

発表No.A2-6

燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業／
共通課題解決型基盤技術開発／

ラジカル低減機能と燃料欠乏耐性を有するアノード触媒の研究開発

内田 裕之

国立大学法人山梨大学, 国立大学法人岩手大学
(再委託：国立大学法人弘前大学)
国立大学法人信州大学, 国立大学法人東北大学

発表日 2025年7月16日

連絡先：
山梨大学 内田 裕之
h-Uchida@yamanashi.ac.jp

事業概要

1. 期間

開始 : 2020年7月
終了 : 2025年3月

2. 最終目標

- H_2O_2 発生抑制機構と劣化機構を明確にしたアノード触媒を開発し、単セルで評価可能な量の合成法を確立する。協力機関やPEFC評価解析PFに触媒を提供し、単セルで電解質膜耐久性2倍以上の向上を実証する。
- HOR質量活性が市販Pt/GCB以上で、燃料欠乏耐性2倍以上を見通すアノード触媒を開発し、作用機構・劣化機構を明確にする。
- 計算科学により解明した劣化機構に基づき、OHラジカルを発生させず、燃料欠乏状態でも高い酸化耐性を有するアノード触媒を計算科学的に設計するためのシミュレーション技術を確立する。

3. 成果・進捗概要

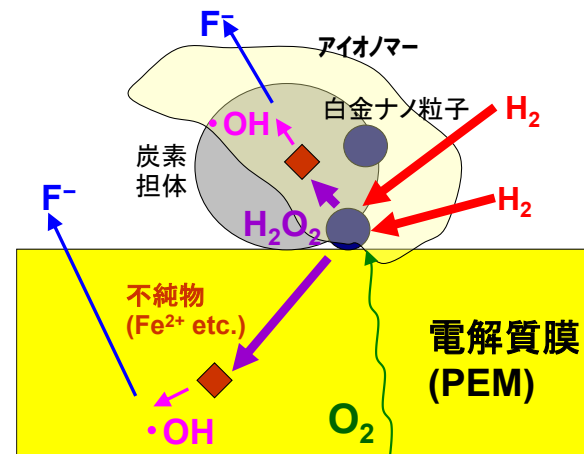
- H_2O_2 生成を抑制するアノード触媒、触媒層を開発し（特許出願5件）、共通試験で耐久性も併せ持つことを確認した。計算科学により触媒設計指針（合金化効果、担体との相互作用）を明確にできた。
- PtCo/C開発触媒を評価解析プラットフォームに提供し、FCV用電解質膜の寿命向上が確認され、先端解析により作用機構が解明できた。
- 燃料欠乏時のアノード触媒の深刻な劣化を少量のIr量で抑制可能な IrO_2 ナノシート(ns)助触媒を開発し、協力企業と評価解析PFでの単セル試験で確認できた。 IrO_2 (ns)は協力触媒会社への技術移転を進めている。

1. 事業の位置付け・必要性

①ラジカル発生による電解質膜およびアイオノマーの化学分解を抑制して耐久性を向上させるH₂O₂発生抑制機能を有するアノード触媒と触媒層の開発

・高分子電解質膜（PEM）のOHラジカルによる化学劣化を抑制するためにCe³⁺等のラジカル捕捉剤がPEMに添加されている。しかし、Ce³⁺イオン交換により、PEMのプロトン伝導率が低下してオーム損が増大する。さらに、運転中にCe³⁺/Ce⁴⁺イオンがカソード側へ移動してラジカル捕捉効果が低下するのみでなく、カソードでの酸素還元反応活性が低下する。

・本研究では、低貴金属量で従来触媒と同等以上の水素酸化(HOR)活性を有し、ラジカル発生源となるH₂O₂発生速度を抑制可能なアノード触媒と触媒層を研究開発する。これにより、PEMの耐久性の向上とともに、ラジカル捕捉剤を必要最小限に削減してPEMのプロトン伝導率とカソード性能を向上できる。



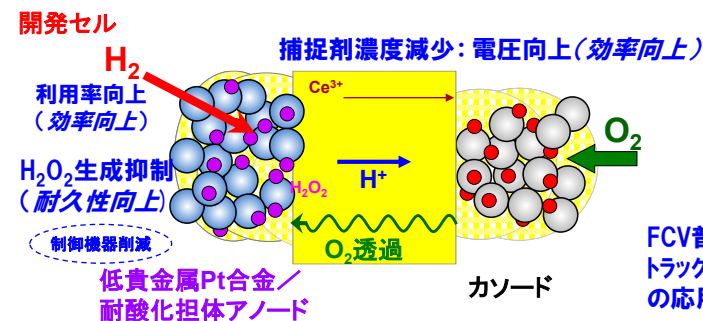
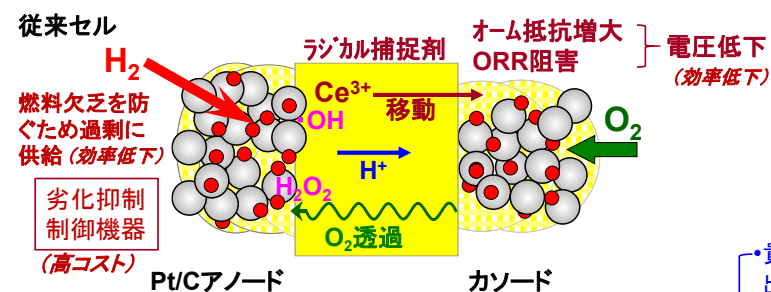
PEMの化学劣化機構

②燃料欠乏時の高電位耐性を有するアノード触媒と触媒層の開発

・スタックの一部のセルで燃料欠乏が起こると、アノードでは本来のHORが進行できず、炭素担体の酸化反応が起こる。ごく短時間の燃料欠乏でも従来のPt/Cアノード触媒は致命的なダメージを受ける。そのため、過剰に燃料を供給して燃料欠乏を回避するほかに、個々のセルやブロック毎の電圧モニター等の劣化抑制機器を必要としている。高電位耐性アノード触媒により、効率の向上とシステムの簡略化による低コスト化が可能になる。

・本研究では、燃料欠乏時の高電位耐性を有するアノード触媒ならびに触媒層を研究開発する。

本研究成果はFCV、バスやトラック等の商用車、鉄道車両や定置用燃料電池等の市場拡大に貢献する。



- ・貴金属量当たりの出力密度向上
- ・ラジカル発生抑制による耐用年数向上
- ・捕捉剤濃度減少による電圧(効率)向上
- ・燃料欠乏耐性による信頼性向上・燃料利用率(効率)向上
- ・制御機器のコスト削減

FCV普及拡大のみでなく、トラック、バス、鉄道車両への応用による市場拡大

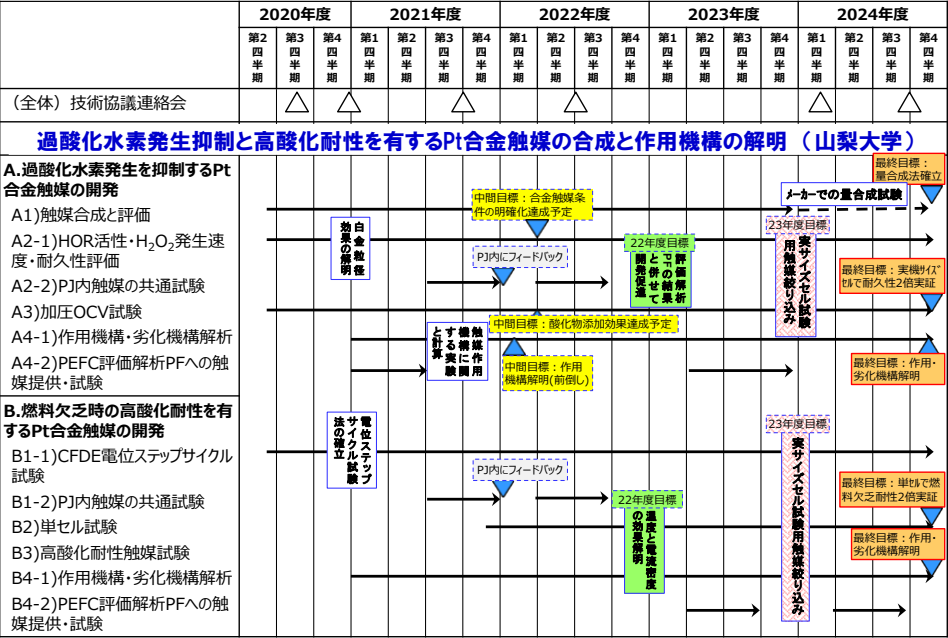
2 . 研究開発マネジメント： 研究開発の目標

研究開発項目	中間目標（2023年度）	最終目標（2024年度）
過酸化水素発生抑制と高酸化耐性を有するPt合金触媒の合成と作用機構の解明 【山梨大学】	- 単セル加圧OCV試験で、電解質膜の耐久性向上効果の最も大きいPtCo/C触媒の条件（合金組成、触媒担持率、担体）を明確にし、PEFC評価解析プラットフォームに触媒を提供する。 - 燃料欠乏耐性の標準スクリーニング法（電解液）と単セル標準試験法を確立する。 - CFDE法により、HOR質量活性が市販Pt/GCB以上で燃料欠乏耐性が4倍以上の触媒の条件（合金組成、触媒担持率、担体）を明確にし、作用機構を明らかにする。	- 広作動域での水素酸化反応（HOR）質量活性、H_2O_2抑制率が市販Pt/C触媒よりも高く、触媒作用機構と劣化機構を明確にしたPt合金アノード触媒を開発し、触媒メーカーと連携して量合成法を確立する。開発触媒は、協力機関の実機サイズ・単セルでの評価を受け、電解質膜耐久性2倍以上の向上を実証する。 - 単セルの標準的作動条件（自動車会社等の協力機関と協議）でのHOR質量活性が市販Pt/GCB（黒鉛化カーボンブラック）以上で、燃料欠乏耐性2倍以上を見通すアノード触媒を開発し、作用機構を明確にする。さらに、Ir添加量と欠乏耐性の関係を明確にする。
高活性・燃料欠乏耐性の白金／酸化物担体触媒の開発と作用機構の解明 【岩手大学】 （再委託 弘前大学）	- 市販Pt/C触媒と同等の高いHOR活性を維持しつつ、H_2O_2発生を抑制して電解質膜の耐久性を向上させる白金合金／酸化物担体触媒を開発する。PEFC評価解析プラットフォームに触媒を提供する。 - 白金合金/酸化物触媒の劣化機構を検討し、高電位耐性が向上する支配因子を明確にする。	- 市販Pt/CB触媒と同程度のHOR活性を維持したうえでH_2O_2発生を抑制するPt合金／酸化物担体触媒を開発する。開発触媒は、協力機関の実機サイズに近い単セルでの評価を受け、電解質膜の耐久性が2倍以上となることを見通す。 - 市販Pt/GCB触媒に比べ2倍以上の燃料欠乏耐性を見通すため、Pt合金/酸化物触媒の高電位における劣化機構を解明する。Ir添加量と酸化耐性の関係を明確にし、将来のコストダウンを見据えた取り組みを行う。

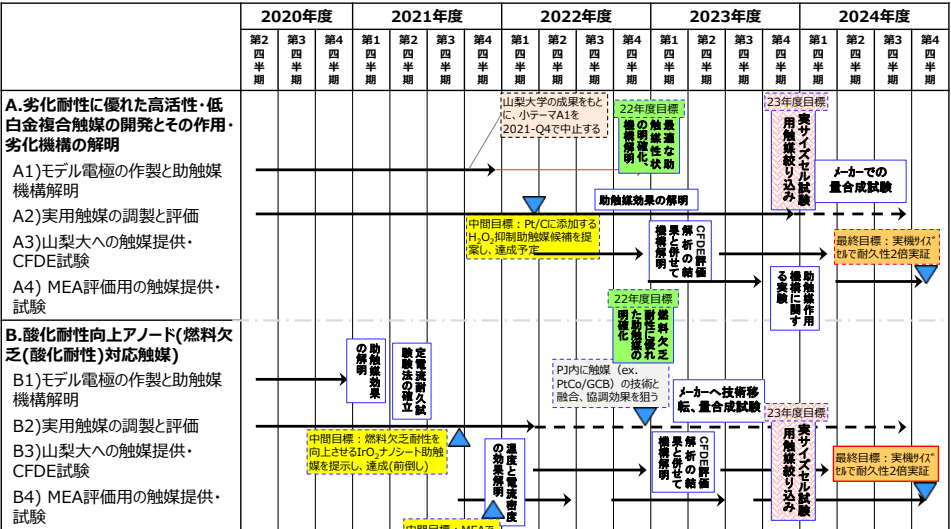
2. 研究開発マネジメント： 研究開発の目標

研究開発項目	中間目標（2023年度）	最終目標（2024年度）
劣化耐性に優れた高活性・低白金複合触媒の開発とその作用・劣化機構の解明 【信州大学】	- 水素スピルオーバー助触媒によるH₂O₂抑制因子（温度，組成，粒径，形態）を明確にし，最適な助触媒を明確にする。 - RRDE法とCFDE法で有用性が示されたH₂O₂抑制触媒系を協力機関やPEFC評価解析プラットフォームに提供する。 - HOR活性が市販Pt/GCB以上で，燃料欠乏耐性が4倍以上の触媒の条件（組成，粒径ならびに微細構造）を検討し，作用機構を明らかにする。	- H₂O₂発生抑制に対する作用機構と劣化機構を明確にした水素スピルオーバー助触媒を含むアノード触媒を開発し，MEAで評価可能な量の合成法を確立する。 - 協力機関やPEFC評価解析PFに触媒を提供し，単セルで電解質膜耐久性2倍以上の向上を実証する。 - HOR活性と酸化耐性が市販Pt/GCB触媒より高い触媒構造を検討し，酸化耐性が向上する支配因子を特定する。MEAで評価可能な量の開発触媒を提供できる合成法を開発し，協力機関やPEFC評価解析PFに触媒を提供して，単セルで燃料欠乏耐久性2倍以上の向上を実証する。
計算科学に基づくOHラジカルの発生及び酸化劣化を抑制可能なアノード触媒の理論的設計 【東北大学】	2022年度までに計算したモデルを含み12種類以上のPt合金ナノ粒子触媒モデルにおいて解明されるH₂O₂生成反応の結果を基に，担体の種類，担体へのドーパント，Pt合金組成を最適化し，H₂O₂生成を抑制可能な触媒の設計指針を提案する。 - IrO_x触媒の代替材料の設計指針を得るため，3種類以上の酸化物モデルの酸素発生反応を解明する。	- アノード触媒でのH₂O₂生成反応を抑制するためのメカニズムを検討する。また，得られた知見を基にして，合金組成，担体種，ドーパント種を選定し，H₂O₂生成を抑制可能な触媒構造の設計指針を理論的に提案する。 - 提案したH₂O₂を生成させにくいPt合金ナノ粒子触媒モデルの中から5種類以上を選択し，酸化物担体がPt合金ナノ粒子の酸化劣化耐性に与える影響を解明する。 - 助触媒として用いられる酸素発生触媒のIrO_xに対して，代替触媒構造を提案する。

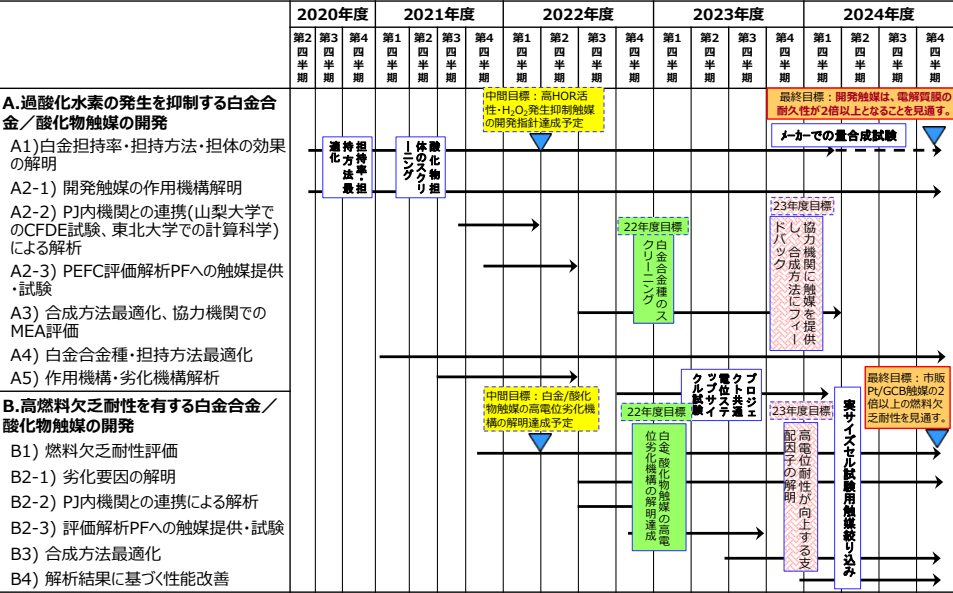
2. 研究開発マネジメント： 研究開発のスケジュール



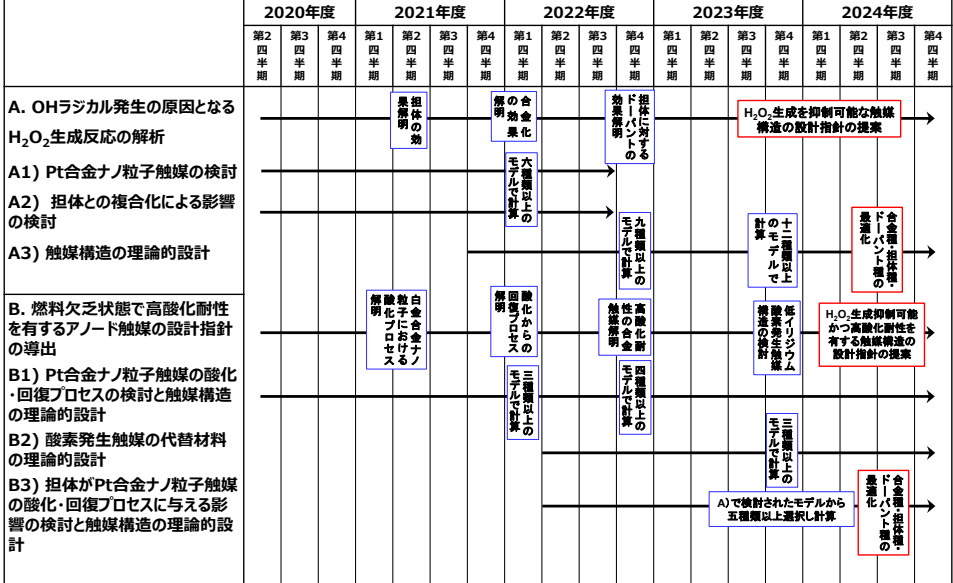
劣化耐性に優れた高活性・低白金複合触媒の開発とその作用・劣化機構の解明（信州大学）



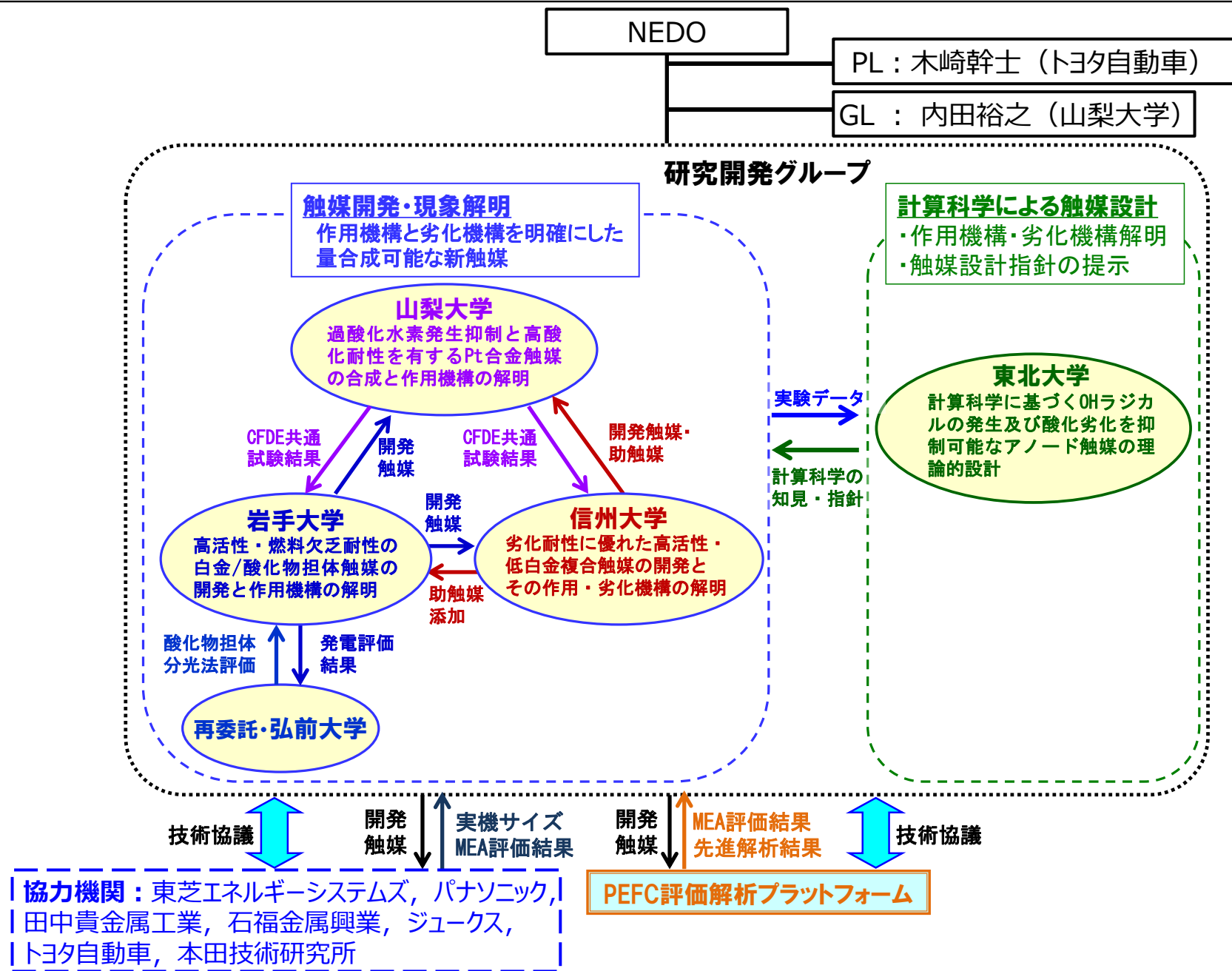
高活性・燃料欠乏耐性の白金／酸化物担体触媒の開発と作用機構の解明（岩手大学）



計算科学に基づくOHラジカルの発生及び酸化劣化を抑制可能なアノード触媒の理論的設計（東北大学）



2. 研究開発マネジメント： 実施体制

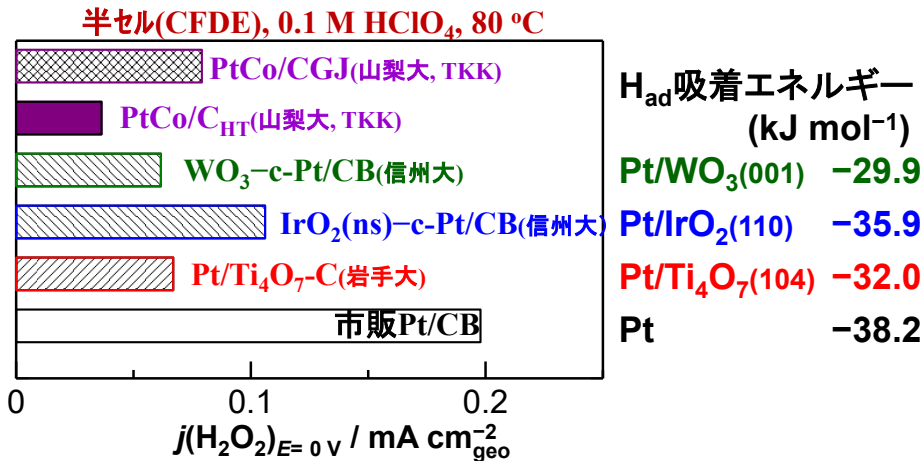


3. 研究開発成果 最終目標の達成状況 (概略)

項目1. ラジカル発生を低減するアノード触媒と触媒層の開発

A. CFDE共通試験によるPJ開発触媒の H_2O_2 発生速度の評価

【触媒開発：山梨大, 岩手大, 信州大, 測定：山梨大, 計算科学：東北大】

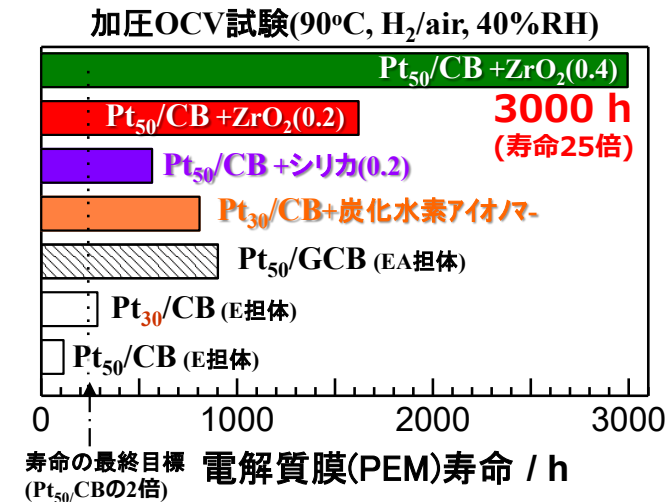


M. Imran et al., *J. Electrochem. Soc.*, 172, 34505 (2025).

- $j(\text{H}_2\text{O}_2)$ が市販Pt/CBの1/2以下のアノード触媒を各機関で開発できた (共通試験).
- 合金化や酸化物担体による H_2O_2 生成の活性化エネルギー増大と, H_{ad} の吸着エネルギーの減少を計算科学により明らかにできた.
- 脱合金抑制PtCo/CGJ(新型黒鉛化担体)も開発.

B. 電解質膜寿命に対するアノード触媒条件の明確化

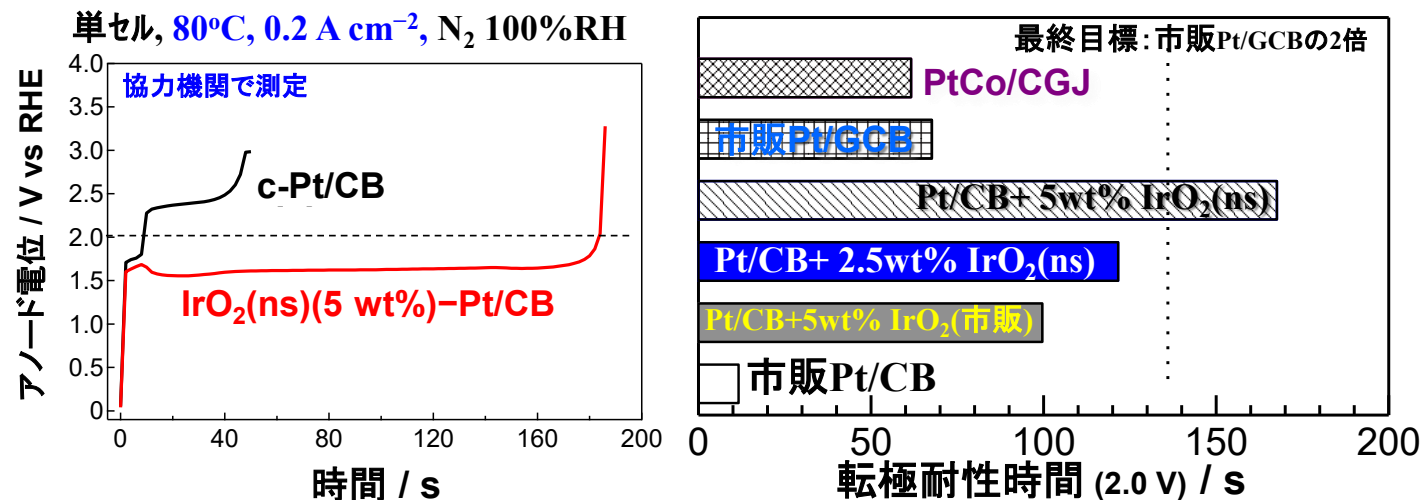
(担持率, 担体, アイオノマー, 添加物) 【山梨大】



PEM寿命をPt/CBアノードの4倍以上に向上できるGCB担体, 低 O_2 透過アイオノマー, 酸化物添加を見出した.
特に $\text{ZrO}_2(0.4)$

項目2. 燃料欠乏時の高電位耐性を有するアノード触媒・触媒層の開発

【 $\text{IrO}_2(\text{ns})$ 開発：信州大, 単セル測定：東芝エネチカシステム(協力機関), 山梨大, 計算科学：東北大】

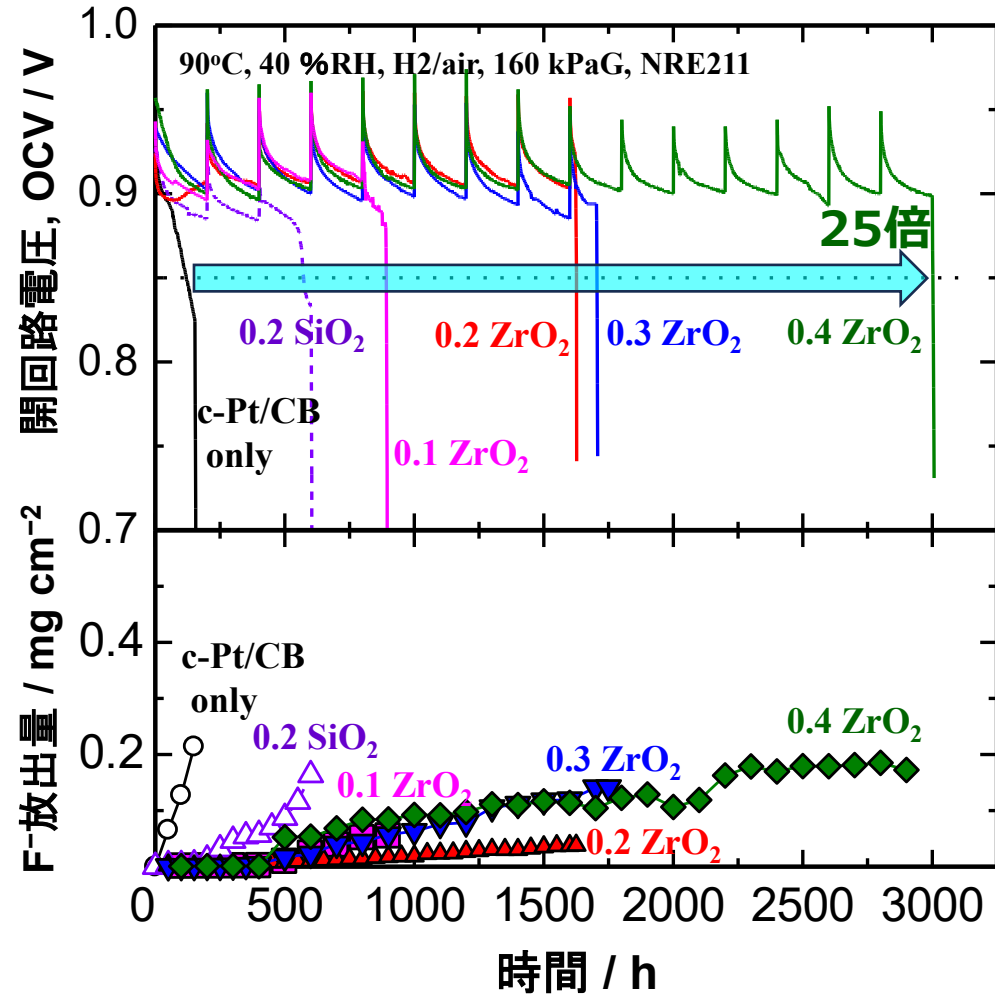


- O_2 発生触媒活性の高い $\text{IrO}_2(\text{ns})$ 5 wt%添加の転極耐性時間は市販 IrO_2 触媒の約2倍で, 市販Pt/GCBの2.5倍(最終目標達成). 2.5 wt%の添加で, 市販 IrO_2 の5wt%と同等以上の耐性.
- $\text{IrO}_2(\text{ns})/\text{CB}$ または $\text{IrO}_2(\text{ns})/\text{CGJ}$ の物理混合 (HOR触媒活性点とOER助触媒活性点を分離) で, 同等以上の効果を確認.
- 評価解析プラットフォームでの単セル試験により, $\text{IrO}_2(\text{ns})/\text{CGJ} + \text{PtCo}/\text{CGJ}$ 混合触媒の転極耐性が最終目標を見通せることを示した.
- Pt合金/酸化物担体: 表面酸化されにくく, 酸化されても H_2 により容易に還元されて活性を回復可能 (計算科学).

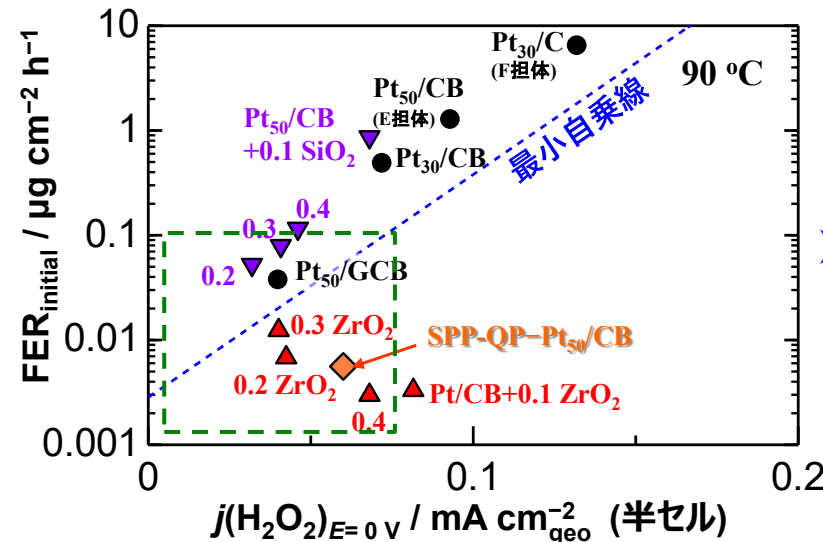
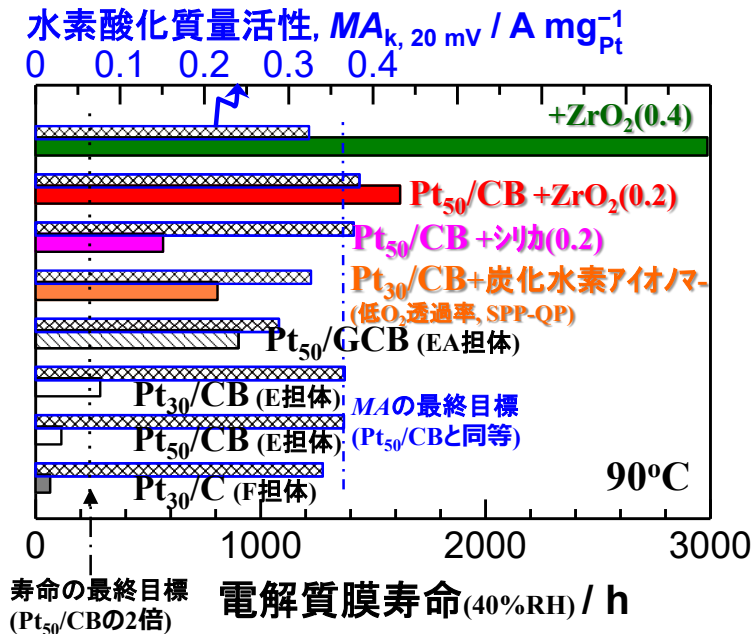
3. 研究開発成果

過酸化水素発生抑制と高酸化耐性を有するPt合金触媒の合成と作用機構の解明 (山梨大学)

1) 電解質膜の化学劣化抑制に対するアノード触媒層の構成要素 (Pt系触媒種, 炭素担体, アイオノマーと添加物) の効果



c-Pt/CBアノード触媒層へのZrO₂ナノ粒子添加により電解質膜(PEM)の寿命を最大25倍延長(ZrO₂/C体積比0.4) H₂O₂生成抑制を半セルで確認. 機構を解析中.

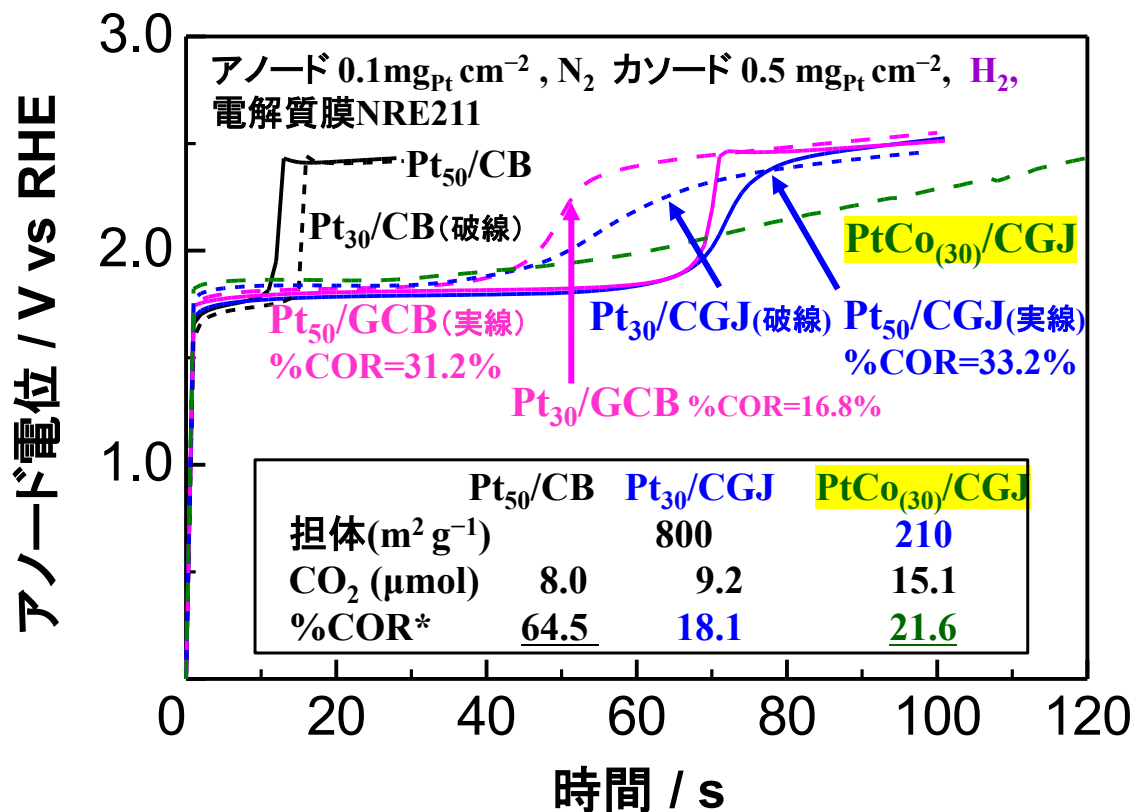


- 低Pt担持率: PEM界面のH_{ad}減少.
- 中実担体より中空担体: 界面H_{ad}減少.
- GCB担体: 低い表面官能基濃度. ただし d_{Pt} が大きいため, $MA_k(\text{HOR})$ が減少.
- 炭化水素系アイオノマー: Pt触媒への特異吸着と低O₂透過率.
- シリカやZrO₂の添加.
- CFDE(半セル)で測定した $j(\text{H}_2\text{O}_2)$ から, 初期分解速度FER_{initial}を予測可能 (短時間のスクリーニング試験).

3. 研究開発成果 過酸化水素発生抑制と高酸化耐性を有するPt合金触媒の合成と作用機構の解明 (山梨大学)

2) 燃料欠乏時の高酸化耐性を有するアノード触媒層の開発

80°C, 0.2 A cm⁻², 100%RH



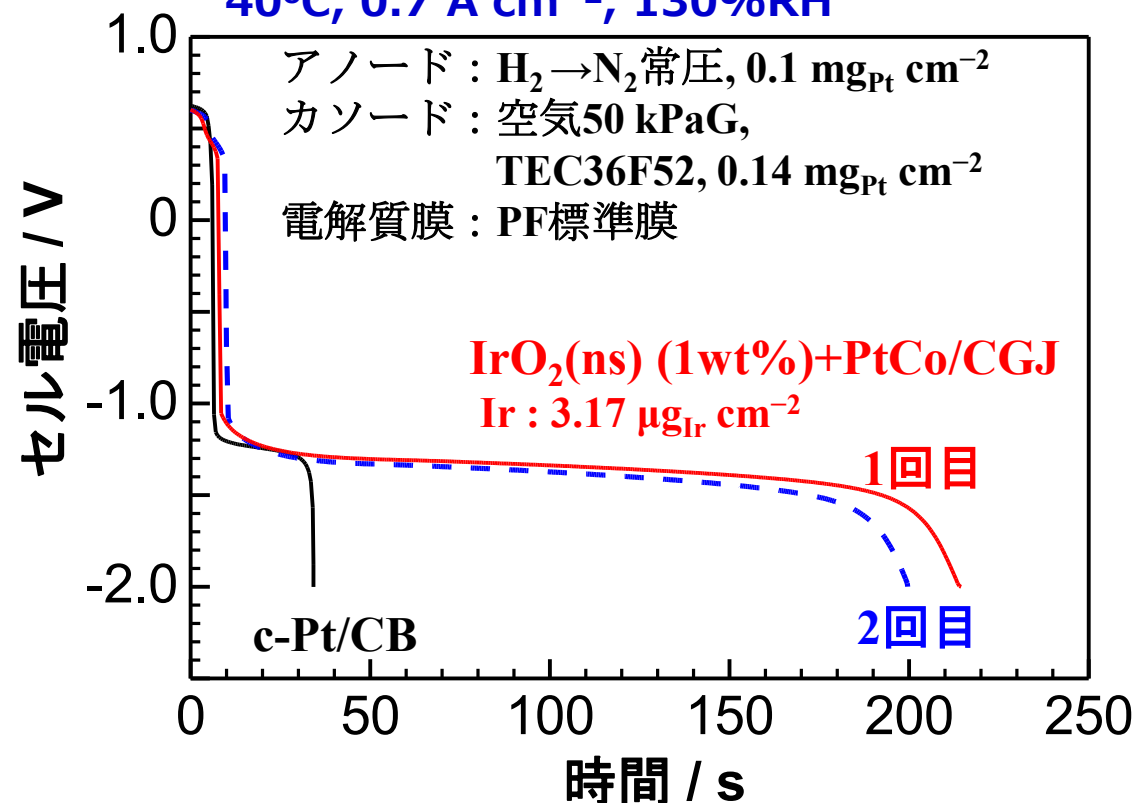
➢ 燃料欠乏時の炭素酸化反応に使われる電流の割合 (%COR) を定量し, PtCo 合金, 黒鉛化担体等の効果を明らかにした。

➢ 温度低下により %COR は顕著に減少 :

Pt₅₀/GCB 40°C, 1 A cm⁻², %COR=6.5%

評価解析プラットフォーム(PF)で測定

40°C, 0.7 A cm⁻², 130%RH



➢ IrO₂(ns)+PtCo/CGJ【信州大学がIrO₂(ns)/CGJを混合】の転極耐性 (-1.5 Vまでの時間) はc-Pt/CBの6倍以上で, c-Pt/GCBの2倍以上を見通せることが示された。

➢ この混合触媒を産業界で使用される材料構成セルに用いると, 標準構成の2.2倍のPEM寿命となる (評価解析PF)

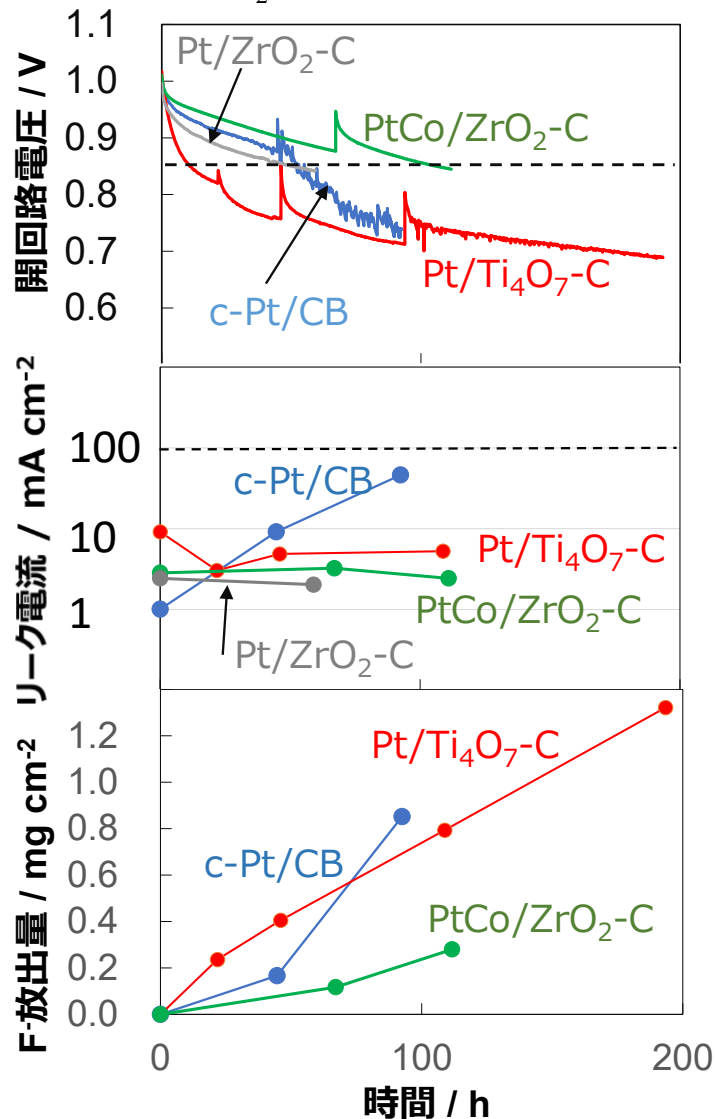
3. 研究開発成果

高活性・燃料欠乏耐性の白金／酸化物担体触媒の開発と作用機構の解明 (岩手大学)

1) 過酸化水素の発生を抑制する白金合金／酸化物触媒の開発

酸処理したPtCo/ZrO₂-Cにより市販標準触媒
c-Pt/CBの2倍の電解質膜耐久性を達成

90°C, 30%RH, H₂/air, 160 kPa-G, NRE211



酸処理による担体金属のカソードへの
クロスオーバー抑制

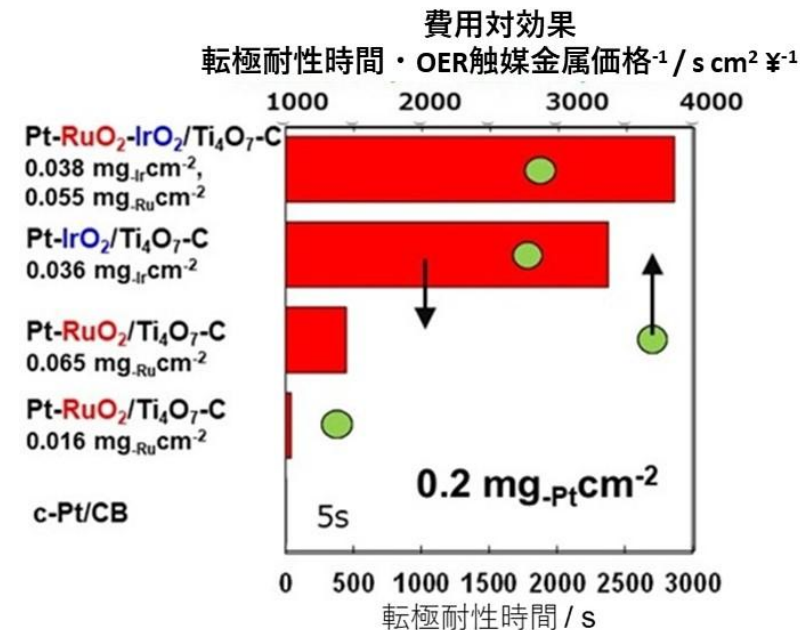
加圧OCV試験後におけるc-Pt/CBカソードのXRF組成分析結果.

アノード触媒	Pt/Ti ₄ O ₇ -C	Pt/ZrO ₂ -C	PtCo/ZrO ₂ -C
M/Pt モル比/時間 (h)	0.039	0.026	0.020
M=Ti, Zr			

- 前年度までにc-Pt/CBと同等の発電性能・HOR活性を確認したPt/ZrO₂-C触媒のPtに代えてPtCo微粒子をZrO₂-Cに担持した.
- PtCoを担持後酸処理したPtCo/ZrO₂-Cアノードは, 加圧OCV試験でc-Pt/CBの2倍の電解質膜耐久性を示した.
- 開発触媒の劣化機構を種々検討した. 酸処理により担体金属イオンのカソードへのクロスオーバーを抑制できたことが, 高耐久化の要因だと考えられる.

2) 高燃料欠乏耐性を有する白金合金／酸化物触媒の開発

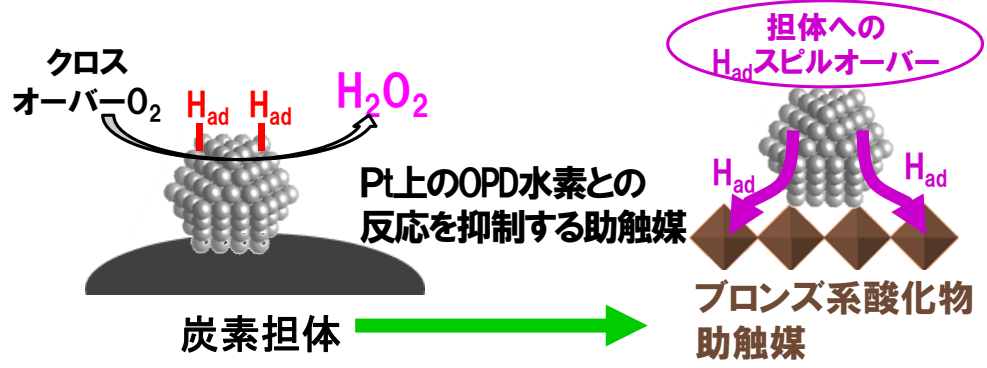
将来のコストダウンを見据えた取り組み



- Ir目付量と転極耐性時間は比例し, 耐久性性能と価格がトレードオフの関係にあることを明らかにした.
- 前年度までにPt-IrO₂/Ti₄O₇-C触媒によりc-Pt/GCBの30倍を超える転極耐性が得られたが, コストダウンのためRuO₂との複合化により費用対効果を上げつつ, 転極耐性時間をさらに改善できることを示した.

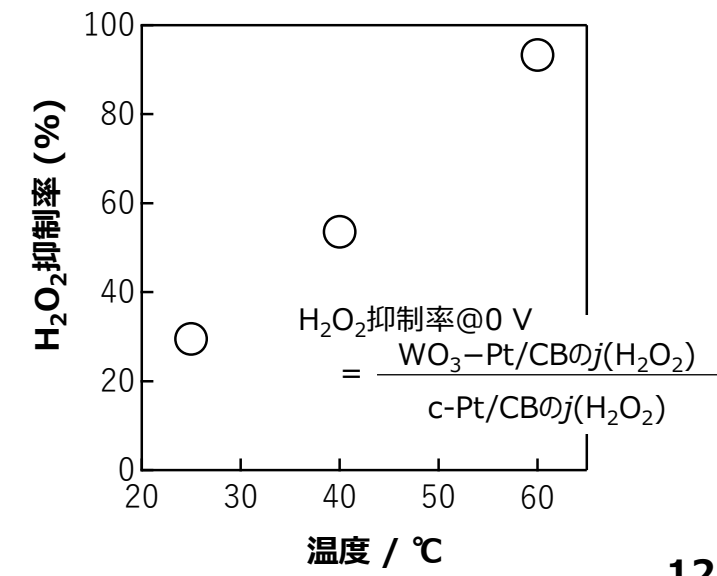
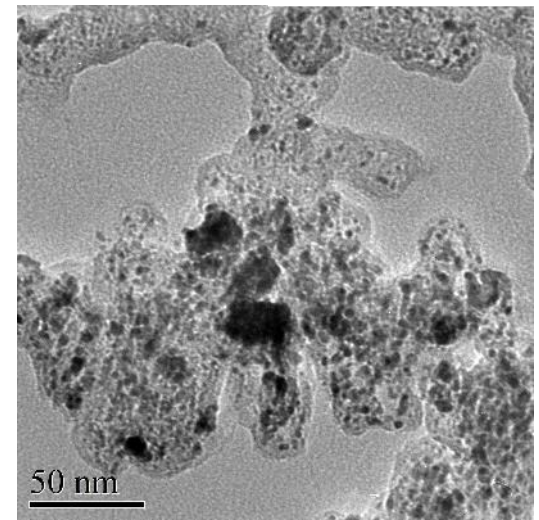
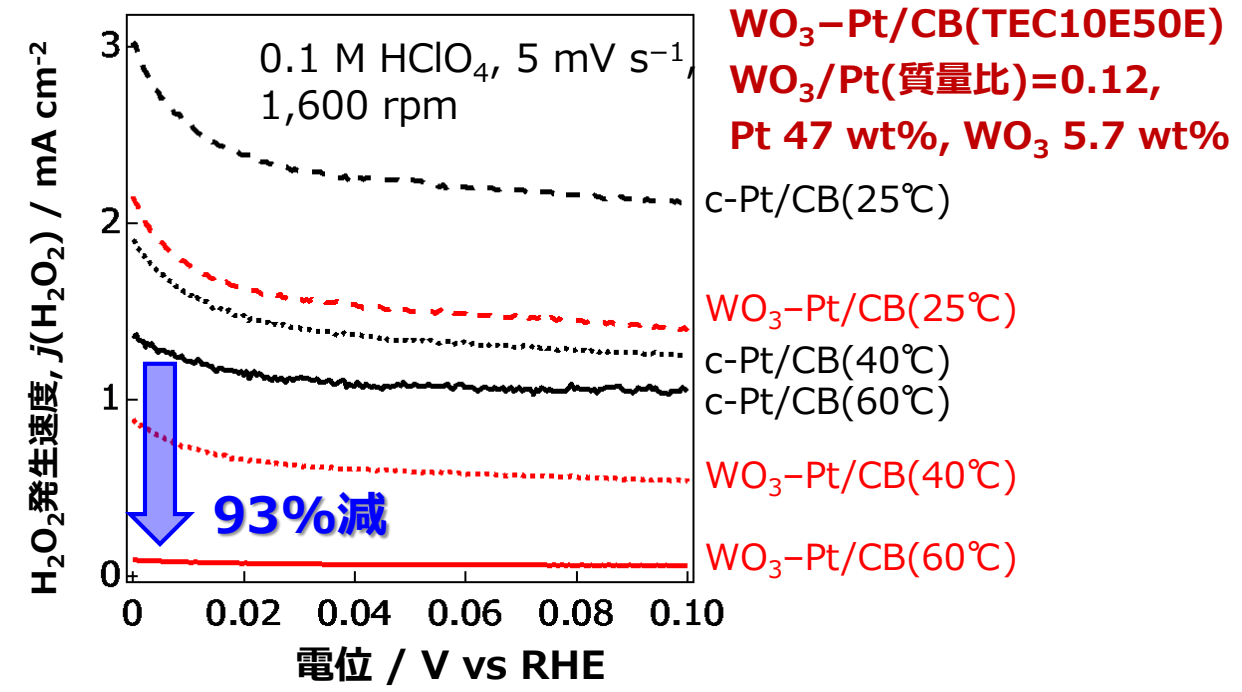
3. 研究開発成果 劣化耐性に優れた高活性・低白金複合触媒の開発とその作用・劣化機構の解明 (信州大学)

1) 電解質膜劣化抑制触媒 (膜劣化物質発生抑制触媒)



Pt上で生成したOPD水素とO₂の反応を抑制するために水素スピルオーバー助触媒を用いる。

- WO₃微粒子($d=50\text{ nm}$)を市販c-Pt/CB触媒に6 wt%添加することで、H₂O₂の発生速度を93%抑制できた(@0 V, 60℃). 山梨大学に提供しCFDE共通試験で評価した結果、 $j(\text{H}_2\text{O}_2)$ @0 V(80℃)はPt/CBの約1/3に抑制できた. 実用運転条件での膜劣化抑制が期待できる.
- WO₃による水素スピルオーバー効果は高温ほど顕著になるため(CO_{ad}酸化の挙動より考察), 高温で著しいH₂O₂発生抑制効果が表れたと思われる.
- 評価解析PFでの加圧OCV試験の結果, OCV低下の遅延, 水素リーク電流の増加抑制、フッ素放出速度の抑制が確認された. PEM寿命はPF標準MEA(TEC10EA50Eアノード)が400時間であるのに対して, WO₃-Pt/CBでは約600時間であった.



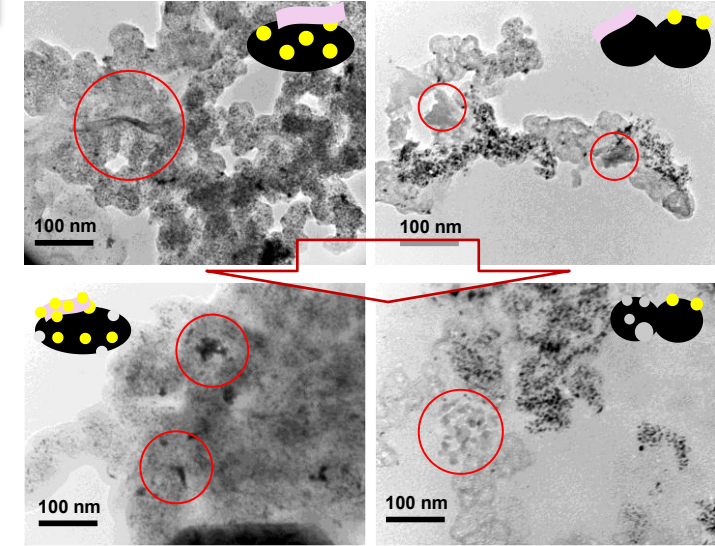
3. 研究開発成果 劣化耐性に優れた高活性・低白金複合触媒の開発とその作用・劣化機構の解明 (信州大学)

2) 酸化耐性向上アノード (H₂欠乏 (酸化耐性) 対応触媒)

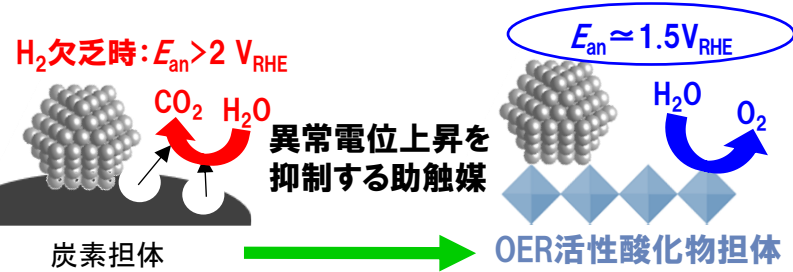
転極耐性模擬試験

被覆触媒

混合触媒

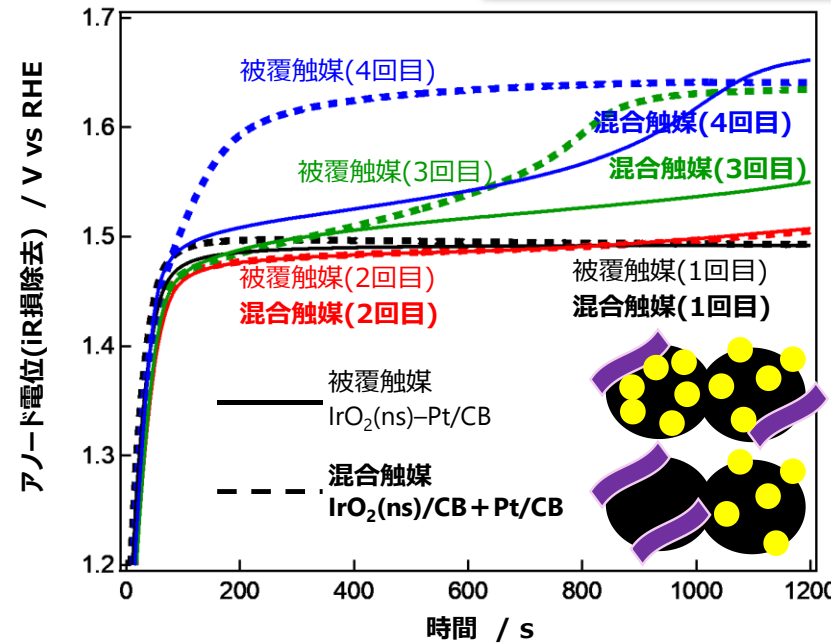
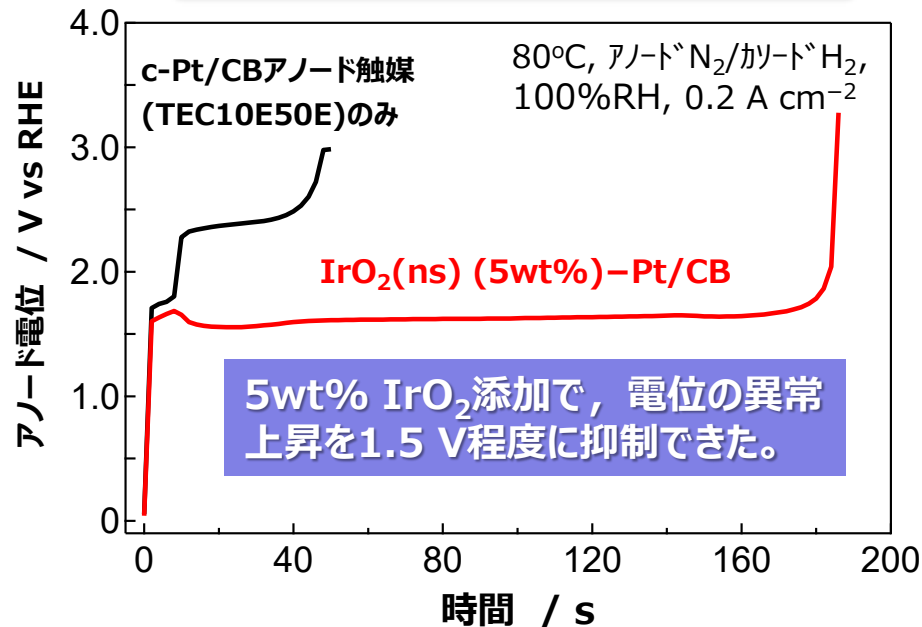


5wt% IrO₂. 0.1 M HClO₄, $\omega=1,600$ rpm.
 $j = 173 \mu\text{A cm}^{-2}$ を20分印加後、CV測定を4回繰り返した。



OER過電圧が低いIrO₂ナノシートにPtを担持した触媒。IrO₂によりアノード触媒層の異常電位上昇を抑制する。

協力機関での単セル転極耐性試験



単セル転極耐性試験

市販c-Pt/CB触媒へIrO₂ナノシート(ns)をわずか2.5~5 wt%添加することで、電位の異常上昇を充分に抑制する効果が得られる。協力機関及び評価解析PFでの単セル転極耐性試験において、IrO₂(ns)の有効性が確認された。

半セル転極耐性模擬試験 (定電流分極)

- 2.5 wt% IrO₂(ns)-Pt/CGJ(新型黒鉛担体)はc-Pt/CGJの15倍, c-Pt/CBの千倍程度の転極耐性。
- 第一プラトー電位 (主にOER) に達した触媒の性能はコンディショニングで回復可能であるが, 第二プラトー電位 (主にCOR) を経験した触媒の劣化は不可逆。
- IrO₂(ns)/CBまたはIrO₂(ns)/CGJの物理混合 (HOR触媒活性点とOER助触媒活性点を分離) で, これまでのIrO₂(ns)被覆触媒と同等以上の効果を確認。

3. 研究開発成果について

計算科学に基づくOHラジカルの発生及び酸化劣化を抑制可能なアノード触媒の理論的設計（東北大学）

1) OHラジカル発生の原因となるH₂O₂生成反応の解析

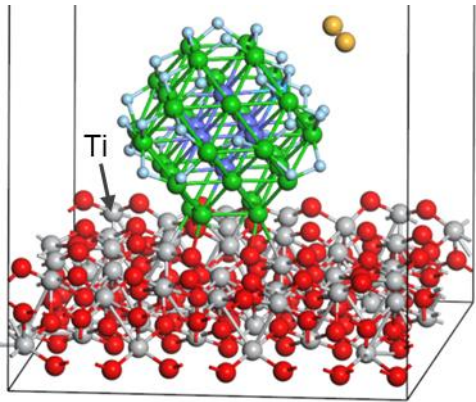
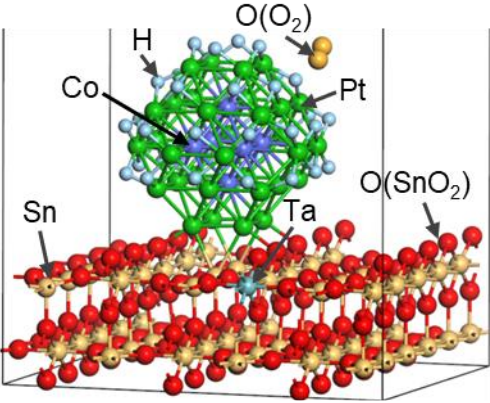
- (i) Ptナノ粒子及びPtスキン-PtM合金ナノ粒子(M=Ru, Ni, Co)
- (ii) 担体種[カーボン、酸化物 (RuO₂, TiO₂,Ti₄O₇,SnO₂)]
- (iii) 酸化物へのドーパント (Ta, Nbなど)
- を組み合わせた15種類のアノード触媒モデルを作成

Ptナノ粒子上のH₂O₂生成反応の活性を第一原理計算を用いて検討

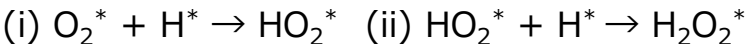
H₂O₂生成抑制可能なアノード触媒構造の提案

Ptスキン-PtCo/Nb固溶SnO₂(110)
上におけるH₂O₂生成反応モデル

Ptスキン-PtCo/Ti₄O₇(104)
上におけるH₂O₂生成反応モデル



本研究におけるH₂O₂の生成プロセス



単味Pt、Pt合金ナノ粒子、酸化物複合触媒上のH₂O₂生成に対する活性化エネルギー (kcal/mol). 反応の律速段階における活性化エネルギーは赤字で表示.

	$O_2^* + H^* \rightarrow HO_2^*$	$HO_2^* + H^* \rightarrow H_2O_2^*$
Ptナノ粒子	3.28	6.07
Ptスキン-PtCo	12.98	10.86
Ptスキン-PtNi	17.40	10.12
Ptスキン-PtRu	14.63	10.42
Pt/RuO ₂ (110)	8.47	24.24
Pt/TiO ₂ (110)	11.45	27.22
Pt/Ti ₄ O ₇ (104)	15.20	18.25
Pt/SnO ₂ (110)	7.49	24.02
Pt/Ta固溶SnO ₂ (110)	13.57	23.88
Pt/Nb固溶SnO ₂ (110)	14.59	22.81
Ptスキン-PtCo/SnO ₂ (110)	32.01	32.12
Ptスキン-PtCo/Ta固溶SnO ₂ (110)	31.61	37.40
Ptスキン-PtCo/Ti ₄ O ₇ (104)	34.14	26.62
Ptスキン-PtNi/SnO ₂ (110)	28.99	35.68
Ptスキン-PtRu/SnO ₂ (110)	21.30	34.40

合金化によって単味Ptより
活性化エネルギーが増加
(H₂O₂生成抑制)

酸化物との複合化によって単味
Ptより活性化エネルギーが増加

酸化物との複合化によって
Pt合金ナノ粒子より
活性化エネルギーが増加

・H₂O₂生成の活性化エネルギー

単味Pt < Pt合金ナノ粒子 < Pt合金ナノ粒子/酸化物

H₂O₂生成を抑制する触媒構造として
Pt合金ナノ粒子と酸化物の複合触媒が有望

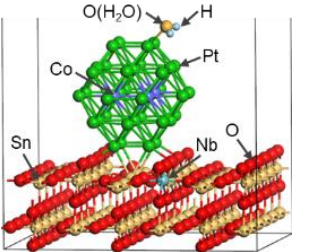
2) 燃料欠乏状態で高酸化耐性を有するアノード触媒の設計指針の導出

- ・OHラジカルの発生を抑制し燃料欠乏状態でも高い酸化耐性を有するアノード触媒構造の計算科学的検討

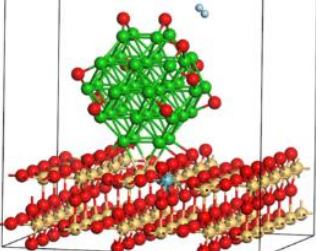
課題1で明らかにしたH₂O₂生成を抑制可能なPt合金/酸化物に対してH₂Oによる酸化劣化及びH₂による還元反応を計算

酸化劣化に耐性を有し酸化から回復しやすいアノード触媒構造を検討

Pt/Nb-SnO₂(110)の酸化劣化反応モデル



酸化Pt/Nb-SnO₂(110)の還元反応モデル



	H ₂ Oによる酸化劣化		H ₂ による還元	
	H ₂ O* → OH* + H*	OH* → O* + H*	2O* + 2H* → 2OH*	2OH* → H ₂ O* + O*
Ptナノ粒子	19.57	14.22	32.36	20.83
Pt/Nb固溶	24.18	15.95	30.25	18.58
SnO ₂ (110)				
Pt/Ti ₄ O ₇ (104)	30.56	22.92	30.44	15.76
Ptスキン-				
PtCo/SnO ₂ (110)	33.42	29.80	26.74	24.71
Ptスキン-PtCo/				
Nb固溶SnO ₂ (110)	33.34	20.14	26.82	24.74
Ptスキン-				
PtCo/Ti ₄ O ₇ (104)	31.34	21.48	28.77	11.45

- ・H₂Oによる酸化劣化反応の活性化エネルギー
単味Pt < Pt/酸化物 < Ptスキン-PtCo合金/酸化物
 - ・H₂による還元反応の活性化エネルギー
単味Pt > Pt/酸化物 > Ptスキン-PtCo合金/酸化物
- PtCo合金ナノ粒子/酸化物複合触媒は酸化劣化しにくく、酸化されても還元されやすいことを示唆

- ・Ir使用量を低減可能な酸素発生触媒の計算科学による提案

IrO₂より高活性、またはIrフリーの酸素発生反応（OER）触媒の開発

希少金属であるIr使用量の大幅低減に貢献

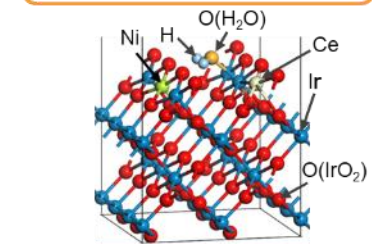
Ir系酸化物とNb系酸化物におけるOER活性を計算

本研究におけるOER

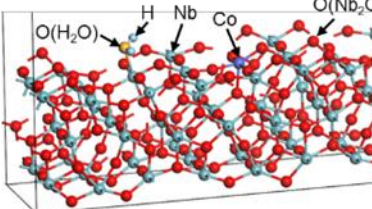
(i) H₂O* → OH* + H* (ii) OH* → O* + H* (iii) H₂O* + 2O* → HO₂* + OH* (iv) HO₂* → O₂* + H* (v) O₂* → O₂

*は触媒への吸着状態を示す

Ni及びCeが固溶したIrO₂(100)におけるOERモデル



Co固溶Nb₂O₅(100)におけるOERモデル



Ir系酸化物とNb系酸化物におけるOERの律速段階と活性化エネルギー (kcal/mol).

	律速段階	活性化エネルギー
IrO ₂ (100)	O ₂ 脱離	15.57
Ce固溶IrO ₂ (100)	OH解離	12.01
CoとCeが固溶したIrO ₂ (100)	OH解離	9.50
NiとCeが固溶したIrO ₂ (100)	OH解離	8.80
Nb ₂ O ₅ (100)	OH解離	23.50
Co固溶Nb ₂ O ₅ (100)	HO ₂ 生成	14.43

計算により提案されたIr使用量低減可能なOER触媒

IrO₂より高活性なOER触媒：NiとCeが固溶したIrO₂(100)

Irフリーの代替OER触媒：Co固溶Nb₂O₅(100)

3. 研究開発成果： 特許，学会発表，広報等

特許：国内出願5件，PCT出願2件

出願日	出願番号	発明の名称	出願人
2021/9/8 2022/9/1	特願2021-146229 PCT/JP2022/032920	導電性チタン酸化物、金属担持導電性チタン酸化物、膜電極接合体、固体高分子形燃料電池、導電性チタン酸化物の製造方法、及び金属担持導電性チタン酸化物の製造方法	岩手大学 弘前大学
2021/11/28 2022/9/22	特願2021-192613 PCT/JP2022/035320	酸化イリジウムナノシートを助触媒として含む電極触媒	信州大学
2022/6/1	特願2022-089901	燃料電池用膜電極接合体、燃料電池セル、及び燃料電池用膜電極接合体の製造方法	山梨大学
2022/11/14	特願2022-180666	酸化タングステンナノ粒子を含む電極触媒	信州大学
2023/5/23	特願2023-084693	燃料電池用膜電極接合体、燃料電池セル、及び燃料電池用膜電極接合体の製造方法	山梨大学

学会発表： 国内学会16件（うち招待3件），国際6件（うち招待3件）

新聞記事： 2件 展示会： 1件

3. 研究開発成果：論文, 受賞

論文等：査読付き英語論文8報, 和文解説 1件

1. Inexpensive Gram Scale Synthesis of Porous Ti_4O_7 for High Performance Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes, M. Chisaka, W. Nagano, B. Delgertsetseg, T. Takeguchi, *Chem. Commun.*, **57**, 12772 (2021).
2. Particle Size Effect of Pt Anode Catalysts for Fuel Cells on H_2O_2 Production Rate and H_2 Oxidation Activity at 20 to 80°C, H. Uchida, G. Shi, M. Imran, D. A. Tryk, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 14516 (2022).
3. Suppression of Membrane Degradation Accompanied with Increased Output Performance in Fuel Cells by Use of Silica-Containing Anode Catalyst Layers, M. R. Berber, M. Imran, H. Nishino, H. Uchida, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 13219 (2023).
4. Vanadium Doping to Increase the Production Batch Size of Carbon-Free Ti_4O_7 : a New Strategy for its Mass Production, M. Chisaka, W. Nagano, S. Takahashi, B. Delgertsetseg, H. Wakita, T. Takeguchi, *J. Electroanal. Chem.*, **934**, 117308 (2023).
5. Impact of Pt-Loading and Carbon Support of Pt/C Anode Catalysts on Membrane Degradation Rate in Fuel Cells, M. R. Berber, M. Imran, H. Nishino, H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **171**, 24502 (2024).
6. Review of Carbon-Support-Free Platinum and Non-Platinum Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Will They Feature in Future Vehicles? M. Chisaka, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 18636 (2024).
7. Suppression of H_2O_2 Formation and Durability of Various Hydrogen Anode Catalysts for Long-Life Fuel Cells, M. Imran, M. Farooq, W. Sugimoto, M. Chisaka, W. Nagano, T. Takeguchi, N. Ozawa, M. Kubo, H. Nishino, H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **172**, 34505 (2025).
8. Suppression of Chemical Degradation of Nafion Membrane by Use of Sulfonated Polyphenylene Ionomer in the Anode Catalyst Layers, M. R. Berber, M. Imran, F. Liu, K. Miyatake, H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, in press (2025).
9. 新規アノード触媒の研究開発：電解質膜の劣化抑制機能, 高い水素酸化活性, 耐CO被毒性と耐酸化性の発現, 内田裕之, 水素エネルギーシステム, **46**, 63 (2021).

受賞：1件

内田裕之, 令和6年度産業標準化貢献者表彰・イノベーション・環境局長賞, 経済産業省 (2024.10).

4. 今後の見通しについて

(1) 触媒，助触媒の量合成

- PtCoの脱合金を抑制可能なPtCo/CGJを田中貴金属工業と連携して量合成できた．これに信州大学のIrO₂(ns)を1 wt%物理混合したIrO₂(ns)+PtCo/CGJを産業界で使用する材料構成単セルに用いると，PEM寿命が標準構成の2.2倍となることが評価解析PFで確認された．この混合触媒は，約3 μg cm⁻²のIr量でc-Pt/GCBの2倍を見通せる転極耐性も有している．
- 燃料欠乏耐性向上助触媒として極めて有望なIrO₂ナノシート助触媒は協力機関の石福金属興業への技術移転が促進された．協力機関等の実サイズセルへの触媒提供を加速できる．
- Ti₄O₇-C等の酸化物担体合成技術をジュークスに移転し，量合成が開始された．岩手大学，弘前大学での劣化機構解析が加速された．量合成時の均一性確保に対しても，解析結果を反映して対応できる．

(2) 開発触媒を用いた単セル試験・実用的データ取得

- 信州大学と岩手大学の開発触媒は協力機関の東芝エネルギーシステムズに提供され，単セル転極耐性試験において大きな成果を得た．

(3) 技術協議連絡会での意見交換

- 連絡会を定期的に行って最新の成果等について意見交換し，企業のニーズを汲み上げることができた．