

研究報告 2018 (KISTEC Annual Research Report, 2018)

【研究開発部】

実用化実証事業

「高効率燃料電池開発」グループ

◆総括	197
	グループリーダー 山口 猛央
◆原子配列規則度制御による Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の酸素還元特性向上	201
	黒木 秀記、藤田 遼介、田巻 孝敬、有 田正司、山口 猛央
◆酸高密度構造型電解質材料の開発と燃料電池への鷹揚	206
	山口 猛央、甘利 俊太郎、戸松 仁、大柴 雄平、黒木 秀記
◆業績	210

「高効率燃料電池開発」グループ

グループリーダー 山口 猛央

【基本構想】

本プロジェクトは、平成 23 年より開始した戦略的研究シーズ育成事業、有望シーズ展開事業の成果をさらに展開し、低白金、高耐久で、広温・広湿・広電流密度で運転できる固体高分子形燃料電池 (PEFC) の実用化へ向けた取り組みである。

現在の科学技術では、化学物質から仕事 (電気) への変換効率は低い。火力発電所における変換効率は平均 40%程度であり、自動車の移動仕事はガソリンエンジンで 20%程度、ハイブリッド車でも 35%程度である。熱力学的な最高効率、水が水蒸気になる潜熱を仕事として活かせるすると、効率は 25°C で 95% 以上にもなる。現実世界で目指すべきは、60-70%の変換効率であろう。PEFC は、低温、小型であり、必要な場所で、必要なときに、必要な量の発電が効率的に行えるデバイスである。日本では世界に先駆け、定置用のエネファームは既に 15 万台が設置され、燃料電池自動車の販売も開始された。しかしながら、普及技術とするためには、さらなる技術革新が必要となっている。

燃料電池自動車の白金使用量を 10 分の 1 程度にまで低減できれば、燃料電池に用いる白金量は、ガソリン自動車の排ガス触媒に使用する貴金属量と大差なくなる。水管理が重要と言われる PEFC において、幅広い湿度および低温から 100°C までの幅広い温度での効率的な運転が可能となれば、システムが簡便となり、信頼性向上、低コスト化だけでなく、総合効率も向上する。また、現状の耐久性を大幅に向上できれば、自家用車だけでなく、商用車にも展開できる。材料としては、白金担持カーボンの 10 倍の活性を有する触媒材料、広い湿度および温度範囲で高いプロトン伝導性を発現する電解質材料の開発が重要となる。さらに、新しい材料を開発しても、燃料電池としての性能および高い耐久性に結びつかなければ意味は無く、物質からデバイスまでを繋げた設計が重要となる。

これらを実現するためには、現状の燃料電池材料とは異なる発想が必要であり、低白金、高性能、高耐久を有する次世代型の燃料電池デバイスをイメージし、そこから発想した触媒材料および電解質膜の設計・開発が必要である。本グループでは、これまでの研究成果を発展させ、新しい触媒・触媒層と電解質膜の開発を行い、組み合わせることにより、高耐久で、広い湿度・温度領域で作動し、低白金量で高効率発電が可能な次世代型の燃料電池の設計・開発を行っている。さらに、企業と連携し、これらの材料の実用化に向けた取り組みを積極的に進めている。

1. 平成 29 年度の研究目的

実用化実証事業初年度である平成 29 年度は、以下の項目を重点項目として、研究開発および実用化に向けた取り組みを実施した。

(1) 白金合金ナノ粒子連結触媒の高性能化

(1-1) 原子配列規則性の制御

本グループが開発したカーボンフリーPt-Fe ナノ粒子連結触媒は、図 1 に示すように、Pt-Fe 合金ナノ粒子が連結したナノサイズのネットワークで構成されるため、高い表面積を有し、且つ、金属ネットワークが導電性を持つため、カーボン担体を必要としない。従来のカーボン担体上に白金ナノ粒子を担持させた触媒 (Pt/C, 図 1A) と比べて、本触媒は、約 9 倍高い酸素還元反応 (Oxygen reduction reaction: ORR) 活性を示し、大幅な低白金化が可能である。さらに、カーボンフリー触媒は、燃料電池の起動停止運転の際に生じるカーボン腐食による劣化を回避できるため、高耐久性を実現する。一方で、燃料電池触媒の耐久性は、

起動停止サイクルに加えて、負荷応答サイクルも考慮しなければならない。燃料電池発電時の負荷応答によって触媒金属の溶出が生じ、触媒活性の低下を引き起こすため、燃料電池の長期安定性には触媒金属の溶出を抑制することが必要不可欠である。

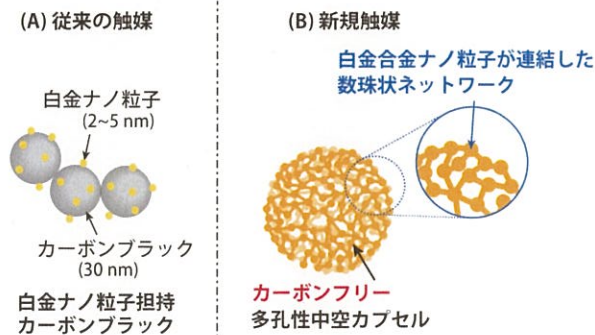


図 1. (A) 従来の白金ナノ粒子触媒、(B) 白金合金ナノ粒子が連結した中空カプセル触媒の模式図

本研究グループはこれまでに、触媒合金内の原子が規則的に配列した超格子 (face-centered-tetragonal: fct, 図 2a) 構造を有する白金合金ナノ粒子触媒の開発を行い、不規則配列 (face-centered-cubic: fcc, 図 2b) 構造の触媒よりも、合金金属の溶出を抑制し、高い負荷応答耐久性を示すことを実証した。そこで、本知見を活かし、H29 年度は、Pt-Fe ナノ粒子連結触媒における高い原子配列規則度 (fct の割合が多い) を実現する新規合成手法を開発し、得られた高 fct 触媒の触媒特性を評価した。

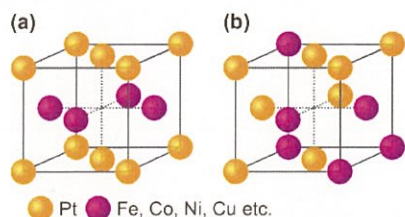


図 2. (a) 規則配列 (超格子) 構造、(b) 不規則配列構造を持つ白金合金触媒の格子構造

(1-2) 白金合金ナノ粒子連結触媒の量産プロセスの検討

カーボンフリー白金ナノ粒子連結触媒の実用化には、簡便なプロセスでの合成が望まれる。本グループでは、企業と連携し、白金合金ナノ粒子連結触媒の量産プロセスの検討に着手している。ここでは、従来の高温・高圧下での超臨界プロセスを必要としない、簡便な新規合成プロセスの提案・実証を行った。

(2) 実用化へ向けた新規 MEA の設計・開発

(2-1) 含ヘテロ芳香族系アイオノマーの MEA 触媒層への応用

PEFC の高出力化には、反応により水を多く生成する高電流密度領域での物質移動抵抗低減が必須である。有望シーズ展開事業で開発した含ヘテロ芳香族系アイオノマー (BT-SPES, 図 3) は、強い分子間相互作用 (ヘテロ原子間相互作用、 π - π 相互作用) により、明瞭な相分離構造を形成し、良好なプロトン伝導性と高い膨潤抑制能を有する。BT-SPES は、水の多い高湿度環境下での膨潤を抑制するため、触媒層内の酸素ガスの拡散パスを確保でき、PEFC の高電流密度運転が期待される。

本研究では、BT-SPES を用いた触媒層で膜電極接合体 (Membrane-electrode-assembly: MEA) を作製し、様々な湿度での燃料電池試験を行い、BT-SPES の膨潤抑制能が触媒層内の物質移動抵抗に与える影響を調査した。

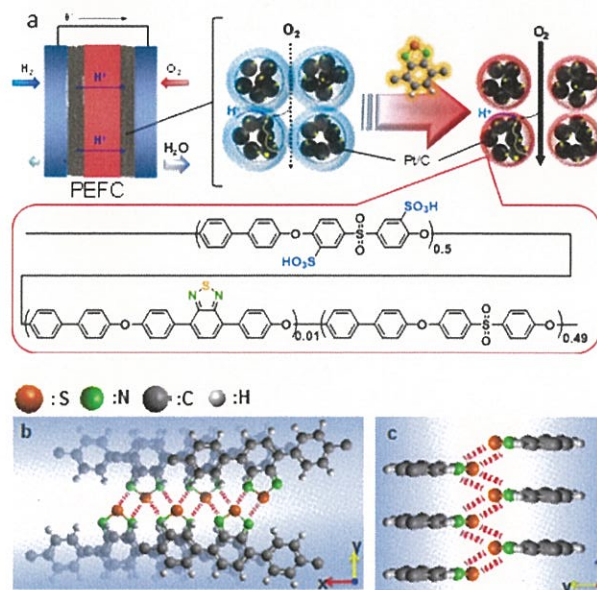


図 3. (a) 含ヘテロ芳香族系電解質ポリマー (BT-SPES) をカソード触媒層に用いた膜電極接合体と (b,c) ヘテロ原子間相互作用の模式図

(2-2) 低 EW 細孔フィリング薄膜を用いた MEA の高温低湿度運転

本グループは、高いスルホン酸基容量を持つ低 EW (Equivalent weight) パーフルオロスルホン酸アイオノマーを超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 基材に充填した細孔フィリング薄膜 (図 4) の開発に取り組んでいる。この膜は約 7 μm と従来の市販ナフィオン膜 (NR-211, 25 μm) よりも非常に薄く、高温低湿度条件下で高いプロトン伝導性を示す。本研究は、高温低湿度下での高速プロトン伝導の要因を明らかにするために低 EW 細孔フィリング薄膜の構造解析、そして実用化を見据えた更なる高耐久化を進めている。

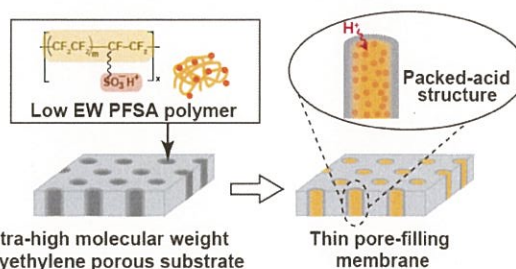


図 4. 多孔質基材に低 EW アイオノマーを充填した細孔フィリング薄膜の模式図

本グループでは開発した低 EW 細孔フィリング薄膜の MEA での検証も進めており、従来の市販ナフィオン膜では実現できなかった高温低湿度 (80 $^{\circ}\text{C}$ 、20~60% RH、80~100 $^{\circ}\text{C}$ 、30% RH) 環境下で高い燃料電池性能を示すことを実証した。

本研究では、低 EW 細孔フィリング薄膜と市販ナフィオン膜の MEA (図 5) で電気化学測定を行い、両者の特性を比較することで、高温低湿度運転での高い電池性能の要因を調査した。

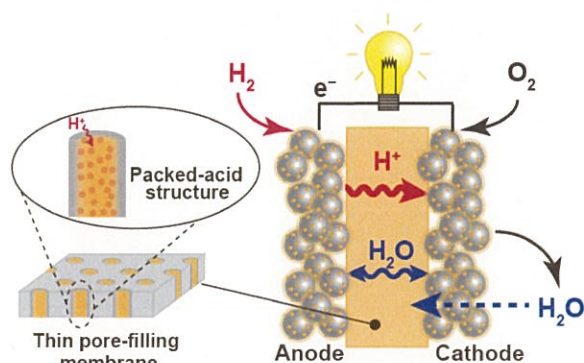


図 5. 低 EW 細孔フィリング薄膜を用いた MEA の模式図

2. 平成 29 年度の研究成果

以下に挙げるのは、平成 29 年度の研究成果の概要であり、詳細は各研究員の報告書に記載する。

(1) 白金合金ナノ粒子連結触媒の高性能化

(1-1) 原子配列規則性の制御

本研究は、触媒表面をシリカで被覆した後、高温処理を施し、原子配列規則度を向上させる新規手法（詳細は報告書 2-1 を参照）を開発した。シリカ被覆により、Pt-Fe ネットワークを固めた状態にすることで、高温処理による凝集を抑制し、高表面積のナノサイズネットワークを維持できる。

本手法はコンセプト通り、700℃～900℃の高温処理でもナノサイズのネットワーク構造を維持することに成功した。さらに、高温処理によって、規則度増加が確認され、800℃以上の高温処理では、熱処理なしの通常触媒よりも約 2 倍高い規則度 0.8 以上を達成した。

さらに、高い規則度を持つ Pt-Fe ナノ粒子連結触媒は負荷応答サイクルに対して、優れた耐久性を有することを確認した。金属の溶出を加速する負荷応答試験（60℃、0.1 M HClO₄ 水溶液中で 0.6 V、3 秒間 ⇄ 1.0 V、3 秒間を繰り返すサイクル試験）において、10,000 回負荷応答サイクルを行っても、9 割程度の ORR 表面比活性を維持することが分かった。EDX ラインマッピング測定から、高い規則度は Fe の溶出を強く抑制することが示唆された。高い規則度による金属溶出抑制が ORR 表面比活性の維持、つまり高い負荷応答耐性につながることを示された。

加えて、シリカ除去の際に使用するアルカリ処理条件が ORR 活性に影響することを見出した。シビアなアルカリ条件（10 M NaOH 水溶液、90℃）に比べ、マイルドなアルカリ処理（3 M NaOH 水溶液、90℃）を施した触媒は高い ORR 表面比活性を示すことが明らかとなった。マイルドなアルカリ処理を施した高い規則度の Pt-Fe ナノ粒子連

結触媒において、高い負荷応答耐久性と高い ORR 活性の両立に成功した。

(1-2) 白金合金ナノ粒子連結触媒の量産プロセスの検討

白金合金ナノ粒子連結触媒の新規合成手法は、通常のプロセスで用いる高温・高圧下の超臨界処理に代わり、熱処理のみでネットワーク化を行う。その際、表面をシリカで被覆することで、熱処理時のナノ粒子の凝集や担体から剥離を抑制する。さらに、高温で熱処理を施すことで、規則配列（超格子）構造の形成も促進される。

新規手法（シリカ被覆と 800℃の熱処理）により合成した Pt-Fe ナノ粒子連結触媒は、ナノサイズのネットワーク構造と高い規則度を持つことが確認された。さらに、得られた触媒は、超臨界処理で合成した触媒と同程度の高い ORR 表面比活性を示した。

新規手法は、高温・高圧下の超臨界処理を必要としないため、プロセスの簡便化を実現できる。今後も企業と連携し、合成プロセスの最適化を進めることで、実用化へ向けた触媒の量産体制を整備する。

(2) 実用化へ向けた新規 MEA の設計・開発

(2-1) 含ヘテロ芳香族系アイオノマーの MEA 触媒層への応用

含ヘテロ芳香族系アイオノマーの BT-SPES を触媒層アイオノマーに用いた MEA は、通常 SPES (BT なし) に比べ、高湿度環境となる高電流密度領域まで運転できることが確認された。このことから、BT-SPES は、強い分子間相互作用による高い膨潤抑制能を有するため、高湿度環境下でも触媒層内の細孔が閉塞せず、酸素ガスの拡散パスが確保され、物質移動抵抗の低減につながったと示唆された。多様な環境で高効率な電池性能を実現するためには、アイオノマーの設計も重要であることが示された。

(2-2) 低 EW 細孔フィリング薄膜を用いた MEA の高温低湿度運転

高温低湿度運転（80℃、20% RH または 100℃、30% RH）における MEA の電気化学測定から、低 EW 細孔フィリング薄膜は市販のナフィオン膜に比べ、IR 損が顕著に小さいことが確認された。低 EW 細孔フィリング膜は酸高密度構造を持つため、高温低湿度でもプロトン伝導性が高い。さらに、膜厚 7 μm と非常に薄いため水透過度が高く、カソードでの生成水がアノードへより透過し、MEA 全体で適した湿度管理を可能とする。これらの要因により、IR 損を大幅に低減し、高い電池性能を発現したと示唆された。一方で、低 EW 細孔フィリング薄膜は市販膜よりも薄いにも関わらず、水素クロスオーバー量が同程度であり、ガス透過阻止性に優れた膜である。

このことから、細孔フィリング薄膜はプロトンと水は効

果的に通し、一方で、ガスの透過は阻止する、燃料電池電解質膜の必要性能を満たした非常に有望な膜であることが示された。

上記で得られた研究成果は、国内・国外での学会発表や学術論文により、積極的に世の中へ広く発信した。(詳細は業績の項を参照)

現在、本事業で開発した新規材料の Pt-Fe ナノ粒子連結触媒や低 EW 細孔フィリング薄膜の実用化に向けて、外部

企業での評価を進めている。外部企業での評価と並行して、触媒や電解質膜の高性能化、そしてこれらを組み込んだ MEA の最適化も行っている。

本プロジェクトが目標とする高効率燃料電池が実現すれば、大型発電所を凌ぐ効率で低コストな家庭用発電・移動用発電を普及することが可能で、現在の変換効率の低いエネルギー技術に替わる革新的技術となり得る。今後も、本グループで得られた成果の実用化に向けた取り組みを積極的に推進していく。

原子配列規則度制御による Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の 酸素還元特性向上

黒木秀記、藤田遼介、田巻孝敬、有田正司、山口猛央

1. はじめに

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) の普及拡大には、触媒活性の向上による低白金化や耐久性の向上が必要不可欠である。

本グループは、図 1 に示す白金鉄 (Pt-Fe) ナノ粒子が連結したネットワークから成る、多孔性中空カプセル状 Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の開発に取り組んでいる。¹⁻³ 本触媒は、従来の燃料電池触媒の白金ナノ粒子担持カーボンブラック (Pt/C, 図 1A) に比べて、酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction: ORR) に対する表面比活性が約 9 倍高い値を示すため、燃料電池の低白金化が実現できる。加えて、Pt-Fe 金属ネットワークは導電性を有するため、導電性カーボン担体を必要とせず、カーボンフリーである。燃料電池の起動停止時にカーボン腐食が起り、発電性能を大幅に低下させる要因となる。カーボンフリー触媒は、カーボン腐食の問題を回避できるため、高耐久性を実現する。

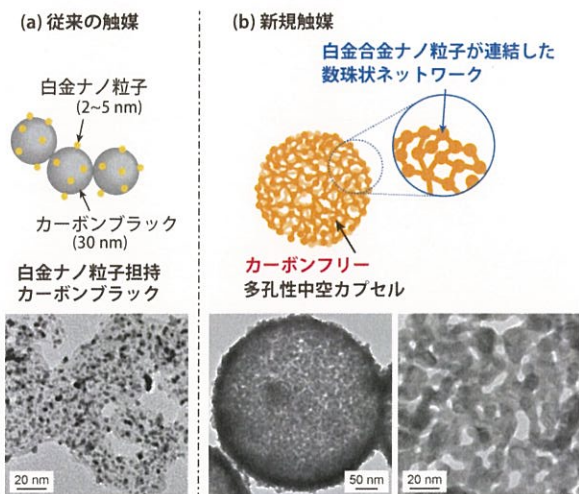


図 1. (A) 白金ナノ粒子担持カーボンブラック (Pt/C), (B) 多孔性中空カプセル構造を持つカーボンフリーPt-Fe ナノ粒子連結触媒の模式図と TEM 像

燃料電池触媒は、起動停止サイクルによるカーボン腐食の劣化に加えて、負荷応答サイクルにおける触媒金属の溶出も問題となる。触媒金属の溶出は表面構造の変化を引き起こし、活性低下につながる。つまり、高い活性を持つ触媒を長期的安定に使用するためには、触媒金属の溶出を抑えることが必要である。

本グループは有望シーズ展開プロジェクトにおいて、図 2a に示す原子配列規則 (超格子) 構造を持つ白金合金ナノ粒子触媒の開発を行い、不規則配列構造 (図 2b) の触媒よりも高い ORR 活性と優れた負荷応答耐久性を示すことを見出した。⁴⁻⁸ そこで本研究は、規則配列構造に着目し、Pt-Fe ナノ粒子連結触媒における原子規則配列構造及び表面構造の制御を行い、これらの構造が耐久性及び ORR 活性に与える影響を議論した。

さらに、本触媒の実用化に向けて、企業と連携し、規則度の高い Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の量産プロセスの検討を行った。

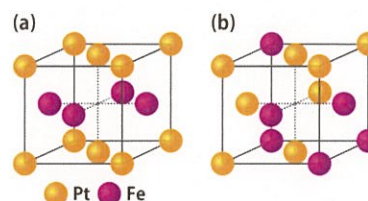


図 2. (a) 規則配列 (超格子) 構造、(b) 不規則配列構造を持つ白金合金触媒の格子構造

2. 実験、結果及び結果

2. 1 高い原子配列規則性を有する高耐久 Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の開発

2. 1. 1 原子配列規則性制御

本研究は、Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の原子配列規則度向上を行った。規則配列構造である $L1_0$ 型 face centered tetragonal (fct) 相は、不規則配列構造の face centered cubic (fcc) 相よりも熱力学的に安定であり、高温処理により fct 相に変態する。しかしながら、Pt-Fe ナノ粒子連結触媒を 800°C で焼成すると、ネットワーク構造が凝集し、高表面積を維持できない。そこで、Pt-Fe 連結ネットワークをシリカで被覆し、ネットワークを固めた状態で熱処理を施し、ネットワークの凝集を抑制する新規手法 (図 3) を提案した。まず、ポリオール反応と超臨界処理を用いた従来の手法でシリカ粒子担体上に Pt-Fe ナノ粒子連結構造 (Pt-Fe ネットワーク/SiO₂) を形成させる。その後、触媒表面をシリカで被覆し、高温処理を行い、熱力学的に安定な規則配列 ($L1_0$ 型 fct) 構造に変移させる。最後に、10 M NaOH 水溶液で処理し、触媒表面と担体のシリカを完全に除去することで、中空カプセル形状を得る。

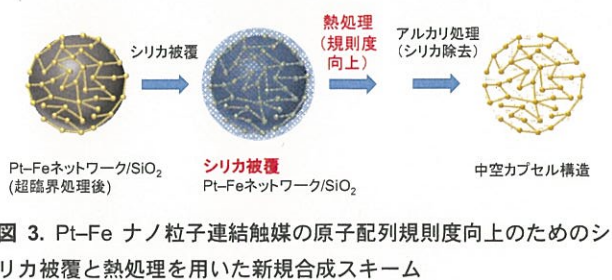


図 4 に Pt-Fe ネットワーク/SiO₂ の表面にシリカ被覆を行ったサンプルの TEM 像を示す。TEM 像から、触媒表面をシリカで概ね均一に被覆されたことが確認され、シリカ層の厚みは約 50 nm であった。

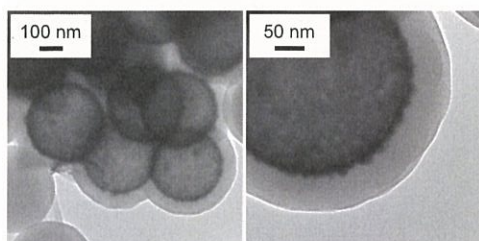


図 4. シリカ被覆 Pt-Fe ネットワーク/SiO₂ の TEM 像

続いて、Pt-Fe ネットワーク/SiO₂ を H₂/N₂ 雰囲気下、800°C で熱処理を行い、90°C、10 M NaOH 水溶液中で被覆層と担体のシリカを除去した。得られたサンプルの TEM 観察 (図 5) から、中空カプセル構造とナノサイズのネットワーク構造が確認された。このことから、ネットワークをシリカで固めることにより、高温処理における触媒金属の融着を抑制し、ナノサイズのネットワーク構造を維持することが示唆された。

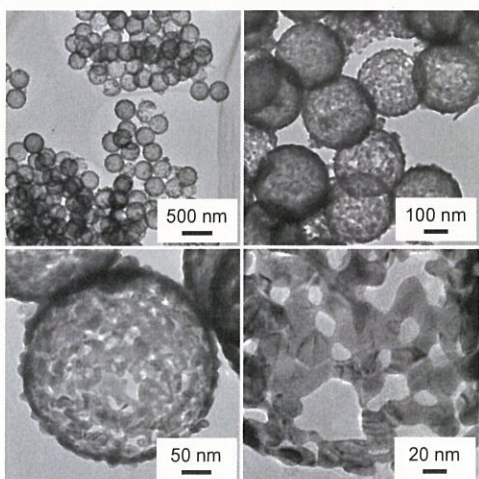


図 5. 図 3 の手法で合成した Pt-Fe ナノ粒子連結触媒 (熱処理温度 = 800 °C) の TEM 像

熱処理が原子配列規則度を与える影響を調査するため

に、熱処理温度 (700°C、800°C、900°C) の異なるサンプルを作製し、XRD 測定を行った。図 6 に示す XRD パターンから、熱処理による規則配列 fct 構造に由来するピーク (図 6 の*で示したピーク) の強度増加が確認された。fct と fcc を含む 40°付近の(111)面の基本ピークに対する 33°の fct 由来の(110)面のピークの比から規則度 (ordering parameter, S) を算出したところ、熱処理なしの通常の方法で作製した触媒における規則度 S は 0.44 であるのに対して、新規手法を用いて 700°C、800°C、900°C の熱処理を施した触媒の規則度は各々 S = 0.64, 0.83, 0.80 であり、熱処理に伴う規則度の増加が確認された。特に、800°C、900°C の熱処理においては、通常の 2 倍近い高い規則度が得られた。

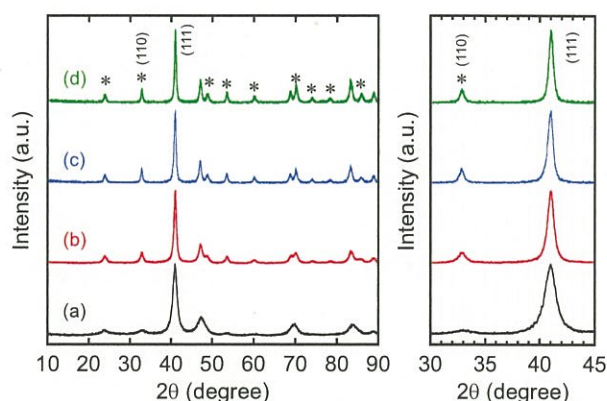


図 6. Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の XRD パターン: (a) 通常の方法 (熱処理なし) で作製した触媒. 図 3 の手法で合成した触媒. 熱処理温度: (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C. *規則配列 fct 構造由来のピーク

以上の結果から、本研究が提案した手法 (図 3) のコンセプト通りに、ナノサイズのネットワークで、且つ高い原子配列規則性を持つ Pt-Fe ナノ粒子連結触媒を得ることに成功した。

2. 1. 2 負荷応答耐久性

上記で得られた規則度の高い触媒を用いて、規則構造が負荷応答耐久性に与える影響を評価した。金属の溶出を加速する負荷応答耐久性試験は、燃料電池触媒における標準プロトコル (0.6 V で 3 秒間、1.0 V で 3 秒間の保持を 1 サイクルとして、この電位サイクルを繰り返す試験) を用いた。負荷応答電位サイクルは、60°C、N₂ 雰囲気下 0.1 M HClO₄ 電解液で行った。サンプルは、通常の方法 (熱処理なし、3 M NaOH によるシリカ除去) で作製した低規則度 (Low fct, S = 0.44) の触媒と図 3 の手法 (800°C 熱処理、10 M NaOH によるシリカ除去) により作製した高規則度の触媒 (High fct, S = 0.83) を用い、負荷応答サイクル後の ORR 表面比活性から耐久性を議論した。

図 7 に負荷応答サイクルに対する ORR 表面比活性の変化を示す。比較として、市販 Pt/C の結果も示す。高い規

則度の Pt-Fe ナノ粒子連結触媒は、低い規則度の触媒に比べて、初期の表面比活性が低いものの、Pt/C より高活性な触媒であることが確認された。一方で、高規則度の触媒は、非常に耐久性に優れ、一万サイクル後も初期と同程度の活性を維持した。一方で、低規則度の触媒は負荷応答サイクルに対する活性の減少が顕著であった。一万サイクル後の表面比活性で比較すると、高規則度の Pt-Fe ナノ粒子連結触媒が最も高い活性を示した。

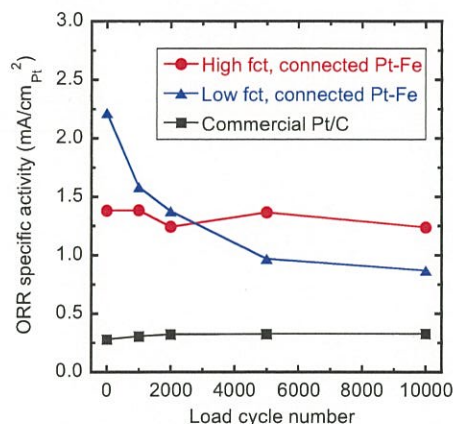


図 7. 負荷応答電位サイクル (60□、0.1 M HClO₄ 電解液中) に対する ORR 表面比活性の変化: (●) 高規則度 (High fct, S = 0.83)、(▲) 低規則度 (Low fct, S = 0.44) の Pt-Fe ナノ粒子連結触媒と (■) 市販 Pt/C の結果

高規則度の Pt-Fe ナノ粒子連結触媒における高耐久性の要因を調査するために、負荷応答試験後の触媒に関して構造解析を行った。TEM 観察から、低規則度、高規則度の双方において、負荷応答一万サイクル後もナノサイズのネットワークで形成された中空カプセル構造が観察された。一方で、ネットワーク内部の Fe の残存量と分布に関して、規則度に依る顕著な違いが確認された。図 8 に STEM-EDX 線分析による負荷応答一万サイクル後のネットワーク内部の元素分布を示す。規則度の低い触媒では Fe の残存量が少なく、表面に厚い白金リッチ層が確認され、負荷応答サイクルによる Fe の顕著な溶出が示唆された。一方で、高規則度の触媒に関しては、Fe がほぼ溶出しておらず、初期の触媒構造を維持していることが分かった。

以上の結果から、高い原子配列規則性は合金金属の溶出を抑え、負荷応答サイクルに対する耐久性向上に大きく寄与することが示された。

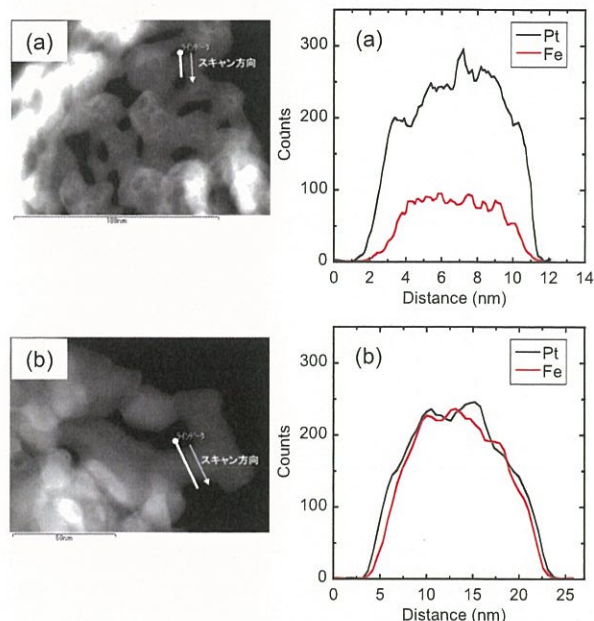


図 8. 負荷応答一万サイクル後 Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の (左) HAADF-STEM 像と (右) EDX 線分析結果: (a) 低規則度 (Low fct, S = 0.44)、(b) 高規則度 (High fct, S = 0.83)

2. 1. 3 アルカリ処理条件の影響

図 7 で得られた結果から、800℃ 熱処理と 10 M NaOH 処理を経て作製した高規則度 Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の初期 ORR 表面比活性は、従来の連結触媒 (熱処理無し、3 M NaOH 処理) の 6 割程度であることが確認された。触媒活性は、反応が生じる触媒の表面構造が重要となるため、高濃度のアルカリ処理により表面構造が変化し、活性が低下したと推測された。そこで、熱処理後のシリカ除去で使用する NaOH 濃度を 10 M から 3 M に変更し、触媒活性を評価した。

図 9 に示すように、800℃ 熱処理後に 3M NaOH 水溶液でシリカ除去を行った触媒 (High fct, 3 M NaOH, S = 0.89) は、従来の連結触媒 (Low fct, 3 M NaOH, S = 0.44) と同程度の高い触媒活性を発現することが分かった。このことから、アルカリ処理条件は触媒の表面構造、延いては ORR 活性に強く影響することが示唆された。

続いて、得られた高規則度で且つ高い初期活性を持つ Pt-Fe ナノ粒子連結触媒について、上記と同様の手法で負荷応答耐久性試験を行った。規則度とアルカリ処理条件の異なる Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の初期と負荷応答一万サイクル後の ORR 表面比活性の比較を図 9 に示す。800℃ 熱処理 + 3M NaOH 処理で合成した高規則度 (High fct) の触媒は、初期活性が高く、一万サイクル後もその高活性を約 8 割維持しており、市販 Pt/C、他の条件で合成した Pt-Fe ナノ粒子連結触媒と比べて、耐久性試験後に最も高い触媒活性を示した。図 10 に示す EDX 線分析結果から、本触媒は耐久性試験後もネットワーク内の Fe が 8 割程度保持されており、高規則度による Fe の溶出抑制が高活性の維持につながったと示唆された。

以上の結果から、適切なアルカリ処理を施した高規則度の Pt-Fe ナノ粒子連結触媒は高い ORR 初期活性と優れた負荷応答耐久性を両立することが示された。

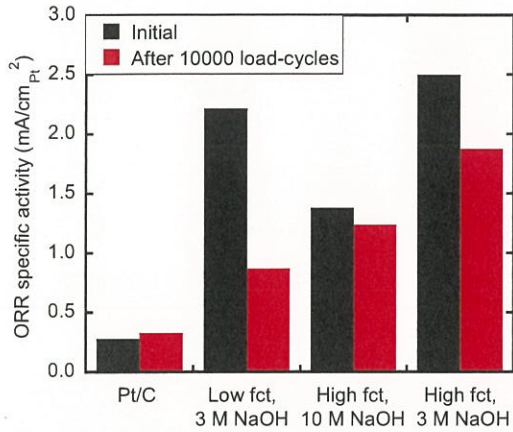


図 9. 規則度とアルカリ処理条件の異なる Pt-Fe ナノ粒子連結触媒と市販 Pt/C における初期と負荷応答一万サイクル後の ORR 表面比活性の比較

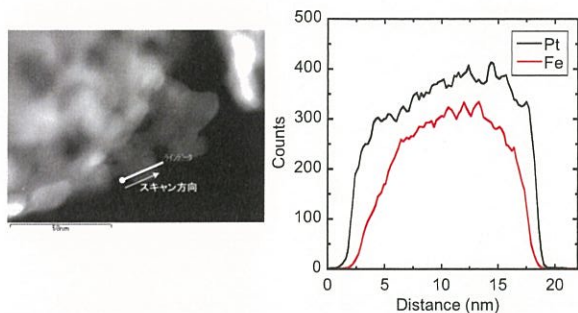


図 10. 800℃熱処理+3 M NaOH 処理で合成した高規則度 Pt-Fe ナノ粒子連結触媒 (High fct, 3M NaOH) における負荷応答一万サイクル後の (左) HAADF-STEM 像と (右) EDX 線分析結果

2. 2 量産化へ向けた新規触媒合成手法の開発

本グループが開発した白金合金ナノ粒子連結触媒は、高い触媒活性による低白金化、そして優れた起動停止・負荷応答耐久性による長期安定性を実現し得る。本触媒の実用化に向けて、企業と連携し、量産プロセスの検討を行なっている。量産化には、簡便な合成手法が望ましく、本項では高温・高圧での超臨界処理を用いない新規合成手法を提案・実証した。

新規合成手法は図 11 に示すように、2. 1 のシリカ被覆技術を応用した。まず、ポリオール反応により Pt-Fe ナノ粒子をシリカ担体上に生成する。続いて、表面をシリカで被覆する。その後、熱処理を行い、ナノ粒子が連結したネットワーク構造を形成させ、同時に原子配列規則度を向上させる。最後に、アルカリ処理で表面と担体のシリカを除去し、中空カプセル形状の高規則度 Pt-Fe ナノ粒子連結触媒を得る。従来の手法では Pt-Fe ナノ粒子の連結ネットワーク形成に高温・高圧での超臨界処理を必要とする。その

後に、シリカ被覆と熱処理を行い、原子配列規則性を向上させる。新規手法である図 11 のスキームでは、熱処理によりネットワーク化を行う。その際、表面をシリカで被覆することで、熱処理時のナノ粒子の凝集や担体から剥離を抑制する。さらに、高温で熱処理を施すことで、規則配列構造の形成も促進される。

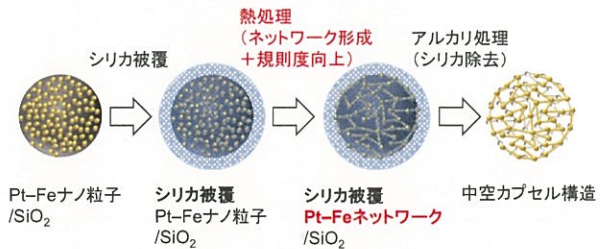


図 11. 高規則度 Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の簡便な新規合成手法

図 11 の手法で合成した触媒の TEM 像を図 12 に示す。ここでは、熱処理温度は 800℃、アルカリ処理は 3M NaOH 水溶液を用いた。図 12 より合成した触媒において、ナノサイズのネットワークで形成された中空カプセル構造が観察された。さらに、図 13 に示す XRD パターンから、規則配列 (fct) 構造に由来する明瞭なピークが確認された。規則度 $S = 0.78$ であり、高い原子配列規則性を持つことが分かった。

さらに、新規手法で合成した Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の酸溶液中での ORR 活性を評価したところ、通常の超臨界処理で合成した触媒と同程度の高い ORR 表面比活性を有することが確認された。

以上の結果から、より簡便である図 11 の新規触媒合成手法はコンセプト通りに、熱処理のみでナノサイズが連結したネットワーク構造と高い原子配列規則性を形成することが確認された。さらに、得られた触媒は高い触媒活性を示しており、実用化に向けて有用な合成手法であることが実証された。

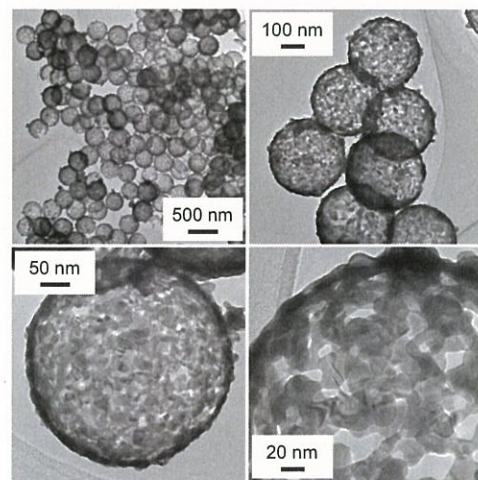


図 12. 図 11 の新規手法で合成した Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の TEM 像

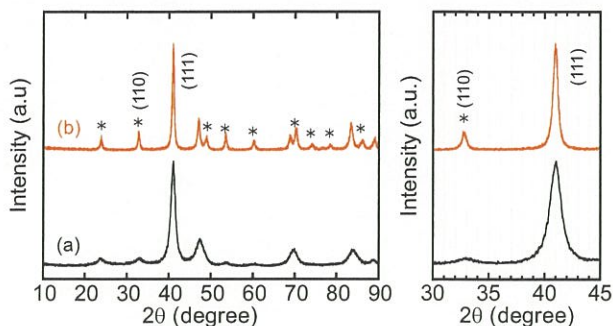


図 13. Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の XRD パターン: (a) 通常の超臨界処理を用いる合成法(熱処理なし)で作製した触媒. (b) 超臨界処理を用いない図 11 の手法で合成した触媒(熱処理温度 800 °C). *規則配列 fct 構造由来のピーク

3. まとめ及び今後の展望

本研究では、Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の原子配列規則度の向上に成功し、さらに、アルカリ処理による表面構造制御から、高い負荷応答耐久性と高い ORR 活性の両立を初めて実現した。Pt-Fe ナノ粒子連結触媒はカーボンフリーであり、起動停止耐久性にも優れている。本触媒は、燃料電池運転中における触媒劣化の問題を解決する材料であり、高い触媒活性を有することから低白金化も可能である。

さらに、この有用な触媒の量産化にも企業と共同で取り組んでいる。従来手法よりも簡便なスキームでの合成に成功しており、今後、合成条件の最適化など、量産体制の整備を進めていく。また、本触媒は外部企業での評価も進

めており、実用化への課題の抽出、更なる高性能触媒の設計・開発にも取り組んでいる。今後も、本グループが開発した白金合金ナノ粒子連結触媒の実用化に向けた取り組みを精力的に進めていく。

【参考文献】

1. T. Tamaki, H. Kuroki, S. Ogura, T. Fuchigami, Y. Kitamoto, and T. Yamaguchi, *Energy Environ. Sci.*, 8, 3545–3549, **2015**.
2. H. Kuroki, T. Tamaki, and T. Yamaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (8), F927–F932, **2016**.
3. H. Kuroki, T. Tamaki, M. Matsumoto, M. Arao, Y. Takahashi, H. Imai, Y. Yoshitaka, and T. Yamaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, 1 (2), 324–330, **2018**.
4. B. Arumugam, B. A. Kakade, T. Tamaki, M. Arao, H. Imai, and T. Yamaguchi, *RSC Adv.*, 4 (52), 27510–27517, **2014**.
5. T. Tamaki, A. Minagawa, B. Arumugam, B. Kakade and T. Yamaguchi, *J. Power Sources*, 271, 346–353, **2014**.
6. B. Arumugam, T. Tamaki, and T. Yamaguchi, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 16311–16321, **2015**.
7. H. Kuroki, T. Tamaki, M. Matsumoto, M. Arao, K. Kubobuchi, H. Imai, and T. Yamaguchi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (44), 11458–11466, **2016**.
8. T. Tamaki, A. Koshiishi, Y. Sugawara, H. Kuroki, Y. Oshiba, and T. Yamaguchi, *J. Appl. Electrochem.*, in press, **2018**.

酸高密度構造型電解質材料の開発と燃料電池への応用

山口猛央、甘利俊太郎、戸松仁、大柴雄平、黒木秀記

1. はじめに

近年注目を集める燃料電池は、高効率・低環境負荷型の次世代発電システムとして非常に期待されている分野である。とりわけ、固体高分子形燃料電池 (Polymer electrolyte fuel cell: PEFC) は、他の燃料電池システムと比較しても、出力密度が高いことや室温付近での発電が可能であることから、定置用・移動用・携帯用などの電源として、活発に研究開発が進められている。その中でも PEFC 用の電解質材料 (電解質膜、触媒層アイオノマー) は、発電性能や発電環境を左右する重要な中枢部材であり、その高性能化に向けた新規材料の創成が、この分野のブレイクスルーに必要不可欠である。

本グループでは、高温・低湿度環境下で優れたプロトン輸送特性を示す新規なプロトン伝導アイオノマー・電解質膜の開発に成功してきた。そこで本研究では、開発した電解質材料の実用化に向けて、膜電極接合体 (Membrane-electrode-assembly: MEA) での燃料電池性能の評価・解析を行った。

2. 実験、結果及び考察

2.1 含ヘテロ芳香族系アイオノマーを用いた触媒層の設計・開発

高温低湿度環境において高いプロトン伝導性を発現させるためには、高次にイオン交換部位を集積させた酸高密度構造を有する電解質の構築が重要である。¹⁻⁴

本グループでは、分子の立体構造と分子間相互作用 (疎水性相互作用・ヘテロ原子間相互作用) を協奏的に利用した設計戦略に基づき、親水性ユニット (プロトン伝導部位) および疎水性ユニット (膨潤抑制部位) の集積構造形態をナノレベルで制御した新規含ヘテロ芳香族系電解質材料を開発した。^{5,6} 具体的には図 1a に示すように、高い平面構造を取り、強力なヘテロ原子間相互作用が発現する芳香環 (ベンゾチアジアゾール骨格: BT) をスルホン化フェニル・エーテル・スルホン (SPES) の疎水部に導入した新規プロトン伝導性高分子材料 (BT-SPES) である。

本グループのこれまでの成果において、極微量の BT 環を導入することで、その強い分子間相互作用に起因して、明瞭な相分離構造、そして酸高密度構造形成を促進することを確認している。さらに、電解質中の構造化に伴い、その物性は著しく変化する。⁵ 図 1b,c に示すように、0.1%、1%の BT 環を導入することで、BT-SPES は高い膨潤抑制能と水が少ない環境での高いプロトン伝導性を発現する。

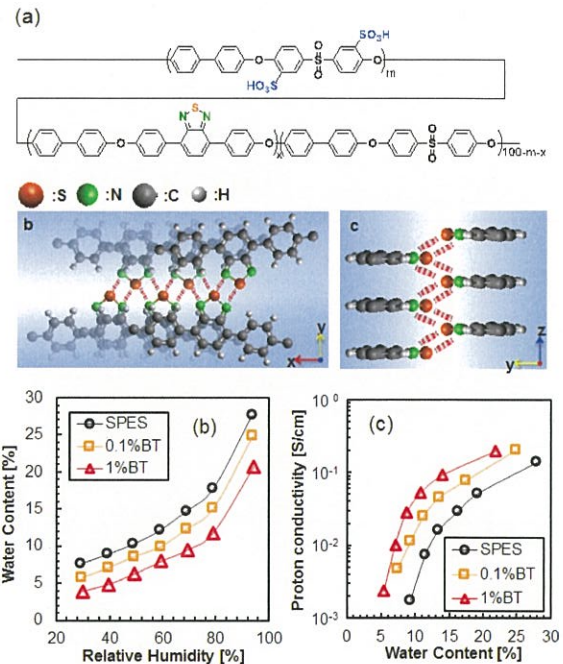


図 1. (a) 含ヘテロ芳香族系電解質ポリマー (BT-SPES) の化学構造と相互作用の模式図。BT-SPES と SPES の 80°C における (b) 含水率と (c) プロトン伝導性の湿度依存性。

高い膨潤抑制能と高いプロトン伝導性を両立する電解質材料は触媒層アイオノマーとして適している。PEFC の性能低下を引き起こす要因の一つとして、カソード触媒層内における酸素の拡散律速に伴う物質移動抵抗の増大が挙げられる。とりわけ、高電流密度領域では反応によって生成した大量の水により、プロトン輸送を担う電解質ポリマー (アイオノマー) が膨潤し、触媒層内の細孔が閉塞することで酸素の拡散が著しく阻害されることが分かっている。⁷ そのため、PEFC の高性能化に向け、高い膨潤抑制能を有する電解質ポリマーを用いた触媒層の開発が望まれる。そこで、本研究ではアイオノマーの膨潤を抑制して触媒層内の物質移動を改善するために、図 2 に示すように BT 環を基盤とする電解質ポリマー (BT-SPES) を用いた PEFC 触媒層の開発とその発電特性の評価を行った。

まず、BT-SPES をアイオノマーとして利用した際、アイオノマーの膨潤が触媒層内の細孔へ及ぼす影響を検討するために、相対空孔率 ϕ という指標を導入した。 ϕ は「アイオノマーを含む触媒層の空孔体積 / アイオノマーを含まない触媒層の空孔体積」とし、アイオノマーが膨潤した際の触媒層中における細孔閉塞の程度を示す。

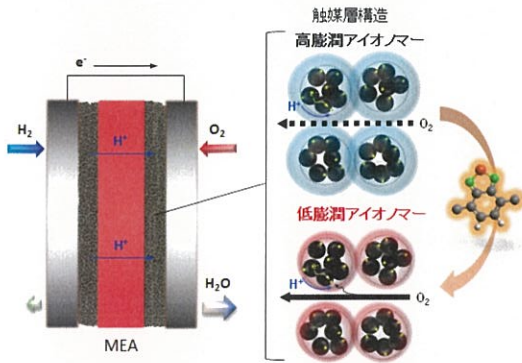


図 2. 高い膨潤抑制能の BT-SPES アイオノマーをカソード触媒層に用いた MEA の模式図.

膨潤度から各電解質ポリマーの ϕ を求めた結果、図 3 に示すように、BT 環を導入することによって ϕ が増加した。したがって、BT 環基盤の電解質ポリマーをアイオノマーとして用いることで、細孔閉塞が抑制され、物質移動抵抗が減少する可能性が示唆された。

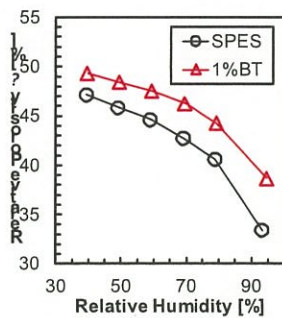


図 3. BT-SPES または SPES アイオノマーを用いた触媒層における相対空隙率の湿度依存性.

次に、白金ナノ粒子担持カーボンブラック (Pt/C) 触媒と BT-SPES アイオノマー (アイオノマー/カーボン重量比 = 1) を用いたカソード触媒層を作製し、MEA を組み立てて発電試験を行った。比較として、BT 環を持たない通常の SPES アイオノマーについても同様の条件で触媒層を作製し、試験を行った。ここでは、図 3 の計算結果を検証するために、ガス入口側の湿度 (40, 60, 80% RH) を変えて

試験を行い、BT-SPES の膨潤抑制能が触媒層内の物質移動抵抗に与える影響を調査した。図 4 に異なる湿度での発電性能 (IR 損を除いた IV カーブ) を示す。その結果、SPES に比べ、BT-SPES を用いた MEA は、入口ガスの湿度に依らず、物質移動抵抗に起因した電位の急激な降下が高電流密度側へシフトすることが確認された。このことから、優れた膨潤抑制能を示す BT-SPES をアイオノマーとして用いることによって、触媒層中の細孔閉塞が抑制され、酸素が拡散する空間が維持されるため、高電流密度領域における PEFC の性能が向上することが実証された。多様な環境で高効率な電池性能を実現するためには、アイオノマーの設計も重要であることが示された。

2. 2 低 EW 細孔フィリング薄膜を用いた MEA の高温低湿度運転

多孔質基材の微小な細孔空間内へ電解質ポリマーを充填する手法は、酸高密度構造の構築や膨潤抑制の観点から非常に有用なアプローチである。⁸⁻¹⁰ 本グループは、膜厚 5-7 μm と非常に薄く、且つ高い機械強度を有する超高分子量ポリエチレン多孔質基材細孔内に、高いスルホン酸基密度を持つパーフルオロ系電解質ポリマーを充填した低い等価質量 (Equivalent weight: EW) の細孔フィリング薄膜 (図 5a) の開発に取り組んでいる。¹¹ 従来のキャスト電解質膜では、低 EW (高いスルホン酸基密度) とした場合、水に対して極度に膨潤するため、単独で電池への使用が困難であるが、細孔フィリング薄膜は、図 5b に示すように、基材により電解質ポリマーの膨潤を抑えるため高い膨潤抑制能を有する。さらに、高いスルホン酸基密度を有するため、高温低湿度において優れたプロトン伝導性 (図 5c) を示す。このように、本グループの低 EW 細孔フィリング薄膜は、高い膨潤抑制能と高温低湿度での高いプロトン伝導性を両立する膜であり、さらに薄膜化も達成している。電解質膜の薄膜化は、MEA での運転において非常に重要な要素である。PEFC の高温・低湿度運転を行う際、燃料電池全体の水管理が大切であり、電解質膜の薄膜化は、拡散距離が短くなることからアノード・カソード間の水透過を促進し、MEA 全体での湿度管理を容易にする。さらに薄膜化はイオン伝導抵抗の低減にもつながる。

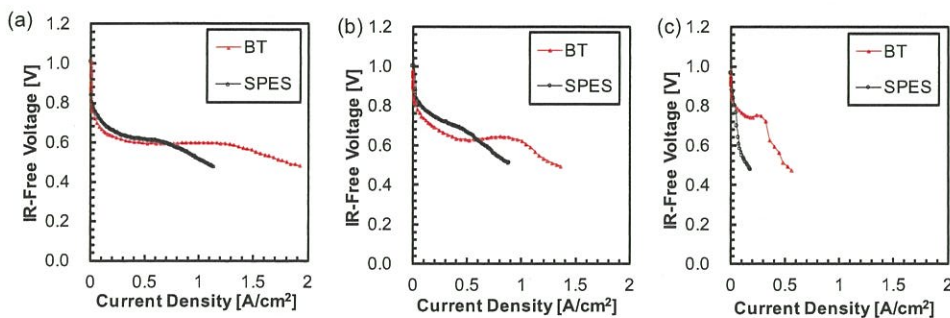


図 4. BT-SPES または SPES アイオノマーを用いた MEA における燃料電池性能 (IR フリー IV カーブ) . 運転条件 : 60°C、アノード : H_2 ガス、カソード : O_2 ガス、ガス入口の相対湿度 (a) 40% RH, (b) 60% RH, (c) 80% RH.

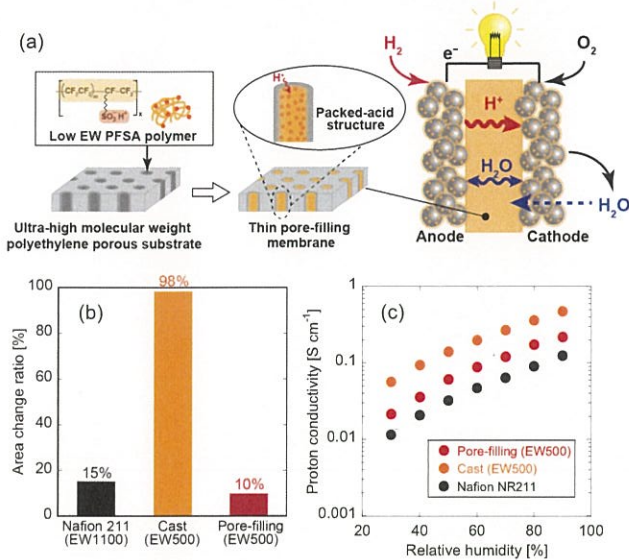


図 5. (a) 低 EW 細孔フィリング薄膜および MEA の模式図. (b) 含水時の面積変化率. (c) 80℃におけるプロトン伝導性の湿度依存性.

本研究では、開発した低 EW 細孔フィリング薄膜（膜厚 7 μm）を用いた MEA で高温低湿度運転を実証してきた。図 6 にセル温度 80℃、アノード側に H₂、カソード側に O₂ を供給し、ガス入口湿度を変化させた発電試験結果（IV カーブ）を示す。比較として、市販ナフィオン膜（NR-211、膜厚 25 μm）を用いた結果も示す。図 6 から、細孔フィリング薄膜を用いた場合、アノード、カソード共に相対湿度 20%、30%の低湿度環境においても、高い発電性能を示しており、相対湿度の依存性が小さい。一方で、市販膜においては、湿度が下がるに従い、顕著な性能低下が確認された。

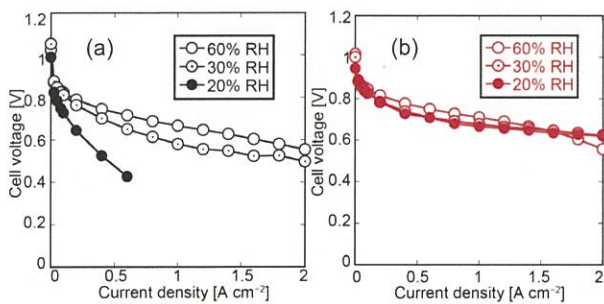


図 6. 燃料電池性能の湿度依存性（運転温度 80℃）. (a) 市販ナフィオン膜、(b) 低 EW 細孔フィリング薄膜を用いた MEA の結果.

続いて、更なる高温運転での発電試験結果を図 7 に示す。ここでは、ガス入口湿度を 30% RH で一定とし、セル温度を 80–100℃と変化させた。90℃、100℃の高温運転においても、低 EW 細孔フィリング薄膜を用いた MEA は、市販膜よりも高い電池性能を示した。低 EW 細孔フィリング薄膜を用いることで、100℃、30% RH の高温低湿度運転において出力密度は 1 W cm⁻²に達した。

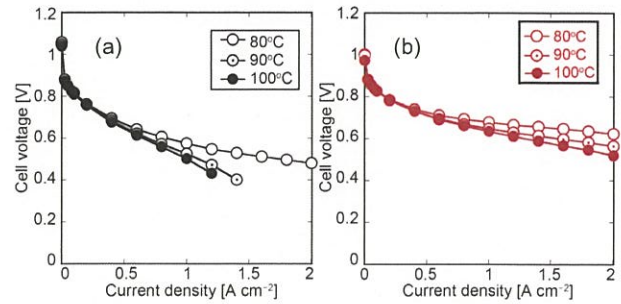


図 7. 燃料電池性能の運転温度依存性（湿度 30% RH）. (a) 市販ナフィオン膜、(b) 低 EW 細孔フィリング薄膜を用いた MEA の結果.

図 6,7 で示した高温低湿度運転での高い発電性能の要因を調査するために、発電時における IR 損を比較した。図 8 に示すように、低 EW 細孔フィリング薄膜を用いた MEA の IR 損は、市販ナフィオン膜よりも、特に高電流密度域において非常に低く、膜抵抗の低減が電池性能の向上につながったと示唆された。

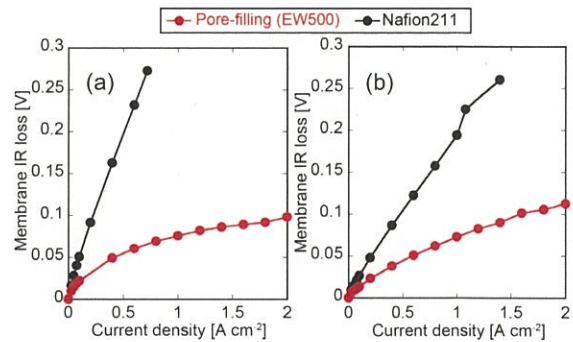


図 8. 高温低湿度運転における MEA の IR 損. 運転条件: (a) 80℃, 20% RH, (b) 100℃, 30% RH.

さらに、膜を透過する水素クロスオーバー量（膜を通過してアノードからカソードに透過する水素の量）を MEA の電気化学測定から評価した。市販ナフィオン膜（膜厚 25 μm）または低 EW 細孔フィリング薄膜（膜厚 7 μm）を用いた MEA の水素クロスオーバー電流値の相対湿度依存性を図 9 に示す。一般的に、膜が薄くなれば、水素クロスオーバー量は増加するが、細孔フィリング薄膜は、膜厚が市販膜の 1/4 ほどであるにもかかわらず、市販膜と同程度の水素クロスオーバー量を示した。これは、細孔フィリング薄膜では、超高分子量ポリエチレン基材が内部の電解質ポリマーの膨潤を効果的に抑制したことにより、水素クロスオーバー量を低減したと考えられる。

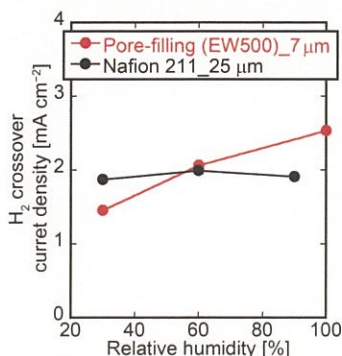


図 9. (●) 低 EW 細孔フィリング薄膜、(●) 市販ナフィオン膜の水素クロスオーバー量. MEA 運転条件: 80°C, 30–100% RH.

以上の MEA での性能評価・解析から、低 EW 細孔フィリング薄膜は高温低湿度運転に対応できる電解質膜であることが実証された。低 EW 細孔フィリング薄膜を用いた MEA は、高温低湿度運転において、市販膜よりも IR 損を大幅に低減することが確認された。この要因として、細孔フィリング薄膜が高いスルホン酸基密度を持つため、低湿度でのプロトン伝導性が向上している点、そして、膜厚が市販膜の数分の一であり、カソードでの生成水がアノード側へより透過し、MEA 全体で適した湿度管理が行われた点が挙げられる。さらに、低 EW 細孔フィリング薄膜は市販膜より薄いにも関わらず、同程度の水素クロスオーバー量であり、ガス透過阻止性に優れた膜であることも確認された。

3. まとめ及び今後の展望

本研究は、本グループが開発した含ヘテロ芳香族系電解質ポリマーと低 EW 細孔フィリング薄膜の実用化に向けて、燃料電池運転下での評価・解析を行った。

強力なヘテロ原子間相互作用による高い膨潤抑制能を持つ電解質ポリマー (BT-SPES) を触媒層アイオノマーとして利用することで、より高電流密度での燃料電池運転を達成した。これは、高電流密度領域での高湿度環境で BT-SPES の膨潤度は低いため、触媒層内の細孔が閉塞せず、酸素ガスの拡散パスが確保され、物質移動抵抗の低減につながったためである。本成果は、多様な環境での高効率発電に向けたアイオノマーの設計・開発に対して重要な知見を提供する。

さらに、低 EW 細孔フィリング薄膜においても、高温低湿度での高い電池性能から、その有用性が実証された。特に、低 EW 細孔フィリング薄膜を用いた MEA は、従来の膜では実現できなかった 100°C、低湿度での高い電池性能を実現した。100°C 以上の高温運転は水の潜熱を回収できるため、発電効率の向上につながる重要な結果である。さらに、細孔フィリング薄膜は高い膨潤抑制能と高いプロトン伝導性に加え、薄膜であるにも関わらず、ガス透過阻止性も高いことが分かった。このことから、低 EW 細孔フィリング薄膜は、燃料電池電解質膜の必要性能を満たした非常に有望な膜であることが示された。

現在、開発した低 EW 細孔フィリング薄膜の外部企業での評価を進めている。さらに、本グループでは、燃料電池運転環境での耐久性評価や更なる高耐久化に向けた膜基材の材質変更や作製条件の最適化も進めている。これらの取り組みにより、細孔フィリング薄膜の実用化を積極的に推進していく。

【参考文献】

1. G. M. Anilkumar, S. Nakazawa, T. Okubo, and T. Yamaguchi, *Electrochem. Commun.*, 8, 133–136, 2006.
2. T. Ogawa, T. Aonuma, T. Tamaki, H. Ohashi, H. Ushiyama, K. Yamashita, and T. Yamaguchi, *Chem. Sci.*, 5, 4878–4887, 2014.
3. T. Ogawa, K. Kamiguchi, T. Tamaki, H. Imai and T. Yamaguchi, *Anal. Chem.*, 86 (19), 9362–9366, 2014.
4. T. Ogawa, T. Tamaki, and T. Yamaguchi, *Chem. Lett.*, 46, 204–206, 2017.
5. S. Amari, S. Ando, and T. Yamaguchi, *RSC Adv.*, 6, 99433–99436, 2016.
6. S. Amari, S. Ando, and T. Yamaguchi, *Polymer J.*, 49, 745–749, 2017.
7. T. Nakajima, T. Tamaki, H. Ohashi, and T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. C*, 116, 1422–1428, 2010.
8. T. Yamaguchi, F. Miyata, and S. Nakao, *Adv. Mater.*, 15, 1198–1201, 2003.
9. T. Yamaguchi, Z. Hua, T. Nakazawa, and N. Hara, *Adv. Mater.*, 19, 592–596, 2007.
10. N. Hara, H. Ohashi, T. Ito, and T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, 113, 4656–4663, 2009.
11. Y. Oshiba, J. Tomatsu, and T. Yamaguchi, *J. Power Sources*, 394, 67–73, 2018.

業 績

【原著論文】

1. Shuntaro Amari, Shinji Ando, and Takeo Yamaguchi
“Novel aromatic proton exchange membranes based on thiazolothiazole units”
Polymer Journal, 49, 745-749 (2017).
2. Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, Masashi Matsumoto, Masazumi Arao, Yohei Takahashi, Hideto Imai, Yoshitaka Kitamoto, and Takeo Yamaguchi
“Refined Structural Analysis of Connected Platinum–Iron Nanoparticle Catalysts with Enhanced Oxygen Reduction Activity”
ACS Applied Energy Materials, 1(2), 324-330 (2018).
3. Takanori Tamaki, Hailin Wang, Nobuto Oka, Itaru Honma, Seong-Ho Yoon, and Takeo Yamaguchi
“Correlation between Carbon Structure and Its Tolerance to Carbon Corrosion as Catalyst Support for Polymer Electrolyte Fuel Cells”
International Journal of Hydrogen Energy, 43(12), 6406-6412 (2018).

【口頭発表】

【招待・依頼講演】

・国際学会

1. Takeo Yamaguchi,
“Research activities of the Membrane Society of Japan”
ICOM2017, San Francisco, USA, August 2nd (2017).
2. Takeo Yamaguchi
“Systematic material design of electro-catalysts and electrolyte membranes for fuel cells”
CSIR-CECRI seminar, India, December 11th (2017).
3. Takeo Yamaguchi
“Hydrogen Society and Systematic Material Design for Fuel cells”
SRM University seminar, Chennai, India, December 12th (2017).
4. Takeo Yamaguchi
“Systematic nano-Material Design for Fuel Cells”
INNVENT-2017, Kochi, India, December 13th (2017).
5. Takeo Yamaguchi
“Systematic design and development of electro-catalysts and electrolyte membranes for fuel cells”

CSIR-NCL seminar, Pune, India, December 14th (2017).

6. Takeo Yamaguchi
“Hydrogen Economy and Systematic Material Design for Fuel Cells”
EH-TACAG'17, Pune, India, December 15th (2017).

・国内学会

7. 黒木秀記、山口猛央
「白金合金ナノ粒子連結触媒を用いた次世代燃料電池カーボンフリー触媒層の開発」
分離技術会年会 2017、神奈川、2017年5月26日
8. 甘利俊太郎
「ヘテロ原子間相互作用を基盤とした新規芳香族系高分子電解質膜」
材料化学システム工学討論会 2017、広島、2017年8月30日
9. 黒木秀記
「超臨界流体処理による燃料電池用白金合金ナノ粒子連結触媒の開発」
化学工学会第49回秋季大会、愛知、2017年9月22日

【一般講演】

・国際学会

10. Yuhei Oshiba, Jin Tomatsu, and Takeo Yamaguchi
“Design of thin pore-filling membrane with low equivalent weight PFSA polymer for PEFCs”
ICOM2017, San Francisco, USA, July 31st (2017).
11. Takaya Ogawa, G.M. Anilkumar, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, and Takeo Yamaguchi
“The rational design for a proton conducting membrane with low dependency on humidity”
ICOM2017, San Francisco, USA, August 1st (2017).
12. Suntaro Amari, Shinji Ando, and Takeo Yamaguchi
“Novel proton exchange membranes based on a benzothiadiazole unit with multiply introduced sulphonic acids”
ICOM2017, San Francisco, USA, August 3rd (2017).
13. Hidenori Kuroki, Vishal Dhavale, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi
“Structural Control of Carbon-Free Catalyst Layer Using

- Connected Platinum-Iron Nanoparticle Catalyst for Improved Mass-Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells”
232nd ECS meeting, National Harbor, USA, October 4th (2017).
14. Takeo Yamaguchi, Jin Tomatsu, and Yuhei Oshiba
“Thin Pore-Filling Electrolyte Membranes with Low EW Perfluorosulfonic Acid Ionomer and Their PEFC Performances”
232nd ECS meeting, National Harbor, USA, October 4th (2017).
15. Takeo Yamaguchi
“Systematic material design for fuel cells and water splitting technologies”
MIRAI seminar 2017, Lund, Sweden, October 18th (2017).
16. Yuhei Oshiba, Jin Tomatsu, and Takeo Yamaguchi
“Thin Pore-filling Polymer Electrolyte Membranes with Low EW Perfluorosulfonic Acid Polymer for Polymer Electrolyte Fuel Cells”
The 11th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST17), Busan, Korea, November 11th (2017).
- ・国内学会
17. 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央
「ベンゾチアジアゾール骨格を基盤とした PEFC 用新規酸高密度型芳香族系電解質膜の開発」
日本膜学会第 39 回年会、東京、2017 年 5 月 26 日
18. 藤田遼介、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
「PEFC 用白金合金ナノ粒子連結触媒の酸素還元特性の向上へ向けた規則度の制御」
化学工学会第 49 回秋季大会、愛知、2017 年 9 月 20 日
19. 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央
「スルホン酸基を高密度に有する含ヘテロ芳香族系高分子電解質膜」
高分子討論会、愛媛、2017 年 9 月 21 日
20. 大柴雄平、戸松仁、山口猛央
「PEFC 用低 EW パーフルオロスルホン酸ポリマー充填細孔フィリング薄膜の開発」
化学工学会第 83 年会、大阪、2018 年 3 月 14 日
21. 甘利俊太郎、黒木秀記、山口猛央
「高い膨潤抑制能を有する含ヘテロ芳香族系高分子電解質を用いた PEFC 触媒層の設計・開発」
化学工学会第 83 年会、大阪、2018 年 3 月 14 日
22. 菅原勇貴、Lakanathan Moorthi, Kakade Bhalchandra, 黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
「超格子三元系 PtNiCo 触媒を用いた PEFC 用膜電極接合体の高耐久化に関する研究」
化学工学会第 83 年会、大阪、2018 年 3 月 14 日
23. 黒木秀記、宮西将史、田巻孝敬、Anilkumar G. M., 山口猛央
「直接ギ酸型固体アルカリ燃料電池における高耐久膜電極接合体の開発」
化学工学会第 83 年会、大阪、2018 年 3 月 14 日
24. 藤田遼介、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
「原子配列規則度制御による PtFe ナノ粒子連結触媒の酸素還元特性向上」
化学工学会第 83 年会、大阪、2018 年 3 月 14 日
- 【記者発表・取材】
1. 日本経済新聞 第 11 面
「燃料電池の寿命長く 東工大など 新触媒を開発」
2017 年 8 月 21 日
2. 日経産業新聞 第 8 面
「東工大、液体型の燃料電池 5 年後メド低コスト化」
2017 年 9 月 7 日
3. TBS 「未来の起源」
2018 年 1 月 5 日
- 【特許】
- (1) 国内特許出願 3 件
(2) 国外特許出願 1 件

