

山口「高効率次世代燃料電池」プロジェクト

研究概要集

平成 29 年 3 月 13 日

プロジェクトリーダー 山口 猛央
公益財団法人 神奈川科学技術アカデミー

山口「高効率次世代燃料電池」プロジェクト

研究概要集

平成 29 年 3 月 13 日

プロジェクトリーダー 山口 猛央

公益財団法人 神奈川科学技術アカデミー

目次

I. プロジェクト総括

1. 基本構想	1
2. 全体計画と遂行方針	2
3. 研究体制と組織	7
4. 研究成果の概要	8
5. 課題と今後の展望	17
6. 業績	19
7. プロジェクト参加者一覧	31

II. 研究成果の詳細

超格子構造を有する高活性・高耐久白金合金ナノ粒子触媒の開発	33
超格子白金合金触媒を用いた PEFC 用高耐久膜電極接合体の開発	37
新規カーボンフリー触媒層材料：白金合金ナノ粒子連結触媒の開発	41
Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の構造制御および精密構造解析	44
高出力化へ向けたカーボンフリーPtFe カプセル触媒層の構造制御	49
酸高密度構造を有する新規電解質膜の開発	52
超高密度集積型新規無加湿プロトン伝導体の創製	57

総括

1. 基本構想

本プロジェクトは、平成 23 年 10 月より実施した戦略的研究シーズ育成事業の成果をさらに展開し、低白金、広湿・広湿・広電流密度で運転できる固体高分子形燃料電池（PEFC）の創生を目指した取り組みである。

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℃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。本プロジェクトでは、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・開発を行った。

2. 全体計画と遂行方針

本事業では、デバイスにとって真に必要な材料機能を分子・ナノ・メソ・マクロと系統的に設計し、触媒・触媒層と電解質膜の協奏的開発（図1）を進めた。そして、開発した材料をコーディネートさせ新しい性能をデバイス全体として発現することで、広い温度・湿度・電流密度領域で高い性能を示す次世代の高効率燃料電池の実現を目指した。以下の各項目を重点項目として研究開発を実施した。

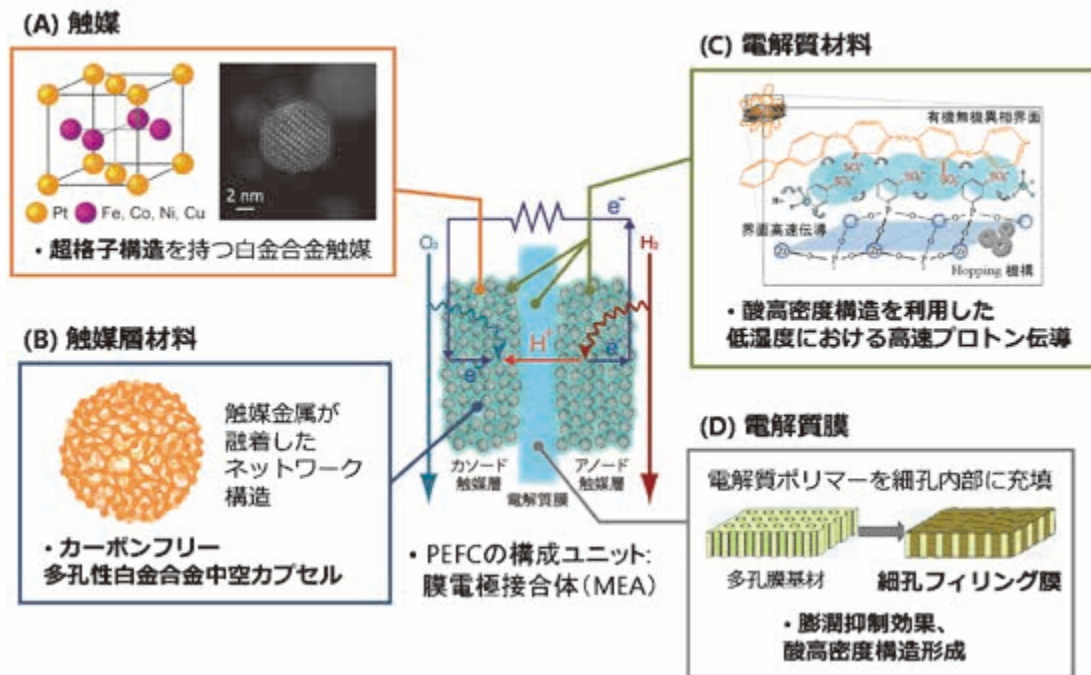


図1. 本プロジェクトのコンセプト ～触媒・触媒層と電解質膜の協奏的開発～

研究項目 A：新規触媒層材料の開発

A-1. 超格子構造を有する白金合金ナノ粒子触媒の開発

PEFC の普及拡大へ向けて、触媒の白金使用量の低減、酸素還元活性や耐久性の向上が強く求められている。我々は、白金に、鉄、コバルト、ニッケル、銅などの安価な金属を挿入し、規則的に配列した超格子構造に着目し、新規触媒開発を行った。白金と合金化する金属種や組成比を変更し、触媒構造が耐久性や酸素還元反応（ORR）活性に与える影響を系統的に調査した。触媒の精緻な構造解析は、株式会社日産アークとの共同研究により実施し、触媒構造と活性の関係性を議論した。

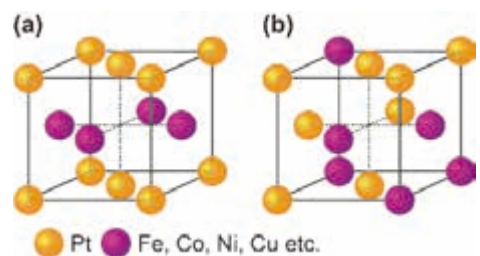


図2. (a) 規則（超格子）構造、(b) 不規則構造を持つ白金合金触媒の格子構造

A-2. 白金合金ナノ粒子連結カプセル触媒の開発

本項目では、既存の触媒材料とは大きく構造の異なる白金合金ナノ粒子連結カプセル触媒の開発に取り組んだ。既存の触媒は白金または白金合金ナノ粒子をカーボン上に担持した構造であるのに対し、我々の新規触媒は、白金合金ナノ粒子が連結したネットワークで構成される多孔性中空カプセル（図3）である。そのナノ粒子連結ネットワークは、ナノサイズの結晶子径で電子伝導性を持つためカーボン担体を必要としない。

カーボン担体の除去は、燃料電池の起動停止運転時に生じるカーボン腐食による性能低下を回避できるため、高耐久化が実現できる。また、触媒層内で最も体積を占めるカーボン担体の除去は、触媒層を極端に薄くできる。極薄の触媒層となれば、燃料ガスの物質移動律速は大幅に低減でき、高い電流密度での運転が可能になると期待される。本項目では、白金鉄（Pt-Fe）ナノ粒子連結カプセルの燃料電池触媒としての有用性を実証し、さらに構造制御を行い、本触媒の特徴的な構造（ネットワークや中空構造）が ORR 活性に与える影響を議論した。また、株式会社日産アークとの共同研究により精密な構造解析と触媒表面での酸素種吸着挙動の評価を実施し、Pt-Fe ナノ粒子連結触媒における ORR 活性向上の要因解明へアプローチした。一方で、項目 A-1 で得られた超格子ナノ粒子触媒の知見から、更なる高活性・高耐久化を目指し、異種金属を用いた白金合金ナノ粒子連結触媒の開発にも着手した。

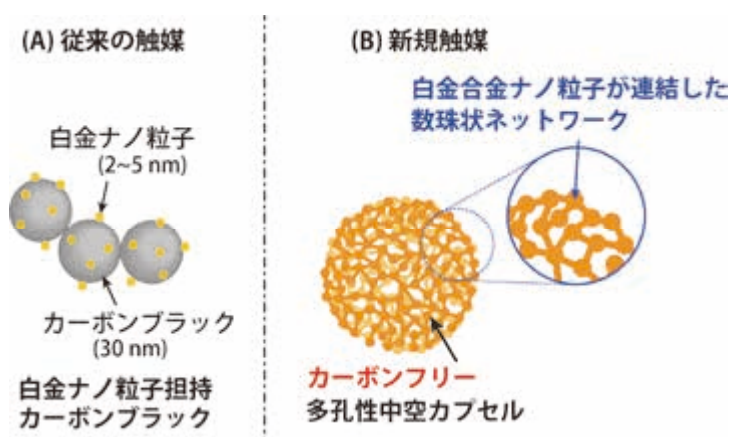


図 3. (A) 従来の白金ナノ粒子触媒、(B) 白金合金ナノ粒子が連結した中空カプセル触媒の模式図

研究項目 B：新規電解質材料の開発

本研究グループは、スルホン酸基が高密度に密集した構造（酸高密度構造）を持つ無機ナノ粒子と電解質ポリマーの異相界面（図4）でプロトンが高速伝導する現象を発見した。この現象は、有機無機異相界面を模した量子化学計算においても確認されており、異相界面で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とを示している。本項目では、分子設計に基づき、単一の素材での酸高密度構造の構築を行い、水の少ない低湿度環境での高いプロトン伝導性の実現を目指した。

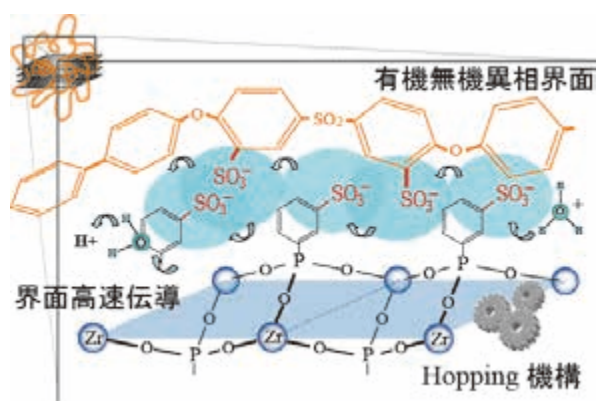


図 4. 有機無機異相界面における酸高密度構造

B-1. ナノ相分離構造を基盤とした新規含ヘテロ芳香族系高分子の開発

本研究グループで発見した酸高密度構造を単一の材料で実現するために、本項では、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、親水性および疎水性ユニットの集積構造形態をナノレベルで制御した新規な含ヘテロ芳香族系高分子材料の開発を推進した。具体的には、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ヘテロ芳香環（ベンゾチアジアゾール環:BT およびチアゾロチアジアゾール環:TT）に着目し、これらユニットをスルホン化フェニル・エーテル・スルホン系ポリマー（SPES）の疎水部、または親水部に導入した新規ポリマー（図5）の構築である。

一方で、酸高密度構造を発現させる新たな手法として、加熱変換型電解質ポリマーの分子設計を行った。具体的には、高効率な固相反応（e.g., 簡便加熱処理によるレトロ Diels-Alder 反応）を利用して、疎水性アントラセン骨格の π - π 相互作用を制御した新規電解質膜（図6）の構築である。

上記の電解質ポリマー群を構築し、新たなデザインコンセプトを提案するとともに、高温低湿度条件下での高いプロトン伝導性を目指した。

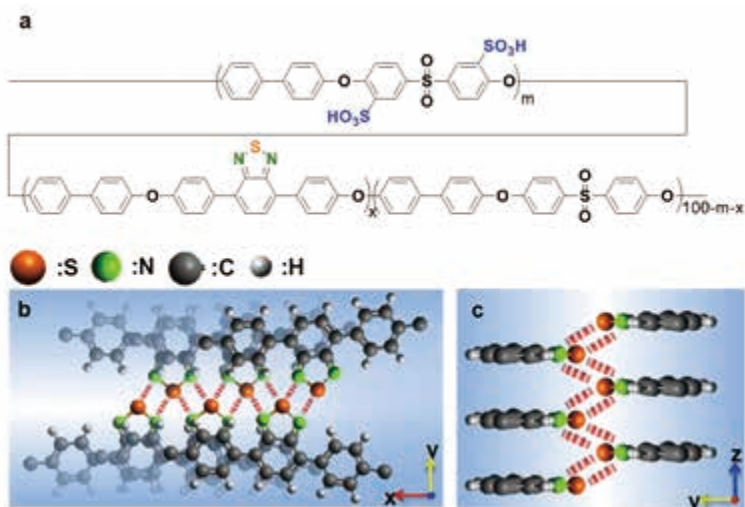


図5. (a) 新規含ヘテロ芳香族系高分子 (BT-SPESs) の分子構造と (b,c) ヘテロ原子間相互作用の模式図

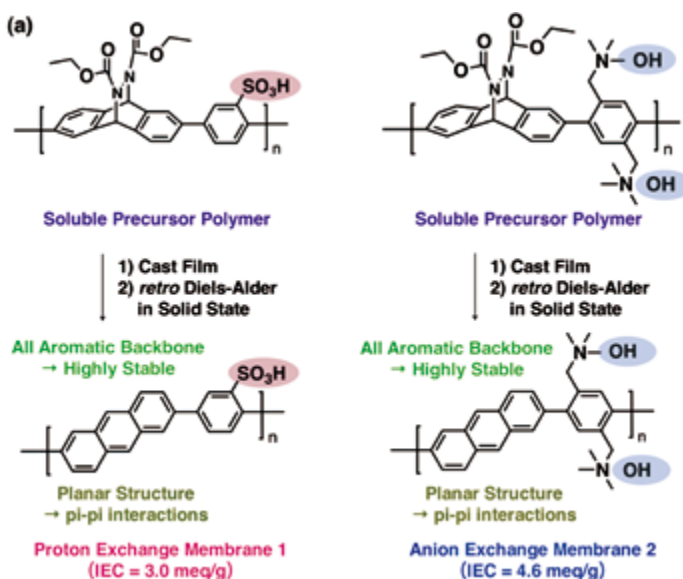


図6. 高効率な固相反応と π - π 相互作用を利用した新規全芳香族系電解質ポリマー 1 及び 2 の分子構造

B-2. 酸高密度構造を目指した細孔フィリング電解質膜の構築

本研究グループが開発した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。本項目では、粘弾性相分離法を用いることで細孔構造を制御した耐熱性の高いポリイミド多孔質基材の構築と、高いイオン交換基容量 (Ion exchange capacity: IEC)

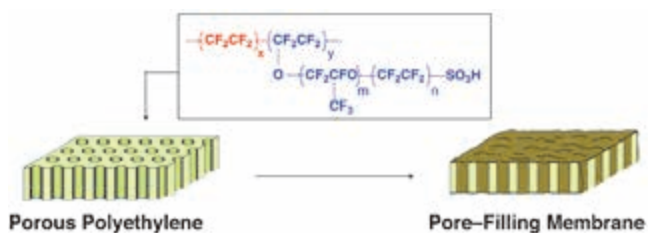


図7. 極薄多孔質基材に高 IEC アイオノマーを充填した新規細孔フィリング電解質膜の模式図

を有する電解質ポリマーを充填させた細孔フィリング電解質膜の開発を推進した。また、高温・低湿度運転を行う上で、燃料電池全体の水管理は非常に重要であり、電解質膜の薄膜化は、拡散距離が短くなることから水透過を促進し、アノード・カソード触媒層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。そこで、高温低湿度運転を目指し、厚みが数ミクロンの多孔質基材へ、高 IEC を有する電解質ポリマーを充填した新規極薄細孔フィリング電解質膜（図 7）の開発を行った。

B-3. 自己集合を利用した無加湿・高温型新規プロトン伝導体の構築

自己集合を制御した明瞭なナノ複合構造の構築は、特異な物理的・化学的性質を分子レベルで探求する観点から非常に重要な研究分野であり、プロトン伝導体のような機能性材料の分野に、新たなデザインコンセプトをもたらす魅力的な可能性を秘めている。そこで本事業では、急角度に捻れた立体構造を有する分子末端へ、水素結合部位を導入した新規な支持媒体（分子フェンス）を設計し、不揮発性プロトンキャリアとの自己集合を誘発することで、均質かつ高密度に分離集積化した無加湿・高温型プロトン伝導体（図 8）の構築を行った。

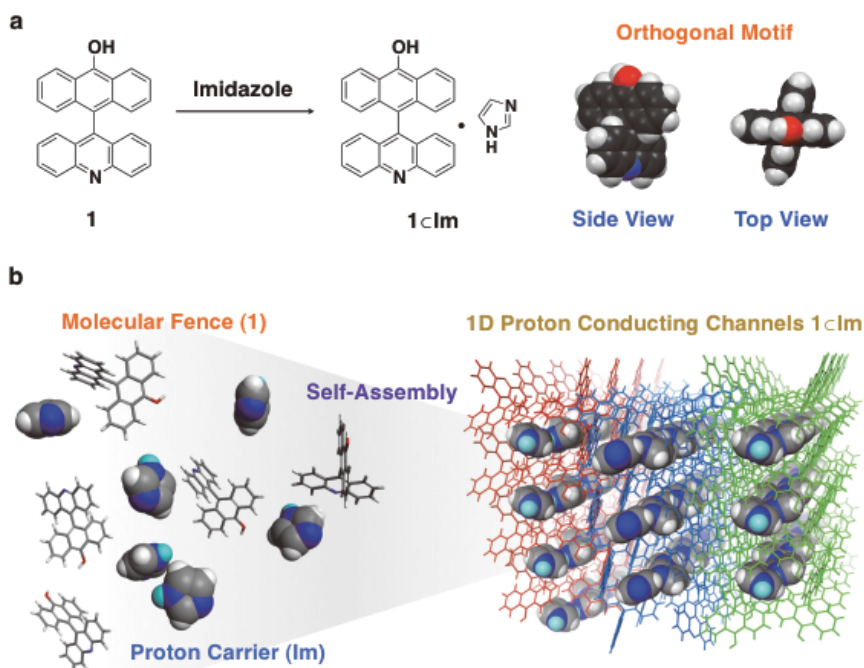


図 8. (a) 分子フェンス 1 の分子構造. (b) 1 とイミダゾール分子（プロトンキャリア）との自己集合により、一段階で構築された均質かつ高密度なプロトン伝導チャンネルの模式図

研究項目 C：新規 MEA の開発と燃料電池発電

研究項目 A, B で開発した触媒、電解質膜をコーディネートすることにより、高い性能を示す燃料電池膜電極接合体（Membrane-electrode-assembly: MEA）の開発を進め、構造解析、電気化学測定、電池試験で得られた結果を触媒層・電解質膜開発へフィードバックさせ、高効率燃料電池の実現のための材料設計・開発指針の獲得を行った。

C-1. 超格子ナノ粒子触媒を用いた高耐久 MEA の開発

項目 A-1 において開発した超格子構造を有する白金合金ナノ粒子触媒は、酸溶液中で高い ORR 活性と優れた耐久性を両立することを実証した。(詳細は研究成果の概要で記載する) 一方で、PEFC のキーコンポーネントは、電解質膜の両サイドに電極(触媒層・拡散層)を接合させた MEA であり、MEA 内部では、触媒反応、物質移動などの様々な現象を経て電池性能を発現している。そのため、触媒単体の性能評価では十分ではなく、実際に MEA に組み込んだ評価が必要不可欠である。特に MEA の耐久性は、本事業で開発した PtFe, PtFeCu といった鉄を含む触媒において、Fe がイオンとして溶出した際に生じるフェントン反応が OH ラジカルを生成し、電解質膜やアイオノマーの劣化を促進する可能性がある。そのため、超格子ナノ粒子触媒の実用性を検証するために、MEA を用いた発電性能や MEA 全体での耐久性を議論した。ここでは、図 9 で示すように、超格子触媒の中で最も高い耐久性を持つ PtFeCu 超格子触媒を用いて MEA を作製し、燃料電池試験、電気化学測定評価を行った。また、触媒と膜の各々の加速耐久性試験を実施し、耐久性試験前後の性能と構造を詳細に観察することで、Fe 含有触媒が MEA の耐久性に及ぼす影響を議論した。

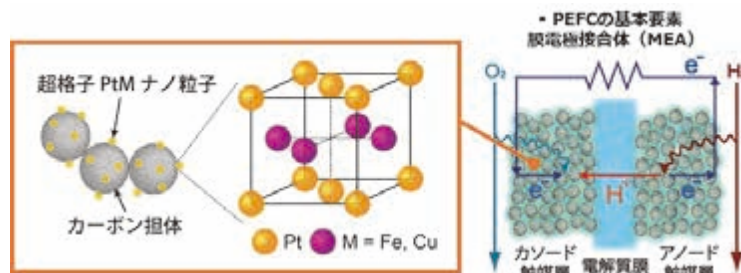


図 9. 超格子白金合金ナノ粒子触媒を用いた MEA の模式図

C-2. 白金合金ナノ粒子連結カプセル触媒を用いたカーボンフリー触媒層の開発

本項目では、上述した白金合金ナノ粒子連結カプセル触媒を用いたカーボンフリー触媒層を MEA 化し、燃料電池発電試験、耐久性評価を行い、次世代の燃料電池触媒層材料としての有用性を実証した。一方で、PEFC の MEA 内部では、触媒反応や、燃料ガス、プロトン、電子の移動も起こっており、触媒活性に加えて、触媒層内部での酸素ガスの物質移動抵抗も電池性能に大きく影響する。酸素ガスの物質移動過程には触媒層の構造が非常に重要である。本プロジェクトで開発したカーボンフリー触媒層は、図 10 に示すように、白金ナノ粒子担持カーボン触媒を用いた従来の触媒層とは構造が大きく異なり、これまでとは異なる構造最適化が必要である。そこで、PtFe カプセルを用いたカーボンフリー触媒層のナノ構造制御を行い、発電特性との関係性を明らかにすることで、燃料電池の高出力化の弊害となっている物質移動抵抗を低減する触媒層構造の設計指針獲得を目指した。

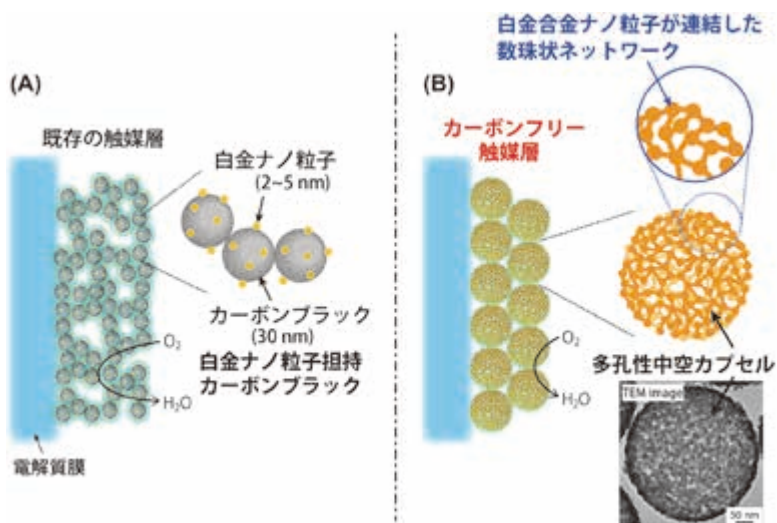


図 10. (A) 白金ナノ粒子担持カーボンを用いた従来の触媒層、(B) 白金合金ナノ粒子連結カプセルを用いた新規カーボンフリー触媒層の模式図

C-3. 細孔フィリング薄膜を用いた高温低湿度環境下での発電特性

高温かつ低湿度での燃料電池運転を目指し、現在広く用いられている Nafion 膜より 2 倍高いスルホン酸基密度 (IEC) を有する電解質ポリマーを多孔質膜細孔内部に導入した細孔フィリング電解質膜を用いた MEA 作製および低湿度下での燃料電池運転を行った。ここでは、カソード側で生じる生成水のアノードへの透過を促進させ、MEA を全体での水管理を行うために、厚さ 7 μm の極薄の細孔フィリング膜を用いた。Nafion 膜の厚さ 25 μm と比べて非常に薄く、低湿度下での高出力運転が期待できる膜である。

研究項目 D：細孔フィリング膜技術基盤の確立と他エネルギー分野への展開

D-1. 高い水蒸気透過性を示す細孔フィリング膜の開発

本項では、細孔フィリング膜技術の新たな展開として、業務用ロスナイ等のエアコン等の全熱交換型換気設備に必要な熱移動や水透過性、空気遮断性能を満たす細孔フィリング膜の開発を進めた。図 11 に示すように、全熱交換型換気設備は、排気中の顕熱 (温度) や潜熱 (湿度) を給気へ回収させる換気設備であり、室内の二酸化炭素を外へ排出すると同時に全熱 (顕熱と潜熱) を回収できるため、省エネルギー性が期待される。

この省エネルギー性は、デバイスの心臓部となる伝熱板材料の性能に強く依存する。現在伝熱版材料に用いられている特殊加工紙は水蒸気透過性が高いものの、二酸化炭素阻止性が低い問題点がある。そこで、特殊加工紙に代わり、細孔フィリング膜を適用させ、空気透過は抑制し、水だけを透過する膜の開発を目指した。

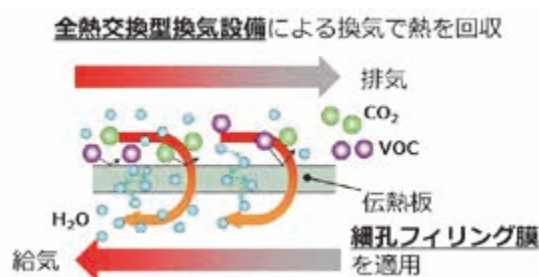


図 11. 全熱交換型換気設備の伝熱板への細孔フィリング膜の適用例

3. 研究体制と組織

本プロジェクトは、東京工業大学すずかけ台キャンパス内の実験室 (J3 棟 208 号室) を中心拠点として、2013 年度より 4 年間、次世代の高効率燃料電池の実現へ向けた取り組みを実施した。

本事業は、東京工業大学、科学技術創成研究院、化学生命科学研究所の山口猛央教授プロジェクトリーダーの元、黒木秀記サブリーダーを含む常勤研究員 (延べ 5 名)、非常勤研究員 (延べ 3 名)、研究協力員 (延べ 12 名) が一丸となり研究開発に邁進した。

研究を遂行する上で必要な電気化学評価装置、各種分析装置などは、同キャンパス内の山口研究室および東京工業大学の分析支援部門が保有するものを利用した。さらに、原子・ナノレベルでの精密な構造解析や材料特性の機構解明は、独自の高度な技術を保有する株式会社日産アークとの共同研究で実施した。株式会社日産アークとは定期的に連絡会を行い、密に連携して研究を遂行した。また、東京工業大学化学生命科学研究所の田巻孝敬講師、物質理工学院の北本仁孝教授から助言をいただき、触媒・触媒層材料の設計開発を進めた。企業との連携や特許出願は、有田正司科学技術コーディネーターのサポートを受けた。本事業で開発した材料の実用化の可能性を検証するために、外部企業による評価も開始している。

4. 研究成果の概要

研究項目 A-D における研究成果の概要を下記に示す。(詳細は各研究員の報告書を参照) 本事業では多くの有益な成果の獲得に成功しており、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。また、開発した触媒層材料(超格子触媒、白金合金ナノ粒子連結触媒)、電解質材料(含ヘテロ芳香族ポリマー、低 EW 細孔フィリング薄膜)の権利化へ向けた特許出願も行った。(詳細は業績の項を参照)

研究項目 A : 新規触媒層材料の開発

A-1. 超格子白金合金ナノ粒子触媒の開発

金属前駆体とカーボン担体を混合した粉体を 800°C 程度の高温、H₂/N₂ 雰囲気下で熱還元を行うことで、面心正方規則構造 (face-centered tetragonal; fct) である L1₀ 型超格子構造を有する白金合金ナノ粒子触媒の合成に成功した。本手法は、1 ステップでナノ粒子形成と超格子化が可能であり、簡便な汎用性の高いプロセスである。また、合成時の焼成温度を下げると、不規則構造の面心立方構造 (face-centered cubic; fcc) が得られ、焼成温度によって格子構造の制御が可能であることを示した。様々な金属種で超格子白金合金ナノ粒子を合成し、回転ディスク電極を用いて酸溶液中での酸素還元反応 (ORR) 活性および白金劣化を加速する負荷応答耐久試験 (FCCJ プロトコルに準拠) を実施した。一例として、図 12 (A) に PtFeCu 三元系触媒の結果を示す。規則配列 (超格子) 構造を持つ fct-PtFeCu 触媒は、不規則構造の fcc-PtFeCu よりも高い触媒活性と耐久性を両立することが分かった。さらに、図 12 (B) に示すように、fct-PtFeCu は Cu を含まない fct-PtFe や fct-PtFeCo 触媒よりも負荷応答サイクルに対する電気化学活性表面積 (ECSA) や ORR 質量活性の減少率が小さく、高い耐久性を有することが示された。STEM-EDX 線分析を用いた触媒の構造解析から、酸への溶解性の指標であるイオン化傾向が小さい元素である Cu と合金化させ超格子化することで、Cu の溶出抑制に加えて、Fe の溶出も抑えられることが分かり、この溶出抑制が耐久性向上につながったと示唆された。

さらに、本事業では、超格子触媒の高い酸素還元反応活性の要因を調査するために、Spring-8 を用いた *in-situ* XAFS 測定を実施した。(日産アークとの共同研究) 超格子構造を有する PtFeNi 触媒は、市販の Pt 触媒よりも ORR 表面比活性が約 4 倍高い。*In-situ* XAFS 測定から、

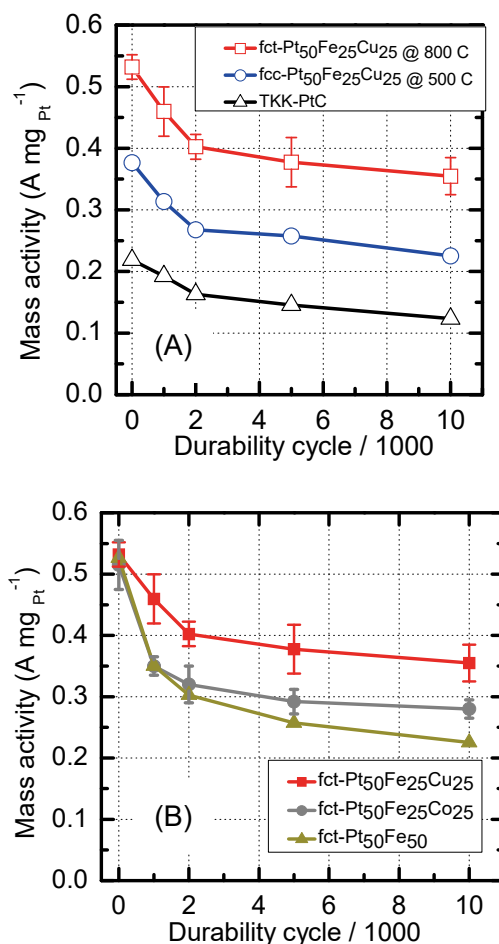


図 12. 酸溶液中、60°Cでの負荷応答耐久性評価。(A) 規則 fct-PtFeCu、不規則 fcc-PtFeCu、市販 Pt/C の負荷応答サイクルに対する質量活性の変化。(B) 異種金属を用いた超格子触媒の比較

超格子 PtFeNi 触媒の Pt-Pt 結合間距離は 2.70 ~ 2.72 Å であり、市販の Pt ナノ粒子触媒の 2.77 Å よりも短い結合距離であることが明らかとなった。既存の研究から、Pt-Pt 結合間距離 2.70 ~ 2.72 Å は、白金表面への酸素種の吸着エネルギーのバランスがとれた結合距離で、ORR 活性が最も高くなる最適点に近い。このことから、超格子 PtFeNi 触媒の高活性化の要因の一つとして、合金化および超格子化による表面構造の制御が ORR に対して適した酸素種の吸着挙動を示したと推測された。

以上の結果から、異種金属を用い超格子構造とすることで、原子レベルでの触媒構造を制御し、高い触媒活性と優れた耐久性を両立することに成功した。特に、高い耐久性は、規則的に配列した超格子構造が強く寄与することが示された。

A-2. 白金合金ナノ粒子連結カプセル触媒の開発

本項ではまず、従来触媒とは大きく構造の異なる白金合金ナノ粒子連結カプセルの燃料電池触媒としての有用性を検証した。ここでは、超格子構造を持つ fct-PtFe ナノ粒子連結カプセルを合成し（合成手法は研究成果の詳細を参照）、酸溶液中での回転ディスク電極を用いた評価から、fct-PtFe ナノ粒子連結カプセルは非常に高活性であり、市販の白金触媒と比べ、約 9 倍も高い ORR 表面比活性を有することが分かった。

fct-PtFe ナノ粒子連結カプセルの非常に高い触媒活性の要因を調査するために、カーボン粒子上に担持した fct-PtFe ナノ粒子触媒との比較を行った（図 13）。市販の Pt のみのナノ粒子触媒と比較して、fct-PtFe ナノ粒子触媒は 3~4 倍高活性であることが分かり、合金化と超格子化により活性が向上することが示された。一方で興味深いことに、fct-PtFe ナノ粒子連結カプセルは、fct-PtFe ナノ粒子よりもさらに 2~3 倍高い活性を示しており、この更なる活性向上はネットワーク構造に起因することが示唆された。

さらに、耐久性に関しても fct-PtFe ナノ粒子連結カプセルは非常に優れており、カーボン担体の腐食を加速する起動停止試験において、高い触媒活性を維持することを実証した。以上の結果から、PtFe ナノ粒子連結カプセルは、非常に高い ORR 活性と耐久性を有していることが分かり、カーボンフリーな燃料電池触媒層材料として有用であることが示された。

本研究では、fct-PtFe ナノ粒子連結カプセルの構造制御から、本触媒の特徴的な構造であるネットワーク構造と中空構造が ORR 活性向上に強く寄与することを明らかにしている。（研究成果の詳細を参照）また、日産アークとの共同研究で実施した精密な構造解析からも fct-PtFe ナノ粒子連結カプセルの新たな特徴が見出されている。In-situ XAFS 測定から、Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の Pt-Pt 結合間距離は 2.72 Å であり、市販の Pt ナノ粒子触媒の 2.77 Å よりも短く、また、Pt ナノ粒子と比べて Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の Pt-5d 空孔数は多く、電子状態に関しても違いが確認された。さらに、図 14 に示す球面収差補正 STEM を用いた構造解析から、Pt ナノ粒子は単結晶構造であるのに対し、PtFe ナノ粒子連結ネットワークは多

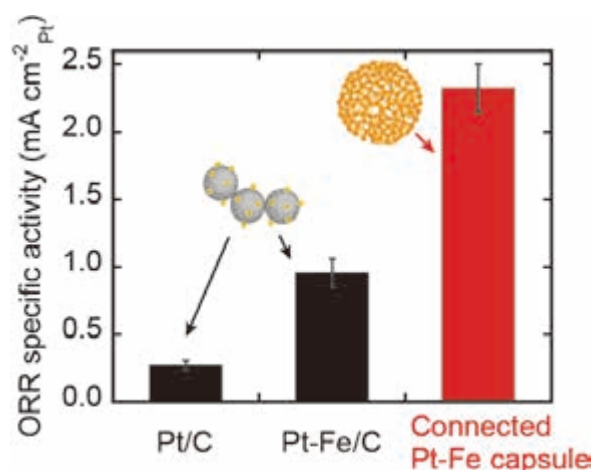


図 13. カーボンブラック上に担持させた白金ナノ粒子 (Pt/C) または白金鉄合金ナノ粒子 (PtFe/C) 触媒と、白金鉄ナノ粒子連結カプセル触媒の酸素還元反応に対する表面比活性

結晶で構成されることを見出した。

さらに、日産アークと連携し、電気化学 XPS (EC-XPS) を用いて、触媒表面での反応吸着種の解析も実施した。PtFe ナノ粒子連結触媒は、市販の Pt 触媒と比べ、水の酸化反応による白金酸化物の形成が少なく、一方で ORR に伴う酸素種の吸着量が多いことが明らかとなった。

以上の結果から、PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒の特徴的な構造であるナノ粒子連結ネットワーク、多結晶性、中空構造が ORR 活性向上に寄与している可能性が高い。また、これらの構造は、表面での反応吸着酸素種に影響を与え、ORR 活性向上に寄与していると推測される。

一方で、カプセル触媒の更なる高耐久化を目指し、項目 A-1 の知見から fct-PtFeCu 連結カプセルの合成を進めた。酸溶液中での電気化学測定から、fct-PtFeCu カプセルは fct-PtFe カプセルと同程度の高い ORR 活性を示し、金属の溶出を加速する負荷応答試験において耐久性の向上が確認された。fct-PtFeCu カプセルは、カーボンフリーでカーボン腐食の影響を受けず起動停止サイクルに強く、さらに Cu と合金化し超格子構造とすることで、Fe, Cu の溶出を抑え負荷応答サイクルにも優れた耐久性であるため、長期的に安定した燃料電池発電を実現し得る材料である。

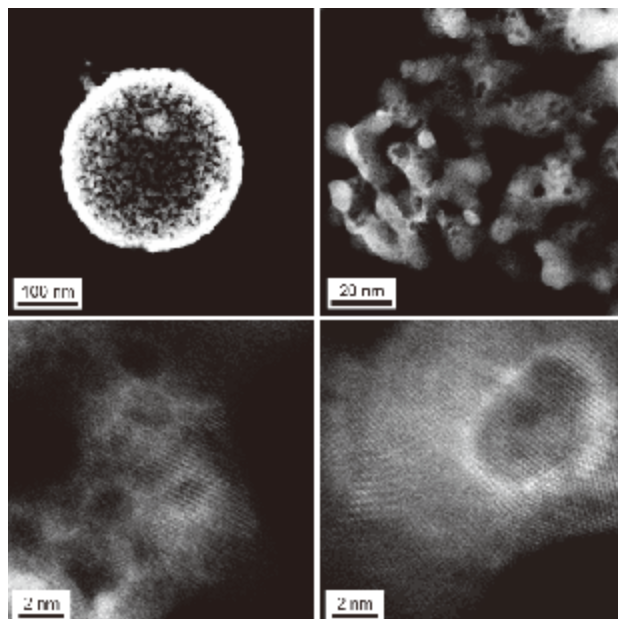


図 14. PtFe ナノ粒子連結カプセルの STEM 像

研究項目 B：新規電解質材料の開発

B-1. ナノ相分離構造を制御した新規含ヘテロ芳香族系電解質膜の開発

本項では単一の材料で、高次にイオン交換部位を集積させた酸高密度構造を構築するために、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 及びチアゾロチアジアゾール骨格: TT）に着目し、これらユニット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を開発した (2. 全体計画と遂行方針, 図 5)。得られた BT-SPES ポリマー群は、BT 導入量が僅か 0.1%~1%に関わらず、強い分子間相互作用に起因して、高い膨潤抑制能、耐熱性及び化学的安定性を有し、親水部と疎水部が明瞭に相分離した集積構造を与えることを見出した。

さらに FT-IR 測定より、BT-SPES 電解質膜は、スルホン酸基由来の伸縮振

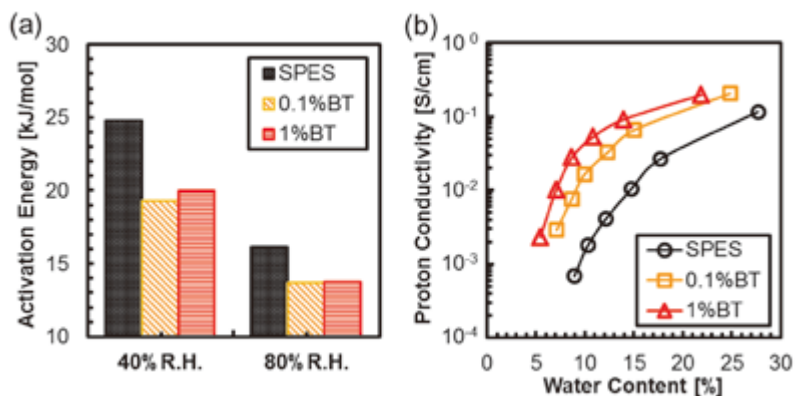


図 15. 新規含ヘテロ芳香族系電解質ポリマー (BT-SPES) の (a) 活性化エネルギー及び (b) プロトン伝導性 (80°C)

動が高波数側へシフトし、すなわち、弱い水素結合を有する酸高密度構造が促進されていることが示唆された。このようなナノ構造化に起因して、BT-SPES 電解質膜は、幅広い湿度領域 (30-95 %RH, 80°C) に渡って、良好なプロトン伝導性 (4-120 mS/cm) を示し、低い活性化エネルギーによって、高効率なプロトン輸送が進行していることが明らかになった (図 15)。

次いで、高い平面構造と強い S-S 相互作用を有する TT 骨格を SPES の疎水部に導入した TT-SPES ポリマー群は、BT-SPES ポリマー群と同様に、強力なヘテロ原子間相互作用に起因して、高い耐熱性と化学的安定性を示し、親水部と疎水部が明瞭に相分離した集積構造を与えるとともに、プロトン輸送部位である親水部のドメインを増大させることを見出した。またこのナノ構造化に起因して、TT-SPES 電解質膜は、広温・広湿度条件において、BT-SPES ポリマー群よりも良好なプロトン伝導性を示し、低い活性化エネルギーでプロトン輸送が進行することが明らかになった。

B-2. 酸高密度構造を目指した細孔フィリング電解質膜の構築

高温低湿環境下での燃料電池運転へ向けて、酸高密度構造を持ち、膨潤抑制能に優れた新規細孔フィリング膜の開発を行った。ここでは、充填するポリマーの溶媒種、焼成温度などの作製条件を検討し、厚みが数ミクロンのポリエチレン多孔質基材へ、高いスルホン酸基密度 (高 IEC) を有するパーフルオロ系電解質ポリマーを充填した極薄細孔フィリング電解質膜の作製に成功した。作製した細孔フィリング電解質膜は、湿潤した状態でもほぼ膨潤せず、優れた膨潤抑制能を有し、また、FT-IR の構造解析から、スルホン酸由来のピークの高波数側へのシフトが観察され、高酸密度構造を持つ可能性が示唆された。この効果に起因して、図 16 に示すように細孔フィリング電解質膜は、幅広い湿度領域 (20-90% RH, 80°C) に渡って、低 IEC の市販ナフィオン膜 (NR-211, 膜厚 25 μm) よりも優れたプロトン伝導性を示すことを明らかにした。

一方で、本事業では、100°C以上の高温運転を指向し、耐熱性の高いポリイミド多孔基材の開発も推進した。粘弾性相分離法によりポリイミド多孔基材を作製し、成膜条件による細孔構造の制御に成功した。作製過程の良溶媒への浸漬時間・キャストする厚み・前駆体溶液の粘度を変化させた膜の SEM 観察から、1) 良溶媒への浸漬時間が長く、2) キャストする厚みが薄く、また 3) 前駆体の分子量が低いほど、貫通孔が発達しやすいことを見出し、数十 nm~数百 nm での細孔径制御に成功した。ポリイミド多孔基材を用いた細孔フィリング電解質膜の開発にも着手し、高 IEC の架橋芳香族系電解質ポリマーの充填に成功した。開発した細孔フィリング膜は、熱水耐性に優れ、プロトン伝導性 (RH = 100 %, T = 80 °C) は、約 0.1 S/cm 以上の高いプロトン伝導性が得られた。

以上の結果より、高温低加湿環境下でも高い燃料電池性能を実現し得る次世代の電解質膜開発に成功した。

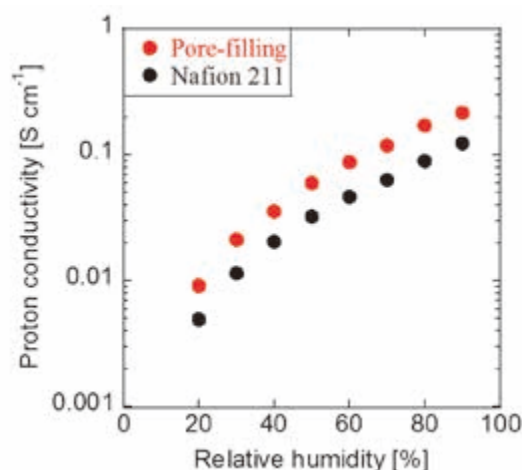


図 16. プロトン伝導性の湿度依存性. (●) 高スルホン酸基密度 (高 IEC) を持つ電解質ポリマーを充填した細孔フィリング膜, (●) 低 IEC の市販キャスト膜, Nafion211

B-3. 超高密度構造を有する新規無加湿プロトン伝導体の創製

無加湿・高温環境下でも作動可能なプロトン伝導体の創製を目指し、急角度に捻れた芳香環の末端へ、水素結合部位を導入した新規な有機フレームワーク 1 を設計・合成し、プロトン伝導性イミダゾール分子との間で自己組織化を施した「超高密度集積型プロトン伝導体」の開発を行った。まずデザインした有機フレームワーク 1 は、簡便かつ高収率な合成手法によって、一段階で構築することに成功した。またこの有機フレームワーク 1 の自己集合過程における核成長速度を制御することにより、プロトン伝導性イミダゾール分子を均質かつ高密度に内包した超分子構造体 (1cIm) が得られることを見出した。

この集積体 1cIm の X 線構造解析を行った結果、図 17 に示すように、有機フレームワーク 1 は、ペリ位水素の立体障害に起因して急角度に捻れた直交構造 (捻れ角: 77.4°) を採り (図 17a)、一次元状の強力な水素結合 (2.693 \AA) と複数の CH- π 相互作用に起因して、台形状のナノ空間 ($13 \times 8 \text{ \AA}^2$) を形成していることが分かった (図 17b)。すなわち、開発した有機フレームワーク 1 は、共存するゲスト分子のサイズや形状に応じ、熱力学的に安定な包接構造へと自己集合することが示唆された。さら興味深いことに、内包されたイミダゾール分子は、ナノ空間内に均質に配列し、そのプロトン輸送サイトが、極端に近接化された一次元状の高密度なプロトン伝導チャンネル (N-N 間距離: 2.481 \AA) を発現していることが明らかになった (図 17c)。この究極的な近接距離は、バルク状態のイミダゾール (2.81 \AA) よりも相当に短く特筆すべきものである。この特異な超高密度構造 (1cIm) の発現に起因して、構築したプロトン伝導チャンネルは、無加湿・高温条件 (120°C) においても、良好な輸送経路として機能し、バルク状態のプロトン伝導性を約 1000 倍程度向上させるとともに、著しく低い活性化エネルギー (0.2eV) でプロトン輸送が進行していることが明らかになった。このプロトン伝導挙動を明らかにするため、温度可変固体 $^2\text{H-NMR}$ スペクトルの線形解析を試みた結果、イミダゾール分子の異方的かつ高密度な包接挙動に起因して、大きな分裂幅を有する Pake 型ダブルット (130 kHz) が、幅広い温度領域 ($25\sim 100^\circ\text{C}$) に渡って観測され、等方的な分子運動が大きく抑制されていることが分かった。すなわち、上記の自己集合法によって構築した均質かつ高密度な伝導チャンネル中では、分子の揺動運動が支配的な伝導メカニズムになり、高速のプロトン輸送が進行していることが明らかになった。

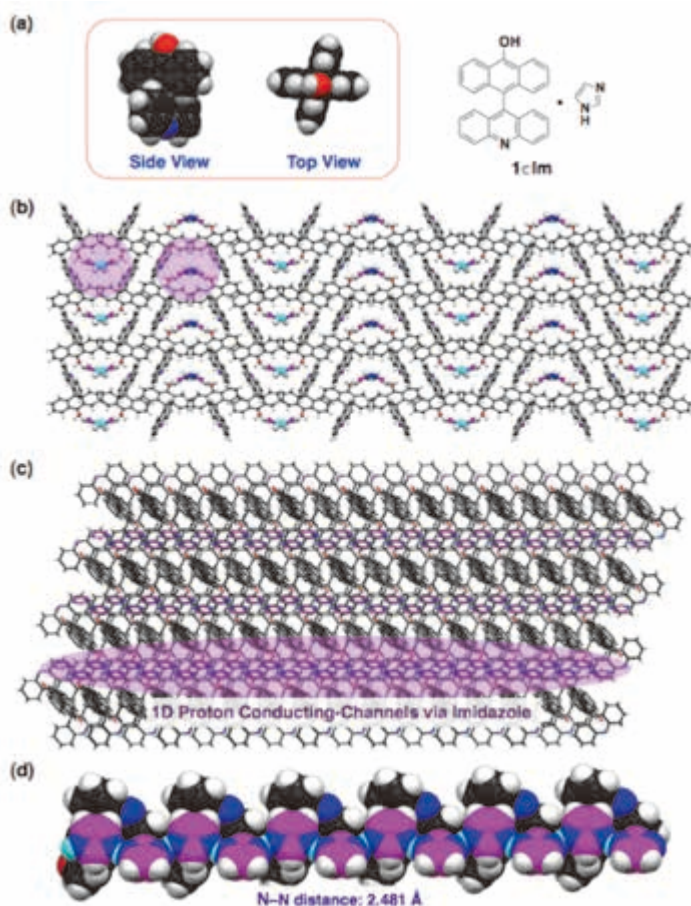


図 17. 超高密度集積型無加湿プロトン伝導体 1cIm の単結晶 X 線構造解析. (a) 有機フレームワーク 1 の分子構造. (b) 台形状のナノ細孔内に均質かつ高密度に集積されたプロトン伝導性イミダゾール分子. (c,d) 究極に近接した輸送サイトを有する一次元状のプロトン伝導チャンネル

研究項目 C：新規 MEA の開発と燃料電池発電

C-1. 超格子ナノ粒子触媒を用いた高耐久 MEA の開発

項目 A-1 で開発した PtFe, PtFeCu 超格子触媒は、鉄を含み、実用化を考えた場合、Fe がイオンとして溶出した際に生じるフェントン反応が OH ラジカルを生成し、電解質膜やアイオノマーの劣化を引き起こす可能性がある。そのため、触媒単体の評価では不十分であり、電解質膜やアイオノマーを含めた MEA 全体での耐久性を評価した。ここでは、① 触媒の劣化を加速する負荷応答耐久性試験と、② 電解質膜の劣化を加速する OCV (開放起電力) 保持耐久性試験、そして、①と②を組み合わせた③ 複合耐久性試験を実施し、実際に燃料電池運転下で Fe 含有触媒が劣化に及ぼす影響を調査した。

まず、80°Cで①の負荷応答試験を行い、燃料電池実環境下の MEA においても、超格子構造を有する fct-PtFeCu/C は、市販の Pt/C* (“Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline”, NEDO, p19-22, 2014 のデータ) よりも負荷応答サイクルに対して高い電気化学活性表面積 (ECSA) を保持することが確認された。(図 18) 耐久性試験後の触媒構造解析から、超格子化、Cu との合金化によって触媒の凝集や溶出が抑制されたためであると示唆された。

続いて、90°C、30% RH で②の電解質膜の劣化を加速する OCV 保持試験において、fct-PtFeCu/C を用いた MEA は市販 Pt/C と同程度の保持時間 (100~150 時間) 後に OCV が低下することを確認した。OCV 保持試験後の SEM-EPMA 測定より Fe 元素はカソードと電解質膜内に観察された。Cu 元素に関してはアノードを含む MEA 全体から検出され、溶出した Cu イオンは膜中を通過アノード側へ移動することが分かった。OCV 低下は、膜劣化に伴う膜を透過する水素クロスオーバー量の増加に起因する。したがって、溶出した Fe イオンは電解質膜中に存在するものの、膜劣化は加速しないことが示された。さらに、より高温の過酷な条件である 110°Cでの OCV 保持試験 (図 19) において、fct-PtFeCu/C を用いた MEA は、Pt/C の MEA と比較して、高い OCV と低い水素クロスオーバーを 3 倍以上長い時間保持し、膜分解を示す F⁻イオンが検出されなかった。

最後に、MEA 内部の Fe, Cu が耐久性に与える影響をより明確に議論するために実施した、③ 負荷応答サイクル試験と OCV 保持試験を組み合わせた複合耐久性試験においても同様に、fct-PtFeCu/C の MEA は高い OCV 保持性能を示した。110°Cの高温での OCV 保持試験にも

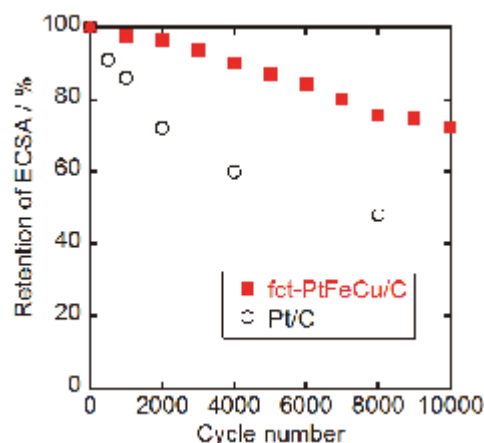


図 18. 80°C、MEA での負荷応答サイクルに対する ECSA 保持率： (■) fct-PtFeCu/C, (○) Pt/C

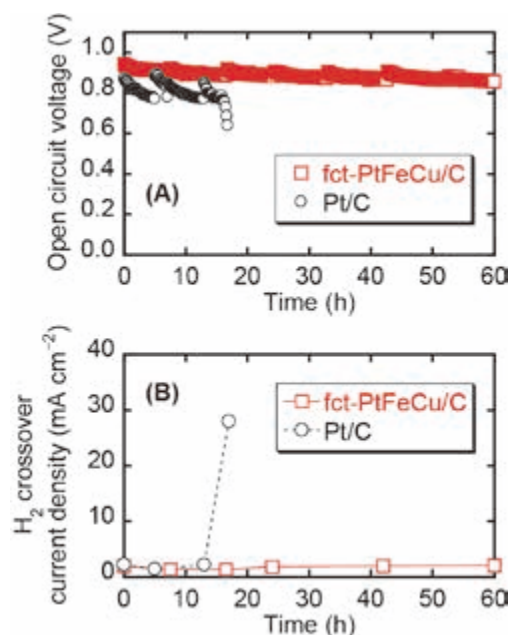


図 19. 110°C、MEA での OCV 保持時間に対する (A) OCV、(B) 水素クロスオーバー電流密度の変化： (□, ■) fct-PtFeCu/C, (○, ●) Pt/C

関わらず、200 時間高い OCV を保持し、水素クロスオーバーの増加が確認されなかった。以上から、PtFeCu 超格子ナノ粒子触媒の MEA は、燃料電池実作動条件下で触媒及び電解質膜に関して高耐久であることが実証された。得られた結果は、MEA の更なる高耐久化への設計指針となる非常に重要な知見である。

C-2. 白金合金ナノ粒子連結触媒を用いたカーボンフリー触媒層の開発および構造制御

A-2 の概要で示したように、PtFe ナノ粒子連結カプセルは、非常に高い触媒活性と耐久性を併せ持つため、燃料電池触媒層材料として有望である。そこで、PtFe ナノ粒子連結カプセルを用いて、カーボンフリーカソード触媒層を作製し MEA 化させ、燃料電池発電を行った。この際、Pt-Fe ナノ粒子連結カプセル表面を覆う Nafion アイオノマーの吸着形態を制御することで異なるナノ構造を持つ触媒層を作製した。その結果、数 nm の薄いアイオノマー層が概ね均一にカプセル表面を覆った触媒層において、高い発電性能を示すことが分かった。電気化学測定や発電特性の湿度依存性から、触媒層内部のアイオノマーの形態は、酸素ガスの物質移動抵抗に寄与していることが示唆された。このことから、カプセル触媒層のナノ構造は、発電性能、特に物質移動過程に強く影響を与えるため、触媒層内部の酸素ガスの十分な供給パスの確保、効率的に液水の排出を促進する触媒層構造の構築が必要であることが分かった。

本事業で用いているカプセルの作製手法はテンプレートのサイズや形状（球形やファイバーなど）を変えることで容易に触媒層構造を変更できるアドバンテージを有する。我々は、カプセル触媒層の構造の最適化に向けて、サイズの異なるカプセル（カプセル直径 100 ~ 500 nm）を合成した。何れのカプセルもナノサイズのネットワークで構成され、高い表面積と触媒活性を有する。一方で、電池性能に関しては違いが観察され、カプセルサイズが大きく、カプセル間の空隙が広がるにつれて、高電流密度領域での出力が向上した。さらに、ガス拡散層もカプセル触媒層の発電特性に影響し、ガス透過性の高い拡散層を使用することでも発電性能の向上に成功している。以上の結果から、物質移動抵抗の低減のためには、触媒層・ガス拡散層を含む電極全体での構造設計が必要であることが示唆された。

続いて、カーボンフリー触媒層の実作動環境下での耐久性を検証するために、カーボン腐食を加速する起動停止耐久性試験

を実施した。その結果、図 20 に示すように、耐久性試験後（10,000 サイクル後）においても ECSA と電池性能は変化せず、初期性能を維持することが分かった。カーボン担体を含む白金触媒 Pt/C においては、カーボン腐食によって 4,000 サイクル後には ECSA が 50%以下になり、大幅に電池性能が低下する。このことから、

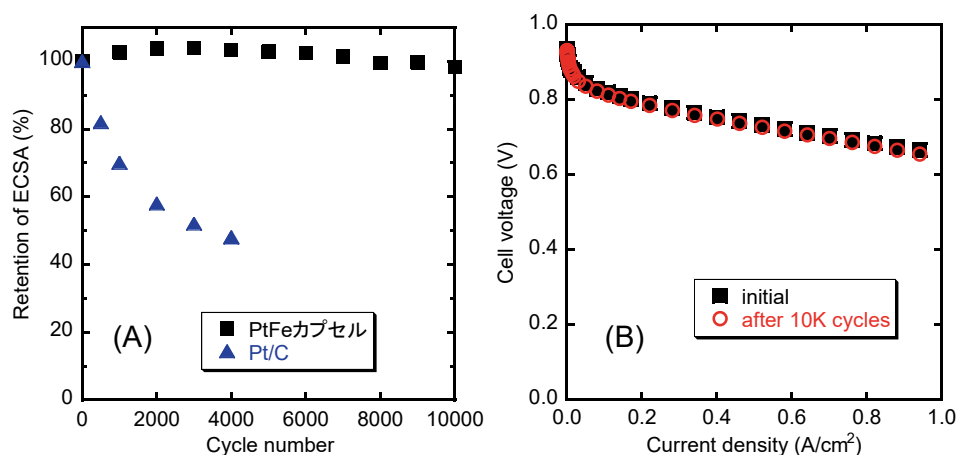


図 20. (A) 起動停止サイクルに対する ECSA の保持率 (■) カーボンフリーPtFeカプセル触媒層、(▲) 市販の Pt/C 触媒層、(B) カーボンフリーPtFeカプセル触媒層を用いた MEA の 80°Cにおける電流電圧曲線。(■) 初期、起動停止試験前、(○) 起動停止試験 10,000 サイクル後

カーボンフリーカプセル触媒層は非常に優れた耐久性を有することが実証された。また、カプセル触媒層の断面構造観察（図 21）から、触媒層厚みは 1~1.5 μm であることが分かり、従来のカーボン担体を含む触媒層の厚み約 10 μm と比べて、非常に薄いことが確認された。触媒層の薄層化は物質移動抵抗の低減が期待できる。

以上から、白金合金ナノ粒子連結カプセルは、従来のカーボン担体を含む白金触媒層が抱える低い触媒活性、低い耐久性、高い物質移動抵抗による性能低下といった様々な問題を解決し得る非常に有望な触媒層材料であることが示された。

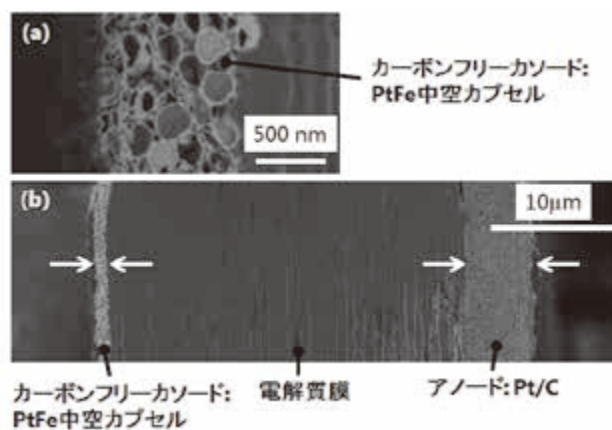


図 21. (a) カーボンフリーカプセル触媒層の拡大図, (b) カプセルカソード触媒層・電解質膜・Pt/C アノード触媒層で構成される MEA の断面図

C-3. 細孔フィリング薄膜を用いた低湿度環境下での発電特性

項目 B-2 で開発した高いスルホン酸基密度を持ち、膜厚が 7 μm と非常に薄い細孔フィリング薄膜の低湿度運転を実証した。図 22 (A) に細孔フィリング薄膜を用いた MEA の発電性能の相対湿度依存性を示す。また、図 22 (B) には比較として、市販の Nafion 211 膜から作製した MEA の結果を示す。図 22 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 10%, 20% 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。低湿度 10%, 20%RH における両者の性能差は明白であり、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。

以上の結果から、本事業で開発した細孔フィリング薄膜は、高温低湿度運転において非常に有望な膜であることが実証された。

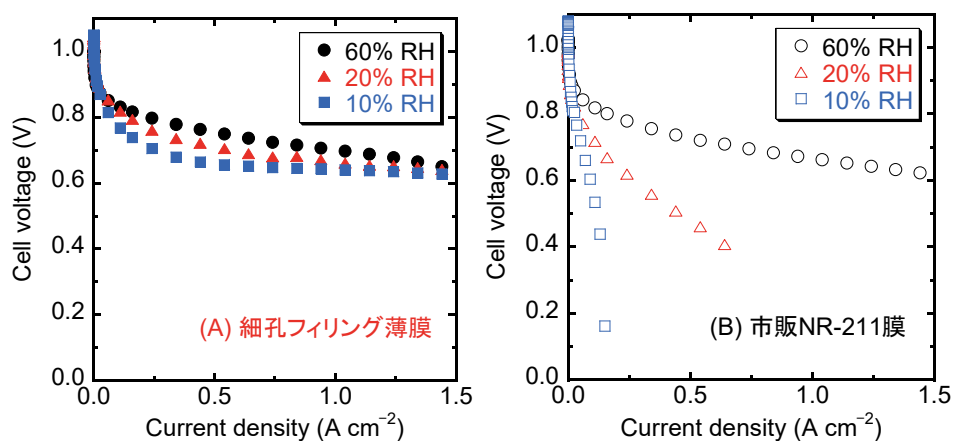


図 22. (A) 高 IEC かつ極薄の細孔フィリング電解質膜、(B) 低 IEC の市販キャスタ膜 (NR-211) を用いた燃料電池発電特性の相対湿度依存性. セル温度: 80°C、アノード・カソード湿度: (●, ○) 60% RH, (▲, △) 20% RH, (■, □) 10% RH

研究項目 D：細孔フィリング膜技術基盤の確立と他エネルギー分野への展開

D-1. 高い水蒸気透過性を示す細孔フィリング膜の開発

本項目では、熱交換型換気設備の伝熱板材料への応用を考え、高い水蒸気透過性と、空気（特に二酸化炭素）遮断性能を有する細孔フィリング膜の開発を目指した。細孔フィリング膜は、細孔内に充填するポリマーの種類や充填量を変えることで膜物性を調整できるため、高い水蒸気透過性と二酸化炭素阻止性を同時に実現する分離膜の開発が可能である。しかしながら、現在、どのような構造を有する高分子膜が水蒸気を選択的に透過させるのかといった知見が充分にない。そこで、本研究では、膜構造と水蒸気透過性の関係性を明らかにすることを目的とした。

ここでは、プラズマグラフト重合法を用いて、スルホン酸基を含む poly(AMPS)、カルボン酸を含む poly(AAc)、アミド基を含む poly(AAm) の 3 種類の親水性ポリマーを各々ポリエチレン多孔基材細孔内へ充填した膜を作製した。(AMSP:2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, AAc: acrylic acid, AAm: acrylamide) この 3 種類の膜において、スルホン酸基を有する poly(AMPS)を充填した膜が最も高い水分収着量を示し、高い水蒸気透過性を発現することを確認した。続いて、poly(AMPS)を充填した膜において、相対湿度 20~80RH%の領域で水蒸気透過性を評価したところ、図 23 a に示すように、高湿度 80% RH 条件下では細孔に何も充填していない基材と同程度の非常に高い水蒸気透過性を示すことが分かった。一方で、低湿度 20% RH 条件下では、RH80%よりも $10^3 \sim 10^4$ 倍低い水蒸気透過性を示し、水蒸気透過性は強い湿度依存性があることを見出した。ここで、水蒸気透過性を膜表面への溶解性（図 23 b）と膜内部での拡散性（図 23 c）に分けて考察したところ、透過性に与える影響は膜内部での拡散性が支配的であることが明らかとなった。

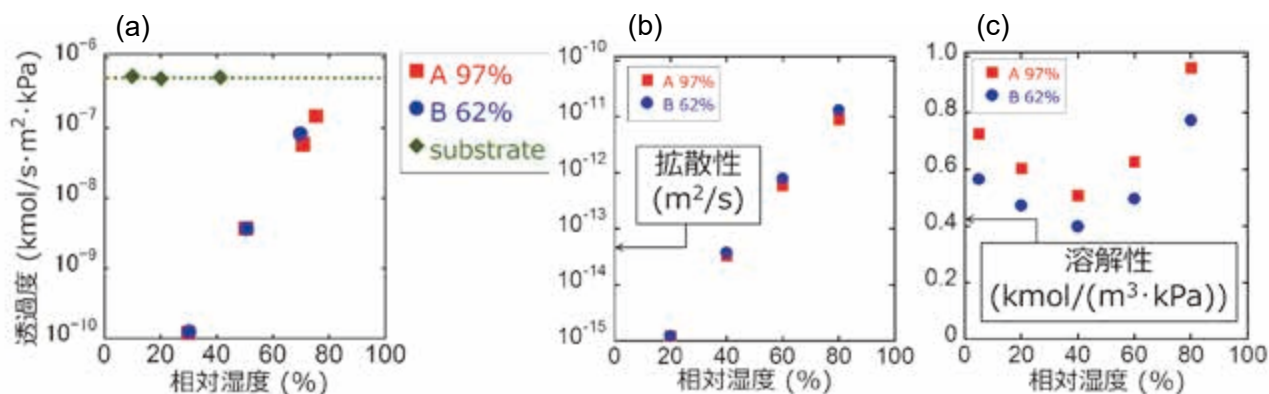


図 23. 充填率の異なる細孔フィリング膜における水蒸気の (a) 透過度、(b) 拡散性、(c) 溶解性. 細孔内ポリマー充填率 (■) 97%, (●) 62%, (◆) 0% (基材)

さらに、水蒸気拡散性の湿度依存性をより詳細に議論するために、湿度を制御した *in-situ* FT-IR 測定から、膜内部における水の構造を評価した。ここでは、水由来のピークが表れる $3000 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ のピークを、官能基周辺に強く束縛された第一水和層（イオン官能基と直接相互作用する水）とバルクに近い弱く束縛された第二水和層（極性領域に存在する水）に分離した。その結果、水蒸気拡散性の湿度依存は、第二水和層中の水分子と相関があることが分かり、高い水蒸気透過性を実現するための膜構造設計指針の獲得に成功した。

5. 課題と今後の展望

本プロジェクトは4年間を通して、触媒・触媒層と電解質膜の新規開発を同時に進め、それぞれの機能を連携させ新しい性能をデバイス全体で出すシステム設計から、次世代の燃料電池材料として有望な超格子触媒・カーボンフリーカプセル触媒層、酸高密度構造を持つ細孔フィリング薄膜などに関する多くの成果と、学術的に重要な知見の獲得に成功した。本事業で開発した材料や技術を基盤とし、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、本プロジェクトで得られた成果を展開し、「実用化実証事業」において実用化に向けた取り組みを精力的に進めていく。特に実用化に際して重要な課題は、① 燃料電池の実作動運転下での触媒・触媒層、電解質膜材料の長期耐久性、② 物質移動抵抗の低減による更なる高出力化が挙げられる。

①においては、ラボレベルの検証において、本事業で開発した材料は優れた耐久性を示したが、実用化を鑑みると、車両用の燃料電池は、5000時間以上（起動回数6万回以上）の耐久性、定置型の燃料電池は9万時間以上の耐久性が求められる。また、燃料電池は様々な環境（寒冷地など）や過酷な運転条件（乾湿サイクルなど）など、汎ゆるケースを想定した耐久性が必要とされる。車両用や定置型の燃料電池の運転に適した材料やシステムの提案も求められる。この点においては、産学の連携が必要不可欠であり、現在、カーボンフリーカプセル触媒層の外部企業による評価を開始している。一方で、材料側の改善も進めており、白金合金ナノ粒子カプセル触媒における異種金属との合金化や超格子化度の向上など、卑金属の溶出をさらに抑えた触媒構造の最適化に着手している。また、アイオノマーや細孔フィリング電解質膜の化学的・機械的・熱的安定性の向上を目指し、アイオノマーの全芳香族化や膜基材の最適化（膜素材の変更、細孔構造の調整）などを進めている。

②に関しては、白金合金ナノ粒子連結触媒のナノ構造を、カプセル形状に限らず、ファイバー状、シート状など、触媒層の細孔構造をより変化させ、物質移動に適した最適構造を実現する。触媒層と組み合わせるガス拡散層や流路なども物質移動抵抗の低減には重要であり、実験に加え、計算シミュレーションによる検討も有用である。また、実用化には燃料電池スタックでの評価も必須となる。

さらに、本事業では、100℃以上の高温運転で高い燃料電池性能の実現も目指している。100℃以上では、水の潜熱エネルギーを回収できるため、発電効率の向上が可能である。100℃以上の高温運転はより過酷な環境であるが、本事業で開発した材料は高温運転を見据えた設計を行っており、水の少ない低湿度環境でも高いプロトン伝導性を発現することに成功している。今後、開発した材料の100℃以上での燃料電池発電の実証を進める。その際、100℃以上の運転で新たに生じる課題を抽出し、デバイス全体で系統的に設計することで、材料の改良を進め、高効率で安定な高温運転を実現させる。

以上の課題解決に向けて、産学官で連携し、多角的に課題に取り組むことで、早期実用化を目指していく。本プロジェクトが目標とする高効率燃料電池は、世界へ展開・普及でき、温暖化ガス排出量抑制、エネルギー資源の有効利用にも大きく貢献できる。大型発電所に頼らない、「エネルギー資源を大切に使う社会」を構築できると考えている。

謝辞

本プロジェクトの成果は、参加いただいた研究員、研究協力員、共同研究員の皆様のご尽力、そして東京工業大学山口・田巻研究室のスタッフ、学生、秘書の皆様のご協力の賜物です。心より感謝申し上げます。馬來義弘理事長、馬飼野信一専務理事をはじめ、KAST事務局の皆様には親身に本プロジェクトをサポートしていただきました。厚く御礼申し上げます。また、KASTをご支援下さった神奈川県民の皆様にも深く感謝申し上げます。

6. 業績

【原著論文】

1. Takaya Ogawa, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi, “Non-humidified proton conduction between a Lewis acid-base”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 13814-13817 (2013).
2. Hidenori Ohashi, Takeo Yamaguchi, “General Diffusion Model for Polymeric Systems based on Microscopic Molecular Collisions and Random Walk Movement”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (29), 9940-9945 (2013).
3. Hailin Wang, Bhalchandra A Kakade, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi, “Synthesis of 3D Graphite Oxide-Exfoliated Carbon Nanotube Carbon Composite and Its Application as Catalyst Support for Fuel Cells”, *Journal of Power Sources*, 260, 338-348(2014).
4. Balamurugan Arumugam, Bhalchandra A. Kakade, Takanori Tamaki, Masazumi Arao, Hideto Imai and Takeo Yamaguchi, “Enhanced activity and durability for the electroreduction of oxygen at a chemically ordered intermetallic PtFeCo catalyst”, *RSC Advances*, 4(52), 27510-27517 (2014).
5. Takanori Tamaki, Atsuhiko Minagawa, Balamurugan Arumugam, Bhalchandra Kakade, and Takeo Yamaguchi, “Highly active and durable chemically ordered Pt-Fe-Co intermetallics as cathode catalysts of membrane-electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 271, 346-353 (2014).
6. Takaya Ogawa, Takashi Aonuma, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita, and Takeo Yamaguchi, “The proton conduction mechanism in a material consisting of packed acids”, *Chemical Science*, 5, 4878-4887 (2014).
7. Takaya Ogawa, Kazuhiro Kamiguchi, Takanori Tamaki, Hideto Imai and Takeo Yamaguchi, “Differentiating Grotthuss Proton Conduction Mechanisms by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Analysis of Frozen Samples”, *Analytical Chemistry*, 86(19) 9362-9366 (2014).
8. Jimmy Lawrence, Koichi Yamashita, and Takeo Yamaguchi, “Correlating Electronic Structure and Chemical Durability of Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone)s”, *Journal of Power Sources*, 279, 48-54 (2015).
9. Balamurugan Arumugam, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi, “Beneficial Role of Copper in the Enhancement of Durability of Ordered Intermetallic PtFeCu Catalyst for Electrocatalytic Oxygen Reduction”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 271, 346-353 (2015).
10. Takanori Tamaki, Hidenori Kuroki, Shun Ogura, Teruaki Fuchigami, Yoshitaka Kitamoto, and Takeo Yamaguchi, “Connected Nanoparticle catalysts possessing a porous, hollow capsule structure as carbon-free electrolytes for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells”, *Energy & Environmental Science*, 8, 3545-3549 (2015).
11. Hidenori Ohashi, Xueqin Chi, Hidenori Kuroki, and Takeo Yamaguchi, “Response Sensitivity of a Gating Membrane Related to Grafted Polymer Characteristics”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(6), 1575-1581 (2016).
12. Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi, “Nanostructural Control and Performance Analysis of Carbon-free Catalyst Layers using Nanoparticle-connected Hollow Capsules for PEFCs”, *Journal of the*

Electrochemical Society, 163 (8), F927-F932, (2016).

13. Shinji Ando, Takanori Fukushima, and Takeo Yamaguchi, "Discrete Self-Assembly and Functionality of Guest Molecules in an Organic Framework", *Chemistry of Materials*, 28(16), 5847-5854, (2016).
14. Shuntaro Amari, Shinji Ando, and Takeo Yamaguchi, "Development of Novel Polymer Electrolyte Membranes Based on a Benzothiadiazole Unit", *RSC Advances*, 6, 99433-99436, (2016).
15. Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, Masashi Matsumoto, Masazumi Arao, Kei Kubobuchi, Hideto Imai, and Takeo Yamaguchi, "Platinum-Iron-Nickel Trimetallic Catalyst with Superlattice Structure for Enhanced Oxygen Reduction Activity and Durability", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(44), 11458-11466, (2016).
16. Takaya Ogawa, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi, "Proton Conductivity of Organic-Inorganic Electrolyte for Polymer Electrolyte Fuel Cell", *Chemistry Letters*, 46, 204-206, (2017).

【総説・書籍】

1. 宮西将史, 山口猛央, 「燃料電池用細孔フィリング膜の開発」, 膜, 38(6), 267-273 (2013).
2. 宮西将史, 山口猛央, 「燃料電池用電解質膜の開発と研究動向」, 次世代燃料電池開発の最前線, 第三編第2章, 107-122 (2013).
3. 大橋秀伯, 黒木秀記, 「高分子膜における分子透過機構: 溶解拡散機構」, 最近の化学工学 63 ここまできた膜分離プロセス-基礎から応用-, 化学工学会編, 化学工学会分離プロセス部会著, 47-61 (2014).
4. 山口猛央, 「未来の人工膜: 分子認識ゲート膜を例として」, 最近の化学工学 63 ここまできた膜分離プロセス-基礎から応用-, 化学工学会編, 化学工学会分離プロセス部会著, 75-80 (2014).
5. 黒木秀記, 大橋秀伯, 「溶解拡散機構による高分子膜の分子透過現象」, 吸着・分離材料の設計、性能評価と新しい応用, 1章4節 (2015).
6. 山口猛央, 「次世代固体高分子形燃料電池および固体アルカリ型燃料電池材料のシステム設計・開発」, 分離技術, 45(3), 171-178 (2015).
7. 安藤伸治, 山口猛央, 「固体高分子形燃料電池用電解質膜の設計・開発」, 表面・界面ハンドブック, 第3章第2節 (2016).

【学会発表】

[国内学会・招待講演]

1. (招待講演) 山口猛央, 「材料機能のシステム設計を目指して～燃料電池を例として～」, つくば化学技術懇話会・機能性材料を応用したデバイス/システム開発の最前線, 2013年4月26日
2. (招待講演) 山口猛央, 「固体高分子形および全固体アルカリ型燃料電池用電解質膜の設計・開発」, 燃料電池材料研究会講座、次世代燃料電池を可能とする新材料、高分子学会燃料電池材料研究会, 2013年10月25日
3. (招待講演) 山口猛央, 「未来の人工膜: 分子認識ゲート膜を例として」, 最近の化学工学講習会 63 「ここまできた膜分離プロセス～基礎から応用」, 2014年1月21日
4. (招待講演) 黒木秀記, 大橋秀伯, 「高分子膜中の分子透過機構: 溶解拡散機構」, 最近の化学工学講習会 63 「ここまできた膜分離プロセス～基礎から応用」, 2014年1月21日

5. (招待講演) 山口猛央、固体高分子形燃料電池のための超格子白金合金触媒および多孔性ナノカプセル触媒層の開発」、FCCJ、2014年3月12日
6. (招待講演) 山口猛央、「次世代固体高分子形燃料電池及び固体アルカリ燃料電池材料のシステム設計・開発」、分離技術会・第42回夏期研究討論会、2014年8月23日
7. (特別講演) 山口猛央、「固体高分子形および固体アルカリ燃料電池用電解質膜のシステム的な設計・開発」、第63回高分子討論会、2014年9月24日
8. (招待講演) 山口猛央、「次世代固体高分子形および固体アルカリ燃料電池用電解質膜のシステム的な設計・開発」、日本リファイン、2014年9月29日
9. (招待講演) 山口猛央、「固体高分子形燃料電池用超格子白金合金触媒およびカーボンフリー多孔性ナノカプセル触媒層の開発」、触媒学会電池関連触媒研究会、2014年10月24日
10. (招待講演) 山口猛央、「次世代固体高分子形燃料電池用材料：酸高密度電解質膜、超格子白金合金触媒、ナノカプセル触媒層の開発」、日産アーク高度先端材料解析セミナー、2014年12月22日
11. (招待講演) 山口猛央、「次世代固体高分子形燃料電池：材料・システムの設計・開発」、JEITA ナノエレクトロニクス技術フォーラム、2015年1月29日
12. (招待講演) 山口猛央、「超格子白金合金触媒とカーボンフリー触媒層」、nano tech 2015 第14回国際テクノロジー総合展・技術会議、2015年1月29日
13. (招待講演) 黒木秀記、山口猛央、「次世代の固体高分子形燃料電池へ向けたカーボンフリー多孔性ナノカプセル触媒層の開発」、一般財団法人大阪科学技術センター 燃料電池・FCH部会 第228回定例研究会、2015年2月18日
14. (招待講演) 山口猛央、「システム的思考で材料機能を設計・開発～分離膜から燃料電池材料まで～」、日本脱塩協会特別講演会、2015年7月17日
15. (招待講演) 山口猛央、「固体高分子形および固体アルカリ型燃料電池材料のシステム的な設計・開発」、高分子同友会講演会、2015年8月20日
16. (依頼講演) 黒木秀記、山口猛央「白金合金中空ナノカプセルを用いた次世代燃料電池カーボンフリー触媒層の開発」、化学工学会第47回秋季大会特別シンポジウム、2015年9月10日
17. (招待講演) 山口猛央、「燃料電池技術の現状と未来 ～材料からプロセスまで～」、先端膜工学研究推進機構秋季講演会、2015年9月29日
18. (招待講演) 山口猛央、「燃料電池用新規材料と電池作製プロセスの重要性」、先端膜工学研究推進機構膜工学サロン、2015年9月29日
19. (招待講演) 山口猛央、「燃料電池材料のシステム設計」、日本学術振興会「先端ナノデバイス・材料テクノロジー第151委員会」平成27年度第1回研究会、ハイスループット材料分科会研究会合同研究会「水素・燃料電池技術の現状と展望」、2015年10月5日
20. (招待講演) 山口猛央、「革新的材料技術が支える燃料電池自動車の未来」、ポリマーフロンティア21、高分子学会、2015年10月29日
21. (招待講演) 山口猛央、「材料技術が切り拓く高分子電解質膜を用いる燃料電池技術の現状と未来」、三井業際研究所膜技術調査研究委員会講演会、2015年11月9日
22. (招待講演) 山口猛央、「固体高分子形および固体アルカリ燃料電池用電解質膜の設計・開発」、第24回ポリマー材料フォーラム、高分子学会、2015年11月27日

23. (招待講演) 山口猛央、「海水淡水化 FO 技術 : FO 技術が有効となる条件」、2016JDA フォーラム、日本脱塩協会、2016 年 1 月 28 日
24. (基調講演) 山口猛央、「革新的材料技術が支える燃料電池自動車の未来」、第 29 回ゴム・エラストマーと資源・エネルギー調査委員会公開フォーラム、日本ゴム協会、2016 年 2 月 18 日
25. (招待講演) 山口 猛央、「水素社会の必要性と材料革新による燃料電池自動車の将来」、高分子学会・高分子同友会講演会、東京、2016 年 8 月 2 日

[国内学会・一般講演]

1. 有馬大介、大橋秀伯、田巻孝敬、八尾滋、山口猛央、「ポリイミド貫通型多孔質膜の構造制御」、日本膜学会第 35 年会、2013 年 5 月 20 日
2. 小川敬也、青沼堯、田巻孝敬、大橋秀伯、牛山浩、山下晃一、山口猛央、「電解質膜における有機-無機界面高速プロトン伝導現象の発現と解明」、日本膜学会第 35 年会、2013 年 5 月 20 日
3. 小川敬也、田巻孝敬、大橋秀伯、山口猛央、「電解質膜プロトン伝導性向上に向けた Lewis 酸・塩基における伝導の解明」、日本膜学会第 35 年会、2013 年 5 月 21 日
4. 汪海林、Bhalchandra Kakade、田巻孝敬、山口猛央、「新規三次元カーボン材料の開発と固体高分子形燃料電池触媒担体への展開」、化学工学会 盛岡大会、2013 年 8 月 8 日
5. 小倉俊、田巻孝敬、瀧上輝顕、北本仁孝、山口猛央、「FePt 多孔性ナノカプセルを用いた固体高分子形燃料電池の電極触媒開発」、化学工学会第 45 回秋季大会、2013 年 9 月 16 日
6. 汪海林、Bhalchandra Kakade、田巻孝敬、山口猛央、「新規三次元カーボン材料の開発と PtPd 担持触媒の特性評価」化学工学会第 45 回秋季大会、2013 年 9 月 18 日
7. 汪海林、Bhalchandra Kakade、田巻孝敬、山口猛央、「燃料電池触媒担体に向けた新規カーボン材料の開発」、2013 年電気化学秋季大会、2013 年 9 月 27 日
8. 小倉俊、田巻孝敬、瀧上輝顕、北本仁孝、山口猛央、「FePt 多孔性ナノカプセルを用いた固体高分子形燃料電池のカソード触媒の開発」、2013 年電気化学秋季大会、2013 年 9 月 27 日
9. Arumugam Balamurugan、Bhalchandra Kakade、田巻孝敬、山口猛央、「Electroreduction of oxygen at chemically ordered intermetallic PtFeCo catalyst for enhanced activity and durability」、2013 年電気化学秋季大会、2013 年 9 月 27 日
10. Arumugam Balamurugan、Bhalchandra Kakade、田巻孝敬、山口猛央、「Enhanced activity and durability for Electroreduction of oxygen at chemically ordered intermetallic PtFeCo catalyst」、第 54 回電池討論会、2013 年 10 月 7 日
11. 小倉俊、田巻孝敬、瀧上輝顕、北本仁孝、山口猛央、「固体高分子形燃料電池カソード触媒としての FePt 多孔性ナノカプセルの開発」、第 54 回電池討論会、2013 年 10 月 7 日、
12. Arumugam Balamurugan、黒木秀記、Bhalchandra Kakade、田巻孝敬、山口猛央、「Development of chemically ordered intermetallic catalysts with enhanced electrocatalytic activity and durability for oxygen reduction in fuel cells」、平成 25 年度神奈川県ものづくり技術交流会、2013 年 10 月 25 日
13. 瀧上輝顕、北本仁孝、松下伸広、山口猛央、並木禎尚、「網目状 FePt ナノシェルを有する多孔質中空粒子の構造制御」、マグネティックス研究会、2013 年 12 月 12 日
14. 黒木秀記、田巻孝敬、上口憲陽、久保潤啓、荒尾正純、松本匡史、今井英人、山口猛央、「固体高分

- 子形燃料電池のための超格子構造を有する PtFeNi 触媒の開発」、化学工学会第 79 年会、2014 年 3 月 19 日
15. 小川敬也、青沼堯、田巻孝敬、大橋秀伯、牛山浩、山下晃一、山口猛央、「固体高分子形燃料電池に向けた酸高密度構造における高プロトン伝導性の発現と伝導機構の解明」、化学工学会第 79 年会、2014 年 3 月 19 日
 16. 小倉俊、田巻孝敬、瀧上輝頭、北本仁孝、山口猛央、「固体高分子形燃料電池における FePt 多孔性ナノカプセルを用いたカソード触媒の開発」、化学工学会第 79 年会、2014 年 3 月 19 日
 17. 有馬大介、安藤伸治、大橋秀伯、八尾滋、山口猛央、「ポリイミド多孔質を用いた高イオン交換基密度を有する細孔フィリング電解質膜の開発」、化学工学会第 79 年会、2014 年 3 月 20 日
 18. 黒木秀記、田巻孝敬、上口憲陽、久保潤啓、荒尾正純、松本匡史、今井英人、山口猛央、「超格子構造を有する PtFeNi 三元系触媒の表面構造解析と酸素還元活性評価」、電気化学会第 81 回大会、2014 年 3 月 29 日
 19. 小川敬也、青沼堯、田巻孝敬、大橋秀伯、牛山浩、山下晃一、山口猛央、「固体高分子形燃料電池に向けた酸高密度構造における高プロトン伝導性の発現と伝導機構の解明」、電気化学会第 81 回大会、2014 年 3 月 29 日
 20. 上口憲陽、今井英人、小川敬也、田巻孝敬、山口猛央、「 ^2H , ^{17}O 固体 NMR による凍結水領域におけるプロトン伝導機構の解析」、電気化学会第 81 回大会、2014 年 3 月 29 日
 21. 小倉俊、田巻孝敬、瀧上輝頭、北本仁孝、山口猛央、「固体高分子形燃料電池におけるカソード触媒用 FePt 多孔性ナノカプセルの開発」、電気化学会第 81 回大会、2014 年 3 月 29 日
 22. 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、「含ヘテロ芳香族系マルチブロックポリマーの合成と電解質膜への応用」、日本膜学会第 36 年会、2014 年 5 月 12 日
 23. 安藤伸治、有馬大介、黒木秀記、大橋秀伯、八尾滋、山口猛央、「高温耐性及び高イオン交換基容量を有する全芳香族細孔フィリング電解質膜の開発」、日本膜学会第 36 年会、2014 年 5 月 13 日
 24. 奥田龍太郎、黒木秀記、大橋秀伯、山口猛央、「細孔フィリング膜を用いた新規水蒸気選択透過膜の開発」、化学工学会第 46 回秋季大会、2014 年 9 月 17 日
 25. 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、「PEFC 用含ヘテロ芳香族系高分子電解質膜の構造と性能」 化学工学会第 46 回秋季大会、2014 年 9 月 19 日
 26. 大前佑貴、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央、「固体高分子形燃料電池用新規ナノファイバー電極材料の開発」、化学工学会第 46 回秋季大会、2014 年 9 月 19 日
 27. 安藤伸治、有馬大介、黒木秀記、大橋秀伯、八尾滋、山口猛央、「ポリイミド多孔質膜の開発と応用」、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 24 日
 28. 安藤伸治、橋爪大輔、福島孝典、山口猛央、「アントラノール-アクリジンダイアド:有機ナノ空間を利用した高温型プロトン伝導体の創製」、2014 年電気化学秋季大会、2014 年 9 月 27 日
 29. 黒木秀記、小倉俊、田巻孝敬、北本仁孝、山口猛央、「固体高分子形燃料電池のための新規カーボンフリー触媒材料である多孔性 PtFe ナノカプセルの開発」、平成 26 年度神奈川県ものづくり技術交流会、2014 年 10 月 23 日
 30. 黒木秀記、田巻孝敬、小倉俊、北本仁孝、山口猛央、「多孔性 PtFe ナノカプセルを用いたカソード触媒層の開発とその発電特性」、第 55 回電池討論会、2014 年 11 月 19 日

31. Balamurugan Arumugam、田巻孝敬、山口猛央、「Beneficial role of copper to enhance the durability of chemically ordered Pt alloy catalyst for oxygen reduction reaction」、第 55 回電池討論会、2014 年 11 月 21 日
32. 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、「ヘテロ原子間相互作用を用いた固体高分子形用新規電解質膜の開発」、化学工学会 関東支部大会、2014 年 11 月 22 日
33. 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、「有機ナノ空間を基盤とした新規プロトン伝導体の開発」、膜シンポジウム 2014、2014 年 11 月 27 日
34. 黒木秀記、田巻孝敬、松本匡史、上口憲陽、久保潤啓、高尾直樹、今井英人、北本仁孝、山口猛央、「多孔性 PtFe ナノカプセル触媒の表面構造解析と酸素還元活性評価」、電気化学会第 82 回大会、2015 年 3 月 16 日
35. 山田祐介、田巻孝敬、黒木秀記、山口猛央、「全固体アルカリ燃料電池カソード用極低白金合金ナノ粒子触媒の開発」、電気化学会第 82 回大会、2015 年 3 月 17 日
36. 山田祐介、田巻孝敬、黒木秀記、山口猛央、「酸洗浄法による全固体アルカリ燃料電池用極低白金合金ナノ粒子触媒の開発」、化学工学会第 80 年会、2015 年 3 月 20 日
37. 大前佑貴、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央、「固体高分子形燃料電池のための新規電解質・触媒一体型ナノファイバー材料の開発」、化学工学会第 80 年会、2015 年 3 月 20 日
38. 奥田龍太郎、大橋秀伯、黒木秀記、山口猛央、「水蒸気選択透過細孔フィリング膜の開発」化学工学会第 80 年会、2015 年 3 月 21 日
39. 黒木秀記、田巻孝敬、北本仁孝、山口猛央、「固体高分子形燃料電池におけるカーボンフリー多孔性ナノカプセル触媒層の開発」、化学工学会第 80 年会、2015 年 3 月 21 日
40. 北沢暢祐、安藤伸治、山口猛央、「新規ペンダント構造を有する芳香族系マルチブロックポリマーの開発と燃料電池用電解質膜への応用」、日本膜学会第 37 年会、2015 年 5 月 14 日
41. 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、「高いイオン交換基容量及び膨潤抑制能を有する PEFC 用含ヘテロ芳香族系電解質膜の開発」、日本膜学会第 37 年会、2015 年 5 月 14 日
42. 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、「分子フェンス：自己集合を利用した分子ケージとその機能」、第 64 回高分子学会年次大会、2015 年 5 月 28 日
43. 大橋秀伯、奥田龍太郎、黒木秀記、山口猛央、「プラズマグラフト重合法を用いた水蒸気透過膜の開発」、32nd International Conference of Photopolymer Science and Technology、2015 年 6 月 25 日
44. 大橋秀伯、池琴雪、黒木秀記、山口猛央、「多孔質基材細孔におけるプラズマグラフト重合制御」、化学工学会第 47 回秋季大会、2015 年 9 月 10 日
45. 北沢暢祐、安藤伸治、山口猛央、「含 α, α -ジフルオロホスホン酸芳香族系ポリマーを基盤とした新規電解質膜の開発」、化学工学会第 47 回秋季大会、2015 年 9 月 10 日
46. 輿石朱里、黒木秀記、田巻孝敬、大柴雄平、山口猛央、「超格子白金合金触媒を用いた PEFC 用高耐久膜電極接合体の開発」、化学工学会第 47 回秋季大会、2015 年 9 月 10 日
47. 中西志歩、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央、「PEFC カソード触媒用 PtFe 中空ナノカプセルの構造制御および酸素還元活性評価」、化学工学会第 47 回秋季大会、2015 年 9 月 10 日
48. 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、「立体構造と水素結合を制御した新規プロトン伝導体の構築」、第 64 回高分子討論会、2015 年 9 月 15 日

49. 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、「無加湿プロトン伝導チャンネルを形成する新規な自己集合法」、平成 27 年度神奈川県ものづくり技術交流会、2015 年 10 月 29 日
50. 黒木秀記、田巻孝敬、中西志歩、松本匡史、荒尾正純、上口憲陽、久保渕啓、今井英人、北本仁孝、山口猛央、「PtFe 中空ナノカプセルの酸素還元活性と表面構造の精密解析」、第 56 回電池討論会、2015 年 11 月 13 日
51. 興石朱里、黒木秀記、田巻孝敬、大柴雄平、山口猛央、「超格子白金合金触媒を用いた 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 81 年会、2016 年 3 月 14 日
52. 北沢暢祐、安藤伸治、山口猛央、「新規芳香族系ホスホン酸ポリマーを用いた燃料電池用電解質膜の合成と物性」、化学工学会第 81 年会、2016 年 3 月 14 日
53. 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、「PEFC 用芳香族系高分子電解質膜におけるベンゾチアジアゾール骨格導入の効果」、化学工学会第 81 年会、2016 年 3 月 14 日
54. 中西志歩、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央、「PEFC 用白金鉄合金中空カプセル酸素還元触媒の高活性要因解明へ向けた構造制御」、化学工学会第 81 年会、2016 年 3 月 15 日
55. 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、「自己集合能を有する有機フレームワークを利用した高密度プロトン伝導チャンネルの構築」、化学工学会第 81 年会、2016 年 3 月 15 日
56. 黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央、「固体高分子形燃料電池用カーボンフリーカプセル触媒層のナノ構造制御と性能解析」、化学工学会第 81 年会、2016 年 3 月 15 日
57. 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、「自己集合により誘起される高密度な無加湿プロトン伝導チャンネルの構造と物性」、日本膜学会第 38 年会、2016 年 5 月 10 日
58. 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高い膨潤抑制能を有する新規芳香族系高分子電解質膜の開発」、日本膜学会第 38 年会、2016 年 5 月 10 日
59. 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、「自己集合型有機フレームワーク：近接水素結合ネットワークを有する特異な無加湿プロトン伝導チャンネルの構造と物性」、第 65 回高分子学会年次大会、2016 年 5 月 25 日
60. 戸松仁、大柴雄平、大橋秀伯、山口猛央、「細孔フィリング法を用いた PEFC 用低 EW 電解質薄膜の開発」、化学工学会第 48 回秋季大会、2016 年 9 月 6 日
61. 久保田大智、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央、「固体高分子形燃料電池に用いるカーボンフリー白金合金ナノ粒子連結触媒の開発」、化学工学会第 48 回秋季大会、2016 年 9 月 7 日
62. 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、「優れた耐膨潤性を有する PEFC 用含ヘテロ芳香族系高分子電解質膜の開発」、化学工学会第 48 回秋季大会、2016 年 9 月 8 日
63. 黒木秀記、田巻孝敬、中西志歩、松本匡史、荒尾正純、久保渕啓、今井英人、北本仁孝、山口猛央、「固体高分子形燃料電池用 Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の酸素還元活性と精密構造解析」、化学工学会第 48 回秋季大会、2016 年 9 月 8 日
64. 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、「ヘテロ原子間相互作用を基盤とした新規 PEFC 用芳香族系高分子電解質膜の開発」、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 16 日
65. 戸松仁、大柴雄平、大橋秀伯、山口猛央、「低 EW パーフルオロスルホン酸ポリマーを充填した PEFC 用細孔フィリング薄膜の開発」、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 16 日
66. 安藤伸治、福島孝典、山口猛央、「カチオン性有機フレームワーク：一次元状に集積したアニオン伝

導チャンネルの構築」、第 65 回高分子討論会、2016 年 9 月 16 日

67. 黒木秀記、田巻孝敬、中西志歩、松本匡史、荒尾正純、今井英人、北本仁孝、山口猛央、「Pt-Fe ナノ粒子連結酸素還元触媒の構造制御および表面吸着酸素種の解析」、第 57 回電池討論会、2016 年 11 月 29 日
68. Vishal M. Dhavale、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央、「Highly Active and Durable Carbon-free Capsule Catalysts by Connected Platinum-Iron-Copper Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction」、第 57 回電池討論会、2016 年 11 月 29 日
69. 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、「高効率なプロトン伝導を発現する PEFC 用含ヘテロ芳香族系高分子電解質膜の開発」、膜シンポジウム 2016、2016 年 12 月 1 日
70. 久保田大智、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活性に対する合金金属種の影響」、化学工学会第 82 年会、2017 年 3 月 6 日
71. 黒木秀記、Vishal Dhavale、田巻孝敬、山口猛央、「PEFC 高出力化へ向けたカーボンフリーナノ粒子連結カプセル触媒層の構造制御」、化学工学会第 82 年会、2017 年 3 月 7 日
72. 甘利俊太郎、安藤伸治、山口猛央、「ヘテロ原子間相互作用を利用した新規酸高密度型芳香族系電解質膜の開発」、化学工学会第 82 年会、2017 年 3 月 7 日
73. 戸松仁、大柴雄平、山口猛央、「低 EW 細孔フィリング電解質薄膜の開発および固体高分子形燃料電池としての発電評価」、化学工学会第 82 年会、2017 年 3 月 7 日

[国際学会・招待講演]

1. (Invited lecture) Takeo Yamaguchi, Takaya Ogawa, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, “Polymer electrolyte membranes with high-density acidic groups for polymer electrolyte membrane fuel cells”, The International Conference on Self-assembled Functional Material, July 6, 2013.
2. (Invited lecture) Takeo Yamaguchi, Xueqin Chi, Sea Ebina, Hidenori Ohashi, Takanori Tamaki, “Functionalized membranes having molecular recognition polyampholyte made by plasma-graft polymerization”, The 8th Conference of Aseanian Membrane Society, July 18, 2013.
3. (Invited lecture) Takeo Yamaguchi, “Design of polymer electrolyte membranes utilizing interfaces with high-density acids”, Hanyang University Symposium, August 19, 2013.
4. (Invited lecture) Takeo Yamaguchi, “Fuel Cell Materials”, NIIST-CSIR, Council of Scientific and Industrial Research, October 7, 2013.
5. (Invited lecture) Takeo Yamaguchi, “Super lattice Pt alloy catalysts and porous capsule catalyst layer for PEMFCs”, nano tech 2014, The 13th International Nanotechnology Exhibition & Conference, January 29, 2014.
6. (Keynote lecture) Takeo Yamaguchi, “Electrolyte membranes for PEMFCs and solid alkaline fuel cells”, The 10th International Congress on Membranes and Membrane Processes, July 23, 2014.
7. (Invited lecture) Takeo Yamaguchi, “Systematic material design and development for Fuel Cells”, The 21st international SPACC symposium and the 1st IFAEE, November 1, 2014.
8. (Invited lecture) Takeo Yamaguchi, “Systematic material design and development for Fuel Cells”, Seminar at University of Colorado at Boulder, November 21, 2014.

9. (Invited lecture) Takeo Yamaguchi, “Systematic material design and development for Fuel Cells”, 2015 IMCE International Symposium jointed with the 4th International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, January 28, 2015.
10. (Invited lecture) Takeo Yamaguchi, “Systematic material design and development for Fuel Cells”, CENIDE Science Talk, July 6, 2015.
11. (Invited lecture) Takeo Yamaguchi, “Systematic material design and development for Fuel Cells”, International conference on nano materials and nanotechnology (NANO-15), December 8, 2015.
12. (Invited lecture) Takeo Yamaguchi, “Systematic material design and development for Fuel Cells”, Seminar at Central Electrochemical Research Institute, December 11, 2015.
13. (Invited lecture) Takeo Yamaguchi, “Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells”, INTERNATIONAL CONFERENCE on NANOMATERIALS FOR ENERGY, ENVIRONMENT, CATALYSIS AND SENSORS-2015 (ICNEECS-15), December 11, 2015.
14. (Invited lecture) Takeo Yamaguchi, “Systematic material design and development for Fuel Cells”, The Asian Consortium on Computational Materials Science : theme meeting on First principles analysis & Experiment: Role in Energy Research, ACCMS-TM2016, September 23, 2016.
15. (Invited lecture) Takeo Yamaguchi, “Systematic material design and development for Polymer Electrolyte Fuel Cells and Solid Alkaline Fuel Cells”, International Symposium on Advances in Electrochemical Science and Technology (iSAEST-II), December 10, 2016.
16. (Invited lecture) Takeo Yamaguchi, “Systematic Material Design for Polymer Electrolyte Fuel Cells and Solid Alkaline Fuel Cells”, International Polymer Conferences (IPC 2016), December 15, 2016.

[国際学会・一般講演]

1. Hidenori Ohashi, and Takeo Yamaguchi, “Shell-Like Free Volume Theory for Molecular Diffusivity Prediction in Polymeric Membrane Systems”, The 8th Conference of Aseanian Membrane Society, July 18, 2013.
2. Arumugam Balamurugan, Bhalchandra Kakade, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi, “Chemically Ordered Intermetallic PtFeCo Catalyst With Improved Activity and Durability for Electroreduction of Oxygen”, The 224th Meeting of The Electrochemical Society, October 29, 2013.
3. Hailin Wang, Takanori Tamaki, Bhalchandra A. Kakade, and Takeo Yamaguchi, “Correlation Between Carbon Spacer Ratio in 3D Reduced Graphite Oxide-Nanoribbon and Catalytic Performance of 3D Carbon Supported PtPd”, The 224th Meeting of The Electrochemical Society, October 31, 2013.
4. Shinji Ando, Daisuke Arima, Hidenori Kuroki, Hidenori Ohashi, Shigeru Yao, and Takeo Yamaguchi, “Development of pore-filling polymer electrolyte membrane with high proton conductivity and mechanical durability for fuel cell application”, The 10th International Congress on Membranes and Membrane Processes, July 21, 2014.
5. Takaya Ogawa, Takashi Aonuma, Takanori Tamaki, Hidenori Ohashi, Hiroshi Ushiyama, Koichi Yamashita, and Takeo Yamaguchi, “The fast proton conduction mechanism without water movements in the electrolyte membrane containing packed acids”, The 10th International Congress on Membranes and Membrane

Processes, July 22, 2014.

6. Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, Kazuhiro Kamiguchi, Kei Kubobuchi, Masazumi Arao, Masashi Matsumoto, Hideto Imai, and Takeo Yamaguchi, "Structural Characterization and Enhanced Oxygen Reduction Activity of Chemically-Ordered Intermetallic PtFeNi Catalysts", The 226th Meeting of The Electrochemical Society, October 5, 2014.
7. Kazuhiro Kamiguchi, Hideto Imai, Takaya Ogawa, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi, "Selective Analysis of Grothuss Proton Diffusion in Polymer Electrolyte Membranes at a Freezing Temperature Region: A ^2H and ^{17}O Solid-State NMR Investigation", The 226th Meeting of The Electrochemical Society, October 8, 2014.
8. Shinji Ando, Daisuke Arima, Hidenori Kuroki, Hidenori Ohashi, Shigeru Yao, and Takeo Yamaguchi, "Pore Filling and Thermally Cross-Linked Polyethersulfone Membranes with High Ion Exchange Capacity and Thermal Stability for PEMFCs", The 226th Meeting of The Electrochemical Society, October 9, 2014.
9. Takeo Yamaguchi, "Electrolyte membranes for PEMFCs and solid alkaline fuel cells using self-assembly and pore-filling technologies", 2014 AIChE Annual Meeting, November 19, 2014.
10. Shinji Ando, Takanori Fukushima, and Takeo Yamaguchi, "Self-Assembled Organic Framework: Wholly Organic Anhydrous Proton Conductor", 19th European Symposium on Organic Chemistry, July 14, 2015.
11. Balamurugan Arumugam, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi, "Enhanced Durability with Cu-Containing Chemically Ordered Pt-Alloy Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Fuel Cell", The 228th Meeting of The Electrochemical Society, October 13, 2015.
12. Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, Shiho Nakanishi, Masashi Matsumoto, Kazuhiro Kamiguchi, Kei Kubobuchi, Masazumi Arao, Hideto Imai, Yoshitaka Kitamoto, and Takeo Yamaguchi, "PtFe Porous Hollow Nanocapsule Electrocatalysts with Remarkably Enhanced Oxygen Reduction Activity", The 228th Meeting of The Electrochemical Society, October 13, 2015.
13. Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, Masashi Matsumoto, Kazuhiro Kamiguchi, Kei Kubobuchi, Masazumi Arao, Hideto Imai, Yoshitaka Kitamoto, and Takeo Yamaguchi, "Pt-Fe Porous Hollow Nanocapsule with Highly Enhanced Oxygen Reduction Activity and Durability for Polymer Electrolyte Fuel Cells", The World Engineering Conference and Convention 2015, December 1, 2015.
14. Shinji Ando, Takanori Fukushima, and Takeo Yamaguchi, "Self-Assembled Organic Frameworks: Anhydrous Proton Conductors Based on Inorganic Acid Adsorption", The 10th Conference of Aseanian Membrane Society, July 27, 2016.
15. Shuntaro Amari, Shinji Ando, and Takeo Yamaguchi, "Development of Novel Aromatic Proton Exchange Membranes Based on a Benzothiadiazole Unit for PEMFCs", The 10th Conference of Aseanian Membrane Society, July 27, 2016.
16. Jin Tomatsu, Hidenori Ohashi, Yuhei Oshiba, and Takeo Yamaguchi, "Design of Thin Electrolyte Membrane with Pore-Filling Method for Polymer Electrolyte Fuel Cells", The 10th Conference of Aseanian Membrane Society, July 27, 2016.
17. Shinji Ando, Takanori Fukushima, and Takeo Yamaguchi, "Discretely Self-Assembled Organic Framework for the Formation of Anhydrous Proton-Conducting Channels", The 10th Conference of Aseanian Membrane

Society, July 27, 2016.

18. Vishal M. Dhavale, Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi, "Designing of Carbon-free Cathode Catalyst Layer by Structural Modulation of Nanoparticle-Connected Hollow Capsules for Improved Mass-transport in PEFCs", ECAT2016, September 13, 2016.
19. Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, Shiho Nakanishi, Masashi Matsumoto, Masazumi Arao, Kei Kubobuchi, Hideto Imai, Yoshitaka Kitamoto, and Takeo Yamaguchi, "Structural Effects on Oxygen Reduction Activity of Carbon-Free Connected Platinum-Iron Nanoparticle Catalysts", PRiME2016, October 2, 2016.
20. Masashi Matsumoto, Chihiro Yogi, Masazumi Arao, Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, Takeo Yamaguchi, and Hideto Imai, "Oxygen Reduction Reaction Mechanism of Connected Platinum-Iron Nanoparticle Catalysts Probed By EC-XPS", PRiME2016, October 2, 2016.
21. Shuntaro Amari, Shinji Ando, and Takeo Yamaguchi, "Effect of Heterocyclic Ring Systems on Properties of Aromatic Proton Exchange Membranes for PEFCs", PRiME2016, October 5, 2016.
22. Yoshiki Iwai, Hideto Imai, Yuhei Oshiba, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi, "Mechanism of Proton Conduction in Perfluorinated Sulfonic Acid Polymers with High Ionic Exchange Capacity at Water-Freezing Temperature Region", PRiME2016, October 6, 2016.
23. Yoshiki Iwai, Hideto Imai, Yuhei Oshiba, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi, "Mechanism of Proton Conduction in Perfluorinated Sulfonic Acid Polymers with High Ionic Exchange Capacity at Water-Freezing Temperature Region", PRiME2016, October 6, 2016.
24. Shuntaro Amari, Shinji Ando, and Takeo Yamaguchi, "Heterocyclic Ring Systems; High Performance Proton Exchange Membranes", 12th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, November 3, 2016.
25. Daichi Kubota, Hidenori Kuroki, Takanori Tamaki, and Takeo Yamaguchi, "Development of carbon-free electrocatalysts by connected platinum-alloy nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells", 12th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, November 3, 2016.
26. Jin Tomatsu, Yuhei Oshiba, Hidenori Ohashi, and Takeo Yamaguchi, "Development of Thin Pore-filling Membrane with Low Equivalent Weight PFSA Polymer for PEFCs", 12th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, November 3, 2016.
27. Takeo Yamaguchi, Hidenori Kuroki, and Takanori Tamaki, "Connected Nanoparticle Catalysts Having a Porous, Hollow Capsule Structure As Carbon-Free Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells", 2016 AIChE Annual Meeting, November 16, 2016.

【特許】 国内出願 7 件、米国出願 1 件

1. 発明の名称：「電極材料および燃料電池」
出願番号：特願 2013-81863
出願日：平成 25 年 4 月 10 日
発明者：山口猛央、Arumugam Balamurugan、Bhalchandra Kakade、田巻孝敬、小倉俊、皆川貴彦
出願人：KAST、東京工業大学
2. 発明の名称：「白金合金粉末及びその製造方法」
出願番号：特願 2015-025219

出願日：平成 27 年 2 月 12 日

発明者：山口猛央、田巻孝敬、山田祐介

出願人：KAST、東京工業大学、ノリタケカンパニーリミテド

3. 発明の名称：「ガス拡散電極用触媒層、その製造方法、膜電極接合体および燃料電池」

出願番号：特願 2014-190596

出願日：平成 26 年 9 月 18 日

発明者：山口猛央、小倉俊、田巻孝敬、瀧上輝顕、北本仁孝、黒木秀記

出願人：KAST、東京工業大学

4. 発明の名称：「プロトン伝導性材料、電解質膜及び固体高分子形燃料電池」

出願番号：特願 2014-169879

出願日：平成 26 年 8 月 22 日

発明者：山口猛央、安藤伸治、甘利俊太郎

出願人：KAST、東京工業大学

5. 発明の名称：「CATALYST LAYER FOR GAS DIFFUSION ELECTRODE, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, AND FUEL CELL」

出願番号：No.14/505,848

出願日：平成 26 年 10 月 3 日

発明者：山口猛央、小倉俊、田巻孝敬、瀧上輝顕、北本仁孝、黒木秀記

出願人：KAST、東京工業大学

6. 発明の名称：「金属触媒、ガス拡散電極用触媒層、及び燃料電池」

出願番号：特願 2016-093620

出願日：2016 年 5 月 9 日

発明者：山口 猛央、黒木 秀記、田巻 孝敬、北本 仁孝

出願人：KAST

7. 発明の名称：「電解質膜およびその製造方法」

出願番号：特願 2016-145735

出願日：2016 年 7 月 25 日

発明者：山口猛央、大柴雄平、大橋秀伯、戸松仁、古谷幸治、大野隆央、南部真実

出願人：東京工業大学、帝人株式会社、KAST

8. 発明の名称：「複合膜用基材」

出願番号：特願 2016-145738

出願日：2016 年 7 月 25 日

発明者：山口猛央、大柴雄平、大橋秀伯、戸松仁、古谷幸治、大野隆央、南部真実

出願人：東京工業大学、帝人株式会社、KAST

【記者発表・取材】

1. 平成 26 年 9 月 30 日、日本経済新聞 第 16 面、内容「燃料電池 もっと安く：触媒を節約」

7. プロジェクト参加者一覧

[氏名]	[役職]	[在籍期間]
山口 猛央	プロジェクトリーダー（東京工業大学・教授）	2013年4月～2017年3月
黒木 秀記	常勤研究員・サブリーダー	2013年4月～2017年3月
安藤 伸治	常勤研究員	2013年4月～2017年2月
Arumugam Balamurugan	常勤研究員	2013年4月～2015年3月
池 琴雪	常勤研究員	2014年12月～2015年3月
Vishal M. Dhavale	常勤研究員	2015年6月～2016年10月
田巻 孝敬	非常勤研究員（東京工業大学・講師）	2013年4月～2017年3月
北本 仁孝	非常勤研究員（東京工業大学・教授）	2013年7月～2017年3月
有田 正司	非常勤研究員（科学技術コーディネーター）	2014年4月～2017年3月
汪 海林	研究協力員（東京工業大学・博士課程学生）	2014年4月～2015年9月
甘利 俊太郎	研究協力員（東京工業大学・博士課程学生）	2014年4月～2017年3月
大前 佑貴	研究協力員（東京工業大学・修士課程学生）	2014年4月～2015年3月
北沢 暢祐	研究協力員（東京工業大学・修士課程学生）	2014年9月～2016年3月
興石 朱里	研究協力員（東京工業大学・修士課程学生）	2014年9月～2016年3月
中西 志歩	研究協力員（東京工業大学・修士課程学生）	2014年9月～2016年3月
鈴木 悠人	研究協力員（東京工業大学・修士課程学生）	2014年10月～2016年3月
久保田 大智	研究協力員（東京工業大学・修士課程学生）	2015年7月～2017年3月
山口 貴正	研究協力員（東京工業大学・修士課程学生）	2015年7月～2017年3月
Graha Hafis	研究協力員（東京工業大学・修士課程学生）	2016年4月～2017年3月
戸松 仁	研究協力員（東京工業大学・修士課程学生）	2016年6月～2017年3月
藤田 遼介	研究協力員（東京工業大学・修士課程学生）	2016年6月～2017年3月

[共同研究]

株式会社日産アーク，“固体高分子形燃料電池の新規触媒・電解質膜高性能化に向けた解析とメカニズムの解明”，2013年4月～2017年3月

他2件

研究報告

超格子構造を有する高活性・高耐久白金合金ナノ粒子触媒の開発

Arumugam Balamurugan、黒木秀記、田巻孝敬、山口猛央

(共同研究：日産アーク) 松本匡史、荒尾正純、上口憲陽、久保潤啓、今井英人

1. はじめに

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、必用な場所で、必用なときに、必用な量だけの発電が可能な小型で低温作動の優れた発電システムである。しかし、現状では、低い発電効率、高コスト、低い耐久性といった PEFC の普及拡大を妨げる数多くの障壁が存在する。その中で、PEFC 用触媒は、白金使用量の低減、酸素還元活性や耐久性の向上が強く求められている。

我々は、白金結晶の中に Fe, Co, Ni などの安価な金属を規則的に配列した超格子構造 (図 1) に着目し、触媒開発を進めてきた。本事業では、超格子構造の一種である面心正方構造 (face-centered tetragonal: fct) を有する規則配列の fct-PtFeCo 触媒は、不規則な面心立方構造 (face-centered cubic: fcc) を有する fcc-PtFeCo に比べ、高い触媒活性と安定性を両立できることを示してきた。^[1,2] しかしながら、超格子触媒の耐久性に関する知見は十分ではなく、より高い耐久性をもつ触媒を設計・開発する上で更なる検討が必要である。

そこで、本研究では更なる耐久性の向上を目指して、異なる合金金属種を用いた超格子触媒の開発を行った。ここでは、酸への溶解性の指標であるイオン化傾向が小さい元素として Cu に着目した。超格子構造を有する fct-PtFeCu, fct-PtFeCo, fct-PtFe の三種類の触媒の耐久性を評価し、耐久性試験後の構造変化を観察し、触媒の安定性を議論した。(本研究成果は参考文献[3]において報告した)

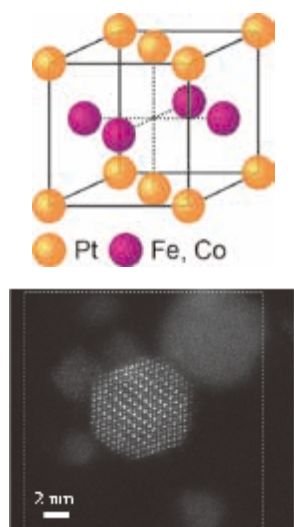


図 1. 超格子構造をもつ PtFeCo 触媒の模式図 (上図)、および HAADF-STEM 像 (下図)、明部：白金原子、暗部：鉄/コバルト原子

2. 実験と結果

2-1. 超格子構造を有する PtFeCu の合成および触媒活性評価

超格子構造を有する PtFeCu 触媒担持カーボンブラック (fct-PtFeCu/C) は、原料となる金属塩とカーボンブラックを混合し、 H_2/N_2 雰囲気下で熱還元法により合成した。ここでは熱処理温度を $400^\circ C \sim 800^\circ C$ に変化させ、合成を行った。仕込み金属組成比は、Pt:Fe:Cu = 50:25:25、金属担持率は、40 wt% で一定とした。得られたサンプルの金属組成比および担持率は、ICP 発光分光分析、TG 測定から、おおよそ仕込み通りであることを確認した。

熱処理温度を変化させて、合成した PtFeCu 触媒の XRD パターン (図 2) から、 $800^\circ C$ で熱還元を行った触媒は、 $2\theta = 24.3 \text{ deg.}$ に (001) 面、 32.4 deg. に (110) 面のピークが観察され、面心正方規則構造である $L1_0$ 型超格子構造を有することが示された。一方で、 $700^\circ C$ 以下で熱還元を行った触媒は、超格子構造に由来するピークが観察されず、不規則な配列の面心立方構造であることが示唆された。このことから、 $800^\circ C$ の高温で処理することにより、PtFeCu は安定相である超格子構造に変態することが確認された。

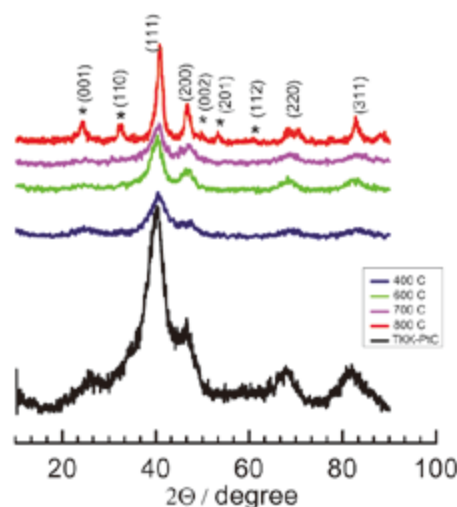


図 2. 合成温度の異なる PtFeCu/C における XRD パターン：(青) $400^\circ C$ 、(緑) $600^\circ C$ 、(ピンク) $700^\circ C$ 、(赤) $800^\circ C$ 。(黒) 市販の白金触媒担持カーボンブラック、TKK-Pt/C

続いて、酸溶液中 (0.1M HClO₄) で、回転電極を用いた電気化学測定により、合成した PtFeCu/C の電気化学的活性表面積 (ECSA) と酸素還元反応 (ORR) 活性を評価した。ORR 活性は、0.9V における活性化支配電流値から、白金重量当たりで規格化した質量活性 (I_m) と白金表面積当たりで規格化した表面比活性 (I_s) を算出した。図 3 (a) に示すように、高温で熱処理した PtFeCu/C において ECSA の低下が観察されるものの十分高い値であることが確認された。一方で、質量活性は高温で熱処理することによって増加する傾向が観察され、特に 800 °C で合成し超格子構造を有する fct-PtFeCu/C は市販の白金触媒 (田中貴金属社製, TKK-Pt/C) よりも 2.5 倍高い値が得られた。これは、図 3 (b) に示すように、高温で処理することで白金表面積当たりの触媒活性である表面比活性が劇的に増加したことが要因である。我々はこれまでに、800 °C で焼成することで超格子化した fct-PtFeNi 触媒を開発し、その Pt-Pt 間結合距離は約 2.72Å で、純白金触媒の Pt-Pt 間結合距離 2.77 Å と比べて短いことを確認している。^[4] 触媒表面における Pt-Pt 間結合距離や *d* 軌道の電子状態の変化は、白金表面への酸素種の吸着挙動に強く影響し、

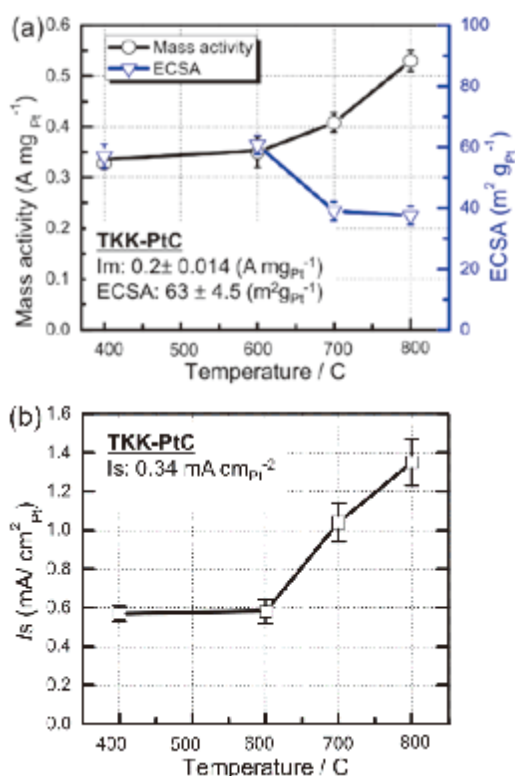


図 3. 熱処理温度の異なる PtFeCu/C の電気化学測定結果。(a) 合成温度に対する PtFeCu/C の ECSA と質量活性の変化、(b) 合成温度に対する PtFeCu/C の表面比活性の変化

この酸素種の吸着挙動は、酸素還元反応活性と強い相関があることが知られている。^[5,6] このことから、fct-PtFeCu/C において、合金化と超格子化に伴う触媒表面構造の変化が、適した酸素種の吸着挙動に繋がり、高い ORR 活性が得られたと考えられる。

2-2. 超格子構造を有する白金合金触媒の耐久性試験および構造変化の観察

ここでは、異なる合金金属組成を有する超格子触媒 fct-PtFeCu, fct-PtFeCo, fct-PtFe に関して耐久性を評価し、そして耐久性試験後の構造変化を詳細に観察することで、金属組成が触媒の安定性に与える影響を議論した。fct-PtFeCo/C, fct-PtFe/C は、2.1 項で記載した同様の手法、H₂/N₂ 雰囲気下、800°C での熱還元法により作製した。図 4 に示す XRD パターンから、得られた触媒はいずれも 2θ, 33 deg. 付近にピークが観察され、超格子化されたことを確認した。また、TEM 観察から、いずれの触媒において、触媒粒子径は 3 nm 程度であることが分かった。

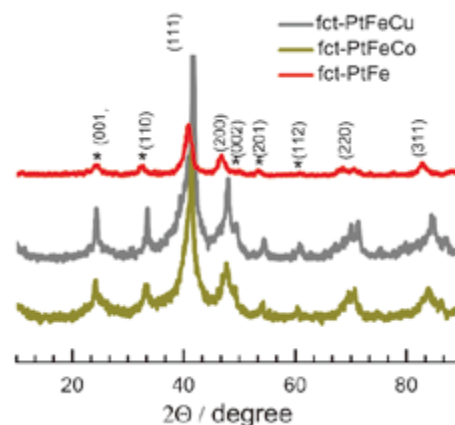


図 4. 合金金属組成の異なる触媒の XRD パターン

続いて、溶液系での耐久性評価として、FCCJ が推奨するプロトコル^[7]に従い、60°C の酸水溶液中 (0.1M HClO₄)、窒素雰囲気下で、0.6 V を 3 秒間保持後、1.0 V を 3 秒間保持することを 1 サイクルとし、これを繰り返す負荷応答電位サイクル試験を実施した。図 5 に負荷応答サイクルに対する質量活性の変化を示す。耐久性試験前の初期において、いずれの超格子触媒は市販の白金触媒よりも 2~3 倍高い質量活性を有することが分かった。一方、負荷応答サイクルに対する活性の保持率に関しては、合金金属種による顕著な違いが観察された。特に fct-PtFeCu は一万サイクル後においても初期の 70% 活性を保持しており、Cu を含まない fct-PtFe や fct-PtFeCo、市販の白金触媒よりも質量活性の減少率が小さく、高い耐久性を示すことが分かった。

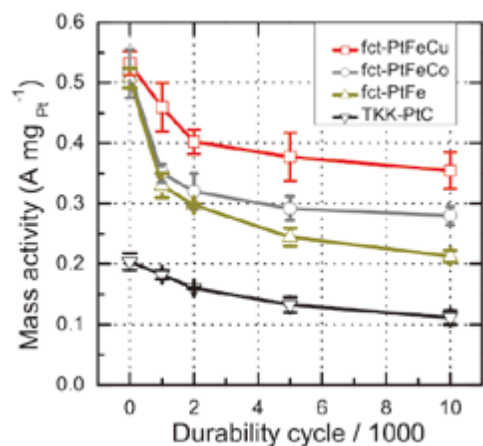


図 5. 規則配列構造（超格子構造）をもつ白金合金触媒の耐久性評価. 負荷応答サイクルに対する質量活性の変化

この高い耐久性の要因を調査するために、負荷応答耐久性試験前後の触媒の構造変化を観察した。TEM 測定から、いずれの触媒において、耐久性試験後に粒径の肥大化が観察されたが、粒径増加率は fct-PtFeCu が最も小さいことが確認された。続いて、図 6 に示す STEM-EDX 線分析から、触媒粒子内の金属元素の存在量を観察したところ、fct-PtFeCu は電位サイクル後も触媒内の Fe, Cu があまり減少しておらず、一万サイクル後において初期に対し 75%の Fe、64%の Cu が保持されていることが分かった。

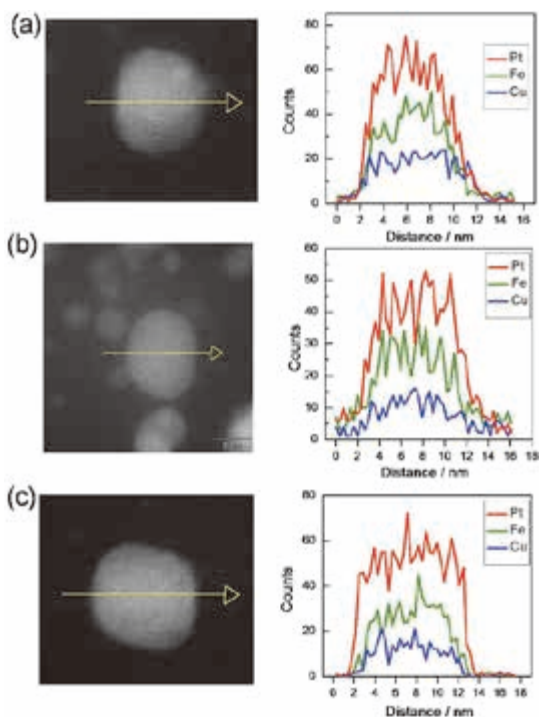


図 6. 負荷応答耐久性試験前後における fct-PtFeCu 触媒の EDX ラインマッピング. (a) 初期、(b) 2,000 サイクル後、(c) 10,000 サイクル後

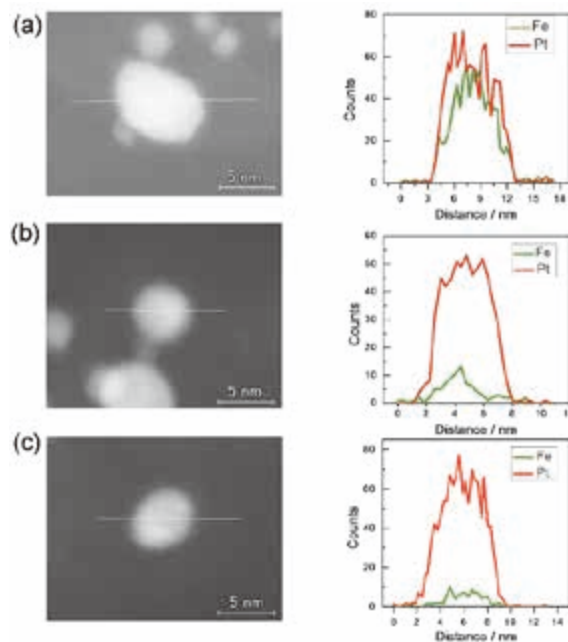


図 7. 負荷応答耐久性試験前後における fct-PtFe 触媒の EDX ラインマッピング. (a) 初期、(b) 2,000 サイクル後、(c) 10,000 サイクル後

一方で、fct-PtFe においては負荷応答電位サイクルに伴う Fe の減少が著しく、図 7 に示す fct-PtFe の EDX 線分析から、二千サイクル後で Fe の残存率は 40%、一万サイクル後においては初期の 2 割程度しか残っていないことが確認された。このことから、Cu と合金化させ超格子化することで、Cu の溶出抑制に加えて、Fe の溶出も抑えることが分かり、この溶出抑制が耐久性向上につながったと示唆された。

3. 考察及び今後の展望

以上の結果から、超格子構造を有する fct-PtFeCu 触媒は、従来の超格子白金合金触媒よりも優れた耐久性を有することが実証された。これは、Cu と合金化・超格子化することで、Fe と Cu の溶出が抑制されたことが寄与している。超格子構造に加えて、合金化する金属種によっても耐久性向上に成功したことから、合金金属の種類や組成を最適化することで、更なる耐久性向上も可能であると考えられる。

本研究で得られた知見は、白金合金ナノ粒子連結触媒の開発へもフィードバックでき、優れた触媒活性と耐久性を併せ持った実用レベルの燃料電池触媒の開発が期待できる。

【参考文献】

1. B. Arumugam, B. A. Kakade, T. Tamaki, M. Arao, H. Imai and T. Yamaguchi, *RSC Adv.*, 4 (52), 27510–27517, **2014**.
2. T. Tamaki, A. Minagawa, B. Arumugam, B. Kakade and T. Yamaguchi, *J. Power Sources*, 271, 346–353, **2014**.
3. B. Arumugam, T. Tamaki, T. Yamaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 16311–16321, **2015**.
4. H. Kuroki, T. Tamaki, M. Matsumoto, M. Arao, K. Kubobuchi, H. Imai, and T. Yamaguchi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (44), 11458–11466, **2016**.
5. S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1409–1422, **1995**.
6. V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 2897–2901, **2006**.
7. “Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline”, NEDO, p19–22, **2014**.

超格子白金合金触媒を用いた PEFC 用高耐久膜電極接合体の開発

黒木秀記、輿石朱里、田巻孝敬、大柴雄平、山口猛央

1. はじめに

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、低温でエネルギー変換効率が高く、環境負荷が低いため、家庭用・自動車用燃料電池への普及が進められている。しかし、現状の PEFC は高コスト、低耐久性など、普及拡大の障害となる様々な課題を抱えている。特に、PEFC カソード触媒層で使用される白金触媒は低い酸素還元反応 (ORR) 活性や低い耐久性などの問題が挙げられる。

本事業では、白金と合金化する卑金属 (Fe, Co, Ni, Cu など) が規則的に配列した fct (face-centered-tetragonal) 構造 (図 1) を持つ超格子触媒を開発し、酸溶液中での評価において、高い ORR 活性と高い耐久

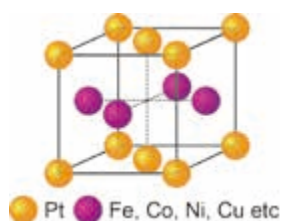


図 1. 白金合金超格子触媒の格子構造

性を両立することを実証した。^[1,2] 超格子触媒における合金金属種の検討から、イオン化傾向の小さい Cu と合金化した PtFeCu 超格子触媒は、Fe と Cu の溶出が抑制され、特に優れた耐久性を有することが明らかとなった。^[2] 一方で、PEFC 発電におけるキーコンポネントは、電解質膜の両サイドに触媒層を接合した膜電極接合体 (MEA) である。そのため、触媒の高耐久化だけでは不十分で、MEA 全体での耐久化向上が必要不可欠である。例えば、MEA 内で生じる H₂O₂ の分解により生成する OH ラジカルは電解質膜を劣化させる。OH ラジカルの生成は、Fe イオンなどを触媒としたフェントン反応により促進することが知られている。そのため Fe 含有触媒の場合、触媒単体だけではなく、MEA での耐久性評価が必要である。

本研究では、超格子構造を有する Fe 含有触媒を用いた MEA を作製し、PEFC 実作動条件下での耐久性を評価した。ここでは、MEA での触媒の安定性と、溶出する Fe イオンが電解質膜の耐久性に与える影響を議論することで、MEA の高耐久化に向けた設計指針の獲得を目指した。

2. 実験、結果及び考察

2-1. 超格子触媒を用いた膜電極接合体の作製および燃料電池発電試験

超格子構造を有する Pt₅₀Fe₂₅Cu₂₅ ナノ粒子担持カーボンブラック (金属担持率 40 wt%) は、既報^[1,2]

に基づき、H₂/N₂ 雰囲気下 800°C で 2 時間水素還元を行うことで合成した。得られた PtFeCu 触媒は、XRD パターンにおいて超格子構造由来のピークが確認され、また TEM 像からカーボンブラック上に均一に担持された 3~4 nm のナノ粒子が観察された。ICP 測定から、PtFeCu の組成比は仕込み通りであることを確認した。以下では、合成した PtFeCu 超格子触媒を fct-PtFeCu/C と表記する。

続いて、fct-PtFeCu/C を用いてカソード触媒層を作製した。アイオノマーには市販のパーフルオロ系 Nafion アイオノマーを用い、超格子触媒とアイオノマーの混合液をボールミリングにより分散させた後、アプリケーションでフィルム化しカソード触媒層とした。本研究では、カソードでの現象に注視するため、アノード触媒層には市販の白金ナノ粒子担持カーボン (田中貴金属工業製、Pt 担持率 45.9 wt%、Pt/C) を用いた。作製したアノードおよびカソード触媒層をホットプレスにより Nafion[®]膜 (NR211) へ転写させることで MEA とした。触媒金属導入量は、カソード、アノード共に 0.2~0.3 mg/cm² とした。作製した MEA の燃料電池発電試験 (セル温度: 80°C、アノード: 100 mL/min で 90% RH の加湿 H₂ ガス供給、カソード: 500 mL/min で 90% RH の加湿 O₂ ガス供給) 結果を図 2 に示す。比較として、カソード触媒層に市販の Pt/C を用いた結果も示す。

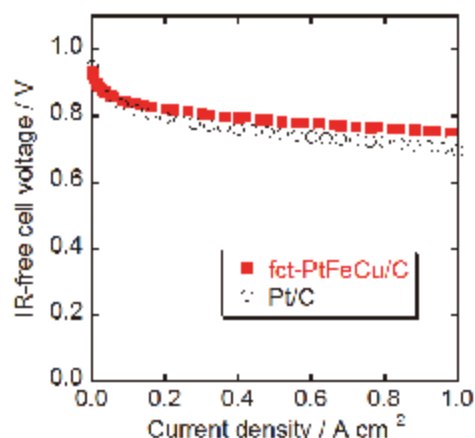


図 2. カソード触媒層に (■) fct-PtFeCu/C, (○) Pt/C を用いた MEA の発電試験結果

fct-PtFeCu/C を用いた MEA は市販の Pt/C と同程度の高い発電特性を示しており、耐久性を評価する上で適切な MEA であることを確認した。また、

Tafel プロットから触媒活性の指標となる白金表面積あたりの交換電流密度 $i_{0,Pt}$ を算出したところ、fct-PtFeCu の $i_{0,Pt}$ は Pt よりも 2.5 倍高く、fct-PtFeCu 超格子触媒は MEA 運転下でも高い触媒活性を示すことが分かった。

2-2. 超格子触媒を用いた膜電極接合体における触媒耐久性評価

2-1 で作製した MEA を用いて、触媒の耐久性評価を実施した。耐久性評価は、FCCJ プロトコル^[3]を基に、触媒の劣化を加速する負荷応答サイクル試験 (80°C, 100% RH, H₂/N₂ 供給下で 0.6V、1.0V の電位を各 3 秒間保持、このサイクルを繰り返す加速劣化試験) を行い、サイクリックボルタメトリー測定から触媒の安定性の指標となる電気化学的活性表面積 (Electrochemical surface area; ECSA) を算出した。図 3 に負荷応答サイクルに対する ECSA の保持率を示す。図 3 から fct-PtFeCu 触媒は Pt 触媒よりも高い ECSA 保持率を示すことが分かった。また、耐久性試験 (一万サイクル) 後において、fct-PtFeCu/C を用いた MEA の発電性能の低下は非常に小さく、高い性能を維持した。一方で、EDX ラインマッピング測定から、負荷応答サイクルにより PtFeCu 内の Fe, Cu は一部溶出するものの大部分は維持されることが確認された。このことから、実作動条件下の MEA においても fct-PtFeCu 触媒は高い耐久性を有することが示された。

2-3. 超格子触媒を用いた膜電極接合体における電解質膜耐久性評価

ここでは、溶出する Fe イオンが電解質膜の耐久性に与える影響を議論するために、電解質膜の劣化を加速する開回路電圧 (Open circuit voltage; OCV) 保持試験^[3]を、H₂/Air 供給下、30% RH、セル温度 90°C の条件で行った。図 4 に OCV 保持時間に対する OCV と水素クロスオーバー電流密度の変化を示す。図 4A から、fct-PtFeCu/C の MEA は市販 Pt/C と同程度の保持時間 (100~150 時間) 後に OCV の顕著な低下が確認された。また、図 4B に示すように、OCV が大きく低下すると同時に水素クロスオーバー電流値の増加が確認された。このことから、OCV で長時間保持することで電解質膜が劣化し、膜を透過する水素クロスオーバーの増加、そして OCV の低下が起こったと推測された。

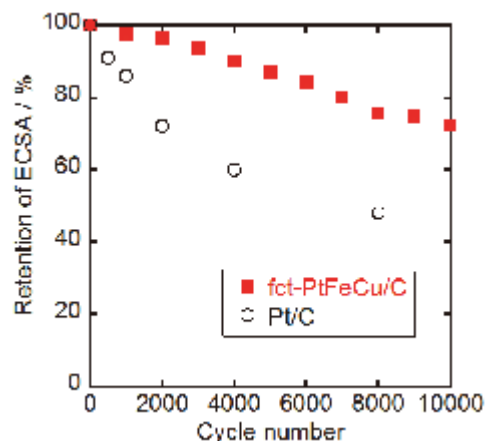


図 3. 80°C、MEA での負荷応答サイクルに対する ECSA 保持率： (■) fct-PtFeCu/C, (○) Pt/C^[3]

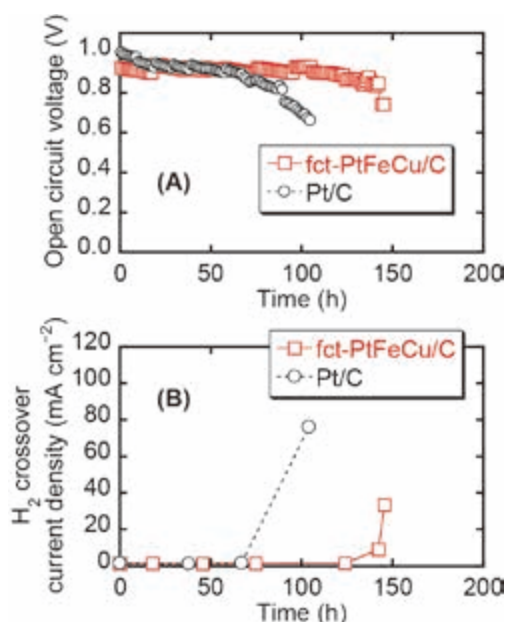


図 4. 90°C、MEA での OCV 保持時間に対する (A) OCV および (B) 水素クロスオーバー電流密度の変化： (□) fct-PtFeCu/C, (○) Pt/C

続いて、OCV 保持試験後における fct-PtFeCu/C の MEA 断面の SEM-EPMA 測定を行った (図 5)。その結果、Fe 元素はカソードと電解質膜内に観察され、Cu 元素に関してはアノードを含む MEA 全体から検出された。このことから、溶出した Cu イオンは膜を通りアノード側へ移動することが分かった。以上の結果から、触媒粒子から溶出した Fe イオンは電解質膜中に存在するものの、膜劣化は加速しないことが示された。

更なる調査として、より高温の 110°C における OCV 保持試験を実施した。ここでは、アノード、カソード出口の排水をトラップし、膜の分解生成物に起因する F⁻イオンの定量も行った。110°C、

30% RH での OCV 保持試験結果を図 6 に示す。図 6A に示すように、Pt/C の MEA は 20 時間程度で OCV の劇的な低下が起こった。90°Cでの試験に比べて、短時間で OCV の低下が起こっており、より高温である 110°Cは電解質膜にとって過酷な条件であると推測された。一方で、fct-PtFeCu/C を用いた MEA は 60 時間保持しても OCV の低下が観察されず、Pt/C の MEA と比較して、3 倍以上長い時間高い OCV を保持することが明らかとなった。また、図 6B に示すように fct-PtFeCu/C の MEA においては水素クロスオーバー量の増加も観察されなかった。さらに、F⁻イオン排出速度の評価から、Pt/C の MEA は OCV で数時間保持後に膜分解を示す F⁻イオンの排出が確認された。一方で、fct-PtFeCu/C を用いた MEA では 60 時間 OCV を保持しても F⁻イオンは排出されず膜劣化は起こっていないことが示された。

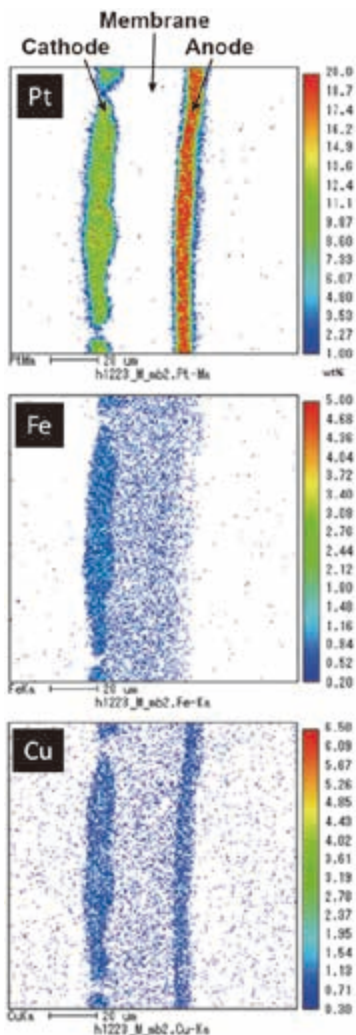


図 5. 90°Cでの OCV 保持試験後における fct-PtFeCu/C を用いた MEA 断面の SEM-EPMA 測定結果

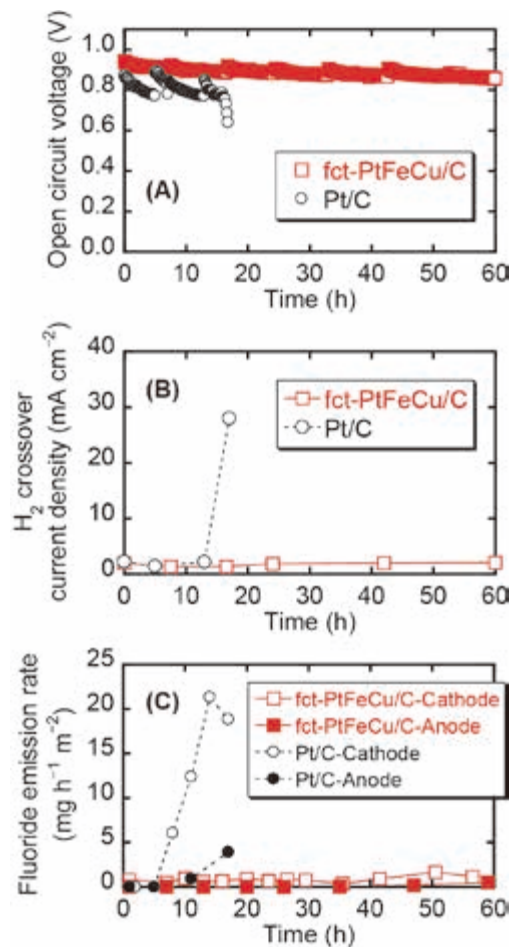


図 6. 110°C、MEA での OCV 保持時間に対する (A) OCV、(B) 水素クロスオーバー電流密度、(C) フッ化物イオン排出速度の変化：(□, ■) fct-PtFeCu/C、(○, ●) Pt/C

続いて、MEA 内部の Fe, Cu が耐久性に与える影響をより明確に議論するために、負荷応答サイクル試験と OCV 保持試験を組み合わせた複合耐久性試験を実施した。まず fct-PtFeCu/C の MEA に対して 80°Cで 5000 回の負荷応答サイクルを行い、MEA 内部により多くの Fe, Cu を封入させる。その後、110°C、30% RH での OCV 保持試験を行い、電解質膜の安定性を評価した。興味深いことに、複合耐久性試験においても同様に、fct-PtFeCu/C の MEA は高い OCV 保持性能を示した (図 7)。110°Cの高温での OCV 保持試験にも関わらず、200 時間 OCV を保持しても水素クロスオーバーの増加が確認されなかった。

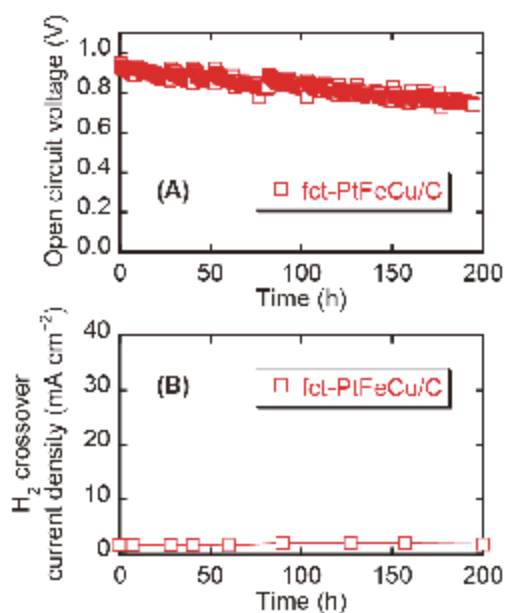


図 7. fct-PtFeCu/C の MEA における複合耐久性試験（負荷応答サイクル+OCV 保持）結果：OCV 保持時間に対する (A) OCV、(B) 水素クロスオーバー電流密度の変化

以上の結果から、fct-PtFeCu/C は触媒自体が安定であることに加えて、電解質膜の耐久性向上にも寄与する可能性が示唆された。fct-PtFeCu/C の MEA において膜耐久性が向上した要因として、溶出した Cu イオンの還元により生じる金属 Cu が H₂O₂ を分解し OH ラジカルの生成を抑制した可能性が挙げられる。

3. まとめ及び今後の展望

本研究において、PtFeCu 超格子触媒を用いた MEA は、PEFC 実作動条件下において、触媒、電解質膜ともに高い耐久性を有することを実証した。特に、触媒より溶出する Fe や Cu が膜耐久性に与える影響を初めて明らかにしており、得られた知見は高耐久化を目指す MEA 設計に非常に有用である。本事業では、得られた知見をカーボンフリーの白金合金ナノ粒子連結触媒の開発へフィードバックさせ、膜電極接合体の更なる高耐久化を推進する。

【参考文献】

1. A. Balamurugan, B. Kakade, T. Tamaki, M. Arao, H. Imai and T. Yamaguchi, *RSC Advances*, 4(52), 27510–27517, **2014**.
2. A. Balamurugan, T. Tamaki, and T. Yamaguchi, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 16311–16321, **2015**.
3. “Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline”, NEDO, p19–22, **2014**.

新規カーボンフリー触媒層材料：白金合金ナノ粒子連結触媒の開発

黒木秀記、田巻孝敬、小倉俊、山口猛央
(共同研究：東京工業大学) 瀧上輝顕、北本仁孝

1. はじめに

固体高分子形燃料電池は、家庭用定置電源、自動車用電源などへの広い普及を目指し、低コスト化・高耐久性・性能向上を目標とした研究が盛んに行われている。現在、触媒として用いられる白金は表面積増大のためにナノ粒子化され、凝集を抑制するためにカーボン上に担持されている。しかし、図 1A に示す白金ナノ粒子担持カーボン触媒は酸素還元反応活性が低く、また耐久性にも問題を抱えている。特に、燃料電池運転における起動停止サイクルはカーボン腐食を引き起こし、劇的に燃料電池性能を低下させることが知られている。^[1] 一方で、カーボン担体は白金触媒よりもサイズが大きく、触媒層を厚くする要因にもなっている。触媒層内部の物質移動の観点からみると、厚い触媒層は、高電流密度領域で燃料ガスの供給律速を引き起こす可能性があり、高出力の燃料電池を実現するための障害となる。

そこで、我々は、現状の燃料電池触媒層が抱える触媒活性・耐久性・物質移動における問題を解決し得る新たな触媒層材料として、多孔性中空の白金鉄 (PtFe) ナノ粒子連結カプセル触媒の開発を行った。この触媒は、図 1B に示すように、中空の多孔体であり、PtFe 金属同士が融着したネットワーク構造を形成しているため、ナノサイズの結晶子径でありながら、担持カーボンを必要とせず粒子サイズを維持することができる。加えて、金属ネットワークは導電性を有するため、従来の触媒層において導電性を担っていたカーボン担体の

の除去が可能となる。

図 1B に示す白金合金ナノ粒子連結カプセルによるカーボンフリー触媒層は、様々な利点を有する。まず、触媒活性に関して、PtFe ナノ粒子連結ネットワークは、ナノ粒子触媒とは異なり、バルクの白金に近い構造であることから高活性が期待できる。続いて、耐久性の観点から考えると、カーボン腐食による劣化の影響を受けないために長期安定性が実現できる。さらに、触媒層内で大きな体積を占めるカーボン担体の除去は、大幅な触媒層の薄層化、延いては、触媒層内部での物質移動を改善でき、発電性能の向上に繋がる。

本研究では、PtFe ナノ粒子連結カプセルの燃料電池の酸素還元反応 (Oxygen reduction reaction: ORR) 触媒として活性評価、そして、PtFe 中空カプセルの触媒層を作製し、発電試験および燃料電池運転下でのカーボンフリー触媒層の耐久性を評価することで、PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒の有用性実証を目的とした。

2. 実験と結果

2-1. PtFe ナノ粒子連結カプセルの合成および酸素還元反応活性評価

下記の手順で PtFe ナノ粒子連結カプセルの合成を行った。^[2,3] まず、カチオン性ポリマー、PDDA (Poly-diallyldimethylammonium chloride) を被覆した球状シリカ粒子表面上に、ポリオール法で PtFe ナノ粒子を形成させた。続いて、超臨界エタノール処理によって金属ナノ粒子を融着させたネットワーク構造を形成させ、最後にアルカリ溶液でテンプレートであるシリカ粒子を溶解させ、PtFe ナノ粒子連結カプセルを得た。得られた触媒は、ICP 測定から、金属組成比 Pt/Fe = 0.94 ± 0.04 であり、XRD 測定から $L1_0$ 型の超格子構造を有することが分かった。また、TEM 測定 (図 2) から、中空状で、かつ金属同士が連結したネットワーク構造を有する多孔性中空カプセルであることを確認した。XRD、TEM 測定による構造解析から、カプセル直径は約 300 nm、結晶子径およびシェル厚みは 5~10 nm、孔径は約 10 nm であることが分かった。

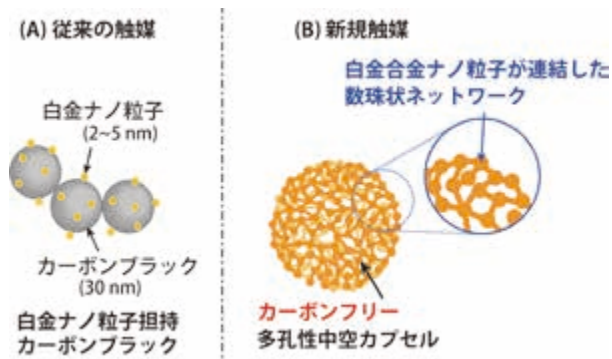


図 1. (A) 既存の触媒である白金ナノ粒子担持カーボンブラック、(B) 多孔性中空構造を持つカーボンフリー白金合金ナノ粒子連結カプセル触媒の模式図

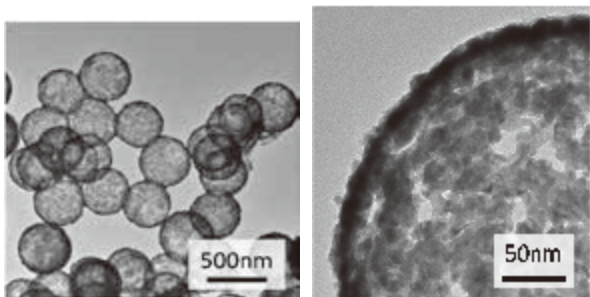


図 2. 多孔性中空構造の PtFe ナノ粒子連結カプセルの TEM 像

続いて、回転ディスク電極を用いた酸水溶液中 (0.1M HClO₄ aq.) での電気化学測定から、PtFe ナノ粒子連結触媒の ORR 活性を評価した。ここで、比較触媒として、カーボンブラック上に担持した Pt ナノ粒子触媒 (田中貴金属社製 TEC10E50E, Pt/C) と、カーボンブラック上に担持した超格子構造を有する PtFe ナノ粒子触媒 (PtFe/C) も同様に ORR 活性を評価した。PtFe/C は、金属前駆体とカーボンブラックを混合した粉体を H₂/N₂ 雰囲気下、800°C で 2 時間焼成することで作製した。^[4,5] TEM 観察から、Pt/C および PtFe/C は、カーボンブラック (約 30 nm) 上に概ね均一に 2~3 nm の触媒ナノ粒子が担持されていることを確認した。上記 3 種類の触媒 (ORR) 活性を図 3 に示す。まず、PtFe/C と市販の Pt/C を比較すると、PtFe/C が 3~4 倍高い表面比活性 (白金表面積あたりの ORR 活性) を示しており、これは、合金化と超格子構造形成による効果であると考えられた。一方で、PtFe ナノ粒子連結カプセルはさらに活性が高く、表面比活性は PtFe/C の 2 倍以上であることが分かった。このことから、融着したネットワーク構造が ORR 活性の向上に寄与していることが示唆された。PtFe ナノ粒子連結カプセルは質量活性 (白金重量あたりの ORR 活性) においても十分高く、市販の Pt/C よりも 2 倍以上であることが示された。

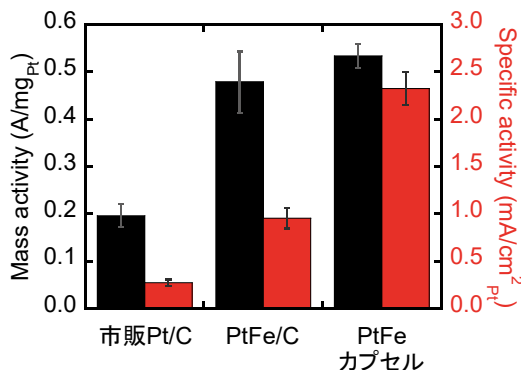


図 3. 市販の白金ナノ粒子担持カーボン (Pt/C), PtFe ナノ粒子担持カーボン (PtFe/C), PtFe ナノ粒子連結カプセルの酸溶液中における ORR 活性. (黒) 質量活性、(赤) 表面比活性

2-2. カーボンフリーPtFe 中空ナノカプセル触媒層の開発と耐久性評価

本研究では、カーボン腐食が問題となるカソードに関して、PtFe ナノ粒子連結カプセルを用いたカーボンフリー触媒層を作製し、その耐久性を評価した。PtFe ナノ粒子連結カプセルのカソード触媒層は以下の手順で作製した。

まず、PtFe ナノ粒子連結カプセルと Nafion アイオノマー (カプセル:アイオノマー = 8:1 重量比) を水/IPA 中で混合したインクを密閉容器に入れ、200°C、24 時間オートクレーブ処理させた。オートクレーブ処理後、超音波処理で分散させ、スプレー法により Nafion 膜 (NR-211, DuPont) 上へ塗布しカソード触媒層とした。アノード触媒層は、市販の Pt/C を用い、転写法により作製した。白金導入量は、カソード触媒層 0.3 mg/cm²、アノード触媒層 0.2 mg/cm² とした。得られた膜電極接合体 (Membrane electrode assembly: MEA) を用いて、セル温度 80°C で、アノードに加湿 H₂ (100 mL/min, RH90%) を、カソードに加湿 O₂ (500 mL/min, RH70%) を供給し発電試験を行った。

発電試験の結果、カプセル触媒層を用いた MEA において、1A/cm² で約 0.65V と十分高い発電性能を得ることに成功した。続いて、カーボン腐食を加速する耐久性 (起動停止) 試験を 80°C、相対湿度 100% の条件下で、FCCJ プロトコルの電位サイクル (1.0 V ⇌ 1.5 V の三角波、走査速度: 0.5 V/s) に則って行った。^[6] そして、触媒の安定性の指標となる電気化学的活性表面積 (ECSA) を 1000 サイクル毎に測定した。図 4 に、起動停止サイクルに対する ECSA の保持率を示す。PtFe カプセル触媒層の場合、一万サイクル後においても初期の ECSA をほぼ 100% 保持しており、非常に高い耐久性を有することが確認された。一方で、カーボン担体を含む白金触媒担持カーボン (Pt/C) の場合

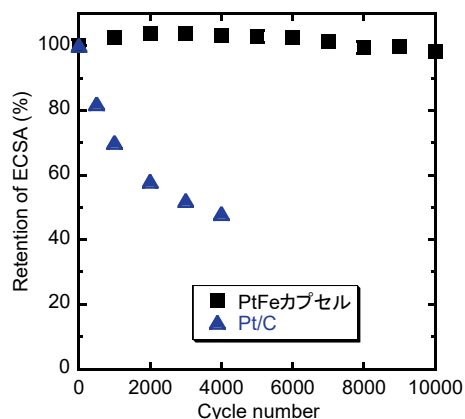


図 4. 80°C、MEA での起動停止サイクルに対する ECSA の保持率 (■) カーボンフリーPtFe カプセル触媒層、(▲) 市販の Pt/C 触媒層

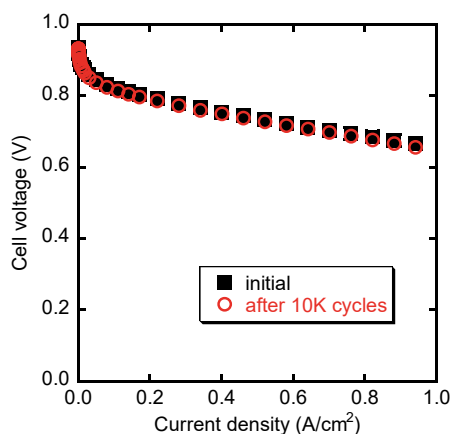


図 5. PtFe カプセルによるカーボンフリーカソード触媒層を用いた MEA の IV カーブ. (■) 初期、起動停止試験前、(○) 起動停止試験 10,000 サイクル後

は、4,000 サイクル後に ECSA が 50%以下になることが報告されている。^[6]

さらに、PtFe カプセルを用いた MEA は、図 5 に示すように、耐久性試験前後において電池性能は変化せず、加えて、TEM 観察から、耐久性試験後においても、触媒層内の中空カプセルはそのカプセル形状を維持していることが確認された。このことから、カーボンフリーである PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒層は、カーボン腐食の影響を受けず、また、触媒同士が連結したネットワーク構造であるために安定で、起動停止運転に対して非常に優れた耐久性を有することが実証された。

一方で、起動停止運転後の MEA の断面観察を行ったところ、カーボンフリーカプセル触媒層の厚みは 1~1.5 μm であることが分かり、同程度の白金量を持つ従来のカーボン担体を含む触媒層の厚み約 10 μm と比べて、非常に薄いことが分かった。

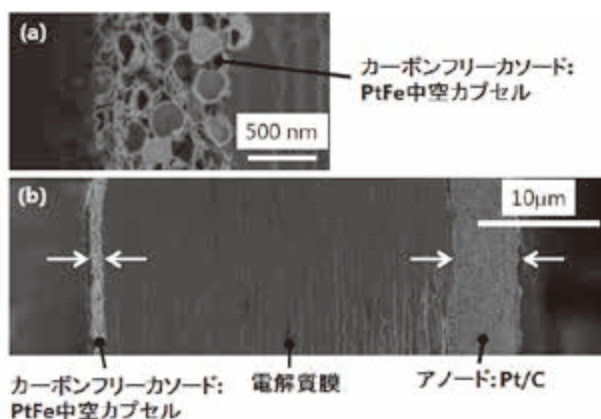


図 6. (a) PtFe カプセルを用いたカーボンフリーカソード触媒層の拡大図、(b) カプセルカソード触媒層・電解質膜・Pt/C アノード触媒層で構成される MEA の断面図

3. 考察及び今後の展望

多孔性中空構造の PtFe ナノ粒子連結カプセルは、市販白金触媒の約 9 倍と非常に高い触媒活性を示した。次項で示すが、この高活性には、本触媒の特徴であるネットワーク構造、中空構造などが寄与していることを明らかにしている。

また、Pt-Fe カプセルを用いて作製したカーボンフリー触媒層は起動停止運転に対して非常に優れた耐久性を有することが実証された。さらに、カプセル触媒層は従来の触媒層の数分の一の厚みにすることに成功しており、高電流密度領域で問題となる燃料ガスの物質移動律速を改善できる。

以上のことから、白金合金ナノ粒子連結触媒は、従来のカーボン担体を含む触媒層が抱える低い触媒活性、低い耐久性、高い物質移動抵抗といった様々な問題を解決し得る非常に優れた触媒層材料であることが示された。今後、外部企業での評価を通じて、実用化へ向けた取り組みを精力的に進めていく。

【参考文献】

1. Y. Hashimasa, T. Shimizu, Y. Matsuda, D. Imamura, and M. Akai., *ECS trans.*, 50 (2), 723–732, 2012.
2. T. Tamaki, H. Kuroki, S. Ogura, T. Fuchigami, Y. Kitamoto, and T. Yamaguchi, *Energy Environ. Sci.*, 8, 3545–3549, 2015.
3. T. Fuchigami, R. Kawamura, Y. Kitamoto, M. Nakagawa, Y. Namiki, *Biomaterials*, 33, 1682–1687, 2012.
4. B. Arumugam, T. Tamaki, T. Yamaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 16311–16321, 2015.
5. H. Kuroki, T. Tamaki, M. Matsumoto, M. Arao, K. Kubobuchi, H. Imai, and T. Yamaguchi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (44), 11458–11466, 2016.
6. “Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline”, NEDO, p17–18 (2014).

Pt-Fe ナノ粒子連結触媒の構造制御および精密構造解析

黒木秀記、田巻孝敬、Vishal M. Dhavale、中西志歩、北本仁孝、山口猛央
(共同研究：株式会社日産アーク) 松本匡史、荒尾正純、久保渕啓、今井英人

1. はじめに

本事業では前項で記載したように、カーボン担体を含まない全く新しいコンセプトの触媒層材料である白金合金ナノ粒子連結カプセル触媒の開発を推進した。この触媒は、図 1 に示すように、白金合金ナノ粒子同士が連結した数珠状のネットワークで構成され、カプセル形状を持つ中空の多孔体である。図 2 に示すように、酸溶液中での評価から、PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒は、市販のカーボンブラック上に担持した白金ナノ粒子触媒 (Pt/C) と比べて、ORR に対する表面比活性が約 9 倍と非常に高いことを見出した。^[1] PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒は、カーボンブラック担持 PtFe ナノ粒子 (PtFe/C, ナノ粒子同士の連結なし) と比較しても、ORR 表面比活性は 2~3 倍高い。このことから、ナノ粒子連結カプセル触媒の特異な構造が活性向上に寄与している可能性が示唆される。しかしながら、その活性向上の詳細な要因については不明であり、本研究では、PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒の構造制御と精密な構造解析を行うことで、カプセル触媒の特異な構造が ORR 活性に与える影響について議論した。

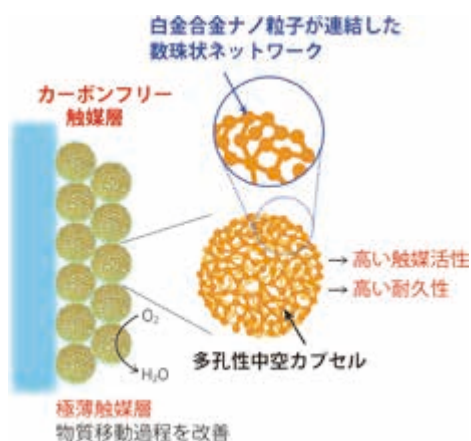


図 1. 多孔性中空構造を持つ白金合金ナノ粒子連結カプセルとそのカーボンフリー触媒層の模式図

2. 実験、結果及び考察

2-1. PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒の構造制御と酸素還元反応活性

2-1-1. ネットワーク形成時の超臨界温度の影響

前項と同じ手順で PtFe ナノ粒子連結カプセルの合成を行った。但し、ここでは、ネットワーク

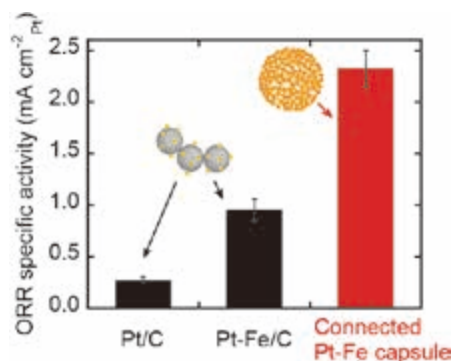


図 2. 市販 Pt/C、PtFe/C 触媒と、PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒の酸素還元反応に対する表面比活性

の構造制御を行うために、300°C、330°C、380°C の異なる超臨界処理温度を用いた。

超臨界処理温度の異なるカプセル触媒の XRD パターンと TEM 像を図 3、4 に示す。図 3 の XRD パターンから、300°C で超臨界処理を施した場合、原子構造は不規則性 fcc (face-centered-cubic) 構造を有することが分かった。一方で、330°C 以上の高温処理では、(001)、(110) 由来のピークが各々 $2\theta = 24^\circ$ 、 33° 付近に観察され、規則配列 L1₀ 型超格子構造 (fct; face-centered-tetragonal 構造) への変態が確認された。また、超臨界処理温度が高くなるに連れて、結晶子径は増加した。続いて、図 4 に示す TEM 像から、300°C で超臨界処理を施したカプセル触媒は一部粒子上の連結性の弱いネットワークが形成されることが分かり、一方で、330°C 以上の高温処理では、ナノ粒子同士の連結が強固なネットワークを形成することを確認した。また、ICP 測定結果から、全てのサンプルにおいて、Pt/Fe モル比率は 0.9~1.0 であり、おおよそ仕込み比通りであることを確認した。以上の結果から、超臨界処理温度を調整することで、規則性・不規則性の原子配列構造と、ネットワークの連結性のナノレベルの構造を制御することに成功した。

上記の構造の異なるサンプルに関して、0.1 M HClO₄ 電解液中で触媒活性を評価した。全てのサンプルにおいて触媒活性評価前に、CV クリーニング (0.05~1.2 V の電位を 50 mV/s で 50 サイクル) を行い、触媒表面の鉄を溶出させ、白金層を露出させた安定な状態で評価を行った。CV クリーニング後、窒素雰囲気下で CV 測定 (走査範囲: 0.05~1.2 V, 掃引速度: 20 mV/s) を行い電気化学的に活性化白金表面積を求め、そして、酸素雰囲気下での

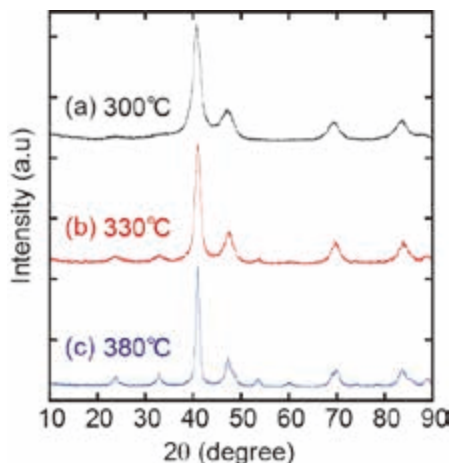


図 3. 異なる超臨界処理温度で合成した PtFe ナノ粒子連結カプセルの XRD パターン：超臨界処理温度 (a) 300°C, (b) 330°C, (c) 380°C

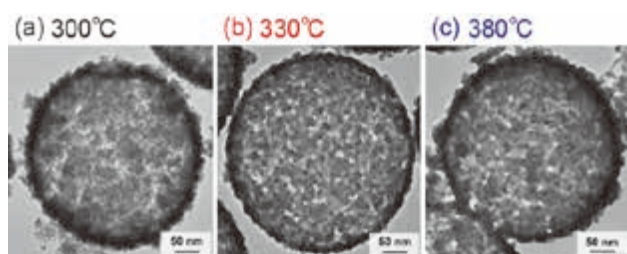


図 4. PtFe ナノ粒子連結カプセルの TEM 像：超臨界処理温度 (a) 300°C, (b) 330°C, (c) 380°C

LSV 測定(走査範囲:0.05~1.2 V, 掃引速度:20 mV/s, 回転速度:1600 rpm)結果を用いて 0.9 V での活性化支配電流値から ORR 表面比活性(白金表面積あたりの ORR 活性)を算出した。図 5 に示すように、Pt-Fe ナノ粒子連結カプセル触媒の ORR 表面比活性は合成時の超臨界処理温度、即ち触媒構造に依存することが分かった。

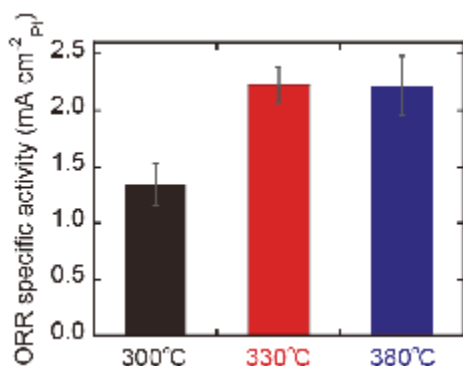


図 5. PtFe ナノ粒子連結カプセルの ORR 表面比活性に対する超臨界処理温度の影響

超臨界処理温度 330°C、380°C で合成したカプセル触媒は、より低温の 300°C で処理したカプセル触

媒に比べ ORR 活性が 2 倍近く高い。XRD、TEM 測定の結果を踏まえると、強固なネットワーク形成と超格子化が ORR 活性向上に寄与していることが示唆された。一方で、超臨界処理温度 330°C と 380°C の触媒において ORR 表面比活性の違いは確認されないため、ORR 活性向上にはある程度発達したネットワーク構造または超格子構造が必要であると推測された。

2-1-2. ネットワーク担体の影響

続いて、PtFe ナノ粒子連結触媒の特徴的な構造の一つである中空構造に着目し、ORR 活性に与える影響を調査した。ここでは、PtFe ナノ粒子連結ネットワークを絶縁性のシリカ粒子と導電性のカーボン粒子上に形成させた。粒子担体上の PtFe ナノ粒子連結ネットワークは、2-1-1 と同じ手順で合成し、超臨界温度は 330°C を用いた。

作製した触媒の TEM 像を図 6 に示す。TEM 観察から、シリカ担体またはカーボン担体上に PtFe ナノ粒子同士が融着したネットワーク構造を確認した。また、図 7 に示す XRD パターンから、規則配列超格子構造を有し、結晶子径は約 7 nm であることが分かった。以上から、これらの触媒は、中空カプセルの場合と同等のネットワーク構造を持つことを確認した。

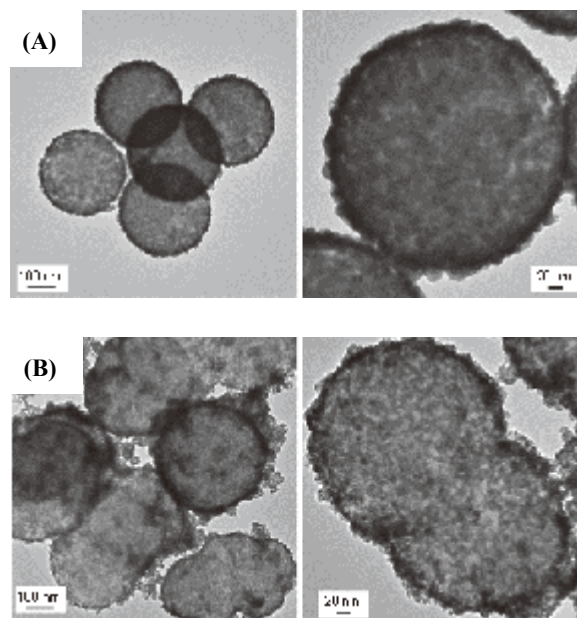


図 6. (A) シリカ担体上、または (B) カーボン担体上の PtFe ナノ粒子連結ネットワークの TEM 像

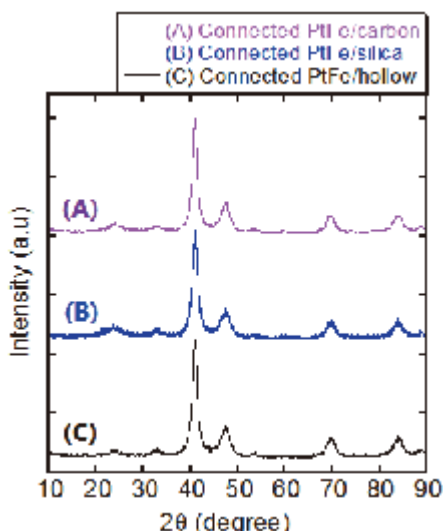


図 7. (A) シリカ担体上、(B) カーボン担体上、(C) 中空構造の PtFe ナノ粒子連結ネットワークにおける XRD パターン

続いて、0.1 M HClO₄ 電解液中での電気化学測定から得られた ORR 表面比活性を図 8 に示す。担体上または中空構造の PtFe ナノ粒子連結触媒は、市販の Pt/C より非常に高い ORR 活性を示した。一方で、中空状と絶縁性のシリカ担体上の触媒はほぼ同程度の活性を示すのに対し、導電性のカーボン担体上では触媒活性が低下することを明らかにした。更なる検証として、カーボン担体上の PtFe ナノ粒子連結触媒に熱処理を施しカーボンを除去したところ、触媒活性の向上が確認された。このことから、導電性カーボンはナノ粒子連結ネットワークに影響し ORR 活性を低下させる可能性が示唆された。

以上から、白金合金ナノ粒子連結触媒の特徴的構造の一つである中空構造も高活性化に大きく寄与することを明らかにした。

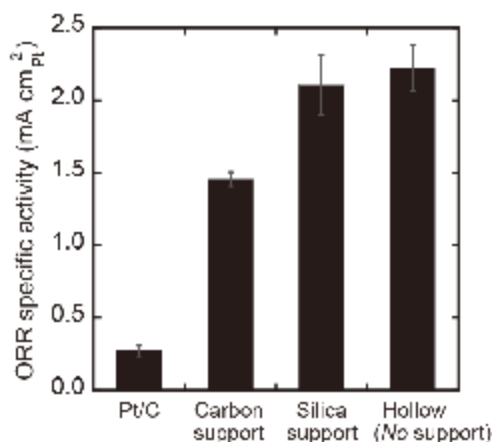


図 8. PtFe ナノ粒子連結ネットワークの ORR 表面比活性に対して担体を与える影響

2-1-3. 合金金属種の影響

PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒は、カーボン腐食の影響を受けないために、起動停止サイクルに対して非常に高い耐久性を有する。一方で、触媒の耐久性を議論する上で、触媒金属自体の溶解や凝集による性能低下も考慮しなければならない。本プロジェクトでは、白金合金ナノ粒子触媒（連結ネットワークなし）において、Cu（銅）と合金化し、超格子（fct）構造とすることで、卑金属の溶解が大きく抑制されることを示した。^[2]（研究成果 A-1 参照）そこで、この知見を活かし、PtFeCu 三元系のカプセル触媒を合成し、更なる高耐久化を試みた。

PtFeCu ナノ粒子連結カプセルは、PtFe カプセルと同様の手順で合成した。図 9 に示す TEM 像から、合成した PtFeCu ナノ粒子連結カプセルは、ナノ粒子同士が連結したネットワーク構造を確認した。図 10 の XRD パターンから PtFeCu ナノ粒子連結触媒において、超格子構造由来のピークを 24°、33° 付近に確認した。また、40° 付近の(111)面のピークが PtFe ナノ粒子連結触媒よりも高角度側にシフトしており、Cu と合金化した PtFeCu 三元系のカプセル触媒であることが示唆された。

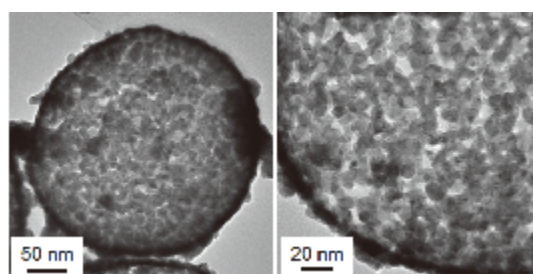


図 9. PtFeCu 三元系ナノ粒子連結触媒の TEM 像

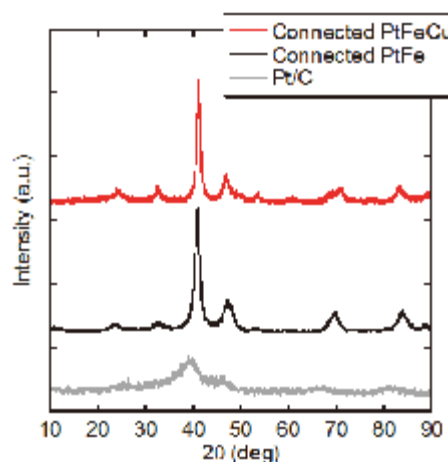


図 10. (赤) PtFeCu 三元系ナノ粒子連結触媒、(黒) PtFe ナノ粒子連結触媒、(灰色) 市販の Pt/C の XRD パターン

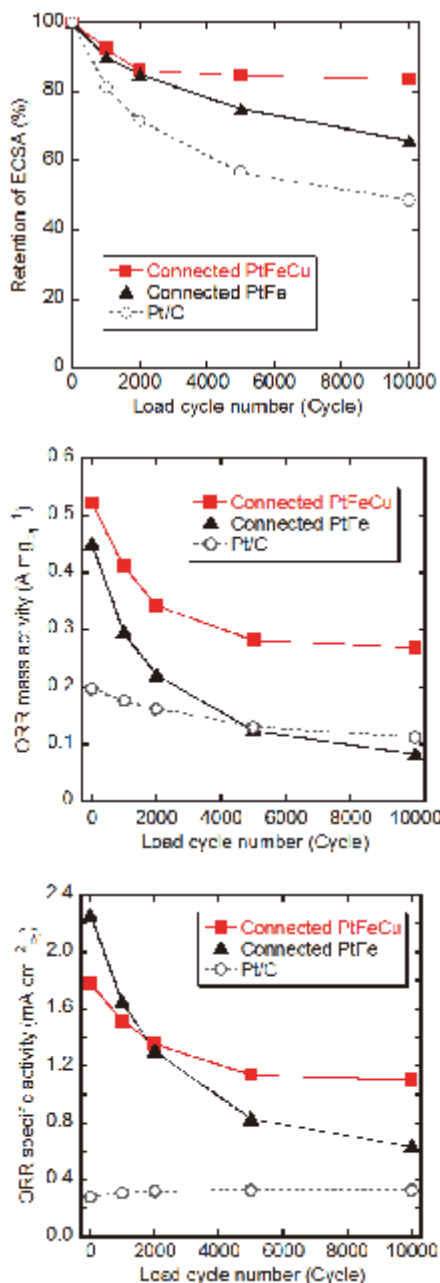


図 11. 60°C、酸溶液中での負荷応答サイクルに対する (A) ECSA 保持率、(B) ORR 質量活性の変化、(C) ORR 表面比活性の変化. (■) PtFeCu ナノ粒子連結カプセル、(▲) PtFe ナノ粒子連結カプセル、(○) 市販 Pt/C

続いて、FCCJ が推奨するプロトコル^[3]に従い、60°Cの酸水溶液中 (0.1M HClO₄) で触媒金属の溶出・凝集を加速する負荷応答電位サイクル試験を実施した。図 11 に負荷応答サイクルに対する ECSA、ORR 質量活性、ORR 表面比活性の変化を示す。耐久性試験前の初期において、PtFeCu ナノ粒子連結カプセルは、PtFe カプセルと同程度の高い触媒活性を示した。一方で、負荷応答サイクルに対する活性の保持率に関しては、合金金属種による違いが観察され、PtFeCu ナノ粒子連結触媒は

PtFe ナノ粒子連結触媒よりも高い耐久性が確認された。PtFeCu ナノ粒子連結触媒は、一万サイクル後においても初期の ECSA を 80%以上保持しており、試験後の質量活性、表面比活性ともに、PtFe ナノ粒子連結触媒、Pt/C よりも高い値を示した。

負荷応答耐久性試験 (一万サイクル) 後の TEM 観察から、PtFeCu ナノ粒子連結カプセルのカプセル形状は維持されており、また、STEM-EDX 線分析から、8 割近い Fe と Cu が維持されていることが確認された。これは、超格子ナノ粒子触媒で得られた傾向と同様であり、Cu と合金化し超格子構造とすることで Fe, Cu の溶出が抑制されたことが示唆された。以上の結果から、PtFeCu ナノ粒子連結カプセルは、起動停止サイクル、負荷応答サイクルの両方に対して、高い耐久性を示すことが実証された。

2-2. PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒の精密構造解析

ここでは、PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒における高い ORR 活性の要因をより詳細に調査するために、日産アークとの共同研究で球面収差補正 STEM、*in-situ* XAFS 測定を用いた原子レベルでの精密な表面構造解析を行った。

図 12 に CV クリーニング後の PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒 (超臨界処理温度 330°Cにより合成) の球面収差補正 STEM 像を示す。図 12 において、ナノ粒子が連結した数珠状のネットワークが観察され、さらに、そのネットワークの内部は様々な方向を向いた格子縞が確認された。このことから、ネットワークは複数の結晶子で構成される多結晶性を有する新たな構造的特徴を発見した。さらに表面近傍を詳細に観察したところ、原子レベルでの段差があるステップ構造を有することも明らかにした。また、ネットワーク部分の EDX 線分析から、CV クリーニング後は表面近傍の鉄原子が溶出し、触媒表面に白金リッチ層を形成することを確認した。

続いて、CV クリーニング後の *in-situ* XAFS 測定から、PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒は、市販の Pt ナノ粒子触媒に比べ、Pt-5d 空孔数が増加し、Pt-Pt 結合距離が短いことが分かった。既往の報告において Pt-Pt 結合距離は白金表面への酸素種の吸着エネルギーに影響することが知られており、ORR 活性は Pt-Pt 結合距離に対してボルケーノ型の相関を示す。^[4] PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒の Pt-Pt 結合距離 2.72 Å は酸素種の吸着エネルギーのバランスが取れた最適な結合距離に近く、この適した Pt-Pt 結合距離が高い ORR 活性の要因の一つであると示唆された。

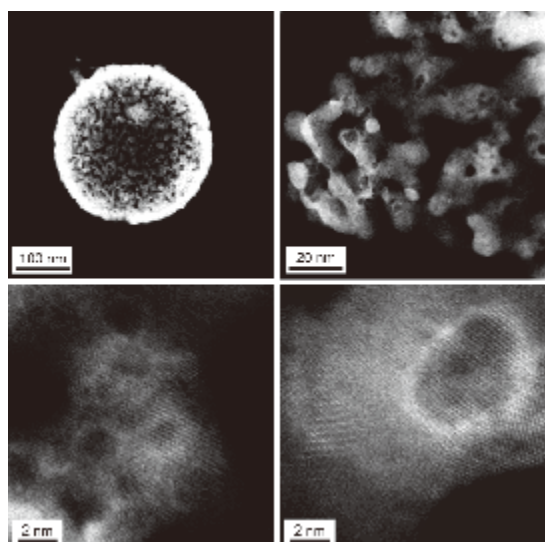


図 12. PtFe ナノ粒子連結カプセルの球面収差補正 STEM 像

さらに、日産アークと連携し、電気化学 XPS (EC-XPS) を用いて、触媒表面での反応吸着種の解析も実施した。PtFe ナノ粒子連結触媒は、市販の Pt 触媒と比べ、水の酸化反応による白金酸化物の形成が少なく、一方で ORR に伴う酸素種の吸着量が多いことが明らかとなった。この酸素種吸着挙動の違いは PtFe ナノ粒子連結触媒における ORR 活性向上から考えて妥当な結果である。つまり、PtFe ナノ粒子連結触媒では、水による白金酸化物の形成が少ないため、より多くの活性な白金表面が存在する。そして、ORR に伴う酸素種吸着が増加し、より多くの反応が生じるため活性が向上する。

3. まとめ及び今後の展望

本研究において、PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒の構造制御から、超格子構造に加えて、本触媒の特徴的な構造であるナノ粒子連結ネットワークやカーボン担体を含まない中空構造が ORR 活性向上に寄与していることを見出した。

また、合金金属種の影響も調査し、Cu と合金化し超格子構造とした PtFeCu ナノ粒子連結カプセルは、Fe, Cu の溶出を抑え負荷応答サイクルに優れた耐久性を示すことを実証した。本触媒はカーボンフリーであるため、起動停止サイクルにも強く、長期的に安定した燃料電池発電を実現し得る材料である。

一方で、精密な構造解析から多結晶性、表面ステップ構造など新たな構造的特徴を見出した。電気化学 XPS を用いた触媒表面の反応吸着物の解析にも成功し、PtFe ナノ粒子連結触媒は、市販の白金触媒とは異なる酸素種吸着挙動を示すことを明らかとした。

以上の結果から、PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒は、従来触媒とは異なる構造が高活性化の要因であることが示され、更なる高性能化を目指す上で有用な知見を獲得したといえる。今後、白金合金ナノ粒子連結触媒のより精緻な構造制御（異種金属との合金化、超格子化度の制御など）から、実用化に向けた更なる高活性化・高耐久化を進めていく。

【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. B. Arumugam, T. Tamaki, and T. Yamaguchi, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 16311–16321, **2015**.
3. “Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline”, NEDO, p19–22, **2014**.
4. S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga and J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1409–1422, **1995**.

高出力化へ向けたカーボンフリーPtFe カプセル触媒層の構造制御

黒木秀記、Vishal M. Dhavale、田巻孝敬、山口猛央

1. はじめに

本事業で開発した PtFe ナノ粒子連結カプセルは、高い触媒活性と耐久性を両立する有望な触媒層材料である。^[1] 一方で、PEFC 発電の中核を担う MEA の内部では、触媒反応、電解質膜やアイオノマーでのプロトン伝導、燃料ガスの物質移動などの現象が複雑に絡み合っており発電している。特に、触媒層構造はその内部での物質移動過程に強く影響する。図 1 に示すように、白金合金ナノ粒子連結カプセル触媒は、既存の白金ナノ粒子担持カーボンブラックと比べ大きく構造が異なるため、形成される触媒層構造（細孔径、空孔率など）も違ってくる。そこで、本研究では、Pt-Fe ナノ粒子連結カプセル触媒を用いたカーボンフリー触媒層の構造最適化に向けて、カプセル触媒層内のナノ構造制御を行い、触媒層ナノ構造と発電特性の関係性を議論した。

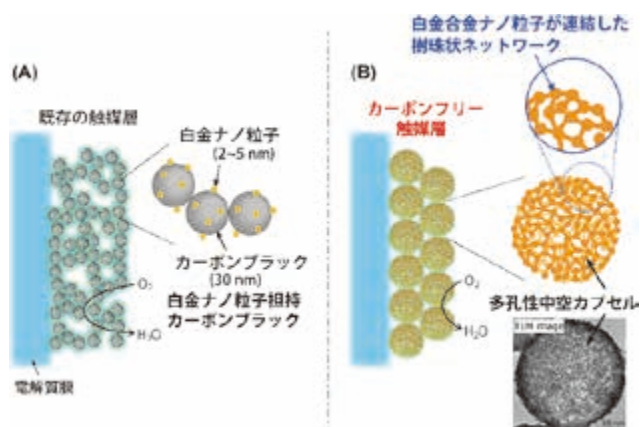


図 1. (A) 白金ナノ粒子担持カーボンブラックを用いた既存の触媒層と(B) 白金合金ナノ粒子が連結した多孔性中空カプセルを用いた新規カーボンフリー触媒層の模式図

2. 実験、結果及び考察

2-1. PtFe ナノ粒子連結カプセルを用いたカーボンフリー触媒層のナノ構造制御

2-1-1. アイオノマー吸着形態・厚みの影響

PtFe ナノ粒子連結カプセル触媒を用いたカーボンフリー触媒層の構造最適化に向けて、カプセル表面に吸着するプロトン伝導性ポリマー (Nafion

アイオノマー) の構造を制御し、発電特性との関係性を調査した。^[2]

ここでは、超臨界処理温度 330°C で合成した PtFe ナノ粒子連結カプセルを用いてカーボンフリーカソード触媒層を 2 種類の方法で作製した。

一つ目は、カプセル触媒と Nafion アイオノマーを混合した触媒インク (溶媒には 56 wt% 2-プロパノール水溶液を使用) に超音波処理を 3 時間施し、パルススプレー法で触媒インクを電解質膜上へ塗布しカプセル触媒層を作製した。もう一つの方法はアイオノマーの均一分散を促すために触媒インクを密閉容器に入れ、200°C、約 2 MPa で 24 時間オートクレーブ処理を施した後に触媒層とした。アイオノマー/カプセル (I/Cap) の重量比は 0.25 で一定とした。

まず、超音波処理後、オートクレーブ処理後のアイオノマー・カプセル混合物の TEM 観察を行った。図 2A, A' に示すように、超音波処理のみを施したサンプルはカプセル表面に数十 nm のアイオノマーの凝集体が多数観察された。一方で、図 2B, B' に示すオートクレーブ処理後の TEM 像においては凝集体が観察されず、カプセル表面に数 nm の薄く均一なアイオノマー層が確認された。このことから、オートクレーブ処理は Nafion アイオノマーの凝集体を単一鎖へ分散させ、均一かつ薄いアイオノマー層形成を促すことが示唆された。

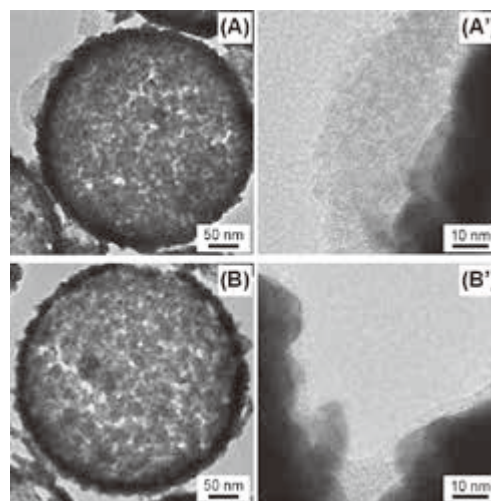


図 2. (A, A') 超音波処理後、および (B, B') オートクレーブ処理後における Pt-Fe 連結中空カプセルと Nafion アイオノマーの混合物の TEM 像

上記の方法で、カプセル表面を覆うアイオノマーの形態を変えることでナノ構造を制御したカソード触媒層を用いて MEA を作製し、発電試験を行った。ここでは、電解質膜には Nafion®膜 (NR-211) を、アノード触媒層には市販の白金ナノ粒子触媒担持カーボンブラック (田中貴金属工業製, Pt 担持率 45.9 wt%) を用い MEA 化した。カソード、アノードの白金導入量は、各々 0.3, 0.2 mg/cm² とした。セル温度 80°C、相対湿度 90% RH の条件で H₂/O₂ を供給し発電試験を行った結果を図 3 に示す。図 3 から、オートクレーブ処理を用いた MEA は、超音波処理によって作製した MEA より高い発電性能を示すことが分かった。一方で、MEA での電気化学測定評価から、白金有効利用率は両者ともに約 60% であり、セルオーム抵抗、水素クロスオーバーに関しての違いは確認されなかった。一方で、カソードの相対湿度を 50% RH へ下げた場合、超音波処理を用いた MEA では 90% RH よりも高い発電性能が得られ、それに対し、オートクレーブ処理により作製した MEA の発電性能は 90% RH と 50% RH の条件下でほぼ同じであった。

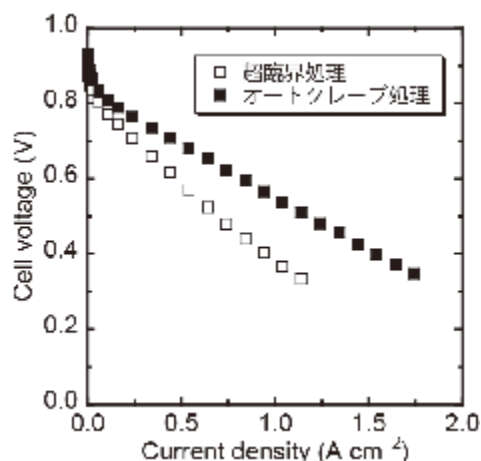


図 3. (□) 超音波処理および (■) オートクレーブ処理を用いた作製した MEA の発電試験結果 (80°C、90%RH、H₂/O₂ 供給)

以上の結果から、触媒層内部のナノ構造は図 4 のように表され、触媒層内のアイオノマーの形態が酸素ガスの物質移動抵抗に強く影響することが示唆された。図 4A に示すように、超音波処理により不均一かつ厚みのあるアイオノマー層がカプセル表面に形成し、90% RH 下で高膨潤状態にある場合、カプセル間空隙の閉塞や厚いアイオノマー層が酸素ガスの拡散を阻害し、物質移動抵抗が高くなり発電性能の低下を引き起こす。一方で、オートクレーブ処理の場合、均一で薄いアイオノマー層 (図 4B) を有するため物質移動抵抗は小さい。

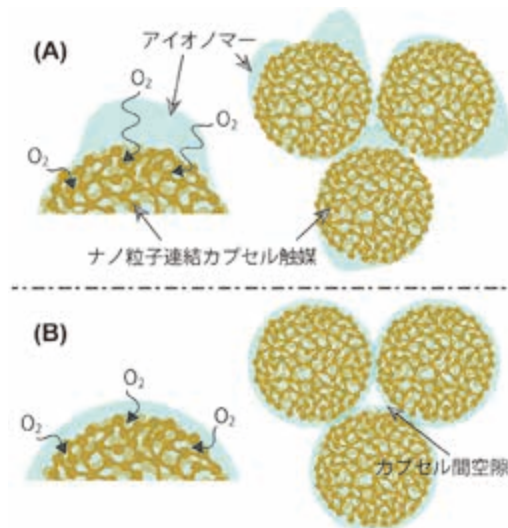


図 4. PtFe カプセルを用いたカーボンフリー触媒層のナノ構造の模式図: (A) 超音波処理および (B) オートクレーブ処理により作製した触媒層

続いて、カプセル表面のアイオノマー厚みが発電特性に与える影響を調査するために、アイオノマー/カプセル (I/Cap) の比率を 0.06 ~ 1 と変化した触媒インクでカプセル触媒層の作製を行った。ここでは、アイオノマーの均一な被覆を確保するために、全ての触媒インクにオートクレーブ処理を施した。I/Cap の異なる発電試験の結果を図 5 に示す。I/Cap が 1 → 0.25 → 0.13 と小さくなる (アイオノマー層が薄くなる) に伴い、発電性能の向上が確認された。一方で、アイオノマー層をさらに薄くした I/Cap = 0.06 の条件では発電性能の低下が起こった。MEA での電気化学解析から、性能低下は触媒層内部の液水による酸素ガスの物質移動抵抗の増加が寄与したと推測された。

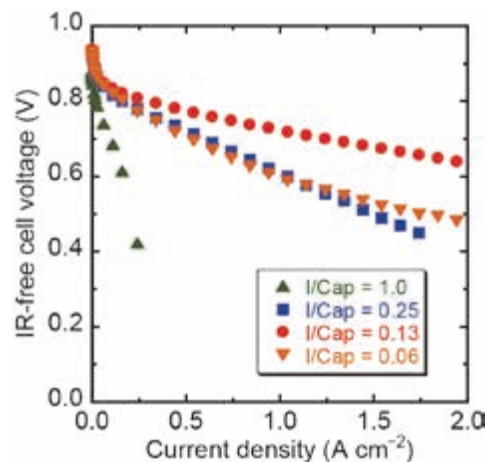


図 5. アイオノマー/カプセル (I/Cap) 比率の異なる PtFe カプセルカソード触媒層を用いた発電試験結果 (80°C、90%RH、H₂/O₂ 供給)

以上の結果から、カーボンフリーカプセル触媒層のナノ構造は、物質移動抵抗、延いては燃料電池発電性能に強く影響することが明らかとなった。

2-1-2. カプセルサイズの影響

2-1-1の結果から、触媒層内部の酸素ガスの十分な供給パスの確保、効率的に液水の排出を促進する触媒層構造の構築が必要であることが示唆された。触媒層の構造制御に関して、本事業で採用している触媒の作製手法はアドバンテージを有する。つまり、テンプレート上で白金合金ナノ粒子連結ネットワークを形成させるため、テンプレートのサイズや形状を変更することで容易に触媒層の構造を制御することができる。

ここでは、シリカテンプレートの粒径を 300 nm から 500 nm に変更し、より大きな空隙を持つ触媒層の作製を試みた。サイズの異なる PtFe カプセル触媒は、これまでと同様の手法で合成した。図 6 に示す TEM 像から、500 nm のサイズをもったカプセル構造は、ナノサイズのネットワークで構成されることを確認した。また、酸溶液中での電気化学測定から、カプセルサイズに関わらず、高い電気化学活性白金表面積と ORR 活性を併せ持つことが分かった。

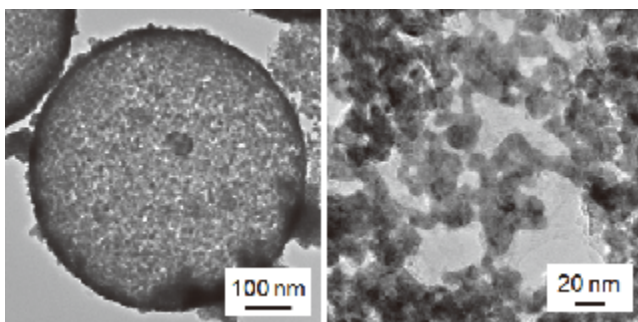


図 6. 直径 500 nm の PtFe ナノ粒子連結中空カプセルの TEM 像

続いて、カプセル触媒層を作製し、MEA での発電試験を行った。ここでは、物質移動抵抗の影響をより顕著に観察できる H_2 /air 供給下で試験を行った。図 7 に示すように、大きいサイズである直径 500 nm のカプセルが、高電流密度領域で高い発電性能を示すことを見出した。直径 500 nm のカプセル触媒の MEA は低湿度環境で発電特性が向上することから、触媒層内部の水の状態が寄与していると推測される。つまり、カプセル間の隙間がより大きくなり、効果的な液水の排出を促しフラジディングを抑制したと示唆された。

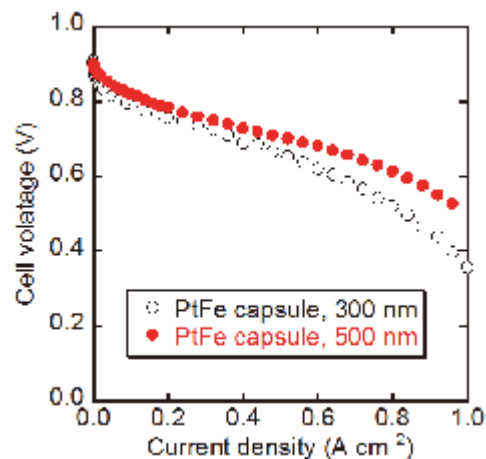


図 7. カプセルサイズの異なる PtFe カプセルを用いた発電試験結果 (80°C、70%RH、 H_2 /air 供給)

3. まとめ及び今後の展望

本事業で開発したカーボンフリーカプセル触媒層は、従来の触媒層よりも非常に薄く、また、細孔構造も大きく異なる。そこで、本研究では、触媒層の構造最適化として、アイオノマーの吸着形態・厚み、カプセルサイズの変更を行い、カプセル触媒層の発電性能向上には、触媒層内部の酸素ガスの十分な供給パスの確保、効率的に液水の排出を促進する触媒層構造の構築が必要であることが示された。

カプセル触媒層からの液水の排出を促進するためには、触媒層に加え、ガス拡散層も含めた構造の最適化が必要であると考えられる。我々は、細孔構造の異なるガス拡散層を用いた検討も開始している。

今後は、白金合金ナノ粒子連結カプセルの高い触媒活性を最大限に活かせる電池性能を目指し、電極（触媒層＋拡散層）構造の設計・最適化を進め、更なる高出力化を実現する。

【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.

酸高密度構造を有する新規電解質膜の開発

安藤伸治、甘利俊太郎、池琴雪、戸松仁、大柴雄平、大橋秀伯、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 (PEFC) は、リン酸型や熔融炭酸塩、固体酸化物型など、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 用の電解質膜は、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製や、新たなデザインコンセプトの構築が、この分野のブレイクスルーに必要不可欠である。そこで本研究では、低湿度・高温環境下でも優れたプロトン輸送特性を示す新規な電解質膜の開発を目指した。

2. 実験、結果及び考察

2-1. ナノ相分離構造を制御した新規含ヘテロ芳香族系電解質膜の開発

低湿度・高温環境において高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膜の構築が重要である。^[1-4] そこで本事業では、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^[5-7]) 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膜の開発を推進した。具体的には、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 及びチアゾロチアジアゾール骨格: TT) に着目し、これらユニット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の構築である。まず BT 骨格を有する疎水性モノマーは、鈴木クロスカップリング反応より、一段階で容易に調整することができ、このユニットを重縮合法によって、SPES の疎水部に導入した一連の高分子群 (BT-SPES) を開発することに成功した (図 1a)。^[8]

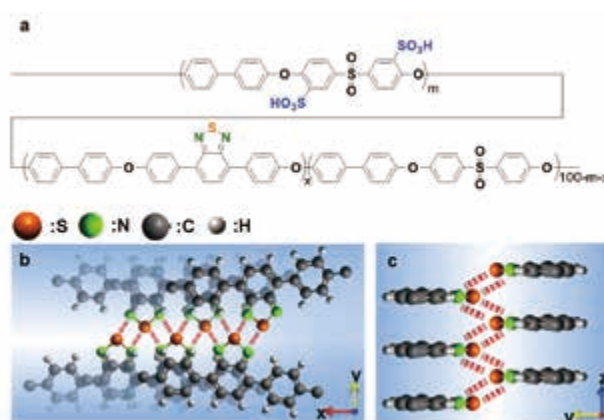


図 1. (a) ナノ相分離構造を制御した新規含ヘテロ芳香族系電解質ポリマー (BT-SPES) の分子構造. (b) ヘテロ原子間相互作用の模式図

また得られた BT-SPES ポリマー群は、強い分子間相互作用に起因して、高い膨潤抑制能、耐熱性及び化学的安定性を有し、親水部と疎水部が明瞭に相分離した集積構造を与えることを見出した (図 2)。さらに FT-IR 測定より、成膜した BT-SPES 電解質膜は、スルホン酸基由来の伸縮振動が高波数側へシフトし、すなわち、弱い水素結合を有する酸高密度構造が促進されていることが示唆された。

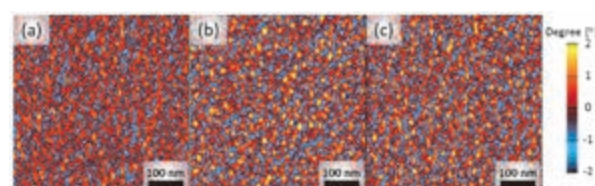


図 2. 新規含ヘテロ芳香族系電解質ポリマー (BT-SPES) の AFM 画像 : (a) SPES (BT 骨格無し)、(b) BT-SPES (BT 含有量 = 0.1%) 及び (c) BT-SPES (BT 含有量 = 1%)

このようなナノ構造化に起因して、BT-SPES 電解質膜は、幅広い湿度領域 (30 ~ 95%RH, 80°C) に渡って、良好なプロトン伝導性 (4 ~ 120 mS/cm) を示し、低い活性化エネルギーによって、高効率なプロトン輸送が進行していることが明らかになった (図 3)。

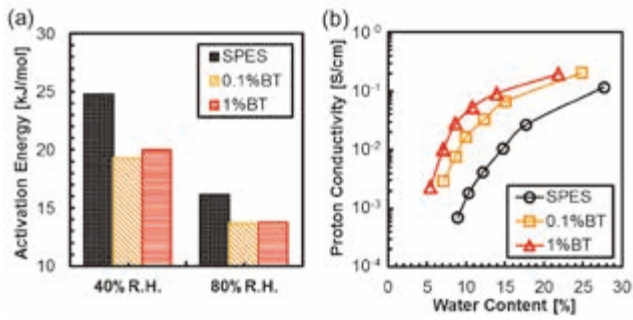


図 3. 新規含ヘテロ芳香族系電解質ポリマー (BT-SPES) の (a) 活性化エネルギー及び (b) プロトン伝導性 (80°C)

次いで、上記 BT-SPES ポリマー群の知見を基に、高い平面構造と強い S-S 相互作用を有する TT 骨格を SPES の疎水部に導入した一連の高分子群 (TT-SPES) を簡便合成によって構築することに成功した。この TT-SPES ポリマー群は、BT-SPES ポリマー群と同様に、強力なヘテロ原子間相互作用に起因して、高い耐熱性と化学的安定性を示し、親水部と疎水部が明瞭に相分離した集積構造を与えると同時に、プロトン輸送部位である親水部のドメインを増大させることを見出した (図 4)。

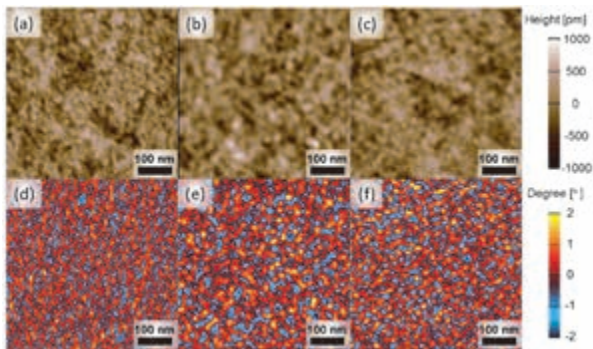


図 4. 新規含ヘテロ芳香族系電解質ポリマー (TT-SPES) の AFM 画像: (a,d) SPES (TT 骨格無し)、(b,e) TT-SPES (TT 含有量 = 0.1%) 及び (c,f) TT-SPES (TT 含有量 = 1%)

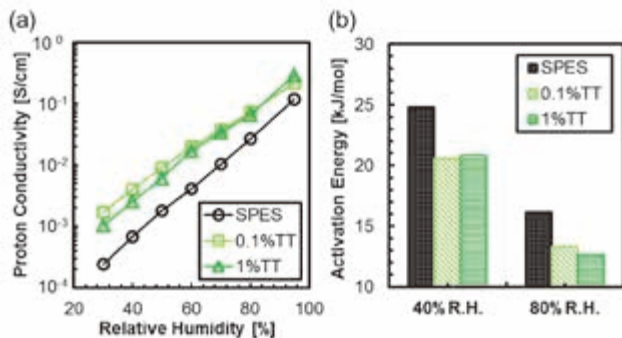


図 5. 新規含ヘテロ芳香族系電解質ポリマー (TT-SPES) の (a) プロトン伝導性 (80°C) 及び (b) 活性化エネルギー

またこのナノ構造化に起因して、成膜した電解質膜は、広温・広湿度条件において、BT-SPES ポリマー群よりも良好なプロトン伝導性を示し、低い活性化エネルギーでプロトン輸送が進行することが明らかになった (図 5)。

2-2. 高いイオン交換容量を有する新規全芳香族系電解質膜の開発

本事業では、1) 高いイオン交換基 (スルホン酸基) 容量を保持し、且つ 2) 高耐久性化が可能な電解質材料として、高効率な固相反応と π - π 相互作用を利用した新規全芳香族系電解質ポリマー (プロトン交換膜) を設計し、このデザインコンセプトの有用性を検討した (図 6a)。具体的には、固相状態 (塗布膜) のレトロ Diels-Alder 反応 (簡便加熱処理) を利用して、アントラセン骨格の π - π 相互作用 (疎水性) を発現させ、良好な膨潤抑制能を付与した全芳香族系電解質膜の構築手法であり、主鎖骨格に不安定なエーテル結合を含まないことから高耐久性が期待される。

まず着目した加熱変換型アントラセンモノマーは、3 段階の合成ステップにより高収率で合成することができ、また単結晶 X 線構造解析から、 π - π 相互作用を阻害するバタフライ構造を採ることが分かった (図 6b)。

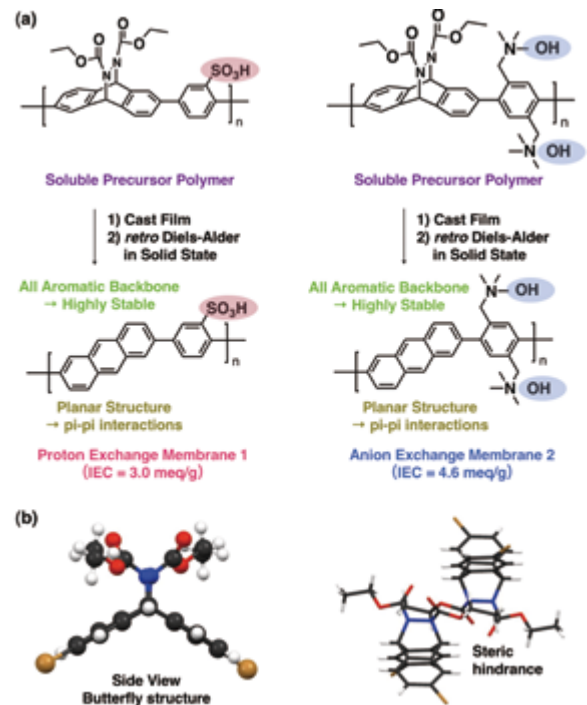


図 6. (a) 高効率な固相反応と π - π 相互作用を利用した新規全芳香族系電解質ポリマー 1 及び 2 の分子構造. (b) 加熱変換型アントラセンモノマーの単結晶 X 線構造解析

この高高い構造に起因して、スルホン酸基を有する親水性モノマーと高分子化を施した前駆体電解質ポリマーは、有機溶媒に対して優れた溶解性を示し、良好な成膜性を有することを見出した。さらに構築したキャスト膜は、簡便な加熱処理によって、高効率なレトロ Diels-Alder 反応が進行し、1) π - π 相互作用の発現に起因した膨潤抑制能と 2) 高イオン交換基容量を有する新規全芳香族系電解質膜を開発することに成功した (図 7)。

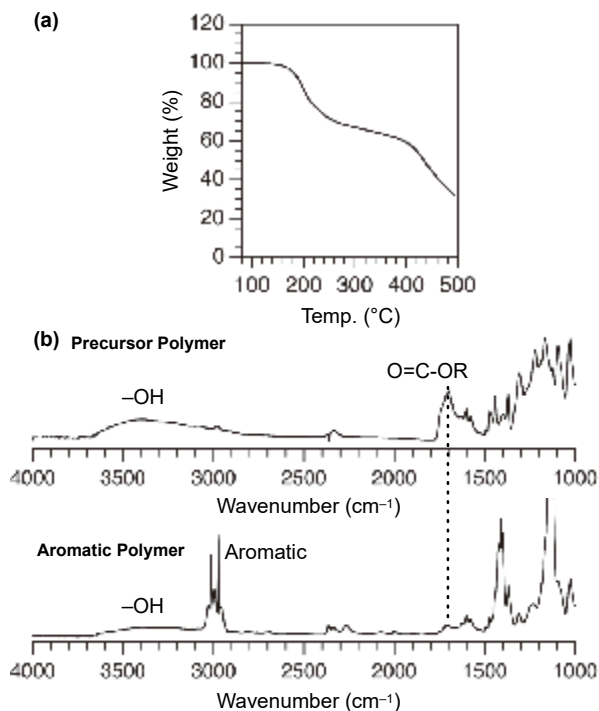


図 7. 新規全芳香族系電解質ポリマーの (a) TGA プロファイル及び (b) FT-IR スペクトル

また、図 8 に示すように、開発した電解質膜は、加熱変換に伴って、イオン伝導性及び耐久性が大幅に向上することが明らかになった。

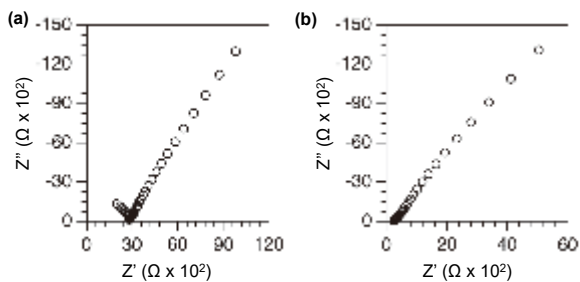


図 8. 新規全芳香族系電解質ポリマーのナイキストダイアグラム (80°C) (a) 加熱前、(b) 加熱後

2-3. 高酸密度構造を持つ新規細孔フィリング電解質膜の開発

2-3-1. 耐熱性を有するポリイミド多孔膜の細孔径制御と架橋型細孔フィリング電解質膜の開発

ナノからマイクロメートルサイズの貫通孔を有する高分子多孔質膜の開発は、精密分離膜としての用途だけでなく、リチウムイオン二次電池のセパレーターや燃料電池用電解質膜への応用の観点から、非常に重要な研究分野である。そこで本事業では、優れた高温耐性を有するポリイミド (PI) 多孔質基材に着目し、粘弾性相分離法^[9]を用いることで、PI 多孔質膜の細孔径制御を試みた (図 9a)。

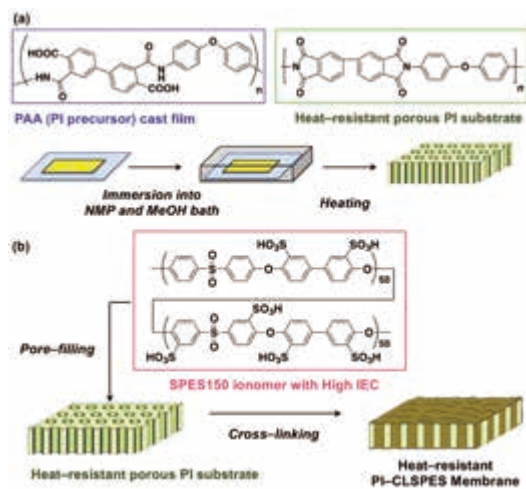


図 9. (a) 粘弾性相分離法を用いたポリイミド多孔質基材及び (b) 新規細孔フィリング電解質膜の模式図

PI 前駆体であるポリアミック酸 (PAA) キャスト膜の粘弾性相分離条件について、キャスト溶液の粘性や、キャスト膜の厚み、良溶媒への浸漬時間の観点から検討した結果、低粘性の薄いキャスト膜で、良溶媒への浸漬時間が長いほど、貫通孔が発達しやすいことを見出した (図 10)。

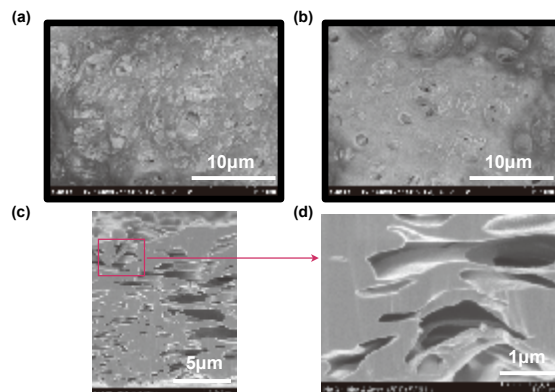


図 10. 粘弾性相分離法によって構築したポリイミド多孔質基材の SEM 画像:(a,b) 表面及び (c,d) 断面図

これは浸漬良溶媒の効果により、貧溶媒中でも PAA が高いモビリティを維持し、相分離直後の構造の成長速度が速いためと考えられる。さらに純水透過性試験およびバブルポイント測定によって、多孔質膜の細孔径を評価した結果、SEM 観察で見られた傾向と一致し、数百 nm 程度の貫通孔が形成していることが示唆された (図 11)。

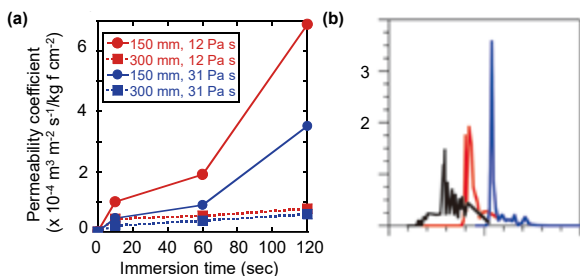


図 11. 粘弾性相分離法によって構築したポリイミド多孔質基材の (a) 純水透過性試験及び (b) バブルポイント測定

続いて、本研究グループが開発した多孔質基材に電解質ポリマーを充填する細孔フィリング電解質膜^[10-12]へ展開した。上記手法にて作成した PI 多孔質膜へ、高いイオン交換基容量 (IEC) を有する電解質ポリマー (SPES150: 4.7 meq/g) を充填し、170°C で架橋反応を施すことで、新規細孔フィリング電解質膜 (PI-CLSPES: 3.6 meq/g) の開発に成功した (図 9b)。この PI-CLSPES 電解質膜は、充填した電解質ポリマーの溶出が著しく抑制され、高い熱水耐性を有することを見出した。さらにインピーダンス測定を用いて、プロトン伝導性を検討したところ、PI 多孔質膜の膨潤抑制効果により、高いスルホン酸基密度が安定に維持され、高温・高湿度条件下 (80°C、100%RH) においても、ナフイオンに匹敵する良好なプロトン伝導性 (0.3 S/cm) を有することが明らかになった (図 12)。

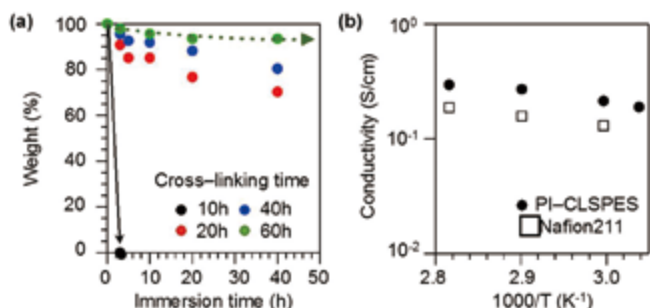


図 12. PI-CLSPES 電解質膜の (a) 熱水試験及び (b) プロトン伝導性における温度依存性

2-3-2. 高 IEC アイオノマー充填細孔フィリング電解質薄膜の開発

高温低湿環境下での燃料電池運転へ向け、酸高密度構造を持ち、膨潤抑制能に優れた新規細孔フィリング薄膜の開発を推進した。高温・低湿度運転を行う上で、燃料電池全体の水管理は非常に重要であり、電解質膜の薄膜化は、拡散距離が短くなることから水透過を促進し、アノード・カソード触媒層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。そこで、厚みが数ミクロンの多孔質基材へ、高 IEC を有する電解質ポリマーを充填した新規極薄細孔フィリング電解質膜 (図 13) の開発を行った。

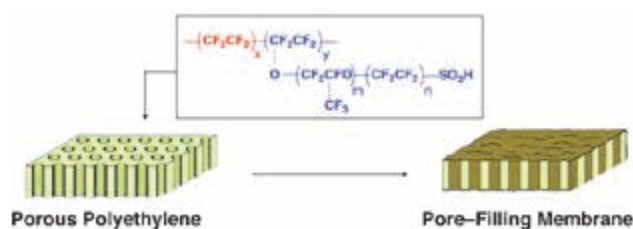


図 13. 極薄多孔質基材に高 IEC アイオノマーを充填した新規細孔フィリング電解質膜の模式図

ここでは、充填するポリマーの溶媒種、焼成温度などの作製条件を検討し、厚みが数ミクロンのポリエチレン多孔質基材へ、高いスルホン酸基密度 (高 IEC) を有するパーフルオロ系電解質ポリマーを充填した極薄細孔フィリング電解質膜の作製に成功した。

作製した高 IEC の細孔フィリング薄膜は、湿潤した状態でもほぼ膨潤せず、優れた膨潤抑制能を有した。また、FT-IR の構造解析から、スルホン酸由来のピークの高波数側へのシフトが観察され、高酸密度構造を持つ可能性が示唆された。

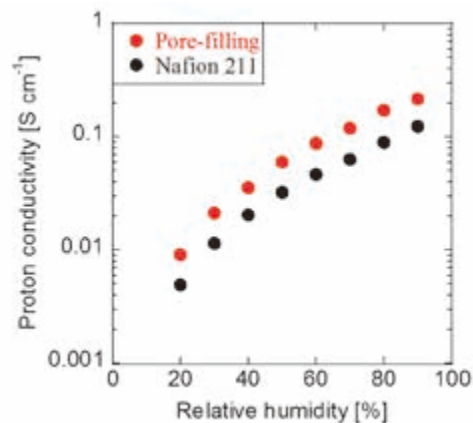


図 14. プロトン伝導性の湿度依存性. (●) 高スルホン酸基密度 (高 IEC) を持つ電解質ポリマーを充填した細孔フィリング薄膜, (●) 低 IEC の市販キャスト膜 (Nafion211)

この効果に起因して、図 14 に示すように細孔フィリング薄膜は、幅広い湿度領域 (20 ~ 90% RH, 80°C) に渡って、低 IEC の市販ナフィオン膜 (NR-211, 膜厚 25 μm) よりも優れたプロトン伝導性を示すことを明らかにした。

続いて、高いスルホン酸基密度で、膜厚が 7 μm と非常に薄い細孔フィリング薄膜の低湿度運転を実証した。図 15 (A) に細孔フィリング薄膜を用いた MEA の発電性能の相対湿度依存性を示す。また、図 15 (B) には比較として、市販の Nafion 211 膜から作製した MEA の結果を示す。

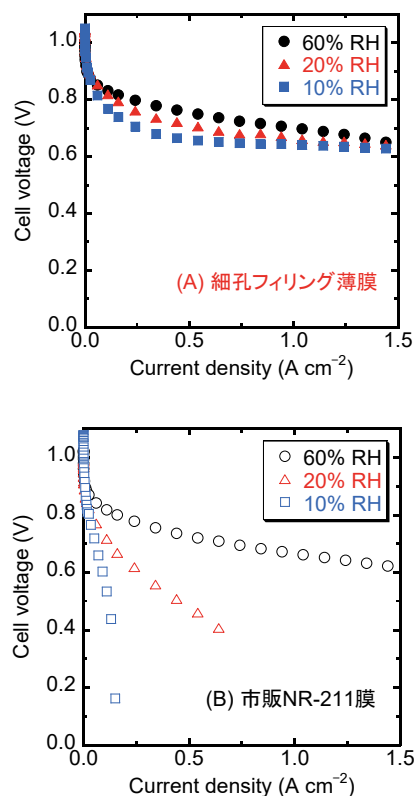


図 15. (A) 高 IEC かつ極薄の細孔フィリング電解質膜、(B) 低 IEC の市販キャスト膜 (NR-211) を用いた燃料電池発電特性の相対湿度依存性. セル温度: 80°C、アノード・カソード湿度: (●, ○) 60% RH, (▲, △) 20% RH, (■, □) 10% RH

図 15 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 10%、20% 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。低湿度 10%、20%RH における両者の性能差は明白であり、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。

以上の結果から、本事業で開発した細孔フィリング薄膜は、高温低湿度運転において非常に有望な膜であることが実証された。

3. まとめ及び今後の展望

以上のアプローチにより、酸高密度構造を有する新規電解質膜の開発を行った結果、低湿度・高温環境下でも良好な伝導性を有する電解質膜の分子設計指針を提示することができた。

得られた結果から、新たな分子設計にフィードバックし、更なる高性能化・高耐久化を目指した新規含ヘテロ芳香環系高分子群や新規全芳香族電解質ポリマー群の開発も推進している。加えて、ポリプロピレンなどの新たな多孔質基材を利用し、膨潤抑制と伝導チャンネル構造を制御した新規細孔フィリング電解質膜などの開発も進めており、広湿度・広温条件下において、優れたプロトン伝導性及び耐久性の発現が期待される。

【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, 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. Md. Akhtaruzzaman, N. Kamata, J. Nishida, S. Ando, H. Tada, M. Tomura, and Y. Yamashita, *Chem. Commun.*, 3183–3185 (2005).
6. S. Ando, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 5336–5337 (2005).
7. S. Ando, R. Murakami, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 14996–14997 (2005).
8. S. Amari, S. Ando, and T. Yamaguchi, *RSC Adv.*, 6 (101), 99433–99436 (2016).
9. S. Ohya, Y. Fujii, and S. Yao, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 35, 93–98 (2007).
10. T. Yamaguchi, F. Miyata, and S. Nakao, *Adv. Mater.*, 15 (14), 1198–1201 (2003).
11. T. Yamaguchi, Z. Hua, T. Nakazawa, and N. Hara, *Adv. Mater.*, 19 (4), 592–596 (2007).
12. N. Hara, H. Ohashi, T. Ito, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, 113, 4656–4663 (2009).

超高密度集積型新規無加湿プロトン伝導体の創製

安藤伸治、福島孝典、山口猛央

1. はじめに

均質かつ高密度な集積構造の構築は、特異な物理的・化学的性質を探索する観点から重要な研究分野であり、機能性材料の分野に新たなデザインコンセプトをもたらす可能性を秘めている。[1-2]そこで本研究では、無加湿・高温環境下でも作動可能なプロトン伝導体の創製を目指し、特異な自己組織化能を有する新規な有機フレームワーク（疎水性ユニット）を開発して、不揮発性プロトンキャリアをナノレベルで精緻かつ高密度に集積した超分子集合体の構築を検討した。具体的には、図1に示すように、急角度に捻れた芳香環の末端へ、水素結合部位を導入した新規な有機フレームワーク1を設計・合成し、プロトン伝導性イミダゾール分子との間で自己組織化を施した「超高密度集積型プロトン伝導体」の構築である。[3]

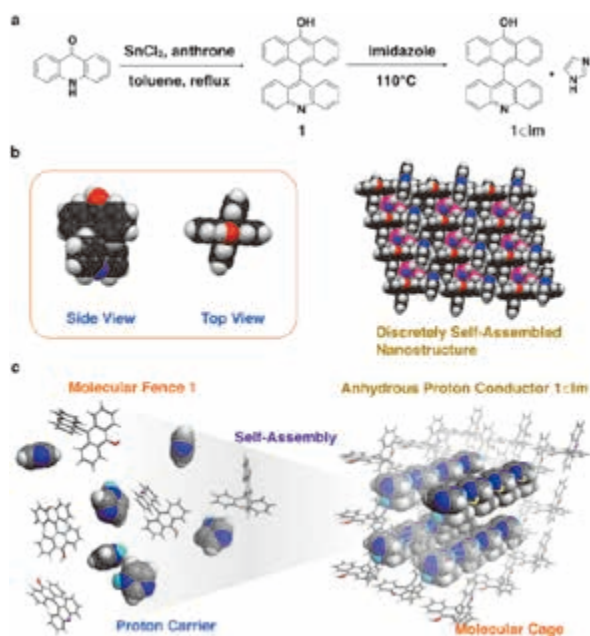


図1. (a) 新規な有機フレームワーク1及び、超高密度集積型無加湿プロトン伝導体1cImの合成手法。(b,c) 自己集合によって構築された超高密度集積型無加湿プロトン伝導体1cImの模式図

2. 実験、結果及び考察

2-1. 自己集合を利用した無加湿・高温型新規プロトン伝導体の構築

まずデザインした有機フレームワーク1は、簡便かつ高収率な合成手法によって、一段階で構築

することに成功した(図1a)。またこの有機フレームワーク1の自己集合過程における核成長速度を制御することにより、プロトン伝導性イミダゾール分子を均質かつ高密度に内包した超分子構造体(1cIm)が得られることを見出した(図1b,c)。この集積体1cImのX線構造解析を行った結果、有機フレームワーク1は、ペリ位水素の立体障害に起因して急角度に捻れた直交構造(捻れ角: 77.4°)を採り、一次元状の強力な水素結合(2.693 Å)と複数のCH- π 相互作用に起因して、台形状のナノ空間(13 \times 8 Å²)を形成していることが分かった(図2a)。すなわち、開発した有機フレームワーク1は、共存するゲスト分子のサイズや形状に応じ、熱力学的に安定な包接構造へと自己集合することが示唆された。さら興味深いことに、内包されたイミダゾール分子は、ナノ空間内に均質に配列し、そのプロトン輸送サイトが、極端に近接化された一次元状の高密度なプロトン伝導チャンネル(N-N間距離: 2.481 Å)を発現していることが明らかになった(図2b,c)。この究極的な近接距離は、バルク状態のイミダゾール(2.81 Å)よりも相当に短く特筆すべきものである。

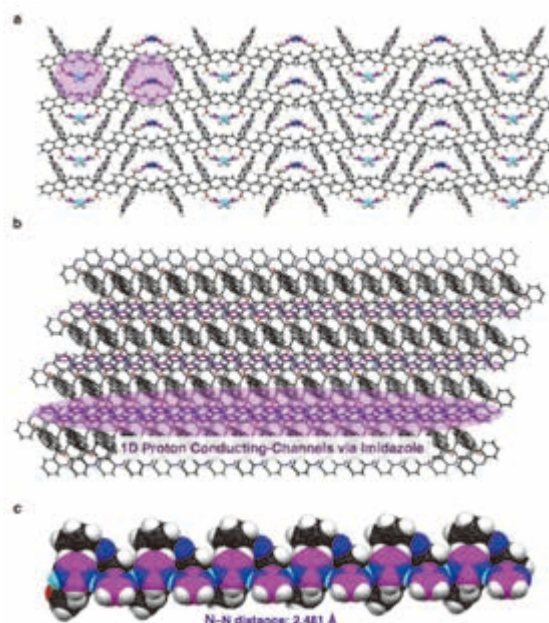


図2. 超高密度集積型無加湿プロトン伝導体1cImの単結晶X線構造解析。(a) 台形状のナノ細孔内に均質かつ高密度に集積されたプロトン伝導性イミダゾール分子。(b,c) 究極に近接した輸送サイトを有する一次元状のプロトン伝導チャンネル

この特異な超高密度構造 (1cIm) の発現に起因して、構築したプロトン伝導チャンネルは、無加湿・高温条件 (120°C) においても、良好な輸送経路として機能し、バルク状態のプロトン伝導性を約 1000 倍程度向上させるとともに、著しく低い活性化エネルギー (0.2 eV) でプロトン輸送が進行していることが明らかになった (図 3)。

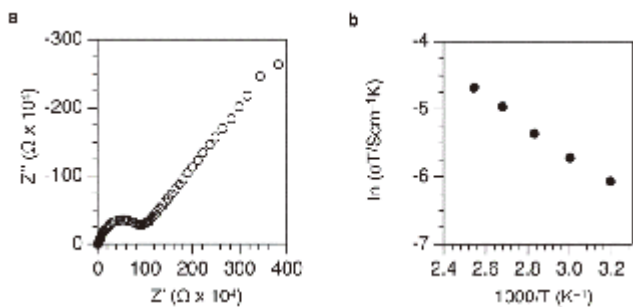


図 3. 超高密度集積型無加湿プロトン伝導体 1cIm の (a) ナイキストダイアグラム (120°C) と (b) アレーニウスプロット

そこで、このプロトン伝導挙動を明らかにするため、温度可変固体 ²H-NMR スペクトルの線形解析を試みた結果、イミダゾール分子の異方的かつ高密度な包接挙動に起因して、大きな分裂幅を有する Pake 型ダブルット (130 kHz) が、幅広い温度領域 (-25~100°C) に渡って観測され、等方的な分子運動が大きく抑制されていることが分かった (図 4)。すなわち、上記の自己集合法によって構築した均質かつ高密度な伝導チャンネル中では、分子の揺動運動が支配的な伝導メカニズムになり、高速のプロトン輸送が進行していることが明らかになった。

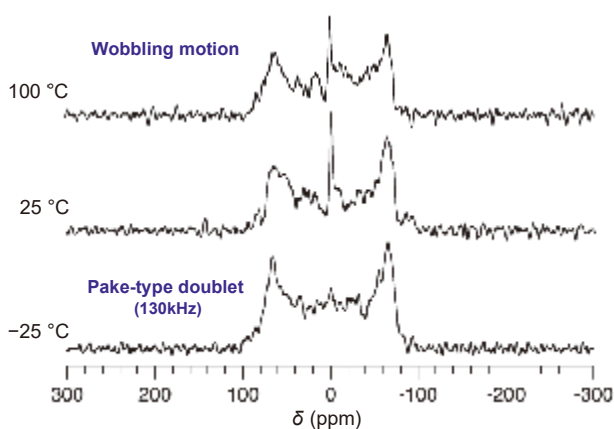


図 4. 超高密度集積型無加湿プロトン伝導体 1cIm の温度可変固体 ²H-NMR スペクトル

次いで、上記で開発した有機フレームワーク 1 が、強い水素結合ネットワークの形成に起因して、塩酸やリン酸のような無機酸をタイトに吸着する特異な性質を見出した (図 5a)。この酸吸着複合体 (1cHCl, 1cH₃PO₄) は、イミダゾール内包体 (1cIm) よりも耐熱性・耐水性に優れ、単結晶構造解析および固体 ¹³C-NMR 構造解析から、有機フレームワーク 1 にイオン交換サイトが配置された螺旋状のネットワーク構造を形成していることが分かった (図 5b,c)。

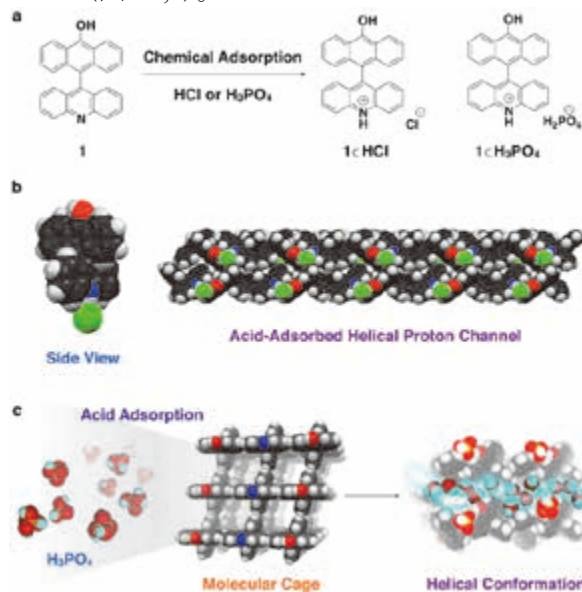


図 5. (a) 新規な酸吸着型プロトン伝導体 1cHCl 及び、1cH₃PO₄ の分子構造. (b) 酸の吸着によって構築された無加湿・高温型プロトン伝導体 1cH₃PO₄ の模式図. (c) 単結晶 X 線構造解析.

この特異なナノ複合構造の発現に起因して、酸吸着複合体は、高温・高湿度条件 (80°C, RH = 95%) において、従来の結晶性伝導体に匹敵する良好な伝導性 (10⁻⁴–10⁻² S/cm) を示し、さらにリン酸ドープ型伝導体 (1cH₃PO₄) においては、無加湿・高温条件 (140°C) においても優れた伝導チャンネル (5×10⁻³ S/cm) として機能することが明らかになった (図 6)。

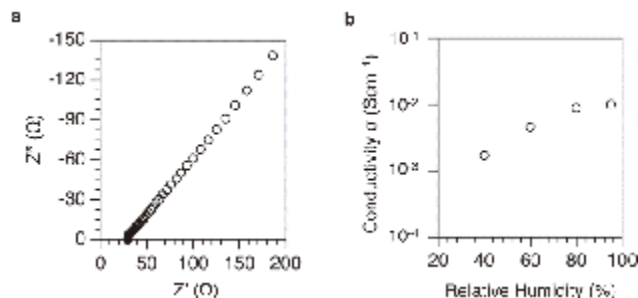


図 6. 酸吸着型無加湿プロトン伝導体 1cH₃PO₄ の (a) ナイキストダイアグラム (140°C) と (b) プロトン伝導性における湿度依存性

また上記の研究過程において、比較化合物として構築したカチオン性有機フレームワーク 2 が、自己集合により、高密度にクロライドアニオンを集積した興味深いアニオン伝導チャンネル (2cCl) を形成することを見出した (図 7)。このナノ複合構造は、酸吸着型伝導体と同様に、高い耐熱性と耐水性を呈し、その高密度な内包構造に起因して、湿度依存性の小さい優れたアニオン伝導特性 ($2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$) を与えることが明らかになった (図 8)

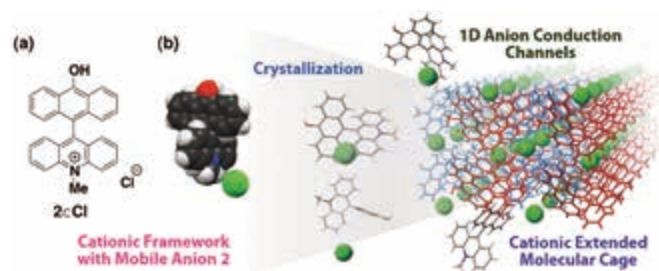


図 7. (a) 新規なカチオン性有機フレームワーク 2 から構成された超高密度集積型アニオン伝導体 2cCl の分子構造. (b) 自己集合によって構築された超高密度集積型アニオン伝導体 2cCl の模式図

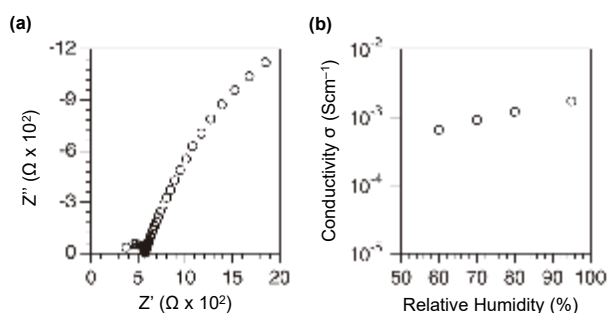


図 8. 超高密度集積型アニオン伝導体 2cCl の (a) ナイキストダイアグラム (90°C) 及び (b) アニオン伝導性における湿度依存性

3. まとめ及び今後の展望

上記の分子フェンスの自己集合によって誘発された興味深い物理的性質は、機能性複合材料の分子設計に、新たなデザインコンセプトをもたらすものである。

以上のアプローチにより、超高密度に集積したプロトン伝導体は、低湿度・高温環境下でも良好な伝導性を有する材料として、新たな電解質膜の分子設計指針を提示することができた。

【参考文献】

1. J. M. Lehn. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspective* VCH: Weinheim, Germany, (1995).
2. A. P. Côté, A. L. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, and O. M. Yaghi, *Science*, 310, 1166–1170 (2005).
3. S. Ando, T. Fukushima, and T. Yamaguchi, *Chem. Mater.*, 28 (16), 5847–5854 (2016).

山口「高効率次世代燃料電池」プロジェクト研究概要集

平成29年3月13日発行

発行 公益財団法人神奈川科学技術アカデミー
川崎市高津区坂戸3-2-1 / 〒213-0012
TEL. (044)819-2034

印刷 株式会社ポートサイド印刷

●無断転載・複製を禁じます。