

研究報告 2020 (KISTEC Annual Research Report,2020)

【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.....	181
	グループリーダー 山口 猛央
◆ カーボンフリーPt系ナノ粒子連結触媒の開発.....	185
	黒木 秀記、井村 悠、Liao Qiancheng、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.....	190
	大柴 雄平、小坂 恵夢、日産アーク、山口 猛央
◆ 業績.....	194

「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 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 °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（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。

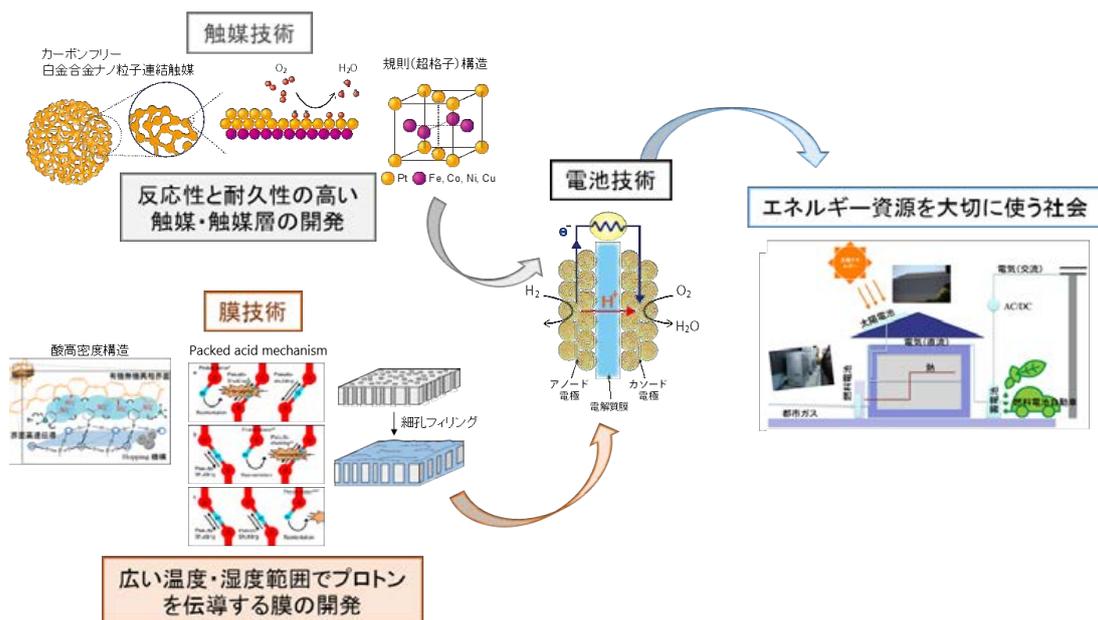


図 1. 触媒・電解質膜材料及びシステムの燃料電池設計・開発

1. 2019 年度の研究目的

実用化実証事業 3 年目である 2019 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系ナノ粒子連結触媒の開発

本グループは、カーボン担体上に白金ナノ粒子を担持させた従来の触媒 (Pt/C, 図 2a) とは異なるカーボンフリー Pt 系ナノ粒子連結触媒の実用化に向けた取り組みを進めている。図 2 に示すように、Pt 系ナノ粒子連結触媒は、Pt 系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 Pt/C と比べて、Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は、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、燃料電池触媒は、起動停止耐久性に加えて、負荷応答耐久性も改善しなければならない。燃料電池発電時の負荷応答サイクル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。

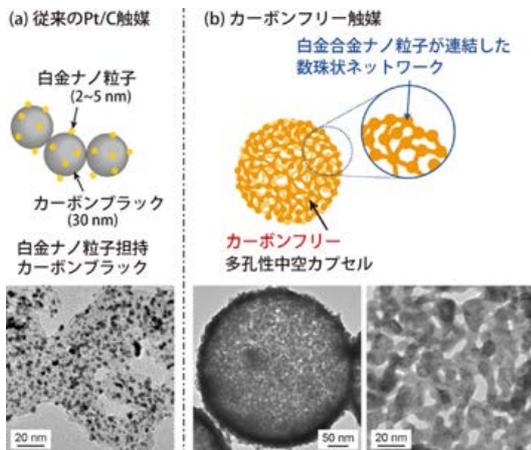


図 2. (a) 従来の Pt/C 触媒、(b) Pt-Fe 合金ナノ粒子が連結した中空カプセル状のカーボンフリー触媒の模式図と TEM 像

本グループはこれまでに、カーボン担持白金合金ナノ粒子 (連結無し) において、合金内の原子が規則的に配列した原子配列規則 (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。

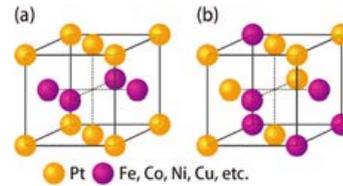


図 3. (a) 規則配列 fct 構造、(b) 不規則配列 fcc 構造を持つ白金合金触媒の格子構造

そこで、本グループは、カーボンフリー Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒における原子配列規則度 (fct の割合) を向上させる簡易な合成法 (シリカコート法、後述の研究報告参照) を新たに提案・実証した。従来の合成法では、高温・高圧での超臨界処理を用い、低規則度 (40-50 %) の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒が得られていたが、シリカコートと熱処理を組み合わせたシリカコート法では、高温熱処理のみでナノ粒子連結ネットワークと高規則度 (70-80 %) を実現できる。

2019 年度は、規則度が負荷応答耐久性に与える影響を整理するために、規則度の異なる Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を合成し、負荷応答耐久性試験、および試験後の構造解析を行った。また、さらなる高性能化を図るために、原子配列規則度の制御に加えて、合金金属種や組成比 (純 Pt、または Pt₁-M_x, M = Fe, Co) の異なる白金系ナノ粒子連結触媒の開発を進めた。

さらに、本グループの独自技術である金属ナノ粒子連結触媒の実用化を推進するために、異なるエネルギーデバイス (固体アルカリ燃料電池や固体分子形水電解) への展開にも取り組んでいる。

(2) 酸高密度型細孔フィリング薄膜及び高温低湿度対応 MEA 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) ポリマーを超高分子量ポリエチレン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充填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、本研究では、従来の膜 (膜厚 25 μm) よりも薄い約 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。

本グループは、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するために、日産アークと共同で、膜内部のマイクロ構造の観察を進めている。さらに、高 IEC 細孔フィリング薄膜は膜電極接合体 (MEA, 図 5) での評価にも取り組んでいる。これまでの成果において、低い IEC の市販ナフィオン膜 (Nafion 211, 膜厚 25 μm) では実現できなかった高温低湿度環境下での高い燃料電池性能の発現に成功している。さらに、実

用化を見据えて、燃料電池運転環境下での高 IEC 細孔フィリング薄膜の耐久性評価および劣化メカニズムの解明に取り組んでいる。

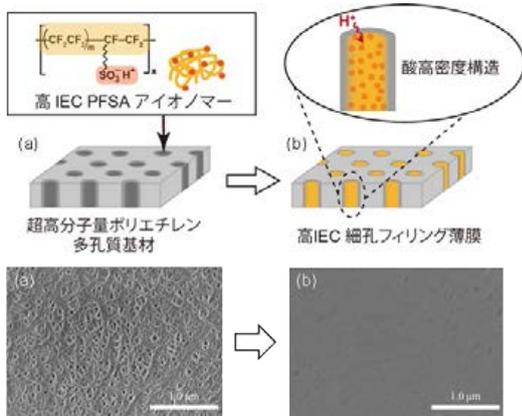


図 4. (a) 超高分子量ポリエチレン多孔質基材に高 IEC の PFSA ポリマーを充填した (b) 細孔フィリング薄膜の模式図と膜表面の SEM 像

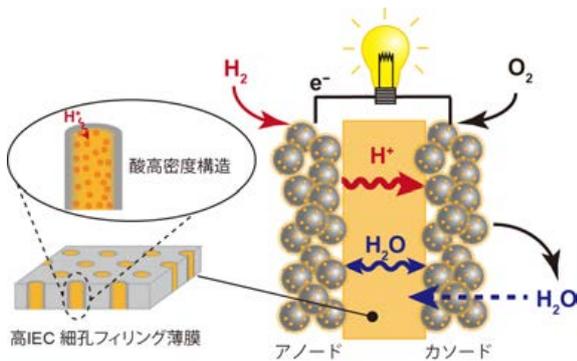


図 5. 酸高密度型細孔フィリング薄膜を用いた MEA の模式図

2. 2019 年度の研究成果

以下に挙げるのは、2019 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系ナノ粒子連結触媒の開発

シリカコート法を用いて、原子配列規則度の異なる Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を開発し、原子配列規則度と負荷応答耐久性の関係性を調査した。その結果、原子配列規則度が高くなるに伴い、ORR 表面比活性の保持率が高い傾向を確認した。さらに、STEM-EDX ラインマッピングの結果から、高い規則度は Fe の溶出を抑制し、負荷応答耐久性を向上させることが示された。この高い原子配列規則度を有するカーボンフリー Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は、従来の触媒では困難であった高い触媒活性と高い起動停止・負荷応答耐久性の全てを実現している。

さらに、本研究ではシリカコート法を用いることで、これまでの超臨界法で合成が困難であった純 Pt ナノ粒子連結触媒や組成比の異なる Pt₃-Fe₁, Pt₁-Fe₃ ナノ粒子連結触

媒の開発に成功した。特に、純 Pt ナノ粒子連結触媒の ORR 表面比活性は、Pt/C に比べ約 4 倍高いことが分かり、カーボンフリーのナノ粒子連結構造が ORR 活性向上に大きく寄与する明確な証拠が得られた。さらに金属組成比の異なる Pt-Fe ナノ粒子連結触媒において、触媒構造 (Pt-Pt 結合距離) と ORR 表面比活性に相関が確認された。カーボンフリーナノ粒子連結構造による活性向上に加えて、適切な量の Fe と合金化することで、Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の ORR 表面比活性は Pt/C よりも 10 倍高くなることが示された。

また、2019 年度の重要な成果として、シリカコート法を用いて、Pt-Co ナノ粒子連結触媒の開発にも成功した。MEA に用いる電解質材料の耐久性を考えた場合、フェントン反応により OH ラジカルを生成する Fe イオンは MEA 内に存在しないことが望まれる。Pt-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は高規則度によって Fe イオンの溶出を抑制できるが、Fe フリーの Pt-Co ナノ粒子連結触媒は、この問題を根本的に回避できる。さらに、Pt-Fe での結果と同様に、熱処理温度を変えることで規則度向上を達成でき、高い負荷応答耐久性を実現し得る。現在、Pt-Co ナノ粒子連結触媒の外部企業での評価も進めている。

上記の PEFC 用触媒に留まらず、金属ナノ粒子連結触媒は、水電解のための Ir 系ナノ粒子連結触媒の開発や、固体アルカリ燃料電池への Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の応用にも展開しており、他のエネルギーデバイスにおいても金属ナノ粒子連結触媒の有用性を実証している。

(2) 酸高密度型細孔フィリング薄膜及び高温低湿度対応 MEA の開発

日産アークとの共同研究において、クライオプラズマ集束イオンビーム (Cryo-PFIB) を用いて、冷却下で高 IEC 細孔フィリング薄膜の薄い切片を作製し、膜内部のマイクロ構造を TEM-EDX 測定から観察した。EDX マッピングから F, S 元素の分布が観察され、細孔内に充填された PFSA ポリマーが確認された。さらに、細孔内 PFSA ポリマー中にスルホン酸基が集合した構造が観察され、充填ポリマーはチャンネル構造を形成することが示唆された。

さらに、本グループは、高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた MEA において、従来の膜では実現できなかった高温低湿度での高い発電性能と、高い開回路電圧 (OCV) 保持耐久性 (膜の化学的耐久性) を実証してきた。2019 年度では OCV 保持試験後の膜構造を詳細に解析することで、高 IEC 細孔フィリング薄膜は従来のナフィオン膜とは異なるメカニズムで劣化することが示唆された。このように、従来の膜よりも優れた性能を示す高 IEC 細孔フィリング薄膜は、次世代の PEFC 用膜材料として有望であり、実用化に向けて外部企業での評価も推進している。

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、世の中へ広く発信した。(詳細は業績の項を参照) さらに、本事業で開発した Pt 系ナノ粒子連結

【研究開発部】高効率燃料電池開発

触媒や高 IEC 細孔フィリング薄膜は、次世代 PEFC への導入に向けて、外部企業での評価を進めている。

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。

カーボンフリーPt系ナノ粒子連結触媒の開発

黒木 秀記、井村 悠、Liao Qiancheng、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 Pt₁-Fe₁ 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) 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、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。このように、カーボンフリー白金系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推進している。

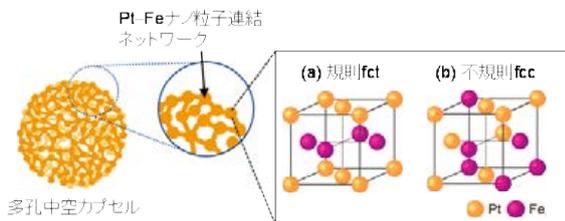


図 1. Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒と格子構造の模式図: (a) Pt, Fe 層が規則的に配列した規則配列構造、(b) Pt, Fe がランダムに配置している不規則配列構造

PEFC 触媒の実用的な運転では、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担持カーボンの開発を行い、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、高い規則度を有するカーボンフリー Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を開発した。ここでは、図 2a に示す高温・高圧の超臨界処理を用いる従来の合成法を改良し、新たな合成法 (以下、シリカコート法、図 2b) を提案・実証した。シリカコート法では、まず Pt₁-Fe₁ ナノ粒子をテンプレートシリカ粒子上に生成させる。その後、ナノ粒子の脱離・凝集を抑制するために、表面をシリカ層で被覆させる。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する。最後に表面と内部のシリカをアルカリ処理で除去し中空カプセル構造を得る。このシリカコート法は、超臨界 (高温・高圧) 処理を用いず、熱処理のみを使用するため、より簡易であり、量産化に適した合成プロセスを構築できる。

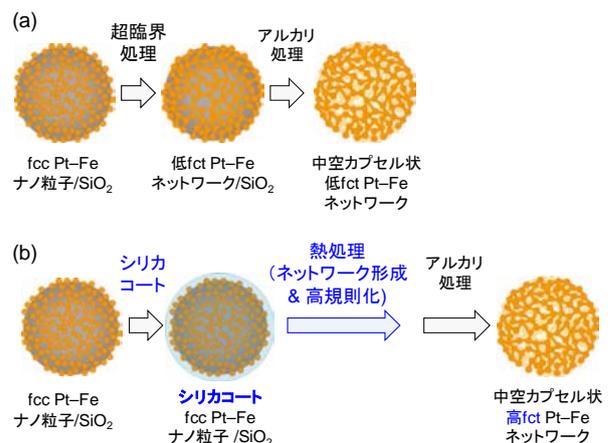


図 2. Pt 系ナノ粒子連結触媒の合成法。 (a) 高温高圧下の超臨界処理を用いる従来の合成法、(b) 熱処理のみで高規則度とネットワーク構造を形成するシリカコート法

従来の超臨界法では、Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の規則度は 40-50%程度であった。一方で、シリカコート法を用

いることで、70–80%の高規則度を達成した。さらに、高規則度の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は、高い負荷応答耐久性を示すことを実証した。そこで、2019 年度は、規則度の異なる Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を用いて、規則度が ORR 活性および負荷応答耐久性に与える影響を詳細に議論した。また、金属組成比の異なる Pt₁-Fe_x ナノ粒子連結触媒を新たに開発し、金属組成比が ORR 活性に与える影響を調査した。

さらに、シリカコート法は、ネットワーク形成の際に、表面をシリカ層で覆うため、ナノ粒子の脱離・凝集が抑制され Pt-Fe 以外の金属種に対してもナノサイズのネットワーク構造を形成し得る汎用性の高い合成法である。そこで、本研究では新たに Fe フリーの Pt 系ナノ粒子連結触媒の開発に取り組んだ。PEFC における膜電極接合体 (MEA) の耐久性を考えた場合、Fe イオンの溶出抑制は重要な技術である。その理由として、Fe イオンはフェントン反応の触媒となり、OH ラジカルを発生させるため、電解質材料 (電解質膜や触媒層アイオノマー) の分解を促進することが懸念される。Pt-Fe ナノ粒子連結触媒においては高規則化することで Fe イオンの溶出を抑制させるが、Fe フリーとすることで、Fe イオンの問題を完全に除くことが可能となる。そこで、本研究では、新たに Fe フリーの Pt、Pt-Co ナノ粒子連結触媒の開発にも取り組んだ。

2. 実験、結果及び考察

2. 1. Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒における規則度制御

図 2b に示すシリカコート法を用いて、規則度の異なる Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を合成した。まず、ポリオール反応によって、シリカテンプレート粒子 (直径 300 nm) 上に高密度に Pt₁-Fe₁ ナノ粒子を形成させる。その後、オルトケイ酸テトラエチルをシリカ源に用いて、触媒表面をシリカ層でコートする。そして、異なる温度 (500–700°C、H₂N₂ 雰囲気下、処理時間は 1 h で固定) で処理することで、規則度の異なるナノサイズのネットワーク構造を形成させた。最後にアルカリ処理によって、表面と内部のシリカを除去して、中空カプセル状の Pt₁-Fe_x ナノ粒子連結触媒を得た。

表 1 に異なる熱処理温度で合成した Pt₁-Fe_x ナノ粒子連結触媒の構造特性を示す。比較として、従来の超臨界処理法 (図 2a、超臨界エタノール処理、330°C、約 20 MPa) で合成した結果も示している。表 1 から、500 °C 以上の高温処理を施すことで、従来の超臨界処理法 (規則度 = 46%) よりも高い規則度 (58–76 %) を達成することが確認された。さらに、高温熱処理を用いても結晶子径は 10 nm 前後であり、ナノサイズの結晶子径を有することも確認された。続いて、図 3 に示す TEM 像から、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で形成された均一なカプセル構造が観察された。このことから、シリカコート法を用いることで、高い規則度とナノサイズのネットワーク

を形成することが示され、さらに熱処理温度を調整することで、異なる規則度の触媒合成にも成功した。

表 1. 異なる条件で合成した Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の構造特性

合成法	処理条件	結晶子径 (nm)	規則度 (%)
超臨界処理法	330 °C, ca. 20 MPa	7.4 ± 0.4	46 ± 3
	500 °C	7.9 ± 0.7	58 ± 4
シリカコート法	600 °C	10.7 ± 2.2	70 ± 3
	700 °C	15.7 ± 2.4	76 ± 4

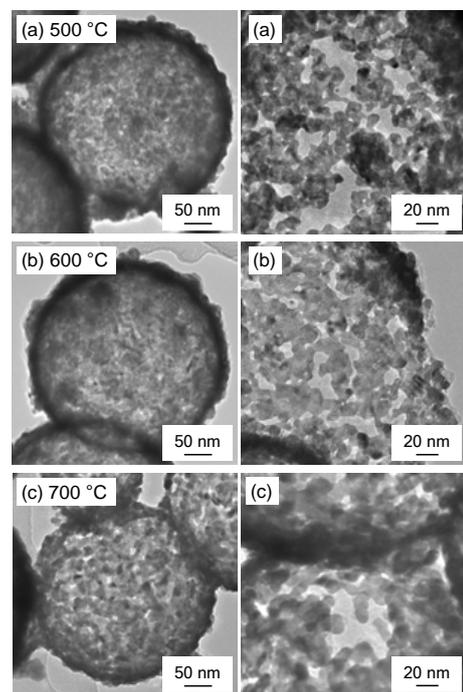


図 3. シリカコート法を用いて異なる熱処理温度 (500–700 °C) で合成した Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の TEM 像

続いて、作製した触媒の酸電解液 (0.1 M HClO₄ 水溶液) 中での ORR 活性・負荷応答耐久性評価を行った。まず初期の ORR 表面比活性 (Pt 表面積あたりの ORR 活性) は、いずれの Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒において、市販の Pt/C よりも 8–10 倍高いことが確認された。この高い触媒活性は、本触媒の構造的特徴であるカーボンフリーのナノ粒子連結ネットワーク構造が大きく貢献している (後述の Pt ナノ粒子連結触媒の結果を参照)。

次に、PEFC の標準プロトコル¹⁰ (60°C、0.1 M HClO₄ aq.、0.6 V ⇌ 1.0 V の電位サイクル) を用いた加速劣化試験によって、触媒の負荷応答耐久性を評価した。ここでは、超臨界処理法で合成した規則度 46%、シリカコート法で合成した規則度 58%、76% の 3 種類の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を用いた。図 4 に負荷応答サイクル数に対する 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

示している。前述したように、初期の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は Pt/C よりも高い ORR 活性を示し、負荷応答一万サイクル後においても Pt/C より高い活性のままである。一方で、規則度の低い Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は、負荷応答サイクルに対する活性の保持率が低く、規則度が高くなるに伴い活性保持率が高い傾向を示した。

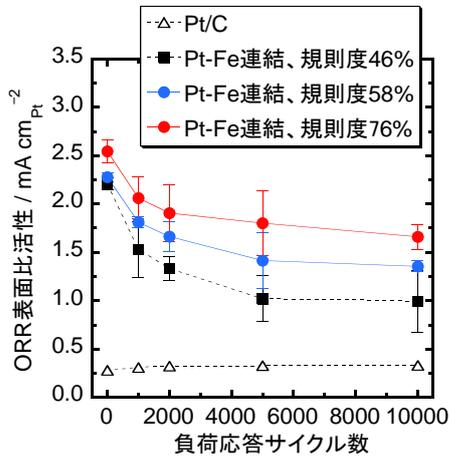


図4. 規則度の異なる Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の負荷応答耐久性. 60°C、酸電解液中での負荷応答サイクルに対する ORR 表面比活性の変化

この活性保持率の違いを調査するために、規則度 46%と 76%の触媒に関して、詳細な構造解析を行った。図 5A, 5B に示す TEM および STEM 像から、規則度に関係なく、負荷応答一万サイクル後もナノサイズのネットワークと中空カプセル構造を維持することが分かった。一方で、図 5C に示す EDX ラインマッピング測定結果から、規則度の違いにより、触媒内部に保持される Fe の量が大きく異なることが確認された。図 5 に示す Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒の初期は、Pt と同程度の Fe を有している。しかしながら、規則度の低い触媒では負荷応答一万サイクル後に Fe の量が 3 割程度まで減少していた。この Fe の顕著な溶出が触媒の表面構造を変化させ、ORR 表面比活性の大きな低下につながったと考えられる。一方で、規則度の高い触媒においては、負荷応答一万サイクル後も 8 割近い Fe を保持しており、原子レベルでの触媒構造の安定性が示された。以上の結果から、規則度の高い触媒は Fe の溶出を抑えることが分かり、負荷応答運転に対して高い ORR 活性を維持するためには高規則化が有効であることが実証された。

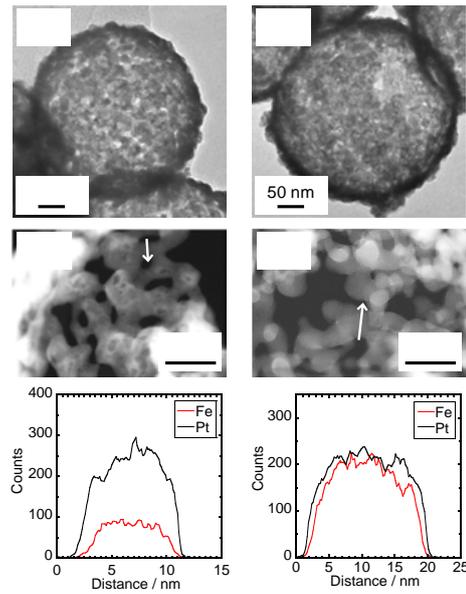


図 5. (a) 規則度 46%、または(b) 規則度 76%の Pt₁-Fe₁ ナノ粒子連結触媒における負荷応答一万サイクル後の触媒構造. (A) TEM 像、(B) STEM 像、(C) EDX ラインマッピング

2. 2. 金属種・組成の異なる Pt 系ナノ粒子連結触媒の開発

2. 2. 1. 金属組成比の異なる Pt₁-Fe_x ナノ粒子連結触媒の開発

本グループでは、従来の超臨界処理法を用いた取り組みにおいて、ナノサイズのネットワーク形成は金属種に依存することを確認している。特に、Pt-Fe を含む限られた金属種以外において超臨界処理時にナノ粒子の脱離や凝集が容易に起こり、良好なネットワークを形成できなかった。この問題に対して、シリカコート法は、ネットワーク形成における熱処理の際、シリカコート層がナノ粒子の脱離や凝集を抑制できる。そこで、シリカコート法の汎用性を実証するために、これまで作製できなかった Pt のみを用いた純 Pt ナノ粒子連結触媒の合成を行った。図 6 にシリカコート法(熱処理温度 500°C)で作製した Pt ナノ粒子連結触媒の TEM 像を示す。TEM 像から分かるように、シリカコート法を用いることで、Pt ナノネットワークで構成される中空カプセル構造を形成することに初めて成功した。

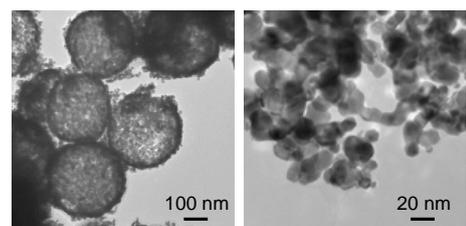


図 6. シリカコート法により作製した純 Pt ナノ粒子連結触媒の TEM 像

さらに重要な点として Pt ナノ粒子連結触媒は、Pt/C に比べて約 4 倍高い ORR 表面比活性を示した (図 7)。このことから、Pt ナノ粒子連結触媒と Pt/C の構造的な違いが ORR 活性に強く影響することが示唆された。即ち、本グループの触媒の特徴であるカーボンフリーのネットワーク構造は ORR 活性を大きく向上させる重要な要因であることが明らかになった。

続いて Fe との合金化の効果を議論するために、シリカコート法を用いて金属組成比 (Pt_1-Fe_x , $x = 3, 1, 1/3$) の異なる Pt_1-Fe_x ナノ粒子連結触媒を作製した。図 7 に示すように、 Pt_1-Fe_x ナノ粒子連結触媒の白金間結合 (Pt-Pt) 距離が ORR 表面比活性と強く相関があることが示された。このことから、 Pt_1-Fe_x ナノ粒子連結触媒は、カーボンフリーのネットワーク構造による約 4 倍の活性向上に加えて、Fe との合金化でさらに 2~3 倍活性が向上し、Pt/C よりも約 10 倍高い、優れた ORR 活性を発現することが示された。

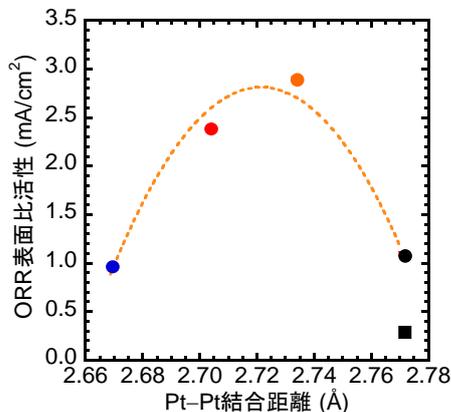


図 7. 市販 Pt/C と Pt_1-Fe_x ($x = 3, 1, 1/3, 0$) ナノ粒子連結触媒における ORR 表面比活性の比較

2. 2. 2. Fe フリーPt-Co ナノ粒子連結触媒の開発

前述した Fe を含む触媒は、溶出した Fe イオンがフェントン反応により OH ラジカルを生成し、電解質材料の劣化を引き起こす可能性がある。そこで本研究は、Fe フリーの Pt-Co ナノ粒子連結触媒の開発に取り組んでいる。Pt-Co ナノ粒子連結触媒は、従来の超臨界法では作製が困難であったが、シリカコート法を用いることで、初めてナノサイズのネットワーク構造 (図 8) を有する Pt-Co ナノ粒子連結触媒の作製に成功した。さらに、熱処理温度を変えることで、異なる規則度 (0~60%) の Pt-Co 連結触媒が得られた。規則度 58% の Pt-Co ナノ粒子連結触媒は、Pt/C よりも約 10 倍高い ORR 表面比活性を示した。現在、Pt-Co ナノ粒子連結触媒に関して、さらなる触媒構造の制御と触媒性能 (ORR 活性、負荷応答耐久性) の評価を進めている。

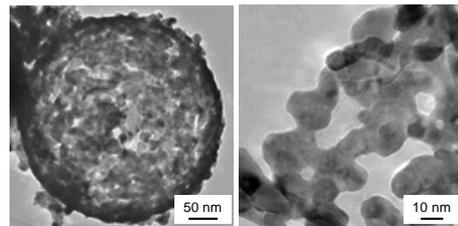


図 8. シリカコート法により作製した Pt-Co ナノ粒子連結触媒の TEM 像

3. まとめ及び今後の展望

本研究は、図 2b に示すシリカコート法で、高い原子配列規則度を有するカーボンフリーPt-Fe₁ ナノ粒子連結触媒を開発した。高い規則度により Fe の溶出は抑制され、高い負荷応答耐久性を有することを実証した。さらに、本触媒はカーボンフリーであるため、起動停止耐久性にも優れている。即ち、高い原子配列規則度とカーボンフリー構造を併せ持つ Pt-Fe₁ ナノ粒子連結触媒は、高い ORR 活性を示すだけでなく、従来の触媒では実現できなかった起動停止と負荷応答の両方の運転モード対して高い耐久性を示す。

さらに、シリカコート法を用いることで、従来の超臨界法では困難であった純 Pt ナノ粒子連結触媒の開発に成功した。Pt ナノ粒子連結触媒は、従来の Pt/C よりも約 4 倍高い ORR 表面比活性を示し、カーボンフリーのネットワーク構造は ORR 活性の向上に大きく寄与することが明らかになった。また、組成比の異なる Pt_1-Fe_x ナノ粒子連結触媒を開発し、適切な量の Fe と合金化することでさらに 2~3 倍 ORR 活性が向上することを示した。これらの結果は、ORR 触媒の構造を設計する上で非常に有用な知見である。

本研究は、異なる合金種を用いた Fe フリーの Pt-Co ナノ粒子連結触媒の開発にも初めて成功している。今後、Pt-Co ナノ粒子連結触媒に関するさらなる検討を行い、触媒構造 (規則度など) と触媒性能 (ORR 活性、負荷応答耐久性) の関係性を明らかにすることで、さらなる高性能化を図る。また、開発した Pt-Co ナノ粒子連結触媒は外部企業での評価を進めており、実用化への課題の抽出・改良にも取り組んでいる。今後も、本グループが開発した白金系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 L1₀ 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、日産アーク、山口 猛央

1. はじめに

固体高分子形燃料電池（Polymer electrolyte fuel cell: 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。¹⁻⁵ 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。⁶ 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ポリマー（poly-perfluorosulfonic acid: PFSA）を充填した膜厚 7 μm の非常に薄い電解質膜である。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、高いスルホン酸基密度を有するため、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。⁷⁻⁹

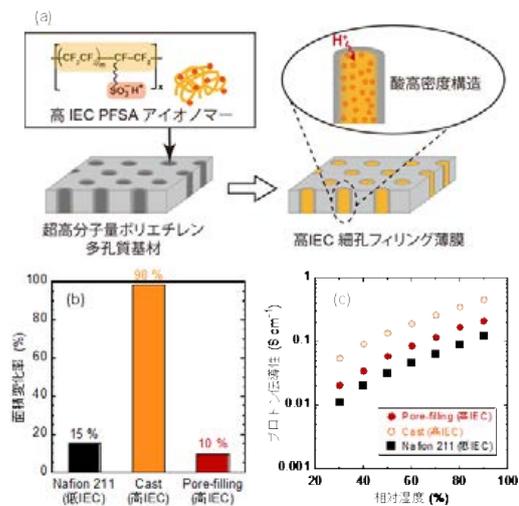


図 1. (a) ポリエチレン多孔質基材に高 IEC の PFSA ポリマーを充填した高 IEC 細孔フィリング薄膜の模式図。市販の低 IEC ナフイオン膜、高 IEC キャスト膜、高 IEC 細孔フィリング薄膜の (b) 湿潤時の面積変化率と (c) プロトン伝導性の湿度依存性

そこで、2019 年度は、日産アークと共同で、高 IEC 細孔フィリング薄膜の構造解析を行った。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理解することで、電解質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度運転での高い発電性能を達成している。⁶ さらに、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高 IEC 細孔フィリング薄膜の耐久性を評価し、従来のナフイオン膜よりも薄いにも関わらず、同程度の高い膜耐久性を有することを実証した。¹⁰ そこで、この高い膜耐久性を明らかにするために、試験後の膜の構造解析を行い、MEA 運転中における高 IEC 細孔フィリング薄膜の劣化機構を議論した。

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構造解析

市販ナフイオン膜に代表される PFSA キャスト膜はスル

ホン酸基が集合したチャンネル構造を有しており、そのチャンネル構造を介してプロトンを伝導することが知られている。しかしながら、高 IEC 細孔フィリング薄膜に関しては、ポリエチレン多孔質基材のマイクロな細孔内部に充填されたポリマー構造はこれまで不明であった。そこで、日産アークにおいて、クライオプラズマ集束イオンビーム (Cryo-PFIB) を用いて、冷却下で高 IEC 細孔フィリング薄膜の薄い切片を作製し、膜内部のナノ構造を TEM-EDX 測定から観察した。高 IEC 細孔フィリング薄膜は、高 IEC の PFSA ポリマーの溶液 (溶媒には、水/エタノール混合溶媒 (H₂O:EtOH = 2/1 重量比) を使用) 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ことで作製した。

図 2b, c に示す EDX マッピングから内部に充填した高 IEC の PFSA ポリマー由来の F, S 元素の分布が観察された。F 元素は PFSA ポリマーの主鎖骨格に由来し、S 元素は PFSA ポリマーのプロトン伝導を担うスルホン酸基に由来する。黄色の点線で囲んだ箇所が基材細孔に対応する部分であり、その細孔内部にはスルホン酸基が集合した構造 (S 元素が濃い部分) が観察され、充填ポリマーはチャンネル構造を形成することが示唆された。

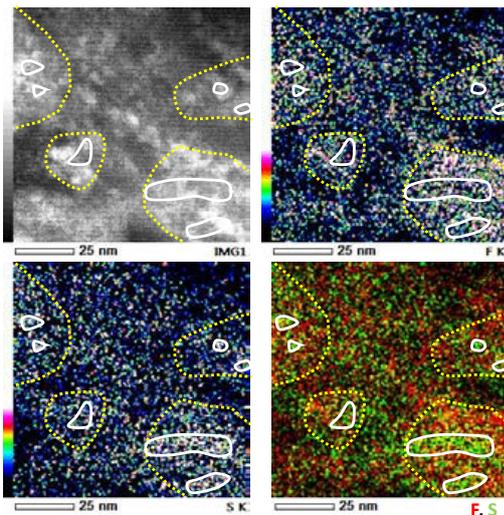


図 2. 高 IEC 細孔フィリング薄膜の膜内部における TEM-EDX 測定結果. (a) TEM 像, (b) F 元素と (c) S 元素の EDX マッピング. (d) F と S 元素のマッピングを重ね合わせた像

このように、日産アークとの共同研究において、細孔フィリング膜内部のマイクロ構造を解析することに成功した。また、2018 年度の研究報告で示したように、本研究は、細孔フィリング薄膜作製時の PFSA ポリマー溶液に用いる溶媒によってプロトン伝導性が異なることを明らかにしている。プロトン伝導性の違いは、細孔内部の PFSA ポリマー構造が異なるためと推測される。このことから、高 IEC 細孔フィリング薄膜の構造解析を引き続き進め、細孔内のプロトン伝導チャン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と良好な OCV 保持性能を実証してきた。6, 10 図 3b-d にこれまでの成果をまとめている。図 3a に示すように、高 IEC 細孔フィリング薄膜を用いた MEA は、低 IEC の市販ナフィオン膜 (Nafion 211、膜厚 25 μm) よりも高温低湿度環境で高い電池性能 (セル温度 80°C、ガス入口湿度を低湿度の 20% RH で運転) を発現する。膜 IR 損 (図 3b) 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。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。これは、細孔フィリング薄膜の低湿度での高いプロトン伝導性と高い水透過度に起因する。細孔フィリング薄膜は、ナフィオン膜よりも薄膜であるため、高い水透過度を有し、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 損の低減につながる。

さらに、細孔フィリング薄膜の発電条件下における化学耐久性を、110°C、30% RH における開回路電圧 (OCV) 保持試験によって評価した。市販ナフィオン膜を用いた MEA では、水素クロスオーバー電流密度が約 35 時間で劇的に増加し、それに伴い OCV が低下した。一方で、細孔フィリング薄膜では OCV が時間とともに緩やかに減少した。電解質膜劣化の目安となる水素クロスオーバー電流密度が初期値の 10 倍となる時間については、市販膜では 40 時間、細孔フィリング膜では 55 時間であったことから、細孔フィリング膜の方が薄膜であるにも関わらず、高い化学耐久性を有することが示された。

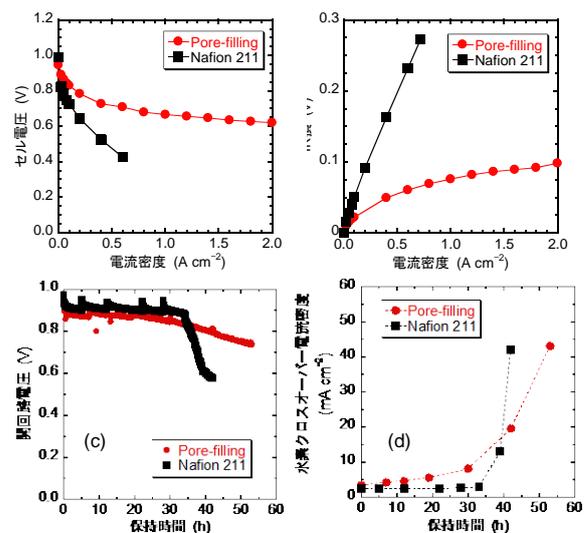


図 3. (●) 高 IEC 細孔フィリング薄膜及び (■) 低 IEC 市販ナフィオン膜 (Nafion 211) を用いた MEA の発電性能と OCV 保持耐久性. (a, b) 高温低湿度 (80°C, 20% RH) 運転における (a) 燃料電池発電性能と (b) 膜 IR 損. (c, d) 110°C, 30% RH での OCV 保持試験における (c) OCV と (d) 水素クロスオーバー電流密度の時間変化

そこで、2019年度はOCV保持試験前後の膜構造の解析を行い、膜劣化機構を議論した。図4aの膜断面SEM像で示すように、初期のナフィオン膜は29 μm の膜厚を有する。一方で、OCV保持試験後のMEA断面SEM像（図4b）から、膜厚は約6 μm まで大きく減少することが分かった。市販ナフィオン膜を用いたMEAでは、OCV保持試験中の膜の分解生成物に起因するフッ化物イオンの排出速度が大きく、膜自体が化学的に劣化し、膜厚が減少したと示唆された。細孔フィリング薄膜においては、図5a, cに示すように、OCV保持試験後も膜厚が保持されていることが確認された。さらに、OCV保持試験中のフッ素放出量も極めて少なかった。これは、図5b, dに示す膜のF元素マッピングからもサポートされており、細孔フィリング薄膜においてはOCV試験後のPFSAポリマーに起因するFの漏出は僅かであった。以上の結果から、従来のナフィオン膜と細孔フィリング薄膜は、MEA運転時に異なるメカニズムで劣化することが示唆された。

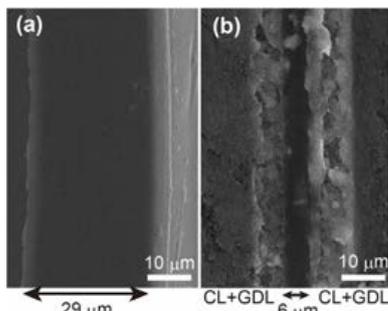


図4. (a) 市販ナフィオン膜の断面SEM像、(b) 110°C、30% RHでのOCV保持試験後におけるナフィオン膜を用いたMEAの断面SEM像

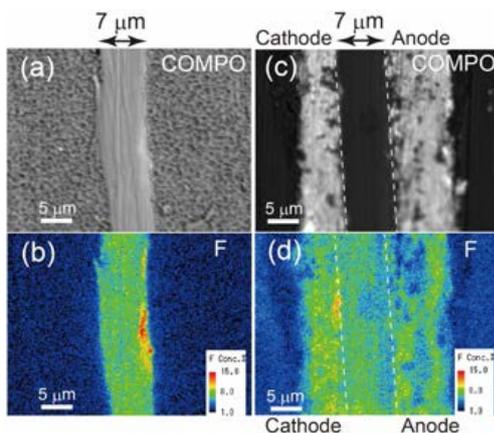


図5. (a, b) 高IEC細孔フィリング薄膜の断面SEM像とF元素マッピング、(c, d) 110°C、30% RHでのOCV保持試験後における高IEC細孔フィリング薄膜を用いたMEAの断面SEM像とF元素マッピング

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7 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が、細孔内部にプロトン伝導チャンネル構造（酸高密度構造）を有することを明らかにした。さらに、高IEC細孔フィリング薄膜を組み込んだMEAは、高温低湿度での高い発電性能に加えて、高いOCV保持（化学的）耐久性を有する。薄膜であるにも関わらず細孔フィリング薄膜において高い化学耐久性を示すのは、機械強度の高い超高分子量ポリエチレン多孔質基材を用いたためと考えられる。

このように、高IEC細孔フィリング薄膜は、従来膜では実現できなかった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の実用化に向けて、外部企業での評価を進めている。得られた結果から実用化に対する課題の抽出、改良を行うことで、次世代PEFCへの細孔フィリング薄膜の導入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. T. Ogawa, H. Ohashi, T. Tamaki, and T. Yamaguchi, "Proton Diffusion Facilitated by Indirect Interactions Between Proton Donors Through Several Hydrogen Bonds", *Chem. Phys. Lett.*, 731, 136627, **2019**.
6. 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**.
7. 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**.
8. 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**.
9. 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**.
 10. Y. Oshiba, M. Kosaka, and T. Yamaguchi, “Chemical durability of thin pore-filling membrane in open-circuit voltage hold test”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 44, 28996–29001, **2019**.

業 績

【原著論文】

1. Yuhei Oshiba, Meguru Kosaka, and Takeo Yamaguchi
“Chemical Durability of Thin Pore-filling Membrane in Open-circuit Voltage Hold Test”
International Journal of Hydrogen Energy, 44(54), 28996–29001 (2019).
2. Hidenori Kuroki, Keiichiro Onishi, Keiichi Asami, and Takeo Yamaguchi
“Catalyst Slurry Preparation Using a Hydrodynamic Cavitation Dispersion Method for Polymer Electrolyte Fuel Cells”
Industrial & Engineering Chemistry Research, 58(42), 19545–19550 (2019).
3. Hidenori Kuroki, Miyanishi Shoji, Ayaka Sakakibara, Yuhei Oshiba, and Takeo Yamaguchi
“Highly Stable Membrane Electrode Assembly Using Ether-Linkage-Free Spirofluorene-Based Aromatic Polyelectrolyte for Direct Formate Solid Alkaline Fuel Cells”
Journal of Power Sources, 438, 226997 (2019).
4. Takaya Ogawa, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi
“Proton Diffusion Facilitated by Indirect Interactions Between Proton Donors Through Several Hydrogen Bonds”
Chemical Physics Letters, 731(16), 136627 (2019).
5. Yoshiyuki Sugita, Takanori Tamaki, Hidenori Kuroki, and Takeo Yamaguchi
“Connected Iridium Nanoparticle Catalysts Coated onto Silica with High Density for Oxygen Evolution in Polymer Electrolyte Water Electrolysis”
Nanoscale Advances, 2(1), 171–175 (2020).

【総説】

6. 山口猛央
「細孔フィリング膜のシステム的な設計と展開」
成形加工, 31(12), 442–446 (2019).
7. 山口猛央、宮西将史
「固体高分子形および固体アルカリ型燃料電池の進化を支える高分子電解質膜の展開」
高分子, 69(3), 98–100 (2020).

【口頭発表】

【招待・依頼講演】

・国際学会

1. Yuhei Oshiba
“Design of Thin Pore-filling Polymer Electrolyte Membranes for Next-generation Fuel Cells”
International Conference on Separation Science and Technology (ICST2019), Kerala, India, December, 15th (2019).
2. Takeo Yamaguchi
“Systematic Membrane Design for Fuel Cells and Bio-inspired Materials”
International Conference on Separation Science and Technology (ICST2019), Kerala, India, December, 14th (2019).
3. Yuhei Oshiba
“Systematic Design of Thin Pore-filling Polymer Electrolyte Membranes for Next-generation Fuel Cells”
PSRT Lecture Series-2 at CUSAT, Kerala, India, December, 13th (2019).
4. Takeo Yamaguchi
“Systematic material design for energy applications”
International Conference on Energy and Environment (iCEE 2K19), Kerala, India, December, 12th (2019).
5. Takeo Yamaguchi
“Hydrogen Economy and Systematic Material Design for Energy Applications”
International Conference on Advanced Functional Materials (ICAFM 2019), Kerala, India, December 9th (2019).
6. Takeo Yamaguchi
“Systematic Membrane Design for Fuel Cells, Bio-inspired Membranes and Anti-fouling Membranes for water purification”
MIRAI short course for PhD, Lund, Sweden, November 18th (2019).
7. Takeo Yamaguchi
“Necessity of hydrogen society and systematic material design for fuel cells and water electrolysis”
18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCHE 2019), Sapporo, Japan, September 24th (2019).

8. Takeo Yamaguchi
 “Systematic material design for fuel cells, water electrolysis, bio-inspired membranes, and forward osmosis processes”
Seminar at National Taiwan University of Science and Technology, Taiwan, China, September 3rd (2019).
9. Takeo Yamaguchi
 “Highly durable aromatic anion exchange membranes and direct formate solid alkaline fuel cells”
12th conference of the Aseanian Membrane Society (AMS 12), Jeju, Korea, July 3rd (2019).
- ・国内学会
10. 山口猛央
 「2050 年から考えるエネルギー・医療・水技術～水素・燃料電池材料、Point of Care、水処理膜～」
 第 2 回ナノ・マイクロ計測化学セミナー、東北大学、宮城、2019 年 10 月 4 日
11. 山口猛央
 「エネルギー・水技術の将来展望 ～水素・燃料電池および正浸透海水淡水化技術の未来～」
 食品膜・分離技術研究会第 31 回春季研究例会、川口、埼玉、2019 年 6 月 13 日
- (一般講演)
- ・国際学会
12. Hidenori Kuroki, Shoji Miyaniishi, Takanori Tamaki, Sankear Sasidharan, Gopinathan M. Anilkumar, and Takeo Yamaguchi
 “Highly Durable Membrane Electrode Assembly Using Carbon-Free Connected Platinum–Iron Catalyst for Direct Formate Solid Alkaline Fuel Cells”
18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019), Sapporo, Japan, September 24th (2019).
13. Yu Imura, Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi
 “Highly Active and Durable Carbon-Free Connected Platinum–Iron Catalyst with an Enhanced Chemical Ordering Structure for Oxygen Reduction Reaction in PEFCs”
18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019), Sapporo, Japan, September 24th (2019).
14. Liao Qiancheng, Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi
 “Development and Structural Control of Carbon-Free Connected Platinum–Cobalt Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in PEFCs”
18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019), Sapporo, Japan, September 24th (2019).
15. Yoshiyuki Sugita, Takanori Tamaki, Hidenori Kuroki, and Takeo Yamaguchi
 “Carbon-Free Connected Ir Nanoparticle Catalysts for Oxygen Evolution Reaction in Polymer Electrolyte Water Electrolysis”
18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019), Sapporo, Japan, September 26th (2019).
16. Takeo Yamaguchi
 “Systematic Material Design and Development for Fuel Cells and Water Electrolysis”
RWTH - Tokyo Tech Joint Workshop on Sustainable Energy, Aachen, Germany, May 22nd (2019).
- ・国内学会
17. 黒木秀記、大西慶一郎、浅見圭一、山口猛央
 「流体力学的キャビテーション分散法を用いた触媒スラリーの調製と PEFC 発電性能」
 化学工学会第 85 年会、関西大学、大阪、2019 年 3 月 17 日
18. 大柴雄平、小坂恵夢、山口猛央
 「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を用いた膜電極接合体の化学耐久性評価」
 化学工学会第 85 年会、関西大学、大阪、2019 年 3 月 17 日
19. 井村悠、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央
 「シリカコート法による PEFC 用 Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の構造制御と酸素還元特性の向上」
 化学工学会第 85 年会、関西大学、大阪、2019 年 3 月 16 日
20. 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-Ru ナノ粒子連結触媒の開発」
 化学工学会第 85 年会、関西大学、大阪、2019 年 3 月 15 日
21. Liao Qiancheng, Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi
 “Connected Pt-Co Catalysts Possessing Chemically Ordered Structures for Improved Oxygen Reduction Performances”
 化学工学会第 85 年会、関西大学、大阪、2019 年 3 月

【研究開発部】高効率燃料電池開発

15 日

22. 黒木秀記、藤田遼介、田巻孝敬、山口猛央
「固体高分子形燃料電池における高活性・高耐久カーボンフリー白金合金ナノ粒子連結触媒の開発」
第8回 JACI/GSC シンポジウム、東京国際フォーラム、
東京、2019 年 6 月 24 日
23. 大柴雄平、戸松仁、小坂恵夢、山口猛央
「高温低湿度作動に向けた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と電池特性評価」
第8回 JACI/GSC シンポジウム、東京国際フォーラム、
東京、2019 年 6 月 24 日

【特許】

- (1) 国内特許出願 1 件