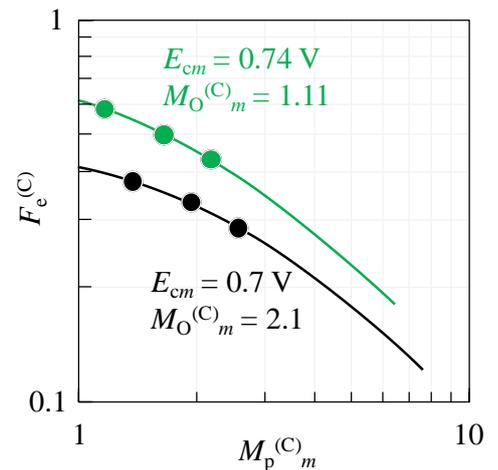


図 1-1-1. 実験結果から求めた $F_e^{(C)}$ 、 $M_{O_m}^{(C)}$ 、 $M_{P_m}^{(C)}$ ($P_{O_m}^{(C)} = 0$)

CCLの無次元モデルを、アノード、PEM、GDLのモデルと組み合わせてセルモデルを完成させた。CCLモデルは対流を考慮している点が特徴であり、セルモデルに拡張したときにより正確な対流の影響を扱える。CCLモデルでは、微分方程式を解かないため、計算速度が速い。セルモデル検証のための高温、高圧条件下でのデータを取得した。また、活性違い、カソード触媒層厚さ違い、PEM厚さ違いのデータを取得した。 $N_A^{(M)}$ の定式化を推進中である。

・高性能なMEAの設計開発の加速に貢献する解析技術を産業界へと提供することを目的として、2017年度までに一次元マクロモデルに基づくMEA発電損失要因解析・性能予測技術を開発し、すでにサブテーマ2で活用されている。一方、①発電損失の詳細な解析には白金担持密度または触媒層厚さの異なる複数MEAを用いた評価が必要で実施コストが高い、②解析モデルにMEA中物質移動への対流やフラッディングの影響を未考慮なため、信頼性が低くモデル適用可能範囲が不明瞭、③触媒活性からMEA性能を予測できるため触媒選定の効率化への活用が期待されるが、MEA発電環境の触媒活性とRDE活性評価値には一般に乖離がありその要因が未解明、という課題も明らかになった。そこで2018-2019年度は同技術の利用価値・信頼性をさらに向上すべく、これら残課題の解決を図った。

従来の解析手法は酸素拡散損失を各要因の寄与に分離する際に、触媒層空隙拡散抵抗 ($R_{O_2}^{pore}$) が触媒層厚さに比例し、アイオノマー透過抵抗 ($R_{O_2}^{ion}$) が有効白金表面積に反比例する関係を利用しており、このために複数のMEAが必要となる。そこで、単一のMEAで触媒層拡散抵抗 ($R_{O_2}^{CL}$) を分離可能な新規手法として、白金表面を吸着物質で被覆し失活させることで有効白金表面積を制御する方法を考案した。吸着物としてCOを用いた検証実験を行い、露出白金面積の割合 ($1 - \theta_{CO}$) に反比例する抵抗成分として $R_{O_2}^{ion}$ を定量できることを確認し手法の妥当性を示した(図1-1-2)。COの白金上への吸着状態を維持できないような高温では直接定量できないが、低温での温度依存性から推定できることが見込まれる。酸素は拡散のみにより移動すると仮定していた従来の解析モデルに、モデル式および計算アルゴリズムの改良を施し対流の影響を考慮した。これにより、濃度過電圧がGDL・触媒層特性のみならず電解質膜の水輸送特性に依存するなど、従来モデルを上回る解析や予測が可能となった(図1-1-3)。また、モデル改良に伴い発電時の触媒層内湿度分布を計算可能としたことで、フラッディング発生の有無、すなわちモデル適用の可否の判定や適用可能電流密度上限値を明示できるようになった。

MEA-RDE活性評価値の乖離要因は評価条件、触媒・触媒層構造、データ解析法の差異だけでなく、RDEによる活性評価精度が悪いことが一因であることが2017年度までの検討で判明している。そこで再現性の高い評価法を確立するために電極基板表面形状・性状の管理法、回転乾燥法による触媒層形成条件、電気化学クリーニング条件を策定した。

その結果、活性評価値の標準偏差は従来方法に対して約1/2に低減、平均値は約10%増大し、活性評価の精確度が大きく改善した。次に、他の評価値乖離要因の影響度を把握するために、MEA活性の評価条件依存性の取得を開始した。取得済みデータから、RDE測定雰囲気模擬した条件(25℃、供給ガス露点40℃)ではRDE活性評価値との乖離幅は

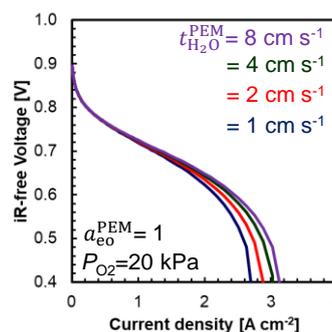


図1-1-3 MEA発電性能に対するPEMの水透過率の影響のシミュレーション

小さいことが判明し、評価条件の差異に起因した乖離幅が大きいことが判明した。各評価条件の寄与度の明確化と ORR 表現式のパラメーター解析を併せて乖離要因を明確化できる見込みである。

本テーマでは、触媒活性を支配する因子を明らかにするための、新たな解析手法開発を行っており、テーマ全体の目標達成のため、MEA の性能の簡便な予測およびその損失の構成要素とその支配因子をモデル化し、性能向上に向

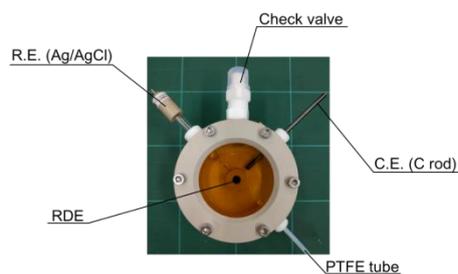


図 1-1-4 RDE 計測用セル

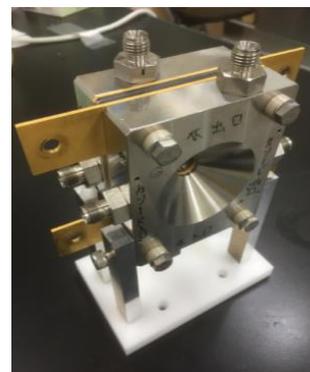


図 1-1-5 MEA 計測用セル

ける具体的な材料構造・材料特性の設計指針を創出し、また触媒材料単体での評価の信頼度を上げ、その開発を効率化する技術を創出することが目的である。

電極触媒の電気化学特性が、RDE を用いた ORR 活性評価と、実際の MEA での特性が大きく異なることが多いことが触媒開発の大きな障壁となっており、その乖離の原因はこれまで明らかでなく、実用触媒の研究開発にとって重要な課題となっている。この乖離を明らかにすることを目標として掲げ、RDE を用いた ORR 活性評価と、実際の MEA での特性の違いを Pt の電子状態・局所構造の観点から明らかにするため、オペランド硬 X 線 EXAFS 法および、オペランド硬 X 線 XANES 法の手法開発を行った。まず、RDE・MEA の各評価条件下におけるオペランド計測を可能とするセルの開発(図 1-1-4、1-1-5)を行い、解析手法の確立を行った。次に、この確立した手法を用いて、MEA 中の Pt 酸化物形成に対する相対湿度の影響、酸素分圧の影響、電位の効果について明らかにした。

図 1-1-6 にアノードディスクスキャンとカソードディスクスキャン測定において、Pt の電子状態がどのような履歴を辿るのか、XAFS 測定により解析した結果を示す。XAFS 用 MEA のカソードおよび RDE にはプロジェクト標準触媒である TEC10V30E を用いており、MEA のアノードには XAFS 解析を妨げないために Pd/C 触媒を用いた。Pt L₃ および Pt L₂-edge の XANES から Pt の 5d 軌道空孔数(数字が大きいほど Pt が酸化されている)を算出した。その結果、MEA では高電位→低電位に掃引した方が、同じ電位でも Pt が酸化されている傾向があり、Pt の電子状態にヒステリシスが認められた。一方、RDE にはヒステリシスはほ

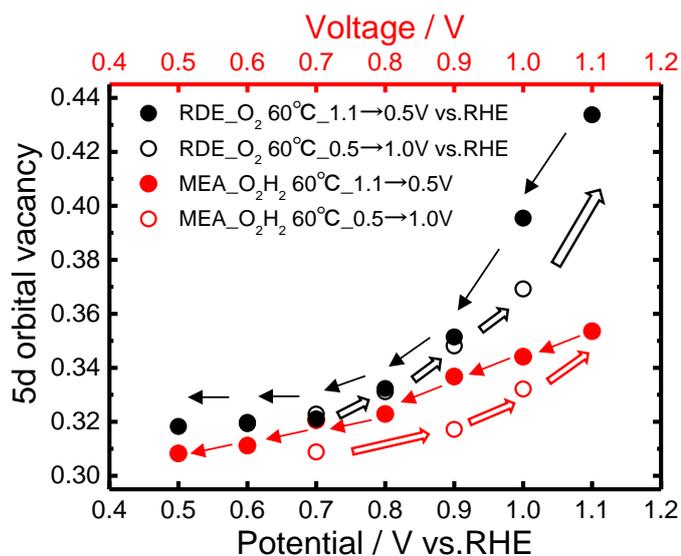


図 1-1-6 XAFS 測定結果(RDE:O₂飽和-過塩素酸水溶液中での評価、MEA:85%RH での評価)

とんど認められなかった。さらに RDE 上の Pt は MEA に比べて酸化されやすい傾向にある。通常、比活性は RDE での計測の方が MEA の場合よりも大きく、本手法は MEA 内の断面方向の反応分布を平均して捉えているため、見かけ上、酸化物の形成量が少なく見積もられている可能性が考えられる。

このヒステリシスと反応分布が MEA の特性にどのような影響を及ぼすのか、シミュレーションを含めた解析を含めて今後明らかにしていく必要がある。それにより、RDE の評価値から、MEA の特性を予測できる手法を開発する。

(2) 1-2 「MEA 劣化予測モデル開発」

【技術研究組合FC-Cubic】

FCV 大量普及期に向けた耐久性の飛躍的向上には負荷変動による白金溶解や起動停止によるカーボン腐食といった主要劣化現象に限らず、あらゆる劣化現象を認識して性能低下への影響を把握する必要がある。また、白金使用量削減の耐久性への影響の理解は遅れており、主要劣化現象でさえ白金使用量との相関が十分に把握されていない。特に負荷変動劣化は電位サイクルに伴う白金溶解が主要因であるため白金使用量削減の影響が懸念される。そこで2017年度までに負荷変動劣化に対する白金担持密度(アクティブエリア単位面積あたりの白金担持量)削減の影響を調査した。その結果、白金担持密度を低減しても電気化学的有効表面積(ECSA)の低下は加速しないものの、耐久前の段階でも低いラフネスファクター(アクティブエリア単位面積あたりの白金表面積)がさらに低くなることで高電流密度域での電流集中に起因する濃度過電圧上昇により発電性能の低下が顕著になることが明らかになった。すなわち、白金使用量削減を実現するには負荷変動耐久性の向上が極めて重要である。そこで本サブテーマは、負荷変動耐久性向上策の創出に有効な負荷変動劣化予測モデルの開発を目的とした。

固体高分子形燃料電池の負荷変動劣化モデルは2003年に初めてDarlingらによって報告されて以降、これまで多く提案されているが、いずれも電位上昇時に白金表面が保護皮膜としての機能を持つ白金酸化物で被覆される前に溶解するという理解に基づいており、白金溶解/析出、白金酸化物形成/還元、白金イオン拡散を主要な現象としてモデルを構築している。最近では電解質膜での白金イオンの拡散と析出も考慮したものも提案されるなど、計算が複雑になり入力パラメータが増加する傾向にあるため、活用の障壁の高さにしては劣化予測精度が必ずしも良好とはいえない。また、多くはECSAやラフネスファクターの低下を予測するに過ぎない。そこで本サブテーマでは、1-1で開発しているMEA性能モデルを活用して劣化後の性能も予測できるよう、負荷変動による触媒層内部厚み方向のラフネスファクター分布の予測が可能で活用しやすいモデルの開発に取り組んだ。

開発した劣化モデルでは、上記主要3現象の記述を見直し、白金溶解/析出・白金酸化物形成/還元ではバトラーボルマー式を基本に酸化/還元両方向とも活性化エネルギーに対する粒径や被覆率の影響を考慮した。

$$i_{\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}} = 2Fk^{\circ}_{\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}}(1 - \theta_{\text{PtO}}) \left[\exp\left\{\frac{\alpha_{\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}}F}{RT}(E - E^{\circ}_{\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}})\right\} \exp\left(\frac{\beta}{RT} \cdot \frac{\sigma_{\text{Pt}}V_{\text{Pt}}}{d}\right) - \frac{c_{\text{Pt}^{2+}}}{c^{\circ}} \exp\left\{-\frac{(2 - \alpha_{\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}})F}{RT}(E - E^{\circ}_{\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}})\right\} \exp\left(-\frac{4 - \beta}{RT} \cdot \frac{\sigma_{\text{Pt}}V_{\text{Pt}}}{d}\right) \right]$$

$$i_{\text{Pt}/\text{PtO}} = 2Fk^{\circ}_{\text{Pt}/\text{PtO}} \left[(1 - \theta_{\text{PtO}}) \exp\left\{\frac{\alpha_{\text{Pt}/\text{PtO}}F}{RT}(E - E^{\circ}_{\text{Pt}/\text{PtO}})\right\} \exp\left(\frac{\beta}{RT} \cdot \frac{\sigma_{\text{Pt}}V_{\text{Pt}}}{d}\right) \exp\left(\frac{-\omega\theta_{\text{PtO}}}{RT}\right) - \theta_{\text{PtO}} \left(\frac{c_{\text{H}^{+}}}{c^{\circ}}\right)^2 \exp\left\{-\frac{(2 - \alpha_{\text{Pt}/\text{PtO}})F}{RT}(E - E^{\circ}_{\text{Pt}/\text{PtO}})\right\} \exp\left(-\frac{4 - \beta}{RT} \cdot \frac{\sigma_{\text{Pt}}V_{\text{Pt}}}{d}\right) \exp\left\{\frac{(r - \omega)\theta_{\text{PtO}}}{RT}\right\} \right]$$

また、白金イオン拡散では白金イオンの移動パスであるアイオノマーの屈曲度を考慮した。

$$J_{\text{Pt}^{2+}} = -\frac{\varphi_{\text{ionomer}}}{\tau_{\text{ionomer}}} \cdot \frac{D_{\text{Pt}^{2+}}}{\ell_{\text{CL}}} \cdot \frac{\partial c_{\text{Pt}^{2+}}}{\partial x^*}$$

モデル入力値は表 1-2-1 に示すように触媒層仕様、材料特性だけでなく、運転制御の検討にも活用できるように任意の電位波形を設定可能とした。構築した一次モデルを利用して図 1-2-1 に示すような電位サイクル時の応答電流・被覆率変化や、図 1-2-2 に示すようなラフネスファクターの触媒層厚み方向の分布の変化を模擬することができた。ただし、計算プログラムは汎用性の高い Excel VBA を利用して作成したが、1000 回の電位サイクルを計算するのに 1 日弱要し、計算コストの低減が課題であることが明確になった。そこで Python を利用してコードの改良や並列計算の実装を進めており、30 分以下の達成を見込んでいる。

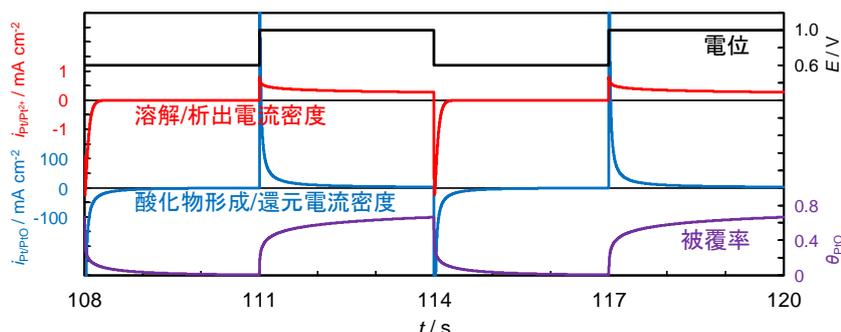


図 1-2-1 電位サイクル時の応答電流・被覆率変化の計算

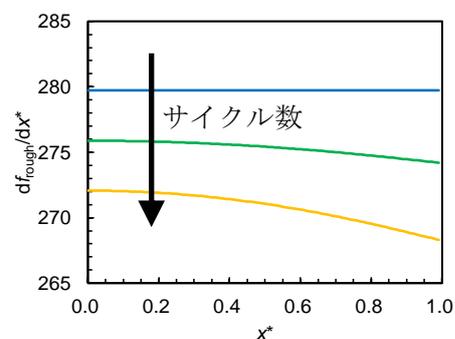


図 1-2-2 電位サイクルによるラフネスファクター分布変化の計算

表 1-2-1 負荷変動劣化モデル入力値

触媒層仕様	材料特性	運転条件
白金担持密度	白金溶解/析出速度定数・移動係数	電位波形(任意)
白金粒径	白金酸化物形成/還元速度定数・移動係数	上限電位
白金担持率	活性化エネルギー・被覆率比	下限電位
触媒層厚み	吸着エネルギー・被覆率比	電位変化速度
アイオノマー・カーボン比	白金表面張力	周期
アイオノマー密度	アイオノマー中白金イオン拡散係数	サイクル回数
アイオノマー屈曲度	アイオノマーイオン交換容量	温度

表 1-2-1 に示したモデル入力値の決定方法の検討も進めている。これらのうち特に材料特性の速度論パラメーターは計算結果に特に影響が大きく、その決定も容易ではない。ただし、構築した一次モデルを活用すれば図 1-2-3 に示すようにサイクリックボルタモグラムの計算も可能であり、短時間で完了する電気化学測定結果のフィッティングにより白金酸化物形成/還元に関するパラメーターを決定できることを見出した。ただし、ボルタモグラムの微細な形状を再現するには、白金粒子の粒径分布をモデルに組み込む必要があることも判明した。

現在取得を進めている耐久データを用いたモデル検証と MEA 性能モデルへの適合を経て今期中に負荷変動劣化予測技術の確立を見込んでいる。

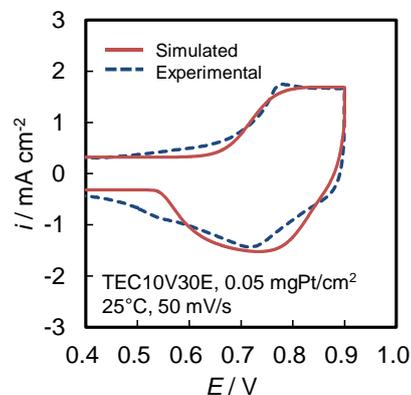


図 1-2-3 サイクリックボルタモグラムの比較

(3) 1-3「コンタミ - S 被毒回復手段 (S による被毒状態からの触媒活性回復手法) 確立のための硫黄種吸着構造および分解・脱離過程の解明」

【国立研究開発法人物質・材料研究機構】

2018 年度下期より、硫黄被毒による電極触媒活性低下の抑制および活性回復手法の確立を目指して、白金表面上における硫黄種の吸着配列、化学状態およびその電位依存性を理解・制御するための基礎的研究に着手した。本課題では、これらの知見に基づいて、吸着硫黄種の分解・脱離メカニズムを解明して、分解・脱離を促進する(回復モード)、あるいは吸着を抑制する(予防モード)ための動作モードを提案する。現在までに、白金単結晶表面上における硫黄種の吸着配列および化学状態を解析するための実験システムの構築を行い、一部の実証を完了するなど順調に推移しており、年度内に当初の目的を達成する見込みである。

まず、電解質水溶液中において種々の電位に保持した白金単結晶表面上における硫黄種の吸着配列をその場観察するための表面 X 線散乱測定システムを立ち上げた。実証試験の位置づけで、酸素還元反応中における白金単結晶表面の計測を実施し、世界で初めて、吸着酸素に由来する超構造をその場観察することに成功した。この超構造を示す回折ピークの強度が酸素還元電流密度と対応する、という実験事実より、観察された吸着酸素は酸素還元反応の中間体であると考えられる。本課題における真の観察対象である硫黄は、実証試験の対象とした酸素より電子密度が大きく、より容易に観察することができるため、年度内に電位に依存した硫黄種の吸着構造を決定できるものと期待される。

加えて、硫黄種の分子構造を決定するための電気化学その場赤外分光測定システムを構築したほか、種々の電位において電気化学処理された白金表面を大気非暴露で X 線光電子分光測定するための新しい真空システムを立ち上げている。これらを駆使して、硫黄種の吸着構造(表面 X 線散乱法)、分子構造(赤外分光法)、化学状態(X 線光電子分光法)およびその電位依存性を明らかにすることによって、回復モード、予防モードのガイドラインとする。



(左図)硫黄種の電位依存吸着構造を決定するための表面 X 線散乱測定システム。

(右図)種々の電位において電気化学処理された電極表面を大気非暴露で X 線光電子分光測定するための真空システム。

以下、サブテーマ 1-1、1-2 の下に設定した課題について進捗を示す。

(4) 1-1-1 「活性表現式と材料・構造パラメータの紐づけと定量化」の実施内容と進捗

本課題においては、1-1 および 1-2 の課題で開発するモデルの構成要素として、特に触媒活性に関わる性能と材料・構造パラメータ、運転条件との関係をこれまでに開発した評価・解析技術を用いて各機関が連動して定量化し、1-1 および 1-2 のそれぞれのモデルに組み込むためのデータを提供する。

放射光や赤外線をプローブとした触媒活性に関わる材料・構造パラメータの新規評価・解析技術を開発した。同時に、粒子径分布の狭い白金ナノ粒子の調製法を確立し、厚さ方向の輸送抵抗を含まない酸素還元反応速度定数計測と交換電流密度(i_0)、酸素に対する反応次数(m)、白金表面の酸化物等による被覆率(θ)、移動係数(a)、Temkin パラメータ(ω)等の電気化学特性パラメータの解析技術の開発を行った。これらの結果を統合し、電気化学パラメータと、触媒活性に関わる材料・構造パラメータとの相関を解明した。これにより、触媒開発の工程数の簡略化が可能となるなど、触媒開発に有益な情報が提供出来る。交換電流密度については、硬 X 線吸収分光法、高エネルギー X 線回折・二体相関関数解析、表面増強赤外分光等により、含酸素種並びにアイオノマーの特異吸着による被覆率については、硬 X 線吸収分光法、軟 X 線吸収分光法により、1-1 および 1-2 のモデルに組み込むためのデータを提供した。また、複数の計測手法からのスペクトル解析により、触媒活性に関わる材料・構造パラメータを抽出し、性能への影響因子を定量的に理解する手法の開発に着手し、硬 X 線吸収分光法の結果から、吸着種の種類、被覆率、その吸着環境、触媒表面の Pt 原子の配列を決定するシミュレーションを行った。

1-1-1 実施内容の最終目標と進捗を表(3)-4 にまとめた。

表 3-4 実施課題 1-1-1 の最終目標と進捗

実施項目	最終目標	成果	達成度	今後の課題
1-1-1-1 放射光を用いた触媒構造解析の技術開発		【京都大学大学院人間・環境学研究科】		
これまでに開発した operando 硬 X 線 EXAFS(EXAFS:広域 X 線吸収微細構造)解析、 operando 硬 X 線 XANES(XANES:吸収端近傍構造)法、高エネルギー X 線回折と二体相関関数解析を活用し、上記開発技術と電気化学計測を統合して、交換電流密度、被覆率等の燃料電池損失要因の定量的把握を行う。		電気化学計測と連動した硬 X 線 XAFS,軟 X 線 XAFS,PDF 解析手法を確立し、電気化学パラメータとの紐付けを開始した。モデルコアシェル触媒を用いて触媒活性の支配因子の定量化を行った。	○	計測で得られた各パラメータとの電気化学パラメータとの紐付けについて、定性的な状況にとどまっており、さらなる定量化が必要。
1-1-1-2 放射光計測による構造・材料パラメータの定量化		【株式会社日産アーク】		
放射光計測により抽出可能な構造・性能パラメータを整理し、スペクトル解析により定量化する。種々運転条件下における MEA 構造解析に適用し、触媒活性に関わる性能と材料・構造パラメータ、運転条件との関係の定量化に貢献する。		オペランド XANES スペクトル解析により、種々運転条件下における MEA 構造解析を実施するため、想定される構造モデルとスペクトルシミュレーションを比較の比較を行い、	○ 計画通り	本事業では、白金系について実施するが、合金系、コアシェル系、非白金系への拡大適用の可能性検討

	構造の定量化を検討する。モデル系で検証した後、実測データへ適用する。		
1-1-1-3 超高感度測定可能な BI-XAFS 法等を用いた電極触媒構造解析 【北海道大学触媒科学研究所】			
電極触媒の構造、電子状態、被覆物質などの構造情報を得て、結果を 1-1-1-1 及び 1-1-1-6 にフィードバックする。	偏光全反射 XAFS および 偏光背面照射高感度 XAFS 法を開発。 酸素種吸着量の関係 高分解能蛍光分光 XAFS による酸素種同定。 高信頼性の汎用 XAFS プログラムの開発。	◎ ○ ○ ○	平坦基板上的 Pt に関して、電位と構造、酸素種の種類、量の関係に関する精度を向上させ、関係式を確立する。 吸着種を選別する の In situ XAFS (MARX-Raman) 法を確立する。 プログラムの高速化と自動化、AI の導入。
1-1-1-4 触媒表面化学種分布計測の技術開発 【北海道大学大学院地球環境科学研究院】			
軟 X 線吸収・発光分光法を用いて、MEA (もしくは CCM) のカソード触媒層内の触媒表面に吸着した酸素種の同定を大気圧下作動状態にて行い、触媒の違いによるプロファイルを得る他、界面振動和周波発生 (VSFG) 分光法と STEM-EDS を用いて Pt およびカーボン混在表面における各種アイオノマー被覆率の作動条件における定量化を動的に計測する。	Operando 軟 X 線吸収分光法を開発。MEA での計測を実施した。 Operando 軟 X 線発光分光用 He パス装置の製作と計測を予定。 溶液セルでの酸素種の計測 アイオノマー被覆状態の計測と可視化	○ ○ ◎ ◎	MEA 運転では消失しない酸素種の同定 温度・湿度の制御と酸素濃度の向上 中間体の計測 劣化試験後の被覆状態観察
1-1-1-5 触媒周辺の反応中間体・吸着物と中心とした構造解析の技術開発 【国立研究開発法人物質・材料研究機構】			
これまで既に構築済みの解析の技術を用い、電池動作下で触媒周辺の電酸素還元反応にあたる反応中間種や水、アイオノマーの構造が触媒活性にどのように影響を与えるかを定量的に明らかにし、燃料電池材料の性能・機能評価を行う。	酸素還元反応進行下での表面増強赤外分光によるその場計測を行い、反応中間種として O ₂ が電極表面に生成することを明らかにした。	○	反応中間種がどのように酸素還元反応に寄与しているのかを詳細に明らかにする必要がある。
1-1-1-6 酸素還元活性解析技術開発 【技術研究組合 FC-Cubic】			
電極触媒の酸素還元活性と設計因子の紐づけに必要な電気化学特性パラメータの解析技術を確立し、設計因子の計測に用いられる各種電極触媒の電気化学的特性パラメータを取得する。	信頼性を向上した電気化学特性パラメータ解析技術を確立する見込み。	○	コアシェル等新規触媒に適用するための改造
1-1-1-7 金属ナノ粒子の連続フロー合成技術開発による触媒量産化と ex-situ XRD による触媒ナノ粒子径・分布の簡便な計測 (技術研究組合 FC-Cubic 再委託) 【国立大学法人静岡大学】			
構造パラメータを制御したナ	ナノ粒子の連続フロー	○	極大値を複数持つ粒子径分布

ノ粒子の連続フロー合成法の開発およびプロジェクト内のモデル触媒としての活用と粉末 X 線回折による粒子径・分布評価法を、MEA の触媒層へ適用する。	合成による触媒量産化技術確立。 粒子径・分布評価法を MEA の触媒層へ適用。		への解析法の適用
1-1-1-8 MEA を用いた酸素還元反応の本質的電気化学反応速度の解析技術開発 【京都大学大学院工学研究科化学工学専攻】			
複数温度条件ならびに複数湿度条件で、カソードにおける酸素還元反応の本質的電気化学反応速度を得る。	湿度依存性のない、厚さ方向の輸送抵抗を含まない酸素還元反応速度定数を 80℃で定式化した。 温度違いのデータ取得中。	○	モデル式の適用範囲の拡大

以下、1-1-1 の個々の実施課題の進捗の紹介を示す。

① 1-1-1-1 放射光を用いた触媒構造解析の技術開発

本テーマでは、これまでに開発した Operando 硬 X 線 EXAFS(EXAFS:広域 X 線吸収微細構造)解析、operando 硬 X 線 XANES(XANES:吸収端近傍構造)法、高エネルギーX 線回折と二体相関関数解析を活用し、上記開発技術と電気化学計測を統合して、交換電流密度、被覆率等の燃料電池損失要因の定量的把握を試みてきた。

Pt へのアイオノマーの特異吸着について、Pt の電子状態の観点から検討できる手法を開発し、実際に I/C=0 と I/C=1 の Pt/C 触媒を XAFS 計測した。RDE による活性評価の結果、I/C の増加とともに酸素還元活性が低下した(図 1-1-1-1)。この原因を明らかにするために、Pt の電子状態の変化からこの点について考察するため、Pt/C 触媒を XAFS 計測し、5d 軌道空孔数を求めた(図 1-1-1-2)。これは、アイオノマーの特異吸着による 5d 軌道空孔数の変化を計測できたことを意味している。I/C が大きい領域ではアイオノマーが Pt 表面に特異吸着することで Pt の活性サイトが減少したためと考えられる。白金酸化物が形成される高電位では 5d 軌道空孔数の差はわずかであり、低電位領域である 0.5-0.8V では大きな差が生じていた。ORR 活性は 0.9V で評価しているため、0.9V における 5d 軌道空孔数のわずかな差が ORR 活性に寄与していると考えられ、電気化学測定では評価が困難であった、0.5V 以上の領域においてスルホ基による吸着現象を評価する手法を開発することができた(図 1-1-1-3)。

【京都大学大学院人間・環境学研究科】

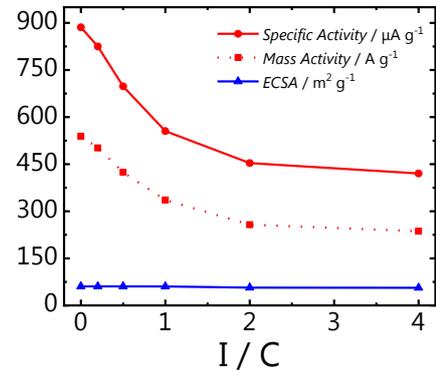


図 1-1-1-1 酸素還元活性の I/C 依存性

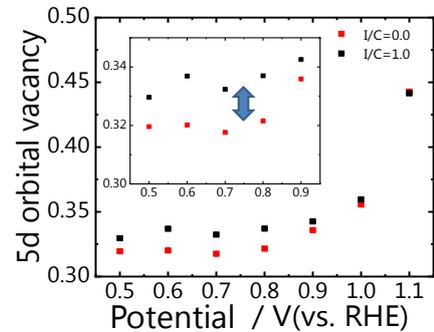


図 1-1-1-2 Pt/C 触媒における 5d 軌道空孔数の I/C 依存性

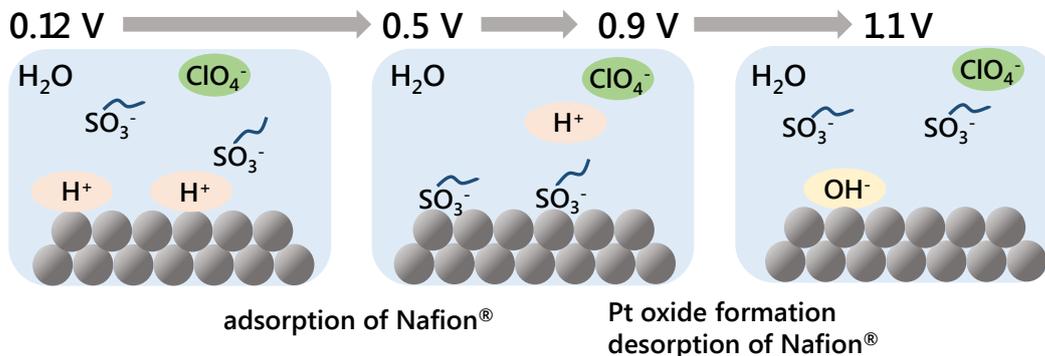


図 1-1-1-3 Pt 触媒上におけるアイオノマーの吸着モデル

次に電気化学測定から得られる各種電気化学パラメーターとオペランド XAFS から得られる Pt の電子状態、結合距離を直接結び付け、活性の支配因子を検討した。反応場の白金の状況のみを計測するために、Pt を Pd ナノ粒子表面に 1 原子層修飾した Pd コア Pt シェルモデル触媒を用いた

。従来の RDE による評価は、25-30°C の HClO₄ 電解液中で行うことが多い。MEA の作動温度である中温域において、RDE による ORR 活性の温度依存性評価の報告例は数少ない。ORR 活性の温度依存性を評価し、Pt の XAFS 測定から触媒の表面情報を抽出することで構造と活性の紐づけを行った。図 1-1-1-4 に溶存酸素濃度の影響を加味した 0.9 V (vs. RHE) における ORR の見かけの反応速度定 (k_{app}) の Arrhenius プロットを Pt/Pd/C (2.25 nm, 4.3 nm, 8.0 nm) と Pt/C (TEC10V30E, T.K.K.) について示した。Pt/C は、温度の逆数と ln(k_{app}) が線形関係にあることがわかる。その傾きから見かけの活性化エネルギー (E_{app}) は 34 kJ/mol と求まり、既報の値とほぼ一致している。Pt/Pd/C は、Pt/C よりも k_{app} は大きい、そのプロットは Arrhenius 式で説明できず、8.0 nm コアの Pt/Pd/C は 40°C、2.3 nm, 4.3 nm コアの Pt/Pd/C は 50°C をピークとして反応

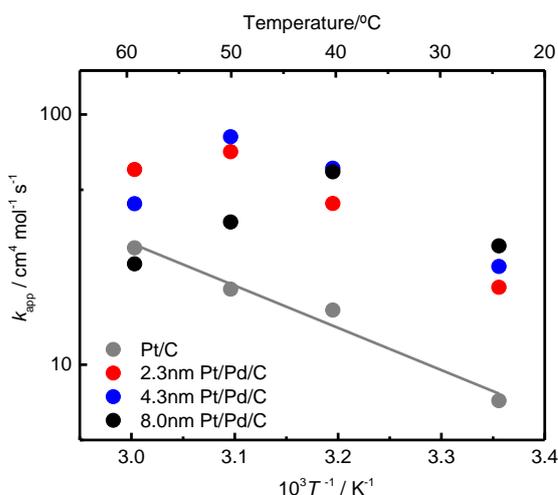


図 1-1-1-4 Pd 粒径の異なる Pt/Pd/C の酸素還元活性の温度依存性

速度が低下したが、60°C では 2.3 nm の Pd コアを有する Pt/Pd/C が最も高い反応速度を示した。これは、コアとなる Pd 粒子の表面状態が粒径によって異なるため、その表面に析出した Pt もその構造や電子状態が変化した結果であると考えられる。なお、3 種類の試料で、それぞれ ECSA の温度依存性は見られず、25°C における ECSA と 60°C から 25°C に戻した時の ECSA は、ほぼ一致していた。EXAFS による Pt-Pt 結合距離の評価の結果、2.3 nm Pd コアの Pt/Pd/C は 25°C では 3 種類の中で最も短い Pt-Pt 結合距離を示し、活性は低かったが、60°C では最適な結合距離に伸張することで最も活性が高くなったと考えられる。以上から、RDE による ORR 活性の温度依存性評価の結果、室温付近における評価ではその性能を全て予測することはできず、中温域での評価が重要であることがわかった。特に将来的に用いられるコアシェル触媒では本手法による評価が必要となると考えられる。

速度が低下したが、60°C では 2.3 nm の Pd コアを有する Pt/Pd/C が最も高い反応速度を示した。これは、コアとなる Pd 粒子の表面状態が粒径によって異なるため、その表面に析出した Pt もその構造や電子状態が変化した結果であると考えられる。なお、3 種類の試料で、それぞれ ECSA の温度依存性は見られず、25°C における ECSA と 60°C から 25°C に戻した時の ECSA は、ほぼ一致していた。EXAFS による Pt-Pt 結合距離の評価の結果、2.3 nm Pd コアの Pt/Pd/C は 25°C では 3 種類の中で最も短い Pt-Pt 結合距離を示し、活性は低かったが、

数の
新
岡
状
た。
こ
化
、幾

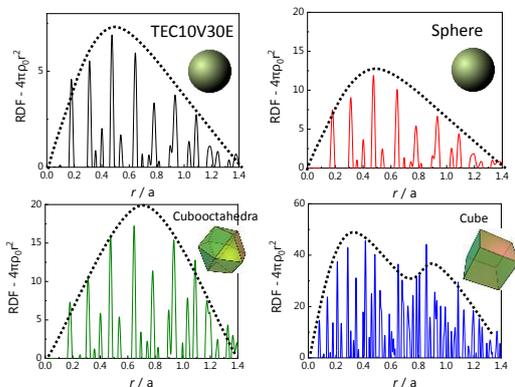


図 1-1-1-5 形状の異なる Pt/C 触媒の X 線全散乱測定結果

高エネルギー X 線回折測定と二体相関関数解析について、得られたデータの解析手法確立に着手した。さらに Operando 軟 X 線 XAFS 解析による酸素 K 吸収端計測にたに着手し、測定手法の確立を行った。静大学製の粒径分布が狭く、形態制御された Pt/C をモデル触媒とし、PDF データから形状因子 (形態) を推定する方法を新たに考案し、具体的には、第一に実験データを解析することで得られる動径分布関数を粒径で規格し、形状のみの情報 (形状因子) とする。次に何学的に求められる形状因子と比較し、パラメータフィッティングを行うことで、形状を推定する。結果を図 1-1-1-5 に示した。触媒形状に

依存して、包絡線が異なることがわかり、X線全散乱測定により、触媒の形状を推定できる可能性を示すことができた。

酸素 K 吸収端の予備的測定はほぼ終了し、Pt 上の酸素吸着種の観測に成功している(図 1-1-1-1-6)。今後、触媒系を変化させた場合の系統的なスペクトル計測、ならびに酸素吸着種の定量的解析について検討を継続して行う。今後は、FC-Cubic と連携して種々のモデル触媒への適用を行うとともに、開発した手法を、NEDO 固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業の他機関の触媒研究に適用する。得られた結果の体系化を図り、産業界の技術開発への展開へ発展させる。

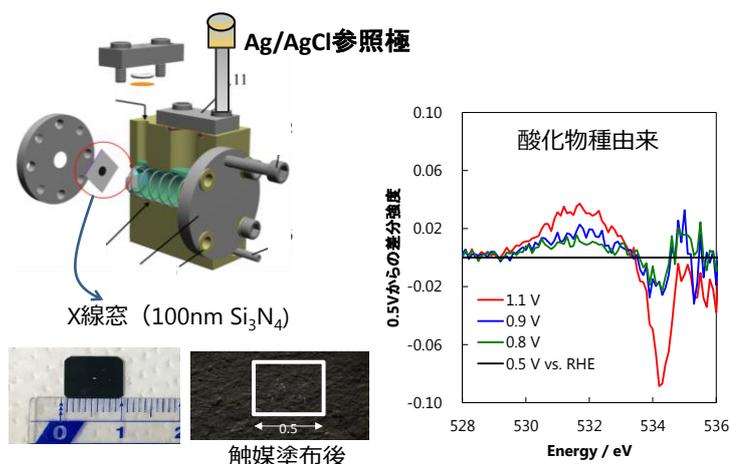


図 1-1-1-1-6 O K-edge 計測セルと得られた結果

② 1-1-1-2 放射光計測による構造・材料パラメータの定量化

【株式会社日産アーク】

FC-Cubic および、京都大学と連携し、放射光計測により得られたデータから、触媒活性に関わる材料・構造パラメータを抽出し、性能への影響因子を定量的に理解することを目標とし、解析を進めている。

まず、現在実施可能な放射光計測とその解析により得られる構造パラメータを俯瞰するため、定量解析を行うべきスペクトル種について検討した。放射光計測において、触媒構造、触媒周辺構造、MEA 構造に関する様々な構造パラメータが求められるが、産業界で活用できるレベルで定量的に解析できるものは、一部に限定されている。一方、放射光計測は、オペランド計測に関して、汎用のラボ分析に対してアドバンテージがある。特に X 線吸収分光法は、オペランドで触媒の構造・電子状態、および反応種の吸着状態についての情報が得られるため、その変化に性能への影響因子が含まれると考えられ、その解析が最も妥当であると考えられる。

これまで、X 線吸収分光スペクトル(XANES)を用いた反応解析は、J. Am. Chem. Soc. 127, 14607, 2005,などに記載されている $\Delta\mu t$ 法と呼ばれる、実験的に得られる差分スペクトルを、別にクラスターモデルに対する理論スペクトルのシミュレーション結果と対比する方法が用いられている。既報では、6 個程度の Pt 粒子からなるクラスターモデルの特徴的な配位構造を仮定して、O 種や OH 種などを吸着させたモデルを考え、そのスペクトルを理論的にシミュレートしている。そのスペクトルを用いて、定量的に吸着種類と被覆率を求めることができるとされている。非常に簡便な方法であり、多用されているものの、非常に単純化されている構造を対象としているため、実際の触媒構造を反映しきれない他、吸着サイトも特殊な形態に限定されており、また、触媒の被覆率の影響や合金成分の影響などの取り込みも十分とは言えない。この課題を改善するため、実際の触媒構造を反映した 1~2nm 程度の大きな触媒モデルを設定し、吸着種の種類、被覆率、その吸着環境、触媒表面の Pt 原子の配列、環境の違いなど多数の特徴を含む構造モデルに対し、全原子の XANES スペクトルを理論計算によりシミュレートすることにより、高精度化した解析を行う

ことを進めている。

2018年度は、触媒構造モデルの検討と、いくつかの構造について、構造計算とスペクトルのシミュレーションを実施した。図 1-1-2-1 に一例を示す。複数の吸着構造に対してシミュレーションを行い、スペクトル情報を蓄積した。

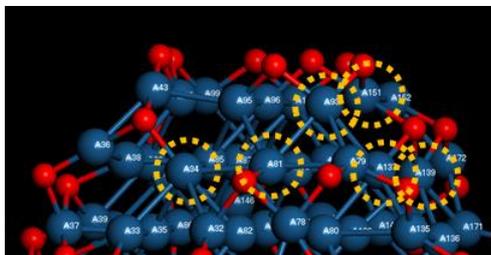


図 1-1-2-1 触媒構造モデルの一例。青は Pt 原子、赤は、O 原子。

2019年度は、スペクトルシミュレーションの精度を向上させた上で、構造情報に変換するプロセスを開発し、スペクトル解析手法を構築する。モデル系で有効性を確認したうえで、種々運転条件において、計測した MEA、RED 触媒の operando-XANES スペクトルを解析し、触媒活性に関わる材料・構造パラメーターを抽出する計画である。

③ 1-1-1-3 超高感度測定可能な BI-XAFS 法等を用いた電極触媒構造解析

【北海道大学触媒科学研究所】

本課題では これまで開発してきた偏光全反射蛍光 XAFS 法、偏光背面照射高感度(BI-)XAFS 法、高分解能蛍光分光 XANES の三つの方法を用いて、現象を単純化したモデル材料を対象とし、電気化学条件下における白金ナノ粒子の電位と構造・電子状態および吸着種(量と種類)との関係を得る研究を行い、その結果を燃料電池解析にフィードバックし、活性予想式のパラメーターを提供することを目的とした。

1. 偏光全反射蛍光 XAFS 法および BI-XAFS 法による 3次元構造電子状態情報の取得

Au,Si 基板およびグラフェンを成長させた Au 表面で、Pt ナノ粒子を成長させたモデル系において、電気化学条件下で偏光全反射蛍光 XAFS 法を測定し、その結果より、Pt の三次元構造や電子状態情報を取得した。それぞれの構造を明らかにするとともに、Si 上の Pt のべた膜、Au 上に成長したグラフェン上の Pt 粒子、Au 上の Pt 原子層の測定から酸素吸着量とポテンシャルの関係を得た。こうした研究の副次的な成果として、Au 上に一原子層を展開する手法である表面制限酸化還元置換法(SLRR)の新しい Pt 原子層形成メカニズムを提唱した。

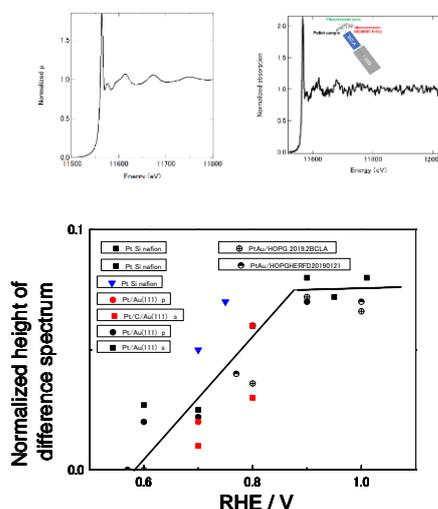


図 1-1-1-3-1 BI-XAFS 法の改良の結果 感度増 100 倍になった。

SPrin8 BL36XU(左)、PF BL7C(右)の結果。下図には電位と白金吸収端のピーク(White Line)強度と電位との関係をプロットした。White Line 強度との強度は酸素種吸着量に比例すると考えられる。

一方 BI-XAFS 法により、HOPG などの基板に $10^{14-15} \text{ cm}^{-2}$ というごく微量の Pt ナノ粒子やその合金ナノ粒子を載せ、それらの電子状態や幾何構造を取得した。特に、BCLA(湾曲結晶ラウエ分光器)の作製、電気化学セルの改良、高感度 XAFS セッティング法の確立により感度を 10^3 倍に上げることができた。図 1-1-1-3-1 に Spring-

8 BL36 XU および PF BL7C の結果を示した。この手法は BL36 XU ではもちろん、建設後 30 年以上たった BL7C でも測定が可能であることがわかった。このことは多くの放射光施設での利用が可能であり、 $10^{14-15} \text{ cm}^{-2}$ (表面単原子層)という低濃度電極表面分析法として確立したことを意味

している。一方、東北大学の和田山グループと共同して、アークプラズマ法で調製した PtCoAu、PtAu ナノ粒子の構造解析を実施し、それぞれのナノ粒子の構造や Pt-Pt 結合と活性との関係を明らかにした。

以上より、図 1-1-3-1 下のような電位と White Line の強度を得た。今後、測定例を増やし、HOPG 上の Pt に関して、電位と構造、酸素種の定量関係の確立と精度の向上を図る。

Pt-Au 合金粒子の解析では、周期表で Pt の隣に存在する Au の吸収端により Pt の XAFS 測定が妨害される。BCLA を用いることで、Au の吸収端による妨害を受けずに XAFS を測定できる Range Extended 法が可能であることを示し、Pt-Au 合金粒子の XAFS による解析を行った。XAFS 解析の信頼性の向上を目指した多吸収端同時解析法、網羅解析法を取り入れた新たな XAFS 解析プログラムのベータ版を作製した。XAFS の信頼性の向上が図れると期待される。今後、リバースモンテカルロ法を追加し、並列計算等による手法の高速化を図っていく。

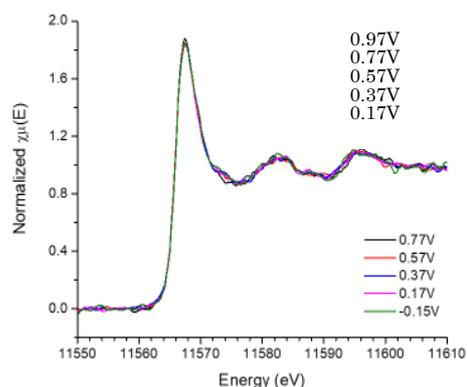


図 1-1-1-3-2 HOPG 平坦基板に展開した PtAu の電位変化 HERFD-XAFS(RHE 換算)

2. 高分解能分光蛍光 XANES 法 による吸着種の同定および定量化

高分解能分光蛍光
(HERFD)XANES 法により Pt
の XANES を高分解能で測定し
た。低濃度にもかかわらず、図 1-
1-1-3-2、1-1-1-3-3 に示すよう
に測定をすることができた

。XANES と吸着種(OH,O)の同定
および定量を行った。図 1-1-1-3-1
と合わせると、0.8V 近辺で、吸着
種が変化し、屈曲が起こっている
可能性があり、今後理論解析を進
める。また、測定例を増やし、吸着
種との関係と定量法を確立する。

一方 Pt に吸着した酸素
の XAFS を、他の酸素種と区別し
、その場観測可能と期待される

MARX-Raman(Multi Atom Resonance X-ray Raman)を観測した。理論的な検討を行い、その適
用限界を明らかにした。

これらの開発により、これまで困難であった触媒表面の吸着種の分離が可能になり、今後の触媒性
能向上に向けての材料開発の指針につながる因子の抽出が可能となった。

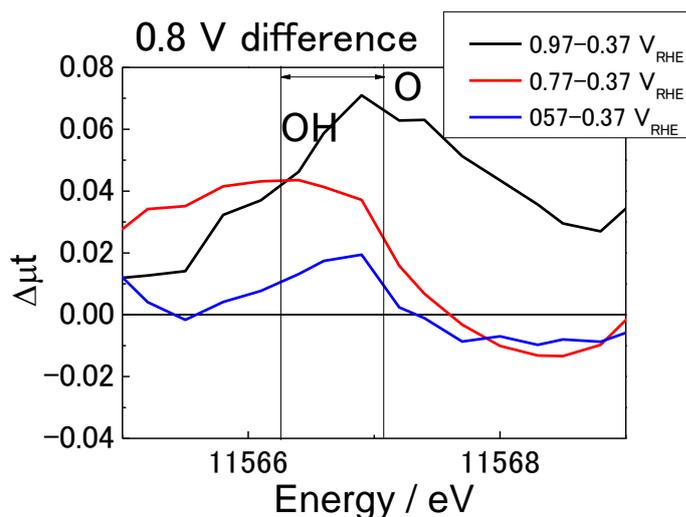


図 1-1-1-3-3 図 1-1-1-3-2 の各電位から 0.37
V_{RHE} で測定したスペクトルを引いた差スペクトル。
0.77V_{RHE} では、OH 吸着種に対応するピークが
現れ、0.97V_{RHE} で 0.8eV 高いところにピークが現
れ、酸素吸着と考えられる。

④ 1-1-1-4 触媒表面化学種分布計測の技術開発

【北海道大学大学院地球環境科学研究院】

[2018年度]SPring-8 BL17SU a ブランチに取りつけた分光電気化学セルを用いた軟 X 線吸収・発光分光装置を利用して、X 線窓表面に固定した Pt/C 触媒における吸着酸素種を酸素飽和電解質溶液中にて計測し、発光スペクトルから酸素種を特定することを検討している。今回、試料位置を工夫し、励起エネルギーを Pt 表面酸化種の吸収に対応する 532.17eV に固定することにより、真空中の Pt/C 触媒であっても 522eV 付近にこれまで観測されなかった発光ピークが複数観測されることがわかった(図 1-1-1-4-1)。つまり電気化学セル内での電位印加や酸素導入に伴う発光スペクトルの変化を励起エネルギーを変えながら計測することで酸素種の組成変化を捉えられる可能性があることが再確認できた。一方、膜電極接合体(MEA)における軟 X 線吸収・発光分光については、当初 BL17SU の b ブランチに設置した顕微分光系に大気圧ヘリウム(He)バリアを設置可能であるため、そこに発光分光器を取りつけることで、Operando 軟 X 線吸収/発光分光が実施できる予定であったが、BL17SU を管理している理化学研究所より発光分光器の設置が難しいとの回答があり、a ブランチに MEA を固定できる大気圧 He パス装置を設置して、マクロ光学系での軟 X 線吸収/発光分光を実施することとした。当面は大気圧 He バリア内での軟 X 線吸収分光測定が可能な兵庫県立大学ニュースバル BL9 にて MEA の立ち上げを行うとともに、MEA を導入できる He パス装置を製作することとした(現在、製作中)。

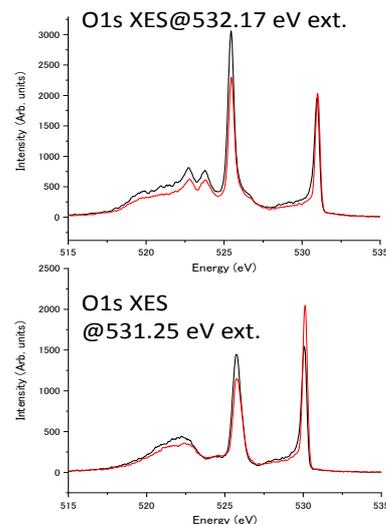


図 1-1-1-4-1.真空中で測定した市販 Pt/C 触媒の O1s 発光スペクトルの励起エネルギー依存性。黒線:30%Pt/C、赤線:50%Pt/C

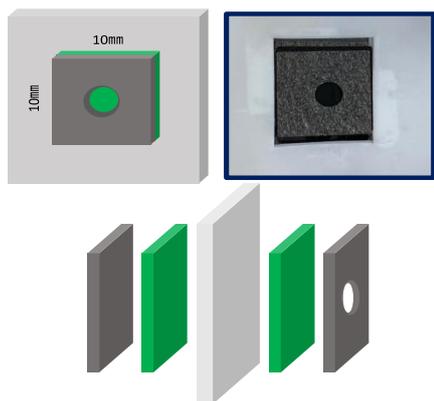


図 1-1-1-4-2.軟 X 線吸収分光用の MEA 模式図(左上)、写真(右上)、ならびに分解図(下)。緑:触媒層、灰色:GDL

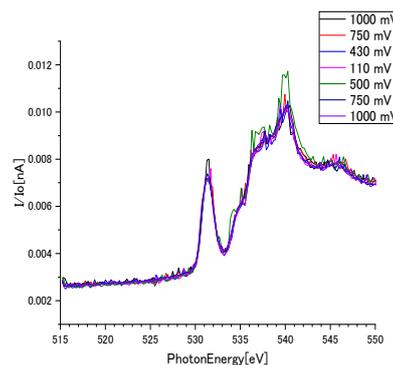


図 1-1-1-4-3.Operando 軟 X 線吸収分光スペクトルの電位依存性。アノード側：加湿 H₂、カソード側：加湿 0.8%O₂+He。

図 1-1-1-4-2 のようにカソード側の GDL にのみ触媒層が露出するよう穴をあけた MEA をニュースバルの軟 X 線発光分光装置に設置した計測系に固定し、アノード側は加湿水素、カソード

側を大気圧 He バリアで希釈した酸素とし、酸素分圧を変えながら 50wt%Pt/C 触媒で調製したカソード側の電極触媒表面吸着種の観測を試みた。ところが、酸素が含まれていない He 大気圧下でも触媒表面に存在する Pt 酸化物の吸収と考えられる 531eV のピークがカソード電位を変化させても消失しなかった(図 1-1-1-4-3)。電解質溶液中での軟 X 線吸収分光測定では、このピークは電位の印加とともに消失したことから(図 1-1-1-4-4)、カソード触媒層最外層への電位印加が適正に行われているか、あるいは触媒層内のアイオノマー量の不足がないかを検討している。

触媒周辺のアイオノマー被覆状態については、Pt 単結晶表面にアイオノマー薄膜を被覆した状態で電気化学 VSFG 分光法によりその配向性と膜厚の関係、さらには酸素還元活性との関連性を、Nafion、Aquivion、および炭化水素系アイオノマーについて詳細に調べている。また、微視的なアイオノマーの変化をしらべるため、比較的大きな 10~25nm 径の触媒粒子を電極触媒性能評価前後ならびに耐久性試験前後でアイオノマー染色を行い、その被覆状態を STEM-EDS マッピングによりアイオノマー被覆率の定量化と変化量計測を進める。現在、目的に合致した染色試薬を RuO₄ や Pb²⁺、Cs⁺ などから選定している。

[2019 年度]ニュースパル BL9 で計測した MEA の軟 X 線吸収スペクトル(図 1-1-1-4-3)において電位印加/掃引後にも消失しなかった酸素種を特定するため、酸化白金(PtO₂)とカーボンブラック(Vulcan)を真空チャンバーに配置し、軟 X 線吸収スペクトル(図 1-1-1-4-5(a))計測後、吸収ピーク位置に励起エネルギーを合わせながら、発光スペクトルを計測したのが図 1-1-1-4-5(b)(c)である。カーボンブラックを 531.82eV で計測した発光スペクトルが図 1-1-1-4-1 上段の Pt/C のスペクトルと類似しており、その他の結果と比べることで、ここで観測された 2 個の小ピークは、炭素担体表面に存在するカルボン酸に帰属できた。一方、図 1-1-1-4-5(b)(c)に現れている発光バンドはいずれも触媒粉体の発光スペクトル(図 1-1-1-4-1)には観測されていないため、MEA のホットプレス前後の軟 X 線発光スペクトルを、励起エネルギーを変えながら測定する必要がある。さらに、溶液電気化学セル中に固定した触媒粉体に 1.0V を印加した状態で 531.1eV で励起した

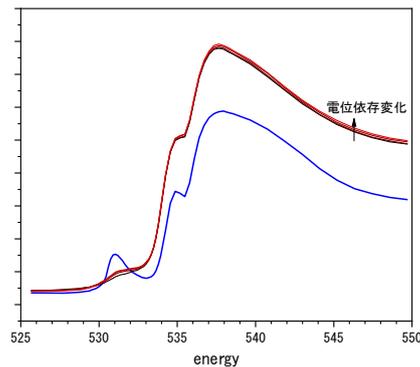


図 1-1-1-4-4.溶液フロー電気化学セルで計測した Pt/C 触媒の電位印加前(青)および電位掃引時(赤・黒)の軟 X 線吸収スペクトル。531eV 付近の大きなピークが電位印加とともに消失している。

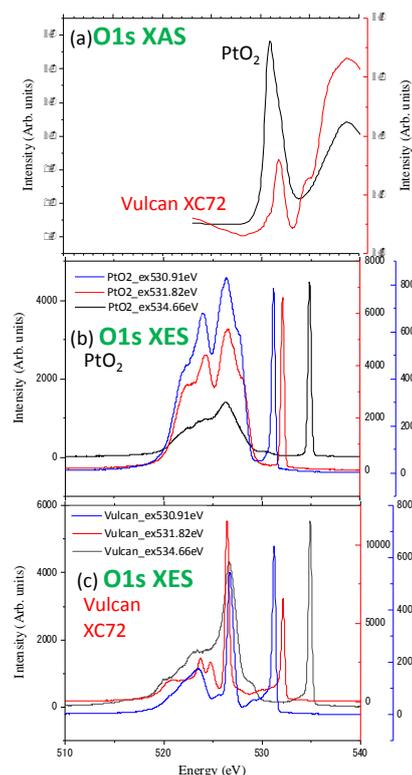


図 1-1-1-4-5.(a)PtO₂(黒)とカーボンブラック(赤)粉体の軟 X 線吸収スペクトルおよび(b)PtO₂および(c)カーボンブラックの軟 X 線発光スペクトル。励起はそれぞれ 530.9(青)、531.8(赤)、534.6eV(黒)

発光スペクトル(図 1-1-1-4-6)には 522eV 付近にカーボンブラックにも PtO₂にも観測されないピークが現れており、励起エネルギーを微妙に変えながら触媒表面を観測することで、中間体を計測可能であることが示唆されている。

また、ニューズバル BL9 にて実施している MEA 運転状態における軟 X 線吸収分光測定については、アイオノマー/カーボン比を増やしたり、カソード触媒層の厚みを低減化したり、あるいは水をカソード表面に載せた状態で電位掃引したり、と図 1-1-1-4-3 で観測される酸素種の吸収ピークが消失する条件を探っているが、未だに原因が明らかではない。現在、電解質溶液を載せて電位印加処理、あるいは MEA のエージング処理前後の軟 X 線吸収スペクトルを計測することを予定している。Operando 軟 X 線発光分光用の

He パス装置については、現在設計が完了し、製作を進めている段階であり、ニューズバル BL9 の吸収計測用と同様の保持機構で MEA のカソード表面計測が可能になる。SPring-8 夏季運転停止時に BL17SU の a ブランチに取り付け、微調整を行い、2019 年度 B 期(10 月～2 月)には測定が開始できるよう整備している。

触媒周辺のアイオノマー被覆状態については、Pt 単結晶表面に Nafion 薄膜を被覆した状態で酸素還元反応に及ぼす膜厚の影響を Pt(100)および Pt(110)面について回転ディスク電極により評価している。期間中には Pt(111)面で得られた結果と同様の傾向が得られる見込みである。炭化水素系アイオノマー膜については膜厚制御が難しいところだが、Pt(111)面について進めている。Nafion 染色触媒の STEM-EDS 観察によるアイオノマー被覆状態の観察については、複数の染色剤を試し、比較的大きな触媒粒子(PtNi ナノフレーム)をターゲットとして調製直後の触媒について計測をおこなった。その結果、Pb²⁺染色がもっとも適していると判断し、期間内に耐久性加速試験前後の触媒について評価する。また、アイオノマー被覆状態を計測するため、表面増強赤外吸収(SEIRA)活性な金表面に触媒のみを塗布し、液相に Nafion 分散液を載せた状態で、スペクトルの経時変化を追跡したところ、Nafion の C-F 吸収によるバンドの増大が観測され、アイオノマー吸着挙動が観測できる可能性を明らかにした。

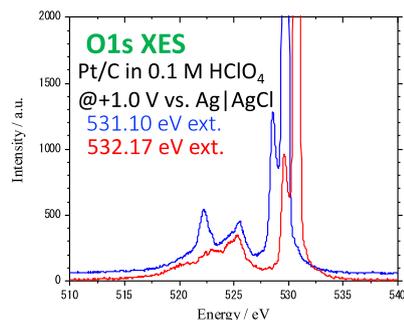


図 1-1-1-4-6.溶液フロー電気化学セルで計測した Pt/C 触媒の酸化皮膜存在下での軟 X 線発光スペクトル。531.1eV 励起の際、522eV 付近に特徴的なピークが観測されており、この酸素種はカーボン担体やPtO₂では観測されていない。

⑤ 1-1-1-5 触媒周辺の反応中間体・吸着物と中心とした構造解析の技術開発

【国立研究開発法人物質・材料研究機構】

燃料電池の触媒特性を改善・評価するために、不均質で複雑な固体高分子形燃料電池のMEAにおいて、電極、触媒、アイオノマーの表面・界面での共吸着種(水分子、酸素分子、一酸化炭素など)の挙動を分子レベルで解明する必要がある。酸素還元反応は触媒表面に O_2 が吸着することで反応が開始するため、電気化学測定から求まる触媒表面のPt酸化物の形成と分光測定から求まる反応中間体の被覆率から真の酸素還元電流への寄与を求め、酸素還元反応活性への寄与を定量化することを目指す。

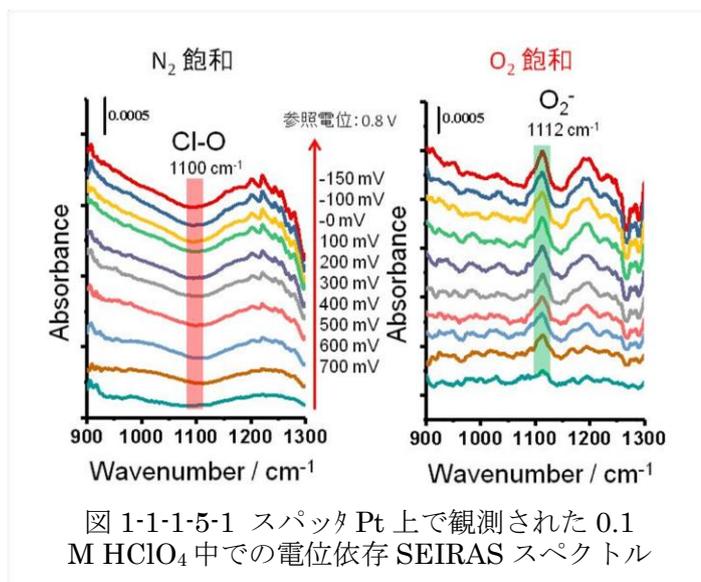


図 1-1-1-5-1 スパッタ Pt 上で観測された 0.1 M HClO₄ 中での電位依存 SEIRAS スペクトル

2017 年度から 2018 年度にかけて、電極触媒表面に吸着している OH 基、OOH 基、HOOH、HOH 等の化学種の定量解析を目的として酸素還元反応(ORR)を表面増強赤外分光法(SEIRAS)を用い、電位制御下でその場追跡を行った。

図 1-1-1-5-1 に 0.1 M HClO₄ 溶液中で N₂ 飽和下および O₂ 飽和下で測定した SEIRAS スペクトルである。N₂ 飽和下では、1100cm⁻¹ にブロードな下向きのピークが観測されており、電位が負になるにつれ触媒表面が、ClO₄⁻ アニオンで覆われていることが分かる。一方、酸素飽和下では、新たに 1112cm⁻¹ に上向きのピークが観測されており、これは ClO₄⁻ イオンの脱離に伴ない O₂ が電極表面に生成したことを意味している。図 1-1-1-5-2 は酸素還元反応が進行下で観測された O₂ の吸光度および、吸着 H₂O の吸光度変化の電位依存性を示した。O₂ の増加にともない、Pt 上に吸着した H₂O の吸光度も同じように増加していることから、O₂ の生成に伴い H₂O が生成していることが示唆される。O₂ の観測は酸素還元反応が進行するうえで重要な指標となると考え

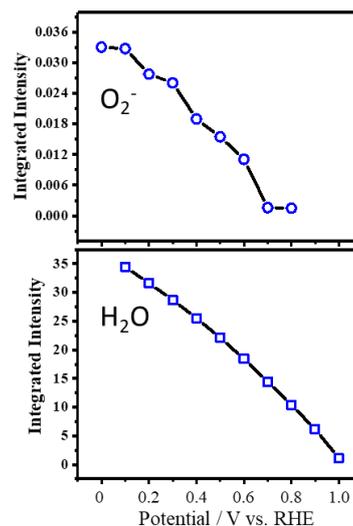


図 1-1-1-5-2 ORR 進行下で観測された O₂ および吸着 H₂O の吸光度変化の電位依存

られることから、各種触媒表面上で白金表面がどの程度露出しているかを示す指標となると考えられるため、今後電気化学測定から求まる触媒表面のPt酸化物の形成と分光測定から求まる反応中間体の被覆率から真の酸素還元電流への寄与を求め、酸素還元反応活性への寄与を定量化することを目指し、最終的に電池動作下での個々の触媒の劣化(溶出)におよぼす触媒周辺の構造を調べる基盤技術を確立し、産業界の燃料電池技術開発に貢献する。

⑥ 1-1-1-6 酸素還元活性解析技術開発

【技術研究組合FC-Cubic】

これまでの電極触媒研究で、酸素還元活性と構造・組成・形態といった電極触媒設計因子の相関を明確にする取り組みがなされてきたが、高活性触媒の設計につながっているとはいえない。これは、活性が構造・組成・形態によって直接決定されるものではなく、それらをつなげる中間パラメーター、具体的にいえば、Butler-Volmer式(BV式)に基づいた酸素還元電流の表現式に含まれる交換電流密度、移動係数等の電気化学的特性を把握できていないことが一因である。そこで本課題では、電極触媒の酸素還元活性と設計因子の紐づけに必要な電気化学特性パラメーターの解析技術を確立し、設計因子の計測に用いられる各種電極触媒の電気化学的特性パラメーターを取得することを目標とした。

解析対象パラメーターは、報告されている種々のBV式を次のように一般化した、

$$i = A_{EC} L_{Pt} i_0 \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^{eq}} \right)^m (1 - \theta) \exp \left[-\frac{\alpha F (E - E^{eq})}{RT} \right] \exp \left(-\frac{\omega \theta}{RT} \right)$$

における交換電流密度 (i_0)、酸素に対する反応次数 (m)、白金表面の酸化物等による被覆率 (θ)、移動係数 (a)、Temkinパラメーター (ω) の5つとした。 i_0 、 a 、 ω はそれぞれ単独での解析は困難であるが、 $c_{O_2}/c_{O_2}^{eq} = 1 - i/i_L$ を用いることでBV式を、

$$\log \frac{i}{A_{EC} L_{Pt} (1 - i/i_L)^m (1 - \theta)} = \log i_0 - \alpha \frac{F(E - E^{eq})}{2.303RT} - \omega \frac{\theta}{2.303RT}$$

のように変形できるため、実験条件で求めた左辺および右辺の $F(E - E^{eq})/2.303RT$ と $-\theta/2.303RT$ を空間座標にプロットすることで、得られた平面の切片から $\log i_0$ が、傾きから a, ω が求められる。RDEを用いて、ORR活性評価用に100rpmから2500rpmまで5水準の回転速度で取得した実測データを空間座標上にプロットしたところ、データが近接しており平面に近似することが困難だった。データの分布を広げる手段として、カソーディック走査データを活用することを試みたところ、走査速度等を変えずに1水準のみでも、図1-1-1-6-1(a)に示すようにデータが空間座標上に広く分布し近似平面を求められ、 i_0, a, ω の解析が可能であることを確認した。

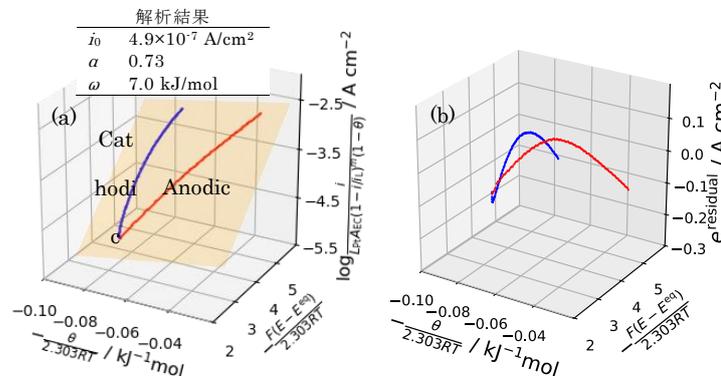


図 1-1-1-6-1 空間座標プロット(a)とデータ・近似平面の残差(b)(10mV/s,900rpm,TEC10V30E)

ただし、カソードイック走査時の θ を白金酸化物還元電流から求める際、白金酸化物還元が電気二重層領域でも終了しないため、図 1-1-1-6-2 に示すように上限 0.5V の CV をバックグラウンド用に別途取得する必要がある。さらに、図 1-1-1-6-1 (b) に示したデータと近似平面の残差から、実際のデータは平面ではなく曲面を形成していることが判明し、解析の信頼性が十分とは言えない。取得データそのもの、特に酸化物を PtO のみと見なして推定している被覆率の信頼性が不十分であることが原因とみられるため、新たな被覆率推定方法の検討を進めており、これにより電気化学的特性パラメーター解析技術の確立を見込んでいる。

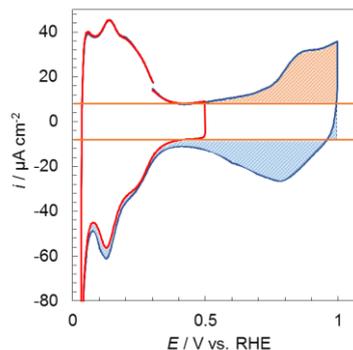


図 1-1-1-6-2 上限電位の異なる CV を用いた白金酸化物還元電流の抽出 (10mV/s, 900rpm, TEC10V30E)

⑦ 1-1-1-7 金属ナノ粒子の連続フロー合成技術開発による触媒量産化と ex-situ XRD による触媒ナノ粒子径・分布の簡便な計測

(技術研究組合 FC-Cubic 再委託) 【国立大学法人静岡大学】

触媒調製量増加を目指し、これまでのバッチ式に代わる合成法として金属ナノ粒子の連続フロー合成技術を開発した。2018 年度に連続フロー合成システムを立ち上げ、条件を検討することで粒子径分布の狭い白金ナノ粒子の調製法を確立した(図 1-1-1-7-1)。30 時間の反応で、300mg の触媒合成を達成している。2019 年度には、調製および後処理条件を検討し、平均径 2.1~3.3nm で粒子径制御した触媒調製に成功した。

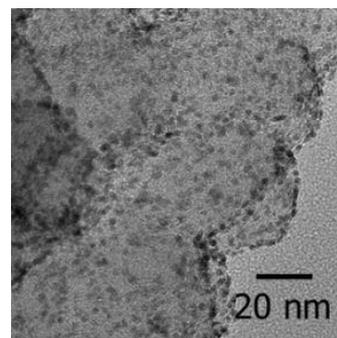


図 1-1-1-7-1 連続フロー合成で調製した触媒の TEM 像

ex-situ 粉末 XRD による触媒ナノ粒子径・分布の簡便な計測評価法の開発では、2018 年度に、回転電極法で劣化した触媒へ粉末 XRD スペクトルの

Whole power pattern fitting(WPPF)解析を適用した。 負荷応答 2000 サイクル後の触媒を、粉末 XRD 及び TEM 観察で評価した結果、劣化後の触媒は、TEM 像では粒子径の判別が困難な凝集粒子を多く含むことから、結晶子径・分布の評価には、粉末 XRD スペクトルの WPPF 解析が有効であることを明らかにした。 2019 年度には、本手法を MEA 触媒層へ適用するため、本学で調製した平均粒子径 3nm の白金ナノ粒子触媒を、山梨県産業技術センターにて MEA 化し耐久劣化試験を行った。粉末 XRD スペクトルの WPPF 解析を、劣化後の MEA 触媒層に適用した結果、実測スペクトルとシミュレーションスペクトルの差分が大きくなり、妥当な結果が得られなかった。要因として、長時間の劣化触媒には極大が複数存在した粒子径分布になることが挙げられる。他の分析手法で求めた粒子径のおおよその値を、フィッティングの初期条件として与えることで、解析精度が改善されると考えられる。

⑧ 1-1-1-8 MEA を用いた酸素還元反応の本質的電気化学反応速度の解析技術開発

【京都大学大学院工学研究科化学工学専攻】

触媒層厚さ方向の物質輸送抵抗を含まない酸素還元反応(ORR)速度式は、1-1 で開発する理論モデルを用いた性能予測に必要なパラメーターである。1-1-2-4 の白金スリット触媒を用いた実験で得られる、酸素のアイオノマー透過抵抗の測定結果と合わせることで、担持触媒の ORR 速度定数を推定できる。

MPL 付ガス拡散層に白金スパッタを行うことで薄層化電極を作製し、これを用いて、セル温度 80°Cでの物質輸送抵抗を含まない ECSA あたりの ORR 速度定数を決定した。電極面積あたりの白金量はスパッタ時間(10~120 分)で調整し、0.0144~0.140 mg/cm² であった。得られた触媒は白金粒子がカーボンブラックを被覆した状態であった。白金担持量あたりの電気化学的表面積 ECSA はスパッタ時間 100 分以下ではスパッタ時間に依らず 3.28 m²g⁻¹ で一定であった。スパッタした白金の X 線回折パターンは白金粉末のパターンと一致し、結晶面によるスパッタ電極と担持触媒の活性差は考慮しなくてよいことがわかった。スパッタ時間が 50、70、100 分のスパッ

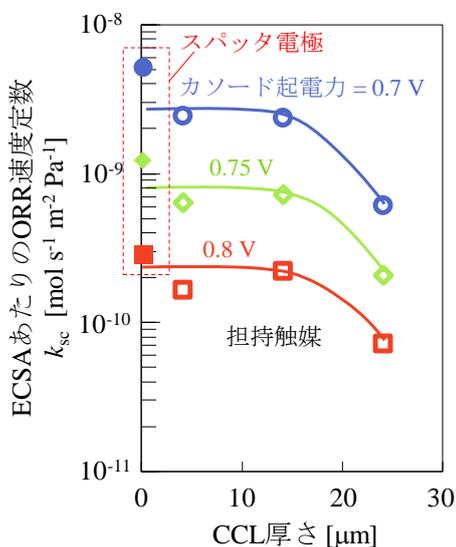


図 1-1-1-8-1. スパッタ触媒と担持触媒の ECSA あたりの ORR 速度定数 (80°C)

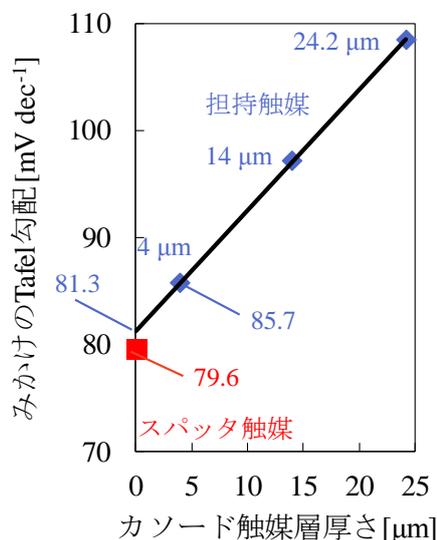


図 1-1-1-8-2. 厚さ方向物質輸送抵抗がみかけの Tafel 勾配に与える影響

タ触媒を用いてセル実験を行い、分極曲線を測定した。80°Cで得られた ECSA あたりの ORR 速度定数を図 1-1-1-8-1 に示す。担持触媒では触媒層を薄くすると ORR 速度定数が増大し、ある厚さ以下で上限値を示した。スパッタ触媒で得られた ORR 速度定数はこの上限値よりも大きかった。スパッタ触媒の Tafel 勾配は 79.6 mV/decade (移動係数: $n\alpha = 0.880$)であった。触媒層厚さ方向のプロトン輸送抵抗は見かけの Tafel 勾配の値を実際よりも増大させる。図 1-1-8-2 に示すように担持触媒では見かけの Tafel 勾配は触媒層が薄くなるほど低下し、4.0 μm の厚さでは 85.7 mV/dec.であった。スパッタ触媒で得られた Tafel 勾配はこれよりも小さく、また担持触媒の見かけの Tafel 勾配を 0 μm に外

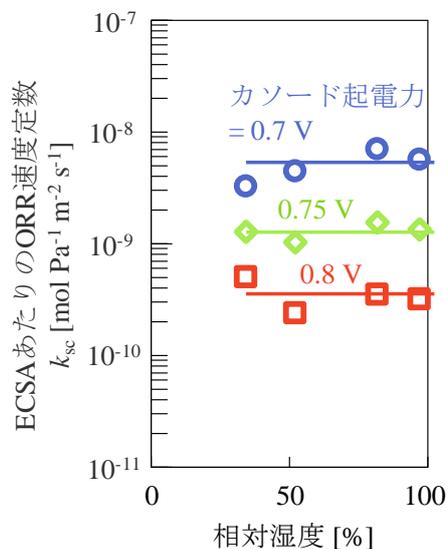


図 1-1-1-8-3. ORR 速度定数の相対湿度依存性 (80°C)

挿した値 81.3 mV/dec. とほぼ一致した。これは、スパッタ電極が厚さ 0 μm の担持触媒層に相当することを示している。ECSA の湿度依存性を考慮すると、図 1-1-8-3 に示すように反応速度定数は相対湿度によらずほぼ一定とみなすことができた。担持触媒での ORR 速度定数の湿度依存性はアイオノマーに起因していると考えられる。最終的に、80°C での ECSA あたりの ORR 速度定数 k_{sc} はカソード起電力 E_c に対して次のように定式化された。

$$k_{sc} = 3.28 \text{ mol m}^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \exp(-E_c/0.0346 \text{ V}) \quad (1)$$

ORR 速度定数 k_{sc} の温度依存性のデータの測定を進めており、実施期間終了までに温度依存性を表す活性化エネルギーの値を決定する予定である。

(5) 1-1-2 「電極内酸素・水輸送・プロトン移動抵抗と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化」の実施内容と進捗

本課題においては、1-1 および 1-2 の課題で開発するモデルの構成要素として、特に物質移動性能・耐久性に関わる性能と材料・構造パラメーター、運転条件との関係をこれまでに開発した評価・解析技術を用いて各機関が連動して定量化し、1-1 および 1-2 のそれぞれのモデルに組み込むためのデータを提供することとしている。

アイオノマー層の乾燥時と加湿時のマイクロ構造と輸送物性値の計測を行い、吸着水と思われる粒子表面被覆層を見出し、QCM 測定等から厚さ 100 nm 以下では物性が異なることを明らかにし、また、数値シミュレーションによるアイオノマー膨潤の効果も考慮した触媒層の輸送物性値推算法を開発し、アイオノマーの酸素透過抵抗の定量化法も提案した。また、カーボン上と白金上のアイオノマーで水分分布が異なることを実測した。MEA 内水分分布計測で、3次元計測を可能とし、液水滞留量とセル電圧不安定化の関係を示すとともに、液水発生開始部位を特定した。触媒層では、数値シミュレーションで液水生成と酸素輸送抵抗増大を再現できた。また、触媒層構造の観察を行うとともに、輸送物性値計測結果から構造パラメーターを決定する方法の開発が進んだ。これらの結果、所望のセル性能を達成するのに最適な触媒層構造を提案する見込みである。

1-1-2 実施内容の最終目標と進捗を表(3)-5 にまとめた。

表(3)-5 実施課題 1-1-2 の最終目標と進捗

最終目標(2019 年度末)	成果	達成度	今後の課題
1-1-2-1 放射光を用いたアイオノマー構造解析の技術開発			
【京都大学大学院人間・環境学研究科】			
これまでに開発した operando 軟 X 線 EXAFS 解析によるスルホ基の状態解析、operando 斜入射 X 線小角法によるアイオノマーの結晶性等の構造情報の知見を統合的に活用し、上記開発技術と電気化学計測を統合して、IR 損等の燃料電池損失要因の定量的把握を行う。	燃料電池作動条件下でのその場斜入射 X 線小角法による Pt 触媒上のアイオノマー構造解析により、アニーリングによりアイオノマーの結晶性が増加し、親水性ドメインの成長が抑制され、プロトン伝導度が低下すること、膜厚の低下に伴い、親水性領域と疎水性領域の規則構造の発達が抑制され、10nm 以下の膜厚では規則構造が	○	今後の高温低加湿条件下等の計測範囲の拡張、プロトン伝導度だけでなくアイオノマー薄膜の酸素透過

	形成できず、ランダムな構造となることを明らかにした。		等の物性評価との比較
1-1-2-2 触媒層被覆状態構造・物質輸送特性推算 【技術研究組合FC-Cubic】			
触媒粒子および担体の被覆状態微視的構造および触媒粒子表面への物質輸送特性を推算する技術を開発する。	MEA 触媒層薄片のクライオ TEM 観察で吸着水によると思われる粒子表面の被覆層の存在を見出した。 平坦基板上的ナフィオン薄膜の QCM 測定で含水率と粘弾性の湿度依存性が膜厚 100nm 以下とそれ以上で異なる傾向が得られた。	△	ナフィオン薄膜の酸素透過性測定
1-1-2-3 触媒層微細構造の評価技術開発 (技術研究組合FC-Cubic再委託)【茨城大学】			
触媒層に対する斜入射中性子小角散乱による評価結果をもとにプロトン伝導性や酸素ガス透過性と薄膜構造の関係を明確化し、高性能な触媒設計の指針を示す。	シリコン基板上に模擬したモデル触媒を作成し中性子反射率計によって乾燥、加湿時の構造評価を実施した。カーボン上ではイオノマー層中央に水分量が多い層状構造の出現を確認し、白金および炭素上の加湿状態と異なることを明らかにした。	○	炭素上にドット形状の白金が担持されたモデル触媒における中性子反射率を実施して、実触媒における水分の理解につなげる
1-1-2-4 酸素のイオノマー透過抵抗の解析 【京都大学大学院工学研究科化学工学専攻】			
複数温度条件ならびに複数湿度条件で、カソードにおける酸素のイオノマー透過抵抗の値を得る。	白金スリットにイオノマー分散液を塗布し、乾燥させることで、膜厚数 nm のイオノマーをスリット上に製膜することに成功した。白金スリット触媒を用いて IV 測定が可能となり、イオノマーの酸素透過抵抗の計測を進めている。白金スリット触媒の数学モデルを確立し、イオノマーの酸素透過抵抗と電流密度の関係がシミュレーション可能となったことから、イオノマーの酸素透過抵抗の定量方法が確立できる見込みである。	○	白金スリット触媒を用いて得られた分極曲線とシミュレーション結果から、イオノマー中の酸素透過抵抗による電流密度の上限値や性能達成に必要な酸素透過性を明らかにする。
1-1-2-5 液水生成・酸素移動の連成解析に基づく電極内酸素拡散性の定量化技術の開発 【東京大学】			
触媒層内部における液水分布の制御を可能とする因子(材料・構造パラメーター、運転条件)を	・液水生成・酸素拡散評価のシミュレータに湿度によるイオノマーの膨潤の影響を導入した。	○	・触媒層構造や相対湿度が酸素拡

<p>明らかにする。さらに、触媒層内部の液水分布が酸素拡散性に与える影響を定量化し、電流密度向上の上限値を明示する。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ 相対湿度が触媒層の酸素拡散性に与える影響を定量化し、相関式として整理した。 ・ 開発した液水生成・酸素拡散の連成シミュレータにより、多様な触媒層内部における液水分布と酸素拡散性を評価し、プロジェクト共通触媒層(TEC10V30E)における結果と比較し、最適な触媒層構造を提案する(2019年度末成果見込み)。 		<p>散性に与える影響を定量化でき、燃料電池全体を記述するモデルに結果を組み込むことで電流密度向上の指針を提示できると考えられる。</p>
<p>1-1-2-6 MEA 内部液水定量化による燃料電池性能の解析 【東京工業大学】</p>			
<p>X線可視化技術の進展によりMEA内の液水定量化ができるようになった。この技術を活用してMEA内の液水滞留箇所を特定するとともに、液水滞留時に燃料電池の電流電圧曲線などの電気信号(電圧変化、インピーダンス変化など)がどのような影響を受けるか定量的に明確にする。</p>	<p>2次元X線透過計測とGDLのCT計測を行い、液水滞留とGDLの3次元局所構造との相関関係を調査した。CTデータからGDL内の空隙径分布を算出し、液水分布と相関係数を計算した結果、3-9μmの空隙径を持つ領域で液水が生成滞留しやすいことが分かった。</p> <p>また高時間分解能の2次元可視化により液水滞留により電圧が不安定になっている様子をリアルタイムに観測することができた。</p> <p>2019年度でCTセルを作成し、液水の3次元滞留構造を観察する。またMEA内の温度計測を行い温度場と液水滞留との相関関係を得る。また液水滞留のガス輸送への影響を調べるため数値シミュレーションを行う。</p>	<p>○達成</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ X線の高輝度化さらなる高時間分解能計測(計測時間1秒以下) ・ 高空間分解能化 ・ 高電流密度域での液水観察
<p>1-1-2-7 アイオノマーにおける物質輸送性の評価と解析 【学校法人上智学院】</p>			
<p>2017~2017年度に開発したモデルアイオノマーとアイオノマーの分散状態、吸着状態、酸素透過性、プロトン伝導性などの評価方法を活用して、アイオノマー単体またはMEA中におけるアイオノマーの物質輸送性を評価することで、MEA構成、MEA作製条件、運転条件とアイオノマーにおける各物質輸送性の関係を明らかにする。</p>	<p>各種モデルアイオノマーを用い、MEA中の触媒層における酸素透過性を限界電流密度法により解析し、化学構造と酸素輸送の関係を明らかにした。さらに、触媒層作製条件(I/C、触媒量、溶媒など)と酸素透過性や交流インピーダンス測定による電荷移動抵抗の関係を調査した。</p>	<p>○</p>	<p>酸素輸送抵抗の大幅な削減のためのコンセプト創出</p>
<p>1-1-2-8 シミュレーションによる電極内物質輸送特性予測の技術開発 【東北大学流体科学研究所】</p>			
<p>フッ素系・炭化水素系アイオノマーに関し、数値シミュレーションによりそれらのプロトン輸送特性、酸素透過特性と膜内部の構造・環境の関係を把握し、</p>	<p>アイオノマーの膜厚とプロトン輸送特性の相関を解析し、プロトン輸送生に関する膜厚の依存性とその発生メカニズムを特定した。</p>	<p>○達成</p>	<p>触媒層構造とプロトン輸送、酸素透過特性を連</p>

<p>これらの物質輸送特性に影響を及ぼす因子を特定し、そのメカニズムの解明を行う。この知見を用いて、アイオノマーの輸送特性改善に向けての指針の提案を行う。また、アイオノマー表面での酸素散乱モデルを構築し、1-1-2-5の数値計算にフィードバックする。</p>	<p>アイオノマーの酸素透過抵抗を見積もる手法を開発した。また、アイオノマーのどの領域で酸素透過抵抗が生じているかを特定した。アイオノマー表面の酸素散乱特性を解析するシミュレータを開発した。</p>	<p>成させた触媒層全体の物質輸送特性解析</p>
---	---	---------------------------

以下に 1-1-2 の個々の課題の進捗詳細を示す。

① 1-1-2-1 放射光を用いたアイオノマー構造解析の技術開発

2018年度は2017年度に引き続き、オペランド斜入射 X 線小角散乱(GISAXS)を用いて電極触媒周辺の構造解析を行った。GISAXS の特徴は、入射角度が非常に小さく、基板に対して平行に近い角度から X 線を照射することである。これによって、基板による X 線の吸収が起こらないだけでなく、試料に対する X 線照射面積が大きくなるため、高い散乱強度を示す。そのため、GISAXS によって薄膜の表面構造評価などを行うことが可能である。研究では、SiN 型 P ドープ基板上にスパッタリングによって Pt を蒸着させ、その上に厚さ 10nm から 200nm のナフィオン膜を作製した。塗布したナフィオン膜を N₂ 雰囲気下、120°C から 240°C でアニール処理した。膜厚はエリプソメトリーにより測定した。これらのサンプルをオペランド GISAXS 測定用のセルに設置し、Spring-8 BL40B2 の放射光施設によって測定を行った。GISAXS の測定は入射角度 0.14° の放射光 X 線(12.4 keV)を試料に照射し、2 次元検出器によって散乱光を測定することによって行った。

図 1-1-2-1-1 に交流インピーダンス法により得られた各膜厚、アニール処理温度におけるナフィオン膜のプロトン伝導度を示す。図 1-1-2-1-1 より膜厚の減少に伴い、プロトン伝導度が減少していることがわかる。またアニール処理によってもプロトン伝導度は減少しており、膜厚が小さいナフィオンの方がプロトン伝導度が大きく減少する温度が上昇することが明らかとなった。図 1-1-2-1-2 に加湿雰囲気下での GISAXS 測定によって膜厚とアニール処理温度の異なるナフィオン膜の構造評価した結果を示す。50nm と 200 nm のナフィオン膜のいずれもアニール温度の上昇に伴い、 $q = 1.5\text{-}2.5 \text{ nm}^{-1}$ に親水性の規則構造に由来するイオノマーピークと呼ばれる散乱強度が小さくなった。しかし、200 nm に比べて 50nm のナフィオン膜の方がイオノマーピークの強度が大幅に減少するアニール温度が高い結果となった。加湿雰囲気下での GISAXS 測定に加えて、加湿雰囲気下での斜入射 X 線広角散乱測定により膜厚とアニール処理温度の異なるナフィオン膜の疎水性の規則構造を調べた。その結果、200 nm に比べて 50nm のナフィオン膜の方が、より高いアニール温度で疎水性の規則構造の結晶性が増加することがわかった。この結果は GISAXS 測定の結果と一致しており、これらの結果から図 1-1-2-1-3 に示すようにナフィオン膜は膜厚が小さくなることで基板との相互作用が大きくなり、ガラス転移温度が増加したと考えられる。膜厚の減少した際にプロトン伝導度が大きく減少する温度が上昇する理由は、ナフィオンのガラス転移温度が上昇に由来すると考えられる。

上記の加湿雰囲気下での GISAXS 測定に加えて、加湿加熱雰囲気下での GISAXS 測定による膜厚の異なるナフィオン膜の構造評価も行った。50nm と 200 nm のナフィオン膜のいずれもアニール温度の上昇に伴い、

【京都大学大学院人間・環境学研究科】

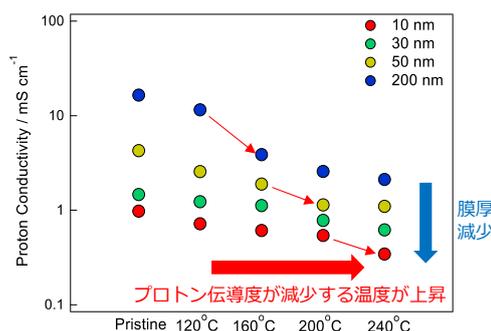


図 1-1-2-1-1 プロトン伝導度の膜厚とアニール温度依存性

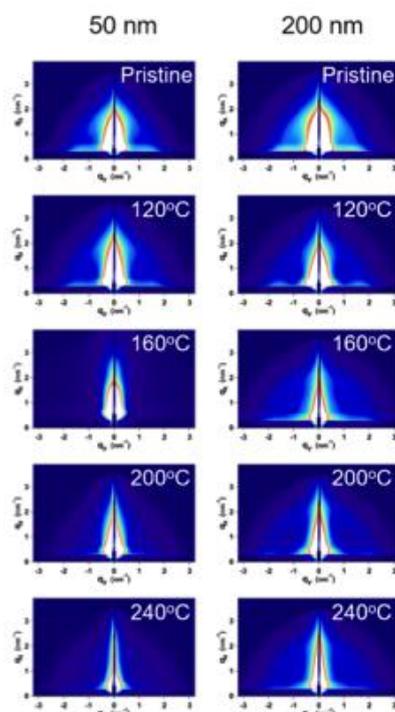


図 1-1-2-1-2 GISAXS 測定結果 膜厚とアニール温度による影響

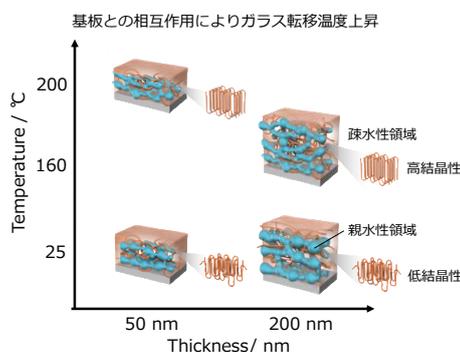


図 1-1-2-1-3 ナフィオンの構造変化のモデル図

イオノマーピークの強度が小さくなり、温度を下げた際にはイオノマーピークの強度が元に戻らなかった。このことから、加湿加熱雰囲気では親水性の規則構造が不可逆的に変化していることがわかった。乾燥条件下でのアニーリング処理を行った後のサンプルと比較して、加湿加熱雰囲気下のサンプルではイオノマーピークの強度が低下する温度が低くなった。これは水が可塑剤として働き、親水性の規則構造の発達を不可逆的に阻害していることを示唆している。また、50nm と 200 nm のナフィオン膜を比較すると、50nm のナフィオン膜の方がイオノマーピークの強度が大幅に減少するアニーリング温度が高い結果となった。このことはナフィオン膜が基板との相互作用により水の可塑剤としての作用を受けにくくなっているためであると考えられる。GISAXS を用いることで、膜厚とアニーリング条件によるナフィオン膜の規則構造の変化を捉えることに成功した。

② 1-1-2-2 触媒層被覆状態構造・物質輸送特性推算

【技術研究組合FC-Cubic】

2017年度までに開発したクライオ TEM 観察技術を用い、加湿条件での触媒層の触媒粒子および担体のイオノマー被覆構造を観察した。触媒層超薄切片を載せたグリッドを環境制御式自動浸漬凍結装置のチャンバー内で加湿後に急速凍結しクライオ TEM 観察を行ったところ、触媒担体が厚み 10~20nm の表面が平滑な層に被覆された様子が観察された。この試料を 30°C に昇温し TEM 中で一晩真空乾燥し、同じ位置を再度観察すると、上述の被覆層は消失していた。乾燥→加湿の順で観察した場合も加湿状態で同様の被覆層が観察された。グラファイト化ケッチェンブ

ラックでは、粒子表面の一部に半径 10nm 程度の半球状に付着した氷の粒子が観察されたことから、触媒担体粒子表面ではイオノマーが吸水して膨潤し、平滑な被覆層が形成されたと考えられる。

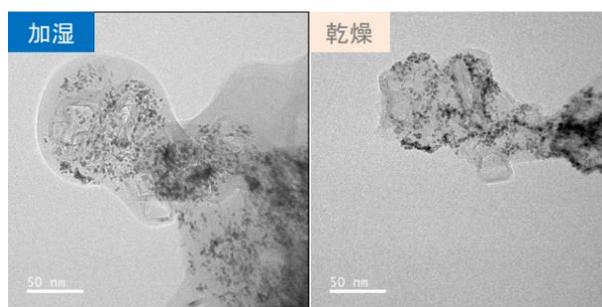


図 1-1-2-2-1 触媒担体粒子のクライオ TEM 像

サファイア(Al_2O_3)基板上にスピコートしたナフィオン薄膜のプロトン伝導度を膜厚 10~300nm で二端子法によるインピーダンス測定から求めた。相対湿度 95%での伝導度は約 0.01S/cm となり、膜厚に伴いや増加する傾向を示し、膜厚約 20nm では相対湿度に伴い対数的に変化しており、いずれも既報での定性的な特徴を再現した。

Al_2O_3 を金電極上にスパッタした水晶振動子にナフィオンをスピコートし、湿度に伴う水分吸着量の変化を水晶振動子マイクロバランス (QCM) で測定した。ナフィオン薄膜の λ は通常の膜よりも小さく、飽和水蒸気圧近傍での λ の急増が認められず、膜厚 280nm で約 8 となり、通常の膜の半分程度の値となった。共振周波数近傍の周波数を掃引し、アドミタンス解析より共振抵抗を求めたところ、100nm 以下では相対湿度依存性が小さく、水の状態がことなっている可能性が示唆された。

③ 1-1-2-3 触媒層微細構造の評価技術開発

(技術研究組合FC-Cubic再委託)【茨城大学】

2018年度は、大強度陽子加速器(J-PARC)の茨城県構造解析装置(i-MATERIA)と、オーストラリア原子力科学技術機構(ANSTO)の中性子反射率計(PLATIPUS)において飛行時間型斜入射中性子小角散乱(TOF-GISANS)を実施した。シリコン基板上にカーボン及びナフィオン(厚み10nm)を積層し模擬したモデル触媒層において、カーボン表面近傍のマイクロ構造(スルホン酸基及び水分子)を決定することを目指した。室温のフル加湿の下ではナフィオン薄膜内部で水分が集中する層が出現し(図1-1-2-3-1(a))、その含水率は上部21wt%、水分集中部57wt%、下部24wt%であった。また、カーボン-ナフィオン界面で水の層構造が確認できた。昨年度に実施した白金層上ナフィオン薄膜試料のマイクロ構造(図1-1-2-3-1(b))と比較するとカーボン層上の水層は薄く、ナフィオン薄膜内部の含水率は高い。ナフィオン薄膜の構造変化は下層材質に依存していることが確認できた。ここで得られた知見は、燃料電池触媒の動作時におけるマイクロ構造変化およびフラッディング現象と関連して理解できる。最終年度は触媒層内のイオノマー薄膜構造とプロトン伝導性、酸素ガス透過性を関連付け、MEA性能構造につながるイオノマー薄膜構造の状態を提示する。

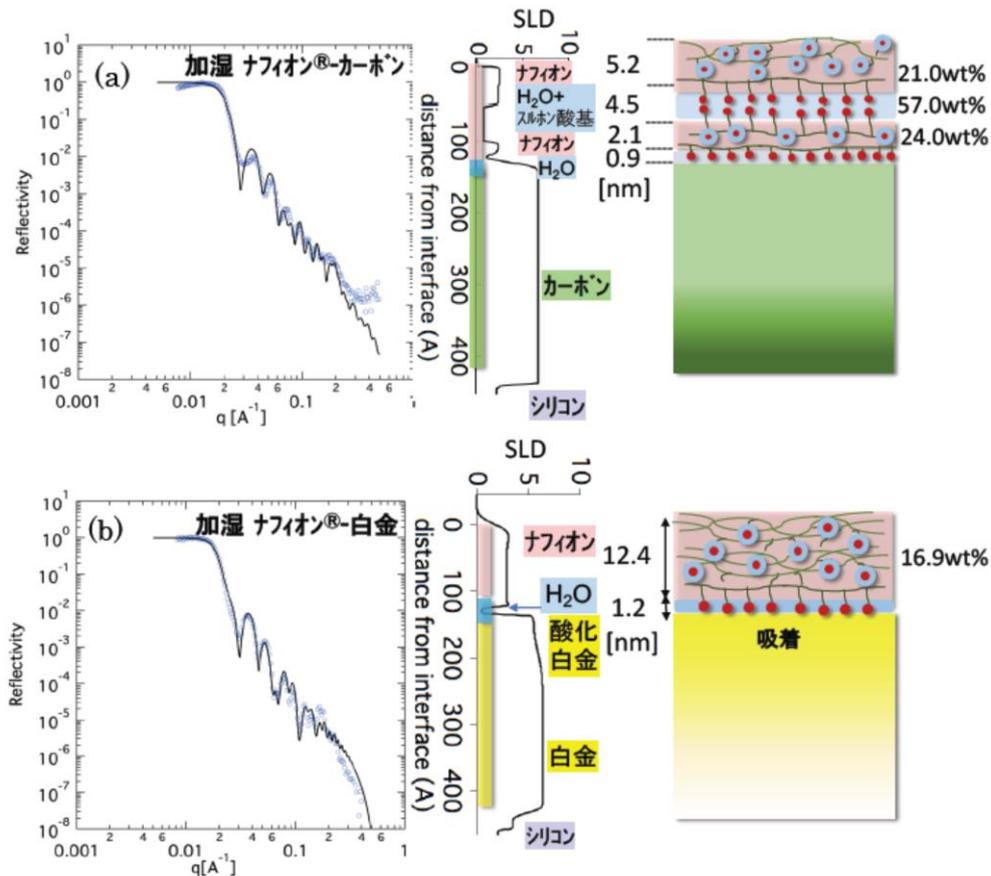


図 1-1-2-3-1 カーボン層上と白金層上における反射率プロファイル
～ナフィオン薄膜内の水の偏在を比較～

④ 1-1-2-4 酸素のアイオノマー透過抵抗の解析

【京都大学大学院工学研究科化学工学専攻】

Pt 薄板に多数のスリットを設け、その側面を触媒として用いる Pt スリット触媒を提案した。Pt スリット上に厚さ数 nm のアイオノマーを塗布する方法として、ミスト製膜法、スピコート法、ディップコート法を検討し、ディップ法で数 nm 厚さのアイオノマー塗布を実現した。この Pt スリット触媒を用いて分極曲線を測定し、それを 1-1 a で開発したモデルで解析して、酸素のアイオノマー透過抵抗を求めた。

触媒層空隙（スリット触媒ではスリット）中の酸素分圧 p_o を用いて、ECSA あたりの ORR 速度を $k_{sc} p_o$ と表す。空隙気相中の酸素はアイオノマー層を透過して Pt 表面に達し反応する。Pt 表面における酸素分圧を p_{O_s} とすると、酸素のアイオノマー透過流束はアイオノマーの酸素透過係数 k_{pO} [mol/(m²·s·Pa)] を用いて $k_{pO}(p_o - p_{O_s})$ と表され、ORR 反応速度は ECSA あたりの真の反応速度定数 k_{sc}° を用いて $k_{sc}^{\circ} p_{O_s}$ と表される。定常状態ではこれらは等しく、みかけの反応速度定数 k_{sc} は

$$k_{sc} p_o = k_{sc}^{\circ} p_{O_s} = k_{pO} (p_o - p_{O_s}) \quad (1)$$

$$1/k_{sc} = 1/k_{pO} + 1/k_{sc}^{\circ} \quad (2)$$

となり、アイオノマーの酸素透過抵抗と Pt 表面での反応抵抗の和がみかけの反応抵抗 $1/k_{sc}$ である。

Pt スリット（80 mm×80 mm×厚さ 0.5 mm ならびに厚さ 0.2 mm 板、0.5 mm×16 mm のスリット×50 個×3、スリット溝内部の幾何表面積 24.75 cm² ならびに 9.90 cm²）へのディップコートでは、5 wt% ナフィオン分散液（DE521）を 1-プロパノールで重量基準で 10 倍、100 倍、1000 倍に希釈した液に浸漬し、湿潤雰囲気ついで乾燥雰囲気で乾燥させ、スリットにアイオノマー被覆を施した。エリプソメーター（Film Sense, FS-1）で測定したところ、50 倍希釈の場合で、厚さ 12.3 nm のアイオノマー被膜が得られていた。このディップコート法で作製したスリット触媒を用いて測定した分極曲線の一例を図 1-1-2-4-1 に示す。極端に厚い触媒層であるため電流密度は通常の触媒層を用いた研究用セルの場合の 0.001 倍ほどである。約 0.6 mA/cm² で起電力の急激な低下があり、限界電流密度が認められた。

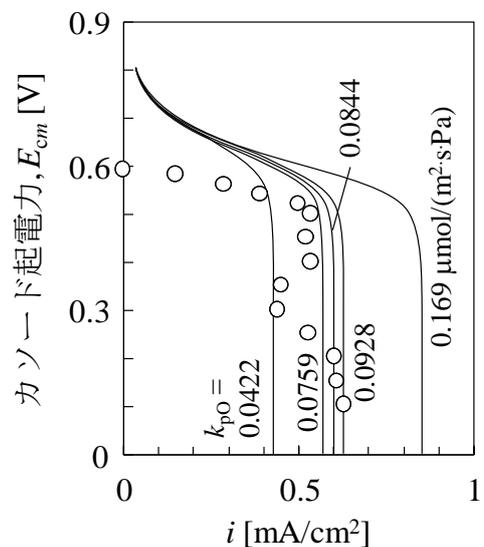


図 1-1-2-4-1. Pt スリット触媒を用いて測定した分極曲線とアイオノマー透過係数の決定

図 1-1-2-4-1 にいくつかの k_{pO} の値を仮定して計算した分極曲線を示す。ただし、真の ORR 速度定数には 1-1-1-8 項で示したスパッタ触媒を用いて決定した値を用いた。また、スリット触媒では触媒層内酸素分圧、含水率の触媒層厚さ方向の変化は無視小である。電流密度が非常に大きい場合にはカソード起電力 E_c が低く ORR 反応速度定数 k_{sc}° は極端に大きくなるため、式(2)より $k_{sc} = k_{pO}$ となる。さらに、プロトン輸送律速の場合には、カソード有効係数が $F_e^{(C)} = \sqrt{2}/M_{pm}^{(C)}$ と近似されるから、限界電流密度 i_{∞} は、酸素分圧に 1/2 次となり、真の ORR 速度定数には依存せず、アイオノマーの酸素透過抵抗 k_{pO} と触媒層の有効プロトン伝導度 σ_{ep} 、Tafel 勾配 b_c に依存する。触媒層体積あたりの ECSA を a_{ECV} とすれば、 k_{pO} はプロトン輸送律速の実験での限界電流密

度 i_{∞} から、

$$k_{pO} = i_{\infty}^2 / (8F a_{ECV} \sigma_{ep} b_c p_{Oc}) \quad (3)$$

と求めることができる。図示した例では、アイオノマーの酸素透過係数は $k_{pO} = 8.4 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ と決定された。一方、図 1-1-1-8-1 に示したアイオノマー被覆をもたないスパッタ触媒で決定した ECSA あたりの ORR 速度定数と、アイオノマー被覆のある担持触媒を用いた触媒層（層厚さ $4 \mu\text{m}$ ）で測定した ORR 速度定数とを比較することで、アイオノマーの酸素透過係数を推算したところ、担持触媒層中のアイオノマーの k_{pO} は $3.8 \times 10^{-10} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ であった。 k_{pO} は含水率と温度の関数と考えられるから、両者の不一致は含水率の差異に起因する。また、担持触媒における ECSA あたりの真の ORR 速度定数 k_{sc}° の値として、スパッタ触媒での値を用いたが、担持触媒の Pt ナノ粒子表面での ORR 速度定数 k_{sc}° はサイズ効果によりスパッタ触媒での k_{sc}° よりも低いと考えられ、これも一因である。

⑤ 1-1-2-5 液水生成・酸素移動の連成解析に基づく電極内酸素拡散性の定量化技術の開発

【東京大学】

2017 年度までに開発した格子密度汎関数法に基づく多孔体内の相変化シミュレータを用いて、触媒層内部の液水分布を予測した。触媒層構造モデルには、集束イオンビーム-走査電子顕微鏡 (FIB-SEM) 装置により直接取得し、三次元実構造数値モデル構築技術(2017 年度までに開発済)により作成した数値データを使用した。相対湿度とアイオノマー膨潤量をパラメーターとしたときの、触媒層内部の液水分布を評価した(図 1-1-2-5-1)。液水の生成により細孔が部分的に閉塞した条件において、細孔の代表長さ等の構造特性を評価した。さらに、シミュレータ上で触媒層内を拡散する酸素分子の軌跡を追跡し、毛管凝縮による液水生成やアイオノマーの膨潤が酸素拡散性に与える影響を調べた。アイオノマー膨潤量のモデル化によって、酸素の実効拡散係数に違いがみられるものの、屈曲度と実効空隙率の関係はモデルに関係なく単一の経験式でフィッティングできることを明らかにした(図 1-1-2-5-2)。燃料電池全体の性能モデリングに向けて、各種条件での気体酸素分子の平均自由行程を算出するとともに、温度、相対湿度、アイオノマー膨潤量、触媒層における混合気体(酸素・窒素・水)の全圧の計 4 つのパラメーターを指定したときに、酸素拡散係数を予測できるよう結果を整理した。

開発したシミュレータにより、触媒層候補となる様々な構造を評価し、白金担持のための高い比表面積をもちつつ、液水生成下で細孔の閉塞が起きにくく、酸素拡散係数が低下しにくい触媒層の

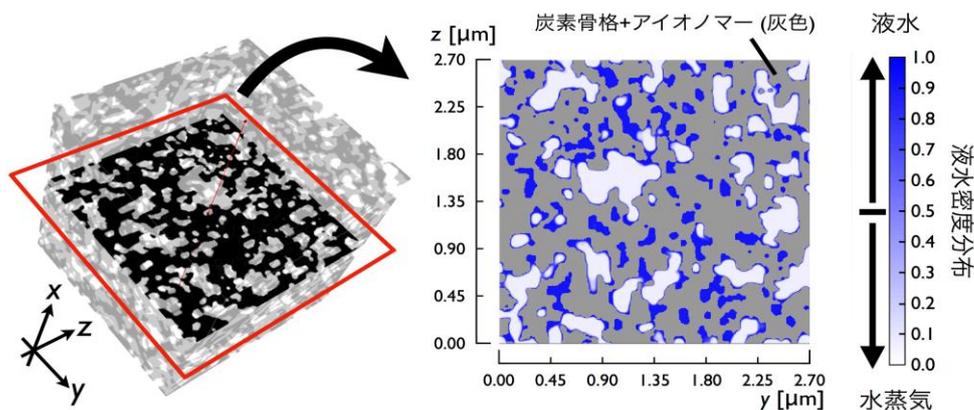


図 1-1-2-5-1 触媒層構造内部における毛管凝縮による液水分布の定量的予測。

最適形状を明らかにする(2019 年度末までの成果見込み)。

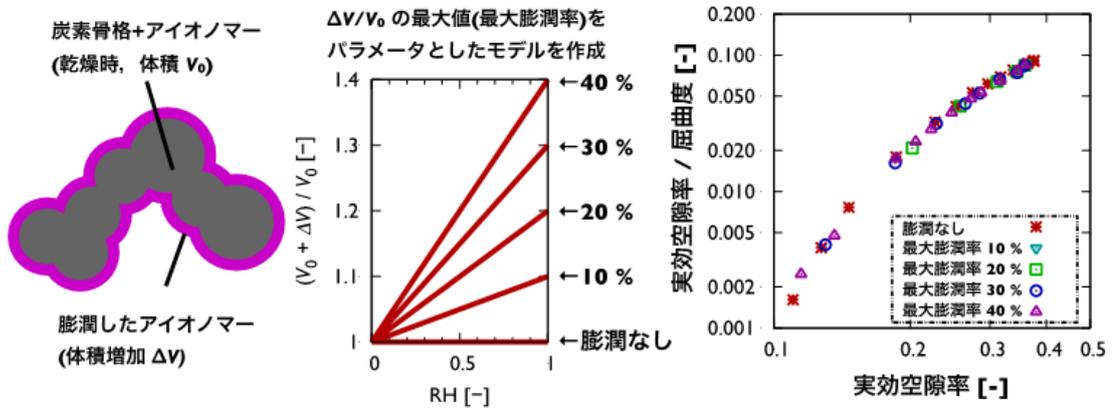


図 1-1-2-5-2 アイオノマーの膨潤を考慮した三次元モデル構築 (左) と実効空隙率と屈曲度の関係性 (右)。

⑥ 1-1-2-6 MEA 内部液水定量化による燃料電池性能の解析

【東京工業大学】

本テーマでは X 線可視化装置を用い燃料電池内の液水滞留の様子を観察することで燃料電池内の輸送現象を明らかにしていく。

2018 年度は 2 次元可視化計測(図 1-1-2-6-1)と GDL の CT 計測(図 1-1-2-6-2)とを組み合わせることで GDL の細孔径と液水分布との相関関係を求めた。CT 計測で得られたデータから GDL 構造内の空隙径の分布を求め、各空隙径分布と 2 次元計測で得られた液水滞留分布との相関係数を計算した。その結果、液水は GDL/MPL 界面近傍内に存在する 3-9 μm 程度の空隙径を持つ蜘蛛の巣状の構造(図 1-1-2-6-3)から発生が始まっていることが分かり、この構造で液水滞留が生じやすいことが分かった。また高時間分解能の 2 次元 in-situ 計測を行なった。電気信号測定により液水が GDL 内および流路内に滞留することにより電気信号が影響を受け不安定化していることをリアルタイムに観察することができた(図 1-1-2-6-4)。

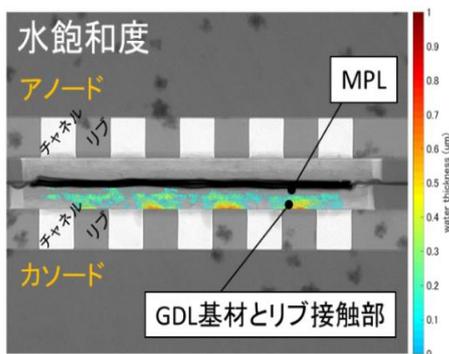


図 1-1-2-6-1 MEA 発電時の生成液水の位置と水飽和度

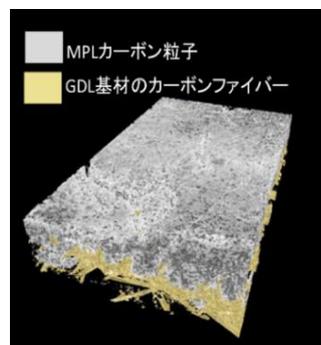


図 1-1-2-6-2 GDL の構造

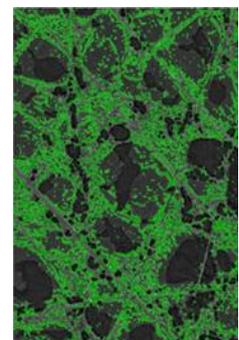


図 1-1-2-6-3 GDL/MPL 界面

2019 年度はさらに観察された液水が MEA 内部の酸素輸送現象にどのように影響を与えて

いるかを見るため X 線可視化実験の結果を取り入れた数値シミュレーションを行なう。2次元非定常の数値シミュレーションコードを作成した。今後、液水滞留がガス輸送に与える影響を観察していく(図 1-1-2-6-5)。また本年度は 3次元液水滞留構造の観察のための CT セルを作成し液水の 3次元計測を進めていく。さらに燃料電池内の温度分布(温度勾配)と液水滞留との相関関係を得るために熱電対、感熱塗料等を用いた MEA 内部の温度計測を行っていく予定である。

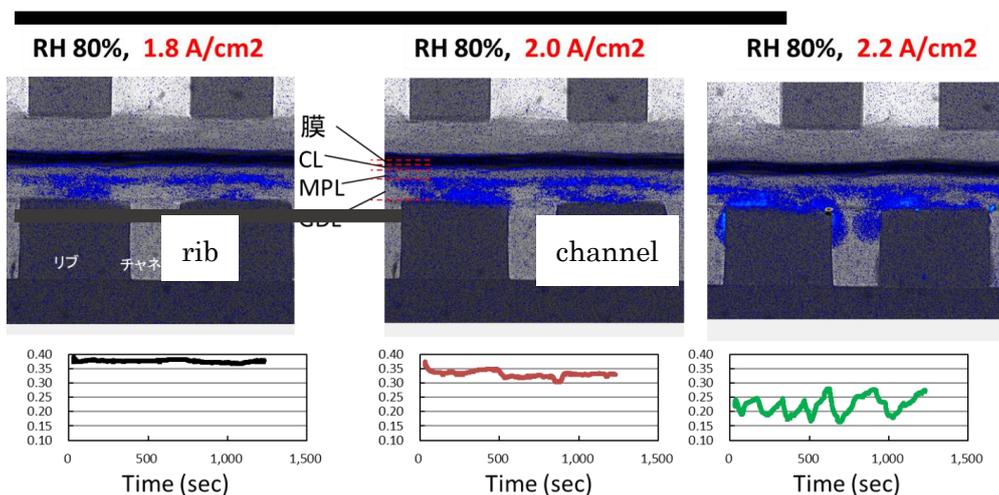


図 1-1-2-6-4 MEA 中の液水滞留が電気信号に与える影響

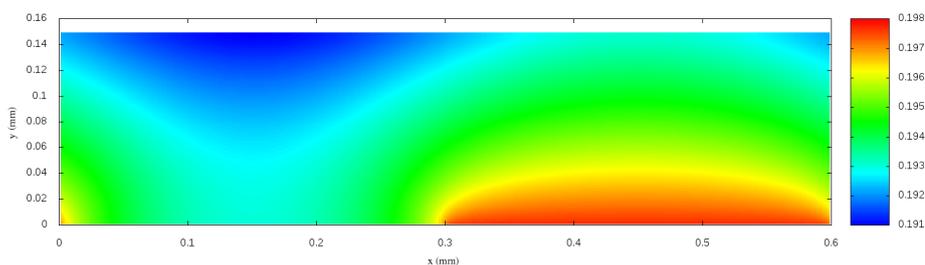


図 1-1-2-6-5 液水滞留下における酸素濃度分布 (数値シミュレーション)

⑦ 1-1-2-7 アイオノマーにおける物質輸送性の評価と解析

【学校法人上智学院】

2015~2017 年度に開発したモデル

アイオノマーとアイオノマーの分散状態、吸着状態、酸素透過性、プロトン伝導性などの評価方法を活用して、アイオノマー単体または MEA 中におけるアイオノマーの物質輸送性 (ガス透過、プロトン伝導、電子伝導) を評価する。

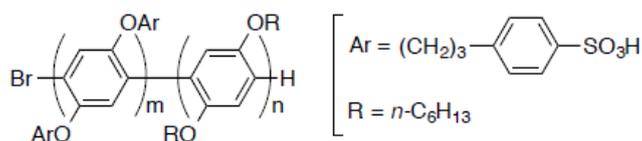


図 1-1-2-7-1 ジブロック電解質の化学構造

これらのデータをパラメーターとして 1-1 および 1-2 の課題に提供することで、創出する指針の実現手段とする。これまでは主に主に MEA 中の触媒層における酸素透過性を限界電流密度法により解析し、化学構造と酸素輸送の関係を明らかにした。

Nafion をアイオノマーとする MEA では、触媒層中のアイオノマー比率 (I/C) が高くなるほど

酸素輸送抵抗が大きくなる傾向を示した。この傾向は高湿度側で顕著であった。これは、アイオノマー中の酸素輸送路長が長くなっていくためと考える。一方、触媒量が少ないほど酸素輸送抵抗が大きい傾向にあり、低湿度雰囲気における酸素輸送抵抗も大きくなる傾向にあることが分かった。触媒量が少ないほど、相対的な触媒層厚さも減少するため、これは触媒層中の酸素輸送路の密度の影響を表している。したがって、触媒層中の酸素輸送抵抗の減少には酸素輸送路長を短くし、かつその密度を増加させる必要がある。

アイオノマー化学構造が酸素輸送抵抗に与える影響を解析するために、ジブロック電解質モデル材料による酸素輸送抵抗の測定を行った。モデル材料の $IC(IEC)$ は、 $S_{45}H_{54}=0.43(2.49)$ 、 $S_{46}H_{62}=0.49(2.21)$ 、 $S_{26}H_{74}=0.87(1.25)$ 、 $S_{23}H_{77}=0.97(1.11)$ と変化させ、アイオノマー中の酸基濃度を一定にして測定した。

アイオノマーの化学構造の違いは、高湿度側(50%以上)では見られず、酸基の濃度で整理できることが分かった。一方低湿度側では化学構造による違いが、湿度低下とともに顕著になる傾向が観察された。Nafion アイオノマーを除き、低湿度下における酸素輸送抵抗は、 IEC が低いアイオノマーで、かつ IC が高い方が小さくなる傾向にあった。従来の Nafion アイオノマーではあまり IEC を大きく変化させることができなかつたため、このような挙動は見出せなかつた。今後は、 IEC と高温特性の関係、 IC とセル抵抗の関係を見定めた上で、アイオノマーの化学構造、 IEC 、 IC の設計指針、特に運転条件に対する組み合わせを明らかにする。

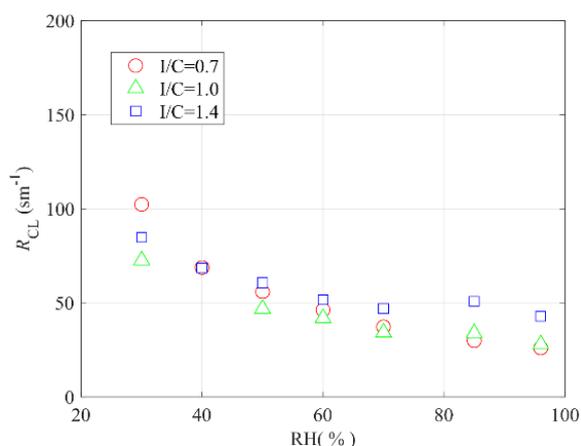


図 1-1-2-7-2 Nafion アイオノマーの酸素移動抵抗の湿度依存性 触媒量 $0.1mg\text{-Pt}cm^{-2}$

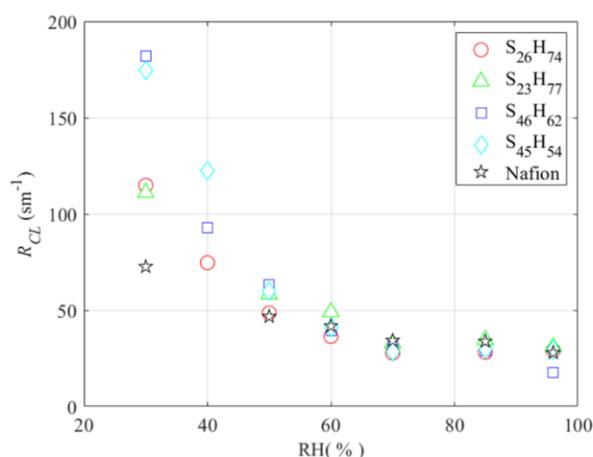


図 1-1-2-7-3 各種アイオノマーの酸素移動抵抗の湿度依存性 触媒量 $0.1mg\text{-Pt}cm^{-2}$

⑧ 1-1-2-8 シミュレーションによる電極内物質輸送特性予測の技術開発

【東北大学流体科学研究所】

本課題では、フッ素系アイオノマー内部における酸素透過特性/プロトン輸送特性評価シミュレータを用いてアイオノマー内部の酸素透過現象/プロトン輸送現象の数値シミュレーションを行い、酸素/プロトンの輸送特性とアイオノマーの構造特性の相関に対する知見を得る。また、その構造特性に影響を与えるアイオノマーの構造・環境パラメーターの特定およびメカニズムの解明を行う。また、フッ素系アイオノマー表面での酸素散乱特性解析シミュレータを用いて酸素散乱現象の数値シミュレーションを行い、その散乱特性(散乱/吸着確率、散乱角度分布、エネルギー分布、な

ど)に影響を与える構造・環境の因子を特定し、そのモデル化を行う。

2018年度と2019年度の2年間で、まずアイオノマー内部のプロトン輸送現象に関しては、アイオノマー薄膜の膜厚に対するプロトン輸送特性の依存性の評価を行った。その結果、高含水率では膜厚にかかわらず拡散係数が高い値を示したのに対し、低含水率では全体的に拡散係数が低く、膜厚7nmで拡散係数の値が最大となる傾向が見られた。その原因として、膜厚7nmのアイオノマー内部では、カーボン表面に吸着した高分子の側鎖とアイオノマー/気体界面に存在する高分子の側鎖がお互いに膜内部の方向を向くためアイオノマー内部に良好な水チャネルが形成され、そのため拡散係数が増大することが確認された。最終的には、このシミュレータを用いて各パラメーターにおけるプロトン輸送特性を計算し、この知見を京都大学 Gr. に提供し、プロジェクト全体として触媒層内部の輸送抵抗の解析を行う予定である。

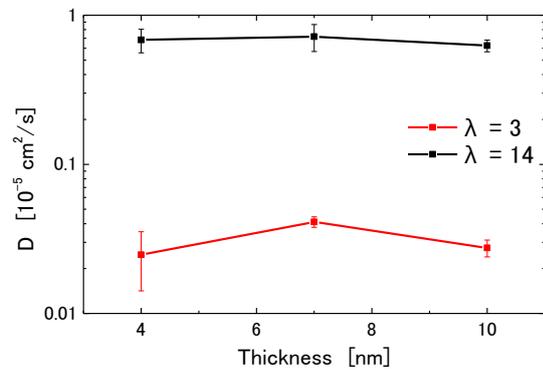


図 1-1-2-8-1 アイオノマー内部の壁面方向のプロトン輸送特性

アイオノマー内部の酸素透過現象に関しては、酸素分子の化学ポテンシャルを用いることにより、アイオノマー内部の高分子や水の分布の非一様性を考慮してアイオノマーの局所的な酸素輸送抵抗を評価する手法を開発した。この手法を用いてアイオノマー内部の局所的な酸素輸送抵抗を評価したところ、どの含水率においても酸素輸送抵抗のほとんどが白金表面近傍で生じていることが明らかとなった。最終的には、このシミュレータを用いて各パラメーターにおける酸素輸送抵抗を計算し、この知見を京都大学 Gr. に提供し、プロジェクト全体として触媒層内部の輸送抵抗の解析を行う予定である。

アイオノマー表面の酸素散乱現象に関しては、アイオノマー表面で酸素分子が衝突する分子種と、酸素分子の散乱状態の関係性を解析した。その結果、入射時に高分子に衝突した酸素分子は直接散乱する傾向が強いのに対し、入射時に水分子に衝突した酸素分子は、いったん表面に吸着した後に散乱する傾向が強いことが明らかとなった。これにより、含水率が増加することで表面での吸着率が増加し、拡散性が阻害されていることが明らかとなった。最終的にはこれらの知見からアイオノマー膜表面での酸素散乱・表面拡散モデルを構築し、サブテーマ 1-1-2-5 で実施する触媒層内酸素輸送抵抗評価シミュレーションを用いて、触媒層全体の酸素輸送特性予測を行う予定である。

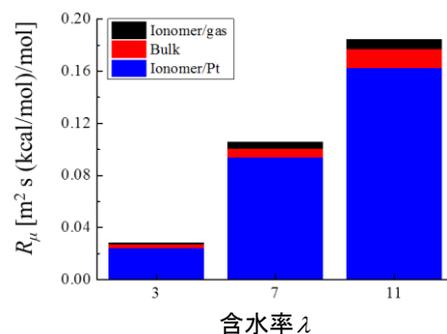


図 1-1-2-8-2 アイオノマーの局所酸素輸送抵抗の含水率依存性

(6) 1-1-3 「触媒層構造を材料・構造形成パラメーターにより制御する技術開発」の実施内容と進捗

本課題においては、1-1 および 1-2 の課題で創出する指針の実現手段となる、狙いとする構造をもつ触媒層を再現性良く形成するために必要となる構造の制御因子を明確にする。触媒層形成を支配するパラメーターについて、ナノマイクロからバルクの範囲まで解明するだけでなく、これらのパラメーターにより触媒層の性能としてどの損失に効くのか、一気通貫(触媒調整~触媒層形成~MEA 作成~発電性能の各ステップ)で明らかにするのが目標となる。

進め方は、第 1 ステップとして、触媒インクの安定性に着目し、触媒層にクラックの発生しない健全な触媒インク調整条件の選定に取り組んだ。

次のステップとして、触媒インクの安定性を確実にした後、触媒構造の制御因子を探る取り組みとして、第 1 クールでは、「I/C(アイオノマー/触媒カーボン比)」、第 2 クールでは、「インク溶媒組成(エタノール/水比)」をパラメーターに選定し、触媒構造、及び発電性能への影響を調べることにした。

評価アプローチは、触媒インクから触媒層形成に至る乾燥工程に着目し、乾燥工程中のインク組成変化を各種分析手法(SAXS、AT-IR 等)、微視的構造解析(Cryo-SEM 等)を行うとともに、その乾燥工程中のアイオノマー挙動を、分子シミュレーションや AFM 観察も行いメカニズムの解明にも取り組んだ。

選定した制御因子をパラメーターとして、「触媒インク組成→(乾燥工程)→触媒層構造→MEA 性能」に対し、各メンバーが一気通貫に連携した調査を進めることで、確実な目標の達成に努めた。1-1-3 実施内容の最終目標と進捗を表(3)-6 にまとめた。

表(3)-6 実施課題 1-1-2 の最終目標と進捗

最終目標	成果	達成度	今後の課題
1-1-3-1 触媒層構造形成を支配するパラメーターの解析 【東京工業大学】			
インクの安定性および乾燥工程における電子輸送経路(Pt/C 粒子連結形態)/ガス輸送経路(Pt/C 粒子間空隙)/反応場(Pt/C 粒子/アイオノマー界面)が形成される過程を明らかにする。また、触媒層構造制御の可能性を形成過程の支配因子から探る。	インク安定性に係る経時的な変質メカニズムを解明し、クラック発生しないインク調整条件を見出すことができた。 乾燥工程における構造骨格形成のタイミングを明らかにすると共に、インク溶媒組成(エタノール/水比)が、触媒層構造、特にアイオノマーの分散に関して、強い影響を与える工程因子であることを突き止めた。	○達成	触媒層構造形成に係る制御因子の相互作用、及びその詳細なメカニズム解明の取り組み
1-1-3-2 MEA 試作条件・性能相関解釈付与のための試作 MEA 性能解析と触媒層形成過程微視的構造変化解析 【技術研究組合 F C - C u b i c】			
・MEA 試作条件と性能の相関に解釈を付与するための情報を提示する。 ・触媒インクの乾燥過程の電子顕微鏡観察により触媒層の形成過程における微視的な構造変化を可視化し解析する。	・東工大試作 MEA の損失要因解析により、触媒層構造に応じた各種損失を介して試作条件と性能の相関が解釈できることが見込まれる。 ・I/C やアルコール組成比の違いと触媒インク、および触媒層におけるナノ構造について、cryo-TEM、cryo-STEM、および TEM を用いて構造観察を実施した。	○達成	・試作条件と性能の相関をより定量的に示すための構造情報の数値化 ・インク中でのアイオノマー分散状態の可視化評価

1-1-3-3 触媒インク製造時における界面形成過程の構造的・量的解析技術開発 【国立研究開発法人物質・材料研究機構】			
触媒インク製造時におけるアイオノマー/カーボンおよびアイオノマー/白金界面の形成過程ならびに制御因子(アイオノマー分子構造・各成分濃度・温度・配合順序)を解明し、高性能な触媒インクを再現性よく製造するための最適レシピを提案する。	アイオノマー、水およびアルコールの組成比を制御することによって、触媒およびカーボン表面におけるアイオノマーの吸着構造が制御可能であるということが示された。多様なパラメーターにおけるアイオノマー吸着構造をハイスループット探索して、溶媒組成の制御による特異構造の形成を見出した。	○達成	さらに広範なパラメーターでの吸着構造を解明し、1-1-1 および 1-1-2 との連携により、触媒活性・寿命と構造の関連をより明確にする必要がある。
1-1-3-4 シミュレーションによる触媒層形成時の触媒インク状態予測の技術開発 【東北大学流体科学研究所】			
数値シミュレーションにより、触媒層形成プロセスにおける触媒インク内部の状態(アイオノマーの凝集構造、カーボンの凝集構造、カーボンへのアイオノマーの被覆状態)と材料、溶媒、環境パラメーター(水/アルコール比、アルコール種類、アイオノマー濃度、I/C 比、Pt/C 比、温度、カーボンの濡れ性、など)との関係とその発現メカニズムの解明を行う。これらの知見により、触媒層構造制御に有効な因子を提案し、1-1-3-1 の実証実験にフィードバックする。	I/C 比を 0.75 と 1.0 に変化させて触媒インク乾燥時のアイオノマーの構造や吸着状態を解析し、I/C の影響は小さいことがわかった。 I/C 比を 0.75 と 1.0 に変化させて最終的な触媒層ナノ構造における被覆率や空隙率への影響を解析し、I/C の影響は小さいことがわかった。 水/EtOH 比を変えた計算を行い、アイオノマー分散液内部のアイオノマー構造への影響を解析し、水/EtOH 比は溶媒中のアイオノマー構造に大きく影響することがわかった。	○達成	触媒インクの乾燥過程をシミュレーションする技術を確立し、各パラメーターの触媒層構造に与える影響を定量的に把握する
1-1-3-5 クライオ電子顕微鏡による触媒層構造解析の技術開発 【株式会社日産アーク】			
クライオ電子顕微鏡による触媒層解析技術を活用し、様々な条件で形成される触媒層の観察を進めることで、触媒層形成に関わる構造要因を抽出する。クライオ電子顕微鏡による標準的な触媒層観察・解析方法を提示する。	I/C=0.75 と 1.0 の触媒インク、触媒インク乾燥時間(1、3、5min)および完全乾燥品に対し、クライオ SEM 観察を実施。 断面構造において、画像解析により、溶媒領域、空隙(開口率)の数値化を実施した。 2019 年度は、触媒インクを「水系 Nafion+溶媒:EtOH」に変更した系で、画像解析を行い、粒径、粒子間距離などの三次元パラメーターを算出する。	○達成	クライオ SEM レベルでのアイオノマー分布の可視化、および、空間スケールの異なる TEM 情報と SEM 情報の統合的解析手法の確立、MEA 発電性能との関連性

以下に 1-1-3 の個々の実施課題の進捗詳細を示す。

① 1-1-3-1 触媒層構造形成を支配するパラメーターの解析

【東京工業大学】

本テーマの目的である「触媒層を再現性良く形成するために必要となる構造の制御因子を明確化する」を達成するため、1-1-3 全体を主導し、下記の取り組みを進めた。

(a) 触媒インクの安定性

触媒インクの経時的な安定性を図るため、インクの劣化(変質)メカニズムの解明に取り組んだ。

結果として、インク溶媒で使用した NPA(N-プロピルアルコール)が、触媒中の Pt 存在下で経時的に変質し、難溶性の疎水性物質を生成するため、触媒粒子(Pt/C)の凝集体が形成され、触媒層にクラックが生成することが明らかになった。

(図 1-1-3-1-1 参照)

(b) 乾燥工程における電子輸送経路・ガス輸送経路・反応場が形成される過程の明確化

これまでに開発した、放射光 X 線散乱法(SAXS)、ATR-IR、重量測定を用いて、触媒インク乾燥工程における組成と構造の変化を調査した。

第 1 クールでの調査の結果、インク溶媒の有機溶媒分(エタノール)が先に蒸発するが、このタイミングでナノ構造骨格が形成されることが分かった。

有機溶媒がナフィオンの分散を制御していることが推察でき、溶媒が水だけになると分散性が急激に変化して固定化すると解釈される。(図 1-1-3-1-2 参照)

(c) 触媒層構造制御の可能性を形成過程の支配因子から探索

上記 a)項で述べた通り、触媒インクの溶媒中に NPA が存在すると安定性に問題(インク変質)があるため、第 2 クールでは、NPA を削除した仕様(水系 Nafion の採用+溶媒にエタノール採用)にて、触媒構造の制御因子を探る取り組みを進めた。その結果、インク溶媒組成(エタノール/水比)が、触媒層構造形成に対し、強い制御性を有する工程因子であることを突き止めた。

図 1-1-3-1-3 にインク溶媒の Water/EtOH 比が、触媒層クラック発生に及ぼす影響を示す。インク溶媒のエタノール濃度が 55%以上、若しくは 0%において、触媒層に多数のクラックが発生することが明らかになった。

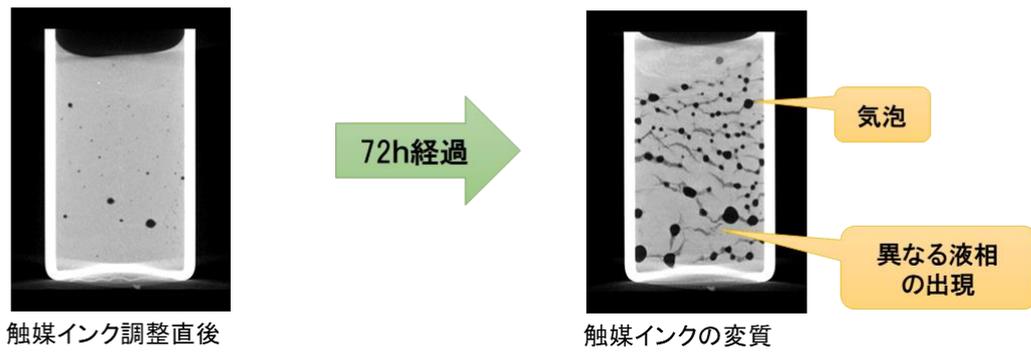
また、図 1-1-3-1-4 に、インク溶媒の Water/EtOH 比が触媒インク粒子径分布に及ぼす影響を示す。(従来、インク原液等の濃厚系粒子径分布測定は困難であったが、近年、可能なものが開発されたため、今回、触媒インク物性評価への適用を進めた。)

この結果より、Water/EtOH 比は、触媒インク調製後の段階から、インクの触媒粒子凝集状態に影響を与えていることが分かる。特に、エタノール濃度 60%では、数 μm 以上の二次粒子に凝集していることが明らかである。

一方、図 1-1-3-2-4 に示すエタノール濃度 60%の微視的観察結果より、アイオノマーの凝集体が散見されることから、高濃度エタノール溶媒組成の場合、触媒インク調整後、若しくは乾燥工程中にインク中のアイオノマーが不均一分布に至っていることが推定される。

以上の分析結果から、乾燥工程のインク体積収縮時に発生する引張り力が、エタノール濃度 60%条件の触媒インクで生じる不均一組成(触媒粒子の凝集、およびアイオノマーの凝集)に起因した強度が劣る部位に加わるため、耐え切れずクラックが発生しているものと考えられる。

● X線CTによる触媒インク内部の可視化結果



● 触媒層クラック発生の一要因

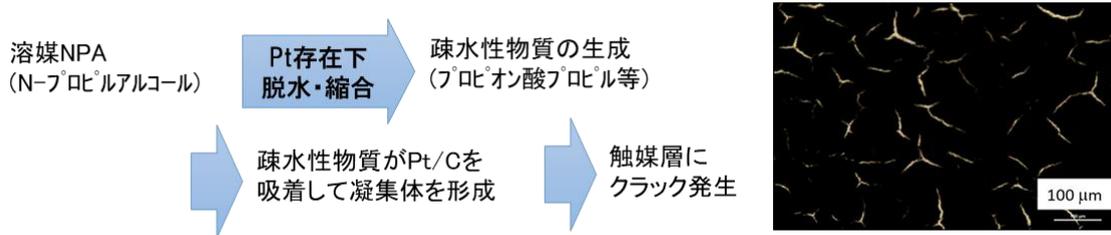


図1-1-3-1-1 触媒インク劣化メカニズムの解明

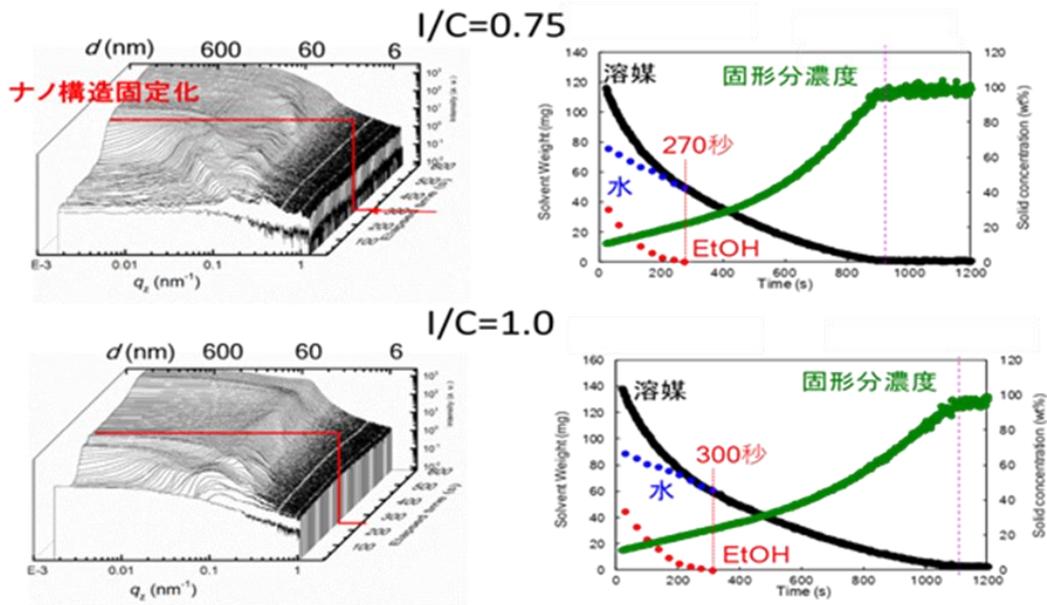


図1-1-3-1-2 インクの乾燥過程のGISAXS測定、重量測定、AT-IR測定の結果
(上段: $I/C=0.75$ のインク 下段: $I/C=1.0$ のインク)



図1-1-3-1-3 インク溶媒のWater/EtOH比が触媒層クラックに及ぼす影響
(光学顕微鏡透過像×5倍 観察結果)

Water/EtOH比	インク原液 粒子径分布	備考
40/60		<ul style="list-style-type: none"> ・装置のサンプルセル光路長が2μm*のため、これ以上の径の凝集粒は、過大評価となる。 * 短光路長により、インク原液でも測定可能になった。
54/46		
80/20		<ul style="list-style-type: none"> ・粒子径数10μm付近で見られる、小さい頻度は、気泡によるものと推定。

図1-1-3-1-4 インク溶媒のWater/EtOH比が触媒インク粒子径分布に及ぼす影響
(レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置による インク原液測定結果)

② 1-1-3-2 MEA試作条件・性能相関解釈付与のための試作MEA性能解析と触媒層形成過程微視的構造変化解析

【技術研究組合FC-Cubic】

(a)試作MEA性能解析

性能向上を目的としたMEA試作条件の最適化は、試作条件と性能の膨大な相関データ取得により試行錯誤的に行われおり、開発期間短縮やコスト低減の障壁となっている。そのため、試作条件・触媒層構造・性能の関係をメカニズムとともに明らかにすることが求められる。本課題は、試作条件と性能の相関に解釈を付与するため、1-1-3-1で試作されるMEAに対して1-1で開発されるMEA性能解析技術を活用して損失要因を明らかにすることを目的とした。

2018年度は2水準のI/Cで試作されたMEAの損失要因を明確にした。損失要因解析には、評価対

象 MEA に加えて触媒層厚みが異なる MEA も要する旧テーマ C-①-1 で開発された解析技術を用いた。各 MEA の発電性能とその損失要因解析結果を図 1-1-3-2-1 に示す。また、触媒層構造に起因する損失を図 1-1-3-2-2 に示す。I/C の低下によりアイオノマーのプロトン伝導抵抗による損失が上昇しているのに対して、アイオノマーや空隙における酸素拡散抵抗による損失は低下している。これらのことより、I/C の低下で触媒を被覆しているアイオノマー薄膜が薄くなり、触媒層の空隙率が上昇していると考えられる。この構造の違いは極めて順当なものであり、性能解析が試作条件・触媒層構造・性能の関係の解釈付与に有効な技術であることが確認できた。

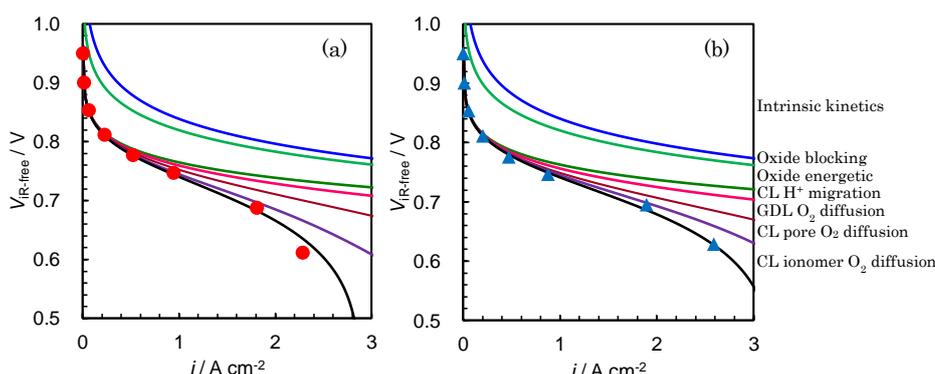


図 1-1-3-2-1 MEA 発電性能とその解析結果
(80°C, 80%RH, 20kPa O₂) (a) I/C=1.0, (b) I/C=0.75

2019 年度は、インクから NPA を削除して安定性を向上させ触媒層のクラックを低減した東工大試作 MEA の損失要因解析を進めている。この MEA はクラック低減に伴い触媒層構造も従来と異なることが考えられる。さらに、インクのエタノール/水比を制御因子として触媒層構造を変化された東工大試作 MEA についても損失要因解析を予定している。エタノール/水比は触媒層構造の中でも特に空隙率やアイオノマーの偏在性に大きな影響を与えると考えられている。損失要因解析により上記のとおり損失を種類と発生部位ごとに定量できるため、触媒層構造に応じた各種損失を介して試作条件と性能の相関が解釈できることが見込まれる。

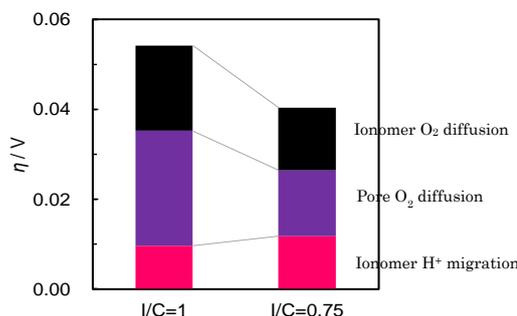


図 1-1-3-2-2 触媒層構造に起因する損失
(2 A/cm², 80°C, 80%RH, 20kPa O₂)

(b)触媒層形成過程微視的構造変化解析

2017 年度までに開発したクライオ透過電子顕微鏡観察技術を活用し、触媒インクの乾燥過程を観察し、溶媒の蒸発に伴うアイオノマーの凝集構造変化および触媒層の多孔質構造の形成過程を可視化し解析する。日産アークが実施するクライオ走査電子顕微鏡観察技術開発と連携して進める。

2018 年度は、これまでに開発してきた電子顕微鏡による観察技術を用いて、サブテーマ 1-1-3-1 で用いている I/C が異なる 2 種類の触媒インク(0.75、1.0)、それらの乾燥前後におけるナノ構造観察を実施した。まず、触媒インクの cryo-TEM 観察では、I/C=0.75、1.0 のいずれにおいても、

昨年度までに観察されたロッド状のアイオノマー凝集体(直径約 3nm)が同様に観察された(図 1-1-3-2-3 a,d)。また、Pt/C は数百 nm の凝集体を形成していることが確認された。これらの cryo-TEM による観察結果から、触媒インクの 2 種の試料間に明確な差はみられなかった。次に、乾燥途中の構造を観察するため、塗工機を用いて触媒インクを直径 3mm の銅板上に塗工、所定の時間後に銅板をピックアップし液化エタン(-183°C)で凍結することによって、塗工表面観察用試料とした。また、前述の凍結試料からクライオマイクロトームで断面を削り出し、サブテーマ 1-1-3-5 の断面観察用試料として提供した。乾燥後 10 min の塗工表面を cryo-STEM により観察した結果を、図 1-1-3-2-2(b,e)に示す。I/C=0.75 において直径約 100 nm の球状構造、およびそれらの間に約数十 nm の空隙が確認された(図中矢印部)。他方、I/C=1.0 では、前述の球状構造は確認されたが空隙は形成しない傾向があった。ここで、アイオノマーを含む溶液の表面張力は、低 I/C よりも高 I/C の方が高いと予想される。このため、表面張力が高い I/C=1.0 の方が I/C=0.75 よりも Pt/C 凝集体間にできる隙間を埋めやすくなり、結果的に I/C=1.0 では空隙が減少したと考える。乾燥後の触媒層の TEM 観察結果を図 1-1-3-2-2(c,f)に示す。乾燥後における I/C=1.0 の触媒層において、空隙を埋めるアイオノマーは I/C=0.75 のそれに比べ若干多い傾向があった。一連の観察において、触媒インクでは I/C の大小で顕著な差は見られなかった。他方、乾燥途中の表面構造や乾燥後の触媒層において、高 I/C の方が Pt/C 間をアイオノマーが埋める箇所が多い傾向が見られた。

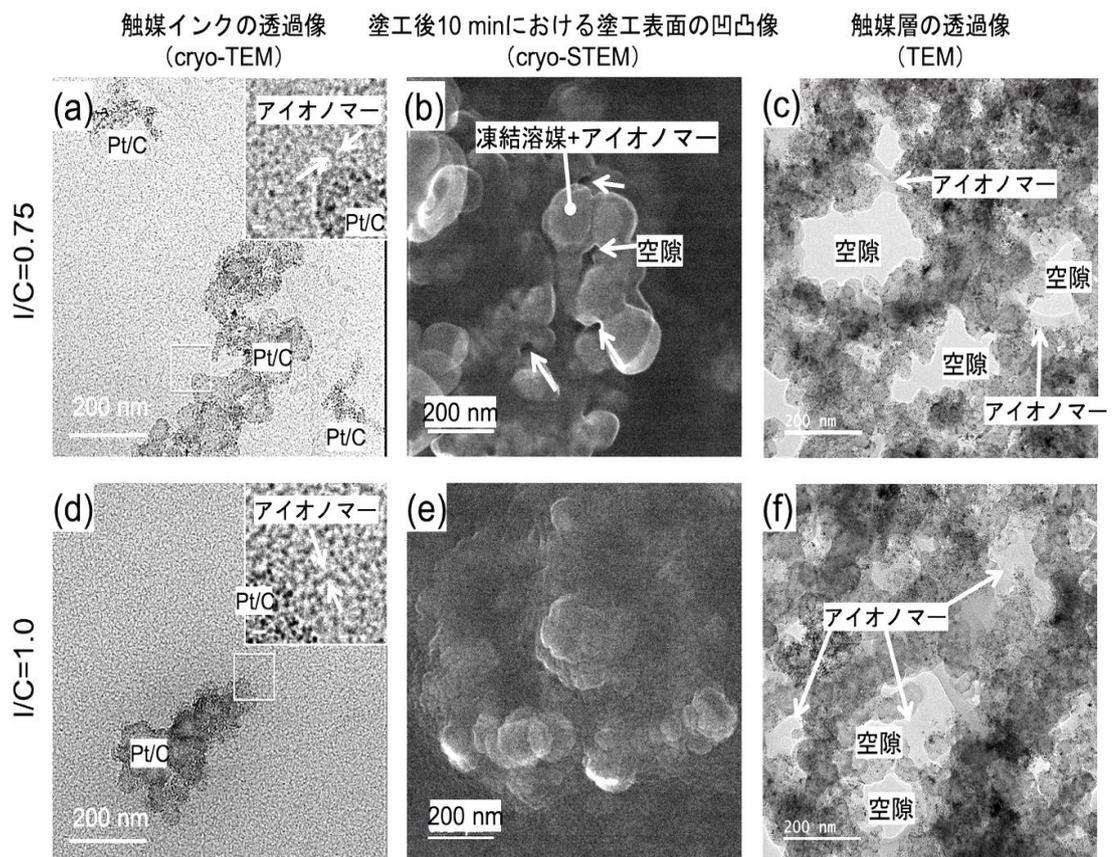


図 1-1-3-2-3 I/C=0.75、および 1.0 の触媒インクの cryo-TEM 像(a,d)、塗工・乾燥後 10 分の塗工表面の cryo-STEM 像(b,e)、および乾燥後の触媒層の TEM 像(c,f)。

2019 年度は、触媒インク中のアルコール比率を変化させた場合について構造観察を実施した。

図 1-1-3-2-4(a,b)は塗工表面における触媒層の SEM 像である。

Water/EtOH=40/60(図 1-1-3-2-4b)の塗工表面には Water/EtOH=54/46(図 1-1-3-2-4a)で観察されなかったクラックが多数観察された。さらに、Water/EtOH=40/60 の塗工表面における触媒層の凹凸は、Water/EtOH=54/46 のそれに比べ大きい傾向があった。図 1-1-3-2-4(c,d) に断面 SEM 像を示す。上述の通り、断面観察においても Water/EtOH=40/60(図 1-1-3-2-4d)における触媒層の凹凸は、Water/EtOH=54/46(図 1-1-3-2-4c)のそれに比べ大きい傾向があった。また、Water/EtOH=40/60 では、塗工表面や、内部に局所的にアイオノマーが偏在する傾向があった(図 1-1-3-2-4d)。

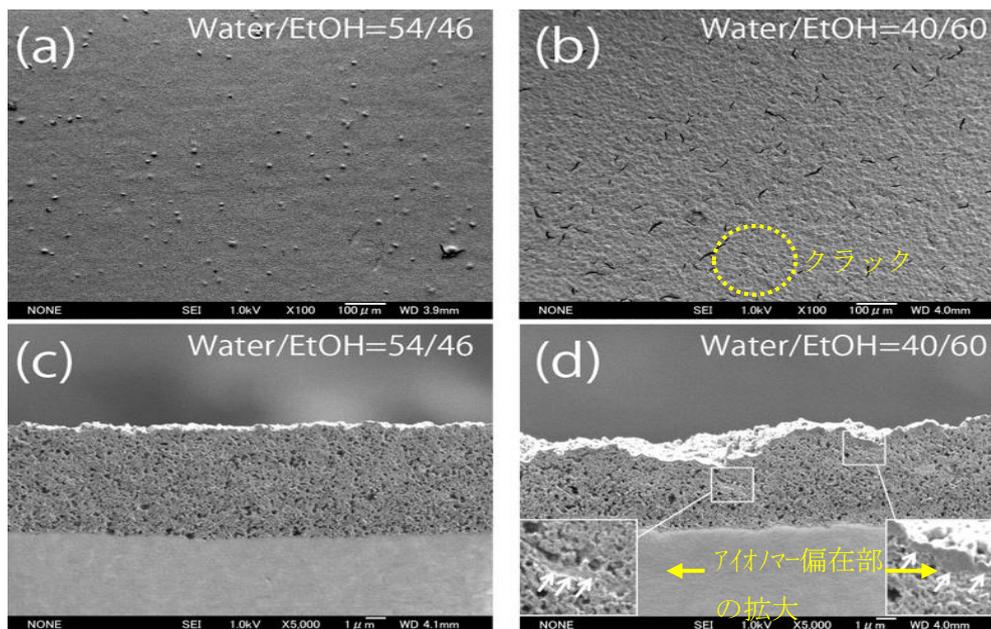


図 1-1-3-2-4 (a) Water/EtOH=54/46 および(b) 40/60 の触媒層塗工表面における SEM 像。(c) Water/EtOH=54/46 および(d) 40/60 の触媒層断面における SEM 像。

この傾向は、STEM-EDSによるFマッピング結果(図 1-1-3-2-5(b))からも μm サイズのアイオノマーのダマが存在していることが確認された。また、FとPtマッピング像から算出した相関係数 $r(r=1:F$ と Pt の存在に相関有り、 $r=0:F$ と Pt の存在に相関無し)においても同様の傾向が得られた。以上の結果から、アルコール比率が約50%を超えた場合、触媒層中にアイオノマーが μm スケールで局在化することが明らかとなった。 μm スケールでのアイオノマー分布不均一性が、触媒層のクラックを引き起こす要因の一つとなったと予想される。

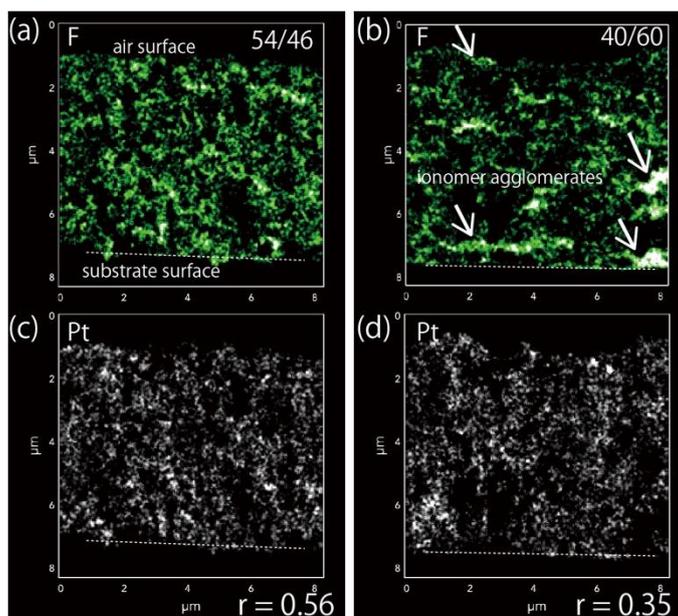


図 1-1-3-2-5 (a) Water/EtOH=54/46 および(b) 40/60 の触媒層断面における F マッピング像。(c) Water/EtOH=54/46 および(d) 40/60 の Pt マッピング像。

③ 1-1-3-3 触媒インク製造時における界面形成過程の構造的・量的解析技術開発

【国立研究開発法人物質・材料研究機構】

白金触媒およびカーボン担体表面におけるアイオノマーの吸着構造は、反応サイトの電極触媒活性はもとより、反応種である酸素やプロトン反応サイトを白金表面に輸送する物質輸送能に多大な影響を及ぼすものと考えられており、MEAの性能向上のためには、製造条件-構造-性能の三者を関連付けて理解し、制御する技術が求められている。触媒インクはカーボン担持触媒、アイオノマーおよび溶媒をさまざまな組成で混合することによって製造され、これを高分子電解質膜に塗布・乾燥・プレスすることによってMEAが作製される。異なる条件で複数のMEAを作製し、性能・寿命の比較によって製造条件の最適化を行う場合、多大な時間を要するため、あらかじめ候補条件をハイスループットでスクリーニングし、特異な構造が得られる条件を探索しておく必要がある。そこで1-1-3-3では、さまざまな組成の溶媒中に溶解させたアイオノマーの白金およびカーボン表面への吸着構造を原子間力顕微鏡(AFM)によって観察し、特異な吸着構造を与える溶媒組成・製造条件をハイスループット探索し、1-1-3のメンバーへのフィードバックを行っている。

2018年度には、水系DE1021ならびにプロパノール系DE2020 Nafion アイオノマー溶液について溶媒組成をさまざまとし、白金触媒およびカーボン担体モデルであるPt(111)およびHOPG表面への吸着構造をAFM観察した。水系アイオノマー溶液中では、粒子状アイオノマーが白金表面に吸着することが明らかになった。アイオノマー高濃度水溶液では(図1-1-3-3-1a)、初期に比較的小さな粒子の吸着が起こり、やがて表面が凝集体に覆われる様子が観察された。アイオノマー低濃度水溶液では(図1-1-3-3-1b)、より大きな粒子の吸着が観察された。このことは、アイオノマー濃度が低下したことによって溶液中におけるアイオノマーの凝集が進み、より大きな凝集体が形成したことに起因すると考えられ、実際に動的光散乱法(DLS)によって低濃度水溶液では高濃度水溶液と比べてより大きなアイオノマー凝集体の形成が進むということが確認された。

プロパノール系アイオノマー溶液を純水によって希釈し、プロパノールがわずかに含まれる場合(図1-1-3-3-1c)、サイズが均一化された比較的小さな粒子の吸着が観察された。このことは両親媒性のアルコールの存在によって、アイオノマーの凝集が解け、溶液中においてより高分散化されたことを示している。さらに、水に対するプロパノール濃度を極端に上げ、プロパノールが支配的な組成のアイオノマー溶液では(図1-1-3-3-1d)、白金表面由来のステップ-テラス構造が観察された。X線光電子分光法によってこの表面からもアイオノマーのフッ素に由来するピークが検出されていることから、薄くなめらかなアイオノマー膜が形成されるということが明らかになった。

*カーボン表面においても同様の傾向が観られるが、これに加えて、表面に吸着したアイオノマーの凝集が解ける様子も観察されている。

このように溶媒組成によって溶液中におけるアイオノマーの凝集構造を制御することが可能であり、ひいてはアイオノマーの吸着構造(および触媒活性・物質輸送能)を制御可能であることが示された。この情報を1-1-3メンバーに展開した結果、2019年度第2クールでは溶媒組成(水/エタノール比)をパラメーターとしてMEAを作製し、性能(酸素輸送能・触媒活性)比較を行うこととなった。水系アイオノマー溶液をエタノールによって希釈し、水/エタノール比をさまざまとした場合(図1-1-3-3-2a-d)、水とプロパノールの混合溶媒(図1-1-3-3-1d)における吸着様態と同様、いずれも薄く緻密な薄膜の形成が観察された。エタノ

ール比率が高まるほどこの傾向は顕著であり、表面の起伏が小さくより平滑な吸着層が形成するということが明らかになった。この構造が MEA における酸素輸送能・触媒活性に及ぼす効果について検討が進められている。

追加実施事項として、塗布・乾燥・プレス過程が構造・性能に及ぼす効果を定量化する目的で、これらの試料について溶液を十分に乾燥させた後に AFM 測定を行い、乾燥後におけるアイオノマー凝集構造の観察を行った。その結果、仕込みの溶媒組成によらず、いずれの試料においてもほぼ同じ大きさのアイオノマー凝集体に覆われた表面が観察された。このことは、溶液中における水とアルコールの組成を変えても、アルコールが先に蒸発し、やがて水が主要な溶媒になってしまうということで説明できる。つまり、水が主要な溶媒になるとアイオノマーは再び凝集し、その構造が維持されたまま表面に堆積するということである。現在、堆積構造を制御するため、乾燥条件を制御する方法の検討を行っている。

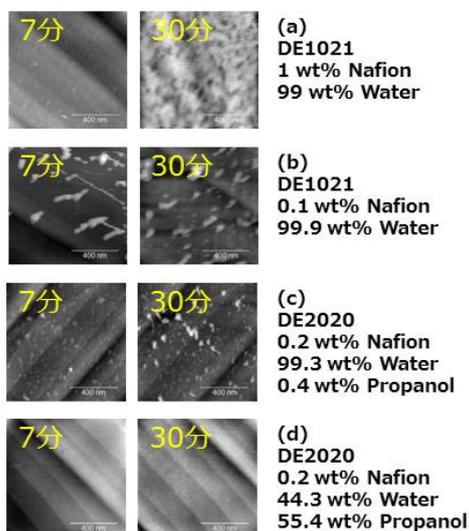


図 1-1-3-3-1. 種々の水／プロパノール組成のアイオノマー溶液中で測定した白金表面の AFM 像.

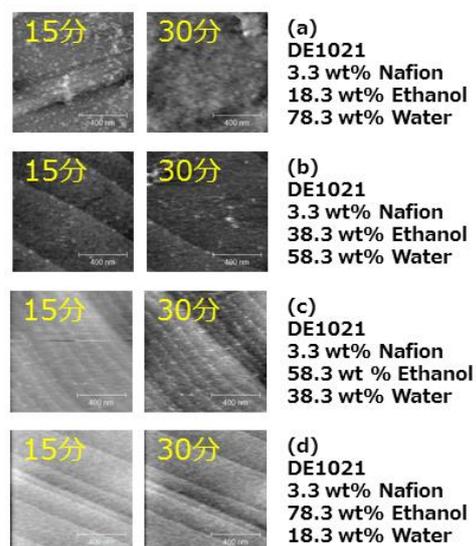


図 1-1-3-3-2.種々の水／エタノール組成のアイオノマー溶液中で測定した白金表面の AFM 像.

④ 1-1-3-4 シミュレーションによる触媒層形成時の触媒インク状態予測の技術開発

【東北大学流体科学研究所】

本課題では、粗視化法による触媒インク内アイオノマー/カーボン凝集構造評価シミュレータの妥当性の検証を行う。具体的にはシミュレータにより得られた静的構造因子と 1-1-3-1 の X 線小角散乱および XRD の実験結果との比較を行う。また、誘電率や単鎖アイオノマーの自由エネルギーの計算も行って実験結果もしくは All atom MD の結果との比較を行う。次にこのシミュレータを用いて、初期触媒インク内でのアイオノマーの凝集構造、カーボンの凝集構造、カーボンへのアイオノマーの被覆状態などをシミュレートし、これらの構造に影響を与える材料・溶媒・環境パラメーターの特定を行う。パラメーターとしては水/アルコール比、アルコール種類、アイオノマー濃度、I/C 比、Pt/C 比、温度、カーボンの濡れ性、などの内、優先度の高い順に計算を行う。この計算結果を 1-1-3-1 の実証実験にフィードバックする。

2018 年度と 2019 年度の 2 年間で、まず単鎖アイオノマーの自由エネルギーの計算より、水/アルコール比が高いほど小さい凝集体で自由エネルギーがより低い値を示し、アルコールによって分散しやすい傾向が明らかとなった。また、静的構造因子より得られたアイオノマー凝集サイズのアルコール濃度依存性も同様に、実験結果と一致しており、アイオノマーモデルの水との親和性に関する妥当性を確認した。このモデルを用いて、I/C による触媒層構造の変化を数値シミュレーションにより明らかにした。具体的には温度 300K、圧力 0.1MPa の環境において、I/C 比を 0.75 と 1.0 に設定して触媒インク内部のアイオノマーの凝集構造や最終構造における被覆率や空隙率を計算した。ただ、本計算では蒸発過程での非平衡状態を計算することができないため、サブテーマ 1-1-3-1 の実験データを元に、4 点の固形分濃度における平衡状態の計算を行った。各状態での水/アルコール比は実験結果の値と一致させた。その結果、アイオノマーの凝集構造には明確な差が見られなかった。また、被覆率に関しては I/C 比が 0.75 のものが若干小さく、空隙率に関しては I/C 比が 0.75 のものが若干大きくなったものの、この両者も大きな差がみられなかった。これは F C - C u b i c による触媒層の I-V 特性の I/C 比依存性の傾向とも矛盾しない結果となっている。次に水/EtOH 比を変化させてアイオノマー分散液内部のアイオノマーの凝集状態を解析した。そのシミュレーションの様子を図 1-1-3-4-1 に示す。その結果、アルコールの割合が増大すると、アイオノマーがばらけて分布すること、このアルコール濃度はアイオノマーの分散状態に非常に大きく影響することが明らかとなった。次に濡れ性の異なるカーボン壁面におけるアイオノマーの吸着状態の解析を行った。その結果、疎水性壁面上にはアイオノマーの主鎖が吸着し側鎖を上に向け吸着することを確認した。一方で、親水性壁面においては壁面には吸着せず溶媒中でバンドル構造を保っていることが示された。また、壁面の濡れ性にかかわらず、気液界面には比較的多くのアイオノマーが薄い膜となって吸着していることも明らかとなった。さらに、これらのアイオノマー溶液を、蒸発速度と沈降速度を調整することで実験と比較的近いペクレ数（無次元数）における条件の下、蒸発過程のシミュレーションを行った。その結果を図 1-1-3-4-2 に示す。疎水壁面ではアイオノマー主鎖が壁面に吸着し、層状の塊を形成することで、被覆率は約 40%と比較的小さいが 4nm 程度の厚さを持ったアイオノマー膜が形成されることが示された。反対に親水壁面では側鎖が壁面に吸着し均一に分布することで、被覆率は 80%と高いが、2nm 程度の比較的薄い膜の形成を確認した。ただし、蒸発過程における実験で計測されたアルコール濃度の時間変化を定量的に再現できていないなど、今後モデルの改善を検証する必要があることが明らかとなった。この問題を解決した後、最終的には、アイ

オノマー被覆状態とその発現メカニズムを特定し、目標の構造を形成する支配パラメーター群の提案を行う予定である。

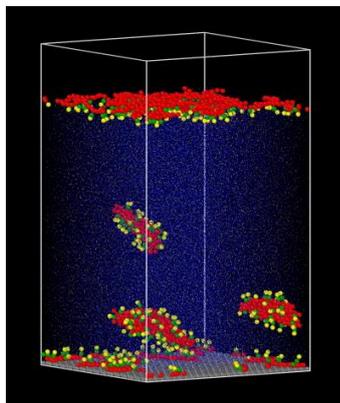


図 1-1-3-4-1 アルコール・水混合溶液中におけるカーボン壁面上アイオノマー凝集構造(疎水壁面)。(赤)アイオノマー主鎖、(黄)スルホ基、(灰色)カーボン。

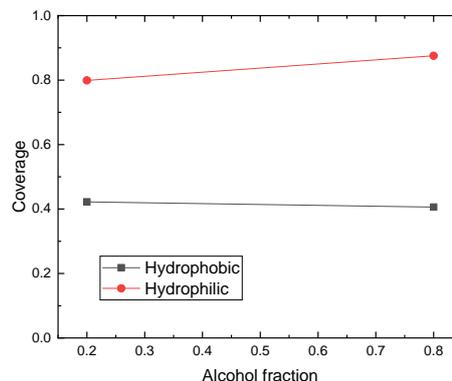


図 1-1-3-4-2 被覆率のカーボン濡れ性およびアルコール濃度依存性

⑤ 1-1-3-5 クライオ電子顕微鏡による触媒層構造解析の技術開発

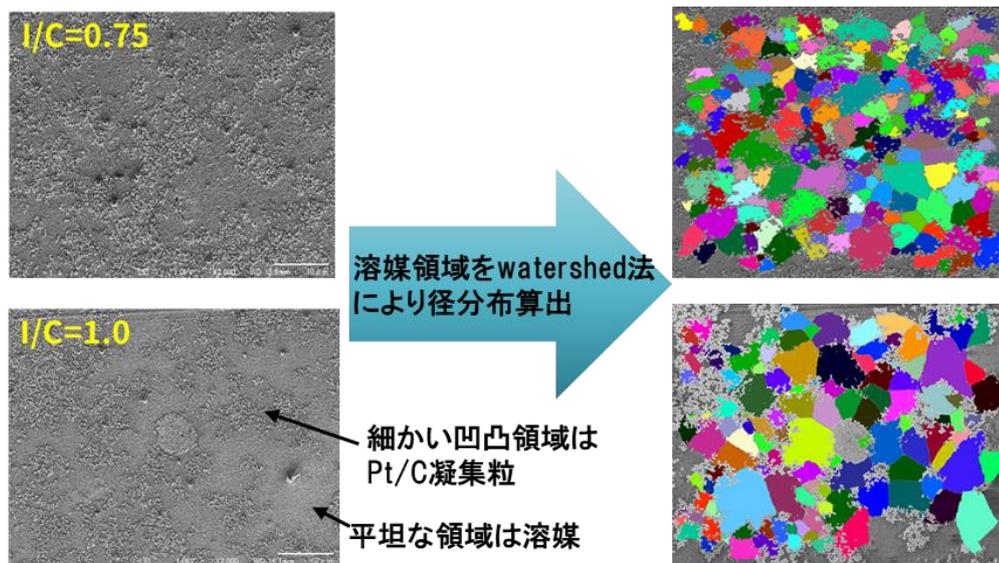
【株式会社日産アーク】

FC-Cubic、東京工業大学等と連携し、I/C 比の異なる触媒インクの構造、および、その乾燥過程における構造変化、完全乾燥品における構造解析をクライオ SEM 観察および画像解析により実施した。

図 1-1-3-5-1 に、I/C=0.75、1.0 の触媒インクのクライオ SEM 観察例を示す。表面形状が平坦な領域は溶媒、細かい凹凸を示す領域が Pt/C 凝集粒である。溶媒領域を watershed 法により分離し径分布(円相当径)を比較したところ、平均値:1.78/1.94 μm 、中央値:1.83/0.86 μm となり、両者の大小関係に明確な相違は見られないが、ヒストグラムでは、I/C=1.0 の場合、溶媒領域のサイズが大きくなっている傾向も部分的には見られている。これより、現状のところは、結論付けるにはさらなる検討が必要なものと考えられる。

図 1-1-3-5-2 には、完全乾燥品の断面 SEM 像を二値化処理した図を示す(空隙は白、Pt/C 凝集粒は黒)。画像解析の結果、開口率は I/C=0.75 が 42%、I/C=1.0 が 41%と明確な違いは見られなかったが、空孔サイズは、平均値:0.17/0.27 μm 、中央値:0.11/0.18 μm となり、両者とも I/C=1.0 の方が大きいことが示された。また、添付グラフより、100nm 以上の空孔が増える一方で、100nm 未満の空孔は減少する傾向が見られた。これは、1-1-3-2 (b)項の cryo-STEM の結果にも記載されているように、高 I/C の方が、Pt/C 凝集粒間をアイオノマーが埋めることで、より微小な気孔径が少なくなったことに依存するものと考えられる。

今後は、同様に、触媒インクを「水系 Nafion+溶媒:EtOH」に変更した系で、EtOH/水比の異なる試料の完全乾燥品の断面 SEM 観察を行い、得られた観察結果から画像解析により触媒層空孔の気孔率や気孔系分布を算出し、試料間の比較を行うことで、触媒性能との相関について考察する計画である。試料間の比較を行うことで、触媒性能との相関について考察する計画である。

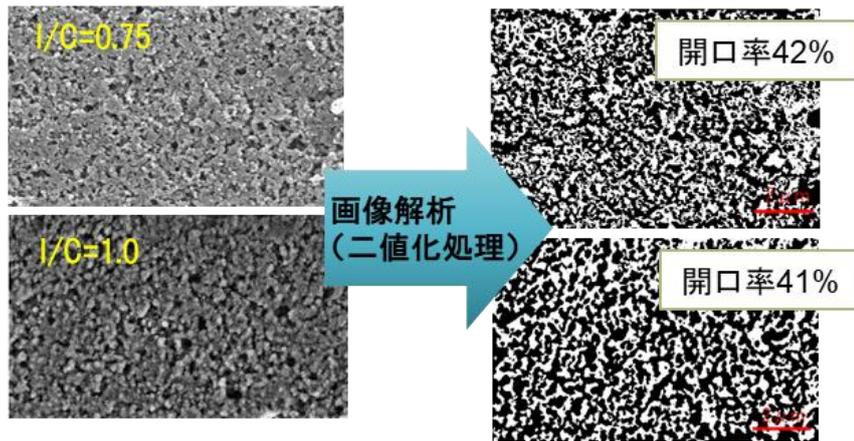


触媒インクのクライオSEM画像

Watershed変換

測定項目	最小値 (nm)	最大値 (nm)	積算値 (nm)	中央値 (nm)	平均値 (nm)	分散	標準偏差 (nm)	測定数 (個)
I/C=0.75	106	6807	5.9E+05	1830	1775	2167700	1475	334
I/C=1.0	106	9775	4.5E+05	858	1940	4309638	2080	231

図1-1-3-5-1 I/C=0.75と1.0の触媒インクの溶媒領域径分布の算出



触媒層断面 SEM画像

画像解析後

測定項目	最小値 (nm)	最大値 (nm)	積算値 (nm)	中央値 (nm)	平均値 (nm)	分散	標準偏差 (nm)	測定数 (個)
I/C=0.75	45	1938	8.9E+04	107	173	32282	180	515
I/C=1.0	45	1531	5.8E+04	177	272	71134	267	214

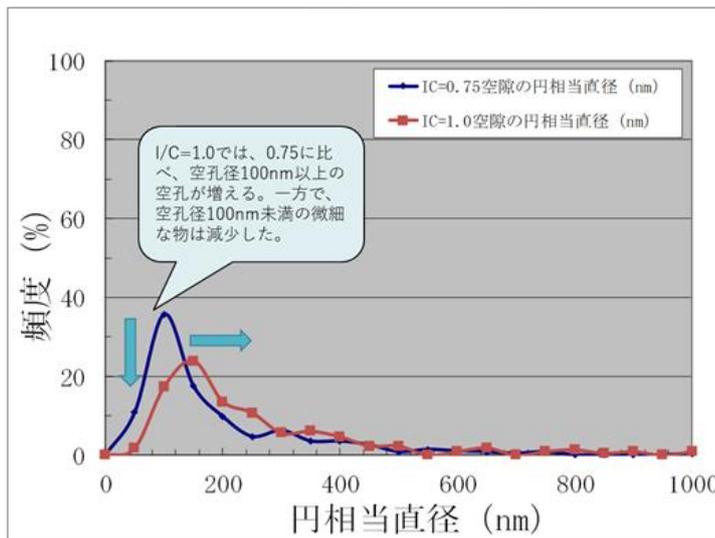


図1-1-3-5-2 I/C=0.75と1.0の触媒層断面の画像解析による気孔サイズ (円相当径) の算出

(7) 1-1-4 「電解質膜内プロトン輸送抵抗、水輸送性、ガス透過性と材料・構造パラメーターの紐づけと定量化」の実施内容と進捗

本課題においては、1-1 および 1-2 の課題で開発するモデルのうち、電解質膜に係る性能・耐久性と材料・構造パラメーター、運転条件との関係を定量化する。これにより電解質材料設計指針を創出する。1-1 および 1-2 の課題、さらにはここで創出する指針の実現手段となる、狙いとする機能を有する電解質膜を形成する技術を開発する。また、電解質膜における劣化機能の解明としてラジカルクエンチャーの輸送性とラジカルクエンチ機能解明を行うこととしている。

プロトン伝導性、含水率、水の自己拡散係数など、フッ素系電解質膜とモデル電解質膜に係る性能を定量化した。TEM トモグラフィ、X 線による立体小角散乱法、シンクロトロン SAXS を用いた高次構造形成の解析を行い、電解質(膜とアイオノマー)の高次構造と物質輸送性の関係を明らかにした。実験データの相補的な検証として、粗視化モデルの構築と機械的特性を解析するシミュレータを開発した。劣化解析については、過酸化水素曝露試験を用いてフッ素系電解質の分解位置の解析、およびセリウムイオンの移動挙動と電解質特性に対する影響を解析した。

1-1-4 内の各実施課題の最終目標と進捗を表(3)-7 にまとめた。

表(3)-7 実施課題 1-1-4 の最終目標と進捗

最終目標	成果	達成度	今後の課題
1-1-4-1 電解質膜における物質輸送性の評価と解析 【学校法人上智学院】			
2015~2017 年度に開発した評価方法を活用して、MEA 内外の電解質膜の物質輸送性(ガス透過、プロトン伝導、電子伝導)を評価して、電解質膜の物質輸送性と一次化学構造または高次構造とを関連づける。さらには、MEA 構成、MEA 作製条件、運転条件と各物質輸送性の関係を明らかにする。劣化機構の解明として、2018 年度はラジカルクエンチャーの輸送性の解析と制御を行う。2019 年度(参考)はラジカルクエンチ機構の解析を行う。	Nafion、炭化水素系電解質膜の基礎物性であるプロトン伝導性、含水率、膨潤率の測定を系統的に行った。プロトン伝導と水の自己拡散係数に関しては、異方性の評価を行った。さらに、MEA 状態の電解質膜の物性値評価を行い、その温度・湿度特性を明らかにしている。 ラジカルクエンチ機構の解析のために、セリウムイオンの移動現象を測定する装置の作成と移動抑制効果の検証に着手した。	○	新規ラジカルクエンチャーの設計指針の確立

1-1-4-2 階層横断的構造分析に基づく電解質膜物質輸送特性および劣化機構解析 【技術研究組合FC-Cubic】			
<p>・既存のフッ素系とモデル電解質膜のマイクロ相分離構造を電子線トモグラフィにより三次元可視化して定量的解析を行い、モデル電解質膜におけるマイクロ相分離構造の発現機構を明らかにする。</p> <p>・フッ素系電解質膜の劣化指標および劣化機構を明らかにする。</p>	<p>ポリフェニレン系ジブロック共重合体電解質膜のTEMトモグラフィから、マイクロ相分離構造では親水部が比率によらず連続相となり、構造周期は重合度に比例することを明らかにした。</p> <p>ナフィオン分散液の濃度や溶媒組成等に伴う分散粒子の構造や凝集状態の変化をクライオTEMとSAXSで明らかにした。</p> <p>ナフィオン膜の温湿度制御過酸化水素曝露試験方法を確立し、側鎖が根元から脱離し主鎖切断が起きていることを示した。</p>	○	<p>溶媒蒸発乾燥に伴うアイオノマー分散粒子の構造形成過程解析</p> <p>劣化機構の理解に基づいた劣化抑制機構の解析</p>
1-1-4-3 電解質膜の伝導チャンネル構造の評価技術開発 (技術研究組合FC-Cubic再委託) 【茨城大学】			
<p>中性子線やX線による立体小角散乱法を用いて膜厚方向のプロトン伝導性に供するマイクロドメインの配向性、連結性を評価し、高性能な新規膜材料の製作の指針を示す。</p>	<p>X線による立体小角散乱法の評価手法を確立し、ナフィオン膜、炭化水素系膜材料(上智大)の配向評価を実施した。また、引っ張り変形における電解質膜のマイクロドメイン配向を評価した。さらに、立体小角散乱の逆空間像を極点図の出力し、配向度の数値化も可能となった。</p>	○	<p>実用化されている電解質膜について立体小角散乱を実施し、膜内部の3次元配向および表面構造を解明する。</p>
1-1-4-4 シミュレーションによる電解質膜内物質輸送特性/機械的特性予測の技術開発 【東北大学流体科学研究所】			
<p>数値シミュレーションにより電解質膜の初期・劣化状態でのプロトン・水輸送特性/機械的特性と膜内部のマイクロ構造、環境条件の関係を明確にし、電解質膜の物質輸送特性/機械的特性向上に向けての指針を創出する。また、劣化抑制種が混入した状態での評価も行う。</p>	<p>フッ素系および炭化水素系膜の粗視化モデルの構築を行い、膜内部の水チャンネル構造と輸送特性の相関を解析した。</p> <p>膜の機械的特性を解析するシミュレータを開発し、妥当性の検証を行った。</p> <p>Ceが混入した電解質膜のプロトン輸送特性の解析を行い、Ceが膜のプロトン伝導特性に与える影響を評価した。</p>	○ 達成	<p>分子動力学法と連続体理論を連成させた、長時間運転時における電解質膜内部のCeの分布の解析</p> <p>Ce混入時の電解質膜の機械的特性の解析</p>

以下に 1-1-4 の個々の実施課題の進捗を詳細に示す。

① 1-1-4-1 電解質膜における物質輸送性の評価と解析

【学校法人上智学院】

2015-2017 年度に開発した膜厚方向のプロトン伝導性評価法、3次元パルス磁場勾配 NMR 法などを活用して、電解質膜単体または MEA 中の電解質膜の物質輸送性(ガス透過、プロトン伝導、電子伝導)を評価する。これらのデータをパラメーターとして 1-1 および 1-2 の課題に提供することで、創出する指針の実現手段とした。既存のフッ素系とモデル電解質膜を用いることで、電解質膜の物質輸送性と一次化学構造または高次構造とを関連づけた。

磁場勾配パルス-スピネコー法

(PFG-SE)を用いると、一定時間内の分子位

置の変位量を評価できる。典型的な分子の変位は熱による分子拡散であることから、媒質中の分子拡散係数を求めることができる。今年度はこの手法を応用し、各種電解質材料中の水拡散の温度依存性を測定した。50℃以上の温度ではすべての材料で膜の乾燥に伴う拡散係数の減少が見られ、20℃ と 10℃ の間に不連続な変化が観測された。モデル電解質膜と Nafion 膜を比較すると、モデル電解質膜の IEC が高い膜ほど水の自己拡散係数の温度依存性が Nafion 膜に近づくことが明らかになった。高い水の自己拡散係数の維持には、高い酸基濃度または酸強度が不可欠であった。

イメージングプローブを用いて高分子電解質膜中の水の自己拡散係数を三軸方向に測定した。試料は Nafion®117 膜を短冊形に切断し、NMR サンプル管に平行に挿入したものを温度 25℃、相対湿度 60%で加湿して用いた。試料はイメージングプローブの PFG 方向(XYZ)に対して図 1-1-4-1-2 のように設置した。そのため PFG

の X,Z 方向が膜面内方向の拡散を測定し、PFG の Y 方向が膜厚方向の拡散を測定することになる。測定には PFG-spin echo 法を用い、測定温度は 25℃から 50℃とした。磁場勾配パルスのパルス幅 d は 2ms、拡散時間 D は 20ms とした。測定の結果、X 方向の水拡散係数は 40℃と 45℃の間で減少したが、それ以外は測定温度の上昇に伴い拡散係数も上昇した(図 1-1-4-1-3.a)。また、すべての温度で膜厚方向

の拡散係数(Y)が膜面内方向(Z)の 90% 程度であった。 Y 方向と Z 方向について、この温度範囲で拡散係数の温度依存性からアレニウスプロットを作成したところ、よい直線性が見られた。さらに、水拡散の活性化エネルギーを求めたところ膜厚方向と膜面内方向に差は見られず 12.4 ~12.5 kJ/mol であった(図 1-1-4-1-3.b)。

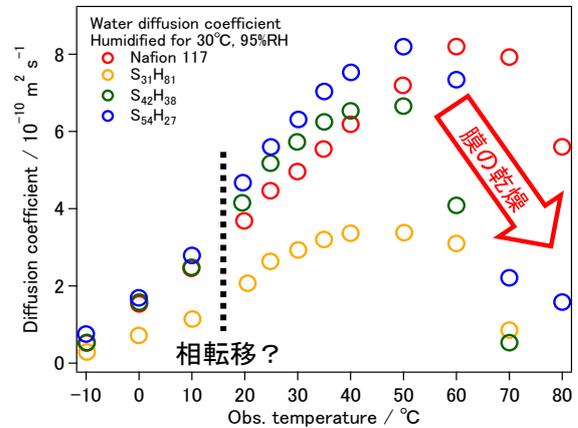


図 1-1-4-1-1 PFG-SE-NMR による水の自己拡散係数の温度依存性

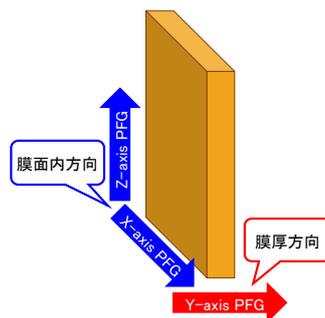


図 1-1-4-1-2 高分子電解質膜と PFG の方向の関係

フッ素系電解質膜中のセリウムイオンの移動挙動とラジカルケン機構を解析することを目的に、一定電場、湿度下におけるセリウムイオン移動速度の測定を検討した。既に、報告のある微量蛍光 X 線装置を用いた方法を簡略化した測定法を考案し、現在その作成を開始した。また、セリウムイオン移動の抑制効果を検証するために、トラッピング剤として一連のリン酸ジルコニウム化合物の合成を行った。

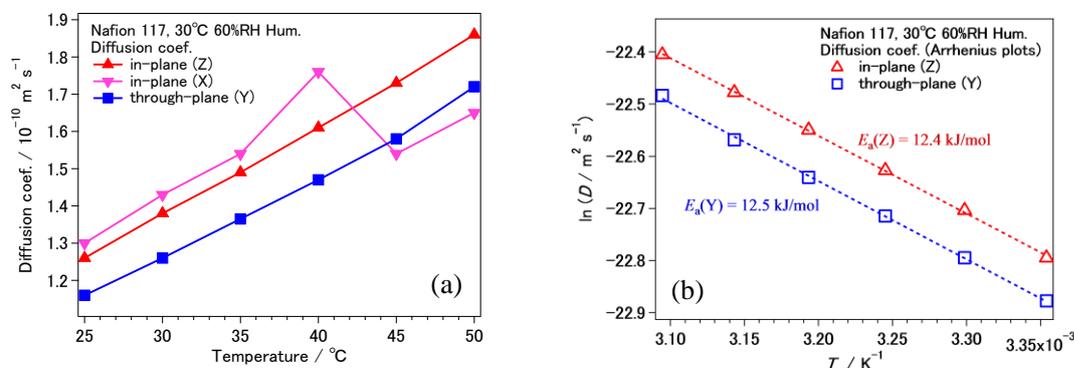


図 1-1-4-1-3 (a)温度 25°C, 湿度 60%RH で加湿された Nafion® 117 膜の水拡散係数の温度依存性 (b)Z 方向、Y 方向のアレニウスプロット

② 1-1-4-2 階層横断的構造分析に基づく電解質膜物質輸送特性および劣化機構解析

【技術研究組合 F C - C u b i c】

ポリフェニレン系ジブロック共重合体電解質膜のマイクロ相分離構造の重合度と親水部比率との相関を TEM 観察に基づき検討した。いずれの組成でも親水部が連続相となり、構造周期は重合度に比例した。またキャスト成膜時の溶媒種により分散粒子の形状が円筒状から平板状に変化しており、これが成膜後のマイクロ相分離構造に反映されることがわかった。

触媒層形成過程における触媒インク中のアイオノマーの分散状態とその変化を理解するため、アイオノマー分散液中の粒子サイズおよび形状をクライオ TEM および SAXS に基づき検討した。水アルコール混合溶媒中でナフィオンは棒状粒子として分散するが、加熱処理等により単分子鎖分散と思われる分散液中では粒子は球状に近い。またアルコール分率の増加に伴い粒子鎖がほどけており、溶媒蒸発による濃縮で粒子間相互作用が発達する様子が認められた。

昨年度までに手法を確立し実施したフッ素系電解質膜の温湿度制御下過酸化水素曝露試験では、劣化の程度が小さく機構解明が困難であったため、最高 100°Cでの試験が行えるように装置を改造し、ナフィオン膜(NR211:膜厚 25 μm)曝露試験を相対湿度 10%で行った。90°Cでは 300 時間連続曝露試験が無事終了し、試験中はフッ化物イオンの単位時間あたり捕集量が一定の速度で上昇したが、95°Cでは約 285 時間経過後、100°Cでは約 165 時間経過後に捕集液量が急変し試験を中止した。試験後の膜の顕微鏡観察では、蒸気入口側のマニホールドとリブ・チャンネル部の境界で膜が破断していた。100°Cでの 300 時間水蒸気曝露では膜は破断せず、膜の劣化も進行していないことから、過酸化水素曝露により膜破断が引き起こされたと考えられる。試験中に排出されたフッ化物イオンの総量は、90°C<100°C<95°Cの順に多くなっており、化学的劣化の程度の異なる試料を得る所期の目的は達成できた。

曝露試験後の分析では、劣化膜の顕微ラマン測定で側鎖ピークの主鎖ピークに対する相対強度が低下したことを確認した。また試験後の膜洗浄液の LC/ESI-MS では $m/z=341$ の成分が検出さ

れ、側鎖が根元から脱離した分解生成物である $\text{HOCCF}_2\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ に帰属された。これは劣化膜の昇温脱離成分として高分解能飛行時間型質量分析でも検出された。劣化膜を水エタノール混合溶媒中でオートクレーブ処理した分散液の SEC を測定したところ、未使用膜と比較して平均分子量が低下しており、低分子量ピークも低分子側にシフトしていたことから、主鎖切断による分子量低下の可能性が示唆された。膜断面の AFM 観察では、貯蔵弾性率像で高い値を示す領域が劣化に伴い成長しており、側鎖脱離により主鎖の凝集が起きていると推測された。以上の結果から、側鎖根元のエーテル結合が解離して側鎖が脱離し、主鎖切断も起きていると考えられる。

③ 1-1-4-3 電解質膜の伝導チャンネル構造の評価技術開発

【技術研究組合 F C - C u b i c 再委託: 茨城大学】

2018 年度は、X 線による立体小角散乱法の評価手法を確立した。既存のラボ X 線測定機器に開発した装置を設置し、既存膜(Nafion[®]212)、上智大(陸川 Gr.)新規膜材料の構造解析を実施。無変形・変形における電解質膜のマイクロドメイン配向を評価した。また、プログラム改良を進め、立体小角散乱の実空間像に加えて、逆空間像ならびに、極点図の出力に対応し、配向率の評価も合わせて可能となった(図 1-1-4-3-1)。Nafion212[®]においては、引張変形によって結晶グレインならびにイオンクラスターの異方性が明確に現れた。また、配向率は無変形で 8.7%、50%の引張変形では 22.4% に増加することが確認できた。最終年度は中性子線や X 線による立体小角散乱法を用いて膜厚方向のプロトン伝導性に供するマイクロドメインの配向性、連結性を評価し、高性能な新規膜材料の製作の指針を示す。

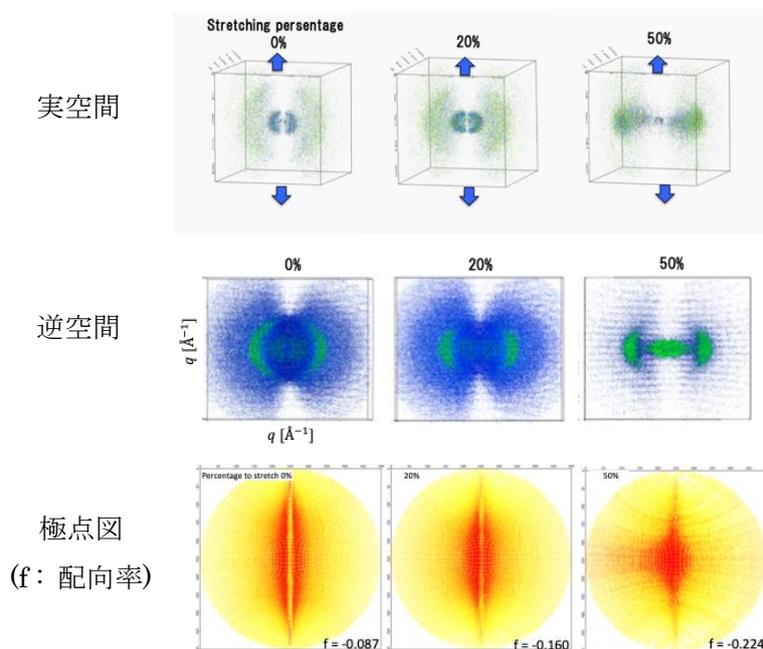


図 1-1-4-3-1 Nafion[®]212 の立体小角散乱法
～伸び率の異なる試料を比較～

1-1-4-4 シミュレーションによる電解質膜内物質輸送特性/機械的特性予測の技術開発

【東北大学流体科学研究所】

本課題は、粗視化法による電解質膜物質輸送特性/機械的特性評価シミュレータを用いて、フッ素系膜およびモデル電解質膜の水チャンネルの構造と材料・環境パラメーターの関係を解析し、水チャンネルの連結性および電解質膜の機械的特性に影響を与える因子を特定する。さらに、電解質膜と触媒層の界面に水が析出し、凝固して触媒層を破壊するシミュレータを開発する。さらに、劣化抑制種が混入した電解質膜について、物質輸送特性と機械的特性の解析を行い、劣化種混入の影響を評価する。これらの知見と前年度得られた知見を総合し、1-1-4-1～1-1-4-3の実験結果と比較検討することにより、電解質膜の物質輸送特性/機械的特性向上に向けての指針を提案する。

2018年度と2019年度の2年間で、まず粗視化分子動力学法を用いて、フッ素系膜およびモデル高分子膜内部の水チャンネル構造と水の拡散係数を計算し、その相関を解析した。その結果、同様の含水率においても、ブロック系のモデル高分子膜のほうが水チャンネルの連結性がよく、拡散係数が増大する結果が得られた。また、フッ素系電解質膜の機械的特性を計算し、圧力-ひずみ線図から電解質膜の弾性係数は、従来のMD法による計算結果と比較して計算精度が飛躍的に向上していることが明らかとなった。さらに、膜の破断現象については、膜にひずみ加わることによって水クラスターの表面に空洞が生成され、それが破断の要因であることが明らかとなった。最終的には機械的特性と劣化抑制種や材料・環境情報との関連性を解明し、機械的特性向上に向けた指針の提案を行う予定である。

劣化抑制種が混入した電解質膜のプロトン輸送特性に関しては、本プロジェクトで開発した電解質膜のプロトン輸送評価シミュレータにCeイオンを混入して、プロトン輸送特の解析を行った。その結果、Ceイオンの存在により低含水率ではプロトン輸送特性が若干向上したが、高含水率では逆にプロトン輸送特性が低下する結果が得られた。これは低含水率ではCeイオンの存在により水クラスターが凝集しやすくなり、良好なプロトン伝導経路を形成しやすくなるが、高含水率ではすでに大きな水クラスターが形成されているためCeイオンは水チャンネルの形成には大きく影響せず、むしろこの水チャンネル内でCeイオンがプロトン伝導の障害物となっているためであることが明らかとなった。最終的にはCeイオンの移動度や存在場所の特定についての解析を行い、ラジカル捕捉種の移動性に影響を与える因子の特定を行う予定である。

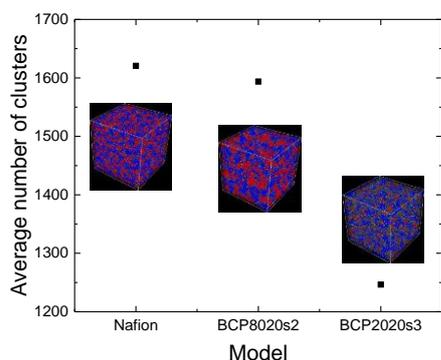


図 1-1-4-4-1 高分子膜の種類による膜内部の水チャンネル構造。クラスター数が低いほど、水チャンネルの連結性がよい。

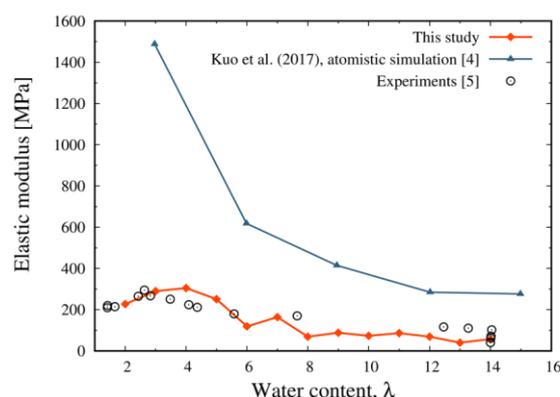


図 1-1-4-4-2 高分子膜の弾性係数の比較。(赤)本計算による結果、(青)過去のMD法による計算結果、

3.1.2 (サブテーマ 2) 「MEA 性能評価技術開発」

サブテーマ概要

「MEA 性能評価技術開発」では、2017 年度までに開発したセル評価・解析技術を用いた性能・評価解析支援機能の内容に加えて、(サブテーマ-1)MEA 設計指針技術開発で開発する評価・解析手法の適用を進め、コンセプト創出等の機関や産業界の材料開発機関に対し、開発材料の特性の評価・解析結果、性能改善の方向性など、開発に有益な情報の提供を行う。

2018 年度、2019 年度においては、NEDO プロジェクトの材料コンセプト創出の試料を中心に性能比較用の新規材料の評価・解析を含めより幅広く実施し、開発機関に結果のフィードバックを行った。評価・解析技術については、2017 年度までに検討を行った評価プロトコル、耐久プロトコルの適用や性能発現要因の解析手法の適用、さらにはサブテーマ 1 で開発したモデルの新規材料解析への適用を進め、MEA 性能向上に向けたMEA 材料開発の設計指針創出へ貢献した。

本サブテーマにおいては、以下の実施課題を設定し、(サブテーマ-1)MEA 設計指針技術開発で創出された技術を積極的に活用し、各課題を効果的に連携して MEA 性能評価技術とし、新規材料開発機関に対し効果的な改善提案を行うことにより新規材料開発の促進を図る。実施にあたり、研究開発項目および最終目標を以下の通り設定した。

2-1「評価&耐久項目・条件の設定」

2-2「MEA 評価・解析」

サブテーマ 2 の最終目標(2019 年度)

- ・種々の材料・MEA に対して、2025 年度以降の FCV 大量普及期に寄与する、セルを用いた性能
- ・耐久性評価解析技術を確立する。

表(3)-8 にサブテーマ 2 の最終目標に対する達成度および研究開発成果をまとめた。

表(3)-8 サブテーマ 2 研究開発成果

最終目標目標	進捗・成果	達成度	今後の課題
・種々の材料・MEA に対して、2025 年度以降の FCV 大量普及期に寄与する、セルを用いた性能・耐久性評価解析技術を確立する。	<ul style="list-style-type: none"> ・高出力化、高寿命化に対応したセルの性能、耐久性評価解析技術を提案、有効性を確認 ・NEDO プロの開発材料の評価解析、モデルを用いた解析手法を適用を行い有効性を確認。 	○	<ul style="list-style-type: none"> ・従来と大幅に組成の異なる新規材料に対する新規評価・解析手法の適用性の検討。 ・新規材料評価時のレファレンスデータ蓄積、新規材料のデータベース、性能マップ化

サブテーマ2は以下の実施課題を設定し、以下の体制で研究開発を進めた。

MEA 性能創出技術開発		
2 MEA性能評価技術開発		
1 評価&耐久項目・条件の設定		
1	評価試験項目の設定	技術研究組合FC-Cubic
2	MEA評価試験条件の設定	日本自動車研究
2 MEA評価・解析		
1	MEA及び新規材料評価の支援	技術研究組合FC-Cubic
2	新規材料のMEA評価・解析	山梨県

以下に、サブテーマ2 実施内容の最終目標と進捗を表(3)-9 にまとめた。

表(3)-9 サブテーマ2 の最終目標と進捗

最終目標	成果	達成度	今後の課題
2-1-1 評価試験項目の設定 【技術研究組合FC-Cubic】			
既存評価から詳細評価まで評価項目を拡充するために必要な基盤情報を収集する。	サブテーマ1で開発された1Dモデルによる過電圧の詳細解析手法を山梨県産業技術センターで実証を行ない、解析手法を山梨県産業技術センターへ移管した。 実サイズMEAの高負荷取得時の面内諸分布を液水の影響を導入したモデルで解析して面内諸分布の見直しを実施した。	○	実サイズMEAによる発電情報が無いことから、MEA面内諸分布を解析によって求めているが、解析結果を実験的に確認する必要がある。
2-1-2 MEA 評価試験条件の設定 【日本自動車研究所】			
燃料電池材料の開発目的に対応した評価を行うためのMEA性能データ、劣化データの蓄積と、蓄積されたデータに基づく評価条件拡充の必要性判断、必要な場合の評価条件設定を行う。	MEAの作製仕様や発電条件をパラメータとした発電試験とモデル解析（無次元モジュラス法、1Dモデル解析）を標準材料や新規開発材料を用いて行い、少量の発電試験データとモデル解析によって材料改良指針が得られ、開発を効率化できる可能性を示した。更に、耐久劣化データを蓄積し、負荷応答試験の加速条件を提示した。また、本テーマで設計したセルを知財化して公開することで産業界に成果を発信した。	○	<ul style="list-style-type: none"> MEA性能とモデル解析結果の整合領域拡大のための発電試験、解析モデルの更なる高精度化が必要。 負荷応答試験の加速条件の取り扱いについて産業界との意見交換が必要。 発電耐久試験による劣化現象（Ptの硫黄被毒が生じるメカニズム）の明確化が必要。
2-2-1 MEA 及び新規材料評価の支援 【技術研究組合FC-Cubic】			
・2025年度以降の大量普及期のMEA、新規材料の課題を明示	白金担持カーボン触媒と構造の異なる新規触媒に1Dモデル解析を活用したときに発生した課題を、MEAの	○	2種のMEAを必要とする1Dモデル解析からサブ

<p>するのに必要な新規材料、比較用材料の MEA 評価解析が実施できている。</p> <ul style="list-style-type: none"> 新規材料の評価目的にあった MEA の仕様を選定できる技術を構築する。 	<p>仕様やデータ取得条件などを検討して解析の精度を上げた。</p> <p>新規材料が触媒に集中していたこと、サンプル量が少量であったことから MEA 仕様を振った評価の要求はなかった。</p>		<p>テーマ 1 で見直されている 1 枚の MEA で解析できる手法への展開が今後求められている。</p>
<p>2-2-2 新規材料の MEA 評価・解析 【山梨県】</p>			
<p>材料開発機関から提供される MEA および新規材料の評価を実施し開発の支援を行い、2025 年度以降の大量普及期の実用化のための課題を提示する。</p>	<ul style="list-style-type: none"> 当該事業で開発中の新規触媒材料（5 テーマ 10 機関、当初計画 6 テーマ 11 機関に対して 91%達成）を共通の試験方法で評価・解析し、MEA としての発電性能や耐久性を横並びで比較可能なマップとしてまとめた。 材料開発者に対しては、NEDO 目標に対する各触媒材料の位置付け（準標準材料に対する）や技術課題を示し開発を支援した。 以上のデータをベースに、2025 年度以降の大量普及期の実用化のための課題を整理し、今後の触媒開発の指針を示した。これは世界初のところみであり、これからの燃料電池材料開発に大いに貢献するものである。 	<p>○</p>	<p>特になし。</p>

以下、サブテーマ 2 の個々の実施課題の進捗詳細を示す。

(1) 2-1「評価&耐久項目・条件の設定」

本課題においては、既存評価項目、2017 年度までに開発・考案された評価項目への新たな評価項目追加の必要性を判断し、必要な場合はその評価項目の設定を行った。

① 2-1-1 評価項目の拡充に向けた支援

【技術研究組合 FC-Cubic】

新規材料の MEA 評価において MEA による発電ロスが何によって生まれているかを捉えることによって材料の持つ特徴・課題がより詳細に評価できる。開発された材料の開発意図が機能しているか、もし機能していないなら何によるかのフィードバックにサブテーマ 1 で開発された 1D モデル解析による過電圧分離が有効である。評価を実施する山梨県産業技術センターに設置した MEA 評価装置で、評価・解析 G. で標準としている TEC10E50E を使用した MEA への展開を図り、当該 MEA の過電圧分離解析を行って実績を積んだ(図 2-1-1-1)。発電損失を損失種・発生部位ごとに分離でき、損失要因の特徴を捉えることができていることから山梨県産業技術センターに解析に必要なデータ取得のプロトコルおよび解析方法を移管した。解析手法を移管した後は、2-2-1「MEA 及び新規材料評価の支援」の一環として推進した。

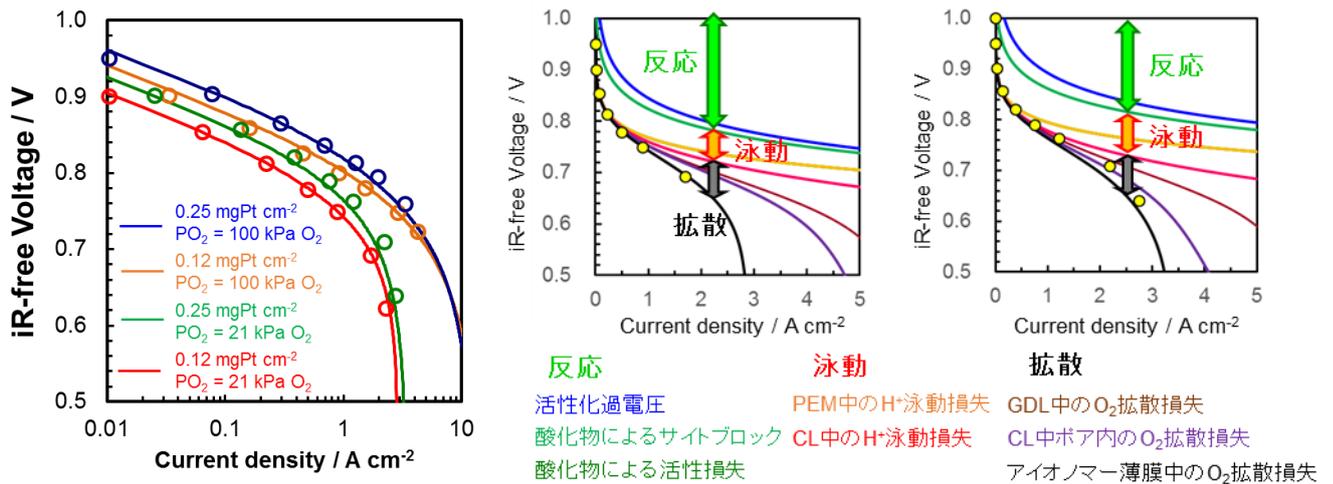


図 2-1-1-1 TEC10E50E を触媒とする単セルの 1D モデル評価解析結果

(a)実測値 (プロット) とパラメータフィッティングの結果、(b)Pt 低担持側電極の過電圧分布、
(c)Pt 高担持側電極の過電圧分布

プロジェクト前半で検討した実サイズ MEA 性能を仮想したモデルによる高負荷発電における面内諸分布解析で見出された MEA 面内の電流密度、温度等の諸分布の精度を向上させるため、JARI 標準電極をもつ均一場セルで取得したデータをもとにパラメータをフィッティングさせたモデルによる解析を進めた。均一場セルによってフィッティングされたパラメータで JARI セルサイズ(5cm 角)を解析したところ、図 2-1-1-2(左図)にある様に、飽和蒸気圧の小さくなるセル温度 70°Cにおける IV 特性の高負荷で、解析結果が拡散不良によると思われる性能低下が捉えられていないことが判明した。モデルに液水生成によるガス拡散性の低下が含まれていないことが原因と考え、MEA 内の液水生成によるガス拡散性の影響をモデルに導入することを試みた。液水の MEA 気孔内の占積量と毛管力による MEA から流路への液水の排出速度を実験的に捉えることを試みた。その結果をモデルに導入して液水の影響を入れることによって実験結果をフィッティングできるようになった(図 2-1-1-2(右図))。本モデルによって実サイズ MEA による面内の温度、電流密度分布等のバラツキ現象を解析して高負荷発電による課題を明確にした。

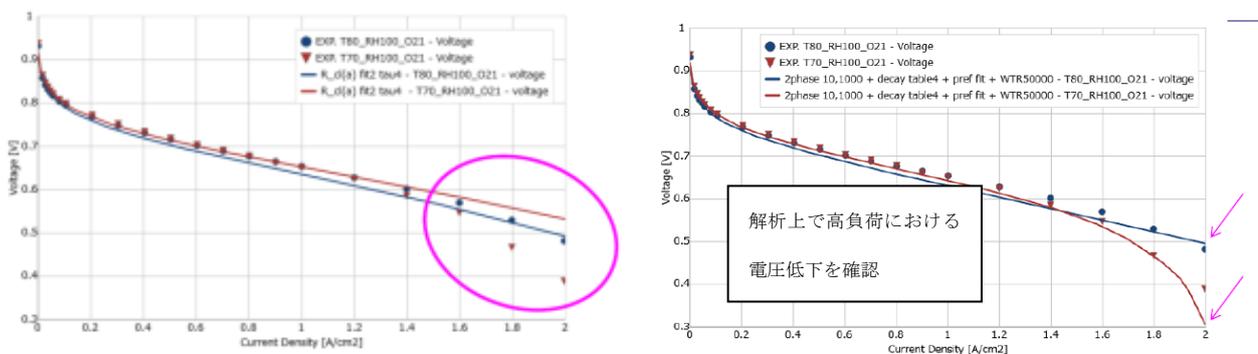


図 2-1-1-2 80°Cと 70°Cにおける解析による JARI セル(5cm 角)性能(実線)と実測(プロット)の比較

② 2-1-2 MEA 評価試験条件の設定

【日本自動車研究所】

FCV の更なる普及のためには適用車種拡大等に対応した PEFC の高出力化・高耐久化が不可欠であり、それに対応した材料の評価試験法の開発が必要である。2017 年度は MEA 評価試験条件設定に対する課題を明らかにするための検討を行い、課題点を「①高出力化に対応した MEA 評価」、「②使用（試験）時間の増大に対応した加速条件の設定」、「③セル内部環境の分布拡大に対応した発電評価」の 3 つに分類した。2018、2019 年度はそれぞれに対して評価試験条件の設定に向けた MEA 性能データや劣化データの蓄積を行った。

「①高出力化に対応した MEA 評価」では、新規材料で作製した MEA 性能の位置づけを理解し、さらに高出力化のための課題を抽出する手法が必要である。そこで標準 MEA（Pt/C、NR211、I/C=1.0）をベースに担持率や担持量などの触媒層作製仕様、試験条件と MEA 性能の相関性に関するデータを蓄積した。同じ担持率、I/C で担持量を変化させた MEA について 2 A cm^{-2} での活性化過電圧と拡散過電圧を図 2-1-2-1 に示す。担持量が減少するにつれて活性化過電圧は大きくなることが確認された。これは反応面積が小さくなることが要因と言われている。また拡散過電圧も担持量が減少するにつれて大きくなることが示された。他のパラメータについても調査し、触媒層作製仕様、試験条件と MEA 性能の相関性に関するデータを蓄積した。

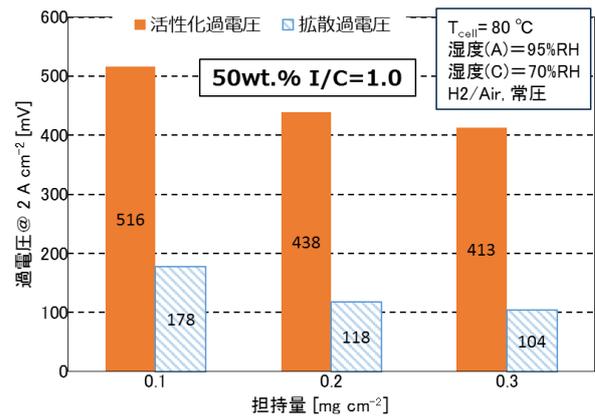


図 2-1-2-1 2 A cm^{-2} における活性化過電圧と拡散過電圧の担持量依存性

新規材料を評価する上で将来的な触媒量の低減化等を考慮すると材料特性に応じた触媒層作製仕様を選定する必要があると考えられる。その選定にあたりモデル解析の活用を検討した。蓄積したデータに対してサブテーマ 1-1「MEA 性能解析・特性予測モデル開発」で検討されている無次元モジュラス法（京都大学）や 1D モデル解析（FC-Cubic）を活用した MEA 性能解析を行った。それぞれの解析に必要なパラメータを実験的に測定し、これらの手法を活用したモデル解析を行って解析結果と蓄積した MEA 性能データを比較し、高出力化のための課題を抽出することを検討した。図 2-1-2-2（無次元モジュラス法）

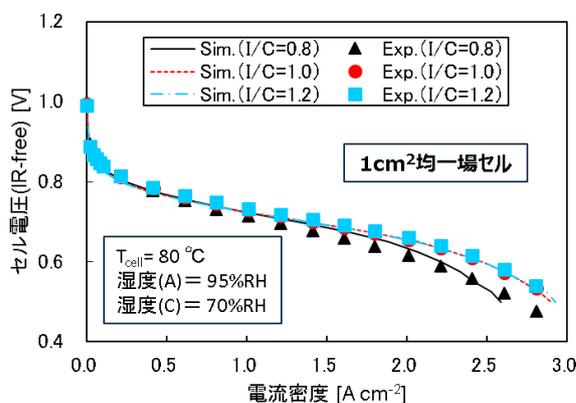


図 2-1-2-2 無次元モジュラス法を用いた IV 曲線の解析

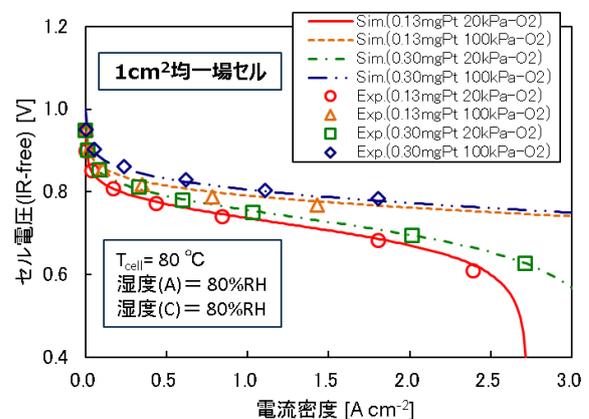


図 2-1-2-3 1D モデル解析を用いた I-V 曲線解析

と図 2-1-2-3 (1D モデル解析) に計算値と実験値を比較評価した結果を示す。これらの結果からそれぞれの解析によって実験値が概ね再現できることを確認した。

これらの解析手法のうち、無次元モジュラス法を用いて蓄積した MEA 性能データの解析を行った一例を図 2-1-2-4 に示す。これは Pt 担持量を変化させた MEA の I-V 測定について、計算値と実験値を比較評価した結果である。Pt 担持量が 0.3、0.2 mg cm⁻² では解析により実験値を概ね再現できたものの 0.1 mg cm⁻² では高電流密度域で実験値と乖離する様子が見られた。その他の MEA 作製仕様および作動条件に対しても同様の解析を行い、実験値との整合の様子を図 2-1-2-5 にまとめた。なお、作動条件の影響については Pt 担持率 50wt.%、Pt 担持量 0.3 mg cm⁻²、I/C=1.0 の場合の結果のみを記載している。作製仕様、試験条件を変化させた際の MEA 性能の実験値が一定の範囲で一致し、少量の発電試験データと解析によって材料の改良指針が得られ、材料開発の効率化に寄与できる可能性を示した。また、試験条件を変えた MEA 性能データを京都大学に提供し、モデル開発に活用頂いた。

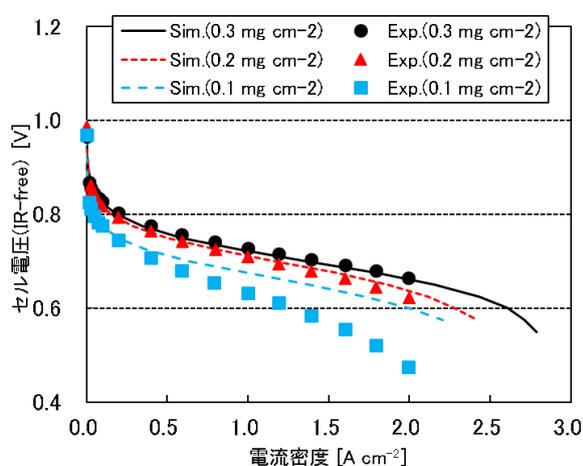


図 2-1-2-4 無次元モジュラス法を用いた担持量変化に対する解析

担持率, wt. %	担持量(I/C) [mg cm ⁻² (-)]				
	0.1(1.0)	0.2(1.0)	0.3(0.8)	0.3(1.0)	0.3(1.2)
10	×	×	×	×	×
20	○	×	×	×	×
30	○	●	×	×	×
50	○	●	●	●	●

● MEA作製可
○ 無次元モジュラスと一致
○ MEA作製可
○ 無次元モジュラスと不一致
× MEA作製不可

50wt.%, 0.3 mg cm ⁻² , I/C=1.0での作動条件の影響												
運転圧力 [kPaG]	カソード湿度, %RH			酸素濃度, %		セル温度 [°C]						
50	100	150	30	50	70	8	21	100	60	70	80	90
●	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○
●	●	●	●	●	●	○	●	●	○	○	●	●
●	●	●	●	●	●	○	●	●	○	○	●	●
●	●	●	●	●	●	○	●	●	○	○	●	●
●	●	●	●	●	●	○	●	●	○	○	●	●

図 2-1-2-5 無次元モジュラス法を用いた解析に対する適用範囲

さらに新規開発材料への適用性検討として、東京工業大学で開発中のカーボン系非 Pt 触媒の MEA について無次元モジュラス法を用いた解析を行った。解析により実験値を概ね再現でき、無次元モジュラス法が Pt/C 触媒以外でも適用できる可能性を示した。また解析用パラメータを変化させることで活性点や触媒層厚さが変化した場合の I-V 性能が予測できた。このことからサブテーマ 1-1「MEA 性能解析・特性予測モデル開発」で検討されたモデル解析が高出力化のための課題を抽出する手法として有効であると考えられる。

「②使用（試験）時間の増大に対応した加速条件の設定」では、FCCJ 負荷応答試験の電位サイクル時間短縮のために試験条件を検討し、負荷応答加速試験素案を設定した。表 2-1-2-1 に FCCJ 負荷応答試験と負荷応答加速試験素案の違いをまとめた。2018、2019 年度にはその効果の検証を実施した。

表 2-1-2-1 FCCJ 負荷応答試験と負荷応答加速試験素案

FCCJ 負荷応答試験	負荷応答加速試験素案
セル温度 : 80 °C	セル温度 : 80 °C
相対湿度 : 100 %RH	相対湿度 : 150 %RH
電位 : 0.6 (3)-1.0 (3) V (sec)	電位 : 0.6 (1)-1.0 (3) V (sec)

FCCJ 負荷応答試験と負荷応答加速試験素案で劣化現象の同一性を確認するため、試験中の CO₂ 量を計測し、カーボン維持率を求めた。図 2-1-2-6 に算出したカーボン維持率、ECA 維持率とサイクル数の関係を示す。この結果より湿度によって ECA 維持率が変化しているにもかかわらず、カーボン維持率に顕著に影響しない様子が確認された。また湿度を変化させた場合での ECA 半減時の Pt 粒径分布を図 2-1-2-7 に示す。これより湿度によって Pt の粒径分布は大きく変化しない様子が確認された。これらのカーボン維持率と Pt の粒径分布から FCCJ プロトコルと負荷応答加速試験素案では劣化現象は変化せず、Pt の粒径増大が加速されていることが示唆された。なお 0.6 V の保持時間が Pt の粒径分布に及ぼす影響については今後測定する予定である。

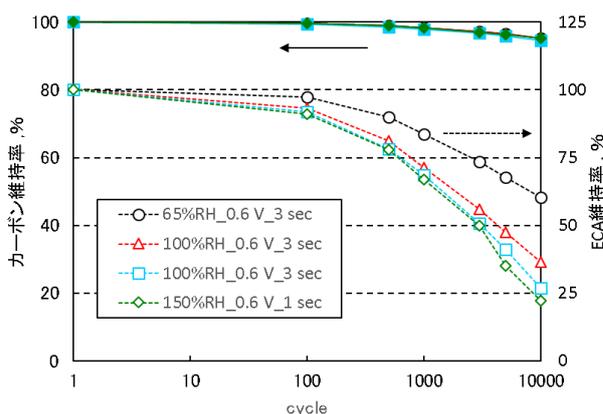


図 2-1-2-6 カーボン維持率、ECA 維持率とサイクル数の関係

ECA が半減するまでの電位サイクル時間について 100%RH を基準とした時間比率と湿度の関係を図 2-1-2-8 に示す。100%RH から 150%RH にすることで電位サイクル時間が 72%になることが確認された。また 150%RH に近づくにつれて湿度変化に対する感度が小さくなる様子が示され、素案の 150%RH 付近ではデータが再現しやすくなる可能性が示された。一方、0.6 V の保持時間を 3 sec から 1 sec とすると、ECA 低下速度は同程度のため、電位サイクル時間が短縮でき、その比率は 150%RH、180%RH で同等であった。以上の結果から負荷応答加速試験素案では電位サイクル時間を 45%にできることが示された。

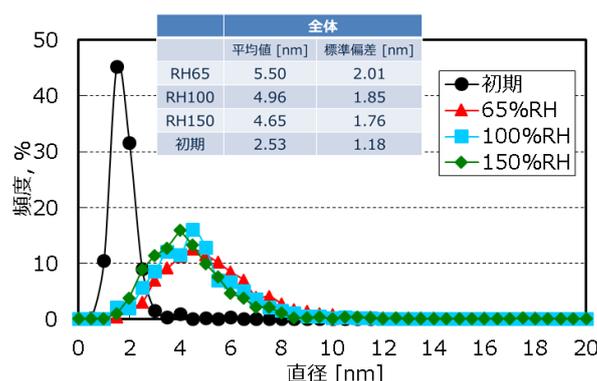


図 2-1-2-7 各湿度での ECA 半減時の Pt 粒径分布

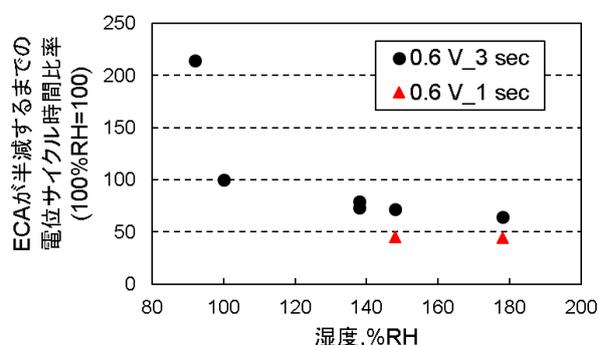


図 2-1-2-8 ECA 半減サイクル数までの電位サイクル時間の比率と湿度の関係

以上より、150%RH、0.6 V の保持時間を 1 sec とした負荷応答加速試験素案を拡充案として提案する。その加速効果について FCCJ 負荷応答試験 10 万サイクルまで行う場合の試験時間として試算した。算出に当たり途中診断として I-V 測定 (Air、O₂)、CV 測定、ORR 測定を実施するものとし、それらを計 10 回行うケースを想定した。このケースにおいて FCCJ 負荷応答試験では、試験終了までに 322 時間かかり、最も時間がかかるのは電位サイクル時間であった。一方、FCCJ 負荷応答試験を負荷応答加速試験素案に変えた場合、ECA 低下速度が加速されるため 6.7 万サイクルで同等の劣化が生じ、さらに 0.6V の保持時間を変更したことで電位サイクル時間を半分以下

に減少できる。しかし途中診断試験が含まれるため終了までに 229 時間かかり、全体の試験時間は 71%であった。

試験時間をさらに短縮するために、途中診断内容の簡素化による試験時間短縮の可能性について検討した。電位サイクル試験における 1 V 印加時の電流を積分して得られる電荷は主に Pt の酸化反応によって生じると考えられる。Pt の粒径が増加すると反応面積が小さくなり、電荷も小さくなるのが想定されるため、1 V 印加時の電荷と ECA との間に相関関係がある可能性が考えられた。そこで 1 V 印加時の電流を積分して電荷を算出し（以降 1 V 時の電荷と表記する）、ECA 維持率との関係を図 2-1-2-9 にまとめた。ここで 1V 時の電荷は CV 測定を行う直前の 1 回の電位サイクルの電流より算出した。この結果より Pt/C においては 1V 時の電荷と ECA 維持率には湿度や 0.6 V の保持時間の影響を受けず、直線的な相関関係が確認された。このことから 1V 時の電荷と 2 回の CV 測定の結果から ECA 維持率は推定可能と考えられるため、一定サイクルごとの途中診断を行う必要がなくなる。そこで途中診断では CV 測定を 2 回行い、初期と試験後のみ I-V 測定 (Air、O₂)、CV 測定、ORR 測定を行う場合を想定した。この場合、試験時間は 109 時間かかると算出され、全体の試験時間は 33%にできる。負荷応答試験を行う場合、途中診断として I-V 測定 (Air、O₂)、CV 測定、ORR 測定を実施するか、CV 測定を 2 回のみとする簡素評価とするかは評価目的に応じて使い分けることを推奨する。

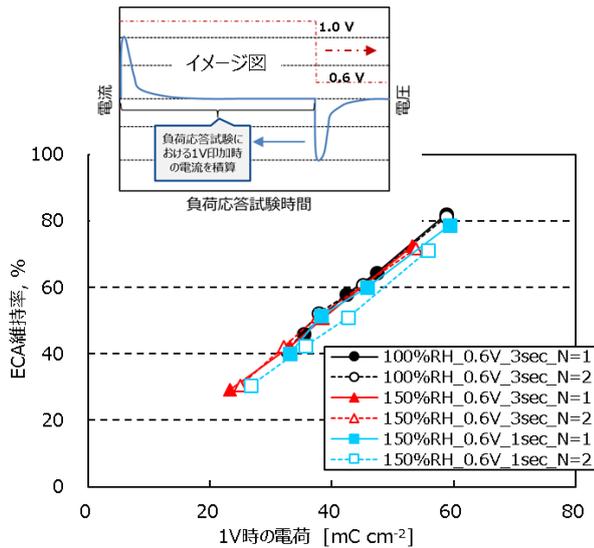


図 2-1-2-9 1 V 時の電荷と ECA 維持率の関係

図 2-1-2-6 より湿度が高いほど ECA 低下速度が大きくなる要因として (a) 酸化物形成量の増加、(b) Pt イオンの溶出量増加の 2 点について評価した。まず (a) 酸化物形成量の増加について Pt 還元反応電気量 Q_0 を算出しその湿度依存性を図 2-1-2-10 まとめた。 Q_0 に湿度の影響はほとんど見られなかったため、酸化物形成量も変化しないと考えられる。次に (b) Pt イオンの溶出量の増加については、算出自体が困難であることから触媒層中の水分布に影響する I/C の影響を

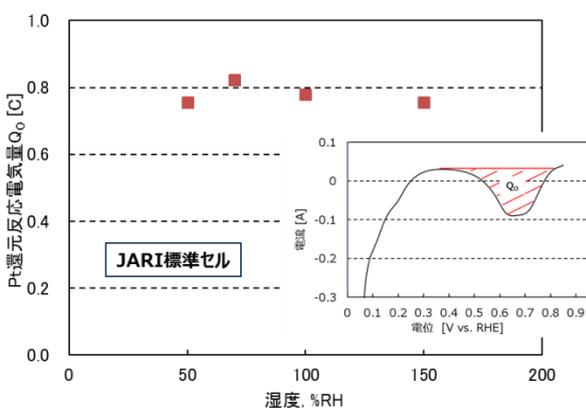


図 2-1-2-10 Pt 還元反応電気量 Q_0 の湿度依存性

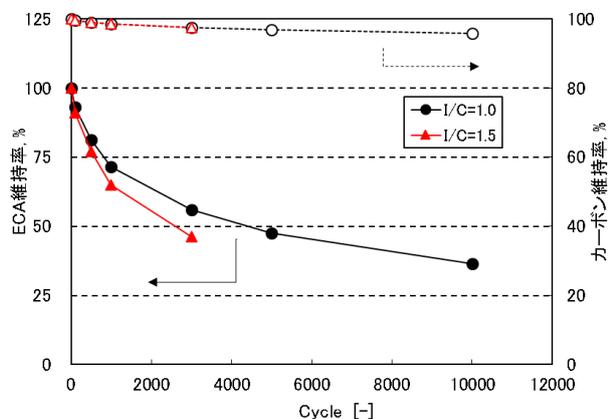


図 2-1-2-11 I/C と ECA 維持率、カーボン維持率の関係

評価することで検討した。負荷応答試験における I/C と ECA 維持率、カーボン維持率の関係を図 2-1-2-11 に示す。この結果よりカーボン維持率は I/C の影響で変化しないものの ECA は I/C が高い方が短時間で低下した。これはアイオノマー量を増やし、触媒層中の水の量が多くなったことで Pt が溶解する場の Pt イオン濃度が薄まり、Pt イオンの溶出量が増加したためと考えられる。これらの検証より負荷応答加速試験素案の劣化メカニズムに関して (b) Pt イオンの溶出量増加が支配的であると考えられる。

「③セル内部環境の分布拡大に対応した発電評価」では、電流密度の増加に伴って大きく変化するセル内部環境が MEA 性能の低下に影響を及ぼす可能性について調査してきた。2017 年度には高電流密度条件で発電中のスタック面内の位置ごとの内部環境を模擬した条件（アノード低湿度、カソード高湿度、低酸素濃度、常圧）で 0.6 V、200 時間保持の連続発電試験を行い、試験後に活性化過電圧が増加する可能性があることを確認した。その内容を素案としてまとめ、2018、2019 年度に素案の検証を実施した。

連続発電試験時のカソード湿度と試験前後の I-V 測定の結果から算出した活性化過電圧増加量の関係を図 2-1-2-12 に示す。連続発電試験時のカソード湿度が高い方が活性化過電圧が大きくなる様子が示された。同様にセル温度、酸素濃度、アノード湿度、運転圧力の影響についても検証したところ、最も性能低下が起こる作動条件はアノード低湿度、カソード高湿度、低酸素濃度、常圧である可能性が示唆された。この作動条件はサブテーマ 2-1-1 「評価項目の拡充に向けた支援」のシミュレーションで想定されたセル面内の内部環境の一つである。

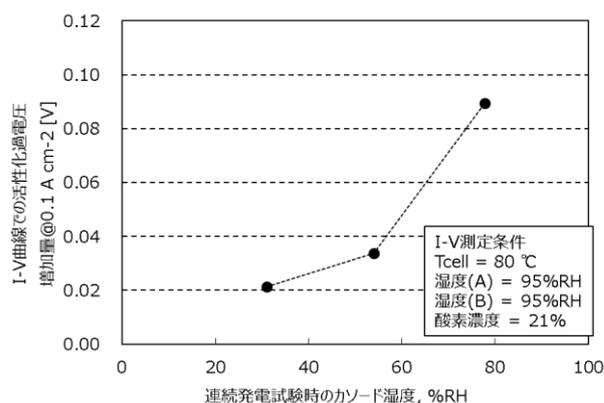


図 2-1-2-12 連続発電試験時のカソード湿度が活性化過電圧増加に与える影響(連続発電試験条件：T_{cell}=85 °C、アノード湿度=13 %RH、酸素濃度=8%)

この作動条件で活性化過電圧の増加が生じた劣化要因を調査した。図 2-1-2-13 にはブランク（連続発電試験前の MEA サンプル）および試験後のカソード触媒層の XPS 測定結果を示す。この結果よりブランクは SO₃⁻に帰属される 169 eV のピークが確認されたが連続発電試験後では SO₄²⁻に帰属される 170 eV のピークが確認された。このピークの変化は電解質成分の分解で SO₄²⁻が生成されたためと考えられる。また 163~168 eV の S 化合物 - Pt の部分を確認すると連続発電試験後にショルダーが形成された。このことから連続発電試験中に電解質成分が分解され、そのうちの S が Pt に被毒することで活性化過電圧が増加したのではないかと考えられた。そこでこの考察の検証として活性化過電圧増加後のサンプルに対し、アノード湿度とカソード湿度を 100%RH とした条件で 1.2 V を 1 時間保持する被毒回復試験を実施し、活性化過電圧の回復

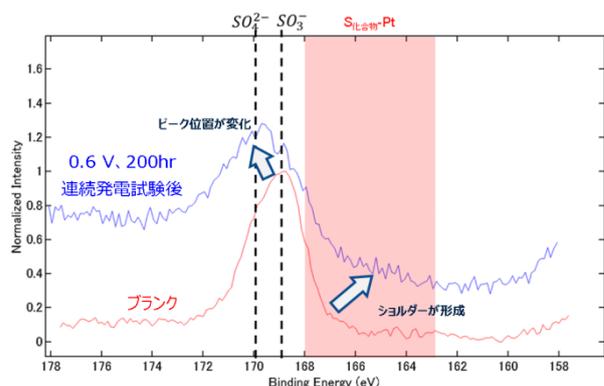


図 2-1-2-13 試料表面の XPS

を評価した。図 2-1-2-14 に初期、試験後、被毒回復試験後の活性化過電圧を示す。この結果より被毒回復試験後には活性化過電圧が約 $0.06 \text{ V}@2 \text{ A cm}^{-2}$ 減少し、約 60%のセル電圧が回復することを確認した。以上の結果から主な劣化要因は Pt への S 被毒である可能性が高いと考えている。

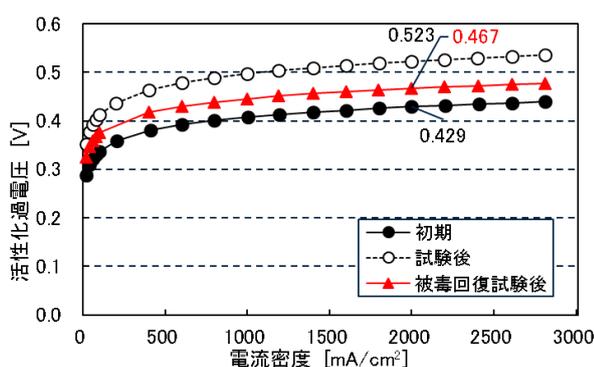


図 2-1-2-14 被毒回復試験前後の活性化過電圧

また表 2-1-2-2 の条件で 500 時間の一定電流負荷試験を行い、電流密度の増加が耐久性に与える影響を評価した。一定電流負荷試験前後に実施した I-V 測定の結果から算出した拡散過電圧の増加量を図 2-1-2-15 に示す。この結果より 1 A cm^{-2} では拡散過電圧の増加は見られなかったが 3 A cm^{-2} では拡散過電圧が増加する傾向が見られ、電流密度の増加が拡散過電圧増加に影響することが示唆された。その原因を調査するため 3 A cm^{-2} の試験条件でのセルへの供給水量と発電によるセル内での生成水量の和（以降カソード水分量とする）と等しくなるように露点を調節した (1 A cm^{-2})' で 500 時間の一定電流負荷試験を実施した。その結果、拡散過電圧の増加の順序は $3 \text{ A cm}^{-2} > (1 \text{ A cm}^{-2})' > 1 \text{ A cm}^{-2}$ となり、拡散過電圧増加にカソードの水分量が影響していることが示唆された。

表 2-1-2-2 500 時間、一定電流負荷試験の試験条件

試験名	T _{cell} [°C]	T _{da} [°C(%RH)]	T _{dc} [°C(%RH)]	加圧 [kPaG]	ガス利用率 (ガス流量)	酸素 濃度 %	一定電流負荷 試験時の電流 [A cm ⁻²]
1 A cm^{-2}	80	78.7(95)	78.4(90)	50	$5\%@1 \text{ A cm}^{-2}$ (0.418/0.998 L min ⁻¹)	21	1
3 A cm^{-2}	↑	↑	71.4(70)	↑	$5\%@3 \text{ A cm}^{-2}$ (1.254/2.994 L min ⁻¹)	↑	3
(1 A cm^{-2})'	↑	↑	72.5(73)	↑	↑	↑	1

以上のように 2018、2019 年度は評価試験法開発に向けた条件設定に対する課題に取り組み、MEA 性能データ、劣化データを蓄積した。その結果、蓄積した MEA 性能データとモデル解析の結果から、一定の範囲で MEA 作製仕様、試験条件と性能の相関が一致し、少量の MEA 性能データとモデル解析により材料改良指針が得られ、材料開発の効率化に寄与できる可能性を示した。また高出力化のための課題を抽出する手法としてサブテーマ 1-1「MEA 性能解析・特性予測モデル開発」で開発されたモデル解析が有効であると考えられる。負荷応答加速試験については従来の FCCJ 負荷応答試験の試験条件が Pt 劣化速度に及ぼす影響を検討し、従来と同じ劣化現象が短時間で起こると示唆されたため、負荷応答加速試験素案を拡充案として提示する。提示した負荷応答試験の加速条件の取り扱いについて産業界との意見交換が必要と考えられる。一方、0.6 V、200 時間保持の連続発電試験、500 時間の一定電流負荷試験については従来設定されていなかった発電による耐久性評価として電流密度の増加とそれに伴うセル内部環境の分布拡大を想定した素案を設定し、効果を検討した。しかし再現性の検証が不十分であり、劣化現象の特定までには

至らなかったため、評価条件の設定はせず、劣化事例としての情報発信に努めることとする。劣化現象（Ptの硫黄被毒が生じるメカニズム）の明確化は今後の課題である。

これらの検討を通して本サブテーマの最終目標を達成し、サブテーマ2全体の最終目標である性能・耐久性評価解析技術の確立に貢献した。この成果によって将来的なFCVに要求される材料開発の効率化への寄与や評価時間の短縮が可能となったため、材料メーカーや部品メーカーが新規参入しやすくなり、将来的な市場の拡大につながるものと考えられる。なお本事業で設計したセルについては、2025年度以降のFCV大量普及期において本事業外でも活用できるように知財化して公開することで産業界に成果を発信した。

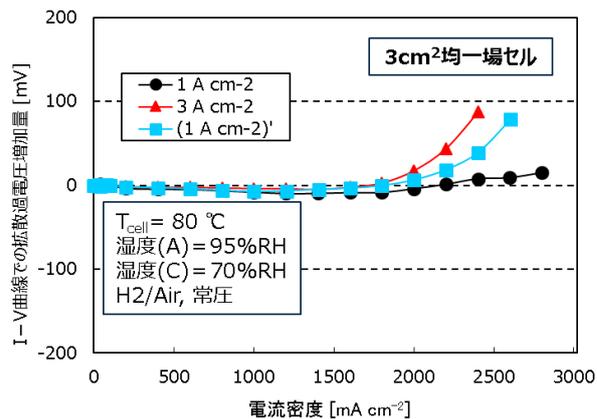


図 2-1-2-15 一定電流負荷試験前後の拡散過電圧の変化

(2) 2-2 「MEA 評価・解析」

本課題においては、既存のセル評価プロトコル及び 2-1「評価&耐久項目・条件の設定」で開発された評価・解析手法を新規開発材料に適用し、材料開発機関へ開発材料の実力をフィードバックする。また、必要に応じてアブテーマ 1 で開発された評価・解析手法も適用する。

① 2-2-1 MEA 及び新規材料評価の支援

【技術研究組合 F C - C u b i c】

新規材料の MEA 評価の支援として、評価結果のフィードバック時に多くの情報をフィードバックできる技術を構築して支援することを目的とした。発電条件やアイオノマーの分布状況によって触媒層内における電流密度分布発生状況を解析によって求めてきたが、1D モデルによる過電圧分離による評価を山梨県産業技術センターに移管できたことから、解析は補助的な活用に留め、電極内の現象は 1D モデル解析を活用して評価することに特化した。白金系の触媒で実績を積み、その結果をもとに解析手法を山梨県産業技術センターに移管したが、コアシェルや酸化物担体等の構造の異なる新規触媒を扱うことでデータ取得時に新たな課題が見出された。新規触媒による 1D モデル解析に必要なデータ取得を山梨県産業技術センターと伴に実施し、課題の解決を進める支援を行なった。新規触媒の 1D モデル解析による評価に成功し、より多くの情報を開発機関にフィードバックして戴いた。

② 2-2-2 新規材料の MEA 評価・解析

【山梨県】

当該事業(材料コンセプト創出等)や産業界で開発された触媒や電解質膜などの新規材料を共通の MEA 発電方法(FCCJ プロトコル)で評価解析し、燃料電池セル(MEA)としての発電性能や耐久性を横並びで比較可能なマップ(標準・準標準材料評価結果と併記)としてまとめた。多数の新規材料の位置づけや技術課題が分かる世界初のところみであり、これからの燃料電池開発に大いに貢献するものである。具体的には下記項目に取り組み、材料開発者に対して、評価結果のフィードバックと技術課題を提示して材料開発を支援した。

(1) 既存プロトコルによる標準/準標準材料評価

従来からの標準材料(FCCJ)である TEC10E50E/Nafion NR211 の標準 MEA に加え、現行の FCV に採用されている PtCo 合金触媒/フッ素系補強膜を準標準 MEA に設定(NEDO 目標の数値化のため)して性能・耐久性評価(FCCJ プロトコルによる負荷応答、起動停止、OCV 保持、湿度サイクルの各耐久試験)を実施し、新規材料の位置づけを示すための比較用データベースを構築した。

(2) 新規材料評価技術の向上

材料開発者より提供される少量(数百 mg)の新規材料(触媒)でも評価可能な触媒インク・MEA 作製技術と発電技術を確立した。また、それぞれの触媒材料に適したセルコンディショニング技術を模索し、コアシェル触媒などの新規触媒材料の性能をより引き出すことが可能となった。一方で非白金系触媒(酸化物やカーボン系等、電極厚みが大きくなる材料))に対応した MEA 作製・評価も可能となった。

(3) 新たな評価・解析手法の導入

F C - C u b i c 開発の 1 次元モデル解析を導入し、新規材料評価に活用した。例えば高電流密度化の技術課題である拡散過電圧の増大に対する解析として、従来難しかった部位ごと(GDL、電極細孔、アイオノマーなど)の過電圧分離ができ、より具体的な技術課題のフィードバックが可能となった。

(4) 開発材料の評価と技術課題の提示

実施した主な新規材料評価の状況(2019/05/30 現在)を下表に示す。提供材料に応じた MEA 作製

手法を選択し、開発者の要望に応じた性能・耐久性の評価とポスト解析を実施し、評価結果のフィードバックと技術課題を提示して材料開発を支援した。また NEDO 目標・FCCJ 目標に対する各材料の性能・耐久性の位置づけを示し、2025 年度以降の大量普及期へ向けての課題を整理した。

評価した新規触媒材料(2019/05/30 現在)

PJ 名	材料開発者 (材料)	概要
NEDO 先進低白金化 技術開発	同志社大学 (Pt/Pd/C系 コアシェル触媒)	<ul style="list-style-type: none"> 少量触媒(200mg 程度)で MEA を作製。コアシェル触媒は Pt/C 触媒(TEC10E50E)に対し同じ Pt 量で活性比 2.5 倍、耐久性は同等 負荷応答耐久試験による触媒構造変化を解析し、初期構造と前処理法の改善を提示。 高電流密度化への対応として、拡散過電圧の増加を押さえることを提示。
	石福金属興業(株) (PD/Pt/Pd/C系 コアシェル触媒)	<ul style="list-style-type: none"> 同上 表面保護剤(ポリドーパミン)の効果評価。
	産業技術総合研究所 (有機物修飾 Pt/C)	<ul style="list-style-type: none"> 有機物修飾材料 3 種を評価し、性能向上効果を確認(TEC10E50E に対し同じ白金量で活性比×1.4)。 有機修飾材料の耐久性を評価中。
NEDO カソード 高機能化 界面設計	同志社大 (シリカ被覆 Pt/C)	<ul style="list-style-type: none"> シリカ被覆 Pt 触媒の I/C 最適化、加湿依存性の評価(テスト予定)。
	信州大 (ナノシート触媒)	<ul style="list-style-type: none"> TiO₂-ns/Pt/C, RuO₂-ns/Pt/CPt/C の MEA 化。 MEA 性能(加湿依存性等)と耐久性評価。
NEDO セルスタック に関わる 材料コンセプト 創出	山梨大学 (Pt/酸化物担体)	<ul style="list-style-type: none"> 酸化物担体触媒の MEA 化検討(スプレー塗布/転写)。 性能・耐久性評価中。
	田中貴金属工業 (Pt/酸化物担体触媒)	<ul style="list-style-type: none"> 酸化物担体触媒の MEA 化検討。(コーター、スプレー/転写、拡散電極) MEA 性能と耐久性を評価⇒抵抗の課題を提示、TKK と山梨大で材料プロセスを改良中。
NEDO 非白金系触媒 の革新的高機能 化のための メカニズム 解析	横浜国立大学 (酸化物触媒)	<ul style="list-style-type: none"> 酸化物触媒評価技術検討。 酸化物触媒の MEA 化検討(厚塗り塗工技術)
	東京工業大学 (カーボン系 非白金触媒)	<ul style="list-style-type: none"> カーボン系非白金触媒評価技術検討 MEA 化技術(厚塗り)検討(転写&拡散電極の作製) 電池性能を評価。
NEDO MEA 性能創出 モデル触媒	静岡大学 (Pt/C モデル触媒)	<ul style="list-style-type: none"> 開発触媒を MEA 化し発電評価。 発電性能と耐久性評価、耐久性の課題を提示。
産業界	A 社 (改良 Pt/C 触媒)	<ul style="list-style-type: none"> 開発触媒を MEA 化し発電評価。 発電性能と耐久性評価、耐久性の課題を提示。

3.1.3 (サブテーマ-3) MEA 解析技術開発

サブテーマ概要

「MEA 解析技術開発」では、2017 年度までに SPring-8 にて整備した NEDO 専用ビームライン (BL36XU) の内容に加えて、「MEA 設計指針技術開発」、「MEA 性能評価技術開発」で開発する評価・解析手法の適用を進め、コンセプト創出等の機関や産業界の材料開発者に対し、開発材料の特性の評価・解析結果、性能改善の方向性など、開発に有効な情報の提供を行う。2018 年度、2019 年度においては、MEA として材料コンセプト創出の試料の解析や耐久試験条件での試料について実際の作動条件での解析をより幅広く行い、結果のフィードバックを行った。また、実際の燃料電池の運転条件を想定した解析として、低濃度の試料や低ピーク強度での解析を進めそのために必要となる治具や解析手法等の確立を行った。さらに、産業界の要望を取り入れ、被毒現象などの解析への適用をはかった。

サブテーマ 3 の最終目標(2019 年度)

ビームラインを活用し種々の MEA・材料に対して大量普及期の目標性能を達成する設計指針の提示につながる有効な解析手法の課題提示および解析手法を確立し、実際の MEA・材料へ適用し高性能・高耐久な MEA・材料の設計技術開発にフィードバックを実施できている。

表(3)-10 に最終目標に対する成果・進捗概要を示す。

表(3)-10 サブテーマ-3 研究開発成果

最終目標目標	進捗・成果	達成度	今後の課題
ビームラインを活用し種々の MEA・材料に対して大量普及期の目標性能を達成する設計指針の提示につながる有効な解析手法の課題提示および解析手法を確立し、実際の MEA・材料へ適用し高性能・高耐久な MEA・材料の設計技術開発にフィードバックを実施できている。	<ul style="list-style-type: none"> ・ MEA・材料に関してビームラインの高度解析技術を活用した種々の測定、解析手法の課題解決を進め、劣化現象や性能発現の解析に適用しており順調に進捗。 ・ NEDO プロジェクトの新規開発材料の開発状況に連動して測定・解析を実施。新規材料の設計技術開発にフィードバックを継続的に実施。 	<ul style="list-style-type: none"> ○ ○ 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 将来のより厳しい燃料電池運転環境下に対応した解析手法の確立 ・ NEDO プロジェクト、産業界、研究機関の燃料電池関係の材料開発機関への継続した支援を行うための運営方法の確立

サブテーマ 3 は以下の実施課題を設定し、以下の体制で研究開発を進めた。

MEA 性能創出技術開発

3 MEA解析技術開発

1 ビームラインを活用したMEA・電極触媒構造解析による設計 **技術研究組合FC-Cubic**

1	放射光による材料構造解析	
1	BL36XUビームラインに開発整備した時間空間分解XAFS等マルチ計測システムによるMEA・電極触媒設計技術開発	電気通信大学
2	イメージングXAFS・時間分解XAFSによるMEA・電極触媒設計技術開発	名古屋大学
3	雰囲気制御硬X線光電子分光によるMEA・電極触媒設計技術開発	分子科学研究所
2	新規開発材料の構造解析	
1	NEDO専用ビームラインにおけるMEA構造解析の標準化と産業界への展開	株式会社日産アーク
2	BL36XUビームラインに開発整備した時間空間分解XAFS等マルチ計測技術によるMEA構造解析の標準化と産業界への展開	電気通信大学
3	イメージングXAFS・時間分解XAFSによるMEA構造解析の標準化と産業界への展開	名古屋大学
4	雰囲気制御硬X線光電子分光によるMEA構造解析の標準化と産業界への展開	分子科学研究所

サブテーマ 3 における個々の実施課題の最終目標と進捗を表(3)-11 にまとめた。

表(3)-11 サブテーマ 3 の最終目標と進捗

最終目標	成果	達成度	今後の課題
3-1 ビームラインを活用した MEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援 【技術研究組合FC-Cubic】			
種々の MEA・材料に対して大量普及期の目標性能を達成する設計指針の提示につながる有効な解析手法の課題提示および解析手法を確立し、実際に MEA・材料へ適用し、他の評価解析結果と比較検討を行えるよう材料開発者へフィードバックを実施できている。	NEDO ビームラインで確立した測定、解析手法を用いて NEDO プロジェクトの材料開発課題に対し、実際の測定・解析の支援を継続して実施した。電気化学計測等の他の解析結果と比較検討が行えるよう解析内容等の支援を行った。産業界での幅広い活用に向け、運用面の課題抽出およびその対応案の検討を進めている。	○	
3-1-1-1 BL36XU ビームラインに開発整備した時間空間分解 XAFS 等マルチ計測システムによる MEA・電極触媒設計技術開発 【電気通信大学】			
実触媒試料、劣化試料について、BL36XU で開発・整備した最先端 XAFS 等放射光分析手法および in situ & operando 時間空間分解 XAFS 等マルチ(複合)分析評価システムを駆使し、MEA 電極触媒機能の	ビームラインに開発整備した各計測システムとマルチ(複合)同時系列分析評価システムは安定的・定常的に動作しており、実験課題が順調に実施され、種々の試料・条件に対して成果が得られている。一方で、計測の最適化、解析法の改善・構築を進めている。	○	自動車メーカー等からの多様な要望に迅速に対応できる計測・解析システムの構築。情報駆動科学を用いたマルチ分析データの高精度解析かつ効率的な高度情報抽出の実現。

<p>最大化と高精度な MEA 劣化機構の解明を図る。その知見を、高性能・高耐久 MEA 電極触媒の設計技術開発にフィードバックする。</p>	<p>他の分析手法や他のビームラインでは得られない BL36XU での高精度な構造解析により、MEA 電極触媒の設計技術開発にフィードバックするための知見が得られつつある。 自動車メーカーからの要望により、自動車搭載 PEFC MEA カソード触媒の硫黄被毒に関する分析を実施しつつある。</p>		<p>時間分解 3 次元化学状態イメージング分析の実現。</p>
<p>3-1-1-2 イメージング XAFS・時間分解 XAFS による MEA・電極触媒設計技術開発 【名古屋大学】</p>			
<p>実触媒試料、劣化試料について、各種運転条件におけるオペランドイメージング XAFS・時間分解 XAFS の測定・解析を通じて、MEA 中の触媒劣化を 3 次元的にイメージングし、そのメカニズムを解明する。その知見を、高性能・高耐久 MEA 設計技術開発にフィードバックする。</p>	<p>産業界から要望される様々な計測に対応できるオペランドイメージング XAFS 計測法・解析法の改良を進めた。標準的なカソード触媒のオペランドイメージング XAFS、時間分解 XAFS の計測・解析を行い、ADT に伴う触媒劣化の様子をその場イメージングすることに成功し、MEA 中の触媒劣化現象の詳細、構造分布、速度論を提示した。また、産業界からの要望に応じたイメージング XAFS 計測を開始した。</p>	<p>○</p>	<p>標準的なカソード触媒によるオペランドイメージング XAFS 計測・解析の結果を基に、MEA 触媒劣化の詳細を提示する。産業界から要望された個々の MEA 試料に対するイメージング XAFS 計測・解析のための、測定セルや解析方法の整備を実施する。</p>
<p>3-1-1-3 雰囲気制御硬 X 線光電子分光による MEA・電極触媒設計技術開発 【分子科学研究所】</p>			
<p>実走行モード MEA 動作条件下での硬 X 線光電子分光観測により、さまざまな大気圧環境下、急激な変動を伴う環境下、触媒被毒が生じ得る環境下等での電極触媒挙動を解析する。これに基づいて、長期劣化メカニズム、被毒劣化メカニズムを解明し、MEA 電極触媒機能を最大化できるような高性能高耐久 MEA 設計開発指針を提示する。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・設置後 5 年を経た雰囲気制御硬 X 線光電子分光器のオーバーホールを行い、今後の安定な稼働が可能となった。 ・カソード・アノード電極の硫黄被毒挙動について、雰囲気依存性と印可電圧依存性を観測し、硫黄化学種の同定を行った。 ・秒レベルの時間分解雰囲気制御硬 X 線光電子分光法を用いて、電極間にステップ電位印可時の Pt 電極触媒の状態変化を観測した。 	<p>○</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・自動車メーカー等の試料やさまざまな計測条件に適用できる計測解析システムの構築。 ・より高温での雰囲気制御硬 X 線光電子分光計測(現状は<50°C 程度)。
<p>3-1-2-1 NEDO 専用ビームラインにおける MEA 構造解析の標準化と産業界への展開 【株式会社日産アーク】</p>			
<p>NEDO 専用ビームライン (BL36XU) において開発された解析技術と産業界の開発に必要な放射光解析技術を整理し、放射光解析手法の標準化を実施する。プロジェクト実施者と協力し、プロジェクト終了後に産業界で必要とされる解析手法</p>	<p>BL36XU および共用 BL を活用した放射光による材料・MEA 開発の支援を継続しながら、解析性能・利用利便性を高める改良、および標準化を継続している。 産業界への展開を視野に、確立された計測技術の利用実績の整理、潜在的な利用価値を整理し、産業界ユーザーの利用ニーズのヒアリングを</p>	<p>○ 計画通り</p>	<p>産業界ニーズとマッチする空間。時間分解能での、放射光利用技術を集約し、実際に活用を開始する。ニーズが満たされない課題については、引き続き対策が必要。</p>

<p>の標準的解析事例を提示する。</p>	<p>行った上で、産業界ユーザーが利用するためのガイドづくりを進める。支援者・ユーザーが利用に関し実行すべき操作部分について、マニュアルを整理し利便性を向上させる。</p>		
<p>3-1-2-2 BL36XU ビームラインに開発整備した時間空間分解 XAFS 等マルチ計測技術による MEA 構造解析の標準化と産業界への展開 【電気通信大学】</p>			
<p>開発した時間空間分解 XAFS 等マルチ(複合)計測技術を通じて、産業界の MEA 開発に必要な解析技術を整理し、標準化を実施する。プロジェクト終了後に産業界で必要とされる時間空間分解 XAFS 等マルチ(複合)計測・解析手法の標準的解析事例を提示する。</p>	<p>ビームラインで開発整備した各計測システムとマルチ(複合)同時系列分析評価システムは安定的・定常的に動作しており、実験課題が順調に実施され、種々の試料・条件に対して成果が得られている。また、NEDO プロジェクト参画の他 8 機関が開発する燃料電池触媒、MEA についての計測を実施し、成果が得られつつある。</p>	○	<p>産業界ユーザーや NEDO 参画他機関の実験計画・実験準備から実験成果創出までの効率化・迅速化の実現。</p>
<p>3-1-2-3 イメージング XAFS ・ 時間分解 XAFS による MEA 構造解析の標準化と産業界への展開 【名古屋大学】</p>			
<p>オペランドイメージング XAFS ・ 時間分解 XAFS の測定・解析を通じて、産業界の MEA 開発に必要な解析技術を整理し、標準化を実施する。プロジェクト終了後に産業界で必要とされるイメージング XAFS による解析手法の標準的解析事例を提示する。</p>	<p>日産アーク、電気通信大学、分子科学研究所と連携し、燃料電池動作下におけるイメージング XAFS、時間分解 XAFS の周辺技術開発、解析手法を開発し、標準化を実施した。産業界および他 NEDO プロジェクト実施機関の BL36XU 使用の課題選定を実施した。</p>	○	<p>産業界から要望された MEA 試料に対するイメージング XAFS 計測を開始し、産業界が求める情報を提示する。</p>
<p>3-1-2-4 雰囲気制御硬 X 線光電子分光による MEA 構造解析の標準化と産業界への展開 【分子科学研究所】</p>			
<p>開発した大気圧下硬 X 線光電子分光システムについて、産業界の開発に必要な放射光解析技術を整理し、大気圧下硬 X 線光電子分光法の標準化を実施する。プロジェクト終了後に産業界で必要とされる大気圧下硬 X 線光電子分光による解析手法の標準的解析事例を提示する。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・ 本システムを用いて横浜国大の Zr 酸化物の酸素還元反応活性に関する研究成果が挙げた。 ・ 2018 年度前期はオーバーホール予定も影響してか硬 X 線光電子分光を利用する課題が申請されなかった。 	○	<ul style="list-style-type: none"> ・ NEDO 参画他機関や産業界に利用に対して、より効率的な運用システムの構築。

以下、サブテーマ 3 の個々の実施課題の進捗詳細を示す。

(1) 3-1 ビームラインを活用した MEA・電極触媒構造解析による設計技術開発支援

【技術研究組合FC-Cubic】

2018年度（2018年度A期（2018年4月～8月）、2018年度B期（2018年10月～2019年2月））、2019年度（2019年度A期（2019年4月～8月）、2019年度B期（2019年10月～2019年2月））についても従来と同様なステップでNEDOプロジェクト実施機関への測定解析課題募集および選定を行い、ビームライン活用の促進を行った。ビームラインを利用した測定・解析に慣れていない機関に対しては、必要に応じて、希望する測定、解析内容について個別のヒアリングを実施し、測定に関する課題や狙いを明確にすることで、より効果的な課題選定に繋がるように支援を行った。また、今後、NEDOプロジェクト以外の産業界へのビームライン活用の展開を進めていくための運用面の課題抽出を、ビームラインの活用を考えている産業界の機関にヒアリングを行うことで進めた。抽出された課題について、対応方策等についてNEDOと連携して検討を進めた。

(2) 3-1-1 放射光による材料構造解析

NEDO専用ビームライン(BL36XU)を活用し、MEA性能発現メカニズム、劣化メカニズムの解明につながる、触媒材料解析を行う。

① 3-1-1-1 BL36XU ビームラインに開発整備した時間空間分解 XAFS 等マルチ計測システムによる MEA・電極触媒設計技術開発

【電気通信大学】

これまでに本事業で開発した時間分解 XAFS-XRD 同時計測、高分解能 XANES/共鳴 X 線発光、ナノ XAFS-STEM/EDS 同視野計測等の in situ & operando マルチ(複合)計測システムを用いて、MEA 電極触媒機能の最大限化と MEA 劣化機構の解明を行う。MEA・RDE 実触媒試料・劣化試料について、得られた知見を材料開発者にフィードバックすることで、MEA 設計技術開発につなげる。

(a) マルチ(複合)計測システムを用いた MEA 電極触媒機能最大限化と劣化機構の解明

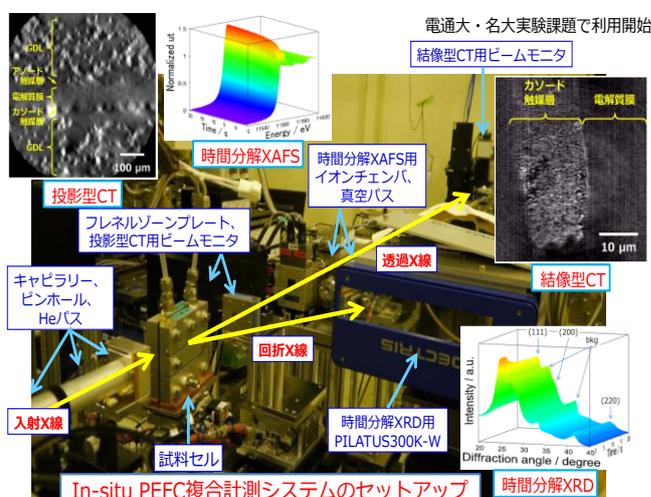


図 3-1-1-1-① In-situ PEFC複合同時系列計測システム。

MEA カソード触媒上の反応素過程と触媒作用メカニズムおよび MEA 劣化をもたらす因子とメカニズムを明らかにするため、本プロジェクトにおいて BL36XU ビームラインで開発を進めてきた in situ 同視野同時系列マルチ計測評価システム(図 3-1-1-1-①)を用いて、アノードガス交換 (AGEX)(起動停止モデル過程)および三角波電位加速劣化(ADT)過程について、(1)同一試料の同視野に対して同時系列で in situ 3 次元 XAFS-CT イメージング(1 μm 3 次元空間分解能)とオペランド 100 ms 時間分解 XAFS 計測に初めて成功し、また、(2)劣化試験後の MEA の XAFS 計測領域から特定の微小領域を切り出した MEA 切片に対する ex situ ナノ XAFS(100 nm 分解能)-STEM/EDS(0.2 nm 分解能)同視野計測にも初めて成功した。これらから得られたデータの統合的な解析により、MEA カソード Pt/C 触媒層の 3 次元劣化 Pt 化学状態空間分布と活性・劣化に関係する Pt 量および Pt 表面の電位過渡応答速度定数との関係が明らかにされつつある。また、矩形波電位変化 ADT では Pt 粒子の溶出・凝集・電解質膜への移動により劣化が進行するのに対し、AGEX・三角波電位変化 ADT では炭素腐食による炭素粒子径の減少とともに形成された空隙で、まず Pt 粒子の脱落が起こり、続いて Pt 酸化溶出が起こるといった経時的な失活・劣化が進むことが主要因であり、また、それら Pt 粒子の動的挙動はカソード層の電解質膜との距離および空隙サイズとアイオノマー/Pt 比と相関があることなどが判明した。

(b) 高分解能 XANES/共鳴非弾性 X 線散乱分光を用いた MEA 電極触媒表面の吸着化学種と in situ d-バンドセンターの分析評価

PEFC MEA の CV 計測と同時にオペランド高分解能 XANES/XRD 計測が可能なマルチ(複合)CV/HR-XANES/XRD 同時計測システムを構築し、各電位における Pt/C 触媒ナノ粒子表面の吸着化学種の計測、解明を行った(図 3-1-1-1-②)。第一原理計算との比較により、セル電位に応じ、3 種類の吸着酸素種が吸着・脱離することが明らかになり、0.9V 以上で O 種が Pt 粒子サブレイヤに結合し(潜り込み)表面結晶構造を乱すことがマルチ時間分解計測により明らかになった。また、CV 計測と同時に計測した EXAFS スペクトルの Pt-O 配位数(CN(Pt-O))から 1.0V での酸素種被覆率は約 0.4 であると見積もられた。さらに、起動停止モデル過程としてのアノードガス交換 (AGEX)およびカソードガス交換(CGEX)の処理による劣化 MEA の CV 計測と同時に計測した XANES スペクトルの white line ピーク強度変化との対応により、AGEX では反応を阻害する強く吸着する OH が存在するのに対し、CGEX サイクルにより Pt ナノ粒子表面再構成が誘起され、強い吸着 OH 種の形成が抑制され、反応性が高い弱い吸着 O 種が主たる酸素種であるため MEA Pt/C 性能増大がもたらされることが明らかになった。

また、時間分解 HR-XANES/XRD 計測システム(時間分解能:50 ミリ秒)を構築し、実 PEFC の電位過渡応答に対する MEA Pt/C 触媒の Pt ナノ粒子表面の吸着・脱離反応素過程のオペランド計測に初めて成功した(図 3-1-1-1-③)。これら CV 同期および時間分解 HR-XANES/XRD 計測を、MEA Pt₃Co/C 触媒および ADT 過程における MEA Pt/C 触媒に対して適用し、それぞれの試料・状態における酸素種の吸着・脱離過程が明らかになった。

さらに、MEA Pt/C カソード触媒に対し CV 計測と同時にオペランド共鳴非弾性 X 線散乱分光 (RIXS)計測を実施し、電位依存スペクトルの計測に成功した。これにより、電位に依存した d-バンドセンターの変化に関する知見が得られるようになり、これまで不明であったオペランド下の Pt ナノ粒子の d-バンドセンターと MEA Pt/C 性能、劣化との関係を明らかにできる手法が提供できた。より確度の高い解析に必要な精度の高いデータを得るよう RIXS の信号強度を向上させ計測

法改善を進めている。

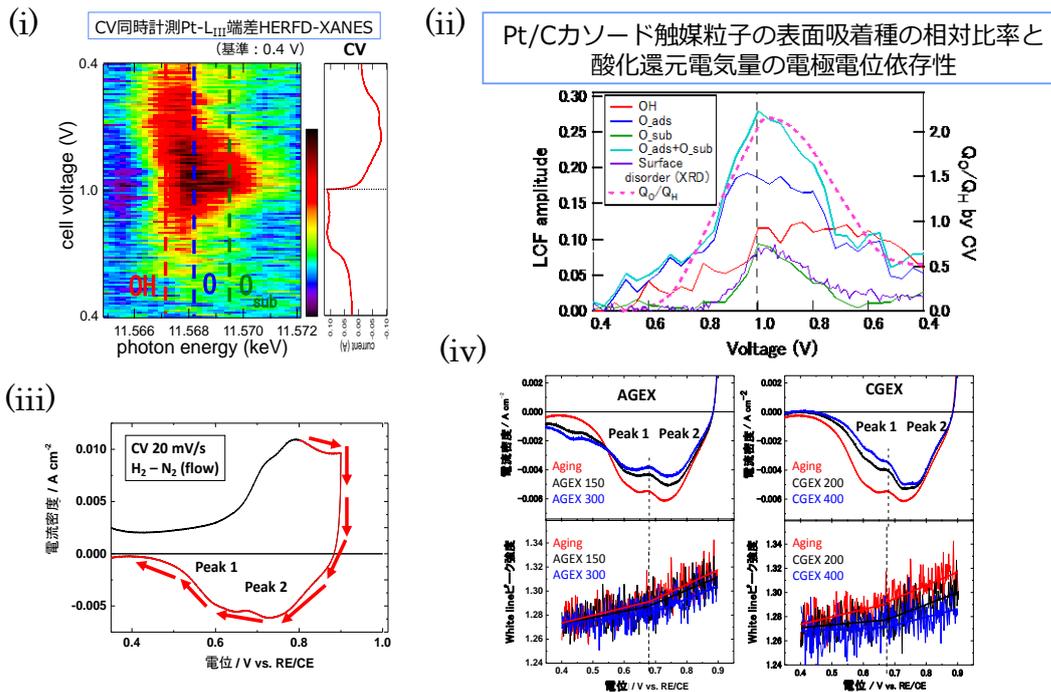


図 3-1-1-1-② CV 同時 HR-XANES/XRD 計測を用いた MEAPt/C 電極触媒表面の吸着酸素種の分析。

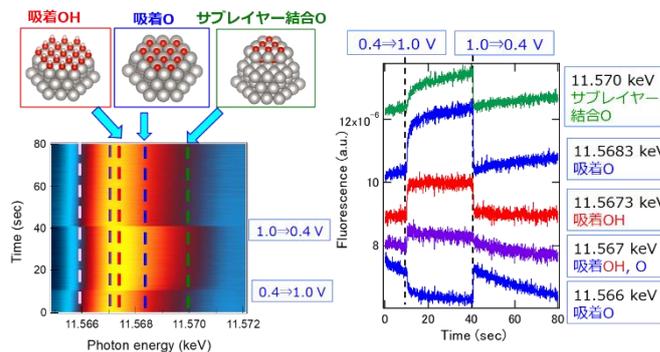


図 3-1-1-1-③ 時間分解 HR-XANES/XRD 計測を用いた MEAPt/C 電極触媒表面の吸着酸素種の分析。

(c) 高分解能 XANES 法および 2 次元/3 次元 in situ イメージング法の高精度化・迅速化と、それらを用いた MEA 電極触媒表面の吸着被毒物質および電極触媒酸化状態分布の計測・評価

被毒に関わる Pt ナノ粒子表面の微量コンタミ吸着種を高感度に計測することを目的として、高分解能 XANES 計測システムに用いる X 線発光分光用アナライザ結晶の台数を従来の 2 倍の 16 台に増加整備した(図 3-1-1-1-④)。これを用いて自動車メーカーより提供された実 MEA 内の電極触媒表面の S 被毒物質の吸着状態に対する計測を行い、S 被毒種の挙動および MEA 性能劣化との関係に関する解明を進めている。

また、微量コンタミに対する in situ 3 次元イメージングの高感度計測を目的とし、PEFC 単セルの支持板を不純物元素含有量が少なく、かつ熱伝導性と機械加工性に優れたセラミクス材料を選定し製作を行った(図 3-1-1-1-⑤)。測定対象試料の提供を受け次第、これを用いて微量コンタミの in situ 3 次元イメージングを実施できる体制を整えた。

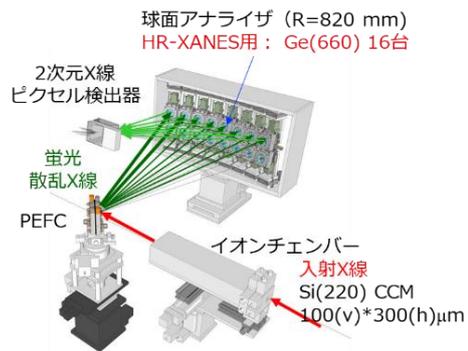


図3-1-1-1-④ In situ PEFC高分解能XANES計測システム.

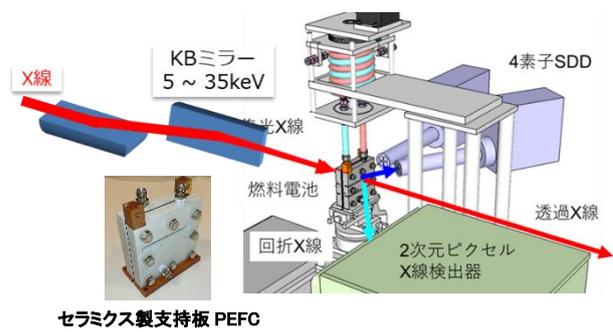


図3-1-1-1-⑤ In situ 2次元/3次元走査型PEFCイメージングシステム.

② 3-1-1-2 イメージング XAFS・時間分解 XAFS による MEA・電極触媒設計技術開発

【名古屋大学】

これまでに本事業で開発したオペランドイメージング CT-XAFS・時間分解 XAFS 計測・解析システムを整備・活用して、標準的な MEA・電極触媒に対して、MEA 中のカソード電極触媒の劣化現象、反応過程の可視化を行った。実測した 3 次元イメージングデータを基に、MEA 設計技術開発につながる MEA 触媒層内部における触媒劣化箇所、劣化抑制箇所の 3 次元イメージングを行った。また、産業界からの計測要望に対応するオペランド計測セルや解析手法の整備を行った。

(a) イメージング CT-XAFS による各種 MEA の劣化可視化

オペランドイメージング CT-XAFS 法によって、Pt/C, Pt₃Co/C などのカソード触媒の MEA 中の電極触媒の分布、価数分布、その局所構造の 3 次元可視化を実施した。CT-EXAFS の解析プログラム、解析システム(図 3-1-1-2-1(a))を作成し、電極触媒の反応や溶出、劣化に極めて敏感なパラメータである Pt の結合配位数の分布が可視化できる CT-EXAFS 法を開発・整備し、標準的な Pt/C 触媒における Pt-Pt、Pt-O 配位数の 3 次元分布を提供することに成功した(図 3-1-1-2-1(b))。また、CT-XANES 法と合わせて、Pt/C および Pt₃Co/C をカソード触媒とした MEA について、PEFC 作動時の MEA 中の触媒分布、酸化状態分布等をオペランドイメージングし、MEA 内部における電極触媒の劣化の 3 次元分布詳細を明らかにした。計測した膨大な空間情報を解析する方法を開

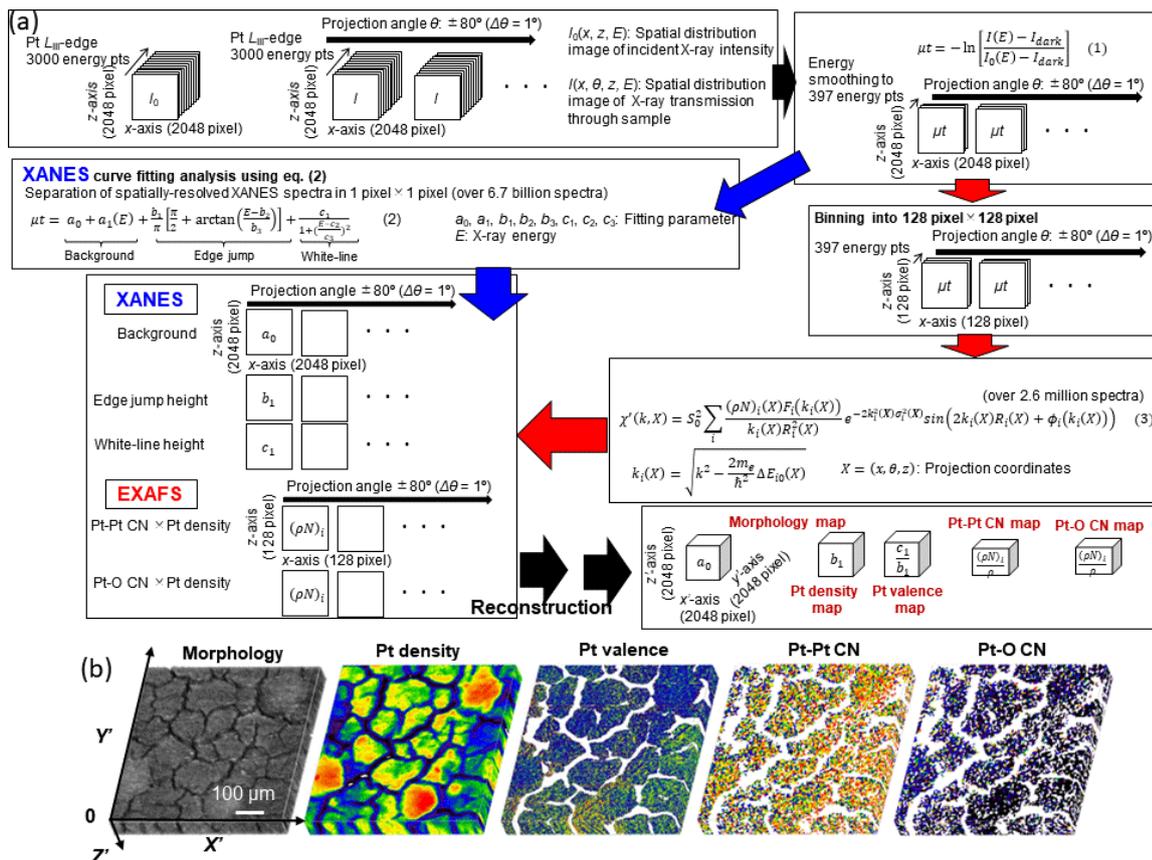


図 3-1-1-2-1(a)開発した MEA 中の各元素の分布や局所構造を 3 次元的に可視化する CT-XANES, CT-EXAFS の解析方法、(b) 標準的な Pt/C をカソード触媒とした MEA における 3 次元イメージングデータ。

拓し、計測・解析した 3 次元構造情報から触媒劣化箇所、劣化抑制箇所を抽出した。

(b)時間分解 XAFS による各種 MEA の劣化機構解明

オペラント時間分解 XAFS 法によって、Pt/C、Pt₃Co/C などのカソード触媒の MEA 中での構造応答・反応速度を定量的に解析した。カソード雰囲気交換、電圧操作の過程を同期させ、操作後のカソード触媒の酸化過程における各種パラメータ(XANES 高さ(Pt 酸化数)、Pt-O 結合配位数、Pt-Pt 結合配位数)の時間変化を明らかにし、その速度定数を算出した(図 2)。一連の解析結果から、カソード雰囲気による Pt 触媒の酸化速度定数の違い、セル電圧依存性、触媒依存性を評価したところ、カソードの電極触媒の酸化反応過程における局所配位構造変化の速度定数は、カソード雰囲気には大きく依存せず、セル電圧と電極触媒に固有の値を示すことが分かった。

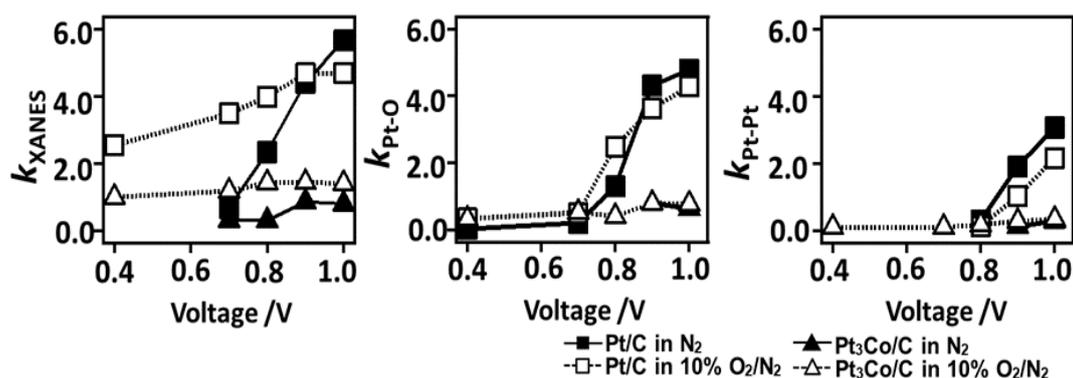


図 3-1-1-2-2 オペラント時間分解 XAFS 計測から明らかになった Pt/C および Pt₃Co/C カソード触媒の酸化過程における速度定数のセル電圧依存性。

(c)3次元 in-situ イメージング XAFS 法の高精度化・迅速化と、それらを用いた MEA 電極触媒表面の吸着被毒物質および Ce の評価

自動車メーカーの要望を基に、MEA 電極触媒表面の被毒物質や MEA 中の Ce の分布の 3 次元イメージングに向けたイメージング XAFS 計測セル、イメージングデータ解析システムの整備を進めている。2019A 期において、自動車メーカーから提供を受けた試料のイメージング XAFS 計測を予定している。

③ 3-1-1-3 雰囲気制御硬 X 線光電子分光による MEA・電極触媒設計技術開発

【分子科学研究所】

これまでに本事業で開発した世界唯一の大気圧雰囲気制御硬 X 線光電子分光システムを用いて、MEA の性能発現機構・劣化機構のフィードバックが可能となる実触媒試料・劣化試料について、材料コンセプトを含む触媒材料の構造解析を行い、得られた知見を材料開発者にフィードバックすることを目的に、(a) 実走行モード大気圧環境下での触媒挙動解析と長期劣化機構解明、(b) 実走行モード変動環境下での触媒挙動解析と被毒劣化機構解明を実施する。

2018 年度は、特に、本手法を用いた電解質電位の計測と硫黄吸着種の同定について成果が上がった。通常のテスタープローブを用いた電位測定では電解質の電位を測定することができないことはよく知られているが、光電子分光を用いれば検針を電解質に接触することなく、その電位計測が可能である。我々の雰囲気制御硬 X 線光電子分光システムでは動作中の湿潤燃料電池の光電子分光測定が可能である。また、本課題では、固体高分子形燃料電池の劣化・被毒過程の追跡を目標としている。本研究では、電解質電位の正負極間印加電圧依存性の計測と、これを利用した燃料電

池電極近傍の硫黄被毒状態の解析(化学種同定とその化学種の存在位置の決定)を実施した。

図 3-1-1-3-1 に固体高分子形燃料電池正極 Pt 近傍の S 1s 硬 X 線光電子スペクトルの正負極間電圧依存性を示した。測定は正極を接地して行っている。ピーク S1 は ionomer Nafion のスルホン基に由来するが、それ以外のピーク S2~S4 は不純物である。各ピークの結合エネルギーの印加電圧依存性から各硫黄化学種が電極に吸着しているか(電極と同電位か)、電解質に溶解しているか(電解質と同電位か)が決定でき、S2 は SO_3^{2-} , S3 は電極担体 C に含まれる不純物硫黄(原子状吸着あるいはチオエーテル), S4 は Pt 電極に吸着した硫黄と帰属できた。

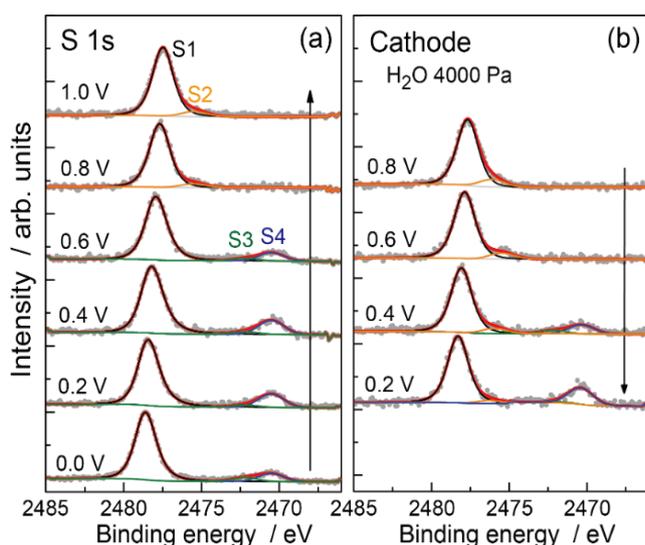


図 3-1-1-3-1 固体高分子形燃料電池正極 Pt 近傍の S1s 硬 X 線光電子スペクトルの正負極間電圧依存性。

図 3-1-1-3-2 には、図 3-1-1-3-1 などの計測結果から得られる正負極ならびに電解質電位を示した(常に正極を接地)。印加電圧の増加(負極電位の減少)によっても負極・電解質間電位はほぼ一定を保ち、正極・電解質電位のみが大きく変化していることがはっきりわかる。負極は疑似的な標準水素電極としてよく機能しているといえる。

図 3-1-1-3-3 に不純物硫黄の吸脱着の様子を模式図で示した。Pt に吸着した硫黄や C 電極に吸着あるいはチオエーテルとして存在する硫黄は印加電圧の増加とともに酸化され電解質中に SO_3^{2-} として溶出し、さらに SO_4^{2-} に酸化されることがわかった。本研究成果は、雰囲気制御硬 X 線光電子分光を用いて電解質電位の計測と硫黄吸着種の同定が可能であるという解析方法論としても斬新な成果であるといえる。

また、この大気圧雰囲気制御システムを用いて高速 XPS 計測を試みた。この計測法では、電圧の急激な変化など、計測したいパルス状外場条件を繰り返し印加し、硬 X 線光電子分光スペクトルを短時間で連続的に、印加外場条件と同期させて記録する。測定後に同期した光電子分光スペクトルを積算することにより S/N 比の高いデータとするものである。図 3-1-1-3-4 に、固体高分子形燃料電池正極 Pt に 0.4 V と 1.2 V の矩形バイアス電位を印加した際の Pt の酸化還元過程の各価数の組成比の時間依存性を示す。通常、この装置を用いて Pt 3d の計測を行う際、スペクトル

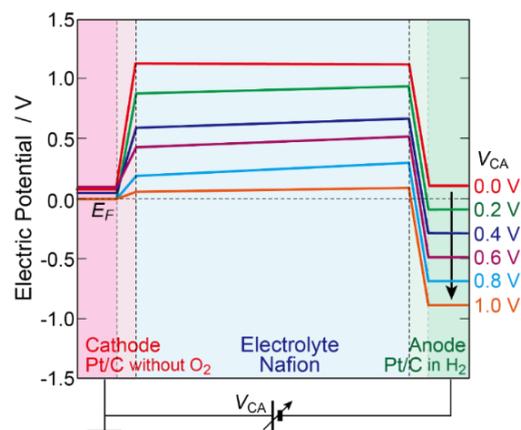


図 3-1-1-3-2 固体高分子形燃料電池の電極・電解質の電位の正負極間電圧依存性。

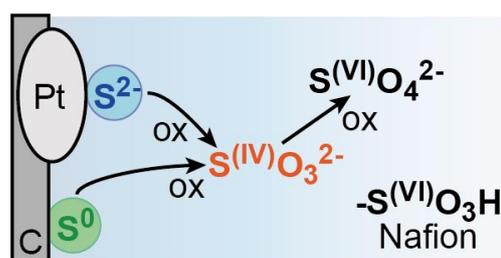


図 3-1-1-3-3 正極近傍の不純物硫黄の吸脱着模式図。

を得るのに 5~10 分程度要するが、この高速 XPS 計測法により、0.5 s 間隔の組成比変化を追うことに成功した。また、このデータからそれぞれの組成の反応速度定数を得ることができた。

図 3-1-1-3-5 には、0.0 V と 1.0 V の矩形バイアス電位を印加した際の Pt 表面吸着硫黄の吸着脱離過程の時間依存性(S 1s 光電子スペクトル)を示す。0.0 V 印加時に、硫黄がゆっくりと吸着していく様子が観測され、これは正極 Pt 近傍への泳動と Nafion スルホン基の分解によるアニオン性硫黄の生成に時間が必要であるためと思われる。一方、1.0 V 印加時は硫黄が正極 Pt から速やかに脱離する。

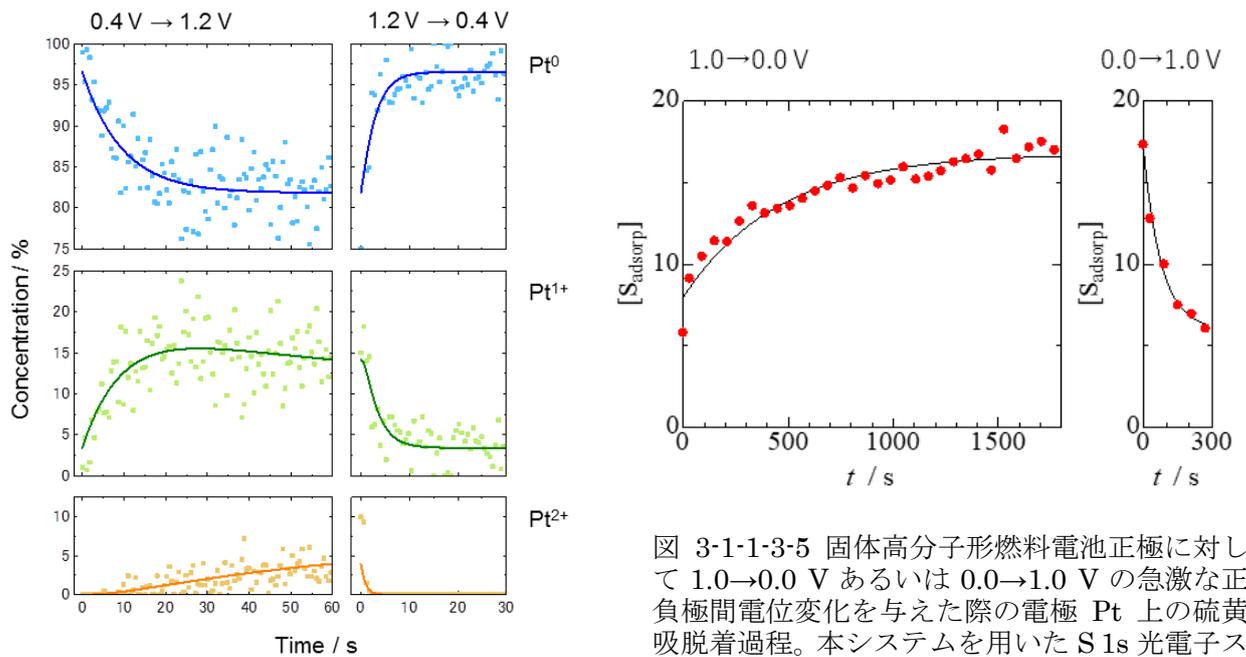


図 3-1-1-3-4 固体高分子形燃料電池正極に対して 0.4→1.2 V あるいは 1.2→0.4 V の急激な正負極間電位変化を与えた際の電極 Pt の 3 種の Pt 化学種濃度の経時変化。本システムを用いた Pt 3d_{5/2} 光電子スペクトルの測定による。

図 3-1-1-3-5 固体高分子形燃料電池正極に対して 1.0→0.0 V あるいは 0.0→1.0 V の急激な正負極間電位変化を与えた際の電極 Pt 上の硫黄吸脱着過程。本システムを用いた S 1s 光電子スペクトルの測定による。

燃料電池のアノード電極は 1 気圧の水素ガスで満たされており、電極上での反応を詳細に解析するためには 1 気圧の水素ガス圧下における試料を測定する必要がある。本事業で開発した大気圧雰囲気制御硬 X 線光電子分光システムは 1 気圧まで雰囲気ガスの圧力を上げることが可能であり、この要件を満たすことができる光電子分光装置である。2018 年度は水素ガス 1 気圧下での測定を行うための試験データを取得する目的として、水素ガスの反応が顕著に表れる試料である水素吸蔵合金をテスト試料として取り上げ、その試料の水素ガス下での光電子分光測定を実施した。

最初に典型的な水素吸蔵金属であるパラジウムの水素ガス下での計測を行った。パラジウムブラック(表面積 40-60 m²/g、純度 99.95%)を試料として用い、水素ガス(純度 99.99999%)を HAXPES 装置の測定槽内に 1 Pa と 10 kPa(0.1 気圧)の異なるガス圧で満たした状態で光電子分光測定を行った。

Pd3d スペクトルにおいて、1 Pa の水素ガス雰囲気下では金属的な特徴を持った典型的な非対

称なスペクトルが得られたが、10 kPa 下ではピーク形状は対称な形状に近くなり、それに伴いピークのエネルギー位置が高エネルギー側にシフトしたスペクトルが得られた。また価電子帯のスペクトルにおいては 10 kPa 下のスペクトルはバンド幅が狭くなり、束縛エネルギーの 8 eV 付近に新たなピークが現れた。このように雰囲気制御型光電子分光装置を用いることで、水素ガス圧の変化に伴うパラジウムの電子状態の変化を検出することができる。またガス圧を 1 Pa から 10 kPa までの範囲で連続的に上昇・下降させて測定した Pd 3d_{5/2} スペクトルが図 3-1-1-3-6(a), (b) である。スペクトルの変化は、ガス圧

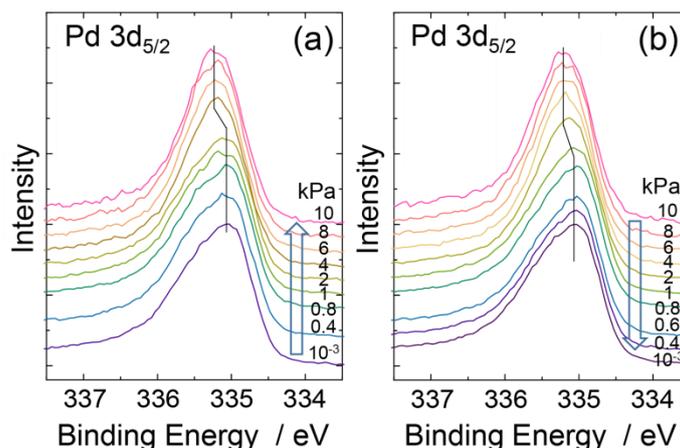


図 3-1-1-3-6 (a,b) Pd 3d_{5/2} 光電子スペクトルによる Pd ナノ粒子の水素吸脱着過程追跡。(a) 水素圧力上昇過程、(b) 水素圧力下降過程。

の上昇時は 2 kPa から 4 kPa の間で起こり、下降時には 2 kPa から 1 kPa の間で起こっている。このヒステリシスを伴った変化はパラジウムの水素吸蔵量を調べた研究と一致しており、光電子分光で捉えられた電子状態の変化はパラジウムの水素吸蔵に起因することを示している。

(3) 3-1-2 新規開発材料の構造解析

NEDO 専用ビームライン(BL36XU)び整備された機器群を、他の燃料電池技術開発者の開発した材料に展開し、その技術開発を支援するとともに、BL36XU において開発された解析技術を広く燃料電池の技術開発に活用するため、必要な技術を整備し、標準化ならびに簡便な利用法を整備する。

① 3-1-2-1 NEDO 専用ビームラインにおける MEA 構造解析の標準化と産業界への展開

【株式会社日産アーク】

放射光解析技術の産業界への展開を進める最初の段階として、2017 年度までに NEDO 専用ビームライン(BL36XU)において開発された解析技術、および、他の共用ビームラインで適用可能な放射光解析技術と、触媒構造、触媒周辺構造、MEA 構造における構造パラメーターの対応表を作成し、産業界および他プロジェクト実施機関の開発に必要な放射光解析技術を整理した。すでに、多くの構造パラメーターに関する情報を放射光計測で得られる。

また、放射光に不慣れな利用者の利便性を高めるため、放射光計測のユーザーが、放射光計測時に自ら行う測定ソフトウェアの簡単な操作法、電気化学セル、ガス装置の取り扱いに関する標準的なマニュアルを作成した。

利用支援としては、BL36XU では、同志社大学、東工大、東京理科大学、岩手大学の研究に対し、のべ 27 シフト、共用 BL では、京都大学、東京理科大学に対し、のべ 33 シフトの利用支援を実施した。2019 年度は、同志社大学、東京理科大学、岩手大学への利用支援を継続しながら、適応拡大範囲を広げていく計画である。

今後は、産業界ニーズとマッチする空間。時間分解能での、放射光利用技術を集約し、実際に活用

を開始する。ニーズが満たされない課題については、引き続き対策を検討する。

② 3-1-2-2 BL36XU ビームラインに開発整備した時間空間分解 XAFS 等マルチ計測技術による MEA 構造解析の標準化と産業界への展開

【電気通信大学】

名古屋大学、分子科学研究所と連携し、他の実施機関から提供された多岐にわたる触媒材料および MEA に対して、それらの実施者ととともに、時間空間分解 XAFS 等マルチ(複合)計測評価を行い、これらの手法の標準化を実施する。プロジェクト実施者と協力し、プロジェクト終了後に産業界で必要とされる時間空間分解 XAFS 等マルチ(複合)計測・解析手法の標準的解析事例を提示する。

BL36XU で開発した各種計測技術と解析手法を有効に利用して、NEDO プロジェクト参画機関の研究開発テーマの課題解決に向けて支援を行った。また、最大限有効に利活用するため、ユーザー利用実験支援システムの改善、整備を行った。

各利用希望機関に対して、BL36XU 課題申請書作成および技術確認に対する支援を行った。

2018年8月および2019年1月に、NEDO、FC-Cubic、電通大、名大、分子研からなる BL36XU 課題選定委員会により課題選定を行い、2019年度上半期までに6機関9件の申請課題について採択した。課題採択された機関に対しては、実験準備の支援、ビームタイムにおける実験支援、必要に応じ実験データ解析・成果とりまとめに対する支援を行った(2019年度下半期(10月~2019年2月)の課題選定・実験支援も実施予定)。

・北海道大学、岩手大学、東京工業大学、同志社大学、東京理科大学の XAFS 測定実験のビームライン使用準備、計測支援を行った。BL36XU の利用成果として 2018~2019 年度に、北海道大学:3 報、東北大:1 報の査読付き論文が報告されており、2015~2017 年度に BL36XU を利用した機関のうち横浜国立大学:1 報の査読付き論文が 2019 年度に報告されている。さらに岩手大学、東京工業大学、同志社大学より論文が投稿準備中である。

・高分解能 XAFS 計測用背面照射型 PEFC セルの設計支援(北海道大学課題)

高分解能 XANES 計測の試料セル設計では、蛍光 X 線取り出し窓、バックグラウンド散乱 X 線遮蔽体などの配置について周辺機器との干渉を含め留意する必要がある。このため、北海道大学と協力し、3D CAD などを用いて試料セルの最適設計を行った(図 3-1-2-2-1)。

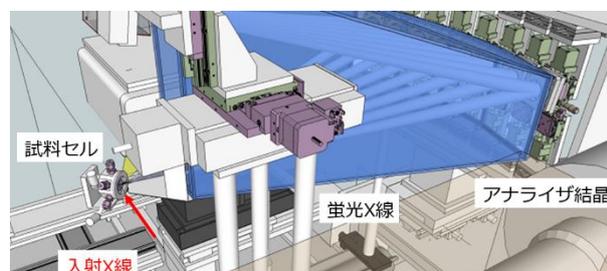


図 3-1-2-2-1 In-situ 高分解能 XANES 用背面照射 PEFC セル配置.

③ 3-1-2-3 イメージング XAFS・時間分解 XAFS による MEA 構造解析の標準化と産業界への展開

【名古屋大学】

BL36XU ビームラインで開発した各種 XAFS 計測技術と解析方法を、NEDO プロジェクト参画機関の開発課題に活用することを目的として、日産アーク、電気通信大学、分子科学研究所と連携し、他の NEDO 燃料電池プログラムや産業界から提供された多岐にわたる触媒材料および MEA についての BL36XU を利用した計測・解析の実施の課題利用審査・選定を実施した。また、産業界からの要望に対応できるイメージング XAFS・時間分解 XAFS の整備、課題検討を実施した。

また、自動車メーカーからの要望に基づいて、開発したイメージング XAFS を活用した MEA の 3 次元可視化を進めている。

④ 3-1-2-4 雰囲気制御硬 X 線光電子分光による MEA 構造解析の標準化と産業界への展開

【分子科学研究所】

2018 年度は稼働後 5 年を経過した本システムのオーバーホールを行う必要があったため、NEDO プロジェクト内の利用は行えなかった。オーバーホールにより感度が数倍に回復し大きな効果があった。2019 年度から公募を再開する。

3.2 成果の意義

本プロジェクトの2019年度末最終目標である、1. MEA 設計指針の提示と実証 2. 確立した要素技術の産業界の技術開発への展開 に向かって研究開発を推進し、ほぼ達成する目途がついた。これにより、MEA の設計指針としては、性能解析モデルを活用することにより、MEA の具体的な改善手段が明らかになってくるため、産業界に展開することにより、企業の開発で行っていたトライ&エラーの試作数量の大幅な低減が可能となる。また、評価・解析技術についても、評価プロトコル、耐久プロトコルの適用の有効性を確認し、材料開発の設計指針創出へ展開した。更に SPring-8 の NEDO 専用ビームライン(BL36XU)を活用し、新規材料の設計技術開発にフィードバックを継続的に実施し、産業界への積極利用に貢献することが出来る。

3.3 開発項目別残課題

上記の通り、評価解析技術の開発、性能解析モデルおよび要素解析技術による性能発現要因解析が進展し、モデル活用による設計指針の提示や試作回数の低減への目途が立ち、これら技術の産業界への活用も見えてきた。これら開発した技術を産業界で活用していくこと、およびさらに高い目標の技術開発を効率的に進めていくうえで多くの課題が明らかになった。

技術展開に向けての課題

- ・将来の用途拡大に向けて、自動車、定置用のみならず船舶、鉄道、建機などへの技術活用およびそれら用途に対応した評価解析などへ活用の場面を広げること。これは評価・解析にとどまらず、これまでの技術蓄積（燃料電池内部での現象に関する知見・経験や評価データベースや評価プロトコル含め）に基づく知見の共有を含む。

技術進展に向けての課題

- ・性能・耐久性解析技術のさらなる高度化によるモデルベース設計・開発への展開。具体的には要素特性と性能・劣化モデルで必要となる各種パラメータの部地理現象理解に基づく乖離要因の明確化があげられる。このようなモデルベース開発は、単体新規材料開発の効率化のみならず MEA 設計及びセル設計の効率化にもつながり、技術競争力の源泉となる。

- ・モデル解析技術の対象範囲の拡大が必要である。

これまでは Pt/C 系材料を対象としていたが、今後開発される新たな材料系へ適用範囲を拡大する必要がある。高耐久化技術にもかかわる燃料電池性能劣化のモデル化についても基礎現象理解に基づいて新たな現象に拡大する必要がある。さらに、最も効率化が求められる触媒層層構造形成について、その制御性拡大の技術開発が必要である。これらにより、幅広い用途での燃料電池の活用に適した設計、試作を効率的に進めることが期待される。

以下簡単に開発項目ごとの今後の課題をまとめる。

最終目標	今後の課題
<p>(サブテーマ 1) MEA 設計指針技術開発</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・モデル解析の効率化(実験、仕様面) ・セルモデルの活用条件拡大 ・負荷変動劣化モデルの高精度化、適用性拡大 ・他の劣化現象への対応 ・要素-MEA のパラメータ乖離の主たる要因の探索 ・触媒層構造の制御性拡大のためのパラメーターの抽出
<p>(サブテーマ 2) MEA 性能評価技術開発</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・従来と大幅に組成の異なる新規材料に対する新規評価・解析手法の適用性の検討。 ・新規材料評価時のレファレンスデータ蓄積、新規材料のデータベース、性能マップ化 ・加速プロトコルのための劣化加速機構のさらなる探索
<p>(サブテーマ 3) MEA 解析技術開発</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・将来のより厳しい燃料電池運転環境下に対応した解析手法の確立 ・NEDO プロジェクト、産業界、研究機関の燃料電池関係の材料開発機関への継続した支援を行うための運営方法の確立

4. まとめ及び課題、(事業化までのシナリオ)

NEDO 目標である「出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量) が現行の 10 倍以上を実現する」ための要素技術として、従来の 1/10 レベルの低貴金属担持量や商用車への適用も想定した乗用車の 10 倍レベル耐久劣化後においても、高出力密度(高電流密度で高電圧)を実現するために必要な技術である、セル、MEA の性能を的確に評価するための内部構造および発生現象の解析技術開発、ならびに要素材料の構造形成過程での MEA の性能支配因子を明らかにすることを目的に、2015 年度からの 3 年間、燃料電池の損失発生に影響を与える要因を分解し、そのマイクロ構造、マイクロ構造形成過程、構成材料の物性、ならびにその物理現象にさかのぼって解析する技術を開発し、解析手法の活用を目途を立て中間目標を達成した。2018 年度、2019 年度においてはこれら開発した手法を活用し、MEA の損失と劣化という現象を支配する要因を詳細に明確にすることにより、産業界から改善が強く期待されている損失低減、劣化抑制のための設計指針の創出を目指すため、研究体制を MEA の耐久性・性能の向上により効果的に貢献出来るように変更し、2019 年度末最終目標である、1. MEA 設計指針の提示と実証 2. 確立した要素技術の産業界の技術開発への展開に向かって研究開発を推進し、ほぼ達成する目途が立ち、これら技術の産業界への活用も見えてきた。この技術は、商用車だけでなく車以外の多様な FC の用途展開を行う上で、それぞれの要求仕様に応じたスタックの設計を容易に行う事が出来ことであり、乗用車や定置用の燃料電池についてもそれぞれの特徴を表現した差別化商品の設計が可能となる。

サブテーマ 1 の「MEA 設計指針技術開発」では、高性能・高耐久な MEA を得るための設計指針を提示するために、中間評価までに開発した性能解析モデルおよび要素解析技術を用い、モデルの検証、高精度化、利用の簡易化を進めた。加えて、性能に影響する触媒層の構造決定に関与する主要な現象の計測および構造制御に着手し、上記モデルを用いた解析を通じ想定した構造と性能の関係を実証した。また、上記モデルの新規材料等への展開を進め、手法を(サブテーマ・2) MEA 性能評価技術開発にて活用を開始し、新規材料開発者に対し効果的な改善提案を行っている。その結果、モデル活用により企業で行っていたトライ&エラーの試作数量の大幅な低減にも目途が立ち、これら技術の産業界への活用も見えてきた。

サブテーマ 2 の「MEA 性能評価技術開発」では、上記サブテーマ 1 で開発した評価・解析手法の適用を進めた。特に NEDO プロジェクトの材料コンセプト創出の試料を中心に性能比較用の新規材料の評価・解析を含めより幅広く実施し、開発機関に結果のフィードバックを行い、プロジェクト間の連携も積極的に行った。評価・解析技術については、中間評価までに検討を行った評価プロトコル、耐久プロトコルの適用や性能発現要因の解析手法の適用の有効性を確認し、さらにはサブテーマ 1 で開発したモデルの新規材料解析への適用を進め、MEA 性能向上に向けた MEA 材料開発の設計指針創出へ貢献した。

サブテーマ 3 の「MEA 解析技術開発」では、SPring-8 の NEDO 専用ビームライン(BL36XU)を活用し、MEA として材料コンセプト創出の試料の解析や耐久試験条件での試料について実際の作動条件での解析をより幅広く行い、結果のフィードバックを行った。また、実際の燃料電池の運転条件での解析に必要な治具や解析手法等の確立を行った。さらに、産業界の要望を取り入れ、被毒現象などの解析への適用をはかり、新規材料の設計技術開発にフィードバックを継続的に実施した。

以上成果を述べたが、材料開発を目的とするプロジェクトに比べ、「MEA 設計指針の提示と実証」、「確立した要素技術の産業界の技術開発への展開」が最終目標の為、定量的な成果の表

現方法が難しく、成果を正しく評価することが課題と考えている。プロジェクトを推進する中では、評価・解析技術の開発を進めるに従い、新たな知見と発見によりまだ技術的に不十分であることも認識でき、性能・耐久性解析技術の更なる高度化によるモデルベース設計・開発への展開及び、産業界に使ってもらうための開発技術の幅広い展開が課題と考えている。

既に評価解析の一部や、SPRING-8のビームラインを利用した解析が企業の実際の開発に活用されているが、更なる技術の利用拡大として図4-1に事業化までのシナリオを示す。水素・燃料電池戦略ロードマップに掲げられているFCVの2025年の20万台、更に高性能・高耐久化を目指した2030年80万台の目標、NEDO技術開発ロードマップのスタックの性能目標である現行3.0kW/Lを2025年5.0kW/L、2030年に6.0kW/Lに対して、本プロジェクトの成果である、各種評価・解析技術と設計指針の提示は、主に燃料電池のデバイス開発への活用の他、各種評価・解析技術に関しては材料開発・材料メーカーにも展開することができるため、2025年商品化の燃料電池車（FCV）にも生かされ、2025年～2030年の大量普及期のFCV、商用車の商品化におけるデバイス開発への成果の展開が主であり、また2030年以降のFC船舶やFC鉄道等の燃料電池の多様な用途展開のデバイス開発にも貢献するものと考えている。勿論、2030年80万台、セル性能6.0kW/Lを実現すべくその基盤開発にも活用するものであるが、前述のようにNEDO技術開発ロードマップの2030年、2040年の性能目標達成の為に性能・耐久性解析技術の更なる高度化が必要であり、NEDO事業としても引き続き高度基盤研究を推進する必要がある。

これまでに得られた研究開発成果は、引き続き技術研究組合活動を利用して企業との連携を拡大し、必要とされている技術情報の収集と成果の展開を進めていくとともに、より広くその成果を産業界へ展開していくため、学会発表ならびに技術交流会（ワークショップ）、セミナーの開催等により、燃料電池のシステムメーカー及び、材料メーカーに対し、タイムリーに必要な技術の熟成を促進し、産業界の発展に貢献していく。

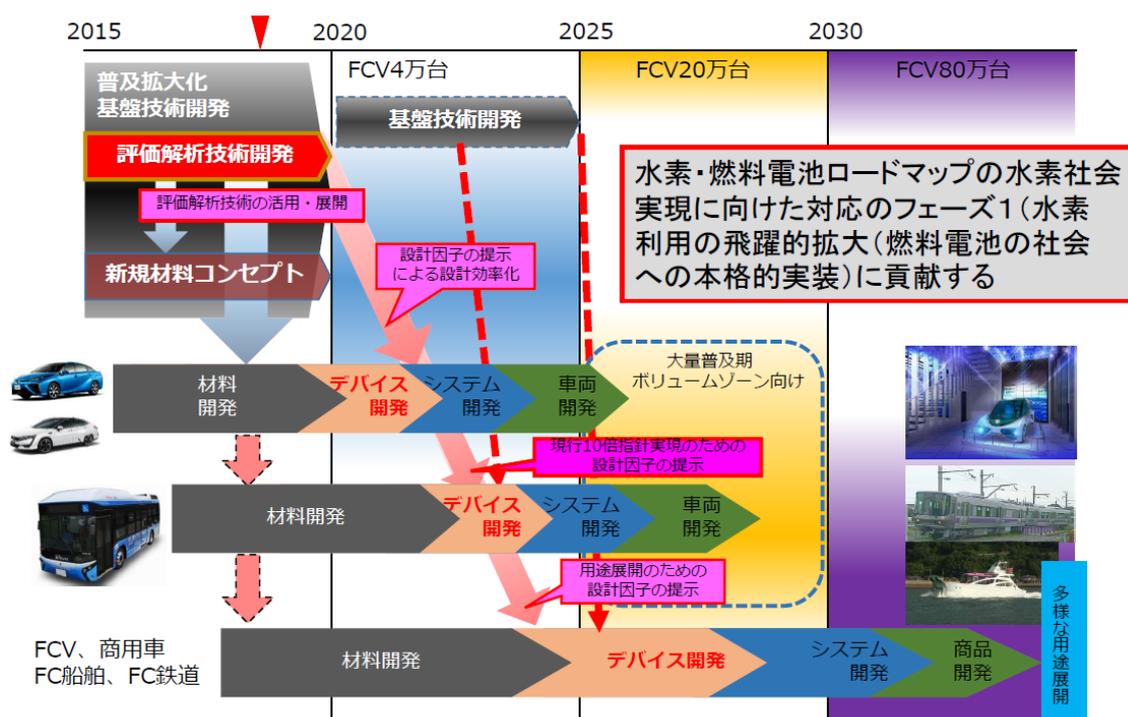


図 4-1 事業化までのシナリオ

5. 研究発表・特許等

-研究発表・講演、文献等、その他- (2019年5月末までの実績)

5.1 研究発表・講演(口頭発表も含む)

(1) 論文発表(査読あり)

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2018年 8月9日	Journal of Physical Chemistry C 122(35), 20135-20143	DFT studies of perfluorosulfonic acid ionomer degradation in fuel cells	Yuanyuan Zhao, Makoto Yamaguchi, Eiji Tsuchida, Yoong-Kee Choe, Tamio Ikeshoji
2018年 10月1日	ECS Transactions 86(13), 157-161	Investigation of Drying Process of Catalyst Ink for Polymer Electrolyte Fuel Cells by Grazing-Incidence X-Ray Scattering	Maito Koga, Hidetoshi Matsumoto, Masatoshi Tokita, Hiroyasu Masunaga, Takaaki Hikima, Hidekazu Sugimori, Takashi Sasabe, Toshihiko Yoshida, Kazuhiko Shinohara, Shuichiro Hirai
2019年 2月19日	Radiation Physics and Chemistry 159, 89-94	Gamma radiolysis of perfluorosulfonic acid ionomers and their side chain model compounds in water	Makoto Yamaguchi, Kayo Ohira
FC-Cubic 合計3件			
2019年 1月30日	Results in Physics 12(2019), 1871-1879	Initial conditioning of a polymer electrolyte fuel cells: The relationship between microstructure development and cell performance, investigated by small-angle neutron scattering	Satoru Ueda, Satoshi Koizumi, Yasuyuki Tsutsumi
2018年 12月1日	Results in Physics 12(2019), 504-511	Flooding and performance of polymer electrolyte fuel cell, investigated by small-angle neutron scattering, neutron radiography and segmented electrode	Satoru Ueda, Satoshi Koizumi, Yasuyuki Tsutsumi
再委託先 茨城大学 計2件			

2018年 4月3日	Anal. Chem. 2018, 90, 6116-6123	Evaluation of Alkylamine Modified Pt Nanoparticles as Oxygen Reduction Reaction Electrocatalyst for Fuel Cells via Electrochemical Impedance Spectroscopy	Keiko Miyabayashi, Joshi Prerna, et al
再委託先 静岡大学 計1件			
2018年 9月1日	e-J Surf.Sci.Nanotech. 2018, 16, 387-390.	Evidence for Multi-Atom Resonance X-ray Raman Spectroscopy — An in situ Low Z-element and Bond-specific X-ray Spectroscopy	N. Sirisit, D. Kido, Y. Wakisaka, H. Ariga-Miwa, S. Takakusagi, K. Asakura, O. Sekizawa, T. Sakata, T. Uruga, Y. Iwasawa
2019年 3 月24日	J Electron Spectrosc 2019, 233, 57-63.	Theory of Multi-atom Resonant Raman Scattering	T. Fujikawa, K. Asakura, J. Kogo, K.Niki, J. J.Rehr
2019年 4 月23日	J Electroanal Chem 2019, 1-7.	Effective surface termination with Au on PtCo@Pt core-shell nanoparticle: Microstructural investigations and oxygen reduction reaction properties..	S.Takahashi, N.Todoroki, R.Myochi, T. Nagao, N.Taguchi, T. Ioroi, F. E. Feiten, Y.Wakisaka, K. Asakura, O. Sekizawa, T. Sakata, K.Higashi, T.Uruga, Y. Iwasawa, T.Wadayama
北海道大学触媒科学研究所 上記の他4件 合計7件			
2018年 4 月9日	ACS Applied Energy Materials,	Incorporation of Multinuclear Copper Active Sites into Ni	M. Kato, M. Muto, N.

	Vol.1, No.5 (2018), pp. 2358-2364.	trogen-Doped Graphene for Electrochemical Oxygen Reduction	Matsubara, Y. Uemura, Y. Wakisaka, T. Yoneuchi, D. Matsumura, T. Ishihara, T. Tokushima, S. Noro, S. Takakusagi, K. Asakura, I. Yagi
2018年 8月14日	ACS Omega, Vol. 3, No.8 (2018), pp. 9052-9059	Enhancement of Electrocatalytic Oxygen Reduction Activity and Durability of Pt–Ni Rhombic Dodecahedral Nanoframes by Anchoring to Nitrogen-Doped Carbon Support	M. Kato, K. Ogura, S. Nakagawa, S. Tokuda, K. Takahashi, T. Nakamura, I. Yagi
2018年 8月25日	Electrochemistry, Vol. 86 (2018), No. 5, pp. 220-222	Cathodic Arc-plasma Deposition of Platinum Nanoparticles on Fluorine-doped Tin Oxide for Electrocatalytic Nitrate Reduction Reaction	M. Kato, A. Araki, Y. Hara, S. Taguchi, I. Yagi
北海道大学地球環境科学研究所 3件			
2018年 5月18日	The Journal of Physical Chemistry B, 122 (2018), pp. 5922-5932	Relationship between Proton Transport and Morphology of Perfluorosulfonic Acid Membranes: A Reactive Molecular Dynamics Approach	Takuya Mabuchi, Takashi Tokumasu
2018年 9月30日	ECS Transactions, 86, No.13 (2018), pp. 486-496.	Molecular Dynamics Study of the Thickness Dependence of Structure and Mass Transport in Ionomer Thin Film	Koichi Kobayashi, Takuya Mabuchi, Gen Inoue, Takashi Tokumasu
2019年 1月3日	Journal of Power Sources, 414,(2019), pp. 263-271	Molecular Dynamics Study of Oxygen Transport Resistance through Ionomer Thin Film on Pt Surface	Yuya Kurihara, Takuya Mabuchi, Takashi Tokumasu
東北大学 上記他 4件 合計 7件			

2018年 10月23 日	TOPICS IN CATA LYSIS. (2018) 2103-2113	Various spectroelectrochemical cells for in situ observation of electrochemical processes at solid-liquid interfaces.	Takuya Masuda
物質・材料研究機構 1件			
2018年 4 月18日	RSC Advances	Bronsted acidic ionic liquids for cellulose hydrolysis in an aqueous medium: structural effects on acidity and glucose yield	S. Suzuki, Y. Takeoka, M. Rikukawa, M. Yoshizawa-Fujit a
2018年 10月23 日	Chem. - Asian J.	Nitrosylruthenium Complexes as Polyme rization Catalysts for Acrylonitrile in D MF	H. Nagao, T. Misawa-Suzuki, N. Tomioka, H. Ohno, M. Rikukawa
上智大学 合計2件			
2018年 9月22日	Colloid and Polymer Science	Molecular diffusion and mobility characterization in ionomer/catalyst dispersions using nuclear magnetic resonance spectroscopy- imaging combined technique	Yuki Kameya , Norio Iriguchi, T oshihiko Yoshida Takashi Sasabe Shuichiro Hirai
2018年 10月3日	ECS Transaction	Investigation of Drying Process of Catalyst Ink for Polymer Electrolyte Fuel Cells by Grazin g-Incidence X-Ray Scattering	M. Koga, H. Matsumoto, M. Tokita, H. Masunaga, T. Hi kima, H. Sugimo ri, T. Sasabe, T. Yoshida, K. Shinohara, and S. Hirai
2019年 1 月12日	Journal of The Electrochem ical Society	Ink Degradation and Its Effects on the Crack Formation of Fuel Cell Catalyst Layers	Suguru Uemura, Toshihiko Yoshid a, Maito Koga, Hid etoshi Matsumot o, Xiaoqi Yang, K azuhiko Shinoha ra, Takashi Sasa

			be, and Shuichiro Hi rai
東京工業大学・工学院 上記の他 1 件 合計 4 件			
2019 年 3 月	Chem. Rec. 2019 , http://dx.doi.org/10.1002/tcr.201800193 (on line publish)	SPRING- 8 BL36XU: Synchrotron Radiation X-ray -based Multi-analytical Beamline for Polymer Electrolyte Fuel Cells under Operating Conditions	T. Uruga M. Tada Y. Iwasawa <i>et al.</i>
2019 年 4 月	J. Electroanal. Chem. 2019 , 842, 1	Effective Surface Termination with Au on PtCo@Pt Core-Shell Nanoparticle: Microstructural Investigations and Oxygen Reduction Reaction Properties	S. Takahashi K. Higashi Y. Iwasawa <i>et al.</i>
2019 年 4 月	J. Am. Chem. Soc. 2019 , in press DOI: 10.1021/jacs.9b02049	An Integrated Single-Electrode Method Reveals the Template Roles of Atomic Steps: Disturb Interfacial Water Networks and Thus Affect the Reactivity of Electrocatalysts	X. Zhao, T. Gunji, Z. Zou <i>et al.</i>
電気通信大学 上記の他 1 5 件 合計 1 8 件			
2019年	Chem. Rec. 19 (2019) 1-14.	“SPRING- 8 BL36XU: Synchrotron Radiation X-ray -based Multi-analytical Beamline for Polymer Electrolyte Fuel Cells under Operating Conditions”	T. Uruga, M. Tada, O. Sekizawa, Y. Takagi, T. Yokoyama, and Y. Iwasawa,
2019年	東北放射光施設推進会議推進室編集 (アグネ技術センター, 2019年) p.110-116.	燃料電池における反応を解明する	横山利彦
2019年	東北放射光施設推進会議推進室編集 (アグネ技術センター, 2019年) p.257-263.	大気圧環境下の試料を光電子分光法で評価する	横山利彦
2018年 12月12日	J. Phys. Chem. C 123 (2019) 603-611.	「燃料電池における反応を解明する」	L. Yu, Y. Takagi, T. Nakamura, T. Sakata, T. Uruga,

			M. Tada, Y. Iwasawa, S. Masaoka, T. Yokoyama
2019年 1月10日	表面と真空 2019特集「オペランド計測による電池・燃料電池の動的過程」62(2019) pp. 1-6	雰囲気制御型硬X線光電子分光による固体高分子形燃料電池電極のオペランド計測	高木康多, 横山利彦, 岩澤康裕
分子科学研究所 上記の他3件 計6件			
2018年 4月18日	Catal. Lett. 148, 1597-1609	Structural Kinetics of Cathode Events on Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalysts Studied by Operando Time-Resolved XAFS	N. Ishiguro, M. Tada
2018年 6月1日	J. Phys. Chem. C 122, 14511-14517	Operando Time-resolved XAFS Study for Pt Oxidation Kinetics on Pt/C and Pt ₃ Co/C Cathode Catalysts by Polymer Electrolyte Fuel Cell Voltage Operation Synchronized with Rapid O ₂ Exposure	S. Ozawa, H. Matsui, N. Ishiguro, Y. Tan, N. Maejima, M. Taguchi, T. Uruga, O. Sekizawa, K. Nagasawa, K. Higashi, and M. Tada
2018年 12月2日	J. Phys. Chem. C 123, 603-611	Operando Observation of Sulfur Species Poisoning Polymer Electrolyte Fuel Cell Studied by Near Ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy	L. Yu, Y. Takagi, T. Nakamura, T. Sakata, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, S. Masaoka, and T. Yokoyama
名古屋大学 上記の他3件 計6件			
2019年 5月21日	World Electric Vehicle Journal, 10, 2019, 24	Effects of Environmental Conditions on Cathode Degradation of Polymer Electrolyte Fuel Cell during Potential Cycle	Yoshiyuki Hashimasa, Hiroshi Daitoku, Tomoaki Numata

日本自動車研究所 計 1 件
総計 6 1 件

(2) 論文発表 (査読なし)

発表 年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2018年 8月1日	PF Activity Report 2017	Extracting the Surface States of Pt Films under Electrochemical Environments using Total Reflection Fluorescence X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy	Y. Wakisaka, H. Uehara, Q. Yuan , D. Kido, T. Wada, Y. Uemura, Y. Kamei, S. Kuroda, A. Ohira, S. Takasugi and K. Asakura
北海道大学触媒科学研究所 1 件			
2018年 7月23日	Proceedings of 31 st Rarefied Gas Dynamics, No.23.	Gas-Surface Dynamics of Oxygen Molecules on Nafion Ionomer Membrane	Masataka Nakauchi, Takuya Mabuchi, Takuma Hori, Yuta Yoshimoto, Ikuya Kinofuchi, Hideki Takeuchi, Takashi Tokumasu
2018年 11月8日	Proceedings of 18 th International Symposium on Advanced Fluid Information, CRF-54.	Molecular Dynamics Simulation of Oxygen Diffusion on Ionomer Surface	Masataka Nakauchi, Takuya Mabuchi, Toshihiro Kaneko, Yuta Yoshimoto, Ikuya Kinofuchi, Hideki Takeuchi, Takashi Tokumasu
東北大学 計 2 件			
2018年 5月22日	第 55 回日本伝熱シンポジウム講演論文集	水分子で形成されたスリット状細孔内における酸素拡散の解析	木村和樹、堀琢磨 木原玄悟、吉本勇太 高木周、杵淵郁也

2018年 5月22日	第55回日本伝熱 シンポジウム講演 論文集	細孔径分布が多孔体内の気体分子拡散へ 及ぼす影響	堀琢磨、吉本勇太、 高木周、杵淵郁也
2018年 9月9日	日本機械学会 2018年度年次大 会講演論文集	格子密度汎関数法を用いた固体高分子形 燃料電池触媒層内部における毛管凝縮の 解析	北村進太郎、吉本勇 太、堀琢磨、高木 周、杵淵郁也
東京大学 上記の他3件 計6件			
2018年 6 月	クリーンエネルギ ー	高分子電解質形燃料電池の電解質材料に おける超高速プロトン輸送と可視化の実 現	陸川政弘
上智大学 1件			
2018年 7月30日	燃料電池 Vol.18 No.1 2018	山梨県産業技術センターにおける燃料電 池研究開発の紹介	大丸明正 三神武文
山梨県 計1件			
総計 11件			

(3) 口頭発表（含ポスター発表）

発表 年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2019年 2月25日	Polymers for Fu el Cells, Energy Storage, and Conversion	AFM observation of the initial stages of H ₂ O ₂ -induced degradation in Nafion membrane	Seiichi Kuroda, Makoto Yamaguchi , Yuko Matsuda, Kiy oshi Inokuma, Toyo aki Matsuura
2019年 5月14日	2019年度 日本 分光学会年次講 演会	フッ素化スルホン酸の OH 伸縮振動赤外 吸収帯の第一原理分子動力学シミュレー ション	山口真
2019年 5月29日	第68回高分子学 会年次大会	フッ素化スルホン酸アイオノマー膜の熱 分解の DART 質量分析	山口真〇
F C - C u b i c 上記の他17件 合計20件			
2018年 9月12日	第67回高分子討 論会	飛行時間型中性子小角散乱でみる 燃料電池触媒層のマイクロ構造	小泉 智、上田 悟
2018年 9月12日	第67回高分子討 論会	Grazing Incident Scattering on Model Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cell	Satoru Ueda, Satos hi Koizumi, Seiichi Kuroda, Andrew Ne lson, Robert Robins on
2018年	日本中性子科学	斜入射中性子小角散乱による	上田 悟、小泉 智、

12月5日	会第18回年会	固体高分子形燃料電池の触媒構造の研究	黒田 清 一、Andrew Nelson , Robert Robinson
再委託先 茨城大学 上記他2件 合計5件			
2019年 10月26-27 日	第11回新電極 触媒シンポジウ ム&宿泊セミナー	オクチルアミン修飾白金ナノ粒子触媒の 電気化学交流インピーダンス測定による 特性評価	宮林恵 子、Joshi Prerna
2019年3月 16日	日本化学会第99 春季年会	SCALABLE CONTINUOUS FLOW SY NTHESIS OF PT NPS WITH	Ankit Singh, Keiko Miyabayashi
2019年5月 28日	石油学会第62 回年会—第24 回 JPIJS ポスター セッション	表面修飾白金ナノワイヤー触媒の調製	Faisal Siregar、宮 林恵子
再委託先 静岡大学 計3件			
2018年 8 月27日	PCCP symposiu m EuChem MS, Liverpool,UK	The sensitivity and resolution development of X-ray spectroscopy smaller, faster, thi nner and sparser samples	K. Asakura
2018年 9 月5日	第21回 XAFS 討論会,北海道大 学	In-situ EXAFS Study of Pt- containing nanoparticles for the Oxygen Re duction Reaction: Understanding Pt, PtCo, PtCoN and AuPtCoN through extensive Model Building	Felix Feiten, Shunt aro Takahashi, Oki Sekizawa, Yuki Wakisaka, Tomohiro Sakata, Naoto Todoroki, Tomoya Uruga, Toshimasa Wadayama, Yasuhiro Iwasawa Kiyotaka Asakura
2018年 7月26日	XAFS2018,Krak ow	Evidence for Multi- atom Resonant X-ray Raman Spectroscopy - An In Situ Low Z-element and Bond-specific X-ray spectroscopy	N. Sirisit, D. Kido, Y. Wakisaka, H. Ariga, S. Takak usagi, O. Sekizawa, T. Ur uga, Y. Iwasawa and K. Asakura,
北海道大学触媒科学研究所 上記他3件 合計6件			
2018年 9月25日	2018年電気化学 秋季大会 1M21	軟 X線分光測定による白金表面への酸素 種の吸着脱離の観察	石原知子、堀川裕 加、加藤優、徳島

			高、大浦正樹、八木一三
2019年 3月26日	電気化学会第86回大会 1L21	膜電極接合体カソードにおける電極表面酸素種の軟X線分光計測	石原知子、加藤 優、 新部正人、徳島高、堀川裕加、永山まゆみ、 林灯、植野一輝、橋本由介、大浦正樹、八木一三
2019年 5月28日	235 th ECS Meeting	(invited) Electrochemical Oxygen Reduction Catalyzed at Pt-Ni Nanostructured Electrocatalysts Immobilized on Nitrogen-doped Carbon Supports	M. Kato, K. Ogura, S. Nakagawa, T. Li, R. Nakahoshiya, S. Tokuda, I. Yagi
北海道大学地球環境科学研究所 上記他4件 合計8件			
2018年 5月18日	第25回燃料電池シンポジウム	PEFCの物質輸送特性と構造特性の相関に関する分子論的研究	徳増崇 馬渕拓哉
2018年 5月29日	第55回日本伝熱シンポジウム	粗視化分子動力学法を用いた水・アルコール混合溶液中におけるアイオノマー分散現象の解析	馬渕拓哉 徳増崇
2018年 6月13日	19 th World Congress on Material Science and Engineering	Nanoscale Transport Phenomena of Reaction Materials in Polymer Electrolyte Fuel Cell (招待講演)	Takashi Tokumasu
東北大学 上記他23件 合計27件			
2018年 11月19日 ~21日	2018年日本表面真空学会学術講演会	In situ Observation of Adsorption Behavior of Nafion Ionomers on a Pt(111) Surface using Atomic Force Microscopy	Ruttala Devivaraprasad and Takuya Masuda
2019年 1月23日	第19回 ナノ材料科学環境拠点シンポジウム	光を用いた電極界面構造のその場追跡	野口 秀典
2019年 3月27日~ 29日	電気化学会第86回大会 京都大学	Adsorption Behavior of Nafion Ionomers on Pt(111) and HOPG Surfaces Observed by Atomic Force Microscopy	Ruttala Devivaraprasad and Takuya Masuda

物質・材料研究機構 合計3件			
2018年 7月23日	31st International Symposium on Rarefied Gas Dynamics	Molecular Transport Simulation of Knudsen and Surface Diffusion in Porous Structures	Takuma Hori Yuta Yoshimoto Shu Takagi Ikuya Kinefuchi
2018年 9月11日	日本機械学会 2018年度年次大会	格子密度汎関数法を用いた固体高分子形燃料電池触媒層内部における毛管凝縮の解析	北村進太郎、吉本勇太、堀琢磨、高木周、杵淵郁也
2018年 11月20日	71st Annual Meeting of the American Physical Society's Division of Fluid Dynamics	Quantitative prediction of oxygen diffusion resistance and porous characters under capillary condensation of water in the mesoporous cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cell	Toshihiro Kaneko Yuta Yoshimoto Hori Takuma Shu Takagi Ikuya Kinefuchi
東京大学 上記他10件 合計13件			
2018年 5月17日	第25回FCDIC燃料電池シンポジウム	超強酸基を有する高分子電解質の合成と応用(IV)-温・湿度評価-	浅野光穂・藤田正博 ・竹岡裕子・陸川政弘
2018年 8月21日	256th ACS national meeting	Synthesis and Application of Polyelectrolytes with Super Acid Group (VI)-Evaluation of Temperature Effect on PEFC Performance-	M. Asano, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa
2018年 12月19日	第28回日本MRS年次大会	超強酸基を有する高分子電解質の合成と応用(VIII)-超強酸基導入が発電特性に及ぼす効果-	浅野光穂・藤田正博 ・竹岡裕子・陸川政弘
上智大学 上記の他19件 合計22件			
2018年 10月3日	AiMES2018	Investigation of Drying Process of Catalyst Ink for Polymer Electrolyte Fuel Cells by Grazing-Incidence X-Ray Scattering	M. Koga, H. Matsumoto, M. Tokita, H. Masunaga, T. Hikima, H. Sugimori, T. Sasabe, T. Yoshida, K. Shinohara, and S. Hirai
2018年 11月27日	第59回電池討論会	燃料電池触媒のインク劣化とクラック形成	植村豪、吉田利彦、古賀舞都、松本英俊、篠原和彦、平井秀一郎

2018年 11月27日	第59回電池討論 会	X線顕微鏡を用いたGDL局所構造におけ る液水滞留の解析	内藤弘士、吉田利彦、 河村雄行、笹部崇、平 井秀一郎
東京工業大学・工学院 上記の他4件 合計7件			
2018年 7月25日	17th Internatio nal Conference on X-ray Absorp tion Fine Struct ure	In-situ Observation of the Adsorption Species on Pt/C Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cells Probed by HERFD-XANES	T. Sakata O. Sekizawa Y. Iwasawa <i>et al.</i>
2018年 8月5日- 10日	TOCAT-8	First direct observation on the degradation of both Pt catalyst and carbon in MEA Pt/C cathode by the same-view nano-XAFS/STEM-EDS imaging technique	鷹尾 忍 関澤央輝 岩澤康裕 他
2018年 8月22日	The 14th Intern ational Confere nce on X-ray Mi croscopy	In-situ 3D CT-XAFS Imaging of t/C Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells during Degradation rocess by Anode-gas Exchange Cycles	K. Higashi T. Sakata M. Tada <i>et al.</i>
電気通信大学 上記他42件 合計45件			
平2018年 4月23日	日本物理学会北 陸支部セミナー	X線分光の現況と展望	横山利彦
2018年 10月9日	the 14th Intern ational Confere nce on Electroni c Spectroscopy a nd Structure (I CESS-14)	Development of ambient pressure hard x-ray photoelectro n spectroscopy and related techniques at S Pring-8	Yasumasa Takagi
2018年 10月24日	AVS 65th Internatio nal Symposium & Exhibition	Development of Ambient Pressure HAXPES and other HAXPES Measurements at SPring- 8 for Buried Interface	Yasumasa Takagi
分子科学研究所 上記他1件 合計4件			
2019年 1 月9-11日	第32回日本放射 光学会年会	Operando Three-dimensional Visualization of Co Dissolution and Pt Migration in Pt ₃ Co/C Cathode Catalyst Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cell	Y. Tan, 松井公佑, 石黒志, 宇留賀朋哉, 関澤央輝, 坂田智裕, 前島尚行, 東晃太郎, 唯美津木
2019年	Workshop	3D Imaging of Heterogeneous Catalysts	M. Tada

1月28-29日	on “Solid-State Electrochemistry for Coordination Complexes”		
2019年2月4-5日	International Symposium on Heterogeneous Catalysis for Sustainable Energy and Chemical Production	XAFS Imaging of Solid Catalysts	M. Tada
名古屋大学 上記の他8件 計11件			
2018年12月1日	2018年度第3回関西電気化学研究会	アイオノマーがPt/C触媒の酸素還元活性に与える影響の解明	○長田憲幸、堀江悠希、内山智貴、山本健太郎、高尾直樹、今井英人、横山浩司、菅原生豊、篠原和彦、内本喜晴
2018年11月27日	第59回電池討論会	コア粒径の異なる Pt-Pd コアシェル触媒における酸素還元活性の温度依存性	○劉辰、内山智貴、山本健太郎、高尾直樹、今井英人、横山浩司、菅原生豊、篠原和彦、内本喜晴
2018年9月27日	第122回触媒討論会	Pd-core/Pt-shell 触媒上での酸素還元反応の温度依存性	○内山智貴、長田憲幸、堀江悠希、山本健太郎、高尾直樹、今井英人、横山浩司、菅原生豊、篠原和彦、内本喜晴
京都大学 人間・環境学研究所 上記他16件 合計19件			
2018年3月21日	25th International Conference on Chemical Reaction Engineering(Florence, Italy)	Effects of catalytic activity improvement on polymer electrolyte fuel cell performance using the dimensionless cathode catalyst layer model	Motoaki Kawase*, Kazuhiro Yamaguchi, Miho Kageyama
2018年12月1日	The 30th International Symposium on Chemical	Preparation of ultra-thin sputter-deposited platinum cathode and measurement of	Kanata Murase, Yusuke Makino, Kazuhiro Yamaguchi,

	Engineering(IS ChE2018), (Chiang Mai, Thailand)	intrinsic reaction rate constant of oxygen reduction reaction in PEFC	Miho Kageyama, Motoaki Kawase
2018年 9月20日	化学工学会第50回秋季大会	固体高分子形燃料電池のPEM透過水流束がカソード触媒層内酸素輸送に与える効果	影山美帆、飯島悠太、山口和宏、河瀬元明
京都大学 工学研究科 上記他 7件 合計10件			
2018年 10月2日	The 31st International Electric Vehicles Symposium & Exhibition (EVS 31) & International Electric Vehicle Technology Conference 2018 (EVTec 2018)	Effects of Environmental Condition on Cathode Degradation of PEFC during Potential Cycle	Yoshiyuki Hashimasa, Hiroshi Daitoku, Tomoaki Numata
2018年 11月27日	第59回電池討論会	カーボン担体のLc値並びに官能基の付与がセル性能・耐久性に与える影響	高橋研人, 大原勝義, 橋正好行
日本自動車研究所 計2件			
総計 202件			

5.2 特許等

2018年10月30日、実願2018-4218(U2018-4218)、燃料電池単セル
以上 一般財団法人日本自動車研究所

5.3 受賞実績

李天馳、小倉和也、加藤優、八木一三 第10回新電極触媒シンポジウム ポスター賞
以上 北海道大学地球環境科学研究所

小林光一 「MDシミュレーションを用いたアイオノマー薄膜の構造およびプロトン輸送の
解析」第25回燃料電池シンポジウム優秀ポスター賞 2018年5月17日

石川恭平 「MDシミュレーションを用いたCe³⁺添加時における高分子電解質膜内部の構造
およびプロトン輸送特性の解析」第26回燃料電池シンポジウム優秀ポスター賞 2019年5
月23日
以上 東北大学流体科学研究所

浅野光穂 第25回燃料電池シンポジウム 優秀ポスター賞 2018年5月17日
以上 上智大学

岩澤康裕・2019年5月叙勲（瑞宝中綬章）
以上 電気通信大学

松井公佑・2018年6月花王科学奨励賞
以上 名古屋大学

6. その他特記事項

6.1 成果普及の努力(7)以発表等)

「第6回FC-Cubic技術交流会」2018年12月6日 東京国際交流館

「第1回FC-Cubicセミナー」 2019年5月13日 産総研臨海副都心センター別館

以上 FC-Cubic

- 1) 電気通信大学燃料電池イノベーション研究センターが先端研究拠点として紹介された
(日本経済産業新聞、2018年4月24日)
- 2) 燃料電池電極触媒開発の成果が紹介された (日本経済新聞、2018年4月30日)
- 3) BL36XUでの成果がSPring-8/SACLA Research Frontiers 2017に選ばれ2018年版に掲載され公開された(2018年72-73頁)。
- 4) アジア各国の大学から選抜された10名の学生に対しSPring-8 BL36XUビームラインの見学説明(2018年10月24日)を行った。また、前日(10月23日)に電通大にて燃料電池とそのXAFS計測の講義を行った。
- 5) JASRIによるBL36XUビームライン中間評価委員会(2018年11月16日)において高い

評価を得て2020年10月までのビームライン専用利用が承認された。

以上 電気通信大学

2018年10月20日 分子科学研究所一般公開 燃料電池の紹介・成果普及

以上 分子科学研究所

- 1) 2018年8月29日 山梨県水素・燃料電池分野先行技術セミナー
- 2) 2018年9月18日 山梨県水素・燃料電池関連部品セミナー
- 3) 2018年10月19日 山梨県水素・燃料電池関連部品セミナー
- 4) 2018年11月22日 山梨県水素・燃料電池分野先行技術セミナー
- 5) 2019年2月27日 第15回国際水素・燃料電池展(FC EXPO2019)

以上 山梨県

6.2 その他

書籍

加速器ハンドブック（日本加速器学会編），丸善，21章5節5項，燃料電池開発への応用

2018年4月 岩澤 康裕

触媒化学、裳華房、2019年5月、岩澤康裕，小林修，唯美津木 他

以上電気通信大学

「燃料電池における反応を解明する」東北放射光施設推進会議推進室編集 アグネ技術センター、2019年2月10日

「大気圧環境下の試料を光電子分光法で評価する」東北放射光施設推進会議推進室編集 アグネ技術センター、2019年2月10日

以上 分子科学研究所

契約管理番号	15100750-0
--------	------------

事業者名	契約管理番号
技術研究組合FC-Cubic	15100750-0
学校法人上智学院	15100802-0
国立大学法人北海道大学	15100803-0
国立大学法人東京工業大学	15100804-0
国立大学法人京都大学	15100805-0
国立大学法人東北大学流体科学研究所	15100806-0
国立大学法人東京大学	15100926-0
国立研究開発法人物質・材料研究機構	15100819-0
国立大学法人電気通信大学	15100820-0
国立大学法人名古屋大学	15100821-0
大学共同利用機関法人自然科学研究機構	15100822-0
株式会社日産アーク	15100823-0
一般財団法人日本自動車研究所	15100824-0
山梨県	18100044-0

(①- (0-1)) 「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析(酸化物)」

委託：横浜国立大学、東京大学(再委託先：日産アーク、福岡大、NIMS、宇都宮大)

●成果サマリ (実施期間：2015年度～2019年度終了)

- 酸化物系触媒の活性点は、安定な酸素空孔であることを、実験・理論両面から検証。
- 酸化物の複雑な構造のために、酸化物系触媒で、酸素電極反応の平衡電位が達成可能であることを理論的に提示。
- 酸化物触媒と酸化物担体の界面制御により、脱炭金属・脱炭素オール酸化物酸素還元触媒として、世界最高レベルの活性を実現。

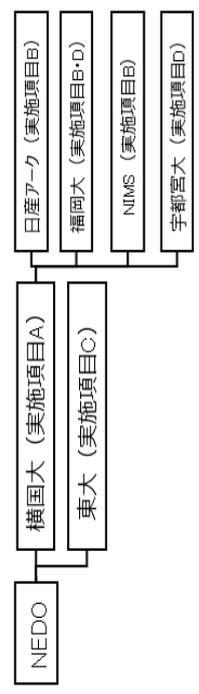
●背景/研究内容・目的

PEFCの本格普及を目指して、4及び5族遷移金属をベースとした非貴金属酸化物系触媒の酸素還元触媒としてのポテンシャルを見極めることを目的とする。
 そのために、酸化チタンおよび酸化ジルコニウムをベースとした酸化物系触媒の酸素還元活性発現メカニズムおよび劣化メカニズムの評価・解析技術を確認し、そのメカニズムを明確にする。次いで、そのメカニズム解析結果に基づき、長時間運転後にも十分な活性を維持しうる高活性・高耐久な酸化物系触媒を設計するための影響因子の定量的説明、ならびにモデル触媒によるその検証を行う。

●研究目標

実施項目	目標
A. 酸化物系触媒の酸素還元活性発現および劣化・耐久メカニズムの本質的説明	酸化物系触媒の活性発現及び劣化・耐久メカニズムの本質的説明
B. 酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築	活性点の定量的評価法の構築及び耐久性評価手法の構築
C. 酸化物系触媒の活性発現メカニズムに関する理論解析	酸化物系触媒の活性発現メカニズムを理論的に説明し、酸素電極平衡電位にまで近づけるかを理論的に評価し、設計指針を提供
D. 酸化物系触媒/導電担体界面の構造および伝導メカニズムについて理解の深化と界面制御技術の獲得。複数相ある触媒の各々の影響因子を分離解析する手法の開発。	酸化物系触媒における異元素ドーピングが活性及び耐久性に及ぼす効果を説明。また、触媒メカニズムの解明のために必要となる触媒量を供給可能な、高度分析用サンプルの製造技術の開発。

●実施体制及び分担等



●これまでの実施内容／研究成果

- 活性発現メカニズム説明に関して【酸化チタン系材料】
 - 有機鋳体由来の酸化チタン触媒の場合、レドクロサイト型の層状構造から安定なルチル構造になる過程の中間層として、TiO₂の配位八面体の結合様式の中で、エッジ共有とコーナー共有の割合がブルックライトに類似している非晶質構造が存在し、それが活性サイトを含んでいる。
 - 二オキシド酸化チタンの場合はNb⁵⁺のドーピングによる価数補償によって生成するTi³⁺、および還元雰囲気熱処理によって生じるアナターゼ型からルチル型への構造変化に際して形成される酸素空孔が、活性点として機能するほか電子伝導を担うキャリアを生み出し、触媒性能に影響する。
- 【酸化ジルコニウム系材料】
 - 窒素などの異元素ドーピングにより安定化された酸素空孔が活性点として機能する。
 - 理論的な反応中間体のエネルギー準位に注目し、構造制御により、酸素電極平衡電位に達する可能性を示した。
- 【オール酸化物系触媒】
 - 高表面積・高導電率のリンドープ酸化スズ粉末の表面に、アークプラズマ蒸着により、酸化ジルコニウムを担持させた触媒は、界面制御により、脱炭金属・脱炭素酸素還元触媒として、世界最高レベルの活性を示した。これは今後のオール酸化物系触媒の設計指針になりうる。

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
A. 酸化物系触媒の酸素還元活性発現および劣化・耐久メカニズムの本質的説明	・本質的説明によって得られた情報により、酸化物触媒と酸化物担体の界面制御により、脱炭金属・脱炭素オール酸化物酸素還元触媒として、世界最高レベルの活性を実現	◎
B. 酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築	・TEM、XPS、HAEPESを用いて活性点密度の評価が可能になった。 ・酸素分子吸着で活性点の追接観測が可能になりつつあるが、担体への吸着の切り分けが未達	○
C. 酸化物系触媒の活性発現メカニズムに関する理論解析	・世界で初めて、酸化物触媒を用いれば酸素電極反応の平衡電位が達成可能であることを理論的に示した。 ・酸化物の活性点は、安定な酸素空孔であることを理論的に示した。	◎
D. 酸化物系触媒/導電担体界面の構造および伝導メカニズムの解明およびその触媒メカニズムの高度分析用サンプルの製造技術開発	・酸素ドーピング量と酸素空孔量を独立して制御できる作製法を開発 ・高度分析用サンプルは数種類作製可能な状態になった。	○

課題番号：①-（ロ-1）

研究開発名：「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大 化基盤技術開発／非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解 析（酸化物）」

1. 研究開発概要

白金は優れた電極特性から、単体もしくは合金として固体高分子形燃料電池（PEFC）用電極触媒として用いられている。しかしその埋蔵量は 39,000 トンと推定され、価格も高価であることから燃料電池の本格普及に際して、大きな問題となる。白金の使用量を削減する試みが行われているが、カソード極側で白金の溶解・析出に伴う性能低下が起こることが深刻な問題となっており、白金の削減には限界がある状況と考えられる。そのため、NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップにおいても、2030 年度以降の燃料電池自動車の大量普及期の実用化を見据え、白金代替電極触媒の実用化が掲げられている。PEFC の本格普及を目指して、本事業者らは、「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発／酸化物系非貴金属触媒」（平成22～26年度）において、4及び5族遷移金属をベースとした酸化物系触媒の開発を進め、白金と並び得る、酸素還元開始電位が1.0V以上の触媒能を有することを示し、さらに単セル性能で白金の数分の一に迫る高活性な触媒の開発に成功した。しかしながら、その活性発現のメカニズム、及び劣化・耐久メカニズムに関して、白金と同等レベルの理解が得られているとは言えない状況であった。

酸化物系触媒の酸素還元触媒としてのポテンシャルを見極めるためには、その活性発現および劣化メカニズムを十分に把握し、活性および耐久性向上のための手立てを十二分に施したうえで評価することが必要である。そこで、本事業ではまず、酸化チタンおよび酸化ジルコニウムをベースとした酸化物系触媒の酸素還元活性発現メカニズムおよび劣化メカニズムの評価・解析技術を確立し、そのメカニズムを明確にすることとした。次いで、そのメカニズム解析結果に基づき、長時間運転後にも十分な活性を維持する高活性・高耐久な酸化物系触媒を設計するための影響因子の定量的解明、ならびにモデル触媒によるその検証を行う。これら一連の研究を、実験・理論・高度解析を担当する機関が役割を分担し、横国大が中心となって効率的に行っている。得られた結果をお互いにフィードバックすることにより、相互補完的に研究開発を加速させ、実用化酸化物系触媒の設計につながる設計指針を提示する要素技術の確立を目指している。最終的に、得られた解析結果と活性および耐久性向上手法を加味したうえで、酸化物系触媒の酸素還元触媒としてのポテンシャルを定量的に評価することを目的として実施している。

現時点で得られた成果は以下の通りである。活性発現メカニズム解明のために、高度分析技術を組み合わせた活性点の定量的評価法の構築に成功した。その結果、酸化チタン・酸化ジルコニウム材料ともに、活性点は特定の結晶構造を有する安定な酸素空孔であり、その形成のために結晶構造転移や異元素ドーピングが有効であることを明らかにした。また、反応中間体の吸着エネルギーの理論計算より、酸化物触媒では、白金系触媒を越えて、理論的に平衡電位に到達可能であることを示した。さらに、担体にも酸化物を用いるオール酸化物系高耐久触媒に関しては、酸化物触媒－酸化物担体界面の制御により、酸化ジルコニウム触媒－酸化スズベース担体の組み合わせで、世界最高レベルの酸素還元活性を示した。

耐久性に関しては、PEFC カソード環境で、酸化チタンの溶解度は白金黒と同程度と低く、今後、より高温化を目指す将来の PEFC に関して、酸化チタンの溶解度は温度上昇とともに低下する、すなわち、より高温の方が化学的に安定であることが示された。これらの結果より、将来の高機能型 PEFC に対して、酸化物触媒が酸素還元触媒として十分なポテンシャルを有していることを示すことができたと考えている。

また、最終目的達成のために、4つの研究開発項目を設定し、研究開発を実施した。各項目の目標と、根拠を次表に示した。

研究開発項目	研究開発目標	根拠
A. 酸化物系触媒の酸素還元活性発現および劣化・耐久メカニズムの本質的解明	酸化物系触媒の活性発現メカニズム及び耐久性影響因子の解明	本プロジェクト全体の最終目標は、酸化物系触媒の酸素還元触媒としてのポテンシャルを見極めること。そのために、その活性発現および劣化メカニズムを十分に把握することが必要。
B. 酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築	活性点の定量的評価法の構築及び耐久性評価手法の検討開始及び耐久性評価手法の構築	実施項目 A の活性発現及び劣化メカニズムの解明のためには、観測される酸素還元電流に含まれる、表面積・活性点密度・活性点の交換電流密度の効果の切り分けが必要。そのためには、活性点密度の評価が必須。また、酸化物系触媒は、従来の白金系触媒と化学的・電気化学的挙動が全く異なると予想されるので、従来とは異なる耐久性評価手法が必要。
C. 酸化物系触媒の活性発現メカニズムに関する理論解析	酸化物系触媒の安定表面構造に関する理論解明及び酸化物系触媒の反応機構と活性に関する理論解析	酸化物系触媒は表面構造が白金系触媒とは全く異なるため、その理論的解明は全く行われていない。これまで実験的に高い酸素還元触媒能を有することを示してきたが、その理論的根拠を明確にする。さらに、得られた結果に基づき、酸化物系触媒が理論的にどこまでの活性を示すことが可能なのかを提示。
D. 酸化物系触媒作製における異元素ドーピング効果の解析およびその触媒メカニズムの高度分析用サンプルの製造技術開発	<ul style="list-style-type: none"> ・ 異元素ドーピングの活性及び耐久性に及ぼす影響の解明 ・ 触媒メカニズムの高度分析用サンプルの製造 	酸化物に対する窒素ドーピングなどの異元素ドーピングが、活性向上に有効であることを明らかにした。しかしドーピングされた窒素が活性点として機能しているのか、あるいは、窒化に伴って生成した酸素空孔が活性点になっているのかは不明。そこで、窒素ドーピング量と酸素空孔量を定量化し、それが活性及び耐久性に及ぼす影響を評価。また、放射光を用いた高度分析用に必要な量のサンプル製造技術を開発。

2. 研究開発目標

2.1 目標

研究開発項目ごとに事業を実施している。以下に研究開発項目と、それらの設定理由及び目標（2019年度）を記述する。

A. 酸化物系触媒の酸素還元活性発現および劣化・耐久メカニズムの本質的解明

[設定理由] 本プロジェクト全体の最終目標は、酸化物系触媒の酸素還元触媒としてのポテンシャルを見極めることである。そのために、その活性発現および劣化メカニズムを十分に把握することが必要である。

[最終目標] 酸化物系触媒の酸素還元活性発現および劣化・耐久メカニズムを本質的に解明する。

B. 酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築

[設定理由] 実施項目 A の活性発現及び劣化メカニズムの解明のためには、観測される酸素還元電流に含まれる、表面積・活性点密度・活性点の交換電流密度の効果を切りわけの必要がある。そのためには、活性点密度の評価が必須となる。また、酸化物系触媒は、従来の白金系触媒と化学的・電気化学的挙動が全く異なると予想されるので、従来とは異なる耐久性評価手法が必要と考えられる。

[最終目標] 酸化物系触媒の活性点密度を評価し、耐久性評価手法を構築する。

C. 酸化物系触媒の活性発現メカニズムに関する理論解析

[設定理由] すでに白金系触媒では詳細な理論解明が実施されているが、酸化物系触媒は表面構造が白金系触媒とは全く異なるため、その理論的解明は全く行われていない。これまで実験的に高い酸素還元触媒能を有することを示してきたが、その理論的根拠を明確にする。さらに、得られた結果に基づき、酸化物系触媒が理論的にどこまでの活性を示すことが可能なのかを提示する。

[最終目標] 酸化物系触媒の活性発現メカニズムを理論的に解明し、酸素電極平衡電位にどこまで近づけるかを理論的に評価し、設計指針を提供する。

D. 酸化物系触媒作製における異元素ドーピング効果の解析およびその触媒メカニズムの高度分析用サンプルの製造技術開発

[設定理由] 前プロジェクトで、酸化物に対する窒素ドーピングなどの異元素ドーピングが、活性向上に有効であることを明らかにした。しかしそれは現象論でしかなく、例えば窒素ドーピングに関しては、ドーピングされた窒素が活性点として機能しているのか、あるいは、窒化に伴って生成した酸素空孔が活性点になっているのかは不明である。そこで、窒素ドーピング量と酸素空孔量を定量化し、それらが活性及び耐久性に及ぼす影響を評価する。また、放射光を用いた高度分析は、酸化物触媒の活性点の特定や劣化メカニズムの解明に強力な威力を発揮するが、一般に大量の触媒量を必要とする。そのため、高度分析用に必要な量のサンプル製造技術を開発する。

[最終目標] 酸化物系触媒における異元素ドーピングが活性及び耐久性に及ぼす効果を解明する。また、触媒メカニズム解明のために必要となる触媒量を供給可能な、高度分析用サンプルの製造技術を開発する。

全体スケジュール

事業項目	H27年度				H28年度				H29年度				H30年度				H31年度			
	第1	第2	第3	第4																
	四半期	四半期	四半期	四半期																
①研究開発																				
A. 酸化物系触媒の酸素還元活性発現および劣化・耐久メカニズムの本質的解明	→																			
B. 酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築	→																			
C. 酸化物系触媒の活性発現メカニズムに関する理論解析	→																			
D. 酸化物系触媒作製における異元素ドーブ効果の解析およびその触媒メカニズムの高度分析用サンプルの製造技術開発	→																			
②非貴金属カソード触媒の研究動向調査	→																			
③開発技術会議の開催及び参加	→																			
④報告書作成			→				→				→				→				→	
⑤非貴金属触媒の電気化学評価検討研究会の開催					→															
⑥非白金触媒開発技術検討会													→							

2.2 実施体制、および分担

研究開発項目ごとの研究の分担を示す。

A. 酸化物系触媒の酸素還元活性発現および劣化・耐久メカニズムの本質的解明の研究分担

(担当：国立大学法人横浜国立大学、国立研究開発法人物質・材料研究機構（横国大の再委託、2018年4月1日から2020年2月29日まで）、国立大学法人宇都宮大学（横国大の再委託、2018年6月1日から2020年2月29日まで）)

B. 酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築の研究分担

(担当：国立大学法人横浜国立大学、株式会社日産アーク(横国大の再委託)、学校法人福岡大学（横国大の再委託、2018年4月1日から2020年2月29日まで）、国立研究開発法人物質・材料研究機構（横国大の再委託、2018年4月1日から2020年2月29日まで）)

C. 酸化物系触媒の活性発現メカニズムに関する理論解析の研究分担

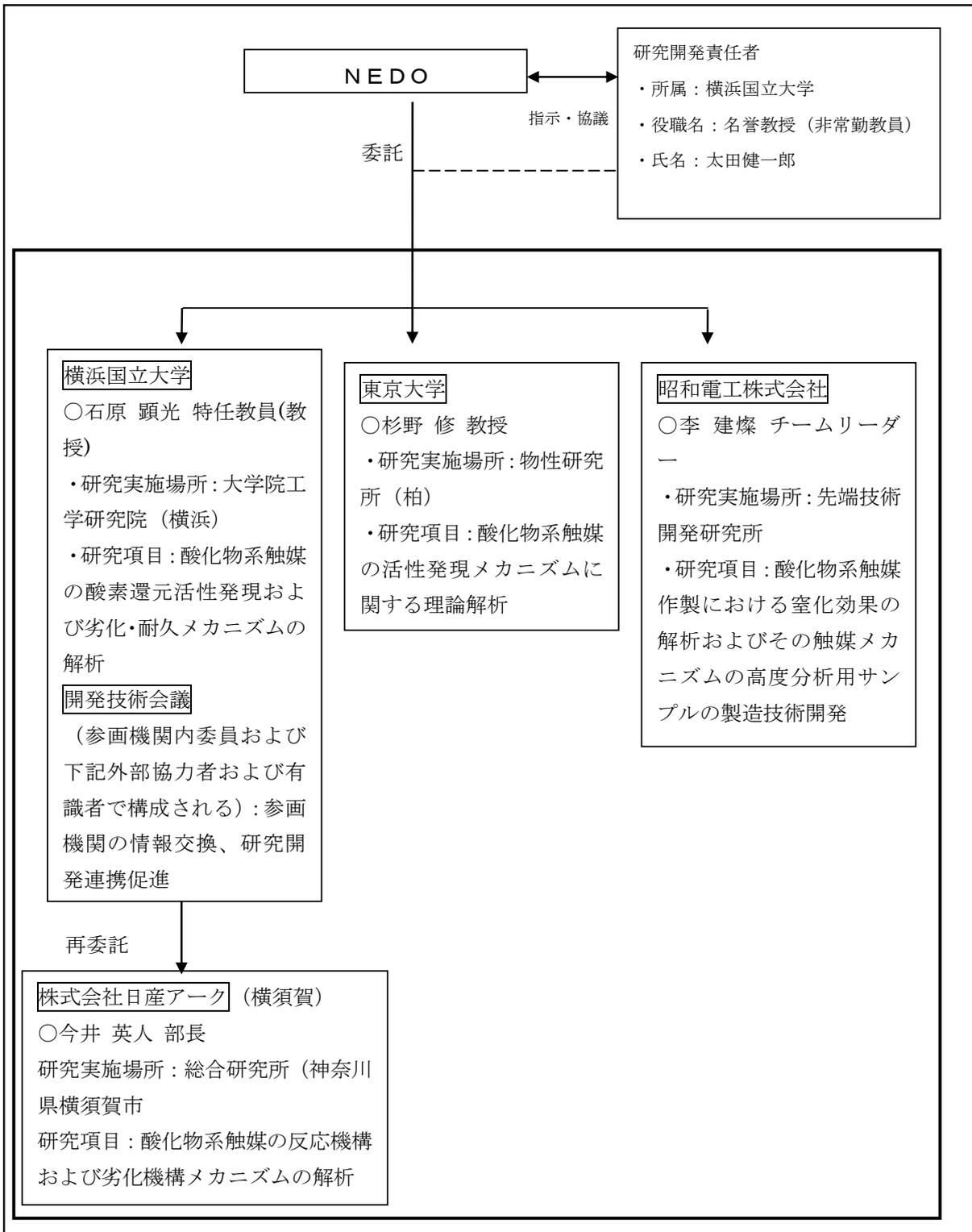
(担当：国立大学法人横浜国立大学、国立大学法人東京大学)

D. 酸化物系触媒作製における異元素ドーピング効果の解析およびその触媒メカニズムの高度分析用サンプルの製造技術開発の研究分担

(担当：国立大学法人横浜国立大学、昭和電工株式会社（2015年5月22日から2018年3月20日まで）、学校法人福岡大学（横国大の再委託、2018年4月1日から2020年2月29日まで）、国立大学法人宇都宮大学（横国大の再委託、2018年6月1日から2020年2月29日まで）)

実施体制は、2015年5月22日から2018年3月31日までと、2018年4月1日から2018年5月31日まで、さらに2018年6月1日から2020年2月29日までで異なっている。また、研究代表者は、2018年3月31日までは、横浜国立大学 太田健一郎 名誉教授、それ以降は、横浜国立大学 石原顕光 特任教員(教授)が務めている。以下にそれぞれの実施体制を示す。

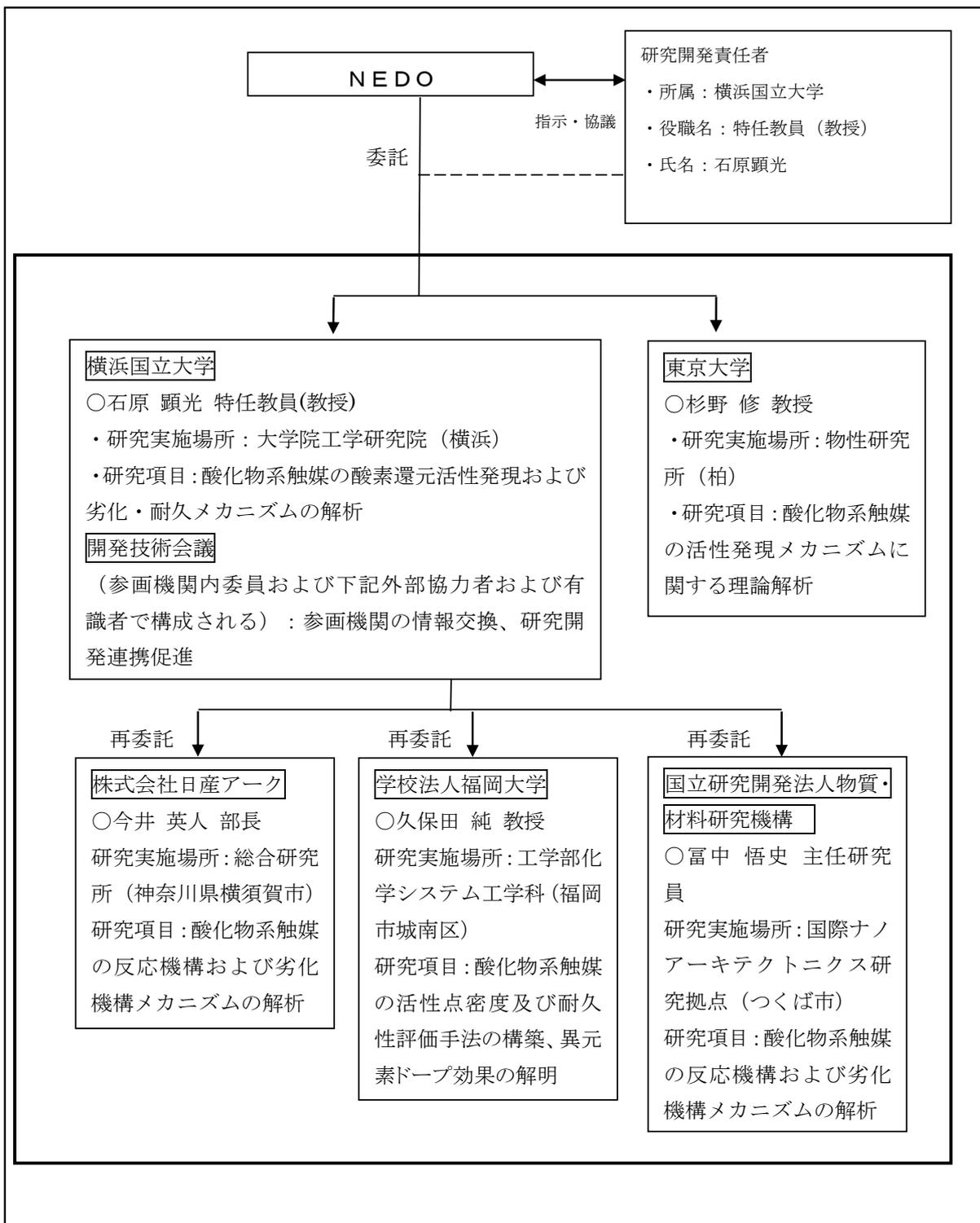
○2015年5月22日から2018年3月31日まで。ただし、昭和電工株式会社は2018年3月20日まで



○2018年4月1日から2018年5月31日まで

[変更理由]

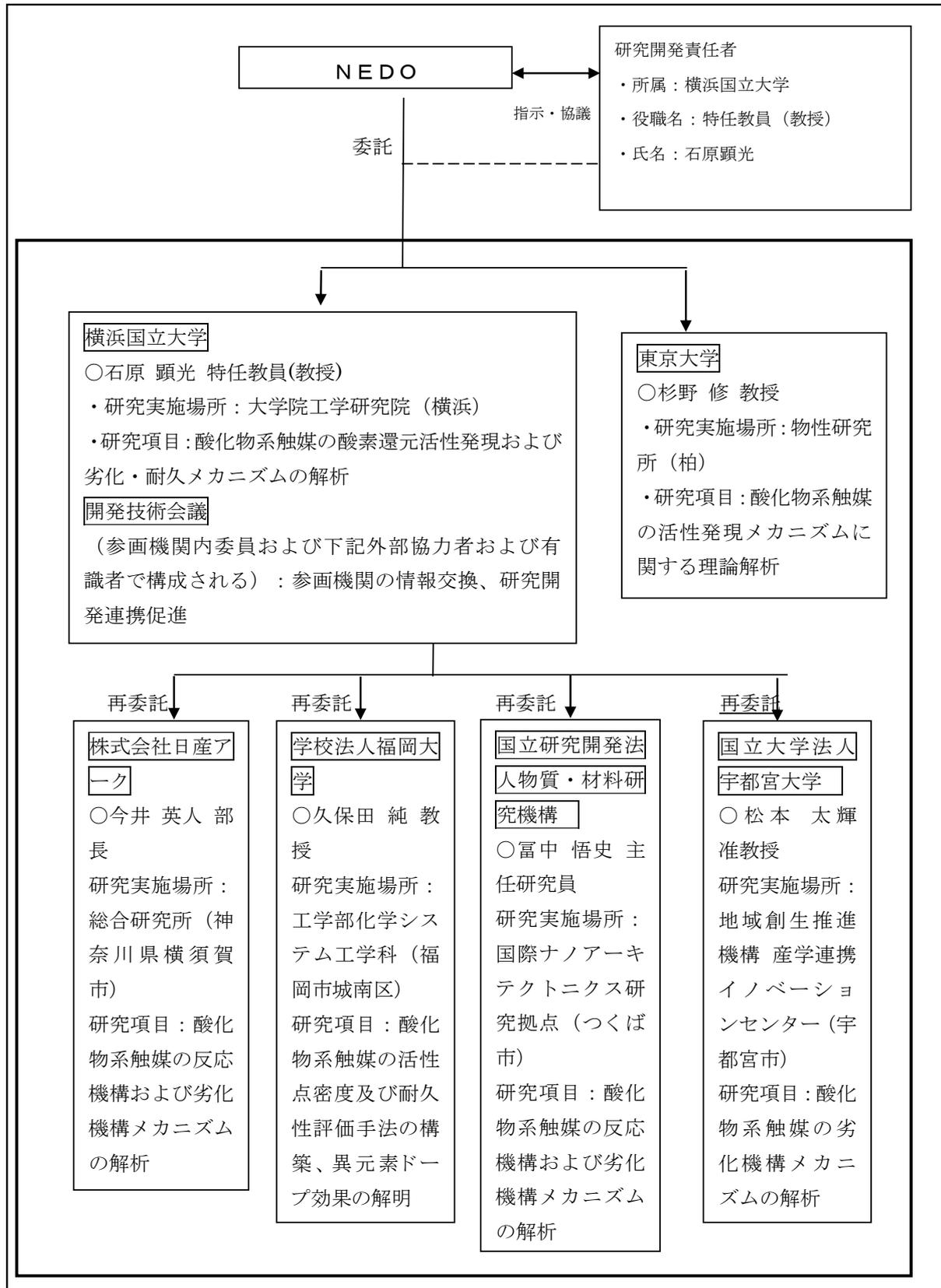
昭和電工株式会社が社内事情のため、研究項目を達成後、事業より離脱。しかし、研究項目をさらに深化させる必要があるため、酸化物系触媒の開発に経験のある福岡大学久保田教授に新たに参画いただいた。また、有識者として開発技術会議に参加していた物質・材料研究機構の冨中主任研究員に、精密構造解析の担当として参画いただいた。



○2018年6月1日から2020年2月29日まで

[変更理由]

有識者として開発技術会議に参加していた宇都宮大学の松本准教授に、窒素ドーパ量と酸素空孔量を独自に制御できる触媒作製を行っていただくため、新たに参画いただいた。



3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

(1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

研究開発項目	目標の達成度	成果の意義
A. 酸化物系触媒の酸素還元活性発現および劣化・耐久メカニズムの本質的解明	<p>達成度：◎</p> <ul style="list-style-type: none"> 酸化物系触媒の酸素還元触媒としてのポテンシャルがおおよそ見極められる段階に来ている。しかし、酸化物界面の接触に伴う界面エネルギー障壁を除去する必要があることを改めて認識。界面制御技術の習得により解決予定。 本質的解明によって得られた情報により、酸化物触媒と酸化物担体の界面制御により、脱貴金属・脱炭素オール酸化物酸素還元触媒として、世界最高レベルの活性を実現 酸化チタンの溶解度は温度上昇とともに減少。すなわち、安定性は温度上昇とともに増加。 	<ul style="list-style-type: none"> 活性発現メカニズムの解明が進み、本質的に高活性化・高耐久化が可能であることを示すことができたと考えている。 非貴金属酸素還元触媒として主流のカーボン系・鉄系触媒は、ベースがカーボンで高比表面積が可能であることから、高出力が得られるが、さらなる高温・高電位での作動を目標としている将来の PEFC では、実用的な耐久性を持つことは困難と考えられる。酸化物触媒は、高温で溶解度が低下するという、より安定化する挙動も観察され、耐久性に関しても極めて有利である。すなわち、水素・燃料電池技術ロードマップ(FCV・移動体)に記載されている2030年頃の目標(120℃、0.85V@最大負荷点)を達成できる触媒として、酸化物は最有力候補と言えるようになったと考えている。
B. 酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築	<p>達成度：○</p> <ul style="list-style-type: none"> TEM、XPS、HAXPESを用いて活性点密度の評価が可能になった。 酸素分子吸着で活性点の直接観測が可能になりつつあるが、担体への吸着の切り分けが未達。他の分子吸着と合わせれば評価可能の予定。 	<p>活性発現や劣化メカニズムの根本的解明には、活性点密度の定量化が必須。これまで質量基準の電流値でしか評価できていなかったが、活性点密度が定量化できるようになってきた。ただし、いまだ個々の触媒に対する個別対応で、普遍的に評価できる方法は見つけられていない。多面的な評価は、現象理解やクロスチェックという観点で有用であるが、酸化物触媒を誰でも取り扱えるように、研究者間での比較が可能となるように、普遍的な評価法を確立していきたい。</p>

C. 酸化物系触媒の活性発現メカニズムに関する理論解析	<p>達成度：◎</p> <ul style="list-style-type: none"> 世界で初めて、酸化物触媒を用いれば、平衡電位が達成可能であることを理論的に示した。 	<p>貴金属系触媒及びカーボン系・鉄系非貴金属触媒を含めて、酸素電極反応の平衡電位には到達できないというユニバーサル則が、研究者の間で共通認識されているなかで、酸化物触媒はその構造の複雑さの故に、自由度が大きく、理論的に平衡電位を達成可能であることを示した。これまで、利用できる材料では理論的に不可能と思われていただけに、極めてインパクトが大きい。すでにいくつかの海外の研究機関が酸化物触媒の開発に従事し始めているが、今後、拡大する可能性が大いにある。</p>
D. 酸化物系触媒作製における異元素ドーピング効果の解析およびその触媒メカニズムの高度分析用サンプルの製造技術開発	<p>達成度：○</p> <ul style="list-style-type: none"> 窒素ドーピング量と酸素空孔量を独立して制御できる作製法を開発。しかし導電性の低い酸化物触媒の活性評価が不十分。酸化物-担体界面制御技術を発展させることにより評価可能の予定。 高度分析用サンプルは数種類作製可能な状態になった。 	<ul style="list-style-type: none"> 窒素ドーピング量と酸素空孔量を定量化し、それが活性に及ぼす影響を評価できるようになり、活性発現メカニズムの解明に大いに貢献した。 高度分析用に必要な量のサンプル製造技術を開発。単セル発電用のMEA作製にも転用可能。

(2) 成果の普及

	2015年度	2016年度	2017年度	2018年度	2019年度	計
論文	9	3	3	3	5	23
研究発表・講演	44	54	57	43	25	223
受賞実績	4	6	2	1	1	14
新聞・雑誌等への掲載	4	3	2	0	1	10
特許出願	0	4	8	0	1	13
うち海外出願	0	0	3	0	0	3

※2019年8月末現在

(3) 知的財産権等の確保に向けた取組

特許は13件出願し、内3件をPCT出願した。成果の普及のため、今後、積極的なオープン戦略を進める予定である。

3.2 成果の意義

(1) 事業全体の成果

本事業は、『「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発／酸化物系非貴金属触媒」（2010～2014年度）で得られた成果を受け、2025年度以降の自動車用燃料電池の大量普及期の実用化を見据え、4及び5族遷移金属をベースとした酸化物系触媒の活性発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立を目的として』実施してきた。そのため、下記のサブテーマを研究開発項目として設定し、研究開発に取り組んできた。

- A. 酸化物系触媒の酸素還元活性発現および劣化・耐久メカニズムの本質的解明
- B. 酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築
- C. 酸化物系触媒の活性発現メカニズムに関する理論解析
- D. 酸化物系触媒作製における異元素ドーブ効果の解析およびその触媒メカニズムの高度分析用サンプルの製造技術開発

事業全体として、以下の成果が得られた。

◎活性発現メカニズム解明に関して

【酸化チタン系材料】

1. 有機錯体由来の酸化チタン触媒の場合、レピドクロサイト型の層状構造から安定なルチル構造になる過程の中間層として、 TiO_6 の配位八面体の結合様式の中で、エッジ共有とコーナー共有の割合がブルッカイトに類似している非晶質構造が存在し、それが活性サイトを含んでいる。
2. ニオブドーブ酸化チタンの場合は Nb^{5+} のドーブによる価数補償によって生成する Ti^{3+} 、および還元雰囲気熱処理によって生じるアナターゼ型からルチル型への構造変化に際して形成される酸素空孔が、活性点として機能するほか電子伝導を担うキャリアを生み出し、触媒性能に影響する。

【酸化ジルコニウム系材料】

1. 窒素などの異元素ドーブにより安定化された酸素空孔が活性点として機能する。
2. 理論的な反応中間体のエネルギー準位に注目した場合、構造制御により、酸素電極平衡電位に達する可能性を示した。

【異元素ドーブと酸素空孔の影響】

1. 窒素ドーブ量と酸素空孔密度の定量化に成功。
2. 窒素ドーブ量と酸素空孔密度を独立に制御可能な作製法の開発に成功。

【オール酸化物系触媒】

1. 酸化物触媒と酸化物担体間で明瞭な界面を形成すると界面エネルギー障壁が形成され、界面を横切る電子移転が阻害され、見かけ低活性になる。
2. 高表面積・高導電率のリンドーブ酸化スズ粉末の表面に、アークプラズマ蒸着により、酸化ジルコニウムを担持させた触媒は、界面制御により、脱貴金属・脱炭素酸素還元触媒として、世界最高レベルの活性を示した。これは今後のオール酸化物酸素還元触媒の設計指針になりうる。

◎活性点密度評価法に関して

1. SPring-8 の NEDO ビームラインの使用により、酸化ジルコニウム系触媒の活性点が酸素空孔であること、被覆カーボンの酸化燃焼によって生じる局所的還元により、表面近傍の酸素空孔が生成すること、電位変動に対して可逆応答することがわかった。
2. 極低温酸素分子吸着は、直接、酸素還元活性点を評価できる可能性があり、有用である。

◎酸化物の耐久性に関して

1. PEFC 環境を模擬した過塩素酸中における、酸化チタンの溶解度は白金黒粉末と同程度である。
2. 酸化チタンの溶解度は温度上昇とともに減少する。すなわち、温度上昇にともない安定化するため、高温化を目指す将来の PEFC には有利となる。

これらの成果を総合すると、酸化物系触媒は、将来の高機能型 PEFC のカソード触媒として、十分なポテンシャルを有していると判断できる。

(2) 研究開発項目毎の成果

① A. 酸化物系触媒の酸素還元活性発現および劣化・耐久メカニズムの本質的解明

研究概要

本プロジェクト全体の最終目標は、酸化物系触媒の酸素還元触媒としてのポテンシャルを、活性および耐久性の両方の観点から見極めることである。そのために、その活性発現および劣化メカニズムを十分に把握することが必要である。本研究開発項目に関しては、横浜国立大学・日産アーク・物材機構が、下記のように触媒ごとに共同で実施した。触媒ごとに節に分けて述べる。

1.1. Nb ドープ酸化チタン薄膜触媒 ～ 還元熱処理温度の影響

実施機関：横浜国立大学・日産アーク・物材機構

1.2. Nb ドープ酸化チタン粉末触媒 ～ ニオブドープ量の影響

実施機関：横浜国立大学・日産アーク・物材機構

1.3. 酸化チタン・酸化ジルコニウム/MWCNT 触媒の精密構造解析

実施機関：物材機構・横浜国立大学

1.4. 被覆カーボンを用いない酸化物ナノ粒子触媒の試み

実施機関：横浜国立大学・物材機構

1.5. オール酸化物系触媒の高活性化

実施機関：横浜国立大学・日産アーク

1.6. 酸化チタンナノ粒子の化学的安定性評価

実施機関：横浜国立大学

1.1. Nb ドープ酸化チタン薄膜触媒 ～ 還元熱処理温度の影響

横浜国立大学

1.1.1 研究背景

横浜国立大学ではこれまで、PEFCの空気極環境である酸性・酸化雰囲気において安定な4及び5族遷移金属酸化物をベースにした非貴金属酸素還元触媒の開発を行ってきた。本節では、脱貴金属・脱炭素酸素還元触媒の高活性化を目的とし、チタン-ニオブ複合酸化物系に着目して、未解明である活性点の形成に関する検討を行った。還元雰囲気での熱処理の温度条件を変化させ、ORR触媒能と物性との相関を検討し、活性点形成に関する考察を行った。本研究では、粉末触媒に導電材を添加するのではなく、グラッシーカーボン上に薄膜モデル触媒を形成し、電気二重層容量と触媒担持量との関係を検討し、電気二重層容量が触媒表面積と相関があるかどうかを評価した。

1.1.2 実験方法

2-メトキシエタノール 200 cm³ にイソプロポキシチタン(99.99%, Aldrich)を約 30 cm³、ペンタエトキシニオブ(99.95%, Aldrich)を約 4 cm³ 混合させた溶液を-50 °Cで保持し、この溶液に純水 15 cm³、2-メトキシエタノール 15 cm³ を滴下させた。その後 80 °Cまで昇温し、80 °Cで3週間エージング処理した。得られた粒子を2-メトキシエタノール中で分散させTiとNb複合酸化物の分散混合溶液を得た。

分散混合溶液を直接、鏡面研磨したGC(φ5.0 mm, 東海カーボン製)ロッドに滴下し、大気中で自然乾燥させた。その後、前駆体溶液に含まれているカーボンの除去と、粉末触媒とGCとの密着性を高めるために、大気中 600 °Cで10分間熱処理を行った。その後、4%H₂/Ar 雰囲気中で10分間、600~1050 °Cで還元熱処理を行うことにより電極を得た。この方法では前駆体溶液を塗布したGCロッド表面も熱処理の影響を受ける。そのため、GCロッドのみでも、触媒を焼き付けた場合と同様の熱処理を行い、その重量差から焼き付けた触媒量を算出した。電気化学測定は前節と同様である。

1.1.3 還元熱処理温度が ORR 活性と物性に及ぼす影響

Fig.1.1.1に、還元熱処理温度を変えて処理した触媒の、触媒量と酸化物に基づく電気二重層容量の関係を示す。触媒量と電気二重層容量は比例することがわかる。このことから、電気二重層容量は焼き付けられた触媒量によって決まり、還元熱処理温度に依存しないことがわかる。一般に還元熱処理温度の上昇とともに、酸化物粉末の粒子径は増大し、実表面積も減少すると考えられる。その場合は、熱処理温度の上昇とともに、触媒量あたりの電気二重層容量は減少するであろう。しかし、触媒焼き付け法に

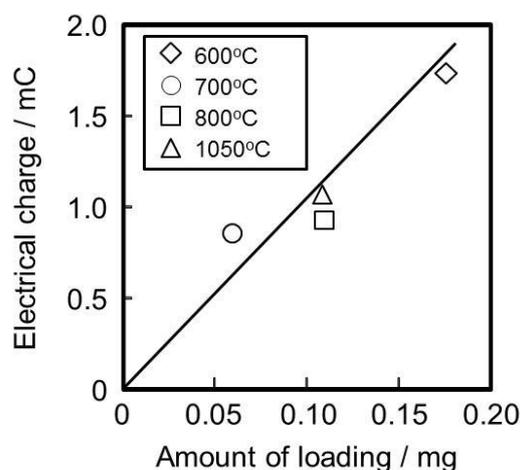


Fig.1.1.1. Relationship between amount of loading and electrical charge of oxide catalysts.

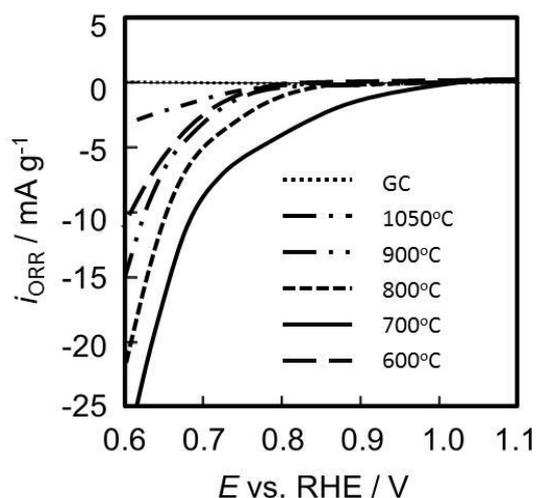


Fig.1.1.2. Potential- i_{ORR} curves of specimens prepared at 600, 700, 800, 900 and 1050 °C in 4% H_2/Ar

より作製した電極では、Fig.1.1.1のような結果が得られたことから、これらの電極では基板のGCと焼き付けられた酸化物の界面付近のみが電気化学的に機能しており、その表面積は還元熱処理温度に依存しないことを表していると考えられる。そこで、本研究では ORR 電流値を焼き付けた触媒量で規格化し ORR 活性評価を行った。これは、電気二重層容量で割り付けた傾向と等しい。

Fig.1.1.2 に、還元熱処理温度を変えて作製した電極の酸素還元反応の分極曲線を示す。比較として基板に用いている GC のみを 800 °C で還元熱処理した際の分極曲線も示す。GC のみを還元熱処理した電極では、0.6 V までの電位範囲で ORR 電流は観察されなかった。したがって、0.6 V 以上の ORR 電流は、焼き付けられ還元熱処理された酸化物によると考えてよい。すなわち、触媒を焼き付ける方法で、酸化物触媒の ORR 活性を評価できることがわかった。そして、ORR 活性は還元熱処理温度に依存することもわかった。また特に、700 °C で還元熱処理を行った電極は 1.0 V 付近から酸素還元が始まっており、電流密度は小さいが非常に質の高い活性点を形成していると考えられる。

Fig. 1.1.3 に、0.7 V における ORR 電流密度と還元熱処理温度 θ_{red} の関係を示した。900 °C での結果にばらつきはあるものの、700 から 900 °C 付近で ORR 活性が高くなることが分かった。このように還元熱処

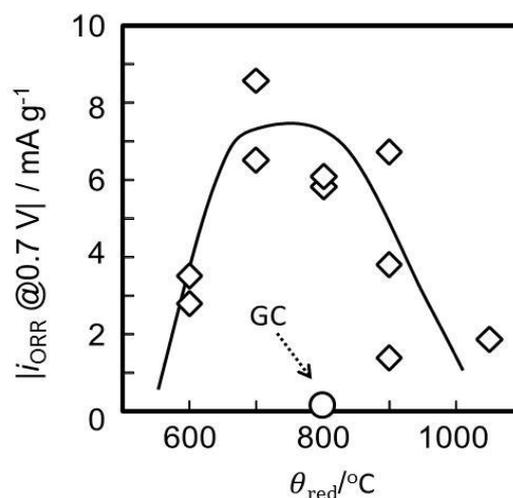


Fig.1.1.3. Relationship between reduction temperature and ORR currents at 0.7 V

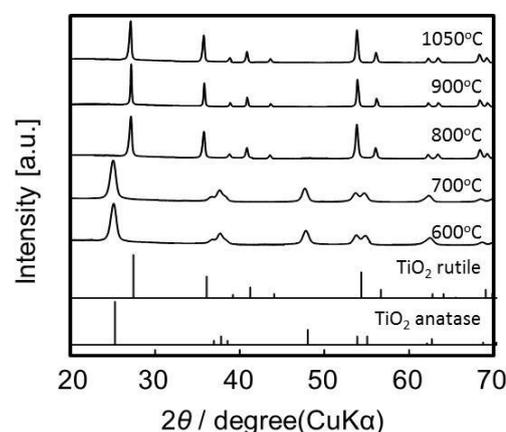


Fig.1.1.4. X-ray diffraction patterns of powder catalysts prepared in 4% H_2/Ar

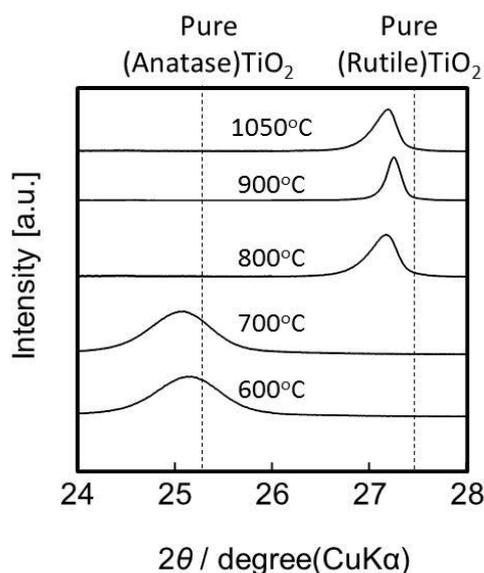


Fig.1.1.5. Peak shift of X-ray diffraction patterns of powder catalysts prepared in 4% H_2/Ar .

理により酸化物が ORR 活性を示すこと、さらに熱処理温度として 700~900 °C が有効であることが明らかとなった。

電極を作製した条件と同じ条件で、粉末のみを処理した触媒を用いて結晶構造の解析を行った。Fig. 1.1.4 に、600~1050 °C で還元熱処理を行って得られた粉末触媒の XRD パターンを示す。まず、いずれの触媒においても、 Nb_2O_5 と同定されるパターンは観察されなかった。また、600 及び 700 °C で還元熱処理を行った場合は、Anatase 型の TiO_2 の結晶構造を示した。ピークもブロードであり、結晶子径が小さいことあるいは結晶成長していないことを伺わせる。一方、800 °C 以上では Rutile 型の TiO_2 の結晶構造を示した。そしてピークもシャープになり、結晶子径の増大や結晶成長が進行していると考えられる。これらの XRD パターンより、還元熱処理温度が 700 °C の付近で酸化チタンのバルク構造が Anatase 型から Rutile 型に転移すること、転移に伴いピークがシャープになることが分かった。また、Fig. 1.1.5 に、還元熱処理を行った触媒の、 2θ が $24\text{--}28^\circ$ で観察されるピークを拡大した。図中に破線で、Anatase 型及び Rutile 型の純粋な TiO_2 の第一ピークの位置を示した。600-700 °C で還元熱処理した試料は、Anatase 型の純粋な TiO_2 よりも、800 °C 以上での試料は Rutile 型の純粋な TiO_2 よりもピークが低角度側にシフトしている。Anatase 型及び Rutile 型のいずれの TiO_2 に関しても、Nb のドーピング量が増えるほどピークは純粋な TiO_2 に比べて低角度側にシフトすることがわかっているため、作製した触媒には Nb がドーピングされていることが確認できた。これは、いずれの試料にも Nb_2O_5 と同定されるパターンが観察されなかったことと一致する。以上のことから、作製した触媒は TiO_2 に Nb がドーピングされた単一相の結晶構造を持つと推定された。また、700 °C 付近で高い活性を示すことから、触媒のベースである酸化チタンの結晶構造が変化する付近で ORR 活性が向上する可能性が考えられる。

触媒表面近傍の電子状態を知るために、XPS による化学結合状態の解析を行った。Fig. 1.1.6 に Ti 2p の XPS スペクトルを示す。 TiO_2 は 458.7 eV 付近に $\text{Ti } 2p_{3/2}$ のピークを持ち、 Ti_2O_3 は 456.8 eV 付近に $\text{Ti } 2p_{3/2}$ のピークを持つ。これより、458.7 eV 付近のピークを 4 価チタンイオンのピーク、また 456.8 eV 付近のピークを 3 価チタンイオンのピークであると考え、ピーク分離を行った。Fig. 1.1.6 中の破線は、スペクトルのピーク分離の結果を示す。いずれの触媒においても、明らかに還元状態の 3 価チタンイオン Ti^{3+} の存在が確認された。

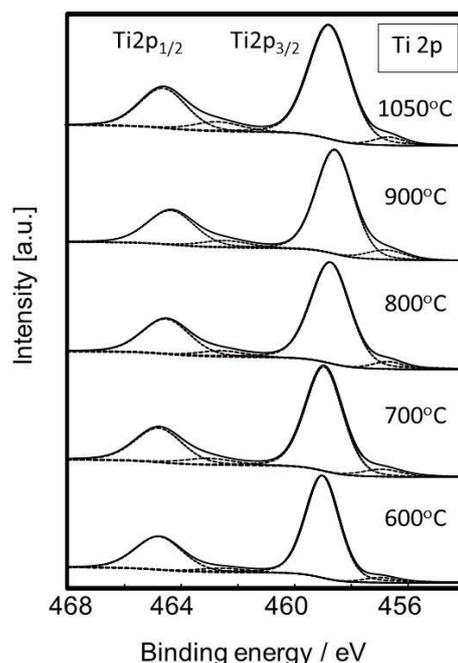


Fig.1.1.6. Ti 2p XPS spectra of powder catalysts prepared at 600, 700, 800, 900 and 1050°C in 4% H_2/Ar .

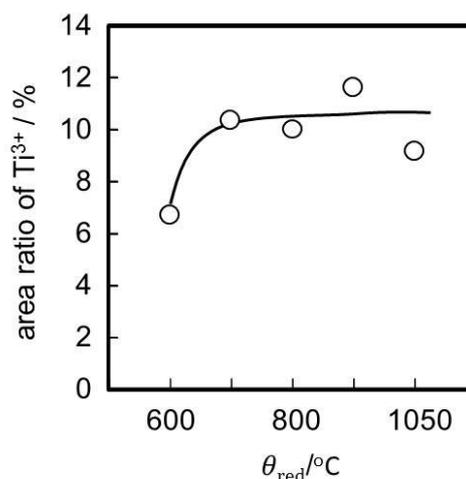


Fig.1.1.7. Relationship between reduction temperature and area ratio of Ti^{3+} .

この結果から、 Ti^{4+} と Ti^{3+} のピーク面積を求めた。 Ti^{3+} のピーク面積を、 Ti^{4+} と Ti^{3+} のピーク面積の和によって除して、 Ti^{3+} の割合が求められる。Fig.1.1.7 に、各還元熱処理温度と Ti^{3+} の割合の関係を示した。600 °C に比べて 700 °C の還元熱処理によって Ti^{3+} の割合は急激に増加する。本研究者らは、金属種を一種類しか含まない一元型の酸化物系触媒の活性点は酸素空孔だと考えてきた。一元型の場合、酸素空孔の生成は金属イオンの還元をもたらす、低次数の酸化状態の金属イオンの生成につながる。しかし、本研究のような二元型で、金属の最高酸化数が異なる場合、電荷補償の関係より、酸素空孔を生成することなく、低次数の酸化状態の金属イオンが存在できる。したがって、600 °C と比較的低温での還元熱処理でも、 Ti^{3+} が存在する。

一方、600 °C から 700 °C への変化に伴い Ti^{3+} の割合が増加することは、XRD で観察される結晶構造変化と関係があるのではないかと考えている。つまり、XRD では 700 °C から 800 °C で Anatase 型から Rutile 型への結晶構造の変化が観察されたが、それはバルク構造であり、表面近傍は 700 °C 付近からすでに構造変化を起こしつつあるのではないかと考えた。その構造変化が、表面近傍の Ti^{3+} の生成に寄与している可能性があると考えている。酸素空孔は Anatase 型 TiO_2 に比べて Rutile 型 TiO_2 の方が安定に存在できると報告されている。そのため、Anatase 型から Rutile 型への変化に伴って、 Ti^{3+} の割合が増加したと考えられる。また、700 °C 以上で還元熱処理を行っても、 Ti^{3+} の比率が大きく増加するような挙動は観察されなかった。これは、Rutile 型への構造変化が終わったあとは、より高温での還元熱処理によっても、表面近傍の Ti^{3+} の生成は進行していないことを示している。以上のことから、Nb ドープに加えて、Anatase 型から Rutile 型への結晶構造変化も、 Ti^{3+} の生成に本質的であることを示していると考えている。

(続き) 1.1. Nb ドープ酸化チタン薄膜触媒 ~ 還元熱処理温度の影響

日産アーク

1.1.4. 背景

XPS、TEM、TEM 画像解析、TEM-電子回折、XAFS、EC-XPS、AP-HAXPESなどを総合的に活用することで、触媒材料の活性点評価、MEAにおける有効活性点評価を定量的に行う手法を確立した。確立した手法を、ニオブドープ酸化チタン薄膜触媒に適用した。

1.1.5. 異元素ドープの有効性解析

酸化物触媒は、バルク電子伝導性が低いため、表面被覆カーボンによって形成される電子伝導パス重要な性能支配要因の一つであった。本プロジェクトでは、そうした伝導パスを担うカーボンに由来する不安定性を排除することを目的として、導電性酸化物を担体としたカーボンフリー触媒の開発が行われている。ここで取り上げる横浜国立大学で開発されたTi-Nb酸化物系触媒は、酸化物に酸素還元反応の活性点である酸素空孔と導電パス両方の役割を付与する狙いで開発された一例である。この複合酸化物では、TiO₂にNb⁵⁺のドープによる価数補償によって生成するTi³⁺、および還元雰囲気熱処理によって形成される酸素空孔が、活性点として機能するほか電子伝導を担うキャリアを生み出し、触媒性能に影響すると考えられている。我々は初年度より、TEMおよび電子回折による触媒粒子形態や結晶構造、Cs-STEM-EDX-EELSによる最表面の微細構造、さらにXPSによるNbドープ量や価数、Ti価数の定量評価を合わせた解析を進め、定量性も含めた機能発現の解明を行っている。

1.1.6. NbドープTiO₂系カーボンフリー触媒における高活性要因の検討

本節では、活性に寄与するTi³⁺を形成する酸化物の状態や一連の還元処理で発現する活性阻害因子について検証した結果を示す。

Fig. 1.1.8には、Ti-Nb酸化物系触媒の還元熱処理温度に対する酸素還元活性の関係を示す。ここでNbドープ量は、Anatase型TiO₂への固溶限度である約18wt%である。活性は700°C60分還元で最大となり、700°C10分還元は60分還元と同程度か若干低下する。より高い温度で還元処理した触媒は高温ほど活性が低下する。触媒平均粒径は700°C10分還元(8-20nm)から60分還元で若干大きくなり(10-30nm)、800°C以上の還元で顕著に粗大化(800°C:数10~200nm、1050°C:100nm~2μm)する様子が観測された。表面形状は700°C還元では微細な凹凸はあるものの非晶質層は見られない。800°C還元では微細な凹凸はあるものの700°C還元に比べると少なくなり、非晶質層は同様に見られない。1050°Cで還元すると表面は滑らかになり、最表面に非晶質層が確認された(Fig. 1.1.9)。電子回折図形による結晶相同定解析の結果、700°C10分還元ではAnatase型TiO₂とTiNb₂O₇の存在が確認され、60分還元するとAnatase型TiO₂に加えRutile型TiO₂が出現し、TiNb₂O₇の割合は10分還元に対して増加していた。800°Cで還元するとAnatase型とRutile型のTiO₂が存在するもののRutile型が支配的になり、TiNb₂O₇もさらに増加した。1050°Cで還元するとRutile型TiO₂のみが確認された(Fig. 1.1.10)。XPSの結果から、Ti⁴⁺に対するTi³⁺の割合は還元処理温度700°Cまでは増加するが、700°C以上はほぼ同量であった。またNbは全温度域でNb⁵⁺で存在していた。これらの結果から、活性に寄与するTi³⁺を形成

する酸化物の状態は Nb ドープされた Anatase 型 TiO_2 に Ti^{3+} (酸素空孔) が多く導入された状態が高活性であると考えられる。一方で、800 °C で還元処理した触媒の活性は 700 °C 還元から減少するのに対し、Rutile 型 TiO_2 や TiNb_2O_7 は増加していることから、Rutile 型は Anatase 型よりも低活性、 TiNb_2O_7 は非活性で活性を阻害する因子として働く可能性が考えられた。

700 °C 10 分還元試料について Cs-STEM による観察および EDX、EELS による分析を行い、最表面構造と活性の関連を調べた (Fig. 1.1.11)。Cs-STEM 観察から、粒子内部の格子縞は比較的均一であるが、図中に示すように最表面には格子の乱れが見られた。また、粒子の EDX 線分析結果では Nb は触媒粒子表面に多く存在することが示された。これらから、粒子表面に Nb リッチかつ結晶性の低い酸化物が存在すると考えられる。この酸化物が Nb ドープ TiO_2 に起因するか、あるいは TiNb_2O_7 などの複合酸化物や Nb_2O_5 に起因するかは今後検討を進める。さらに EELS

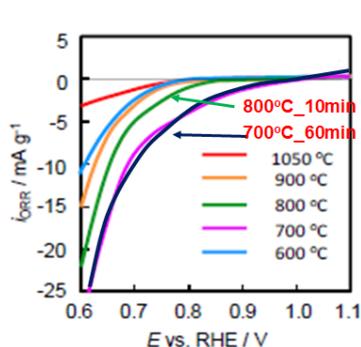


Fig.1.1.8 Ti-Nb 系カーボンフリー触媒の還元熱処理温度による活性の変化

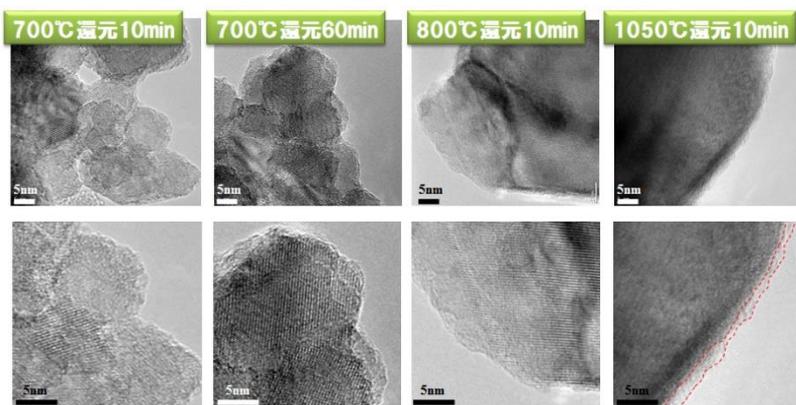


Fig.1.1.9 Ti-Nb 系カーボンフリー触媒の還元熱処理温度による形態の変化

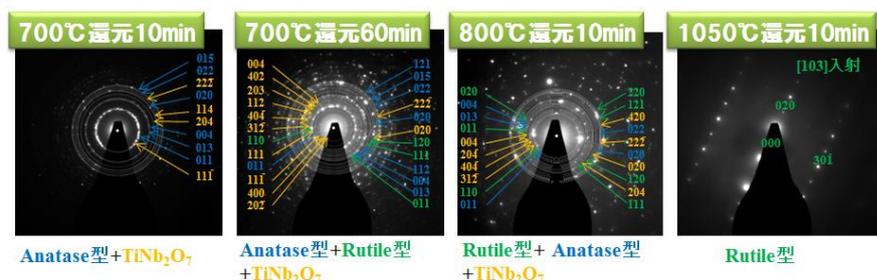
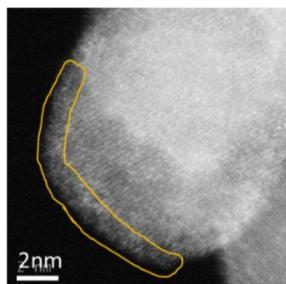
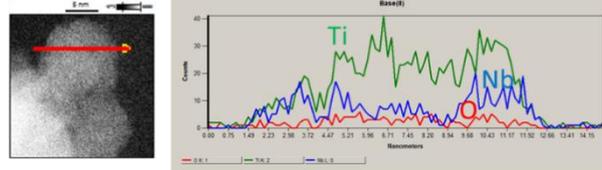


Fig.1.1.10 Ti-Nb 系カーボンフリー触媒の還元熱処理温度による結晶構造の変化

● Cs-STEM観察結果



● Cs-STEM-EDX分析結果



● Cs-STEM-EELS分析結果

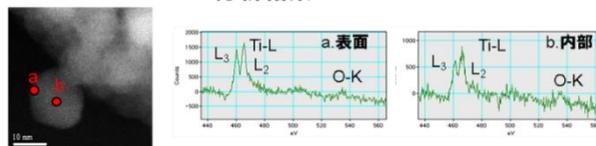


Fig.1.1.11 700 °C, 10 分還元試料の Cs-STEM 観察、EDX、EELS 分析結果

分析で表面の方が内部より若干 Ti 価数が低い結果であることから、Nb 濃度と Ti 価数の相関も考えられたが、粒子表面の酸化物の構造と合わせて検討が必要である。

1.1.7 Nb ドープ TiO₂系カーボンフリー触媒における活性点の形成過程の検討

Nb ドープ TiO₂ 触媒について、活性点の形成過程、最適処理温度を確認するため TEM, XPS による評価を行った。

Fig.1.1.12 に熱処理温度を変えて作製した Nb10mol%ドープ TiO₂ の ORR 活性を示す。活性は熱処理温度 700℃で最高になり、それ以上では低下するため、700℃が最適な熱処理温度であると結論付けられた。Fig.1.1.13 は Ti2p XPS スペクトルから Ti³⁺量を算出した結果である。XPS 分析からは、熱処理温度 800℃で Ti³⁺量すなわち活性点の量が最大になることが示された。

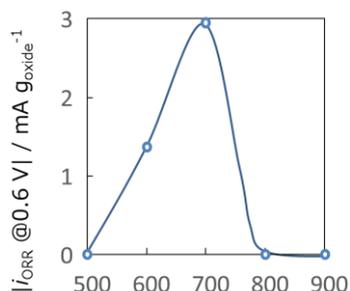


Fig.1.1.12 Nb ドープ TiO₂ の ORR 活性(電気二重層容量で規格化)

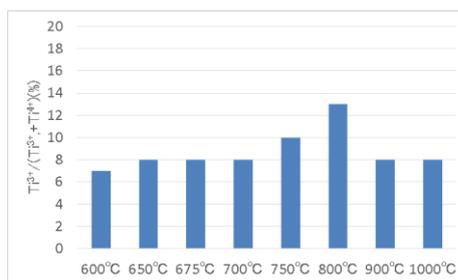


Fig.1.1.13 Nb ドープ TiO₂ の熱処理温度に対する Ti³⁺量の変化

Ti³⁺量と活性が対応しない原因について、触媒粒子の表面積変化や表面被覆、結晶構造の変化が考えられる。そこで、XRD 分析および TEM 観察によりこれらの影響を調べた。XRD 分析から、熱処理温度 750℃付近で TiO₂ の結晶構造がアナターゼからルチルに変化することが理解された (Fig.1.1.14)。さらに、TEM 観察結果から、熱処理温度が高いほど粒径は増大すること (Fig.1.1.15)、電子回折から熱処理温度によらずアナターゼおよびルチル型の TiO₂、Ti₄O₇、TiNb₂O₇ が存在することが分かった。これら結果から、熱処理温度 700℃までの活性向上は Ti³⁺の増加によるもの、700℃より高温での活性低下はルチル構造への変化や粒径の増大によるものと推察された。また複合酸化物が活性点を被覆している可能性も考えられた。

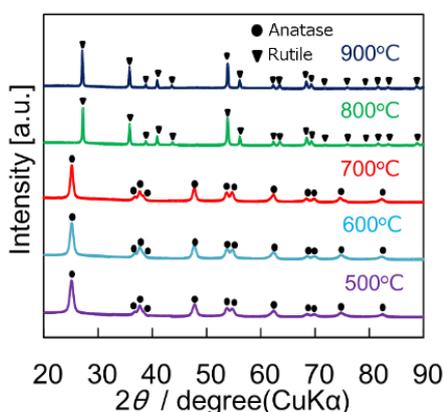


Fig.1.1.14 Nb ドープ TiO₂ の XRD 分析結果

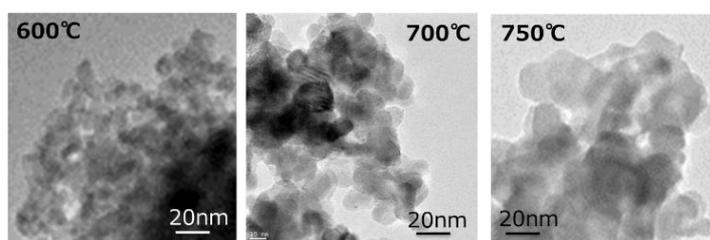


Fig.1.1.15 Nb ドープ TiO₂ の TEM 観察結果

物質・材料研究機構

1.1.8 ニオブドープ酸化チタンの解析

カーボンフリーの触媒の研究として、高濃度ゾルゲル法を用いて合成されたニオブドープ酸化チタンの構造解析を行った。そもそもニオブがいつ、どのような形で酸化チタンに取り込まれるのかについて、さらに非晶質成分の存在についても全散乱データを用いる PDF で定量的な解析を行った。

Fig. 1.1.16 に示すように、空气中 380 °Cにおいて焼成したチタニア試料の PDF から、比較的低温の焼成であっても、非晶質は含まれず、アナターゼの微結晶であると解析できる。また、700 °Cの焼成では、65%のアナターゼがルチルに変化しており、転移温度がこの温度であることを意味している。いずれの場合も明確に非晶質や乱れた構造の中間層は検出できなかった。

ニオブドープ酸化チタンは高い導電性と耐食性を併せ持つために、カーボン担体の代替材料としても期待が持てるが、アナターゼ構造やルチル構造といった典型的な酸化チタンの構造を維持したままのドープが可能であるため、活性な構造を理解していく上でも重要な材料である。しかし、Nb⁵⁺イオンがどのようにドープされているかの理解は充分ではない。Fig. 1.1.16 (下) に高濃度ゾルゲル法で合成した直後の NTO の PDF を示す。比較のために 380 °Cの焼成後のサンプルのデータ (Fig. 1.1.16 中) を示すが、焼成前もほぼ同じ結果であり、アナターゼの構造モデルで説明ができた。金属-金属の原子ペアの強度がドープ無しのものとは比べ大きく、Ti サイトに Nb がドープされていることが示唆された。3 Å付近にシミュレーションと実験の差が見られ、ランダムに Ti が Nb に置換されているわけではなく、何らかの秩序を有していることが示唆された。

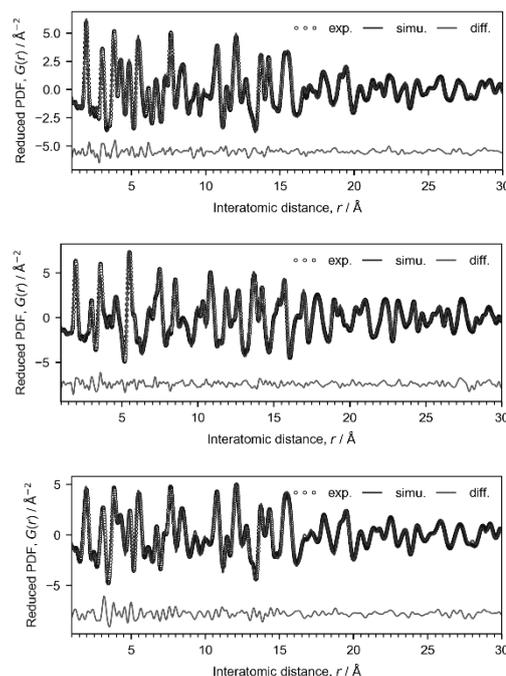


Fig. 1.1.16 高濃度ゾルゲル法で合成したチタン酸化物の PDF。(上) 空气中 380 °C 焼成の TiO₂。(中) 空气中 700 °C 焼成の TiO₂。(下) 空气中 380 °C 焼成の Nb ドープ TiO₂。

1.2. Nb ドープ酸化チタン粉末触媒 ～ ニオブドープ量の影響

横浜国立大学

1.2.1 研究背景

ORR 活性に影響を及ぼす因子の解明には、ORR 活性を正確に評価する必要がある。しかし酸素還元反応に活性を持つ酸化物は本質的に導電性に乏しいため、脱炭素粉末触媒の ORR 活性の適切な評価は困難であった。そこで本研究では、まずカーボンブラックを適切量添加することにより、相対的な活性比較が可能かどうかを検討した。さらにその方法を利用して、Nb ドープ酸化チタン粉末触媒に関して、ニオブドープ量が物性や酸素還元活性に及ぼす影響を検討した。

1.2.2 実験方法

2-メトキシエタノール 200 cm³ にイソプロポキシチタン(99.99%, Aldrich)を約 30 cm³、ペンタエトキシニオブ(99.95%, Aldrich)を所定量混合させた溶液を-50°Cで保持し、この溶液に純水 15 cm³、2-メトキシエタノール 15 cm³を滴下させた。Nb を、Ti に対して、0, 10, 20, 30mol%になるように仕込み量として添加した。その後 80 °Cまで昇温し、80 °Cで 3 週間エージング処理した。得られた粒子を 2-メトキシエタノール中で分散させ Ti と Nb 複合酸化物の分散混合溶液を得た(高濃度ゾルゲル法)。酸化物の分散混合溶液を、テフロンシャーレに入れ、85 °Cに保持し、溶媒を蒸発させ、固形物を回収した。さらに、溶媒に含まれる有機物成分を燃焼させるため、380 °Cで 3 時間、大気熱処理をして前駆体粉末を得た。前駆体粉末を、電気炉で 700 °C、10 min、4%H₂/Ar 雰囲気中で還元熱処理を行い、酸化物粉末触媒を得た。

得られた酸化物触媒 3 mg に、導電補助剤として Ketjen Black EC300J (KB)を 0.3 mg 添加し、5wt%Nafion®6 cm³ と 1-ヘキサノール 124 cm³の混合溶媒に分散させ、グラッシーカーボン(GC)ロッド(東海カーボン製、φ= 5 mm)に 0.10 mg の触媒を担持し、作用極とした。対極に GC プレート、参照極を RHE とした三電極式セルを用いて、0.1 M H₂SO₄ 溶液中 30 °C で電気化学測定を行った。酸素還元電流 i_{ORR} は 5 mV s⁻¹、0.2~1.2 V で電位走査し、酸素飽和中での電流値から窒素飽和中での電流値を差し引いた値から算出した。電気二重層容量は窒素中、150 mV s⁻¹、0.05~1.2 V で電位走査し、得られたサイクリックボルタモグラムから算出した。酸化物のみの電気二重層容量は、混合した KB の電気二重層容量を差し引いて算出した。触媒の結晶構造解析には X 線結晶構造解析装置(XRD, Rigaku : Ultima IV, X 線源 : CuK α)を用いた。

1.2.3 Nb ドープ量が物性及び ORR 活性に与える影響

Nb ドープ量が導電率 σ 及び比表面積 S に及ぼす影響を、Fig. 1.2.1(a)及び(b)に示した。Nb をドープしない酸化チタンのみの触媒の場合、700°C、10 分、4%H₂/Ar 雰囲気での還元熱処理により、比表面積は激減し、導電率も 10⁻⁷ S cm⁻¹ のオーダーで極めて低い。Nb ドープにより、導電率は 1 桁向上するが、10mol%以上添加しても大きくは変化しない。一方、比表面積は 20mol%添加までは増加し、50 m² g⁻¹ にまで達するが、それ以上は変化せずむしろ減少傾向がみられる。

それぞれの触媒の XRD パターンを Fig.1.2.2(a) に、特に 24~28 °の狭い範囲を(b)に示した。前駆体はアナターゼ相のみが観察されたが、Nb を添加していない酸化チタンの場合、すでにルチル相への相転移が進行している。ルチル相の成長とともに、比表面積が低下していくと考えられる。一方、Nb を 10mol%以上添加した触媒では、ルチル相は観察されず、アナターゼ相のみが観察された。Nb ドープがルチル相への相転移を抑制することはよく知られている。Fig.1.2.2(b)に見られるように、アナターゼ相のピークは Nb 添加量の増加とともに低角度側にシフトしている。これは Nb⁵⁺のイオン半径が 0.64 Å と、Ti⁴⁺のイオン半径 0.605 Å よりも大きいことに起因する。したがって、仕込みのニオブ添加量の増加とともに、アナターゼ相への Nb⁵⁺のドーパ量も増加していると考えられる。そして、ルチル相への相転移の抑制効果は、4%水素雰囲気での還元処理においても存在することがわかった。そのルチル相への相転移の抑制が、前駆体からの比表面積の低下抑制にもつながっている。導電率に関しては、ドーパした Nb が 5 価で入ると考

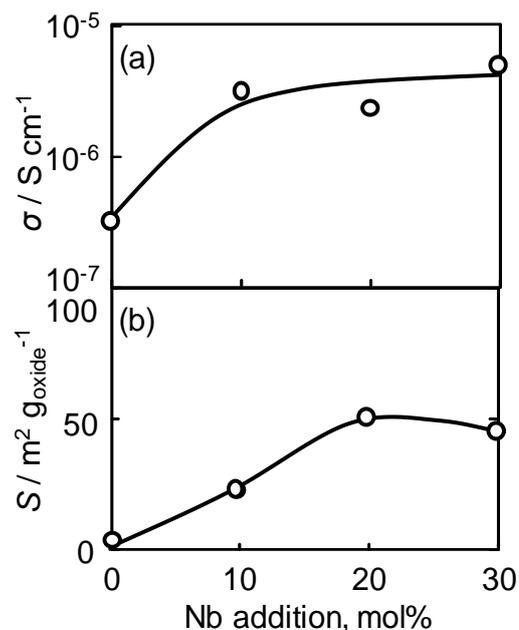


Fig.1.2.1 Dependence of (a) conductivity and (b) specific surface area of titanium oxide-based catalysts with Nb doping of 0, 10, 20, and 30mol%.

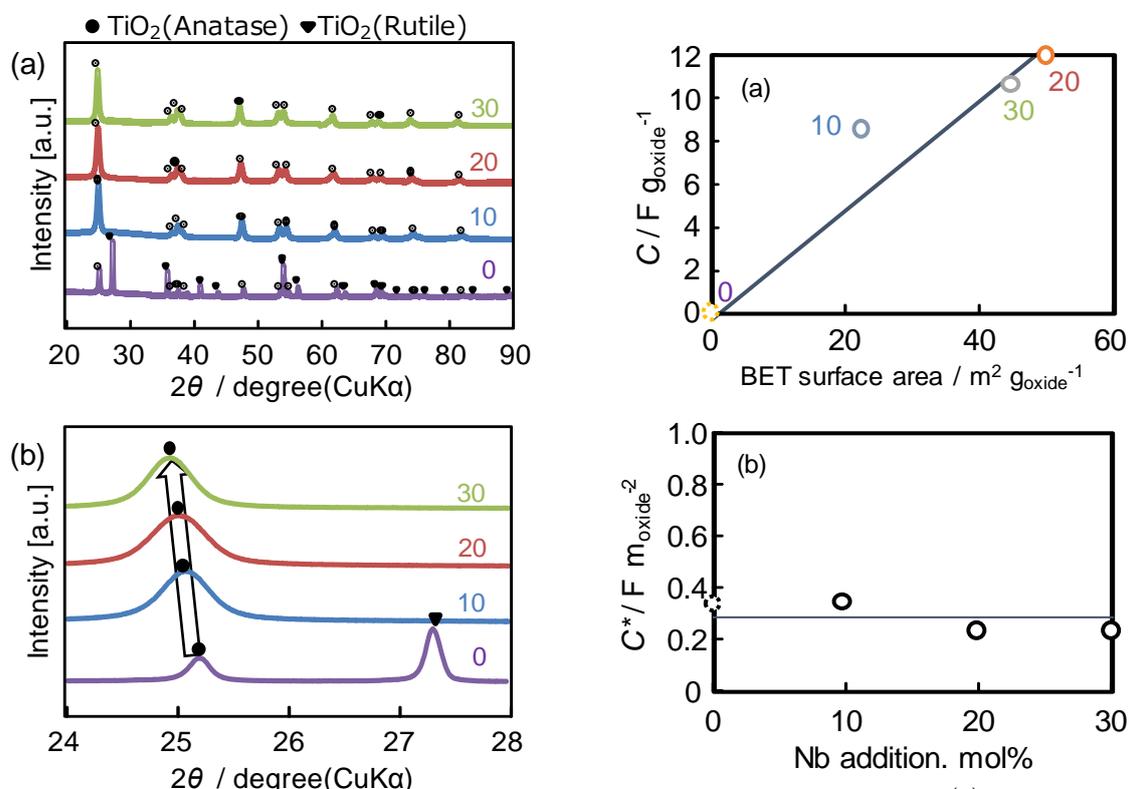


Fig.1.2.2 XRD patterns of titanium oxide-based catalysts with Nb doping of 0, 10, 20, and 30mol%. (a) wide and (b) narrow range.

Fig.1.2.3 Dependence of (a) double layer capacitance based on mass of oxides on BET surface area of titanium oxide-based catalysts with Nb doping of 0, 10, 20, and 30mol% and (b) dependence of double layer capacitance based on BET surface area of oxides on amount of Nb addition.

えると、電荷中性の原理より、チタンイオンは3価になり、バンドギャップ内に準位を形成したため向上したと考えられる。

Fig.1.2.3(a)に CV から求めた酸化物質質量基準の電気二重層容量と BET 比表面積の関係、及び (b)に酸化物の BET 比表面積当たりの電気二重層容量の Nb 添加量依存性を示した。Fig.1.1.3(a)より、BET 比表面積と電気二重層容量は比例関係にあることがわかる。これは、酸化物のみの粉末触媒に、カーボンブラックを添加して電気化学的評価を行う本手法の妥当性を示している。また Fig.1.2.3(b)より、Nb 添加量に依存せず、酸化物の BET 比表面積当たりの電気二重層容量はおよそ $0.3 \text{ F m}^{-2}\text{-oxide}$ で一定となることがわかった。

Fig.1.2.4 に酸化物の電気二重層容量で規格化した、 0.7 V での酸素還元電流密度と酸化チタンへの Nb 添加量の関係を示した。電気二重層容量で規格化しているため、比表面積の効果は除外できていると考えられる。Nb を添加していない触媒の活性は極めて低い。それに対して 10mol% 添加した場合急激な ORR 電流の増加が観察され、Nb ドープの効果は顕著であることがわかった。

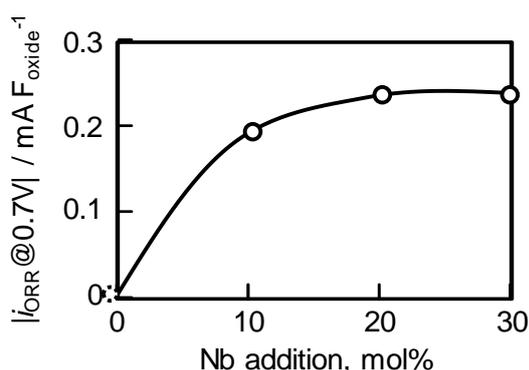


Fig.1.2.4 Relationship between ORR current density based on double layer capacitance of oxides and amount of Nb addition. ($0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $30 \text{ }^\circ\text{C}$)

またさらに添加すると 20mol%まで若干の増加は見られるが、増加の程度は小さく、30mol%では変わらなかった。すでに本研究では、加水分解法で多層カーボンナノチューブ上に Nb ドープ酸化チタンを担持した触媒で、活性点はアナターゼ相の格子歪みと相関があることを明らかにしている。本研究でも、10mol%の添加により、アナターゼ相の格子歪みが顕著に生じ、ORR 活性が向上したと考えられる。ただし、Fig.1.2.2(b)より、Nb 添加量の増加とともに、アナターゼ相に対応するピークはよりシフトしている。しかし 10mol%以上では、それに対応するほどには ORR 活性は向上していない。この原因としては、まず、アナターゼ相の格子歪みに、ORR 活性に対する最適状態があることが考えられる。酸素還元反応は酸素分子の吸着状態に大きく影響され、白金触媒系では、白金格子間隔に対してボルケーノ型の相関が得られることが知られている。酸化物表面の吸着も、格子の歪みに強く影響されると考えられる。またそれとは別に、添加した Nb の全量が酸化チタンの結晶格子に置換されてドープしているかどうかという問題がある。ルチル相では Nb は 10mol%程度までしか固溶しない。アナターゼ相では 30mol%程度まで固溶するが、熱処理も加えているため、すべてがアナターゼ相にドープされているとは限らない。そうすると、Nb 酸化物、あるいはチタンとの複合酸化物 TiNb_2O_7 などを形成している可能性もあり、それがアナターゼ表面に析出していると、活性点をふさぐことになり、機能しなくなる。これらの要因を分離して評価を進める必要がある。

1.2.4 横国大のまとめ

本研究では、カーボンブラックを適切量添加することにより、酸化物触媒の相対的な活性比較が可能な手法を用いて、Nb 添加酸化チタン粉末触媒を評価し、Nb 添加量が ORR 活性と物性に及ぼす影響について検討した。その結果、Nb はアナターゼ相からルチル相への相転移抑制効果が

あり、そのため Nb 添加した触媒では、前駆体からの比表面積の低下は抑制され、導電率は Nb ドープにより向上するメリットがあることがわかった。ORR 活性に関しては、10mol%の Nb 添加により急激に向上するが、それ以上添加しても効果が低いことがわかった。

(続き) 1.2 Nb ドープ酸化チタン粉末触媒 ~ ニオドープ量の影響

日産アーク

1.2.5 Nb ドープ TiO₂ 系カーボンフリー触媒における最適ドープ量の検討

1.1.6 節において、Nb ドープ TiO₂ 系触媒では Nb ドープされた Anatase 型 TiO₂ に Ti³⁺ (酸素空孔) が多く導入された状態が高活性であること、Rutile 型 TiO₂ や TiNb₂O₇ の出現により活性が低下することを明らかにした。1.1.6 節の試料は Nb を固溶限度までドープしていたが、熱処理により非活性の TiNb₂O₇ が生じておりドープ量や熱処理温度の最適化が必要と考えられた。そこで本節では Nb ドープ量、次節では熱処理温度を変化させた試料を作製し、最適なドープ状態の検討を行った。さらに、本節では Ti³⁺ や Nb がどの相にどれだけ存在するかを把握するために、電子回折図形を定量解析することも試みた。

今回作製した Nb ドープ TiO₂ の ORR 活性を Fig.1.2.5 に示す。Nb ドープにより活性が向上するが、ドープ量 20% を超えるとドープ量によらずほぼ一定になる。一方 XPS 分析からは、Nb ドープ量の増加に伴い Ti³⁺ 量すなわち活性点の量は単調に増加することが理解された (Fig.1.2.6)。また表面の Nb 濃度は、ドープ量が増えるほど、仕込み値より大きい値になる傾向が見られた。

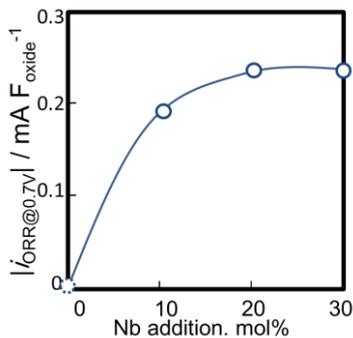


Fig.1.2.5 Nb ドープ TiO₂ の ORR 活性(電気二重層容量で規格化)

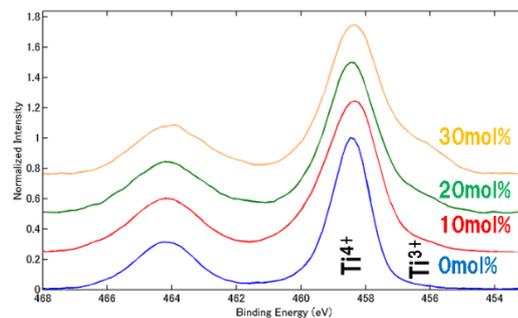


Fig.1.2.6 Nb ドープ TiO₂ の Ti2p XPS スペクトル

Ti³⁺量と活性が対応しない原因について、触媒粒子の表面積変化や表面被覆、結晶構造の変化が考えられる。そこで、TEM 観察および電子回折によりこれらの影響を調べた。Fig.1.2.7、1.2.8 は各試料の TEM 観察結果である。Nb ドープにより触媒粒径は減少するが、ドープ量 10~30% では顕著な変化は見られないことがわかった (Fig.1.2.7)。触媒粒子表面を拡大観察した結果、触媒粒子の表面にはドープ量 10% 試料では微小な粒子 (Fig.1.2.8 中の矢印) が、20~30% 試料では非晶質層が観察された (Fig.1.2.8 の点線で囲む領域)。これらから、ドープ量 20~30% での活性抑制の原

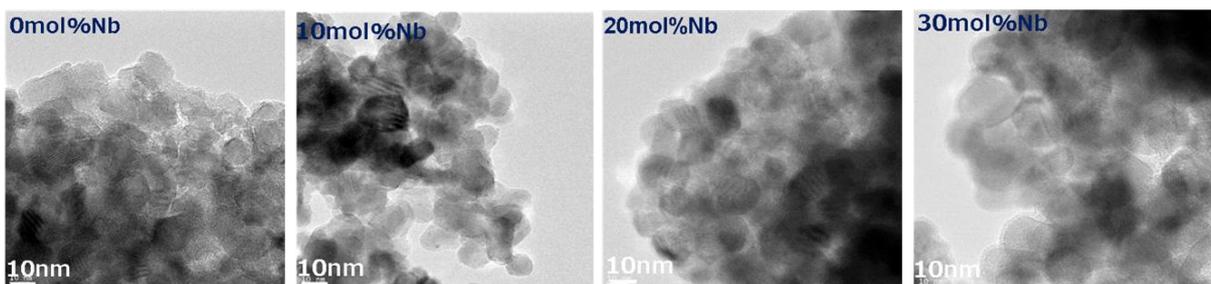


Fig.1.2.7 Nb ドープ TiO₂ の TEM 観察結果

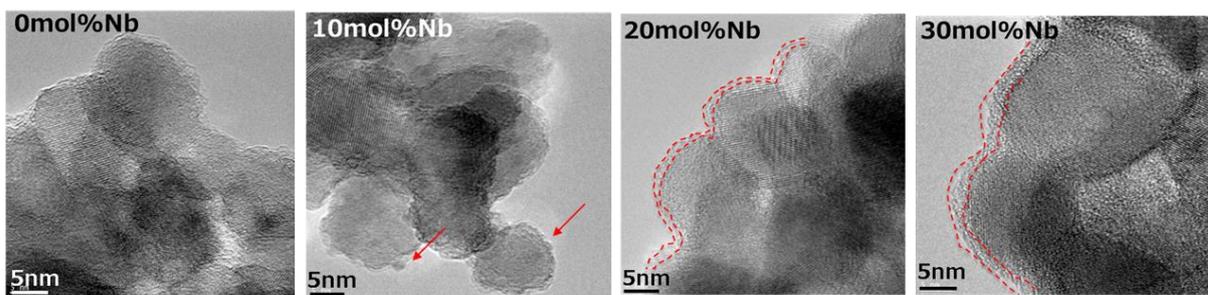


Fig.1.2.8 Nb ドープ TiO₂ の TEM 観察結果

図の1つに、表面の非晶質層が活性点を被覆することが考えられた。XPS で表面に Nb が多く検出されたことから、この非晶質層は Nb 酸化物や複合酸化物であると推察された。

Fig.1.2.9 に Nb ドープ TiO₂ の電子回折図形を示す。電子回折図形から、いずれの試料も Anatase 型 TiO₂ が主であるが Rutile 型 TiO₂ や Ti₄O₇、TiNb₂O₇ も存在していることがわかる。これまでの研究から、Rutile 型 TiO₂ は Anatase 型 TiO₂ より ORR 活性が低いこと、TiNb₂O₇ は不活性、Ti₄O₇ は不活性であるが導電性に寄与することが分かっている。これらの比率を求めることで Nb ドープの効果をもより定量的に把握することができる。そこで回折図形を 1 次元プロファイル化し、ピーク分離することにより相の比率算出を試みた。

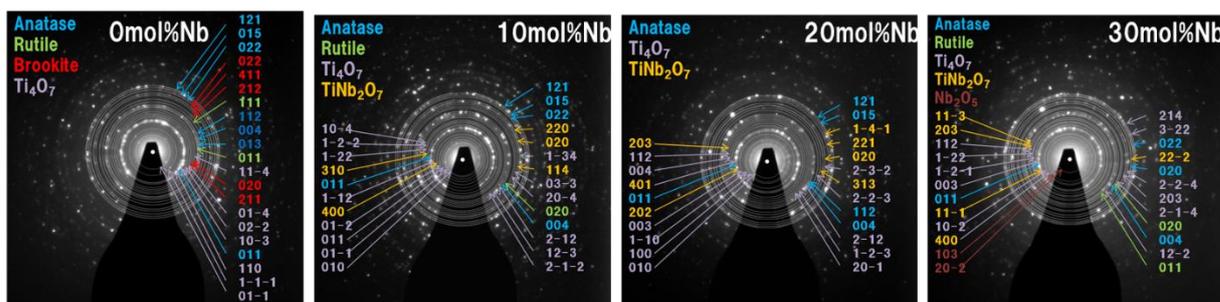


Fig.1.2.9 Nb ドープ TiO₂ の電子回折図形

Fig.1.2.10 は各試料における電子回折図形について、1 番内側の回折リング(Anatase 011 ピーク)付近を 1 次元プロファイルにしたものである。プロファイルから Anatase のピークは Nb ドープにより低角度側へシフトしており面間隔が大きくなることが分かる。これらのプロファイルを、Anatase 構造と Rutile 構造の 2 相を仮定してピーク分離した結果を Fig.1.2.11 に示す。Nb ドープにより Anatase の面間隔は変化するのに対して、Rutile の面間隔は変化していないことから、Anatase の方が Nb ドープされやすいことが示された(Fig.1.2.11(a))。また、Nb ドープ量 20~30% でやや Rutile の比率が増加することも分かった(Fig.1.2.11(b))。活性の低い Rutile 型 TiO₂ の増加もこの触媒での活性抑制に寄与すると考えられる。

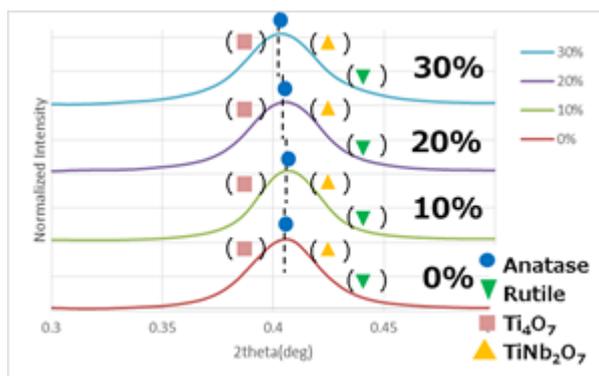


Fig.1.2.10 電子回折図形の 1 次元プロファイル

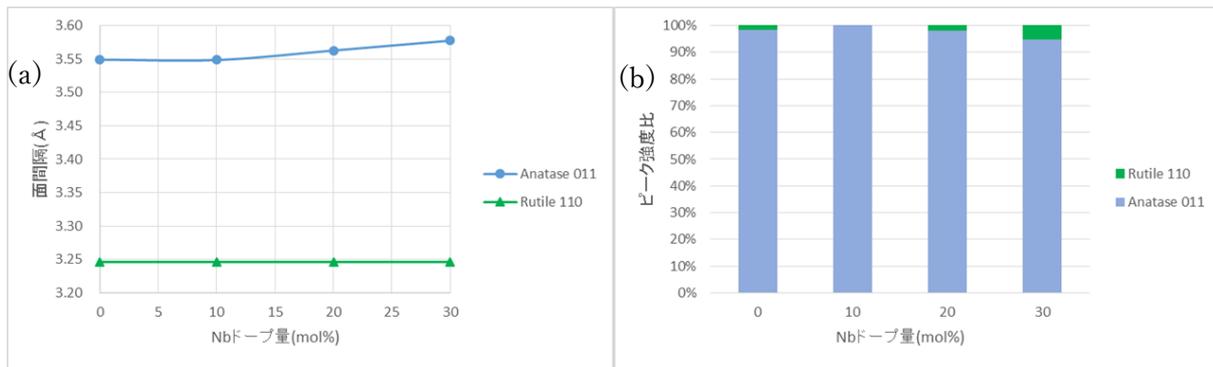


Fig.1.2.11 (a) Nb ドープによる Anatase, Rutile の面間隔の変化、(b)Nb ドープによる Anatase, Rutile の相比率の変化

1.3 酸化チタン・酸化ジルコニウム/MWCNT 触媒の精密構造解析

物質・材料研究機構

(触媒作製と ORR 活性評価は横国大)

1.3.1 緒言

4 及び 5 族遷移金属酸化物 (TiO_{2-x} や ZrO_{2-x}) を用いた燃料電池カソード電極触媒の活性発現の起源を、原子レベルの構造解析に基づいて実験的に解析することが本研究の目的である。それにより、本領域として横浜国立大学が合成した試料の原子配置を実験的に明らかにすることで、東京大学が行う量子化学計算とともに理解を深め、触媒の高活性化・高耐久性化が可能になるはずである。例えば、Fig. 1.3.1 に示すように Ti^{4+} イオンが形成する酸化チタンの結晶構造には主要なものだけでも、多くのものが知られており、さらにナノ物質特有の構造も実際にはあり得る。そのため、活性の起源を本質的に議論するためには、超微粒子の原子配置を精密に解析することが必須である。

実触媒を目指す限り触媒粒子の微細化は必須であるが、人類が有する最も中心的な構造解析手法である回折法の適用限界に陥る。大まかに言うと、データのピーク（ブラッグ反射）が著しくブロードになり、情報の散漫化により構造が精度よく解析できないという原理的な限界である。そこで、本研究では構造解析の手法として、X 線二体分布関数（PDF）を用いて実験的に精密な構造情報を得ることを研究の柱にしている。PDF は試料の原子による X 線散乱データを用いて得る構造情報（原子間距離と原子ペア密度の情報）であり、非晶質も含め、物質である限り、構造情報が実験的に得られる手法である。

例えば、Fig. 1.3.2 はチタニアナノ粒子（約 10 nm）の PDF であり、最近接原子間距離 Ti-O 結合距離（最も左のピーク）から、粒子の中での遠い原子ペアまでの距離とペア密度の情報が正確に得られる。ブラッグ反射が著しくブロードになるナノ粒子や結晶性の悪い試料に関しては回折法では精度よく解析できないが、PDF 解析であれば格子の歪みや非晶質などの分率までの詳細がわかる。実触媒材料に用いる場合、担体からの散乱などの影響があり、PDF 導出が困難なことが

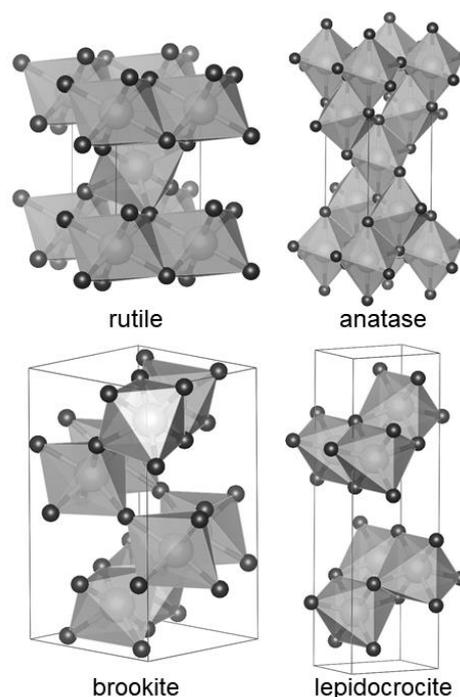


Fig. 1.3.1 酸化チタンの典型的な結晶構造。

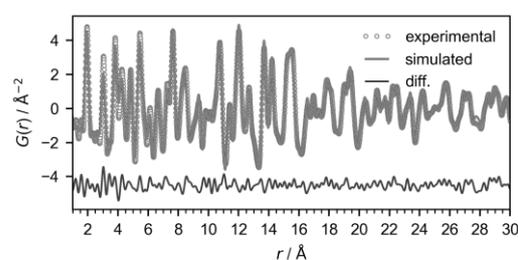


Fig. 1.3.2 チタニアナノ粒子の二体分布関数の例。実空間リートベルト解析により、格子定数の精密化や相の分率が精度よく求まる ($a = 3.7907(8) \text{ \AA}$ 、 $c = 9.515(3) \text{ \AA}$ 、直径 9.8 nm、アナターゼ構造)。

多いが、物質・材料研究機構にて解析アルゴリズムの開発とプログラム化を行ってきており、本課題では、その手法を用いた PDF の導出を行い、非晶質を含めた酸化物触媒の構造解析を行った。

1.3.2 検討項目と進捗状況

プロジェクト全体は5年計画であるが、本課題はH30年より再委託を受けて開始したため、2年の実施状況と計画を Fig. 1.3.3 にまとめる。大きく分けて、チタン酸化物系とジルコニア系であり、高活性を目的とした合成品であるカーボンナノチューブ (CNT) 担持触媒と、酸化物系の構造の本質を議論するための非担持材料の両方の解析から議論を深める計画で実施している。

チタニア系では、以下に詳述するが主な成果として (1) ブルッカイトライクな非晶質構造が活性サイトを含む構造である可能性が分かった。実際には、2 nm 程度のルチル型構造も活性構造である可能性が残っているため、このどちらであるかについて、合成技術を検討しながら切り分ける検討が必要である。無数にあり得る可能性から、非晶質構造も含めて候補を絞ることが可能になり、戦略的な研究が行えるステージに至ったことは大きな成果と言える。電子伝導性を付与するための Nb ドープについては、(2) 高濃度ゾルゲル法を用いることで、高温処理を行う前に既に Nb がアナターゼ構造の Ti を置換していることが分かった。Nb リッチ相が一部分離していたとしても X 線 PDF での解析限界以下であり、限定的であると言える。

ジルコニア系では、取り組み始めたところではあるものの、既に放射光を用いた高精度の PDF 測定を終了しており、詳細な解析を進めているところである。実触媒を狙う高活性な触媒材料の解析を始めて、ジルコニア構造の原子配列の正確な理解が、本質的にナノ領域では十分ではないことが判明した。このことはジルコニア触媒の活性構造を決める上で非常に重要であり、また構造の特異性に踏み込む必要性が明らかになった。そこで、カーボン担持の無い種々の標準的なジルコニアや焼成条件を変えたサンプルなどを調整し、放射光実験を行ったところである。この課題については残りの研究期間で明らかにしていく目途は立っており、解析を進めているところである。

1.3.3 実験方法・解析方法

チタニア系サンプル (チタニアおよび 10%Nb ドープチタニア、以下 NTO) を 0.5 mm φ のコールパーマー製ポリイミドキャピラリーに封入し、Ag Kα 線 (50 kV, 40 mA) を用いて全散乱データを、散乱角度 150 度まで湾曲イメージングプレート検出器に記録した。サンプル毎に 1 時間露光を 23 回繰り返して、得られたデータを平均化した。同様に空キャピラリーのデータも測定し、ブランクデータとして、空気やポリイミドの散乱の影響などを補正した。画像処理は物質・材料研究機構で開発を進めている PIXIA プログラムを用いて行い、得られた全散乱データからの PDF 導出は MaterialsPDF プログラムを用いて行った。Nb は Ag Kα 線の吸収が強く、蛍光を無視できないレベルで発するため、極力細かいキャピラリーを用いて、影響を小さくした。

ジルコニア系サンプルは、カーボンナノチューブに担持したサンプルを 2 mm φ の K-NEX 製ポリイミドキャピラリーに封入し、放射光 (0.158 Å) を用いて全散乱データをフラットパネル検出器に記録した (SPring-8 で実施)。カーボンナノチューブのみのデータも測定し、バックグラウンド

材料	狙い	H30	R1	進捗状況
TiOx/CNT	活性構造の解明	→		◎
Nb-TiOx	Nbドープ構造の理解	→		◎
ZrOx/CNT	活性構造の解明		→	○
ZrOx	ジルコニア構造の本質的な理解		→	○

Fig. 1.3.3 検討項目とタイムテーブル

として除去した。また、非担持のサンプルは 1mmφ のポリイミドキャピラリーを用いて実験を行った。データ処理はラボ実験と同様に行った。

導出した PDF の解析は、まず PDFfit2 プログラムを用いて、実空間リートベルト解析を行い、既知の構造モデルでの格子定数の精密化や相の分率の解析を行った。さらに未知構造に関しては、チタニア系では物質・材料研究機構で開発している実空間リバースモンテカルロ法や実空間構造探索アルゴリズムを用いて解析を行った。特にジルコニアに関しては、結晶構造解析では見えていなかった特異な局所構造を有していることが世界で初めて分かったため、上記の独自手法を駆使して局所構造の解明も進めている。

1.3.4 チタン酸化物の酸素還元活性構造

チタン系の触媒として有意な活性を示す材料として、酸化チタン超微粒子を導電担体であるカーボンナノチューブに担持した触媒について検討を行った (Fig. 1.3.4)。試料はカーボンナノチューブとチタニア前駆体を混合し、低酸素分圧下での焼成時間を変えて調整した。まず、触媒活性について説明すると、Fig. 1.3.4 に示すように酸化物を除去した試料に比べて明確な活性が認められ、酸化物由来の活性が焼成時間 3 時間ほどで最大になることが分かった。超高分解能電子顕微鏡観察から、活性の低下する長時間焼成では、粗大粒子の成長が認められたが (Fig. 1.3.5)、活性が発現する焼成時間 (3 時間) について物理的な議論は不可能であった。X 線回折法では、カーボン由来の散乱を除去した回折パターンに変化は認められたが、相の同定も困難であった (Fig. 1.3.6)。

Fig. 1.3.7 に焼成時間を変えた試料の PDF データを示す。0 時間と 3 時間の焼成で劇的な変化が認められ、特に TiO_6 八面体がコーナー (角) を共有して連結した時の Ti-Ti 原子ペアが増えている。これらの詳細を解析することで、この 3 時間のサンプルはブルッカイトのような局所構造を有する非晶質粒子であることが分かった。ここ

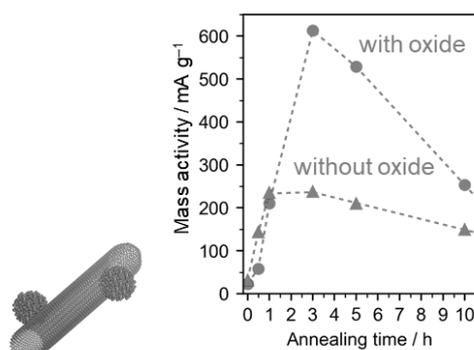


Fig. 1.3.4 TiO_x/CNT 触媒の酸素還元特性を酸化物除去前後で比較

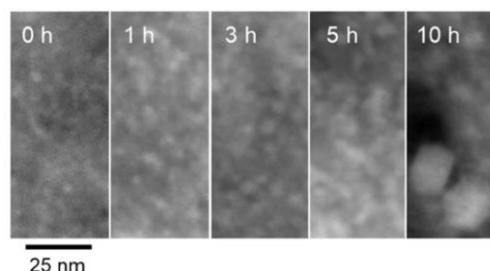


Fig. 1.3.5 超高分解走査型電子顕微鏡写真

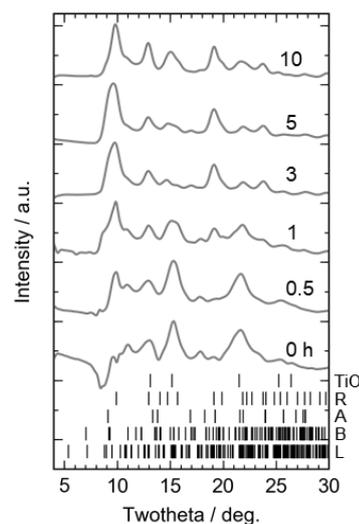


Fig. 1.3.6 X 線回折パターン (カーボン由来の散乱は除去)

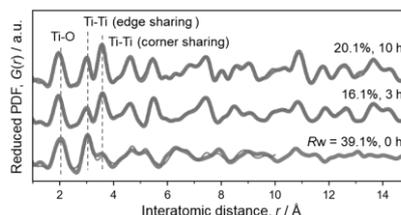


Fig. 1.3.7 X 線二体分布関数 (カーボン由来の散乱は除去)

でいう非晶質とは乱れた構造を有する物質であり、ガラスのような乱雑な系ではなく、欠陥の非常に多い構造と呼べるような状態である。つまり、ブルッカイト構造の結晶ではなく、 TiO_6 の配位八面体の結合様式の中で、エッジ共有 (E^n , n が共有数) とコーナー共有 (C^m) の割合がブルッカイトに類似 (E^3C^6) している非晶質ということである。このような状態が得られるのは、合成直後がレピドロサイト型の層状構造であり (E^6C^2)、その構造転移で安定なルチル構造 (E^2C^8) になる過程で、中間の非晶質が得られている (Fig. 1.3.8)。完全に乱れた構造ではなく、あくまで結晶として定義される並進性のない

構造であり、チタンイオンの秩序の乱れを有する構造と言える。それにより局所的に電荷のバランスの分布が生じることで、活性サイトを含む構造が得られているものと考えられる。

この乱れた構造が体積分率では支配的であるものの透過電子顕微鏡観察から、2 nm の結晶性の良いルチル型 TiO_2 も確認されており、活性構造の完全な解明には純度の高い試料の合成が必要である。慎重な議論のために研究を進めているところである。

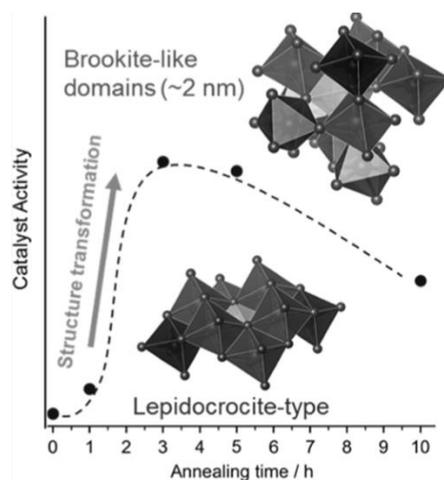


Fig. 1.3.8 構造モデル

1.4 被覆カーボンを用いない酸化物ナノ粒子触媒の試み

横浜国立大学

1.4.1 研究背景

本研究では、高耐久な脱白金触媒を作製するために、酸化物表面をカーボン被覆せず電子伝導パスを形成できる方法を試みた。絶縁性粒子でも粒子サイズが数 nm 以下であれば、トンネル効果によって電子が透過できる²⁾ことに着目し酸化物のナノ粒子化を試みた。ナノ粒子化する方法として、アークプラズマ蒸着(Arc-Plasma Deposition; APD) 法に着目した。十分な導電性を有する多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon nanotube; MWCNT)を担体とし、TiO_x及びZrO_xを、APD 法を用いて担持し、脱白金酸化物系触媒を作製し評価を行った。

1.4.2. 実験方法

担体として MWCNT を用いて APD 法で TiO_x 及び ZrO_x を担持させた。APD 法はアドバンス理工社製の APD-P を用いて、担体粉末を攪拌しながら、ターゲットとして Ti もしくは Zr を用い、チャンバー内には 0.9 Pa 程度の O₂ を流した状態でアーク放電を起こさせ酸化物を担持させた。周波数等の条件は蒸着時間を考慮して適宜制御した。本節では、触媒を、酸化物/担体_担持率で表記する。

作製した粉末触媒を 1-Hexanol と Nafion 溶液中に分散させインクとし、GC_{rod} 上に担持、乾燥後に作用極とした。電気化学測定は三電極式セルを用いて、温度は 30 °C、電解質は 0.1 M H₂SO₄ で行った。参照極は可逆水素電極 RHE、対極には GCplate を用いた。Slow Scan Voltammetry (SSV) を酸素・窒素雰囲気中で 5 mV s⁻¹、0.2 V ~1.2 V vs. RHE で 4cycle 行い、酸素・窒素中の 4cycle 目のカソード掃引の値を差し引いて ORR 電流値を算出した。その後、起動停止を模擬した起動停止試験を行った。本試験は、燃料電池実用化推進協議会にて推奨されている劣化試験であり、条件は窒素中で 500 mV s⁻¹、1.0 V ~1.5 V vs. RHE で 5000cycle まで行った。そして 500、1000、2000、3500、5000cycle の各サイクル後に上記 SSV 条件で ORR 電流値を算出した。

1.4.3. 多層カーボンナノチューブ担持酸化物ナノ粒子触媒

Fig.1.4.1 に、APD 法を用いて作製した粉末触媒(TiO_x/ MWCNT_15wt%、ZrO_x/ MWCNT_20 wt%)と担体 MWCNT のみ、酸化物表面をカーボンで被覆した従来の触媒(ZrC_xN_yO_z/ MWCNT_20 wt%)の ORR 分極曲線を示す。APD 法を用いて TiO_x と ZrO_x を担持させたそれぞれの触媒は、担体のみの ORR 活性よりも飛躍的に向上しており、担持した酸化物が電気化学的に機能し、ORR 活性向上に寄与したことがわかった。また、従来のオキシフタロシアンを出発物質として作製した触媒(ZrC_xN_yO_z/ MWCNT)の ORR 活性に迫るほどであった。

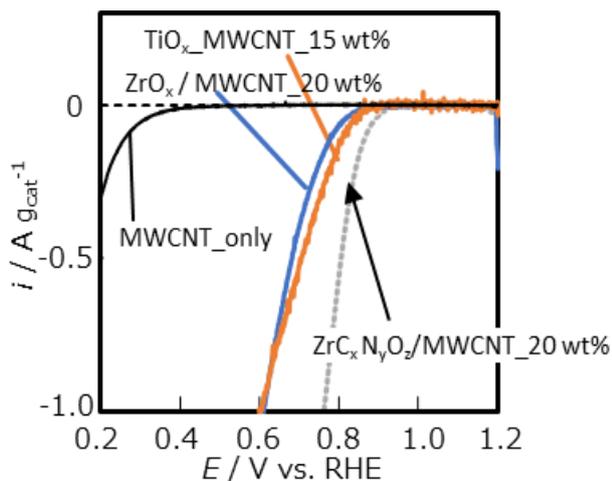


Fig.1.4.1 ORR polarization curves of catalysts prepared by APD method, MWCNT, and $ZrC_xN_yO_z/MWCNT_{20}$ wt%.

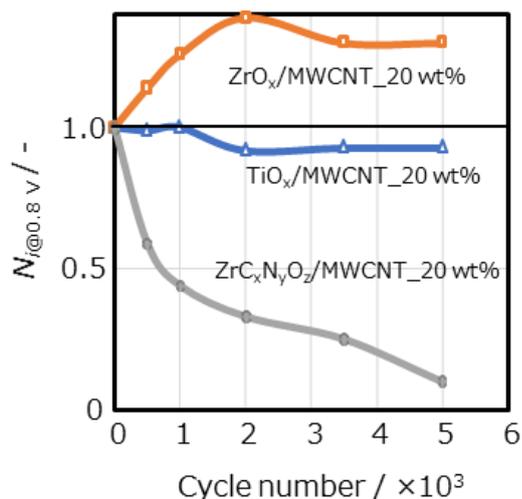


Fig. 1.4.2 Behaviour of start/stop cycle test of each catalyst prepared by APD method in 0.1 M H_2SO_4 at 30 °C.

次に、APD 法で作製した $TiO_x/MWCNT_{15}$ wt%及び $ZrO_x/MWCNT_{20}$ wt%と、酸化物表面をカーボン被覆した従来の触媒($ZrC_xN_yO_z/MWCNT_{20}$ wt%)の 30 °Cでの起動停止試験の結果を Fig. 1.4.2 に示す。ORR 電流値は起動停止試験前の ORR 電流値で規格化した。 $ZrC_xN_yO_z/MWCNT_{20}$ wt%は 5000cycle 後に酸素還元電流の値が 1/10 まで減少した。これは酸化物表面を被覆したカーボンの劣化と考えられた。それに対して、APD 法で作製した触媒は 5000cycle 後にもほとんど ORR 電流値の減少がみられず、 $ZrO_x/MWCNT_{20}$ wt%ではむしろ少し向上した。つまり APD 法を用いて作製した触媒は被覆カーボンの劣化を伴わないことから、高耐久であることがわかった。 $ZrO_x/MWCNT_{20}$ wt%において起動停止試験 1000cycle まで電流値が向上した原因としては、起動停止試験前にはまだ電極上の全ての触媒が機能しておらず、起動停止試験中に触媒に電解液が浸透して、機能する触媒表面が増加したと考えられる。

1.4.4. 本節のまとめ

アークプラズマ蒸着法を用いて、十分な導電性を有する MWCNT に、ナノサイズの酸化物粒子を担持した粉末触媒を作製した。 TiO_x 、 ZrO_x を担持したいずれの場合においても、優れた ORR 活性を示し、酸化物表面をカーボン被覆した従来の触媒に匹敵した。起動停止試験においては、APD 法で作製された触媒が被覆カーボンを含んでいないことから、従来の触媒と比べて圧倒的に高耐久であることがわかった。今後さらなる条件の検討を行い、APD 法で酸化物を高分散で担持することが出来れば、高耐久を維持しつつ更なる活性の向上が期待できる。

(続き) 1.4 被覆カーボンを用いない酸化物ナノ粒子触媒の試み

物質・材料研究機構

1.4.5 ジルコニア酸化物の二体分布関数解析

ジルコニア系触媒では、アークプラズマ蒸着による触媒調整を横浜国立大学で検討しており、合成条件を調整することで高い活性を有するサンプルが得られている。そのサンプルの構造解析を行い、活性の起源に迫るデータが得られてきた。3種類の活性の異なるサンプルの構造解析を行った。通常のXRDデータに相当する逆空間データでは、サンプル1は典型的な ZrO_2 構造(立方晶または正方晶)に帰属できるピークがほとんどであり、欠陥由来と考えられる超格子ピークが低角側に見られた(Fig. 1.4.3)。サンプル2、3と活性が低下するとともに、還元型構造である ZrO や金属 Zr に見られるピークが大きくなった。これはアークプラズマ蒸着時に酸化されずにカーボンに蒸着された原子が多くなったことを意味しており、それとともに酸素還元活性が低下するという明確な傾向が見られた。別の解釈としては単斜晶 ZrO_2 の生成の可能性もあるが、活性の低下と副生成物の増加は明確な関係があることには変わらない。

実空間データであるPDFに変換すると(Fig. 1.4.3b)、興味深いことが分かってきた。活性を有するサンプル1で、 ZrO_2 の典型的な正方晶や立方晶構造でモデリングを行ったところ、5 Å以下に特異な局所秩序が存在している可能性が見えてきた。この構造を完全に解明することが ZrO_{2-x} の活性の起源を明らかにするための重要なカギと考えられるため、まずは標準的なジルコニア材料のPDF解析を進め、詳細な理解を進めているところである(Fig. 1.4.3c)。

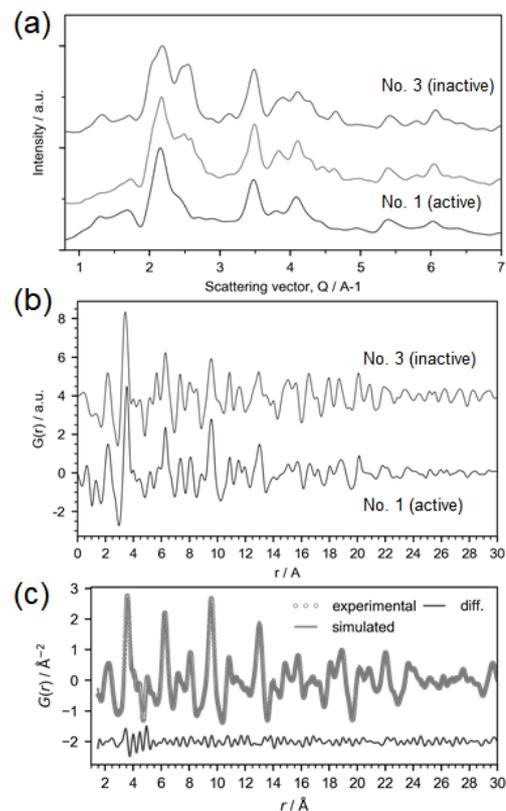


Fig. 1.4.3 アークプラズマ法で合成した ZrO_x 触媒のX線全散乱データ。(a)逆空間データ。(b)実空間データ(PDF)。(c)典型的なジルコニアの局所構造を含めた構造解析。

1.5 オール酸化物系触媒の高活性化

横浜国立大学

1.5.1 P ドープ SnO₂ 担持 ZrO_x 触媒

高い比表面積(90 m² g⁻¹)と導電率(0.1 Ω cm)を両立させた、市販のリン P ドープ酸化スズを担体として利用し、アークプラズマ(APD)蒸着法で、酸化ジルコニウムを担持した、オール酸化物系触媒の開発を行った。完全に脱貴金属かつ脱炭素を実現した触媒となる。

1.5.2 実験方法

担体として P ドープ SnO₂ を用いて APD 法で ZrO_x を担持させた。APD 法はアドバンス理工社製の APD-P を用いて、担体粉末を攪拌しながら、ターゲットとして Zr を用い、チャンバー内には 0.9 Pa 程度の O₂ を流した状態でアーク放電を起こさせ酸化物を担持させた。周波数等の条件は蒸着時間を考慮して適宜制御した。

得られた触媒の電気化学的評価は他の粉末触媒と同じである。

1.5.3 結果及び考察

Fig. 1.5.1 に、本研究で得られた P ドープ SnO₂ 担持 ZrO_x 触媒(ZrO_x/P ドープ SnO₂ と表記) と、担体の P ドープ SnO₂、さらに前事業で得られた、Nb と Ti の複合酸化物と導電体としての Ti₄O₇ を混合させたこれまでで最高活性のオール酸化物触媒の ORR 分極曲線を示した。明らかに、今回作製した ZrO_x/P ドープ SnO₂ が飛びぬけて高活性である。ZrO_x/P ドープ SnO₂ が高活性である理由は、次節での日産アークの解析に基づく、ZrO_x は P ドープ SnO₂ 上に粒子として担持されている

のではなく、SnO₂ に固溶していることがわかっている。つまり、ZrO_x と P ドープ SnO₂ の間に明確な界面が存在しない。一般に、n 型半導体どうしの接触界面ではショットキー障壁ができやすく、電子移動のバリアになり、そもそも電子が界面を横切って移動しにくい。これまで、オール酸化物系触媒で、大きな電流値が得られなかったのは、酸化物-酸化物界面のショットキー障壁が原因であったことが考えられる。今回作製した ZrO_x/P ドープ SnO₂ は APD のエネルギーが大きく、ZrO_x が P ドープ SnO₂ に打ち込まれてしまったことにより、酸化物-酸化物界面が明確でなくなり、その結果、大きな ORR 電流の観測につながっていると考えている。

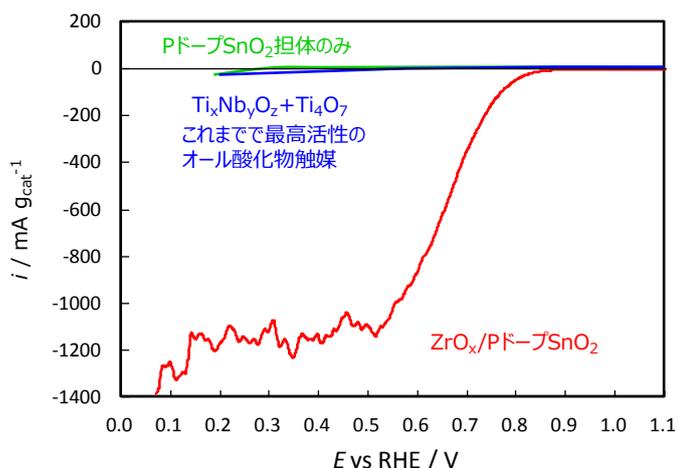


Fig.1.5.1 ORR polarization curves of ZrO_x/P-doped SnO₂ prepared by APD method, P-doped SnO₂ and Ti_xNb_yO_z+Ti₄O₇.

Fig.1.5.2 に、これまでで最高活性のオール酸化物触媒と ZrO_x/P ドープ SnO_2 触媒の、 $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ における ORR 開始電位の比較を示す。 ZrO_x/P ドープ SnO_2 触媒の ORR 開始電位はこれまでで最高活性のオール酸化物触媒とほぼ同程度である。すなわち、活性点の質としては、ほぼ同等であり、高い質を有していると考えられる。ここで得られた結果は、高出力のオール酸化物系触媒の開発に、重要な指針を与えていると考えている。

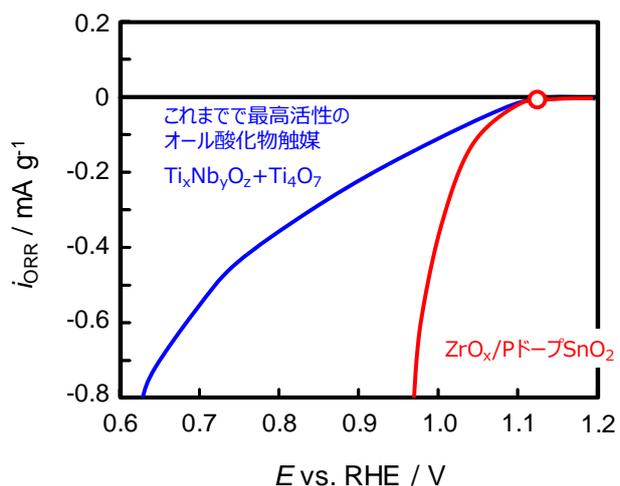


Fig.1.5.2 Comparison of onset potential of ZrO_x/P -doped SnO_2 prepared by APD method and $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z+\text{Ti}_4\text{O}_7$. $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

(続き) 1.5 オール酸化物系触媒の高活性化

日産アーク

1.5.4 ドープ SnO₂ 担持 ZrO_x 触媒における活性要因の検討

導電性酸化物として知られる P ドープ SnO₂ に ZrO_x 触媒を担持した試料について活性要因を検討した。Fig.1.5.3 は ZrO_x 担持前の P ドープ SnO₂ 担体およびアークプラズマにより ZrO_x を担持した触媒 2 種類(#1, #2)の ORR 活性である。ZrO_x 担持により活性が増大すること、#2 は#1 に比べて高い活性を示すことが理解された。#2 の高活性要因を調べるために TEM-EDX による分析を行った。#1, #2 で同様の結果が得られたため、ここでは例として#2 の結果を Fig.1.5.4 および 1.5.5 に示す。分析の結果、#1, #2 とも高分解能像や電子回折図形で ZrO_x の存在は確認出来なかった。また EDX 分析で Zr は Sn と Zr の分布は一致していること、#1 は#2 より Zr 量が多いことが示された。これらから、ZrO_x は SnO₂ に固溶していること、活性の違いは Zr の固溶量によることが推察された。

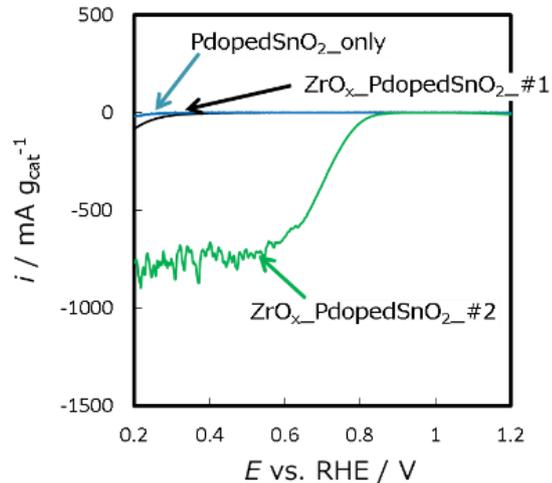


Fig.1.5.3 ZrO_x/P ドープ SnO₂ の ORR 活性.

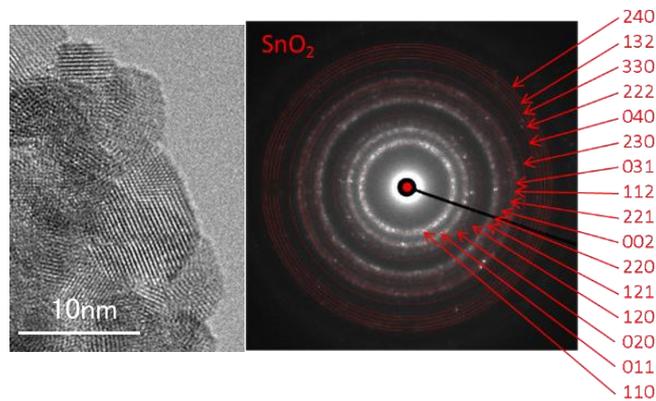


Fig.1.5.4 ZrO_x/P ドープ SnO₂#2 の高分解能像および電子回折図形.

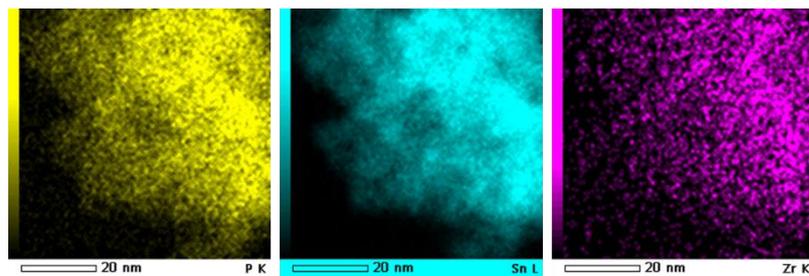


Fig.1.5.5 ZrO_x/P ドープ SnO₂ の TEM-EDX 面分析結果

1.6 酸化チタンナノ粒子の化学的安定性評価

横浜国立大学

1.6.1 研究背景

横浜国立大学では、比較的高活性な触媒も作製できているが、まだまだ得られる酸素還元電流は小さく、電流の飛躍的増加が必要である。酸素還元電流を増加させるためには、反応面積を増加させることが必要であるため、ナノ粒子化による酸化物の表面積の増加が有効である。しかし、酸化物のナノ粒子化が酸性溶液中における安定性に及ぼす影響は十分に評価されていない。一方、本事業では、酸化物系に特徴的な耐久性評価手法の開発も実施項目となっている。すでにニオブとチタンの複合酸化物の大きな粒子では、0.1 M H₂SO₄ 溶液、80 °C、大気中において、負荷応答及び起動停止試験において 2 万サイクル後も劣化が生じないことを確認している。つまり、電位変動に対しての耐久性は高いと考えているが、これは CV において、酸化物系触媒では、0.05~1.5 V の範囲で、顕著な酸化還元ピークが観察されないことから支持されると考えている。そうすると、耐久性に本質的に影響するのは、溶解度ではないかと推定した。そこで、本研究では酸化チタン系ナノ粒子材料に着目し、PEFC の使用環境を模擬した酸性電解質中での溶解挙動を測定し安定性の評価を行った。

1.6.2 実験方法

1 M H₂SO₄ 溶液、0.1 M H₂SO₄ 溶液または 0.1 M HClO₄ 溶液のいずれかを 300 mL 入れた三角フラスコに、酸化チタン粉末(平均粒子径 5 nm(Anatase)、30 nm(Anatase)、30 nm(Rutile)、US Research Nanomaterials 製)のいずれかを 600 mg 投入し、激しく攪拌した。水温はウォーターバスを用いて 30 °C に保持した。所定時間経過後、攪拌を一時停止し、溶液の一部をシリンジで抜き取り、シリンジフィルター(孔径 0.22 μm、Membrane Solutions 製)を用いて濾過し、得られた濾液をすぐに希釈して保存した。その後、保存した溶液中のチタンの濃度を ICP-AES(セイコーインスツル製)で測定し、溶液中のチタンの濃度を算出した。抜き取らずに残った粉末入りの溶液は、引き続き攪拌、抜き取り、濾過、希釈、ICP-AES によるチタンの濃度測定を繰り返し行った。チタン濃度が概ね一定となった溶液は溶解平衡に到達したとみなし、その時点での溶液中のチタン濃度から溶解度を算出した。さらに、溶解平衡に到達した溶液については、溶液中の酸化チタン粉末を孔径 0.1 μm の膜を用いて濾過を行い、真空乾燥機で乾燥・回収した。回収した粉末と酸性電解質中に投入する前の酸化チタン粉末を、それぞれ BET 比表面積測定を行うことにより、溶解試験前後での酸化チタン粉末の平均粒子径を比較した。

1.6.3 結果及び考察

1.6.3.1 溶媒と溶解挙動の関係

30 °Cで大気開放した 1 M と 0.1 M H₂SO₄ 溶液及び 0.1 M HClO₄ 溶液に平均粒子径 5 nm の酸化チタン粉末(Anatase) 投入後の溶液中のチタン濃度の経時変化を Fig. 1.6.1 に示す。Fig. 1.6.1 より、0.1 M HClO₄ 溶液の場合は、チタン濃度が徐々に増加するが、およそ 300 時間以降ではほぼ一定になった。これは溶解平衡に達したと考えられ、0.1 M HClO₄ 溶液の平均粒子径 5 nm の酸化チタン粉末の溶解度が約 10 μmol dm⁻³ であることが分かった。一方、1 M 及び 0.1 M H₂SO₄ 溶液の場合は、300 時間以降もチタン濃度は増加を続け、450 時間経過後もなお平衡に達していない。

Fig. 1.6.1 から明らかなように、1 M 及び 0.1 M H₂SO₄ 溶液中のチタン濃度は、0.1 M HClO₄ 溶液中のチタン濃度よりも常に大きい。また、H₂SO₄ 溶液の濃度の増加とともに、酸化チタンの溶解速度及び溶解量も増大する。300 時間でのチタン濃度を比較すると、0.1 M HClO₄ 溶液に比べて、0.1 M H₂SO₄ 溶液では約 2 倍、1 M H₂SO₄ 溶液では約 50 倍となっており、酸化チタンは HClO₄ 溶液よりも H₂SO₄ 溶液に溶解しやすい。また 300 時間での酸化チタンの溶解濃度を、1 M HClO₄ 溶液中での白金黒粉末の溶解度(4.7 μmol dm⁻³)[6-1]と比較すると、0.1 M HClO₄ 溶液、0.1 M H₂SO₄ 溶液、1 M H₂SO₄ 溶液でそれぞれ約 2 倍、約 4 倍、約 100 倍溶解しており、酸化チタンナノ粒子と白金黒は 0.1 M HClO₄ 溶液、大気開放下では、ほぼ同程度の溶解度である。酸化チタンが HClO₄ 溶液よりも H₂SO₄ 溶液に溶解しやすく、また H₂SO₄ 溶液中で 450 時間でも溶解平衡に達しない原因は、溶媒中の陰イオンの違いによると考えられる。pH が 1~2 の酸性電解質中では酸化チタンの一部が[Ti(OH)₂]²⁺や TiO²⁺の形で溶解することが報告されている[6-2]。HClO₄ 溶液中では、これらが溶解平衡にあると考えられるが、H₂SO₄ 中ではさらに HSO₄⁻や SO₄²⁻が TiO²⁺と反応して TiOHSO₄⁺や TiOSO₄などが形成されるため[6-3]、溶解量が増加し、また溶解平衡に達する時間も長くなると推定される。

1.6.3.2 粒子径と溶解挙動の関係

30 °Cで大気開放した 0.1 M HClO₄ 溶液に平均粒子径 5 nm 及び 30 nm(いずれも Anatase)の酸

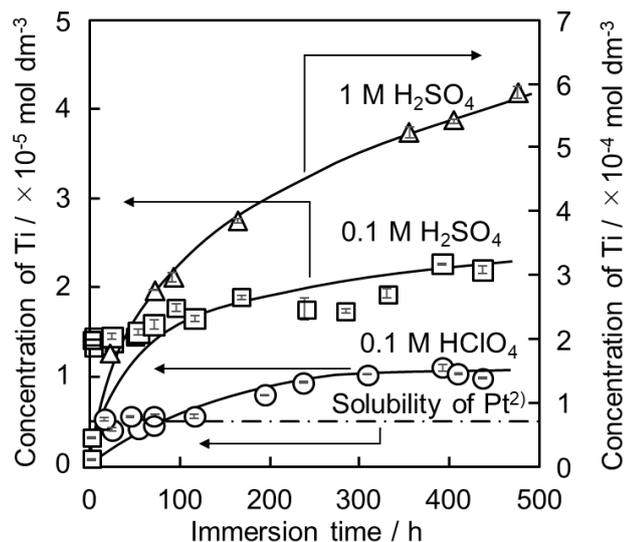


Fig. 1.6.1. Dependence of titanium concentration of titanium oxide nanopowder with a diameter of 5 nm on immersion time in 1 M H₂SO₄, 0.1 M H₂SO₄, and 0.1 M HClO₄ under air at 30 °C.

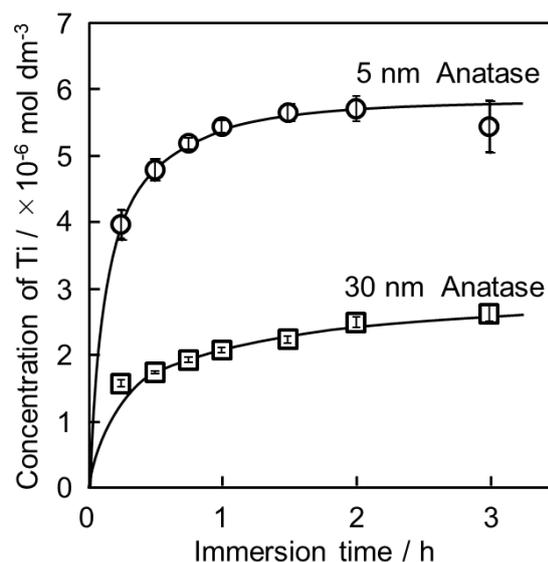


Fig. 1.6.2 Dependence of titanium concentration of titanium oxide nanopowders with diameters of 5 nm and 30 nm on short immersion time in 0.1 M HClO₄ under air at 30 °C.

化チタン粉末投入後の溶液中のチタン濃度の、浸漬直後の短時間の経時変化を Fig. 1.6.2 に、同条件におけるチタン濃度の長時間の経時変化を Fig. 1.6.3 に示す。Fig. 1.6.2 より、投入する酸化チタン粉末の平均粒子径が小さくなると浸漬開始直後の溶解速度が大きい。また、浸漬 1 時間後のチタン濃度を比較すると、平均粒子径 5 nm の場合、30 nm の場合に比べて約 2.7 倍溶解している。

溶解試験前と溶解平衡後の酸化チタン粉末の BET 比表面積を測定し、酸化チタンを球形と仮定し平均粒子径を算出した結果を Table 1.6.1 に示す。Table 1.6.1 より、平均粒子径 5 nm の酸化チタン粉末の溶解試験前の BET 比表面積は 30 nm の溶解試験前の粉末の約 5 倍となっている。これより、酸化チタンナノ粒子を HClO₄ 溶液に浸漬させた直後の溶解速度は、投入する粉末の比表面積、すなわち溶液中の酸化チタンナノ粒子と溶媒との接触面積に依存すると考えられる。

一方、Fig. 1.6.3 より、長時間の浸漬において 0.1 M HClO₄ 溶液中では、投入する酸化チタン粉末の平均粒子径を変化させても溶解度の差は観測できず、いずれも約 9 μmol dm⁻³ となった。理論的には固体粒子の粒子径が小さくなると、Kelvin 式によって表される曲率効果により溶解度が増加する。また、平均粒子径が 9.7 nm 及び 23.9 nm の酸化チタン粉末を、塩酸で pH=1 に調製した 0.1 M 塩化ナトリウム水溶液に投入した場合、溶解度に約 5 μmol dm⁻³ の差が生じると報告されている[6-1]。しかし本実験では浸漬前の酸化物の平均粒子径 5 nm と 30 nm の違いが溶解度に与える影響は観察されなかった。Table 1.6.3 に溶解試験後の平均粒子径を示したが、平均粒子径が 5 nm の酸化チタン粉末は溶解試験前後で粒子径が約 40% 拡大しているものの、溶解平衡時でも 30 nm の粒子と比べると平均粒子径には約 25 nm の差がある。そのため、粒子径が同程度になり溶解度が等しくなったとは説明できない。粒子径と溶解挙動との関係は今後さらに詳細に検討する必要がある。

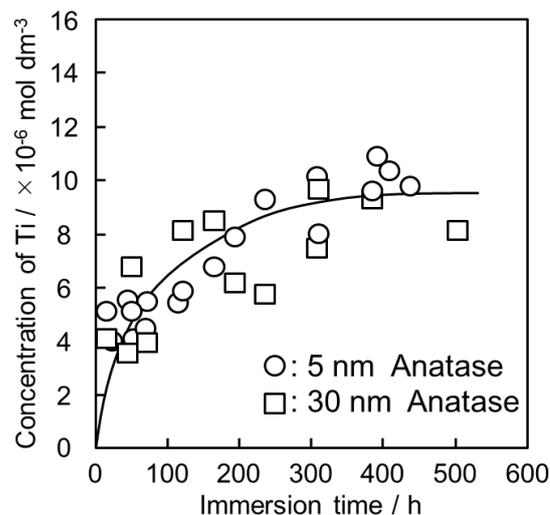


Fig.1.6.3 Dependence of titanium concentration of titanium oxide nanopowders with diameters of 5 nm and 30 nm on immersion time in 0.1 M HClO₄ under air at 30 °C.

Table 1.6.1 BET surface area and mean particle diameter calculated from BET surface area of TiO₂ nanopowder before/after immersion in 0.1 M HClO₄.

	5 nm before	5 nm after	30 nm before	30 nm after
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	258	184	48	46
$d_{\text{BET}} / \text{nm}$	6.0	8.4	32	33

1. 6. 3. 3 結晶相と溶解度の関係

30 °Cで大気開放した 0.1 M HClO₄ 溶液に平均粒子径 30 nm、結晶相 Rutile 及び Anatase の酸化チタン粉末投入後の溶液中のチタン濃度の経時変化を Fig. 1.6.4 に示す。Fig. 1.6.4 より、0.1 M HClO₄ 溶液では、投入する酸化チタン粉末の結晶相を変化させても溶解度の差は観測されず、いずれも約 9 μmol dm⁻³ となった。固体の溶解度は、固体の格子ギブズエネルギーと溶解種イオンの水和ギブズエネルギーの差で決まる。Rutile でも Anatase でも、溶解イオン種は同一である

と考えられるので、溶解度の差は格子ギブズエネルギーの差で決まることになる。今の場合、酸化チタンを構成する元素は全く同一なので、格子ギブズエネルギーの差は、それぞれの標準生成ギブズエネルギーの差と近似できると考えられる。実際に、酸化チタンの Rutile 相と Anatase 相の標準生成ギブズエネルギーの値の差はおよそ 7 kJ mol^{-1} と比較的小さい[6-4]。そのため、溶解度の差も小さくなったと考えられる。また、平均粒子径が同程度で Anatase 相のみの酸化チタン粉末及び Anatase 相と Rutile 相が混在する酸化チタン粉末を、塩酸で $\text{pH}=1$ に調製した 0.1 M 塩化ナトリウム水溶液に投入した場合も溶解度に大きな差が生じていないことが報告されていることから³⁾、この実験結果は妥当なものであると考えている。

1.6.3.4 溶解度の温度依存性

Fig. 1.6.5 に、平均粒子径 6 nm の酸化チタンナノ粒子の $30, 50, 70$ の 90°C の 0.1 M HClO_4 溶液中におけるチタン濃度と浸漬時間の関係を示す。 $30, 50, 70$ の 90°C でのチタン濃度は、それぞれ $800, 400, 300$ 時間後に一定となった。これは温度の上昇とともに、溶解平衡に達する時間が短くなっていることを示す。さらに、溶液の温度上昇とともに、溶解度が減少することを示している。 $30, 50, 70$ 及び 90°C における溶解度はそれぞれ、 $16, 6.2, 3.2,$ 及び $2.2 \mu\text{mol dm}^{-3}$ となった。今後、PEFC の高温化が期待されているが、酸化チタンの溶解度が温度上昇とともに低下することは、高温化でより安定化することを表しており、酸化チタン系触媒の安定性の観点から有利になると考えられる。

Fig.1.6.6 に、大気中、 0.1 M HClO_4 溶液への酸化チタンナノ粒子のファントホッフプロットを示す。ファントホッフプロットから、標準溶解エンタルピー変化は $-30.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ と算出される。さらに 30°C での溶解度から、標準溶解エントロピー変化 $\Delta S_{\text{dis}}^\circ$ は $-155 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と見積もられる。 $\Delta S_{\text{dis}}^\circ$ が大きな負の値を示すことは、チタンイオンが 0.1 M HClO_4 溶液中で強く水和して構造を形成していることを示唆している。

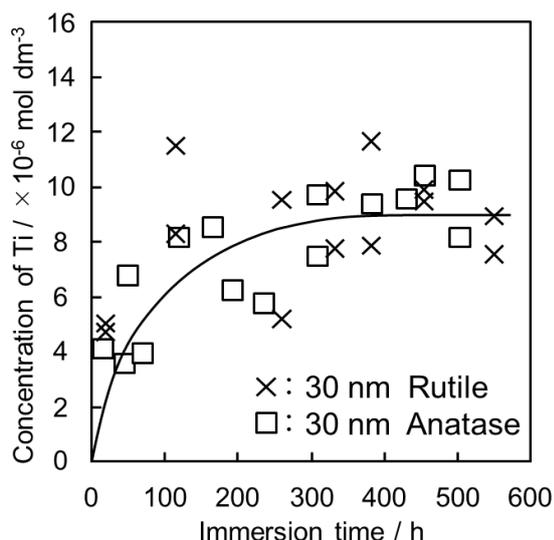


Fig. 1.6.4 Dependence of titanium concentration on immersion time of titanium oxide nanopowder (30 nm, Rutile and Anatase) in 0.1 M HClO_4 under air at 30°C .

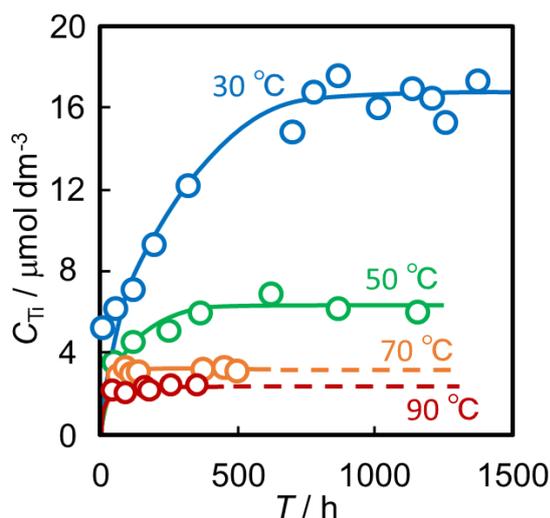


Fig. 1.6.5 Dependence of titanium concentration of TiO_2 nano-powder with a diameter of 6.0 nm on immersion time in 0.1 M HClO_4 under air at $5, 30, 50, 70,$ and 90°C .

1.6.3.4 まとめ

本研究では、PEFCを模擬した環境下での酸化チタンナノ粒子の安定性を評価するため、酸化チタンナノ粒子を H_2SO_4 溶液及び HClO_4 溶液中に投入し、溶解挙動並びに溶解度を評価した。平均粒子径5 nmの酸化チタンナノ粒子は0.1 M HClO_4 中では溶解平衡に達し、約 $10 \mu\text{mol dm}^{-3}$ の溶解度を示した。これは1 M HClO_4 溶液中の白金黒の溶解度($4.7 \mu\text{mol dm}^{-3}$)と同程度であった。一方、 H_2SO_4 溶液中では HSO_4^- や SO_4^{2-} の存在により TiOHSO_4^+ や TiOSO_4 などが形成されるために溶解量が増加し、長時間浸漬させても平衡状態に至らず不安定であることが分かった。また、投入する酸化チタン粉末の平均粒子径を変化させたとき、浸漬直後の溶解速度は溶液中の酸化チタンナノ粒子と溶媒との接触面積の大きさに依存して増加するが、溶解度に大きな差は現れなかった。さらに、投入する酸化チタン粉末の結晶相を変化させても、Rutile相とAnatase相の格子ギブズエネルギーの差が小さいため、溶解度に差が生じないことが分かった。さらに、0.1 M HClO_4 溶液中では溶液の温度上昇とともに、溶解度が減少することがわかった。これはより高温作動が期待されるPEFCにおいて、酸化チタンがより安定になることを意味しており、安定性の観点からより有利であると考えられる。

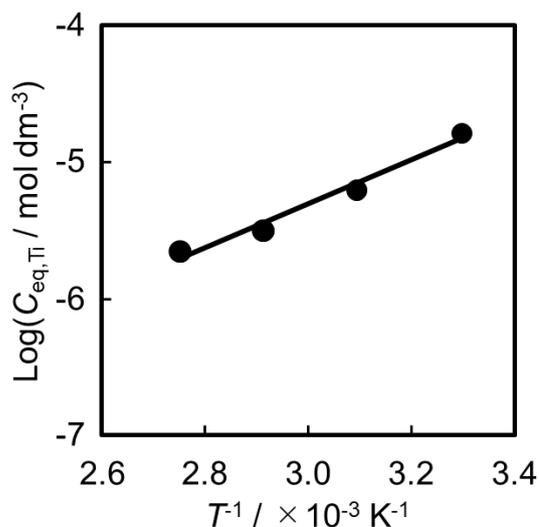


Fig. 1.6.6 van't Hoff plot of solubility of TiO_2 nano-powder with a diameter of 6.0 nm in 0.1 M HClO_4 under air.

参考文献

- [6-1] S. Mitsushima, Y. Koizumi, S. Uzuka, K. Ota, *Electrochim. Acta*, 54, 455 (2008).
- [6-2] J. Schmidt, W. Vogelsberger, *J. Solution Chem.*, 38, 1267 (2009).
- [6-3] K.C. Sole, *Hydrometallurgy*, 51, 239 (1999).
- [6-4] M. M. Lencka, R. E. Riman, *Chem. Mater.*, 5, 61(1993).

② B. 酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築

研究概要

実施項目 A の活性発現及び劣化メカニズムの解明のためには、昇温脱離法(TPD)を用いて検討した。に含まれる、表面積・活性点密度・活性点の交換電流密度の効果を切りわけの必要がある。そのためには、活性点密度の評価が必須となる。

本研究開発項目に関しては、日産アークが TEM、XPS、AP-HAXPES を用いて有効活性点を解析できる手法を確立した。一方、福岡大学は、酸素分子の吸着を利用して、機関ごとに節に分けて述べる。

2.1. 高度分析手法を用いた酸化物系触媒の活性点密度評価

実施機関：日産アーク

2.2. TPD を用いた酸化物系触媒の活性点密度評価

実施機関：福岡大学

2.1 高度分析手法を用いた酸化物系触媒の活性点密度評価

日産アーキ

(触媒作製と ORR 評価は横国大)

TEM と XPS の組み合わせで活性点密度の定量化に成功。TEM 画像解析により、析出カーボンの電子伝導性の影響も含め、有効活性点を解析できる手法を確立した。さらに AP-HAXPES による電池作動状態での活性点密度の定量化に成功。MEA の耐久性評価へも適用可能である。詳細を以下に示す。

2.1.1 活性点の定量的評価法の構築

前プロジェクトの成果から、触媒活性は XPS 分析で得られる酸素空孔の量のほか、触媒表面積や被覆カーボンの量にも影響されることが理解されている。触媒表面積は表面の活性点密度に、被覆カーボン量は導電パスに関係することから、これらも含めた形で活性点を定量化することが触媒活性を議論する上で必須である。そこで我々は、触媒表面に存在し、かつ電氣的に繋がっている活性点を有効活性点と定義し、下記 2 つの方法で有効活性点の定量化を検討した。用いた試料は横浜国立大学で開発した、窒素を含む Zr 錯体から作製した ZrO_2 触媒である。

2.1.2. TEM, XPS による有効活性点の定量的評価

ZrO_2 触媒は還元熱処理時間が 2 h で最も活性が高くなり、それ以降は活性が低下する (Fig. 2.1.1)。TEM 観察の結果から画像解析により平均粒径と触媒表面のカーボン被覆率を算出した結果、熱処理時間が長くなると平均粒径が増加する一方でカーボン被覆率は減少することが理解された (Fig. 2.1.2、2.1.3(a),(b))。XPS 分析からは、熱処理時間 2 h で表面の Zr^{3+} 量が増加するがそれ以降は平衡に達して増加しないことが分かった (Fig. 2.1.3(c))。これらの結果をもとに検討した結果、有効活性点密度が表面の $Zr^{3+}/(Zr^{3+}+Zr^{4+})$ 比、触媒表面積、およびカーボン被覆率の積に比例するとして、活性と相関付けられることが理解された (Fig. 2.1.3(d))。

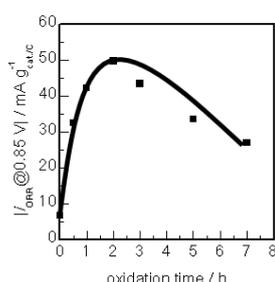


Fig.2.1.1 ZrO_2 触媒の熱処理時間による活性変化

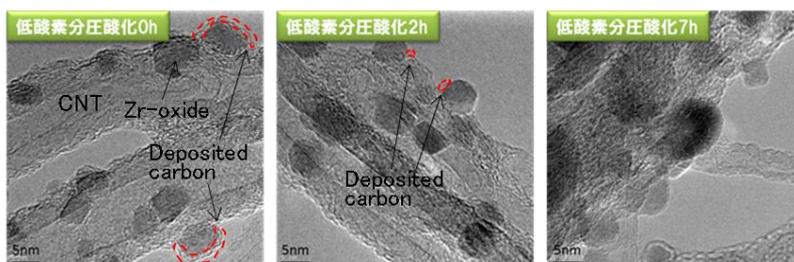


Fig.2.1.2 ZrO_2 触媒の熱処理時間による形態変化

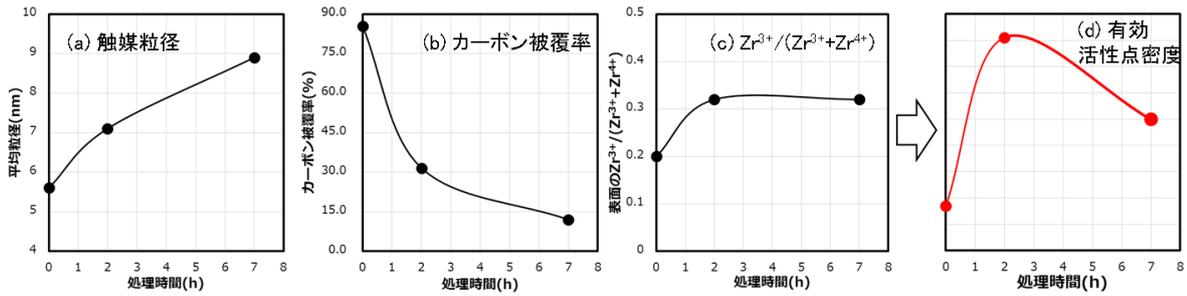


Fig.2.1.3 実験により求めた各パラメータ、およびパラメータから算出した有効活性点密度

2.1.3. AP-HAXPESによる有効活性点の定量的評価

最も活性が高い熱処理時間 2 h の ZrO_2 触媒試料をカソードに用いた MEA を作製し、SPring-8 の NEDO ビームライン (BL36XU) にて AP-HAXPES 分析を行った。 $Zr2p_{3/2}$ ピークは電位の上昇に伴い高エネルギー側へシフトし、1.2 V から 0.4 V に戻すと再び低エネルギーへシフトした (Fig.2.1.4)。これは水の酸化反応により酸素空孔が酸素原子に置き換わり、 Zr^{3+} から Zr^{4+} に変化したこと、反応が電位サイクルで可逆的に起こることを示している。各電位での $Zr^{3+}/(Zr^{3+}+Zr^{4+})$ 比をプロットしたグラフ (Fig.2.1.5) から、本触媒 MEA の電気化学的に活性な活性点は全体の 60% 程度であると推察された。上記の検討から、有効活性点密度の定量評価法を構築し、最適な触媒や MEA 構造の設計指針を定量的に決定することが可能となった。

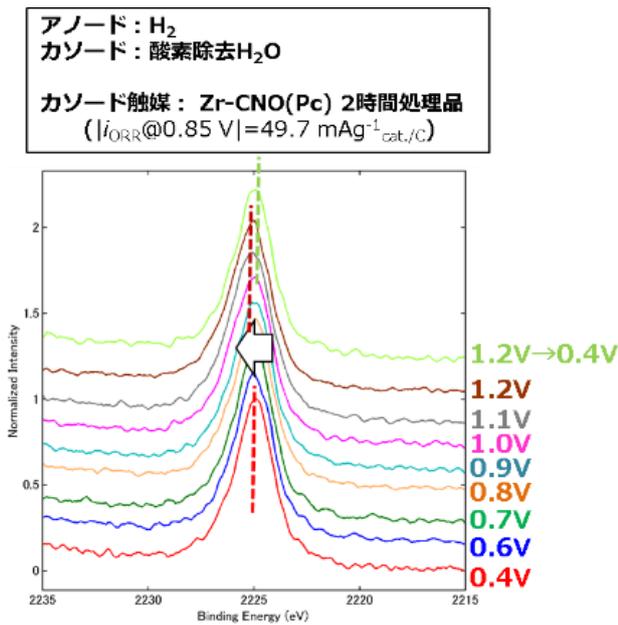


Fig.2.1.4 AP-HAXPESによる $Zr2p_{3/2}$ スペクトル測定結果

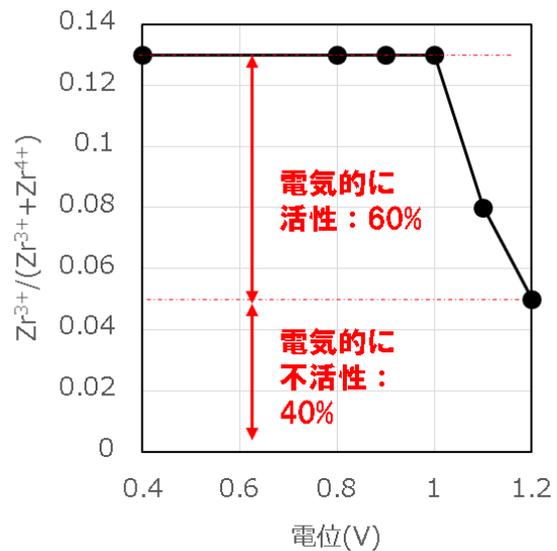


Fig.2.1.5 各電位での $Zr^{3+}/(Zr^{3+}+Zr^{4+})$ 比

2.1.4 まとめ

① 酸化物系触媒の酸素還元活性発現及び劣化・耐久メカニズムの本質的解明

XPS、TEM、TEM 画像解析、TEM-電子回折、XAFS、EC-XPS、AP-HAXPES などを総合的に活用することで、触媒材料の活性点評価、MEA における有効活性点評価を定量的に行う手法を確立した。高活性触媒の作製指針として触媒粒径、活性点密度、触媒表面被覆の他、結晶相や構造の均一性が重要であることを指摘し、様々な触媒に適用、開発指針へフィードバックした。

② 酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築

TEM 観察および XPS 分析の結果を詳細に解析することにより、酸化物触媒での析出カーボンの電子伝導性の影響も含め、有効活性点を解析できる手法を確立した。AP-HAXPES による分析は、MEA の電池作動状態で電気化学的に活性な活性点密度を評価することができ、耐久性評価に適用することで劣化因子解明の促進が期待される。

2.2 TPD を用いた酸化物系触媒の活性点密度評価

福岡大学

2.2.1 研究背景

カソード表面における酸素分子の分子状吸着状態は、酸素還元反応(ORR)が associative 機構（酸素分子が O=O 切断が起こる前に H⁺付加されるもの）で起きていても、dissociative 機構（酸素分子が原子状に開裂した後に H⁺付加されるもの）で起きていても、どちらの場合でも反応前駆体であり、その吸着の強さや量は反応活性点の基本的な物性を示すものと考えられる。本年度は主に酸化ジルコニウム(ZrO₂)粉末単体の酸素の吸脱着特性について昇温脱離法(TPD)を用いて検討した。

2.2.2 ZrO₂ 表面からの酸素の昇温脱離プロファイルの検討

いくつかの温度で水素処理した ZrO₂ からの酸素の TPD プロファイルを Fig. 2.2.1 に示す。Fig. 2.2.1 の上図が TPD プロファイル全体で、下図は 200 K 付近を拡大したものである。酸素の昇温脱離には 120 K 付近の脱離と 500~700 K 付近の脱離の大きく 2 つの脱離ピークに分類して考えることができる。120 K 付近のピークは分子状吸着酸素によるもので、500~700 K のピークは表面の酸素原子が結合し脱離するものである。特に 773 K で水素処理した試料では、120 K のピークの高温側の 170 K 付近にもピークが観察された。これも分子状吸着酸素によるものだと考えられる。この吸着形態の概略図を Fig. 2.2.2 に示した。また、脱離温度から脱離の活性化エネルギー（吸着熱に近似できる）が概算できるが、その値も Fig. 2.2.2 に示す。Fig. 2.2.1 が示すように水素処理温度が 673~773 K の時、酸素原子の結合脱離による高温側のピークが観察されず、分子状吸着酸素の脱離による 120 K のピークが強く観察されることから、分子状吸着酸素は主に酸素原子が欠損しているサイトに吸着していることが明らかとなった。この分子状吸着酸素の吸着熱は 30 kJ mol⁻¹ほどと小さい。573 K より低温で水素処理した試料からは酸素原子の結合脱離によるピークが 500~700 K 付近に現れるが、このことから ZrO₂ 表面に酸素欠陥が形成されるた

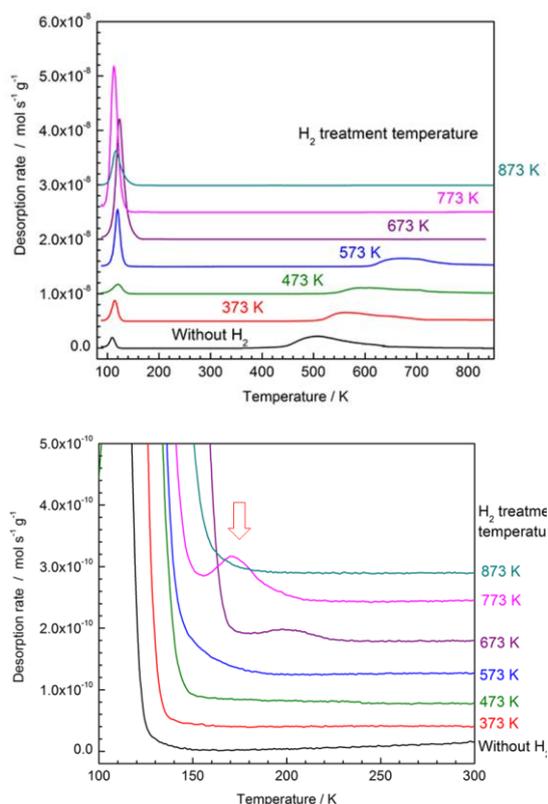


Fig. 2.2.1 各温度で水素処理した ZrO₂ からの酸素の TPD プロファイル。下図は 200 K 付近の拡大図。

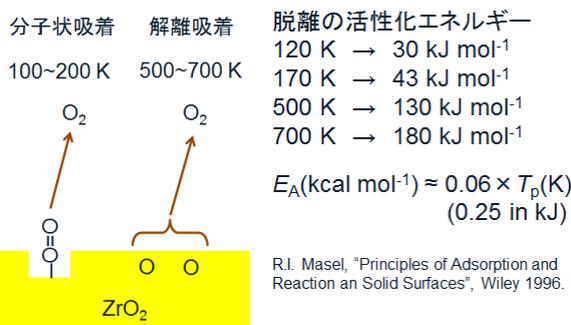


Fig. 2.2.2 酸素の吸着形態と、脱離ピーク温度と脱離の活性化エネルギー（吸着熱）の関係。

めのエネルギーは 130~180 kJ mol⁻¹であることが明らかになった。最も注目すべきことは水素処理温度が 673~773 K の時に 170~200 K に微小ながら分子状吸着酸素による脱離ピークが観察されたことである。白金単結晶表面では分子状吸着酸素の脱離は 170 K であることが知られていて、炭素担持白金触媒など実用的な白金触媒の白金に吸着した分子状吸着酸素の脱離も 170 K 前後である。白金やその合金の ORR 活性が高いことは言うまでもなく、白金に近い分子状吸着酸素の吸着熱をもつサイトが ZrO₂ 表面に観察されたことは、ZrO₂ が白金代替材料として有望であることを示唆する結果とも考えられる。

また、Fig. 2.2.1 の TPD ピークの面積強度から BET 表面積(325 m² g⁻¹)あたりの酸素の吸着分子数を求めたものを Table 2.2.1 にまとめた。酸素の吸着密度は、例えば Pt 表面について Pt/Al₂O₃ では 2.1 分子/nm² および Pt(111)では 4.1 分子/nm² と報告されている。これらに比較して ZrO₂ は 2 桁以上小さく、吸着サイトが限られていることが見出された。

Table 2.2.1 TPD ピークより求めた ZrO₂ 表面上の酸素の吸着密度

Reduction temperature / K	120 K peak	500-700 K peak
	分子/nm ²	分子/nm ²
none	3.64×10 ⁻⁴	3.83×10 ⁻³
373	6.51×10 ⁻⁴	2.73×10 ⁻³
473	4.14×10 ⁻⁴	2.41×10 ⁻³
573	1.57×10 ⁻³	2.66×10 ⁻³
673	6.14×10 ⁻³	5.99×10 ⁻⁷
773	5.73×10 ⁻³	1.89×10 ⁻⁴
873	1.43×10 ⁻³	9.40×10 ⁻⁶

③ C. 酸化物系触媒の活性発現メカニズムに関する理論解析

東京大学

3.1.1 研究背景

本研究では、4族遷移金属酸化物（ジルコニアおよびチタニア）を用いた燃料電池カソード電極触媒の活性発現のメカニズムを理論的に解析し、触媒の高活性に向けた試料の作成指針を提示するのが目的である。

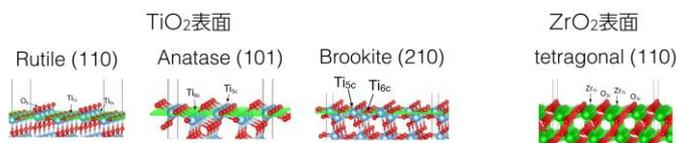


Fig.3.1.1 カソード電極のモデリング

そのために、第一原理計算を行って酸化物表面のモデリングならびに酸素還元反応の理論解析を行った。

3.1.2 酸化物電極表面のモデリング

カソード電極は、Fig.3.3.1 に示すように安定表面である正方晶 $ZrO_2(101)$ およびルチル $TiO_2(110)$ 、アナターゼ $TiO_2(101)$ 、ブルッカイト $TiO_2(210)$ を用いてモデリングを行った。ジルコニアに関しては、界面では正方晶が安定であるという実験データに基づきモデリングを行った。チタニアに関しては、代表的な相であるルチルとアナターゼだけでなく、実験から存在の可能性が示唆されているブルッカイトを用いてモデリングを行った。

計算は、プログラムパッケージ VASP を用いた標準的な密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算手法を用いて行った。ジルコニアに対しては一般化勾配近似(GGA)、チタニアに対しては GGA にオンサイト・クーロン補正(GGA+U)を施したものをを用いた。表面はスラブ形状の単位胞を用いて表し、三次元周期境界条件を課して計算を行った。本計算は水溶液を無視して行い、電位の効果は Nørskov ら[3.1]による計算電極モデルを用いて表した。

3.1.3 スケーリング関係に基づく酸素還元反応の解析

触媒活性発現機構を解明するために、上記電極モデルを用いて、酸素還元反応の中間体のエネルギー計算を行った。酸素還元活性の高さは、水素標準電極を基準に電位を 1.23 V 印可した際に、素反応の反応エネルギーの最大値がどれだけ小さいかという基準を用いて半定量的に知ることができる。これは、中間体の吸着エネルギーがすべて等しくなった時に反応が最も速やかに起こるといふ、熱力学的考察に基づくものであり、触媒設計においてしばしば用いられる理論である。

この理論によると、最も活性が高い理想触媒において反応中間体 O_2 , O_2H , OH , O が取るべき吸着エネルギーがあり、そのエネルギー値に近づくほどその触媒は活性が高くなると判断することができる。しかし、吸着エネルギー間には一般に強い相関があることが経験的に知られており、簡単に理想触媒に近づけるわけではない。そのため、理想触媒を実現するためには、特殊な物質設計を行わなければならない。

ジルコニアおよびチタニアに対しても強い相関が現れる。Fig. 3.1.2 はこれら酸化物表面において、様々な遷移金属不純物がドーパされた場合に対する計算結果であり、遷移金属原子上に吸着した OH および O_2H のエネルギーをプロットしたものである。理想触媒が満たすべき条件は図

の点 (赤星印) で示されているが、この点から少しずれた直線上付近に計算結果が分布する。この直線 (図の点線) はユニバーサル・スケーリング直線として知られるものであり、白金を含め多くの物質の表面上での吸着エネルギーがこの線上にのる。

ただ、ジルコニア表面上に Mn や Rh をドーピングした時は、ユニバーサル・スケーリングからは例外的に外れる。その意味で、ジルコニアは特殊である。これは Mn 上に O_2H が吸着した時には特殊な構造変化をすること、Rh 上に吸着した時には酸素原子がそれぞれ表面原子と結合した特殊な構造を取ることにより起因している。

これに対して、ドーピングした遷移金属と酸素空孔が複合欠陥を作る場合には、ユニバーサル・スケーリング直線からの逸脱が顕著となる。この時、ルチル表面上では理想的な点からは遠ざかり、ジルコニア上では理想的な点に近づく (Fig. 3.1.3)。この結果は、ジルコニア系の触媒活性が酸素空孔の導入によって向上するという実験結果と整合している。

チタニア表面ではどのようにすれば活性が向上するのであろうか。この問いに答えるために、表面上に遷移金属酸化物が単独で存在する場合の計算をさらに行った。チタニア表面では、 O_2H が解離吸着することができる。このことを考慮してプロットしたのが Fig.3.1.4 である。この時、解離して O, OH としてそれぞれ吸着するため様々な表面サイトに吸着することが可能になる。それを反映して、ユニバーサル・スケーリング直線からのばらつきが顕著になる。しかも直線の傾きも異なる。その結果、アナターゼやブルッカイト上で理想触媒に近づくことが可能になる。チ

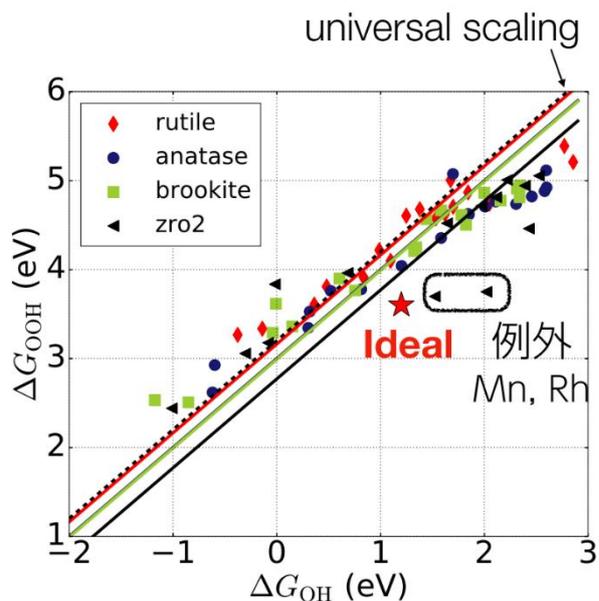


Fig.3.1.2 吸着エネルギー間の強い相関(ユニバーサル・スケーリング)

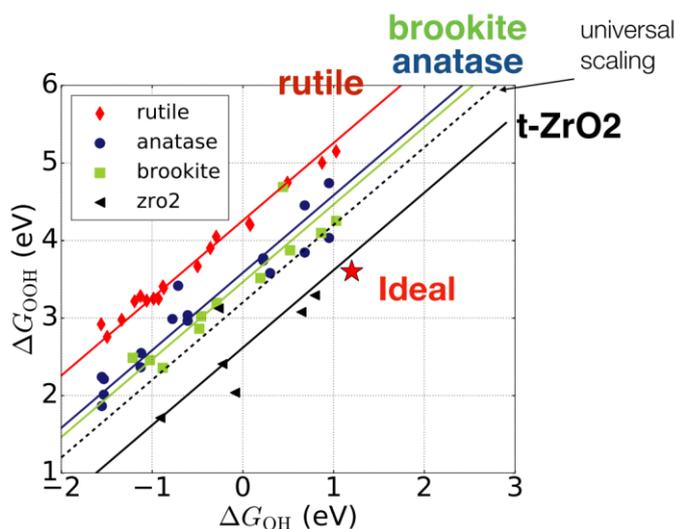


Fig.3.1.3 遷移金属不純物原子と酸素空孔が複合欠陥を形成した時のプロット。

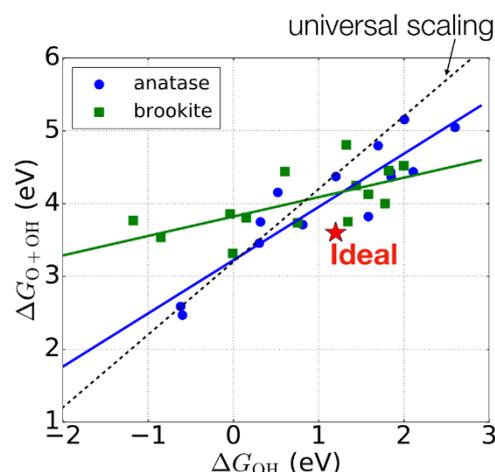


Fig.3.1.4 チタニア表面において酸素が遷移金属不純物原子上に解離吸着した場合のプロット。

タニア表面では、解離吸着を起こすのに適した遷移金属元素(Pd 等)をドーピングするのが有効であり、それをどのように実現するかが活性化向上の指針になりうるということがわかる。

この理論模型では、不純物の熱力学的安定性について考慮されているわけではない。安定性の計算のためには、不純物による電荷を補償するための不純物（酸素空孔など）を併せてモデリングする必要がある。この計算を系統的に行うのは今後の課題である。

3.1.4 酸素還元反応の解析

以上のように、材料としてのジルコニアおよびチタニアの長所がスケーリングという指標を用いて示された。このデータ科学的なアプローチに対して、酸素還元反応の全素過程の反応エネルギーをプロットするという物質科学的なアプローチを用いると、少し異なる観点からの知見を得ることができる。

Fig. 3.1.5 (左) は、正方晶 $ZrO_2(101)$ 表面上に窒素不純物と酸素空孔がある場合の計算結果であり、酸素空孔サイト上での酸素還元反応経路を示したものである。この経路に沿って吸着エネルギーを計算した結果が Fig. 3.1.5 (右) である。計算からは、窒素不純物と酸素空孔が複合欠陥を形成した場合よりも、それらが互いに少し離れて存在している場合に、反応の活性化エネルギーが小さくなることを示している。このことは酸素分子の吸着が起こりにくく、これが反応を律速する可能性を示唆している。この結果に着目して、酸素分子の吸着を強める物質設計が可能かどうかを調べた。この計算のために、表面の Zr 原子を他の元素で置き換えたモデルを用いた。計算の結果、Zr を Ti で置換した時に酸素分子の吸着エネルギーが 0.15 eV 程度大きくなることがわかった。すなわち Ti ドーピングが活性化向上に寄与する可能性が示唆された。

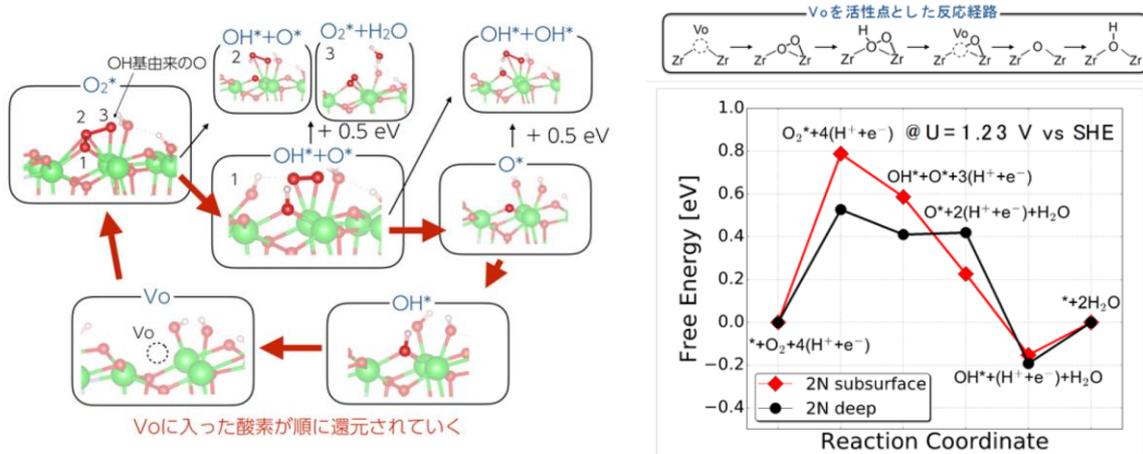


Fig. 3.1.5 ジルコニア表面上の酸素空孔サイトでの酸素還元反応経路（左）とその経路に沿った吸着エネルギーの変化。

同様の計算をチタニアに対して行った。この計算では、ルチル(110),(101)とアナターゼ(100), (001), (001)-(1x4)の5種類の安定および準安定界面に対して解析を行った。表面に Nb 不純物がある場合には OH の吸着が 1 eV 以上になってしまうこと、酸素空孔がある場合には O の吸着がやはり 1 eV 以上になってしまうことがわかった。これらの結果は、ジルコニアと異なり酸素空孔が活性化向上に効かないという点で上記スケーリングの計算結果と整合している。

これらの計算からは活性点の候補が見つからない。そこで、表面上に OH が二つ吸着しているという条件で計算を行った。これは水が解離吸着しているということをより現実的にモデリングしたものになっている。計算の結果、アナターゼ(001)でのみ酸素還元反応が現実的となることがわかった。Fig. 3.1.6 は反応経路に沿ってエネルギーをプロットしたものである。この計算は、O の吸着を弱める物質設計ができれば、さらに活性が向上することを示唆している。

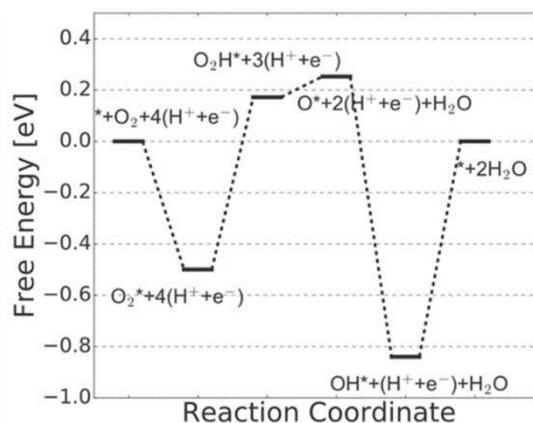


Fig. 3.1.6 アナターゼ(001)上の酸素還元反応に対する吸着エネルギーの変化。

3.1.5 活性向上の指針獲得に向けて

以上のように、スケーリング関係に基づく酸素還元反応の解析から、不純物をドーピングしたジルコニアやチタニアが材料として高い活性を発揮できる特別な物質であることがわかってきた。この背景には、これら酸化物表面では様々な構造が安定または準安定に存在するという物質としての特殊性があり、この自由度を考慮すると酸素還元反応に適したサイトが見つかる。一方で、これらの二つの物質は、それぞれ電子状態的にも構造的にも異なるため、不純物ドーピングの指針は異なる。ジルコニアでは酸素空孔の導入が重要であるのに対して、チタニアでは解離吸着が絡むことが重要である。また、ジルコニアではチタン不純物が有力候補と挙げられているのに対して、チタニアではパラジウム不純物が挙げられている。ただしこれらの理論予測は、一部は実験からも確かめられているものもあるが、今後の実験からの検証が必要である。理論計算と並行して、計算手法の開発も行っており、徐々に計算予測のレベルが上がっているため、実験と高度理論計算を併用することにより、残りのプロジェクト期間で、酸化物表面での理論解析をより信頼の高いものにしたいと考えている。

文献

[3.1] Nørskov, J. K. *et al.* *J. Phys. Chem. B* 108, 17886 (2004).

④ D. 酸化物系触媒作製における異元素ドーピング効果の解析およびその触媒メカニズムの高度分析用サンプルの製造技術開発

研究概要

酸化物系触媒の酸素還元活性発現に対する異元素ドーピングの効果を調査するために、昭和電工・日産アーク・福岡大学・宇都宮大学が、下記のように触媒ごとに実施した。以下、触媒ごとに節に分けて述べる。

4.1. 窒素ドーピング酸化チタン粉末触媒

実施機関：昭和電工・日産アーク

4.2. Zr 酸化物系モデル触媒の合成

実施機関：昭和電工

4.3. 酸素空孔密度を制御したカーボンブラック担持酸化ジルコニウム粉末触媒の合成

実施機関：福岡大学

4.4. 異元素および酸素欠陥の量や状態を精密に制御したモデル触媒の合成

実施機関：宇都宮大学

4.1 窒素ドーパ酸化チタン粉末触媒

昭和電気株式会社

4.1.1 異元素（窒素）ドーパ効果の検討

本検討では、窒素ドーパが酸化チタン触媒の活性に及ぼす影響を明確にするために、異なる結晶構造を持つ酸化チタンを用いて窒素ドーパ効果を調べた。

4.1.2 窒素ドーパ酸化チタン触媒の調製

三つの異なる結晶構造をもつ二酸化チタン (TiO_2)、即ち Anatase 型 TiO_2 (スーパータイタニア® F-6 グレード、昭和電気社製)、Rutile 型 TiO_2 (スーパータイタニア® G-1 グレード、昭和電気社製) 及び Brookite 型 TiO_2 (ナノチタニア® NTB-200、昭和電気社製) を用いて、アンモニアガス (窒素と混合比率 10~100 vol%) 雰囲気下の 500~900 °C で窒化処理を行い、窒素ドーパした酸化チタン触媒を調製した。

4.1.3 窒素ドーパによる酸化チタンの触媒活性変化

Fig. 4.1.1 には、Anatase 型、Rutile 型、Brookite 型の窒素ドーパ前後の XRD 測定結果を示す。Anatase 型 TiO_2 は、窒素含有量 13 wt% から立方晶 (Cubic) のピークが出現し、窒素含有量 20 wt% では立方晶ピークのみ確認された。Rutile 型 TiO_2 では、Anatase 型より窒素含有量が少ない 4.8 wt% から TiN 由来の立方晶が出現し、19 wt% 以上からは立方晶のみ観察された。一方、Brookite 型 TiO_2 には、窒素含有量 9 wt% から TiN 由来の立方晶が形成された。酸化チタンに窒素をドーパすることで結晶構造の歪が生じ、結晶格子定数の変化が予測されたが、いずれの酸化チタンにも窒素ドーパによる格子定数の変化は確認されなかった。

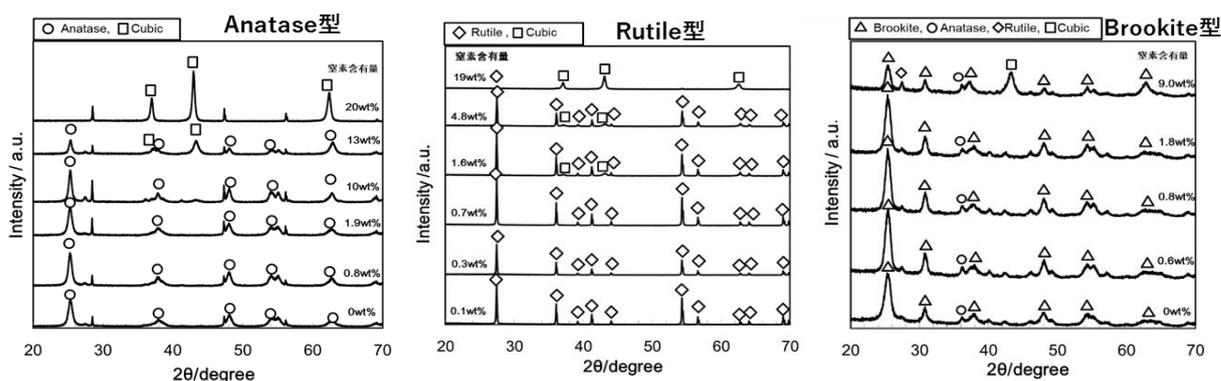


Fig. 4.1.1 窒素ドーパ Anatase 型、Rutile 型、Brookite 型 TiO_2 の XRD 測定結果

窒素ドーパ酸化チタンの触媒活性評価は、0.5 M 硫酸水溶液の電解質中に参照電極として可逆水素電極 (RHE) を用いて電気化学的手法で行った。窒素ドーパ酸化チタン触媒の活性点を定量的に測定することは現状では困難であり、触媒比表面積当たりの電流値 (比活性) で触媒活性を判断することはできない。従って、本検討では、触媒比表面積に依存しない飽和酸素雰囲気中の自然電位 (以下、酸素還元自然電位) を触媒活性の指標とした。上記の窒素ドーパ Rutile 型、Anatase 型及び Brookite 型 TiO_2 における窒素含有量と酸素還元自然電位との関係を Fig. 4.1.2 に示す。Rutile 型 TiO_2 においては、窒素含有量 0.7 wt% で最も高い活性 (自然電位 0.72 V) が得

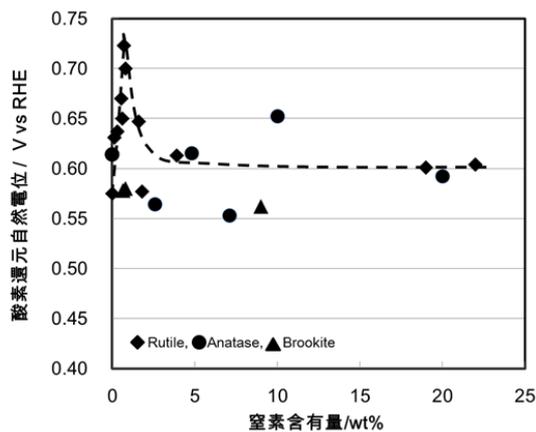


Fig. 4.1.2 酸素還元電位 vs 窒素含有量

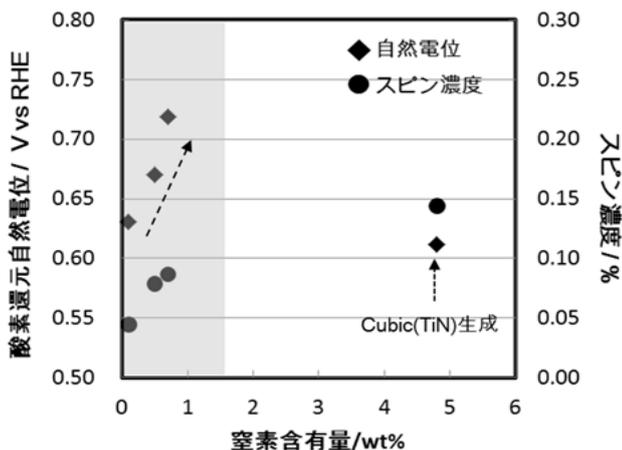


Fig. 4.1.3 ESR のスピン濃度 vs 活性

られた。Anatase 型 TiO_2 は Rutile 型より活性は低いものの、窒素含有量 10 wt% で最大活性 (0.65 V) が確認された。一方、Brookite 型 TiO_2 では、窒素含有量と触媒活性との間には相関性が見られず、活性向上が確認できなかった。以上の結果から、窒素ドーピングによる触媒活性発現は酸化チタンの結晶構造に依存することが分かった。

アンモニア還元処理による TiO_2 の O^{2-} から N^{3-} アニオンへの置換は、 TiO_2 に酸素空孔と Ti^{3+} のような構造的・電子的欠損を引き起こすことが知られている。本検討では、電子スピン共鳴 (ESR) を用いて窒素ドーピング Rutile 型 TiO_2 の欠損由来の Ti^{3+} 不対電子を測定し、酸素空孔と触媒活性との相関性を定量的に調べた。電子スピン共鳴 (ESR) 測定から算出した Ti^{3+} スピン濃度と窒素含有量、酸素還元自然電位との関係を Fig. 4.1.3 に示す。図に示すように、窒素含有量の増加に伴い、ESR スピン濃度も増加した。スピン濃度の増加は結晶構造内の酸素空孔の増加を示唆しており、これに応じて酸素還元自然電位も向上する傾向が得られた。しかし、窒素含有量が多くなると TiN (約 5 wt%) が形成され、スピン濃度も高くなった。TiN は酸素還元触媒活性が低く、TiN 形成に伴う酸素空孔の低減が触媒活性の低下要因になったと考えられる。

以上の結果から、窒素ドーピング酸化チタン触媒の活性は結晶構造に依存し、Rutile 型 TiO_2 で高い触媒活性が発現することが分かった。窒素ドーピングによる酸素空孔の形成が Rutile 型 TiO_2 の活性発現に影響を与えたと考える。今後、さらなる活性向上に向けた触媒設計指針を得るためには、窒素ドーピングによる活性点形成メカニズムのより深く理解する必要がある。

(続き) 4.1 窒素ドーブが酸化チタン触媒の活性に及ぼす影響

日産アーク

4.1.4 窒素ドーブの役割解明

酸化物系触媒への窒化効果を明らかにするためにカーボン担体のない TiO_2 に NH_3 を用いて窒化处理した触媒を TEM 観察し、窒化处理による活性発現要因の解析を行った。

TiO_2 の結晶構造、 NH_3 の濃度及び熱処理の温度を変えて様々な条件で窒化处理を施した TiO_2 触媒を作製した。その中で高活性な 4 種類について TEM、電子回折による構造解析を行い、4 種類の触媒で共通して発現している窒化处理による変化を確認した。電子回折図形より、いずれの触媒においても TiO_2 に加えて TiN と Ti_4O_7 が観測された。さらに高分解能 TEM による最表面の微細構造解析より、 TiN と Ti_4O_7 は TiO_2 表面に微粒子や表面被覆として存在していることが確認された(Fig. 4.1.4)。特に最も活性が高い、Rutile 型 TiO_2 に N を 0.7wt% ドープした試料では、触媒表面に Ti_4O_7 の層が明瞭に観察された。このことから、窒化处理によって TiO_2 には Ti^{3+} (酸素空孔)が導入されるのに加えて、表面に導電性の Ti_4O_7 被覆が形成されることで、活性向上に寄与していると推察された。また TiN は硫酸中の電気化学反応で溶解すると考えられ、活性には関与していないと推測される。硫酸中で電気化学処理した試料を用いて確認実験を進めている。

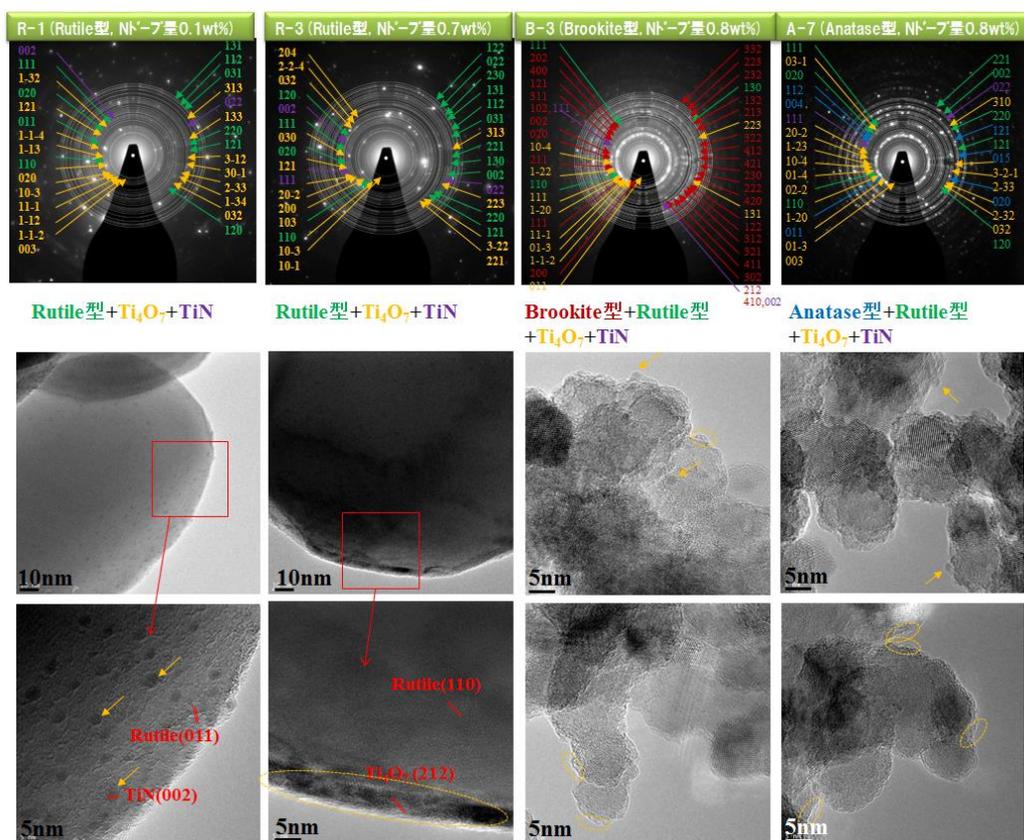


Fig.4.1.4 NH_3 による窒化处理を施した各種 TiO_2 触媒の結晶構造及び最表面の微細構造

4.2 Zr 酸化物系モデル触媒の合成

昭和電工

4.2.1 モデル触媒合成法の検討

本検討では、Zr 酸化物系触媒の活性メカニズム解明のために、モデル触媒の合成を行った。これまで横浜国大にて検討された Zr フタロシアニン錯体 (ZrOPc) とカーボンナノチューブ (CNT) を用いた Zr 酸化物担持カーボンナノチューブ (ZrO_x/CNT) 触媒の合成法の代わりに、より経済的で簡素な新規触媒合成法を検討した。

触媒の合成は Fig. 4.2.1 に示すように、塩化酸化ジルコニウム・八水和物 (ZrCl₂O · 8H₂O) とケッチェンブラックを IPA/水混合溶媒に添加し、ホモジナイザーで分散させた後、エバポレーターで溶媒を除去し、焼成原料 (ZrO₂-C) を得た。その後、焼成原料とフタロシアニン (Pc) を乳鉢で混ぜ、混合物を回転電気炉で 900 °C、2% H₂-0.05% O₂-N₂ 雰囲気中で 3 時間焼成した (ZrO₂-C+Pc-HT)。

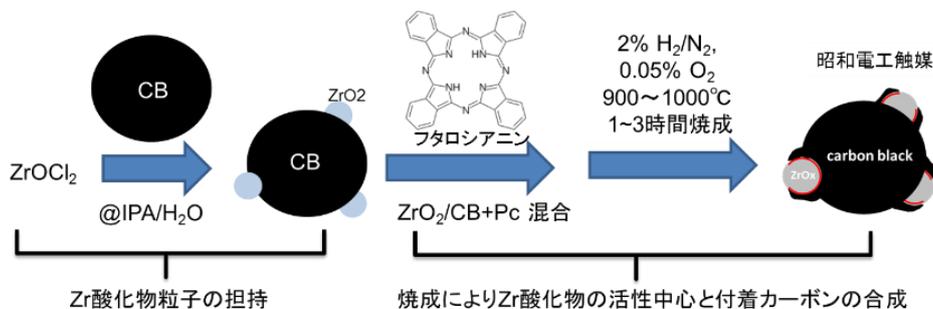


Fig. 4.2.1 ZrO_x モデル触媒の合成法

Fig. 4.2.2 には、本検討で新しく合成した Zr 酸化物担持カーボン (ZrO_x/CB) 触媒の電子顕微鏡 (TEM) 測定結果を示す。比表面積が非常に大きいカーボンブラック (CB) を担体として用いることで、高温焼成処理後も Zr

酸化物粒子は大きく成長させず、約 3~5 nm 程度のナノ粒子を作ることができた。この結果は、図に示すように横浜国大の ZrO_x/CNT 触媒の ZrO_x 粒子サイズと同等である。また、X線光電子分光法 (XPS) を用いた ZrO_x/CB 触媒の電子状態を調べた結果、Zr の 3d_{5/2} に該当する Core-level ピークは最高酸化状態

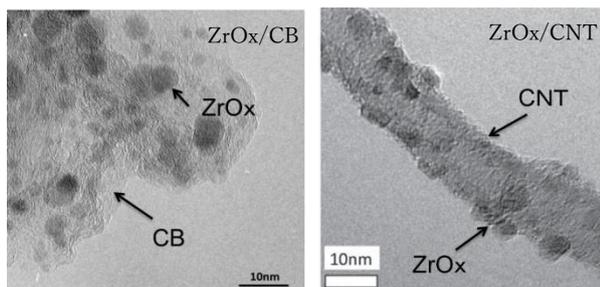


Fig. 4.2.2 TEM images.

の Zr⁴⁺の結合状態より低い結合エネルギー値 (182.27 eV) を示し、横浜国大にて合成した触媒同様な電子状態であることが確認できた。これらの触媒を用いた酸素還元触媒活性を評価したところ、横浜国大の触媒同様に高い触媒活性を示した。

以上の検討から、横浜国大と同様な触媒構造と活性を持つモデル触媒を合成することができた。また、触媒の大量合成技術を確認し、現状 0.1 g/B から 2.0/B まで再現性良く大量合成することにも成功した。これらの触媒は、高度分析用モデル触媒として、SPring-8 の AP-HAXPES (硬 X 線光電子分光法) を用いた触媒構造解析検討にサンプルを提供した。また、JARI (日本自動車研究所) の MEA 触媒活性評価にもサンプル提供を行った。

4.2.2 酸素還元反応メカニズムの解明

本検討では、回転リング-ディスク電極法 (RRDE 法) を用いて ZrO_x モデル触媒の酸素還元反応メカニズムを調べた。酸素の電気化学的還元反応は、酸素が直接 4 つの電子及び水素と反応して水を生成 4 電子反応と、2 つの電子及び水素と反応し、過酸化水素を経由して水を生成する 2 電子反応のメカニズムがよく知られている。(Fig. 4.2.3 参照)

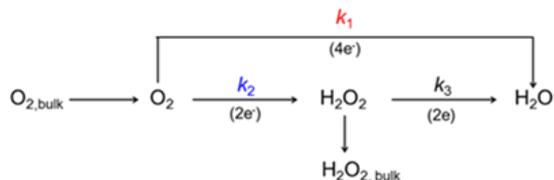


Fig. 4.2.3 酸素の電気化学的還元反応モデル

2 電子反応による過酸化水素生成は、反応効率が低く高分子電解質膜の劣化原因になるために、燃料電池の酸素還元反応としては好ましくない。白金触媒と ZrO_x モデル触媒の酸素還元反応電子数と反応生成物を調べた結果、白金触媒は 3.5 から 3.9 の反応電子数を示し、0.5 V 以下の電位では白金表面の水素吸着による過酸化水素の発生が確認された。一方、 ZrO_x モデル触媒の反応電子数は白金触媒と顕著な差はなく、4 電子反応に近い 3.75 電子を示した。特に、白金触媒のような水素吸着による過酸化水素生成はなく、反応経路の電位依存性は見られなかった。

Fig. 4.2.4 には、白金触媒と ZrO_x モデル触媒の反応速度定数 (k_1, k_2, k_3) を示す。 k_1 は 4 電子反応に対する速度定数を示し、 k_2 及び k_3 は 2 電子反応に対する速度定数である。図に示すように、 ZrO_x モデル触媒は白金触媒に比べて k_1 が 2 桁以上低く、4 電子還元反応が遅いことが分かった。更なる触媒活性向上のためには、酸素還元速度の改善とともに、4 電子反応がより起こりやすい活性点の設計が必要である。

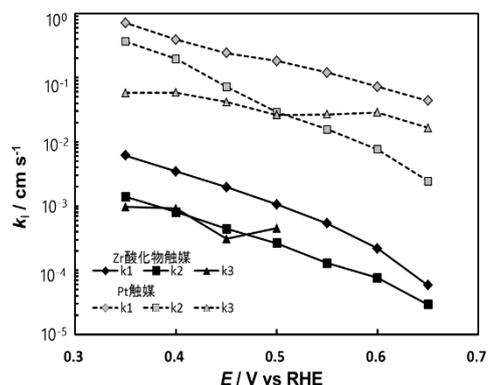


Fig. 4.2.4 ZrO_x モデル触媒及び白金触媒における反応速度定数

4.3 酸素空孔密度を制御したカーボンブラック担持酸化ジルコニウム粉末触媒の合成

福岡大学

4.3.1 研究背景

本プロジェクトにおいて、酸素空孔密度を制御したカーボンブラック担持酸化ジルコニウム (ZrO_2/C) 触媒の、高度分析と実セル評価の両方に供給が可能な量の調製法の確立は重要である。福岡大学では、汎用的な試薬を用い、顕著な活性を持つ十分な量の ZrO_2/C 触媒の調製法について検討を行った。

具体的に2つの触媒調製法の開発に取り組んだ。1つめは、Fig. 4.3.1 に示すような炭酸ジルコニウムアンモニウム(AZC)で架橋したポリビニルアルコール(PVA)にクエン酸(CA)を加えて調製した溶液をカーボンブラック(CB)に含浸し、蒸発乾固した後に、水素気流下で各種の温度で焼成した ZrO_2/C 触媒の ORR 活性を評価検討し、顕著な活性があることを見出した。触媒調製法のスキームを Fig. 4.3.2 に示す。

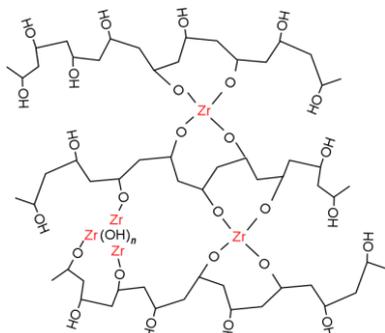


Fig. 4.3.1 AZC で架橋された PVA の模式図。

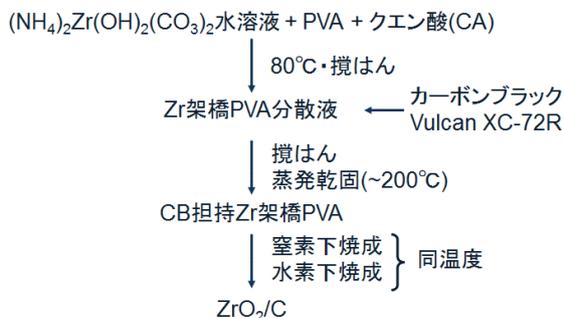


Fig. 4.3.2 触媒調製法のスキーム。

2つめの調製法は RF マグネトロンスパッタリング法を用い、CB 粒子をドラム内で攪拌しながら、Zr 金属ターゲットとしてスパッタし、熱処理によって得られた ZrO_2/C 触媒の検討を行った。手法の模式図を Fig. 4.3.3 に示す。調製に有機物を用いないため残渣カーボンの影響のない 10 nm 以下のサイズの ZrO_2 粒子の調製が可能となった。

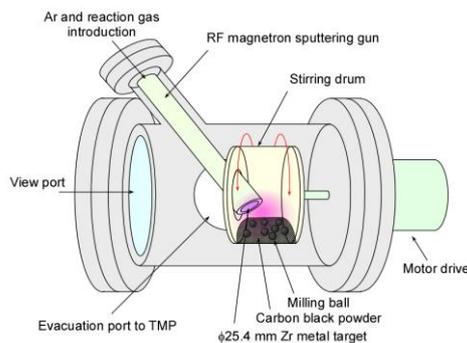


Fig. 4.3.3 RF マグネトロンスパッタリング法を用いた ZrO_2/C 触媒の調製法の概要

4.3.2 AZC により架橋された PVA から調製された ZrO_2/C 触媒の特性

モル比として $PVA/Zr = 40$, $CA/Zr = 5$ の割合で PVA と CA を AZC に混合して調製し、各種温度において水素中で熱処理した ZrO_2/C 触媒の ORR 特性を Fig. 4.3.4 に示す。1273 K で焼成した触媒では 0.8 V_{RHE} 以下で ORR 電流が観測された。ORR 活性は熱処理温度に強く依存し、1073 K 以下や 1473 K 以上で処理したものでは ORR 電流は小さく、ORR 開始電位も低かった。PVA と CA を加えず調製した ZrO_2/C 触媒の ORR 特性は加えたものに比べ著しく低く、PVA と CA の両方を添加することが重要であることが確認された。

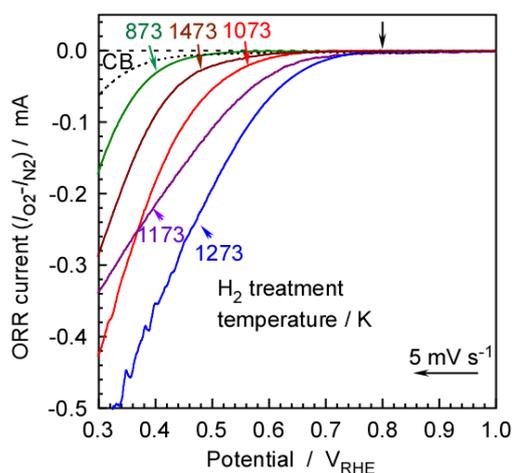


Fig. 4.3.4. AZC+PVA+CA から調製した ZrO_2/C 触媒の 0.1 M H_2SO_4 中での ORR 特性。

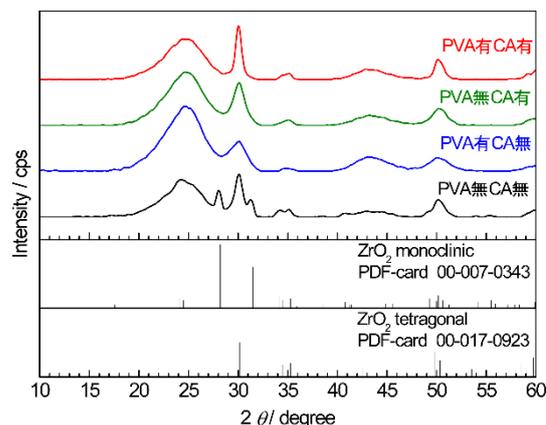


Fig. 4.3.5. AZC+PVA+CA から調製した ZrO_2/C 触媒の XRD。PVA と CA の有無の比較。1273 K で熱処理したもの。

次に、これらの ZrO_2/C 触媒の X 線回折(XRD)パターンを Fig. 4.3.5 に示す。PVA や CA を添加せず AZC だけで調製した ZrO_2/C 触媒では monoclinic の ZrO_2 相が観察されたが、それ以外では tetragonal の ZrO_2 相が単相で確認された。PVA や CA の添加が、熱処理後の結晶性に寄与していることが明らかとなった。この ZrO_2/C 触媒の透過電子顕微鏡(TEM)像を Fig.

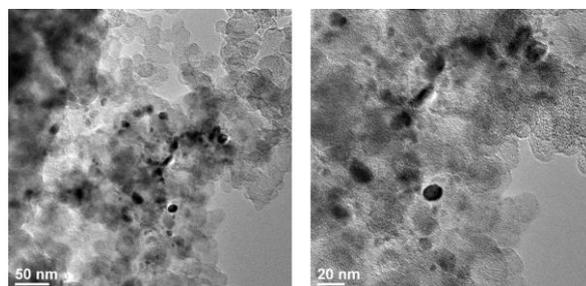


Fig. 4.3.6 AZC+PVA+CA より調製した ZrO_2/C 触媒の TEM 像。

4.3.6 に示す。PVA や CA を添加しなかった ZrO_2/C 触媒では数 nm の ZrO_2 粒子が観察されたが、PVA と CA を添加したものでは 20 nm 程度の ZrO_2 粒子が PVA から生成した炭素で覆われた構造をとっていて、この構造が活性発現に寄与したと考えられる。

4.3.3 RF マグネトロンスパッタリング法を用いて調製した ZrO_2/C 触媒の検討

Ar 10 Pa 中で 20 W で Zr 金属を 200 mg の CB に 6 時間スパッタリングしたものを N_2 および H_2 下において 1000°C で熱処理して得た触媒の XRD パターンを Fig. 4.3.7 に示す。熱処理前の試料には明確なピークが観察されなかったが、熱処理することにより monoclinic と tetragonal の混相の ZrO_2 が形成していることが確認された。

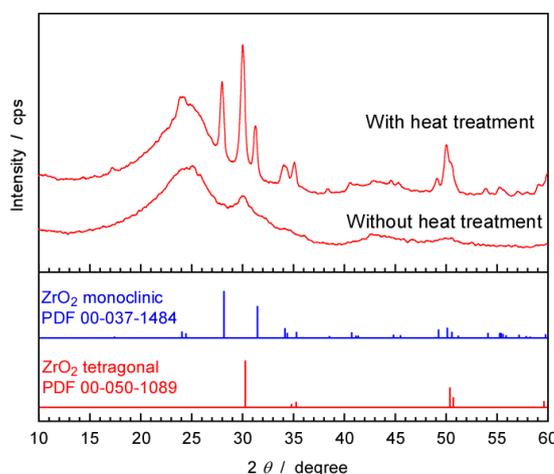
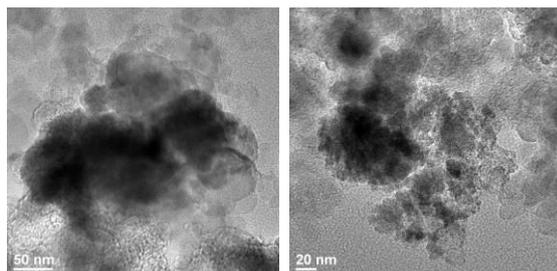


Fig. 4.3.7 RF マグネトロンスパッタリング法を用いて調製した ZrO_2/C 触媒の XRD パターン。

次にこの触媒の TEM 像を Fig. 4.3.8 に示す。熱処理していないものは Zr 種がどのように存在しているか TEM 像からは判断できないが、熱処理したものでは 10 nm 以下の ZrO_2 粒子が CB 上に分散していることが確認された。また、10 nm

(A)熱処理なし



(B)熱処理後

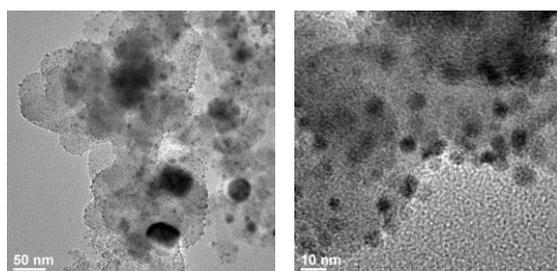


Fig. 4.3.8 RF マグネトロンスパッタリング法を用いて調製した ZrO_2/C 触媒の TEM 像。

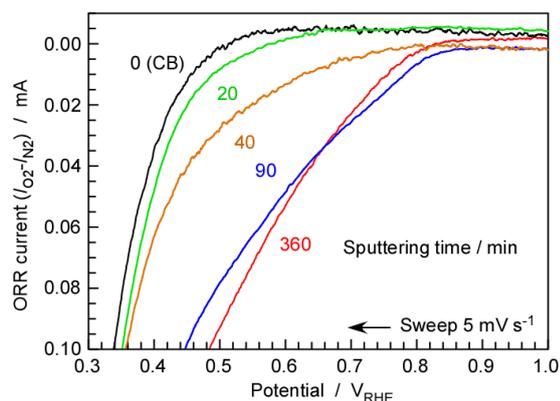


Fig. 4.3.9 RF マグネトロンスパッタリングで調製した ZrO_2/C 触媒の $0.1 M H_2SO_4$ 中での ORR 特性。スパッタ時間に対する比較。

以下の ZrO_2 粒子意外に $50 nm$ 程度の大きな ZrO_2 粒子も確認され、粒度にばらつきが大きいことが確認された。

これらの ZrO_2/C 触媒の ORR 特性を検討した結果を Fig. 4.3.9 に示す。いくつかスパッタ時間を変えた試料を調製した。20 分スパッタをした試料では、ORR 活性はほとんど CB と変わらないが、40 分から 90 分スパッタをした試料では顕著に ORR 活性が観察された。360 分のものは 90 分のものと差異はなく過度に長時間スパッタをしても活性は向上しないことが確認された。TEM 像より $10 nm$ 以下の ZrO_2 粒子のみでなく大粒子が存在していることが確認されたが、長時間のスパッタでは、このような粒子が増えるだけで、効果的に $10 nm$ 以下の ZrO_2 粒子の形成がされていないものと推測される。

$1000^\circ C$ で N_2 流通下、続いて H_2 流通下で熱処理した ZrO_2/C 触媒の ORR 特性の比較を Fig. 4.3.10 に示す。熱処理の有無に関わらず ORR 活性があることは確認された。各電位での ORR 電流は熱処理した ZrO_2/C 触媒のほうが約 2 倍大きく、熱処理した ZrO_2/C 触媒のほうが、ORR 活性が高いことが確認された。

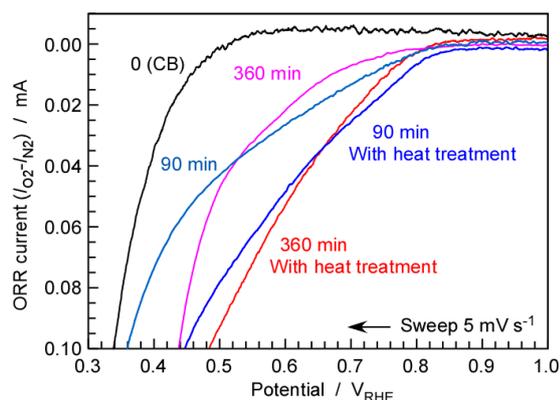


Fig. 4.3.10 RF マグネトロンスパッタリングで調製した ZrO_2/C 触媒の $0.1 M H_2SO_4$ 中での ORR 特性。熱処理の有無の比較。スパッタ時間が 90, 360 分の ZrO_2/C 触媒。

4.3.4 総括

普遍的な試薬である AZC を前駆体として、PVA や CA などを添加してカーボンブラック上に ZrO_2 粒子を析出させた ZrO_2/C 触媒に、顕著な ORR 活性があることが見出された。活性発現

の原因は、PVA と CA を添加して調製した ZrO_2 粒子は比較的大きいにもかかわらず、PVA の熱分解残渣などによって ZrO_2 粒子の電気伝導性が得られたためと推測された。

また、RF マグネトロンスパッタリングを用いて ZrO_2/C 触媒を調製する方法を見出した。この ZrO_2/C はドライプロセスで有機物を一切用いていないため、析出炭素は全く有しないため AZC 前駆体を用いた調製法と対照的な ZrO_2/C 触媒である。これらの ZrO_2/C 触媒をもとにして析出炭素による導電性寄与による活性発現、10 nm 以下の ZrO_2 ナノ粒子による析出炭素非存在下での活性発現が確認された。

4.4 異元素および酸素欠陥の量や状態を精密に制御したモデル触媒の合成

宇都宮大学

4.4.1 背景と目標

これまでに得られた成果において、窒素をはじめとする異元素の複合化と、複合化元素の脱離に伴い生じる酸素欠陥が ORR 活性の発現に寄与していることが示唆されているものの、その機構の詳細は不明であり、高活性化のための最適化も十分には行えていない。

このような開発状況を踏まえ、宇都宮大学においては、異元素や酸素欠陥が ORR 活性や耐久性に及ぼす影響を定量的に議論することを目的とし、異元素および酸素欠陥の量や状態が精密に制御された「高度分析用サンプル」の製造技術の開発を行った。

4.4.2 検討内容

これまでの研究成果から窒素を複合化した酸化チタンおよび酸化ジルコニウム系にて ORR 活性が発現するとともに、窒素の脱離に伴い生じる酸素欠陥が ORR 活性に影響することがわかっている。本開発テーマにおいては、窒素を複合化した酸化チタン系および酸化ジルコニウム系において酸素欠陥の積極的な導入と欠陥量の精密制御手法を新たに確立した。

4.4.3 酸化チタン系における検討

(1) 液相プロセスによる窒素ドープ型酸化チタンの粉末の合成

既報に従い、独自に合成した「低次元成長酸化チタン」を出発物質とし、窒素源であるヒドロキシルアミンを複合化し、温水による後加水分解、洗浄、乾燥、400°Cでの焼成を経て、アナターズに結晶化した窒素ドープ型酸化チタンを得た。

(2) 酸素欠陥の導入手法の開拓

焼成雰囲気を変化させて試料を合成し、欠陥トラップ電子に帰属されると考えられる ESR シグナル ($g = 2.001$) の強度から導入される酸素欠陥量を評価したところ、酸素気流中ではほとんどシグナルが得られず窒素気流中では僅かにシグナルが観察されたのに対し、真空下で焼成することによって明瞭なシグナルが得られた (Fig. 4.4.1)。真空下で焼成することによって複合化窒素の脱離が促進されることで、酸素欠陥が積極的に導入されるものと考えられる。

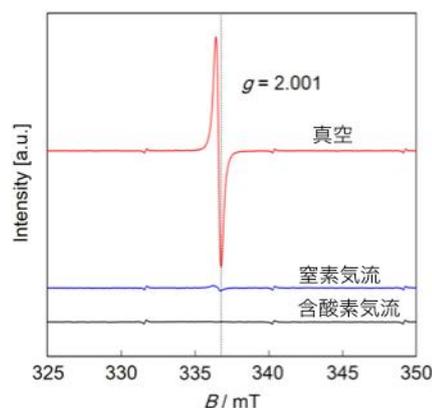


Fig. 4.4.1 試料の ESR スペクトル

(3) 酸素欠陥量の制御手法の開拓

真空下焼成した試料を酸素気流下で再焼成し、導入した酸素欠陥を部分的に酸化消失させることで、酸素欠陥量の制御を試みた。以降、図中の試料に関して、真空焼成温度をV、酸素気流下焼成温度をOとして表す。

一度真空下 400°Cで焼成し欠陥を導入した試料に関して、5%含酸素気流下、種々の温度で試料を再焼成したところ、得られる ESR シグナルの強度は低下した。また再焼成温度が高くなるほど強度の低下がより顕著であり、最初から含酸素気流下 400°Cで焼成した試料では、ESR シグナルはほとんど観察されなかった (Fig. 4.4.2)。

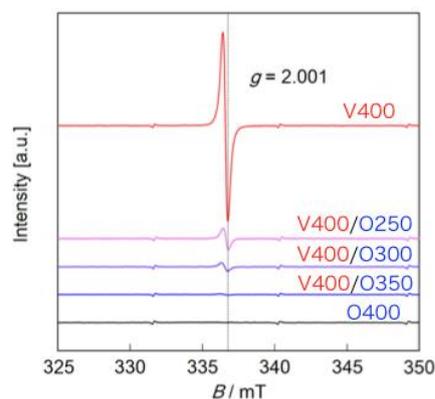


Fig. 4.4.2 試料の ESR スペクトル

またこれらの試料の紫外-可視吸収スペクトルを測定したところ、可視域のブロードな吸収 (Ti^{3+} 種による吸収であり酸素欠陥量を間接的に反映していると考えられる) は、再焼成温度が高くなるほど弱くなった (Fig. 4.4.3)。

一方、得られた各試料の結晶性を XRD (Fig. 4.4.4)、比表面積を窒素吸着 BET (Fig. 4.4.5)、窒素ドーパ量を XPS (Fig. 4.4.6) により評価したが、顕著な差異は観察されなかった。

以上の結果から、結晶性、比表面積、窒素ドーパ量がほぼ同等でありながら、酸素欠陥量だけが連続的に異なる一連の試料を合成できたものと考えられる。

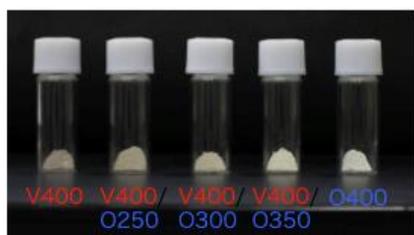
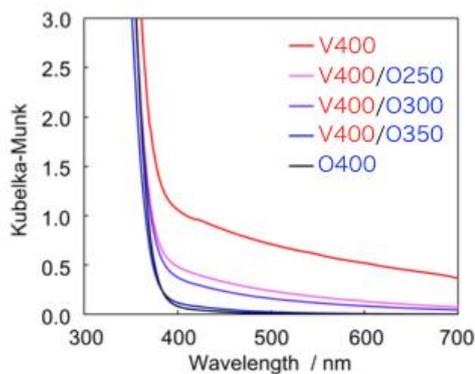


Fig. 4.4.3 試料の紫外-可視吸収スペクトルおよび外観

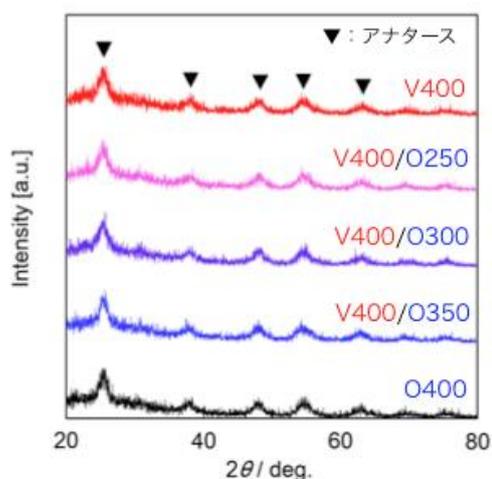


Fig. 4.4.4 試料の XRD パターン

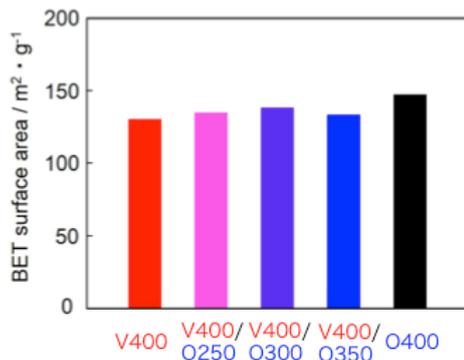


Fig. 4.4.5 試料の BET 比表面積

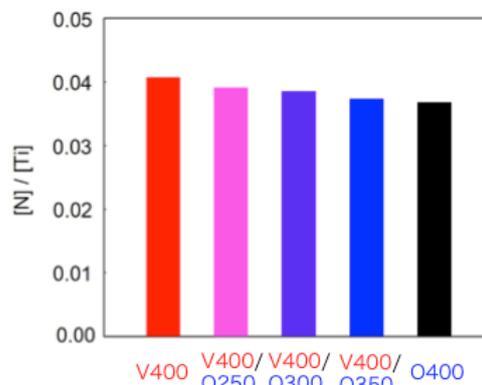


Fig. 4.4.6 XPS から算出した窒素

4.4.4 酸化ジルコニウム系における検討

(1) 液相プロセスによる窒素ドーブ型酸化ジルコニウムの粉末の合成

酸化チタン系と同様の手順により独自に合成した「低次元成長酸化ジルコニウム」を出発物質とし、窒素源であるヒドロキシルアミンを複合化し、温水による後加水分解、洗浄、乾燥、500°Cでの焼成を経て、正方晶に結晶化した窒素ドーブ型酸化ジルコニウムを得た。

(2) 真空下焼成による欠陥導入と含酸素気流下での再焼成による酸素欠陥量制御の試み

酸化チタン系と同様に、真空下で焼成することによって複合化窒素を脱離させ、試料中に酸素欠陥を導入すると共に、真空下焼成した試料を含酸素気流下で再焼成し、導入した酸素欠陥を部分的に酸化消失させることで、酸素欠陥量の制御を試みた。

窒素ドーブ型酸化ジルコニウムを真空下で焼成すると、酸化チタン系と同様に欠陥トラップ電子に帰属されると考えられる ESR シグナルが明瞭に発現し、酸素欠陥を導入することができた。しかしながら、含酸素気流下での再焼成を行っても、ESR シグナルの強度はほとんど変化しなかった。最初から含酸素気流下 500°Cで焼成した試料でも、ESR シグナルは明瞭に観察された (Fig. 4.4.7)。これらの試料間の結晶性に顕著な差異は観察されなかった (Fig. 4.4.8)。

以上の結果から、酸化ジルコニウム系に導入した酸素欠陥は酸化チタン系と比較して酸化雰囲気に対して安定であるものと考えられる。再酸化温度による酸素欠陥量の連続的な制御は不可能であると考えられ、酸化ジルコニウム系において適用可能な新たな欠陥量制御手法の開拓が必要である。

(3) 真空度制御による酸素欠陥量制御の試み

真空下での焼成により複合化窒素の脱離が促進されることで酸素欠陥が導入される。このような酸素欠陥の生成機構に着目し、真空度を制御し、複合化窒素の脱離の程度を変化させることで酸素欠陥量の制御を試みた。

得られた窒素ドーブ型酸化ジルコニウムを、種々の真空度の元で焼成したところ、得られる ESR シグナルの強度が変化し、真空度が高くなるほど (圧力が低くなるほど) シグナル強度は増大した。(Fig. 4.4.9)。

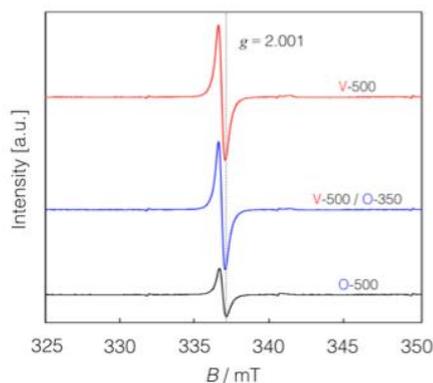


Fig. 4.4.7 試料の ESR スペクトル

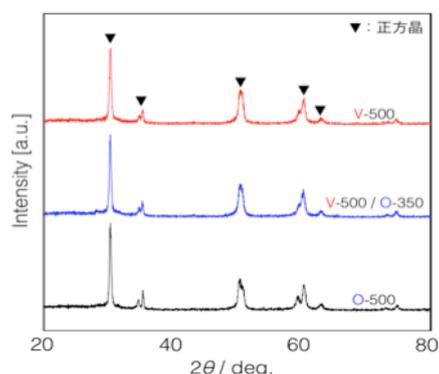


Fig. 4.4.8 試料の XRD パターン

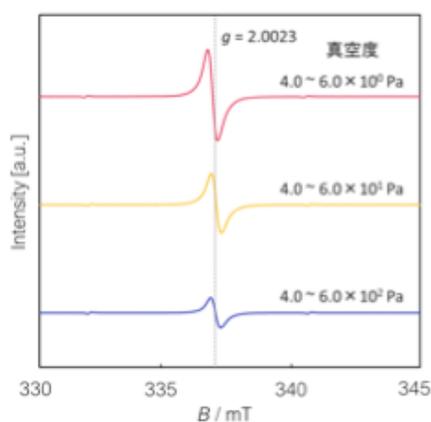


Fig. 4.4.9 試料の ESR スペクトル

またこれらの試料の紫外-可視吸収スペクトルを測定したところ、可視域のブロードな吸収は、真空度が高くなるほど強くなった (Fig. 4.4.10)。

以上の結果から、焼成時の真空度を制御することで、酸素欠陥量が連続的に異なる一連の試料を合成できたものと考えられる。

一方、得られた各試料の結晶性を XRD (Fig. 4.4.11) により評価したところ、真空度が低下するほど結晶性が低下した。真空度が低い場合は複合化窒素の脱離が十分に進行しないため、残留する複合化窒素が結晶化を妨げるものと考えられる。

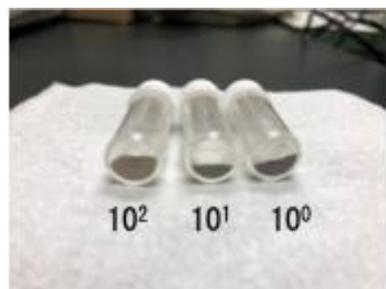
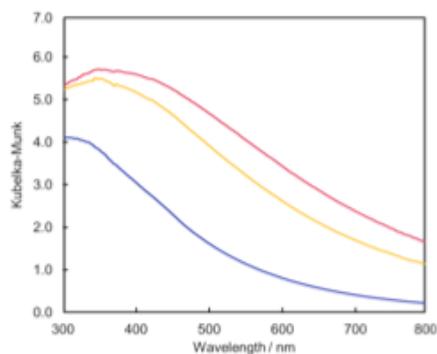


Fig. 4.4.10 試料の紫外-可視吸収スペクトルおよび外観

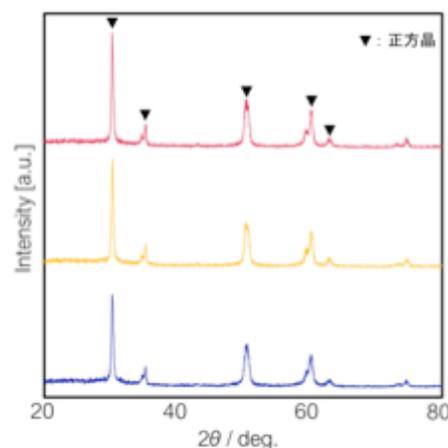


Fig. 4.4.11 試料の XRD パターン

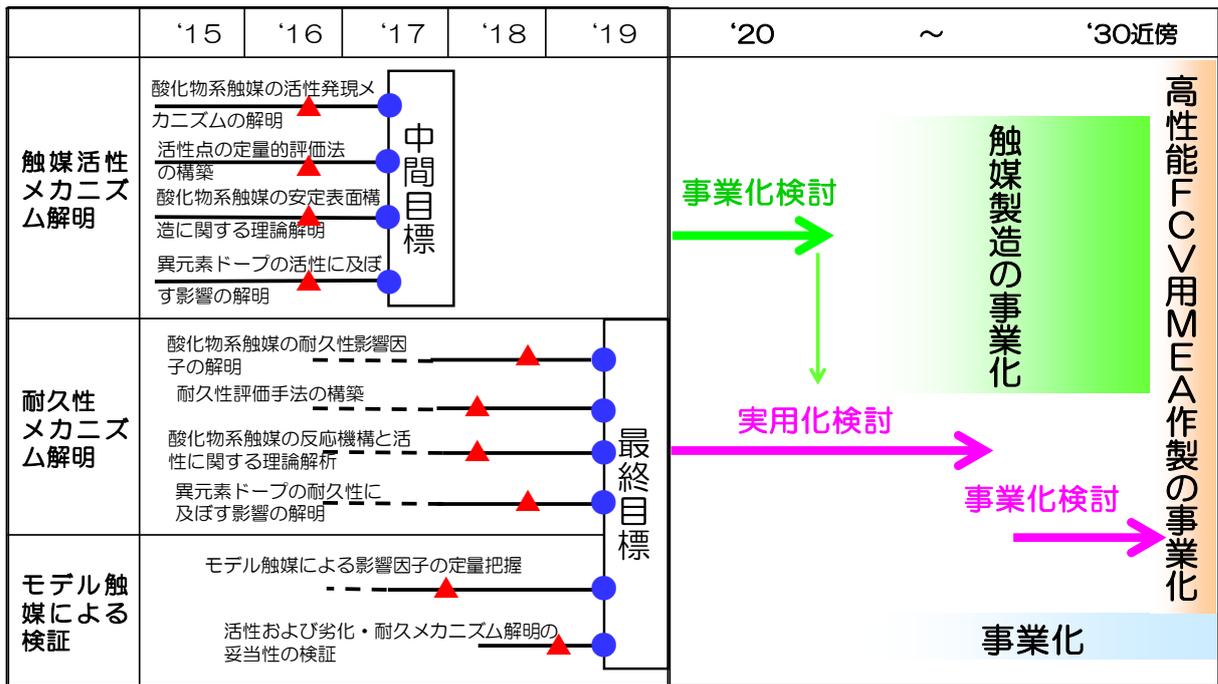
4.4.5 まとめ

液相合成手法によって窒素を複合化した酸化チタンをおよび酸化ジルコニウムを真空下で焼成することで、酸素欠陥を積極的に導入した。酸化チタン系においては含酸素気流下で再焼成し、再焼成温度を変化させることで、酸化ジルコニウム系においては、焼成時の真空度を変化させることで、酸素欠陥量を連続的に制御できた。今後、得られた試料に対し電気化学測定による ORR 活性評価を行うことで、酸素欠陥量の ORR 活性への影響を定量的に明確化することが可能となり、欠陥導入型金属酸化物における ORR 活性の発現機構をより詳細に議論できるものと考えられる。

3.3 開発項目別残課題

項目名称	今後の課題
A. 酸化物系触媒の酸素還元活性発現および劣化・耐久メカニズムの本質的解明	<ul style="list-style-type: none"> ・ 酸化物界面の接触に伴う界面エネルギー障壁を除去する必要があることを改めて認識。酸化物触媒/導電担体界面の構造、および、伝導メカニズムについて理解の深化が必要。 ・ 複数相ある触媒の各々の影響因子を分離解析する手法の開発。
B. 酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築	<ul style="list-style-type: none"> ・ AP-HAXPES は、有効活性点評価及び、耐久性評価に有効だが BL36XU における計測装置オーバーホールにより実験停止しており再開が待たれる。 ・ AP-HAXPES の再現性と有用性の確認。 ・ 普遍的な活性点評価法の開発。 ・ 表面活性点の直接測定は、他の分子吸着と合わせた評価が必要。
C. 酸化物系触媒の活性発現メカニズムに関する理論解析	<ul style="list-style-type: none"> ・ 実験からの検証が必要。 ・ 計算手法の開発も実施中、徐々に計算予測のレベルが増加、実験と高度理論計算を併用することにより、酸化物表面での理論解析をより信頼の高いものにする。
D. 酸化物系触媒作製における異元素ドーパ効果の解析およびその触媒メカニズムの高度分析用サンプルの製造技術開発	<ul style="list-style-type: none"> ・ 導電性の低い酸化物触媒の活性評価が不十分。酸化物-担体界面制御技術の発展が必要。

4. まとめおよび課題、(事業化までのシナリオ)



5. 研究発表・特許等

(1) 投稿論文

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2015/2	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 17, 7643-7647 (2015).	Synthesis of nano-TaO _x oxygen reduction reaction catalysts on multi-walled carbon nanotubes connected via a decomposition of oxy-tantalum phthalocyanine	A. Ishihara M. Chisaka Y. Ohgi K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
2	2015/6	<i>J. Electrochem. Soc.</i> , 162, F959-F964 (2015).	Effect of reheating treatment on oxygen-reduction activity and stability of zirconium oxide-based electrocatalysts prepared from oxy-zirconium phthalocyanine for polymer electrolyte fuel cells	Y. Okada A. Ishihara M Matsumoto H. Imai Y. Kohno K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
3	2015/6	<i>J. Mater. Chem. A</i> , 3, 16414-16418 (2015).	Nano-TaO _x N _y particles synthesized from oxy-tantalum phthalocyanine: how to prepare precursors to enhance the oxygen reduction reaction activity after ammonia pyrolysis	M. Chisaka A. Ishihara N. Uehara M. Matsumoto H. Imai K. Ota

4	2015/7	<i>Catalysts</i> , 5(3),1289-1303 (2015).	Titanium-niobium oxides as non- precious metal cathodes for polymer electrolyte fuel cells	A. Ishihara Y. Tamura Y. Kohno K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
5	2015/7	燃料電池, 15(2),79-86 (2015).	Ti-Nb 酸化物系触 媒の PEFC 用脱白 金カソードへの適 用	田村柚子 石原顕光 千坂光陽 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
6	2015/10	<i>Electrochemistry</i> , 83(10), 817–819 (2015).	Durability of titanium-niobium oxides mixed with Ti ₄ O ₇ as non- precious- and carbon-free cathodes for PEFCs in H ₂ SO ₄ at 80°C	M. Hamazaki A. Ishihara Y. Kohno K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
7	2015/10	<i>Electrochemistry</i> , 83(10), 807–809 (2015).	Kinetic study of oxygen reduction reaction in acid solution on titanium oxide- based catalysts prepared from oxy-titanium tetra-pyrazino- porphyrazine	T. Hayashi A. Ishihara Y. Kohno K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota

8	2015/10	<i>Electrochim. Acta</i> , 179, 146-153 (2015).	Tantalum oxide- based electrocatalysts made from oxy- tantalum phthalocyanines as non-platinum cathode for polymer electrolyte fuel cell	N. Uehara A. Ishihara M. Matsumoto H. Imai Y. Kohno K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
9	2015/11	<i>Electrochim. Acta</i> , 182, 789-794 (2015).	Kinetic study of oxygen reduction reaction on tantalum oxide- based electrocatalysts produced from oxy-tantalum phthalocyanines in acidic media	N. Uehara A. Ishihara M. Matsumoto H. Imai Y. Kohno K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
10	2016/10	<i>ECS Trans.</i> , 75(14), 863-868 (2016).	Reduced titanium oxide as carbon- free support of non-precious metal oxide-based cathodes for PEFCs	H. Igarashi A. Ishihara T. Nagai S. Tominaka K. Matsuzawa T.W. Napporn S. Mitsushima K. Ota
11	2016/10	<i>ECS Trans.</i> , 75(14), 875-883 (2016).	Advancement of group 4 and 5 metal oxide cathode with oxide support for PEFCs	K. Ota Y. Tamura T. Nagai K. Matsuzawa S. Mitsushima A. Ishihara

12	2017/2	<i>ACS Omega</i> , 2(2), 678-684 (2017).	Zirconium oxynitride- catalyzed oxygen reduction reaction at polymer electrolyte fuel cell cathodes	M. Chisaka A. Ishihara H. Morioka T. Nagai S. Yin Y. Ohgi K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
13	2017/5	<i>ECS Trans.</i> , 77 (11), 1465-1472 (2017).	Zirconium oxide- based compounds as non-platinum cathodes for polymer electrolyte fuel cells	K. Ota T. Nagai T. Miyazaki M. Matsumoto K. Matsuzawa S. Mitsushima H. Imai A. Ishihara
14	2017/8	<i>ACS Omega</i> , 2(8), 5209-5214(2017).	Non-crystalline titanium oxide catalysts for electrochemical oxygen reduction reactions	S. Tominaka A. Ishihara T. Nagai K. Ota
15	2017/10	<i>ECS Trans.</i> , 80 (8), 717-724 (2017).	Factors which affect oxygen reduction activity of niobium added titanium oxides as non-platinum cathodes for polymer electrolyte fuel cells	K. Ota T. Nagai Y. Tamura M. Arao M. Matsumoto K. Matsuzawa H. Imai T.W. Napporn S. Mitsushima A. Ishihara

16	2018/6	グラント再生可能エネルギー2018 国際会議論文集, 1,(2018).	Effect of Nb doping for enhancing ORR activity of Nb- doped titanium oxide electro- catalyst	S. Chauhan M. Arao C. Yogi M. Matsumoto H. Imai T. Tokai T. Nagai A. Ishihara K. Ota
17	2018/9	<i>Electrochim. Acta</i> , 283, 1779-1788 (2018).	Factors affecting oxygen reduction activity of Nb ₂ O ₅ - doped TiO ₂ using carbon nanotubes as support in acidic solution	A. Ishihara C. Wu T. Nagai K. Ohara K. Nakada K. Matsuzawa M. Arao T. W. Napporn Y. Kuroda S. Tominaka S. Mitsushima H. Imai K. Ota
18	2018/9	<i>ECS Trans.</i> , 86 (13) 549-558 (2018).	Oxygen reduction activity of TiO ₂ single crystals in acidic media	K. Ota J. Hirata T. Nagai M. Arao Y. Kuroda K. Matsuzawa H. Imai S. Mitsushima A. Ishihara
19	2019/6	<i>Electrocatalysis</i> , in press. DOI: https://doi.org/10.1007/s12678-019-00544-3	Templated synthesis of carbon-free mesoporous Magnéli-phase titanium suboxide	Y. Kuroda H. Igarashi T. Nagai T. W. Napporn K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota A. Ishihara

20	2019/7	<p><i>J. Phys. Chem. C</i>, 123 (30), 18150-18159 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02393</p>	<p>Emergence of oxygen reduction activity in zirconium oxide-based compounds in acidic media: creation of active sites for the oxygen reduction reaction</p>	<p>A. Ishihara T. Nagai K. Ukita M. Arao M. Matsumoto L. Yu T. Nakamura O. Sekizawa Y. Takagi K. Matsuzawa T. W. Napporn S. Mitsushima T. Uruga T. Yokoyama Y. Iwasawa H. Imai K. Ota</p>
21	2019/7	<p><i>J. Phys. Chem. C</i>, 123 (32), 19486-19492 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b03398</p>	<p>Scaling relation of oxygen reduction reaction intermediates at defective TiO₂ surfaces</p>	<p>Y. Yamamoto S. Kasamatsu O. Sugino</p>
22	2019/7	<p><i>ECS Trans.</i>, in press.</p>	<p>Effect of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Activity of TiO₂ in Acidic Media</p>	<p>A. Ishihara T. Nagai N. Murase M. Arao Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Furukawa H. Imai K. Lee K. Ota</p>

23	2019/8	<i>Int. J. Hydrogen Energy</i> , in press.	Niobium-added titanium oxides powders as non-noble metal cathodes for polymer electrolyte fuel cells - Electrochemical evaluation and effect of added amount of niobium	A. Ishihara M. Arao M. Matsumoto T. Tokai T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa H. Imai S. Mitsushima K. Ota
----	--------	--	---	---

(2) 学会発表・講演

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2015/5	第3回 GEA 勉強会	水素社会の実現について	太田健一郎
2	2015/5	第22回燃料電池シンポジウム	RRDE法を用いたPEFCカソード用Ti酸化物系触媒の反応機構解析	林智輝 石原顕光 上原直樹 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
3	2015/5	第22回燃料電池シンポジウム	Ti-Nb系酸化物触媒のPEFC用脱白金カソードへの適用	田村柚子 石原顕光 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
4	2015/5	第22回燃料電池シンポジウム	複合酸化物を含有した導電性Ti酸化物のPEFC用酸素還元触媒への適用	濱崎真 石原顕光 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎

5	2015/5	第 22 回燃料電池シンポジウム	PEFC 用カソード触媒に関する基礎検討 (XIV) ～脱白金・脱炭素酸化物系カソード触媒の開発	石原顕光 千坂光陽 田村柚子 林智輝 濱崎真 河野雄次 松澤幸一 今井英人 光島重徳 太田健一郎
6	2015/6	高分子学会燃料電池材料研究会	PEFC 用非貴金属酸化物系酸素還元触媒の開発	石原顕光 太田健一郎
7	2015/6	平成 27 年度横浜市地球温暖化対策事業者協議会総会	グリーン水素社会への展望	太田健一郎
8	2015/7	第 1 回分散型エネルギーフォーラム	グリーン水素社会への展望	太田健一郎
9	2015/7	グリーンフォーラム 21	グリーン水素社会に向けて；その意義と課題	太田健一郎
10	2015/8	8th Asian Conference on Electrochemical Power Sources	Challenges of group 4 and 5 metal oxide cathode for PEFCs	K. Ota K. Matsuzawa S. Mitsushima A. Ishihara
11	2015/8	Electrolysis and Fuel Cell Discussion	Development of non precious metal oxide cathode for PEFCs	K. Ota K. Matsuzawa S. Mitsushima A. Ishihara
12	2015/8	日本技術士会化学部会	グリーン水素社会への展望	太田健一郎
13	2015/9	Intl.Summmmer School on Advanced Studies of PEFC	Enviromental impact factor for hydrogen energy	K. Ota

14	2015/9	2015年電気化学秋季大会	PEFC用脱白金カソード触媒としてのTiO ₂ をベースとした複合酸化物の評価	田村柚子 石原顕光 永井崇昭 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
15	2015/9	第116回触媒討論会	固体高分子形燃料電池用非貴金属・脱炭素を目指した酸化物系酸素還元触媒の開発	石原顕光 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
16	2015/10	66th ISE meeting	Challenges of NPGM oxide cathode for PEFCs	K. Ota K. Matsuzawa S. Mitsushima A. Ishihara
17	2015/10	66th ISE meeting	Proposal of oxide-based compounds as non-platinum group metals and carbon-free cathodes for polymer electrolyte fuel cells	A. Ishihara M. Hamazaki T. Hayashi, Y. Tamura Y. Kohno K. Matsuzawa S. Mitsushima I. Imai K. Ota
18	2015/10	66th ISE meeting	Kinetics of oxygen reduction reaction on titanium oxide-based catalysts prepared from oxy-titanium tetrapyrzino-porphyrzine in acidic media	T. Hayashi A. Ishihara Y. Kohno K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota

19	2015/10	66th ISE meeting	Evaluation of durability of titanium-niobium oxides mixed with Ti_4O_7 as non-precious metals and carbon-free cathodes for PEFC in sulfuric acid at 80°C	M. Hamazaki A. Ishihara Y. Kohno K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
20	2015/10	66th ISE meeting	Titanium-niobium oxides as non-platinum cathodes for polymer electrolyte fuel cells	Y. Tamura A. Ishihara Y. Kohno K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
21	2015/10	Polymer Electrolyte Fuel Cell 15(ECS228)	Development of group 4 and 5 metal oxide cathode with electron conductive oxide	K. Ota M. Hamazaki K. Matsuzawa S. Mitsushima A. Ishihara
22	2015/10	ECS meeting 228th	Oxygen reduction durability and activity of tantalum oxide-based electrocatalysts for cathode of polymer electrolyte fuel cells	K. Matsuzawa A. Ishihara N. Uehara Y. Kohno M. Matsumoto Y. Ohgi S. Mitsushima I. Imai K. Ota
23	2015/10	ECS meeting 228th	Development of group 4 and 5 metal oxide cathode with electron conductive oxide	K. Ota M. Hamazaki K. Matsuzawa S. Mitsushima A. Ishihara

24	2015/10	横浜市次世代育成事業	水素社会がひらく未来	石原顕光
25	2015/10	OSTEC_燃料電池・FCH 部会 第233 回定例研究会	PEFC 用非貴金属酸化物系カソード触媒の革新的高機能化のための戦略	石原顕光
26	2015/10	第 8 回新電極触媒シンポジウム	80℃硫酸中における PEFC 用 Ti-Nb 酸化物系脱白金脱炭素酸化物系触媒の耐久性評価	濱崎真 石原顕光 永井崇昭 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
27	2015/10	第 8 回新電極触媒シンポジウム	PEFC カソード用 Ti 酸化物系白金代替触媒の反応機構	林智輝 石原顕光 永井崇昭 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
28	2015/10	第 8 回新電極触媒シンポジウム	PEFC 用非貴金属カソードとしての二元系酸化物触媒の活性点の解明	田村柚子 石原顕光 千坂光陽 永井崇昭 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
29	2015/11	第 56 回電池討論会	PEFC 用脱白金・脱炭素を目指した酸化物系カソード触媒の耐久性評価	濱崎真 石原顕光 千坂光陽 永井崇昭 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎

30	2015/11	第 56 回電池討論会	RRDE 法を用いた PEFC 用酸化物系酸 素還元触媒の反応機 構の検討	林智輝 石原顕光 千坂光陽 冨中悟史 永井崇昭 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
31	2015/12	第 35 回 HESS 大会	低温還元法による PEFC カソード用ナ ノチタン低次酸化物 担体の合成	五十嵐光 石原顕光 永井崇昭 冨中悟史 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎,
32	2015/12	第 35 回 HESS 大会	PEFC 用非白金カ ソード触媒としての カーボンナノチュー ブ担持チタン酸化物 系触媒	武楚萌 石原顕光 濱崎真 永井崇昭 千坂光陽 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田 健一郎
33	2015/12	第 25 回日本 MRS 年次大会	PEFC カソード担体 としての導電性酸化 チタンの合成	五十嵐光 石原顕光 永井崇昭 冨中悟史 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎,

34	2015/12	第 25 回日本 MRS 年次大会	PEFC 用 チタン酸 化物系触媒を用いた 酸素還元反応の温度 依存性	林智輝 石原顕光 永井崇昭 富中悟史 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎,
35	2015/12	第 25 回日本 MRS 年次大会	PEFC 用チタンナノ 触媒の酸化還元反応 機構	永井崇昭 石原顕光 千坂光陽 富中悟史 林智輝 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
36	2015/12	第 25 回日本 MRS 年次大会	80℃硫酸中における Ti-Nb 複合酸化物と Ti ₄ O ₇ を組み合わせた PEFC 用脱白 金・脱炭素酸化物系 カソード触媒の耐久 性評価	濱崎真 石原顕光 永井崇昭 千坂光陽 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎,
37	2015/12	第 25 回日本 MRS 年次大会	PEFC 用非白金カソ ード触媒としての Nb ドープ TiO ₂ の 活性点の形成に関す る検討	田村柚子 石原顕光 千坂光陽 永井崇昭 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎,
38	2015/12	European Fuel Cell Technology & Application Conference	Advancement of group 4 and 5 metal oxide based cathode for PEFCs	K. Ota K. Matsuzawa S. Mitsushima A. Ishihara

39	2015/12	Pacificchem2015	Group 4 and 5 metal oxide-based compounds as new non-platinum oxygen reduction electrocatalysts	A. Ishihara K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
40	2016/3	ISE – 18th Topical Meeting	Durability of titanium-niobium oxides mixed with Ti_4O_7 as non-precious- and carbon-free cathodes for PEFCs in H_2SO_4 at 80°C	A. Ishihara M. Hamazaki Y. Kohno K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
41	2016/3	電気化学会第 83 回大会	PEFC 用脱白金カソード触媒のための Nb-doped TiO_2 モデル電極を用いた ORR 活性評価	田村柚子 石原顕光 濱崎真 永井崇昭 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
42	2016/3	電気化学会第 83 回大会	PEFC カソード用 4 族酸化物系触媒の酸素還元反応機構	永井崇昭 石原顕光 林智輝 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
43	2016/3	電気化学会第 83 回大会	PEFC 用カーボン担持チタン酸化物系触媒の酸素還元活性	武楚萌 石原顕光 濱崎真 永井崇昭 河野雄次 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎 荒尾正純 松本匡史 今井英人

44	2016/3	電気化学会第 83 回大会	PEFC 用カソード触媒用担体としての導電性チタン酸化物の検討	五十嵐光 石原顕光 永井崇昭 大城善郎 冨中悟史 河野雄次 松澤幸一 Teko Napporn 光島重徳 太田健一郎
45	2016/4	第 131 回燃料電池研究会セミナー	脱貴金属・脱炭素を目指した酸化物系カソード触媒の研究開発	石原顕光
46	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジウム	PEFC 用カソード触媒に関する基礎検討 (XV) ~酸化チタンベース触媒の開発	石原顕光
47	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジウム	PEFC 用脱白金カソード触媒のための Nb-doped TiO ₂ モデル電極を用いた酸素還元活性評価	田村柚子 石原顕光 永井崇昭 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
48	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジウム	PEFC 用酸化チタンベース触媒の酸素還元因子の解明	武楚萌 濱崎真 石原顕光 永井崇昭 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎 荒尾正純 松本匡史 今井英人
49	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジウム	PEFC 用材料としての溶融塩合成法を用いた導電性チタン酸化物	永井崇昭 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎

50	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジウム	カーボンフリー担体としての導電性チタン酸化物の検討	五十嵐光 石原顕光 永井崇昭 冨中悟史 松澤幸一 Teko Napporn 光島重徳 太田健一郎
51	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジウム	固体高分子形燃料電池にむける金属酸化物非白金触媒の開発	汪海林 李建燦 今井卓也 大和禎則 石原顕光 太田健一郎
52	2016/5	229th ECS	Stability of group 4 and 5 metal oxide cathode with titanium oxide support for PEFCs	K. Ota K. Matsuzawa T. Nagai S. Mitsushima A. Ishihara
53	2016/6	第 5 回 JACI/GSC シンポジウム	異元素を添加したチタン系酸化物を用いた燃料電池用非白金触媒の開発	大和禎則 汪海林 李建燦 今井卓也 石原顕光 太田健一郎
54	2016/6	WHEC2016	Challenges of group 4 and 5 metal oxide cathode for PEFCs	A. Ishihara
55	2016/6	グレーター東大塾	再生可能エネルギー水素	太田健一郎
56	2016/8	BL36XU 竣工 3 周年記念成果公開シンポジウム	次世代燃料電池に向けた非貴金属酸化物触媒の開発	石原顕光

57	2016/8	67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Oxygen reduction activity of Nb doped TiO ₂ single crystal model electrodes as non-platinum cathodes for PEFC	A.Ishihara
58	2016/8	67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Oxygen reduction activity of Nb added TiO ₂ rod model electrodes as non-platinum cathodes for PEFC	Y. Tamura A. Ishihara T. Nagai K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
59	2016/8	67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Factors which affect oxygen reduction activities of titanium oxide-based compounds as non-platinum cathodes for PEFC	C. Wu A. Ishihara T. Nagai K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
60	2016/8	TIA かけはしポスター交流会	A neural network approach to adsorbed structures of water molecules on an oxide surface	山本良幸
61	2016/9	ECAT 2016	Development of cathode catalyst without precious metal and without carbon for future PEFCs	K. Ota K. Matsuzawa T. Nagai S. Mitsushima A. Ishihara
62	2016/9	ECAT 2016	Oxygen reduction activity of Nb-doped TiO ₂ model electrodes as non-platinum cathodes for PEFC	Y. Tamura A. Ishihara T. Nagai K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota

63	2016/9	ECAT 2016	C.Wu A. Ishihara T. Nagai K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota	C. Wu A. Ishihara T. Nagai K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
64	2016/9	ECAT 2016	Reduced titanium oxide support of non-noble metal oxide-based cathodes for PEFCs	H. Igarashi A. Ishihara T. Nagai K. Matsuzawa T. W. Napporn S. Mitsushima K. Ota
65	2016/9	日本物理学会 (2016 年秋季大 会)	正方晶 $ZrO_2(101)$ 表 面における水分子吸 着構造の被覆率依存 性	山本良幸 笠松秀輔 杉野修
66	2016/9	ECAT2016	Development of metal oxide based non-noble electrocatalysts for PEFC	Y. Yamato T. Imai K. Lee H. Wang A. Ishihara K. Ota
67	2016/10	PRiME2016	Reduced titanium oxide as carbon- free support of non- precious metal oxide-based cathodes for PEFCs	H. Igarashi A. Ishihara S. Tominaka T. Nagai K. Matsuzawa T. W. Napporn S. Mitsushima K. Ota
68	2016/10	PRiME2016	Advancement of group 4 and 5 metal oxide cathode with oxide support for PEFCs	K. Ota Y. Tamura T. Nagai K. Matsuzawa S. Mitsushima A. Ishihara

69	2016/10	PRiME2016	Emergence of oxygen reduction activity in niobium-doped titanium oxides as non-platinum cathode for PEFCs	A.Ishihara
70	2016/10	Prime2016	Development of nitroge-doped titanium oxide electrocatalysts for PEFCs	K. Lee Y. Yamato H. Wang T. Imai A. Ishihara K. Ota
71	2016/10	高分子学会 2016 年 水素・燃料電池材 料研究会	グリーン水素への展 開	太田健一郎
72	2016/10	PCoMS シンポジウ ム	正方晶 $ZrO_2(101)$ 表 面における水の構造 と酸素還元反応活性	山本良幸 杉野修
73	2016/10	第 9 回新電極触媒 シンポジウム	PEFC カソード用の 導電性酸化物を用い た脱貴金属触媒の作 製	五十嵐光 石原顕光 永井崇昭 松澤幸一 Teko Napporn 光島重徳 太田健一郎
74	2016/10	第 9 回新電極触媒 シンポジウム	PEM 水電解におけ る担体の基礎検討	永井崇昭 石原顕光 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
75	2016/10	第 9 回新電極触媒 シンポジウム	EFC 用脱白金カソ ード触媒のための Nb-doped TiO_2 モデ ル電極を用いた酸素 還元活性評価	田村柚子 石原顕光 永井崇昭 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎

76	2016/10	第9回新電極触媒シンポジウム	PEFC用カーボン担持酸化チタンベース触媒の酸素還元因子の解明	武楚萌 石原顕光 永井崇昭 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎 荒尾正純 松本匡史 今井英人
77	2016/11	第40回電解技術討論会	グリーン水素と電気化学	太田健一郎
78	2016/11	第40回電解技術検討会	窒素添加チタン系酸化物及びジルコニア系酸化物を用いた燃料電池用非白金触媒の開発	大和禎則 汪海林 李建燦 今井卓也 石原顕光 太田健一郎
79	2016/11	第36回 HESS 大会	水素還元を用いた脱貴金属 PEFC カソード用導電性酸化物担体の作製	五十嵐光 石原顕光 永井崇昭 松澤幸一 Teko Napporn 光島重徳 太田健一郎
80	2016/11	第36回 HESS 大会	脱貴金属・脱炭素をめざした固体高分子形燃料電池用カソード触媒の作製	長野薫 五十嵐光 石原顕光 永井崇昭 松澤幸一 Teko Napporn 光島重徳 太田健一郎
81	2016/11	第36回 HESS 大会	PEFC用非白金カソードとしてのチタンベース酸化物粉末触媒の酸素還元活性の評価法	東海翼 武楚萌 石原顕光 永井崇昭 松澤幸一 Teko Napporn 光島重徳 太田健一郎

82	2016/11	重点課題⑤「エネルギーの高効率な創出, 変換・貯蔵, 利用の新規基盤技術の開発」第1回連携推進ワークショップ: 触媒元素戦略研究との連携を求めて	「計算科学は電極反応を正確に記述できるか?: 計算屋からの視点」	杉野修
83	2016/11	第57回電池討論会	PEFC用脱白金カソードのための酸化チタンモデル電極を用いた活性影響因子の検討	田村柚子 石原顕光 永井崇昭 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎 荒尾正純 松本匡史 今井英人
84	2016/11	第57回電池討論会	PEFC用脱白金カソードを目指した酸化チタン触媒の活性発現機構の解明	武楚萌 東海翼 石原顕光 永井崇昭 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎 荒尾正純 松本匡史 今井英人
85	2016/11	第57回電池討論会	NbドーピングTi酸化物系酸素還元触媒の活性点構造解析	荒尾正純 松本匡史 今井英人 石原顕光 武楚萌 永井崇昭 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
86	2016/12	第22回寺子屋式講習会	基礎編	石原顕光

87	2016/12	第23回ミノル記念講演会	グリーン水素社会への展望	太田健一郎
88	2016/12	重点課題⑤「エネルギーの高効率な創出, 変換・貯蔵, 利用の新規基盤技術の開発」第3回公開シンポジウム	酸化物系電極触媒 ZrO ₂ における酸素還元反応	山本良幸 笠松秀輔 杉野修
89	2016/12	26th Annual Meeting of MRS-J	Synthesis of titanium conductive oxide support for PEFC cathodes by hydrogen reduction	H. Igarashi A. Ishihara S. Tominaka T. Nagai K. Matsuzawa T. W. Napporn S. Mitsushima K. Ota
90	2016/12	26th Annual Meeting of MRS-J	Evaluation of oxygen reduction activity of titanium oxide-based catalyst coated by carbon as non-platinum cathodes for PEFC	C. Wu A. Ishihara T. Nagai K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
91	2017/1	第13回神戸水素クラスター勉強会	グリーン水素社会への展望	太田健一郎
92	2017/1	18th International Workshop on Computational Physics and Materials Science: Total Energy and Force Methods	Oxygen reduction reaction on the defective tetragonal ZrO ₂ (101) surface	山本良幸 笠松秀輔 杉野修

93	2017/3	触媒学会界面分子変換研究会・日本表面科学会触媒表面科学研究部会合同ワークショップ 「放談会：触媒研究の最前線と未来」	第一原理計算を基盤とした酸化物触媒の活性メカニズム解析	笠松秀輔
94	2017/3	兵庫県立大学次世代水素触媒共同研究センター平成 28 年度シンポジウム	スプリング 8 を活用した 固体高分子形燃料電池本格普及のための脱貴金属・脱炭素酸素還元触媒の開発	石原顕光
95	2017/3	アメリカ物理学会 March meeting	First-principles study of oxygen reduction reaction on the tetragonal ZrO ₂ (101) surface	山本良幸 笠松秀輔 杉野修
96	2017/3	電気化学会第 84 回大会	酸化チタンをベースとした PEFC 用酸素還元触媒の活性影響因子の検討	東海翼 石原顕光 永井崇昭 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
97	2017/3	電気化学会第 84 回大会	PEFC 用非白金カソードとしての酸化物チタンへのニオブ添加効果の検討	長野薫 石原顕光 武楚萌 永井崇昭 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
98	2017/3	電気化学会第 84 回大会	PEFC 用脱貴金属・脱炭素酸化物系触媒のための導電性酸化物担体の開発	五十嵐光 石原顕光 永井崇昭 松澤幸一 Teko Napporn 光島重徳 太田健一郎

99	2017/5	第24回燃料電池シンポジウム	PEFC用カソード触媒に関する基礎検討 (XVI) ~異元素ドーパド酸化チタンベース触媒の開発	石原顕光 永井崇昭 東海翼 長野薫 五十嵐光 松澤幸一 今井英人 光島重徳 太田健一郎
100	2017/5	第24回燃料電池シンポジウム	PEFC用脱貴金属脱炭素系触媒のための導電性酸化物担体の高比表面積化	五十嵐光 石原顕光 黒田義之 松澤幸一 Teko Napporn 光島重徳 太田健一郎
101	2017/5	第24回燃料電池シンポジウム	PEFC用非白金カソードとしての酸化チタンへの異元素添加効果の検討	東海翼 石原顕光 永井崇昭 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
102	2017/5	第24回燃料電池シンポジウム	アークプラズマ蒸着法による酸化チタンをベースとしたPEFC用酸素還元触媒の活性発現条件の追求	長野薫 石原顕光 永井崇昭 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
103	2017/5	第24回燃料電池シンポジウム	固体高分子形燃料電池に向けた金属酸化物非白金触媒の開発	汪海林 李建燦 今井卓也 古谷和男 石原顕光 太田健一郎
104	2017/5	231th ECS	Development of NPGM oxide cathode without carbon support for PEFCs	K. Ota T. Nagai K. Matsuzawa S. Mitsushima A. Ishihara

105	2017/6	HYPOTHESIS XII	Fundamentals of NPGM oxide cathode without carbon support for PEFCs	K. Ota T. Nagai K. Matsuzawa S. Mitsushima A. Ishihara
106	2017/7	第 27 回電極材料研究発表会	PEFC 用酸化物系非白金触媒の開発と反応機構の検討	汪海林 今井卓也 古谷和男 李建燦 石原顕光 太田健一郎
107	2017/8	11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists	Oxygen reduction reaction on a defective ZrO ₂ surface	Y. Yamamoto S. Kasamatsu O. Sugino
108	2017/8	68th Annual ISE Meeting	Development of group 4 and 5 oxide-based cathodes for PEFCs	A. Ishihara S. Tominaka T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa T. W. Napporn S. Mitsushima K. Ota
109	2017/8	68th Annual ISE Meeting	Development of conductive oxides as support of precious-metal- and carbon-free oxide-based cathodes for PEFCs	H. Igarashi A. Ishihara S. Tominaka T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa T. W. Napporn S. Mitsushima K. Ota
110	2017/8	10th International Summer School on Advanced Studies of PEFC	Environmental impact factor for hydrogen energy	K. Ota

111	2017/8	10th International Summer School on Advanced Studies of PEFC	Morphology-controlled titanium oxide nano-particles as supports of cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells	YB. Ma Y. Ohgi T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa Y. Liu S. Mitsushima A. Ishihara
112	2017/8	10th International Summer School on Advanced Studies of PEFC	Development of conductive oxide as catalyst support of precious-metal-free oxide based cathode for PEFCs	H. Igarashi A. Ishihara T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa T. W. Napporn S. Mitsushima K. Ota
113	2017/8	10th International Summer School on Advanced Studies of PEFC	Effect of conductive substance addition to nb-doped titanium oxides as non-platinum oxide-based cathodes for PEFC	T. Tokai A. Ishihara T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
114	2017/8	10th International Summer School on Advanced Studies of PEFC	Model electrode of oxygen reduction catalyst for PEFCs based on titanium oxide by arc plasma deposition	K. Nagano A. Ishihara T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
115	2017/8	The 9th Asian Conference on Electrochemical Power Sources 2017	Nitrogen-doped zirconium oxide catalysts for PEFCs	K. Lee H. Aang K. Ota A. Ishihara
116	2017/8	The 9th Asian Conference on Electrochemical Power Sources 2017	Challenges toward NPGM oxide cathode with their oxide support for advanced PEFCs	K. Ota, T. Nagai K. Matsuzawa Y. Kuroda S. Mitsushima A. Ishihara

117	2017/8	IUMRS-ICAM 2017	Morphology- controlled titanium oxide nano- particles as supports of cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells	YB. Ma H. Igarashi T. Nagai K. Matsuzawa S. Mitsushima Y. Liu A. Ishihara
118	2017/8	IUMRS-ICAM 2017	Evaluation of oxygen reduction activity of oxide- based powder catalysts for PEFC	T. Tokai A. Ishihara T. Nagai K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
119	2017/8	IUMRS-ICAM 2017	Model electrode of oxygen reduction catalyst for PEFC based on titanium oxide by Arc plasma deposition	K. Nagano A. Ishihara T. Nagai K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
120	2017/8	IUMRS-ICAM 2017	Reaction mechanism of oxide-based electrocatalysts as non-platinum cathodes for PEFCs	T. Nagai A. Ishihara Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
121	2017/8	WATOC2017	Oxygen reduction reaction on a defective ZrO_2 surface	Y. Yamamoto
122	2017/8	日本物理学会	ZrO_2 表面における 欠陥誘起酸素還元反 応	山本良幸 笠松秀輔 杉野修
123	2017/9	TIA ポスター交流会	Oxygen reduction reaction on a defective oxide surface	Y. Yamamoto
124	2017/9	日本物理学会	ZrO_2 表面における 欠陥誘起酸素還元反 応	山本良幸

125	2017/9	2017年秋季大会電気化学会	4族遷移金属酸化物をベースとした固体高分子形燃料電池用酸素還元触媒の開発	石原顕光 永井崇昭 富中悟史 黒田義之 荒尾正純 松本匡史 松澤幸一 今井英人 光島重徳 太田健一郎
126	2017/9	第49回化学工学会	ESR法を用いた燃料電池用酸化触媒の構造解析	今井卓也 汪海林 村瀬典子 李建燦 古川貢 石原顕光 太田健一郎
127	2017/10	CPMD2017	Improved accuracy required for simulating energy conversion	O. Sugino
128	2017/10	Asian 20 workshop	Oxygen reduction reaction on defective TiO ₂ surfaces	Y. Yamamoto
129	2017/10	232nd ECS	Factors which affect oxygen reduction activity of niobium added titanium oxides as non-platinum cathodes for PEFCs	K. Ota T. Nagai Y. Tamura M. Arao M. Matsumoto K. Matsuzawa H. Imai T. W. Napporn S. Mitsushima A. Ishihara
130	2017/10	第9回「よこはま水素エネルギー協議会」セミナー	固体高分子形燃料電池本格普及のための脱貴金属・脱炭素酸素還元触媒の開発	石原顕光

131	2017/10	第10回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー	ハードテンプレート法によるPEFC脱貴金属カソード触媒のための導電性酸化物担体の開発	五十嵐光 石原顕光 永井崇昭 黒田義之 松澤幸一 Teko Napporn 光島重徳 太田健一郎
132	2017/10	第10回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー	PEFC用脱白金脱炭素カソード触媒の高活性化の検討	東海翼 石原顕光 永井崇昭 黒田義之 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
133	2017/10	第10回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー	量子トンネル効果を用いた絶縁性酸化物のPEFC用カソードとしての酸素還元活性発現条件の検討	長野薫 石原顕光 永井崇昭 黒田義之 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
134	2017/10	International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth	Morphology-controlled titanium oxide nanoparticles as supports of cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells	YB. Ma H. Igarashi Y. Ohgi T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima Y. Liu A. Ishihara
135	2017/10	International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth	Development of mesoporous conductive oxides as support of precious-metal- and carbon-free oxide-based cathode for PEFCs	H. Igarashi A. Ishihara T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa T. W. Napporn S. Mitsushima K. Ota

136	2017/10	International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth	Effect of imparting electrical conductivity to Nb-doped titanium oxides as non-platinum oxide-based cathodes for PEFC	T. Tokai A. Ishihara T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
137	2017/10	International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth	Model electrode of oxygen reduction catalyst for PEFCs based on titanium oxide by Arc plasma deposition	K. Nagano A. Ishihara T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
138	2017/10	International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth	Challenges toward precious-metal- and carbon-free oxide cathode for advanced PEFCs	A. Ishihara T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
139	2017/11	PCOMS シンポジウム	欠陥のある酸化物表面における酸素還元反応	山本良幸
140	2017/11	第 58 回電池討論会	Structure analysis of active sites in a Nb-doped titanium oxide oxygen reduction electrocatalyst for PEFCs	S. Chauhan M. Arao C. Yogi M. Matsumoto H. Imai A. Ishihara T. Tokai T. Nagai K. Ota

141	2017/11	第 58 回電池討論会	導電性チタン酸化物を用いた PEFC 用脱貴金属酸化物系触媒のための酸化物担体の開発	五十嵐光 石原顕光 永井崇昭 黒田義之 松澤幸一 Teko Napporn 光島重徳 太田健一郎
142	2017/11	2nd Hydrogen Forum	Hydrogen and fuel cells for the future sustainable growth	K. Ota
143	2017/11	第 56 回電子スピンスイエンズ学会年会	ESR による燃料電池の酸化チタン触媒のメカニズム解析	遠藤夏実 石原顕光 太田健一郎 村瀬展子 李建燦 古川貢
144	2017/12	第 37 回水素エネルギー協会大会	Morphology-controlled titanium oxide nanoparticles as supports of cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells	YB. Ma T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa Y. Liu S. Mitsushima A. Ishihara
145	2017/12	第 37 回水素エネルギー協会大会	アークプラズマ蒸着法を用いた PEFC 用非白金酸化物カソード粉末触媒の評価	島袋航 石原顕光 永井崇昭 黒田義之 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
146	2017/12	第 37 回水素エネルギー協会大会	固体高分子形燃料電池用カソードモデル電極としての Nb ドープ TiO ₂ 単結晶の酸素還元活性評価	平田惇二 石原顕光 永井崇昭 黒田義之 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎

147	2017/12	7th European Fuel Cells(EFC2017)	Challenges of npgm oxide cathode with metal oxide support for advanced PEFCs	K. Ota. T. Nagai K. Matsuzawa Y. Kuroda S. Mitsushima A. Ishihara
148	2018/1	高分子学会 17-2 水素・燃料電池研究会	固体高分子形燃料電池用非白金触媒の開発	李建燦 石原顕光 太田健一郎
149	2018/1	高分子学会燃料電池利用研究会	先進 PEFC のための脱貴金属・脱炭素酸化物系酸素還元触媒の開発	石原顕光 太田健一郎 杉野修 今井英人 李建燦
150	2018/3	第 14 回国際水素・燃料電池展 FC EXPO 2018	固体高分子形燃料電池の高機能化を目指した 4・5 族酸化物系酸素還元触媒の研究開発	石原顕光
151	2018/3	アメリカ物理学会	First-principles study of oxygen reduction reaction on defective TiO ₂ surfaces	Y. Yamamoto
152	2018/3	日本物理学会	欠陥のある TiO ₂ における酸素還元反応の第一原理計算	山本良幸
153	2018/3	電気化学 85 回大会	酸化チタンモデル電極を用いた PEFC 非貴金属触媒カソードの活性影響因子の検討	平田惇二 石原顕光 永井崇昭 黒田義之 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎

154	2018/3	電気化学 85 回大会	4 族酸化物のナノ粒子化による PEFC 用脱白金酸素還元粉末触媒の高活性化	島袋航 石原顕光 永井崇昭 黒田義之 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
155	2018/3	日本化学会第 98 春季大会	これからの持続社会を担うグリーン水素と燃料電池	太田健一郎
156	2018/4	物性研スパコン共同利用・CCMS 合同研究会	チタニア表面における欠陥誘起の酸素還元反応	山本良幸 笠松秀輔 杉野修
157	2018/5	IPHE Forum Yokohama	Hydrogen and fuel cells for the future sustainable growth	K. Ota
158	2018/5	第 25 回燃料電池シンポジウム	PEFC 用カソード触媒に関する基礎検討 (X VII)～元素による活性点形成の違い～	石原顕光
159	2018/5	第 25 回燃料電池シンポジウム	アークプラズマ蒸着法を用いた PEFC 用脱白金酸化物粉末触媒の高活性化	島袋航 石原顕光 永井崇昭 黒田義之 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
160	2018/5	第 25 回燃料電池シンポジウム	酸化チタン単結晶モデル電極を用いた ORR 活性影響因子の検討	平田惇二 石原顕光 永井崇昭 黒田義之 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎

161	2018/6	22nd World Hydrogen Energy Conference (WHEC2018)	Challenges of group 4 and 5 metal oxide cathode without carbon support for future advanced PEFCs	K. Ota T. Nagai K. Matsuzawa Y. Kuroda S. Mitsushima A. Ishihara
162	2018/6	Grand Renewable Energy 2018 International Conference and Exhibition	Effect of nb doping for enhancing orr activity of nb-doped titanium oxide electro-catalyst	S. Chauhan M. Arao C. Yogi M. Matsumoto H. Imai T. Tokai T. Nagai A. Ishihara K. Ota
163	2018/6	日本印刷学会第139回研究発表会	酸化物系非白金触媒を用いた触媒インク調整プロセスの検討	盛岡弘幸 石原顕光 太田健一郎
164	2018/7	The International Summer Workshop 2018 on First-Principles Electronic Structure Calculations	Ab initio Pourbaix diagram of defective oxide: A feasible study of SCAN and ACFDT-RPA functional	山本良幸 笠松秀輔 杉野修
165	2018/7	中日電池技術ピーク BBS 及び第四回中国エネルギー貯蔵技術交流会	Hydrogen and fuel cells for our future sustainable growth	K. Ota
166	2018/7	Fuel Cells, Gordon Research Conference	Challenges of group 4 and 5 metal oxide cathode with their oxide support for future advanced PEFCs	K. Ota T. Nagai K. Matsuzawa Y. Kuroda S. Mitsushima A. Ishihara

167	2018/8	TOCAT8	Emergence of oxygen reduction activity of titanium oxide-based compounds as non-platinum cathode for PEFCs	A. Ishihara
168	2018/8	第8回国際燃料電池ワークショップ 2018	Emergence of oxygen reduction activity of group 4 oxide-based compounds as non-platinum cathode for polymer electrolyte fuel cells	A. Ishihara T. Nagai M. Arao Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Tominaka H. Imai O. Sugino S. Mitsushima K. Ota
169	2018/8	第8回国際燃料電池ワークショップ 2018	Oxygen reduction activity of group 4 and 5 oxide-based compounds as non-platinum cathode for PEFCs	A. Ishihara K. Ota
170	2018/8	11th International Summer School on PEFCs	Effect of adding nb to titanium oxides as non-platinum oxide-based cathodes for PEFC	T. Tokai A. Ishihara T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
171	2018/8	11th International Summer School on PEFCs	Model electrode of oxygen reduction catalyst for PEFCs based on zirconium oxide by arc plasma deposition	K. Nagano A. Ishihara T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota

172	2018/8	11th International Summer School on PEFCs	New approach for enhancement of stability and oxygen reduction activity by ion implantation method	J. Hirata A. Ishihara T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
173	2018/8	11th International Summer School on PEFCs	Effect of formation of electron conduction path on zirconia surface on oxygen reduction activity	W. Shimabukuro A. Ishihara T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota
174	2018/8	11th International Summer School on PEFCs	Oxygen reduction activity of zirconium oxide-based compounds prepared by arc plasma deposition method	W. Shimabukuro S. Tominaka T. Nagai M. Arao M. Matsumoto Y. Kuroda K. Matsuzawa H. Imai S. Mitsushima K. Ota A. Ishihara
175	2018/8	IFCW2018	Oxygen reduction activity of group 4 and 5 oxide-based compounds as non-platinum cathode for PEFCs	A. Ishihara

176	2018/8	International Symposium on Electrocatalysis (ECAT2018)	Morphology-controlled high durability titanium oxide nanoparticles as supports of cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells	YB. Ma T. Nagai Y. Ohgi Y. Kuroda K. Matsuzawa Y. Liu S. Mitsushima A. Ishihara
177	2018/9	69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Effect of crystalline distortion on oxygen reduction activity of titanium oxide-based compounds as non-platinum cathode for PEFCs	A. Ishihara
178	2018/9	日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム	グリーン水素社会を担う電気化学システム	太田健一郎
179	2018/9	日本物理学会 2018 年秋季大会	TiO ₂ -酸性溶液界面における酸素還元反応の第一原理計算	山本良幸 笠松秀輔 杉野修
180	2018/9	2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2018)	Green hydrogen and fuel cells for the future sustainable growth	K. Ota
181	2018/9	Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science	First-principles study of oxygen reduction reaction on defective TiO ₂ surfaces	山本良幸 笠松秀輔 杉野修
182	2018/9	PCoMS シンポジウム&計算物質科学スーパーコンピューター共同事業報告会	TiO ₂ 電極触媒の電気化学的安定性の第一原理計算	山本良幸 笠松秀輔 杉野修

183	2018/9	ECS and SMEQ Joint International Meeting	Fundamental studies for development of NPGM oxide cathode without carbon support for advanced PEFCs	K. Ota
184	2018/10	触媒学会燃料電池 関連触媒研究会第 11 回新電極シンポ ジウム&宿泊セミナー	アークプラズマ蒸着 法を用いた PEFC 用脱白金酸化物粉末 触媒の高活性化	島袋航 石原顕光 富中悟史 永井崇昭 黒田義之 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎
185	2018/11	FCDIC 第 33 回セ ミナー	グリーン水素時代の 燃料電池	太田健一郎
186	2018/11	新化学技術推進協 会 電子情報技術 部会 次世代エレ クトロニクス分科 会	先進的固体高分子形 燃料電池のための脱 貴金属・脱炭素酸化 物酸素還元触媒の開 発	石原顕光
187	2018/11	第 42 回電解技術討 論会	これからの持続型社 会を担うグリーン水 素	太田健一郎
188	2018/11	第 38 回水素エネル ギー協会大会	固体高分子形燃料電 池用チタン酸化物ベ ース酸素還元触媒の 開発	足立吉徳 永井崇昭 黒田義之 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎 石原顕光
189	2018/12	AAIME2018	Polymer electrolyte fuel cells for our future sustainable growth	K. Ota T. Nagai K. Matsuzawa Y. Kuroda S. Mitsushima A. Ishihara

190	2018/12	TIA かけはしポスター交流会 2018 「—計算と計測のデータ同化による革新的物質材料解析手法の調査—」	First-principles design of TiO ₂ electrocatalyst for oxygen reduction reaction	Y. Yamamoto S. Kasamatsu O. Sugino
191	2018/12	ポスト「京」重点課題5 第5回公開シンポジウム	欠陥のある TiO ₂ における酸素還元反応中間体吸着エネルギー間関係	山本良幸 笠松秀輔 杉野修
192	2018/12	第28回日本MRS年次大会	Effects of adding foreign elements to titanium oxides as non-platinum oxide-based cathodes for PEFC	T. Tokai T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota A. Ishihara
193	2018/12	第28回日本MRS年次大会	Model electrode of oxygen reduction catalyst for PEFCs based on zirconium oxide by arc plasma deposition	K. Nagano T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota A. Ishihara
194	2018/12	第28回日本MRS年次大会	Oxygen reduction activity of zirconium oxide-based compounds prepared by arc plasma deposition method	W. Shimabukuro S. Tominaka T. Nagai M. Arao M. Matsumoto Y. Kuroda K. Matsuzawa H. Imai S. Mitsushima K. Ota A. Ishihara

195	2019/3	American Physical Society March meeting 2019	Exceptional scaling relation exhibited by oxygen reduction reaction intermediates at defective oxides	Y. Yamamoto S. Kasamatsu O.Sugino
196	2019/3	日本物理学会第 74 回年次大会	TiO ₂ 表面における酸素還元反応中間体吸着エネルギーのスケーリング関係の第一原理計算	山本良幸 笠松秀輔 杉野修
197	2019/3	電気化学会第 86 回大会	PEFC 用酸化カソード開発のための酸化チタンナノ粒子の酸性電解質中での安定性評価	北村祐仁 松澤幸一 太田健一郎 石原顕光
198	2019/3	電気化学会第 86 回大会	PEFC 用非貴金属カソードのためのカーボンを用いた 4 族酸化物の酸素還元影響因子の解明	足立吉徳 永井崇昭 黒田義之 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎 石原顕光
199	2019/4	HYPOTHESIS XIV	Green hydrogen and fuel cells for our future sustainable growth	K. Ota T. Nagai K. Matsuzawa Y. Kuroda S. Mitsushima A. Ishihara
200	2019/5	第 26 回燃料電池シンポジウム	PEFC 用カソード触媒に関する基礎検討 (XVIII) ~酸化チタンベース触媒のニオブ添加効果~	石原顕光 永井崇昭 東海翼 黒田義之 松澤幸一 富中悟史 今井英人, 杉野修 光島重徳 太田健一郎

201	2019/5	第 26 回燃料電池シンポジウム	PEFC 用酸化物担体のための異元素ドーパ酸化チタンの物性制御因子の解明	井上裕太 松澤幸一 永井崇昭 太田健一郎 石原顕光
202	2019/5	第 26 回燃料電池シンポジウム	カーボンを用いた PEFC 用 4 族金属酸化物カソード触媒の開発	足立吉徳 永井崇昭 黒田義之 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎 石原顕光
203	2019/5	第 26 回燃料電池シンポジウム	アークプラズマ蒸着法による PEFC 用脱白金酸化物系酸素還元粉末触媒の開発	島袋航 富中悟史 永井崇昭 荒尾正純 松本匡史 黒田義之 松澤幸一 今井英人, 光島重徳 太田健一郎 石原顕光
204	2019/5	第 26 回燃料電池シンポジウム	PEFC 用非白金カソード開発に向けた酸化チタン系材料の酸性電解質中での安定性評価	北村祐仁 松澤幸一 太田健一郎 石原顕光
205	2019/5	235th ECS Meeting	Green hydrogen and polymer electrolyte fuel cells for our future sustainable growth	K. Ota T. Nagai K. Matsuzawa Y. Kuroda S. Mitsushima A. Ishihara

206	2019/7	EFCF 2019 – Low-Temperature Fuel Cells, Electrolysers & H2 Processing Fundamentals and Engineering Design	Green hydrogen and PEFCs for our future sustainable growth	K. Ota T. Nagai K. Matsuzawa Y. Kuroda S. Mitsushima A. Ishihara
207	2019/7	ISTCP 2019	Scaling relation between adsorption energies of oxygen reduction reaction intermediates at defective TiO ₂ surfaces	Y. Yamamoto S. Kasamatsu O. Sugino
208	2019/8	70th Annual ISE Meeting	Group 4 and 5 metal oxide cathode catalysts for advanced PEFCs	K. Ota T. Nagai K. Matsuzawa Y. Kuroda S. Mitsushima A. Ishihara
209	2019/9	2019 年電気化学秋季大会	Challenges of PGM- and carbon-free cathodes based on metal oxides for future advanced PEFCs	A. Ishihara S. Tominaka T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima H. Imai O. Sugino K. Ota
210	2019/9	2019 年電気化学秋季大会	固体高分子形燃料電池用ジルコニア系酸素還元粉末触媒の開発	島袋航 富中悟史 永井崇昭 荒尾正純 松本匡史 黒田義之 松澤幸一 今井英人 光島重徳 太田健一郎 石原顕光

211	2019/9	2019 年電気化学秋季大会	PEFC 用非貴金属カソードのためのTiO _x ベース触媒の開発	足立吉徳 永井崇昭 大城善郎 黒田義之 松澤幸一 光島重徳 太田健一郎 石原顕光
212	2019/9	Electrolysis and Fuel Cell Discussions conference in 2019	Oxygen reduction activity of group 4 and 5 oxide-based cathodes for polymer electrolyte fuel cells	A. Ishihara K. Ota
213	2019/9	第 124 回触媒討論会	スパッタリング法を用い回転ドラム中で攪拌したカーボンブラックにジルコニアを堆積させ調製したカソード触媒の酸素還元反応活性	亀山直幹 永島大 久保田純
214	2019/9	IUMRS-ICA2019	Development of highly stable oxide-based electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells and water electrolyzers toward applications of Green Hydrogen	Y. Kuroda T. Nagai K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota A. Ishihara

215	2019/9	IUMRS-ICA2019	Oxygen Reduction Activity of Group 4 Metal Oxide-Based Compounds Prepared by Arc Plasma Deposition	W. Shimabukuro S. Tominaka T. Nagai M. Arao Y. Kuroda K. Matsuzawa H. Imai S. Mitsushima K. Ota A. Ishihara
216	2019/9	IUMRS-ICA2019	Factors affecting ORR activity of carbon nanotubes covered with Nb doped Titanium oxide for PEFC cathodes	Y. Adachi T. Nagai Y. Kuroda K. Matsuzawa S. Mitsushima K. Ota A. Ishihara
217	2019/9	IUMRS-ICA2019	Development of Nb-doped TiO ₂ supports using SiO ₂ coating as non-carbon supports for PEFC	Y. Inoue K. Matsuzawa YB. Ma T. Nagai Y. Kuroda K. Ota A. Ishihara
218	2019/9	IUMRS-ICA2019	Stability of 4 metal oxide-based nanoparticles in acidic electrolytes for non-platinum cathode in PEFC	Y. Kitamura K. Matsuzawa T. Nagai Y. Kuroda K. Ota A. Ishihara
219	2019/9/	International Forum on Advanced Materials (IFAM2019)	Green Hydrogen and Fuel Cells for Our Future Sustainable Growth	K. Ota

220	2019/10	236th ECS Meeting	Emergence of oxygen reduction activity of group 4 and 5 oxide-based cathodes for polymer electrolyte fuel cells	A. Ishihara K. Ota
221	2019/10	236th ECS Meeting	Oxygen reduction activity of Nb-doped titanate nanosheets in an acidic electrolyte	Y. Nakashima A. Ishihara S. Mitsushima Y. Kuroda
222	2019/12	8th European Fuel Cell Technology & Applications Piero Lunghi Conference	Green Hydrogen and advanced PEFCs without NPGM and carbon for our sustainable growth	K. Ota T. Nagai K. Matsuzawa Y. Kuroda S. Mitsushima A. Ishihara
223	2019/12	Materials Research Meeting 2019	Preparation of ZrO ₂ /C cathode catalysts as an alternative of Pt/C for polymer electrolyte fuel cells	J. Kubota M. Matsuyama

(3) 特許出願

No.	出願日	出願番号	発明の名称	出願人
1	2016/5/13	特願 2016-096212	酸素還元触媒及びその製造方法	昭和電工株式会社
2	2016/5/13	特願 2016-096213	酸素還元触媒の製造方法	昭和電工株式会社
3	2016/12/22	特願 2016-249352	酸素還元触媒	横浜国立大学, 昭和電工株式会社
4	2016/12/22	特願 2016-249353	酸素還元触媒	横浜国立大学, 昭和電工株式会社
5	2017/6/8	特願 2017-113542	酸化チタン電極触媒, 可逆型燃料電池, 空気二次電池及び酸化チタン電極触媒の製造方法	横浜国立大学, 物質・材料研究機構

6	2017/8/31	特願 2017-167402	酸素還元触媒及びその用途	昭和電工株式会社, 横浜国立大学, 新潟大学
7	2017/12/27	PCT/JP2017/046108	酸素還元触媒	昭和電工株式会社, 横浜国立大学
8	2017/12/27	PCT/JP2017/046109	酸素還元触媒	昭和電工株式会社, 横浜国立大学
9	2017/12/27	PCT/JP2017/046946	酸素還元触媒, 膜電極接合体及び燃料電池	昭和電工株式会社
10	2017/8/31	特願 2017-167403	酸素還元触媒及びその用途	昭和電工株式会社, 横浜国立大学, 新潟大学
11	2018/1/16	特願 2018-004813	酸素還元触媒	昭和電工株式会社
12	2018/1/16	特願 2018-004814	酸素還元触媒	昭和電工株式会社
13	2019/6/12	特願 2019-109815	酸素還元触媒、燃料電池、空気電池及び酸素還元触媒の製造方法	横浜国立大学

(4) 受賞実績

No.	年月	賞名	受賞者
1	2015/5	第 22 回燃料電池シンポジウム 優秀ポスター賞	田村柚子
2	2015/10	66th ISE meeting 優秀ポスター賞	T. Hayashi
3	2015/10	66th ISE meeting 優秀ポスター賞	M. Hamazaki
4	2015/10	第 8 回新電極触媒シンポジウム 優秀ポスター賞	林智輝
5	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジウム 優秀ポスター賞	武楚萌
6	2016/9	第 34 回夏の学校 (電気化学会) 優秀ポスター賞	五十嵐光
7	2016/10	燃料電池関連触媒研究会 (触媒学会) 優秀ポスター賞	田村柚子
8	2016/12	Award for Encouragement of the 26th Annual Meeting of MRS-J	H. Igarashi
9	2016/12	Award for Encouragement of the 26th Annual Meeting of MRS-J	Y. Tamura
10	2017/3	第 84 回電気化学会大会 優秀ポスター賞	五十嵐光
11	2017/5	第 24 回燃料電池シンポジウム 優秀ポスター賞	五十嵐光

12	2017/10	NENCS Poster Award (Student)	H. Igarashi
13	2018/10	触媒学会燃料電池関連触媒研究会第11回新電極シンポジウム&宿泊セミナー 優秀ポスター賞	島袋航
14	2019/5	第26回燃料電池シンポジウム 優秀ポスター賞	島袋航

(5) 雑誌等への掲載・総説等

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2015/4	日本経済新聞 26面(2015/4/7)	水素は今後どう使われる？	
2	2015/11	ペトロテック(石油学会), 38(11), 846-850(2015)	固体高分子形燃料電池の本格普及に向けた酸化物系非貴金属酸素還元触媒の開発	石原顕光 太田健一郎
3	2016/1	読売新聞 横国大読売講座(2016/1/10)	水素燃料と自動車軽量化	
4	2016/3	水素エネルギーシステム(水素エネルギー協会), 41(1), 7-15(2016)	水素エネルギーシステムにおける酸素電極反応	石原顕光 杉野修
5	2016/10	燃料電池(燃料電池開発情報センター), 16(2), 19-24(2016)	非貴金属酸化物系カソードの研究開発	石原顕光 太田健一郎
6	2016/12	京算百景(一般財団法人高度情報科学技術研究機構神戸センター発行)	燃料電池の電極表面反応の謎に挑む	杉野修
7	2016/12	朝日新聞神奈川版	元気の秘訣	
8	2018/1	触媒(触媒学会), 60(6), 302-307(2018)	酸素還元電極触媒の脱貴金属への挑戦	石原顕光 太田健一郎
9	2018/1	月刊JETI, 66(1) 121-125(2018)	横浜国立大学グリーン水素研究センターの活動紹介と社会貢献	太田健一郎 石原顕光 永井崇昭

10	2019/6	工業材料 (日刊 工業新聞社), 67(7), 42-45 (2019)	酸化物系酸素還元触媒	石原顕光 太田健一郎
----	--------	---	------------	---------------

委託先：東京工業大学

①- (ロ-2) 「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析（カーボン系）」

●成果ガマリ（実施期間：2017年度～2019年度終了(または予定)

- ・RRDEにおいて、疑似4電子還元の補正が可能な新規解析手法を確立、反応電流の真の内訳を定量的に求めることに成功した。
- ・Fe/N/C系非白金触媒を用いたMEAの性能向上余地を予測した。
- ・Fe/N/C系非白金触媒の劣化要因を特定した。

●背景/研究内容・目的

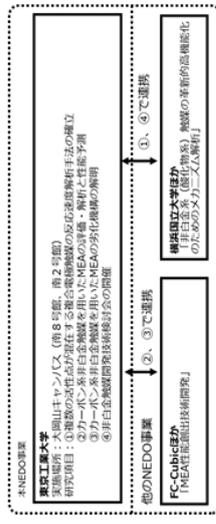
固体高分子形燃料電池の本格普及のために、非白金カソード触媒の開発が求められている。Fe、N、C源を含む前駆体を熱処理して得るカーボン系カソード触媒は、非白金触媒として極めて高活性であるが、燃料電池自動車の動力源とするには、触媒活性と耐久性を革新的に向上させる必要がある。そのためには非白金カソード触媒による酸素還元反応の反応機構、および劣化機構の解明が、極めて重要である。

そこで本事業では、カーボン系非白金カソード触媒の研究開発に関してこれまで本学が蓄積してきた経験を最大限活用し、反応速度解析、活性点構造解析、およびMEAの評価・解析に取り組むことにより、カーボン系非白金触媒の革新的高機能化に繋がる知見を提供することを目的とした。

●研究目標

実施項目	目標
①	RRDEボルタマンノリーにおいて反応電流を分離する手法を確立すること。特にFe/N/C系以外の触媒（酸化物系やPt/C系）に適用できるように、手法の実証、改良が完了していること。
②	カーボン系非白金触媒を用いたMEAの評価とその解析、および解析モデルの実証・改良により、触媒の改良によるMEAの性能向上が予測できる手法を確立すること。
③	<i>in-situ</i> 放射光分光などの解析手法を駆使して、カーボン系非白金触媒の劣化要因が特定されていること。
④	酸化物系触媒を開発するグループと連携して、測定や開発に伴う非白金触媒共通の課題、性能向上の指針を共有すること。

●実施体制及び分担等



●これまでの実施内容／研究成果

①複数の活性点が混在する複合電極触媒の反応速度解析手法の確立
酸素の4電子還元速度定数 k_1 、2電子還元速度定数 k_2 、および過酸化水素の2電子還元速度定数 k_3 が共存する酸素還元反応について、 k_1 、 k_2 、 k_3 、およびそれぞれに対応する反応電流 I_1 、 I_2 、 I_3 を、回転リングディスク電極 (RRDE) ボルトマンノリーによって定量的に求める手法を開発した。その結果、酸性条件下でのFe/N/C系と塩基性条件下のN/C系触媒はかなりの割合で2+2電子還元により酸素還元が進行するのに対し、酸性条件下のN/C系触媒、および塩基性条件下のFe/N/C系触媒は、それぞれ2電子還元と4電子還元を選択的であることが明らかとなった。

②カーボン系非白金触媒を用いたMEAの評価・解析と性能予測
東工大で作製したFe/N/C系触媒を用いて取得したI-V曲線について、MEA性能創出技術開発事業において東京大学河瀬らが開発した無次元モジュラス法を用いて、モデル解析を実施した。活性点密度や触媒層の厚みを変化させた際のMEAが示す性能を、定量的に予測する手法が確立された。

③カーボン系非白金触媒を用いたMEAの劣化機構の解明
東工大で作製したFe/N/C系触媒を用いて単セルを作成し、発電中のFe K殻吸収スペクトルを、*in-situ*測定により追跡した。*in-situ* X線吸収分光は、Spring-8 BL36XUにおいて、電気通信大学と日産アークの支援を受けて実施した。その結果、発電中にFe種が溶出する様子を、リアルタイムで追跡することに成功した。

④非白金触媒開発技術検討会の開催
触媒の性能評価に関する注意点、ハイブリッド触媒の作製法の検討など、非白金触媒の革新的高機能化に資する多くの知見を共有することができた。

●今後の課題

本事業で得られた、カーボン系非白金触媒の革新的高機能化に繋がる知見をフィードバックし、触媒の高活性化や劣化対策を具現化することが重要である。

●実用化・事業化の見通し

非白金触媒開発の最終的な目標は、カーボンが完全に非白金化された燃料電池システムを2040年以降の大量普及期までに実現することである。今後少なくとも5年間は、上記課題を克服する触媒開発に注力し、非白金触媒の革新的高機能化に見通しをつけた後に、低負荷用途から順次事業化を図る。

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
①	反応電流の真の内訳を知る手法	◎
②	MEAの性能向上余地の予測	○
③	Fe/N/C系触媒の劣化要因	○
④	非白金触媒の課題の共有	○

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	7	15	1

課題番号：①-（ロ-2）

研究開発名：「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／

普及拡大化基盤技術開発／

非白金系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析（カーボン系）」

委託先名

国立大学法人東京工業大学

1. 研究開発の概要

1. 1 研究開発の目的

白金は優れた電極特性から、単体もしくは合金として固体高分子形燃料電池（PEFC）用電極触媒として用いられているが、埋蔵量は 39,000 トンと推定され、価格も高価であることから燃料電池の本格普及に際して、大きな問題となる。白金の使用量を削減する試みも行われてきているが、特にカソード極側で白金の安定性、更には溶解が起こることが深刻な問題となっており、白金の削減には限界がある状況となっている。そのため、2025 年度以降の自動車用燃料電池の大量普及期の実用化を見据え、白金代替電極触媒の開発がこれまで以上に強く求められている。古くから白金を用いない非白金酸素還元触媒の研究は行われてきており、現在でも鉄-窒素を含む前駆体を熱処理して得るカーボン系触媒、あるいは 4 及び 5 族遷移金属をベースとした酸化物系触媒の開発が盛んに行われているが、自動車用燃料電池のカソード触媒として実用化するためには、触媒活性と耐久性に関してさらなる革新的高機能化が必須であり、そのためには非白金カソード触媒による酸素還元反応の反応機構、および劣化機構の解明が、極めて重要である。

本学は、2010-2014 年度に、NEDO の「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／カーボンアロイ触媒」に関する事業（旧 CAC プロジェクト）において中心的役割を果たし、ポリイミド微粒子の熱処理によって、非白金カソード触媒として世界最高性能を示すカーボン系カソード触媒の開発に成功した。また 2015-2017 年度には、「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価」に関する事業に参画し、複数の活性点が共存する複合電極触媒の反応電流の内訳を正確に記述する新手法の開発に成功した。このように本学は、カーボン系非白金カソード触媒の開発、およびメカニズム解析において優れた実績を有している。

以上のような背景を鑑み本事業では、カーボン系非白金カソード触媒の研究開発に関してこれまで本学が蓄積してきた経験を最大限活かし、反応速度解析、活性点構造解析、および MEA の評価・解析に取り組むことによって、カーボン系非白金触媒の革新的高機能化に繋がる知見を提供することを目的とした。

1. 2 実施体制と実施項目

上記に示した目的を達成するために、図1に示す体制のもと、以下に示す4項目を実施した。

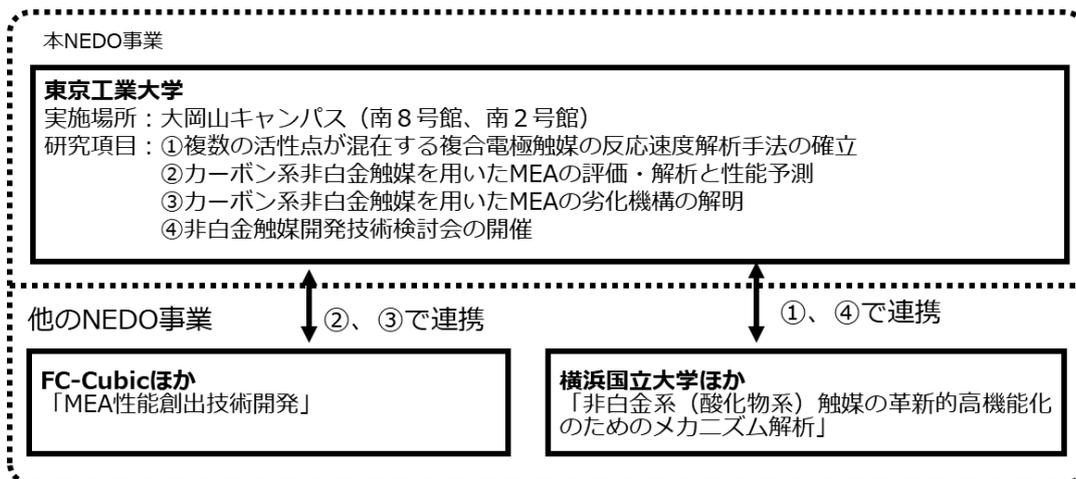


図1. 実施体制

① 複数の活性点が混在する複合電極触媒の反応速度解析手法の確立

回転リング・ディスク電極（RRDE）ボルタンメトリーにおいて、反応電流の内訳を正確に記述できる手法を確立する。従来のRRDE法に実験的、数学的な改良を加え、4電子還元の過大評価を解消できる手法を提供する。

② カーボン系非白金触媒を用いたMEAの評価・解析と性能予測

カーボン系非白金触媒を用いたMEAの作製方法の確立と性能評価を、FC-Cubicが取りまとめる「MEA性能創出技術開発」に関する事業と連携して行う。非白金触媒を用いたMEAの単セル評価と、評価結果に基づいたモデル解析を実施し、さらにMEAの性能予測向上余地を予測する手法を検討する。

③カーボン系非白金触媒を用いたMEAの劣化機構の解明

カーボン系非白金触媒を用いたMEAの劣化機構の解明を、FC-Cubicが取りまとめる「MEA性能創出技術開発」に関する事業と連携して行う。特にBL36XUなどのSPring-8のビームラインを積極的に活用する。

④非白金触媒開発技術検討会の開催

横浜国立大学が取りまとめる「非白金系（酸化物系）触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析」に関する事業と連携して、非白金触媒開発技術検討会を開催し、情報交換と知見の取りまとめを行う。

2. 研究開発目標

①複数の活性点が混在する複合電極触媒の反応速度解析手法の確立

RRDEボルタンメトリーにおいて反応電流を分離する手法を確立すること。特にFe/N/C系以外の触媒（酸化物系やPt/C系）に適用できるように、手法の実証、改良が完了していること。

設定理由：酸素還元触媒の革新的高機能化のための触媒設計において、あらゆる触媒について反応電流を分離できる手法が確立されていることは重要である。例えば一部の文献で、N/C系触媒でも酸素還元

反応が十分に進行するという主張が散見されるが、本手法を用いて N/C 系触媒の反応速度を定量的に解析することができれば、Fe 種の役割などが明らかとなり、有益である。

②カーボン系非白金触媒を用いた MEA の評価・解析と性能予測

カーボン系非白金触媒を用いた MEA の評価とその解析、および解析モデルの実証・改良により、触媒の改良による MEA の性能向上が予測できる手法を確立すること。

設定理由：非白金触媒の実用化の見通しを得る上で、単セル試験のデータの解析によって現状の触媒による MEA の性能上のボトルネックを特定すると共に、触媒や触媒層構造の改良によってどの程度 MEA の性能が向上するかを予測できることが重要である。

③カーボン系非白金触媒を用いた MEA の劣化機構の解明

in-situ 放射光分光などの解析手法を駆使して、カーボン系非白金触媒の劣化要因が特定されていること。

設定理由：非白金系（カーボン系）触媒の革新的高機能化のためには、Fe/N/C 系非白金触媒の劣化機構を解明することが極めて重要である。

④非白金触媒開発技術検討会の開催

酸化物系触媒を開発するグループと連携して、測定や開発に伴う非白金触媒共通の課題、性能向上の指針を共有すること。

設定理由：非白金系触媒の革新的高機能化を実現するためには、非白金系触媒の測定や開発に伴い発生する諸々の問題点を、非白金触媒材料の研究者間で共有し、解決策を検討することが極めて重要である。

3. 研究開発成果

3. 1 研究開発成果、達成度

①複数の活性点が混在する複合電極触媒の反応速度解析手法の確立（達成度◎）

本実施項目では、酸素の 4 電子還元速度定数 k_1 、2 電子還元速度定数 k_2 、および過酸化水素の 2 電子還元速度定数 k_3 が共存する酸素還元反応について、 k_1 、 k_2 、 k_3 、およびそれぞれに対応する反応電流 I_1 、 I_2 、 I_3 を、回転リングディスク電極（RRDE）ボルタンメトリーによって定量的に求める手法を開発した。具体的には、酸素の疑似 4 電子還元補正を可能とする Nabae モデル（図 2）を考案し、RRDE における触媒塗布量依存性の定量的な解析を可能とした。

図 3 に、酸性条件下の Fe/N/C 系触媒による酸素還元反応を解析した結果を示す。酸素還元反応と過酸化水素還元反応のボルタモグラムをそれぞれ取得し、過酸化水素還元反応のボルタモグラムから k_3 を算出し、これを既知パラメーターとして酸素還元反応のボルタモグラムを解析することにより、ノイズが少ない、電流の分離が可能となった。次に触媒塗布量依存性を Nabae モデルを用いて解析し、疑似 4 電子還元を補正した。

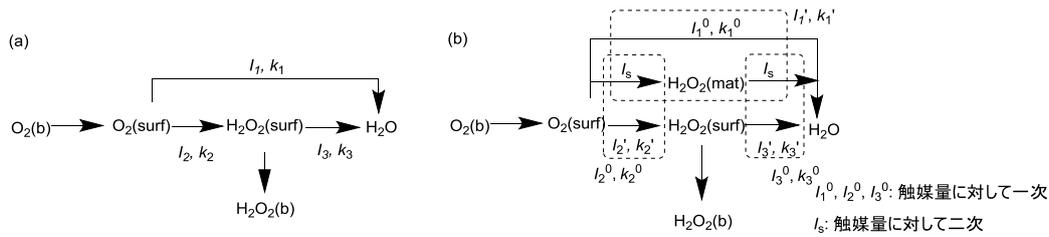


図 2. 酸素還元反応スキームにおいて(a)古くから知られる Damjanovic モデルと(b) 本事業で考案した Nabae モデル

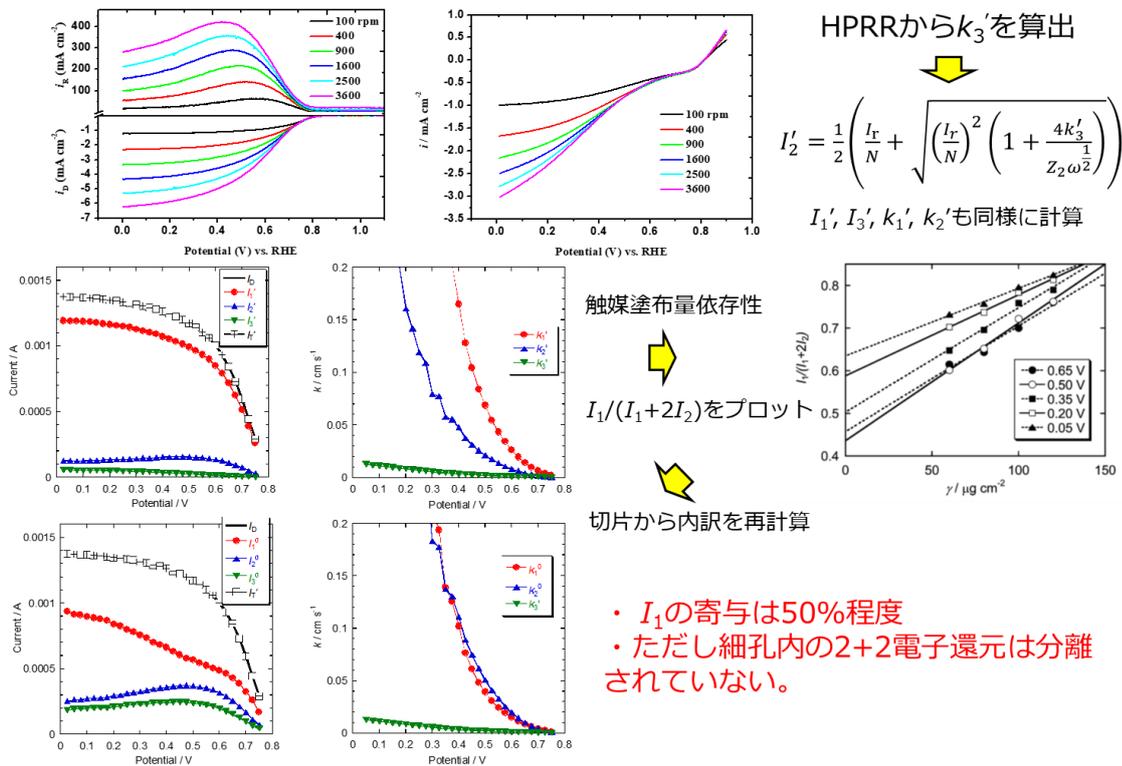


図 3. Nabae モデルによる解析の一例

このようにして確立した解析手法を、さらに酸性条件下の N/C 系触媒、および塩基性条件下の Fe/N/C 系触媒と N/C 系触媒に適用したところ、表 1 に示す結果を得た。酸性条件下での Fe/N/C 系と塩基性条件下の N/C 系触媒はかなりの割合で 2+2 電子還元により酸素還元が進行するのに対し、酸性条件下の N/C 系触媒、および塩基性条件下の Fe/N/C 系触媒は、それぞれ 2 電子還元と 4 電子還元を選択的であることが明らかとなった。

以上述べたように、本事業で開発した手法を用いて、開発している触媒の真の反応電流の内訳を定量的に知ることができるようになり、目標を達成したと言える。また Fe/N/C 系触媒と N/C 系触媒の反応メカニズの違いが明らかになるなど、手法の確立以上の成果が得られた点は、特筆に値する。

表 1. 酸素還元反応機構のまとめ

	Fe/N/C 系触媒	N/C 系触媒
酸性	k_3 が大きい 2+2 電子還元	k_3 が小さい 2+2 電子還元
塩基性	直接 4 電子還元	k_3 が大きい 2+2 電子還元

③ カーボン系非白金触媒を用いた MEA の評価・解析と性能予測（達成度○）

非白金触媒を用いた MEA の将来的な性能を予測するために、東工大で作製した Fe/N/C 系触媒を用いて取得した I-V 曲線について、MEA 性能創出技術開発事業において京都大学河瀬らが開発した無次元モジュラス法を用いて、モデル解析を実施することとした。東工大で作製した非白金触媒を用いて取得した I-V 曲線について、日本自動車研究所に解析を依頼したところ、図 4 に示す解析結果を受領した。その結果、カーボン系非白金カソード触媒を用いた MEA について、チーレ数およびカワセ数の取得が可能であることが明らかとなった。すなわち、活性点密度や触媒層の厚みを変化させた際の MEA が示す性能を、定量的に予測する手法が確立された。今後実験条件、解析条件を精査し、性能予測の精度を向上させる。

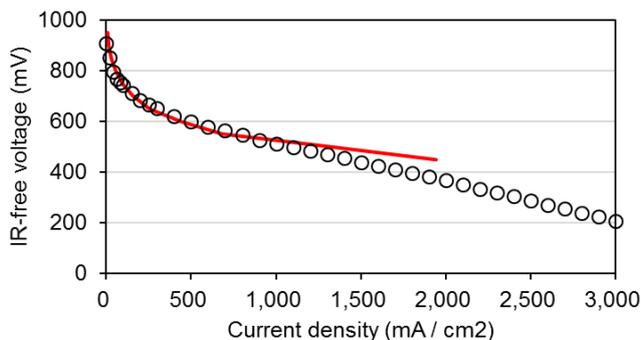


図 4. Fe/N/C 触媒による I-V 測定データ（点）とモデル解析によるシミュレーション（実線）

③カーボン系非白金触媒を用いた MEA の劣化機構の解明（達成度○）

Fe/N/C 系非白金触媒の活性点や劣化機構の解明は極めて重要である。ポリイミド微粒子から作成した Fe/N/C 触媒を用いて単セルを作成し、発電中の Fe K 殻吸収端スペクトルを *in-situ* 測定により追跡した。*in-situ* X 線吸収分光は、SPring-8 BL36XU において、電気通信大学と日産アークの支援を受けて実施した。

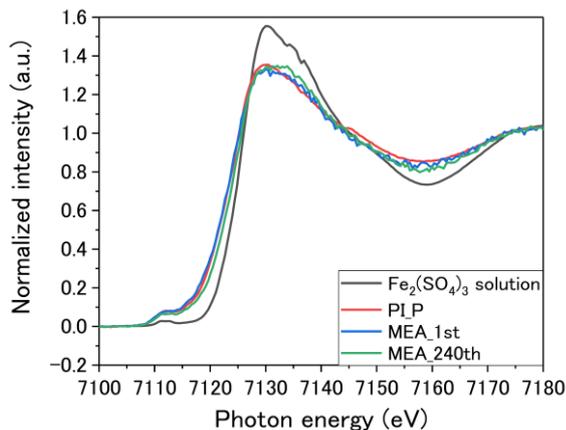


図 5. Fe/N/C 触媒の *in-situ* XANES スペクトル

東工大が開発した Fe/N/C 触媒をカソード触媒、Nafion NR212 を電解質膜、市販の Pt/C 触媒をアノードに用いて膜電極接合体 (MEA) を作製した。これを *in-situ* XAFS 用単セルに組み込み、発電を行いながら蛍光法によって Fe K 殻吸収端を観察した。発電は 80°C、大気圧下でアノードには加湿水素、カソードには加湿酸素を供給し、0.5 V の定電圧で 8 時間行った。この間に電流密度は 324 mA から 146 mA に低下し、カソード触媒が劣化していることが示唆された。図 5 に上記の発電中の、XANES スペクトルの変化を示す。比較としてカソード触媒のペレット (PI-P)、および Fe₂(SO₃)₄ 溶液を透過法で測定したスペクトルも示す。PI_P の解析の結果、Fe/N/C 系触媒の初期状態の Fe 種は、単核の 3 価として存在することが示唆された。また発電中に Fe のスペクトルは徐々に変化し、Fe₂(SO₄)₃ 溶液のスペクトルに近づいていくことが分かった。これは発電中に Fe 種が徐々に溶出していることを示唆している。今後、上記の *in-situ* 今後交流インピーダンスの解析結果等を複合的に考察し、劣化機構の解明を行う。

④非白金触媒開発技術検討会の開催 (達成度○)

以下に示す検討会を開催し、積極的な情報交換を行った。触媒の性能評価に関する注意点、ハイブリッド触媒の作製法の検討など、非白金触媒の革新的高機能化に資する多くの知見を共有することができた。

- 第 1 回非白金触媒開発技術検討会 (兼 第 5 回 ORR 研究会)

日時：2018 年 5 月 29 日 (火) 13:00~16:50

場所：横浜国大エネルギー工学棟 501 号室

出席者 計 15 名

出席者所属機関：NEDO、横浜国大、東京工業大学ほか

議事：東工大 (進捗報告)、参画機関より (話題提供)

- 第 2 回非白金触媒開発技術検討会 (兼 新規材料の MEA 評価・解析打ち合わせ)

日時：2018 年 6 月 6 日 (火) 13:00~15:00

場所：山梨県産業技術センター

出席者 計 8 名

出席者所属機関：NEDO、横浜国大、東京工業大学、山梨県産業技術センター、FC-Cubic

議事：評価室見学、趣旨説明 (NEDO)、セル評価説明 (山梨県)、

材料開発状況 (横浜国大、東工大)、セル評価テスト計画立案 (全員)

- 第 3 回非白金触媒開発技術検討会

日時：2018 年 11 月 21 日 (水) 19:00~20:00

場所：横浜国立大学

出席者 計 3 名

出席者所属機関：横浜国大、東京工業大学

議事：酸化物/カーボンハイブリッド触媒の作製方法の打ち合わせ

● 第4回非白金触媒開発技術検討会（兼 第6回 ORR 研究会）

日時：2019年6月21日（火）13:00～17:00

場所：横浜国大エネルギー工学棟 503号室

出席者 約15名

出席者所属機関：NEDO、横浜国大、東京工業大学ほか

議事：東工大（進捗報告）、参画機関より（話題提供）

3. 2 成果の意義

①複数の活性点が混在する複合電極触媒の反応速度解析手法の確立

酸素還元反応の反応電流の真の内訳を、高額な測定装置を用いることなく、定量的に知ることができるようになった点が極めて意義深い。また触媒による反応メカニズムの違いが明らかになるなど、手法の確立以上の成果が得られた点は、特筆に値する。

②カーボン系非白金触媒を用いた MEA の評価・解析と性能予測

触媒活性点の高密度化や、触媒層の構造の最適化によってどの程度 MEA の性能が向上するかを予測することができるので、現状の非白金系触媒や将来開発される非白金系触媒のアプリケーション分野の検討や、逆に要求性能から逆算した触媒設計方針の立案などが可能となったという点で意義が大きい。

③カーボン系非白金触媒を用いた MEA の劣化機構の解明

Fe/N/C 系非白金触媒の MEA の劣化機構が絞り込めたので、具体的な対策に着手できる。本項目の実施によって着想した作業仮説に基づいた研究開発構想を、NEDO 先導研究プログラム／エネルギー・環境新技術先導研究プログラムにおいて「革新的非白金触媒のビルドアップ的作製方法の研究開発」として提案し、2018年に採択にされた。

④非白金触媒開発技術検討会の開催

非白金触媒に関する知見の結集、新規ハイブリッド触媒の検討など、意義の大きいテーマ間連携であった。

3. 3 研究開発項目別残課題

①複数の活性点が混在する複合電極触媒の反応速度解析手法の確立

Pt 系触媒への適用に関して、過酸化水素の不均化分解の寄与が大きい領域の解析について、いくつか検証すべき事項が残されている。

②カーボン系非白金触媒を用いた MEA の評価・解析と性能予測

既に目標を達成したが、あえて課題を挙げるとすれば、パラメーターの取得やフィッティング段階における精度に向上の余地がある。

③カーボン系非白金触媒を用いた MEA の劣化機構の解明

ほぼ当初の目標を達成したが、プロジェクト終了後に具体的な劣化対策を検討していくことが重要で

ある。

④非白金触媒開発技術検討会の開催

引き続き活発な情報交換が必要である。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

本事業では、カーボン系非白金触媒の革新的高機能化に繋がる知見を提供することを目的として上記①から④の項目を実施した。その結果①反応電流の真の内訳を知る手法、②MEA の性能向上余地の予測、③Fe/N/C 系触媒の劣化要因の特定、④酸化物触媒との課題の共有など、今後の非白金触媒の設計指針を定める上で極めて有用な知見を提供することに成功した。今後得られた成果を活用し、非白金触媒の実用化に繋がる研究開発を継続することが重要である。

表 2 に、2017 年に報告された「NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 詳細版（燃料電池分野）」から、燃料電池自動車（FCV）・移動体の技術開発課題における膜電極接合体（MAE）、及び電極触媒に関する部分を抜粋した。このロードマップに示されているとおり、非白金触媒開発の最終的な目標は、カソードが完全に非白金化された燃料電池システムを 2040 年以降の大量普及期までに実現することである。非白金触媒の現時点での性能、本事業で得られた知見、および上記ロードマップを鑑みてれば、本事業終了後に取り組む優先課題として、現時点での非白金触媒を用いた FCV や移動体を開発するよりも、本事業の成果に基づき着想した活性点高密度化の方法や劣化対策を具現化するための触媒開発に、今後少なくとも 5 年間は注力し、非白金触媒の革新的高機能化に見通しをつけることが重要である。同時に低負荷で作動するアプリケーション分野については、積極的なフィージビリティスタディやシステム開発が望まれる。

表 2. 燃料電池自動車（FCV）・移動体の技術開発課題（抜粋）。二重線：本事業の成果が貢献する領域

部材	【2025 年頃の実用化に向けた課題】(2020 年頃までに達成すべき課題)	【2030 年頃の実用化に向けた課題】(2025 年頃までに達成すべき課題)	【2040 年頃の実用化に向けた課題】(2030 ~2035 年頃までに達成すべき課題)	大量普及に向けた更なる課題
MEA	・大型車両用高耐久 MEA の開発(50 万 km 見通し) ・CCM の Roll to Roll 量産技術の開発	・大型車両用超高耐久 MEA の開発(100 万 km 見通し) ・CCM 大量生産技術の確立 ・低温(-40℃)起動技術開発		<ul style="list-style-type: none"> ・高温・高電位作動、極低貴金属化、高プロトン伝導化セルの実用化、高速・高品質製造技術、システム的大幅簡素化が進展 ・<u>革新的燃料電池システム(貴金属レス、無加湿電解質材料、MEA)の実現</u>
	・高温(~100℃(<30%RH))作動 MEA 開発 ・物質移動(ガス・水分・プロトン等)高度化技術開発 ・触媒利用率高度化技術開発	・ <u>貴金属使用量大幅低減(0.05~0.1 g/kW)</u> ・不純物高ロバスト性 MEA 技術開発	・極低貴金属化 MEA 技術開発(0.03 g/kW) ・高温(120℃)作動 MEA 技術開発 ・高電位作動(0.85 V@最大負荷点を可能にする)MEA 技術開発	
	・高出力高耐久 MEA 設計コンセプト創出(出力密度×耐久時間/単位出力あたりの貴金属使用量=10 倍以上)	・高電位耐久 MEA 技術開発 ・高電位作動 MEA 技術開発		
	<ul style="list-style-type: none"> ・<u>触媒、電解質、MEA 内部現象の高度に連成した性能、耐久性解析</u> ・<u>MEA 中の水分・ガス・プロトン輸送現象の解明</u> 			

電極触媒	・電極形成プロセスの解明、相界面設計 ・電極触媒量産技術開発	・電極触媒大量生産技術の確立 ・廃棄製品からの貴金属リサイクル技術確立 ・大型車両用高耐久化技術開発	・更なる高性能・高耐久化、低コスト化 ・車両別スタックシステム仕様の確立による電極触媒材料、製造技術の共通化	・低コスト化燃料電池スタック技術を汎用化、その他移動体への動力源としての適用範囲の拡大 ・新興国への普及を加速する超低価格な燃料電池システムの開発
	・貴金属使用量低減技術開発 ・耐久性向上技術開発(出力密度×耐久時間/単位出力あたりの貴金属使用量=10倍以上) ・低拡散性、非金属コア材料の開発 ・不純物耐性触媒技術開発	・貴金属使用量大幅低減(0.05~0.1 g/kW) (低拡散性、非貴金属コア材料の適用、等) ・高電位耐久性向上技術開発(高耐食性カーボン系・非カーボン系担体、貴金属溶解大幅抑制技術等) ・高電位活性向上技術開発	・プロトン伝導性向上(>現行の4~5倍) ・120°C無加湿作動膜の開発	
	・革新的高電位高活性カソード触媒の探索 ・非貴金属触媒(酸化物系、カーボンアロイ系)の探索 ・電極表面反応機構の解明	・電極触媒劣化機構の解明		

5. 研究発表・特許等

(1) 研究発表・講演 (口頭発表も含む)

< 学術論文 >

- Nabae, Y.; Morphology-controlled nitrogen-containing polymers as synthetic precursors for electrochemical oxygen reduction Fe/N/C cathode catalysts, *Catalysts* **2018**, 8(8), 324.
- Banerjee, S.; Nabae, Y.; Ferric porphyrin-based polymers for electrochemical oxygen reduction, *Catalysis Today* **2019**, 332, 109.
- Wu, Y; Muthukrishnan, A.; Nabae, Y.; Kinetic understanding of the reduction of oxygen to hydrogen peroxide over an N-doped carbon electrocatalyst, *Journal of Physical Chemistry C* **2019**, 123(7), 4590.

< 著書 >

- Yuta Nabae, Akimitsu Ishihara. Recent Progress in Non-precious Metal Fuel Cell Catalysts, Nanocarbons for Energy Conversion: Supramolecular Approaches, Springer International Publishing, pp. 253-276, Jun. 2018.

< 総説 >

- 難波江裕太, 固体高分子形燃料電池の白金代替カソード触媒に関する研究, 燃料電池, Vol. 18, No. 2, p. 59-64 (2018).
- 難波江裕太, ポリイミド微粒子の炭素化による Fe/N/C 系触媒の合成と反応速度解析, 触媒, Vol. 60, No. 6, p. 313-318 (2018).
- 難波江裕太, Fe/N.C 系非白金カソード触媒の最前線, 工業材料, 印刷中.

<講演>

1. (招待講演) 難波江裕太. 酸素還元触媒の非白金化への挑戦: 反応速度および触媒構造の解析から MEA 評価まで, 燃料電池研究会第 139 回セミナー, Apr. 2018.
2. (受賞記念講演) 難波江裕太. 体高分子形燃料電池の白金代替カソード触媒に関する研究, 第 25 回燃料電池シンポジウム, May. 2018.
3. (招待講演) 難波江裕太. 奨励賞受賞講演 芳香族高分子を活用した触媒材料開発, 第 122 回触媒討論会, Sep. 2018.
4. (招待講演) 難波江裕太. 芳香族高分子を活用した触媒材料開発, 触媒学会・触媒工業協会交流サロン, Dec. 2018.
5. (招待講演) 難波江裕太. カーボン系非白金触媒の研究経緯と現状, FC-EXPO 2019, Feb. 2019.
6. (口頭発表) 難波江裕太, 永田信輔, 草場圭三, 青木努, 苑秋一, 伊藤孝憲, 荒尾正純, 高尾直樹, 今井英人, 東晃太郎, 坂田智裕, 宇留賀朋哉, 岩澤康裕. Fe/N/C 系カソード触媒の *in-situ* XAFS 測定による劣化挙動の観察, 第 59 回電池討論会, Nov. 2018.
7. (口頭発表) 難波江裕太, 永田信輔, Wu Yun, 酸性および塩基性下における Fe/N/C 触媒および N/C 触媒上の酸素還元反応速度解析, 第 26 回燃料電池シンポジウム, May. 2019.
8. (口頭発表) Y. Nabaе, S. Nagata, T. Aoki, T. Tanida, H. Imai, Fe/N/C cathode catalyst prepared from a low content of Fe precursor to obtain atomically dispersed metal center, AiMES2018, Mexico, Sep. 2018.
9. (ポスター発表) Y. Nabaе, Y. Wu, S. Nagata, A. Muthukrishnan, Correction of quasi-Four electron oxygen reduction to characterize Fe/N/C and N/C cathode catalysts in acidic and basic media, ISE 69th Annual Meeting, Italy, Sep. 2018.
10. (口頭発表) Y. Nabaе, S. Nagata, T. Aoki, T. Hayakawa, Highly active Pt-free fuel cell catalysts prepared by pyrolyzing polyimide nano-particles, IPC2018, Hiroshima, Dec. 2018.
11. (口頭発表) Y. Wu, A. Muthukrishnan, Y. Nabaе, Kinetic study of oxygen reduction over N-doped and Fe-N-doped carbon catalysts, 3rd International Symposium on Catalytic Science and Technology in Sustainable Energy and Environment, China, Sep 2018.
12. (招待講演) Y. Nabaе, Kinetic study considering the quasi-four electron reduction for the oxygen reduction reaction over Fe/N/C and N/C catalysts in acidic and basic media, Platinum Group Metal-free Electrocatalysts: Structure-to-Property Relations, Materials Synthesis and Integration in Catalysts Layers, USA, Jun 2019.
13. (招待講演) Y. Nabaе, Synthesis and pyrolysis of polyimide nano-particles for Pt-free fuel cell catalysts, KJJS2019, South Korea, Sep 2019.
14. (招待講演) Y. Nabaе, RRDE study to correct quasi-four electron reduction for the oxygen reduction reaction over Fe/N/C and N/C catalysts in acidic and basic media, ACEPS10-2019, Taiwan, Nov 2019.
15. (口頭発表) Y. Wu, A. Muthukrishnan, S. Nagata, Y. Nabaе, Kinetic study of oxygen reduction reaction over nitrogen-doped and iron-nitrogen-doped carbon catalysts, ISE 70th annual meeting, South Africa, Aug 2019.

(2) 特許等

該当なし。

(3) 受賞実績

Yuta Nabaе, Publons Peer Review Awards 2018, Top 1% in Chemistry(2018.9)

3. その他特記事項

2018年にEUで発足した非白金触媒に関する研究プロジェクト(PEGASUSプロジェクト)のアドバイザーボードメンバーに、難波江裕太が選任された。

契約管理番号	17102254-0
--------	------------

①-(八) 「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業 / 普及拡大化基盤技術開発 / 先進低白金化技術開発」

委託先：同志社大学、東北大学、千葉大学、豊田中央研究所、産業技術総合研究所（再委託先：石福金属興業）

●成果概要（実施期間：2015年度～2019年度終了）

- ・Pt/Pd/Cコアシエル触媒に関しては、量産に適した新たなコアシエル製造プロセスとして開発し、総貴金属(Pt+Pd)当たりでも活性×耐久性指標10倍の見通しを得た。
- ・金属化合物コア触媒に関しては、活性×耐久性指標10倍を超えるモデル触媒が開発され、金属酸化物(Ptプロンス)コアを用いたコアシエル触媒も開発された。
- ・Pt触媒表面の有機物修飾による高活性化法を提案し、アルキルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、メラミン、メラミンポリマーによる高活性化を実現できた。

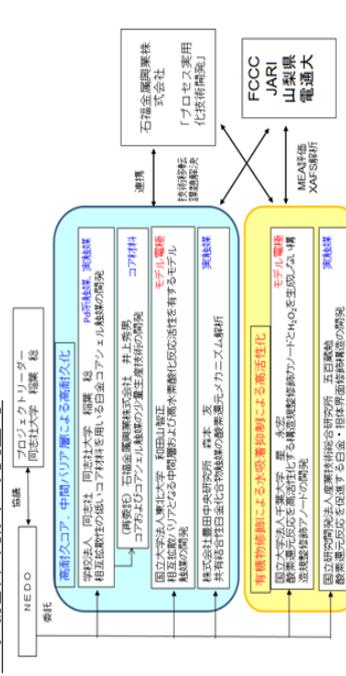
●背景/研究内容・目的

白金コアシエル触媒をベースに、化合物コア、中間バリア層を用いるコアの耐久化、および有機物表面修飾による水の表面吸着抑制による高活性化により、自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上である先進低白金化電極触媒コンセプトを確立する。

●研究目標

研究開発テーマ	研究開発目標(2019年度末)
プロジェクト全体	自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上である先進低白金化電極触媒コンセプトを確立する。
A. 相互拡散性の低いコア材料を用いるPt/Pd/C触媒の開発(同志社大学)	相互拡散性の低いコア材料を用いるPt/Pd/C触媒の開発(同志社大学)により、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上を実現する。
B. 相互拡散性の低いコア材料を用いるPt/Pd/C触媒の開発(同志社大学)	相互拡散性の低いコア材料を用いるPt/Pd/C触媒の開発(同志社大学)により、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上を実現する。
C. 共有結合性白金化合物触媒の開発(同志社大学)	共有結合性白金化合物触媒の開発(同志社大学)により、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上を実現する。
D. Pt/Pd/C触媒の表面修飾による高活性化の実現(同志社大学)	Pt/Pd/C触媒の表面修飾による高活性化の実現(同志社大学)により、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上を実現する。
E. Pt/Pd/C触媒の表面修飾による高活性化の実現(同志社大学)	Pt/Pd/C触媒の表面修飾による高活性化の実現(同志社大学)により、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上を実現する。

●実施体制及び分担



●これまでの実施内容 / 研究成果

- ・Pt/Pd/Cコアシエル触媒 (同志社大学、石福金属興業) に関しては、低コストで量産に適した「直置き換法」→「リドーパミン被覆」→「H₂-O₂高活性化法」からなるコアシエル製造プロセスを開発し、総貴金属(Pt+Pd)当たりでも活性×耐久性指標10倍の見通しを得た。また、開発した製造法に関しては、実用化プロジェクト(石福金属興業)に技術移転をおこなない、2025年型FCVへの採用に向けて、開発した製造法で作製したPt/Pd/C触媒のサンプルワークを精力的に進めている。
- ・新規コンセプト創出では、東北大学での気相法によるモデルコアシエル触媒を使った探索では、①熱力学的に安定な化合物コア (Ta-C, Ta-N, Zr-N) や②化学的に安定な元素 (Au, Ir) や燃料電池動作環境下で不動態化する元素 (Ta, Cr, Si) で触媒表面を修飾することにより、活性×耐久性指標10倍を超えるモデル触媒が開発され、高活性・高耐久性コアシエル触媒の開発指針も提案できた。また、豊田中央研究所では白金プロンス酸化物コア上にPtシエルを形成した新しい高耐久性コアシエル触媒の開発に成功した。一方、同志社大学の実験系では③の安定な化合物コアとして硫化物RHSコア、リン化合物RHPxコアなどが見いだされたが、化学的な手法でPtシエルを形成する手法の開発が課題として残った。
- ・千葉大学、産業技術総合研究所ではPt触媒表面の有機物修飾による高活性化法を提案し、アルキルアンモニウムカチオン (約7倍 vs. Pt(111)) やテトラエチルアンモニウムカチオン、メラミン、メラミンポリマーなど (約2倍、Pt/C) が実際に活性を向上させることが実証できた。また、高活性なPt/Pd/Cコアシエル触媒にもメラミン修飾によりさらに2倍程度活性 (3.188 A/g-Pt, Pt/Cの10倍) を向上可能であることがわかり、高活性触媒との相乗効果も期待できることが明らかとなった。

●今後の課題

- ・Pt/Pd/C触媒のMEA特性の向上。金属性の低いコア材料へのPtシエル形成法の開発 (同志社大学)
- ・これまで検討していた、4~6族金属(化合物)の触媒能を継続検討。(東北大学)
- ・白金プロンス触媒の優位性の確認 (豊田中央研究所)
- ・表面修飾剤の表面吸着種の決定、活性化因子の明確化、耐久性検討 (千葉大学)
- ・さらに効果の高い表面修飾剤の開発に加えて、耐久性の向上やMEAにおける性能向上のための開発 (産業技術総合研究所)

●実用化・事業化の見通し

- ・Pt/Pd/Cコアシエル触媒の製造法に関しては、実用化プロジェクト(石福金属興業)に技術移転をおこなない、2025年型FCVへの採用に向けて、サンプルワークを進めている。
- ・新規コンセプトに関しては次期プロを通して、2030年目標、2040年研究目標達成に向けた開発を進め、実用化を目指す。

実施項目	成果内容	自己評価
A	Pd系コアシエル触媒の低コスト製造プロセスの開発と実用化プロジェクトへの技術移転	○
B	活性×耐久性指標10倍を超えるモデル触媒の開発、開発指針の提案	◎
C	白金プロンス酸化物コアを用いる高耐久性コアシエル触媒の開発	○
D	表面修飾剤としてアルキルアンモニウムカチオンを開発 (約7倍 vs. Pt(111))	◎
E	表面修飾剤としてテトラエチルアンモニウムカチオン、メラミン、メラミンポリマーを開発 (約2倍、Pt/C)	◎

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
20	44	246	32

課題番号：①- (ハ)

研究開発名：「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／先進低白金化技術開発」

1. 研究開発概要

固体高分子形燃料電池（PEFC）ではアノード・カソード触媒ともに白金系触媒が使用され、特に空気極における反応速度の遅い酸素還元反応（ORR）を効率よく進行させるために現状では多量の白金が使用されている。白金は希少性が高いレアメタルであり、高価であるだけでなく、経済や政治状況によって価格が乱高下しやすいなど、安定的な供給にも問題がある。「水素・燃料電池戦略ロードマップ」に掲げられた目標を達成し、燃料電池自動車や家庭用燃料電池を広く普及させるためには、白金使用量を大幅に削減可能な白金触媒の材料コンセプトの確立が不可欠である。

本研究開発では、白金の有する触媒機能を余すところなく究極的に利用するための新しい材料コンセプトを創出するための要素技術開発を行う。現状の数 nm の白金ナノ粒子担持触媒から白金使用量を格段に低減するため、白金の究極的な高効率利用形態とも言えるコアシェル構造を有する触媒について、白金シェルの「内側」と「外側」の両面からの高活性化、高耐久化に向けた新コンセプトの検討を進める。「内側」＝コアについては、活性と安定性のバランスに優れた Pd コアについて更なる高活性化を目指すとともに、さらに耐久性の向上を狙ってコア原子－シェル Pt 原子の相互拡散性の低い金属窒化物、金属炭化物など共有結合性の高い材料にまで範囲を広げてコア材料の探索を行った。また、コア原子の過剰な溶出はコア－シェル間に単原子レベルのバリアを設置することで、コア材料の拡散を抑制できる可能性があり、原子の相互拡散を抑制可能なバリアの構造や有効性に関しても基礎的見地から検討を進める。「外側」＝溶液側については、白金表面もしくは触媒粒子近傍に芳香族骨格を有する有機物構造体を配置することで白金表面の空間を制御し、活性に悪影響を及ぼす水分子の吸着を抑制可能な表面構造を構築することを狙った。

上記目標を達成するため、具体的には下記研究開発テーマについて5つの機関で分担して開発を進めた。

- A. 相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コアシェル触媒の開発（同志社大学、再委託先：石福金属興業株式会社（2018年度より））
- B. 相互拡散バリアとなる中間層および高水素酸化反応活性を有するモデル触媒の開発（東北大学）
- C. 共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析（豊田中央研究所）
- D. 酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾カソードと H_2O_2 を生成しない構造規整修飾アノードの開発（千葉大学）
- E. 酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発（産業技術総合研究所）

開発した触媒で一定の活性・耐久性が期待できるサンプルが得られるステージに達した段階で、「普及拡大化基盤技術開発／触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価」プロジェクト（技術研究組合 FC-Cubic、JARI、山梨県、電通大）での MEA 評価および XAFS 解

析評価を進めた。また、「プロセス実用化技術開発」プロジェクト（石福金属興業株式会社）と緊密な連携を取りながら触媒開発を進め、開発した触媒合成プロセスの技術移転を行った。

2. 研究開発目標

2. 1 実施項目と最終目標（2019 年度末）

白金は希少性が高いレアメタルであり、安定的な供給にも問題がある資源である。燃料電池自動車を広く普及させるためには、白金使用量を大幅に削減可能な白金触媒の材料コンセプトの確立が不可欠であり、それによって「出力密度×耐久時間×1 /（単位出力あたりの貴金属使用量）が現行の10倍以上」を実現することが求められている。このような状況の下、本研究開発では、白金の有する触媒機能を余すところなく究極的に利用するために、図1に示すように白金シェル「内側」と「外側」の両面からの高活性化、高耐久化に向けた新コンセプトの確立を目指した。

なお、2018年度よりFCVメーカーの共通課題解決のためのテーマ（高水素酸化反応活性を有するモデル触媒の開発（東北大学）、 H_2O_2 を生成しない構造規整修飾アノードの開発（千葉大学））も追加実施した。

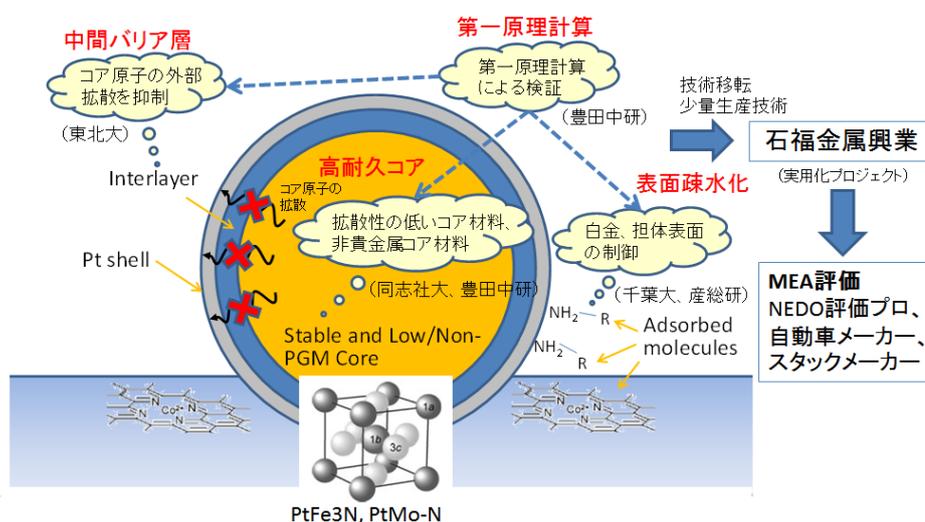


図1 先進低白金化技術開発プロジェクトの研究開発テーマの概要

プロジェクト全体および各研究開発テーマ、研究開発目標、根拠は以下の通りである。

表1 プロジェクト全体および各研究開発テーマ、研究開発目標、根拠

研究開発テーマ	研究開発目標（2019 年度末）	根拠
プロジェクト全体	自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×1 /（単位出力あたりの貴金属使用量）が10倍以上である先進低白金化電極触媒コンセプトを確立する。	FCV を広く普及させるためには、白金使用量を大幅に削減可能な白金触媒の材料コンセプトの確立が求められているため。
A. 相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コ	相互拡散性の低いコア材料を用いるコアシェル触媒の合成方法を確立、	コアシェル触媒の高耐久化にはコア原子とシェル原子の相互拡

<p>アシェル触媒の開発（同志社大学）</p>	<p>個別サブテーマの成果との組み合わせにより、出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）が10倍以上を実証する。</p>	<p>散性が低いことが重要であり、コアの化合物化による安定化や高融点金属添加による拡散性の抑制が効果的であると考えられるため。</p>
<p>B. 相互拡散バリアとなる中間層および高水素酸化反応活性を有するモデル触媒の開発（東北大学）</p>	<p>拡散バリア中間層を有する Pt-LE-M モデル合金触媒を用いて、触媒動作条件（電気化学環境下）における ORR 活性ならびに耐久性、さらに Ir 系等モデル合金触媒の HOR 活性を評価し、出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）で現行比 10 倍以上の高活性・高耐久性を見通した上で、その発現メカニズムや実触媒開発における拡散バリア中間層や高水素酸化反応活性表面形成のための材料学的設計指針を提示する。</p>	<p>コア-シェル触媒を高活性化・高耐久化するためには、カソード(ORR)、アノード(HOR)ともに、コア/中間層/シェル界面の整合性や拡散性バリア性、さらにシェル最表面の構造安定化が重要であり、触媒動作環境において電気化学的に安定なコアおよび中間層材料について、従来の湿式法では合成困難な材料系を含めて広汎な探索・検討が必要と考えられるため。</p>
<p>C. 共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析（(株)豊田中央研究所）</p>	<p>表面構造中の各原子について電子状態から、酸素還元反応における反応メカニズムを推定し、活性を支配する因子およびそれを向上させる指針を見出す。その指針に従って改良触媒を調製し、さらにそれを微小化・高表面積化・コアシェル化し、実用触媒としての基盤を築く。</p>	<p>酸素還元活性を有する新規材料を開発するうえで、反応メカニズムの理解は必須であり、それに基づいた材料開発を目指すため。</p>
<p>D. 酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾カソードと H₂O₂ を生成しない構造規整修飾アノードの開発（千葉大学）</p>	<p>革新的コア開発グループが開発したコア材料の構造規整電極を作製し、2017 年度末までに明らかにした ORR 活性を増大させる有機物の修飾を行い、H₂O₂ を生成しないアノードと出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）が現行の 10 倍以上を実現するカソードを開発する。</p>	<p>カソードでの ORR やアノードでの H₂O₂ 生成反応には、電極界面の水の構造が大きく寄与する。電極表面の構造規整と有機物修飾によって水の構造のコントロールが可能であり、ORR 活性の飛躍的な向上と H₂O₂ 生成の抑制が可能と考えられるため。</p>
<p>E. 酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発（産業技術総合研究所）</p>	<p>有機物による表面修飾技術を開発された新規コアシェル触媒に適用し、出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）が現</p>	<p>白金触媒の ORR 反応中間体である含酸素吸着種を安定化する表面吸着水を有機物により制御することで ORR 活性の向</p>

	<p>行の10倍以上を見通せる有機物修飾触媒の開発を行う。開発触媒の高分解能分析電子顕微鏡による構造解析・元素分布解析を引き続き進め、高活性化・高耐久化に影響を及ぼす構造因子を抽出し、触媒設計に関する指針を得る。</p>	<p>上が期待できるため。</p>
--	--	-------------------

5年間の開発スケジュール（図2）は下記の通りである。

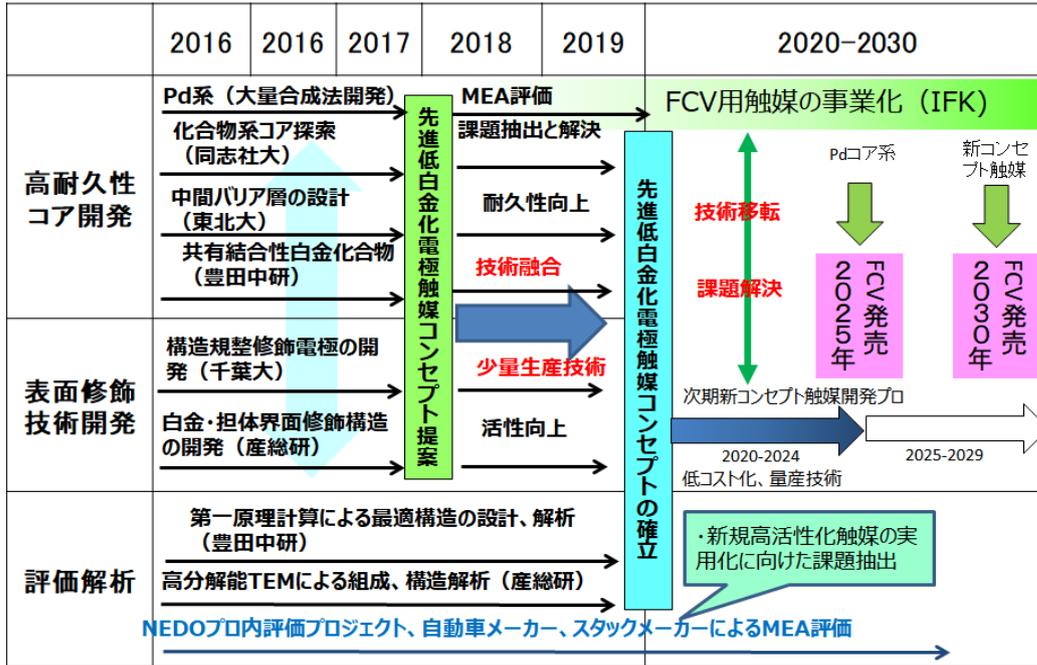


図2 先進低白金技術プロジェクトの開発スケジュール

2. 2実施体制、および分担

上記の目標を達成するために図3に示す研究体制で行った。

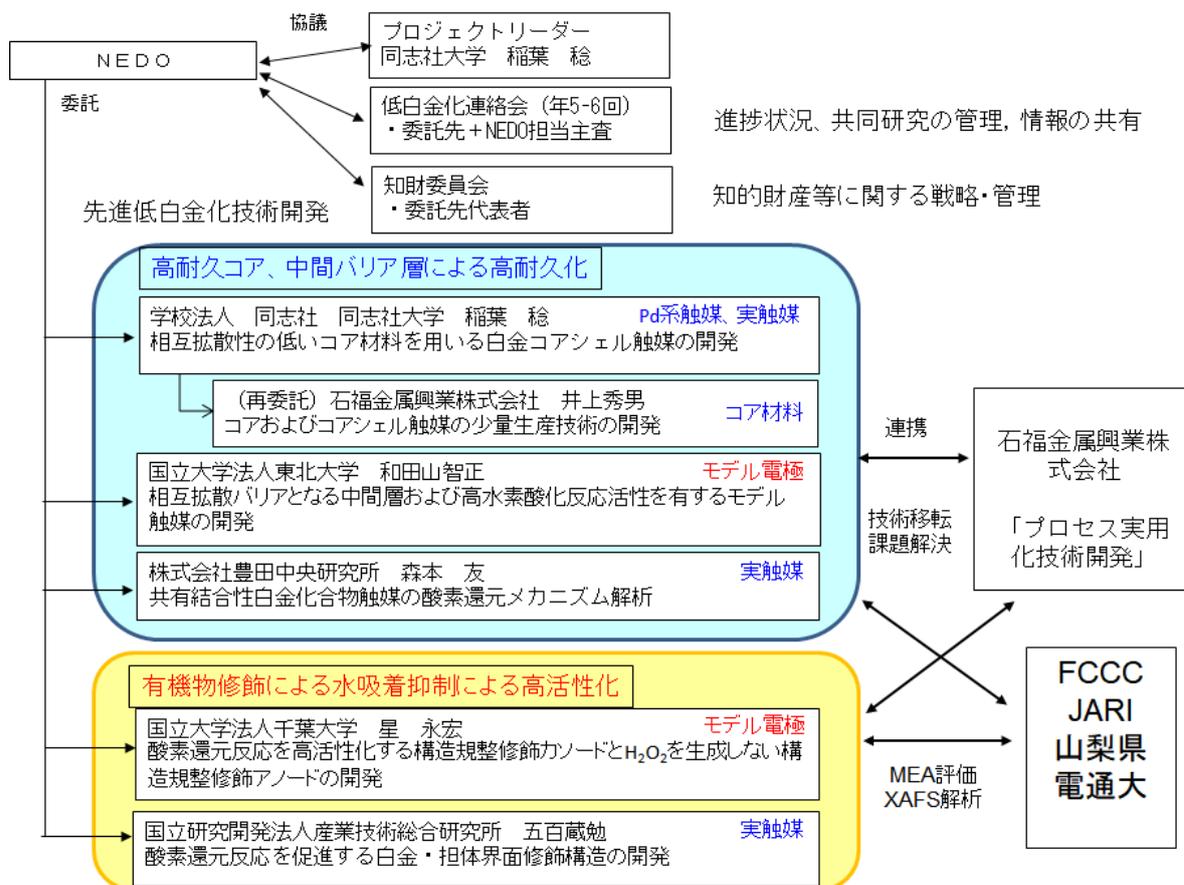


図3 先進低白金技術プロジェクトの研究実施体制

3. 研究開発成果

3. 1 研究 開発成果、達成度

(1) A: 相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コアシェル触媒の開発 (同志社大学、再委託先: 石福金属興業(2018年度より))

①Pd系コアを用いるコアシェル触媒の開発 (達成度: ◎)

a. Pt コアシェル触媒の合成法の再検討

前「低白金化技術」プロジェクトでは Pt/Pd/C コアシェル触媒の合成法として、図4に示す改良型 Cu-UPD/Pt 置換法を開発した。量産化プロジェクトを進めている石福金属興業にこの製法を技術移転し、100 g/バッチのスケールで Pt/Pd/C 触媒を製造する見通しが得られた。しかし、改良型 Cu-UPD/Pt 置換法で合成した触媒では Pd コア表面に Pt シェルが異常析出することに加え、Cu 板への触媒付着の問題があり、これらの問題を解決し、簡便でより量産化に適した触媒合成法の開発が必要になった。

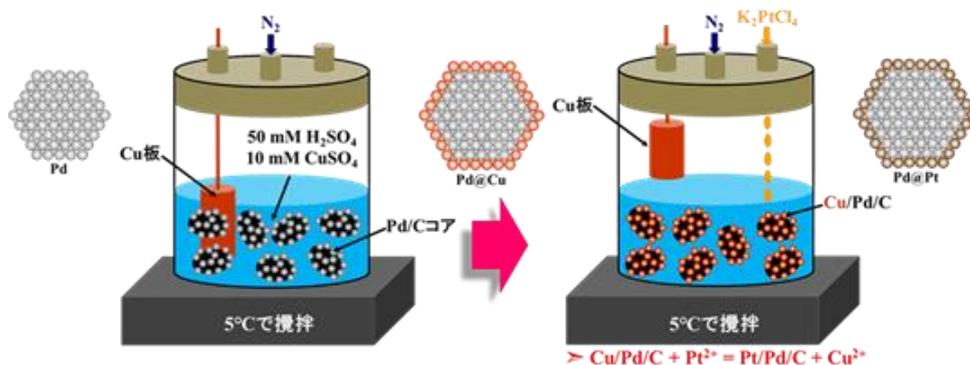


図4 改良型 Cu-UPD/Pt 置換法による Pt/Pd/C 触媒合成

そこで本プロジェクトでは、Pt シェルの形成法を見直し、より簡便な Pt/Pd/C コアシェル触媒の合成法として図 5 に示す Pd/C コアと Pt 前駆体の自発的置換反応を用いる直接置換法(Direct Displacement Reaction: DDR、 $\text{Pd/C} + \text{Pt}^{2+} = \text{Pt/Pd/C} + \text{Pd}^{2+}$ 、以下 DDR と記す)を開発した。DDR 法は不活性雰囲気中で Pd/C コアを硫酸酸性水溶液に分散し、Pt 前駆体である K_2PtCl_4 を添加して攪拌するという極めて簡便な合成方法であり、これまでの改良型 Cu-UPD/Pt 置換法と比較してより量産性に適している。

図 6 に、従来の改良型 Cu-UPD/Pt 置換法と DDR 法で合成した Pt/Pd/C コアシェル触媒の TEM 像を示す。改良型 Cu-UPD/Pt 置換法で発生した Pt シェルの異常析出が、DDR 法では生じていないことが確認された。図 4 に示したように、改良型 Cu-UPD/Pt 置換法では Pd コア表面に形成した Cu シェルを Pt^{2+} で置換して Pt シェルを形成する。この際の電位差は 0.85 V (Cu: 0.34 V vs. SHE, Pt: 1.19 V vs. SHE) と大きく、置換反応が急速に進行して Pt シェルが異常析出したと考えられる。一方、DDR 法では Pd コア表面を Pt^{2+} で直接置換するため、その電位差は 0.27 V (Pd: 0.92 V vs. SHE, Pt: 1.19 V vs. SHE) に減少し、置換反応がゆっくり進行して Pt シェルの異常析出が抑制されたと考えられる。図 7 に、Pd/C コアと Pt/Pd/C 触媒のサイクリックボルタモグラム(CV、アノードティック掃引領域を電位範囲 0.0-0.5 V vs. RHE で拡大表示)を示す。Pd/C コアの場合、電位範囲 0.05-0.1 V で大きな水素酸化波が現れている。これは Pd が水素を吸蔵する性質を有し、この電位範囲で吸蔵された水素が酸化脱離するためである。一方、改良型 Cu-UPD/Pt 置換法で合成した Pt/Pd/C 触媒では電位範囲 0.05-0.1 V での水素酸化波が減少し、DDR 法で合成した触媒ではさらに減少していることがわかる。この CV 測定から、改良型 Cu-UPD/Pt 置換法と比較し、DDR 法では高い Pt シェル被覆性を有する Pt/Pd/C 触媒が得られることがわかった。これは、図 6 に示したように DDR 法では Pt シェルの異常析出が抑えられたため、Pt シェルの被覆性が高まったためと考えられる。

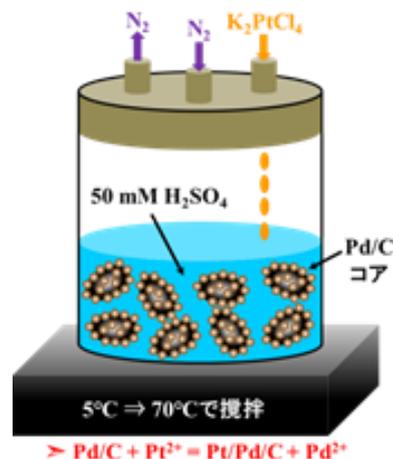


図5 直接置換法による Pt/Pd/C 触媒合成

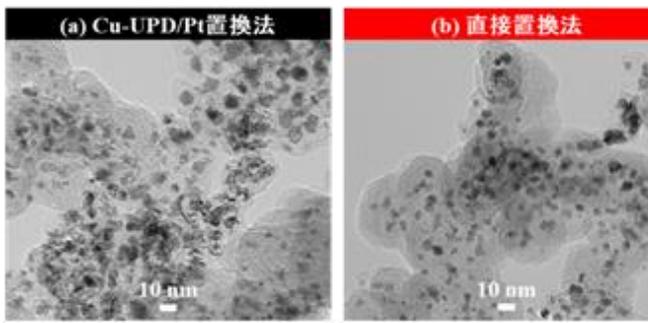


図 6 Pt/Pd/C 触媒の TEM 像

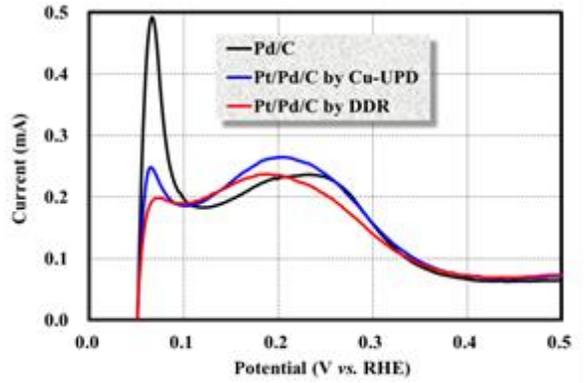


図 7 Pd/C コアと Pt/Pd/C 触媒の CV

しかし、DDR 法では Pd コアと K_2PtCl_4 の置換反応および微細 Pd コア粒子の酸化溶解で生じる Pd^{2+} の不均化反応 ($2Pd^{2+} = Pd + Pd^{4+}$) により、図 8(a) に示す塊状 Pd 粒子が析出するという新たな課題が現れた。Pd の ORR 活性は Pt に比べて低いため、Pt/Pd/C 触媒の ORR 活性を高めるにはこの塊状 Pd 粒子の析出を抑える必要がある。 Pd^{2+} の不均化反応による塊状 Pd 粒子の析出を抑えるため、合成系内に Br^- を添加して Pd^{2+} と安定な錯体を形成させる検討を行った。図 8(b) に、 KBr (Br^- 供給源) を添加し、DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒の TEM 像を示す。 KBr 添加により塊状 Pd 粒子の析出が大きく抑制された。さらに石福金属興業と協力し、微細 Pd コア粒子の発生を抑制した改良 Pd/C コアを作製した (④金属化合物コアを用いるコアシェル触媒の少量生産技術の開発を参照)。その結果、図 8(c) に示したように KBr を添加することなく塊状 Pd 粒子の析出が抑えられた Pt/Pd/C 触媒の合成が可能になった。

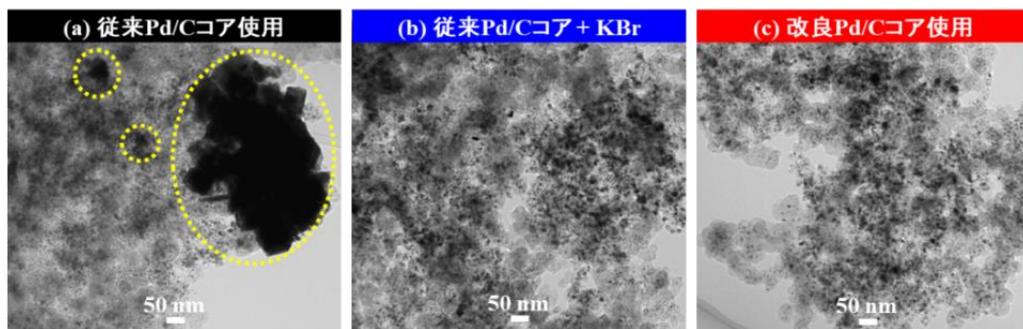


図 8 直接置換法で合成した Pt/Pd/C 触媒の TEM 像

図 9 に、前「低白金化」プロジェクトで開発した高活性化プロトコル(High Activation Protocol: HAP)による ORR 質量活性の変化を示す。HAP では Pt/Pd/C 触媒を塗布したグラシーカーボン(GC)電極を Ar 飽和した 0.1 M の HClO₄ に浸漬し、0.05 V (300 秒)-1.0 V (300 秒) vs. RHE の矩形波電位サイクルを 80°C で 50 サイクル行った。この電気化学的高活性化法である HAP は、Pt/Pd/C 触媒の電気化学的表面積(ECSA)の減少を抑制し、ORR 質量活性を高める電位サイクルである。改良型 Cu-

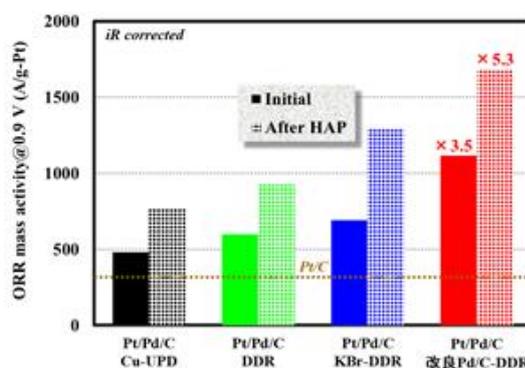


図 9 HAP による ORR 質量活性の変化

UPD/Pt 置換法で合成した Pt/Pd/C 触媒に比べ、DDR 法で合成した触媒では初期と HAP 後の ORR 質量活性が増加した。これは DDR 法で合成した触媒では Pt シェルの異常析出が抑制され、その被覆性が向上したためと考えられる(図 6, 7)。DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性は KBr 添加による塊状 Pd 粒子の析出抑制によって向上し、改良 Pd/C コアを用いた Pt/Pd/C 触媒では初期と HAP 後の ORR 質量活性がそれぞれ 1,115 A/g-Pt と 1,685 A/g-Pt@0.9 V vs. RHE を示した。これらの値は標準 Pt/C 触媒(TEC10E50E, Pt 粒径: 2.8 nm, Pt 担持率: 48 wt.%, ORR 質量活性: 320 A/g-Pt@0.9 V vs. RHE, 田中貴金属工業製)のそれぞれ 3.5 倍と 5.3 倍であり、HAP 後の ORR 質量活性である 1,685 A/g-Pt はこれまでの最高値である。この触媒の組成は Pt:Pd:C = 18:21:61 (wt%)であるため、Pd を含めた貴金属あたりの活性は 775 A/g-PGM となり、Pt/C の 2.4 倍という高い質量活性値となる。

改良型 Cu-UPD/Pt 置換法で合成した Pt/Pd/C 触媒と DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒(改良 Pd/C コア使用, KBr 無添加)の耐久性を加速耐久性試験 (Accelerated Durability Test: ADT)で評価し、標準 Pt/C 触媒と比較して図 10 に示す。ADT では 0.6 V (3 秒)-1.0 V (3 秒) vs. RHE の矩形波電位サイクルを Ar 飽和した 0.1 M の HClO₄ 中、80°C で 10,000 サイクル行った。DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒は改良型 Cu-UPD/Pt 置換法で合成した触媒と比較して ADT 後に大きな ECSA を示し、耐久性が向上した。この

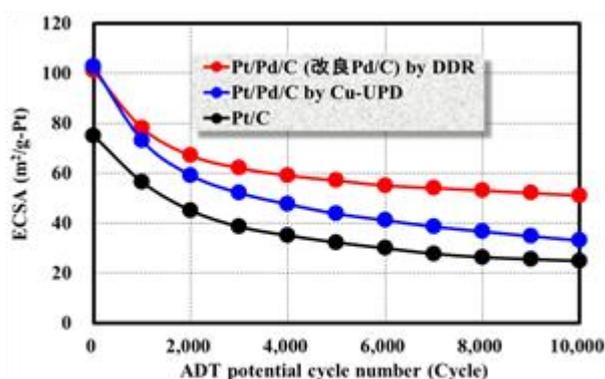


図 10 ADT による Pt/Pd/C 触媒の ECSA 変化

の耐久性向上は、DDR 法では合成中に微細な Pd コア粒子が選択的に溶解して小さな触媒粒子が減少したこと(図 6)、また、Pt シェル被覆性が向上して ADT に伴う Pd コアの酸化溶出が減少し (ADT による Pd コア溶出率は Cu-UPD 法で 78%、DDR 法で 64%)、Pt シェルの厚膜化が抑えられて Pt 利用率が高まったためと考えられる。ADT 耐久性を ECSA が 50%減少する ADT サイクル数で評価すると、標準 Pt/C 触媒で 3,000 サイクル、改良 Pd/C を使い DDR 法で合成した Pt/Pd/C

触媒で 10,000 サイクルであり、Pt/Pd/C 触媒は標準 Pt/C 触媒の 3.3 倍の耐久性を示した。

以上の結果から、本プロジェクトで開発した DDR 法はこれまでの改良型 Cu-UPD/Pt 置換法に比べて簡便であり、量産化により適した Pt/Pd/C 触媒の合成方法と考えられる。改良 Pd/C コアを用いて DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒の HAP 後の ORR 質量活性は標準 Pt/C 触媒の 3.5 倍 (1,115 A/g-Pt)、その耐久性(ECSA が 50%減少する ADT サイクル数)は 5.3 倍であり、Pt と Pd の総貴金属量が Pt/C 触媒の 2.1 倍であるため、Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性×耐久性／貴金属使用量は標準 Pt/C 触媒の 8 倍以上($5.3 \times 3.3 \div 2.1$)のポテンシャルを有していると考えられる。

b. Pt コアシェル触媒の高活性化処理法の開発

Pt/Pd/C コアシェル触媒では、加速耐久性試験 ADT によって Pd コアが選択的に酸化溶出すると同時に Pt シェルが再配列して厚膜化する。この過程で触媒の ECSA は減少するが、低配位数の表面 Pt 原子が減少し、Pt シェルに適度な圧縮応力が導入されて ORR 面積比活性が大きく向上する特徴がある。このため、ADT 後においても ORR 質量活性が僅かに向上し、Pt/Pd/C 触媒は極めて稀な特性を有する触媒である。前「低白金化」プロジェクトでは ADT による ECSA 減少を緩和して Pt/Pd/C 触媒の

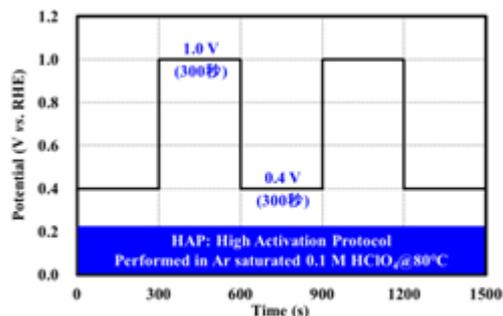


図 11 高活性化プロトコル HAP

ORR 質量活性を大きく高めるため、高活性化プロトコル(High Activation Protocol: HAP)を開発した。HAP は GC 電極を用いた矩形波電位サイクル(図 11)であり、Pt と Pd が酸化/還元する電位(例えば 1.0 V と 0.4 V vs. RHE)を Ar 飽和した 80°C の 0.1 M HClO₄ 中、Pt/Pd/C 触媒に数十回繰り返して印加する。この HAP により Pd コアが選択的に酸化溶解すると同時に Pt シェルの再配列・厚膜化が進行し、Pt/Pd/C 触媒の ORR 面積比活性が向上する。さらに、HAP では電位サイクル数が数十サイクル程度であり(ADT では 10,000 サイクル)、触媒粒子の移動・凝集が抑えられて Pt/Pd/C 触媒の ECSA 減少が緩和される。この結果、HAP により Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性を大きく高めることができる。しかし、HAP は前述したように GC 電極上の電気化学的操作であるため、処理できる触媒重量が数十 μg と極めて少なく、大量の Pt/Pd/C 触媒を高活性化することが難しい。

本プロジェクトでは GC 電極上の電気化学的 HAP を化学的に模擬し、量産に適した高活性化処理として、図 12 に示した Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学的高活性化法を開発した。これらの化学的高活性化法では高電位として酸素還元の平衡電位である約 1.0 V、低電位として Cu-O₂ 法では Cu の平衡電位である約 0.3 V、H₂-O₂ 法では水素の平衡電位である約 0.0 V を用いており、ビーカー中に分散させた大量の触媒を高活性化することができる。図 13 に、Pt/Pd/C 触媒(改良型 Cu-UPD/Pt 置換法で合成)を ADT、HAP、H₂-O₂ 法および Cu-O₂ 法で処理した際の ECSA と ORR 質量活性の変化を示す。前述したように、ADT では ECSA が大きく減少する結果、ORR 質量活性の増加は僅かである。一方、下電位を 0.05 V と 0.4 V vs. RHE に設定した HAP(高電位を 1.0 V vs. RHE に固定)では ECSA の減少が抑えられ、ORR 質量活性が顕著に増加した。下電位を 0.05 V に設定した HAP で ORR 質量活性の増加が小さい原因は、0.05 V では Pt 上に水素が吸着し、Pt シェルの再配列が阻害されるためと考えられる(0.4 V は二重層領域であり、Pt 上に水素吸着は起こらない)。さらに、電気化学的 HAP を化学的に模擬した H₂-O₂ と Cu-O₂ 法で処理した場合、ECSA の減少が HAP と同等に緩和されて ORR 質量活性が向上した。ORR 質量活性の増加は Cu-O₂ 法で処理した方が大きい、図 12 (b)に示した様に H₂-O₂ 法はガス置換のみの簡便な方法であるため、より量産化に適した化学的高活性化処理法と考えられる。

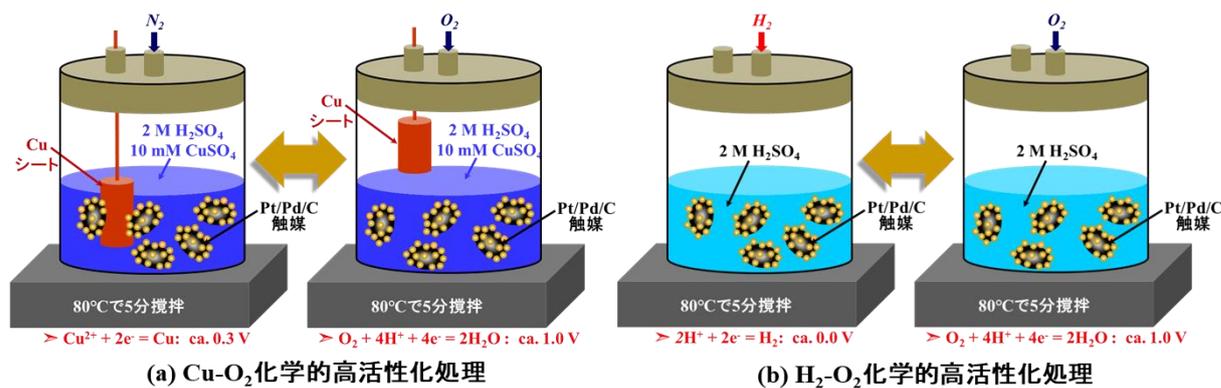


図 12 Pt/Pd/C 触媒の化学的高活性化処理法

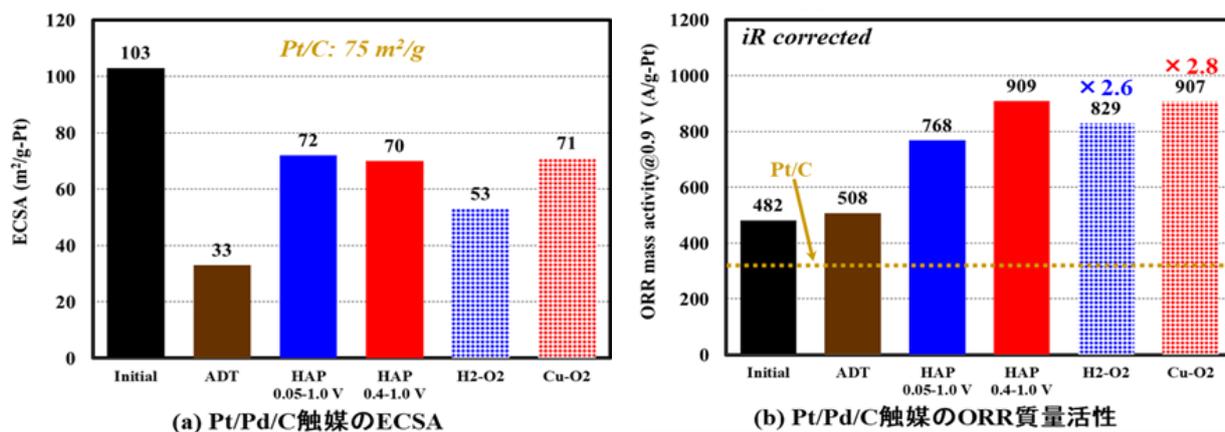


図 13 Pt/Pd/C 触媒の電気化学特性 (Cu-UPD 法で作製した Pt/Pd/C を使用)

DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒を H₂-O₂ 法で高活性化処理し(Pt:Pd:C = 21:14:65 (wt%))、塊状 Pd 粒子の析出を抑えるため KBr を添加して合成、ハーフセル評価で ECSA は 61 m²/g、ORR 質量活性は 847 A/g-Pt で標準 Pt/C の 2.6 倍)、山梨県産業技術センターで MEA を作製して単セル特性を評価した。図 14 に、単セル評価結果を標準 Pt/C 触媒(TEC10E50E, Pt 粒径 2.8 nm, Pt 担持率 48 wt.%, 田中貴金属工業製)と比較して示す。カソード触媒層の Pt 目付量は両者とも 0.12 mg/cm² である。Pt/Pd/C 触媒をカソードに用いた場合、セル温度 80°C、水素-空気供給下、セル電圧 0.6 V で約 2 A/cm² の高い電流密度が得られた。標準 Pt/C 触媒を用いて電流密度 1 A/cm² で Pt/Pd/C 触媒と同じセル電圧を得るには Pt 目付量を 0.29 mg/cm² にする必要があるため、単セルにおける Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性は標準 Pt/C 触媒の 2.4 倍(0.29 mg/cm²÷0.12 mg/cm²)であり、Pd 量を加えた総貴金属当たりでは 1.6 倍であった。

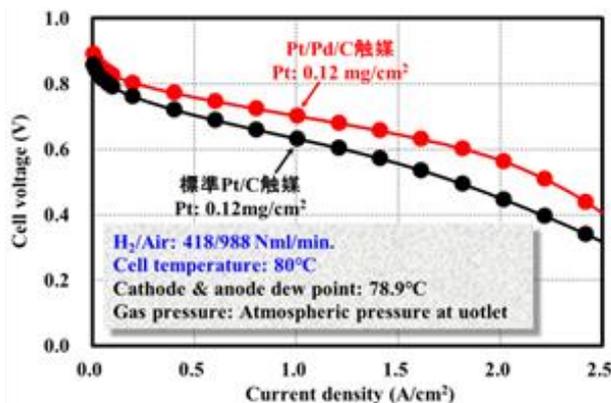


図 14 Pt/Pd/C 触媒の MEA 特性(1x1 cm²)

単セル耐久性試験 (0.6 V (3 秒)-1.0, 0.9, 0.85 V(3 秒), 80°C) における ECSA の変化を図 15 に

示す。標準的な上限電圧 1.0 V の ADT 試験では 10,000 サイクル程度 ECSA が 50%に低下し、Pt/C とほぼ同等であった。一方、上限電圧を下げることにより、耐久性は向上し、0.9 V では Pt/C の 3.3 倍、0.85 V では 10 倍以上の耐久性を有することがわかった。上限電圧 1.0 V とすると耐久性が低下する原因は、後述のように触媒粒子の移動・凝集によるところが大きく、後述する高耐久化法 (SiO₂ コーティング、ポリドーパミンコーティング) を施すことで上限 1.0 V でも耐久性が向上することが期待される。

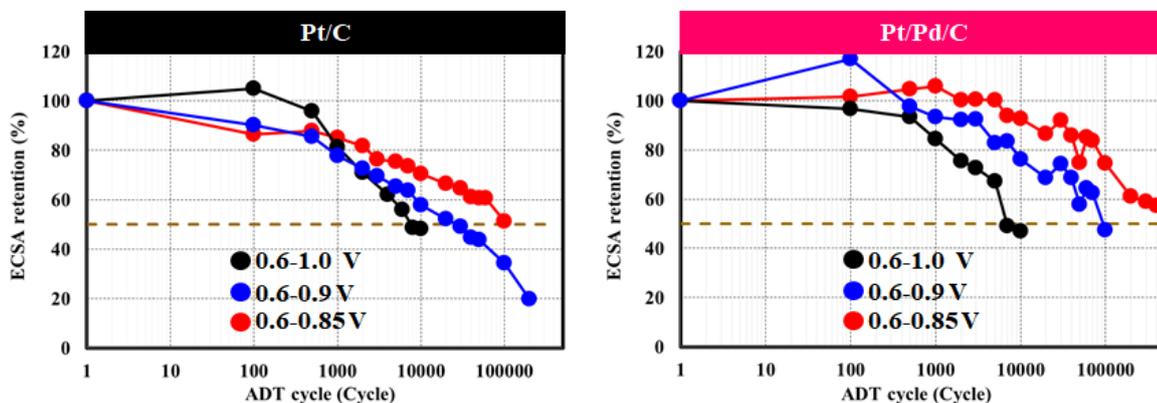


図 15 単セル耐久性試験 (0.6 V (3 秒)-1.0 V (3 秒), 80°C) における Pt/C および Pt/Pd/C 触媒の ECSA の変化

c. PtPd/C 合金触媒の開発

Pt/Pd/C 触媒の製造工程は煩雑で製造コストを高める可能性がある。本プロジェクトでは触媒製造コスト低減を目的に、PtPd 合金触媒を one-pot 合成した。PtPd 合金触媒では HAP、H₂-O₂ あるいは Cu-O₂ 法より表面近傍の Pd が選択的に酸化溶出して Pt シェルが形成され、Pt/Pd/C コアシェル触媒と同様に Pt シェルの再配列によって ORR 活性が向上することを期待した。

Pt と Pd の前駆体である Pt(aca)₂ と Pd(acac)₂ およびカーボン担体を溶媒兼有機保護基である *t*-ブチルアミンに混合溶解後、溶媒を加熱除去した。得られた乾固物を 15% H₂/Ar 雰囲気中、600°C で 4 時間熱還元することにより PtPd/C 触媒を合成した。得られた触媒の組成は Pt₂₀Pd₈₀(原子%) であり、XRD 解析から合金状態であることが示唆された。図 16 に、Pt/Pd/C コアシェル触媒と PtPd/C 合金触媒の TEM 像を示す。PtPd 合金触媒の平均粒径は 5.3 nm で、Pt/Pd/C 触媒に比べて粒度分布が狭くカーボン担体上に高分散保持されていることがわかった。図 17 に、ADT、HAP および Cu-O₂ 処理による PtPd/C 合金触媒の ECSA と ORR 質量活性の変化を示す。HAP では ADT に比べて ECSA の減少が緩和された結果、ORR 質量活性が標準 Pt/C 触媒の 4 倍に向上した。さらに、HAP を化学的に模擬した Cu-O₂ 処理でも ECSA の減少が抑えられ、ORR 質量活性は標準 Pt/C 触媒の 3.2 倍に向上した。STEM-EDX と XAFS 解析により、HAP あるいは Cu-O₂ 処理により表面近傍の Pd が酸化溶出して Pt シェルが形成されていることおよび形成された Pt シェルに圧縮応力が導入されていることが確認された。したがって、PtPd/C 合金触媒では HAP あるいは Cu-O₂ 処理により表面近傍の Pd が選択的に酸化溶出して Pt シェルが形成され、Pt/Pd/C コアシェル触媒と同様に Pt シェルの再配列によって圧縮応力が導入されて ORR 質量活性が高まることがわかった。

これらの結果から、PtPd/C 合金触媒は含浸法で one-pot 合成できるため Pt/Pd/C コアシェル触媒に比べて触媒製造コストを低減できる可能性がある。また、HAP あるいは Cu-O₂ 処理により ORR 質量活性を高めることができ、PtPd/C 合金触媒は有望な PEFC カソード触媒候補と考えられる。

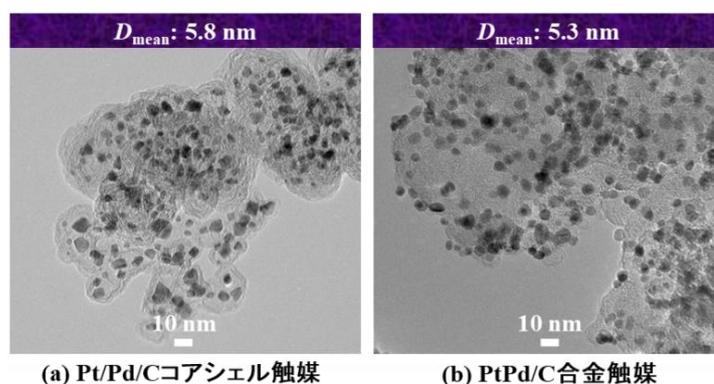


図 16 Pt/Pd/C 触媒と PtPd/C 合金触媒の TEM 像

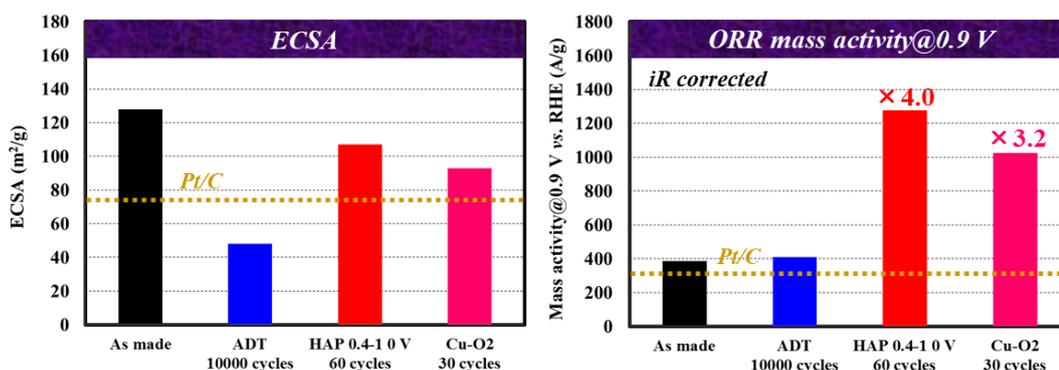


図 17 ADT, HAP および Cu-O₂ 処理による PtPd/C 合金触媒の電気化学特性変化

d. PtPdM/C (M = Co, Mo) 合金触媒の開発

前節で PtPd/C 合金触媒も高活性化処理により Pt/Pd/C コアシェル触媒と同程度まで質量活性を高めることが可能であることが示された。しかし、これらの触媒を構成する Pt と Pd はともに高価な貴金属であるため、触媒の材料コスト面で問題がある。そこで、PtPd/C 合金触媒に卑金属として Co あるいは Mo を添加した PtPdCo/C と PtPdMo/C 合金触媒を one-pot 合成し、その電気化学特性を調べた。

金属前駆体である Pt(acac)₂、Pd(acac)₂ と Co(acac)₂ あるいは Mo(acac)₃ を溶媒兼有機保護基であるオレイルアミン(OAm)に溶解し、有機保護基であるドデカンチオール(DDT)を添加後、N₂ 雰囲気下、200°C で 1 時間還流して PtPdCo と PtPdMo コロイド粒子を作製した。得られたコロイド粒子を EtOH/*n*-ヘキサンで洗浄し、カーボン担体に担持した。その後、H₂/Ar 雰囲気中 400°C で 4 時間熱処理し、有機保護基である OAm と DDT を除去して PtPdCo/C と PtPdMo/C 触媒を得た。得られた触媒組成は Pt₃₈Pd₄₂Co₂₀ と Pt₅₃Pd₄₀Mo₇(at.%)であり、XRD 解析から部分的に合金化していることが示唆された。図 18 に、400°C で熱処理した PtPdCo/C と PtPdMo/C 合金触媒の TEM 像を示す。PtPdCo/C 触媒の粒径は 9.5 nm と大きく、PtPdMo/C 触媒の粒径は 3.3 nm

で小さい。PtPdMo/C 触媒の Mo 組成は僅か 7 原子%であり、高融点の Mo (Mo 融点 2,623°C, Pt 融点 1,768°C, Pd 融点 1,555°C) が触媒粒子表面近傍に偏在し、熱処理による粒子凝集を抑制したと推測される。

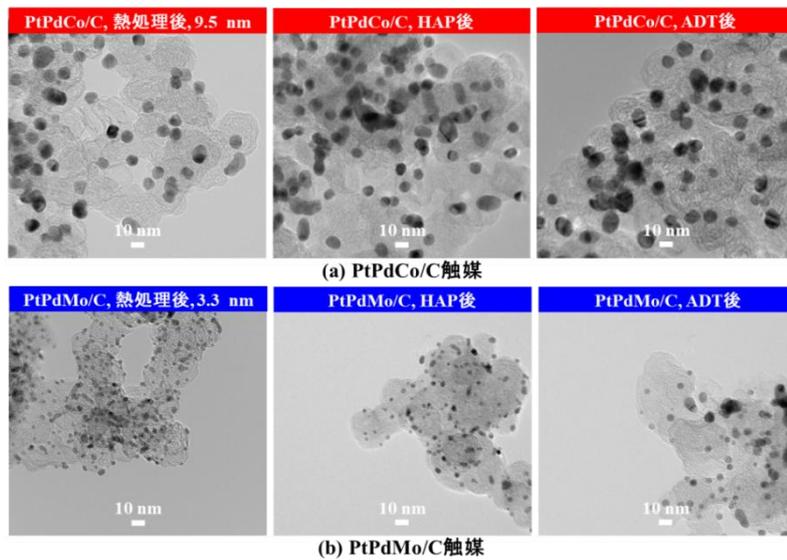


図 18 PtPdCo/C と PtPdMo/C 合金触媒の TEM 像

図 19 に、高活性化プロトコル HAP 60 サイクル後と加速耐久性試験 ADT 10,000 サイクル後の PtPdCo/C と PtPdMo/C 合金触媒の ECSA と質量活性の変化を示す。HAP では ECSA の減少が緩和され、PtPdCo/C と PtPdMo/C 合金触媒の ORR 質量活性は Pt/C 触媒のそれぞれ 2.6 倍と 3.5 倍に向上した。ADT 後、PtPdCo/C 触媒では ECSA の減少が 27% と小さく ORR 面積比活性が高まったため、ORR 質量活性は Pt/C 触媒の 2.7 倍の高い値を維持した。一方、PtPdMo/C 合金触媒では ADT 後に ECSA が 71% と大きく低下し、ORR 質量活性は Pt/C 触媒の 1.7 倍に低下した。PtPdCo/C 合金触媒が高い ADT 耐久性を示した要因は、図 18(a) の TEM 像に示したように触媒粒径が約 10 nm と大きいためと考えられる。一方、PtPdMo/C 合金触媒の粒径は約 3 nm と小さく、図 18(b) に示したように ADT によって触媒粒子の凝集が進行しており、これにより ECSA が大きく減少して ORR 質量活性が大幅に低下したと考えられる。

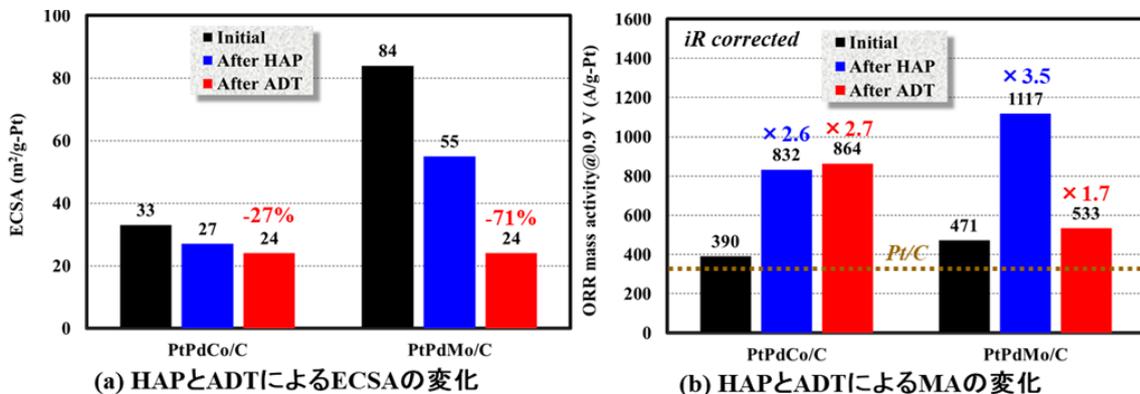


図 19 HAP と ADT による PtPdCo/C と PtPdMo/C 触媒の電気化学特性変化

以上の結果から、PtPdCo/C と PtPdMo/C 合金触媒は one-pot 合成が可能で安価な Co あるいは Mo 添加しているため、触媒の製造および材料コストを低減できる可能性がある。また、Pt/Pd/C コアシェル触媒や PtPd/C 合金触媒と同様に HAP によって ORR 質量活性を高めることが可能である。PtPdCo/C 合金触媒は大粒径で高い ADT 耐久性を有するが、ECSA が約 $30 \text{ m}^2/\text{g-Pt}$ と小さい。一方、PtPdMo/C 合金触媒は小粒径で大きい ECSA を有するが ADT 耐久性が低い。これらの触媒粒径を 5-6 nm に制御できれば、有望な PEFC カソード触媒に成り得ると考えられる。

e. 保護膜による触媒の耐久性向上

前述のように HAP あるいは $\text{H}_2\text{-O}_2$ と Cu-O_2 化学処理により、Pt/Pd/C コアシェル触媒の ORR 質量活性を高める高活性化処理法が開発できた。これらの高活性化処理では触媒の粒子凝集が抑えられ、同時に Pd コアの選択的酸化溶出が進行するため触媒粒径が減少する。一般に、Pt 系触媒の耐久性は粒径減少によって低下するため、高活性化処理した Pt/Pd/C 触媒の耐久性が懸念される。図 20 に、Pt/Pd/C 触媒に対して HAP 処理 60 サイクルを行い高活性化した後、続けて加速耐久性試験 ADT 10,000 サイクル (80°C) を行った場合の形態変化を示す。HAP により微粒子化した触媒粒子が ADT によって激しく凝集していることが確認された。図 21 に、HAP とその後の ADT による Pt/Pd/C 触媒の電気化学特性変化を示す。HAP 処理で $82 \text{ m}^2/\text{g-Pt}$ であった ECSA は、その後の ADT により $28 \text{ m}^2/\text{g-Pt}$ まで大きく減少し、ORR 質量活性は標準 Pt/C 触媒の 2.8 から 1.3 倍まで低下した。

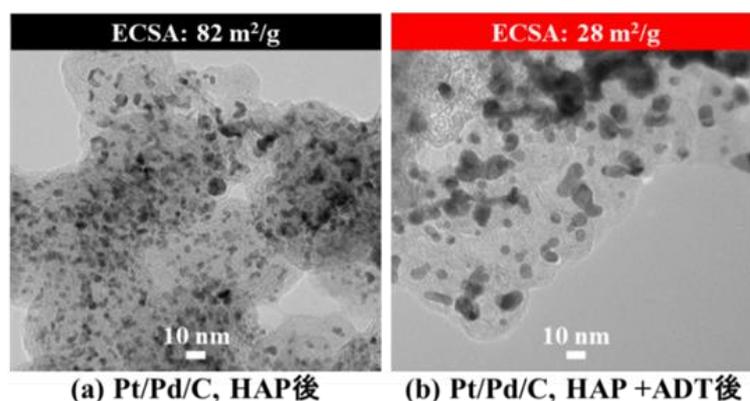


図 20 HAP と ADT による Pt/Pd/C 触媒の形態変化

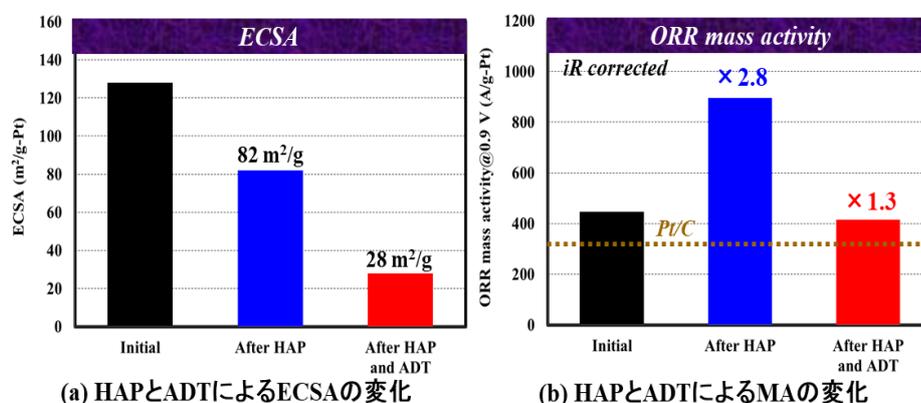


図 21 HAP と ADT による Pt/Pd/C 触媒の電気化学特性変化

したがって、高活性化した Pt/Pd/C コアシェル触媒や PtPdMo/C 合金触媒では ADT による触

媒粒子の移動・凝集を防止して ECSA 減少を緩和し、ORR 質量活性の低下を抑えた高耐久性触媒を開発する必要があることが示された。そこで Pt/Pd/C コアシェル触媒に保護膜としてポーラス SiO₂(シリカ)とポリドーパミンを触媒表面に被覆し、その耐久性向上を検討した。SiO₂には電子伝導性がないためシリカ保護膜を選択的に触媒粒子表面に形成する必要があり、同志社大学竹中らの検討を参考にしてゾルゲル法によりシリカ保護膜を形成した。まず、Pt 表面と相互作用する 3-アミノプロピルトリエトキシシランあるいは 3-メルカプトプロピルトリエトキシシランで触媒表面を前処理した。その後、シリカ前駆体であるテトラエトキシシランを加えて加水分解し、濾別乾燥後、350°C で脱水縮合して SiO₂ 保護膜を Pt/Pd/C 触媒上に形成した。一方、ポリドーパミン保護膜の形成では、tris-HCl 緩衝液(pH 8.5)に Pt/Pd/C 触媒を分散し、前駆体であるドーパミン塩酸塩を所定量添加して酸素雰囲気下、30°C で 6 時間攪拌してドーパミンを重合させてポリドーパミン保護膜を Pt/Pd/C 触媒上に設けた。

図 22(a)に、加速耐久性試験 ADT((0.6 V (3 秒)-1.0 V (3 秒), 80°C, 10,000 サイクル)による Pt/Pd/C 触媒の ECSA 変化を示す。SiO₂あるいはポリドーパミン保護膜を設けた Pt/Pd/C 触媒では ADT による ECSA 減少が抑制され、ADT 耐久性が向上した。図 22 (b)に、ADT サイクル数の対数に対する ECSA 維持率の変化を示す。耐久性を ECSA が 20%減少する ADT サイクル数で標準 Pt/C 触媒と比較すると、SiO₂とポリドーパミン(PD)保護膜を設けた Pt/Pd/C 触媒の耐久性はそれぞれ 3.5 倍と 6.3 倍に向上し、ECSA が 50%減少する ADT サイクル数で比較するとそれぞれ 5.6 倍と 56 に向上した。図 9 に示したように、改良 Pd/C コアを用いて DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒では HAP により質量活性が標準 Pt/C 触媒の 5.3 倍、ポリドーパミン保護膜を設けた Pt/Pd/C 触媒の耐久性(ECSA が 20%減少する ADT サイクル数)は標準 Pt/C 触媒の 6.3 倍、Pt と Pd の総貴金属量が標準 Pt/C 触媒の 2.1 倍であるため、Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性×耐久性 / Pt 使用量は標準 Pt/C 触媒の 10 倍以上(5.3×6.3÷2.1)のポテンシャルを有していると考えられる。

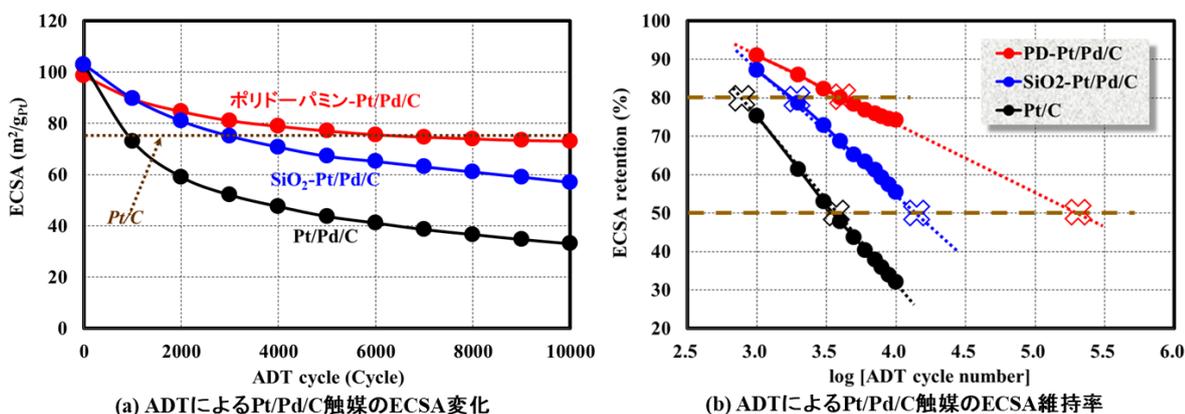


図 22 ADT による Pt/Pd/C 触媒の ECSA 変化

図 23 に、ADT による Pt/Pd/C 触媒の形態変化を示す。保護膜を設けない場合、ADT によって触媒粒子の凝集が観察された。一方、SiO₂あるいはポリドーパミン保護膜を設けた場合、ADT による触媒粒子の凝集が抑制された。これにより、図 22 に示したように ADT による ECSA 減少が緩和されたと考えられる。図 24 に、ADT 後の Pt/Pd/C 触媒の質量活性を示す。保護膜形成により ADT による触媒粒子の凝集が抑制されて ECSA 減少が緩和された結果、Pt/Pd/C 触媒の質量

活性は ADT 後においても初期 Pt/C 触媒(320 A/g-Pt)の 3.0-3.8 倍の高い値を示した。

これらの結果から、SiO₂あるいはポリドーパミン保護膜を設けた Pt/Pd/C 触媒では加速耐久性試験 ADT による触媒粒子の凝集が抑制されて ECSA 減少が緩和され、ADT 後においても高い ORR 質量活性を示すことから、これらの保護膜は触媒の耐久性高めるのに有効であることが確認された。

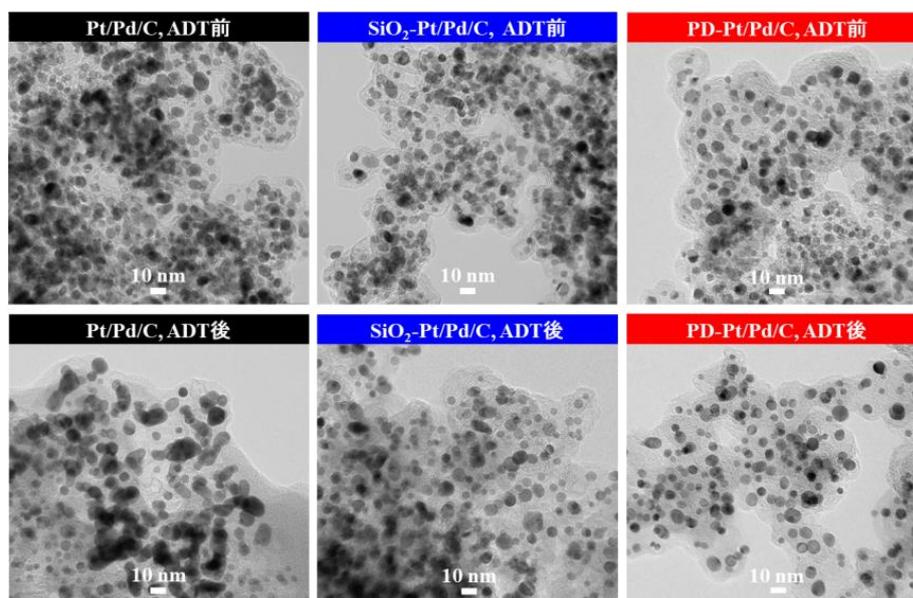


図 23 ADT による Pt/Pd/C 触媒の形態変化

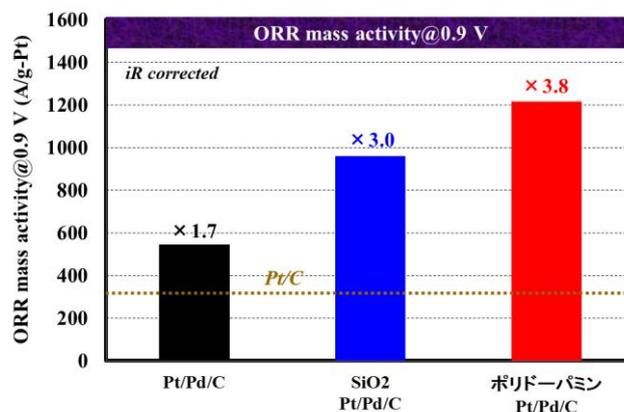


図 24 ADT 後の Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性

f. まとめ

本プロジェクトで開発した Pt_{ML} 形成法、高活性化法、高耐久化法を組み合わせ、高活性・高耐久性 Pt/Pd/C コアシェル触媒を量産化する工程を図 25 に示す。まず、Pt/Pd/C コアシェル触媒を簡便で高い Pt 被覆性が得られる直接置換法で合成する。次に、得られた触媒上にゾルゲル法に比べて形成が簡便なポリドーパミン保護膜を設ける。最後に、保護膜を設けた触媒をガス切り替えのみで簡便な H₂-O₂ 法で高活性化処理する。これらの簡便で量産化に適した触媒合成法、保護膜形成法および高活性化処理法により、高活性・高耐久性 Pt/Pd/C コアシェル触媒を量産化する見通しが得られた。同志社大学で開発した触媒合成法、保護膜形成法および高活性化処理法を

Pt/Pd/C コアシェル触媒の量産化を検討している実用化プロジェクト（石福金属興業）に技術移管した。現在、石福金属興業では 300g/batch 程度までのスケールアップに成功し、FCV メーカーに対して試作触媒の提供を進めている。

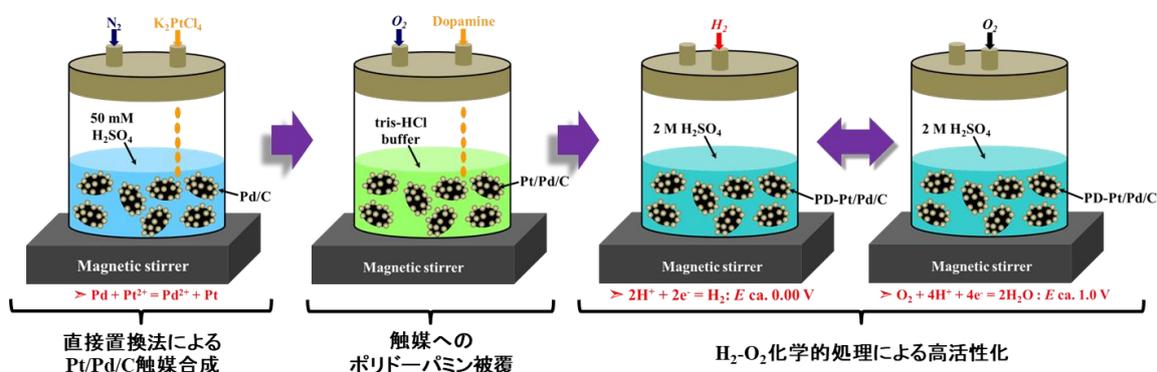


図 25 高活性高耐久性 Pt/Pd/C コアシェル触媒の量産工程

② 金属化合物コアを用いるコアシェル触媒の開発（達成度：△）

a. 高耐久性コア材料への設計指針

Pt/Pd/C コアシェル触媒と PtPd/C 合金触媒では HAP や ADT 等の電位サイクルにより Pd が選択的に酸化溶出し、触媒の微細構造が変化して ORR 質量活性が向上した。しかし、PEFC カソード環境で Pd が酸化溶出することは触媒の耐久性と MEA 汚染の観点から問題であり、より安定な触媒を設計する必要がある。触媒に使用される材料の安定性は酸化還元電位に加え、融点が重要と考えられる。例えば Au と Ag の酸化還元電位は Pd と同等あるいはそれ以上であるが、前「低白金化」プロジェクトで検討した Pt/Au/C コアシェル触媒と AgPt/C 合金触媒では高い耐久性（構造安定性）が得られなかった。Au と Ag の融点はそれぞれ 1,064°C と 962°C であり、Pd の融点 1,555°C に比べて 500-600°C 低い。融点は原子間凝集エネルギーと相関しており、Ag、Au および Pd の原子間凝集エネルギーはそれぞれ 2.95 eV/atom、3.81 eV/atom および 3.89 eV/atom である。したがって、Au と Ag は Pd に比べて拡散し易く、Pt/Au/C コアシェル触媒と AgPt/C 合金触媒において高い耐久性が得られなかったと考えられる。一方、高融点の材料は凝集エネルギーが大きく拡散しにくいいため、高融点を有する金属化合物コアあるいは高融点金属を添加した Pd コアでは拡散が抑制され、耐久性が高まる可能性がある。本プロジェクトでは、Pt コアシェル触媒の耐久性を高めるために高融点金属化合物あるいは金属を使用するという指針を立て、遷移金属の窒化物、硫黄化物およびリン化合物に着目した。さらに、高融点金属である Ir(融点 2,466°C)と W(融点 3,422°C)を添加した Pt コアシェル触媒について検討を行った。

b. 遷移金属の窒化物を用いた触媒の検討

遷移金属窒化物の窒素充填率は周期表の左側の元素で増加傾向を示すため、遷移金属として Fe、Mo、Cr および Ti を選択した。遷移金属窒化物は電子伝導性が低いため、それぞれの遷移金属前駆体と Pt 前駆体をカーボン担体に含浸後、HN₃ 雰囲気下、900°C で 1 時間熱処理を行い、Pt 含有遷移金属窒化物触媒を作製した。得られた PtFe-N/C、PtMo-N/C、PtCr-N/C および PtTi-N/C

触媒の耐酸性を調べるため、これらの触媒を大気下、80°C の 2 M の H₂SO₄ 中で 3 時間攪拌し、触媒組成の変化を XRF で分析した。表 2 に、各触媒の組成分析結果を示す。PtFe-N/C、PtMo-N/C および PtTi-N/C 触媒では攪拌後に遷移金属が 90-100%酸化溶出し、耐酸性が低いことがわかった。一方、PtCr-N/C 触媒の組成は硫酸中の攪拌で変化せず、高い耐食性を有していることがわかった。しかし、PtCr-N/C 触媒について加速耐久性試験 ADT((0.6 V (3 秒)-1.0 V (3 秒), 80°C, 10,000 サイクル)を行った結果、全ての Cr が酸化溶出した。電位サイクルが行われる PEFC カソード環境において、高耐久性を示す Pt 含有遷移金属窒化物触媒を得ることはできなかった。

表 2 PtM-N/C 触媒の組成分析結果

触媒	組成 (原子%)	
	合成後	80°C 2 M H ₂ SO ₄ で処理後
PtFe-N/C	Pt ₂₅ Fe ₇₅	Pt ₉₀ Fe ₁₀
PtMo-N/C	Pt ₂₅ Mo ₇₅	Pt ₁₀₀
PtTi-N/C	Pt ₂₅ Ti ₇₅	Pt ₁₀₀
PtCr-N/C	Pt₂₅Cr₇₅	Pt₂₆Cr₇₄

c. 遷移金属の硫黄化合物およびリン化合物を用いた検討

次に、遷移金属硫化物コアとして PdSx/C と RhSx/C、遷移金属リン化合物コアとして CrPx/C と RuPx/C および RhPx/C を検討した。各新規コア材料の合成手順を下記に示す。

(a) PdSx/C コアの合成：ジフェニルエーテルにカーボン担体と Pd(acac)₂ および硫黄供給源としてブタンチオール(C₄H₉SH)を加え、N₂ 雰囲気下、250°C で 1 時間還流して PdSx/C コア前駆体を作製した。前駆体を濾別洗浄後、Ar 雰囲気下、400°C で 4 時間熱処理して PdSx/C コアを得た。

(b) RhSx/C コアの合成：純水にカーボン担体と RhCl₃ および硫黄供給源として(NH₄)₂S₂O₃ を加え、N₂ 雰囲気下、100°C で 3 時間還流して RhSx/C コア前駆体を作製した。前駆体を濾別洗浄後、Ar 雰囲気下、700°C で 3 時間熱処理して RhSx/C コアを得た。

(c) CrPx/C コアと RuPx/C コアの合成：純水にカーボン担体と CrCl₃・H₂O あるいは RuCl₃・H₂O およびリン供給源として NaPH₂O₂・H₂O を加えて攪拌後、水を留去して H₂/Ar 雰囲気下、900°C で 2 時間熱処理して CrPx/C コアと RuPx/C コアを得た。

(d) RhPx/C コアの合成：溶媒兼有機保護基であるオレイルアミンに Rh 源として Rh(acac)₃、P 源としてトリオクチルホスフィンを加え、200°C のソルボサーマル法で 12 時間処理して RhPx ナノ粒子を合成した。得られたナノ粒子を EtOH/*n*-ヘキサンで洗浄してカーボン担体に担持後、H₂/Ar 雰囲気下、400°C で 3 時間熱処理してオレイルアミンを除去して RhPx/C コアを得た。

得られた新規コア材料の結晶構造を XRD で調べた結果、PdSx/C コアは Pd₄S、RhSx/C コアは Rh₁₇S₁₅、CrPx/C コアは CrP と Cr₂O₃、RuPx/C コアは Ru₂P と RuP および RhPx/C コアは Rh₂P から構成されていることがわかった。これらの新規コア材料は簡易耐酸性試験(大気下、80°C の 2 M の H₂SO₄ 中で 3 時間攪拌)により、高い耐酸性を有していることがわかった。さらに、これらの新規コア材料の耐久性を ADT で調べた結果、Rh₁₇S₁₅/C と Rh₂P/C コアが従来の Pd/C コアと比較して極めて高い耐久性を有していることがわかった。従来の Pd/C コアと Rh₁₇S₁₅/C コアおよび Rh₂P/C コアに対して ADT を 80°C で 10,000 サイクル行い、その形態変化を図 26 示す。

Pd/C コアでは 2,000 サイクルの ADT で Pd コア粒子がほぼ消失したが、Rh₁₇S₁₅ と Rh₂P コア粒子は 10,000 サイクルの ADT 後においても残存し、極めて高い ADT 耐久性を示した。

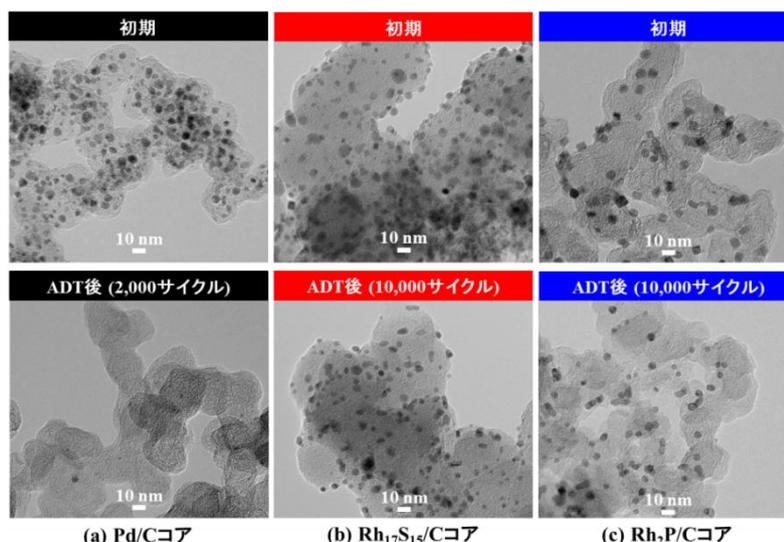


図 26 ADT による Pd/C と新規コア材料の形態変化

図 27 に、これらのコア材料の CV を示す。Pd/C コアではその酸化還元電位が ADT の電位範囲である 0.6-1.0 V に含まれており、ADT により酸化還元を繰り返す過程で溶解消失したと考えられる。一方、Rh₁₇S₁₅/C と Rh₂P/C コアは ADT の電位範囲ではコア表面が酸化物として存在しており、還元されないことがわかる。したがって、Rh₁₇S₁₅/C と Rh₂P/C コア表面に形成された酸化物が高い耐酸性を有し、ADT の電位範囲では還元されないため ADT で高い耐久性を示したと考えられる。

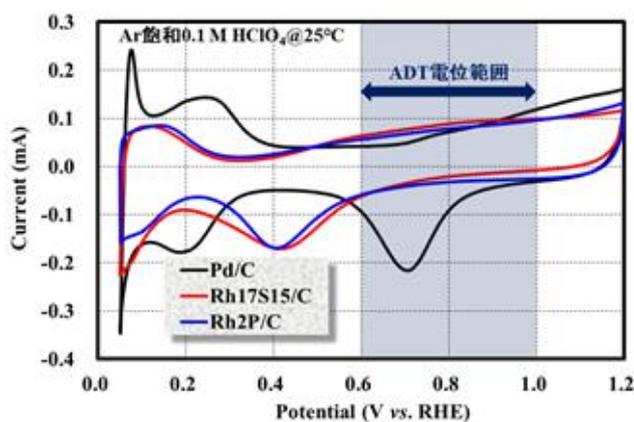


図 27 Pd/C と新規コア材料の CV

高い ADT 耐久性を示した Rh₁₇S₁₅/C と Rh₂P/C コア表面に Pt シェルを形成し、Pt コアシェル触媒の合成を行った。図 28 に、Rh₂P/C コアへの Pt シェル形成を試みた結果を示す。Rh₂P コア粒子表面に水素を吸着させて Pt 前駆体である K₂PtCl₄ を還元する方法では Pt シェルが不均一に析出し、有機酸であるアルコールビン酸を還元剤として K₂PtCl₄ を還元する方法では Pt ナノ粒子が単独析出し、Rh₂P コア粒子表面に均一な Pt シェルを設けることができなかった。Rh₁₇S₁₅/C コアも同様の結果であり、Rh のリン化合物と硫黄化合物では Rh の金属的性質が失われ、金属 Pd 上への Pt シェル形成とは異なった結果になったと推測される。

Pd/C コアの ADT 耐久性は図 26 に示したように極めて低いが、Pt シェル形成により Pt/C 触媒以上の ADT 耐久性を示す(図 10 参照)。現状では高耐久性のコアほど金属的性質が低く、これまでに開発した方法(Cu-UPD 法、DDR 法、水素犠牲法など)では Pt シェル形成が困難であり、

これらの高耐久性新規コア材料への均一な Pt シェル形成法の開発が課題である。

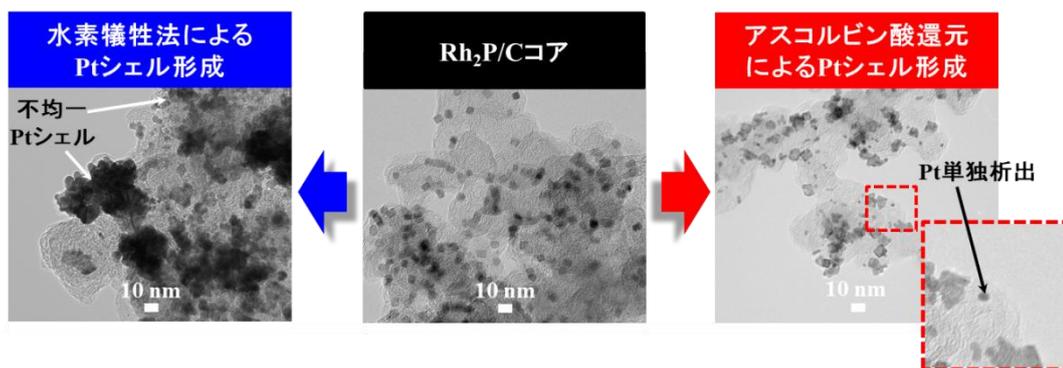


図 28 Rh₂P/C コアへの Pt シェル形成

d. 高融点金属を用いた検討

電位サイクルによる Pd コアの酸化溶出を抑制するため、Pd コアに高融点金属として Ir(融点 2,466°C)あるいは W(融点 3,422°C)を添加する検討を行った。高融点金属は凝集エネルギーが高いため、高融点金属を添加した Pd/C コアでは Pd 原子の拡散が抑制されて酸化溶出が抑えられ、耐久性が向上することを期待した。Ir 前駆体に H₂IrCl₆、W の前駆体に W(CO)₆を用い、Pd コア表面に 0.1 から 0.3 モノレーヤ相当の Ir と W を設けた IrPd/C と WPd/C コアを作製し、その後、DDR 法で Pt

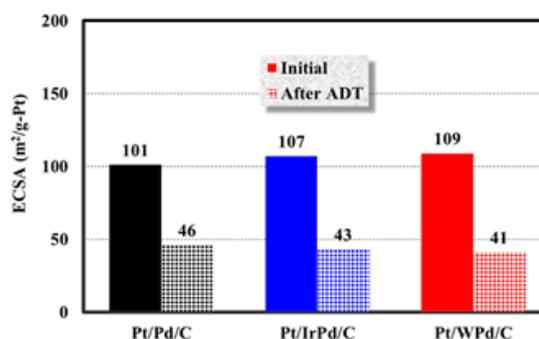


図 29 ADT による Pt コアシェル触媒の ECSA 変化

Pt シェルを形成して Pt/IrPd/C と Pt/WPd/C コアシェル触媒を合成した。図 29 に、加速耐久性試験 ADT による Pt コアシェル触媒の ECSA 変化を示す。高融点金属として Ir あるいは W を添加して合成した Pt/IrPd/C と Pt/WPd/C 触媒の ECSA は無添加触媒と同等に減少し、期待した効果は得られなかった。

図 30 に、DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒の ADT 前後の TEM 像を示す。ADT により触媒粒子が凝集し、粒径が増大していることがわかる。貴金属触媒粒子と炭素担体(Ketjen black EC-300J, LION 製)の相互作用は弱いため、ADT により触媒粒子が移動・凝集したと考えられる。したがって、ADT では触媒粒子が移動・凝集して粒径が増加して ECSA が大きく減少したため、図 29 では高融点金属の添加効果が見え難くなっている可能性がある。

本プロジェクトで開発した SiO₂ あるいはポリドーパミン保護膜形成により、ADT による触媒粒子の移動・凝集が抑制されて ECSA 減少が大きく緩和される(図 22,23)。今後、保護膜形成により移動・凝集による ECSA 減少を抑え、高融点金属の添加効果を見極めていく必要がある。

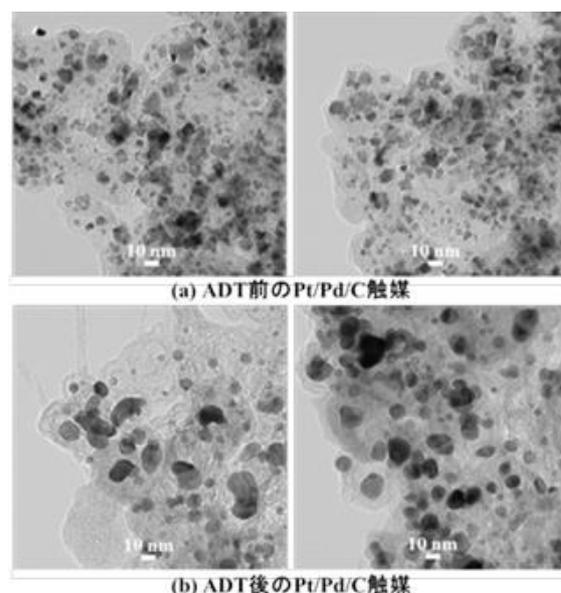


図 30 ADT による Pt/Pd/C 触媒の形態変化

e. まとめ

Pd の酸化溶出を抑制して Pt/Pd/C コアシェル触媒の高耐久性を高めるため、遷移金属の硫化物コア、リン化物コアおよび Pd/C コアへの高融点金属添加について検討を行った。Rh₁₇S₁₅/C 硫化物コアと Rh₂P/C リン化物コアは高い ADT 耐久性を有することが明らかになり、今後、金属的性質の低い金属化合物上にも均一な Pt シェルを形成可能な方法の開発が必要である。一方、高融点金属として Ir あるいは W を Pd/C コアに添加する検討では、本プロジェクトで開発した保護膜形成により ADT による触媒粒子の移動・凝集を抑えた状態で再検討する必要がある。

③個別サブテーマ成果との組み合わせ検証（達成度：◎）

コアシェル触媒の電子的な高活性化効果と、サブテーマ D および E で進めている触媒表面の有機化合物修飾による高活性化の組み合わせを検証するため、PdPdCo/C 合金触媒(平均粒径約 5nm および 10 nm)と DDR 法で合成した Pt/Pd/C コアシェル触媒を産業技術総合研究所に提供し、メラミン修飾効果を検討した。高活性 PdPdCo/C 合金触媒では、メラミン修飾により ORR 質量活性が約 2 倍向上した（詳細については、サブテーマ E を参照）。

直接置換法で作製した Pt/Pd/C コアシェル触媒をメラミンで修飾した結果を図 31 に示す。高活性化後に 1603 A/g-Pt (Pt/C 触媒の 5.0 倍)であった活性が、メラミン修飾によって約 2 倍の 3188 A/g-Pt (Pt/C 触媒の 10 倍)の高活性が得られた。この触媒組成は Pt:Pd:C = 18:21:61 (wt%) であり、総 PGM をベースとしても 1471 A/g-PGM (Pt/C の 4.6 倍) という高活性である。これらの結果より、コアシェル触媒の電子的効果と表面修飾効果による水の排除の相乗効果が確認された。

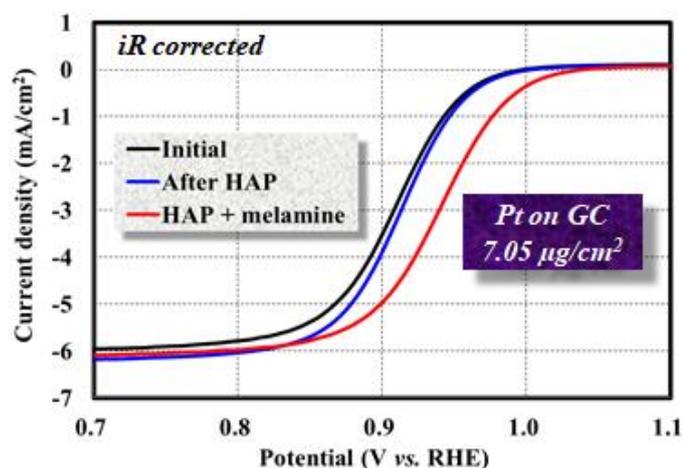


図 31 高活性化後の Pt/Pd/C 触媒へのメラミン被覆による高活性化

④金属化合物コアを用いるコアシェル触媒の少量生産技術の開発（再委託先：石福金属興業）（達成度：○）

前述したように、直接置換法で Pt/Pd/C 触媒を合成すると、酸化溶出した Pd²⁺の不均化反応により塊状 Pd 粒子が発生する問題があった。直接置換法は工程数が少なく、これまでの改良型 Cu-UPD/Pt 置換法と比較して触媒合成コストを低減できる合成法である。そこで、同志社大学と Pd/C コアの作製法について再検討を行い、塊状 Pd 粒子の発生を大幅に抑制した改良 Pd/C コアを開発した。従来コアと改良コアの TEM 写真を図 32 に示す。

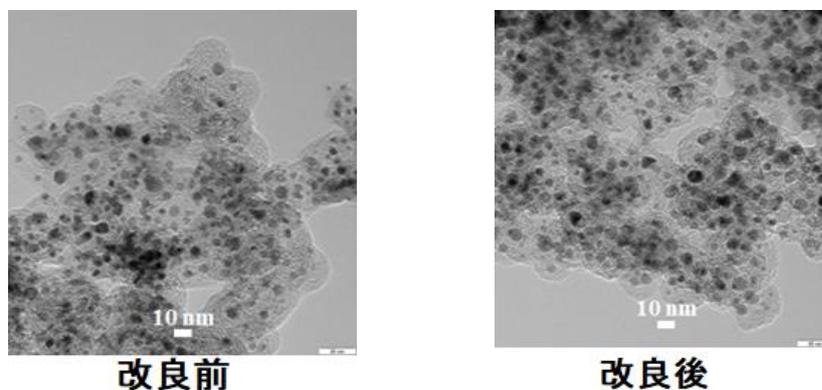


図 32 改良前および改良後の Pd/C コアの TEM 写真

TEM 写真ではわかりにくいですが、改良後の Pd/C には微小粒子が少ないことが示された。この改良 Pd/C コアを使用した場合、すでに図 8 (c) に示したように塊状 Pd 粒子の発生が大幅に抑制され、HAP 高活性化処理により標準 Pt/C 触媒の 5.3 倍という極めて高活性な Pt/Pd/C コアシェル触媒が得られた(図 9)。改良 Pd/C コア作製の再現性についても確認しており、見出した作製条件により安定に作製できることを確認した。改良 Pd/C コアにより高い ORR 質量活性を示す Pt/Pd/C コアシェル触媒が合成され、本プロジェクトの最終目標達成に貢献することができた。

高耐久コアとして高融点材料を用いたコア材料の検討を進めた。高融点材料として Ir を選択し、Ir 担持率と粒径の関係を調べた結果を図 33 に示す。従来の Pd/C コア(金属担持率 30 wt.%、粒径 4.5 nm)と比較し、同担持率で Ir/C コアの粒径は半分以下であった。前「低白金化技術」プロジェクトで Pt コアシェル触媒の ORR 質量活性はコア粒径によって変化し、最適コア粒径は 4-6 nm であることがわかっている。Ir の融点(2,466°C)は Pd の融点(1,555°C)と比較して高いため、熱還元過程で粒子凝集が抑制されたと考えられる。したがって、Ir コアあるいは Ir を Pd に添加した IrPd コアでは粒子凝集が抑制され、高い耐久性を有するコア材料として期待される。

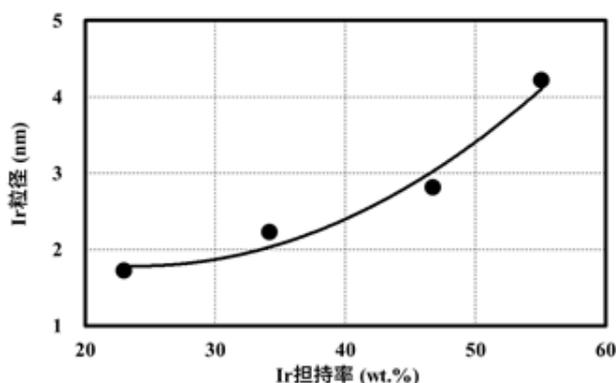


図 33 Ir 担持率と Ir 粒径の関係

図 34 に、金属担持率を 50 wt.% に固定し、Ir と Pd の組成比を変えて作製した IrPd/C コアの粒径を示す。Ir 組成比を 0.2-0.3 に設定することでコア粒径 4-6 nm の IrPd/C が得られ、この組成比の IrPd/C コアを同志社大学に供給して検討を進めている。2019 年 6 月現在、これらの IrPd/C コア試作を 5 g/バッチで進めており、最終年度内に目標とする

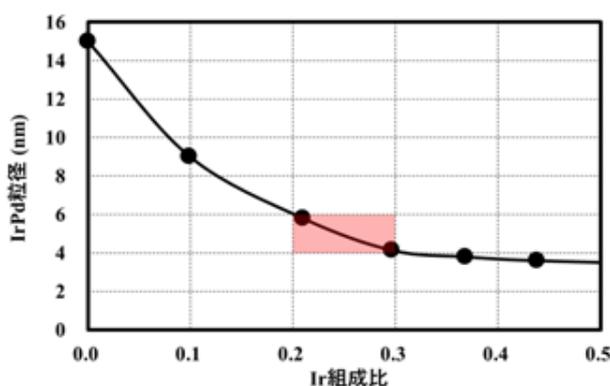


図 34 Ir 組成比と IrPd 粒径の関係

10 g/バッチでの作製見通しを得た。Pt コアシェル触媒合成法として、新しく同志社大学で開発された直接置換法を導入した。直接置換法は前「低白金化技術」プロジェクトで開発した改良型 Cu-UPD 法よりも簡便であることに加え、高い Pt シェル被覆性が得られるため、より Pt コアシェル触媒の量産化に適している。この直接置換法により Pt/Pd/C 触媒を 5 g/バッチで作製可能なことを確認しており、最終年度の目標である 1 g/バッチ合成を達成する見込みである。

⑤成果の普及

	2015 年 度	2016 年 度	2017 年 度	2018 年 度	2019 年 度	計
論文	0	1	2	1	2	6
研究発表・講演	31	21	15	9	5	81
受賞実績	1	2	2	1	0	6
展示会への出展	0	0	1	0	0	1
特許出願	4	0	0	1	0	5
うち海外出願	1	0	0	0	0	1

2019 年 7 月 1 日現在

(2) B: 相互拡散バリアとなる中間層および高水素酸化反応活性を有するモデル触媒の開発 (東北大学)

①相互拡散バリアとなる中間層を有するモデル触媒の開発 (達成度◎)

a. Pt-LE-M モデル単結晶合金触媒

a-1. 9,10族 Pt/Ni(N)/Pt-Ni(111), Pt/Co(N)/Pt(111)系

超高真空 ($\sim 10^{-8}$ Pa ; UHV) 中で清浄化した $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}(111)$ ($x=75, 50, 25$) 基板表面に、低速イオン銃を用いて窒素イオンビームを照射した。イオン照射エネルギーが大きいほど XPS スペクトル上の N 1s バンド強度は増加し、基板表面にナノメートル厚の窒化 Ni 層を作製できることを明らかにした。また、Pt(111)基板上に Co と Pt を UHV 中で逐次 APD して作製した試料 (図 35) を気相合成して、Pt(111)シェル表面に働く歪を In-plane XRD 測定から評価 (表 3) すると、シェル下層の Pt/Co 合金層の堆積層厚比によって Pt(111)シェルに誘起される圧縮歪が制御可能なことがわかった。さらに、XPS で評価した Pt(111)シェルの Pt4f 結合エネルギーは下層 Co 堆積層厚の増加とともに増加した。Co の APD 雰囲気 を UHV から N_2 雰囲気 (分圧 0.1Pa) に変えると窒化 Co 層が形成可能なことも XPS 測定に基づいて明らかになった。以上、窒化 Ni、窒化 Co 中間層を有し、Pt(111)シェル表面歪を制御したモデル触媒の気相合成に成功した。

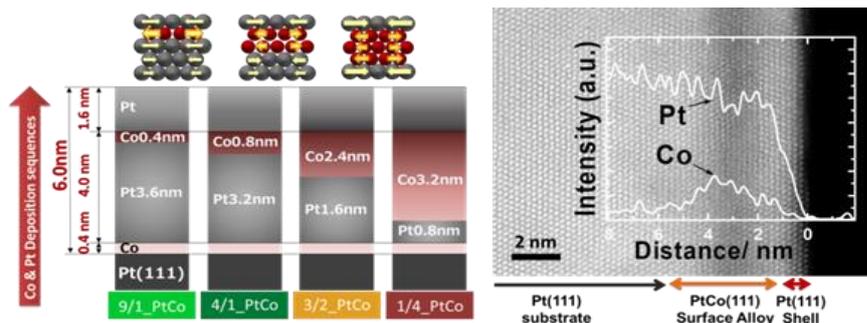


図 35 Pt/Co(N)/Pt(111)モデル触媒の合成シーケンス(左)と 3/2_PtCo の断面 STEM 像(右)

表 3 In-plane XRD で評価した Pt シェル表面歪

試料	9/1_PtCo	4/1_PtCo	3/2_PtCo	1/4_PtCo
表面歪(%)	-0.5	-1.6	-2.5	-3.7

得られたモデル触媒の ORR 活性・耐久性を評価し、未窒化の Ni および Co 合金単結晶の場合と比較した。ORR 活性は中間層の窒化の程度 (層厚) に応じて変化し、窒化物中間層は Pt 表面シェル層に対する表面歪と電子状態に影響を及ぼすことがわかった。たとえば、Ni/Pt₅₀Ni₅₀(111)基板表面に窒素イオンビーム照射を行った後、3 原子層 (ML) 厚相当の Pt 層で被覆して作製した Pt_{3ML}/Ni/Pt₅₀Ni₅₀(111)モデル触媒は、イオンビーム未照射の場合に比較し初期活性が向上した。一方耐久性に関しては、100 電位サイクル負荷後に未照射試料と同等あるいはそれ以下に活性が低下した。また、Pt と Co を APD 交互堆積して作製したモデル触媒の CV 曲線を比較すると、水素吸脱着に対応する応答電流が下地 Pt/Co 堆積層厚の減少につれて低下するとともに、0.6~1.0 V における OH 吸着に対応する電気化学反応電流の立ち上がり電位が高電位側にシフトし、Pt(111)シェルの表面圧縮歪変化に対応して電気化学特性が変化した。酸素飽和した 0.1M HClO₄ 電解液中で取得した LSV から、0.9V における電流密度 j_k に基づいて評価した ORR 初期活性は、

Pt(111)シェルに対して火山型の序列を示し、バルクの Pt(111)格子に対する表面シェル格子の歪が約 2%、Pt4f 結合エネルギーが 0.2eV 高結合エネルギー側にシフトした場合、最大活性（対清浄 Pt(111)比約 13 倍）を示した。図 36 に、表面 Pt(111)シェル下層の Co を窒化した場合の初期活性を未窒化試料（APD 雰囲気真空）の活性と比較した。Pt(111)シェルの下層を窒化 Co とすると、シェル層に働く表面歪が変化し、その影響から最高活性を示す Pt/Co 堆積層厚比が変化する。一方、耐久性に関しては、図 37 にまとめたように下層 Co の窒化による有意の変化は認められない。上記から、9,10 族窒化物中間層は触媒耐久性向上に寄与しないと判断した。

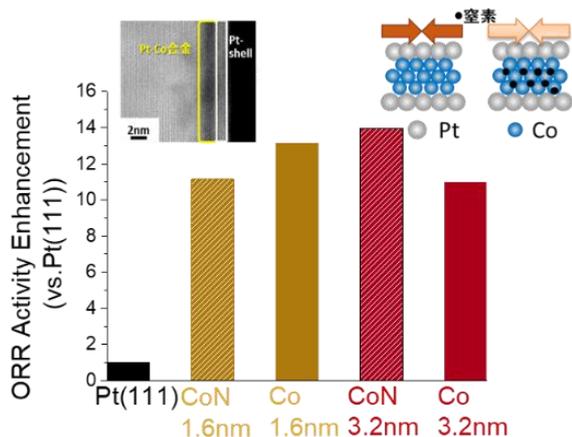


図 36 Pt/Co/Pt(111)モデル触媒の Co 層窒化による初期活性変化
挿入:Co3.2nm 試料の断面 STEM 像

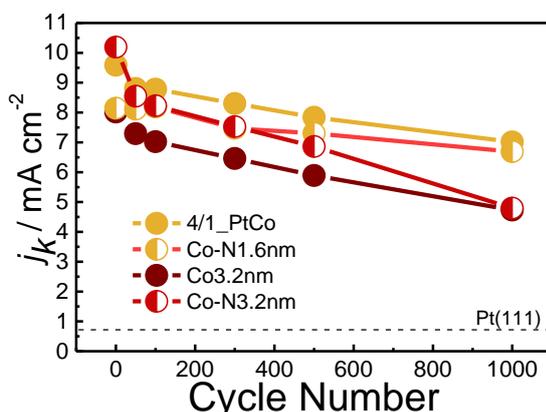


図 37 Pt/Co(-N)/Pt(111)モデル触媒活性の電位サイクル負荷依存性

a-2. 8~11 族 Pt/Pd(111), Pt/Rh(111), Pt/Ru(0001), Pt/Ir(111), Pt/Au(111)系

Pd, Rh, Ru, Ir, Au 単結晶基板の最稠密面 ((111)および(0001)) 上に、2~4ML 相当の Pt(111) シェル層を MBE により気相合成したモデル触媒の ORR 活性と耐久性を検討した。その結果を図 38 にまとめた。初期活性は基板最稠密面と表面 Pt シェル層の格子ミスマッチで整理可能であり、1-1 で示した Pt-Ni, Pt-Co 系と同様の結果、すなわち約 2%の Pt シェル表面歪がシェル層に働く場合に活性向上率が最大となることを明らかにした。また、耐久性を比較するとコア金属の標準電極電位や融点、さらに電位-pH (プールベ) 図で示される熱力学的安定性と相関が見られ、検討した 8~11 族元素の中では Ir や Ru をコアとするコア-シェル構造が、活性・耐久性のバランスに優れることを示した。

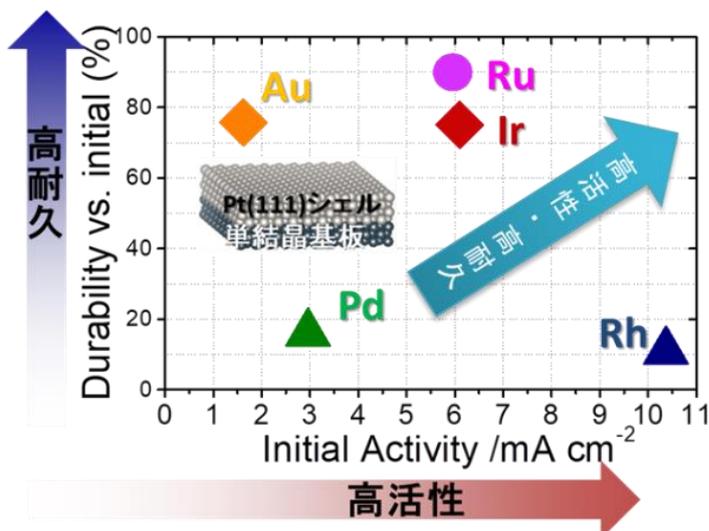


図 38 各単結晶最稠密面上の Pt(111)シェルの活性と耐久性

a-3. 9,10 族 Ir/Pt/Pd(111)系

Pt/Pd コアシェル触媒に対する Ir の添加による構造安定化(高耐久化)について、Pt/Pd(111) モデル触媒を対象として検討した。a. Ir を Pt/Pd コアシェル界面に配置した中間層、b. Pd(111) 基板表面を Ir と合金化した合金層、c. Ir を Pt シェル表面に配置した表面修飾 (図 39) の 3 つのモデル触媒構造を気相合成し、電位サイクル負荷を施した際の活性推移を検討した。合成したモデル触媒の CV を見ると、いずれの Ir 配置においても Pd(111)基板への水素吸蔵に対応する応答電流は減少した。耐久性 (図 39) に関しては、比較対象の Ir を配置していない Pt/Pd(111) (灰色) では、電位負荷 2000 サイクル以降 ORR 活性は急速に低下し 5000 サイクルでは失活する。これに対して、a.~c. の Ir 配置では、いずれも電位サイクル負荷に対する活性低下大幅に抑制されている。とくに、b.合金層配置 (橙色) では、最大活性が対 Pt(111)比×6 倍、耐久性は×4 倍で計×24 倍まで触媒特性が向上する。すなわち、Pd/Pd コアシェル系に対する Ir 添加は、コアシェル界面、シェル表面を問わず、活性×耐久性で評価される触媒能を 10 倍以上に向上させる有効な手法といえる。

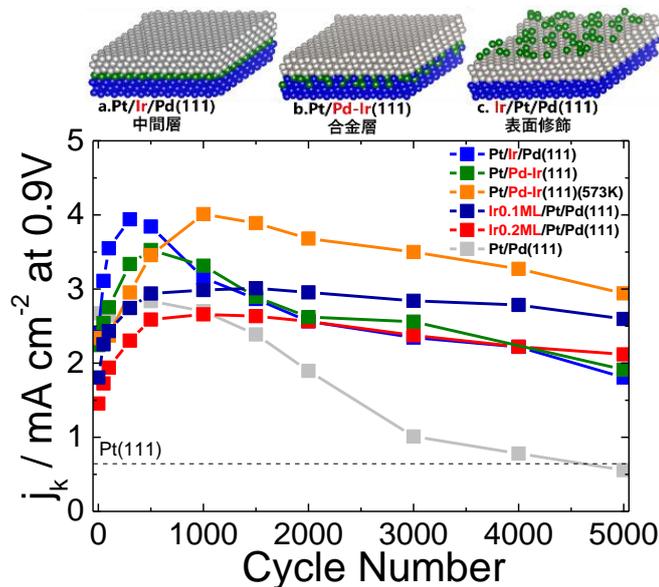


図 39 Pt/Pt(111)モデル触媒に対する Ir 添加効果

a-4. 4 族 Pt/Zr(N)/Pt(111)系

湿式法では合成困難な、4~6 族早期遷移金属元素やその化合物コア・中間層の構造安定化に対する寄与を検討した。UHV 中で清浄化した Pt(111)基板表面に、ナノレベルで層厚を制御した Pt/Zr 積層構造を APD 法を用いて Pt と Zr を交互にその層厚を制御して堆積した。具体的には、Pt/Zr 堆積層厚比を変調して Pt-Zr(111)コア/Pt(111)シェル構造モデルを作製し、ORR 活性と Pt(111)シェル表面歪との関係について検討した。図 40 に、Pt : Zr 堆積層厚比 2 : 3 の試料の断面高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)像を示した。断面 STEM 像には Z-コントラストが現れており、Pt(111)基板/Pt-Zr(111)合金層/Pt(111)シェルの積層構造が形成されていることがわかる。試料の in-plane XRD 測定から Pt(111)シェルに働く歪を評価すると、下層 Zr 堆積層厚に応じて 0.1%~0.9%程の引張歪が生じていた。すなわち、Pt(111)シェルの引張歪は、1-1 で示した Pt-Co 系と同様、下層の Zr 堆積層厚を用いて制御できることを確認した。このようにして作製した歪制御モデル単結晶触媒の CV は、清浄 Pt(111)に比較して水素吸・脱着に対応

する応答電流が減少し、0.6~1.0 Vにおける OH 吸着に対応する電流応答も高電位側にシフトした。すなわち、下地 Zr 堆積層厚に対応して Pt-OH 結合力が低下することがわかる。図 41 に、Pt-Zr モデル単結晶触媒の ORR 活性および XRD 測定から評価した引張歪と Zr 堆積層厚との関係をまとめた。表面 Pt シェル層に引張歪が働く場合でも、対 Pt(111)比で×3 倍~×5 倍に活性が向上することがわかる。さらに、Zr 堆積雰囲気として 0.01Pa の N₂ や O₂ として作製した場合、Zr 化合物層が形成されることを XRD や XPS 測定から確認した。Pt(111)シェル下層の Zr を窒化した場合、未窒化の Zr 層 (Pt-Zr 合金層) に比較し電位サイクル負荷時の構造安定性が向上し、対 Pt(111)比で活性は×5 倍、耐久性は×3.5 倍と評価され、総合的な性能は×17.5 倍に達した。従って、4~6 族早期遷移金属中において Zr やその化合物をコア・中間層とすることは、Pt シェルの耐久性向上に有効である。

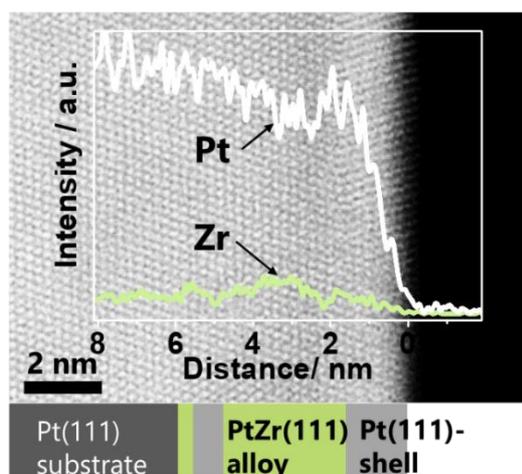


図 40 Pt/Zr/Pt(111)モデル触媒の断面 STEM 像

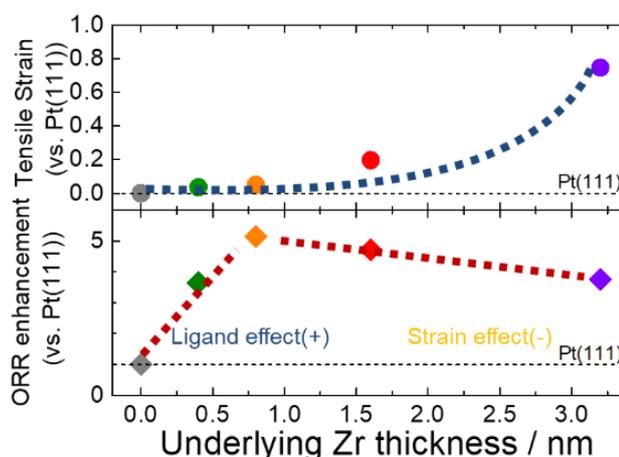


図 41 Pt(111)シェルの引張歪(上)および活性増加率(下)と下層 Zr 層厚の関係

b. Pt-LE-M 合金ナノ微粒子触媒

b-1. 9 族 Pt-Co(N)系

Pt-Co 合金ナノ粒子および窒素を添加した Pt-N-Co 合金ナノ粒子を UHV および 0.1Pa N₂ 雰囲気下で 773 K に加熱した HOPG 基板上に APD した。N₂ 雰囲気下で APD した試料の XPS スペクトル上には N1s ピークが出現し、STM 観察結果と合わせ平均粒径 4nm 程度の Pt-Co ナノ粒子中に窒素原子を導入可能なことを確認した。得られた Pt-N-Co ナノ粒子および窒素未処理 Pt-Co ナノ粒子に対して、電気化学脱合金化処理(0.05~1.05V ; 300 サイクル)を施した。図 42(a), (b)に、脱合金化処理後のナノ構造模式図を STEM-EDS 観察結果と合わせて示した。脱合金化過程における Co(Co-N)原子の溶解と Pt 原子の表面拡散のバランスがコア中の窒素原子の有無により変化し、別途実施した STM による粒子の分散状態に関する観察結果と合わせ、Pt-N-Co 試料を脱合金化処理すると明瞭なコアシェル構造が生成するのに対し、窒素未処理の Pt-Co ではコアシェル構造をとらず粒径や Pt : Co 組成比が低下した合金ナノ粒子となる。図 42(c)に示すように脱合金化処理後の 2 種類の Pt-Co 触媒について質量活性を比較すると、窒素+脱合金化処理によりコアシェル化した粒子の場合、市販 Pt/C 比×約 7 倍の高活性を発現するのに対して、窒素未処理の Pt-Co 合金ナノ粒子の場合は×約 4 倍であり、窒素+脱合金化処理により生成したコアシェル構造は高い初期活性を発現する。一方、得られた Pt-Co コアシェル触媒の

10000 サイクル負荷試験から評価した耐久性は、市販 Pt/C と同等以下であった。

Pt-Co コアシェルモデル触媒を Au で表面修飾すると、初期活性は×6 倍以下に低下するものの、耐久性は対 Pt/C 比で×約 3.5 倍であり、活性×耐久性は 15 倍以上と評価された。以上、表面を化学的に安定な元素 (Au) で修飾する方法はコアシェル触媒の構造安定化手法として有効である。

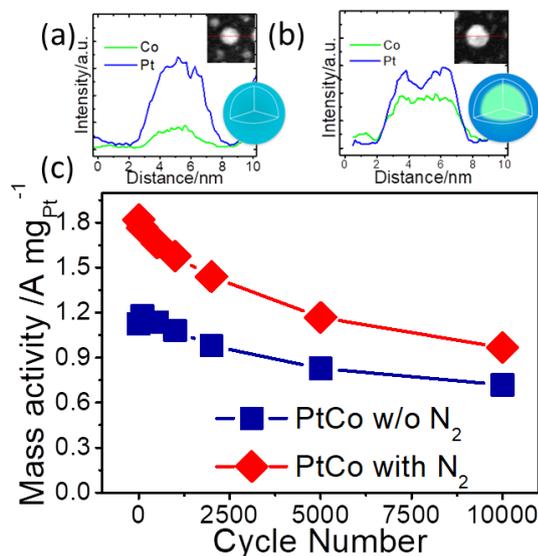


図 42 Pt/CoN_x 触媒の構造と触媒特性

(a)Pt/未酸化 Co の EDS ラインプロファイル (b)Pt/酸化 Co の EDS ラインプロファイル
(c)ADT

b-2. 5 族 Pt-TaC_x, Pt-TaN_x 系

1173K に保持した高配向性グラファイト(HOPG)基板の上に Ta を 0.1Pa 窒素雰囲気下において APD すると、XPS スペクトル上に N1s ピークが認められる。STM 観察および XRD 測定結果 (図 43(a)) と合わせ、平均粒径 4nm 程度の岩塩構造をもつ TaN_x ナノ粒子が気相合成可能であることを見出した。UHV-APD により合成した Ta および TaN_x をコアとし、Pt を被覆したモデル触媒の EDS 観察結果 (図 43(b)) から、Pt/TaN_x 界面は Pt/Ta 界面に比較し明瞭な界面構造を示しており、TaN_x コアは Pt シェルに対する拡散バリア性があることを明らかにした。

次に、APD-Ta 雰囲気を N₂ から CH₄ に変えて Ta 堆積を行うと、Ta-C 結合に対応する XRD 回折線が確認され、APD 雰囲気制御により炭素原子も Ta コアに導入可能である。図 44 に作製した Pt/TaC_x 合金ナノ粒子の 10000 電位サイクル負荷時の質量活性推移を Pt/Ta 合金ナノ粒子と比較して示した。10000 サイクル負荷過程を通じて、いずれの Pt/TaC_x 合金モデル触媒も Pt/Ta ナノ粒子 (灰色) や代表的な Pt/C 触媒の初期 ORR 活性 (破線) を上回って推移し優れた ORR 特性を示した。個別のモデル触媒を比較すると、初期 ORR 活性の高い Pt/TaC_x-973K と Pt/TiC_x-1273K は 2000 サイクルまでに 85% まで活性が低下し、それ以降の活性低下は抑制される傾向が見られ、10000 サイクル後では初期活性の 65% (0.37 A/mg·Pt) 程度であった。これに対して、初期活性が比較的低い Pt/TaC_x-873K と Pt/TaC_x-1173K 試料も 10000 サイクル後では 0.35~0.38 A/mg·Pt の範囲 (活性維持率は 65~75%) に収束した。しかし、最も高い耐久性を示した Pt/Ta-Cx1173K 試料 (緑) と比較した場合、耐久性は低く、シェルコア・中間層界面の整合性が耐久性向上に重要であると言える。以上、Pt シェル/窒化 Ta コア (Pt/TaN_x) および

Pt シェル／炭化 Ta コア (Pt/TaCx) モデル触媒の ORR 初期活性は、未窒化の Pt/Ta や市販 Pt/C 触媒に比較して向上するとともに、耐久性が大幅に向上する。(活性 (×3~5) × 耐久性 (≫×10) = ≫×50 倍 vs. Pt/C) このように、ORR 初期活性、耐久性ともに、コア Ta の炭化および窒化は有効であり、とくに炭化 Ta は優れたコア材料と言える。

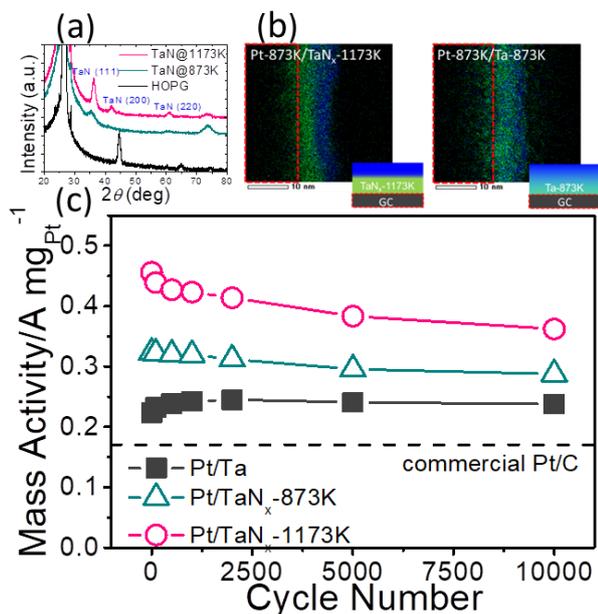


図 43 Pt/Ta_x 触媒の構造と触媒特性
(a)XRD, (b)EDS, (c)ADT

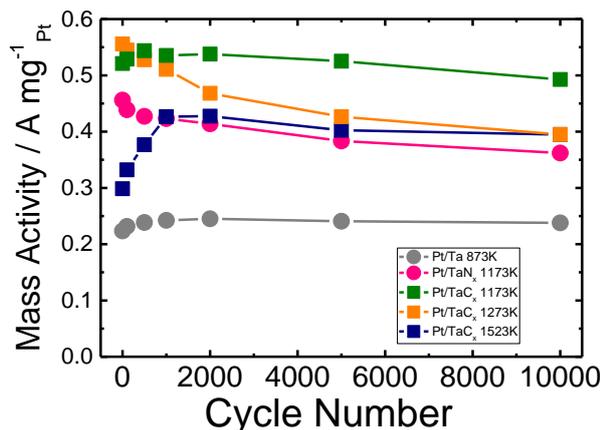


図 44 Pt/Ta_x 系モデル触媒活性の電位サイクル負荷特性

b-3. 14 族 Pt-Si(-Ni)系

これまで開発されたコアシェル触媒におけるコア元素は、資源量が限られているレアメタル元素や貴金属元素が多く、比較的高価なためコストおよび資源の面で課題がある。コアシェル触媒を大量合成する場合、コアとしては資源量が豊富で安価な元素が望ましい。そこで、クラーク数 2 の Si と Pt との合金ナノ粒子、さらに Ni を添加した Pt-Ni-Si ナノ粒子の気相合成とその ORR 特性について検討した。APD 法を用いて Si ナノ粒子を HOPG 基板上に基板温度を変えて堆積後、Pt や Ni を堆積量を制御して電子ビーム蒸着し、Pt/Si (Ni) 仕込み組成比や、合成温度を変化させてナノ微粒子モデル触媒を気相合成した。XPS からは、Pt4f バンドが熱処理温度に依存してシフトして観測された。また、STEM 像およびその EDS 測定結果に基づいて、個別粒子内には Pt と Si 原子が均一に分散していることを確認した。さらに、XRD 回折パターンから Pt-Si 化合物の形成が確認された。得られた Pt/Si モデル触媒の初期活性は、対 Pt/C 比で×2 倍以下であるものの、耐久性は約×5 倍に向上する。この Pt-Si 化合物ナノ粒子に関する成果を特許出願 (2017-203904 ; ナノ粒子とナノ粒子の製造法) した。次に、Si ナノ粒子を HOPG 基板上に APD 後、Ni を APD 法や電子ビーム法により追加堆積し、さらに Pt 堆積量を制御して電子ビーム蒸着し Pt-Ni-Si 合金ナノ粒子を気相合成した。その化学結合状態や構造、基板上における分散状態を XPS、STEM、STM を用いて評価すると、STM 像から平均粒径 8nm 程度ナノ粒子が基板上に分散しており、XPS から Pt4f バンドが高結合エネルギー側にシフトして観察された。図 45 に、上記 Pt-Si(-Ni)系の作製試料の初期質量活性をまとめた。質量活性は Ni を添加により対未添加試料比×約 2 倍、対市販 Pt/C 比で×約 5 倍にまで向上した。すなわち、Pt-Si ナノ粒子に対する Ni 添加が ORR 特性の向上に有効である。この結果に基づき、国内優先出願 (2018-196341 ; ナノ粒子とナノ粒子の製造法) を行った。図 46 に最も活

性の高い Pt/SiNi₂ について、10000 電位サイクル負荷過程における活性推移を Ni 未添加の PtSi (Pt/Si) と比較して示した。Pt/SiNi₂ (赤) は、10000 サイクル後においても対 Pt/C 比で×2 倍以上の活性を維持したものの、耐久性は Pt/C と同程度にとどまった。

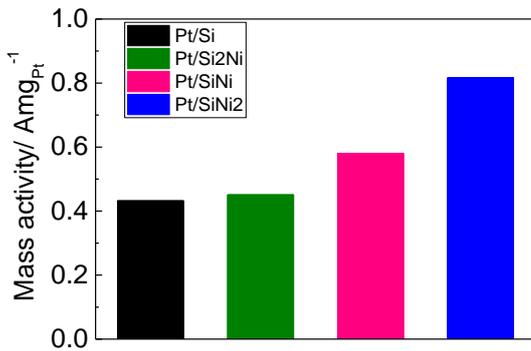


図 45 Pt-Ni-Si 系モデル触媒の質量活性

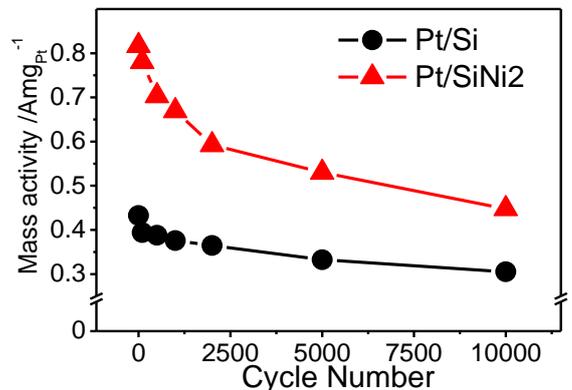


図 46 Pt-Ni-Si 系モデル触媒活性の電位サイクル負荷特性

a,b カソードまとめ

コアシェル触媒の構造安定化元素種と実触媒開発指針

湿式法では合成困難な Pt-LE-M モデル単結晶およびナノ微粒子触媒を、気相合成 (MBE, APD) する手法を確立した。検討した元素・化合物系モデル触媒の初期活性と耐久性を、単結晶モデル (左) および微粒子モデル (右) ごとに図 47 にまとめた。

- コア・中間層、並びにコアシェル構造を安定化するための「構造安定化元素(化合物)」として、
- (1) コア種として熱力学的に安定な化合物 (Ta-C, Ta-N, Zr-N)
 - (2) シェル表面修飾種として化学的に安定な元素 (Au, Ir) や燃料電池動作環境下 (pH=1, 電位変動) 不働態化する元素 (Ta, Zr, Si) が有効である。

以上、上記構造安定化元素の利用は ORR 高活性・高耐久化に対して有効であり、実触媒開発指針として提示してコンセプト創出した。

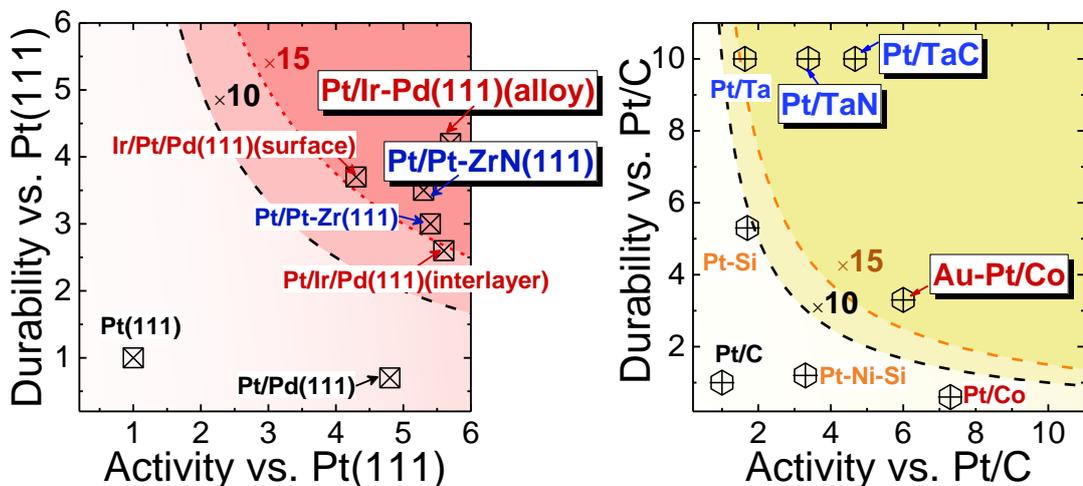


図 47 ORR 活性・耐久性まとめ(左)モデル単結晶触媒 (右)モデル微粒子触媒

②高水素酸化反応活性を有するモデル触媒の開発 (B-1 追加テーマ) (達成度○)

a. SECM (走査電気化学顕微鏡) による HOR 活性および H_2O_2 生成挙動評価

アノード側における H_2O_2 生成を抑制し水素酸化反応 (HOR) の高いアノード触媒表面の材料学的設計指針について検討を開始するに当たり、電気化学走査顕微鏡 (SECM) を新規導入し、ハーフセルによる HOR 活性と H_2O_2 生成評価法について検討した。バイポテンシostatにより試料 (S) 電極および Pt マイクロ (T) 電極 (直径 $\sim 20\mu\text{m}$) 電位を制御して近づけ、S 電極に流れる水素酸化に基づく電流を、S-T 電極間距離に対してプロット (アプローチカーブ; 図 48) して求めた交換電流密度から多結晶 Pt 電極の HOR 活性を評価した。その結果、交換電流密度は約 $0.03\text{A}/\text{cm}^2(\text{Pt})$ と評価され、先行研究と一致することを確認した。また、S-T 電極間距離を固定し、S 電極電位を掃引し、T 電極をコレクターとして H_2O_2 生成挙動についても測定可能であることを確認した。

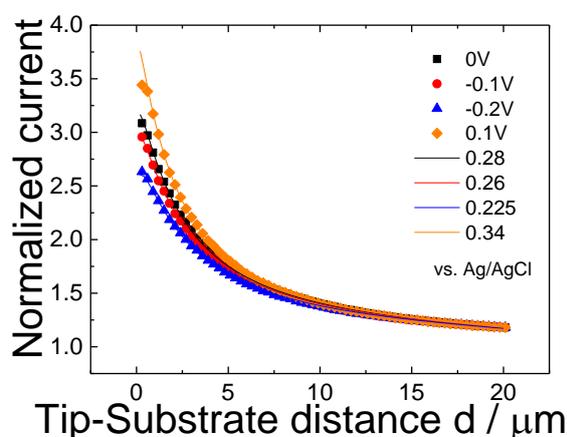


図 48 多結晶 Pt 電極のアプローチカーブ

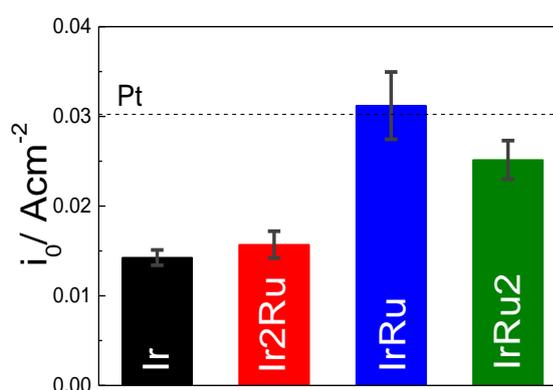


図 49 気相合成 Ir-Ru の HOR 活性

b. Ir-Ru 系

Pt および Pt-Ru 以外の非白金系アノード触媒材料について探索検討する目的で、上記 1-5 で示した SECM を用いた評価手法に基づき、APD で気相合成した Ir-Ru 合金薄膜表面の HOR 活性および H_2O_2 生成特性を評価した。HOR 活性と Ir-Ru 合金の仕込み組成比との関係を図 49 に示した。その結果、検討した Ir-Ru 合金仕込み組成比の中では Ir : Ru=1 : 1 合金が最も高い HOR 活性を示し、多結晶 Pt 電極表面と同等以上と評価される。一方、Ir-Ru 合金電極の H_2O_2 生成挙動は、Pt に比較して抑制されていることを確認した。今後、Ir/Ru(0001)、Ru/Ir(111)などの単結晶系において同様の検討を行い、材料設計指針を検討する。

c. W 酸化物/Pt 系

アノード触媒の HOR 活性を向上させる表面修飾について検討した。 WO_3 は H^+ イオンと反応しタングステンブロンズに変化し、HOR により生成する H^+ のスピルオーバーサイトとして機能することが期待される。そこで、APD 雰囲気酸素とし W を Pt 多結晶電極表面上に堆積して、W 酸化物で表面修飾した Pt の HOR 活性を未修飾の Pt と比較した。W 酸化物が Pt 表面に存在すると、 H_2O_2 生成がわずかに減少し HOR 活性は約 $\times 1.5$ 倍に向上することを見出した。従って、W 酸化物による表面修飾はアノード触媒の HOR 高活性化に有効である。今後、W の堆積基板温度や酸素分圧について最適化し、1-6 で示した Ir-Ru 合金表面を W 酸化物により修飾して、両

者の相乗効果について検討する。

③成果の普及

	2015年 度	2016年 度	2017年 度	2018年 度	2019年 度	計
論文	5	8	1	4	4	22
研究発表・講演	15	19	23	23	0	80
受賞実績	3	2	5	5	0	15
新聞・雑誌等への掲載	0	0	1	0	0	1
展示会への出展	2	0	1	0	0	3
特許出願	0	0	1	1	0	2
うち海外出願	0	0	0	0	0	0

2019年7月1日現在

(3) C：共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析（豊田中央研究所）

①白金ブロンズの合成と酸素還元活性・表面構造・耐久性評価（達成度◎）

a. 白金ブロンズ作製・解析

硝酸白金（粉末）と酸化白金（粉末）と混合し、空气中で熱処理することでコバルト白金ブロンズの合成を行った。さらに熱王水処理を施すことにより、コバルト白金ブロンズを得た。図50に合成後と熱王水処理との粉末のXRDパターンおよび熱王水処理のSEM像を示す。

合成直後には存在した白金の金属相、熱王水処理で消失し、数10nmレベルのブロンズ相のみになっていることが分かる。このコバルト白金ブロンズの電気伝導性を、加圧下で測定したところ、図51(左)に示すように高い伝導性を示すことが分かった。

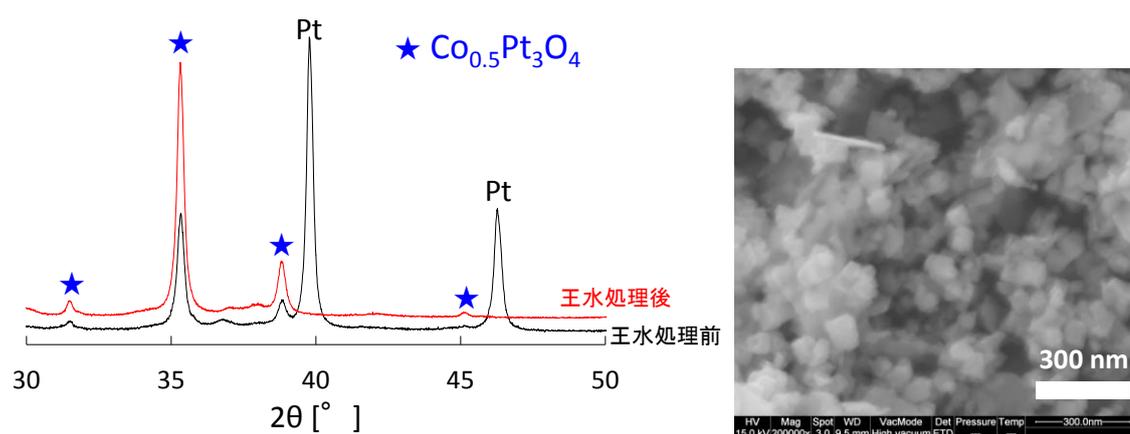


図 50 王水処理コバルト白金ブロンズの XRD パターンと SEM 像

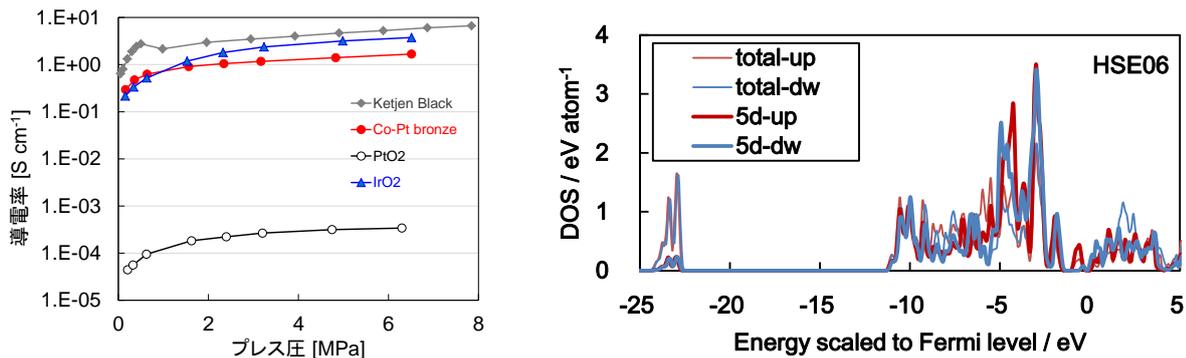


図 51 コバルト白金ブロンズの加圧下電気伝導度測定結果(左) 同状態密度第一原理計算結果(右)

b. コバルト白金ブロンズ電子状態量子化学計算

HSE06交換相関汎関数とGGA-PBE交換相関汎関数を使用して、Pt₆Co₂O₈ブロンズの電子構造を第一原理計算した。結果をフェルミレベルを0 eVとしたスケールで図51(右)に示す。状態密度はバンドギャップを持たずフェルミレベルにまたがって存在し、金属的電子構造であることが示されている。

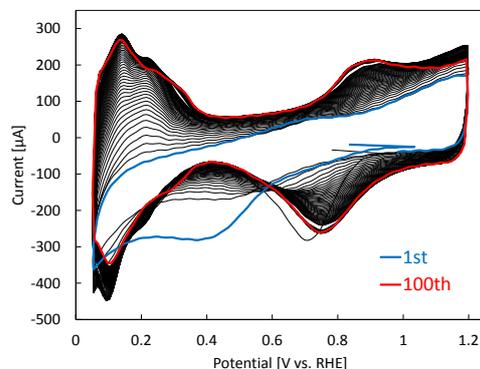


図 52 コバルト白金ブロンズの酸素還元特性試験結果

c. コバルト白金ブロンズの酸素還元特性

コバルト白金ブロンズの酸素還元活性は当初低かったが、0.1-1.2Vを繰り返す電位サイクルを施したところ、図52に示すように、徐々に白金と同様のボルタモグラムを示すようになり、酸素還元活性も金属白金のそれと同等になった。その結果を図53に示す。当初の酸素還元電流は0.7 V以下でようやく観察されるが、電位サイクル後には市販白金担持カーボンと同様のボルタモグラムが得られており、著しい活性の向上が見られる。電位サイクル後の白金ブロンズは、図54に示すように表面上に島状の析出物が見られ、EDS分析の結果から表面に金属状態の白金が薄層状で存在していることが分かった。

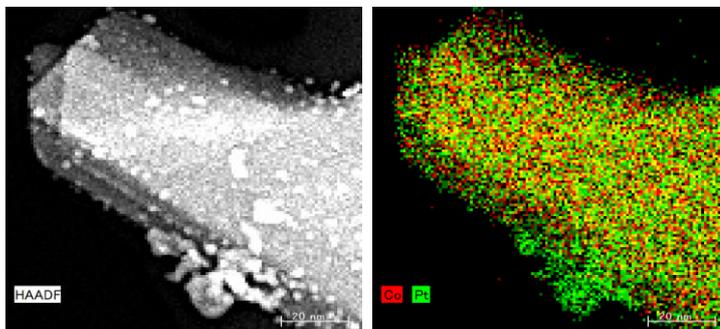
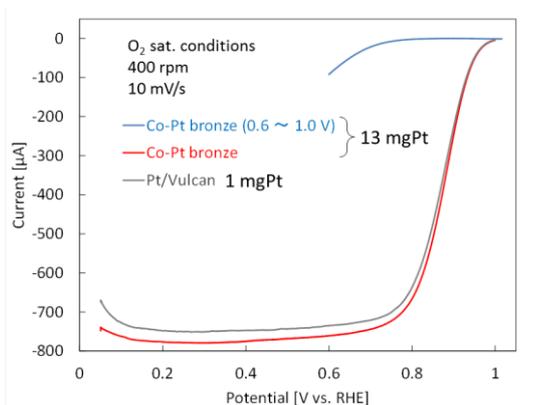


図 53 コバルト白金ブロンズの ORR 測定結果 (電位サイクル前後と白金カーボンとの比較) 図 54 電位サイクル後のコバルト白金ブロンズの左: TEM 像、右: EDS 白金(緑),コバルト(赤)

図55に両者の重量当たりの表面積（水素吸着電流量から算出）、0.9 Vの酸素還元電流から求めた重量活性および比活性を比較した。

図53から、活性化処理後の白金コバルトブロンズは明確な拡散支配電流を示し、大幅に酸素還元活性に向上していることが分かる。図55からは、(c)の白金表面積当たりの活性はPt/Vulcanと同等だが、(a)の白金重量当たりの表面積が小さいために(b)の重量活性が低いことが見てとれる。白金重量当たりの表面積が小さいのは、図54に示したように粒子径が大きいためである。

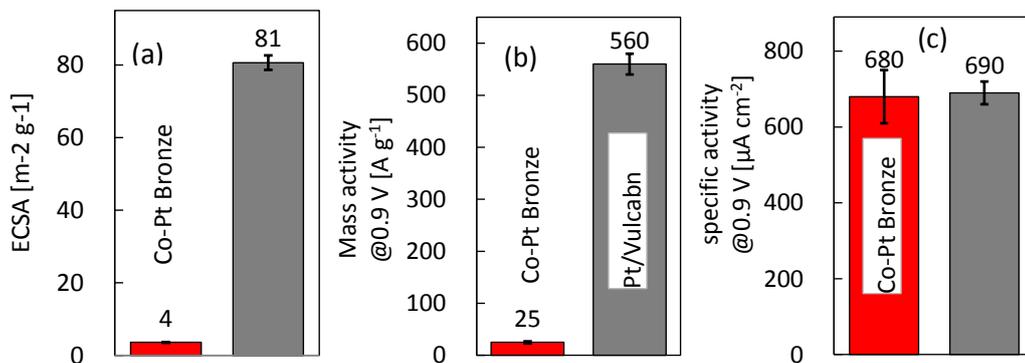


図 55 活性化サイクル後の白金コバルトブロンズの(a)白金重量当たりの電気化学表面積、(b)白金重量当たりの酸素還元活性(重量活性)、(c)電気化学表面積当たりの酸素還元活性（比活性）。Pt/Vulcan との比較。

d. コバルト白金ブロンズのサイクル耐久性

コバルト白金ブロンズの電位変動サイクル耐久性を、回転電極環境で行った。加速のため、液温を 60°Cとしたうえで電解液に塩化物イオンを添加(48 ppm)し、0.6 V(3 s)⇌1.0 V(3 s)の電位ステップを印可し、電気化学表面積と電解液中の白金イオン濃度とを定期的にモニターした。結果を図 56 に示す。ECSA の減少割合は白金ブラックより大きい（白金ブラックは芯まで白金なので溶解しても減りにくい）ものの、溶解量は圧倒的に少なく、表面に形成された薄層の白金のみが溶解していると考えられる。実際に耐久試験後のブロンズを再度水素域までのサイクルに処したところ ECSA が回復した。

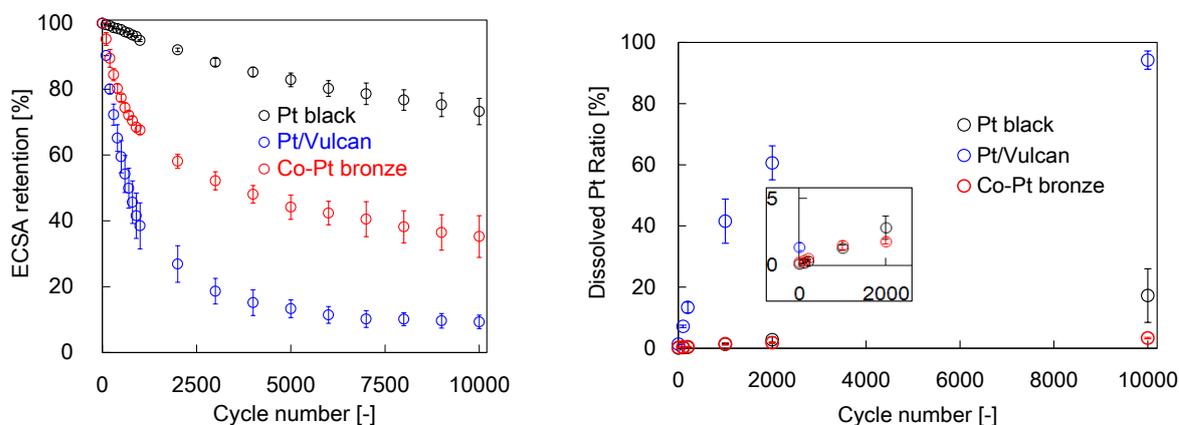


図 56 コバルト白金ブロンズのサイクル耐久試験結果 左：ECSA の初期値に対する比、右：液中の白金イオン総量の担持量に対する比

e. コバルト白金ブロンズの酸素発生反応 (OER) 活性

本材料のOER活性を評価するため、グラシーカーボン上に担持し過塩素酸中でボルタンメトリ (上限1.7 V) および電位保持試験 (1.7 V) を行った。比較にはPtブラックと酸化イリジウムを用いた。結果をそれぞれの材料のBET表面積あたりの電流として図57に示す。白金コバルトブロンズのOER立ち上がり電位は酸化イリジウムより高いが、1.7Vでの電流はボルタンメトリでも電位保持試験でも白金コバルトブロンズの方が大きい。これらに対しPtブラックはボルタンメトリのヒステリシスが大きく、電位保持時の電流減衰が激しい。このことはPtの表面が不導体である酸化白金で被覆され金属白金の持っていたOER活性が経時的に失われていることを示す。逆に白金コバルトブロンズはこの電位でも安定で電子伝導性を失わないことが分かる。このことから白金コバルトブロンズはOER触媒としての有望な材料であることが示された。

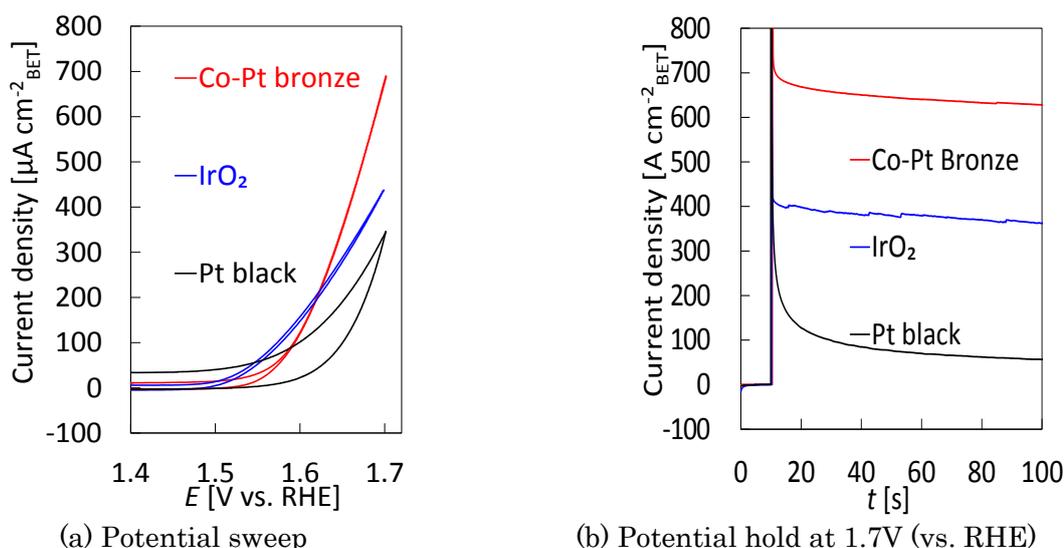


図 57 OER 活性の Pt ブラックおよび酸化イリジウムとの比較(a)サイクリックボルタモグラム、(b)電位保持(1.7V)。

f. 白金コバルトブロンズの小粒径化

テンプレート法を用いて白金コバルトブロンズの小粒径化を試みた。テンプレート法とは、一定の大きさの内部空間を有する不活性材料 (テンプレート) の内部空間中で化学合成を行うことにより製品の大きさをコントロールする方法のことである。今回テンプレートにはシリカ前駆体を界面活性剤の作用で自己組織化させて高分子化した市販のメソポーラスシリカ (MPS) を用いた。表 4 に用いた MPS の緒元 (窒素吸着測定により実測) を示す。

表 4 テンプレートとして用いたメソポーラスシリカ

名称	細孔径 [nm]	比表面積 [m ² g ⁻¹]	細孔容量 [mlg ⁻¹]
FSM10 (TMPS-1.5 太陽化学)	1.719	1682	0.775
FSM22 (TMPS-4R 太陽化学)	3.822	1747	2.271
SBA-15-6nm (Sigma-Aldrich)	5.802	596	0.613
SBA-15-8nm (Sigma-Aldrich)	8.952	946	1.675

これらの MPS を用いて、以下のように白金コバルトブロンズを合成・単離した。まず $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Wako) と $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (キシダ化学) とを、Pt と Co とのモル比が 3:1 になる量で秤取し、超純水に溶かした。この溶液を採取した MPS に添加して、密閉容器で振とう機により粉末の色が均一になるまでよく混ぜた。このとき、原料溶液の添加量は、採取した MPS の細孔容量分とした。原料溶液と混合後の MPS 粉末を酸素通気下 (200 mL min^{-1}) 650°C で 1 時間熱熱処理した。熱処理後の粉末に 10 M NaOH を添加し、振とう機による攪拌および超音波照射により MPS を溶解した。超遠心機 (CS150FNX、日立工機、 $10,000\text{-}50,000\times\text{g}$ 、5 min) で全固形分を遠心沈降させ、上澄み液を除去した。この操作を 3 回行うことでシリカ分を除去した。得られた粉末に超純水を添加し、分散・超遠心の操作を上澄み液が中性になるまで繰り返し (4-5 回程度) NaOH を除いた。最後の懸濁液を低い遠心加速度 ($5000\times\text{g}$ 、5 min) で遠心沈降させることで粗大粒子のみを沈降除去し、ナノ粒子のみを含む上澄み液を回収した。次いで上澄み液を超遠心 ($300,000\times\text{g}$ 、5 min) 処理することでナノ粒子を沈降させ回収した。

g. 小粒径白金コバルトブロンズのキャラクタリゼーション

図 58 に、①原料を MPS に充填したもの、②その熱処理後、③ナノ粒子粉末、④沈殿粗大粒子の各 XRD パターンを示す。熱処理により白金コバルトブロンズと金属白金とが主に生成し、遠心分離により粗大な白金コバルトブロンズと金属白金とが分離されて、微小な白金コバルトブロンズが単離されていることが分かる。

図 59 に得られた白金コバルトブロンズの SEM 像を示す。固相法で得られたもの (e) は、数十 nm の一次粒子が凝集しているのに対し、MPS を用いたものは、それよりはるかに小さく、特に FSM22 (細孔径 3.8 nm)、SBA15-6nm (同 5.6 nm) は、細孔径に合致した直径を持つ柱状粒子が形成されていることが分かる。

図 60 に SBA15-8nm をテンプレートとした白金コバルトブロンズの高分解能 TEM 像を示す。原子レベルの分解能でブロンズ構造が明確に観おり、単粒子が単結晶になっていることが分かる。

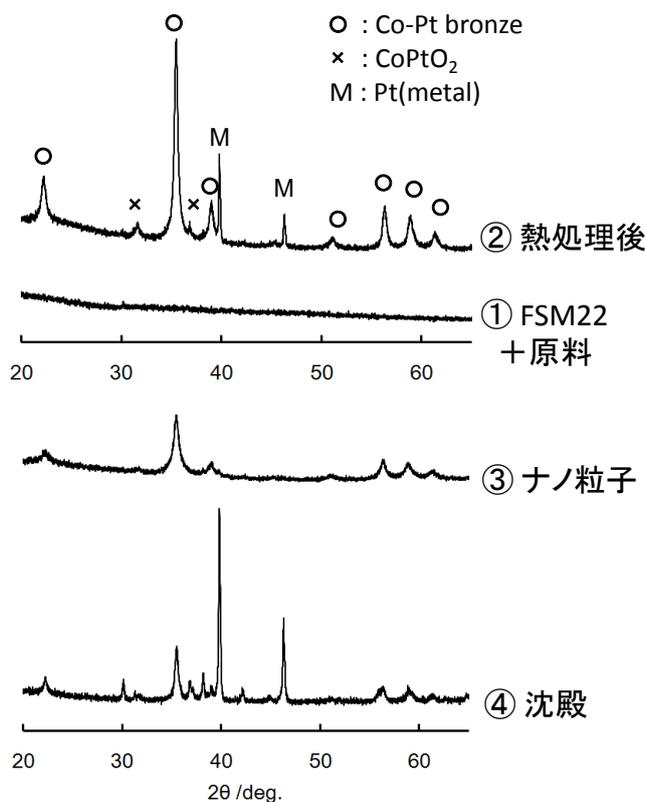


図 58 白金コバルトブロンズ作製の XRD パターン

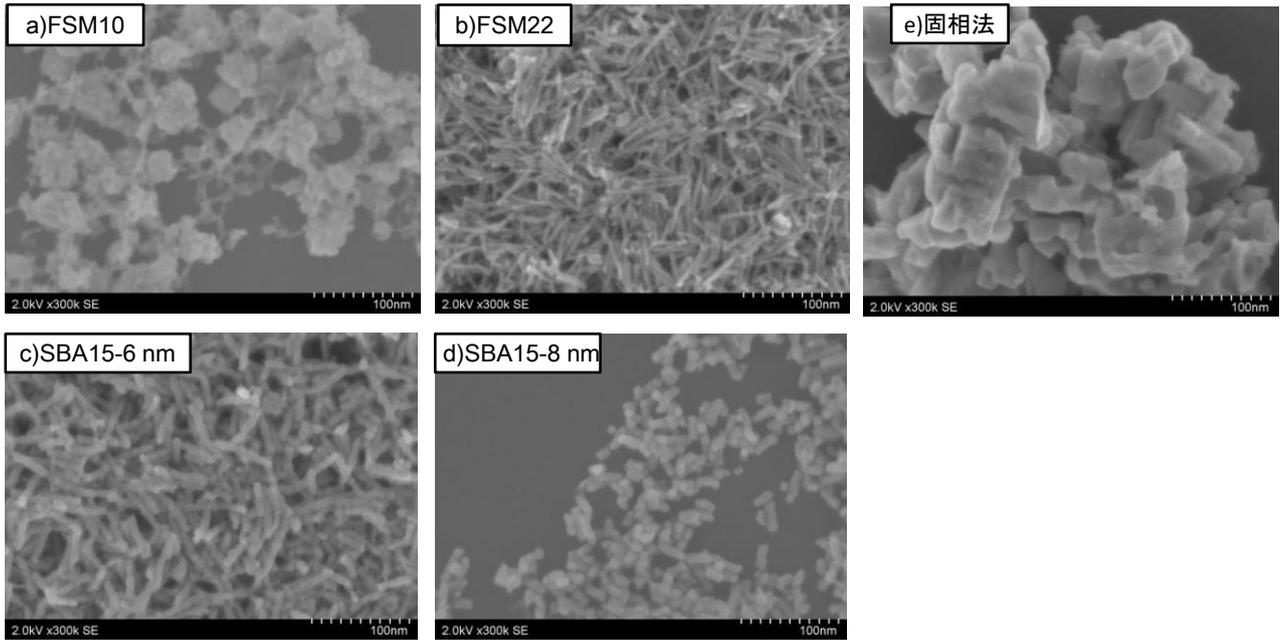


図 59 白金コバルトブロンズの SEM 像。a)-d)は MPS 使用、e)は固相法

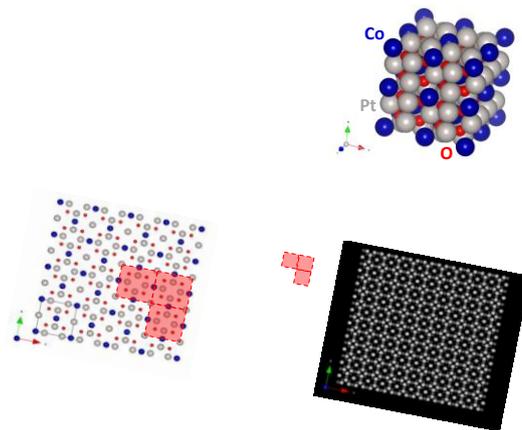


図 60 白金コバルトブロンズ (SBA15-8nm) の高分解能 TEM 観察像。内部は結晶模型および結晶格子図。産総研関西センター、田口博士の協力による。

h. 小粒径白金コバルトブロンズの触媒特性

合成した小粒径白金コバルトブロンズを定法により、グラシーカーボン電極上に担持し、薄層 RDE 法により触媒活性を測定した。触媒活性測定に先立ち、固相法白金コバルトブロンズの際に有効であった、不活性雰囲気下での電気化学活性化処理を施した。活性化処理中のボルタモグラムを図 61 に示す。前回と同様に、当初不活性だった表面に電位サイクルによって金属状白金が形成され、金属白金様のボルタモグラムを示すようになることが分かる

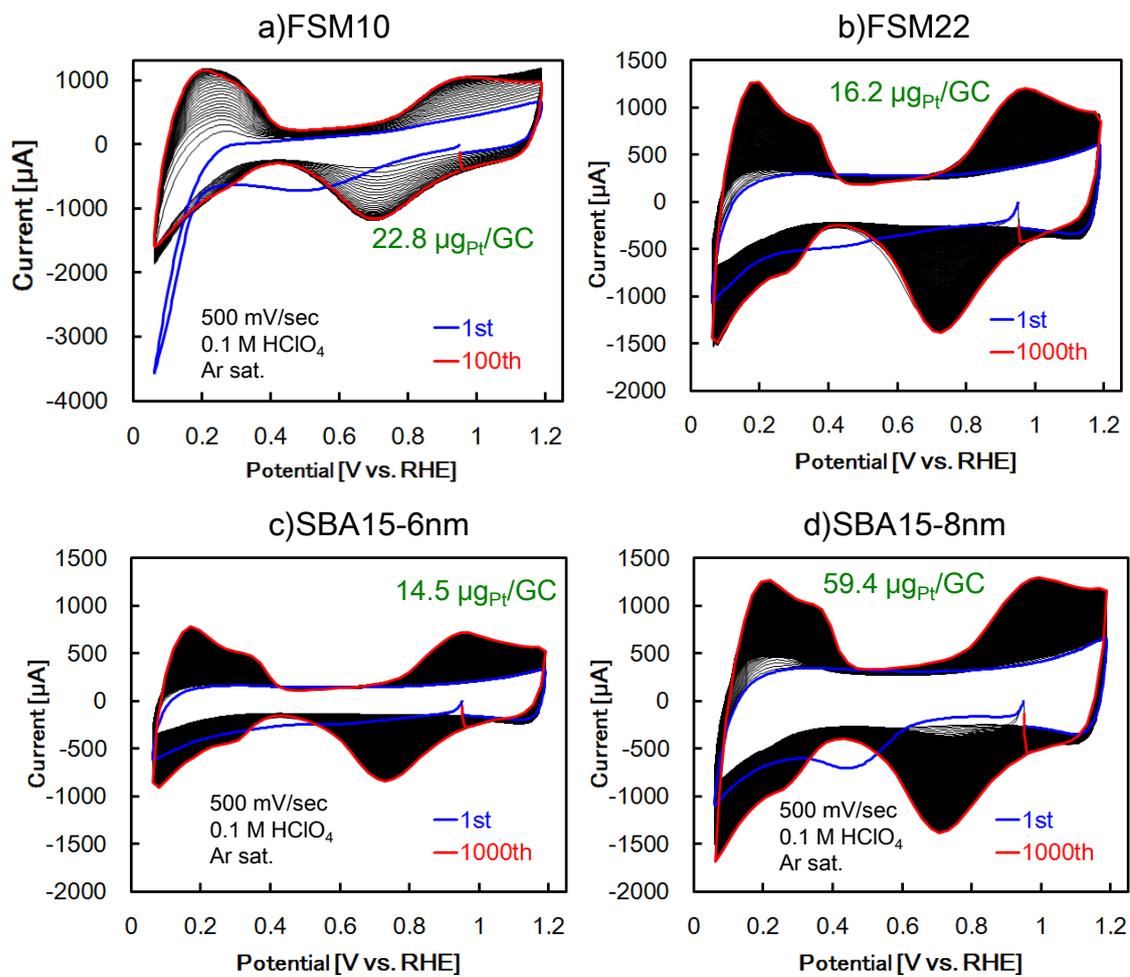


図 61 小粒径白金コバルトブロンズの電気化学活性化中のボルタモグラム

ついで、活性化後の各電極の ORR 電流を 1 気圧酸素飽和下でのリニアスイープボルタンメトリ法によって測定し、担持量および図 61 の水素吸脱着電気量から定めた電気化学表面積を用いて、重量活性および表面積比活性を算出した。結果を図 62 に示す。小粒径白金コバルトブロンズの表面積比活性は、比較品 (TEC10V30E) および大粒径の白金コバルトブロンズと比較して、やや低いからやや高いまで分布しているが、同じ領域にあるとみてよい。重量活性は、大粒径品が重量当たりの表面積が小さいぶん小さかったが、小粒径品では大幅に向上し、FSM22 では大粒径品の 6 倍以上となった。しかしなお、比較品の 1/3 程度であった。これは小粒径になったとはいっても、重量当たりの表面積が比較品の 1/3-1/4 程度であることに起因する。粒子全面が金属状である比較品と異なり、白金コバルトブロンズの表面は活性化後も酸化物が露出しているためであろう。

また前回報告した OER 活性については、小粒径白金コバルトブロンズも同様の表面積比活性を示し、イリジウムおよびルテニウムを含まない触媒として最高レベルの活性を有する材料である。

さらに今回白金コバルトブロンズに新たな電極触媒活性を発見した。図 63 は一酸化炭素を含む電解液中で 50 mV(vs.RHE)から正方向へ電位走査した時のボルタモグラムである。200 mV 付近から CO 濃度に依存した酸化電流が観察され、CO 酸化電流と考えられる。また吸着被毒による影響は全く見られない。この特性は Pt(合金を含む)金属系触媒と全く異なり、酸化電位も著しく低い。白金コバルトブロンズが極めて高い CO 酸化触媒活性を有することを示している。

i. コバルト以外の白金ブロンズの合成と活性

コバルト以外の各種金属元素について固相法により白金ブロンズの合成を試みた。図 64 に試みた各元素とブロンズ相の得られた元素を周期律表で、図 65 に得られたブロンズの SEM 像を示す。

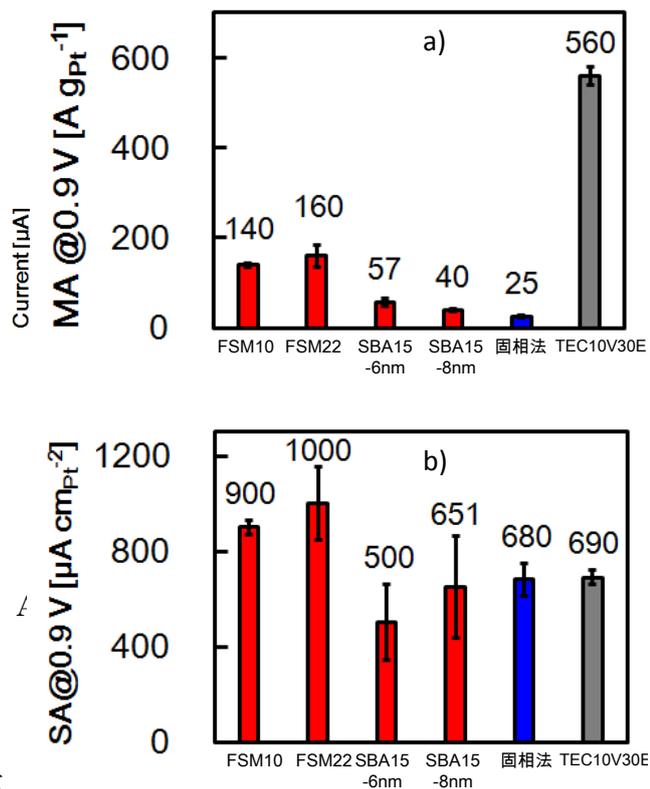


図 62 小粒径白金コバルトブロンズの ORR 活性。a)重量活性、b)表面積比活性

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lanthanoid Actinoid	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra																
	Lanthanoid		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	Actinoid		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

図 64 合成を試みた各種元素。灰は試作したがブロンズ相の得られなかったものを、赤はブロンズ相の得られたものを示す。

ブロンズ相は、Li, Na, Ca, Mn, Cu, Ag, In および Bi の各元素で得られ、数 10 nm から数 100 nm の粒子径を持つ粒子となっていた。これら各種金属白金ブロンズの電子伝導度をコバルト白金ブロンズと同様に加圧下で測定したところ、In を除いて、高い電子伝導度を有していることが明らかになった。

これら各粒子について活性化処理後の ORR 活性と OER 活性とを評価した。図 66 に ORR 表面積比活性と重量活性を、図 67 に OER 活性（電位走査 1.7 V 折り返しでの電流を BET 表面積で規格化したもの）を示す。

図 66 から ORR 活性については、表面積比活性がいずれもカーボン担持 Pt 触媒と同等もしくはそれに満たない値であったことから、白金合金触媒で見られる比活性向上効果のようなものは存在せず、ブロンズ上に形成した白金薄層の触媒活性がそのまま見られているのだと考えられる。重量活性には、粒子径に基づく比表面積の違いが反映されている。

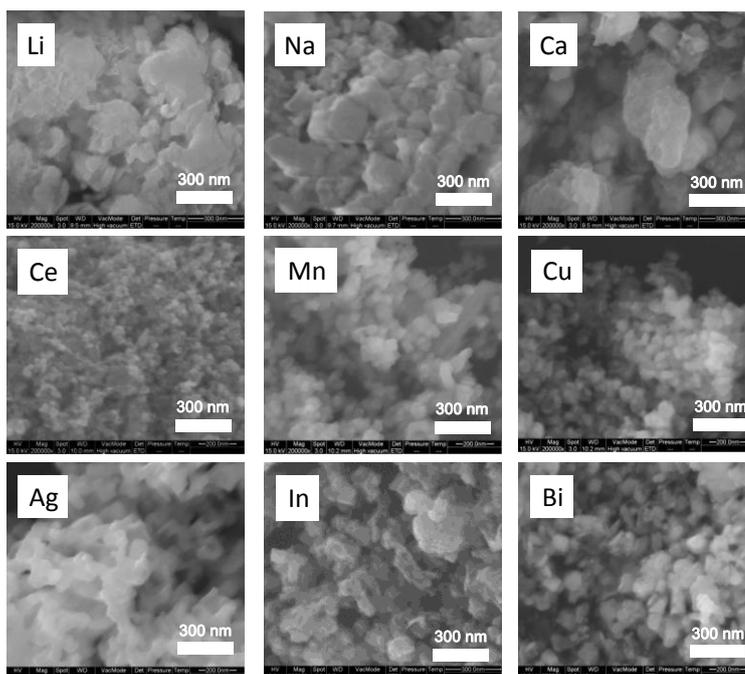


図 65 得られた白金ブロンズの SEM 像

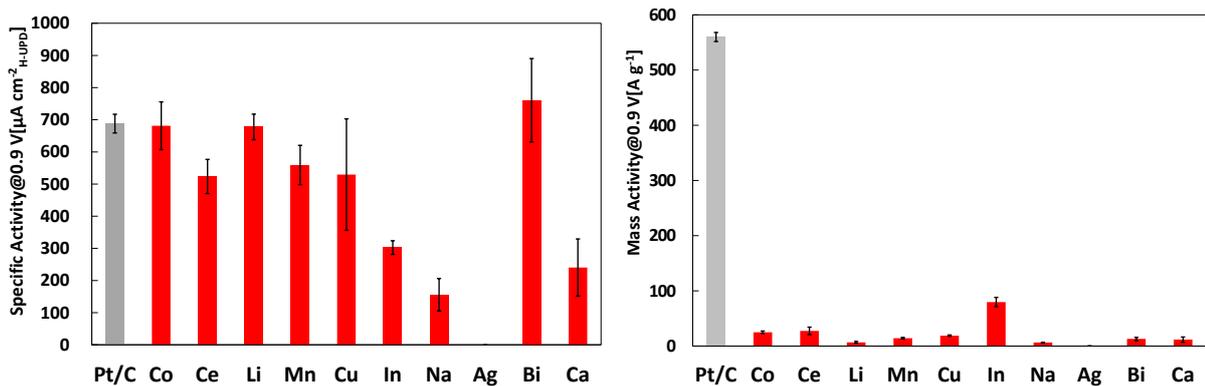


図 66 各白金ブロンズ相の ORR 表面積比活性(左)と同重量活性(右)。標準 Pt/C 試料 (TEC10V30E) と比較。

図 67 より OER 触媒活性には、ばらつきがあるが、上記 OER 触媒活性の測定法は、暫定的なもので物質移動の影響を排除し正確に活性のみを評価できているとは限らず、金属の違いによる差が活性の差かどうかは明らかでない。ただしすべての系で一定以上の活性が見られており、OER 触媒として有望であることは確かである。

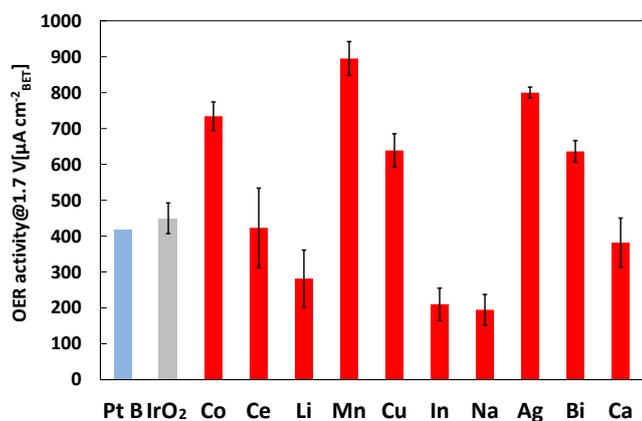


図 67 各白金ブロンズ相の OER 表面積比活性白金ブラック、酸化イリジウムとの比較

②成果の普及

	2015年 度	2016年 度	2017年 度	2018年 度	2019年 度	計
論文	0	0	0	1	0	1
研究発表・講演	0	0	4	7	3	14
特許出願	0	3	6	0	0	9
うち海外出願	0	0	2	0	0	2

2019年7月1日現在

(4) D: 酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾カソードと H_2O_2 を生成しない構造規整修飾アノードの開発 (千葉大学)

千葉大学は以下に示す3項目の研究開発を実施した:

- ① アルキルアミン修飾構造規整電極による ORR 活性化
- ② 芳香族骨格を有する化合物で修飾した構造規整電極による ORR 活性化
- ③ H_2O_2 を発生させない構造規整アノード触媒の開発

基板となる構造規整電極には、前 NEDO プロジェクトで最大の ORR 活性を持つことを示した(111)テラスと(111)ステップからなる Pt 高指数面($n(111)$ -(111)系列)と基本指数面((111), (100), (110)面)を用いた(図 68)。高指数面 $n(hkl)$ -(mno)の表記で、 n はテラス原子列数、(hkl)は平坦なテラスの構造、(mno)はステップ(単原子高さの段差)の構造を表すミラー指数である。

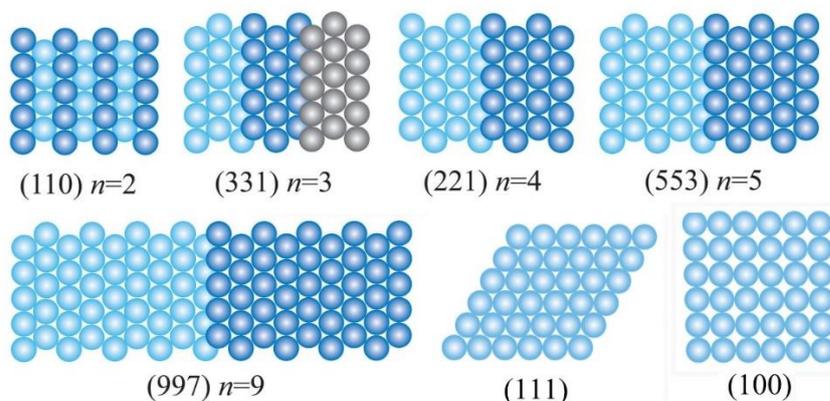


図 68 研究開発に用いた Pt 基本指数面((111), (100), (110)面)と $n(111)$ -(111)系列の Pt 高指数面 (n はテラス原子列数(テラス幅))

①アルキルアミン修飾構造規整電極による ORR 活性化 (達成度: ◎)

a. オクチルアミン(OA)とピレン環を有するアミン(PA)

a-1. Pt 単結晶電極

前 NEDO プロジェクトで三宅らは Pt ナノ微粒子を疎水性の長いアルキル鎖を持つオクチルアミン(OA)とピレン環を有するアミン(PA)(図 69)で修飾すると、ORR 活性と耐久性が増大することを報告している。しかし、どのような表面構造が OA/PA による ORR 活性化に有効かは解明されていない。この研究項目では、OA/PA 修飾により ORR 活性が増大する表面構造を決定するとともに、OA/PA 修飾で活性が増大する因子を解明し、実触媒の更なる高活性化に必要な情報を見出すことを目標とした。

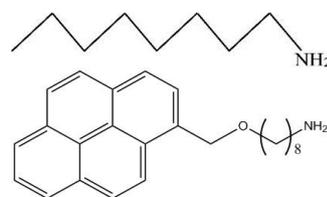


図 69 上:オクチルアミン(OA)、下:ピレン環を有するアミン(PA)

ORR 活性は酸素飽和した 0.1 M 過塩素酸溶液中で RDE を用いて linear sweep voltammogram 測定を行い、0.90 V(RHE)における面積比活性 j_k で評価した。単結晶電極の表面は原子レベルで平坦なので、その幾何面積が実面積となる。モル比 OA/PA = 9/1 のアルキルアミンを $n(111)$ -(111)系列の Pt 高指数面に修飾後の ORR 活性を橙棒で、修飾前の活性を青棒で図 70 に示す。ステップを持たない Pt(111)面(図 68)の ORR 活性は 2.5 倍に増大した。テラス原子列数 n が 7 の Pt(775)面(図 71)までは OA/PA 修飾により ORR 活性は増大するが、テラス原子列数 n が 6 以下の面では ORR 活性が低下している。このことから OA/PA 修飾で ORR 活性を増大させるためには、7 原子列以上(幅 1.4 nm 以上)の(111)テラスを Pt ナノ微粒子上に構築する必要がある。

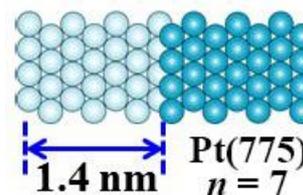
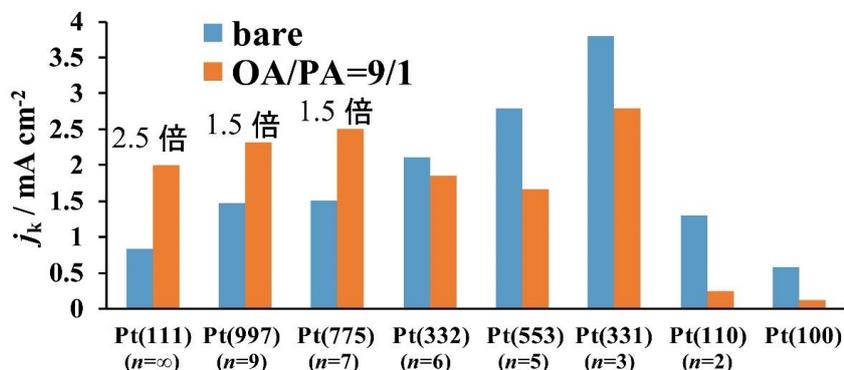


図 71 Pt(775)の剛体球モデル

図 70 OA/PA 修飾前後の ORR 活性の表面構造依存性

OA/PA 修飾による ORR 活性の増大率は平坦な Pt(111)面が最大であるが、同じく平坦な面である Pt(100)面(図 68)に OA/PA を修飾すると ORR 活性は大幅に低下する(図 70)。ORR を高活性化するには、ナノ微粒子表面に 4 回対称の(100)構造を構築すべきではない。

前 NEDO プロジェクトで、豊田中研は吸着水の構造がステップの存在で変化すると、Pt 単結晶電極上の ORR 活性が増大することを理

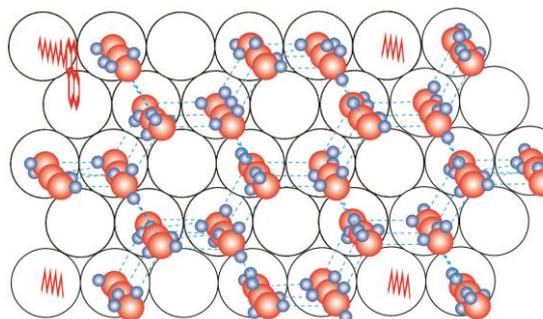


図 72 Pt(111)面上の氷状の水のモデル図

論計算で予測した。OA/PA 修飾による ORR 活性増大のメカニズムを探るため、Pt(111)上の吸着水の赤外スペクトルを測定し、OA/PA 吸着により氷状の水(水分子が 6 回対称に並んだ多層構造)が Pt 基本指数面上に生成していることを明らかにした(図 72)。OA/PA により ORR 活性が増大する Pt(111)面上にはクラスターサイズの小さい氷状の水が存在し、ORR が失活する Pt(100)、Pt(110)上ではクラスターサイズの大きい氷状の水が生成した。

この氷状の水が反応障害種である PtOH の生成に影響を及ぼす可能性が考えられる。Ar 下のボルタモグラムを測定すると、Pt(111)、Pt(100)、Pt(110)の全ての面で Pt 酸化物生成電気量は OA/PA 修飾により低下した。しかし、図 70 に示すように、Pt(100)および Pt(110)上の ORR 活性は OA/PA 修飾により著しく低下する。このことは、Pt 酸化物以外の因子が ORR 活性に影響を及ぼしていることを示す。

理論計算により、酸性溶液中の Pt 上の ORR 律速段階は、吸着 O₂ にプロトンと電子が移動する過程とされている。水クラスター上のプロトンの移動速度がクラスターサイズに依存するという理論計算があるため、氷状の水のクラスターサイズが小さくなると、クラスター中の H₃O⁺ から吸着 O₂ へのプロトン移動の反応速度が増大する可能性がある。また、クラスターサイズの小さい氷状の水のケージ内での酸素濃度が局所的に高くなり Pt(111)の ORR を高活性化している可能性も考えられる。

耐久性プロトコルを用いた室温での (OA/PA=9/1)/Pt(111)の耐久性評価の結果を図 73 に示す。(OA/PA=9/1)/Pt(111)の 2000 サイクル後の面積比活性 j_k の低下は 10%にとどまっております、裸の Pt(111)の j_k の低下 34%と比べると活性の低下は小さい。2000 サイクル後の(OA/PA=9/1)/Pt(111)の面積比活性と裸の Pt(111)の初期活性をそれぞれ $j_k^{(2000)}(\text{mod})$ 、 $j_k^{(0)}(\text{bare})$ として、東北大学と同様に $j_k^{(2000)}(\text{mod})/j_k^{(0)}(\text{bare})$ を耐久性の指標とすると、OA/PA 修飾により耐久性は 3.1 倍向上している。プロジェクト全体の数値目標は、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)を現行の 10 倍以上であるが、バルクの単結晶電極の場合、単位出力あたりの貴金属使用量を使うのは不合理なので、(初期活性の比： $j_k^{(0)}(\text{mod})/j_k^{(0)}(\text{bare})$)×(2000 サイクル後の耐久性比： $j_k^{(2000)}(\text{mod})/j_k^{(0)}(\text{bare})$)にこの数値を置き換える。OA/PA 修飾した Pt(111)で、この値は 10 倍となる。

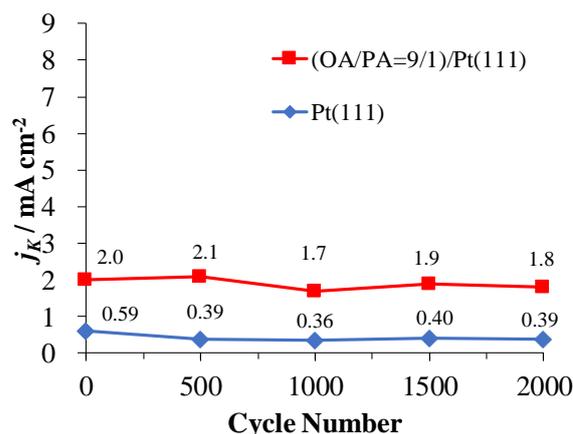


図 73 耐久性プロトコルを使った面積比活性 j_k の電位サイクル依存性 (室温)

a-2. Pt 合金単結晶電極

Pt₃Co 単結晶電極の基本指数面(Pt₃Co(111), Pt₃Co(100), Pt₃Co(110))を Pt 単結晶電極と同様の方法で OA/PA で修飾し、ORR 活性を評価した。Pt₃Co 合金単結晶の表面第一層は 100%Pt(Pt skin)であるにもかかわらず、全ての単結晶面で ORR 活性は大幅に低下した。Pt₃Co 合金上の ORR の高活性化に対しては、OA/PA は有効ではない。

Pt₃Co 以外の合金単結晶に対する OA/PA の効果の評価は現在実施中である。

b. 四級アルキルアンモニウムカチオン(TAA⁺)

b-1. Pt 単結晶電極

Markovic らはアルカリ溶液中の ORR 活性がアルカリ金属カチオンの種類で大きく変わることを報告している。この研究項目では、疎水性のアルキル鎖を持つ四級アルキルアンモニウムカチオン TAA⁺ (図 74)により、ORR の高活性化を試みた。

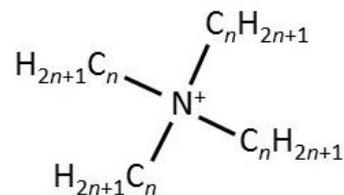


図 74 四級アルキルアンモニウムカチオン

図 75(a)に Pt(111)面上に修飾した TAA⁺のアルキル鎖の炭素数 n_c と ORR 活性の関係を示す。 $n_c = 2$ までは ORR 活性は裸の Pt(111)と大差ないが、 $n_c = 4$ で 2 倍、 $n_c = 6$ の THA⁺では 8 倍の極めて大きな活性増大を示す。

図 75(b)には他の結晶面上の ORR 面積比活性に対する THA⁺の効果をもとめている。裸の Pt 高指数面で最大の ORR 活性を示す Pt(331)の ORR 活性は THA⁺によってさらに増加している。一方、Pt(100)および Pt(110)面上の ORR には THA⁺の効果はほとんどない。

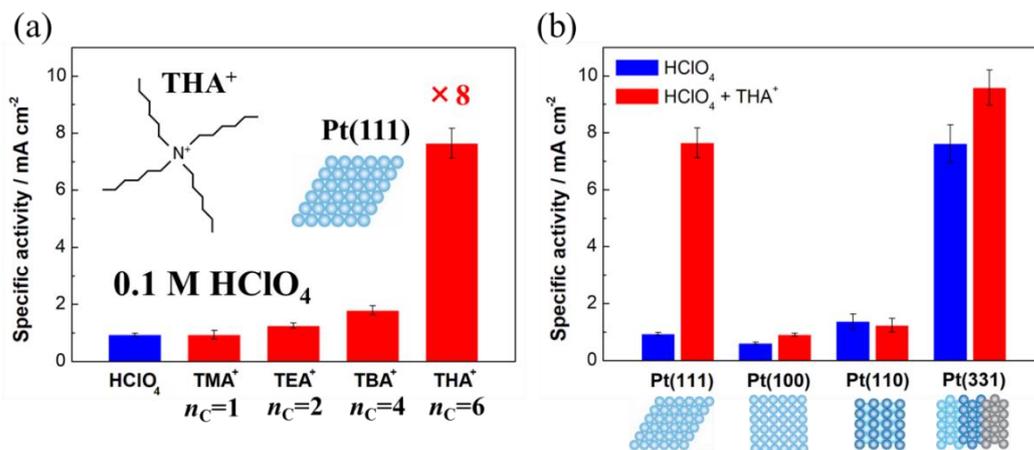


図 75 (a) Pt(111)電極上の ORR 面積比活性と TAA⁺のアルキル鎖長依存性。(b) THA⁺による ORR 活性増大の表面構造依存性

THA⁺修飾により Pt(111)面上での ORR 活性が顕著に増大する原因を調べるため、赤外スペクトルを測定すると、THA⁺修飾後に ORR 阻害種の PtOH の被覆率が大きく低下した。表面 X 線回折でも同様の結果が得られた。THA⁺の修飾によって Ar 下のボルタモグラムの水素波はほとんど変化しないことから、THA⁺は電極表面に吸着せず、沖合に存在していると考えられる。疎水性のアルキル基により THA⁺周辺の水の配向が無秩序になり、親水性のカチオンと比べて H₂O-OH_{ad}間の水素結合が弱まると考えられる(図 76)。その結果、PtOH が不安定化して被覆率が低下し、ORR 活性な表面が創出されていると考えられる。

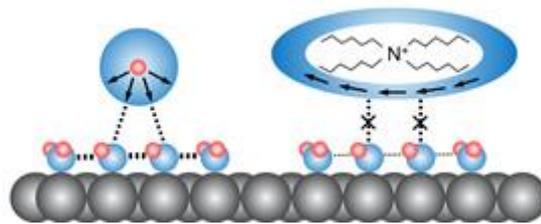


図 76 親水性のカチオン(左)と疎水性のカチオン(右)の水和水の配向のモデル図

THA⁺による Pt 単結晶電極上の ORR 活性化が、アルキル基のみに起因するか、中心の窒素との相乗効果によるものかを確認するため、図 77 に示すアルカンで Pt 単結晶面を修飾して ORR を測定した。炭素数 12 のドデカンは Pt(111)の面積比活性を 2 倍、Pt(110)の活性を 1.1 倍向上させ、炭素数が 16 のヘキサデカンは

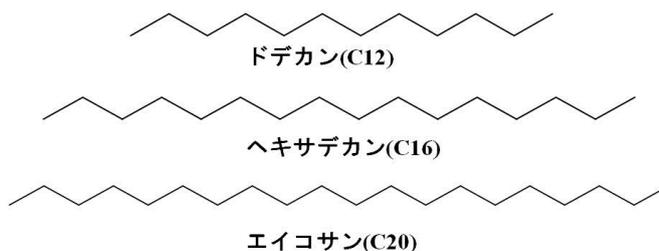


図 77 アルカンの構造式

Pt(111)を 2 倍、Pt(110)を 1.5 倍活性化した。しかし、炭素数が 20 のエイコサン修飾では Pt(111), Pt(110)ともに面積比活性が低下した。Pt(100)上の ORR はすべてのアルカン修飾で失活した。裸の Pt 高指数面で高い活性を示した Pt(331), Pt(553), Pt(775)電極は、ドデカンとヘキサデカンの修飾で活性が低下した。

アルカン修飾により Pt(111)電極の ORR 活性は 2 倍増大するものの、窒素を構造式内に持つ THA⁺による活性増大率 8 倍には遠く及ばない。この結果は、直鎖の疎水性有機物による ORR 活性化には窒素が重要な役割を果たすことを示す。

最も高活性を示す THA⁺修飾 Pt(111)の耐久性試験の結果を図 78 に示す。THA⁺/Pt(111)の j_k は直線的に低下するものの、2000 サイクル後の耐久性は、裸の Pt(111)の 7.4 倍である。(初期活性の比： $j_k^{(0)}(\text{mod})/j_k^{(0)}(\text{bare}) \times (2000 \text{ サイクル後の耐久性比} : j_k^{(2000)}(\text{mod})/j_k^{(0)}(\text{bare})) = 65$ 倍となり、2000 サイクルまでの参考値であるが、THA⁺で広い 6 回対称の Pt 単結晶面を修飾することで、高活性・高耐久性触媒を創出できる可能性がある。

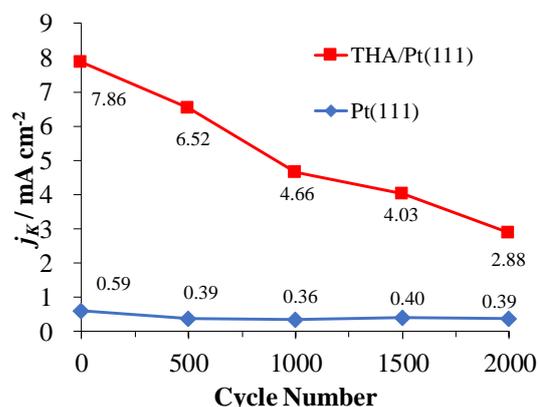


図 78 THA⁺で修飾した Pt(111)と裸の Pt(111)の耐久性試験 (室温)

b-2. Pt 合金単結晶電極

b-2-1. PtPdCo 合金

本 NEDO プロジェクトで同志社大学が開発した PtPdCo コアは高い ORR 活性を示す。PtPdCo の単結晶電極を作製し、ORR 活性に対する表面構造依存性・組成依存性・THA⁺修飾の効果を調べた。

未修飾の PtPdCo 単結晶電極の ORR 活性序列は組成に依存し、次のようになった。

$$\text{PtPdCo}_{0.2} : (111) < (100) < (110)$$

$$\text{PtPd}_{0.1}\text{Co}_{0.2} : (100) < (110) < (111)$$

今回調べた中で最も高活性な面と組成は PtPdCo_{0.2}(110)であり、その面積比活性($j_k=10.6 \text{ mA cm}^{-2}$)は Pt(110)の 6 倍、Pt₃Co(110)の 2.9 倍に達した。

THA+修飾の効果も組成により異なった。PtPdCo_{0.2}の場合、裸で最大の活性を示した(110)面の面積比活性は THA+修飾により 1/3 以下に低下し、他の面の活性はほとんど変化しなかった。PtPd_{0.1}Co_{0.2}では、(111)面の活性が THA+修飾により約 2 倍に増大した(9.8 mA cm⁻²)。この値は、裸の Pt(111)面の 15 倍である。しかし、他の面の ORR は失活した。この結果は PtPd_{0.1}Co_{0.2} の組成のナノ微粒子に、(111)型の構造を形成し THA+修飾することにより実触媒の ORR 活性を大幅に増大させる可能性を示す。

これらの合金表面の実構造の決定と耐久性試験は現在進行中である。

b-2-2. Pt₃Co 合金

THA+修飾により Pt₃Co(111)の ORR 面積比活性は裸の場合に比べて 2.9 倍増大し、Pt₃Co(100)面では微増、Pt₃Co(111)面では低下した。THA+/Pt₃Co(111)の初期活性を裸の Pt(111)と比べると 26 倍に達する

THA+修飾 Pt₃Co(111)の耐久性試験の結果を図 79 に示す。2000 サイクルで j_k は約 50% 低下しているが、裸の Pt₃Co(111)1.6 倍の活性を保っている。 $j_k^{(2000)}(\text{mod})/j_k^{(0)}(\text{bare}) = 5.7$ 倍となる。

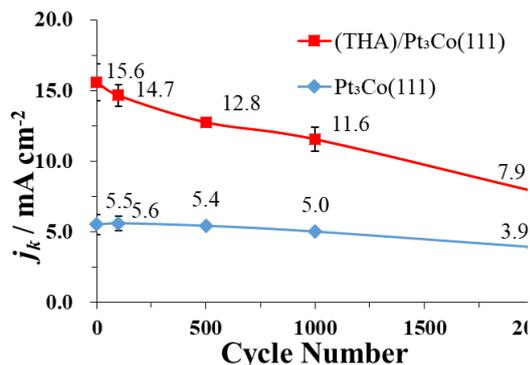


図 79 THA+で修飾した Pt₃Co(111)の耐久性試験 (室温)

② 芳香族骨格を有する化合物で修飾した構造規整電極による ORR 活性化 (達成度: ○)

a. Pt 単結晶電極

ポルフィリン環やフタロシアニン環を持つ芳香族骨格化合物で Pt 単結晶電極を修飾して ORR 活性を評価したが、活性を増大させる芳香族骨格化合物は見つからなかった。

本 NEDO プロジェクトでの産総研の実触媒を用いた研究開発で、メラミン(図 80)の修飾が ORR 活性を大きく向上させることが明らかになっている。この研究開発では、メラミンによって ORR 活性が増大する表面構造を、Pt 単結晶電極を用いて決定することを目標とした。

前NEDOプロジェクトでPt電極上に(111)テラスエッジ(図 81)が存在するとORR活性が増大することを明らかにしている。Ar飽和した0.1 M HClO₄中のボルタモグラムをメラミン修飾後に測定すると(111)テラスエッジ由来の吸着水素ピークが消失した。この結果は、メラミンが(111)テラスエッジに吸着していることを示す。

メラミン修飾したPt(111)電極のORR面積比活性は、裸のPt(111)と比べて4.2倍に増大した。また、裸のPt基本指数面の中で最大の面積比活性を示すPt(110)のORR活性も2倍に向上した。一方、Pt(100)上のORR活性はメラミン修飾前後で大差なかった。

Pt高指数面の中でPt(331)面(図68)は最大のORR 面積比活性を示す。Pt(331)面にメラミン

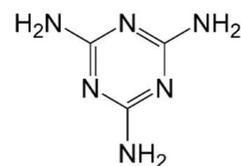


図 80 メラミンの構造式

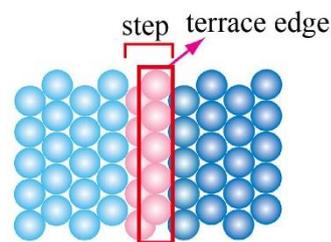


図 81 (111)テラスエッジ

を修飾すると面積比活性は2倍増大し、有機物修飾Pt高指数面の中で最大のORR活性を示した。同じくステップ原子密度の高いPt(110)の活性も2倍に増加した。OA/PAによる修飾では6回対称の広い(111)構造を持つ面しかORR活性は向上せず、狭い(111)テラスしか持たないPt(331)面およびPt(110)面は失活した。実触媒表面には凹凸の構造が多いため、Pt(331)面やPt(110)面の活性をさらに向上させるメラミンは極めて重要である。

Pt酸化物はPt電極上のORR活性を阻害する。Pt酸化物生成電気量のメラミン修飾後の減少率を表5に示す。ORR面積比活性が大きく増大するPt(111)、Pt(331)面のPt酸化物電気量は減少しているものの、その減少率は面積比活性の増大率と比較して小さい。この結果から、メラミンによるORR活性向上にはPt酸化物の減少以外の因子が関与していると考えられる。この因子を決定する作業は、振動分光法を用いて現在進行中である。

表 5 メラミン修飾後の Pt 酸化物電気量の減少率

Pt 単結晶電極	Pt 酸化物電気量減少率
Pt(111)	0.13
Pt(110)	0.57
Pt(100)	0.02
Pt(331) ($n = 3$)	0.25
Pt(332) ($n = 6$)	0.22
Pt(775) ($n = 7$)	0.25

メラミン修飾 Pt(111)電極の耐久性試験を行うと、最初の 500 サイクルで j_k は急激に減少し、それ以降のサイクルでは裸の Pt(111)と大差なくなった(図 82)。一方、メラミン修飾した Pt(110)電極は、2000 サイクル後も裸の 1.6 倍の活性を保っていた。Pt(331)電極でも同様の結果が得られた。表面にステップ構造を持つ裸の結晶面の j_k は電位サイクルによって大きく変化するため、耐久性を 2000 サイクル後の j_k の比 $j_k^{(2000)}(\text{mod})/j_k^{(2000)}(\text{bare})$ で評価する。

Pt(111)では、(初期活性の比： $j_k^{(0)}(\text{mod})/j_k^{(0)}(\text{bare})$) \times (2000 サイクル後の耐久性比： $j_k^{(2000)}(\text{mod})/j_k^{(2000)}(\text{bare})$)は 7.9 倍となる。Pt(110)ではこの値は 2.8 倍、Pt(331)では 1.9 倍であり、メラミン修飾電極の場合は Pt(111)が最も高い値を示す。

有機物修飾電極と裸の電極の(初期活性比) \times (耐久性比)の値を表 6 にまとめる。活性と耐久性の両方を加味した最良の組み合わせは、現時点で THA⁺と Pt(111)である。

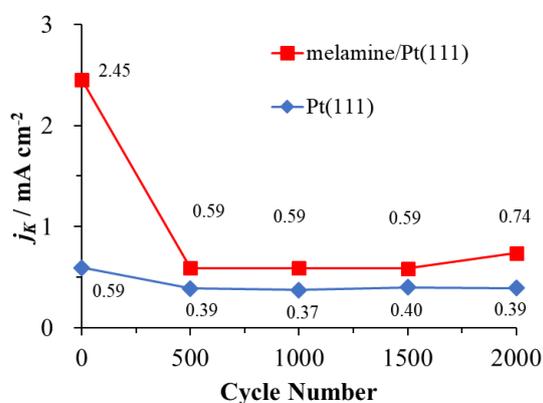


図 82 メラミン/Pt(111)の耐久性試験結果

表 6 有機物修飾構造規整電極の(初期活性比)×(耐久性比)

(初期活性比)×(耐久性比)	
THA ⁺ /Pt(111)	65
(OA/PA)/Pt(111)	10
メラミン/Pt(111)	7.9
THA ⁺ /Pt ₃ Co(111)	5.7

b. Pt 合金

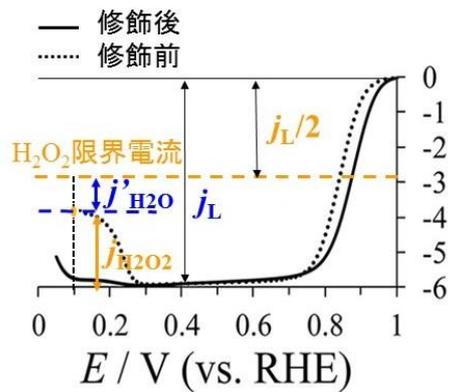
Pt₃Co合金の基本指数面にメラミンを修飾したが、ORR活性にほとんど影響を及ぼさなかった。OA/PAの場合と同様に、純Pt単結晶とPt₃Co合金では有機物のORRに対する効果が異なる。PtPdCo単結晶電極へのメラミンの効果の調査は現在進行中である。

③ H₂O₂を発生させない構造規整アノード触媒の開発 (達成度：△)

この研究項目は2018年12月に本NEDOプロジェクトに追加された。

燃料電池自動車を開発している自動車会社の共通課題の一つに、「アノード側に透過したO₂から生成するH₂O₂による膜の腐食」がある。この問題を解決するには、H₂O₂を生成しないアノード触媒を開発する必要がある。H₂O₂の生成を抑制すると同時に水素酸化反応(HOR)を阻害しない有機物と基板の組み合わせをPt基本指数面(Pt(111), Pt(100), Pt(110))とOA/PA, THA⁺, メラミンを用いて検討した。

本来はRRDEもしくは、Koutecký-Levichプロットで電荷移行数を求めてH₂O₂の生成量を評価すべきだが、現時点ではO₂飽和した0.1 M HClO₄中でlinear sweepボルタモグラムを測定し、吸着水素領域での限界電流密度の減少量を指標にした簡便な方法でH₂O₂の選択率を評価した(図83)。図83内の数値を用いて、選択率を次のように定義する。



j_L : H₂O生成の限界電流密度
 $j_L/2$: H₂O₂生成の限界電流密度
 j'_{H_2O} : H₂O生成部分電流密度
 $j_{H_2O_2}$: H₂O₂生成部分電流密度

図 83 H₂O₂ 選択率の仮評価方法

$$\text{H}_2\text{O}_2\text{選択率} = j_{\text{H}_2\text{O}_2}/(j_L/2)$$

$$\text{H}_2\text{O選択率} = j'_{\text{H}_2\text{O}}/(j_L/2)$$

OA/PAはPt(111)上0.1 V(RHE)でのH₂O₂選択率を裸のPt(111)の11%まで抑制し、メラミンはPt(110)上のH₂O₂生成を裸のPt(110)の50%まで抑制した。しかし、THA⁺は全てのPt基本指数面上でH₂O₂の生成を抑制しなかった。H₂O₂生成を抑制した(OA/PA)/Pt(111)とメラミン/Pt(110)の0.1 V(RHE)におけるH₂O₂選択率を表7にまとめる。

表7 仮評価方法で求めた0.1 V(RHE)でのH₂O₂の選択率

	H ₂ O ₂ 選択率
Pt(111)	0.73
(OA/PA)/Pt(111)	0.08
Pt(110)	0.10
メラミン/Pt(110)	0.05

アノードでのH₂O₂の生成を抑制しても、HORを阻害したのでは意味がないので、修飾有機物のHOR活性への影響も調べた。バトラー-フォルマー式は0 V(RHE)付近で(1)式のように近似される。H₂飽和した0.1 M HClO₄中のHOR/HERボルタモグラムの直線の傾きから交換電流密度 j_0 を求めてHOR活性を評価した。

$$j = j_0 \left(\frac{2FE}{RT} \right) \quad (1)$$

(F : ファラデー定数、 E : 電極電位、 R : 気体定数、 T : 絶対温度)

(OA/PA)/Pt(111)のHORはPt(111)の1.9倍に増大し、メラミン/Pt(110)のHORは1.1倍向上した。

以上のことから、(OA/PA)/Pt(111)とメラミン/Pt(110)の組み合わせ(図84)が、H₂O₂の生成を抑制すると同時にHORを阻害しない電極として有望である。

現在のH₂O₂選択率の評価方法はあくまでも仮なので、Koutecký-Levichプロットで決定した電荷移行数に基づく評価を現在実施中である。その後、構造規整Ptナノ微粒子にも展開する。

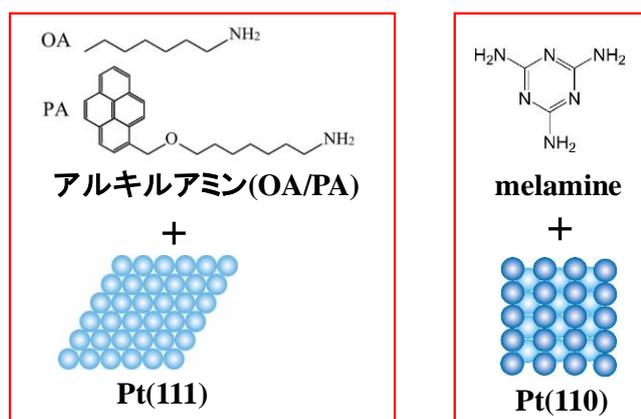


図 84 H₂O₂ 生成を抑制し、HOR を阻害しない Pt の表面構造と有機物の組み合わせ

④成果の普及

	2015年 度	2016年 度	2017年 度	2018年 度	2019年 度	計
論文	0	2	5	4	1	12
研究発表・講演	11	15	15	14	5	60
受賞実績	0	1	0	1	0	2
特許出願	0	0	1	0	0	1
うち海外出願	0	0	0	0	0	0

2019年7月1日現在

(5) E : 酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発 (産業技術総合研究所)

①有機物を利用した白金および担体界面修飾構造の開発 (達成度◎)

a. Pt 触媒の ORR 活性を向上させる有機物材料の探索

白金触媒の酸素還元反応 (ORR) では、反応中間体である吸着 OH 等の含酸素種が白金表面吸着水のネットワーク構造に取り込まれて安定化し、反応活性サイトを被覆することが触媒活性低下の一因であるとの作業仮説の下、本研究項目では白金表面に特定の有機物を部分的に配置することにより表面吸着水の構造を攪乱もしくは疎水化し、反応中間体を不安定化することで実触媒 (Pt/C 等) の ORR 活性を向上させることを目指して検討を進めた。幅広い候補有機物 (比較的白金に吸着しやすいと考えられるアミン類やマクロサイクル類が中心) を検討したが、大部分の有機物が

- ① 白金に吸着するが脱離しやすく、ORR 活性に影響がない、または阻害。
- ② 白金に吸着して脱離しにくい、ORR 活性を阻害。
- ③ 白金にあまり吸着せず、ORR 活性に影響しない。

のいずれかに当てはまり、従来考えられてきたように「白金表面の吸着物は活性阻害要因」との解釈が妥当であった。しかし、テトラ *t*-ブチルフタロシアニン (*t*BuPC) 等、一部のフタロシアニン類は比較的安定に白金表面に吸着して活性表面積 (ECSA) を一定程度減少させるにも関わらず、ORR 質量活性 (MA) を低下させないことを見出した。*t*BuPC の吸着では、図 85 の CV から ECSA の減少を明確に確認できるが、ORR 活性 (LSV) にはほとんど変化が見られない。従って、*t*BuPC 吸着によって単位 ECSA あたりの活性 (SA) は向上していると考えられる。

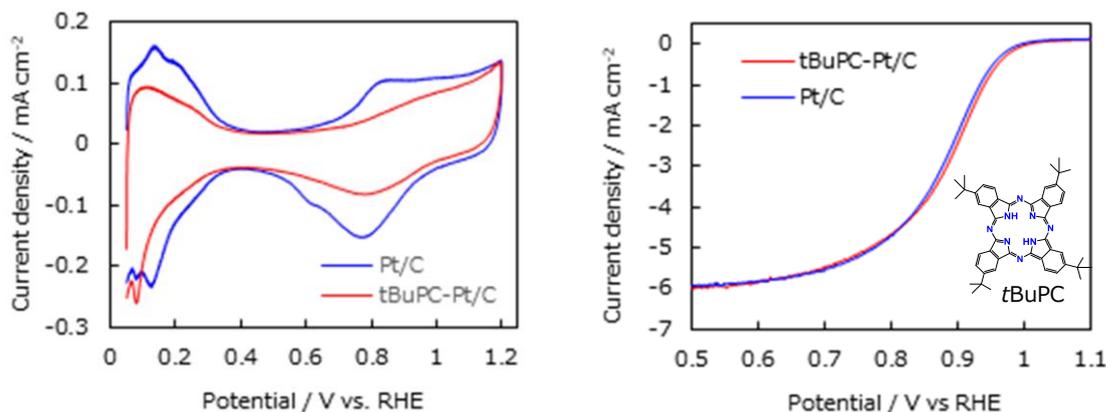


図 85 *t*BuPC 吸着前後の Pt/C 触媒の CV (右) と LSV (左) . (10 mV/s in 0.1 M HClO₄,

PEFC の低白金化のためには質量活性 (MA) の向上が本質的に重要である。上述のように Pt/C 触媒に *t*BuPC を吸着させると SA は向上するが、MA には変化がないため触媒の低白金化に資することができない。マクロサイクル類を中心とした有機物に焦点を絞りさらに検討を進めた結果、テトラ *t*-ブチルテトラアザポルフィリン (*t*BuTAP) を吸着させた Pt/C 触媒が特異な挙動を示すことを新たに見出した。図 86 のように *t*BuTAP も *t*BuPC 同様に吸着後の Pt/C の ECSA は低下するが、LSV で明確な高電位方向のシフトが認められ、*t*BuTAP 吸着後の MA 値 (@0.9V) は吸

着前の 2.0 倍にまで向上することがわかった (表 8)。

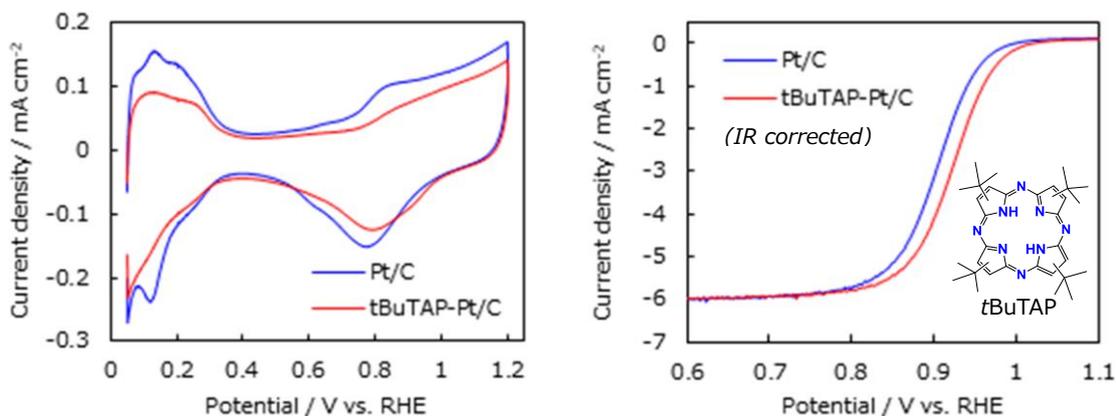


図 86 *t*BuTAP 吸着前後の Pt/C 触媒の CV (右) と LSV (左)。(Pt/C: TEC10E50E, 10 mV/s in 0.1 M HClO₄, 25°C)

より効果の高い修飾有機物開発の指針とするため、*t*BuTAP が Pt/C の ORR 活性を向上させる要因について検討を行った。図 86 の *t*BuTAP の CV では、約 0.8V 付近に見られる白金表面 PtOH 等の含酸素種の生成・還元ピーク電位が明確に貴な電位にシフトしていることから、*t*BuTAP 吸着によって吸着 OH が不安定化し OH_{ad} 被覆率が低下したと推察される。また、白金表面に吸着した CO のストリッピング反応では OH_{ad} の生成電位とストリッピングピークの電位に強い相関があると考えられるが、Co-*t*BuTAP を吸着させた Pt ではストリッピングピークの高電位化を確認でき、CV のシフトと矛盾しない結果が得られた。したがって、*t*BuTAP 修飾による ORR 高活性化は OH_{ad} の被覆率が低下することで有効な ORR 活性サイトが増加することに起因すると考えられる。

表 8 *t*BuTAP 吸着前後の Pt/C 触媒の活性指標の変化。(Pt/C: TEC10E50E)

活性@0.9V (iR 補正済)	MA (A/gPt)	ECSA (m ² /gPt)	SA (μA/cm ²)
Pt/C	380	68.4	556
<i>t</i> BuTAP - Pt/C	764 2.0 倍	41.4	1845

次に、*t*BuTAP のどのような構造が ORR 活性の向上に繋がっているのかについて検討した。*t*BuTAP の分子構造で特徴的なテトラアザポルフィリン環 (N8 マクロサイクル) は有するが、*tert* ブチル基を持たないリチウムフタロシアニン (Li₂PC) を用いて確認した所、*t*BuTAP には及ばないものの高電位領域で ORR 活性向上効果を有することがわかった。一方で、*tert* ブチル基は有するが TAP 骨格を有さない有機物や、ポルフィリン等窒素の少ないマクロサイクル類についても検討したが活性向上効果のある材料は確認できなかった。したがって、白金の ORR 活性向上効果を有する有機物の構造上の特徴からは、窒素含量の高いヘテロ芳香環を有する有機物による表面修飾が Pt の ORR 活性向上に有望と考えられる。

このような構造的特徴を有する有機物としてメラミン誘導体に着目した。メラミンはマクロサイクル類ではないが、窒素を多く含むヘテロ芳香環を有した安価な小分子で、多様な誘導体が設計可能であるため構造最適化の自由度が高く、検討の幅を広げやすい。図 87 にメラミン吸着前後の Pt/C 触媒の CV および LSV を示す。メラミンも Pt に一定程度吸着すると同時に LSV が高電位シフトし、約 1.6 倍 (@0.9V, IR 補正後) の ORR 活性向上効果が確認された。種々のメラミン

の類縁体についても検討した所、アミノ基を有しない1,3,5-トリアジンの場合はPtにほとんど吸着せず活性向上効果も見られないが、アミノ基を2個有する2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジンでは活性向上効果が見られることから、アミノ化された1,3,5-トリアジン構造がORR活性向上に寄与していると考えられる。

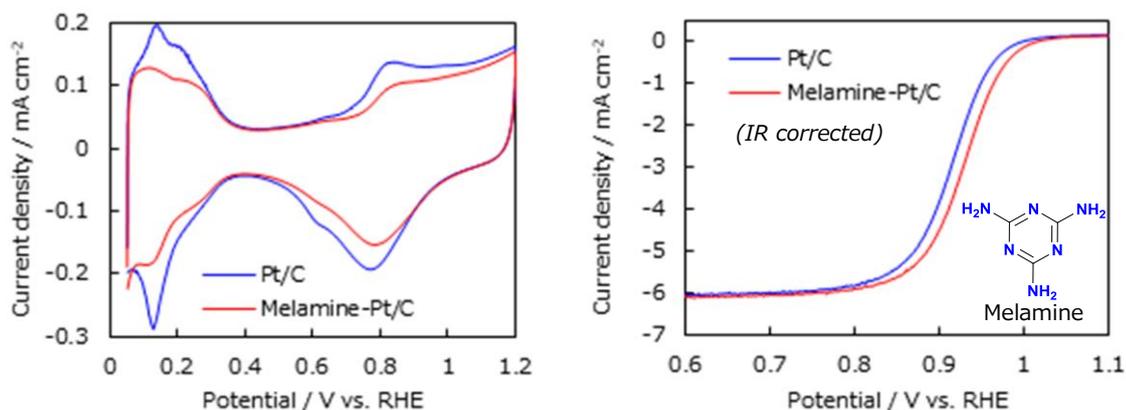


図 87 メラミン吸着前後の Pt/C 触媒の CV (右) と LSV (左) . (Pt/C: TEC10E50E, 10 mV/s in 0.1 M HClO₄, 25°C)

*t*BuTAP やメラミンは Pt 表面への物理吸着により保持されているため、次第に脱離して活性向上効果が低下してしまう。Pt 表面での保持性を高める 1 つの手法として、有機物の高分子化による白金表面への固定化が有効と考えられる。メラミンはアミノ基を介して容易に重合させることが可能で、現にメラミン樹脂は汎用樹脂として広く利用されていることから、メラミン樹脂で被覆した Pt/C 触媒の ORR 活性について検討した。図 88 にメラミン樹脂 (PMF) 被覆 Pt/C 触媒の CV と ORR の LSV を示す。メラミンは樹脂化してもモノマーと同様の CV および LSV 挙動を示し、質量活性は約 1.8 倍 (@0.9V, IR 補正後) 向上した。樹脂化による吸着安定性向上効果を確認するため 150 回の電位サイクル (0.05 V–1.0 V) を行なったが、吸着量や活性低下はほとんど見られず、吸着安定性の改善を確認できた。

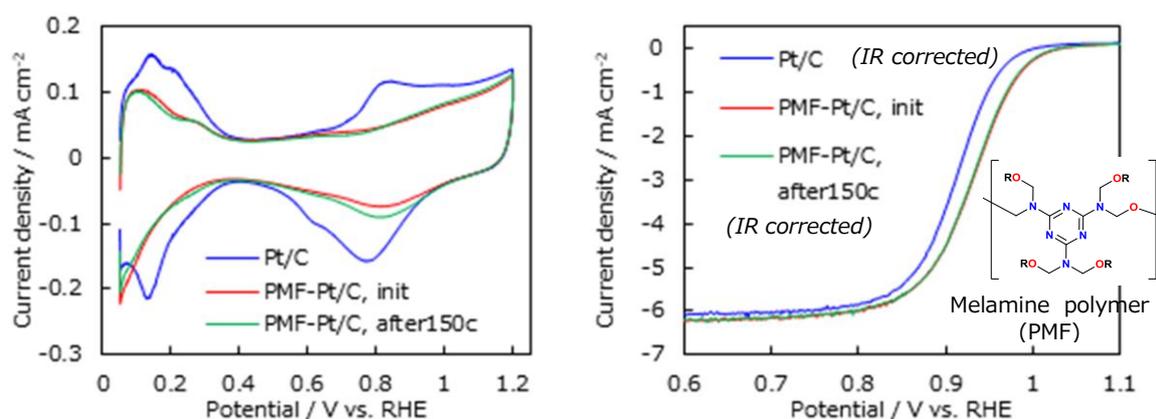


図 88 メラミン樹脂 (PMF) 被覆前後の Pt/C 触媒の CV (右) と LSV (左) . (Pt/C: TEC10E50E, 10 mV/s in 0.1 M HClO₄, 25°C)

有機物による活性向上効果を図 89 にまとめて示す。*t*BuTAP 等の N8 マクロサイクル類やメラミン、メラミン樹脂等のアミノ化 1,3,5-トリアジン類を修飾することにより Pt の ORR 活性をお

およそ2倍程度向上可能であることが明らかになった。*t*BuTAP については、コバルト等の中心金属を配位した金属錯体も同様に活性化効果があり、*t*BuTAP よりも吸着安定性が向上することもわかっている。

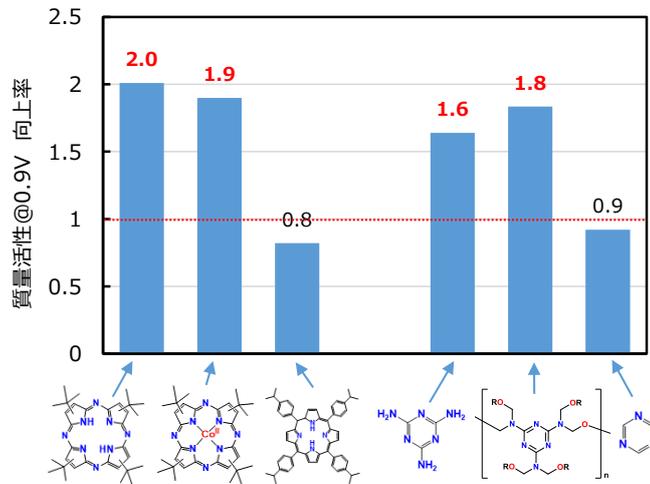


図 89 有機物修飾による Pt/C 触媒の ORR 活性向上

Pt/C 触媒に対して有効性を確認できた有機物修飾触媒のうち、Co-*t*BuTAP 修飾 Pt/C 触媒について MEA での発電特性評価を実施した結果を図 90 に示す (評価は山梨県産業技術センター殿にて実施)。Co-*t*BuTAP 修飾 Pt/C をカソード触媒とした MEA では、標準 Pt/C に比べ 0.85V で 1.4 倍の電流を出力できることを確認できた。ハーフセル評価結果 (約 1.9 倍@0.9V) と概ね、整合した結果と考えられ、有機物修飾 Pt/C 触媒はハーフセルだけでなく、MEA でも ORR 活性向上効果を発揮することが明らかになった。一方、FCCJ 負荷変動耐久試験 (0.6 V/1.0 V, 各 3 sec. @80°C) では、有機物修飾の有無による耐久性 (ECSA 保持率) の差異は見られなかった。

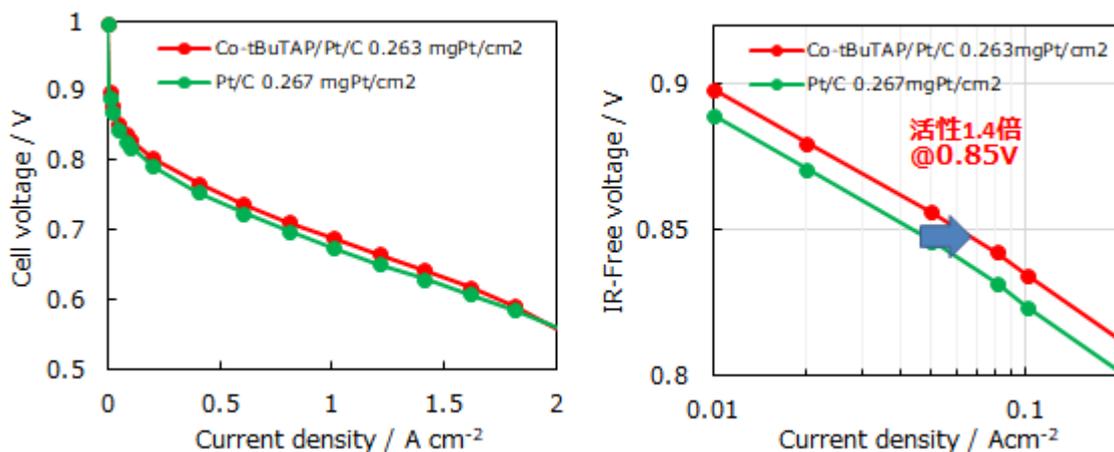


図 90 Co-*t*BuTAP 修飾 Pt/C 触媒の MEA 評価結果. I-V (右) と Tafel (左) プロット. (H₂/Air, 80°C, 山梨県産業技術センター実施)

b. 高活性コアシェルに対する有機物修飾による ORR 活性向上効果

Pt/C 触媒の ORR 高活性化に高い効果を発揮した有機物修飾の手法を、同志社大学において開発された高活性な Pt/Pd 系コアシェル触媒に適用し、その活性向上効果を検討した。PtPdCo/C 3 元系コアシェル触媒に対するメラミン修飾前後の CV および LSV を図 91 に示す。PtPdCo/C 触

媒は粒径（約 4-5 nm）が比較的均一で、活性化処理後には 500~600 A/gPt 程度の高い MA を示すコアシェル触媒である（触媒構造等は前述の同志社大学および後述の TEM 分析結果を参照）。メラミン修飾前後の CV（図 91）より、PtPdCo/C コアシェル触媒にもメラミンが一定程度吸着しており、Pt/C の場合と同様に OH_{ad} 吸着ピークの高電位シフトを明確に確認できる。また、同時に ORR の LSV も高電位に大幅にシフトしており、PtPdCo/C 触媒においても Pt/C 同様の高活性化が進行することが明らかとなった。表 9 に示すようにメラミン修飾によって MA は 1000 A/gPt を越え、Pt/C 同様に 2 倍の ORR 活性向上効果（MA@0.9V）が確認された。

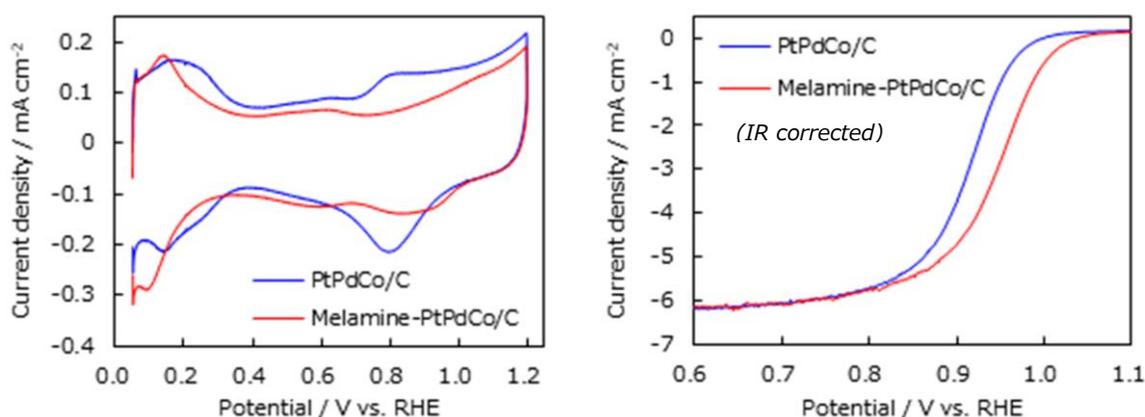


図 91 メラミン修飾前後の PtPdCo/C 触媒の CV（右）と LSV（左）。（10 mV/s in 0.1 M HClO₄, 25°C）

このように、有機物修飾による ORR 活性向上効果は比較的活性の低い Pt 触媒だけでなく、コアシェル触媒のような高活性触媒にも同様な活性向上作用を期待できる技術であると考えられる。つまり、「コアシェル触媒」の「有機物修飾」では個々の活性化効果が相乗的に機能していることから、有機物修飾による ORR 高活性化はコアシェル等の Pt 粒子自体の高活性化手法とは干渉しない、全く異なるメカニズムで Pt 触媒の ORR 高活性化を実現していると想定される。

有機物修飾による活性向上はコアシェル触媒に対しても有効であることが示されたため、本プロジェクトにおいて開発中のコアシェル触媒のうち、現時点での最高活性を有する Pt/Pd/C コアシェル触媒を同志社大学より提供を受けてメラミン修飾を行い、触媒活性の評価を行った。図 92 にメラミン修飾前後の Pt/Pd/C コアシェル触媒の LSV および 0.9V 及び 0.95V における質量活性を示す。これまで同様にメラミン修飾後には LSV が大きく高電位シフトし、0.9V での ORR 質量活性は約 2100 A/gPt に達した。これは、修飾前の Pt/Pd/C 触媒の 2.3 倍、標準 Pt/C 触媒の 5.9 倍の MA に相当する値である。メラミン修飾後の LSV では、0.9V でほぼ限界電流に達しており MA の見積もりが困難になりつつあることから、0.95V での MA についても検討した。図 92 に示すように 0.95V での質量活性も約 310 A/gPt（Pt/C 触媒の 6.7 倍）となり、0.9V 同様に高い活性値が得られたことから、妥当な評価結果と考えられる。

表 9 メラミン修飾前後の PtPdCo/C コアシェル触媒の活性指標の変化。

活性@0.9V (iR 補正済)	MA (A/gPt)	ECSA (m ² /gPt)	SA (μA/cm ²)
PtPdCo/C	510	51.4	992
Melamine - PtPdCo/C	1020	46.3	2200

以上より、Pt/Pd/C コアシェル触媒×有機物修飾による手法が、高い ORR 質量活性を実現できる新しいコンセプトの1つとなり得ることを実証することができた。今後、さらに活性・耐久性の向上を目指した開発を行い、更なる特性の改善を進める。

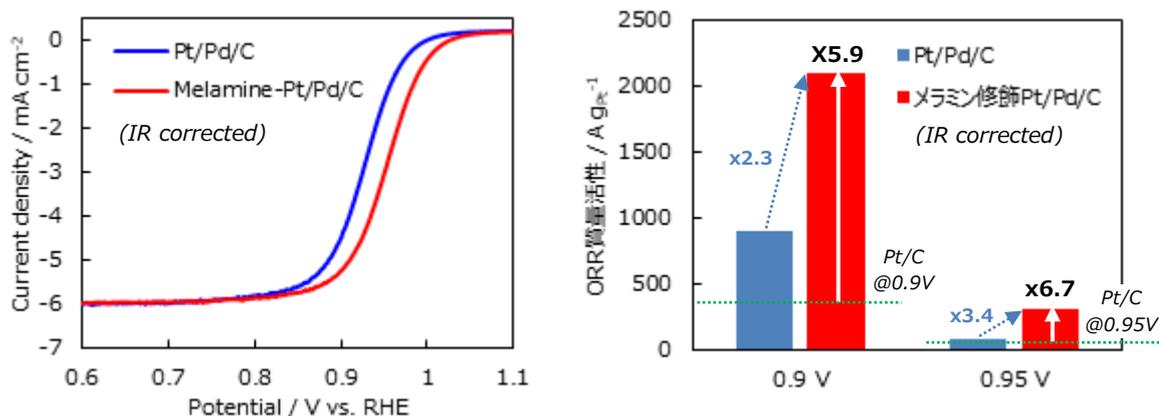


図 92 メラミン修飾前後の Pt/Pd/C 触媒の LSV (右) と ORR 質量活性の変化. (10 mV/s in 0.1 M HClO₄, 25°C, Pt 担持密度 : 20 μg/cm²)

②開発触媒材料の高分解能組成・構造解析 (達成度 ○)

本プロジェクトで開発するコアシェル触媒等の低白金化触媒は、原子スケールで白金シェルやコア元素を構造制御することにより高い活性を発現させる。開発触媒の活性の優劣について根源的な起源を探り特性を改良するためには、高分解能の電子顕微鏡を用いた原子スケールでの組成・構造解析が不可欠である。これまで、同志社大学の Pt/Pd/C コアシェル触媒や 3 元系 PtPdM/C コアシェル触媒、東北大学の Au/PtCoN モデル微粒子触媒、豊田中央研究所の白金ブロンズ触媒、産総研の有機物修飾 Pt/C 触媒等の分析を多数行い、その結果を適時各機関にフィードバックすることで触媒開発サイクルの促進に貢献した。図 93 に PtPdCo/C 触媒の EDS マッピング像 (2 次元) の 1 例と多数のこのような 2 次元解析画像から再構成により得られた PtPdCo/C 触媒の合成後、活性化後、耐久後の 3 次元組成分布像を示す。これより、合成直後には Pt シェルは不完全であるが、活性化処理後には Pt シェルは発達して粒子の表面をほぼ覆っていることが確認できる。耐久試験 (FCCJ 負荷変動サイクル 10,000 回) 後には Pt シェルが薄くなり、部分的に Pd が露出している箇所があることもわかった。

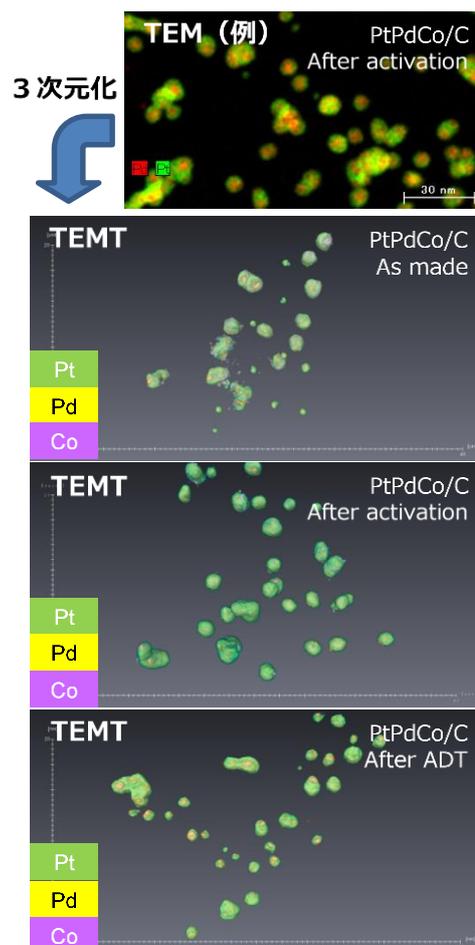


図 93 PtPdCo/C コアシェル触媒の合成後、活性化後、耐久後の TEM トモグラフィによる 3 次元元素分布解析

図 94 には、メラミン樹脂被覆 Pt/C の STEM-ADF 像、白金、窒素、白金+窒素の元素マッピング像を示す。Pt/C 触媒に比べメラミンは窒素を多く含むため、窒素分布がメラミン分布に一致すると考えられる。窒素は触媒粒子全体に分布しているが部分的に集積している箇所が存在しており、その位置は白金粒子の位置とほぼ一致している。したがって、メラミン樹脂は白金粒子の近傍に比較的多く存在していると考えられ、白金とメラミン樹脂に一定の相互作用があり白金表面への吸着安定化に関連していると考えられる。

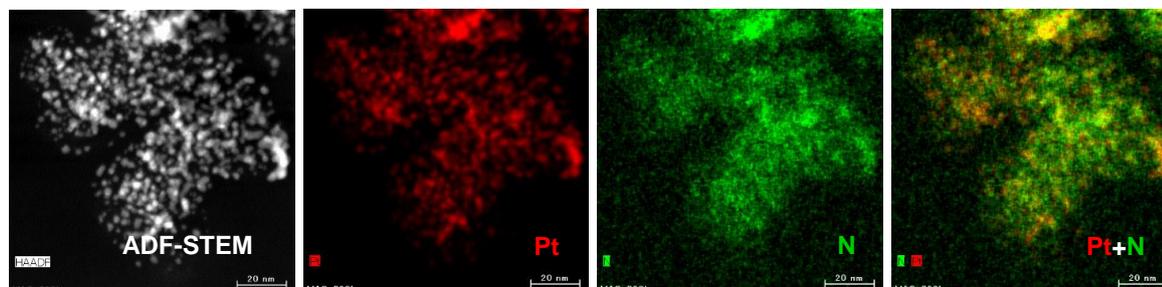


図 94 メラミン樹脂被覆 Pt/C 触媒の ADF 像及び白金、窒素、白金+窒素マッピング画像

③成果の普及

	2015年 度	2016年 度	2017年 度	2018年 度	2019年 度	計
論文	0	0	0	2	1	3
研究発表・講演	1	3	3	3	1	11
新聞・雑誌等への掲載	0	0	0	0	1	1
特許出願	0	1	1	1	0	3
うち海外出願	0	0	0	0	0	0

2019年7月1日現在

(6) 成果の普及まとめ (プロジェクト全体)

	2015年 度	2016年 度	2017年 度	2018年 度	2019年 度	計
論文	5	11	8	12	8	44
研究発表・講演	58	58	60	56	14	246
受賞実績	4	5	7	7	0	23
新聞・雑誌等への掲載	0	0	1	0	1	2
展示会への出展	2	0	2	0	0	4
特許出願	4	4	9	3	0	20
うち海外出願	1	2	0	0	0	3

2019年7月1日現在

3. 2 成果の意義

(1) 事業全体の成果

Pt/Pd/C コアシェル触媒（同志社大学、石福金属興業）に関しては、低コストで量産に適した「直接置換法」→「ポリドーパミン被覆」→「 H_2-O_2 高活性化法」を新たなコアシェル製造プロセスとして開発し、総貴金属(Pt+Pd)当たりでも活性×耐久性指標 10 倍の見通しを得た。また、開発した製造法に関しては、実用化プロジェクト（石福金属興業）に技術移転をおこない、2025 年型 FCV への採用に向けて、開発した製造法で作製した Pt/Pd/C 触媒のサンプルワークを精力的に進めている。

新規コンセプト創出では、東北大学での気相法によるモデルコアシェル触媒を使った探索では、①熱力学的に安定な化合物コア (Ta-C, Ta-N, Zr-N) や②化学的に安定な元素 (Au, Ir) や燃料電池動作環境下で不動態化する元素 (Ta, Zr, Si) で触媒表面を修飾することにより、活性×耐久性指標 10 倍を超えるモデル触媒が開発され、高活性・高耐久性コアシェル触媒の開発指針も提案できた。また、豊田中央研究所では白金ブロンズ酸化物コア上に Pt シェルを形成した新しい高耐久性コアシェル触媒の開発に成功した。一方、同志社大学の実触媒系では①の安定な化合物コアとして硫化物 RhS_x コア、リン化物 RhP_x コアなどが見いだされたが、化学的な手法で Pt シェルを形成する手法の開発が課題として残った。

千葉大学、産業技術総合研究所では Pt 触媒表面の有機物修飾による高活性化法を提案し、アルキルアンモニウムカチオン（約 7 倍 vs. Pt(111)）やテトラ t-ブチルテトラアザポルフィリン、メラミン、メラミンポリマーなど（約 2 倍、Pt/C）が実際に活性を向上させることが実証できた。また、高活性な Pt/Pd/C コアシェル触媒にもメラミン修飾によりさらに 2 倍程度活性 (3,188 A/g-Pt、Pt/C の 10 倍) を向上可能であることがわかり、高活性触媒との相乗効果も期待できることが明らかとなった。

以上のように、これまでに報告例のない高耐久金属化合物コアおよび有機物表面修飾による高活性化法を新コンセプトとして提案、実証できたことは大きな成果であると考えられる。金属化合物コアを用いた高耐久化や有機物表面修飾による表面吸着水の排除効果はこれまでに報告例のない全く新しい高耐久化、高活性化手法であり、2030 年目標のみならず、2040 年究極目標 (120°C、0.85V) 達成を可能とする技術として大いに期待できる。

(2) 研究開発項目毎の成果

A. 相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コアシェル触媒の開発（同志社大学、再委託先：石福金属興業）

Pt/Pd/C コアシェル触媒に関しては、新たなコアシェル合成法（直接置換法）、化学的高活性化法（Cu- O_2 法、 H_2-O_2 法）、高耐久化法（多孔性 SiO_2 被覆、ポリドーパミン被覆）を開発し、総貴金属(Pt+Pd)当たりでも活性×耐久性指標 10 倍の見通しを得た。また、MEA 評価でも高活性（Pt あたり約 2.4 倍、総貴金属当たり 1.6 倍）が実証された。開発した手法のうち、量産に適した「直接置換法」→「ポリドーパミン被覆」→「 H_2-O_2 高活性化法」をコアシェル製造プロセスとして選定し、実用化プロジェクト（石福金属興業）に技術移転を行った。石福金属興業では 2025 年型 FCV への採用に向けて、開発した製造法で作製した Pt/Pd/C 触媒のサンプルワークを精力

的に進めている。

また、新規コンセプト材料である高耐久性コア材料として、酸性条件下、ポテンシャルサイクルにもきわめて安定な RhSx/C と RhPx/C コアを見いだした。一方、コアの耐久性と金属的な性質には相反性があり、化学的な手法で Pt シェルを形成する手法の開発が課題として残った。

B. 相互拡散バリアとなる中間層および高水素酸化反応活性を有するモデル触媒の開発（東北大学）

高耐久コア・中間層を構成する合金化元素およびその化合物について広汎に材料探索することを目的に、コア-シェルモデル触媒を気相合成する手法を確立した。その上で、「相互拡散バリアとなる中間層を有するモデル触媒の開発」テーマでは、コア・中間層、並びにコア-シェル構造自体を電気化学的に安定化させるために、(1) 熱力学的に安定な化合物 (Ta-C , Ta-N , Zr-N) をコア種として選択すること、(2) 化学的に安定な元素 (Au , Ir) や燃料電池動作環境下で不働態化する元素 (Ta , Zr , Si) で触媒表面を修飾するにより活性×耐久性 10 倍以上を実証し、実触媒開発の材料設計指針として提示してコンセプト創出した。また、追加テーマ「高水素酸化反応活性を有するモデル触媒の開発」では、非白金系アノード材料として Ir-Ru 合金系を、またアノード触媒の高 HOR 活性法として W 酸化物表面修飾 Pt 系を合わせて検討し、単味 Pt と同等以上の HOR 活性 (W 酸化物表面修飾 (×1.5 倍) および Ir-Ru 合金系 (×1 倍)) を示すとともに H_2O_2 生成が抑制されること (Ir-Ru 合金系) を見出した。

C. 共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析（豊田中央研究所）

白金ブロンズは耐酸化性が著しく高く高電導性の新しいタイプの触媒である。この材料はそのまま OER 活性および CO 酸化反応活性を有し、表面を電位サイクルで還元しメタル化することで、コアシェル状になり ORR および水素酸化反応に活性を示すことが明らかになった。ORR 活性は表面の金属 Pt に依存しており、特別の表面積比活性向上効果は見られなかった。テンプレート法で小粒径化には成功したが、コア部にも白金が存在するため、重量活性でも標準触媒に及ばなかった。しかしその耐酸化性の高さから溶解しにくく、再電位処理により活性を復活させられる点は特筆に値する。またこの触媒は、OER や CO 酸化反応に特異な活性を示し、この分野での応用が期待される。

D. 酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾カソードと H_2O_2 を生成しない構造規整修飾アノードの開発（千葉大学）

7 原子列以上の(111)テラスを持つ面に疎水性のアルキルアミン(OA/PA)を修飾すると ORR 活性が最大で 2.5 倍増大するという発見は電極触媒の設計に重要な知見を与える。(初期活性比)×(耐久性比)は 10 倍を達成した。

アルキル鎖の炭素数が 6 の四級アルキルアンモニウムカチオン(THA+)を修飾した Pt(111)電極の初期 ORR 面積活性は 8 倍に増大しており、(初期活性比)×(耐久性比)は 65 倍に達する。THA+ は $\text{PtPd}_{0.1}\text{Co}_{0.2}$ (111)と Pt_3Co (111)の初期活性をそれぞれ 2 倍と 2.9 倍に増大させ、合金の活性向上にも効果があることを明らかにした。THA+/ $\text{PtPd}_{0.1}\text{Co}_{0.2}$ (111)と THA+/ Pt_3Co (111)の初期活性を裸の Pt(111)と比べると、それぞれ 15 倍、26 倍の高活性を持つ。

芳香族骨格化合物のメラミンは Pt(111)面の初期活性を 4.2 倍、ステップ構造を持つ Pt(331)面

の初期活性を2倍に増大させた。メラミン/Pt(111)の(初期活性比)×(耐久性比)は7.9倍となった。

OA/PAはPt(111)のH₂O₂選択率を0.73から0.08に低減させ、メラミンはPt(110)のH₂O₂選択率を0.10から0.05まで減少させた。

触媒のシェル部分の構造規整と有機物修飾のコンセプトは、ORR活性・耐久性の増大とH₂O₂生成の抑制に大きく寄与することが明らかとなった。

E. 酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発（産業技術総合研究所）

実触媒（Pt/C）の白金ナノ粒子表面を*t*BuTAP等のN8マクロサイクル類やメラミン類縁体等で修飾することにより、ORR触媒活性（質量活性）を2倍程度向上可能であることを明らかにした。さらに、有機物修飾の手法は白金ナノ粒子だけでなく、Pt/Pd/Cコアシェル、合金等の高活性触媒に対してもPt/Cと同等な活性向上効果を有していることを見出し、Pt/Pd/Cコアシェル触媒ではメラミン被覆により活性10倍（対Pt/C）が達成された（同志社大学 3.1(1)③参照）。この結果は、有機物修飾によるORR高活性化メカニズムがコアシェル触媒等の高活性化と干渉せず、それぞれの高活性化作用を相乗的に発揮させることが可能であることを意味しており、今後の触媒活性の飛躍的な向上に繋がる新しい材料コンセプトと考えている。

3. 3 研究開発項目別残課題

各サブテーマにおける研究開発は順調に進み、プロジェクト全体最終目標はほぼ達成できた。各研究開発項目別の開発期間終了時までの残課題は下記の通りである。

A. 相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コアシェル触媒の開発（同志社大学、再委託先：石福金属興業）

Pt/Pd/Cコアシェル触媒に関しては、RDE評価では総貴金属(Pt+Pd)当たりでも活性×耐久性指標10倍の見通しを得ているが、MEA評価は活性、耐久性ともに十分な結果が得られていない。MEA評価での特性が十分に得られない原因の一つに、Pt担持量が低いことがあげられる（コアシェル触媒：20 wt%程度（Pt:Pd:C = 20:20:60 wt%）、Pt/C：50 wt%）。MEA触媒層はPt目付量により厚みが決まるため、現状のPt/Pd/C触媒は同担持密度のPt/Cの触媒層の2倍以上の厚みがあり、Pt担持密度を50 wt%に近づけることにより、MEA特性を向上させることが可能と考えている。また、現在MEA評価に供している触媒はポリドーパミン被覆を行っていないが、ポリドーパミン被覆により高耐久化を測ることにより出力×耐久性指標10倍を達成見通し可能と考えている。

新規コンセプト材料である高耐久性コア材料として、酸性条件下、ポテンシャルサイクルにもきわめて安定なRhSx/CとRhPx/Cコアを見いだした。一方、コアの耐久性と金属的な性質には相反性があり、金属性の低いコア材料にはPtシェルを形成することが困難であることが課題として残った。これらの金属性の低いコア材料へのPtシェル形成法の開発が必要と考えている。また、東北大学より提案された「化学的に安定な元素」の添加による高耐久化に関しても、シェル、中間層、コア内部にそれぞれIrを添加したコアシェル触媒をつくり分け、耐久性への影響の調査を進めている。

B. 相互拡散バリアとなる中間層および高水素酸化反応活性を有するモデル触媒の開発（東北大学）

汎用性の高いコアシェル触媒モデルの気相合成法（MBE、APD）を確立し、カソード触媒に関しては、活性×耐久性 > $\times 10$ 以上の性能を発現させるためのコアシェル「構造安定化元素」について明確にし、コンセプト創出した。今後、これまで検討していない4~6族金属（化合物）の触媒能を継続検討する。 H_2O_2 生成が抑制され高HOR活性を発現するアノード触媒（追加テーマ）に関しては、Ir-Ru合金系やW酸化物修飾系に関する検討をさらに進め、両者の技術を融合し、膜劣化を抑制するアノード触媒が具備すべき材料科学的構造因子を明確にして、最終目標を達成する見通しである。

C. 共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析（豊田中央研究所）

白金ブロンズ触媒のORR触媒への適用は困難と考えられるが、今後再生可能電力の大規模導入に向け必要となる水電解技術における酸素発生極触媒への適用が有望と考えられる。今後、この応用に向け、触媒の絞り込み、各種耐久条件での標準品との比較などを通じて、この材料の優位性を確認していきたい。

D. 酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾カソードと H_2O_2 を生成しない構造規整修飾アノードの開発（千葉大学）

Pt単結晶電極上のメラミンおよびPt合金単結晶電極上の有機物修飾による活性化因子の解明が残っている。振動分光法を用いて表面吸着種を決定し、活性化因子を明らかにする。

有機物修飾PtPdCo合金単結晶に関しては、THA+以外の有機物の効果を調べ、耐久性評価も実施する必要がある。また、X線などを用いてこの合金単結晶の実構造も決定せねばならない。

H_2O_2 の抑制に関しては、Koutecký-Levichプロットで電荷移行数を決定し、 H_2O_2 選択率の評価を正確に行うことと、高指数面・合金単結晶・実触媒への展開がまだ残っている。

現時点で全ての測定は室温でしか行っておらず、同様の現象が高温でも観測されるか確認する必要がある。

E. 酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発（産業技術総合研究所）

有機物修飾による白金触媒のORR活性向上のコンセプトは実証できたが、今後の実用化に向けては、さらに効果の高い有機物材料の開発に加えて、耐久性の向上やMEAにおける性能向上のための開発が必要と考えている。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

コアシェル触媒（Pt/Pd/C）の競合する技術としては、現状のPt/C、合金触媒PtCo/Cが挙げられる。特性（活性および耐久性）では現状でも競合する技術と比較して十分優位性があると判断している。一方でコスト面では貴金属（Pt, Pd等）を使用するため、材料費はPtCo/C等よりも高くなるが、活性、耐久性特性向上による使用量の低減によってトータルのコストはむしろ低減できると考えている。また特定の貴金属価格の乱高下リスクの分散にも効果があると考えられる。

コアシェル化に付随する複雑な製造法に関しても本プロジェクトで開発した簡便で再現性の高い量産化プロセスを実用化プロ（石福金属興業）においてスケールアップを行い、プロセス単位製造量当たりの工程時間の削減による大幅なコストダウンの見通しができている。石福金属興業ではすでに 2025 年型 FCV への採用に向けて、FCV メーカーへの Pd 系コアシェル触媒のサンプルワークを継続しており、また社内での量産化検討を進めているなど、実用化も近いと考えている。

一方、新規コンセプトコアシェル触媒に関しては、これまでに報告例のない金属化合物コアを開発でき、また有機物表面修飾による表面吸着水の排除効果という新しいコンセプトを実証することができたことは、FCV 触媒の使用量削減という観点だけでなく、他の様々な分野への応用を含めて学術的観点からも高い意義を持つ。これらの新コンセプト触媒に関しては、次期プロジェクトでさらに活性、耐久性の向上、低コスト製造法の開発を進め、2030 年目標のみならず、2040 年究極目標（120℃、0.85V）の達成も視野に入れた新たな展開を含めて開発を進めていきたいと考えている。

5. 研究発表・特許等

－研究発表・講演、文献等、その他－

<研究発表・講演>

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2015/10	The 15 th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Busan, Korea	Enhanced ORR Activity of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst with Accelerated Durability Test	H. Daimon, 他 11 名
2	2015/5	第 22 回燃料電池シンポジウム、東京	低白金化技術－高活性・高耐久性白金コアシェル触媒の開発	稲葉 稔, 他 9 名
3	2015/6	高分子学会燃料電池材料研究会	高活性・高耐久性白金コアシェル触媒の開発（依頼講演）	稲葉 稔, 大門英夫
5	2015/7	ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV, Glasgow, UK	ORR Activity Enhancement of Pt _{ML} /Pd/C Core-Shell Catalysts by Potential Cycling	M. Inaba, 他 8 名
6	2015/8	Microscopy & Microanalysis 2015 Meeting, Portland, USA	Rapid 3D Reconstruction in the EDS Tomography by using Iterative Series Reduction (ISER) Method	Yoshitaka Aoyama, 他 4 名
7	2015/8	8 th Asian Conference on Electrochemical Power Sources, Kunming, China	Highly Active Pt Core-Shell Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells (Plenary Lecture)	M. Inaba and H. Daimon
9	2015/8	The 7 th International Fuel Cell Workshop 2015, Kofu, Japan	Enhancement of ORR Activity in Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst with Accelerated Durability Test and	H. Daimon, 他 8 名

			Development of H ₂ -O ₂ Treatment for Activation of ORR Performance	
10	2015/9	第 47 回化学工学会秋季大会, 札幌	高活性・高耐久性白金コアシェル触媒開発	稲葉 稔, 大門英夫
11	2015/9	第 116 回触媒討論会, 三重	電位サイクルによる Pt/Pd/C コアシェル触媒と PtPd/C 合金触媒の ORR 活性変化	大門英夫, 他 8 名
12	2015/10	The 228 th Electrochemical Society Meeting, Phoenix, USA	High Activation Protocol for Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst	H. Daimon, 他 8 名
13	2015/10	The 228 th Electrochemical Society Meeting, Phoenix, USA	Large Scale Synthesis of Pd Core/Pt Shell Structured Catalyst and Their Electrochemical Properties	N. Aoki, 他 5 名
14	2015/10	The 228 th Electrochemical Society Meeting, Phoenix, USA	Change in ORR Activity of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst with Different Pt Shell Coverage	K. Mizoue, 他 5 名
15	2015/10	The 228 th Electrochemical Society Meeting, Phoenix, USA	Enhancement of ORR Activity of PtPd/C Alloy Catalyst with Accelerated Durability Test and Chemical De-Alloying	K. Okuno, 他 5 名
16	2015/10	第 8 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 静岡	Pt/Pd/C コアシェル触媒の高活性化に向けた電位サイクルプロトコルと熱処理の検討	樋口峻哉, 他 6 名
17	2015/10	第 8 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 静岡	PtCo/C 合金触媒の耐久性に対する規則化の影響	松井祐貴, 他 3 名
18	2015/11	第 56 回電池討論会, 名古屋	固体高分子形燃料電池用 Pt-Pd/C 合金触媒の高活性化処理法の検討	奥野紘介, 他 5 名
19	2015/11	第 56 回電池討論会, 名古屋	PtCo/C 合金触媒の耐久性に対する規則化の影響	松井祐貴, 他 3 名
20	2015/11	第 56 回電池討論会, 名古屋	Pt/Pd/C コアシェル触媒の高活性化に向けた電位サイクルプロトコルと熱処理の検討	樋口峻哉, 他 6 名
21	2015/12	第 53 回ハリス理化学研究所研究発表会, 京都	高活性・高耐久性白金コアシェル触媒の開発	稲葉 稔, 大門英夫
22	2015/12	関西電気化学研究会, 京都	PtPd/C 合金触媒の酸素還元活性および高活性化に向けた化学処理法の検討	奥野紘介, 他 5 名
23	2015/12	関西電気化学研究会, 京都	高活性化に向けた Pt/Pd/C 触媒の熱処理および電位サイクルの検討	樋口峻哉, 他 5 名
24	2015/12	関西電気化学研究会, 京都	PtCo/C 合金触媒の耐久性に与える規則	松井祐貴, 他

		都	化の影響	3名
25	2016/3	FC EXPO 2016, 東京	PEFC用高活性・高耐久性Pt-Pd系触媒の開発(依頼講演)	大門英夫, 稲葉稔
26	2016/3	The 18 th Topical Meeting of International Society of the Electrochemistry, Gwangju, Korea	Development of Highly Active Pt Core-Shell Catalyst for PEFCs (Invited Lecture)	H. Daimon, 他8名
27	2016/3	The 7 th International Conference on New & Renewable Energy 2016, Daegu, Korea	Development of Highly Active and Durable Pt/Pd/C Catalyst for PEFC (Invited Lecture)	H. Daimon, 他6名
28	2016/3	日本化学会 第96春季年会, 京都	高活性Ptコアシェル触媒の開発(依頼講演)	大門英夫, 稲葉稔
29	2016/3	電気化学会第83回大会, 大阪	Pt-Pd系触媒の高活性化処理法の検討	大門英夫, 他6名
30	2016/3	電気化学会第83回大会, 大阪	PtPdCo/C三元系合金触媒のORR活性と耐久性	野口優衣, 他5名
31	2016/3	電気化学会第83回大会, 大阪	SiO ₂ 被覆によるPdコア/Ptシェル触媒の耐久性向上	川崎久志, 他5名
32	2016/05	腐食防食学会 第69回技術セミナー, 東京	水素社会に向けた水素自動車、水素燃料電池、水素ステーションの現状(依頼講演)	稲葉稔
33	2016/05	第23回燃料電池シンポジウム, 東京	高活性・高耐久性白金コアシェル触媒の開発	稲葉稔, 他10名
34	2016/05	第23回燃料電池シンポジウム, 東京	PEFC用Pt-Pd系触媒の高活性化と高耐久化	大門英夫, 他8名
35	2016/6	日立ナノ材料研究会, 茨城	PEFC用Pt-Pd系触媒の高活性化と高耐久化(依頼講演)	大門英夫, 他8名
36	2016/8	The 67 th Annual Meeting of The International Society of Electrochemistry, The Hague, The Netherlands	Electrochemical and Chemical Activation of Pt/Pd/C Core-Shell Catalyst (Keynote Lecture)	M. Inaba and H. Daimon
37	2016/9	International Symposium on Electrocatalysis, Zushi, Japan	Preparation and Activity Enhancement of Pt-Shell/Pd Core Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells (Plenary Lecture)	M. Inaba and H. Daimon
38	2016/9	2016 International Conference on Green Electrochemical Technology, Taipei,	Preparation and Activity Enhancement of Pt-Shell/Pd Core Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells (Keynote Lecture)	M. Inaba and H. Daimon

		Taiwan		
39	2016/9	第 118 回触媒討論会, 岩手	PEFC 用 Pt-Pd 系触媒の高活性化と高耐久性	大門英夫, 他 8 名
40	2016/9	燃料電池基盤技術研究懇話会, 富士吉田	NEDO 先進低白金化技術開発の取り組み	稲葉 稔
41	2016/10	The 230 th Electrochemical Society Meeting, Honolulu, USA	Development of Highly Active and Durable Pt-Pd System Catalysts for PEFCs	H. Daimon, 他 8 名
42	2016/10	The 230 th Electrochemical Society Meeting, Honolulu, USA	High Activation Protocol and Cu-O ₂ Treatment for Highly Active Pd Core-Pt Shell Catalyst for PEFCs	S. Higuchi, 他 5 名
43	2016/10	The 230 th Electrochemical Society Meeting, Honolulu, USA	Effect of Crystallographic Ordering in PtCo/C Alloy Catalyst on Durability	Y. Matsui, 他 3 名
44	2016/10	第 9 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 静岡	SiO ₂ 被覆による Pd コア/Pt シェル触媒の耐久性向上	川崎久志, 他 8 名
45	2016/10	第 9 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 静岡	PtPdCo/C 三元系合金触媒の ORR 活性と耐久性	野口優衣, 他 5 名
46	2016/11	第 57 回電池討論会, 千葉	Pd コア/Pt シェル触媒における有機酸を用いた Pt 被覆法の検討	樋口峻哉, 他 5 名
47	2016/11	第 57 回電池討論会, 千葉	SiO ₂ 被覆による Pd コア/Pt シェル触媒の耐久性向上	川崎久志, 他 8 名
48	2016/11	第 57 回電池討論会, 千葉	PEFC 作動環境における Pt-Pd-M 三元系合金触媒の構造および ORR 活性の変化	野口優衣, 他 5 名
49	2016/12	コベルコ科研セミナー&展示会, 東京	燃料電池用 Pt-Pd 系触媒の高活性化と高耐久性化(依頼講演)	大門英夫, 稲葉 稔
50	2017/1	最先端電池技術-2017, 東京	燃料電池用 Pt-Pd 系触媒の高活性化と高耐久性化(依頼講演)	大門英夫, 稲葉 稔
51	2017/3	電気化学会第 84 回大会, 東京	高活性/高耐久性 Pt-Pd 系触媒の開発	大門英夫, 他 6 名
52	2017/3	電気化学会第 84 回大会, 東京	Pt と遷移金属硫化物からなる ORR 用高耐久性触媒の検討	黒石達也, 他 5 名
53	2017/5	16 th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, Sapporo	Durability Enhancement of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst with SiO ₂ and Carbon Coatings	Hideo Daimon, 他 8 名

54	2017/5	第 24 回燃料電池シンポジウム、東京	高活性・高耐久性白金コアシェル触媒の開発	稲葉 稔, 他 9 名
55	2017/5	第 24 回燃料電池シンポジウム、東京	高活性・高耐久性白金コアシェル触媒の開発	大門英夫, 他 8 名
56	2017/8	The 9 th Asian Conference on Electrochemical Power Sources, Gyeongju, Korea	Development of Highly Active and Durable Pt-Pd System Catalysts for PEFCs (Invited Lecture)	H. Daimon, 他 7 名
57	2017/8	The 9 th Asian Conference on Electrochemical Power Sources, Gyeongju, Korea	Durability Improvement of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst by Poly-Dopamine Coating	H. Kawasaki, 他 3 名
58	2017/8	The 9 th Asian Conference on Electrochemical Power Sources, Gyeongju, Korea	Changes in Structure and ORR Activity of PtPdM Ternary Alloy Catalysts via Potential Cycling Performed at 80°C	Y. Noguchi, 他 5 名
59	2017/09	第 120 回触媒討論会, 愛媛	ポリドーパミン保護膜による Pt/Pd/C 触媒の耐久性向上	大門英夫, 他 4 名
60	2017/10	The 232 nd Electrochemical Society Meeting, National Harbor, MD, USA	Improvement in Durability of Pt Shell-Pd Core Structured Catalyst via Poly Dopamine Coating	H. Daimon, 他 6 名
61	2017/10	第 10 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 静岡	ポリドーパミン被覆による Pd コア-Pt シェル触媒の耐久性向上	川崎久志, 他 3 名
62	2017/10	第 10 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 静岡	Pt-Pd-Co 三元系合金触媒の ORR 活性と耐久性に与える触媒粒径の影響	野口優衣, 他 3 名
63	2017/11	第 58 回電池討論会, 福岡	ポリドーパミン被覆による Pd コア-Pt シェル触媒の耐久性向上	川崎久志, 他 3 名
64	2017/11	第 58 回電池討論会, 福岡	Pt-Pd-Co 三元系合金触媒の ORR 活性と耐久性に与える触媒粒径の影響	野口優衣, 他 3 名
65	2018/03	電気化学会第 85 回大会, 東京	直接置換法で合成した Pd コア-Pt シェル触媒の電気化学特性	大門英夫, 他 5 名
66	2018/05	第 25 回燃料電池シンポジウム	高活性・高耐久性白金コアシェル触媒の開発	稲葉 稔, 他 8 名
67	2018/05	第 25 回燃料電池シンポジウム	量産化に適した直接置換法で合成した Pt/Pd/C コアシェル触媒の電気化学特性	大門英夫, 他 4 名
68	2018/08	The 8 th International Fuel Cell Workshop, Kofu, Japan	Electrochemical Properties of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst Synthesized via Direct Displacement Method	H. Daimon, 他 5 名
69	2018/09	The 69 th Annual Meeting of The International	A New Preparation Method for Mass Production of Pt Shell-Pd Core	M. Inaba, 他 5 名

		Society of Electrochemistry, Bologna, Italy	Structured Catalyst	
70	2018/09	第 122 回触媒討論会, 函館	量産化に向けた Pt/Pd/C コアシェル触媒の新規合成法検討	大門英夫, 他 5 名
71	2018/09	Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science 2018 (AiMES2018), Cancun, Mexico	Electrochemical Properties of Pt Shell-Pd Core Structured Catalyst Synthesized via Direct Displacement Method	H. Daimon, 他 5 名
72	2018/10	第 11 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 三島	Pt/Pd/C コアシェル触媒の量産技術開発	井上秀男
73	2018/11	2018 International Conference on Green Electrochemical Technologies (2018 ICGET-tw), Tainan, Taiwan	Highly Active Pt Core - Shell Catalysts for PEFCs (Keynote Lecture)	M. Inaba and H. Daimon
74	2019/03	電気化学会第 86 回大会, 大阪	直接置換法で合成した Pt/Pd/C 触媒の特徴	大門英夫, 他 5 名
75	2019/05	第 26 回燃料電池シンポジウム	高活性・高耐久性白金コアシェル触媒の開発	稲葉 稔, 他 8 名
76	2019/05	The 17 th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Jeju, Korea	Electrochemical Properties of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst Synthesized via Direct Displacement Method	H. Daimon, 他 5 名
77	2019/06	World Hydrogen Technologies Convention 2019 (WHTC2019), Tokyo	Development of Highly Active Pt Core-Shell Catalysts for PEFCs (Invited Lecture)	M. Inaba and H. Daimon
78	2019/09 (予定)	第 124 回触媒討論会, 長崎	Pd/C コアと K_2PtCl_4 の直接置換反応による Pt/Pd/C 触媒の合成	大門英夫, 他 5 名
79	2019/10 (予定)	The 236 th Electrochemical Society Meeting, Atlanta, USA	Synthesis of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst by A Very Simple Direct Displacement Reaction	H. Daimon, 他 5 名
80	2019/11 (予定)	The 10 th Asian Conference on Electrochemical Power Sources, ACEPS10-2019, Kaohsiung, Taiwan	ORR Activity and Durability of Pt/Pd/C Catalyst Synthesized by A Very Simple Direct Displacement Reaction Method	H. Daimon, 他 5 名

81	2018/4/10	燃料電池研究会第139回セミナー, 東京	石福金属におけるコアシェル触媒の技術開発	井上秀男
82	2018/10/27-28	第11回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 三島	Pt/Pd/C コアシェル触媒の量産技術開発	井上秀男
83	2015.9.3	ECOSS31 Barcelona, Spain	Oxygen reduction reaction activities and electrochemical stabilities for Pt/Pt _x Ni _{1-x} (111) model catalyst	R. Kawamura, 他3名
84	2015年9月16	日本金属学会2015年秋期講演大会, 九州大学, 福岡	Pt/Pd(111)表面の酸素還元反応活性と電位サイクル依存性	渡邊 裕文, 他3名
85	2015.10.13	228 th ECS Meeting Phoenix, U.S.A.	Effects of Core-Shell Interface Structures on ORR Activities: a Model Catalyst Study of Pt/Pd(111)	N. Todoroki, 他3名
86	2015.10.13	228 th ECS Meeting Phoenix, U.S.A.	Electrochemical Structural Stability of Au-Modified Pt Nanoparticles Prepared by Arc-Plasma Deposition	S. Takahashi, 他3名
87	2015.10.13	228 th ECS Meeting Phoenix, U.S.A.	Oxygen Reduction Reaction Activities for Various-Monolayer-Thick Pt Shells on Pt _x Ni _{100-x} (111)	M. Asano, 他3名
88	2015.10.13	ALC'15 Matsue, Japan	Oxygen reduction reaction activities for Pt shells on Pt _x Ni _{100-x} (111)	R. Kawamura, 他3名
89	2015.11.11	第56回電池討論会 ウインクあいち, 名古屋	Pt/Pt _x Ni _{1-x} (111)系の最表面構造と酸素還元反応活性	轟 直人, 他3名
90	2015.11.11	第56回電池討論会 ウインクあいち, 名古屋	Pt/Pd(111)最表面・界面構造と酸素還元反応活性	番土 陽平, 他3名
91	2015.11.11	第56回電池討論会 ウインクあいち, 名古屋	ドライプロセス合成したPt基合金モデル構造の酸素還元反応特性	高橋 俊太郎 他4名
92	2015.12.18	第379回電池技術委員会, 京都 (依頼講演)	固体高分子形燃料電池カソード用白金基合金触媒の原子レベル構造設計	轟 直人
93	2015.12.19	Pacificchem 2015, Honolulu, USA	Oxygen reduction reaction activity and durability of well-defined Pt-M(111) single crystal surfaces	T. Wadayama,
94	2016.3.29	電気化学会第83回大会, 大阪大学, 大阪	Pt/Pd(111)モデル触媒の最表面構造と電気化学的安定性	轟 直人, 他5名
95	2016.3.29	電気化学会第83回大会, 大阪大学, 大阪	N ₂ 雰囲気下でドライプロセス合成したPt-Co合金ナノ微粒子の電気化学特性	高橋 俊太郎, 他3名
96	2016.3.29	電気化学会第83回大会, 大阪大学, 大阪	窒素ビーム照射単結晶基板上に形成したPtシェルの電極触媒特性	浅野 真仁, 他3名

97	2016.3.29	電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 大阪	Ir(111)上に構築した Pt シェル表面の酸素還元反応活性	渡邊 裕文, 他 3 名
98	2016.6.7	European Vacuum Conference (EVC-14), Portoroz, Slovenia	Oxygen reduction reaction activities and electrochemical stabilities for Pt/Pt _x Ni _{1-x} (111) model catalyst surface	R. Kawamura, 他 4 名
99	2016.8.2	ISE 67th Annual Meeting, Hague, Netherlands	ORR Activity and Durability for Pt(111) Epitaxial Layers Prepared on Pt _x Ni _{1-x} (111) Single Crystal Alloy Substrates	T. Wadayama, 他 4 名
100	2016.8.2	IVC-20, Busan, Korea	Surface structures and electrocatalytic properties for well-defined Pt/Pd(111) surfaces	N. Todoroki, 他 4 名
101	2016.9.21	日本金属学会 2016 年秋 期講演大会 大阪大学, 豊中	Pt シェル/Pt ₂₅ Ni ₇₅ (111)合金の ORR 触媒活性と強酸性溶液中最表面構造	笹川 廉, 他 4 名
102	2016.9.21	日本金属学会 2016 年秋 期講演大会 大阪大学, 豊中	Pt 単原子層被覆 M(111)(M=Pd, Ir, Au)モデルコアシェル単結晶表面合金の電極触媒特性	金子 聡真, 他 5 名
103	2016.10.5	PRiME2016 Hilton Hawaiian Village and the Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability for Pt/TaN _x Model Catalysts Fabricated in Ultra-High-Vacuum	S. Takahashi, 他 3 名
104	2016.10.5	PRiME2016 Hilton Hawaiian Village and the Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability for Model Pt Shell Layers on Ir(111) Prepared by Molecular Beam Epitaxy	H. Watanabe, 他 3 名
105	2016.10.5	PRiME2016 Hilton Hawaiian Village and the Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA	ORR Properties for Model Pt-Shell Layers Prepared on Nitrogen-Beam Irradiated Pt ₂₅ Ni ₇₅ (111) Substrate	M. Asano, 他 3 名
106	2016.10.4	PRiME2016 Hilton Hawaiian Village and the Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA	Surface Structures and Electrochemical Stabilities for Pt/Pd(111) Model Electrocatalysts	N. Todoroki, 他 5 名
107	2016.10.21	第 9 回新電極触媒シンポジウム, 東レ総合研修センター, 三島	Pt-Ni(111)合金単結晶表面の電気化学 STM 観察	笹川 廉, 他 4 名

108	2016.10. 21	第9回新電極触媒シンポジウム, 東レ総合研修センター, 三島	Pt/Ir(111)酸素還元活性の電位サイクル負荷依存性	渡邊 裕文, 他 4名
109	2016.11. 29	第57回電池討論会 幕張メッセ, 幕張	Pt 基合金ナノ微粒子の構造と酸素還元反応特性における窒化処理の影響	高橋 俊太郎, 他3名
110	2016.11. 29	第57回電池討論会 幕張メッセ, 幕張	窒素ビーム照射 Pt ₂₅ Ni ₇₅ (111)上に堆積した Pt シェル層の酸素還元反応特性	浅野 真仁, 他 4名
111	2016.11. 29	第57回電池討論会 幕張メッセ, 幕張	80°C電位サイクル負荷環境における Pt/M(111)モデルコア-シェル計の酸素還元反応活性	轟 直人, 他4 名
112	2016.11. 29	第57回電池討論会 幕張メッセ, 幕張	Pt/Ir(111), (100)表面の酸素還元反応活性および耐久性	渡邊 裕文, 他 4名
113	2017.3.2 5	第84回電気化学会 首都大学東京, 八王子	Pt(111)上に作製した Pt/Co 交互堆積膜の酸素還元反応活性	金子 聡真, 他 4名
114	2017.3.2 5	第84回電気化学会 首都大学東京, 八王子	窒化表面処理 Pt-Ni 合金単結晶基板上に形成した Pt シェルの構造と酸素還元反応活性	笹川 廉, 他5 名
115	2017.3.2 5	第84回電気化学会 首都大学東京, 八王子	アークプラズマ合成した Au 修飾 Pt-Co 合金ナノ粒子の酸素還元反応特性	高橋 俊太郎, 他3名
116	2017.3.2 5	第84回電気化学会 首都大学東京, 八王子	貴金属単結晶基板上に形成した Pt 単原子層表面の酸素還元反応活性	轟 直人, 他5 名
117	2017.6.7	ECHEMS2017 Milano- Marittima, Italy	Oxygen Reduction Reaction Activity for Strain-controlled Pt/Co Multilayered Model Catalyst Surface	S. Kaneko, 他5名
118	2017.8.3 0	68th ISE Annual Meeting, Rhode Island, Providence, USA	Oxygen Reduction Reaction Activity for Vacuum-Deposited Pt-Monolayers on Metal Single Crystal Substrates	N. Todoroki, 他6名
119	2017.9.6	日本金属学会 2017 年秋期 講演大会 北海道大学, 札幌	アークプラズマ堆積した Pt/Co ナノ構造の酸素還元反応特性	妙智 力也, 他 5名
120	2017.9.6	日本金属学会 2017 年秋期 講演大会 北海道大学, 札幌	窒素イオンビーム照射 Pt-Ni(111)表面合金系の酸素還元反応特性	渡邊 将, 他4 名
121	2017.9.7	日本金属学会 2017 年秋期 講演大会 北海道大学, 札幌	アークプラズマ蒸着法により合成した Pt 基合金ナノ粒子の燃料電池電極触媒特性	轟 直人, 他3 名
122	2017.10. 27	第10回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 東レ総合研修センター, 三島	表面ひずみ制御 Pt/M/Pt(111)モデル触媒の構造と酸素還元反応特性	金子 聡真, 他 5名

123	2017.10. 28	第 10 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 東レ総合研修センター, 三島	超高真空中で作製した Pt 基モデル単結晶合金・コアシェル触媒を用いた ORR 触媒設計指針構築 (招待講演)	轟 直人
124	2017.10. 23	ISSS-8 Tsukuba International Congress Center, Tsukuba	In-situ observation of Pt-Ni bimetallic surfaces by electrochemical scanning tunneling microscopy	R. Sasakawa, 他 6 名
125	2017.10. 24	ISSS-8 Tsukuba International Congress Center, Tsukuba	Oxygen Reduction Reaction Properties for Platinum/transition-metal Model Catalyst Surfaces Prepared by Alternate Depositions of Pt and M on Pt(111)	S. Kaneko, 他 6 名
126	2017.10. 24	ISSS-8 Tsukuba International Congress Center, Tsukuba	Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction of Epitaxial Pt-Monolayers on Metal Single Crystal Substrates	N. Todoroki, 他 6 名
127	2017.10. 28	International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, The University of Electro-Communications, Tokyo	EXAFS Analysis of Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction: Pt, PtCo, PtCoN and AuPtCoN	F. E. Feiten, 他 9 名
128	2017.11. 1	AVS64	Oxygen Reduction Reaction Activity for Pt/Co/Pt(111) and Pt/Co-N/Pt(111) Model Catalyst Surfaces Fabricated by Arc-plasma Depositions	S. Kaneko, 他 5 名
129	2017.11. 14	第 58 回電池討論会 福岡国際会議場, 福岡	カーボン修飾した Pt ₇₅ Ni ₂₅ (111)の表面形態と酸素還元反応活性	笹川 廉, 他 5 名
130	2017.11. 14	第 58 回電池討論会 福岡国際会議場, 福岡	表面ひずみ制御 Pt/Co/Pt(111)モデル触媒の酸素還元反応活性	金子 聡真, 他 5 名
131	2017.11. 14	第 58 回電池討論会 福岡国際会議場, 福岡	Pt/M 単結晶モデルコアシェル触媒の酸素還元反応活性に及ぼす界面格子不整合の影響	轟 直人, 他 6 名
132	2017.11. 24	電気化学会第 30 回東北若手の会, ホテルクレセント, 仙台	グラフェン及び N ドープグラフェンで修飾した Pt-Ni(111)合金表面の電極触媒特性	笹川 廉, 他 6 名
133	2017.11.	電気化学会第 30 回東北若	単結晶モデル触媒を用いた燃料電池電極触	轟 直人

	24	手の会, ホテルクレセント, 仙台	媒材料設計指針の構築 (招待講演)	
134	2018.1.1 2	Symposium on Surface and Nano Science 2018, New Furano Prince Hotel, Furano	EXAFS Study of Pt-containing Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction: Understanding Pt, PtCo, PtCoN and AuPtCoN through Model Building	F. E. Feiten, 他 10 名
135	2018.3.9	第 85 回電気化学会, 東京 理科大学, 東京	SiC(0001)基板上に生成したグラフェン上 Pt の電気化学特性	渡邊 将, 他 4 名
136	2018.3.9	第 85 回電気化学会, 東京 理科大学, 東京	Pt シェル-Ta 炭化物コアモデルナノ粒子 のドライプロセス合成と電極触媒特性	妙智 力也, 他 5 名
137	2018.3.9	第 85 回電気化学会, 東京 理科大学, 東京	引張歪制御した Pt(111)シェルの酸素還元 反応活性”,	工藤 大輔, 他 5 名
138	2018.3.9	第 85 回電気化学会, 東京 理科大学, 東京	Pt-Co 合金ナノ粒子の酸素還元反応耐久性 に対する表面 Au 修飾の影響	長尾 哲郎, 他 12 名
139	2018.3.9	第 85 回電気化学会, 東京 理科大学, 東京	窒素ドーブグラフェンで修飾した Pt 基合 金表面の酸素還元反応特性	楠木 啓介, 他 4 名
140	2018.5.1 7	第 25 回燃料電池シンポジ ウム, タワーホール船堀, 東京 (招待講演)	ドライプロセスにより構築した単結晶コア シェルモデル触媒の酸素還元反応特性	轟 直人, 他 6 名
141	2018.6.2 0	EVC15, Geneva, Switzerland	Oxygen Reduction Reaction Activity for Surface-strain-controlled Pt-M(111) Model Catalyst Surfaces Prepared in UHV	S. Kaneko, 他 5 名
142	2018.8.1 6	VASSCA9, Sydney, Australia	Oxygen Reduction Reaction Activity for Pt/Zr/Pt(111) Model Catalyst Surfaces Prepared by Arc-plasma deposition	S. Kaneko, 他 4 名
143	2018/9/1 9	日本金属学会 2018 年秋期 講演大会, 東北大学, 仙台	アークプラズマ堆積法による Pt-Zr および Pt-Zr 化合物表面ナノ構造の構築と電極触 媒特性	工藤 大輔, 他 5 名
144	2018/9/1 9	日本金属学会 2018 年秋期 講演大会, 東北大学, 仙台	表面 Au 修飾 PtCo 合金ナノ粒子の酸素還 元反応活性と電気化学的安定性	長尾 哲郎, 他 12 名
145	2018/9/1 9	日本金属学会 2018 年秋期 講演大会, 東北大学, 仙台	窒素ドーブ炭素種で表面修飾した Pt75Ni25(111)の酸素還元反応活性	楠木 啓介, 他 4 名
146	2018/9/2 1	日本金属学会 2018 年秋期 講演大会, 東北大学, 仙台	ドライプロセス合成 Pt-炭化 Ta ナノ粒子 系の酸素還元反応特性	妙智 力也, 他 4 名
147	2018/9/2 1	日本金属学会 2018 年秋期 講演大会, 東北大学, 仙台	ドライプロセス構築 Pt/graphene/SiC(0001)表面ナノ構造の電 気化学特性	渡邊 将, 他 4 名
148	2018/9/2	日本金属学会 2018 年秋期	物理構築モデル表面系を用いた燃料電池用	轟 直人

	1	講演大会, 東北大学, 仙台 (奨励賞受賞講演)	Pt 基触媒の材料設計	
149	2018/9/26	第 122 回触媒討論会, 北海道教育大学函館校, 函館 (依頼講演)	モデルコアシェル単結晶触媒のドライプロセス構築と燃料電池電極触媒特性	轟 直人, 他 6 名
150	2018/10/3	AiMES2018, Moon Palace, Cancun, Mexico	Oxygen Reduction Reaction Properties for Dry-Process Synthesized Pt/TaCx Nanoparticles	R. Myochi, 他 5 名
151	2018/10/3	AiMES2018, Moon Palace, Cancun, Mexico	Oxygen Reduction Reaction Properties of Dry-Process-Synthesized Pt/graphene/SiC(0001) Model Catalyst Surfaces	M. Watanabe, 他 4 名
152	2018/10/26	第 11 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 東レ総合研修センター, 三島	構造制御した炭素担体モデル上 Pt の酸素還元反応特性	渡邊 将, 他 5 名
153	2018/10/26	第 11 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 東レ総合研修センター, 三島	白金/遷移金属炭化物ナノ粒子のドライプロセス合成と酸素還元反応特性	妙智 力也, 他 5 名
154	2018/11/20	2018 年日本表面真空学会 学術講演会, 神戸国際会議場, 神戸 (依頼講演)	Pt 基合金モデルナノ構造のドライプロセス合成と酸素還元反応特性	和田山 智正
155	2018/11/20	2018 年日本表面真空学会 学術講演会, 神戸国際会議場, 神戸 講演奨励賞	グラフェンモデル担体上 Pt の酸素還元反応特性	渡邊 将, 他 5 名
156	2018/11/20	2018 年日本表面真空学会 学術講演会, 神戸国際会議場, 神戸	真空中で合成した Pt/遷移金属炭化物ナノ構造の電極触媒特性	妙智 力也, 他 5 名
157	2019/3/20	日本金属学会 2019 年春季講演大会, 東京電機大学, 東京	超高真空中で作製した Pt/SnO ₂ (110)ナノ構造の電気化学特性	千田 祥大, 他 4 名
158	2019/3/20	日本金属学会 2019 年春季講演大会, 東京電機大学, 東京	黒鉛化度を制御したグラフェン上に形成したナノ構造 Pt の酸素還元反応特性	金内 貴文, 他 4 名
159	2019/3/20	日本金属学会 2019 年春季講演大会, 東京電機大学, 東京	Pt-Co/Pt(111)合金系における表面磁気異方性と酸素系電極触媒特性	長尾 哲郎, 他 3 名
160	2019/3/22	日本金属学会 2019 年春季講演大会, 東京電機大学, 東京 (基調講演)	実用材料表面と表面科学・電気化学・材料科学との接点”	和田山 智正
161	2019/3/22	電気化学会第 86 回大会,	Zr の化学状態を制御した Pt/Zr/Pt(111)モ	工藤 大輔, 他

	7	京都大学, 京都	デル触媒の酸素還元反応特性	7名
162	2019/3/2 7	電気化学会第86回大会, 京都大学, 京都	Pt/Pd(111)表面系の酸素還元反応特性に及 ぼす Ir 添加の影響	楠木 啓介, 他 3名
163	2017/10	232 nd Electrochemical Society Meeting	Cobalt Platinum Bronze As a Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel	Y. Kamitaka, Yu Morimoto
164	2017/11	第58回電池討論会 福岡国際会議場, 福岡	コバルト白金ブロンズの酸素還元、水電解 性能	上高雄二, 森 本友
165	2018/03	電気化学会第85回大会、 東京	固相法で合成した白金ブロンズの酸素還元 性能	上高雄二, 田口昇(AIST), 森本友
166	2018/03	電気化学会第85回大会、 東京	固相法で合成した白金ブロンズの水電解性 能	上高雄二, 田口昇(AIST), 森本友
167	2018/5	The 233 rd ECS Meeting, Seattle, USA	Cobalt Platinum Bronze as a Versatile Electrocatalyst, INVITED	Y. Kamitaka, Yu Morimoto
168	2018/5	The 233 rd ECS Meeting, Seattle, USA	Cobalt Platinum Bronze for an Active and Durable OER Electrocatalyst of PEM Electrolysis without Ir or Ru	Y. Kamitaka, Yu Morimoto
169	2018/6	The 8 th Forum on New Materials, Perugia, Italy	Cobalt Platinum Bronze as a Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells, INVITED	Y. Kamitaka, Yu Morimoto
170	2018/11	第42回電解技術討論会ー ソーダ工業技術討論会、横 浜	白金ブロンズの電解特性	上高雄二、森 本友
171	2018/11	第59回電池討論会、大阪	シリカテンプレート法で合成したコバルト 白金ブロンズナノ粒子の酸素還元性能	上高雄二、田 口昇、関純太 郎、森本友
172	2019/3/2 8	電気化学会第86回大会、 京都	コバルト白金ブロンズの CO アニールによ る高活性化の検討と CO 酸化性能	上高雄二、森 本友
173	2019/3/2 8	電気化学会第86回大会、 京都	層状岩塩型コバルト白金複合酸化物の酸素 還元性能	上高雄二, 田口昇(AIST), 森本友
174	2019/5	The 235 th ECS Meeting, Dallas, USA	Recent Progress in PEFC Technology and Future Direction, INVITED	Y. Kamitaka, A. Shinohara, T. Suzuki H. Yamada, K. Kodama, R. Jinnouchi, Y. Morimoto
175	2019/6	2 nd International Conference on Electrolysis	Cobalt Platinum Bronze for an Active and Durable OER Electrocatalyst of PEM	Y. Kamitaka, Yu Morimoto

		2019	Electrolysis without Ir or Ru, INVITED	
176	2019/6	Netherlands conference on Electrochemical Conversion & Materials	Recent Progress in PEFC Technology and Future Direction, KEYNOTE	Y. Kamitaka, A. Shinohara, T. Suzuki H. Yamada, K. Kodama, R. Jinnouchi, Y. Morimoto
177	2019/7 予定	EFCE 2019 Low-Temperature Fuel Cells, Electrolysers & H2 Processing	Recent Progress in PEFC Technology and Future Direction, KEYNOTE	Y. Kamitaka, A. Shinohara, T. Suzuki H. Yamada, K. Kodama, R. Jinnouchi, Y. Morimoto
178	2019/10 予定	The 236th ECS Meeting, Atlanta, USA	Oxygen Reduction Reaction Activity of Cobalt Platinum Bronze Nano-Particles Prepared By a Silica Template Method	Y. Kamitaka, N. Taguchi (AIST), Yu Morimoto
179	2015/9	2015年電気化学秋季大会 (埼玉)	表面 X 線回折による ORR 高活性な Pt ₃ Co(331)電極の実構造決定	木原洋平, 中村将志, 星 永宏
180	2015/9	2015年電気化学秋季大会 (埼玉)	Pt 修飾した Ni 単結晶電極上の酸素還元反応活性および耐久性評価	久米田友明, 中村将志, 星 永宏
181	2015/9	2015年電気化学秋季大会 (埼玉)	Pt 単結晶電極のキンク原子密度制御による酸素還元反応の高活性化	杉村文也, 中村将志, 星 永宏
182	2015/9	第 9 回分子科学討論会 (東京)	表面 X 線回折による酸素還元高活性な Pt 合金単結晶電極の実構造決定 : Pt ₃ Co(331) 電極	星 永宏, 木原洋平, 中村将志
183	2015/12	The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) (Honolulu, USA)	Surface structures enhancing the activity for the oxygen reduction reaction on well-defined single crystal electrodes (招待講演)	N. Hoshi, M. Makamura
184	2015/12	第 35 回表面科学学術講演会 (つくば)	構造規定された金属表面からナノ微粒子へ (招待講演)	星 永宏, 中村将志
185	2016/3	2015 年度触媒表面ワーク	表面電気化学を用いた燃料電池用触媒の高	星 永宏, 中村

		ショップ「実用触媒と表面化学との融合」(福岡)	活性化(招待講演)	将志
186	2016/3	電気化学会第 83 回大会 (吹田)	粒径及び構造規整した Pt ナノ微粒子の ORR 活性	鈴木勇介, 中 村将志, 星 永 宏
187	2016/3	電気化学会第 83 回大会 (吹田)	高速 AFM による立方体型及び八面体型 PtNi 合金ナノ微粒子の溶解過程の形状依 存性観測	守田一帆, 中 村将志, 星 永 宏
188	2016/3	電気化学会第 83 回大会 (吹田)	高速 AFM による立方体型 Pt ₃ Co ナノ微粒 子の溶解過程のリアルタイム観測	水本庸平, 中 村将志, 星 永 宏
189	2016/3	電気化学会第 83 回大会 (吹田)	吸着アミンによる Pt 単結晶電極の ORR 高活性化	齋川慶一郎, 中村将志, 星 永宏
190	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジ ウム (東京)	吸着アミンによる Pt 単結晶電極の ORR 高活性化	齋川慶一郎, 中村将志, 星 永宏
192	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジ ウム (東京)	CoTPP と Au を修飾した Pt 高指数面の ORR 活性	武田友樹, 星 永宏, 中村将 志
193	2016/8	67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (The Hague, The Netherlands)	Surface Enhanced Raman Spectroscopy on Well-Defined Low Index Planes of Pt in Ar and O ₂ Saturated Solutions(Invited)	N. Hoshi, M. Nakamura, F. Sugimura, and K. Ikeda
194	2016/9	第 10 回分子科学討論会 (神戸)	振動分光法を用いた Pt 単結晶電極上の酸 素還元反応阻害種の決定	星 永宏, 杉村 文也, 上野貴 大, 中村将志
195	2016/10	PRiME 2016 (Honolulu, USA)	Real Surface Structures of the High Index Planes of Pt ₃ Co in Electrochemical Environments	N. Hoshi, Y. Kihara, and M. Nakamura
196	2016/10	PRiME 2016 (Honolulu, USA)	Enhancement of ORR activity and durability of Pt single crystal electrodes modified with alkylamines	K. Saikawa, M. Nakamura, and N. Hoshi
197	2016/10	PRiME 2016 (Honolulu, USA)	The Oxygen Reduction Reaction on Pt(322) and Pt(553) Electrodes Modified with CoTPP and Au	T. Takeda, M. Nakamura, and N. Hoshi
198	2016/11	第 6 回 CSJ 化学フェスタ	Pt ₃ Co 単結晶電極上における Pt 酸化物の	重光篤人, 中

		(東京)	ナノ微粒子表面増強ラマン分光	村将志, 星 永宏
199	2016/11	第 6 回 CSJ 化学フェスタ (東京)	高速 AFM による構造規整 PtCo 合金ナノ微粒子の溶解過程のリアルタイム観測	水本庸平, 中村将志, 星 永宏
200	2016/11	第 6 回 CSJ 化学フェスタ (東京)	ナノ微粒子表面増強ラマン分光法による Pt 単結晶電極上の酸化物種検出	杉村文也, 中村将志, 星 永宏
201	2016/11	第 6 回 CSJ 化学フェスタ (東京)	第四級アンモニウムカチオンの燃料電池反応への影響 (ポスター賞受賞)	久米田友明, 中村将志, 星 永宏
202	2017/3	電気化学会第 84 回大会 (東京)	吸着アミンが Pt 電極の ORR 活性を向上させる条件の模索: 単結晶面のテラス幅	齋川慶一郎, 中村将志, 星 永宏
203	2017/3	電気化学会第 84 回大会 (東京)	固液界面におけるイオン種の時分割計測 (招待講演)	中村将志
204	2017/3	電気化学会第 84 回大会 (東京)	第四級アルキルアンモニウムカチオンの燃料電池反応への影響	久米田友明, 中村将志, 星 永宏
205	2017/3	電気化学会第 84 回大会 (東京)	芳香族骨格有機物を修飾した Pt 単結晶電極の ORR 面積比活性 (ポスター賞受賞)	武田友樹, 中村将志, 星 永宏
206	2017/5	創立 30 周年記念 第 24 回燃料電池シンポジウム (東京)	アルカリ溶液中におけるパラジウム単結晶上での酸素還元反応	伊藤颯馬, 中村将志, 星 永宏
207	2017/5	創立 30 周年記念 第 24 回燃料電池シンポジウム (東京)	疎水性カチオンの燃料電池反応への影響	久米田友明, 中村将志, 星 永宏
208	2017/5	創立 30 周年記念 第 24 回燃料電池シンポジウム (東京)	酸素還元反応中における Pt(111)電極の表面構造解析	佐藤仁彦, 中村将志, 星 永宏
209	2017/7	3rd International Conference on Electrochemistry (Berlin, Germany)	Structural effects on the oxygen reduction reaction on single crystal electrodes Pt modified with amines (招待公演)	N. Hoshi, K. Saikawa, and M. Nakamura
210	2017/8	33rd European Conference on Surface Science (Szeged, Hungary)	Effect of cationic species on the oxygen reduction reaction on Pt(111) electrode	T. Kumeda, M. Nakamura, and N. Hoshi
211	2017/9	2017 年電気化学秋季大会	Pd 単結晶電極上での ORR 活性に対するア	伊藤颯馬, 中

		(長崎)	ルカリ金属カチオンの効果	村将志, 星 永宏
212	2017/9	2017年電気化学秋季大会 (長崎)	表面 X 線回折による酸素還元反応中の Pt(111)表面構造解析	佐藤仁彦, 中村将志, 星 永宏
213	2017/9	第 11 回分子科学討論会 (仙台)	X 線回折による電極反応中の界面構造	中村将志, 佐藤仁彦, 星 永宏
214	2017/10	The 8th International Symposium on Surface Science (Tsukuba)	Effect of the hydrophobic cations on the fuel-cell reactions on Pt(111)	T. Kumeda, M. Nakamura, and N. Hoshi
215	2017/11	第 58 回電池討論会 (福岡)	Pt 単結晶電極上の疎水性カチオンによる酸素還元反応への影響	中村将志, 久米田友明, 星 永宏
216	2018/3	電気化学会第 85 回大会 (東京)	疎水性カチオンによる Pt(111)電極上の酸素還元反応への影響	久米田友明, 中村将志, 星 永宏
217	2018/3	電気化学会第 85 回大会 (東京)	吸着アミンによる Pt 単結晶電極の ORR 高活性化と表面吸着水の関係	齋川慶一郎, 中村将志, 星 永宏
218	2018/3	電気化学会第 85 回大会 (東京)	Pt ₃ Co 合金単結晶電極上の O ₂ 雰囲気下における Pt 酸化物の表面増強ラマン分光	重光篤人, 中村将志, 星 永宏
219	2018/3	電気化学会第 85 回大会 (東京)	アルキルアンモニウムカチオンを修飾した構造規整 Pt ナノ微粒子の ORR 活性	久保亮太, 中村将志, 星 永宏
220	2018/3	電気化学会第 85 回大会 (東京)	C101 色素で修飾した TiO ₂ 単結晶電極の光電変換効率の表面構造依存性	福田創太, 中村将志, 星 永宏
221	2018/4	22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (Tokyo)	Interfacial Structure of Hydrophobic Cations Activating Oxygen Reduction Reaction on Pt(111) Electrode	T. Kumeda, N. Hoshi, M. Nakamura
222	2018/8	8th International Fuel Cell Workshop (Kofu)	Effect of Hydrophobic Cations on the Oxygen Reduction Reaction on Pt Electrode	T. Kumeda, M. Nakamura, N. Hoshi
223	2018/9	69th Annual Meeting of the International Society	Water Structures Enhancing the Oxygen Reduction Reaction on Pt	N. Hoshi, M. Nakamura, K.

		of Electrochemistry (Italy)	Single Crystal Electrodes Modified with Alkyl Amines	Saikawa
224	2018/9	第 12 回分子科学討論会 2018 (福岡)	有機物吸着による Pt 単結晶電極の酸素還元反応の高活性化因子	星 永宏, 齋川慶一郎, 中村将志
225	2018/9	2018 年電気化学秋季大会 (金沢)	ホウ素ドーパダイヤモンド電極の電気化学的酸化過程における in situ ATR-IR 観測	生越大河, 笠原誠司, 池宮範人, 栄長泰明, 星 永宏, 中村将志
226	2018/9	2018 年電気化学秋季大会 (金沢)	アルカン修飾による Pt 単結晶電極の ORR 高活性化	和田直也, 久米田友明, 中村将志, 星 永宏
227	2018/9	2018 年電気化学秋季大会 (金沢)	疎水性物質で修飾した Pt ₃ Co 単結晶電極の酸素還元活性	大島立寛, 中村将志, 星 永宏
228	2018/10	第 8 回 CSJ 化学フェスタ (東京)	アルキルアミンを吸着させた構造規整 Pt ナノ微粒子と PtPdCo ナノ微粒子の ORR 活性	山田健太, 大門英夫, 稲葉稔, 中村将志, 星 永宏,
229	2018/10	第 11 回新電極触媒シンポジウム (三島)	界面カチオンによる Pt 電極触媒の酸素還元活性および表面酸化への影響	久米田友明, 久保亮太, 中村将志, 星 永宏
230	2018/10	第 141 回燃料電池研究会セミナー (東京)	酸素還元反応を活性化・不活性化させる表面吸着種 (招待講演)	星 永宏, 中村将志
231	2018/12	第 28 回日本 MRS 年次大会 (北九州)	The ORR Activity Enhanced by Hydrophobic Species on Well-defined Surfaces of Pt (招待講演)	N. Hoshi, K. Saikawa, M. Nakamura
232	2019/3	電気化学会第 86 回大会 (京都)	メラミン修飾 Pt 単結晶電極上の酸素還元反応に対する表面構造の効果	和田直也, 中村将志, 星 永宏
233	2019/3	電気化学会第 86 回大会 (京都)	有機物修飾した Pt 単結晶電極における水素酸化反応・水素発生反応	森山直道, 中村将志, 星 永宏
234	2019/3	電気化学会第 86 回大会 (京都)	Pd 単結晶電極上の酸素還元反応に対するアルカリ金属カチオンの効果	伊藤颯馬, 中村将志, 星 永宏
235	2019/5	第 26 回燃料電池シンポジ	ナフイオン修飾 Pt 電極上の酸素還	久米田友明,

		ウム（東京）	元反応における疎水性カチオンの影響	中村将志, 星永宏
236	2019/5	第 26 回燃料電池シンポジウム（東京）	PtPd _x Co _y 単結晶電極上での酸素還元反応	鳥畑真周, 中村将志, 星永宏
237	2019/8 (予定)	70th Annual ISE Meeting (Durban)	Hydrophobic Species Activating the Oxygen Reduction Reaction on Single Crystal Electrodes of Pt (Keynote Lecture)	N. Hoshi, M. Nakamura
238	2019/9 (予定)	第 124 回触媒討論会（長崎）	酸素還元反応を活性化する電気二重層の構造（招待講演）	中村将志
239	2019/10 (予定)	236th ECS Meeting (Atlanta)	Effect of Organic Cation on the Surface Oxidation of Pt(111) Electrode in Alkaline Media	T. Kumeda, M. Nakamura, N. Hoshi
240	2017 年 11 月	第 63 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会	有機分子修飾による白金ナノ粒子表面の酸素還元活性の上昇	山崎眞一、他 2 名
241	2017 年 12 月	第 3 回電池技術研究部門フォーラム	有機分子修飾による白金表面の酸素還元活性の向上	山崎眞一
242	2018 年 3 月	電気化学会第 85 回大会	有機物修飾による白金触媒の ORR 活性向上	朝日将史、他 2 名
243	2018 年 8 月	The 8th International Fuel Cell Workshop	A porphyrazine enhances the ORR activities OF Platinum Catalysts	S. Yamazaki, M. Asahi, T. Ioroi
244	2018 年 11 月	第 59 回電池討論会	メラミン類縁体の表面修飾による白金触媒の ORR 活性向上	朝日将史、他 2 名
245	2018 年 11 月	第 59 回電池討論会	ポルフィラジン類による白金触媒の酸素還元活性向上効果	山崎眞一、他 2 名
246	2019 年 5 月	第 26 回燃料電池シンポジウム	含窒素有機物修飾による白金触媒表面の酸素還元活性向上	山崎眞一、他 2 名

< 文献等 >

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2016/5	化学工業, 67(5), 38-44	燃料電池用 Pd コア/Pt シェル触媒の開発	大門英夫, 稲葉稔
2	2017/5	Electrochim. Acta, 244, 146-153	Enhancement of ORR Activity with Electrochemical and Chemical Treatments for Pt Shell-Pd Core Structured Catalyst	N. Aoki, 他 7 名

3	2017/6	水素エネルギーシステム, 42(2), 83-93	高活性・高耐久性 Pt シェル-Pd コア触媒による燃料電池の低白金化	大門英夫, 稲葉稔
4	2017/7	Electrocatalysis, published online. DOI 10.1007/s12678-017-0399-1	Enhancement of Oxygen Reduction Activity of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst on a Potential Cycling Accelerated Durability Test	N. Aoki, 他 12 名
5	2018/06	J. Electrochem. Soc., 165, F737-F747	Durability Improvement of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst by Porous SiO ₂ Coating	N. Aoki, 他 5 名
6	2019/04	触媒技術の動向と展望 2019 年版	燃料電池用 Pt コアシェル触媒	大門英夫, 稲葉稔
7	2019/7	工業材料, 7 月号	コアシェル触媒の開発	井上秀男
8	2015	ECS Transactions, 69, 619-624	Oxygen reduction reaction activities for various-monolayer-thick Pt shells on Pt _x Ni _{100-x} (111),	M. Asano, 他 3 名
9	2015	ECS Transactions, 69, 657-661	Electrochemical structural stability of arc-modified Pt nanoparticles prepared by arc-plasma deposition	S. Takahashi, 他 3 名
10	2015	ECS Transactions, 69, 315-320	Effects of core-shell interface structures on ORR activities: A model catalyst study of Pt/Pd(111)	N. Todoroki, 他 3 名
11	2015	Physical Chemistry Chemical Physics, 17, 18638-18644	Oxygen reduction reaction activity and structural stability of Pt-Au nanoparticles prepared by arc-plasma deposition	S. Takahashi, 他 6 名
12	2015	Journal of The Electrochemical Society, 162, F463-F467	Electrochemical Properties of Pt Epitaxial Layers Formed on Pd(111) in Ultra-High Vacuum	Y. Bando, 他 4 名
13	2016	ACS Catalysis, 6, 5285-5289	Oxygen Reduction Reaction Activity for Strain-Controlled Pt-Based Model Alloy Catalysts: Surface Strains and Direct Electronic Effects Induced by Alloying Elements	M. Asano, 他 4 名
14	2016	Electrochimica Acta, 212, 822-827.	ORR activity and electrochemical stability for well-defined topmost and interface structures of the Pt/Pd(111) bimetallic system	N. Todoroki, 他 4 名
15	2016	ECS Transactions, 75 (14), 821-826.	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability for Pt/TaN _x Model Catalysts Fabricated in Ultra-High-Vacuum	S. Takahashi, 他 4 名

16	2016	ECS Transactions, 75 (14), 809-814.	ORR Properties for Model Pt-Shell Layers Prepared on Nitrogen-Beam Irradiated Pt ₂₅ Ni ₇₅ (111) Substrate	M. Asano, 他 3 名
17	2016	ECS Transactions, 75 (14), 741-746.	Surface Structures and Electrochemical Stabilities for Pt/Pd(111) Model Electrocatalysts	N. Todoroki, 他 5 名
18	2016	ECS Transactions, 75 (14), 815-820.	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability for Model Pt Shell Layers on Ir(111) Prepared by Molecular Beam Epitaxy	H. Watanabe, 他 3 名
19	2016	Electrochimica Acta, 222, 1616–1621.	Highly Enhanced Oxygen Reduction Reaction Activity and Electrochemical Stability of Pt/Ir(111) Bimetallic Surfaces	N. Todoroki, 他 4 名
20	2016	ACS Omega, 1, 1247-1252.	Dealloying of Nitrogen-Introduced Pt–Co Alloy Nanoparticles: Preferential Core– Shell Formation with Enhanced Activity for Oxygen Reduction Reaction	S. Takahashi, 他 3 名
21	2017	Journal of The Electrochemical Society, 164 (9) F908-F910	Electrochemical Stability of Pt/Pd(111) Model Core-Shell Structure in 80°C Perchloric Acid	N. Todoroki, 他 6 名
22	2018	Physical Chemistry Chemical Physics 20, 2018, pp. 11994-12004.	Alloy composition-dependent oxygen reduction reaction activity and electrochemical stability of Pt-based bimetallic systems: a model electrocatalyst study of Pt/Pt _x Ni _{100-x} (111)	N. Todoroki, 他 5 名
23	2018	ECS Transactions, 86(13), 2018, pp. 525-530	Oxygen Reduction Reaction Properties of Dry- Process-Synthesized Pt/graphene/SiC(0001) Model Catalyst Surfaces	M. Watanabe, 他 4 名
24	2018	ECS Transactions, 86(13), 2018, pp. 519-524.	Oxygen Reduction Reaction Properties for Dry- Process Synthesized Pt/TaC _x Nanoparticles	R. Myochi, 他 5 名
25	2018	燃料電池, 18, 2018, pp. 73-79.	歪み制御した単結晶 Pt シェルの酸素還元反 応活性	金子聡真, 他 7 名
26	2019	燃料電池, 18, 2019, pp. 82-86. (解説論文)	東北大学環境材料表面科学研究室－電極触媒 モデルのドライプロセス合成と評価－	轟 直人, 和田山 智正,
27	2019	Electrocatalysis 10, 232- 242 (2019).	Oxygen Reduction Reaction Activity of Nano- Flake Carbon-Deposited Pt ₇₅ Ni ₂₅ (111) Surfaces	N. Todoroki, 他 3 名
28	2019	Journal of Electroanalytical Chemistry 842, 1	Effective surface termination with Au on PtCo@Pt core-shell nanoparticle: Microstructural investigations and oxygen	S. Takahashi, 他 14 名

		(2019), Pages 1-7.	reduction reaction properties	
29	2018/7	Catalysts, 8(7), 258-272	Assessing the Potential of Co-Pt Bronze for Electrocatalysis in Acidic Media	Y. Kamitaka, N. Tagichi(AIST), Yu Morimoto
30	2016/7	Electrochem. Commun., 68, 15-18	Activity for the oxygen reduction reaction of the single crystal electrode of Ni modified with Pt	T. Kumeda, H. Kimura, N. Hoshi, and M. Nakamura
31	2016/11	Electrochem. Commun., 72, 5-9	In-situ high-speed AFM of shape-controlled Pt nanoparticles in electrochemical environments: Structural effects on the dissolution mechanism	N. Hoshi, M. Nakamura, C. Yoshida, Y. Yamada, M. Kameyama, and Y. Mizumoto
32	2016	J. Electroanal. Chem., in press. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.11.028	Infrared spectroscopy of adsorbed OH on n(111)-(100) and n(111)-(111) series of Pt electrode	T. Ueno, H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, A. Ohma, N. Hoshi, and M. Nakamura
33	2017/1	Electrocatalysis, 8, 46-50	The oxygen reduction reaction on kinked-stepped surfaces of Pt	F. Sugimura, M. Nakamura, and N. Hoshi
34	2017/5	ACS Omega, 2, 1858-1863	Interfacial Structure of PtNi Surface Alloy on Pt(111) Electrode for Oxygen Reduction Reaction	T. Kumeda, N. Otsuka, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, and M. Nakamura
35	2017	Electrochemistry, 85(10), 634-636	Structural Effects on Methanol Oxidation on Single Crystal Electrodes of Palladium	N. Hoshi, M. Nakamura, and H. Haneishi
36	2017	Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 27570-27579	In-situ observation of Pt oxides on the low index planes of Pt with surface enhanced Raman spectroscopy	F. Sugimura, N. Sakai, T. Nakamura, M. Nakamura, K. Ikeda, T. Sakai, and N. Hoshi
37	2018	Electrochem.	Structural effects on the enhancement of	K. Saikawa, M.

		Commun., 87, 5-8	ORR activity on Pt single-crystal electrodes modified with alkylamines	Nakamura, N. Hoshi
38	2018	Electrochemistry, 86(5), 214-216	The oxygen reduction reaction on Pt single crystal electrodes modified with aromatic organic molecules	T. Takeda, M.Nakamura, N.Hoshi
39	2018	Electrochemistry, 86(5), 205-213	Elucidation of Activity Enhancement Factors for the Oxygen Reduction Reaction on Platinum and Palladium Single Crystal Electrodes (Invited)	N. Hoshi, M. Nakamura
40	2018	Nature Commun., 9, 4378	Effect of hydrophobic cations on the oxygen reduction reaction on single-crystal platinum electrodes	T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura
41	2019	ACS Appl. Energy Mater., 2, 3904-3909	Activation of Oxygen Reduction Reaction on Well-Defined Pt Electrocatalysts in Alkaline Media Containing Hydrophobic Organic Cations	T. Kumeda, R. Kubo, N. Hoshi, M. Nakamura
42	2018	燃料電池, 18(2), 9-13	産業技術総合研究所における固体高分子形燃料電池技術に関する取り組み	五百蔵勉、山崎眞一
43	2019	Electrochim. Acta	Promotion of oxygen reduction on a porphyrazine-modified Pt catalyst surface	S. Yamazaki, M. Asahi, T. Ioroi
44	2019	J. Electrochemical Soc.	Facile Approach to Enhance Oxygen Reduction Activity by Modification of Platinum Nanoparticles by Melamine-Formaldehyde Polymer	M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, T. Ioroi

<その他>

No.	年月	発表先	題目	発表者
1 (受賞)	2015/12	関西電気化学研究会ポスター賞、(公社)電気化学会関西支部	PtPd/C 合金触媒の酸素還元活性および高活性化に向けた化学処理法の検討	奥野紘介, 他 5 名
2 (受賞)	2016/10	第 9 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナーポスター賞、触媒学会燃料電池関連触媒研究会	PtPdCo/C 三元系合金触媒の ORR 活性と耐久性	野口優衣, 他 5 名
3 (受賞)	2017/3	電気化学会第 83 回大会ポスター賞、電気化学会燃料電池研究会	PtPdCo/C 三元系合金触媒の ORR 活性と耐久性	野口優衣, 他 5 名
4 (受賞)	2017/10	第 10 回新電極触媒シンポ	ポリドーパミン被覆による	川崎久志, 他 4 名

賞)		ジウム&宿泊セミナーポスター賞, 触媒学会燃料電池関連触媒研究会	Pd コア-Pt シェル触媒の耐久性向上	
5 (受賞)	2017/10	第 10 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナーポスター賞, 触媒学会燃料電池関連触媒研究会	Pt-Pd-Co 三元系合金触媒の ORR 活性と耐久に与える粒子径の影響	野口優衣, 他 3 名
6 (受賞)	2018/10	第 11 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナーポスター賞, 触媒学会燃料電池関連触媒研究会	Pt コアシェル触媒の高耐久性化に向けた Rh2P および Rh コアの検討	鈴木彩乃, 他 3 名
7 (受賞)	2015/10/13	228 th Electrochemical Society meeting, Poster Third Place	Electrochemical Structural Stability of Au-Modified Pt Nanoparticles Prepared by Arc-Plasma Deposition	S. Takahashi
8 (受賞)	2016/3/29	電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 大阪 ポスター賞	窒素ビーム照射単結晶基板上に形成した Pt シェルの電極触媒特性	浅野 真仁, 他 4 名
9 (受賞)	2016/3/29	電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 大阪 ポスター賞	Ir(111)上に構築した Pt シェル表面の酸素還元反応活性	渡邊 裕文, 他 3 名
10 (受賞)	2016/10/21	第 9 回新電極触媒シンポジウム, 東レ総合研修センター, 三島 優秀ポスター賞	Pt/Ir(111)酸素還元活性の電位サイクル負荷依存性	渡邊 裕文, 他 4 名
11 (受賞)	2017/3/25	第 84 回電気化学会, 首都大学東京, 八王子 ポスター賞	Pt(111)上に作製した Pt/Co 交互堆積膜の酸素還元反応活性	金子 聡真, 他 4 名
12 (受賞)	2017/9/6	日本金属学会 2017 年秋期講演大会, 北海道大学, 札幌 優秀ポスター賞	窒素イオンビーム照射 Pt-Ni(111)表面合金系の酸素還元反応特性	渡邊 将, 他 4 名
13 (受賞)	2017/10/27	第 10 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 東レ総合研修センター, 三島 優秀ポスター賞	表面ひずみ制御 Pt/M/Pt(111)モデル触媒の構造と酸素還元反応特性	金子 聡真, 他 5 名
14 (受賞)	2018/3/9	第 85 回電気化学会, 東京理科大学, 東京 燃料電池ポスター賞	SiC(0001)基板上に生成したグラフェン上 Pt の電気化学特性	渡邊 将, 他 4 名
15 (受賞)	2018/3/9	第 85 回電気化学会, 東京理科大学, 東京 燃料電池ポスター賞	Pt シェル-Ta 炭化物コアモデルナノ粒子のドライプロセス合成と電極触媒特性	妙智 力也, 他 5 名

16 (受賞)	2018/3/9	第 85 回電気化学会, 東京理科大学, 東京 燃料電池ポスター賞	引張歪制御した Pt(111)シエルの酸素還元反応活性”,	工藤 大輔, 他 5 名
17 (受賞)	2018/9/21	日本金属学会 奨励賞	物理構築モデル表面系を用いた燃料電池用 Pt 基触媒の材料設計	轟 直人
18 (受賞)	2018/9/19	日本金属学会 2018 年秋期講演大会, 東北大学, 仙台ポスター賞	アークプラズマ堆積法による Pt-Zr および Pt-Zr 化合物表面ナノ構造の構築と電極触媒特性	工藤 大輔, 他 5 名
19 (受賞)	2018/11/20	2018 年日本表面真空学会 学術講演会, 神戸国際会議場, 神戸 講演奨励賞	グラフェンモデル担体上 Pt の酸素還元反応特性	渡邊 将, 他 5 名
20 (受賞)	2019/3/20	日本金属学会 2019 年春期講演大会, 東京電機大学, 東京 優秀ポスター賞	超高真空中で作製した Pt/SnO ₂ (110)ナノ構造の電気化学特性	千田 祥大, 他 4 名
21 (受賞)	2019/3/27	電気化学会第 86 回大会, 京都大学, 京都 優秀学生講演賞	Zr の化学状態を制御した Pt/Zr/Pt(111)モデル触媒の酸素還元反応特性	工藤 大輔, 他 6 名
22 (受賞)	2016/12/8	第 6 回 CSJ 化学フェスタ 優秀ポスター賞	第 4 級アンモニウムカチオンの燃料電池反応への影響	久米田友明
23 (受賞)	2017/3	第 84 回電気化学会, 首都大学東京, 八王子 ポスター賞	芳香族骨格有機物を修飾した Pt 単結晶の ORR 面積比活性	武田友樹、中村将志、星 永宏
24 (受賞)	2018/10	第 11 回新電極触媒シンポジウム ポスター賞	界面カチオンによる Pt 電極触媒の酸素還元活性および表面酸化への影響	久米田友明, 久保亮太, 中村将志, 星 永宏
25 (受賞)		第 84 回電気化学会, 首都大学東京, 八王子 ポスター賞	芳香族骨格有機物を修飾した Pt 単結晶の ORR 面積比活性	武田知己、中村将志、星永宏
26 (地域)	2015/6	電気化学会関西支部 奈良地区講演会、郡山	燃料電池が切り開く水素エネルギー社会 (依頼講演)	稲葉 稔
27 (地域)	2015/8	テクノシンポジウムなら 2016、奈良	燃料電池が切り開く水素エネルギー社会 (依頼講演)	稲葉 稔
28 (地域)	2015/9/5	千葉市科学館, 千葉	大人が楽しむ科学教室 [化学の力]シリーズ④ (千葉) 「燃料電池の活性は原子の並び方でどう変わるか？」 (依頼講演)	星 永宏
29 (地域)	2015.11.20	みやぎ水素エネルギーシン	「水素社会の実現に向けた	和田山智正

域)		ポジウム,仙台	要素技術-東北大学における 取り組み例-」(依頼講演)	
30 (地 域)	2015.12.9	産学官連携フェア 2015 み やぎ,仙台	「水素社会の実現に向けた 表面科学的触媒構造設計」 (依頼講演)	和田山智正、轟直 人
31 (地 域)	2017.7.28	宮城県民大学,仙台	水素社会の実現に向けた要 素技術としての触媒開発- 燃料電池自動車を例として - (依頼講演)	和田山智正
32 (地 域)	2017.9	みやぎ県政だより 2017 年 度 9 月・10 月号	水素社会の実現を目指して (依頼原稿)	和田山 智正

—特許等—

No.	出願日	出願番号	発明の名称	委託会社名
1	2015/08/04	特願 2015-154501 号	白金触媒の製造方法及びそれ を用いた燃料電池	学校法人同志社, 石福 金属興業
2	2015/10/06	特願 2015-198803 号	白金触媒の製造方法及びそれ を用いた燃料電池	学校法人同志社, 石福 金属興業
3	2016/3/8	PCT/JP2016/057170	白金触媒、その製造方法及び 当該白金触媒を用いた燃料電 池	学校法人同志社, 石福 金属興業
4	2016/3/18	特願 2016-054844 号	白金触媒、その製造方法及び 当該白金触媒を用いた燃料電 池	学校法人同志社, 石福 金属興業
5	2019/03/08	特願 2019-042925 号	白金コアシェル触媒の製造方 法及びそれを用いた燃料電池	学校法人同志社, 石福 金属興業
6	2017/10/20	特願 2017-203904 号	ナノ粒子およびナノ粒子の製 造方法	国立大学法人東北大 学
7	2018/10/20	特願 2018-196341 号	ナノ粒子およびナノ粒子の製 造方法	国立大学法人東北大 学
8	2016/12/13	特願 2016-241603 号	燃料電池アノード用触媒	豊田中央研究所
9	2017/02/07	特願 2017-020392 号	電解用アノード	豊田中央研究所
10	2017/02/07	特願 2017-020393 号	燃料電池カソード用触媒	豊田中央研究所
11	2017/12/06	世界知的所有権機関出 願番号 PCT/JP2017/044000	燃料電池アノード用触媒	豊田中央研究所
12	2017/12/06	世界知的所有権機関出 願番号 PCT/JP2017/043742	電解用アノード	豊田中央研究所

13	2018/3/15.	特願 2018-048638	燃料電池電極触媒	豊田中央研究所
14	2018/3/16	特願 2018-049201	電解用アノード	豊田中央研究所
15	2018/3/20	特願 2018-052063	電解用アノード	豊田中央研究所
16	2018/3/20	特願 2018-052307	燃料電池電極触媒	豊田中央研究所
17	2017/4/24	特願 2017-085740 号	固体燃料電池	千葉大学
18	2016/11/24	特願 2016-227926 号	電気化学的酸素還元用触媒	産業技術総合研究所
19	2017/3/23	特願 2017-058007 号	電気化学的酸素還元用触媒	産業技術総合研究所
20	2018/5/15	特願 2018-094138 号	電気化学的酸素還元用触媒	産業技術総合研究所

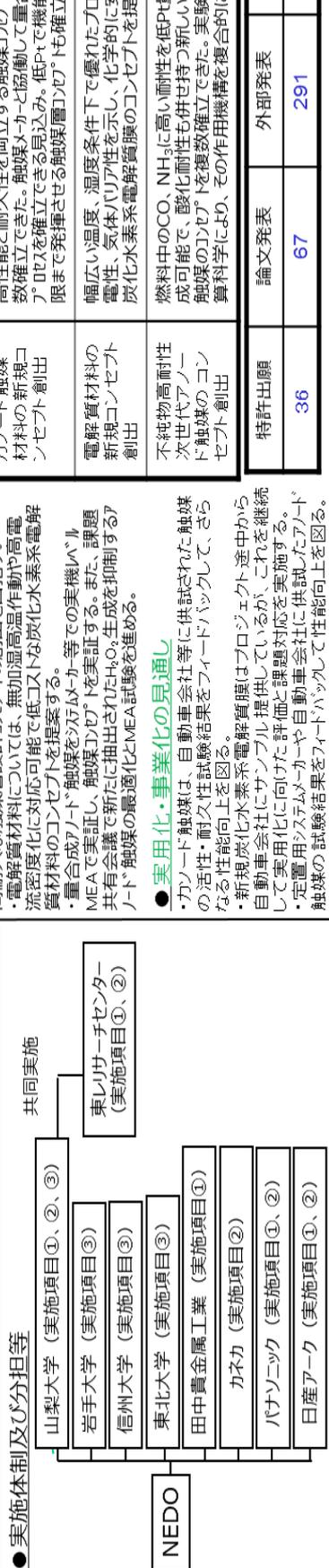
(1)-(二)「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発」
 ●委託：山梨大学、岩手大学、信州大学、東北大学金属材料研究所、田中貴金属工業(株)(株)カネカ パナソニック(株)、(株)日産アーク

●成果概要(実施期間：2015年度～2019年度(予定))
 ・高活性と耐久性を両立する安定化Pt/Cs-X/Pt合金(MF:Fe, Co, Ni)/C触媒の機能発現機構と原子配列構造を徹底的に解析し、工業プロセスに反映して量合成に成功した。
 ・Pt/Nb-SnO₂固有の劣化抑制機構を解明し、発電を伴う実負荷変動で(出力密度×耐久時間)が現状の10倍以上を実現するカーボン触媒コンセンゾを確立できた。
 ・幅広い温度、湿度条件下で優れたプロトン導電性、気体リア性、機械強度を示し、化学的に極めて安定な炭化水素系電解質膜の新規構造コンセンゾを見出した。
 ・安定化Pt/Cs-X/Pt合金/C触媒が、市販触媒の約2倍の水素酸化活性、高いCO耐性、高いCO耐性、高いCO耐性、高いCO耐性を示すことを見出し、機構も解明して触媒コンセンゾを確立できた。

●背景/研究内容・目的
 2019年度末において、出力密度×耐久時間/(単位出力あたり貴金属使用量)として現行の10倍以上を実現するための要素技術確立を目的とする。
 本プロジェクトにおいては、関連学理、先端機器を駆使して、電極触媒、電解質(膜/バインダー)用、及びそれらの機能を極限まで発揮させる触媒層の評価・解析を通してその有用性を検証し、高性能・高耐久材料としての新しいコンセンゾを提案して、産業界による実用化につなげる。

●研究目標

実施項目	目標
①カーボン触媒材料の新規コンセンゾ創出	(出力密度×耐久時間)/(貴金属使用量)が現状カーボン触媒層の10倍以上を実現するためのコンセンゾを確立し、MEAにより実証する。
②電解質材料の新規コンセンゾ創出	広作動レンジ(温度、湿度、電流密度等)で高いプロトン伝導性、電極性能および耐久性を実現させる新規電解質のコンセンゾを提案する。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性が物性に及ぼす効果を明確にする。
③不純物高耐久性次世代カーボン触媒のコンセンゾ創出	MEAでの検証を経て、低白金で高ロバスト化・高耐久性を実現するカーボン触媒の設計指針を確立するとともに、触媒メーカーでの簡便な量合成につながるコンセンゾを創出する。



●これまでの実施内容/研究成果

- ①カーボン触媒材料の新規コンセンゾ創出
 - 1)カーボン担体系カーボン触媒の高性能、高耐久性コンセンゾの創出
 - ・高活性と耐久性を両立する安定化Pt/Cs-X/Pt合金(MF:Fe, Co, Ni)合金/C触媒を合成し、電解質分解物H₂SO₄に対して殆ど活性低下しないことを見出した。触媒粒子の機能発現機構と原子配列構造解析を、TKKでの工業プロセスに反映して量合成に成功した。
 - ・Pt-Co合金単結晶電極での表面組成制御による高活性化指針、ナノPt粒径の均一制御による溶解再析出の抑制、カーボン担体の規則的凹凸構造による粒子の移動集集抑制指針を見出し、高活性と耐久性を両立する触媒設計のコンセンゾを確立できた。
 - ②セラミック担体系カーボン触媒の高性能・高耐久性コンセンゾの創出
 - ・PtとSnO₂系担体におけるPtの移動集集抑制Pt/Csの溶解抑制効果を見出し、負荷変動耐久性を10倍以上向上できた。さらに、Pt/Cs/SnO₂の合成に成功し、高活性化への指針を示した。TKKで50g/バッチで合成可能となり、サンプル供給を開始した。
 - (3)機能を極限まで発揮させる触媒層による新規コンセンゾの創出
 - ・カーボン担体系及びPt/SnO₂系触媒層の高性能化と、実負荷変動での高耐久性に対する重要な設計コンセンゾを実証した。
- ②電解質材料の新規コンセンゾ創出
- ・炭化水素系電解質材料のコンセンゾを提案した。新規高分子電解質膜および電解質バインダーの特性を活かした高性能・高耐久性な電解質/電極界面の設計指針を得た。
- ③不純物高耐久性次世代カーボン触媒のコンセンゾ創出
- ・安定化Pt/Cs-X/Pt合金やRu@Pt-15MLDコア/カルカタン触媒での、市販触媒の倍以上のHOR質量活性、高いCO・NH₃耐性、高い酸化耐性を見出した。さらにH₂O₂生成を抑制する触媒も開発できた。FCVの低白金アノードにも応用可能な新しいコンセンゾである。
- ・その場FTIR、X線吸収分光、DFT計算等により、上記新規触媒の電子状態変化によるCO耐性向上機構を初めて明らかにした。

●今後の課題

- ・自動車メーカーとの課題共有会議で新たに抽出された触媒層に関する課題研究を統括し、新たな高性能・高耐久な触媒層設計コンセンゾの創出を目指す。
- ・電解質材料については、無加温高圧動作や高電流密度化に対応可能で低コストな炭化水素系電解質材料のコンセンゾを提案する。
- ・量合成アノード触媒をPt/Cs-X/Pt等での実機レベルMEAで実証し、触媒コンセンゾを実証する。また、課題共有会議で新たに抽出されたH₂O₂生成を抑制するアノード触媒の最適化とMEA試験を進める。

●実用化・事業化の見通し

- ・カーボン触媒は、自動車会社等に供試された触媒の活性・耐久性試験結果をフィードバックして、さらなる性能向上を図る。
- ・新規炭化水素系電解質膜はプロジェクト途中から自動車会社にサンプル提供しているが、これを継続して実用化に向けた評価と課題対応を実施する。
- ・定置用システムカーや自動車会社に供試したアノード触媒の試験結果をフィードバックして性能向上を図る。

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価	
カーボン触媒材料の新規コンセンゾ創出	高性能と耐久性を両立する触媒コンセンゾを複数確立できた。触媒メーカーと協働して量合成アノードを確立できる見込み。低Ptで機能を極限まで発揮させる触媒層コンセンゾも確立。	○	
電解質材料の新規コンセンゾ創出	幅広い温度、湿度条件下で優れたプロトン導電性、気体リア性を示し、化学的に安定な炭化水素系電解質膜のコンセンゾを提案した。	○	
不純物高耐久性次世代カーボン触媒のコンセンゾ創出	燃料中のCO、NH ₃ に高い耐性を低Pt量で達成可能で、酸化耐性も併せ持つ新しいアノード触媒のコンセンゾを複数確立できた。実験と計算科学により、その作用機構を複合的に解明。	○	
特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
36	67	291	19

課題番号：①- (二)

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／セルスタックに関わる材料コンセプト創出（高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出）」

1. 研究開発概要

自動車用燃料電池として2025年度（降の大量普及期の実用化を見据え、2019年度末において、出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）として現行の10倍以上を実現するための要素技術を確立することを目的とする。

このうち、本プロジェクト「セルスタックに関わる材料コンセプト創出（高出力・高耐久・高性能燃料電池材料のコンセプト創出）」においては、関連学理、先端機器を駆使して、電極触媒、電解質（膜／バインダー用）、及びそれらの機能を極限まで発揮させる触媒層の評価・解析を通してその有用性を検証し、高性能・高耐久材料としての新しいコンセプトを提案して、産業界による実用化につなげる。

本プロジェクトにおいては、以下の3テーマを実施する。

- ①カソード触媒材料の新規コンセプト創出
- ②電解質材料の新規コンセプト創出
- ③不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出

2. 研究開発目標

2019年度末において、出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）として現行の10倍以上を実現するための要素技術を確立するために、2019年度末の本プロジェクトにおける3テーマの研究開発目標を以下の通り定める。

①カソード触媒材料の新規コンセプト創出

（出力密度×耐久時間）／（貴金属使用量）が現状カソード触媒層の10倍以上を実現するためのコンセプトを確立し、MEAにより実証する。

②電解質材料の新規コンセプト創出

広作動レンジ（温度、湿度、電流密度等）で高いプロトン伝導性、電極性能および耐久性を実現させる新型電解質のコンセプトを提案する。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性に及ぼす効果を明確にする。

③不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出

MEAでの検証を経て、低白金で高ロバスタ化・高耐久化を可能にするアノード触媒の設計指針を確立するとともに、触媒メーカーでの簡便な量合成につながるコンセプトを創出する。

3. 研究開発成果

3. 1 研究開発成果、達成度

(1) カソード触媒材料の新規コンセプト創出

①カーボン担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出

a. 安定化Pt スキンPt_{xAL}-PtM(M=Fe, Co, Ni)/C 触媒を合成し、M=Ni で市販 Pt/C 標準触媒の 3.3 倍の初期質量活性を達成した。また、M=Co で耐久性が最も高いことを見出した(図 1-1-1)。日産アークと共同で合金粒子内の構造を原子スケールで初めて解析し、高活性と高耐久性を両立する触媒合成指針を明確にできた。

Pt スキン-PtCo 単結晶電極の酸素還元反応(ORR)活性が(100) < (110) << (111)の序列であり、(111)面 27 atom% Co で最高 27 倍の活性に達すること(図 1-1-2)、1 原子層厚さの Pt スキン直下の第 2 層は 98 atom% Co であり、Co 層から Pt スキンに電子移動して特異な電子状態になっていることを初めて見出し(図 1-1-3)、合金表面層組成制御が高活性化の重要指針となることを明らかにできた。

【達成度】 実用ナノ合金触媒で活性と耐久性を両立する指針を示した。合金表面層の組成制御による電子修飾効果による高活性化指針を明らかにできた。目標達成。

b. 負荷変動耐久性に対する Pt 粒子サイズ効果を明らかにした。粒径を均一(標準偏差≦10%)に制御すれば、Ostwald 熟成(溶解・再析出)が抑制されるため、小粒径触媒ほど高い活性を維持でき(図 1-1-4)、高活性と耐久性(サイクライフを約 4 倍向上)を両立させる重要コンセプトを見出した。

他方、表面に規則的凹凸構造を有するモデルカーボン担体に Pt ナノ粒子を高分散し、負荷変動耐久性を調べた。担体の溝に沿って Pt 粒子が固定されることを初めて見出した。固定された Pt 粒子のサイズは凹凸の溝幅に強く依存し、溝幅の 1.3~1.4 倍のサイズの Pt 粒子が固定される傾向にあることを明らかにした(図 1-1-5)。さらに担体表面官能基も移動凝集抑制に効果を有することを見出した。

【達成度】 Pt/カーボン担体触媒の劣化(溶解再析出と移動凝集)抑制法を確立し、カーボン担体構造の方向性を示した。目標達成。

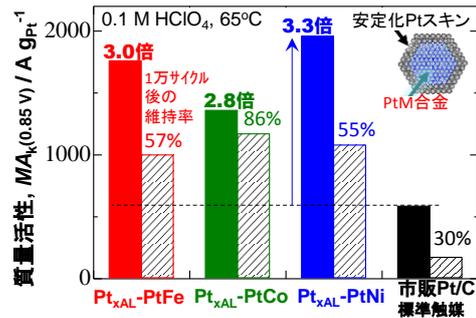


図 1-1-1. Pt_{xAL}-PtM/C 触媒の初期 ORR 活性と負荷変動模擬電位変動 1 万回後の維持率。

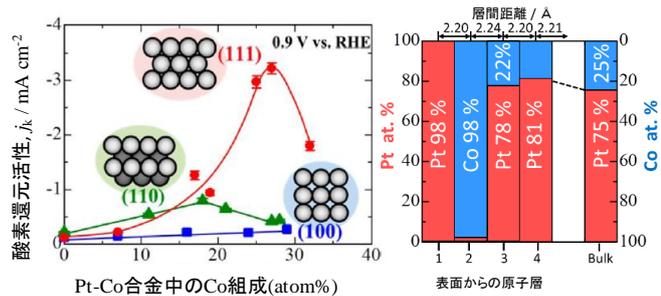


図 1-1-2. Pt_{100-x}Co_x 単結晶電極の ORR 活性の組成依存性と Pt₇₅Co₂₅(111)電極内部の組成解析。

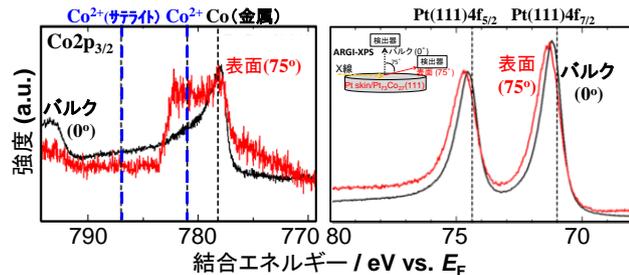


図 1-1-3. 角度分解斜入射 XPS による Pt₇₅Co₂₇(111)の Co と Pt の電子状態解析: 表面近傍の Co が正に帯電し Pt コアレベルが正方向にシフトしている。

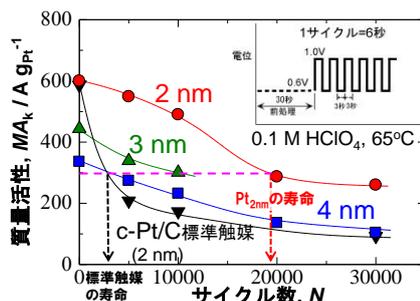


図 1-1-4. 粒径を均一に制御した Pt/C 触媒と標準触媒の負荷変動耐久性。

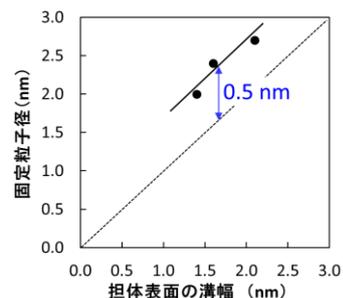


図 1-1-5 担体表面の溝幅と移動凝集抑制された Pt の粒子径。

c. PtCo 合金触媒高分散触媒の活性と耐久性を向上させる指針を明らかにした。N₂脱気した 80 °C の 0.1 M HClO₄溶液中で負荷変動模擬の電位変動後、ECA 及び ORR 活性を 65 °C で測定した。H₂ 中で熱処理した n-PtCo/C_{H₂-HT} と市販 c-Pt₃Co/C の ORR 比活性 j_k は最終的に c-Pt/C と同等となり脱合金化している (図 1-1-6)。他方、n-PtCo/C_{N₂-HT} の初期活性は最も高く (c-Pt/C の 4.4 倍で)、初期に活性低下したが、1 万サイクル後でも c-Pt/C の 3.6 倍を維持した。各触媒の構造解析の結果、N₂ 中での熱処理により不規則構造が維持されて、脱合金化が抑制されることが分かった。今後、触媒層での耐久性を実証する。

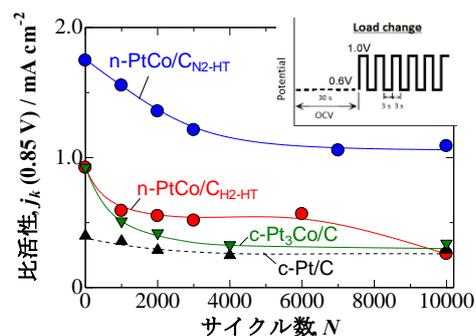


図 1-1-6 負荷変動模擬電位変動に対する変動 n-PtCo/C_{N₂-HT}、n-PtCo/C_{H₂-HT} 及び市販 Pt₃Co/C 触媒の ORR 比活性 j_k の変化

【達成度】合金触媒の活性と耐久性を向上させる重要指針を明らかにできた。MEA 触媒層での耐久性実証により、目標に高いレベルで到達可能。

d. 触媒メーカーで量合成した n-PtCo/C を触媒層に用い、貴金属当たりの出力密度 (0.5 V) を c-Pt/C 触媒層の 1.9 倍、c-Pt₃Co/C 触媒層の 1.4 倍に向上できた (図 1-1-7)。他方、適切なカーボン担体への Pt の均一高分散効果により 2 倍、アイノマーの最適化により 1.3 倍の触媒層出力密度向上効果を見出しているため、これらを組み合わせることで現状触媒層の 3 倍以上となる設計指針を確立する。

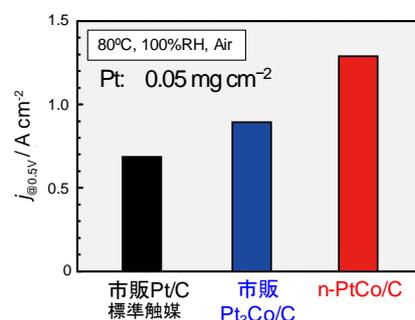


図 1-1-7 各種触媒を用いた MEA の 0.5 V における出力電流密度

【達成度】触媒メーカーで最適化された新規 PtCo/C 触媒の活性と耐久性試験を実施中。初期性能では c-Pt₃Co/C 触媒層の出力密度を上回っているため有望。

e. Nafion 等のスルホン酸基を有する高分子電解質膜の化学劣化により H₂SO₄ が生成し、Pt 系カソード性能が低下する。0.85 V における ORR 速度定数 k_{app} (活性面積あたり) の [H₂SO₄] 依存性を図 1-1-8 に示す。両電極とも、[H₂SO₄] = 10⁻⁶ M 以上で k_{app} は濃度の対数に比例して減少した。これは硫酸イオンの特異吸着による活性サイトのブロックによるためである。全 [H₂SO₄] 範囲で安定化 Pt スキン-PtCo/C

(Pt_{xAL}-PtCo/C) の k_{app} は c-Pt/C の 2 倍以上で高い活性を維持していた。[H₂SO₄] = 50 mM での高温における維持率は c-Pt/C よりも高く、80°C では基礎電解液の約 90% を維持できた。電子修飾効果によって硫酸イオンの特異吸着が抑制されることを DFT 計算により示した。また、硫酸イオンの特異吸着抑制によって OH ラジカル源となる H₂O₂ 生成率も低くなることを明らかにできた。高電流密度運転による温度上昇、電位低下と発生水による硫酸濃度低下で、活性を回復できる可能性を明確に示すことができた。

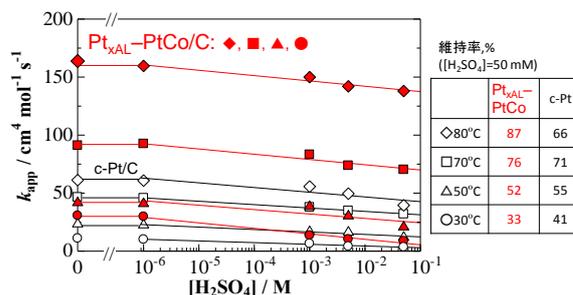
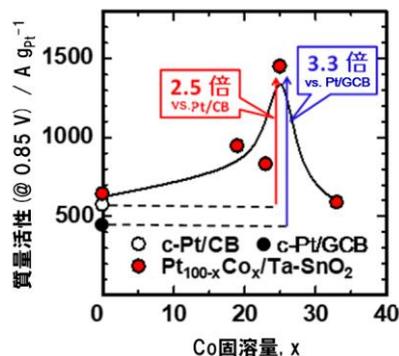


図 1-1-8 0.1 M HClO₄ + X M H₂SO₄ 溶液中での 0.85 V における ORR 速度定数の変化

【達成度】安定化 Pt スキン-PtCo/C が広い温度範囲で電解質分解物 H₂SO₄ に高い耐性をもつことを初めて見出した。電子修飾効果による吸着エネルギー減少の重要性を DFT 計算で明確にし、指針を確立できた。

②セラミック担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出

a. 表面組成・微細構造を制御して、高導電性と耐酸性を両立した連珠状セラミック担体の合成に成功し、Pt-Co 合金ナノ粒子を高分散した $Pt_{100-x}Co_x/Ta-SnO_2$ 触媒の合成に初めて成功した。X=25 atom%で標準触媒の2.5倍の初期質量活性を達成した(図1-2-1)。これら触媒のSnやドーパント、触媒金属の電子状態をHAXPES及びXPSで解析し、触媒と担体との強い相互作用が高活性化に重要であることを明らかにできた。



【達成度】 高電位安定性連珠状セラミック担体に合金触媒を担持して質量活性を向上させる方向性を初めて示した。目標達成。

図1-2-1. Pt-Co/Ta-SnO₂触媒の質量活性(25°C, 0.1 M HClO₄)。

b. 電解質バインダー/触媒/セラミック担体の強い相互作用及び劣化因子を低加速TEM、NMR等で明らかにした。この相互作用を利用してPt/SnO₂系触媒に電解質バインダーを薄く均一に被覆できることを見出し、MEA触媒層での触媒有効性を市販高電位安定性Pt/GCB触媒層の2倍(図1-2-2)、負荷変動耐久性を10倍以上向上(図1-2-3)させることに成功した。

【達成度】 触媒有効性と耐久性を向上させるための方向性を初めて示した。目標達成。

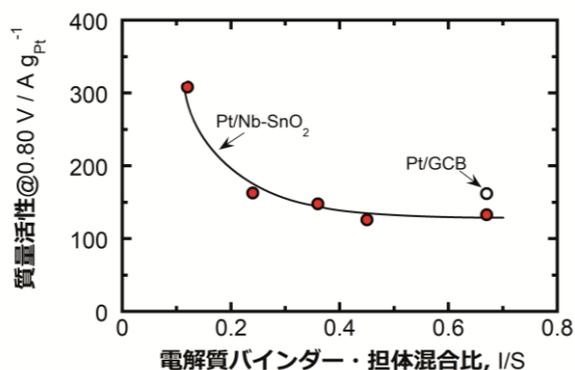


図1-2-2. Pt/Nb-SnO₂触媒層の質量活性(80°C)：電解質バインダーと担体の混合比が少ないほど、程質量活性が向上している。

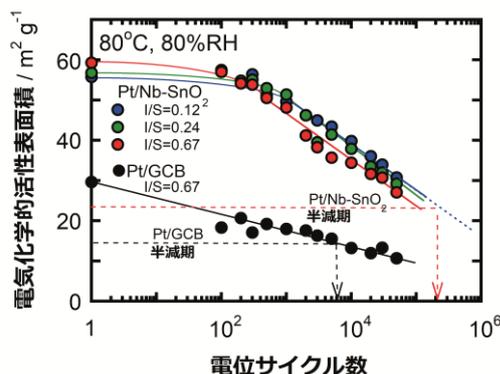


図1-2-3. Pt/Nb-SnO₂触媒層の負荷変動耐久試験(80°C)。

③機能を極限まで発揮させる触媒層による新規コンセプトの検証

a. 実用検証セルによる触媒の性能・耐久性評価と触媒材料の劣化機構解析

a-1. Pt 担持グラファイト化カーボンブラック触媒 (Pt/GCB) を用いた MEA の実負荷変動特性と耐久性

Pt/GCB カソード触媒層を用いた単セルへの電流負荷を変動させた耐久評価を検討し、高負荷印加後の OCV 保持により劣化が加速されることを初めて見出した。FCCJ 推奨の負荷変動を模擬した電位変動試験では、OCV (1.0 V) と高負荷状態 (0.6 V) を一定時間 (3 s) 毎に繰り返す。ただし、実際には負荷電流印加時間と OCV の時間比は一定ではないので、その影響を調べた。

まず、負荷変動せずに OCV で保持しただけでは、図 1-3-1、図 1-3-2 に示すように ECA と I-V 性能の低下は小さかった。OCV で 60 s 保持した後に負荷電流密度 0.5 A cm^{-2} を 3 s 印加すると、ECA と I-V 性能の低下幅が大きくなることが分かった。また、このような実負荷変動耐久試験後の電極触媒層断面観察 (図 1-3-3a) により、カソード触媒と電解質膜近傍の Pt 粒子が消失し、溶解した Pt が、電解質膜中に析出していることがわかった。

耐久性に対する負荷電流密度と加湿条件の影響を図 1-3-4 に示す。高加湿条件での低電流密度負荷および低加湿条件での中程度の負荷変動では、ECA と I-V 特性の低下 (ΔV) が小さかった。また、触媒層断面観察 (図 1-3-3b, c) や Pt 粒径変化の解析により Pt 触媒の溶解、粒子成長が共に抑制されていることが分かった。さらに、Pt 酸化電気量

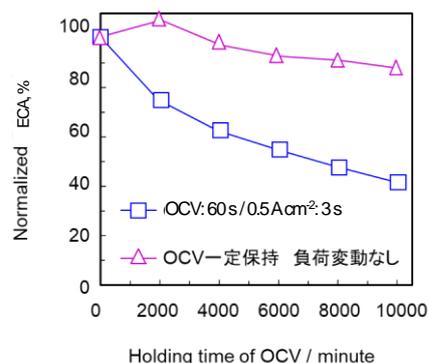


図 1-3-1 実負荷変動耐久試験での ECA 変化 (80 °C)

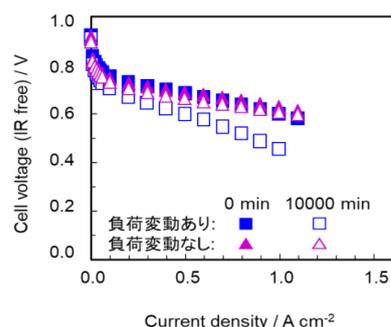


図 1-3-2 実負荷変動耐久試験前後の I-V 特性変化 (80 °C)

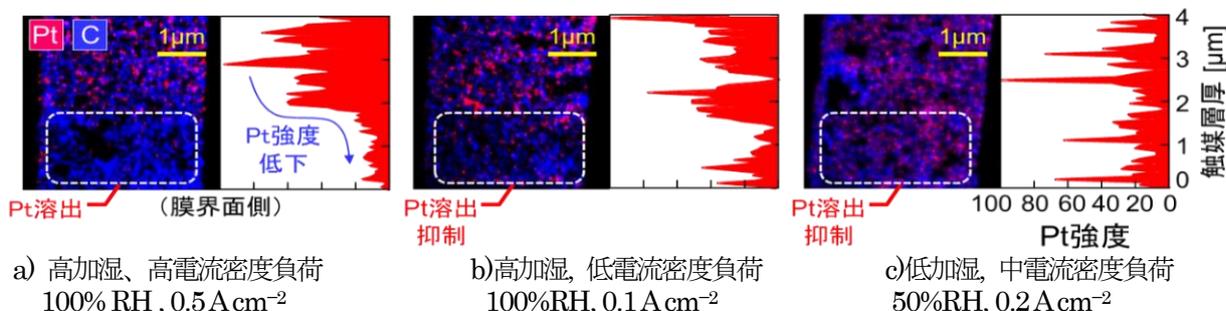
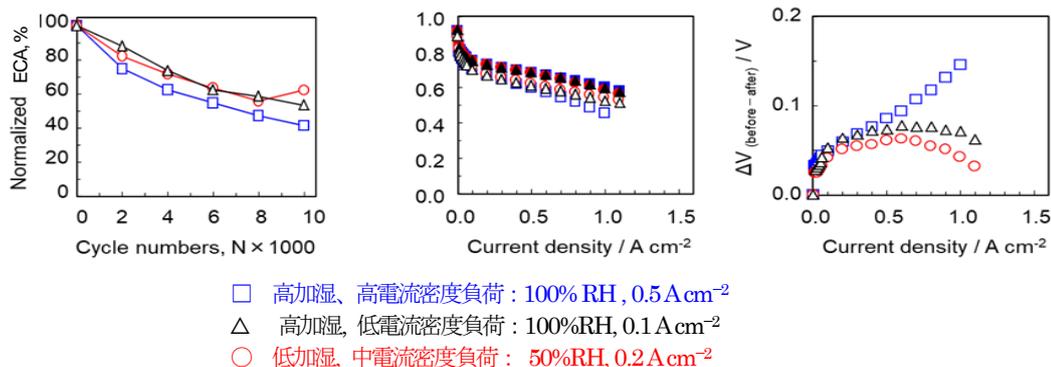


図 1-3-3 実負荷変動耐久試験後の電極触媒層断面観察。



a) ECA 維持率 b) 耐久前後の I-V 特性 c) 耐久前後の ΔV

図 1-3-4 耐久性に対する負荷電流密度と加湿条件の影響。

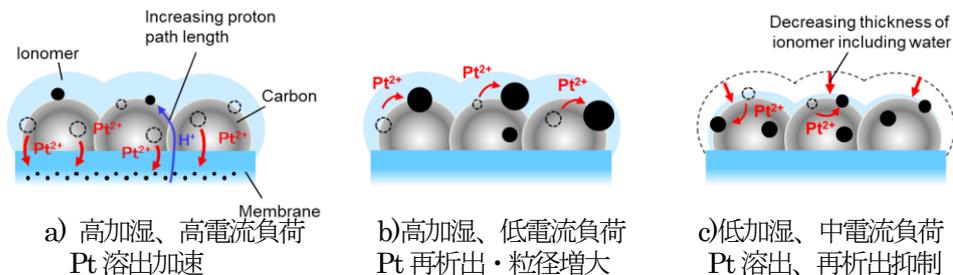


図 1-3-5 劣化機構に対する負荷電流密度と加湿条件の影響。

の解析により、低加湿・中負荷で、Pt 酸化が大幅に抑制されることがわかった。

劣化機構に対する負荷電流密度および加湿条件の影響を模式的に図 1-3-5 に示す。高加湿・高電流負荷条件では膜中の Pt バンド生成が多いことからわかるように、OCV で生成した PtOx が還元される際に Pt 溶出が激しくなる。高加湿・低電流負荷条件では、生成水が少ないため膜への拡散が少なく、触媒層の粒径の大きい Pt へ再析出し粒径増大すると考えられる。他方、低加湿・中電流負荷条件では被覆アイオノマーの含水率も低下し Pt 溶出、再析出がともに抑制されると考えられる。したがって、燃料電池システムでは、OCV の長時間保持を回避して一定発電する制御設計が望ましく、OCV を経由する場合には、低加湿制御を取り入れることで、大幅に耐久性を向上できると期待される。この制御を効果的に発揮させるには、例えば電位が高くなるような場合には意図的に空気流量を増やして（補機動力増加により）電位を下げつつ低加湿とする運転や、二次電池を駆動用とし燃料電池は二次電池の充電に特化したレンジエクステンダへの応用が提案できる。

【達成度】 カーボン担持 Pt 触媒における発電を伴う実負荷変動において、実用の検証に資する JARI セルサイズの MEA で評価し、高性能かつ高耐久を両立する触媒層の重要な設計コンセプトを明らかにすることができた。目標達成。

a-2. カソード触媒層の微細構造の発電性能への影響解析

これまで、超低加速 SEM を用いて触媒層内のアイオノマー分布状態を定量化することに成功し、従来のスプレー法によって調製した触媒層には、触媒凝集体の周囲や内部にアイオノマー凝集体が存在することを確認した。本検討では、山梨大学からアイオノマー均一被覆効果が報告されている、エレクトロスプレー法を用いて触媒層を形成し、アイオノマー分布状態および発電性能を調べた。

同一仕様 (Pt/CB800、I/C=0.8、0.05 mg_{Pt} cm⁻²) のカソード触媒層を異なる調製法で形成したときの IV 性能を図 1-3-6 に示す。エレクトロスプレーで作製した触媒層は、従来のスプレー法に比べて低電流密度領域での性能が向上し、高電流密度領域での性能が低下した。表 1-3-1 に示すように、エレクトロスプレー法はスプレー法と比較して、アイオノマー凝集体率 (SEM の触媒層視野面積に対する 1 μm 以上のアイオノマー凝集体の面積割合) が約 1/5 まで減少して、質量活性 (MA@0.9V) が 2.4 倍に向上した。これは、触媒へのアイオノマー被覆率が向上したためであると考えられる。

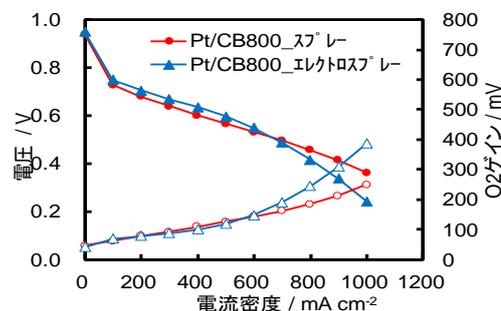


図 1-3-6 触媒層調製法による IV 性能の変化。
●, ▲セル電圧, ○, △O₂ ゲイン。

	スプレー	エレクトロスプレー
凝集体率 (%)	5.0	1.2
ECA (m ² gr ⁻¹)	80.0	65.1
MA@0.9V (A gr ⁻¹)	91.8	220.7
αCL (S m ⁻¹)	1.42	0.53

表 1-3-1 触媒層調製法による各指標の変化。

【達成度】低Pt担持触媒層の性能向上に関する新規コンセプトを実用の検証に資するJARIセルサイズのMEAで評価し、実証できた。目標達成。

b. 高耐久セラミックス担体Pt触媒を用いたMEAの実負荷変動特性と耐久性 (山梨大学)

これまでに、火炎法で作製したNbドーパSnO₂担体(Nb-SnO₂)にPtを担持したPt/Nb-SnO₂触媒を用いたカソード触媒層が現状触媒層の5倍以上の優れた高電位安定性・負荷変動耐久性を示すことを単セルで明らかにした。ここでは、Pt/Nb-SnO₂をカソードに用いた単セルの発電を伴う実負荷変動劣化機構について検討した成果を報告する。

図1-3-7に示すカソードの酸素濃度を評価パラメータとした負荷変動耐久試験の結果、図1-3-8、1-3-9に示すように、Pt/GCBでは酸素濃度の増加に伴って試験後のセル性能、質量活性(MA)、ECAの低下幅が大きくなるのに対して、Pt/Nb-SnO₂ではその低下が抑制されていた。また耐久後のPt粒径や電解質膜中のPt析出状態を観察したところ、Pt/GCBカソードではPt溶解や膜中のPt析出が顕著に観察されたのに対し、Pt/Nb-SnO₂ではそれらが抑制されていることが分かった。このことから、両触媒の劣化機構は異なることが予想された。

アノードに窒素を供給しカソードの酸素濃度を評価パラメータにして、OCV状態におけるオーム抵抗を測定した。Pt/GCBでは殆ど変化しないのに対し、Pt/Nb-SnO₂では酸素濃度が増加するにつれてオーム抵抗が増加した。さらに、負荷変動試験中のオーム抵抗の経時変化測定により、負荷印加直後の電圧降下時に瞬時にオーム抵抗が低下することがわかった。これまでの研究結果も考慮すると、OCV状態下(高電位域)で形成されたSnO₂担体表面の電子空乏層が電圧降下で消失するためと考えられた。H₂/O₂条件下において最もオーム抵抗の低下速度が大きかったことから、酸素濃度が高いと電子空乏層の厚みも増加すると考えられる。以上の結果より、Pt/Nb-SnO₂触媒の劣化抑制機構は、図1-3-10のように示すことができる。OCVや高電位状態ではSnO₂担体の電子キャリア濃度の低下により、Pt酸化物の電気化学的還元に必要な電子伝導性が低下し、Ptの溶解が抑制されると考えられる。これはこれまでのカーボン系担体にはないSnO₂担体触媒固有の劣化抑制機構である。なお、電流密度が増加するにつれ、オーム抵抗はPt/GCBと同等のレベルまで低下しているため、実用域では、十分な電気伝導性が得られることも確認できた。この機構に基づき、例えば、アイドリング時に酸素分圧を高く制御すれば、耐久性向上が期待できる。

【達成度】導電性セラミックスM-SnO₂担持Pt触媒における発電を伴う実負荷変動において、実用の検証

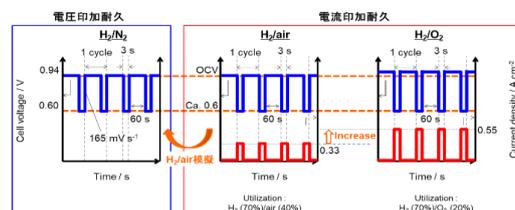


図1-3-7 負荷変動耐久条件.

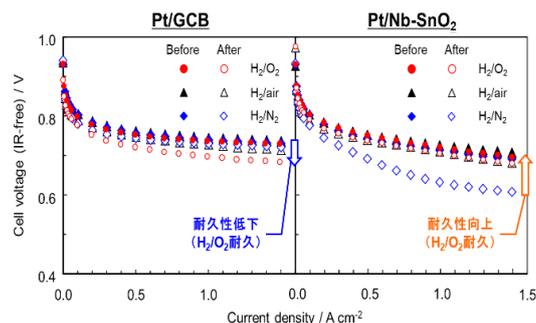


図1-3-8 負荷変動耐久試験後のセル性能.

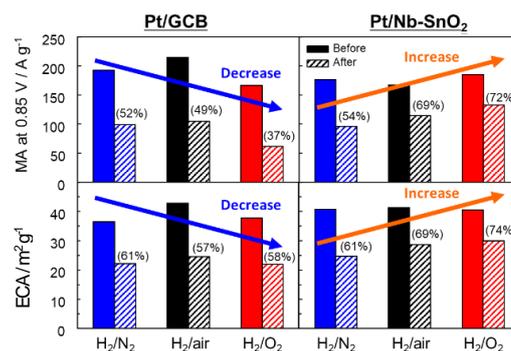


図1-3-9 耐久試験前後のECA、MA.

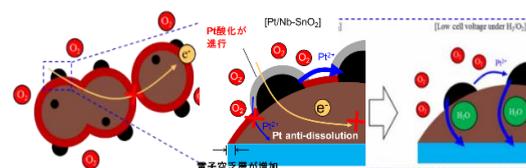


図1-3-10 Pt/Nb-SnO₂の負荷変動劣化機構の概念図(高酸素濃度下)。

に資する JARI セルサイズの MEA で評価し、Pt/M-SnO₂ 特有の劣化抑制機構を解明し、それを有効活用した高性能と高耐久性を両立する触媒層の重要な設計コンセプトを明らかにできた。目標達成。

c. 最先端計測法を用いた単セルでの触媒材料評価

ナノカプセル法で合成した Pt/C 触媒 (n-Pt/C) を用い、ナフィオンをバインダーとして MEA を調製し、単セルに組み込んだ。カソードには加湿窒素、アノードには加湿水素を導入して、SPring-8 で Pt L3 端の XAS を測定した。電位 (アノード基準) は 0.3~1.0 V、温度は 50~80 °C、湿度は 40~80% RH とした。50 °C、40%及び 80% RH の XAFS を図 1-3-11 に示す。40%RH では電位上昇につれて、2~3 Å にみられる Pt 近傍のピーク強度が徐々に減少した。80% RH では表面 Pt 酸化物の形成が顕著となる 1.0 V で初めて変化が観測された。即ち、Pt 触媒表面に吸着したナフィオンが低湿度で構造変化を起こしやすいことを明らかにできた。

【達成度】 実用の検証に資する JARI セルサイズの MEA で、SPring-8 で Pt L3 端の XAS 解析を実施し、Pt 表面でのナフィオンの構造変化に関する重要な情報を明らかにした。目標達成。

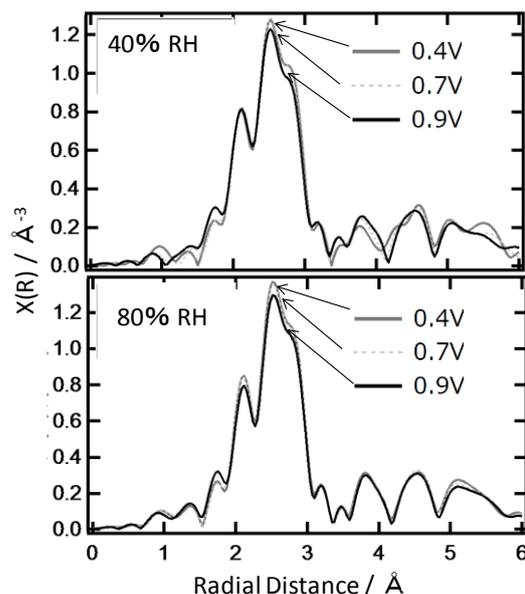


図 1-3-11 MEA 内部における n-Pt/C 触媒 Pt L3 吸収端のフーリエ変換後の XAFS.

d. カーボンおよび被覆アイオノマー微細構造解析

市販 Pt/CB 触媒の最表面におけるアイオノマー (ナフィオン) の被覆状態をナノスケールで観察することに世界で初めて成功した。図 1-3-12 に市販 Pt/CB、Pt/AB800 を用いた触媒層の二次電子像を示す。Pt/CB 触媒ではアイオノマーは Pt 間をつなぐ網目状に、Pt/AB800 ではアイオノマーは均一に被覆していることがわかった。この手法は in lens 式走査電子顕微鏡にリターディング機能付フォルダを採用したものであり、加速電圧を従来の 1/100 以下に抑え、数ナノメートルの厚さの高分子からの二次電子をダメージレスで画像化した世界最初の観察例である。また、図 1-3-13 に示すように触媒の熱処理によるカーボン担体のグラファイト化の制御や酸処理等による担体の表面処理による担体表面の官能基の付与などにより、性能および耐久性の向上を実現した。

これらの処理により Pt 分布とアイオノマーの被覆状態が変化していることを明らかにできた。Pt をカーボン表面および細孔の表面近傍に分布させアイオノマーを薄く均一に被覆させることが Pt の有効性を増大し性能および耐久性の向上につながる触媒層の設計コンセプトを検証できた。

【達成度】 カーメーカーからの課題共有追加テーマにおいて、Pt 担持カーボン触媒の最表面におけるアイオノマーの被覆

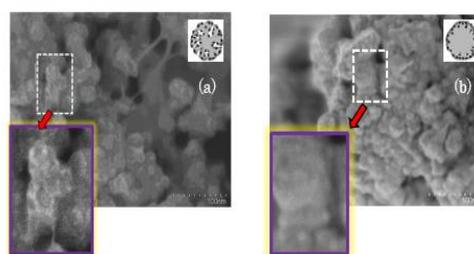


図 1-3-12 Pt/CB (a)及び Pt/AB800 (b)を用いた触媒層最表面におけるアイオノマーの被覆状態観察。

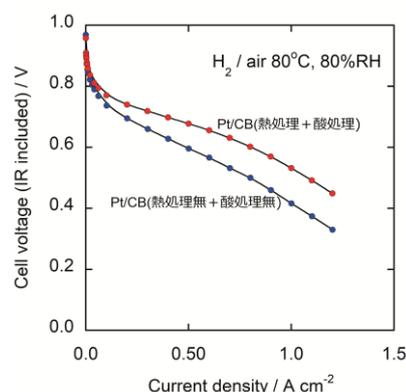


図 1-3-13 Pt/CB 及び熱処理と酸処理した Pt/CB をカソードに用いた単セルの発電性能。

状態をナノスケールで観察することに世界で初めて成功した。触媒の熱処理と表面処理による Pt 分布とアイオノマーの被覆状態の改善による高性能かつ高耐久を両立する触媒層の重要な設計コンセプトを実証した。目標達成。

④触媒調製プロセスの単位操作コンセプト

a. 山梨大学と TKK が密接に連携し、ナノカプセル法で合成した n-PtCo/C 触媒(Pt スキン付加前)の作製プロセスを再検討した (図 1-4-1)。粒子の高分散性と高活性を発現する構造を維持しつつ、インク作製時の酸耐性を前プロセスよりもさらに向上させる最適プロセスを確立できた。この開発触媒をカソード触媒層に用いたMEA 評価より、市販 PtCo 触媒よりも高電流密度域で高い出力を達成でき (図 1-4-2)、触媒調製最適化プロセスの妥当性が確認できた。

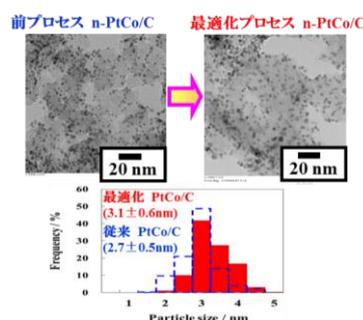


図 1-4-1 作製プロセス最適化前後の TEM 写真及び粒径分布。

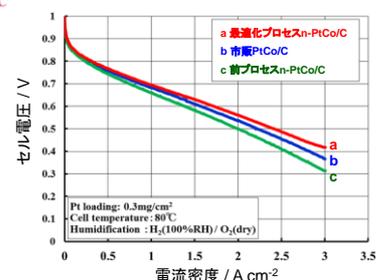


図 1-4-2 各種触媒を用いた MEA 性能比較。

【達成度】 MEA における高活性を実現させるための触媒作製プロセスの課題を抽出し、触媒合成の再現性向上の方向性を示した。目標達成。今年度中に作製した触媒の物性値及び MEA 評価での再現性を確認することによりさらに高いレベルに到達可能。

b. 山梨大学が合成した Nb-SnO₂ を用い、TKK にて Pt 触媒を合成した (図 1-4-3)。試作スケールで合成した Pt/Nb-SnO₂ 触媒の活性を MEA でのセル試験 (80 °C、H₂ (100%RH) / O₂ (dry)) により評価し、市販 Pt/GCB や山梨大学製 Pt/Nb-SnO₂ の性能に匹敵することを明らかにした (図 1-4-4)。また、耐久試験 (電位保持、1.35 V) においても、Pt/GCB より高耐久であることが確認できた。現在 50 g バッチで合成可能になり、各メーカーへのサンプル供給を開始した。

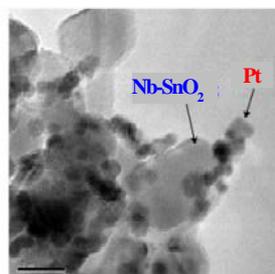


図 1-4-3 Pt/Nb-SnO₂ 触媒の TEM 写真。

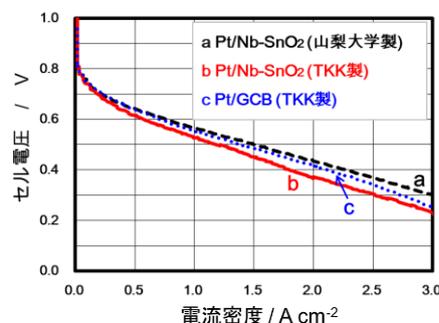


図 1-4-4 各種触媒を用いた MEA の性能比較。

【達成度】 試作スケールで Pt/Nb-SnO₂ 触媒を合成し、初期性能および耐久性能の有意性を示した。目標達成。各メーカーからの評価結果をフィードバックし、得られた課題を改良することでさらに高いレベルに到達可能。

(2) 電解質材料の新規コンセプト創出

①炭化水素系電解質膜の高耐久化を目指した分子構造設計

炭化水素系電解質において分子構造の効果を検討した結果、フェニレン環とスルホン酸基のみから構成されるスルホン酸化ポリフェニレン (SPP-QP, 図 2-1-1) が、高いプロトン導電性、ガスバリア性、極めて高い化学的安定性を有することを見いだした。この SPP-QP と同様の主鎖組成 (疎水部の m-フェニレン : p-フェニレン = 4 : 1) を有する SPP-BP がより簡単な方法で合成できることを明らかにし、しかも SPP-QP と同等の極めて高い化学的安定性を有することを実証した。SPP-QP および SPP-BP 膜はフェントン試験後も柔軟性と透明性を維持し、重量、分子量、IEC、プロトン導電率がほとんど変化せず、これまでの非フッ素系電解質膜の常識 (高分子主鎖中にエーテルなどのヘテロ結合を含む分子構造の場合、OH ラジカルによる膜劣化が顕著) を覆す極めて高い酸化安定性を達成した (図 2-1-2)。

【達成度】炭化水素系電解質膜の分解挙動や劣化因子を明らかにし、耐久性向上のための新しい分子構造設計指針を示すことができたので、目標達成。

②炭化水素系電解質膜の高性能化を目指した高次構造/モルフォロジー制御

高次構造とモルフォロジーの制御を目的に、芳香族電解質の部分フッ素化を検討した。高分子主鎖にパーフルオロアルキル基を部分的に導入した SPAF、ならびに、ヘキサフルオロイソプロピリデン基を導入した SBAF の開発に成功した (図 2-2-1)。SPAF および SBAF はランダム共重合体であるにもかかわらず、親水部と疎水部にに基づく明確な相分離構造を示した。各ドメインは 3 nm 程度の径を持つ球状であり、フッ素系電解質膜と同様なモルフォロジーであった。芳香族電解質の分子構造を部分フッ素化することによって微細で明確な相分離構造を達成した。

【達成度】炭化水素系高分子電解質膜の物性規制因子を明らかにした。高性能化のための分子構造設計指針、高次構造/モルフォロジー制御の方向性を示すことができたため、目標達成。

③炭化水素系電解質膜の水分制御と高温無加湿対応

炭化水素系電解質における高分子主鎖・副鎖と水分子の構造・状態、およびプロトン伝導性との相関を明らかにし、高温低加湿条件下における水分制御の指針を得ることを目的として、中性子準弾性散乱実験を実施した。SPPとNafionの得られた散乱関数 $S(q, \Delta E)$ と散乱関数より算出したプロトン拡散係数 (D) の湿度依存性を図2-3-1に示す。さらに、拡散係数からホッピングモデルを用いて算出した、ホッピングの平均拡散長 (L) と平均滞在時間 (τ) の湿度依存性を図2-3-2に示す。平均拡散長は10% RHでNafionのほうが大きいですが、SPP

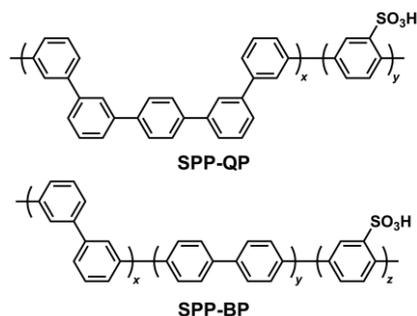


図 2-1-1. 新型炭化水素系電解質膜の分子構造.

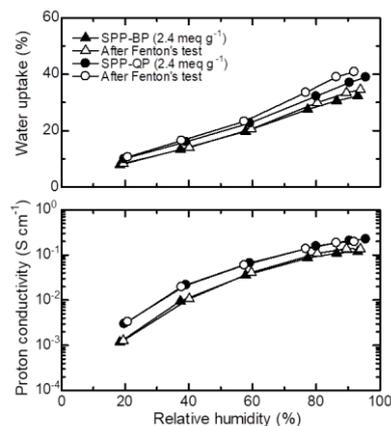


図 2-1-2. 80 °Cにおける電解質膜の含水率と導電率の湿度依存性.

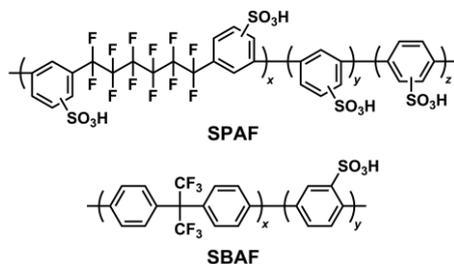


図 2-2-1. 部分フッ素化芳香族電解質の分子構造.

は湿度上昇に伴う増加が大きく、80% RHでNafionに漸近し、SPP内のプロトンはNafionと同等の長い距離を移動できるようになる。平均滞在時間はSPPが小さく、湿度上昇に伴う減少も大きい。全湿度領域でSPP内部ではより細かく速いプロトンの拡散が起こっている。SPPの湿度上昇に伴う平均拡散長の増加と平均滞在時間の減少は共にNafionより大きいが、特に平均拡散長の大きな上昇でSPPは高湿度下でNafionより大きい拡散係数を示すことが明らかとなった。

【達成度】 新型炭化水素系電解質膜における膜中の水分子とプロトンの挙動を解析し、フッ素系電解質膜に比べて高いプロトン拡散係数を示すこととその原因を明らかにすることができたので、目標達成。

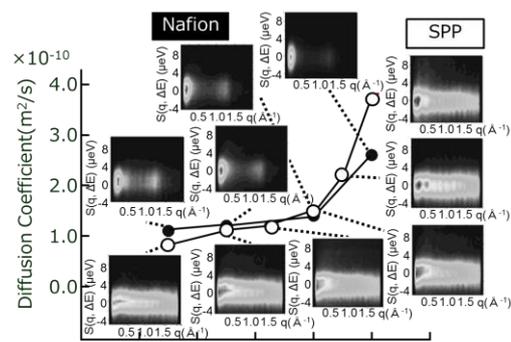


図2-3-1. 散乱関数 $S(q, \Delta E)$ と拡散係数の湿度依存性。

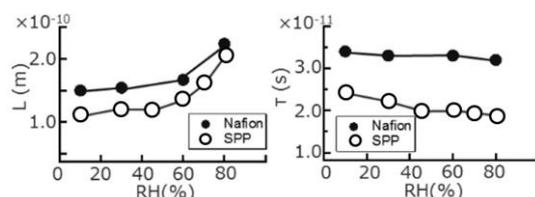


図2-3-2. 平均拡散長 (L) と平均滞在時間 (τ) の湿度依存性。

④炭化水素系電解質膜の超薄膜化と機械強度改善、気体透過抑制

機械的安定性を改善し超薄膜化を達成することを目的に、本プロジェクトにおいて開発された電解質 (SPP-QP) とポリエチレン製多孔性薄膜基材を組み合わせた複合膜を検討した。複合方法の最適化により透明で均質な薄膜 (SPP-QP-PE, 図 2-4-1) の作製に成功した。複合化によりプロトン導電率はあまり変化しないが、面内方向の寸法安定性を著しく向上することができた。SPP-QP-PE 複合膜は単膜に比べて破断伸びが大きく向上し、特に膜厚の薄い (12 μm) 複合膜は優れた機械特性 (破断強度 33 MPa, 破断伸び 203%) を示した (図 2-4-2)。

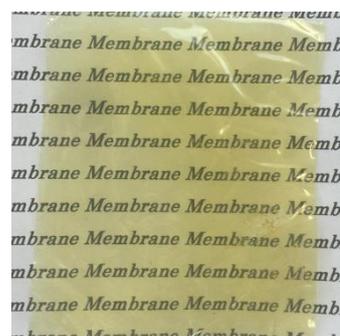


図2-4-1. SPP-QP-PE 複合膜の外観写真。

【達成度】 従来の炭化水素系電解質膜に比べて、薄膜化しても気体バリア性と優れた機械強度を示すための設計指針を提案することができたので、目標達成。

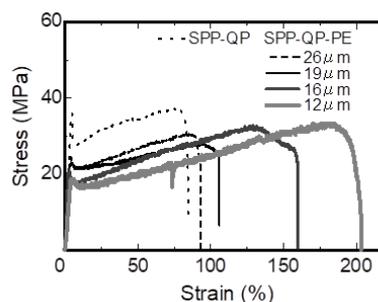


図2-4-2. 80 °C, 60% RH における SPP-QP-PE 複合膜の応力-歪曲線。

⑤炭化水素系電解質材料の合成プロセス、量合成と製膜方法の検討

化学耐久性に優れた新規電解質 SPP-QP および SBAF の合成および製膜を検討した。Ni(cod)₂ を用いた重合で電解質樹脂を再現性よく得ることができた。また、SPP-QP については、1 バッチ約 50 g の合成を行うことができ、100 g スケールでの合成の目処を得た。これらを用いた枚葉フィルムを、膜厚を制御して作製することができた。

高価な Ni(cod)₂ の代わりに汎用性の高い安価な 2 価ニッケル化合物 (NiBr₂) を用いた重合を、SPP-QP、SBAF の重合にも適用可能であることを確認した。Ni(cod)₂ 使用時と比較して分子量が低い (表 2-5-1)、条件の最適化を続けている。また、安価なジクロロベンゼンを原料モノマーとして SPP-QP 類似電解質

(SPP-MP) の合成を試み、高分子量体を得た。SPP-MP 膜は SPP-QP 膜に比べて機械強度が低くガス透過性も高いことがわかった。SPP-QP を用いてロール to ロール製膜を実施し、ラインスピードは遅いものの、乾燥温度の制御により、キャスト～乾燥が可能であることを確認した。

表2-5-1. SPP-QP、SPP-BAF合成における重合触媒の検討

電解質種	触媒系	収率(%)	分子量		IEC (meq./g)	
			Mn	Mw	設定値	滴定値
SPP-QP	Ni(cod) ₂	98	72,300	142,000	3.09	2.62
	NiBr ₂ /Zn	94	23,900	55,000	3.09	2.63
SPP-BAF	Ni(cod) ₂	87	143,000	311,000	3.04	2.72
	NiBr ₂ /Zn	86	76,600	140,000	3.04	—

【達成度】化学耐久性の高い新規電解質樹脂を再現性よく合成し、100g スケールで合成できる目処を得た。ダミーの樹脂を用いて連続製膜が可能であることを確認した。電解質を kg スケールで行うためのコストダウン処方はまだ検討中であるが、目標はほぼ達成。

⑥触媒層用炭化水素系電解質の高性能化を目指した分子構造設計

SPP-QP をカソード触媒層バインダー用に適用し、発電性能を評価した。SPP-QP をカソード触媒層バインダーとして用いたセル（電解質およびアノード触媒層バインダーは Nafion）のサイクリックボルタモグラム（図 2-6-1）から、Nafion を用いた場合と比較して同程度の電気化学活性表面積を示したが、白金触媒表面の酸化還元波が高電位側にシフトし電流量が低い値となることがわかった。さらにこの傾向は湿度を低下するとより顕著になった。これは SPP-QP が Pt 触媒に特異的に吸着しやすいためであると考えられる。DFT 計算により SPP-QP 疎水部成分モデル化合物の Pt 表面上における吸着構造を安定化したところ、QP 構造のフェニレン環が Pt 表面上にほぼ平行に配列した構造が得られた。フェニレン環の豊富な π 電子が高電位において Pt に強く吸着することを示唆するものである。これらの結果は、次の項目⑦で述べるようにアノード触媒層用バインダーとしての応用展開に繋がった。

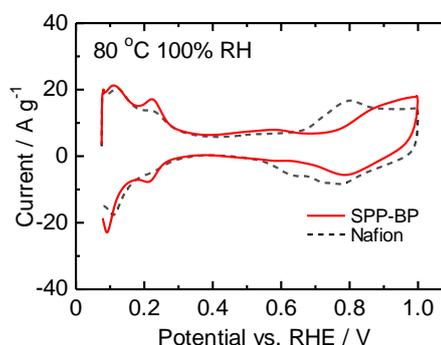


図 2-6-1. SPP-BP および Nafion をバインダーに用いたカソード触媒のサイクリックボルタモグラム。

【達成度】高分子電解質の触媒相界面および触媒上への吸着構造を明らかにして、触媒層の高活性化のための指針を得ることができたので、目標をほぼ達成。

⑦触媒層用炭化水素系電解質の高耐久化を目指した分子構造設計

SPP-QP バインダーが Pt 表面上に強く特異吸着して酸素還元反応を妨げることが分かったので、SPP-QP をアノード触媒層用バインダーとして用いることにより、アノード側にクロスオーバーしてきた酸素の還元反応を抑制し、結果としてカソード触媒層の劣化を防ぐ方法を見出した。SPP-QP をアノード触媒層バインダーとして用いたセル（電解質およびカソード触媒層バインダーは Nafion）のアノード分極は、Nafion バインダーを用いた場合と同程度のアノード分極、セル性能を示す（図 2-7-1）。他方、燃料電池起動時を模擬したガス置換耐久試験（1000 サイクル）では、Nafion をバインダーに用いたアノード触媒層の場合にはカソード性能の劣化が顕著であるのに対して、SPP-QP をアノード触媒バインダーに用いたセルのカソードは耐久性が大きく改善した（図 2-7-2）。

【達成度】触媒層中での新型電解質バインダーの界面吸着構造を利用して、カソード触媒層の耐久性を改善する指針を得ることができたので、目標達成。

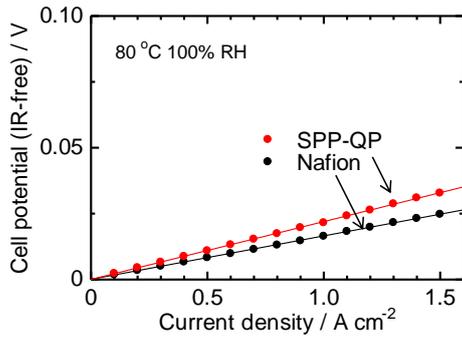


図2-7-1. SPP-QPおよびNafionをバインダーに用いた触媒層のアノード分極

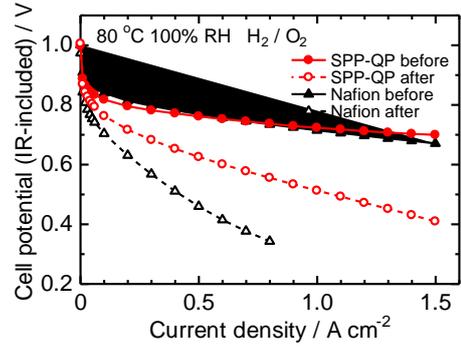


図2-7-2. SPP-QPおよびNafionをアノード触媒層バインダーに用いたセルのIV曲線. 初期(initial)およびガス置換耐久試験後(after SC).

⑧電解質／電極界面の高性能・高耐久化コンセプトの創出

新型炭化水素系電解質膜(SPP-QP SPP-bl-1、SPK-bl-1)とフッ素系電解質膜(Nafion NRE211)を用いて自動車会社が提案する加速耐久条件(90°C、76%RH(アノード:H₂)、86%RH(カソード:Air)、背圧160 kPaG)における加圧開回路(OCV)保持試験を行った。SPP-QP膜が、①親水部構造にヘテロ結合を含まない分子構造改良と②基材レスソフトGDL(Type 2)やPTFEガスケット(Type 3)などのMEA構成の最適化によるGDLエッジ部での面圧集中の軽減により、Nafionや従来の改良膜に比べて非常に高い耐久性を示すことを確認した(表2-8-1、図2-8-1)。新型炭化水素系電解質膜はNRE211に比べ約1/20程度のガス透過率であり、膜劣化を促進するラジカル生成要因である過酸化水素の生成量が減少したことも要因である。

表2-8-1 各種セルに用いたGDLとガスケットの構成

Cell type	Type 1	Type 2	Type 3
GDL	SGL 25BCH	Soft GDL	SGL 25BCH
Gasket	Si/PEM/Si	Si/PEN/Si	PTFE

また、図2-8-2にDOEが提案する乾湿サイクル試験におけるサイクル数と膜の機械劣化の指標となるH₂クロスリーク量の関係を示す。カーボンペーパーGDLを使用したMEA①は7000回付近でリーク量が2%を超えたのに対し、基材レスGDLを使用したMEA②は30000回まで低リーク水準を保つ結果となった。図2-8-3に面内のリーク箇所を特定するHeリーク試験の結果を示す。①では電極の内周部でリーク量の増加が見られたのに対し②では見られなかった。これは①ではGDLのエッジ部で面圧が集中し劣化に寄与したが、②ではGDLの柔らかさにより面圧が分散されたと考えられる。以上のようにSPP-QP膜は基材レスソフトGDL(Type 2)のMEA構成でDOE乾湿サイクル試験においても高い耐久性を示した。

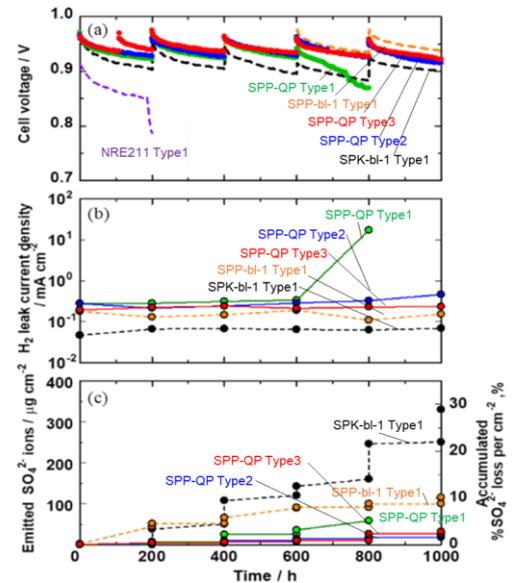


図2-8-1. 各種炭化水素膜およびNafion膜の加速OCV耐久試験結果(a:セル電圧、b:H₂リーク電流、c:ドレン水へのSO₄²⁻溶出量)。

【達成度】自動車会社やDOEが提案する加速劣化試験を行い、新型炭化水素系電解質膜の優れた耐久性を確認できたので、目標達成。

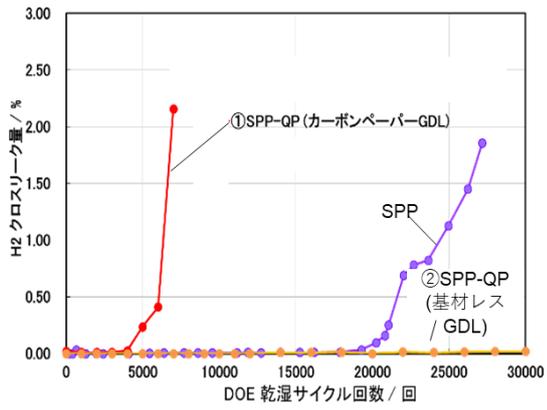


図 2-8-2. DOE 乾湿サイクル回数と H₂ クロスリーク量の関係.

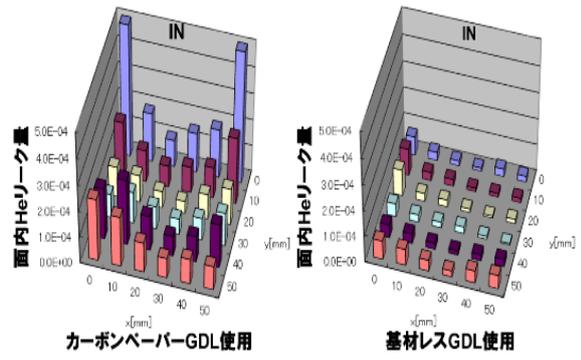


図 2-8-3. 耐久後の SPP-QP 膜における He リーク分布.

(3) 不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出

①不純物耐性と酸化耐性を有する Pt 合金触媒の開発と作用・劣化機構の解明

a. 安定化Pt スキン-Pt 合金 $Pt_{xAL}-PtM$ ($M=Fe, Co, Ni$)/C 触媒の水素酸化 (HOR) 質量活性が市販 $c-Pt/C$ の 1.9 倍、市販 Pt_2Ru_3/C の 2.5 倍に達することを初めて見出した。90 °C, 1000 ppm CO 90 分吸着後の HOR 質量活性は、市販 $c-Pt_2Ru_3/C$ の 2 倍以上を達成できた (図 3-1-1)。空気曝露に対する酸化耐性とアンモニア耐性も高いことを初めて見出した。

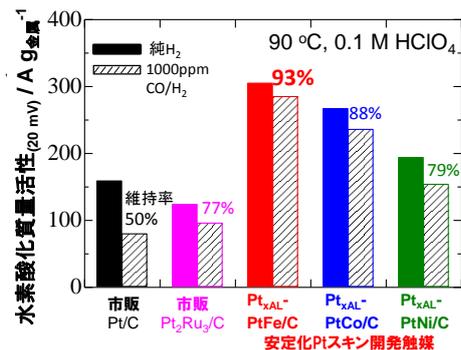


図 3-1-1. 安定化Pt スキン開発触媒の HOR 質量活性と CO 耐性 (90 °C) .

岩手大学、信州大学を含めてプロジェクト開発触媒を同じ条件で CO 耐性と酸化耐性を評価し、全ての触媒が $c-Pt_2Ru_3/C$ を上回る CO 耐性と酸化耐性を示すことを明らかにできた。

【達成度】 燃料電池自動車 (FCV) の低白金アノード触媒にも応用

可能な高い HOR 活性、不純物耐性と耐酸化性を併せ持った触媒コンセプトである。目標を大幅に上回る成果が得られた。目標達成。

b. 運転中の電解質膜の化学劣化を抑制する新しいコンセプトとして、OH ラジカル源となる H_2O_2 発生量の低いアノード触媒開発を提案し、HOR 中の H_2O_2 発生速度測定法を開発した。開回路から実用水素酸化電位 ($0 \leq E \leq 0.06$ V) における酸素混入時の $Pt_{xAL}-PtCo/C$ 触媒の H_2O_2 生成速度が $c-Pt/C$ の 1/2 以下に抑制され (図 3-1-2)、電解質膜の劣化を大幅に抑制できる可能性を初めて示した。

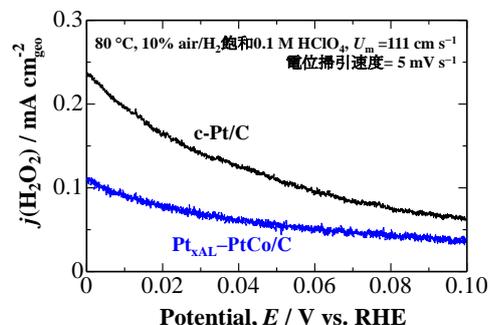


図 3-1-2. アノード触媒 HOR 中の酸素混入による H_2O_2 生成電流密度の電位依存性。

【達成度】 全く新しいコンセプトのアノード触媒機能を明確に示した。目標達成。

c. $Pt_{xAL}-PtM/C$ 触媒の高い HOR 活性、CO 耐性、 H_2O_2 生成抑制の機構を、その場合外分光法 (FTIR)、その場合 X 線吸収スペクトル (XAS)、DFT 計算により明らかにした。特に、Pt スキン層の特異な電子状態により CO 吸着が弱められることを実験と理論計算で明らかにできた。また、水素原子の吸着エネルギーの低下が HOR 活性向上と H_2O_2 生成抑制性をもたらすことも明確にできた。

【達成度】 アノード触媒のコンセプトを実験・計算科学で確立できた。目標を上回る成果。

d. 触媒メーカーの協力を得て、これらアノード触媒の簡便な量合成につながるコンセプトを創出できた。この量合成触媒を用いた MEA は JARI セルにおいて 100 ppm CO/ H_2 燃料に対して高い CO 耐性を示した。今後はシステムメーカーでの実機レベル MEA で性能を検証する計画である。

【達成度】 触媒の量合成コンセプトは創出できた。実機レベル MEA での性能実証により、目標に高いレベルで到達可能。

②Pt の分布を制御した不純物・酸化耐性合金触媒の開発とその作用・劣化機構の解明

a. 高比表面積炭素 KB1600 に担持した PtRu_{1.3}/KB1600 開発触媒の PtRu 合金の粒子径は 2.8 nm で、市販 Pt₂Ru₃/KB800 触媒の 3.5 nm より小さく均一に制御できた。本触媒は 5 g ロットで合成でき、触媒メーカーでの簡便な量合成法に繋げることができた。

時間分解 XAFS 解析により、各種触媒の分析を行った。PtRu_{1.3}/KB1600 開発触媒の

Pt-Ru 結合数は最も多く、組成からの最大の計算値と一致することがわかった。同様にして調製した Pt₂Ru₃/KB800 や市販触媒よりも合金化度が高いことを明らかにできた (表 3-2-1)。また、高濃度 CO 共存下で、市販触媒を高電位状態に保つと、Pt-Ru の結合が減少し、Pt-Pt の結合が増加する触媒劣化機構を解明できた。

【達成度】 低白金化に不可欠な PtRu_{1.3}合金の微粒子化と高合金化に成功し、5 g ロットの触媒を合成できた。市販触媒の劣化機構も明らかにできたので、目標達成。

b. 小型単セルで CO 耐性を評価した。CO を供給せず水素のみを燃料として流した場合、PtRu_{1.3}/KB1600 開発触媒も市販 Pt₂Ru₃/KB800 触媒も同等の電流-電圧特性を示した (図 3-2-1)。燃料中に 100 ppm の CO を共存させて 6 時間後の電流-電圧曲線を図 3-2-1 に示す。電流密度 0.2 A cm⁻²での CO 添加によるセル電圧の低下は、PtRu_{1.3}/KB1600 開発触媒で目標値の 20 mV (市販触媒で 39 mV) であり、十分な CO 耐性が達成できた。さらに、高い電流密度 1.0 A cm⁻² で比較すると、PtRu_{1.3}/KB1600 開発触媒を用いたセルの電圧低下は大幅に抑制され、電流密度 1.0 A cm⁻² で 0.6 V 以上のセル電圧が達成できたこれは、市販触媒セルの性能を大幅に上回っている。

PtRu_{1.3}/KB1600 開発触媒は CO 耐性発現の活性点数が多いため、CO 被毒が抑制されて高電流密度領域でも高いセル電圧が保たれたと考えられる。

【達成度】 開発触媒の MEA での高い CO 耐性を実証して目標値を達成し、さらに高電流密度域での高い性能も実証できた。それに加えて CO 耐性発現機構を明らかにできたので、目標達成。

表 3-2-1. 時間分解 XAFS により求めた Pt-Ru 配位数

	N (Pt-Ru)	N (Pt-Pt)	N(Pt-Ru) / [N(Pt-Pt)+N(Pt-Ru)]	M(Ru) / [M(Pt)+M(Ru)] (組成からの計算値)
PtRu _{1.3} /KB1600触媒	4.0	3.0	0.58	0.57
Pt ₂ Ru ₃ /KB800触媒	2.5	3.1	0.44	0.60
市販Pt ₂ Ru ₃ /KB800触媒	2.2	3.7	0.37	0.60
市販Pt ₂ Ru ₃ /KB800触媒 2000 ppm CO 4時間経過	2.0	4.5	0.31	0.60

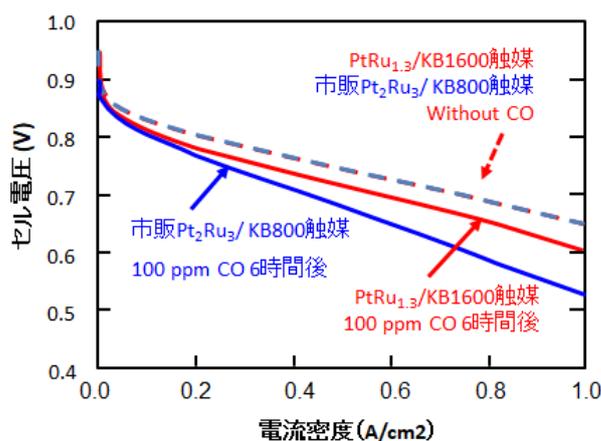


図3-2-1 アノードに100 ppm CO/H₂を供給6時間後の電流-電圧曲線

セル温度: 80 °C; 電解質膜: Nafion NRE 212; カソード: Pt/C (0.5 mg_{Pt} cm⁻²); O₂; 加湿温度: 85 °C; 流速: 85 mL min⁻¹; アノード: PtRu 触媒(0.5 mg_{Pt-Ru} cm⁻²); 100 ppm CO/H₂; 加湿温度: 75 °C

③不純物と酸化耐性を有する酸化物-Pt 複合触媒の開発とその作用・劣化機構の解明

a. Ru@Pt-1.5ML コアシェルナノシート/C が、純 H₂ 飽和 0.1 M HClO₄ 溶液中 (60 °C) で市販 Pt/C 触媒の 1.9 倍、市販 PtRu/C の 2.1 倍の HOR 質量活性を、300 ppm CO/H₂ 中で市販 Pt/C 触媒の 1.9 倍、市販 PtRu/C の 1.3 倍の HOR 質量活性を示し低白金化を達成できた (図 3-3-1)。また、負荷変動を模擬した電位ステップ加速耐久試験後での 300 ppm CO/H₂ 中での HOR 質量活性は、Ru@Pt-1.5ML コアシェルナノシートが市販 Pt/C 触媒の 1.9 倍、市販 PtRu/C の 1.6 倍となり、ナノシート触媒はナノ粒子系よりも劣化速度が遅いことを確認できた。

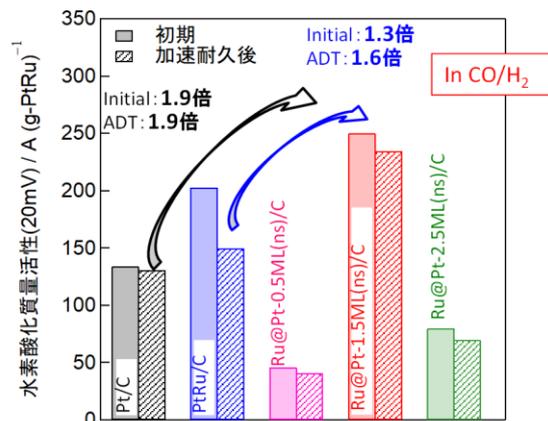
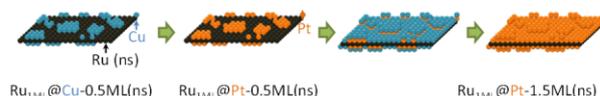


図 3-3-1. Ru@Pt-xML(x=0.5~1.5)コアシェルナノシート/C 触媒の 300 ppm CO/H₂ での CO 耐性と電位変動 (0.05 ↔ 0.4 V) に対する耐久性 (60 °C) .

Pt シェル層の増大にともなってラフネスが増加し、一部三次元成長していることがわかった。平坦な GC 電極を担体として用いた場合、5 層積層した場合でもナノシートの凹凸やゆがみが抑制でき、ラフネスに変化は見られなかった。これらのことから、ナノシート触媒の構造は担体形状の影響を強く受けることがわかった。担体を適切に選択することで触媒活性を制御可能になる新規な触媒設計指針の確立につながる成果である。

さらに、XANES、EXAFS により Ru@Pt コアシェルナノシート触媒の作用機構を解析し、ナノシートは耐酸化性に優れ、凝集しにくいことがわかった。これは安定結晶面が多く露出していること、すなわち比表面積が大きい場合には平均配位数が高く、安定であり、その結果高性能化されていることを明らかにした。

Ru ナノシートコアの代替としてより安価な Ni ナノシートコアを用いた Ni@Pt(ns)/C の調製に取り組んだ。層状 Ni(OH)₂ を剥離して Ni(OH)₂ 多層ナノシートコロイドを合成し、炭素に担持した Ni(OH)₂/C をソルボサーマル還元法にて Ni ナノシート/C への還元を試みた。TEM および SAED より、ナノシート形状を保持したまま Ni ナノシート (5ML 程度) への還元が進行することを明らかにした。Cu-upd と Pt 置換を 2 回繰り返す、Ni(ns) を Pt シェルで被覆した Ni@Pt(ns)/C を調製した。全体としては元の Ni(ns) のシート形状を保持しているものの、ナノ粒子が 2 次元に凝集した形態であった。完全な Pt シェル形成には調整条件をより精密に制御する必要がある。

【達成度】 コアシェルナノシート触媒により新しい触媒コンセプトを確立した。目標を上回る成果。

b. 助触媒として WO₃ や RuO₂ が有効に機能することを明らかにし、WO₃ に関しては、Pt 上に弱く吸着した CO (CO_{weak}) にのみスピルオーバー効果が働くことを見出した。また、RuO₂ ナノシート (RuO₂(ns)) については低電位で Pt 上に吸着した H (Pt-H_{ad}) が RuO₂ 表面の一部を還元し、還元されたサイトに OH が形成され (Ru-OH_{ad})、隣接する Pt-CO_{ad} の酸化除去を促進することがわかった (“触媒による助触媒の活性化”)。さらに、金属酸化物だけでなく、酸化グラフェンも助触媒として機能することがわかった。Pt/C または Pt₂Ru₃/C に GO を添加することで 250 ppm CO/H₂ 中での HOR 活性が 1.3 倍増加した。電位サイクルを繰り返した後も HOR 活性は GO 添加による効果がみられ、助触媒効果は維持された。酸化グラフェンの場合、CO_{ad} の酸化除去を促進するのではなく、CO 吸着そのものを抑制していると考えられる。

【達成度】 酸化物助触媒の作用機構解析に関しては目標を達成。CO 吸着を抑制する酸化グラフェン助触媒を見出し、目標を達成。

④計算科学によるアノード触媒の被毒・劣化メカニズムの解明と不純物耐性と酸化耐性を有する触媒の設計

a. 山梨大学で開発された安定化 Pt スキン-Pt 合金:

Pt_{2AL}-PtM (M=Fe, Co) は、純 Pt よりも低い CO 吸着エネルギーをとることを第一原理計算により明らかにした。これらの開発触媒においては、純 Pt よりも NH₃、H₂S 吸着エネルギーが低下しており、これらの不純物が吸着しにくいことを示すことができた (表 3-4-1)。また、酸化耐性についても検討し、酸化に伴う高電位状態によって合金原子が Pt スキン層へより拡散しやすくなることを示した。また、Pt スキン層の厚い方が合金原子の拡散が抑制され、高い酸化耐性を有することを示唆した。

表3-4-1. Pt_{2AL}-PtM(111) (M=Fe, Co)上における吸着エネルギー [kcal/mol].

吸着種	吸着エネルギー		
	Pt _{2AL} -PtFe(111)	Pt _{2AL} -PtCo(111)	Pt(111)
CO	31.94	32.61	47.25
NH ₃	24.26	22.38	27.28
H ₂ S	21.28	20.17	25.32

【達成度】実験が困難な H₂S に対する耐性も予測し、高酸化耐性及び高不純物耐久性を有するアノード触媒として安定化 Pt スキン-Pt 合金が有効であるという設計指針を示した。

b. 純 Pt ナノ粒子触媒の不純物被毒耐性に対する

SnO₂ との複合化効果を第一原理計算で検討した結果、SnO₂(110) には CO 吸着抑制の効果が、また SnO₂ に NH₃ を優先的に吸着させることで劣化が抑制できることを明らかにした(表 3-4-2)。この SnO₂ との複合化による不純物吸着抑制の効果は、Pt 合金ナノ粒子触媒に対しても確認できた。また、高電位が必要ではあるが、SnO₂ と複合化することで H₂O が解離しやすくなり、SnO₂ は H₂O による H₂S 被毒からの回復プロセスの促進にも有効であることを示した。

表3-4-2. Pt₂₂/SnO₂(110)上における CO、NH₃、H₂S の吸着エネルギー [kcal/mol].

	CO	NH ₃	H ₂ S
Pt ₂₂ クラスタ (SnO ₂ 無し)	50.07	23.22	23.30
Pt ₂₂ /SnO ₂ (110) (Pt ₂₂ 上への吸着)	46.98	31.06	27.28
Pt ₂₂ /SnO ₂ (110) (SnO ₂ 上への吸着)	33.83	37.91	20.10

【達成度】CO、NH₃、H₂S といった不純物に耐久性を有するアノード触媒として SnO₂ と複合化した Pt 触媒が有効と理論的に提案し、目標を達成した。

c. 実機レベル MEA の環境において不純物耐性を持つアノード触媒を検討するため、Pt₂₂/SnO₂(110) 上における CO、NH₃、H₂S の吸着状態を有限温度において計算し、作動温度の範囲内では b と同じく SnO₂ の複合化が純 Pt ナノ粒子触媒の不純物被毒耐性を向上させることを確認した。

【達成度】不純物耐性を持つアノード触媒のためには、実機レベル MEA においても SnO₂ との複合化が有効であるという理論的な設計指針を示し、目標を達成した。

3. 2 成果の意義

本プロジェクトにおける3テーマの研究開発目標を達成することにより、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)として現行の10倍以上を実現するための要素技術を確立し、燃料電池車の2025年度以降の大量普及に大きく貢献する。

(1) カソード触媒材料の新規コンセプト創出

当初の目標である(出力密度×耐久時間)/(貴金属使用量)が現状カソード触媒層の10倍以上を実現するためのコンセプトを確立し、MEAにより実証できた。主な成果は以下の通りである。

- 安定化Pt スキン-PtM 合金/C 触媒を合成し、M=Ni で標準触媒の3.3倍の初期質量活性を達成した。M=Co は殆ど脱合金せず耐久性が最も高いことを明らかにした。また、電解質分解物 H₂SO₄ に対して殆ど活性低下しないことを明確にできたことも特筆すべき成果である。
- この新触媒粒子内の構造を初めて原子スケールで徹底的に解析し、触媒合成指針を明確にできた。これに基づき、合金コア粒子の高活性・高耐久化に成功した。世界的にも殆ど実現していない高活性と耐久性を両立できる実用触媒を触媒メーカーと協働して量合成プロセスを確立したインパクトは非常に大きい。
- Pt スキン-PtCo 単結晶電極の基本低指数面 [(111), (110), (100)] の酸素還元活性の組成依存性を明らかにし、(111)面 27 atom% Co で Pt(111)単結晶の27倍の最大活性に達することを初めて見出した。最高活性を示す電極のPt スキン層直下の層は98 atom% Co であり、Co 層からPt スキンへの電子移動による特異な電子状態を明らかにし、表面層組成制御が高活性化の重要指針となることを初めて示した。これらの成果は世界初で、論文が米国化学会の優秀論文に選出された。
- Pt 粒径を均一(標準偏差≤10%)に制御すれば負荷変動に対する Ostwald 熟成(溶解・再析出)が抑制されるため、小粒径触媒ほど高い質量活性を維持できることを初めて見出した。これは、小粒径触媒の耐久性は低いので使えないという通説を完全に覆した重要コンセプトである。他方、炭素担体の凹凸により触媒粒子の移動凝集を抑制できることを見出し、カーボン担体触媒の高活性と耐久性を両立させる触媒設計のコンセプトを確立できたインパクトは大きい。
- セラミックス担体の電子伝導性をPt 担持状態でカーボン担体と同等にまで高める材料技術を構築し、MEA 評価で実証したことは、世界初のインパクトの大きな成果である。
- この高い導電性を持つセラミックス担体触媒層を用いたMEA で、(出力密度×耐久時間)/(貴金属使用量)10倍以上を実現し、目標を達成したことは極めて意義のある成果である。
- 高耐久性・高伝導性の連珠状セラミック担体 Ta-SnO₂ に PtCo 合金ナノ粒子を高分散して質量活性を向上させたのは、世界初の成果である。電解質バインダー/触媒/セラミック担体の強い相互作用により電解質バインダーを均一に薄く被覆して触媒有効性と耐久性を向上させる触媒層設計コンセプトの確立は大きな進歩である。
- エレクトロスプレー法で、バインダーを均一被覆した Pt/GCB、Pt/Ta-SnO₂ の低Pt 担持 (0.05 mg/cm²) 触媒層調製に成功し、機能を極限まで発揮させる触媒層の新規コンセプトを確立できた。
- Pt/M-SnO₂ 特有の酸素濃度などの雰囲気に応じた電気抵抗変化を応用したセルの起動停止劣化抑制機構を解明して単セルで実証したことは、高性能と高耐久性を両立する触媒層の重要な設計コンセプトの確立として極めて重要な成果である。

(2) 電解質材料の新規コンセプト創出

当初の目標である 広作動レンジ(温度、湿度、電流密度等)で高いプロトン伝導性、電極性能および耐

久性を実現させる新型電解質のコンセプトを提案できた。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性に及ぼす効果を明確にできた。

- ・ フッ素系電解質膜と同等以上のプロトン導電率と化学安定性を両立する新型炭化水素系電解質膜の開発に成功した。新型炭化水素系電解質膜はフェントン試験後も柔軟性と透明性を維持し、重量、分子量、IEC、プロトン導電率、機械強度がほとんど変化せず、これまでの非フッ素系電解質膜の常識を覆す極めて重要な成果である。
- ・ 炭化水素系高分子の部分フッ素化により、薄膜のモルフォロジーや物性を制御することに成功した。特に、触媒層との界面におけるプロトン移動挙動を改善し触媒利用率を改善する手法を見出すことができた点は重要な成果である。
- ・ 新型炭化水素系電解質膜における膜中の水分子とプロトンの挙動を解析し、フッ素系電解質膜に比べて高いプロトン拡散係数を示すこととその原因を明らかにすることができた。
- ・ ガラス不織布やポリエチレン製多孔性薄膜補強基材を組み合わせた複合化により膜の膨潤度を抑制して、超薄膜化と機械強度を改善する方法を示すことができた。
- ・ 電解質の合成促進剤として、高価な $\text{Ni}(\text{cod})_2$ の代わりに汎用性の高い安価な 2 価ニッケル化合物 (NiBr_2) を用いても、高性能な新型炭化水素系電解質膜を得ることに成功した。
- ・ 化学耐久性の高い新型炭化水素系電解質を再現性高く量合成し、100g スケールでの合成に目処を得た。また、ロール to ロールでの製膜が可能であることが示すことができた。モノづくりの観点で、今後のさらなる技術検討の基盤を構築できた。
- ・ 自動車会社や DOE が提案する加速劣化試験 (加圧 OCV 保持試験、乾湿サイクル試験) を行い、新型炭化水素系電解質膜がフッ素系電解質膜に比べて優れた性能と耐久性を示すことを確認した。新型電解質材料のコンセプトの有効性をセルレベルで実証することができ、極めて重要で意義のある成果である。

(3) 不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出

MEA での検証を経て、低白金で高ロバスト化・高耐久化を可能にするアノード触媒の設計指針を確立するとともに、触媒メーカーでの簡便な量合成につながるコンセプトを創出できた。

- ・ 安定化 Pt スキン-PtFe 合金/C 触媒が、従来の市販 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ の 2.5 倍の水素酸化 (HOR) 質量活性と高い CO 耐性、 NH_3 耐性を示して低白金化が可能なこと、 $\text{Pt}_2\text{Ru}_3/\text{C}$ にはない耐酸化性を示すことを初めて見出した。また、Pt スキン-PtCo 合金/C が H_2O_2 発生速度を c-Pt/C の 1/2 以下に抑制できることを初めて見出し、電解質膜の劣化を抑制可能なことを示した。これらは、燃料電池自動車 (FCV) の低白金・高耐久アノード触媒にも応用可能な新しい触媒コンセプトである。
- ・ Pt-Ru 合金ナノ粒子を高表面積炭素担体に高分散して MEA での高い CO 耐性を実証し、合金化度が高いほど CO 耐性が向上する CO 耐性発現機構を明らかにできたこと、この開発触媒を触媒メーカーで量産できたことは、非常に意義のある成果である。
- ・ Ru@Pt-1.5ML コアシェルナノシート/C 触媒が市販 PtRu/C の 2.1 倍の水素酸化質量活性と高い CO 耐性を示して低白金化が可能なこと、電位変動耐久性と耐酸化性も併せ持つこと、これらの機能発現に担体選択が極めて重要なことを初めて示した。これらは新しい触媒コンセプトである。
- ・ 計算科学、その場赤外分光法、その場 XANES、EXAFS 等により、開発触媒の作用機構を初めて明らかにできたことは、さらなる高性能触媒設計に繋がる重要な成果である。

3. 3 研究開発項目別残課題

最終目標達成に向けての残課題は以下の通りである。

(1) カソード 触媒材料の新規コンセプト創出

- ・ 参画企業の田中貴金属工業（株）（TKK）が量合成した触媒（Pt-Co 合金/C と Pt/SnO₂）の活性と耐久性をMEA で実証し、触媒コンセプトを確立する。
- ・ その量合成触媒を外部評価機関と自動車会社に供試して、さらなる改良指針を得る。

これまでに、量合成法がほぼ確立したので、2019 年度末までの達成が見込まれる。

(2) 電解質材料の新規コンセプト創出

- ・ 高プロトン伝導性を示す炭化水素系電解質膜の高次構造制御方法を明らかにする
- ・ kg スケールでの合成を可能とする更なるコストダウンの検討を行う。
- ・ ロール to ロール製膜において、枚葉フィルムの物性の再現性を確認する。
- ・ プロジェクトの途中から進めている自動車会社へのサンプル提供を継続し、実用化に向けた課題に対応する。共同研究開発を通じて実車試験に持ち込み、2025 年頃に市場投入される燃料電池自動車への採用を目指す。

(3) 不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出

- ・ 触媒メーカーが量合成した触媒の性能をシステムメーカーでの実機レベルMEA で実証し、触媒コンセプトを確立する。
- ・ 実機レベルMEA の作動環境における触媒安定性と不純物耐性を計算科学的に予測し、設計指針を示す。

計画は順調に進捗しており、最終年度（2019 年度）末までの達成が見込まれる。

これら実施項目の残課題等への取り組みを通じて、最終年度末の最終目標を達成し、「セルスタックに関わる材料コンセプト（高出力・高耐久・高性能燃料電池材料のコンセプト）」を創出できるものと考えている。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

4. 1 まとめ

2015 年度からこれまでの研究開発により、最終目標を高いレベルで達成の見込みとなった。

(1) カソード 触媒材料の新規コンセプト創出

- ・ 世界的にも殆ど実現していない高性能と耐久性を両立する触媒コンセプトを複数確立した。触媒メーカーと協働して量合成プロセスを確立できる見込みで、将来的な市場の拡大に直接貢献できる。
- ・ 将来の燃料電池自動車に求められる低 Pt 担持レベル（0.05 mg/cm²）の触媒層において、MEA 評価に基づいた性能と耐久性向上の指針を明確に示し、機能を極限まで発揮させる触媒層の新規コンセプトを確立できた。
- ・ 自動車会社との課題共有会議で新たに抽出されたニーズを的確に反映し、アイオノマーの被覆状態のナノスケール観察をもとに、高性能・高耐久な触媒層設計コンセプトを実証しつつある。

(2) 電解質材料の新規コンセプト創出

- ・ ガラス不織布やポリエチレン系多孔材による補強、あるいは架橋の導入により、膜の膨潤度が小さくなり、超薄膜化、機械強度改善の方法としての可能性を示した。
- ・ 化学的安定性の高い SPP-QP、SPP-BAF を 100g スケールで合成できる目処が得られた。一方、コストダウン処方確立と 1kg スケールでの合成は今後の課題である。
- ・ ロール to ロール製膜は、ラインスピードは遅いものの可能であることを示した。
- ・ SPP-QP 等の新規な炭化水素系電解質膜を用いた加圧 OCV や乾湿サイクル等の実際の作動条件を考慮した発電と加速耐久評価において、GDL エッジ部の応力集中による劣化メカニズムが明らかとなり、柔らかい基材レス GDL や摺動性の高い PTFE ガasket を用いることにより 1000 時間まで高いセル電圧を維持することを実セルにおいて実証した。これより MEA とセルの構造部材の高耐久化設計指針を得た。

(3) 不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出

- ・ 燃料中の CO と NH₃ に対する高い耐性を低白金量で達成可能で、酸化耐性も併せ持つ新しいアノード触媒のコンセプトを複数確立できた。
- ・ 自動車メーカーからの課題共有追加テーマに対応し、OH ラジカル源となる H₂O₂ の生成速度を大幅に抑制可能なアノード触媒を開発し、電解質膜の劣化を抑制できるコンセプトを初めて示した。
- ・ 実験と計算科学により、その作用機構が複合的に明らかとされ、実験が困難な H₂S に対する耐性も予測できた。
- ・ 触媒メーカーと協働して量合成プロセスを確立できる見込みで、燃料電池自動車の低白金量アノード触媒への応用の可能性を示した。

4. 2 課題、事業化までのシナリオ

参画材料メーカーにおいて量合成プロセスを構築するとともに、自動車会社などにサンプル供試し、効果を確認・課題の抽出を行い、セルスタックに関わる材料コンセプト（高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト）を創出する。この成果を参画している触媒、電解質材料のメーカーである田中貴金属工業(株)、(株)カネカでの事業化に反映し、産業界への材料提供に結びつける。

(1) カソード 触媒材料の新規コンセプト創出

(課題)

- ・ 参画企業の田中貴金属工業(株)(TKK)が量合成した触媒(Pt-Co合金/CとPt/SnO₂)の活性と耐久性をMEAで実証し、触媒コンセプトを確立する。

(事業化までのシナリオ)

- ・ カーボン担体系、セラミック担体系触媒ともに、大量合成に必要なプロセスの単位操作コンセプトをもとに参画事業者の田中貴金属工業により工業スケールで製造する。
- ・ 自動車会社等に供試された触媒の活性・耐久性試験結果をフィードバックして、さらなる性能向上を図る。
- ・ 自動車会社との課題共有会議で新たに抽出された触媒層に関する課題研究を続行し、新たな高性能・高耐久な触媒層設計コンセプトの創出を目指す。

(2) 電解質材料の新規コンセプト創出

(課題)

- ・ 無加湿高温作動（最高 120 °C）や高電流密度化に対応可能で低コストな炭化水素系電解質材料のコンセプトを提案する。
- ・ 樹脂合成の抜本的なコストダウン処方、連続製膜のラインスピードを大幅に向上できる方法を確立し、実現性の高いモノづくりのプロセスを確立する。
- ・ 自動車会社等と共同での実用条件に近い評価による①ガス置換時の局所電池による劣化、②電極の大型化に伴う反応分布と劣化分布、③フルFCV とレンジエクステンダーFCV との劣化挙動の違いの把握による材料課題を抽出し課題を解決する。

(事業化までのシナリオ)

- ・ 上記の課題に鑑み、新型炭化水素系電解質のコストダウンや、本プロジェクトで効果が確認されたポリエチレン多孔質膜等の補強材との複合化方法の検討を進め、コストを含めた現実的な方法で合成、製膜できるプロセスを確立する。
- ・ プロジェクトの途中から進めている、参画事業者の（株）カネカから自動車会社への電解質膜サンプル提供を継続し、実用化に向けた課題に対応する。共同研究開発を通じて実車試験に持ち込み、2025年頃に市場投入される燃料電池自動車への採用を目指す。

(3) 不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出

(課題)

- ・ 触媒メーカーが量合成した触媒の性能をシステムメーカーでの実機レベルMEAで実証し、触媒コンセプトを確立する。

(事業化までのシナリオ)

- ・ 触媒メーカーの協力を得て開発触媒を量合成し、定置用システムメーカーや自動車会社に供試する。
- ・ 定置用システムメーカーや自動車会社からの試験結果をフィードバックして、さらなる性能向上を図る。
- ・ 自動車会社との課題共有会議で新たに抽出された H_2O_2 生成を抑制するアノード触媒の最適化とMEAでの試験を並行して行い、新たなアノード触媒設計コンセプトの創出を目指す。

5. 研究発表・特許等

－特許、論文、外部発表等の件数－

	2015年度	2016年度	2017年度	2018年度	2019年度	計
論文	16	18	17	15	1	67
研究発表・講演	46	85	75	81	4	291
受賞実績	3	5	2	7	2	19
新聞・雑誌等への掲載	0	2	0	2	0	4
特許出願	7	11	9	6	3	36
うち海外出願	1	5	2	3	0	11

※2019年6月現在

(1) 論文、研究発表・講演

(論文発表)

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	H27.6	Catalysts, 5(2), 966-980	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Pt Catalysts Supported on Titanium Carbide	M. Chiwata, K. Kakinuma, M. Wakisaka, M. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, H. Uchida
2	H27.6	J. Electroanal. Chem., 747, 91-96	Effect of Adsorption of Sulfate Anions on the Activities for Oxygen Reduction Reaction on Nafion-coated Pt/Carbon Black Catalysts at Practical Temperatures	H. Yano, T. Uematsu, J. Omura, M. Watanabe, H. Uchida
3	H27.7	J. Power Sources, 294, 292-298	Novel Strategy to Mitigate Cathode Catalyst Degradation during Air/Air Startup Cycling via the Atmospheric Resistive Switching Mechanism of a Hydrogen Anode with a Platinum Catalyst Supported on Tantalum-Doped Titanium Dioxide	H. Shintani, Y. Kojima, K. Kakinuma, M. Watanabe, M. Uchida
4	H27.7	燃料電池, Vol.15, pp.43-48	走査プローブ顕微鏡を用いた燃料電池材料の解析	犬飼潤治, ドナルド A. トリック, 原正則

No.	年月	発表先	題目	発表者
5	H27.8	書籍「PEFC の内部現象と反応機構の評価・解析技術」、S&T 出版, pp. 3-11	PEFCの反応分布の実験による可視化	原正則
6	H27.8	書籍「PEFC の内部現象と反応機構の評価・解析技術」、S&T 出版, pp. 182-188	顕微ラマン分光法による電解質膜中の含水量分布の解析	原正則
7	H27.8	書籍「PEFC の内部現象と反応機構の評価・解析技術」、S&T 出版, pp. 232-239	AFMによる炭化水素系電解質膜表面のプロトン導電特性解析	原正則, 大飼潤治
8	H27.10	ChemElectroChem, 2(10), 1408-1409 (2015).	Batteries and Fuel Cells: Leading the Way to a Cleaner and Brighter Future	C. Roth, Y. Shao - Horn, D. Myers, J. Inukai
9	H27.11	J. Electrochem. Soc., 163 (2) F97-F105	Influence of Pt Loading and Cell Potential on the HF Ohmic Resistance of an Nb-Doped SnO ₂ -Supported Pt Cathode for PEFCs	Y. Chino, K. Kakinuma, D. A. Tryk, M. Watanabe, M. Uchida
10	H27.11	自動車技術会, Vol.69,pp.63-71	自動車用燃料電池向け電極触媒の高性能化とナノテクノロジー	内田誠, 矢野啓, 柿沼克良
11	H27.11	自動車技術会, Vol.69,pp.72-77	次世代燃料電池自動車への貢献を目指した電解質膜の研究開発	宮武健治, 内田誠, 渡辺政廣
12	H28.1	Chem. Lett., 45 (1), 33-35	Effect of Sulfonated Triphenylphosphine Oxide Groups in the Aromatic Block Copolymers as Proton Exchange Membrane	J. Miyake, H. Ibuki, K. Miyatake
13	H27.12 (Web 公開)	Catal. Sci. Technol., 6 (9), 3214-3219 (2016)	Ligand Effect of SnO ₂ on a Pt-Ru Catalyst and the Relationship between Bond Strength and CO Tolerance	T. Takeguchi, A. Kunifuji, N. Narischat, M. Ito, H. Noguchi, K. Uosaki, S. R. Mukai

No.	年月	発表先	題目	発表者
14	H28.3 (Web 公開)	J. Electrochem. Soc., 163 (6), F1-F9 (2016)	Highly Durable and Active PtCo Alloy/Graphitized Carbon Black Cathode Catalysts by Controlled Deposition of Stabilized Pt Skin Layers	M. Watanabe, H. Yano, D. Tryk, H. Uchida
15	H28.3	Electrochemistry, 84 (3), 133-137	Oxygen Reduction Reaction Activity of Carbon Supported P-Fe, Pt-Co, and Pt-Ni Alloys with Stabilized Pt-Skin Layers	M. Chiwata, H. Yano, S. Ogawa, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida
16	H28.3 (Web 公開)	J. Power Sources, 315,179-191	Effects of Carbon Supports on Pt Distribution, Ionomer Coverage and Cathode Performance for Polymer Electrolyte Fuel Cells	Y-C. Park, H. Tokiwa, K. Kakinuma, M. Watanabe, M. Uchida
17	H28.4 (Web 公開)	J. Electrochem. Soc., 163 (7), F64-F650	Durability of Pt Catalysts Supported on Graphitized Carbon-Black during Gas-Exchange Start-Up Operation Similar to That Used for Fuel Cell Vehicles	Y. Yamashita, S. Itami, J. Takano, M. Kodama, K. Kakinuma, M. Hara, M. Watanabe, M. Uchida
18	H28.6	Electrochem. Commun., 67, 47-50	Unprecedented Dependence of the Oxygen Reduction Activity on Co Content at Pt Skin/Pt-Co(111) Single Crystal Electrodes	M. Wakisaka, S. Kobayashi, S. Morishima, Y. Hyuga, D. A. Tryk, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida
19	H28.7	ACS Energy Lett., 1(2), 348-352	Simple, Effective Molecular Strategy for the Design of Fuel Cell Membranes: Combination of Perfluoroalkyl and Sulfonated Phenylene Groups	T. Mochizuki, M. Uchida, K. Miyatake
20	H28.8	J. Power Sources, 324, 729-737	Load Cycle Durability of a Graphitized Carbon	C. Takei, K. Kakinuma,

No.	年月	発表先	題目	発表者
			Black-Supported Platinum Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes	K. Kawashima, K. Tashiro, M. Watanabe, M. Uchida
21	H28.8	Nanoscale, 8 (29), 13893-13897	A Novel Pt-Co Alloy Hydrogen Anode Catalyst with Superlative Activity, CO-Tolerance and Robustness	G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida
22	H28.8	J. Electrochem. Soc., 163 (10), F1182-F1188	Improvement of Cell Performance in Low-Pt-Loading PEFC Cathode Catalyst Layers Prepared by the Electrospray Method	K. Takahashi, K. Kakinuma, M. Uchida
23	H28.8	Macromolecules, 49 (17), 6621-6629	Experimental and Theoretical Infrared Spectroscopic Study on Hydrated Nafion Membrane	R. K. Singh, K. Kunimatsu, K. Miyatake, T. Tsuneda
24	H28.8	Electrochem. Commun., 71, 69-72	Insights into the Enhanced Tolerance to Carbon Monoxide on Model Tungsten Trioxide-Decorated Polycrystalline Platinum Electrode	P.-Y. Olu, T. Ohnishi, Y. Ayato, D. Mochizuki, W. Sugimoto
25	H28.9	J. Power Sources, 325, 35-41	Use of a Sub-Gasket and Soft Gas Diffusion Layer to Mitigate Mechanical Degradation of a Hydrocarbon Membrane for Polymer Electrolyte Fuel Cells in Wet-Dry Cycling	H. Ishikawa, T. Teramoto, Y. Ueyama, Y. Sugawara, Y. Sakiyama, M. Kusakabe, K. Mikiyatake, M. Uchida
26	H28.9	Catalysts, 6 (9), 139	Effect of an Sb-Doped SnO ₂ Support on the CO-Tolerance of Pt ₂ Ru ₃ Nanocatalysts for Residential Fuel Cells	Y. Ogihara, H. Yano, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida

No.	年月	発表先	題目	発表者
27	H28.11	Nano Energy, 29, 323-333	Particle-Size Effect of Pt Cathode Catalysts on Durability in Fuel Cells	H. Yano, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida
28	H28.12	J. Appl. Polym. Sci., 133(46), 44218	Effect of Thermal Crosslinking on the Properties of Sulfonated Poly(Phenylene Sulfone)s as Proton Conductive Membranes	Y. Zhang, J-D. Kim, K. Miyatake
29	H28.12	J. Catal., 345, 207–215 (2017).	Ru-Core@Pt-Shell Nanosheet for Fuel Cell Electrocatalysts with High Activity and Durability	D. Takimoto, T. Ohnishi, J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki, A. Demortière, A. Boulineau, W. Sugimoto
30	H29.1	Catalysts, 7 (1), 8	In Situ FTIR Analysis of CO-Tolerance of a Pt-Fe Alloy with Stabilized Pt Skin Layers as a Hydrogen Anode Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells	Y. Ogihara, H. Yano, T. Matsumoto, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida
31	H29.1	ACS Catal., 7 (1), 267-274	Highly Active, CO-Tolerant, and Robust Hydrogen Anode Catalysts: Pt-M (M = Fe, Co, Ni) Alloys with Stabilized Pt-Skin Layers	G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida
32	H29.1	J. Electrochem. Soc., 164 (4), F181-F187	Degradation Mechanisms of Carbon Supports under Hydrogen Passivation Startup and Shutdown Process for PEFCs	Y. Yamashita, S. Itami, J. Takano, K. Kakinuma, H. Uchida, M. Watanabe, A. Iiyama, M. Uchida
33	H29.1	J. Electrochem. Soc., 164 (4), F235-F242	Improvement of Cell Performance in Low-Pt-Loading	K. Takahashi, R. Koda,

No.	年月	発表先	題目	発表者
			PEFC Cathode Catalyst Layers with Pt/Ta-SnO ₂ Prepared by the Electrospray Method	K. Kakinuma, M. Uchida
34	H29.3	J. Power Sources, 343, 135-141.	Simultaneous Visualization of Oxygen Partial Pressure, Current Density, and Water Droplets in Serpentine Fuel Cell during Power Generation for Understanding Reaction Distributions	K. Takanohashi, T. Suga, M. Uchida, T. Ueda, Y. Nagumo, J. Inukai, H. Nishide, M. Watanabe
35	H29.6	Polym. J., 49 (6), 487-495	Fluorine-Free Sulfonated Aromatic Polymers as Proton Exchange Membranes	J. Miyake, K. Miyatake
36	H29.6	J. Phys. Chem. C., 121 (21), 11234-11240	Effect of Alloy Composition and Crystal Face of Pt-Skin/Pt _{100-x} Co _x [(111), (100), and (110)] Single Crystal Electrodes on the Oxygen Reduction Reaction Activity	S. Kobayashi, M. Wakisaka, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida
37	H29.6	Surf. Fin. Soc. Jpn., 68 (6), 338-343	Visualization of the Oxygen Partial Pressure on the Gas-Diffusion-Layer Surface under the Single-Serpentine Flow Channel and the Ribs in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell during the Power Generation	K. Takanohoshi, M. Uchida, A. Iiyama, J. Inukai
38	H29.7	J. Electrochem. Soc., 164 (9), F966-F972	Oxygen Reduction Activity and Durability of Ordered and Disordered Pt ₃ Co Alloy Nanoparticle Catalysts at Practical Temperatures of Polymer Electrolyte Fuel Cells	H. Yano, I. Arima, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida
39	H29.7	ACS Omega, 2 (7), 4053-4064	Theoretical Investigation of the H ₂ O ₂ -Induced Degradation Mechanism of Hydrated Nafion Membrane via Ether-Linkage	T. Tsuneda, R. K. Singh, A. Iiyama, K. Miyatake

No.	年月	発表先	題目	発表者
			Dissociation	
40	H29.8	Langmuir, 33 (No. 36), 8877-8882	Analysis of the Surface Oxidation Process on Pt Nanoparticles on a Glassy Carbon Electrode by Angle-Resolved, Grazing-Incidence X-ray Photoelectron Spectroscopy	S. Miyashita, M. Wakisaka, A. Iiyama, H. Uchida
41	H29.9	Electrochemistry, 85 (No. 9), 526-533	Research and Development of Highly Active and Durable Electrocatalysts Based on Multilateral Analyses of Fuel Cell Reactions	H. Uchida
42	H29.9	J. Electrochem. Soc., 164 (No. 12), F1204-F1210	Durability of Sulfonated Phenylene Poly(Arylene Ether Ketone) Semiblock Copolymer Membrane in Wet-Dry Cycling for PEFCs	H. Ishikawa, Y. Fujita, J. Tsuji, M. Kusakabe, J. Miyake, Y. Sugawara, K. Miyatake, M. Uchida
43	H29.10	J. Power Sources, 367, 63-71	Durability and Degradation Analysis of Hydrocarbon Ionomer Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells Accelerated Stress Evaluation	R. Shimizu, J. Tsuji, N. Sato, J. Takano, S. Itami, M. Kusakabe, K. Miyatake, A. Iiyama, M. Uchida
44	H29.10	Sci. Adv., 3 (No. 10) eaao0476	Design of Flexible Polyphenylene Proton-Conducting Membrane for Next-Generation Fuel Cells	J. Miyake, R. Taki, T. Mochizuki, R. Shimizu, R. Akiyama, M. Uchida, K. Miyatake
45	H29.11	Catal. Sci. Technol., 7 (No. 24), 6124-6131	Weakened CO Adsorption and Enhanced Structural Integrity of a Stabilized Pt Skin/PtCo	G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, M. Matsumoto,

No.	年月	発表先	題目	発表者
			Hydrogen Oxidation Catalyst Analysed by In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy	H. Tanida, M. Arao, H. Imai, J. Inukai, A. Iiyama, H. Uchida
46	H29.11	J. Electroanal. Chem., Web 公開 2017/11/7 DOI:10.1016/j.jelechem.2017.11.017	Achievement of Distinctively High Durability at Nanosized Pt Catalysts Supported on Carbon Black for Fuel Cell Cathodes	M. Watanabe, H. Yano, H. Uchida, D. A. Tryk
47	H30.1	Chem. Lett., 47 (No. 1), 257-259	Versatile Synthesis of Sulfonated Aromatic Copolymers Using NiBr ₂	I. Hosaka, M. Kusakabe, K. Miyatake
48	H30.1	ACS Omega, 3 (No. 1), 154-158 ACS Editos' Choice (優秀論文賞: 全論文の Top 0.8%)	Atomically Flat Pt Skin and Striking Enrichment of Co in Underlying Alloy at Pt ₃ Co(111) Single Crystal with Unprecedented Activity for the Oxygen Reduction Reaction	S. Kobayashi, M. Aoki, M. Wakisaka, T. Kawamoto, R. Shirasaka, K. Suda, D. A. Tryk, J. Inukai, T. Kondo, H. Uchida
49	H30.1	ACS Omega, 3 (No. 1), 259-265	Mechanism of H ₂ O ₂ Decomposition by Triphenylphosphine Oxide	T. Tsuneda, J. Miyake, K. Miyatake
50	H30.1	J. Electroanal. Chem., 810, 109-118	Uncovering the Real Active Sites of Ruthenium Oxide for the Carbon Monoxide Electro-Oxidation Reaction on Platinum: The Catalyst Acts as a Co-Catalyst	P-Y Olu, T. Ohnishi, D. Mochizuki, W. Sugimoto
51	H30.2	J. Electrochem. Soc., 165 (No. 6) F3063-F3071	Effects of Both Oxygen Permeability and Ion Exchange Capacity for Cathode Ionomers on the Performance and Durability of Polymer Electrolyte Fuel Cells	R. Shimizu, Y-C. Park, K. Kakinuma, A. Iiyama, M. Uchida
52	H30.5	セラミックス, 53(5), 343-347, (2018)	貴金属および貴金属 酸化物ナノシートの 合成と電気化学応用	望月大, 滝本大裕, 杉本渉

No.	年月	発表先	題目	発表者
53	H30.6	J. Electroanal. Chem., 819, 359-364	Achievement of Distinctively High Durability at Nanosized Pt Catalysts Supported on Carbon Black for Fuel Cell Cathodes	M. Watanabe, H. Yano, H. Uchida, D. A. Tryk
54	H30.6	ACS Appl. Energy Mater.	Sulfonated Phenylene/Quinquephenylene Perfluoroalkylene Terpolymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells	Y. Zhang, J. Miyake, R. Akiyama, R. Shimizu, K. Miyatake
55	H30.7	ACS Appl. Energy Mater.	Remarkable Reinforcement Effect in Sulfonated Aromatic Polymers as Fuel Cell Membrane	J. Miyake, M. Kusakabe, A. Tsutsumida, K. Miyatake
56	H30.7	Electrochim. Acta, 283, 826-833 (2018)	Model electrode Study of Ru@Pt Core-Shell Nanosheet Catalysts: Pure Two-Dimensional Growth Via Surface Limited Redox Replacement	J. Nutariya, E. Kuroiwa, D. Takimoto, Z. Shen, D. Mochizuki, W. Sugimoto
57	H30.9	J. Electrochem. Soc., 165 (No.15), J3083-J3089	Influence of Ionomer Content on Both Cell Performance and Load Cycle Durability for Polymer Electrolyte Fuel Cells Using Pt/Nb-SnO ₂ Cathode Catalyst Layers	K. Kakinuma, R. Kobayashi, A. Iiyama, M. Uchida
58	H30.9	ACS Catal., 8, 9567-9578	Oxygen Evolution Reaction on Perovskites: A Multieffect Descriptor Study Combining Experimental and Theoretical Methods	X. Cheng, E. Fabbri, Y. Yamashita, I. E. Castelli, B. Kim, M. Uchida, R. Haumont, I. P-Orench, T. J. Schmidt
59	H30.9	Electrochemistry, 86(6), 281-290 (2018)	Conducting Nanosheets and Nanoparticles for Supercapacitors and Fuel Cell Electrocatalysts	W. Sugimoto

No.	年月	発表先	題目	発表者
60	H30.10	Langmuir, 34 (No.45), 13558-13564	Effects of Sulfate on the Oxygen Reduction Reaction Activity on Stabilized Pt Skin/PtCo Alloy Catalysts from 30 to 80°C	H. Nishikawa, H. Yano, J. Inukai, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida
61	H30.10	ACS Appl. Energy Mater., 1, 3965-3972	Sulfonated Terpolymers Containing Alkylene and Perfluoroalkylene Groups: Effect of Aliphatic Groups on Membrane Properties and Interface with the Catalyst Layers	J. Ahn, K. Miyatake
62	H30.10	燃料電池 Vol.18,No.2,p14-20	山梨大学における燃料電池研究の今後の展開	飯山明裕
63	H30.10	燃料電池 Vol.18,No2,p.65-68	燃料電池と私	内田裕之
64	H30.11	J. Mater. Chem. A, 6, 24625-24632	Sulfonated Aromatic Polymers Containing Hexafluoroisopropylidene Groups: Simple but Effective Structure for Fuel Cell Membranes	J. Ahn, R. Shimizu, K. Miyatake
65	H30.12	J. Electrochem. Soc., 165 (No.16), F1300-F1311	Platinum Anti-Dissolution Mechanism of Pt/Nb-SnO ₂ Cathode Catalyst Layer during Load Cycling in the Presence of Oxygen for Polymer Electrolyte Fuel Cells	C. Takei, R. Kobayashi, Y. Mizushita, Y. Hiramitsu, K. Kakinuma, M. Uchida
66	H31.3	J. Electrochem. Soc., 166 (No.7), F3105-F3110	Durability of Newly Developed Polyphenylene-Based Ionomer Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells: Accelerated Stress Evaluation	R. Shimizu, K. Otsuji, A. Masuda, N. Sato, M. Kusakabe, A. Iiyama, K. Miyatake, M. Uchida
67	H31.4	Surfaces 2019, 2 (No.2), 315-325	Electro-Oxidation of CO Saturated in 0.1 M HClO ₄ on	K. Abe, H. Uchida,

No.	年月	発表先	題目	発表者
			Basal and Stepped Pt Single-Crystal Electrodes at Room Temperature Accompanied by Surface Reconstruction	J. Inukai

(海外講演 <国際会議>)

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
1	H27.8.7-11	The 18th National Conference on Electrochemistry (Harbin, China) (Invited)	Advanced Pt and Pt-Alloy Electrocatalysts for the Next Generation PEFCs	M. Watanabe
2	H.27.8.27-28	7th International Fuel Cell Workshop 2015 (Kofu, Japan)	Mitigation of Cathode Catalyst Degradation during Air/Air Startup Cycling via the Atmospheric Resistive Switching Mechanism of a Hydrogen Anode with a Platinum Catalyst Supported on Tantalum-Doped Titanium Dioxide	H. Shintani, Y. Kojima, K. Kakinuma, M. Watanabe, M. Uchida
3	H.27.8.27-28	7th International Fuel Cell Workshop 2015 (Kofu, Japan)	Electrochemical Evaluation of Platinum Catalysts Supported on Niobium-Doped Tin Oxide in Single Cell for PEFC	Y. Chino, K. Kakinuma, M. Watanabe, M. Uchida
4	H.27.8.27-28	7th International Fuel Cell Workshop 2015 (Kofu, Japan)	Effect of the Startup Test for OCV Duration of the Membrane	R. Shimizu, S. Itami, J. Takano, Y. Sakiyama, K. Miyatake, M. Watanabe, M. Uchida
5	H.27.8.27-28	7th International Fuel Cell Workshop 2015 (Kofu, Japan)	Mechanical Degradation Mechanism of PEFC Hydrocarbon Membranes	H. Ishikawa, Y. Sugawara, K. Miyatake, M. Uchida

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
6	H.27.8.27- 28	7th International Fuel Cell Workshop 2015 (Kofu, Japan)	Effect of Bimodal Porous Structure of Carbon Supports on CO Tolerance of Pt ₂ Ru ₃ PEFC Anode Catalyst	N. Narischat, Y. Kadoma, T. Mori, T. Takeguchi, S. Iwamura, I. Ogino, S. R. Mukai
7	H27.8.27-28	7th International Fuel Cell Workshop 2015 (Kofu, Japan)	Oxygen Reduction Reaction Activities of Pt-Co (111), (100) and (110) Single-Crystal Rotating Disk Electrodes	S. Kobayashi, S. Morishima, M. Wakisaka, D. A. Tryk, M. Watanabe, H. Uchida
8	H27.8.27-28	7th International Fuel Cell Workshop 2015 (kofu, Japan)	EC-XPS Analysis of Fuel Cell Reaction on Pt Nanoparticle Model Cathode	S. Miyashita, M. Wakisaka, M. Watanabe, H. Uchida
9	H.27.8.27- 28	7th International Fuel Cell Workshop 2015 (Kofu, Japan)	Particle Size Effect of Pt-Skin Covered PtCo Alloy Catalysts on the Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability	S. Hanyu, S. Ogawa, H. Yano, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida
10	H.27.8.27- 28	7th International Fuel Cell Workshop 2015 (Kofu, Japan)	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Pt/TiC Cathode Catalysts for PEFC	M. Chiwata, K. Kakinma, M. Wakisaka, M. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, H. Uchida
11	H.27.8.27- 28	7th International Fuel Cell Workshop 2015 (Kofu, Japan)	Stabilized Platinum Skin Layer-PtCo Alloy Nanoparticles as CO-Tolerant Anode Catalysts	G. Shi, H. Yano, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida
12	H27.9.24- 26	2015Euro-Asia Economic Forum (Xi'an, China)	Development of High Performance and Durable Electrocatalysts and the	M. Watanabe

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
		(KEYNOTE)	Mechanistic Study for the Wide Applications to the Next Generation Fuel Cell Vehicles and Residential Fuel Cells	
13	H27.10.10-1 5	228th ECS Meeting (Phoenix)	Effect of Added Graphitized Carbon Black on Both Performance and Durability of Pt/Nb-SnO ₂ Cathodes for PEFCs	M. Uchida, Y. Chino, K. Taniguchi, Y. Senoo, K. Kakinuma, M. Hara, M. Watanabe
14	H27.10.10-1 5	228th ECS Meeting (Phoenix)	Characterization of Pt Catalysts Supported on Ta and Nb-SnO ₂ with Fused Aggregated Network Structure	K. Kakinuma, Y. Senoo, K. Taniguchi, M. Watanabe, M. Uchida
15	H27.10.10-1 5	228th ECS Meeting (Phoenix)	Effects of Carbon Structures of Supported Pt Catalysts on the Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells	Y-C Park, H. Tokiwa, K. Kakinuma, M. Watanabe, M. Uchida
16	H27.10.10-1 5	228th ECS Meeting (Phoenix)	Mitigation of Cathode Catalyst Degradation during Air/Air Startup Cycling via the Atmospheric Resistivity Switching Mechanism of a Hydrogen Anode with a Pt Catalyst Supported on Ta-doped TiO ₂	H. Shintani, Y. Kojima, K. Kakinuma, M. Watanabe, M. Uchida
17	H27.10.10-1 5	228th ECS Meeting (Phoenix)	Electrochemical Evaluation of Pt Catalysts Supported on Nb-Doped SnO ₂ in Membrane-Electrode Assemblies for PEFCs	Y. Chino, Y. Senoo, K. Kakinuma, M. Watanabe, M. Uchida
18	H27.10.10-1 5	228th ECS Meeting (Phoenix)	Durability and Degradation Analysis of a Hydrocarbon Membrane in PEFC	R. Shimizu, Y. Sakiyama, J. Takano,

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
			Accelerated Stress Evaluation	S. Itami, M. Kusakabe, K. Miyatake, M. Watanabe, M. Uchida
19	H27.10.10-1 5	228th ECS Meeting (Phoenix)	In Situ ATR-FTIR Analysis of the Structure of Nafion-Pt/C Interface by Use of MEA-type Cell	M. Hara, K. Kunimatsu, M. Watanabe, H. Uchida
20	H27.12.15-2 0	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (Honolulu, HI, USA)	Ladder-Type Aromatic Block Copolymers Containing Triphenylphosphine Oxide Moieties as Proton Conductive Membranes	Y. Zhang, J. Miyake, R. Akiyama, K. Miyatake
21	H27.12.15-2 0	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (Honolulu, HI, USA)	Effect of the Interfacial Structure of Proton Conducting Ionomers on the Fuel Cell Performance	T. Mochizuki, J. Miyake, M. Uchida, H. Uchida, K. Miyatake
22	H27.12.15-2 0	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (Honolulu, HI, USA)	Investigation of Cathode Catalysts under Hydrogen Passivation Start-Up and Shut-Down Process for Fuel Cell Vehicles	Y. Yamashita, S. Itami, T. Eguchi, J. Takano, M. Kodama, K. Kakinuma, M. Hara, H. Uchida, M. Watanabe, M. Uchida
23	H27.12.15-2 0	The International Chemical Congress of Pacific	Improvement of Cathode Catalyst Layers for PEFCs by the Electrostatic Inkjet Method	K. Takahashi, M. Watanabe, M. Uchida

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
		Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (Honolulu, HI, USA)		
24	H27.12.15-20	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (Honolulu, HI, USA)	New Insights into the Oxygen Reduction Reaction on Platinum and Platinum Alloy Surfaces	D. A. Tryk
25	H27.12.15-20	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (Honolulu, HI, USA)	Electrooxidation of CO in Solution on Pt Electrodes Investigated by Scanning Tunneling Microscopy and DTF Calculations	J. Inukai, D. A. Tryk
26	H27.12.15-20	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (Honolulu, HI, USA)	Reaction Distributions inside Running PEFCs Analyzed by Novel Experimental Techniques and Numerical Simulations	J. Inukai, Y. Nagumo, M. Yoneda, H. Nishide, M. Watanabe
27	H28.4.5-7	EMN Meeting on Membranes (Dubai, UAE) (Invited)	Theoretical Investigation on Local Proton Conductance in Proton Exchange Membranes	T. Tsuneda
28	H28.4.7	2017 Korean Electrochemical Society Meeting (Gwangju, Korea)	Fuel Cell Catalysts with High Activity and High Durability	H. Uchida, H. Yano, M. Wakisaka, M. Watanabe,

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
		(Plenary Lecture)		A. Iiyama
29	H28.6.8	MSE Colloquium in Boston University (Boston, USA) (Invited)	Synthesis and Evaluation of Nanoparticle Catalyst Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells and Electrolysis Cells for Hydrogen Generation	K. Kakinuma
30	H28.6.18- 20	2016 Joint RCBJSF-IWRF Conferences (Sendai)	First-Principles Calculation on Resistance of Pt-Skin/PtCo Alloy to CO Poisoning in Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode	N. Ozawa, T. Kaji, M. Kubo
31	H28.7.3-8	The 16th International Congress on Catalysis (Beijing, China)	Combination of Ligand Effect and CO Oxidation Reaction for SnO ₂ -modified Highly Alloyed Pt ₂ Ru ₃ /C Catalyst in the Polymer Electrolyte Fuel Cell	T. Takeguchi, N. Narischat
32	H28.7.9	Post-symposium of 16th ICC: Nano and Interfacial Catalysis (Dalian, China)	The Effect of Carbon Pore Structure on the Alloying Degrees and Particle Size of Pt-Ru Alloy Catalysts for PEFC	T. Takeguchi
33	H28.7.19- 23	16th International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis (Zakopane, Poland)	Resistance of Pt-Skin/PtCo Alloy Catalyst to CO and NH ₃ Adsorption in Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode: First-Principles Study	N. Ozawa, T. Kaji, M. Kubo
34	H.28.8.16- 18	International Symposium on Pure and Applied Chemistry 2016 (Kuching, Sarawak, Malaysia)	Resistance of Pt-Skin/PtCo Alloy to CO Poisoning in Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode: A First-Principles Study	N. Ozawa, T. Kaji, M. Kubo
35	H28.8.21-	67th Annual	Investigation of Cathode	Y. Yamashita,

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
	26	Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) (s04-016) (The Hague, The Netherlands)	Catalyst Degradation under Hydrogen Passivation Startup and Shutdown Process for PEFCs	S. Itami, T. Eguchi, J. Takano, K. Kakinuma, M. Hara, H. Uchida, M. Watanabe, A. Iiyama, M. Uchida
36	H28.8.21-26	67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) (The Hague, The Netherlands) (Invited)	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Carbon-Supported Pt Alloys with Stabilized Pt-Skin layers	H. Uchida, H. Yano, S. Ogawa, M. Chiwata, M. Watanabe, A. Iiyama
37	H28.8.21-26	67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) (s07-083) (The Hague, The Netherlands)	Oxygen Partial Pressures inside Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cell during Power Generation	Y. Kakizawa, K. Takanohashi, M. Ihara, Y. Nagumo, T. Ohno, A. Lamibrac, F. N. Büchi, A. Iiyama, J. Inukai
38	H28.8.21-26	67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) (s07-120) (The Hague, The Netherlands)	Durability and Degradation Analysis of Novel Hydrocarbon Ionomer Membranes in PEFC Accelerated Stress Evaluation	R. Shimizu, Y. Sakiyama, J. Takano, S. Itami, M. Kusakabe, K. Miyatake, A. Iiyama, M. Uchida
39	H28.8.31-9.2	The 5th International Seminar for	Synthesis and Characterization of Tricomponent Aromatic Copolymers as Proton	Y. Zhang, J. Miyake, R. Akiyama,

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
		Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P05) (Nagano, Japan)	Exchange Membranes	K. Miyatake
40	H28.8.31-9.2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P06) (Nagano, Japan)	Synthesis and Characterization of Sulfonated Aromatic Copolymers Containing Phosphine Oxide Groups as Chemically Stable Proton Exchange Membranes	I. Hosaka, R. Akiyama, J. Miyake, K. Miyatake
41	H28.8.31-9.2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P07) (Nagano, Japan)	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Platinum/Cobalt Alloy Nanoparticles for Orr in Alkaline Media	Y. Shimizu, K. Miyatake
42	H28.8.31-9.2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P08) (Nagano, Japan)	Synthesis of an Aromatic Copolymer Membrane Having High Density Sulfonic Groups	A. Ozaki, J. Miyake, R. Akiyama, K. Miyatake

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
43	H28.8.31- 9.2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P11) (Nagano, Japan)	Improvement of Cell Performance in Low Pt Loading Cathode Catalyst Layer Prepared by the Electrospray Method for Polymer Electrolyte Fuel Cell.	K. Takahashi, K. Kakinuma, M. Uchida
44	H28.8.31- 9.2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P14) (Nagano, Japan)	Dependence of Oxygen Reduction Reaction Activities at Pt and Pt-Co Single Crystal Electrodes on HClO ₄ Concentration	S. Kobayashi, M. Wakisaka, D. A. Tryk, H. Uchida
45	H28.8.31- 9.2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P15) (Nagano, Japan)	Durability of Sulfonated Aromatic Copolymer Membranes in Accelerated Stress Evaluation	S. Shimizu, Y. Sakiyama, J. Tanaka, A. Itami, K. Miyatake, A. Iiyama, M. Uchida
46	H28.8.31- 9.2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion	EC-XPS Analysis of Fuel Cell Reaction on Pt-Co Alloy Single-Crystals	R. Shirasaka, S. Kobayashi, S. Miyashita, M. Wakisaka, H. Uchida

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
		Science and Technology' (P16) (Nagano, Japan)		
47	H28.8.31-9.2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P20) (Nagano, Japan)	Highly Active, CO-Tolerant and Robust Hydrogen Anode Catalysts : Stabilized Pt Skin-PtM(M=Co and Ni) Alloy/Carbon Black	G. Y. Shi, H. Yano, S. Ogawa, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida
48	H28.8.31-9.2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P23) (Nagano, Japan)	Aggregation Behavior of Pt Nanoparticles Supported on HOPG	K. Shiino, T. Miyao, K. Higashiyama
49	H28.8.31-9.2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P25) (Nagano, Japan)	Cathode Catalyst Degradation under Hydrogen Passivation Startup and Shutdown Process for Fuel Cell Vehicles	Y. Yamashita, S. Itami, T. Eguchi, J. Takano, K. Kakinuma, H. Uchida, M. Watanabe, M. Uchida
50	H28.8.31-9.2	The 5th International Seminar for Special Doctoral	Oxygen Species Adsorbed on Pt Nanoparticle Model Electrodes Analyzed by EC-XPS	S. Miyashita, M. Wakisaka, A. Iiyama, H. Uchida

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
		Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P28) (Nagano, Japan)		
51	H28.8.31-9.2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P30) (Nagano, Japan)	In Situ ATR-FTIRAS Analysis of CO-Tolerance on Pt ₂ Ru ₃ /Sb-SnO ₂ and Pt ₂ Ru ₃ /CB Anode Catalysts	Y. Ogihara, H. Yano, M. Watanabe, H. Uchida
52	H28.8.31-9.2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P33) (Nagano, Japan)	Effect of Carbon Supports on the Durability of Pt/C and Stabilized Pt-Skin PtCo/C Catalysts	S. Hanyu, S. Ogawa, H. Yano, A. Iiyama, H. Uchida
53	H28.8.31-9.2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P77) (Nagano, Japan)	Novel Segmented PEFC for Studying Mass Transport : Distributions of Oxygen Partial Pressure and Current Density during Power Generation	K.Takanohashi, M. Uchida, J. Inukai
54	H28.8.31-	The 5th	Oxygen Partial Pressures inside	K. Kakizawa,

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
	9.2	International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P78) (2016.8.31-9.2) (Nagano, Japan)	Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cell during Power Generation Measured with Multiple Optical Probes	K. Takanohashi, M. Ihara, Y. Nagumo, T. Ohno, L. A. Nicolas, F. Buechi, A. Iiyama, J. Inukai
55	H28.9.11-14	International Symposium on Electrocatalysis 2016 (ECAT2016)	Insights into the Bifunctional Electrooxidation of CO Adsorbed on Pt Using a WO ₃ /Pt Model Electrode	P.-Y. Olu, T. Ohnishi, Y. Ayato, D. Mochizuki, W. Sugimoto
56	H28.9.12	ECAT2016 (P-5) (Kanagawa, Japan)	Pt-Co(111) Single-Crystal Electrodes Prepared under H ₂ Atmosphere: Alloying, Surface Structure, and Oxygen Reduction Reaction Activity	M. Wakisaka, S. Kobayashi, M. Aoki, T. Kondo, J. Inukai, H. Uchida
57	H28.9.13	ECAT2016 (Kanagawa, Japan)	Structures of PtCo Alloy Catalysts with Stabilized Platinum-Skin Layers and Durability/Activity towards Oxygen Reduction Reaction	H. Yano, J. Inukai, S. Ogawa, K. kakinuma, M. Aoki, N. Takao, C. Yogi, M. Matsumoto, H. Tanidsa, H. Imai, H. Uchida, A. Iiyama
58	H28.10.2-7	PRiME2016 (2415) (Hawaii, U.S.A) (Plenary Lecture)	Aromatic Ionomers As Alternative Fuel Cell Membranes: Issues and Possibilities	K. Miyatake

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
59	H28.10.2-7	PRiME2016 (2633) (Hawaii, U.S.A)	EC-XPS Analysis of Oxygen Species Adsorbed on Pt-Nanoparticle Model Electrodes	S. Miyashita, M. Wakisaka, A. Iiyama, H. Uchida
60	H28.10.2-7	PRiME2016 (2638) (Hawaii, U.S.A)	Effect of HClO ₄ Concentration on Oxygen Reduction Reaction Activity at Pt and Pt-Co Alloy Single Crystal Electrodes	S. Kobayashi, M. Wakisaka, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida
61	H28.10.2-7	PRiME2016 (2640) (Hawaii, U.S.A)	Superlative Activity and Durability of Stabilized Pt-Skin Pt-M (M=Fe, Co, Ni) Alloy Cathode Catalysts	S. Ogawa, H. Yano, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida
62	H28.10.2-7	PRiME2016 (2665) (Hawaii, U.S.A)	Effect of the Sulfate Anions on the Oxygen Reduction Reaction Activity on Stabilized Pt Skin-PtCo Cathode Catalysts at Practical Temperatures	H. Nishikawa, S. Ogawa, H. Yano, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida
63	H28.10.2-7	PRiME2016 (2679) (Hawaii, U.S.A)	Anodic Activity of Pt and PtRu Catalysts on Ta-Doped SnO ₂ Supports for Direct-Fuel Fuel Cells Using a New Energy Carrier	N. Hirayama, K. Kakinuma, A. Iiyama, M. Watanabe, M. Uchida
64	H28.10.2-7	PRiME2016 (2681) (Hawaii, U.S.A)	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Platinum/Cobalt Alloy Nanoparticle Catalysts in Alkaline Media	Y. Shimizu, M. Uchida, K. Miyatake
65	H28.10.2-7	PRiME2016 (2797) (Hawaii, U.S.A)	Highly Active, CO-Tolerant and Robust Hydrogen Anode Catalysts: Pt-M (M=Fe, Co, and Ni) Alloys with Stabilized Pt Skin	G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida
66	H28.10.2-7	PRiME2016 (2807)	Effects of High Oxygen Permeability Ionomers on the	Y-C. Park, K. Kakinuma,

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
		(Hawaii, U.S.A)	Cathode Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells	A. Iiyama, M. Uchida
67	H28.10.2-7	PRiME2016 (2665) (Hawaii, U.S.A)	The Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt-Co Catalysts Supported on Ta-doped SnO ₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells	M. Hayashi, K. Kakinuma, A. Iiyama, M. Uchida
68	H28.10.2-7	PRiME2016 (2661) (Hawaii, U.S.A)	Synthesis of Pt Catalyst Supported on W/Ta Doped TiO ₂ as a Highly Durable Electrocatalyst for PEFC	K. Ketpang, K. Kakinuma, A. Iiyama, M. Uchida
69	H28.10.2-7	PRiME2016 (3340) (Hawaii, U.S.A)	Enhanced Hydrogen Oxidation Activity at Pt-M Alloy Catalysts in Acid: A DFT Study	D. A. Tryk, G. Shi, H. Yano, H. Uchida, M. Watanabe, A. Iiyama
70	H28.10.2-7	PRiME2016 (3343) (Hawaii, U.S.A) (Invited)	Theoretical Investigation on Proton Conductance Mechanism in Proton Exchange Membranes	T. Tsuneda
71	H28.10.2-7	PRiME2016 (Hawaii, U.S.A)	Core-Shell Nanosheet Catalysts: Enhanced Activity and Durability for Oxygen Reduction and Hydrogen Oxidation Reactions	W. Sugimoto, D. Takimoto, T. Ohnishi, J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki
72	H28.10.2-7	PRiME2016 (Hawaii, U.S.A)	Ru-Core@Pt-Shell Nanosheet Anode Catalyst: High Activity and Durability for Hydrogen Oxidation Reaction in the Presence of CO	D. Takimoto, T. Ohnishi, J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki, A. Demortiere, A. Boulineau, W. Sugimoto
73	H.28.12.11- 15	PacSurf 2016 (Hawaii, USA)	First-Principles Study on Influence of Metal Oxide on	T. Kaji, N. Ozawa,

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
			Poisoning Tolerance of Pt Nano-Particle Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cell	M. Kubo
74	H28.12.13-1 7	The 11th SPSJ International Polymer Conference (15E05) (Fukuoka, Japan)	Chemically Stable Aromatic Ionomers as Proton Exchange Membranes	K. Miyatake, J. Miyake, R. Taki, R. Akiyama, R. Shimizu
75	H28.12.13-1 7	The 11th SPSJ International Polymer Conference (16P-S5-029a) (Fukuoka, Japan)	Sulfonated Aromatic Polymers Containing Phosphine Oxide Groups as Chemically Stable Proton Exchange Membranes	I. Hosaka, R. Akiyama, J. Miyake, K. Miyatake
76	H28.12.13-1 7	The 11th SPSJ International Polymer Conference (16P-S5-032b) (Fukuoka, Japan)	Molecular Consideration of Aromatic Proton Conducting Copolymers: Effect of Hydrophilic and Hydrophobic Components	R. Oida, R. Akiyama, J. Miyake, K. Miyatake
77	H29.2.2	PACCON 2017 (Bangkok, Thailand) (Invited)	Synthesis and Evaluation of High Active and Durable Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells	K. Kakinuma
78	H29.4.10	CARISMA 2017 (New Castle, England) (Invited)	New Developments in Structured Oxide Supports for Exceptionally Durable Anode and Cathode Pt and Pt Alloy Catalysts	K. Kakinuma, A. Iiyama, M. Watanabe, M. Uchida
79	H29.4.10-12	CARISMA 2017 (Newcastle, UK) (Invited)	Stabilized Pt and Pt-Alloy Nano-Particles on Carbon Black Supports Maintaining the High Activity & Durability for Oxygen Reduction Reaction	M. Watanabe, H. Yano, H. Uchida
80	H29.4.10-12	CARISMA 2017 (Newcastle, UK)	Synthesis of Ru@Pt nanosheet model electrocatalyst by Surface	J. Nutariya D. Takimoto,

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
			Limited Redox Replacement	E. Kuroiwa, W. Sugimoto
81	H29.4.19	The 2017 EMN Optoelectronics Meeting (Victoria, Canada) (Invited)	Oxygen Partial Pressure inside a Running Fuel Cell Measured with Optical-Fiber Probes	J. Inukai
82	H29.5.16	16th Korea-Japan Symposium on Catalysis (Sapporo, Japan)	First-Principles Study on Poisoning Tolerance of Pt Alloy Nano-Particle Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode	N. Ozawa, T. Kaji, M. Kubo
83	H29.5.28-6. 1	231st ECS Meeting (1628) (New Orleans, U.S.A) (Invited)	Development of Highly Active and Stable Pt and Pt Alloy Catalysts Evading the Draw-Back of the Nano-Sizing for PEFC Cathodes	M. Watanabe, H. Yano, H. Uchida
84	H29.5.28-6. 1	231th ECS meeting, (New Orleans, LA, USA)	Effect of Valency of Sn in Sn-Modified Pt-Ru Catalyst on CO Tolerance and HOR Activity for PEFC	T. Takeguchi, B. Sirinutsomboon, T. Wongsawa, K. Ui
85	H.29.6.10	The International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (Ho Chi Minh City, Vietnam) (Invited)	First-Principles Study on Tolerance of Pt Cluster on SnO ₂ (110) to CO Poisoning in Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode	N. Ozawa, M. Kubo
86	H.29.6.18-2 3	21th International Conference on Solid State Ionics (Padova, Italy)	Breakthrough in the Ordinal Straight Choice between High-performance and Durability at Nano-sized Cathode Catalysts for PEFCs	M. Watanabe, H. Yano, H. Uchida
87	H29.6.20	21th INTERNATIONA L CONFERENCE ON SOLID STATE	Improvement of Cell Performance in Low-Pt-Loading PEFC Cathode Catalyst Layers with Pt/Ta-SnO ₂ Prepared by the Electrospray Method	M. Uchida, K. Takahashi, K. Kakinuma

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
		IONICS (Padova, Italy) (Invited)		
88	H29.8.11	ACCMS-9 (Kuala Lumpur, Malaysia) (Invited)	First-Principles Calculation of Impurity Adsorption on Pt-based Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode	N. Ozawa, M. Kubo
89	H29.8.24	IBS Symposium, (Seoul, Korea) (Invited)	Coping with both Activity and Stability at Nano-Particles Catalysts Supported on Carbon Black for Oxygen Reduction Reaction on Polymer Electrolyte Fuel Cells	M. Watanabe
90	H29. 8.27-9.1	68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Pt and PtCo Alloy Catalysts Supported on SnO ₂ Catalysts with Fused-Aggregate Network Structure for PEFC Cathodes	K. Kakinuma, M. Hayashi, A. Iiyama, M. Uchida
91	H29. 8.27-9.1	68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Improvement of Cell Performance in Low-Pt-Loading PEFC Cathode Catalyst Layers with Pt/Ta-SnO ₂ Prepared by the Electrospray Method	M. Uchida, K. Takahashi, K. Kakinuma
92	H29. 8.27-9.1	68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) (Providence, U.S.A)	Oscillations of Cell Voltage and Oxygen Partial Pressures of PEFC Analyzed by Using Optical Probes	Y. Kakizawa, K. Takanohashi, A. N. Lamibrac, M. Aoki, F. N. Buchi, A. Iiyama, J. Inukai
93	H29. 8.27-9.1	68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Model Electrode Study of Nanosheets with Ru@Pt Core-Shell Structure	W. Sugimoto, E. Kuroiwa, D. Takimoto, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki, J. Nutariya

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
94	H29.8.29	13th European Congress on Catalysis	Effect of Surface Structure of Ordered Mesoporous Carbon Support for Migration Behavior of Pt Nanoparticles under Potential Cycling Conditions	C. Takayama, T. Miyao, K. Higashiyama, A. Iiyama, H. Uchida
95	H29.8.29	13th European Congress on Catalysis	Aggregation Behavior of Pt Nanoparticles Supported on HOPG	K. Shiino, T. Miyao, H. Uchida, K. Higashiyama
96	H29. 9.13-15	The 6th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P06) (Nagano, Japan)	Structural Analysis of PEFC Catalyst Layer Using Unsupported Pt-Ni Aerogels by Fib-Sem and Modeling	H. Ishikawa, S. Henning, J. Herranz, M. Uchida, T. J. Schmidt
97	H29. 9.13-15	The 6th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P11) (Nagano, Japan)	Particle Size Effect on CO-Tolerant for Activity of Stabilized Pt Skin-PtCo Alloy	G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida
98	H29. 9.13-15	The 6th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and	Oxygen Species Adsorbed on Pt Nanoparticle Model Electrodes by Angle-Resolved, Grazing-Incidence XpsXPS	S. Miyashita, M. Wakisaka, A. Iiyama, H. Uchida

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
		Technology' (P15) (Nagano, Japan))		
99	H29. 9.13-15	The 6th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P16) (2017.9.13-15) (Nagano, Japan)	Analysis of Electronic State of Pt Skin/Pt-Co Alloy Single Crystals by Angle-Resolved, Grazing-Incidence XpsXPS	R. Shirasaka, S. Kobayashi, S. Miyashita, M. Wakisaka, H. Uchida
100	H29. 9.13-15	The 6th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P18) (2017.9.13-15) (Nagano, Japan)	Aromatic Copolymer with Perfluorosulfonic Acid Groups as Binder in Fuel Cell Catalyst Layer	T. Tanaka, R. Akiyama, M. Uchida, K. Miyatake
101	H29. 9.13-15	The 6th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P20) (Nagano, Japan)	Evaluation of the Cell Performance and Load Cycle Durability for Polymer Electrolyte Fuel Cells Using Pt/Nb-SnO ₂ Cathode Catalyst layers with Various Ionomer Contents	R. Kobayashi, K. kakinuma, A. Iiyama, M. Uchida
102	H29. 9.13-15	The 6th International Seminar for	Synchronized Oscillations of Cell Voltage and Oxygen Partial Pressures Inside	Y. Kakizawa, A. Iiyama, J. Inukai

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
		Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P38) (Nagano, Japan)	Membrane-Electrode Assembly of Polymer Electrolyte Fuel Cell in Operation	
103	H29. 9.13-15	The 6th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (Nagano, Japan)	Aggregation Behavior of Pt Nanoparticles Supported on HOPG	K. Shiino, T. Miyao, K. Higashiyama
104	H29.10.1	232nd ECS meeting (National Harbor, MD, USA)	Theoretical Modeling of Catalyst Layer in Different Fabrication Process and Analysis of the Morphologies for Polymer Electrolyte Fuel Cells	H. Ishikawa, Y. Sugawara, M. Uchida
105	H29.10.4	232nd ECS meeting (National Harbor, MD, USA)	Oxygen Partial Pressure on the GDL Surface under the Single-Serpentine Flow Channel and the Ribs in a Running PEFC	K. Takanohashi, M. Uchida, A. Iiyama, J. Inukai
106	H29.10.4	232nd ECS meeting (National Harbor, MD, USA)	Evaluation of the Cell Performance and Load Cycle Durability for Membrane Electrode Assemblies Using Pt/Nb-SnO ₂ Cathode Catalyst Layers with Various Ionomer Contents	R. Kobayashi, K. Kakinum, A. Iiyama, M. Uchida
107	H29. 10.1-5	232nd ECS Meeting (1531) (National Harbor,	Structures of Atomically Designed PtCo Alloy Catalysts and Durability/Activity	H. Yano, M. Aoki, N. Takao, C. Yogi, M. Matsumoto,

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
		U.S.A)	Towards Oxygen Reduction Reaction	H. Tanida, H. Imai, J. Inukai, H. Uchida, A. Iiyama
108	H29. 10.1-5	232nd ECS Meeting (1587) (National Harbor, U.S.A) (Invited)	Analyses of CO Tolerance at Stabilized Pt-Skin/ PtFe and PtCo Hydrogen Anode Catalysts with High Activity and Robustness for Residential PEFCs	H. Yano, G. Shi, Y. Ogihara, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida
109	H29. 10.1-5	232nd ECS Meeting (National Harbor, U.S.A)	Density Functional Theory Studies of CO-Tolerant Stabilized Platinum Skin/Platinum Alloy Catalysts for the Hydrogen Oxidation Reaction	D. A. Tryk, H. Yano, G. Shi, Y. Ogihara, A. Iiyama, H. Uchida
110	H29. 10.1-5	232nd ECS Meeting (2030) (National Harbor, U.S.A)	Theoretical Investigations on Proton Conductance and Degradation Mechanisms of Nafion Membrane in Fuel Cells	T. Tsuneda, R. K. Singh, K. Kunimatsu, A. Iiyama, K. Miyatake
111	H29.10.28-30	International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth (Tokyo, Japan)	Simultaneous Visualization of Oxygen Partial Pressure and liquid Water/Ice inside Running Fuel Cell at Different Temperatures and Humidities	J. Inukai, K. Nagase, M. Uchida, A. Iiyama, M. Watanabe
112	H29.10.28-30	International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth (Tokyo, Japan)	Operando Monitoring of the Oxygen Partial Pressures Inside the Gas Diffusion Layer of a Running Polymer Electrolyte Fuel Cell Using Optical Probes	Y. Kakizawa, A. Iiyama, J. Inukai

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
113	H29.10.28-30	International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth (Tokyo, Japan) (Tokyo, Japan)	Surface Composition, Structure, and Oxygen Reduction Reaction Activity on PtCo(111) Alloy Single-Crystal Electrodes Prepared under H ₂ Atmosphere	J. Inukai, S. Kobayashi, M. Wakisaka, M. Aoki, T. Kawamoto, T. Watanabe, I. Hirose, D.A. Tryk, A. Iiyama, T. Kondo, H. Uchida
114	H29.10.28-30	International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth (Tokyo, Japan)	Recent R & D of Electrocatalysts and Polymer Electrolytes to Realize Superlative, Stable, and Scalable Performance Fuel Cells	A. Iiyama, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Yano, J. Inukai, J. Miyake, K. Miyatake, H. Uchida
115	H29.10.28-30	International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth (Tokyo, Japan)	Effect of Surface Pt-Ru Bondings to CO Tolerance of PtRu/C PEFC Anode Catalysts	T. Takeguchi, P. Dhupatemiya, T. Mandai, K. Ui, O. Sekizawa, T. Sakata, K. Higashi, T. Uruga, Y. Iwasawa
116	H29.11.3	TUe-ICAT Joint International Symposium on Catalysis for Sustainable Society (de Zwarte Doos, Netherland)	Design of Cathode Catalysts for Fuel Cells: Oxygen Reduction Reaction Activities and Surface Structure of Pt-Co Single Crystals	S. Kobayashi, M. Wakisaka, D.A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida
117	H29. 11.21	ICAE 2017 (Jeju, Korea)	High Durable and Active Pt and PtCo Alloy Catalysts Supported on SnO ₂ with Fused-Aggregated	K. Kakinuma, A. Iiyama, M. Uchida

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
			Network Structure for Polymer Electrolyte Fuel Cells	
118	H29. 12. 8	International Symposium 'Theoretical Design of Materials with Innovative Functions Based on Element Strategy and Relativistic Electronic Theory' (Tokyo, Japan)	Role of metal Metal ion Ion hydration Hydration complexes Complexes in H ₂ O ₂ decomposition Decomposition reactions Reactions	T. Tsuneda
119	H.30.1.26	ICACC18 (Florida, USA)	First-Principles Calculations on Impurity Poisoning of Pt Alloy Anode Catalyst in PEFC	K. Kuranari, J. Xu, Y. Ootani, N. Ozawa, M. Kubo
120	H30. 4.15-18	22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (Tokyo, Japan)	Multilateral Analyses of Pt-skin/Pt ₃ Co(111) Single Crystal Electrode with Extremely High Activity for the Oxygen Reduction Reaction	S. Kobayashi, M. Aoki, M. Wakisaka, T. Kawamoto, R. Shirasaka, K. Suda, J. Inukai, T. Kondo, H. Uchida
121	H30. 4.15-18	22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (Tokyo, Japan)	Recent Progress in Theoretical Understanding of Anode and Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells	D. A. Tryk, G. Shi, S. Kobayashi, R. Shirasaka, H. Yano, M. Wakisaka, J. Inukai, T. Kondo, H. Uchida, A. Iiyama

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
122	H30. 4.15-18	22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (Tokyo, Japan)	Distribution of Water inside Thin Nafion Film Analyzed by Neutron Reflectivity under Controlled Temperature and Humidity	T. Kawamoto, M. Aoki, T. Kimura, T. Mizusawa, N. L. Yamada, J. Inukai
123	H30. 4.15-18	22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (Tokyo, Japan)	Influence of Ionomer Content on Cell Performance and Load Cycle Durability of Membrane-Electrode Assemblies Using Pt/Nb-SnO ₂ Cathode Catalyst Layers	R. Kobayashi, K. Kakinuma, A. Iiyama, M. Uchida
124	H30. 4.15-18	22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (Tokyo, Japan)	Evaluation of Unsupported Pt ₃ Ni Aerogels as PEFC Anode Catalysts under Hydrogen Starvation Conditions	R. Shimizu, S. Henning, J. Herranz, T. J. Schmidt, L. Kühn, A. Eychmüller, K. Kakinuma, M. Uchida
125	H30. 5.13-17	233rd ECS Meeting (2210) (Seattle, WA, U.S.A) (Invited)	Recent Progress in the Understanding of the Electrocatalysis of the CO-Tolerant Hydrogen Oxidation Reaction in Polymer Electrolyte Fuel Cells	D. A. Tryk, G. Shi, H. Yano, J. Inukai, H. Uchida, A. Iiyama, M. Matsumoto, H. Tanidad, M. Araod, H. Imai
126	H30. 5.13-17	233rd ECS Meeting (2305) (Seattle, WA, U.S.A) (Invited)	Highly Active and Durable Pt-Based Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction in PEFCs	H. Uchida, H. Yano, J. Inukai, A. Iiyama
127	H30. 5.13-17	233rd ECS Meeting (Seattle, WA, U.S.A)	Design of Electrocatalysts with Ad-Atoms, Single Crystals and Supported Nano-Particles for	M. Watanabe

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
		(Invited)	the Applications to Fuel Cells	
128	H30. 5.17	233rd ECS Meeting (Seattle, WA, U.S.A)	Pt Acts As a Catalyst to Activate RuO ₂ ~The Active Sites of RuO ₂ Co-Catalyst for the CO Oxidation~	W. Sugimoto, P-Y. Olu, D. Mochizuki
129	H30. 5.31	14th International Fischer Symposium	Activation of RuO ₂ by Pt for a Co-Catalytic Effect towards CO Electrooxidation Reaction	P-Y. Olu, T. Ohnishi, D. Mochizuki, W. Sugimoto
130	H30.6.4	The 33rd CBBR Seminar (Universiti Teknologi PETRONAS, Malaysia)	Fuel Cell and Its Hierarchical Structure	J. Inukai
131	H30. 6.17-22	Grand Renewable Energy 2018 International Conference and Exhibition (a91098) (Yokohama, Japan)	Voltage Oscillation Analyzed by Operando Monitoring of oxygen Partial Pressure Inside Running Polymer Electrolyte Fuel Cell	Y. Kakizawa, A. Iiyama, J. Inukai
132	H30.7.14-15	中日技術交流学会 (Invited)	Breakthrough to the Antinomy between High-Performance and Durability at Nano-Sized Cathode Catalysts for PEFCs	M. Watanabe
133	H30. 8.22-23	The 7th International Seminar “Green Energy Conversion Science and Technology” (P07) (Yamanashi, Japan)	Water Molecules Inside Electrolyte Membrane Analyzed by Coherent Anti-Stokes Raman Scattering	H. Nishiyama, K. Oshikawa, S. Takamuku, L. Sebastian, A. Iiyama, J. Inukai

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
134	H30. 8.22-23	The 7th International Seminar "Green Energy Conversion Science and Technology" (P09) (Yamanashi, Japan)	Widely Applicable Copolymerization with NiBr ₂ for Synthesis of Sulfonated Aromatic Copolymers	I. Hosaka, M. Kusakabe, K. Miyatake
135	H30. 8.22-23	The 7th International Seminar "Green Energy Conversion Science and Technology" (P13) (Yamanashi, Japan)	Synthesis and Characterization of Sulfonate Terpolymers Containing Perfluoroalkyl and Alkyl Groups for Application to PEMFC	J. Ahn, K. Miyatake
136	H30. 8.22-23	The 7th International Seminar "Green Energy Conversion Science and Technology" (P18) (Yamanashi, Japan)	Synthesis of Novel Sulfonated Polyphenylenes	K. Shiino, K. Miyatake
137	H30. 8.22-23	The 7th International Seminar "Green Energy Conversion Science and Technology"	Relationship between Ionomer Content and Load Cycle Durability of Membrane-Electrode Assemblies Using Pt/Nb-SnO ₂ Cathode Catalyst Layers	R. Kobayashi, K. Kakinuma, A. Iiyama, M. Uchida

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
		(P31) (Yamanashi, Japan)		
138	H30. 8.22-23	The 7th International Seminar “Green Energy Conversion Science and Technology” (P32) (Yamanashi, Japan)	Durability of Sulfonated Poly(Phenylene) Quinquephenylene Membrane in Accelerated Stress Evaluation	R. Shimizu, A. Masuda, N. Sato, K. Miyatake, A. Iiyama, M. Uchida
139	H30. 8.22-23	The 7th International Seminar “Green Energy Conversion Science and Technology” (P33) (Yamanashi, Japan)	XPS Analysis of Modified Electronic State of Pt-Skin/Pt-Co(111) Single Crystals with High Activity for the Oxygen Reduction Reaction	R. Shirasaka, S. Kobayashi, T. Kawamoto, M. Wakisaka, H. Uchida
140	H30. 8.22-23	The 7th International Seminar “Green Energy Conversion Science and Technology” (P40) (Yamanashi, Japan)	Analyses of Surface Structure and Layer-By-Layer Compositions of Pt-Skin/Pt ₃ Co(111) Single Crystal Electrode with High Activity for the Oxygen Reduction Reaction	S. Kobayashi, M. Aoki, M. Wakisaka, T. Kawamoto, R. Shirasaka, K. Suda, D. A. Tryk, J. Inukai, T. Kondo, H. Uchida
141	H30. 8.22-23	The 7th International Seminar “Green Energy	Reinforcement Effect in Sulfonated Aromatic Polymers as Fuel Cell Membrane	T. Watanabe, J. Miyake, K. Miyatake

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
		Conversion Science and Technology” (P42) (Yamanashi, Japan)		
142	H30.8.22-23	The 7th International Seminar “Green Energy Conversion Science and Technology” (P45) (Yamanashi, Japan)	Application and Evaluation of Aromatic Hydrocarbon Ionomer as Binder in Fuel Cell Catalyst Layers	T. Tanaka, M. Uchida, K. Miyatake
143	H30.8.22-23	The 7th International Seminar “Green Energy Conversion Science and Technology” (P47) (Yamanashi, Japan)	Voltage Oscillation During Power Generation of PEFC Synchronized with Oxygen Partial Pressure	Y. Kakizawa, A. Iiyama, J. Inukai
144	H30.8.22-23	The 7th International Seminar “Green Energy Conversion Science and Technology” (P50) (Yamanashi, Japan)	Effect of Alkyl Chain Length of the Cross-Linking Segment on the Properties of Polyphenylene-Based Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications	Z. Long, Y. Zhang, J. Miyake, K. Miyatake
145	H30.8.23	8th International	Research and Development of	A. Iiyama,

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
		Fuel Cell Workshop 2018 (IFCW 2018) (Kofu, Japan) (Invited)	Electrocatalysts and Polymer Electrolytes for Superlative, Stable, and Scalable Performance Fuel Cell	K. Kakinuma, M. Uchida, J. Miyake, K. Miyatake, H. Yano, J. Inukai, H. Uchida
146	H.30.8.24	8th International Fuel Cell Workshop 2018 (IFCW2018) (Kofu, Japan)	First-Principles Study of Chemical Reaction on Pt/WO ₃ (001) Anode Catalyst in PEFC	N. Ozawa, K. Kuranari, M. Kubo
147	H.30.8.24	8th International Fuel Cell Workshop 2018 (IFCW2018) (Kofu, Japan)	Voltage Oscillation Analysed by Operando Multiple Oxygen-Partial Pressure Measurement inside Operating PEFC	Y. Kakizawa, A. Iiyama, J. Inukai
148	H.30.8.24	8th International Fuel Cell Workshop 2018 (IFCW2018) (Kofu, Japan)	Effect of Surface Structure of Ordered Mesoporous Carbon Support For Migration Behavior of Pt Nanoparticles Under Potential Cycling Conditions	S. Asanuma, C. Takayama, T. Miyao, K. Higashiyama
149	H.30.8.24	8th International Fuel Cell Workshop 2018 (IFCW2018) (Kofu, Japan) (Invited)	Panasonic's Challenge for Popularization of Ene-Farm and Hydrogen Society	Y. Tsuji (Panasonic)
150	H.30.8.24	8th International Fuel Cell Workshop 2018 (IFCW2018) (Kofu, Japan)	Enhanced Carbon Monoxide Tolerance from Graphene Oxide Modified PtRu/C Electrocatalyst for Fuel Cell Anode	M. S. Islam, D. Takimoto, D. Mochizuki, W. Sugimoto
151	H30. 9.2-7	69th Annual Meeting of the International	Pt-Co(111) Single-Crystal Electrodes Prepared under H ₂ Atmosphere: Alloying, Surface	J. Inukai, H. Uchida

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
		Society of Electrochemistry (ISE) (Bologna, Italy) (Invited)	Structure, and Oxygen Reduction Reaction Activity	
152	H30. 9.2-7	69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) (Bologna, Italy)	Enhancement of the Catalytic Activity and Durability of Pt and Pt Alloy Catalysts on SnO ₂	K. Kakinuma, M. Hayashi, A. Iiyama, M. Uchida
153	H30. 9.2-7	69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) (Bologna, Italy)	Design and In-Situ Analysis of TiO ₂ -modified Pt-Ru Catalyst Tolerant toward CO and NH ₃ for PEFC	T. Takeguchi, T. Mandai, K. Inaba, K. Ui
154	H30.9.30- 10.4	234th Meeting of the Electrochemical Society (AiMES – American International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science) (Cancun, Mexico) (Plenary Lecture)	Effects of Ionomers and Fabrication Methods on Both Performance and Durability of Low-Pt-Loading PEFC Cathode Catalyst Layer with Carbon or Conductive Ceramic Supported Pt Catalyst	M. Uchida, K. Kakinuma, R. Shimizu, Y.-C. Park, A. Iiyama
155	H30.9.30- 10.4	234th Meeting of the Electrochemical Society (AiMES – American International	Effects of Ionomer Content on Both Performance and Load Cycle Durability for PEFCs Using Pt/Nb-SnO ₂ Cathode Catalyst Layers	K. Kakinuma, R. Kobayashi, A. Iiyama, M. Uchida

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
		Meeting on Electrochemistry and Solid State Science) (Cancun, Mexico)		
156	H30.9.30- 10.4	234th Meeting of the Electrochemical Society (AiMES – American International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science) (Cancun, Mexico)	Load Cycle Durability of Pt/Nb-SnO ₂ in Polymer Electrolyte Fuel Cells under Potentiostatic/Galvanostatic Operation	C. Takei, R. Kobayashi, M. Yoshiki, H. Yusuke, K. Kakinuma, M. Uchida
157	H30.9.30- 10.4	234th Meeting of the Electrochemical Society (AiMES – American International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science) (Cancun, Mexico)	Modeling and Experimental Studies of Mesoscopic Morphologies and Proton Conductivities of Cathode Catalyst Layers with Different Carbon Supports	H. Shintani, R. Koda, H. Ishikawa, Y. Sugawara, K. Kakinuma, M. Uchida
158	H30.9.30- 10.4	234th Meeting of the Electrochemical Society (AiMES – American International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science)	Transmission Electron Microscopic Observation of Both Ionomer and Pt Distribution and their Effects on Cathode Performance for Polymer Electrolyte Fuel Cells	M. Kawamoto, S. Honmura, K. Kakinuma, M. Uchida

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
		(Cancun, Mexico)		
159	H30.9.30-10.4	234th Meeting of the Electrochemical Society (AiMES – American International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science) (Cancun, Mexico)	Unsupported Pt ₃ Ni Aerogels as High Stability Catalysts for PEFC Anodes Under Fuel Starvation Conditions	R. Shimizu, S. Henning, J. Herranz, T. J. Schmidt, L. Kühn, A. Eychmüller, K. Kakinuma, M. Uchida
160	H30.9.30-10.4	234th Meeting of the Electrochemical Society (AiMES – American International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science) (Cancun, Mexico)	Modeling and Experimental Studies of Mesoscopic Morphologies and Proton Conductivities of Cathode Catalyst Layers with Different Carbon Supports	H. Shintani, R. Koda, H. Ishikawa, Y. Sugawara, K. Kakinuma, M. Uchida
161	H30.10.2	EVS31&EVteC2018 The 31st International Electric Vehicle Symposium & Exhibition & International Electric Vehicle technology Conference 2018 (Kobe, Japan)	Highly Durable and Highly Active Catalysts Supported on Electronically Conductive Oxide Supports for PEFC	A. Iiyama, K. Kakinuma, M. Uchida
162	H30.10.3	AiMES 2018 Meeting	Modeling and Experimental Studies of Mesoscopic	H. Shintani, R. Koda,

	発表年月日	発表媒体および 場所	発表タイトル	発表者
		(Cancun, Mexico)	Morphologies and Proton Conductivities of Cathode Catalyst Layers with Different Carbon Supports	H. Ishikawa, Y. Sugawara, K. Kakinuma, M. Uchida
163	H30.10.20	2018 Taiwan Hydrogen and Fuel Cell Conference (Yuan Ze Univ. Taipei) (plenary Lecture)	Highly Active and Durable Pt-Based Electrocatalysts for PEFCs	H. Uchida, H. Yano, S. Kobayashi, J. Inukai, G. Shi, A. Iiyama
164	H30.10.29	International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN) 2018	Synthesis of Core-Shell Nanosheets Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction	D. Takimoto, D. Mochizuki, W. Sugimoto
165	H30.11.2	ICPAC Langkawi 2018 (Langkawi, Malaysia) (Invited)	First-Principles Calculation of Impurity Adsorption on Pt-Based Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode	N. Ozawa, K. Kuranari, M. Kubo
166	H30.11.26-28	2nd International Workshop on Phase Interfaces for Highly Efficient Energy Utilization	Highly Active and Durable PEFC Cathode Catalyst of Pt Supported on SnO ₂ Nanoparticles with Fine-Controlled Microstructure and Interfaces	K. Kakinuma
167	H30.12.5	Pacsurf 2018 (Hawaii, USA)	Impurity Tolerance of Pt/Metal-Oxide Anode Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cell: First-Principles Calculation	N. Ozawa, K. Kuranari, M. Kubo
168	H.30.12.5	Pacsurf2018 (Hawaii, USA)	First-Principles Study on Influence of Metal Oxide on H ₂ S Poisoning Tolerance of Pt Nano-Particle Catalyst in	K. Kuranari, J. Xu, Y. Ootani, N. Ozawa,

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
			Polymer Electrolyte Fuel Cell	M. Kubo
169	H30.12.6	31th SoMChE (Kuala Lumpur, Malaysia) (Invited)	Research and Development of Highly Active and Durable Nanostructured Catalysts for Residential PEFC Systems and Fuel Cell Vehicles	T. Miyao, K. Higashiyama
170	H31.1.31	ICACC19 (Florida, USA)	First-Principles Study on Impurity Tolerance of Pt/Metal-Oxide Catalyst in Anode of Polymer Electrolyte Fuel Cell	N. Ozawa, K. Kuranari, M. Kubo
171	R1.5.26-30	235th ECS Meeting (I06-1798) (Dallas, TX, U.S.A) (Invited)	Highly Active and Robust Pt-Skin/Pt Alloy Two-Way Catalysts for Oxygen Reduction and Hydrogen Oxidation in PEFCs	H. Uchida, G. Shi, S. Kobayashi, H. Yano, J. Inukai, D. A. Tryk, A. Iiyama
172	R1.5.26-30	235th ECS Meeting (L03-1956) (Dallas, TX, U.S.A)	The Role of Theory in the Development of Electrocatalysis: Case Study on Pt-Skin/Pt Alloy for Nanoparticles for Hydrogen Oxidation and Evolution	D. A. Tryk, G. Shi, H. Yano, H. Uchida, A. Iiyama

(国内講演)

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	H27.5.29	第22回燃料電池シン ポジウム	PEFC カソードのカーボン担体 の細孔設計およびアイオノマー の分布状態改善による MEA 性能 向上	内田誠、 朴英哲、 柿沼克良、 渡辺政廣
2	H27.7.22	「クリーンエネルギ ー水電解及び純水素 型燃料電池実証試験 に係る成果報告会」 「やまなし水素・燃料 電池シンポジウム」	燃料電池用 Pt 触媒の高性能化・ 高耐久化、画期的低減に向けた研 究開発の取り組み (招待講演)	内田誠
3	H27.9.10	化学工学会第47回秋 季大会	次世代燃料電池に貢献する新型 電解質膜への挑戦 (招待講演)	宮武健治

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
4	H27.9.15	第64回高分子討論会	スルホン酸化芳香族系高分子電解質膜における親水部構造の効果	三宅純平、 種田麗華、 秋山良、望月崇史、 宮武健治
5	H27.9.15	第64回高分子討論会	電流検出原子間力顕微鏡を用いた燃料電池用炭化水素系電解質膜のプロトン伝導挙動の解析	原正則、大飼潤治、 宮武健治、 渡辺政廣
6	H27.9.25	触媒・電池元素戦略研究拠点第7回公開シンポジウム	燃料電池の理論研究：電解質膜を中心に（招待講演）	常田貴夫
7	H27.9.29	第14回燃料電池基盤技術研究懇話会	MEA型ATR-FTIRセルを用いたNafion-Pt/C触媒界面における反応挙動の解析	原正則
8	H27.11.2	電気化学会 普及委員会電気化学セミナー4 「研究・開発のための電気化学測定 ～次世代エネルギーデバスのための固体/界面の解析・評価技術」	燃料電池の多孔質電極（触媒層）の解析/評価技術 (招待講演)	内田誠
9	H27.11.11	第56回電池討論会(愛知)	EC-XPSによるPtナノ粒子モデル電極上の吸着酸素種の解析	宮下翔太、脇坂暢、 渡辺政廣、 飯山明裕、 内田裕之
10	H27.11.27	高分子学会第24回ポリマー材料フォーラム	次世代燃料電池を目指した非フッ素系電解質膜の開発 (招待講演)	宮武健治
11	H27.11.27	高分子学会第24回ポリマー材料フォーラム	スルホフェニレン構造を有するプロトン導電性芳香族共重合体の合成と物性評価	滝隆之介、 三宅純平、 秋山良、宮武健治
12	H27.12.4	第三回元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム	酸化物で修飾したPEFC用Pt-Ru合金アノード触媒の機能設計	竹口竜弥
13	H28.1.22	『ナノマテリアルの新展開』in ナノマテリアルコロキウム(日本化学会東北支部「ナ	家庭用固体高分子形燃料電池の燃料極に用いるナノ粒子PtRu合金触媒上でのCO酸化反応	竹口竜弥

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
		ノマテリアルコロキウム」, 触媒学会東日本支部「触媒学会秋田地区講演会」		
14	H.28.3.29-31	電気化学会第83回大会, 2K02	Stabilized Pt Skin-PtCo/C as Highly Active, CO-Tolerant and Robust Hydrogen Anode Catalyst	G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, A. Iiyama, M. Watanabe, H. Uchida
15	H.28.3.29-31	電気化学会第83回大会	PEFCの水素透過起動停止におけるカソード触媒の劣化機構解析	山下侑耶、伊丹俊輔、江口拓、高野純、柿沼克良、原正則、内田裕之、渡辺政廣、飯山明裕、内田誠
16	H.28.3.29-31	電気化学会第83回大会	固体高分子形燃料電池用 Pt 担持触媒のカソード性能における炭素担体構造の影響	朴英哲、常盤春輝、柿沼克良、飯山明裕、渡辺政廣、内田誠
17	H.28.3.29-31	電気化学会第83回大会	光学プローブ CARS 分光法開発と燃料電池発電時の電解質膜の水分量測定	永田伊智郎、原正則、東海林篤、酒井優、犬飼潤治、飯山明裕
18	H.28.3.29-31	電気化学会第83回大会	酸化スズに高分散担持した Pt-Co 合金カソード触媒の合成と活性評価	林美月、柿沼克良、飯山明裕、内田誠
19	H28.3.29-31	電気化学会第83回大会	固体高分子形燃料電池のアノード電極に用いられる Pt-Co 合金ナノ粒子触媒の不純物被毒現象の第一原理計算	加地剛史、大谷優介、西松毅、樋口祐次、尾澤伸樹、久保百司
20	H28.3.29-31	電気化学会第83回大会	PEFC アノードにおける Pt スキン PtCo 合金触媒の不純物耐性の第一原理計算	尾澤伸樹、加地剛史、久保百司
21	H28.4.20	燃料電池研究会第131回セミナー	高活性・高耐久性を有する安定化 Pt スキン-PtCo 合金カソ	内田裕之、矢野 啓、脇坂 暢、

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
			ード触媒の研究開発 (招待講演)	渡辺政廣、飯山明裕
22	H28.5.25	燃料電池の測定・評価法 技術セミナー 2016	燃料電池の測定手法と評価用機器～基本から最新技術までから PEFC の材料特性と電極性能の評価法のポイント～電極触媒の特性・耐久性評価法を中心に～ (招待講演)	内田裕之
23	H28.5.25-27	第65回高分子学会年次大会 (3C20)	キンケフェニレン構造を有する芳香族系プロトン導電性高分子の合成と物性評価	三宅純平、 滝隆之介、秋山良、 望月崇史、 宮武健治
24	H28.5.26-27	第23回燃料電池シンポジウム	高電位安定担体を用いた PEFC 用カソード触媒の開発	柿沼克良、 飯山明裕、 内田誠
25	H28.5.26-27	第23回燃料電池シンポジウム	固体高分子形燃料電池アノードの Pt 系合金触媒における不純物耐性の第一原理計算による検討	尾澤伸樹、 加地剛史、 久保百司
26	H28.6.2-3	日本コンピュータ化学会2015年春季年会	固体高分子形燃料電池におけるアノード触媒の不純物耐性に関する第一原理計算	加地剛史、 大谷優介、西松毅、 樋口祐次、 尾澤伸樹、 久保百司
27	H28.8.2	BL36XU 竣工3周年記念成果公開シンポジウム	実用運転CO存在条件下の燃料電池用 Pt-Ru 合金アノード触媒の Pt の分布状態変化のその場観察	竹口竜弥
28	H28.9.8	第13回 SPring-8 産業利用報告会	Structures and Electronic States of Novel Catalysts for PEFCs Synthesized with Atomic Precision	M. Aoki, H. Yano, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, J. Inukai, A. Iiyama
29	H28.9.21-23	第118回触媒討論会	カーボン担体が PtRu/C 触媒の金属粒子径と合金化度に与える影響	P. Dhupatemiya、 中井裕太、 N. Narischat、 竹口竜弥
30	H28.9.21-23	第118回触媒討論会	固体高分子形燃料電池における高い不純物耐性を有する Pt スキン-Pt 系合金アノード触媒の第一原理計算による検討	尾澤伸樹、 加地剛史、 久保百司

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
31	H28.9.21-23	第118回触媒討論会	Ru コア/Pt シェル構造ナノシート の合成と燃料電池用電極触媒 への応用	滝本大裕、 J. Nutariya、 Z. Shen、 綾戸勇輔、望月大、 A. Demortière、 A. Boulineau、 杉本渉
32	H28.9.21-23	第118回触媒討論会	固体高分子形燃料電池のアノードの TiO ₂ 担体が Pt ナノ粒子触 媒の被毒耐性に与える影響の第 一原理計算	加地剛史、 大谷優介、西松毅、 樋口祐次、 尾澤伸樹、久保百司
33	H28.10.20	山梨燃料電池産業化 推進会議	山梨大学の燃料電池の研究開発 と実用化に向けた取り組みにつ いて	飯山明裕
34	H28.11.29-12.1	第57回電池討論会 (1F07)	中性子準弾性散乱による固体高 分子電解質膜におけるプロトン ダイナミクスの湿度依存性の解 析	岩井良樹、茂木昌都、 松本匡史、伊藤孝憲、 犬飼潤治、青木誠、 木村太郎、宮武健治、 三宅純平、富永大輝、 福嶋喜章、柴田薫、 日下部正人、 今井英人
35	H28.11.29-12.1	第57回電池討論会 (1F13)	炭化水素系電解質膜を用いた固 体高分子形燃料電池の加速耐久 評価と劣化機構解析	清水瞭、辻淳一、 佐藤信之、 伊丹俊輔、高野純、 日下部正人、 宮武健治、 飯山明裕、内田誠
36	H28.11.29-12.1	第57回電池討論会 (2F01)	安定化 Pt スキン PtCo 合金触媒 の微細構造と酸素還元反応	矢野啓、犬飼潤治、 柿沼克良、小川智史、 青木誠、飯山明裕、 内田裕之、高尾直樹、 谷田肇、与儀千尋、 松本匡史、今井英人
37	H28.11.29-12.1	第57回電池討論会 (2F02)	水素加熱処理した Pt-Co(111)合 金単結晶電極における酸素還元 活性の組成依存性と表面構造	青木誠、小林駿、 脇坂暢、近藤敏啓、 犬飼潤治、 飯山明裕、内田裕之

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
38	H28.11.29-12.1	第57回電池討論会 (2F03)	燃料電池自動車の水素透過起動 停止における触媒劣化のメカニ ズム解析	山下侑耶、伊丹俊輔、 高野純、柿沼克良、 内田裕之、渡辺政廣、 飯山明裕、内田誠
39	H28.11.29-12.1	第57回電池討論会	Ru@Pt ナノシートモデル電極触 媒の合成と評価	黒岩愛里、 N. Jeerapat、 滝本大裕、申仲栄、 綾戸勇輔、望月大、 杉本渉
40	H28.11.29-12.1	第36回真空・表面科 学学術講演会 (11Ep09S)	発電中における固体高分子形燃 料電池内ガス拡散層表面・内部の 光学プローブを用いた酸素分圧 測定	柿澤優、鷹崎拓広、 青木誠、飯山明裕、 犬飼潤治
41	H28.11.29-12.1	第36回真空・表面科 学学術講演会 (1Ga10)	低温起動時における固体高分子 形燃料電池ガス拡散層表面の酸 素分圧可視化	永瀬勝也、内田誠、 南雲雄三、須賀建雄、 犬飼潤治、西出宏之、 渡辺政廣
42	H29.3	サンビーム年報成果 集	燃料電池用新規 Pt 系触媒の構造 解析及び電子状態計測	青木誠、犬飼潤治、 矢野啓、柿沼克良、 内田誠、内田裕之、 飯山明裕
43	H29.3.8	化学工学会 第82年 会	PEFC 触媒層の形成プロセスモ デリングとその解析手法	石川潤、 菅原靖
44	H29.3.9	表面技術協会第135 回講演大会	Ptx-Coy 合金単結晶電極表面構造 解析による酸素還元活性向上因 子の検討	青木誠、小林駿、 川本鉄平、脇坂暢、 近藤敏啓、犬飼潤治、 飯山明裕、内田裕之
45	H29.3.9-10	平成28年度日本表面 科学会東北・北海道支 部学術講演会 (秋田)	Pt の分布を制御した不純物・酸化 耐性次世代アノード触媒の開発	竹口竜弥
46	H29.3.25-27	電気化学会第84回大 会	静電スプレー法による PEFC 用 低白金担持 Pt/Ta-SnO ₂ カソード のセル性能の改善	高橋研人、 柿沼克良、 飯山明裕、内田誠
47	H29.3.25-27	電気化学会第84回大 会	安定化Pt スキンPtFe 合金高分散 触媒における耐 CO 被毒機構の in-situ FTIR 解析	矢野啓、荻原克幸、 松本貴裕、 Donald A. Tryk、 飯山明裕、内田裕之

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
48	H29.3.25-27	電気化学会第84回大会	擬似容量を有する水和酸化スズの被覆による Pt 担持カーボンカソード触媒の高耐久化	上野洸己、野原慎士、柿沼克良、内田誠、飯山明裕、内田裕之
49	H29.3.25-27	電気化学会第84回大会	固体高分子形燃料電池用 Pt-Co 合金担持 Ta-SnO ₂ 触媒の合成とカソード性能評価	林美月、柿沼克良、飯山明裕、内田誠
50	H29.3.25-27	電気化学会第84回大会	光学プローブを用いた operand 酸素分圧測定による PEFC 内振動現象の解析	柿澤優、鷹崎研広、青木誠、Felix N. Büchi、飯山明裕、大飼潤治
51	H29.3.25-27	電気化学会第84回大会	Pt/Nb-SnO ₂ カソード触媒層を用いた MEA の発電性能及び負荷変動耐久性に対するアイオノマー添加量の影響	小林諒、柿沼克良、飯山明裕、内田誠
52	H29.3.25-27	電気化学会第84回大会	PEFC アノードの Pt 系合金ナノ粒子担持酸化物触媒における不純物吸着状態の第一原理計算	尾澤伸樹、加地剛史、久保百司
53	H29.3.25-27	電気化学会第84回大会	燃料電池反応の複合解析に基づく高活性・高耐久性電極触媒の研究開発 (受賞講演)	内田裕之
54	H29.3.25-27	電気化学会第84回大会	In Situ X-ray Absorption Spectroscopic Analysis of CO Adsorption at a Stabilized Pt Skin-PtCo Alloy Hydrogen Anode Catalyst	G. Shi, H. Yano, M. Matsumoto, H. Tanida, M. Arao, H. Imai, J. Inukai, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida
55	H29.5.25	燃料電池シンポジウム	高耐久性・高活性を有する Pt・PtCo 担持 SnO ₂ 触媒の評価	柿沼克良、飯山明裕、内田誠
56	H29.5.25	第24回燃料電池シンポジウム	Recent R&D of Electrocatalysts and Polymer Electrolytes for Superlative, Stable, and Scalable Performance Fuel Cell	A. Iiyama, M. Watanabe, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Yano, K. Miyatake,

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
				H. Uchida
57	H29.5.26	第24回燃料電池シンポジウム	固体高分子形燃料電池アノードのPt系合金触媒における不純物耐性の第一原理計算による検討	尾澤伸樹、 加地剛史、 久保百司
58	H29.7.14	燃料電池研究会第137回セミナー	不純物高耐性アノード触媒の研究開発(招待講演)	内田裕之
59	H29.7.18	日本材料学会腐食防食部門委員会第317回例会	酸素還元反応の複合解析(招待講演)	内田裕之
60	H29.8.17-19	第37回表面科学学術講演大会(3Aa06S)	コヒーレントアンチストークスラマン分光法による燃料電池動作中の電解質膜内水分解析	柿澤優、 飯山明裕、 犬飼潤治
61	H29.8.17-19	第37回表面科学学術講演大会	光学プローブを用いた3次元operando酸素分圧分布計測装置の開発と燃料電池研究への応用	柿澤優、 飯山明裕、 犬飼潤治
62	H29.9.1	第14回SPring-8産業利用報告会	燃料電池用新規アノード触媒のXAFSによるCO吸着解析	矢野啓、 Guoyu Shi、 松本匡、谷田肇、 荒尾正純、今井英人 (日産アーク)、 犬飼潤治、 Donald A. Tryk、 飯山明裕、内田裕之
63	H29.9.1	第14回SPring-8産業利用報告会	燃料電池用高活性ナノ粒子触媒モデルとしての白金コバルト合金単結晶電極	須田耕平、青木誠、 小林駿、川本鉄平、 脇坂暢、近藤敏啓 (お茶の水大学)、 犬飼潤治、 飯山明裕、内田裕之
64	H29.9.4	SPring-8シンポジウム2017	電気化学反応速度とHAXPESの同時測定への取り組み	西川穂奈美、 青木誠、須田耕平、 犬飼潤治、 飯山明裕、渡辺剛、 安野聡、廣澤一郎 (JASRI)、 今井英人(日産アーク)
65	H29.9.12	第120回触媒討論会	Pt/メソポーラスカーボン電極の担体表面構造とPtナノ粒子の凝	宮尾敏広、 高山千夏、

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
			集挙動	東山和寿、 飯山明裕、内田裕之
66	H29.9.13	第120回触媒討論会	固体高分子形燃料電池燃料極における SnO ₂ の複合化が Pt 触媒の不純物被毒耐性に与える影響の第一原理計算による検討	尾澤伸樹、 倉成好太、 久保百司
67	H29.9.13	第120回触媒討論会	固体高分子形燃料電池における Pt 系合金アノード触媒の不純物被毒に関する第一原理計算	倉成好太、 許競翔、 大谷優介、尾澤伸樹、 久保百司
68	H29.9.13	第120回触媒討論会	置換析出法による Ru@Pt ナノシートモデル電極触媒の合成 ナノシートモデル電極触媒の合成	黒岩愛里、 Nutariya JEERAPAT、 滝本大裕、望月大、 杉本渉
69	H29.9.20-22	第64回高分子討論会 (ZU03)	Synthesis and Properties of Sulfonated Terpolymers Containing Quinquephenylene Groups as Proton Membranes	Y. Zhang, J. Miyake, R. Akiyama, R. Shimizu, K. Miyatake
70	H29.9.20-22	第64回高分子討論会 (ZU04)	Synthesis and Properties of Sulfonated Terpolymers Containing Aliphatic and Perfluoroalkyl Groups as Proton Exchange Membranes	J. Ahn, K. Miyatake
71	H29.9.14-15	表面技術協会 136 回講演大会 (14A-27)	本サーペンタイン流路を持つ固体高分子形燃料電池リブ下の発電中酸素分圧可視化	鷹崎和広、 内田誠、 飯山明裕、 犬飼潤治
72	H29.10.17-19	日本化学会秋季事業 第7回 CSJ 化学フェスタ 2017	自動車用燃料電池材料の最先端 (招待講演)	飯山明裕、内田誠、 柿沼克良、矢野啓、 宮武健治、 三宅純平、内田裕之
73	H29.10.22	日本コンピュータ化学会 2017 秋季年会	固体高分子形燃料電池における Pt/酸化物複合触媒の不純物被毒耐性の第一原理計算による検討	尾澤伸樹、 倉成好太、 久保百司
74	H29.10.23	公益社団法人高分子学会水素・燃料電池材料研究会	PEFC 用 MEA の高性能化・高耐久化の取り組み (招待講演)	内田誠

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
		2017年度水素・燃料電池材料研究会講座		
75	H29.10.27	SPRUC 表面界面・薄膜ナノ構造研究会「ナノビーム時代の表面界面薄膜回折」	燃料電池触媒の原子レベルでの表面界面構造と機能 (招待講演)	犬飼潤治
76	H29.10.30-31	第16回燃料電池基盤技術研究懇話会	静電スプレー(ES)法によるPEFC 用低白金担持 Pt/GCB および Pt/Ta-SnO ₂ カソードのセル性能の改善 (招待講演)	内田誠
77	H29.11.15	第58回電池討論会	On the Interaction of Platinum and Ruthenium Oxide towards the Carbon Monoxide Electro-Oxidation Reaction	P-Y Olu、 大西智弘、 望月大、 杉本渉 (信州大学)
78	H29.11.30	エネルギー技術シンポジウム 2017 (主催:産総研)	カーボンフリー社会実現に向けた取り組み ~最近の兆し~	菅原靖 (パナソニック)
79	H29.12.2	西日本ナノシート研究会ウインターキャンプ 2017	コアシェルナノシートの創製と燃料電池触媒反応への展開 (依頼講演)	杉本渉、 滝本大裕、 望月大 (信州大学)
80	H30.1.25	NIMS 第17回 GREEN シンポジウム	3次元構造分析とモデリングを駆使した燃料電池の新規電極設計手法	石川潤 (パナソニック)
81	H30.3.9-11	電気化学会第85回大会	Ru@Pt ナノシートモデル電極触媒の ORR ならび HOR 活性評価	黒岩愛里、 Jeerapat Nutariya、 滝本大裕、 望月大、杉本渉 (信州大学)
82	H30.3.9-11	電気化学会第85回大会	スーパーキャパシタおよび燃料電池触媒への応用を展望した導電性ナノシート、ナノ粒子の開発	杉本渉 (信州大学)
83	H30.3.9-11	電気化学会第85回大会	香族炭化水素系電解質の燃料電池カソード触媒層バインダーへの応用と評価	田中俊貴、 秋山良、内田誠、 宮武健治
84	H30.3.9-11	電気化学会第85回大会	Pt/Nb-SnO ₂ カソード触媒層を用いた MEA の発電性能及び微細構造との関係	小林諒、 柿沼克良、 飯山明裕、内田誠
85	H30.3.9-11	電気化学会第85回大会	PEFC アノードにおける Pt 系合	尾澤伸樹、

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
		会	金/酸化物触媒上の化学反応の第一原理計算	倉成好太、久保百司
86	H30.3.9-11	電気化学会第85回大会	固体高分子形燃料電池のPt系合金アノード触媒におけるH ₂ S被毒の回復プロセスに関する第一原理計算	倉成好太、許競翔、大谷優介、尾澤伸樹、久保百司
87	H30.3.12	表面技術協会第137回講演大会	発電中の固体高分子形燃料電池触媒層界面で生じる振動現象の解析	柿澤優、飯山明裕、犬飼潤治
88	H30.5.17-18	第25回燃料電池シンポジウム	芳香族系高分子電解質膜の高性能化・高耐久化	三宅純平
89	H30.5.18	第25回燃料電池シンポジウム	第一原理計算による固体高分子形燃料電池アノード用Pt系合金/酸化物触媒上の化学反応の解析	尾澤伸樹、倉成好太、久保百司
90	H30.5.18	第25回燃料電池シンポジウム	燃料電池の高出力・高耐久・高効率化のための触媒と電解質材料の研究	飯山明裕、内田誠、柿沼克良、矢野啓、三宅純平、犬飼潤治、宮武健治、内田裕之
91	H30.5.24	公益社団法人自動車技術会 2018年春季大会パシフィコ横浜 46 自動車用燃料電池 Fuel Cell Vehicle	静電スプレー (ES) 法によるPEFC用低白金担持Pt/Ta-SnO ₂ カソードのセル性能の改善	内田誠、柿沼克良、飯山明裕
92	H30.5.24	公益社団法人自動車技術会 2018年春季大会パシフィコ横浜 46 自動車用燃料電池 Fuel Cell Vehicle	酸化物担体を用いた固体高分子形燃料電池用高耐久性電極触媒の開発と評価	内田誠、柿沼克良、飯山明裕
93	H30.5.24	公益社団法人自動車技術会 2018年春季大会パシフィコ横浜 46 自動車用燃料電池 Fuel Cell Vehicle	Synthesis and Evaluation of High Durable Electrocatalysts using Oxide Supports for Polymer Electrolyte Fuel Cells	柿沼克良、内田誠、飯山明裕

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
94	H30.6.16	電気化学会北海道支部 第34回ライラックセミナー・第24回若手研究者交流会	ナノシートの燃料電池触媒への応用	杉本渉
95	H30.9.12-14	第67回高分子討論会(1016)	燃料電池用電解質膜の高次構造と発電性能	犬飼潤治、 宮武健治
96	H30.9.12-14	第67回高分子討論会(3ESB05)	Synthesis and Properties of Sulfonated Poly(Phenylene)s Containing Hexafluoro Propane Groups as Fuel Cell Membranes	J. Ahn、 K. Miyatake
97	H30.9.26-28	第122回触媒討論会(1D17)	Pt粒子の凝集挙動と規則的メソポーラスカーボン担体の表面凹凸構造	宮尾敏広、 浅沼翔平、 高山千夏、 東山和寿
98	H30.9.26-28	第122回触媒討論会(1D18)	カーボン担体表面のナノピットによるPt粒子凝集抑制	中村修士、 宮尾敏広、東山和寿
99	H30.9.27	第122回触媒討論会	固体高分子形燃料電池アノード用Ptナノ粒子/酸化物触媒上における不純物被毒プロセスの第一原理計算	尾澤伸樹、 倉成好太、 久保百司
100	H30.9.27	第122回触媒討論会	PEFCアノードにおける金属酸化物担体がPtナノ粒子触媒のH ₂ S被毒耐性に与える影響の第一原理計算	倉成好太、宮崎成正、 大谷優介、尾澤伸樹、 久保百司
101	H30.10.12	高分子学会 2018年度水素・燃料電池材料研究会講座	山梨大学における燃料電池用材料研究の取り組み	飯山明裕、 内田誠、 宮武健治、 三宅純平
102	H30.10.25	第8回CSJ化学フェスタ2018(13-02)	燃料電池：高性能・高耐久電極の研究開発(招待講演)	内田裕之
103	H30.10.25	一般社団法人日本粉体工業技術協会 2018年度第2回電池製造技術分科会	固体高分子形燃料電池の開発状況と将来展望(招待講演)	内田裕之
104	H30.10.26-27	一般社団法人触媒学会第11回新電極触媒シンポジウム&宿泊	Pt系触媒用酸化物担体の検討(招待講演)	柿沼克良

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
		セミナー		
105	H30.10.31	燃料電池研究会第141回セミナー	Pt-Co合金単結晶電極の構造・組成・電子状態とORR活性 (招待講演)	犬飼潤治、 内田裕之
106	H30.11.3	第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会	燃料電池用電極触媒に向けたコアシェル構造を設けた金属ナノシートの調製	滝本大裕 望月大 杉本渉
107	H.30.11.10	「エネルギー・資源」通巻第232号(11月号)	水素社会実現に向けたパナソニックの取り組み	菅原靖
108	H30.11.19-21	2018年日本表面真空学会学術講演会(2Fp03S)	高い酸素還元活性を有するPt-Co(111)単結晶電極の表面構造と下地合金組成の解析	小林駿、青木誠、 脇坂暢、川本鉄平、 白坂亮、須田耕平、 D. A. Tryk、 犬飼潤治、 近藤敏啓、 内田裕之
109	H30.11.27-29	第59回電池討論会(1H15)	Pt スキン/Pt-Co 合金カソード触媒の耐久性とナノ構造の評価	犬飼潤治、矢野啓、 青木誠、高尾直樹、 荒尾正純、 松本匡史、 伊藤孝憲、 今井英人、渡辺剛、 廣沢一郎、 飯山明裕、内田裕之
110	H31.1.22	電気化学セミナー1「最先端電池技術-2019」	PEFC用高活性・高耐久性触媒の実用化への挑戦 (招待講演)	柿沼克良
111	H31.3.13	第10回MLFシンポジウム	量子ビームを用いた固体高分子形燃料電池の解析ーナノ材料から実セルまでー	犬飼潤治
112	H31.3.27-29	電気化学会第86回大会	PEFC用PtCo合金カソード触媒の高活性・高耐久化	北川晃大、矢野啓、 飯山明裕、 内田裕之
113	H31.3.27-29	電気化学会第86回大会	Theoretical Insights into Hydrogen Oxidation, Hydrogen Evolution and Oxygen	D. A. Tryk, G. Y. Shi, S. Kobayashi,

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
			Reduction on Pt Monolayer-Covered Pt Alloy Catalysts	H. Yano, J. Inukai, H. Uchida, A. Iiyama
114	H31.3.27-29	電気化学会第86回大会	PEFC アノードにおいて高い不純物被毒耐性を有する Pt 系合金ナノ粒子/SnO ₂ 触媒の第一原理計算による検討	尾澤伸樹、 倉成好太、 久保百司
115	H31.3.27-29	電気化学会第86回大会	Pt 担持酸化チタンをアノードに用いた PEFC の性能評価	筒井慎一郎、 柿沼克良、 飯山明裕、内田誠
116	H31.3.27-29	電気化学会第86回大会 (1B21)	非線形ラマン分光法を用いた PEMFC 電解質膜内部の水分布測定	西山博通、 Lacher Sebastian、 高椋庄吾、 押川克彦、 飯山明裕、 犬飼潤治
117	H31.3.27-29	電気化学会第86回大会 (2B08)	PtCo ナノ粒子合金触媒の粒子形態評価	渡辺剛、須田耕平、 川本鉄平、 矢野啓、 広沢一郎、 犬飼潤治
118	R1.5.23-24	第26回燃料電池シンポジウム	高分子電解質薄膜の温度・湿度制御下における中性子反射率測定	犬飼潤治
119	R1.5.23-24	第26回燃料電池シンポジウム	第一原理計算による PEFC アノード用 Pt/酸化物上の不純物被毒プロセスと被毒からの回復プロセスの検討	尾澤伸樹、久保百司

(2) 特 許

	出願日	受付番号	出願に係る特許等の標題	出願人
1	2015年6月16日	特願 2015-121434	セル、燃料電池スタック、燃料電池システムおよび膜-電極接合体	山梨大学 パナソニック株式会社
2	2015年8月11日	特願 2015-159087	燃料電池システム及びその運用方法	山梨大学
3	2015年8月27日	特願 2015-168194	燃料電池のアノード用触媒、アノード及び燃料電池	山梨大学

4	2016年1月19日	特願 2016-007531	コアシェル構造型ナノシート	信州大学
5	2016年2月29日	特願 2016-038455	合金電極触媒およびそれを用いた燃料電池	山梨大学
6	2016年3月23日	PCT/JP2016/0 01691	セル、燃料電池スタック、燃料電池システムおよび膜-電極接合体	山梨大学 パナソニック株式会社
7	2016年3月29日	特願 2016-065445	高分子電解質及びその利用	山梨大学 株式会社カネカ
8	2016年4月25日	特願 2016-086979	高分子電解質膜及びその利用	山梨大学 株式会社カネカ
9	2016年8月11日	15/234,688	燃料電池システム及びその運用方法	山梨大学
10	2016年8月29日	特願 2016-166778	燃料電池のアノード用触媒、アノード及び燃料電池	山梨大学
11	PCT 国内移行日 2016年9月16日	15772241.4	膜電極接合体及びそれを用いた固体高分子形燃料電池	山梨大学 三井金属鉱業株式会社
12	PCT 各国移行日 2016年9月28日	15/300,075	膜電極接合体及びそれを用いた固体高分子形燃料電池	山梨大学 三井金属鉱業株式会社
13	PCT 各国移行日 2016年9月28日	201580016997. 2	膜電極接合体及びそれを用いた固体高分子形燃料電池	山梨大学 三井金属鉱業株式会社
14	PCT 国内移行日 2016年10月18日	特願 2016-563221	セル、燃料電池スタック、燃料電池システムおよび膜-電極接合体	山梨大学 パナソニック株式会社
15	2016年10月20日	特願 2016-206077	高分子電解質の製造方法	山梨大学 株式会社カネカ
16	2016年10月20日	特願 2016-206089	高分子電解質膜、その製造方法、およびそれを含む膜/電極接合体と燃料電池	山梨大学 株式会社カネカ
17	2017年1月23日	特願 2017-009373	エレクトロスプレー法による電極触媒層の形成方法及び装置	山梨大学
18	2017年2月28日	15/444,517	合金電極触媒およびこれを用いた燃料電池	山梨大学
19	2017年7月20日	特願 2017-141157	高分子電解質の製造方法	山梨大学 株式会社カネカ
20	2017年7月25日	特願 2017-143567	担体粉末及びその製造方法、担持金属触媒及びその製造方法	山梨大学
21	2017年8月9日	特願 2017-153744	合金触媒の製造方法	山梨大学

22	2017年9月1日	特願 2017-168476	フローセル	山梨大学
23	2017年9月13日	特願 2017-175450 分 割出願	高分子電解質の製造方法	山梨大学 株式会社カネカ
24	2017年9月19日	特願 2017-179122 国 内優先権出願	高分子電解質膜、その製造方法、 およびそれを含む膜/電極接合 体と燃料電池	山梨大学 株式会社カネカ
25	2017年12月26日	特願 2017-248823	担持金属触媒及びその製造方法	山梨大学
26	2018年1月19日	PCT/JP2018/0 01540	エレクトロスプレー法による電 極触媒層の形成方法及び装置	山梨大学
27	2018年2月26日	特願 2018-032257	燃料電池用電極触媒及びその製 造方法	山梨大学
28	2018年4月5日	20180419-001 4	高分子電解質、その製造方法、 それを用いた高分子電解質膜、 触媒層、膜/電極接合体、及び 燃料電池	山梨大学 株式会社カネカ
29	2018年6月29日	特願 2018-124662 (2014-94099 の 分割出願)	高分子電解質膜及びその利用	山梨大学 株式会社カネカ
30	2018年7月18日	PCT/JP2018/0 26888	担体粉末及びその製造方法、担 持金属触媒及びその製造方法	山梨大学
31	2018年7月19日	特願 2018-135622	高分子電解質、その製造方法、 それを用いた高分子電解質膜、 触媒層、膜/電極接合体、及び 燃料電池	山梨大学 株式会社カネカ
32	2019年1月30日	特願 2019-013778	担持金属触媒及びその製造方 法、燃料電池セル	山梨大学
33	2019年2月7日	PCT/JP2019/0 04509	燃料電池用電極触媒及びその製 造方法	山梨大学
34	2019年4月10日	PCT/JP2019/0 15658	高分子電解質、その製造方法、 それを用いた高分子電解質膜、 触媒層、膜/電極接合体、及び 燃料電池	山梨大学 株式会社カネカ
35	2019年4月23日	特願 2019-081800	膜/電極接合体及びそれを用い た燃料電池	山梨大学

36	2019年4月26日	特願 2019-085762	高分子電解質複合膜、それを用いた膜/電極接合体、燃料電池、及び、高分子電解質膜の製造方法	山梨大学 株式会社カネカ
----	------------	-------------------	--	-----------------

(3) 受賞実績

A. 学会賞 5件

1. 2015年度高分子研究奨励賞「高性能・高耐久イオン伝導性高分子の創製」三宅 純平（平成28年5月26日）
2. 2017年度電気化学会学会賞（武井賞）「燃料電池反応の複合解析に基づく高活性・高耐久性電極触媒の研究開発」内田 裕之（2017年3月26日）
3. 2018年度電気化学会学術賞 「スーパーキャパシタおよび燃料電池触媒への応用を展望した導電性ナノシート、ナノ粒子の開発」杉本 渉（信州大学）（2018年3月10日）
4. 「Fellow of the Electrochemical Society 2018（米国電気化学会特別功績会員表彰）」内田裕之（2018年10月1日）
5. 2019年度表面技術協会技術賞 「マイクロプローブを用いた燃料電池内部酸素濃度測定装置の開発と実用化」犬飼 潤治（2019年2月27日）

B. 講演奨励賞・ポスター賞 14件

NO.	受賞日	受賞	タイトル	受賞者
1	H27.10.13	228th ECS meeting The PEFC-15 Student Poster Award	Electrochemical Evaluation of Pt Catalysts Supported on Nb-Doped SnO ₂ in Membrane-Electrode Assemblies for PEFCs	千野裕二
2	H27.10.24	第8回新電極触媒シン ポジウム&宿泊セミナー ポスター賞	Pt-スキん PtCo カソード触媒の 酸素還元反応活性に対する粒子 サイズの効果	羽生真也
3	H28.3.29	電気化学会第83回大会 ポスター賞	酸化スズに高分散担持した Pt-Co 合金カソード触媒の合成と活性 評価	林美月
4	H29.3.9	表面技術協会第135回講 演大会 学術奨励講演賞	Ptx-Coy 合金単結晶電極表面構 造解析による酸素還元活性向上 因子の検討	青木誠
5	H29.3.26	電気化学会第84回大会 ポスター賞	Pt/Nb-SnO ₂ カソード触媒層を 用いたMEA の発電性能及び負 荷変動耐久性に対するアイオノ マー添加量の影響	小林諒

6	H29.3.30	第36回表面科学学術講演会 講演奨励賞	発電中における固体高分子形燃料電池内ガス拡散層表面・内部の光学プローブを用いた酸素分圧測定	柿澤優
7	H30.1.17	ACS Editors' Choice (米国化学会優秀論文賞) ACS Omega 2018, 3, 154-158	Atomically Flat Pt Skin and Striking Enrichment of Co in Underlying Alloy at Pt ₃ Co(111) Single Crystal with Unprecedented Activity for the Oxygen Reduction Reaction	S. Kobayashi, M. Aoki, M. Wakisaka, T. Kawamoto, R. Shirasaka, K. Suda, D. A. Tryk, J. Inukai, T. Kondo, H. Uchida
8	H30. 4.20	2017年度中国政府優秀私費留学生賞		史国玉
9	H30. 5.13	第37回表面科学学術講演大会講演奨励賞(スチューデント部門)	コヒーレントアンチストークスラマン分光法による燃料電池動作中の電解質膜内水分解析	西山博通
10	H30. 6.22	グラウンド再生可能エネルギー2018国際会議 ベストポスターセッション賞	Voltage Oscillation Analyzed by Operando Monitoring of Oxygen Partial Pressure inside Running Polymer Electrolyte Fuel Cell	柿澤優
11	H30.10. 3	AiMES2018 Meeting最優秀ポスター賞	Unsupported Pt ₃ Ni Aerogels as High Sability Catalysts for PEFC Anodes under Fuel Starvation Conditions	清水瞭
12	H31.3.27-29	電気化学会第86回大会優秀学生講演賞	非線形ラマン分光を用いたPEMFC電解質膜内部の水分布	西山博通
13	H31.5.18	2018年日本表面真空学会学術講演会講演奨励賞	高い酸素還元活性を有するPt-Co(111)単結晶電極の表面構造と下地合金組成の解析	小林駿
14	H31.5.23	自動車技術会2019年春季大会	酸化物担体を用いた固体高分子形燃料電池用高耐久性電極触媒の開発と評価	柿沼克良

(4) その他特記事項

① 成果普及の努力 (プレス発表等)

1. 新聞報道「燃料電池 発電効率3倍に 耐性も向上 山梨大が新触媒開発、実用化目指し研究」 2016年8月31日, 毎日新聞 (27面)
2. プレスリリース「高性能な燃料電池向けナノシート触媒の開発に成功 ～世界初コアシェルナノシート触媒で活性と耐久性の向上を実現～」 2016年12月19日, 信州大学
3. 新聞報道「内田教授 (山梨大) 特別会員に 国際学会 燃料電池の研究評価」 2018年11月14日, 山梨日日新聞 (朝刊24面)
4. 雑誌報道「眠れる燃料電池が覚醒: 第3部最先端技術 ～カーボンレスから低Pt化を実現～」 2019年2月20日, 日経エレクトロニクス (p.43-44)

② その他

なし

①- (木) 「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案」

● 成果サマリ (実施期間：2015年度～2019年度)

- ・白金/GC系モデル触媒において、「グラファイト骨格内に白金原子を導入する手法」に基づいた白金/カーボン系ORR触媒の高活性化を実証した
- ・標準触媒比で約7.4倍の面積比活性を示す白金/GC系モデル触媒の作製に成功した

● 背景／研究内容・目的

自動車用固体高分子形燃料電池の2025年度以降の大量普及期の実用化を見据え、2019年度末において、「グラファイト骨格内に白金原子を導入する手法」に基づいた白金/カーボン系ORR触媒の高活性化を実証した。単位出力あたりの貴金属使用量)として現行の10倍以上を実現するための酸素還元反応(O₂RR)触媒にかかるといえる要基盤技術の確立に取り組む。特に、白金/カーボン系ORR触媒を対象に、金属原子の直接担持に基づき、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高性能化コンセプトの提案を目指す。事業終了までの目標を以下に示した。

- ・金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒で得られる特異な金属原子の性状及び電気化学的特性について、担持条件に着目しつつ分子レベルでの相互作用を含む基礎物性評価・解析を進め、その発現機構を解明する

- ・電気化学試験前後の状態の差異についても検証を行い、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高性能化・長寿命化コンセプトを提案する

● 研究目標

実施項目	最終目標(2019年度)
サブテーマA 金属と担体との相互作用に 係る因子の抽出と触媒活 性との相関に関する検討	金属種の担持条件がカーボン担体の分子構造及び金属原子の性状や熱力学的・電気化学的特性に与える影響を系統的・定量的に評価し、金属とカーボン担体との相互作用に立脚した触媒高性能化に関する統一理論を確立する
サブテーマB 金属と担体との相互作用に 係る因子の抽出と劣化特 性との相関に関する検討	担体の分子構造及び金属原子の性状や熱力学的特性が触媒の劣化特性に与える影響を系統的・定量的に評価し、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高性能化コンセプトを提案する

● 実施体制及び分担等



● これまでの実施内容／研究成果

- ・特異な水素UPDを示す高活性化白金/CNT系、グラフェン系ORR触媒に特徴的な白金ノ粒子の性状を見出した
- ・APD処理時の放電エネルギーや照射回数、白金種により、白金種によって直接カーボン担体に欠陥を形成しつつ白金粒子を堆積させる手法を確立した
- ・白金/GC系モデル触媒において、APD処理時の放電エネルギーや照射回数の制御により、白金粒子の電子状態が大きく変化することを見出した
- ・白金/GC系モデル触媒において、ORRに対する面積比活性とPtL3端のXANESピークシフトの間に火山型の相関(面積比活性:最大7.4倍vs. 標準触媒)を見出し、「グラファイト骨格内に白金原子を導入する手法」によって、白金化・コアンチエル構造化に匹敵する電子状態制御が可能であることを示した
- ・欠陥を導入したグラフェン上の白金ノ粒子において、欠陥近傍の白金原子(Vサイト白金)とカーボンとの間に共有結合性相互作用が生じ、Vサイト白金のd-軌道中心が有意に低下することを予測し、実験結果と矛盾しないことを示した
- ・白金の原子数と同じ場合、欠陥を導入したグラフェン上の白金ノ粒子が、独立粒子及び欠陥を含まないグラフェン上の粒子と比べて有意に安定であることを予測し、実験結果と矛盾しないことを示した
- ・窒素を加えた白金表面における水素・酸素原子の吸着安定性が低下すること、歪みの増大に伴う水素・酸素原子の吸着安定性の変化率は白金の結晶面によって異なることを予測した

● 今後の課題

- テーマ全体
 - ・「グラファイト骨格内に白金原子を導入する手法」に立脚した白金/カーボン系ORR触媒における白金粒子の性状および電気化学的特性に関する統一理論の提示
- サブテーマA
 - ・白金とカーボンとの相互作用因子と白金粒子の性状、in-situにおける水素種・酸素種の吸着挙動、HER・ORR活性との相関の解明
 - ・第一原理計算に基づく水素種・酸素種/白金表面モデルにおける電界下でのORR反応解析
- サブテーマB
 - ・MEA評価結果の提示
 - ・「グラファイト骨格内に白金原子を導入する手法」に基づいた白金/カーボン系ORR触媒におけるRRDE法およびFDE法による白金の溶解挙動・白金溶解量の温度依存性に関する系統評価

● 研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
全体テーマ	標準触媒 (TEC10E50E) 比で約7.4倍の面積比活性を示す白金/GC系モデル触媒の作製に成功した	○
サブテーマA	白金/GC系モデル触媒において、「グラファイト骨格内に白金原子を導入する手法」に基づいた白金/カーボン系ORR触媒の高活性化を実証した	○
サブテーマB	「グラファイト骨格内に白金原子を導入する手法」に関して第一原理計算による予測と熱力学的特性に関する実験結果が矛盾しないことを示した	△

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
1	5	42	1

● 実用化・事業化の見通し

- ・製造技術を確認し、フルドライブプロセスによる触媒の製造を可能として、大幅な白金使用量低減とコストダウンを実現する

課題番号：①-(ホ)

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案」

1. 研究開発概要

本研究開発テーマ「金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案」においては、自動車用固体高分子形燃料電池の 2025 年度以降の大量普及期における実用化を見据え、2019 年度末において、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)として現行の 10 倍以上を実現するための酸素還元反応 (ORR) 触媒にかかる要素技術の確立に取り組む。特に、白金/カーボン系 ORR 触媒を対象として、金属原子の直接担持に基づく、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高性能化コンセプトの提案を目指す。

2. 研究開発目標

2.1 目標

本事業における研究開発テーマ「金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案」においては、プラズマ状態で照射された白金種がカーボン上でナノ粒子を形成するメカニズムの詳細な解明及び表面物理的・電気化学的解析による白金の状態の基本的理解が必須である。よって基礎的解明に重きを置き、以下の目標を設定した。

- ・金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒で得られる特異な金属粒子の性状及び電気化学的特性について、担持条件に着目しつつシミュレーションを含む基礎物性評価・解析を進め、その発現機構を解明する。
- ・電気化学試験前後の状態の差異についても検証を行い、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高性能化・長寿命化コンセプトを提案する。

本事業ではさらに、テーマ全体の目標達成に向けて 2 項目のサブテーマを設定した。各テーマの概要、目標及び実施項目 (表 2-1) は以下のとおりである。

サブテーマ A：金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と触媒活性との相関に関する検討

- ・CNT やグラフェン、HOPG、GC などの担体を用いたモデル系において、金属種を担持する際の雰囲気や金属種のエネルギー・空間密度、処理時間が電気化学試験時における金属種の溶解挙動や電気化学的特性の変化及び試験後におけるカーボン担体の分子構造変化及び金属粒子の性状や熱力学的・電気化学的な特性に与える影響を系統的・定量的に評価するとともに、計算科学的な観点からの比較・検証を行うことで、金属とカーボン担体との相互作用に立脚した触媒高活性化に関する統一理論を確立する。
- ・プロジェクト間連携の一環として MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高活性化コンセプトの提案につなげる。

サブテーマ B：金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と劣化特性との相関に関する検討

- ・CNT やグラフェン、HOPG、GC などの担体を用いたモデル系において、金属種を担持する際の雰囲気や金属種のエネルギー・空間密度、処理時間が電気化学試験時における金属種の溶解挙動や電気化学的特性の変化及び試験後におけるカーボン担体の分子構造、金属粒子の性状や熱力学的特性に与える影響を系統的・定量的に評価し、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高寿命化コンセプトを提案する。

2.2 実施体制及び分担

本事業は、東京理科大学が NEDO より委託を受け、実施項目の一部を東京大学及び東京工業大学に再委託して実施する。実施体制表及び実施項目の分担一覧をそれぞれ表 2-2 及び表 2-3 に示す。

表 2-1. 2015～2017 年度における実施項目一覧(右)及び 2018～2019 年度における実施項目一覧

※各項目に付記した「A、B」の記号は、サブテーマ A、B との関連を示す

事業項目	平成 27 年度				平成 28 年度				平成 29 年度				事業項目	平成 30 年度				2019 年度			
	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期		第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期
1. カーボンブラック担体系触媒の調整 (A,B)	→												1. 白金/カーボン担体系触媒の調製 (A,B)	→							
2. CNT 担体系触媒の調整 (A,B)		→											2. 白金/欠陥導入担体系触媒の調製 (A,B)	→							
3. 欠陥導入 CNT 系触媒の調整 (A,B)					→								3. 金属と担体との相互作用及び金属表面における化学種の吸着・拡散に関するシミュレーション (A)	→							
4. 酸化物ナノシートとの複合化の検討 (B)												→	4. 触媒粒子の化学的安定性の評価 (B)	→							
5. 金属と担体との相互作用に関するシミュレーション (A,B)	→												5. 初期活性の評価 (A)	→							
6. 原子配列及び電子構造の解析 1 (A)		→											6. 金属表面における化学種の吸脱着挙動に関する基礎評価 (A)	→							
7. 触媒粒子の化学的安定性の評価 (B)		→											7. 電気化学的劣化挙動の評価 (B)	→							
8. 初期活性の評価 (A)		→											8. 触媒粒子の溶解再析出挙動の評価 (B)	→							
9. 電極反応に関する素反応の解析 (A)		→											9. 劣化に対する環境因子の影響の検討 (B)	→							
10. 劣化挙動の評価 (B)		→											10. MEA 特性の評価 (A,B)	→							
11. 原子配列及び電子構造の解析 2 (B)		→											11. 研究進捗会議の開催 (A,B)	→							
12. 触媒粒子の溶解再析出挙動の評価 (B)		→																			
13. 劣化に対する環境因子の影響の検討 (B)					→																
14. 研究進捗会議の開催 (A,B)	→																				

表 2-2. 実施体制

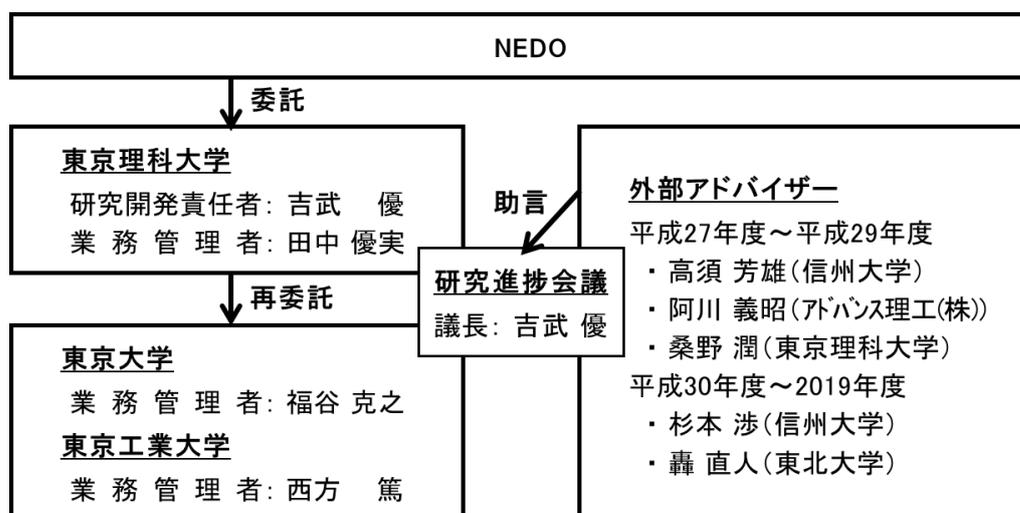


表 2-3. 研究実施項目の分担一覧

事業項目 平成 27 年度～平成 29 年度	実施者	事業項目 平成 30 年度～2019 年度	実施者
1. カーボンブラック担体系触媒の調整 (A, B)	東理大	1. 白金/カーボン担体系触媒の調製 (A, B)	東理大
2. CNT 担体系触媒の調整 (A, B)	東理大	2. 白金/欠陥導入担体系触媒の調製 (A, B)	東理大
3. 欠陥導入 CNT 系触媒の調整 (A, B)	東理大	3. 金属と担体との相互作用及び金属表面における化学種の吸着・拡散に関するシミュレーション (A)	東理大 東 大
4. 酸化ナノシートとの複合化の検討 (B)	東理大	4. 触媒粒子の化学的安定性の評価 (B)	東理大
5. 金属と担体との相互作用に関するシミュレーション (A, B)	東理大 東 大	5. 初期活性の評価 (A)	東理大
6. 原子配列及び電子構造の解析 1 (A)	東理大 東 大	6. 金属表面における化学種の吸脱着挙動に関する基礎評価 (A)	東理大 東 大
7. 触媒粒子の化学的安定性の評価 (B)	東理大 東工大	7. 電気化学的劣化挙動の評価 (B)	東理大
8. 初期活性の評価 (A)	東理大	8. 触媒粒子の溶解再析出挙動の評価 (B)	東理大 東工大
9. 電極反応に関する素反応の解析 (A)	東理大 東 大	9. 劣化に対する環境因子の影響の検討 (B)	東理大 東工大
10. 劣化挙動の評価 (B)	東理大	10. MEA 特性の評価 (A, B)	東理大
11. 原子配列及び電子構造の解析 2 (B)	東理大 東 大	11. 研究進捗会議の開催 (A, B)	東理大 東 大 東工大
12. 触媒粒子の溶解再析出挙動の評価 (B)	東理大 東工大		
13. 劣化に対する環境因子の影響の検討 (B)	東理大 東工大		
14. 研究進捗会議の開催 (A, B)	東理大 東 大 東工大		

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

(1) 研究開発項目ごとの成果（詳細） ※ 2019年6月30日現在

① 白金原子とカーボンとの相互作用に関する理論的説明（実施項目3）

本事業ではまず、白金カーボン系触媒における担体効果の発現に立脚した性能向上の可能性を探るべく、カーボン担体上における白金原子の吸着・拡散挙動について、第一原理計算を用いた検討を行った。

カーボン担体のモデルには、炭素空孔を含まないグラフェン、炭素空孔を導入したグラフェン及びアモルファスカーボンを採用した。全ての計算には、第一原理 projector augmented wave (PAW) 法である vienna ab-initio simulation package (VASP) コードを用いた。また、交換相関ポテンシャル項には GGA-PBE を使い、平面波の打ち切りエネルギーは 400 eV とした。VASP における三次元の周期的境界

条件の下で擬似的に表面を作成するため、各カーボン担体の上下に 15 Å の真空層を導入してスーパーセルを作成（図 3-1）し、構造最適化計算を行った。さらに、得られた各最適化モデルについて、図 3-2 で示した各吸着サイトへの白金原子の吸着エネルギー (E_{ad}) を見積もるとともに、nudged elastic band (NEB) 法に基づいて各サイトからの白金原子の拡散挙動を評価した。この際、白金原子の拡散経路として、炭素空孔を導入していないグラフェンモデルにおいては bridge サイトから hollow サイトまで、炭素空孔を導入したグラフェンモデルにおいては V サイトから on-top サイトまでを想定し、この間にそれぞれ 5 つのイメージを作成することで各経路の活性化障壁を見積もった。また、アモルファスカーボンについては、グラフェンの各吸着サイトとみなせるようなサイト間での拡散経路をいくつか選定した（図 3-2）。

炭素空孔を導入していないグラフェンモデル上における白金原子の吸着エネルギーは bridge サイトで最も大きく、炭素空孔を導入したモデルでは V サイトにおける吸着エネルギーが他のサイトと比べて大きい値となった（図 3-3）。前者で bridge サイトのエネルギーが大きくなったのは、白金原子と近接する炭素原子間の電子密度が増加することにより共有結合性相互作用が生じたためであり、後者で V サイトのエネルギーが大きくなったのは、空孔を囲む 3 つの炭素原子のダンダリングボンド近傍の電子と白金原子との間に強い共有結合が形成されたためであると考えられる。アモルファスカーボンにおいても、空孔のないグラフェンモデルと比較して全体的に高い吸着エネルギーが示されたが（図 3-3）、これは、アモルファスカーボンの全エネルギーが欠陥のないグラフェンと比して低く、エネルギー的に不安定であること、グラフェンの V サイト近傍の炭素に近いエネルギー状態の炭素が表面に多く現れていることなどによるものであると考えられる。一

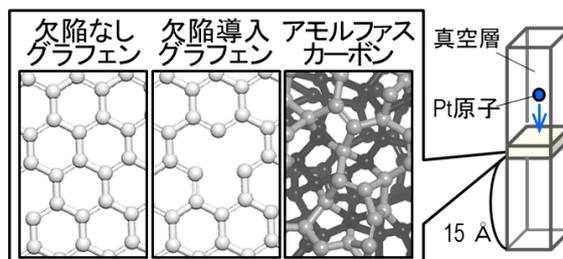


図 3-1. 欠陥なしグラフェン、欠陥導入グラフェン及びアモルファスカーボン表面における白金原子吸着モデル（スーパーセル）

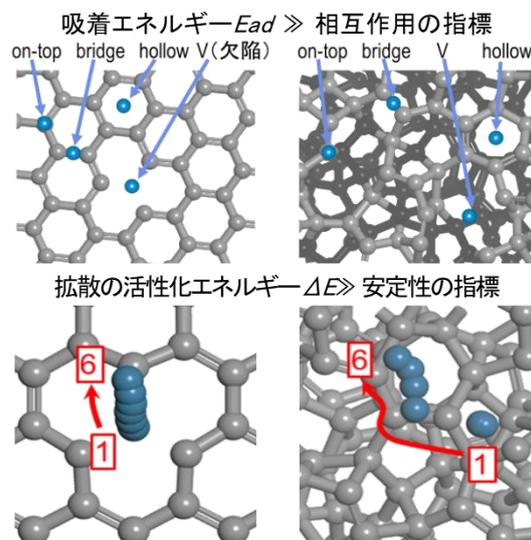


図 3-2. カーボン上の各種サイトにおける白金原子吸着モデル(上)及びカーボン上に吸着した白金原子の拡散モデルの例(下)

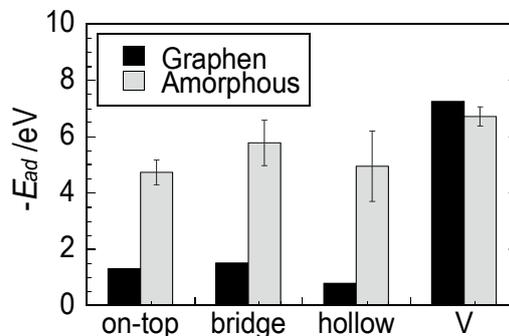


図 3-3. カーボン上の各種サイトにおける白金原子吸着エネルギー

方、拡散挙動に関しては、炭素空孔を含まないグラフェン及びアモルファスカーボン上の吸着サイトから近隣の吸着サイトまで白金原子が拡散する際のエネルギー障壁と比して、欠陥を含むグラフェンのVサイトから近隣の吸着サイトへの拡散のエネルギー障壁が有意に大きく（図3-4）、白金原子はグラフェンのVサイトにおいて非常に安定であることが示された。

以上の結果より、白金/カーボン系触媒において白金とカーボンの相互作用を強く発現させる（白金の電子状態を制御してORR活性を向上させる）とともに白金の拡散を抑制する（触媒の耐久性を向上させる）ためには、カーボン担体上に、グラフェンの「Vサイト」に吸着した白金原子に類似の状態（Vサイト白金）を高密度に作り出し、これをアンカーとして白金ナノ粒子を形成すること、すなわち、グラファイト構造の発達したカーボン担体に欠陥を導入しつつ、そこに白金を埋め込むような触媒の設計指針をとることが有効であるものと考えられた。

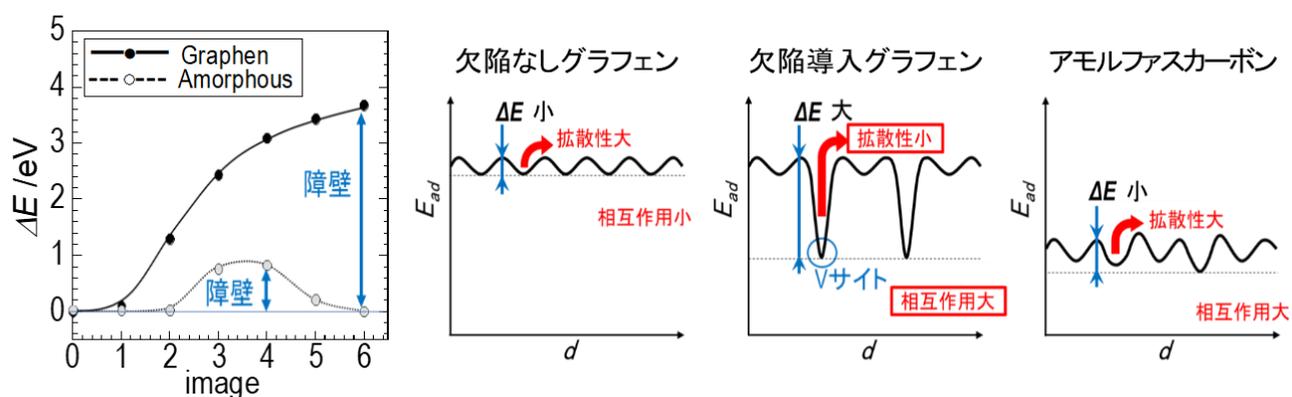


図3-4. カーボン上に吸着した白金原子の拡散に対する活性化エネルギー(例)及び欠陥なしグラフェン、欠陥導入グラフェン、アモルファスカーボン担体上での白金原子の吸着・拡散挙動(イメージ)

② 白金微粒子とカーボンとの相互作用に関する理論的説明(実施項目3)

実触媒において、白金は単原子ではなくナノ粒子としてカーボンに担持される。そこで、白金微粒子とグラフェンとの接触モデルを対象に、白金の原子配列及び個々の白金原子の電子状態に関して第一原理電子状態計算を用いた解析を行い、白金微粒子の状態を評価した。

白金原子 41、50 または 66 個から成る原子層が<110>方向に 3、4 または 5 層分積層した形の白金微結晶モデルを作成し、これを、原子 160 個からなる欠陥なし単層グラフェンまたは原子 159 個からなる単原子欠陥 (V サイト) 導入単層グラフェンを内包するスーパーセル内に、グラフェンと白金(110)面が対向するように配置した(図3-5)。得られたモデルに対して、第一原理 PAW 法である VASP コードを用いて構造最適化計算(交換相関ポテンシャル項: GGA-PBE、平面波の打ち切りエネルギー: 400 eV)を行ったのち、微粒子を構成する各白金原子の部分状態密度(Partial Density Of States; PDOS)を算出してそれぞれの電子状態を比較した。

構造最適化計算の結果、グラフェンに V サイトを導入した系において、V サイト直上の白金原子が V サイト内に侵入したことが確認された(図3-6)。ただし、白金粒子 5 層モデルについては V サイトに入り込んだ白金原子のみ

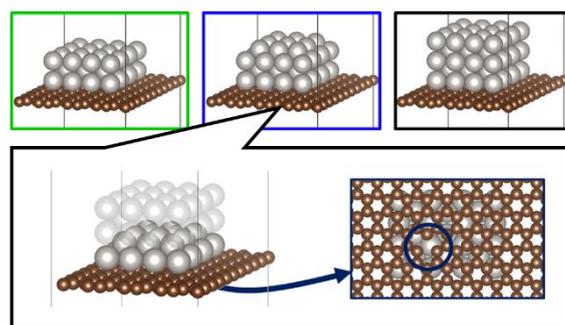
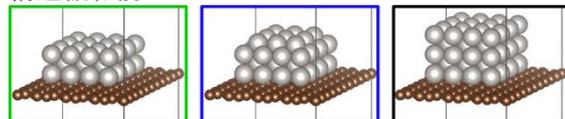
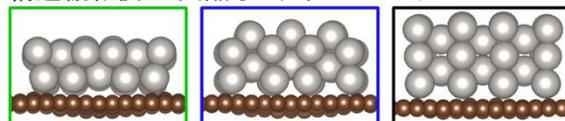


図3-5. 白金微粒子(3、4、5層)/担体(欠陥なしグラフェンまたは欠陥導入グラフェン)モデルの概形

構造緩和前



構造緩和後>> 欠陥なしグラフェンモデル



構造緩和後>> 欠陥導入グラフェンモデル

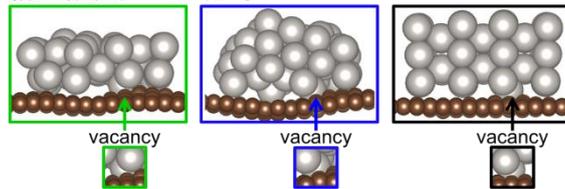


図3-6. 白金微粒子(3、4、5層)/担体(欠陥なしまたは欠陥導入グラフェン)モデルに対する構造最適化計算結果

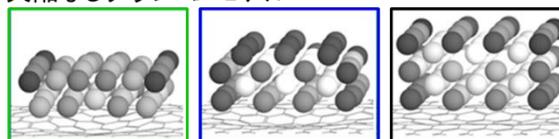
が大きく動き、その他の原子には動きがほとんどみられなかった。構造最適化後の各モデルについて構成原子の PDOS を精査した結果、粒子表面と内部・界面等、白金原子の置かれた環境の違いによって電子構造が異なり、典型的には、表面に位置する原子の「d-バンドセンター」が相対的に高く、内部に位置する原子が低くなる傾向が認められた。また V サイトを導入したモデルについて、V サイトに入り込んだ白金原子の d-バンドセンターがすべて顕著に低下すること、さらに、V サイトの有無により粒子全体の原子配置が有意に変化した 3、4 層モデル（特に 4 層モデル）について、触媒反応時に気体分子と接触する表面部分の原子においても有意な電子状態の変化が生じることが示された（図 3-7）。

以上の結果より、白金原子/グラフェン系で示された V サイト白金とこれに近接する炭素原子との間の強い相互作用は白金微粒子系に対しても有効であることが示された。ただし、微粒子を構成する白金原子数が多い系（今回の計算では、白金 66 個による 5 層モデル）の場合、粒子 1 個あたり 1 つの V サイトでは表面原子の電子状態にあまり影響を及ぼさないものと予想された。現在、白金微粒子/グラフェン界面の V サイト密度と白金微粒子の電子状態の定量的関係について、第一原理計算に基づく検討を進めているところである。

③ 触媒調製と物性・触媒性能評価（実施項目 1-2、4-9）

第一原理計算による検討の結果、担体効果に基づく白金/カーボン系触媒の高性能化に向けた新たなコンセプトとして、「V サイト白金とカーボンとの相互作用を利用した白金ナノ粒子の歪み・電子状態の制御に基づく高活性化」及び「拡散しにくい V サイト白金のクサビ効果を利用した白金粒子間の凝集の抑制に基づく高耐久化」が有効であることが示された。このコンセプトを実験的に検証するためには、グラファイト構造の発達したカーボンに対して戦略的に欠陥（V サイト）を導入し、かつ局所構造変化や物質吸着によって V サイトが安定化する前に白金原子（V サイト白金）を吸着させる必要がある。このため本事業では、グラファイトへの V サイトの導入と V サイト白金の生成を同時に誘発するためのモデル的手法として、アークプラズマ堆積（APD；Arc Plasma Deposition、図 3-8）法を採用することとした。APD 法とは、パルス型の真空アーク放電によってプラズマ化した化学種を基板上に照射する手法であり、プラズマの発生条件（アーク電圧 V [V]、コンデンサ容量 C [F]、パルス周期=蒸着間隔 f [Hz]、shot 数=照射回数 n ）の制御によって、基

欠陥なしグラフェンモデル



欠陥導入グラフェンモデル

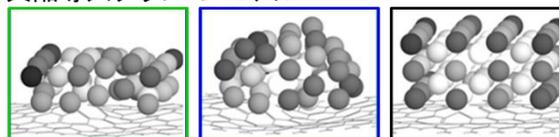


図 3-7. 白金微粒子(3、4、5 層)/担体(欠陥なしまたは欠陥導入グラフェン)モデルに対する PDOS 解析結果 ※「d-バンドセンター」がバルク白金と比べて近い位置にある原子を灰色とし、バルク白金より相対的に高くなるほど黒色側に、低くなるほど白色側になるよう配色した

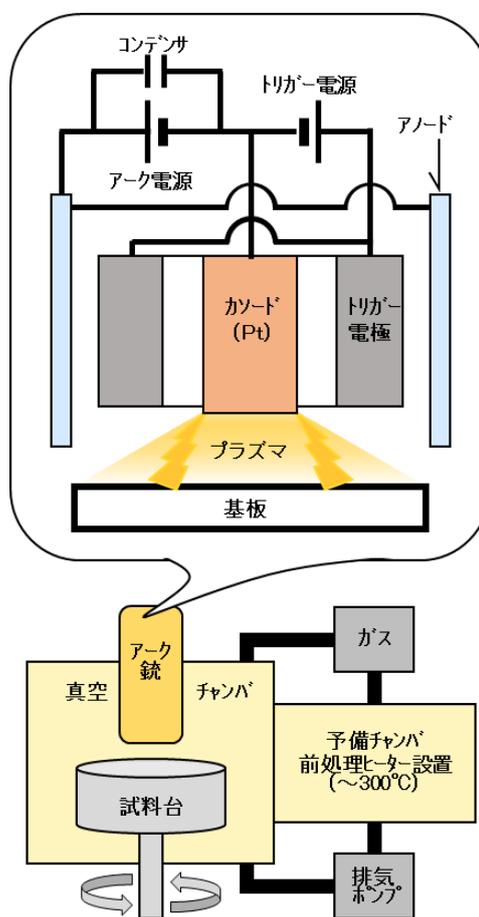


図 3-8. APD 装置の構成図

板上における化学種の堆積過程や性状を制御することができる。炭素間結合を切断することが可能なエネルギー（グラファイトに単原子欠陥を導入する場合、27 eV 以上）を付与した白金種をカーボン担

体に直接照射できることに加え、カーボン担体上に様々な条件で白金ナノ粒子をボトムアップ構築することが可能であることから、APD 法は、本事業のコンセプトを検証する上で好適な手法であると考えた。

a. APD 法によりグラファイトナノシート上に堆積させた白金粒子の構造評価（実施項目 1、2）

グラファイト構造の発達したカーボン担体上に APD 法によって白金プラズマを直接照射することで得られる白金粒子に関して基礎的知見を得るため、グラファイトナノシートをモデル担体とした系を対象に、得られた白金粒子の構造評価を実施した（*J. Nanopart. Res.*, 19: 191 (2017), *Trans. Mat. Res. Soc. Jap.* 43[3] pp. 121-124 (2018)）。

グラファイトナノシート（GNH-XZ、グラフェンプラットフォーム（株）、図 3-9）0.61 g を同軸型 APD 装置（アドバンス理工（株）APD-1P）の試料台に設置した振動式攪拌容器内で攪拌しつつ、真空下（ 10^{-5} ~ 10^{-4} Pa）において、白金堆積量が 10% (m/m) になるまで白金プラズマ（1 回照射あたりの放電エネルギー： $1/2 CV^2 = 3.6 \text{ J/n}$, $n=7000$ ）を照射した。グラファイトナノシート及び生成した白金粒子の構造は透過型電子顕微鏡（JEOL JEM-2800）を用いて評価した。また、固有値法による自作ソフトを用いた HRTEM 像のシミュレーション計算に基づき、白金粒子の構造モデルを作成した。

生成した白金粒子（平均粒径 $2.3 \pm 0.7 \text{ nm}$ ）はグラファイトナノシート上に高密度かつ高分散に堆積しており（図 3-10A、B）、その形態は全体的に扁平であった。HRTEM 像においては典型的に、明瞭な晶癖面で囲まれた多面体結晶粒子として観察され（図 3-10C）、FFT 像においては、図 3-10D に例示したように、各スポット間の角度が fcc に対する想定値から有意にずれている状態（図 3-10D の場合には、 70.5° から 69.2° 、 54.7° から 55.2° ）が高頻度に観測された。図 3-11 は、HRTEM 像及びその FFT 像に対する解析結果より見積もった、白金粒子 100 個に対する格子歪み（ $100(V^{1/3}-a_0)/a_0$; V は格子体積、 a_0 はバルク白金の格子定数）の分布である。 -5.9% から $+2.8\%$ の範囲において、100 個の粒子のうちの 74 個が圧縮歪み、26 個が膨張歪みを有しており、全体的に fcc 構造から単斜晶に非等方的に変形していることが示された。

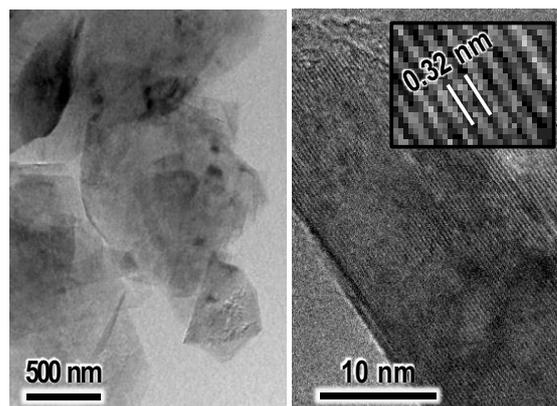


図 3-9. グラファイトナノシートの TEM 像(左)及びグラファイトナノシートの積層方向に対する HRTEM 像(右)

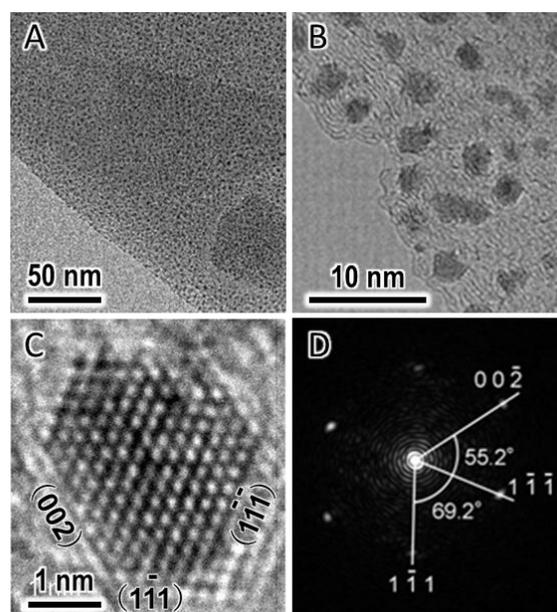


図 3-10. グラファイトナノシート上に生成した白金粒子の TEM 像(A)、HRTEM 像(B、C)及び像 C に対する高速フーリエ変換像(D)

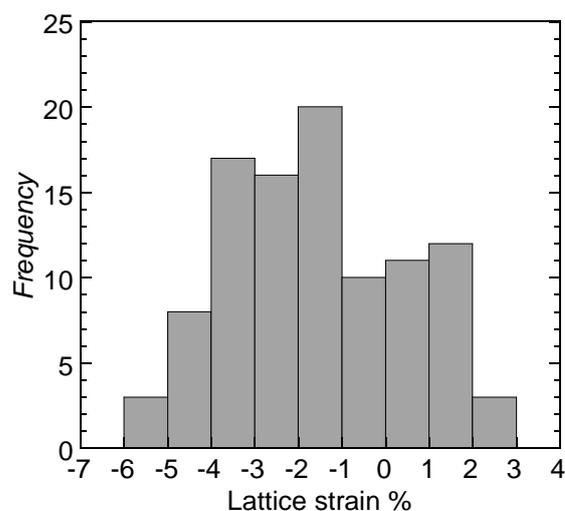


図 3-11. グラファイトナノシート上に生成した白金粒子における格子歪みの分布

図 3-12 には、頻度高く得られた白金粒子の典型的な HRTEM 像、この像を再現すべく作成した白金粒子の構造モデル及び作成したモデルに対する HRTEM 計算像を示した。最適化された構造モデルは、白金原子 206 個から成る扁平なナノ粒子であり、グラファイトナノシートの (0001) 面に対して並行に白金の (110) 面が発達した構造を有していた。

現在進めている第一原理計算の過程で、格子歪みを含まない白金の最安定面は (111) 面である一方、歪みを含む白金については、圧縮側・膨張側によらずその増大に伴って (111) 面の安定性が低下し、(100) 面及び (110) 面の安定性が相対的に向上する可能性が示されている。グラフェンナノシート上に生成した白金粒子に見られる非等方的な変形や (110) 面の発達した構造といった特徴は、高いエネルギーを有する白金種の衝突によって導入される歪みや、白金粒子/カーボン界面に導入されていることが想定される「V サイト白金」に基づく白金原子の局所配列・電子状態の変化に起因して現れているものと考えられた。なお、APD 法によってグラフェンナノシート上に担持した白金粒子に対して見いだされたこれらの特徴は、他のカーボン担体に対して種々の APD 条件下で担持した白金粒子に対しても高頻度に観測された。

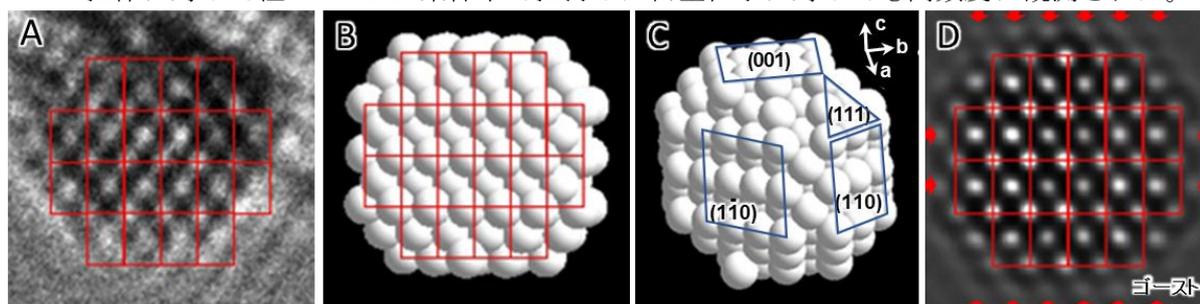


図 3-12. グラファイトナノシート上に生成した白金粒子の HRTEM 像(A)、白金粒子の構造モデル(B、C)及び構造モデルから求めた HRTEM 計算像

b. 白金/GC 系モデル触媒の ORR 活性に対する「V サイト白金効果」の検証 (実施項目 1、2、5、6)

上述の通り、グラファイトナノシートを含む各種カーボン担体(ケッチェンブラック、MWCNT、グラッシーカーボン (GC ; 平板状)、高配向性熱分解グラファイト (HOPG ; 平板状) 等) に APD 法を適用して白金プラズマを直接照射した場合に、一定の圧縮・膨張歪みの範囲で非等方的に変形してかつ (110) 面が発達した構造を有する白金ナノ粒子が生成する傾向にあることが分かった。そこで、APD 処理時の放電条件と白金ナノ粒子の形態、電子状態、表面物性及び電気化学的特性との関係をより系統的・定量的に評価するとともに、これらの性状・特性に対する「V サイト白金効果」の寄与を検証すべく、以降、鏡面研磨された GC ディスク電極を担体とするモデル系において評価を進めることにした。

市販の鏡面研磨 GC ディスク電極 ($D4\text{ mm} \times T4\text{ mm}$; DRE-GCD、BAS (株)) を同軸型 APD 装置 (アドバンス理工 (株) APD-1P) の試料台に設置し、真空下 ($10^{-5} \sim 10^{-4}\text{ Pa}$) において、白金堆積量が $1 \sim 3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ となるまで白金プラズマ (1 回照射あたりの放電エネルギー : $1/2 CV^2 = 2.25, 4.50, 9.00, 13.5\text{ J/n}$ 、 $n=300 \sim 30$) を照射することで試料 (放電エネルギー別に GC2、5、9、14 と表記) を作製した。比較用の標準試料には、白金量が約 $18\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ となるように市販の白金/カーボンブラック触媒 (TEC10E50E、TKK) を GC ディスクに塗布したもの (TEC と表記) を用いた。各試料の性状・物性は、顕微レーザーラマン分光分析、TEM 観察、熱脱離分光分析、X 線吸収微細構造 (XAFS) 分光分析及び回転ディスク電極 (RDE) 法に基づく ORR 活性測定によって評価した。

b-1. 顕微レーザーラマン分光分析 (実施項目 1、2)

APD 処理前後の各試料について、顕微レーザーラマン分光測定を行い、グラファイト構造に由来して 1590 cm^{-1} 付近に現れるピーク (G-band) とグラファイト構造内の欠陥による対称性の乱れに由来して 1350 cm^{-1} 付近に現れるピーク (D-band) の積分強度比 (G/D 比 ; 欠陥が多いほど小さくなる) の平均値を求めたところ、1 回照射あたりの放電エネルギー ($1/2 CV^2$) 及び照射回数 (n) の増大に応じた G/D 比の減少、すなわち欠陥量の増大が認められた。これは、高いエネルギーを有する白金プラズマの照射によって GC の炭素間結合が切断されている (白金種が V サイトを形成している) ことを示唆している。

b-2. TEM 観察（実施項目 1、2）

Ga イオンによる集束イオンビーム加工装置（FIB、Hitachi NB5000）を用いて各試料の断面観察用薄片を作製し、白金粒子層/GC 基板界面の透過型電子顕微鏡（JEOL JEM-2800）像を取得した。図 3-13 は、生成した白金粒子（平均粒径 2.7 ± 0.7 nm）の HRTEM 像及び HAADF-STEM 像の例（GC14）である。白金粒子が GC 基板の表面のみならず内部にも埋め込まれている状態が観察され、ラマン分光分析の結果と併せて、白金プラズマの照射によって GC の炭素間結合が切断されつつ白金種が導入されていることが示唆された。（現在、白金/カーボン界面に高密度な V サイト白金を有してかつ白金がカーボン表面にのみ存在するような白金ナノ粒子またはナノ薄膜試料の作製に取り組んでいる。）

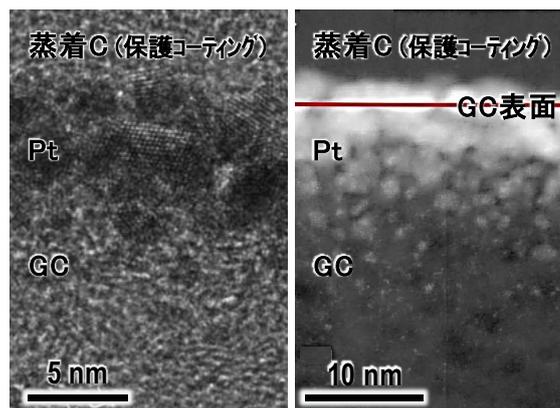


図 3-13. GC14 における白金粒子層/GC 基板界面の HRTEM 像(左)及び HAADF-STEM 像(右)

b-3. 熱脱離分光測定（実施項目 6）

東大福谷ら（再委託先）による自作の熱脱離分光測定装置（図 3-14）内に試料を設置し、超高真空下（ 2×10^{-8} Pa）におけるベーキング処理、白金表面の不純物除去のための酸素活性化処理（酸素分圧 1×10^{-4} Pa、760~900 K、4~6 h）及び水素還元処理（水素分圧 1×10^{-4} Pa、600~350 K、0.5~1 h）を行った後、水素に対する熱脱離分光測定を行った。

まず、 $T = 200$ K で水素分子に曝露（500~1000 LH、5~10 min）させた GC2~14 に対して 200~700 K の範囲で熱脱離スペクトルを測定したところ、いずれの場合も測定感度の範囲内で明瞭な水素脱離ピークは発現せず（図 3-15）、白金粒子の表面に水素分子がほとんど吸着していないことが示唆された。水素分子が表面に吸着するためには分子の解離が必要である。そこで、タングステンフィラメントを用いて発生させた水素原子に曝露させた GC2~14 に対して同様に熱脱離スペクトルを測定したところ、250~350 K に水素脱離ピークが観測された（図 3-15）。これは、GC2~14 の白金表面において、あらかじめ原子に解離した水素は吸着するものの、水素分子の解離吸着には活性化障壁が存在することを意味している。なお、別途実施した 20% (m/m) 白金担持/ケッチェンブラック系触媒（IFPC20 II、石福金属興行（株））に対する同様の測定においては、280~300 K に極大値を持つ、(111)面吸着水素の脱離に由来するものとみられる明瞭なピーク（Surf Sci. 112, 15607 (2015)）が観測された。

以上の結果より、APD 法によって作製した白金/GC 系触媒において、市販の白金/カーボン系触媒よりも水素分子の解離吸着エネルギーが低下（水素の吸着が不安定化）していることが示された。なお、現在進めている第一原理計算によると、歪

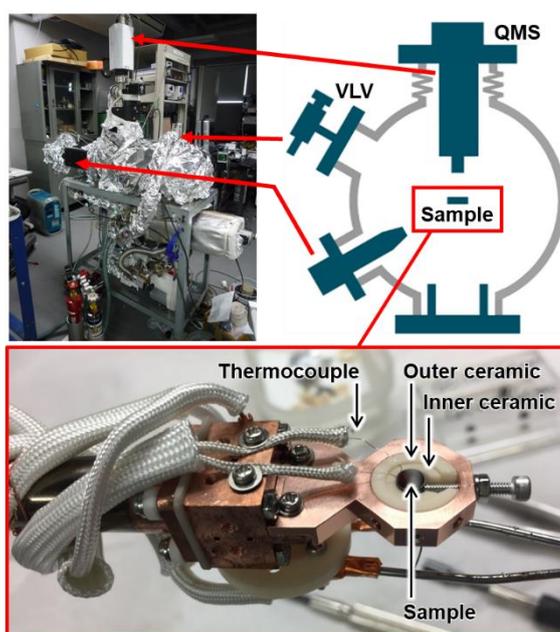


図 3-14. 熱脱離分光測定装置の概形

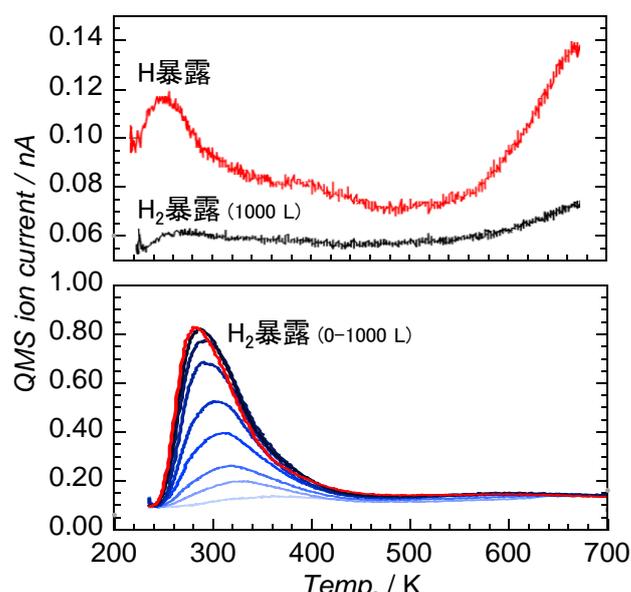


図 3-15. 水素分子または水素原子に曝露した GC14 の熱脱離スペクトル(上)及び水素分子に曝露した IFPC20 II の熱脱離スペクトル(下)

みを加えた白金表面において水素（及び酸素）の吸着安定性が低下すること、歪みの増大に伴う水素（及び酸素）の吸着安定性の変化率が白金の結晶面によって異なることが予測されている。

これは、APD 法によって作製した、おそらく非等方的な変形や (110) 面の発達した構造を特徴とする白金粒子を頻度高く含んでいるであろう GC 系触媒において、水素の解離吸着エネルギーの低下がみられたという実験結果と矛盾しない。

b-4. 放射光 XAFS 測定（実施項目 1、2）

XAFS 測定用のガスフロー型セルに試料を設置し、室温・水素雰囲気下で 30 分間還元処理を行った後に、水素封入下、Spring-8 の BL36XU ビームラインにて Pt L3 吸収端の蛍光 XAFS 分光測定を行った（課題番号：2018B7902）。

APD 法で作製した全ての GC 系試料 (GC2~14) において、エックス線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルのピークが TEC と比して 0.4~0.8 eV 程度高エネルギー側（白金の電子状態としては酸化側へのシフトであり、「d-バンドセンター」の低下と同じ序列）にシフトしており、GC2~14 と TEC で白金の電子状態が大きく異なっていることが示された（図 3-16）。一方、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) スペクトル領域における振動周期は GC 系触媒と TEC との間でほぼ一致しており、両者の平均的な白金原子間距離に有意差がないことが示されたものの、振幅（フーリエ変換スペクトルのピーク強度）については GC 系触媒が TEC と比して有意に小さく、欠陥や歪みの導入状態が両者で異なっていることが示唆された。

b-5. RDE 法による ORR 活性測定（実施項目 5）

各試料の ORR 活性は、回転リングディスク電極装置 (RRDE-3A, ALS Co. Ltd) に設置したウォータージャケット型ガラスセル (RRDE-3A 用; 100 mL, BAS (株)) 内において、試料を組み込んだディスク交換式 RDE 電極 (DRE-GCK, BAS (株)) を作用極、飽和 KCl 銀塩化銀電極 (RE-1CP, BAS (株)) を参照極として、バイポテンショスタット (770E デュアル電気化学アナライザー, ALS Co. Ltd) を用いて行った CV 及び LSV 測定 (30°C, 0.1 M HClO₄ 水溶液下) 結果に基づいて評価した。測定には、窒素飽和下において、掃引速度 50 mVs⁻¹、0.05~1.2 V vs. RHE の範囲で 20~50 回、水素吸脱着波の著変が見られなくなるまで電位サイクルを繰り返すことで電気化学的に洗浄した試料を用いた。

窒素飽和下における CV 測定 (掃引速度 50 mVs⁻¹、0.05~1.2 V vs. RHE) 結果から見積もった白金の電気化学的活性面積 (ECSA) は、GC 系触媒において電極幾何面積 1 cm² あたり 1.1~1.9 cm² (単位白金あたりの想定値: 45~80 m²-g-Pt)、TEC の平均値は電極幾何面積 1 cm² あたり約 9 cm² (単位白金あたり約 50 m²-g-Pt) であった。

図 3-17 は、GC5 及び TEC に対する窒素下 CV 曲線 (掃引速度 50 mVs⁻¹、0.05 または 0.01 ~1.2 V vs. RHE TEC) である。まず掃引範囲 0.05~1.2 V の結果における水素脱着波に着目すると、GC5 と TEC で全体的な波形がわずかに異なっていることに加え、GC5 においてのみ、0.07 V 付近から 0.05 V への掃引にかけて鋭い還元電流ピーク (水素 UPD) が現れていることが分かる。この挙動について検討するため、電位下限を 0.01 V として再度同様の測定を行ったところ、0.05 V から 0.01 V への掃引に伴って特異なピークが指数関数的に増大してゆく傾向が見られた。0.01 V における定電位 (CA) 測定において気泡が発生するとともに定常電流が観測されたことを考慮すると、このピークの起源は水素発生反応 (HER) にあるもの

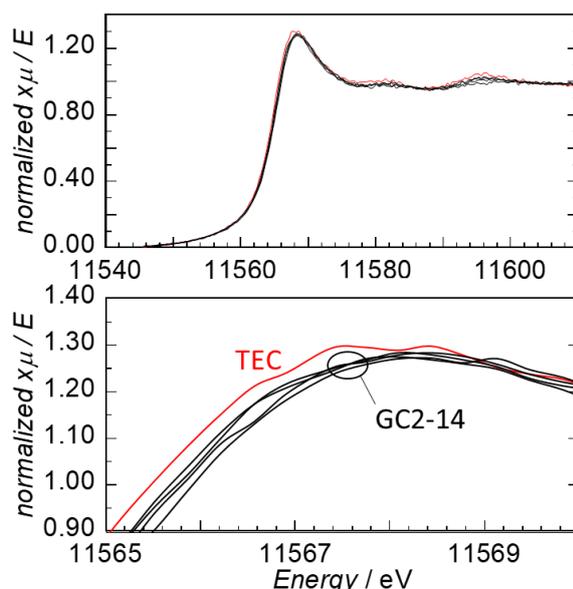


図 3-16. GC2~14 及び TEC の XAFS スペクトル(上)と XANES 領域の拡大スペクトル(下)

と考えられ、GC系触媒において、0 V vs RHEより高い電位でHERが加速的に進行するという、熱力学的には受け入れがたい現象が生じていることが示唆された。

(熱脱離分光測定で示されたGC系触媒上における水素の解離吸着エネルギーの低下に基づく限局的な活量変調に起因するものと考えているが、詳細については、現在、第一原理計算からのアプローチを含めて検討中である。) なお、同様の挙動は、GC2~14のみならず、他のカーボン担体に対して種々のAPD条件下で担持した白金粒子に対しても高頻度に観測された。

図3-17では、白金の酸化・還元波も観測でき、こちらについてもGC5とTECでわずかな差異が認められる。そこで、酸素飽和下におけるCV測定(掃引速度50 mVs⁻¹、0.01~1.2 V vs. RHE)を行い、両者の波形を比較した(図3-18)。鏡面研磨表面に直接白金粒子が固定化されているGC5とケッチェンブラック由来の多孔的な高次構造を有するTECにおける物質拡散の違いを加味する必要はあるものの、GC5ではシャープな白金の酸化・還元曲線が観測された一方、TECではショルダーを含む緩慢な酸化還元曲線が観測され、両者で酸素種との相互作用の違いが生じていることが示唆された。

酸素下におけるLSV測定(掃引速度20 mVs⁻¹、0.05→1.2 V vs. RHE)に基づいて各試料の0.9 VにおけるORRに対する活性化支配電流 $I_k (=1/(1/I-1/I_0))$ を算出し、さらに単位ECSAあたりの I_k である面積比活性 I_s を見積もったところ、GC系触媒において約300~1560 $\mu\text{Acm}^{-2}\text{-ECSA}$ 、TECにおいて約210 $\mu\text{Acm}^{-2}\text{-ECSA}$ (平均値)となり、前者が後者に比して有意に高い値(~7.4倍)を示すことが分かった。図3-19に、GC5及びTECのORRに対する I_s のTafelプロットを示す。TECについては、白金表面における酸素種の吸脱着過程の電位依存に基づいて、Tafelプロットの勾配が、0.9 V付近を境界とする高電位側で典型的に-60 mVdec⁻¹、低電位側で-120 mVdec⁻¹の値となることが報告されており(*J. Electroanalytical Chem.*, 377, pp. 249-259 (1994))、図3-19においてもこれらに近い値となっていることが確認された。一方、GC5で例示したように、GC系触媒についてもTECの場合と同様の屈曲がみられたものの、各勾配はいずれもTECより有意に低い値であった。反応電子数が等しい場合、Tafelプロットの勾配 $a (=RT/(anF))$; Rは気体定数、Tは温度、nは反応電子数、FはFaraday定数)は電荷移動係数 α の逆数に

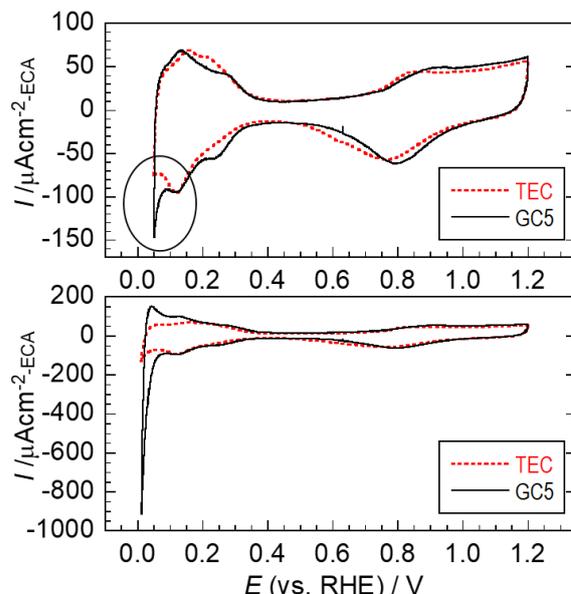


図3-17. GC5及びTECの酸素飽和条件下、0.05~1.2 V vs. RHE(上)と0.01~1.2 V vs. RHE(下)の範囲におけるCV曲線

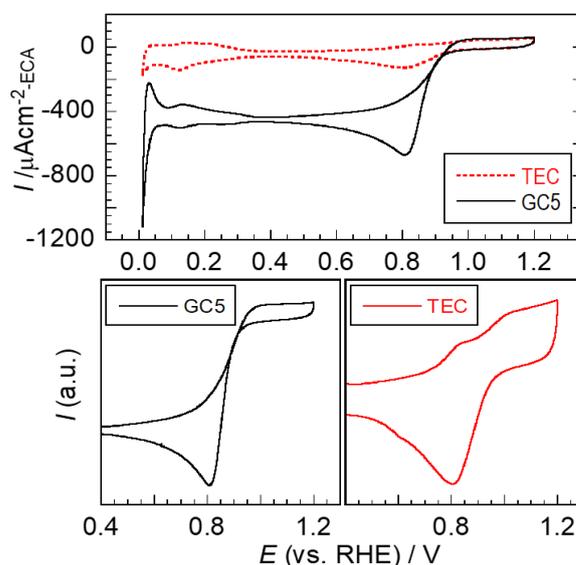


図3-18. GC5及びTECの酸素飽和条件下、0.01~1.2 V vs. RHEの範囲におけるCV曲線と白金の酸化還元領域における拡大図(下)

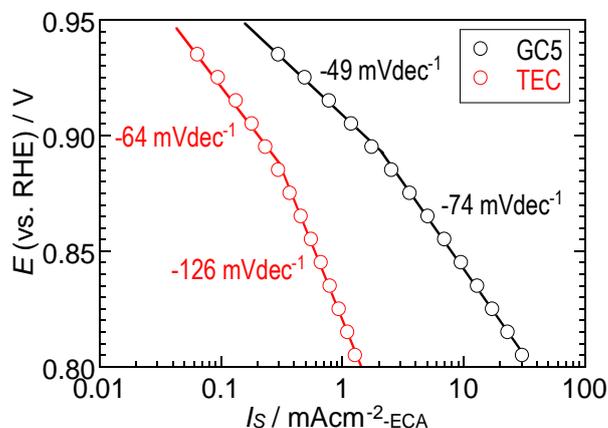


図3-19. GC5及びTECのORRに対する I_s のTafelプロット(左)

比例する。すなわち、Tafel 領域において、GC 系触媒上の ORR に対する a が TEC のそれより大きな値をとっているものと考えられた。

図 3-20 は、各試料の 0.9 V における ORR に対する I_s を「b-4.」で示した PtL3 端の XANES スペクトルピークにおける TEC 基準のエネルギーシフト ($\Delta E(E-E_{TEC})$) に対してプロットしたものである。 $\Delta E(E-E_{TEC})$ の増大(「d-バンドセンター」であれば低下)に対して I_s が火山型の相関を示していることが分かる。これは、白金合金の「d-バンドセンター」と ORR 活性の関係に関する V. Stamenkovic らの報告 (Angew. Chem. Int. Ed., 45, 2897; 2006) と一致する傾向であり、「カーボン担体に欠陥を導入しつつ、そこに白金を埋め込む手法」によって、白金/カーボンというシンプルな系であっても白金合金 (やコアシェル) 系触媒に匹敵する電子状態制御が可能であることを示す結果といえる。なお、図 3-29 において、 $\Delta E(E-E_{TEC})$ と白金プラズマの 1 回照射あたりの放電エネルギー (2.25~13.5 J/n) の間に系統性が見られないのは、APD 処理に際して、白金粒子の状態が 1 回照射あたりの放電エネルギーのみならず照射回数 (300~30; 担持量固定の場合、放電エネルギーが高いほど減少) によっても影響されるためであると考えられる。

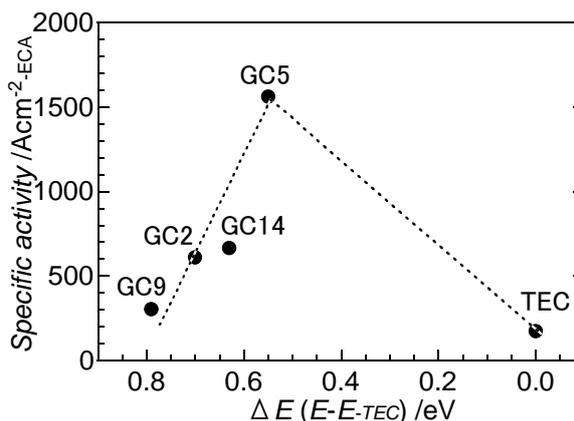


図 3-20. PtL3 端の XANES スペクトルシフト(vs. TEC) と 0.9 V における ORR に対する I_s との関係

c. 白金/GC 系モデル触媒の安定性に対する「V サイト白金効果」の検証 (実施項目 4、7、8、9)

ここまで述べてきた通り、本事業で掲げる触媒高性能化コンセプト「V サイト白金とカーボンとの相互作用を利用した白金ナノ粒子の歪み・電子状態の制御に基づく高活性化」及び「拡散しにくい V サイト白金のクサビ効果を利用した白金粒子間の凝集の抑制に基づく高耐久化」のうち、前者の触媒高活

性化コンセプトについては、鏡面研磨された GC ディスク電極を担体とするモデル系に対してその有効性を実験的に示すことに成功した。そこで後者の触媒高耐久化コンセプトについても同様に、GC ディスク電極を担体とするモデル系を用いて検証を進めることにした。

市販の鏡面研磨 GC ディスク電極 ($D 4 \text{ mm} \times T 4 \text{ mm}$; DRE-GCD、BAS (株)) を同軸型 APD 装置 (アドバンス理工 (株) APD-1P) の試料台に設置し、真空下 ($10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ Pa}$) において、白金堆積量が $1 \sim 3 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ となるまで白金プラズマ (1 回照射あたりの放電エネルギー: $1/2 CV^2 = 4.50, 9.00, 13.5 \text{ J/n}$, $n = 200 \sim 30$) を照射することで試料 (放電エネルギー別に GC5、9、14 と表記) を作製した。また、比較用の試料として、市販の白金/カーボンブラック触媒を GC ディスクに塗布したものを用いた。各試料を組み込んだディスク交換式 RDE 電極 (DRE-GCK、BAS (株)) を図 3-21 に示す静止系電気化学測定システムにセットし、 25°C の $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (非脱気) 下において、掃引速度 100 mVs^{-1} 、 $0.05 \sim 1.4 \text{ V vs. SHE}$ の範囲で 1000 サイクルの条件で溶解促進試験を行った。試験開始前には、 50 mVs^{-1} 、 $0.05 \sim 1.2 \text{ V}$

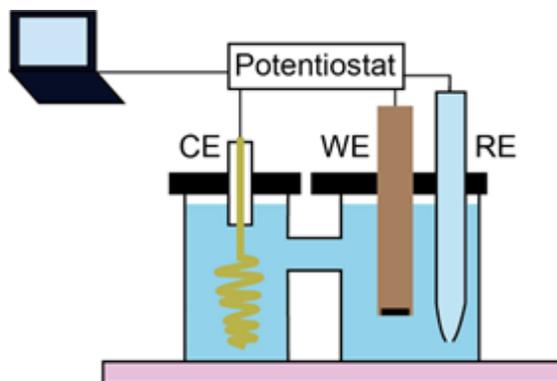


図 3-21. 静止系電気化学測定システムの外形図

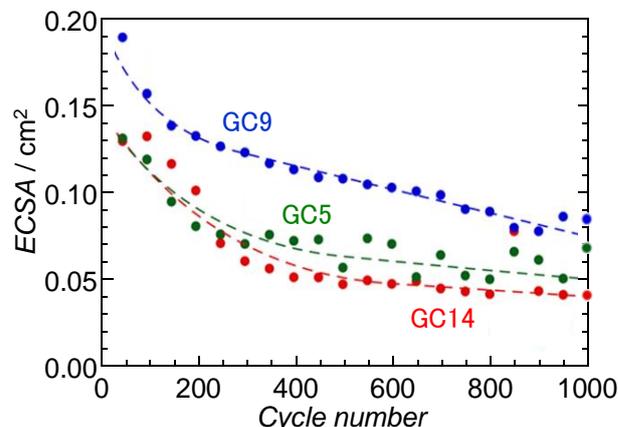


図 3-22. GC5~9 における電位サイクルに伴う ECSA の変化

vs. SHE の範囲で 100 サイクルの電気化学的洗浄を行い、試験開始後は 100 サイクル毎に溶液を交換し、白金の溶解量を ICP-MS で定量した。さらに、ICP-MS により得られた 100 サイクル毎の白金溶解量を積分することで、白金残存量 ($(m_{Ini} - m_{Diss.}) / m_{Ini}$; m_{Ini} は初期白金担持量、 $m_{Diss.}$ は溶解量の積分値) を見積もった。

溶解促進試験に伴う白金残存率の変化は APD の照射条件によらず、いずれも 1000 サイクル終了時点で 70~80% の白金が担体上に残存する結果となった (図 3-23)。図 3-24 には、100 サイクル毎の白金溶解量と ECSA より見積もった GC5~14 における「単位 ECSA あたり」の白金溶解量を、市販の白金/カーボン系に対して同様に得られた値の分布範囲と併せて示した。全ての試料において、サイクル依存性のない一定の値 ($85 \text{ ng cm}^{-2}\text{-ECSA}$) をとっていることが分かる。すなわち、0.05~1.4 V の範囲 (白金溶解が促進される環境下) において、GC 系触媒と TEC の白金溶解速度に有意差はないことが示唆された。

第一原理計算による検討結果を考慮すると、「拡散しにくい V サイト白金のクサビ効果を利用した白金粒子間の凝集の抑制に基づく高耐久化」は、グラファイト構造の発達したカーボン担体において、白金粒子とカーボンの界面にのみ高密度な V サイトが導入されている状態 (図 3-4) においてのみ有効となるものと考えられる。「b-2.」で示した通り、今回検証に用いた GC 系触媒において、白金粒子が GC 基板の内部に埋め込まれている状態が観察されている。高いエネルギーを有する白金プラズマの衝突によって白金粒子/GC の界面のみならず白金周囲の GC 部分のアモルファス化が進み、結果として V サイト白金のクサビ効果が相対的な低下した可能性が考えられた。今後、白金/カーボン界面にのみ高密度な V サイト白金を有してかつ白金がカーボン表面にのみ存在するような白金ナノ粒子またはナノ薄膜試料を作製し (現在遂行中である)、「拡散しにくい V サイト白金のクサビ効果を利用した白金粒子間の凝集の抑制に基づく高耐久化」コンセプトの検証につなげる計画である。

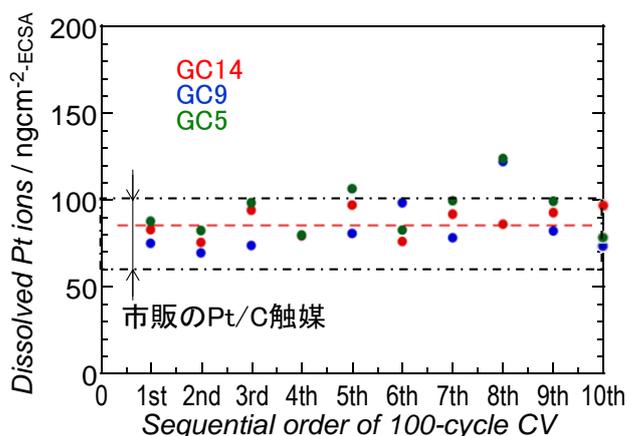


図 3-23. GC5~9 における電位サイクル 100 回ごとの単位 ECSA あたりの白金溶解量

(2) 成果の普及

	2015 年度	2016 年度	2017 年度	2018 年度	2019 年度	計
論文			2	3		5
研究発表・講演		13	12	12	3 (2)	40 (2)
受賞実績				1		1
新聞・雑誌等への掲載					2 (1)	2 (1)
特許出願		1				1

※ 2019 年 6 月 30 日現在 (カッコ内は予定数)

(3) 知的財産権等の確保に向けた取組

再委託先メンバーを含めた知財運営委員会を設置し、投稿・発表・特許出願について事前審議し、ノウハウの開示を防いだ。特許としては、本手法により得られる Pt/C 粒子の調製条件と形成 Pt 粒子を規定した、「白金ナノ粒子と炭素系担体との複合体及びその製造方法」(JP2018142519: 出願 2017 年 2 月 28 日) を出願している。

3.2 成果の意義

APD 法により各種カーボン担体へエネルギーの大きな白金原子を直接担持して調製した Pt/C について、電気化学的特性、結晶状態の観察、表面の電子状態の解析結果から第一原理計算によって予測される白金粒子モデルからの挙動が実証された。すなわちさらに劣化状態を白金の溶解挙動と電気化学的性能から評価する方法（チャンネルフロー二重電極法）も確立された。これまでの結果を総合的に判断すると、本方法による触媒調製法の基本コンセプトが予測通り実証されつつある。本技術の実用化と競争力の定量的確認に向けて、今後、APD法の詳細な条件検討及び基本触媒挙動の詳細な検討を継続することにより、定量的なコストダウンや触媒性能が明確化できると考える。

3.3 研究開発項目別残課題

研究開発項目	残課題
1. 白金/カーボン担体系触媒の調製 (A,B)	・高容量の粉末状担体への均一な金属ナノ粒子の担持
2. 白金/欠陥導入担体系触媒の調製 (A,B)	・カーボンに到達する直前のPt種の状態とエネルギーの計測・制御 ・白金粒子/カーボン界面に関する詳細な解析
3. 金属と担体との相互作用及び金属表面における化学種の吸着・拡散に関するシミュレーション (A)	・白金ナノ粒子/欠陥グラフェンモデルにおけるVサイト密度と白金ナノ粒子の電子状態・安定性の相関に関する定量的解析 ・水素種・酸素種/白金表面モデルにおけるイオンや分子に関する吸着・拡散・解離挙動の予測 ・水素種・酸素種/白金表面モデルにおける電界下での ORR 反応解析
4. 触媒粒子の化学的安定性の評価 (B)	・白金/カーボン系触媒の CFDE セルへの担持方法の改善 ・CFDE における白金の溶解検出と過酸化水素(副反応)検出の分離
5. 初期活性の評価(A)	・In-situ/Operand XAFSに基づく水素 UPD 及び ORR 下における水素種・酸素種の吸脱着挙動の解明(2019B 期に実施予定)
6. 金属表面における化学種の吸脱着挙動に関する基礎評価 (A)	・熱脱離分光法に基づく水素・酸素吸脱着に伴う、触媒金属の電子状態変化に関する検討 ・熱脱離分光法に基づく白金/GC 系モデル触媒における水素・酸素の吸脱着挙動に関する系統評価(遂行中)
7. 電気化学的劣化挙動の評価 (B)	・白金/GC 系モデル触媒における ECSA 及び面積比活性の温度・電位サイクル依存性に関する系統評価
8. 触媒粒子の溶解再析出挙動の評価 (B)	・白金/カーボン系触媒の CFDE セルへの担持方法の改善 ・CFDE における白金の溶解検出と過酸化水素(副反応)検出の分離 ・白金/GC 系モデル触媒における白金の溶解挙動・白金溶解量の電位サイクル依存性に関する系統評価
9. 劣化に対する環境因子の影響の検討 (B)	・下限電位(溶解再析出)の影響に関する評価 ・白金/GC 系モデル触媒における白金の溶解挙動・白金溶解量の温度依存性に関する系統評価
10. MEA 特性の評価 (A,B)	・MEA 用粉末試料の作製及び MEA 評価

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

(1) まとめ及び課題

これまでの APD 法を用いた、カーボン担体への白金原子の直接担持により得られる Pt/C 触媒においては、ORR 高活性、特異な水素 UPD (HER) が認められるとともに、水素の吸着解離能が低く、白金表面の電子構造が変化していることが示された。また、第一原理計算により、グラフアイト構造の発達した炭素に空孔を導入することで、炭素構造中に生ずる結合欠陥部位 (V サイト) と白金原子との間に強い結合が得られることが示され、実験結果が説明された。一方、現状の PEFC スタックにおいては、粉体状の担体が用いられているが、現在の APD 装置では触媒の量を確保することが困難である。そのための方策が必要であり、V サイト Pt の特徴を活かすべく検討を予定している

(2) 実用化までのシナリオ

エネルギーを有する白金原子をカーボン担体に堆積することにより形成される炭素原子欠陥（Vサイト）と白金との間に強い結合が得られるモデルを基軸に、今後、調製量確保に向けては、APD法に拘らず、Vサイト白金導入法のコンセプトを提示することを目指す。また、白金カーボン界面の構造の詳細解析を進めることにより、触媒構造の最適化を図った上で、自動車メーカー、触媒メーカーの経済性判断を確認していくことが効率的な実用化に繋がると考えている。

5. 研究発表・特許等

ー研究発表・講演、文献等、その他ー

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2016.5.29	第23回燃料電池シンポジウム	粒子ダイナミクス制御による電極触媒技術の開発～金属直接担持法による ORR 用触媒の提案～	吉武優 田中優実 福谷克之 溝口照康 西方篤
2	2016.9.11	International Symposium on Electrocatalysis : A Key of sustainable society	A CFDE Study of Platinum Dissolution from Carbon Supported Nanoparticles	王中奇 多田英司 西方篤
3	2016.9.21	一般社団法人日本物理学会 2016年秋季大会	炭素に担持されたPtクラスターの電子状態と水素吸着特性	小林達也 長塚直樹 河内泰三 小倉正平 Wilde Markus 田中優実 福谷克之
4	2016.10.02	PRiME 2016	Electrochemical Behaviors of Directly Deposited Pt on Specific CNT as an Electrocatalyst for ORR	吉武優 田中優実
5	2016.10.02	PRiME 2016	Effect of Temperature on Platinum Dissolution from PEFC Catalysts	王中奇 多田英司 西方篤
6	2016.10.21	第9回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー	気相法に基づく白金/CNT系酸素還元触媒の調製と活性評価	森誠 森誠 城石英伸 齋藤守弘 田中優実
7	2016.10.21	第9回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー	第一原理計算に基づくPt-グラフェン間相互作用の検討	中條雄太 溝口照康 吉武優 田中優実
8	2016.10.21	第9回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー	アークプラズマガンにより作製した白金ナノ粒子のサイズと構造の評価	宮澤薫一 田中優実 吉武優 井上友里恵 中條雄太 西澤頼人 森誠 笠原一生
9	2016.12.19	第26回日本MRS年次大会	Investigation of interactions between Pt atoms and graphene sheets by first-principles calculations	中條雄太 溝口照康 吉武優 田中優実

10	2016.12.19	第 26 回日本 MRS 年次大会	Transmission Electron Microscopy Characterization of Various Nanocarbons Used as Platinum Catalyst Supports for Polymer Electrolyte Fuel Cells	宮澤 薫 一 森 誠 中條 雄 太 西澤 頼 人 笠原 一 生 井上友里恵 吉 武 優 田 中 優 実
11	2017.3.17	セラミックス協会 2017 年年会	Pt系酸素還元触媒の活性に及ぼすカーボン担体 効果	田 中 優 実 森 誠 井上友里恵 青山 祐 大 宮澤 薫 一 吉 武 優
12	2017.3.17	一般社団法人 日本物理学会 第 72 回年次大会	アークプラズマガンによりグラフェン粒子上に作製 した白金ナノ粒子の構造解析	宮澤 薫 一 田 中 優 実 吉 武 優
13	2017.3.22	BIT' s 5 th Annual Congress of AnalytiX-2017 (招待講演)	Transmission Electron Microscopy Analysis of Platinum Catalysts Deposited on Various Nanocarbon Supports	宮澤 薫 一 田 中 優 実 吉 武 優
14	2017.5.26	第 24 回燃料電池 シンポジウム	同軸型アークプラズマ法により多層グラフェン粒 子上に作製した白金ナノ粒子の構造評価	宮澤 薫 一 吉 武 優 田 中 優 実
15	2017.5.26	第 24 回燃料電池 シンポジウム	気相法に基づく Pt/CNT 系酸素還元触媒の作製 と活性評価	田 中 優 実 青山 祐 大 森 誠 西澤 頼 人 中條 雄 太 宮澤 薫 一 吉 武 優
16	2017.5.29	J. Nanopart. Res. (原著論文)	HRTEM analyses of the platinum nanoparticles prepared on graphite particles using coaxial arc plasma deposition	宮澤 薫 一 吉 武 優 田 中 優 実
17	2017.8.30	IUMRS-ICA2017	Structural analyses of Pt nanoparticles prepared on nanocarbon supports using CAPD	宮澤 薫 一 吉 武 優 田 中 優 実
18	2017.8.30	IUMRS-ICA2017 (招待講演)	Effect of carbon support on ORR activity of Pt/MWCNTs catalyst	田 中 優 実 森 誠 中條 雄 太 西澤 頼 人 青山 祐 大 宮澤 薫 一 吉 武 優
19	2017.9.21	日本物理学会 2017 年秋季大会	アークプラズマガンによる C60 フラーレンナノウイス カー上への白金ナノ粒子の作製	宮澤 薫 一 吉 武 優 田 中 優 実

20	2017.10.26	2017 Sustainable Industrial Processing Summit and Exhibition (招待講演)	HRTEM characterization of platinum nanoparticles deposited on various novel nanocarbons using coaxial arc plasma deposition and nanocarbon supports	宮澤 薫一 吉 武 優 田 中 優 実
21	2017.10.27	第 10 回新電極触媒シンポジウム & 宿泊セミナー	気相法による白金 /カーボンブラック系酸素還元反応触媒の調製と活性評価	笠原 一 生 菅野 康 仁 宮澤 薫一 吉 武 優 田 中 優 実
22	2017.10.27	第 10 回新電極触媒シンポジウム & 宿泊セミナー	気相法に基づく白金/CNT 系酸素還元反応触媒の調製と活性評価	森 誠 西澤 頼 人 宮澤 薫一 菅野 康 仁 吉 武 優 田 中 優 実
23	2017.10.28	International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth	Structure and properties of Pt nano particles deposited directly on various carbon substrates for oxygen reduction reaction (ORR)	吉 武 優 田 中 優 実 宮澤 薫一 福谷 克之 溝口 照康 西 方 篤
24	2017.11.3	Surface Engineering (原著論文)	Characterization of platinum nanoparticles deposited on C60 fullerene nanowhiskers	宮澤 薫一 吉 武 優 田 中 優 実
25	2017.11.8	Fuel Cell Seminar and Exposition 2017	ORR activity of Pt/MWCNTs catalysts prepared via arc plasma deposition method	田 中 優 実 森 誠 中 條 雄 太 西澤 頼 人 青山 祐 大 宮澤 薫一 吉 武 優
26	2017.12.28	電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会	第一原理計算に基づく白金-カーボン担体間相互作用の検討	中 條 雄 太 溝 口 照 康 菅 野 康 仁 吉 武 優 田 中 優 実
27	2018.3.9	電気化学会 第 85 回大会	アークプラズマ蒸着法で調製した Pt ナノ粒子の酸素還元反応触媒活性に及ぼすカーボン担体の影響	西澤 頼 人 菅野 康 仁 吉 武 優 田 中 優 実
28	2018.5.17	第 25 回燃料電池シンポジウム	アークプラズマ法によりカーボン上に調製した白金ナノ粒子の物性と酸素還元触媒活性	田 中 優 実 中 條 雄 太 丸 山 裕 子 森 誠 西澤 頼 人 菅野 康 仁 溝 口 照 康 吉 武 優

29	2018.6.1	Trans. Mat. Res. Soc. Japan (原著論文)	HRTEM and STEM-EELS characterization of the graphite particles irradiated by platinum ions ejected from a coaxial arc plasma gun	宮澤 薫 一 吉 武 優 田 中 優 実
30	2018.6.28	燃料電池実用化推進協議会 要素・基礎 WG 2018 年度第 1 回 PEFC 技術 SWG (依頼講演)	金属直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案	吉 武 優 田 中 優 実
31	2018.9.10	日本物理学会 2018 年秋季大会	白金ナノ粒子の格子歪みに及ぼすカーボン担体の影響	宮澤 薫 一 吉 武 優 田 中 優 実
32	2018.9.28	第 122 回触媒討論会 特別企画「水素＋天然ガス＋燃料電池＋コンピュータ」研究会 横断若手シンポジウム (招待講演)	アークプラズマ堆積法により調製したカーボン担持白金触媒の物性と酸素還元触媒活性	田 中 優 実 宮澤 薫 一 菅野 康 仁 吉 武 優 溝 口 照 康
33	2018.10.2	Americas international meeting on electrochemistry and solid state science 2018, Cancun Mexico	ORR activity of Pt/GC disk catalysts prepared via arc plasma deposition method	田 中 優 実 西澤 頼 人 菅野 康 仁 吉 武 優
34	2018.10.24	BIT's 8th Annual World Congress of Nano Science & Technology, 2018 October 24-26, Potsdam, Germany (招待講演)	HRTEM Analyses of Strained Platinum Nanoparticles Deposited on Carbon Substrates Using CAPD	宮澤 薫 一 吉 武 優 田 中 優 実
35	2018.10.27	第 11 回新電極触媒シンポジウム & 宿泊セミナー	第一原理計算に基づく白金微粒子-グラフェン間相互作用の検討	岡 田 竜 人 溝 口 照 康 菅野 康 仁 宮澤 薫 一 吉 武 優 田 中 優 実
36	2018.10.27	第 11 回新電極触媒シンポジウム & 宿泊セミナー	第一原理計算に基づく白金表面への水素原子吸着挙動の解析	吉谷地 豪 太 溝 口 照 康 菅野 康 仁 宮澤 薫 一 吉 武 優 田 中 優 実
37	2018.11.16	International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA) (原著論文)	Structure and facet characterization of platinum nanoparticles loaded on carbon black particles using HRTEM	宮澤 薫 一 下 村 周 一 吉 武 優 田 中 優 実
38	2018.11.27	第 13 回ナノ・バイオメディカル学会 (招待講演)	C60 フラーレンナノウイスキー上への白金ナノ粒子形成	宮澤 薫 一 吉 武 優 田 中 優 実
39	2018.12.19	第 28 回日本 MRS	Cross-sectional HRTEM characterization of	宮澤 薫 一

		年次大会	platinum nanoparticles loaded on carbon black particles	下村周一 吉武優 田中優実
40	2018.12.19	第28回日本MRS年次大会	Structural Characterization of C60 Fullerene Nanowhiskers Synthesized Using a C60-saturated Benzene Solution and Isopropyl Alcohol	宮澤薫一 吉武優 田中優実
41	2019.2.15	Materials Letters (原著論文)	HRTEM structural characterization of platinum nanoparticles loaded on carbon black particles using focused ion beam milling	宮澤薫一 下村周一 吉武優 田中優実
41	2019.3.15	日本物理学会第74回年次大会	アークプラズマガンにより作製したPtナノ粒子-カーボン基板界面のHRTEM-EELS解析	宮澤薫一 長井拓郎 木本浩司 吉武優 田中優実
42	2019.3.28	電気化学会女性躍進賞(受賞)	無機系エネルギー変換材料・デバイスの開発研究	田中優実
43	2019.6.25	産業技術総合研究所合同シンポジウム(依頼講演)	白金/カーボン系酸素還元触媒に及ぼすカーボン担体効果	田中優実
45	2019.7.1	工業材料7月号(依頼寄稿)	金属直接担持法によるPt/C触媒の高性能化	吉武優 田中優実
46	2019.8.1(予定)	理大科学フォーラム8月号(依頼寄稿)	燃料電池触媒をサポートするナノカーボン	田中優実
47	2019.8.22(予定)	Research Center for Hydrogen Energy-based Society (ReHES) International Symposium(依頼講演)	Pt/C catalysts for oxygen reduction reaction prepared by PVD method	田中優実
48	2019.9.8-12(予定)	30th International Conference on Diamond and Carbon Materials	HRTEM-EELS characterization of the carbon substrates with platinum nanoparticles deposited using a coaxial arc plasma gun	宮澤薫一 長井拓郎 木本浩司 吉武優 田中優実

—特許等—

No.	出願日	出願番号	発明の名称	出願人
1	2017.2.28	2017-037661	白金ナノ粒子と炭素系担体との複合体及びその製造方法	学校法人 東京理科大学

(①- (ハ)) 「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／カソード高機能化に資する相界面設計」

同志社大学, 信州大学, 九州大学

●成果サマリ (実施期間：2015年度～2019年度終了予定)

- 多孔隙・疎水性シリカ層-Pt-高耐久性酸化物から成る新規な相界面のコンセプト創出を目指し、各種シリカ-PtおよびPt-酸化物担体から構成される相界面を調製することに成功し、またそれらがハーフセルで高活性・高耐久性を有することを実証した。さらにシリカ層-Pt-高耐久性酸化物相界面がMEAの高機能化に有効であることをシミュレーションで示すとともに、シリカ-Pt相界面を有する触媒がMEA内で高活性および高耐久性(2倍)を示すことを実験で実証した。
- 二次元の新しい相界面(Ptナノシート触媒)という新しいコンセプト創出に取り組み、単結晶Ptナノシート、多結晶Ptナノシートに加え、コアシェル型のPt系ナノシートの調製法を開発することができた。また開発したPt系ナノシートが、標準触媒より高い酸素還元活性(3～4倍)を示すとともに、優れた耐久性(2倍)を示すこともハーフセルで実証した。さらにMEAカソード環境でのコアシェル触媒調製にも成功し、それらが単セルで高活性を示すことも分かった。

●背景/研究内容・目的

カソード触媒の高耐久化・低コスト化・高効率化を両立するには、ORR活性の向上だけでなく、O₂と生成水の速やかな拡散が必要となる。一方Pt粒子の凝集、Ptの溶解-再析出、炭素担体の酸化劣化を抑制することが求められる。本プロジェクトでは上記課題を解決できる、新たなコンセプトに基づく相界面設計を試みる。具体的には、多孔隙・疎水性シリカ-Pt系粒子-高耐久性酸化物担体から構成される相界面、およびアイオノマー-Pt系ナノシートから構成される相界面を提案する。

●研究目標

実施項目	目標
A	シリカ被覆Ptの調製法を確立し、高活性・高耐久性が両立可能なシリカの細孔構造に関する知見を得る
B	高耐久導電性酸化物担体あるいは導電性/バインダーを用いた新コンセプト触媒を得る
C	シミュレーションによる新規触媒・新規担体の触媒構造、担持状態、担体構造、担体表面性状のセル特性への感度評価を進め、設計指針を提案する
D	酸化物や金属からなるコア材料にPt原子膜を被覆したコアシェルナノシート触媒の調製法を確立する
E	カーボン系材料やNi, Co, Cu等をコア材料にPtシェルを被覆したコアシェルナノシート触媒の調製法を確立する
F	ナノシート触媒を用いたMEAの分極低減技術を確立する

●実施体制及び分担等



●これまでの実施内容／研究成果

- 細孔構造および親・疎水性が制御されたシリカ層によるPt触媒の被覆法を開発するとともに、シリカ被覆触媒がハーフセルおよびMEAで高活性・高耐久性を示すことを実証した。
- ナノサイズ導電性酸化物(nano-Ti₂O₃)にPtナノ粒子の担持した触媒を開発した。初期活性と負荷変動耐久は市販Pt/C触媒の同等以上(2～3倍)の性能向上を確保したが、起動停止耐久性に課題が残った。また、rGOをバインダーとして利用したrGO@TiO₂/rGO@NbO_xなどが高電位耐性に優れる可能性のある触媒担体を見出した。
- シリカ被覆触媒のシミュレーションモデルを構築し、シリカ層の酸素輸送抵抗とプロトン伝導性の定量的評価解析手法を確立した。そして低アイオノマー化の効果を実験的に解明し、シリカ被覆触媒MEAで高出力化を達成できた。
- Ru@Ptコアシェルナノシート触媒の開発に取り組み、市販Pt/C比で4倍の初期活性、最大3倍の高耐久化を実現(特許出願, 論文発表, プレズリレーション)。
- 酸化グラフェンをテンプレートに利用した単結晶および多結晶Ptナノシートの調製法を開発した。Ptナノシートが優れた起動停止耐久性を有することを実証した。
- コアシェル反応を触媒層中で合成する新規MEAを用いてRu@Ptナノシートを触媒層中で合成する新規MEA化法を確立し、それらが単セルで高活性を示すことも分かった。

●今後の課題

- シリカ層-Pt-酸化物相界面の活性・耐久性をハーフセル、MEAにより評価。
- ハーフセルで高性能であったPt系コアシェルナノシート触媒の大量合成とMEAによる評価。

●実用化・事業化の見通し

ナノシート触媒に関しては大量調製法を触媒メーカーと協働開発を開始した。2019年度末までには触媒をグラム単位で供給可能となる見込みである。高電流密度、高温耐久を実現する担体や触媒層構造の工夫が重要と考える。

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
A	シリカ層の細孔構造・親疎水制御に成功し、シリカ層-Pt相界面が、ハーフセル、MEAで高活性・高耐久性を示すことを実証した。	◎
B	ナノサイズ導電性酸化物担体あるいはバインダーを合成し、触媒担体としての有用性を示した。	△
C	シリカ層中の物質移動とアイオノマー低減触媒層作成技術を確立し、高出力化を達成した。	◎
D	市販触媒を凌駕するコアシェルナノシート触媒の開発に成功した。	◎
E	酸化グラフェンをテンプレートに利用して単結晶および多結晶Ptナノシートの調製に成功するとともに、これらが高い起動停止耐久性を示すことを実証した。	○
F	ナノシート触媒を用いたMEAを作製し、ナノシート触媒特有の課題を抽出した。	△

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
4	7	45	2

課題番号：①- (へ)

「固体高分子形燃料電池利用高度化普及拡大化基盤技術開発/PEFC 解析 技術開発/カソード高機能化に資する相界面設計」

1. 研究開発概要

水素エネルギー社会の実現に向け、固体高分子形燃料電池 (PEFC) の本格的普及が求められているが、様々な技術課題が山積している。その中にカソード触媒の高耐久性化・低コスト化・高効率化の両立が挙げられる。これらの課題を両立するには、カソードでの酸素還元反応の反応速度向上とカソード触媒の耐久性向上が必要となる。カソードでの酸素還元を速やかに進行させるには、触媒自体の活性を向上させることに加え、活性点への酸素分子の速やかな拡散と、生成物である水の速やかな排出が必要である。現行の PEFC ではカーボンブラック担持 Pt カソード触媒が利用されている。カーボンブラック担持 Pt 触媒上で酸素還元が進行するには、Pt に酸素、プロトン、電子が供給されなければならない。そこで Pt へのプロトン伝導パスを形成するために、カーボンブラック担持 Pt 触媒にアイオノマーが添加される。これにより Pt 粒子へのプロトン伝導パスが形成されるが、Pt 粒子表面のほとんどがアイオノマーで被覆されるため、Pt 表面へのガス状酸素の拡散が阻害される。また Pt 粒子表面を被覆するアイオノマーは親水性であるため、Pt 表面は生成水で覆われる。このため炭素担持 Pt 触媒上での酸素還元では、アイオノマー、生成水に溶解した酸素が Pt に供給されることになり、PEFC を高電流密度域で運転する場合、電池全体の反応に対して Pt への酸素供給が律速となる。したがってカソードでの酸素還元を速やかに進行させるには、Pt 上への酸素の速やかな供給と生成水の速やかな排出が必要となるが、現行のアイオノマー-Pt-炭素から構成される三相界面では難しい。

現行のカーボンブラック担持 Pt カソード触媒は PEFC 作動中に触媒活性が低下する。PEFC カソード触媒は高温、酸性、酸素雰囲気、高い正電位などの厳しい条件にさらされるため、Pt 粒子の凝集、Pt の溶解-再析出、炭素担体の酸化劣化により Pt 触媒の活性

は低下する。そのため現行の PEFC では、カソード触媒の失活を想定した多量の Pt を使用しなければならない。したがって PEFC の低コスト化には、Pt カソード触媒の耐久性向上が必要である。

以上の背景の下、本事業ではカソード触媒の高耐久性化・低コスト化・高効率化の両立を目的に、図 1 に示した 2 種類の新規高機能性相界面を創成する。アプローチ I では、物質輸送現象に着目し、シリカ層-Pt 系粒子-高耐久性酸化担体から構成される相界面を、アプローチ II では、ナノシート構造に着目し、アイオノマー-Pt 系ナノシートから構成される新規相界面の PEFC カソードへの応用を検討する。アプローチ I の多孔性・疎水性シリカ層-Pt 系粒子-高耐久性酸化担体から成る相界面では、Pt 粒子(あるいは Pt 系合金ナノ粒子)を高耐久性の金属酸化担体に担持し、Pt 表面をシリカ層で被覆する。Pt 粒子をシリカ層で被覆することで、担体上での Pt 粒子の移動と、溶解した Pt カチオンの触媒外部への溶出が制限されるため、Pt 粒子径の増大が抑制される。また Pt 粒子は高耐久性金属酸化担体に担持されているため、担体の劣化による触媒活性低下が抑制される。一方 Pt 粒子表面はシリカ層で被覆されており、Pt へのプロトン伝導はシリカ層を通じて行われるため、シリカ被覆 Pt 触媒ではアイオノマー使用量を低減できると考えられる。このためシリカの細孔構造を通じてガス状酸素が Pt 表面に拡散し、シリカを疎水性にすることで Pt 表面の生成水が速やかに排出されることが考えられる。以上の理由から、多孔性・疎水性シリカ層-Pt-高耐久性酸化担体から構成される相界面設計を通じてカソード触媒の高耐久性化・低コスト化・高効率化の両立を試みる。実験により多孔性・疎水性シリカ層-Pt-高耐久性酸化担体界面を調製し、それらの活性・耐久性を検討するとともに、シミュレーションにより新規相界面を膜電極接合体 (MEA) に用いた場合の有用性、また MEA の活性、耐久性を支配する新規相界面の構造因子を明らかにし、実験

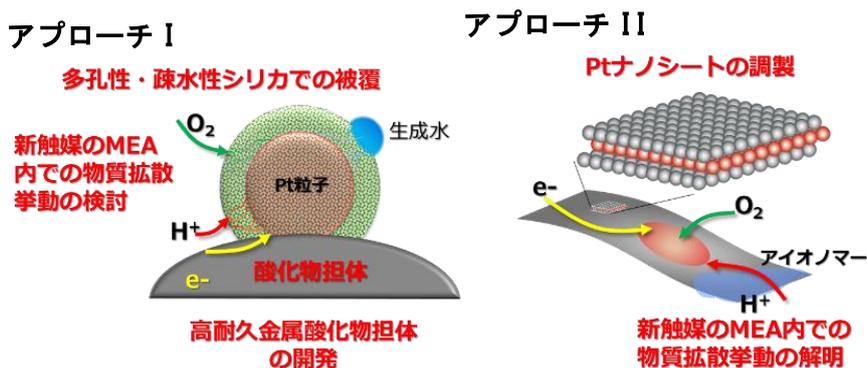


図 1. 本事業での研究目標へのアプローチ法。

系にフィードバックさせ、本事業を遂行する。

一方アプローチ II のアイオノマー-Pt 系ナノシートから構成される相界面の設計では、新たに Pt 系ナノシートの調製法を確立するとともに、ナノシートのカソード触媒への応用を試みる。現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒では、多孔性カーボンブラック担体に直径 2-3 nm 程度の Pt 粒子が担持される。ナノ粒子の表面エネルギーは大きいため、Pt ナノ粒子は熱力学的に不安定であることに加え、それらが担体の細孔内に担持されているため、Pt への酸素の供給、生成水の排出が困難となる。一方、本事業で提案する Pt 系ナノシートは 2 次元構造であるため、ナノ粒子より表面エネルギーが小さく熱力学的に安定であり、細孔構造を持たないため物質拡散が容易となる。また Pt 系ナノシートでは、Pt がマイクロメートルスケールでつながっているため、現行触媒で電子伝導パスとして利用される炭素担体を必要としない。さらに Pt 系ナノシート触媒上での酸素還元では、反応基質である酸素、プロトンが Pt 表面を速やかに拡散することが期待されるため、アイオノマーの使用量も低減できると思われる。以上の理由からアイオノマー-Pt 系ナノシートから構成される相界面をカソードに応用すれば、カソードの高耐久性化・低コスト化・高効率化の両立が可能になるとと思われる。そこで本事業では、Pt 系ナノシートの調製法を確立するとともに、それらを MEA で使用し、活性・耐久性を評価する。

アプローチ I の「物質輸送に着眼した相界面設計」では、Pt の溶出抑制に効果があることが示されているシリカナノ膜を利用した新規触媒に対して、酸素の供給を阻害しない界面を導出する(以下に示すテーマ I-A)。このとき、触媒全体の親・疎水性の制御を実施し、高出力性能が向上する界面を導く(テーマ I-B)。この新規三相界面ならではの特徴を計算科学からも解を導く(テーマ I-C)。

- I-A. シリカでの被覆による Pt 系触媒の高活性化および高耐久性化(担当:同志社大学、再委託先:九州大学)
 - (I-A1) シリカ層の細孔径制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化
 - (I-A2) シリカ層の親・疎水性制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化
- I-B. 金属酸化物担体による触媒の高耐久化(担当:信州大学)
 - (I-B1) 高比表面積マグネリ相を担体に用いた Pt/Ti_nO_{2n-1} の合成方法の確立
 - (I-B2) 高耐久導電性バインダーを用いた Pt/酸化物の試作と評価
- I-C. 新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案と高出力 MEA の試作評価(担当:九州大学)
 - (I-C1) シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案
 - (I-C2) 新規材料 MEA の最適構造化による高出力セルの設計

一方アプローチ II の「ナノシート構造に着眼した相界面設計」では、比活性が高く、耐久性に優れることが知られている二次元反応場を高比表面積化した相界面を導く(テーマ II-D、II-E)。この新規三相界面の有効性を立証するために MEA 内での特徴的な現象や課題を抽出する(テーマ II-F)。

- II-D. 金属酸化物あるいは金属ナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性(担当:信州大学)
 - (II-D1) ナノシートをテンプレートとした白金ナノシート触媒の合成方法の確立
 - (II-D2) コアシェル型 M@Pt ナノシート触媒の設計
 - (II-D3) ナノシート触媒における構造と ORR 活性相関の解明
- II-E. カーボンナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性(担当:同志社大学、再委託先:九州大学)
 - (II-E1) 厚さ、大きさ、構造が制御された Pt ナノシートの調製
 - (II-E2) 多層 Pt 系ナノシートの調製
 - (II-E3) 調製した Pt 系ナノシートの酸素還元活性および耐久性の検討
- II-F. ナノシート触媒の物質移動現象に着目した分極低減技術の検討(担当:信州大学)
 - (II-F1) ナノシート触媒を用いた作製方法の異なる多孔質層の構造解析
 - (II-F2) Pt ナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価
 - (II-F3) M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価

2. 研究開発目標

事業全体としての以下に示す中間目標と、最終目標を設定した。

- ・中間目標(2017年度末)・・・本プロジェクトでは、高耐久化・低コスト化・高効率化の両立が可能なPEFC用カソード触媒の設計指針を得るために、新たに多孔性・疎水性シリカ層-Pt-高耐久性金属酸化物担体、およびアイオノマー-Pt系ナノシートから構成される新規相界面を有するカソード触媒のコンセプトを提案する。2017年度末までに、シミュレーションにより新規相界面の妥当性を検討するとともに、MEA内で新規触媒の活性・耐久性に関わる構造因子を検討する。また実験により新規相界面の創成に必要な触媒調製法を検討する。
- ・最終目標(2019年度末)・・・先端的な無機材料設計技術を燃料電池触媒へ適用し、現行のカーボンブラック担持Pt触媒の出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりのPt使用量)の10倍が達成可能な新規触媒材料の設計コンセプトを確立する。

またテーマごとに、以下に示した中間目標と最終目標を設定した。

(I-A) シリカでの被覆によるPt系触媒の高活性化および高耐久性化

(I-A1) シリカ層の細孔径制御によるPt系触媒の高活性化・高耐久性化

- ・中間目標(2017年度末)・・・異なる細孔構造のシリカ層によるPt触媒の被覆法を確立するとともに、調製したシリカ被覆Pt触媒の酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価する。ここで得られた知見を基に、高活性化・高耐久性が両立可能なシリカの細孔構造に関する知見を得る。
- ・最終目標(2019年度末)・・・九州大学(テーマC)で得られたシミュレーション結果から導かれた最適な細孔構造を実験で再現するとともに、本研究で得られたシリカ被覆Pt触媒をMEAで評価する。ここで得られた知見を基に、現行のカーボンブラック担持Pt触媒の出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりのPt使用量)の10倍が達成可能なシリカ被覆Pt触媒のシリカ層の設計指針を提案する。

(I-A2) シリカ層の親・疎水性制御によるPt系触媒の高活性化・高耐久性化

- ・中間目標(2017年度末)・・・親・疎水性の異なるシリカ層でのPt触媒の被覆法を確立するとともに、調製したシリカ被覆Pt触媒の酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価する。ここで得られた知見を基に、高活性化・高耐久性が両立可能なシリカの親・疎水性に関する知見を得る。
- ・最終目標(2019年度末)・・・九州大学(テーマC)で得られたシミュレーション結果から導かれた最適なシリカ層の親・疎水性を実験で再現するとともに、本研究で得られたシリカ被覆Pt触媒をMEAで評価する。ここで得られた知見を基に、現行のカーボンブラック担持Pt触媒の出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりのPt使用量)の10倍が達成可能なシリカ被覆Pt触媒のシリカ層の設計指針を提案する。

(I-B) 金属酸化物担体による触媒の高耐久化

(I-B2) 高比表面積マグネリ相を担体に用いたPt/Ti_nO_{2n-1}の合成方法の確立

- ・中間目標(2017年度末)・・・高比表面積Ti₄O₇担体にPtナノ粒子を高分散担持する合成条件を見出す。これにシリカ被覆したカーボンフリー電極触媒でハーフセル試験にて市販触媒50wt.%Pt/Cの10倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。
- ・最終目標(2019年度末)・・・高比表面積Ti_nO_{2n-1}担体に高密度でPt系ナノ粒子を高分散担持する合成条件を見出す。これにシリカ被覆したカーボンフリー電極触媒でハーフセル試験にて市販触媒50wt.%Pt/Cの20倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。

(I-B2) 高耐久導電性バインダーを用いたPt/酸化物の試作と評価

- ・中間目標(2017年度末)・・・耐酸化性に優れた酸化物担体にPtナノ粒子を高密度担持する。導電パスを確保するために高耐久な電子伝導性酸化物や高結晶性カーボンナノファイバーやナノシートを導電助剤として添加する。これをシリカ被覆し、ハーフセル試験にて市販触媒50wt.%Pt/Cの10倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。
- ・最終目標(2019年度末)・・・安価な導電性酸化物バインダーを検討する。高表面積酸化物担体にPt系ナノ粒子を高分散担持し、これをシリカ被覆し、ハーフセル試験にて市販触媒50wt.%Pt/Cの20倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。

(I-C) 新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案と高出力 MEA の試作評価

(I-C1) シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案

- ・中間目標(2017年度末)・・・シミュレーションによる新規触媒・新規担体の構造、表面性状、担持状態のセル特性への感度評価を進め、設計指針提案により材料開発グループにフィードバックを進める。関連企業との連携でコンセプトを共有し、最終目標への道筋を定める。
- ・最終目標(2019年度末)・・・シミュレーションによる触媒層構造の物理限界と律速因子把握、ならびに実構造と理想構造の差異の検証を進め、種々のパラメーターに基づきシミュレーションから得られる物理限界の最高性能に最も近い実 MEA を開発する。

(I-C2) 新規材料 MEA の最適構造化による高出力セルの設計

- ・中間目標(2017年度末)・・・アプローチ I-C1 に基づいてシリカ被覆厚さや担体構造の最適化を進め、セルの高出力化を図る。出力性能として 相対湿度 100%において $0.6 \text{ V}@2.0 \text{ A cm}^{-2}$ を超える MEA、または後に他機関によって最適化されたセルや発電条件において、その目標達成が見通せる MEA を開発する。
- ・最終目標(2019年度末)・・・新規材料のインク調製と MEA 作製条件の最適化を進め、細孔内の物質輸送と電気化学反応の解析に基づく構造設計(担体配向性、細孔制御など)により、従来材料やプロセスの物質輸送限界を打破する高電流密度化(高出力密度化)を図り、 $0.65 \text{ V}@3.0 \text{ A cm}^{-2}$ を超える MEA、または後に他機関によって最適化されたセルや発電条件において、その目標達成が見通せる MEA を開発する。

(II-D) 金属酸化物あるいは金属ナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性

(II-D1) ナノシートをテンプレートとした白金ナノシート触媒の合成方法の確立

- ・中間目標(2017年度末)・・・酸化ルテニウムナノシートをテンプレートとし、 $\text{RuO}_2@\text{Pt}$ コアシェルナノシート触媒を合成する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt.% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。
- ・最終目標(2019年度末)・・・安価かつ活性の劇的な向上が見込まれる金属種を用いたコアシェルナノシート触媒を検討する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt.% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。

(II-D2) コアシェル型 M@Pt ナノシート触媒の設計

- ・中間目標(2017年度末)・・・ルテニウム金属ナノシートをテンプレートとした Ru@Pt コアシェルナノシート触媒を作製する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt.% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。
- ・最終目標(2019年度末)・・・ Ni@Pt コアシェルナノシート触媒および Co@Pt コアシェルナノシート触媒のような安価かつ活性の劇的な向上が見込まれる金属種とのコアシェルナノシート触媒の作製手法を検討する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt.% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。

(II-D3) ナノシート触媒における構造と ORR 活性相関の解明

- ・中間目標(2017年度末)・・・酸化ルテニウムナノシートをテンプレートとした Pt ナノシート触媒を平滑基板上で作製し、ナノシート触媒の作用機構・高耐久性機構を解析し、触媒の設計指針を確立する。
- ・最終目標(2019年度末)・・・平滑基板上で作製した M@Pt コアシェルナノシート触媒をモデル触媒とし、Pt 金属の積層数や積層様式を制御し、ナノシート触媒の作用機構・高耐久性機構を解明する。

(II-E) カーボンナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性

(II-E1) 厚さ、大きさ、構造が制御された Pt ナノシートの調製

- ・中間目標(2017年度末)・・・Pt ナノシートの大きさ(50 nm~5 μm 程度)および厚さ(2~4 nm 程度)の制御法を確立する。
- ・最終目標(2019年度末)・・・現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 \times 耐久時間 \times 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能なコアシェル型 Pt ナノシートの設計コンセプトを提案する。

(II-E2) 多層 Pt 系ナノシートの調製

- ・中間目標(2017年度末)・・・Ni、Co、Cuなどの安価な金属をコアとし、Ptをシェル層とするコアシェル型 Pt 系ナノシートの調製法を確立する。目標としてコア金属層が 2~3 nm で、Pt シェル層が 1~2 nm のコアシェル型 Pt 系ナノシートの開発を目標とする。
- ・最終目標(2019年度末)・・・現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能な Pt 系ナノシートの設計コンセプトを提案する。

(II-E3) 調製した Pt 系ナノシートの酸素還元活性および耐久性の検討

- ・中間目標(2017年度末)・・・コアシェル型および合金型 Pt 系ナノシートの酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価し、Pt 系ナノシートカソード触媒の更なる高活性化への設計指針を明らかにする。
- ・最終目標(2019年度末)・・・現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能なコアシェル型 Pt 系ナノシートの設計コンセプトを提案する。

(II-F) ナノシート触媒の物質移動現象に着目した分極低減技術の検討

(II-F1) ナノシート触媒を用いた作製方法の異なる多孔質層の構造解析

- ・中間目標(2017年度末)・・・ナノシート触媒を用いた MEA の分極低減技術を確立するために、電極多孔質層形成における触媒ペーストの組成や混合・塗布条件の最適化を図る。交流インピーダンススペクトルをモデルにより解析し、ナノシート触媒において特徴的な MEA 中の物質移動現象を解明し、電極多孔質層の設計指針を確立する。
- ・最終目標(2019年度末)・・・ナノシート触媒を用いた電極多孔質層において、物質移動を含めた反応機構・劣化機構を解析し、ナノシート触媒を用いた電極多孔質層における作用機構と高耐久性機構を解明し、分極低減のための指針を得る。

(II-F2) Pt ナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価

- ・中間目標(2017年度末)・・・Pt ナノシート触媒を用いて作製した MEA において、使用するナノシートの大きさ、厚さと発電特性の関係を明らかにする。得られた知見を総括し、最終目標(現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍)に到達するための Pt ナノシートを用いた電極多孔質層の設計指針を得る。
- ・最終目標(2019年度末)・・・2018年度までに明らかになった Pt ナノシート触媒を用いた MEA において求められる物性について、触媒作製にフィードバックし、現行の Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能な Pt ナノシート触媒を用いた低分極 MEA の作製手法を確立する。

(II-F3) M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価

- ・中間目標(2017年度末)・・・M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いて作製した MEA において、使用するナノシートの大きさ、厚さと発電特性の関係を明らかにする。得られた知見を総括し、最終目標(現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍)に到達するための M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた電極多孔質層の設計指針を得る。
- ・最終目標(2019年度末)・・・2018年度までに明らかになった M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた MEA において求められる物性について、触媒作製にフィードバックし、現行の Pt 触媒の出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能な M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた低分極 MEA の作製手法を確立する。

3. 研究開発成果

3. 1 研究開発成果、達成度

(I-A) シリカでの被覆による Pt 系触媒の高活性化および高耐久性化

アプローチ I-A で創成する相界面では、Pt 触媒を親・疎水性が制御された多孔性のシリカ層で被覆する。以下では I-A1 と I-A2 の成果をまとめて述べる。Pt 粒子を被覆するシリカ層の細孔構造により酸素ガスの Pt への拡散が可能になり、シリカ層の疎水性により Pt からの生成水の排出が促進されると考えている。そこで Pt 触媒を被覆するシリカ層の細孔構造および親・疎水性を変化させることを目的に、テトラエトキシシラン (TEOS) あるいはメチルトリエトキシシラン (MTEOS) の加水分解により Pt/CB (田中貴金属工業 (株) 製、TEC10E50E) をシリカで被覆した。図 3-1-1 には、各種 Pt 触媒の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示した。いずれの Pt 触媒でも直径 2~4 nm 程度の Pt 粒子が確認できる。またシリカ被覆触媒では、Pt 粒子表面が厚さ 1~2 nm 程度のシリカ層で被覆されているように見える。

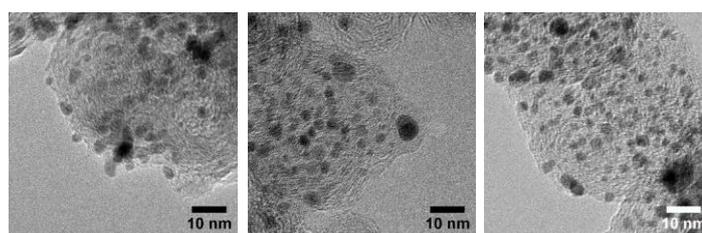


図 3-1-1. 各種 Pt 触媒の TEM 像 (左: Pt/CB、中央: TEOS から調製したシリカ被覆 Pt/CB、右: MTEOS から調製したシリカ被覆 Pt/CB)。

図 3-1-2 には各種 Pt 触媒上での水蒸気の吸着等温線を示した。いずれの触媒でも窒素吸着から見積もった比表面積あたりの水蒸気吸着量を示しているが、MTEOS から調製した触媒 (図中、疎水性シリカ) に比較して、TEOS から調製したシリカ被覆 Pt 触媒 (図中、親水性シリカ) の方が水蒸気吸着量は多く、シリカ層の厚さが厚くなると、水蒸気吸着量も増加した。水蒸気吸着量は試料の親・疎水性を強く反映するので、これらの結果よりシリカ被覆時に使用するシランカップリング剤の種類により、親・疎水性が制御されたシリカ層により Pt/CB を被覆できたといえる。これらシリカ被覆触媒の細孔構造を明らかにするために 77 K での窒素吸着実験を行ったが、シランカップリング剤の種類によるシリカの細孔構造の違いは確認できなかった。これはシリカ層が 1~3 nm と薄いためと思われる。一方シリカ被覆 Pt 触媒上でメタノール、エタノール、プロパノールの酸化を行ったところ、TEOS から調製した触媒と比較して、MTEOS から調製したシリカ被覆触媒上で、よりサイズの大きなアルコールの酸化が顕著になった。この結果は、MTEOS から調製したシリカは TEOS から調製したシリカに比べ、より大きな細孔を有することを示している。このようにシリカを調製する際に用いるシランカップリング剤の種類により、シリカ層の細孔構造および親・疎水性を変化させることができる。

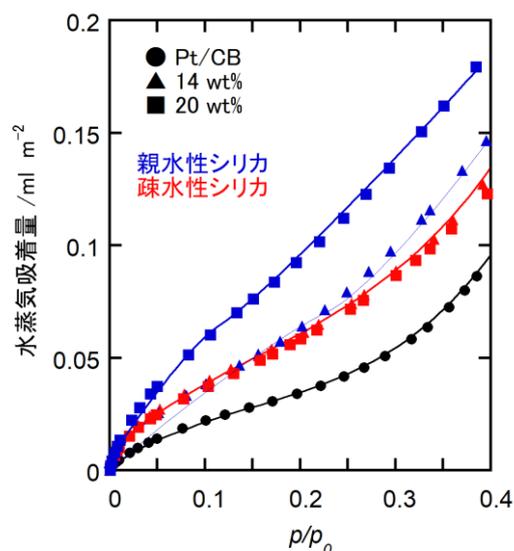


図 3-1-2. 各種 Pt 触媒上での水蒸気の吸着等温線 (吸着温度 25°C)。

図 3-1-3 には、各 Pt 触媒の酸素還元活性および耐久性を示した。これらの結果は、過塩素酸水溶液を電解質に用いたハーフセル (回転ディスク電極法) により見積もった。耐久性試験として、窒素で脱気した過塩素酸水溶液中、60°C で電位を 0.6~1.0 V vs. RHE 間で繰り返し変動させた (負荷変動試験)。シリカ層で被覆すると Pt/CB の初期活性は少し減少したものの、いずれのシリカ被覆触媒も Pt/CB に比べ耐久性に優れ、5000 サイクル以降ではシリカ被覆触媒は Pt/CB より高活性であった。耐久性試験前後の Pt 触媒の Pt 粒子径を TEM により観察したところ、Pt/CB では平均粒子径が 2.6 から 4.7 nm まで増加したのに対して、TEOS から調製した親水性シリカ被覆

触媒 (14 wt.%) で 2.7 から 3.1 nm、MTEOS から調製した疎水性シリカ被覆触媒 (14 wt.%) で 2.8 から 3.3 nm までの増加にとどまった。このようにハーフセルの条件下では、シリカの親・疎水性に関係なく、今回用いたシリカ層厚さであれば、Pt/CB の酸素還元活性を大きく損なうことなく、耐久性を改善できる。

つぎに各種 Pt 触媒をカソード ($0.2 \text{ (mg-Pt) cm}^{-2}$) に用いた MEA を作製し、単セルを用いて発電性能を評価した。耐久性試験として、セル温度 80°C で、アノードに加湿した水素、カソードに加湿した窒素を供給し、 $0.6\sim 1.0 \text{ V}$ 間で繰り返しセル電位を変動させた。図 3-1-4 には、耐久性試験前後の各単セルの 0.8 V および 0.2 V での電流密度を示した。まずカソードでの触媒活性が大きく影響する 0.8 V での電流密度に注目すると、シリカ層の親・疎水性に関係なく、シリカ被覆により電流密度は 10%程度低下したが、シリカ層が厚くなることによる活性低下は顕著ではなかった。一方耐久性試験中の電流密度の低下はシリカ被覆により抑制されており、その効果はシリカ層が厚くなると顕著であった。例えば Pt/CB の電流密度は開始直後、電位変動 10000 サイクル、20000 サイクル後に 81 から 33 、 21 mA cm^{-2} まで低下したのに対して、親水性シリカ被覆触媒 (20 wt.%) では 71 、 50 、 39 mA cm^{-2} と変化し、20000 サイクル後でその活性は Pt/CB の 2 倍程度であった。一方疎水性シリカ被覆 Pt 触媒 (20 wt.%) では、 70 から 60 、 37 mA cm^{-2} と変化し、親水性シリカ被覆触媒と同程度の高い耐久性を示した。このように MEA のカソード環境下でも、シリカでの被覆により Pt/CB の耐久性を改善できる。一方 MEA 内での酸素や生成水の拡散速度に強く依存する 0.2 V での電流密度は、親水性シリカ層に比べて、疎水性シリカ層の方がシリカ層厚さの増加に伴う電流密度の低下は少なかった。親水性シリカに比べ、疎水性シリカは細孔構造が発達しており、また疎水性であるため、酸素の拡散、生成水の排出が速やかに進行したことが考えられる。しか

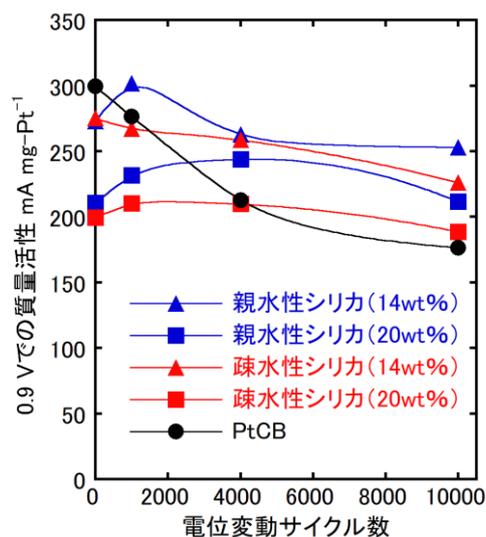


図 3-1-3. 耐久性試験中における各種 Pt 触媒の酸素還元活性変化 (ハーフセル、室温で測定)。

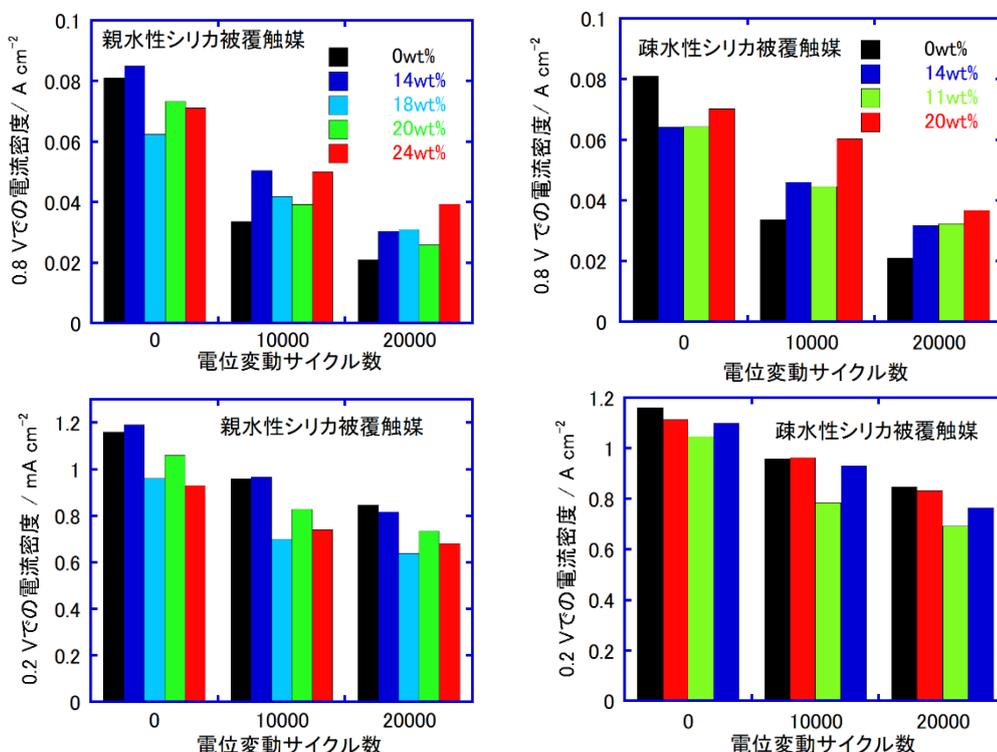


図 3-1-4. 各 Pt 触媒をカソードに利用した単セルの発電特性と耐久性. Pt 量 (アノード、カソード) = $0.2 \text{ mg-Pt cm}^{-2}$ 、加湿温度 = 80°C 、セル温度 = 80°C 、アノードガス = 水素、カソードガス = 空気。

いずれのシリカ層も、耐久性試験中の電流密度の低下を抑制することはできなかった。これは耐久性試験中に触媒層の細孔構造が破壊され、その結果触媒層が緻密になり、物質移動が遅くなったことが予想される。

図 3-1-5 には耐久性試験後（電位変動 20000 サイクル後）の各 MEA の断面の TEM 像を示した。Pt/CB をカソードの用いた MEA では、電解質膜内に 100 nm 以上の Pt 粒子が多数析出している。一方シリカ被覆触媒でも電解質膜中に Pt 粒子は確認できるものの、それら粒子径は小さい。特に疎水性シリカ被覆触媒で析出した Pt 粒子の粒子径は小さかった。この結果より、Pt 粒子からの Pt カチオンの溶出がシリカ層での被覆により抑制されると結論できる。

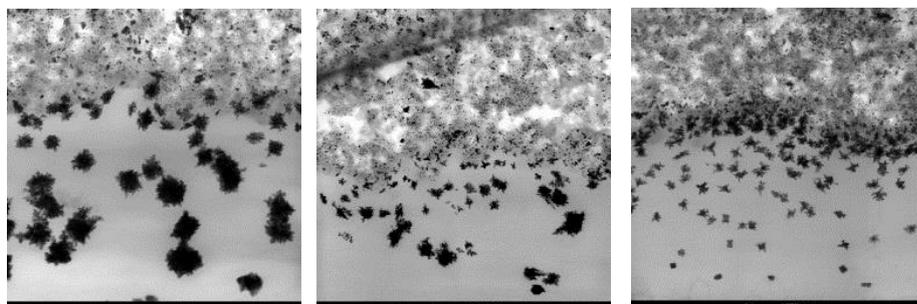


図 3-1-5. 負荷応答耐久試験後の各 Pt 触媒を利用した MEA 断面の TEM 像（右：未被覆触媒、中央：親水性シリカ被覆触媒、右：疎水性シリカ被覆触媒）。

【達成度】 以上示したように、目標通り Pt 触媒を被覆するシリカ層の細孔構造、親・疎水性制御に成功し、またそれらシリカ被覆触媒の酸素還元活性、耐久性をハーフセル、MEA で評価することができた。その結果、シリカ-Pt から構成される相界面は、カソード条件で高活性、高耐久性を示すことが実証でき、シリカ被覆により耐久性は 2 倍程度改善できることが分かった。以上のことから、テーマ I-A に関して、最終目標を達成可能と考える。今後はテーマ I-B、テーマ I-C との連携をさらに強化する予定である。

(I-B) 金属酸化物担体による触媒の高耐久化

アプローチ I-B で創成する相界面では、耐酸化性に優れた電子伝導性酸化物担体を開発する。以下では I-B1 と I-B2 の成果をまとめて述べる。耐酸性と高電位耐久性に優れ、炭素と同程度の導電性を示す高比表面積 Ti_nO_{2n-1} ($3 < n < 10$) をシリカ (SiO_2) 粒子表面に均一被覆させた $SiO_2@Ti_nO_{2n-1}$ 担体の合成と構造評価ならびに高電位耐性を検討した。まずモデル電極として TiO_2 ナノシート (TiO_2ns) を Si ウエハに被覆し、還元処理（水素 200 mL min^{-1} 流通下、 950°C 、7 h）した後で得られる Ti_nO_{2n-1} がシート構造を維持するかどうかを観察した（図 3-2-1）。高温水素還元後もマクロスケールでは元のシート形態を保ち（図 3-2-1(a)、(b)）、粒子成長が抑制されたことを観察した。ミクロスケールではシート上に高さは 4 nm、横方向 30 nm 程度の凹凸が観察された（図 3-2-1(b)）。還元にともなう体積収縮を反映したものと考えられる。これらの観察結果は球状 SiO_2 表面に TiO_2ns を 10 層堆積後、水素還元処理を施して合成した球状 $SiO_2@Ti_nO_{2n-1}$ で観察された凹凸とよく一致する（図 3-2-1(c)）。テンプレートを用いない光還元法や水素還元法

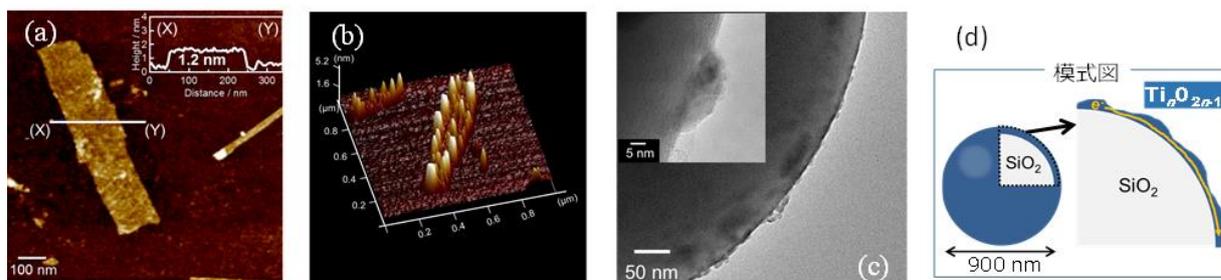


図 3-2-1. (a) TiO_2ns (1 monolayer; 1ML)/Si モデル電極の AFM 像、(b) (a) を高温水素処理して得た試料の AFM 像、(c) 球状 $SiO_2@Ti_nO_{2n-1}$ (10ML) の TEM 像、(d) 球状 $SiO_2@Ti_nO_{2n-1}$ (10ML) の模式図。

などの従来プロセスではサブミクロンサイズの $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 粒子が得られることと合わせて考えると、 Si や SiO_2 をテンプレートに用いることで凝集が効果的に抑制できたものと考えられる。また、モデル電極でナノシート形状を保持していることが確認できたことから、 $\text{SiO}_2@\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ は図 3-2-1(d) に示すように SiO_2 コアにナノシート状の凹凸のある $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 粒子が均一に被覆していると思われる。合成した $\text{SiO}_2@\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ は電気化学的に活性であり、電気二重層容量を $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ と仮定した場合、電気化学的に露出している比表面積は $40\sim 60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となった。TEM で観察された直径 30 nm のナノ粒子から想定される比表面積 ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) とよく一致する。絶縁性の SiO_2 上であっても Ti_4O_7 が連結しているために、電子伝導性が確保でき、シート形態が導電パスを担うことが示された。 $\text{SiO}_2@\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ の電位窓 (水素発生と酸素発生が起こらず、不可逆的な表面状態の変化が起こらない電位範囲) は、 $0\sim 1.8 \text{ V vs. RHE}$ であり、PEFC 作動電位範囲において安定である。

Pt ナノ粒子を高比表面積 Ti_4O_7 に担持した $\text{Pt}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ を合成した。マイクロ波照射による急速カーボサーマル処理で平均粒子径が 30 nm の Ti_4O_7 ($S_{\text{BET}}=32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を合成した。ポリビニルピロリドンを被覆したルチル型 TiO_2 (平均粒子径 30 nm) を原料とし、 2.45 GHz マイクロ波照射装置を用い、Ar 流通下、 950°C 、 30 min で加熱保持をすることで試料を製作した。図 3-2-2(a) に Ti_4O_7 のサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。高速電位掃引時での電流応答性がよく、安定かつ電子伝導性に優れることがわかる。図 3-2-2(b) に $\text{Pt}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ の TEM 像を示す。平均粒子径が約 $2.6 \pm 0.5 \text{ nm}$ の Pt が高分散担持されている。図 3-2-2(c) に $\text{Pt}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ の初期リニアスイープボルタモグラム (LSV) を示す。 $\text{Pt}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ の ECSA は $110 \text{ m}^2 (\text{g-Pt})^{-1}$ であり、Pt/C ($85 \text{ m}^2 (\text{g-Pt})^{-1}$) よりも大きい。また、 0.9 V vs. RHE における Koutecky-Levitch プロットより算出した、 $\text{Pt}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ の初期 ORR 質量活性は $334 \text{ A} (\text{g-Pt})^{-1}$ であり、Pt/C ($233 \text{ A} (\text{g-Pt})^{-1}$) を 1.4 倍以上回る結果となった。ORR 質量活性の増加は ECSA が高いことに起因すると考えられ、実際、比活性は大きく変わらない (約 $3 \text{ A} (\text{m}^2\text{-Pt})^{-1}$)。

負荷変動耐久性試験 ($0.6\sim 1.0 \text{ V vs RHE}$ 、FCCJ プロトコル、15000 サイクルまで) を行った。 $\text{Pt}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ は 5000 サイクル後、初期の ECSA に対し 76% 残存していたのに対し、Pt/C は 58% の残存率であった。サイクル数に換算するとおよそ 2~3 倍の高耐久化となる。一方、起動停止耐久性試験 ($1.0\sim 1.5 \text{ V}$) を行ったところ、 $\text{Pt}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ の ECSA は急激に減少した。 Ti_4O_7 ナノ粒子の表面が酸化され、担体粒子間での抵抗が増大した可能性がある。

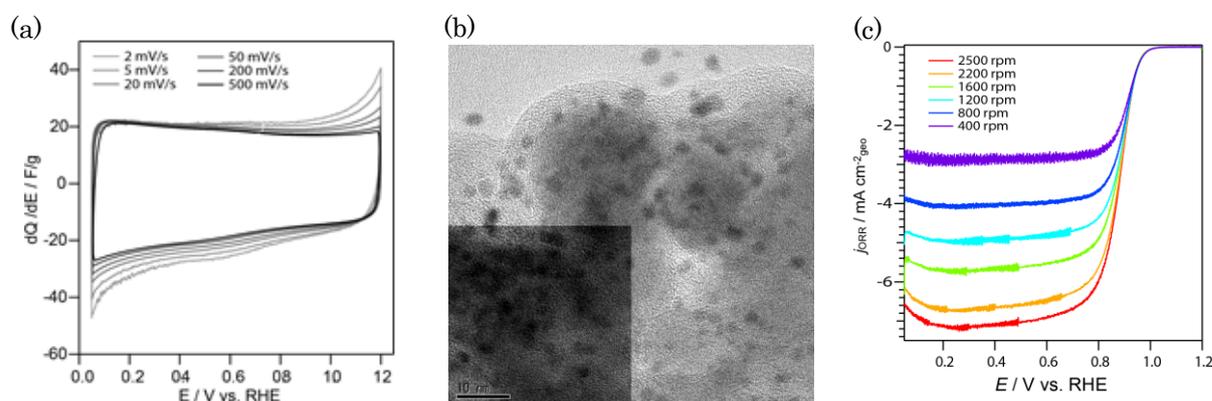


図 3-2-2. 合成した nano- Ti_4O_7 の (a) 0.1 M HClO_4 (25°C) の CV、(b) TEM 像、(c) $\text{Pt}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ の初期 LSV 曲線。

また耐酸性、耐酸化性に優れたナノシート状の担体の探索を実施した。Ti、Nb、Mo 系の酸化物、炭化物、硫化物を合成し、それらの安定性を電位サイクル試験にて評価した (0.1 M HClO_4 、 50 mV s^{-1})。これらの中で還元型酸化グラフェンに酸化ニオブあるいは酸化チタンを被覆させた NbO_x/rGO と TiO_x/rGO は 1.5 V vs RHE まで優れた耐酸性性を有していた。

【達成度】 テーマ I-B の達成度であるが、高比表面積 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ を合成し、ここへ Pt ナノ粒子を担持することにも成功している。また $\text{Pt}/\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ の初期 ORR 活性と負荷変動耐久は、市販 Pt/C 触媒の同等以上の性能を示すこともできた。さらに還元型酸化グラフェン (rGO) をバインダーとして利用した NbO_x/rGO や TiO_x/rGO などが高電位耐性に優れる可能性のある触媒担体を見出すことができた。このように酸化物担体を用いる新規コンセプトの正しさは実証できており、中

間目標は概ね達成していると考えている。Pt/Ti_nO_{2n-1}に関してはMEAによる評価解析が急務であるが、MEA可能な触媒量の合成（スケールアップ）時の再現性が課題である。また、高電位耐性の向上が必要であり、テーマI-Aのシリカ被覆技術との融合を早急に進める。

(I-C) 新規触媒・担体を用いた触媒層構造の設計指針提案と高出力MEAの試作評価

① シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案

シミュレーションによる構造設計を進めるにあたり、新規触媒の反応および物質輸送特性値を取得する必要がある。そこで触媒層内反応輸送解析と実際の発電特性試験から、シリカ層の酸素輸送抵抗値の取得を試みた。市販のPt/CB触媒をベースにした親水性シリカ被覆触媒を用いたMEAを転写法で作製し、発電試験を行った。解析には空気極触媒層厚み方向の1次元反応輸送解析モデルを用いた。電極反応にはPt酸化を含むButler-Volmer式を用い、プロトンと電子の伝導および空隙中の酸素、水蒸気輸送を連成させて解いた。なお等温、水は全て蒸気とした。触媒層、ガス拡散相（Gas Diffusion Layer; GDL）、マイクロ孔層（Microporous Layer; MPL）の有効拡散係数は多孔質構造と相対拡散係数の相関式より求めた。厚み方向の物質輸送に加え、凝集体内部の物質輸送を考慮するため、Pt近傍のアグロメレートモデルを採用した。Pt粒子をシリカ層で被覆しさらにアイオノマーで被覆する構造を対象とした。なおシリカとアイオノマーの各被覆層は数nmの厚みとされ、各酸素輸送抵抗の計測は困難である。そこで本研究では空気極ガスに5%O₂/N₂と5%O₂/Heを用いた場合において、シリカ被覆有無の触媒を用いた発電特性試験を行い、そのフィッティングにより各抵抗値を求めた。各供給ガス条件およびシリカ被覆有無の場合で、同一パラメーターを用いた本計算は、実験値と良好に一致しており、二次細孔構造のパラメーター妥当性を確認し、また各酸素輸送抵抗値はほぼ同じ値となった（図3-3-1）。

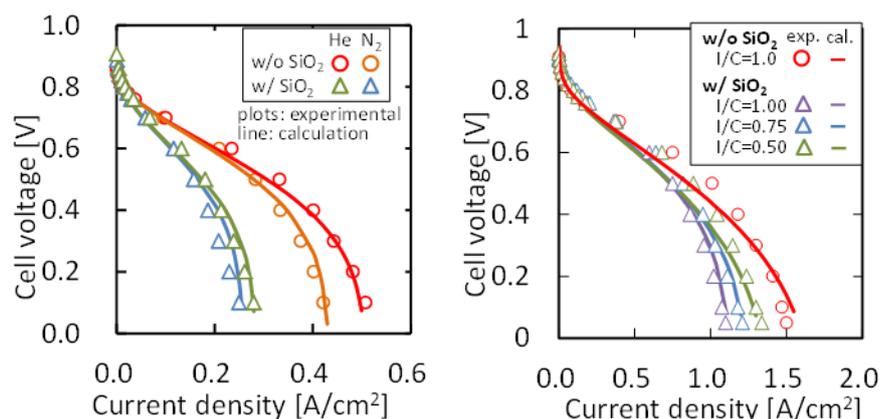


図 3-3-1. (左) シリカ被覆有無と(右) I/C の影響 (実験値と計算値) .

次にアイオノマー/炭素 (I/C) 重量比を変えた触媒層で試験し、解析と比較した。ここで I/C は Pt 周りのアイオノマー被覆層の厚み、つまり酸素輸送抵抗に比例し、またシリカ層がプロトン伝導経路を担い、伝導度はアイオノマー相と同じとした解析が実測と良好に一致し、以上よりシリカ層がアイオノマーと同程度の酸素輸送性とプロトン伝導性を有することが示唆された。一方新規担体構造のモデル評価のために、図 3-3-2 に示すカーボンブラックの凝集体構造を再現した数値担体構造を再現し、その構造特性評価を行った。まず、同志社大学グループの未被覆触媒の実測データの数値解析とパラメーターの決定を行った。仮定として、(i) 等温・定常状態、(ii) 液水、CB の腐食、Pt 溶解の影響は無しとした。シリカ被覆効果の解析には、図 3-3-1 の結果から示唆されたようにシリカ層内の物質輸送を考慮し、Pt 近傍の酸素輸送とプロトン伝導度

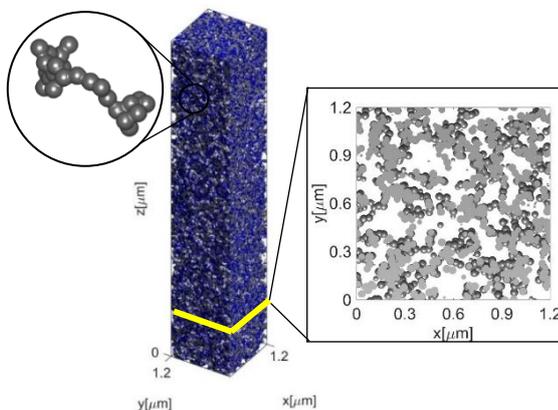


図 3-3-2. 3次元再構築された触媒層.

への影響を組み込んだ。これはシリカ被覆による Pt 近傍の酸素拡散抵抗の増大と、水蒸気吸着したシリカ層によるプロトン伝導度向上の寄与が想定されるためである。ここでシリカ被覆効果は、対アイオノマー物性に換算して計算式に導入した。具体的にはシリカ層厚 d_{SiO_2} による酸素拡散抵抗、シリカ層プロトン伝導度 σ_{SiO_2} による触媒層全体のプロトン伝導を加えた。シリカ被覆触媒の数値解析の仮定として、未被覆の仮定に(iii) シリカ層は Pt/CB 表面を均一に被覆する、(iv) アイオノマーは I/C 質量比 1.0 相当量で $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{CB}$ 表面を均一に被覆することを加えた。図 3-3-3 にシリカ被覆触媒（シリカ量：20.1 mass%）の実測と数値解析結果を示す。計算は、それぞれ①酸素拡散抵抗とプロトン伝導度の両方を考慮、②酸素拡散抵抗のみ考慮、③プロトン伝導度のみ考慮した結果である。どちらか一方だけでは実測結果を説明することは出来ず、両方を考慮した場合のみ現象を正確に捉えることが可能であった。その結果、見積もられたシリカ被覆効果は、酸素拡散抵抗ではアイオノマーの 0.5 倍相当（本計算ではアイオノマー厚：6 nm、つまりシリカ層はアイオノマー厚換算で 3 nm 相当）であり、プロトン伝導ではアイオノマーの 0.6 倍相当（本計算ではアイオノマーのプロトン伝導は 3.1 S m^{-1} で、シリカ層は 1.85 S m^{-1} であった。）であることを明らかにした。シリカ層の酸素拡散抵抗に関して、前述の 5% O_2/N_2 と 5% O_2/He の実験では、100%RH においてアイオノマー抵抗の 1 倍（同程度）、今回の 80%RH ではアイオノマー抵抗の 0.5 倍となった。この差はシリカ層の含水量の差に相当すると考えられ、RH によるシリカ層の含水率をシミュレータに組み込むことでさらに精密な検証が可能と考えている。以上の解析パラメーターを反映し、各 RH における i-V 特性の数値解析を行った結果を図 3-3-4 に示す。実測と数値解析は一致し、現象をよく捉えることができた。また図 3-3-5 に各 RH の 0.8 A cm^{-2} における過電圧内訳を示す。シリカ被覆触媒では Pt 周りの酸素拡散過電圧が増大するが、未被覆触媒と比較して低加湿時のプロトン抵抗過電圧が緩和されていることがわかった。

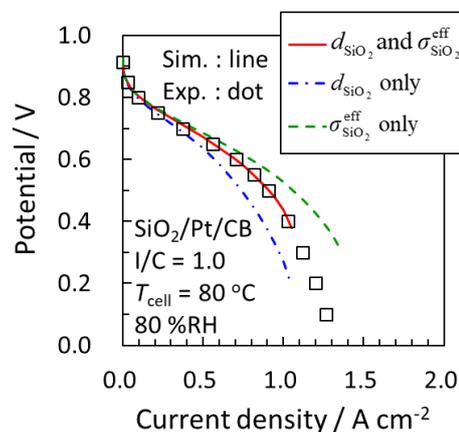


図 3-3-3. シリカ被覆触媒の数値解析.

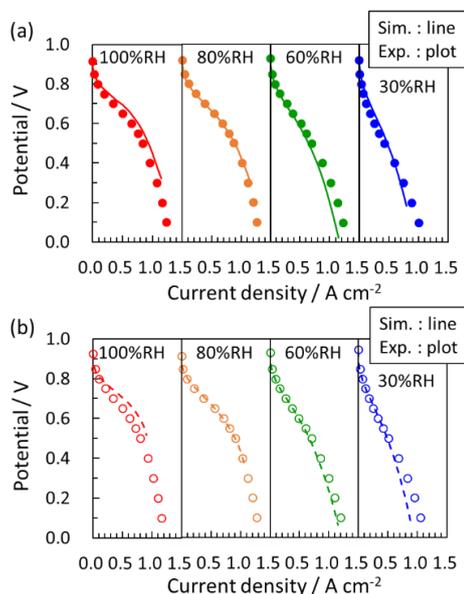


図 3-3-4. (a) 未被覆と (b) シリカ被覆触媒の各 RH における i-V 特性の数値解析.

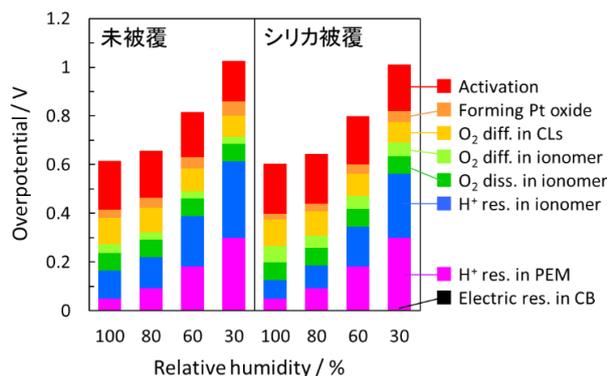


図 3-3-5. 各 RH の 0.8 A cm^{-2} における各触媒の過電圧分離.

【達成度】シリカ被覆 Pt 触媒のシミュレーションモデルを構築し、本計算と酸素輸送抵抗測定より、親水性シリカ層の酸素輸送抵抗は、高加湿域（80~100%RH）ではアイオノマー層の 0.5 倍から同等相当であること、プロトン伝導性はアイオノマー層の 0.6 倍相当であることを見出した。またこれらをパラメーターとした解析により、アイオノマー低減を材料開発のコンセプトにすることができたため、目標を達成できた。

② 新規材料 MEA の最適構造化による高出力セルの設計

上記の結果を踏まえて、シリカ被覆触媒を用いた MEA の高電流密度化のために、アイオノマー量を低減することで、シリカ層による酸素輸送抵抗増加分をアイオノマー層部の抵抗低減で解消できると考えた。そこで低アイオノマー触媒層の作製としてインクジェットを用いて電解質膜に直接塗布した (IJ 法)。また従来のコーター法による触媒シート作製と転写法により作製された MEA と発電特性を比較した。IJ 法ではノズルヘッドからの吐出の観点で凝集性の高い材料は不向きであるが、図 3-3-6 に示す粒径分布からも分かるように、シリカ被覆触媒は他材料よりも IJ 法に適していると言える。また、コーター法で作製した MEA の表面を SEM 観察した結果、シリカ被覆の方が未被覆よりラフネスが高いことが分かった。この結果、シリカ被覆 Pt 触媒は、インク時の分散性が高いが、アイオノマーとの親和性が乏しく、触媒層の空隙構造が異なることがわかった。これよりアイオノマー・カーボン重量比 (I/C 比) が 0.25 という低アイオノマー量のシリカ被覆触媒層を作製した。図 3-3-7 に電流密度電圧特性を示す。図より、同 I/C 比ではシリカ被覆により出力は低下するが、IJ 法を用いて I/C = 0.25 に低減することでシリカ被覆触媒を利用した MEA の出力が向上し、最大出力密度で比較すると 1.2~1.4 倍向上した。TEM と FIB-SEM によりシリカ被覆触媒で 2 種 (塗工法 I/C = 1.0、IJ 法 I/C = 0.25) の方法で作製した触媒層の構造を比較すると、IJ 法は塗工法に比べて均一な細孔で形成されていることが分かった。立体構造から空隙率を算出すると塗工法は 0.51、IJ 法は 0.73 となり、IJ 法が酸素拡散性の点から有利であることが分かった。

以上の結果から、低アイオノマー量化を進めていく上で、シリカ被覆触媒の塗工法は IJ 法が有効であることが判明した。さらに詳細な触媒インクの分散性および分散安定性の知見が必要になる。そこで各触媒の粒径分布の I/C 依存性を検証した。いずれも固形分比 1.5~2.1 mass% の高濃度インクで測定した。分散溶液はノルマルプロピルアルコール水溶液 (98 mass%) を用いた。Vulcan 担体と Ketjen 担体 (図 3-3-8) の未被覆とシリカ被覆触媒の粒径分布の I/C 依存性を確認したところ、未被覆触媒では、I/C = 0.25~0.85 で高分散・高安定性を示したが、I/C = 0.1 では、すぐさま凝集し始めた。一方シリカ被覆触媒 (親水性) は、I/C = 0.05 以上で高分散し、高安定性も維持した。したがって触媒層作製プロセスにおける粒子分散の観点からも、シリカ被覆による低アイオノマー量化が有効であることが確認できた。図 3-3-9 に Vulcan 担体触媒の発電特性を示す。親水性シリカ被覆触媒

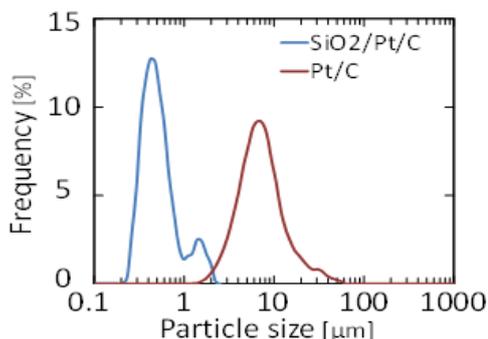


図 3-3-6. シリカ被覆と凝集粒径の関係。

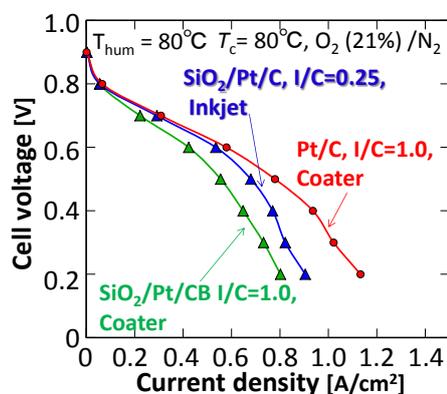
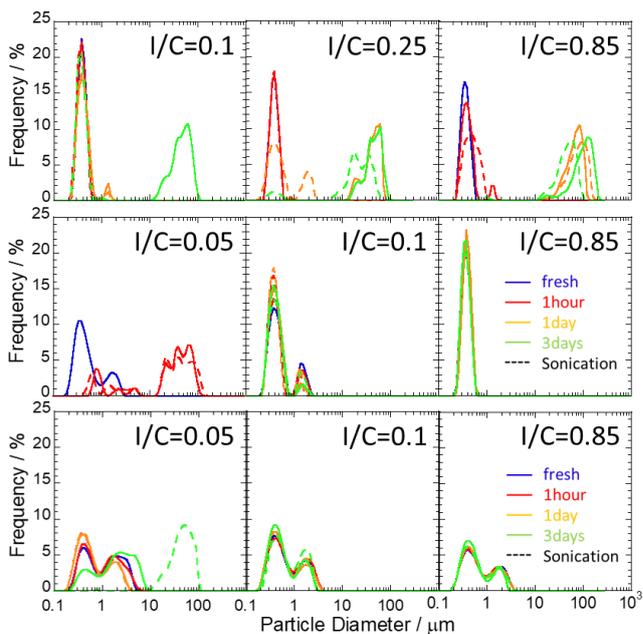


図 3-3-7. 各触媒の発電特性。



では、 $I/C = 0.25$ が最も高出力となった。特に未被覆触媒の同一 I/C 比の条件よりも、低加湿条件で出力性能が高いことが分かった。また、 I/C 比に最適値が存在し、アイオノマーを極端に削減すると性能低下を招くことが分かった。図 3-3-10 に Ketjen 担体触媒の発電特性を示す。 $I/C = 0.25$ では、親水性シリカ触媒が高活性であるが、 $I/C = 0.85$ では、疎水性シリカ触媒の方が高活性である。この要因として、①親疎の表面特性の差異により Pt 近傍でのフラiddiングに影響している場合と、②触媒層形成時やインク調整時に、二次粒子同士の密着度やアイオノマーのカーボン上への被覆形態に影響している場合が考えられる。図 3-3-8 より $I/C = 0.85$ の時の親・疎水性シリカ触媒の粒径分布を比較すると、疎水性シリカは凝集体が存在し、細孔径が大きく疎な構造が

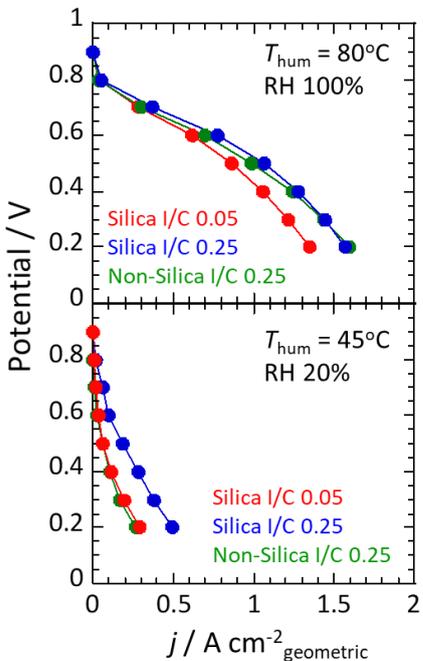


図 3-3-9. 各触媒 (CB: Vulcan) の発電特性の比較.

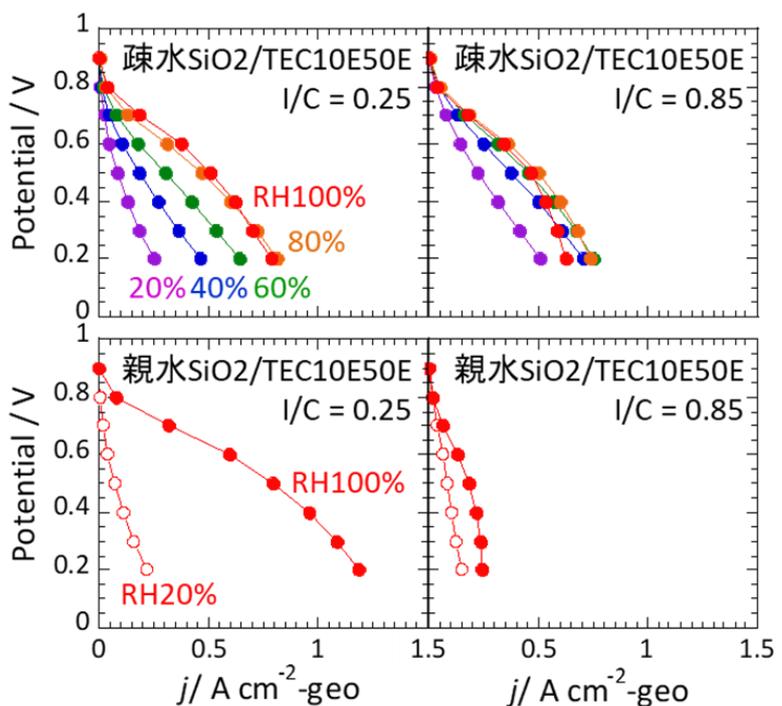


図 3-3-10. 各触媒 (CB: Ketjen) の発電特性の比較.

形成されると予想され、その影響も考えられる。

【達成度】従来のシリカ被覆 Pt 触媒を利用した MEA の欠点を改善し、高出力化を達成できた。このように、材料開発のコンセプトを決定でき、また MEA 高活性化の方法を見出せたことから、最終目標は達成していると考えている。

(II-D) 金属酸化物あるいは金属ナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性

アプローチ II-D で創成する相界面では、触媒のナノシート化により高活性・高耐久化を実現する。以下では I-D1~D3 の成果をまとめて述べる。

Pt ナノシート触媒の開発

ナノシート触媒という新規コンセプトの概念立証のために、酸化物ナノシートを平滑な高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) 基板にナノシートを担持したモデル電極を用いた基礎的な検討を行った。HOPG 上に RuO_2 ナノシートを被覆したモデル電極に、Pt を真空蒸着したところ、蒸着前後でナノシートの厚みが増加したことから、Pt が 1~2 原子層で Ru ナノシートを被覆していることが分かった。 RuO_2 ナノシートを除去後の原子間力顕微鏡観察によ

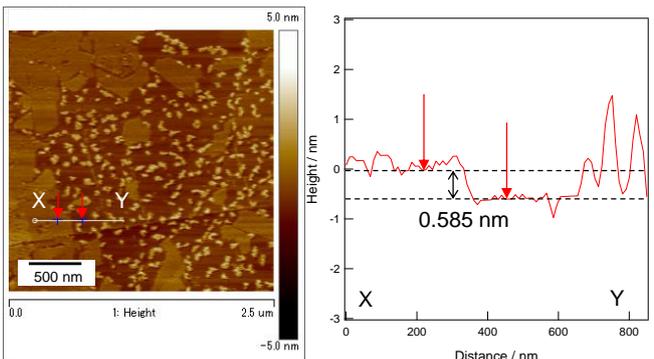


図 3-4-1. 合成した Pt ナノシート (HOPG 基板).

り、1~2 原子厚のナノシートが観察され、白金ナノシートが HOPG 上に形成され、モデル電極の作製に成功した (図 3-4-1)。これを電位掃引による下地の RuO₂ ナノシートをアノード溶解させた。Pt ナノシートが形態を保ったまま残存することを狙ったが、Pt が凝集し、三次元化してしまうことがわかった。

Ru@Pt コアシェルナノシート触媒の開発

コアシェルナノシート触媒という新規コンセプトの概念立証のために、金属ルテニウムナノシートをテンプレートとし、Ru@Pt コアシェルナノシート触媒を合成した。Ru@Cu-1ML ナノシートを合成後、表面制限置換析出 (Surface limited redox replacement; SLRR) を行い、Ru@Pt-xML ナノシート触媒を作製した。合成した Ru@Pt-xML ナノシート触媒 (x は平均 Pt シェル厚に相当) は、標準 Pt/C 触媒 (TEC10E50E) に対し酸素還元活性で白金 1 g あたりの初期活性が 4 倍向上していることが分かった (図 3-4-2)。さらに、触媒の加速耐久試験 (FCCJ 負荷変動および起動停止プロトコル) を行ったところ、Ru@Pt-3.5ML コアシェルナノシートは、標準 Pt/C 触媒比で、負荷変動および起動停止 ADT 試験に対して 2~3 倍高耐久であった (図 3-4-3)。EXAFS、XANES の解析結果 (日産アークと協働) を合わせて、ナノシート特有の高配位数、高耐酸化性が高耐久化の要因と考えられる。

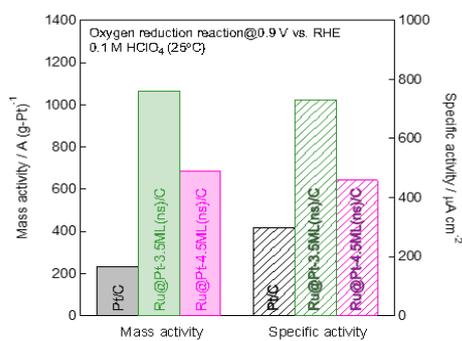


図 3-4-2. Ru@Pt コアシェルナノシートの初期 ORR 活性。

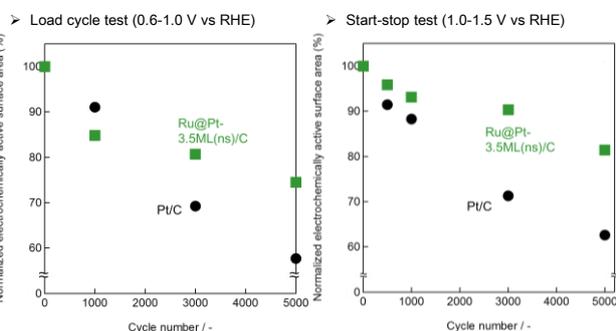


図 3-4-3. Ru@Pt コアシェルナノシートの (a) 負荷変動, (b) 起動停止耐久試験時の ECSA 変化。

次に平坦なグラッシーカーボン担体に変更したモデル触媒を調製し、Pt シェル形成過程を追跡、Pt シェル数の増加に伴うラフネス増の原因究明に取り組んだ。グラッシーカーボン上に RuO₂ ナノシートコロイドを滴下し、還元処理を施し

(H₂(10%)-N₂(90%) ガス流通下、200 °C)、Ru(ns)/GC (GC: グラッシーカーボン) 電極を作製した。電位規制下で Cu-UPD を行い、その後、SLRR を行った。Cu-UPD と Pt 置換析出を繰り返すことで Ru@Pt-xML(ns)/GC を調製した。調製したナノシート触媒のラフネスファクターは Pt 積層数に依らず、ほぼ 1 であった (図 3-4-4)。カーボンブラック担体の場合は積層数の増大にともないラフネスファクターは増大したが、平坦なグラッシーカーボン担体を用いることで、Pt シェルが擬エピタキシャル成長し、平滑性が高いナノシート触媒が得られたと考えられる。Pt シェルを 0.5~3.5ML 相当に増加させることで酸素還元活性は増大し、その後さらに積層数を増やすと減少した。この傾向はカーボンブラック担体と同様であり、グラッシーカーボン電極を用いることで多孔質触媒系のモデル電極として有用であることが示された。

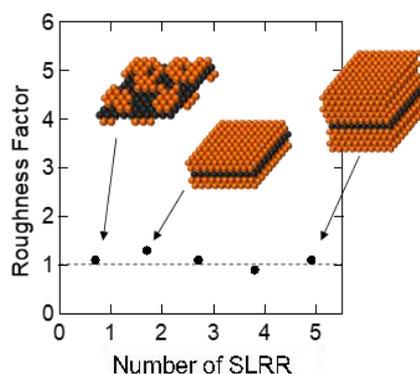


図 3-4-4. Ru@Pt-xML(ns)/GC モデル電極の積層回数とラフネスファクターの関係。

Pd@Pt コアシェルナノシート触媒の開発

パラジウム(II)アセチルアセトナート前駆体を N-メチル-2-ピロリドンに溶解し、アルキルアミン ($C_nH_{2n+1}NH_2$, $n = 6, 8, 10$) を加えた。その後、系の温度を $30^\circ C$ に保持し、CO バブリングによる還元を 2 時間行った。CO 飽和状態を保持し、7 日間静置することで Pd ナノシートを合成した。

$C_8H_{17}NH_2$ を用いて合成した Pd ナノシートは均質性の高い六角形の形態を有していた (図 3-4-5(a))。また、制限視野電子回折パターン (図 3-4-5(b)) から Pd(111) と Pd(220) に由来する回折スポットが得られ、合成した

Pd ナノシートは単結晶性であることが分かった。また、Pd ナノシートの厚みは約 1.5 nm (5~6 Pd 原子相当) であり、平均直径は 100~140 nm である。

Pd ナノシートの CV は 0.05~0.30 V vs RHE に Pd に特徴的な水素の吸脱着が見られた (図 3-4-6)。飽和吸着 CO ストリッピングボルタンメトリーにより求めた ECSA は $79 \text{ m}^2 (\text{g-Pd})^{-1}$ であった。Cu-UPD を利用し、Pd@Cu コアシェル型ナノシートを合成し、SLRR の回数を調製することで、1~3 原子層厚み相当の Pd@Pt-xML(ns)/C を調製した。1 回置換の Pd@Pt-1ML(ns)/C ですでに Pd から Pt 特有の CV 形状に変化し、Pd ナノシートがほぼ完全に Pt により被覆されていることがわかる。さらに 2ML、3ML と Pt の積層数を増やすと、水素の吸脱着ピークは増大した。このことは Pt が 2 次元成長せず、3 次元成長していることを示唆している。

Pd@Pt-xML(ns)/C の ORR 活性を FCCJ プロトコルに従って評価した (図 3-4-7)。3 回置換した Pd@Pt-3ML(ns)/C は標準 Pt/C 触媒と類似した挙動を示した。表 3-4-1 にまとめたように、Pt 質量当たりの ORR 活性は Pd@Pt-1ML(ns)/C で最大であり、Pt/C の 5 倍となった。一方、貴金属 (PGM) 質量当たりでは Pd@Pt-3ML(ns)/C で最大となり、Pt/C の 1.7 倍となった。さらに、Pd@Pt-2ML(ns)/C に対して負荷変動耐久性試験 (0.6~1.0 V vs. RHE、3000 サイクル) を実施したところ、ECSA がほとんど変化せず (Pt/C は同条件下で 42% 保持)、初期活性と耐久性の両面で標準触媒の性能を上回ることがわかった。

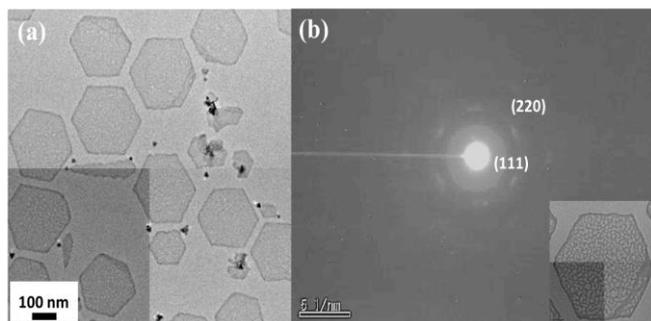


図 3-4-5. (a) $C_8H_{17}NH_2$ を用いた Pd ナノシートの TEM 像、(b) 制限視野電子回折パターン。

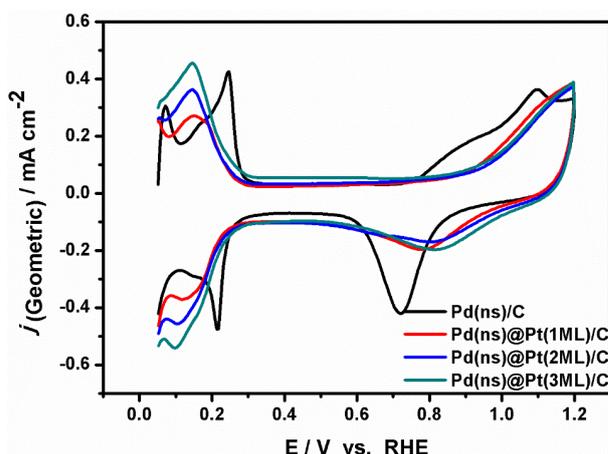


図 3-4-6. Pd(ns)/C および Pd@Pt-xML(ns)/C ($x = 1 \sim 3$) の CV。

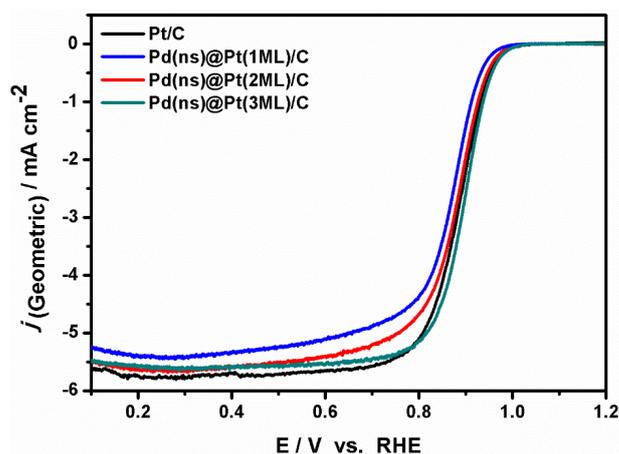


図 3-4-7. Pd@Pt-xML(ns)/C ($x = 1 \sim 3$) の ORR 活性。

表 3-4-1. 開発触媒 Pd@Pt-xML(ns)/C の ECSA および ORR 活性.

試料	ECSA / m ² (g-Pt) ⁻¹	質量活性 / A (g-Pt) ⁻¹	質量活性 / A (g-PGM) ⁻¹	比活性 / μA cm ⁻²
Pd@Pt-1ML(ns)/C	182	1055	210	581
Pd@Pt-2ML(ns)/C	136	1012	274	742
Pd@Pt-3ML(ns)/C	80	846	358	1052
Pt/C	80	215	215	269

Ni ナノシートコア

層状 Ni(OH)₂ をはく離して、厚みが 0.88 nm の六角板状の Ni(OH)₂ ナノシートコロイドを得た。Ni(OH)₂ ナノシートから金属 Ni ナノシートを合成するルートは、モデル系と実用系でそれぞれ検討した。モデル系には Si ウエハおよびスライドガラス (SiO₂) を基板に使用した。化学還元が適用できないため、水素熱分解にて還元処理した (100% H₂ ガスフロー下で 300 または 350°C で 8 時間)。実用系はカーボン担体を用いて化学還元を行った。50 mass% Ni(OH)₂ ナノシート担持カーボンを NaOH/エチレングリコール溶液に加え、160°C で 12 時間のソルボサーマル処理を行い、Ni ナノシート担持カーボン (Ni(ns)/C) を合成した。Ni(ns)/C を K₂PtCl₄ 水溶液に加え、5 時間振とう後、洗浄し、Ni@Pt コアシェルナノシート (Ni@Pt(ns)/C) の合成を試みた。

Ni(OH)₂(ns)/SiO₂ を水素還元処理 (300°C) した薄膜の XRD パターンは金属 Ni に帰属可能であった。Ni(OH)₂ ナノシートを Si ウエハに 1 層被覆し、水素還元後の形態を AFM で観察したところ、0.83 ± 0.15 nm の厚みを有する凹凸が少ない六角板状のシート形態を観察した (図 3-4-8)。300°C の水素還元ではシート形態を維持できることが分かった。なお、厚み 0.83 nm の金属 Ni ナノシート (3~4 原子層相当) はこれまでに報告されている Ni ナノシートの中では最薄である。

図 3-4-9 に Ni(OH)₂(ns)/C を化学還元処理した後の Ni(ns)/C の TEM 像を示す。ナノシート形態が維持されていることがわかる。電子線回折パターンから、Ni(111)および Ni(311)に帰属可能なリングパターンが現れ、多結晶の金属 Ni ナノシートがカーボン担体と複合した状態で得られたことが示された。Ni(ns)/C を K₂PtCl₄ 水溶液に含浸し、置換めっきすることで Ni@Pt(ns)/C を合成した。原理上、Ni と Pt の原子は 1 : 1 で置換する。合成した 3 原子層の Ni ナノシートの表面原子が Pt と置換され、1 原子層の Ni ナノシートの両面に Pt が 1 原子層で被覆したコアシェルナノシートが形成されていると考えられる。

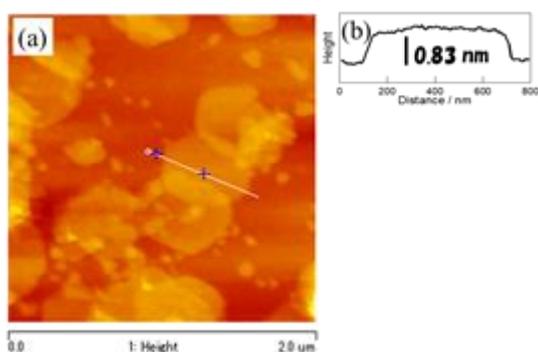


図 3-4-8. (a) 300°C 水素還元で合成した単層 Ni(ns)/Si の AFM 像、(b) 高さプロファイル。

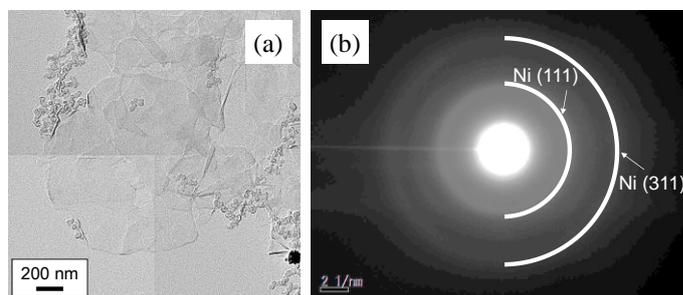


図 3-4-9. 化学還元により合成した Ni(ns)/C の (a) TEM 像および (b) 電子線回折パターン。

【達成度】 原子平滑性の高い、酸素還元活性なサブナノ Pt 原子膜を得ることに成功し、また市販 Pt/C に対比で 4 倍の初期 ORR 質量活性、2~3 倍の高耐久化を M@Pt (M = Ru、Pd) コアシェルナノシートで実現した。さらに、より安価な Ni ナノシートコアの合成にも成功している。

これまでの研究成果によりナノシート触媒のコンセプト提案ができており、概ね中間目標は達成可能と考えている。

(II-E) カーボンナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性

テーマ II-E では、炭素ナノシートをテンプレートに用いた Pt ナノシート調製法の開発と、それらの酸素還元活性および耐久性評価から、Pt ナノシート-アイオノマーから構成される新規相界面を提案するが、以下では II-E1~E3 の成果をまとめて説明する。炭素のナノシートであるグラフェンの酸化体、酸化グラフェン (GO) をテンプレートに利用して Pt ナノシートの調製を試み、多結晶 Pt ナノシートと単結晶ナノシートの調製に成功した。まず多結晶 Pt ナノシートに関して説明する。多結晶 Pt ナノシートは、Pt 前駆体粒子を GO 上に高密度に固定化し、GO を燃焼除去することで調製した。具体的には、Pt(II)アセチルアセトナートのエタノール溶液に紫外線を照射することで Pt コロイドを調製し、ここに GO を加えることで GO 表面に Pt コロイド粒子を固定化した。最後に GO を燃焼除去することで多結晶 Pt ナノシートを調製した。図 3-5-1 には、この方法で調製した Pt ナノシートの TEM 像を示した。GO 除去前の TEM 像 ((a), (b)) では、大きさ 5~6 μm 程度の GO 表面に Pt 種を含む粒子が高密度に固定化されていることが分かる。この試料を空气中で 450 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し GO を燃焼除去したところ、図 3-5-1 (c) に示したように、大きさ 5 μm 程度の多結晶 Pt ナノシートが得られた。この試料の厚さを原子間力顕微鏡 (AFM) により見積もったところ、5 nm 程度であった。我々が開発した多結晶 Pt ナノシートの調製法では、GO 上に固定化する Pt 種粒子の粒子径によりナノシート厚さを制御できる。例えばオレイルアミンなどアミノ基を含む保護剤を添加した場合、図 3-5-1(d) に示した大きさ 5 μm 程度の多結晶 Pt ナノシートが生成し、その厚さは約 2 nm 程度であった。このように GO をテンプレートに利用することで、厚さが制御された多結晶 Pt ナノシートを調製することができる。

続いて単結晶 Pt ナノシートの調製に関して述べる。単結晶 Pt ナノシート調製は GO の積層構造を利用した。具体的には、シクロヘキサン中に高濃度の塩化 Pt 酸水溶液を滴下し、ここへ GO を添加することで塩化 Pt 酸水溶液水滴内に GO を凝集させ、これをオートクレーブ内で 180 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した。図 3-5-2 には本法で得られた Pt ナノシートを示した。GO 上に大きさ 100 nm 程度の多数の薄い Pt ナノシートが生成していることが確認できる。ここで示した Pt ナノシートの電子線回折の結果から、このナノシートは単結晶 Pt であることが分かった。180 $^{\circ}\text{C}$ での加熱時に GO 層間に閉じ込められた塩化 Pt 酸が金属 Pt に還元され、GO 層間に単結晶 Pt ナノシートが生成したと考えられる。また本調製法では、シクロヘキサン中に添加する塩化 Pt 酸水溶液量により Pt ナノシートのサイズを 10 nm から 100 nm 程度まで制御することに成功した。

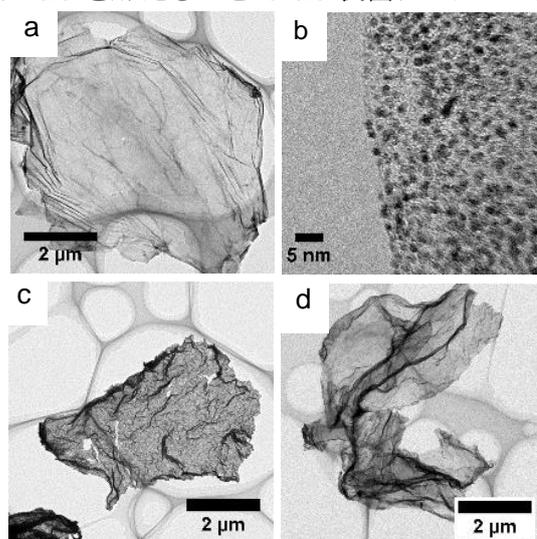


図 3-5-1. 各種 Pt ナノシートの TEM 像. (a) GO 上に Pt 種を固定化した試料、(b) Pt 種の拡大図、(c) 多結晶 Pt ナノシート、(d) オレイルアミンを添加して調製した多結晶 Pt ナノシート.

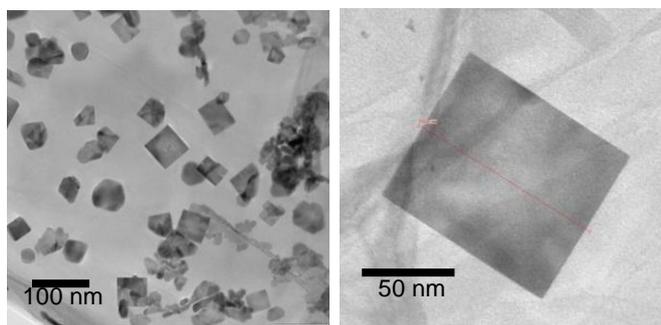


図 3-5-2. (左) GO 層間に生成した単結晶 Pt ナノシートの TEM 像と(右) 拡大図.

次に、調製した Pt ナノシートの酸素還元活性および耐久性を評価した。単結晶 Pt ナノシートは、それらを調製した直後には電気化学活性を全く示さなかった。これは、調製直後の Pt ナノシートは GO 層間に存在するため、Pt 表面に電解質溶液が接触しなかったことによる。そこでテンプレートである GO を除去することを目的に、調製した Pt ナノシートを高温下、水素あるいは酸素により処理したところ、Pt ナノシートは電気化学活性を示した。しかし高温での処理中に Pt ナノシートの多くが、球状の Pt 粒子に変化した。一方硫酸中、過マンガン酸カリウムで処理したところ、Pt の形状をシート状に保持したまま、Pt 表面を露出することができた。図 3-5-3 には過マンガン酸カリウムでの処理後に得られた単結晶 Pt ナノシートの AFM 像とナノシートの高さ分布図を示した。単結晶 Pt ナノシートのサイズは 1 μm 程度であり、その厚さは 3~4 nm 程度であった。過マンガン酸カリウムでの処理中に GO 層間の Pt ナノシートが横方向でつながり、大きな Pt ナノシートが生成したと思われる。この Pt ナノシートは、ハーフセル条件で高い耐久性を示すことがわかった (図 3-5-4)。具体的には、起動停止耐久試験 (1.0~1.5 V vs. RHE 間での電位変動) 10000 サイクルで Pt/CB の ECSA は 86 から 60 $\text{m}^2 (\text{g-Pt})^{-1}$ まで低下したのに対して、単結晶 Pt ナノシートの ECSA は変化せず、その値は 30 $\text{m}^2 (\text{g-Pt})^{-1}$ であった。一方多結晶 Pt ナノシートの ECSA は 15 $\text{m}^2 (\text{g-Pt})^{-1}$ であり、起動停止耐久試験 10000 サイクルによりその値は 13 $\text{m}^2 (\text{g-Pt})^{-1}$ となった。一方酸素還元活性および耐久性を評価したところ、単位 Pt 重量当たりの電流密度 (@0.95V vs. RHE) は Pt/CB で 46 から 31 $\text{A} (\text{g-Pt})^{-1}$ まで低下したのに対して、単結晶 Pt ナノシートでは 39 から 32 $\text{A} (\text{g-Pt})^{-1}$ 、多結晶 Pt ナノシートで 23 から 20 $\text{A} (\text{g-Pt})^{-1}$ までの低下にとどまった。単結晶 Pt ナノシートの酸素還元活性は Pt/CB の活性に劣るものの、起動停止に対する耐久性が高いことから、単結晶 Pt ナノシートのカソード触媒への利用は有効と考えられる。単結晶ナノシートで、さらに炭素担体を使用しない Pt カソード触媒が高活性・高耐久性を示すことを実証できた点は興味深い。

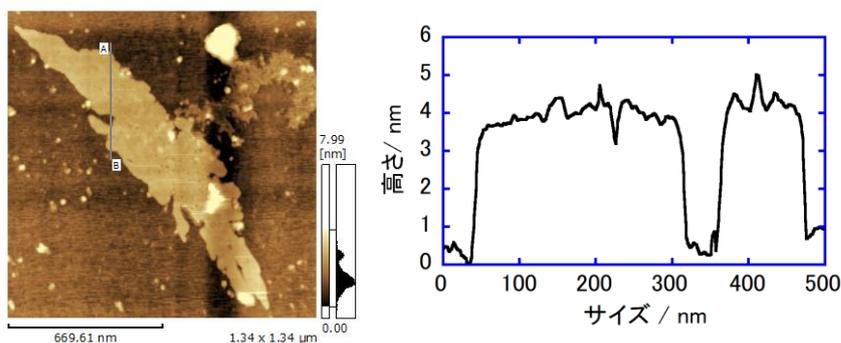


図 3-5-3. (左) 単結晶 Pt ナノシートの AFM 像と(右) ナノシートの高さ分布。

【達成度】酸化グラフェンをテンプレートに用いて、単結晶および多結晶の Pt ナノシートの調製に成功した。またそれらナノシートのサイズや厚さを制御することもできた。さらに単結晶および多結晶 Pt ナノシートがハーフセルで高活性・高耐久性であることを示すことができたことから、本テーマは概ね目標達成可能と考えている。

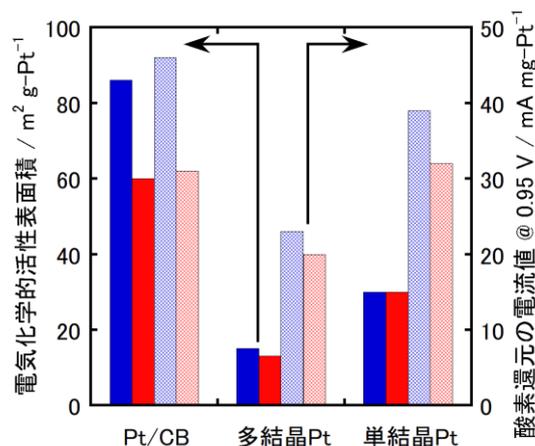


図 3-5-4. 起動停止耐久試験前後の各 Pt 触媒の ECSA および酸素還元活性の変化 (青: 試験前, 赤: 試験後)。

(II-F) ナノシート触媒の物質移動現象に着目した分極低減技術の検討

テーマ D のコアシェル化触媒を用いた MEA の新規製造方法の開発と評価を行った。コアとなる金属ナノシートを担持したカーボンを用いて作製した触媒層中で Cu-UPD と SLRR を行うことができれば、連続的にナノシート触媒層を製造することが可能となる。このコンセプトを検証するために、市販の Pd/C を用いてカーボンペーパー (CP) 上に触媒層を作製し Cu-UPD と SLRR により Pt コアシェル化を行った。Cu-UPD と SLRR を 2 回繰り返すことで、触媒層全体がコアシェル化され、この Pd@Pt/C 触媒層を用いて作製した MEA の発電時の Pt 質量活性は、Pt/C の約 1.8 倍となり、新規法においても従来法と同等のレベルでコアシェル触媒の MEA を作製することに成功した。

新規法で作製した触媒層はコアシェル化の際、表面で Pt が異常析出していることが示唆された。Pt の異常析出抑制のために、触媒層中でコアシェル化反応を行う際の Pt 溶液濃度が Pt 析出挙動に与える影響について調べた。低濃度の Pt 溶液を用いて製造した触媒層では、通常濃度の Pt 溶液を用いて作製した触媒層で観察された金属光沢が現れず、触媒層表面の Pt の異常析出は、低濃度 Pt 溶液を使用することによって抑制された。しかし、ICP により測定した Pt 量は、通常濃度で作製したものの約 1/4 であった。この触媒層の Pt によるコアの被覆状態を調べるため、N₂ 雰囲気下で CV 測定したところ、低濃度 Pt 溶液を用いた場合、Pd に由来する水素吸脱着ピークが数サイクルで現れ、Pt の被覆が不十分であった。そこで、異常析出を抑制しつつ Pt を被覆する方法として、低濃度と通常濃度の Pt 溶液を用いて二段階の SLRR でコアシェル化したところ、Pd に由来するピークは 10 回目のサイクルの後も現れず、Pd コアが Pt シェルで良好に覆われたことが示唆された。二段階で SLRR を行った Pd@Pt(0.5-5mM)/C、Pd@Pt(5mM)/C (いずれも Pt 担持量 : 0.04 mg cm⁻²) および Pt/C (Pt 担持量 : 0.30 mg cm⁻²) を用いた MEA について i-V 測定を行い iR 補正した結果を図 3-6-1 に示す。iR-free 端子電圧が 800 mV のときの電流密度から計算した Pd@Pt(0.5-5mM)/C の Pt 質量活性は、Pd@Pt(5 mM)/C の約 1.5 倍、Pt/C の約 5 倍高かった。このように、低濃度と高濃度の Pt 溶液を用いた二段階 SLRR により Pt の異常析出を抑制し、コアシェル触媒の性能を改善することに成功した。

さらに、本研究で開発した新規製造法を用い、Ru(ns)/C を触媒層中でコアシェル化することにより Ru@Pt(ns)/C を作製した。コアシェル化に及ぼすアイオノマーの比率の影響を調べたところ、I/C = 0.5、I/C = 1 の場合、Pt の異常析出と思われる表面の金属光沢が観察されたが、I/C = 0.25 では金属光沢が現れず、均一なコアシェル化が示唆された。また、Cu-UPD/SLRR の回数の影響を調べたところ、2 回の Cu-UPD/SLRR では Pt 質量活性が低かったのに対し、4 回では質量活性が向上した。図 3-6-2 に Ru@Pt-ns (0.04 (mg-Pt) cm⁻²) 及び Pt/C (0.30 (mg-Pt) cm⁻²) を用いた MEA の発電特性を示す。このように、Ru@Pt(ns)/C についても、新規法を用いて Pt/C よりも質量活性の高いコアシェルナノシート触媒を作製することに成功した。これにより、Ru@Pt-ns/C の触媒としての評価、及び MEA としたときの物質移動を含めた発電特性の解析を行うことが可能となった。

【達成度】テーマ D や E で開発した 2 次元材料を従来触媒と同様に MEA として組み込むことができ、ナノシート触媒の特徴的な挙動が得られる可能性が示唆された。また、コアシェル化反応を触媒層中で行う新規製造法を開発し、それをテーマ D で開発した Ru@Pt(ns)/C に対して適用することで、発電特性の解析を行うことが可能となった。さらに、テーマ E で開発した Pt ナノ

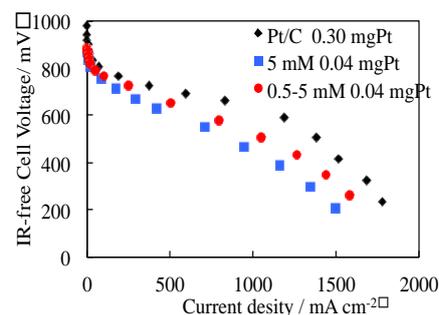


図 3-6-1. 触媒層に対して 5 mM Pt 溶液を用いて SLRR を行った Pd@Pt(5 mM)/C (0.04 (mg-Pt) cm⁻²)、二段階で SLRR を行った Pd@Pt(0.5-5 mM)/C (0.04 (mg-Pt) cm⁻²) 及び Pt/C (0.30 (mg-Pt) cm⁻²) を用いた MEA の発電特性。

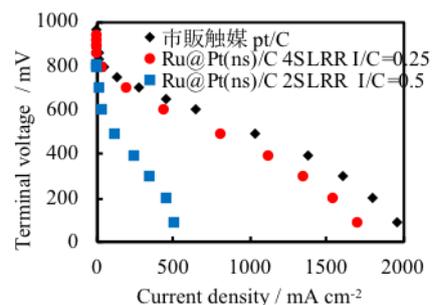


図 3-6-2. Ru ナノシート触媒層に対して SLRR を行った Ru@Pt(ns) (0.04 (mg-Pt) cm⁻²) と Pt/C (0.30 (mg-Pt) cm⁻²) を用いた MEA の発電特性。

シートの MEA での評価が可能であることも見出している。今後、これらの MEA を用いて物質移動を含めた解析を行うことで、最終目標としているナノシート触媒を用いた電極多孔質層の分極低減のための指針を得ることができると考える。

3. 2 成果の意義

本事業では、先端的な無機材料設計技術を燃料電池触媒へ適用し、新規触媒材料の設計コンセプトを確立することを研究目的にしている。

アプローチ I では、多孔性・疎水性シリカで被覆された Pt 触媒がハーフセルおよび MEA で高い耐久性を示すことを実証した。特に MEA 条件でシリカ被覆 Pt 触媒は未被覆触媒に比較して、2 倍程度高い耐久性を示した。また高耐久性酸化担体は、ハーフセル条件で標準触媒より 2 倍程度高い耐久性を示すことも分かった。シリカ被覆触媒を MEA で用いた際の、シリカ内での物質拡散、プロトン輸送抵抗などをシミュレーションにより見積もり、現行の Pt/CB を凌駕する特性があることを示せた点は興味深い。シリカ-Pt 相界面は低アイオノマー量での MEA 並びに低加湿運転が可能であることも実証できた。

アプローチ II では、Pt 系ナノシートの調製法の開発に成功するとともに、それらが標準触媒より高い活性を示し、また耐久性に優れることも実証した。さらにこのコアシェル型 Pt ナノシートを MEA 内で調製し、それらが標準触媒より高い活性を示すことを見出した点は、アプローチ II で提案する Pt ナノシート-イオノマー相界面が MEA カソード設計に有用であることを示している。

これらいずれの研究成果も、PEFC の早期本格的普及に向けた技術課題を解決するのに重要な指針を与えるものであり、本成果は意義深いと考える。

3. 3 研究開発項目別残課題

テーマ I-A :

テーマ I-A1、I-A2 では、Pt 触媒の酸素還元活性を高く保持したまま、耐久性を改善可能な Pt-シリカ層から構成される相界面を創成することを開発目標としている。本事業を遂行することで、Pt 触媒を被覆するシリカ層の細孔構造、親・疎水性の制御方法を開発できた。またそれらシリカ層での被覆により、Pt 触媒の耐久性が改善されることをハーフセルおよび MEA を利用した実験で明らかにすることができた。よって Pt-シリカ層から構成される相界面は耐久性の観点から有効であると考えている。今後は、テーマ I-B で開発した高耐久酸化担体を利用して、シリカ-Pt-酸化担体から構成される相界面を有する触媒を調製するとともに、それらの活性および耐久性をハーフセルおよび MEA で評価する必要がある。またテーマ I-C によりシリカ-Pt から構成される相界面を含む MEA 内での酸素、プロトン拡散抵抗を見積もることができ、アプローチ I で創成する相界面は、低アイオノマー量でのプロトン輸送と、低加湿での作動が可能であることが示唆された。今後はテーマ I-C でのシミュレーションで最適と考えられる条件を実験で再現し、それらの相界面の有効性を MEA で確認することを計画している。

テーマ I-B :

高表面積を有するナノサイズ化 Ti_nO_{2n-1} の調製に成功している。さらにこれらを担体を利用して Pt ナノ粒子の固定化も検討し、これらが高い負荷変動耐久性を示す結果を得ている。このように酸化担体を用いる新規コンセプトの正しさは実証できており、目標は概ね達成していると考えている。しかしながら、Pt/ Ti_nO_{2n-1} は高電位耐性が十分でなく、起動停止耐久試験に対する性能が Pt/C より低いという結果となった。テーマ I-A のシリカ被覆技術との融合を早急に進め、高電位耐性の向上を図る必要がある。また、MEA による評価解析が急務である。開発終了時 (2020 年 2 月) までには MEA 試験可能な触媒量を調製し、評価を実施する。

また、還元型酸化グラフェン (rGO) をバインダーに利用した NbO_x/rGO や TiO_x/rGO が高活性・高耐久担体として利用できることを示唆する結果を得ている。このように、金属酸化物による担体の高耐久化というコンセプトの正しさは実証できた。しかしながら、カーボンフリーな Pt/ Ti_nO_{2n-1} と比較すると性能の面で優位性は劣るため、担体合成条件のさらなる検討 (酸化物を一部還元するなど) が必要である。

テーマ I-C :

シリカ層の物性の詳細把握のために、分子動力学や第一原理などの計算科学的手法、また中性子散乱などの各種計測手法を活用した評価が必要である。また研究室スケールで進めた検討を拡張し、実際の作製プロセスの要求条件に則した最適設計を行う必要がある。

テーマ II-D :

コアシェルナノシート触媒というコンセプト提案に成功しており、市販触媒より 4 倍高い初期活性と、2~3 倍の耐久性を示すことを見出している。MEA による評価解析が急務であるが、現

在のところ、マイクログラムスケールでの触媒調整と評価しかできていない。開発終了時（2020年2月）までには MEA 試験可能な触媒量を調製し、評価を実施する。よりきれいなシェルを形成させることで Pt 量の更なる削減が見込まれる。また、Pd や Ni、Co のような、安価かつ活性の劇的な向上が見込まれる金属種とのコアシェルナノシート触媒の開発や、カーボンフリー触媒の開発により、さらに高性能化（低白金化）が期待できる。

テーマ II-E :

本事業を遂行することで、酸化グラフェンをテンプレートに利用して単結晶および多結晶 Pt ナノシートの調製法を開発することができた。さらにナノシートの大きさ、厚さの制御方法も開発できた。単結晶 Pt ナノシートはハーフセルで高活性・高耐久性を示すことが分かった。今後は、単結晶 Pt ナノシートの活性・耐久性を MEA で評価することが必要であり、単結晶 Pt ナノシートの大量調製を検討する。また多結晶 Pt ナノシートは大量に調製できるため、テーマ II-F と連携し、多結晶 Pt ナノシートの活性・耐久性を MEA で評価する予定である。

テーマ II-F :

ナノシート触媒を従来の Pt/C 触媒と同様に MEA に組み込んで、発電できることは確認しており、ナノシート特有の物質移動現象が発現している可能性も示唆されている。また、M@Pt コアシェルナノシート触媒を簡便に MEA 化する新規合成法を確立できた。開発終了時までには、テーマ II-D のコアシェルナノシート触媒及びテーマ II-E の多結晶 Pt ナノシートの活性・耐久性を MEA で評価する予定である。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

本事業のまとめは以下の通りである。

アプローチ I) シリカーPt-酸化物担体から構成される新規相界面の創成を目的に、細孔構造および親・疎水性が制御されたシリカ層で標準触媒を被覆する方法と高耐久チタン酸化物担体を開発することに成功した。シリカーPt相界面およびチタン酸化物-Pt相界面はハーフセルで高活性、高耐久性を有することも実証した。またシリカーPt相界面に関してはMEAでも高活性、高耐久性を示すことを実証した。さらにシミュレーションにより、シリカーPt-酸化物新規相界面はMEAで高活性を示すことが示唆された。またシリカーPt相界面内での酸素およびプロトンの拡散・輸送特性の数値化に成功し、これらの値を基に新規相界面は低アイオノマー、低加湿でのMEA作動が可能であることも分かった。

アプローチ II) 二次元の新しい相界面 (Pt ナノシート触媒) という新しいコンセプト創出に取り組み、単結晶 Pt ナノシート、多結晶 Pt ナノシートに加え、コアシェル型の Pt 系ナノシートの調製法を開発することができた。また開発した Pt 系ナノシートが、標準触媒より高い酸素還元活性 (3~4 倍) を示すとともに、優れた耐久性 (2 倍) を示すこともハーフセルで実証した。さらに MEA カソード環境でのコアシェル触媒調製にも成功し、それらが単セルで高活性を示すことも分かった。

一方、残課題は以下の通りである。

アプローチ I)

短期的課題：シリカーPt-酸化物から構成される相界面の調製と、それらの活性および耐久性をハーフセルおよびMEAで評価することが必要であり、本事業で実施する予定である。

中長期的課題：より過酷な環境 (高温、高電位、低アイオノマー、低加湿) 下での新規相界面の性能評価と、その結果を基に新規相界面の改良を行う。さらに開発触媒のサンプル提供を実施したいと考えており、開発触媒の大量合成法の確立が必要である。

アプローチ II)

短期的課題：Pt 系コアシェルナノシート触媒の大量合成と、MEA による評価が必要であり、本事業で着手することを計画している。

中長期的課題：より過酷な環境に耐えうる代替コア材料の開発や、無担持 (カーボンフリー) ナノシート触媒の開発に加え、ナノシートを MEA に利用した際に物質移動を加速化するナノシート配向制御へ展開することを考えている。

上述したように本事業を実施することで、アプローチ I およびアプローチ II で提案する新規相界面が PEFC カソードの高活性化・高耐久化・低コスト化の達成に資する技術であることが示され、コンセプト創出に成功した。コンセプト創出を実用化に結びつけるまでには上述したような技術課題が残っている。これらの課題解決のために、本事業が終了する 2020 年度以降 5 年間程度で、材料開発とその特性評価、並びにそれらの開発材料固有の現象を、詳細に定量的に把握することを計画している。そのためには高度計測技術や計算技術との連携のもと、そして高精度かつ安定した電極特性・セル特性を評価する環境にて、多くの合成条件や操作条件の中で同時並行によって推進していく必要がある。特に今後想定される過酷な環境 (高温、低湿度) での特性把握とその現象を明らかにし、高性能化を図ることで PEFC の実用化に大きく貢献できると考える。本事業を遂行することで、開発触媒を利用した計測技術や電極特性評価技術を発展させ、新規相界面設計に関する知見を蓄積することができた。また本事業で開発した相界面は、低加湿、低アイオノマーなどの厳しい条件での作動が可能であるという重要な知見を得た。今後期待される過酷環境下での材料特性評価は困難であることが予想されるが、蓄積した材料開発のノウハウや、それらの評価技術を応用することで、過酷環境を想定したカソード触媒の評価方法を効率よく開発でき、過酷環境下でのカソード特性を迅速に明らかにできると考えている。ここで多くの知見を取得し、より高活性、高耐久性に資する新規電極触媒を提案することを目指す。

上述の課題解決に加え、実用化上のボトルネック課題 (実際のアプリケーションを見据えた課題) の把握と解決に関しては、最新の動向をエンドユーザー (自動車メーカーや家庭用定置用メーカー) との情報交換の中で取得していく必要がある。エンドユーザーに十分な量の開発触媒を提供するために、触媒メーカーと共同でサンプルの供給を開始しなければならない。そこで 2020 年度以降は、触媒メーカーと連携し、開発触媒の大量合成法の開発も着手する。その後、家庭用燃料電池メーカーおよび自動車メーカーに開発触媒を提供し、実機での作動成績のフィードバックをもとに共同研究を行い、実用化に備えることを考えている。さらに、性能向上因子の根本原

因理解にはより深い科学的証左が望ましく、in-situ EXAFS/XANES などの放射光施設を利用した高度分析解析技術や理論計算グループとの密接な連携が必要となる。合わせて大量合成手法の確立も急務であり、材料メーカーとさらに堅牢な協同関係の構築や技術移転も重要と考える。2025年度以降には、開発触媒の本格的事業につなげたいと考えている。

5. 研究発表・特許等

ー研究発表・講演、文献等、その他ー

No.	年月	発表先	題目	発表者 (下線：代表者)
1	2016.9.8	化学工学会 第48回秋季大会、徳島大学	電極構造と出力特性の相関解析技術および材料・プロセス開発への展開	<u>井上 元</u>
2	2016.9.22	第118回触媒討論会、岩手大学 (招待講演)	ナノスケール炭素をコアに利用した被覆層による触媒調製	<u>竹中 壮</u>
3	2016.10.5	PRiME2016, Honolulu, USA	Reaction and Mass Transport Simulation of Polymer Electrolyte Fuel Cell for the Analysis of the Key Factors Affecting the Output Performance in the Catalyst Layer	R. Kotoi, <u>G. Inoue</u> , M. Kawase
4	2016.10.5	ECS Transactions, 75 (14) 385-392 (2016).	Reaction and Mass Transport Simulation of Polymer Electrolyte Fuel Cell for the Analysis of the Key Factors Affecting the Output Performance in the Catalyst Layer	R. Kotoi, <u>G. Inoue</u> , M. Kawase
5	2016.11.18	第46回石油・石油化学討論会、京都	グラフェンを鋳型に用いたPtナノフィルムの調製	中谷憲人、 松根英樹、 岸田昌浩、 <u>竹中 壮</u>
6	2016.11.22	2016 年度触媒学会西日本支部触媒技術セミナー、名古屋大学 (招待講演)	固体高分子形燃料電池カソードの高機能化に向けた触媒開発	<u>竹中 壮</u>
7	2016.11.30	第57回電池討論会、幕張	シリカ被覆カーボンブラック担持Ptカソード触媒のMEA作成法の最適化	北野拓真、 松根英樹、 岸田昌浩、 <u>井上 元</u> 、 <u>竹中 壮</u>
8	2016.12.3	ISChE2016, Chicago, USA	Numerical Simulation of Reaction and Mass Transport inside a Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cell for Analysis of Key Factors Affecting Output Performance	R. Kotoi, <u>G. Inoue</u> , M. Kawase

9	2016.12.14	Int. J. Hydrogen Energy 41, 21352–21365 (2016).	Understanding formation mechanism of heterogeneous porous structure of catalyst layer in polymer electrolyte fuel cell	<u>G. Inoue</u> , M. Kawase
10	2017.3.4	第19回化学工学会学生発表会（豊中大会）、大阪大学	シリカ被覆カーボン担持白金触媒からなるPEFC触媒層の輸送抵抗要因の解明	中村啄海、 <u>井上元</u> 、 河瀬元明
11	2017.3.6	化学工学会第82年会国際シンポジウム、芝浦工業大学（招待講演）	How do nano/micro structure technologies contribute to connect material science with device development beyond the "black-box"? ~Challenges and future visions	<u>G. Inoue</u>
12	2017.3.25	電気化学会第84回大会、首都大学東京	メチル基を含むシリカで被覆されたPtカソード触媒の酸素還元活性と耐久性	金仁泰、 岸田昌浩、 <u>竹中壮</u>
13	2017.3.25	電気化学会第84回大会、首都大学東京	酸化グラフェンを鋳型に利用したPtの2次元ナノ構造体の調製	在浩輝、 中谷憲人、 岸田昌浩、 金仁泰、 <u>竹中壮</u>
14	2017.4.28	石油学会九州・沖縄支部 第37回支部講演会、九州大学（招待講演）	微細構造に着目した各種電池の高出力化に向けた取り組み	<u>井上元</u>
15	2017.6.15	2017年度第1回キャタリストクラブ例会、大阪大学（招待講演）	ナノスケール炭素をテンプレートに利用した触媒創成	<u>竹中壮</u>
16	2017.8.29	68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Model Electrode Study of Nanosheets with Ru@Pt Core-Shell Structure	<u>W. Sugimoto</u> , E. Kuroiwa, D. Takimoto, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki, J. Nutariya
17	2017.9.11	2017年電気化学秋季大会	マイクロ波炭素熱還元により調整したTi ₄ O ₇ ナノ粒子の電気化学特性	望月大、 福島潤、 大西智弘、 滝本大裕、 滝澤博胤、 <u>杉本渉</u>

18	2017.9.12	第120回触媒討論会	酸化グラフェン層間を利用したPtナノシートの調製	在田浩輝、 中谷憲人、 金 仁泰、 竹中 壮
19	2017.9.12	第120回触媒討論会	酸化グラフェンを利用したコアシェル型Pt-金属酸化物ナノシート触媒の調製	竹中 壮、 杉山晃次郎、 井田 涼、 岸田昌浩
20	2017.9.13	第120回触媒討論会	置換析出法による Ru@Pt ナノシートモデル電極触媒の合成 ナノシートモデル電極触媒の合成	黒岩愛里、 J. Nutariya、 滝本大裕、 望月 大、 杉本 涉
21	2017.9.21	第387回電池技術委員会	多孔電極構造の理解と最適化に関する取組み	井上 元
22	2017.10.3	232nd ECS meeting	Improvement of porous structure of PEFC catalyst layer with silica Pt/C by inkjet method	G. Inoue, T. Nakamura, Y. Miyamoto, A. Kimura, S. Takenaka, M. Kawase
23	2017.10.15	The 8th China-Japan Symposium on Chemical Engineering	Effects of porous structure of electrode layer and its optimization	G. Inoue
24	2017.12.2	西日本ナノシート研究会ウインターキャンプ2017	コアシェルナノシートの創製と燃料電池触媒反応への展開	杉本 涉、 滝本大裕、 望月 大
25	2018.3.9	電気化学会第85回大会	Ru@Ptナノシートモデル電極触媒のORRならびHOR活性評価	黒岩愛里、 J. Nutariya、 滝本大裕、 望月 大、 杉本 涉
26	2018.3.9	電気化学会第85回大会	酸素還元反応用電極触媒に向けたNi@Ptコアシェルナノシートの創製	佐藤彩樹、 滝本大裕、 望月 大、 杉本 涉
27	2018.3.9	電気化学会第85回大会	シリカでの被覆による固体高分子形燃料電池用白金標準触媒の耐久性向上	後藤雅稀、 増田泰之、 竹中 壮
28	2018.3.9	電気化学会第85回大会	酸化グラフェンを鋳型とした多結晶Ptナノシートの調製および電気化学的触媒活性評価	杉山晃次郎、 竹中 壮

29	2018.3.10	電気化学会第85回大会	触媒層に対して直接UPDを利用してコアシェル化したPEFC用低白金電極の作製	大西智弘、 <u>井上 元</u> 、宗 Magnus、殊井亮太郎、河瀬元明
30	2018.3.10	電気化学会第85回大会	触媒層に対して直接UPDを利用してコアシェル化したPEFC用低白金電極の作製	可知和広、滝本大裕、望月 大、 <u>杉本 渉</u> 、 <u>福長 博</u>
31	2018.4.12	Inter. J. Hydrogen Energy, vol. 43, pp. 7473-7482	Improvement in the durability of carbon black-supported Pt cathode catalysts by silica-coating for use in PEFCs	<u>S. Takenaka</u> , M. Goto, Y. Masuda, S. Emura, M. Kishida
32	2018.6.17	電気化学会北海道支部第34回ライラックセミナー・第24回若手研究者交流会	ナノシートの燃料電池触媒への応用 (受賞講演)	<u>杉本 渉</u>
33	2018.6.22	Grand Renewable Energy 2018 (GRE 2018))	CARBON SUPPORT EFFECTS ON PEFC PERFORMANCE ANALYZED BY REACTION AND MASS TRANSPORT SIMULATION IN CATALYST LAYER	T. Ohnishi, <u>G. Inoue</u> , M. So, R. Kotoi, M. Kawase, Y. Tsuge
34	2018.6.24	<i>Electrochemistry</i> , 86(6) , 281–290 (2018).	Conducting Nanosheets and Nanoparticles for Supercapacitors and Fuel Cell Electrocatalysts	<u>W. Sugimoto</u>
35	2018.7.1	Electrochim. Acta, 283, 826-833 (2018).	Model electrode study of Ru@Pt core-shell nanosheet catalysts: Pure two-dimensional growth via surface limited redox replacement	J. Nutariya, E. Kuroiwa, D. Takimoto, Z. Shen, D. Mochizuki, <u>W. Sugimoto</u>
36	2018.7.19	Chem. Lett., 47, 975-978	Preparation of Pt nanosheets using graphene oxide	<u>S. Takenaka</u> , H. Arita, K. Sugiyama, K. Nakatani
37	2018.8.8	The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8)	Oxygen reduction reaction of Pt/Ti ₄ O ₇ nanoparticles	D. Mochizuki, J. Fukushima, T. Ohnishi, D. Takimoto, H. Takizawa, <u>W. Sugimoto</u>

38	2018.9.18	化学工学会 第50回秋季大会	触媒層中でコアシェル化反応を行う PEFC 用低白金電極の新規作製法の開発	辻 雅保、 可知和弘、 嶋田五百里、 長田光正、 高橋伸英、 杉本 渉、 福長 博
39	2018.9.26	第122回触媒討論会	酸化グラフェンテンプレートを利用したPt系金属ナノシートの調製	杉山晃次郎、 黒田亜樹、 竹中 壮
40	2018.9.26	第122回触媒討論会	酸化グラフェンを鋳型に利用して調製したPtナノシートのPEFC用電極触媒への応用	竹中 壮、 在田浩輝
41	2018.9.26	第122回触媒討論会	PEFC単セルによるシリカ被覆カーボンブラック担持Pt標準触媒の活性・耐久性評価	後藤雅稀、 増田泰之、 竹中 壮
42	2018.10.1	The Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science 2018 (AiMES 2018)	Performance of Carbon-Supported Pt Nanoparticles Covered by Silica Layers with Low Ionomer in Polymer Electrolyte Fuel Cell	T. Ohnishi, M. So, <u>S. Takenaka</u> , Y. Tsuge, <u>G. Inoue</u>
43	2018.10.2	The Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science 2018 (AiMES 2018)	Novel Preparation Method of Core-Shell Platinum Cathode for PEFC Using UPD Directly to Catalyst Layer	<u>H. Fukunaga</u> , K. Kachi, D. Takimoto, D. Mochizuki, <u>W. Sugimoto</u>
44	2018.10.24	KRIワークショップ2 (招待講演)	PEFC用Pt触媒の高耐久化に向けた取り組み	竹中 壮
45	2018.10.30	International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN) 2018	Synthesis of Core-Shell Nanosheets Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction (招待講演)	D. Takimoto, D. Mochizuki, <u>W. Sugimoto</u>
46	2018.11.3	第49回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会	燃料電池用電極触媒に向けたコアシェル構造を設けた金属ナノシートの調製	滝本大裕、 望月 大、 杉本 渉
47	2018.11.22	第6回 元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム (招待講演)	相界面設計によるPEFC用Ptカソード触媒の高活性化・高耐久化	竹中 壮
48	2018.11.27	第59回電池討論会	PEFC単セルでの親・疎水性シリカ被覆Ptカソード触媒の活性および耐久性評価	後藤雅稀、 大西智弘、 井上 元、 竹中 壮

49	2018.11.29	第52回化学工学の進歩シリーズ	白金代替触媒	福長 博
50	2019.3.19	化学工学会 第84年会	触媒層中でコアシェル化反応を行うPEFC用電極新規作製法における白金析出挙動	福長 博、 辻 雅保、 滝本大裕、 杉本 渉
51	2019.3.27	電気化学会第86回大会	低加湿・低アイオノマー量条件下でのシリカ被覆 Pt カソード触媒の活性評価	後藤雅稀、 竹中 壮
52	R1.5.1	<i>Inorg. Chem.</i> , 58(10) , 7062-7068 (2019).	Conductive Nanosized Magnéli-Phase Ti ₄ O ₇ with a Core@Shell Structure	D. Takimoto, Y. Toda, S. Tominaka, D. Mochizuki, W. Sugimoto

－特許等－

No.	出願日	出願番号	発明の名称	委託会社名
1	2016年8月23日	特願2016-162840	貴金属ナノシートの製造方法	学校法人同志社
2	2016年1月19日	特願2016-007531	コアシェル構造型ナノシート	国立大学法人信州大学
3	2018年2月22日	特願2018-30220	コアシェル構造型触媒層の製造方法	国立大学法人信州大学
4	2018年3月8日	特願2018-42276	ニッケル白金コアシェルナノシート構造型触媒及びその製造方法	国立大学法人信州大学

－その他特記事項－

1. プレスリリース「高性能な燃料電池向けナノシート触媒の開発に成功 ～ 世界初コアシェルナノシート触媒で活性と耐久性の向上を実現 ～」 2016年12月19日、信州大学
2. 日本混相流学会 奨励賞、井上 元、2017年8月20日
3. 2018年度電気化学会学術賞、杉本 渉、2018年3月10日

課題番号：調査事業（ト）

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業

燃料電池システムの海外展開に係る要求仕様調査」

2018 年度～2019 年度のうち 2018 年度分中間調査報告書

作成者 一般社団法人 日本電機工業会

[記載項目]

1. 研究開発の内容及び成果等

「燃料電池システムの海外展開に係る要求仕様調査」として以下を実施した。

(1) 燃料電池年間出荷データに見る傾向

燃料電池の世界規模での状況について、以下に示す。

(出典:E4tech/Fuel Cell Industry Review 2018, P6,12,24,44,45

<http://www.fuelcellindustryreview.com/>)

なお、ここで用途：“Application”については以下の分類である。

Application type	Portable	Stationary	Transport
Definition	Units that are built into, or charge up, products that are designed to be moved, including small auxiliary power units (APUs)	Units that provide electricity (and sometimes heat) but are not designed to be moved	Units that provide propulsive power or range extension to a vehicle

Shipments by region of adoption 2014 - 2018 (1,000 units)

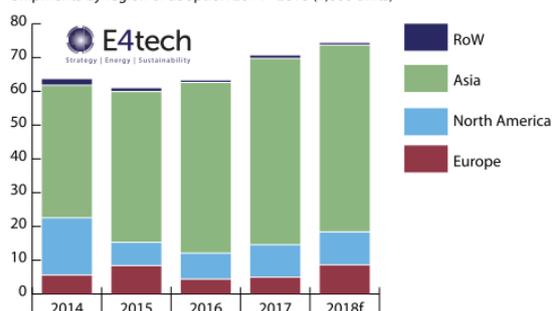


図 1-1 年間出荷台数推移(地域)

Megawatts by region of adoption 2014 - 2018

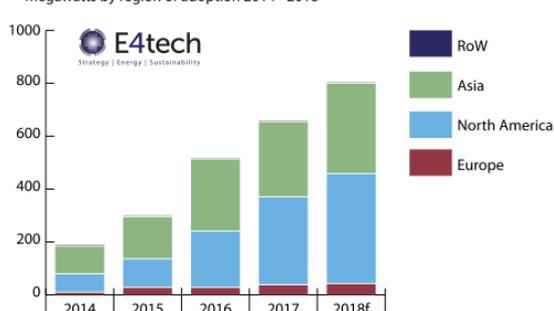


図 1-2 年間出荷容量推移(地域)

表 1-1 年間出荷台数推移(地域)

表 1-2 年間出荷容量推移(地域)

Shipments by region of adoption					
1,000 Units	2014	2015	2016	2017	2018f
Europe	5.6	8.4	4.4	5.1	8.6
N America	16.9	6.9	7.7	9.4	9.8
Asia	39.3	44.6	50.6	55.3	55.3
RoW	1.8	1.0	0.5	0.8	0.6
Total	63.6	60.9	63.2	70.5	74.3

Megawatts by region of adoption					
Megawatts	2014	2015	2016	2017	2018f
Europe	9.9	27.7	27.4	38.9	43.4
N America	69.8	108.4	213.6	331.8	415.0
Asia	104.5	159.7	273.8	285.8	343.3
RoW	1.2	2.3	1.7	2.1	1.4
Total	185.4	298.1	516.5	658.6	803.1

図 1-1、1-2、表 1-1、1-2 に示されるように、2014 年以降年間出荷容量は着実に増加傾向を示している。2014 年から 2015 年にかけて北米地域での年間出荷台数に一時的な減少傾向が認められたが、出荷容量は増加しており、出荷機 1 台当たりの平均容量がこの期間に大きく増加したことによるものである。台数ではアジア地域が 7-80%を占めており、これは日本のエネファームが中心となっている。

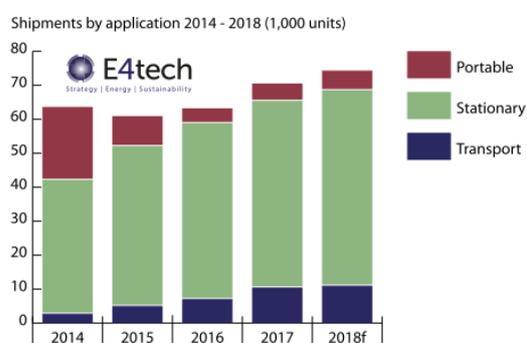


図 1-3 年間出荷台数推移(用途)

表 1-3 年間出荷台数推移(用途)

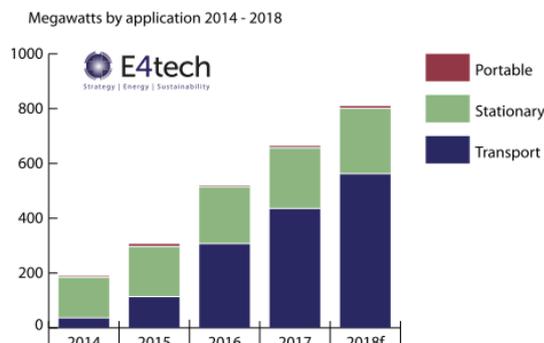


図 1-4 年間出荷容量推移(用途)

表 1-4 年間出荷容量推移(用途)

Shipments by application					
1,000 Units	2014	2015	2016	2017	2018f
Portable	21.2	8.7	4.2	5.0	5.6
Stationary	39.5	47.0	51.8	54.9	57.5
Transport	2.9	5.2	7.2	10.6	11.2
Total	63.6	60.9	63.2	70.5	74.3

Megawatts by application					
Megawatts	2014	2015	2016	2017	2018f
Portable	0.4	0.9	0.3	0.6	0.7
Stationary	147.8	183.6	209.0	222.3	239.8
Transport	37.2	113.6	307.2	435.7	562.6
Total	185.4	298.1	516.5	658.6	803.1

図 1-3、1-4、表 1-3、1-4 に示されるように、用途では”Stationary”が台数は圧倒的であるが、容量では”Stationary”は微増だが、”Transport”が急速に増加してきている。”Transport”1 台当たりの容量は 10kW クラスから 50kW クラスへ増加してきており、FCV のみでなく、フォークリフトやレンジエクステンダーが急増している状況である。

(2) 技術仕様調査

1.(1) 燃料電池年間出荷データに見る傾向で示した様な状況の中、2018 年度は表 2 に示す調査を実施した。

表2 2018年度調査活動リスト

参加会合/訪問先	開催地/訪問地	開催期間/訪問期間
CHFCE2018	上海/中華人民共和国	7/25-28
f-cell	シュトゥットガルト/ドイツ	9/17-21
Hydrogen+FuelCellsNORTHAMERICA	アナハイム/カリフォルニア,USA	9/25-27
Power2Gas Conference	コペンハーゲン/デンマーク	10/16-18
IEA-Task33	ミュンヘン/ドイツ	10/24-25
Austrian_Energy_Agency	ウィーン/オーストリア	10/15
H2-World	釜山/韓国	10/10-12
CEA	グルノーブル/フランス	10/23
Hydrogen & Fuel Cells Energy Summit Madrid	マドリード/スペイン	2/5-7
中華経済研究院	台北・台南/中華民国	3/5-7

7月の契約締結後、9か月で10件の調査を実施し、対象エリアとしては、アジアが3件、欧州が6件、北米が1件である。

以下、各地域についてその特徴、特記事項などをまとめる。

(2-1) 中国:

概要

- 燃料電池車両(日本で一般にFCVと言われる乗用車ではなく、大型バス、トラック、倉庫用のフォークリフト等)の普及に向けた施策を強力に推進している。
- 日本における燃料電池アプリケーションの中心をなす定置用燃料電池システムは、今回の調査では情報を入手出来なかった。
- カナダのバラード社と契約し、国内に燃料電池スタックの製造工場を建設して上記施策を進めており、短期間で相当な水準まで普及させることに注力している。
- 中国国内には、工業副生物としての水素、及び工業設備としての水素製造設備が多数あり、燃料電池車両用水素の供給能力がある程度見込められる。

車両用途、特にヘビーデューティな燃料電池バスおよび燃料電池トラックに集中されており、FCV(日本で一般にFCVと言われる燃料電池乗用車)については活発ではないようである。

電気自動車(BEV)ではなく純水素による燃料電池車両への移行開始を、2025年をターゲットし準備を進めているとのことである。水素社会を実現するため水素インフラ(水素供給網、水素ステーション等)の整備に中国政府が投資する意向で、初期段階(2025年ごろ)には、公共バスや倉庫用フォークリフトを燃料電池車両に置換するための補助金を準備し、公共バスでは数千台/年の置換計画があるとの情報があった。(燃料電池車両に対する補助金は現在も継続的に実施されており、1台当たり、乗用車で最高20万元、商用車、トラック等はサイズにより額がことなるが、大型の車両では50万元の補助金が設定されている)

その一方、エネファーム等の定置用システムに関する活発な開発活動は確認されなかった。SOFCに関する展示等も確認できなかった。

中国認証機関の情報では、家庭用・業務用問わず、燃料電池コジェネの安全規格はまだ調査段階で、施行される時期は2019年後半以降を目標としているが、まだ目処が立っていない状況。ただ、安全規格の内容は、IEC国際規格で制定された燃料電池安全基準を引き継ぐ形での規格となる見込みとのことであった。

(2-2) 台湾:

概要

- 定置用燃料電池システム(日本の家庭用コジェネシステムではなく、電気設備のバックアップ電源が中心)の開発に国レベルで注力。すでに200台規模の実証試験を実施しており、普及へ向けて活動が進められている。
- 移動体については、FCVやバス、トラック等ではなく、国内で多数運用されている燃料電池スクーターとその燃料供給システムとの実証試験が進められている。

定置用システムの開発活動が活発に行われている状況が確認された。日本で2000年代初頭に実施された大規模実証試験に規模的には及ばないが200台を越えるシステムが設置され、実証試験が実施されてきた。

実証試験の多くは、バックアップ電源用途で、通信設備基地局や鉄道の信号のバックアップ用とのことである。

台湾政府は原子力発電所の削減計画があり、燃料電池に注目しているが、コジェネシステムとした場合、熱利用は気候的にも需要がさほど高く無いことが課題とのこと。

台湾でのスクーター市場は約15万台あり、長い寿命を求められないこと、2030年までにエンジンタイプを全廃の政府方針があるとのことで、台湾で長年燃料電池開発を進めてきているAPFCT社では、燃料電池スクーターの開発に注力している。燃料電池スクーターの燃料となる水素は、再生可能エネルギー等を用いて製造した水素をカートリッジ化した水素吸蔵合金に蓄え、スクーターにカートリッジを接続することで、燃料として使用可能である。

平均気温が高い台湾なので、水素を放出させるために追加の加熱装置等は不要であり、燃料電池の排熱と大気温度とで走行を可能としている模様である。

水素カートリッジの購入、使い終わったカートリッジの引取りはコンビニエンスストアで行なう仕組みである。

(2-3) 欧州

概要

- 定置用燃料電池コジェネシステムに関する実証試験が行われており、補助金制度も運用されている。定置用燃料電池コジェネシステムへの関心は高いが、既存の地域熱供給設備や、日本と異なる商流に起因して新規性の高いシステムの導入に対するハードルが存在すると考えられる。
- 再生可能エネルギーの有効利用を目的に、水電解による水素製造の実証試験が多数実施されている。

- レンジエクステンダーや鉄道等の各種移動体の実証試験も多数実施中。

水素関連では、水電解への注目度が非常に高いことが注目される。例えば“f-cell”では、2018年は水電解がメインテーマの一つとして取り上げられ、コスト、耐久性、スケールアップの可能性について積極的な発表と議論が展開された。欧州では再生可能エネルギー（特に風力）の余剰電力を活用した P to G の研究・実証が盛んであるが、エネルギーの川上で CO2 フリーにしておけば、川下で電力・熱・交通のセクターにおいてどんな使い方をしていても CO2 フリーが実現するという考えが強い。日本は化石燃料からの水素、いわゆるブラウン水素であっても、水素社会を実現していくステップであるとしているのとは対照的である。欧州も日本も目指すゴールは同じでもアプローチは異なる。従って、欧州では水電解のコスト引き下げ（現状 1000€/kw を 2025 年にコスト半減）、スケールアップ（現状 1～3 MW を 10MW に）への活動が盛んである。これに対応する様に、既存インフラのガスパイプラインに CO2 フリー水素を注入し、その比率を上げていく動きも見られ、実証が始められているとのことである。

また、レンジエクステンダーに関する動きも多数認められる。水素ステーションが整備されていない地域でも、荷物配送用の車両（米：UPS 等）や市民向けのバスサービス等であれば、行動範囲が限定され、定期的に特定の場所（会社車庫など）に戻ることから、そこに水素インフラを用意することで、運用が可能となること、レンジエクステンダーであれば、負荷応答性なども高いスペックを求められずに済むこと等から、一般ユーザー向けの FCV 等よりも早期に立上げが可能との観点である。

定置用燃料電池コジェネシステムについては、欧州の燃料電池メーカー製品を中心とした実証試験が実施されており、また、日本の燃料電池メーカーが現地のボイラーメーカーと組んで導入を進めようとしていることから、今後の進展が期待される。

(2-4) 米国

概要

- 地球温暖化に否定的な意見を提示している現政権ではあるが、国内において地球温暖化対策に繋がる、再生可能エネルギーの有効活用、水素社会実現への活動などは、活発に継続している模様である。
- 従来より地球温暖化対策を進めてきている南カリフォルニアガスをはじめとして、多くの機関、企業等が、多岐にわたる研究開発、実証試験等を実施しており、地球温暖化を喫緊の課題として対策検討を行っている。

合衆国政府は地球温暖化施策に対して否定的な態度を取っているが、その一方で合衆国内の燃料電池業界としては水素、燃料電池への指向性は強いものがあると考えられる。

欧州、日本と同様、再生可能エネルギーの活用を強く指向しており、そのための方策として、再生可能エネルギーの変動を緩和する目的で、再生可能エネルギー起因の電力を用いて水素を製造、これを蓄えて必要な時に電力源として消費するという Power to Power システムの検討を進めている。

製造した水素をメタン化する検討も同様に進められている。水素からメタンを精製、メタンから水素を取出す際の効率が掛かってくるため、全体としての変換効率はメタンを介さない場合と比して低下してしまうのは避けられないが、発電するためには既存の改質型の燃料電池が利用できるメリットがある反面、既存のガスインフラを活用可能であり、既に技術的には開発がかなり進んでいる改質型燃料電池を用いて発電を行えるメリットがあり、欧州、日本と類似の検討が進められている。

(2-5) 韓国

概要

- 定置用燃料電池コジェネシステムに関する実証試験が行われており、導入に対する補助金制度も運用されている。
- 燃料電池も新エネとして位置づけ、普及に注力しているが、日本のエネファームを輸入するといった形ではなく、家庭用などの比較的小容量のものは自国技術をベースとしている。一方、大容量の機種については、海外技術の導入をベースとしている。(米国技術：United Technology→Doosan による買収, Bloom Energy 等)

ソウルでは、新エネ導入に多額の補助金を準備し、新エネの一部として位置づけられる燃料電池の導入が加速されている。また、「韓国では、500MW以上の発電容量を持つ発電事業者に対し、一定割合の電力を再生可能エネルギー、または燃料電池を含む新エネルギーで発電することを義務付ける RPS (Renewables Portfolio Standard) 制度が採用」*1)されていることから、日本の富士電機製の 100kWPAFC 機や、米国 Bloom Energy の 8.35MWSOFC 機が導入されている。

また、燃料電池フォークリフト用の燃料電池も開発されている。

2018年11月に開催された、IEC/TC105のプレナリ会議においては、韓国から建設機械向けの燃料電池装置に関する試験方法を新規国際標準として策定する旨の意見表明があり、国際標準化の活動が開始される予定である。

*1) : Bloom Energy Japan:

<http://www.bloomenergy.co.jp/information/news/press-release-01-09-2018-356>

(3) 環境性能調査

定置用燃料電池システムの内、都市ガス改質形エネファームを対象としたライフサイクルにおける環境影響を簡易的に評価するにあたり、使用パターンのシナリオや使用される地域の違いを評価する場合には地球温暖化、気候変動を、また触媒に用いられる金属の使用量の違いを評価する場合には非生物資源枯渇（鉍物）を評価の指標として用いることが有効であると考えられる。

2. 成果

(1) 研究発表・講演
該当なし

(2) 特許等
該当なし

(3) 受賞実績
該当なし

3. その他特記事項（当該年度分についてのみ記載）

(1) 成果普及の努力（プレス発表等）
2019年度 NEDO 次世代電池・水素部成果報告会にて発表予定

(2) その他
なし

契約管理番号	18101192-0
--------	------------

(2-(イ)) 「固体高分子燃料電池利用高度化技術開発事業／プロセス実用化技術開発」
／カーボンセパレータ製造プロセス及び当該品質管理プロセスに関する実用化要素技術開発」

助成先：日清紡ホールディングス株式会社

● 成果サリ (実施期間) : 2018年度～2019年度終了)

- ・ハイサイクルで連続生産可能な成形プロセスの開発
- ・欠陥検出装置の自動判定条件の最適化

● 背景/研究内容・目的

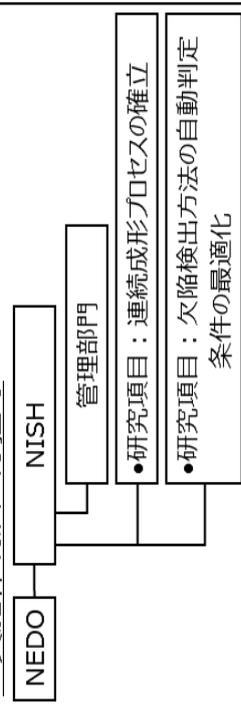
2017年度までの事業において、目標主成形時間を満足するカーボン材料を開発し、新成形プロセスを用いて単サイクルでの目標タクトを達成した。欠陥検出方法開発においては、セパレータ中の欠陥検出可能な自動機を開発し、目標タクトで検査可能であることを実証した。以上の結果により当初の個別目標を達成した。ただし、新成形プロセス開発ではセパレータの歪発生により、安定的な自動連続成形実現には至っていない。また、欠陥検出方法開発では過検出による良品のNG判定が発生する場合があります。判定基準の精度向上が必要となった。

そこで、本事業ではこれまで開発を進めて構築してきた要素技術を更に改良・開発することで、従来比1/10の工程時間で成形・検査プロセスを両立させる連続生産可能なシステムの構築を実現する。

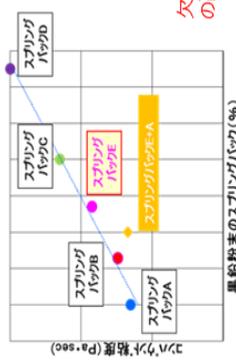
● 研究目標

実施項目	目標
連続成形可能材料の開発	従来比1/10以下の工程時間にて、1時間以上の連続運転を達成する。
連続成形プロセスの確立	従来比1/10以下の工程時間にて、1時間以上の連続運転を達成する。(検出漏れゼロ、過検出率2%以下)

● 実施体制及び分担等

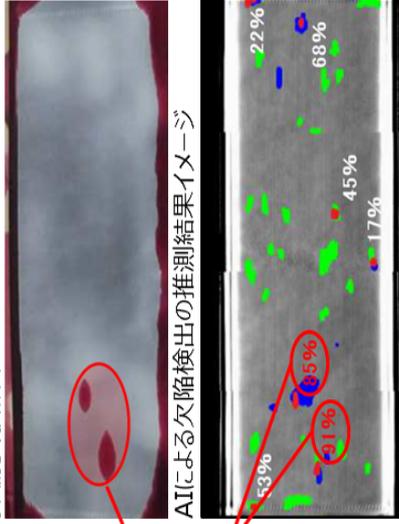


● これまでの実施内容／研究成果



カーボンをブレンドすることにより、成形体の歪を低減した。

探傷試験結果



AIによる新たな判定ロジックを確立させ、判定精度を向上させる。

● 研究成果まとめ

- ①カーボン材料の粒度の最適化
- ②成形自動化システムの連続運転
- ③AIによる新たな判定ロジックの確立
- ④欠陥検出装置の連続運転

● 実用化・事業化の見通し

本事業終了後は、開発した設備を組み込んだ量産試験設備を構築し、実証試験と少量生産を実施する。量産試験設備での検証と平行して顧客ニーズ、マーケット調査を行い、適切な規模の量産設備導入を図る。

実施項目	成果内容	自己評価
連続成形可能材料の開発	主成形時間9秒で、連続成形可能な材料を開発した。	○
連続成形プロセスの確立	安定したセパレータ搬送及び固定方法を導入したプロセスを確立した。	○
欠陥検出方法における自動判定条件の最適化	過検出の抑制と新規判定ロジック導入を実施し、判定精度を向上させた。	○

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	0	2	0

課題番号：②-(イ)

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業
／プロセス実用化技術開発
／カーボンセパレータ製造プロセス及び当該品質管理プロセスに
関する実用化技術開発」

1. 研究開発概要

表 1 に研究開発概要を示す。

表 1. 研究開発概要

研究開発テーマ	研究開発目標	目標設定の根拠
ハイサイクルで連続生産可能な成形プロセスの開発	従来比 1/10 以下の工程時間にて、1 時間以上の連続運転を達成する。	2017 年度までの事業において、目標主成形時間を満足するカーボン材料を開発し、新成形プロセスを用いて単サイクルでの目標タクトを達成した。しかし、セパレータの歪発生により、安定的な自動連続成形実現には至っていないため。
欠陥検出装置の自動判定条件の最適化	従来比 1/10 以下の工程時間にて、1 時間以上の連続運転を達成する。 (検出漏れゼロ、過検出率 2%以下)	2017 年度までの事業において、セパレータ中の欠陥検出可能な自動機を開発し、目標タクトで検査可能であることを実証した。しかし、過検出による良品の NG 判定が発生する場合があります、判定基準の精度向上が必要なことが明らかになったため。

2. 研究開発目標

2.1 最終目標（2019年度）

図1に最終目標（2019年度）及び実施計画を示す。

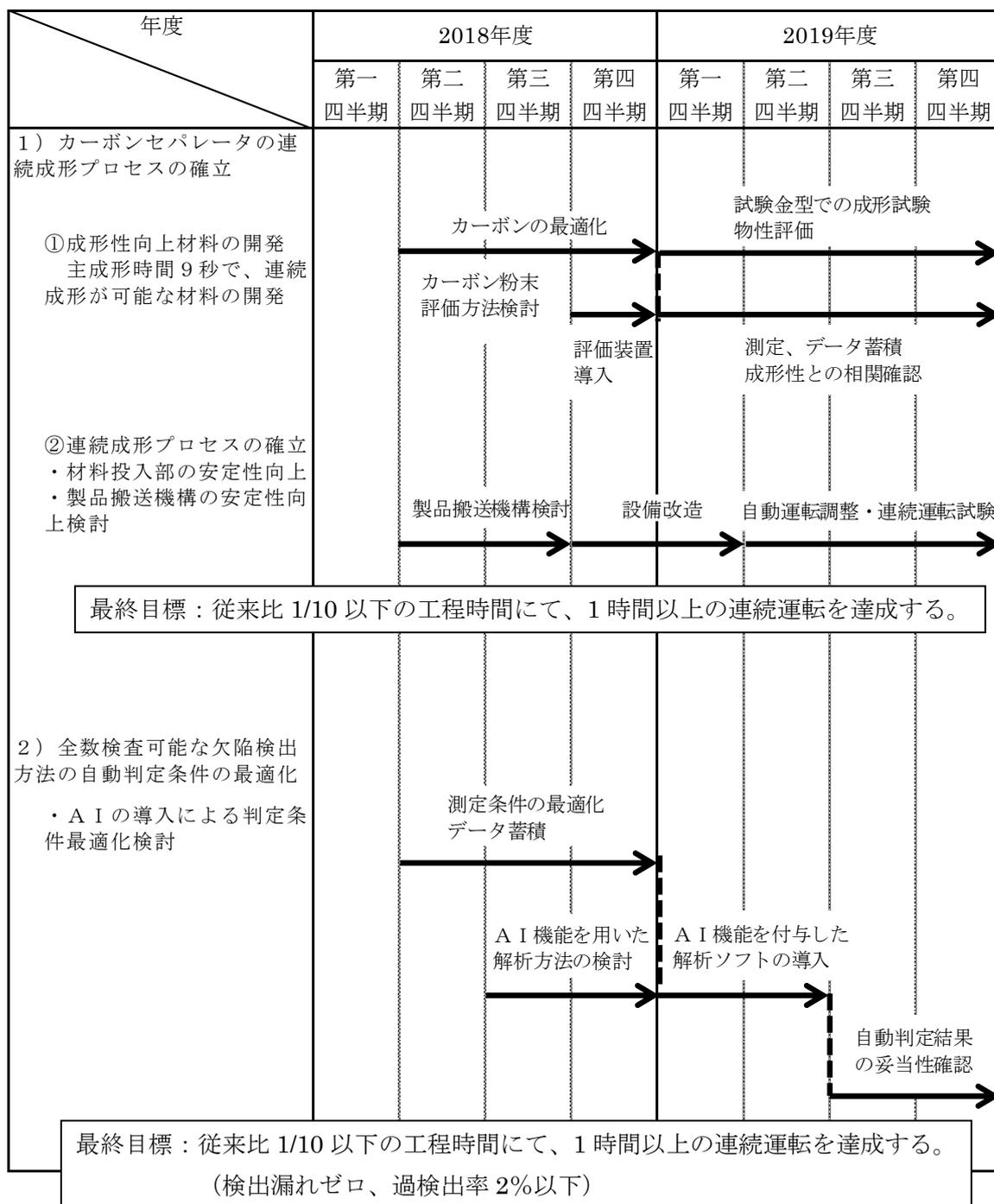


図1. 最終目標（2019年度）及び実施計画

2.2 実施体制、及び分担

日清紡ホールディングス株式会社

総括
新規事業開発本部
主任研究者：事業化推進室長兼開発室専門部長
兼中央研究所長 岡村 滋
サブリーダー：開発室 専門課長 堀内 歩

管理部門（間接）
責任者：管理室長 牧尾 正隆
事務処理担当：塩畑 奈美子
経理担当：上林 仁士
資材担当：園田 明日香

研究項目：ハイサイクルで連続生産可能な
成形プロセスの開発

チームリーダー：□専門課長 石井 丈博
□専門課長 堀内 歩
□課員 丹野 文雄
□課員 鶴澤 芳治
□課員 松坂 和広
□課員 三浦 貴弘

研究項目：欠陥検出装置の自動判定条件の
最適化

チームリーダー：□課員 丹野 文雄
□専門課長 石井 丈博
□専門課長 堀内 歩
□課員 松坂 和広
□課員 三浦 貴弘

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

各開発項目の成果と達成度を表 2 に示す。

表 2. 研究開発成果と達成度

開発項目	目標	成果	達成度
(1) -① 成形性向上材料 の開発	主成形時間 9 秒で、連続成形可能な材料を開発する。	主成形時間 9 秒で低圧成形可能な材料の開発を行った。その結果、カーボン粉末の粒度を最適化することにより、成形圧力を抑制できることを見出した。低圧成形の実現によって歪の少ないセパレータを成形することができ、搬送不良などの連続成形を阻害する要因を除くことができた。 以上により、主成形時間 9 秒で連続成形可能な材料を開発できた。	○
(1) -② 連続成形プロセスの確立	従来比 1/10 以下の工程時間にて、1 時間以上の連続運転を達成する。	歪みの大きなセパレータを搬送や固定するために、非接触式パッドが有効であることを確認した。この技術を適用することで安定した搬送が可能となり、連続運転を実現できた。	○
(2) 欠陥検出装置の自動判定条件の最適化	従来比 1/10 以下の工程時間にて、1 時間以上の連続運転を達成する。(検出漏れゼロ、過検出率 2%以下)	過検出対策として、以下の 2 点を実施し、効果を確認した。 ・ランプ励起とカメラ撮像の同期精度向上 ・判定ロジック最適化 以上により、過検出率を低減しての連続運転を達成できた。	○

◎ 大幅達成、○達成、△一部達成、×未達

(1) ハイサイクルで連続生産可能な成形プロセスの開発

① 成形性向上材料の開発

a. スプリングバックと成形時間の関係

図 2 に成形時間と固有抵抗の関係、図 3 に成形時間と曲げ強度の関係を示す。主成形時間が短い間は樹脂の硬化が不十分なため、カーボン同士の結着が悪く各物性は悪い。主成形時間を長くすると、樹脂の硬化が進み物性は向上する。十分に樹脂が硬化すると各物性は一定値に収束することから、硬化完了時間を確認することができる。さらに、カーボン材料のスプリングバックを調整することにより、成形時間の短縮と物性を向上させることができることを確認した。

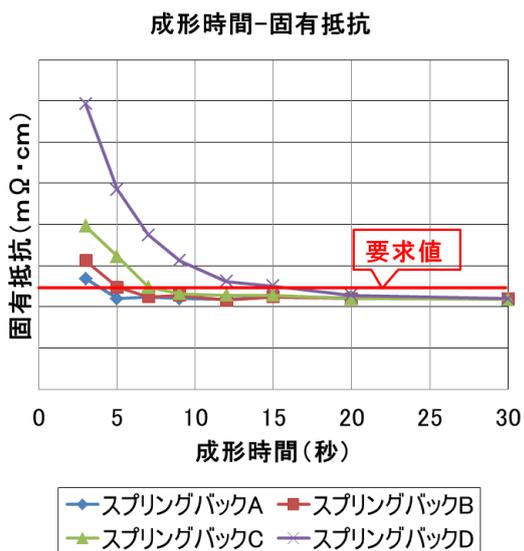


図 2. 成形時間と固有抵抗の関係

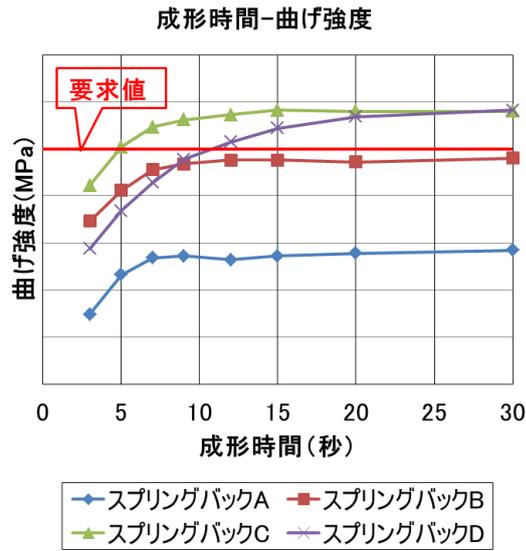


図 3. 成形時間と曲げ強度の関係

b. スプリングバックと成形性の関係

図 4 にスプリングバックとコンパウンド粘度の関係、図 5 にテスト型で成形したセパレータ写真を示す。スプリングバックが高いとコンパウンド粘度が上昇するため高い成形圧力が必要になる。高圧で成形するとスプリングバック C のように、歪が発生した。このため、スプリングバック E (B<E<C) のカーボンで試験を行い、成形体の歪が低減できることを確認した。以上を踏まえ、スプリングバックの最適化による成形圧力低減と物性確保を両立させる材料の開発を行った。

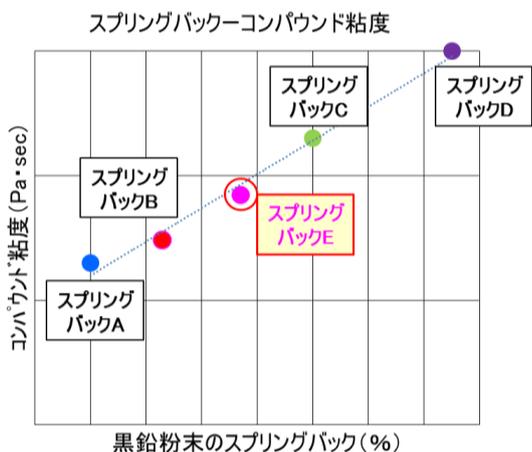


図 4. スプリングバックとコンパウンド粘度



スプリングバック C スプリングバック E

図 5. セパレータ写真

c. コンパウンド粘度の低減 1 - 低スプリングバックカーボンのブレンド

スプリングバック E のコンパウンドにて、フルサイズセパレータの成形を行ったところ、テスト型での成形よりも高い圧力が必要となり、歪が発生した。そこで、スプリングバック F ($B < F < E$) を実現するカーボンを調査したが、ターゲットを満たすカーボンを見つけられなかった。このため、カーボンのブレンドにより、スプリングバック F が作製可能かを試験した。

最もコンパウンド粘度の低かったスプリングバック E+A の結果を示す。図 6 にスプリングバック E+A のスプリングバックとコンパウンド粘度の関係、図 7 にスプリングバック E+A の曲げ強度、図 8 にスプリングバック E+A カーボンを使用したセパレータ写真を示す。低スプリングバックのカーボンをブレンドすることにより、曲げ強度を保ちながら、コンパウンド粘度を低減できることを確認した。

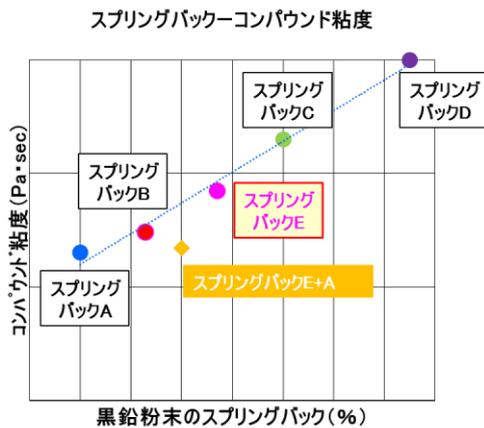


図 6. スプリングバック E+A のスプリングバックとコンパウンド粘度

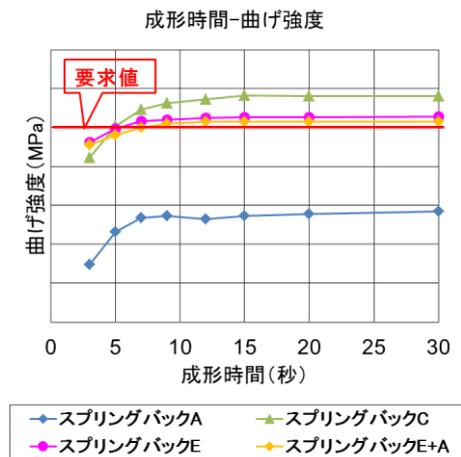


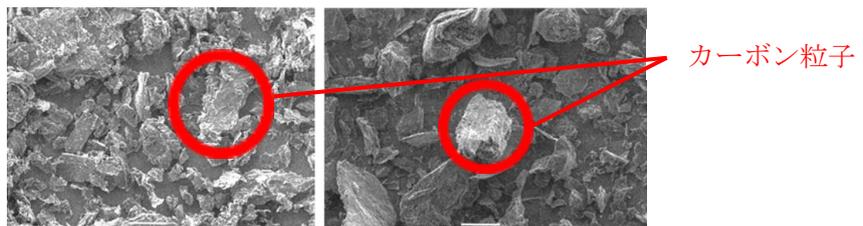
図 7. スプリングバック E+A の曲げ強度



図 8. セパレータ写真

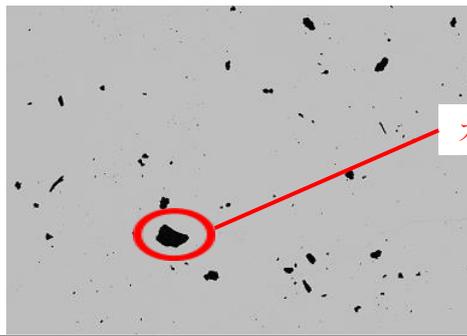
d. コンパウンド粘度の低減 2 - カーボンの球形化処理

次に、単一組成でスプリングバック F ($B < F < E$) を実現するため、カーボンの形状や大きさに着目した。その結果、カーボンを球形化処理することによりカーボン同士の摩擦が減りコンパウンド粘度を低減できると考え、スプリングバック E の球形化処理を行った。図 9 に球形化処理前後のカーボン写真、図 10 に画像解析粒度分布計による測定データを示す。

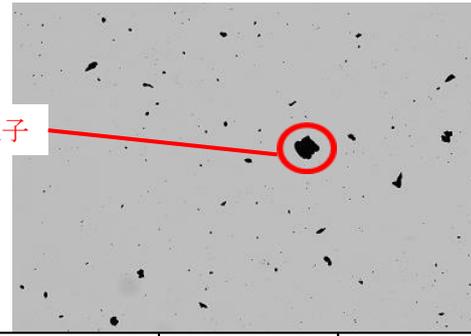


スプリングバック E スプリングバック E 球形化

図 9. 球形化処理前後のカーボン写真



カーボン粒子



粒子径 (円相当径)	アスペクト比	球形化度
μm	-	%
59.67	0.60	0.74

スプリングバック E

粒子径 (円相当径)	アスペクト比	球形化度
μm	-	%
54.16	0.60	0.81

スプリングバック E 球形化

図 10. 画像解析粒度分布計による測定データ

図 11 にカーボンを球形化したスプリングバック E のスプリングバックとコンパウンド粘度の関係、図 12 に球形化したスプリングバック E の曲げ強度、図 13 にスプリングバック E 球形化カーボンを使用したセパレータ写真を示す。カーボンを球形化処理することにより、曲げ強度を要求値以上に保ちながらコンパウンド粘度を低減させることを確認した。

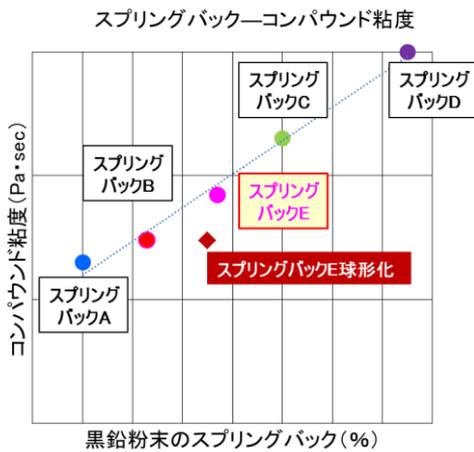


図 11. 球形化したスプリングバック E のスプリングバックとコンパウンド粘度

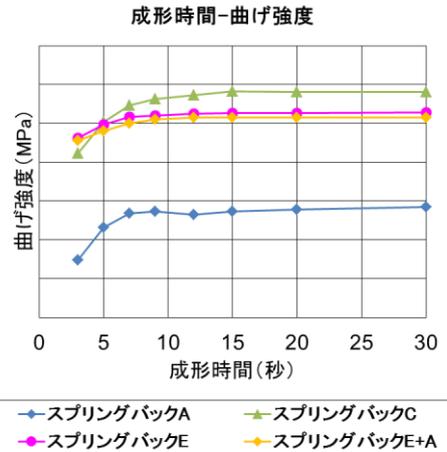


図 12. 球形化したスプリングバック E の曲げ強度



図 13. セパレータ写真

② 連続成形プロセスの確立

a. 搬送機構の改造

2017年度に導入した成形自動化システムでは、成形後のセパレータを脱型、搬送する脱型処理装置のセパレータ保持・固定する箇所に接触式吸着パッドを採用している。図14に接触式吸着パッドの写真を示す。この接触式吸着パッドは、セパレータ表面に直接接触させて真空吸着させる方式である。しかし歪や変形が大きいセパレータの場合、吸着パッドがセパレータ表面に追従せず、真空吸着する事が困難であることが分かった。

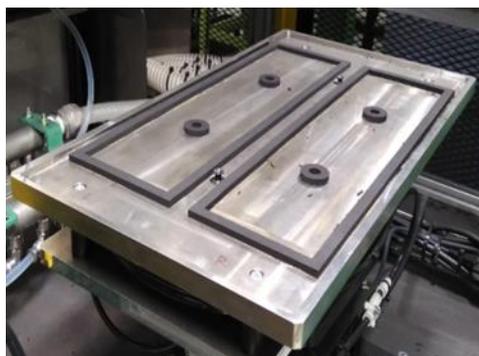


図14. 接触式吸着パッドを組み込んだ装置

そこで各種吸着方式の比較検討を行った結果、非接触式サイクロンパッドを用いると歪があるセパレータでも安定して吸着する事を確認した。図15に非接触式サイクロンパッドのイメージ図を示す。この結果を踏まえて、脱型処理装置の接触式吸着パッドを非接触式のサイクロンパッドに交換する改造を実施した。

その結果、歪の有無に依らずセパレータを安定して搬送できることを確認した。

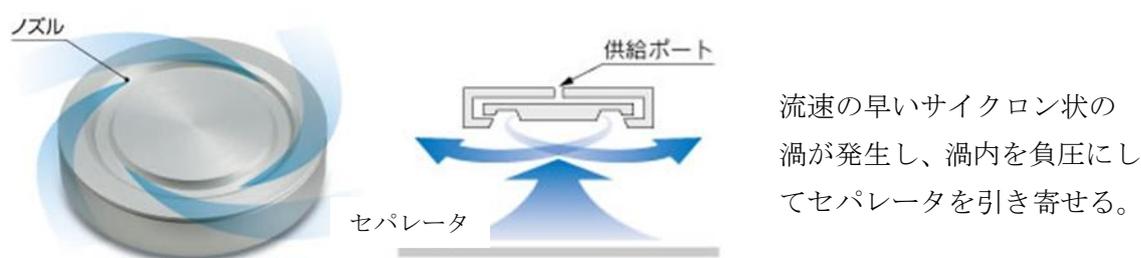


図15. 非接触式サイクロンパッドのイメージ図

b. 打抜き機構の改造

打抜き装置も接触式吸着パッドによるセパレータ固定方法を採用しているが、搬送機構と同様に歪のあるセパレータの場合は保持力が不十分のために固定が出来ず、精度の良い打ち抜き加工が出来ないことが分かった。

そこで、打抜き装置のセパレータ保持部にも非接触式サイクロンパッドを使用する改造を実施した。

改造の結果、セパレータの保持力が向上し固定が確実に出来ることを確認した。

(2) 欠陥検出装置の自動判定条件の最適化

① 欠陥検出自動機の導入

図 16 に 2017 年度導入した欠陥検出自動機を示す。



図 16. 欠陥検出自動機

図 17 に上記の欠陥検出自動機を用いた OK/NG 判定と、比較対象となる探傷試験結果を示す。

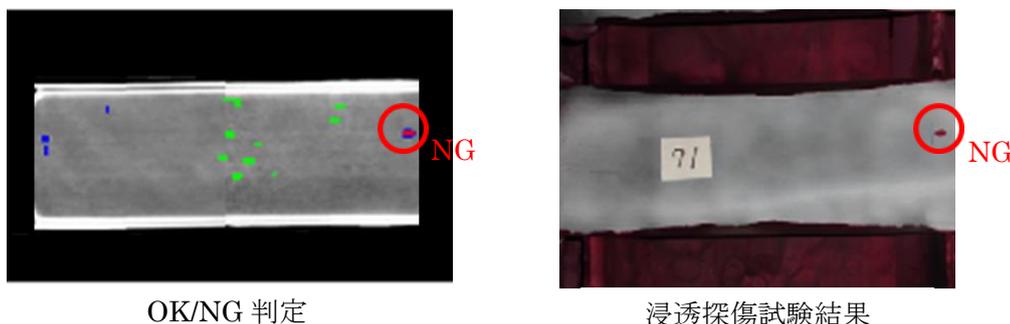


図 17. OK/NG 判定と探傷試験結果の比較

上記のような検査データと探傷試験結果の比較確認 (n=1,000) を行ったところ、健全部を不良と判定する「過検出」が発生していることが分かった。そこで、検査時間を変えることなく過検出を抑える対策を検討した。

② 過検出対策 1 - 同期精度向上 (ランプ励起とカメラ撮像のタイミング調整)

過検出対策としてまず行ったのが、ランプ励起とカメラ撮像の同期精度向上である。ランプの励起タイミングとカメラ撮像タイミングを変化させると、得られる結果が変化することが分かった。さらに、出来るだけ両者のタイミングを一致させると得られるデータの精度が向上し、健全部と不良部の区別が容易になることを確認した。そこで励起と撮像の時間差の要因となっていた通信方式を、データ転送の早い方式に変更した。

その結果、時間差を従来のお半分以下に短縮でき、欠陥が認識されやすくなったことを確認した。

③ 過検出対策 2 - 判定ロジック最適化

過検出対策として次に行ったのが、判定ロジックの最適化である。セパレータの歪や流路の形状により熱の伝わりやすさやカメラとの距離が変動し、ノイズ成分として現れる。この現象により S/N 比が小さくなってしまったため、健全部と不良部の判定が困難になっていた。そこで、セパレータ形状に起因する成分を低減するプログラムを追加し、判定ロジックを最適化するソフト改造を実施した。

図 18 に判定ロジックを最適化するソフト改造前後の欠陥検出判定画像を示す。

改造の結果、狙い通りに「不要な成分」を除去することができ、判定精度が向上することを確認した。

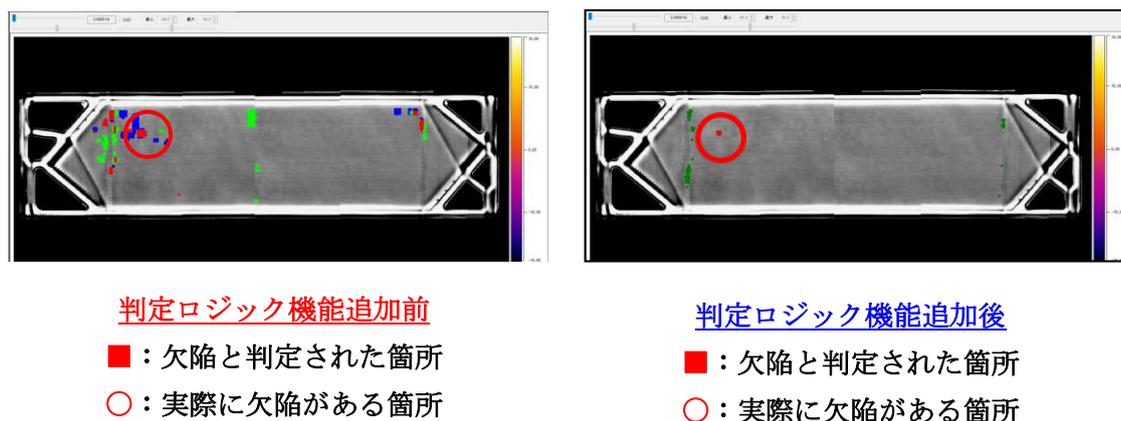


図 18. 欠陥検出の判定画像

④ 過検出対策 3 - AI (機械学習) の適用

過検出対策として次に考えたのが、AI の適用である。図 19 に、AI による欠陥検出の推測結果イメージを示す。浸透探傷試験と欠陥自動検出装置の試験結果を機械学習させることにより新たな判定ロジックを確立し、判定精度を向上させようと考えている。

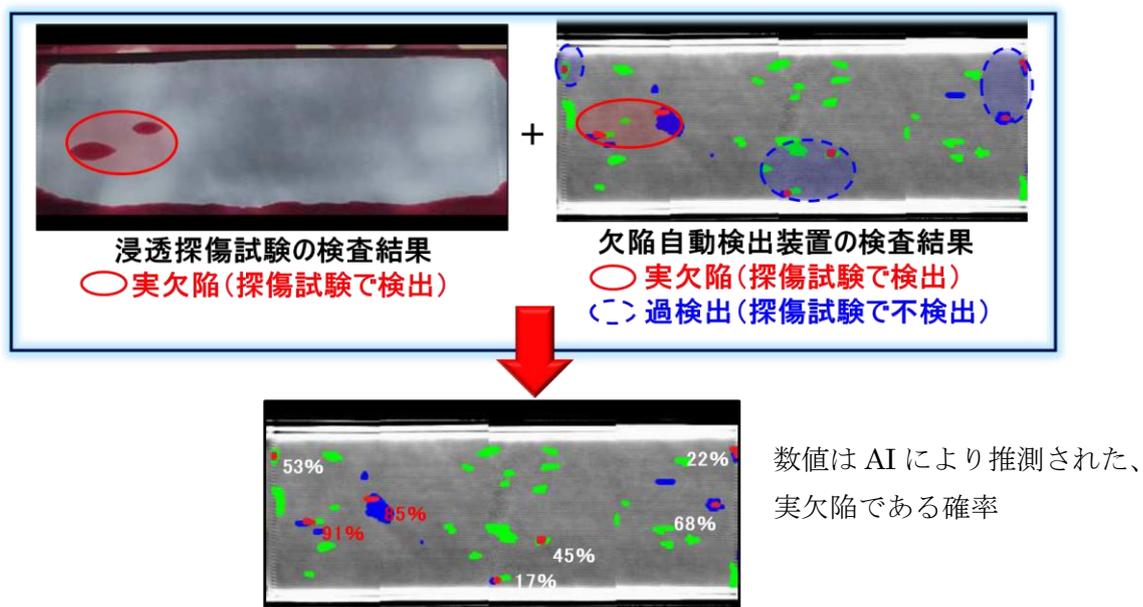


図 19. AI による欠陥検出の推測結果イメージ

3.2 研究開発項目別残課題

表 3 に、開発項目別残課題を示す。

表 3. 開発項目別残課題

開発項目	残課題
(1) -① 成形性向上材料の開発	・カーボン材料の粒度の最適化
(1) -② 連続成形プロセスの確立	・成形自動化システムの連続運転（1 時間以上）
(2) 欠陥検出装置の自動判定 条件の最適化	・AI を活用した新たな判定ロジックの確立 ・欠陥検出装置の連続運転（1 時間以上、検出 漏れゼロ、過検出率 2%以下）

4. 事業化までのシナリオ

図 20 に、事業化に向けた具体的取り組みを示す。本事業終了後は、開発した設備を組み込んだ量産試験設備を構築し、実証試験と少量生産を実施する。量産試験設備での検証と平行して顧客ニーズやマーケット調査を通じて量産規模を見極め、量産設備を導入して生産に適用させる。

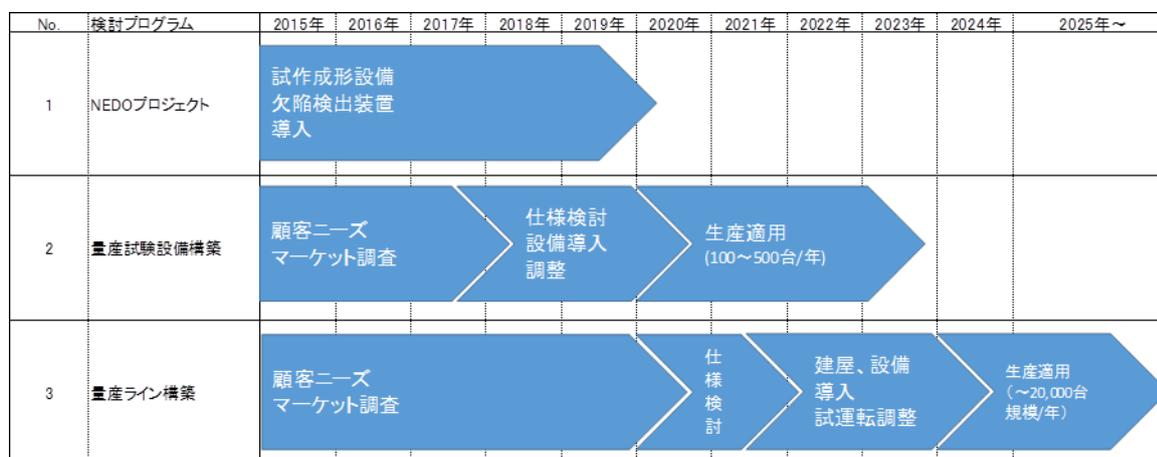


図 20. 事業化に向けた具体的取り組み

5. 研究発表・特許等

－研究発表・講演、文献等、その他－

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2018年 5月18日	CPC 研究会	日清紡グループにおけるカーボン材料とのかかわり	今城 靖雄
2	2018年 5月18日	燃料電池シンポジウム	カーボンセパレータ製造プロセス及び当該品質管理プロセスに関する実用化要素技術開発	堀内 歩

(2)-(ロ) 「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／プロセス実用化技術開発」
／「高信頼性炭化水素系電解質膜のプロセス実用化技術開発」

助成先：東レ株式会社

● 成果サマリ (実施期間：2018年度～2019年度終了)
 ・製膜プロセス技術については、目標の20万m²/年の生産性を実証する予定である。後処理プロセス技術については、枚葉での後処理強化プロセス条件検討を行い、30万m²/年の生産性で不純物量が基準値以下となる目処を得、後処理強化プロセス開発設備の設計を開始した。
 ・不純物量検出の事前評価を可能であることを確認した。不純物検査設備を導入、後処理プロセス技術開発への適用を開始した。

● 背景/研究内容/目的

「水素・燃料電池戦略ロードマップ」において、燃料電池の活用を拡大し、わが国が世界に先行する水素・燃料電池分野の市場を獲得、水素社会を実現するという方向性が示された。中でも燃料電池自動車については、水素製造・貯蔵・輸送などのインフラ整備を促進すると、今後の普及拡大が期待されている。
 燃料電池自動車の普及拡大に向けては、性能・耐久性・生産性を向上し、高品質の燃料電池スタックを、適切なタイミングで大量に供給可能とする、新たな製造プロセス技術や品質管理技術の確立、導入が不可欠である。

本事業においては、2020年以降の普及拡大期に、燃料電池スタックを構成する膜電極接合体 (以下、MEA) に関して、性能を決定する特に重要な構成材料である電解質膜を、高品質かつ大量普及に見合ったコストで大量生産可能なプロセス実用化技術および品質管理・検査技術を開発することを目的とする。
 具体的には、前次世代技術開発事業で開発した高信頼性炭化水素系電解質膜の発電性能と耐久信頼性を再現しながら、20万m²/年以上を供給可能な製造プロセス技術と検査技術を開発することを目標とする。

● 研究目標

実施項目	目標
製膜プロセス	高速/広幅化による20万m ² /年生産性の実証
後処理プロセス	高速/広幅化による20万m ² /年生産性の実証
性能実証	初期発電性能と化学/機械的耐久性の両立
不純物検査	不純物検査方式/基準の設定、プロセス確立

● 実施体制及び分担等

NEDO	東レ株式会社
	H S 事業開発推進室、工務 1 部

● これまでの実施内容/研究成果
 ① 製膜プロセス
 ・前事業で導入した高精度広幅口金・マルチ乾燥ゾーンを備えたグリーン製膜設備を用いて、製膜材料調整/キャスト/乾燥条件を最適化し、20万m²/年の生産性達成の目処を得た。
 ② 後処理プロセス
 ・前事業で導入した広幅で連続処理が可能なグリーン後処理プロセス設備を用いて、高速化、広幅化の課題に取り組んだ。20万m²/年の生産性で膜中不純物が基準値超過することを確認したため、枚葉での後処理強化プロセス条件検討を行い、20万m²/年の生産性で不純物量が基準値以下となる目処を得た。後処理強化プロセス開発設備の設計を開始した。
 ③ 検査・品質管理
 ・不純物量検出の事前評価を実施し、不純物が検出・定量可能であることを確認した。不純物検査設備を導入、後処理プロセス技術開発への適用を開始した。
 ④ 発電性能・耐久信頼性
 ・性能実証検討中

● 今後の課題

・欠点検査機を用いて、工程毎に特有の欠点と最適な検査方法を検討し、工程全体での品質管理技術を確立する。
 ・得られた電解質膜の耐久信頼性が発電性能と両立することを実証する。

● 実用化・事業化の見通し

先行フッ素系電解質膜対比で同等以上の性能を示し、低コスト膜材料、かつ補強膜不要な高信頼性炭化水素系電解質膜の高生産性製造プロセス技術と検査技術を開発・実証することにより、事業化を優位に進めることが可能となる見通し。

項目	基準(実行)	目標	対照行比
初期発電 (FCC)条件:100℃/30%RH)	NationHP (0.24@0.9A, cm ²)	>NationHP	現行以上
化学的耐久性 (NEDOプロトコル)	NationHP (225h)	>1000h	4.5倍以上に耐久信頼性向上
機械的耐久性 (FCC/プロトコル)	NationHP (>20,000回)	>20,000回	現行以上

● 研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
製膜プロセス	20万m ² /年生産性目処	△
後処理プロセス	後処理強化プロセス開発設備導入中	△
性能実証	実証検討中	△
不純物検査	方式/基準の設定、プロセス確立	○

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	0	0	0



課題番号：「②-（口）」

研究開発名：「水素利用研究開発事業／プロセス実用化技術開発／

高品質・高信頼性炭化水素系電解質膜のプロセス実用化技術開発」

1. 研究開発概要

「水素・燃料電池戦略ロードマップ」において、燃料電池の活用を拡大し、わが国が世界に先行する水素・燃料電池分野の市場を獲得、水素社会を実現するという方向性が示された。中でも燃料電池自動車については、水素製造・貯蔵・輸送などのインフラ整備を促進するとして、今後の普及拡大が期待されている。

燃料電池自動車の普及拡大に向けては、性能・耐久性・生産性を向上し、高品質の燃料電池スタックを、適切なタイミングで大量に供給可能とする、新たな製造プロセス技術や品質管理技術の確立、導入が不可欠である。

本事業においては、2020年以降の普及拡大期に、燃料電池スタックを構成する膜電極接合体（以下、MEA）に関して、性能を決定する特に重要な構成材料である電解質膜を、高品質かつ大量普及に見合ったコストで大量生産可能なプロセス実用化技術および品質管理・検査技術を開発することを目的としている。

具体的には、MEAを構成する電解質膜の製造プロセス（製膜・後処理等）、品質検査・品質管理プロセス等の広幅化技術・高速化技術、およびコスト低減技術を対象に、電解質膜20万 m^2 （MEA800万枚相当）／年を供給可能とするプロセス実用化技術を開発・検証する。

2018年度 検査・品質管理技術開発・検証、後処理強化プロセス設備の事前検証等

2019年度 後処理強化プロセス設備の構築・検証、製膜プロセス開発・検証等

2. 研究開発目標

電解質膜の開発は、これまでフッ素系電解質膜を中心に進められてきた。一方、炭化水素系電解質膜は、高い機械的強度と低いガス透過性を有し、低コスト材料であることから、開発が進められてきたが、低加湿発電性能と耐久性の両立が課題であった。

事業者は、H25～26年度の次世代技術開発事業で、ポリマー設計・構造制御技術と、革新的な有機系過氧化物分解触媒技術を駆使することで、独自の高信頼性炭化水素系電解質膜の基本技術を確立し、当該事業の開発目標を全て達成した。

事業者は、開発した高信頼性炭化水素系電解質膜について、材料特性に依存する低加湿発電性能（低システムコスト）と耐久信頼性を決める主要性能因子として、電解質膜の共連続相分離構造（プロトン伝導チャンネル形成と高機械強度の両立を決める因子）、および、不純物・異物・欠陥低減を可能とする電解質膜の品質管理（電解質の薄膜の耐久信頼性を決める因子）が、特に重要であると認識している。

さらに、H27～29年度の前プロセス実用化技術開発事業で、高信頼性炭化水素系電解質膜の発電性能と耐久信頼性を維持しながら、電解質膜10万 m^2 ／年以上を供給可能とする広幅化・高速化製造プロセス技術と検査技術を開発した。今後は、さらなる生産性向上と、燃料電池の運転に影響を与える不純物低減を両立できるプロセス技術開発により、燃料電池の市場拡大を図ると共に、わが国の燃料電池分野の競争力を強化していくことが可能と考える。

2020年度以降の市場導入拡大を見据え、燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として、現行の1/10以下を見通す技術を確立する（現行と比較して10倍以上の生産性向上）という基本計画の達成目標を受け、前プロセス実用化技術開発事業で達成した10万 m^2 ／年を超える、20万 m^2 ／年以上の高信頼性炭化水素系電解質膜を供給可能とする製造プロセス技術と検査・品質管理技術を開発することを目標とする。

(1) 生産プロセス能力 目標

製膜プロセス : 20 万 m²/年

後処理プロセス : 20 万 m²/年

検査・品質管理技術 : 炭化水素系電解質膜に残存する不純物を簡便に評価できることを実証する。

(2) 発電性能 目標 (FCCJ 条件、NEDO プロトコル、FCCJ プロトコル)

初期発電性能 : 0.24V 以上 (電流密度 0.9A/cm²) / 基準膜 同等以上

化学的耐久性 : 1,000 時間以上 / 基準膜 (225 時間) 比 4.5 倍以上

機械的耐久性 : 20,000 回以上 / 基準膜同等以上

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

信頼性の高い炭化水素系電解質膜とは、燃料電池として高い発電性能を有すると同時に、耐久発電寿命の基準を満足する電解質膜であり、その実用化に向けたプロセス技術には、生産能力だけでなく、電解質膜の膜厚を一定にすることで基準発電性能を確保すると共に、発電寿命の低下の原因となる微小異物や微小気泡を低減することが求められる。

こうした観点から、プロセス実用化技術開発の目標として、「生産プロセス能力」「燃料電池性能」「検査・品質管理技術確立」をそれぞれ設定した。

(1) 生産プロセス能力

電解質膜 20 万 m²/年の生産能力を実現する生産プロセス条件として、炭化水素系電解質膜を連続ロール膜として生産するとして、①製膜プロセスと②後処理プロセスそれぞれに、プロセス速度 2.0 m²/分を目標設定した。

①製膜プロセス

炭化水素系電解質膜の製膜プロセスは、電解質ポリマーの準備、特殊口金からの吐出、乾燥、巻き取りの各プロセスで構成された溶液製膜プロセスである。

前事業で導入した高精度広幅口金・マルチ乾燥ゾーンを備えたクリーン製膜設備を用いて、主として、高品質電解質ポリマー溶液の大量供給、高速製膜プロセス条件、広幅製膜プロセスの課題に取り組んだ。濾過、タンク、ポンプについて、生産性 20 万 m²/年以上の供給能力を有することを確認した。乾燥ゾーンについて、生産性 20 万 m²/年以上の給排気能力を有することを確認した。表 1 に示すとおり、高速、広幅での乾燥条件最適化により、20 万 m²/年の生産性で、表面性良好な炭化水素系電解質膜ロールを得られることを確認した。長尺塗布時のキャスト膜厚均一性、巻き姿、高次構造安定性について確認中であるが、20 万 m²/年の生産性の製膜プロセス制御条件を確立できる見込みである。

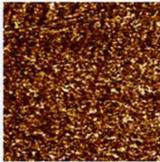
条件	生産性	表面性	有機不純物	高次構造
製膜プロセス (前事業)	10万 (m ² /年)	○ 目視外観 問題なし	○	
製膜プロセス 改善条件	20万 (m ² /年)	○ 目視外観 問題なし	△ (次工程 持込多)	測定中

表 1 製膜プロセス乾燥条件と電解質膜特性

②後処理プロセス

炭化水素系電解質膜の後処理プロセスは、薬液処理・洗浄・乾燥の各プロセスで構成されており、製膜プロセスで得られた電解質膜を薬液処理/洗浄/乾燥することで、不純物が低減された電解質膜が得られる。

前事業で導入した広幅で連続処理が可能なクリーン後処理プロセス設備を用いて、高速後処理プロセス、広幅後処理プロセスの実用化に向け、高速化・広幅化の課題に取り組んだ。図1に示すとおり、20万 m^2 /年の生産性で膜中不純物が基準値超過することを確認したため、枚葉での後処理強化プロセス条件検討を行った。20万 m^2 /年の生産性を模擬した場合に不純物量が基準値以下となる目処を得、後処理強化プロセス開発設備の設計を開始した。後処理強化プロセス開発設備は2019年中に導入、膜中不純物低減効果を実証し、20万 m^2 /年の生産性の後処理プロセスを実証する予定である。

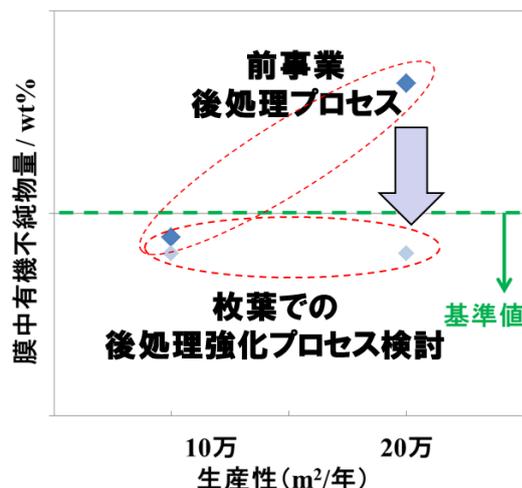


図1 後処理プロセス後の膜中不純物

③検査・品質管理技術

炭化水素系電解質膜に残存する不純物を簡便に評価できる評価方法について検討を実施し、高生産性の製造条件と発電性能や耐久信頼性との関係を明確にする。これにより、20万 m^2 /年以上に相当する生産性を実証することを目標とする。

不純物量検出の事前評価を実施し、不純物が検出・定量可能であることを確認した。不純物検査設備の設計に反映し、不純物検査設備を導入、後処理プロセス技術開発への適用を開始した。

(2) 燃料電池性能

高生産性の製膜プロセス、後処理プロセスで生産して得られた炭化水素系電解質膜を用いて、MEA作成・評価セル組立てを行い、燃料電池性能評価を実施する予定である。

原材料である電解質ポリマーのロット確認、製造プロセス毎の確認 等において燃料電池性能評価による判定は、別途個別に実施する予定である。

①初期発電性能

固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案」(H23年1月FCCJ発行)記載の方法で、高生産性プロセスで得られた炭化水素系電解質膜の初期発電性能を評価する予定である。

②化学的耐久性

平成25年度～平成26年度NEDO技術開発機構の委託事業「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/次世代技術開発/高信頼性炭化水素系電解質膜の研究開発」の化学耐久性プロトコルを用いて、高生産性プロセスで得られた炭化水素系電解質膜の化学的耐久性を評価する予定である。

③機械的耐久性

「固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案」(H23年1月FCCJ発行)記

載の方法で、高生産性プロセスで得られた炭化水素系電解質膜の機械的耐久性を評価する予定である。

3. 2 成果の意義

(1) 生産プロセス能力

生産プロセス能力として達成する予定である、 $2.0 \text{ m}^2/\text{分}$ は、週 2,400 分 (40 時間) の稼働で、名目生産量として、 $4,000 \text{ m}^2/\text{週}$ 、年間 50 週として、 $20 \text{ 万 m}^2/\text{年}$ の生産能力に相当する。一般的な国内フィルム工場と同様、乾燥炉の起動・停止を避けて高エネルギー効率の運用を行うべく、3 交代勤務で連続稼働すれば、2 倍～3 倍の増産も可能である。

① 製膜プロセス技術

プロセス速度 $2.0 \text{ m}^2/\text{分}$ は上述のように $20 \text{ 万 m}^2/\text{年}$ の生産能力に相当する。

今回開発する予定である実用化技術を用い、設備を大型化することで、例えば 5 倍増速、2 倍広幅化すれば、 $200 \text{ 万 m}^2/\text{年}$ のベース生産能力となり、さらに 3 交代勤務での連続稼働による増産も見通せる。

② 後処理プロセス能力

達成したプロセス速度 $2.0 \text{ m}^2/\text{分}$ は、 $20 \text{ 万 m}^2/\text{年}$ の生産能力に相当する。

今回開発する予定である実用化技術を用い、設備を大型化すれば増速による生産能力アップも可能であるが、搬送傷の発生増加も懸念されることから、増速化と広幅化をそれぞれ同程度とし、2 倍増速、2 倍広幅化すれば、週 5 日間の稼働で生産能力 $80 \text{ 万 m}^2/\text{年}$ のベース生産能力となる。製膜プロセス同様、 $100 \text{ 万 m}^2/\text{年}$ 以上への増産も容易である。

③ 検査・品質管理技術

簡便に炭化水素系電解質膜に残存する不純物を評価できる評価方法について検討を実施し、高生産性の製造条件と発電性能や耐久信頼性との関係を明確にする。これにより、 $20 \text{ 万 m}^2/\text{年}$ 以上に相当する生産性を実証する。

不純物量検出の事前評価を実施し、不純物が検出可能であることを確認した。不純物検査設備の設計に反映し、不純物検査設備を導入、後処理プロセス技術開発への適用を開始した。製造工程全体での総合的な電解質膜品質管理技術と管理体制を構築する予定である。

(2) 発電性能 (FCCJ 条件、NEDO プロトコル、FCCJ プロトコル)

① 初期発電性能 : 0.24 V 以上 (電流密度 $0.9 \text{ A}/\text{cm}^2$) / 基準膜 同等以上

達成する予定である初期発電性能は、「固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案」(H23 年 1 月 FCCJ 発行) 記載の 2015 目標を越える性能 0.40 V (電流密度 $0.9 \text{ A}/\text{cm}^2$) であり、燃料電池自動車用途に適う高い発電性能である。

② 化学的耐久性 : 1,000 時間以上 / 基準膜 (225 時間)

平成 25 年度～平成 26 年度 NEDO 技術開発機構の委託事業「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/次世代技術開発/高信頼性炭化水素系電解質膜の研究開発」の化学耐久性プロトコルは、化学耐久性の促進評価手法として信頼性が高く、基準膜を大きく超える 1,000 時間以上の耐久性は、長期間の耐久性が要求される燃料電池自動車用途に適う性能である。

③ 機械的耐久性 : 20,000 回以上 / 基準膜同等以上

「固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案」(H23 年 1 月 FCCJ 発行) 記載の最終目標で適用されるプロトコルは、機械的耐久性の促進評価手法として信頼性が高く、20,000 回以上の耐久性は、長期間の耐久性が要求される燃料電池自動車用途に適う性能である。

3. 3 研究開発項目別残課題

(1) 生産プロセス能力

① 製膜プロセス : 目標 $20 \text{ 万 m}^2/\text{年}$

長尺塗布時のキャスト膜厚均一性、巻き姿、高次構造安定性について確認し、目標の20万m²/年の生産性を実証する。

②後処理プロセス：目標20万m²/年

後処理強化プロセス開発設備を導入、膜中不純物低減効果を実証する。後処理強化プロセス技術を確認し、20万m²/年の生産性を実証する。

③検査・品質管理技術

後処理プロセス技術開発への適用を開始した。製造工程全体での総合的な電解質膜品質管理技術と管理体制を構築する予定である。

(2) 燃料電池性能 (FCGJ 条件、NEDO プロトコル、FCGJ プロトコル)

①初期発電性能：目標0.24V以上（電流密度0.9A/cm²）／基準膜同等以上

目標以上の初期発電性能を確認する予定である。

②化学的耐久性：目標1,000時間以上／基準膜（225時間）

基準膜比4.5倍以上、1000時間以上の化学的耐久性を確認する予定である。

③機械的耐久性：目標20,000回以上／基準膜同等以上

基準膜同等、20,000回以上の機械的耐久性を確認する予定である。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

4.1 まとめ及び課題

(1) 生産プロセス能力

製膜プロセス技術については、20万m²/年の生産性の製膜プロセス制御条件を確立できる見込みである。長尺塗布時のキャスト膜厚均一性、巻き姿、高次構造安定性について確認し、目標の20万m²/年の生産性を実証する。

後処理プロセス技術については、枚葉での後処理強化プロセス条件検討を行い、20万m²/年の生産性で不純物量が基準値以下となる目処を得、後処理強化プロセス開発設備の設計を開始した。後処理強化プロセス開発設備を2019年中に導入、膜中不純物低減効果を実証する。後処理強化プロセス技術を確認し、目標の20万m²/年の生産性を実証する。

検査・品質管理技術については、不純物量検出の事前評価を実施し、不純物が検出・定量可能であることを確認した。不純物検査設備の設計に反映し、不純物検査設備を導入、後処理プロセス技術開発への適用を開始した。

(2) 燃料電池性能

高生産性プロセスで得られた炭化水素系電解質膜が、初期発電性能、耐久発電性能（化学的耐久性、ならびに機械的耐久性）ともに目標を達成することを確認する予定である。

4.2 事業化までのシナリオ

(1) 事業優位性

燃料電池車の市場展開は始まったばかりであり、電解質膜事業の見通しは十分であるとは言えないが、燃料電池車がエコカー市場の中で存在感のあるシェアを獲得し、市場拡大するためには普及価格帯モデルの実現が鍵を握っており、炭化水素系電解質膜の低価格性がその実現の成否を左右すると考えた。

事業者が開発した炭化水素系電解質膜は、先行するフッ素系電解質膜と比較して、同等以上の発電性能・耐久信頼性を示すとともに、低コスト膜材料である点で競争優位に立っている。プロセス実用化技術の開発に成功すれば、事業面でも有望である。

(2) 事業化する製品・サービス等の概要

事業者が開発した、高信頼性炭化水素系電解質膜の高発電性能と高耐久信頼性を維持しつつ、

製造プロセス実用化技術と検査プロセス実用化技術を開発することで、さらに高品質な電解質膜の連続ロール品とすることで、燃料電池車の大量普及時に見合った価格で量産供給することが可能になる。併せて、自動車用部材として不可欠な品質保証データを備えることで、試験開発品としてではなく工業製品としての電解質膜を実現することが可能になる。

燃料電池自動車の開発は、自動車会社間の国際的な連携の下に進められている。電解質膜への要求性能には標準規格がないため、国内外の自動車会社もしくは開発連合への直接提案・直接販売を進めていく。

また、炭化水素系電解質膜は、低いガス透過性を活かして水電解水素製造や、電気化学式水素ポンプなどの用途に利用することが可能である。しかしながら、必要とされる製品膜厚は自動車用途とは異なるため、当該製品をそのまま活用することはできないが、プロセス実用化技術の開発成果を積極的に適用した市場開拓を図る。

5. 特許・研究発表等

5. 1 特許

本事業内容はプロセスノウハウであり特許出願はしない戦略である。

5. 2 研究発表・講演、文献等、その他

	2018年度	2019年度	計
論文（査読付き）	0	0	0件
研究発表・講演	0	0	0件
新聞・雑誌等への掲載	0	0	0件

以上

(2)-(8) 「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／プロセス実用化技術開発／コアセル触媒の検査技術開発」

助成先：石福金属興業株式会社

●成果サマリ (実施期間：2018年度～2019年度終了予定)

- コアセル触媒の酸還元反応(ORR)面積比活性(SA)は、PdコアとPtセルの界面の配位数に大きく依存することを明らかにした
- 簡便な電気化学測定であるCV測定によるCV測定のみによって得られる情報(水素脱離波の面積と形状、水素放出波)によってコアセル触媒の状態とORR活性を検査できる技術を開発した

●背景/研究内容・目的

当社ではこれまでNEDOの助成を受けてコアセル触媒(Pt/Pd/C)の開発を実施してきた。これまでのPt/Pd/Cの開発で適用してきた評価方法を検査技術に適用するのは高度で複雑なため困難である。そこで事業化に向けてPt/Pd/Cに適用できる検査技術を開発する。

●研究目標

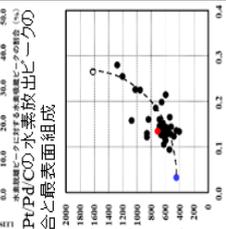
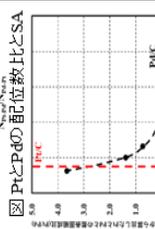
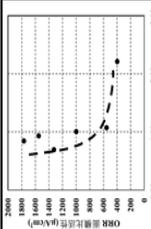
実施項目	目標
① Ptセル構造の明確化	① ORR活性が異なるPt/Pd/CのPtセルの構造や組成を明らかにする。 ② Ptセル構造が異なるPt/Pd/Cを使って、簡便な電気化学測定で得られる測定結果とPtセルの構造と最表面組成との相関を明らかにする。
② 電気化学検査技術の開発	②-1 簡便な電気化学測定で測定できる評価項目を設定し、評価項目とORR活性との相関から可否判定基準を設定する。 ②-2 現状の電気化学特性評価(ECSA測定およびORR活性測定)の工程時間(インク調製開始からORR活性測定完了までの時間)約24時間に対して、1/10を見通す。
③ Ptセル形成工程のインライン計測技術	③ 電気化学測定によるPtセル被覆過程を計測できる技術を開発する。

●実施体制及び分担等



●これまでの実施内容/研究成果

- ① Ptセル構造の明確化
SAの異なるPt/Pd/Cを用いたXAFS測定を実施した。その結果、SAはPtとPdの配位数比に大きく依存することを明らかにした。
- ② 電気化学検査技術の開発
②-1 最表面組成と電気化学測定
Pt/Pd/CのLIESIによる表面組成分析およびCV測定の結果から、CV測定前に0.05Vに2秒間保持することでPdコアに水素を吸蔵させて、その水素放出ピークと水素脱離波の比率からPtの被覆性を評価できることを明らかにした。
②-2 簡便な電気化学測定によるORR活性評価
Ptセル構造が反映される水素脱離波の形状を数値化し、歪度とSAの間に相関があることを見出した。2つのピークから構成されており、低電位側のピークがシフトすることで形状が変化していた。高活性なPt/Pd/Cはテラスエッジを含むPt(111)が形成されていると考えられる。
②-3 ORR活性評価の工程時間1/10
これらの結果から従来のORR活性測定と比較して簡便なCV測定のみから得られる水素脱離波(Pt利用率)、水素放出ピークの水素脱離波に対する割合(Ptセルの被覆性)、水素脱離波の形状(ORR活性)を組合せることで検査として適用できる。
- ③ Ptセル形成工程のインライン計測技術
Ptセル形成のための直接置換工程、高活性化のためのH₂-O₂処理、追加O₂処理で使用する反応装置と導入した電気化学測定システムを組み合わせて8月以降に計測を実施する。



●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
①	Ptセルの被覆性が高く、PtとPdの配位数比が小さいとORR活性が高くなることを明らかにした。	○
②	②-1 水素放出ピークからPtセルの被覆性を評価できる技術を開発した。 ②-2 水素脱離波の歪度によってSAを推定できる技術を開発した。 ②-3 簡便な電気化学測定でPt/Pd/Cを検査でき、工程時間1/10を見通すことができた。	○
③	今年度後半に実施予定	△

●今後の課題

- ②-3の工程時間短縮のための電極作製用触媒インクの溶媒の検討およびPt/Pd/C作製過程のインライン計測の実施

●実用化・事業化の見通し

当社ではこれまで開発してきたPt/Pd/Cの採用に向けたサンプルワークを開始している。今後の採用になった場合に本事業で得られたデータを元にユザ一への説明を実施し、検査技術として採用する。

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
1	1	1	0

課題番号：②- (ハ)

研究開発名：「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／プロセス実用化技術開発／コアシェル触媒の検査技術開発」

1. 研究開発概要

「水素・燃料電池戦略ロードマップ」(2019年度版)に記載されている目標を達成するためには、固体高分子形燃料電池(PEFC)の大幅なコストダウンが必要であり、高価な白金(Pt)を多く使用する空気極の電極触媒(カソード触媒)のPt使用量を低減できる触媒の開発を必要不可欠である。

当社ではこれまでNEDOの委託および助成を受けて空気極のPt使用量を低減できるカソード触媒としてパラジウム(Pd)をコアとするパラジウムコア白金シェル触媒(Pt/Pd/C)の開発を実施してきた。2012年度～2015年度は同志社大学の稲葉先生をプロジェクトリーダーとする「低白金化技術」に参画し、改良型Cu-UPD法によるPt/Pd/Cの100g/バッチ作製技術を開発した。2015年度～2017年度はコアシェル触媒の量産技術開発を実施し、従来のプロセスと比較して工程時間を1/10を見通せる技術を開発した。

これまでは、どういうコアシェル触媒がいいのか、どうやって製造すればいいのかを明らかにするために研究開発を進めてきた。しかし事業化に向けては様々なハードルがあり、その一つに製造したものの合否を判定するための検査がある。従来の研究開発ではPt/Pd/Cの様々な状態を明らかにするためにTEM-EDXによる形態観察や組成分析やSPring-8を用いたXAFS解析による微細構造解析、電気化学測定による酸素還元反応(ORR)活性測定を実施してきた。しかし、これらの評価は使用する設備が非常に高額であり、解析にはとても高度な技術を必要とする。電気化学特性は前記評価技術の中では設備費は安価で済むが、ORR活性測定には測定用電極作製のための高い技術力と解析のための電気化学に対する知見を多く必要とする。したがってPt/Pd/Cの事業化に向けて必要な検査を実施するために、簡便にPt/Pd/Cの合否を判定できる評価技術が必要である。

そこで上記課題を達成するために下記①～③の研究開発項目を実施した。

- ①Pt シェル構造の明確化
- ②電気化学検査技術の開発
- ③Pt シェル形成工程のインライン計測技術

②電気化学検査技術および③インライン計測技術の開発は「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／先進低白金化技術開発」および「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／MEA性能創出技術開発」と連携を取りながら進めた。

2. 研究開発目標

2.1 目標

燃料電池の大量普及期には材料コストが高いPt使用量低減が非常に大事となるが、市場導入期にはまだ検査コストを含む製造コストも高いため、製造に要する工程時間を1/10にすることを求

められている。そこで研究開発段階で実施している様々な高度な評価技術を安価で簡便な電気化学測定に代替するために、以下の研究開発項目を設定した。これらの研究開発項目の目標および根拠も以下の通りである。

表 1 各研究開発項目テーマ、研究開発目標、根拠

研究開発項目	研究開発目標 (2019 年度末)	根拠
全体	電気化学測定により ORR 活性測定 の工程時間を現行 (24 h) から 1/10 以下を見通す検査技術を開発 する。	FCV を広く普及させるために は、検査コストを含む製造コス トの低減が必要である。
①Pt シェル構造の明確 化	ORR 活性が異なる Pt/Pd/C の Pt シ ェルの構造や組成を明らかにす る。	Pt/Pd/C の状態を明らかにし、簡 便な電気化学測定の結果と相関 付けるため。
②電気化学検査技術の 開発	②-1 最表面組成と電気化学測定 Pt シェル構造が異なる Pt/Pd/C を 使って、簡便な電気化学測定で得 られる測定結果と Pt シェルの構造 と最表面組成との相関を明らかに する。	②-1 表面に対して敏感な電気 化学測定であれば原子レベルの Pt シェルの状態を評価でき ると考えられるため。
	②-2 簡便な電気化学測定による ORR 活性評価 簡便な電気化学測定で測定できる 評価項目を設定し、評価項目と ORR 活性との相関から合否判定基 準を設定する。	②-2 ORR の反応場である Pt シ ェル構造を明らかにすること で電気化学測定による結果の メカニズムを明らかにできる ため。
	②-3 ORR 活性評価の工程時間 1/10 現状の電気化学特性評価(ECSA 測 定および ORR 活性測定)の工程時間 (インク調製開始から ORR 活性測定 完了までの時間)約 24 時間に対し て、1/10 を見通す。	②-3 製造を含む工程時間の短 縮目標に合わせて設定した。
③Pt シェル形成工程の インライン計測技術	電気化学測定による Pt シェル被覆 過程を計測できる技術を開発す る。	将来的にはインライン計測に よって製造工程中に検査を実 施することで検査の工程時間 を 0 にできるため。

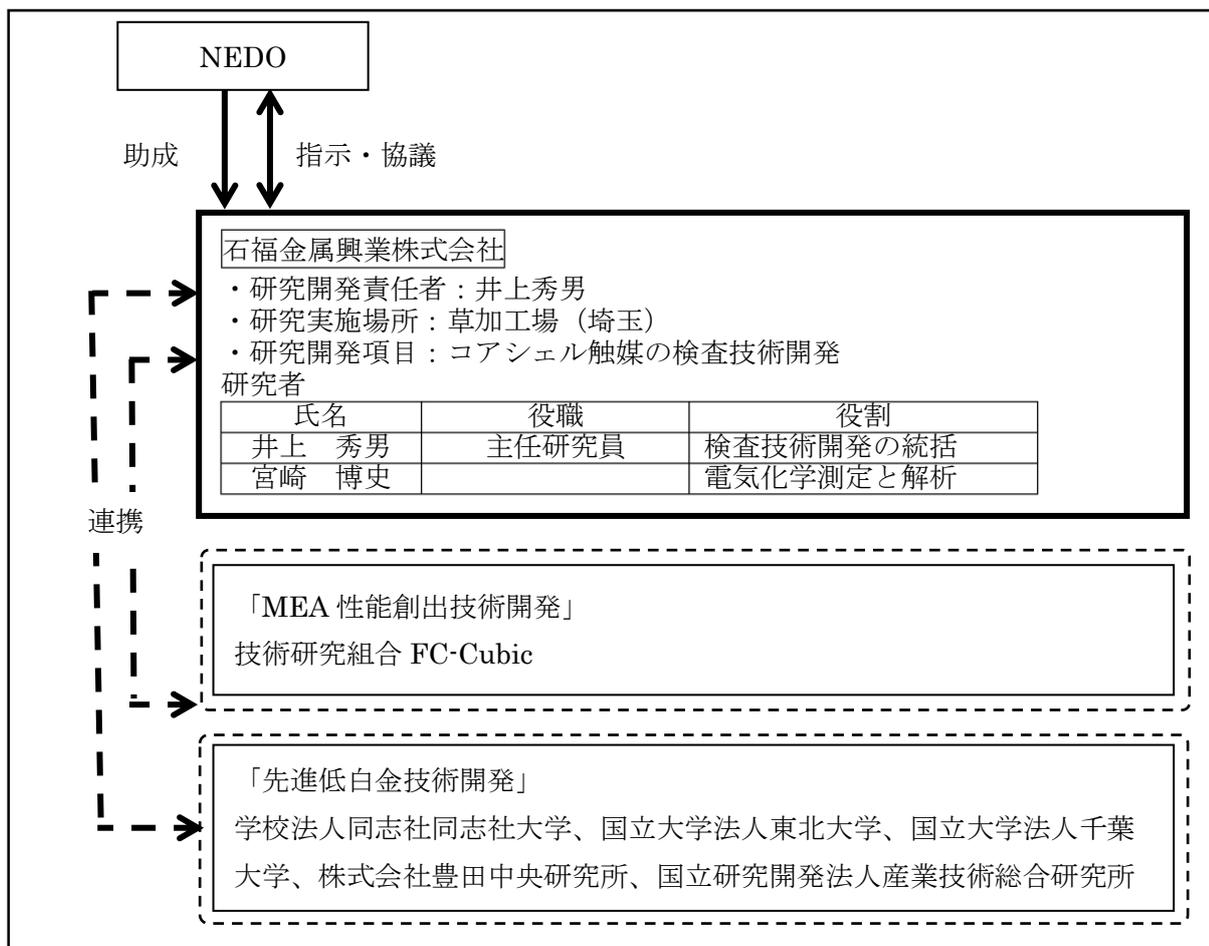
開発スケジュール（図 1）および研究開発費の推移（表 2）は以下の通りである。

	2018 年度				2019 年度			
①Pt シェル構造の明確化				STEM-EDX、XAFS、LEIS による Pt/Pd/C の評価解析				
②電気化学検査技術開発				電気化学測定装置 の選定と導入				
②-1 最表面組成と電気化学 測定								水素吸蔵ピークの 評価
②-2 簡便な電気化学測定に よる ORR 活性評価								Pt/Pd/C の電気化学 特性評価
②-3 ORR 活性評価の工程時 間 1/10								電気化学特性評価の 簡略化
③Pt シェル形成工程のイン ライン計測技術								Pt シェル形成工程中で の表面電位差の測定

図 1 プロジェクトの開発スケジュール

2.2 実施体制および分担

上記研究開発項目を実施するために以下の体制で実施した。



3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

各研究開発項目の成果を組み合わせることで ORR 活性測定のための工程時間を 1/10 にできる見通しを立てることができた。

①Pt シェル構造の明確化

直接置換法と高活性化処理による Pt/Pd/C の製法の概要を図 2 に示す。直接置換法は Pd と Pt の酸化還元電位差を利用して Pd を酸化して Pt を還元することで、Pd コア上に Pt シェルを形成する。直接置換法で形成した Pt シェルは原子レベルで欠陥を有するため、コアシェル触媒の高活性メカニズムである Pt シェルへの圧縮応力が緩和された状態にある。このため直接置換工程後の Pt/Pd/C は、本来有している ORR 活性を十分に引き出せない。またコアである Pd が露出しているため燃料電池運転条件においては酸化されやすい Pd が溶出する問題がある。これらの状態を改善するため、Pt シェルの被覆性を向上させることが有効である。Pt/Pd/C に対して電位を変化させて酸化と還元を繰り返す高活性化処理によって、Pt シェルの被覆性を向上させて高活性化できることを「低白金化技術」において見出している。高活性化処理によって凝集が進む場合はポリドーパミン (PD) や SiO₂ 被覆のような凝集対策技術を導入することもできる。

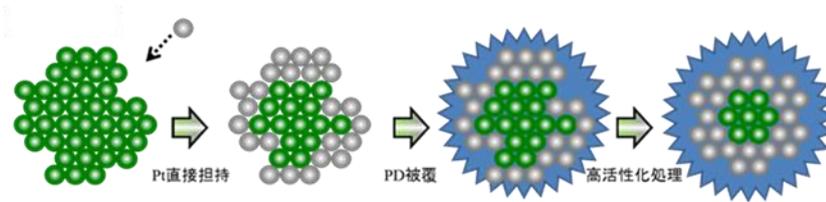


図 2 Pt/Pd/C の作製方法の概要

これらの作製工程中の Pt/Pd/C の変化を STEM-EDX および XAFS によって明らかにした。図 3 に各工程における Pt/Pd/C の STEM-EDX 観察結果を示す。直接置換後は Pd 粒子の表面に Pt シェルが存在することは確認できるが、EDX ライン分析の結果から明瞭なコアシェル構造とは言えず、欠陥を含んだ Pt シェルが形成されていることが分かる。高活性化処理を工業的に実施できるようにガスを使って酸化還元を繰り返す H₂-O₂ 処理後の Pt/Pd/C は、Pt シェル構造が明確化しており、Pt シェルの欠陥の消失と複層化が進行していると考えられる。追加 O₂ 処理後の Pt/Pd/C は、H₂-O₂ 処理後と比較して大きな変化は確認されなかった。これらの結果から直接置換工程で欠陥を含む Pt シェルが Pd コア表面に形成され、酸化還元を繰り返す H₂-O₂ 処理によって Pd の溶出と Pt の再配列によって欠陥が消失してコアシェル構造が完成していることが明らかとなった。

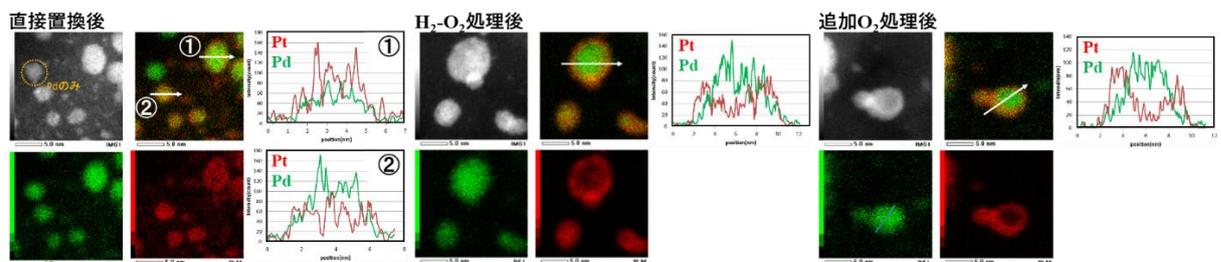


図 3 各工程の Pt/Pd/C の STEM-EDX 観察結果

図 4 に上記製法で作製した Pt/Pd/C を H₂ 雰囲気中で、Spring-8 BL-14B2 で XAFS 測定した Pd K-edge のフーリエ変換後の結果を示す。直接置換後の Pt/Pd/C は Pd foil と比較して H₂ 雰囲気下で H₂ を吸蔵して格子間距離が広がっていることが分かる。H₂-O₂ 処理後の Pt/Pd/C は、直接置換後の Pt/Pd/C と比較して H₂ 吸蔵による格子間距離の拡張が抑制されていた。これは STEM-EDX でも観察されたように直接置換後の Pt シェルは欠陥を有しており、露出した Pd を通って Pd コアに H₂ が吸蔵されて格子間距離が広がったためと考えられる。この結果は Pt シェルの被覆性を H₂ 吸蔵を使って検査できる可能性があることを示唆している。H₂-O₂ 処理後の Pt/Pd/C は、Pt シェルの欠陥の消失と複層化によって H₂ が Pd コアに吸蔵され難くなったと考えられる。

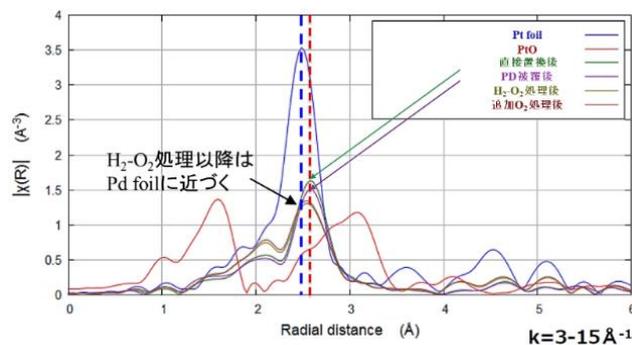


図 4 Pt/Pd/C の XAFS 測定結果 (Pd K-edge、H₂ 還元後、フーリエ変換後)

表 2 に工程毎の Pt/Pd/C の XAFS 測定の結果から Pt と Pd の配位数比 (N_{Pt-Pd}/N_{Pd-Pt}) を算出した結果を示す。工程を経ると N_{Pt-Pd}/N_{Pd-Pt} が減少していることが分かる。

表 2 Pt/Pd/C の作製過程の配位数比変化

配位数	直接置換後	H ₂ -O ₂ 処理後	追加O ₂ 処理後
N_{Pt-Pt}	7.44	6.73	6.92
N_{Pt-Pd}/N_{Pd-Pt}	2.21	1.00	0.93

さらに表 3 に ORR Specific Activity (SA) が異なる Pt/Pd/C の XAFS 測定から N_{Pt-Pd}/N_{Pd-Pt} を算出した結果を示す。SA が高い Pt/Pd/C は、工程を経た Pt/Pd/C と同様に、 N_{Pt-Pd}/N_{Pd-Pt} が小さくなる傾向が得られた。

表 3 ORR Specific Activity の異なる Pt/Pd/C の配位数変化

配位数	H ₂ -O ₂ 処理後に ORR 活性が低い Pt/Pd/C	追加O ₂ 処理で ORR 活性が高活性化した Pt/Pd/C	H ₂ -O ₂ 処理後に ORR 活性が高い Pt/Pd/C
N_{Pt-Pt}	6.78	7.10	7.20
N_{Pt-Pd}/N_{Pd-Pt}	1.07	0.84	0.69

図 5 にこれらの Pt/Pd/C の N_{Pt-Pd}/N_{Pd-Pt} と SA の関係を示す。 N_{Pt-Pd}/N_{Pd-Pt} が 1.0 以下になると SA が大きく向上していることが分かる。これは Pt シェルと Pd コアの界面の状態によって SA が大きく変化することを示しておいた。

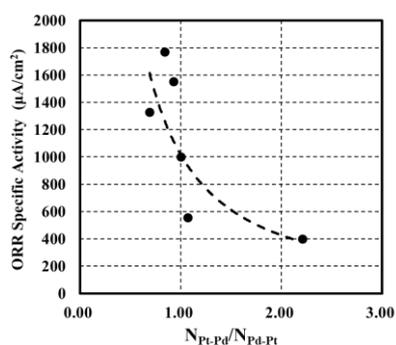


図 5 Pt と Pd の配位数比と SA

各作製工程の Pt/Pd/C の最表面組成を LEIS によって分析した結果を図 6 に示す。H₂-O₂ 処理後に Pt の表面の組成比が大きくなっており、露出している Pd が減少していることが分かる。追加 O₂ 処理によって露出している Pd の割合は更に減少している。XAFS 測定の結果から H₂ 吸蔵による格子間距離の違いがほぼ無いことから、Pt シェルの欠陥量は H₂-O₂ 処理後と追加 O₂ 処理後で大きな違いはない。したがって H₂-O₂ 処理後の Pt/Pd/C は、溶解した Pd が Pt シェル表面に再析出しており、追加 O₂ 処理によって最表面に析出している Pd が除去されたと考えられる。

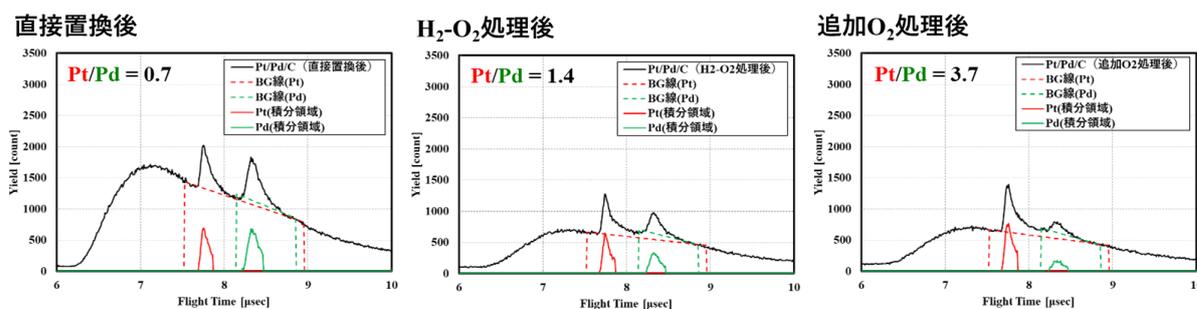


図 6 高活性化処理前後の Pt/Pd/C の LEIS 分析結果

これらの結果から図 2 で示した Pt/Pd/C の作製方法において、直接置換法工程で Pd 上に Pt シェルが形成され、 H_2-O_2 処理によって Pt シェルの再配列によって Pt シェルの欠陥の減少と N_{Pt-Pd}/N_{Pd-Pt} の減少が起き、追加 O_2 処理によって最表面に存在していた Pd の除去が行われたことが明らかになった。

②電気化学測定検査技術の開発

②-1 最表面組成と電気化学測定

Pt 系触媒の電気化学測定、特にリニアスイープボルタンメトリーを用いる ORR 活性の測定精度は、回転ディスク電極 (Rotating Disk Electrode、RDE) 上の触媒の分散状態や測定で使用する器具類の清浄度によって大きく依存する。このため多くのノウハウを有する熟練の技術者であれば、再現性良く、その触媒が有する ORR 活性を高いレベルで測定することができるが、その難易度は非常に高い。このため Pt 系電極触媒の測定をテーマとした論文が近年でも投稿されている。一方、同じ Pt 系触媒の電気化学測定でもサイクリックボルタンメトリー (Cyclic Voltammetry、CV) 測定であれば RDE 上の分散状態に大きく依存せず、測定系の清浄度も ORR 活性測定ほどは要求されない。そこで CV 測定に着目し、電気化学測定検査技術の開発を実施した。

図 7 に Pt/Pd/C および Pd/C の CV 測定結果を示す。これらの CV は 2 サイクルしており、1 サイクル目に 0.05 V で 2 sec 保持後 0.05 V から 1.2 V まで電位を掃引している。1 サイクル目の $0.05\text{ V} \sim 0.1\text{ V}$ までに急峻なピークが確認され、これは 0.05 V 保持によって Pd に吸蔵された H_2 の放出による。Pt シェルの被覆性が高ければ H_2 放出は減少するため、 H_2 放出のピークを用いて Pt シェルの被覆性評価の検討を実施した。Pt/Pd/C に対する H_2 放出量は、 0.05 V から 0.4 V まで掃引した際の 1 サイクル目と 2 サイクル目の電気量の差分から算出し、 H_2 脱離波の電気量で割ることで規格化した。

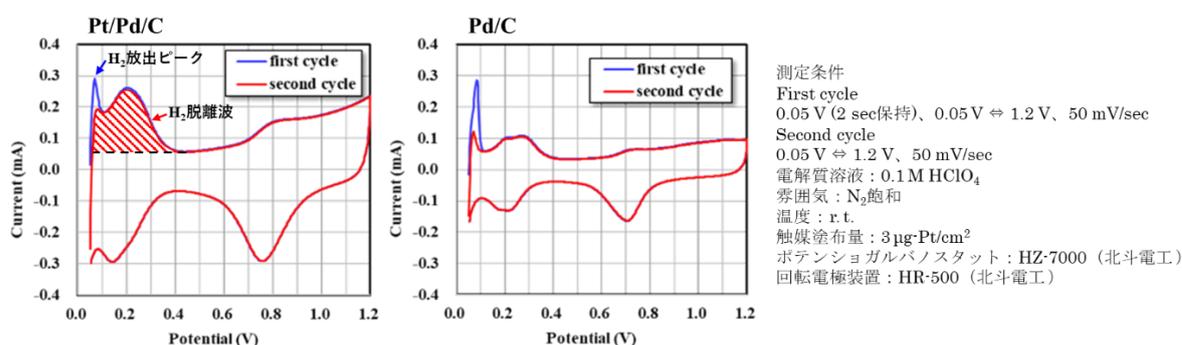


図 7 Pt/Pd/C および Pd/C の CV

図 8 に Pt/Pd/C の LIES 分析から求めた Pt および Pd の最表面強度比と H₂ 脱離波に対する H₂ 放出ピークの割合を示す。H₂ 放出ピークの H₂ 脱離波に対する割合は LIES 分析から算出した最表面組成と良い相関が得られ、簡便な CV の結果から Pt シェルの被覆性を評価できることを明らかにした。

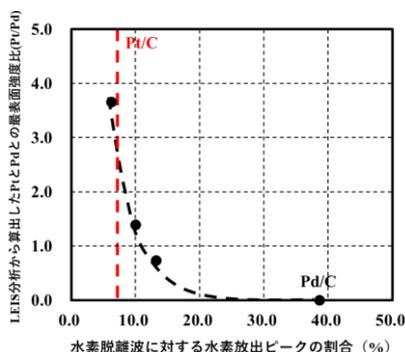


図 8 Pt/Pd/C および Pd/C の水素放出ピークの割合と Pt および Pd 最表面組成比

②-2 簡便な電気化学測定による ORR 活性評価

ORR は Pt 粒子や Pt/Pd 粒子の最表面で起きる。一方 H₂ の吸着脱離反応も表面の状態によって変化することが知られている。そこで CV で測定可能な H₂ 脱離波の形状を数値化することが試みた。H₂ 脱離波が正規分布から成り立っていると仮定し、その正規分布からの形状の変化を歪度として定量化した。図 9 に算出した歪度と SA との関係を示す。SA は H₂ 脱離波の歪度と良い相関関係があり、歪度の範囲を指定することで高い活性を有する Pt/Pd/C を検査、選別することができると考えられる。CV の H₂ 脱離波の形状を変化させる要因としては結晶構造や組成が知られている。例えば Pt(111)単結晶は Pt(111)テラスエッジ密度が大きくなると ORR 活性が向上することが知られている (Electrochimica Acta, (2013), 112, 899-904)。また Pt ナノ粒子のエッジやコーナーを選択的に Au で被覆すると CV の H₂ 脱離波の波形が変化することが示されている (Phys. Chem. Chem. Phys., (2015), 17, 18638-18644)。これらの先行研究の結果からも ORR 活性は Pt の表面の結晶構造で大きく変化し、その結晶構造によって形状が変化する H₂ 脱離波で評価することは妥当性があると考えられる。Pt/Pd/C は Pt/C や Pd/C とは異なる H₂ 脱離波の形状を示すため、表面組成でも形状が変化することが知られている (J. Mater. Chem. A, (2018), 6, 20725-20736)。しかし前記 H₂ 放出ピークの割合による評価と組み合わせることで検査の精度を向上させることができる。

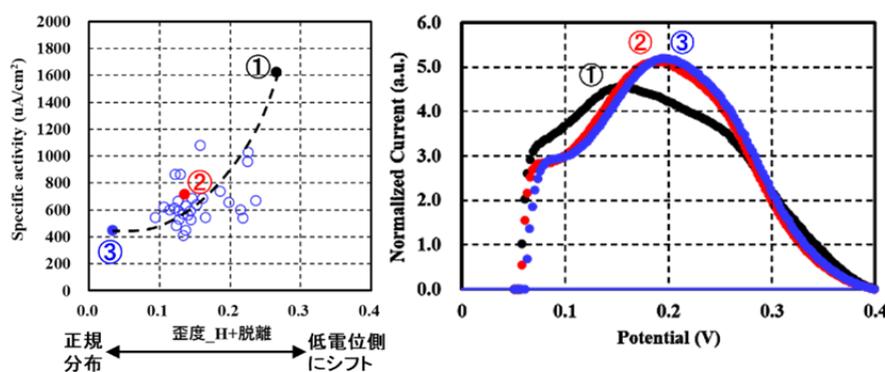


図 9 水素脱離波の歪度と ORR SA の関係

②-3 ORR 活性評価の工程時間 1/10

これらの結果から、従来の ORR 活性測定と比較して簡便な CV 測定のみで、H₂ 脱離波の電流量から ECSA、水素脱離波の形状から SA、H₂ 放出ピークと H₂ 脱離波の割合から Pt シェルの被覆性を評価することができる。これらの評価結果を組合せることで Pt/Pd/C の合否判定ができる。CV 測定のみで済むようになるため、電極作製および測定系の洗浄に要していた時間を大幅に短縮することができ、電気化学測定による検査の工程時間を 1/10 にする見通しを立てることができた。

③Pt シェル形成工程のインライン計測技術

表面組成や構造が変化する Pt シェル工程、H₂-O₂ 処理工程および追加 O₂ 処理工程中での自然電位変化測定によるインライン計測を 8 月以降に実施予定である。

成果の普及（2019 年 7 月 12 現在）

	2018 年度	2019 年度	計
論文	0	1	1
研究発表・講演	0	1	1
新聞・雑誌等への掲載	0	0	0
特許出願	0	1	1
うち海外出願	0	0	0

3.2 成果の意義

(1) 事業全体の成果

従来 ORR 活性を得るためには、触媒インク調整から測定完了までおおよそ 24 h かかっていたが、本研究開発の結果から、簡便な CV 測定の結果から得られる ECSA、Pt シェルの被覆性、SA から Pt/Pd/C の合否判定ができ、ORR 活性測定を含む電気化学測定にかかる工程時間を 1/10 にできる見通しを立てることができた。これによって従来、社内でも実施可能な評価において最も時間がかかる評価であった電気化学測定の工程時間を大幅に短縮でき、将来の検査コストを圧縮できる可能性を示すことができた。また評価の技術的難易度を大きく下げることができ、高度な技術を有さない検査員でも実施可能となった。

(2) 研究開発項目ごとの成果

①Pt シェル構造の明確化

XAFS および LEIS によって ORR 活性の異なる Pt/Pd/C の Pt シェル構造を調べた。XAFS の結果から ORR 活性の高い Pt/Pd/C は Pt および Pd の配位数比が小さくなる傾向が得られ、Pt シェルが Pd コア上に均一、1:1 のように被覆された状態で高活性化することが明らかとなった。また LEIS 分析の結果から H₂-O₂ 処理によって Pt の被覆性が向上していることを確認した。これらの結果は検査技術のみならず、今後の高活性、高耐久 Pt/Pd/C の研究開発に対しても大きな指針となる。

②電気化学測定検査技術の開発

②-1 最表面組成と電気化学測定

LEIS 分析による Pt と Pd の最表面強度比と CV で測定される H₂ 放出ピークと H₂ 脱離波の割合の関係から Pt シェルの被覆性を推定できる技術を開発した。この割合の合格基準を設定することで、CV によって Pt シェルの被覆性を検査することができる。

②-2 簡便な電気化学測定による ORR 活性評価

表面構造や組成によって変化する CV の H₂ 脱離波の形状に着目し、その形状を定量化した。H₂ 脱離波の歪度と SA とに良い相関関係が得られ、歪度によって SA を推定することができた。H₂ 脱離波の歪度に合格基準を設定することで SA の検査技術として適用することができる。

②-3 ORR 活性評価の工程時間 1/10

これらの結果から、CV のみで、H₂ 脱離波の電気量から ECSA、H₂ 脱離波の形状から SA、H₂ 放出ピークと H₂ 脱離波の割合から Pt シェルの被覆性を評価することができ、これらの評価技術と合否判定基準とを組合せることで Pt/Pd/C の合否を判定できると考えられる。これらの評価項目は全て CV を 2 サイクル測定するだけで得られるため工程時間を短縮できる。また CV 測定は ORR 活性測定を比較して、測定用 RDE の作製難易度や測定系の清浄度のハードルを低くできるため電気化学測定を用いる検査の工程時間を 1/10 にする見通しを立てることができた。

③Pt シェル形成工程のインライン計測技術

インライン計測については 7 月 12 日現在まだ実施しておらず 8 月から実施予定である。

3.3 開発項目別残課題

①Pt シェル構造の明確化

各工程ごとの Pt/Pd/C の Pt シェル構造の変化について明らかにすることができたが、ロット内、ロット間での変化が明らかになっていないため、残課題として今年度実施する。

②電気化学測定検査技術の開発

②-1 最表面組成と電気化学測定

Pt/Pd/C の表面組成について同一ロット内、ロット間の評価を実施し、検査技術としての精度向上を実施する。

②-2 簡便な電気化学測定による ORR 活性評価

先進低白金化技術開発にて 2018 年度に開発されたより高活性な Pt/Pd/C についても同様に適用できるかを明らかにする。

②-3 ORR 活性評価の工程時間 1/10

工程時間を更に短縮させるための検討として触媒インクの溶媒変更等を実施する。

③Pt シェル形成工程のインライン計測技術

インライン計測については7月12日現在まだ実施しておらず8月から実施予定である。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

当社ではこれまでNEDOの助成を受けてPt/Pd/Cの開発を実施してきており、FCVメーカーへのサンプルワークを実施している。また社内での量産化検討も進めている。しかし事業化にはこれまで実施してきた材料の設計や量産技術の開発だけでは不足しており、良品を確実に選別できる検査する技術も必要である。この課題に対して従来の研究開発段階で適用している技術では測定手順が複雑で、測定結果の理解には高度な知識が必要なため、より簡便で判定も容易な検査技術が必要とされていた。

本研究開発の成果を組み合わせることで、より簡便なCV測定のみで測定は完了し、その結果を解析することで得られる数値(ECSA、H₂放出量の割合およびH₂脱離波の歪度)を仕様と比較することで容易に上記の課題は達成できると考えられる。

今回開発した検査技術をまずは社内検査として適用し、FCVメーカー等から採用が得られた場合は検査方法としてユーザーに提案をしていく。この際に検査方法としての妥当性を証明するために本研究開発の基礎的なデータが必須となると考えている。

5. 研究発表・特許等

－研究発表・講演－

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2018/10	第11回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 三島	Pt/Pd/C コアシェル触媒の量産技術開発	井上秀男

－文献等、その他－

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2019/7	工業材料, 7月号	コアシェル触媒の開発	井上秀男

－特許等－

No.	出願日	出願番号	発明の名称	助成先会社名
1	2019/07/12	特願 2019-129910	白金コアシェル触媒、その製造方法、及び検査方法	石福金属興業

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業

(2) (二)

プロセス実用化技術開発/高生産性、信頼性を有するMEA連続生産装置の開発」

助成先：株式会社SCREENフラインテックリユージョンズ
株式会社SCREENラミナテック

●成果サマリ (実施期間：2018年度～2019年度 終了予定)

- ・CCMをMEAにする製造技術において、1セルあたり15sec以下で量産する技術およびMEA検査技術 (寸法、欠陥) を確立する
- ・ロールtoロールで生産された実用化レベルのCCMをロールtoロール方式でMEAにする連続生産技術・品質管理技術を確立する

●背景/研究内容・目的

燃料電池普及拡大を見据え、燃料電池スタックの製造工程時間の短縮(現行の1/10以下)、品質管理技術の確立が求められている。これまで当社においては、燃料電池の普及拡大に向けたCCM量産製造装置の開発を実施してきた。しかしながら、CCMをMEAにする工程においては生産性向上が十分に行われておらず継続的な研究・開発が求められている。この様な動向を受け、本研究目的は、CCMからMEAを連続生産可能とする製造技術を開発すると共にMEA製造過程での品質検査技術を開発する事である(尚、本助成事業におけるMEAとはCCMにサブガスケットフィルムを貼り付けた物とする。)

●研究目標

実施項目	中間目標(H31年3月末)	最終目標(R2年2月末)
A	MEA連続生産装置の搬送システム、CCM切断技術、サブガスケットフィルム貼付技術の機構選定評価を実施してLMTに設計仕様提示を完了	LMTにて製作された装置の動作検証、品質確認を完了させ、サイクルタイム1枚あたり15秒以下を達成する
B	MEA外観検査において表裏同時検査技術の確立と検査装置手配完了	MEA検査装置の製作・動作検証、品質確認を完了する

株式会社SCREENラミナテック (LMTと称す)

実施項目	中間目標(H31年3月末)	最終目標(R2年2月末)
A	FTから提示された仕様を受け各機構の設計を完了させてFTにレビュー承認を得る	MEA連続生産装置の詳細設計、装置全体の組立・調整・動作確認を完了させる
B	FTから提示されたMEA検査用の搬送機構の設計を完了させてFTにレビュー承認を得る	MEA検査装置の搬送機構の製作・動作検証、品質確認を完了する。

●実施体制及び分担等

NEDO	株式会社SCREENフラインテックリユージョンズ
	株式会社SCREENラミナテック

●これまでの実施内容/研究成果

株式会社SCREENフラインテックリユージョンズ

- A. MEA連続生産装置開発
 - ・切断したCCMを破なく搬送するロールtoロール搬送技術を確立
 - ・ロールtoロールで製造されたロール状CCMの良品のみ選別・切断しサブガスケットフィルムと接合させる技術を確立
 - ・電解質膜とサブガスケットフィルムが接合を50℃以下で100mm/sec連続処理可能とする技術を確立
- B. MEA検査
 - ・サブガスケット付きCCMの表裏触媒層欠陥、貼付精度を検査する光学技術の開発を完了し検査装置の製作を開始

株式会社SCREENラミナテック

- A. MEA連続生産装置開発
 - ・FTから提示された仕様に基づきCCM搬送シプレス機構、CCM1枚毎の画像処理、位置決め切断機構、サブガスケットフィルムとの貼付機構の開発・設計を完了しFTにレビュー承認を得た。
 - ・上記機構を組み込んだロールtoロール方式でMEAを連続生産する装置全体構造の設計を完了
- B. MEA検査
 - ・サブガスケット付きCCMを画像検査するための搬送治具の設計・手配を完了

●今後の課題

これまでの研究でMEA連続生産技術の要素開発、製造装置設計を完了した。今後は、完成した装置での検証を実施すると共に完成したMEAの品質検査(リーク検査)などの枚単検査を廃止する為の検討を継続実施する必要がある。さらには、GDL、セパレータなどのアッセンブリ工程への展開も継続的に研究・開発が必要である。

●実用化・事業化の見通し

事業化における課題の早期解決を目標に、自社開発を進める中、評価装置を完成させ、既に販売済みのCCM量産装置メーカー、各システムメーカーと本開発装置にて検証テストを実施予定。装置販売は、早くても令和3年以後を予定してゐる。

●研究成果まとめ

実施項目	株式会社SCREENフラインテックリユージョンズ		
	成果内容	自己評価	
A	MEA連続生産装置の機構選定してLMTに設計仕様提示を完了	○	
B	MEA外観検査において表裏同時検査技術の確立と検査装置手配完了	○	
実施項目	株式会社SCREENラミナテック		
	成果内容	自己評価	
A	FTから提示された仕様を受け各機構の開発・設計を実施しFTにレビュー承認完了	○	
B	FTから提示されたMEA検査用の搬送機構の設計しFTにレビュー承認完了	○	
特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
3	0	0	0

課題番号：②- (二)

研究開発名：「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業/プロセス実用化技術開発/高生産性、信頼性を有するMEA連続生産装置の開発」

1. 研究開発概要

燃料電池の普及拡大には、FCV（バス、トラック含む）の低コスト化が不可欠である。経済産業省の2017年度戦略においても、燃料電池スタックの製造に必要な工程時間を現行の1/10以下を見通す技術の確立に向けた継続的な取り組みが必要とされている。これまで当社においては、燃料電池の普及拡大に向けたCCM量産製造装置の開発を実施してきた。しかしながら、CCMをMEAにする工程においては生産性向上が十分に行われておらず継続的な研究・開発が求められている。本事業では、CCMからMEAを連続生産可能とする製造プロセス、MEA品質管理の為の検査技術を開発する事を目的とする。（尚、本助成事業におけるMEAとはCCMにサブガasketフィルムを貼り付けた物とする。）

本研究開発は、株式会社SCREENファインテックソリューションズ（以下FTと称す）と株式会社SCREENラミナテック（以下LMTと称す）の連携により実施する。FTにて各研究開発項目の企画・立案、要素評価、CCM作製、サブガasketフィルム開発、部品調達、最終検証を実施する。LMTにてFTから提示された仕様を受けて装置の設計・開発（都度FT承認）、装置組立・調整、検査を実施する。

2. 研究開発目標（設定の理由も含め）

(1) MEA生産性向上（現行の1/10以下）

ロールtoロールで生産された実用化レベルのCCM(電極面積250cm²)を1セル辺り15秒以下でMEAにする連続生産技術・品質管理技術の確立

(2) 品質管理技術、MEA検査技術の確立

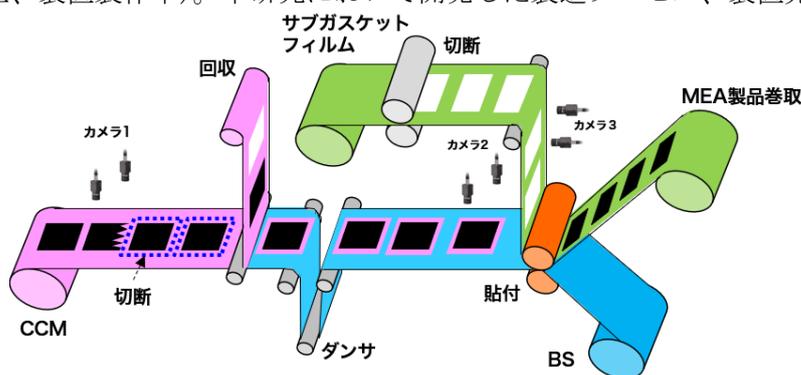
工程毎にNG品を下流工程に流品させない方式を確立すると共にMEA欠陥、寸法検査技術の確立

3. 研究開発成果

3. 1 研究開発成果、達成度

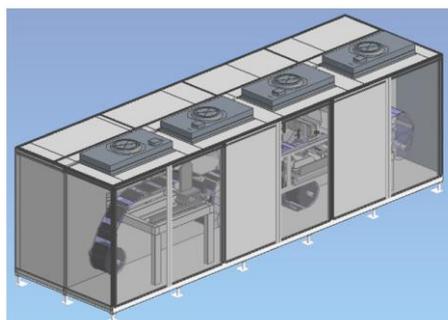
(1) MEA生産性向上（現行の1/10以下）

ロールtoロール方式によるMEA連続生産装置の要素評価を完了し、LMTにて装置設計を完了（現在、装置製作中）。本研究において開発した製造プロセス、装置完成予想図を以下に示す。



MEA連続生産装置 特徴

- ・MEA生産は、すべてロールtoロール方式にて連続生産可能とした。
- ・ロール状のCCMは、セル毎に画像処理を行い良品のみ切断、NG品は回収処理
- ・サブガasketフィルムは、同一装置で任意のサイズに切断処理
- ・CCMとサブガasketフィルム貼付は、1セル毎にそれぞれ画像処理して接合



MEA連続生産装置 完成予想図

- 主要スペック
- ・装置サイズ
L 6m、W 3m、H 2m
 - ・処理速度
Max 10m/min

本装置開発現在までの研究成果として以下項目を完了した。

a) 切断した CCM をシワなく搬送する技術の確立

この技術開発は、CCM 切断とサブガスケットフィルム接合の同時処理を行う際の処理タイミングのズレを吸収する搬送ダンサー機構など CCM 触媒表面を搬送機構が接触する機構で必須の技術である。各社の成果は以下の通り

- FT : エアー抜き構造を持つ搬送ロール機構を新規開発する事で CCM をシワなく搬送する技術を確立し、LMT に設計仕様を提示
- LMT : エアーによる非接触ダンサーの検討評価、設計検討を実施したが最終的にエアー非接触方式は蛇行問題解消困難で断念し、FT より提示されたエアー抜き構造を持つ搬送ロールにて設計・FT 承認を完了



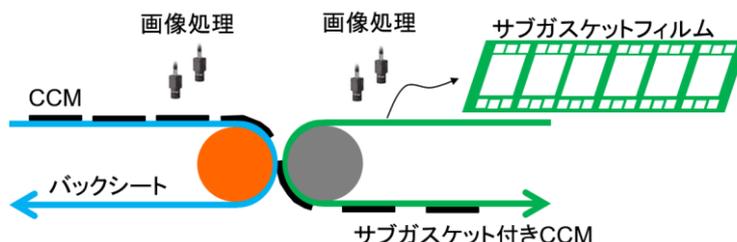
b) CCM とサブガスケットフィルムの接合（貼付）を短時間でシワなく実施する技術の確立

ロール to ロールで CCM とサブガスケットをロール接合する製造プロセスにおいては、実際に加圧接合する時間は処理速度 150mm/秒の場合 0.01~0.02 秒と一瞬である。現在まで、この処理速度で電解質膜とサブガスケットフィルムの密着力を電解質膜の破断強度以上確保する事を可能とするサブガスケットフィルム及び要素評価は完了。

MEA 接合断面の主要構造は下図の通りであり電解質膜はサブガスケットに 2mm 密着している状態を基準としている。この様にして作成された MEA をセルに組み込んでリーク検査を実施したが 100~105kPa の間で 1 分間の圧力低下は 1kPa 以下で有りリークは見られない事を確認した(継続中)。



また、CCM とサブガスケットフィルムの接合においては、下図に示す様にそれぞれの位置をセル毎に画像検知・補正しながら連続処理を行う技術を開発。



尚、接合温度に関しては 60°C 以上では電解質膜の変形などの懸念が有る為 50°C 以下で密着力 8 N/cm 以上を可能とした。また、接合処理は上下挟み込みロールで行うためこのプレス機構においても CCM に搬送シワが生じない応力除去ロール(内部昇温式、微細溝加工ロール)を開発する事でシワなく接合する機構を開発した。各社の成果は以下の通り

- FT : 電解質膜と低温で接合する接着剤付きサブガasketフィルムの開発
サブガasket付き CCM サンプルを作成してリーク無き事を確認
接合、搬送ロール機構を開発し LMT に設計仕様を提示
- LMT : 接合前の CCM、サブガasketフィルムの位置検知画像処理システムを開発
FT より提示された貼付機構の設計・承認を完了

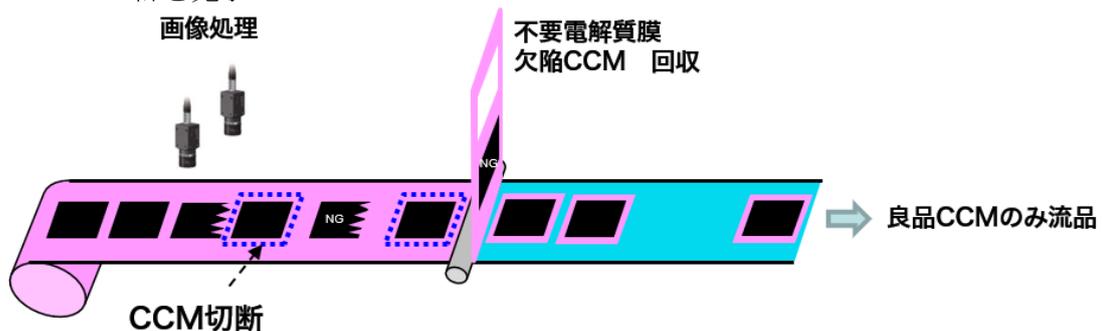
(2) 品質管理技術、MEA 検査技術の確立

ロール状で搬送される CCM は、CCM 製造時の欠陥品、電解質膜欠陥領域(膜メーカー所掌)などを含んでおり良品の CCM は一定間隔では決して並ばない。これらロール状で不連続に形成されている CCM の良品のみ選定・切断する機構開発を完了。

CCM 欠陥検出手法は、CCM 製造時のセルに欠陥識別マーキングを実施しその識別を本装置で切断前に検出して欠陥品は切断せずに回収する方式とする事で CCM 良品のみを MEA にする事を可能とした。また、CCM 切断においては、1 枚毎に画像認識を行い触媒重心位置での精密切断を可能とした。切断方式は、材料使用効率の観点から触媒層ギリギリを切断する事が望ましいため切断手法としては、高速で処理できるレーザー処理を初期検討したが触媒層の発火危険回避が困難であった為に安全を重視してサイクルタイムは遅くなるが刃物による物理的切断方式を採用した。ここで説明した機構は、上述した(1)項の装置に内蔵され現在製作中である。

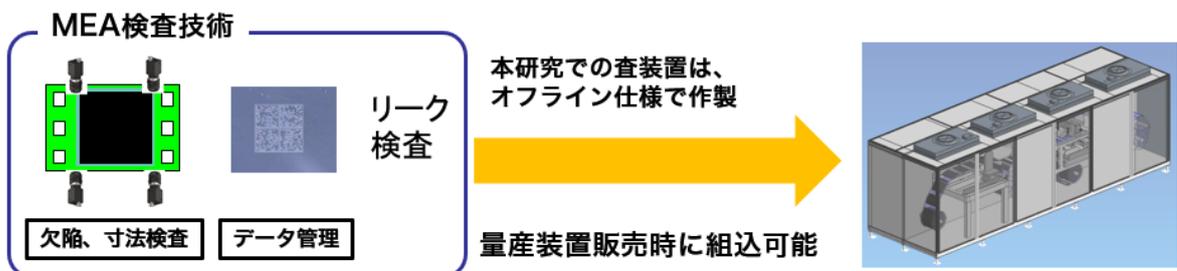
各社の成果は以下の通り

- FT : CCM 切断手法として、レーザー方式、刃物式の検討を実施して刃物式切断方式を決定
- LMT : FT より提示された切断仕様を受け、CCM 画像認識手法の決定、補正式切断機構の設計を完了



サブガasket付き CCM の検査技術として、本研究ではまずオフライン式の検査装置を開発する事とした。その理由は、現時点ではサブガasket付き CCM の構造、品質基準は各社によってバラバラである。その為、一つの検査ユニットを装置内部に内蔵するよりもオフライン式で作成した MEA を様々な観点から検査する装置を開発しこれら検証したユニットを販売する量産装置に各社のニーズに沿った仕様でインラインする事が望ましいと判断したためである。検査装置は、現在製作中(2019年11月末完成予定)。

- FT : MEA 外観検査において表裏同時検査技術の確立と検査装置手配完了
- LMT : FT から提示された MEA 検査用の搬送機構の設計・FT 承認を完了



3. 2 成果の意義

燃料電池スタックに用いられる CCM 製造プロセスおよび MEA 製造プロセス技術を確立し、MEA 製造工程時間を現行の 1/10 以下にする事で燃料電池のコスト低減・普及拡大に貢献する。

3. 3 成果の最終目標の達成可能性

設定目標は、すべて予定通り進捗中である（2019 年 7 月時点）。

現在は、設計を完了させ 2019 年 8 月末～装置組立開始、2019 年 11 月末～検証開始、2020 年 2 月末迄の事業完遂に向けて予定通り進捗中。また、弊社開発済みの CCM 量産製造装置と共に本開発装置に関してのヒアリング、要素検証などを 1 回/月以上様々なシステムメーカーとの協議を実施している。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

社会的利用

本助成事業で開発した装置は、世界初の MEA 量産製造装置として各システムメーカーへの導入が期待される。

企業活動

現在、弊社開発済みの CCM 量産製造装置検証と共に本開発装置に関しての協議、要素検証などを 1 回/月以上、様々なシステムメーカー（国内 2、海外約 8 社）と実施している。

本装置の販売は、事業完了後の 2020 年以後を予定している。但し、本装置は生産性が格段に向上した事により装置販売台数の増加による収益確保は FCV などが本格普及する 2025 年度と予測している。

5. 研究発表・特許等

－研究発表・講演、文献等、その他－

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2019. 2	第 15 回 [国際] 水素・燃料電池展 FC EXPO 2019 SCREEN 出展ブース	ロール to ロールによる MEA 連続生産技術	(株)SCREEN ファインテックソリューションズ
2	2019. 7	第 1 回微粒子ナノテクノロジー分科会	塗布技術による高生産性・低コスト電池製造技術	(株)SCREEN ファインテックソリューションズ

－特許等－

特許出願手続き中（3 件）、出願番号所得は 2019 年 8 月末予定。

(添付-2)

プロジェクト基本計画

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業」基本計画

新エネルギー部

1. 研究開発の目的・目標・内容

(1) 研究開発の目的

①政策的な重要性

我が国におけるエネルギー供給の安定化、地球温暖化問題、産業競争力の強化といった課題の解決に向け、水素を日常生活や産業活動で利活用する社会である「水素社会」の実現を目指すことが「エネルギー基本計画（2014年4月閣議決定）」において位置付けられるとともに、「水素・燃料電池戦略ロードマップ（2014年6月）」において、水素社会の実現に向けた今後の取り組みの方向性が示された。

燃料電池については、水素エネルギー利用のアプリケーションとして普及が始まりつつあるが、「水素・燃料電池戦略ロードマップ」においては、その活用を大きく広げ、我が国が世界に先行する水素・燃料電池分野の世界市場を獲得する、とされている。

また「日本再興戦略（2013年6月閣議決定）」において、家庭用燃料電池については2030年に530万台、燃料電池自動車については世界最速の普及を果たすという目標が示されるとともに、「日本再興戦略」改訂2014（2014年6月閣議決定）において、水素社会の実現に向けたロードマップの実行として、水素社会の実現に向けたロードマップに基づき、水素の製造から輸送・貯蔵、そして家庭用燃料電池（エネファーム）や燃料電池自動車等の利用に至る必要な措置を着実に進めることとされている。

②我が国の状況

我が国は、家庭用燃料電池（エネファーム）を2009年に世界に先駆けて商用化、2014年9月時点では約10万台が普及している。また、燃料電池自動車については世界に先駆けて2014年に市販化を実現、これに対応した水素ステーションの整備など、長年に渡る研究を成果に結びつけている。

一方、燃料電池自動車の普及拡大に向けては、例えば低コスト化にも繋がる燃料電池の性能向上、現状年間数百台規模である生産性の大幅な向上、適用車種を乗用車から商用車へと拡大するための耐久性の向上といった技術的な課題が存在する。

③世界の取り組み状況

米国や欧州においても国家レベルで基礎研究から技術開発、実証研究の取り組みが継続して行われている。さらには、フォークリフトなどの移動体用の燃料電池の導入推進や2017年～2020年にかけて燃料電池自動車の一般普及を目指した市場投入、家庭用燃料電池、業務用燃料電池の市場投入、普及を促進している等、我が国の国際競争力維持・強化の観点から引き続き戦略的・重点的な取り組みが不可欠である。（参考：

米国 2014年度予算額 約93M\$、2015年度要求額 約93M\$、EU FCH-JU2 2014-2020 1.4Bユーロ)

④本事業のねらい

本事業では、世界に先駆けて我が国で市場導入が始まった燃料電池自動車の着実な普及と拡大を図るとともに、国際的にも日本の優位性を確保するため、固体高分子形燃料電池の高度化のための技術開発を促進することを狙いとする。

このため、年間数百台規模の生産台数の律速要因となっている燃料電池スタックの生産性を2020年以降の普及拡大期に大幅に向上させ、初期市場需要拡大への着実な対応を図る。また、2025年頃に投入される燃料電池自動車用の燃料電池について、性能を現行の10倍程度向上させる技術や触媒の貴金属使用量を1台あたり数g程度まで低減させる技術、さらに商用車への適用拡大を見据え、燃料電池スタックの耐久性を現行の10倍程度に向上させる技術を適用する。

これら取り組みを通じて、燃料電池の市場拡大を図るとともに、我が国の燃料電池分野の競争力を強化することを目的とする。

⑤本事業の位置付け、意義

燃料電池自動車については、「水素・燃料電池戦略ロードマップ」において、2020年代半ば以降、民間が主体となって自立的な普及拡大を図ることが示されている。本事業は、この実現に向けて、残された技術課題の解決に向けて取り組むものであるが、一方燃料電池自動車は既に商品化されていることから、官民の役割分担を考慮し、共通基盤的な技術、技術的ハードルが高く民間企業独自ではリスクの高いものを対象とする。

また、本事業で開発された技術は、定置用燃料電池への適用も可能であり、2020年以降の定置用燃料電池の本格普及拡大に向けたさらなる低コスト化への貢献も期待できる。

(2) 研究開発の目標

①アウトプット目標

本事業は燃料電池の普及拡大に対応した性能高度化(2025年以降の実用化)を目指す研究開発項目①普及拡大化基盤技術開発と、生産性の大幅な向上(2020年以降の実用化)を目指す、研究開発項目②プロセス実用化技術開発を行う。研究開発項目の内容は以下のとおりとし、具体的な目標は、別紙の研究開発計画に示す。

研究開発項目①普及拡大化基盤技術開発

自動車用燃料電池として2025年度(平成37年度)以降の大量普及期の実用化を見据え、2019年度(平成31年度)末において、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)として現行の10倍以上を実現するための要素技術を確立する。

【目標とする燃料電池スペック】

燃料電池スタック出力密度 : $> 4 \text{ kW/L}$

動作圧力 : $< 1.2 \text{ 気圧}$

動作最高温度 : $> 100^\circ\text{C}$

起動最低温度 : -30°C

耐久性 : $> 50,000$ 時間、起動回数 $600,000$ 回 (商用車

向)

* 100 万 km 走行後に所定の性能を満たすこと

$> 5,000$ 時間、起動回数 $60,000$ 回 (乗用車)

* 10 万 km 走行後に所定の性能を満たすこと

出力設定 定格電流 : $> 3 \text{ A/cm}^2$

定格電圧 : $> 0.65 \text{ V}$

Pt 使用量 : $< 0.1 \sim 0.03 \text{ g/kW}$ (耐久性能とのトレードオフ)

材料コスト : スタック製造原価 $< 1000 \text{ 円/kW}$

(< 10 万円/ 100 kW) を見通せる。

研究開発項目②プロセス実用化技術開発

2020年度(平成32年度)以降の市場導入拡大を見据え、燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として現行の1/10以下を見通す技術を確立する(現行と比較して10倍以上の生産性向上)。

②アウトカム目標

本事業により、民間企業による燃料電池自動車の自立的な普及拡大に繋がる。

本事業で開発した電池及び各種アプリケーションにより「次世代自動車戦略 2010」の全体戦略で謳われている2020年における次世代自動車の新車販売台数に占める割合最大50%という目標に貢献すると共に、建機、鉄道等幅広い分野での電池市場開拓を行う。これによって、運輸部門、産業部門、民生部門等様々な分野でエネルギー利用効率向上が図られ、2020年のCO₂排出量25%削減に資する。

燃料電池自動車およびエネファームが普及すると、2025年におけるCO₂削減効果は約160万トン/年*¹となる。また、市場創成効果は約7,000億円規模が期待される。

*1: 保有台数をエネファームが100万台、燃料電池自動車が20万台とした場合のCO₂削減効果を示す。

燃料電池のみならず、その製造において様々な民間企業の当該分野への参画を促進し、この分野における裾野産業の強化、拡大に繋がる。

また、本事業の対象分野は、電池分野を中心に材料分野システム分野、各アプリケーション分野等多岐にわたり、これらの分野における若手工学技術者の育成が促進でき

る。

③アウトカム目標達成に向けての取り組み

燃料電池の高度化については、構造や反応機構解析、評価等の基盤技術のユーザー企業側へのフィードバックを図る。プロセス実用化技術開発については、基盤技術開発と連携して実施し、早期の実用化を図る。

(3) 研究開発の内容

上記目標を達成するために、以下の研究開発を実施する。なお、各研究開発項目の具体的内容は、別紙の研究開発計画に示す通りとする。

研究開発項目① 普及拡大化基盤技術開発（委託事業*²）

研究開発項目② プロセス実用化技術開発（助成事業 [助成率：1/2以内] *³）

* 2：本研究開発項目は、（i）実用化まで長期間を要するハイリスクな「基盤的技術」に対して、産学官の複数事業者が互いのノウハウ等を持ちより協調して実施する事業、又は（ii）試験・評価方法、基準・プラットフォームの提案等、国民経済的には大きな便益がありながらも、民間企業の研究開発投資に見合うものが見込めない「公共財の研究開発」事業であり、原則として、委託事業として実施する。

* 3：課題設定型産業技術開発費助成金交付規程に基づく助成事業として実施する。

2. 研究開発の実施方式

(1) 研究開発の実施体制

NEDOが公募によって研究開発実施者を選定する。

研究開発実施者は、企業や大学等の研究機関等（以下、「団体」という。）のうち、原則として日本国内に研究開発拠点を有するものを対象とし、単独又は複数で研究開発に参加するものとする。ただし、国外の団体の特別の研究開発能力や研究施設等の活用又は国際標準獲得の観点から必要な場合は、当該の研究開発等に限り国外の団体と連携して実施することができるものとする。

なお、①普及拡大化基盤技術開発においては、各実施者の研究開発能力を最大限に活用し、効率的かつ効果的に研究開発を推進する観点から、NEDOは第三者である外部専門家をプロジェクトリーダーとして選定し、各実施者は客観的立場からの技術的助言を受けそれぞれの研究テーマについて研究開発を実施する。

性能が発現するメカニズム解析については、資源や知見の有効活用をはかる視点から相互の研究機関、企業等をまたいで連携した運営を行う体制とする。性能評価については、最終的な性能評価は、本事業における共通した評価機関における性能評価を実施することとし、相互の性能の関連性、相対的な位置関係がわかるような実施体制・運営とする。

また、国際標準化および規制見直しに関して、NEDOの他の事業と相互に連携を取り、必要なデータ等については適切に提供するものとする。

②プロセス実用化技術については、燃料電池を構成する部材は多岐に渡り、必要とされる技術も多種多様となること、また当該分野への民間企業の参入を促進する観点から、提案公募により実施するが、効率的な技術開発実施のため、①普及拡大化基盤技術開発と連携し、企業が有するノウハウの理論化を図るとともに、ユーザーから構成される技術検討委員会を設置する等、ユーザーニーズの実施企業へのフィードバックや成果の共有化、ユーザーへの移転が促進されるようなマネジメントを実施する。

(2) 研究開発の運営管理

NEDOは、研究開発全体の管理・執行に責任を負い、研究開発の進捗のほか、外部環境の変化等を適時に把握し、必要な対策を講じるものとする。運営管理に当たっては、効率的かつ効果的な方法を取り入れることとし、次に掲げる事項を実施する。

① 研究開発の進捗把握・管理

NEDOは、主としてプロジェクトリーダーをとおして研究開発実施者と緊密に連携し、研究開発の進捗状況を把握する。また、外部有識者で構成する技術検討会を組織し、定期的に技術的評価を受け、目標達成の見通しを常に把握することに努める。

② 技術分野における動向の把握・分析

NEDOは、プロジェクトで取り組む技術分野について、内外の技術開発動向、政策動向、市場動向等について調査し、技術の普及方策を分析、検討する。なお、調査等を効率的に実施する観点から委託事業として実施する。

3. 研究開発の実施期間

本事業の期間は、2015年度（平成27年度）から2019年度（平成31年度）までの5年間とする。ただし、この期間内において、テーマ毎に研究開発期間を設定する。

4. 評価に関する事項

NEDOは技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果等について、プロジェクト評価を実施する。評価の時期は、中間評価を平成29年度、事後評価を平成32年度とし、当該研究開発に係る技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。また、中間評価結果を踏まえ必要に応じて研究開発の加速・縮小・中止等の見直しを迅速に行う。

研究開発項目②次世代製造プロセス技術開発については、テーマ評価を実施し、終了翌年度に事後評価を行う。

5. その他重要事項

(1) 研究開発成果の取扱い

①成果の普及

得られた研究開発の成果については、NEDO、実施者とも普及に努めるものとする。

②知的基盤整備事業または標準化等との連携

得られた研究開発の成果については、知的基盤整備または標準化等との連携を図るため、データベースへのデータの提供、国内外の標準化活動や規制見直し活動への情報提供等を積極的に行う。

③知的財産権の帰属

委託研究開発の成果に係る知的財産権については、「国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構新エネルギー業務方法書」第25条の規定等に基づき、原則として、すべて委託先に帰属させることとする。

(2) 基本計画の変更

NEDOは、当該研究開発の進捗状況及びその評価結果、社会・経済的状況、国内外の研究開発動向、政策動向、研究開発費の確保状況等、プロジェクト内外の情勢変化を総合的に勘案し、必要に応じて目標達成に向けた改善策を検討し、達成目標、実施期間、実施体制等、プロジェクト基本計画を見直す等の対応をおこなう。

(3) 根拠法

本事業は、「国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法」第15条第1号ニ、および第15条第三号に基づき実施する。

6. 基本計画の改訂履歴

(1) 平成27年2月、制定。

(添付-3)

事前評価関連資料

(事前評価、パブリックコメント応募の結果)



作成：平成27年2月

プロジェクト名：固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業

研究開発の目的

○背景

燃料電池は、従来の内燃機関等に比べてエネルギー変換効率が高く、二酸化炭素の排出を大きく削減することが可能である。さらに、静粛性に優れ、大気汚染の原因となる窒素酸化物や硫黄酸化物の排出量も極微量であることから、環境保全上の効果も大きい。特に固体高分子形燃料電池（以下、PEFC）は、高出力密度や低温作動等の特徴を活かし燃料電池自動車、定置用コージェネレーションシステムなどとして大量普及が期待されている。

○目的

PEFCの社会への本格実装に向けて、高効率・高耐久・低コストの燃料電池システムの実現に資する基礎技術開発、大量生産可能な生産プロセス化に資する実用化技術開発等を総合的に推進し、PEFCの大量普及に必要な要素技術を確立する。

プロジェクトの規模

- ・事業費総額 150億円(予定)
- ・NEDO 予算総額 30億円(平成27年度、予定)
- ・実施期間 平成27～31年度(5年間)

研究開発の内容

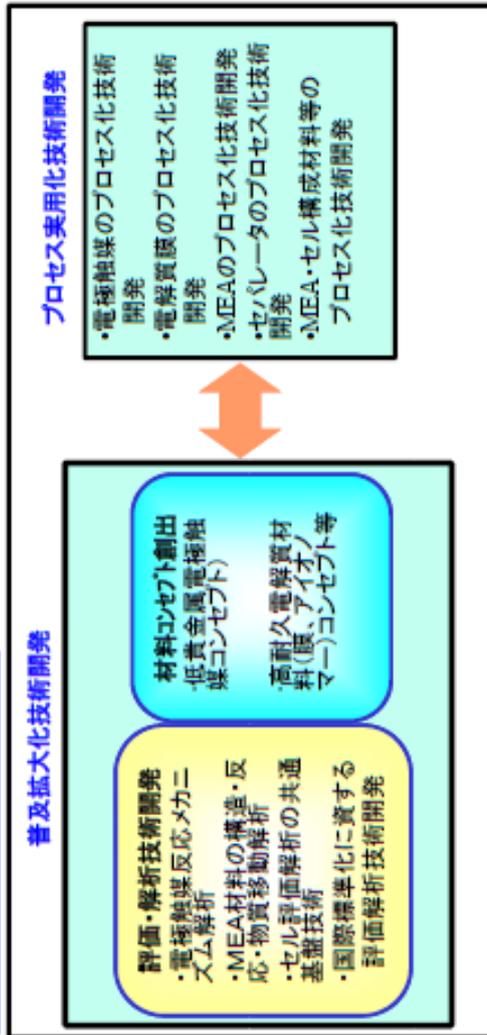
I. 普及拡大化基盤技術開発

PEFCの本格普及に要求される高効率・高耐久・低コスト化を同時に実現する「電極触媒」、「電解質膜」、「膜電極接合体(MEA)」、「MEA構成材料」に関する設計技術確立のための反応現象や物質移動現象の評価・解析・制御技術開発および「材料コンセプト創出」を行う。また、これらの技術開発を支援するセル解析評価等の標準プロトコル等の共通基盤技術の開発、我が国の国際市場での技術優位性確立に資する国際標準化等を推進する。

II. プロセス実用化技術開発

PEFCの大量普及に向け、電極触媒、電解質、セパレータ等のMEA、燃料電池セル構成材料やMEAの大量生産を可能とする量産プロセスおよび品質管理等を確立するための実用化技術開発を行う。

事業イメージ



詳細は「基本計画」をご参照ください

事前評価書

		作成日	平成27年2月27日
1. プロジェクト名	固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業		
2. 推進部署名	新エネルギー部		
3. プロジェクト概要（予定）			
(1) 概要			
1) 背景			
<p>我が国におけるエネルギー供給の安定化、地球温暖化問題、産業競争力の強化といった課題の解決に向け、水素を日常生活や産業活動で利活用する社会である「水素社会」の実現を目指すことが「エネルギー基本計画（2014年4月閣議決定）」において位置付けられるとともに、「水素・燃料電池戦略ロードマップ（2014年6月）」において、水素社会の実現に向けた今後の取り組みの方向性が示された。</p> <p>燃料電池については、水素エネルギー利用のアプリケーションとして普及が始まりつつあるが、「水素・燃料電池戦略ロードマップ」においては、その活用を大きく広げ、我が国が世界に先行する水素・燃料電池分野の世界市場を獲得する、とされている。</p> <p>また「日本再興戦略（2013年6月閣議決定）」において、家庭用燃料電池については2030年に530万台、燃料電池自動車については世界最速の普及を果たすという目標が示されるとともに、「日本再興戦略」改訂2014（2014年6月閣議決定）において、水素社会の実現に向けたロードマップの実行として、水素社会の実現に向けたロードマップに基づき、水素の製造から輸送・貯蔵、そして家庭用燃料電池（エネファーム）や燃料電池自動車等の利用に至る必要な措置を着実に進めることとされている。</p>			
2) 目的			
<p>固体高分子形燃料電池（PEFC）の社会への本格的実装に向けて、高効率・高耐久・低コストの燃料電池システムを実現可能とする技術開発を行うとともに、大量生産可能な生産プロセス及び品質管理等の技術開発を行い、定置用燃料電池や燃料電池自動車の活用を大きく広げ、水素・燃料電池分野の世界市場の獲得と水素利用の飛躍的拡大を実現する。</p>			
3) 実施内容			
① 普及拡大化基盤技術開発では、燃料電池の高効率・高耐久・低コスト化を実現する低貴金属触媒、非貴金属触媒や電解質等の要素技術開発、膜電極接合			

体（MEA）及びMEA構成材料の設計技術確立のための反応現象や物質移動現象等の評価・解析・制御技術開発を行う。

②プロセス実用化技術開発では、燃料電池を構成する電極触媒、電解質、セパレータ等の材料やMEAの大量生産可能な生産プロセス及び品質管理等の技術開発を行う。

(2)規模 総事業費

需給40億円（平成27年度予定、固体酸化物形燃料電池等実用化推進技術開発との合計）（項目により、委託、1/2助成等）

(3)期間 平成27年度～31年度（5年間）

4. 評価内容

(1) 研究開発の目的・目標・内容

1) 研究開発の目的

①政策的な重要性

国内外の周辺動向（規制・政策動向、エネルギー需給動向、社会・経済動向、産業構造、市場動向等）を踏まえているか。また、政策課題や中期目標に掲げるNEDOのミッションに合致しているか。更に、民間活動のみでは改善できない又は公共性や緊急性が高いプロジェクトであるか。

エネルギー基本計画（平成26年4月、経済産業省）において、将来の二次エネルギーでは、電気、熱に加え、水素が中心的役割を担うことが期待されており、“水素社会”の実現のため、多様な技術開発や低コスト化を推進し、実現性の高い技術から社会に実装していくことが掲げられている。

同計画に基づき策定された「水素・燃料電池戦略ロードマップ」（平成26年6月、経済産業省）においては、フェーズ1として、燃料電池の社会への本格的実装を掲げ、2017年に業務・産業用燃料電池の市場投入、2025年頃に、燃料電池自動車（FCV）の車両価格を同車格のハイブリット車同等の価格競争力を有する車両価格を目指すという目標が設定され、これらを実現するための技術開発に国が重点的に関与することとしている。

今後は、燃料電池自動車や定置用燃料電池の本格普及に向け燃料電池の高耐久性・高効率・低コスト化を同時に達成することが必要である。さらなる高レベルの性能発現、劣化機構の解明の基盤技術開発から、さらには高信頼性の大量生産を実現させる材料特性、燃料電池構造の基本特性を踏まえた従来に無い製造プロセス技術まで幅広い技術開発が必要であり、産官学で融合した取組による研究開発が必要である。

また、本事業は燃料電池の利活用の幅を広げ、我が国が世界に先行する燃料電池分野の世界市場の獲得、水素の利活用によるエネルギーセキュリティ

の向上に資することから、エネルギー政策、産業政策上の意義が大きく、優先度の高い事業である。

③ 本事業を実施しない場合、日本の政策上、産業競争力上又はエネルギー・環境上のリスクは何か。

我が国は家庭用燃料電池（エネファーム）やFCVを世界に先駆けて市場投入することに成功したが、FCVの本格普及にむけて商用車を含めた幅広い車種への拡大、定置燃料電池の本格普及のために燃料電池の更なる高耐久・高効率・低コスト化の同時達成が必要不可欠である。この実現には、さらなる高レベルの性能発現、劣化機構の解明の基盤技術開発から、高信頼性の大量生産を可能とする材料特性、燃料電池構造の基本特性を踏まえた従来に無い製造プロセス技術まで幅広い技術開発が必要であり、産官学が融合した取組による研究開発等、極めて高い技術レベル、多面的な知見と多大な開発ソースが必要となる。本プロジェクトによる燃料電池の研究開発に対する支援を継続しない場合、その本格普及への移行時期が大幅に遅れるリスクが大きい。

さらに、高効率かつ環境負荷の低いエネルギーシステムとして期待の高い燃料電池は、世界中で精力的な研究開発が行われている。上記の理由により、本プロジェクトを実施しない場合、現在の日本の技術的優位性の維持は困難である。

2) 研究開発の目標

① アウトプット目標

国内外の競合技術のポジショニング状況を踏まえ、戦略的かつ具体的（定量的）な成果目標の設定がなされているか。また、想定する成果（アウトプット）は、十分に意義があり、市場競争力（コスト、クオリティ、バリュー等）が見込めるものか。

PEFCにおける目標を、経済産業省の燃料電池・水素戦略ロードマップに基づき、以下の通り設定する。

最終目標（平成31年度末）

普及拡大化基盤技術については、自動車用燃料電池として2025年度以降の商品化を想定し、2019年度（平成31年度）末において、自動車用燃料電池として出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの白金使用量）が現行技術に対して10倍を実現するためのPEFCに関する個々の要素技術を確立し、実用化検討に移行可能な状態を達成する。

プロセス実用化技術開発については、2020年度以降の大量普及期を見据え、燃料電池の製造プロセスに必要な工程時間として現行の1/10以下を見通す技術を確立する。

中間目標（平成29年度末）

最終目標を満たすための燃料電池MEA、セルにおける性能設計因子、制御すべき材料、部材の設計因子、構造因子の把握や、新規材料コンセプトが創出できており、最終目標達成を可能とする技術の方向性を決め、技術確立の目処をつける。

本技術の確立により、下記の燃料電池スタック性能の実現が可能となることを想定している。

燃料電池スタック出力密度 : $> 4 \text{ kW/L}$

動作圧力 : $< 1.2 \text{ 気圧}$

動作最高温度 : $> 100^\circ\text{C}$

起動最低温度 : -30°C

耐久性 : $> 50,000$ 時間、起動回数 $600,000$ 回

(商用車向)

* 100 km 走行後に所定の性能を満たすこと

$> 5,000$ 時間、起動回数 $60,000$ 回 (乗用車)

* 10 km 走行後に所定の性能を満たすこと

出力設定 定格電流 : $> 3 \text{ A/cm}^2$

定格電圧 : $> 0.65 \text{ V}$

Pt 使用量 : $< 0.1 \sim 0.03 \text{ g/kW}$

(耐久性能とのトレードオフ)

材料のコストとして、スタック製造原価 : $< 1000 \text{ 円/kW}$ ($< 10 \text{ 万円/100 kW}$) を見通せる技術であること。

* 上記の目標値は燃料電池スタックとしての目標値であり、本事業における個々の課題の目標は、別途設定を行う。

②アウトカム目標

目的の達成による効果予測（アウトカム）は、投じる予算との比較において想定される市場規模または産業インフラ育成の観点から十分であるか。

本事業の取組により、水素・燃料電池戦略協議会によって策定された「水素・燃料電池戦略ロードマップ」（平成26年6月）に定められた目標の達成に資する。

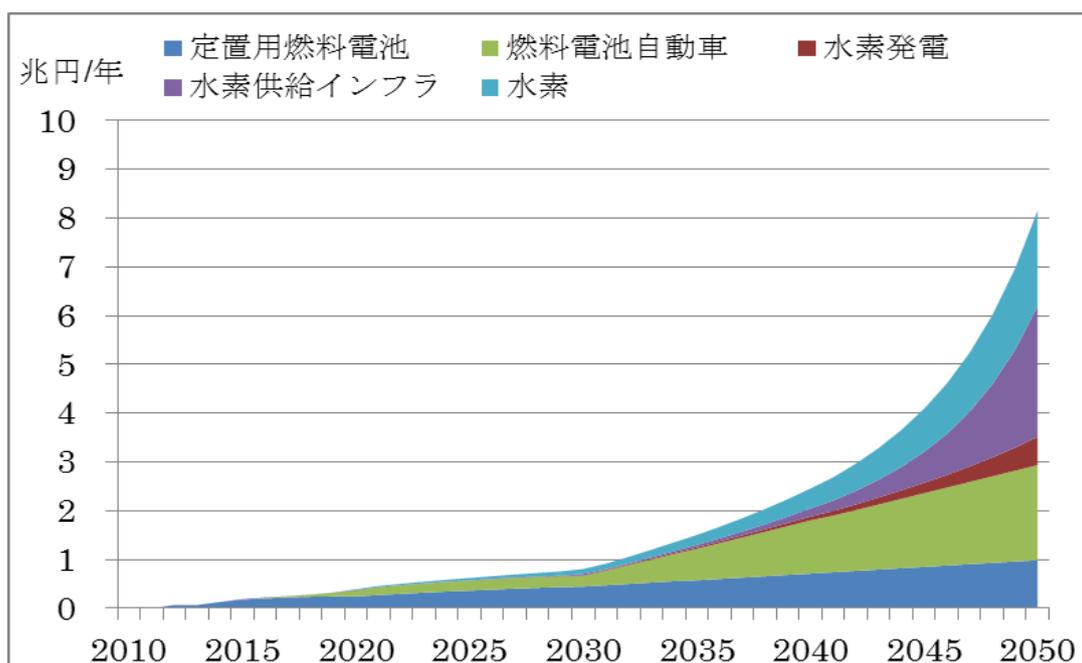
・家庭用燃料電池 : 2020年頃にユーザーが7,8年で投資回収可能

なコストの実現

・燃料電池自動車： 2025年頃に同車格のハイブリッド車同等の価格競争力を有する車両価格の実現

また、水素・燃料電池関連の市場規模は、我が国だけでも2030年に約1兆円程度、2050年に約8兆円に拡大するとの試算もあり、十分な費用対効果が得られると考えられる。

我が国における水素・燃料電池関連の市場規模予測



出典：日本エネルギー経済研究所

3) 研究開発の内容と設定根拠

プロジェクトの全体目標からみて、研究開発項目と内容が論理的に設定されているか。

PEFCについてはFCV向けに乗用車用燃料電池が市場投入されたが、本格普及に向けては、さらなる耐久性向上、性能向上、低コスト化の開発が必要である。また、乗用車より耐久性の要求の厳しいバスやトラック、乗用車向けにおいてもより小型な車等、より多くの車種への適用が必要である。このように、本格普及に向けては、耐久性の向上、高効率化、低コスト化の個々の目標を達成すると同時に、各目標は相互にトレードオフの関係があるため、それぞれを高いバランスで実現する必要がある。

この実現のためには、燃料電池の性能向上に大きく影響するMEAにおける物質移動性の改善、触媒反応メカニズムの解明が必要である。また、耐久性向上のためには触媒劣化メカニズム解明や膜の機械的、化学的な劣化メカ

ニズム解明による材料設計へのフィードバックをおこなうことが必要である。これらの解析技術および解析結果と新たな材料設計の考えを創出、検証する材料コンセプト開発を有機的に組合せて行うことで、高難度の技術を高次元でバランスをさせて実現することにつながる。

低コスト化については、電極触媒の貴金属使用量低減や電解質材料等の材料コストの低減や、小型化による材料使用量の低減を実現するための高効率化の実現が必要である。

さらに、PEFCの大量普及においては、低コストを実現しつつ大量生産を可能とするために、FCV用燃料電池を短タクトで製造しつつ、高信頼性を確保する従来にない新たな製造プロセスを実現するプロセス技術が必要となる。このような製造プロセス技術は、燃料電池に特有な材料の基本的な諸特性の理解、考慮したうえでプロセス技術を確立する必要がある、従来にない技術が必要となる。また、高信頼性を確保するための品質管理技術もモニターすべき材料特性に起因する因子等の特定、センシング方法の確立等の課題があり、短期間で集中した技術開発が必要である。

(1) 研究開発の目的・目標・内容についての総合的評価

本事業は国の政策等を踏まえた世界最先端の取り組みであり、本技術が実用化されれば、我が国のエネルギーセキュリティ向上、CO₂排出量削減、国際競争力の強化等に大きく寄与することになり、位置付け・必要性は妥当である。

(2) 研究開発の実施方式

1) 研究開発の実施体制・運営方式

成果目標を効果的・効率的に達成するうえで、適切な実施体制の想定はあるか。また、外部有識者による委員会やステージゲート方式等を検討しているか。

一年度に2回程度、NEDOが主催する技術委員会等により外部有識者やユーザーの意見等を踏まえ、各研究テーマの研究進捗把握、予算配分、テーマ間の情報共有、技術連携、テーマの重点化／絞り込み等を行う。また、外部有識者による中間評価を平成29年度に、事後評価を平成32年度に実施する。

また、基盤技術開発については、強固な産学連携による実施体制を構築する。基盤技術開発は、燃料電池の技術開発について高い知見と実績を有する機関の参画を想定し、実用化技術開発においては、個々の企業による取り組みを主とし、燃料電池材料開発のトップランナーである企業等を想定している。

(2) 研究開発の実施方式についての総合的評価

本事業の実施体制、運営方式等は、燃料電池の早期本格普及を図る取り組みとして適切である。

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業基本計画（案）」に対するパブリックコメント募集の結果について

平成27年3月5日
NEDO
新エネルギー部

NEDO POSTにおいて標記基本計画（案）に対するパブリックコメントの募集を行いました結果をご報告いたします。

1. パブリックコメント募集期間
平成27年2月13日～平成27年2月27日
2. パブリックコメント投稿数<有効のもの>
計10件

以上