研究報告 2019(KISTEC Annual Research Report,2019)

【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‥‥ 195

グループリーダー　山口　猛央

◆高い原子配列規則度を有するカーボンフリーPt-Fe ナノ粒子連結触媒の開発‥‥‥‥‥‥‥‥‥ 199

黒木　秀記、井村　悠、藤田　遼介、田巻　孝敬、有田　正司、山口　猛央

◆酸高密度型細孔フィリング薄膜および高温低湿度対応膜電極接合体の開発‥‥‥‥‥‥‥‥‥‥ 204

大柴　雄平、小坂　恵夢、戸坂　仁、山口　猛央

◆業績‥‥ 208

「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は、水が水蒸気になる潜熱を仕事として活かせるとすると、効率は 25 ℃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、必用な場所で、必用なときに、必用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 25 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 ℃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、自家用車だけで無く、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（図 1）。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。

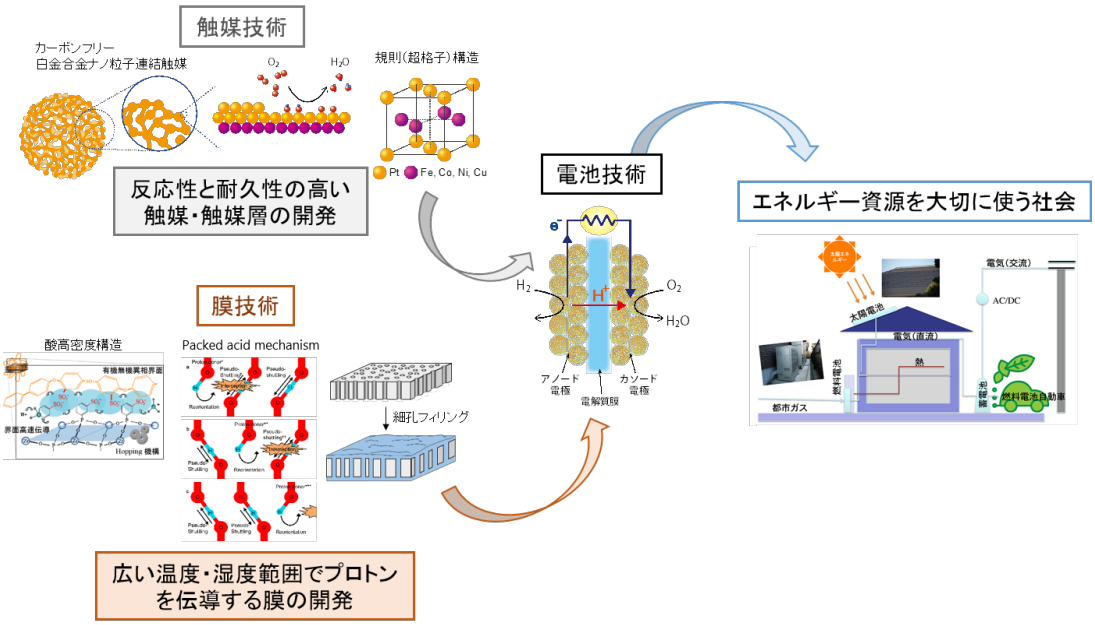

図 1. 触媒・電解質膜材料及びシステム的燃料電池設計・開発

1. 平成 30 年度の研究目的

実用化実証事業 2 年目である平成 30 年度は、以下を重点項目として、研究開発および実用化に向けた取り組みを実施した。

(1) カーボンフリー白金合金ナノ粒子連結触媒の開発

本グループで開発したカーボンフリーPt–Fe ナノ粒子連結触媒は、図 2 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 2a）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。

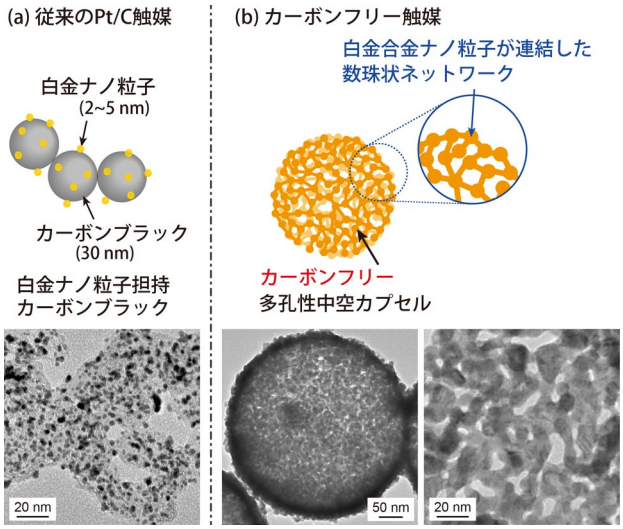

図 2. (a) 従来のカーボン担持白金ナノ粒子（Pt/C）触媒、(b) Pt–Fe 合金ナノ粒子が連結した中空カプセル状のカーボンフリー触媒の模式図と TEM 像

本グループはこれまでに、白金合金ナノ粒子において、合金内の原子が規則的に配列した超格子（face centered tetragonal: fct, 図 3a）構造を有する触媒開発を行い、不規則配列（face centered cubic: fcc, 図 3b）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ている。そこで、本知見を活かし、Pt–Fe ナノ粒子連結触媒における原子配列規則度（fct の割合）を向上させ、高 fct 触媒が優れた負荷応答耐久性を示すことを実証した。（H29 年度研究報告参照）この高い fct を有するカーボンフリーPt–Fe ナノ粒子連結触媒は、高い触媒活性と高い起動停止・負荷応答耐久性を実現するため、次世代の燃料電池触媒として非常に有望である。

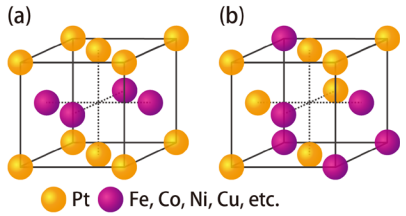

図 3. (a) 規則配列（超格子）fct 構造、(b) 不規則配列 fcc 構造を持つ白金合金触媒の格子構造

そこで、本グループは、高い規則度の白金合金ナノ粒子触媒の実用化に向けて、量産化が可能な簡易合成法の確立を進めている。H30 年度では、従来の合成法で用いていた高温高圧下での超臨界処理を必要としない、新規な簡易合成法（後述の研究成果参照）の実証および合成条件の最適化を行った。

(2) 酸高密度型細孔フィリング薄膜及び高温低湿度対応膜電極接合体の開発

本グループは、高いスルホン酸基容量（Ion exchange capacity: IEC）を持つパーフルオロスルホン酸（PFSA）アイオノマーを超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）多孔質基材に充填した酸高密度型細孔フィリング薄膜（図 4）の開発に取り組んでいる。従来の高 IEC のキャスト膜では、水に対して極度に膨潤するため、単独で燃料電池に使用することは困難である。一方、細孔フィリング膜は、機械的強度の高い基材によってアイオノ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、本研究では、従来の膜より非常に薄い約 7 μm の細孔フィリング薄膜を開発し、水の少ない高温低湿度環境においても優れたプロトン伝導性を示すことを実証した。

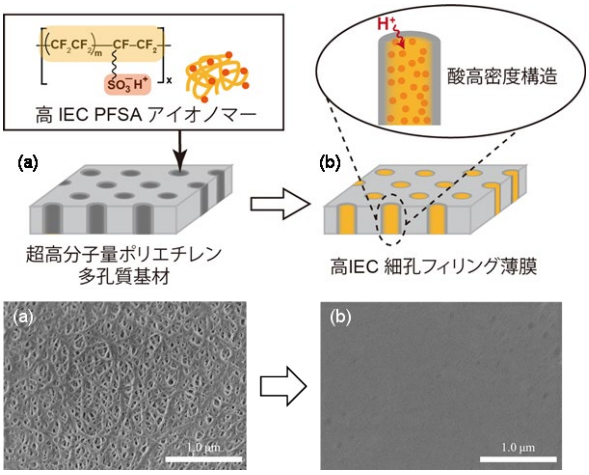

図 4. (a) 超高分子量ポリエチレン多孔質基材に高 IEC の PFSA アイオノマーを充填した (b) 細孔フィリング薄膜の模式図と膜表面の SEM 像

そこで、H30 年度は、高 IEC 細孔フィリング薄膜における高温低湿度環境下での高速プロトン伝導の要因を調査した。ここでは、膜の作製条件の検討を行い、膜性能に及ぼす影響、さらに、日産アークと共同で、膜構造の詳細な解析に着手した。

さらに、本グループは、高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた膜電極接合体（MEA, 図 5）での評価も進めている。低い IEC の市販ナフィオン膜（NR-211, 25 μm）では実現できなかった高温低湿度（80 °C, 20–60% RH、80–100 °C, 30% RH）環境下での高い燃料電池性能を実証した。H30 年度では、MEA 内部の水移動に着目して高温低湿度条件での高い発電性能の要因を調査した。さらに、本研究では、実用化を見据えて、燃料電池運転環境での高 IEC 細孔フィリング薄膜の耐久性評価を行った。

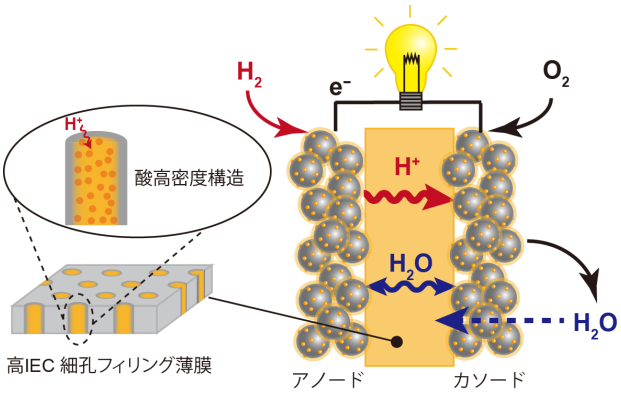

図 5. 酸高密度型細孔フィリング薄膜を用いた膜電極接合体（MEA）の模式図

2. 平成 30 年度の研究成果

以下に挙げるのは、平成 30 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) カーボンフリー白金合金ナノ粒子連結触媒の開発

本研究は H29 年度に、図 6a に示す合成法を用いて、高い規則度を持つ Pt–Fe ナノ粒子連結触媒を開発した。本合成法は、まず、Pt–Fe ナノ粒子をシリカ粒子上に生成させ、高温・高圧下の超臨界処理により、ナノ粒子同士が連結したネットワーク構造を形成する。その後、ネットワーク同士の融着・凝集を抑制するために、表面をシリカで被覆し、高温での熱処理によって、規則度を向上させる。最後に表面と内部のシリカをアルカリ処理で除去することで中空カプセル構造を得る。この合成法は、ステップ数が多く、またバッチ式の超臨界（高温・高圧）処理を用いる。

そこで、H30 年度では、図 6b に示す超臨界処理を必要としない、より簡易な合成法の実証および合成条件の検討を行った。本合成法では、Pt–Fe ナノ粒子をシリカ粒子上に生成させた後、超臨界処理を行わず、表面をシリカで被覆する。そして、大気圧下で熱処理を行う。この熱処理は、規則度を向上させると同時に、ナノ粒子が連結したネットワーク構造を形成させる。図 6b の新規合成法は、超臨界処理を用いず簡易であるため、量産化に適した合成プロセスを構築できる。

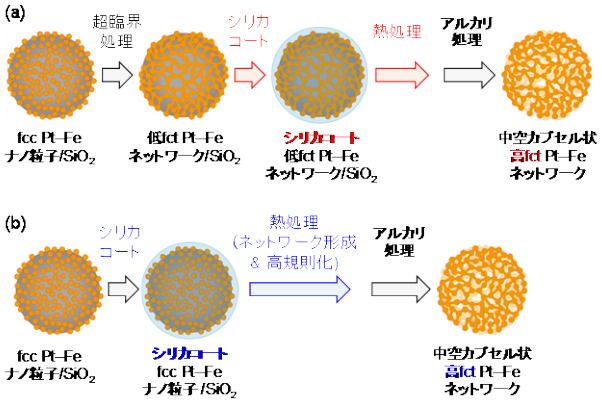

図 6. 高規則度（高 fct）を持つ Pt–Fe ナノ粒子連結触媒の合成法. (a) 高温高圧下の超臨界処理を用いる合成法、(b) 熱処理のみで高規則度とネットワーク構造を形成する簡易合成法

本研究は、図 6b に示す新規合成法の実証、そして熱処理条件（300–800 °C）の検討を行った。その結果、熱処理温度 400 °C 以上で $L1_0$ 型 fct-Pt–Fe 規則構造を形成し、温度を上げるに連れて規則化度は増加し、70–80 %の高い規則度を達成した。また、高い熱処理温度により結晶子径が増加するものの、高温処理後もナノサイズのネットワークを維持することも確認された。

続いて、作製した触媒の酸電解液（0.1 M $HClO_4$ 電解液）中での電気化学測定を行い、熱処理温度に対する酸素還元反応（ORR）活性の変化を評価した。その結果、600 °C 以上の熱処理を施した高い規則度を有する Pt–Fe ナノ粒子連結触媒は、市販 Pt/C の 10 倍近い高い ORR 表面比活性を示すことが分かった。さらに、高い規則度（約 70–80 %）を持つ Pt–Fe ナノ粒子連結触媒は金属の溶出を加速する負荷応答試験において、低規則度（40–50 %）触媒よりも高い耐久性を示すことを確認した。以上の結果から、新規な簡易合成法は高活性と高耐久性を両立する Pt–Fe ナノ粒子連結触媒の作製に有用であることを実証した。

高温・高圧下の超臨界処理を必要としない図 6b の簡易合成法は量産プロセスを構築できると期待される。今後も、合成条件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。さらに、本研究では、合金金属種、金属組成など触媒の構造制御も進めており、触媒構造と活性・耐久性の関係性を明らかにすることで、触媒のさらなる高性能化を図る。

(2) 酸高密度型細孔フィリング薄膜及び高温低湿度対応膜電極接合体の開発

本グループは、高 IEC 細孔フィリング薄膜が高温低湿度環境下で高いプロトン伝導性を示すことを実証してきた。この膜は、高 IEC の PFSA アイオノマーを水/エタノール混合溶媒に溶かした溶液を用いて、多孔質基材の細孔内に

アイオノマーを充填することで作製する。一方で、溶媒にジメチルホルムアミド（DMF）を用いた場合、水/エタノール溶媒と同様に均一な細孔フィリング薄膜を作製できるものの、プロトン伝導性に顕著な違いが確認された。PFSA 系のアイオノマーは、溶媒によってモルフォロジーが異なることが知られている。そのため、異なる溶媒を用いることで、細孔内に充填された PFSA アイオノマーの構造も変化したと推測される。特に、プロトン伝導には、スルホン酸基が密集したナノサイズのチャネル構造が重要であるため、日産アークと共同で、高 IEC 細孔フィリング薄膜におけるプロトン伝導チャネル構造の解析を進めている。

さらに、H30 年度は、高温低湿度条件での高い発電性能の要因を MEA 内部の水移動に着目して調査した。その結果、細孔フィリング薄膜（膜厚 9 μm）は、市販のナフィオン膜（膜厚 25 μm）よりも膜厚が薄く水透過度が高いため、MEA 全体で適切な湿度管理を行い、低湿度運転でも高い性能につながったことを明らかにした。続いて、細孔フィリング薄膜を用いた MEA の開回路電圧（OCV）保持試験（膜の化学的耐久性を評価する試験）を行った。110℃、30% RH の高温低湿度条件での OCV 保持試験において、細孔フィリング薄膜は薄膜化したにもかかわらず、ナフィオン膜と同程度の OCV 保持性能を示し、高い化学的耐久性を有することが確認された。このように、細孔フィリング薄膜を用いた MEA は、高温低湿度運転での高い発電性能と高い化学的耐久性を両立することが実証された。今後も実用化に向けて、細孔フィリング薄膜における作製条件、基材やアイオノマー材料の検討など、高温低湿度運転に適した膜の設計・開発を進めていく。

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 Pt–Fe ナノ粒子連結触媒や高 IEC 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。さらに本事業で開発した触媒や膜材料は、酸型の PEFC に留まらず、アルカリ型燃料電池や水電解技術にも展開している。

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、本事業で得られた材料や技術の実用化に向けた取り組みを積極的に推進していく。

高い原子配列規則度を有する カーボンフリーPt–Fe ナノ粒子連結触媒の開発

黒木　秀記、井村　悠、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（PEFC）は環境負荷が低く、高効率な発電システムであるため、定置用燃料電池や燃料電池自動車として普及が開始された。しかしながら、PEFC を普及技術として確立するためには、さらなる低コスト化、高耐久化、高出力化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である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）における表面比活性が約 9 倍高い値を示すため、低白金による低コスト化が実現できる。加えて、Pt–Fe 金属ネットワークは導電性を有するため、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はカーボン腐食が起こり、発電性能を大幅に低下させる要因となることが知られている。[4] 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。さらに、カーボン担体は電極触媒層内の体積を大きく占めているため、カーボンフリーとすることで、燃料ガスの物質移動に対して有利な薄い触媒層を形成できる。

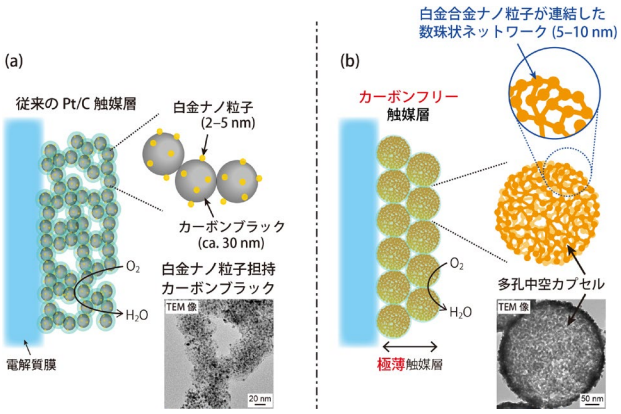

図 1. (a) 白金ナノ粒子担持カーボンブラック（Pt/C）を用いた従来の触媒層、(b) 多孔中空カプセル状の Pt–Fe ナノ粒子連結触媒を用いたカーボンフリー触媒層の模式図

このように、カーボンフリー白金合金ナノ粒子連結触媒は、高い触媒活性、カーボンフリーによる高耐久化、極薄触媒層による高出力化を実現し得る有望な燃料電池材料であり、本グループは、本触媒の実用化に向けた取り組みを実施している。

燃料電池触媒の実用的な運転を考えた場合、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必要がある。

本グループは、有望シーズ展開プロジェクトにおいて、原子配列規則（face centered tetragonal: fct）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（face centered cubic: fcc）構造の触媒よりも高い ORR 活性と優れた負荷応答耐久性を示すことに成功している。[5–9] そこで、本研究では H29 年度に、従来の合成法を改良し、Pt–Fe ナノ粒子連結触媒の規則度の制御を行った（図 2）。その結果、規則度を向上させることで、高い負荷応答耐久性を有する Pt–Fe ナノ粒子連結触媒を初めて実現した。しかしながら、実用化に際しては、触媒の量産化は必須であり、量産プロセスを可能とする簡易合成法が望まれる。そのため、本グループは新たに簡易な触媒合成法を提案し、その合成法の実証および合成条件の最適化を進めた。

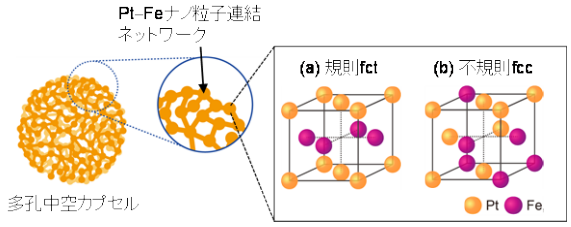

図 2. Pt–Fe ナノ粒子連結触媒における格子構造の模式図: (a) Pt, Fe 層が規則的に配列した規則配列（超格子）構造、(b) Pt, Fe がランダムに配置している不規則配列構造

２．　実験、結果及び考察

２．1.　高い原子配列規則度を有するPt- Feナノ粒子連結触媒の開発

２．1．1.　触媒合成法の比較

Pt–Fe ナノ粒子連結触媒はこれまで、図 3a に示す合成法（以下、合成法①）を用いて作製してきた。この方法では、Pt–Fe ナノ粒子をシリカ粒子上に生成させ、高温・高圧下の超臨界処理により、ナノ粒子同士が連結したネットワーク構造を形成する。そして、アルカリ処理でシリカ粒子を除去することで中空カプセル構造を得る。この合成法①で得られた触媒は、高い ORR 活性と高い起動停止耐久性を示すものの、規則度が 40–50 %と低いため、負荷応答耐久性に課題があった。

そこで、H29 年度に新たに図 3b に示す合成法②を提案し、規則度の向上を図った。合成法②は、合成法①の超臨界処理後に、ネットワーク同士の融着・凝集を抑えるために、表面をシリカで被覆し、高温で熱処理を施し、規則度を向上させる。最後に表面と内部のシリカをアルカリ処理で除去することで中空カプセル構造を得る。この合成法②を用いることで、ナノサイズのネットワーク構造を維持しつつ、約 80 %の高い規則度を達成した。規則度を向上させることで、負荷応答耐久性の高い Pt–Fe ナノ粒子連結触媒が初めて得られた。規則度の高い Pt–Fe ナノ粒子連結触媒は、燃料電池運転（起動停止・負荷応答運転）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。

一方で、実用化を見据えた場合、触媒の量産化が可能な簡易な合成プロセスが必要とされる。そこで、H30 年度では、図 3c に示す超臨界処理を必要としない、より簡易な合成法（以下、合成法③）の実証および合成条件の検討を行った。本合成法では、Pt–Fe ナノ粒子をシリカ粒子上に生成させた後、超臨界処理を行わず、表面をシリカで被覆する。そして、大気圧下で熱処理を行う。この熱処理は、規則度を向上させると同時に、ナノ粒子が連結したネットワーク構造を形成させる。図 3c の新規合成法は、従来法（図 3a, b）と比べ、超臨界処理を用いず簡易であるため、量産化に適した合成プロセスを構築できる。

以下では、異なる合成法で作製した Pt–Fe ナノ粒子連結触媒の構造、触媒活性・耐久性の比較を行い、新規合成法③の有用性を議論する。

ここでは、合成法①、②に用いる超臨界エタノール処理は、330 °C、約 20 MPa で 160 分間行い、合成法②、③で用いる熱処理は、H_2/N_2 雰囲気下、800 °C、3 時間で行った。触媒のシリカコートは、オルトケイ酸テトラエチルを用い、約 50 nm のシリカ層を触媒表面に形成させた。また、アルカリ処理は、サンプルを 90 °C、3 M NaOH 水溶液中で 3 時間撹拌した。

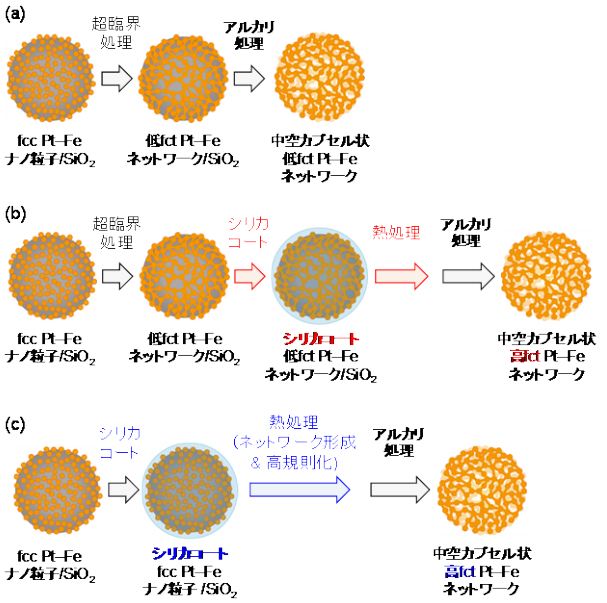

図 3. Pt–Fe ナノ粒子連結触媒の合成法. (a) 合成法①　：超臨界処理を用いる低規則度触媒の合成法、(b) 合成法②　：超臨界処理、およびシリカコートと熱処理を用いる高規則度触媒の合成法、(c) 合成法③　：超臨界処理を必要としない、シリカコートと熱処理を用いる高規則度触媒の簡易合成法

図 4 に各々の合成法で作製した Pt–Fe ナノ粒子連結触媒の XRD パターンを示す。800 °C の高温で熱処理を行った合成法②、③において、$L1_0$ 型 fct 規則構造に由来する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）を算出したところ、合成法①で作製した触媒の規則度は 44 %であった。一方で、800 °C の熱処理を用いた合成法②、③の規則度は各々89 %、78 %であり、合成法①に比べて 2 倍程度高い規則度が得られた。

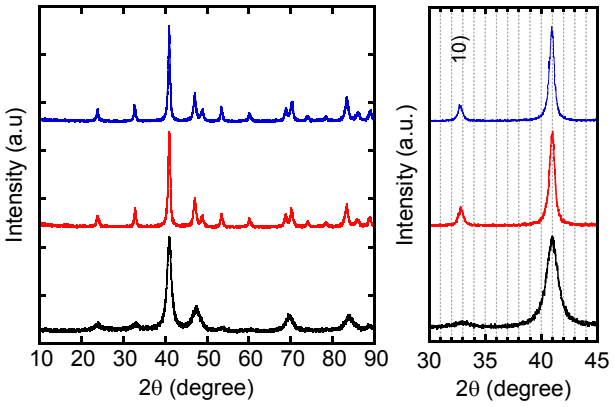

図 4. 異なる合成法で作製した Pt–Fe ナノ粒子連結触媒の XRD パターン. *$L1_0$ 型 fct 規則構造由来のピーク

また、TEM 観察（図 5）から、いずれの合成法においても、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確認された。このことから、新規合成法③では、超臨界処理を用いずに熱処理のみで、ナノ粒子が連結したネットワーク構造を形成できることが示された。加えて、触媒表面をシリカで固めることにより、800 °C の高温処理における触媒金属の凝集を抑制し、高表面積のナノサイズネットワークを形成することが示唆された。

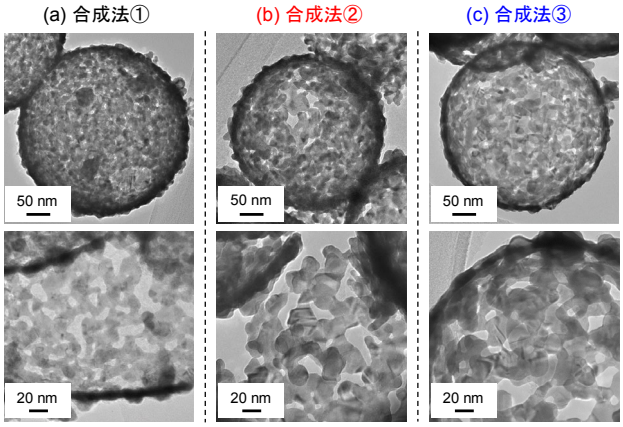

図 5. 異なる合成法で作製した Pt–Fe ナノ粒子連結触媒の TEM 像

続いて、合成した触媒に関して、酸電解液（0.1 M $HClO_4$ 水溶液）中で電気化学測定を行い、ORR 活性を評価した。その結果、簡易合成法③で作製した Pt–Fe ナノ粒子連結触媒は、合成法①、②で作製した触媒と同程度の高い ORR 活性を示すことが確認された。この活性は、市販 Pt/C 触媒よりも 10 倍近い高い ORR 表面比活性である。このことから、カーボンフリーの Pt–Fe 合金ネットワーク構造は ORR 活性向上に強く寄与することが示唆された。

続いて、合成法（原子配列規則度）の異なる Pt–Fe ナノ粒子連結触媒の負荷応答耐久性を評価した。ここでは、金属の溶出を加速する負荷応答サイクル試験として、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。[10] 負荷応答電位サイクルは、60 °C、N_2 雰囲気下 0.1 M $HClO_4$ 電解液で行った。

図 6 に初期と負荷応答一万サイクル後における ORR 表面比活性を示す。比較として、市販 Pt/C の結果も示す。いずれの Pt–Fe ナノ粒子連結触媒は、Pt/C よりも非常に高い初期活性を示す。一方で、負荷応答試験後では、規則度によって活性保持率の明確な違いが確認された。合成法①により作製した低規則度（fct = 44 %）触媒の活性保持率は 39 %であり、初期活性の半分以下に大きく低下したのに対して、合成法②、③の高規則度触媒は活性保持率が 70–80 %であり、高い負荷応答耐久性を示した。

負荷応答一万サイクル後の触媒の STEM-EDX 線分析から、規則度の低い触媒では Fe の残存量が少なく、負荷応答サイクルによる Fe の顕著な溶出が確認された。一方で、高規則度の触媒に関しては、耐久性試験後も触媒内に Fe の大部分が保持されており、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。

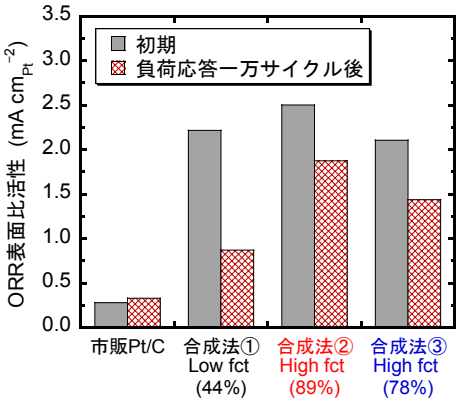

図 6. 異なる合成法で作製した Pt–Fe ナノ粒子連結触媒と市販 Pt/C における初期と負荷応答一万サイクル後の ORR 表面比活性の比較

以上の結果から、本研究が提案した簡易合成法③（図 3c）は、高表面積のナノサイズネットワークと高い原子配列規則度を有する Pt–Fe ナノ粒子連結触媒を作製でき、さらに、高い ORR 活性と負荷応答耐久性を両立する触媒であることが実証された。

２．１．２．簡易合成法における熱処理条件の検討

本研究は、2. 1. 1 において簡易合成法③の有用性を実証した。続いて、Pt–Fe ナノ粒子連結触媒のさらなる高性能化に向けて、合成法③における熱処理条件の検討を行った。ここでは、シリカコート後に異なる処理温度（300–800 °C、H_2/N_2 雰囲気下、処理時間は 1 h で固定）で合成を行い、熱処理温度が触媒構造に与える影響を調査した。

図 7 に合成した Pt–Fe ナノ粒子連結触媒の XRD パターンを示す。図 7 から、400 °C 以上の高温で処理した場合、規則配列 fct 構造に由来するピークが観察された。さらに、処理温度が増加するにつれて、規則度由来のピーク強度が増加した。図 8 に示す処理温度と規則度（ordering parameter）の関係性から、500 °C 以上の高温処理を施すことで、従来の合成法①よりも高い規則度（60–80 %）を達成することが確認された。

続いて、TEM 測定から、いずれの処理温度においても、ナノサイズのネットワークと均一なカプセル構造が観察された。図 9 にネットワーク部分を拡大した TEM 像を示す。300 °C の低温処理でもナノ粒子が連結した緻密なネットワークを形成することが確認された。また、熱処理温度を上げることでネットワークが太くなるものの、ナノサイズのネットワークを維持することを確認した。

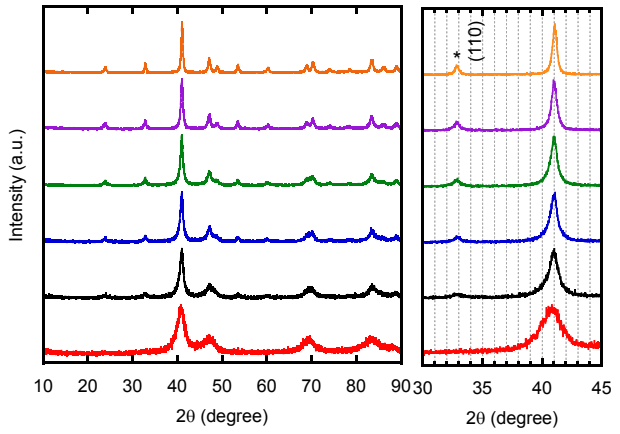

図 7. Pt–Fe ナノ粒子連結触媒の XRD パターン：図 3c の簡易合成法で作製した触媒．熱処理温度：(a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 700 °C, (f) 800 °C. *$L1_0$ 型 fct 規則構造由来のピーク

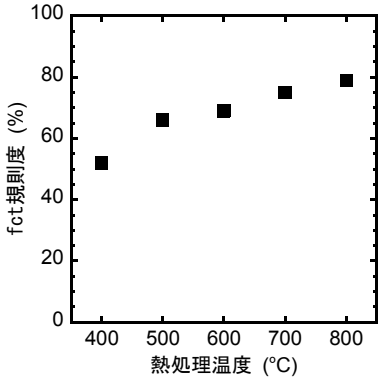

図 8. 簡易合成法③における熱処理温度が Pt–Fe ナノ粒子連結触媒の fct 規則度に与える影響

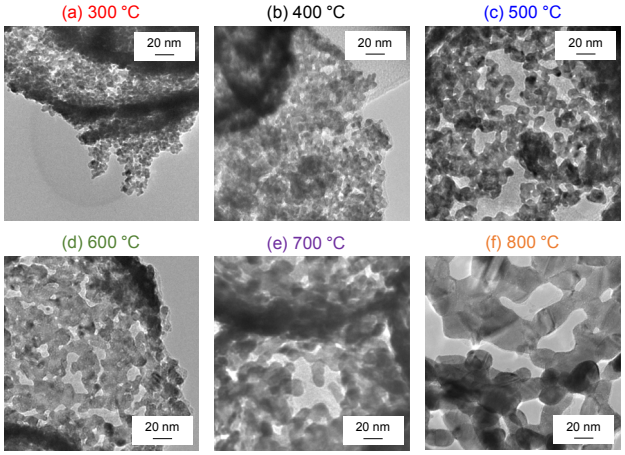

図 9. 簡易合成法③を用いて異なる熱処理温度（300–800 °C）で合成した Pt–Fe ナノ粒子連結触媒の TEM 像

現在、作製した触媒の酸電解液（0.1 M $HClO_4$ 水溶液）中での ORR 活性・耐久性評価を進めており、高温処理を施した高い規則度の Pt–Fe ナノ粒子連結触媒は、市販 Pt/C の 10 倍近い高い ORR 表面比活性と、優れた負荷応答耐久性を有することを確認している。引き続き評価を進め、触媒構造と ORR 活性・耐久性の関係性を調査する。

３．まとめ及び今後の展望

本研究は、高い原子配列規則度を有する Pt–Fe ナノ粒子連結触媒の量産化に向けて、従来の高温・高圧（超臨界）処理を用いない、熱処理のみの簡易な合成法を提案・実証した。得られた触媒は、高い ORR 活性と高い負荷応答耐久性の両立を実現した。本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。そのため、高い規則度を有する Pt–Fe ナノ粒子連結触媒は、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、さらに高い触媒活性を有することから低白金化も可能である。

今後、合成条件の最適化を引き続き行い、量産体制の整備を進めていく。さらに、合金金属種、金属組成の異なる白金合金ナノ粒子連結触媒の開発も進めており、触媒構造と活性・耐久性の関係性を明らかにすることで、触媒のさらなる高性能化を図る。また、開発した触媒は外部企業での評価を行い、実用化への課題の抽出、更なる高性能触媒の設計・開発にも取り組む。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, “Connected nanoparticle catalysts possessing a porous, hollow capsule structure as carbon-free electrocatalysts for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells”, *Energy Environ. Sci.*, 8, 3545–3549, **2015**.
2. H. Kuroki, T. Tamaki, and T. Yamaguchi, “Nanostructural Control and Performance Analysis of Carbon-free Catalyst Layers using Nanoparticle-connected Hollow Capsules for PEFCs”, *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, “Refined Structural Analysis of Connected Platinum-Iron Nanoparticle Catalysts with Enhanced Oxygen Reduction Activity”, *ACS Appl. Energy Mater.*, 1 (2), 324–330, **2018**.
4. Y. Hashimasa, T. Shimizu, Y. Matsuda, D. Imamura, and M. Akai, “Verification of Durability Test Methods of an MEA for Automotive Application”, *ECS Trans.*, 50 (2), 723–732, **2012**.
5. B. Arumugam, B. A. Kakade, T. Tamaki, M. Arao, H. Imai, and T. Yamaguchi, “Enhanced activity and durability for the electroreduction of oxygen at a chemically ordered intermetallic PtFeCo catalyst”, *RSC Adv.*, 4 (52), 27510–27517, **2014**.
6. T. Tamaki, A. Minagawa, B. Arumugam, B. Kakade and T. Yamaguchi, “Highly active and durable chemically ordered Pt-Fe-Co intermetallics as cathode catalysts of membrane-electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells”, *J. Power Sources*, 271, 346–353, **2014**.
7. B. Arumugam, T. Tamaki, and T. Yamaguchi, “Beneficial Role of Copper in the Enhancement of Durability of Ordered Intermetallic PtFeCu Catalyst for Electrocatalytic Oxygen Reduction”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 16311–16321, **2015**.
8. H. Kuroki, T. Tamaki, M. Matsumoto, M. Arao, K. Kubobuchi, H. Imai, and T. Yamaguchi, “Platinum–Iron–Nickel Trimetallic Catalyst with Superlattice Structure for Enhanced Oxygen Reduction Activity and Durability”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (44), 11458–11466, **2016**.
9. T. Tamaki, A. Koshiishi, Y. Sugawara, H. Kuroki, Y. Oshiba, and T. Yamaguchi, “Evaluation of Performance and Durability of Platinum−Iron−Copper with L1_0 Ordered Face-Centered Tetragonal Structure as Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *J. Appl. Electrochem.*, 48(7), 773–782, **2018**.
10. New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), “Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline”, **2012**.

酸高密度型細孔フィリング薄膜
および高温低湿度対応膜電極接合体の開発

大柴　雄平、小坂　恵夢、戸松　仁、山口　猛央

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 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の一つである。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、この分野のブレイクスルーに必要不可欠である。

従来の電解質材料では、水を介したプロトン伝導が主であるため、水の少ない低湿度環境では著しくプロトン伝導性が低下する。この問題に対して、本グループは、スルホン酸基が高密度に密集した構造（酸高密度構造）を持つ電解質材料において、低湿度環境でもプロトンを高速に伝導する現象（Packed acid mechanism）を実験と量子化学計算の双方から明らかにしてきた。[1–4] この現象は、酸高密度構造により、プロトン移動と再配向がそれぞれ起こりやすい距離が形成され、水が大きく運動しなくても、プロトンが連続的に移動し得る。

この研究成果を活かし、本グループでは、図 1a に示す酸高密度構造を持つ高 IEC（Ion exchange capacity: IEC）細孔フィリング薄膜を開発し、高温低湿度環境で高いプロトン伝導性を示すことに成功した。この膜は、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（高 IEC）のパーフルオロスルホン酸（polyperfluorosulfonic acid: PFSA）ポリマーを充填した膜厚 7 μm の非常に薄い電解質膜である。図 1b, c に示すように、市販の低 IEC キャスト膜（Nafion 211）では、低湿度下で低いプロトン伝導性を示す。一方で、高 IEC キャスト膜の場合、低湿度で高いプロトン伝導性を示すものの、水に対して極度に膨潤するため、燃料電池への応用が困難である。本グループの細孔フィリング薄膜は、機械強度の高い基材で電解質ポリマーの膨潤を抑えるため、湿潤時でもほぼ膨潤しない（面積変化率が小さい，図 1b）。さらに、高いスルホン酸基酸密を有するため、高温低湿度においても優れたプロトン伝導性（図 1c）を示す。このように、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細孔フィリング法は、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。[6–8]

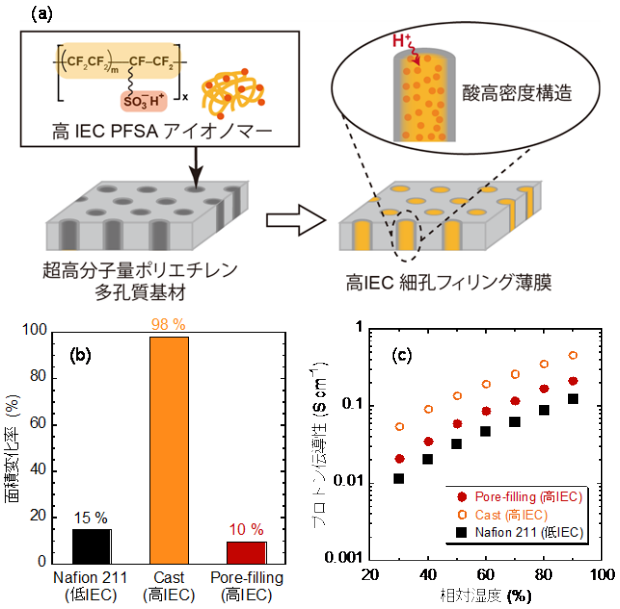

図 1. (a) ポリエチレン多孔質基材に高 IEC の PFSA ポリマーを充填した高 IEC 細孔フィリング薄膜の模式図．市販の低 IEC ナフィオン膜、高 IEC キャスト膜、高 IEC 細孔フィリング薄膜の (b) 湿潤時の面積変化率と (c) プロトン伝導性の湿度依存性

そこで、H30 年度では、高 IEC 細孔フィリング薄膜の構造制御およびプロトン伝導チャネル構造の解析を進めた。高温低湿度環境下での高速プロトン伝導に必要な構造因子を明確にすることで、膜のさらなる高性能化へフィードバックできる。

さらに、本グループは、高 IEC 細孔フィリング薄膜を組み込んだ膜電極接合体（Membrane–electrode assembly: MEA）を開発し、従来の MEA では実現できなかった高温低湿運転での高い発電性能を達成している。[5] そこで、高 IEC 細孔フィリング薄膜の実用化を見据えて、高温低湿度（110℃、30% RH）での燃料電池運転における耐久性を評価した。

２．　実験、結果及び考察

２．１．酸高密度型細孔フィリング薄膜の開発

高 IEC 細孔フィリング薄膜の作製は、高 IEC の PFSA ポリマーの溶液を膜厚 6 μm のポリエチレン多孔質基材上に滴下し、徐々に乾燥させることで、細孔内部までポリマーを充填させる。そこで、本研究は、PFSA ポリマーを多孔質基材に充填する条件を検討し、膜作製条件がプロトン伝導性に与える影響を調査した。

まず、異なる溶媒に溶解させた高 IEC の PFSA ポリマー溶液を用い、細孔フィリング薄膜の作製を行った。ここでは、溶媒として、水/エタノール混合溶媒（H_2O:EtOH = 2/1 重量比）とジチルホルムアミド（DMF）を用い、20 ℃で乾燥させ、PFSA ポリマーを多孔質基材細孔内に充填させた。図 2a に異なる溶媒で作製した高 IEC 細孔フィリング薄膜のプロトン伝導性を示す。興味深いことに、同じ材料を用いたにも関わらず、充填溶媒の違いによって、異なるプロトン伝導性が示し、水/エタノール混合溶媒を用いた膜が高い伝導性を示した。特に、低湿度での伝導性の差が顕著である。図 2b に示すように、40% RH の低湿度において、DMF 溶媒よりも水/エタノール混合溶媒を用いた方がプロトン伝導における活性化エネルギーは低い値を示した。すなわち、水/エタノール混合溶媒を用いた細孔フィリング薄膜は低湿度で、よりプロトンを伝導しやすいことが示唆された。既往の文献において、PFSA ポリマーは溶媒中で異なるモルフォロジー（シリンダー型、凝集型など）を取ることが報告されている。[9] このことから、充填する際の溶媒は、細孔内のポリマー構造（酸高密度構造）、延いてはプロトン伝導性に強く影響を及ぼすと推測された。

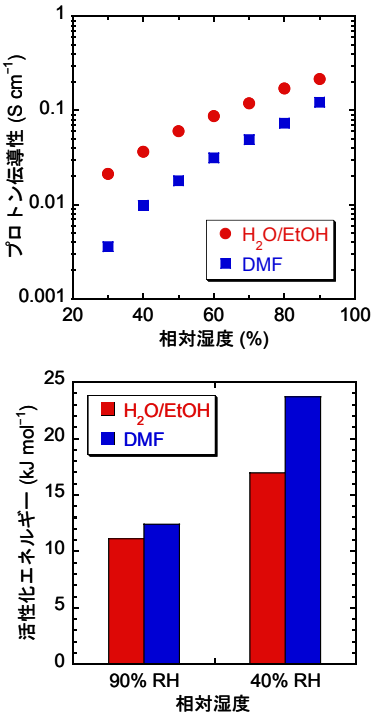

図2. 異なる溶媒（H_2O/EtOH または DMF）を用いて作製した高 IEC 細孔フィリング薄膜の (a) プロトン伝導性と (b) 活性化エネルギー

続いて、水/エタノール混合溶媒を用いて、PFSA ポリマーを充填する際の乾燥温度（20, 60, 100 ℃）を変化させて高 IEC 細孔フィリング薄膜を作製した。その結果、図 3 に示すように、より低温の乾燥温度でポリマーを充填させた細孔フィリング薄膜が高いプロトン伝導性を示した。このことから、高温での急速な乾燥では細孔内でプロトン伝導パスが十分に形成されず、低温で緩やかに乾燥させると連続的なプロトン伝導パスが発達しやすい可能性が示唆された。

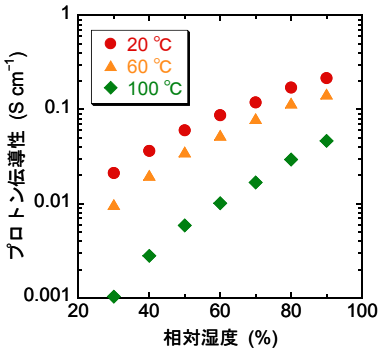

図 3. 異なる乾燥温度（20, 60, 100 ℃）で作製した高 IEC 細孔フィリング薄膜のプロトン伝導性

以上の結果から、高 IEC 細孔フィリング薄膜のプロトン伝導性は、同じ材料を用いたとしても、その作製条件に大きく影響されることを見出した。プロトン伝導性の違いは細孔内部のプロトン伝導チャネル構造（酸高密度構造）が異なるためと考えられる。そこで、本研究では、日産アークと共同で、高 IEC 細孔フィリング薄膜の詳細な構造解析を進めている。細孔内のプロトン伝導チャネル構造とプロトン伝導性の関係性を明らかにすることで、細孔フィリング薄膜のさらなる高性能化にフィードバックさせる。

２．２．酸高密度型細孔フィリング薄膜を用いた MEA の耐久性評価

本研究では、高 IEC 細孔フィリング薄膜（膜厚 7 μm）を用いた MEA において高温低湿度運転での高い発電性能を実証してきた。図 4a にセル温度 80℃、アノードに H_2、カソードに O_2 を供給し、ガス入口湿度を低湿度の 20% RH で運転を行った発電性能（IV カーブ）を示す。比較として、低 IEC の市販ナフィオン膜（Nafion 211、膜厚 25 μm）を用た結果も示す。図 4a に示すように、高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた MEA は、ナフィオン膜よりも高温低湿度環境で高い電池性能を発現する。電流遮断法から求めた膜 IR 損（図 4b）を比較すると、高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた MEA では、ナフィオン膜の MEA よりも顕著に IR 損が小さいことが確認された。さらに、ナフィオン膜の場合、電流密度に対して、線形に IR 損が増加するのに対して、細孔フィリング薄膜の場合は、電流密度が高

くなると IR 損の増加が小さくなる傾向が観察された。

そこで、本研究は、MEA 内部の水移動に着目して、IR 損低減の要因を調査した。高温低湿度で電流を印加し、アノードおよびカソード出口の湿度を精密露点計で評価したところ、細孔フィリング薄膜を用いた MEA では、アノードとカソードの湿度は同程度であり、MEA 全体でバランスのとれた湿度であることが確認された。一方で、膜厚の厚いナフィオン膜においては、アノード側で低い湿度を示した。カソード側では反応により水が生成する。細孔フィリング薄膜の場合、ナフィオン膜よりも薄膜であるため、高い水透過度を示す。つまり、細孔フィリング薄膜を用いた MEA では、カソードでの生成水によって、MEA 全体で高い湿度を維持し、膜 IR 損の低減につながったと示唆された。このことから、細孔フィリング薄膜を用いた MEA における高温低湿度運転での高い発電性能は、薄膜化による水透過の促進が要因の一つであることが明らかとなった。

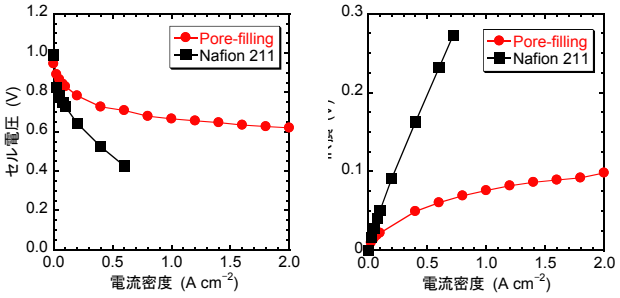

図 4. (●) 高 IEC 細孔フィリング薄膜および（■）低 IEC 市販ナフィオン膜（Nafion 211）を用いた MEA の高温低湿度（80 °C, 20% RH）運転における (a) 燃料電池発電性能と (b) 膜 IR 損

続いて、本研究では、実用化を見据えて、高温低湿度運転における高 IEC 細孔フィリング薄膜の耐久性を評価した。ここでは、膜の化学的耐久性を評価する加速試験として、開回路電圧（Open circuit voltage: OCV）保持試験を 110 °C、30% RH の条件で行った。図 5a に示すように、細孔フィリング薄膜（膜厚 9 μm）は、市販ナフィオン膜（膜厚 25 μm）よりも薄膜であるにも関わらず、同程度の OCV 保持性能を示した。また、膜を介してアノードからカソードに透過する水素クロスオーバー量（水素クロスオーバー電流密度）においても、同程度の保持時間でクロスオーバー量の増加が確認された（図 5b）。

さらに、アノード、カソード出口側の排出水に含まれるフッ化物イオンの量から膜劣化を評価した。図 6 に示すように、ナフィオン膜を用いた MEA では高いフッ化物イオン排出速度を示しており、膜の著しい化学的劣化が示唆された。一方で、細孔フィリング薄膜では、非常に低いフッ化物イオン排出速度を示した。OCV 保持試験後の膜厚変化を評価したところ、ナフィオン膜は初期の約 1/5 程度まで膜厚が大きく減少していたのに対して、細孔フィリング薄膜の膜厚はあまり変化していなかった。

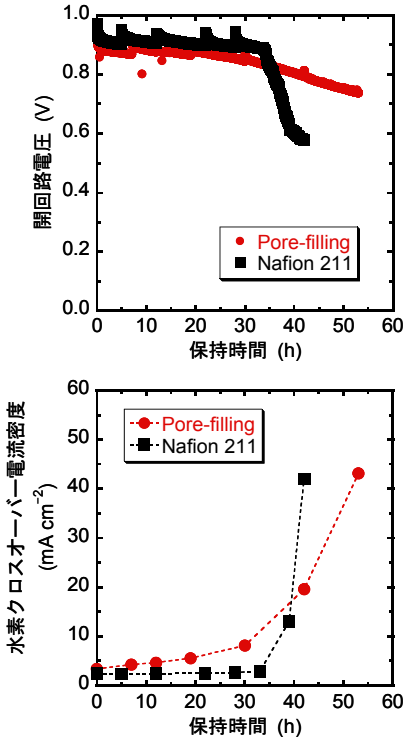

図 5. (●) 高 IEC 細孔フィリング薄膜および（■）市販ナフィオン膜を用いた MEA の 110 °C, 30% RH における開回路電圧（OCV）保持試験. (a) OCV と (b) 水素クロスオーバー電流密度の時間変化

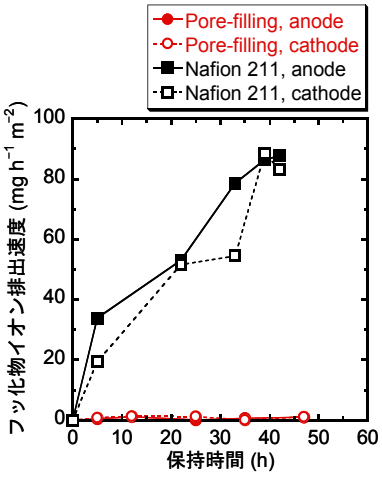

図 6. (●) 高 IEC 細孔フィリング薄膜および（■）市販ナフィオン膜を用いた MEA の OCV 保持試験におけるフッ化物イオン排出速度の時間変化

以上の結果から、高 IEC 細孔フィリング薄膜は、市販ナフィオン膜よりも薄いにも関わらず、同程度の OCV 保持性能を示し、化学的耐久性の高い膜であることが実証された。

３． まとめ及び今後の展望

本研究は、高 IEC の PFSA ポリマーを膜厚 6 μm のポリ

エチレン多孔質基材に充填した高 IEC 細孔フィリング薄膜において、その作製条件（充填時の溶媒や乾燥温度）がプロトン伝導性に大きく影響することを見出した。現在、その要因を明らかにするために、細孔内部のプロトン伝導チャネル構造（酸高密度構造）の解析を進めている。

さらに、高 IEC 細孔フィリング薄膜を組み込んだ MEA に関して、水移動に着目した調査を行い、薄膜化による高い水透過度が MEA 全体での適切な湿度管理を実現し、高温低湿度運転での高い発電性能につながったことを明らかにした。加えて、細孔フィリング薄膜を用いた MEA は、市販のナフィオン膜よりも薄いにも関わらず、同程度の OCV 保持性能を有する化学的耐久性に優れた膜であることを実証した。

このように、高 IEC 細孔フィリング薄膜は、高温低湿度での高い発電性能と高い化学的耐久性を両立する膜材料である。開発した高 IEC 細孔フィリング薄膜は外部企業での評価を進めており、得られた結果から実用化に対する課題を抽出する。膜材料のさらなる高耐久化や MEA の最適化など、今後も細孔フィリング薄膜の実用化に向けた取り組み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, “Proton conducting phosphated zirconia -sulfonated polyether sulfone nanohybrid electrolyte for low humidity, wide temperature PEMFC operation”, *Electrochem. Commun.*, 8, 133–136, **2006**.
2. T. Ogawa, T. Aonuma, T. Tamaki, H. Ohashi, H. Ushiyama, K. Yamashita, and T. Yamaguchi, “The proton conduction mechanism in a material consisting of packed acids”, *Chem. Sci.*, 5, 4878–4887, **2014**.
3. T. Ogawa, K. Kamiguchi, T. Tamaki, H. Imai and T. Yamaguchi, “Differentiating Grotthuss Proton Conduction Mechanisms by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Analysis of Frozen Samples”, *Anal. Chem.*, 86 (19), 9362–9366, **2014**.
4. T. Ogawa, T. Tamaki, and T. Yamaguchi, “Proton Conductivity of Organic–Inorganic Electrolyte for Polymer Electrolyte Fuel Cell”, *Chem. Lett.*, 46, 204–206, **2017**.
5. Y. Oshiba, J. Tomatsu, and T. Yamaguchi, “Thin pore-filling membrane with highly packed-acid structure for high temperature and low humidity operating polymer electrolyte fuel cells”, *J. Power Sources*, 394, 67–73, **2018**.
6. T. Yamaguchi, F. Miyata, and S. Nakao, “Polymer electrolyte membranes with pore-filling structure for a direct methanol fuel cell”, *Adv. Mater.*, 15, 1198–1201, **2003**.
7. T. Yamaguchi, Z. Hua, T. Nakazawa, and N. Hara, “An Extremely Low Methanol Crossover and Highly Durable Aromatic Pore-Filling Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells”, *Adv. Mater.*, 19, 592–596, **2007**.
8. N. Hara, H. Ohashi, T. Ito, and T. Yamaguchi, “Rapid proton conduction through unfreezable and bound water in a wholly aromatic pore-filling electrolyte membrane”, *J. Phys. Chem. B*, 113, 4656–4663, **2009**.
9. C. Ma, T. Yu, H. Lin, Y. Huang, Y. Chen, U. Jeng, Y. Lai, and Y. Sun, “Morphology and properties of Nafion membranes prepared by solution casting”, *Polymer*, 50, 1764–1777, **2009**.

業　績

【原著論文】

1. Takanori Tamaki, Akari Koshiishi, Yuuki Sugawara, Hidenori Kuroki, Yuhei Oshiba, and Takeo Yamaguchi
"Evaluation of Performance and Durability of Platinum−Iron−Copper with $L1_0$ Ordered Face-Centered Tetragonal Structure as Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells"
Journal of Applied Electrochemistry, 48(7), 773–782 (2018).

2. Yuhei Oshiba, Jin Tomatsu, and Takeo Yamaguchi
"Thin Pore-Filling Membrane with Highly Packed Acid Structure for High Temperature and Low Humidity Operating Polymer Electrolyte Fuel Cells"
Journal of Power Sources, 394, 67–73 (2018).

3. Shuntaro Amari, Shinji Ando, Shoji Miyanishi, and Takeo Yamaguchi
"Effects of a Sulfonated Benzothiadiazole Unit on the Morphology and Physical Properties of a Polymer Electrolyte Membrane"
Industrial & Engineering Chemistry Research, 57(47), 16095–16102 (2018).

【総説】

1. 黒木秀記、山口猛央
「自然エネルギーを利用する水素社会と燃料電池触媒技術の進展」
粉体工学会誌、56 巻、1 号、p.100–108 (2019).

【口頭発表】

【招待・依頼講演】

・国際学会

1. Takeo Yamaguchi
"Systematic Material Design for Fuel Cells and Liquid Energy Carrier Systems"
16th International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-16), Yokohama, Japan, June 28th (2018).

2. Takeo Yamaguchi
"Systematic Membrane Design for Fuel Cells, Bio-inspired Materials and Desalination Process"
The 11th conference of the Aseanian Membrane Society (AMS11), Brisbane, Australia, July 6th (2018).

3. Takeo Yamaguchi
"Hydrogen Economy and Systematic Material Design for Fuel Cells"
The 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI 2018), Kurashiki, Japan, July (2018).

4. Takanori Tamaki
"Systematic material design for catalysts in electrodes of polymer electrolyte fuel cells and solid alkaline fuel cells"
The 12th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE 2018), Suntec, Singapore, July (2018).

・国内学会

5. 山口猛央
「水素社会の必要性と水素・燃料電池技術の革新」
第 67 回高分子討論会、北海道、2018 年 9 月

6. 大柴雄平、戸松仁、山口猛央
「次世代固体高分子形燃料電池用細孔フィリング電解質薄膜の開発」
分離技術会年会 2018、千葉、2018 年 5 月

7. 山口猛央、黒木秀記、大柴雄平、宮西将史、田巻孝敬
「燃料電池および水電解の材料システム設計」
第 28 回日本 MRS 年次大会、福岡、2018 年 12 月

8. 田巻孝敬
「燃料電池・水電解の電極触媒における材料機能システム設計」
化学工学会反応工学部会若手会第 18 回反好会講演会、東京、2019 年 3 月

（一般講演）

・国際学会

9. Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, Masashi Matsumoto, Masazumi Arao, Yohei Takahashi, Hideto Imai, Yoshitaka Kitamoto, and Takeo Yamaguchi
"Carbon-Free Connected Nanoparticle Catalyst for Enhanced Oxygen Reduction Activity and Durability in Polymer Electrolyte Fuel Cells"
Grand Renewable Energy 2018, Yokohama, Japan, June 20th (2018).

10. Yuhei Oshiba, Jin Tomatsu, and Takeo Yamaguchi
"Thin Pore-filling Membrane with High-density Structure of Sulfonic Acid Groups for Next-generation PEFCs"
Grand Renewable Energy 2018, Yokohama, Japan, June 20th (2018).

11. Yoshiyuki Sugita, Takanori Tamaki, Hidenori Kuroki, and Takeo Yamaguchi
"Carbon-Free Connected Ru, Ir Based Nanoparticle Catalysts for Polymer-Electrolyte Water Electrolysis"
AiMES 2018/234th ECS meeting, Cancun, Mexico, October 2nd (2018).

12. Hidenori Kuroki, Shoji Miyanishi, Ayaka Sakakibara, Takanori Tamaki, Sankar Sasidharan, Gopinathan M. Anilkumar, and Takeo Yamaguchi
"Highly-Durable Membrane Electrode Assembly for Direct Formate Solid Alkaline Fuel Cells"
AiMES 2018/234th ECS meeting, Cancun, Mexico, October 3rd (2018).

13. Takeo Yamaguchi, Shoji Miyanishi, Ayaka Sakakibara, Takanori Tamaki, Sankar Sasidharan, and Gopinathan M. Anilkumar
"Highly Durable Direct Formate Solid Alkaline Fuel Cells Using New Aromatic Anion Exchange Polymer and Carbon Free Electro-Catalysts"
2018 AIChE Annual Meeting, Pittsburgh, PA, USA, October 28th (2018).

・国内学会

14. 杉田佳之、田巻孝敬、黒木秀記、山口猛央
「固体高分子形水電解用 Ir 系ナノ粒子連結触媒の開発」
分離技術会年会 2018、日本大学生産工学部津田沼キャンパス、千葉、2018 年 5 月 26 日

15. 石川脩介、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
「水移動に着目した Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の PEFC カソード電極における構造制御」
化学工学会第 50 回秋季大会、鹿児島大学郡元キャンパス、鹿児島、2018 年 9 月 18 日

16. 小坂恵夢、大柴雄平、山口猛央
「PEFC 用低 EW 充填細孔フィリング電解質薄膜の特性評価」
化学工学会第 50 回秋季大会、鹿児島大学郡元キャンパス、鹿児島、2018 年 9 月 18 日

17. 大野和希、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
「水素酸化・発生反応用 Ru ナノ粒子連結触媒の開発および構造制御」
化学工学会第 50 回秋季大会、鹿児島大学郡元キャンパス、鹿児島、2018 年 9 月 19 日

18. 杉田佳之、田巻孝敬、黒木秀記、山口猛央
「固体高分子形水電解用 Ir ナノ粒子連結触媒の開発」
化学工学会第 50 回秋季大会、鹿児島大学郡元キャンパス、鹿児島、2018 年 9 月 20 日

19. 黒木秀記、藤田遼介、田巻孝敬、山口猛央
「高い原子配列規則度を有する PEFC 用 Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の開発」
化学工学会第 50 回秋季大会、鹿児島大学郡元キャンパス、鹿児島、2018 年 9 月 18 日

20. 石川脩介、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
「Pt-Fe ナノ粒子連結触媒を用いた PEFC カソード内の水移動特性向上へ向けた電極構造制御」
化学工学会第 84 年会、芝浦工業大学豊洲キャンパス、東京、2019 年 3 月 13 日

21. 小坂恵夢、大柴雄平、山口猛央
「PEFC 用高スルホン酸基密度アイオノマー充填細孔フィリング電解質薄膜の燃料電池特性評価」
化学工学会第 84 年会、芝浦工業大学豊洲キャンパス、東京、2019 年 3 月 13 日

22. 大野和希、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
「水素酸化・発生用 Ru・Pt 系ナノ粒子連結触媒の開発」
化学工学会第 84 年会、芝浦工業大学豊洲キャンパス、東京、2019 年 3 月 14 日

【特許】

(1) 国内特許出願　1 件

(2) 国外特許出願　1 件