

「 固体高分子形燃料電池
利用高度化技術開発事業 」

事業原簿【公開】

担当部	国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー部
-----	--

目次

概 要	2
I. 事業の位置付け・必要性について	6
1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性	6
1. 1 NEDO が関与することの意義	6
1. 2 実施の効果（費用対効果）	7
2. 事業の背景・目的・位置づけ	7
II. 研究開発マネジメントについて	10
1. 事業の目標	10
1. 1 研究開発の目標	10
1. 2 各研究開発項目の目標	11
2. 事業の計画内容	23
2. 1 研究開発の内容	23
2. 2 研究開発の実施体制	25
2. 3 研究の運営管理	26
2. 4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性	27
3. 情勢変化への対応	27
4. 評価に関する事項	28
III. 研究開発成果について	28
1. 事業全体の成果	28
2. 研究開発項目別の成果	29
3. 研究開発成果の意義	50
4. 特許、論文、外部発表等の件数	51
5. 研究成果の最終目標の達成可能性について	52
IV. 実用化の見通しについて	65
(添付資料)	
(添付-1) 各研究開発項目の詳細	
(添付-2) プロジェクト用語集	
(添付-3) プロジェクト基本計画	
(添付-4) 事前評価関連資料（事前評価書、パブリックコメント募集の結果）	

概 要

		最終更新日	平成 29 年 10 月 20 日
プロジェクト名	固体高分子形燃料電池利用高度化 技術開発事業	プロジェクト番号	P15001
担当推進部/PM または担当者	新エネルギー部 大平英二（平成 27 年 5 月～）		
0. 事業の概要	<p>①普及拡大化基盤技術開発 燃料電池の高効率・高耐久・低コスト化を実現する低貴金属触媒、非貴金属触媒や電解質等の要素技術開発、膜電極接合体（MEA）及びMEA構成材料の設計技術確立のための反応現象や物質移動現象等の評価・解析・制御技術開発を行う。</p> <p>②プロセス実用化技術開発 燃料電池を構成する電極触媒、電解質、セパレータ等の材料や MEA の大量生産可能な生産プロセス及び品質管理等の技術開発を行う。</p>		
1. 事業の位置 付け・必要 性について	<p>（1）政策上の位置付け 我が国におけるエネルギー供給の安定化、地球温暖化問題、産業競争力の強化といった課題の解決に向け、水素を日常生活や産業活動で利活用する社会である「水素社会」の実現を目指すことが「エネルギー基本計画（2014 年 4 月閣議決定）」において位置付けられるとともに、「水素・燃料電池戦略ロードマップ（2014 年 6 月制定、2016 年 3 月改訂）」において、水素社会の実現に向けた今後の取組の方向性が示された。 燃料電池については、水素エネルギー利用のアプリケーションとして普及が始まりつつあるが、「水素・燃料電池戦略ロードマップ」においては、その活用を大きく広げ、我が国が世界に先行する水素・燃料電池分野の世界市場を獲得する、とされ、2030 年までに累計で、家庭用燃料電池については 530 万台、燃料電池自動車については 80 万台程度の普及を果たすという目標が示された。 「日本再興戦略（2013 年 6 月閣議決定）」において、家庭用燃料電池については 2030 年に 530 万台、燃料電池自動車については世界最速の普及を果たすという目標が示されるとともに、「日本再興戦略改訂 2014（2014 年 6 月閣議決定）」において、水素社会の実現に向けたロードマップの実行として、水素社会の実現に向けたロードマップに基づき、水素の製造から輸送・貯蔵、そして家庭用燃料電池（エネファーム）や燃料電池自動車等の利用に至る必要な措置を着実に進めることとされている。</p> <p>（2）NEDO が関与する意義 「NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010」に示されているように、燃料電池技術開発は短期間で完成できるほど単純ではなく、本事業での取り組みは短期的な目標だけでなく、中長期をにらんだ固体高分子形燃料電池（PEFC）の本格普及を目指したものである。 これまで NEDO では、「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発」（2005 年度－2009 年度（平成 17 年度－21 年度））において燃料電池における劣化現象の解明、電解質膜、電極触媒の性能向上、定置用改質触媒等の開発を行った。「燃料電池先端科学研究事業（METI 事業）」（2005 年度－2007 年度（平成 17－19 年度））と、引き続き実施した「燃料電池先端科学研究事業」（2008 年度－2009 年度（平成 20－21 年度））においては、燃料電池におけるミクロ的な反応・劣化現象の解明を行うための、新規の計測・解析技術開発を実施した。定置用燃料電池技術についても「定置用燃料電池大規模実証研究事業」（2005 年度－2008 年度（平成 17－20 年度））において、実用化に向けた課題抽出を行った。前事業となる「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発」（2010－2014 年度（平成 22－26 年度））においては、評価委員会をはじめ学术界・産業界から、2015 年以降の燃料電池自動車の普及初期並びに 2025～2030 年頃の本格普及</p>		

	<p>に向け、さらなるコスト低減や耐久性向上等に向けた技術開発を国が継続して行う必要性について提言を受けた。</p> <p>本事業では、これら関係する複数のプロジェクトの成果等を踏まえ、技術的な発展性も考慮し、総合的な判断の下、「NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010」および「水素・燃料電池戦略ロードマップ改訂版」に示されている短期的目標、中長期の目標達成に向けた開発を推進する必要がある。目標とする低コスト・高耐久化は複数の大学研究機関等の学術的知見を結集して行う必要のある複雑かつ高度な技術開発を伴い、短期間での成果適用が求められる民間企業単独では行い得ず、開発におけるリソースも負担し難く、国が関与しなければ、この分野の取り組みが行われないか、又は大きく遅延する恐れが高い。</p> <p>事業成果の適用において、時間的に短期間から中長期に及ぶ広がりをも有し、かつ、研究開発フェーズの異なる基盤技術開発と実用化技術開発テーマを取りまとめ、新エネルギー・省エネルギーに係る国家プロジェクトを推進するためには、産学連携コンソーシアムのマネジメント実績のある NEDO の関与が不可欠である。</p> <p>(3) 実施の効果</p> <p>「水素・燃料電池戦略ロードマップ」で水素・燃料電池関連の市場規模は、日本国内だけで 2030 年に 1 兆円程度、2050 年に 8 兆円程度に拡大するとの試算が示されている。また、2016 年に (株) 富士経済が実施した国内市場規模の予測によると、2025 年の市場規模は家庭用 PEFC が約 1,350 億円、燃料電池自動車が約 2,700 億円) と予測されている。</p> <p>燃料電池自動車(FCV)の CO₂ 削減量 1 台あたり約 2 トン-CO₂/年の試算では、2030 年の累計 FCV 導入台数 80 万台/年を当てはめると、年間 160 万トンの CO₂ 削減効果が期待できる。「水素・燃料電池戦略ロードマップ改訂版」記載において、600 万台普及時には運輸部門のうちの旅客部門における CO₂ 排出量の 9%程度を削減する効果が見込まれており、Well to Wheel ベースでも CO₂ 削減量が約 390~760 万トン/年であることから、2030 年の累計 FCV 導入台数 80 万台を当てはめると、年間 52~101 万トンの CO₂ 削減効果となる。</p> <p>燃料電池本体技術のみならず、その製造過程において様々な民間企業の当該分野への参画を促進し、この分野における裾野産業の強化、拡大に繋がり、更には本事業の対象分野は、電池分野を中心に材料分野システム分野、各アプリケーション分野等多岐にわたるため、これらの分野における若手工学技術者の育成が促進できる。</p>
--	--

2. 研究開発マネジメントについて

<p>事業の目標</p>	<p>(1) アウトプット目標</p> <p>本事業は燃料電池の普及拡大に対応した性能高度化 (2025 年以降の実用化) を目指す研究開発項目①普及拡大化基盤技術開発と、生産性の大幅な向上 (2020 年以降の実用化) を目指す、研究開発項目②プロセス実用化技術開発を行う。</p> <ul style="list-style-type: none"> 研究開発項目①普及拡大化基盤技術開発 <p>自動車用燃料電池として 2025 年度 (平成 37 年度) 以降の大量普及期の実用化を見据え、2019 年度 (平成 31 年度) 末において、出力密度×耐久時間×1 / (単位出力あたりの貴金属使用量) として現行の 10 倍以上を実現するための要素技術を確立する。</p> <ul style="list-style-type: none"> 研究開発項目②プロセス実用化技術開発 <p>2020 年度 (平成 32 年度) 以降の市場導入拡大を見据え、燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として現行の 1 / 10 以下を見通す技術を確立する (現行と比較して 10 倍以上の生産性向上)。</p>
--------------	--

	<p>(2) アウトカム目標 「水素・燃料電池戦略ロードマップ改訂版」に記載されているように、2025年頃に一般ユーザーへの本格的普及を目指す第3世代モデルの市場投入が想定されており、同車格のハイブリッド車同等の価格競争力を有する車両価格の実現を目指している。同時期に、より多くのユーザーに訴求するためのボリュームゾーン向けのFCV投入も目指しており、2030年までに80万台程度の普及を目指している。</p> <p>本事業により、第3世代モデルのFCV開発に必要な設計指針となる要素技術の提供が可能となり、民間企業によるFCVの自立的な普及拡大に繋がる。</p> <p>(3) アウトカム目標達成に向けての取組み 燃料電池の高度化については、構造や反応機構解析、評価等の基盤技術のユーザー企業側へのフィードバックを図る。プロセス実用化技術開発については、基盤技術開発と連携して実施し、早期の実用化を図る。</p>					
事業の計画内容	主な実施事項	H27年度	H28年度	H29年度	H30年度	H31年度
	研究開発項目①	出力密度×耐久時間／（単位出力あたりの貴金属使用量）として現行の10倍以上を実現するための要素技術の確立				
	普及拡大化基盤技術開発				セル・MEA設計指針の確立	
	研究開発項目②	燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として現行の1/10以下を見通す技術の確立（現行と比較して10倍以上の生産性向）				
	プロセス実用化技術開発					
開発予算 （会計・勘定別に事業費の実績額を記載） （単位：百万円）	会計・勘定	H27年度	H28年度	H29年度	H30年度	H31年度
	一般会計					
	特別会計（需給）	3,165	3,094	2,308		
	開発成果促進財源					
	総予算額					
	（委託）	3,016	2,723	2,115		
	（共同研究）：負担率1/2 （助成）：助成率1/2	149	371	193		
開発体制	経産省担当原課	資源エネルギー庁省エネルギー・新エネルギー部 新エネルギーシステム課 /水素・燃料電池戦略室				
	プロジェクトリーダー	-				
	委託先 （委託先が管理法人の場合は参加企業数及び参加企業名も記載）	FC-Cubic、上智大、北大、東工大、京大、東北大、NIMS、電通大、名大、分子研、日産アーク、JARI、東大、横国大、東大、昭和電工、同志社大、千葉大、豊田中研、産総研、山梨大、岩手大、信州大、田中貴金属、カネカ、パナソニック、東京理科大、九大、石福金属、東レ、旭化成、				

		SCREEN ホールディングス、日清紡ホールディングス、ユメックス
情勢変化への対応	<ul style="list-style-type: none"> 最先端分析技術の高度利用のため、Spring-8 の有効活用のため利用委員会を設置し、課題選定委員会を開催。その成果を活用できるよう体制を構築した。(平成27年10月) METI ロードマップの改定(平成28年3月)を受け、各事業者にアウトカム等の明確化を改めて確認。 	
中間評価結果への対応	(中間評価を実施した事業のみ)	
評価に関する事項	事前評価	平成 27 年度実施 担当部 新エネルギー部
	中間評価	平成 29 年度 中間評価実施
	事後評価	平成 32 年度 事後評価実施予定 (研究開発項目 ② 「プロセス実用化技術開発」に関してはH29年度中間評価時に前倒し事後評価を実施)
3. 研究開発成果について	研究開発項目 ① 「普及拡大化基盤技術開発」 テーマ A PEFC 解析技術開発 触媒、電解質等の材料や触媒層構造の解析評価技術とともに、MEA の性能、耐久性を支配する因子解明を可能とする解析評価手法の開発が進展し、それら技術のモデル材料への適用や多面的な現象解析により、性能因子の把握や設計指針の方向性提示が進んでいる。開発した解析技術の一部は既に企業での活用が開始されている。	
	テーマ B セルスタックに関わる材料コンセプト創出 低貴金属量化、高性能・高耐久化につながる材料コンセプトの提案がなされている。いくつかの材料については、ユーザー企業への提案がなされるとともに、材料メーカーでのスケールアップ検討が進行している。	
	研究開発項目 ② 「プロセス実用化技術開発」 テーマの目標である燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として現行の 1 / 10 以下を見通す技術の確立(現行と比較して 10 倍以上の生産性向上)が概ね達成される見込みが付き、事業終了後の実用化、事業化のフェーズに移行する見込み。	
	投稿論文	211 件(平成 29 年 9 月 28 日現在)
	特 許	「出願済」57 件、「登録」0 件、「実施」0 件(うち国際出願 0 件)(同上) 特記事項：なし
その他の外部発表(プレス発表等)	研究発表・講演(857 件) / 新聞・雑誌等への掲載(46 件) / 展示会へ出展(7 件)(同上)	
4. 実用化・事業化の見通しについて	<ul style="list-style-type: none"> 普及拡大化基盤技術開発では随時メーカーと情報交換を実施し、採用に向けて技術交流を推進中。また新たなコンセプトが提案され、着実に進捗。 プロセス実用化技術開発では生産量を 10 倍にすることが可能な技術が見出されている。 	
5. 基本計画に関する事項	作成時期	平成 27 年 2 月 制定
	変更履歴	なし

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性

1. 1 NEDO が関与することの意義

我が国におけるエネルギー供給の安定化、地球温暖化問題、産業競争力の強化といった課題の解決に向け、水素を日常生活や産業活動で利活用する社会である「水素社会」の実現を目指すことが「エネルギー基本計画(2014年4月閣議決定)」において位置付けられるとともに、「水素・燃料電池戦略ロードマップ(2014年6月制定、2016年3月改訂)」において、水素社会の実現に向けた今後の取組の方向性が示された。

燃料電池については、水素エネルギー利用のアプリケーションとして普及が始まりつつあるが、2016年3月に改訂された「水素・燃料電池戦略ロードマップ」においては、その活用を大きく広げ、我が国が世界に先行する水素・燃料電池分野の世界市場を獲得する、とされ、2030年までに累計で、家庭用燃料電池については530万台、燃料電池自動車については80万台程度の普及を果たすという目標が示されている。

また、「日本再興戦略(2013年6月閣議決定)」において、家庭用燃料電池については2030年に530万台、燃料電池自動車については世界最速の普及を果たすという目標が示されるとともに、「日本再興戦略改訂 2014(2014年6月閣議決定)」において、水素社会の実現に向けたロードマップの執行として、水素社会の実現に向けたロードマップに基づき、水素の製造から輸送・貯蔵、そして家庭用燃料電池(エネファーム)や燃料電池自動車等の利用に至る必要な措置を着実に進めることとされている。

「NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010」に示されているように、燃料電池技術開発は短期間で完成できるほど単純ではなく、本事業での取り組みは短期的な目標だけでなく、中長期をにらんだ固体高分子形燃料電池(PEFC)の本格普及を目指したものである。

これまで NEDO では、「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発」(2005年度－2009年度(平成17年度－21年度))において燃料電池における劣化現象の解明、電解質膜、電極触媒の性能向上、定置用改質触媒等の開発を行った。「燃料電池先端科学研究事業(METI 事業)」(2005年度－2007年度(平成17－19年度))と、引き続き実施した「燃料電池先端科学研究事業」(2008年度－2009年度(平成20－21年度))においては、燃料電池におけるミクロ的な反応・劣化現象の解明を行うための、新規の計測・解析技術開発を実施した。定置用燃料電池技術についても「定置用燃料電池大規模実証研究事業」(2005年度－2008年度(平成17－20年度))において、実用化に向けた課題抽出を行った。前事業となる「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発」(2010－2014年度(平成22－26年度))においては、評価委員会をはじめ学术界・産業界から、2015年以降の燃料電池自動車の普及初期並びに2025～2030年頃の本格普及に向け、さらなるコスト低減や耐久性向上等に向けた技術開発を国が継続して行う必要性について提言を受けた。

本事業では、これら関係する複数のプロジェクトの成果等を踏まえ、技術的な発展性も考慮し、総合的な判断の下、「NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010」および「水素・燃料電池戦略ロードマップ改訂版」に示されている短期的目標、中長期の目標達成に向けた開発を推進する必要がある。目標とする低コスト・高耐久化は複数の大学研究機関等の学術的知見を結集して行う必要のある複雑かつ高度な技術開発を伴い、短期間で成果適用が求められる民間企業単独では行

い得ず、開発におけるリソースも負担し難く、国が関与しなければ、この分野の取り組みが行われな
いか、又は大きく遅延する恐れが高い。

事業成果の適用において、時間的に短期間から中長期に及ぶ広がり有し、かつ、研究開発
フェーズの異なる基盤技術開発と実用化技術開発テーマを取りまとめ、新エネルギー・省エネ
ルギーに係る国家プロジェクトを推進するためには、産学連携コンソーシアムのマネジメント実績のある
NEDO の関与が不可欠である。

1. 2 実施の効果（費用対効果）

当該事業を実施することにより、「水素・燃料電池戦略ロードマップ」（経済産業省 2014 年 6 月、
図表参照）等で試算される 2030 年の市場規模：日本 1 兆円程度、世界 38 兆円程度 2050 年の市
場規模：日本 8 兆円程度、世界 160 兆円程度の成長に寄与することができる。また、燃料電池分野
の特許出願数は現在でも世界1位で 2 位以下の欧米の各国と比べ 5 倍以上となっており、本事業
の推進が水素利活用分野での高い産業競争力を支えている。更には、前述の「Cool Earth – エネ
ルギー革新技術計画」において、世界全体の温室効果ガスの排出量を現状に比して 2050 年まで
に半減するという長期目標を達成するためのエネルギー分野における 21 の革新的技術開発の中
に選定され、温室効果ガスの削減にも大きな貢献をもたらすことが期待されている。燃料電池自動車
（FCV）の CO₂ 削減量は 1 台あたり約 2 トン-CO₂/年の試算では、2030 年の累計 FCV 導入台
数 80 万台/年を当てはめると、年間 160 万トンの CO₂ 削減効果が期待できる。「水素・燃料電池戦
略ロードマップ改訂版」記載において、600 万台普及時には運輸部門のうちの旅客部門における
CO₂ 排出量の 9%程度を削減する効果が見込まれており、Well to Wheel ベースでも CO₂ 削減
量が約 390～760 万トン/年であることから、2030 年の累計 FCV 導入台数 80 万台を当てはめると、
年間 52～101 万トンの CO₂ 削減効果となる。

このような研究開発投資がもたらす効果として、水素エネルギーの社会への導入・普及は、省エ
ネルギー効果、環境負荷低減効果、エネルギーの供給多様化、石油代替効果、分散型電源として
の利用、産業競争力強化と新規産業・雇用の創出が期待される。

2. 事業の背景・目的・位置づけ

我が国においては、家庭用 PEFC システムの普及を目指し、2002 年度から 2004 年度まで「定
置用燃料電池システム実証研究」が、2005 年度より 2009 年度まで「定置用燃料電池大規模実証
研究」が NEDO 事業として実施し、日本全国に累計約 3,300 台の家庭用 PEFC システムの実運
転を行い、省エネ性、信頼性、耐久性等を実証した。こうした成果を受け、業界の統一ネーミングが
「エネファーム」と定められ、2009 年度より経済産業省の導入支援補助金制度の下、世界初の一般
販売がスタートした。2017 年度 5 月末までの累計のメーカー販売台数は、約 20 万台に達してい
る。

我が国の主要な燃料電池に関係するメーカー、エネルギー関係企業等が参加する燃料電池実
用化推進協議会（FCCJ）により導入・普及シナリオが策定された。2020 年度以降には本格普及期
として累積導入 250 万台以上の市場規模を目指しており、システムメーカー、材料メーカー、エネ
ルギー事業者、住宅供給者等の民間先行投資も加えながら、市場拡大に向けた努力が進められてい
る。

また、内閣府 内閣官房 国家戦略室が発表した革新的エネルギー・環境戦略(2012年9月)では、2030年の本格普及として累計台数530万台以上の市場規模を目指しており、システムメーカー、材料メーカー、エネルギー事業者、住宅供給者等の民間先行投資も加えながら、市場拡大に向けた努力が進められている。

FCVに関しては、市場への普及を目指し、2002年よりJHFCプロジェクト(水素・燃料電池実証プロジェクト:Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project)が経済産業省の直轄事業として開始されており、FCVの公道走行試験や水素ステーションの運用等が行われてきた。その結果、FCVの燃料電池スタックや燃料電池システムの改良が進み、我が国自動車メーカーのFCVの航続距離は500km以上、最高速度150km/h以上となり、性能は内燃機関車と遜色ないレベルに到達している。

また、2008年7月にFCCJによって、2015年を商用の水素ステーションの設置を開始し、FCVの一般ユーザーへの普及開始を目指す年と位置付ける普及シナリオが発表され、さらに、2010年7月には、このシナリオをさらに発展させたものとして、2025年にはFCV累計200万台程度、水素ステーションを1,000箇所程度普及させていくというシナリオが発表されている。

さらに2011年1月には、自動車メーカー及び水素供給事業者13社が2015年からFCVの量産車を販売するとともに、これらFCVの販売に先立ち、エネルギー事業者が4大都市圏を中心として100箇所程度の水素ステーションを先行的に整備することを目指していくという共同声明の発表を行った。

2014年4月11日に閣議決定された「エネルギー基本計画(第4次)」において、水素が将来の二次エネルギーの中核として位置づけられた。本計画では、水素を日常の生活や産業活動で利活用する社会(水素社会)を目指した取り組みを加速することがうたわれ、“水素社会”の実現に向けたロードマップの策定が示された。2014年6月23日には、経済産業省から水素エネルギーの製造、輸送・貯蔵、利用の各段階で目指すべき目標とその実現のための産官学の取組みをまとめた「燃料電池・水素戦略ロードマップ」が公表され、2016年3月23日には改訂版が公表された。

2014年12月15日にはトヨタからFCVの、「MIRAI」が日本国内で発売され、2016年3月10日にはホンダから「CLARITY FUEL CELL」が発売された。

一方、燃料電池自動車の普及拡大に向けては、例えば低コスト化にも繋がる燃料電池の性能向上、現状年間数百台規模である生産性の大幅な向上、適用車種を乗用車から商用車へと拡大するための耐久性の向上といった技術的な課題が存在する。

前事業における評価委員会でのコメントを受け、本事業においては以下の改善を図ることにした。

- ・基盤技術開発／実用化技術開発／次世代技術開発という枠組みの再編
- ・実用化の見通しを意識した目標設定や体制構築
- ・本格普及に要求される高性能材料のコンセプト創出
- ・反応機構や物質移動現象の評価・解析・制御技術の深耕、共有化
- ・大量生産を可能とする量産プロセス品質管理の確立に資する技術の拡充
- ・セル評価解析による材料開発へのフィードバック
- ・第三者機関を活用した成果の評価と課題の共有化

本事業では、以上のような動向や今までの実施事業の結果、成果を踏まえ、第三世代の燃料電池自動車(FCV)が投入される2025年～2030年の本格普及期に備えたPEFCの設計開発

に必要な高出力密度化、高性能化、低コスト化、長寿命化に資する技術を提供する事を目標にした。第三世代の FCV に技術搭載されるためには、2020 年頃にはメーカーに採用されている必要がある。

ここで、セルスタックを設計開発し製造するのは各メーカーであり、各メーカーの競争領域であるため、NEDO 事業としては、セルスタックの開発およびセルに使用する電極触媒材料についても材料自体の開発を行うのではなく、メーカーが独自に材料開発を行う際に効率的にアレンジ可能な様に、反応出現機構、劣化機構を明確にし、性能を向上するためのコンセプトを提示し、本格商用化に要求される高出力密度化、高性能化、低コスト化、長寿命化に資する基盤技術開発、市場拡大のための生産性向上に資する実用化技術開発を総合的に推進し、PEFC の普及に必要な基盤技術を確立することを目的とする。

その運営に関しては、テーマ横断的なPLの議論の場だけでなく、実施者の技術交流を図る場を設けるなど、さらなるテーマ間連携を推進する。また、各実施機関で保有する分析・解析に使用する装置の相互作用についても、事業全体の成果を見据えて検討を行う。企業や FCCJ 等の各種業界団体との情報交換を行い、現行事業以外のニーズも取り入れ、引き続き、情勢変化に対応したタイムリーな運営管理を行う。

・各国の技術開発動向

米国や欧州においても国家レベルで基礎研究から技術開発、実証研究の取り組みが継続して行われている。ドイツにおいては、NOW (Nationale Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie GmbH, 国立水素燃料電池機構) が、ドイツにおける燃料電池・水素ナショナルプロジェクトの研究開発をマネジメントする組織として、連邦交通建設都市開発省が主管となり、連邦経済省、環境省および教育研究省にて共同で設置され、基盤研究だけでなく燃料電池の適用拡大を図るための陸海空におけるアプリケーション実証も実施している。NIP (Nationales Innovationsprogramm Wasserstoff und Brennstoffzellentechnologie, 燃料電池技術革新国家プログラム, 2006-2016) の後継プログラムである NIP II を立ち上げ、欧州バスプロジェクトである JIVE および MEHRLIN の立ち上げ、燃料電池駆動列車開発支援、2050 年までに運輸分野の CO2 排出量の 80%削減を目指す 2050 INTEGRATED ENERGY CONCEPT” PROJECT など立ち上げている。米国においても、DOE (Department of Energy, エネルギー省) は、2040-2050 年頃の実用化を想定した基盤技術開発を行うとともに、教育、環境、国防、国土面で、省庁間のコラボレーションで開発を進め、フォークリフトや FC バス、空港で使用するトーイングトラクターなどの実証事業も行い、その成果報告として1回/年の AMR (Annual Merit Review) を開催している。

中国においても、技術ロードマップを制定し、カナダのバラード社からカーボンセパレータ製造技術およびアSEMBル技術を導入し、300-500 台程度の FC バス導入に向けた燃料電池スタック工場を建設し、燃料電池スタックの生産設備を整備している。並行して、多くの基礎分野の技術開発プログラムを設置し、論文数も世界のトップレベルに増加している。

(参考：米国 DOE 2017年度予算約101Mドル、2017年度要求額 約45Mドル、EU FCH-JU2 2014-2020 1.3Bユーロ)

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

本事業は燃料電池の普及拡大に対応した性能高度化(2025年以降の実用化)を目指す研究開発項目①普及拡大化基盤技術開発と、生産性の大幅な向上(2020年以降の実用化)を目指す、研究開発項目②プロセス実用化技術開発を行う。

1. 1 研究開発の目標

研究開発項目①「普及拡大化基盤技術開発」

自動車用燃料電池として2025年度(平成37年度)以降の大量普及期の実用化を見据え、2019年度(平成31年度)末において、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)として現行の10倍以上を実現するための要素技術を確立する。

【目標とする燃料電池スペック】

燃料電池スタック出力密度 : > 4kW/L

動作圧力 : < 1.2気圧

動作最高温度 : > 100°C

起動最低温度 : -30°C

耐久性 : > 50,000時間、起動回数 600,000回(商用車向)

* 100万km走行後に所定の性能を満たすこと

> 5,000時間、起動回数 60,000回(乗用車)

* 10万km走行後に所定の性能を満たすこと

出力設定 定格電流: > 3A/cm²

定格電圧: > 0.65V

Pt使用量: < 0.1~0.03g/kW(耐久性能とのトレードオフ)

材料コスト:スタック製造原価 < 1000円/kW

(< 10万円/100kW)を見通せる。

研究開発項目②プロセス実用化技術開発

2020年度(平成32年度)以降の市場導入拡大を見据え、燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として現行の1/10以下を見通す技術を確立する(現行と比較して10倍以上の生産性向上)。

1. 2 各研究開発項目の目標

達成目標は下記の通り。

研究開発項目 ① 「普及拡大化基盤技術開発」

	中間目標	最終目標
(テーマA) PEFC 解析技術開発		
	最終目標を満たすためのセル、MEA における性能設計因子が把握できており、燃料電池性能、耐久性能の設計を可能とする技術確立の方向性が示せ、必要な評価、解析手法開発が着手できている。	自動車用燃料電池として2025年度（平成37年度）以降の大量普及期の実用化を見据え、2019年度（平成31年度）末において、出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）が現行の10倍以上を実現するための要素技術を確立する。
(イ) 触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価		
テーマ全体		
	最終目標を満たすためのセル、MEA における性能設計因子を把握 燃料電池性能、耐久性能の向上を可能とする技術確立の方向性の明示 必要な評価、解析手法開発への着手	媒表面の反応点における反応機構や物質移動性を論じるための高感度、高精度な評価・解析技術、開発サイクル促進につながる実使用条件を反映した加速耐久評価法の開発 加速耐久評価法等に基づくセル、MEA 設計指針の提示 確立した要素技術の産業界の技術開発への展開
A. 電極触媒の性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立		
	電極触媒の主要設計因子の解析技術を確立する。 実使用条件下でのMEAにおける電極触媒の活性を単体で評価可能な範囲を明確にする。 触媒活性発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする。 カーボン系複合電極触媒／東工大を、反応機構解明用モデル触媒として活用する。	触媒活性発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立する。 それらの技術に基づきメカニズムを明確にし、高性能・高耐久な電極触媒の設計指針を提示する。

B 電解質材料の性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立	
電解質材料特性を支配する制御可能な因子を見出すための方法論を確立する。	電解質材料特性の発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立する。
電解質材料特性の発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする。	それらの技術に基づきメカニズムを明確にし、高性能・高耐久な電解質材料の設計指針を提示する。
C MEAにおける性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立	
MEAの主要設計因子の解析技術を確立する。	MEA性能発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立する。
MEAの性能発現要因の解析技術を確立する。	それらの技術に基づきメカニズムを明確にし、高性能・高耐久なMEAの設計指針を提示する。
MEA性能発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする。	
D 燃料電池セルの評価・解析手法の確立と研究開発への展開	
実使用条件を反映したセル評価法を開発するための課題を明らかにする。	セルを用いた性能・耐久性評価・解析技術を確立する。
共通評価機関・開発支援機関として性能向上の方向性の明示を行う。	それらの技術に基づきメカニズムを明確にし、高性能・高耐久な電極触媒の設計指針を提示する。
(ロ) 酸化物系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析	
実験・解析と理論の両面から酸化物系触媒の活性発現メカニズムを明らかにする。その成果に基づき、活性の制御を可能とする。	実験・解析と理論の両面から酸化物系触媒の耐久メカニズムを明らかにし、特に酸化物系触媒に特有の耐久性評価手法の構築を行う。その結果、長時間運転後にも十分な活性を維持しうる高活性・高耐久な酸化物系触媒の設計指針を提示する。
I-1 酸化物系触媒の活性発現メカニズムの解明	II-1 酸化物系触媒の耐久性影響因子の解明
I-2 活性点の定量的評価法の構築及び耐久性評価手法の検討開始	II-2 耐久性評価手法の構築
I-3 酸化物系触媒の安定表面構造に関する理論解明	II-3 酸化物系触媒の反応機構と活性に関する理論解析
I-4 異元素ドーパの活性に及ぼす影響の解明	II-4 異元素ドーパの耐久性に及ぼす影響の解明

中間目標	最終目標
(テーマB) セルスタックに関わる材料コンセプト創出	
最終目標の一部を満たすための個別の新規材料コンセプト案をユーザー企業に提示するとともに、最終目標を満たすためのコンセプト創出のための技術的方向性が示されていること。	自動車用燃料電池として2025年度(平成37年度)以降の大量普及期の実用化を見据え、2019年度(平成31年度)末において、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が現行の10倍以上を実現するための材料コンセプト(メカニズムに基づく材料設計の考え方)を確立する。
(ハ) 先進低白金化技術開発	
自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上を見通し可能な先進低白金化電極触媒コンセプトを提示する。	自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上である先進低白金化電極触媒コンセプトを確立する。
A. 相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コアシェル触媒の開発	
相互拡散性の低いコア材料を探索し、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上となるようなコアシェル触媒の提案を行う。Pd系コア触媒に関しては、活性5倍以上、耐久性2倍以上を、また化合物コア触媒に関しては、活性3倍以上、耐久性5倍以上を目安とする。	相互拡散性の低いコア材料を用いるコアシェル触媒の合成方法を確立、個別サブテーマの成果との組み合わせにより、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上を実証する。
B. 相互拡散バリアとなる中間層の開発	
拡散バリア中間層を有する軽元素(LE)添加Pt-LE-Mモデル単結晶合金触媒やモデルナノ微粒子合金触媒をドライプロセス合成する。さらに、それらのORR活性・耐久性を検討し、ORR過程前後の最表面構造・電子状態解析とあわせ、Pt-LE-M合金ナノ構造における拡散バリア中間層の形成機構と、高活性化・高耐久化へ向けた構造因子を明示する。	開発した拡散バリア中間層を有するPt-LE-Mモデル合金触媒を用いて、触媒動作条件(電気化学環境下)におけるORR活性ならびに耐久性を評価し、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)で現行比10倍以上の高活性・高耐久性を見通した上で、その発現メカニズムや実触媒開発における拡散バリア中間層形成のための材料学的設計指針を提示する。
C. 共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析	
白金ドーパタンゲステンブロンズおよび白金ブロンズのバルク材料を調製し、酸素還元活性・表面構造を解析する。それにより組成・調製条件との関係を明らかにする。また耐久性・水素酸化および発生特性・炭素腐食特性・酸素発生特性・不純物耐性を明らかにする。次いで活性を有する表面構造を持つ触媒について、明らかになった表面構造中の各原子について電子状態を量子化学計算で明らかにする。	表面構造中の各原子について電子状態から、酸素還元反応における反応メカニズムを推定し、活性を支配する因子およびそれを向上させる指針を見出す。その指針に従って改良触媒を調製し、さらにそれを微小化・高表面積化・コアシェル化し、実用触媒としての基盤を築く。

D. 酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾電極の開発	
白金高指数面およびテラスエッジを金で選択的に修飾した白金高指数面に有機物を吸着させて、吸着水の構造とdバンド空孔を制御し、ORR 面積比活性が高い構造規整修飾電極を開発する。あわせて、振動分光法・STM・表面X線回折(SXD)などを用いて、水の構造や有機物の吸着構造を調べ、ORR 活性を増大させる白金スキン界面の構造を決定する。	革新的コア開発グループが開発したコア材料の構造規整電極を作製し、平成 29 年度末までに明らかにした ORR 活性を増大させる有機物の修飾を行い、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が現行の 10 倍以上を実現する構造規整修飾電極を開発する。
E. 酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発	
有機物修飾による白金触媒の酸素還元反応活性上昇効果を実触媒 (Pt/C) で見極め、提示する有機物修飾のコンセプトの有効性を示すとともに、候補有機物の構造を提示する。また、開発触媒の高分解能分析電子顕微鏡による構造解析を進め、活性と構造の相関について知見を得る。	有機物による表面修飾技術を開発された新規コアシェル触媒に適用し、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が現行の 10 倍以上を見通せる有機物修飾触媒の開発を行う。開発触媒の高分解能分析電子顕微鏡による構造解析・元素分布解析を引き続き進め、高活性化・高耐久化に影響を及ぼす構造因子を抽出し、触媒設計に関する指針を得る。
(二) セルスタックに関わる材料コンセプト創出 (高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出)	
① カソード触媒材料の新規コンセプト創出	
(出力密度×耐久時間) / (貴金属使用量) が現状カソード触媒層の 10 倍以上を実現するための方向性を明らかにする。	(出力密度×耐久時間) / (貴金属使用量) が現状カソード触媒層の 10 倍以上を実現するためのコンセプトを確立し、MEA により実証する。
●カーボン担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出	
カーボン担体を用いたカソード触媒の活性支配因子を明らかにし、質量活性を向上させるための方向性を示す。	カーボン担体を用いたカソード触媒の質量活性を標準触媒の 5 倍に向上させる設計指針を確立する。
FCV での負荷変動に対するカーボン担体を用いたカソード触媒の劣化支配因子を明らかにし、耐久性を向上させるためのカーボン担体の構造的な方向性を示す。	カーボン担体を用いたカソード触媒の FCV の負荷変動に対する耐久性を標準触媒の 3 倍に向上させる設計指針を確立する。
電解質バインダー/触媒/カーボン担体の相互作用を明らかにし、有効性を向上させるための方向性を示す。	貴金属使用量当たりの出力密度が現状触媒層の 3 倍以上となるカーボン担体を用いた触媒層の設計指針を確立する。
電解質バインダー/触媒/カーボン担体の劣化抑制因子を明らかにし、耐久性を向上させるための方向性を示す。	カーボン担体を用いた触媒層の FCV 負荷変動に対する耐久性が現状触媒層の 5 倍以上となる設計指針を確立する。
想定されうる電解質分解生成物等の不純物などの各因子が上記開発触媒の酸素還元活性と耐久性に及ぼす効果を広作動レンジで明確にし、不純物耐性向上のための方向性を示す。	想定されうる電解質分解生成物等の不純物に対する耐性向上のための指針を確立する。

●セラミック担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出	
セラミック担体を用いたカソード触媒の活性支配因子を明らかにし、質量活性を向上させるための方向性を示す。	セラミック担体を用いたカソード触媒の質量活性を標準触媒の 3 倍に向上させる設計指針を確立する。
FCV での負荷変動および起動停止に対するセラミック担体を用いたカソード触媒の劣化支配因子を明らかにし、耐久性を向上させるためのセラミック担体の構造的な方向性を示す。	セラミックス担体を用いたカソード触媒の FCV 負荷変動・起動停止に対する耐久性を標準触媒の 5 倍に向上させる設計指針を確立する。
●機能を極限まで発揮させる触媒層による新規コンセプトの検証	
上記 (2) および (3) のコンセプトを創出するためのカーボン担体系およびセラミック担体系カソード触媒と各種バインダーによる新たな界面を具現化して触媒機能を極限まで発揮させる触媒層を調製、実用の検証に資するサイズの MEA で評価し、カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出を加速する。	(2) および (3) で開発されたカーボン担体系およびセラミック担体系カソード触媒を用い、触媒機能を極限まで発揮させる触媒層を調製、実用の検証に資するサイズの MEA で評価し、カソード触媒の新たな高性能・高耐久化コンセプトの創出を加速するとともに (出力密度×耐久時間) / (貴金属使用量) が現状カソード触媒層の 10 倍以上を実現するためのコンセプトを MEA により実証する。
●触媒調製プロセスの単位操作コンセプト	
触媒調製プロセスの単位操作を検討して課題を抽出し、再現性よく触媒を合成する方向性を示す。	触媒メーカーにおける量合成を通じて、触媒調製プロセスの単位操作コンセプトを実証する。
②電解質材料の新規コンセプト創出	
広作動レンジ (温度、湿度、電流密度等) で高いプロトン伝導性、電極性能および耐久性を実現させる新型電解質の方向性を示す。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性に及ぼす効果を検討する。	広作動レンジ (温度、湿度、電流密度等) で高いプロトン伝導性、電極性能および耐久性を実現させる新型電解質のコンセプトを提案する。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性に及ぼす効果を明確にする。
●炭化水素系電解質膜の高耐久化を目指した分子構造設計	
高分子電解質膜の分解機構や劣化因子を明らかにし、劣化を抑制して高耐久化を可能とする分子設計の方向性を示す。	現状電解質膜の 10 倍レベルの耐久性を見通せる高耐久性高分子電解質膜の分子設計指針を明らかにする。
●炭化水素系電解質膜の高性能化を目指した高次構造/モルフォロジー制御	
高分子電解質膜の物性規制因子を明らかにし、高性能化のための高次構造/モルフォロジー制御の方向性を示す。	耐久劣化後においても高出力密度 (高電流密度で高電圧) を可能とする高性能高分子電解質膜の設計指針を明らかにする。
●炭化水素系電解質膜の水分制御と高温無加湿対応	
高分子電解質膜の水分制御の方法を明らかにし、高温無加湿対応のための方向性を示す。	高温無加湿対応の高分子電解質膜の設計指針を明らかにする。
●炭化水素系電解質膜の超薄膜化と機械強度改善、気体透過抑制	
薄膜における物性や劣化因子を明らかにし、補強材や架橋などによる薄膜高分子電解質膜設計の方向性を示す。	機械強度改善と気体透過抑制を達成する薄膜高分子電解質膜の設計指針を明らかにする。

●炭化水素系電解質材料の合成プロセス、量合成と製膜方法の検討	
高分子電解質材料の量合成、製膜方法の課題を抽出し、高純度電解質を高精度で製膜できるプロセスの方向性を示す。	上記項目で提案される高分子電解質材料の量合成、製膜プロセスの指針を明らかにする。
●触媒層用炭化水素系電解質の高性能化を目指した分子構造設計	
触媒層用高分子電解質バインダーの物性規制因子を明らかにし、高性能化のための分子構造やバインダー溶液設計の方向性を示す。	高性能触媒層用高分子電解質バインダーの分子設計指針を明らかにする。
●触媒層用炭化水素系電解質の高耐久化を目指した分子構造設計	
触媒層用高分子電解質バインダーの分解機構や劣化因子を明らかにし、劣化を抑制して高耐久化を可能とする分子設計の方向性を示す。	高耐久性高分子電解質バインダーの設計指針を明らかにする。
●電解質／電極界面の高性能・高耐久化コンセプトの創出	
高分子電解質と電極触媒の界面構造や酸素還元反応規制因子、劣化機構を明らかにし、高性能・高耐久性な電解質／電極界面の設計の方向性を示す。	上述の高分子電解質膜および電解質バインダーの特性を活かした高性能・高耐久性な電解質／電極界面の設計指針を明らかにし、電解質材料の設計指針を実証する。
③不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出	
アノード触媒の酸化劣化に対する影響・現象解明を行うとともに低白金での各種不純物による被毒／劣化現象解明を行い、低白金で高ロバスト化・高耐久化の指針を得る。	MEAでの検証を経て、低白金で高ロバスト化・高耐久化を可能にするアノード触媒の設計指針を確立するとともに、触媒メーカーでの簡便な量合成につながるコンセプトを創出する。
●不純物耐性と酸化耐性を有するPt合金触媒の開発と作用・劣化機構の解明	
合金コア組成と粒径を自在に精密制御した安定化Ptスキン-Pt合金を種々の炭素担体に高分散し、調製した触媒の結晶構造、微細構造と平均組成を明確にすること。 組成、粒径、担体等を最適化した安定化Ptスキン-Pt合金およびプロジェクト開発触媒の、70℃、0.1 M HClO4電解液中、純水素飽和でのHOR質量活性を正確に評価し、低白金化への触媒コンセプトを明確にすること。 さらに、250 ppm CO存在下での水素酸化活性j250（初期定常活性）が、純水素飽和電解液中での市販標準触媒Pt2Ru3/CのHOR活性jsの60%を上回る触媒コンセプトを明確にすること。 安定化Ptスキン-Pt合金触媒およびプロジェクトでの開発触媒のアンモニア耐性を比較検討し、低貴金属量でアンモニア耐性を高める指針を明確にすること。 耐酸化性の加速評価試験法を確立すること。上記の安定化Ptスキン-Pt合金触媒およ	システムメーカーでの実機サイズMEAでの検証を経て、低白金で高HOR活性、高ロバスト性（耐酸化性と不純物耐性）を可能にする安定化Ptスキン-Pt合金アノード触媒のコンセプトを実証すること。 触媒メーカーの協力を得て、安定化Ptスキン-Pt合金アノード触媒の簡便な量合成につながるコンセプトを創出すること。

<p>びプロジェクトでの開発触媒の耐酸化性を比較検討し、低貴金属量で耐酸化性を高める指針を明確にすること。</p> <p>その場赤外分光法により触媒作用機構、劣化機構を解明して、触媒の不純物耐性・高耐久化コンセプト構築を促進すること。</p>	
<p>●Pt の分布を制御した不純物・酸化耐性合金触媒の開発とその作用・劣化機構の解明</p>	
<p>不純物・酸化耐性を向上させるために、炭素担体上に安定に SnO₂ ナノ粒子あるいは TiO₂ ナノ粒子を分散させること。触媒の調製条件を変えることで Pt の Pt-M (金属) 結合数を変化させ、合金表面の Pt 分布を制御すること。</p> <p>空気流入時を模擬して、アノードを 1.0 V の高電位状態に保って、触媒劣化現象を電気化学的手法やその場 XAFS などを利用して解析し、その機構を明らかにすること。100 ppm CO 条件での触媒の劣化機構を電気化学的手法やその場 XAFS などを利用して解析し、劣化機構を明らかにすること。高電位の操作、あるいは、CO 濃度 100 ppm での操作による、電圧低下が 20 mV を見通せる触媒の候補を提案すること。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・プロジェクト内のプロトコルに従い、調製触媒の不純物 (NH₃) 耐性について共通の耐性評価を行うこと。耐久後に CO ストリッピング法により CO 酸化性能を再度、評価し、酸化性能が維持されていることを確認すること。 ・物性評価法や計算科学で解明された CO 耐性発現のメカニズムを考慮して、新触媒を設計すること。CO 濃度 100 ppm を含有する改質ガスを用いた MEA 試験を行うこと。 	<p>CO 濃度 100 ppm を含有する改質ガス、不純物 (NH₃) が存在する条件でも、電圧低下が 20 mV 以下である、高ロバストアノードを設計すること。貴金属の分布や、貴金属の酸化状態を精緻に解析された結果を活用し、物性評価法や計算科学で解明された、CO や不純物に対する耐性発現と耐酸化性発現のメカニズムを考慮して、新ロバスト触媒の設計コンセプトの触媒を合成し、ロバスト性の向上を実証すること。</p> <p>実機レベル MEA でのアノード触媒の性能・耐久性の検証結果と、理論によるアノード触媒の不純物 (CO、NH₃、H₂S) 被毒による劣化メカニズム及び高い不純物耐性を有するアノード触媒の設計指針を生かした新触媒を、性能のばらつきのない均質な 5~50 g 量を、触媒メーカーで合成を行うこと。</p>
<p>●不純物と酸化耐性を有する酸化物-Pt 複合触媒の開発とその作用・劣化機構の解明</p>	
<p>70℃、0.1 M HClO₄ 電解液中、250ppm CO 存在下での水素酸化活性 j₂₅₀ (初期定常活性) が、純水素飽和電解液中での市販標準触媒 Pt₂Ru₃/C の HOR 活性 j_s の 60%を上回る触媒を見通すコンセプトを明確にすること。</p> <p>山梨大学のナノカプセル法や岩手大学のカーボンエアロゲル担体などプロジェクト内開発技術と酸化物 (RuO₂、TiO₂ など) を微量添加した複合触媒の性能評価し、高耐久性、高 HOR 活性、高選択性 (CO や NH₃ 耐性など) を比較検討し、開発指針を確立すること。アノード電位が高電位に暴露されることを想定し、市販標準触媒 Pt₂Ru₃/C の 10 倍</p>	<p>平成 29 年度までに得た触媒のコンセプトをもとに、CO 濃度 100 ppm での操作による、電圧低下が 20 mV 以下であるアノード触媒のさらなる絞り込みを行うこと。</p> <p>不純物 (NH₃) が存在する条件でも作動可能を見通す被毒耐性をもったコンセプトを明確にすること。</p> <p>平成 29 年度末までに構築した設計指針をもとに、性能向上因子の特定と機構を明確にし、実機レベル MEA において検証すること。</p>

<p>の耐酸化性を見通すコンセプトを明確にすること。</p> <p>開発触媒の結晶学的特性や作用・劣化機構を評価し、構造－物性相関を解明すること。酸化物、酸炭化物、酸窒化物による性能向上機構解明を通し、新規アノード触媒の設計指針を導く。</p>	
<p>● 計算科学によるアノード触媒の被毒・劣化メカニズムの解明と不純物耐性と酸化耐性を有する触媒の設計</p>	
<p>アノード触媒の酸化劣化現象の解明と機構解析を行い、得られた知見から酸化耐性を発現できるアノード触媒の設計指針を得ること。</p> <p>アノード触媒の CO による被毒現象の解明と機構解析を行い、得られた知見から高い CO 耐性を有するアノード触媒の設計指針を得ること。</p> <p>アノード触媒の NH₃ による被毒現象の解明と、NH₃ が高分子電解質膜に与える影響について理論的な検討を行うこと。</p> <p>アノード触媒の H₂S による被毒現象及び劣化機構を理論的に明らかにすること。</p> <p>高い酸化耐性と不純物耐性を併せ持つアノード触媒の理論的な設計指針を得ること。</p>	<p>H29 年度末までに構築した設計指針を活用し、実機レベル MEA において高酸化耐久性を有するアノード触媒を理論的に提案すること。</p> <p>H29 年度末までに構築した設計指針を活用し、実機レベル MEA において高不純物耐久性を有するアノード触媒を理論的に提案すること。</p>
<p>(ホ) 金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案</p>	
<p>テーマ全体</p>	
<p>金属/カーボン系の酸素還元触媒において、カーボン担体の性状と金属の担持方法に関する諸因子が金属粒子の性状および担体との相互作用に及ぼす影響を解析するとともに、金属と担体との相互作用と触媒の初期活性および劣化特性との相関を検討する。</p>	<p>酸化物ナノシートを複合した金属/カーボン系の酸素還元触媒において、酸化物ナノシートの性状と複合方法に関する諸因子が金属と担体との相互作用に及ぼす影響を解析するとともに、触媒の初期活性および劣化特性に対する酸化物ナノシートの複合効果を検討する。MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高性能化コンセプトの提案につなげる。</p>
<p>A. 「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と触媒活性との相関に関する検討」</p>	
<p>高エネルギーパルス制御が可能なナノ粒子形成法であるアークプラズマ堆積（以下、APD と略記する）法を機軸とした、金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、カーボン担体、特に CNT 担体上における金属粒子の性状に関する制御因子を系統化する。さらに、金属/カーボン系触媒の調整に関して金属と担体との相互</p>	<p>酸化物ナノシート/金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、金属/カーボン系触媒に対する酸化物ナノシートの複合状態に関する制御因子を系統化する。さらに、酸化物ナノシートの複合化に関して金属と担体との相互作用に影響を及ぼす因子を抽出し、初期活性との相関を検討する。MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合せ</p>

作用の発現に寄与する因子を抽出し、初期活性との相関を検討する。	て、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高活性化コンセプトの提案につなげる。
B. 「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と劣化特性との相関に関する検討」	
APD 法を機軸とした、金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、カーボン担体、特に CNT 担体上における金属粒子の性状に関する制御因子を系統化する。さらに、金属/カーボン系触媒の調整に関して金属と担体との相互作用の発現に寄与する因子を抽出し、劣化特性との相関を検討する。	<p>酸化物ナノシート/金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、金属/カーボン系触媒に対する酸化物ナノシートの複合状態に関する制御因子を系統化する。さらに、酸化物ナノシートの複合化に関して金属と担体との相互作用に影響を及ぼす因子を抽出し、劣化特性との相関を検討する。</p> <p>MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高寿命化コンセプトの提案につなげる。</p>
(へ) カソード高機能化に資する相界面設計	
テーマ全体	
高耐久性化・低コスト化・高効率化の両立が可能な PEFC 用カソード触媒の設計指針を得るために、新たに多孔性・疎水性シリカ層—Pt—高耐久性金属酸化物担体、およびアイオノマー—Pt 系ナノシートから構成される新規相界面を有するカソード触媒のコンセプトを提案する。平成 29 年度末までに、シミュレーションにより新規相界面の妥当性を検討するとともに、MEA 内で新規触媒の活性・耐久性に関わる構造因子を検討する。また実験により新規相界面の創製に必要な触媒調製法を検討する。	先端的な無機材料設計技術を燃料電池触媒へ適用し、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間 × 1/ (単位出力あたりの Pt 使用量) の 10 倍が達成可能な新規触媒材料の設計コンセプトを確立する。
A. 「シリカでの被覆による Pt 系触媒の高活性化および高耐久性化」	
(A 1) シリカ層の細孔径制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化	
異なる細孔構造のシリカ層による Pt 触媒の被覆法を確立するとともに、調製したシリカ被覆 Pt 触媒の酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価する。ここで得られた知見を基に、高活性・高耐久性が両立可能なシリカの細孔構造に関する知見を得る。	京都大学で得られたシミュレーション結果から導かれた最適な細孔構造を実験で再現するとともに、本研究で得られたシリカ被覆 Pt 触媒を MEA で評価する。ここで得られた知見を基に、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間 × 1/ (単位出力あたりの Pt 使用量) の 10 倍が達成可能なシリカ被覆 Pt 触媒のシリカ層の設計指針を提案する。
(A 2) シリカ層の親・疎水性制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化	
親・疎水性の異なるシリカ層での Pt 触媒の被覆法を確立するとともに、調製したシリカ被覆 Pt 触媒の酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価する。ここで得られた知見を基に、高活性・高耐久性が両立可能なシリカの親・疎水性に関する知見を得	京都大学で得られたシミュレーション結果から導かれた最適なシリカ層の親・疎水性を実験で再現するとともに、本研究で得られたシリカ被覆 Pt 触媒を MEA で評価する。ここで得られた知見を基に、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間 × 1/ (単

る。	位出力あたりのPt 使用量) の10倍が達成可能なシリカ被覆 Pt 触媒のシリカ層の設計指針を提案する。
B. 「金属酸化物担体による触媒の高耐久化」	
(B 1) 高表面積マグネリ相を担体に用いた Pt/Ti _n O _{2n-1} の合成方法の確立	
高比表面積 Ti407 担体に Pt ナノ粒子を高分散担持する合成条件を見出す。これにシリカ被覆したカーボンフリー電極触媒でハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の10倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。	高比表面積TinO2n-1担体に高密度でPt系ナノ粒子を高分散担持する合成条件を見出す。これにシリカ被覆したカーボンフリー電極触媒でハーフセル試験にて市販触媒50 wt% Pt/Cの20倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。
(B 2) 高耐久導電性バインダーを用いた Pt/酸化物の試作と評価	
耐酸化性に優れた酸化物担体に Pt ナノ粒子を高密度担持する。導電パスを確保するために高耐久な電子伝導性酸化物や高結晶性カーボンナノファイバーやナノシートを導電助剤として添加する。これをシリカ被覆し、ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の10倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。	安価な導電性酸化物バインダーを検討する。高表面積酸化物担体に Pt 系ナノ粒子を高分散担持し、これをシリカ被覆し、ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の20倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。
C. 新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案と高出力 MEA の試作と評価	
(C 1) シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案	
シミュレーションによる新規触媒・新規担体の触媒構造、担持状態、担体構造、担体表面性状のセル特性への感度評価を進め、設計指針提案により材料開発グループにフィードバックを進める。関連企業との連携でコンセプトを共有し、最終目標への道筋を定める。	シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の物理限界と律速因子把握、ならびに実構造と理想構造の差異の検証を進め、種々のパラメータに基づきシミュレーションから得られる物理限界の最高性能に最も近い実 MEA を開発する。
(C 2) 新規材料 MEA の最適構造化による高出力セルの設計	
(C 1) に基づいてシリカ被覆厚さや担体構造の最適化を進め、セルの高出力化を図る。出力性能として 相対湿度 100%において 0.6 V@2.0 A/cm ² を超える MEA、または後にメーカーとの連携により周辺セルの設計によりその出力目標の達成が見通せる MEA を開発する。	新規材料のインク調製と MEA 作製条件の最適化を進め、細孔内の物質輸送と電気化学反応の解析に基づく構造設計(担体配向性、細孔制御など)により、従来材料やプロセスの物質輸送限界を打破する高電流密度化(高出力密度化)を図り、0.65 V@3.0 A/cm ² を超える MEA、または後にメーカーとの連携により周辺セルの設計によりその出力目標の達成が見通せる MEA を開発する。
D. 金属酸化物あるいは金属ナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性	
(D 1) ナノシートをテンプレートとした白金ナノシート触媒の合成方法の確立	
酸化ルテニウムナノシートをテンプレートとし、RuO ₂ @Pt コアシェルナノシート触媒を合成する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の10倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。	安価かつ活性の劇的な向上が見込まれる金属種を用いたコアシェルナノシート触媒を検討する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の20倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。

(D 2) コアシェル型 M@Pt ナノシート触媒の設計	
ルテニウム金属ナノシートをテンプレートとした Ru@Pt コアシェルナノシート触媒を作製する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。	Ni@Pt コアシェルナノシート触媒および Co@Pt コアシェルナノシート触媒のような安価かつ活性の劇的な向上が見込まれる金属種とのコアシェルナノシート触媒の作製手法を検討する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。
(D 3) ナノシート触媒における構造と ORR 活性相関の解明	
酸化ルテニウムナノシートをテンプレートとした Pt ナノシート触媒を平滑基板上で作製し、ナノシート触媒の作用機構・高耐久性機構を解析し、触媒の設計指針を確立する。	平滑基板上で作製した M@Pt コアシェルナノシート触媒をモデル触媒とし、Pt 金属の積層数や積層様式を制御し、ナノシート触媒の作用機構・高耐久性機構を解明する。
E. カーボンナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性	
(E 1) 厚さ、大きさ、構造が制御された Pt ナノシートの調製	
Pt ナノシートの大きさ (50 nm~5 μm 程度) および厚さ (2~4 nm 程度) の制御法を確立する。	現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間×1/ (単位出力あたりの Pt 使用量) の 10 倍が達成可能なコアシェル型 Pt ナノシートの設計コンセプトを提案する。
(E 2) 多層 Pt 系ナノシートの調製	
Ni、Co、Cu などの安価な金属をコアとし、Pt をシェル層とするコアシェル型 Pt 系ナノシートの調製法を確立する。目標としてコア金属層が 2~3 nm で、Pt シェル層が 1~2 nm のコアシェル型 Pt 系ナノシートの開発を目標とする。	現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間×1/ (単位出力あたりの Pt 使用量) の 10 倍が達成可能な Pt 系ナノシートの設計コンセプトを提案する。
(E 3) 調製した Pt 系ナノシートの酸素還元活性および耐久性の検討	
コアシェル型および合金型 Pt 系ナノシートの酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価し、Pt 系ナノシートカソード触媒の更なる高活性化への設計指針を明らかにする。	現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間×1/ (単位出力あたりの Pt 使用量) の 10 倍が達成可能なコアシェル型 Pt 系ナノシートの設計コンセプトを提案する。
F. ナノシート触媒の物質移動現象に着目した分極低減技術の検討	
(F 1) ナノシート触媒を用いた作製方法の異なる多孔質層の構造解析	
ナノシート触媒を用いた MEA の分極低減技術を確立するために、電極多孔質層形成における触媒ペーストの組成や混合・塗布条件の最適化を図る。交流インピーダンススペクトルをモデルにより解析し、ナノシート触媒において特徴的な MEA 中の物質移動現象を解明し、電極多孔質層の設計指針を確立する。	ナノシート触媒を用いた電極多孔質層において、物質移動を含めた反応機構・劣化機構を解析し、ナノシート触媒を用いた電極多孔質層における作用機構と高耐久性機構を解明し、分極低減のための指針を得る。

(F2) Pt ナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価	
Pt ナノシート触媒を用いて作製したMEAにおいて、使用するナノシートの大きさ、厚さと発電特性の関係を明らかにする。得られた知見を総括し、最終目標（現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/（単位出力あたりの Pt 使用量）の10倍）に到達するためのPt ナノシートを用いた電極多孔質層の設計指針を得る。	平成30年度までに明らかになったPt ナノシート触媒を用いた MEA において求められる物性について、触媒作製にフィードバックし、現行の Pt 触媒の出力密度 x 耐久時間 x 1/（単位出力あたりの Pt 使用量）の10倍が達成可能な Pt ナノシート触媒を用いた低分極 MEA の作製手法を確立する。
(F3) M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価	
M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いて作製したMEAにおいて、使用するナノシートの大きさ、厚さと発電特性の関係を明らかにする。得られた知見を総括し、最終目標（現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/（単位出力あたりの Pt 使用量）の10倍）に到達するためのM@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた電極多孔質層の設計指針を得る。	平成30年度までに明らかになったM@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた MEA において求められる物性について、触媒作製にフィードバックし、現行の Pt 触媒の出力密度×耐久時間×1/（単位出力あたりの Pt 使用量）の10倍が達成可能なM@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた低分極 MEA の作製手法を確立する。

研究開発項目 ② 「プロセス実用化技術開発」

研究開発の達成目標	
(イ) コアシェル触媒の大量生産技術開発	
①製造工程の安定化	・コアシェル触媒の性能を決める主要性能因子を明確にし、工程の最適化によって、ロット間のORRの質量活性のばらつきを1/10に低減する（質量活性でPt/C比の3.0±0.2倍）。
②製造工程の簡略化	・コアシェル触媒の製造工程の簡略化によって、単位製造量に対する工程時間を現行の2/3に低減する。
③製造工程のスケールアップ	・コアシェル触媒の「1kg/バッチ」を見通せる技術を開発することによって、単位製造量に対する工程時間を1/7に短縮する。
④高活性化処理のスケールアップ	・高活性化処理の量産技術を開発する（質量活性でPt/C比の3.5倍以上）。
⑤品質管理技術	・検査項目を抽出し、評価方法を検討、実証する。
(ロ) 高信頼性炭化水素系電解質膜のプロセス実用化技術開発	
前次世代技術開発事業で開発した高信頼性炭化水素系電解質膜についての発電性能・耐久信頼性を工業製品として実現するべく、製造プロセスと検査プロセスの実用化技術を開発し、燃料電池スタック製造において10倍以上の生産効率向上として示された基本目標を超える1万台/年に相当する電解質膜10万m ² /年の生産能力・検査能力の実証を目標とする。	
(ハ) フッ素系高分子電解質原料の低コスト合成プロセス開発	
既存NOSF製造プロセスコストに比較し、1/6～1/10へのコストダウン可能にする新規製造プロセス技術を確立する。	

(ニ) 高生産性、信頼性を有する CCM 量産製造装置開発	
①	15 μ m 以下の電解質膜の安定搬送と 1 セル当たりの生産タクト 2.5 秒以下 (搬送速度 52mm/sec 時)
②	材料（触媒、電解質膜など）の多様化に伴う電解質膜低張力搬送技術、直接塗工技術の 確立
(ホ) カーボンセパレータの製造プロセス及び当該品質管理プロセスに関する実用化 要素技術開発	
	A4 サイズ以上のセパレータで、成形サイクル：2014 年度比 1/10 以下が見通せる成形プ ロセスの開発を行う。併せて、前記成形サイクルと同等程度での検査測定時間を有するセ パレータ欠陥検査方法を開発する。
(ヘ) 高性能で低価格な炭素被覆金属セパレータ製造方法の確立	
	目標 1：セパレータ：表面処理を含めて 100 円/枚以下 目標 2：セパレータ：肉厚を 0.2 mm 以下 目標 3：燃料電池としての耐久性が 5,000 時間以上

2. 事業の計画内容

2.1 研究開発の内容

事業の目標を達成するために、以下の研究開発項目について、研究開発を実施する。

(1) 研究開発項目①「普及拡大化基盤技術開発」

高耐久性と低コスト化、高効率化の両立を可能とする PEFC の膜電極接合体 (MEA)、セルを実現するために、耐久性、発電効率性能を決める因子および、その制御方法を明らかにする原子・分子レベルの高感度、高精度なピンポイントでの実発電条件に即した評価・解析技術の開発、モデル材料による構造制御と性能との関係性把握を行い、耐久性、発電性能の設計技術の構築を行う。さらに、我が国の国際市場での優位性の確立に資する国際標準化等を推進する。材料に関しては高耐久性と低コスト化、高効率化を実現可能とする材料コンセプト（メカニズムに基づいた材料設計の考え方）の創出を行う。

(テーマ A) PEFC 解析技術開発

① 電極触媒の性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立

電極触媒（貴金属系触媒、非貴金属系触媒）において触媒活性の発現メカニズム、活性劣化メカニズムの評価・解析技術を確立し、そのメカニズムを明確にする。そのメカニズムに基づき、電極触媒の初期および耐久劣化後の性能を発現、維持可能な高性能、高耐久な電極触媒の設計因子とその影響の提示、モデル触媒によるメカニズム検証等により、実際の設計につながる設計指針を提示する要素技術を確立する。

② 電解質材料の性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立

電解質膜および触媒層中のアイオノマー用の電解質材料において燃料電池性能に影響を与える種々の特性の発現メカニズムの評価・解析技術を確立し、そのメカニズムを明確にする。そのメカニズムに基づき、電解質材料の初期および耐久劣化後の性能を発現、維持可能な高性能、高耐久な電解質材料の設計因子とその影響の提示、モデル材料によるメカニズム検証等により、実際の設計につながる設計指針を提示する要素技術を確立する。

③ MEA における性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立

MEA において初期、耐久劣化後にも目標とする発電性能を発現するための電極触媒層、ガス拡散層等での性能発現メカニズム、性能劣化メカニズムの評価・解析技術を確立し、そのメカニズムを明確にする。そのメカニズムに基づき、MEA の初期および耐久劣化後の性能を発現、維持可能な高性能、高耐久な MEA の設計因子とその影響を提示し、実際の設計につながる設計指針を提示する要素技術を確立する。

④燃料電池セルの評価・解析手法の確立と研究開発への展開

最終目標を達成するにあたって、燃料電池セルを用いた MEA および MEA に用いられる材料の初期、耐久劣化後の発電性能・材料特性の評価・解析手法を構築し、それを実際に種々の材料、MEA に適用し、目標性能達成のための課題を提示する。

なお、耐久劣化後の発電性能・特性評価にあたっては実際の自動車での各種劣化モードを反映した加速試験法および商用車の長距離走行に対応した加速試験法の開発、材料特性の劣化機構解析のための材料加速試験法、不純物による性能劣化・特性劣化の試験法の開発および評価も実施する。

(テーマB) セルスタックに関わる材料コンセプト創出

① 電極触媒の新規コンセプト創出

貴金属系触媒において目標性能を達成可能な新規コンセプトを提示し、その触媒構造、担持状態、担体構造、担体特性等の違いと、触媒性能、耐久劣化性能に与える影響の関係を明確にすることで、高性能、高耐久を実現する新規貴金属系電極触媒の実際の燃料電池への適用を可能とする基盤技術を確立する。

② 電解質材料の新規コンセプトの創出

電解質材料において目標性能を達成可能な新規コンセプトを提示し、その主鎖構造、側鎖構造、配列構造、スルホン酸濃度、スルホン酸の配置構造などの材料設計因子とプロトン伝導度、水移動性、ガス拡散性等の性能および耐久性との関係を明確にすることで、電解質膜、触媒層中のアイオノマーとして高耐久性で高性能を実現する新規高分子電解質材料の実際の燃料電池への適用を可能とする基盤技術を確立する。

電解質膜に関しては、創出された新規コンセプトにおいて、製膜時の設計調整因子、補強時における補強材の選択因子、選択基準を明確にし、電解質材料とどのような組み合わせを

とすることで性能向上がはかれるかの性能発現・耐久劣化抑制のメカニズムを提示できるようにする。

(2) 研究開発項目②「プロセス実用化技術開発」

高品質の燃料電池を短タクトで大量生産可能な製造プロセス技術、品質管理技術を成立させるために、燃料電池に用いる材料、部品特性に依存する性能を決める主要性能因子（共有化技術）を明確にして、プロセスを実用化する技術開発を行う。

具体的には、燃料電池スタックを構成する、セル部材としてセパレータ、シール材、膜電極接合体（MEA）、MEAを構成する電極触媒、電解質膜等の材料に関して、年間に数万台～10万台以上（セル、MEA：～数千万枚／年）の生産に対応でき大量普及に見合ったコストでの生産を可能とするプロセスを実用化する技術、品質管理方法・検査方法を成立させる実用化技術（短タクトのプロセスに対応した装置、プロセス制御・品質管理等のためのセンサー・センシング技術、高精度の検査手法等）を開発する。

プロセス技術、品質管理・検査技術の開発にあたって、2020年度（平成32年度）時点で実用化が見通せている燃料電池技術および本事業の普及拡大化基盤技術開発により実現可能となる燃料電池技術への対応を想定する。

2.2 研究開発の実施体制

(1) 研究開発の実施体制

本研究開発は、本邦の企業、研究組合、公益法人、大学等の研究開発機関（原則、国内に研究開発拠点を有していること。ただし、国外企業等（大学、研究機関を含む）の特別な研究開発能力、研究施設等の活用あるいは国際標準獲得の観点からの国外企業との連携が必要な場合はこの限りではない。）から公募により実施者を選定して実施する。

なお、①普及拡大化基盤技術開発においては、各実施者の研究開発能力を最大限に活用し、効率的かつ効果的に研究開発を推進する観点から、NEDOは第三者である外部専門家をプロジェクトリーダーとして選定し、各実施者は客観的立場からの技術的助言を受けそれぞれの研究テーマについて研究開発を実施する。

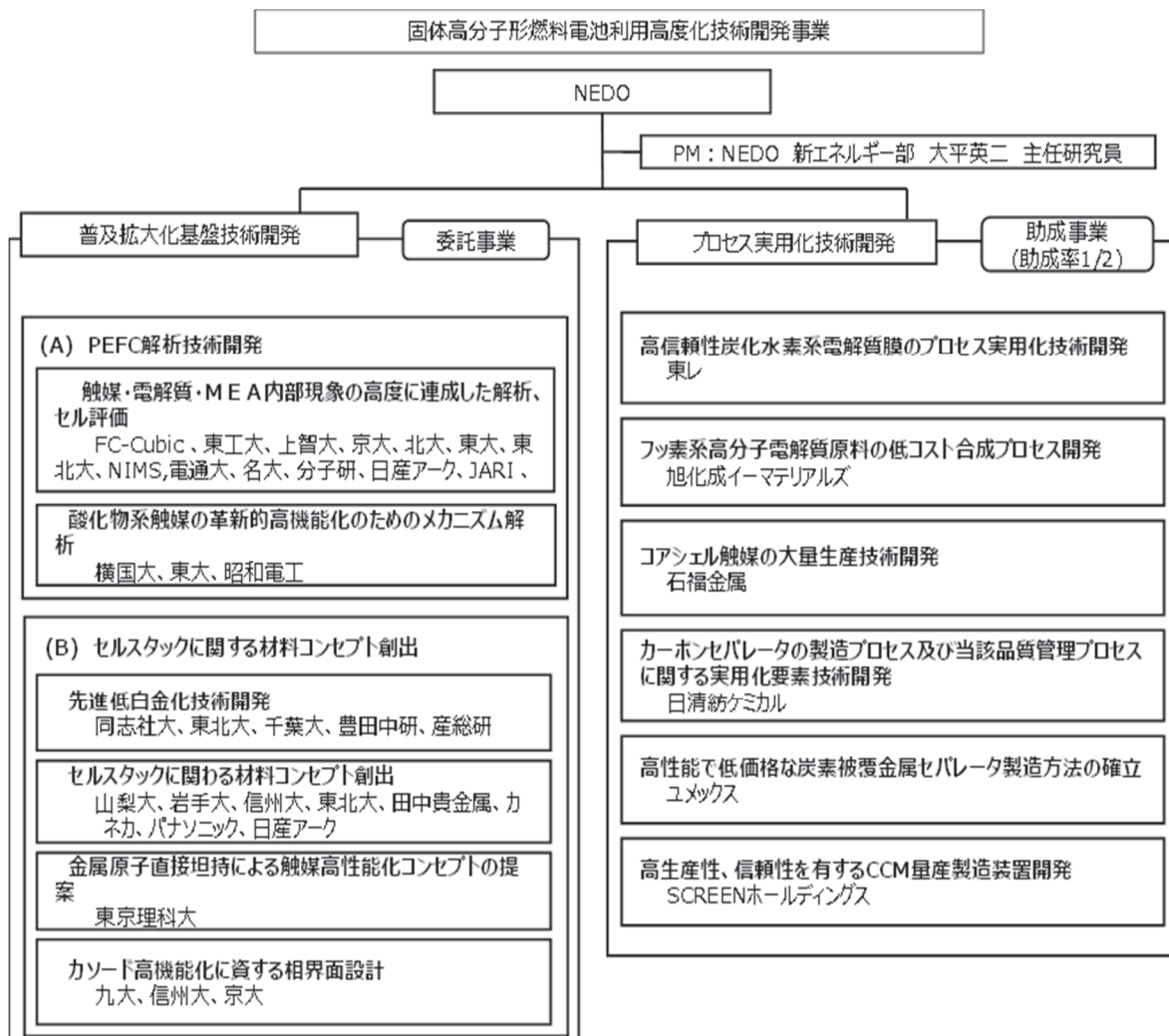
性能が発現するメカニズム解析については、資源や知見の有効活用をはかる視点から相互の研究機関、企業等をまたいで連携した運営を行う体制とする。性能評価については、最終的な性能評価は、本事業における共通した評価機関における性能評価を実施することとし、相互の性能の関連性、相対的な位置関係がわかるような実施体制・運営とする。

また、国際標準化および規制見直しに関して、NEDOの他の事業と相互に連携を取り、必要なデータ等については適切に提供するものとする。

②プロセス実用化技術については、燃料電池を構成する部材は多岐に渡り、必要とされる技術も多種多様となること、また当該分野への民間企業の参入を促進する観点から、提案公募により実施するが、効率的な技術開発実施のため、①普及拡大化基盤技術開発と連携し、企業が有するノウハウの理論化を図るとともに、ユーザーから構成される技術検討委員会を

設置する等、ユーザーニーズの実施企業へのフィードバックや成果の共有化、ユーザーへの移転が促進されるようなマネジメントを実施する。

実施体制の全体図



2. 3 研究の運営管理

●研究開発の進捗管理の妥当性

研究開発全体の管理・執行に責任を有する NEDO は、経済産業省及び研究開発実施者と密接な関係を維持しつつ、事業の目的及び目標に照らし適切な運営管理を実施する。

具体的には、必要に応じて研究開発実施者が設置する WG 等における外部有識者の意見を実施計画に反映させると同時に、NEDO はオブザーバ出席を行い適切な助言を行う他、適時委託先から実施計画の進捗について報告を受ける等を行う。また、事業を効率的に推進するために、本事業の実施者間での報告会を開催し、実施者間及び関係産業界等との情報の共有と共通認識を図ることとする。

●NEDO と実施者との面談及び意見交換について

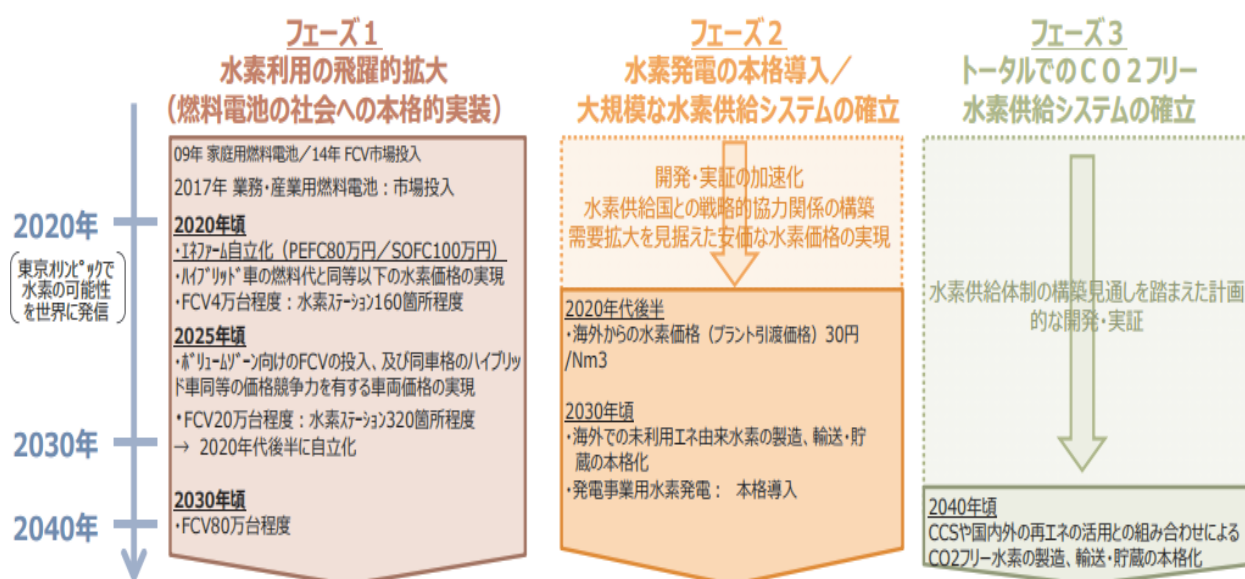
各実施者が設置する WG 等へのオブザーバ出席を通して、実施計画に基づく「進捗状況の報告、課題の抽出、今後の実用化に向けた見通し等」について聴取し状況把握と助言等を行った。また毎年の成果については、毎年度毎のマイルストーンを設け、毎 3 月提出される中間年報により確認をしている。また予算執行状況については実施計画と乖離が認められる場合については事業者個別に適切な予算運営を指導した。以上により今後の各テーマの課題等を把握し適切な方向付けを実施した。

●他事業及び事業内の連携体制について

また事業内については NEDO または PL が WG 等へのオブザーバ参加や、実施者との打合せを通じ、必要な場合は他事業の成果の紹介や他 WG への参加等を助言することで、連携を行っている。

2. 4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

経済産業省の「水素・燃料電池戦略ロードマップ」フェーズ 1 では水素利用の飛躍拡大(燃料電池の社会への本格的実装)としており、2017 年(平成 29 年)から業務・産業用燃料電池：市場投入と位置付けられている。



3. 情勢変化への対応

NEDO は、当該研究開発の進捗状況及びその評価結果、社会・経済的状況、国内外の研究開発動向、政策動向、研究開発費の確保状況等、プロジェクト内外の情勢変化を総合的に勘案し、必要に応じて目標達成に向けた改善策を検討し、達成目標、実施期間、実施体制等、プロジェクト基本計画を見直す等の対応をおこなう。

4. 評価に関する事項

NEDO は技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果等について、プロジェクト評価を実施する。評価の時期は、中間評価を平成29年度、事後評価を平成32年度とし、当該研究開発に係る技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。また、中間評価結果を踏まえ必要に応じて研究開発の加速・縮小・中止等の見直しを迅速に行う。

研究開発項目②次世代製造プロセス技術開発については、テーマ評価を実施し、終了翌年度に事後評価を行う。

Ⅲ. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果

中間目標に対して概ね達成する見込みである。本事業の最終目標は燃料電池の普及拡大に対応した性能高度化（2025年以降の実用化）を目指す研究開発項目①普及拡大化基盤技術開発として2019年度末において、出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）として現行の10倍以上を実現するための要素技術を確立することである。すなわち、触媒の活性を向上する検討、電解質の性能向上、MEAとしての反応性向上の検討を行い、性能が向上した“向上分”を各メーカーにて所望の車両に応じた仕様に適合するように、白金量低減や耐久性向上出力密度向上に振り分けることになる。生産性の大幅な向上を目指す研究開発項目②プロセス実用化技術開発として2020年度以降の市場導入拡大に向けたメーカー採用を見据え、燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として現行の1／10以下を見通す技術を確立することを目標としており、各取組において大幅な生産性向上が見込める技術開発が進んでいる。

最終目標を達成すれば、この成果は日本国内のみならず世界市場への拡大が期待できる。

1. 1 普及拡大化基盤技術開発

解析評価技術開発においては、電気化学的な視点だけでなく、物理学的、機械工学的視点からの解析手法の検討を実施し、それらの理論的根拠を示すためのシミュレーション技術についても精度が向上し、それぞれの方法で所定の成果を得る事ができた。従来の電気化学的な活性点の評価ができない、非白金系触媒においても反応プロセスや活性点の特定を行う事が可能となり、着実に技術の進展が確認できた。

新規材料コンセプト創出分野においても、白金量を低減する手法の提示にとどまらず、活性向上のメカニズムや低コストで生産するためのアイデア創出など、多岐に渡るコンセプトが提示された。それぞれのコンセプトの組み合わせにて、出力密度向上、耐久性向上、白金量低減に寄与し、所定の目標値を達成できるものと見込んでいる。

今後は解析評価技術分野内の学術的相互乗り入れを行うだけでなく、解析評価技術を新規に提示されたコンセプト材料の評価に活用するなど、相互に融合を図り、より効果的な国プロとしてのアウトプットを目指す。

1. 2 プロセス実用化技術開発

タクトタイム低減を伴う生産性向上を目的として、大幅な生産性向上が可能な技術開発が行われ、一部技術においては、燃料電池メーカーに採用されている。一方、本開発技術によって生産される供給材料が燃料電池メーカーで採用されるためには、厳しい品質管理を行う必要があり、今後、高速かつ大量の生産量を管理可能な検査技術の開発が必要になると思われる。

2. 研究開発項目別の成果

各テーマについての成果概要は以下のとおりである。

達成度「◎：大幅達成、○：達成、△：一部達成、×：未達」

研究開発項目① 普及拡大化基盤技術開発

(テーマA) PEFC 解析技術開発

＜テーマA全体の間目標＞

最終目標を満たすためのセル、MEA における性能設計因子が把握できており、燃料電池性能、耐久性能の設計を可能とする技術確立の方向性が示せること、及び必要な評価、解析手法開発に着手できていることを目標としている。

＜テーマA全体の研究開発成果と達成度＞

未知の電気化学パラメータの定量化による活性の数式化、電解質配向性定量・数式化、電解質材料特性シミュレータ、劣化に伴う触媒材料・触媒層構造の特徴的変化などの性能設計因子を把握した。技術確立の方向性提示として、触媒の局所構造、触媒電子構造、触媒周辺環境と吸着構造（アニオン、酸素種、水）、酸化物被覆率、アイオノマー配向性、電解質配向性、水チャンネル構造、MEA 内水分分布、触媒層要素構造の詳細な情報を提案し、発電・耐久性能の設計を可能とする技術確立の方向性を明示した。

MEA の損失の要素分解、性能（損失）、耐久性を支配する MEA 構造・材料構造等の因子解明を可能とする、新たな評価・解析手法開発およびそれらの制御技術開発をモデル材料および多面的現象解析により進め、性能発現機構・劣化機構の解明を進める準備が整った。また、単セルでの耐久性評価プロトコル改良に向けての提案や、一部の解析評価技術については NEDO プロジェクト内のコンセプト創出テーマへ適用し、改善のための方向性提示を開始している。

中間目標	研究開発成果	達成度
テーマ全体		
最終目標を満たすためのセル、MEAにおける性能設計因子を把握	<ul style="list-style-type: none"> ・未知の電気化学パラメータの定量化による活性の数式化、電解質配向性定量・数式化、電解質材料特性シミュレータ、劣化に伴う触媒材料、触媒層構造の特徴的变化などの性能設計因子を把握 	△
燃料電池性能、耐久性能の向上を可能とする技術確立の方向性の明示	<ul style="list-style-type: none"> ・技術確立の方向性提示として、触媒の局所構造、触媒電子構造、触媒周辺環境と吸着構造（アニオン、酸素種、水）、酸化物被覆率、アイオノマー配向性、電解質配向性、水チャンネル構造、MEA内水分分布、触媒層要素構造の詳細な情報を提案し技術確立の方向性を明示 ・耐久性評価プロトコル改良に向けての提案、他 NEDO 事業への貢献を開始し、技術改善のための方向性を提示 	○
必要な評価、解析手法開発への着手	<ul style="list-style-type: none"> ・MEAの損失の要素分解、性能（損失）、耐久性を支配するMEA構造・材料構造等の因子解明を可能とする、新たな評価・解析手法開発およびそれらの制御技術開発をモデル材料および多面的現象解析により進め、性能発現機構・劣化機構の解明を進める準備が整った。 さらに一部はすでに他の NEDO 事業や産業界への貢献を開始 ・RDE-MEAの活性値の差異要因解析は、技術的困難度が高く遅れが発生 	○
A 電極触媒の性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立		
電極触媒の主要設計因子の解析技術を確立する。	<ul style="list-style-type: none"> ・電極触媒の主要設計因子として、電気化学パラメータを正確に捉えるとともに、触媒構造、周辺構造、電子状態の解析手法検討を開発し、順調に推移している。 ・モデル系として、平均粒子径、標準偏差を制御した白金ナノ粒子を作製し、電気化学的手法を主とした電極触媒活性要因解析技術により、速度論的解析が行える技術を開発した。 	○
実使用条件下でのMEAにおける電極触媒の活性を単体で評価可能な範囲を明確にする。	<ul style="list-style-type: none"> ・触媒構造・電子構造の解析については、in situ 小角散乱やテラヘルツラマン分光による粒径やモルフォロジーの解析、偏光背面照射高感度 EXAFS 法による高感度解析、電気化学計測とリンクした operando EXAFS、XANES 解析手法を 	△

	<p>開発した。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・周辺構造の解析技術として、吸着種構造を明らかにするための、酸素の operando 軟X線 XAFS 解析手法、探針増強ラマン分光、表面増強赤外分光法、イオノマー構造を明らかにするための operando 斜入射X線小角散乱測定手法、硫黄の operando 軟X線 XAFS 解析手法を開発した。 	
触媒活性発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする。	<p>MEA と RDE の活性の差異要因の解析においては、酸化物形成等の吸着量に差があることなどが明確になり、電気化学パラメーターの違いで整理できるよう進めている。その定量性の向上が活性支配因子の特定の精度に影響を与える状態となってきた。</p>	△
カーボン系複合電極触媒／東工大を、反応機構解明用モデル触媒として活用する。	<ul style="list-style-type: none"> ・カーボン系電極触媒のセル評価が可能な触媒材料として、JARI に 6g を提供し、評価の結果非白金系触媒の世界最高性能を確認した。 	○
B 電解質材料の性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立		
電解質材料特性を支配する制御可能な因子を見出すための方法論を確立する。	<ul style="list-style-type: none"> ・制御可能な因子を見出す手法として以下を開発・確立した。 －光散乱法により、溶液（擬似触媒イオンク）のアイノマーの凝集観察が可能になった。 －粗視化モデルを構築し、50nm 立方、100nm 程度の計算に対応できるようになった。 －ナフィオンにおける酸素還元反応に最適な膜厚が存在し、それが配向性の高い超薄膜である可能性を見出した。 	△
電解質材料特性の発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする。	<ul style="list-style-type: none"> ・過酸化水素暴露試験装置を製作し試験開始。劣化膜の化学構造および機械的特性のマッピングを実施した。 ・DMA の結果との比較からナノインデンテーションにより局所領域の粘弾性測定が可能なことを確認した。 ・フッ素系膜における劣化モデルを構築し、圧力とひずみの関係を求めるシミュレーションを実施した。 ・フッ素系膜における劣化モデルを構築し、劣化時の高分子電解質膜のプロトン伝導の解析を行った。 	△

C ME Aにおける性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立		
<p>ME Aの主要設計因子の解析技術を確立する。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・通常触媒の活性評価として用いられる MEA 評価時と全く同じ条件で operando XAFS 解析計測する技術を確立。また負荷変動の耐久試験を開始し、低白金担持量 MEA でも誤差の小さい ECSA 評価法を確立した。 ・ <i>In situ</i> PEFC 全系評価システムの再構築を行い、高精度解析を実現。MEA 内 Pt 粒子の表面とバルクの構造変化の高精度解析、触媒表面の反応性の低下等を明らかにし、解析技術の確立を行った。 ・触媒層作製プロセスにおける構造解析技術の開発として、Cryo-SEM/TEM、GISAXS、NMR 等各種計測技術を確立するとともに、触媒インクからインク乾燥過程までの触媒層構造状態を把握した。 ・アイオノマー溶液内における凝集体構造の安定形状やその存在確立の解析や、蒸発過程における溶液内部の状態変化について理論的解析を行うための評価シミュレータを構築した。 	○
<p>ME Aの性能発現要因の解析技術を確立する。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・等温条件を仮定した1次元モデル式を無次元モジュラスを用いて単純化した。湿度、酸素分圧、カソード起電力ならびにカソード触媒層の立体構造がカソード動作状態に与える影響を定量的に示した。 ・シミュレーションなしで性能の予測が可能となった。 ・XAFS-STEM/EDS 計測法の確立、<i>In situ</i> 条件での MEA の CT-XAFS 計測の高性能化整備と解析高速化の実現、運転に伴う触媒の劣化様式の直接可視化等、解析技術の確立を行った。 	○
<p>ME A性能発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・従来の計測解析手法では低担持触媒等の高活性材料の特性・構造解析には再現性・精度が不十分であることを明らかにし、実稼働条件、高精度かつ再現性が高い計測手法を考案した。 ・MEA 劣化機構解明として、全系計測・解析高精度化が課題であり、非破壊 <i>in situ</i> イメージング計測技術の確立、機能発現や劣化のメカニズムを解明するためにマルチ同時時間/同時系列計測法の確立と有効利活用、Pt だけでなく軽元素の AP-HAXPES 計測技術が必要。 ・触媒層作製時のインク調製過程においては性状変化（気泡発生、相分離） 	○

	が生じていることを MRI/X 線 CT 観察から明らかにした。	
D 燃料電池セルの評価・解析手法の確立と研究開発への展開		
実使用条件を反映したセル評価法を開発するための課題を明らかにする。	・将来の燃料電池の運転環境の推定から高出力化による発電分布の増大、高電流密度化により性能低下の課題が明らかにした。耐久評価の長期化に対応し、負荷応答試験で加速効果の条件を見出した。	△
共通評価機関・開発支援機関として性能向上の方向性の明示を行う。	・共通評価機関・開発支援機関として NEDO プロジェクト開発材料等のセル評価・解析、NEDO 燃料電池専用ビームラインを用いた評価解析を行い性能向上のフィードバックを継続的に実施。 ・MEA 作製、評価と結果のフィードバックを迅速に実施し、共通評価機関・開発支援機関として高評価を得ると共に、評価解析のニーズが幅広く存在することを明確化。	◎
(ロ) 酸化物系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析		
I-1 酸化物系触媒の活性発現メカニズムの解明	・活性点の解明：酸素空孔あるいは低次金属イオンと特定 ・活性点を有する酸化物構造を推定 ・トンネル電流で活性向上を実証 【意義】 ・活性発現メカニズムを解明し、酸化物触媒の可能性を提示 ・活性点の制御を可能とし、高活性触媒の設計指針を提示	○
I-2 活性点の定量的評価法の構築及び耐久性評価手法の検討開始	・TEM と XPS の組み合わせで活性点密度の定量化に成功 ・AP-HAXPES による電池作動状態での活性点密度の定量化を検討 ・酸素分子吸着による表面活性点の定量化の可能性 【意義】 ・活性点の定量化により、活性支配因子の解明に寄与 ・耐久性評価に適用可能、高耐久触媒の開発に貢献	◎
I-3 酸化物系触媒の安定表面構造に関する理論解明	・ジルコニア及びチタニア表面の安定構造およびいくつかの準安定構造を決定 ・チタニア：アナターゼ準安定表面の活性が最大、順調に計算が進行 ・ジルコニア：反応経路を求め酸素空	○

	孔の役割を示し、高活性化に向けた指針を獲得して実験にフィードバック 【意義】 ・酸化物触媒の活性発現メカニズムの本質解明に貢献 ・実験にフィードバックし、高活性触媒の合成に貢献	
I-4 異元素ドーパの活性に及ぼす影響の解明	・窒素ドーパ酸化物モデル触媒の作製 ・電子スピン共鳴法による酸素空孔の定量化 ・窒化が活性に及ぼす影響の解明 ・分析サンプル：2g/B を達成 【意義】 ・窒素ドーパによる高活性化メカニズムの本質解明 ・窒素ドーパによる高活性触媒の実現に貢献	○

(テーマB) セルスタックに関わる材料コンセプト創出

<テーマB全体の中間目標>

最終目標の一部を満たすための個別の新規材料コンセプト案をユーザー企業に提示するとともに、最終目標を満たすためのコンセプト創出のための技術的方向性が示していること。

<テーマB全体の研究開発成果と達成度>

低貴金属量化、高性能・高耐久化につながる材料コンセプトの提案がなされている。カソード触媒では Pt 合金触媒やコアシェル触媒の高機能化コンセプト、電解質材料ではフッ素系電解質膜と同等以上のプロトン導電率と化学安定性を両立する炭化水素系電解質膜のコンセプトが見出されている。いくつかのコンセプトや材料については、ユーザー企業への提案がなされるとともに、材料メーカーでのスケールアップ検討が進行している。

中間目標	研究開発成果	達成度
(ハ) 先進低白金化技術開発		
自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上を見通し可能な先進低白金化電極触媒コンセプトを提示する。	各サブテーマにおける研究開発は順調に進んでおり、今後さらなる材料探索、組成等の最適化、および開発された Pt/Pd/C コアシェル触媒および新規化合物コアシェルに有機物表面修飾技術を組み合わせることにより、プロジェクト全体最終目標は十分達成可能と考えている。	○

A. 相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コアシェル触媒の開発		
相互拡散性の低いコア材料を探索し、出力密度×耐久時間×1 / (単位出力あたりの貴金属使用量) が10倍以上となるようなコアシェル触媒の提案を行う。Pd系コア触媒に関しては、活性5倍以上、耐久性2倍以上を、また化合物コア触媒に関しては、活性3倍以上、耐久性5倍以上を目安とする。	量産に適し簡便な Pt/Pd/C コアシェル触媒の合成法として直接置換法を開発した。次に Pt/Pd/C コアシェル触媒の ORR 質量活性を高める量産化に適した手法として、Cu-O2 と H2-O2 化学処理を開発した。さらに、ADT によって生じる触媒粒子凝集を抑えるため、SiO2 とドーパミン保護膜被覆を開発した。これらの三つの技術開発により、高活性で高耐久性を有する Pt/Pd/C コアシェル触媒を量産化する見通しが得られたことは本プロジェクトの大きな進展である。また、新規高耐久性コア材料として ADT の電位範囲で酸化還元を起こさない新規化合物 A、B コアが合成され、今後の高耐久性コアシェル触媒開発への指針が得られた意義は大きい。	○
B. 相互拡散バリアとなる中間層の開発		
拡散バリア中間層を有する軽元素 (LE) 添加 Pt-LE-M モデル単結晶合金触媒やモデルナノ微粒子合金触媒をドライプロセス合成する。さらに、それらの ORR 活性・耐久性を検討し、ORR 過程前後の最表面構造・電子状態解析とあわせ、Pt-LE-M 合金ナノ構造における拡散バリア中間層の形成機構と、高活性化・高耐久化へ向けた構造因子を明示する。	拡散バリア中間層を有するモデル触媒をドライプロセス合成する方法を確立した。その上で、窒化 Ta コアは拡散バリア性を有し高耐久性 (ADT 後維持率 85%) であること、窒化 Co コアは脱合金化処理により Pt/Co コアシェル構造を形成し市販 Pt/C 比 10 倍、ADT 後 4 倍の高活性であること、さらに窒化 Ta および Co 系とも耐久性向上には明瞭なコア/シェル界面形成が重要であることを明確にした。	○
C. 共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析		
白金ドーパングステンブロンズおよび白金ブロンズのバルク材料を調製し、酸素還元活性・表面構造を解析する。それにより組成・調製条件との関係を明らかにする。また耐久性・水素酸化および発生特性・炭素腐食特性・酸素発生特性・不純物耐性を明らかにする。次いで活性を有する表面構造を持つ触媒について、明らかになった表面構造中の各原子について電子状態を量子化学計算で明らかにする。	ブロンズ系触媒はこれまでにない新しいタイプの高耐久性触媒で、現状ではまだ大粒径のために重量活性が小さいが、小粒径化ができれば活性と耐久性とを兼ね備えた燃料電池触媒になる可能性がある。また高い酸素発生反応活性は自動車用燃料電池の起動停止ストレスへの耐性につながるため実用性が高い。	○

D. 酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾電極の開発		
白金高指数面およびテラスエッジを金で選択的に修飾した白金高指数面に有機物を吸着させて、吸着水の構造と d バンド空孔を制御し、ORR 面積比活性が高い構造規整修飾電極を開発する。あわせて、振動分光法・STM・表面 X 線回折(SXD)などを用いて、水の構造や有機物の吸着構造を調べ、ORR 活性を増大させる白金スキン界面の構造を決定する。	比較的広い(111)テラスを持つ面に疎水性のアルキル鎖を持つ物質を修飾すると ORR 活性が増大する知見は電極触媒の設計に重要な知見を与える。アルキル鎖の炭素数が 6 のアルキルアンモニウムカチオンによる Pt(111)電極の ORR 活性は 7 倍に増大しており、アルキル鎖長をさらに長くすれば、より大きな活性増大が期待され、Pt 使用量の大幅な削減につながる。	○
E. 酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発		
有機物修飾による白金触媒の酸素還元反応活性上昇効果を実触媒 (Pt/C) で見極め、提示する有機物修飾のコンセプトの有効性を示すとともに、候補有機物の構造を提示する。また、開発触媒の高分解能分析電子顕微鏡による構造解析を進め、活性と構造の相関について知見を得る。	実触媒 (Pt/C) の白金ナノ粒子表面を有機物で修飾して ORR 触媒活性を向上可能であることを明らかにし、さらにこの手法が高活性なコアシェル触媒の更なる活性向上にも適用可能であることを示した。コアシェル触媒本体と表面修飾による活性向上が相乗的に機能することで、大幅な活性向上 (低白金化) を狙うことができる。	○

(二) セルスタックに関わる材料コンセプト創出 (高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出)		
① カソード触媒材料の新規コンセプト創出		
(出力密度×耐久時間) / (貴金属使用量) が現状カソード触媒層の 10 倍以上を実現するための方向性を明らかにする。	<ul style="list-style-type: none"> ・Pt 粒径を均一に制御すれば小粒径触媒ほど負荷変動に対して高い質量活性を維持できることを初めて見出した。 ・高活性と耐久性を両立する安定化 Pt スキン-PtM 合金(M=Fe, Co, Ni)/C 触媒を合成し、M=Co では殆ど脱合金しないことを見出した。合金粒子内の構造を原子スケールで明確にした。 ・Pt スキン-PtCo 単結晶電極の酸素還元活性が (111)面 27 atom% Co で最高 27 倍の活性に達すること、合金内部数層の Co 分布の制御の重要性を初めて明確にした。 ・高耐久性連珠状セラミック担体 Ta-SnO₂に Pt_xCo 合金を高分散して高活性化できた。また、エレクトロスプレー法により低 Pt 触媒層の調製に成功し、高い触媒有効性を初めて実証できた。 	○

	カーボン担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出		
	・カーボン担体を用いたカソード触媒の活性支配因子を明らかにし、質量活性を向上させるための方向性を示す。	Pt スキン-PtCo 単結晶電極を用いて活性支配因子を明らかにした。安定化 Pt スキン-PtM(M=Fe, Co, Ni)/C 開発触媒では標準触媒の 3.3 倍の初期質量活性を達成し、質量活性向上の方向性を示した。	○
	・FCV での負荷変動に対するカーボン担体を用いたカソード触媒の劣化支配因子を明らかにし、耐久性を向上させるためのカーボン担体の構造的な方向性を示す。	粒径を均一(標準偏差 \leq 10%)に制御すれば、小粒径 Pt 触媒ほど高活性を維持できること、カーボン担体の規則的凸凹構造による Pt ナノ粒子の凝集抑制による耐久性向上の方向性を示した。	○
	・電解質バインダー/触媒/カーボン担体の相互作用を明らかにし、有効性を向上させるための方向性を示す。	・ Pt と Nafion、炭化水素系バインダーとの相互作用を XAFS により解析できた。有効性をさらに向上させる方向性を示すための実験・解析を進めている。	△
	・電解質バインダー/触媒/カーボン担体の劣化抑制因子を明らかにし、耐久性を向上させるための方向性を示す。	in-situ XRD、XAFS、SAXS により電解質バインダー/安定化 Pt スキン-PtCo/C 触媒/カーボン担体構造の劣化抑制因子を明らかにできた。	△
	・想定されうる電解質分解生成物等の不純物などの各因子が上記開発触媒の酸素還元活性と耐久性に及ぼす効果を広作動レンジで明確にし、不純物耐性向上のための方向性を示す	安定化 Pt スキン-PtCo/C が電解質分解物 H ₂ SO ₄ に優れた耐性をもつことを広作動レンジで明確にできた。この開発触媒が不純物耐性向上の決め手となる。	○
	セラミック担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出		
	・セラミック担体を用いたカソード触媒の活性支配因子を明らかにし、質量活性を向上させるための方向性を示す。	Pt ₃ Co/Ta-SnO ₂ 触媒の合成に初めて成功し、質量活性を標準触媒の 2.5 倍に向上させた。	○
	・FCV での負荷変動および起動停止に対するセラミック担体を用いたカソード触媒の劣化支配因子を明らかにし、耐久性を向上させるためのセラミック担体の構造的な方向性を示す。	高導電性と耐酸性を併せ持つ Pt _x Co/Ta-SnO ₂ 触媒が担体との相互作用により、標準触媒よりも負荷変動耐久性が高いことを明らかにした。	△
	・電解質バインダー/触媒/セラミクス担体の相互作用を明らかにし、有効性を向上させるための方向性を示す。電解質バインダー/触媒/セラミクス担体の劣化抑制因子を明らかにし、耐久性を向上させるための方向性を示す。	電解質バインダー/触媒/セラミック担体の強い相互作用及び劣化抑制因子を低加速 TEM、NMR 等で明らかにできた。更に、その触媒有効性を現状触媒層の 2 倍、負荷変動耐久性を 10 倍向上させ、方向性を示すことができた。	○

	機能を極限まで発揮させる触媒層による新規コンセプトの検証		
	上記コンセプトを創出するためのカーボン担体系およびセラミック担体系カソード触媒と各種バインダーによる新たな界面を具現化して触媒機能を極限まで発揮させる触媒層を調製、実用の検証に資するサイズのMEAで評価し、カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出を加速する。	<ul style="list-style-type: none"> • エレクトロスプレー法で、バインダーを均一被覆した Pt/GCB、Pt-Ta-SnO₂ の低 Pt 触媒層を調製できた。 • 上記触媒層は従来の触媒層よりも高い初期性能と優れた負荷変動耐久性を示すことを実証できた。 • 高酸素透過とイオン交換容量を向上させた電解質バインダーにて出力性能を向上できた。 • 水素起動での触媒劣化機構を解明し、抑制法を提案した。 これらを MEA 評価で実証し、コンセプトを創出できた。	○
	触媒調製プロセスの単位操作コンセプト		
	<ul style="list-style-type: none"> • 触媒調製プロセスの単位操作を検討して課題を抽出し、再現性よく触媒を合成する方向性を示す。 	TKK と密接に連携し、安定化 Pt スキン触媒を 15 g バッチで合成可能になった。量合成した触媒の活性を RDE 及び MEA 試験により明らかにし、課題を抽出してプロセス改良の方向性を示した。	○
	②電解質材料の新規コンセプト創出		
	広作動レンジ（温度、湿度、電流密度等）で高いプロトン伝導性、電極性能および耐久性を実現させる新型電解質の方向性を示す。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性に及ぼす効果を検討する。	<ul style="list-style-type: none"> • 幅広い温度、湿度条件下で優れたプロトン導電性、気体バリア性、機械強度を示し、化学的に極めて安定な炭化水素系電解質膜の新規構造コンセプトを見出した。 • 自動車会社や DOE が提案する特性評価や加速劣化試験を行い、新型炭化水素系電解質膜の優れた性能と耐久性を実証した。 • 従来よりも安価な触媒を用いた新型炭化水素系電解質材料の合成方法を見出した。また、量合成、製膜法を行い、各機関にサンプルを提供する体制を整えた。 	○
	炭化水素系電解質膜の高耐久化を目指した分子構造設計		
	<ul style="list-style-type: none"> • 高分子電解質膜の分解機構や劣化因子を明らかにし、劣化を抑制して高耐久化を可能とする分子設計の方向性を示す。 	新型炭化水素系電解質膜の分解挙動や劣化因子を明らかにした。耐久性向上のための分子構造改善に繋がった。	○
	炭化水素系電解質膜の高性能化を目指した高次構造/モルフォロジー制御		
	<ul style="list-style-type: none"> • 高分子電解質膜の物性規制因子を明らかにし、高性能化のための高次構造/モルフォロジー制御の方向性を示す。 	新型炭化水素系電解質膜のモルフォロジーと様々な条件におけるモルフォロジー変化を明らかにした。	○

	炭化水素系電解質膜の水分制御と高温無加湿対応		
	・高分子電解質膜の水分制御の方法を明らかにし、高温無加湿対応のための方向性を示す。	新型炭化水素系電解質膜における水分子の吸収挙動と様々な温度、湿度条件における変化を明らかにした。	○
	炭化水素系電解質膜の超薄膜化と機械強度改善、気体透過抑制		
	・薄膜における物性や劣化因子を明らかにし、補強材や架橋などによる薄膜高分子電解質膜設計の方向性を示す。	従来の炭化水素系電解質膜に比べて膜厚を薄くした場合でも優れた機械強度と低い気体透過特性を示す新型炭化水素系電解質膜を開発した。	○
	炭化水素系電解質材料の合成プロセス、量合成と製膜方法の検討		
	・高分子電解質材料の量合成、製膜方法の課題を抽出し、高純度電解質を高精度で製膜できるプロセスの方向性を示す。	電解質樹脂を定量的かつ再現性よく得ることができた。枚葉サンプルの製膜や膜厚制御方法も確立でき、プロトン導電率、機械強度、ガス透過性など各種物性が安定した電解質膜を再現性よく得ることに成功した。さらに、重合触媒の検討を行った結果、汎用性の2価のニッケル化合物(NiBr ₂)を用いても、適切な配位子や添加剤と組み合わせることにより、同等の分子量やIECを有する重合体を得る条件を見出した	○
	触媒層用炭化水素系電解質の高性能化を目指した分子構造設計		
	・触媒層用高分子電解質バインダーの物性規制因子を明らかにし、高性能化のための分子構造やバインダー溶液設計の方向性を示す。	高分子電解質の溶液中での構造や挙動(分子運動性や拡散係数など)、触媒層内での電解質分布を明らかにした。	○
	触媒層用炭化水素系電解質の高耐久化を目指した分子構造設計		
	・触媒層用高分子電解質バインダーの分解機構や劣化因子を明らかにし、劣化を抑制して高耐久化を可能とする分子設計の方向性を示す。	触媒層中での新型電解質バインダーの特異吸着や様々な条件での特異吸着挙動を明らかにした。部分フッ素化電解質によりカソード特性を向上させた。	○
	電解質/電極界面の高性能・高耐久化コンセプトの創出		
	・高分子電解質と電極触媒の界面構造や酸素還元反応規制因子、劣化機構を明らかにし、高性能・高耐久性な電解質/電極界面の設計の方向性を示す。	自動車会社やDOEが提案する加速劣化試験を行い、炭化水素系電解質膜の優れた耐久性を確認した。	○

③不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出		
<p>・アノード触媒の酸化劣化に対する影響・現象解明を行うとともに低白金での各種不純物による被毒/劣化現象解明を行い、低白金で高ロバスタ化・高耐久化の指針を得る。</p>	<p>・安定化Pt スキン-PtFe 合金/C 触媒が市販 Pt₂Ru₃/C の 2.5 倍の水素酸化質量活性と高い CO 耐性を示して低白金化が可能なこと、耐酸化性を示すことを初めて見出した。</p> <p>・Pt-Ru 合金ナノ粒子を高表面積炭素担体に高分散した開発触媒の MEA での高い CO 耐性を実証し、合金化度が高いほど CO 耐性が向上する CO 耐性発現機構を明らかにできた。</p> <p>・Ru@Pt-1.5ML コアシェルナノシート/C 触媒が市販 PtRu/C の 2.1 倍の水素酸化質量活性と高い CO 耐性を示し低白金化が可能なこと、電位変動耐久性も併せ持つことを初めて見出した。</p> <p>・計算科学、その場赤外分光法、その場 XANES、EXAFS 等により、開発触媒の作用機構を初めて明らかにできた。</p>	○
不純物耐性と酸化耐性を有する Pt 合金触媒の開発と作用・劣化機構の解明		
<p>・合金コア組成と粒径を自在に精密制御した安定化Pt スキン-Pt 合金を種々の炭素担体に高分散し、調製した触媒の結晶構造、微細構造と平均組成を明確にすること。</p>	<p>安定化 Pt スキン-Pt 合金: Pt_{xAL}-PtM (M=Fe, Co, Ni) を標準炭素担体(780 m² g⁻¹)に高分散し、XRD, TEM, その場 EXAFS により目標を達成できた。</p>	○
<p>・組成、粒径、担体等を最適化した安定化Pt スキン-Pt 合金およびプロジェクト開発触媒の、70℃、0.1 M HClO₄電解液中、純水素飽和でのHOR 質量活性を正確に評価し、低白金化への触媒コンセプトを明確にすること。さらに、250 ppm CO存在下での水素酸化活性 j_{250} (初期定常活性) が、純水素飽和電解液での市販標準触媒Pt₂Ru₃/CのHOR活性 j_sの60%を上回る触媒コンセプトを明確にすること。</p>	<p>70℃、90℃で Pt_{xAL}-PtFe/C 触媒の純水素のHOR 質量活性が市販 Pt/C 触媒の 1.9 倍、市販 Pt₂Ru₃/C の 2.5 倍であり、目標以上の低白金化を達成。90℃、1000 ppm CO 90分吸着後の質量活性は、純水素飽和時の市販 Pt₂Ru₃/C の j_s の 2 倍以上を達成。</p>	◎
<p>・安定化Pt スキン-Pt 合金触媒およびプロジェクトでの開発触媒のアンモニア耐性を比較検討し、低貴金属量でアンモニア耐性を高める指針を明確にすること。</p>	<p>アンモニア耐性試験法を初めて開発。市販 Pt₂Ru₃/C 触媒、低白金化が可能な Pt_{xAL}-PtFe/C 触媒ともに NH₃ の影響を殆ど受けないことを明らかにできた。</p>	○
<p>・耐酸化性の加速評価試験法を確立すること。上記の安定化Pt スキン-Pt 合金触媒およびプロジェクトでの開発触媒の耐酸化性を比較検討し、低貴金属量で耐酸化性を高める指針を明確にすること。</p>	<p>空気曝露と通常作動の繰返しを模擬した耐酸化性加速評価法を初めて開発。低白金化が可能な安定化Pt スキン触媒の高い酸化耐性(2500 サイクル後でも初期の約 70%を維持)を確認できた。</p>	○

	<p>・その場赤外分光法により触媒作用機構、劣化機構を解明して、触媒の不純物耐性・高耐久化コンセプト構築を促進すること。</p>	<p>その場赤外分光法、その場 XANES、EXAFS、DFT 計算により触媒作用機構を複合的に解析できた。</p>	◎
	Pt の分布を制御した不純物・酸化耐性合金触媒の開発とその作用・劣化機構の解明		
	<p>・不純物・酸化耐性を向上させるために、炭素担体上に安定にSnO₂ナノ粒子あるいはTiO₂ナノ粒子を分散させること。触媒の調製条件を変えることでPtのPt-M（金属）結合数を変化させ、合金表面のPt分布を制御すること。</p>	<p>高比表面積炭素 KB1600 に SnO₂ ナノ粒子あるいは TiO₂ ナノ粒子を担持できた。 開発 PtRu_{1.3}/KB1600 触媒の PtRu 合金表面の Pt 分布を制御でき、粒子径は 2.8 nm まで小さくできた。調製条件を変えることにより Pt-Ru 結合数と Pt-Pt 結合数の割合を変え、表面の Pt 分布を制御できることを XAFS 測定で確認した。</p>	○
	<p>・空気流入時を模擬して、アノードを 1.0 V の高電位状態に保って、触媒劣化現象を電気化学的手法やその場 XAFS などを活用して解析し、その機構を明らかにすること。100 ppm CO 条件での触媒の劣化機構を電気化学的手法やその場 XAFS などを活用して解析し、劣化機構を明らかにすること。高電位の操作、あるいは、CO 濃度 100 ppm での操作による、電圧低下が 20 mV を見通せる触媒の候補を提案すること。</p>	<p>市販アノード触媒を高電位状態に保つと、Pt-Ru の結合数が減少し、劣化する機構を解明できた。PtRu_{1.3}/KB1600 開発触媒は、Pt-Ru 結合数が最も多く、理論上の最高値をとった。Pt-Ru 結合と CO 耐性が相関する CO 耐性発現機構が明らかにできた。PtRu_{1.3}/KB1600 触媒は、100 ppm の CO 共存による電圧低下が 20 mV を見通せた。</p>	○
	<p>・プロジェクト内のプロトコルに従い、調製触媒の不純物（NH₃）耐性について共通の耐性評価を行うこと。耐久後にCOストリッピング法によりCO酸化性能を再度、評価し、酸化性能が維持されていることを確認すること。</p>	<p>共通の NH₃ 耐性評価を行うための PtRu_{1.3}/TiO₂/KB1600 触媒を合成し、その場 XANES で TiO₂ の構造を確認した。</p>	△
	<p>・物性評価法や計算科学で解明された CO 耐性発現のメカニズムを考慮して、新触媒を設計すること。CO 濃度 100 ppm を含有する改質ガスを用いた MEA 試験を行うこと。</p>	<p>一次候補の開発触媒を用いた小型 MEA で CO 耐性を評価で、市販 Pt₂Ru₃/C 触媒よりも高い耐性が確認できた。CO 耐性発現のメカニズムを考慮した新触媒を設計している。</p>	△
	不純物と酸化耐性を有する酸化物-Pt 複合触媒の開発とその作用・劣化機構の解明		
	<p>・70℃、0.1 M HClO₄電解液中、250 ppm CO存在下での水素酸化活性 j₂₅₀（初期定常活性）が、純水素飽和電解液中での市販標準触媒 Pt₂Ru₃/C の HOR 活性 j_s の 60% を上回る触媒を見通すコンセプトを明確にすること。</p>	<p>Ru@Pt-1.5ML コアシェルナノシートが 60℃で、純 H₂ 中で市販 Pt/C 触媒の 1.9 倍、市販 PtRu/C の 2.1 倍の HOR 質量活性を達成。300 ppm CO/H₂ 中でも市販 PtRu/C の 1.3 倍の HOR 質量活性で、純水素飽和時の市販 Pt₂Ru₃/C の j_s の 66% を達成。触媒コンセプトを明確にできた。</p>	○

	<p>・山梨大学のナノカプセル法や岩手大学のカーボンエアロゲル担体などプロジェクト内開発技術と酸化物 (RuO₂、TiO₂など) を微量添加した複合触媒の性能評価し、高耐久性、高HOR活性、高選択性 (COやNH₃耐性など) を比較検討し、開発指針を確立すること。アノード電位が高電位に暴露されることを想定し、市販標準触媒Pt₂Ru₃/Cの10倍の耐酸化性を見通すコンセプトを明確にすること。</p>	<p>高電位条件下で安定性を有する RuO₂ ナノシートや WO₃ 微粒子が助触媒として機能することを明らかにした。Ru@Pt-1.5ML コアシェルナノシートは負荷変動試験後での HOR 質量活性 (300 ppmCO/H₂ 中) が、市販 Pt/C や PtRu/C の約 2.0~1.6 倍を達成。コアシェルナノシートは 1.5 V vs RHE という高電位でも安定である。開発指針は確立できた。</p>	○
	<p>・開発触媒の結晶学的特性や作用・劣化機構を評価し、構造-物性相関を解明すること。酸化物、酸炭化物、酸窒化物による性能向上機構解明を通し、新規アノード触媒の設計指針を導く。</p>	<p>各種酸化物や炭化物の CO 耐性に対する助触媒効果ならびに、WO₃ 微粒子と RuO₂ ナノシートが CO 除去触媒として有用であることを示した。さらに、XANES、EXAFS により Ru@Pt コアシェルナノシート触媒の高活性・高耐久化作用機構を解析し、電子的効果と安定結晶面の露出により高性能化されていることを明らかにした。</p>	○
<p>計算科学によるアノード触媒の被毒・劣化メカニズムの解明と不純物耐性と酸化耐性を有する 触媒の設計</p>			
	<p>・アノード触媒の酸化劣化現象の解明と機構解析を行い、得られた知見から酸化耐性を発現できるアノード触媒の設計指針を得ること。</p>	<p>高電位状態を表すため、正電荷を加えた Pt ナノ粒子モデルにおいて CO 及び NH₃ の吸着エネルギーが増加することを確認できた。</p>	△
	<p>・アノード触媒のCOによる被毒現象の解明と機構解析を行い、得られた知見から高いCO耐性を有するアノード触媒の設計指針を得ること。</p>	<p>安定化 Pt スキン-Pt 合金: Pt_{2AL}-PtM (M=Fe, Co) は、純 Pt よりも低い CO 吸着エネルギーをとることを明らかにした。また、酸化物との複合化により Pt 触媒の CO 耐性が向上するメカニズムを解明した。</p>	△
	<p>・アノード触媒のNH₃による被毒現象の解明と、NH₃が高分子電解質膜に与える影響について理論的な検討を行うこと。</p>	<p>安定化 Pt スキン-Pt 合金: Pt_{2AL}-PtM (M=Fe, Co) は、純 Pt よりも高い NH₃ 被毒耐性を有することを示した。また、SnO₂ (110) との複合化により NH₃ の Pt 触媒への吸着を抑制できることを理論的に示唆した。</p>	△
	<p>・アノード触媒のH₂Sによる被毒現象及び劣化機構を理論的に明らかにすること。</p>	<p>安定化 Pt スキン-Pt 合金: Pt_{2AL}-PtM (M=Fe, Co) は、純 Pt よりも高い H₂S の被毒耐性を有することを、第一原理計算により示した。</p>	○
	<p>・高い酸化耐性と不純物耐性を併せ持つアノード触媒の理論的な設計指針を得ること。</p>	<p>山梨大グループが XAFS で測定したデータに基づいて安定化 Pt スキン-Pt 合金 (M=Fe, Co, Ni) の表面構造をモデル化し、東北大グループの提案したモデルよりも CO 吸着に対して安定であることを示した。</p>	○

(ホ) 金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案		
テーマ全体		
金属/カーボン系の酸素還元触媒において、カーボン担体の性状と金属の担持方法に関する諸因子が金属粒子の性状および担体との相互作用に及ぼす影響を解析するとともに、金属と担体との相互作用と触媒の初期活性および劣化特性との相関を検討する。	APD 法により特異的な Pt の結晶格子を有し、高い初期活性の触媒系を得た。	○
A. 「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と触媒活性との相関に関する検討」		
・ 高エネルギーパルス制御が可能なナノ粒子形成法であるアークプラズマ堆積（以下、APD と略記する）法を機軸とした、金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、カーボン担体、特に CNT 担体上における金属粒子の性状に関する制御因子を系統化する。さらに、金属/カーボン系触媒の調整に関して金属と担体との相互作用の発現に寄与する因子を抽出し、初期活性との相関を検討する。	熱脱離法により Pt 由来の水素吸脱着挙動を解析し、APD 法の Pt が耐熱安定性が高いことを見出した。	△
B. 「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と劣化特性との相関に関する検討」		
・ APD 法を機軸とした、金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、カーボン担体、特に CNT 担体上における金属粒子の性状に関する制御因子を系統化する。さらに、金属/カーボン系触媒の調整に関して金属と担体との相互作用の発現に寄与する因子を抽出し、劣化特性との相関を検討する。	チャンネルフロー二重電極法により白金の溶出挙動を解析できた。	△
(ヘ) カソード高機能化に資する相界面設計		
テーマ全体		
高耐久性化・低コスト化・高効率化の両立が可能な PEFC 用カソード触媒の設計指針を得るために、新たに多孔性・疎水性シリカ層—Pt—高耐久性金属酸化物担体、およびアイオノマー—Pt 系ナノシートから構成される新規相界面を有するカソード触媒のコンセプトを提案する。平成 29 年度末までに、シミュレーションにより新規相界面の妥当性を検討するとともに、MEA 内で新規触媒の活性・耐久性に関わる構造因子を検討する。また実験により新規相界面の創製に必要な触媒調製法を検討	これまでの研究により、多孔性・疎水性シリカで被覆された Pt 触媒がハーフセルで高い活性と優れた耐久性を示すことを実証した。また Pt のナノシート化にも成功している。さらに炭素担体に替わる高耐久酸化物担体の開発にも成功している。一方本事業では、疎水性・多孔性シリカ層で被覆された酸化物担持 Pt 触媒を MEA のカソードに利用することを目的としているが、シミュレー	○

する。	シオンにより開発触媒が MEA の高活性化に有効であることが示唆された。これらいずれの研究成果も、PEFC の早期本格的普及に向けた技術課題を解決するのに重要な指針を与えるものである。		
A. 「シリカでの被覆による Pt 系触媒の高活性化および高耐久性化」			
(A 1) シリカ層の細孔径制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化			
	異なる細孔構造のシリカ層による Pt 触媒の被覆法を確立するとともに、調製したシリカ被覆 Pt 触媒の酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価する。ここで得られた知見を基に、高活性・高耐久性が両立可能なシリカの細孔構造に関する知見を得る。	各種シランカップリング剤を利用して細孔構造の異なるシリカ被覆 Pt 触媒を調製した。いずれのシリカ被覆触媒もハーフセルで高活性、高耐久性を示した。さらにこれらシリカ被覆 Pt 触媒の活性・耐久性を MEA で評価し始め、MEA の高活性化につながる触媒層作製法を検討している。	○
(A 2) シリカ層の親・疎水性制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化			
	親・疎水性の異なるシリカ層での Pt 触媒の被覆法を確立するとともに、調製したシリカ被覆 Pt 触媒の酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価する。ここで得られた知見を基に、高活性・高耐久性が両立可能なシリカの親・疎水性に関する知見を得る。	各種シランカップリング剤を利用して親・疎水性の異なるシリカ被覆 Pt 触媒を調製した。いずれのシリカ被覆 Pt 触媒もハーフセルで高活性・高耐久性を示した。また調製したシリカ被覆 Pt 触媒の親・疎水性を水蒸気吸着実験により定量化した。さらにこれらシリカ被覆 Pt 触媒の活性・耐久性を MEA で評価した。	○
B. 「金属酸化物担体による触媒の高耐久化」			
(B 1) 高表面積マグネリ相を担体に用いた Pt/Ti _n O _{2n-1} の合成方法の確立			
	高比表面積 Ti ₄ O ₇ 担体に Pt ナノ粒子を高分散担持する合成条件を見出す。これにシリカ被覆したカーボンフリー電極触媒でハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。	高比表面積ナノサイズ Ti ₄ O ₇ を合成し、Pt ナノ粒子の担持に成功した。初期活性は市販 Pt/C 触媒の同等以上を達成した。負荷変動加速劣化試験 (ADT) 後に対しては市販触媒以上の耐久性を有するが、起動停止 ADT に対しては耐久性が乏しい。nano-Ti ₄ O ₇ はバルクと比べて耐酸化性が低いと考えられる。	○

	(B2) 高耐久導電性バインダーを用いた Pt/酸化物の試作と評価		
	耐酸化性に優れた酸化物担体に Pt ナノ粒子を高密度担持する。導電パスを確保するために高耐久な電子伝導性酸化物や高結晶性カーボンナノファイバーやナノシートを導電助剤として添加する。これをシリカ被覆し、ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。	還元型酸化グラフェン (rGO) を電子伝導性バインダーとして用いた rGO@TiO _x 、rGO@NbO _x 、さらには Ti ₃ C ₂ ナノシートを還元した r-MXene (nano-Ti ₄ O ₇) などの高電位耐性に優れた有望な担体を見出し、Pt を担持した。	○
C. 新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案と高出力 MEA の試作と評価			
	(C1) シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案		
	シミュレーションによる新規触媒・新規担体の触媒構造、担持状態、担体構造、担体表面性状のセル特性への感度評価を進め、設計指針提案により材料開発グループにフィードバックを進める。関連企業との連携でコンセプトを共有し、最終目標への道筋を定める。	シリカ被覆触媒のシミュレーションモデルを構築した。その計算により、酸素輸送抵抗および湿度依存性計測により、親水性シリカ層とアイオノマー層の酸素輸送抵抗とプロトン伝導性は同程度であることがわかった。これらをキーパラメータとした解析により、アイオノマー低減を材料開発のコンセプトにした。	○
	(C2) 新規材料 MEA の最適構造化による高出力セルの設計		
	(C1) に基づいてシリカ被覆厚さや担体構造の最適化を進め、セルの高出力化を図る。出力性能として 相対湿度 100% において 0.6 V@2.0 A/cm ² を超える MEA、または後にメーカーとの連携により周辺セルの設計によりその出力目標の達成が見通せる MEA を開発する。	シリカ被覆触媒は、インク時の分散性が高いが、アイオノマーとの親和性が乏しく、触媒層の空隙構造が異なることがわかった。これを踏まえ、インクジェット法を用いたアイオノマー極低量触媒層を作製した。従来のシリカ被覆触媒 MEA の欠点を改善し、高出力化を達成できた。	◎
D. 金属酸化物あるいは金属ナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性			
	(D1) ナノシートをテンプレートとした白金ナノシート触媒の合成方法の確立		
	酸化ルテニウムナノシートをテンプレートとし、RuO ₂ @Pt コアシェルナノシート触媒を合成する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。	原子平滑性の高い、ORR 活性なサブナノ Pt 原子膜を合成することに成功した。	○

	(D 2) コアシェル型 M@Pt ナノシート触媒の設計		
	ルテニウム金属ナノシートをテンプレートとしたRu@Ptコアシェルナノシート触媒を作製する。ハーフセル試験にて市販触媒50 wt% Pt/Cの10倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。	市販Pt/Cに対比で4倍の初期ORR質量活性、2~3倍の高耐久性をM@Pt (M= Ru, Pd) コアシェルナノシートで実現した。高電位耐性に優れる可能性のある触媒担体を見出した。	◎
	(D 3) ナノシート触媒における構造と ORR 活性相関の解明		
	酸化ルテニウムナノシートをテンプレートとしたPtナノシート触媒を平滑基板上で作製し、ナノシート触媒の作用機構・高耐久性機構を解析し、触媒の設計指針を確立する。	平坦なグラッシーカーボン担体に変更したモデル触媒である、Ru@Pt-xML(ns)/GCの調製に成功した。xは平均Ptシェル厚に相当する。調製したナノシート触媒のラフネスファクターはPt積層数に依らず、ほぼ1であった。カーボンブラック担体の場合は積層数の増大にともないラフネスファクターは増大した。平坦なグラッシーカーボン担体を用いることで、Ptシェルが疑エピタキシャル成長し、平滑性が高いナノシート触媒が得られたと考えられる。Ptシェルを0.5~3.5ML相当に増加させることで酸素還元活性は増大し、その後さらに積層数を増やすと減少した。この傾向はカーボンブラック担体と同様であり、グラッシーカーボン電極を用いることで多孔質触媒系のモデル電極として有用であることが示された。	○
E. カーボンナノシートをテンプレートとしたM@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性			
	(E 1) 厚さ、大きさ、構造が制御されたPtナノシートの調製		
	Ptナノシートの大きさ(50 nm~5 μm程度)および厚さ(2~4 nm程度)の制御法を確立する。	酸化グラフェン(GO)を鋳型に用いることで、大きさ、厚さの異なる多結晶Ptナノシートの調製に成功し、またGO層間を利用して単結晶Ptナノシート調製法を開発し、特許を出願した。	○
	(E 2) 多層Pt系ナノシートの調製		
	Ni、Co、Cuなどの安価な金属をコアとし、Ptをシェル層とするコアシェル型Pt系ナノシートの調製法を確立する。目標としてコア金属層が2~3 nmで、Ptシェル層が1~2 nmのコアシェル型Pt系ナノシートの開発を目標とする。	酸化グラフェンを鋳型に用いて、NiO、Co ₃ O ₄ 、CuOなどのナノシート化に成功している。	○

	(E3) 調製した Pt 系ナノシートの酸素還元活性および耐久性の検討		
	コアシェル型および合金型 Pt 系ナノシートの酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価し、Pt 系ナノシートカソード触媒の更なる高活性化への設計指針を明らかにする。	Pt ナノシートの大量合成と、ナノシート触媒電極の作製に必要な触媒インクの作製を進めており、一部、ハーフセルでの活性評価を始めている。	○
F. ナノシート触媒の物質移動現象に着目した分極低減技術の検討			
	(F1) ナノシート触媒を用いた作製方法の異なる多孔質層の構造解析		
	ナノシート触媒を用いた MEA の分極低減技術を確立するために、電極多孔質層形成における触媒ペーストの組成や混合・塗布条件の最適化を図る。交流インピーダンススペクトルをモデルにより解析し、ナノシート触媒において特徴的な MEA 中の物質移動現象を解明し、電極多孔質層の設計指針を確立する。	ナノシート触媒を従来の Pt/C 触媒と同様に MEA に組み込んで、発電できることは確認しており、またナノシート特有の物質移動現象が発現している可能性も示唆されている。今後はテーマ D で作製した M@Pt コアシェルナノシート触媒を利用して多孔質触媒層の調製を試みるとともに、それら触媒層内での物質移動現象や触媒劣化機構を明らかにする。	△
	(F2) Pt ナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価		
	Pt ナノシート触媒を用いて作製した MEA において、使用するナノシートの大きさ、厚さと発電特性の関係を明らかにする。得られた知見を総括し、最終目標（現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/（単位出力あたりの Pt 使用量）の 10 倍）に到達するための Pt ナノシートを用いた電極多孔質層の設計指針を得る。	テーマ E から供給された Pt 種/GO を MEA に組み込んだ。Pt 種の状態では特徴的な挙動が発現しない可能性が示唆された。	○
	(F3) M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価		
	M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いて作製した MEA において、使用するナノシートの大きさ、厚さと発電特性の関係を明らかにする。得られた知見を総括し、最終目標（現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/（単位出力あたりの Pt 使用量）の 10 倍）に到達するための M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた電極多孔質層の設計指針を得る。	テーマ D から提供された Ru@Pt-ns/C を MEA に組み込んだ。また、Ru-ns/C を用い、Ru@ Pt-ns を触媒層中で合成する新規 MEA 化法の可能性が確認できた。今後、触媒層中のアイオノマー比や空隙率を変更するで、ナノシート触媒を用いた MEA にふさわしい運転条件を解明する	○

研究開発項目 ② 「プロセス実用化技術開発」

＜テーマ全体の成果目標＞

2020年度（平成32年度）以降の市場導入拡大を見据え、燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として現行の1/10以下を見通す技術を確立する（現行と比較して10倍以上の生産性向上）。

＜テーマ全体の研究開発成果と達成度＞

達成目標	研究開発成果	達成度	今後の課題
(イ) コアシェル触媒の大量生産技術開発			
①製造工程の安定化	小粒径Pdが活性のばらつきの原因と判明。 MAのばらつきを7%から5%に減少。	◎	生産量のスケールアップ ロット間の検証
②製造工程の簡略化	工程時間を従来技術の1/2に短縮	○	実際の作業時間の計測
③製造工程のスケールアップ	スケールアップにより工程時間を1/3に短縮	△	更なるスケールアップ 実際の作業時間の計測
④高活性化処理のスケールアップ	スケールアップにより大幅な工程時間削減、MAでPt/C比4.2倍	◎	現状では少スケールでの結果。今後さらなるスケールアップを図る。
⑤品質管理技術	Pt被覆率を測定できる術を開発	△	製造工程を管理できる品質管理技術の開発
(ロ) 高信頼性炭化水素系電解質膜のプロセス実用化技術開発			
燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として現行の1/10以下を見通す技術を確立する（現行と比較して10倍以上の生産性向上）という基本計画の達成目標を受け、前次世代技術開発事業で開発した高信頼性炭化水素系電解質膜の発電性能と耐久信頼性を連続ロール品で再現しながら、電解質膜10万m ² /年以	(1) 生産プロセス能力 目標1m ² /分と設定し、高品質電解質ポリマー溶液の大量供給、高速製膜プロセス条件、広幅製膜プロセスの課題に取り組み、目標を達成。さらに、後処理工程に関しては、処理速度の高速化に取り組み、目標を越える2m ² /minを達成。高生産性の製膜プロセス制御条件を確立した。	◎	品質の安定性の確認と更なる製造速度向上を検討。長尺・連続運転流動確認による生産/検査能力を検証

<p>上を供給可能とする製造プロセス技術と検査技術を開発することで、100万m²/年以上（10万台/年以上）の供給を見通すことを目標とする。</p>	<p>(2) 欠点検査技術 欠点検出の目標を1m²/分と設定し、実際の欠点を標品として欠点検出の事前評価を実施した上で方式を選定して検査機を設計した。（10月設置、確認予定）</p>	<p>△</p>	
<p>(ハ) フッ素系高分子電解質原料の低コスト合成プロセス開発</p>			
<p>既存NOSF製造プロセスコストと比較し、1/6～1/10へのコストダウン可能にする新規製造プロセス技術を確立する。</p>	<p>低コストプロセスを狙って 1) 工程の画期的な削減が可能な新規合成法開発 2) 環化反応抑止原料の開発を推進。1) に関しては原理的に困難であると判断。 2) の原料を用いた3) 一貫合成プロセス開発により別ルートでのプロセス開発を進め工程数が半分になることでコストとして約1/6の達成が見込まれる。</p>	<p>○</p>	<p>ベンチ設計とラボ実証実験による再現性検証を進め、年間20Kg程度のNOSF合成とプロセスデータ取得を進める。新原料の製造コスト低減検討を実施し、可能な限りNOSFコストを1/10に近づける。</p>
<p>(ニ) 高生産性、信頼性を有するCCM量産製造装置開発</p>			
<p>①15μm以下の電解質膜の安定搬送と1セル当たりの生産タクト2.5秒以下 (搬送速度52mm/sec時)</p>	<p>対面塗工装置の乾燥方式見直し・大型化を実施し、片面塗工装置は1セル辺り1.2sec以下、対面塗工装置は1セル辺り1.44secでCCMを製造する事を可能とした。目標としていた1セル辺り2.5sec以下で処理可能な製造装置・プロセスの開発が完了。</p>	<p>○</p>	
<p>②材料（触媒、電解質膜など）の多様化に伴う電解質膜低張力搬送技術、直接塗工技術の確立</p>	<p>乾燥後の触媒表面が搬送ロールに接触しない機構を新規に開発する事で高品質なCCMの生産を可能として、厚み15μm以下の電解質膜を数百mレベルでシワ無く安定搬送しながらCCMを連続生産する技術を確立した。最終的にはCCMを最大800mまで安定処理する事が可能となった。</p>	<p>○</p>	<p>H28年度で事業完了。</p>
<p>(ホ) カーボンセパレータの製造プロセス及び当該品質管理プロセスに関する実用化要素技術開発</p>			
<p>【テーマの目標】 A4サイズ以上のセパレータで、成形サイクル：2014年度比1/10以下が見通せる成形プロセスの開発を行う。併せて、前記成形サイクルと同等程度での検査測定時間を有するセパレータ欠陥検査方法を開発する。</p>			

(1) ①新材料システムの開発			
主成形時間9秒以下で成形可能な新材料システムの開発	カーボン材料のスプリングバックを調整することで、主成形時間9秒で成形可能な材料を開発した。	○	新成形プロセスにて連続成形が可能かを検証する。
(1) -②成形プロセス技術の開発			
新材料を使用して、材料投入から脱型まで可能な成形システムの開発	新成形プロセスの各設備が目標サイクルで動作可能であることを確認した。	○	①新材料での目標達成可否の確認を実施。 ②成形体を用いた脱型工程を実現する。
(2) 全数検査可能な欠陥検出方法の開発			
赤外線サーモグラフィによる高速検出方法の確立	検査測定時間が成形サイクルと同等程度で、セパレータ中の欠陥が検出可能なことを確認した。	○	OK/NG自動判別が可能かを検証する。
(へ) 高性能で低価格な炭素被覆金属セパレータ製造方法の確立			
目標1 セパレータ：表面処理を含めて100円/枚以下	目標達成の為 貫通抵抗：10mΩ以下 (9.8N、1cm ²) 耐食性：10uA/cm ² 以下 (+1.0V vs. SHE) と設定。 貫通抵抗、耐食性を両立	○	プロセス安定化 (抵抗ばらつき低減) 被膜のSUS基盤への密着性の向上。
目標2 セパレータ：肉厚を0.2mm以下	0.1tでのプレス加工を確認し、炭素被膜処理を実施。凸部の膜厚不均一性が顕在化。	△	膜厚の不均一性対応策を継続して実施する。
目標3 燃料電池としての耐久性が5,000時間以上	加速試験、初期寿命試験(2000h)実施。	△	5,000hまでの寿命評価を継続し、セパレータの腐食が無い事を確認する。

3. 研究開発成果の意義

(1) 成果の市場性

本事業で開発された技術は燃料電池自動車のみならず家庭用燃料電池にも適用可能である。2025年および2030年時点での市場は以下のとおり予想されている。

	2025年	2030年
燃料電池自動車	2,700億円 (67,000台)	7,520億円 (220,000台)
家庭用燃料電池※	1,350億円 (300,000台)	1,260億円 (300,000台)

※家庭用についてはkW容量の市場規模から台数を算出

出典：富士経済 2016年版燃料電池関連技術・市場の将来展望

(2) 成果の水準

解析評価技術としては、放射光を用いた In situ 解析を始めとして世界初・世界オンリーワンの技術開発に成功している。材料コンセプトとしてもFCVに求められる非常に高い性能目標を目指した高水準の技術開発がなされている。

(3) 成果の汎用性

本事業では単に要素技術の成果（チャンピオンデータ）を求めるのではなく、原理やメカニズムを明らかにし、それに基づく設計指針の創出を行うため、ユーザー企業において広く活用が可能である。

(4) 他の競合技術と比較しての優位性

燃料電池自動車は、エネルギー効率が高く Well to Wheel での CO2 排出量において優位性があり、運輸部門での CO2 削減 80%（1990 年比）に必要な技術である。また、燃料となる水素は海外の未利用エネルギーや再生可能エネルギーを含む多様な一次エネルギー源から製造可能であり、エネルギー多様化の面でも優位である。

4. 特許、論文、外部発表等の件数

本事業での特許、論文、外部発表等の件数は H29 年 9 月末で以下の表のとおりである。論文発表、研究発表等は順調に成果をあげ、特許出願については今年度までに 57 件。

	H27	H28	H29	H30	H31	計
論文	69	92	50			211
研究発表・講演	285	418	154			857
受賞実績	14	26	4			44
新聞・雑誌等への掲載	16	23	7			45
展示会へ出展	1	3	3			7
特許出願	21	29	7			57
うち外国出願	2	5	0			7

※詳細は各項目の成果詳細に記載

5. 研究成果の最終目標の達成可能性について

最終年度である平成 31 年度末までの達成見通しは以下のとおりである。

研究開発項目 ① 「普及拡大化基盤技術開発」

プロジェクト全体の達成見通し並びに各研究項目における達成可能性を以下の表にまとめて示す。

表 3-3.1 プロジェクト全体の達成見通し

開発項目	現状	最終目標 (平成 29 年度末)	達成見通し
普及拡大化基盤技術開発	(テーマ A) PEFC 解析技術開発 触媒活性発現のメカニズム解析、触媒構造解析、電解質材料特性の支配因子の評価、解析手法、MEA の主要設計因子、性能発現要因の解析手法を確立し、実材料への適用が可能となった。	出力密度×耐久時間×1/ (単位出力あたりの貴金属使用量) が現行の 10 倍以上を実現するための要素技術を確立する。	個々の電極触媒、電解質材料の解析評価技術は完成し、今後、MEA の解析評価技術と連携させることで総合的な解析評価手法を確立できる。開発した解析評価手法を新規コンセプト材料に適用し、各種メカニズムへの理解をさらに深化させ、コンセプトの検証、強化、確立を行うことで目標達成が可能。
	(テーマ B) セルスタックに関わる材料コンセプト創出 MEA 構成部材であるカソード触媒、アノード触媒、電解質材料について、高性能・高耐久・低コストに資する新規コンセプトを見出している。	出力密度×耐久時間×1/ (単位出力あたりの貴金属使用量) が現行の 10 倍以上を実現するための材料コンセプト (メカニズムに基づく材料設計の考え方) を確立する。	

研究開発項目 ① 「普及拡大化基盤技術開発」

	最終目標	達成の見通し
(テーマ A) PEFC 解析技術開発		
	自動車用燃料電池として 2025 年度 (平成 37 年度) 以降の大量普及期の実用化を見据え、2019 年度 (平成 31 年度) 末において、出力密度×耐久時間×1/ (単位出力あたりの貴金属使用量) が現行の 10 倍以上を実現するための要素技術を確立する。	<ul style="list-style-type: none"> 現時点までの事業進捗を鑑み、最終目標はほぼスケジュール通りに達成することが見込まれる。 詳細な見通しに関しては下記にそれぞれのテーマごとに記載を行うが、これらの各項目の着実な実施と共にテーマ B との融合を図り各種開発材料の特性評価へ適用し MEA 設計指針の提案につなげると共に、開発した評価・解析技術を個々のニーズに応じて産業界へ展開を行っていく。

(イ) 触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価	
テーマ全体	
触媒表面の反応点における反応機構や物質移動性を論じるための高感度、高精度な評価・解析技術、開発サイクル促進につながる実使用条件を反映した加速耐久評価法の開発	触媒の局所構造等、燃料電池性能、耐久性性能の向上を可能とする技術確立の方向性提示と、高感度、高精度な評価・解析技術の手法の目途を立てた。各種開発材料に適用し、最終目標達成に向けた課題解決を進め、実使用条件を反映した加速耐久評価法を開発する見通しである。
加速耐久評価法等に基づくセル、MEA 設計指針の提示	未知の電気化学パラメータの定量化による活性の数式化、電解質配向性定量・数式化、電解質材料特性シミュレータ、劣化に伴う触媒材料、触媒層構造の特徴的変化などの性能設計因子を把握した。各種開発材料に適用し、最終目標達成に向けた課題解決を進め、MEA 設計指針を提示していく見通しである。
確立した要素技術の産業界の技術開発への展開	既に一部は他の NEDO 事業や産業界に展開・貢献している。引き続き確立する要素技術に関しては、個々のニーズに応じて産業界に展開する事により、最終目標を達成する見通しである。
A 電極触媒の性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立	
触媒活性発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立する。	触媒活性発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術として、各種の計測手法・解析手法のツールが揃ってきた。パラメータの定量化等の課題を解決すると共に、劣化挙動の解明についても研究を加速させ、最終目標を達成する見通しである。
それらの技術に基づきメカニズムを明確にし、高性能・高耐久な電極触媒の設計指針を提示する。	実使用条件下における計測手法および解析手法の確立により、燃料電池損失要因の定量的把握が出来てきた。中間期以降は残課題を解決し、メカニズムを解明することにより、高性能・高耐久な電極触媒の設計指針を提示する見通しである。
B 電解質材料の性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立	
電解質材料特性の発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立する。	発現メカニズム、劣化メカニズムの解明、制御可能な因子を見出すための計測・解析手法の確立、およびシミュレータの構築を引き続き推進することにより、解析技術の確立を達成する見通し。
それらの技術に基づきメカニズムを明確にし、高性能・高耐久な電解質材料の設計指針を提示する。	開発した技術の一部高度化と簡易化を進め、電解質・アイオノマーの構造・機能の性能・耐久性への影響を定量化することにより、設計指針が提示できる見通し。

C ME Aにおける性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立	
ME A性能発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立する。	性能発現要因、劣化現象の評価・解析技術開発を進め、性能のボトルネック、および各部材の性能がセル性能に及ぼす影響を定量的に示すことが可能となった。最終目標のME A性能発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立する見通し。
それらの技術に基づきメカニズムを明確にし、高性能・高耐久なME Aの設計指針を提示する。	開発した技術をもとに性能発現、劣化および触媒層形成現象のメカニズム解明を進め、ME Aの設計指針の提示をすることにより、目標を達成する見通し。
D 燃料電池セルの評価・解析手法の確立と研究開発への展開	
セルを用いた性能・耐久性評価・解析技術を確立する。	シミュレーションや新規開発材料等の評価・解析結果から、将来の燃料電池の運転環境を想定した性能・耐久条件および必要な解析レベルを考慮した検討を行うことで必要な技術確立が行える見通し。
種々の材料・ME Aに対して、2025年度以降の大量普及期での実用化のための課題を提示する。	燃料電池の運転環境およびその過渡変化を反映した評価・解析手法を適用してME A・材料の評価、解析を実施することにより材料開発者、産業界に対して性能向上につながる課題提示を行ない目標達成する見通し。
(ロ) 酸化物系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析	
II-1 酸化物系触媒の耐久性影響因子の解明	<ul style="list-style-type: none"> ・活性点の特定は理論解析からのサポートにより達成可能→耐久性を詳細に検討 ・活性構造を作りわけや表面構造の詳細分析により解明、それらの耐久性評価を実施し目標達成
II-2 耐久性評価手法の構築	<ul style="list-style-type: none"> ・EC-XPSによる粉末触媒の耐久性評価はZrO_xで実績あり。TEMとの組み合わせで耐久時の有効活性点密度も評価可能 ・MEAにも適用可能なAP-HAXPESによる有効活性点密度評価を耐久性評価に適用して達成 ・酸素分子吸着を精密化し活性点密度の定量化を行い、耐久性評価に適用して目標達成
II-3 酸化物系触媒の反応機構と活性に関する理論解析	<ul style="list-style-type: none"> ・ジルコニアに対しては完了、チタニアに関しては、今年度中にいくつかの準安定構造を含めてモデリングを完了予定 ・チタニアに関して、現在の計算が順調に進行すれば達成予定

		<ul style="list-style-type: none"> ・ジルコニアに関してはすでに目標達成
II-4 異元素ドーピングの耐久性に及ぼす影響の解明		<ul style="list-style-type: none"> ・作製したモデル触媒を用いて、耐久性評価を実施 ・ESRの定量化の精度向上により達成可能 ・酸素空孔の定量化により窒化の本質効果を解明し、耐久性評価を継続し目標達成可能 ・スケールアップにより分析用サンプル 5 g/B を達成可能

最終目標	達成の見通し
(テーマB) セルスタックに関わる材料コンセプト創出	
自動車用燃料電池として2025年度（平成37年度）以降の大量普及期の実用化を見据え、2019年度（平成31年度）末において、出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）が現行の10倍以上を実現するための材料コンセプト（メカニズムに基づく材料設計の考え方）を確立する。	<ul style="list-style-type: none"> ・現時点までの事業進捗を鑑み、最終目標はほぼスケジュール通りに達成することが見込まれる。 ・詳細な見通しに関しては下記にそれぞれのテーマごとに記載を行うが、これらの各項目の着実な実施と共にテーマAで確立した多角的な評価・解析技術の利用を加速する。
(ハ) 先進低白金化技術開発	
自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）が10倍以上である先進低白金化電極触媒コンセプトを確立する。	各サブテーマにおける研究開発は順調に進んでおり、今後さらなる材料探索、組成等の最適化、および開発された Pt/Pd/C コアシェル触媒および金属化合物コアシェルに有機物表面修飾技術を組み合わせることにより、プロジェクト全体最終目標は十分達成可能と考えている。
A. 相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コアシェル触媒の開発	
相互拡散性の低いコア材料を用いるコアシェル触媒の合成方法を確立、個別サブテーマの成果との組み合わせにより、出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）が10倍以上を実証する。	<p>Pt/Pd/C コアシェル触媒の ORR 質量活性が Cu-O₂ 処理により標準 Pt/C 触媒の 2.8 倍に向上し、耐久性がポリドーパミン被覆により標準 Pt/C の 2.6 倍に向上した。現時点で標準 Pt/C の約 7 倍 (2.8×2.6≒7) を達成しており、各プロセスの最適化によって H30 年度末までに数値目標（指標 10 倍）を十分に達成可能と考えられる。</p> <p>高耐久性が示された新規化合物 A、B コアに関しては、Pt シェルの形成によりコアシェル化が必要であるが、これまでの予備的実験によりいくつかの方法で Pt シェル形成が可能であることが見いだされており、今後合成したコアシェル触媒の評価を行っていく。これまでの研究で、高耐久性コア</p>

	シェル触媒開発への指針が得られており、安価で高耐久性のコア材料開発も同時に進めていく。中間審査後の2年間では、開発した高耐久性コアを用いたコアシェル触媒と表面修飾グループで見いだされた有機物修飾法を組み合わせることにより、最終目標の達成を見通し可能と考えている。
B. 相互拡散バリアとなる中間層の開発	
開発した拡散バリア中間層を有する Pt-LE-Mモデル合金触媒を用いて、触媒動作条件（電気化学環境下）における ORR 活性ならびに耐久性を評価し、出力密度×耐久時間×1/（単位出力あたりの貴金属使用量）で現行比10倍以上の高活性・高耐久性を見通した上で、その発現メカニズムや実触媒開発における拡散バリア中間層形成のための材料学的設計指針を提示する。	汎用性の高いコアシェル触媒モデルのドライプロセス合成手法（MBE、APD）を確立済みであり、今後検討対象元素（化合物）を拡張することにより拡散バリア性を有する材料を絞り込めると考えられ、最終目標は十分達成可能である。
C. 共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析	
表面構造中の各原子について電子状態から、酸素還元反応における反応メカニズムを推定し、活性を支配する因子およびそれを向上させる指針を見出す。その指針に従って改良触媒を調製し、さらにそれを微小化・高表面積化・コアシェル化し、実用触媒としての基盤を築く。	中間目標であるブロンズ系触媒のポテンシャルの証明はすでに提示することができた。最終目標は、実用レベルまで活性を上げることになり、そのためには小粒径化が必須でそのための手法の目途は立っている。さらに組成・形状の最適化を図ることで最終目標は十分達成可能であると考えている。
D. 酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾電極の開発	
革新的コア開発グループが開発したコア材料の構造規整電極を作製し、平成29年度末までに明らかにした ORR 活性を増大させる有機物の修飾を行い、出力密度×耐久時間×1/（単位出力あたりの貴金属使用量）が現行の10倍以上を実現する構造規整修飾電極を開発する。	アルキルアミンおよびアルキルアンモニウムのアルキル鎖長とコアグループが開発した構造規整コアの形状を最適化し、ORR 活性・耐久性を飛躍的に向上させたうえで、活性化因子ならびに高耐久性因子を解明できれば、最終目標の達成を見通すことができる。
E. 酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発	
有機物による表面修飾技術を開発された新規コアシェル触媒に適用し、出力密度×耐久時間×1/（単位出力あたりの貴金属使用量）が現行の10倍以上を見通せる有機物修飾触媒の開発を行う。開発触媒の高分解能分析電子顕微鏡による構造解析・元素分布解析を引き続き進め、高活性化・高耐久化に影響を及ぼす構造因子を抽出し、触媒設計に関する指針を得る。	有機物による表面修飾でコアシェル触媒のさらなる高活性化が可能となるため、今後の改良コアシェル触媒に本技術を適用することで10倍以上を達成できると考えている。

(二) セルスタックに関わる材料コンセプト創出 (高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出)	
① カソード触媒材料の新規コンセプト創出	
(出力密度×耐久時間) / (貴金属使用量) が現状カソード触媒層の10倍以上を実現するためのコンセプトを確立し、MEAにより実証する。	これまでに、JARI セルサイズの MEA で開発触媒の有用性を検証できるようになっているので、31 年度末までの達成が見込まれる。
●カーボン担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出	
カーボン担体を用いたカソード触媒の質量活性を標準触媒の5倍に向上させる設計指針を確立する。	現在、安定化 Pt スキン Pt _x AL-PtNi/C 触媒が標準触媒の3.3倍の初期質量活性を示し、合金粒子内構造をもとにさらなる活性向上が見通せる。31 年度末までの達成が見込まれる。
カーボン担体を用いたカソード触媒の FCV の負荷変動に対する耐久性を標準触媒の3倍に向上させる設計指針を確立する。	カソード触媒の劣化支配因子を明らかにし、粒径を均一に制御した安定化 Pt スキン触媒においてハーフセルでは目標を大幅に超えている。設計指針は確立できる見通しである。
貴金属使用量当たりの出力密度が現状触媒層の3倍以上となるカーボン担体を用いた触媒層の設計指針を確立する。	開発中のカソード触媒を用いた JARI セルで 0.05 mgPt/cm ² で出力密度 1.9 倍を達成。高酸素透過性アイオノマーによる性能向上と併せて 31 年度末までの達成が見込まれる。
カーボン担体を用いた触媒層の FCV 負荷変動に対する耐久性が現状触媒層の5倍以上となる設計指針を確立する。	触媒自体の耐久性は目標を大幅に超えているので、MEA 試験にて 31 年度末までの達成が見込まれる。
想定されうる電解質分解生成物等の不純物に対する耐性向上のための指針を確立する。	H ₂ SO ₄ に対する耐性向上指針は、すでに高いレベルで目標達成。今後、H ₂ SO ₄ 以外の想定されうる物質についての検討を進め、31 年度末までの達成が見込まれる。
●セラミック担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出	
セラミック担体を用いたカソード触媒の質量活性を標準触媒の3倍に向上させる設計指針を確立する。	セラミック担体に Pt 合金触媒を担持して質量活性 3.3 倍向上を達成させた。今後、組成と粒径を制御し、31 年度末までに設計指針を確立する。
セラミック担体を用いたカソード触媒の FCV 負荷変動・起動停止に対する耐久性を標準触媒の5倍に向上させる設計指針を確立する。	セラミック担体系触媒の負荷変動および起動停止に対する劣化抑制因子が明らかになりつつあり、電解質バインダー/触媒/セラミック担体の強い相互作用も解明して、31 年度末までの達成が見込まれる。
●機能を極限まで発揮させる触媒層による新規コンセプトの検証	
(2) および (3) で開発されたカーボン担体系およびセラミック担体系カソード触媒を用い、触媒機能を極限まで発揮させる触媒層を調製、実用の検証に資するサイズの MEA で評価し、カソード触媒の新たな高性能・高耐久化コ	カーボン担体系およびセラミック担体系触媒ともに触媒性能および耐久性を極限まで発揮させるためのアイオノマー分布や触媒層の細孔制御など制御するための触媒層形成法等の課題が抽出できているので、31 年

ンセプトの創出を加速するとともに（出力密度×耐久時間）／（貴金属使用量）が現状カソード触媒層の10倍以上を実現するためのコンセプトをMEAにより実証する。	度末までのMEAでのコンセプト実証の達成が見込まれる。
●触媒調製プロセスの単位操作コンセプト	
触媒メーカーにおける量合成を通じて、触媒調製プロセスの単位操作コンセプトを実証する。	MEAにおける高活性を実現させるための触媒量合成の課題は抽出できている。また、活性・耐久性向上の指針は明確になっているので、31年度末までの達成が見込まれる。
②電解質材料の新規コンセプト創出	
広作動レンジ（温度、湿度、電流密度等）で高いプロトン伝導性、電極性能および耐久性を実現させる新型電解質のコンセプトを提案する。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性に及ぼす効果を明確にする。	下記項目を組み合わせることにより、高作動レンジで高性能・高耐久性な電解質のコンセプトを提案できる見込みである。
●炭化水素系電解質膜の高耐久化を目指した分子構造設計	
現状電解質膜の10倍レベルの耐久性を見通せる高耐久性高分子電解質膜の分子設計指針を明らかにする。	加速劣化試験により分子構造が電解質膜の劣化に与える影響を解明し、現状電解質膜の10倍レベルの耐久性を見通せる高分子電解質膜の分子設計指針を明らかにできる見込みである。
●炭化水素系電解質膜の高性能化を目指した高次構造/モルフォロジー制御	
耐久劣化後においても高出力密度（高電流密度で高電圧）を可能とする高性能高分子電解質膜の設計指針を明らかにする。	モルフォロジーの多角的な解析により、燃料電池作動条件下でイオンチャンネルが形成するための規制因子を解明し、耐久劣化後においても高出力密度を可能とする高性能高分子電解質膜の指針を明らかにできる見込みである。
●炭化水素系電解質膜の水分制御と高温無加湿対応	
高温無加湿対応の高分子電解質膜の設計指針を明らかにする。	水およびプロトンの移動を解析し、無加湿条件でもプロトン輸送が促進される高分子電解質の指針を明らかにできる見込みである。
●炭化水素系電解質膜の超薄膜化と機械強度改善、気体透過抑制	
機械強度改善と気体透過抑制を達成する薄膜高分子電解質膜の設計指針を明らかにする。	加速劣化試験により架橋や補強による効果を解明し、機械強度改善と気体透過抑制を達成する薄膜高分子電解質膜の設計指針を明らかにできる見込みである。

●炭化水素系電解質材料の合成プロセス、量合成と製膜方法の検討	
上記項目で提案される高分子電解質材料の量合成、製膜プロセスの指針を明らかにする。	kg スケールでの合成や製膜を行いスケールアップ上の課題を抽出し、新型高分子電解質材料の量合成、製膜プロセスの指針を明らかにできる見込みである。
●触媒層用炭化水素系電解質の高性能化を目指した分子構造設計	
高性能触媒層用高分子電解質バインダーの分子設計指針を明らかにする。	触媒上の電解質被覆状態の解析と物性評価を行い、高性能電解質バインダーの設計指針を明らかにできる見込みである。
●触媒層用炭化水素系電解質の高耐久化を目指した分子構造設計	
高耐久性高分子電解質バインダーの設計指針を明らかにする。	燃料電池作動条件下における電解質バインダーの劣化機構を解析し、高耐久性電解質バインダーの設計指針を明らかにできる見込みである。
●電解質／電極界面の高性能・高耐久化コンセプトの創出	
上述の高分子電解質膜および電解質バインダーの特性を活かした高性能・高耐久性な電解質／電極界面の設計指針を明らかにし、電解質材料の設計指針を実証する。	新型高分子電解質を用いた膜電極接合体の物性と劣化挙動を解明し、高性能・高耐久性な電解質／電極界面および電解質材料の設計指針を明らかにできる見込みである。
③不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出	
MEA での検証を経て、低白金で高ロバスト化・高耐久化を可能にするアノード触媒の設計指針を確立するとともに、触媒メーカーでの簡便な量合成につながるコンセプトを創出する。	ハーフセルでは触媒設計指針がほぼ確立された。MEA 試験は実施されつつ有り、触媒の量合成の試みは既に開始されている。31 年度末までの最終目標達成が見込まれる。
●不純物耐性と酸化耐性を有する Pt 合金触媒の開発と作用・劣化機構の解明	
システムメーカーでの実機サイズ MEA での検証を経て、低白金で高 HOR 活性、高ロバスト性（耐酸化性と不純物耐性）を可能にする安定化 Pt スキン-Pt 合金アノード触媒のコンセプトを実証すること。	目標を全て満足する安定化 Pt スキン-Pt 合金アノード触媒のコンセプトはハーフセルで確立できた。小型 MEA での試験を前倒し実施中であり、量合成した触媒を用いて 31 年度末までの最終目標達成が見込まれる。
触媒メーカーの協力を得て、安定化 Pt スキン-Pt 合金アノード触媒の簡便な量合成につながるコンセプトを創出すること。	安定化 Pt スキン-Pt 合金アノード触媒の量合成の試みは既に開始されており、31 年度末までの最終目標達成が見込まれる。
●Pt の分布を制御した不純物・酸化耐性合金触媒の開発とその作用・劣化機構の解明	
CO 濃度 100 ppm を含有する改質ガス、不純物 (NH ₃) が存在する条件でも、電圧低下が 20 mV 以下である、高ロバストアノードを設計すること。貴金属の分布や、貴金属の酸化状態を精緻に解析された結果を活用し、物性評価法や計算科学で解明された、CO や不純物に対する耐性発現と耐酸化性発現のメカニズムを考慮して、新	Pt 分布を制御した開発触媒は、小型 MEA による評価試験で、CO 耐性の目標を達成した。山梨大学が定めたプロトコルに沿って NH ₃ 耐性の評価解析を進め、計算科学の知見を加えることで、31 年度末までの最終目標達成が見込まれる。

<p>ロバスト触媒の設計コンセプトの触媒を合成し、ロバスト性の向上を実証すること。</p>	
<p>実機レベル MEA でのアノード触媒の性能・耐久性の検証結果と、理論によるアノード触媒の不純物 (CO、NH₃、H₂S) 被毒による劣化メカニズム及び高い不純物耐性を有するアノード触媒の設計指針を生かした新触媒を、性能のばらつきのない均質な 5~50 g 量を、触媒メーカーで合成を行うこと。</p>	<p>現段階の開発触媒は、触媒メーカーで 5~50 g 量を合成できた。不純物へのロバスト性を向上させた新触媒についても、31 年度末までの最終目標達成が見込まれる。</p>
<p>●不純物と酸化耐性を有する酸化物-Pt 複合触媒の開発とその作用・劣化機構の解明</p>	
<p>平成 29 年度までに得た触媒のコンセプトをもとに、CO 濃度 100 ppm での操作による、電圧低下が 20 mV 以下であるアノード触媒のさらなる絞り込みを行うこと。</p>	<p>ナノシート触媒のコンセプトはハーフセルで概ね確立できた。開発触媒の性状を工夫することで 31 年度末までの最終目標達成が見込まれる。</p>
<p>不純物 (NH₃) が存在する条件でも作動可能を見通す被毒耐性をもったコンセプトを明確にすること。</p>	<p>山梨大学が定めたプロトコルに沿って開発触媒の NH₃ 耐性の評価解析をすすめ、31 年度末までの最終目標達成が見込まれる。</p>
<p>平成 29 年度末までに構築した設計指針をもとに、性能向上因子の特定と機構を明確にし、実機レベル MEA において検証すること。</p>	<p>コアシェルナノシート触媒の量合成の試みは既に開始されており、31 年度末までの最終目標達成が見込まれる。</p>
<p>●計算科学によるアノード触媒の被毒・劣化メカニズムの解明と不純物耐性と酸化耐性を有する触媒の設計</p>	
<p>H29 年度末までに構築した設計指針を活用し、実機レベル MEA において高酸化耐久性を有するアノード触媒を理論的に提案すること。</p>	<p>高い酸化耐性を有するための理論的な設計指針を基に、実機レベル MEA において高酸化耐久性を有するためのナノ粒子構造の最適化及び複合化する金属酸化物の選定を行うことで、31 年度末までの最終目標達成が見込まれる。</p>
<p>H29 年度末までに構築した設計指針を活用し、実機レベル MEA において高不純物耐久性を有するアノード触媒を理論的に提案すること。</p>	<p>CO、NH₃、H₂S に対して高い耐久性を有するための設計指針は概ね確立できた。実機レベル MEA において高い不純物被毒耐性を有するためのナノ粒子構造の最適化及び複合化する金属酸化物の選定を行うことで、31 年度末までの最終目標達成が見込まれる。</p>
<p>(ホ) 金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案</p>	
<p>テーマ全体</p>	
<p>酸化物ナノシートを複合した金属/カーボン系の酸素還元触媒において、酸化物ナノシートの性状と複合方法に関する諸因子が金属と担体との相互作用に及ぼす影響を解析するとともに、触媒の初期活性および劣化特性に対する酸化物ナノシートの複合効果を検討する。</p>	<p>既に中間目標までに得られた金属と担体との相互作用の知見を酸化物シートとの複合化効果の解析に適用することで触媒の初期活性及び劣化特性への影響を解析可能である。</p>

MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合わせて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高性能化コンセプトの提案につなげる。	既に中間目標までに触媒の基本ナノ構造、および基本性能は確認できており、MEA 評価の知見と合わせて最終目標である触媒高性能化コンセプトの提案につなげることが可能である。
A. 「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と触媒活性との相関に関する検討」	
酸化物ナノシート/金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、金属/カーボン系触媒に対する酸化物ナノシートの複合状態に関する制御因子を系統化する。さらに、酸化物ナノシートの複合化に関して金属と担体との相互作用に影響を及ぼす因子を抽出し、初期活性との相関を検討する。	既に中間目標までに確立した触媒調製方法及び表面科学的解析技術を、酸化物ナノシートとの複合状態の解析に活用することによって、複合状態に関する制御因子を系統化可能であり、初期活性との相関の解析が可能である。
MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合わせて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高活性化コンセプトの提案につなげる。	既に中間目標までに得られた触媒の表面科学的解析の知見および基本性能発現の知見を MEA 評価の知見と合わせることで触媒高性能化コンセプトの提案につなげることが可能である。
B. 「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と劣化特性との相関に関する検討」	
酸化物ナノシート/金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、金属/カーボン系触媒に対する酸化物ナノシートの複合状態に関する制御因子を系統化する。さらに、酸化物ナノシートの複合化に関して金属と担体との相互作用に影響を及ぼす因子を抽出し、劣化特性との相関を検討する。	既に中間目標までに確立した触媒調製方法及び電気化学的解析技術を、酸化物ナノシートとの複合状態の解析に活用することによって、制御因子の系統化が可能であり、触媒劣化特性との相関の解析が可能である。
MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合わせて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高寿命化コンセプトの提案につなげる。	既に中間目標までに得られた触媒の電気化学的解析の知見および基本性能発現の知見を MEA 評価の知見と合わせることで触媒高寿命化コンセプトの提案につなげることが可能である。
(へ) カソード高機能化に資する相界面設計	
テーマ全体	
先端的な無機材料設計技術を燃料電池触媒へ適用し、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間 × 1/ (単位出力あたりの Pt 使用量) の 10 倍が達成可能な新規触媒材料の設計コンセプトを確立する。	シリカ被覆 Pt 触媒の MEA での物質輸送解析を触媒設計にフィードバックし、シリカ層および担体やバインダーの親・疎水制御を行い、MEA の最適化を行う。また、ナノシート触媒の大量調製法の確立とこれらをかソードに用いた MEA の物質輸送評価および解析を行うとともに、最適構造の MEA を構築することで、目標を達成する。

A. 「シリカでの被覆による Pt 系触媒の高活性化および高耐久性化」	
(A 1) シリカ層の細孔径制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化	
九州大学で得られたシミュレーション結果から導かれた最適な細孔構造を実験で再現するとともに、本研究で得られたシリカ被覆 Pt 触媒を MEA で評価する。ここで得られた知見を基に、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/ (単位出力あたりの Pt 使用量) の 10 倍が達成可能なシリカ被覆 Pt 触媒のシリカ層の設計指針を提案する。	今年度までの研究で、シリカ源として利用するシランカップリング剤の種類によりシリカ層の細孔構造が制御されることが示唆された。したがってテーマ C のシミュレーションで最適とされた細孔構造のシリカ層を実験で再現可能と考えている。また調製したシリカ被覆 Pt 触媒のハーフセルによる活性・耐久性評価は順調に進んでおり、これらの触媒の活性・耐久性評価を MEA で行うことで最終目標達成可能と考えている。
(A 2) シリカ層の親・疎水性制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化	
京都大学で得られたシミュレーション結果から導かれた最適なシリカ層の親・疎水性を実験で再現するとともに、本研究で得られたシリカ被覆 Pt 触媒を MEA で評価する。ここで得られた知見を基に、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/ (単位出力あたりの Pt 使用量) の 10 倍が達成可能なシリカ被覆 Pt 触媒のシリカ層の設計指針を提案する。	A-1 と同様に、シリカ源として利用するシランカップリング剤の種類によりシリカ層の親・疎水性が制御可能であることが分かった。したがってテーマ C のシミュレーションで最適とされた親・疎水性のシリカ層を実験で再現可能と考えている。また調製したシリカ被覆 Pt 触媒のハーフセルによる活性・耐久性評価は順調に進んでおり、これらの触媒の活性・耐久性評価を MEA で行うことで最終目標達成可能と考えている。
B. 「金属酸化物担体による触媒の高耐久化」	
(B 1) 高表面積マグネリ相を担体に用いた Pt/Ti _n O _{2n-1} の合成方法の確立	
高比表面積 TinO _{2n-1} 担体に高密度で Pt 系ナノ粒子を高分散担持する合成条件を見出す。これにシリカ被覆したカーボンフリー電極触媒でハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。	これまでに行った研究により高表面積を有するナノサイズ化 TinO _{2n-1} の調製に成功している。さらにこれらを担体を利用して Pt ナノ粒子の固定化も検討し、これらが優れた耐久性を有することを示唆する知見が得られ始めており、最終目標達成可能を考えている。
(B 2) 高耐久導電性バインダーを用いた Pt/酸化物の試作と評価	
安価な導電性酸化物バインダーを検討する。高表面積酸化物担体に Pt 系ナノ粒子を高分散担持し、これをシリカ被覆し、ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。	これまでに行った研究により、還元型酸化グラフェン (rGO) をバインダーに利用した NbO _x /rGO や TiO _x /rGO が高活性・高耐久担体として利用できることを示唆する結果を得ている。今後は酸化物と導電性バインダーの強固な界面形成が課題であり、C@MO _x コアシェル担体を合成し、Pt ナノ粒子を高分散かつ高密度担持し、高性能化を目指す。これにより最終目標が達成可能と考えている。

C. 新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案と高出力 MEA の試作と評価	
(C1) シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案	
シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の物理限界と律速因子把握、ならびに実構造と理想構造の差異の検証を進め、種々のパラメータに基づきシミュレーションから得られる物理限界の最高性能に最も近い実 MEA を開発する。	最終目標達成までの課題として、各種シリカ層の酸素輸送特性とプロトン伝導度の計測とモデル化や、担体凝集構造と導電性のモデル化が挙げられる。また実構造の数値再現とシミュレーションから得られる物理限界の推定しなければならない。そこで本事業の開発触媒の MEA による評価とスクリーニングや、FIB-SEM による実触媒層の構造計測と計算による律速因子の抽出を行い、最終目標が達成されると考えている。
(C2) 新規材料 MEA の最適構造化による高出力セルの設計	
新規材料のインク調製と MEA 作製条件の最適化を進め、細孔内の物質輸送と電気化学反応の解析に基づく構造設計（担体配向性、細孔制御など）により、従来材料やプロセスの物質輸送限界を打破する高電流密度化(高出力密度化)を図り、0.65 V@3.0 A/cm ² を超える MEA、または後にメーカーとの連携により周辺セルの設計によりその出力目標の達成が見通せる MEA を開発する。	新規材料 MEA の最適構造化による高出力セルの設計に関しては、最適条件のスクリーニング（配合比、塗布方法など）やエージング条件の最適化、物理限界と同等性能の MEA 作製方法を確立する予定である。これらを計画通り進めることで、最終目標達成可能と考えている。
D. 金属酸化物あるいは金属ナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性	
(D1) ナノシートをテンプレートとした白金ナノシート触媒の合成方法の確立	
安価かつ活性の劇的な向上が見込まれる金属種を用いたコアシェルナノシート触媒を検討する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。	これまでの研究により、ナノシートテンプレートによる Pt ナノシート触媒の調製法としてのコンセプト提案に成功しており、またこの Pt ナノシートがハーフセル条件下で高活性・高耐久性を示す知見が得られ始めている。今後、さらに高耐久性酸化物ナノシートをテンプレートに利用することで、高活性・高耐久性の両立が可能と考えている。
(D2) コアシェル型 M@Pt ナノシート触媒の設計	
Ni@Pt コアシェルナノシート触媒および Co@Pt コアシェルナノシート触媒のような安価かつ活性の劇的な向上が見込まれる金属種とのコアシェルナノシート触媒の作製手法を検討する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。	Ru ナノシートをコアに利用した Pt ナノシートは、市販触媒より 4 倍高い初期活性と、優れた耐久性を示すことを見出している。今後は Ni@Pt コアシェルナノシート触媒および Co@Pt コアシェルナノシート触媒のような、安価かつ活性の劇的な向上が見込まれる金属種とのコアシェルナノシート触媒を調製することで、最終目標達成可能と考えている。

(D 3) ナノシート触媒における構造と ORR 活性相関の解明	
平滑基板上で作製した M@Pt コアシェルナノシート触媒をモデル触媒とし、Pt 金属の積層数や積層様式を制御し、ナノシート触媒の作用機構・高耐久性機構を解明する。	モデル電極を利用して Pt シェル層の形成過程と、ここで得られたモデル電極の活性を明らかにしている。今後は、平滑基板上で作製した M@Pt コアシェルナノシート触媒をモデル触媒とし、Pt 金属の積層数や積層様式を制御し、ナノシート触媒の作用機構・高耐久性機構を解明することで、最終目標は達成可能である。
E. カーボンナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性	
(E 1) 厚さ、大きさ、構造が制御された Pt ナノシートの調製	
現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間×1/ (単位出力あたりの Pt 使用量) の 10 倍が達成可能なコアシェル型 Pt ナノシートの設計コンセプトを提案する。	酸化グラフェンをテンプレートに利用して多結晶 Pt ナノシートおよび単結晶 Pt ナノシートの調製に成功しており、今後は活性・耐久性に最適なサイズ、厚さを明らかにすることで、最終目標達成可能と考えている。
(E 2) 多層 Pt 系ナノシートの調製	
現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間×1/ (単位出力あたりの Pt 使用量) の 10 倍が達成可能な Pt 系ナノシートの設計コンセプトを提案する。	酸化グラフェンをテンプレートに利用することで、コアシェル型 Pt 系ナノシートのコアとなるナノシートの調製に成功しており、今後 Pt ナノシートを析出させ、それらの酸素還元活性・耐久性を明らかにすることで、目標が達成できると考えている。
(E 3) 調製した Pt 系ナノシートの酸素還元活性および耐久性の検討	
現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間×1/ (単位出力あたりの Pt 使用量) の 10 倍が達成可能なコアシェル型 Pt 系ナノシートの設計コンセプトを提案する。	E-1、E-2 の研究を遂行することで、Pt 系ナノシートの調製が可能となっており、今後これらの酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価することで、最終目標が達成可能と考えている。
F. ナノシート触媒の物質移動現象に着目した分極低減技術の検討	
(F 1) ナノシート触媒を用いた作製方法の異なる多孔質層の構造解析	
ナノシート触媒を用いた電極多孔質層において、物質移動を含めた反応機構・劣化機構を解析し、ナノシート触媒を用いた電極多孔質層における作用機構と高耐久性機構を解明し、分極低減のための指針を得る。	ナノシート触媒を従来の Pt/C 触媒と同様に MEA に組み込んで、発電できることは確認しており、またナノシート特有の物質移動現象が発現している可能性も示唆されている。今後はテーマ D で作製した M@Pt コアシェルナノシート触媒を利用して多孔質触媒層の調製を試みるとともに、それら触媒層内での物質移動現象や触媒劣化機構を明らかにすることで最終目標達成可能と考えている。

(F2) Pt ナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価	
平成 30 年度までに明らかになった Pt ナノシート触媒を用いた MEA において求められる物性について、触媒作製にフィードバックし、現行の Pt 触媒の出力密度 x 耐久時間 x 1/ (単位出力あたりの Pt 使用量) の 10 倍が達成可能な Pt ナノシート触媒を用いた低分極 MEA の作製手法を確立する。	テーマ E で調製した Pt 種/GO を MEA に組み込むことはできたが、この触媒ではナノシート特有の現象は見られていない。テーマ E から Pt ナノシート触媒が十分に得られない場合、テーマ D から供給される M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた MEA による触媒層中の物質移動を含めた反応機構解析に集中し、最終目標を達成する予定である。
(F3) M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価	
平成 30 年度までに明らかになった M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた MEA において求められる物性について、触媒作製にフィードバックし、現行の Pt 触媒の出力密度 x 耐久時間 x 1/ (単位出力あたりの Pt 使用量) の 10 倍が達成可能な M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた低分極 MEA の作製手法を確立する。	テーマ D で作製した M@Pt コアシェルナノシート触媒を簡便に MEA 化する新規合成法は確立できる見通しであるが、現在のところ、得られたナノシート触媒層を十分に評価できていない。今後、触媒層中のアイオノマー比や空隙率を変更するで、ナノシート触媒を用いた MEA にふさわしい運転条件を解明する予定である。これらのことを行うことで、最終目標は達成可能と考えている。

IV. 実用化の見通しについて

平成 28 年(2010 年)に改定された経済産業省の燃料電池・水素技術開発ロードマップに基づき、水素の製造から輸送・貯蔵、そして家庭用燃料電池（エネファーム）や燃料電池自動車等の利用が進められている。ロードマップでは、2014 年 12 月に量産型燃料電池車が市場投入され、2016 年 3 月には 2 車種目の販売が開始されているが、2020 年頃、2025 年頃、2030 年頃それぞれについて燃料電池車の普及台数を明確化した。また、エネファームは 2009 年から販売を開始しているが、家庭用燃料電池も SOFC を含め同様に、2020 年頃、2030 年頃にそれぞれ普及台数を明確化した。

PEFC システムの更なる普及を実現するために、基礎研究における経済性の向上（低コスト化と基本性能等の向上）について業界含め取り組んでいる。具体的には、燃料電池システムについて、初期段階では電解質膜のコストが、普及段階では触媒やセパレータが、それぞれ大きな割合を占めると考えられ、量産化された後も見通しつつ、これらの部材を中心に低コスト化を進めることが重要である。また、開発期間の関係から 2025 年の実用化のためには、2020 年頃を目処に自動車メーカーでの評価に参入する必要がある。

更に初期段階においては、特に安定的に大きな水素需要が期待されるバスやタクシー等の業務用車両の導入を積極的に進めることが重要であるところ、これら業務用車両は特に長い走行距離を保証する耐久性と経済性が要求される。また、2025 年頃からの普及本格期においては、比較的小型の普通乗用車等のボリュームゾーン向けの FCV を投入するなど、ラインナップを拡大することも重要である。

PEFC システムの更なる普及にはいくつかの課題が残されているが、残り 2 年での最終目標となる「出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）が現行の 10 倍以上となる要素技術と材料コンセプト創出」が達成されることで、実用化・普及に向け大きく前進するものと考えられる。

各研究開発項目での実用化、事業化の見通しについて以下に詳述する。

1.1 研究開発項目 ① 「普及拡大化基盤技術開発」 実用化の見通しについて

本プロジェクトは、「PEFC 解析技術開発」と「セルスタックに関する材料コンセプト創出」の 2 つのパートからなっている。

「PEFC 解析技術開発」では随時自動車メーカー、定置用メーカーと情報交換を実施し、開発を進めている解析技術の採用に向けて技術交流を実施した。中間評価までは解析技術の提案の段階であり、続く 2 年間で解析技術の確立を目指す。引き続き、ユーザーとの情報交換は実施していく。

「セルスタックに関する材料コンセプト創出」では、アノード、カソード、電解質さらにこれらを組み合わせた MEA など新たなコンセプトが提案されている。低白金化プロジェクトでは触媒メーカーと大学とでコソーシアム形式で技術交流が図られ、実用化を目指し、開発が進められている。

1.2 研究開発項目 ② 「プロセス実用化技術開発」 事業化・実用化の見通しについて

各事業者で生産性 10 倍（従来比）を目指し開発を進めている。目標を達成見込みな技術も認められるところもあり、量産に向け各事業者で検討されることとなる。また、既に事業化できた技術もある。

(添付-1)

各研究開発項目の詳細

研究成果詳細目次

固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業

①普及拡大化基盤技術開発

(イ) 触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価.....	1
(ロ) 酸化物系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析	94
(ハ) 先進低白金化技術開発	130
(ニ) セルスタックに関わる材料コンセプト創出（高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出）	159
(ホ) 金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案.....	203
(ヘ) カソード高機能化に資する相界面設計.....	224

②プロセス実用化技術開発

(イ) コアシェル触媒の大量生産技術開発.....	246
(ロ) 高信頼性炭化水素系電解質膜のプロセス実用化技術開発	258
(ハ) フッ素系高分子電解質原料の低コスト合成プロセス開発	270
(ニ) 高生産性、信頼性を有する CCM 量産製造装置開発	288
(ホ) カーボンセパレータの製造プロセス及び当該品質管理プロセスに関する実用化要素技術開発	293
(ヘ) 高性能で低価格な炭素被覆金属セパレータ製造方法の確立	307

①-(イ)「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／触媒・電解質・MEA内部現象の高度に達成した解析、セル評価」

委託：FC-Cubic、上智学院、北大、東北大、東工大、東大、東工大、電通大、名大、分子研、京大、NIMS、JARI、日産アーク

●成果概要（実施期間：平成27年度～平成31年度終了予定）

- 触媒活性発現のメカニズム解析、触媒構造解析、電解質材料特性の支配因子の評価、解析手法、MEAの主要設計因子、性能発現要因の解析手法を確立し、適用可能となった。
- 触媒層の形成過程と構造形成に有用な評価、解析手法を確立し、実際の触媒層形成過程に適用可能となった。
- Spring-8 NEDOビームライン、セル評価、解析に関するNEDO707プロジェクト内の材料開発に適用するプロセスを構築、評価解析を実施し、材料改良、メカニズム解析にフィードバックを行った。

●背景/研究内容・目的

燃料電池技術の大規模な普及と大幅な低コスト化と技術向上に必要
 ⇒ 電池内部の発電、劣化現象の今までを大きく超える理解レベル必要
 今までの到達レベル
 ○性能－構造－要素材料の関係を定性的に理解、主な影響因子を特定
 ×構造－可視化、定量化を詳細に行う手法が未確立
 ×発電損失、劣化現象－構成要素のミクロ構造、形成過程、材料特性
 との定量的な関係が整理できていない
 ⇒ 損失低減、劣化抑制対策が対処法的、根本対策の創出が手探り

本プロジェクト
 ・損失発生、劣化に影響を与える要因を、ミクロ構造、その形成過程、構成材料の物性、物理現象にさかのぼって解析する技術を開発
 ・損失発生と劣化現象を支配する要因の明確化
 ・開発した技術、知見を広く展開し、改善が必要な損失低減、劣化抑制の産業界での技術開発を支援

●研究目標

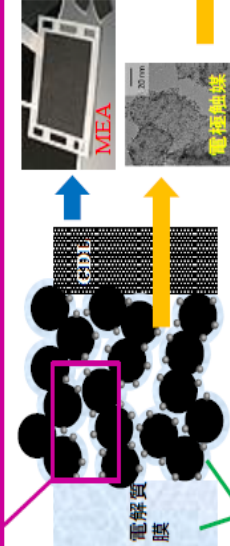
実施項目	中間目標
A.電極触媒基盤技術開発	・電極触媒の主要設計因子の解析技術の確立 ・MEAの電極触媒活性（実使用条件下）を単体で評価可能な範囲の明確化 ・触媒活性発現、劣化メカニズムの解析技術確立するための課題の明確化
B.電解質材料基盤技術開発	・電解質材料特性を支配する制御可能な因子を見出すための方法論確立 ・電解質材料特性の発現、劣化メカニズムの解析技術確立の課題の明確化
C.MEA基盤技術開発	・MEAの主要設計因子の解析技術の確立 ・MEAの性能発現要因の解析技術の確立 ・MEA性能発現、劣化メカニズムの解析技術確立の課題の明確化
D.セル評価、解析技術開発	・実使用条件を反映したセル評価法を開発するための課題の明確化。 ・共通評価機関・開発支援機関として性能向上の方向性の明示。

●実施体制及び分担等

NEDO	実施項目A.(FC-Cubic、北大、京大、NIMS、東工大)
	実施項目B. (FC-Cubic、上智大、北大、東北大)
	実施項目C. (FC-Cubic、京大、東大、東工大、京大、電通大、名大、分子研)
	実施項目D. (JARI、日産アーク、電通大、名大、分子研)

●これまでの実施内容／研究成果

A.電極触媒基盤技術開発
 ・活性支配因子の明確化 ⇒ 構造、電子状態の解析手法を開発し、利用可能な解析手法を絞り込み、今後の課題を明確化。
 ・触媒単体 (RDE) 活性と燃料電池セル (MEA) 性能の差異の要因明確化。



B.電解質材料基盤技術開発
 ・電解質の材料特性を支配する因子の評価・解析手法の開発 ⇒ 特性支配、劣化機構の要因解明に適用開始可能
 ・材料特性の発現、劣化メカニズムの解析に必要な解析技術の課題明確化

C.MEA基盤技術開発
 ・性能発現要因の解析技術開発：反応モデル式の骨格決定、無次元化した反応速度分布等から有効係数を求める手法確立、感度解析可能なシミュレーション方法開発
 ・簡易な構造解析手法の開発。可視化の解像度向上
 ・ビームラインを活用した触媒劣化メカニズムの解析手法（微細構造）を構築。
 ・インク調製課程、触媒層の形成過程の解析手開発 ⇒ 有用性、適用性の明確化。

D.セル評価・解析技術開発
 ・NEDOプロジェクトの開発材料、比較材料の評価解析実施。山梨県での評価解析機能立上げ。新規評価、耐久プロトコルの条件の決定。
 ・NEDOビームラインを活用したNEDOプロジェクト材料の測定・解析のスキーム構築、評価・解析を実施し改良方向性をフィードバック

●研究成果まとめ

成果内容	自己評価
A.電極触媒基盤技術開発 電極触媒の活性を支配する因子を明らかにするための、新たな解析手法を開発した。	△
B.電解質材料基盤技術開発 メカニズム解明に適用可能な材料特性支配因子の評価解析ツールを確立。特性発現、劣化メカニズムの解析技術確立するための課題を抽出	△
C.MEA基盤技術開発 主要設計因子、性能発現要因の主な解析技術の確立し、MEAでの性能発現、劣化メカニズムの解析適用し課題を抽出	○
D.セル評価、解析技術開発 高性能、高耐久化に対応したセル評価、加速耐久法の課題の明確化、ビームライン、セル性能評価解析を他NEDO707の材料に適用	○

- 今後の課題
- 個々の電極触媒、電解質材料の評価解析技術をMEAの評価解析技術と連携させた総合的な評価・解析技術手法の確立。
 - シミュレーション技術と実験解析結果との整合性の検証
 - 最新の材料や実運転条件下に対応した条件での評価解析手法の適用および課題抽出。

●実用化・事業化の見通し

- 汎用的に使われている分析装置等を活用した評価・解析については、手法を開示することで産業界での適用がすぐ可能。
- 開発した評価・解析手法は幅広く技術情報を開示することで産業界、研究機関での早期適用を促進する。

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	123	420	15

課題番号：①－(イ)

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業」 普及拡大化基盤技術開発 触媒・電解質・MEA内部現象の高度に達成した解析、セル評価」

1. 研究開発の概要

1. 1 研究開発の目的

低コスト化に繋がる燃料電池の性能向上、適用車種を乗用車から商用車等へと拡大しさらに耐久性の向上といった、今後の燃料電池技術の大規模な普及に向けて、未だ大幅な技術向上が必要とされている。特に、今回設定された目標値である耐久性をこれまでの10倍程度向上していくためには、これまでの燃料電池内部で起こる発電現象、劣化現象の理解のレベルを大きく超えていく必要がある。

これまでの燃料電池内部で発生する現象理解においては、性能－構造－要素材料のつながりが、定性的に理解され、主たる影響因子が特定されてきているが、その構造、特に触媒層内部についてはいまだ詳細に可視化・定量化できる手法が開発できておらず、損失や劣化といった現象を各構成要素のマイクロ構造や形成過程、さらには要素材料の特性と定量的に影響度を整理することはできていない。その結果、損失低減や劣化抑制に関する対策は対処療法的かつ暫定的手法にならざるを得ず、さらにその根本対策の創出においてはいまだ手探りの状況であるといえる。本プロジェクトでは、燃料電池の損失発生ならびに劣化に影響を与える要因を、そのマイクロ構造、マイクロ構造形成過程、構成材料の物性、ならびにその物理現象にさかのぼって解析する技術を開発し、それを用いて損失発生と劣化という現象を支配する要因を明確にすること、また、開発した技術および知見を広く展開し、改善を期待されている損失の低減、劣化の抑制といった産業界の技術開発を支援することを目的としている。

2. 研究開発目標

自動車用燃料電池として2025年度（平成37年度）以降の大量普及期の実用化を見据え、2019年度（平成31年度）末において、出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）が現行の10倍以上を実現するための要素技術を確立するのが目標である。そのために、従来の1/10レベルの低貴金属持存量や商用車への適用も想定した乗用車の10倍レベル耐久劣化後においても、高出力密度（高電流密度で高電圧）を実現するために必要な技術として、セル、MEAの性能を的確に評価するための内部構造および発生現象の解析技術開発、ならびに要素材料の構造形成過程でのMEAの性能支配因子を明らかにすることを目的とし、以下の最終目標、中間目標を設定し研究開発を進めている。

①中間目標（平成29年度末）

- 1 最終目標を満たすためのセル、MEAにおける性能設計因子を把握
- 2 燃料電池性能、耐久性能の向上を可能とする技術確立の方向性の明示
- 3 必要な評価、解析手法開発への着手

②最終目標（平成31年度末）

- 1 触媒表面の反応点における反応機構や物質移動性を論じるための高感度、高精度な評価・解

析技術、開発サイクル促進につながる実使用条件を反映した加速耐久評価法の開発

2 加速耐久評価法等に基づくセル、MEA 設計指針の提示

3 確立した要素技術の産業界の技術開発への展開

本プロジェクトでは上記目標を達成するため、以下のように要素材料解析分野、MEA・セル性能解析分野のもとに配置し、その下に必要となるA～Dの研究開発課題を設定している。各課題の研究開発に精通した研究開発機関が研究開発を分担するとともにそのナレッジを共有化する連携体制を取っている。両分野とも、これまで未解明の現象をとらえるため、想定される状況を模擬したモデル材料を用いた実験に加え、計算科学シミュレーションも解析ツールとして用い実験と相互に補完して解析精度を高めている。各種の実験・実測においてモデル標準材料ならびに評価手法を共通化し、実験結果の相互比較を可能としている。

研究開発項目

要素材料解析分野

高性能・高耐久な電極触媒の設計指針を提示するためには、実使用条件での電極触媒の周辺状態を含む原子・分子レベルの構造及び状態さらにその性能、耐久性を高い確度で評価・解析する技術し、それらの関係をつなぎ性能の発現要因、劣化の機構を解明する技術を開発することを目指し、以下の課題を設定し、それぞれの研究機関が技術開発を進めている。

A-① 電極触媒設計基盤技術確立 (FC-Cubic)

A-① 電極触媒構造解析技術開発

A-①-1 実使用条件下での電極触媒構造の解析手法構築 (FC-Cubic)

A-①-1-1 モデル触媒材料合成と触媒構造パラメータの簡便な評価解析法の開発
(FC-Cubic分散拠点 静岡大学)

A-①-2 電極触媒構造解析技術開発 (京都大学 大学院人間・環境学研究科)

A-② 電極触媒周辺構造解析技術開発

A-②-1 電極触媒周辺構造解析技術開発 (京都大学 大学院人間・環境学研究科)

A-②-2 電極触媒周辺構造解析技術開発 (物質・材料研究機構)

A-②-3 電極触媒周辺構造解析技術開発 (北海道大学 触媒科学研究所)

A-②-4 電極触媒周辺構造解析技術開発 (北海道大学 大学院地球環境科学)

A-②-4-1 軟X線吸収・発光分光法による電極触媒周辺の軽元素電子状態の計測
(理化学研究所放射光科学総合研究センター)

A-③ 電極触媒性能評価技術開発

A-③-1 MEAでの電極触媒活性を予測可能な単体評価技術の開発
(FC-Cubic)

A-④ 電極触媒活性発現要因解析技術開発

A-④-1 電気化学的手法を主とした電極触媒活性要因解析技術の開発
(FC-Cubic)

A-④-2 電極触媒活性発現要因解析技術開発
(京都大学 大学院人間・環境学研究科)

A-⑤ 電極触媒電子状態推定技術開発

A-⑤-1 電極触媒電子状態推定技術開発 (京都大学 大学院人間・環境学研究科)

A-⑤-2 電極触媒電子状態推定技術開発 (北海道大学 触媒科学研究所)

A-⑤-3 電極触媒電子状態推定技術開発 (物質・材料研究機構)

A-⑥ 電極触媒活性発現要因解明

A-⑥-1 各種解析技術を活用した電極触媒活性発現機構の解析 (FC-Cubic)

A-⑦ 電極触媒劣化機構解明

A-⑦-1 各種解析技術を活用した電極触媒劣化機構の解析 (FC-Cubic)

A-⑧ 複数の活性点が混在する複合電極触媒の設計基盤技術の確立

A-⑧-1 複数の活性点が混在する複合電極触媒の設計基盤技術の確立 (東京工業大学)

A-⑧-2 セル評価・解析手法の確立のためのカーボン系複合電極触媒の作製
(東京工業大学)

B. 電解質材料の性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立

高性能・高耐久な電解質材料の設計指針を提示するために、実仕様条件での性能や耐久性を高い確度で評価する技術、電解質膜や触媒層アイオノマーの構造などの設計因子をnmサイズの単一分子レベルから μm サイズの構造体レベルの範囲で網羅的に解析する技術、そしてそれらの関係をつなぎ性能発現機構を解明する技術を開発することを目指し、以下の課題を設定し、それぞれの研究機関が技術開発を進めている。

B-① 電解質設計基盤技術確立 (FC-Cubic)

B-① 電解質特性評価技術開発

B-①-1 電解質特性評価技術開発 (FC-Cubic)

B-①-2 モデル電解質 (膜、アイオノマー) を用いた物質輸送性・耐久性評価技術
(上智学院)

B-② 電解質物性計測・解析技術開発

B-②-1 電解質物性計測・解析技術開発 (FC-Cubic)

B-②-2 物質輸送の異方性解析技術 (上智学院)

B-②-3 電解質物性評価・解析技術開発 (東北大学)

B-③ 電解質状態・構造解析技術開発

B-③-1 アイオノマー構造・分子間相互作用の階層横断的解析技術開発
(FC-Cubic)

B-③-1-1 電解質状態・構造解析技術開発 (茨城大学)

B-③-2 電解質状態・構造解析技術開発 (上智学院)

B-③-3 超高感度界面振動分光法によるアイオノマーの動的挙動追跡
(北海道大学大学院地球環境科学)

B-③-4 触媒インク製造時におけるアイオノマー/担持カーボン界面およびアイオノマー/白金担持界面形成過程の構造的・量的解析技術開発
(物質・材料機構)

B-④ 電解質特性支配・制御要因解明

B-④-1 各種解析技術の活用による電解質特性支配・制御要因解明
(FC-Cubic)

B-④-2 電解質特性支配・制御要因解明 (上智学院)

B-④-3 電解質特性支配・制御要因解明 (東北大学)

B-⑤ 電解質劣化機構解明

B-⑤-1 各種解析技術の活用による電解質劣化機構解明 (FC-Cubic)

B-⑤-2 電解質劣化機構解明—化学構造と劣化現象解析 (上智学院)

B-⑤-3 電解質劣化機構解明 (東北大学)

MEA・セル性能解析分野

C. MEAにおける性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立

高性能かつ高耐久化な MEA の設計指針を提示するには、MEA の発電性能を決定している損失の要因を部位・現象に解析する技術、MEA の構造や内部で進行している現象を定量化する技術、それらの関係を定量的に説明するための解析技術に加え、性能低下に伴う MEA の構造や構成要素材料の性能・特性変化を捉える技術や、劣化現象をその場で観察し可視化する技術、また、それに基づいて劣化現象を解析する技術が必要であり、以下の課題を設定し、それぞれの研究機関が技術開発を進めている。

C-① MEA 設計基盤技術確立 (全体)

C-① MEA 性能発現要因解析技術開発

C-①-1 定常・過渡応答解析によるMEA発電損失要因解析技術の開発

C-①-2 MEA性能発現要因解析技術開発 (京都大学大学院工学研究科)

C-①-3 MEA性能発現要因解析技術開発 (京都大学大学院人間・環境学研究科)

C-② MEA 構造解析技術開発

C-②-1 運転環境下での触媒層構造パラメータ計測技術の開発

C-②-2 MEA構造解析技術開発

C-③ MEA 内部現象定量化技術開発

C-③-1 MEA内部現象定量化技術開発 (東京工業大学)

C-③-2 MEA内部現象定量化技術開発 (東京大学)

C-④ MEA 劣化要因解析技術開発

C-④-1 MEA発電損失要因解析に基づいた劣化要因解析技術の開発

C-⑤ MEA 性能発現機構解明

C-⑤-1 MEA性能発現機構解明 (京都大学大学院工学研究科)

C-⑤-2 MEA性能発現機構解明 (京都大学大学院人間・環境学研究科)

C-⑥ MEA 劣化機構解明

C-⑥-1 時間空間分解 XAFS 等計測技術を用いた燃料電池触媒構造反応解析
(電気通信大学)

C-⑥-2 In-situ時間分解XAFS・イメージングXAFSによるPEFC 電極触媒の反応機構・劣化機構の可視化 (名古屋大学)

C-⑥-3 雰囲気制御型硬X線光電子分光法を用いた燃料電池触媒のin-situ

状態解析 (分子科学研究所)

C-⑦ 触媒層構造形成現象解明

- C-⑦-1 触媒層構造形成現象解明 (東京工業大学)
- C-⑦-2 触媒層構造形成機構の解明と支配因子の特定 (東北大学)
- C-⑦-3 凍結TEMによる触媒層構造可視化技術の確立 (日産アーク)

D. 燃料電池セルの評価・解析手法の確立と研究開発への展開

MEA や種々の材料に対して大量普及期の目標性能達成のための課題を提示するには、実際の燃料電池システムの運転条件を反映した MEA・材料の評価・解析手法の開発が必要であり、システムの設計思想にも依存する。一方、MEA・材料の評価・解析を通じた MEA・材料開発支援にあたってはシステムメーカー、開発者等の意向を十分に組み入れ、運営を行っている。本サブテーマにおいては以下の課題を設定し、それぞれの研究機関が技術開発を進めている。

- D-① セル評価・解析技術開発支援と産業界への展開 (FC-Cubic)
- D-① 燃料電池セル評価技術開発 (日本自動車研究所)
- D-② セル評価による新規 MEA・材料開発支援
 - D-②-1 セル評価による新規 MEA・材料開発支援 (日本自動車研究所)
 - D-②-1-1 セル評価による新規 MEA・材料開発支援 (山梨県)
- D-③ 放射光活用による新規 MEA・材料開発支援
 - D-③-1 放射光活用による新規 MEA・材料開発支援 (日産アーク)
 - D-③-2 ビームライン BL36XU の先端分析システムによる触媒・MEA 開発の支援 (電気通信大学)
 - D-③-3 in-situ 時間分解 XAFS・イメージング XAFS による触媒・MEA 開発の支援 (名古屋大学)
 - D-③-4 雰囲気制御型硬 X 線光電子分光法による触媒・MEA 開発の支援 (分子科学研究所)

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

プロジェクト全体としては、セル、MEA の性能を的確に評価するための内部構造および発生現象の解析技術開発、ならびに要素材料の構造形成過程での MEA の性能支配因子を明らかにすることを目的とし、以下の中間目標に対し研究開発を推進した。

- 1 最終目標を満たすためのセル、MEA における性能設計因子を把握
- 2 燃料電池性能、耐久性能の向上を可能とする技術確立の方向性の明示
- 3 必要な評価、解析手法開発への着手

なお、各サブテーマ内における実施課題について、一部実施計画の変更に伴い課題優先度の整理・再設定を行い、またサブテーマ間の情報共有を進めサンプルの共用化、実験条件の共通化をすすめ、必要

な評価・解析手法開発に集中した。

表3. 1-1に、プロジェクト全体の上記中間目標に対する成果と達成度を示す。設計因子の把握、性能・耐久性向上を可能とする技術確立の方向性の明示、必要な評価・解析手法の開発に関しては、中間年度末の平成30年3月には、概ね目標を達成する見込みである。

表3. 1-2以降に、サブテーマ毎の中間目標に対する成果・進捗と達成度を示す。表3. 1-2はサブテーマAの電極触媒の性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立についての研究開発成果と達成度を示す。表3. 1-3にサブテーマBの電解質材料の性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立を示す。以降、表3. 1-4にサブテーマC①～⑤のMEAにおける性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立、表3. 1-5にサブテーマC⑥のMEA触媒反応・劣化解明、表3. 1-6にサブテーマC⑦の触媒層構造形成現象解明、表3. 1-7にサブテーマDの燃料電池セルの評価・解析手法の確立と研究開発への展開についての研究開発成果と達成度を示す。いずれのサブテーマにおいても評価・解析の手法の成果が出ており、概ね中間目標を達成している。

表3. 1-1 プロジェクト全体の中間目標に対する成果と達成度

中間目標 (平成29年度末)	中間期までの成果	達成度	今後の課題と解決方針
1.最終目標を満たすためのセル、MEAにおける性能設計因子を把握	<ul style="list-style-type: none"> ・未知の電気化学パラメータの定量化による活性の数式化、電解質配向性定量・数式化、電解質材料特性シミュレータ、劣化に伴う触媒材料、触媒層構造の特徴的変化などの性能設計因子を把握 	△達成見込み (H29年度末)	各種開発材料に適用し NEDO 目標達成に向けた課題抽出を進める
2.燃料電池性能、耐久性能の向上を可能とする技術確立の方向性の明示	<ul style="list-style-type: none"> ・技術確立の方向性提示として、触媒の局所構造、触媒電子構造、触媒周辺環境と吸着構造（アニオン、酸素種、水）、酸化物被覆率、アイオノマー配向性、電解質配向性、水チャンネル構造、MEA 内水分分布、触媒層要素構造の詳細な情報を提案し技術確立の方向性を明示 ・耐久性評価プロトコル改良に向けての提案、他 NEDO 事業への貢献を開始し、技術改善のための方向性を提示 	○達成 △達成見込み (H29年度末)	各種開発材料に適用し NEDO 目標達成に向けた課題抽出を進める
3.必要な評価、解析手法開発への着手	<ul style="list-style-type: none"> ・MEA の損失の要素分解、性能（損失）、耐久性を支配する MEA 構造・材料構造等の因子解明を可能とする、新たな評価・解析手法開発およびそれらの制御技術開発をモデル材料および多面的現象解析により進め、性能発現機構・劣化機構の解明を進める準備が整った。 さらに一部はすでに他の NEDO 事業や産業界への貢献を開始 ・RDE・MEA の活性値の差異要因解析は、技術的困難度が高く遅れが発生 	○達成 △達成見込み (H29年度末)	各種開発材料に適用し NEDO 目標達成に向けた課題抽出を進める

表 3. 1-2 サブテーマ A 研究開発成果と達成度

中間目標 (平成 29 年度末)	成果・進捗概要	達成度	今後の課題と解決方法
<ul style="list-style-type: none"> 電極触媒の主要設計因子の解析技術を確立する。 実使用条件下での MEA における電極触媒の活性を単体で評価可能な範囲を明確にする。 触媒活性発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする 	<ul style="list-style-type: none"> 電極触媒の主要設計因子として、電気化学パラメータを正確に捉えるとともに、触媒構造、周辺構造、電子状態の解析手法検討を開発し、順調に推移している。モデル系として、平均粒子径、標準偏差を制御した白金ナノ粒子を作製し、電気化学的手法を主とした電極触媒活性要因解析技術により、速度論的解析が行える技術を開発した。触媒構造・電子構造の解析については、<i>in situ</i> 小角散乱やテラヘルツラマン分光による粒径やモルフォロジーの解析、偏光背面照射高感度 EXAFS 法による高感度解析、電気化学計測とリンクした <i>operando</i> EXAFS、XANES 解析手法を開発した。周辺構造の解析技術として、吸着種構造を明らかにするための、酸素の <i>operando</i> 軟 X 線 XAFS 解析手法、探針増強ラマン分光、表面増強赤外分光法、イオノマー構造を明らかにするための <i>operando</i> 斜入射 X 線小角散乱測定手法、硫黄の <i>operando</i> 軟 X 線 XAFS 解析手法を開発した。 MEA と RDE の活性の差異要因の解析においては、酸化物形成等の吸着量に差があることなどが明確になり、電気化学パラメータの違いで整理できるよう進めている。その定量性の向上が活性支配因子の特定の精度に影響を与える状態となってきた。 	<p>○達成</p> <p>△達成見込み (H29 年度末)</p> <p>△達成見込み (H29 年度末)</p>	<p>各開発技術については、<i>in-situ</i> 化が可能であり中間期までに利用が可能となる技術に絞り込みを進め、ほぼ目標を達成できる。</p> <ul style="list-style-type: none"> 触媒活性発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術確立にむけて最低限のツールはそろいつつあり、電気化学パラメータとの定量化が課題である。 活性評価手法の高精度安定化、酸化物被覆率の定量性、イオノマ特性計測の課題が明確となっている。 中間評価以降は、劣化挙動の解明についても、研究を加速させる。 <p>イオノマ酸素透過性、イオノマ被覆率・構造およびその影響の定量化、MEA と RDE の特性評価の差異発現など、サブテーマ B、サブテーマ C と関連する解析技術を協働で進める。</p>

表 3. 1-3 サブテーマ B 研究開発成果と達成度

中間目標 (平成29年度末)	成果・進捗概要	達成度	今後の課題と解決方法
<ul style="list-style-type: none"> 電解質材料特性を支配する制御可能な因子を見出すための方法論を確立する。 電解質材料特性の発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする。 	<ul style="list-style-type: none"> 課題①と②において、以下の電解質材料（膜、アイオノマー）の構造、物質輸送の異方性の解析手法を開発した。 <ul style="list-style-type: none"> -分子量と分散度を制御したジブロック、トリブロックモデル電解質の系統的な合成 -電子線トモグラフィーによる3次元再構成、TEM画像による電解質材料の異方性解析手法 -シンクロトロン SAXS によるマイクロ相分離構造の解析 課題③と④において、以下の制御可能な因子を見出す手法を開発した。 <ul style="list-style-type: none"> -光散乱法により、溶液（擬似触媒インク）のアイオノマーの凝集観察が可能になった。 -粗視化モデルを構築し、50nm 立方, 100ns 程度の計算に対応できるようになった。 -ナフィオンにおける酸素還元反応に最適な膜厚が存在し、それが配向性の高い超薄膜である可能性を見出した。 課題④と⑤において、以下のことを実施または明らかにした。 <ul style="list-style-type: none"> -過酸化水素暴露試験装置を製作し試験開始。劣化膜の化学構造および機械的特性のマッピングを実施した。 -DMA の結果との比較からナノインデンテーションにより局所領域の粘弾性測定が可能であることを確認した。 -フッ素系膜における劣化モデルを構築し、圧力とひずみの関係を求めるシミュレーションを実施した。 -フッ素系膜における劣化モデルを構築し、劣化時の高分子電解質膜のプロトン伝導の解析を行った。 	<p>△達成見込み (H29 年度末)</p> <p>△達成見込み (H29 年度末)</p>	<ul style="list-style-type: none"> アイオノマーをモデル化した薄膜の酸素透過性の手法は確立したが、些細な条件検討により、さらなる高度化が必要。 シンクロトロン SAXS 等の大型施設を必要としない簡易構造解析方法の確立が必要。 さらにシミュレーターを深化し、劣化抑制種(CeO)の流出特性や CeO 混入時のプロトン輸送特性が予測でき、劣化に強く、プロトン輸送特性に優れた電解質膜の情報を得る。 Pt(111)面の解析に引き続き他の単結晶面や多結晶面、さらには炭化水素系アイオノマーについても評価する。触媒性能を最大限に引き出せるアイオノマー膜厚評価法を確立する。 長期劣化試験の実施、解析とシミュレーションによる系統的な評価が必要

表3. 1-4 サブテーマC①~⑤ 研究開発成果と達成度

中間目標 (平成29年度末)	成果・進捗概要	達成度	今後の課題と解決方法
<ul style="list-style-type: none"> • ME Aの主要設計因子の解析技術を確立する。 • ME Aの性能発現要因の解析技術を確立する。 • ME A性能発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする。 	<ul style="list-style-type: none"> • ガス拡散特性の温度・湿度依存性計測手法を確立し、空隙率計測に必要な技術のうち、かさ計測技術を確立した。 • 多孔体構造を生成するプログラムを開発した。また、多孔体内の水分布（相変化）を予測するため、格子密度汎関数法に基づくシミュレータを開発した。 • 酸素およびプロトンの輸送抵抗がないカソード触媒層の作製に成功し、酸素還元反応の本質的電気化学反応速度の測定法が明らかとなった。 • 平行イメージング技術に改良を加え膜の界面明瞭化に成功。発電時の電解質膜の膨潤を補正するコード開発に成功し、液水の各層、各界面での正確な動的挙動の計測に成功した。 • 解析の軸となる性能モデルの構築と信頼度の高い解析のためのデータ取得・入力方法の検討を完了。 • 通常触媒の活性評価として用いられる MEA 評価時と全く同じ条件で <i>operando</i> XAFS 解析計測する技術を確立。 • 主要運転モードの一つである負荷変動の耐久試験を開始。低白金担持量 MEA でも誤差の小さい ECSA 評価法を確立した。 • 等温条件を仮定した 1 次元モデル式を無次元モジュラスを用いて単純化。湿度、酸素分圧、カソード起電力、カソード触媒層の構造がカソード動作状態に与える影響を定量的に示した。シミュレーションなしで性能の予測が可能となった。 • 高エネルギー放射光回折測定と二体相関関数(PDF)解析を用いた PEFC カソード触媒の評価手法について確立した。 	<p>△達成見込み (H29 年度末)</p> <p>○達成</p> <p>○達成</p> <p>○達成</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 真体積計測技術の再現性は物性既知材料による原因追及を行う。 • ESEM 観察により、湿度が構造統計量に与える影響を評価中。酸素拡散抵抗を半減する設計指針を提示する。 • ECSA あたりの反応速度定数を評価する。 • S/N 比(鮮明度)と時間分解能の向上のために、X 線源の高輝度化と超平行化・単色化を行う。 • 各部位の改善による性能向上代の予測。 • 両者の比較による ORR 活性の支配因子の数式化を検討。 • 負荷変動耐久に加えて起動停止耐久を実施する。 • 無次元モジュラス M_{Om} および M_{pm} を決定する実験方法の開発。 • ORR 活性の決定要因の明示。

表 3. 1-5 サブテーマC⑥ 研究開発成果と達成度

中間目標 (平成29年度末)	成果・進捗概要	達成度	今後の課題と解決方法
<ul style="list-style-type: none"> • ME Aの主要設計因子の解析技術を確立する。 • ME Aの性能発現要因の解析技術を確立する。 • ME A性能発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにする。 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>In situ</i> 時間分解 XAFS、高分解 XANES、2次元/3次元イメージング XAFS、時間分解 XRD 等の計測法からなる <i>in situ</i> PEFC 全系評価システムへの再構築を実施（世界オンリーワンシステム）。 • <i>In situ</i> 同時時間分解 XAFS-XRD 計測法を開発し、MEA 内 Pt 粒子の表面とバルクの構造変化の高精度解析を実現（世界初）。 • <i>In situ</i> 過渡応答時間分解 XAFS 計測法を確立し、MEA Pt₃Co/C 電極触媒の劣化は Pt/C と異なり触媒表面の反応性自体が低下しながら起こることを明らかにした（世界初）。 • 同一試料・同視野ナノ XAFS-STEM/EDS（水蒸気飽和気圧下）計測法を確立し、Pt 酸化・溶出、脱落等劣化とカーボン空隙サイズおよび Pt/アイオノマー比との関係を提示（世界初）。 • <i>In situ</i> 条件での MEA の CT-XAFS 計測の高性能化整備と解析高速化を実現（1 か月→1 日に短縮）。 • イメージング CT-XAFS の測定・解析システムを確立。実セル内部の MEA に対し、触媒の分布、酸化状態、局所構造、溶出などを 3 次元的に <i>in situ</i> 可視化することに成功（世界初）。 • 大気圧環境下で計測可能な HAXPES システムを実現（世界初）。 • 1 秒以下で MEA 内電極触媒の電子状態を <i>in situ</i> 時間分解測定可能な HAXPES を実現し、電位変化過程の計測に成功（世界初）。 • 2D/3D イメージングにはさらなる高感度化、迅速化、広視野化、照射損傷軽減、画像再構成の高精度化が課題である。 • 合金触媒系等の種々の材料系に対応可能な非破壊 <i>in situ</i> イメージング計測技術を確立する必要がある。 • 機能発現や劣化のメカニズムを解明するためにマルチ同時間/同時系列計測法の確立と有効利活用が必要である。 • Pt だけでなく合金成分の Co、Ni 等、或いは S、F 等軽元素の AP-HAXPES 計測技術が必要である。 	<p>○達成</p> <p>○達成</p>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>In situ</i> PEFC 全系評価システムのうち、難度の高い時間分解 HR-XAN ES/XRD /2D 投影イメージング計測法と 3D イメージング XAFS 計測法等マルチ計測法の高効率・広視野化・画像再構成高精度化・最適計測条件を実現することにより、全系計測・解析技術の確立は確実に目標達成が可能。 • イメージング XAFS を複数の金属が含まれる計測難度の高い合金触媒系等に展開し、運転に伴う触媒劣化の様式を直接可視化することで、非破壊での触媒劣化の <i>in situ</i> 評価技術を確立することが可能。 • 開発した同時時間分解 XAFS-XRD 計測法を、確立した <i>in situ</i> 過渡応答時間分解 XAFS 計測法に展開し、合金系の ORR に伴う反応機構の違いを解明し、反応様式・劣化様式の違いとその構造因子を特定することが可能。 • Pt のみならず、Co、Ni、S、F 等の HAXPES 測定のための最適条件を取得したので、実際の PEFC 電極触媒に <i>in situ</i> HAXPES 測定を適用し、MEA 性能発現や劣化メカニズムの解析技術として確立することが可能。 • BL36XU で開発・確立した計測システムにより得られる MEA 設計・性能発現・劣化等の基盤因子、メカニズム、特徴のフィードバックをすることで中間・最終目標達成が可能。

表 3. 1-6 サブテーマ C⑦ 研究開発成果と達成度

中間目標 (平成29年度末)	成果・進捗概要	達成度	今後の課題と解決方法
<p>サブテーマ C-⑦目標</p> <p>触媒層作製プロセスにおける構造解析技術の開発を行い、触媒インクからインク乾燥過程までのアイオノマー、白金担持カーボンの構造解析を可能とする</p>	<ul style="list-style-type: none"> 触媒インク, 塗工方法, 乾燥温度などの触媒層作製プロセスを標準化して Cryo-TEM/SEM, GISAXS, GIUSAXS, NMR など各種計測を行った。その結果、インクの乾燥中に複数のステージが存在することを明らかにできた。具体的には、触媒層構造は乾燥時間とともに劇的な形態変化を経ており、30~60nm の特徴的なナノスケール構造の形成を捉えることに成功した。 NMR による触媒上へのアイオノマー吸着状態を評価してインク中のアイオノマー被覆率を継続検討中。 インク調製過程においては性状変化（気泡発生、相分離）が生じていることを MRI/X 線 CT 観察から明らかにした。 	<p>○達成</p>	<ul style="list-style-type: none"> Cryo-SEM/TEM、SAXS によりナノ～サブマイクロ レベルで触媒インクからインク乾燥過程までのアイオノマーと白金担持カーボンの構造解析技術が完成し目標達成する。 アイオノマーとアイオノマーが吸着した白金担持カーボンの分離を改良し被覆率測定を確立する

表3. 1-7 サブテーマD 研究開発成果と達成度

中間目標 (平成29年度末)	成果・進捗概要	達成度	今後の課題と解決方法
<p>1. 実使用条件を反映したセル評価法を開発するための課題を明らかにする。</p> <p>2. 共通評価機関・開発支援機関としての機能を果たしている。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・将来の実使用条件での燃料電池の運転環境を推定し、性能・耐久性へ与える影響を検討。 <ul style="list-style-type: none"> ①高出力化によるMEA面内の発電分布の増大 ②高電流密度での運転増加により性能低下 ・という課題が明らかとなった。 ・耐久評価の長期化（商用車だと乗用車の10倍程度）に対応し、加速条件の検討を実施。負荷応答試験で加速効果として1.7倍の条件を見出した。 ・第三者機関としてNEDOプロジェクト開発材料、比較用材料のセル評価・解析、フィードバックを継続的に実施。 ・山梨県産業技術センターでのMEA試作、セル評価・解析の機能を立ち上げ、NEDO開発材料の評価解析を開始した。 ・材料開発スケジュールに対応したMEA作製、評価と結果のフィードバックを迅速に行った。 ・SPring-8 NEDO燃料電池専用ビームラインについて運用のルールを策定し、継続的にNEDOプロジェクトの開発材料の解析を行い、フィードバックを実施。あわせて研究課題の内容により共用ビームラインも活用した計測、解析支援を実施している。 ・共通評価、開発支援機関として高評価をもらい、評価解析のニーズも幅広く存在。 	<p>△達成見込み (H29年度末)</p> <p>◎ 大幅達成</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・新規評価、耐久試験プロトコルの提案。 <ul style="list-style-type: none"> ⇒ 性能・耐久性への影響、実運転環境を考慮し検討。 ・加速効果が不十分 <ul style="list-style-type: none"> ⇒ 劣化因子の組合せ効果の検討、外挿法の検討 ・産業界で実際に使われている材料の評価、解析の実施 <ul style="list-style-type: none"> ⇒ 産業界への働きかけ、連携による材料入手 ・より幅広い機関の開発材料、幅広い材料に対応できる評価・解析機能の向上 <ul style="list-style-type: none"> ⇒ 試料サンプル調製法や測定治具等の標準化、改善により対応

以下、各サブテーマ内のそれぞれの課題別の研究開発成果と、達成度について説明する。なお達成度は、”○“が中間目標を達成、”△“は中間期年度末（平成29年度末）に達成見込み、”×“は未達として、評価・記載している。

A-① 電極触媒設計基盤技術確立（サブテーマ全体）【達成度 △】

【技術研究組合FC-Cubic】

高性能・高耐久な電極触媒の設計指針を提示するために、実使用条件での性能や耐久性を高い確度で評価する技術、触媒やその周辺の構造などの設計因子を原子・分子レベルで解析する技術、そしてそれらの関係をつなぎメカニズムを解明する技術が必要であり、複数の事業者が各自の持つ高度な要素技術やノウハウの融合、相互補完する形で技術確立を進めた。

平成27年度は実施計画の策定にあたり、全体の研究開発構想を示し、実施内容の方向性を明確にして事業を推進した。平成28年度は各事業者と分担、連携して事業を推進した。具体的には、各課題が燃料電池の性能発現に対してどう影響するかを、より明確にするために酸素還元活性（ORR）に関して特性要因図の策定を各事業者と連携して進め、その結果を共有し、それぞれの課題がORRの解析にどう寄与するかを再確認すると同時に、それぞれの課題の優先順位も認識して課題の進め方に反映させる取り組みを行った。平成29年度の予算削減に伴う実施計画の見直しもこの特性要因図を活用して技術進捗状況、課題達成の難易度、目標達成した場合の効果等を各事業者と協議、共有化して実施内容を検討して、課題を絞り込み事業の推進を行った。

上記の開発、検証を行うにあたっては、各事業者の実施内容、進捗状況について個々の事業者間で打合せを行うのと合わせ、定期的に関係事業者が参加した技術検討会を実施し実施内容、成果の共有化、より効果的な研究開発の方向性の検討を行い、事業者間の協調・連携の推進を図った。

これらの取り組みにより、電極触媒の主要設計因子として Butler-Volmer 式（BV 式）に基づいた酸素還元電流の表現式により電気化学パラメータを正確に捉え、電気化学的手法を主とした要因解析技術を開発した。触媒活性発現・劣化メカニズムの解析技術として in-situ 小角散乱、テラヘルツ分光による粒径・モルフォロジー解析技術、電気化学計測とリンクした operando EXAFS 解析技術等を開発しツールがそろいつつある。それらのツールを実際の燃料電池運転下での触媒活性発現メカニズム、劣化メカニズムの解析に適用する場合の課題についても明らかになってきており、平成29年度末には、研究開発の方向性を示すという中間目標を達成する見込みである。

A-① 電極触媒構造解析技術開発

A-①-1 実使用条件下での電極触媒構造の解析手法構築 【達成度 ○】

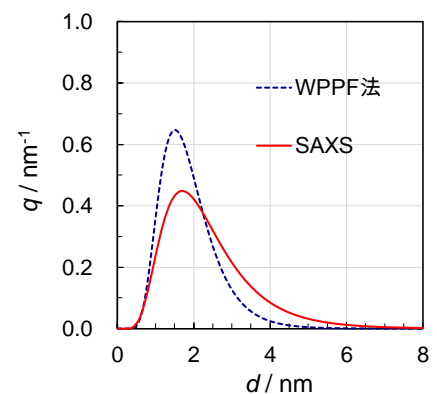
【技術研究組合FC-Cubic】

透過型電子顕微鏡（TEM）は粒子径や結晶形態の評価に活用されており、構造を原子レベルで直接観察することも可能である。しかし、試料準備や操作が煩雑な上、視野範囲も限られるため電極触媒の集合体としての平均構造が得られにくい。また、TEMで得られた情報は燃料電池の実使用条件下での構造を示すものではない。実使用条件下での構造解析手法としては拡張 X 線吸収微細構造（EXAFS）解析法の進展が著しいが、X 線源としては波長が連続的で高輝度である放射光が望ましく、データ解析にも高度な技術を要する。そこで本課題では、実使用条件下での電極触媒構造の簡便な解析手法を構築し産業界に展開することを目標に、汎用 X 線装置の活用を検討している。

平成27年度には、当技術研究組合保有の小角 X 線散乱（SAXS）装置で電極触媒の in-situ 測定を可能とするため、電気化学セル設置用アタッチメントの付加および電気化学セルの設計を完了し、さらに触媒層を GDL に塗布したサンプルの X 線散乱パターンから白金ナノ粒子の粒子径分布を解析する手法の検討に着手した。

平成28年度は、設計した電気化学セルの機能を確認し、粒子径分布解析手法の検討を継続した。電気化学セルには、解析に十分な散乱 X 線強度が得られることと、電気化学測定時に所望の電極電位に制御できることが求められる。X 線強度については、X 線透過窓部分の変形によって溶液中の光路長が長くなり低下する問題があったが、セル構造の修正により解消した。一方、電位制御性については、オーム抵抗と電気二重層容量の積、すなわち時定数が大きいため電位走査や電位ステップ時に電位のずれが大きくなることが明らかになった。粒子径分布解析については、GDL や触媒担体カーボンからの散乱寄与分も考慮した散乱強度のモデル式を立ててフィッティングすることで白金ナノ粒子からの寄与分の抽出を検討したところ、同一仕様の触媒で担持密度のみ異なるサンプルの粒子径分布が良好に一致し、散乱強度から粒子径分布を解析する手法の基礎を築いた。

平成29年度は、まず電気化学セルの電位制御性の問題をポテンシオスタットの正帰還補償機能を利用することで解消し、電気化学環境下での SAXS 測定を可能とした。散乱 X 線強度からの粒子径分布解析手法については、静岡大学で開発した WPPF 法による解析結果と比較することで検証を進めた。WPPF 法は粉末 X 線パターン全体をフィッティングにより分解する解析手法であり、粒子径分布を得ることができる。この解析結果と比較するため SAXS 測定も粉末で行ったところ、プロジェクト標準触媒である TEC10V30E の解析結果は図 A-①-1-1 に示すように概ね一致した。以上のことから、汎用 SAXS 装置を用いて電気化学環境下での触媒粒子径分布を触媒層全体の平均情報として捉えられるようになり、目標は達成した。ただし、本解析手法では触媒未担持の担体単独での測定が必要であり、担体が腐食するような耐久試験後での実施には補正を要するという課題も明らかになった。今後は最終目標達成に向けてこの課題に取り組んでいく。



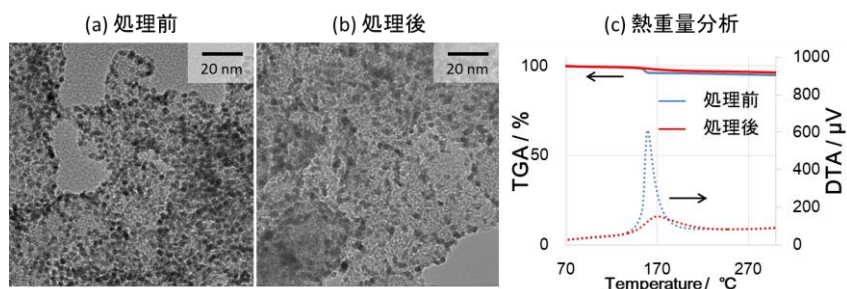
図A-①-1-1 SAXS測定による粒子径分布解析の検証

A-①-1-1 モデル触媒材料合成と触媒構造パラメータの簡便な評価解析法の開発

(再委託) 【技術研究組合FC-Cubic分散拠点国立大学法人静岡大学】 【達成度 ○】

実施項目-1 モデル白金ナノ粒子触媒の合成とキャラクタリゼーション

平成27年度に調製法を確立した粒子径制御した白金ナノ粒子触媒は、ナノ粒子表面が有機物で安定化されている。こうした有機物が触媒特性低下の要因となる可能性があるため、平成28年度は、白金ナノ粒子の構造(粒子径)を保持したまま有機物を除去する手法の開発を実施した。

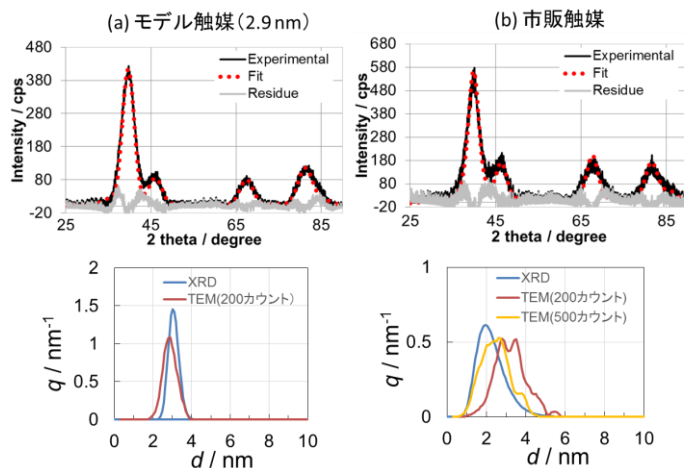


図A-①-1-1-1 処理前後のTEM像(a,b)と熱重量分析結果(c)

水素雰囲気下での熱処理を実施し、低温かつ短時間で有機物の除去可能であることを確認した。加熱処理では粒子径が増大する課題があったため、平成29年度には、表面有機物であるアルキルアミンを強塩基である水酸化ナトリウム水溶液で処理し、処理条件を詳細に検討することで粒子径の増大が抑制可能な(図A-①-1-1-1(a,b))手法を開発した。処理後の触媒の熱重量分析では、有機物特有の質量減少の低減を確認している(図A-①-1-1-1(c))。開発したモデル触媒について、担持率が等しく粒子径が異なるモデル触媒を技術研究組合FC-Cubicへ提供し中間目標を達成した。

実施項目-2 白金ナノ粒子触媒の構造パラメータの簡便な評価解析法の開発

煩雑な操作なく触媒全体の構造パラメータを得るため、実験室レベルの粉末X線回折(PXRD)装置で得られたスペクトルから粒子径および分布の取得を検討した。平成28年度に白金ナノ粒子のPXRDスペクトルを用いて粒子径及び分布評価の有用性を確認したWhole Powder Pattern Fitting(WPPF)法により、粒子径が制御された白金ナノ粒子モデル触媒を評価した結果、TEM像から得られる結果と一致することを確認した(図A-①-1-1-2(a))。開発手法を粒子径分布の広い市販触媒へ適用した場合、PXRDとTEMの結果には差が大きいことが分かった(図A-①-1-1-2(b))。



TEMの観察倍率を上げるとともに解析画像数を増やすことで、WPPF解析から得られる分布に近い結果が得られた。触媒中に含まれるナノ粒子の結晶子径及び分布の全体像を得るには、WPPF法の方が容易であり、実験室レベルのPXRDにより簡便な評価解析法を開発できたと判断し中間目標を達成した。

図A-①-1-1-2 モデル触媒(a)および市販触媒(b)のPXRDスペクトルとWPPF結果およびTEM及びPXRDから得られた面積基準粒子径分布

A-①-2 電極触媒構造解析技術開発 【達成度 ○】

【国立大学法人京都大学 大学院人間・環境学研究科 関連環境学専攻】

本テーマでは、運転環境下における触媒構造と RDE で評価された酸素還元活性の関係を明らかにするため、EXAFS を利用した電気化学 Operando XAFS 解析技術を開発することを目的とした。

PEFC 用触媒材料の反応活性評価を行う手法として、回転ディスク電極 (RDE) を用いた対流ボルタンメトリーが使用されている。触媒構造、特に Pt-Pt 結合長や配位数が触媒活性を決定するパラメータの一つであることは従来から考えられており、RDE と併せて EXAFS を利用した解析が近年盛んに行われている。しかし、それらのほとんどが測定試料として触媒を大量に使用した EXAFS 解析結果であり、特に反応分布が顕著に現れる酸素飽和雰囲気では RDE と 1:1 の対応が担保されているとは限らない。

そこで触媒活性を測定している RDE 電極を用いて、EXAFS 測定を行い、電位印加条件での RDE 表面における触媒の電子構造・局所構造を計測する手法を開発した。Pt/C (TEC10V30E, TKK) あるいは Pt を Pd/C 上に一原子層析出させた Pt-Pd/C をカソード触媒として、温度を制御した RDE を用いての精密な電気化学特性評価より得られた電気化学パラメータと、温度可変 Operando EXAFS から得られた Pt/C 触媒の電子構造・局所構造パラメータとの相関について考察し、酸素還元反応活性を支配する因子について検討をこれまで

で行ってきた。Operando EXAFS 測定は RDE に塗布した電極触媒を直接計測可能なセル (図 A-①-2-1) を設計・開発し、SPring-8 BL37XU において蛍光法により行った。

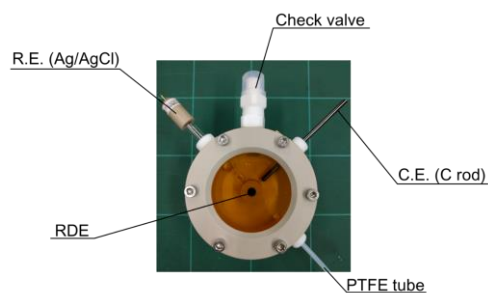
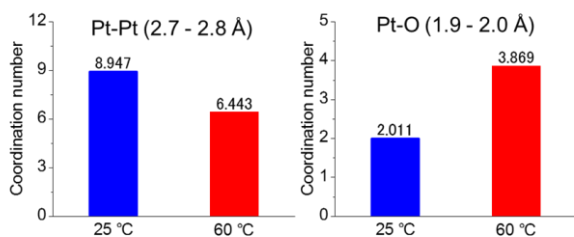
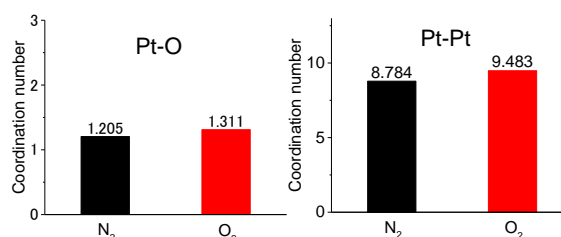


図 A-①-2-1 Operando EXAFS 測定セル

図 A-①-2-2 に Pt/C の 1.1 V vs. RHE における Pt-Pt 結合および Pt-O 結合の配位数について、O₂ 飽和下 25、60°C で比較した図を示す。結合長については特徴的な変化はなく、結晶モデル毎にほぼ一定であった。配位数は 25°C と比較して、60°C において Pt-Pt 結合は減少し、Pt-O 結合は増加し、温度上昇に伴い Pt 粒子表面における局所構造の変化が見られた。Pt-Pt 結合が減り、Pt-O 結合が増加していることから Pt 酸化物の形成が進行し、Pt 粒子表面において α-PtO₂-like-layer から β-PtO₂-like-layer への酸化物構造の変化が起こっていることが考えられた。図 A-①-2-3 には、Pt-Pd/C の 1.1 V vs. RHE における Pt-Pt 結合および Pt-O 結合の配位数について N₂、O₂ 飽和下 25°C で比較した図を示す。結合長については特徴的な変化はなく結晶モデル毎にほぼ一定だった。配位数に関して、N₂ 飽和下と比較した際 O₂ 飽和下において、Pt-Pt 結合、Pt-O 結合ともに若干の増加が認められ、電解液中溶存酸素の有無により Pt 粒子表面における局所構造の変化が見られた。今後 Pt-Pd/C 触媒について温度依存性を測定し、Pt/C と比較することで表面 Pt についての情報を収集する予定である。



図A-①-2-2 Pt/CにおけるPt-O/Pt配位数



図A-①-2-3 Pt-Pd/CにおけるPt-O/Pt配位数

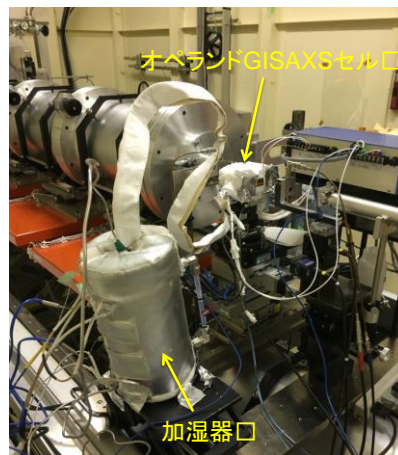
A-② 電極触媒周辺構造解析技術開発

A-②-1 電極触媒周辺構造解析技術開発 【達成度 ○】

【国立大学法人京都大学 大学院人間・環境学研究科 関連環境学専攻】

平成29年度は平成28年度に引き続き、電極触媒周辺の構造解析手法としてオペランド斜入射X線小角散乱(GISAXS)の開発を行った。GISAXSの特徴は、入射角度が非常に小さく、基板に対して平行に近い角度からX線を照射することである。これによって、基板によるX線の吸収が起これないだけでなく、試料に対するX線照射面積が大きくなるため、高い散乱強度を示す。そのため、GISAXSによって薄膜の表面構造評価などを行うことが可能である。

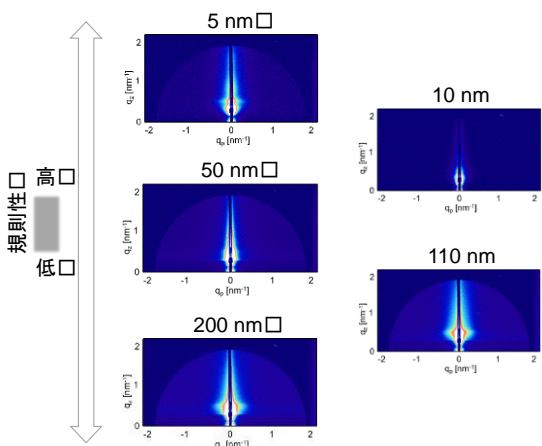
研究では、SiN型Ptドープ基板にスパッタリングによってPtを蒸着させ、その上に厚さ5nmから200nmのナフィオンをスピコートにより塗布した試料を調製した。調製したこれらの試料をオペランドGISAXS測定用のセルに設置し、Spring-8 BL40B2の放射光施設によって測定を行った。測定時の様子は図A-②-1-1に示した。GISAXSの測定は入射角度0.14°の放射光X線(12.4 keV)を試料に照射し、2次元検出器によって散乱光を測定することによって行った。



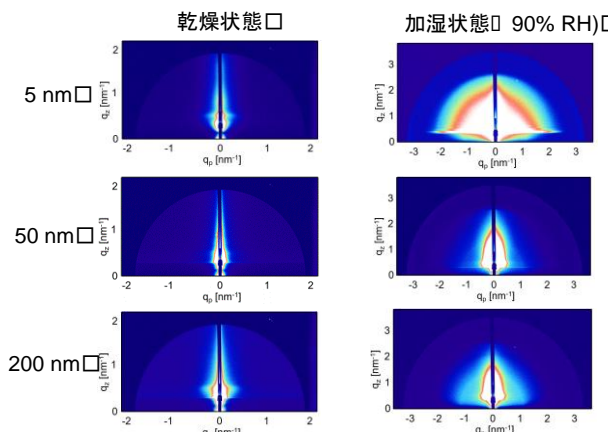
図A-②-1-1 GISAXS測定時の様子

図A-②-1-2にGISAXS測定によって膜厚の異なるナフィオン膜の構造評価した結果を示す。5nmと10nmのナフィオンを比較すると、5nmの方が面直方向の散乱強度が大きいことがわかる。これは5nmではナフィオンのスルホ基がPt基板に特異吸着することで規則的な構造が発達するが、10nmではその構造が乱れていることを示唆している。

10nmから200nmに膜厚が増加すると、面直方向の散乱強度が増加していることがわかる。これは膜厚の増加に伴い、ナフィオン内で疎水性領域と親水性領域のマイクロ相分離が進行し、規則構造が発達したことを示唆している。図A-②-1-3には乾燥状態と加湿状態での膜厚の異なるナフィオン膜の構造評価した結果を示す。乾燥状態から加湿状態にすることによって散乱強度が増加しており、増加の仕方は膜厚によって異なっていることがわかる。これは加湿することでナフィオンの規則構造が発達するが、その仕方が膜厚によって異なることを示唆している。GISAXSを用いることで、膜厚と湿度変化によるナフィオン膜の規則構造の変化を捉えることに成功した。



図A-②-1-2 GISAXS測定結果 膜厚による影響

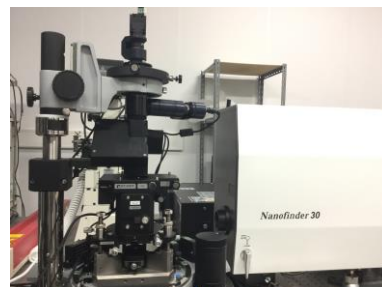


図A-②-1-3 GISAXS測定結果 加湿および膜厚による影響

A-②-2 電極触媒周辺構造解析技術開発 【達成度 △】

【国立研究開発法人 物質・材料研究機構】

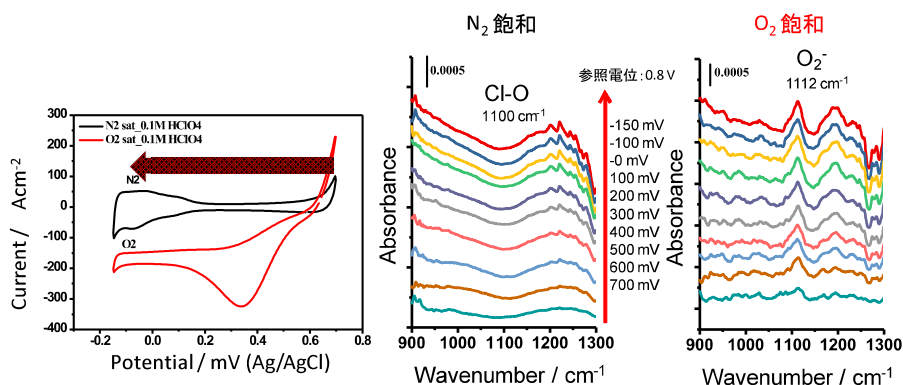
燃料電池の電極触媒特性を改善・評価するために、不均質で複雑な固体高分子形燃料電池の MEA において、電極、触媒、アイオノマーの表面・界面での共吸着種（水分子、酸素分子、一酸化炭素など）の挙動を分子レベルで解明する必要がある。振動分光法は、電極表面吸着種や反応を分子レベルで明らかにすることが出来る有力な手法の一つであるが、従来の手法では、プローブ光照射範囲内の分子集団の平均情報しか得ることが出来ず、複雑な構造をもつ MEA 内での個々の触媒表面での化学反応や、水の挙動を高い空間分解能で局所的な分子情報を得ることは不可能であった。一方、走査型プローブ顕微鏡（SPM）は原子レベルの高い空間分解能を有しており、反応にともなう局所的な表面・界面構造解析を可能とするが、化学的な情報を得るには不向きである。そこで本研究では、平成 28 年度に新たに導入した AFM-ラマン装置(図 A-②-2-1)を用い、触媒周辺の局所構造解析を電気化学環境下で行えるよう開発を進めている。



図A-②-2-1 導入した AFM-ラマン分光測定装置

平成 29 年度は電気化学環境下で、AFM-ラマン測定が行えるよう装置の改良を行いながら、分子レベルの触媒周辺構造の解析が行えるよう、表面増強赤外分光法(SEIRAS)による計測も並行して進めた。図 A-②-2-2 は 0.1M HClO₄ 中で測定した白金多結晶電極の CV (左) および電位依存 SEIRAS スペクトル(中、右)である。過塩素酸アニオンに帰属される下向きのピーク (1100cm⁻¹) だけでなく、酸素飽和の条件下でのみ 1112cm⁻¹ に上向きのピークが観測されており、酸素が水へと還元される途中に生成されると言われている吸着した酸素種 (O₂²⁻) の検出に成功した。

今後は実触媒を用いた計測を行い、触媒周辺の吸着種（アニオン、水、酸素種、ナフィオンなど）の電位に対する挙動を追跡していくことで、触媒活性と吸着種との関係を明らかにしていく。また、探針増強効果を適用することで、局所的（触媒 1 個、2 個）な表面構造とラマンスペクトルのイメージ像を取得し、アイオノマーの構造と吸着挙動を明らかにする。また、本測定を電気化学環境下で行い、酸素還元反応にともなう触媒周辺のアイオノマーの挙動や触媒自信の構造変化や反応中間体をとらえ、酸素還元活性との関連を明らかにする。



図A-②-2-2 (左) 0.1M HClO₄ 中で測定した白金多結晶電極の CV, (中、右) 0.1M HClO₄ 中で測定した SEIRAS スペクトルの電位依存性。

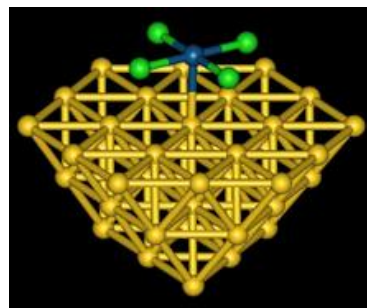
A-②-3 電極触媒周辺構造解析技術開発 【達成度 △】

【国立大学法人北海道大学 触媒科学研究所】

燃料電池触媒周辺の立体構造を知るために、われわれが開発した下記に示す二つの方法を用いて、電気化学的条件における Pt ナノ粒子の立体構造を測定し解析した。

・偏光全反射蛍光 XAFS 法

電極にかける電位と酸素および OH やアイオノマーの吸着状態および Pt ナノ粒子の 3 次元構造を電気化学反応条件下で測定するため、偏光全反射蛍光 XAFS 測定法を開発し、Pt の周りの配位数を 5%の精度で、結合距離を 2%の精度で、その立体構造を決定可能となった。他の計測手法（小角 X 線散乱、SFG など）と比較するため、共通試料として Si 基板に Pt 薄膜を蒸着し、偏光全反射蛍光 XAFS の測定を行い、0.54V (vs AgCl) では、Pt の周りの Pt の配位数が、低い電位で測定した Pt の配位数と比べて、10%小さく、表面数層が酸化されるためであることがわかった。他のグループとのデータ比較により、燃料電池のより詳細な描像が得られるものと期待される。次に詳細な研究を進めるに必要な Pt の単原子層を作ることを目的に、表面制御還元法 (SLRR) を用いて、Pt の単原子層の作成を試み、これまで言われてきたとは異なる吸着種を見出し、その構造を決定した (図 A-②-3-1) この成果を効率的な Pt 単原子金属層作成法の確立につなげる。



図A-②-3-1 SLRR 法により生成した Pt の構造、PtCl₄²⁻が表面に平行に存在する

・偏光背面照射高感度 EXAFS 法による炭素基板上の Pt ナノ粒子の構造研究

グラフェン表面の 1 ML (2×10¹⁵cm⁻²) 以下の Pt 単原子層の立体構造を得ることを目的に、偏光背面照射高感度 EXAFS を開発した。その結果、10¹⁵m⁻² という極端に低濃度の Pt の検出に成功した。従来の数百倍の高感度化を実現、更に BCLA の改良型を作製し 10 倍の高感度化を達成した。現在さらなる高感度化を目指している。PtM(Co,Au,N)を Graphite 上に Arc Plasma法で作成し、その表面吸着種の同定を行うため、偏光背面入射高感度 XAFS 法を適用した。図 A-②-3-2 に示すように、低濃度の白金を観測することができ、Co の溶出を N の存在で抑えることを示した。これらをベースに実用触媒に対して EXAFS を適用し、活性と Pt-Pt 結合の相関を得た。燃料電池触媒の EXAFS による簡易活性評価予想法として提案した。

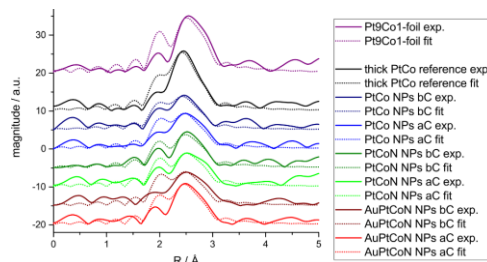
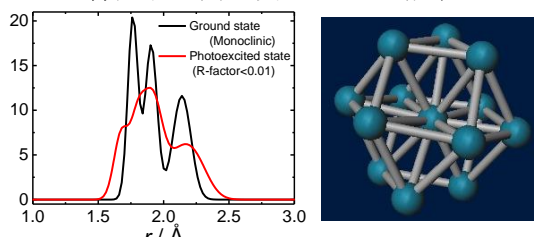


図 A-②-3-2 アークプラズマ法で作製した PtM (M=Co, Au,N) の変更背面照射高感度 XAFS の結果

・EXAFS 解析プログラム

MRMC 法, サラサーチ法の検討を進め、図A-②-3-3のような結果をえた。こうした成果を元に、広く利用可能なプログラムを作成する。



図A-②-3-3 サラサーチ法(左)から求めた同型分布関数とMRMC法で決定したPtクラスターの立体構造

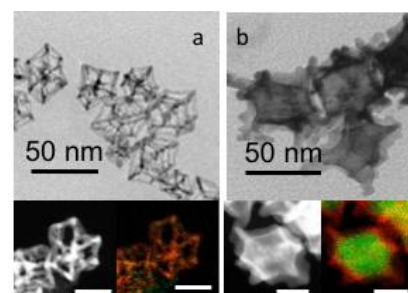
A-②-4 電極触媒周辺構造解析技術開発 【達成度 ○】

【国立大学法人 北海道大学大学院地球環境科学研究院物質機能科学部門】

本研究では軟 X 線による酸素種の計測に加え、THz ラマン分光計を構築し、粒子サイズや粒子形状を弁別した様々な電極触媒ナノ粒子を試料として、実験で得られたフォノンバンドと計算で得られた振動準位密度 (VDOS) を比較することにより、電極触媒ナノ粒子の形状評価の可能性を明らかにする。

平成 27 年度末には、近赤外領域の THz ラマンを選定し、導入し、平成 28 年度初めには THz ラマン顕微鏡の改造を完了した。アスペクト比の異なる金ナノロッドや形状の異なる金クラスターを用いて、形状の違いにより異なるラマンシフトにフォノン (格子振動) バンドを観測できた。

一方で、本研究では形状を制御したモデル材料としてコロイド法を用いて Pt (合金) ナノ粒子を調製することも重要な目標である。平成 28 年度は、酸素還元能と安定性に優れ、将来的に電極触媒として利用される可能性がある Pt ニッケルナノフレームの合成を実施した。ナノフレーム構造は、非常に特徴的な形を有しており、THz ラマン分光で得られるフォノンバンドも特徴的になることが予想される。文献にしたがい、数多くの実験を行った結果、図 A-②-4-1 の TEM 像に示すような Pt ニッケル合金ナノフレームの合成とその副産物である Pt ニッケルナノ金平糖の合成に成功した。いずれの場合も触媒性能については市販の Pt/C 触媒よりも格段に高活性かつ高耐久性であることが確認された他、担体の開発も進めている。



図A-②-4-1. (a)Ptニッケルナノフレームと(b)Ptニッケルナノ金平糖のTEM像とEDS像(Pt:赤, Ni:緑)

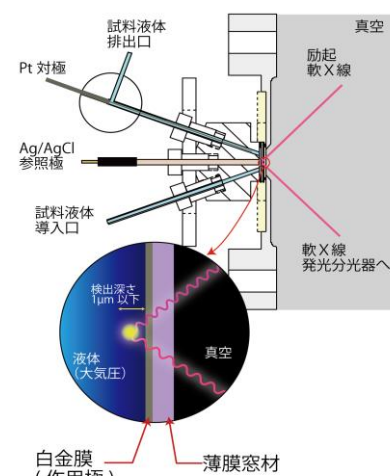
A-②-4-1 軟 X 線吸収・発光分光法による電極触媒周辺の軽元素電子状態の計測

【達成度 ○】 (北海道大学より再委託) 【理化学研究所放射光科学総合研究センター】

軟 X 線を利用した分光法は、電子状態を観測する強力な手段であるが、大気中での軟 X 線の透過率はきわめて低く、大気圧下の試料に対する軟 X 線の利用はこれまで進んでいなかった。

図 A-②-4-2 に示したのは、我々が開発した薄膜を窓材として用いた軟 X 線分光測定が可能な電気化学セルの断面図である。厚さ 150 nm の薄膜窓材の上に成膜した金属膜あるいは塗付した電極触媒等を作用極とした三電極の電気化学セルであり、薄膜を通して軟 X 線を照射することで、電極近傍の軟 X 線分光測定が原理的には可能であると考えられている。本研究では、このような手法を用いて、電極触媒周辺の軽元素電子状態の計測の実現を目指している。

軟 X 線分光による電極触媒周辺の電子状態の計測に必要な薄膜窓材上の多孔質の Pt 電極膜 (白金黒膜) の成膜および軟 X 線吸収の電位依存性を実施している。現状では、Spring-8 BL17SU ビームラインにおいて窒素雰囲気・酸素雰囲気の違いが見出された。比表面積を向上させることで、発光計測にも取り組める見込みである。また、実触媒のインクを塗布した窓材でも実施する。



図A-②-4-2 軟X線分光用電気化学セル(断面図)および光照射部分の模式図

A-③ 電極触媒性能評価技術開発

A-③-1 MEAでの電極触媒活性を予測可能な単体評価技術の開発 【達成度 △】

【技術研究組合FC-Cubic】

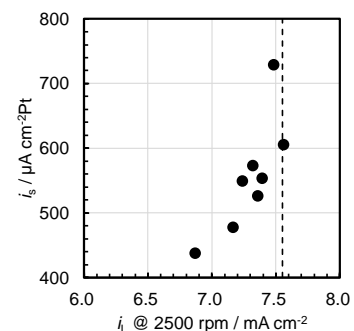
新規電極触媒の研究開発初期段階で実施する活性評価手法としては、少量の触媒でも短時間で実施できる回転ディスク電極（RDE）法が適当である。しかし、その評価結果は MEA での評価結果と必ずしも一致しない。これは MEA 化した際の活性の RDE による予測精度が低いことを意味し、新規触媒の実用化を遅滞させる一因となっている。そこで本課題では、RDE、MEA の触媒活性評価結果に差異が生じる要因を明確にした上で、MEA での活性を RDE で予測できる新たな電極触媒評価技術を確立することを目標としている。

平成27年度に、RDE と MEA の活性評価結果の差異要因を明確にすることに先立ち、燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）から提案されている評価方法等を参考に基準となる RDE 活性評価方法を設定した。しかし、同一条件、同一触媒の評価結果で質量活性にばらつきが見られたため、当初の計画にはなかったが、再現性が良好な評価法の検討に着手した。

平成28年度は、再現性の良好な活性評価法の検討を進めた。質量活性は面積比活性と電気化学的有効比表面積（ECSA）の積であるが、平成27年度に取得した活性評価結果を分析したところ、質量活性のばらつきはほぼ面積比活性のばらつきによるものであることが明らかになった。さらに分析を進めたところ、面積比活性は図A-③-1-1に示すとおり限界電流密度と強い相関があることが分かり、限界電流が Levich 式から求められる理論値から乖離するほど面積比活性が低下する傾向が見られた。限界電流が理論値から乖離した状態では物質移動の補正は正確ではなく、求められた活性値は真の値とは言えない。また、レーザー顕微鏡により RDE 上の触媒層表面を観察したところ、触媒層厚みが面内で均一でなく特に周縁部が厚くなるいわゆる「コーヒーリング」形状が認められ、しかも試料間でばらついていた。これらのことから、活性評価結果の再現性の向上には触媒層均一性の向上が必要であることが分かった。触媒層均一性の向上を図るにあたって、その指標のレーザー顕微鏡による表面粗さ測定を活用した評価法を確立した。

平成29年度は、インク中触媒粒子や基板（GC）のゼータ電位測定環境を整備し、これらの制御による触媒層均一性向上を図った。これは、DLVO 理論を拡張したヘテロ凝集理論より触媒粒子のゼータ電位と基板のゼータ電位の積が小さいほど粒子と基板の親和性が向上することが予想され、その結果溶媒の蒸発により生じる液滴中心から周縁部方向への流れに伴って移動する粒子が減少しコーヒーリングの形成が抑制されるという仮説に基づいたものである。ただし、インクの安定性確保が前提であり、そのためには触媒粒子のゼータ電位の絶対値は大きくする必要がある。さらに、インク液滴の RDE 絶縁部へのはみ出しも抑制しなくてはならない。現在、これらの条件を同時に満たすインク組成が実験的に明らかになりつつあり、再現性の高い活性評価法の確立が見込まれる。

上記のように、当初計画には無かった多くの検討を実施したため、RDE と MEA の活性評価結果の違いの要因についての全貌を今年度中に明らかにすることは困難な状況であるが、得られた多くの知見を活かして最終目標に向けた取り組みを加速する。



図A-③-1-1 面積比活性と限界電流密度の相関（TEC10V30E）

A-④ 電極触媒活性発現要因解析技術開発

A-④-1 電気化学的手法を主とした電極触媒活性要因解析技術の開発 【達成度 ○】

【技術研究組合FC-Cubic】

これまでの電極触媒研究で、酸素還元活性と構造・組成・形態といった電極触媒設計因子の相関を明確にする取組みがなされてきたが、必ずしも高活性触媒の設計にはつながっていなかった。これは、活性が構造・組成・形態によって直接決定されるものではなく、それらをつなげる中間パラメータ、つまり、Butler-Volmer式 (BV式) に基づいた酸素還元電流の表現式に含まれる交換電流密度、移動係数等の電気化学的特性を把握できていないことが一因である。そこで本課題では、電極触媒の活性を決定する電気化学的特性パラメータの解析技術の確立を目標としている。

平成27年度には報告されている種々のBV式を次のように一般化し、交換電流密度 (i_0)、酸素に対する反応次数 (m)、白金表面の酸化物等による被覆率 (θ)、移動係数 (α)、Temkinパラメータ (γr) の5つを解析対象パラメータに決定した。

$$i = A_{EC} L_{Pt} i_0 \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^{eq}} \right)^m (1 - \theta) \exp \left[-\frac{\alpha F (E - E^{eq})}{RT} \right] \exp \left(-\frac{\gamma r \theta}{RT} \right)$$

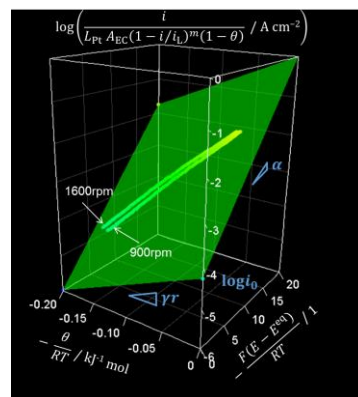
なお、 A_{EC} は電気化学的有効表面積 (ECSA) でありサイクリックボルタンメトリーで求められ、 L_{Pt} は触媒層仕様で決まる白金担持密度である。平成28年度は、解析対象パラメータの電気化学的手法による解析スキームを立案した。 m については次式に基づき、RDEを用いて酸素還元電流 i とその限界電流 i_L の測定で取得可能である。

$$\log i = m \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) + \log i_k$$

θ については、酸素分圧依存性がなく、酸化物種が一種類 (例えば PtO) であるという仮定が有効であればボルタンメトリーで測定可能である。これについては仮定の要らない測定方法の検討も並行して実施している。残りの未知パラメータ i_0 、 α 、 γr はそれぞれ単独での解析は困難であるが、検討を重ねた結果、以下のように電気化学測定データを処理することで3パラメータ併せて解析する手法を考案した。BV式は、 $c_{O_2}/c_{O_2}^{eq} = 1 - i/i_L$ を用いて次のように変形できる。

$$\log \frac{i}{A_{EC} L_{Pt} (1 - i/i_L)^m (1 - \theta)} = \log i_0 - \alpha \frac{F(E - E^{eq})}{RT} - \gamma r \frac{\theta}{RT}$$

この式において、 i_0 、 α 、 γr 以外のパラメータは既知もしくはは上述の手法で解析が可能である。そこで、様々な実験条件で求めた左辺および右辺の $F(E - E^{eq})/RT$ と θ/RT を空間座標にプロットし、得られる平面の切片から $\log i_0$ が、傾きから α 、 γr が求められる。平成29年度は、このスキームの課題および解析限界を明確化するため、電気化学測定データを取得して空間座標を用いた解析を行っている。図A-④-1-1に示すように平面が決定できることを確認しており、本解析手法の重大な問題点は見られていない。データ取得の継続により年度内の解析限界の明確化を見込んでいる。なお、仮定の要らない θ の測定方法についても検討を継続する。



図A-④-1-1 活性要因解析のための空間座標プロット

A-④-2 電極触媒活性発現要因解析技術開発 【達成度 ○】

【国立大学法人京都大学 大学院人間・環境学研究科 相關環境学専攻】

固体高分子形燃料電池のカソード触媒の酸化還元反応は電極触媒とナフィオンの界面で起こるため、高活性な反応場を設計するためには電極・アイオノマー界面構造の理解が必要である。電極・ナフィオン界面の構造は電極の組成、イオノマー層厚み、熱処理の有無などによって変化することが報告され、その構造が電極の電気化学特性に影響を与えることが報告されている。しかし、燃料電池作動条件下での電極・アイオノマー界面の電子構造は完全に明らかになっておらず、界面構造解明のための情報が不足している。平成 29 年度では電場印加時における電極・アイオノマー界面の電子構造を明らかにするため、これまでに作製したオペランド軟 X 線吸収分光法用のセル（図 A-④-1-1）を用いて、オペランド軟 X 線吸収分光法（XAFS）を行い、Pt 電極表面に吸着したナフィオンのスルホ基の電子構造解析を行った。

Pt 電極はマグネトロンスパッタによりポリイミド上に蒸着することで作製した。作製した Pt/ポリイミド電極に対し、スピンドクターを用いることで 200 nm の膜厚のナフィオン膜を塗布した。膜厚はエリプソメトリーにより測定した。オペランド軟 X 線吸収分光測定にはこれまでに開発した図 A-④-1-1 に示すセルを用いた。作用極には作製した Pt/ポリイミド電極、対極には Pt 板、参照極にはダブルジャンクションの Ag/AgCl 電極、電解液には O₂ 飽和の 0.1 M HClO₄ 水溶液を用いた。セルを真空チャンバー内に設置し、S-K 吸収端の軟 X 線吸収分光測定を行った。測定は Spring-8 の BL27SU にて部分蛍光収量法により行った。

図 A-④-1-2 にオペランド軟 X 線吸収分光法用セルで測定したサイクリックボルタンメトリーの結果を示す。Pt 表面への水素の吸脱着に由来する電流と Pt 表面の酸化物の形成消滅に由来する電流が観測され、正常な電気化学測定が行えていることが確かめられた。図 A-④-1-2 中の矢印で示した電位において軟 X 線吸収分光測定を行った結果を図 A-④-1-3 に示す。2480.2 eV 付近にピークが観測され、貴な方向に電位を操作することによってピークの形状が変化していることがわかる。これは白金の表面状態によってナフィオンのスルホ基の電子状態が変化していることを示唆している。オペランド軟 X 線吸収分光法を用いることで、燃料電池作動条件下のナフィオンの電子状態を捉えることに成功した。

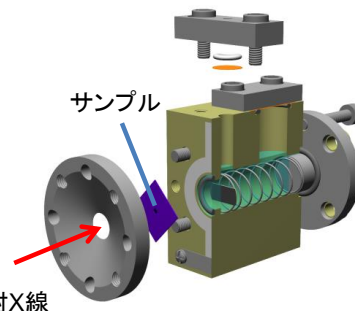


図 A-④-1-1 オペランド軟 X 線吸収分光法用セル

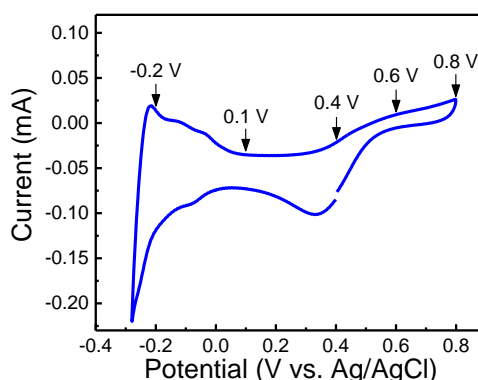


図 A-④-1-2 オペランド軟 X 線吸収分光法用セルでのサイクリックボルタンメトリーの結果

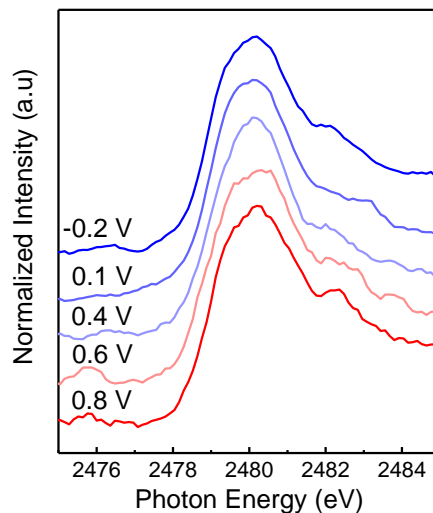


図 A-④-1-2 オペランド軟 X 線吸収分光測定の結果

A-⑤ 電極触媒電子状態推定技術開発

A-⑤-1 電極触媒電子状態推定技術開発 【達成度 ○】

【国立大学法人京都大学 大学院人間・環境学研究科 関連環境学専攻】

本テーマでは、動作条件下における触媒表面の電子状態を推定可能な技術を開発することを目的としている。A-①-2 で用いたセルを用いて Pt L_{III}, II-edge XANES を測定し、Pt の電子状態を代表する数値として Pt の 5d 軌道空孔数をパラメータとして用いた。

標準触媒である Pt/C (TEC10V30E, TKK) より調製した触媒インクを、GC 製の RDE 表面に塗布することでモデル電極を作製した。あるいは Pt を Pd/C 上に一原子層析出させた Pt-Pd/C をカソード触媒として RDE 電極表面に形成させた。電気化学セルは作用極に作製した電極、対極に GC、参照極に Ag/AgCl 電極、電解液に 0.1M HClO₄ を用いて構成した。Operando XANES 測定は、SPring-8 BL37XU において蛍光法により行った。

図 A-⑤-1-1, 2 に Pt/C の Pt L_{III}, II-edge XANES から計算した 5d 軌道空孔数を示す。いずれも電位の上昇に伴い空孔数の値は増加し、Pt から電子が失われており、酸化していく傾向が定量的に捉えられている。N₂ 飽和下、25 °C では電位走査範囲内において Pt の酸化があまり見られないのに対し、特に 0.9 V よりも高電位におい

て 5d 軌道空孔数の増加率が高いことがわかった。N₂ 飽和下 60 °C においても高電位で Pt が酸化しており、温度の効果が触媒に対して顕著に現れていると考えられる。

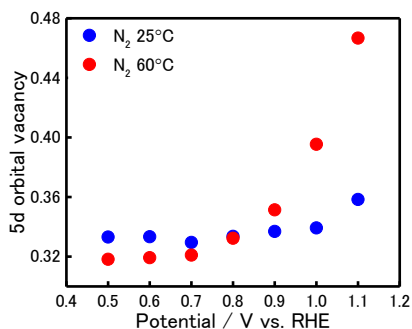


図 A-⑤-1-1 N₂ 飽和下の 5d 空孔数

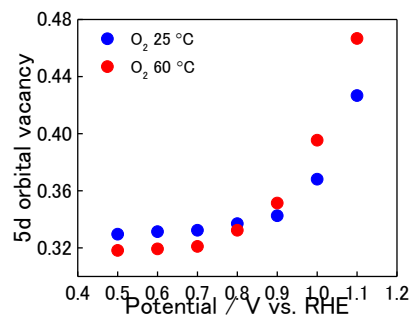


図 A-⑤-1-2 O₂ 飽和下の 5d 空孔数

次に 5d 空孔数と触媒上の酸素被覆率と関係を明らかにするため、酸素被覆率を別途求めた。まずサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行い、Pt への水素吸着電気量 (QH) を求め、Pt 酸化物還元ピーク面積から Pt 酸化物還元電気量 (Qo) を算出した。そして酸素被覆率 θ は、水素吸脱着サイトと Pt 酸化還元サイトが同一かつ、Pt と O が 1:1 で吸着すると仮定し、Q_o/Q_H により求めた。電位を共通項として被覆率と 5d 軌道空孔数をプロットすることで図 A-⑤-1-3 を得た。25°C と 60°C とともに 5d 軌道空孔数と被覆率には正の相関があることがわかる。また、被覆率が 1.0 以下の領域では 5d 軌道空孔数が被覆率に対して直線的に増加したが、その傾きは温度で異なっていた。これは同じ被覆率に対して異なる Pt の酸化状態が存在していることを意味しており、温度によって Pt 酸化物の形成状態が異なることが示唆された。以上の結果は、酸素還元反応に影響を及ぼす被覆率の計測に、本手法が有効であることを意味していると考えられる。

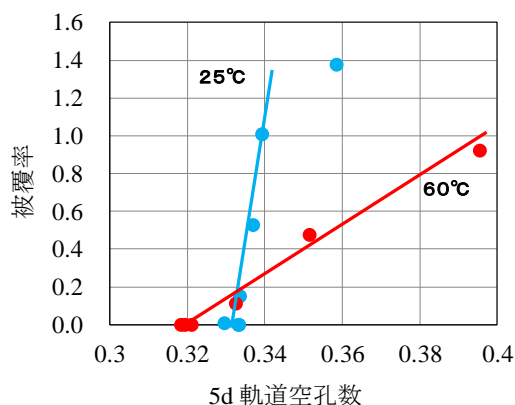
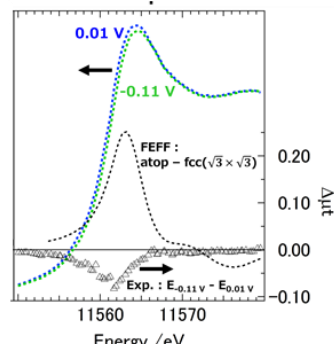


図 A-⑤-1-3 5d 空孔数と被覆率の関係

・XANESによるPt周辺の電子状態

電極触媒の電子状態と電位の関係を標準的なサンプルに対して調べることを目的に、Ptのベタ膜をSi基板上につけて、そのXANESを測定、理論計算結果と比較し、水素の吸着位置を特定することができることがわかった。図A-⑤-2-1に酸素と水酸基がついた場合の清浄なPtクラスターを基準にしたXANESの違いを示す。しかし、このベタ膜に対して、表面敏感にするには、入射角の微小な長セになど技術が必要である。表面種の同定などについて、引き続き解明することが必要である。

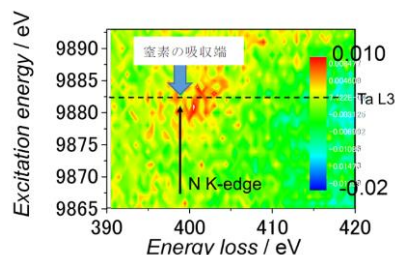


図A-⑤-2-1 水素吸着前後のPt L3XANESとその差スペクトルおよび理論計算

・多原子共鳴X線ラマン

(Multi Atom Resonance X-ray Raman) 法

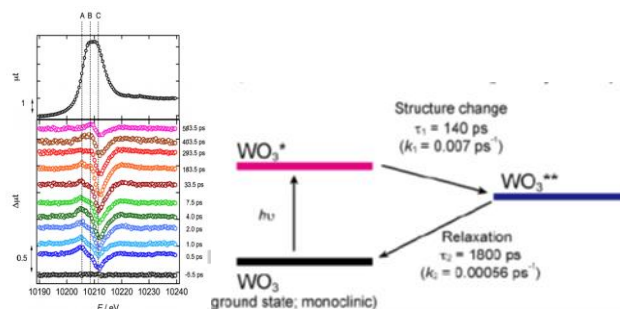
結合する2つの原子間の結合距離を選択的に抽出する方法として、新しく多原子共鳴X線ラマン法を開発する。これが実現することにより、Ptと直接結合した炭素や酸素の周辺構造を知ることができるようになる。まず初めに、Spring8 BL36XU ビームラインにおいて、発光分光スペクトルの測定をした。図A-⑤-2-2に示すように、Nの吸収端を観測し、TaL₃吸収端のところに強度の強いピークが現れた。このピークのロスエネルギーはN吸収端に対応する。これはMARX-RAMANの存在を示唆するが、測定時間として1スペクトル測定に数時間を要することから、実用化するためには更に高輝度な光源が必要であることがわかった。



図A-⑤-2-2 TaNのMARXRの測定結果

・電子移動とそれに伴う構造変化解析のための超高速XAFS法開発

炭素電極からPtナノ粒子への電子移動とそれに伴う骨格変化や吸着挙動の変化を調べることは、燃料電池触媒の機構解明にとって、最も基礎的で不可欠である。特に時間分解測定をすることで、各段階の反応速度係数を決定し、律速段階を決める上で重要である。我々は、X線自由電子レーザーを使い、最高fsの時間分解能をもつ超高速XAFSを開発



図A-⑤-2-3 WO₃の光吸収に伴う電子状態および構造変化

し、図A-⑤-2-3に示すように500fsで変化する電子移動過程を捉えた。Pt微粒子への電子移動を捉えることにも成功した。また、Ptナノ粒子への電子移動過程も測定することができた。しかし、その過程は遅く、大体1ns程度である。

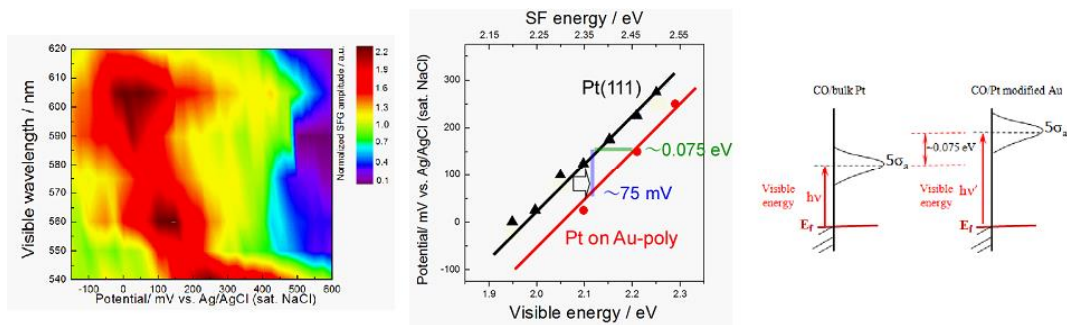
A-⑤-3 電極触媒電子状態推定技術開発 【達成度 △】

【国立研究開発法人 物質・材料研究機構】

燃料電池触媒の反応を詳細に理解するためには、実際に反応が進行しているその場においては表面反応種の挙動だけでなく、界面電子状態に関する情報も、電極触媒の特性を理解する上で不可欠なものとしてその重要性が指摘されている。このような状況に対して我々は、触媒表面上での酸素還元反応にともなう界面電子構造の電極電位に対する変化を調べ、酸素還元活性と界面電子構造との関係を実験室レベルで明らかにすることを目的とし、新たに界面電子状態を探るシステムの構築を行った。

平成29年度の研究では、引き続き二次的非線形光学分光法を電極/溶液界面へ適用させ、電極反応が起こっている溶液中で界面電子構造、分子構造の決定を二重共鳴和周波発生分光法(DR-SFG)分光システムを用いた。具体的にはCO分子を白金薄層電極上に吸着させ、吸着CO分子の伸縮振動をDR-SFG法で測定した。これまで同様、白金薄層電極においても入射光波長と電極電位との間に1V/eVの直線関係、すなわちフェルミ準位が、SFGの増強に関与していることが分かった(図A-⑤-3-①(左))。しかし、1V/eVの直線のシフトが観測された(図A-⑤-3-①(中))。つまりこのことは、(図A-⑤-3-①(右)のように吸着COの σ_a 軌道のエネルギー準位がシフトしていることを意味している。現時点では、この σ_a 軌道のエネルギー準位のシフトは基板である白金薄層電極の電子準位(d-バンド)のシフトに由来するものと考えており、現在白金薄層電極のd-バンドの理論計算を行っており、本手法の有用性を明らかにしていく。

今後は、さらに別途、酸素還元反応進行下で電子状態を調べることが可能な光第二高調波発生分光法を白金電極に適用し、酸素分子の吸着および反応による電子状態の変化を調べ、触媒活性との関係を明らかにしていく。



図A-②-2-2 (左) 白金薄層-吸着CO電極で得られたDR-SFG強度の可視光波長vs電位の強度マッピング図(中) 白金単結晶および白金薄層電極で得られた、入射可視光エネルギーvs電極電位の関係(右) 白金単結晶および白金薄層電極での吸着CO σ_a 軌道のエネルギー準位

A-⑥ 電極触媒活性発現要因解明

A-⑥-1 各種解析技術を活用した電極触媒活性発現機構の解析 【達成度 ○】

【技術研究組合FC-Cubic】

電極反応の速度は、中間体の電極上への吸着電位と、その吸着状態から最終生成物を生成する電気化学反応の速度により決まる。吸着電位と反応速度定数を求める手法として、電極電位を制御できる有効遮蔽媒質法 (constant- μ ESM法) を用い、反応座標を制御しながら第一原理分子動力学計算を行う方法を開発し、電位を制御しない場合には予期されない反応経路となる場合も計算が可能となった。

この方法を用いて、白金電極表面の酸素吸着種の酸素還元反応の平衡電位と活性化エネルギーを求め、バトラー・フォルマー式と拡散方程式からCVやLSV曲線を求め、実験結果と比較した。さらに、速度定数の前指数因子を遷移状態理論から求め、これまでは0.5と仮定していた対称因子をconstant- μ ESM法により電位を変えて得た電極反応のエネルギープロファイルから計算する方法を開発した。

今後はステップ面を含む白金表面など実触媒の白金粒子表面を考慮した系で速度式のパラメーターを計算し、触媒層中での物質移動特性を考慮したCVやLSV曲線のシミュレーションを行い、実測値と比較し活性発現機構の微視的解明を進める。

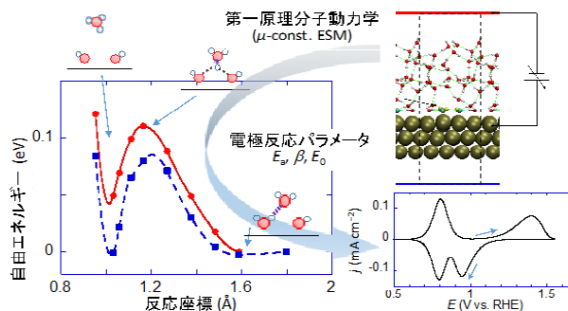


図 A-⑥-1-1 白金表面系のスナップショットと OH 還元反応の自由エネルギープロファイル

A-⑧ 複数の活性点が混在する複合電極触媒の設計基盤技術の確立

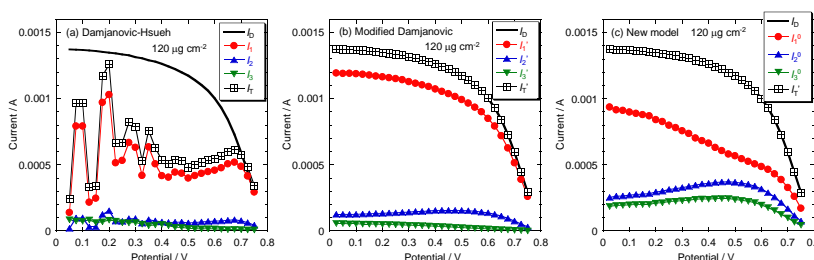
A-⑧-1 複数の活性点が混在する複合電極触媒の設計基盤技術の確立 【達成度 ○】

【国立大学法人 東京工業大学】

(a) k_1/k_2 共存系触媒層の解析

酸素の4電子還元速度定数 k_1 、2電子還元速度定数 k_2 、および過酸化水素の2電子還元速度定数 k_3 が共存する酸素還元反応について、 k_1 、 k_2 、 k_3 、およびそれぞれに対応する反応電流 I_1 、 I_2 、 I_3 を、回転リングディスク電極 (RRDE) ボルタンメトリーによって定量的に解析できる、新しい手法を開発した。従来の Damjanovic-Hsueh 法では、解析に回転数依存性を用いるため、得られる結果のノイズが大きいことが問題であった (図 A-⑧-1 a)。そこで、 k_3 を別途実験で求め、

さらに本研究で新たに導出した方程式を用いた解析を行うことにより、ノイズの大幅な低減に成功した (図 A-⑧-1 b)。さらに疑似4電子還元を考慮した新しい反応モデルを用いて、触媒塗布量依存性の解析に基づく補正を取り



図A-⑧-1 Fe/N/C系カソード触媒 ($120 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) の反応電流の内訳。

入れることにより、酸素の4電子還元の過大評価の解消に成功した (図 A-⑧-1 c)。

(b) k_3 促進モデル触媒作製法の確立

k_3 促進モデル触媒の作製法の確立を目的として、Fe に窒素が配位した FeN_x 構造を有するモデル触媒化合物を複数設計し、一部の合成を完了した。今後電気化学評価を実施する。

(c) k_2/k_3 共存系触媒層の解析

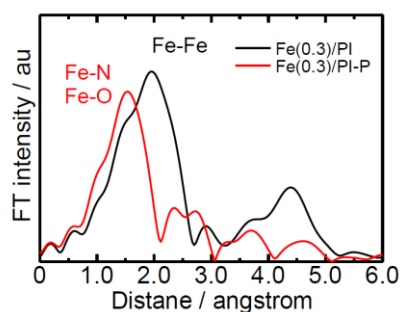
平成30年度に着手する計画である。

A-⑧-2 セル評価・解析手法の確立のためのカーボン系複合電極触媒の作製

【達成度 ○】 【国立大学法人 東京工業大学】

カーボン系複合系電極触媒の MEA 化法や評価手法に関する知見を蓄積することを目的として、平成29年度までにカーボン系カソード触媒を、日本自動車研究所に合計6g提供した。非白金触媒として世界最高レベルの I-V 特性を複数回フィードバックとして受け取った。

また、耐久性評価プロトコルの確立、および劣化要因の特定に繋げるために、触媒作製法の改良に取り組んだ。具体的には、磁石精製により触媒活性に寄与すると考えられる FeN_x 構造の割合が増加した触媒を作製することに成功した (図 A-⑧-2)。



図A-⑧-2 磁石精製前 ($\text{Fe}(0.3)/\text{PI}$) と後 ($\text{Fe}(0.3)/\text{PI-P}$) の EXAFS フーリエ変換スペクトル (日産アークによる測定)

B-① 電解質材料設計基盤技術確立 (サブテーマ全体) 【達成度 △】

【技術研究組合FC-Cubic】

高性能・高耐久な電解質材料の設計指針を提示するために、実使用条件での性能や耐久性を高い確度で評価する技術、電解質膜や触媒層アイオノマーの構造などの設計因子をnmサイズの単一分子レベルから μm サイズの構造体レベルの範囲で網羅的に解析する技術、そしてそれらの関係をつなぎ性能発現機構を解明する技術が必要であり、複数の事業者が各自の持つ高度な要素技術やノウハウの融合、相互補完して進めてきた。平成27年度は、実施計画の策定にあたり、全体の研究開発構想を示し、各事業者の実施内容を調整しこれまでに開発した解析技術やそれによって得られた知見を最大限有効活用し、成果の最大化・効率化を図るため、進捗状況や成果を随時把握し、より効果的な研究開発の方向性、事業者間の協調・連携を推進した。平成28年度は、電解質膜特性、アイオノマー特性に関して特性要因図の策定を各事業者と連携して進め、各課題がそれぞれの特性の解析にどう寄与するかを、より明確にし、それぞれの課題の相互の関係性を再確認すると同時に、それぞれの課題の優先順位も認識して課題の進め方に反映させた。

予算削減に伴う平成29年度の実施計画の見直しもこの特性要因図を活用し、技術進捗状況、課題達成の難易度、目標達成した場合の効果等を各事業者と共有化して進め、実施内容について課題の整理、統合を進め事業の推進を図った。

これらの取組みにより、分子量と分散度を制御したジブロック、トリブロックモデル電解質の系統的な合成技術、シンクロトロンSAXSによるマイクロ相分離構造の解析技術、粗視化モデルによる電解質膜内の水チャンネルネットワーク解析等の電解質材料の主要設計因子の解析技術を開発した。電解質の機能発現・劣化機構解明のための解析技術として過酸化水素暴露試験法、ナノインデーションによる局所的な機械特性の測定手法、劣化モデル構築による劣化時のプロトン電導の解析手法等の解析技術の開発を進めた。平成29年度末には、開発した解析手法を実際の試料に適用、検討することにより電解質材料特性の発現メカニズム、劣化メカニズムの解析技術を確立するための課題を明らかにし、研究開発の方向性を示すという中間目標を達成する見込みである。

B-① 電解質特性評価技術開発

B-①-1 電解質特性評価技術開発

【技術研究組合FC-Cubic】

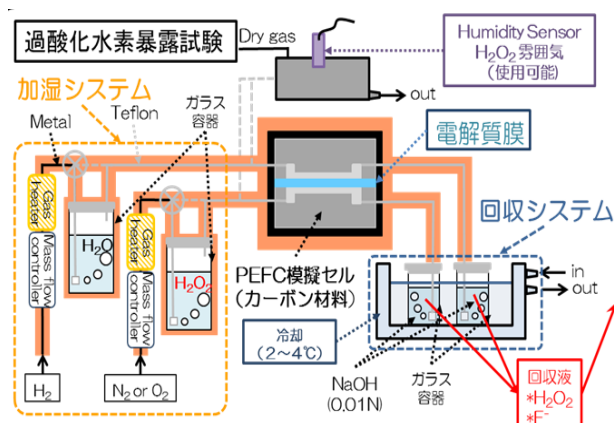
本実施項目では運転環境に対応した電解質材料の物質輸送性や耐久性といった材料特性を評価する技術開発を行う。

・触媒層プロトン輸送抵抗評価技術開発 【達成度 ○】

n A以下の微小なイオン電流を測定するため、2台のソースメジャーユニットを用い、バイアス電圧の交流印加方式の適を検討した。小型環境試験器中で振幅50 mV、周期0.5 Hzで測定した触媒層試料の電子およびイオン電流はピーク値で後者が2桁小さい値となり、試行した装置構成での測定が可能であることを確認した。今後は回路構成の変更などでノイズを低減し測定手法の確立を図る。

・電解質膜劣化評価技術開発 【達成度 ○】

電解質膜の化学的劣化機構を検討するため、過酸化水素曝露試験装置を製作した。図B-①-1-1に示すように膜の両側に組成の異なる加湿反応ガスを供給可能であり、反応セルは過酸化水素による化学的劣化と電解質膜の膨潤変形をもたらす機械的影響を検討するためリブチャンネル構造とした。反応ガス組成が安定に維持できる運転条件を検討し、現状では反応セル温度80～100℃、露点温度が最高70℃で反応ガス中の過酸化水素濃度および露点温度を維持した試験



図B-①-1-1 過酸化水素曝露試験装置構成

が可能である。これまでに72時間の曝露試験を行い、回収液中のフッ化物イオン濃度をイオンクロで定量し、セル温度に伴うフッ化物イオンの放出速度の増加を確認したが、電解質膜の劣化は認められなかったことから、300時間の曝露試験を実施した。

曝露試験による電解質膜の化学構造変化の分析手法として顕微ラマン散乱の適用可能性を検討した。以前に実施した120℃での過酸化水素曝露試験後の鉄イオン交換ナフィオン膜の分析では、主鎖のC-F伸縮振動のピークに対する側鎖のS-O伸縮振動ピークの相対強度が未処理のナフィオン膜と比較して低下しており、化学的劣化に伴う側鎖の脱離の進行が顕微ラマン散乱で測定可能なことを確認した。

B-① 電解質特性評価技術開発

B-①-2 モデル電解質（膜、アイオノマー）を用いた物質輸送性・耐久性評価技術

【達成度 ○】

【学校法人 上智学院】

・モデル電解質（膜、アイオノマー）を用いた物質輸送性・耐久性評価技術

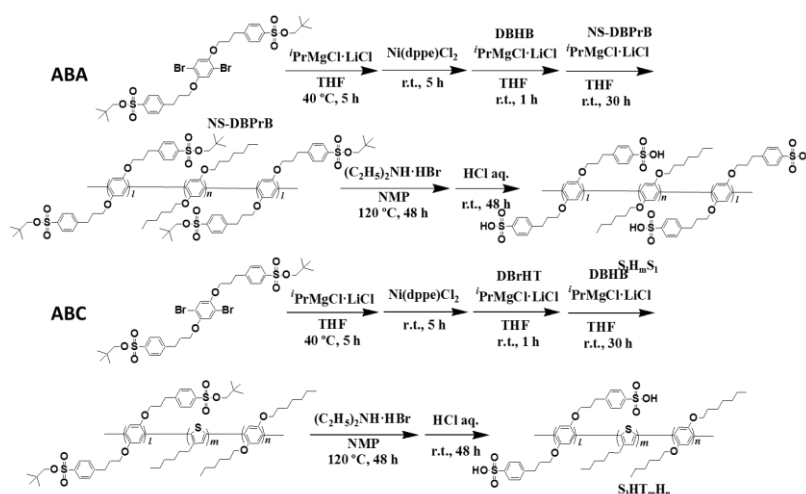
物質輸送性評価技術の高度化、および化学構造と物質輸送性の関連性の解析を中間目標として、分子量と分散度を制御可能な合成手法をもとに、酸強度（酸、強酸、超強酸）、IEC、親水・疎水組成、分子量等の化学構造因子を適宜調整したジブロック・トリブロック型のモデル電解質を用い、化学構造（一次構造）と物質輸送性または耐久性の関係を系統的に調査してきた。これらの検討

は、化学構造に対する電解質特性または耐久性の相関図を完成させるとともに、特性評価技術の検証、高度化につながる。

市販電解質材料であるフッ素系電解質材料であるマルチブロック共重合体より、分子量と分散度を制御した一連のブロック共重合体の合成に成功した。

一つの親水部と一つの疎水部ブロックのみからなるジブロック共重合体から始まり、現在では図B-①-2-1と表B-①-2-1に示した三成分系のABCトリブロック共重合体まで合成が可能になった。これらの共重合体は、分子量制御が可能であるため明瞭なマイクロ相分離構造を発現し、次項目で必要とされる高い物質輸送異方性を有するモデル電解質として使用することが可能になった。

これらのモデル電解質は、従来の高分子では得られなかった単一構造体に近く、これを利用して、劣化評価を行えば、定量的、に劣化状態を評価することが可能になり、さらに劣化位置の明瞭化も可能になるため、劣化評価技術の高度化につながる。



図B-①-2-1 ABAとABCトリブロック共重合体の合成法

表B-①-2-1 ABAとABCトリブロック共重合

Sample	<i>l</i> : <i>m</i> : <i>n</i>	M_n^a / g mol ⁻¹	M_w^a / g mol ⁻¹	M_w/M_n	IEC ^b / meq g ⁻¹
S _l H _m S _n	14:143:16	4.47 × 10 ⁴	5.90 × 10 ⁴	1.32	1.68
H _l S _m H _n	82:44:112	6.32 × 10 ⁴	8.22 × 10 ⁴	1.30	1.89
S _l HT _m H _n	35 : 61 : 33	1.64 × 10 ⁴	2.97 × 10 ⁴	1.81	1.82
S _l H _m HT _n	12 : 56 : 110	1.32 × 10 ⁴	1.50 × 10 ⁴	1.14	0.50

^a Determined by GPC and ¹H NMR. ^b Determined by elemental analysis.

B-② 電解質物性計測・解析技術開発

B-②-1 電解質物性計測・解析技術開発

【技術研究組合FC-Cubic】

・アイオノマー薄膜ガス透過性計測・解析技術開発 【達成度 △】

触媒層中のアイオノマーにおいては、担体を被覆している厚さ数nmのアイオノマーの構造および物質輸送特性が10 μ mのオーダーの厚さの電解質膜とは大きく異なる可能性があることから、モデル系として平坦基板上の薄膜を用い、プロトン伝導度および酸素透過度の計測技術を開発した。酸素ガス透過度については電気化学的計測技術の開発を行い、ナフィオン膜を白金電極に貼り付けて行った3電極法の測定では妥当な結果を得たが、スピコート薄膜への適用が難しいことから、微小電極の採用を含め電極構造の改良を進めている。

・電解質膜力学物性解析技術開発 【達成度 ○】

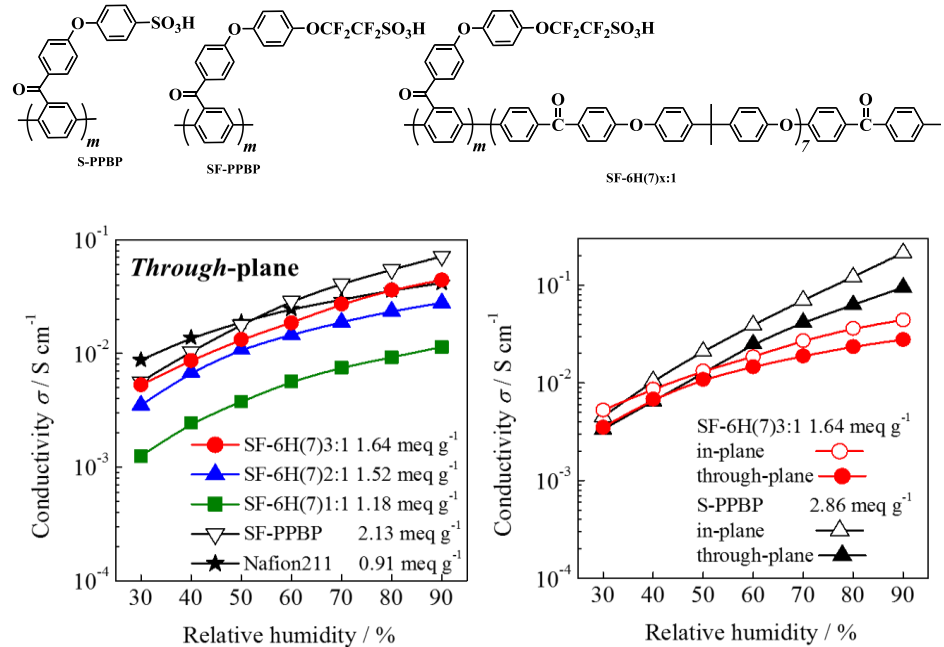
電解質膜の化学的劣化に伴う微視的な力学物性の変化と機械的劣化の関係を把握する目的で、原子間力顕微鏡（AFM）観察およびナノインデンテーションによる電解質膜の局所的粘弾性測定法を検討した。72時間曝露試験後のナフィオン膜では、AFM観察から求めた貯蔵弾性率が未使用膜よりも増加し、断面では弾性率の高い領域が網目状に広がった様子が明瞭になっており、温度による相分離構造の変化が起きたものと推測される。ナノインデンテーションについては、圧子形状や押し込み深さの影響を検討し、温度依存性が動的粘弾性測定（DMA）の結果を再現することを確認したうえで、曝露試験後のナフィオン膜のリブ部とチャンネル部の局所的粘弾性を比較したが、相違は認められなかったことから、長時間の曝露試験を実施し分析手法の適用可能性を検討する。

高い物質輸送異方性を有するモデル電解質を構築することを中間目標として、NMR 装置や膜厚方向の導電率測定装置等を用い、標準物質として物質輸送の異方性が高いモデル電解質を提供することで、物質輸送異方性の測定の高精度化を図った。また、異方性発現のメカニズムを解明することで、電解質材料の設計因子とその感度を提示している。

プロトン伝導性の異方性解析技術として、Scribner 社の膜抵抗測定システム MTS740 を利用して、膜厚方向のプロトン伝導性の湿度依存性について調査した。モデル電解質膜としてナフィオン NR211 膜、S-PPBP 膜、SF-PPBP 膜、SF-6H(7)膜を用いて、80°C、30-90%RH 下におけるプロトン伝導性を測定した。

図B-②-2-1にあるようにどちらの膜においても、相対湿度が低下するに従い、そのプロトン伝導性が低下する傾向を示した。いずれも湿度依存性の傾向は同等であり、相対湿度低下による急激な導電率の低下は観察されない。導電率の異方性は顕著に現れておらず、高加湿下で膜面方向の導電率が高くなった。

これは、加湿下における異方膨潤性に起因しており、膜厚方向の膨潤率の方が膜面方向より大きいので、結果として酸密度が低下して、導電率の低下をまねいたと考えられる。このように膜厚方向では、含水率に応じて著しく膜厚が変化するため、初期膜厚で導電率を算出すると、図のように温度に対する傾向に差異が生じると推察される。



図B-②-2-1 モデル電解質の膜厚方向の導電率と異方導電性

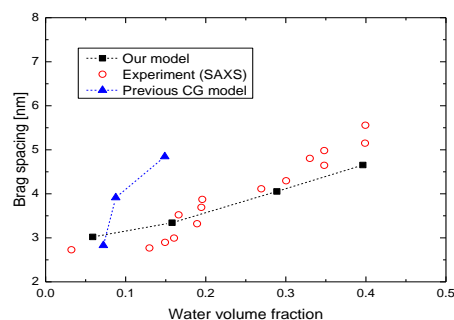
水の拡散の異方性解析技術を評価するために、NMR 装置、拡散プローブ、イメージングプローブを導入した。イメージングプローブにより、x、y、z 方向の拡散係数の測定を可能になり、水輸送に関してもプロトン伝導性と同様に異方性の優位性、制御方法等の検討が可能になった。

実施項目-1 粗視化法による電解質膜内水チャンネル構造評価シミュレータの構築

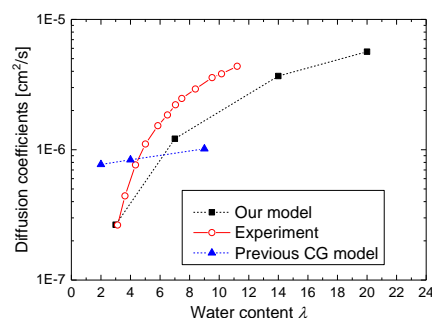
本課題では粗視化分子動力学シミュレーションを用いてより大規模（数十～百 nm 程度）の電解質膜内部の水チャンネル構造を解析できるシミュレータを構築する。このシミュレータはプロトン伝導特性と強い相関がある水チャンネルの構造特性に関して実験結果との直接的な比較が可能となり、より現実的な膜内水チャンネル構造や伝導特性の知見が得られる。中間期までの成果として、アイオノマーおよび水の粗視化モデルを自由エネルギーの観点から独自に構築し、ナフィオン膜内における水チャンネル構造特性および水輸送特性について解析を行った。水チャンネル構造に関して各含水率における静的構造因子から算出した **Brag spacing** の結果を図 B-②-3-1 に示す。いずれの含水率においても特徴的な周期構造を有する水チャンネル構造のピーク（アイオノマーピーク）が示され、中性子散乱実験の結果とも良く一致していることが確認できた。さらに、含水率増加に伴い、ピーク位置が大きい構造側へシフトする傾向も実験結果と良く一致しており、従来の粗視化モデルと比較しても大きく改善し、ナフィオン膜内における水チャンネル構造を定量的に再現できていることが確認できた。また、本モデルを用いて、水の輸送特性についても評価を行った。図 B-②-3-2 に水の拡散係数を示す。本結果より、実験値を過小評価しているものの、含水率依存性の傾向はよく一致しており、従来の粗視化モデルから大幅に改善することができた。今後、同様の計算を炭化水素系電解質膜でも行い、種々の電解質膜に対応した汎用性の高いシミュレータの構築を目指す。

実施項目-2 分子動力学法および散逸粒子動力学法による電解質膜機械的特性評価シミュレータの構築

前 NEDO プロにおいて構築した分子動力学法による電解質膜内プロトン輸送特性評価シミュレータを改良し、電解質膜に加えた圧力と膜のひずみ量の関係性を評価することにより電解質膜の機械的特性を評価できるシミュレータを構築する。その後、より大規模（数十～百 nm 程度）な系での機械的特性を求めるため、粗視化法によるシミュレータを構築する。粒子間相互作用を特定するパラメータは基本的に B-②-3 実施項目-1 で構築されたものを用い、本シミュレータにより得られた機械的特性について技術研究組合 F C-C u b i c において実施する実験結果との比較を行い、計算の妥当性を検証するとともに、シミュレータの改善を行う。中間期までの成果として、分子動力学シミュレーションによって得られた圧力-ひずみ線図で高圧の際に線形関係が失われる原因を解析し、この原因が高分子電解質膜内部の水クラスターの特性が高圧時に変化することによる可能性が高いことを突き止めた。また、より高い精度で機械的特性を計測できる計算系の構築を行い、引っ張り試験だけでなく、剪断や圧縮に対する計測も可能とした。今後は粗視化モデルを用いて大規模系（数十 nm）での機械的特性を求める手法の構築を目指す。



図B-②-3-1 アイオノマーピークの実験値との比較



図B-②-3-2 水の拡散係数における静的構造因子の含水率依存性

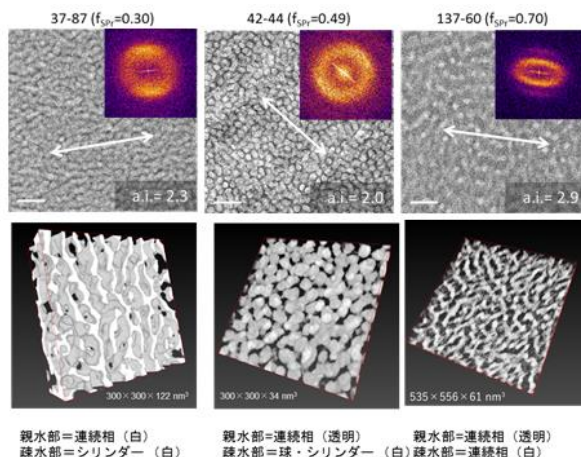
B-③ 電解質状態・構造解析技術開発

B-③-1 アイオノマー構造・分子間相互作用の階層横断的解析技術開発 【達成度 ○】

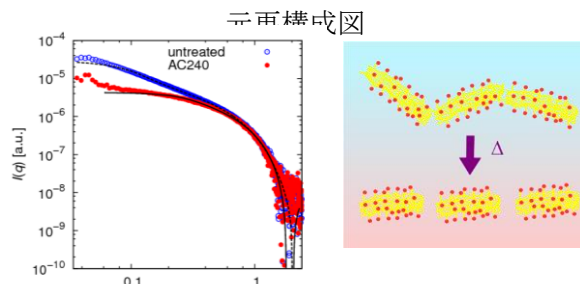
【技術研究組合FC-Cubic】

電解質膜および触媒層のアイオノマーの物質輸送特性の支配因子の解明には、nmスケールのミクロ相分離構造の把握とその発現機構の理解が必要であることから、電解質膜だけではなく極性溶媒中の分散状態も対象とし、透過電子顕微鏡を主な手法として構造解析を行っている。電解質膜については、炭化水素系ジブロックアイオノマー膜を酢酸鉛染色してコントラストの向上と電子線損傷の抑制を図り、電子線トモグラフィーによりミクロ相分離の3次元構造を可視化し、疎水部と親水部の重合度や溶媒の種類が相分離構造やその異方性に与える影響を検討した。図B-③-1-1にその例を示すが、図の上の2つの数字は親水部と疎水部の重合度である。異方性の指標(a.i.)の値は親水部の比率(f_{Spr})よりも分子量に比例し大きくなる傾向を示した。

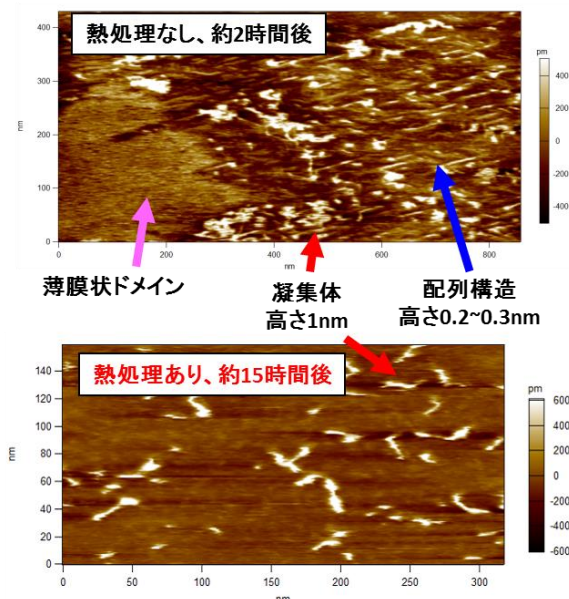
分散液中の粒子の構造については、極低温での急速凍結により氷晶の形成を抑制したCryo-TEM方法と、窒化ケイ素薄膜を窓材とした溶液セルで観察するin-situ-TEM方法の適用可能性を検討し、両法によりナフィオン粒子の観察が可能であることを確認した。また、高温オートクレーブ処理後のフッ素化スルホン酸アイオノマー分散液のサイズ排除クロマトグラフィーによる分子量変化と、小角X線散乱(SAXS)による粒子形状と分散粒子の規則構造の変化から、熱処理によって連結していた粒子が円筒状の単分子鎖に分散したと考えられた(図B-③-1-2)。さらに処理前後の分散液からのHOPG基板上へのナフィオン粒子の付着過程をAFMにより長時間観察したところ(図B-③-1-3)、熱処理前の分散液では厚さサブnmの規則構造から始まり密な付着膜が形成されたが、熱処理後の分散液では円筒状粒子がそのまま付着し、時間が経っても一様な付着膜は形成されなかった。この結果は触媒インク中でのアイオノマーと触媒粒子との相互作用が熱処理で変化し、触媒層中のアイオノマーの被覆状態が変化することを示唆している。



図B-③-1-1 親水部と疎水部の重合度の異なるジブロックアイオノマー膜のTEM観察結果(上)TEM像とフーリエ変換。矢印は疎水部の配向した方向(下)電子線トモグラフィーの3次元構造図



図B-③-1-2 低濃度ナフィオン分散液のSAXS プロファイルとフィッティングモデル



図B-③-1-3 HOPG 基板上への分散液からのナフィオンの付着過程のAFM観察

B-③-1-1 電解質状態・構造解析技術開発 【達成度 ○】

(再委託) 【国立大学法人 茨城大学】

軽元素（水）に対して高い感度をもつ中性子小角散乱法を用いて、触媒層におけるイオノマーのマイクロ構造と水分分布の解析するために斜入射中性子小角散乱法を開発した。アイオノマーの分子サイズに対応する数 nm レベルから数百 nm レベルのマイクロ相分離構造を解析するため、大強度陽子加速器（J-PARC）の茨城県構造解析装置（i-MATERIA）において、飛行時間型斜入射中性子小角散乱（TOF-GISANS）を開発した。また電解質膜の膜厚方向のマイクロ相分離構造の連結性、配向性を決定するために立体小角散乱法をラボ X 線装置に開発した。

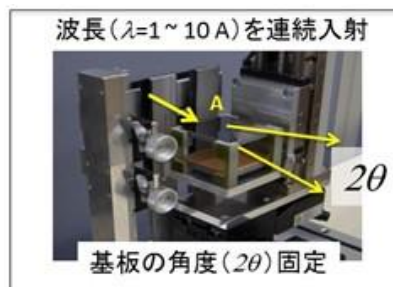


図 B-③-1-1-1 中性子斜入射散乱用の大気環境容器

平成 27 年度においては i-MATERIA に、斜入射散乱用の大気環境容器（図 B-③-1-1-1）と、飛行時間イベントデータを反射率として解析するためのソフトウェアを開発した。またシリコン基板上に白金をスパッタ蒸着法で成膜し、ナフィオンアイオノマーをスピコート法にて積層した試料（1）について、加湿前、加湿後のデータ解析を実施したところ、加湿時のナフィオン層の厚み、含水率の評価が可能となった。また、ナフィオン層と白金層の間に軽水層が 0.3 nm の厚みで存在することが確認した。またナフィオン層は大気側に向かって次第に乾燥することも確認できた。平成 28 年度は、実触媒に近い模擬触媒層の構造解析を目指し、シリコン基板上にアークプラズマ法で白金微粒子をドット状に担持し、スピコート法でナフィオンアイオノマーを積層して模擬触媒試料（2）を作成した。加湿前、加湿後のデータ解析を実施したところ、白金層の下層が高密度、上層が低密度で積層されており、加湿後は一部のナフィオンが白金上層に貫入する。平成 29 年度は試料雰囲気温度・湿度を制御し、上記 2 タイプの模擬触媒層について加湿前、加湿後の計測を実施した（図 B-③-1-1-3, 図 B-③-1-1-3）。また海外研究施設（オーストラリア原子力科学技術機構（ANSTO）など）の中性子反射率計（Platypus）の利用も開始し研究の加速を試みている。

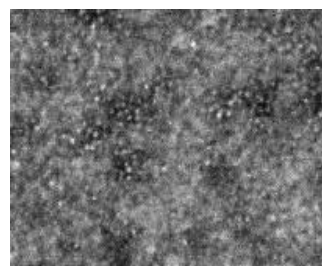


図 B-③-1-1-2 FE-SEM 観察の結果

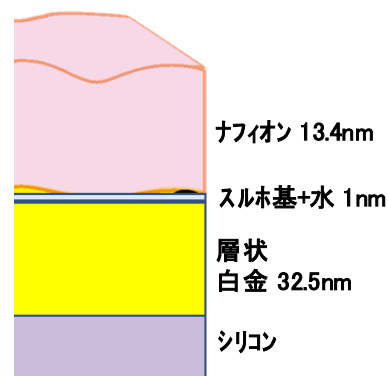


図 B-③-1-1-3 試料（1）の加湿時 構造模式図

その結果、白金層近傍のスルホン酸基の配位等の詳細な構造情報が決定できると期待する。中間評価以降は、完成した計測手法を駆使して、より実触媒に近い模擬触媒層の観察を実施すべく炭素基板上に更に微粒子化した白金を担持した試料を調整し構造解析を推進する。最終目標（平成 31 年度）に向けては、炭化水素系の新材料に展開する。

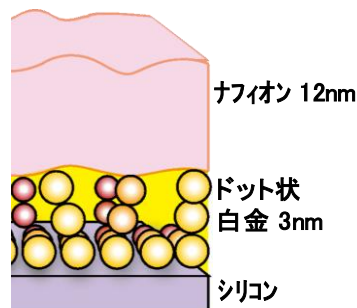


図 B-③-1-1-4 試料（2）の加湿時 構造模式図

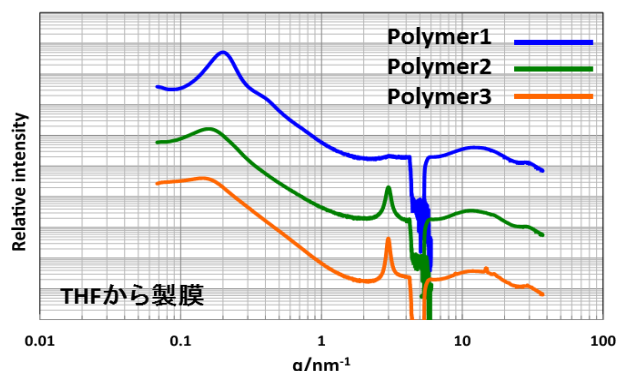
・高次構造解析技術

シンクロトロン SAXS を用いた系統的な高次構造解析技術が構築でき、現在は市販のフッ素系電解質膜とモデル電解質膜を用いて、化学構造と高次構造の関係を解析している。

・高次構造形成過程の解析

膜形成の溶媒種、温度、湿度、基板種、さらには加熱など後処理により高次構造またはその配向性が変化する動的な形成過程を明らかにするために、外的条件を変化させ、シンクロトロン SAXS を用いて形成過程の解析を行った。

図B-③-3-1のように、キャスト溶媒をテトラヒドロフラン (THF) にした時は、疎水性ブロックの結晶による回折が観察されたが、マイクロ相分離構造による回折は観察されなかった。一方、ジメチルスルホキシド (DMSO) をキャスト溶媒とした時は、疎水性ブロックの結晶とマイクロ相分離構造による回折が観察された。その結果、モデル電解質の疎水性ブロックの結晶性は高く、キャスト溶媒の影響を受けないこと、またマイクロ相分離構造はキャスト溶媒の誘電率や揮発性に大きく影響されることが分かった。キャスト溶媒影響は、その後の熱処理、溶媒蒸気、水浸漬などの処理ではほとんど変化せず、THF をキャスト溶媒とした場合、マイクロ相分離構造の形成は見られないことが分かった。



図B-③-3-1 THF 溶媒から成膜したジブロック共重合体膜の SAXS プロファイル

Polymer1: S/H=137mer/60mer (Mn: 105 kDa, PDI 1.22)
 Polymer2: S/H=42mer/44mer (Mn: 39.3 kDa, PDI 1.34)
 Polymer3: S/H=47mer/124mer (Mn: 64.7 kDa, PDI 1.61)

・アイオノマー分散・高次構造の解析

アイオノマーの触媒インク中での分散、凝集状態を解析するために、系統的に分子量と親水・疎水性比率の異なるモデルアイオノマー S_mH_n を用いて溶媒中の分散挙動を動的な光散乱測定により解析した。アイオノマーの総分子量に対して、いずれの溶媒においても流体力学的直径に総分子量の依存性が見られない。むしろ親水性ブロックの比率の影響が強く、親水性ブロックの比率が高くなるにつれて、流体力学的直径が小さくなる傾向を示した。溶媒種による差は見られず、水中、THF 中でも同様の傾向を示した。このことから、親水・疎水の斥力が粒径形成に関与していることが明らかとなった。また、系統的な評価により、流体力学的直径は、ブロック比率により 100-300nm の範囲で制御できることが分かった。

B-③-3 超高感度界面振動分光法によるアイオノマーの動的挙動追跡 【達成度 △】

【国立大学法人 北海道大学大学院地球環境科学研究院物質機能科学部門】

振動和周波発生 (VSFG) 分光法は、界面に配向吸着した分子の振動スペクトルをサブモノレイヤーの感度で計測可能な二次非線形振動分光法であり、これまで、Pt 薄膜表面上のフルオロカーボン系アイオノマー極薄膜の最深部に存在する分子がスルホ基をPt表面に向けて配向していることを唯一実証することができた手法である (YAGI et al., J. PHYS. CHEM. C (2014))。実際、全反射赤外吸収分光 (ATR-IRAS) や表面増強赤外分光 (SEIRAS) 法などでも様々な計測解析と組合せ、モデルとして同様のアイオノマー吸着構造を提案している論文はあるが、赤外分光法は界面選択的ではなく、分厚いアイオノマー膜の平均情報を得ているだけであり、分子配置を厳密に議論するには至っていない。また、SEIRAS を用いたアイオノマー極薄膜の in-situ 測定では、負電位側で予想されていたスルホ基の脱離が観測されておらず、実際にアイオノマーのスルホ基が吸着したままなのか、あるいは界面種に対する感度不足で計測できていないのか不明な状態である。したがって、本課題ではPt表面に吸着しているアイオノマーの動的挙動を確実に計測できる電気化学VSFG分光計の確立を実現する。さらに、カーボンまたはグラフェン積層表面上でのアイオノマーの配向状態やその電位応答性についてもVSFG計測により明らかにする。

平成28年度は、アイオノマー側鎖の吸脱着挙動を分光学的に計測すると同時に、電気化学的にも評価できるようにするため、Pt(111)単結晶電極を用いた計測を開始し、VSFGと電気化学を同時に計測するための分光電気化学セルの設計を行った。現在、アイオノマーとしてもっとも一般的なナフィオン薄膜をPt(111)電極表面に各種手法で構築した際の電気化学挙動の違いについて、膜厚を変えながら確認している。図B-③-3-1に示すとおり、ナフィオン側鎖末端のスルホ基が吸脱着することで現れると考えられてきた擬似電気容量ピークが膜厚減少に伴い、小さくなっており、VSFGで確認した表面配向スルホ基の数が飽和する膜厚5nm以上でもこの電流ピークが増大することを確認した。これは、この電流応答がスルホ基の吸脱着だけに帰属されるのではなく、膜全体のスルホ基の配向が逐次的に引き起こす誘電率変化の相転移的応答である可能性を示唆しており、雪崩的に起こる相転移が酸素雰囲気下でも起こるか否かを電気化学測定以外でも評価し、多結晶やナノ粒子表面での現象へと対象を広げて行く必要がある。さらに膜厚が酸素還元性能に及ぼす影響についても、回転リングPt(111)ディスク電極を用いた電気化学計測を実施し、極薄膜領域の影響が大きいことを見出している。これらの知見は、今後、炭化水素系高分子など他のアイオノマーで表面を被覆するための重要な知見になると考えられる。

一方、テラヘルツ (THz) ラマン計測については、A-②-4でも述べたとおり、高分子のような大きな分子の分子間相互作用を計測できる可能性がある。アイオノマーが燃料電池作動中に担体・触媒表面と、あるいはアイオノマー分子間で相互作用するか否かは未解明であり、本手法はこの理解の促進に有効であると考えている。今年度中に見極めたい。

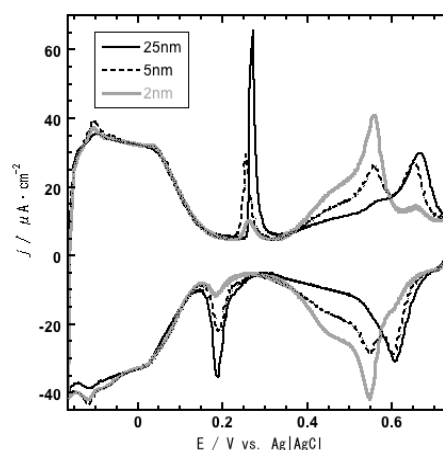


図 B-③-3-1 Pt(111)単結晶表面に種々の膜厚でナフィオンを被覆した電極の0.1 M 過塩素酸水溶液中のサイクリックボルタモグラム。電位掃引速度: 50 mV s⁻¹

B-③-4 触媒インク製造時におけるアイオノマー／担持カーボン界面およびアイオノマー／白金担持界面形成過程の構造的・量的解析技術開発 【達成度 ○】

【国立研究開発法人 物質・材料研究機構】

触媒インク製造時におけるアイオノマー／担持カーボン界面およびアイオノマー／白金触媒界面の形成過程を構造的・量的にその場評価する技術を確認し、触媒インクの製造条件と微視的構造、さらには性能の相関を見出すことによって、高性能な触媒インクを製造するための最適条件（アイオノマー分子構造・各成分濃度・温度・配合順序）を提案することを目標として、平成 29 年度より研究を開始した。

まず、平滑な担持カーボンおよび白金触媒表面にさまざまな条件（温度制御条件でアイオノマーを系に導入する）でアイオノマーを吸着させ、その挙動を原子間力顕微鏡によってマルチスケールで実時間観察する実験系を確立するために、アイオノマー吸着挙動を走査型プローブ顕微鏡によってその場観察するためのセットアップを確立した。実験セットアップが確立され、下半期において計画通り、多様な条件（温度、溶媒、濃度および分子構造）でのアイオノマー／白金界面構造形成過程をその場観察できる状況にあり、中間目標を達成できる見込みであるが、初期段階では、アイオノマー吸着挙動に関する原理・原則の解明を目指して、平滑なカーボンおよび白金電極を利用して実験を実施し、知見を蓄積したのち、早期に実材料への展開を図る必要がある。また、吸着という比較的高速なプロセスを実時間で追跡・観察する必要があるため、時間分解能が課題である。保有装置の時間分解能が不十分な場合、より高速な装置への更新が必要となる可能性がある。

今後は、多様な条件（温度、溶媒、濃度および分子構造）でのアイオノマー／白金界面およびアイオノマー／カーボン界面の形成過程をその場観察し、各条件とアイオノマー吸着配向の関係を明らかにし、作りたい構造をねらって作るための支配因子を獲得する。触媒インク調製時における各条件がアイオノマー吸着配向に与える影響の解明につながるものと期待される。

B-④ 電解質特性支配・制御要因解明

B-④-1 各種解析技術の活用による電解質特性支配・制御要因解明 【達成度 ○】

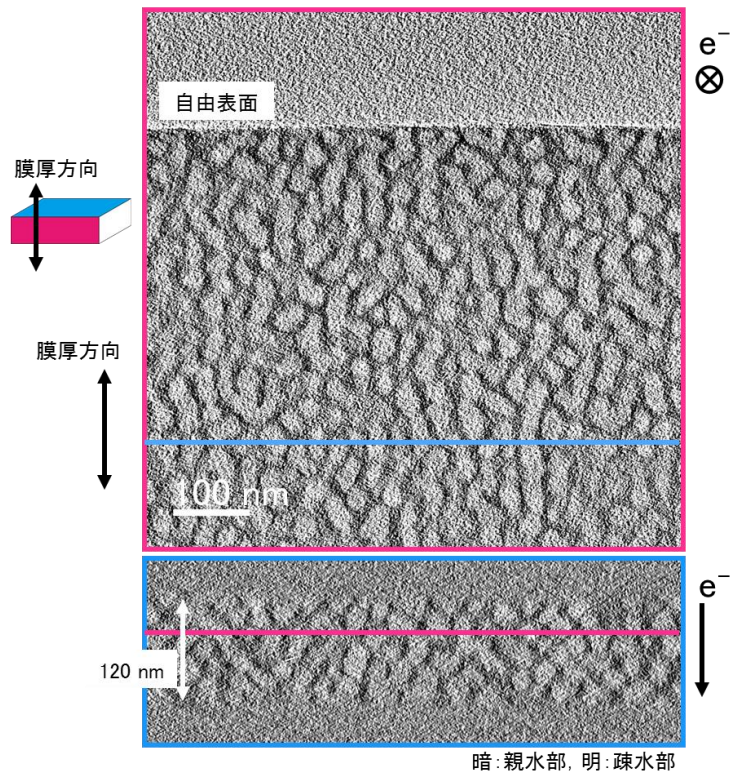
【技術研究組合FC-Cubic】

電解質膜および触媒層におけるアイオノマーの構造と物質輸送特性との関係は未だ十分には解明されていない。電解質膜では親水性領域の構造とその水分量に伴う変化については各種のモデルが提案されており、表面層の形成の影響も指摘されている。またガス透過性は疎水部の寄与も考慮する必要がある。触媒層のアイオノマーでは、薄膜化や触媒粒子との相互作用による構造変化および界面構造と物質輸送特性との相関の解明が求められている。本課題では、課題B-①～③の結果および既往文献を参照し、フッ素化スルホン酸系アイオノマーの二次元的ミクロ相分離構造モデルをもとに課題B-①～③の実験計画で予測される結果および実施すべき測定内容を整理した。

・水チャンネル連結性の解明

前 NEDO プロジェクトにおいて、水チャンネル連結性が電解質材料のプロトン伝導性の支配因子であることを明らかにした。しかし、水チャンネル連結性の定量化と制御技術は確立できていない。B-②-2およびB-③-2により、厚み方向の輸送性と高次構造を明らかにすることができる。本研究では、これらの知見をもとに、高次構造と水チャンネル連結性の相関関係を解析し、水チャンネル連結性の定量化を実現している。

TEMによる可視化を試みた。図B-④-2-1にジブロック共重合体膜のElectron Tomographyを示す。一方向に配向したシリンダー状の部分（明部）が疎水部であり、これが親水部である暗部中で一方向に配向していることが明らかになった。この配向軸は膜厚方向であり、このことからTEM観察によってシリンダー状のマイクロ相分離構造が形成していることが分かった。この結果は、シンクロトロンSAXSの結果とも一致しており、シンクロトロンSAXSとTEM観察によって、高次構造の解析が可能であることを実証した。TEM観察により、その連結性も可視化が可能であり、現段階ではシリンダー状であることが分かった。しかし、その配向はネマチック液晶状であり、連結性は高いものの、その連結長は最短ではないことが分かった。



図B-④-2-1 ジブロック共重合体膜 (S₃₇H₈₇) の Electron Tomography

・ガス透過性現象の解明

側鎖の運動性が大きく異なる官能基（アルキル基<アルコキシ基<エーテル基<シロキシ基）を有する疎水性ブロックを合成し、化学構造とガラス転移温度、自由体積、ガス透過性の関係を解明した。

・アイオノマー吸着の解明

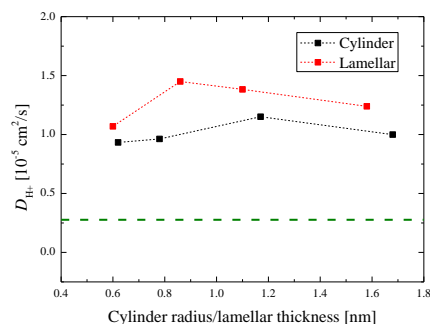
吸着種を確定するために、新たなモデルアイオノマーを合成し、化学構造と吸着の関係を ECA 測定により明らかにした。

実施項目-1 ジブロック炭化水素系電解質膜およびアイオノマー薄膜の自己組織化メカニズムの解明 【達成度 △】

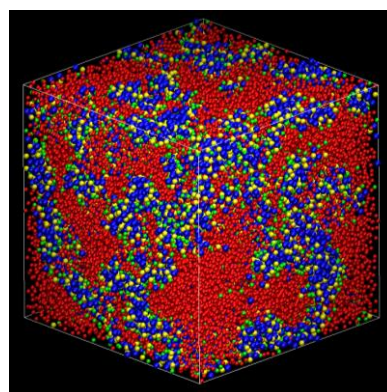
実験により得られたジブロック炭化水素系電解質膜およびアイオノマー薄膜の種類や運転条件（温度、圧力、含水率等）の水チャンネル構造への影響を数値計算により再現し、その計算結果の解析を行う。最終的には、ジブロック炭化水素系電解質膜の自己組織化発現メカニズムを解明し、その支配因子の特定を目指す。中間期までの成果として、図B-④-3-1に示すように、シリンダーやラメラ構造のように効率よく水チャンネルを形成することで、従来のNafion比で最大4倍程度のプロトン拡散性を実現できることが明らかとなった。また、ナフィオン膜をベースに構築した粗視化アイオノマーモデルを基に、ジブロック電解質膜モデルを構築し、平衡状態における膜内部の水チャンネル構造の観察を行った。図B-④-3-2にジブロック膜内部の水チャンネル構造のスナップショットを示す。図より、実験で観測されているようなジブロック膜においては異方性のある比較的大きなクラスターを観察することができた。今後はジブロック構造のブロック比、分子量（主鎖長さ）、剛直性などの各種パラメータと水チャンネル構造との関係を明確にし、形状を支配する因子を特定する。

実施項目-2 アイオノマーのプロトン輸送特性／酸素透過特性発現メカニズムの解明 【達成度 △】

本課題では、アイオノマーのプロトン輸送特性および酸素透過特性を決定する支配因子を特定するとともに、その輸送特性の発現メカニズムを解明する。中間期までの成果として、プロトン輸送特性に関しては、まずアイオノマーの膜厚によるプロトン輸送特性の変化について解析を行った。その結果、膜厚が4 nmと比較的薄い場合に担持カーボンの濡れ性によってプロトンの輸送性に差が生じる一方で、膜厚が10 nmと厚い場合では、担持カーボンの濡れ性によってプロトンの輸送性に変化が小さいことが明らかとなった。そのため、特に4 nmのアイオノマー薄膜におけるプロトン輸送に対するカーボン濡れ性の影響について詳細な解析を行った結果、図B-④-3-3に示すように、含水率に関わらず、疎水性のカーボン表面におけるプロトン輸送性の方が優れていることが示唆され、疎水性のカーボンにすることで薄膜の中央に水が凝集することで、プロトンの輸送経路がより連続的に形成されることに起因することが明らかとなった。酸素透過特性に関しては、図B-④-3-4に示すように含水率増加に伴い酸素透過性が大きく減少することが明らかとなった。この支配要因を特定するため、アイオノマーを構造特性の異なる3領域（①アイオノマー／気体界面、②バルク領域、③アイオノマー／白金界面）に分割し、これ



図B-④-3-1 プロトン拡散係数のクラスターサイズ依存性(点線はNafion構造におけるプロトン拡散係数)

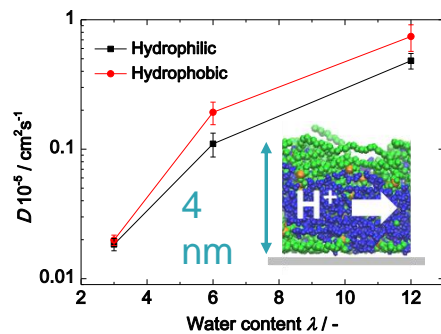


図B-④-3-2 ジブロック型の電解質膜における水チャンネル構造

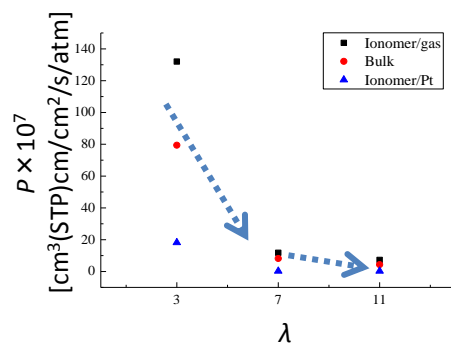
らの領域の酸素の拡散係数と溶解度係数から各領域の透過係数を評価した。その結果、酸素透過性はアイオノマー／白金界面が最も低く、この領域がアイオノマー全体の酸素透過性を支配していることが明らかとなった。また、この領域の拡散性と溶解性の寄与度を評価したところ、溶解性の低下の方がより大きく影響していることが明らかとなった。今後、アイオノマーの分子構造を変化させて同様の解析を行い、高プロトン輸送および酸素透過特性を有するアイオノマーの分子構造に対する知見を得ることを計画している。

実施項目-3 触媒層における酸素分子散乱機構の解明およびモデリング 【達成度 ○】

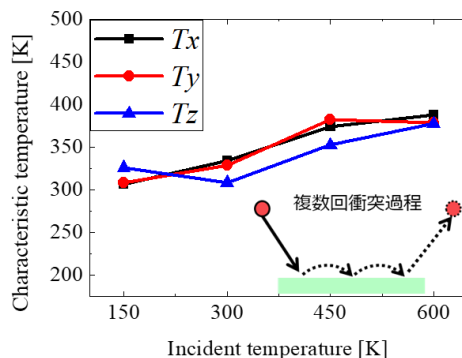
本課題では、前プロジェクトで構築したアイオノマー内プロトン輸送特性評価シミュレータを改良し、このアイオノマー表面に酸素分子を衝突させてその散乱機構を解析するとともに、東京大学において実施する触媒層ガス拡散抵抗のDSMCシミュレーションに組み込むためのモデリングを行う。中間期までの成果として、アイオノマー表面における酸素分子散乱メカニズムを解明するために、酸素散乱特性評価シミュレータを構築し、反射時における酸素分子の並進運動エネルギー分布、散乱角度分布に関して解析を行った。アイオノマー表面における酸素分子散乱現象に関して、表面と酸素分子の衝突回数で整理したところ、一回のみの衝突で表面から反射するものと、複数回衝突を繰り返したのちに反射する異なる散乱過程が確認された。さらに、図B-④-3-5に示すように、複数回衝突過程では、特性温度は入射温度に依存せずほぼ一定であり、表面温度(300 K)に近く、一回衝突過程よりも表面への適応が進んでいることが明らかとなった。今後、表面上および膜内における滞在時間、移動度の解析を行い、表面拡散現象を含んだ酸素散乱現象のモデリングを行う予定である。



図B-④-3-3 担持カーボン上アイオノマーの濡れ性と膜厚によるプロトンの拡散係数



図B-④-3-4 アイオノマー内部における酸素透過係数の含水率依存性



図B-④-3-5 複数回衝突過程における特性温度

B-⑤ 電解質劣化機構解明

B-⑤-1 各種解析技術の活用による電解質劣化機構解明 【達成度 ○】

【技術研究組合FC-Cubic】

過酸化水素暴露試験での化学的劣化では、活性化学種の側鎖への攻撃から主鎖が切断され、主鎖分解が加速されると考えられている。既往文献によれば、側鎖モデル化合物を用いた実験結果は主にOHラジカルによるエーテル結合の攻撃を支持しているが、密度汎関数法計算による反応障壁はスルホ基への攻撃の方が低く、側鎖分解の開始反応はまだ確定していないことから、側鎖モデル化合物の電離放射線分解試験と密度汎関数法による反応障壁計算から開始反応の同定を行った。

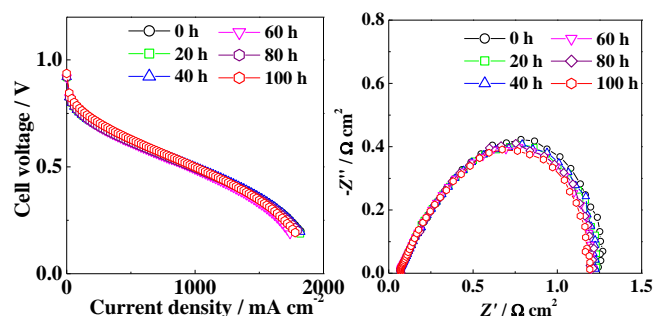
フッ素化スルホン酸化合物水溶液のガンマ線照射試験は、量子科学技術研究開発機構の高崎量子応用研究所の照射施設で吸収線量率10kGy/hで最長5時間の照射を行い、照射後試料のフッ化物イオン濃度をイオンクロで定量した。エーテル結合を含むペルフルオロエトキシエタンスルホン酸(CF₃CF₂OCF₂CF₂SO₃⁻)の分解はOHラジカルを捕捉するブチルアルコールの添加で抑制され、水和電子をOHラジカルに転換する亜酸化窒素の添加で促進されたが、エーテル結合を含まないトリフルオロメタンスルホン酸(CF₃SO₃⁻)では分解がほとんど進まなかったことから、OHラジカルのエーテル結合への攻撃が開始反応であることが再確認された。反応障壁の計算については、ラジカル種の計算に適した長距離補正および分散相互作用を考慮したハイブリッド交換相関汎関数を用いて計算を行っている。

・化学構造と劣化現象解析

化学的劣化現象の解析として、電解質材料の分解が取り上げられ、特にフェントン試験等の加速試験後の分解物の定性解析から、ラジカル耐性と化学構造の関係が明らかになった。しかし、加速試験の曖昧さと対象となる電解質材料の分子量分布の問題から、定量的な議論が困難であった。そこで本研究では、分子量制御と分布制御が可能なB-①-2で示したモデル電解質を用いることで、劣化物質の定量化を可能にし、分析装置を用いて劣化現象の定量的解析の実現を図っている。モデル電解質は親水性ブロックと疎水性ブロックだけのシンプルな構造のため劣化部位の特定も容易であり、劣化の感度を見極めるために様々な官能基や結合部位を導入することができる。また、加速試験として前 NEDO プロジェクトで見出した選択的ラジカル試験を用い、ラジカル種ごとに劣化現象を明らかにしている。

これまでに、市販電解質膜とモデル電解質膜を用いて、温度、湿度サイクルによる導電率の経時変化の測定を開始した。その結果、電解質膜の種類によらず比較的低い湿度下またはドライアップにより、経時的に電解質膜の導電率が低下する現象が確認された。この原因として、酸基の凝集、酸基の化学的縮合、または測定系内（恒温恒湿槽）の内壁から溶出すると予想されるイオン性コンタミが考えられる。イオン性コンタミが低い、不活性ガス下での測定では導電率の低下が抑制されていることから、イオン性コンタミまたは酸素が導電率低下の支配因子であることが分かった。現在、分光的手法により原因（凝集、縮合、イオン）の解明を行っている。

アイオノマー単体の劣化挙動の解析は、ほとんど行われてきていない。本研究では、市販アイオノマーとモデルアイオノマーを用いて、アイオノマーの劣化現象の解析を行っている。図B-⑤-2-1に示したように、OCV 加速試験では両アイオノマーとも劣化が確認されていない。加速試験の条件検討と、より詳細な劣化解析を現在行っている。



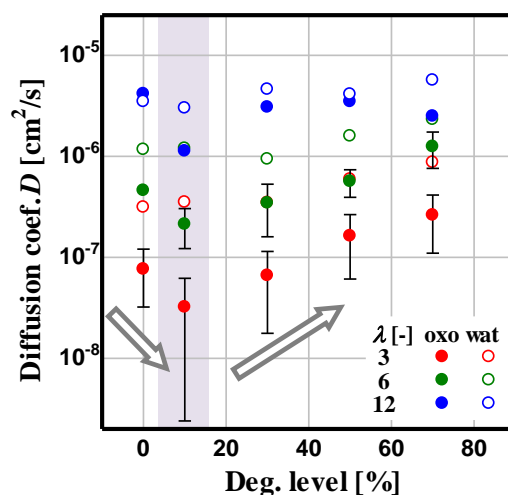
図B-⑤-2-1 OCV 耐久試験（80°C、90%RH）におけるモデルアイオノマーS44H178のIVと電荷移動抵抗の変化

実施項目-1 電解質膜の機械的特性の劣化機構の解明 【達成度 △】

本課題では、まず電解質膜が劣化した際の膜の機械的特性の解明を行う。具体的には、B-②-3 実施項目2で構築したシミュレータを用いて、膜を構成する高分子の側鎖が劣化種により主鎖から切断された状況をシミュレータ上で再現し、その平衡状態において膜の構造特性を表すパラメータの値を劣化を起こしていない膜の値と比較することにより膜の劣化が膜の構造特性に与える影響について解析を行う。また、実際に電解質膜に作用する圧力とひずみの関係を求め、電解質膜のマクロな機械的強度を評価する。この2つを比較することにより、膜の劣化が機械的強度に影響を与えるメカニズムを解明し、劣化時でも機械的強度を大幅に損なわない電解質膜の設計指針を提示する。中間期までの成果として、高分子の劣化モデルを用いて、高分子電解質膜の劣化状態を表現できるシミュレータを構築した。これを用いてフッ素系膜における劣化モデルを構築し、圧力とひずみの関係を求めるシミュレーションを実施した。その結果、劣化の有無で圧力-ひずみ線図が異なる傾向を示すことが明らかとなった。しかしながら、現状はデータのばらつきが大きく信頼性の低い結果となっている。今後、計算精度を向上させた上で、劣化により高分子電解質膜の機械的特性が変化するメカニズムの支配要因の特定を行う。

実施項目-2 電解質膜のプロトン伝導特性の劣化機構解 【達成度 △】

プロトン輸送特性は水チャンネルの構造特性と非常に強い相関を有することが前プロジェクトの成果として得られていることを考慮して、本課題では電解質膜劣化時の膜内水チャンネルの構造特性の解明を行う。中間期までの成果として、高分子電解質膜の劣化状態を表現できるシミュレータを構築し、これにプロトン輸送評価手法を実装して劣化状態での高分子電解質膜のプロトン輸送特性を評価できるシミュレータを構築した。劣化モデルには一分子あたり10個の側鎖構造を有する等価質量 $EW=1143$ (劣化側鎖の場合、 $EW=847$) のナフィオンを4本用い、側鎖がランダムに1、3、5、7個 (劣化度10、30、50、70%) 劣化した状態を再現した。劣化度および含水率の変化に対する拡散係数の感度を評価した結果を図B-⑤-3-1に示す。同図より、含水率3の系では劣化度30%、含水率6、12の系では劣化度10%の際にプロトンの拡散係数が最小値になり、劣化が進展するに伴い、含水率3、6の系では劣化度0%の状態と比較して拡散係数が大きくなるという結果が得られた。これは本来、劣化に伴い電解質膜から流出するはずの小さな分子を電解質膜内にとどめてしまっているために膜の流動性が増加したことに起因すると考えられる。一方で、水の拡散係数は劣化度に対して大きな依存性が認められなかった。今後、劣化抑制種(CeO)の流出特性や CeO 混入時のプロトン輸送特性について検討を行うことでより現実的な系における解析を行う。



図B-⑤-3-1 拡散係数の劣化度依存性

C ME Aにおける性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立

C-① ME A設計基盤技術確立 (サブテーマ全体) 【達成度 △】

【技術研究組合FC-Cubic】

高性能なME Aの設計指針を提示するために、ME Aの発電性能を決定している損失の要因を部位・現象に解析する技術、ME Aの構造や内部で進行している現象を定量化する技術、それらの関係を定量的に説明するための解析技術が必要である。また、ME Aの高耐久化に向けた設計指針を提示するには、性能低下に伴うME Aの構造や構成要素材料の性能・特性変化を捉える技術や劣化現象をその場で観察し可視化する技術、それに基づいて劣化現象を解析する技術が必要である。これらの技術開発を単独の事業者のみで推進することは困難であり、複数の事業者が各自の持つ高度な要素技術やノウハウを融合し、相互補完して実施するように運営を行った。

平成27年度の実施計画の策定にあたっては、全体の研究開発構想を示し、実施内容の方向性を明確にして事業を推進した。また、ME A設計基盤技術開発領域は関係する技術分野も幅広く、用いる解析手法も多岐にわたり、また起きている現象について明らかになっている技術レベルが異なることから、技術課題をC-① (ME A性能発現要因解析) ~ C-⑤ (ME A性能発現機構解明) とC-⑥ (ME A劣化機構解明) とC-⑦ (触媒層構造形成現象解明) の3つの分野に分けて、実際の実施内容、進め方等について関係する事業者間で検討を進めるよう運営を行った。

上記の開発、検証を行うにあたっては、各事業者の実施内容、進捗状況について個々の事業者間で打合せを行うのと合わせ、定期的に関係事業者が参加した検討会を実施し実施内容、成果の共有化、より効果的な研究開発の方向性の検討を行い、事業者間の協調・連携の推進を図った。

得られた成果については、NEDO成果報告会において進捗報告を行ったが、より幅広く成果の展開をはかるために、技術研究組合FC-Cubic主催の技術交流会を行い、関連する企業、大学、研究機関の研究者との技術情報の交換を実施した。また、C-① (ME A性能発現要因解析) ~ C-⑤ (ME A性能発現機構解明)、C-⑥ (ME A劣化機構解明)、C-⑦ (触媒層構造形成現象解明) のそれぞれの分野についてNEDOと連携してプロジェクト外の有識者を委員とした技術検討会を行い、実施内容の技術内容の妥当性、研究開発の方向性の妥当性について検討を行い、実施内容に反映させる取組みを実施した。

以上のような取組みを行い、平成29度末には、ME A発電損失要因解析手法の全体構成案を示し、確立に向けた課題とその解決方法を示すという中間目標を達成する見込みである。

C-① MEA性能発現要因解析技術開発

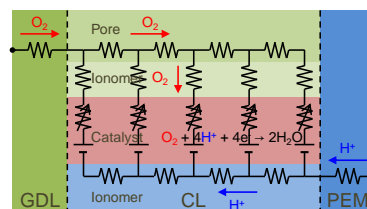
C-①-1 定常・過渡応答解析によるMEA発電損失要因解析技術の開発 【達成度 ○】

【技術研究組合FC-Cubic】

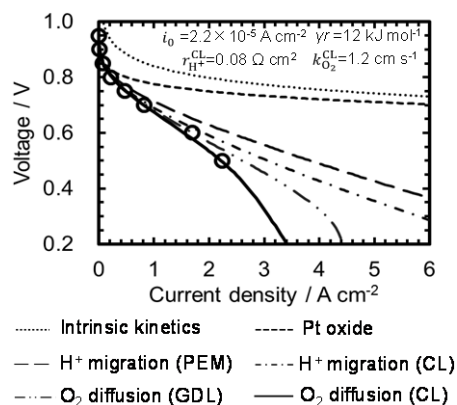
より高性能なMEAの設計には発電損失要因の解析が必要であるが、従来の解析手法では、活性化過電圧は電流密度の対数に比例するターフェル式が成立すると仮定しているため、高電流密度域では過小評価となっている可能性がある。さらに、濃度過電圧やオーム損失の発生部位の分離も困難なため、解析結果の信頼性が不十分でMEA設計には限定的な活用にとどまっている。そこで本課題では、発電損失の種類と発生部位を解析できる実験的手法の確立を目的としている。

平成27年度に各種非定常法の適用可能性を検討したところ多くの課題が見られたため、平成28年度は、定常法を中心に、汎用性が高くシンプルな数理モデルの構築とその課題認識、対策の実行を進めた。平成29年度は、信頼度の高い解析を実現するため、解析対象とする電気化学測定データの取得方法を検討した。さらに、標準MEAの発電損失要因解析とそれに基づいた各部位の改善による性能向上予測を行い、本解析技術の有用性の確認と確立に向けた課題の明確化を進めている。

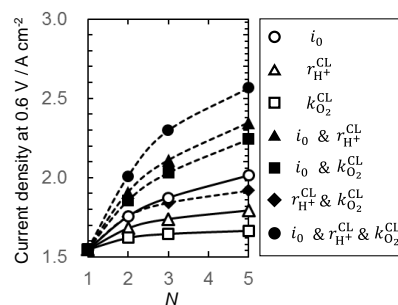
モデルの骨格は、図C-①-1-1に示すように発電損失の種類と発生部位を解析する目的の達成が可能で、できる限りシンプルなものとした。また、反応速度式はA-④-1で用いるButler-Volmer式をここでも採用した。このモデルによる発電損失要因解析では、交換電流密度、Temkinパラメータ、触媒層酸素物質移動係数、触媒層プロトン伝導抵抗を未知パラメータとして扱っているが、これらはフィッティングにより得られるため、恣意的に決定できるという課題があった。検討を重ねた結果、同一MEAを用いて様々な条件で測定したIV曲線を矛盾なく再現できるように決定することで恣意性を低減できることを見出した。図C-①-1-2に標準MEAの酸素分圧20 kPaで得たIV曲線の解析結果を示す。これより、本解析技術では触媒層内部のプロトン伝導や酸素拡散による損失も解析可能であることがわかる。さらに有用性を確認するため、各損失要因を改善したときの発電性能を予測した。図C-①-1-3は触媒層の各損失要因をN倍に改善した際のセル電圧0.6 Vでの予測電流密度を示す。大幅な発電性能の向上には触媒活性だけでなく触媒層の物質輸送特性をバランスよく改善することが効果的であることがわかる。この結果、シンプルなモデルを用いた解析でもMEAの特徴が捉えられ、性能向上の指針を容易に得られることが示された。一方、より信頼度の高い解析を行うためには、フィッティングによらない実験的パラメータ決定方法の拡充や生成水の影響のモデルへの取り込みも必要であるという課題も明らかになった。さらに課題の明確化を進め、解決への取り組みを順次開始する。



図C-①-1-1 発電損失要因解析のためのモデルの骨格



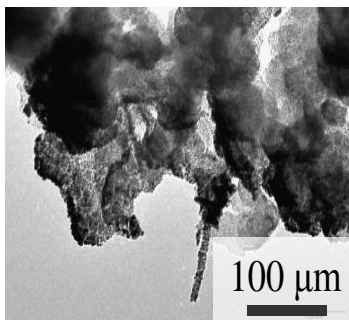
図C-①-1-2 標準MEAの発電損失要因解析結果(○はIV測定データを示す)



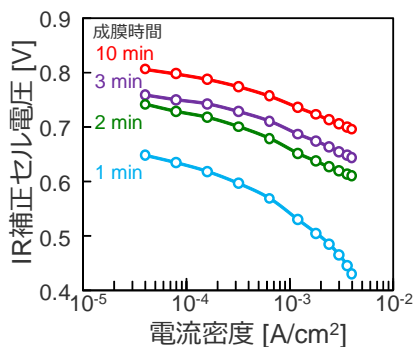
図C-①-1-3 触媒層損失要因をN倍改善したときの性能予測

・酸素還元反応の本質的電気化学反応速度の測定 【達成度 ○】

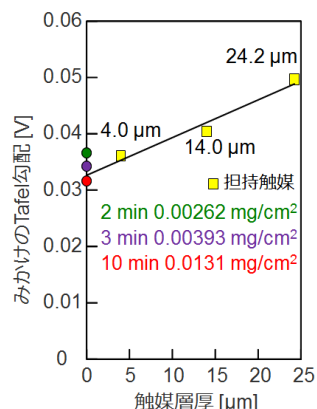
酸素還元反応の本質的電気化学反応速度を測定するために、カソード触媒層厚さを0とみなせるMEAの作製を試みた。ここで、本質的電気化学反応速度とは、触媒層厚さ方向の酸素、プロトンの物質輸送抵抗がない場合の反応速度のことである。アノード触媒層とPEMの2つを接合したMEAに、PtをRFスパッタリング成膜したMPL付カーボンペーパーを重ねることで薄層化電極を作製した。スパッタリング条件は、バイアス電圧なし、ヒーターを100℃に加熱、チャンバー内全圧を5Pa、雰囲気ガスにアルゴンを使用、投入電力を20Wとした。図C-①-2-1にPtをスパッタリングしたカーボンペーパー表面のTEM画像を示す。2~3nm程度のPt粒子がMPL上に分散している様子が観察された。図C-①-2-2にスパッタリング時間10、3、2、1分で作製した電極を用いて測定した分極曲線を示す。セル温度80℃、RH81.4%、セル出口の全圧1atm、アノード水素600cm³/min、カソード酸素300cm³/minとした。図C-①-2-3に通常の白金担持カーボンブラックをカソード触媒層としたMEAまたはスパッタリングで作製した電極を用いて測定したみかけのTafel勾配を示す。今回作製した電極では触媒層厚さが0μmに相当するTafel勾配が得られた。



図C-①-2-1 Ptスパッタリング後のカーボンペーパー



図C-①-2-2 MEAごとのTafelプロット



図C-①-2-3 触媒層厚とみかけのTafel勾配

・酸素のイオノマー透過抵抗の測定 【達成度 △】

超音波霧化法によってアルミニウム平板にイオノマー被覆を施した。ナフィオン溶媒のみで15分間被覆を行うと、膜厚20μmとなった。希釈して薄膜化を目指した。ナフィオン溶液を希釈する溶媒として水、メタノール、IPAを使用。10倍~100倍に希釈した。ガラス基板上に塗布し、IRにて膜厚を測定することを検討している。

C-①-3 MEA性能発現要因解析技術開発 【達成度 ○】

【国立大学法人京都大学 大学院人間・環境学研究科 関連環境学専攻】

電極触媒の電気化学特性が、RDEを用いた酸素還元活性評価と、実際のMEAでの特性が大きく異なることが多く、実用触媒の研究開発にとって大きな障壁となっている。本テーマでは、RDEで予測された活性とMEAの特性が乖離している原因を明らかにすることを目的とする。

発電状態での燃料電池特性に大きく影響を与える要素の一つにMEA内の電流・電位分布がある。作動条件下での実燃料電池ではイオン電流と電子電流によって電気化学反応サイトが決定されるため、酸素分圧、水の状態、温度、MEAの構成要素の割合、空隙率、アイオノマーのイオン導電率などイオン電流と電子電流に影響する様々な因子に由来する不均一な電流密度の分布

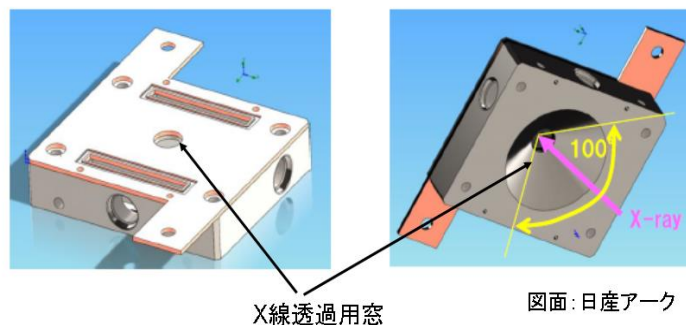


図 C-①-3-1 開発した Operando XAFS セル

が発生する。しかしながら、これまで行われてきたMEAでの反応解析は、主としてシミュレーションによるものが多く、そのメカニズムは未だブラックボックスであると言わざるを得ない。そこでMEAにおける温度可変触媒評価と、それと全く同じ条件でのOperando XAFS解析手法開発を行った。作製したOperando XAFSセルを図C-①-3-1に示す。本セルは、実験室で発電しているセルと同じ構造のものでXAFS計測できるように日産アーク・技術研究組合FC-Cubicと共同で開発した。カソードには標準触媒であるTEC10V30Eを用いており、アノードにはXAFS解析を妨げないためにPd/C触媒を用いている。

A-⑤-1のRDEによる評価と比較するため、Ptの酸化状態を定量的な数値として5d軌道空孔数をPt L_{III} および L_{II} -edgeのXANESから算出した。図C-①-3-6に各雰囲気において算出したPtの5d軌道空孔数を示す。80°Cの N_2 雰囲気では0.8V以上の電圧において5d軌道空孔数が増加し、Ptが酸化していることがわかる。一方、80°Cの O_2 雰囲気では80°Cの N_2 雰囲気に比べて、5d軌道空孔数が大きくなっていることがわかる。この結果はMEA中における

Ptは O_2 分圧が高いほど酸化が進行しやすいことを示している。また、 O_2 60°Cにおける結果をA-⑤-1の図A-⑤-1-2と比較すると、電位に対するPtの酸化挙動が全く異なっていることがわかる。RDEでは電位に対し5d軌道空孔数は指数関数的に増加しているのに対し、MEAではS字を描くように増加している。これはMEA中のNafion®に含まれるスルホ基の特異吸着によって生じている可能性があり、別途A-②-1、A-④-2で調査している。以上からRDEとMEAによる評価に乖離が存在している原因はPtの酸化挙動の違いに依存すると結論づけられる。

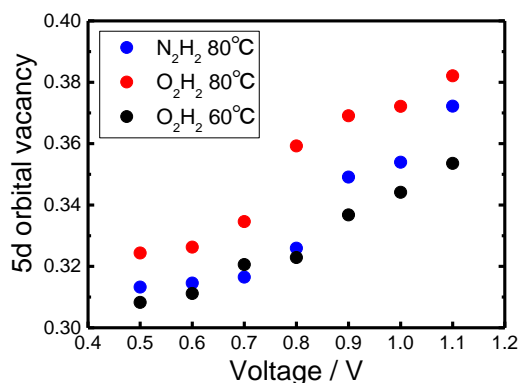


図 C-①-3-6 80°C N_2 、80°C O_2 、60°C O_2 雰囲気におけるPtの5d軌道空孔数の電圧依存性

C-② MEA構造解析技術開発

C-②-1 運転環境下での触媒層構造パラメータ計測技術の開発 【達成度 ○】

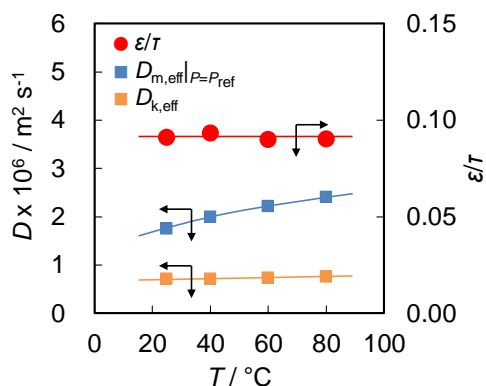
【技術研究組合FC-Cubic】

触媒層構造は濃度過電圧に対して大きな影響を与えるため、極めて重要な MEA 設計因子である。前プロジェクトでは触媒層構造パラメータである空隙率 (ϵ) や屈曲度 (τ) の計測手法を開発したが、計測結果と発電性能の定量的相関は良好とは言えなかった。これは、構造パラメータ計測条件が室温で真空下または乾燥大気下といったように、燃料電池の運転環境と異なることが原因であると考えられる。そこで本課題では、運転環境下での ϵ や τ の計測手法確立を目標としている。その方策として、運転環境下でのガス拡散抵抗計測技術の確立により ϵ/τ を求め、運転環境下での真体積およびかさ計測技術の確立により ϵ を求め、これらの組み合わせで τ を求めることを検討している。

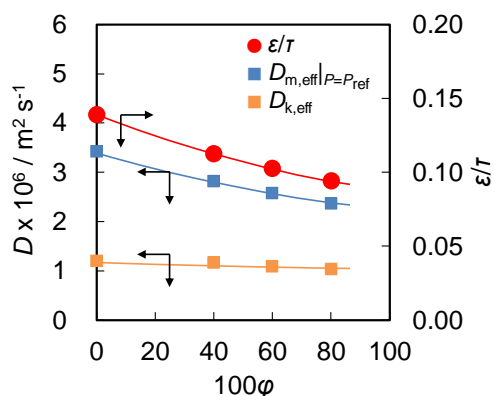
平成27年度は、当組合で保有するガス拡散抵抗計測システムの環境制御型化改造を実施し、触媒層構造が含水量の影響を強く受けることを示唆するデータを得た。また、定容積膨張法による真体積計測を環境制御下で実施するための真密度計装置仕様を検討し導入した。

平成28年度および29年度は、ガス拡散抵抗計測システムを用いて図C-②-1-1、2に示すように触媒層の酸素拡散性と構造の温度・湿度依存性データを取得した。これらの図から、触媒層構造に対する温度の影響は小さいが、湿度の影響は大きいことが明らかになった。このことは、触媒層構造の解析を従来のように真空や乾燥条件ではなく運転環境下で行うことの重要性、すなわち本課題の意義が高いことを示している。そこで、さらに測定条件範囲を拡大する改造を行い、温度・湿度が触媒層構造に与える影響の把握を進めている。

真体積計測については、触媒層の温度・湿度制御下での計測が可能であることは確認しているが十分な再現性が得られておらず、物性が既知の材料を用いた原因追及を進めている。かさ計測は、当初X線顕微鏡の活用を検討していたが、空間分解能が不十分なため、図C-②-1-3に示すような共焦点レーザー顕微鏡を用いた計測システムを構築した。本システムの検証を完了し、触媒層を用いた測定を開始した。ただし、現状では測定上限温度が60℃であるため、温度範囲の拡大も併せて検討している。これらの検討を継続することで、年度末には屈曲度 τ を導出するための課題を明らかにする。



図C-②-1-1 有効分子拡散係数、有効クヌーセン拡散係数、空隙率／屈曲度の温度依存性(0%RH)



図C-②-1-2 有効分子拡散係数、有効クヌーセン拡散係数、空隙率／屈曲度の湿度依存性(60℃)

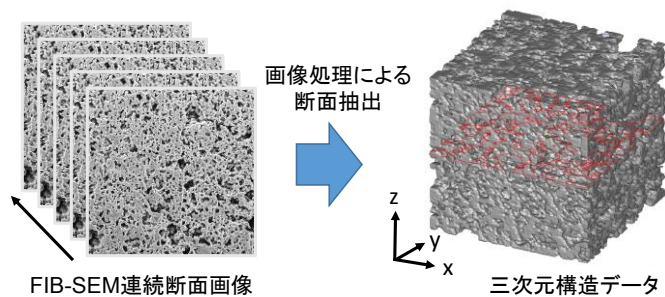


図C-②-1-3 環境制御型かさ計測システム

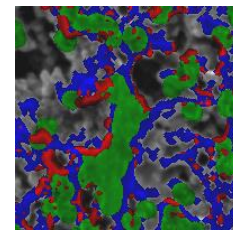
ME Aの性能発現メカニズムを明らかにするためには、内部構造を正確に把握し、その構造情報に基づいて内部現象の解析（項目C-③-2）を行う必要がある。本研究開発では触媒層を解析対象として、構造計測技術の精度向上と、水分に起因する構造変形の定量化技術の開発を進めている。

(a) 三次元実構造数値モデル構築技術の精度向上

集束イオンビーム走査電子顕微鏡（FIB-SEM）装置により取得した触媒層材料の連続断面画像から実構造数値モデルを構築する技術（図1）の精度向上を目指し、画像処理アルゴリズムを改良した。本研究開発では、試料構造への影響が懸念される樹脂充填は行わず、画像処理により空隙の奥に映り込む構造と切断面を判別し、構造を抽出する方針を取った。改良したアルゴリズムでは、隣接断面の画像を比較することにより切断面のエッジを検出し、さらに画像輝度値の平均値と分散の情報に基づいてエッジ部以外の断面構造を抽出する（図2）。今回開発した手法を用いることで、従来手法（同一断面の二次電子像と反射電子像を用いた画像処理）と比較して、画像処理に起因して人為的に生じる構造異方性を大幅に低減できることが確認された。



図C-②-2-1 三次元実構造数値モデル構築の概要



図C-②-2-2 断面構造の抽出例
（赤：断面エッジ部、緑および青：エッジ部以外の断面構造）

(b) 水蒸気雰囲気下における触媒層構造の解析技術の構築

環境制御型走査電子顕微鏡（ESEM）を用いた観察により、水蒸気雰囲気下では生成した液水のラプラス圧に起因して触媒層構造に顕著な変形が生じることが確認された。ESEMによる構造観察は試料断面に限られることから、内部現象の解析（項目C-③-2）に用いる三次元数値構造モデルの生成のために、新規手法の開発を行った。具体的には、ESEMで取得した試料断面の構造統計量（空隙部のコード長分布：多孔質材料内に仮想的な直線をランダムに引いたときに空隙内に存在する線分の長さの分布）を再現するように三次元数値構造モデルを生成するプログラムを開発した。今後、湿度を変化させた際の触媒層の構造統計量を網羅的に取得して、湿度と構造変形の関係を明らかにするとともに、開発したプログラムを用いて三次元数値構造モデルを生成し、触媒層内部の酸素・水移動現象の解析（項目C-③-2）を進める予定である。

C-③ ME A内部現象定量化技術開発

C-③-1 ME A内部現象定量化技術開発 【達成度○】

【国立大学法人東京工業大学】

MEA内の水分分布は燃料電池の発電性能に大きな影響を及ぼす。これを可視化できることは、MEAの輸送現象設計にとっては、きわめて有効な手段である。そこで、中間目標として、「平行X線イメージング技術を用いて水分分布可視化技術の高度化を達成し、MEAの各構成層および界面における水分分布の基礎的把握を行うと共に、同イメージング技術の高度化を達成する」事を設定して開発を進めてきた。可視化における解像度（分解能）と像の精度（鮮明化）が主な課題であった。解像度とは「どこまで細かいモノが計測できるか?」、像の精度（鮮明化）とは「高分子、炭素材料、水のようにX線吸収度合が類似したものをはっきりと見極められるか?」である。具体的には、①従来のコーンビームX線源を平行ビーム化するとともに、サンプルと検出器の距離を近づけることで、「画素サイズ」、「光源サイズと光学系による誤差」、「サンプルの奥行きによる誤差」を計算して、燃料電池内の各界面が判断できる $1\mu\text{m}$ の解像度（高分解能）を得ることに成功した。それに加え、②「電解質膜の膨潤補正」と「GDL/MPL界面可視化」の画像処理コード2種類の開発し、液水の各層、各界面で動的挙動の計測に成功した。

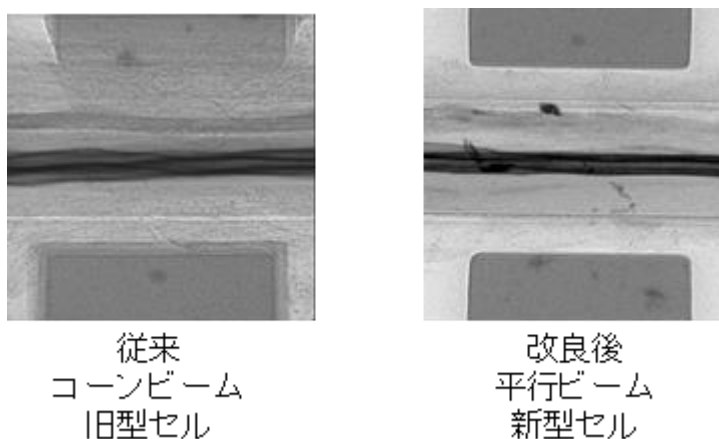


図 C-③-1-1 可視化セル構造の改良と MEA の X 線可視化像(膜厚み $25\mu\text{m}$)

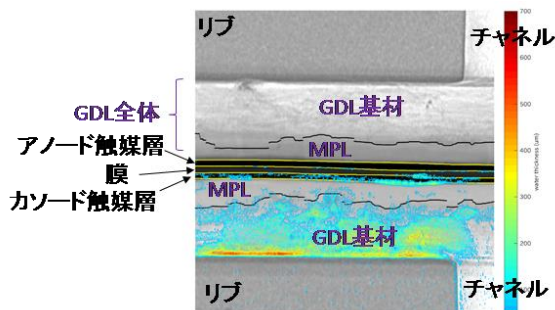


図 C-③-1-2 画像処理コードを用いた動的挙動計測

ガス拡散層やマイクロポーラス層と比較して細孔径が小さい触媒層では、ガス拡散抵抗の実測値と理論による予測が乖離する問題点がある。同時に、細孔構造の複雑さに起因する計算負荷の増大も課題となる。また、運転下で発生する液水によって多孔体材料のガス拡散抵抗が増加するが、その定量的な数値解析技術は未構築である。これらの課題を解決するために、以下の技術を開発した。

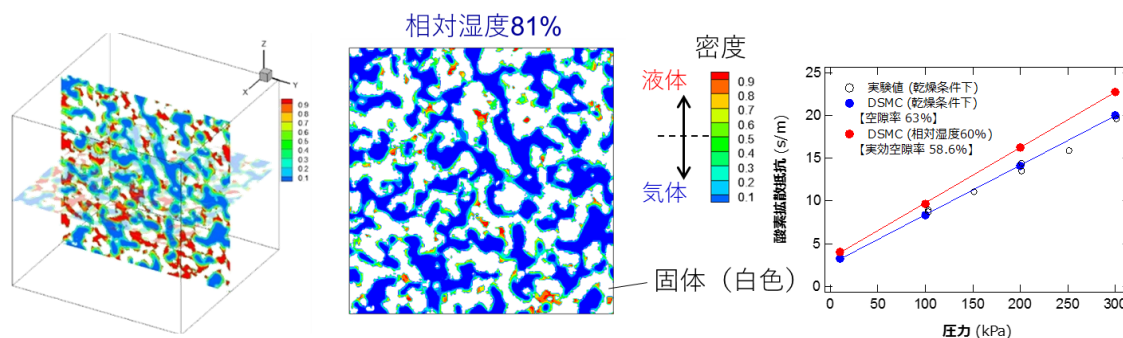
(a) 触媒層内の酸素移動現象のマイクロ・メソスケール解析

触媒層の実構造数値モデル(項目C-②-2)に基づく酸素拡散抵抗の評価を行うためのシミュレータを整備した。これまで用いてきたモンテカルロ直接法シミュレータを改良し、計算時間の大幅な短縮を実現した。また、触媒層には数十 nm 程度の細孔構造が多く存在するため、気相における酸素分子の移動に加えて固体表面上の吸着分子の拡散現象も考慮に入れることにより、酸素移動現象のより正確な評価が可能となる。そこで開発したシミュレータに、表面拡散をシミュレートする機能を追加し、表面拡散現象が触媒層内のガス拡散に与える影響の検証を行った。

(b) マイクロポーラス層・触媒層内における水分分布・酸素移動の連成解析技術の確立

分子シミュレーションでは解析不可能なマイクロポーラス層・触媒層の大規模構造内部における液水分布を解析するために、平均場理論に基づくメソスケールシミュレータを構築した。本シミュレータは、密度汎関数理論を格子気体モデルに適用したものであり、数 10 μm スケールの大規模構造内部における流体の相挙動解析が可能である。さらに、格子密度汎関数法を用いた液水分布解析と、上述の酸素移動シミュレータを組み合わせることで、液水生成に伴い酸素拡散抵抗が増加する現象を定量的に評価するシミュレータの開発を行った(図C-③-2-1)。

運転下でのME A内の酸素移動現象を評価するためには、細孔内に液水が存在する条件でのガス拡散抵抗をシミュレートする必要がある。構築したシミュレータにより、細孔内部特有の現象である毛管凝縮や吸着・脱離ヒステリシスを再現できている。そこで、格子密度汎関数法によって多孔体材料内の液水分布を求め、液水分布を反映した細孔構造をモンテカルロ直接法による酸素移動シミュレータへの入力として用いることで、ガス拡散抵抗を求める手法を開発した。これにより、液水生成によるガス拡散抵抗の増大を定量的に評価することが可能になった。



図C-③-2-1 多孔体材料の三次元実構造データを用いた液水分布および酸素移動の連成解

C-④ MEA劣化要因解析技術開発

C-④-1 MEA発電損失要因解析に基づいた劣化要因解析技術の開発 【達成度 ○】

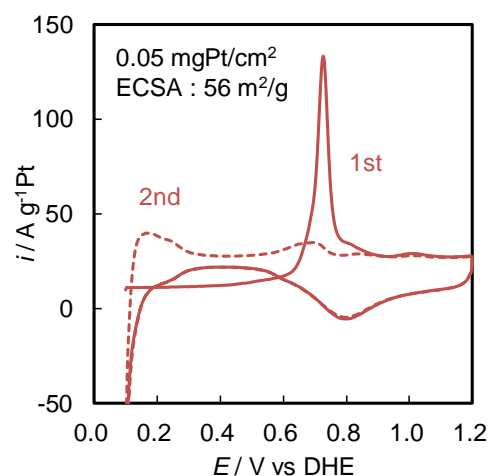
【技術研究組合FC-Cubic】

FCV 大量普及期に向けた耐久性の飛躍的向上には負荷変動による Pt 溶解や起動停止によるカーボン腐食といった主要劣化現象に限らず、あらゆる劣化現象を認識して性能低下への影響を把握する必要がある。また、Pt 使用量の大幅な削減による発電性能への影響は理解が進んでいるが、耐久性への影響の理解は遅れており、主要劣化現象でさえ Pt 使用量との相関が十分に把握されていない。そこで本課題では、Pt 担持量を削減した MEA について、耐久試験前後での性能変化要因の解析と耐久試験中に得られる情報の活用による劣化要因解析技術の開発を目標としている。

耐久試験による性能変化の要因解析にはC-①-1の成果として得られる MEA 発電損失要因解析技術を活用するが、同技術が得られるまでは、自動車用燃料電池の主要運転モードでの劣化の Pt 担持量依存性を把握することを予定している。平成27年度は、その実施に必要な性能（IV特性および電極触媒活性）評価条件、耐久条件、使用セルを検討するため、2水準のカソード Pt 担持量（0.39, 0.06 mgPt/cm²）で作製した MEA で FCCJ プロトコルによる負荷変動耐久試験を実施した結果、Pt 担持量の低減により劣化が加速する傾向が得られた。しかし、低 Pt 担持量ではサイクリックボルタンメトリー（CV）による電気化学的有効表面積（ECSA）の評価で過小評価され、低 Pt 担持量 MEA では既存の評価・解析手法がそのまま適用できるとは限らないことが明らかになった。

平成28年度から29年度は、CVの代替手法としてCOストリッピングボルタンメトリー（COSV）を検討した。しかし、低 Pt 担持量 MEA ではCOSVでも誤差が大きく、これは図C-④-1-1に示すCOストリッピングボルタモグラムから分かるように水素クロスオーバー電流の影響が大きく、さらに Pt 表面以外に残留したCOの酸化や電気二重層充電も誤差要因となっていることが判明した。そこでこれらの誤差要因を低減させるための検討を進めた結果、参照極としているアノード側に供給する水素の濃度低減、カソード側にCOを供給した後のパージ時間の延長、PtにCOが吸着する際に観察される電気量の算入により、低 Pt 担持量 MEA でも誤差の小さいECSA評価法を確立することができた。これを受け、主要劣化現象の Pt 担持量依存性の把握に向けて負荷変動耐久を開始した。その後起動停止耐久も実施を予定しており、主要運転モードでの劣化の Pt 担持量依存性の把握を年度内に完了する見込みである。

また、耐久試験中に得られる情報としては電流が挙げられるが、計測される電流は燃料電池内部で起こる全ての電気化学反応の一さらに過渡時はキャパシタ成分の充放電電流を含めた一総和であるため、それのみによる現象理解には限界がある。そこで、内部現象に関する有用な情報を得るため、耐久試験中に燃料電池から排出されるガスの定性・定量分析が可能な高分解能飛行時間型質量分析装置を導入し、その効果的な活用方法も検討している。



図C-④-1-1 低白金担持量MEAでのCOストリッピングボルタモグラム
(TEC10V30E, 40°C, 20 mV/s)

・無次元モジュラスによるカソード動作状態表示法の開発

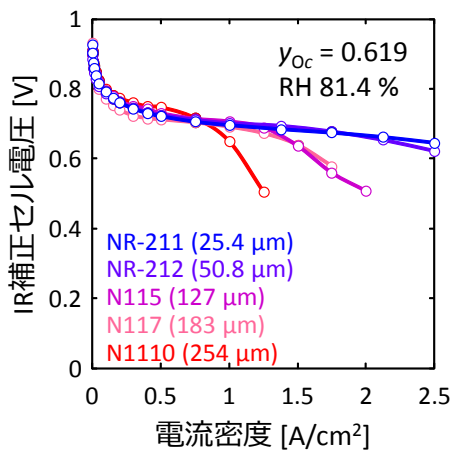
これまでに我々は、カソード触媒層の挙動を支配する4つの無次元数を提案した。反応と酸素拡散輸送の比を表す $M_{O_m}^{(C)} = \delta^{(C)} \sqrt{k_{vcm} P / (C_g D_{eO}^{(C)})}$ 、反応とプロトン輸送の比を表す $M_{P_m}^{(C)} = \delta^{(C)} \sqrt{4 F k_{vcm} p_{Oc} / (\sigma_{ep} b_c)}$ 、酸素輸送における拡散と対流の比を表す Péclet 数 $P_{O_m}^{(C)} = \delta^{(C)} N_{gm} / (C_g D_{eO}^{(C)})$ 、触媒層-GDL境界における O_2 モル分率 y_{Oc} である。これら4つの値だけで無次元カソード起電力分布 ε_c vs. ζ と無次元酸素分圧分布 π_{O_2} vs. ζ が決定されることを数学的に示した。

無次元モジュラスを用いれば電流密度を簡便に推算することができる。カソード起電力が E_{cm} 、酸素分圧が p_{Oc} の場合の反応速度 $k_{vcm} p_{Oc}$ を基準に触媒有効係数 $F_e^{(C)}$ を定義すると、電流密度は次式で推算できる。

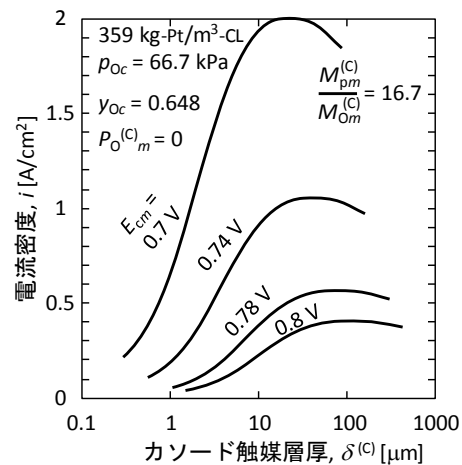
$$i = 4 F \delta^{(C)} F_e^{(C)} k_{vcm} p_{Oc} \quad (C-⑤-1-1)$$

図C-⑤-1-1に同一運転条件でPEM厚さだけが異なるMEAを用いて電流電圧測定を行った結果を示す。電流密度が高い領域において、同じ E_{cm} で比較を行った場合、カソード触媒層内酸素拡散輸送抵抗は同じであるにもかかわらず、電流密度の値が異なる。 $M_{O_m}^{(C)}$ 、 $M_{P_m}^{(C)}$ は一定で、 y_{Oc} もほぼ一定であるが、PEMが厚いほど $P_{O_m}^{(C)}$ が正方向に大きくなり、 $F_e^{(C)}$ が低下するためである。すなわち電流密度の違いは対流によるものである。

関数 $F_e^{(C)}$ の等高線図上でボトルネックの特定や要求仕様を満たすための設計指針の検討が可能である。式(C-⑤-1-1)を用いて、カソード触媒層厚さが電流密度に与える影響のケーススタディを行った例を図C-⑤-1-2に示す。触媒層が厚くなると、Pt担持密度 [kg/m^2]が増加する一方、 $M_{O_m}^{(C)}$ 、 $M_{P_m}^{(C)}$ は触媒層厚さに比例するため、輸送抵抗が増大する。その結果、電流密度はある触媒層厚さで最大となる。無次元数を使用することによりシミュレーションなしで性能の予測が可能となった。



図C-⑤-1-1 PEM厚さのみ異なるMEAを用いて測定された分極曲線



図C-⑤-1-2 カソード触媒層厚さの影響

C-⑤-2 MEA性能発現機構解明 【達成度 ○】

【国立大学法人京都大学 大学院人間・環境学研究科 関連環境学専攻】

発電中の MEA 構造の変化と反応分布の変化を同時に捉えた上で、様々な摂動を行った詳細な電気化学特性と比較することが重要である。そこで、本テーマでは発電中の MEA 構造変化を計測出来る高エネルギー放射光回折手法の開発を行った。本手法と二体相関関数 (PDF) 解析により、結晶周期性をもたない触媒層構造の差異を明らかにし、電極特性・劣化特性, Pt の電子構造・局所構造と合わせて両者の差の本質を解明することを目的としている。

これまで TEM や X 線吸収分光法等の手法により、Pt/C 触媒の劣化機構についての解析が行われてきた。しかし、これらの手法から得られる情報は局所構造に限定され、触媒構造の変化を捉えづらいつながって来た。そのため、局所～長距離の情報が一度に得られる、高エネルギー X 線回折、二体分布関数 (PDF) と逆モンテカルロ (RMC) シミュレーションを組み合わせた手法が近年用いられている。この手法を用いることによって、触媒内部から表面までの情報を分けて得ることが可能である。そこで、熱処理または負荷応答試験を行った Pt/C 触媒に対し、これらの手法を適用することで、Pt/C 触媒の構造と触媒活性の関係について検討した。Pt/C (TEC10V30E, TKK) を用いて作製した MEA に対し、0.6 V-1.0 V 間での負荷応答試験を 100-800 サイクル行い、電気化学特性評価を行った。また、Pt/C を N₂ 雰囲気下で 200°C から 800°C で 1 時間熱処理し、それぞれを回転ディスク電極 (RDE) 測定によって電気化学特性評価を行った。放射光 X 線回折測定はサンプルを充填したキャピラリーに対し X 線を照射し、0 次元検出器で散乱プロファイルを収集した。測定は SPring-8 BL04B2 にて 61.4 keV のエネルギーの X 線を用いて行った。

二体分布関数を求めた結果を図 C-⑤-2-1 に示す。振幅が長距離になると減衰しているが、これはナノ粒子独特の効果であり、ある Pt-Pt 結合距離以上から周期性が失われることに対応している。この減衰曲線を解析することで粒径分布を予測することも可能であると考えられる。また、熱処理により長距離側の結合由来のピークが増加している。これは粒径の増加に対応しており、Pt が凝集していることがわかる。図 C-⑤-2-2 に中距離 Pt-Pt 結合距離と表面比活性との相関を示す。Pt-Pt 距離が短くなるのに伴い、活性が低下していることがわかる。一方、負荷応答試験を行った Pt/C 触媒は逆の傾向を示した。熱処理試料はこれまでに行われた EXAFS によって得られた相関性と同様な傾向を示すのに対して、負荷応答試験試料は異なる傾向であり、Pt/C を MEA 化することで Pt の構造や劣化挙動が熱処理のそれとは全く異なっていることが明らかとなった。今後、Operando 解析を実施し、MEA の劣化と Pt 粒子の中・長距離構造の相関解明を目指す。

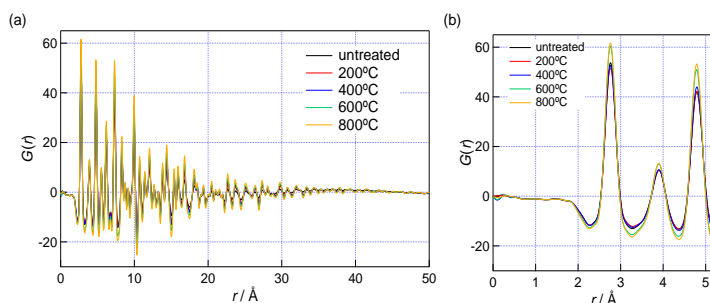


図 C-⑤-2-1 二体分布関数の算出結果 (a),(b) 熱処理試料

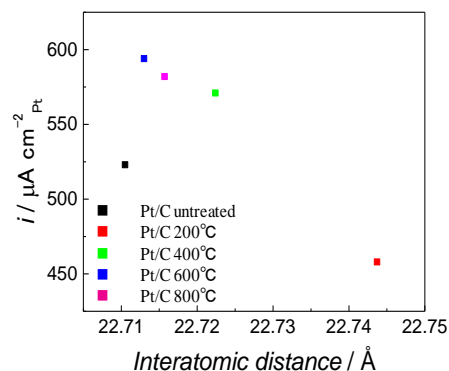
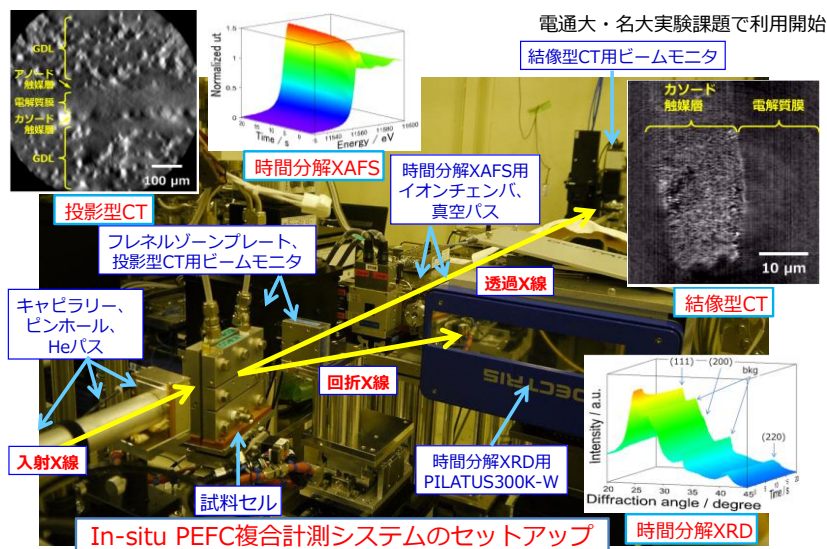


図 C-⑤-2-2 中距離構造と表面比活性の関係

・in-situ PEFC全系評価分析システムを利用したMEA触媒反応・劣化機構の高精度解明 【達成度 ○】

MEA反劣化機構および反応過程を明らかにするため、平成27年度に引き続き in-situ PEFC全系評価分析システム構築を行い、同一試料の同一視野に対して同時間或いは同時系列で劣化試験および活性試験の各ステップで以下を計測することが可能となった(図C-⑥-1-1)。(世界オンリーワンシステム実現)

- * In-situ 時間分解XAFS/XRD: 電極触媒表面およびバルクの反応過程 (世界初)
- * In-situ CT-XAFSイメージング: PEFC構成要素の形態、電極触媒の3次元化学状態分布 (名大と共同)
- * In-situ 発光分光(HR-XANES/共鳴非弾性X線散乱): CV過程の触媒粒子表面の吸着原子種のリアルタイム同定。



図C-⑥-1-1 In-situ PEFC 複合同時系列計測システム。

1. In situ CT-XAFS計測により、燃料電池内の構成要素(触媒層、電解質膜層)の形態、触媒の3次元化学状態分布を明らかにできる。
 2. 電位過渡応答に対する時間分解XAFS/XRD計測により、触媒の反応素過程を解明できる。
 3. 各電位下での発光XAFS計測により、触媒粒子表面の吸着種の同定を行うことができる。

最先端計測手法といえども、一つの解析手法では高活性・高耐久性を併せ持つ電極触媒の開発設計指針を明らかにすることが難しい場合もある。

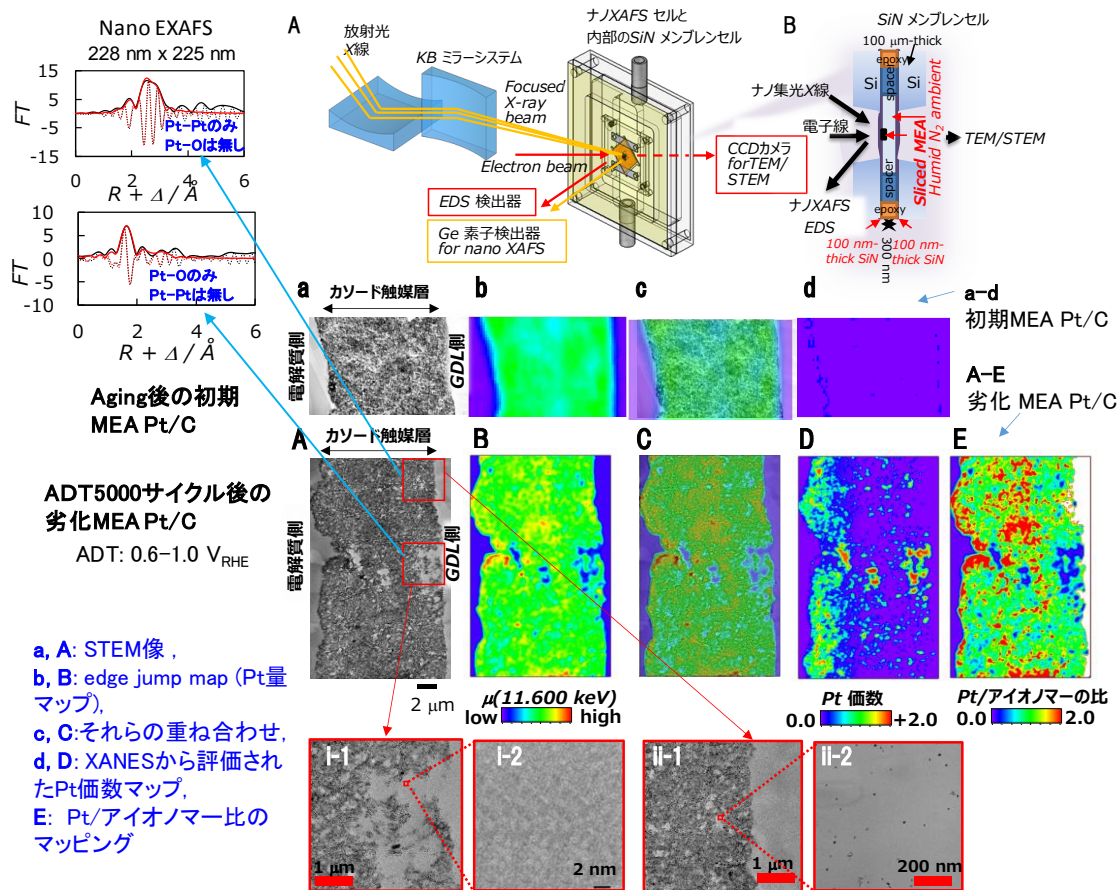


本システムの活用
 他では得られない劣化機構解明と劣化抑制の解決に繋がる多角的情報を提供できる。

・BL36XUビームラインの各種最先端分析手法の有効、効率的かつ高精度な利活用の展開 【達成度 ○】

BL36XUビームラインで開発した各種計測技術と解析手法を有効、効率的かつ高精度に利活用することを目的として、時間分解XAFS/XRD同時計測法の迅速化、高性能化を行った。昨年度までの最高時間分解能100msから20msに短縮し、in-situ XAFS/XRDの同時計測を実現した(世界初)。本手法により、電位ジャンプ(0.4V→1.4V→0.4V)過渡応答過程におけるMEA Pt/CのPt価数、Pt-O結合、Pt-Pt結合、およびPtナノ粒子金属コアサイズの変化を同時計測・解析が実現され、より詳細な表面反応機構を調べることが可能となった。各種計測装置の迅速切換が可能となった。

・ナノXAFS-STEM/EDSの同視野計測法によるMEA劣化機構解明【達成度 ○】



図C-⑥-1-2 大気圧飽和水蒸気下劣化前後のMEA Pt/CのナノXAFS-STEM/EDS同視野計測

MEA劣化機構を解明するため、SiNメンブレンセルとナノXAFS/STEMセルを設計製作し、飽和水蒸気大気圧N₂下での同視野ナノXAFS/STEM-EDS計測法を開発した（世界初）。それを用いてMEA Pt/Cカソード触媒層の劣化化学種のナノXAFS/STEM-EDS同視野計測に成功し、Pt/アイオノマー比および空隙サイズが制御因子となって、PtがPt²⁺イオンとしてカーボンから酸化溶出するか、またはPt金属ナノ粒子としてカーボンから脱落しているかを2次元イメージングすることに成功した。

・実地運転モード下のPEFCのリアルタイムXAFS計測によるMEA劣化機構解明【達成度 ○】

様々な運転モードでのMEA Pt/Cカソード触媒のリアルタイムXAFS測定および過渡応答in-situ時間分解XAFS測定を行った。開発した迅速解析ソフトウェアを用いることにより時間分解XAFS計測で取得される多くのデータを効率的に解析することを可能にした。本手法を用いて、様々な運転モードでのMEA Pt/Cカソード触媒のPt価数、酸素被覆率が評価できることを提示し、同時に計測しているPEFC電流値（電荷量）との対応から酸素の種類を明らかにできることを見出した。今後、様々な運転モード下でのリアルタイムおよび時間分解XAFSデータを解析し、比較対照することにより、実地運転モード下の活性失活因子と劣化機構についての構造情報が得られると期待される。

C-⑥-2 In-situ 時間分解 XAFS・イメージング XAFS による PEFC 電極触媒の反応機構・劣化機構の可視化 【達成度 ○】 【国立大学法人 名古屋大学】

(a) 固体高分子形燃料電池 MEA の in-situ イメージング XAFS 計測法の有効、効率的かつ高精度な利活用の展開

GPGPU 計算を用いた CT-XAFS データ解析システムを開発・整備し、MEA 中の電極触媒の量、酸化数、局所構造の 3 次元分布を可視化できるようにした。

(b) 各種運転条件における in-situ 時間分解 XAFS による固体高分子形燃料電池電極触媒の反応機構・劣化機構解明

BL36XU ビームラインの in-situ 時間分解 XAFS 計測システムを利用して、加速劣化試験に伴う Pt/C, Pt₃Co/C 電極触媒の反応性の変化を検討した。初期には、0.4 V-1.0 V の電位変化に対して明瞭な Pt L_{III} 端 XAFS スペクトルの変化が観測されたが、加速劣化試験を繰り返すと、電位操作に対する変化量が顕著に減少した。一連の in-situ 時間分解 XAFS の解析によって得られた構造パラメータ (Pt の酸化還元、Pt-Pt 結合の切断・再形成、Pt-O 結合の形成、切断) の変化量、速度定数と、ECSA, TEM の解析から得られた粒形の変化量を、加速劣化試験回数に対して比較し、2 つの触媒間で異なる傾向を見出した。Pt/C では、加速劣化試験回数が増加すると、粒形増大が見られ、表面の活性サイト数の減少に伴って Pt 触媒の酸化・還元応答の量も減少したが、表面の Pt 種の酸化・還元に伴う構造変化の速度定数はほぼ一定であった。これに対して、Pt₃Co/C 触媒では、活性サイト数の減少に加えて、Pt の酸化・還元に伴う Pt-Pt 結合、Pt-O 結合の変化の速度定数も減少する傾向が見られ、加速劣化試験による Co の溶出によって、Pt₃Co/C 触媒では、触媒表面で起こる酸化還元反応速度自体が変化しながら、触媒劣化していくことがわかった。

(c) In-situ イメージング XAFS による MEA 内の触媒層の劣化の可視化

BL36XU ビームラインで開発した in-situ イメージング CT-XAFS システムを用いて、加速劣化試験前後における MEA 中の Pt/C カソード触媒の分布、酸化状態の 3 次元分布を再構成した。図 C-⑥-2-2 に示す通り、加速劣化試験前後の MEA をセルに入れたまま in-situ 同視野観察することで、加速劣化試験によるカソード触媒層の劣化の空間分布を 3 次的に明らかにすることに成功した。初期には、触媒層内部に分布していた Pt 触媒は、20,000 サイクル(0.6-1.0 V)の加速劣化試験後には、その分布が変化し、一部では凝集が見られ、またナフィオン層との界面まで Pt 触媒が溶出している様子が可視化された。また、その酸化状態の違いも 3 次的にイメージングすることに成功した。

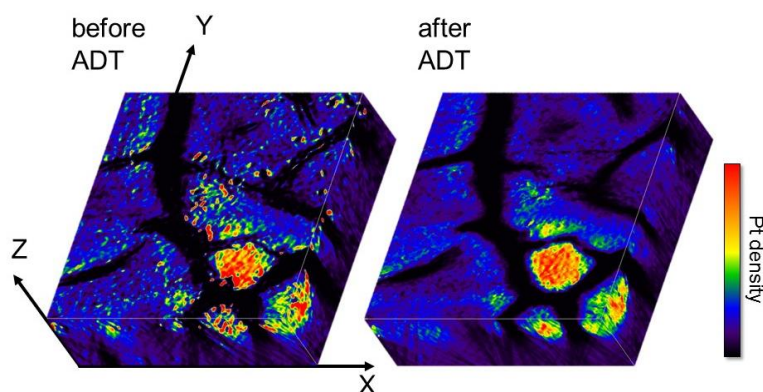


図 C-⑥-2-2 加速劣化試験前後における MEA 内の Pt 触媒の 3 次元分布。

C-⑥-3 雰囲気制御型硬X線光電子分光法を用いた燃料電池触媒の *i n - s i t u* 状態解析

【達成度 ○】 【大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 分子科学研究所】

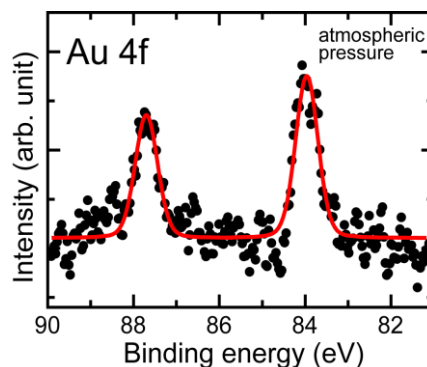
分子研（横山、高木）はS P r i n g - 8 B L 3 6 X Uビームラインにおいて燃料電池電極触媒計測用に導入されている雰囲気制御型硬X線光電子分光（A P - H A X P E S）システムをもちいて高性能・高耐久性燃料電池電極触媒の開発、とりわけM E A劣化機構の解明に利用している。本プロジェクトの前半ではこのA P - H A X P E Sシステムを改良し、現実の燃料電池の運転条件に近い状態で測定を可能にするための研究開発を行った。

(a) 実走行モード大気圧環境下での触媒挙動解析と長期劣化機構解明

・大気圧光電子分光装置の立ち上げ

自動車用燃料電池の長期劣化機構の解明には、実走行の条件と同等の大気圧環境下における状態・機能評価が不可欠である。平成27年度よりA P - H A X P E Sシステムの測定圧力を上昇させるための装置の改良設計および光学系の変更を進め、平成29年6月に大気圧下での光電子分光測定を世界で初めて達成した。

光電子分光器の真空を保ちつつ試料周囲の雰囲気ガス圧を上昇させるためには測定槽からのガスの流入を減らす必要がある、そのために試料周囲と電子分光器を隔てる光電子取込穴径小さいものに変更する手法を採用した。標準のものが300 μ mであるのに対し、30 μ m径のものをイオン集束ビーム加工により作製し、装置に取り換えた。テスト試料としてマイカ上のAu単結晶薄膜の大気圧下での光電子分光測定を実施し、真空下の測定と同等のスペクトルを得ることに成功した（図C-⑥-3-1）。この装置により大気圧下で動作中の燃料電池の電極触媒の測定も可能になる。



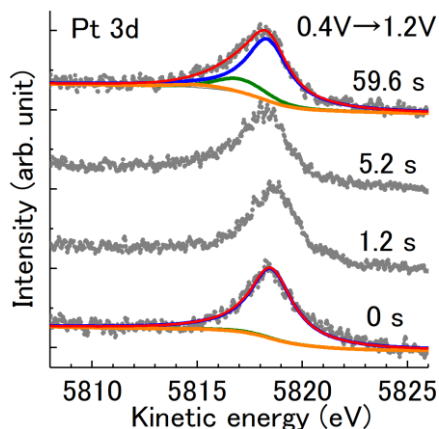
図C-⑥-3-1 金薄膜の大気圧下でのAu4f光電子分光スペクトル

(b) 実走行モード変動環境下での触媒挙動解析と被毒劣化機構解明

・時間分解HAXPES測定システムの開発

自動車用燃料電池の急激な環境変化に起因する触媒劣化挙動や被毒劣化機構の解明には、環境の急激な変化に対しての状態・機能評価が不可欠である。よって、現行のシステムを改良し、A P - H A X P E S測定において1秒以下の時間分解能を持つ光電子分光スペクトルを取得するためのシステムを新たに開発した。

燃料電池の電極間の印加電圧の変更を繰り返し試行しながら光電子スペクトルを高速測定し、同時にその時の電圧記録するシステムを構築し、測定後の電圧を指標にスペクトルを積算することで、精度のよい時間分解光電子分光測定を行う。測定セルの電極間に0.4Vと1.2Vの間で電圧を300回変化させ、その時のスペクトルを積算することにより、電圧印加に応答する白金触媒の酸化反応の光電子分光スペクトルを得た（図C-⑥-3-2）。このシステムにより最短0.3秒の時間分解能でのHAXPES測定を実施することができる。



図C-⑥-3-2 電圧変化時の時間分解HAXPES測定

C-⑦ 触媒層構造形成現象解明

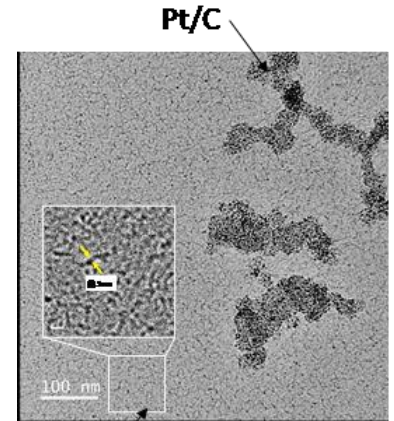
C-⑦-1 触媒層構造形成現象解明 【達成度 ○】

【国立大学法人東京工業大学】

触媒インク及び触媒層形成プロセス（インク作製→塗布・乾燥など）における構造解析を可能とする事を中間目標とする。

・触媒インクのマイクロ構造計測技術開発

液体であるインクをTEM計測するためには、100nmレベルの間隙を持つセルに封入する環境型セルを用いる方法と氷の結晶が生成しないよう凍結するCryo法がある。環境型の間隙は触媒担体であるカーボンブラックのストラクチャーと呼ばれる最小単位よりも狭い場合が多く、確立が難しい。一方、Cryo法にはエタン凍結と高圧凍結をTEM/SEMに適用し、インクのナノスケール構造計測に成功した。図C-⑦-1は、Cryo-TEM写真である。触媒であるPt/Cの周りには、アイオノマーは吸着量が少なく、インク中に均一分散している事が分かった。同様にCryo-SEMの計測技術も確立できた。



図C-⑦-1-1 Cryo-TEMによるインクのナノ構造計測

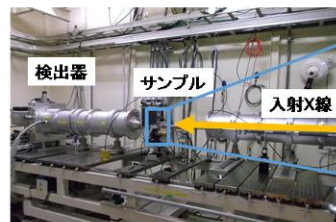
・インクの塗工～乾燥の構造解析技術開発

塗工後の乾燥工程では、時間分解能のある測定方法が必要となる。これまで、全反射フーリエ変換赤外吸収分光（ATR-FTIR）、微小角入射広角X線散乱（GIWAXS）、小角入射中性子散乱（SANS）、微小角入射散乱法（GISAXS）を試行してきた。

特に、図C-⑦-1-2に示すような「その場観察」のための塗工装置を導入したGISAXS（放射光での散乱測定）が有効であった。また、散乱測定のみでは、構造の特定に曖昧さがあるので、Cryo-SEMを併用している。図C-⑦-1-3のように塗工後50秒過ぎごろから、30nm付近のカーボンと思われる構造体が100nm程度まで成長してゆくことが分かった。

これらにより触媒インク及び触媒層形成プロセスにおける構造解析が可能となった。

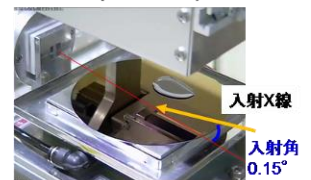
Spring-8 ビームラインBL45XU(理研)



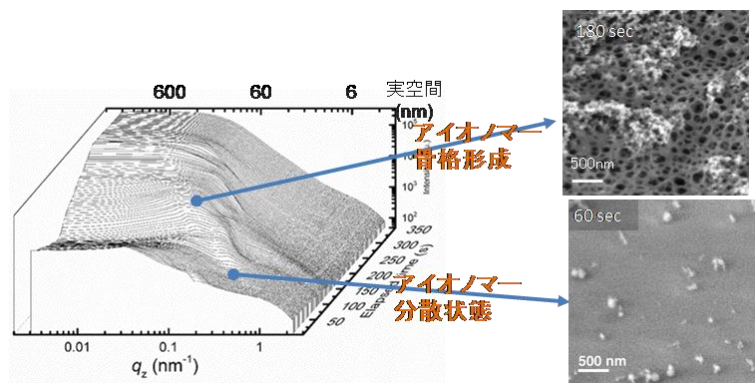
In-situ測定用アプリケーション



塗工 (10mm/sec)



図C-⑦-1-2 Spring-8でのその場観察 GISAXS 装置(アプリケーション塗工)



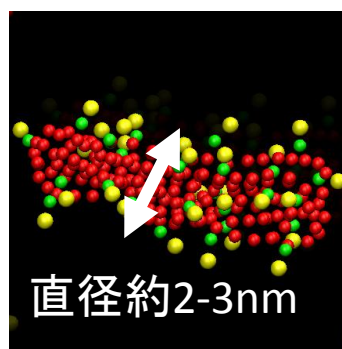
図C-⑦-1-3 触媒層インク乾燥過程のGISAXS測定とCryo-SEM測定結果

C-⑦-2 触媒層構造形成機構の解明と支配因子の特定 【達成度 △】

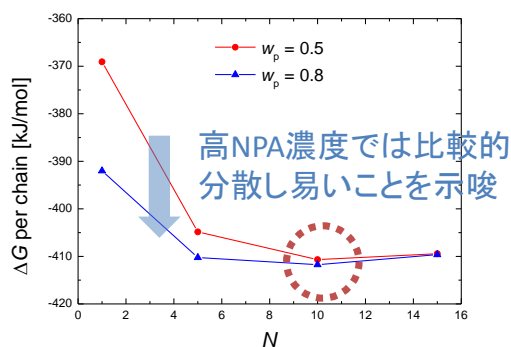
【国立大学法人 東北大学流体科学研究所】

分子動力学法と粗視化法を併用したマルチスケールシミュレーションにより、触媒インクから触媒層が形成されるプロセスの包括的な理解を行い、触媒層の構造に影響を与える因子の特定を行う。解析は当研究室が他の研究プロジェクトにおいて構築した触媒層形成シミュレータを用いて行う。分子動力学法および粗視化法を用いて、触媒インク内部のアイオノマーの安定形状やその存在確率、また蒸発過程における触媒層構造の形成プロセスについて解析を行い、アイオノマー溶液を用いた計算結果と比較することによりその影響を明らかにする。また、計算により得られた触媒層の構造を技術組合FC-Cubicおよび東京工業大学により実施する実験結果と比較することにより、計算の妥当性を検証し、シミュレータの改善を行う。中間期までの成果として、粗視化分子シミュレータを構築し、アイオノマー溶液（NPA・水混合溶液）内におけるアイオノマー凝集体の構造特性について解析を行った。アルコール・水の希釈溶液中におけるアイオノマー分散構造は平衡状態に達するまでに数十から百ナノ秒オーダーの時間を要するため、全原子MD法では計算コストが高く評価が困難である。そこで、本研究では溶媒分子およびアイオノマーに粗視化モデルを適用することで効率的に解析を行った。粒子間相互作用パラメータに関しては、水溶液を基準として水和自由エネルギーの相対値が実験値を再現するようにポテンシャルを調整

することで、水とアルコールに対する親和性の度合いを良く再現するモデルの構築を実現した。これを用いて、アイオノマーの凝集構造の形状・サイズおよびその安定性について評価を行った。図C-⑦-2-1に凝集後のアイオノマークラスタを示す。これより、アイオノマーは溶媒の水・アルコール比に関わらず、希釈溶液中ではシリンダーに近い形状（バンドル構造）を有しており、散乱実験などで観測されている形状と一致していることを確認した。さらに、溶媒の水・アルコール比を変化させたときのアイオノマー凝集構造の安定性について自由エネルギーを用いて評価した結果を図C-⑦-2-2に示す。これより、高アルコール濃度では比較的小さいサイズの凝集体で安定することが明らかとなり、アルコールリッチの溶液中においては、アイオノマーがより分散しやすい状態であることが示唆された。今後、カーボン凝集体モデルを導入し、その濡れ性とアイオノマー凝集構造との相関を明らかにすることで、触媒層構造の形成に影響を及ぼす支配因子を特定し、その発現メカニズムの解明を目指す。



図C-⑦-2-1 平衡状態におけるアイオノマー凝集体構造のスナップショット



図C-⑦-2-2 自由エネルギーによる安定構造の評価

C-⑦-3 凍結 TEM による触媒層構可視化技術の確立 【達成度 ○】

【株式会社日産アーク】

触媒層作製プロセスにおける構造形成現象をナノレベルで解析することを目的として、技術組合 F C - C u b i c および東京工業大学と連携し、凍結 TEM による触媒層可視化技術の開発を開始した。凍結 TEM および凍結 SEM 技術は、バイオマテリアルを対象として開発され、観測対象を急速冷却・凍結することで、生体や溶液の本来構造を電子顕微鏡で観察する観察手法として確立されてきた。このような基礎技術はあるものの、触媒層のような表面の性質や物性がことなる混合物への提供事例は少ない。

標準的な組成のインクを用いて、前処理方法の検討、撮像条件の検討など、基礎的な技術課題から取り組みを開始している。観測対象の大きさに応じて凍結 SEM の手法も併用する。

図 C-⑦-3-1 は、標準インクの凍結 TEM 観察例である。触媒インクにおけるアイオノマーの分散状態がナノレベルで観測可能であることが確認できた。

図 C-⑦-3-2 は、標準インクの乾燥過程の凍結 SEM 観察例である。乾燥に伴い、触媒の分散状態が変化していく様子が捉えられている。

今後、作製条件の異なる触媒インクの観察に適用し、触媒インク構造の決定因子を見出し、さらに、触媒インク塗工乾燥過程の解析に適用し、触媒層構造と燃料電池性能の関連を見出す計画である。他の構造解析により得られる構造情報と統合し、性能を支配する構造因子を決定すると同時に、最適な触媒層形成条件を決定する。

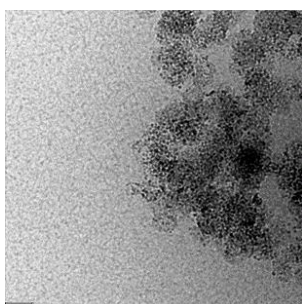


図 C-⑦-3-1
標準インクの凍結 TEM 像

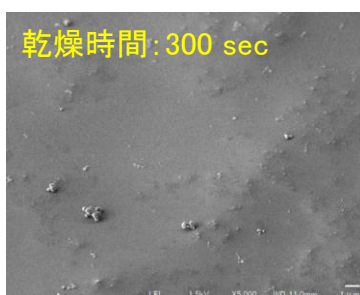
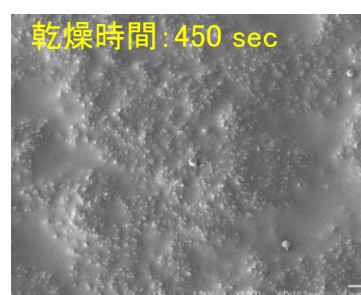


図 C-⑦-3-2
標準インクの乾燥過程における凍結 SEM 像



D 燃料電池セルの評価・解析手法の確立と研究開発への展開

D-① セル評価・解析技術開発支援 【達成度 ○】

【技術研究組合FC-Cubic】

種々の MEA・MEA 構成材料に対して大量普及期の目標性能達成のための課題を提示するには、実際の運転条件を反映した評価・解析手法の開発が必要である。ただし運転条件や目標性能は幅が広く自動車用と定置用とは大きく異なり、自動車用でも乗用車と商用車で異なる上、システムの設計思想にも依存する。一方、MEA・MEA 構成材料の開発においては、開発の狙いや直面している技術的課題に応じて、評価・解析項目は異なってくる。よって、評価・解析手法の開発にあたってはシステムメーカーの意向を、評価・解析を通じた MEA・MEA 構成材料開発支援にあたっては材料開発者の意向を十分に考慮する必要がある。そこで本課題を進めるために、外部メンバーによるアドバイザーボードの運営によって多方面からのニーズや情報を集約・整理し、より利用価値の高い評価・解析技術の開発への指針を示すこと本課題の推進をはかった。

FCV の大量普及、適用車拡大に向け、燃料電池は高性能、高耐久を目標に開発が進められており、セル評価・解析技術開発においては前 NEDO 委託事業で確立したセル評価解析プロトコルを高性能化、高耐久化された燃料電池の評価・解析へ拡充する必要がある。要求仕様に基づく開発によって得られるであろう MEA を高性能・高出力化と高耐久化に分け、それらの評価・解析に必要な拡充要件を指針として示し、中間目標を達成した。

MEA が高性能・高出力化され、電流密度 $3A/cm^2$ を定格とする $100kW$ 級セルスタックを想定した発電環境をシミュレーションする事により、高性能、高出力化における課題を予測した。その結果、 $2A/cm^2$ で発電した時に比較し最高温度が $7^{\circ}C$ 上昇し、 $90^{\circ}C$ 程度に達すること電流密度分布が増大し入口近傍では最大 $4.6A/cm^2$ まで集中することがわかった。このように、MEA の性能が改善された高負荷を定格とするセルスタックをシミュレーション解析して、セルスタック内の発電環境はより厳しくなっていることを定量的に示し、高性能化した MEA に求められる評価・解析として性能評価条件、耐久性評価条件の方向性を提示した。

燃料電池の適用車種拡大として商用車への搭載が考えられている。この商用車への適用を考え走行パターンを国土交通省で定められている重量車の燃費を評価する走行モードをもとに推定し、従来の評価・耐久プロトコルで評価できていない課題があるか検討を行なった。各々の走行モードで重量車を走行させたときの燃料電池にかかる負荷パターンを求め、現在販売が開始されている自家用車としての FCV との違いを明らかとし、現 FCV に無い商用車に要求される耐久性上の課題を抽出した。

商用車はその用途が多岐に亘っており、用途毎に走行パターンが異なる。都市内走行の多い自家用車は、燃料電池の出力レベル 10%以下で発電されている時間が全体の 90%を超えた。これに対し、商用車は高速による都市間走行が多いことから、燃料電池に要求される出力レベルが中間負荷帯に広がっており、その負荷を取る時間も数千時間レベルになることが示された。

商用車に求められる耐久性評価は、自家用車より使用時間が長く中間負荷の取得が必要となる出力レベルの発電が多くなることから、従来プロトコルにある負荷応答サイクルに中間負荷を長時間取ることによる影響を考慮した評価・解析が要求される。長時間の中間負荷取得が耐久性に与える影響を確認して評価方法を見直して行くことを提言した。

D-① 燃料電池セル評価技術開発 【達成度 ○】

【一般財団法人日本自動車研究所（JARI）】

FCVの大量普及期の燃料電池作動条件を反映したセル評価法を開発するための課題を明らかにすることを目的としている。適用車種拡大に向けて燃料電池の高性能、高耐久化を狙った開発が進められており、高出力化や走行モードの多様化、使用の長期間化など、燃料電池の使われ方が変化することが考えられる。燃料電池スタックの高出力化に伴って生じるMEA面内での内部発電環境の不均一を考慮し、性能評価を行った。均一場セルを用いてカソード入口、出口の環境条件で発電試験を行った結果を図D-①-1-1に示す。高出力化に伴って場所ごとの環境条件の違いが大きくなる結果、MEA面内での発電分布が大きくなることを確認した。高出力化に対応して、温度や酸素濃度、湿度などより幅広い環境条件でも評価を行い材料改良に反映していく必要があると言える。また、電流密度が高くなることがMEAの性能低下に及ぼす可能性を調査した。電流密度1あるいは3 A/cm²での500時間発電での耐久試験を行い、前後のI-V性能から0.65Vでの電流密度を比較した結果を図D-①-1-2に示す。高負荷耐久試験の電流密度が高いと性能低下が顕著であった。今後劣化要因を調査しMEAの耐久性評価法となり得るかの判断を進めたい。さらに、負荷変動時のPt劣化に及ぼす環境条件の影響を調査した結果を図D-①-1-3に示す。セル温度や供給ガス湿度を高くすることによってECAが半減する電位サイクル数は小さくなったことから、試験時間を短縮できる可能性がある。

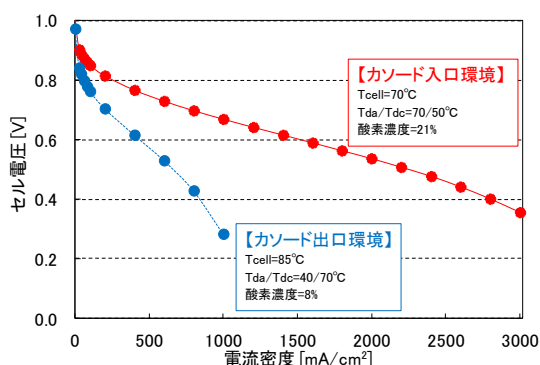


図 D-①-1-1 面内発電分布の測定例(均一場セル)

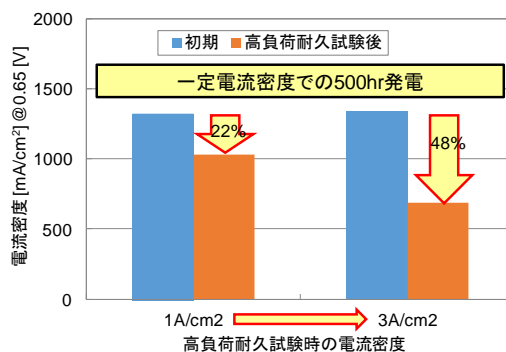
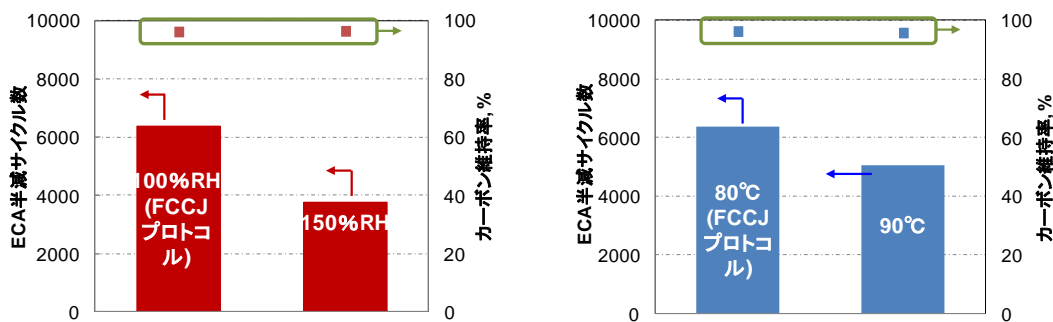


図 D-①-1-2 高負荷耐久試験による性能変化



a) 湿度の影響 (セル温度 80°C) b) 温度の影響 (供給ガス湿度 100%RH)

図D-①-1-3 負荷応答試験における環境条件(セル温度、供給ガス湿度)の影響

以上のように、FCVの大量普及期の燃料電池作動条件を反映したセル評価法を開発するためには、高出力化に伴う面内での発電分布を想定した性能評価、電流密度が高くなることによる耐久性への影響などが課題となる可能性があることを確認した。

D-② セル評価による新規MEA・材料開発支援

D-②-1 セル評価による新規MEA・材料開発支援 【達成度 ○】

【一般財団法人日本自動車研究所（JARI）】

MEA材料の開発者やシステムメーカーがすべての開発材料をMEA化し、セル評価までを継続的に実施することは困難である。また、システムの開発思想や動作条件がそれぞれ異なるメーカーの評価では、系統的なデータや議論可能な公開のデータとはならない。共通の評価手法で系統的なデータを取得することが、最終的には効率的な材料開発に繋がるものと考えられる。ここでは、NEDO開発材料を中心とした新規材料をMEA化し、セルでの評価・解析の結果や、MEA化のための課題を材料開発者にフィードバックすることで材料開発を支援し、普及期に対応した材料開発の加速に貢献することを目的とする。表D-②-1-1に平成29年度8月末時点での新規材料の評価状況をまとめた。各種材料系に対応した作製・評価法を適用して、材料開発スケジュールに対応した迅速なMEA作製、セル評価と結果のフィードバックを行っている。テーマD-②-1の活動に対して材料提供者から提供されたコメントを表D-②-1-2にまとめた。今後もMEAによるセル評価結果と材料開発者の取得したRDE法による活性評価結果などの要素特性について相互に議論しながら、第三者的に中立・公正な立場で行うセル評価を行う機関としての機能を果たしていく予定である。

表D-②-1-1 評価中の新規材料（平成29年8月末時点）

PJ名	材料開発者（材料）	フィードバック回数	フィードバックの内容と技術課題
本プロジェクト A-⑧ 複数の活性点が混在する複合電極触媒の設計基盤技術の確立	東京工業大学 (Fe/N/C系触媒)	7回	・触媒インク組成と発電特性の相関 ・断面SEM観察 ・3A cm ² までの高電流密度領域でのI-V測定
NEDO 普及拡大化基盤技術開発 先進低白金化技術開発	同志社大学 (Pt/Pd/C系 コアシェル触媒)	6回	・開発触媒を使用したMEAを作製し、電池性能と耐久性を評価 ・開発触媒のMEA作製時、その形成法とI/C比の最適化 ・高活性化したPt/Pd/C触媒からのPd溶出抑制が課題 ・耐久性試験前後のMEAを分析し、触媒設計指針を提示
NEDO プロセス実用化技術開発 コアシェル触媒の大量生産技術開発	石川県興業㈱ (Pt/Pd/C系 コアシェル触媒)	2回	・開発触媒をJARIでMEA化し性能、負荷応答耐久性を評価 ・Pt/Cで1.4倍の質量活性を確認 ・発電に伴うPd溶出抑制が課題 ・開発触媒を山梨県でもMEA化し、結果の再現性を確認中
NEDO 固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業/プロセス実用化技術開発	株式会社ホールディングス (高生産性、信頼性を有する CCM量産製造装置開発)	3回	・量産性を向上させるために電解質膜に触媒インクを直接塗工してCCMを作製することで性能とコスト低減の両立の可能性がある。 ・3A/cm ² 程度の高電流密度域における性能ばらつき低減が課題となる可能性がある
産業界	A社 (改良担体Pt/C触媒)	3回	・開発触媒4種類をJARIでMEA化して性能、起動停止耐久性を評価することでRDE法では得られない高温での評価結果を提供。 ・結果はレファレンスとしてPJで活用。
	B社 (非Pt触媒、 Pt/C系触媒)	1回	・開発触媒、開発GDEをJARIでMEA化し発電評価 ・開発GDEを今後JARIで評価予定

表D-②-1-2 テーマD-②-1の活動に対する材料提供者からのコメント

材料開発者（材料）	材料開発に対する貢献 (A: 大変満足 B: 満足 C: やや不満 D: 不満)	材料開発者からのコメント	役にたった具体例
東京工業大学 (Fe/N/C系触媒)	B	・右に示すとおり、当方で不可能な測定をさせていただいて助かった。 ・現状のMEAの課題が明確となった。 ・発電特性、耐久性をさらに向上させる手がかりを示していただけたこと。	・3 A cm ² までの高電流密度領域でのI-V測定 ・断面SEM
同志社大学 (Pt/Pd/C系 コアシェル触媒)	A	約三ヶ月に一度の技術打ち合わせを今後も継続させて頂きたい。	・Cu-O ₂ 化学処理法で高活性化したPt/Pd/C触媒がMEAにおいても標準Pt/C触媒(TEC10E50E)の約2倍のORR質量活性を示すことが確認されたこと。 ・ADTIによるPt/Pd/C触媒のORR活性低下が、ハーフェルに比べてMEAでは小さいことが示されたこと。 ・100 mg程度の開発触媒でもMEA評価が可能なこと。 ・臨機応変に開発触媒のMEA特性を評価して頂けること。 ・耐久性試験後のMEAに関してTEMを用いた分析をして頂いたこと。
石川県興業㈱ (Pt/Pd/C系 コアシェル触媒)	B	取り扱いの難しい開発品の触媒(Pt/Pd/C)に対して、こちらから依頼したMEA中での処理を含めて検討してもらいました。RDEとMEAの評価結果が必ずしも一致しないことが分かっている中、MEAでの評価を実施してもらえるのは大変助かりました。今年度は抽出された技術課題を改善したサンプルの評価を依頼しますので、今後共評価を宜しくお願いします。	MEAで活性が向上したデータが得られたこと
株式会社ホールディングス (高生産性、信頼性を有する CCM量産製造装置開発)	A	FC-Cubic様と情報交換・協業頂き我々設備メーカーで対応困難な研究案件を対応頂けた。	電池性能結果の分析や指針を提示頂いた
A社 (改良担体Pt/C触媒)	A	開発品の長所・短所をMEA化する事で得られた。この結果に基づき、開発方向性の参考にした。	触媒層作成時のI/C比率による耐久性把握と、試験前後の触媒層観察による劣化挙動の可視化

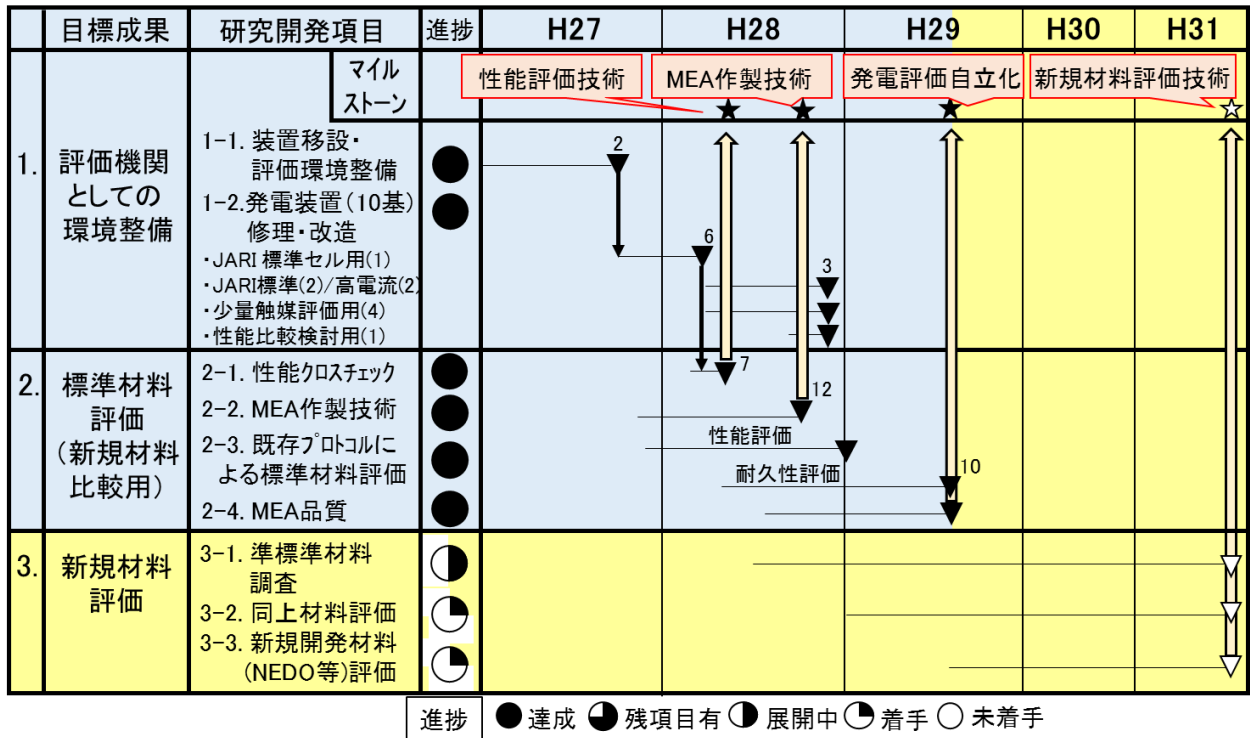


図1 セル評価による新規 MEA・材料支援(山梨県産業技術センター)研究計画と進捗

研究全体の計画を図1に示した。図中進捗欄に示したように研究は計画通りに進んでおり、中間目標である第3者発電評価機関としての自立化を目指して次の5項目の研究を実施している。

・発電装置移設・修理・改造

平成27年度に前セル評価プロジェクト(大同大学)から移設した発電評価装置を、将来技術として求められる高電流密度(〜3A/cm²)の評価を可能とすべく、流量・露点等の精度を高める修理・改造を実施し、発電評価データの信頼性を向上した。

・性能クロスチェック

第3者発電評価機関としての信頼性検証のため、日本自動車研究所との性能クロスチェックを実施し、評価装置・評価手法・評価データの信頼性が確保されていることを確認した。

・MEA作製基本技術

MEA作製の基本技術(転写法)確立のため、触媒インク組成の違いを中心に、発電性能、電極品質(電極割れ、電極構造等)に及ぼす影響を評価解析し、MEA作製基本仕様を設定した。また、少量触媒対応技術も確立している。

・既存プロトコルによる標準MEAの性能・耐久性評価

新規材料評価時の比較用として、標準MEAの性能・耐久性評価を実施しデータベースを完備した。

・新規材料評価

NEDO開発材料(コアシェル触媒)の評価に着手している。

以上のように、発電評価機関としての基盤を構築、新規材料評価に向けて自作MEAによる性能耐久性評価データベースを完備し、すでに新規材料の評価をスタート(前倒し)している。

D-③ 放射光活用による新規MEA・材料開発支援

D-③-1 放射光活用による新規MEA・材料開発支援 【達成度 ○】

【株式会社 日産アーク】

放射光活用による新規MEA・材料開発支援を実行するため課題公募から、課題ヒアリング、申請書作成支援等を行い、支援対象機関を拡大した。支援対象機関の研究開発課題に合わせて、BL36XUの高速時間分解XAFS、高感度XAFS、AP-HAXPESを利用した支援、共用ビームラインを使用したオペランドXAFS、高感度XAFS、回折・散乱（界面）、HAXPES等の測定および解析支援を実施した。個々の技術内容については、各機関の成果報告を参照されたい。（図D-③-1-1 H28年および平成29年度活動実績）

MEA計測用の標準セル、簡易前処理セルを開発し計測に提供したほか、コアシェル型、合金型触媒の解析方法について、標準的な解析方法を提示し、解析支援を行った。

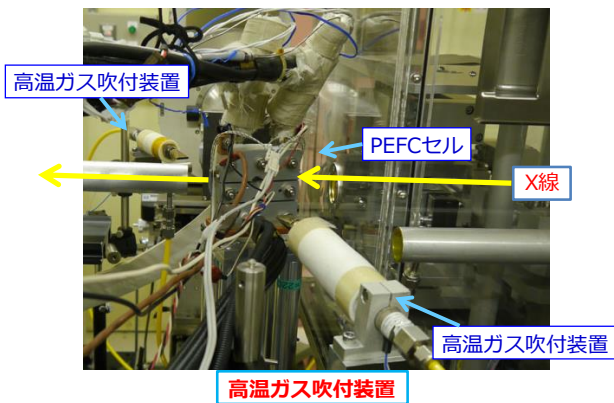
	H28		H29	
	2016A	2016B	2017A	2017B
BL36XU	AP-HAXPES	AP-HAXPES XAFS① XAFS②	AP-HAXPES XAFS①	XAFS①
共用ビームライン	XAFS① XAFS② 全散乱 軟X線XAFS	XAFS① XAFS② 全散乱 軟X線XAFS 小角散乱 XAFS③ XAFS④	XAFS① XAFS② 全散乱 軟X線XAFS 小角散乱	XAFS① XAFS② 全散乱 軟X線XAFS 小角散乱 XAFS③ XAFS④

図D-③-1-1 H28年度およびH29年度活動実績

D-③-2 ビームラインBL36XUの先端分析システムによる触媒・MEA開発の支援

【達成度 ○】 【国立大学法人 電気通信大学】

BL36XUで開発した各種計測技術と解析手法を有効に利用して、NEDOプロジェクト参画機関の研究開発テーマの課題解決に向けて支援を行った。また、最大限有効に利活用するため、ユーザー利用実験支援システムの改善、整備を行った。ユーザー利用実験支援システムの改善としてPEFCセルX線透過窓部補助加熱装置の整備（D-③-2-1）、自動化ソフト開発を行った。



D-③-2-1 開発したPEFCセルX線透過窓部補助加熱装置.

各利用希望機関に対して、BL36XU課題申請書作成および技術確認に対する支援を行った。平成28年8月および平成29年1月に、NEDO、FC-Cubic、電通大、名大、分子研からなるBL36XU課題選定委員会にて、他NEDOプロ課題を支援。

D-③-3 In-situ 時間分解 XAFS・イメージング XAFS による触媒・MEA 開発の支援

【達成度 ○】 【国立大学法人名古屋大学】

BL36XU で開発した各種 XAFS 計測技術と解析手法を、NEDO プロジェクトの参画機関の研究開発テーマの課題解決に向けて最大限利活用することを目的として、NEDO、技術研究組合 FC-Cubic、日産アーク、電気通信大学、分子科学研究所と連携し、NEDO プロジェクト参画機関による BL36XU の利用における課題選定を行った。平成 28 年度下半期（2016B 期：10-2 月）および平成 29 年度上半期（2017A 期：4-7 月）において、BL36XU 利用を検討している NEDO プロジェクト参画機関からの課題申請内容を審査し、課題選定委員会により、課題選定を行い、採択課題、配分ビームタイムを決定した。

D-③-4 雰囲気制御型硬 X 線光電子分光法による触媒・MEA 開発の支援

【達成度 ○】 【大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 分子科学研究所】

BL36XU で開発した各種計測技術と解析手法を、NEDO プロジェクト参画機関の研究開発テーマの課題解決に向けて最大限有効に利活用することを目的として、NEDO、技術研究組合 FC-Cubic、日産アーク、電気通信大学、名古屋大学と連携し、NEDO プロジェクト参画機関による BL36XU の利用に対する支援として以下の活動を行った。

平成 28 年度上半期（2016A 期：4 月～7 月）、下半期（2016B 期：9 月～12 月）および平成 29 年度上半期（2017A 期：4 月～7 月）、において、BL36XU における横浜国立大学による雰囲気制御型硬 X 線光電子分光法を用いた酸化物系非白金触媒の活性点解析に対する支援を日産アークとともにを行った。Spring-8 への課題申請書作成に対する支援と Spring-8 BL36XU における 5 回（合計 240 時間）のビームタイム中およびその後の測定解析支援を行った。また、NEDO プロジェクト参画機関から、in-situ 光電子分光測定において現状の燃料電池セルを用いた MEA 試料の in-situ 測定だけでなく、触媒の電気化学測定中の in-situ 測定も行いたいとの要望を受け、新たに電気化学測定に対応した測定セルの開発を進めている。

3. 2 成果の意義

出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）が現行の10倍以上を実現するための要素技術として、従来の1／10レベルの低貴金属担持量や商用車への適用も想定した乗用車の10倍レベル耐久劣化後においても、高出力密度（高電流密度で高電圧）を実現するために必要な技術である、セル、MEAの性能を的確に評価するための内部構造および発生現象の解析技術開発、ならびに要素材料の構造形成過程でのMEAの性能支配因子を明らかにすることにより、「出力密度」、「貴金属使用量低減」の目標達成のための技術的指針とそのレベルを示すことが出来た。更に効果的アプローチの指針創出のため、支配因子の定量性を高めている。また、「耐久性向上」の指針創出に向けて解析技術開発も進行中であり、最終的には出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）が現行の10倍以上を実現するための燃料電池の設計指針を示すことが出来、商用車だけでなく車以外の多様なFCの用途展開を行う上で、それぞれの要求仕様に応じた燃料電池の設計を容易に行う事が出来る。勿論、乗用車や定置用の燃料電池についてはそれぞれの特徴を表現した差別化商品の設計が可能となる。

3. 3 成果の最終目標の達成可能性

当初の3年間は必要となる評価・解析技術の確立をに集中したことも有り、設計因子の把握、性能・耐久性向上を可能とする技術確立の方向性の明示、必要な評価・解析手法の開発に関しては、中間年度末の平成30年3月には、目標を達成する見込みである。今後大きな予算削減が無ければ、最終目標に対しても達成する見通しである。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

本プロジェクトでは目標を達成するため、要素材料解析分野、MEA・セル性能解析分野のもとにA～Dのサブテーマを配置し、更にその下に必要となる研究開発課題を設定し、各課題の研究開発に精通した研究開発機関が研究開発を分担するとともに、そのナレッジを共有化する連携体制を取りながら研究開発を推進しており、中間目標を到達し、更に最終目標を達成する目途が立ったと考えている。

ただし、材料開発を目的とするプロジェクトに比べ、性能設計支配因子の把握、性能向上の方向性の明示等を中間目標と設定しているため、定量的な成果の表現方法（数値化等）が難しいため、成果を正しく評価することが課題と考えている。今後成果が業界の事業化に繋がっていくことを含め、成果の表現方法を考えていく必要がある。

プロジェクト全体で見た場合は概ね中間目標、最終目標を達成する目途が立ったが、サブテーマの個々の課題別にみた場合、かなり挑戦的な目標を掲げたテーマも有り、注意して進めていく必要がある。また、評価・解析により今後の検討すべき課題が見えてきたところもあり、全体を見ながら最終目標に向けての体制等含めた見直しが必要である。

図4-1に事業化までのシナリオを示す。本プロジェクトの成果である、各種評価・解析技術および、得られた性能設計支配因子は、主に燃料電池のデバイス開発に活用されるが、各種評価・解析技術に関しては材料開発・材料メーカーにも展開することができる。本プロジェクトの成果の一部は、2025年商品化の燃料電池車（FCV）にも生かされるものの、その殆どは2025年～2030年の大量普及期のFCV、商用車の商品化におけるデバイス開発への成果の展開が主となる。

さらに、2030年以降のFC船舶やFC鉄道等の、燃料電池の多様な用途展開のデバイス開発にも貢献するものと考えている。そのために、引き続き技術研究組合活動を利用して企業との連携を拡大し、必要とされている技術情報の収集と成果の展開を進めていくとともに、より広くその成果を産業界へ展開していくため、学会発表ならびに技術交流会（ワークショップ）、セミナーの開催等により、燃料電池のシステムメーカー及び、材料メーカーに対し、タイムリーに必要な技術の熟成を促進し、産業界へ展開していく。

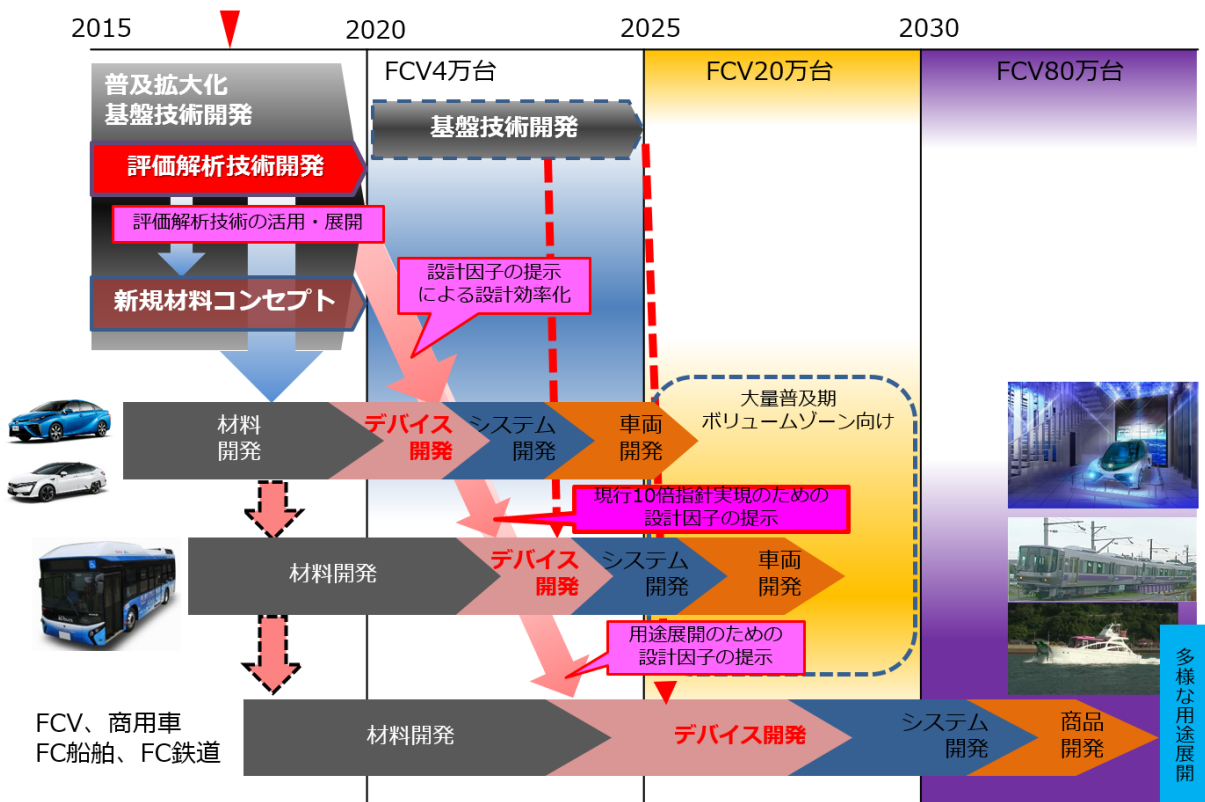


図4-1 事業化までのシナリオ

5. 研究発表・特許等

—研究発表・講演、文献等、その他—

5. 1 研究発表・講演（口頭発表も含む）

表5. 1に、各研究機関における、年度別の論文（査読あり）、論文（査読なし）、口頭発表（含むポスター発表）を示す。ただし、平成29年度は9月末までの実績数を示す。

表5. 1 各研究機関における件数

	論文(査読あり)				論文(査読なし)				口頭発表(含ポスター発表)			
	H27年度	H28年度	H29年度	合計	H27年度	H28年度	H29年度	合計	H27年度	H28年度	H29年度	合計
FC-Cubic	4	8		12		1		1	17	25	5	47
茨城大学			2	2					2	2	8	12
静岡大学		2		2					2	6	1	9
北海道大学*1	3	6	6	15			1	1	5	10	6	21
北海道大学*2						1		1	2	6	2	10
理化学研究所										3		3
東北大学	5	7	1	13	9		2	11	17	10	11	38
物質・材料研究機構	1		1	2					4	3	2	9
東京大学										10	5	15
上智大学	2	3	2	7					17	11	4	32
東京工業大学*1		3		3					4	10	4	18
東京工業大学*2		2		2					6	7	4	17
電気通信大学	6	6	6	18	4	4	1	9	35	25	15	75
分子科学研究所		1	1	2	1			1	8	10	3	21
名古屋大学		5	3	8			2	2	11	12	4	27
京都大学*1									1	6	2	9
京都大学*2		3		3					2	8		10
日本自動車研究所	2	1	1	4	2	1	1	4	5	2	1	8
山梨県										2		2
日産アーク										6		6
	23	47	23	93	16	7	7	30	138	174	77	389

北海道大学*1: 触媒化学研究所
北海道大学*2: 大学院環境科学院

東京工業大学*1: 工学院
東京工業大学*2: 物質理工学院

京都大学*1: 大学院人間・環境研究科
京都大学*2: 大学院工学研究科

①論文発表（査読あり）

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
平成29年 1月4日	高分子学会誌	電解質膜内の物質輸送における界面の影響	大平 昭博 黒田 清一
平成29年 1月27日	Computational and Theoretical Chemistry	DFT calculation of isotropic hyperfine coupling constants of spin adducts of 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide in benzene and water	Makoto Yamaguchi
平成29年 2月13日	Journal of Power Sources	Development of novel three-dimensional Reconstruction method for porous media for polymer electrolyte fuel cells using focused ion beam-scanning electron microscope tomography	Takeshi Terao, Gen Inoue, Motoaki Kawase, Norio Kubo, Makoto Yamaguchi, Kouji Yokoyama, Tomomi Tok

			unaga, Kazuhiko Shinohara, Yuka Hara, Toru Hara
F C - C u b i c 上記の他9件 合計12件			
平成29年 7月13日	ICNS2017: International Conference on Newtron Scattering	Grazing Incident Scattering on Model Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cell	Satoru Ueda1, Satoshi Koizumi 1 Ohira Akihiro, Kuroda Seiichi, Frielinghaus He nrich
平成29年 7月13日	ICNS2017:	Time-Resolved Neutron Reflectivity Detects Mass Trans fer along Film Thickness Direction	Satoshi Koizumi, Satoru Ueda, Yohei Noda
再委託先 茨城大学 計2件			
平成28年 11月17日	Electroanalysis, 2017, 29, 898-906.	Platinum Nanoparticles Modified with Perfluorinated Alkylamines as a Model Cathode Catalyst for Fuel Cells	Keiko Miyabaya shi, et al
平成29年 2月23日	Chem. Lett. doi:10.1246/cl.1700 35	Metal-Support Interactions of Platinum Nanoparticles Modified with Pyrene-functionalized Alkylamine and I mproved Electrocatalytic Activity of Oxygen Reduction Reaction	Keiko Miyabaya shi, et al
再委託先 静岡大学 計2件			
平成29年 9月1日	Chemical Physics Letters, 683,18-21 (2017)	Controlling the Inhomogeneity of Solid Catalysts at the Mesoscopic Scale	H.H. Huang, T. Wada, H. Arig a, S. Takakusag i, K. Asakura a nd Y. Iwasawa
平成29年 6月3日	Chemistry Letters 46,1250-1253(2017).	Polarization-dependent Total Reflection Fluorescence X-ray Absorption Fine S tructure (PTRF-XAFS) Studies on the Structure of a Pt Monolayer on Au(11 1) Prepared by the Surface-limited Re dox Replacement Reaction	Qiuyi Yuan, Sat oru Takakusagi, Yuki Wakisaka , Yohei Uemura, Takahiro Wada , Hiroko Ariga, and Kiyotaka A sakura
平成29年 6月15日	Bull. Chem. Soc. Jpn. 90,720-727(2 017).	An Origin for Lattice Expansion in PV P-Protected Small Pd Metal Nanoparti cles.	T. Ohba, H. Ku bo, Y. Ohshima, Y. Makita, N.

			Nakamura, H. Uehara, S. Takakusagi and K. Asakura
北海道大学触媒科学研究所 上記の他 1 2 件 合計 1 5 件			
平成27年 7月6日	Journal of Chemical Physics, Vol. 143, No. 1 (2015), 014501.	A Modified Two-state Empirical Valence Bond Model for Proton Transport in Aqueous Solutions	Takuya Mabuchi Akinori Fukushima Takashi Tokumasu
平成28年 12月22日	Journal of Thermal Science and Technology, Vol. 11, No. 3(2016), No. 16-00423.	Molecular Dynamics Study of the Effect of Wettability of the Carbon Support on Proton Transport in Nafion Ionomer Thin Films	Joji Aochi Takuya Mabuchi Takashi Tokumasu
平成29年 4月14日	Journal of the Electrochemical Society, Vol. 164, No. 6 (2017), F628-F637.	Molecular Analysis of Structural Effect of Ionomer on Oxygen Permeation Properties in PEFC	Yuya Kurihara Takuya Mabuchi Takashi Tokumasu
東北大学 上記の他 1 0 件 合計 1 3 件			
平成27年 10月22日	J. Phys. Chem. C, 119(46), 26056-26063 (2015)	Electronic Structure of the CO/Pt (111) Electrode Interface Probed by Potential Dependent IR/Visible Double Resonance Sum Frequency Generation Spectroscopy	S. Yang, H. Noguchi, K. Uosaki
平成 29 年 1 月 4 日	<i>Electrochim. Acta</i> 235(1), 280-286 (2017)	Broader energy distribution of CO adsorbed at polycrystalline Pt electrode in comparison with that at Pt(111) electrode in H ₂ SO ₄ solution confirmed by potential dependent IR/visible double resonance sum frequency generation spectroscopy	Shuo Yang, Hide-nori Noguchi, Kohei Uosaki
物質・材料研究機構 2 件			
平成28年 6月7日	Journal of Physical Chemistry C	First-principles molecular dynamics study of a hydrocarbon copolymer for use in polymer electrolyte membrane fuel cells	Y-Y. Zhao, E. Tsuchida, Y-K. Choe, T. Ikeshoji, T. Oshima, M. Rikukawa, A. O

			hira
平成28年 11月16日	ACS Omega	Use of a High-Performance Poly(p-phenylene)-Based Aromatic Hydrocarbon Ionomer with Superacid Groups in Fuel Cells under Low Humidity Conditions	T. Oshima, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa
平成29年 8月1日	Sustainable Energy Fuels	Hydrophilic-hydrophobic diblock copolymers based on polyphenylenes for cathode ionomers of fuel cells	K. Akizuki, A. Ohma, S. Miura, T. Matsuura, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka, M. Rikukawa
上智大学 上記他4件 合計7件			
平成28年 10月6日	ECS, PRiME 2016 ECS Transaction	Non-Destructive Optical Measurement of Oxygen Concentration on PEFC Catalyst layer	Suguru Uemura, Toshihiko Yoshida, Ting-Chu Jao, Takashi Sasabe, Shuichiro Hirai
平成28年 10月6日	ECS, PRiME 2016 ECS Transaction	Time-resolved nanostructural analysis of thin-film formation process from Nafion solution by synchrotron X-ray scattering	Yuichi Konosu, Hiroyasu Masunaga, Takaaki Hikima, Masatoshi Tokita, Hidetoshi Matsumoto, Takashi Sasabe, Toshihiko Yoshida, Kazuhiko Shinohara, Shuichiro Hirai
平成28年 10月6日	ECS, PRiME 2016 ECS Transaction	MRI Investigation of Local Diffusion Phenomena in PEFC Catalyst Ink	Y. Kameya, N. Iriyuchi, S. Uemura, T. Sasabe, T. Yoshida, S. Hirai
東京工業大学・工学院 計3件			
平成28年 9月19日	<i>J. Phys. Chem. C</i> , 120 , 22515-22525 (2016).	Estimation of the Inherent Kinetic Parameters for Oxygen Reduction over a Pt-Free Cathode Catalyst by Resolving	A. Muthukrishnan & Y. Nabae

		the Quasi-Four-Electron Reduction	
平成28年 5月11日	<i>J. Photopolym. Sci. Technol.</i> , 29 , 25 5-258 (2016)	Oxygen Reduction Catalytic Activity of Carbon-based Cathode Catalyst Prepared from Polyimide Nano-Particles Containing Fe-Phenanthroline Complex:	Y. Nabae & S. Nagata
東京工業大学・物質理工学院 計2件			
平成28年 6月	<i>Surf. Sci.</i> 2016, 648 , 100-113.	Structural and Electronic Transformations of Pt/C, Pd@Pt(1 ML)/C and Pd@Pt(2 ML)/C Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells during Potential-step Operating Processes Characterized by In-situ Time-resolved XAFS	S. Nagamatsu, S. Takao, Y. Iwasawa et al.
平成28年 7月	<i>J. Phys.: Conf. Series</i> , 2016, 712 , 012142-1-4	SPring-8 BL36XU: Catalytic Reaction Dynamics for Fuel Cells	O. Sekizawa, T. Uruga Y. Iwasawa et al.
平成29年 6月	<i>ACS Catal.</i> 2017, 7 , 4642-4654	Simultaneous Improvements of Performance and Durability of An Octahedral PtNi _x /C Electrocatalyst for Next-Generation Fuel Cells by Continuous, Compressive and Concave Pt skin layers	X. Zhao, S. Takao, Y. Iwasawa et al.
電気通信大学 上記の他15件 合計18件			
平成29年	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 19 , 6013-6021	In situ study of oxidation states of platinum nanoparticles on a polymer electrolyte fuel cell electrode by near ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy	Yasumasa Takagi, Heng Wang, Yohei Uemura, Takahiro Nakamura, Liwei Yu, Oki Sekizawa, Tomoya Uruga, Mizuki Tada, Gabor Samjeske, Yasuhiro Iwasawa and Toshihiko Yokoyama
平成29年 6月	<i>Applied Physics Express</i> ,	X-ray photoelectron spectroscopy under real ambient pressure conditions	Yasumasa Takagi, Takahiro Naka

	10, 076603		mura, Liwei Yu, Suwila i Chaveanghong, Oki Sekizawa, T omohiro Sakata, Tomoya Uruga, Mizuki Tada, Yasuhiro Iwasaw a and Toshihiko Yo koyama
分子化学研究所 合計 2 件			
平成28年 8月29日	J. Phys. Chem. C 120 (35), 19642–19651 (2016)	Kinetics and Mechanism of Redox Pro cesses of Pt/C and Pt ₃ Co/C Cathode El ectrocatalysts in a Polymer Electrolyte Fuel Cell during an Accelerated Dura bility Test	N. Ishiguro, S. Kityakarn, O. Sekizawa, T. Uruga, H. Matsui, M. Taguchi, K. Nagasawa, T. Yokoyama, and M. Tada
平成28年 8月30日	Angew. Chem. Int. Ed. 55,12022-12025 (2016)	Imaging of Oxygen Diffusion in Indivi dual Platinum/Ce ₂ Zr ₂ Ox Catalyst Parti cles During Oxygen Storage and Relea se	H. Matsui, N. Ishiguro, K. Enomoto, O. Sekizawa, T. Uruga, and M. Tada
平成29年 6月16日	Angew. Chem. Int. Ed. 56,9499-9503 (2017)	Operando 3D Visualization of Migration and Degradation of Pt Cathode Catalyst in a Polymer Electrolyte Fuel Cell	H. Matsui, N. Ishiguro, T. U ruga, O. Sekizawa, K. Higashi, N. Maejima, and M. Tada
名古屋大学 上記他計 5 件 合計 8 件			
平成28年 9月30日	Journal of Powe r Sources, 327, 610-621 (2016)	Theoretical examination of effective oxygen diffusion coefficient and el ectrical conductivity of polymer ele ctrolyte fuel cell porous component	Gen Inoue, Ko uji Yokoyama, Junpei Ooya ma, Takeshi T

		s	erao, Tomomi Tokunagab, No rio Kubo, Moto aki Kawase
平成28年 10月	ECS Transaction s, 75 (14) 147-1 56 (2016)	Dimensionless Model Analysis of P EFC Cathode	M. Kawase, K. Yamaguchi M. Kageyama, K. Sato, and G. Inoue
平成 29 年 1 月	AIChE Journal, 63, 249-256 (January 2017).	Electrochemical reaction engineering of polymer electrolyte fuel cell	M. Kawase, K. S ato, R. Mitsui, H. Asonuma, M. Kageyama, K. Yamaguchi, and G. Inoue
京都大学 工学研究科 計 3 件			
平成27年 7月29日	International journ al of hydrogen energy40 (2015)	Comparison of test results on load cycle durability of polymer electrolyte fuel cell cathode catalysts	Y. Hashimasa, T. Numata
平成 28 年 10 月 6 日	ECS Transaction Polymer Electrolyt e Fuel Cells 16 vol. 75,no. 14	Correlation Between the Swelling Cha racteristic and Humidity Cycle Durabil ity of a PolymerElectrolyte Membrane	Y. Hashimasa, H. Daitoku, T. Numata, and Y. Matsuda
平成 29 年 7 月 17 日	Journal of Power Sources 362(2017)	In-plane and through-plane non-uniform carbon corrosion of polymer electrolyte fuel cell cathode catalyst layer during extended potential cycles	Sourov Ghosh, Hidenori Ohashi , Hiroshi Tabata , Yoshiyuki Has himasa, Takeo Yamaguchi
日本自動車研究所 他 1 件 合計 4 件			
総計 9 3 件			

②論文発表（査読なし）

発表 年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
平成29年 2月	高分子学会誌	電解質膜内の物質輸送における界面の影 響	大平昭博、 黒田清一
FC-Cubic 計 1 件			

平成 29 年 6 月 30 日	Photon Factory Activity Report 2016	Pt 多結晶薄膜表面の偏光依存全反射蛍光 in-situ XAFS	脇坂祐輝, 上原広充, Yuan Qiuyi, 和田敬広, 上村洋平, 城戸大貴, 亀井優太郎, 黒田清一, 大平昭博, 高草木達, 朝倉清高
北海道大学触媒科学研究所 1 件			
平成 28 年 2 月	高分子学会誌『高分子』2017 年 2 月号	アイオノマー／金属界面の局所コンホメーション	八木一三
北海道大学地球環境科学研究所 1 件			
平成 28 年 1 月	工業レアメタル, 2016, No.132, 5-7	Pt ₃ Co 表面に SnO ₂ ナノアイランドを配した独自構造	岩澤康裕
平成 28 年 2 月	Isotope News, 2016, 742 (2 月号), pp.10-13	燃料電池触媒の 2 次元同視野イメージング	岩澤康裕
平成 28 年 8 月	SPring-8 Research Frontiers 2015, 2016, 64-65.	Surface-regulated Nano-SnO ₂ /Pt ₃ Co/C cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells prepared by a new Sn deposition method	K. Nagasawa S.Takao Y. Iwasawa
電気通信大学上記他 6 件 合計 9 件			
平成28年	応用物理 Vol.86, No.3,2017,	In situ時間分解XAFS法による固体高分子形燃料電池電極触媒の構造速度論解析	石黒志, 唯美津木
平成29年	触媒	走査型顕微XAFS法を用いた固体粒子のイメージング	石黒志, 松井公佑, 唯美津木
名古屋大学 計 2 件			
平成28年 1月	表面科学誌『表面科学』2016 年 1 月号	雰囲気制御型硬X線光電子分光による固体燃料電池電極のその場観察	高木康多
分子研 計 1 件			
平成27年 7月10日	JARI Research Journal, 37 (7), (2015)	水素循環系を備えた固体高分子形燃料電池の定常負荷および負荷変動時におけるCOの影響	松田佳之, 清水貴弘
平成28年 5月10日	JARI Research Journal	単セル高電位保持試験の途中診断が耐久性に及ぼす影響	清水貴弘, 松田佳之, 橋正好行
平成29年 7月5日	JARI Research Journal	電解質膜の膨潤特性と湿度サイクル耐久性の相関	橋正好行, 大徳浩志, 沼田智昭
日本自動車研究所 他1件 合計 4 件			

総計 30件

③口頭発表 (含ポスター発表)

発表 年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
平成 28 年 12 月 8 日	第 24 回日本ポリ イミド・芳香族 系高分子会議	電子線トモグラフィーによる高分子電解 質用ポリ (p-フェニレン) 炭化水素系ジ ブロック共重合体が形成するマイクロ相分 離構造の構造解析	杉森 秀一、山口 真 大平 昭博、小具 健 一、陸川 政弘
平成 29 年 2 月 27 日	Polymers for Fu el Cells, Energy Storage, and Conversion	Can hydroxyl radical directly attack side chains of perfluorinated sulfonic acid ionomers ?	Makoto Yamaguchi Yuanyuan Zhao Tamiko Ikeshoji
平成 29 年 9 月 27 日	第 60 回放射線化 学討論会	フッ素化スルホン酸アイオノマー側鎖モ デル化合物の γ 線分解試験	山口真、大平佳代
F C - C u b i c 上記の他 4 4 件 合計 4 7 件			
平成 29 年 9 月 20-22 日	第 66 回高分子討 論会	膜厚方向のマイクロ構造と物質移動を計測 する斜入射中性子散乱法	小泉 智・上田 悟・ 能田 洋平
平成 29 年 9 月 20-22 日	第 66 回高分子討 論会	茨城県構造解析装置 iMATERIA による 燃料電池触媒層の研究 ー反射率法によるアプローチー	上田 悟・稲田 拓実 ・能田 洋平・吉田 幸彦・小泉 智・大 平 昭博・黒田 清一
平成 29 年 9 月 20-22 日	第 66 回高分子討 論会	膜のマイクロ構造を観察する立体小角散乱 法の開発	上田 悟・小泉 智・ 藤澤貴子
再委託先 茨城大学 上記他 9 件 合計 1 2 件			
平成 28 年 5 月 26, 27 日	第 23 回燃料電池 シンポジウム(東 京)	液相還元法で調製した白金ナノ粒子触媒 の表面有機物除去法の検討と電極触媒特 性評価	宮林恵子
平成 28 年 10 月 23-25 日	ACS publication symposium inn ovation in molecular science (北京)	Synthesis of platinum nanoparticle mod ified with aromatic alkylamine and effect of aromatic ring size on electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction	Keiko Miyabayashi , et al
平成 29 年 8 月 20-24 日	254 th America C hemical Society National Meeting & Expo sition (Washington, D C)	Perflourinated alkylamine modified Pt nanoparticles as hyperactive ORR electrocatalyst for fuel cell application	Prerna Joshi, Keik o Miyabayashi, et al

再委託先 静岡大学 上記他 6 件 合計 9 件			
平成29年 8月4-6日	第 20 回 XAFS 討 論会	電気化学条件下Pt多結晶薄膜表面の偏光 依存全反射蛍光XAFS	脇坂祐輝, 上原広充, Yuan Qiuyi, 和田敬 広, 上村洋平, 城戸 大貴, 亀井優太郎, 黒田清 一, 大平昭博, 山口 真, 高草木達, 朝倉 清高
平成29年 8月17-19日	201 7 年度表面 科学会講演大会, 横浜市立大学	BCLAを用いた背面入射蛍光法による希 薄試料XAFS測定	脇坂祐輝, 上原広充, Yuan Qiuyi, 和田敬 広, 上村洋平, 城戸 大貴, 亀井優太郎, 黒田清 一, 大平昭博, 山口 真, 高草木達, 朝倉 清高
平成29年 8月27日	IUCr2017 Heidrabad	<i>A SPring-8 New Beam Line for the Fuel Cell Analy sis</i>	K. Asakura ¹ , T. Ur uga ² and Y. Iwasawa ³
北海道大学触媒科学研究所 上記他 1 8 件 合計 2 1 件			
平成 28 年 6 月 11 日	第 7 回 SFG 研究 会	Adsorbed state of ionomers on platinum surfaces	Ichizo Yagi
平成 29 年 3 月 25 日	電気化学会第 84 回大会 1H17	燃料電池電極触媒の周辺環境計測と非白 金系触媒への展開	八木一三
平成 28 年 3 月 25 日	電気化学会第 84 回大会 1D29	Pt(111)電極におけるアイオノマー膜厚の 影響評価	齋藤僚、加藤優、 八木一三
北海道大学地球環境科学研究所 上記他 7 件 合計 1 0 件			
平成28年 7月5日	VUVX2016(the 39th Internatio nal conference on Vacuum Ult raviolet and X- ray Physics)	Current status of development of an electrochemical cell for soft x-ray spe ctroscopy at SPring-8 BL17SU	Takashi TOKUSHI MA, Ichizo YAGI
平成29年 3月29日	IWP-RIXS 2017 (International Workshop on P hotoionization & Resonant In elastic X-ray S cattering)	Developments of Electrochemical Cell for Soft X-ray Spectroscopy	Tomoko ISHIHAR A, Takashi TOKU SHIMA, Yuka HO RIKAWA, Masaru KATO, Ichizo YAG I
平成29年 3月30日	IWP-RIXS 2017 (International Workshop on P hotoionization & Resonant In	Soft x-ray experiments of samples un der atmospheric pressure: x-ray emiss ion studies of liquids, solutions, gases and interfaces at SPring-8 BL17SU	Takashi TOKUSHI MA

	elastic X-ray Scattering)		
再委託先 理化学研究所 計3件			
平成27年 10月13日	The 228 th ECS Meeting(Arizona, USA)	Molecular Dynamics Study of Proton Transport in Modeled Water Cluster Structure of Polymer Electrolyte Membrane	Takuya Mabuchi Takashi Tokumasu
平成28年 10月3日	The 230 th ECS Meeting (PRiME 2016)(Hawaii, USA)	Molecular Dynamics Study on Proton Transport in Supported Nafion Ionomer Thin Films on Lennard-Jones Walls	Joji Aochi Takuya Mabuchi Takashi Tokumasu
平成29年 5月24日	第54回日本伝熱シンポジウム(埼玉, 日本)	水・アルコール混合溶液中におけるイオンマー分散構造に関する分子論的解析	馬淵拓哉 徳増崇
東北大学 上記他35件 合計38件			
平成28年 10月3日	PRiME 2016	Potential Dependent IR/Visible Double Resonance Sum Frequency Generation Spectroscopy to Probe Electronic Structure at Electrochemical Interfaces	H. Noguchi, S. Yang, K. Uosaki
平成29年 8月19日	第37回表面科学学術講演会	電極界面の電子状態をプローブするための電気化学二重共鳴和周波発生分光法	野口秀典、Shuo Yang、魚崎浩平
平成29年 9月10日	2017年電気化学会秋季大会	電極表面の電子状態をプローブするための電気化学二重共鳴和周波発生分光法	野口秀典、Shuo Yang、魚崎浩平
物質・材料研究機構 上記他6件 合計9件			
平成28年 9月14日	日本機械学会2016年度年次大会	平均場理論に基づく多孔質材料内部の大規模液水分布解析: 固体高分子形燃料電池マイクロポーラス層への適用	吉本勇太、杵淵郁也 横山浩司、菅原生豊 高木周
平成28年 11月21日	69th Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics	Surface Diffusion Effect on Gas Transport in Nanoporous Materials	堀琢磨、吉本勇太、 高木周、杵淵郁也
平成28年 12月18日	International Symposium on Micro-Nano Science and Technology 2016	Simulations of gas transport with surface diffusion in nanoporous materials	堀琢磨、吉本勇太、 高木周、杵淵郁也
東京大学 上記他12件 合計15件			
平成28年 5月26日	第23回燃料電池シンポジウム	高分子電解質用ポリ(p-フェニレン)炭化水素系ジブロックコポリマーの合成とその膜構造	小具健一、大平昭博、 陸川政弘

平成28年 5月26日	第23回燃料電池 シンポジウム	アイオノマー材料として炭化水素系高分子電解質を用いたMEAの発電評価	松浦豊聡、小具健一、大平昭博、陸川政弘
平成29年 5月29日	第66回高分子年 次大会	超強酸基を有する高分子電解質の合成と応用(I)-超強酸基の導入-	浅野光穂、藤田正博、竹岡裕子、陸川政弘
上智大学 上記の他 29件 合計 32件			
平成28年 5月24日	第53回日本伝熱 シンポジウム	触媒インク攪拌条件がPEFC内輸送現象に及ぼす影響	笹部崇、新谷彩、青木慶彦、饒庭竹、吉田利彦、植村豪、平井秀一郎
平成 28 年 9 月 16 日	第 65 回高分子討 論会	Time-resolved nanostructural analysis of thin-film formation process from Nafion solution by synchrotron X-ray scattering	Yuichi Konosu, Hiroyasu Masunaga, Takaaki Hikima, Masatoshi Tokita, Hidetoshi Matsumoto, Takashi Sasabe, Toshihiko Yoshida, Kazuhiko Shinohara, Shuichiro Hirai
平成 28 年 10 月 6 日	ECS, PRiME 2016	Observation and Analysis of Nafion Solution by Frozen TEM Technology	T. Yoshida, Hidekazu Sugimori, A. Miyazawa, H. Matsumoto, Y. Konosu, T. Sasabe, S. Uemura, T. Terao, Yuki Kameya, N. Iriguchi, K. Shinohara, S. Hirai
東京工業大学・工学院 上記の他 15件 合計 18件			
平成28年 6月22日	第33回国際フォ トポリマーコン ファレンス 幕 張メッセ国際会 議場、口頭	アミノフェナントロリン錯体を利用した鉄含有ポリイミド微粒子の合成とその炭素化物による酸素還元触媒反応	難波江裕太
平成28年 9月12日	POLYCONDEN SATION2016 a t Moscow & St	Application of aromatic polymers to heterogeneous catalysis	難波江裕太

	. Petersburg、招待講演		
平成29年 8月31日	ISE 68th Annual Meeting	A Novel RRDE Theory to Correct Quasi-Four Electron Oxygen Reduction over Fe/N/C Cathode Catalysts	難波江裕太
東京工業大学・物質理工学院 上記の他 14件 合計 17件			
平成28年 5月26日 - 27日	第23回燃料電池シンポジウム	放射光 X線を用いた燃料電池触媒の解析の最新状況	岩澤康裕
平成28年 6月29日	The 26th Goldschmidt Conference (横浜)	Speciation of platinum in marine ferromanganese oxides by wavelength-dispersive XAFS	T. Kashiwabara, Y. Watanabe, O. Sekizawa, 他
平成28年 7月1日	The 26th Goldschmidt Conference (横浜)	Speciation of molybdenum and tungsten in euxinic sediment using wavelength dispersive XAFS	Y. Watanabe, T. Kashiwabara, O. Sekizawa, 他
電気通信大学 上記他 72件 合計 75件			
平成28年 8月2日	SPring-8 BL36XU ビームライン竣工3周年記念成果公開シンポジウム 口頭発表	固体高分子形燃料電池解析のための大気圧硬X線光電子分光	横山利彦
平成28年 12月16日	第5回SPring-8グリーンサステイナブルケミストリー研究会 第7回SPring-8先端利用技術ワークショップ 口頭発表	固体高分子形燃料電池の雰囲気制御型硬X線光電子分光による分析	高木康多
平成29年 9月12日	HAXPES2017 口頭発表	X-ray photoelectron spectroscopy under real ambient pressure conditions	Yasumasa Takagi, Liwei Yu, Takahiro Nakamura, Oki Sekizawa, Tomohiro Sakata, Tomoya Uruga, Mizuki Tada, Yasuhiro Iwasawa, Toshihiko Yokoyama
分子科学研究所 上記他 18件 合計 21件			

平成28年 7月3日-8日	The 16th International Congress on Catalysis	In situ XAFS Imaging of Electrocatalysts in PEFCs	唯美津木
平成28年 7月3-8日	The 9th Singapore International Chemical Conference, Singapore	Operando XAFS Imaging of PEFC Electrocatalysts	H. Matsui, M. Tada
平成29年 4月2-6日	253rd ACS National Meeting	Structural Kinetics Study of Redox Processes of Pt/C and Pt ₃ Co/C Cathode Catalysts in a Polymer Electrolyte Fuel Cell during an Accelerated Durability Test by In situ Time-resolved XAFS	N. Ishiguro, S. Kitayama, O. Sekizawa, T. Uruga, H. Matsui, K. Nagasawa, T. Yokoyama, and M. Tada
名古屋大学 上記他 24件 合計 27件			
平成28年 7月14日	the 24th International Symposium on Chemical Reaction Engineering (Minneapolis)	Electrochemical reaction engineering of polymer electrolyte fuel cell	Motoaki Kawase
平成29年 3月4日	第19回化学工学学生会発表会（豊中大会）	固体高分子形燃料電池の本質的電気化学反応速度測定法の開発	牧野優作、影山美帆 河瀬元明
平成29年 3月8日	化学工学会第82年会（東京）	固体高分子形燃料電池カソード触媒層内の対流がセルの性能に与える効果	影山美帆、山口和宏 飯島悠太、河瀬元明
京都大学 工学研究科 上記他 7件 合計 10件			
平成28年 11月11日	立命館大学SRセンター公開シンポジウム	軟 X 線を用いたイオノマー/電極界面の電子構造解明	高嘯、山本健太郎、 劉辰、谷田肇、高尾直樹、松本匡史、今井英人、与儀千尋、横山浩司、菅原生豊、篠原和彦、大木真里亜、内本喜晴
平成28年 11月30日	第57回電池討論会	in situ 軟 X 線吸収分光法を用いたイオノマー/電極界面挙動解析	高嘯、劉辰、山本健太郎、谷田肇、高尾直樹、松本匡史、今井英人、与儀千尋、

			横山浩司、菅原生豊、 篠原和彦、大木真里 亜、内本喜晴
平成 28 年 12 月 10 日	第 3 回関西電気 化学研究会	高エネルギーX 線回折を用いた Pt/C 触媒 の構造解析と劣化機構解明	高橋勝國、尾原幸治 山本健太郎、折笠有 基、谷田肇、今井英 人、横山浩司、大木 真里亜、菅原生豊、 篠原和彦、内本喜晴
京都大学 人間・環境学研究科 上記他 6 件 合計 9 件			
平成28年 5月25日	3rd Internation al Electric Vehi cle Technology & Automotive Power Electron ics Japan Conf erence 2016	Evaluation of fuel cell materials in m embrane electrode assembly for auto motive use	Y. Hashimasa, H. Daitoku, T. Numata
平成28年 10月6日	PRIME 2016	Correlation Between the Swelling Characteristic and Humidity Cycle Durability of a PolymerElectrolyte Me mbrane	Y. Hashimasa, H. Daitoku, T. Numata, Y. Matsuda
平成29年 4月17日	第106回S O F C研究会	自動車用燃料電池ME Aの耐久性評価	橋正好行
日本自動車研究所 他 5 件 合計 8 件			
平成28年 4月25日	山梨県燃料電池 オープニングセ レモニー	燃料電池評価技術の確立による燃料電池 技術開発への貢献	大丸明正
平成28年 8月23日	山梨県表面処理 研究会	燃料電池の基礎	大丸明正
山梨県 計 2 件			
平成28年 11月30日	第57回電池討論 会	放射光X 線回折を用いたPt/C 触媒の劣 化解析	高橋勝國、尾原幸治 山本健太郎、折笠有 基、谷田肇、今井英 人、横山浩司、大木 真里亜、菅原生豊、 篠原和彦、内本喜晴
平成 28 年 11 月 11 日	立命館大学SRセ ンター公開シン ポジウム	軟 X 線を用いたイオノマー／電極界面の 電子構造解明	高嘯、山本健太郎、 劉辰、谷田肇、高尾 直樹、松本匡史、今 井英人、与儀千尋、

			横山浩司、菅原生豊、 篠原和彦、大木真里 亜、内本喜晴
平成 28 年 12 月 10 日	第 3 回関西電気 化学研究会	軟 X 線吸収分光法を用いたペルフルオロ スルホン酸系固体電解質中のスルホ基の 特異吸着挙動	高嘯、山本健太郎、 劉辰、谷田肇、高尾 直樹、松本匡史、今 井英人、与儀千尋、 横山浩司、菅原生豊、 篠原和彦、大木真里 亜、内本喜晴
日産アーク 上記他 3 件 合計 6 件			
総計 389 件			

5. 2 特許等

なし

5. 3 受賞実績

難波江裕太：第 25 回日本 MRS 年次大会 奨励賞 平成 28 年 1 月
以上 東京工業大学物質理工学院

加藤優 表面科学会講演奨励賞（新進研究者部門）
奥井学 日本化学会北海道支部夏季研究発表会講演賞
以上 北海道大学地球環境科学研究所

馬淵拓哉 日本機械学会熱工学部門講演論文表彰
馬淵拓哉 日本機械学会動力エネルギーシステム部門優秀講演表彰
以上 東北大学

岩澤康裕：FACS(Federation of Asian Chemical Societies) Foundation Lectureship
Award for Physical Chemistry 2015 平成 27 年 11 月

岩澤康裕 日本表面科学会名誉会員称号（日本表面科学会） 平成 28 年 5 月
以上 電気通信大学

邨次 智：第 10 回 PCCP 賞（英国王立化学会・日本化学会）
松井公佑 第 96 回日本化学会春季年会優秀講演賞（学術）日本化学会 2016 年 4 月 13 日
唯美津木 平成 28 年度花王科学賞（花王芸術・科学財団） 2017 年 6 月 16 日
以上 名古屋大学

牧野優作、第 19 回化学工学会学生発表会優秀賞（豊中大会）
以上 京都大学 工学研究科

6. その他特記事項

6. 1 成果普及の努力（プレス発表等）

「第 3 回 FC-Cubic 技術交流会」平成 27 年 9 月 2 日 東京国際交流会館
「第 4 回 FC-Cubic 技術交流会」平成 28 年 8 月 31 日 産総研臨海副都心センター別館
「第 3 回 FC-Cubic シンポジウム」平成 28 年 1 月 25 日 テレコムセンタービル会議室
以上 F C - C u b i c

- 1) XAFS によるバッテリー駆動ガスセンサー開発支援
- 2) 酸化タングステン触媒のキャリア超高速構造追跡に成功
- 3) 触媒科学研究所一般公開，市民講座”触媒とは何か”平成 28 年 6 月 4 日
- 4) 国民との対話事業として 札幌北高等学校での講義 平成 28 年 11 月 7 日
- 5) 瀧川高校 Super high school 事業 触媒の基礎 平成 28 年 11 月 9 日

- 6) 瀧川高校 Super high school 事業 触媒の基礎 平成 29 年 7 月 14 日
 - 7) 国民との対話事業として 開成中高 触媒基礎講座 平成 28 年 8 月 22 日
 - 8) 目立たぬヒーロ触媒の役割を考える 市民向け講演会 平成 29 年 6 月 29 日
- 以上 北海道大学触媒科学研究所

北海道大学地球環境科学研究所公開講座「サステナビリティに資する化学」第 1 回講座「水と水素で循環する水素エネルギー社会」平成 28 年 8 月 23 日
以上 北海道大学地球環境科学研究所

- 1) プレス発表 平成 27 年 6 月 10 日開催
「燃料電池触媒のナノ XAFS/TEM 2 次元同視野イメージングに成功」
<http://www.uec.ac.jp/news/announcement/2015/20150605-2.html>
- 2) プレス発表 平成 27 年 10 月 21 日開催
「新型 SnO₂ ナノ粒子/Pt₃Co/C 電極触媒の開発に成功—次世代燃料電池触媒設計のガイドラインを提供」
<http://www.uec.ac.jp/news/announcement/2015/20151022-1.html>
- 3) マイナビニュース 平成 27 年 6 月 11 日付
“電通大、燃料電池の発電時と同条件下で燃料電池触媒を観察することに成功“
- 4) 化学工業日報 平成 27 年 6 月 12 日付
“PEFC 作動時の触媒劣化、化学、物理状態を同時解析”
- 5) 電気新聞 平成 27 年 6 月 12 日付
“触媒劣化状態を可視化／固体高分子型燃料電池／電気通信大が開発”
- 6) 日刊工業新聞 平成 27 年 6 月 17 日付
“燃料電池触媒 劣化状態を可視化 電通大 発電時と同じ条件で”
- 7) 科学新聞（1 面） 平成 27 年 6 月 26 日付
“燃料電池触媒の 2 次元同視野イメージング成功 触媒劣化の化学状態・物理状態 XAFS/STEM を駆使”
- 8) 化学工業日報（1 面） 平成 27 年 10 月 23 日付
“高活性 PEFC 電極触媒 白金に酸化スズ結合”
- 9) 電波新聞 平成 27 年 10 月 26 日付
“電気通信大 燃料電池自動車用の新型触媒開発 電極性能と耐久性向上”
- 10) 化学工業日報 平成 29 年 7 月 6 日付
“電通大、燃料電池触媒の働きをリアルタイムで評価・解析するシステム開発”
- 11) 日刊工業新聞 平成 29 年 7 月 6 日付
“燃料電池触媒の働き—リアルタイム評価—電通大が解析システム”
- 12) 電気新聞 平成 29 年 7 月 11 日付
“燃料電池触媒開発を効率的に—電気通信大 計測システムを開発”

平成 28 年 8 月 2 日、岡崎コンファレンスセンターにて、「SPring-8 BL3 6XU ビームライン竣工 3 周年記念成果公開シンポジウム」を開催

以上 電気通信大学

平成 29 年 6 月 28 日 プレス発表

『完全大気圧下での光電子分光測定に世界で初めて成功』

科学新聞(平成 29 年 7 月 7 日)、NEDO ニュースリリース、マイナビニュース他

以上 分子科学研究所

平成 28 年 9 月 3 日、名古屋市教育委員会主催公開講座「いま」を読み解く で、一般向け市民講座を開催

平成 28 年 11 月 14 日、第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016 にて、一般の企業研究者、学生向けに「これならわかる In situ 時間分解 XAFS を用いた触媒構造解析」を講義

以上 名古屋大学

平成 29 年 9 月 30 日 京都大学：アカデミックデイ 2017 公開講座

以上 京都大学

6. 2 その他

書籍

『PEFC の内部現象・反応機構と評価・解析技術』、「第 2 章 6 節 触媒層アイオノマー薄膜の構造解析」、八木一三、S&T 出版 (2015)

以上 北海道大学地球環境科学研究所

XAFS techniques for catalysts, nanomaterials, and surfaces

Y. Iwasawa, K. Asakura and M. Tada, Editors, Springer, New Yorkから出版

(平成28年11月)

以上 電気通信大学、北海道大学触媒科学研究所、名古屋大学

ナノ材料解析の実際 (講談社) 平成28年6月

以上 北海道大学触媒科学研究所、名古屋大学

ポリイミドの機能向上技術と応用展開 (シーエムシー出版) 平成 29 年 4 月

以上 東京工業大学物質理工学院

契約管理番号	1 5 1 0 0 7 5 0 - 0
--------	---------------------

①一(口)「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／酸化物系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析」

国立大学法人横浜国立大学・国立大学法人東京大学・昭和電工株式会社・株式会社日産アーク（再委託）

●成果サリ（実施期間：平成27年度～平成31年度終了(または予定)）

●**オール酸化物触媒は、活性・耐久性ともに白金を超える可能性**があることを示した。
 ・活性発現メカニズムの解明は、実験・理論両面から順調に進展。**実験的には活性点の特定・結晶構造・電子状態の解明・活性点密度の定量化、理論的には反応経路の提案及び酸素空孔・低次金属イオンの役割の解明**が進行中である。

●背景/研究内容・目的

白金を超える、高活性・高耐久な酸化物触媒の実現のための触媒設計指針を得ることを目的とする。
H29年度までに酸化物触媒の活性点を解明し、活性の制御を可能とし、H31年度までに長時間運転後にも十分な活性を維持しうる高活性・高耐久な酸化物系触媒の設計指針を提示する。

●研究目標

実施項目	最終目標（H31年度）
A. 酸化物系触媒の酸素還元活性発現及び劣化・耐久メカニズムの本質的解明	酸化物系触媒の耐久性影響因子の解明
B. 酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築	耐久性評価手法の構築
C. 酸化物系触媒の活性発現メカニズムに関する理論解析	酸化物系触媒の反応機構と活性に関する理論解析
D. 酸化物系触媒作成における窒化効果の解析及びその触媒メカニズムの高度分析用サンプルの製造技術開発	異元素ドーブの耐久性に及ぼす影響の解明

●実施体制及び分担等



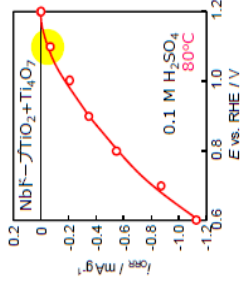
●これまでの実施内容／研究成果

オール酸化物触媒：活性・耐久性ともに白金を超える可能性

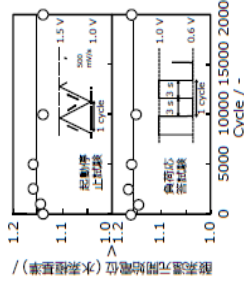
- A. **活性点：酸素空孔（酸化ジルコニウム）** あるいは**歪んだアナターゼ構造（酸化チタン）**と特定
 - ・酸化物の超ナノ粒子化による酸素還元電流の増加
- B. XPS, TEM解析を用いた**活性点密度の定量化手法の確立**
 - ・AP-HAXPESを用いた**電気化学反応の直接観察**
 - ・酸素分子吸着による活性点密度の定量化の検討
 - ・**電子スピン共鳴法**を用いた酸素空孔の評価手法の提案
- C. 酸化ジルコニウム・酸化チタン表面の安定構造及びいくつかの**準安定構造を決定**
 - ・酸化ジルコニウム・酸化チタン上の**反応経路**を示し、**酸素空孔の役割**を解明
 - 高活性化に向けた指針を獲得、触媒作製にフィードバック
- D. 酸化ジルコニウム・酸化チタン：**窒化処理**の影響を定量的に評価
 - ・窒素含有有機物を原料とした酸化物触媒の**合成法の確立**
 - 触媒作製量**2g/バッチ**を達成

●研究成果まとめ

- 今後の課題
 - ・活性点密度評価法の確立と**耐久性評価**への適用
 - ・**実用化**を見据えた高活性・高耐久触媒の**設計指針の提示と実証**
- 実用化・事業化の見通し
 - ・複数の機関・企業から触媒提供の依頼。分析用サンプルの提供を検討。



1.1 Vを超える
酸素還元開始電位



80°Cでも劣化しない
高耐久な活性点

実施項目	成果内容	自己評価
A. 活性発現	活性点の特定と活性向上指針の提示	○
B. 評価法	活性点密度の定量評価法の確立	◎
C. 理論解析	準安定構造モデルと反応経路の解明	○
D. 窒化効果	窒素ドーブ効果解明と大量合成	○

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
5	16	105	9

課題番号：①－（ロ）

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／ 普及拡大化基盤技術開発／ 酸化物系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析」

1. 研究開発概要

白金は優れた触媒特性から、固体高分子形燃料電池（PEFC）用電極触媒として用いられている。しかし、燃料電池のコスト削減における高価な白金触媒の低減には、燃料電池運転条件下での白金触媒の溶解が大きな問題になっている。触媒コスト削減の代案として、鉄－窒素結合をベースとした錯体系触媒あるいは窒素をドーピングしたカーボン系触媒が長年研究されているが、耐久性問題はまだ解決されていない状況である。

PEFCの本格普及のためには、現状よりも高効率で高耐久なPEFCの実現が必須であると考えている。現状よりも高効率で高耐久なPEFCにおいては、現在カソード触媒として用いられている白金をベースとした材料では実用的な耐久性を得ることは困難であると考えている。横国大太田らは、平成22～26年度にNEDOプロジェクト「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／酸化物系非貴金属触媒」を行い、白金と並び得る、酸素還元開始電位1.0V以上の高い触媒能を有する4及び5族遷移金属をベースとした酸化物系触媒の開発を進め、単セル性能で白金の数十分の一に迫る高活性な触媒の開発に成功した。しかし、非白金触媒として更なる触媒活性向上を目指すためには、その活性発現および劣化メカニズムを十分に理解する必要がある。

そこで本研究開発では酸化チタンおよび酸化ジルコニウムをベースとした酸化物系触媒の酸素還元活性発現メカニズムおよび劣化メカニズムの評価・解析技術を確立し、そのメカニズムを明確にする。また、そのメカニズム解析結果に基づき、高活性・高耐久性を持つ酸化物系触媒を設計するための影響因子の定量的解明、ならびにモデル触媒によるその検証を行う。得られた解析結果と活性および耐久性向上手法を加味したうえで、酸化物系触媒の酸素還元触媒としてのポテンシャルを定量的に評価することを目的とする。

2. 研究開発目標

「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発／酸化物系非貴金属触媒」(平成22～26年度)で得られた成果を受け、2025年度以降の自動車用燃料電池の大量普及期の実用化を見据え、4及び5族遷移金属をベースとした酸化物系触媒の活性発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立を目的とした。

テーマ全体の間中及び最終目標を下記のように設定し、達成項目を設定した。さらに、目標達成のためにサブテーマを設定し、具体的な研究開発に取り組んでいる。

I. 中間目標（平成29年度末）

中間目標までは、主として活性に焦点を当てて解析を進める。白金に匹敵する活性を実現するためには、活性点に関する根本的解明と理解が必要不可欠である。そのため、実験・解析と理論の両面から酸化物系触媒の活性発現メカニズムを明らかにする。その成果に基づき、活性の制御を可能とする。

以下に達成項目を記す。

- I-1 酸化物系触媒の活性発現メカニズムの解明
- I-2 活性点の定量的評価法の構築及び耐久性評価手法の検討開始
- I-3 酸化物系触媒の安定表面構造に関する理論解明
- I-4 異元素ドーブの活性に及ぼす影響の解明

II. 最終目標（平成31年度末）

29年度までに、活性の発現メカニズムに関しては、かなり理解が進んでいるはずである。一方、酸化物系触媒の高耐久を引き出すためには、活性点の安定性に関する解明が必要である。実用化に向けても、酸化物系触媒の作動上の特徴を十分に把握しておくことも重要である。そのため、実験・解析と理論の両面から酸化物系触媒の耐久メカニズムを明らかにし、特に酸化物系触媒に特有の耐久性評価手法の構築を行う。その結果、長時間運転後にも十分な活性を維持しうる高活性・高耐久な酸化物系触媒の設計指針を提示する。

以下に達成項目を記す。

- II-1 酸化物系触媒の耐久性影響因子の解明
- II-2 耐久性評価手法の構築
- II-3 酸化物系触媒の反応機構と活性に関する理論解析
- II-4 異元素ドーブの耐久性に及ぼす影響の解明

上記のテーマ全体の目標達成のため、下記のサブテーマを設定し、研究開発に取り組む。

- A. 酸化物系触媒の酸素還元活性発現および劣化・耐久メカニズムの本質的解明
- B. 酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築
- C. 酸化物系触媒の活性発現メカニズムに関する理論解析
- D. 酸化物系触媒作成における窒化効果の解析およびその触媒メカニズムの高度分析用サンプルの製造技術開発

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

(1) 横浜国立大学

テーマA 酸化物系触媒の酸素還元活性発現および劣化・耐久メカニズムの本質的解明

(A-1) 酸化物触媒の活性点のポテンシャル評価

我々はまず、すべて酸化物のみからなる酸素還元触媒が可能かどうか、さらにどのようなポテンシャルを有するのかを明らかにしたいと考えた。このオール酸化物触媒において重要なポイントは、電子導電パスを形成する酸化物と、活性点を有する酸化物という、2種類の酸化物が必要な点である。そこで、導電性酸化物として、高い電子伝導性と安定性を有するマグネリ相酸化チタン Ti_4O_7 に注目した。 Ti_4O_7 はすでに白金触媒の担体としても検討されており、担体として優れた特性を示すことが明らかとなっている。一方の活性点はニオブとチタンの複合酸化物上に形成することとした。比較的過程が容易なボールミル法を用いて、 Nb_2O_5 と TiO_2 を、 TiO_2 が過剰になる 1:4 の質量割合で混合し、それをボールミルすることで、 TiO_2 と Ti と Nb の複合酸化物が共存する前駆体粉末を合成した。前駆体粉末を 1050°C 、4% H_2/Ar の高温還元雰囲気中で 40 時間熱処理することで、 TiO_2 を Ti_4O_7 に還元し電子伝導性を確保した。同時に、複合酸化物に酸素空孔が導入され、活性点が形成されると考えた (図 1-1)。

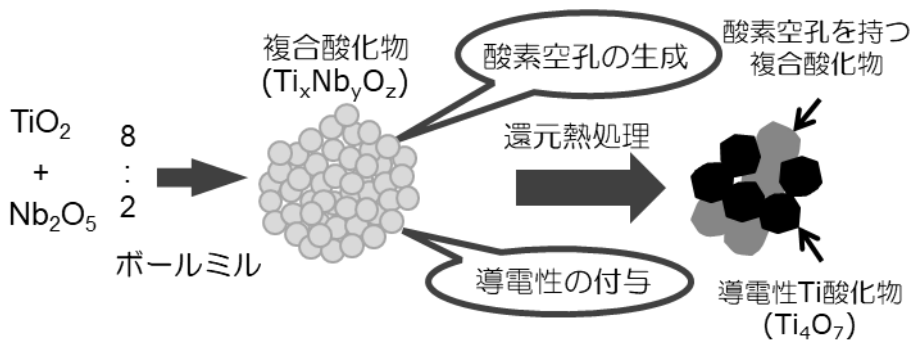


図 1-1 ボールミルを用いた脱貴金属・脱炭素酸化物系酸素還元触媒の作製法

得られた触媒($\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z+\text{Ti}_4\text{O}_7$ と表す)の、0.1M H_2SO_4 、80°Cにおける初期の酸素還元活性を図 1-2 に示す。高温で長時間熱処理を行うために、酸化物粒子径は増大し、BET 表面積はおよそ $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ と極めて小さい。そのため、得られる電流値も小さい。しかし、酸素還元開始電位(ORR 開始電位)に着目すると、ほぼ 1.1 V 程度から、酸素還元が開始していることがわかる。カーボンを含む触媒の場合、1 V 近くの高電位では、カーボンの酸化電流が、酸素還元電流と対をなし混成電位となるため、ORR 開始電位は 1 V 付近でとどまることが多い。それに対して、カーボンを含まない触媒では、ORR 電流の分極特性のみを観察できるため、高い ORR 開始電位が得られたと考えられる。もちろん、活性点の質が高い、すなわち、4 電子反応率が高いことは必須であり、酸化物上の活性点は優れた 4 電子還元特性を有することを示している。このように酸化物は質の高い活性点が形成できることから、表面積を増大させれば、原理的には高電位域での ORR 電流値を、増大させることが可能であると考えている。

一方、耐久性であるが、特に条件の厳しい 0.1 M H_2SO_4 、80°C で負荷応答、及び起動停止試験を行った。ORR 開始電位の、それぞれの試験に対するサイクル特性を、図 1-3 に示す。負荷応答及び起動停止いずれのサイクル試験に対しても、80°C という過酷な環境下であるにも関わらず、2 万サイクルまで、全く変化しないことがわかる。我々は本来、酸化物の高い安定性に着目して触媒開発を行ってきたが、カーボンを全く含まない、酸化物のみで構成された触媒において、その高い安定性に基づく高い耐久性を示すことができた。

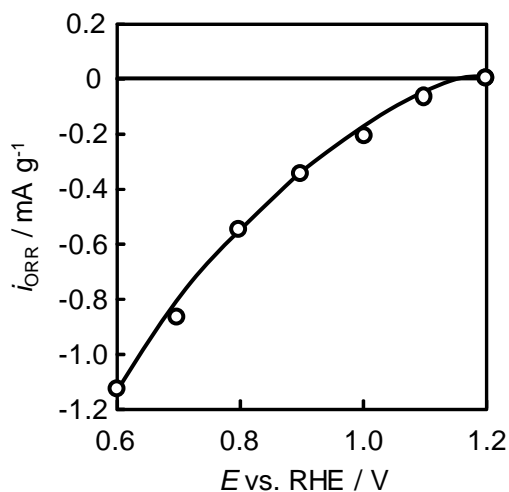


図 1-2 $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z+\text{Ti}_4\text{O}_7$ の 0.1M H_2SO_4 、80°Cにおける初期の酸素還元活性

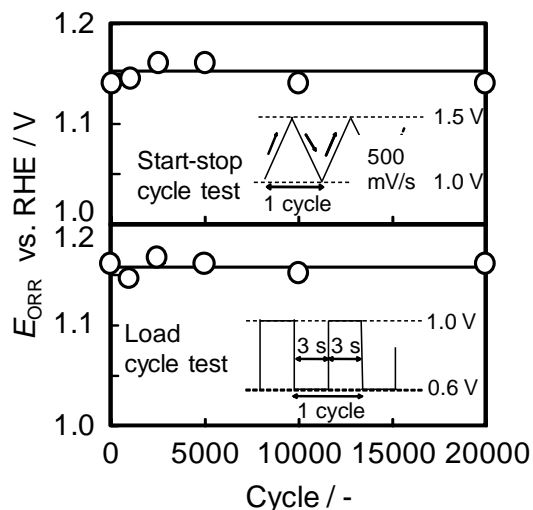


図 1-3 起動停止・負荷応答試験における、 $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{O}_z+\text{Ti}_4\text{O}_7$ の ORR 開始電位のサイクル数依存性 (0.1 M H_2SO_4 、80°C、 $E_{\text{ORR}} @ -20 \text{ nA}/\text{cm}^2$)

このように、高い ORR 開始電位と 80°Cでも劣化しない高耐久性を併せ持つ脱貴金属・脱炭素酸化物系触媒が、原理的に可能であることを示すことができた。

(A-2) 酸化物活性点に関する検討

従来行ってきた、カーボンを含む前駆体を用いた触媒設計では、酸化物表面を被覆する析出カーボンの燃焼とともに、カーボンと近接している酸化物表面に酸素空孔を形成させ、活性点として機能させてきた。しかし、カーボンを用いない場合、別の方法で活性点を形成する必要がある。さらに従来は、本質的に金属種は単一元素で触媒を作製し、活性点の解析を行い、酸素空孔が活性点であることを明らかにしてきた。酸素空孔の生成に伴う電子は、そのまま酸素空孔にトラップされている場合も考えられるが、多くの場合は金属イオンに捕捉され、その金属イオンの価数を下げていると考えられる。つまり、より正確には、活性点は低次金属イオンであると表現できる。酸素空孔は、還元雰囲気中で形成されるが、酸化雰囲気では熱力学的に安定には存在しない。そこで、異元素ドーピングによる、低次金属イオンの生成を試みた。具体的には、酸化チタンにニオブを添加することにより、 Ti^{3+} を生成し、それが活性点として機能するかどうかを検討した。まずは、活性点のみに関する情報を得たいため、酸化物で薄膜を形成し、基板にはグラッシーカーボン(GC)を用いて、導電性を確保した。チタン-ニオブ複合酸化物系触媒の前駆体作製のために、高濃度ゾルゲル法を利用した。ニオブ混合量は、複合酸化物を形成した場合、 $Ti_{0.87}Nb_{0.13}O_2$ なるようにした。前駆体溶液を GC 上に滴下し、乾燥させ薄膜を形成した。それをそのまま大気中で熱処理した場合と、4% H_2/Ar の還元雰囲気中で熱処理した場合を比較・検討した。

図 1-4 に、薄膜触媒の 0.7 V での ORR 電流の熱処理温度依存性を示す。電流は触媒質量で規格化しているが、電気二重層容量の測定から、薄膜触媒の場合、有効表面積と触媒質量が比例することがわかっている。つまり、有効表面積基準と等価であり、表面積の効果は除外されている。まず、大気雰囲気中で熱処理した触媒は、ほとんど ORR 活性を示さない。それに対して、還元雰囲気中で熱処理した触媒は、600-700°Cにかけて急激な ORR 活性の向上を示し、900°C以上でまた低下することがわかる。このように、700-800°C程度の還元熱処理が有効であることが明らかである。

キャラクタリゼーションには、薄膜電極を作製した条件と同じ条件で、粉末のみを処理した触媒を用いた。まず、それぞれの触媒の XRD パターンを図 1-5 に示す。注目すべきは、800°C付近での結晶構造が、雰囲気によって異なることである。大気雰囲気では900°Cまで、Anatase型がメインで成長するが、還元雰囲気では800°CでRutile型に変化する。このあたりの温度域が ORR に高活性なので、結晶構造の変化が活性点形成に効いているのではないかと推測している。実際に、Rutile型のほうが、酸素空孔が形成しやすいという報告もあり、複合酸化物の場合においても、酸素空孔が重要な役割を果たしていると思われる。

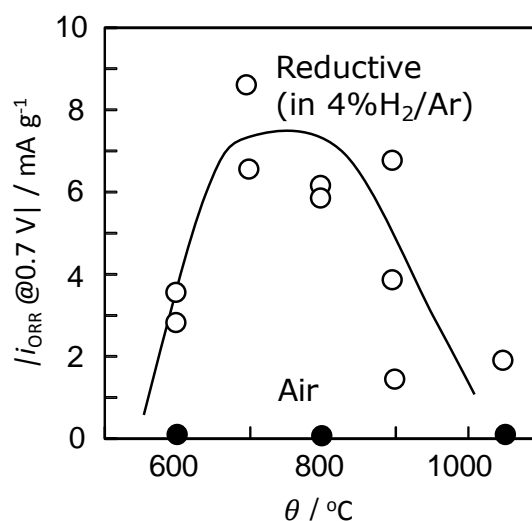


図 1-4 還元雰囲気及び大気雰囲気中で熱処理した Nb ドープ TiO_2 触媒の 0.7 V での酸素還元電流密度の熱処理温度依存性

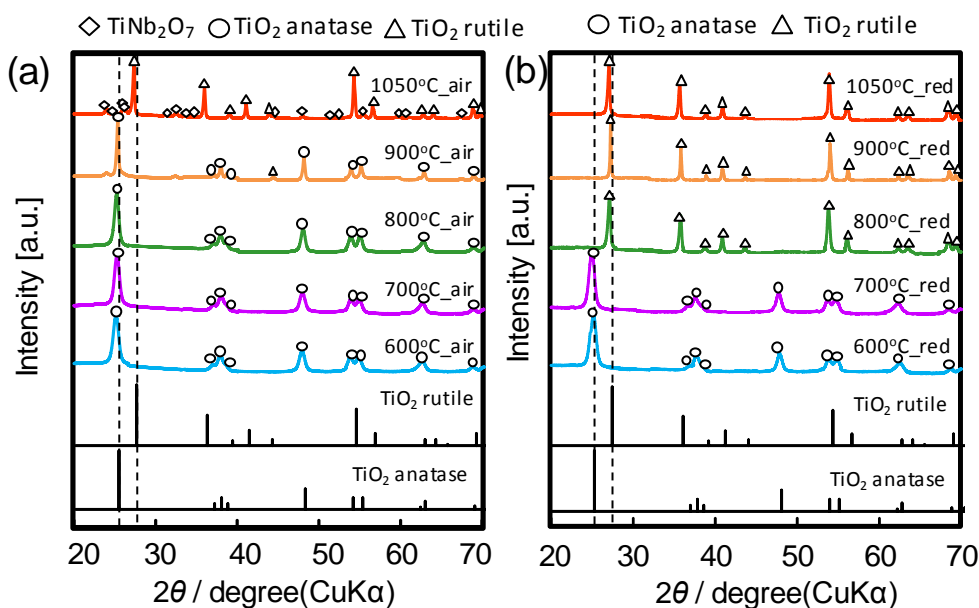


図 1-5 大気雰囲気(a)及び還元雰囲気(b)で 600°C、700°C、800°C、900°C 及び 1050°C で熱処理した Nb ドープ TiO₂ 触媒の XRD パターン

我々は、低次金属イオンが活性点ではないかと推測してきた。そこで、Nb と Ti の酸化状態を調べるために XPS を測定した。まず、Nb は、Nb 3d の XPS より、ほぼ最高酸化数の +5 とみなすことができた。一方、Ti 2p には、Ti³⁺ の存在を示すピークが観察された。そこで、Ti 2p の XPS から Ti³⁺ の割合を求め、その温度依存性を図 1-6 に示した。まず、大気雰囲気下で熱処理した触媒にも数%の Ti³⁺ が存在している。これは Nb ドープの効果である。しかし、還元熱処理を行った触媒はその倍程度の Ti³⁺ が存在していることがわかる。その差が、還元雰囲気での熱処理の効果であり、おそらく酸素空孔によって生成した Ti³⁺ と考えられる。大気雰囲気下で熱処理した触媒の ORR 活性が極めて低いこと、還元熱処理により活性が飛躍的に向上することから、複合酸化物系においても、酸素空孔の生成が ORR 活性発現に必須であると推定された。特に、還元熱処理した場合の、600°C から 700°C にかけての Ti³⁺ の増加が、ORR 活性の向上の原因であると考えている。

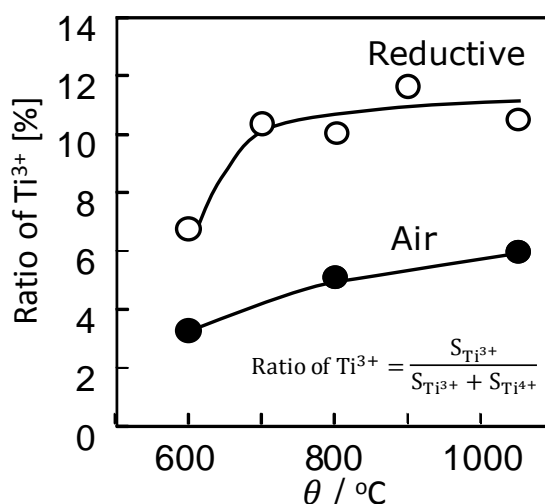


図 1-6 還元雰囲気及び大気雰囲気下で熱処理した Nb ドープ TiO₂ 触媒の Ti 2p の XPS より算出した Ti³⁺ の割合の熱処理温度依存性

(2) 株式会社日産アーク

テーマ B 酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築

「酸化物系触媒の革新的高機能化のための活性発現メカニズム解明」においては、従来の白金系触媒とは異なる活性向上因子や耐久性影響因子を把握することが必要であり、従来とは異なる実

験的、理論的解析手法、特に活性点の構造、その定量化を行うことが重要である。日産アークは前プロジェクトにおいて、放射光 XAFS や中性子回折を利用したリートベルト解析、XPS、TEMなどを組み合わせた酸化物系触媒の触媒活性点構造の解析手法を開発した。それら手法を用いて、酸化物系触媒の活性点が酸素空孔に由来することを確認したほか、合成条件の異なる触媒に対する解析を実施し、酸素空孔濃度、伝導パスの評価を行い、有効な活性点形成プロセスに関する材料開発へのフィードバックを可能にした。本プロジェクトでは、これを一歩進め、オペランド計測によるメカニズム解明、および、有効活性点の定量化を実施する。従来の Zr 系、Ti 系酸化物をカーボン担持した触媒に加えて、窒素、異元素をドーブした酸化物触媒、導電性酸化物を担体としたカーボンフリー触媒など新規触媒に対応できるよう解析手法を高度化した上で、解析結果の材料開発へのフィードバックするため定量的な情報に加工する。得られた成果は以下の通りである。

(B-1) 活性発現メカニズムの解明

① 異元素ドーブの有効性解析

酸化物触媒は、バルク電子伝導性が低いため、表面被覆カーボンによって形成される電子伝導パス重要な性能支配要因の一つであった。本プロジェクトでは、そうした伝導パスを担うカーボンに由来する不安定性を排除することを目的として、導電性酸化物を担体としたカーボンフリー触媒の開発が行われている。ここで取り上げる横浜国立大学で開発された Ti-Nb 酸化物系触媒は、酸化物に酸素還元反応の活性点である酸素空孔と導電パス両方の役割を付与する狙いで開発された一例である。この複合酸化物では、TiO₂ に Nb⁵⁺ のドーブによる価数補償によって生成する Ti³⁺、および還元雰囲気熱処理によって形成される酸素空孔が、活性点として機能するほか電子伝導を担うキャリアを生み出し、触媒性能に影響すると考えられている。我々は初年度より、TEM および電子回折による触媒粒子形態や結晶構造、Cs-STEM-EDX-EELS による最表面の微細構造、さらに XPS による Nb ドープ量や価数、Ti 価数の定量評価を合わせた解析を進め、定量性も含めた機能発現の解明を行っている。ここでは活性に寄与する Ti³⁺ を形成する酸化物の状態や一連の還元処理で発現する活性阻害因子について検証した結果を示す。

Ti-Nb 酸化物系触媒の還元熱処理温度に対する活性の関係は、図 2-1 に示すように 700°C 60 分還元を最大活性とし、700°C 10 分還元は 60 分還元と同程度か若干低下する。より高い温度で還元処理した触媒は高温ほど活性が低下する。触媒平均粒径は 700°C 10 分還元 (8-20nm) から 60 分還元で若干大きくなり (10-30nm)、800°C 以上の還元で顕著に粗大化 (800°C: 数 10~200nm、1050°C: 100nm~2μm) する様子が観測された。表面形状は 700°C 還元では微細な凹凸はあるものの非晶質層は見られない。800°C 還元では微細な凹凸はあるものの 700°C 還元と比べると少なくなり、非晶質層は同様に見られない。1050°C で還元すると表面は滑らかになり、最表面に非晶質層が確認された (図 2-2)。電子回折図形による結晶相同定解析の結果、700°C 10 分還元では Anatase 型 TiO₂ と TiNb₂O₇ の存在が確認され、60 分還元すると Anatase 型 TiO₂ に加え Rutile 型 TiO₂ が出現し、TiNb₂O₇ の割合は 10 分還元に対して増加していた。800°C で還元すると Anatase 型と Rutile 型の TiO₂ が存在するものの Rutile 型が支配的になり、TiNb₂O₇ もさらに増加した。1050°C で還元すると Rutile 型 TiO₂ のみが確認された (図 2-3)。XPS の結果から、Ti⁴⁺ に対する Ti³⁺ の割合は還元処理温度 700°C までは増加するが、700°C 以上はほぼ同量であった。Nb は全温度域で Nb⁵⁺ で存在していた。これらの結果から、昨年度に明らかにした活性に寄与する Ti³⁺ を形成する酸化物の状態は Nb ドープされた Anatase 型 TiO₂ に Ti³⁺ (酸素空孔) が多く

導入された状態が高活性であると考えられる。また活性が同程度か若干増加する 700°C10 分還元から 700°C60 分還元において Anatase 型 TiO₂ に加え Rutile 型 TiO₂ が出現することから、Rutile 型 TiO₂ の活性の影響も示唆される。Anatase 型あるいは Rutile 型 TiO₂ が高活性を示す要因については今後検討を進めていく。一方で、800°C で還元処理した触媒の活性は 700°C 還元から減少するのに対し、TiNb₂O₇ が増加していくのが確認され、TiNb₂O₇ は活性を阻害する因子の可能性として考えられる。初年度に実施した Cs-STEM-EDX-EELS による最表面の微細構造解析より 700°C10 分還元の粒子表面に Nb リッチかつ結晶性の低い酸化物が存在する結果が得られており、今後、各還元処理温度で形成されている最表面構造について Nb ドープ TiO₂ か、あるいは TiNb₂O₇ などの複合酸化物や Nb₂O₅ の同定とその量的関係の把握を進める必要がある。

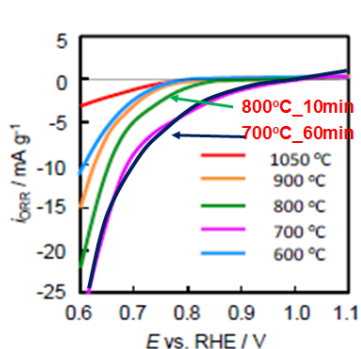


図 2-1 Ti-Nb 系カーボンフリー触媒の還元熱処理温度による活性の変化

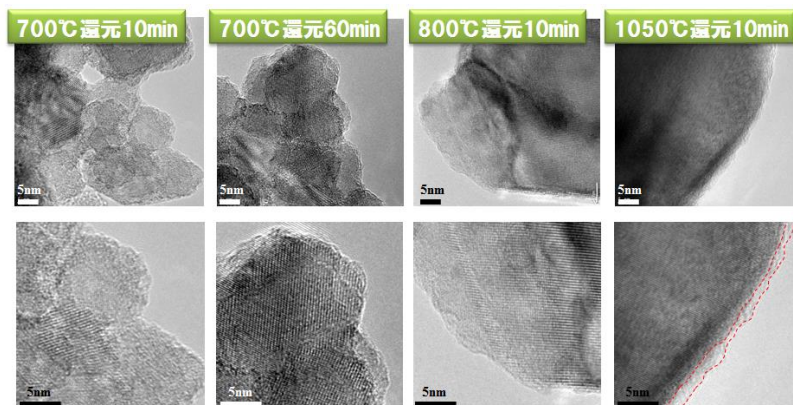


図 2-2 Ti-Nb 系カーボンフリー触媒の還元熱処理温度による形態の変化

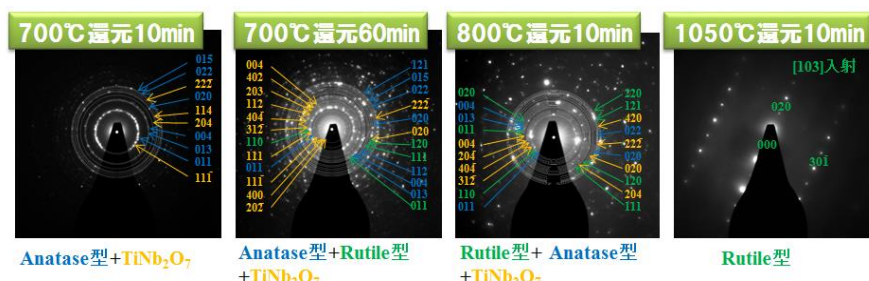


図 2-3 Ti-Nb 系カーボンフリー触媒の還元熱処理温度による結晶構造の変化

② 窒素ドープの役割解明

酸化物系触媒への窒化効果を明らかにするためにカーボン担体のない TiO₂ に NH₃ を用いて窒化処理した触媒を TEM 観察し、窒化処理による活性発現要因の解析を行った。

TiO₂ の結晶構造、NH₃ の濃度及び熱処理の温度を変えて様々な条件で窒化処理を施した TiO₂ 触媒を作製した。その中で高活性な 4 種類について TEM、電子回折による構造解析を行い、4 種類の触媒で共通して発現している窒化処理による変化を確認した。電子回折図形より、いずれの触媒においても TiO₂ に加えて TiN と Ti₄O₇ が観測された。さらに高分解能 TEM による最表面の微細構造解析より、TiN と Ti₄O₇ は TiO₂ 表面に微粒子や表面被覆として存在していることが確認された(図 2-4)。特に最も活性が高い、Rutile 型 TiO₂ に N を 0.7wt% ドープした試料では、触媒表面に Ti₄O₇ の層が明瞭に観察された。このことから、窒化処理によって TiO₂ には Ti³⁺(酸素空孔)が導入されるのに加えて、表面に導電性の Ti₄O₇ 被覆が形成

されることで、活性向上に寄与していると推察された。また TiN は硫酸中の電気化学反応で溶解すると考えられ、活性には関与していないと推測される。硫酸中で電気化学処理した試料を用いて確認実験を進めている。

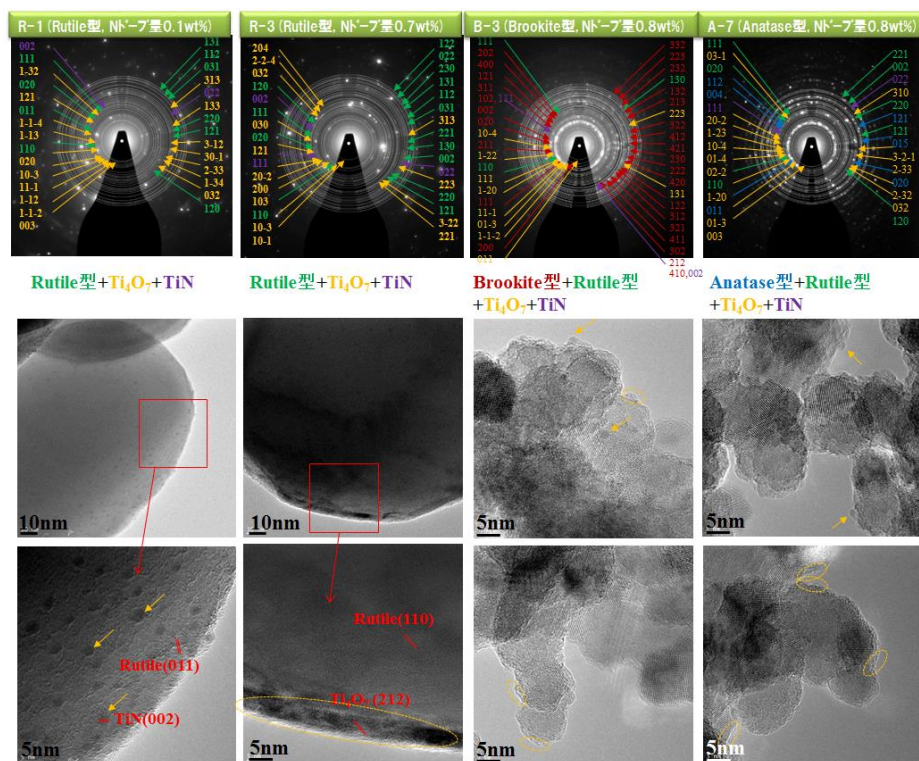


図 2-4 NH₃ による窒化処理を施した各種 TiO₂ 触媒の結晶構造及び最表面の微細構造

(B-2) 活性点の定量的評価法の構築

前プロジェクトの成果から、触媒活性は XPS 分析で得られる酸素空孔の量のほか、触媒表面積や被覆カーボンの量にも影響されることが理解されている。触媒表面積は表面の活性点密度に、被覆カーボン量は導電パスに関係することから、これらも含めた形で活性点を定量化することが触媒活性を議論する上で必須である。そこで我々は、触媒表面に存在し、かつ電氣的に繋がっている活性点を有効活性点と定義し、下記 2 つの方法で有効活性点の定量化を検討した。用いた試料は横浜国立大学で開発した、窒素を含む Zr 錯体から作製した ZrO₂ 触媒である。

① TEM, XPS による有効活性点の定量的評価

ZrO₂ 触媒は還元熱処理時間が 2h で最も活性が高くなり、それ以降は活性が低下する(図 2-5)。

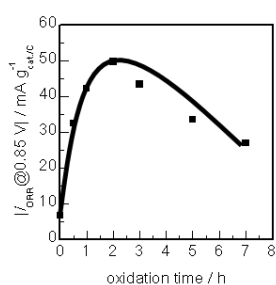


図 2-5 ZrO₂ 触媒の熱処理時間による活性変化

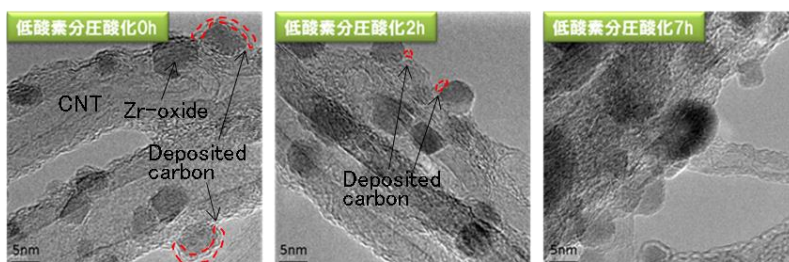


図 2-6 ZrO₂ 触媒の熱処理時間による形態変化

TEM 観察の結果から画像解析により平均粒径と触媒表面のカーボン被覆率を算出した結果、

熱処理時間が長くなると平均粒径が増加する一方でカーボン被覆率は減少することが理解された(図 2-6、2-7(a),(b))。XPS 分析からは、熱処理時間 2h で表面の Zr^{3+} 量が増加するがそれ以降は平衡に達して増加しないことが分かった(図 2-7(c))。これらの結果をもとに検討した結果、有効活性点密度が表面の $Zr^{3+}/(Zr^{3+}+Zr^{4+})$ 比、触媒表面積、およびカーボン被覆率の積に比例するとして、活性と相関付けられることが理解された(図 2-7(d))。

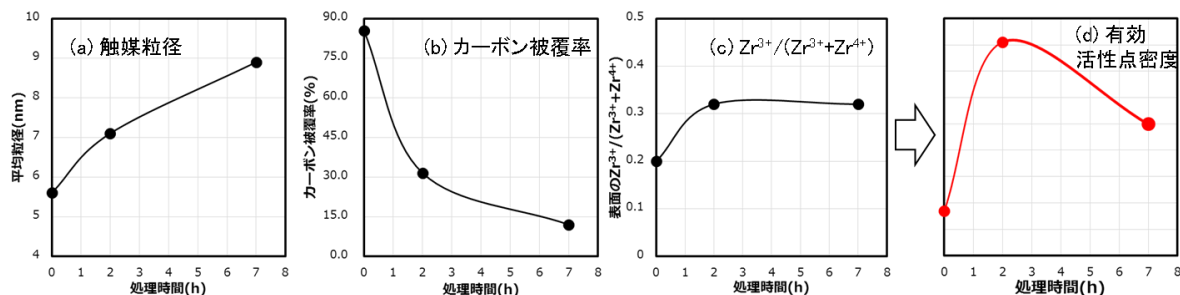


図 2-7 実験により求めた各パラメータ、およびパラメータから算出した有効活性点密度

(3) 東京大学

サブテーマC 酸化物系触媒の活性発現メカニズムに関する理論解析

(C-1) 酸化物系触媒の安定表面構造に関する理論解析

ジルコニアおよびチタニア表面の安定構造ならびに活性を有する準安定構造をモデリングするのが本課題の目標であり、第一原理計算から表面安定構造およびいくつかの準安定構造が決定された。計算は順調に進行し、中間目標はすでに達成された。

【 ZrO_2 】実験結果に基づき正方晶系の最安定面 ZrO_2 (101) を選び、これに対して酸素空孔や窒素等の不純物を含む水和表面の構造を決定した。不純物等を含まない表面(図 3-1)には反応性が強い Zr サイトと弱い Zr サイトが交互に現れるが、前者は解離吸着した水と強く結合して不活性化されるため、安定で不活性な表面が形成される。本研究では欠陥などの導入によってこの表面が如何に活性化されるかに対する理論解析を行う。そのため酸素空孔や窒素不純物を含む表面構造を求めた。計算の結果、これらの欠陥は以下に示すような位置に存在することがわかった。酸素空孔は表面または表面第一層に存在し、窒素不純物が存在するとエネルギー的に安定化される。窒素不純物は酸素原子を置換する位置に配置し、表面にも内部にも存在できる。なお、表面に吸着した水分子は複雑な水素結合網を形成する。そのため図のような 2×2 の計算セルを用いて計算を行った。

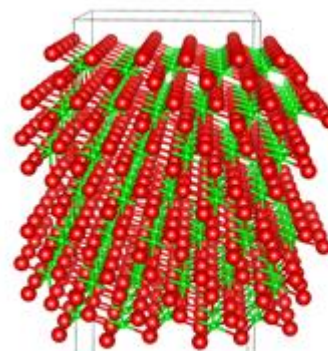


図 3-1: 正方晶系 ZrO_2 (101)

【 TiO_2 】ルチルおよびアナターゼ表面の構造を計算から求めた。図 3-2 はアナターゼ(001)-(4x1)再構成表面の構造である。表面ではブリッジ構造を持つ原子の列が 4 列に 1 列の割合で形成されているが、全ての列がブリッジである(001)-(1x1)表面も準安定に存在する

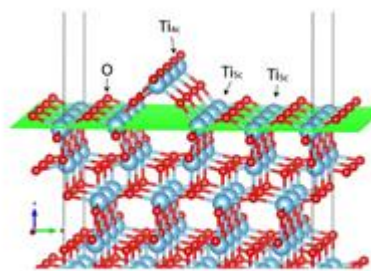


図 3-2: 再構成アナターゼ TiO_2 (001)

ことがわかった。後者の表面は酸素還元活性が強いという計算結果が得られた。水和や酸素欠陥による影響は ZrO_2 よりも小さいという計算結果が得られた。

(C-2) 酸化物系触媒の反応機構と活性に関する理論解析

上記モデルにおける反応機構（特に酸素空孔の役割）を解明し、高活性化に向けた触媒作成指針を得るのが本課題の目標であり、 ZrO_2 と TiO_2 それぞれに対して酸素還元反応経路や機構に関する知見を得た。酸素分子の O-O 結合が切断されて 4 電子還元に至る機構が解明された。また、 ZrO_2 に関しては活性化向上の役割を果たす不純物元素の存在が示され、実験へのフィードバックを行った。 TiO_2 の活性サイトに関しては、酸素空孔が直接の活性サイトではないが、酸素空孔の存在により、水分子の解離吸着によるサイトの不活性化が阻害されることが明らかとなった。

【 ZrO_2 】酸素還元反応経路を探るために C-1 で求めた表面に対して可能な限り多くの反応中間体の構造とエネルギーを求めた。その結果以下のことがわかった。 Zr サイトのうち活性の高いものは解離吸着した水によって完全に不活性化され、活性の低いものはそもそも活性が非常に弱いため、 Zr サイトは活性サイトになることはない。表面に酸素空孔がある場合にはそこが活性サイトになり得る。ただし酸素空孔はエネルギーが高いため、不純物元素によって安定化させる必要がある。窒素原子が二個存在すると酸素空孔が中性化されて安定化する。安定化は窒素原子がどのサイトに存在しても同様に起こる。

上記計算結果に基づき得られた酸素還元反応経路は図 3-3 の通りである。酸素分子は酸素空孔に吸着して酸素と水酸基に分解され、その後水にまで還元される。酸素空孔から酸素分子の反結合性軌道への電子移動が起こるため、O-O 結合の切断が容易になる。そのため二電子還元反応は阻害される。この反応経路に沿って吸着自由エネルギー計算を行うと、酸素分子の吸着が律速することがわかった。そのため用いた表面構造の下では酸素還元反応は自発的に起こらないと結論される。しかし窒素の代わりに他の不純物元素を用いると活性化エネルギーが低下し、活性化されることが判明した。

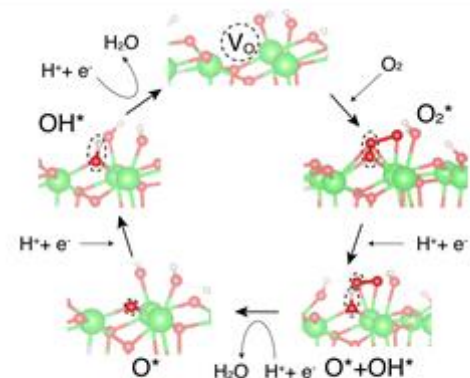


図 3-3: ZrO_2 (101)での酸素還元反応経路

【 TiO_2 】ルチル、アナターゼ表面での酸素還元反応に関する計算を行った。再構成アナターゼ(001)表面での酸素還元反応経路は図 3-4 に示すものが得られた。酸素分子はブリッジ部分に吸着し、酸素原子と水酸基に分解される。その後の反応は ZrO_2 と同様である。酸素分子の反結合性軌道への電子移動が起こり O-O 結合の切断起こるため二電子還元反応が阻害される点で ZrO_2 と類似している。図の再構成表面よりもすべての表面がブリッジで覆われる準安定表面の方が高活性であることがわかった。またその表面においては吸

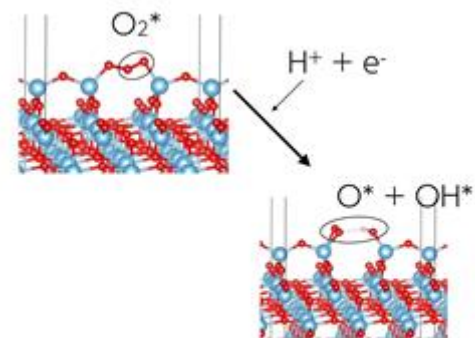


図 3-4: 再構成アナターゼ TiO_2 (001)での酸素還元反応経路（一部）

着水分子の影響を受けにくいこと、酸素空孔が表面の応力を減らすことにより活性が向上することがわかった。つまり、酸素空孔の存在により、水分子の解離吸着によるサイトの不活性化が阻害されるということであり、酸化ジルコニウムと異なる酸素空孔の役割が明らかとなった。この情報は、触媒作製チームにより、触媒設計にフィードバックされた。

<研究の詳細>

【ZrO₂】計算には密度汎関数理論(DFT)の一般化勾配近似(GGA-PBE)を用いた。水和水に関しては、表面と強く吸着する水分子のみを考慮したモデリングを行った (T=300K で吸着の被覆率は0.5 となる)。表面構造は表面から最も離れた原子層 (二列) 以外の原子位置をすべて緩和させて決定した。反応中間体に関しては二電子還元および四電子還元に関わり得るものの中で可能性のあるものを 135 個選び、その吸着エネルギーを計算した。計算では電位効果を Norskov らの computational hydrogen electrode model を用いて 1.23 V vs SHE に設定した。得られた吸着エネルギーを解析して得られた反応経路は図 3.3 に示すとおりであり、この経路に沿って吸着自由エネルギーをプロットした結果を図 3.5 に示す。この図では、窒素不純物を酸素空孔の近くに配置して計算した結果 (◆) と表面深くに配置して計算した結果 (●) が示されている。後者の計算から求めた活性化障壁は 0.5 eV 程度であり、これが室温に対するエネルギーより一桁大きいことから自発的に反応が起こらないことを示す結果である。これは平坦な表面モデルを用いたことによる相違であると解釈される。なお、酸素還元反応の後半部分のプロットを見ると酸素や水酸基の吸着による被毒は起こりにくい触媒であることがわかる。

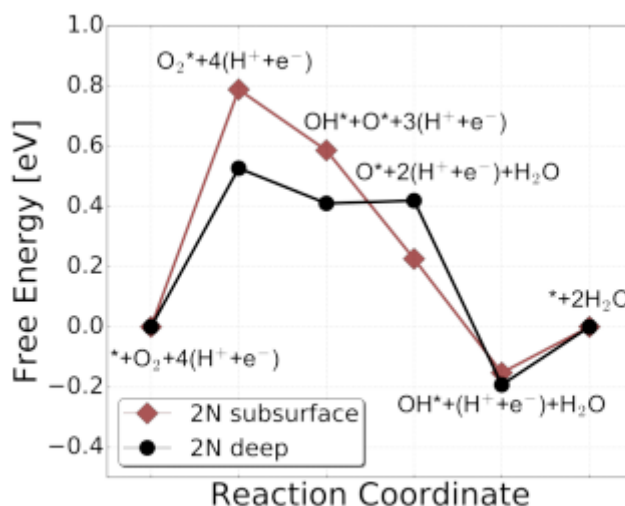


図 3.5: ZrO₂ (101)での酸素還元反応の自由エネルギー曲面

【TiO₂】この物質は 3d 電子の相関が強いために DFT-GGA(PBE)に+U(4.0eV)補正を入れて計算を行った。計算のモデルは図 3.6 に示した通りである。本計算では吸着水分子や酸素空孔、Nb 不純物が含まれていない。ZrO₂ と同様に反応中間体を可能な限りたくさん用いて反応経路 (図 3.4) および自由エネルギー曲面(図 3.7)を計算した。(100)および(001)表面では活性は見いだせなかったが(001)-(1x4)再構成表面では図 3.7 に示すような相対的に凹凸の少ない自由エネルギー曲面が得られ、熱力学的には 0.64V vs. SHE の条件で酸素還元反応が起こり得るものとなっている。この値は実験結果を説明するのに不都合な値ではないが、表面に水が解離吸着することを考えると反応がかなり起こりにくくなるものと考えられる。しかし(001)-(1x1)の準安定表面では構造上解離吸着水の影響を受けにくいので、この表面が最も活性が高いという結果が得られるものと考えている。

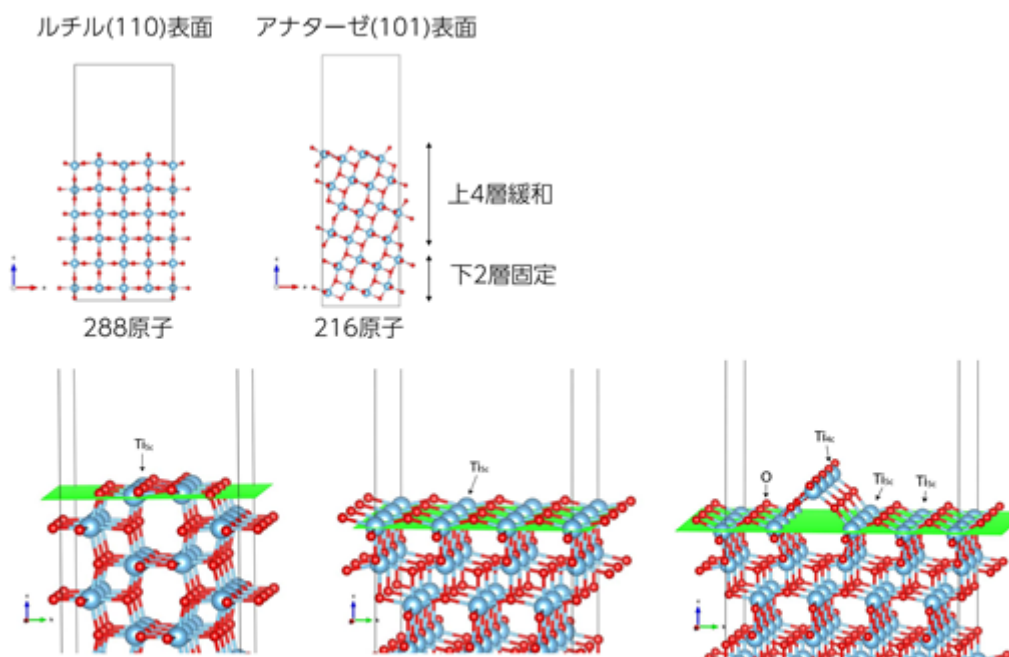


図 3.6: TiO_2 の計算模型。下の構造はアナターゼ表面であり、それぞれ (100), (001), (001)-(1x4)再構成表面である。(001)よりも(001)-(1x4)の方がエネルギー的に安定である。この他(001)-(1x1)の準安定表面に対しても計算を行った。

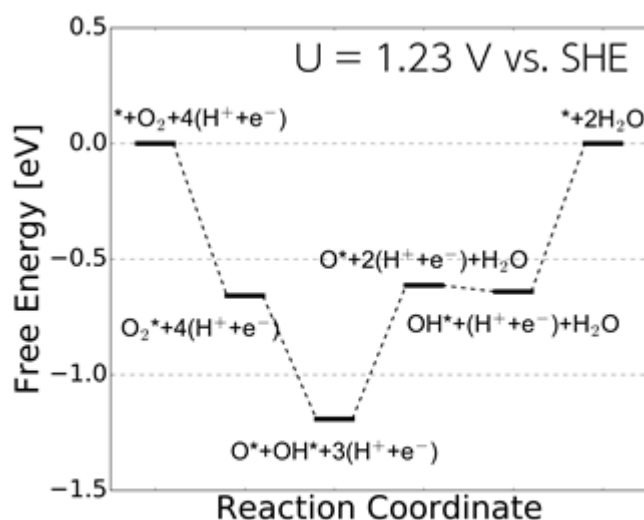


図 3.7: TiO_2 (001)-(1x4)での酸素還元反応の自由エネルギー曲面

以上に記すようにジルコニアおよびチタニア表面の安定構造ならびに活性に関する理論計算を行い、活性機構に関する知見を得た。またジルコニア表面に関しては、活性向上のための不純物の提案を行い実験にフィードバックを行った。チタニア表面に関しては、活性点がアナターゼの準安定表面に存在することを示し、さらに酸素還元反応機構における酸素空孔の役割を解明し、触媒作製にフィードバックを行った。このように研究は順調に進展し、目標は達成された。

(4) 昭和電工株式会社

サブテーマD 異元素（窒素）ドーピングがチタン酸化物触媒の触媒活性に及ぼす影響の検討

従来の検討では、横国大を中心に開発してきた酸化物系触媒における製造プロセスにおいてその窒化効果が活性向上に有効であることを示してきた。本プロジェクトにおいて、弊社は「酸化物系触媒作製における窒化効果の解析およびその触媒メカニズムの高度分析用サンプルの製造技術開発」のために、①窒素などの異元素ドーピングを用いて、酸素空孔密度を制御した酸化チタンおよび酸化ジルコニウムを中心とした酸化物系モデル触媒を作製する、②モデル触媒の作製及び解析により、酸素空孔密度と酸素還元活性の定量的相関関係を見出し、酸化物系触媒の活性発現メカニズムを明らかにする、③モデル触媒に、活性点の定量的評価法を適用し、異元素ドーピングが活性に及ぼす影響を定量的に解明する、④雰囲気制御型ロータリーキルンを利用して現状の少量合成品（0.1g/バッチ程度）の合成量を 5g/バッチ程度に引き上げる、⑤異元素ドーピングが耐久性に与える効果の定量的把握を試みることを目標で研究開発を行う。

前プロジェクトの検討では、酸化物触媒の導電性を向上させるために、導電性の高い炭素担体を用いた触媒合成を行っている。しかし、酸化物触媒の活性向上のために行う窒化処理によって炭素担体表面に窒素ドーピングによる炭素系非白金触媒（以下、カーボンアロイ触媒）の形成が懸念される。炭素担体にカーボンアロイ触媒が形成する場合は、酸化物触媒と担体の触媒活性を明確に切り分けることが非常に難しい。

本検討では、窒素ドーピングが酸化物触媒の活性に及ぼす影響を明確にするために、炭素成分を含まないチタン系酸化物を用いて窒素ドーピングによる触媒活性効果を調べた。

(D-1) Ti 酸化物を用いた窒素ドーピングによる触媒活性効果

<窒素ドーピング酸化物触媒の合成>

本検討では、3つの異なる結晶構造を持つ酸化チタン（Anatase 型、Rutile 型、Brookite 型）を用いて窒素ドーピング効果を調べた。市販の Anatase 型酸化チタン（スーパータイタニア® F-6 グレード、昭和電工社製）、Rutile 型酸化チタン（スーパータイタニア® G-1 グレード、昭和電工社製）または Brookite 型酸化チタン（ナノチタニア® NTB-200、昭和電工社製）とアンモニアガス（窒素と混合比率 10~100 vol%）を用いて、500~900°Cで 1~3 時間窒化処理することにより窒素ドーピングした酸化チタン触媒を合成した。

<窒素ドーピングによる酸化チタンの触媒活性への影響>

Anatase 型酸化チタンは熱処理温度 700°C以上になると高温安定相である Rutile 型に転移するために、本検討では窒化処理を 700°C以下で行った。図 4-1 は、異なる窒素含有量を持つ Anatase 型酸化チタンの XRD 測定結果を示す。図に示すように、窒素含有量 13 wt%から立方晶（Cubic）のピークが出現し、窒素含有量 20 wt%では立方晶ピークのみ確認できた。窒化処理による立方晶構造の形成は、窒化チタン（TiN）由来のものである。一方、酸化チタンに窒素をドーピングすることで結晶構造の歪が生じ、結晶の格子定数に変化が予測されたが、得られた Anatase 型酸化チタンには格子定数の変化が見られなかった。

Rutile 型酸化チタンの窒化処理後の XRD 測定結果を図 4-2 に示す。Rutile 型酸化チタンでは、Anatase 型より窒素含有量が少ない 4.8wt%から TiN 由来の立方晶が出現し、19wt%以上からは立方晶のみ観察された。なお、Anatase 型と同様に窒素ドーピングによる結晶の格子定数変化は見られなかった。

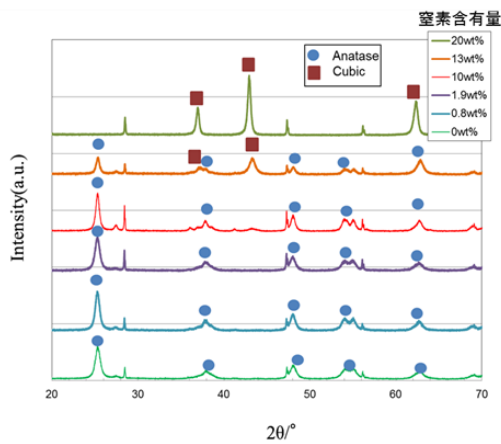


図 4-1 窒素処理したアナターゼ型酸化チタンの XRD パターン

Brookite 型酸化チタンは Anatase 型と同様に熱処理温度 700°C 以上から Rutile 型に転移するために、700°C 以下で窒素処理を行った。窒素処理後の Brookite 型酸化チタンの XRD 測定結果を図 4-3 に示す。本検討にて用いられた Brookite 型酸化チタンには、図の窒素処理前 (0wt%) の XRD パターンから Anatase 型も一部に含まれていることが分かった。Brookite 型酸化チタンには、窒素含有量 9wt% から TiN 由来の立方晶が形成されることが分かった。Brookite 型にも窒素ドーピングによる格子定数の変化は確認されなかった。

窒素ドーピング酸化チタンの触媒活性評価は電気化学的測定を用いて行った。電気化学測定には、 0.5mol dm^{-3} H_2SO_4 の電解質と可逆水素電極 (RHE) を参照極に用いた。電気化学測定で得られる酸素還元電流は触媒比表面積に大きく左右されるために、活性点の実面積が同定できない酸化チタン触媒の活性評価には、触媒活性指標として用いることが難しい。従って、本検討では、触媒面積の影響を受けない酸素雰囲気下での自然電位 (以下、酸素還元自然電位) を活性評価の指標とした。図 4-4 には、3つの異なる結晶構造の酸化チタン (Rutile 型、Anatase 型、Brookite 型) における窒素含有量と酸素還元自然電位との関係を示す。Rutile 型酸化チタンにおいては、窒素含有量 0.7wt% で最も高い活性 (自然電位 0.72V) が確認できた。Anatase 型は Rutile 型より活性は低いものの、窒素含有量 10wt% で 0.65V の自然電位が得られた。一方、Brookite 型では、窒素含有量と触媒活性との間には相関性がなく、活性向上が確認できなかった。以上の結果から、窒素ドーピングは Rutile 型酸化チタンの触媒活性向上に影響が最も大きいことが分かった。

窒素ドーピングが酸化チタンの触媒活性に与える影響をより深く理解するために、X線光電子分光

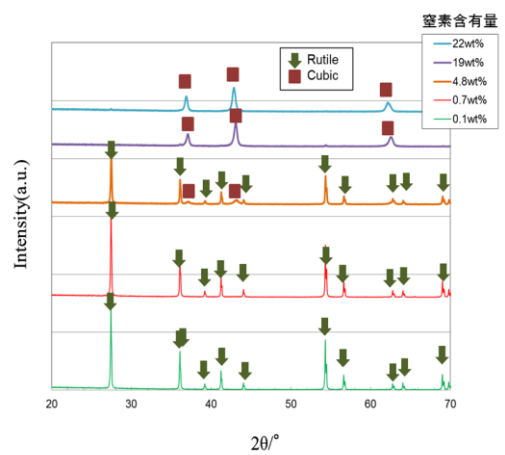


図 4-2 窒化処理したルチル型酸化チタンの XRD パターン

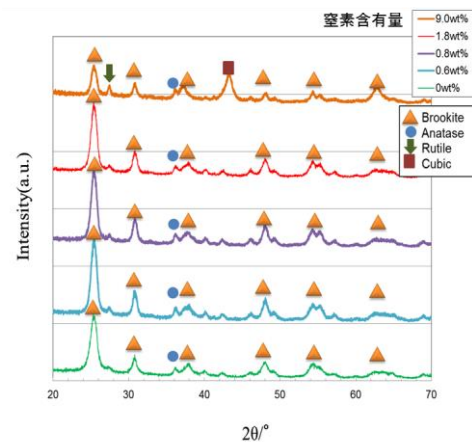


図 4-3 窒化処理したブルックイト型酸化チタンの XRD パターン

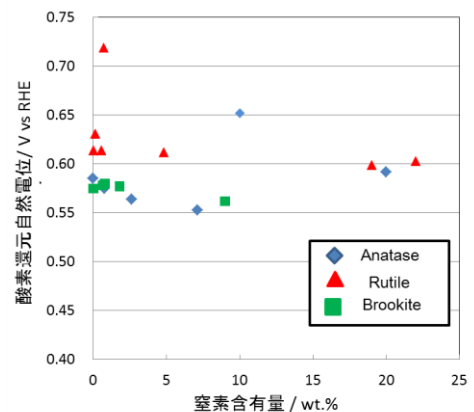


図 4-4 酸素還元自然電位と窒素含有量との関係

法 (XPS) を用いた触媒表面近傍の電子状態を調べた。図 4-5 には、最も活性向上効果が大きかった Rutile 型酸化チタンの XPS 測定結果を示す。図 (a) の Ti 2p スペクトルにおいて、窒素含有量の増加とともに、Ti-N 結合由来のピーク (図中の破線) が確認された。Ti-N 結合は、チタンと酸素の結合 (Ti-O 結合) の一部酸素が窒素に置換されて形成した結合であると考えられる。従って、触媒表面近傍には Ti-O 結合状態の Ti の価数 (+4 価) より小さい価数を持つ Ti の存在が考えられる。図 (b) に示した N 1s ピークの場合、窒素含有量が増えるほど高結合エネルギー側にシフトし、Ti-N 結合 (図中の破線) に近づくことが分かった。

Ti-N 結合を持つ窒化チタン (TiN) は、酸性電解質中で安定性が低く、酸素還元触媒活性を持っていないことがよく知られている。Rutile 型酸化チタンの窒素含有量が増加するに従って表面上には活性が低い TiN が多くなると考えられる。従って、図 4-4 に示した窒素含有量 0.7wt%以上の Rutile 型酸化チタンには TiN が多く形成されるために、触媒活性が急激に低下したと考えている。一方、活性が最も高い窒素含有量 0.7 wt%では、Ti は最高酸化数 (+4 価) に近い結合状態を維持しながら一部の Ti が窒素と結合した構造をもっていると考えられる。このような結合状態では、Rutile 型酸化チタン内で電子導電性が高くなり、吸着した酸素分子への電子移動も容易になるために、酸素分子の解離が生じやすくなったと考えられる。すなわち、窒素ドーピングによる導電性の向上と酸素分子の解離の容易さが高い触媒活性を発現させたと考えている。

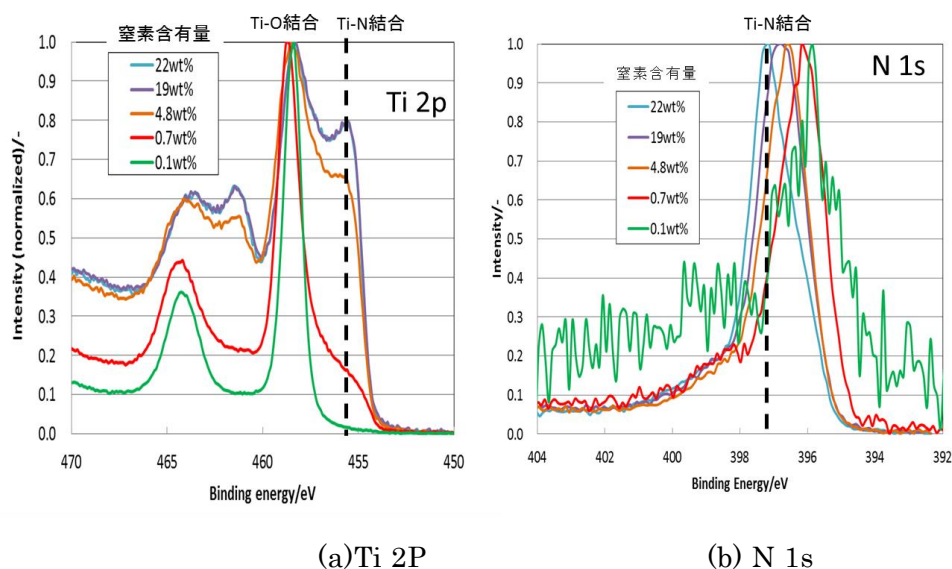


図 4-5 窒化したルチル型酸化チタンの XPS Ti 2p ピーク(a)と N 1s ピーク(b)

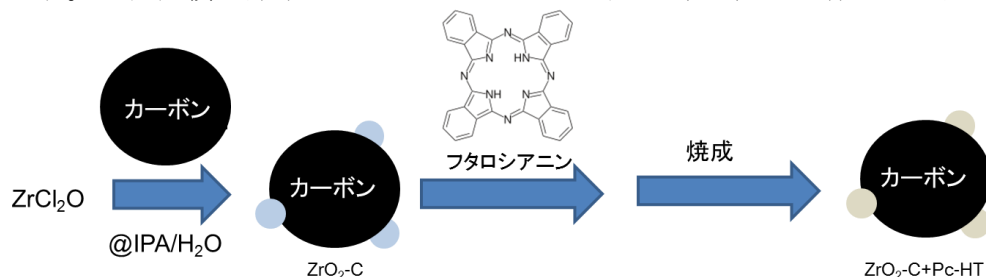
本検討では、炭素担体を含まないチタン系酸化物を用いて窒素ドーピングが触媒活性に及ぼす影響を調べた。3つの異なる構造を持つ酸化チタンの中で、触媒活性発現に窒素ドーピング効果が最も大きかったのは Rutile 構造であった。Rutile 構造に窒素ドーピングの効果が発現した詳しい要因については、今後より深く検討を進める必要がある

(D-2) Zr 酸化物触媒の合成法の検討

本検討では、Zr 系酸化物触媒の活性メカニズム解明のために、モデル触媒の合成を行った。今まで横国大で検討された Zr フタロシアニン錯体 (ZrOPc) とカーボンナノチューブ (CNT) を用いた Zr 酸化物担持カーボンナノチューブ (ZrO_x/CNT) 触媒の合成法の代わりに、より経済的で簡素な新規触媒合成法を検討した。

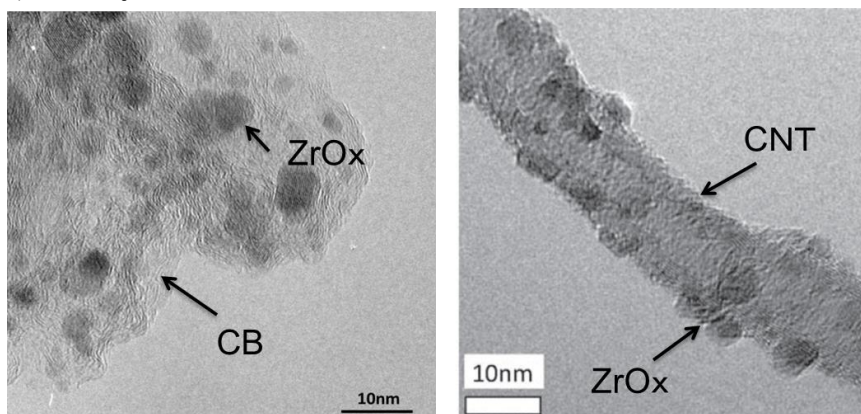
触媒の合成はスキーム 4-1 に示すように、塩化酸化ジルコニウム・八水和物 ($\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) とケッチェンブラックを IPA/水混合溶媒に添加し、ホモジナイザーで分散させた後、エバポレーターで溶媒を除去し、焼成原料($\text{ZrO}_2\text{-C}$)を得た。その後、焼成原料とフタロシアン (Pc) を乳鉢で混ぜ、混合物を回転電気炉で 900°C 、 $2\% \text{H}_2\text{-}0.05\% \text{O}_2\text{-N}_2$ 雰囲気中で 3 時間焼成した ($\text{ZrO}_2\text{-C+Pc-HT}$)。

図 4-6 には、新しく合成した Zr 酸化物担持カーボン (ZrO_x/CB) 触媒の電子顕微鏡 (TEM) 測定結果を示す。比表面積が非常に大きいカーボンブラック (CB) を担体として用いるこ



スキーム 4-1 Zr 酸化物触媒合成法

とで、高温焼成処理後にも Zr 酸化物粒子は大きく成長せず、約 $3\sim 5\text{nm}$ 程度のナノ粒子を作ることができた。この結果は、図 4-6 に示すように横国大の ZrO_x/CNT 触媒の Zr 酸化物粒子サイズと同等である。



(ZrO_x/CB 昭和電工調製)

(ZrO_x/CNT 横浜国大調製)

図 4-6 ZrO_x/CB と ZrO_x/CNT の TEM 画像

図 4-7 には本検討で得られた ZrO_x/CB 触媒の X 線光電子分光法 (XPS) 測定結果を示す。 $\text{Zr}3d_{5/2}$ に該当する Core-level ピークは最高酸化状態の ZrO_2 の Zr-O の結合状態より低い結合エネルギー (182.27eV) を示し、横国大の ZrO_x/CNT 触媒の Zr (182.26eV) と殆ど同じ結合状態であることが分かった。このような Zr の化学結合状態は酸素欠陥によるものであることが考えられる。

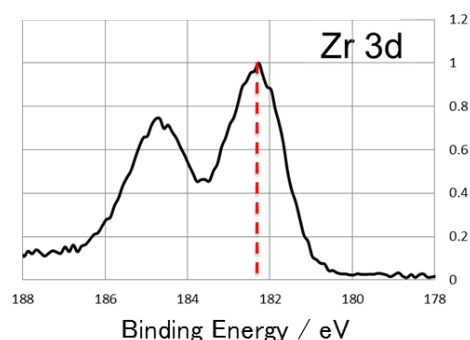


図 4-7 ZrO_x/CB 触媒の $\text{Zr}3d$ の XPS スペクトル

酸素還元反応に対する ZrO_x/CB 触媒の活性を 0.5 M 硫酸水溶液中で評価した。最高酸化状態の Zr 酸化物担持カーボン (ZrO_2/CB) と比較すると、本検討で合成した ZrO_x/CB 触媒は高い触媒活性を示すことが分かった。 ZrO_x/CB 触

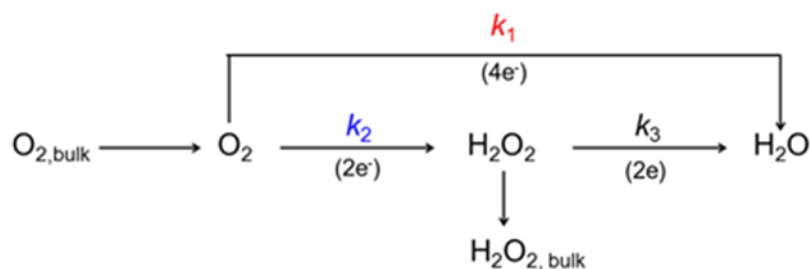
媒の高い触媒活性は、上述したように Zr 酸化物に存在する酸素欠陥によるものが考えられる。従って、本検討では再現性よくモデル触媒を合成することに成功した。

本検討では、横国大と異なる新規 Zr 酸化物触媒合成法を用いて、ZrO_x/CNT 触媒と同様な触媒構造と活性を持つモデル触媒(ZrO_x/CB)の合成に成功した。また、今まで 0.1g/B で調製した触媒サンプルを 2g/B 以上再現よく調製することが出来た。

(D-3) Zr 酸化物触媒の酸素還元メカニズム解明の検討

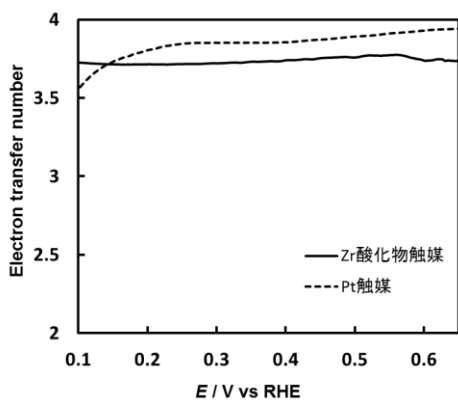
窒素ドーパ Zr 酸化物触媒は高い酸素還元触媒活性を示すものの、触媒反応メカニズムに関してはまだ解明されていない部分が多い。本検討では、窒素ドーパ Zr 酸化物触媒における酸素還元メカニズムの解明を電気化学的手法（回転リング-ディスク電極法：RRDE 法）を用いて調べた。Zr 酸化物触媒の合成は、上記のスキーム 4-1 で記載した合成法を用いてカーボン担持窒素ドーパ Zr 酸化物触媒（ZrO_x/CB）を調製した。

酸素の電気化学的還元反応は、酸素が直接 4 つの電子及び水素と反応して水を生成 4 電子反応と、2 つの電子及び水素と反応し、過酸化水素を經由して水を生成する 2 電子反応のモデルがよく知られている（スキーム 4-2）。2 電子反応による過酸化水素生成は、反応効率が低く高分子電解質膜の劣化原因になるために、燃料電池の酸素還元反応としては好ましくない。

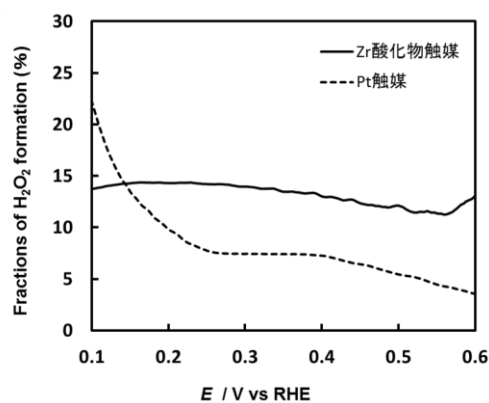


スキーム 4-2 酸素の電気化学的還元反応モデル

本検討では上記の反応モデルに基づき、Zr 酸化物触媒の酸素還元反応電子数、過酸化生成率及び反応速度定数 (k_1 、 k_2 、 k_3) を調べた。図 4-8 には、RRDE 法から求めた Zr 酸化物触媒と白金触媒の反応電子数 (a) と過酸化生成率 (b) を示す。図 (a) に示すように、Zr 酸化物触媒の反応電子数は白金触媒と顕著な差はなく、4 電子反応に近いことが分かった。図 (b) の過酸化水素生成率においては、白金触媒は 0.5V 以下の電位で急激な過酸化水素生成率を示した。しかし、Zr 酸化物触媒の過酸化水素生成率には電位依存性が見られなかった。白金の過酸化水素生成は、白金表面上に水素吸着 (UPD) が起こり、酸素還元が 2 電子反応を経由したためである。以上の結果は、Zr 酸化物触媒は水素吸着の影響を受けないために、0.5 V 以下の電位では白金より好ましい酸素還元反応を経由することを示唆する。

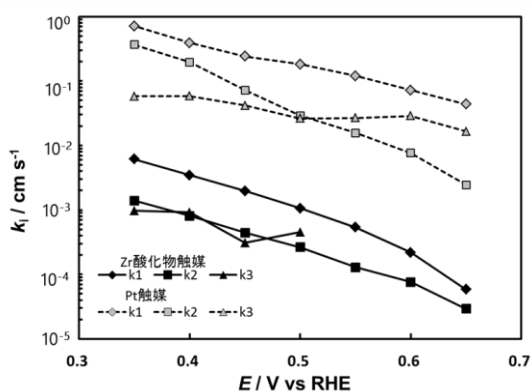


(a) 反応電子数

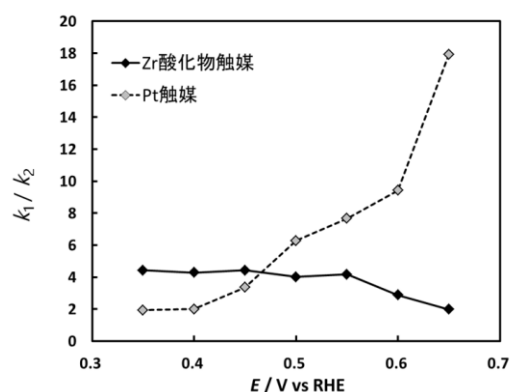


(b) 過酸化生成率

図 4-8 Zr 酸化物触媒及び白金触媒における酸素還元反応電子数と過酸化水素生成率



(a) 反応速度定数 (k_1, k_2, k_3)



(b) k_1/k_2

図 4-9 Zr 酸化物触媒及び白金触媒における反応速度定数

Zr 酸化物触媒及び白金触媒の反応速度定数を図 4-9 に示す。図 (a) に示すように、Zr 酸化物触媒は白金触媒に比べて反応速度定数が 2 桁以上低く、酸素還元反応が遅いことが分かった。4 電子と 2 電子反応の速度定数比 (k_1/k_2) の電位依存性を調べた結果、Zr 酸化物触媒と白金触媒は高電位 (0.5 V 以上) と低電位 (0.5 V 以下) で異なる挙動を示した (図 (b))。高電位領域では、電位が高くなると白金触媒の k_1/k_2 は大きくなり、4 電子反応が支配的である。しかし、Zr 酸化物触媒は、電位が高くなると k_1/k_2 が小さくなり、2 電子反応が起こりやすくなると考えられる。一方、低電位領域では、上述したように白金触媒は水素吸着による過酸化水素発生の原因で低電位ほど k_1/k_2 が小さくなった。すなわち、過酸化水素経由の 2 電子反応が優勢になる。しかし、Zr 酸化物触媒には、 k_1/k_2 の電位依存性が見られず、白金触媒より 4 電子反応が支配的であることが分かった。

本検討では、Zr 酸化物触媒上での酸素還元反応メカニズムを RRDE 法で調べた結果、酸素の電気化学的還元反応は白金触媒と顕著な差がなく 4 電子反応に近いことが分かった。より高活性触媒設計のためには、酸素還元速度の改善とともに高電位領域で 4 電子反応が起こりやすい触媒活性点を設計する必要がある。

3. 2 成果の意義

テーマ全体の目標達成のため、下記のサブテーマを設定し、研究開発に取り組んできた。

A. 酸化物系触媒の酸素還元活性発現および劣化・耐久メカニズムの本質的解明

- B. 酸化物系触媒の活性点密度及び耐久性評価手法の構築
- C. 酸化物系触媒の活性発現メカニズムに関する理論解析
- D. 酸化物系触媒作成における窒化効果の解析およびその触媒メカニズムの高度分析用サンプルの製造技術開発

H29年度の間目標までは、主として活性に焦点を当てて解析を進めている。H29年度までの達成項目は以下のI-1からI-4のとおりであり、それぞれの成果とその意義をまとめる。

《I-1 酸化物系触媒の活性発現メカニズムの解明》

【成果】

- ・活性点の解明：酸素空孔(酸化ジルコニウム)・歪んだアナターゼ構造(酸化チタン)と特定
- ・活性点を有する酸化物構造を推定
- ・トンネル電流で活性向上を実証

【意義】

- ・活性発現メカニズムを解明し、酸化物触媒の可能性を提示
- ・活性点の制御を可能とし、高活性触媒の設計指針を提示

《I-2 活性点の定量的評価法の構築及び耐久性評価手法の検討開始》

【成果】

- ・TEMとXPSの組み合わせで活性点密度の定量化に成功
- ・AP-HAXPESによる電池作動状態での活性点密度の定量化を検討
- ・酸素分子吸着による表面活性点の定量化の可能性

【意義】

- ・活性点の定量化により、活性支配因子の解明に寄与
- ・耐久性評価に適用可能、高耐久触媒の開発に貢献

《I-3 酸化物系触媒の安定表面構造に関する理論解明》

【成果】

- ・ジルコニア及びチタニア表面の安定構造およびいくつかの準安定構造を決定
- ・チタニア：アナターゼ準安定表面の活性が最大、順調に計算が進行
- ・ジルコニア・チタニア：反応経路を求め酸素空孔の役割を示し、高活性化に向けた指針を獲得して実験にフィードバック

【意義】

- ・酸化物触媒の活性発現メカニズムの本質解明に貢献
- ・実験にフィードバックし、高活性触媒の合成に貢献

《I-4 異元素ドーピングの活性に及ぼす影響の解明》

【成果】

- ・窒素ドーピング酸化物モデル触媒の作製
- ・電子スピン共鳴法による酸素空孔の定量化
- ・窒化が活性に及ぼす影響を解明
- ・分析サンプル合成：2g/Bを達成

【意義】

- ・窒素ドーピングによる高活性化メカニズムの本質解明
- ・窒素ドーピングによる高活性触媒の実現に貢献

白金に匹敵する活性を実現するためには、活性点に関する根本的解明と理解が必要不可欠である。そのため、実験・解析と理論の両面から酸化物系触媒の活性発現メカニズムを明らかにしてきている。

3. 3 成果の最終目標の達成可能性

現在、活性の発現メカニズムに関しては、かなり理解が進んできた。それらの成果に基づき、H30-31年度は、耐久性に焦点をあて、長時間運転後にも十分な活性を維持しうる高活性・高耐久な酸化物系触媒の設計指針を提示することを最終目標としている。以下に個別の達成項目を記し、最終目標達成の見通しについて述べる。

《II-1 酸化物系触媒の耐久性影響因子の解明》

- ・活性点の特定は理論解析からのサポートにより達成可能→耐久性を詳細に検討
- ・活性構造を作りわけや表面構造の詳細分析により解明、それらの耐久性評価を実施し目標達成

《II-2 耐久性評価手法の構築》

- ・EC-XPSによる粉末触媒の耐久性評価は ZrO_x で実績あり。TEMとの組み合わせで耐久時の有効活性点密度も評価可能
- ・MEAにも適用可能なAP-HAXPESによる有効活性点密度評価を耐久性評価に適用して達成
- ・酸素分子吸着を精密化し活性点密度の定量化を行い、耐久性評価に適用して目標達成

《II-3 酸化物系触媒の反応機構と活性に関する理論解析》

- ・ジルコニア・チタニアともにいくつかの準安定構造を含めてモデリングを完了
- ・ジルコニア・チタニアに関して、反応機構解明が進展、すでに一部達成

《II-4 異元素ドーピングの耐久性に及ぼす影響の解明》

- ・作製したモデル触媒を用いて、耐久性評価を実施
- ・ESRの定量化の精度向上により達成可能
- ・酸素空孔の定量化により窒化の本質効果を解明し、耐久性評価を継続し目標達成可能
- ・スケールアップにより分析用サンプル5 g/Bを達成可能

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

◎まとめ及び課題

PEFCの本格普及のために、現状よりも高効率で高耐久なPEFCの実現を目的として、H29年度までは酸化物触媒の活性発現メカニズムの解明に焦点をあてて研究開発を進めてきている。活性発現メカニズムに関しては、活性点の特定、活性構造、及び反応機構解明など、前述したように、実験・理論両面から順調に解析が進んでいる。活性発現メカニズムに関しては、すでにその本質的解明は終了しており、現在は、得られた成果に基づいて、実用に給する高出力化に取り組んでいる。

高出力のために粒子径1-2ナノメートル以下のサイズの超微粒子あるいは、膜厚1-2ナノメートル以下の超薄膜の合成を狙っている。これは酸化物の高表面積化を狙い、トンネル電流を活用する試みである。高活性化に目途は付いてきているが、耐久性に関しては、1-2ナノメートルサイズの酸化物に関しては未着手である。酸化物触媒は根本的に安定であるが、その安定性は、粒子サイズにも依存すると予想されるので、高活性なナノサイズ触媒の安定性を正確に評価

し、高出力と高耐久を両立する触媒を得るための指針の獲得が課題である。

◎事業化までのシナリオ

H30-31年度では耐久性に焦点をあてて、実用的な高活性・高耐久酸化物触媒の実現に向けて研究開発を実施する。その後、H32-37年までは、触媒の造り込みによる性能向上と同時にスケールアップに尽力する。H37年頃までに大量製造を可能にし、自動車メーカーに触媒を供給できる体制を構築し、事業化を志す。H42年頃には自動車メーカーにおいて評価を終了し、その後に大量普及する燃料電池車へ搭載する。

5. 研究発表・特許等

－研究発表・講演、文献等、その他－

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2015/5	第3回 GEA 勉強会	水素社会の実現について	太田健一郎
2	2015/5	第22回燃料電池シンポジウム	RRDE法を用いたPEFCカソード用Ti酸化物系触媒の反応機構解析	林 智輝, 石原 顕光, 上原直樹, 河野 雄次, 松澤 幸一, 光島 重徳, 太田 健一郎
3	2015/5	第22回燃料電池シンポジウム	Ti-Nb系酸化物触媒のPEFC用脱白金カソードへの適用	田村柚子, 石原 顕光, 河野 雄次, 松澤 幸一, 光島重徳, 太田 健一郎
4	2015/5	第22回燃料電池シンポジウム	複合酸化物を含有した導電性Ti酸化物のPEFC用酸素還元触媒への適用	濱崎真, 石原顕光, 河野雄次, 松澤幸一, 光島重徳, 太田健一郎
5	2015/5	第22回燃料電池シンポジウム	PEFC用カソード触媒に関する基礎検討(XIV)～脱白金・脱炭素酸化物系カソード触媒の開発	石原 顕光, 千坂光陽, 田村柚子, 林 智輝, 濱崎真, 河野 雄次, 松澤 幸一, 今井英人, 光島 重徳, 太田 健一郎
6	2015/6	高分子学会燃料電池材料研究会	PEFC用非貴金属酸化物系酸素還元触媒の開発	石原顕光, 太田健一郎
7	2015/6	平成27年度横浜市地球温暖化対策事業者協議会総会	グリーン水素社会への展望	太田健一郎
8	2015/7	第1回分散型エネルギーフォーラム	グリーン水素社会への展望	太田健一郎
9	2015/7	グリーンフォーラム21	グリーン水素社会に向けて; その意義と課題	太田健一郎
10	2015/8	8 th Asian Conference on Electrochemical Power Sources	Challenges of Group 4 and 5 Metal Oxide Cathode for PEFCs	Ken-ichiro Ota, Koichi Matsuzawa, Shigenori Mitsushima, Akimitsu Ishihara
11	2015/8	Electrolysis and Fuel Cell Discussion	Development of Non Precious Metal Oxide Cathode for PEFCs	Ken-ichiro Ota, Koichi Matsuzawa, Shigenori Mitsushima, Akimitsu Ishihara
12	2015/8	日本技術士会化学部会	グリーン水素社会への展望	太田健一郎
13	2015/9	2015年電気化学秋季大会	PEFC用脱白金カソード触媒としてのTiO ₂ をベースとした複合酸化物の評価	田村柚子, 石原顕光, 永井崇昭, 河野雄次, 松澤幸一, 光島重徳, 太田健一郎
14	2015/9	Intl. Summer School on Advanced Studies of PEFC	Environmental Impact Factor for Hydrogen Energy	Ken-ichiro Ota
15	2015/9	第116回触媒討論会	固体高分子形燃料電池用非貴金属・脱炭素を目指した酸化物系	石原顕光, 松澤幸一, 光島重徳, 太田健一郎

			酸素還元触媒の開発	
16	2015/10	第8回新電極触媒シンポジウム	80℃硫酸中における PEFC 用 Ti-Nb 酸化物系脱白金脱炭素酸化物系触媒の耐久性評価	濱崎真)、石原顕光、永井崇昭、河野雄次、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎
17	2015/10	第8回新電極触媒シンポジウム	PEFC カソード用 Ti 酸化物系白金代替触媒の反応機構	林智輝、石原顕光、永井崇昭、河野雄次、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎
18	2015/10	第8回新電極触媒シンポジウム	PEFC 用非貴金属カソードとしての二元系酸化物触媒の活性点の解明	田村柚子、石原顕光、千坂光陽、永井崇昭、河野雄次、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎
19	2015/10	66th ISE meeting	Challenges of NPGM Oxide Cathode for PEFCs	Ken-Ichiro Ota, Koichi Matsuzawa, Shigenori Mitsushima, Akimitsu Ishihara
20	2015/10	66th ISE meeting	Proposal of Oxide-Based Compounds as Non-Platinum Group Metals and Carbon-Free Cathodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells	Akimitsu Ishihara, Makoto Hamazaki, Tomoaki Hayashi, Yuko Tamura, Yuji kohno, Koichi Matsuzawa, Shigenori Mitsushima, Hideto Imai, ken-ichiro Ota
21	2015/10	66th ISE meeting	Kinetics of oxygen reduction reaction on titanium Oxide-based catalysts prepared from oxy-titanium tetrapyrazino-porphyrine in acidic media	Tomoaki Hayashi, Akimitsu Ishihara, Yuji kohno, Koichi Matsuzawa, Shigenori Mitsushima, Ken-ichiro Ota
22	2015/10	66th ISE meeting	Evaluation of durability of titanium-niobium oxides mixed with Ti ₄ O ₇ as non-precious metals and carbon-free cathodes for PEFC in sulfuric acid at 80℃	Makoto Hamazaki, Akimitsu Ishihara, Yuji kohno, Koichi Matsuzawa, Shigenori Mitsushima, Ken-ichiro Ota
23	2015/10	66th ISE meeting	Titanium-niobium oxides as non-platinum cathodes for polymer electorolyte fuel cells	Yuko Tamura, Akimitsu Ishihara, Yuji kohno, Koichi Matsuzawa, Shigenori Mitsushima, Ken-ichiro Ota
24	2015/10	Polymer Electrolyte Fuel Cell 15(ECS228)	Development of Group 4 and 5 Metal Oxide Cathode with Electron Conductive Oxide	K.Ota, M.Hamazaki, K.Matsuzawa, S.Mitsushima, A.Ishihara
25	2015/10	横浜市次世代育成事業	水素社会がひらく未来	石原顕光
26	2015/10	OSTEC_燃料電池・FCH 部会 第233 回定例研究会	PEFC 用非貴金属酸化物系カソード触媒の革新的高機能化のための戦略	石原顕光
27	2015/10	ECS meeting 228th	Oxygen Reduction Durability and Activity of Tantalum	Koichi Matsuzawa, Akimitsu Ishihara,

			Oxide-Based Electrocatalysts for Cathode of Polymer Electrolyte Fuel Cells	Naoki Uehara, Yuji Kohno, Masashi Matsumoto, Yoshiro Ohgi, Shigenori Mitsushima, Hideto Imai, Ken-ichiro Ota
28	2015/10	ECS meeting 228th	Development of Group 4 and 5 Metal Oxide Cathode with Electron Conductive Oxide	Ken-ichiro Ota, Makoto Hamazaki, Koich Matsuzawa, Shigenori Mitsushima, Akimitsu Ishihara
29	2015/11	第56回電池討論会	PEFC用脱白金・脱炭素を目標とした酸化物系カソード触媒の耐久性評価	濱崎真、石原顕光、千坂光陽、永井崇昭、河野雄次、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎
30	2015/11	第56回電池討論会	RRDE法を用いたPEFC用酸化物系酸素還元触媒の反応機構の検討	林智輝、石原顕光、千坂光陽、富中悟史、永井崇昭、河野雄次、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎
31	2015/12	Pacificchem2015	Group 4 and 5 metal oxide-based compounds as new non-platinum oxygen reduction electrocatalysts	A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota
32	2015/12	第25回日本MRS年次大会	PEFCカソード担体としての導電性酸化チタンの合成	五十嵐光、石原顕光、永井崇昭、富中悟史、河野雄次、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎、
33	2015/12	第25回日本MRS年次大会	PEFC用チタン酸化物系触媒を用いた酸素還元反応の温度依存性	林智輝、石原顕光、永井崇昭、富中悟史、河野雄次、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎、
34	2015/12	第25回日本MRS年次大会	PEFC用チタンナノ触媒の酸化還元反応機構	永井崇昭、石原顕光、千坂光陽、富中悟史、林智輝、河野雄次、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎
35	2015/12	第25回日本MRS年次大会	80℃硫酸中におけるTi-Nb複合酸化物とTi ₄ O ₇ を組み合わせたPEFC用脱白金・脱炭素酸化物系カソード触媒の耐久性評価	濱崎真、石原顕光、永井崇昭、千坂光陽、河野雄次、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎
36	2015/12	第25回日本MRS年次大会	PEFC用非白金カソード触媒としてのNbドーパTiO ₂ の活性点の形成に関する検討	田村柚子、石原顕光、千坂光陽、永井崇昭、河野雄次、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎
37	2015/12	第35回HESS大会	低温還元法によるPEFCカソード用ナノチタン低次酸化物担体の合成	五十嵐光、石原顕光、永井崇昭、富中悟史、河野雄次、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎
38	2015/12	第35回HESS大会	PEFC用非白金カソード触媒としてのカーボンナノチューブ担持チタン酸化物系触媒	武楚萌、石原顕光、濱崎真、永井崇昭、千坂光陽、河野雄次、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎

39	2015/12	European Fuel Cell Technology & Application Conference	Advancement of Group 4 and 5 Metal Oxide Based Cathode for PEFCs	Ken-ichiro ota, Koichi Matsuzawa, Shigenori Mitsushima, Akimitsu Ishihara
40	2016/03	ISE – 18 th Topical Meeting	Durability of Titanium-Niobium Oxides Mixed with Ti ₄ O ₇ as Non-Precious- and Carbon-Free Cathodes for PEFCs in H ₂ SO ₄ at 80oC	Akimitsu Ishihara, Makoto Hamazaki, Yuji Kohno, Koichi Matsuzawa, Shigenori Mitsushima, and Ken-ichiro Ota
41	2016/3	電気化学会第 83 回大会	PEFC 用脱白金カソード触媒のための Nb-doped TiO ₂ モデル電極を用いた O R R 活性評価	田村柚子, 石原顕光, 濱崎真, 永井崇昭, 河野雄次, 松澤幸一, 光島重徳, 太田健一郎
42	2016/3	電気化学会第 83 回大会	PEFC 用カーボン担持チタン酸化物系触媒の酸素還元活性	武 楚萌、石原 顕光、濱崎真、永井 崇昭、河野 雄次、松澤 幸一、光島 重徳、太田 健一郎。荒尾正純、松本匡史、今井英人
43	2016/3	電気化学会第 83 回大会	PEFC 用カソード触媒用担体としての導電性チタン酸化物の検討	五十嵐光, 石原顕光, 永井崇昭, 大城善郎, 富中悟史, 河野雄次, 松澤幸一, Teko Napporn, 光島重徳, 太田健一郎
44	2016/3	電気化学会第 83 回大会	PEFC カソード用 4 族酸化物系触媒の酸素還元反応機構	永井崇昭, 石原顕光, 林智輝 河野雄次, 松澤幸一, 光島重徳, 太田健一郎
45	2016/4	第 131 回燃料電池研究会セミナー	脱貴金属・脱炭素を目指した酸化物系カソード触媒の研究開発	石原顕光
46	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジウム	PEFC 用カソード触媒に関する基礎検討 (XV) ～酸化チタンベース触媒の開発	石原顕光
47	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジウム	PEFC 用脱白金カソード触媒のための Nb-doped TiO ₂ モデル電極を用いた酸素還元活性評価	田村柚子、石原顕光、永井崇昭、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎
48	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジウム	PEFC 用酸化チタンベース触媒の酸素還元因子の解明	武楚萌、濱崎真、石原顕光、永井崇昭、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎、荒尾正純、松本匡史、今井英人
49	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジウム	PEFC 用材料としての熔融塩合成法を用いた導電性チタン酸化物	永井崇昭、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎
50	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジウム	カーボンフリー担体としての導電性チタン酸化物の検討	五十嵐光、石原顕光、永井崇昭、富中悟史、松澤幸一、Teko Napporn、光島重徳、太田健一郎
51	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジウム	固体高分子形燃料電池における金属酸化物非白金触媒の開発	汪海林、李建燦、今井卓也、大和禎則、石原顕光、太田健一郎
52	2016/5	229th ECS	Stability of Group 4 and 5	K.Ota, K.Matsuzawa, T.N

			Metal Oxide Cathode with Titanium Oxide Support for PEFCs	agai,S.Mitsushima and A.Ishihara
53	3016/6	WHEC2016	Challenges of Group 4 and 5 Metal Oxide Cathode for PEFCs	A.Ishihara
54	2016/6	グレーター東大塾	再生可能エネルギー水素	太田健一郎
55	2016/6	第5回 JACI/GSC シンポジウム	異元素を添加したチタン系酸化物を用いた燃料電池用非白金触媒の開発	大和禎則、汪海林、李建燦、今井卓也、石原顕光、太田健一郎
56	2016/8	BL36XU 竣工 3 周年記念成果公開シンポジウム	次世代燃料電池に向けた非貴金属酸化物触媒の開発	石原顕光
57	2016/8	67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Oxygen reduction activity of Nb doped TiO ₂ single crystal model electrodes as non-platinum cathodes for PEFC	A.Ishihara
58	2016/8	67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Oxygen reduction activity of Nb added TiO ₂ rod model electrodes	Y. Tamura, A. Ishihara, T.Nagai, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
59	2016/8	67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Factors which affect oxygen reduction activities of titanium oxide-based compounds as non-platinum cathodes for PEFC	C.Wu, A. Ishihara, T. Nagai, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
60	2016/8	TIA かけはしポスター交流会	A neural network approach to adsorbed structures of water molecules on an oxide surface	山本良幸
61	2016/9	ECAT 2016	Development of Cathode Catalyst without Precious Metal and without Carbon for Future PEFCs	K.Ota,K.Matsuzawa,,T.Nagai,S.Mitsushima and A.Ishihara
62	2016/9	ECAT 2016	Oxygen reduction activity of Nb-doped TiO ₂ model electrodes as non-platinum cathodes for PEFC	Y. Tamura, A. Ishihara, T. Nagai, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
63	2016/9	ECAT 2016	Factors which affect oxygen reduction activities of titanium oxide-based compounds as non-platinum cathodes for PEFC	C.Wu, A. Ishihara, T. Nagai, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
64	2016/9	ECAT 2016	Reduced Titanium Oxide Support of Non-noble Metal Oxide-Based Cathodes for PEFCs	H.Igarashi, A.Ishihara, T.Nagai, K.Matsuzawa, T.Napporn, S.Mitsushima, K.Ota
65	2016/9	ECAT 2016	Development of Metal Oxide	Y. Yamato , T. Imai, K.

			based non-noble Electrocatalysts for PEFC	Lee, H.Wang , A.Ishihara, K-I. Ota
66	2016/9	PRiME 2016	Development of Nitrogen-doped Titanium Oxide Electrocatalysts for PEFCs	K. Lee , Y.Yamato , H.Wang, T. Imai, A. Ishihara, K-I. Ota
67	2016/9	日本物理学会 (2016 年秋季大 会)	正方晶 ZrO ₂ (101)表面における 水分子吸着構造の被覆率依存性	山本良幸, 笠松秀輔, 杉 野修
68	2016/10	PRiME2016	Advancement of Group 4 and 5 Metal Oxide Cathode with Oxide Support for PEFCs	K.Ota, Y.Tamura, T.Nagai , K.Matsuzawa, S.Mitsush ima and A.Ishihara
69	2016/10	PRiME2016	Emergence of Oxygen Reduction Activity in Niobium-Doped Titanium Oxides as Non-Platinum Cathode for PEFCs	A.Ishihara
70	2016/10	PRiME2016	Reduced Titanium Oxide As Carbon-Free support of Non-Precious Metal Oxide-Based Cathodes for PEFCs	H.Igarashi, A.Ishihara, S.Tominaka, T.Nagai, K.Matsuzawa, T.Napporn, S.Mitsushima, K.Ota
71	2016/10	高分子学会 2016 年水素・燃料電池 材料研究会	グリーン水素への展開	太田健一郎
72	2016/10	第9回新電極触媒 シンポジウム	PEFC カソード用の導電性酸化 物を用いた脱貴金属触媒の作製	五十嵐光、石原顕光、永井 崇昭、松澤幸一、Teko Napporn、光島重徳、太田 健一郎
73	2016/10	第9回新電極触媒 シンポジウム	PEFC 用脱白金カソード触媒の ための Nb-doped TiO ₂ モデル電 極を用いた酸素還元活性評価	田村柚子、石原顕光、永井 崇昭、松澤幸一、光島重徳、 太田健一郎
74	2016/10	第9回新電極触媒 シンポジウム	PEFC 用カーボン担持酸化チタ ンベース触媒の酸素還元因子の 解明	武楚萌、石原顕光、永井崇 昭、松澤幸一、光島重徳、 太田健一郎、荒尾正純、松 本匡史、今井英人
75	2016/10	PCoMS シンポジ ウム	正方晶 ZrO ₂ (101)表面における 水の構造と酸素還元反応活性	山本良幸, 杉野修
76	2016/11	第40回電解技術 討論会	グリーン水素と電気化学	太田健一郎
77	2016/11	第40回電解技術 討論会	窒素添加チタン系酸化物及びジ ルコニア系酸化物を用いた燃料 電池用非白金触媒の開発	大和禎則、汪海林、李建燦、 今井 卓也、石原顕光、太田健一 郎
78	2016/11	第36回 HESS 大 会	水素還元を用いた脱貴金属 PEFC カソード用導電性酸化物 担体の作製	五十嵐光、石原顕光、永井 崇昭、松澤幸一、Teko Napporn、光島重徳、太田 健一郎
79	2016/11	第36回 HESS 大 会	脱貴金属・脱炭素をめざした固 体高分子形燃料電池用カソード 触媒の作製	長野薫、五十嵐光、石原顕 光、永井崇昭、松澤幸一、 Teko w. Napporn、光島重

				徳、太田健一郎
80	2016/11	第 36 回 HESS 大会	PEFC 用非白金カソードとしてのチタンベース酸化物粉末触媒の酸素還元活性の評価法	東海翼、武楚萌、石原顕光、永井崇昭、松澤幸一、Tekow. Napporn、光島重徳、太田健一郎
81	2016/11	第 57 回電池討論会	PEFC 用脱白金カソードのための酸化チタンモデル電極を用いた活性影響因子の検討	田村柚子、石原顕光、永井崇昭、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎、荒尾正純、松本匡史、今井英人
82	2016/11	第 57 回電池討論会	PEFC 用脱白金カソードを目指した酸化チタン触媒の活性発現機構の解明	武楚萌、東海翼、石原顕光、永井崇昭、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎、荒尾正純、松本匡史、今井英人
83	2016/11	第 57 回電池討論会	Nb ドープ Ti 酸化物系酸素還元触媒の活性点構造解析	荒尾正純、松本匡史、今井英人、石原 顕光、武 楚萌、永井 崇昭、松澤 幸一、光島 重徳、太田 健一郎
84	2016/11	重点課題⑤「エネルギーの高効率な創出，変換・貯蔵，利用の新規基盤技術の開発」第 1 回連携推進ワークショップ：触媒元素戦略研究との連携を求めて	「計算科学は電極反応を正確に記述できるか？：計算屋からの視点」	杉野修
85	2016/12	第 22 回寺子屋式講習会	燃料電池－基礎編	石原顕光
86	2016/12	第 23 回ミノル記念講演会	グリーン水素社会への展望	太田健一郎
87	2016/12	26th Annual Meeting of MRS-J	Synthesis of Titanium Conductive Oxide Support for PEFC Cathodes by Hydrogen Reduction	H.Igarashi, A.Ishihara, S.Tominaka, T.Nagai, K.Matsuzawa, T.Napporn, S.Mitsushima, K.Ota
88	2016/12	26th Annual Meeting of MRS-J	Evaluation of Oxygen Reduction Activity of Titanium Oxide-based Catalyst Coated by Carbon as Non-platinum Cathodes for PEFC	C.Wu, A. Ishihara, T. Nagai, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
89	2016/12	重点課題⑤「エネルギーの高効率な創出，変換・貯蔵，利用の新規基盤技術の開発」第 3 回公開シンポジウム	酸化物系電極触媒 ZrO ₂ における酸素還元反応	山本良幸，笠松秀輔，杉野修
90	2017/1	第 13 回神戸水素クラスター勉強	グリーン水素社会への展望	太田健一郎

		会		
91	2017/1	18th International Workshop on Computational Physics and Materials Science: Total Energy and Force Methods	Oxygen reduction reaction on the defective tetragonal ZrO ₂ (101) surface	山本良幸, 笠松秀輔, 杉野修
92	2017/3	兵庫県立大学次世代水素触媒共同研究センター平成28年度シンポジウム	スプリング8を活用した、固体高分子形燃料電池本格普及のための脱貴金属・脱炭素酸素還元触媒の開発	石原顕光
93	2017/3	電気化学会第84回大会	酸化チタンをベースとしたPEFC用酸素還元触媒の活性影響因子の検討	東海翼、石原顕光、永井崇昭、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎
94	2017/3	電気化学会第84回大会	PEFC用非白金カソードとしての酸化チタンへのニオブ添加効果の検討	長野薫、石原顕光、武楚萌、永井崇昭、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎
95	2017/3	電気化学会第84回大会	PEFC用脱貴金属・脱炭素酸化物系触媒のための導電性酸化物担体の開発	五十嵐光、石原顕光、永井崇昭、松澤幸一、Teko Napporn、光島重徳、太田健一郎
96	2017/3	触媒学会界面分子変換研究会・日本表面科学会触媒表面科学研究部会合同ワークショップ「放談会：触媒研究の最前線と未来」	第一原理計算を基盤とした酸化物触媒の活性メカニズム解析	笠松秀輔
97	2017/3	アメリカ物理学会 March meeting	First-principles study of oxygen reduction reaction on the tetragonal ZrO ₂ (101) surface	山本良幸, 笠松秀輔, 杉野修
98	2017/3	2nd YNU-ACES workshop	Group 4 and 5 metal oxide as precious-metal- and carbon-free cathode for polymer electrolyte fuel cells	A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
99	2017/5	第24回燃料電池シンポジウム	PEFC用カソード触媒に関する基礎検討(XVI)～異元素ドーブ酸化チタンベース触媒の開発	石原顕光、永井崇昭、東海翼、長野薫、五十嵐光、松澤幸一、今井英人、光島重徳、太田健一郎
100	2017/5	第24回燃料電池シンポジウム	PEFC用脱貴金属、脱炭素系触媒のための導電性酸化物担体の高比表面積化	五十嵐光、石原顕光、黒田義之、松澤幸一、Teko Napporn、光島重徳、太田健一郎
101	2017/5	第24回燃料電池シンポジウム	PEFC用非白金カソードとしての酸化チタンへの異元素添加効	東海翼、石原顕光、永井崇昭、松澤幸一、光島重徳、

			果の検討	太田健一郎
102	2017/5	第24回燃料電池シンポジウム	アークプラズマ蒸着法による酸化チタンをベースとしたPEFC用酸素還元触媒の活性発現条件の追求	長野薫、石原顕光、永井崇昭、松澤幸一、光島重徳、太田健一郎
103	2017/5	第24回燃料電池シンポジウム	固体高分子形燃料電池に向けた金属酸化物非白金触媒の開発	汪海林、李建燦、今井卓也、古谷和男、石原顕光、太田健一郎
104	2017/7	第27回電極材料研究発表会	PEFC用酸化物系非白金触媒の開発と反応機構の検討	汪海林、今井卓也、古谷和男、李建燦、石原顕光、太田健一郎
105	2017/8	11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists	Oxygen reduction reaction on a defective ZrO ₂ surface	Y. Yamamoto, S. Kasamatsu and O. Sugino
106	2017/8-9	日本物理学会	ZrO ₂ 表面における欠陥誘起酸素還元反応	山本良幸、笠松秀輔、杉野修
107	2017/8	The 9th Asian Conference on Electrochemical Power Sources 2017	Nitrogen-doped Zirconium Oxide Catalysts for PEFCs	K. Lee, H. Wang, K. Ota, A. Ishihara
108	2017/8	68 th Annual ISE Meeting	Development of Group 4 and 5 Oxide-Based Cathodes for PEFCs	A. Ishihara, S. Tominaka, T. Nagai, Y. Kuroda, K. Matsuzawa, T. Napporn, S. Mitsushima, K. Ota
109	2017/8	68 th Annual ISE Meeting	Development of Conductive Oxides as Support of Precious-Metal- and Carbon-Free Oxide-based Cathodes for PEFCs	H. Igarashi, A. Ishihara, S. Tominaka, T. Nagai, Y. Kuroda, K. Matsuzawa, T. Napporn, S. Mitsushima, K. Ota
110	2017/8	IUMRS-ICAM 2017	Reaction mechanism of oxide-based electrocatalysts as non-platinum cathodes for PEFCs	T. Nagai, A. Ishihara, Y. Kuroda, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
111	2017/8	IUMRS-ICAM 2017	Evaluation of oxygen reduction activity of oxide-based powder catalysts for PEFC	T. Tokai, A. Ishihara, T. Nagai, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
112	2017/8	IUMRS-ICAM 2017	Model electrode of oxygen reduction catalyst for PEFC based on titanium oxide by Arc plasma deposition	K. Nagano, A. Ishihara, T. Nagai, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
113	2017/9 (予定)	2017年秋季大会 電気化学会	4族遷移金属酸化物をベースとした固体高分子形燃料電池用酸素還元触媒の開発	石原顕光、永井崇昭、冨中悟史、黒田義之、荒尾正純、松本匡史、松澤幸一、

				今井英人、光島重徳、太田健一郎
114	2017/9 (予定)	第 49 回化学工学会	ESR 法を用いた燃料電池用酸化触媒の構造解析	今井卓也、汪海林、村瀬典子、李建燦、古川貢、石原顕光、太田健一郎
115	2017/11 (予定)	第 58 回電池討論会	Structure analysis of active sites in a Nb-doped titanium oxide oxygen reduction electrocatalyst for PEFCs	CHAUHAN SHIPRA, ARAO MASAZUMI, YOGI CHIHIRO, MATSUMOTO MASASHI, IMAI HIDETO, ISHIHARA AKIMITSU, TOKAI TSUBASA, NAGAI TAKAAKI, OTA KEN-ICHIRO

－発表論文－

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2015	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 17, 7643-7647	Synthesis of nano-TaO _x oxygen reduction reaction catalysts on multi-walled carbon nanotubes connected via a decomposition of oxy-tantalum phthalocyanine	A. Ishihara, M. Chisaka, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima and K. Ota
2	2015	<i>Electrochim. Acta</i> , 179, 146-153	Tantalum oxide-based electrocatalysts made from oxy-tantalum phthalocyanines as non-platinum cathode for polymer electrolyte fuel cell	N Uehara, A. Ishihara, M Matsumoto, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
3	2015	<i>J. Electrochem. Soc.</i> , 162, F959-F964	Effect of Reheating Treatment on Oxygen-Reduction Activity and Stability of Zirconium Oxide-Based Electrocatalysts Prepared from Oxy-Zirconium Phthalocyanine for Polymer Electrolyte Fuel Cells	Y. Okada, A. Ishihara, M Matsumoto, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
4	2015	<i>J. Mater. Chem. A</i> , 3, 16414-16418	Nano-TaO _x Ny Particles Synthesized from Oxy-tantalum Phthalocyanine: How to Prepare Precursors to Enhance the Oxygen Reduction	M. Chisaka, A. Ishihara, N. Uehara, M. Matsumoto, H. Imai, K. Ota

			Reaction Activity after Ammonia Pyrolysis	
5	2015	<i>Electrochemistry</i> , 83(10), 817–819	Durability of Titanium-niobium Oxides Mixed with Ti ₄ O ₇ as Non-precious- and Carbon-free Cathodes for PEFCs in H ₂ SO ₄ at 80°C	M. Hamazaki, A. Ishihara, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
6	2015	<i>Electrochemistry</i> , 83(10), 807–809	Kinetic Study of Oxygen Reduction Reaction in Acid Solution on Titanium Oxide-based Catalysts Prepared from Oxy-titanium Tetra-pyrazino-porphyrzine	T. Hayashi, A. Ishihara, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
7	2015	<i>Catalysts</i> , 5(3), 1289-1303	Titanium-niobium oxides as non-precious metal cathodes for polymer electrolyte fuel cells	A. Ishihara, Y. Tamura, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
8	2015	<i>Electrochim. Acta</i> , 182, 789-794	Kinetic study of oxygen reduction reaction on tantalum oxide-based electrocatalysts produced from oxy-tantalum phthalocyanines in acidic media	N Uehara, A. Ishihara, M Matsumoto, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
9	2015	燃料電池, 15(2),79-86	Ti-Nb 酸化物系触媒の PEFC 用 脱白金カソードへの適用	田村柚子, 石原顕光, 千坂光陽, 河野雄次, 松澤幸一, 光島重徳, 太田健一郎
10	2016	<i>Electrochim. Acta</i> , 209, 1-6	Temperature dependence of oxygen reduction mechanism on titanium oxide-based catalyst made from oxy-titanium tetra-pyrazino-porphyrzine using carbon nano-tubes as support in acidic solition	T. Hayashi, A. Ishihara, T. Nagai, M. Arao, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota
11	2016	<i>ECS Transactions</i> ,75(14), 863-868	Reduced Titanium Oxide as Carbon-Free Support of Non-Precious Metal Oxide-Based Cathodes for	H.Igarashi, A.Ishihara, T.Nagai, S.Tominaka, K.Matsuzawa, T.W.Napporn,

			PEFCs	S.Mitsushima,and K.Ota
12	2016	<i>ECS Transaction</i> ,75(14), 875-883	Advancement of Group 4 and 5 Metal Oxide Cathode with Oxide Support for PEFCs	K.Ota,Y. Tamura, T.Nagai, K.Matsuzawa, S.Mitsushima, A.Ishihara
13	2017	<i>ACS Omega</i> , 2, 678-684	Zirconium Oxynitride-Catalyzed Oxygen Reduction Reaction at Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes	M.Chisaka, A.Ishihara, H.Morioka, T.Nagai, S.Yin, Y.Ohgi, K.Matsuzawa, S.Mitsushima and K.Ota
14	2017	<i>ECS Transaction</i> , in press	Zirconium Oxide-Based Compounds as Non-Platinum Cathodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells	K. Ota, T. Nagai, T. Miyazaki, M. Matsumoto, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, H. Imai, and A. Ishihara
15	2017	<i>ECS Transaction</i> , in press	Factors Which Affect Oxygen Reduction Activity of Niobium added Titanium Oxides as Non-Platinum Cathodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells	K. Ota, T. Nagai, Y. Tamura, M. Arao, M. Matsumoto, K. Matsuzawa, H. Imai, T. Napporn, S. Mitsushima, and A. Ishihara
16	2017	<i>ACS Omega</i> , in press	Non-crystalline Titanium Oxide Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction Reactions	S. Tominaka, A. Ishihara, T. Nagai, K. Ota

－特許等－

No.	出願日	出願番号	発明の名称	委託会社名
1	平成 28 年 5 月 13 日	特願 2016-096212	酸素還元触媒及びその製 造方法	昭和電工株式会社
2	平成 28 年 5 月 13 日	特願 2016-096213	酸素還元触媒の製造方法	昭和電工株式会社

『公開前出願：他 3 件』

－解説－

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2015	ペトロテック, 38(11), 846-850	固体高分子形燃料電池の本格普及に向けた酸化物系非貴金属酸素還元触媒の開発,	石原顕光・太田健一郎
2	2016	水素エネルギーシステム, 41(1), 7-15	水素エネルギーシステムにおける酸素電極反応	石原顕光・杉野修
3	2016	燃料電池, 16(2), 19-24	非貴金属酸化物系カソードの研究開発	石原顕光・太田健一郎

受賞

No.	年月	賞	発表先	題目	発表者
1	2015/10	Best Poster Prize	66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2015/10/4-9 (Taipei)	Kinetics of oxygen reduction reaction on titanium oxide-based catalysts prepared from oxy-titanium tetra-pyrazino-porphyrazine in acidic media	T. Hayashi, A. Ishihara, Y. Kohno, K. Matsuzawa, M. Mitsushima and K. Ota
2	2015/10	Best Poster Prize	66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2015/10/4-9 (Taipei)	Evaluation of durability of titanium-niobium oxides mixed with Ti ₄ O ₇ as non-precious metals and carbon-free cathodes for PEFC in sulfuric acid at 80 °C	T. Hamazaki, A. Ishihara, Y. Kohno, K. Matsuzawa, M. Mitsushima and K. Ota
3	2015/10	優秀ポスター賞	第8回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 触媒学会燃料電池関連触媒研究会, 2015/10/24-25 (三島)	PEFC カソード用 Ti 酸化物系白金代替触媒の反応機構	林智輝・石原顕光・河野雄次・松澤幸一・光島重徳・太田健一郎
4	2016/5	優秀ポスター賞	第23回燃料電池シンポジウム, 燃料電池開発情報センター, 2016/05/26 (船堀)	PEFC 用酸化チタンベース触媒の酸素還元活性因子の解明	武楚萌・石原顕光・松澤幸一・光島重徳・太田健一郎
5	2016/10	優秀ポスター賞	第9回新電極触媒シン	PEFC 用脱白金カソードの	田村柚子・石原

		ター賞	ンポジウム&宿泊セミナー, 触媒学会燃料電池関連触媒研究会, 2016/10/22 (三島)	ための Nb-doped TiO ₂ モデル電極を用いた酸素還元活性評価	顕光・永井崇昭・松澤幸一・光島重徳・太田健一郎
6	2016/12	第 26 回日本 MRS 年次大会奨励賞	第 26 回日本 MRS 年次大会, 2016/12/21 (横浜)	PEFC 用脱白金カソード触媒のための Nb を添加した TiO ₂ モデル電極の酸素還元活性評価	田村柚子・石原顕光・永井崇昭・松澤幸一・光島重徳・太田健一郎
7	2016/12	第 26 回日本 MRS 年次大会奨励賞	第 26 回日本 MRS 年次大会, 2016/12/21 (横浜)	Synthesis of Titanium Conductive Oxides Support for PEFC Cathodes by Hydrogen Reduction	五十嵐光・石原顕光・永井崇昭・松澤幸一・Teko Napporn・光島重徳・太田健一郎
8	2017/3	ポスター賞	電気化学会第 84 回大会, 2017/3/26 (東京)	PEFC 用脱貴金属・脱炭素酸化物触媒のための導電性酸化物担体の開発	五十嵐光・石原顕光・永井崇昭・松澤幸一・Teko Napporn・光島重徳・太田健一郎
9	2017/5	優秀ポスター賞	第 24 回燃料電池シンポジウム, 燃料電池開発情報センター, 2017/05/25 (船堀)	PEFC 用脱貴金属・脱炭素酸化物系触媒のための導電性酸化物担体の高比表面積化	五十嵐光・石原顕光・黒田・松澤幸一・Teko Napporn・光島重徳・太田健一郎

①一 (八) 「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業 / 普及拡大化基盤技術開発 / 先進低白金化技術開発」

委託先：同志社大、東北大、千葉大、豊田中研、産総研

● 成果サリ (実施期間：平成27年度～平成31年度終了予定)

- ・PtPd/Cコア触媒ではCu-O₂処理およびポリドーパミン被覆により、活性×耐久性指標がPt/C触媒の7倍に向上。量産に適する製造法を決定、実用化プロセスに技術移転中。
- ・高耐久性コアとして、新規化合物A、Bコア、Ta酸化物コア、コバルト白金プロソズコアを開発。表面修飾技術として、アルキルアンモニウムカチオン修飾 (Pt(111)上のORR活性7倍増大)、テトラトプテルアラザポルフィリン (tBuTAP) 修飾 (Pt/C触媒等の質量活性が2倍以上向上) を開発。

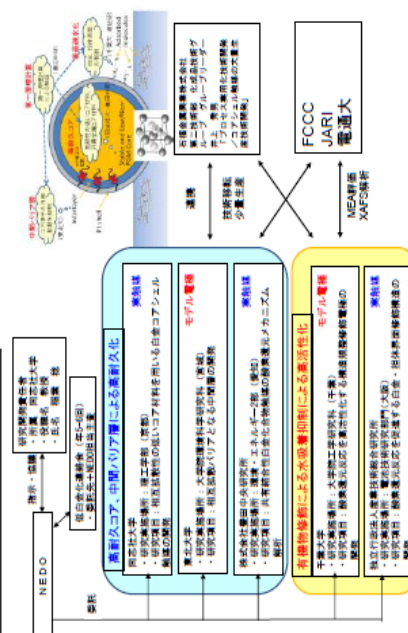
● 背景/研究内容・目的

白金コア触媒をベースに、化合物コア、化合物コア、中間バリア層を用いるコアの耐久化、および有機物表面修飾による水の表面吸着抑制による高活性化により、自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×1/1(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上である先進低白金化電極触媒コンセプトを確立する。

- **研究目標** プロジェクト目標：出力密度×耐久時間×1/1(単位出力あたりの貴金属使用量)が10倍以上

テーマ	最終目標 (H31年度末)
A. 相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コア触媒の構築 (同志社大学)	相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コア触媒の組成方法を確立。個別サブテーマの成果との組み合わせにより、プロジェクト目標を達成する。
B. 相互拡散バリアとなる中間層の開発 (東北大学)	膜厚1nm以下のモデル金属触媒を用いて、その表面積を最大化し、Pt/C触媒に比べて高耐久性を実現する。
C. 共有結合性白金化合物触媒の開発 (東北大学)	改良触媒を構築し、さらにそれを微小化・高表面積化・コア内化し、実用触媒としての構築を遂げる。
D. 酸素還元反応高活性化化する構造修飾触媒の開発 (千葉大学)	構築された高耐久性コア材料の構造修飾をORR活性を最大化させる有機物の修飾を行い、プロジェクト目標を達成する構造修飾触媒を開発する。
E. 酸素還元反応促進する白金-担体界面修飾触媒の開発 (産業技術総合研究所)	有機物による表面修飾技術を開発された新規Pt/C触媒に適用し、プロジェクト目標を達成させる有機物修飾触媒の構築を行う。

● 実施体制及び分担等



● これまでの実施内容 / 研究成果

- ① PtPd/Cコアシエル触媒
 - ・量産に適したPtPd/Cコア組成法として、「直接置換法」を開発。従来法と同等以上の質量活性(2.7倍)と耐久性(1.4倍)を確認。Cu-O₂高活性化処理法を開発。質量活性はRDEでPt/Cの3.1倍向上、MEA試験で1.7倍向上。高耐久性コアとしてポリドーパミン被覆を開発。耐久性は80°Cで2.6倍向上。量産に適する製造法として「直接置換法」⇒ポリドーパミン被覆⇒H₂-O₂高活性化処理に決定、石福金属に技術移転中。(同志社大学)
 - ②高耐久性コア開発
 - ・酸化物の枠を超えて様々な化合物コアを検討中。新規化合物A、Bが80°Cの電位サイクル耐久性試験で高い耐久性を示すことを示した。(同志社大学)
 - ・窒素雰囲気下APDIにより粒径4nm程度の酸化TaおよびCo粒子の合成に成功。酸化Taコアは拡散バリア性を有し高耐久(ADT後維持率85%)。酸化Coコアは高活性Pt/C比10倍(東北大学)
 - ・20nmサイズのコバルト白金プロソズを合成。活性化処理で表面に薄層白金メタル層形成。高ORR比活性・高サイクル耐久性・高OER活性を示した。(豊田中央研究所)
 - ③表面修飾技術開発
 - ・疎水性のアルキルアンモニウムカチオン修飾により、Pt(111)上のORR活性は7倍増大。フタロシアニン、Coフタロシアニンで修飾したPt(111)上の単位ECSAあたりのORR活性は、裸の場合より2.4倍増大。(千葉大学)
 - ・テトラトプテルアラザポルフィリン (tBuTAP) 修飾によりPt/C触媒、PtPd/Cコアシエル触媒の質量活性が2倍以上向上。(産業技術総合研究所)

● 今後の課題

- ・PtPd/C触媒に関しては実用化プロセスへの技術移転、MEA評価による活性と耐久性の検証と課題の解決
- ・新規Pt/Cコア、表面修飾技術に関する高活性、高耐久性の実証 (MEA評価を含む)

● 実用化・事業化の見通し

- ・PtPd/Cコアシエル触媒に関しては石福金属産業に技術移転中。プロジェクト終了後数年以内の市販開始を狙っている。
- ・開発した新規コア、表面修飾技術に関しては、今後2年間で技術融合。石福金属産業で少量サンプル製造を行い、サンブルワークを通して、PtPd/C触媒の次世代触媒としての実用化を目指す。

実施項目	成果内容	自己評価
A	PtPd/Cコアシエル触媒 (活性×耐久性指標7倍) の低コスト合成法を開発。高耐久性コア材料として新規化合物コアを開発。	○
B	拡散バリア性を有する酸化Taコアを開発	○
C	20nmのコバルト白金プロソズコアを開発	◎
D	アルキルアンモニウムカチオン修飾により、Pt(111)上のORR活性7倍増大を確認	○
E	tBuTAP修飾によりPt/C触媒、PtPd/Cコアシエル触媒の質量活性が2倍以上向上	○

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
10	26	151	10

課題番号：①- (ハ)

研究開発名：「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／先進低白金化技術開発」

1. 研究開発概要

固体高分子形燃料電池（PEFC）ではアノード・カソード触媒ともに白金系触媒が使用され、特に空気極における反応速度の遅い酸素還元反応（ORR）を効率よく進行させるために現状では多量の白金が使用されている。白金は希少性が高いレアメタルであり、高価であるだけでなく、経済や政治状況によって価格が乱高下しやすいなど、安定的な供給にも問題がある。「水素・燃料電池戦略ロードマップ（2016年3月改訂）」に掲げられた目標を達成し、燃料電池自動車や家庭用燃料電池を広く普及させるためには、白金使用量を大幅に削減可能な白金触媒の材料コンセプトの確立が不可欠である。

本研究開発では、白金の有する触媒機能を余すところなく究極的に利用するための新しい材料コンセプトを創出するための要素技術開発を行う。現状の数 nm の白金ナノ粒子担持触媒から白金使用量を格段に低減するため、白金の究極的な高効率利用形態とも言えるコアシェル構造を有する触媒について、白金シェルの「内側」と「外側」の両面からの高活性化、高耐久化に向けた新コンセプトの検討を進める。「内側」＝コアについては、活性と安定性のバランスに優れた Pd コアについて更なる高活性化を目指すとともに、さらに耐久性の向上を狙ってコア原子＝シェル Pt 原子の相互拡散性の低い金属窒化物、金属炭化物など共有結合性の高い材料にまで範囲を広げてコア材料の探索を行う。また、コア原子の過剰な溶出はコア＝シェル間に単原子レベルのバリアを設置することで、コア材料の拡散を抑制できる可能性があり、原子の相互拡散を抑制可能なバリアの構造や有効性に関して基礎的見地から検討を進める。「外側」＝溶液側については、白金表面もしくは触媒粒子近傍に芳香族骨格を有する有機物構造体を配置することで白金表面の空間を制御し、活性に悪影響を及ぼす水分子の吸着を抑制可能な表面構造を構築する。また、これらの白金シェルに対する効果は、実験的な検討に加えて第一原理計算等の計算科学的手法による検証も併せて行う。

上記目標を達成するため、具体的には下記項目について5つの機関で分担して開発を進めている（図1）。

- A. 相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コアシェル触媒の開発（同志社大学）
- B. 相互拡散バリアとなる中間層の開発（東北大学）
- C. 共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析（豊田中央研究所）
- D. 酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾電極の開発（千葉大学）
- E. 酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発（産業技術総合研究所）

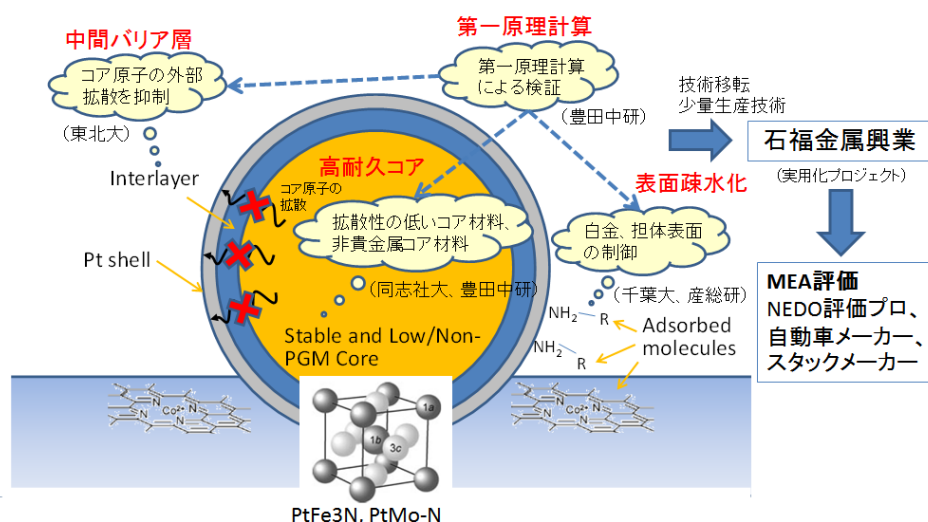


図1 先進低白金化技術開発プロジェクトの研究開発内容概要

開発した触媒で一定の活性・耐久性が期待できるサンプルが得られるステージに達した段階で、「普

及拡大化基盤技術開発／触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価」プロジェクト（技術研究組合 FC-Cubic、JARI、電通大）でのMEA 評価およびXAFS 解析評価を進めている。また、「プロセス実用化技術開発／コアシェル触媒の大量生産技術開発」プロジェクト（石福金属興業株式会社）と緊密な連携を取りながら触媒開発を進め、開発した触媒合成プロセスの技術移転を行っている。

2. 研究開発目標

白金は希少性が高いレアメタルであり、安定的な供給にも問題がある資源である。燃料電池自動車を広く普及させるためには、白金使用量を大幅に削減可能な白金触媒の材料コンセプトの確立が不可欠であり、それによって「出力密度×耐久時間×1 / (単位出力あたりの貴金属使用量) が現行の10倍以上」を実現することが求められている。このような状況の下、本研究開発では、白金の有する触媒機能を余すところなく究極的に利用するための新しい材料コンセプトを創出することを目指し、プロジェクト全体として下記の間目標、最終目標を設定した。

＜中間目標（平成29年度末）＞

自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×1 / (単位出力あたりの貴金属使用量) が10倍以上を見通し可能な先進低白金化電極触媒コンセプトを提示する。

＜最終目標（平成31年度末）＞

自動車用燃料電池として、出力密度×耐久時間×1 / (単位出力あたりの貴金属使用量) が10倍以上である先進低白金化電極触媒コンセプトを確立する。

各委託先では上記プロジェクト全体目標を達成するため、下記の間目標、最終目標を設定して研究開発に取り組んでいる。

A. 相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コアシェル触媒の開発（同志社大学）

＜中間目標（平成29年度末）＞

相互拡散性の低いコア材料を探索し、出力密度×耐久時間×1 / (単位出力あたりの貴金属使用量) が10倍以上となるようなコアシェル触媒の提案を行う。Pd 系コア触媒に関しては、活性5倍以上、耐久性2倍以上を、また化合物コア触媒に関しては、活性3倍以上、耐久性5倍以上を目安とする。

＜最終目標（平成31年度末）＞

相互拡散性の低いコア材料を用いるコアシェル触媒の合成方法を確立、個別サブテーマの成果との組み合わせにより、出力密度×耐久時間×1 / (単位出力あたりの貴金属使用量) が10倍以上を実証する。

B. 相互拡散バリアとなる中間層の開発（東北大学）

＜中間目標（平成29年度末）＞

拡散バリア中間層を有する軽元素(LE)添加 Pt-LE-M モデル単結晶合金触媒やモデルナノ微粒子合金触媒をドライプロセス合成する。さらに、それらの ORR 活性・耐久性を検討し、ORR 過程前後の最表面構造・電子状態解析とあわせ、Pt-LE-M 合金ナノ構造における拡散バリア中間層の形成機構と、高活性化・高耐久化へ向けた構造因子を明示する。

＜最終目標（平成31年度末）＞

開発した拡散バリア中間層を有する Pt-LE-M モデル合金触媒を用いて、触媒動作条件（電気化学環境下）における ORR 活性ならびに耐久性を評価し、出力密度×耐久時間×1 / (単位出力あたりの貴金属使用量) で現行比10倍以上の高活性・高耐久性を見通した上で、その発現メカニズムや実触媒開発における拡散バリア中間層形成のための材料学的設計指針を提示する。

C. 共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析（株）豊田中央研究所

＜中間目標（平成29年度末）＞

白金ドーパタングステンブロンズおよび白金ブロンズのバルク材料を調製し、酸素還元活性・表面構造を解析する。それにより組成・調製条件との関係を明らかにする。また耐久性・水素酸化および発生特性・炭素腐食特性・酸素発生特性・不純物耐性を明らかにする。次いで活性を有する表面構造

を持つ触媒について、明らかになった表面構造中の各原子について電子状態を量子化学計算で明らかにする。

<最終目標（平成31年度末）>

表面構造中の各原子について電子状態から、酸素還元反応における反応メカニズムを推定し、活性を支配する因子およびそれを向上させる指針を見出す。その指針に従って改良触媒を調製し、さらにそれを微小化・高表面積化・コアシェル化し、実用触媒としての基盤を築く。

D. 酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾電極の開発（千葉大学）

<中間目標（平成29年度末）>

白金高指数面およびテラスエッジを金で選択的に修飾した白金高指数面に有機物を吸着させて、吸着水の構造とdバンド空孔を制御し、ORR面積比活性が高い構造規整修飾電極を開発する。あわせて、振動分光法・STM・表面X線回折(SXD)などを用いて、水の構造や有機物の吸着構造を調べ、ORR活性を増大させる白金スキン界面の構造を決定する。

<最終目標（平成31年度末）>

革新的コア開発グループが開発したコア材料の構造規整電極を作製し、平成29年度末までに明らかにしたORR活性を増大させる有機物の修飾を行い、出力密度×耐久時間×1/（単位出力あたりの貴金属使用量）が現行の10倍以上を実現する構造規整修飾電極を開発する。

E. 酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発（産業技術総合研究所）

<中間目標（平成29年度末）>

有機物修飾による白金触媒の酸素還元反応活性上昇効果を実触媒（Pt/C）で見極め、提示する有機物修飾のコンセプトの有効性を示すとともに、候補有機物の構造を提示する。また、開発触媒の高分解能分析電子顕微鏡による構造解析を進め、活性と構造の相関について知見を得る。

<最終目標（平成31年度末）>

有機物による表面修飾技術を開発された新規コアシェル触媒に適用し、出力密度×耐久時間×1/（単位出力あたりの貴金属使用量）が現行の10倍以上を見通せる有機物修飾触媒の開発を行う。開発触媒の高分解能分析電子顕微鏡による構造解析・元素分布解析を引き続き進め、高活性化・高耐久化に影響を及ぼす構造因子を抽出し、触媒設計に関する指針を得る。

3. 研究開発成果

3-1 研究 開発成果、達成度

（1）相互拡散性の低いコア材料を用いる白金コアシェル触媒の開発（同志社大学）

①Pd系コアを用いるコアシェル触媒の開発（達成度：◎）

a. Ptコアシェル触媒の合成法の再検討

前「低白金化」プロジェクトではPt/Pd/Cコアシェル触媒の合成法として改良型Cu-UPD/Pt置換法を開発した。量産化プロジェクトを進めている石福金属興業にこの製法を技術移転し、100g/バッチのスケールでPt/Pd/C触媒を製造する見通しが得られた。しかし、Pdコア表面にPt原子が異常析出することに加え、Cu板への触媒付着の問題があり、これらの問題を解決し簡便で量産化に適した触媒合成法の開発が必要となった。本プロジェクトではPd/Cコアを硫酸酸性水溶液に分散し、不活性雰囲気下、Pt前駆体を添加してPdコアとの置換反応でPtシェルを形成する直接置換法を新たに開発した。この直接置換法の特徴は簡便であること（図2）、Ptシェルの異常析出が抑制されることである（図3）。また、反応中に微細Pdコア粒子が選択的に溶解され、小さな触媒粒子が存在せず、粒子径が6nm程度で揃った触媒粒子が得られた（図3）。前プロジェクトで開発した高活性化プロトコル(High Activation Protocol: HAP)により従来法と同等に活性が向上し、ORR質量活性は標準Pt/C触媒の2.7倍(865 A/g)に高まることが確認された。また、加速耐久性試験(Accelerated Durability Test: ADT、用語集参照)の結果、従来の

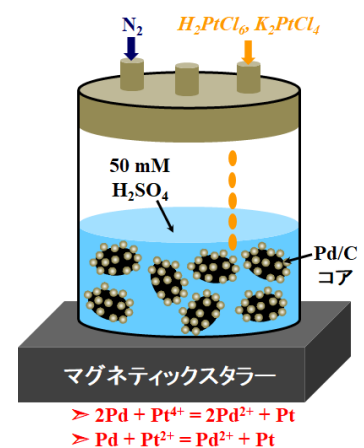


図2 直接置換法によるPt/Pd/C触媒合成。

Cu-UPD 法に比較して 80°C、10000 サイクル後の ECSA 残存率が 1.4 倍向上し、ADT 後でもあっても標準 Pt/C 触媒(TEC10E50E, TKK 社製)の初期活性の 1.9 倍(610 A/g)という高い活性が得られた。

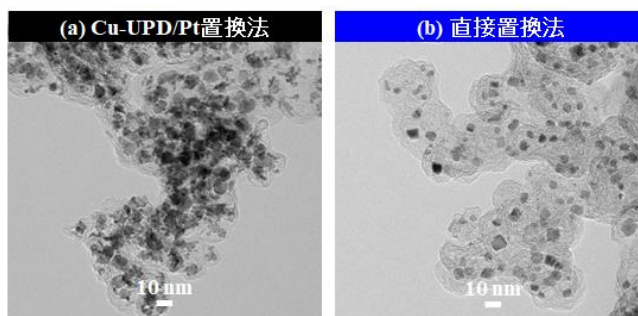


図 3 Pt/Pd/C 触媒の TEM 像。

b. Pt コアシェル触媒の高活性化処理法の開発

Pt/Pd/C コアシェル触媒は ADT により Pd コアが選択的に酸化溶出して Pt シェルが再配列/厚膜化する。この過程で低配位数の表面 Pt 原子が減少すると同時に Pt シェルに圧縮応力が導入され、ECSA は減少するが ORR 面積比活性が大きく向上する結果、ORR 質量活性が僅かに向上する。前プロジェクトでは ECSA の減少を抑え、高活性化が可能となる新規電位サイクルプロトコルとして HAP (用語集参照) を開発し、Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性を大きく高めることが可能になった。本プロジェクトでは電気化学的 HAP を化学的に模擬し、量産に適する高活性化処理法として Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理法を開発した(図 4)。開発した化学処理法では高電位として酸素還元平衡電位である約 1.0 V、低電位として Cu-O₂ 法では Cu の平衡電位である約 0.3 V、H₂-O₂ 法では水素の平衡電位である約 0.0 V を使用し、これらの化学処理法によって大量の触媒を高活性化処理することが可能になった。図 5 に Cu-O₂ と H₂-O₂ 法で処理した Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性を示す。両処理法とも処理後 ECSA が約 60 m²/g を維持し、質量活性は Cu-O₂ 法では標準 Pt/C 触媒に比べて 2.8 倍、H₂-O₂ 法では 1.9 倍に向上した。H₂-O₂ 法では低電位(約 0.0 V)で Pt シェル表面に水素が吸着して Pt 原子の再配列が阻害され、ORR 活性が水素吸着を生じない Cu-O₂ 法に比べて高まらなかったと考えられる。しかし、H₂-O₂ 法はガス置換のみの極めて簡便で量産化に適した化学的高活性化処理法であるため、今後処理条件の最適化を進めていく。図 6 に Cu-O₂ 法で高活性化処理した Pt/Pd/C 触媒を用いた MEA のセル評価結果を示す(JARI 殿で評価)。水素-空気供給で 2 A/cm² 以上の高い電流密度が得られ、標準 Pt/C 触媒を使用した MEA の約 2 倍の質量活性が確認された。

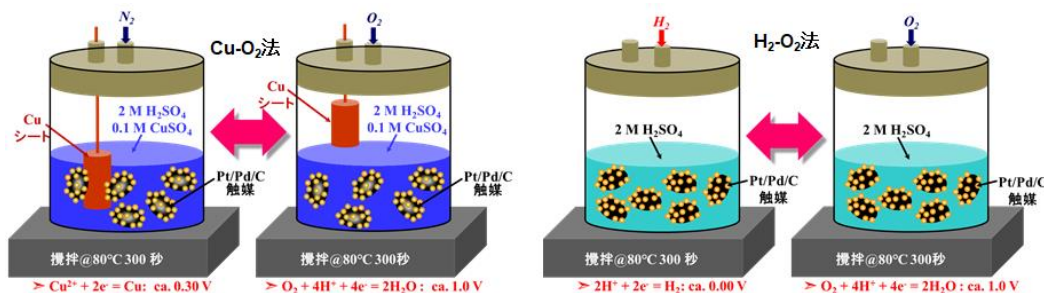


図 4 Pt/Pd/C 触媒の Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理法。

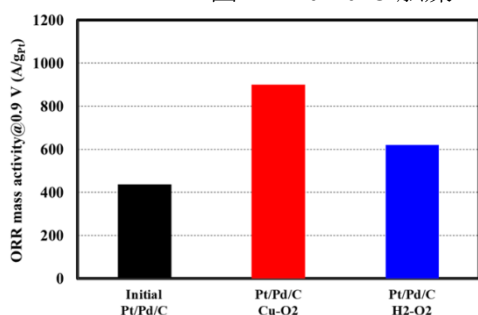


図 5 Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理による Pt/Pd/C 触媒の質量活性変化。

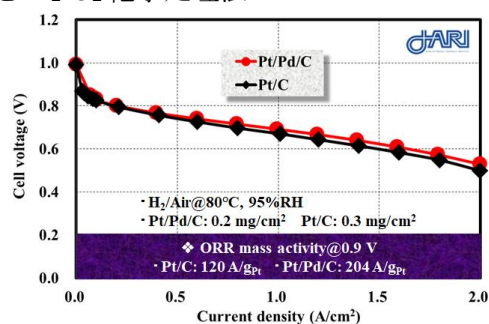


図 6 Cu-O₂ 法で処理した Pt/Pd/C 触媒の MEA 評価結果。

c. 保護膜による触媒の耐久性向上

開発した化学処理法により高活性化した触媒であっても、ADT では粒子凝集が激しく起こり、耐久性に課題があることが見いだされた。そこで ADT による触媒の粒子凝集を抑制するため、本プロジェクトでは SiO₂ とポリドーパミン (Poly-Dopamine: PD) 被覆 (用語集参照) の検討を行った。図 7 に ADT サイクルに伴う Pt/Pd/C 触媒の ECSA 変化を標準 Pt/C 触媒と比較して示す。保護膜のない Pt/Pd/C 触媒は標準 Pt/C 触媒と同等の耐久性であり、10,000 サイクル後に ECSA が 68% 減少した。一方、SiO₂ 被覆を行った場合、10,000 サイクル後の ECSA 減少率は 45%、PD 被覆では 26% と大きく耐久性が向上した (PD 被覆触媒の耐久性は標準 Pt/C 触媒の 2.6 倍に向上 (67%/26% ≒ 2.6))。TEM 観察から SiO₂ と PD 被覆した Pt/Pd/C 触媒では ADT 後においても触媒の粒子凝集が抑制されていることが確認され、これらの保護膜被覆によって触媒の耐久性が高まることがわかった。

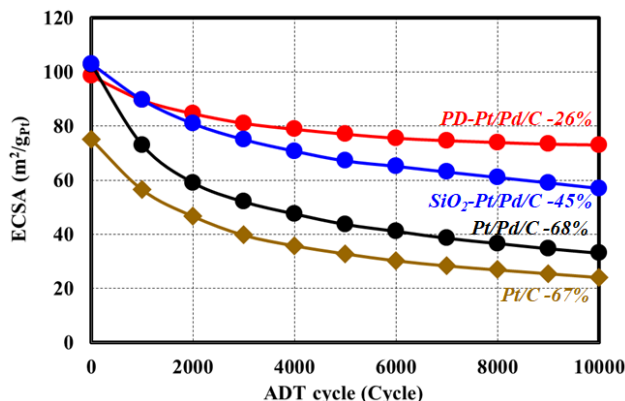


図 7 ADT (80°C) 中の Pt/Pd/C 触媒の ECSA 変化。

d. 量産に適した Pt/Pd/C 触媒の合成法の決定と実用化プロへの技術移転

H28 年度までに開発した技術を用いて Pt/Pd/C 触媒の合成法として、「改良型 Cu-UPD 法」→「Cu-O₂ 高活性化処理」→「SiO₂ 被覆」を実用化プロジェクト (石福金属興業) に技術移転し、量産化検討をしていたが、いずれの工程も操作が煩雑であり、白金の異常成長、銅板の異常消耗、再現性が低いなどの課題が指摘された。そこで、石福金属興業と協議の上、H29 年度に開発した手法を含め「直接置換法」→「ポリドーパミン被覆」→「H₂-O₂ 高活性化処理」を最終的なコアシェル触媒合成法 (図 8) として決定し、石福金属に技術移転中である。また、本プロセスで作成した Pt/Pd/C 触媒の MEA 評価による活性と耐久性の確認を進めていく予定である。

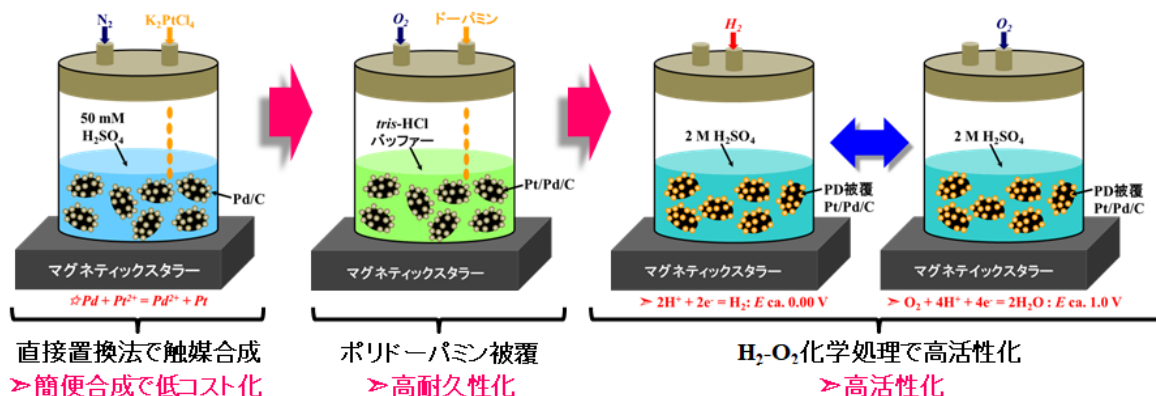


図 8 実用化プロジェクト (石福金属興業) に技術移転中の Pt/Pd/C 量産化プロセス。

e. PtPd 合金系触媒の開発

Pt/Pd/C コアシェル触媒に比べて PtPd/C 合金触媒は one-pot 合成が可能であり、触媒製造コストを低減できる可能性がある。また、PtPd/C 合金触媒においても電位サイクルにより表面近傍の Pd が選択的に酸化溶出して PdPd 合金コア・Pt シェル構造に変化し、ORR 活性が高まることがわかっている。本プロジェクトでは PtPd/C 合金触媒の低コスト化を目的に、3d 遷移金属である Co を添加した PtPdCo/C 合金触媒を検討した。図 9 と図 10 に HAP と ADT による PtPdCo/C 合金触媒の形態と質量活性の変化を示す。PtPdCo 合金触媒の原子組成は Pt₃₇Pd₄₄Co₁₉ で触媒粒径が約 10 nm と大きいため、ECSA は 33 m²/g と小さい。ADT 後においても粒径は大きく変化せず、目立った粒子凝集は観察されない。質量活性は HAP によって 832 A/gPt に向上し、ADT 後においても 864 A/gPt と標準 Pt/C 触媒の初期値の 2.7 倍の高い値を維持しており、高い耐久性を有していることがわかった。この高い耐久性は触媒粒径が約

10 nm と標準 Pt/C 触媒の約 3 倍であることが原因と考えられる。しかし、大粒径であるために ECSA が小さく、MEA で十分な活性が得られていないため、現在粒径 5~6 nm の PtPdCo/C 合金触媒の合成を検討中である。

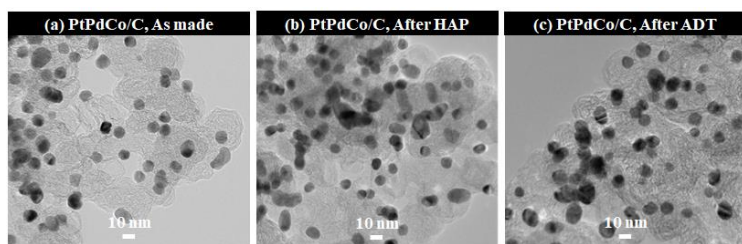


図 9 PtPdCo/C 触媒の TEM 像.

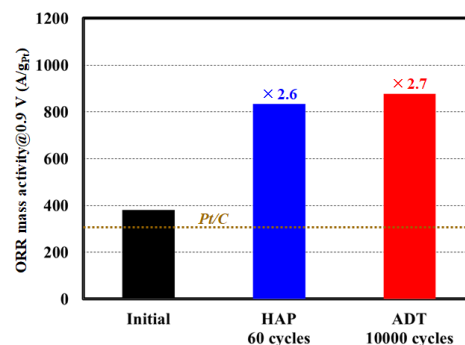


図 10 HAP と ADT 後の PtPdCo/C 触媒の ORR 質量活性変化.

②金属化合物コアを用いるコアシェル触媒開発 (達成度Δ: H30 年 3 月達成見込)

Pt/Pd/C 触媒は上述のようにポリドーパミン被覆で高い耐久性が得られることが示された。高活性化処理過程で Pd の一部を溶出することで Pt シェル層の厚膜化 (~3ML) を促し、運転中の Pd の溶出をできるだけ抑える工夫はされているものの、本質的に時間とともに Pd がわずかに溶出していく可能性は否めない。そこで本プロジェクトでは新規コンセプトとして本質的に溶出しない新規高耐久性コアとして金属化合物を探索し、新規高耐久性コアシェル触媒の開発を目指している。開発当初は合成の容易な窒化物コアあるいは白金含有合金窒化物の探索を行った。図 11 に作製した白金含有合金窒化物の一覧を示す。金属前駆体をカーボン担体に含浸し、NH₃ 雰囲気下、700~900°C で熱処理して Pt 含有金属窒化物ナノ粒子を合成した。得られた白金含有合金窒化物の触媒活性と耐久性を評価したところ、いずれも ADT に対する耐久性が低いことがわかった。一例として PtCr/C および PtCr-N/C の ADT 試験前後の組成変化を表 1 に示す。PtCr-N/C ではほぼ 100% の金属が溶出し、窒化されていない合金触媒よりも耐久性が低かった。

Group 4	Group 5	Group 6	Group 7	Group 8	Group 9	Group 10
Ti _{1.9} N TiN _{1.9} TiN	V ₁ N VN	Cr ₁ N CrN	Mn ₁ N Mn ₂ N Mn _{1.25} N ₂	Fe ₁ N Fe ₂ N	Co ₁ N Co ₂ N	Ni ₁ N
ZrN	Nb ₁ N ₂ Nb ₂ N NbN	Mo ₁ N MoN	TcN _{1.25}	×	×	×
Hf ₁ N ₂ HfN	Ta ₁ N ₂ Ta ₁ N TaN	W ₁ N WN	Re ₁ N	×	×	×

← 窒素割合 →

← 高 熱安定性 低 →

図 11 これまでに検討した白金含有合金窒化物 (青: 合成に成功、赤: 白金と相分離).

表 1 ADT (80°C) 後の PtCr/C 触媒と PtCr-N/C 触媒の組成変化.

Catalyst	Composition (at.%)		
	Initial	After ADT 3,000 cycles	After ADT 10,000 cycles
PtCr/C (H ₂ @900°C)	Pt ₂₈ Cr ₇₂	Pt ₅₄ Cr ₆₆	Pt ₄₅ Cr ₅₅
PtCr-N/C (NH ₃ @900°C)	Pt ₂₈ Cr ₇₂	Pt ₈₈ Cr ₁₂	Pt ₁₀₀

金属窒化物ナノ粒子の合成は NH₃ 雰囲気下、高温で熱処理する手法に限定されたため、次に窒化物の枠を超え、前駆体の選択肢が広く比較的低温合成が可能なくつかの化合物コアの検討を進めた。得られたコア材料の耐酸性を 2 M H₂SO₄ 中、大気下、80°C で 3 時間攪拌して調べた結果、いくつかの新規コアが高い耐酸性を有していることがわかった。これらのコア材料に対し、ADT (80°C) により耐久性を評価した結果、新規化合物 A、B コアが極めて高い耐久性を有していることがわかった。図 12 に ADT 中の新規化合物 A、B コアの CV 変化を示す。ADT のサイクル増加により CV 形状が僅かに変化した。10,000 サイクル後においても酸化還元波が大きく減少することなく観察され、これらのコア材料が高い耐久性を有していることがわかる。新規化合物 A、B コアの CV から、これらのコア材料は 0.7 V より高電位で酸化物を形成するが、その酸化物が完全に還元される電位は 0.2 V 以下であることがわかる。ADT の電位範囲は 0.6-1.0 V であるため、これらのコア材料はこの電位範囲では酸化状態にあり、

還元されることはない。ADT 環境(PEFC のカソード環境)で高耐久性を示す材料に必要な化学的性質として、まず酸性環境で酸化物が安定であること、さらに ADT の電位範囲で酸化還元を起こさないことが重要であることがわかった。これらのコア材料自身は ORR 活性を有するものの、その活性は Pt に比べると低く、ORR 触媒として用いるためには Pt シェル層の形成が必要である。今後、高活性、高耐久性のコアシェル触媒を開発するために、これらの新規化合物 A、B コア上への Pt_{ML} シェル層の形成法の開発および活性耐久性評価を進め、H30 年末までには中間目標を達成できる見込みである。

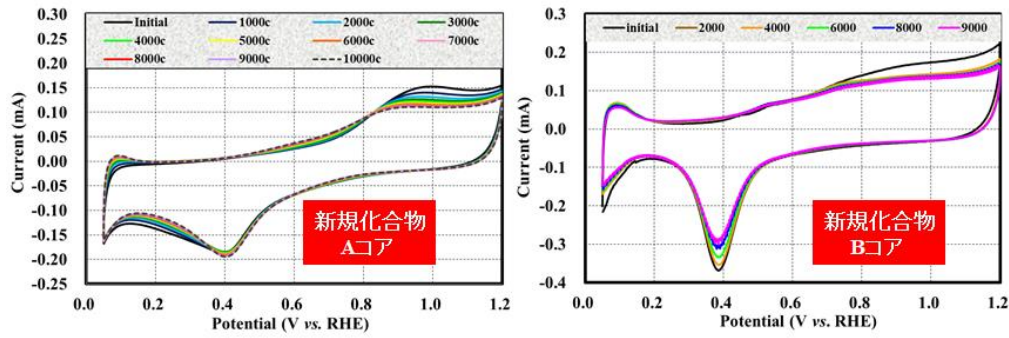


図 12 ADT (80°C) 中の新規化合物 A、B コアの CV 変化。

(2) 相互拡散バリアとなる中間層の開発 (東北大学)

① Pt-LE-M モデル単結晶合金触媒 (達成度○)

a. Pt-N-Ni, Pt-N-Co系

UHV中で清浄化したPt_xNi_{1-x}(111)(x=75,50,25)基板表面に、低速イオン銃を用いて窒素イオンビームを照射した。イオン照射エネルギーが大きいくほどXPSスペクトル上のN 1sバンド強度は増加し、基板上にナノメートル厚の窒化Ni層を作製できること見出した。また、Pt(111)基板上にCoとPtをUHV中で逐次APDした場合、Pt(111)シェルの表面圧縮歪およびPt4f結合エネルギーが下層Co厚とともに増加することをインプレーンXRD回折、XPS測定から明らかにした。さらに、APD雰囲気(UHV)からN₂雰囲気(分圧0.1Pa)に変えてCoを堆積すると窒化Co層が形成することをXPS測定から示し、窒化Ni、窒化Co中間層を有し、Ptシェル表面歪を制御したモデル触媒の合成に成功した。

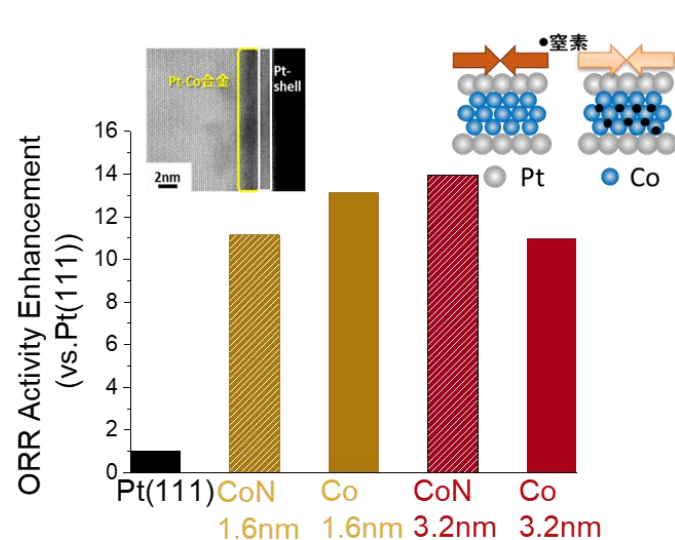


図 13 Pt/Co/Pt(111)モデル触媒の Co 層窒化による初期活性変化 挿入:Co3.2nm 試料の断面 STEM 像

得られたモデル触媒の最表面構造をUHV中で走査トンネル顕微鏡(UHV-STM)により観察後、活性・耐久性を評価し、Ni,Co未窒化の単結晶触媒と比較した。中間層の窒化による活性変化は窒化の程度(層厚)に応じて変化し、窒化物中間層はPt表面シェル層に対する表面歪と電子状態に影響を及ぼすことがわかった。たとえば、Pt_{3ML}/N/Pt₅₀Ni₅₀(111)基板表面に窒素照射を行った後、3ML相当のPt層を被覆して作製したモデル触媒は未照射の場合に比較し初期活性が向上した。しかし、活性は100電位サイクル負荷後に未照射試料と同等あるいはそれ以下に低下した。Co系の場合、未窒化のPt/Co/Pt(111)では表面歪と活性には「噴火山」の関係があり、約2%程度の圧縮歪をもつPt(111)シェル層が最大活性を示した。Ptシェル下層を

Coから窒化Co層とすると、最大活性を示す層厚は変化(図13)するが、耐久性には有意の変化が認められない。上記から、8-10族窒化物(NiN_x,CoN_x)中間層は触媒耐久性向上には寄与しないと判断した。今後4-6族窒化物や14族化合物中間層について検討を加える。

b. Pt/M(111)系

Pd,Rh,Ru,Ir,Au 単結晶の最稠密面 ((111) および(0001)) 上に 2~4 原子層相当の Pt シェル層を MBE 堆積して合成したモデル触媒の ORR 活性と耐久性を検討した。その結果を図 14 にまとめた。図から明らかなように、初期活性は基板最稠密面と表面 Pt シェル層の格子ミスマッチで整理可能であり、約 2%の Pt シェル表面歪みが活性向上率最大であることを明らかにした。また 10000 電位サイクル負荷前後の活性維持率 (ADT 後維持率) を耐久性 (表面構造安定性) の指標とすると、耐久性はコア金属の標準電極電位、あるいはその融点との相関が認められ、検討した 8-11 族元素の中では Ir や Ru をコアとするコアシェル構造が、活性・耐久性のバランスに優れることを示した。

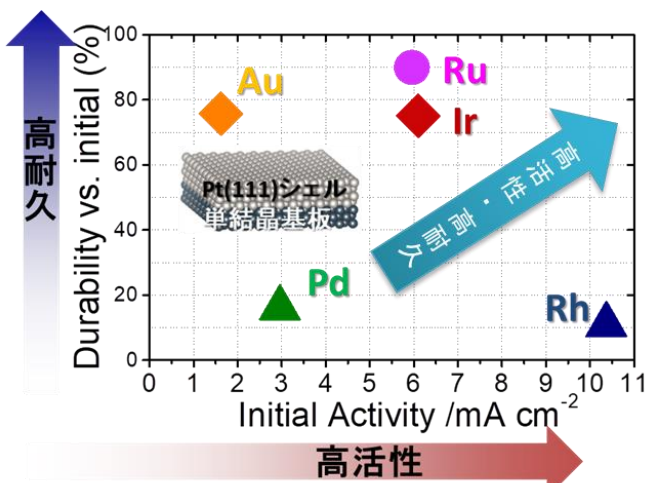


図 14 各単結晶最稠密面上の Pt(111)シェルの活性と耐久性

②Pt-LE-M 合金ナノ微粒子触媒 (達成度○)

a. Pt-N-Ta 系

1173K に保持した高配向性グラファイト (HOPG) 基板上に Ta を 0.1Pa 窒素雰囲気下において APD すると XPS スペクトル上に N1s ピークが出現し、STM 観察および XRD(図 15(a))測定結果と合わせ、岩塩構造を有し、平均粒径 4nm 程度の TaN_x ナノ粒子が合成可能であることを見出した。UHV 中 APD により作製した Ta および TaN_x ナノ粒子をコアとし、3ML 相当の Pt を被覆した試料の EDS 観察結果 (図 15(b)) からは、Pt/TaN_x 界面は Pt/Ta 界面に比較し明瞭な界面構造を示しており、TaN_x コアは Pt シェルに対する拡散バリア性があることを見出した。Pt/TaN_x および未窒化の Pt/Ta コアシェル触媒の初期活性は市販 Pt/C 触媒に比較し向上し、前者の初期活性は後者のおおよそ 2 倍である。さらに、前者は電位サイクル負荷過程を通じて後者よりも高い質量活性を維持し、ADT 後維持率は約 85%であり高耐久(図 15(c))である。

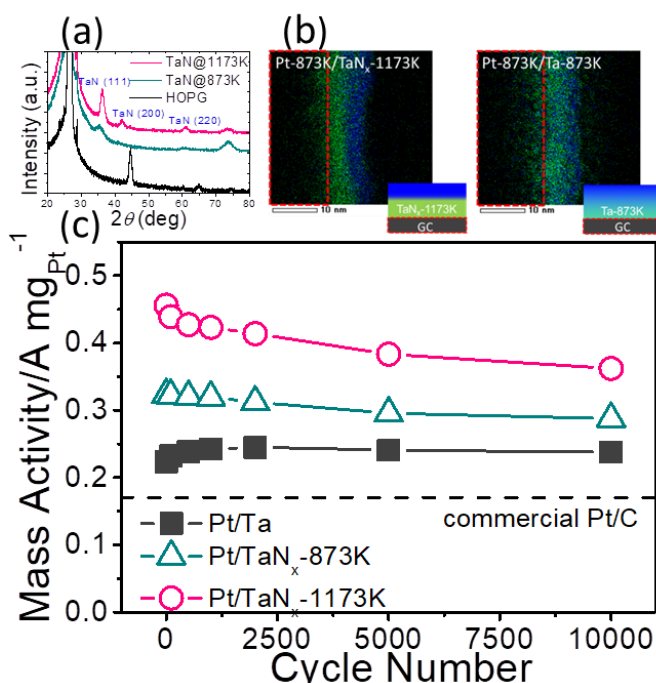


図 15 Pt/TaN_x 触媒の構造と触媒特性. (a)XRD, (b)EDS, (c)ADT

b. Pt-N-Co 系

Pt-Co 合金ナノ粒子および窒素を添加した Pt-N-Co 合金ナノ粒子を UHV 中および 0.1Pa 窒素雰囲気下で 773 K に加熱した HOPG 基板上に APD した。窒素雰囲気下で APD した試料の XPS スペクトル上には N1s ピークが出現し、STM 観察結果と合わせ平均粒径 4nm 程度の Pt-Co ナノ粒子中に窒素原子を導入可能なことを確認した。得られた Pt-N-Co ナノ粒子と比較対象としての窒素未処理 Pt-Co ナノ粒子に対して、電気化学脱合金化処理(0.05~1.05V;300 サイクル)を施した。図 16(a),(b)に、脱合金化処理後のナノ構造模式図を STEM-EDS 観察結果と合わせて示した。脱合金化過程における Co(Co-N) 原子の溶解と Pt 原子の表面拡散のバランスがコア中窒素原子の有無により変化し、別途実施した STM による粒子の分散状態に関する観察結果と合わせ、Pt-N-Co 試料を脱合金化処理すると明瞭なコアシェル構造が生成するのに対し、窒素未処理の Pt-Co ではコアシェル構造をとらず粒径や Pt/Co 組成比が低下した合金ナノ粒子となることを見出した。図 16(c)に示すように脱合金化処理後の 2 種類の Pt-Co 触媒について質量活性を比較すると、窒素+脱合金化処理によりコアシェル化した粒子の場合、市販 Pt/C

比約 10 倍の高活性を発現するのに対して、窒素未処理の Pt-Co 合金ナノ粒子の場合は約 4 倍であり、窒素+脱合金化処理により生成したコアシェル構造はきわめて高い初期活性を発現する。上記の Pt/Co コアシェル触媒に ADT を施すと、10000 サイクル後においても Pt/C 比で約 4 倍の活性を示し、さらにその表面に Au を適切量追加 APD した触媒は、初期活性は Pt/C 比約 7 倍に低下するものの、ADT 後でも約 6 倍の活性(維持率 85%)を示し耐久性が大幅に向上する。以上から窒素+脱合金化処理を通じて得られる Pt/Co コアシェル構造は実触媒構造として有効であることを示した。

以上、これまでに中間層を有するコアシェル触媒モデルについて、汎用性の高いドライプロセス合成手法 (MBE、APD) を確立した。今後、上記窒化物コアに加え、湿式法では合成が難しい 4-6 族炭化物や 14 族元素との化合物をコア (中間層) としたコアシェル触媒に開発したドライプロセス合成手法を拡張し、活性・耐久性を検討する。

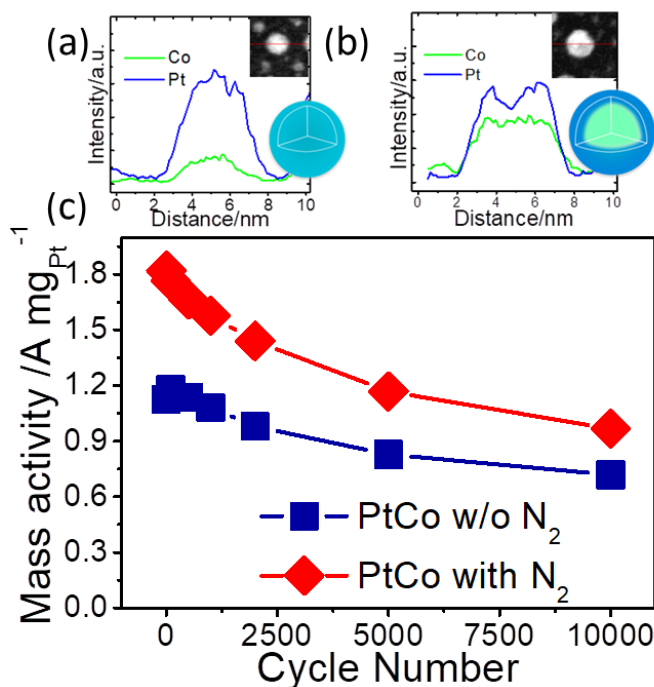


図 16 Pt/CoN_x 触媒の構造と触媒特性
(a)Pt/未窒化 Co の EDS ラインプロファイル、
(b)Pt/窒化 Co の EDS ラインプロファイル、(c)ADT

(3) 共有結合性白金化合物触媒の酸素還元メカニズム解析 (豊田中央研究所)

①白金ブロンズの合成と酸素還元活性・表面構造・耐久性評価 (達成度◎)

a. 白金ブロンズ作製・解析

硝酸白金 (粉末) と酸化白金 (粉末) と混合し、空气中で熱処理することでコバルト白金ブロンズの合成を行った。さらに熱王水処理を施すことにより、コバルト白金ブロンズを得た。図17に合成後と熱王水処理との粉末のXRDパターンおよび熱王水処理のSEM像を示す。

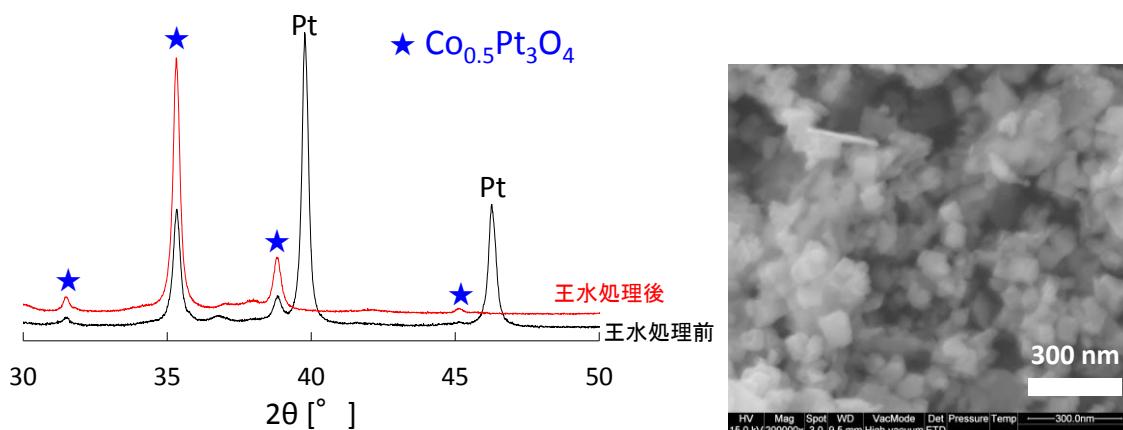


図 17 王水処理コバルト白金ブロンズの XRD パターンと SEM 像

合成直後には存在した白金の金属相、熱王水処理で消失し、数10nmレベルのブロンズ相のみになっていることが分かる。このコバルト白金ブロンズの電気伝導性を、加圧下で測定したところ、図18(左)に示すように高い伝導性を示すことが分かった。

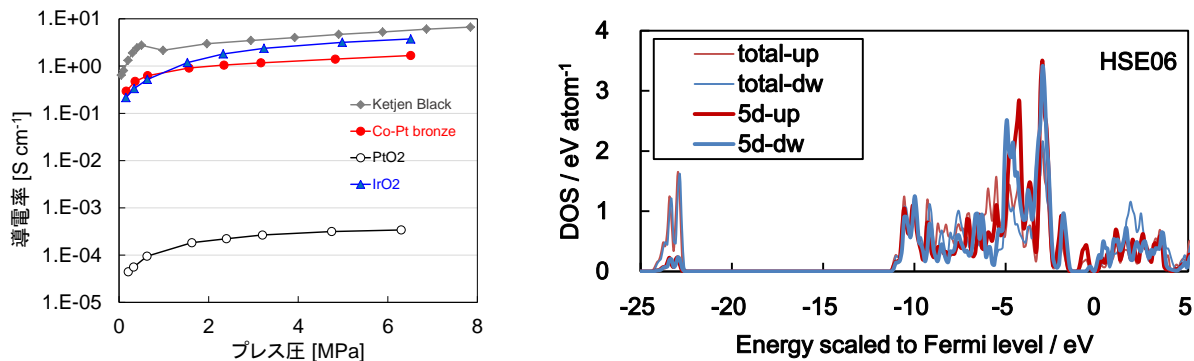


図 18 コバルト白金ブロンズの加圧下電気伝導度測定結果(左)

b. コバルト白金ブロンズ電子状態量子化学計算

HSE06交換相関汎関数とGGA-PBE交換相関汎関数を使用して、Pt₆Co₂O₈ブロンズの電子構造を第一原理計算した。結果をフェルミレベルを0eVとしたスケールで図18(右)に示す。状態密度はバンドギャップを持たずフェルミレベルにまたがって存在し、金属的電子構造であることが示されている。

c. コバルト白金ブロンズの酸素還元特性

コバルト白金ブロンズの酸素還元活性は当初低かったが、0.1-1.2Vを繰り返す電位サイクルを施したところ、図19に示すように、徐々に白金と同様のボルタモグラムを示すようになり、酸素還元活性も金属白金のそれと同等になった。その結果を図20に示す。当初の酸素還元電流は0.7V以下でようやく観察されるが、電位サイクル後には市販白金担持カーボンと同様のボルタモグラムが得られており、著しい活性の向上が見られる。電位サイクル後の白金ブロンズは、図21に示すように表面上に島状の析出物が見られ、EDS分析の結果から表面に金属状態の白金が薄層状で存在していることが分かった。

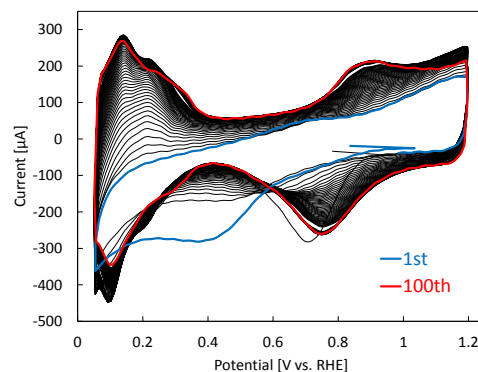


図 19 コバルト白金ブロンズの酸素還元特性試験結果

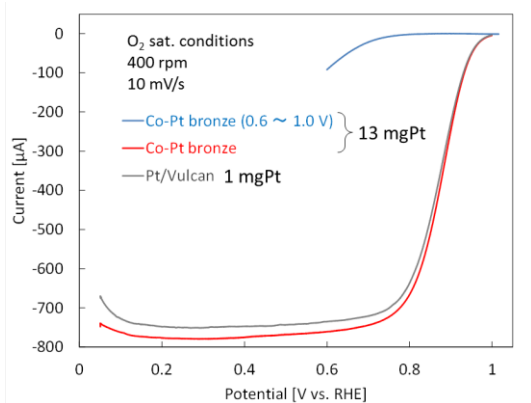


図 20 コバルト白金ブロンズの ORR 測定結果 (電位サイクル前後と白金カーボンとの比較)

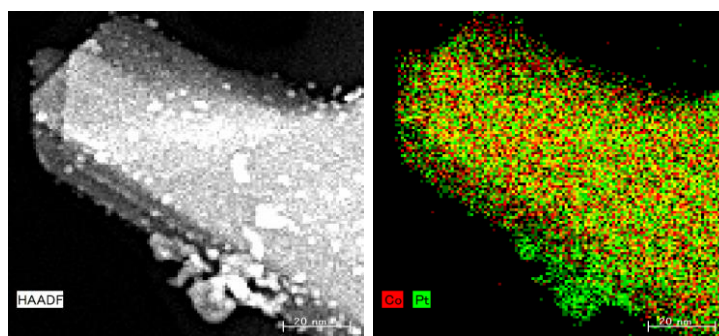


図 21 電位サイクル後のコバルト白金ブロンズの左: TEM 像、右: EDS 白金(緑),コバルト(赤)

d. コバルト白金ブロンズのサイクル耐久性

コバルト白金ブロンズの電位変動サイクル耐久性を、回転電極環境で行った。加速のため、液温を 60°C としたうえで電解液に塩化物イオンを添加(48 ppm)し、0.6 V(3 s)⇌1.0 V(3 s)の電位ステップを印可し、電気化学表面積と電解液中の白金イオン濃度を定期的にモニターした。結果を図 22 に示す。ECSA の減少割合は白金ブラックより大きい(白金ブラックは芯まで白金なので溶解しても減りにくい)もの

の、溶解量は圧倒的に少なく、表面に形成された薄層の白金のみが溶解していると考えられる。実際に耐久試験後のブロンズを再度水素域までのサイクルに処したところ ECSA が回復した。

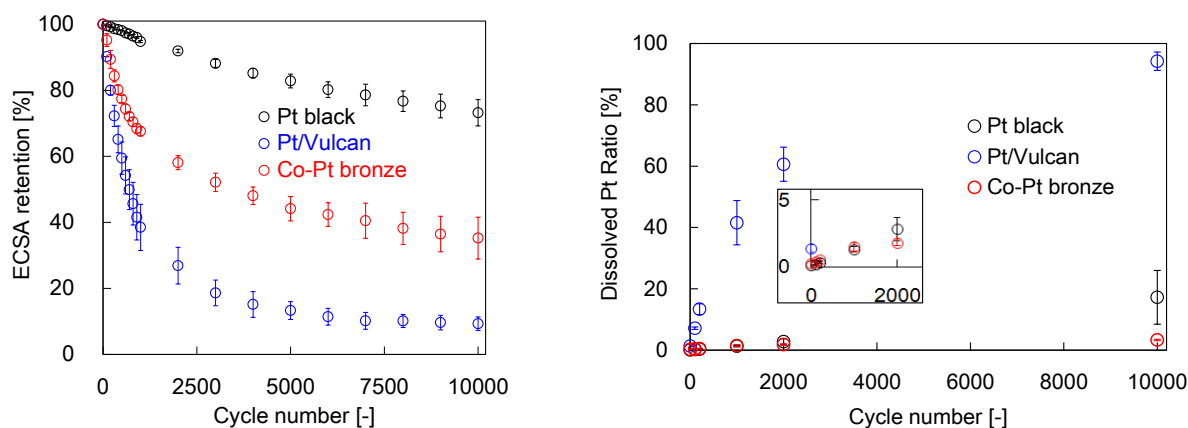


図 22 コバルト白金ブロンズのサイクル耐久試験結果 左：ECSA の初期値に対する比、右：液中の白金イオン総量の担持量に対する比

e. コバルト白金ブロンズの酸素発生(OER)活性

同程度の表面積を持つ三種の触媒を電極に担持し、1.7 V を印可し、酸素発生電流をモニターすることで OER 活性を評価した。図 23 に示すように、コバルト白金ブロンズは高い活性と安定性を示すことが分かった。

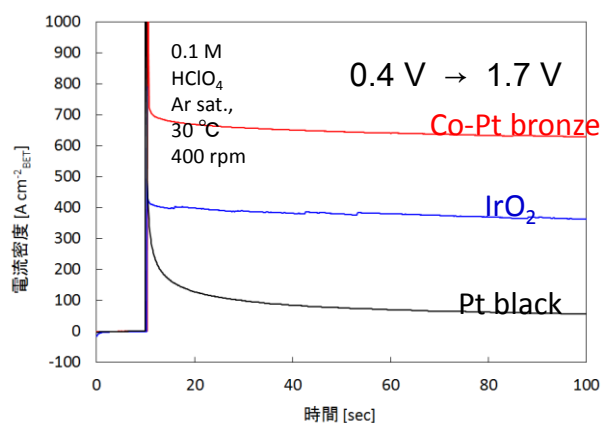


図 23 コバルト白金ブロンズの OER 活性評価結果

今後の課題と対策

実用化に向けた最大の課題は、単位白金重量当たりの重量活性が低いことで、その最大の要因は粒径が大きいことにある。小粒径のブロンズを合成するプロセスはいくつかのアイデアがあり、今後はこれらの検討を行うとともに、組成の最適化を行う。

(4) 酸素還元反応を高活性化する構造規整修飾電極の開発 (千葉大学)

①アルキルアミン修飾構造規整電極による ORR 活性化 (達成度○)

前 NEDO プロジェクト (FCCC) で三宅らは白金ナノ微粒子をオクチルアミン(OA)とピレン環を有するアミン(PA)で修飾すると、ORR 活性と耐久性が増大することを報告している。OA と PA は図 24 に示す構造をしており、疎水性の長いアルキル鎖を持っている。この研究項目では、OA/PA 修飾により ORR 活性が増大する表面構造を決定するとともに、OA/PA 修飾で活性が増大する原因を解明し、実触媒の更なる高活性化に必要な情報を見出すことを目標にする。

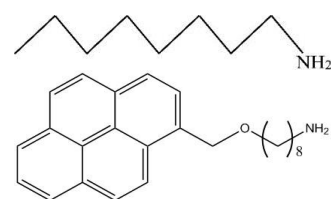


図 24 上:オクチルアミン (OA)、下:ピレン環を有するアミン(PA)。

前 NEDO プロジェクトで高い ORR 活性を示した $n(111)-(111)$ 系列の

Pt 高指数面(図 25(a))に OA/PA を修飾し、さらなる ORR 活性の増大を目指した。高指数面の $n(hkl)-(mno)$ 表記で、 n はテラス原子列数、 (hkl) は平坦なテラスの構造、 (mno) は段差であるステップの構造を表すミラー指数である。

ORR 活性は酸素飽和した 0.1 M 過塩素酸溶液中で RDE でボルタモグラム測定を行い、0.90 V(RHE)における面積比活性 j_a で評価した。単結晶電極の表面は原子レベルで平坦なので、その幾何面積が実面積となる。モル比 OA/PA = 9/1 のアルキルアミンを $n(111)-(111)$ 系列の Pt 高指数面に修飾後の ORR 活性を橙棒で、修飾前の活性を青棒で図 26 に示す。ステップを持たない Pt(111)面(図 25(b))の ORR 活性は 2.5 倍に増大した。テラス原子列数 n が 7 の Pt(775)面(図 25(c))までは OA/PA 修飾により ORR 活性は増大するが、テラス原子列数 n が 6 以下の面では ORR 活性が低下している。このことから OA/PA

修飾で ORR 活性を増大させるためには、7 原子列以上 (幅 1.6 nm 以上)の(111)テラスを白金ナノ微粒子上に構築する必要がある。

OA/PA 修飾による ORR 活性の増大率は平坦な Pt(111)電極が最大であるが、同じく平坦な面である Pt(100)面(図 25(d))に OA/PA を修飾すると ORR 活性は大幅に低下する。ナノ微粒子上には 4 回対称の(100)構造を構築しないほうがよい。

前プロジェクトで豊田中研は吸着水の構造が変化すると ORR 活性が増大することを理論計算で予測した。OA/PA 修飾による ORR 活性増大の原因を探るため、Pt(111)上の吸着水の赤外スペクトルを測定し、OA/PA 吸着により氷状の水が Pt(111)表面に生成していることを明らかにした(図 27)。長い疎水性アルキル鎖の影響で電極近傍の水の水素結合が強まり氷状となることで、ORR 阻害種である Pt 酸化物の生成が抑制され、ORR 活性が増大したと考えられる。

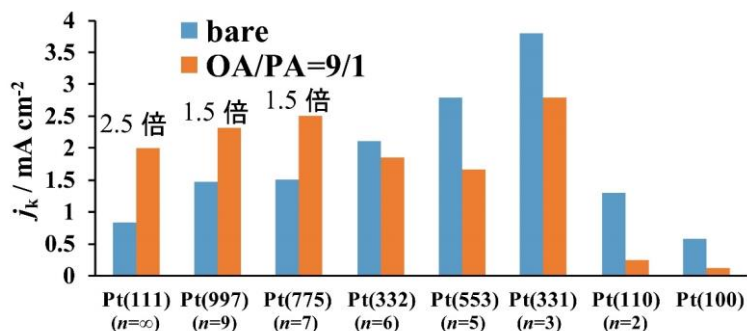


図 26 OA/PA 修飾前後の ORR 活性の表面構造依存性

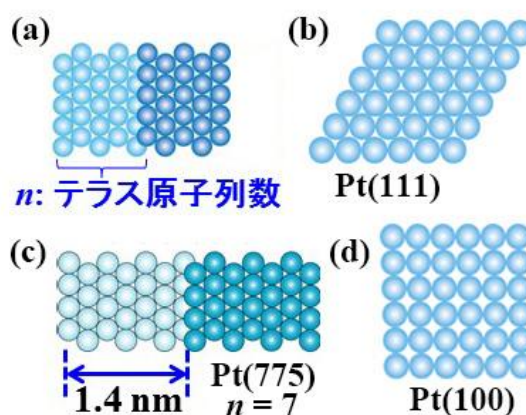


図 25 剛体球モデル : (a) $n(111)-(111)$ 系列の Pt 高指数面, (b) Pt(111)面, (c) OA/PA 修飾による活性増大の閾値となる面, (d) Pt(100)面

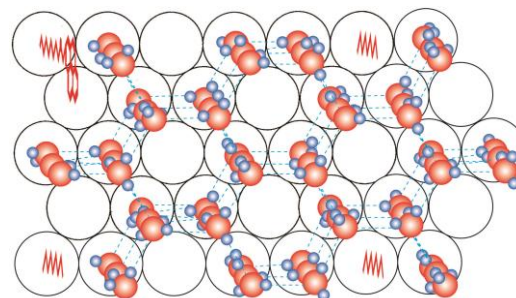


図 27 氷状の水のモデル図

②水性アルキルアンモニウムカチオン修飾による ORR 活性化 (達成度◎)

Markovic らはアルカリ溶液中の ORR 活性がアルカリ金属カチオンの種類で大きく変わることを報告している。この研究項目では、疎水性のアルキル鎖を持つアルキルアンモニウムカチオン(図 28)により、ORR の高活性化を目指す。

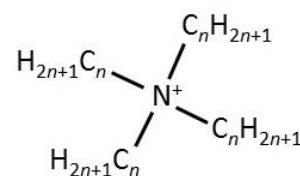


図 28 アルキルアンモニウムカチオン

図 29 に Pt(111)面上に修飾したアルキルアンモニウムカチオンのアルキル鎖の炭素数 n と ORR 活性の関係を示す。炭素数が 2 までは ORR 活性は裸の Pt(111)と大差ないが、炭素数 4 で 2 倍、炭素数 6 で 7 倍の極めて大きな活性増大を示す。赤外スペクトルを測定すると炭素数 6 のアルキルアンモニウム修飾により、ORR 阻害種の PtOH の被覆率が大きく低下した。アルキルアミンと同様に、アルキル鎖が長くなり疎水性が強まると電極近傍の水の水素結合が強まり Pt 酸化物の生成が阻害されると考えられる。

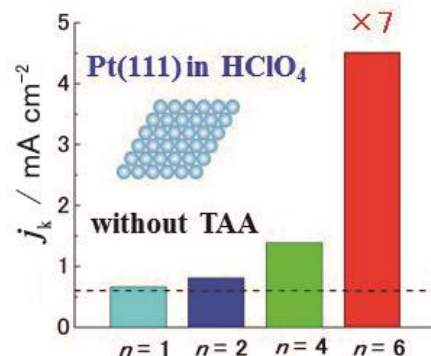


図 29 アルキルアンモニウムカチオンの鎖長と ORR 面積比活性

③芳香族骨格を有する化合物で修飾した構造規整電極による ORR 活性化 (達成度○)

電子吸引性の芳香族骨格化合物で構造規整電極を修飾し、d バンド空孔を制御することで ORR 活性の増大を目指した。図

30 に使用した芳香族骨格化合物の構造式と基板の Pt 高指数面の一例を示す。裸の ORR の高い $n(111)$ -(111)系列と $n(111)$ -(100)系列の Pt 高指数面に芳香族骨格有機物を修飾し、ORR 活性を測定した。比較のために、平坦な Pt(111)上でも ORR 活性に対する芳香族骨格有機物の影響を調べた (図 31)。

$n(111)$ -(111)系列と $n(111)$ -(100)系列の Pt 高指数面の Ar 下のボルタモグラムには(111)テラスエッジ (テラスの端)に吸着する水素の鋭いピークがある。芳香族骨格有機物の修飾によりこれらのピークは消失するため、芳香族骨格有機物はテラスエッジ吸着する。芳香族骨格有機物修飾後の吸着水素波の電気量から ECSA を算出し面積比活性を計算すると、5 原子列の Pt(322) = 5(111)-(100)面(図 30)では *t*BuTAP の吸着により ORR 活性は 1.2 倍増大した。*t*BuTAP は比較的狭い(111)構造を持つ面の ORR を活性化する。一方、ステップのない平坦な Pt(111)電極上では、フタロシアニンの修飾により ORR 活性が 2.4 倍に増大している (図 31)。フタロシアニンは広い(111)テラスを持つ表面構造での ORR 活性化に有効である。

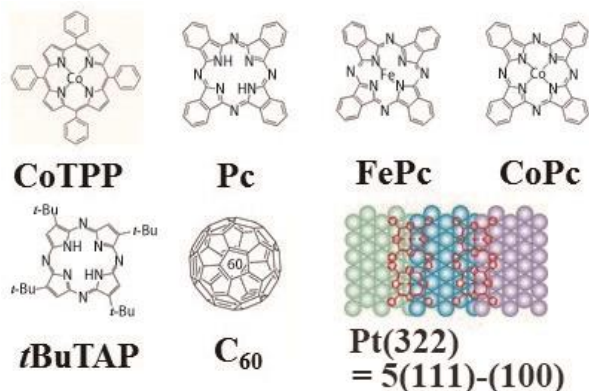


図 30 芳香族骨格化合物と単結晶面

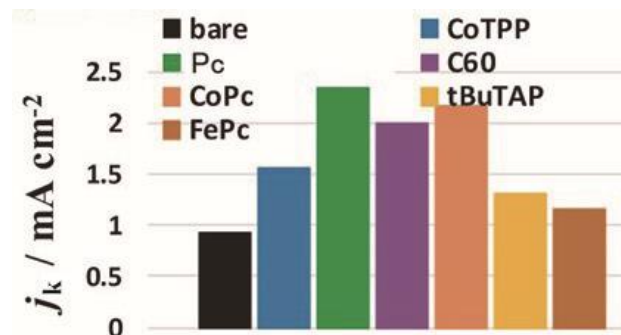


図 31 ECSA で算出した芳香族有機物修飾 Pt(111)電極上の ORR 面積比活性

今後の課題と解決方針

- ・アルキルアミンおよびアルキルアンモニウムカチオン修飾単結晶電極を用いて耐久性試験を行う。
- ・アルキルアンモニウムカチオンのアルキル鎖長の増大に応じて ORR 活性が向上しているため、さらに長いアルキル鎖を持つ物質で Pt(111)を修飾し、ORR 活性が向上する条件を決定する。
- ・実用触媒への展開をめざし、構造規整 Pt ナノ微粒子上に長いアルキル基を持つ有機物を修飾し、(ORR 活性)×(耐久性)が向上する条件を見出す。その後、コアグループ開発コアを構造規整し、修飾有機物のアルキル鎖長を最適化して(OOR 活性)×(耐久性)を飛躍的に向上させる条件を探索する。

(5) 酸素還元反応を促進する白金・担体界面修飾構造の開発 (産業技術総合研究所)

①有機物を利用した白金および担体界面修飾構造の開発 (達成度◎)

本研究項目では、実触媒 (Pt/C 等) の白金表面の有機物修飾による ORR 活性向上を目指している。比較的白金に吸着しやすいアミン類やマクロサイクル類を中心に検討した結果、大部分の有機物が

- ① 白金に吸着するが脱離しやすく、ORR 活性に影響がない、または阻害。
- ② 白金に吸着して脱離しにくい、ORR 活性を阻害。
- ③ 白金にあまり吸着せず、ORR 活性に影響しない。

のいずれかに当てはまり、ORR 活性の向上に繋がらなかった。しかし、一部のフタロシアニン類 (PC) では比較的安定に白金表面に吸着し活性表面積が低下するにも関わらず、ORR 質量活性にほとんど変化がない有機物があることを見出した。例えば、テトラ *t*-ブチルフタロシアニン (*t*BuPC) では、図 32 に示すように CV から白金表面への吸着により活性表面積が明確に低下している様子が見受けられるが、ORR 活性 (LSV) にはほとんど変化が見られない。従って、*t*BuPC 吸着によって単位活性点あたりの ORR 活性が向上していることがわかった。

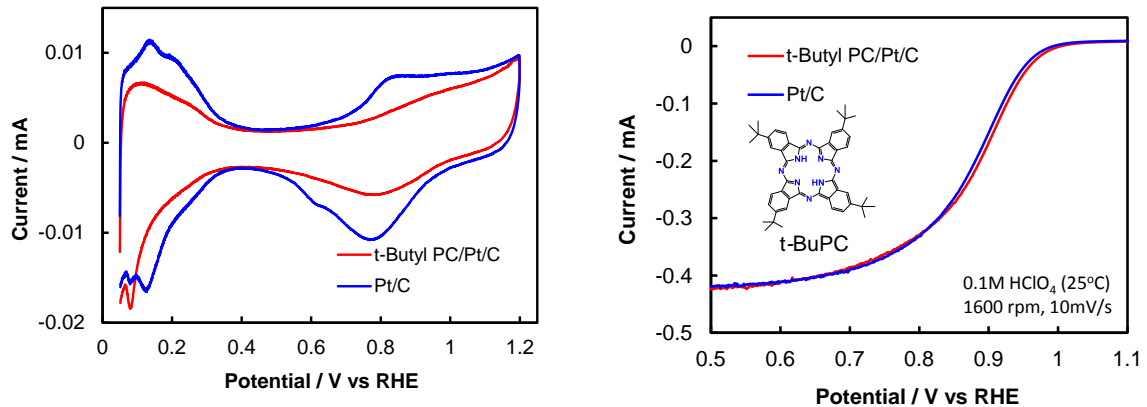


図 32 テトラ t-ブチルフタロシアン (tBuPC) 吸着前後の Pt/C 触媒の CV (右) と LSV (左)

上述のように tBuPC では吸着後の残存活性点あたりの ORR 活性が向上することが

表 2 tBuTAP 吸着前後の 10E50E-HT、PtPdCo/C 触媒の活性指標の変化

わかったが、PEFC の低白金化のためには質量活性 (MA) の向上が不可欠である。探索対象を PC の類似構造を有する有機物に絞りさらに検討を行った結果、候補物質テトラ t-ブチルテトラアザポルフィリン (tBuTAP) を見出した。tBuTAP も tBuPC 同様に吸着後の Pt/C

触媒	活性@0.9V (iR 補正済)	MA (A/gPt)	ECSA (m ² /gPt)	SA (μA/cm ²)
10E50E-HT		106	53	201
tBuTAP/10E50E-HT		226	-	430*
PtPdCo/C		523	39.6	1328
tBuTAP/PtPdCo/C		1141	-	2882*

*: tBuTAP 吸着前 ESCA 基準

(田中貴金属 10E50E-HT) の活性表面積は低下するが、図 33 に示すように LSV では明確な高電位方向のシフトが認められ、白金の 0.9V における質量活性値が 2.1 倍向上することがわかった (表 2)。また、tBuTAP 吸着による ORR 活性向上効果は MEA 試験においても認められた (図 34)。tBuTAP が Pt/C の ORR 活性を向上させる機構についても現在検討を進めており、いくつかの tBu 基や TAP 骨格を有する有機分子について検討した結果から、現時点では活性向上効果は TAP 骨格に起因すると考えている。今後、更なる活性向上を狙い候補有機物探索を継続する予定である。

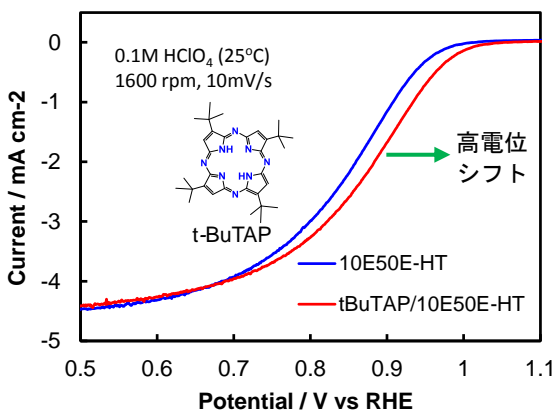


図 33 テトラ t-ブチルテトラアザポルフィリン (tBuTAP) 吸着前後の Pt/C 触媒の LSV

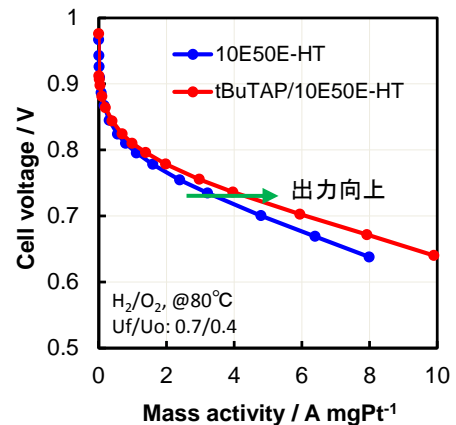


図 34 tBuTAP 吸着 Pt/C 触媒の MEA 特性

高活性なコアシェル触媒でも tBuTAP による活性向上が可能か確認するため、同志社大のコアシェル触媒 PtPdCo/C (H₂-O₂ 処理 50 サイクル) に対する効果を検討した。PtPdCo/C においても tBuTAP 吸着により活性表面積が減少すると同時に、LSV が高電位方向に大きくシフトし Pt/C と同様の活性向上効果を確認した (図 35)。Pt/C 触媒とほぼ同様に、0.9V における質量活性は 2.2 倍向上することがわかった (表 2)。

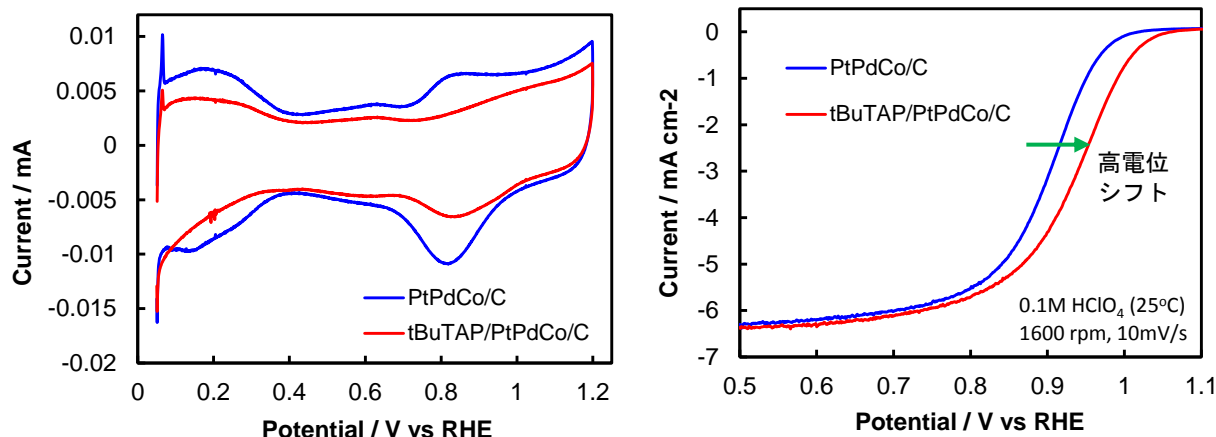


図 35 tBuTAP 吸着前後の PtPdCo/C コアシェル触媒の CV と LSV

②開発触媒材料の高分解能組成・構造解析（達成度○）

コアシェル触媒は、原子スケールで白金シェルやコア元素を構造制御することにより高い活性を発現させる。開発触媒の活性の優劣について根源的な起源を探り特性を改良するためには、高分解能の電子顕微鏡を用いた原子スケールでの組成・構造解析が不可欠である。事業開始以降、同志社大学の Pt/Pd/C コアシェル触媒や 3 元系 PtPdM/C コアシェル触媒(図 36)、東北大学の Au/PtCoN モデル微粒子触媒、豊田中央研究所の白金ブロンズ触媒等の分析を多数行い、その結果を適時各機関にフィードバックすることで触媒開発サイクルの促進に貢献した。今後も引き続き、開発触媒解析を実施していく予定である。

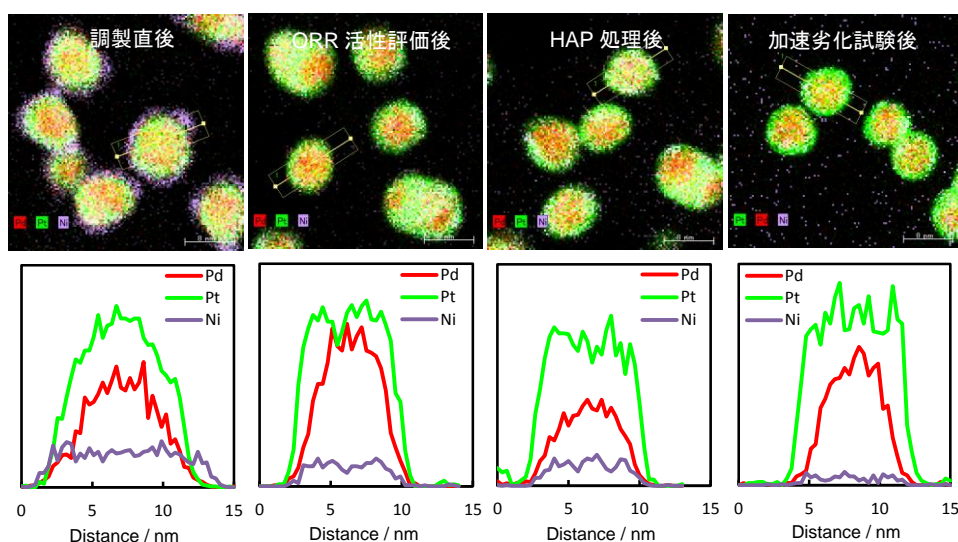


図 36 同志社大学コアシェル触媒の高分解能分析電顕による開発触媒の構造・組成解析例

3. 2 成果の意義

Pt/Pd/C コアシェル触媒に関しては、新たなコアシェル合成法（直接置換法）、化学的高活性化法（Cu-O₂法、H₂-O₂法）、高耐久化法（SiO₂被覆、ポリドーパミン被覆）を開発し、活性×耐久性＝7倍を達成、MEA 評価でも高活性（約 2 倍）が実証された。開発した手法のうち、量産に適した「直接置換法」→「ポリドーパミン被覆」→「H₂-O₂高活性化法」を最終的なコアシェル製造プロセスとして選定し、実用化プロジェクト（石福金属興業）に技術移転中である。実用化プロジェクトでもすでに本プロセスで作製したコアシェル触媒の高活性が実証されており、プロジェクト終了後数年の間にサンプル評価、生産性向上、歩留まり向上などの改良を経て、2025 年型 FCV への採用が大きく期待される。

新規コンセプト創出では、これまでに報告例のない高耐久金属化合物コアおよび有機物表面修飾による高活性化法を提案できたことは大きな成果である。これまで金属に限られていたコア材料に代わるいくつかの高耐久性金属化合物コア材料（新規化合物 A、B コア、Ta 窒化物コア、コバルト白金ブロンズコア）が見いだされ、従来よりもさらに高温作動（ $>80^{\circ}\text{C}$ ）も視野に入ってきた。また、Pt 触媒表面の有機物修飾による高活性化法を提案し、アルキルアンモニウムカチオンやテトラ t-ブチルテトラアザポルフィリンなどが実際に活性を向上させることが実証できた。これらのコンセプトによりさらに高活性・高耐久性コアシェル触媒を開発し、2030 年型 FCV への採用を目指している。

以下、サブテーマごとの成果の意義をまとめる。

（同志社大学）

量産に適し簡便な Pt/Pd/C コアシェル触媒の合成法として直接置換法を開発した。次に Pt/Pd/C コアシェル触媒の ORR 質量活性を高める量産化に適した手法として、Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理を開発した。さらに、ADT によって生じる触媒粒子凝集を抑えるため、SiO₂ とドーパミン保護膜被覆を開発した。これらの三つの技術開発により、高活性で高耐久性を有する Pt/Pd/C コアシェル触媒を量産化する見通しが得られたことは本プロジェクトの大きな進展である。また、新規高耐久性コア材料として ADT の電位範囲で酸化還元を起こさない新規化合物 A、B コアが合成され、今後の高耐久性コアシェル触媒開発への指針が得られた意義は大きい。

（東北大学）

拡散バリア中間層を有するモデル触媒をドライプロセス合成する方法を確立した。その上で、窒化 Ta コアは拡散バリア性を有し高耐久性(ADT 後維持率 85%)であること、窒化 Co コアは脱合金化処理により Pt/Co コアシェル構造を形成し市販 Pt/C 比 10 倍、ADT 後 4 倍の高活性であること、さらに窒化 Ta および Co 系とも耐久性向上には明瞭なコア/シェル界面形成が重要であることを明確にした。

（豊田中央研究所）

ブロンズ系触媒はこれまでにない新しいタイプの高耐久性触媒で、現状ではまだ大粒径のために重量活性が小さいが、小粒径化ができれば活性と耐久性とを兼ね備えた燃料電池触媒になる可能性がある。また高い酸素発生反応活性は自動車用燃料電池の起動停止ストレスへの耐性につながるため実用性が高い。

（千葉大学）

比較的広い(111)テラスを持つ面に疎水性のアルキル鎖を持つ物質を修飾すると ORR 活性が増大する知見は電極触媒の設計に重要な知見を与える。アルキル鎖の炭素数が 6 のアルキルアンモニウムカチオンによる Pt(111)電極の ORR 活性は 7 倍に増大しており、アルキル鎖長をさらに長くすれば、より大きな活性増大が期待され、Pt 使用量の大幅な削減につながる。

（産業技術総合研究所）

実触媒 (Pt/C) の白金ナノ粒子表面を有機物で修飾して ORR 触媒活性を向上可能であることを明らかにし、さらにこの手法が高活性なコアシェル触媒の更なる活性向上にも適用可能であることを示した。コアシェル触媒本体と表面修飾による活性向上が相乗的に機能することで、大幅な活性向上 (低白金化) を狙うことができる。

3. 3 成果の最終目標の達成可能性

各サブテーマにおける研究開発は順調に進んでおり、今後さらなる材料探索、組成等の最適化、および開発された Pt/Pd/C コアシェル触媒および金属化合物コアシェルに有機物表面修飾技術を組み合わせることにより、プロジェクト全体最終目標は十分達成可能と考えている。

各サブテーマ個別の最終目標の達成可能性は以下の通りである。

(同志社大学)

Pt/Pd/C コアシェル触媒の ORR 質量活性が Cu-O₂ 処理により標準 Pt/C 触媒の 2.8 倍に向上し、耐久性がポリドーパミン被覆により標準 Pt/C の 2.6 倍に向上した。現時点で標準 Pt/C の約 7 倍(2.8×2.6≒7)を達成しており、各プロセスの最適化によって H30 年度末までに数値目標 (指標 10 倍) を十分に達成可能と考えられる。

高耐久性が示された新規化合物 A、B コアに関しては、Pt シェルの形成によりコアシェル化が必要であるが、これまでの予備的実験によりいくつかの方法で Pt シェル形成が可能であることが見いだされており、今後合成したコアシェル触媒の評価を行っていく。これまでの研究で、高耐久性コアシェル触媒開発への指針が得られており、安価で高耐久性のコア材料開発も同時に進めていく。中間審査後の 2 年間では、開発した高耐久性コアを用いたコアシェル触媒と表面修飾グループで見いだされた有機物修飾法を組み合わせることにより、最終目標の達成を見通し可能と考えている。

(東北大学)

汎用性の高いコアシェル触媒モデルのドライプロセス合成手法 (MBE、APD) を確立済みであり、今後検討対象元素 (化合物) を拡張することにより拡散バリア性を有する材料を絞り込めると考えられ、最終目標は十分達成可能である。

(豊田中央研究所)

中間目標であるブロンズ系触媒のポテンシャルの証明はすでに提示することができた。最終目標は、実用レベルまで活性を上げることにあり、そのためには小粒径化が必須でそのための手法の目途は立っている。さらに組成・形状の最適化を図ることで最終目標は十分達成可能であると考えている。

(千葉大学)

アルキルアミンおよびアルキルアンモニウムのアルキル鎖長とコアグループが開発した構造規整コアの形状を最適化し、ORR 活性・耐久性を飛躍的に向上させたうえで、活性化因子ならびに高耐久性因子を解明できれば、最終目標の達成を見通すことができる。

(産業技術総合研究所)

有機物による表面修飾でコアシェル触媒のさらなる高活性化が可能となるため、今後の改良コアシェル触媒に本技術を適用することで 10 倍以上を達成できると考えている。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

本プロジェクトは実用化プロジェクト (石福金属興業) と連携して開発が進めてきており、本プロジェクトでは Pd/C 触媒、新規コンセプト触媒の合成法、高活性化法、高耐久化法を開発、実用化プロジェクトで量産化技術開発を進め、実用化を目指している。Pt/Pd/C 触媒に関しては本プロジェクトで開発した量産化プロセスをベースとして、実用化プロ (石福金属興業) で 2025 年型 FCV への採用に向けた生産技術開発を 2020 年から開始する予定である。

新規コンセプトコアシェル触媒に関しては、これまでに報告例のない金属化合物コアを開発でき、また有機物表面修飾による高活性化という新しいコンセプトを実証することができたことは、FCV 触媒の使用量削減という観点だけでなく、他の様々な分野への応用を含めて学術的観点からも高い意義を持つ。これらの新コンセプト触媒に関しては、2030 年型 FCV への採用を目指して、事業終了後に石福金属興業に技術移転を進める予定である。

コアシェル触媒 (Pt/Pd/C) の競合する技術としては、現状の Pt/C、合金触媒 PtCo/C が挙げられる。特性 (活性および耐久性) では現状でも競合する技術と比較して十分優位性があると判断している。一方でコスト面では貴金属 (Pt, Pd 等) を使用するため、材料費は PtCo/C よりも高くなるが、活性、耐久性特性向上による使用量の低減によってトータルのコストはむしろ低減できると考えている。コアシェル化に付随する複雑な製造法に関しても本プロジェクトで開発した簡便で再現性の高い量産化プロセスを実用化プロ (石福金属興業) においてスケールアップし、プロセス単位製造量当たりの工程時間の削減による大幅なコストダウンの見通しができている。また、金属化合物を用いた高耐久コアシェル

触媒では作動温度の向上 (>80°C) につながる可能性があり、本プロジェクトの成果は単なる触媒使用量の低減のみならず、ラジエーターの小型化などFCVコストの低減への波及効果は高いと考えている。

5. 研究発表・特許等

－研究発表・講演、文献等、その他－

<研究発表・講演>

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2015/10	The 15 th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Busan, Korea	Enhanced ORR Activity of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst with Accelerated Durability Test	H. Daimon, 他 11名
2	2015/5	第22回燃料電池シンポジウム、東京	低白金化技術－高活性・高耐久性白金コアシェル触媒の開発	稲葉 稔, 他 9名
3	2015/6	高分子学会燃料電池材料研究会	高活性・高耐久性白金コアシェル触媒の開発 (依頼講演)	稲葉 稔, 大門英夫
5	2015/7	ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV, Glasgow, UK	ORR Activity Enhancement of Pt _{ML} /Pd/C Core-Shell Catalysts by Potential Cycling	M. Inaba, 他 8名
6	2015/8	Microscopy & Microanalysis 2015 Meeting, Portland, USA	Rapid 3D Reconstruction in the EDS Tomography by using Iterative Series Reduction (ISER) Method	Yoshitaka Aoyama, 他 4名
7	2015/8	8 th Asian Conference on Electrochemical Power Sources, Kunming, China	Highly Active Pt Core-Shell Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells (Plenary Lecture)	M. Inaba and H. Daimon
9	2015/8	The 7 th International Fuel Cell Workshop 2015, Kofu, Japan	Enhancement of ORR Activity in Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst with Accelerated Durability Test and Development of H ₂ -O ₂ Treatment for Activation of ORR Performance	H. Daimon, 他 8名
10	2015/9	第47回化学工学会秋季大会, 札幌	高活性・高耐久性白金コアシェル触媒開発	稲葉 稔, 大門英夫
11	2015/9	第116回触媒討論会, 三重	電位サイクルによる Pt/Pd/C コアシェル触媒と PtPd/C 合金触媒の ORR 活性変化	大門英夫, 他 8名
12	2015/10	The 228 th Electrochemical Society Meeting, Phoenix, USA	High Activation Protocol for Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst	H. Daimon, 他 8名
13	2015/10	The 228 th Electrochemical Society Meeting, Phoenix, USA	Large Scale Synthesis of Pd Core/Pt Shell Structured Catalyst and Their Electrochemical Properties	N. Aoki, 他 5名
14	2015/10	The 228 th Electrochemical Society Meeting, Phoenix, USA	Change in ORR Activity of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst with Different Pt Shell Coverage	K. Mizoue, 他 5名
15	2015/10	The 228 th Electrochemical Society Meeting, Phoenix, USA	Enhancement of ORR Activity of PtPd/C Alloy Catalyst with Accelerated Durability Test and Chemical De-Alloying	K. Okuno, 他 5名
16	2015/10	第8回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 静岡	Pt/Pd/C コアシェル触媒の高活性化に向けた電位サイクルプロトコルと熱処理の検討	樋口峻哉, 他 6名
17	2015/10	第8回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 静岡	PtCo/C 合金触媒の耐久性に対する規則化の影響	松井祐貴, 他 3名
18	2015/11	第56回電池討論会, 名古屋	固体高分子形燃料電池用 Pt-Pd/C 合金触媒の高活性化処理法の検討	奥野紘介, 他 5名
19	2015/11	第56回電池討論会, 名古屋	PtCo/C 合金触媒の耐久性に対す	松井祐貴, 他 3名

			る規則化の影響	
20	2015/11	第 56 回電池討論会, 名古屋	Pt/Pd/C コアシェル触媒の高活性化に向けた電位サイクルプロトコルと熱処理の検討	樋口峻哉, 他 6 名
21	2015/12	第 53 回ハリス理化学研究所研究発表会, 京都	高活性・高耐久性白金コアシェル触媒の開発	稲葉 稔, 大門英夫
22	2015/12	関西電気化学研究会, 京都	PtPd/C 合金触媒の酸素還元活性および高活性化に向けた化学処理法の検討	奥野紘介, 他 5 名
23	2015/12	関西電気化学研究会, 京都	高活性化に向けた Pt/Pd/C 触媒の熱処理および電位サイクルの検討	樋口峻哉, 他 5 名
24	2015/12	関西電気化学研究会, 京都	PtCo/C 合金触媒の耐久性に与える規則化の影響	松井祐貴, 他 3 名
25	2016/3	FC EXPO 2016, 東京	PEFC 用高活性・高耐久性 Pt-Pd 系触媒の開発 (依頼講演)	大門英夫, 稲葉稔
26	2016/3	The 18 th Topical Meeting of International Society of the Electrochemistry, Gwangju, Korea	Development of Highly Active Pt Core-Shell Catalyst for PEFCs (Invited Lecture)	H. Daimon, 他 8 名
27	2016/3	The 7 th International Conference on New & Renewable Energy 2016, Daegu, Korea	Development of Highly Active and Durable Pt/Pd/C Catalyst for PEFC (Invited Lecture)	H. Daimon, 他 6 名
28	2016/3	日本化学会 第 96 春季年会, 京都	高活性 Pt コアシェル触媒の開発 (依頼講演)	大門英夫, 稲葉稔
29	2016/3	電気化学会第 83 回大会, 大阪	Pt-Pd 系触媒の高活性化処理法の検討	大門英夫, 他 6 名
30	2016/3	電気化学会第 83 回大会, 大阪	PtPdCo/C 三元系合金触媒の ORR 活性と耐久性	野口優衣, 他 5 名
31	2016/3	電気化学会第 83 回大会, 大阪	SiO ₂ 被覆による Pd コア/Pt シェル触媒の耐久性向上	川崎久志, 他 5 名
32	2016/05	腐食防食学会 第 69 回技術セミナー, 東京	水素社会に向けた水素自動車、水素燃料電池、水素ステーションの現状(依頼講演)	稲葉 稔
33	2016/05	第 23 回燃料電池シンポジウム, 東京	高活性・高耐久性白金コアシェル触媒の開発	稲葉 稔, 他 10 名
34	2016/05	第 23 回燃料電池シンポジウム, 東京	PEFC 用 Pt-Pd 系触媒の高活性化と高耐久化	大門英夫, 他 8 名
35	2016/6	日立ナノ材料研究会, 茨城	PEFC 用 Pt-Pd 系触媒の高活性化と高耐久化(依頼講演)	大門英夫, 他 8 名
36	2016/8	The 67 th Annual Meeting of The International Society of Electrochemistry, The Hague, The Netherlands	Electrochemical and Chemical Activation of Pt/Pd/C Core-Shell Catalyst (Keynote Lecture)	M. Inaba and H. Daimon
37	2016/9	International Symposium on Electrocatalysis, Zushi, Japan	Preparation and Activity Enhancement of Pt-Shell/Pd Core Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells (Plenary Lecture)	M. Inaba and H. Daimon
38	2016/9	2016 International Conference on Green Electrochemical Technology, Taipei, Taiwan	Preparation and Activity Enhancement of Pt-Shell/Pd Core Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells (Keynote Lecture)	M. Inaba and H. Daimon
39	2016/9	第 118 回触媒討論会, 岩手	PEFC 用 Pt-Pd 系触媒の高活性化と高耐久化	大門英夫, 他 8 名
40	2016/9	燃料電池基盤技術研究懇話会, 富士吉田	NEDO 先進低白金化技術開発の取り組み	稲葉 稔
41	2016/10	The 230 th Electrochemical Society Meeting, Honolulu, USA	Development of Highly Active and Durable Pt-Pd System Catalysts for PEFCs	H. Daimon, 他 8 名

42	2016/10	The 230 th Electrochemical Society Meeting, Honolulu, USA	High Activation Protocol and Cu-O ₂ Treatment for Highly Active Pd Core-Pt Shell Catalyst for PEFCs	S. Higuchi, 他 5名
43	2016/10	The 230 th Electrochemical Society Meeting, Honolulu, USA	Effect of Crystallographic Ordering in PtCo/C Alloy Catalyst on Durability	Y. Matsui, 他 3名
44	2016/10	第9回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 静岡	SiO ₂ 被覆による Pd コア/Pt シェル触媒の耐久性向上	川崎久志, 他 8名
45	2016/10	第9回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 静岡	PtPdCo/C 三元系合金触媒の ORR 活性と耐久性	野口優衣, 他 5名
46	2016/11	第57回電池討論会, 千葉	Pd コア/Pt シェル触媒における有機酸を用いた Pt 被覆法の検討	樋口峻哉, 他 5名
47	2016/11	第57回電池討論会, 千葉	SiO ₂ 被覆による Pd コア/Pt シェル触媒の耐久性向上	川崎久志, 他 8名
48	2016/11	第57回電池討論会, 千葉	PEFC 作動環境における Pt-Pd-M 三元系合金触媒の構造および ORR 活性の変化	野口優衣, 他 5名
49	2016/12	コベルコ科研セミナー&展示会, 東京	燃料電池用 Pt-Pd 系触媒の高活性化と高耐久性化(依頼講演)	大門英夫, 稲葉 稔
50	2017/1	最先端電池技術-2017, 東京	燃料電池用 Pt-Pd 系触媒の高活性化と高耐久性化(依頼講演)	大門英夫, 稲葉 稔
51	2017/3	電気化学会第84回大会, 東京	高活性/高耐久性 Pt-Pd 系触媒の開発	大門英夫, 他 6名
52	2017/3	電気化学会第84回大会, 東京	Pt と遷移金属硫化物からなる ORR 用高耐久性触媒の検討	黒石達也, 他 5名
53	2017/5	16 th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, Sapporo	Durability Enhancement of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst with SiO ₂ and Carbon Coatings	Hideo Daimon, 他 8名
54	2017/5	第24回燃料電池シンポジウム, 東京	高活性・高耐久性白金コアシェル触媒の開発	稲葉 稔, 他 9名
55	2017/5	第24回燃料電池シンポジウム, 東京	高活性・高耐久性白金コアシェル触媒の開発	大門英夫, 他 8名
56	2017/8 (予定)	The 9 th Asian Conference on Electrochemical Power Sources, Gyeongju, Korea	Development of Highly Active and Durable Pt-Pd System Catalysts for PEFCs (Invited Lecture)	H. Daimon, 他 7名
57	2017/8 (予定)	The 9 th Asian Conference on Electrochemical Power Sources, Gyeongju, Korea	Durability Improvement of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst by Poly-Dopamine Coating	H. Kawasaki, 他 3名
58	2017/8 (予定)	The 9 th Asian Conference on Electrochemical Power Sources, Gyeongju, Korea	Changes in Structure and ORR Activity of PtPdM Ternary Alloy Catalysts via Potential Cycling Performed at 80°C	Y. Noguchi, 他 5名
59	2017/9 (予定)	第120回触媒討論会, 愛媛	ポリドーパミン保護膜による Pt/Pd/C 触媒の耐久性向上	大門英夫, 他 4名
60	2017/10 (予定)	232 nd The Electrochemical Society Meeting, National Harbor, MD, USA	Improvement in Durability of Pt Shell-Pd Core Structured Catalyst via Poly Dopamine Coating	H. Daimon, 他 6名
61	2017/10 (予定)	第10回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 静岡	ポリドーパミン被覆による Pd コア-Pt シェル触媒の耐久性向上	川崎久志, 他 3名
62	2017/10 (予定)	第10回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 静岡	Pt-Pd-Co 三元系合金触媒の ORR 活性と耐久性に与える触媒粒径の影響	野口優衣, 他 3名
63	2017/11 (予定)	第58回電池討論会, 福岡	ポリドーパミン被覆による Pd コア-Pt シェル触媒の耐久性向上	川崎久志, 他 3名
64	2017/11 (予定)	第58回電池討論会, 福岡	Pt-Pd-Co 三元系合金触媒の ORR 活性と耐久性に与える触媒粒径の影響	野口優衣, 他 3名
65	2015.9.3	ECOSS31 Barcelona, Spain	Oxygen reduction reaction activities and electrochemical stabilities for Pt/Pt _x Ni _{1-x} (111) model	R. Kawamura, M. Asano, N. Todoroki,

			catalyst	T. Wadayama
66	2015年9月16	日本金属学会 2015 年秋期講演大会, 九州大学, 福岡	Pt/Pd(111)表面の酸素還元反応活性と電位サイクル依存性	渡邊裕文, 番土陽平, 轟直人, 和田山智正
67	2015.10.13	228 th ECS Meeting Phoenix, U.S.A.	Effects of Core-Shell Interface Structures on ORR Activities: a Model Catalyst Study of Pt/Pd(111)	N. Todoroki, Y. Bando, H. Watanabe, T. Wadayama
68	2015.10.13	228 th ECS Meeting Phoenix, U.S.A.	Electrochemical Structural Stability of Au-Modified Pt Nanoparticles Prepared by Arc-Plasma Deposition	S. Takahashi, H. Chiba, N. Todoroki, T. Wadayama
69	2015.10.13	228 th ECS Meeting Phoenix, U.S.A.	Oxygen Reduction Reaction Activities for Various-Monolayer-Thick Pt Shells on Pt _x Ni _{100-x} (111)	M. Asano, R. Kawamura, N. Todoroki, T. Wadayama
70	2015.10.13	ALC'15 Matsue, Japan	Oxygen reduction reaction activities for Pt shells on Pt _x Ni _{100-x} (111)	R. Kawamura, M. Asano, N. Todoroki, T. Wadayama
71	2015.11.11	第 56 回電池討論会 ウィンクあいち, 名古屋	Pt/Pt _x Ni _{1-x} (111)系の最表面構造と酸素還元反応活性	轟直人, 川村隆太郎, 浅野真仁, 和田山智正
72	2015.12.18	第 379 回電池技術委員会, 京都	固体高分子形燃料電池カソード用白金基合金触媒の原子レベル構造設計	轟直人
73	2015.12.19	Pacificchem 2015, Honolulu, USA	Oxygen reduction reaction activity and durability of well-defined Pt-M(111) single crystal surfaces	T. Wadayama,
74	2016.3.29	電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 大阪	Pt/Pd(111)モデル触媒の最表面構造と電気化学的安定性	轟直人, 番土陽平, 谷佑樹, 渡邊裕文, 金子聡真, 和田山智正
75	2016.3.29	電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 大阪	N ₂ 雰囲気下でドライプロセス合成した Pt-Co 合金ナノ微粒子の電気化学特性	高橋俊太郎, 高橋直己, 轟直人, 和田山智正
76	2016.3.29	電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 大阪	窒素ビーム照射単結晶基板上に形成した Pt シェルの電極触媒特性	浅野真仁, 川村隆太郎, 轟直人, 和田山智正
77	2016.3.29	電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 大阪	Ir(111)上に構築した Pt シェル表面の酸素還元反応活性	渡邊裕文, 金子聡真, 轟直人, 和田山智正
78	2016.6.7	European Vacuum Conference (EVC-14), Portoroz, Slovenia	Oxygen reduction reaction activities and electrochemical stabilities for Pt/Pt _x Ni _{1-x} (111) model catalyst surface	R. Kawamura, M. Asano, R. Sasakawa, N. Todoroki, T. Wadayama
79	2016.8.22	ISE 67th Annual Meeting, Hague, Netherlands	ORR Activity and Durability for Pt(111) Epitaxial Layers Prepared on Pt _x Ni _{1-x} (111) Single Crystal Alloy Substrates	T. Wadayama, R. Kawamura, M. Asano, R. Sasakawa, N. Todoroki
80	2016.8.22	IVC-20, Busan, Korea	Surface structures and electrocatalytic properties for well-defined Pt/Pd(111) surfaces	N. Todoroki, Y. Bando, Y. Tani, H. Watanabe, T. Wadayama
81	2016.9.21	日本金属学会 2016 年秋期講演大会 大阪大学, 豊中	Pt シェル/Pt ₂₅ Ni ₇₅ (111)合金の ORR 触媒活性と強酸性溶液中最表面構造	笹川廉, 浅野真仁, 川村隆太郎, 轟直人, 和田山 智正
82	2016.9.21	日本金属学会 2016 年秋期講演大会 大阪大学, 豊中	Pt 単原子層被覆 M(111)(M=Pt, Ir, Au)モデルコアシェル単結晶表面合金の電極触媒特性	金子聡真, 渡邊裕文, 近土昂之, 番土陽平, 轟直人, 和田

				山智正
83	2016.10.5	PRiME2016 Hilton Hawaiian Village and the Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability for Pt/TaN _x Model Catalysts Fabricated in Ultra-High-Vacuum	S. Takahashi, N. Takahashi, N. Todoroki, T. Wadayama
84	2016.10.5	PRiME2016 Hilton Hawaiian Village and the Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability for Model Pt Shell Layers on Ir(111) Prepared by Molecular Beam Epitaxy	H. Watanabe, S. Kaneko, N. Todoroki, T. Wadayama
85	2016.10.5	PRiME2016 Hilton Hawaiian Village and the Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA	ORR Properties for Model Pt-Shell Layers Prepared on Nitrogen-Beam Irradiated Pt ₂₅ Ni ₇₅ (111) Substrate	M. Asano, R. Kawamura, N. Todoroki, T. Wadayama
86	2016.10.4	PRiME2016 Hilton Hawaiian Village and the Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA	Surface Structures and Electrochemical Stabilities for Pt/Pd(111) Model Electrocatalysts	N. Todoroki, Y. Bando, Y. Tani, S. Kaneko, H. Watanabe, T. Wadayama
87	2016.10.21	第9回新電極触媒シンポジウム, 東レ総合研修センター, 三島	Pt-Ni(111)合金単結晶表面の電気化学 STM 観察	笹川廉, 浅野真仁, 川村隆太郎, 轟直人, 和田山智正
88	2016.10.21	第9回新電極触媒シンポジウム, 東レ総合研修センター, 三島	Pt/Ir(111)酸素還元活性の電位サイ クル負荷依存性	渡邊裕文, 金子聡真, 細田雅嗣, 轟直人, 和田山智正
89	2016.11.29	第57回電池討論会 幕張メッセ, 幕張	Pt 基合金ナノ微粒子の構造と酸素還 元反応特性における窒化処理の影響	高橋俊太郎, 川口浩 太郎, 轟直人, 和田 山智正
90	2016.11.29	第57回電池討論会 幕張メッセ, 幕張	窒素ビーム照射 Pt ₂₅ Ni ₇₅ (111)上に堆 積した Pt シェル層の酸素還元反応特 性	浅野真仁, 渡邊将, 川村隆太郎, 轟直 人, 和田山智正
91	2016.11.29	第57回電池討論会 幕張メッセ, 幕張	80°C電位サイクル負荷環境における Pt/M(111)モデルコア-シェル計の酸 素還元反応活性	轟直人, 谷佑樹, 渡 邊裕文, 金子聡真, 和田山智正
92	2016.11.29	第57回電池討論会 幕張メッセ, 幕張	Pt/Ir(111), (100)表面の酸素還元反 応活性および耐久性	渡邊裕文, 金子聡 真, 細田雅嗣, 轟 直人, 和田山智正
93	2017.3.25	第84回電気化学会 首都大学東京, 八王子	Pt(111)上に作製した Pt/Co 交互堆積 膜の酸素還元反応活性	金子聡真, 妙智力 也, 高橋俊太郎, 轟 直人, 和田山智正
94	2017.3.25	第84回電気化学会 首都大学東京, 八王子	窒化表面処理 Pt-Ni 合金単結晶基板 上に形成した Pt シェルの構造と酸素 還元反応活性	笹川廉, 浅野真仁, 渡邊将, 川村隆太 郎, 轟直人, 和田山 智正
95	2017.3.25	第84回電気化学会 首都大学東京, 八王子	アークプラズマ合成した Au 修飾 Pt-Co 合金ナノ粒子の酸素還元反 応特性	高橋俊太郎, 川口浩 太郎, 轟直人, 和田 山智正
96	2017.3.25	第84回電気化学会 首都大学東京, 八王子	貴金属単結晶基板上に形成した Pt 単 原子層表面の酸素還元反応活性	轟直人, 渡邊裕文, 金子聡真, 細田雅 嗣, 番土陽平, 和田 山智正
97	2017.6.7	ECHEMS2017 Milano-Marittima, Italy	Oxygen Reduction Reaction Activity for Strain-controlled Pt/Co Multilayered Model Catalyst Surface	S. Kaneko, R. Myochi, S. Takahashi, N. Todoroki, T. Wadayama, T. Tanabe
98	2017.8	68th ISE Annual Meeting,	Oxygen Reduction Reaction Activity for Vacuum-Deposited	N. Todoroki, H. Watanabe,

	(予定)	Rhode Island, Providence, USA	Pt-Monolayers on Metal Single Crystal Substrates	S. Kaneko, M. Hosoda, Y. Bando, S. Takahashi, T. Wadayama
99	2017.9 (予定)	日本金属学会 2017 年秋期講演 大会 北海道大学, 札幌	アークプラズマ堆積した Pt/Co ナノ 構造の酸素還元反応特性	妙智力也, 金子聡 真, 高橋俊太郎, 田 邊匡生, 轟直人, 和 田山智正
100	2017.9 (予定)	日本金属学会 2017 年秋期講演 大会 北海道大学, 札幌	窒素イオンビーム照射 Pt-Ni(111)表 面合金系の酸素還元反応特性	渡邊 将, 浅野真仁, 笹川簾, 轟 直人, 和田山智正
101	2017.9 (予定)	日本金属学会 2017 年秋期講演 大会 北海道大学, 札幌	アークプラズマ蒸着法により合成し た Pt 基合金ナノ粒子の燃料電池電極 触媒特性	轟直人, 高橋俊太 郎, 川口浩太郎, 和 田山智正
102	2017.10 (予定)	第 10 回新電極触媒シンポジウ ム&宿泊セミナー, 東レ総合研 修センター, 三島	超高真空中で作製した薄膜モデル触 媒の酸素還元反応活性	轟直人
103	2017.10 (予定)	ISSS-8 Tsukuba International Congress Center, Tsukuba	In-situ observation of Pt-Ni bimetallic surfaces by electrochemical scanning tunneling microscopy	R. Sasakawa, M. Asano, M. Watanabe, R. Kawamura, S. Takahashi, N. Todoroki, T. Wadayama
104	2017.10 (予定)	ISSS-8 Tsukuba International Congress Center, Tsukuba	Oxygen Reduction Reaction Properties for Platinum/transition-metal Model Catalyst Surfaces Prepared by Alternate Depositions of Pt and M on Pt(111)	S. Kaneko, R. Myochi, D. Kudo, S. Takahashi, N. Todoroki, T. Wadayama, T. Tanabe
105	2017.10 (予定)	ISSS-8 Tsukuba International Congress Center, Tsukuba	Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction of Epitaxial Pt-Monolayers on Metal Single Crystal Substrates	N. Todoroki, H. Watanabe, S. Kaneko, M. Hosoda, Y. Bando, S. Takahashi T. Wadayama
106	2017.10 (予定)	International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, The University of Electro-Communications, Tokyo	EXAFS Analysis of Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction: Pt, PtCo, PtCoN and AuPtCoN	F. E. Feiten, S. Takahashi, O. Sekizawa, Y. Wakisaka, T. Sakata, N. Todoroki, T. Uruga, T. Wadayama, Y. Iwasawa, K. Asakura
107	2017.11 (予定)	AVS64	Oxygen Reduction Reaction Activity for Pt/Co/Pt(111) and Pt/Co-N/Pt(111) Model Catalyst Surfaces Fabricated by Arc-plasma Depositions	S. Kaneko, R. Myochi, S. Takahashi, N. Todoroki, T. Wadayama, T. Tanabe
108	2017.11 (予定)	第 58 回電池討論会 福岡国際会議場, 福岡	カーボン修飾した Pt ₇₅ Ni ₂₅ (111)の表 面形態と酸素還元反応活性	笹川簾, 浅野真仁, 渡邊将, 楠木啓介, 轟直人, 和田山智正
109	2017.11 (予定)	第 58 回電池討論会 福岡国際会議場, 福岡	表面ひずみ制御 Pt/Co/Pt(111)モデル 触媒の酸素還元反応活性	金子聡真, 妙智力 也, 工藤大輔, 高橋 俊太郎, 轟直人, 和 田山智正

110	2017.11 (予定)	第 58 回電池討論会 福岡国際会議場, 福岡	Pt/M 単結晶モデルコアシェル触媒の 酸素還元反応活性に及ぼす界面格子 不整合の影響	轟直人, 渡邊裕文, 金子聡真, 細田雅 嗣, 番土陽平, 高橋 俊太郎, 和田山智正
111	2017/10	232 nd Electrochemical Society Meeting	Cobalt Platinum Bronze As a Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel	Y. Kamitaka, Yu Morimoto
112	2015/9	2015 年電気化学秋季大会 (埼 玉)	表面 X 線回折による ORR 高活性な Pt ₃ Co(331)電極の実構造決定	木原洋平, 中村将 志, 星 永宏
113	2015/9	2015 年電気化学秋季大会 (埼 玉)	Pt 修飾した Ni 単結晶電極上の酸素 還元反応活性および耐久性評価	久米田友明, 中村将 志, 星 永宏
114	2015/9	2015 年電気化学秋季大会 (埼 玉)	Pt 単結晶電極のキンク原子密度制御 による酸素還元反応の高活性化	杉村文也, 中村将 志, 星 永宏
115	2015/9	第 9 回分子科学討論会 (東京)	表面 X 線回折による酸素還元高活性 な Pt 合金単結晶電極の実構造決定: Pt ₃ Co(331)電極	星 永宏, 木原洋平, 中村将志
116	2015/12	The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) (Honolulu, USA)	Surface structures enhancing the activity for the oxygen reduction reacton on well-defined single crystal electrodes (招待講演)	N. Hoshi, M. Makamura
117	2015/12	第 35 回表面科学学術講演会 (つくば)	構造規定された金属表面からナノ微 粒子へ(招待講演)	星 永宏, 中村将志
118	2016/3	2015 年度触媒表面ワークショ ップ「実用触媒と表面化学との 融合」(福岡)	表面電気化学を用いた燃料電池用触 媒の高活性化(招待講演)	星 永宏, 中村将志
119	2016/3	電気化学会第 83 回大会 (吹田)	粒径及び構造規整した Pt ナノ微粒子 の ORR 活性	鈴木勇介, 中村将 志, 星 永宏
120	2016/3	電気化学会第 83 回大会 (吹田)	高速 AFM による立方体型及び八面 体型 PtNi 合金ナノ微粒子の溶解過程 の形状依存性観測	守田一帆, 中村将 志, 星 永宏
121	2016/3	電気化学会第 83 回大会 (吹田)	高速 AFM による立方体型 Pt ₃ Co ナノ 微粒子の溶解過程のリアルタイム観 測	水本庸平, 中村将 志, 星 永宏
122	2016/3	電気化学会第 83 回大会 (吹田)	吸着アミンによる Pt 単結晶電極の ORR 高活性化	齋川慶一郎, 中村将 志, 星 永宏
123	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジウム (東京)	吸着アミンによる Pt 単結晶電極の ORR 高活性化	齋川慶一郎, 中村将 志, 星 永宏
124	2016/5	第 23 回燃料電池シンポジウム (東京)	CoTPP と Au を修飾した Pt 高指数面 の ORR 活性	武田友樹, 星 永宏, 中村将志
125	2016/8	67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (The Hague, The Netherlands)	Surface Enhanced Raman Spectroscopy on Well-Defined Low Index Planes of Pt in Ar and O ₂ Saturated Solutions(Invited)	N. Hoshi, M. Nakamura, F. Sugimura, and K. Ikeda
126	2016/9	第 10 回分子科学討論会 (神戸)	振動分光法を用いた Pt 単結晶電極上 の酸素還元反応阻害種の決定	星 永宏, 杉村文也, 上野貴大, 中村将志
127	2016/10	PRiME 2016 (Honolulu, USA)	Real Surface Structures of the High Index Planes of Pt ₃ Co in Electrochemical Environments	N. Hoshi, Y. Kihara, and M. Nakamura
128	2016/10	PRiME 2016 (Honolulu, USA)	Enhancement of ORR activity and durability of Pt single crystal electrodes modified with alkylamines	K. Saikawa, M. Nakamura, and N. Hoshi
129	2016/10	PRiME 2016 (Honolulu, USA)	The Oxygen Reduction Reaction on Pt(322) and Pt(553) Electrodes Modified with CoTPP and Au	T. Takeda, M. Nakamura, and N. Hoshi
130	2016/11	第 6 回 CSJ 化学フェスタ (東 京)	Pt ₃ Co 単結晶電極上における Pt 酸化 物のナノ微粒子表面増強ラマン分光	重光篤人, 中村将 志, 星 永宏
131	2016/11	第 6 回 CSJ 化学フェスタ (東 京)	高速 AFM による構造規整 PtCo 合金 ナノ微粒子の溶解過程のリアルタイ ム観測	水本庸平, 中村将 志, 星 永宏

132	2016/11	第6回CSJ化学フェスタ(東京)	ナノ微粒子表面増強ラマン分光法によるPt単結晶電極上の酸化物種検出	杉村文也, 中村将志, 星 永宏
133	2016/11	第6回CSJ化学フェスタ(東京)	第四級アンモニウムカチオンの燃料電池反応への影響(ポスター賞受賞)	久米田友明, 中村将志, 星 永宏
134	2017/3	電気化学会第84回大会(東京)	吸着アミンがPt電極のORR活性を向上させる条件の模索: 単結晶面のテラス幅	齋川慶一郎, 中村将志, 星 永宏
135	2017/3	電気化学会第84回大会(東京)	固液界面におけるイオン種の時分割計測(招待講演)	中村将志
136	2017/3	電気化学会第84回大会(東京)	第四級アルキルアンモニウムカチオンの燃料電池反応への影響	久米田友明, 中村将志, 星 永宏
137	2017/3	電気化学会第84回大会(東京)	芳香族骨格有機物を修飾したPt単結晶電極のORR面積比活性(ポスター賞受賞)	武田友樹, 中村将志, 星 永宏
138	2017/5	創立30周年記念 第24回燃料電池シンポジウム(東京)	アルカリ溶液中におけるパラジウム単結晶上での酸素還元反応	伊藤颯馬, 中村将志, 星 永宏
139	2017/5	創立30周年記念 第24回燃料電池シンポジウム(東京)	疎水性カチオンの燃料電池反応への影響	久米田友明, 中村将志, 星 永宏
140	2017/5	創立30周年記念 第24回燃料電池シンポジウム(東京)	酸素還元反応中におけるPt(111)電極の表面構造解析	佐藤仁彦, 中村将志, 星 永宏
141	2017/7	3rd International Conference on Electrochemistry (Berlin, Germany)	Structural effects on the oxygen reduction reaction on single crystal electrodes Pt modified with amines (招待公演)	N. Hoshi, K. Saikawa, and M. Nakamura
142	2017/8	33rd European Conference on Surface Science (Szeged, Hungary)	Effect of cationic species on the oxygen reduction reaction on Pt(111) electrode	T. Kumeda, M. Nakamura, and N. Hoshi
143	2017/9	2017年電気化学秋季大会(長崎)	Pd単結晶電極上でのORR活性に対するアルカリ金属カチオンの効果	伊藤颯馬, 中村将志, 星 永宏
144	2017/9	2017年電気化学秋季大会(長崎)	表面X線回折による酸素還元反応中のPt(111)表面構造解析	佐藤仁彦, 中村将志, 星 永宏
145	2017/9	第11回分子科学討論会(仙台)	X線回折による電極反応中の界面構造	中村将志, 佐藤仁彦, 星 永宏
146	2017/10	The 8th International Symposium on Surface Science (Tsukuba)	Effect of the hydrophobic cations on the fuel-cell reactions on Pt(111)	T. Kumeda, M. Nakamura, and N. Hoshi
147	2017/11	第58回電池討論会(福岡)	Pt単結晶電極上の疎水性カチオンによる酸素還元反応への影響	中村将志, 久米田友明, 星 永宏
148	2016年3月	電気化学会第83回大会	大環状テトラアザヌレン金属錯体の合成と酸素還元活性	朝日将史, 他2名
149	2016年10月	PRiME2016	Oxygen reduction reaction of tetraaza[14]annulene iron complexes	朝日将史, 他2名
150	2017年3月	電気化学会第84回大会	テトラアザヌレン鉄錯体の配位子構造が電気化学的特性に与える影響	朝日将史, 他2名
151	2017年3月	電気化学会84回大会	有機物修飾による白金触媒の酸素還元活性上昇効果	山崎眞一, 他2名

<文献等>

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2016/5	化学工業, 67(5), 38-44	燃料電池用Pdコア/Ptシェル触媒の開発	大門英夫, 稲葉 稔
2	2017/5	Electrochim. Acta, 244, 146-153	Enhancement of ORR Activity with Electrochemical and Chemical Treatments for Pt Shell-Pd Core Structured Catalyst	N. Aoki, 他7名
3	2017/6	水素エネルギーシステム, 42(2), 83-93	高活性・高耐久性Ptシェル-Pdコア触媒による燃料電池の低白金化	大門英夫, 稲葉 稔

4	2017/7	Electrocatalysis, published online. DOI 10.1007/s12678-017-0399-1	Enhancement of Oxygen Reduction Activity of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst on a Potential Cycling Accelerated Durability Test	N. Aoki,他 12 名
5	2015	ECS Transactions, 69, 619-624	Oxygen reduction reaction activities for various-monolayer-thick Pt shells on Pt _x Ni _{100-x} (111),	M. Asano, R. Kawamura, N. Todoroki, T. Wadayama
6	2015	ECS Transactions, 69, 657-661	Electrochemical structural stability of au-modified Pt nanoparticles prepared by arc-plasma deposition	S. Takahashi, H. Chiba, N. Todoroki, T. Wadayama
7	2015	ECS Transactions, 69, 315-320	Effects of core-shell interface structures on ORR activities: A model catalyst study of Pt/Pd(111)	N. Todoroki, Y. Bando, H. Watanabe, T. Wadayama
8	2015	Physical Chemistry Chemical Physics, 17, 18638-18644	Oxygen reduction reaction activity and structural stability of Pt-Au nanoparticles prepared by arc-plasma deposition	S. Takahashi, H. Chiba, T. Kato, S. Endo, T. Hayashi, N. Todoroki, T. Wadayama
9	2015	Journal of The Electrochemical Society, 162, F463-F467	Electrochemical Properties of Pt Epitaxial Layers Formed on Pd(111) in Ultra-High Vacuum	Y. Bando, Y. Takahashi, E. Ueta, N. Todoroki, T. Wadayama
10	2016	ACS Catalysis, 6, 5285-5289	Oxygen Reduction Reaction Activity for Strain-Controlled Pt-Based Model Alloy Catalysts: Surface Strains and Direct Electronic Effects Induced by Alloying Elements	M. Asano, R. Kawamura, R. Sasakawa, N. Todoroki, T. Wadayama
11	2016	Electrochimica Acta, 212, 822-827.	ORR activity and electrochemical stability for well-defined topmost and interface structures of the Pt/Pd(111) bimetallic system	N. Todoroki, Y. Bando, H. Watanabe, Y. Tani, T. Wadayama
12	2016	ECS Transactions, 75 (14), 821-826.	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability for Pt/TaN _x Model Catalysts Fabricated in Ultra-High-Vacuum	S. Takahashi, N. Takahashi, N. Todoroki, T. Tanabe, T. Wadayama
13	2016	ECS Transactions, 75 (14), 809-814.	ORR Properties for Model Pt-Shell Layers Prepared on Nitrogen-Beam Irradiated Pt ₂₅ Ni ₇₅ (111) Substrate	M. Asano, R. Kawamura, N. Todoroki, T. Wadayama
14	2016	ECS Transactions, 75 (14), 741-746.	Surface Structures and Electrochemical Stabilities for Pt/Pd(111) Model Electrocatalysts	N. Todoroki, Y. Bando, Y. Tani, S. Kaneko, H. Watanabe, T. Wadayama
15	2016	ECS Transactions, 75 (14), 815-820.	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability for Model Pt Shell Layers on Ir(111) Prepared by Molecular Beam Epitaxy	H. Watanabe, S. Kaneko, N. Todoroki, T. Wadayama
16	2016	Electrochimica Acta, 222, 1616-1621.	Highly Enhanced Oxygen Reduction Reaction Activity and Electrochemical Stability of Pt/Ir(111) Bimetallic Surfaces	N. Todoroki, H. Watanabe, T. Kondo, S. Kaneko, T. Wadayama
17	2016	ACS Omega, 1, 1247-1252.	Dealloying of Nitrogen-Introduced Pt-Co Alloy Nanoparticles: Preferential Core-Shell Formation with Enhanced	S. Takahashi, N. Takahashi, N. Todoroki,

			Activity for Oxygen Reduction Reaction	T. Wadayama
18	2017	Journal of The Electrochemical Society, 164 (9) F908-F910	Electrochemical Stability of Pt/Pd(111) Model Core-Shell Structure in 80°C Perchloric Acid	N. Todoroki, Y. Bando, Y. Tani, S. Kaneko, H. Watanabe, S. Takahashi, T. Wadayama
19	2017/8	Energy and Environmental Sciences	Platinum bronze as a versatile electrocatalyst	Y. Kamitaka, N. Tagichi (産総研) Yu Morimoto
20	2016/7	Electrochem. Commun., 68 , 15-18	Activity for the oxygen reduction reaction of the single crystal electrode of Ni modified with Pt	T. Kumeda, H. Kimura, N. Hoshi, and M. Nakamura
21	2016/11	Electrochem. Commun., 72 , 5-9	In-situ high-speed AFM of shape-controlled Pt nanoparticles in electrochemical environments: Structural effects on the dissolution mechanism	N. Hoshi, M. Nakamura, C. Yoshida, Y. Yamada, M. Kameyama, and Y. Mizumoto
22	2016	J. Electroanal. Chem., in press. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.11.028	Infrared spectroscopy of adsorbed OH on n(111)-(100) and n(111)-(111) series of Pt electrode	T. Ueno, H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, A. Ohma, N. Hoshi, and M. Nakamura
23	2017/1	Electrocatalysis, 8 , 46-50	The oxygen reduction reaction on kinked-stepped surfaces of Pt	F. Sugimura, M. Nakamura, and N. Hoshi
24	2017/5	ACS Omega, 2 , 1858-1863	Interfacial Structure of PtNi Surface Alloy on Pt(111) Electrode for Oxygen Reduction Reaction	T. Kumeda, N. Otsuka, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, and M. Nakamura
25	2017	Electrochemistry, accepted for publication.	Structural Effects on Methanol Oxidation on Single Crystal Electrodes of Palladium	N. Hoshi, M. Nakamura, and H. Haneishi
26	2017	Phys. Chem. Chem. Phys., accepted for publication.	In-situ observation of Pt oxides on the low index planes of Pt with surface enhanced Raman spectroscopy	F. Sugimura, N. Sakai, T. Nakamura, M. Nakamura, K. Ikeda, T. Sakai, and N. Hoshi

<その他>

No.	年月	発表先	題目	発表者
1 (受賞)	2015/12	関西電気化学研究会ポスター賞、(公社)電気化学会関西支部	PtPd/C 合金触媒の酸素還元活性および高活性化に向けた化学処理法の検討	奥野紘介, 他 5 名
2 (受賞)	2016/10	第 9 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナーポスター賞、触媒学会燃料電池関連触媒研究会	PtPdCo/C 三元系合金触媒の ORR 活性と耐久性	野口優衣, 他 5 名
3 (受賞)	2017/3/26	電気化学会第 83 回大会 ポスター賞、電気化学会燃料電池研究会	PtPdCo/C 三元系合金触媒の ORR 活性と耐久性	野口優衣, 他 5 名
4 (受賞)	2015/10/13	228 th Electrochemical Society meeting, Poster Third Place	Electrochemical Structural Stability of Au-Modified Pt Nanoparticles Prepared by Arc-Plasma Deposition	S. Takahashi

5 (受賞)	2016/3/29	電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 大阪 ポスター賞	窒素ビーム照射単結晶基板上に形成した Pt シェルの電極触媒特性	浅野真仁, 川村隆太郎, 轟直人, 和田山智正
6 (受賞)	2016/3/29	電気化学会第 83 回大会, 大阪大学, 大阪 ポスター賞	Ir(111)上に構築した Pt シェル表面の酸素還元反応活性	渡邊裕文, 金子聡真, 轟直人, 和田山智正
7 (受賞)	2016/10/21	第 9 回新電極触媒シンポジウム, 東レ総合研修センター, 三島 優秀ポスター賞	Pt/Ir(111)酸素還元活性の電位サイクル負荷依存性	渡邊裕文, 金子聡真, 細田雅嗣, 轟直人, 和田山智正
8 (受賞)	2017/3/25	第 84 回電気化学会, 首都大学東京, 八王子 ポスター賞	Pt(111)上に作製した Pt/Co 交互堆積膜の酸素還元反応活性	金子聡真, 妙智力也, 高橋俊太郎, 轟直人, 和田山智正
9 (受賞)	2016/12/8	第 6 回 CSJ 化学フェスタ 優秀ポスター賞	第 4 級アンモニウムカチオンの燃料電池反応への影響	久米田友明
10 (受賞)		第 84 回電気化学会, 首都大学東京, 八王子 ポスター賞	芳香族骨格有機物を修飾した Pt 単結晶の ORR 面積比活性	武田知己, 中村将志, 星永宏
11 (地域)	2015/6	電気化学会関西支部 奈良地区講演会, 郡山	燃料電池が切り開く水素エネルギー社会 (依頼講演)	稲葉 稔
12 (地域)	2015/8	テクノシンポジウムなら 2016, 奈良	燃料電池が切り開く水素エネルギー社会 (依頼講演)	稲葉 稔
13 (地域)	2015/9/5	千葉市科学館, 千葉	大人が楽しむ科学教室 [化学の力]シリーズ④ (千葉) 「燃料電池の活性は原子の並び方でどう変わるか?」 (依頼講演)	星 永宏
14 (地域)	2015.11.20	みやぎ水素エネルギーシンポジウム, 仙台	「水素社会の実現に向けた要素技術-東北大学における取り組み例-」 (依頼講演)	和田山智正
15 (地域)	2015.12.9	産学官連携フェア 2015 みやぎ, 仙台	「水素社会の実現に向けた表面科学的触媒構造設計」 (依頼講演)	和田山智正, 轟直人
16 (地域)	2017.7.28	宮城県民大学, 仙台	水素社会の実現に向けた要素技術としての触媒開発-燃料電池自動車为例として- (依頼講演)	和田山智正

—特許等—

No.	出願日	出願番号	発明の名称	委託会社名
1	2015/08/04	特願 2015-154501 号	白金触媒の製造方法及びそれを用いた燃料電池	学校法人同志社, 石福金属興業
2	2015/10/06	特願 2015-198803 号	白金触媒の製造方法及びそれを用いた燃料電池	学校法人同志社, 石福金属興業
3	2016/3/8	PCT/JP2016/057170	白金触媒、その製造方法及び当該白金触媒を用いた燃料電池	学校法人同志社, 石福金属興業
4	2016/3/18	特願 2016-054844 号	白金触媒、その製造方法及び当該白金触媒を用いた燃料電池	学校法人同志社, 石福金属興業
5	2016/12/13	特願 2016-241603 号	燃料電池アノード用触媒	豊田中央研究所
6	2017/02/07	特願 2017-020392 号	電解用アノード	豊田中央研究所
7	2017/02/07	特願 2017-020393 号	燃料電池カソード用触媒	豊田中央研究所
8	2017/4/24	特願 2017-085740 号	固体燃料電池	千葉大学
9	2016/11/24	特願 2016-227926 号	電気化学的酸素還元用触媒	産業技術総合研究所
10	2017/3/23	特願 2017-058007 号	電気化学的酸素還元用触媒	産業技術総合研究所

①一(二)「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／セルスタックに関わる材料コンセプト創出 (高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出)」

●委託：山梨大学、岩手大学、信州大学、東北大学、田中貴金属工業(株) (株)カネカ パナソニック(株)、(株)日産アーク

●成果刊行 (実施期間：平成27年度～平成31年度(予定))

・高活性と耐久性を両立する安定化Ptスズ合金(M=Fe, Co, Ni)/C触媒を合成し、M=Coでは殆ど脱合金しないこと、電解質分解物H₂SO₄に対して殆ど活性低下しないことを見出した。
 ・Ptスズ合金-PtCo単結晶電極の酸素還元活性が(110) << (111)の序列で、(111)面 27 at% Coで最高27倍の活性に達すること、合金内部数層のCo分布の重要性を初めて明確にした。
 ・幅広い温度、湿度条件下で優れたプロトン導電性、気体バリア性、機械強度を示し、**化学的に極めて安定な炭化水素系電解質膜の新規構造コンセプト**を見出した。
 ・安定化Ptスズ合金-PtM/C触媒が90℃でも脱合金せず、従来の市販触媒の約2倍の水素酸化(HOR)活性、高いCO耐性、空気に對しても高酸化耐性を示すことを初めて見出した。

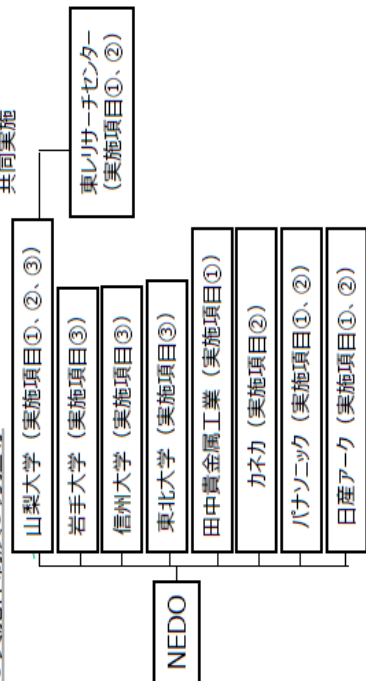
●背景/研究内容:目的

2019年度(平成31年度)末において、出力密度×耐久時間／(単位出力あたりの貴金属使用量)として現行の10倍以上を実現するための要素技術を確認することを目的とする。
 本プロジェクトにおいては、関連学理、先端機器を駆使して、電極触媒、電解質(膜/バインダー)用、及びそれらの機能を極限まで発揮させる触媒層の評価・解析を通してその有用性を検証し、高性能・高耐久材料としての新しいコンセプトを提案して、産業界による実用化につなげる。

●研究目標

実施項目	目標
①カソード触媒材料の新規コンセプト創出	(出力密度×耐久時間)／(貴金属使用量)が現状カソード触媒層の10倍以上を実現するためのコンセプトを確立し、MEAにより実証する。
②電解質材料の新規コンセプト創出	広作動レンジ(温度、湿度、電流密度等)で高いプロトン伝導性、電極性能および耐久性を実現させる新型電解質のコンセプトを提案する。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性が物性に及ぼす効果を明確にする。
③不純物高耐久性次世代アノード触媒のコンセプト創出	MEAでの検証を経て、低白金で高ロバスト化・高耐久化を可能にするアノード触媒の設計指針を確立するとともに、触媒メーカーでの簡便な量合成につながるコンセプトを創出する。

●実施体制及び分担等



●これまでの実施内容／研究成果

①カソード触媒材料の新規コンセプト創出
 (1)カーボン担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出
 ・高活性と耐久性を両立する安定化Ptスズ合金(M=Fe, Co, Ni)合金/C触媒を合成し、M=Niで標準触媒の3.3倍の初期質量活性を達成。M=Coは殆ど脱合金せず**耐久性が最も高い(110) << (111)の序列**であり、(111)面 27 at% Coで最高27倍の活性に達すること、Ptスズ合金-PtCo単結晶電極の酸素還元活性が(110) << (111)の序列であり、(111)面 27 at% Coで最高27倍の活性に達すること、Ptスズ合金層直下の層は98at% Coであり**合金表面層組成制御が高活性化の重要指針**となることを初めて明らかにした。
 (2)セラミック担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出
 ・高耐久性連続状セラミック担体系Pt-Ta-SnO₂にPt₃Coを高分散し、X=3で標準触媒の2.5倍の初期質量活性を達成した。
 (3)触媒調整プロセスの単位的操作コンセプト
 ・安定化Ptスズ合金触媒を15g/バッチで合成可能となった。MEAインク耐酸性試験でのCo溶解を大幅に抑制することができた。
 (4)電解質材料の新規コンセプト創出
 (1)炭化水素系電解質膜の高耐久化を旨とした分子構造設計
 化学安定性に極めて優れた炭化水素系電解質(SPP-QP)膜の開発に成功した。
 (2)炭化水素系電解質膜の高性能化を旨とした高次構造/モルフォロジー制御分子構造とモルフォロジーの関係を解析し、高性能な炭化水素系電解質の構造を明らかにした。
 (3)不純物高耐久性次世代アノード触媒のコンセプト創出
 (1)不純物高耐久性と酸化耐性を有するPt合金触媒の開発と作用・劣化機構の解明
 ・安定化Ptスズ合金-PtFe/C触媒やRu@Pt-1.5MLL/アノード触媒が市販Pt₃Ru₃/Cの倍以上のHOR質量活性、高いCO及びNH₃耐性、高い酸化耐性を示すことを初めて見出した。**燃料電池自動車用の低白金アノードにも応用可能な新しいコンセプト**である。
 ・その場合赤外分光、X線吸収分光、DFT計算により、上記触媒の電子状態変化によるCO耐性向上機構を初めて明らかにした。

●今後の課題

・カソード触媒については、高活性・高耐久触媒の設計指針を確立し、量合成プロセスを確立する。
 ・電解質材料については、高導電性、高機械強度を併せ持つ分子構造およびモルフォロジーのコンセプトを確立する。
 ・アノード触媒については、作用機構解析をさらに進めて高ロバスト化・高耐久化のコンセプトを確立する。

●実用化・事業化の見通し

・開発中のカソード触媒は、田中貴金属工業の生産体制が堅い次第、自動車会社に試作品供給する。
 ・新規構造の**炭化水素系電解質膜(SPP, SPP-QP)を本年度より自動車会社に電解質材料を提供し、評価を実施する。**
 ・アノード触媒は定置用燃料電池のみならず、FCV用水系中の不純物に対する現在の厳しい基準が緩和できるため、FCVの普及への貢献が期待できる。

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
カソード触媒材料の新規コンセプト創出	安定化Ptスズ合金-PtM合金/C触媒による高活性・高耐久を両立、合金触媒高分散による連続状セラミック担体系の高活性化および低白金量触媒層のコンセプトを明確にした。	○
電解質材料の新規コンセプト創出	幅広い温度、湿度条件下で優れたプロトン導電性、気体バリア性を示し、化学的に安定な炭化水素系電解質膜のコンセプトを見出した。	○
不純物高耐久性次世代アノード触媒のコンセプト創出	安定化Ptスズ合金-PtFe/C並びにRu@Pt-1.5MLL/アノード触媒が、市販Pt ₃ Ru ₃ /Cの2倍以上のHOR質量活性、高いCO耐性と高い酸化耐性を示すことを見出した。	○

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
21	40	147	8

課題番号：①- (二)

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／
普及拡大化基盤技術開発／
セルスタックに関わる材料コンセプト創出（高出力・高耐久・高効率燃料
電池材料のコンセプト創出）」

1. 研究開発概要

自動車用燃料電池として2025年度（平成37年度）以降の大量普及期の実用化を見据え、2019年度（平成31年度）末において、出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの貴金属使用量）として現行の10倍以上を実現するための要素技術を確立することを目的とする。

このうち、本プロジェクト「セルスタックに関わる材料コンセプト創出（高出力・高耐久・高性能燃料電池材料のコンセプト創出）」においては、関連学理、先端機器を駆使して、電極触媒、電解質（膜／バインダー用）、及びそれらの機能を極限まで発揮させる触媒層の評価・解析を通してその有用性を検証し、高性能・高耐久材料としての新しいコンセプトを提案して、産業界による実用化につなげる。

本プロジェクトにおいては、以下の3テーマを実施する。

- ①カソード触媒材料の新規コンセプト創出
- ②電解質材料の新規コンセプト創出
- ③不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出

2. 研究開発目標

①カソード触媒材料の新規コンセプト創出

i) 中間目標（平成29年度末）

（出力密度×耐久時間）／（貴金属使用量）が現状カソード触媒層の10倍以上を実現するための方向性を明らかにする。

ii) 最終目標（平成31年度末）

（出力密度×耐久時間）／（貴金属使用量）が現状カソード触媒層の10倍以上を実現するためのコンセプトを確立し、MEAにより実証する。

②電解質材料の新規コンセプト創出

i) 中間目標（平成29年度末）

広作動レンジ（温度、湿度、電流密度等）で高いプロトン伝導性、電極性能および耐久性を実現させる新型電解質の方向性を示す。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性に及ぼす効果を検討する。

ii) 最終目標（平成31年度末）

広作動レンジ（温度、湿度、電流密度等）で高いプロトン伝導性、電極性能および耐久性を実現させる新型電解質のコンセプトを提案する。電解質の化学組成、長・短周期構造などの因子が物性に及ぼす効果を明確にする。

③不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出

i) 中間目標（平成29年度末）

アノード触媒の酸化劣化に対する影響・現象解明を行うとともに低白金での各種不純物による被毒／劣化

現象解明を行い、低白金で高ロバスト化・高耐久化の指針を得る。

ii) 最終目標 (平成31年度末)

MEA での検証を経て、低白金で高ロバスト化・高耐久化を可能にするアノード触媒の設計指針を確立するとともに、触媒メーカーでの簡便な量合成につながるコンセプトを創出する。

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

(1) カソード触媒材料の新規コンセプト創出

①カーボン担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出

a. Pt スキン-PtCo 単結晶電極の酸素還元反

応(ORR)活性が(100) < (110) << (111)の序列であり、(111)面 27 atom% Co で最高 27 倍の活性に達すること (図 1-1-1)、Pt スキン層直下の層は 98 atom% Co で、合金表面層組成制御が高活性化の重要指針となることを明らかにできた。

安定化 Pt スキン Pt_{xAL} -PtM(M=Fe, Co, Ni)/C 触媒を合成し、M=Ni で市販 Pt/C 標準触媒の 3.3 倍の初期質量活性を達成し、M=Co で耐久性が最も高いことを見出した (図 1-1-2)。日産アークで合金粒子内の構造を原子スケールで明確にできた。

【達成度】 高活性と耐久性を両立する方向性を示した。目標達成。

b. 負荷変動耐久性に対する Pt 粒子サイズ効果を明らかにした。粒径を均一(標準偏差 $\leq 10\%$)に制御すれば、Ostwald 熟成が抑制されるため、小粒径触媒ほど高い活性を維持でき (図 1-1-3)、高活性と耐久性 (サイクルライフを約 4 倍向上) を両立させる重要コンセプトを見出した。また、規則的凹凸構造を有するモデル炭素担体により Pt ナノ粒子の移動凝集が著しく抑制されることを見出した。

【達成度】 触媒粒子の劣化支配因子を明らかにし、カーボン担体構造の方向性を示した。目標達成。Pt 凝集抑制に効果的な表面幾何学構造の最適化と表面官能基等の機能解明により、さらに高いレベルに到達見込み。

②セラミック担体系カソード触媒の高性能・高耐久化コンセプトの創出

a. 表面組成・微細構造を制御して、高導電性と耐酸性を両立した連珠状セラミック担体の合成に成功し、Pt-Co 合金ナノ粒子を高分散した $Pt_{100-x}Co_x/Ta-SnO_2$ 触媒の合成に初めて成功した。X=25 atom% で標準

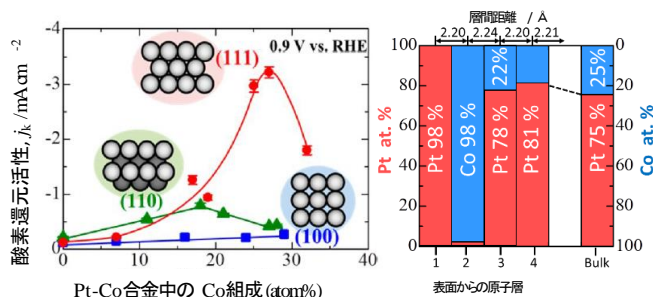


図 1-1-1. $Pt_{100-x}Co_x$ 単結晶電極の ORR 活性の組成依存性と $Pt_{75}Co_{25}$ (111)電極内部の組成解析。

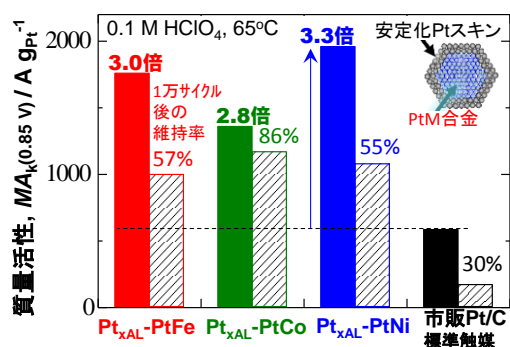


図 1-1-2. Pt_{xAL} -PtM/C 触媒の初期 ORR 活性と負荷変動模擬電位変動 1 万回後の維持率。

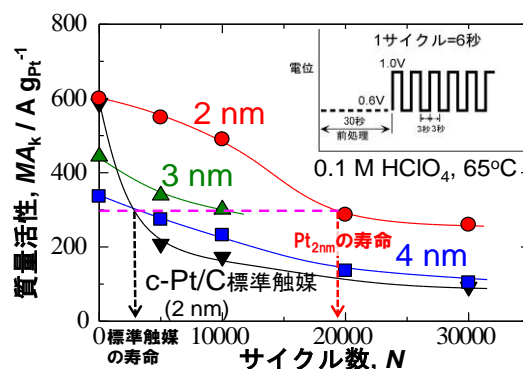


図 1-1-3. 粒径を均一に制御した Pt/C 触媒(2, 3, 4 nm)と標準触媒の負荷変動耐久性。

触媒の 2.5 倍の初期質量活性を達成した (図 1-2-1)。これら触媒の Sn やドーパント、触媒金属の電子状態を HAXPES により測定し、現在解析中である。

【達成度】 高電位安定性連珠状セラミック担体に合金触媒を担持して質量活性を向上させる方向性を初めて示した。目標達成。

b. 電解質バインダー/触媒/セラミック担体の強い相互作用及び劣化因子を低加速 TEM、NMR 等で明らかにした。そのような相互作用によって Pt/SnO₂ 系触媒に電解質バインダーが薄く均一に被覆でき

るため、MEA 触媒層での触媒有効性を市販高電位安定性 Pt/GCB 触媒層の 2 倍、負荷変動耐久性を 10 倍向上させることに成功した。

【達成度】 触媒有効性と耐久性を向上させるための方向性を初めて示した。目標達成。

③機能を極限まで発揮させる触媒層による新規コンセプトの検証

a. エレクトロスプレー (ES) 法で、バインダーを均一被覆した Pt/GCB、Pt/Ta-SnO₂ の低 Pt 担持触媒層調製に成功し、

従来のスプレー (PSS) 法で作製した市販 Pt/GCB 触媒層より高い初期性能と優れた負荷変動耐久性を初めて実証した (図 1-3-1)。また、高酸素透過とイオン交換容量を向上させたバインダーを用いた触媒層にて低~中加湿条件(50-80%RH)の質量活性(0.85V)を従来の最大 1.8 倍向上できた。触媒層内部に高分子電解質バインダーが均一に分布することを AFM-IR にて in situ 観察することにも成功した (東レリサーチにて実施)。さらに、日産アークで JARI セルを用いた in-situ XAFS 測定により、Nafion および SPK-bl-1 バインダーと触媒/担体間の相互作用を解析している。

【達成度】 低 Pt 担持触媒層の性能向上に関する新規コンセプトを確立できた。目標達成。今年度中に EXAFS データ解析を行い、カソード触媒層における高性能・高耐久化コンセプトを創出予定。

b. 空気起動に替わる水素透過起動停止法において、Pt や電解質バインダの不均一な分布により局部電池が形成してカーボンが酸化される劣化機構を解明し、劣化抑制法を提案した。

【達成度】 水素起動での触媒劣化機構を解明し、抑制法を提案できた。今年度中にナノカプセル触媒等やバインダー均一被覆による劣化抑制効果を明確にし、高いレベルまで到達可能。

c. 山梨大学合成のセラミック担体触媒を用いた実用検証セルをパナソニックが調製し、空気-水素導入時の可逆的抵抗変化 (ARSM) を利用した新しい耐久性向上機構を提案できた。アノードへの H₂ 供給時は通常作動、起動停止時の空気導入で担体の抵

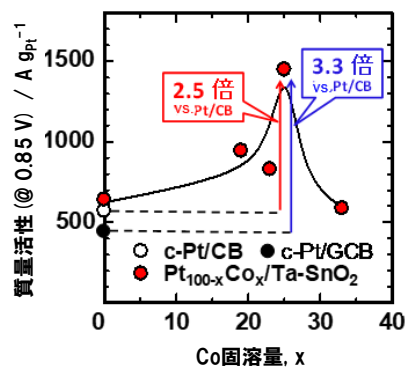


図 1-2-1. Pt-Co/Ta-SnO₂ 触媒の質量活性 (25°C, 0.1 M HClO₄) .

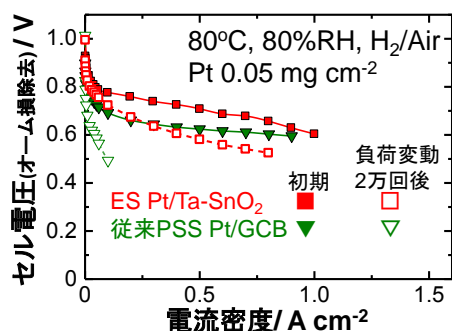


図 1-3-1. ES 法 Pt/Ta-SnO₂ 触媒層 (低 Pt 担持) の初期特性と耐久性の向上.

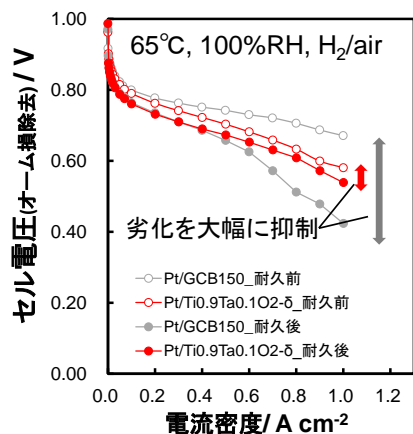


図 1-3-2. Pt/TiO_{0.9}Ta_{0.1}O_{2-δ} アノード触媒層/実用検証セルの空気起動耐久性向上.アノード Pt 担持量=0.1 mg cm⁻².

抗増大が増大して逆電流機構をブロックするため、耐久性が向上することを初めて実証できた (図 1-3-2)。

【達成度】 Pt 系触媒とセラミック担体間の相互作用による起動停止に対する新しい劣化抑制法を実証できた。今後は負荷変動に対する耐久性を実用 MEA で検証することにより目標達成が可能。

④触媒調製プロセスの単位操作コンセプト

a. 山梨大学と TKK が密接に連携し、安定化 Pt スキン触媒を 15 g バッチで合成可能になった (図 1-4-1)。また、量合成した各種触媒の活性を RDE 及び MEA 試験により明らかにし、ナノカプセル法で合成した n-PtCo/C (安定化 Pt スキン被覆前段階の触媒) 中の Co 溶解を大幅に抑制する改良プロセスを確立できた。この開発触

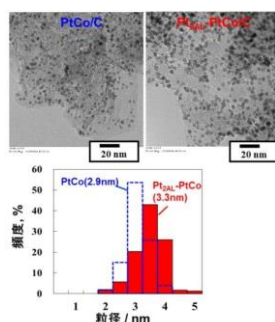


図 1-4-1. 量合成した安定化 Pt スキン-PtCo/C 触媒の TEM 写真と粒径分布,

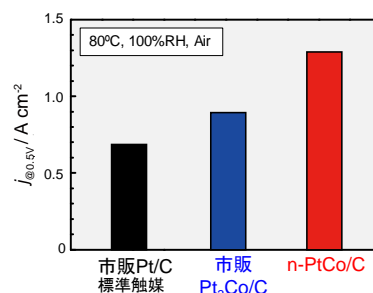


図 1-4-2. 各種触媒を用いた低 Pt 担持率カソード(0.05 mg cm⁻²)MEA の性能比較.

媒を用いた低 Pt 担持量カソード触媒層セルの空气中、0.5 V、80°Cにおける $j_{0.5V}$ (図 1-3-2) は市販 Pt₃Co/C 触媒層の 1.4 倍、市販 Pt/C 標準触媒層の 1.9 倍を達成でき、触媒調製改良プロセスの妥当性が確認できた。

【達成度】 MEA における高活性を実現させるための触媒の課題を抽出し、触媒合成の再現性向上の方向性を示した。目標達成。今年度中に作製した触媒の物性値及び MEA 評価での再現性を確認することによりさらに高いレベルに到達可能。

(2) 電解質材料の新規コンセプト創出

①炭化水素系電解質膜の高耐久化を目指した分子構造設計

炭化水素系電解質における親水部と疎水部の構造効果を検討した結果、高分子主鎖中にエーテルなどのヘテロ結合を含まない構造 (SPP-QP, 図 2-1-1) が、OH ラジカルによる求電子攻撃をほぼ完全に抑制できることを見いだした。この SPP-QP 膜は本プロジェクトで開発した SPP 膜(疎水部にヘテロ結合を含む)と同等以上の機械的安定性、ガスバリア性を示すことも明らかにした。SPP-QP 膜はフェントン試験後も柔軟性と透明性を維持し、重量、分子量、IEC、プロトン導電率、機械強度がほとんど変化せず、これまでの非フッ素系電解質膜の常識を覆す極めて高い酸化安定性を達成した (図 2-1-2)。

【達成度】 新型炭化水素系電解質膜の分解挙動や劣化因子を明らかにし、耐久性向上のための分子構造指針を示したので、目標達成。

②炭化水素系電解質膜の高性能化を目指した高次構造/モルフォロジー制御

高次構造とモルフォロジーの制御を目的とした新規電解質膜の設計と合成を行った (図 2-2-1)。高分子主鎖にパーフルオロアルキル基を部分的に導入したスルホン酸化パーフルオロアリーレン (SPAF) を開発した。SPAF はランダム共重合体にもかかわらず、親水部と疎水部にに基づく明確な相分離構造が認められた。各ドメインは 2~3 nm 程度の径を持つ球状であり、フッ素系電解質膜と同様なモルフォロジーであった。芳香族スルホン酸基にパーフルオロアルキル基を組み合わせることによって微細で明確な相分離構造を達成した。

【達成度】 炭化水素系高分子電解質膜の物性規制因子を明らかにした。高性能化のための高次構造/モルフォロジー制御の方向性を示すことができたため、目標達成。

③炭化水素系電解質膜の水分子制御と高温無加湿対応

炭化水素系電解質膜中における水分子の存在状態と挙動を明らかにし水分制御の指針を得ることを目的として、J-PARC BL-16において中性子準弾性散乱実験を行った。異なった湿度における散乱関数を解析したところ、10% RH におけるプロトンの拡散係数は Nafion のほうが SPP よりも大きかったが、80% RH では SPP のほうが大きな値を示した (図 2-3-1)。両膜においてプロトンのホッピング平均拡散長は同程度であるが、プロトンの平均滞在時間は SPP のほうが大きく、SPP 内部では細かく速い

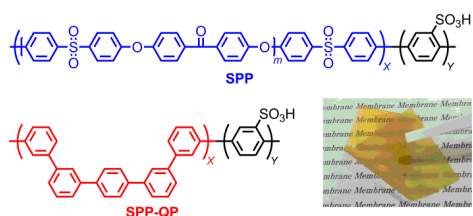


図 2-1-1. 新型炭化水素系電解質膜の分子構造および SPP-QP 膜の写真。

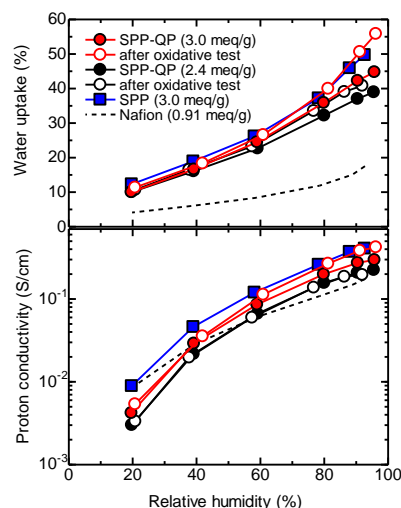


図 2-1-2. 80°Cにおける電解質膜の含水率と導電率の湿度依存性。

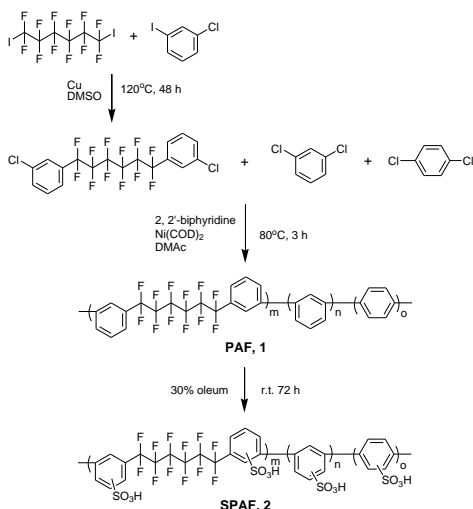


図 2-2-1 部分フッ素化芳香族電解質 SPAF の合成方法。

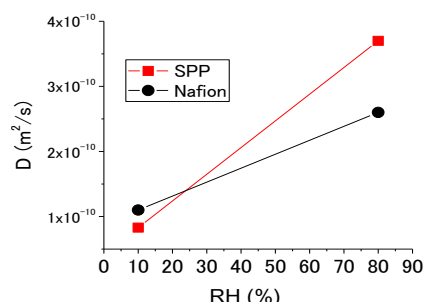


図 2-3-1. 20°Cにおける SPP 膜と Nafion のプロトン拡散係数の湿度依存性。

プロトンの拡散が起こっていることが分かった。

【達成度】 新型炭化水素系電解質膜における膜中の水分子とプロトンの挙動を解析し、フッ素系電解質膜に比べて高いプロトン拡散係数を示すこととその原因を明らかにすることができたので、目標達成。

④炭化水素系電解質膜の超薄膜化と機械強度改善、気体透過抑制

機械強度を更に向上させることを目的に親水部構造の検討を行ったところ、①で上述したヘテロ結合を含まない親水部（スルフォレニン）構造が有効であることを見出した。80℃における動的粘弾性（DMA）測定においてSPK-bl-1膜は、60% RH 付近にガラス転移と考えられるピークが確認された。他方、SPP-bl-1膜は、ほとんど湿度に依存しない優れた機械特性を示した。加湿条件下におけるSPP-bl-1膜の高い機械的安定性は、80℃、60% RHにおける引張試験からも確認された。SPP-bl-1膜のヤング率は約1GPa、SPK-bl-1膜は約0.5 GPaであり、加湿条件下における機械強度は、親水部構造に大きく依存することを明らかにした。

機械的安定性を改善し超薄膜化を達成する他の試みとして、電解質膜への架橋構造導入を検討した。HiPer-FC プロジェクトで開発したSPK-bl-1をベース構造と

して疎水部オリゴマーに架橋性基を導入し、加熱や光照射などの外部刺激により架橋結合を形成する方法（図2-4-2）を検討した。架橋によりイオン交換当量（IEC）は若干低下したが、膨潤度が著しく低下した。膨潤度は平面方向、膜厚方向いずれも低下しており、架橋の効果が等方的に発現していることを見出した。また、架橋してもガス透過性はほとんど変化しなかった。

【達成度】 従来の炭化水素系電解質膜に比べて、薄膜化しても優れた機械強度を示すための設計指針を提案することができたので、目標達成。

⑤炭化水素系電解質材料の合成プロセス、量合成と製膜方法の検討

SPP-bl-1膜のスケールアップ合成および製膜の検討を行った。表2-5-1に示すように、電解質樹脂を定量的かつ再現性よく得ることができた。枚葉サンプルの製膜や膜厚制御方法も確立でき、プロトン導電率、機械強度、ガス透過性など各種物性が安定した電解質膜を再現性よく得ることに成功した。さらに、重合触媒の検討を行った結果、高価なNi(cod)₂を使用することなく汎用性の2価のニッケル化合物（NiBr₂）を用いても、適切な配位子や添加剤と組み合わせることにより、同等の分子量やIECを有する重合体を得る条件を見出した（表2-5-1）。

【達成度】 新規構造の電解質材料を数10gスケールで再現性高く合成できた。また、安価触媒を用いる合成法についての指針を得ることができたので、目標達成。

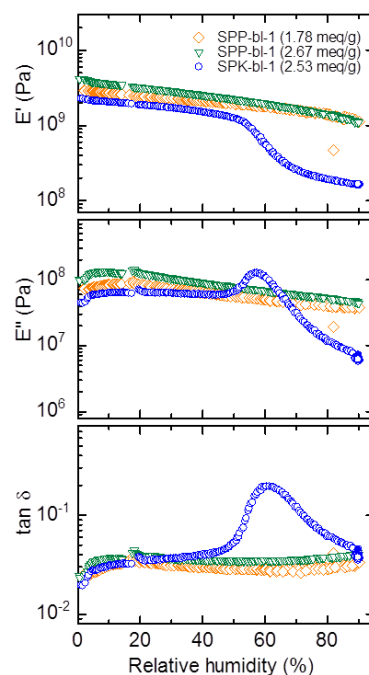


図2-4-1. 80℃における炭化水素系電解質膜の動的粘弾性の湿度依存性。

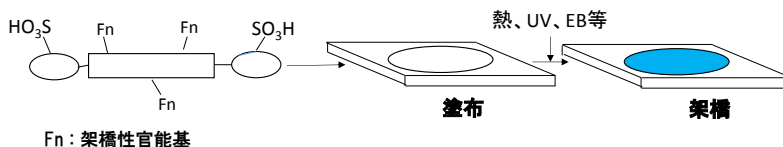


図2-4-2. 架橋膜作製方法の概念図。

表2-5-1. SPP-bl-1合成における重合触媒の検討

重合触媒	M_n	M_w	IEC (meq./g)
Ni(cod) ₂	~70,000	~160,000	2.5~3.0
NiBr ₂ /Zn	~55,000	~180,000	2.2~2.5

⑥触媒層用炭化水素系電解質の高性能化を目指した分子構造設計

上述の SPAF を電解質膜として用いた際に触媒層界面における物質移動に及ぼす効果を検討した。図 2-6-1 に SPAF 膜を用いた MEA の 80°C における発電特性を SPP 膜および Nafion 膜を用いた結果と比較して示す。100%RH ではいずれの膜を用いた場合も低いオーム抵抗を示しており、高プロトン導電率を反映した結果が得られた。オーム抵抗を除いたセル電圧でカソード分極特性を比較すると、電極触媒やバインダーは同じであるにもかかわらず、その性能は SPAF が最も高いことが明らかとなった。この効果は 30%RH においてより顕著に認められ、SPAF 膜セルのオーム抵抗は SPP や Nafion セルに比べて 2 倍程度大きい。優れたカソード特性が得られた。幅広い湿度条件において SPAF 膜を用いた際のカソード触媒の高い活性が認められ、電解質膜のモルフォロジーを制御する分子設計指針を触媒層界面の物質移動改善に応用することができた。

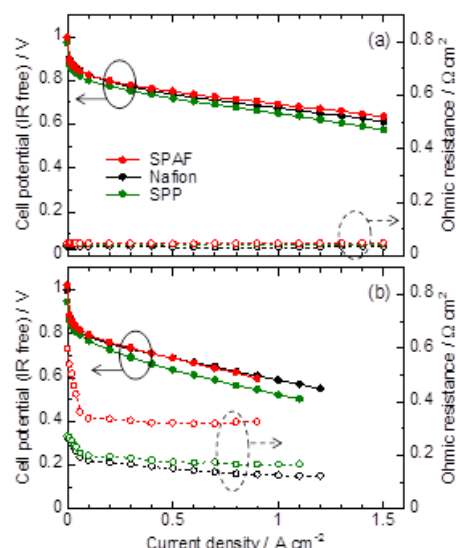


図 2-6-1. SPAF, SPP, Nafion 膜を用いたセルの発電特性 (80°C), (a) 100% RH, (b) 30%RH.

【達成度】 高分子電解質の触媒相界面および溶液中での構造や挙動を明らかにして、触媒層の高活性化のための指針を得ることができたので、目標達成。

⑦触媒層用炭化水素系電解質の高耐久化を目指した分子構造設計

触媒層における電解質の分散性を評価する手法を確立するために、¹⁹F NMR による拡散係数と緩和時間 T₂ 測定を実施した (図 2-7-1)。緩和時間 T₂ では運動性が異なる 2 成分が観測され、運動性の高い成分と低い成分が混在していることが示唆された。前者は凝集あるいは触媒担持カーボンに吸着した電解質、後者は高分散した電解質に相当する可能性があることを明らかにした。

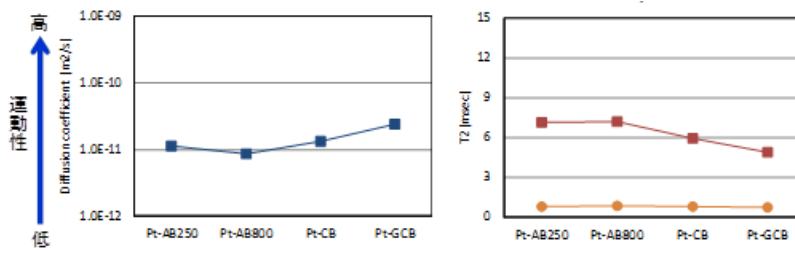


図 2-7-1. ¹⁹F NMR による触媒インク中のフッ素系電解質の拡散係数 (左図) および緩和時間 T₂ (右図)。

【達成度】 触媒層中での新型電解質バインダーの特異吸着や様々な条件での特異吸着挙動を明らかにすることができたので、目標達成。

⑧電解質／電極界面の高性能・高耐久化コンセプトの創出

新型炭化水素系電解質膜 (SPK-bl-1, SPP) とフッ素系電解質膜 (Nafion NRE211) を用いて加速耐久条件 (90°C、76%RH (アノード: H₂), 86%RH (カソード: Air)、背圧 160 kPaG) における加圧開回路 (OCV) 保持試験

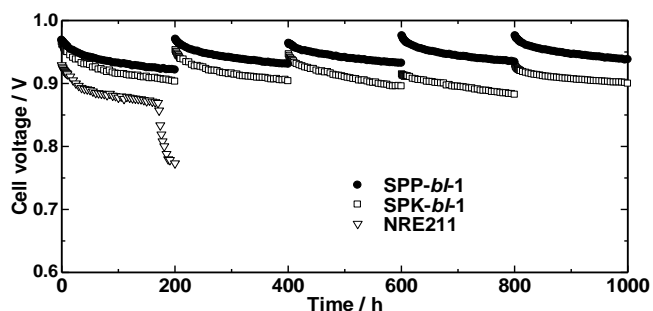


図 2-8-1. SPP および SPK-bl-1 膜の加速 OCV 耐久試験結果。90°C, 76%RH H₂//86%RH Air、背圧 160 kPaG.

を行った。SPK-bl-1 および SPP 膜が Nafion に比べて非常に高い耐久性を示すことを確認した(図 2-8-1)。SPK-bl-1, SPP はともに NRE211 に比べ約 1/20 程度のガス透過率であり、膜劣化を促進するラジカル生成要因である過酸化水素の生成量が減少したためである。さらに、SPP 膜は親水部構造にヘテロ結合を含まないために化学安定性に優れていることも要因である。

【達成度】自動車会社や DOE が提案する加速劣化試験を行い、新型炭化水素系電解質膜の優れた耐久性を確認できたので、目標達成。

(3) 不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出

①不純物耐性と酸化耐性を有する Pt 合金触媒の開発と作用・劣化機構の解明

a. 安定化Ptスキン-Pt合金 Pt_xAL-PtM (M=Fe, Co, Ni)/C触媒の純 H₂ 飽和時の水素酸化反応 (HOR) 質量活性を 70°C, 90°C で評価し、M=Fe では市販 Pt/C 触媒の 1.9 倍、市販 Pt₂Ru₃/C の 2.5 倍で、目標以上の低白金化を達成できた。90°C、1000 ppm CO 90 分吸着後の質量活性は、純 H₂ 飽和時の市販 Pt₂Ru₃/C のそれの 2 倍以上となり、高い CO 耐性を初めて見出した (図 3-1-1)。

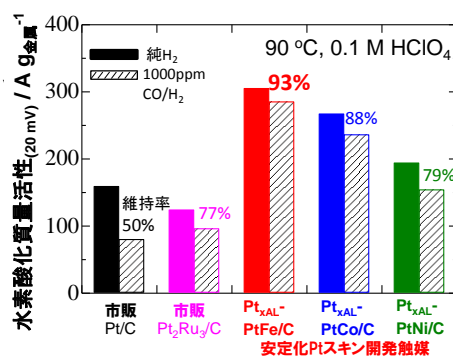


図 3-1-1. 安定化 Pt スキン開発触媒の HOR 質量活性と CO 耐性 (90°C) .

【達成度】目標を大幅に上回る成果が得られた。確認のため、プロジェクトでの開発触媒の 250 ppm CO での定常活性試験を今年度中に行うことにより目標達成が可能。

b. 空気曝露と通常作動の繰返しを模擬した耐酸化性加速評価法を初めて開発した。低白金化が可能な安定化スキン触媒の高い酸化耐性(2500 サイクル後でも初期の約 70%を維持)を確認できた (図 3-1-2)。また、アンモニア耐性試験法を初めて開発した。市販 Pt₂Ru₃/C 触媒、低白金化が可能な Pt_xAL-PtFe/C 触媒ともに NH₃ の影響を殆ど受けないことを明らかにできた。

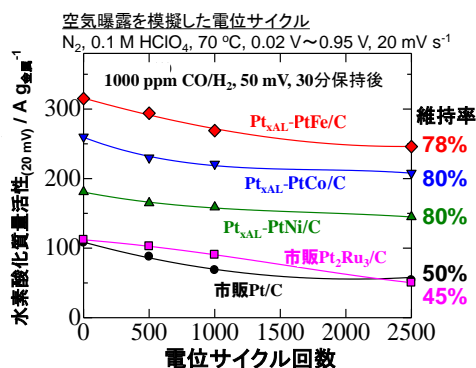


図 3-1-2. 空気曝露を模擬した電位サイクルでの HOR 質量活性の変化 (70°C) .

【達成度】山梨大学開発触媒については目標達成。燃料電池自動車 (FCV) の低白金アノード触媒にも応用可能な耐酸化性触媒コンセプトである。プロジェクトで開発した触媒の試験を今年度中に行うことにより目標達成が可能。

c. その場赤外分光法、その場 XANES、EXAFS、DFT 計算により触媒作用機構を複合的に解析した。安定化 Pt スキン層への CO 吸着エネルギーが減少し、表面を動きやすく HOR 活性点が確保できることがわかった。

【達成度】目標を上回る成果であり、今後、劣化機構の解析を進める。

②Pt の分布を制御した不純物・酸化耐性合金触媒の開発とその作用・劣化機構の解明

a. 高比表面積炭素 KB1600 に担持した PtRu_{1.3}/KB1600 開発触媒の PtRu 合金の粒子径は 2.8 nm で、市販 Pt₂Ru₃/KB800 触媒の 3.5 nm より小さく均一に制御できた。時間分解 XAFS 解析により、この開発触媒の Pt-Ru 結合数が最も多く、組成からの最大の計算値と一致した。市販触媒や Pt₂Ru₃/KB800 よりも合金化度が高いことを明らかにできた (表 3-2-1)。また、高濃度 CO 共存下で、市販触媒を高電位状態に保つと、Pt-Ru の結合が減少する触媒劣化機構を解明できた。

表 3-2-1. 時間分解 XAFS により求めた Pt-Ru 配位数.

	N (Pt-Ru)	N (Pt-Pt)	N (Pt-Ru) / [N (Pt-Pt) + N (Pt-Ru)]	M (Ru) / [M (Pt) + M (Ru)] (組成からの計算値)
PtRu _{1.3} /KB1600触媒	4.0	3.0	0.58	0.57
Pt ₂ Ru ₃ /KB800触媒	2.5	3.1	0.44	0.60
市販Pt ₂ Ru ₃ /KB800触媒	2.2	3.7	0.37	0.60
市販Pt ₂ Ru ₃ /KB800触媒 2000 ppm CO 4時間経過	2.0	4.5	0.31	0.60

【達成度】低白金化に不可欠な PtRu_{1.3} 合金の微

粒子化と高合金化に成功し、市販触媒の劣化機構も明らかにできたので、目標達成。

b. PtRu_{1.3}/KB1600 開発触媒を用いた小型 MEA で CO 耐性を評価し、市販 Pt₂Ru₃/KB800 触媒よりも高い CO 耐性が確認できた (図 3-2-1)。Pt-Ru の合金化度が高いほど CO 耐性が高くなる作用機構を明らかにできた。

【達成度】 開発触媒の MEA での高い CO 耐性を実証し、CO 耐性発現機構を明らかにできたので、目標達成。

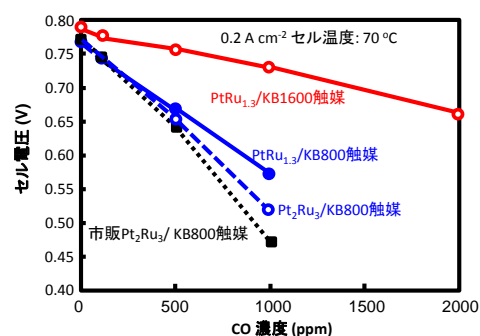


図 3-2-1. 小型 MEA における CO 耐性 (70°C、0.2 A cm⁻²) .

③不純物と酸化耐性を有する酸化物-Pt 複合触媒の開発とその作用・劣化機構の解明

a. Ru@Pt-1.5ML コアシェルナノシート /C が 60°C で、純 H₂ 飽和 0.1 M HClO₄ 溶液中で市販 Pt/C 触媒の 1.9 倍、市販 PtRu/C の 2.1 倍の HOR 質量活性を、300 ppm CO/H₂ 中で市販 Pt/C 触媒の 1.9 倍、市販 PtRu/C の 1.3 倍の HOR 質量活性を示し低白金化を達成できた (図 3-3-1)。また、負荷変動を模擬した電位ステップ加速耐久試験後での 300 ppm CO/H₂ 中での HOR 質量活性は、Ru@Pt-1.5ML コアシェルナノシートが市販 Pt/C 触媒の 1.9 倍、市販 PtRu/C の 1.6 倍となり、ナノシート触媒はナノ粒子系よりも劣化速度が遅いことを確認できた。

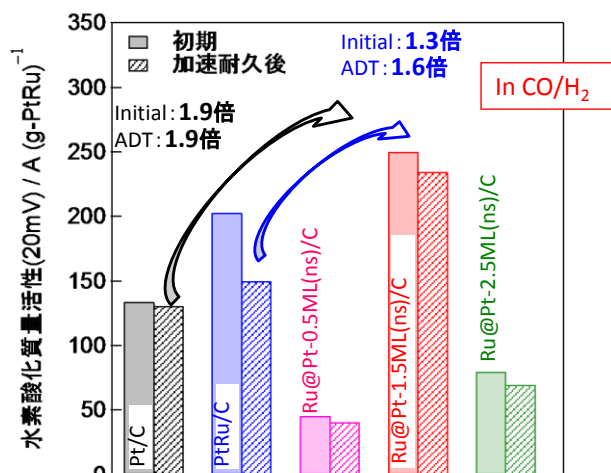
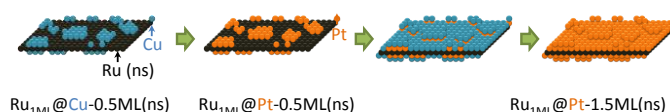


図 3-3-1. Ru@Pt-xML (X = 0.5~1.5) コアシェルナノシート /C 触媒の 300 ppm CO/H₂ での CO 耐性と電位変動 (0.05 ↔ 0.4 V) に対する耐久性 (60°C) .

【達成度】 新規開発コアシェルナノシート触媒で目標を上回る成果。確認のため、空気曝露と通常作動の繰返しを模擬した耐酸化性加速評価法を今年度中に実施し、耐酸化性を定量的に示す予定。

b. 各種酸化物や炭化物の CO 耐性に対する助触媒効果を検証し、WO₃ 微粒子と RuO₂ ナノシートが CO 除去触媒として有用であることを示した。さらに、XANES、EXAFS により Ru@Pt コアシェルナノシート触媒の高活性・高耐久化作用機構を解析し、電子の効果と安定結晶面の露出により高性能化されていることを明らかにした。

【達成度】 作用機構解析に関しては目標を達成。今後は、計算科学からの理論的考察ならびに劣化機構の解析を進める。

④計算科学によるアノード触媒の被毒・劣化メカニズムの解明と不純物耐性と酸化耐性を有する触媒の設計

a. 山梨大学で高いCO耐性が見出された安定化Pt スキン-Pt合金: Pt_{2AL}-PtM (M=Fe, Co)は、純Ptよりも低いCO吸着エネルギーをとることを第一原理計算により明らかにした。また、これらの開発触媒は、純PtよりもNH₃、H₂S吸着エネルギーも低下しており、これらの不純物も吸着しにくいことを実験に先駆けて示すことができた(表3-4-1)。

表 3-4-1. Pt_{2AL}-PtM(111) [M=Fe, Co]上における吸着エネルギー.

吸着種	吸着エネルギー (kcal/mol)		
	Pt _{2AL} -PtFe(111)	Pt _{2AL} -PtCo(111)	Pt(111)
CO	31.94	32.61	47.25
NH ₃	24.26	22.38	27.28
H ₂ S	21.28	20.17	25.32

【達成度】 実験が困難なH₂Sに対する耐性も予測でき、目標を大幅に上回る成果が得られた。今後は、実験グループの測定結果と比較検討することにより、理論的な設計指針を提案する。

b. CO吸着抑制に対する酸化物の効果を計算により示した。

Pt₂₂/SnO₂(110) > Pt₂₂クラスター > SnO₂(110) の順でCO吸着エネルギーが減少し、SnO₂(110)がCO吸着抑制に効果があることを示した。

また、NH₃の吸着エネルギーは SnO₂(110) > Pt₂₂クラスター > Pt₂₂/SnO₂(110)となり、SnO₂にNH₃を吸着させることで劣化が抑制できることを示唆した。

【達成度】 目標を達成した。今後は、実験グループが合成した触媒の性能・耐久性評価と比較・検討し、高い不純物毒耐性を持つための金属酸化物を設計する。

3. 2 成果の意義

(1) カソード触媒材料の新規コンセプト創出

- 安定化 Pt スキン-PtM 合金/C 触媒を合成し、M=Ni で標準触媒の 3.3 倍の初期質量活性を達成した。M=Co は殆ど脱合金せず耐久性が最も高いことを明らかにした。また、電解質分解物 H_2SO_4 に対して殆ど活性低下しないことを明確にできたことも特筆すべき成果である。世界的にも殆ど実現していない高活性と耐久性を両立できるカソード実用触媒を触媒メーカーと協働して量合成プロセスを確立するインパクトは非常に大きい。
- Pt スキン-PtCo 単結晶電極の全ての基本低指数面 [(111), (110), (100)] の酸素還元活性の組成依存性を明らかにし、(111)面 27 atom% Co で Pt(111)単結晶の 27 倍の最大活性に達することを示した。これらの成果は世界初で、論文が米国化学会物理化学誌 (J. Phys. Chem. C) に掲載された。
- Pt スキン-Pt₃Co(111)単結晶電極の Pt スキン層直下の層は 98 atom% Co であり合金表面層組成制御が高活性化の重要指針となることを初めて明らかにした。また、安定化 Pt スキン-PtCo 合金ナノ粒子内の構造を原子スケールで世界で初めて明確にし、高活性と耐久性を両立する方向性を示した。
- Pt 粒径を均一(標準偏差 $\leq 10\%$)に制御すれば負荷変動に対する Ostwald 熟成が抑制されるため、小粒径触媒ほど高い質量活性を維持できることを世界で初めて見出した。これは、質量活性の高い小粒径触媒の耐久性は低いので使えないという通説を完全に覆し、高活性と耐久性を両立させる触媒設計の重要コンセプトである。
- 高耐久性・高伝導性の連珠状セラミック担体 Ta-SnO₂に PtCo 合金ナノ粒子を高分散して質量活性を向上させたのは、世界初の成果である。電解質バインダー/触媒/セラミック担体の強い相互作用により、電解質バインダーを均一に薄く被覆可能で、触媒利用率と耐久性を向上させるための方向性は今後の触媒層開発に極めて重要な指針である。
- エレクトロスプレー法で、バインダーを均一被覆した Pt/GCB、Pt/Ta-SnO₂ の低 Pt 担持 (0.05 mg/cm²) 触媒層調製に成功し、機能を極限まで発揮させる触媒層の新規コンセプトを確立できた。これにより、プロジェクト開発触媒の有用性を MEA で検証できるようになった。

(2) 電解質材料の新規コンセプト創出

- フッ素系電解質膜と同等以上のプロトン導電率と化学安定性を両立する炭化水素系電解質膜の開発に成功した。新型炭化水素系電解質膜はフェントン試験後も柔軟性と透明性を維持し、重量、分子量、IEC、プロトン導電率、機械強度がほとんど変化せず、これまでの非フッ素系電解質膜の常識を覆す極めて重要な成果である。
- 炭化水素系電解質を簡単な方法で部分フッ素化する方法で、高次構造とモルフォロジーを制御できる方法を見出した。従来のフッ素系電解質とは異なる手法で炭化水素系電解質膜の性能を向上させる重要なコンセプトである。
- 新規炭化水素系電解質膜を、安価な触媒を用いて数 10g スケール以上で再現性良く合成できることを確認した。さらに、薄膜化しても優れた機械強度とガスバリア性を示す設計指針も得ることができた。
- 自動車会社や DOE が提案する加速劣化試験 (加圧 OCV 保持試験、乾湿サイクル試験) を行い、新型炭化水素系電解質膜がフッ素系電解質膜に比べて優れた性能と耐久性を示すことを確認した。新型電解質材料のコンセプトの有効性を実証することができ、極めて重要な成果である。

(3) 不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出

- 安定化Pt スキン-PtFe 合金/C 触媒が従来の市販 Pt₂Ru₃/C の 2.5 倍の水素酸化質量活性と高い CO 耐性を示して低白金化が可能なこと、Pt₂Ru₃/C にはない耐酸化性を示すことを世界で初めて見出した。燃料電池自動車(FCV)の低白金アノード触媒にも応用可能な新しい触媒コンセプトが創出されつつある。
- Ru@Pt-1.5ML コアシェルナノシート/C 触媒が市販 PtRu/C の 2.1 倍の水素酸化質量活性と高い CO 耐性を示して低白金化が可能なこと、電位変動耐久性と耐酸化性も併せ持つことは、世界初の成果である。
- Pt-Ru 合金ナノ粒子を高表面積炭素担体に高分散して MEA での高い CO 耐性を実証し、合金化度が高いほど CO 耐性が向上する CO 耐性発現機構を明らかにできたことは、世界初の成果である。
- 計算科学、その場赤外分光法、その場 XANES、EXAFS 等により、開発触媒の作用機構を世界で初めて明らかにできたことは、さらなる高性能触媒設計に繋がる重要な成果である。

3. 3 成果の最終目標の達成可能性

中間目標の達成状況を踏まえ、最終目標達成に向けての課題と達成見通しは以下の通りである。

①カソード 触媒材料の新規コンセプト創出

- 開発触媒を量合成可能なプロセスを参画企業の TKK と協働で確立する。
- その量合成触媒を用いて実機サイズ MEA において実証する。

これまでに、JARI セルサイズの MEA で開発触媒の有用性を検証できるようになっているので、31 年度末までの達成が見込まれる。

②電解質材料の新規コンセプト創出

- 多角的な評価と解析を組み合わせることにより、高導電性、高機械強度を併せ持つ分子構造およびモルフォロジーのコンセプトを確立できる見通しである。
- 自動車会社と協力して新型電解質材料の評価を行い、高耐久性と高性能が両立するコンセプトの確立が見込まれる。
- 界面構造や劣化均衡を詳細に解析し、高性能・高耐久な電解質材料や触媒界面の設計指針を示せる見込みである。

③不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出

- 開発触媒を触媒メーカーと協力して量合成できるようにする。
- その量合成触媒を用いて実機サイズ MEA において実証する。

触媒の量合成の試みは既に開始されており、31 年度末までの達成が見込まれる。

これら実施項目の課題等への取り組みを通じて、31 年度末の最終目標を達成し、「セルスタックに関わる材料コンセプト（高出力・高耐久・高性能燃料電池材料のコンセプト）」を創出できるものと考えている。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

4. 1 まとめ

平成 27 年度からこれまでの研究開発により、29 年度末の目標としていた中間目標を高いレベルで達成の見込みとなった。

① カソード 触媒材料の新規コンセプト創出

- ・ 世界的にも殆ど実現していない高性能と耐久性を両立する触媒コンセプトを創出した。触媒メーカーと協働して量合成プロセスを確立することで、将来的な市場の拡大に直接貢献できる。
- ・ 将来の燃料電池自動車に求められる低 Pt 担持レベル (0.05 mg/cm²) の触媒層調製に成功し、機能を極限まで発揮させる触媒層の新規コンセプトを確立できた。

②電解質材料の新規コンセプト創出

- ・ 幅広い温度、湿度条件下でフッ素系電解質膜と同等以上のプロトン導電性と化学的安定性、および、優れた気体バリア性を示す新規炭化水素系電解質膜の新規構造コンセプトを見出した。これまでの非フッ素系電解質膜の常識を覆すものである。
- ・ 自動車会社や DOE が提案する特性評価や加速劣化試験を行い、新型炭化水素系電解質膜の優れた性能と耐久性を確認・実証した。
- ・ 従来よりも安価な触媒を用いた新型電解質材料の合成方法を見出した。また、量合成、製膜を行い、各機関にサンプルを提供する体制を整えた。

③不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出

- ・ 燃料中の CO と NH₃に高い耐性を低白金量で達成可能で、酸化耐性も併せ持つ新しいアノード触媒のコンセプトが創出されつつある。
- ・ 実験と計算科学により、その作用機構が複合的に明らかにされ、実験が困難な H₂S に対する耐性も予測されつつある。
- ・ 燃料電池自動車の低白金量アノード触媒への応用の可能性も示している。

4. 2 課題、事業化までのシナリオ

以下の取り組みを通じて、セルスタックに関わる材料コンセプト創出（高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出）を行い、この成果を触媒、電解質材料のメーカーである田中貴金属工業（株）、（株）カネカでの事業化に反映し、産業界への材料提供に結びつける。

① カソード 触媒材料の新規コンセプト創出

- ・ 本研究で開発中の触媒(カーボン担体系、セラミック担体系) とともに、参画事業者の田中貴金属工業により工業スケールで製造すべく、大量合成に必要なプロセスの単位操作コンセプトを山梨大学と共同で確立する。
- ・ 本研究で開発中の触媒は複数の自動車会社から注目されている。前 NEDO-PJ で確立した触媒に関しては、すでに田中貴金属工業からの試作品提供が行われている。本開発品に関しても、生産体制と成果応用研究の体制が整い次第、試作品供給を行う。

② 電解質材料の新規コンセプト創出

- ・ 新規構造の炭化水素系電解質膜(SPP, SPP-QP)を数 10 g スケールでの合成に成功、枚葉品の作製法も確立した。
- ・ 計画を大幅に前倒して本年度より自動車会社に電解質材料を提供し、評価を実施する。

③ 不純物高耐性次世代アノード触媒のコンセプト創出

- 本研究で開発中の触媒は、触媒メーカーの協力を得て工業スケールで製造できるように、大量合成に必要なプロセスを共同で確立する。
- 本研究で開発中のアノード触媒は改質燃料ガスを用いる定置用燃料電池のみならず、FCV に用いることにより貴金属量を低減できるため、その可能性についても検討を進める。

5. 研究発表・特許等

(論文発表)

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	H27.6	Catalysts, 5(2), 966-980	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Pt Catalysts Supported on Titanium Carbide	M. Chiwata, K. Kakinuma, M. Wakisaka, M. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, H. Uchida
2	H27.6	J. Electroanal. Chem., 747, 91-96	Effect of Adsorption of Sulfate Anions on the Activities for Oxygen Reduction Reaction on Nafion-coated Pt/Carbon Black Catalysts at Practical Temperatures	H. Yano T. Uematsu J. Omura M. Watanabe H. Uchida
3	H27.7	J. Power Sources, 294, 292-298	Novel Strategy to Mitigate Cathode Catalyst Degradation during Air/Air Startup Cycling via the Atmospheric Resistive Switching Mechanism of a Hydrogen Anode with a Platinum Catalyst Supported on Tantalum-Doped Titanium Dioxide	H. Shintani Y. Kojima K. Kakinuma M. Watanabe M. Uchida
4	H27.7	燃料電池, Vol.15, pp.43-48	走査プローブ顕微鏡を用いた燃料電池材料の解析	大飼潤治 ドナルド A. トリック 原正則
5	H27.8	書籍「PEFC の内部現象と反応機構の評価・解析技術」、S&T 出版, pp. 3-11	PEFCの反応分布の実験による可視化	原正則
6	H27.8	書籍「PEFC の内部現象と反応機構の評価・解析技術」、S&T 出版, pp. 182-188	顕微ラマン分光法による電解質膜中の含水量分布の解析	原正則
7	H27.8	書籍「PEFC の内部現象と反応機構の評価・解析技術」、S&T 出版, pp. 232-239	AFMによる炭化水素系電解質膜表面のプロトン導電特性解析	原正則 大飼潤治

No.	年月	発表先	題目	発表者
8	H27.10	ChemElectroChem, 2(10), 1408-1409 (2015).	Batteries and Fuel Cells: Leading the Way to a Cleaner and Brighter Future	C. Roth Y. Shao - Horn D. Myers J. Inukai
9	H27.11	J. Electrochem. Soc., 163 (2) F97-F105	Influence of Pt Loading and Cell Potential on the HF Ohmic Resistance of an Nb-Doped SnO ₂ -Supported Pt Cathode for PEFCs	Y. Chino K. Kakinuma D. A. Tryk M. Watanabe M. Uchida
10	H27.11	自動車技術会, Vol.69,pp.63-71	自動車用燃料電池向け電極触媒 の高性能化とナノテクノロジー	内田誠 矢野啓 柿沼克良
11	H27.11	自動車技術会, Vol.69,pp.72-77	次世代燃料電池自動車への貢献 を目指した電解質膜の研 究開発	宮武健治 内田誠 渡辺政廣
12	H28.1	Chem. Lett., 45 (1), 33-35	Effect of Sulfonated Triphenylphosphine Oxide Groups in the Aromatic Block Copolymers as Proton Exchange Membrane	J. Miyake H. Ibuki K. Miyatake
13	H27.12 (Web 公開)	Catal. Sci. Technol., 6 (9), 3214-3219 (2016)	Ligand Effect of SnO ₂ on a Pt-Ru Catalyst and the Relationship between Bond Strength and CO Tolerance	T. Takeguchi, A. Kunifuji, N. Narischat, M. Ito, H. Noguchi, K. Uosaki, S. R. Mukai
14	H28.3 (Web 公開)	J. Electrochem. Soc., 163 (6), F1-F9 (2016)	Highly Durable and Active PtCo Alloy/Graphitized Carbon Black Cathode Catalysts by Controlled Deposition of Stabilized Pt Skin Layers	M. Watanabe H. Yano D. Tryk H. Uchida
15	H28.3	Electrochemistry, 84 (3), 133-137	Oxygen Reduction Reaction Activity of Carbon Supported P-Fe, Pt-Co, and Pt-Ni Alloys with Stabilized Pt-Skin Layers	M. Chiwata H. Yano S. Ogawa M. Watanabe A. Iiyama H. Uchida

No.	年月	発表先	題目	発表者
16	H28.3 (Web 公開)	J. Power Sources, 315,179-191	Effects of Carbon Supports on Pt Distribution, Ionomer Coverage and Cathode Performance for Polymer Electrolyte Fuel Cells	Y-C. Park H. Tokiwa K. Kakinuma M. Watanabe M. Uchida
17	H28.4 (Web 公開)	J. Electrochem. Soc., 163 (7), F64-F650	Durability of Pt Catalysts Supported on Graphitized Carbon-Black during Gas-Exchange Start-Up Operation Similar to That Used for Fuel Cell Vehicles	Y. Yamashita, S. Itami, J. Takano, M. Kodama, K. Kakinuma, M. Hara, M. Watanabe, M. Uchida
18	H28.5	J. Power Sources, 315, 179-191	Effects of Carbon Supports on Pt Distribution, Ionomer Coverage and Cathode Performance for Polymer Electrolyte Fuel Cells	Y-C. Park H. Tokiwa K. Kakinuma M. Watanabe M. Uchida
19	H28.6	Electrochem. Commun., 67, 47-50	Unprecedented Dependence of the Oxygen Reduction Activity on Co Content at Pt Skin/Pt-Co(111) Single Crystal Electrodes	M. Wakisaka S. Kobayashi S. Morishima Y. Hyuga D. A. Tryk M. Watanabe A. Iiyama H. Uchida
20	H28.7	ACS Energy Lett., 1(2), 348-352	Simple, Effective Molecular Strategy for the Design of Fuel Cell Membranes: Combination of Perfluoroalkyl and Sulfonated Phenylene Groups	T. Mochizuki M. Uchida K. Miyatake
21	H28.8	J. Power Sources, 324, 729-737	Load Cycle Durability of a Graphitized Carbon Black-Supported Platinum Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes	C. Takei K. Kakinuma K. Kawashima K. Tashiro M. Watanabe M. Uchida
22	H28.8	Nanoscale, 8 (29), 13893-13897	A Novel Pt-Co Alloy Hydrogen Anode Catalyst with	G. Shi H. Yano

No.	年月	発表先	題目	発表者
			Superlative Activity, CO-Tolerance and Robustness	D. A. Tryk M. Watanabe A. Iiyama H. Uchida
23	H28.8	J. Electrochem. Soc., 163 (10), F1182-F1188	Improvement of Cell Performance in Low-Pt-Loading PEFC Cathode Catalyst Layers Prepared by the Electrospray Method	K. Takahashi K. Kakinuma M. Uchida
24	H28.8	Macromolecules, 49 (17), 6621-6629	Experimental and Theoretical Infrared Spectroscopic Study on Hydrated Nafion Membrane	R. K. Singh K. Kunimatsu K. Miyatake T. Tsuneda
25	H28.8	Electrochem. Commun., 71, 69-72	Insights into the Enhanced Tolerance to Carbon Monoxide on Model Tungsten Trioxide-Decorated Polycrystalline Platinum Electrode	P.-Y. Olu T. Ohnishi Y. Ayato D. Mochizuki W. Sugimoto
26	H28.9	J. Power Sources, 325, 35-41	Use of a Sub-Gasket and Soft Gas Diffusion Layer to Mitigate Mechanical Degradation of a Hydrocarbon Membrane for Polymer Electrolyte Fuel Cells in Wet-Dry Cycling	H. Ishikawa T. Teramoto Y. Ueyama Y. Sugawara Y. Sakiyama M. Kusakabe K. Mikiyatake M. Uchida
27	H28.9	Catalysts, 6 (9), 139	Effect of an Sb-Doped SnO ₂ Support on the CO-Tolerance of Pt ₂ Ru ₃ Nanocatalysts for Residential Fuel Cells	Y. Ogihara H. Yano M. Watanabe A. Iiyama H. Uchida
28	H28.11	Nano Energy, 29, 323-333	Particle-Size Effect of Pt Cathode Catalysts on Durability in Fuel Cells	H. Yano M. Watanabe A. Iiyama H. Uchida
29	H28.12	J. Appl. Polym. Sci., 133(46), 44218	Effect of Thermal Crosslinking on the Properties of Sulfonated	Y. Zhang J-D. Kim

No.	年月	発表先	題目	発表者
			Poly(Phenylene Sulfone)s as Proton Conductive Membranes	K. Miyatake
30	H28.12	J. Catal., 345, 207–215 (2017).	Ru-Core@Pt-Shell Nanosheet for Fuel Cell Electrocatalysts with High Activity and Durability	D. Takimoto T. Ohnishi J. Nutariya Z. Shen Y. Ayato D. Mochizuki A. Demortière A. Boulineau W. Sugimoto
31	H29.1	Catalysts, 7 (1), 8	In Situ FTIR Analysis of CO-Tolerance of a Pt-Fe Alloy with Stabilized Pt Skin Layers as a Hydrogen Anode Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells	Y. Ogihara H. Yano T. Matsumoto D. A. Tryk A. Iiyama H. Uchida
32	H29.1	ACS Catal., 7 (1), 267-274	Highly Active, CO-Tolerant, and Robust Hydrogen Anode Catalysts: Pt-M (M = Fe, Co, Ni) Alloys with Stabilized Pt-Skin Layers	G. Shi H. Yano D. A. Tryk A. Iiyama H. Uchida
33	H29.1	J. Electrochem. Soc., 164 (4), F181-F187	Degradation Mechanisms of Carbon Supports under Hydrogen Passivation Startup and Shutdown Process for PEFCs	Y. Yamashita S. Itami J. Takano K. Kakinuma H. Uchida M. Watanabe A. Iiyama M. Uchida
34	H29.1	J. Electrochem. Soc., 164 (4), F235-F242	Improvement of Cell Performance in Low-Pt-Loading PEFC Cathode Catalyst Layers with Pt-Ta-SnO ₂ Prepared by the Electrospray Method	K. Takahashi R. Koda K. Kakinuma M. Uchida
35	H29.3	J. Power Sources, 343, 135-141.	Simultaneous Visualization of Oxygen Partial Pressure, Current Density, and Water	K. Takanohashi T. Suga M. Uchida

No.	年月	発表先	題目	発表者
			Droplets in Serpentine Fuel Cell during Power Generation for Understanding Reaction Distributions	T. Ueda Y. Nagumo J. Inukai H. Nishide M. Watanabe
36	H29.6	Polym. J., 49 (6), 487-495	Fluorine-Free Sulfonated Aromatic Polymers as Proton Exchange Membranes	J. Miyake K. Miyatake
37	H29.6	J. Phys. Chem. C., 121 (21), 11234-11240	Effect of Alloy Composition and Crystal Face of Pt-Skin/Pt _{100-x} Co _x [(111), (100), and (110)] Single Crystal Electrodes on the Oxygen Reduction Reaction Activity	S. Kobayashi M. Wakisaka D. A. Tryk A. Iiyama H. Uchida
38	H29.6	Surf. Fin. Soc. Jpn., 68 (6), 338-343	Visualization of the Oxygen Partial Pressure on the Gas-Diffusion-Layer Surface under the Single-Serpentine Flow Channel and the Ribs in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell during the Power Generation	K. Takanohoshi M. Uchida A. Iiyama J. Inukai
39	H29.7	J. Electrochem. Soc., 164 (9), F966-F972	Oxygen Reduction Activity and Durability of Ordered and Disordered Pt ₃ Co Alloy Nanoparticle Catalysts at Practical Temperatures of Polymer Electrolyte Fuel Cells	H. Yano I. Arima M. Watanabe A. Iiyama H. Uchida
40	H29.7	ACS Omega, 2 (7), 4053-4064	Theoretical Investigation of the H ₂ O ₂ -Induced Degradation Mechanism of Hydrated Nafion Membrane via Ether-Linkage Dissociation	T. Tsuneda R. K. Singh A. Iiyama K. Miyatake

(海外講演 <国際会議>)

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
1	H27.8.7-11	The 18th National	Advanced Pt and Pt-Alloy	M. Watanabe

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
		Conference on Electrochemistry (Harbin, China) (Invited)	Electrocatalysts for the Next Generation PEFCs	
2	H.27.8.27-28	IFCW(Kohu) 7th International Fuel Cell Workshop 2015 (Kofu, Japan)	Mitigation of Cathode Catalyst Degradation during Air/Air Startup Cycling via the Atmospheric Resistive Switching Mechanism of a Hydrogen Anode with a Platinum Catalyst Supported on Tantalum-Doped Titanium Dioxide	H. Shintani Y. Kojima K. Kakinuma M. Watanabe M. Uchida
3	H.27.8.27-28	7th International Fuel Cell Workshop 2015 (Kofu, Japan)	Electrochemical Evaluation of Platinum Catalysts Supported on Niobium-Doped Tin Oxide in Single Cell for PEFC	Y. Chino K. Kakinuma M. Watanabe M. Uchida
4	H.27.8.27-28	7th International Fuel Cell Workshop 2015 (Kofu, Japan)	Effect of the Startup Test for OCV Duration of the Membrane	R. Shimizu S. Itami J. Takano Y. Sakiyama K. Miyatake M. Watanabe M. Uchida
5	H.27.8.27-28	7th International Fuel Cell Workshop 2015 (Kofu, Japan)	Mechanical Degradation Mechanism of PEFC Hydrocarbon Membranes	H. Ishikawa Y. Sugawara K. Miyatake U. Uchida
6	H.27.8.27-28	7th International Fuel Cell Workshop 2015 (Kofu, Japan)	Effect of Bimodal Porous Structure of Carbon Supports on CO Tolerance of Pt ₂ Ru ₃ PEFC Anode Catalyst	N. Narischat Y. Kadoma T. Mori T. Takeguchi S. Iwamura I. Ogino S. R. Mukai
7	H.27.8.28	7th International Fuel Cell Workshop 2015 (Kofu, Japan)	Oxygen Reduction Reaction Activities of Pt-Co (111), (100) and (110) Single-Crystal	S. Kobayashi S. Morishima M. Wakisaka

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
			Rotating Disk Electrodes	D. A. Tryk M. Watanabe H. Uchida
8	H27.8.28	7 th International Fuel Cell Workshop 2015 (kofu, Japan)	EC-XPS Analysis of Fuel Cell Reaction on Pt Nanoparticle Model Cathode	S. Miyashita M. Wakisaka M. Watanabe H. Uchida
9	H27.9.24-26	2015Euro-Asia Economic Forum (Xi'an, China) (KEYNOTE)	Development of High Performance and Durable Electrocatalysts and the Mechanistic Study for the Wide Applications to the Next Generation Fuel Cell Vehicles and Residential Fuel Cells	M. Watanabe
10	H27.10.10-15	228th ECS Meeting (Phoenix)	Effect of Added Graphitized Carbon Black on Both Performance and Durability of Pt/Nb-SnO ₂ Cathodes for PEFCs	M. Uchida Y. Chino K. Taniguchi Y. Senoo K. Kakinuma M. Hara M. Watanabe
11	H27.10.10-15	228th ECS Meeting (Phoenix)	Characterization of Pt Catalysts Supported on Ta and Nb-SnO ₂ with Fused Aggregated Network Structure	K. Kakinuma Y. Senoo K. Taniguchi M. Watanabe M. Uchida
12	H27.10.10-15	228th ECS Meeting (Phoenix)	Effects of Carbon Structures of Supported Pt Catalysts on the Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells	Y-C Park H. Tokiwa K. Kakinuma M. Watanabe M. Uchida
13	H27.10.10-15	228th ECS Meeting (Phoenix)	Mitigation of Cathode Catalyst Degradation during Air/Air Startup Cycling via the Atmospheric Resistivity Switching Mechanism of a Hydrogen Anode with a Pt Catalyst Supported on Ta-doped	H. Shintani Y. Kojima K. Kakinuma M. Watanabe M. Uchida

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
			TiO ₂	
14	H27.10.10-15	228th ECS Meeting (Phoenix)	Electrochemical Evaluation of Pt Catalysts Supported on Nb-Doped SnO ₂ in Membrane-Electrode Assemblies for PEFCs	Y. Chino Y. Senoo K. Kakinuma M. Watanabe M. Uchida
15	H27.10.10-15	228th ECS Meeting (Phoenix)	Durability and Degradation Analysis of a Hydrocarbon Membrane in PEFC Accelerated Stress Evaluation	R. Shimizu Y. Sakiyama J. Takano S. Itami M. Kusakabe K. Miyatake M. Watanabe M. Uchida
16	H27.10.10-15	228th ECS Meeting (Phoenix)	In Situ ATR-FTIR Analysis of the Structure of Nafion-Pt/C Interface by Use of MEA-type Cell	M. Hara K. Kunimatsu M. Watanabe H. Uchida
17	H27.12.15-20	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (Honolulu, HI, USA)	Ladder-Type Aromatic Block Copolymers Containing Triphenylphosphine Oxide Moiety as Proton Conductive Membranes	Y. Zhang J. Miyake R. Akiyama K. Miyatake
18	H27.12.15-20	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (Honolulu, HI, USA)	Effect of the Interfacial Structure of Proton Conducting Ionomers on the Fuel Cell Performance	T. Mochizuki J. Miyake M. Uchida H. Uchida K. Miyatake
19	H27.12.15-20	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (Honolulu, HI, USA)	Investigation of Cathode Catalysts under Hydrogen Passivation Start-Up and Shut-Down Process for Fuel Cell Vehicles	Y. Yamashita, S. Itami, T. Eguchi, J. Takano, M. Kodama, K. Kakinuma, M. Hara, H. Uchida, M. Watanabe, M. Uchida
20	H27.12.15-	The International	Improvement of Cathode	K. Takahashi

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
	20	Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (Honolulu, HI, USA)	Catalyst Layers for PEFCs by the Electrostatic Inkjet Method	M. Watanabe M. Uchida
21	H27.12.15-20	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (Honolulu, HI, USA)	New Insights into the Oxygen Reduction Reaction on Platinum and Platinum Alloy Surfaces	D. A. Tryk
22	H27.12.15-20	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (Honolulu, HI, USA)	Electrooxidation of CO in Solution on Pt Electrodes Investigated by Scanning Tunneling Microscopy and DTF Calculations	J. Inukai D. A. Tryk
23	H27.12.15-20	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015) (Honolulu, HI, USA)	Reaction Distributions inside Running PEFCs Analyzed by Novel Experimental Techniques and Numerical Simulations	J. Inukai Y. Nagumo M. Yoneda H. Nishide M. Watanabe
24	H28.4.5-7	EMN Meeting on Membranes (Dubai, UAE) (Invited)	Theoretical Investigation on Local Proton Conductance in Proton Exchange Membranes	T. Tsuneda
25	H28.4.7	2017 Korean Electrochemical Society Meeting (Gwangju, Korea)	Fuel Cell Catalysts with High Activity and High Durability (Plenary Lecture)	H. Uchida, H. Yano, M. Wakisaka, M. Watanabe, A. Iiyama
26	H28.6.8	MSE Colloquium in Boston University (Boston, USA) (Invited)	Synthesis and Evaluation of Nanoparticle Catalyst Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells and Electrolysis Cells for Hydrogen Generation	K. Kakinuma
27	H28.6.18-20	2016 Joint RCBJSF-IWRF Conferences (Sendai)	First-Principles Calculation on Resistance of Pt-Skin/PtCo Alloy to CO Poisoning in Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode	N. Ozawa T. Kaji M. Kubo

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
28	H28.7.3-8	The 16th International Congress on Catalysis (Beijing, China)	Combination of Ligand Effect and CO Oxidation Reaction for SnO ₂ -modified Highly Alloyed Pt ₂ Ru ₃ /C Catalyst in the Polymer Electrolyte Fuel Cell	T. Takeguchi N. Narischat
29	H28.7.9	Post-symposium of 16th ICC: Nano and Interfacial Catalysis (Dalian, China)	The Effect of Carbon Pore Structure on the Alloying Degrees and Particle Size of Pt-Ru Alloy Catalysts for PEFC	T. Takeguchi
30	H28.7.19-23	16th International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis (Zakopane, Poland)	Resistance of Pt-Skin/PtCo Alloy Catalyst to CO and NH ₃ Adsorption in Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode: First-Principles Study	N. Ozawa T. Kaji M. Kubo
31	H.28.8.16-18	International Symposium on Pure and Applied Chemistry 2016 (Kuching, Sarawak, Malaysia)	Resistance of Pt-Skin/PtCo Alloy to CO Poisoning in Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode: A First-Principles Study	N. Ozawa T. Kaji M. Kubo
32	H28.8.21-26	67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) (s04-016) (The Hague, The Netherlands)	Investigation of Cathode Catalyst Degradation under Hydrogen Passivation Startup and Shutdown Process for PEFCs	Y. Yamashita S. Itami T. Eguchi J. Takano K. Kakinuma M. Hara H. Uchida M. Watanabe A. Iiyama M. Uchida
33	H28.8.21-26	67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) (The Hague, The Netherlands) (Invited)	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Carbon-Supported Pt Alloys with Stabilized Pt-Skin layers	H. Uchida H. Yano S. Ogawa M. Chiwata M. Watanabe A. Iiyama
34	H28.8.21-26	67th Annual Meeting of the International Society of	Oxygen Partial Pressures inside Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cell during	Y. Kakizawa K. Takanohashi M. Ihara

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
		Electrochemistry (ISE) (s07-083) (The Hague, The Netherlands)	Power Generation	Y. Nagumo T. Ohno A. Lamibrac F. N. Büchi A. Iiyama J. Inukai
35	H28.8.21- 26	67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) (s07-120) (The Hague, The Netherlands)	Durability and Degradation Analysis of Novel Hydrocarbon Ionomer Membranes in PEFC Accelerated Stress Evaluation	R. Shimizu Y. Sakiyama J. Takano S. Itami M. Kusakabe K. Miyatake A. Iiyama M. Uchida
36	H28.8.31-9. 2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P05) (Nagano, Japan)	Synthesis and Characterization of Tricomponent Aromatic Copolymers as Proton Exchange Membranes	Y. Zhang J. Miyake R. Akiyama K. Miyatake
37	H28.8.31-9. 2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P06) (Nagano, Japan)	Synthesis and Characterization of Sulfonated Aromatic Copolymers Containing Phosphine Oxide Groups as Chemically Stable Proton Exchange Membranes	I. Hosaka R. Akiyama J. Miyake K. Miyatake
38	H28.8.31-9. 2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P07) (Nagano, Japan)	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Platinum/Cobalt Alloy Nanoparticles for Orr in Alkaline Media	Y. Shimizu K. Miyatake
39	H28.8.31-9. 2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program	Synthesis of an Aromatic Copolymer Membrane Having High Density Sulfonic Groups	A. Ozaki J. Miyake R. Akiyama

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
		'Green Energy Conversion Science and Technology' (P08) (Nagano, Japan)		K. Miyatake
40	H28.8.31-9. 2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P11) (Nagano, Japan)	Improvement of Cell Performance in Low PT Loading Cathode Catalyst Layer Prepared by the Electrospray Method for Polymer Electrolyte Fuel Cell.	K. Takahashi K. Kakinuma M. Uchida
41	H28.8.31-9. 2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P14) (Nagano, Japan)	Dependence of Oxygen Reduction Reaction Activities at Pt and Pt-Co Single Crystal Electrodes on HClO ₄ Concentration	S. Kobayashi M. Wakisaka D. A. Tryk H. Uchida
42	H28.8.31-9. 2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P15) (Nagano, Japan)	Durability of Sulfonated Aromatic Copolymer Membranes in Accelerated Stress Evaluation	S. Shimizu Y. Sakiyama J. Tanaka A. Itami K. Miyatake A. Iiyama M. Uchida
43	H28.8.31-9. 2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P16) (Nagano, Japan)	EC-XPS Analysis of Fuel Cell Reaction on Pt-Co Alloy Single-Crystals	R. Shirasaka S. Kobayashi S. Miyashita M. Wakisaka H. Uchida
44	H28.8.31-9. 2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P20)	Highly Active, CO-Tolerant and Robust Hydrogen Anode Catalysts : Stabilized Pt Skin-PtM(M=Co and Ni) Alloy/Carbon Black	G. Y. Shi H. Yano S. Ogawa D. A. Tryk A. Iiyama H. Uchida

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
		(Nagano, Japan)		
45	H28.8.31-9. 2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P23) (Nagano, Japan)	Aggregation Behavior of Pt. Nanoparticles Supported on HOPG	K. Shiino T. Miyao K. Higashiyama
46	H28.8.31-9. 2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P25) (Nagano, Japan)	Cathode Catalyst Degradation under Hydrogen Passivation Startup and Shutdown Process for Fuel Cell Vehicles	Y. Yamashita S. Itami T. Eguchi J. Takano K. Kakinuma H. Uchida M. Watanabe M. Uchida
47	H28.8.31-9. 2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P28) (Nagano, Japan)	Oxygen Species Adsorbed on Pt Nanoparticle Model Electrodes Analyzed by EC-XPS	S. Miyashita M. Wakisaka A. Iiyama H. Uchida
48	H28.8.31-9. 2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P30) (Nagano, Japan)	In Situ ATR-FTIRAS Analysis of CO-Tolerance on Pt ₂ Ru ₃ /Sb-SnO ₂ and Pt ₂ Ru ₃ /CB Anode Catalysts	Y. Ogihara H. Yano M. Watanabe H. Uchida
49	H28.8.31-9. 2	The 5th International Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P33) (Nagano, Japan)	Effect of Carbon Supports on the Durability of Pt/C and Stabilized Pt-Skin PtCo/C Catalysts	S. Hanyu S. Ogawa H. Yano A. Iiyama H. Uchida
50	H28.8.31-9.	The 5th International	Novel Segmented PEFC for	K.Takanohashi

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
	2	Seminar for Special Doctoral Program 'Green Energy Conversion Science and Technology' (P77) (Nagano, Japan)	Studying Mass Transport : Distributions of Oxygen Partial Pressure and Current Density during Power Generation	M. Uchida J. Inukai
51	H28.8.31-9.2	Energy Conversion Science and Technology' (P78) (2016.8.31-9.2) (Nagano, Japan)	Oxygen Partial Pressures inside Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cell during Power Generation Measured with Multiple Optical Probes	K. Kakizawa, K. Takanohashi, M. Ihara, Y. Nagumo, T. Ohno, L. A. Nicolas, F. Buechi, A. Iiyama, J. Inukai
52	H28.9.11-14	International Symposium on Electrocatalysis 2016 (ECAT2016)	Insights into the Bifunctional Electrooxidation of CO Adsorbed on Pt Using a WO ₃ /Pt Model Electrode	P.-Y. Olu T. Ohnishi Y. Ayato D. Mochizuki W. Sugimoto
53	H28.9.12	ECAT2016 (P-5) (Kanagawa, Japan)	Pt-Co(111) Single-Crystal Electrodes Prepared under H ₂ Atmosphere: Alloying, Surface Structure, and Oxygen Reduction Reaction Activity	M. Wakisaka S. Kobayashi M. Aoki T. Kondo J. Inukai H. Uchida
54	H28.9.13	ECAT2016	Structures of PtCo Alloy Catalysts with Stabilized Platinum-Skin Layers and Durability/Activity towards Oxygen Reduction Reaction	H. Yano J. Inukai S. Ogawa K. kakinuma M. Aoki N. Takao C. Yogi M. Matsumoto H. Tanidsa H. Imai H. Uchida A. Iiyama
55	H28.10.2-7	PRiME2016 (2415)	Aromatic Ionomers As	K. Miyatake

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
		(Hawaii, U.S.A)	Alternative Fuel Cell Membranes: Issues and Possibilities	
56	H28.10.2-7	PRiME2016 (2633) (Hawaii, U.S.A)	EC-XPS Analysis of Oxygen Species Adsorbed on Pt-Nanoparticle Model Electrodes	S. Miyashita M. Wakisaka A. Iiyama H. Uchida
57	H28.10.2-7	PRiME2016 (2638) (Hawaii, U.S.A)	Effect of HClO ₄ Concentration on Oxygen Reduction Reaction Activity at Pt and Pt-Co Alloy Single Crystal Electrodes	S. Kobayashi M. Wakisaka D. A. Tryk A. Iiyama H. Uchida
58	H28.10.2-7	PRiME2016 (2640) (Hawaii, U.S.A)	Superlative Activity and Durability of Stabilized Pt-Skin Pt-M (M=Fe, Co, Ni) Alloy Cathode Catalysts	S. Ogawa H. Yano M. Watanabe A. Iiyama H. Uchida
59	H28.10.2-7	PRiME2016 (2665) (Hawaii, U.S.A)	Effect of the Sulfate Anions on the Oxygen Reduction Reaction Activity on Stabilized Pt Skin-PtCo Cathode Catalysts at Practical Temperatures	H. Nishikawa S. Ogawa H. Yano M. Watanabe A. Iiyama H. Uchida
60	H28.10.2-7	PRiME2016 (2679) (Hawaii, U.S.A)	Anodic Activity of Pt and PtRu Catalysts on Ta-Doped SnO ₂ Supports for Direct-Fuel Fuel Cells Using a New Energy Carrier	N. Hirayama K. Kakinuma A. Iiyama M. Watanabe M. Uchida
61	H28.10.2-7	PRiME2016 (2681) (Hawaii, U.S.A)	Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Platinum/Cobalt Alloy Nanoparticle Catalysts in Alkaline Media	Y. Shimizu M. Uchida K. Miyatake
62	H28.10.2-7	PRiME2016 (2797) (Hawaii, U.S.A)	Highly Active, CO-Tolerant and Robust Hydrogen Anode Catalysts: Pt-M (M=Fe, Co, and Ni) Alloys with Stabilized Pt Skin	G. Shi H. Yano D. A. Tryk A. Iiyama H. Uchida

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
63	H28.10.2-7	PRiME2016 (2807) (Hawaii, U.S.A)	Effects of High Oxygen Permeability Ionomers on the Cathode Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells	Y-C. Park K. Kakinuma A. Iiyama M. Uchida
64	H28.10.2-7	PRiME2016 (2665) (Hawaii, U.S.A)	The Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt-Co Catalysts Supported on Ta-doped SnO ₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells	M. Hayashi K. Kakinuma A. Iiyama M. Uchida
65	H28.10.2-7	PRiME2016 (2661) (Hawaii, U.S.A)	Synthesis of Pt Catalyst Supported on W/Ta Doped TiO ₂ as a Highly Durable Electrocatalyst for PEFC	K. Ketpang K. Kakinuma A. Iiyama M. Uchida
66	H28.10.2-7	PRiME2016 (3340) (Hawaii, U.S.A)	Enhanced Hydrogen Oxidation Activity at Pt-M Alloy Catalysts in Acid: A DFT Study	D. A. Tryk G. Shi H. Yano H. Uchida M. Watanabe A. Iiyama
67	H28.10.2-7	PRiME2016 (3343) (Hawaii, U.S.A) (Invited)	Theoretical Investigation on Proton Conductance Mechanism in Proton Exchange Membranes	T. Tsuneda
68	H28.10.2-7	PRiME2016	Core-Shell Nanosheet Catalysts: Enhanced Activity and Durability for Oxygen Reduction and Hydrogen Oxidation Reactions	W. Sugimoto, D. Takimoto, T. Ohnishi, J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki
69	H28.10.2-7	PRiME2016	Ru-Core@Pt-Shell Nanosheet Anode Catalyst: High Activity and Durability for Hydrogen Oxidation Reaction in the Presence of CO	D. Takimoto, T. Ohnishi, J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki, A. Demortiere, A. Boulineau, W. Sugimoto
70	H.28.12.11-	First-Principles Study	First-Principles Study on	T. Kaji

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
	15	on Influence of Metal Oxide on Poisoning Tolerance of Pt Nano-Particle Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cell (Kohala Coast, Hawaii, USA)	Influence of Metal Oxide on Poisoning Tolerance of Pt Nano-Particle Catalyst in Polymer Electrolyte Fuel Cell	N. Ozawa M. Kubo
71	H28.12.13-17	The 11th SPSJ International Polymer Conference (15E05) (Fukuoka, Japan)	Chemically Stable Aromatic Ionomers as Proton Exchange Membranes	K. Miyatake J. Miyake R. Taki R. Akiyama R. Shimizu
72	H28.12.13-17	The 11th SPSJ International Polymer Conference (16P-S5-029a) (Fukuoka, Japan)	Sulfonated Aromatic Polymers Containing Phosphine Oxide Groups as Chemically Stable Proton Exchange Membranes	I. Hosaka R. Akiyama J. Miyake K. Miyatake
73	H28.12.13-17	The 11th SPSJ International Polymer Conference (16P-S5-032b) (Fukuoka, Japan)	Molecular Consideration of Aromatic Proton Conducting Copolymers: Effect of Hydrophilic and Hydrophobic Components	R. Oida R. Akiyama J. Miyake K. Miyatake
74	H29.2.2	PACCON 2017 (Bangkok, Thailand) (Invited)	Synthesis and Evaluation of High Active and Durable Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells	K. Kakinuma
75	H29.4.10	CARISMA 2017 (New Castle, England) (Invited)	New Developments in Structured Oxide Supports for Exceptionally Durable Anode and Cathode Pt and Pt Alloy Catalysts	K. Kakinuma A. Iiyama M. Watanabe M. Uchida
76	H29.4.19	The 2017 EMN Optoelectronics Meeting (Victoria, Canada) (Invited)	Oxygen Partial Pressure inside a Running Fuel Cell Measured with Optical-Fiber Probes	J. Inukai
77	H29.5.16	16th Korea-Japan Symposium on Catalysis (Sapporo,	First-Principles Study on Poisoning Tolerance of Pt Alloy Nano-Particle Catalyst in	N. Ozawa T. Kaji M. Kubo

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
		Japan)	Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode	
78	H29.5.28-6.1	231th ECS meeting, (New Orleans, LA, USA)	Effect of Valency of Sn in Sn-Modified Pt-Ru Catalyst on CO Tolerance and HOR Activity for PEFC	T. Takeguchi B. Sirinutsomboon T. Wongsawa K. Ui
79	H.29.6.10	The International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (Ho Chi Minh City, Vietnam) (Invited)	First-Principles Study on Tolerance of Pt Cluster on SnO ₂ (110) to CO Poisoning in Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode	N. Ozawa M. Kubo
80	H29.6.20	21th INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID STATE IONICS (Padova, Italy) (Invited)	Improvement of Cell Performance in Low-Pt-Loading PEFC Cathode Catalyst Layers with Pt/Ta-SnO ₂ Prepared by the Electrospray Method	M. Uchida K. Takahashi K. Kakinuma
81	H29.8.11	ACCMS-9 (Kuala Lumpur, Malaysia) (Invited)	First-Principles Calculation of Impurity Adsorption on Pt-based Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode	N. Ozawa M. Kubo
82	H29.8.27	68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Pt and PtCo Alloy Catalysts Supported on SnO ₂ Catalysts with Fused-Aggregate Network Structure for PEFC Cathodes	K. Kakinuma M. Hayashi A. Iiyama M. Uchida
83	H29.8.27	68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Improvement of Cell Performance in Low-Pt-Loading PEFC Cathode Catalyst Layers with Pt/Ta-SnO ₂ Prepared by the Electrospray Method	M. Uchida K. Takahashi K. Kakinuma
84	H29.8.29	13th European Congress on Catalysis	Effect of Surface Structure of Ordered Mesoporous Carbon Support for Migration Behavior of Pt Nanoparticles under Potential Cycling Conditions	C. Takayama T. Miyao K. Higashiyama A. Iiyama H. Uchida
85	H29.8.29	13th European Congress on Catalysis	Aggregation Behavior of Pt Nanoparticles Supported on	K. Shiino, T. Miyao, H. Uchida,

	発表年月日	発表媒体および場所	発表タイトル	発表者
			HOPG	K. Higashiyama
86	H29.10.1	232nd ECS meeting (National Harbor , MD, USA)	Theoretical Modeling of Catalyst Layer in Different Fabrication Process and Analysis of the Morphologies for Polymer Electrolyte Fuel Cells	H. Ishikawa Y. Sugawara M. Uchida
87	H29.10.4	232nd ECS meeting (National Harbor , MD, USA)	Oxygen Partial Pressure on the GDL Surface under the Single-Serpentine Flow Channel and the Ribs in a Running PEFC	K. Takanohashi M. Uchida A. Iiyama J. Inukai
88	H29.10.4	232nd ECS meeting (National Harbor , MD, USA)	Evaluation of the cell performance and load cycle durability for membrane electrode assemblies using Pt/Nb-SnO ₂ cathode catalyst layers with various ionomer contents	R. Kobayashi K. Kakinum A. Iiyama M. Uchida

(国内講演)

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
1	H27.5.29	第22回燃料電池シン ポジウム	PEFC カソードのカーボン担体の 細孔設計およびアイオノマーの分 布状態改善による MEA 性能向上	内田誠、朴英哲 柿沼克良、渡辺政 廣
2	H27.7.22	「クリーンエネルギ ー水電解及び純水素 型燃料電池実証試験 に係る成果報告会」 「やまなし水素・燃料 電池シンポジウム」	燃料電池用 Pt 触媒の高性能化・高 耐久化、画期的低減に向けた研究 開発の取り組み (招待講演)	内田誠
3	H27.9.10	化学工学会第47回秋 季大会	次世代燃料電池に貢献する新型電 解質膜への挑戦 (招待講演)	宮武健治
4	H27.9.15	第64回高分子討論会	スルホン酸化芳香族系高分子電解 質膜における親水部構造の効果	三宅純平、種田麗華、 秋山良、望月崇史、 宮武健治
5	H27.9.15	第64回高分子討論会	電流検出原子間力顕微鏡を用いた 燃料電池用炭化水素系電解質膜の プロトン伝導挙動の解析	原正則、犬飼潤治 宮武健治、渡辺政 廣
6	H27.9.25	触媒・電池元素戦略研 究拠点第7回公開シ ンポジウム	燃料電池の理論研究：電解質膜を 中心に (招待講演)	常田貴夫

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
7	H27.9.29	第14回燃料電池基盤技術研究懇話会	MEA型ATR-FTIRセルを用いたNafion-Pt/C触媒界面における反応挙動の解析	原正則
8	H27.11.2	電気化学会普及委員会電気化学セミナー4 「研究・開発のための電気化学測定～次世代エネルギーデバスのための固体/界面の解析・評価技術」	燃料電池の多孔質電極(触媒層)の解析/評価技術(招待講演)	内田誠
9	H27.11.11	第56回電池討論会(愛知)	EC-XPSによるPtナノ粒子モデル電極上の吸着酸素種の解析	宮下翔太、脇坂暢、渡辺政廣、飯山明裕、内田裕之
10	H27.11.27	高分子学会第24回ポリマー材料フォーラム	次世代燃料電池を目指した非フッ素系電解質膜の開発(招待講演)	宮武健治
11	H27.11.27	高分子学会第24回ポリマー材料フォーラム	スルホフェニレン構造を有するプロトン導電性芳香族共重合体の合成と物性評価	滝隆之介、三宅純平、秋山良、宮武健治
12	H27.12.4	第三回元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム	酸化物で修飾したPEFC用Pt-Ru合金アノード触媒の機能設計	竹口竜弥
13	H28.1.22	『ナノマテリアルの新展開』in ナノマテリアルコロキウム(日本化学会東北支部「ナノマテリアルコロキウム」, 触媒学会東日本支部「触媒学会秋田地区講演会」)	家庭用固体高分子形燃料電池の燃料極に用いるナノ粒子PtRu合金触媒上でのCO酸化反応	竹口竜弥
14	H.28.3.29-31	電気化学会第83回大会, 2K02	Stabilized Pt Skin-PtCo/C as Highly Active, CO-Tolerant and Robust Hydrogen Anode Catalyst	G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, A. Iiyama, M. Watanabe, H. Uchida
15	H.28.3.29-31	電気化学会第83回大会	PEFCの水素透過起動停止におけるカソード触媒の劣化機構解析	山下侑耶、伊丹俊輔、江口拓、高野純、柿沼克良、原正則、内田裕之、渡辺政廣、飯山明裕、内田誠
16	H.28.3.29-31	電気化学会第83回大会	固体高分子形燃料電池用Pt担持触媒のカソード性能における炭素担体構造の影響	朴英哲、常盤春輝、柿沼克良、飯山明裕、渡辺政廣、内田誠

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
17	H.28.3.29-31	電気化学会第 83 回大会	光学プローブ CARS 分光法開発と燃料電池発電時の電解質膜の水分量測定	永田伊智郎、原正則、東海林篤、酒井優、犬飼潤治、飯山明裕
18	H.28.3.29-31	電気化学会第 83 回大会	酸化スズに高分散担持した Pt-Co 合金カソード触媒の合成と活性評価	林美月、柿沼克良、飯山明裕、内田誠
19	H28.3.29-31	電気化学会第 83 回大会	固体高分子形燃料電池のアノード電極に用いられる Pt-Co 合金ナノ粒子触媒の不純物被毒現象の第一原理計算	加地剛史、大谷優介、西松毅、樋口祐次、尾澤伸樹、久保百司
20	H28.3.29-31	電気化学会第 83 回大会	PEFC アノードにおける Pt スキン PtCo 合金触媒の不純物耐性の第一原理計算	尾澤伸樹、加地剛史、久保百司
21	H28.5.25	燃料電池の測定・評価法 技術セミナー 2016	燃料電池の測定手法と評価用機器～基本から最新技術までから PEFC の材料特性と電極性能の評価法のポイント～電極触媒の特性・耐久性評価法を中心に～ SOFC の材料特性とセル性能の評価法のポイント (招待講演)	内田裕之
22	H28.5.25-27	第 65 回高分子学会年次大会 (3C20)	キンケフェニレン構造を有する芳香族系プロトン導電性高分子の合成と物性評価	三宅純平、滝隆之介、秋山良、望月崇史、宮武健治
23	H28.5.26-27	第 23 回燃料電池シンポジウム	高電位安定担体を用いた PEFC 用カソード触媒の開発	柿沼克良、飯山明裕、内田誠
24	H28.5.26-27	第 23 回燃料電池シンポジウム	固体高分子形燃料電池アノードの Pt 系合金触媒における不純物耐性の第一原理計算による検討	尾澤伸樹、加地剛史、久保百司
25	H28.6.2-3	日本コンピュータ化学会 2015 年春季年会	固体高分子形燃料電池におけるアノード触媒の不純物耐性に関する第一原理計算	加地剛史、大谷優介、西松毅、樋口祐次、尾澤伸樹、久保百司
26	H28.8.2	BL36XU 竣工 3 周年記念成果公開シンポジウム	実用運転 CO 存在条件下の燃料電池用 Pt-Ru 合金アノード触媒の Pt の分布状態変化のその場観察	竹口竜弥
27	H28.9.8	第 13 回 SPring-8 産業利用報告会	Structures and Electronic States of Novel Catalysts for PEFCs Synthesized with Atomic Precision	M. Aoki, H. Yano K. Kakinuma M. Uchida, H. Uchida J. Inukai, A. Iiyama

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
28	H28.9.21-23	第 118 回触媒討論会	カーボン担体が PtRu/C 触媒の金属粒子径と合金化度に与える影響	P. Dhupatemiya 中井裕太 N. Narischat 竹口竜弥
29	H28.9.21-23	第 118 回触媒討論会	固体高分子形燃料電池における高い不純物耐性を有する Pt スキン-Pt 系合金アノード触媒の第一原理計算による検討	尾澤伸樹、加地剛史 久保百司
30	H28.9.21-23	第 118 回触媒討論会	Ru コア/Pt シェル構造ナノシートの合成と燃料電池用電極触媒への応用	滝本大裕、 J. Nutariya、 Z. Shen、 綾戸勇輔、望月大、 A. Demortière、 A. Boulineau、 杉本渉
31	H28.9.21-23	第 118 回触媒討論会	固体高分子形燃料電池のアノードの TiO ₂ 担体が Pt ナノ粒子触媒の被毒耐性に与える影響の第一原理計算	加地剛史、大谷優介、西松毅、樋口祐次、 尾澤伸樹、久保百司
32	H28.10.20	山梨燃料電池産業化推進会議	山梨大学の燃料電池の研究開発と実用化に向けた取り組みについて	飯山明裕
33	H28.11.29-12.1	第 57 回電池討論会 (1F07)	中性子準弾性散乱による固体高分子電解質膜におけるプロトンダイナミクスの湿度依存性の解析	岩井良樹、茂木昌都、 松本匡史、伊藤孝憲、 犬飼潤治、青木誠、 木村太郎、宮武健治、 三宅純平、富永大輝、 福島喜章、柴田薫、 日下部正人、 今井英人
34	H28.11.29-12.1	第 57 回電池討論会 (1F13)	炭化水素系電解質膜を用いた固体高分子形燃料電池の加速耐久評価と劣化機構解析	清水瞭、辻淳一、 佐藤信之、 伊丹俊輔、高野純、 日下部正人、 宮武健治、 飯山明裕、内田誠
35	H28.11.29-12.1	第 57 回電池討論会 (2F01)	安定化 Pt スキン PtCo 合金触媒の微細構造と酸素還元反応	矢野啓、犬飼潤治 柿沼克良、小川智史 青木誠、飯山明裕 内田裕之、高尾直樹 谷田肇、与儀千尋 松本匡史、今井英人

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
36	H28.11.29-12.1	第 57 回電池討論会 (2F02)	水素加熱処理した Pt-Co(111)合金 単結晶電極における酸素還元活性 の組成依存性と表面構造	青木誠、小林駿、 脇坂暢、近藤敏啓、 犬飼潤治、飯山明 裕、内田裕之
37	H28.11.29-12.1	第 57 回電池討論会 (2F03)	燃料電池自動車の水素透過起動停 止における触媒劣化のメカニズム 解析	山下侑耶、伊丹俊輔、 高野純、柿沼克良、 内田裕之、渡辺政廣、 飯山明裕、内田誠
38	H28.11.29-12.1	第 57 回電池討論会	Ru@Pt ナノシートモデル電極触媒 の合成と評価	黒岩愛里、 N. Jeerapat、 滝本大裕、申仲栄、 綾戸勇輔、望月大、 杉本渉
39	H28.11.29-12.1	第 36 回真空・表面科 学学術講演会 (11Ep09S)	発電中における固体高分子形燃料 電池内ガス拡散層表面・内部の光 学プローブを用いた酸素分圧測定	柿澤優、鷹嶋和広、 青木誠、飯山明 裕、 犬飼潤治
40	H28.11.29-12.1	第 36 回真空・表面科 学学術講演会 (1Ga10)	低温起動時における固体高分子形 燃料電池ガス拡散層表面の酸素分 圧可視化	永瀬勝也、内田誠、 南雲雄三、須賀建 雄、 犬飼潤治、西出宏 之、渡辺政廣
41	H29.3	サンビーム年報成果 集	燃料電池用新規 Pt 系触媒の構造解 析及び電子状態計測	青木誠、犬飼潤治 矢野啓、柿沼克 良、内田誠、内田 裕之、飯山明裕
42	H29.3.8	化学工学会 第 82 年 会	PEFC 触媒層の形成プロセスモデ リングとその解析手法	石川潤、菅原靖
43	H29.3.9	表面技術協会第 135 回講演大会	Ptx-Coy 合金単結晶電極表面構造 解析による酸素還元活性向上因子 の検討	青木誠、小林駿、 川本鉄平、脇坂暢、 近藤敏啓、犬飼潤 治、 飯山明裕、内田裕 之
44	H29.3.9-10	平成 28 年度日本表面 科学会東北・北海道支 部学術講演会 (秋田)	Pt の分布を制御した不純物・酸化 耐性次世代アノード触媒の開発	竹口竜弥
45	H29.3.25-27	電気化学会第 84 回大 会	静電スプレー法による PEFC 用低 白金担持 Pt-Ta-SnO ₂ カソードの セル性能の改善	高橋研人、柿沼克 良、 飯山明裕、内田 誠、

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
46	H29.3.25-27	電気化学会第84回大会	安定化 Pt スキン PtFe 合金高分散触媒における耐 CO 被毒機構の in-situ FTIR 解析	矢野啓、荻原克幸、松本貴裕、Donald A. Tryk、飯山明裕、内田裕之
47	H29.3.25-27	電気化学会第84回大会	擬似容量を有する水和酸化スズの被覆による Pt 担持カーボンカソード触媒の高耐久化	上野洸己、野原慎士、柿沼克良、内田誠、飯山明裕、内田裕之
48	H29.3.25-27	電気化学会第84回大会	固体高分子形燃料電池用 Pt-Co 合金担持 Ta-SnO ₂ 触媒の合成とカソード性能評価	林美月、柿沼克良、飯山明裕、内田誠
49	H29.3.25-27	電気化学会第84回大会	光学プローブを用いた operand 酸素分圧測定による PEFC 内振動現象の解析	柿澤優、鷹碓和広、青木誠、Felix N. Büchi、飯山明裕、犬飼潤治
50	H29.3.25-27	電気化学会第84回大会	Pt/Nb-SnO ₂ カソード触媒層を用いた MEA の発電性能及び負荷変動耐久性に対するアイオノマー添加量の影響	小林諒、柿沼克良、飯山明裕、内田誠
51	H29.3.25-27	電気化学会第84回大会	PEFC アノードの Pt 系合金ナノ粒子担持酸化触媒における不純物吸着状態の第一原理計算	尾澤伸樹、加地剛史、久保百司
52	H29.3.25-27	電気化学会第84回大会	燃料電池反応の複合解析に基づく高活性・高耐久性電極触媒の研究開発 (受賞講演)	内田裕之
53	H29.3.25-27	電気化学会第84回大会	In Situ X-ray Absorption Spectroscopic Analysis of CO Adsorption at a Stabilized Pt Skin-PtCo Alloy Hydrogen Anode Catalyst	G. Shi, H. Yano, M. Matsumoto, H. Tanida, M. Arao, H. Imai, J. Inukai, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida
54	H29.5.25	燃料電池シンポジウム	高耐久性・高活性を有する Pt・PtCo 担持 SnO ₂ 触媒の評価	柿沼克良、飯山明裕、内田誠
55	H29.5.26	第24回燃料電池シンポジウム	固体高分子形燃料電池アノードの Pt 系合金触媒における不純物耐性の第一原理計算による検討	尾澤伸樹、加地剛史、久保百司
56	H29.9.12	第120回触媒討論会	Pt/メソポーラスカーボン電極の担体表面構造と Pt ナノ粒子の凝集挙動	宮尾敏広、高山千夏、東山和寿、飯山明裕、内田裕之

	発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
57	H29.9.13	第 120 回触媒討論会	固体高分子形燃料電池燃料極における SnO ₂ の複合化が Pt 触媒の不純物被毒耐性に与える影響の第一原理計算による検討	尾澤伸樹、倉成好太、久保百司

(2) 特 許

	出願日	受付番号	出願に係る特許等の標題	出願人
1	平成 27 年 6 月 16 日	特願 2015-121434	セル、燃料電池スタック、燃料電池システムおよび膜・電極接合体	山梨大学、 パナソニック株式会社
2	平成27年8月11日	特願 2015-159087	燃料電池システム及びその運用方法	山梨大学
3	平成27年8月27日	特願 2015-168194	燃料電池のアノード用触媒、アノード及び燃料電池	山梨大学
4	平成28年1月19日	特願 2016-007531	コアシェル構造型ナノシート	信州大学
5	平成28年2月29日	特願 2016-038455	合金電極触媒およびそれを用いた燃料電池	山梨大学
6	平成28年3月23日	PCT/JP2016/0 01691	セル、燃料電池スタック、燃料電池システムおよび膜・電極接合体	山梨大学、 パナソニック株式会社
7	平成28年3月29日	特願 2016-065445	高分子電解質及びその利用	山梨大学 株式会社カネカ
8	平成28年4月25日	特願 2016-086979	高分子電解質膜及びその利用	山梨大学 株式会社カネカ
9	平成 28 年 8 月 11 日	15/234,688	燃料電池システム及びその運用方法	山梨大学
10	平成 28 年 8 月 29 日	特願 2016-166778	燃料電池のアノード用触媒、アノード及び燃料電池	山梨大学
11	PCT 国内移行日 平成 28 年 9 月 16 日	15772241.4	膜電極接合体及びそれを用いた固体高分子形燃料電池	山梨大学 三井金属鉱業株式会社
12	PCT 各国移行日 平成 28 年 9 月 28 日	15/300,075	膜電極接合体及びそれを用いた固体高分子形燃料電池	山梨大学 三井金属鉱業株式会社
13	PCT 各国移行日 平成 28 年 9 月 28 日	201580016997. 2	膜電極接合体及びそれを用いた固体高分子形燃料電池	山梨大学 三井金属鉱業株式会社
14	PCT 国内移行日 平成 28 年 10 月 18 日	特願 2016-563221	セル、燃料電池スタック、燃料電池システムおよび膜・電極接合体	山梨大学 パナソニック株式会社
15	平成 28 年 10 月 20 日	特願 2016-206077	高分子電解質の製造方法	山梨大学 株式会社カネカ
16	平成 28 年 10 月 20 日	特願 2016-206089	高分子電解質膜、その製造方法、およびそれを含む膜/電極接合体と燃料電池	山梨大学 株式会社カネカ

17	平成 29 年 1 月 23 日	特願 2017-009373	エレクトロスプレー法による電極触媒層の形成方法及び装置	山梨大学
18	平成 29 年 2 月 28 日	15/444,517	合金電極触媒およびこれを用いた燃料電池	山梨大学
19	平成 29 年 7 月 25 日	特願 2017-143567	担体粉末及びその製造方法、担持金属触媒及びその製造方法	山梨大学
20	平成 29 年 7 月 20 日	特願 2017-141157	高分子電解質の製造方法	山梨大学 株式会社カネカ
21	平成 29 年 7 月 25 日	特願 2017-143567	担体粉末及びその製造方法、担持金属触媒及びその製造方法	山梨大学

(3) 受賞実績

A. 学会賞 2 件

- 平成 27 年度高分子研究奨励賞「高性能・高耐久イオン伝導性高分子の創製」三宅 純平（平成 28 年 5 月 26 日）
- 平成 29 年度電気化学会学会賞（武井賞）「燃料電池反応の複合解析に基づく高活性・高耐久性電極触媒の研究開発」内田 裕之（平成 29 年 3 月 26 日）

B. 講演奨励賞・ポスター賞 6 件

NO.	受賞日	受賞	タイトル	受賞者
1	H27.10.13	228th ECS meeting The PEFC-15 Student Poster Award	Electrochemical Evaluation of Pt Catalysts Supported on Nb-Doped SnO ₂ in Membrane-Electrode Assemblies for PEFCs	千野裕二
2	H27.10.24	第 8 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー ポスター賞	Pt-スキん PtCo カソード触媒の酸素還元反応活性に対する粒子サイズの効果	羽生真也
3	H28.3.29	電気化学会第 83 回大会 ポスター賞	酸化スズに高分散担持した Pt-Co 合金カソード触媒の合成と活性評価	林美月
4	H29.3.9	表面技術協会第 135 回講演大会 学術奨励講演賞	Ptx-Coy 合金単結晶電極表面構造解析による酸素還元活性向上因子の検討	青木誠
5	H29.3.26	電気化学会第 84 回大会 ポスター賞	Pt/Nb-SnO ₂ カソード触媒層を用いた MEA の発電性能及び負荷変動耐久性に対するアイオノマー添加量の影響	小林諒
6	H29.3.30	第 36 回表面科学学術講演会 講演奨励賞	発電中における固体高分子形燃料電池内ガス拡散層表面・内部の光学プローブを用いた酸素分圧測定	柿澤優

3. その他特記事項

(1) 成果普及の努力（プレス発表等）

1. 新聞報道「燃料電池 発電効率3倍に 耐性も向上 山梨大が新触媒開発、実用化目指し研究」 平成28年8月31日, 毎日新聞 (27面)

2. プレスリリース「高性能な燃料電池向けナノシート触媒の開発に成功 ～ 世界初コアシェルナノシート触媒で活性と耐久性の向上を実現 ～」 平成28年12月19日, 信州大学

(2) その他

なし

①-(ホ)「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案」

●成果サマリ (実施期間：平成27年度～平成29年度)

- ・APD法でCNT上にPtを担持する手法に基づき、特異的な高活性を有する触媒の調製に成功した。現在、APD堆積条件の最適化を進めている。
- ・APD法でCNT上にPtを担持する手法で得られた特異的な高活性を有する触媒の特徴(Pt粒子に歪みが生じている、Pt表面における水素分子の解離吸着性が低い、Ptのdバンドセンターが下がっている等)が明らかになりつつある。

●背景/研究内容・目的

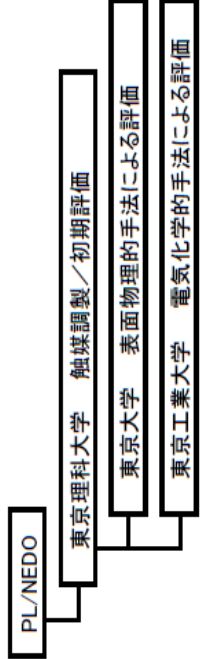
要素技術として、従来の1/10レベルの低貴金属化や従来の10倍レベルの耐久性向上を実現可能な燃料電池セル、MEAに関わる材料の設計コンセプト(メカニズムに基づく材料設計の考え方)の確立に取り組む。

特に、白金カーボンナノチューブ(CNT)系のORR触媒を対象として、アークプラズマデポジション(APD)法を用いた金属原子の直接担持に基づく、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高性能化コンセプトの提案を目指す。

●研究目標

実施項目	最終目標(H31年度)
サブテーマA. 金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と触媒活性との相関に関する検討	金属/カーボン系触媒の調製に関して、金属と担体との相互作用の発現に寄与する因子を抽出し、初期活性との相関を検討する。さらに、酸化物ナノシートへの複合化による金属と担体との相互作用への影響因子を抽出し、初期活性との相関を検討する。
サブテーマB. 金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と劣化特性との相関に関する検討	金属/カーボン系触媒の調製に関して、金属と担体との相互作用の発現に寄与する因子を抽出し、劣化特性との相関を検討する。さらに、酸化物ナノシートへの複合化による金属と担体との相互作用への影響因子を抽出し、劣化特性との相関を検討する。

●実施体制及び分担等



●これまでの実施内容／研究成果

- サブテーマA/B共通 (実施項目 ①, ②, ③, ⑤)
 - ・第一原理計算によりグラファイト上のPt粒子の挙動を予測でき、APD法による特異的な白金粒子形成の可能性を見出した
 - ・グラフアイト構造上のPt粒子の挙動に関する実験的裏付けが得られた
- サブテーマA (実施項目 ⑥, ⑦, ⑧, ⑨)
 - ・APD法によるCNT上のPt粒子が特異的な結晶格子を有しており、かつ高いORR活性を発現することを示した
 - ・熱脱離分光法による解析により、Pt由来の水素吸脱着挙動を解析できた
 - ・熱脱離分光測定の結果、APD法によるPt粒子の高耐熱安定性が示唆された
- サブテーマB (実施項目 ⑩, ⑪, ⑫, ⑬)
 - ・チャンネルフロー二重電極法でPt溶出の温度依存性を解析した
 - ・APD法によるPt粒子の溶出挙動は既存の触媒系と同等であることが示唆された

●今後の課題

- ・金属直接担持法による高活性系白金/カーボン触媒における、白金の特異構造(結晶構造因子、電子構造等)と活性、劣化挙動との相関に関する系統評価
- ・高活性を発現する白金構造を実現するための製造条件の主要因子(金属原子のエネルギ等)に関する検討
- ・MEA評価用の触媒サンプル製造と製造条件の検討
- ・触媒の実用条件における耐久性試験

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
サブテーマA/B共通	APD法により高活性触媒を調製した	○
サブテーマA	熱脱離法を確立	△
サブテーマB	チャンネル二重電極法を確立	△

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
1	1	15	0

●実用化・事業化の見通し

- ・平成30年度末までに、酸化物ナノシート複合触媒系の調整、および、MEA特性を確認し(実施項目4、14)、基本コンセプトを確立する
- ・製造技術の連続製造技術を確認し、フルドライブプロセスによる触媒の製造を可能として、大幅な白金使用量低減とコストダウンを実現する

課題番号：①－（ホ）

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業 ／普及拡大化基盤技術開発 ／金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案」

1. 研究開発概要

本テーマ「金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案」においては、要素技術として、従来の1/10レベルの低貴金属担持量や商用車への適用も想定した乗用車の10倍レベル耐久劣化後においても、高出力密度（高電流密度で高電圧）を実現可能なセル、MEAに関わる材料の設計コンセプト（メカニズムに基づく材料設計の考え方）の確立に取り組む。特に、白金/カーボンナノチューブ（CNT）系の酸素還元触媒を対象として、金属原子の直接担持に基づく、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高性能化コンセプトの提案を目指す。

2. 研究開発目標（設定の理由も含め）

本研究開発はこれまでにない新規な触媒製造技術のコンセプトを提案することを目標としている。よって上記のように、原子状態で照射された白金がCNT上でクラスターを形成する生成メカニズム（粒子ダイナミクス）の詳細な解明と、表面物理的および電気化学的解析による白金の状態の基本的理解が必須である。よって目標設定に当たっては基礎的解明に重きを置いたサブテーマを設定することとした。

テーマ全体の目標

① 中間目標（平成29年度末）

- ・金属/カーボン系の酸素還元触媒において、カーボン担体の性状と金属の担持方法に関する諸因子が金属粒子の性状および担体との相互作用に及ぼす影響を解析するとともに、金属と担体との相互作用と触媒の初期活性および劣化特性との相関を検討する。

② 最終目標（平成31年度末）

- ・酸化物ナノシートを複合した金属/カーボン系の酸素還元触媒において、酸化物ナノシートの性状と複合方法に関する諸因子が金属と担体との相互作用に及ぼす影響を解析するとともに、触媒の初期活性および劣化特性に対する酸化物ナノシートの複合効果を検討する。
- ・MEA評価を実施し、中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高性能化コンセプトの提案につなげる。

上記のテーマ全体の目標達成のため、下記のサブテーマを設定し、研究開発に取り組む。

A. 「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と触媒活性との相関に関する検討」

① 中間目標（平成29年度末）

- ・高エネルギーパルス制御が可能なナノ粒子形成法であるアークプラズマ堆積（以下、APDと略記する）法を機軸とした、金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、カーボン担体、特にCNT担体上における金属粒子の性状に関する制御因子を系統化する。さらに、金属/カーボン系触媒の調整に関して

金属と担体との相互作用の発現に寄与する因子を抽出し、初期活性との相関を検討する。

② 最終目標（平成31年度末）

- ・ 酸化物ナノシート/金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、金属/カーボン系触媒に対する酸化物ナノシートの複合状態に関する制御因子を系統化する。さらに、酸化物ナノシートの複合化に関して金属と担体との相互作用に影響を及ぼす因子を抽出し、初期活性との相関を検討する。
- ・ MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高活性化コンセプトの提案につなげる。
- ・ MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高活性化コンセプトの提案につなげる。

B. 「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と劣化特性との相関に関する検討」

① 中間目標（平成29年度末）

- ・ APD 法を機軸とした、金属原子の直接担持による金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、カーボン担体、特に CNT 担体上における金属粒子の性状に関する制御因子を系統化する。さらに、金属/カーボン系触媒の調整に関して金属と担体との相互作用の発現に寄与する因子を抽出し、劣化特性との相関を検討する。

② 最終目標（平成31年度末）

- ・ 酸化物ナノシート/金属/カーボン系触媒の調整およびシミュレーションを含む基礎物性評価に基づいて、金属/カーボン系触媒に対する酸化物ナノシートの複合状態に関する制御因子を系統化する。さらに、酸化物ナノシートの複合化に関して金属と担体との相互作用に影響を及ぼす因子を抽出し、劣化特性との相関を検討する。
- ・ MEA 評価を実施し、中間目標で得た知見と合せて、金属と担体との相互作用に立脚した触媒高寿命化コンセプトの提案につなげる。

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

(1) APD 法を基軸とした CNT 担体への白金原子直接担持による触媒調製と活性評価
(サブテーマA、B共通)

a. 概要

白金とカーボンとの電子的相互作用に基づく担体効果の発現を視野に入れ、カーボンナノチューブやグラフェンに代表されるグラファイト構造の発達したカーボン担体に対して、APD (Arc Plasma Deposition) 法を基軸とした気相法によって白金ナノ粒子を直接担持する方法を検討している。APD 法とは、パルス型の真空アーク放電によって原子・イオン化した化学種を基板上に堆積させる手法であり、プラズマ発生・蒸着条件の制御によって、蒸着化学種のクラスター形成過程を制御することができる(図1)。すなわち、グラフェン構造上で白金ナノ粒子のボトムアップ形成が可能であることから、APD 法は、カーボン担持白金触媒の ORR 活性に及ぼす担体効果の検証する上で好適な手法といえる。本項では、カーボンナノチューブ (CNTs) に対して APD 法を適用することで白金/CNTs 系触媒を作製し、市販の白金/ケッチェンブラック系触媒 (TEC10E50E、

田中貴金属) との比較という観点から、その ORR 活性を評価した。

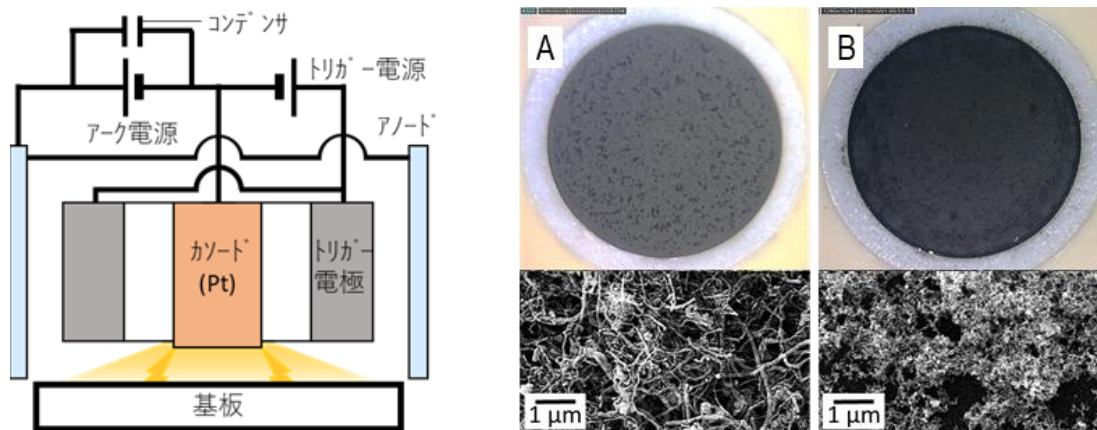


図 1 (左) APD 装置の概要

図 2 (右) GC ディスク電極に塗布したカーボンナノチューブ (C2157、東京化成) (A) 及び市販の白金カーボン系触媒 (TEC10E50E、TKK) (B) の光学写真と SEM 画像

b. 実験

市販の多層 CNTs (C2157; Multiwalled 40-60 nm /o-diam., 1-2 μm /length、東京化成) を 2400°C で熱処理し、Ni を主体とする不純物を除去したのち、ブタノールに分散させることでカーボンインク (懸濁濃度: 0.635 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) を調製した。得られたカーボンインク 4 μL (カーボン量: 2.54 μg) を $\phi 4\text{ mm}$ のグラスカーボン (GC) ディスク上に塗布し、この上から APD 法によって白金粒子を担持 (アーク電圧 $V=70\text{ V}$ 、コンデンサ容量 $C=360\text{ F}$ 、トリガー周期 $f=1\text{ Hz}$) することで試料電極を作製した。この際比較として、 $\phi 4\text{ mm}$ の GC ディスク上に、カーボン量が 2.54 μg (白金量: 2.18 μg) となるように市販の白金カーボン系 ORR 触媒 (TEC10E50E、TKK) を塗布した試料電極を作製した (図 2)。以降、前者を Pt/CNT-APD、後者を Pt/C-TEC と表記する。各試料のキャラクタリゼーションは、XRD 測定、ラマン分光測定、SEM-EDX 分析および TEM 観察により行い、ORR 活性は回転ディスク電極 (RDE) を用いたサイクリックボルタンメトリー (CV) およびリニアスイープボルタンメトリー (LSV) によって、0.1 M HClO_4 水溶液下で評価した。

c. 実験結果

XRD 測定、SEM-EDX 分析および TEM 観察の結果、2400°C で熱処理した CNTs 試料は、各測定における検出限界以上の範囲で不純物をほとんど含まない、外径 40~80 nm の多層 CNTs であることが示された。また、ラマン分光測定結果より見積もった I_G/I_D 比は約 4.7 (熱処理前は約 1.3) であった (図 3)。図 4 は、APD 処理後に GC から剥離させた CNTs の表面 (A) および断面 (B) の TEM 画像である。扁平な形態でかつ立方晶から単斜晶へ歪んだ結晶格子を成す白金ナノ粒子 (平均円相当径 = $2.5 \pm 0.7\text{ nm}$) が CNTs の表面に比較的密に担持されていることが示された。一方、窒素下における CV 測定結果から見積もった電極の幾何面積 1 cm^2 に対する白金の電気化学的活性面積 (ECA) は、Pt/CNT-APD で約 1.5 cm^2 、Pt/C-TEC で約 9.0 cm^2 であり、Pt/CNT-APD の ECA が Pt/C-TEC と比して 1/6 程度と低い値であった。白金ナノ粒子の平均円相当径は約 2.5 nm と小さな値であったことを考慮すると、Pt/CNT-APD における ECA の欠乏は、おそらく GC ディスク上に堆積した白金ナノ粒子の量自体が少ないことによるためであると考えられる。現在、GC ディスク上に堆積した白金ナノ粒子の重量分析を進めている。

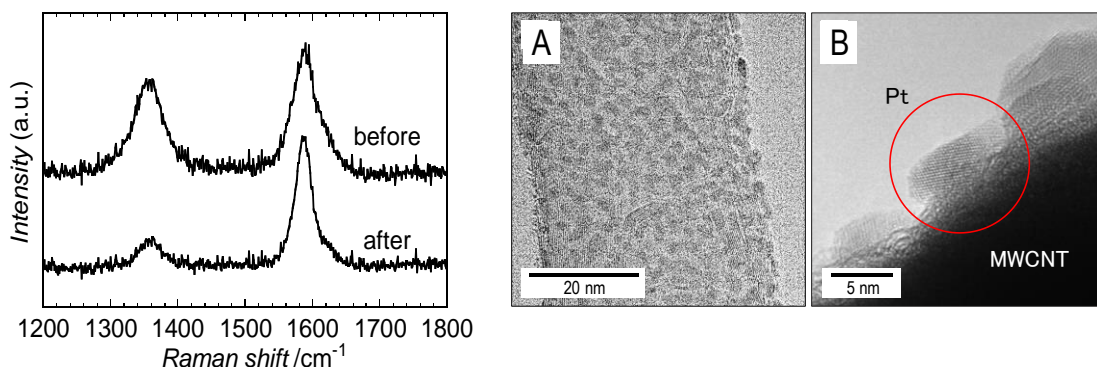


図3 (左) 熱処理前後におけるカーボンナノチューブ(C2157、東京化成)のラマンスペクトル；熱処理雰囲気：He、熱処理温度：2400℃

図4 (左) APD法によって得られたPt/CNTs触媒における、カーボンナノチューブの表面(A)及び断面(B)のTEM画像

APD処理後のCNTs電極(Pt/CNT-APD、N=300)及びTEC10E50E電極(Pt/C-TEC)の酸素下におけるLSV測定結果に基づいて、各試料の955 rpmにおけるORR反応に対する活性化支配電流 I_k を算出し、さらに0.9 Vにおける単位ECA当たりの活性化支配電流 I_s を見積もったところ、前者(約 $544 \mu\text{Acm}^{-2}$)が後者(約 $210 \mu\text{Acm}^{-2}$)に比して有意に高い(約2.6倍)面積比活性を示すことが分かった。図5は、各試料の I_s に対するTafelプロットである。Pt/C-TECについては、Pt表面における酸素種の吸脱着過程の電位依存に基づいて、高電位側で典型的に -60 mVdec^{-1} 、低電位側で -120 mVdec^{-1} の値となることが報告されており、今回もこれらに近い値となっていることが分かる。一方、Pt/CNT-APDについても同様の屈曲がみられたものの、その勾配はいずれもPt/C-TECより有意に低い値であった。反応電子数が等しい場合、Tafelプロットの勾配 $a(=RT/(\alpha nF))$ ；Rは気体定数、Tは温度、FはFaraday定数)は電荷移動係数の逆数に比例する。すなわち、Tafel領域において、Pt/CNT-APD上の還元反応がPt/C-TECのそれより加速的に進行している可能性が考えられた。

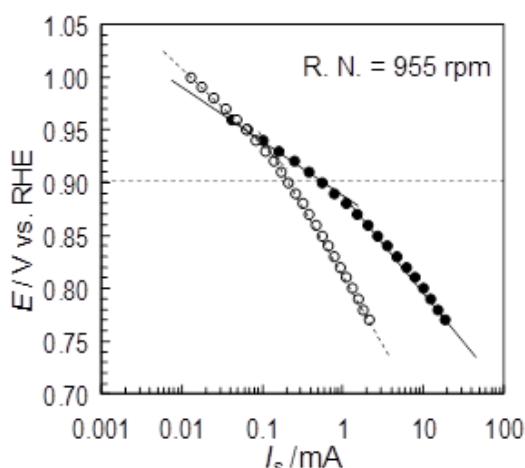


図5 APD法によって得られたPt/CNTs触媒(●)及び市販の白金カーボン系触媒(TEC10E50E、TKK)におけるORRに対するTafelプロット；測定回転数：955 rpm

(2) 金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と触媒活性との相関に関する検討

(サブテーマ A)

① 各種カーボン担体および担持白金ナノ粒子の構造評価

固体高分子形燃料電池白金触媒担体として有用性が期待されるカーボンナノチューブとグラファイト粒子の構造評価を高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM、JEOL JEM-2800)によって行った。また、これらのカーボン担体にAPD装置によって担持させた白金ナノ粒子(Pt NP)の構造をHRTEMによって評価した。APD装置のアークプラズマガン作動条件は、コンデンサ容量 360-1080 μF 、放電電圧 70-100 V とした。

a. 高温熱処理による多層カーボンナノチューブ(MWCNT)の不純物除去と結晶性向上の研究

熱分析装置(NETZSCH STA449 F3)を用いて、ヘリウムガス(He)中で 2400°Cまで昇温させることにより、多層カーボンナノチューブ(MWCNT (TCI 製))の結晶性が向上すること(図1)、また、不純物金属触媒が除去できることを示した(図2)。図1のHRTEM像の高速フーリエ変換(FFT)像の強度プロファイルにおけるアスペクト比の変化から明らかなように、MWCNTのグラフェン層の積層状態が、熱処理により、乱れた構造から、より規則性の高い積層構造に変化することがわかった。

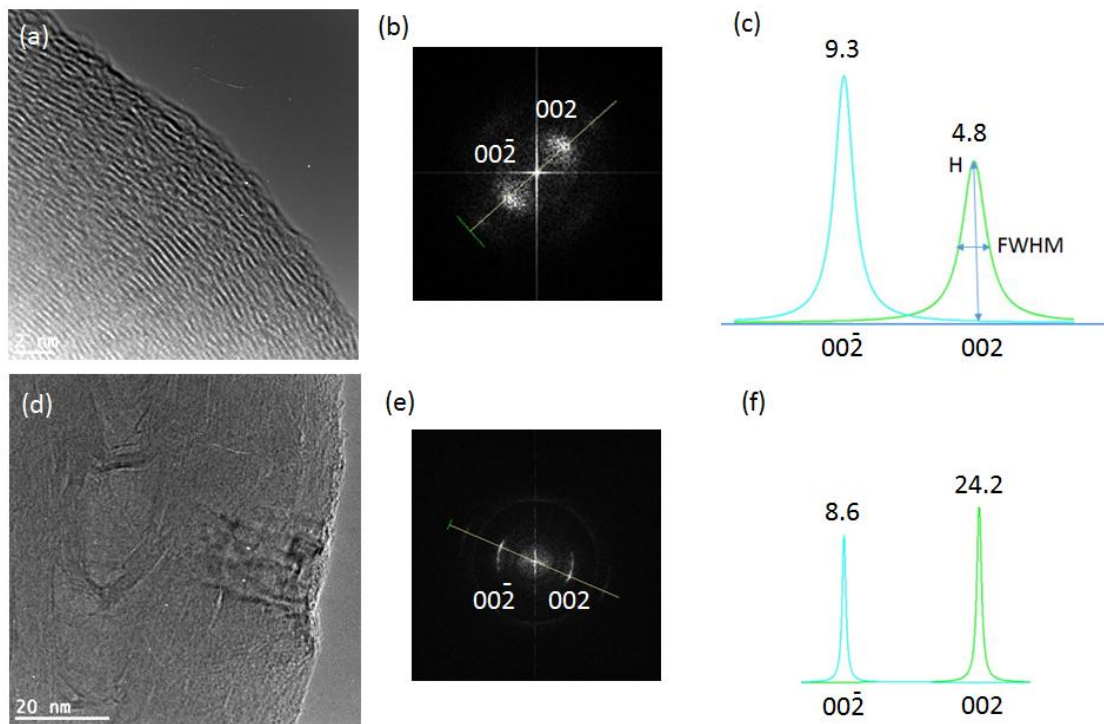


図1 熱処理前のMWCNTのHRTEM像(a)、HRTEM像(a)のFFT像(b)、FFT像(b)の強度プロファイル(c)、及び、2400°Cで熱処理後のMWCNTのHRTEM像(d)、HRTEM像(d)のFFT像(e)、FFT像(e)の強度プロファイル(f)；強度プロファイルに記した数値は、アスペクト比(ピーク高さ/半値全幅)を示す

熱処理前のMWCNTには、図2に示すように、不純物Ni触媒粒子を含んでいたが、He中での高温熱処理したMWCNTでは、図3に示すように、目視の範囲ではNi触媒は観察されなかった。これにより、高温熱処理はMWCNT中の金属不純物の除去に効果があることがわかった。

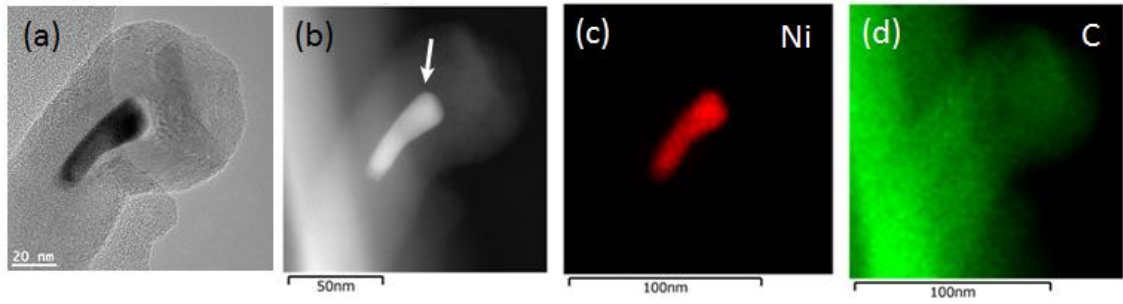


図2 MWCNT の残留 Ni 触媒粒子の HRTEM 像 (a) と走査透過電子顕微鏡 (STEM) 高角度散乱暗視野 (HAADF) 像 (b)、及び、Ni (c) と炭素 (d) の STEM-EDX マッピング像

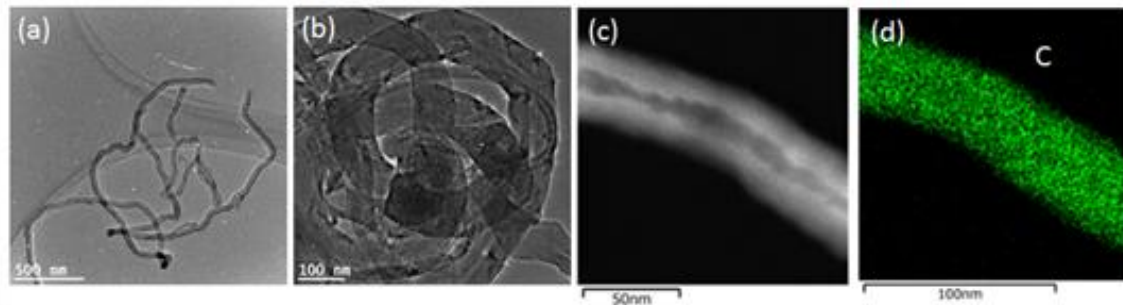


図3 2400°Cで熱処理後の MWCNT の TEM 像 (a) ~ (b)、STEM-HAADF 像 (c)、炭素の STEM-EDX マッピング像 (d)

b. Pt ナノ粒子と MWCNT の接合界面の構造評価

2400°Cで熱処理した MWCNT に、APD 装置により Pt ナノ粒子を堆積させた試料の断面組織を、集束イオンビーム加工観察装置 (FIB、Hitachi NB5000) で作製した (図 4)。図 4 (d) の FFT 図形は、面心立方晶 (fcc) Pt であれば、002 反射と -220 反射の間の角度は本来 90° であるべきところ、89.0° と測定されており、Pt NP は正確な fcc 構造から非等方的に歪んでいることがわかる。また、Pt NP と MWCNT の接合界面付近の MWCNT 表面層は非晶質構造となっている。これは、高エネルギー Pt イオンの照射によりグラフェン層が非晶質化したためであると推察される。また、高エネルギー Pt イオンの照射により、Pt NP が MWCNT と強固に接合していると考えられる。

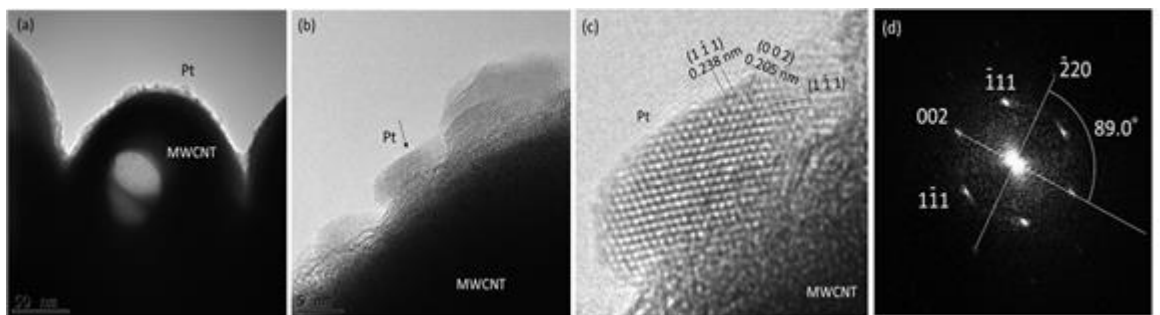


図4 (a) APD 法により、2400°Cで熱処理した MWCNT 上に堆積させた Pt NP の断面 HRTEM 像、(b) Pt NP と MWCNT の接合界面像、(c) (b) の拡大像、(d) (c) の Pt NP の FFT 像。

c. APD 装置によりグラファイト粒子上に堆積させた Pt NP の構造評価

APD 装置を用いてグラファイト粒子 (Graphene Platform Corp) 上に堆積させた Pt NP は、HRTEM 像 (図 5 (a)) に示すように、{110} 面、{111} 面、{200} 面の明瞭な晶癖面で囲まれた多面体結晶

粒子として観察された。図 5 (b) の HRTEM 像の FFT 像 (c) は、各 FFT スポット間の角度が、それぞれ、正確な 70.5° から 69.2° へ、正確な 54.7° から 55.2° へ変化しており、図 4 の例と同様に非等方的に変形していることがわかる。このような Pt NP の変形は触媒反応に影響することが知られており、最適形状の Pt ナノ粒子の堆積法の開発が課題である。図 6 には、Pt ナノ粒子の HRTEM 観察例、構造モデル、および、その構造モデルに基づく計算像を示す。多数の HRTEM 像の解析により、APD 法によりグラフェン粒子上に作製された Pt NP は、主として $\{110\}$ 面が発達した構造となっていると推察された。

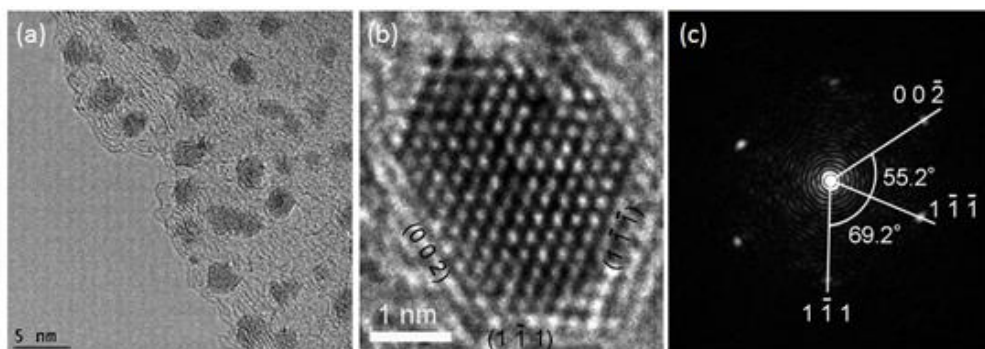


図 5 (a) グラファイト粒子上に堆積された Pt NP の HRTEM 像。(b) Pt NP の HRTEM 像とその FFT 像 (c)。

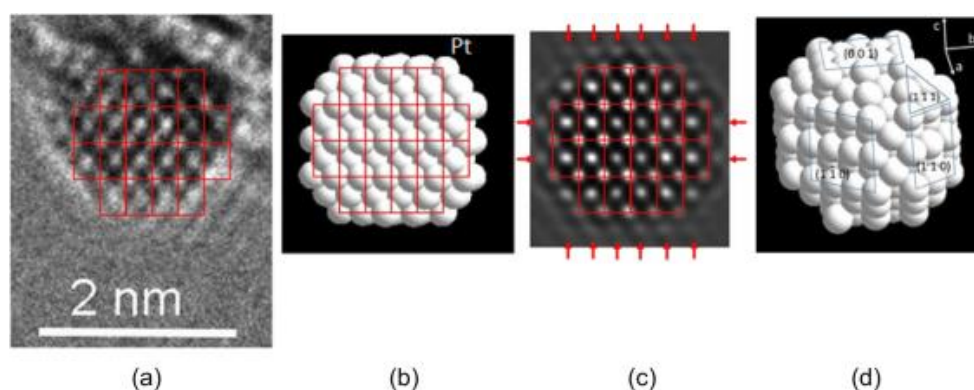


図 6 (a) APD 法によりグラファイト粒子上に作製した Pt NP の HRTEM 像、(b) (d) の Pt NP モデルを $[110]$ 方向から見た図、(c) (b) 方位の Pt NP モデルを用いて計算した HRTEM 像。

② 脱離分光装置の開発とそれを用いた触媒評価

a. 概要

触媒の性能を特徴づける重要な要素が反応分子の吸着エネルギーである。反応が効率よく進むためにはある程度の強さで分子が触媒表面に吸着する必要があるが、吸着が強すぎると反応が阻害され、過電圧となる。分子の吸着エネルギーを調べる実験手法として熱脱離分光法がある。本研究課題では、実触媒について熱脱離分光が測定可能な装置を新規に開発し、それを用いて水素の吸着エネルギー評価を行った。合わせて、X 線光電子分光の測定も行い触媒粒子の電子状態の考察も行った。

b. 実験装置

図 1 に装置の模式図を示す。超高真空槽 (1×10^{-8} Pa) に試料マニピュレータとガス導入バルブ、熱脱離測定用の四重極質量分析器が取り付けられている。試料は $xyz-\theta$ 位置・回転微調可能なステージに

取り付けており、質量分析器に相對させることができる。試料は、液体窒素で 100 K、液体ヘリウムで 20 K まで冷却可能であり、また電子衝撃型加熱により 1000 K まで加熱可能である。質量分析器は可動式かつ差動排気式で、高感度に脱離・反応分子の質量分析ができるように設計・製作した。

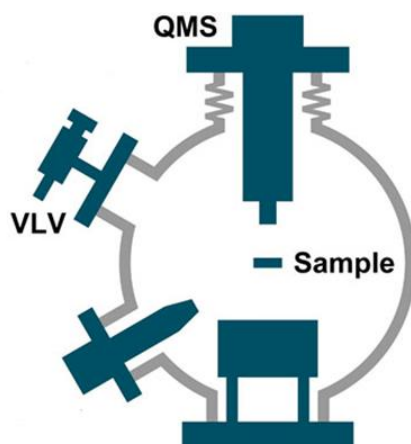


図1 新規開発した熱脱離分光装置の模式図

粉末の触媒試料について熱脱離および XPS の測定を行うためには、平坦な基板に固定する必要がある。今回、スプレー法と沈殿法の比較を行い、試料作製の再現性、簡便性を勘案しスプレー法を採用した。10 mg の試料をエタノールと混合、超音波により分散させたのち、噴霧器で Cu 基板に固定した。このとき光学顕微鏡で観測される有効厚さは約 $10\ \mu\text{m}$ である。試料として、アモルファス炭素に Pt を 20 mass% 担持した試料 (Pt/C、石福) と多層炭素ナノチューブに APD 法で Pt を $5 \times 10^{-2}\ \text{g/m}^2$ 担持した試料 (Pt/MWCNT、理科大 G 作製) を用いた。

c. 実験結果

図2は、Pt/C 試料について、種々の温度で酸素処理した後に測定した水素分子の熱脱離スペクトルである。未処理の試料では水素の熱脱離は観測されないが、酸素処理温度を 500-900 K まで変化させると水素が試料に吸着し熱脱離信号が得られることが分かった。A-E で示すように 110、150、190、300、550 K に脱離ピークが見られる。同位体混合の実験を行ったところ、C、D、E のみで解離吸着が確認された。水素の曝露量を増加させると、D のピーク強度が曝露量に対して顕著に増加することがわかり、このことからピーク D が担持された Pt に吸着した水素に起因すると考えられる。なお、Pt を担持していないカーボンブラック試料では同様の脱離ピークは観測されないことを確認した。処理温度を変えて測定を行ったところ、750 K で水素吸着量が飽和することから、750 K 酸素処理で Pt 表面は清浄になると考えられる。図3は D のピークのみが観測されるように基板温度 220 K で水素分子を曝露した後に測定した熱脱離スペクトルである。水素の曝露量が増加するにつれピーク強度が増大し 500 L 程度で飽和することがわかった。さらに、脱離ピーク温度を解析し、水素の吸着エネルギーを求めたところ、0.74 eV であることがわかった。この値は Pt(111) 表面における吸着エネルギーとほぼ一致する。一方、同じ試料について Pt 内殻 4f に対応する X 線光電子スペクトルを測定したところ、図4に示すスペクトルが得られた。2つのピークは Pt4f_{7/2} と 4f_{5/2} に対応する。強度比が縮重度を再現するように3成分でフィッティングを行ったところ、Pt0 および PtO₂ が混在することがわかった。金属 Pt 成分のピーク位置を求めたところ、バルク Pt に比べて 0.2 eV 高エネルギー側にシフトしていることがわかった。価電子帯の d バンドも同様にシフトしていると予想される。しかし、0.2 eV 程度のシフトの場合、水素の吸着には大きな影響を及ぼさないことがわかった。

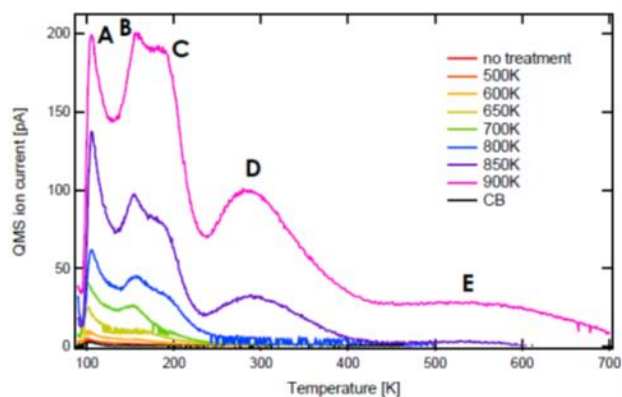


図2 Pt/CB 触媒を種々の温度で酸素処理した後に測定した水素の熱脱離スペクトル；900 K で処理した後、A-E の5つの特徴的な脱離ピークが観測される

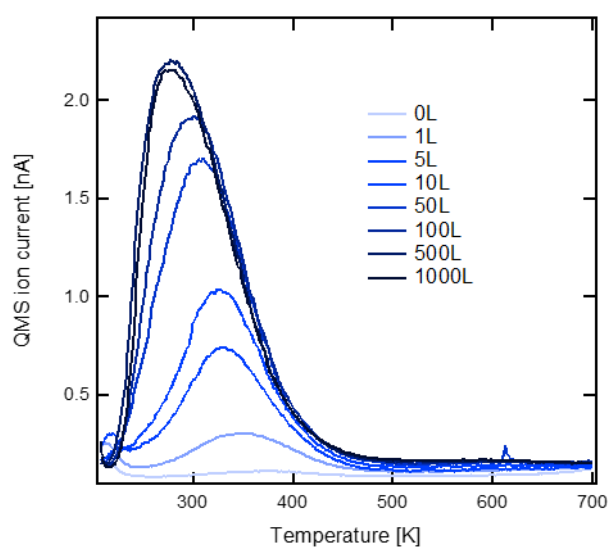


図3 900 K で酸素処理した Pt/CB 触媒に、200 K で種々の曝露量の水素分子を曝露した後に測定した水素分子の熱脱離スペクトル

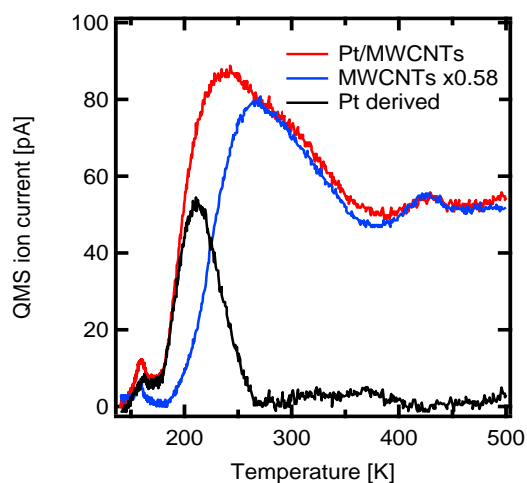
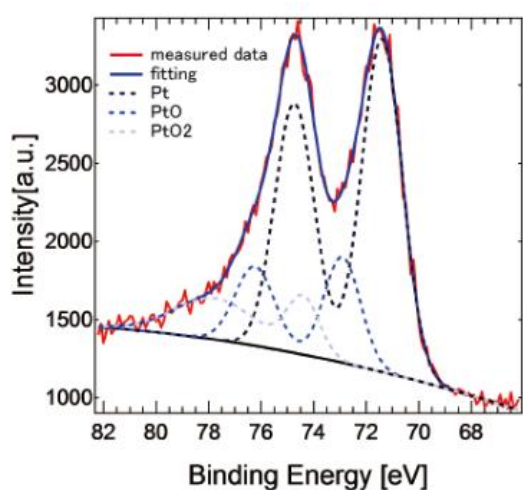


図4 (左) Pt/CB 触媒を 900 K で酸素処理した後に測定した XPS スペクトル

図5 (右) Pt/MWCNT 試料について、900K で酸素処理した後に原子状水素を曝露し、その後測定した水素分子の熱脱離スペクトル；比較のため、Pt を担持しない MWCNT 試料について同様に測定したスペクトルが青で示してある

Pt/MWCNT 試料について、Pt/C と同様の酸素処理をした後に水素吸着の実験を行った。まず、水素分子を曝露したところ、熱脱離スペクトルに水素の脱離信号は観測されなかった。このことは、Pt へ解離吸着に活性化障壁が存在することを意味する。一方、水素原子を曝露したところ Pt に吸着したことに起因するスペクトルが観測された。図 5 にそのスペクトルを示す。基板や炭素からの信号も重畳するため、Pt を担持しない試料と比較したところ、Pt に吸着した水素の脱離温度は 213 K と解析された。解離に活性化障壁があるため、吸着エネルギーを求めることはできないが、脱離の活性化障壁は 0.58 eV となった。また格子定数はバルク Pt に比べて 4% 収縮しており、XPS から得られた Pt4f 準位はバルク Pt に比べて 0.5 eV 高エネルギー側にシフトしていることがわかった。Pt の d バンド中心が下方シフトすることにより、水素分子の解離に活性化障壁が生じ、吸着エネルギーも小さくなったと考えられる。

図 6 は、熱脱離スペクトル測定を行った Pt/CB 触媒について測定した TEM 像と像を解析して得られた Pt 粒径サイズ分布である。最頻粒径は 2 nm 程度で加熱前と大きな変化はないが、3 nm 以上の粒径の粒子が有意に増大することがわかった。一方、図 7 は、熱脱離スペクトルを測定した Pt/MWCNT 試料について測定した TEM 像とそれから得られた粒径分布である。粒径分布は熱脱離実験の前後でほとんど変化しないことがわかった。

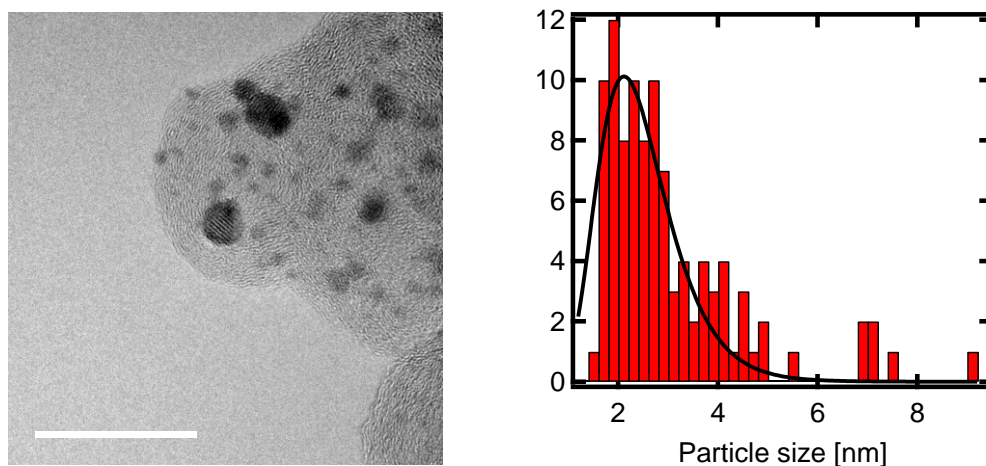


図 6 Pt/CB 触媒について、図 3 の測定を行ったのちに測定した TEM 像 (左) とそこから求めた Pt の粒径分布

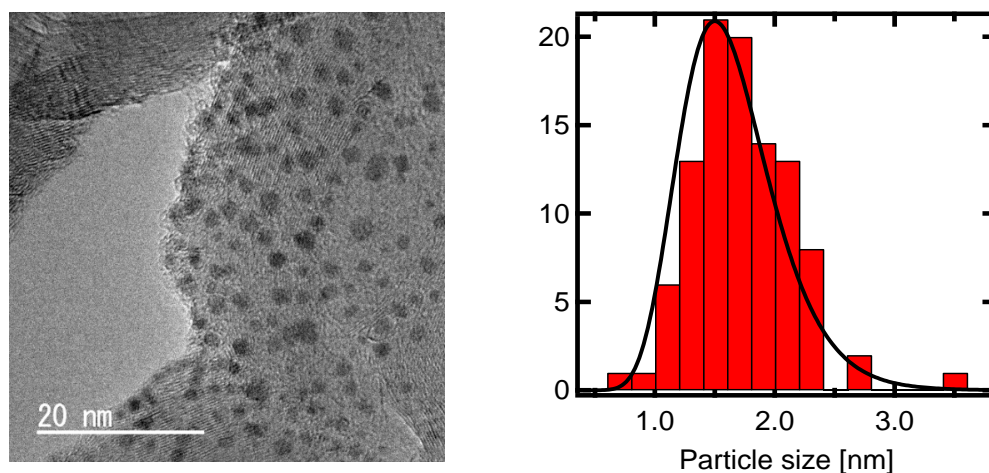


図 7 Pt/MWCNT 試料について、図 6 の測定を行ったのちに測定した TEM 像 (左) と、それから得られた粒径分布

③ 第一原理計算に基づく APD 法における Pt 吸着挙動の考察

APD 法で作成される Pt/CNT 触媒を表面物理手法により評価する。特に、金属と担体との相互作用を第一原理電子状態計算により解析し、電子レベルの視点で触媒活性のメカニズムを理解する。

カーボン担体上の Pt の蒸着挙動について、第一原理計算を用いた解析を行った。APD 法を用いた Pt 蒸着は、高エネルギー状態の単 Pt がカーボン上に飛来して 2~3 nm 程度の均一なサイズの Pt ナノ粒子を形成し、さらにそれらの Pt ナノ粒子が Aggregation することなく安定に存在するという特徴を有している。それらの挙動について、第一原理計算を用いて解析を行った。

計算には第一原理 Projector Augmented Wave (PAW) method である Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) コードを用いた。平面波の打ち切りエネルギーは 400 eV とし、炭素原子 128 個からなるグラフェンシートの上下に三次元の周期的境界条件における表面を表現するために 30 Å の真空層を設けたスーパーセルを作製した。さらに、同スーパーセルの様々な吸着サイト (on-top、bridge、hollow サイト) への Pt 原子の吸着エネルギーを算出した。グラフェンスーパーセル及び真空層のサイズについては、様々な大きさを試行し、十分な精度で吸着エネルギーを計算することが出来るように選択した。

a. グラフェン上単 Pt 原子の吸着挙動

まず、図 1 のようなグラフェン上の On-top、Bridge、Hollow サイトへの単 Pt の吸着エネルギーを計算した。吸着エネルギーを計算する際、単 Pt の化学ポテンシャルが必要である。単 Pt の化学ポテンシャルを Pt バルクから算出した場合と Pt 単原子から算出した場合で吸着エネルギーを計算したところ、Pt バルクを用いた場合においては Pt の吸着エネルギーが正となり、吸着しないという結果を得た。一方で、Pt 単原子の化学ポテンシャルを用いることで吸着エネルギーが負となり、吸着可能となった。具体的には、On-top、Bridge、Hollow サイトへの吸着エネルギーは -2.42 eV、-1.87 eV、-1.70 eV となった。このことは、Pt を吸着させるためには Pt をなるべく単原子状態で蒸着させることが重要であることを示している。

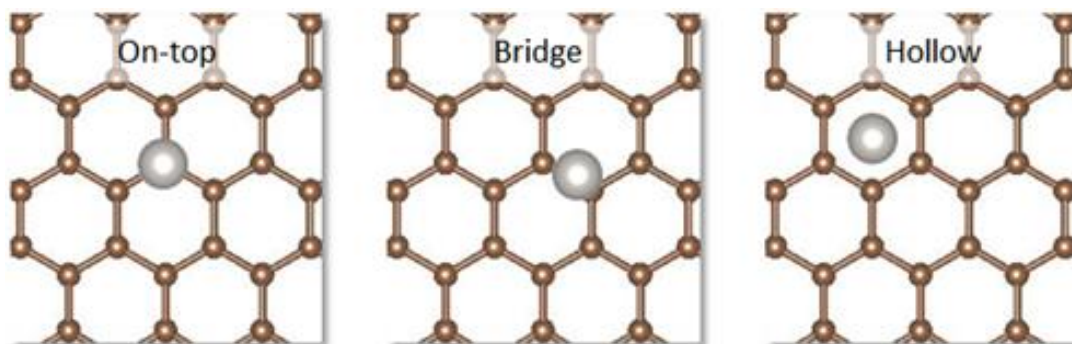


図 1 グラフェン上 Pt 原子の配置

b. グラフェン空孔の影響

さらに、グラフェンに空孔を導入し、空孔サイトへの Pt (Pt@C 空孔) の吸着エネルギーを計算した。その結果、-6.57 eV という非常に安定な吸着エネルギーを得た。このことは、C 空孔が存在する場合において、Pt が非常に安定に同サイトに吸着されることを示している。さらに、Pt@C 空孔のモデルにおいて二個目の Pt の吸着エネルギーを計算した結果、-6.5 eV と再び大きな吸着エネルギーを得た。これは空孔なしの場合 (-3.2 eV) と比較しても大きく、Pt@C 空孔が Pt を安定に引き寄せるアンカーの役割を果たす可能性を見出した。

一方で、C 空孔が存在できるかどうかは C 空孔の形成エネルギーに依存する。中性 C 空孔の形成エネルギーをグラフェンと平衡状態化において計算した結果、9.37 eV となった。これは、高温構造材料として知られている酸化アルミニウムの酸素空孔形成エネルギー (約 8 eV) と比較しても大きく、一般的にグラフェンには C 空孔が存在しにくいことを示している。しかしながら、APD 法においては 300 eV という高エネルギー粒子が飛来しており、この粒子が有する高いエネルギーが C 空孔形成に利用されたと考えることができる。

c. Pt の拡散挙動の解析

上記の 1-2 までで、Pt が C 空孔に吸着しやすいということが明らかになった。一方で、C 空孔に吸着された Pt が移動しやすいかどうか、つまり拡散挙動はわかっていない。そこで、理論計算を用いた拡散挙動の解析で広く利用されている Nudged Elastic Band (NEB) 法を用いて解析を行った。

NEB 法はテキサス大学の Henkelman らが開発した手法であり、拡散の初期位置と終位置の間にいくつかのサイトを決める（イメージと称する）。このイメージにおいて原子は、拡散方向の垂直分面でのみ緩和が許されている。さらに、イメージ間をバネでつなげることによりお互いの相互作用も加味することが出来る。この NEB 法によって移動に対するエネルギー障壁の大きさを得ることが出来、そのエネルギーが実験における活性化エネルギーと良い一致を示すことが知られている。

NEB 法では複数モデルについていくつかのルートを考えて。例えば、C 空孔中に Pt が存在したモデルについては、図 2 のように Pt から周辺 ontop サイトに行くようなルートを検討した。また、C 空孔が存在しない場合においては Hollow→ontop→bridge と移動するルートを検討した。

結果として、C 空孔が存在しないグラフェン上の Pt の移動については、その移動エネルギーが 0.2~0.5 eV 付近であることが分かった。これは、一般的な酸素伝導酸化物の酸素の拡散エネルギーとほぼ同等であり、欠陥が存在しないグラフェン上では、Pt は比較的自由に移動できることを示している。

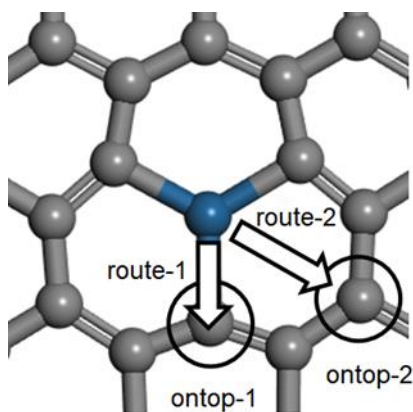


図 2 C 空孔内 Pt の拡散ルート

一方で、C 空孔が存在するモデルでは、C 空孔から脱出して周辺のサイトに移動するためのエネルギーは 4~6 eV ほどと非常に事が明らかとなった。このことから、C 空孔サイトが Pt にとって安定な吸着サイトであるとともに、一度空孔サイトに吸着した Pt は他のサイトに移動しづらいということが明らかとなった。

d. APD 法における Pt 吸着挙動のまとめ

以上から、APD 法における Pt 吸着挙動を以下のように考察することができる。つまり (1) 高エネルギーを有する Pt がカーボン担体に飛来→C 空孔を形成 (2) C 空孔に Pt が安定に存在し、他の Pt も同サイトに優先的に吸着し、さらに、一度空孔サイトに吸着した Pt は他のサイトに移動しにくい。その結果 (3) Pt@C 空孔がアンカーの役割を果たす。という描像が明らかとなった。

④ 多層グラフェンおよびアモルファスカーボン上の Pt 吸着挙動の考察

a. 多層グラフェンにおける Pt 吸着挙動

上記までは単純な系としてグラフェン上の Pt の吸着挙動をしらべてきた。その結果、Pt はグラフェン上における Bridge サイトに吸着しやすいことが明らかとなった。さらに、C 空孔が存在する場合においては空孔サイトにより吸着しやすいことが分かった。一方で、グラフェンは非常に単純化されたモデルであり、実際の系においてはカーボンが様々な形態をとっている。そこで、グラフェン層を増やして多層の効果を加味した計算や、アモルファスカーボン上の計算を行った。

グラフェンを多層にするために、層間の相互作用を正確に加味する必要がある。そこで、分子間力の効果を加味した計算を行った。計算には先ほどの 128 原子からなるグラフェン（単層）のスーパーセルを拡張し、2 層、3 層のグラファイト的モデルを構築した。

単層→2 層→3 層の吸着エネルギーを計算した結果、吸着エネルギーは大きく変化しないことが明らかとなった。また、積層の仕方による吸着エネルギーの変化を調べるために、2 層では異なる積層（ベータ型黒鉛）での計算を行った。しかしながら、効果は大きく表れなかった。つまり、積層した場合においても Bridge サイトが Pt にとって最も安定サイトであるという基本的な挙動は大きく変化しないことが明らかとなった。

b. アモルファスカーボン上の Pt 吸着挙動の考察

さらに、多様なカーボンの状態における Pt の吸着挙動を調べるためにアモルファスカーボン表面における Pt 原子の吸着挙動を調べた。まず材料構造データベース中にあるアモルファスカーボン（1,720 原子）をトリミングし、第一原理計算で計算可能な 200 原子弱の表面モデルを構築した。その表面構造を第一原理計算で一度構造最適化したのちに様々なサイトへの Pt の吸着挙動を調べた。構造がアモルファスであるため、結晶のような ontop、bridge、hollow を決定しにくいですが、様々なサイトを網羅的に計算しその傾向を調べた。

その結果、アモルファス上ではその吸着エネルギーが、 $-3\sim-7$ eV 程度と非常に大きな吸着エネルギーを示すことが明らかとなった。これは、アモルファス上では、グラフェンの空孔と同様に結合欠損が生じており、その結合欠損が吸着エネルギー上昇に寄与したものと考えることが出来る。

また、アモルファス上のなかでも、hollow-like、ontop-like、bridge-like サイトを比較したところ、興味深いことに bridge-like サイトへの吸着エネルギーが系統的に他のサイトよりも高いことが明らかとなった。このことは、Pt は bridge サイトへの吸着と同様に、C と二配位を取りやすい傾向があることを示している。

以上の第一原理計算による検討から、Pt はカーボンの空孔や表面における結合欠損に吸着しやすく、さらにその中でもなるべく bridge-like サイトへ優先的に吸着すると結論付けることが出来る。

(3) 金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と劣化特性との相関に関する検討

(サブテーマ B)

① チャンネルフロー二重電極法による白金触媒の劣化評価

a. 実験方法

白金触媒の耐久性評価に用いたチャンネルフロー二重電極（CFDE）システムの全体図と白金溶出の原理を図 1 に示す。CFDE システムは電極系（CDDE セル）、流路系、試験溶液（0.5M 硫酸）タンクからなる。CFDE では、チャンネル内の上流に白金触媒電極（WE）、下流に金検出電極（CE）を配置し、上流の白金触媒 WE から溶出する白金イオンを下流の金 CE 上で電気化学的に検出する方法である。

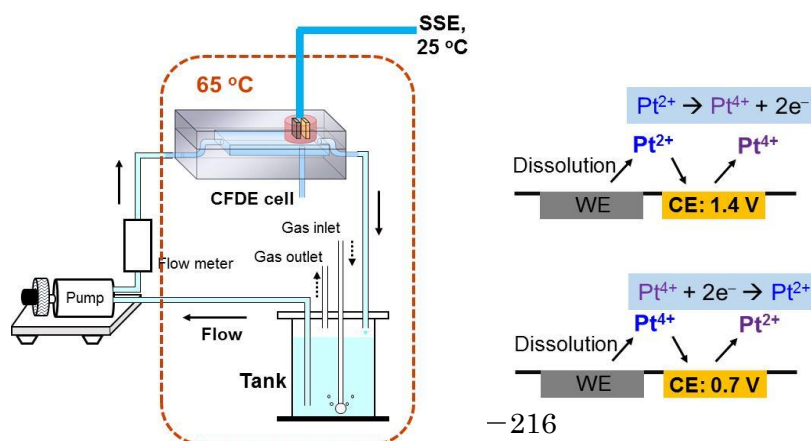


図1 チャンネルフロー二重電極装置の全体図（右）および電極と検出原理（左）

白金触媒 WE は、田中貴金属工業（TKK）製および石福金属興業（IF）製の市販白金触媒を用いた。白金の担持量は 20～70 wt%、平均粒径は 2～3 nm で、担持カーボンは Ketjenblack あるいは Vulcan である。4 mg Pt/C を 3.8 mL H₂O および 1.2 mL IPA と混合し、さらに氷水中で 30 分間超音波混合し Pt/C インクを作製し、適量の Pt/C インクをグラッシーカーボン電極上に担持し、空気中で 60 分間乾燥させ WE とした。試験溶液は 0.1M HClO₄ と 0.5M H₂SO₄ を用いた。作製した WE は 0.05 and 1.2 V (vs. RHE) の電位範囲で 30 サイクル CV クリーニング処理をして実験に用いた。

b. 研究成果

図1の右図に、溶出する白金イオンの検出反応を示しているが、Pt²⁺の検出電位として 1.4 V (vs. SHE)、Pt⁴⁺の検出電位として 0.7 V を最適電位として決定した。Pt²⁺と Pt⁴⁺の検出例を図2に示す。これは電析により作製した白金ナノ粒子 WE を用いて測定したものである。左図が Pt²⁺の検出、右図が Pt⁴⁺の検出である。それぞれ上図が白金 WE の CV、下図が CE 上での検出電流を表す。CV の上限電位が 1.4V のときには、Pt²⁺は、アノード電位走査時の約 0.6V 付近から、また、カソード走査時では白金酸化物の還元反応と同時に検出され、一方、Pt⁴⁺はアノード電位走査時の約 1.2V 以上で検出される。これらの検出電流を積分し、この電極系の捕捉率（流体力学的解析から 30%が捕捉される）を考慮することにより白金の溶出量を得ることができる。

表1は白金担持量 46%、担持量 29%の市販白金触媒 WE および白金板 WE (Bulk) の1サイクルあたりの溶出量を示す。CFDE 法で得られた白金溶出量は ICP-Mass（静止溶液中）で得られた結果と近い値を示す。

表1 白金の溶解量 (pgcm⁻²cycle⁻¹) の比較 ; CV 電位範囲 : 0.6～1.4 V、温度 : 65°C

	Anodic	Cathodic	Total
46 % Pt/C	800	1700	2500
29 % Pt/C	540	5500	6040
Bulk	120	4900	5020

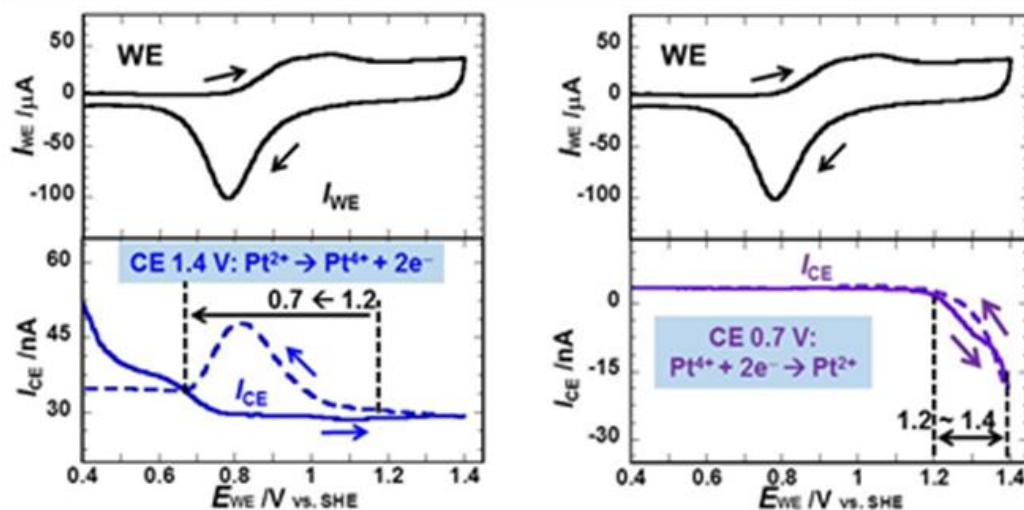


図2 白金のCVと溶出白金イオンの検出；Pt²⁺の検出結果（右）、Pt⁴⁺の検出結果（左）

次に、白金担持量の異なるWEを用いて、温度の影響について検討した結果を図3に示す。上図はPt/C (TEC10E50E)の40℃と80℃でのCV、下図はそのときのPt/Cから溶出するPt²⁺の検出結果である。検出電流I_{CE}は、カソード方向への电位掃引によりPtの酸化物が還元されるときに最大値を示す(Cathodic dissolution)。一方、アノード掃引でのPt溶解はそれに比べて極めて小さかった。溶解するPtの一部は多孔質なPt/C触媒層中にトラップされている可能性もある。温度が室温から60 - 80℃に上昇することにより、白金の溶解速度は3~4倍に増加する。同様なCFDEによる劣化評価を他の市販触媒でも行った。その結果を図4にまとめて示す。すべての触媒で温度の上昇につれて白金の溶出量は増加した。また、白金担持量が小さい触媒がECSA当たりに換算した溶解量は多い傾向を示したが、その差は顕著ではない。IF触媒(UNPC40-II)についてもCFDEによる同様な検討を行い、白金担持量が同程度のTEC10E50Eと比較すると白金の溶出量に著しい違いはなかった。

CVの上限電位が1.2Vでは、Pt溶出は主にカソード掃引時に起こり、市販の触媒での溶解速度の差は小さいことがわかった。以上、CFDE法による白金触媒のIn-situ劣化評価法を確立できた。今後、本研究で作製した白金触媒の劣化評価をCFDEで進める予定である。

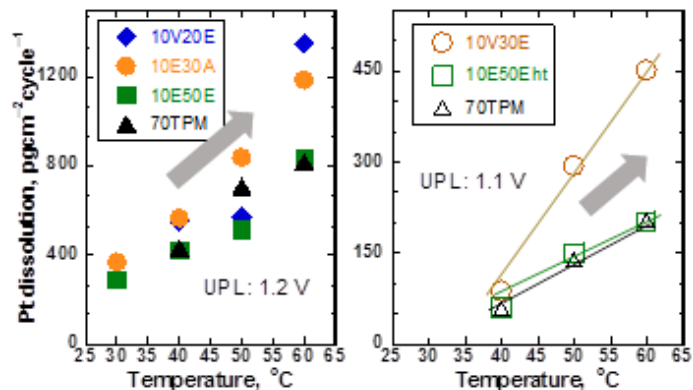
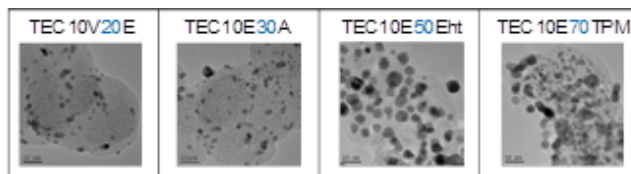
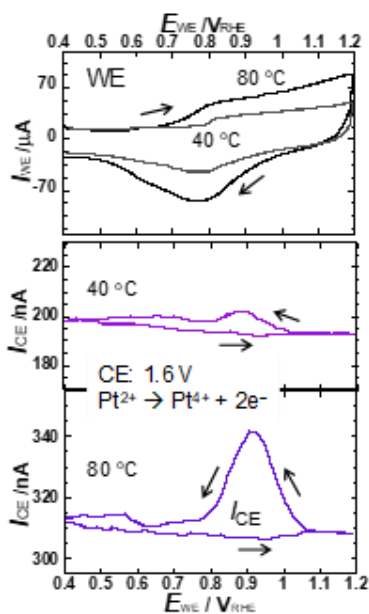


図 3(左) CFDE による測定例 (TEC10E50E)

図 4(右) 市販触媒の CV の 1 サイクルあたりの Pt 溶出量の温度依存性 ; 上限折返し電位 (UPL) : 左図 1.2V、右図 1.1V

3. 2 成果の意義

前項に詳細を記載した通り、APD法によりCNT担体上に白金原子を直接担持する触媒調製法により、高活性な触媒が得られた。また、得られた白金の結晶状態の観察や、表面の電子的状態の解析から、第一原理計算によって予測された白金原子の挙動が実証された。さらに劣化状態を白金の溶解挙動と電気化学的性能から評価する方法(チャンネルフロー二重電極法)も確立されたと言える。これまでの結果を総合的に判断すると、本方法による触媒調製法の基本コンセプトが予測通り実証されつつある。本技術の実用化と競争力の定量的確認に向けて、今後、APD法の詳細な条件検討および基本触媒挙動の詳細な検討を継続することにより、定量的なコストダウンや触媒性能が明確化できると考える。

3. 3 成果の最終目標の達成可能性

平成 31 年度末の最終目標に向けて、今後、実施計画書に記載の通り、酸化物シートとの複合化やMEA評価など、より実用に近い触媒評価を詳細に検討する。また白金粒子の溶解挙動評価を実用条件に近い条件で行うことにより、触媒性能、触媒寿命の定量化が図れる。以上を総合的にまとめることで本コンセプトの具体的提案に結びつけることができると考えられる。

以下に個別テーマを記し、既に中間目標までに得られた知見や確立した技術などを踏まえ最終目標達成の見通しについて述べる。

テーマ全体最終目標

- ・金属と担体との相互作用の知見を酸化物シートとの複合化効果の解析に適用することで触媒の初期活性及び劣化特性への影響を解析可能である。
- ・触媒の基本ナノ構造、および基本性能は確認できており、MEA 評価の知見と合わせて最終目標である触媒高性能化コンセプトの提案につなげることが可能である。

サブテーマ A「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と触媒活性との相関に関する検討」

- ・触媒調製方法及び表面科学的解析技術を、酸化物ナノシートとの複合状態の解析に活用することによって、複合状態に関する制御因子を系統化可能であり、初期活性との相関の解析が可能である。
- ・触媒の表面科学的解析の知見および基本性能発現の知見を MEA 評価の知見と合わせることでより触媒高性能化コンセプトの提案につなげることが可能である。

サブテーマ B「金属と担体との相互作用に係る因子の抽出と劣化特性との相関に関する検討」

- ・触媒調製方法及び電気化学的解析技術を、酸化物ナノシートとの複合状態の解析に活用することによって、制御因子の系統化が可能であり、触媒劣化特性との相関の解析が可能である。
- ・触媒の電気化学的解析の知見および基本性能発現の知見を MEA 評価の知見と合わせることでより触媒長寿命化コンセプトの提案につなげることが可能である。

4. まとめ及び課題、実用化までのシナリオ

(1) まとめおよび課題

これまでに得られた結果をもとに、2025 年頃の本コンセプトによる触媒の実用化に向けて、実用レベルでの製造、触媒評価を進める。大きな課題の一つとして、現状の研究段階では A P D 装置を使用している白金の堆積方法を、それに限定せず実用化に最適な方法を選択することである。これまでの検討で明確になっている、よりマイルドな条件で、より均一に白金粒子を安定的に（連続）堆積できる方法の選択がポイントとなる。また選択した方法の実用化に向けてエンジニアリングメーカー等からの協力を得ることも検討すべきと考える。

(2) 実用化までのシナリオ

実用化に向けて、上記で選択した方法の基本運転データ解析を基に、白金堆積装置の実用化段階へのステップアップを目指す。

サンプル製造装置で製造・調整した触媒を用いて、実車搭載を含めた、実使用条件に近い条件下で触媒の長期評価を実施し、生産安定性および触媒寿命の評価を行う。また製造条件の最適化と製造コスト競争力を確認する。

上記の検討結果を踏まえて、自動車メーカー、触媒メーカーの経済性判断を確認したうえで、実用規模の装置の設計、建設の段階に進める。

5. 研究発表・特許等

－研究発表・講演、文献等、その他－

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2016.5.29	第23回燃料電池シンポジウム	粒子ダイナミクス制御による電極触媒技術の開発 ～金属直接担持法によるORR用触媒の提案～	吉武優 田中優 福谷克之 溝口照康 西方篤
2	2016.9.11	International Symposium on Electrocatalysis : A Key of sustainable society	A CFDE Study of Platinum Dissolution from Carbon Supported Nanoparticles	王中奇 多田英司 西方篤
3	2016.9.21	一般社団法人日本物理学会2016年秋季大会	炭素に担持されたPtクラスターの電子状態と水素吸着特性	小林達也 長塚直樹 河内泰三 小倉正平 Wilde Markus 田中優 福谷克之
4	2016.10.02	PRiME 2016	Electrochemical Behaviors of Directly Deposited Pt on Specific CNT as an Electrocatalyst for ORR	吉武優 田中優
5	2016.10.02	PRiME 2016	Effect of Temperature on Platinum Dissolution from PEFC Catalysts	王中奇 多田英司 西方篤
6	2016.10.21	第9回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー	気相法に基づく白金/CNT系酸素還元触媒の調製と活性評価	森誠 森誠 城石英伸 齋藤守弘 田中優
7	2016.10.21	第9回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー	第一原理計算に基づくPt-グラフェン間相互作用の検討	中條雄太 溝口照康 吉武優 田中優
8	2016.10.21	第9回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー	アークプラズマガンにより作製した白金ナノ粒子のサイズと構造の評価	宮澤薫一 田中優 吉武優 井上友里恵 中條雄太 西澤頼人 森誠 笠原一生
9	2016.12.19	第26回日本MRS	Investigation of interactions between	中條雄太

		年次大会	Pt atoms and graphene sheets by first-principles calculations	溝口照康 吉武優 田中優実
10	2016.12.19	第26回日本MRS年次大会	Transmission Electron Microscopy Characterization of Various Nanocarbons Used as Platinum Catalyst Supports for Polymer Electrolyte Fuel Cells	宮澤薫一 森誠 中條雄太 西澤頼人 笠原一生 井上友里恵 吉武優 田中優実
11	2017.3.17	セラミックス協会2017年年会	Pt系酸素還元触媒の活性に及ぼすカーボン担体効果	田中優実 森誠 井上友里恵 青山祐大 宮澤薫一 吉武優
12	2017.3.17	一般社団法人日本物理学会第72回年次大会	アークプラズマガンによりグラフェン粒子上に作製した白金ナノ粒子の構造解析	宮澤薫一 田中優実 吉武優
13	2017.3.22	BIT's 5th Annual Congress of AnalytiX-2017	Transmission Electron Microscopy Analysis of Platinum Catalysts Deposited on Various Nanocarbon Supports	宮澤薫一 田中優実 吉武優
14	2017.5	Journal of Nanoparticle Research	HRTEM analyses of the platinum nanoparticles prepared on graphite particles using coaxial arc plasma deposition	宮澤薫一 吉武優 田中優実
15	2017.5.26	第24回燃料電池シンポジウム	同軸型アークプラズマ法により多層グラフェン粒子上に作製した白金ナノ粒子の構造評価	宮澤薫一 吉武優 田中優実
16	2017.5.26	第24回燃料電池シンポジウム	気相法に基づく Pt/CNT 系酸素還元触媒の作製と活性評価	田中優実 青山祐大 森誠 西澤頼人 中條雄太 宮澤薫一 吉武優

－特許等－

No.	出願日	出願番号	発明の名称	出願人
1	2017.2.28	2017-037661	白金ナノ粒子と炭素系担体との複合体及びその製造方法	学校法人 東京理科大学

①(一)「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発／カソード高機能化に資する相界面設計」

同志社大学, 信州大学, 九州大学

● 成果サマリ (実施期間：平成27年度～平成31年度終了予定)

- 多孔性・疎水性シリカ層 - Pt系粒子 - 高耐久性酸化物から成る新規な相界面のコンセプト創出を目指し, 各種SiO₂/Pt/CおよびPt/MO_x/C触媒を開発した。市販Pt/Cに匹敵する初期活性を損なうことなく, 耐久性が向上するシリカ層の設計指針を得た。またナノサイズ導電性酸化物担体nano-Ti₄O₇の合成に成功した。
- アイオノマーと低次元化触媒から成る新規な相界面のコンセプト創出を目指し, 各種Ptナノシート触媒の調製法を開発した。市販Pt/Cを上回る初期活性と高耐久性を示す新規な触媒の開発に成功した。
- シミュレーションにより新規相界面の妥当性を検討するとともに, MEA内で新規触媒の活性・耐久性に関わる構造因子を検討した。シリカ層中の物質輸送の定量的評価やアイオノマー極低量触媒層を安定に作製できるプロセスの開発に成功した。

● 背景/研究内容・目的

カソード触媒の高耐久化・低コスト化・高効率化を両立するには, ORR活性の向上だけでなく, O₂と生成水の速やかな拡散が必要となる。一方でPt粒子の凝集, Ptの溶解・再析出, 担体の劣化を抑制することも求められる。本プロジェクトでは上記課題を解決できる, 新たなコンセプトに基づく相界面設計を試みる。具体的には, 多孔性・疎水性シリカ - Pt系粒子 - 高耐久性酸化物担体から構成される相界面, およびアイオノマー - Pt系ナノシートから構成される相界面を提案する。

● 研究目標

実施項目	目標
A	シリカ被覆法を確立し, 高活性・高耐久性が両立可能なシリカの細孔構造, 親・疎水性に関する知見を得る
B	高耐久導電性酸化物担体あるいは導電性/バインダーを利用した新コンセプト触媒を得る
C	シミュレーションによる新規触媒・新規担体の触媒構造, 担持状態, 担体構造, 担体表面性状のセル特性への感度評価を進め, 触媒の設計指針を提案する
D	酸化物や金属からなるコア材料にPt原子膜を被覆したコアシェルナノシート触媒の調製法を確立する
E	カーボン系材料やNi, Co, Cu等をコア材料にPtナノシートを被覆したコアシェルナノシート触媒の調製法を確立する
F	ナノシート触媒を用いたMEAの分極低減技術を確立する

● 実施体制及び分担等

NEDO	同志社大学(九州大学) (実施項目A,E)
	信州大学 (実施項目B,D,F)
	九州大学(京都大学) (実施項目C)

● これまでの実施内容／研究成果

- 細孔構造や親・疎水性の異なるシリカ被覆Pt触媒を調製した。いずれのシリカ被覆触媒もハーブセルで高活性, 高耐久性を示し, MEAでの評価を開始した。
- ナノサイズ導電性酸化物(nano-Ti₄O₇)にPtナノ粒子を担持した触媒を開発した。市販Pt/C触媒と同等以上の初期活性と負荷変動耐久性を確保したが, 起動停止耐久性に課題が残った。また還元型酸化グラファイト(rGO)をバインダーとして利用したrGO@TiO_xとrGO@NbO_xなど, 高電位耐久性に優れる可能性のある触媒担体を見出した。
- シリカ被覆触媒のシミュレーションモデルを構築し, 酸素輸送抵抗とプロトン伝導性の定量的評価解析手法を確立した。これらに基づき, アイオノマー量を低減させたMEAの作製手法を開発し, シリカ被覆触媒を用いたMEAで高出力化を達成できた。
- Ru@Ptコアシェルナノシート触媒の開発に取り組み, 市販Pt/C比で4倍の初期活性, 最大3倍の高耐久化を実現した(特許出願, 論文発表, プレズリソース)。
- 酸化グラファイトを誘型に用い, 多結晶Ptナノシートの調製に成功した。また酸化グラファイト層間を利用した単結晶Ptナノシートの調製法を開発した(特許出願)。
- rGO@Ptコアシェルナノシート触媒やRuナノシートを用いた触媒イソングの調製とMEAを試験的に作製した。ナノシート触媒特有の物質輸送の課題を抽出した。

● 今後の課題

- シリカ被覆Pt触媒のMEAでの物質輸送解析を触媒設計にフィードバックし, シリカ層, 担体やバインダーの親・疎水性を制御する。
- ナノシート触媒の大量調製法の確立とMEAでの物質輸送評価および解析を実施する。

● 実用化・事業化の見通し

ナノシート触媒の大量調製法に関して, 触媒メーカーとの協働開発を開始した。平成31年度末までは触媒をグラムスケールで供給可能となる見込み。

● 研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
A	シリカ層の細孔構造や親・疎水性を制御し, 高活性・高耐久性が両立可能な触媒設計の指針を得た。	○
B	ナノサイズ導電性酸化物担体あるいはバインダーを合成し, 触媒担体としての有用性を示した。	○
C	シリカ層中の物質移動とアイオノマー量低減触媒層作成技術を確立し, 高出力化を達成した。	○
D	市販触媒を凌駕するコアシェルナノシート触媒の開発に成功した。	◎
E	酸化グラファイトをテンプレートとして, 単結晶および多結晶Ptナノシートの調製法を確立した。	○
F	ナノシート触媒を用いたMEAを作製し, ナノシート触媒特有の課題を抽出した。	△

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
2	2	22	2

課題番号：①－(へ)

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業/ 普及拡大化基盤技術開発/ カソード高機能化に資する相界面設計」

1. 研究開発概要

水素エネルギー社会の実現に向けて、エネファームや燃料電池自動車の形で固体高分子形燃料電池 (PEFC) の本格的普及が進められているが、未だに様々な技術課題が山積している。とりわけ大きなものとして、カソード触媒の高耐久化・低コスト化・高効率化の連立が挙げられる。これらを連立させるためには、カソードでの酸素還元反応速度向上とカソード触媒の耐久性向上が必要となる。酸素還元を速やかに進行させるには、触媒活性の向上に加え、活性点への酸素の速やかな供給と、生成水の速やかな排出が必要である。しかし現行のアイオノマー-Pt-炭素担体から構成される三相界面では、Pt 粒子が親水性のアイオノマーで被覆されているため生成水の排出が難しく、また Pt 表面のアイオノマーが酸素の拡散を阻害する。さらに Pt 粒子の一部は炭素担体の細孔内に存在するため、細孔内での物質拡散も問題となる。一方でカソード触媒は、Pt 粒子の凝集、Pt の溶解-再析出、炭素担体の酸化劣化により失活するため、これらを抑制することが求められる。本事業ではカソード触媒の高耐久化・低コスト化・高効率化の連立を目的に、新たに高機能性相界面を創成する。本研究でコンセプト提案する理想的な相界面は、多孔性・疎水性シリカ層-Pt 系ナノシート-酸化担体から構成される (図 1)。まず、酸素還元用触媒として厚さ数原子の Pt 系ナノシートを用いる。例えば 2 原子層の Pt ナノシートや、外表面 (シェル) が Pt 単原子層のコアシェル型ナノシートを触媒に利用できれば、Pt 利用率は 100%になる。これにより Pt 使用量低減に貢献できる。またキンクやコーナーに代表される配位不飽和原子を数多く有するナノ粒子と異なり、ナノシートを構成する原子のほとんどはテラスに存在するため、ナノシートはナノ粒子に比べ熱力学的に安定である。また 2 次元構造のナノシートは細孔構造をもたないため、物質拡散も容易である。この Pt 系ナノシートを担体上に垂直配向させることを想定しているが、その際に物質拡散が困難にならない距離にナノシートを配置すれば、触媒粒子全体としての物質拡散にも優れる。さらに Pt ナノシートを被覆する多孔性・疎水性シリカ層はプロトン伝導性を有しているためアイオノマー使用量を低減できる。その結果、酸素および生成水の拡散が容易になる。一方、酸化担体は炭素担体と異なり、酸化劣化しない。以上のことから、我々が目標とする相界面を構築できれば、高耐久化・低コスト化・高効率化が達成可能なカソード触媒が開発できると考えている。

本事業では我々が目標とする相界面を設計すべく、図 2 に示した 2 つのアプローチにより図 1 の相界面を有する触媒の開発を行う。本事業では Pt 系ナノシートを酸素還元用

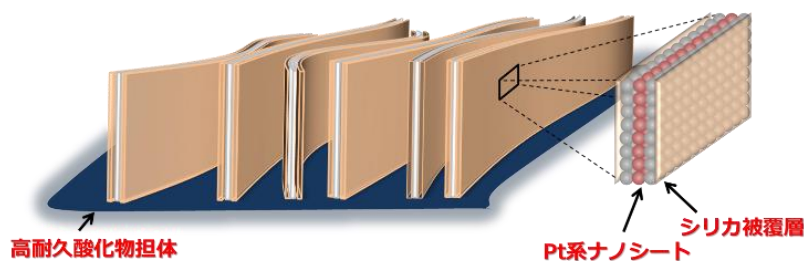


図 1. 我々が本事業で提案する新規カソード触媒。

触媒として利用することを考えているが、Pt 系ナノシートの調製法は確立されていない。そこで本事業で Pt 系ナノシートの調製法を開発するとともに、それらをカソード触媒に応用する。一方本研究ではシリカ層での被覆を利用して Pt 触媒の高活性化および高耐久性を試みる。そのため高活性・高耐久性

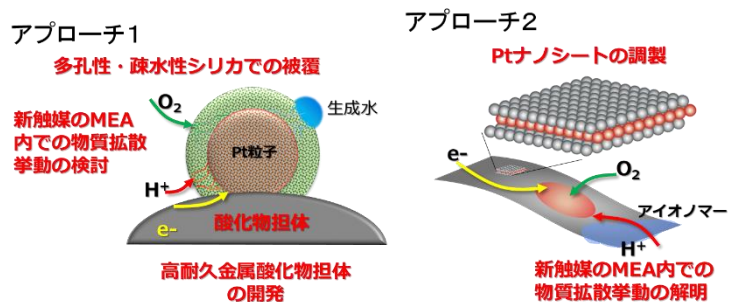


図 2. 本事業での研究目標へのアプローチ法。

に資するシリカ層に関する知見が必要となる。さらに MEA の高活性化に対してシリカで被覆された触媒の利用が妥当であるか、シミュレーションにより明らかにする必要がある。そこで本事業では図 2 に示した 2 つのアプローチにより研究を進めることを計画し、以下に示した A~F のテーマを設定した。

アプローチ 1 では、高耐久酸化物担体に担持されたシリカ被覆 Pt 触媒を開発する (テーマ A、B) とともに、これらを MEA 内で利用した際の最適構造をシミュレーションおよび実験により明らかにする (テーマ C)。アプローチ 2 では、Pt 系ナノシートの調製法を開発する (テーマ D、E) とともに、これらを MEA 内に利用した際の最適構造をシミュレーションおよび実験により明らかにする (テーマ F)。

(A) シリカでの被覆による Pt 系触媒の高活性化および高耐久性化 (担当: 同志社大学、九州大学)

(B) 金属酸化物担体による触媒の高耐久性化 (担当: 信州大学)

(C) 新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案と高出力 MEA の試作評価 (担当: 九州大学)

(D) 金属酸化物あるいは金属ナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性 (担当: 信州大学)

(E) カーボンナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性 (担当: 同志社大学、九州大学)

(F) ナノシート触媒の物質移動現象に着目した分極低減技術の検討 (担当: 信州大学)

2. 研究開発目標

事業全体として、以下に示す中間目標と最終目標を設定した。

・中間目標 (平成 29 年度末)・・・本プロジェクトでは、高耐久性・低コスト化・高効率化の両立が可能な PEFC 用カソード触媒の設計指針を得るために、新たに多孔性・疎水性シリカ層—Pt—高耐久性金属酸化物担体、およびアイオノマー—Pt 系ナノシートから構成される新規相界面を有するカソード触媒のコンセプトを提案する。平成 29 年度末までに、シミュレーションにより新規相界面の妥当性を検討するとともに、MEA 内で新規触媒の活性・耐久性に関わる構造因子を検討する。また実験により新規相界面の創製に必要な触媒調製法を検討する。

・最終目標 (平成 31 年度末)・・・先端的な無機材料設計技術を燃料電池触媒へ適用し、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/ (単位出力あたりの Pt 使用量) の 10

倍が達成可能な新規触媒材料の設計コンセプトを確立する。

またテーマごとに、以下に示した中間目標と最終目標を設定した。

(A) シリカでの被覆による Pt 系触媒の高活性化および高耐久性化

(A1) シリカ層の細孔径制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化

・中間目標(平成29年度末)・・・異なる細孔構造のシリカ層による Pt 触媒の被覆法を確立するとともに、調製したシリカ被覆 Pt 触媒の酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価する。ここで得られた知見を基に、高活性・高耐久性が両立可能なシリカの細孔構造に関する知見を得る。

・最終目標(平成31年度末)・・・九州大学(テーマ C)で得られたシミュレーション結果から導かれた最適な細孔構造を実験で再現するとともに、本研究で得られたシリカ被覆 Pt 触媒を MEA で評価する。ここで得られた知見を基に、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能なシリカ被覆 Pt 触媒のシリカ層の設計指針を提案する。

(A2) シリカ層の親・疎水性制御による Pt 系触媒の高活性・高耐久性化

・中間目標(平成29年度末)・・・親・疎水性の異なるシリカ層での Pt 触媒の被覆法を確立するとともに、調製したシリカ被覆 Pt 触媒の酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価する。ここで得られた知見を基に、高活性・高耐久性が両立可能なシリカの親・疎水性に関する知見を得る。

・最終目標(平成31年度末)・・・九州大学(テーマ C)で得られたシミュレーション結果から導かれた最適なシリカ層の親・疎水性を実験で再現するとともに、本研究で得られたシリカ被覆 Pt 触媒を MEA で評価する。ここで得られた知見を基に、現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能なシリカ被覆 Pt 触媒のシリカ層の設計指針を提案する。

(B) 金属酸化物担体による触媒の高耐久化

(B1) 高比表面積マグネリ相を担体に用いた Pt/ Ti_nO_{2n-1} の合成方法の確立

・中間目標(平成29年度末)・・・高比表面積 Ti_4O_7 担体に Pt ナノ粒子を高分散担持する合成条件を見出す。これにシリカ被覆したカーボンフリー電極触媒でハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。

・最終目標(平成31年度末)・・・高比表面積 Ti_nO_{2n-1} 担体に高密度で Pt 系ナノ粒子を高分散担持する合成条件を見出す。これにシリカ被覆したカーボンフリー電極触媒でハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。

(B2) 高耐久導電性バインダーを用いた Pt/酸化物の試作と評価

・中間目標(平成29年度末)・・・耐酸化性に優れた酸化物担体に Pt ナノ粒子を高密度担持する。導電パスを確保するために高耐久な電子伝導性酸化物や高結晶性カーボンナノファイバーやナノシートを導電助剤として添加する。これをシリカ被覆し、ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。

・最終目標(平成31年度末)・・・安価な導電性酸化物バインダーを検討する。高表面積酸化物担体に Pt 系ナノ粒子を高分散担持し、これをシリカ被覆し、ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍

の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。

(C) 新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案と高出力 MEA の試作評価

(C1) シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案

・中間目標(平成29年度末)・・・シミュレーションによる新規触媒・新規担体の触媒構造、担持状態、担体構造、担体表面性状のセル特性への感度評価を進め、設計指針提案により材料開発グループにフィードバックを進める。関連企業との連携でコンセプトを共有し、最終目標への道筋を定める。

・最終目標(平成31年度末)・・・シミュレーションによる新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の物理限界と律速因子把握、ならびに実構造と理想構造の差異の検証を進め、種々のパラメータに基づきシミュレーションから得られる物理限界の最高性能に最も近い実 MEA を開発する。

(C2) 新規材料 MEA の最適構造化による高出力セルの設計

・中間目標(平成29年度末)・・・(C1)に基づいてシリカ被覆厚さや担体構造の最適化を進め、セルの高出力化を図る。出力性能として 相対湿度 100%において $0.6 \text{ V}@2.0 \text{ A/cm}^2$ を超える MEA、または後にメーカーとの連携により周辺セルの設計によりその出力目標の達成が見通せる MEA を開発する。

・最終目標(平成31年度末)・・・新規材料のインク調製と MEA 作製条件の最適化を進め、細孔内の物質輸送と電気化学反応の解析に基づく構造設計(担体配向性、細孔制御など)により、従来材料やプロセスの物質輸送限界を打破する高電流密度化(高出力密度化)を図り、 $0.65 \text{ V}@3.0 \text{ A/cm}^2$ を超える MEA、または後にメーカーとの連携により周辺セルの設計によりその出力目標の達成が見通せる MEA を開発する。

(D) 金属酸化物あるいは金属ナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性

(D1) ナノシートをテンプレートとした白金ナノシート触媒の合成方法の確立

・中間目標(平成29年度末)・・・酸化ルテニウムナノシートをテンプレートとし、 $\text{RuO}_2@\text{Pt}$ コアシェルナノシート触媒を合成する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。

・最終目標(平成31年度末)・・・安価かつ活性の劇的な向上が見込まれる金属種を用いたコアシェルナノシート触媒を検討する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。

(D2) コアシェル型 M@Pt ナノシート触媒の設計

・中間目標(平成29年度末)・・・ルテニウム金属ナノシートをテンプレートとした Ru@Pt コアシェルナノシート触媒を作製する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 10 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。

・最終目標(平成31年度末)・・・ Ni@Pt コアシェルナノシート触媒および Co@Pt コアシェルナノシート触媒のような安価かつ活性の劇的な向上が見込まれる金属種とのコアシェルナノシート触媒の作製手法を検討する。ハーフセル試験にて市販触媒 50 wt% Pt/C の 20 倍の耐久性を見通せるコンセプトを創出することを目標とする。

(D3) ナノシート触媒における構造と ORR 活性相関の解明

- ・中間目標(平成29年度末)・・・酸化ルテニウムナノシートをテンプレートとした Pt ナノシート触媒を平滑基板上で作製し、ナノシート触媒の作用機構・高耐久性機構を解析し、触媒の設計指針を確立する。
- ・最終目標(平成31年度末)・・・平滑基板上で作製した M@Pt コアシェルナノシート触媒をモデル触媒とし、Pt 金属の積層数や積層様式を制御し、ナノシート触媒の作用機構・高耐久性機構を解明する。

(E) カーボンナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性

(E1) 厚さ、大きさ、構造が制御された Pt ナノシートの調製

- ・中間目標(平成29年度末)・・・Pt ナノシートの大きさ(50 nm～5 μm 程度)および厚さ(2～4 nm 程度)の制御法を確立する。
- ・最終目標(平成31年度末)・・・現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能なコアシェル型 Pt ナノシートの設計コンセプトを提案する。

(E2) 多層 Pt 系ナノシートの調製

- ・中間目標(平成29年度末)・・・Ni、Co、Cu などの安価な金属をコアとし、Pt をシェル層とするコアシェル型 Pt 系ナノシートの調製法を確立する。目標としてコア金属層が 2～3 nm で、Pt シェル層が 1～2 nm のコアシェル型 Pt 系ナノシートの開発を目標とする。
- ・最終目標(平成31年度末)・・・現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能な Pt 系ナノシートの設計コンセプトを提案する。

(E3) 調製した Pt 系ナノシートの酸素還元活性および耐久性の検討

- ・中間目標(平成29年度末)・・・コアシェル型および合金型 Pt 系ナノシートの酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価し、Pt 系ナノシートカソード触媒の更なる高活性化への設計指針を明らかにする。
- ・最終目標(平成31年度末)・・・現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能なコアシェル型 Pt 系ナノシートの設計コンセプトを提案する。

(F) ナノシート触媒の物質移動現象に着目した分極低減技術の検討

(F1) ナノシート触媒を用いた作製方法の異なる多孔質層の構造解析

- ・中間目標(平成29年度末)・・・ナノシート触媒を用いた MEA の分極低減技術を確立するために、電極多孔質層形成における触媒ペーストの組成や混合・塗布条件の最適化を図る。交流インピーダンススペクトルをモデルにより解析し、ナノシート触媒において特徴的な MEA 中の物質移動現象を解明し、電極多孔質層の設計指針を確立する。
- ・最終目標(平成31年度末)・・・ナノシート触媒を用いた電極多孔質層において、物質移動を含めた反応機構・劣化機構を解析し、ナノシート触媒を用いた電極多孔質層における作用機構と高耐久性機構を解明し、分極低減のための指針を得る。

(F2) Pt ナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価

・中間目標(平成29年度末)・・・Pt ナノシート触媒を用いて作製した MEA において、使用するナノシートの大きさ、厚さと発電特性の関係を明らかにする。得られた知見を総括し、最終目標(現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍)に到達するための Pt ナノシートを用いた電極多孔質層の設計指針を得る。

・最終目標(平成31年度末)・・・平成 30 年度までに明らかになった Pt ナノシート触媒を用いた MEA において求められる物性について、触媒作製にフィードバックし、現行の Pt 触媒の出力密度 x 耐久時間 x 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能な Pt ナノシート触媒を用いた低分極 MEA の作製手法を確立する。

(F3) M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた多孔質層の設計・作製とその評価

・中間目標(平成29年度末)・・・M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いて作製した MEA において、使用するナノシートの大きさ、厚さと発電特性の関係を明らかにする。得られた知見を総括し、最終目標(現行のカーボンブラック担持 Pt 触媒の出力密度 × 耐久時間 × 1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍)に到達するための M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた電極多孔質層の設計指針を得る。

・最終目標(平成31年度末)・・・平成 30 年度までに明らかになった M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた MEA において求められる物性について、触媒作製にフィードバックし、現行の Pt 触媒の出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの Pt 使用量)の 10 倍が達成可能な M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた低分極 MEA の作製手法を確立する。

3. 研究開発成果

3. 1 研究開発成果、達成度

テーマ A：シリカでの被覆による Pt 系触媒の高活性化および高耐久性化

我々が理想とする相界面では、Pt 触媒を疎水性・多孔性シリカ層で被覆する。Pt 粒子を被覆するシリカ層の細孔構造により酸素ガスの Pt への拡散が可能になり、シリカ層の疎水性により Pt からの生成水の排出が促進される。そこで Pt 触媒を被覆するシリカ層の細孔構造および親・疎水性を変化させることを目的に、複数のシランカップリング剤を利用してシリカ被覆 Pt 触媒を調製した。我々が開発したシリカ被覆法では 2 段階でシランカップリング剤を加水分解してカーボンブラック担持 Pt (Pt/CB) 触媒をシリカ層で被覆する。まず第 1 段階目はアミノ基を有するシランカップリング剤すなわち、3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) あるいは 3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン (APMDES) を利用した。これらシランカップリング剤中のアミノ基が Pt 粒子表面に強く吸着し、Pt 表面上にシリカの単原子層が形成される。続いてテトラエトキシシラン (TEOS) あるいはメチルトリエトキシシラン (MTEOS) の加水分解を行うが、第 1 段階目に生成した APTES あるいは APMDES 由来のシリカ層が核生成サイトとなり、TEOS あるいは MTEOS からシリカ層が成長すると考えている。APMDES 及

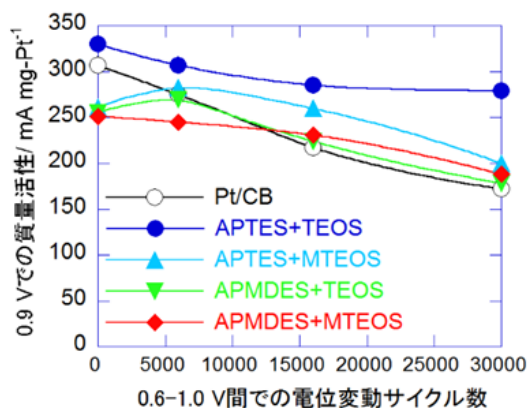


図 3. 耐久試験中の各 Pt 触媒の 0.9 V での質量活性変化。

び MTEOS 中の Si-CH₃ は加水分解されないため、これらシランカップリング剤から調製したシリカ層にはメチル基が含まれる。よってこれらのシリカ層は疎水性になると予想した。また Si-CH₃ が加水分解されないことから、TEOS に比べ MTEOS から調製したシリカの縮重合度は低くなり、これにより大きな細孔が形成されると考えた。触媒の酸素還元活性および耐久性はハーフセルで評価した。なお酸素還元活性は回転ディスク電極法（電極回転速度=1600 rpm、酸素飽和 0.1 M HClO₄）を利用し、耐久試験では触媒の電位を 0.6-1.0 V vs. RHE 間（各電位で 3 秒間保持）

で繰り返し変動した。上述した 4 種類のシランカップリング剤を利用して 4 種類のシリカ被覆 Pt/CB を調製した。図 3 には、4 種のシランカップリング剤から調製した 4 種のシリカ被覆 Pt 触媒の酸素還元活性および耐久性を示した。なお図中では、用いたシランカップリング剤の種類により 4 種のシリカ被覆触媒を区別した。図 3 に示したいずれの触媒でも、シリカ担持量は 20wt% 程度とした。いずれのシリカ被覆 Pt 触媒も未被覆触媒より高い耐久性を示していることが分かる。また 30000 サイクル後の各触媒を透過型電子顕微鏡により確認した。その結果、未被覆の Pt/CB では、Pt 粒子径 3 nm 程度から 6 nm 程度まで大きくなったが、いずれのシリカ被覆 Pt 触媒でも耐久試験後に Pt 粒子径は 4 nm 程度であり、用いるシランカップリング剤の種類に関係なく Pt 粒子径の増大が抑制されていることが分かった。またいずれのシリカ被覆触媒でもシリカ担持量を大きくすると耐久性はより改善されたが、触媒の酸素還元活性は低下した。一方シランカップリング剤の違いや、それらの組み合わせにより、シリカ被覆 Pt 触媒の酸素還元活性および耐久性の違いはハーフセルを利用した実験では明確にならなかった。

これらのシリカ被覆 Pt 触媒の親・疎水性を見積もるために、各触媒上で水蒸気の吸着実験を行った。その結果を図 4 に示した。各シリカ被覆 Pt 触媒上への水蒸気吸着量は (APTES+TEOS) > (APMDES+TEOS) > (APTES+MTEOS) > (APMDES+MTEOS) の順に低くなった（() 内に示した 2 種のシランカップリング剤を利用してシリカ被覆触媒を調製した）。よってメチル基を有するシランカップリング剤を利用することによって、触媒の疎水性が高くなったといえる。また今回調製したシリカ被覆 Pt 触媒の細孔構造を液体窒素温度での窒素吸着により見積もったが、各触媒のマイクロ細孔およびメソ細孔径分布に明確な違いは見られなかった。これはシリカ層が 2 nm 以下と薄いためと考えられる。今後はこれらシリカ被覆 Pt 触媒上でサイズの異なるアルコール（メタノール、エタノール、プロパノール）の酸化を行い、それらの活性の違いからシリカの細孔径を見積もる予定である。

テーマ A に関する達成度であるが、各種シランカップリング剤を利用して細孔構造および親・疎水性の異なるシリカ被覆 Pt 触媒を調製し、いずれのシリカ被覆触媒もハーフセルで高活性、高耐久性を示すことを見出している。また結果を示していないが、研究計画を前倒しにして、ハーフセルで高活性・高耐久性を示したシリカ被覆 Pt 触媒を利用して MEA を作製し、それら MEA の活性・耐久性評価も進めている。以上のことから、中間目標はほぼ達成しているといえる。

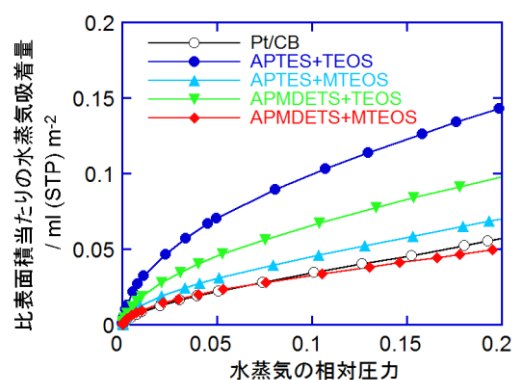


図 4. 各 Pt 触媒上での水蒸気吸着における吸着等温線。

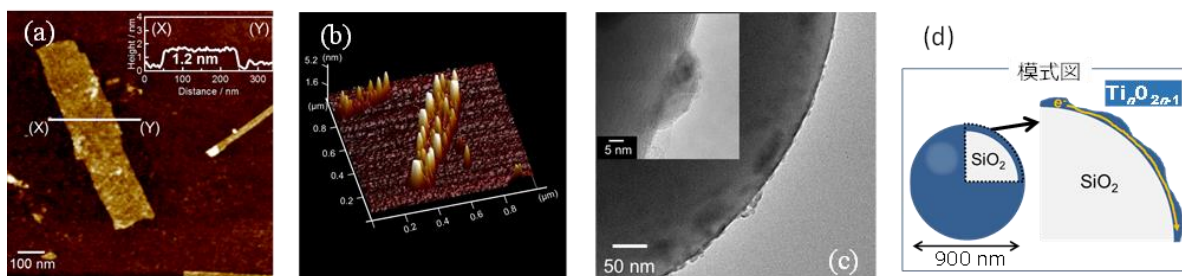


図 5. (a) $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9(1\text{ML})/\text{Si}$ モデル電極の AFM 像。(b) (a) を高温水素処理して得た試料の AFM 像。(c) 球状 $\text{SiO}_2@\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}(10\text{ML})$ の TEM 像。(d) 球状 $\text{SiO}_2@\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}(10\text{ML})$ の模式図。

テーマB: 金属酸化物担体による触媒の高耐久化

耐酸性と高電位耐久性に優れ、炭素と同程度の導電性を示す高比表面積 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 < n < 10$) をシリカ (SiO_2) 粒子表面に均一被覆させた $\text{SiO}_2@\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 担体の合成と構造評価ならびに高電位耐性を検討した。まずモデル電極として TiO_2 ナノシート(ns)を Si ウェハに被覆し、還元処理 (水素 200 mL min^{-1} 流通下、 950°C 、7 h) した後に得られる $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ がシート構造を維持するかどうかを観察した (図 5)。高温水素還元後もマクロスケールでは元のシート形態を保ち (図 5(a)、(b))、粒子成長が抑制されたことを観察した。ミクロスケールではシート上に高さは 4 nm、横方向 30 nm 程度の凹凸が観察された (図 5(b))。還元にもともなう体積収縮を反映したものと考えられる。これらの観察結果は球状 SiO_2 表面に TiO_2 ns を 10 層堆積後、水素還元処理を施して合成した球状 $\text{SiO}_2@\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ で観察された凹凸とよく一致する (図 5(c))。テンプレートを用いない光還元法や水素還元法などの従来プロセスではサブミクロンサイズの $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 粒子が得られることと合わせて考えると、Si や SiO_2 をテンプレートに用いることで凝集が効果的に抑制できたものと考えられる。また、モデル電極でナノシート形状を保持していることが確認できたことから、 $\text{SiO}_2@\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ は図 5(d)に示すように SiO_2 コアにナノシート状の凹凸のある $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 粒子が均一に被覆していると思われる。合成した $\text{SiO}_2@\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ は電気化学的に活性であり、電気二重層容量を $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ と仮定した場合、電気化学的に露出している比表面積は $40\sim 60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となった。TEM で観察された直径 30 nm のナノ粒子から想定される比表面積 ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) とよく一致する。絶縁性の SiO_2 上であっても Ti_5O_9 が連結しているために、電子伝導性が確保でき、シート形態が導電パスを担うことが示された。 $\text{SiO}_2@\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ の電位窓 (水素発生と酸素発生が起こらず、不可逆的な表面状態の変化が起こらない電位範囲) は、 $0\sim 1.8 \text{ V vs. RHE}$ であり、PEFC 作動電位範囲において安定である。

また耐酸性、耐酸化性に優れたナノシート状の担体の探索を実施した。Ti、Nb、Mo 系の酸化物、炭化物、硫化物を合成し、それらの安定性を電位サイクル試験にて評価した (0.1 M HClO_4 、 50 mV s^{-1})。これらの中で還元型酸化グラフェンに酸化ニオブあるいは酸化チタンを被覆させた NbO_x/rGO と TiO_x/rGO ならびにナノ $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{C}$ は 1.5 V vs RHE まで優れた耐酸化性を有していた。

テーマ B の達成度であるが、高比表面積 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ を合成し、ここへ Pt ナノ粒子を担持することにも成功している。また $\text{Pt}/\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ の初期 ORR 活性と負荷変動耐久は、市販 Pt/C 触媒の同等以上の性能を示すこともできた。さらに還元型酸化グラフェン (rGO) をバインダーとして利用した NbO_x/rGO や TiO_x/rGO など高電位耐性に優れる可能性のある触媒担体を見出すことができ

た。このように酸化物担体を用いる新規コンセプトの正しさは実証できており、中間目標は概ね達成していると考えている。

テーマ C：新規触媒・新規担体を用いた触媒層構造の設計指針提案と高出力 MEA の試作評価

まず C1 であるが、シミュレーションによる構造設計を進めるにあたり、新規触媒の反応および物質輸送特性値を取得する必要がある。そこで触媒層内反応輸送解析と実際の発電特性試験から、シリカ層の酸素輸送抵抗値の取得を試みた。市販の Pt/CB 触媒をベースにした親水性シリカ被覆触媒を用

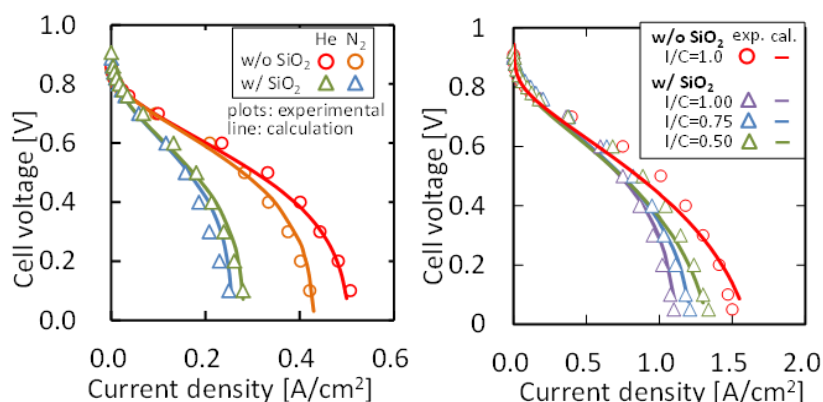


図 6. シリカ被覆有無(左)と I/C の影響(右)(実験値と計算値)。

いた MEA を転写法で作製し、発電試験を行った。解析には空気極触媒層厚み方向の 1 次元反応輸送解析モデルを用いた。電極反応には Pt 酸化を含む Butler-Volmer 式を用い、プロトンと電子の伝導および空隙中の酸素、水蒸気輸送を連成させて解いた。なお等温、水は全て蒸気とした。触媒層、ガス拡散相 (Gas Diffusion Layer; GDL)、ミクロ孔層 (Microporous Layer; MPL) の有効拡散係数は多孔質構造と相対拡散係数の相関式より求めた。厚み方向の物質輸送に加え、凝集体内部の物質輸送を考慮するため、

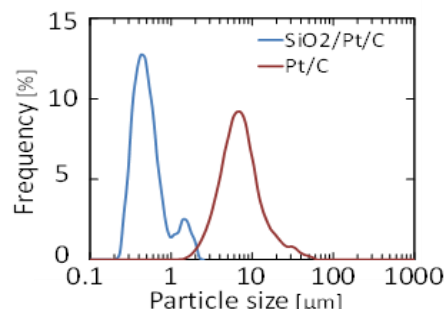


図 7. シリカ被覆有無と凝集粒径の関係。

Pt 近傍のアグロメレートモデルを採用した。Pt 粒子をシリカ層で被覆しさらにアイオノマーで被覆する構造を対象とした。なおシリカとアイオノマーの各被覆層は数 nm の厚みとされ、各酸素輸送抵抗の計測は困難である。そこで本研究では空気極ガスに 5%O₂/N₂ と 5%O₂/He を用いた場合において、シリカ被覆有無の触媒を用いた発電特性試験を行い、そのフィッティングにより各抵抗値を求めた。各供給ガス条件およびシリカ被覆有無の場合で、同一パラメータを用いた本計算は、実験値と良好に一致しており、二次細孔構造のパラメータ妥当性を確認し、また各酸素輸送抵抗値はほぼ同じ値となった (図 6)。次にアイオノマー/炭素 (I/C) 重量比を変えた触媒層で試験し、解析と比較した。ここで I/C は Pt 周りのアイオノマー被覆層の厚み、つまり酸素輸送抵抗に比例し、またシリカ層がプロトン伝導経路を担い、伝導度はアイオノマー相と同じとした解析が実測と良好に一致し、以上よりシリカ層がアイオノマーと同程度の酸素輸送性とプロトン伝導性を有することが示唆された。一方新規担体構造のモデル評価のために、カーボンブラックの凝集体構造を再現した数値担体構造を再現し、その構造特性評価を行った。ここで得られたシリカ被覆層の酸素輸送抵抗値を用い、またシリカ層がカーボン担体に均一に被覆する構造を仮定して、プロトン伝導性を考慮した解析モデルを作成した。C2 にて後述する塗布方法およびアイオノマー量の異なる触媒層を対象に、FIB-SEM により得られた立体再構築構造から空隙率および

細孔径分布を取得し、その情報より担体のモルフォロジーを反映させた模擬触媒層構造を再現した。これを用いて発電特性を計算し、C2 で述べる今回出力特性の向上が見られた触媒層が、まだ物理限界として向上する余地があることを明らかにした。

続いて C2 に関して、シリカ被覆触媒を用いた MEA の高電流密度化のために、アイオノマー量を低減することで、シリカ層による酸素輸送抵抗増加分をアイオノマー層部の抵抗低減で解消できると考えた。そこで低アイオノマー触媒層の作製としてインクジェットを用いて電解質膜に直接塗布した (IJ 法)。また従来のコーター法による触媒シート作製と転写法により作製された MEA と発電特性を比較した。IJ 法ではノズルヘッドからの吐出の観点で凝集性の高い材料は不向きであるが、図 7 に示す粒径分布からも分かるように、シリカ被覆触媒は他材料よりも IJ 法に適していると言える。これよりアイオノマー／カーボン重量比(I/C 比)が 0.25 のシリカ被覆触媒層を作製した。図 8 に加湿温度の異なる電流密度電圧特性を示す。図より、同 I/C 比ではシリカ被覆により出力は低下するが、IJ 法を用いて I/C=0.25 に低減することでシリカ被覆の出力が向上し、最大出力密度で比較すると 1.2~1.4 倍向上した。次に TEM と FIB-SEM によりシリカ被覆触媒で 2 種 (塗工法 I/C=1.0、IJ 法 I/C=0.25) の構造を比較した (図 8(b))。IJ 法は塗工法に比べて均一な細孔で形成されていることが分かり、立体構造から空隙率を算出すると塗工法は

0.51、IJ 法は 0.73 となり、IJ 法が酸素拡散性の点から有利であることが分かった。またシリカ被覆触媒を用い従来のコーター法で作製した触媒層は、表面に網目状の凹凸が形成されることをレーザー顕微鏡により確認したが、今回の IJ 法ではその顕著な表面の構造が軽減され、平滑な構造が形成されていることを確認した。

テーマ C の達成度であるが、シリカ被覆 Pt 触媒のシミュレーションモデルを構築し、本計算と酸素輸送抵抗および湿度依存性計測により、親水性シリカ層とアイオノマー層の酸素輸送抵抗とプロトン伝導性は同程度であることを見出した。またこれらをキーパラメータとした解析により、アイオノマー低減を材料開発のコンセプトにすることができた。さらにシリカ被覆 Pt 触媒は、インク時の分散性が高いが、アイオノマーとの親和性が乏しく、触媒層の空隙構造が異なることがわかった。以上を踏まえ、インクジェット法を用いたアイオノマー極低量触媒層を作製した。従来のシリカ被覆 Pt 触媒を利用した MEA の欠点を改善し、高出力化を達成できた。このように、材料開発のコンセプトを決定でき、また MEA 高活性化の方法を見出せたことから、中間目標は達成可能と考えている。

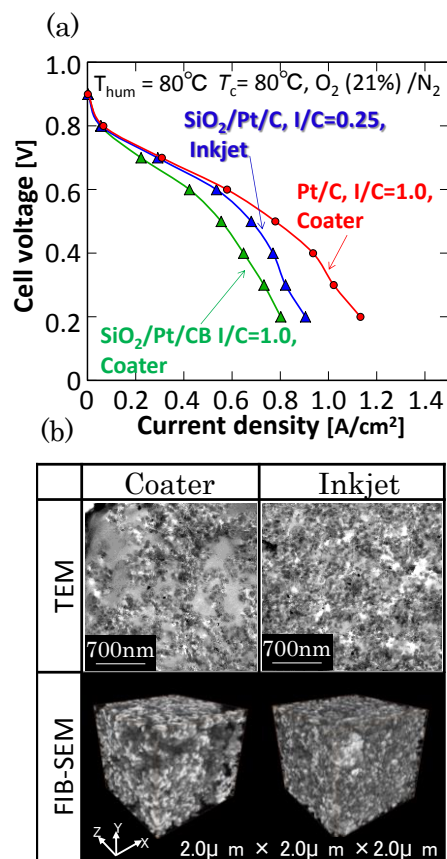


図 8. 各触媒層の比較。

(a) 発電特性、(b) 触媒層構造。

テーマ D：金属酸化物あるいは金属ナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性

ナノシート触媒という新規コンセプトの概念立証のために、酸化物ナノシートを平滑な高配向性熱分解黒鉛（HOPG）基板にナノシートを担持したモデル電極を用いた基礎的な検討を行った。HOPG 上に RuO₂ ナノシートを被覆したモデル電極に、Pt を真空蒸着したところ、蒸着前後でナノシートの厚みが増加したことから、Pt が 1~2 原子層で Ru ナノシートを被覆していることが分かった。RuO₂ ナノシートを除去後の原子間力顕微鏡観察により、1~2 原子厚のナノシートが観察され、白金ナノシートが HOPG 上に形成され、モデル電極の作製に成功した（図 9）。

またコアシェルナノシート触媒という新規コンセプトの概念立証のために、金属ルテニウムナノシートをテンプレートとし、Ru@Pt コアシェルナノシート触媒を合成した。Ru@Pt-1 ML ナノシートを合成後、Pt 修飾を行い、Ru@Pt-xML ナノシート触媒を作製した。合成した Ru@Pt-xML ナノシート触媒は、現行の Pt/C 触媒に対し酸素還元活性で白金 1 g あたりの初期活性が 4 倍向上していることが分かった（図 10）。さらに、触媒の加速耐久試験（1.0—1.5 V 間で電位変動、5000 cycles）を行ったところ、現行触媒では触媒活性が初期活性に対しおよそ半減したのに対し、作製したナノシート触媒を用いた場合には初期活性のおよそ 75% が残存していたことから、作製した触媒は既存の市販触媒 50wt% Pt/C より高い耐久性を有していた。

次に平坦なグラッシーカーボン担体に変更したモデル触媒を調製し、Pt シェル形成過程を追跡、Pt シェル数の増加に伴うラフネス増の原因究明に取り組んだ。グラッシーカーボン上に RuO₂ ナノシートコロイドを滴下し、還元処理を施し（H₂(10%)-N₂(90%)ガス流通下、200°C）、Ru(ns)/GC 電極を作製した。電位規制下で Cu-upd を行い、その後、開回路にて Cu と Pt との置換析出を行った。Cu-upd と Pt 置換析出を繰り返すことで Ru@Pt-xML(ns)/GC を調製した。x は平均 Pt シェル厚に相当する。調製したナノシート触媒のラフネスファクターは Pt 積層数に依らず、ほぼ 1 であった（図 11）。カーボンブラック担体の場合は積層数の増大ともないラフネスファクターは増大し

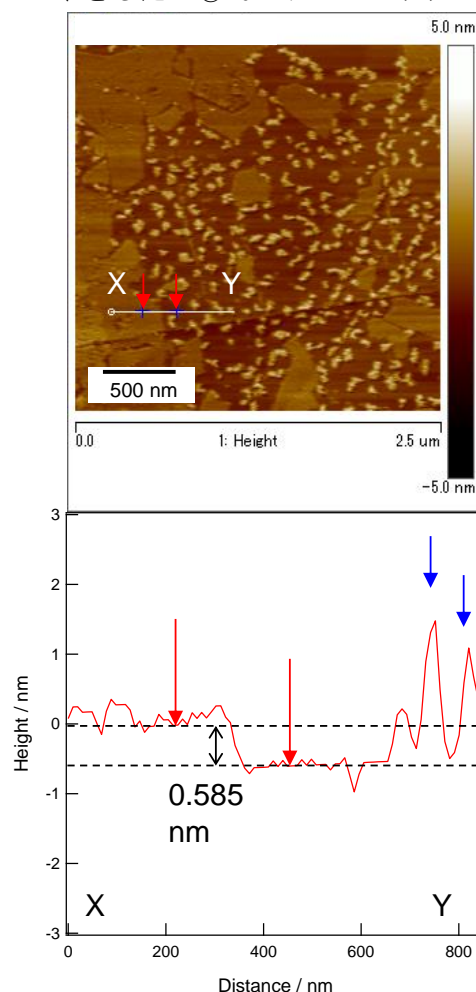


図 9. 合成した Pt ナノシート（基板 HOPG）。

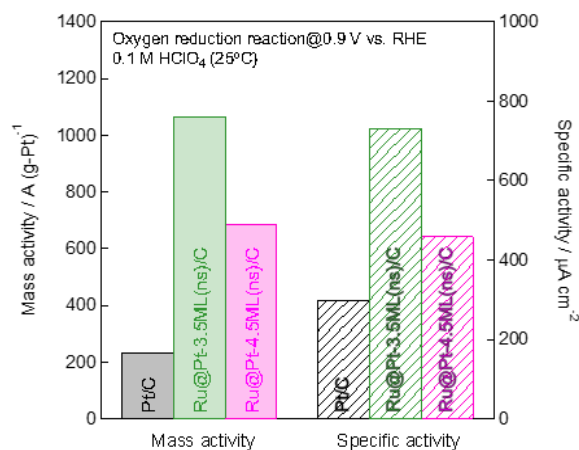


図 10. Ru@Pt コアシェルナノシートの初期 ORR 活性。

た。平坦なグラッシーカーボン担体を用いることで、Pt シェルが擬エピタキシャル成長し、平滑性が高いナノシート触媒が得られたと考えられる。Pt シェルを 0.5~3.5ML 相当に増加させることで酸素還元活性は増大し、その後さらに積層数を増やすと減少した。この傾向はカーボンブラック担体と同様であり、グラッシーカーボン電極を用いることで多孔質触媒系のモデル電極として有用であることが示された。

Ru@Pt コアシェル電極触媒をもとに、Ru 代替として Pd ナノシートをコアにした Pd@Pt コアシェル電極触媒の調製に取り組んだ。パラジウム(II)アセチルアセトナート ($\text{Pd}(\text{acac})_2$) を前駆体とし、N-メチルピロリドン (NMP) 溶媒中、ドデシルアミン (DA) 存在下で CO を還元剤として Pd ナノシートを合成した。合成条件を種々検討し、図 12 に示す平面サイズ 100 nm、厚み 1.6 nm (6 原子厚相当) の Pd ナノシートの合成に成功した。Cu-upd と Pt 置換析出を繰り返すことで Pd-6ML@Pt-xML(ns)/GC を調製した。図 13 に示すように、最大 4 倍の質量活性 (PGM 換算では 3 倍) を示した。

テーマ D の達成度であるが、原子平滑性の高い、酸素還元活性なサブナノ Pt 原子膜を得ることに成功し、また市販 Pt/C に対比で 4 倍の初期 ORR 質量活性、2~3 倍の高耐久化を M@Pt (M=Ru, Pd) コアシェルナノシートで実現した。すなわちこれまでの研究成果によりナノシート触媒のコンセプト提案ができており、概ね中間目標は達成可能と考えている。

テーマ E: カーボンナノシートをテンプレートとした M@Pt コアシェルナノシート触媒の合成と酸素還元反応活性

我々はグラフェンの酸化体である酸化グラフェン (GO) をテンプレートに利用して金属酸化物ナノシートの調製に成功している。金属アルコキッドを溶解させたシクロヘキサン中に GO を分散させると、GO の官能基上に金属アルコキッドが吸着し、これらをオートクレーブ内で加熱することで吸着した金属アルコキッドが加水分解・縮重合し、GO 上に金属酸化物ナノシートが

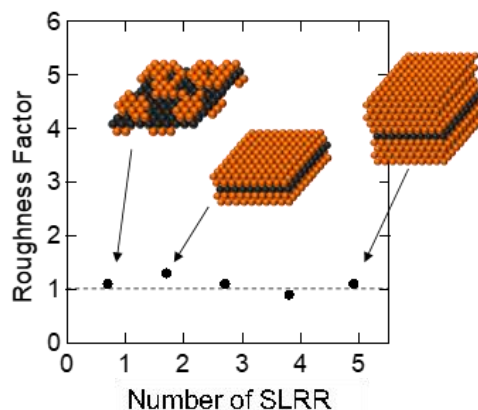


図 11. Ru@Pt-xML(ns)/GC モデル電極の積層回数とラフネスファクターの関係。

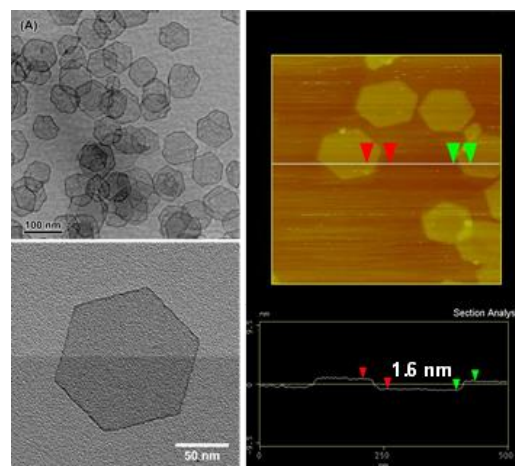


図 12. 1.6 nm 厚の Pd ナノシート TEM 像および AFM 像。

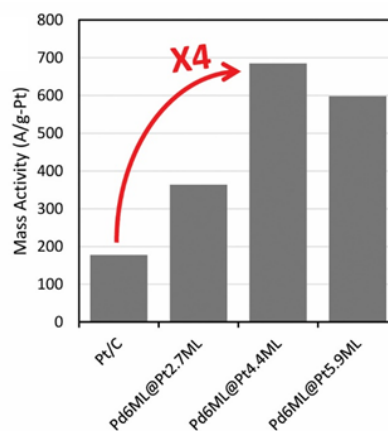


図 13. Pd-6ML@Pt-xML(ns)/GC の酸素還元活性。

生成する。本研究では、この方法を応用して Pt ナノシートの調製を試みた。まず各種 Pt 塩や Pt 錯体を溶解させたアルコール、エーテルなどの溶媒中に GO を分散させ、GO 上への Pt 種の固定化を試みた。しかし GO 上に固定化される Pt 種量は 10 wt%以下であり、またシート状物質の生成も確認できなかった。そこで Pt 種の固定化方法をさらに検討した。その結果、Pt アセチルアセトナート ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) を溶解させたエタノール中に紫外線照射を行うと Pt(II)を含むコロイドが生成し、ここに GO を加えると、Pt(II)種からなるナノ粒子が高密度に GO 上に固定化されることがわかった (図 14 (a))。

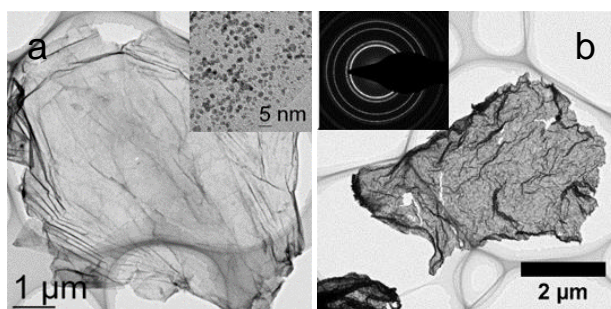


図 14. Pt(II)/GO (a) と多結晶 Pt ナノシート (b) の TEM 像と電子線回折像。

この Pt (II) 種粒子の平均粒子径は 1.4 nm と極めて小さく、また Pt 種の担持量は 70 wt%程度まで高めることができた。そこでこの Pt(II)を固定化した GO を空気中で加熱し GO を燃焼除去した。その結果、直径 5 nm 程度の金属 Pt ナノ粒子が 2 次元で繋がった Pt ナノシートが生成した (図 14 (b))。この Pt ナノシートの電子線回折により、ナノシートは

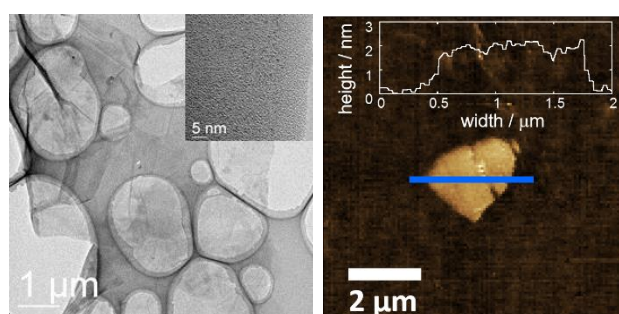


図 15. オレイルアミン添加で調製した Pt(II)/GO と、これにより調製した Pt ナノシートの AFM 像。

多結晶の金属 Pt から構成されることが分かった。またこのナノシートの厚みを原子間力顕微鏡 (AFM) により見積もったところ、5 nm 程度であった。厚さ 5 nm の Pt ナノシートを PEFC 用カソード触媒に利用しても、Pt の利用効率が悪いと、Pt 使用量低減に貢献できない。そこで Pt ナノシートを薄くする検討を行った。本法では GO 上に Pt(II)粒子を固定化し、これらを熱処理することで Pt ナノシートを調製しているため、Pt(II)種粒子の粒子径を小さくすることで、Pt ナノシートの厚さが薄くなると考えられる。そこで $\text{Pt}(\text{acac})_2$ のエタノール溶液に光照射を行う際に、粒子表面の保護剤として機能すると考えられるオレイルアミンを添加した。その結果、オレイルアミンを添加しない場合は直径 1~2 nm 程度の Pt(II)種粒子が GO 上に確認できたが、オレイルアミン添加後には 30~40 wt%程度の Pt 種が GO 上に固定化されているにも拘わらず Pt(II)粒子を透過型電子顕微鏡で確認できなかった (図 15 (a))。さらにここで得られた試料を空気中、500°Cで加熱したところ、多結晶 Pt ナノシートが得られた。ここで得られた多結晶 Pt ナノシートの厚さを AFM により分析したところ、オレイルアミン添加前にシート厚さは 5 nm 程度であったが、オレイルアミンの添加により 2 nm まで薄くすることができた (図 15 (b))。このように本法では、Pt(II)種粒子の粒子径により Pt ナノシートの厚さを制御することができる。

さらに、GO を鋳型に用いて単結晶 Pt ナノシートの調製も試みた。各種調製法を試した結果、GO 凝集体中に高濃度の塩化 Pt 酸水溶液を閉じこめ、それらをオートクレーブ内で加熱することで単結晶の Pt ナノシートが生成することが分かった。積層した GO 層間で塩化 Pt 酸が金属 Pt に還元されるため、Pt ナノシートが生成したと考えられる。

テーマ E の達成度であるが、GO を鋳型に用いることで、大きさ、厚さの異なる多結晶 Pt ナノシートの調製に成功し、また GO 層間を利用して単結晶 Pt ナノシート調製法を開発し、特許を出願した。さらに NiO、Co₃O₄ などのナノシート化にも成功しており、これらを還元し、Pt を析出させることで、多層系 Pt 系ナノシートの調製も可能と考えている。またこれらナノシート触媒のハーフセルによる酸素還元活性評価は、従来の方法が利用できる。したがって中間目標は達成可能と考えている。

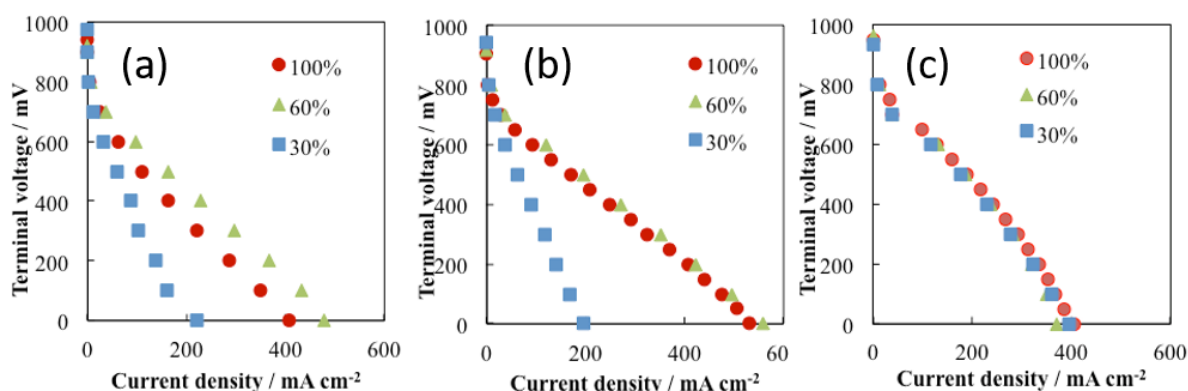


図 16. I/C の異なる Pt 種/GO を用いた MEA の発電特性の湿度依存性。
I/C: (a)0.1、(b)0.2、(c)0.8。

テーマ F : ナノシート触媒の物質移動現象に着目した分極低減技術の検討

テーマ E で作製した Pt 種/GO を用いて MEA を作製し、物質移動の影響について検討を行った。Pt 種/GO、Nafion 溶液、1-プロパノールを混合して、インクを作製し、これをカーボンペーパー上に塗布・乾燥を繰り返して触媒層を作製した。まず、Pt 種/GO のみを用いて作製した MEA の発電性能は低く、電子導電性が不足していると考えられた。そこで、カーボンブラックを添加して作製したところ、最大電流密度が 4 倍に向上した。次に、アイオノマーと触媒の混合比 (I/C) を変えて作製した MEA の発電を行った (図 16)。I/C が大きい場合、湿度の依存性が低く、また高加湿での性能が低かった。一方、I/C が小さい場合、低加湿での性能が低く、プロトン伝導が律速となっている可能性が示唆された。現時点で提供された Pt 種/GO は Pt ナノシートとはなっていないことから、Pt 表面上をプロトンや解離水素が拡散していないと考えられる。現在、テーマ D で調製した Pt 系ナノシートを用いた触媒層の新規作製方法を検討しており、発電特性も調査している。今後これを用いて、Pt ナノシートを用いた MEA の物質移動に着目した性能評価をしていく予定である。

テーマ F の達成度であるが、2次元材料を従来触媒と同様に MEA として組み込むことができた。ナノシート触媒の特徴的な挙動が得られる可能性が示唆され、またテーマ D で開発したコアシェル型 Pt 系ナノシートの MEA での評価が可能であることも見出している。したがって、中間目標は達成可能と考えている。

3. 2 成果の意義

本事業では、先端的な無機材料設計技術を燃料電池触媒へ適用し、新規触媒材料の設計コンセプトを確立することを研究目的にしている。これまでの研究により、多孔性・疎水性シリカで被覆された Pt 触媒がハーフセルで高い活性と優れた耐久性を示すことを実証した。また Pt のナノシート化にも成功している。さらに炭素担体に替わる高耐久酸化物担体の開発にも成功している。一方本事業では、疎水性・多孔性シリカ層で被覆された酸化物担持 Pt 触媒を MEA のカソードに利用することを目的としているが、シミュレーションにより開発触媒が MEA の高活性化に有効であることが示唆された。これらいずれの研究成果も、PEFC の早期本格的普及に向けた技術課題を解決するのに重要な指針を与えるものであり、本成果は意義深いと考える。

3. 3 成果の最終目標の達成の可能性

テーマ A :

A-1 : 今年度までの研究で、シリカ源として利用するシランカップリング剤の種類によりシリカ層の細孔構造が制御されることが示唆された。したがってテーマ C のシミュレーションで最適とされた細孔構造のシリカ層を実験で再現可能と考えている。また調製したシリカ被覆 Pt 触媒のハーフセルによる活性・耐久性評価は順調に進んでおり、これらの触媒の活性・耐久性評価を MEA で行うことで最終目標達成可能と考えている。

A-2 : A-1 と同様に、シリカ源として利用するシランカップリング剤の種類によりシリカ層の親・疎水性が制御可能であることが分かった。したがってテーマ C のシミュレーションで最適とされた親・疎水性のシリカ層を実験で再現可能と考えている。また調製したシリカ被覆 Pt 触媒のハーフセルによる活性・耐久性評価は順調に進んでおり、これらの触媒の活性・耐久性評価を MEA で行うことで最終目標達成可能と考えている。

最終目標達成までの課題として、シリカ被覆 Pt 触媒がハーフセルで高活性を示したとしても、MEA 内で触媒粒子の分散度を最適化する必要がある。MEA 内での触媒粒子の分散度の最適化は、触媒インク作製や、触媒の塗布方法（インクジェット法あるいは転写法）により解決可能であることが確かめており、これらを遂行することで最終目標が達成可能であると考えている。

テーマ B :

B-1 : 上述したように、これまでに行った研究により高表面積を有するナノサイズ化 Ti_nO_{2n-1} の調製に成功している。さらにこれらを担体に利用して Pt ナノ粒子の固定化も検討し、これらが優れた耐久性を有することを示唆する知見が得られ始めており、最終目標達成可能を考えている。

B-2 : これまでに行った研究により、還元型酸化グラフェン (rGO) をバインダーに利用した NbO_x/rGO や TiO_x/rGO が高活性・高耐久担体として利用できることを示唆する結果を得ている。今後は酸化物と導電性バインダーの強固な界面形成が課題であり、 $C@MO_x$ コアシェル担体を合成し、Pt ナノ粒子を高分散かつ高密度担持し、高性能化を目指す。これにより最終目標が達成可能と考えている。

テーマ C :

C-1 : 最終目標達成までの課題として、各種シリカ層の酸素輸送特性とプロトン伝導度の計測と

モデル化や、担体凝集構造と導電性のモデル化が挙げられる。また実構造の数値再現とシミュレーションから得られる物理限界の推定しなければならない。そこで本事業の開発触媒の MEA による評価とスクリーニングや、FIB-SEM による実触媒層の構造計測と計算による律速因子の抽出を行い、最終目標が達成されると考えている。

C-2：新規材料 MEA の最適構造化による高出力セルの設計に関しては、最適条件のスクリーニング（配合比、塗布方法など）やエージング条件の最適化、物理限界と同等性能の MEA 作製方法を確立する予定である。これらを計画通り進めることで、最終目標達成可能と考えている。

テーマ D：

D-1：これまでの研究により、ナノシートテンプレートによる Pt ナノシート触媒の調製法としてのコンセプト提案に成功しており、またこの Pt ナノシートがハーフセル条件下で高活性・高耐久性を示す知見が得られ始めている。今後、さらに高耐久性酸化ナノシートをテンプレートに利用することで、高活性・高耐久性の両立が可能と考えている。

D-2：Ru ナノシートをコアに利用した Pt ナノシートは、市販触媒より 4 倍高い初期活性と、優れた耐久性を示すことを見出している。今後は Ni@Pt コアシェルナノシート触媒および Co@Pt コアシェルナノシート触媒のような、安価かつ活性の劇的な向上が見込まれる金属種とのコアシェルナノシート触媒を調製することで、最終目標達成可能と考えている。

D-3：モデル電極を利用して Pt シェル層の形成過程と、ここで得られたモデル電極の活性を明らかにしている。今後は、平滑基板上で作製した M@Pt コアシェルナノシート触媒をモデル触媒とし、Pt 金属の積層数や積層様式を制御し、ナノシート触媒の作用機構・高耐久性機構を解明することで、最終目標は達成可能である。

テーマ E：

E-1：酸化グラフェンをテンプレートに利用して多結晶 Pt ナノシートおよび単結晶 Pt ナノシートの調製に成功しており、今後は活性・耐久性に最適なサイズ、厚さを明らかにすることで、最終目標達成可能と考えている。

E-2：酸化グラフェンをテンプレートに利用することで、コアシェル型 Pt 系ナノシートのコアとなるナノシートの調製に成功しており、今後 Pt ナノシートを析出させ、それらの酸素還元活性・耐久性を明らかにすることで、目標が達成できると考えている。

E-3：E-1、E-2 の研究を遂行することで、Pt 系ナノシートの調製が可能となっており、今後これらの酸素還元活性および耐久性をハーフセルで評価することで、最終目標が達成可能と考えている。

テーマ F：

F-1：ナノシート触媒を従来の Pt/C 触媒と同様に MEA に組み込んで、発電できることは確認しており、またナノシート特有の物質移動現象が発現している可能性も示唆されている。今後はテーマ D で作製した M@Pt コアシェルナノシート触媒を利用して多孔質触媒層の調製を試みるとともに、それら触媒層内での物質移動現象や触媒劣化機構を明らかにすることで最終目標達成可能と考えている。

F-2：テーマ E で調製した Pt 種/GO を MEA に組み込むことはできたが、この触媒ではナノシート特有の現象は見られていない。テーマ E から Pt ナノシート触媒が十分に得られない場合、テーマ D から供給される M@Pt コアシェルナノシート触媒を用いた MEA による触媒層中の物質移動を含めた反応機構解析に集中し、最終目標を達成する予定である。

F-3：テーマ D で作製した M@Pt コアシェルナノシート触媒を簡便に MEA 化する新規合成法は確立できる見通しであるが、現在のところ、得られたナノシート触媒層を十分に評価できていない。今後、触媒層中のアイオノマー比や空隙率を変更するで、ナノシート触媒を用いた MEA にふさわしい運転条件を解明する予定である。これらのことを行うことで、最終目標は達成可能と考えている。

4. まとめ及び課題、実用化までのシナリオ

本事業のまとめは以下の通りである。

- ・多孔性・疎水性シリカ層-Pt 系粒子-高耐久性酸化物から成る新規な相界面のコンセプト創出を目指し、各種 $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{C}$ および $\text{Pt}/\text{MO}_x/\text{C}$ 触媒を開発し、その結果、市販 Pt/C に匹敵する初期活性を損なうことなく、耐久性が向上するシリカ層の設計指針を得た。
- ・ナノサイズ導電性酸化物担体 nano- Ti_4O_7 を合成に成功した。
- ・アイオノマーと低次元化触媒から成る新規な相界面のコンセプト創出を目指し、各種 Pt ナノシート触媒の調製法を開発した。市販 Pt/C を上回る初期活性と高耐久性を示す新規な触媒の開発に成功した。
- ・シミュレーションにより新規相界面の妥当性を検討するとともに、MEA 内で新規触媒の活性・耐久性に関わる構造因子を検討した。シリカ層中の物質輸送の定量的評価やアイオノマー極少量触媒層を安定に作製できるプロセスの開発に成功した。

実用化までのシナリオとして、民間企業との共同研究を行い、家庭用定置用メーカーに展開し、これにより情報収集を進める。また触媒メーカーと共同でサンプルの供給を開始する。その後、自動車用メーカーと共同研究を行い、情報収集を行い、実用化に備える。

今後の課題は以下の通りである。

- ・シリカ被覆 Pt 触媒の MEA での物質輸送解析を触媒設計にフィードバックし、シリカ層および担体やバインダーの親・疎水制御を行い、MEA の最適化を行う。
- ・ナノシート触媒の大量調製法の確立とこれらをカソードに用いた MEA の物質輸送評価および解析を行うとともに、最適構造の MEA を構築する。

図 1 に示した新規相界面を創成するために必要な材料調製技術、すなわち疎水性・多孔性シリカでの被覆法、高耐久酸化物担体の調製および高活性および高耐久 Pt 系ナノシートの調製に関して、目標通り研究が進んでいる。今後はそれぞれの開発触媒の活性・耐久性をハーフセルで評価するとともに、これらをカソード触媒に利用した MEA の開発を行い、図 1 に示した新規相界面の創成につなげていく予定である。

5. 成果

研究発表・講演

No.	発表年月日	発表先	題目	発表者
1	H28.9.22	第118回触媒討論会、 岩手大学 (招待講演)	ナノスケール炭素をコアに利用した被覆層による触媒調製	竹中 壮
2	H28.11.18	第46回石油・石油化学 討論会、京都	グラフェンを鋳型に用いたPtナノフィルムの調製	中谷憲人, 松根英樹, 岸田昌浩, 竹中 壮
3	H28. 11. 22	平成 28 年度触媒学会 西日本支部触媒技術セミナー、名古屋大学 (招待講演)	固体高分子形燃料電池カソードの高機能化に向けた触媒開発	竹中 壮
4	H28.11.30	第57回電池討論会、幕張	シリカ被覆カーボンブラック担持Ptカソード触媒のMEA作成法の最適化	北野拓真, 松根英樹, 岸田昌浩, 井上 元, 竹中 壮
5	H29. 3. 25	電気化学会第84回大会、首都大学東京	メチル基を含むシリカで被覆されたPtカソード触媒の酸素還元活性と耐久性	金 仁泰, 岸田昌浩, 竹中 壮
6	H29. 3. 25	電気化学会第84回大会、首都大学東京	酸化グラフェンを鋳型に利用したPtの2次元ナノ構造体の調製	在田 浩輝, 中谷憲人, 岸田 昌浩, 金 仁泰, 竹中 壮
7	H29. 6. 15	平成29年度第1回キャタリストクラブ例会、大阪大学 (招待講演)	ナノスケール炭素をテンプレートに利用した触媒創成	竹中 壮
8	H28.12	J. Catal., 345, 207–215 (2017). [Selected as Featured Article]	Ru-core@Pt-shell nanosheet for fuel cell electrocatalysts with high activity and durability	D. Takimoto, T. Ohnishi, J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki, A. Demortière, A. Boulineau, W. Sugimoto

9	H28.10.2-7	PRiME2016, Honolulu, USA (招待講演)	Core-Shell Nanosheet Catalysts: Enhanced activity and durability for oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions	<u>W. Sugimoto</u> , D. Takimoto, T. Ohnishi, J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki
10	H28.10.2-7	PRiME2016, Honolulu, USA	Synthesis of Atomically Thin Pt Monolayer on HOPG	E. Kuroiwa, D. Takimoto J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki, <u>W. Sugimoto</u>
11	H28.10.2-7	PRiME2016, Honolulu, USA	Preparation of Ultrathin Palladium Nanosheet and Its Application in Pd@Pt Core-Shell Catalyst for Oxygen Reduction Reaction	Z. Shen, D. Takimoto, J. Nutariya, Y. Ayato, D. Mochizuki, <u>W. Sugimoto</u>
12	H28.10.2-7	PRiME2016, Honolulu, USA	Synthesis of Two-Dimensional Nanosheets Catalyst with Ru-Core@Pt-Shell Towards Oxygen Reduction Reaction	D. Takimoto, T. Ohnishi, J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki, A. Demortiere, A. Boulineau, <u>W. Sugimoto</u>
13	H28.10.2-7	PRiME2016, Honolulu, USA	Improvement of Low-Pt PFC Performance By Controlling Structure of Catalyst Layer Using Platinum Nanosheet Catalyst as Cathode	K. Kachi, I. Shimada, M. Osada, N. Takahashi, <u>H. Fukunaga</u>
14	H28.9.23	第118回触媒討論会、 岩手大学	Ruコア/Ptシェル構造ナノシートの合成と燃料電池用電極触媒への応用	滝本大裕、 J. Nutariya、 Z. Shen、 綾戸勇輔、 望月 大、

				A. Demortière, A. Boulineau, <u>杉本 渉</u>
15	H28.11.29	第57回電池討論会、幕張	Ru@Ptナノシートモデル電極触媒の合成と評価	黒岩愛里, Nutaryia Jeerapat, 滝本大裕, 申仲栄, 綾戸勇輔, 望月 大, <u>杉本 渉</u>
16	H29.1.31	地域エネルギー利用技術研究会講演会、松本市 (招待講演)	高効率、クリーン燃料電池の開発最前線	<u>杉本 渉</u>
17	H29.4.11	CARISMA 2017, Newcastle University, UK	Synthesis of Ru@Pt nanosheet model electrocatalyst by Surface Limited Redox Replacement	J. Nutariya, D. Takimoto, E. Kuroiwa, <u>W. Sugimoto</u>
18	H28.12	Int J Hydrogen Energy 41, 21352–21365 (2016).	Understanding formation mechanism of heterogeneous porous structure of catalyst layer in polymer electrolyte fuel cell	<u>G. Inoue</u> M. Kawase
19	H28. 9. 8	化学工学会 第48回秋季大会、徳島大学	電極構造と出力特性の相関解析技術および材料・プロセス開発への展開	<u>井上 元</u>
20	H28. 10.2-7	PRiME2016, Honolulu, USA	Reaction and Mass Transport Simulation of Polymer Electrolyte Fuel Cell for the Analysis of the Key Factors Affecting the Output Performance in the Catalyst Layer	R. Kotoi , <u>G. Inoue,</u> M. Kawase
21	H28.12.3	ISChE2016, Chicago, USA	Numerical Simulation of Reaction and Mass Transport inside a Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cell for Analysis of Key Factors Affecting Output Performance	R. Kotoi , <u>G. Inoue,</u> M. Kawase

22	H29.3.4	第19回化学工学会学生発表会（豊中大会）、大阪大学	シリカ被覆カーボン担持白金触媒からなるPEFC 触媒層の輸送抵抗要因の解明	中村 啄海 井上 元 河瀬 元明
23	H29.3.6	化学工学会第82年会国際シンポジウム、芝浦工業大学（招待講演）	How do nano/micro structure technologies contribute to connect material science with device development beyond the "black-box"? ~Challenges and future visions	G.Inoue
24	H29.4.28	石油学会九州・沖縄支部 第37回支部講演会、九州大学（招待講演）	微細構造に着目した各種電池の高出力化に向けた取組み	井上 元

特許等

No.	出願日	受付番号	出願に係る特許等の標題	出願人
1	平成28年8月23日	特願2016-162840	貴金属ナノシートの製造方法	学校法人同志社
2	平成28年1月19日	特願2016-007531	コアシェル構造型ナノシート	信州大学

その他特記事項

－プレスリリース－

・「高性能な燃料電池向けナノシート触媒の開発に成功 ～ 世界初コアシェルナノシート触媒で活性と耐久性の向上を実現 ～」 平成28年12月19日、信州大学

－受賞－

・井上元 電気化学会電池技術委員会賞 「PEFC 実触媒層の空隙内酸素拡散抵抗の発生要因と反応場への影響」平成28年11月30日

・井上元 2016年度日本混相流学会賞奨励賞「数値解析と直接観察による燃料電池流路及び多孔質電極内の混相流挙動の解明」平成29年8月20日

②-①「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発／プロセス実用化技術開発／コアシエル触媒の大量生産技術開発」

助成先：石福金属興業株式会社

● 成果サマリ（実施期間：平成27年度～平成29年度終了）

- コアシエル触媒（Pt/Pd/C）の単位製造量当たりの工程時間を1/10以下にでき、1kg/バッチの製造量が見通せる製造プロセスを開発した。
- 開発したPt/Pd/CのMass activityはPt/C比で4倍以上であり、目標を達成できた。

平成30年2月末には達成予定

● 背景/研究内容・目的

燃料電池の構成材料である電極触媒としてコアシエル触媒を大量普及期に見合ったコストで生産を可能とするプロセスを実用化するために以下の技術開発を実施する。

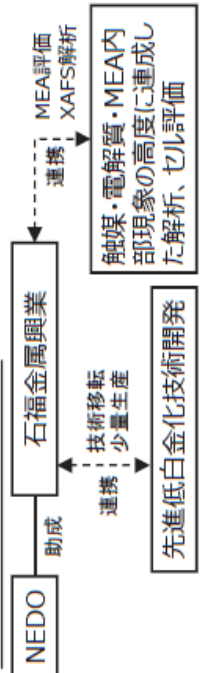
- ① コアシエル触媒製造工程の安定化
コアシエル触媒を評価解析することでORR活性、耐久性を決める主要性能因子を明確にし、主要性能因子を決定する工程の最適化を実施する。
- ② 大量生産技術
製造に必要な工程時間を現行の1/10以下にするために、スケールアップ、製造プロセスの簡略化できる技術を開発する。

● 研究目標

製造に必要な工程時間を現行の1/10以下にするために、スケールアップ、製造プロセスの簡略化できる技術を開発する。

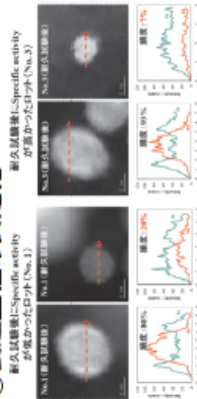
実施項目	目標
① 製造工程の安定化	<ul style="list-style-type: none"> ● ORR活性のばらつきを明らかにする ● Mass activityでPt/C比3.0±0.2倍
② 製造工程の簡略化	<ul style="list-style-type: none"> ● 工程時間を現行の2/3にする
③ 製造工程のスケールアップ	<ul style="list-style-type: none"> ● 1kg/バッチを見通せる技術開発 ● 工程時間を1/7にする
④ 高活性化処理のスケールアップ	<ul style="list-style-type: none"> ● Mass activityでPt/C比3.5倍以上
⑤ 品質管理技術	<ul style="list-style-type: none"> ● 品質管理技術を開発する

● 実施体制及び分担等



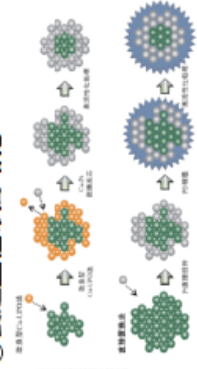
● これまでの実施内容／研究成果

① 製造工程の安定化



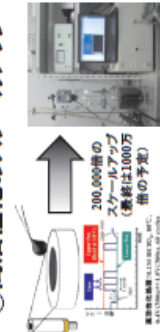
- 微粒子Pdコアが活性低下の原因である
- Ptシェル形成工程までの工程を簡略化することで工程時間を短縮できた。

② 製造工程の簡略化



- Ptシェル形成工程までの工程を簡略化することで工程時間を短縮できた。

④ 高活性化のスケールアップ



- ガスを使った高活性化処理によりスケールアップし、PD被覆によって高活性化処理中のECSAの低下を抑制してMass activityを向上できた。

● 今後の課題

- 1kgを見通せるスケールアップ（約500g/バッチ）を実施し、工程時間1/10を達成できることを確認する。
- 残課題である品質管理技術の開発は事業化に向けて必須であるため2018年から2019年に掛けて実施する。

● 実用化・事業化の見通し

事業化に向けては2025年頃に発売されるFCVへの採用を目指す。FCVへの採用が決まれば事業化に向けてユーザーの要求に合わせて製造現場の構築を開始する。目標普及台数から最低でも125kg/月の生産能力が必要である。増産のための設備投資とコスト削減に向けた開発を実施する。

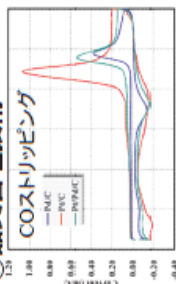
③ 製造工程のスケールアップ

Pd/Cのスケールアップ	Pd担持率(wt%)	粒子径(nm)
50g/バッチ	30.7	6.0
5g/バッチ	30.0	5.0

Pt/Pd/Cのスケールアップ	Pt担持率(wt%)	Pd担持率(wt%)
150g/バッチ	10.3	26.2
85g/バッチ	19.0	23.0

- Pd作製工程およびPt被覆工程のスケールアップにより工程時間を短縮できた。

⑤ 品質管理技術



- Pt/C被覆率を評価できる技術を開発した。
- Pt/C比で4.2倍

- 研究成果まとめ
 - ◎ 大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

実施項目	成果内容（10月上旬現在）	自己評価
① 製造工程の安定化	小粒径Pdが活性のばらつきの原因 MEAのばらつきを7%から5%に減少	◎
② 製造工程の簡略化	工程時間を従来技術の1/2	○
③ 製造工程のスケールアップ	スケールアップにより工程時間を1/3	△
④ 高活性化処理のスケールアップ	スケールアップにより大幅な工程時間削減、MAでPt/C比4.2倍	◎
⑤ 品質管理技術	Pt被覆率を測定できる技術を開発	△
特許出願	論文発表	外部発表
2	2	10
		0

課題番号：②－(イ)

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／
プロセス実用化技術開発／
コアシェル触媒の大量生産技術開発」

1. 研究開発概要

燃料電池の構成材料である電極触媒としてコアシェル触媒を大量普及期に見合ったコストで生産を可能とするプロセスを実用化するために以下の技術開発を実施する。

①コアシェル触媒製造工程の安定化

コアシェル触媒を評価解析することで ORR 活性、耐久性を決める主要性能因子を明確にし、主要性能因子を決定する工程の最適化を実施する。

②大量生産技術

製造に必要な工程時間を現行の 1/10 以下にするために、スケールアップ、製造プロセスの簡略化できる技術を開発する。

2. 研究開発目標（設定の理由も含め）

固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業の達成目標である「工程時間として現行の 1/10 以下」を以下の目標を設定することで達成する。

- ・ コアシェル触媒の性能を決める主要性能因子を明確にし、工程の最適化によって、ロット間の ORR の質量活性のばらつきを 1/10 に低減する（質量活性で Pt/C 比の 3.0 ± 0.2 倍）。
- ・ コアシェル触媒の製造工程の簡略化によって、単位製造量に対する工程時間を現行の 2/3 に低減する。
- ・ コアシェル触媒の「1kg/バッチ」を見通せる技術を開発することによって、単位製造量に対する工程時間を 1/7 に短縮する。
- ・ 高活性化処理の量産技術を開発する（質量活性で Pt/C 比の 3.5 倍以上）。

目標の設定理由

2014 年度まで実施された固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／低白金化技術（以下、低白金化技術）において Pt/C と比較して高い活性を有するコアシェル触媒、Pt シェル Pd コア担持 C 触媒 (Pt/Pd/C) を見出した。この低白金化技術において当社は 2012 年度から「白金コアシェル触媒の量産技術開発」を実施し、Pt/Pd/C を 100g/バッチで作製できる技術を開発した。しかし 100g/バッチで作製した Pt/Pd/C の単位製造量に対する工程時間を算出すると同スケールで作製した Pt/C 比で 3 倍以上であり、製造コストの低減が課題である。またロット間で物性値 (Pt および Pd 担持率、粒子径、金属比表面積等) に差が無いが、性能にばらつき（初期 ORR 質量活性で Pt/C 比で 1.2 倍～3.5 倍）があることも分かっており工程能力の向上が必要である。さらに低白金化技術で見出された高活性化処理技術を最適化した技術を、「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／普及拡大化基盤技術開発」に提案予定の「先進低白金技術開発」から導入し、初期から高活性化触媒を製造できる技術が必要である。

3. 研究開発成果

3. 1 研究開発成果、達成度

各研究開発項目を組み合わせることで単位製造量当たりの工程時間を従来の1/10にできる見通しを立てることができた。

(1) 製造工程の安定化

コアシェル触媒 (Pt/Pd/C) は耐久試験を実施することで高活性化されることが前プロジェクトで見出された。そこで前プロジェクトで開発した改良型 Cu-UPD 法にて 100g/バッチで作製した Pt/Pd/C を評価した。耐久試験前後の ORR 活性を図 1 に示す。ロット間で活性が異なる原因は Specific activity に起因しており, Pt/Pd/C の高活性化メカニズムを考えると Pt シェルの Pt-Pt 間距離の圧縮が失われている可能性がある。

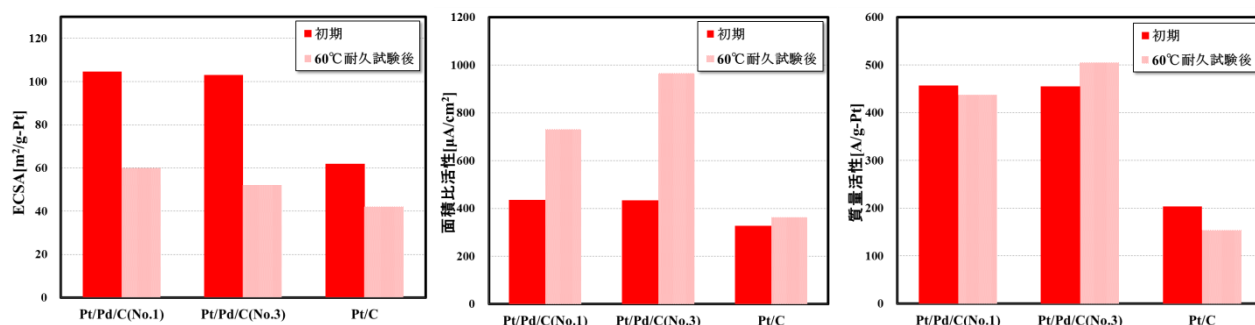


図 1 Pt/Pd/C および Pt/C の耐久試験前後の ORR 活性

耐久試験後最も Specific activity が高かったロット (No.3) と最も Specific activity が低かったロット (No.1) を「触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価」の日産アークに XAFS および HAADF-STEM-EDX による解析を依頼した。HAADF-STEM-EDX による分析結果を図 2 に示す。耐久試験後の Specific activity が高いロットは耐久試験後にコアシェル構造を維持している Pt/Pd 粒子が多く, Specific activity が低いロットは Pd コアが溶出して Pt リッチ粒子になっている頻度が高いことが確認された。耐久試験後に Pt/Pd/C の活性が向上するメカニズムは Pd の溶出により Pd コアが小さくなり, Pt シェルが収縮することで Pt-Pt 間距離が最適化されることによる。XAFS の結果からも Pt/Pd/C のロット間で耐久試験後の Pt-Pt 間距離が異なっている結果が得られた。したがって Pt/Pd/C の耐久試験後の Specific activity がロット間で異なる原因は, Pd コアとなる Pd/C に微細な Pd 粒子が存在していることが原因であった。

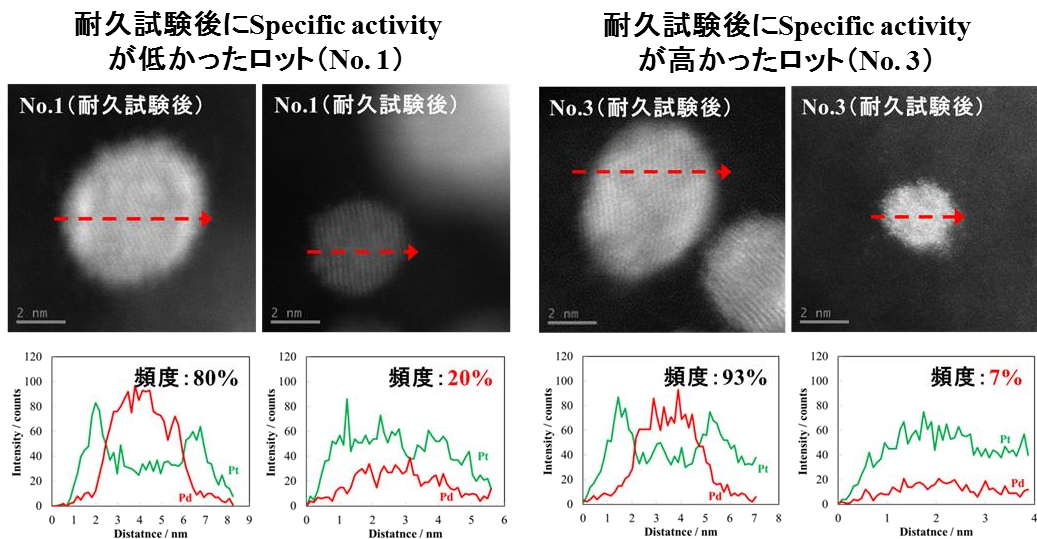


図 2 Pt/Pd/C の Cs-STEM-EDX の分析結果

(2) 製造工程の簡略化

前プロジェクトで開発した改良型 Cu-UPD 法は工程が複雑で、工数が多いことが問題となっていた。そこで「先進低白金化技術開発」の同志社大学で基礎検討が進められていた新しい Pt シェル形成技術を導入した。図 3 にコアシェル触媒の作製方法のイメージを示す。

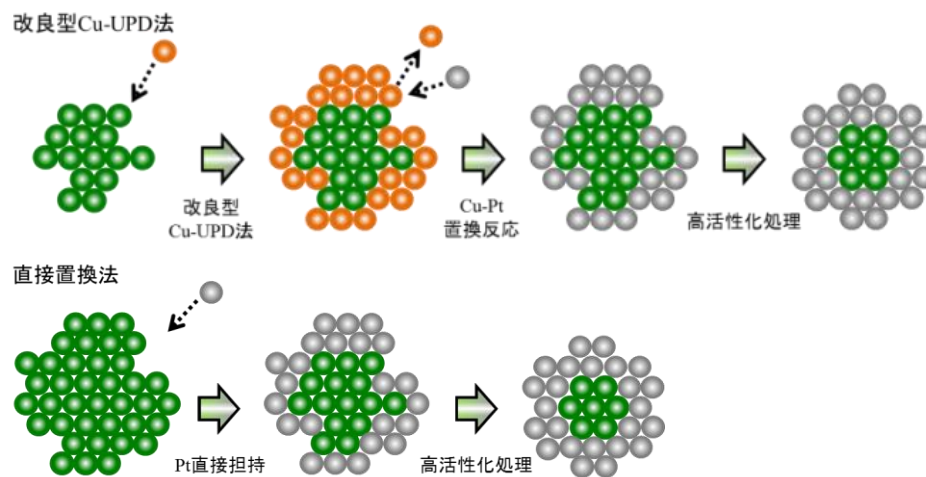


図 3 簡略化した Pt/Pd/C の製造方法

直接置換法で作製したコアシェル触媒の Cs-STEM-EDX の分析結果を図 4 に示す。直接置換法で作製した Pt/Pd/C の Pt シェルはアイランド状に Pd コア上に存在しており、酸化還元による高活性化メカニズムを発現させるために必要な Pt シェルの欠陥を有していた。また改良型 Cu-UPD 法との大きな違いとしては PtPd 合金シェルが形成されている点が挙げられる。後述する高活性化処理を実施することで Pt シェルが形成されることが確認された。以上の結果から工程数を減らして Pt/Pd/C を作製できる直接置換法による製造技術を開発した。

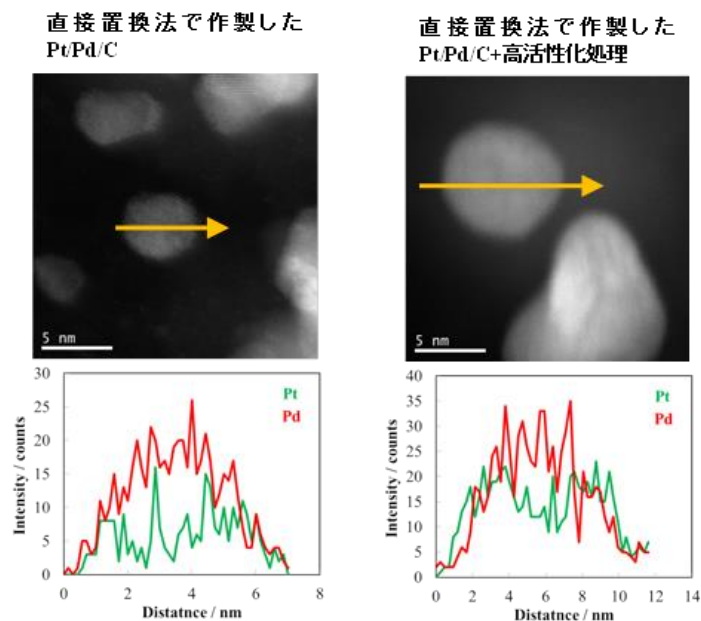


図4 直接置換法で作製した Pt/Pd/C の Cs-STEM-EDX の分析結果

上記 Pd コア担持工程と直接置換法を用いた Pt シェル形成工程によって従来の改良型 Cu-UPD 法と用いたコアシェル触媒の作製方法と比較して単位製造量当たりの工程時間を 1/2 にすることができた。

Pt/Pd/C の製造工程はコア材料 (Pd/C) の担持工程, Pt シェル形成工程, 後述するポリドーパミン (PD) 被覆工程および高活性化処理の 4 つの工程に決定した。

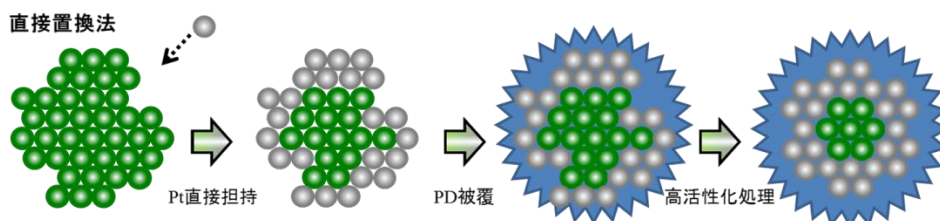


図5 PD/Pt/Pd/C の製造工程のイメージ

(3) 製造工程のスケールアップ

ここでいう製造工程はコア材料 (Pd/C) の担持工程と Pt シェル形成工程を指す。

Pd/C は含浸熱分解法を用いて作製しており, 500g/バッチ (前プロジェクトから約 6 倍のスケールアップ) で作製できる技術の開発を進めている。Pd の粒子径は小粒径 Pd 粒子による活性低下を懸念して従来よりも若干狙い値を大きくして 6nm とし, ほぼ狙い通りの Pd/C を作製することができた。含浸工程までは 500g/バッチでの技術を開発し, スケールアップによる単位製造量当たりの工程時間は 1/2 となっている。中間評価に向けてネックとなっている還元工程のスケールアップを実施して工程時間を 1/4, 年度末までには 1/5 を達成する。

年度末までにはロット間での評価結果を追加予定, 1kg/バッチまでスケールアップすると工程時間は 1/10 となり目標を達成できると考えている。

表 1 Pd/C のスケールアップ結果

スケール	Pd 担持率 (wt%)	粒子径 (nm)
100g/バッチ	30.7	6.0
85g/バッチ	29.1	5.6
5g/バッチ	30.0	5.0

Pt シェル形成工程は直接置換法にて実施した。前プロジェクトで開発した改良型 Cu-UPD 法による Pt シェル形成工程と比較して工程の簡略化と 1kg/バッチにスケールアップすることで工程時間を約 1/12 にできる予定である。直接置換法にて 300 g/バッチまでスケールアップできることは確認しており、コアシェル触媒が形成されていることを確認した。

表 2 Pt/Pd/C のスケールアップ結果

スケール	Pt 担持率 (wt%)	Pd 担持率 (wt%)
300g/バッチ	11.1	25.5
1g/バッチ	12.1	21.4

(4) 高活性化処理のスケールアップ

前プロジェクトでは Pt/Pd/C は耐久試験によって高活性化することが明らかになり、高活性化に最適化した電位走査による高活性化処理が提案された。しかし電位走査による高活性化処理は処理量が数 μg /バッチであるため、工業的に実施するのは困難であった。そこで「先進低白金化技術開発」の同志社大学にて開発された化学的に数 g/バッチで高活性化処理できる技術を導入した。改良型 Cu-UPD 法にて作製した Pt/Pd/C に対して高活性化処理を実施し、種々の条件でサイクル数を変化させて ORR 活性を評価した結果を図 6 に示す。

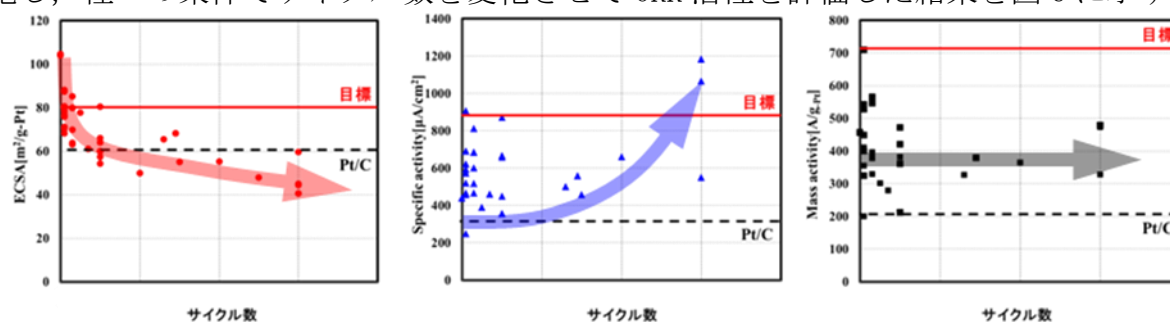


図 6 高活性化処理のサイクル数と ORR 活性

高活性化処理のサイクル数を増やすと Specific activity は向上するが、ECSA が低下するため、安定的に目標とする Mass activity を達成することが困難なことが分かった。したがって高活性化処理の課題は ECSA の低下抑制となる。

そこで「先進低白金化技術開発」の同志社大学で開発が進められていた PD 被覆による高

耐久化技術を導入した。直接置換法で作製した Pt/Pd/C に PD 被覆を実施し、高活性化処理した後の ORR 活性の結果を図 7 に示す。PD 被覆量を増やすと高活性化処理後の ECSA の低下が抑制でき、Specific activity は未被覆と同程度に向上できており、その結果目標を達成できる Mass activity を得ることができた。

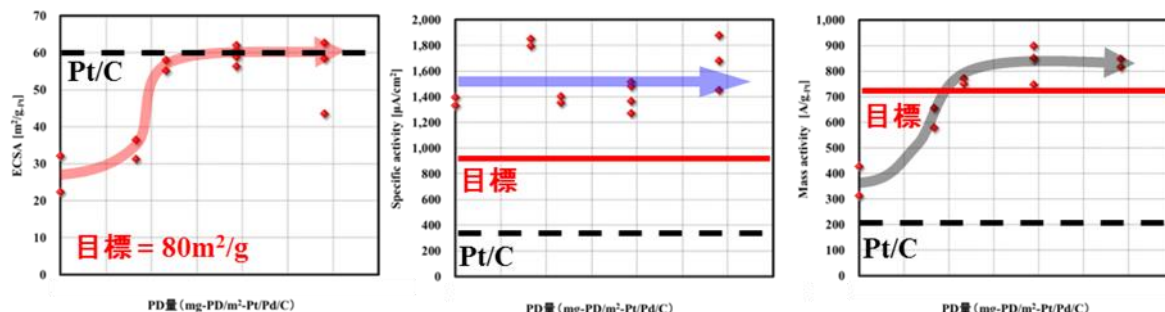


図 7 PD 被覆料と ORR 活性

以上の結果から高活性化処理と PD 被覆を組み合わせることで目標を上回る活性を有する Pt/Pd/C を作製できる技術を開発した。

100g/バッチで Pt/Pd/C 上に PD 被覆をできる技術を開発済みであり、PD 被覆した Pt/Pd 粒子の粒子径は 400°C, 2h で熱処理してもほとんど変化しないことからスケールアップしても凝集を抑制できることを確認している。

従来の電位走査による高活性化処理 (30 µg/バッチ) からガスバブリングによる高活性化処理 (10g/バッチ, 10 月上旬現在) によって大幅なスケールアップを達成した。この 10g/バッチでの高活性化処理は 100g/バッチへのスケールアップに向けた Pt/Pd/C の高濃度化を兼ねており、高濃度条件でも Pt/C の約 4 倍の Mass activity が得られている。100 g/バッチについては検討を進めている。

(5) 品質管理技術

現状の物性値分析での評価ではPt シェルの被覆状態を評価することができないことが問題であった。そこで同志社大学で開発されたPd が露出していると発生する低電位で保持した際に H₂ 吸蔵と放出を利用した評価技術を導入し、合わせてPt とPd とのCO 酸化電位の違いを利用して被覆率を算出する評価方法を開発した。

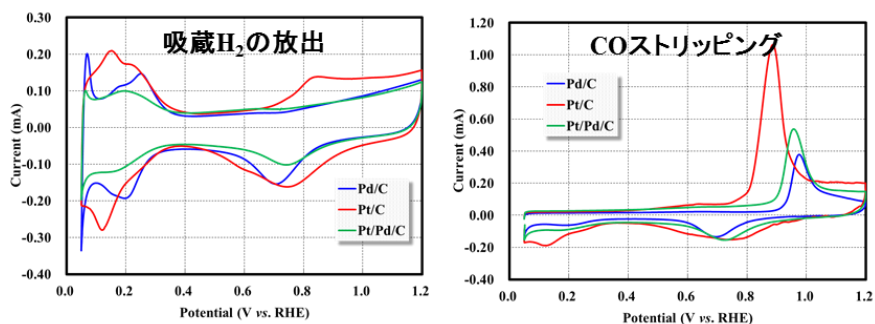


図8 Pt シェル被覆率の評価方法

Pt/Pd/C の評価技術は開発したものの、製造工程の作り込みを含む本来の品質管理技術の開発については課題が残っている。

開発項目	目標	成果 (9月末現在)	達成度 (2月予定)	今後の課題 と解決方針
①製造工程の安定化	ORR 活性のばらつきの原因を明らかにする MA で Pt/C 比 3.0 ± 0.2 倍 (約 7%)	小粒径 Pd が活性のばらつきの原因 ロット間の MA で Pt/C 比で 4.2 ± 0.2 倍 (約 5%) に減少できた	◎	ばらつきの評価の n 数増し スケールアップ後のロット内、ロット間ばらつき評価
②製造工程の簡略化	工程時間を現行の 2/3 にする	工程時間を 1/2 にした	○	スケールアップ後の作業時間の計測 (現時点は一部計算)
③製造工程のスケールアップ	1kg/バッチを見通せる技術開発 工程時間を 1/7 にする	Pd/C:500g/バッチ, Pt/Pd/C:300g/バッチのスケールアップを実施中 工程時間を 1/3 にした	△	年度末までにスケールアップ予定 (Pd/C:500g/バッチ, Pt/Pd/C:500g/バッチ) スケールアップ後の作業時間の計測
④高活性化処理のスケールアップ	MA で Pt/C 比 3.5 倍以上	従来技術と比較して大幅なスケールアップを達成 100g/バッチへのスケールアップを実施中 MA で Pt/C 比 4.2 倍	◎	年度末までに数百 g/バッチへのスケールアップ予定
⑤品質管理技術	品質管理技術を開発する	Pt 被覆率を算出できる検査技術を開発した	△	製造工程を管理できる品質管理技術の開発

◎大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

3. 2 成果の意義

燃料電池の普及に向けてはコストダウン、特に高価な Pt 使用量低減が有効である。開発した製造プロセスで作製したコアシェル触媒は高い活性と耐久性を有している。本プロジェクトで開発した製造プロセスによる製造コストの低減を実現でき、Pt 使用量を低減できるコアシェル触媒を市場に供給することで FCV 市場拡大に貢献できる。

3. 3 成果の最終目標の達成可能性

下記の通り最終目標である工程時間 1/10 を達成できると考えている。

各開発項目（製造工程の安定化、簡略化、スケールアップ）の結果から適用する技術を決定しており、これらの技術を組み合わせた工程で数百～500g/バッチにスケールアップすることで 1kg/バッチを見通す。1kg/バッチにスケールアップした場合の工程時間を試算した結果、前プロジェクトで開発した従来技術（Pt/Pd/C：85g/バッチのコア材料の担持工程+100g/バッチ改良型 Cu-UPD 法による Pt シェル形成工程）の工程時間を「1」とすると、本プロジェクトで開発した Pt/Pd/C の 1kg/バッチの工程時間は「1/11」となる。本プロジェクトで追加された後工程（PD 被覆工程および高活性化処理）加えた全工程時間は「1/4」となる。追加のスケールアップ、工程の安定化による中間検査削減、固液分離回数の削減や段取りの効率化等によって目標である工程時間 1/10 を達成できると考える。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

本プロジェクトでは従来の Pt/C および前プロジェクトで開発した製法による Pt/Pd/C と比べて高活性、高耐久な Pt/Pd/C を設計することができた。更に Pt/Pd/C を量産するための技術を開発し製造工程の簡略化とスケールアップによって工程時間を短縮して製造コストを低減することができた。一方で研究開発項目にあった品質管理技術については検査技術を確立できたものの、品質を工程で作り込む部分の品質管理技術（例えば各工程の管理項目と上下限および製品の状態との相関）の開発には課題が残った。残課題である品質管理技術の開発は事業化に向けて必須であるため 2018 年から 2019 年に掛けて実施する。

事業化に向けては 2025 年頃に発売される FCV への採用を目指す。ユーザーへのサンプル提出は 2017 年の後半から開始し、ユーザーのサンプル評価を通して採用選定に参加する。FCV への採用が決まれば事業化に向けてユーザーの要求に合わせて製造現場の構築を開始する。2025 年の FCV の販売台数は水素・燃料電池戦略ロードマップの目標普及台数から約 5 万台と推定した。触媒の搭載量を 50g/台 (Pt 換算で 10g/台)、当社のシェアを 60%と仮定すると、最低でも 125kg/月の生産能力が必要である。現状でのコアシェル触媒の生産能力は 20kg/月が限界であるため 2020 年からは増産のための設備投資とコスト削減に向けた開発を実施する。

以上の内容を適切なタイミングで実施し、2025 年モデルの FCV 販売に合わせて製造販売体制を構築することで事業化を達成できると考える。

5. 研究発表・特許等

ー研究発表・講演、文献等、その他ー

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	2015. 7. 24	第一回関西電池セミナー（日産アーク）	FC 触媒の低白金化における課題と計測・解析技術	井上
2	2015. 10. 13	ECS	Large Scale Synthesis of Pd Core/Pt Shell Structured Catalyst and Their Electrochemical Properties	青木
3	2015. 12. 2	FC 懇談会	低白金化を目指したコアシェル触媒の開発	井上
4	2016. 2. 1	電気化学会電解技術委員会	コアシェル触媒 (Pt/Pd/C) の開発	井上
5	2016. 4. 20	電気化学会燃料電池研究会	石福金属興業におけるコアシェル触媒の量産技術開発	井上
6	2016. 8. 4	電池セミナー（日産アーク）	燃料電池用コアシェル触媒の開発	井上
7	2016. 10. 5	ECS	ORR activity of Large-Scale Synthesized Pd Core-Pt Shell Catalysts	西川
8	2016. 10. 25	NEDO 成果報告会	コアシェル触媒の大量生産技術開発	井上
9	2017. 9. 19	NEDO 成果報告会	コアシェル触媒の大量生産技術開発	井上
10	2017. 7. 15	Electrocatalysis	Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst on a Potential Cycling Accelerated Durability Test	Naoya Aoki Hideo Inoue Takashi Okawa Yuta Ikehata Akira Shirai Hideo Daimon Takayuki Doi Yuki Orikasa Yoshiharu chimoto Hiroshi Jinnai Shin Inamoto Yuji Otsuka Minoru Inaba
11	2017. 8. 1	Electrochimica Acta	Electrochemical and Chemical Treatment Methods for Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt Shell-Pd Core Structured Catalyst	Naoya Aoki Hideo Inoue Akira Shirai Shunya Higuchi Yuki Matsui Hideo Daimon Takayuki Doi Minoru Inaba
12	2016. 4. 6-8	第3回高機能金属展		
13	2017. 4. 5-7	第4回高機能金属展		
14	2017. 6. 25-26	第24回燃料電池シンポジウム		

—特許等—

No.	出願日	出願番号	発明の名称	委託会社名
1	2015年10月6日	特願 2015-198803	白金触媒の製造方法及びそれを用いた燃料電池	石福金属興業 同志社大学（共願先）
2	2016年3月18日	特願 2016-054844	白金触媒、その製造方法及び当該白金触媒を用いた燃料電池	石福金属興業 同志社大学（共願先）
1 ‘	2017年3月8日	PCT/JP2016/057170	白金触媒の製造方法及びそれを用いた燃料電池	石福金属興業 同志社大学（共願先）

②-(ロ)「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／プロセス実用化技術開発」 ／高信頼性炭化水素系電解質膜のプロセス実用化技術開発」

助成先：東レ株式会社

● 成果サマリ (実施期間：平成27年度～平成29年度終了)

- ・製膜／後処理プロセスにおいて、プロセス開発設備を用いて、プロセス条件と炭化水素系電解質膜の高次構造との関係を明確にして、10万m²/年の生産性を実証した。
- ・マルチ欠点検査条件検証を行い、欠点検査開発設備の設計に反映した(平成29年10月導入予定)。不純物検査の方式／基準を設定し、不純物検査プロセスを確立した。
- ・プロセス試験機で得られた電解質膜を用いて性能評価を実施。基準Nafion HP同等以上の初期発電性能を確認した。耐久信頼性評価継続中(平成29年10月終了予定)。

● 背景/研究内容・目的

「水素・燃料電池戦略ロードマップ」において、燃料電池の活用を拡大し、わが国が世界に先行する水素・燃料電池分野の市場を獲得、水素社会を実現するという方向性が示された。中でも燃料電池自動車については、水素製造・貯蔵・輸送などのインフラ整備を促進すると、今後の普及拡大が期待されている。

燃料電池自動車の普及拡大に向けては、性能・耐久性・生産性を向上し、高品質の燃料電池スタックを、適切なタイミングで大量に供給可能とする、新たな製造プロセス技術や品質管理技術の確立、導入が不可欠である。

本事業においては、2020年以降の普及拡大期に、燃料電池スタックを構成する膜電極接合体(以下、MEA)に関して、性能を決定する特に重要な構成材料である電解質膜を、高品質かつ大量普及に見合ったコストで大量生産可能なプロセス実用化技術および品質管理・検査技術を開発することを目的とする。

具体的には、前次世代技術開発事業で開発した高信頼性炭化水素系電解質膜の発電性能と耐久信頼性を再現しながら、10万m²/年以上を供給可能な製造プロセス技術と検査技術を開発することを目標とする。

● 研究目標

実施項目	目標
製膜プロセス	高速/広幅化による10万m ² /年生産性の実証
後処理プロセス	高速/広幅化による10万m ² /年生産性の実証
欠点検査	高速/広幅化による10万m ² /年生産性の実証
不純物検査	不純物検査方式/基準の設定、プロセス確立
性能実証	初期発電性能と化学/機械的耐久性の両立

● 実施体制及び分担等

東レ株式会社

H S 事業開発推進室、エンジニアリング開発センター、工務1部

● これまでの実施内容/研究成果

① 製膜プロセス

- ・マルチキャスト/マルチ乾燥ゾーンを備えた開発設備をクリーン環境に導入。

- ・製膜材料調整/キャスト/乾燥条件を最適化し、10万m²/年の生産性を実証した。

② 後処理プロセス

- ・連続処理が可能な広幅後処理開発設備をクリーン環境に導入。

- ・高速化の検討および後処理条件の最適化し、20万m²/年の生産性を実証した。

③ 検査・品質管理

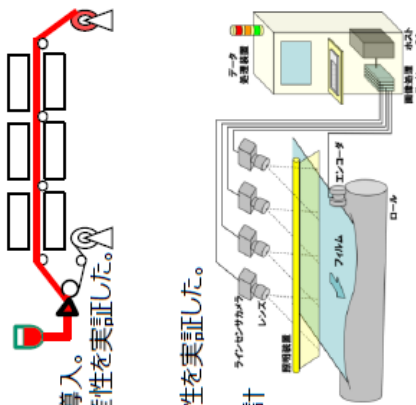
- ・高速/広幅対応、マルチ欠点検査が可能な検査方式を検討し、設計に反映した検査機をクリーン環境に導入予定(10月)。

- ・不純物検査の方式/基準を設定し、不純物検査プロセスを確立。

④ 発電性能・耐久信頼性

- ・プロセス試験機で得られた電解質膜を用いて性能評価を実施し、基準Nafion HP同等以上の発電性能を確認した。

- ・耐久信頼性の評価継続中。



項目	基準(実行)	目標	対実行比
初期発電 (FCC)条件:100℃,30%RH)	Nafion HP (0.24V@0.9A/cm ²)	>Nafion HP	実行以上
化学的耐久性 (NE007プロトコル)	Nafion HP (225h)	>1000h	4.5倍以上 耐久信頼性向上
機械的耐久性 (FCCJプロトコル)	Nafion HP (>20,000回)	>20,000回	実行以上

● 今後の課題

- ・欠点検査機を用いて、工程毎に特有の欠点と最適な検査方法を検討し、工程全体での品質管理技術を確立する。
- ・得られた電解質膜の耐久信頼性が発電性能と両立することを実証する。

● 実用化・事業化の見通し

先行水素系電解質膜対比で同等以上の性能を示し、低コスト膜材料、かつ補強膜不要な高信頼性炭化水素系電解質膜の高生産性製造プロセス技術と検査技術を開発・実証することにより、事業化を優位に進めることが可能となる見通し。

● 研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
製膜プロセス	10万m ² /年生産性実証	○
後処理プロセス	20万m ² /年生産性実証	◎
欠点検査	設備設計完了(10月導入)	△
不純物検査	方式/基準の設定、プロセス確立	○
性能実証	初期発電性能目標達成	○

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
0	1	14	0

課題番号：②－(口)

「水素利用研究開発事業／ プロセス実用化技術開発／ 高信頼性炭化水素系電解質膜のプロセス実用化技術開発」

1. 研究開発概要

「水素・燃料電池戦略ロードマップ」において、燃料電池の活用を拡大し、わが国が世界に先行する水素・燃料電池分野の市場を獲得、水素社会を実現するという方向性が示された。中でも燃料電池自動車については、水素製造・貯蔵・輸送などのインフラ整備を促進するとして、今後の普及拡大が期待されている。

燃料電池自動車の普及拡大に向けては、性能・耐久性・生産性を向上し、高品質の燃料電池スタックを、適切なタイミングで大量に供給可能とする、新たな製造プロセス技術や品質管理技術の確立、導入が不可欠である。

本事業においては、2020年以降の普及拡大期に、燃料電池スタックを構成する膜電極接合体(以下、MEA)に関して、性能を決定する特に重要な構成材料である電解質膜を、高品質かつ大量普及に見合ったコストで大量生産可能なプロセス実用化技術および品質管理・検査技術を開発することを目的としている。

具体的には、MEAを構成する電解質膜の製造プロセス(製膜・後処理等)、品質検査・品質管理プロセス等の広幅化技術・高速化技術、およびコスト低減技術を対象に、電解質膜10万m²(MEA400万枚相当)／年を供給可能とするプロセス実用化技術を開発・検証する。

平成27年度 製膜設備の設計・構築、後処理設備の設計 等

平成28年度 後処理設備の構築・検証、製膜プロセス開発・検証 等

平成29年度 高速検査・発電性能評価設備の構築・膜性能検証、コスト低減技術検証 等

2. 研究開発目標

電解質膜の開発は、これまでフッ素系電解質膜を中心に進められてきた。一方、炭化水素系電解質膜は、高い機械的強度と低いガス透過性を有し、低コスト材料であることから、開発が進められてきたが、低加湿発電性能と耐久性の両立が課題であった。

事業者は、前の次世代技術開発事業で、ポリマー設計・構造制御技術と、革新的な有機系過酸化物分解触媒技術を駆使することで、独自の高信頼性炭化水素系電解質膜の基本技術を確立し、当該事業の開発目標を全て達成した。

事業者は、開発した高信頼性炭化水素系電解質膜について、材料特性に依存する低加湿発電性能(低システムコスト)と耐久信頼性を決める主要性能因子として、電解質膜の共連続相分離構造(プロトン伝導チャンネル形成と高機械強度の両立を決める因子)、および、不純物・異物・欠陥低減を可能とする電解質膜の品質管理(電解質の薄膜の耐久信頼性を決める因子)が、特に重要であると認識している。

本事業においては、これらの主要性能因子を着目し、事業者が前の次世代技術開発事業で開発した高信頼性炭化水素系電解質膜の基本技術をベースに、当該事業で達成した発電性能と耐久信頼性を維持しながら、不純物・異物・欠陥を低減した高品質な炭化水素系電解質膜を短タクトで大量生産可能な製膜プロセスの実用化技術および品質管理・検査技術の開発を推進する。

具体的には、事業者が前の次世代技術開発事業で開発した高信頼性炭化水素系電解質膜の発電性能・耐久信頼性を工業製品として実現するべく、製造プロセスと検査プロセスの実用化技術を開発し、燃料電池スタック製造において10倍以上の生産効率向上として示された基本目標を越える1万台／年に相当する電解質膜10万m²/年の生産能力・検査能力の実証を目標とする。

(1) 生産プロセス能力 目標

製膜プロセス : 10万m²/年

後処理プロセス : 10万m²/年

(2) 発電性能 目標 (FCGJ条件、NEDOプロトコル、FCGJプロトコル)

初期発電性能 : 0.24V以上 (電流密度0.9A/cm²) / 基準膜 同等以上

化学的耐久性 : 1,000時間以上 / 基準膜 (225時間) 比4.5倍以上

機械的耐久性 : 20,000回以上 / 基準膜同等以上

(3) 検査能力 目標

1.0m²/分

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

信頼性の高い炭化水素系電解質膜とは、燃料電池として高い発電性能を有すると同時に、耐久発電寿命の基準を満足する電解質膜であり、その実用化に向けたプロセス技術には、生産能力だけでなく、電解質膜の膜厚を一定にすることで基準発電性能を確保すると共に、発電寿命の低下の原因となる微小異物や微小気泡を低減することが求められる。

こうした観点から、プロセス実用化技術開発の目標として、「生産プロセス能力」「発電性能」「欠陥検査」をそれぞれ設定した。

(1) 生産プロセス能力

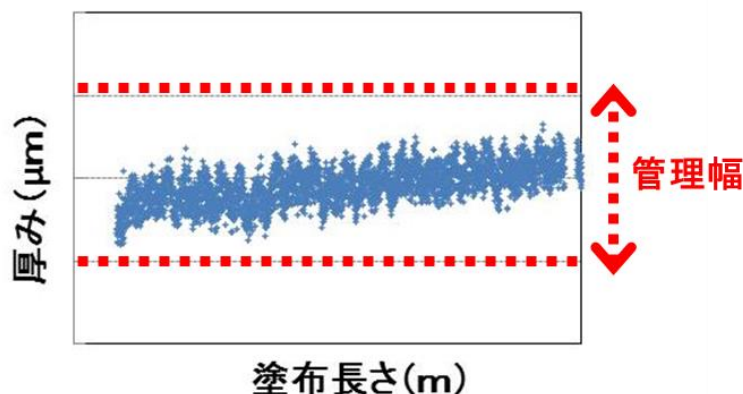
電解質膜10万m²/年の生産能力を実現する生産プロセス条件として、炭化水素系電解質膜を連続ロール膜として生産するとして、(ア)製膜プロセスと(イ)後処理プロセスそれぞれに、プロセス速度1.0m²/分を目標設定した。

(ア) 製膜プロセス

炭化水素系電解質膜の製膜プロセスは、電解質ポリマー溶液の準備、特殊口金からの吐出、乾燥、

巻き取りの各プロセスで構成された溶液製膜プロセスである。


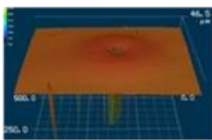

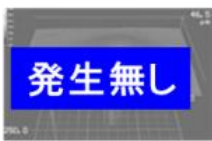
高精度広幅口金・マルチ乾燥ゾーンを備えたクリーン溶液製膜設備を導入し、高速製膜プロセス、広幅製膜プロセスの実用化に向け、主として、高品質電解質ポリマー溶液の大量供給、高速製膜プロセス条件、広幅製膜プロセスの課題に取り組み、製膜プロセス速度 1.0m²/分で、高品位な炭化水素系電解質膜の均一ロール製膜を実証することで、高生産性の製膜プロセス制御条件を確立した。



図Ⅱ-⑧-1 炭化水素系電解質膜の長手方向の膜厚均一性 : 厚み管理幅 ±3%

プロセス制御条件を最適化し、百メートルを越える塗布長さにおいて、膜厚みの管理幅を満足できた。工程能力指数 C_{pk} の目標 1.33 を越える C_{pk}=1.49 を達成した。

製膜量増加に伴うポリマー溶液供給量の増加への技術課題として、大量の高粘度ポリマー溶液の異物除去、気泡除去への対応が挙げられる。専用タンクに電解質ポリマー溶液をインライン精密濾過して注入し、タンク内で攪拌脱泡する方式で、500m²以上の炭化水素系電解質膜に相当する高品位電解質ポリマー溶液の連続供給を可能にした。

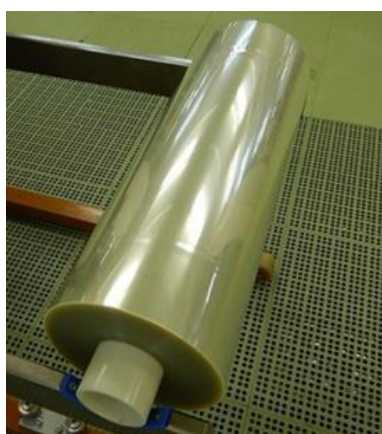
条件	タンク内	膜中気泡
開発設備 初期条件	 材料気泡 多数	 膜中気泡 多数
開発設備 改善条件 脱泡強化	 材料気泡 低減	 発生無し 膜中気泡 低減

図Ⅱ-⑧-2 専用タンク内のポリマー溶液ならびに炭化水素系電解質膜の気泡発生状況
専用タンク内でポリマー溶液を脱泡することで、膜中気泡の発生を解消した。

製膜高速化に伴う技術課題として、製膜特殊口金の吐出口におけるポリマー溶液吐出速度の増速、高速安定吐出、搬送機構の設計、高速乾燥のプロセス条件の確立、帯電防止、等が挙げられる。なかでも特殊口金における吐出速度の増加は、ポリマー流動配向の発生や変動とともにマイクロ相分離構造の形成に影響した場合、発電性能への低下影響が懸念されることから、相分離構造を確認しつつ、チキソトロピー性に影響するポリマー溶液濃度と併せて慎重にプロセス条件を決定した。

製膜広幅化に伴う技術課題として、広幅対応の特殊口金の膜厚精度の確保、乾燥収縮による反り対策、広幅乾燥炉の条件最適化、等が挙げられる。なかでも特殊口金の膜厚精度は、口金製作の難易度軽減だけでなく、精度維持のためのメンテナンスの容易性を確保することも重要である。

品質管理工学において工業的に良好な品質管理が達成されていると見なされる、工程能力指数目標 $C_{pk} \geq 1.33$ に関して、幅方向の膜厚均一性に関する工程能力指数 C_{pk} は、目標値 1.33 を越える $C_{pk}=1.44$ を達成した。



巻皺・巻ズレなく
巻姿良好

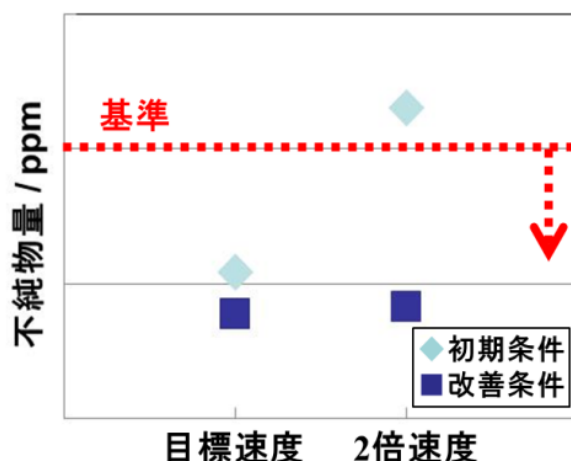
図 II-⑧-3 ベースフィルム上に製膜した炭化水素系電解質膜の長尺ロール
巻き皺・巻きズレなく、良好な巻き姿で均一膜厚さの長尺ロールを得た。

(イ) 後処理プロセス

炭化水素系電解質膜の後処理プロセスは、薬液処理・洗浄・乾燥の各プロセスで構成されており、製膜プロセスで得られた電解質膜を薬液処理／洗浄／乾燥することで、不純物が低減された電解質膜が得られる。

広幅で連続処理が可能なクリーン後処理プロセス設備を導入し、高速後処理プロセス、広幅後処理プロセスの実用化に向け、高速化・広幅化の課題に取り組み、目標プロセス速度 $1.0 \text{ m}^2/\text{分}$ で薬液処理／洗浄／乾燥の各プロセスを実施し、発電性能や耐久発電寿命を悪化させるイオン性不純物が除去されていることを確認・実証するとともに、発電性能評価により、目標発電性能を達成していることを確認した。

後処理速度のさらなる高速化に取り組み、改善プロセス条件を用いることで目標の 2 倍速度においても不純物基準をクリアすることができた。



図II-⑧-4 炭化水素系電解質膜の残留イオン濃度 (1)目標速度 (2)2倍速度

残量イオン濃度を低減する後処理工程において、目標速度で基準値以下を達成することで、10万m²/年の生産性を達成することができた。

後処理高速化の技術課題は、薬液処理の時間短縮、残存不純物の増加防止、洗浄プロセスの効率化・高速化、乾燥プロセスの効率化・高速化、巻き出し・搬送・巻き取りの高速化、搬送傷の防止等が挙げられる。なかでも、薬液処理、洗浄のプロセスでは電解質膜が柔らかくなっており、容易に搬送傷が発生するため、搬送ロールの配置・駆動に留意する必要があった。

後処理広幅化の技術課題は、薬液処理の幅方向均一性確保、残存不純物の局所悪化防止、洗浄効果の局所悪化防止、乾燥の均一性低下防止、巻き出し・搬送・巻き取りロールの広幅化対応、広幅ロールによる搬送傷の防止等が挙げられる。なかでも、高速化における技術課題と同じく搬送傷の防止が重要で、広幅搬送ロールの配置調整を行うにあたり、手順を定めて実施して搬送傷を防止した。

(2) 発電性能

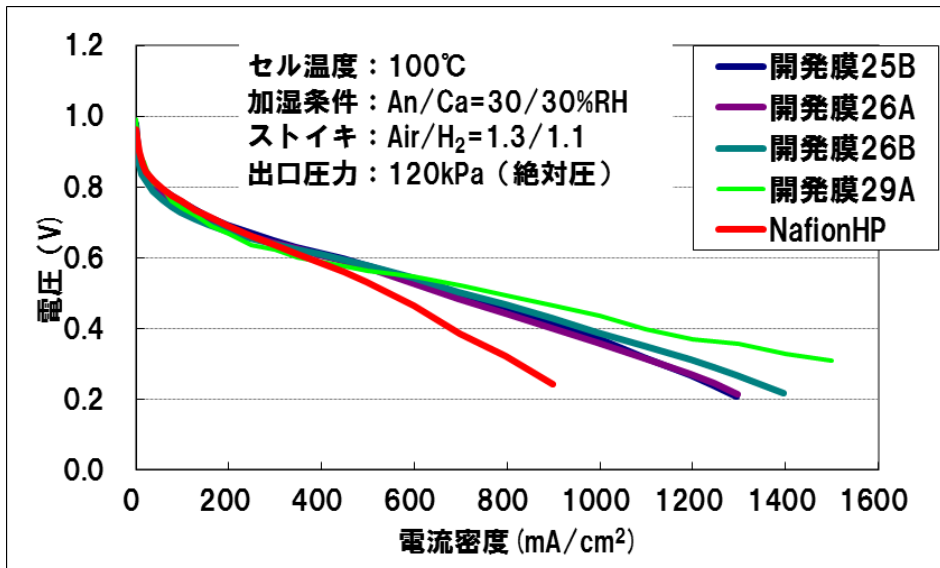
高生産性の製膜プロセス、後処理プロセスで生産して得られた炭化水素系電解質膜を用いて、MEA作成・評価セル組立てを行い、発電性能評価を実施した。

原材料である電解質ポリマーのロット確認、製造プロセス毎の確認等において発電性能評価による判定は、別途個別に実施した。

初期発電性能は、主に自社設備を整備して実施し、耐久発電性能評価（化学的耐久性、機械的耐久性）については、新たに発電評価設備を導入して実施した。

(ア) 初期発電性能

固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案」(H23年1月FCCJ発行)記載の方法で、高生産性プロセスで得られた炭化水素系電解質膜(開発膜29A)の初期発電性能を評価し、目標を大きく越える初期発電性能0.40V(電流密度0.9A/cm²)を確認、初期発電性能の最終目標を達成した。



***市販GDE、東レセル使用(サーヘンタイン25cm²)、エッジシール有り**

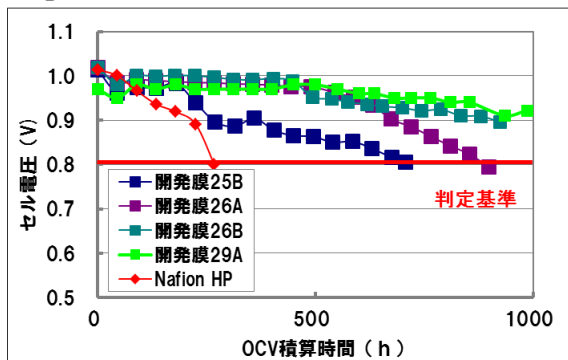
図II-⑧-5 高生産性プロセスで得られた炭化水素系電解質膜の発電性能

(イ) 化学的耐久性

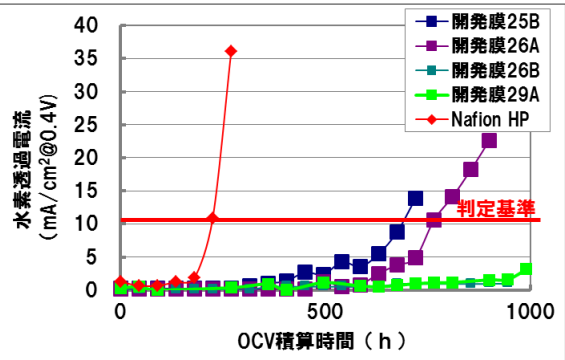
平成25年度～平成26年度 NEDO 技術開発機構の委託事業「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/次世代技術開発/高信頼性炭化水素系電解質膜の研究開発」の化学耐久性プロトコルを用いて、高生産性プロセスで得られた炭化水素系電解質膜(開発膜29A)の化学的耐久性を評価し、1,000時間以上の耐久性を有することを確認、化学的耐久性の最終目標を達成した。

■ セル電圧評価

(O₂ OCVの45h終了時、T_{da}/T_{cell}/T_{dc}=80/100/80(°C)) (0.4V保持時、T_{da}/T_{cell}/T_{dc}=80/100/80(°C))



■ 水素リーク評価

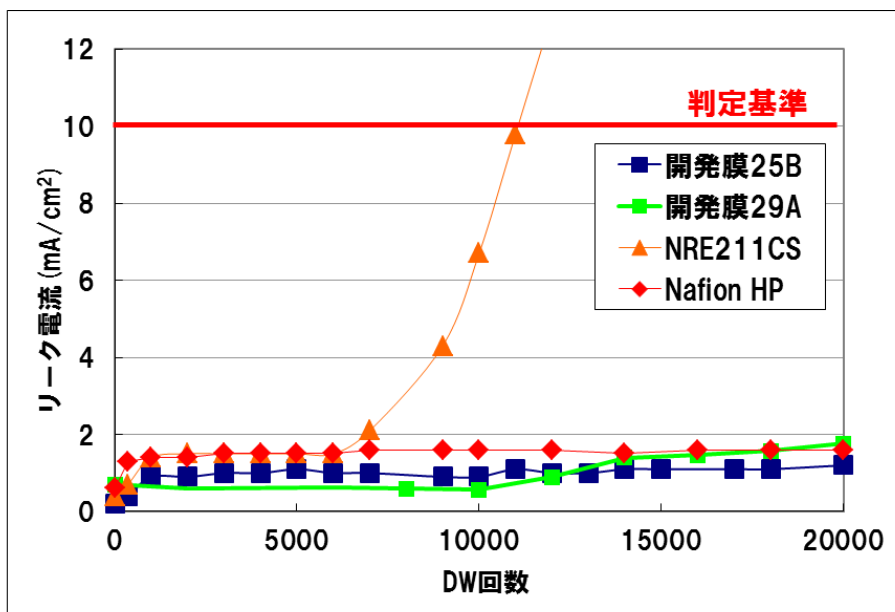


***市販GDE、東レセル使用(サーヘンタイン25cm²)、エッジシール有り**

図II-⑧-6 高生産性プロセスで得られた炭化水素系電解質膜の化学的耐久性

(ウ) 機械的耐久性

「固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案」(H23年1月 FCCJ 発行)記載の方法で、高生産性プロセスで得られた炭化水素系電解質膜(開発膜29A)の機械的耐久性を評価し、20,000回以上の耐久性を有することを確認、機械的耐久性の最終目標を達成した。



＊市販GDE、東レセル使用（サーフンタイン25cm²）、エッジシール有り

図II-⑧-7 高生産性プロセスで得られた炭化水素系電解質膜の機械的耐久性

(3) 検査能力

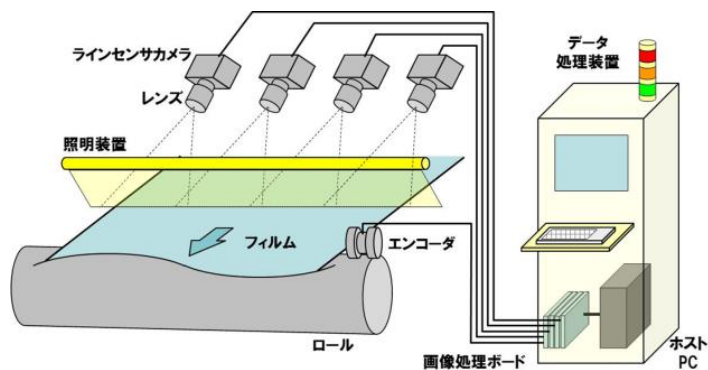
年間 10 万 m² の電解質膜に対する欠点検査能力として、1.0m²/分の高速検査を目標設定した。

欠点検査は、複数の検査機を並列に稼働させて実施することも可能であり、必ずしも単独で 1.0m²/分の検査能力を有していなくても実用化は可能であるが、製膜プロセスや後処理プロセスの中でインライン検査を実現できることの意義は大きい。

(ア) マルチ欠点検査

異物、キズ、ピンホールなどのマルチ欠点検査を実施する方式を検討し、クリーン対応の検査機を設計し、製作に取り掛かった。

1 台で、製膜プロセスおよび後処理プロセスで発生する欠点をそれぞれ評価するため、巻き出し・巻き取り機構を備えた、オフライン方式の検査機とした。



図II-⑧-8 マルチ欠点検査機の概要(現在製作中)


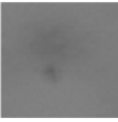
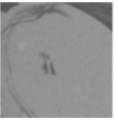
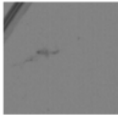


	異物	泡	キズ
光学系 A			
光学系 B			

図 II-⑧-9 欠点例に対する事前の評価検討

典型的な欠点例に対し、複数の検出方式で事前に評価検討を行い設計に反映した。

3. 2 成果の意義

(1) 生産プロセス能力

生産プロセス能力として達成した、 $1.0 \text{ m}^2/\text{分}$ は、週 2,400 分（33 時間 20 分）の稼働で、名目生産量として、 $2,000 \text{ m}^2/\text{週}$ 、年間 50 週として、 $10 \text{ 万 m}^2/\text{年}$ の生産能力に相当する。一般的な国内フィルム工場と同様、乾燥炉の起動・停止を避けて高エネルギー効率の運用を行うべく、3 交代勤務で連続稼働すれば、2 倍～3 倍の増産も可能である。

(ア) 製膜プロセス技術

プロセス速度 $1.0 \text{ m}^2/\text{分}$ は上述のように $10 \text{ 万 m}^2/\text{年}$ の生産能力に相当する。

今回開発した実用化技術を用い、設備を大型化することで、例えば 5 倍増速、2 倍広幅化すれば、 $100 \text{ 万 m}^2/\text{年}$ のベース生産能力となり、さらに 3 交代勤務での連続稼働による増産も見通せる。

(イ) 後処理プロセス能力

達成したプロセス速度 $2.0 \text{ m}^2/\text{分}$ は、 $20 \text{ 万 m}^2/\text{年}$ の生産能力に相当する。

今回開発した実用化技術を用い、設備を大型化すれば増速による生産能力アップも可能であるが、搬送傷の発生増加も懸念されることから、増速化と広幅化をそれぞれ同程度とし、2 倍増速、2 倍広幅化すれば、週 5 日間の稼働で生産能力 $80 \text{ 万 m}^2/\text{年}$ のベース生産能力となる。製膜プロセス同様 $100 \text{ 万 m}^2/\text{年}$ 以上への増産も容易である。

(2) 発電性能（FCCJ 条件、NEDO プロトコル、FCCJ プロトコル）

(ア) 初期発電性能：0.24V 以上（電流密度 $0.9 \text{ A}/\text{cm}^2$ ） / 基準膜 同等以上

達成した初期発電性能は、「固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案」（H23 年 1 月 FCCJ 発行）記載の 2015 目標を越える性能 0.40 V （電流密度 $0.9 \text{ A}/\text{cm}^2$ ）であり、燃料電池自動車用途に適う高い発電性能である。

(イ) 化学的耐久性：1,000 時間以上 / 基準膜（225 時間）

平成 25 年度～平成 26 年度 NEDO 技術開発機構の委託事業「固体高分子形燃料電池実用化推進技

術開発／次世代技術開発／高信頼性炭化水素系電解質膜の研究開発」の化学耐久性プロトコルは、化学耐久性の促進評価手法として信頼性が高く、基準膜を大きく超える 1,000 時間以上の耐久性は、長期間の耐久性が要求される燃料電池自動車用途に適う性能である。

(ウ) 機械的耐久性：20,000 回以上 / 基準膜同等以上

「固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案」(H23 年 1 月 FCCJ 発行) 記載の最終目標で適用されるプロトコルは、機械的耐久性の促進評価手法として信頼性が高く、20,000 回以上の耐久性は、長期間の耐久性が要求される燃料電池自動車用途に適う性能である。

(3) 検査能力

製作中の検査機は、複数の検出方式でマルチ欠点を 1.0 m²/分で検査可能な設計としている。設計が検証できれば、週 2,400 分 (33 時間 20 分) の稼働で、名目生産量として、2,000m²/週、年間 50 週として、10 万 m²/年の生産能力に相当する。一般的な国内フィルム工場と同様、乾燥炉の起動・停止を避けて高エネルギー効率の運用を行うべく、3 交代勤務で連続稼働すれば、2 倍～3 倍の増産も可能である。

欠点検査は、複数の検査機を並列に稼働させて実施することも可能であり、必ずしも単独で 1.0m²/分の検査能力を有していなくても実用化は可能であるが、製膜プロセスや後処理プロセスの中でインライン検査を実現できることの意義は大きい。

3. 3 成果の最終目標の達成可能性

(1) 生産プロセス能力 目標の達成可能性

(ア) 製膜プロセス：目標 10 万 m²/年

プロセス速度 1.0 m²/分を達成しており、初期発電性能も確認済みである。

これにより生産プロセスの最終目標 10 万 m²/年を達成した。

(イ) 後処理プロセス：目標 10 万 m²/年

プロセス速度 2.0 m²/分を達成しており、初期発電性能も確認済みである。

これにより生産プロセス能力の最終目標 10 万 m²/年を越える 20 万 m²/年を達成した。

(2) 発電性能 目標の達成可能性 (FCCJ 条件、NEDO プロトコル、FCCJ プロトコル)

(ア) 初期発電性能：目標 0.24V 以上 (電流密度 0.9A/cm²) / 基準膜 同等以上

基準膜を大きく上回る 0.40V (電流密度 0.9A/cm²) の初期発電性能を確認した。

これにより初期発電性能の最終目標 0.24V 以上(電流密度 0.9A/cm²)を大幅に過達した。

(イ) 化学的耐久性：目標 1,000 時間以上 / 基準膜 (225 時間)

基準膜比 4.5 倍以上、1000 時間以上の化学的耐久性を確認した。

これにより化学的耐久性の最終目標 1000 時間以上を達成した。

(ウ) 機械的耐久性：目標 20,000 回以上 / 基準膜同等以上

基準膜同等、20,000回以上の機械的耐久性を確認した。

これにより機械的耐久性の最終目標 20,000回以上を達成した。

(3) 検査能力 目標の達成可能性 : 欠点検出 目標 1m²/分

実際の欠点を標品として検査速度 1.0 ~ 2.0 m²/分の条件で欠点検出の事前評価を実施し、その上で方式を選定して検査機を設計した。

現在製作中のマルチ欠点検査機の 10 月末設置のスケジュールも予定通り進捗しており、問題なく目標達成できると考えられる (11 月検証開始、2 月までに事前準備した電解質膜ロール標品の検査速度 1.0~2.0m²/分での欠点検出可否を検証する)。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

4. 1 まとめ及び課題

(1) 生産プロセス能力

製膜プロセス技術については、目標の 10 万 m²/年の生産性を実証した。倍速追加検証によりさらなる生産性向上に取り組む。

後処理プロセス技術については、目標の 10 万 m²/年を凌駕する 20 万 m²/年の生産性を実証した。引き続き初期流動確認による実証の精度を向上させるとともに、量産時の運用課題の抽出を継続する。

(2) 発電性能

初期発電性能と耐久発電性能の両立の実証については、発電性能評価装置を追加導入して既設の性能評価装置を強化し、高生産性プロセスで得られた炭化水素系電解質膜が、初期発電性能、耐久発電性能 (化学的耐久性、ならびに機械的耐久性) とともに目標を達成することを確認した。今後は、さらなる生産性向上品や長尺運転での初期流動確認としての性能実証を進める。

(3) 検査能力

欠点検査技術については、欠点例を元に複数方式で欠点評価検査を実施し、検査機設計に反映した。平成 29 年 10 月に稼働開始するマルチ欠点検査機を使用して、1.0~2.0m²/分の検査能力を実証する。

4. 2 事業化までのシナリオ

(1) 事業優位性

燃料電池車の市場展開は始まったばかりであり、電解質膜事業の見通しは十分であるとは言えないが、燃料電池車がエコカー市場の中で存在感のあるシェアを獲得し、市場拡大するためには普及価格帯モデルの実現が鍵を握っており、炭化水素系電解質膜の低価格性がその実現の成否を左右すると考えた。

事業者の開発した炭化水素系電解質膜は、先行するフッ素系電解質膜と比較して、同等以上の発電性能・耐久信頼性を示すとともに、低コスト膜材料である点、補強膜が不要である点、の 2 点で競争優位に立っている。プロセス実用化技術の開発に成功すれば、事業面でも有望である。

(2) 事業化する製品・サービス等の概要

事業者が開発した、高信頼性炭化水素系電解質膜の高発電性能と高耐久信頼性を維持しつつ、製造プロセス実用化技術と検査プロセス実用化技術を開発することで、さらに高品質な電解質膜の連続ロール品とすることで、燃料電池車の大量普及時に見合った価格で量産供給することが可能になる。併せて、自動車用部材として不可欠な品質保証データを備えることで、試験開発品としてではなく工業製品としての電解質膜を実現することが可能になる。

燃料電池自動車の開発は、自動車会社間の国際的な連携の下に進められている。電解質膜への要求性能には標準規格がないため、国内外の自動車会社もしくは開発連合への直接提案・直接販売を進めていく。

また、炭化水素系電解質膜は、低いガス透過性を活かして水電解水素製造や、電気化学式水素ポンプなどの用途に利用することが可能である。しかしながら、必要とされる製品膜厚は自動車用途とは異なるため、当該製品をそのまま活用することはできないが、プロセス実用化技術の開発成果を積極的に適用した市場開拓を図る。

5. 特許・研究発表等

5. 1 特許

本事業内容はプロセスノウハウであり特許出願はしない戦略である。

5. 2 研究発表・講演、文献等、その他

	H27	H28	H29	計
論文(査読付き)	0	1	0	1件
研究発表・講演	1	9	4	14件
新聞・雑誌等への掲載	0	1	1	2件

※平成29年度末予定

以上

②-(八)「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／プロセス実用化技術開発／ ツッ素系高分子電解質原料の低コスト合成プロセス開発」

委託／共同研究／助成先：旭化成株式会社

●成果サマリ（実施期間：平成27年度～平成29年度終了(または予定)）

- ・合成ルートを選択し、中間体の安定生産技術を確認した。中間体Y2と副資材Sとの反応メカニズムを解明した。
- ・重合技術を確認し、重合性を判断することが可能となった。

●背景/研究内容・目的

固体高分子形燃料電池（以後PEFC）、特に2025年以降本格的に普及すると目されているFCV用途向けに、PEFCを構成する電解質膜を安価に供給する必要がある。

そのために膜原料であるNOSFを、現在の製造コストに比較し、1/6～1/10へのコストダウン可能にする新規製造プロセス技術を開発、低コストNOSFモノマー事業化を目指す。

最終目標として膜コスト¥5,000/m²を達成することを目指す。

●研究目標

実施項目	目標
①	新規合成法開発
②-1	環化反応抑制原料開発
②-2	一貫合成プロセス開発
②-3	検証検討

●実施体制及び分担等



●これまでの実施内容／研究成果

① 新規合成法開発

新規合成法について検討を行い、原理的にも実験的にも困難ということが明らかになったので、②のルートを選択した。

②-1 環化反応抑制原料開発

環化反応抑制原料の製造方法について検討を行い、中間体としてY2を選択し、1Lスケールでの安定生産技術を確認した。

②-2 一貫合成プロセス開発

Y2と副資材Sとの反応の検討を行った。副生物の同定を行い、その生成メカニズムを解明した。

②-3 検証検討

重合技術を確認し、重合性を判断することが可能となった。また膜としての性能評価技術を確認し、競合に対する優位性を明らかにした。

プロジェクトとしての達成状況

プロジェクト全体として、モノマーコストは未達であるが、最終製品（膜）のコスト目標は達成できる見通しである。

●今後の課題

②-1 微量不純物の影響の有無の確認

②-2 後工程の適用可能性の確認

●実用化・事業化の見通し

上記課題解決の後、量産化技術の確立の見込み。

PEFC市場が予想通り拡大することが前提。

●研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
①	合成ルート選択	達成
②-1	製造プロセス開発	達成見込み
②-2	反応機構解明	達成見込み
②-3	不純物の影響確認	達成

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
なし	なし	なし	なし

課題番号：②－(ハ)

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／ プロセス実用化技術開発／ フッ素系高分子電解質原料の低コスト合成プロセス開発」

1. 研究開発概要

我が国の様々なエネルギー源有効活用技術の中でも水素エネルギー活用技術は着実に進歩し、特に固体高分子形燃料電池（以後 PEFC）技術は、家庭用燃料電池エネファームとして 2009 年に商品化された。燃料電池自動車（以後 FCV）用途では、2014 年、トヨタ自動車の「MIRAI」として実用車が市場に登場し、2025 年以降本格的に普及すると目されている。

FCV 用途 PEFC を構成する電解質膜は、プロトン伝導、電子遮断、ガス遮断の 3 つの基本的役割を担う心臓部である。定置用途の運転環境に比較して過酷な FCV 運転環境下（室温～120℃/20～100%RH）で安定した発電特性を得るためには、耐環境性の高いパーフルオロカーボンスルホン酸膜（以後 PFSA 膜）を選択するのが一般的である。その中でも特に低 EW の PFSA 膜が高プロトン伝導性を発現し、性能的に優れている。PFSA 膜の原料モノマーとしては N0SF が、側鎖分子量が小さく容易に低 EW の PFSA 膜を作ることができるため適している。

近年、この高プロトン伝導性 PFSA 膜のコストダウンは、製膜ドープ液の低コスト調製法、幅広塗工、生膜速度向上など、各種製膜技術の改良により大きく進歩した。しかしながら、今後 2025 年以降の FCV 本格普及期に求められる目標膜コスト¥5,000/m² を達成するには、膜厚低減など、現行製膜技術の延長による検討では困難であることが判った。

上記膜コストの目標達成には、膜比例費の低減が必須であり、膜原料である高プロトン伝導性 PFSA ポリマーのコストを現状の 1/5～1/8 とする必要がある。また同ポリマーを構成する特徴的な原料であるモノマー（以後 N0SF）は現状の 1/6～1/10 へコストダウンする必要がある。

本プロジェクトを通じ、N0SF の低コスト、大量生産を可能とする新規 N0SF 製造プロセスの開発、低コスト N0SF モノマー事業化を目指す。

2. 研究開発目標

2. 1 プロジェクト全体の目標

既存 N0SF 製造プロセスコストに比較し、1/6～1/10 へのコストダウン可能にする新規製造プロセス技術を確立する。

最終目標として膜コスト¥5,000/m² を達成することを目指す。

2. 2 目標設定の理由

現行 N0SF 製造プロセスは、8 工程と工程数が多いこと、プロセス中に各種の分離、精製、固体投入など複雑な工程を複数もつ。更に、工業レベルでの 10 倍スケールアップは容易では無いことが知られている。仮に、この既存 N0SF 製造プロセスで、2025 年以降、10 万台以上の FCV 用スタック製造を可能にする膜原料ポリマーを得るためには、2014 年比で約 10 倍規模のプラント建設が必要である。

一方、一般に化学工業のプラント設計ではスケールアップ時の 0.6 乗則が知られており、10 倍のスケールアップ時には固定費は約 1/4 程度になることが知られている。この経験則からみて、現行 N0SF

製造プロセスに基づいた単純なスケールアップでは、2015年以降に求められる NOSF コスト目標 1/6～1/10 には届かないことが予測される。また、上記に基づけば、建設費一定で考えた場合、1.6～2.7 倍の生産性が期待できるような新製造プロセスを開発できれば目標に届くことが判る。建設費は概ねプロセスの工程数に依存することから、既存の 8 工程からみて 3～5 工程の新規 NOSF 製造プロセスが望まれる。

2. 3 個別研究開発項目の設定

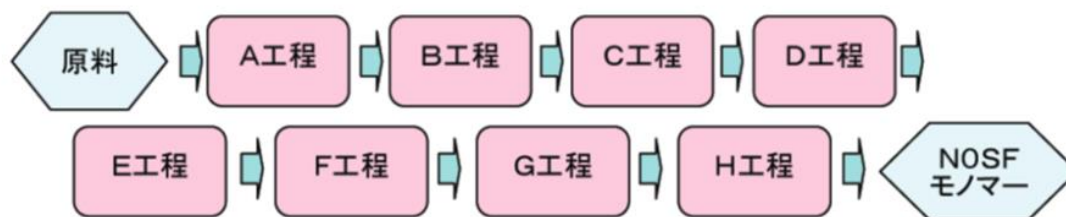


図 1 現行の NOSF 製造工程

現行の NOSF 製造に関しては、図 1 に示すような 8 段階の工程に分けられる。この工程数の多さは、図 2 に示すように合成経路途中の中間体における環化副反応を抑止するためであり、各種の分離、精製、固体投入など複雑な迂回合成経路を経ることが必要なためである。結果として、既存 NOSF 製造プロセスにおいては製造時間が長く、生産性が上がらないという課題がある。

一方 N1 型 (N1SF) と呼ばれるモノマーの製造においては環化副反応が起こらず、上記課題は NOSF の構造そのものに起因する本質的なものである。

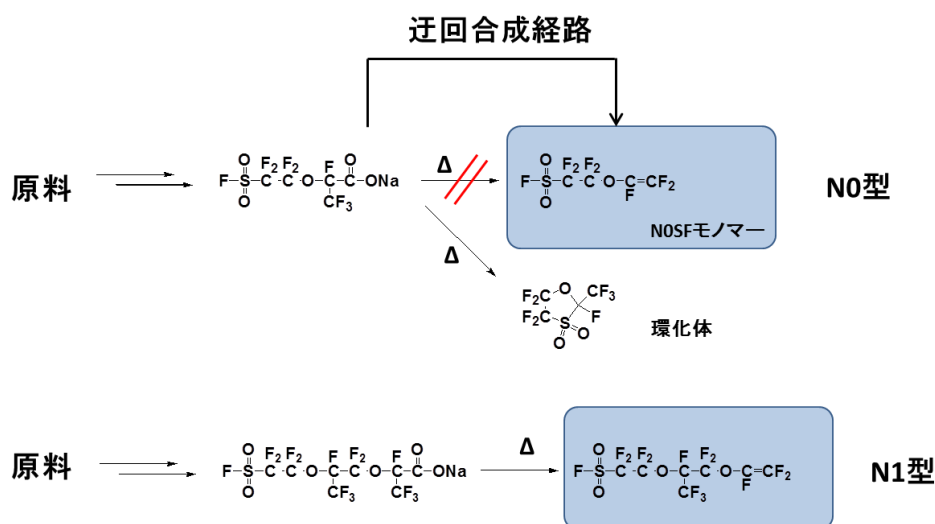


図 2 NOSF、N1SF の製造工程の違い

NOSF 製造プロセスの技術的な課題の解決には、NOSF 合成経路途中の中間体環化副反応を抑止する新たな技術開発が必要であり、具体的な方策として以下の二つを挙げることができる。

①新規合成法開発：B 工程に用いる原料 X を使用せず、汎用的で安価な別原料を用いる 3～5 工程か

ら成る新規低コストプロセスを開発する。(図 3)

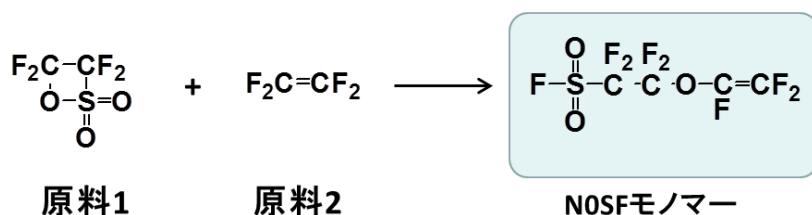


図 3 新規合成法の反応スキーム

②環化反応抑止原料開発：B 工程に用いる原料 X を環化副反応をしない新原料 Y へ変更する。(図 4) 結果、確立済みの既存技術からなる 4~5 工程のプロセスで NOSF の合成が可能である。その為に、新原料 Y の低コスト製造プロセスを開発する。

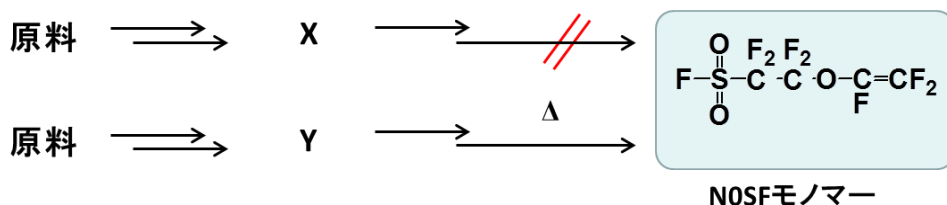


図 4 環化反応抑止原料を用いた反応スキーム

いずれも、環化副反応を抑止することで、工程数の少ない NOSF 製造プロセスを実現でき、設備のコンパクト化が可能になり、NOSF 製造コストの低減が可能と見込まれる。また、両製法とも固体ハンドリングが少なく、工業的なスケールアップも容易であると考えられる。

この二つの開発を進めていく上での研究開発項目の全体図は図 5 に示した通りである。

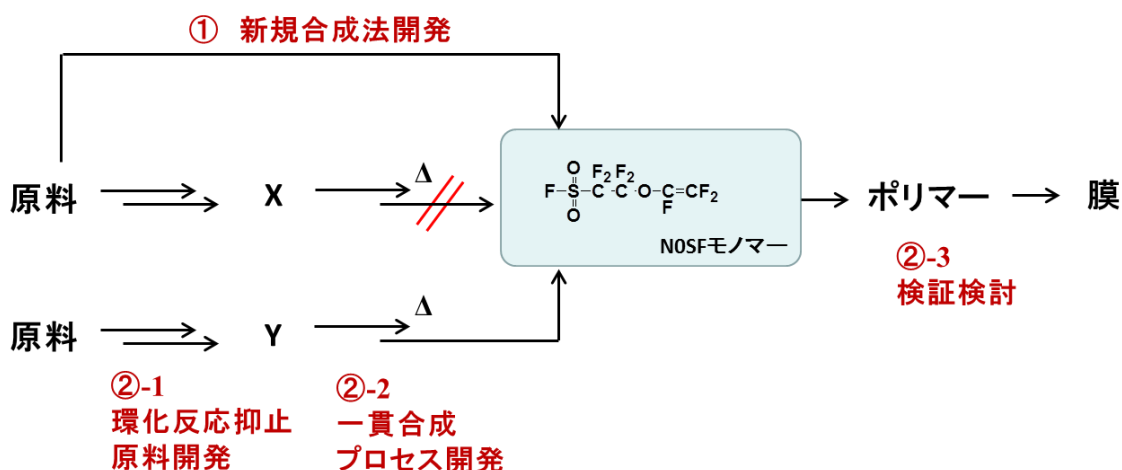


図 5 本プロジェクトの開発項目

以下に個々の研究開発項目の内容及びスケジュールを示す。

① 新規合成法開発

NOSF の新規合成法開発の課題は、汎用的で安価な別原料から適切な触媒の使用で反応が進行するかを予測、検証することである。弊社においては中間体構造を計算科学的に計算、反応の進行を予測できるという強みがある。しかしながら、慎重な取り扱いを要するフッ素化合物を安全に合成検討し計算結果を検証することは弊社単独では困難である。このことから、国内外含めフッ素化学におけるトップメーカーの一つであり、フッ素化合物の合成技術と研究設備、人材を兼ね備えているダイキン工業株式会社を再委託先として選定、研究開発の加速を図ることとした。

平成 27 年度に、シミュレーションと実合成、反応解析と反応物の構造解析を行い、年度末までに見極める。

この方法が成功すれば、原料 X よりも汎用的で安価な別原料を用い、かつ 3~5 工程と工程数を半減できることから、NOSF コストとして約 1/10 を達成すると見込まれる。

②-1 環化反応抑止原料開発

環化副反応をしない新原料 Y の低コスト合成プロセス確立を目指す。新原料 Y の候補はいくつか存在するが既知の化合物 Y1 に関しては、その前駆体 y1 の毒性 (LC50 400 ppm (15min)、LC50 25 ppm (4hr)) が高いことが知られている。本開発においては、可能なかぎり安全な新原料 Y および、その原料として毒性、蒸気圧、腐食性などが低く可能な限り沸点が高い y を選択することが大切である。

平成 27 年度は、安全対策を実施した上で各種 y から対応する新原料 Y を合成、シミュレーションによる選択率予想と実際の選択率結果、実収率を鑑み候補を絞り込む。また、絞り込まれた y および誘導される新原料 Y の安全性データを早期に取得するものとする。既存物質の毒性 (LC50 400 ppm (15min)、LC50 25 ppm (4hr)) を上回る新原料 Y を実プロセスの対象原料とするかはスケールアップ時の危険性を含め、十分協議して決める。

新原料 Y は既存 NOSF 製造 B 工程に用いられる原料 X よりもコスト高であるが、工程数が半分になることで NOSF コストとして約 1/6 の達成が見込まれる。

平成 28 年度は、上記 1) 新規合成法開発と上記 2) 環化反応抑止原料開発のいずれか、選択された合成法の開発に注力し、化合物の安全性を見極めたうえで 1)、2) いずれかに基づいた一貫合成プロセスの検討へ移行する。

②-2 一貫合成プロセス開発

平成 27 年度は、スケールアップ検討を進めるための準備として、ドラフトなど安全にかかわる基本インフラを整備する。新規合成法開発と環化反応抑止原料開発の共通活用可能な設備準備とする。

平成 28 年度は、新規合成法開発と環化反応抑止原料開発のいずれかを選択し、化合物の安全性を見極めたうえで本格的に一貫合成プロセスの検討へ着手する。また、同年度には蒸留精製条件の明確化、反応器材質検討、熱量データ取得、溶媒リサイクル検討、中間体、不純物同定、安全性データ取得のため、ラボベースで年間 10kg 程度 NOSF の合成実験を実施する。このラボ合成 NOSF を活用し、乳化重合性の基礎検証をおこなう。更に、得られたデータをもとに 100kg 製造ベンチの設計を開始する。

平成 29 年度は、ベンチ設計とラボ実証実験による再現性検証を進め、年間 20Kg 程度の NOSF 合成とプロセスデータ取得を図る。なお平成 28 年度の新規合成法開発と環化反応抑止原料開発との選

択において、環化反応抑止原料開発が選択された場合は、平成 28 年度から 29 年度末まで新原料 Y および y の製造コスト減検討を平行実施とする。新原料 Y の低コスト化で可能な限り N0SF コストを 1/10 に近づける。

②-3 検証検討

平成 29 年度、ダイキン工業にて新合成経路による N0SF の乳化重合製造を委託、弊社内にてドーピング化、製膜、MEA 製造を実施し、長期評価で現行 N0SF プロセス品と同等であることを検証する。

3. 研究開発成果

3. 1 研究開発成果、達成度

(1) 個別研究開発項目の目標と達成状況

以下の表 1 に個別開発項目の目標と達成状況を示す。

開発項目	目標	成果	達成度	今後の課題と解決方針
① 新規合成法開発	合成ルート選択	本ルートは原理的に不可能と判断	○	-
②-1 環化反応抑止原料開発	基礎検討、プロセス開発	原料合成ルートの決定、安価製造プロセス開発	△ (H29年12月達成予定)	微量不純物の取得と影響の確認
②-2 一貫合成プロセス開発	基礎検討、プロセス開発	副生物同定、反応機構解明	△ (H29年10月達成予定)	後工程の確認
②-3 検証検討	ポリマー、膜への影響評価	不純物の影響度確認	○	-

◎ 大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

表 1 個別研究開発項目の目標と達成状況

①と②-3については達成済、②-1、②-2については H29 年度内に達成見込みである。

(2) 各個別開発項目の成果

次に各個別開発項目の成果について述べる。

① 新規合成法開発

新規合成法について検討を行った。

a) 従来の原料 X に代わり、テトラフルオロエチレン (TFE) を用いる新規合成法について検討を行った結果、目的のモノマーは得られず ω -H 体が得られた。(図 6)

i) 実際に反応を行った結果、一般的な触媒であるアルカリ金属 (K、Cs など) では反応しないか分解物が得られるのみであった。Ag 化合物でのみ付加反応が起こり、当初の目的物ではなく末端に水素が付加した ω -H 体が得られることがわかった。

ii) 反応シミュレーションの結果、Ag の場合は中間体が低エネルギー状態であり、中間体からは NOSF モノマー生成より ω -H 体生成の方がエネルギー的に有利であることが示唆された。一方で K、Cs の場合は中間体、生成物ともに高エネルギー状態であり反応しないと予想され、実験結果が裏付けられた。

b) ω -H 体からモノマーを得るルートは工程数が少なく、低コストプロセスになると考え、 ω -H 体からの水素引き抜きによるビニル化を検討した。その結果、原理的にも実験的にも困難ということが明らかになった。(図 6)

i) 実際に反応を行った結果、モデル物質では水素引き抜きによるビニル体が生成した。一方 ω -H 体ではビニル体は得られず、分解のみが起こった。

ii) 反応シミュレーションの結果、モデル物質ではビニル体が生成し得るのに対して、 ω -H 体ではビニル体生成よりも分解の方が速いということがわかった。この違いは構造に起因する本質的な問題であることが明らかになった。

このルートは原理的にも実験的にも困難ということが明らかになったので、この開発項目は中断とし、次に移ることとした。

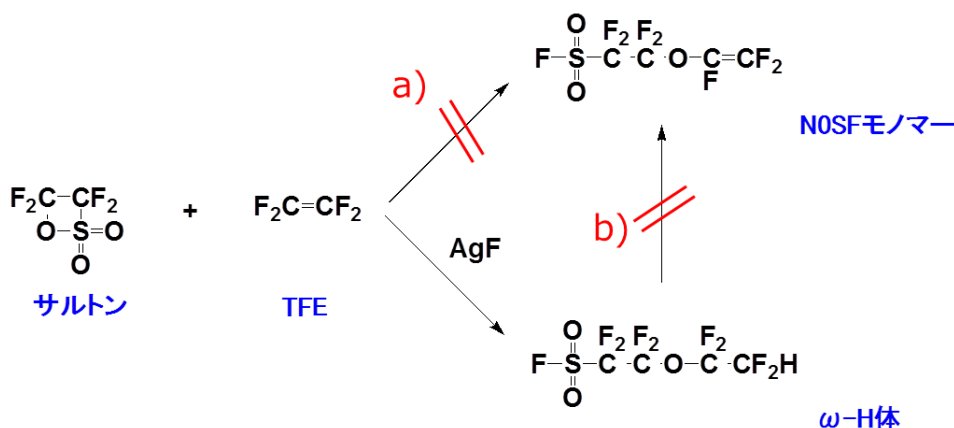


図 6 新規合成法の結果

②-1 環化反応抑止原料開発

従来の中間体 X に代わり、環化副反応をしない中間体 Y (環化反応抑止原料) の製造方法について検討を行った。(図 7)

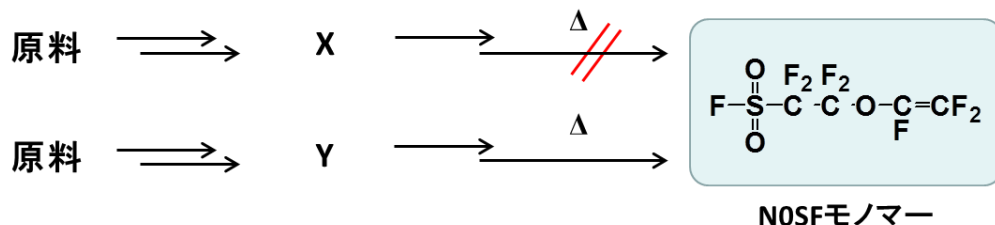


図 7 中間体 Y を用いる合成スキーム

a) 新原料 Y 候補の選択に当たっては毒性試験及び反応シミュレーションの結果から候補を絞り込んだ。

Y1は毒性が高いことが既知であるのでそれに代わるY2及びY3に着目した。可能なかぎり安全なプロセスを構築する上で、中間体及び副生物の急性毒性は重要な要因である。合成スキームを図8に記した。Y2及びY3はそれぞれJ→y2→Y2及びK→y3→Y3というルートにより合成が可能である。

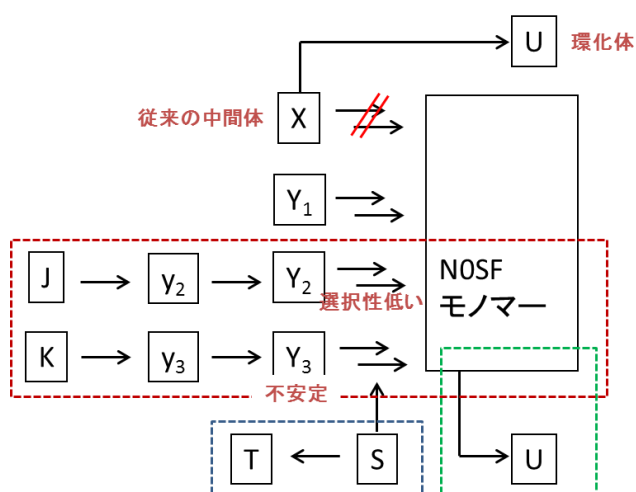


図8 新原料Yを用いる合成スキーム

図に示した中間体 Y2、Y3、y2、y3、K、S、中間体 S の分解物 T、及び NOSF モノマー合成時に副生が予想される化合物 U の合わせて 7 化合物について、基礎検討を兼ねたラボでの試験用サンプル合成を完了し、経口急性毒性試験を完了した。(表 2)

化合物	LD50 [mg/kg]
Y1	LC50 25ppm(4hr)
J	>300
y2	>300
Y2	>300
K	>5000(既知)
y3	50~300
Y3	50~300
NOSF	>2000(既知)
S	5~50
T	>300
U	>300

表2 経口急性毒性試験結果

候補 Y2、Y3 の選択に当たっては反応シミュレーションを実施した。それぞれの副資材 S との反応選択性、および環化抑制性を検討した。

Y と S との反応のシミュレーションを図9に示す。

Y+Sの反応エネルギーの計算

YのLUMOの計算

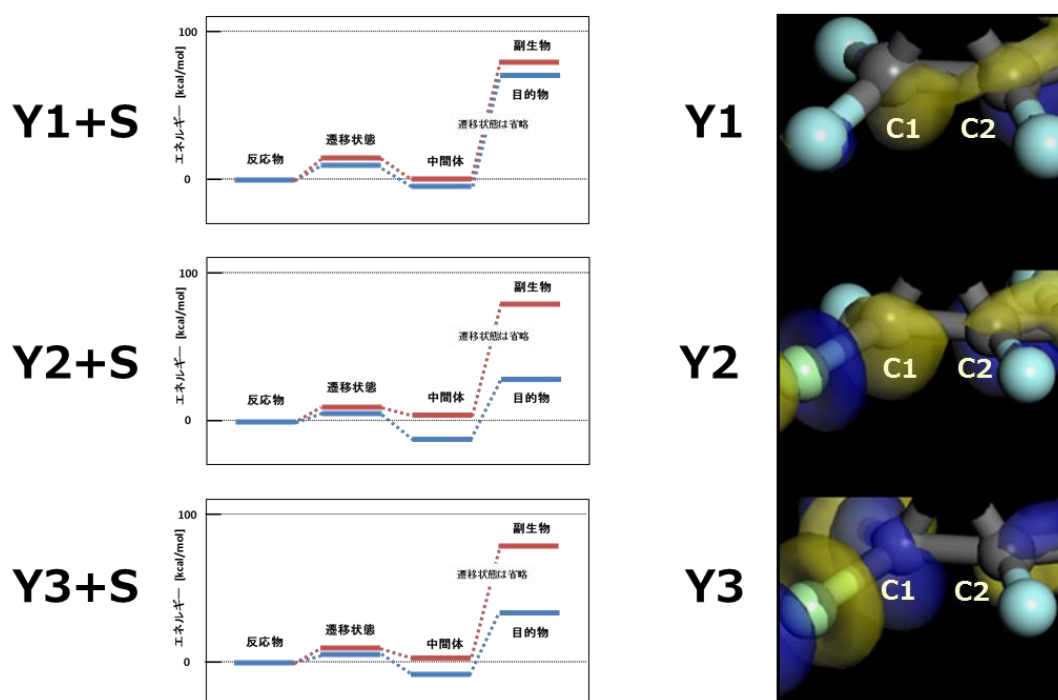


図9 YとSとの反応のシミュレーション

反応エネルギーの計算では生成物とのエネルギー差を考えるとY1、Y2、Y3で選択性に関し差異は無いとの結果であった。一方、LUMOの計算結果ではY1は主にC2上にLUMO軌道があり、この部位での求核攻撃を受けやすい、すなわち望む主反応が主に起こると予想される。Y2、Y3ではC1の方にもLUMO軌道が広がり、C1部位での副反応が起こり得ると予想される。

実際の実験結果はY2及びY3はY1よりも選択性が低い事がわかった。エネルギー計算ではY1、Y2、Y3で差がないという結果であったが、今回考慮していない中間体が存在し、そのエネルギー障壁に差があるのではないかと考えられる。

Y2、Y3の選択については、Y3は不安定ありで単離が困難ということがわかったため、 $J \rightarrow y2 \rightarrow Y2$ ルートに軸を置きY2からの選択性向上に注力検討することとした。

XまたはYを使用したときの環化抑制性については図10に示すように、出発物質をXまたはYとSの反応生成物、目的物をN0SF、副生物を環化体としてエネルギー計算を行った。

X, Yを使用したときの環化抑制の計算

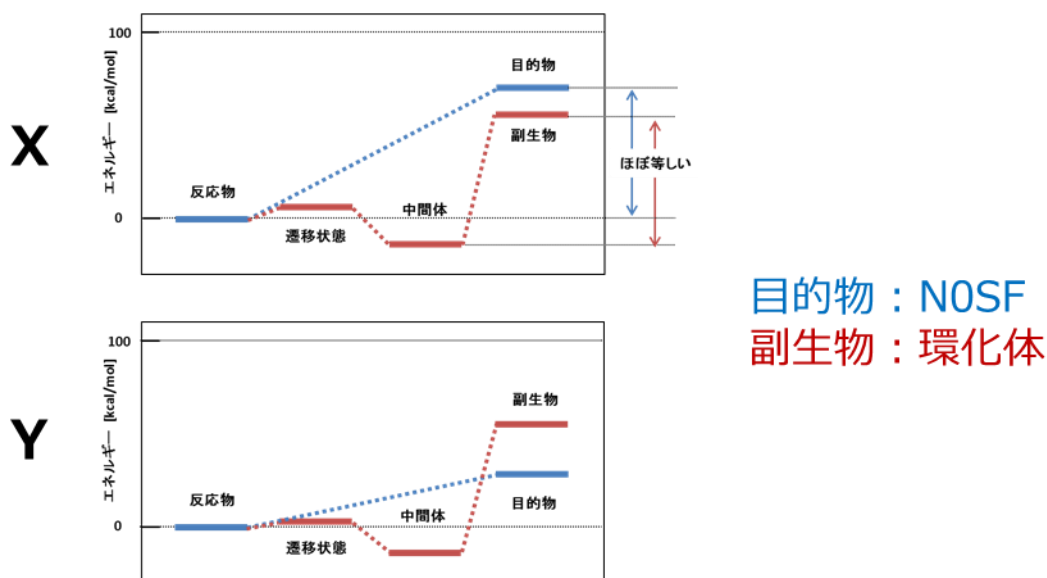


図 10 環化抑制の反応シミュレーション

その結果 X は反応物→目的物と中間体→副生物のエネルギー差はほぼ同じで環化体が生成し得ること、さらに環化反応は分子内反応であるので環化体の生成が優先的に起こると考えられることがわかった。

一方、Y を用いた場合は反応物→目的物のエネルギー差の方が小さく、NOSF が得られると予想される。

このように環化抑制性については実験結果と計算結果が一致することがわかった。

b) Y2 を合成する方法について、安定したスケールアップが可能になる系を探索した。(図 11)



図 11 新原料 Y の合成スキーム

この中で $y2 \rightarrow Y2$ 工程については、Y2 の分解反応が共存し、スケールアップ時に Y2 の得量に変動する原因となっていた。

反応方式を液相バッチ反応とし、Y2 分解の主要なメカニズムを解明したことにより、主反応と分解反応をそれぞれコントロールし、安定して Y2 を生産できる条件を見出すことに成功した。

また、今年度導入した分析機器を用い、微量不純物の同定を行い、触媒の失活機構についても推定することができた。

c) 上記の知見を活かし、反応器 1L スケールでの Y2 合成を行い、物質バランス・熱バランス等のデータを取得するとともに、次工程の実験用原料としての Y2 を取得することができた。

本製造工程についてはさらなる収率・選択率の向上、及び廃棄物の少ないプロセス開発に向けて検討を継続中である。

②-2 一貫合成プロセス開発

環化反応抑止原料 Y2 を用い、Y2 と副資材 S との反応を検討中である。(図 12)

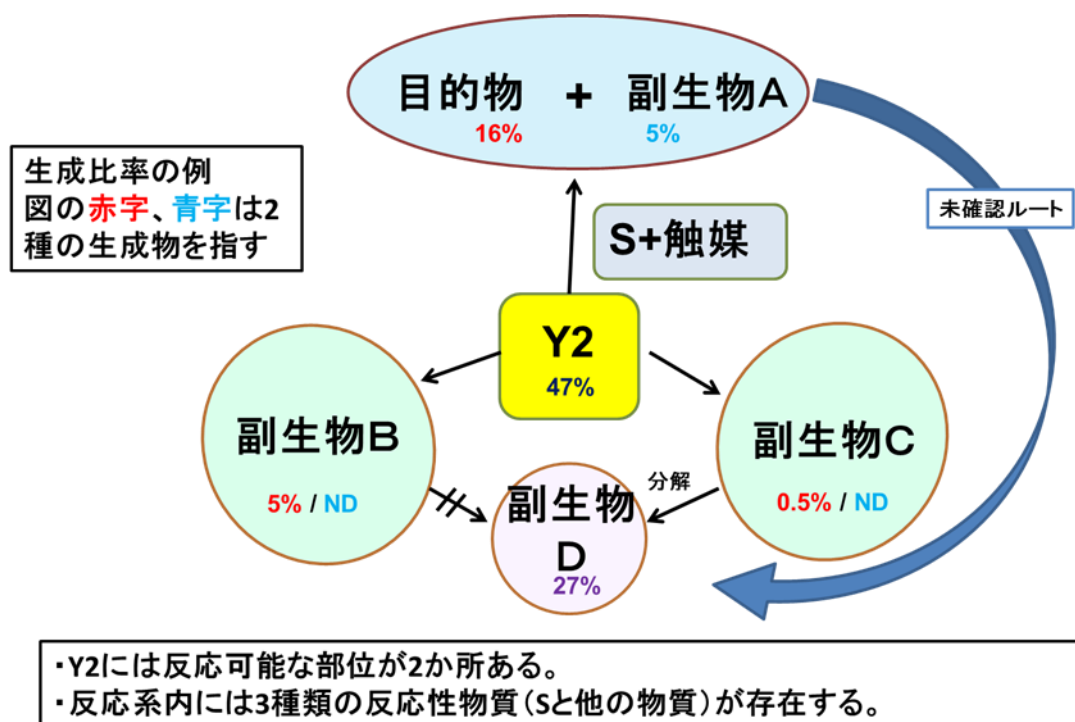


図 12 Y2 と S の反応スキーム

a) この反応の実験操作手順、分析手法を確立し再現性よくラボ実験ができるようになった。続いて本反応で生成する各種副生物を同定した。この中でも多く生成しているものは2種類あることがわかった(「副生物 A」、「副生物 B」と呼称)。

b) 次にこれら副生物について検討を行い、実際の反応での挙動、構造からの推定により図 8 に示すような生成経路であることがわかった。

これらの知見を基に、反応条件の最適化や触媒の使用などにより、選択率を向上するべく検討を継続中である。

②-3 検証検討

NOSF の重合、ドーピング、製膜、MEA 製造および膜の電池評価を行った。

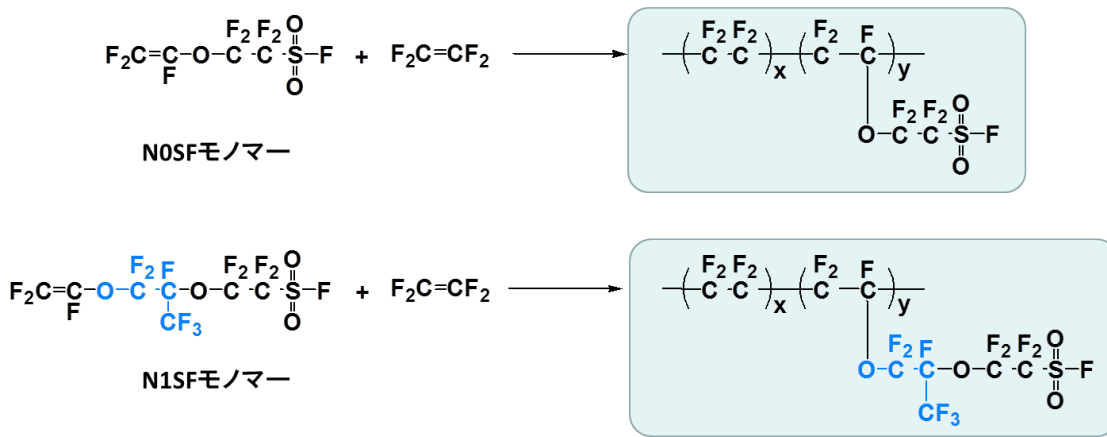


図 13 N0SF と N1SF の違い

a) 図 13 に示したように、N0SF は N1SF に比べて分子量が小さく、低 EW ポリマーを製造するのに適している。その N0SF モノマーの特性を活かす低 EW ポリマー重合技術を確認した。

さらにドープレ製法技術、膜製法技術、性能評価技術を確認した。

b) 次にこの合成ルート（環化反応抑制原料を使用）で得られたモノマーが使用可能かを検証した。

重合性に悪影響を与える化合物群の共通構造について検出方法（前処理・分析方法）を今回確立できたこと、製造工程においてそのような化合物の生成挙動がわかったこと、により重合性への影響を予測することができた。

また重合実験による検証を行い、現在では都度重合せずに重合性を判断することが可能となった。

（3）プロジェクトとしての達成状況と成果の意義

表 3 に現状（再上段）およびプロジェクトの目標（最下段）を示す。

表 3 の 2 段目には現行の方法により増産を行った場合であり、スケールメリットにより 15T/Y 製造時にモノマーコストは約 1/2 になる見込みである。この方法ではスケールアップが困難な工程があり、さらに生産量が増えた場合でもこれ以上のコストダウンはできないと予想される。

一方、表 3 の 3 段目に示したように、本プロジェクトの製法でコストを推定すると、モノマーは現在の 0.3~0.4 倍程度で目標未達であるが、ポリマーでは 0.2~0.3 倍と目標に近くなり、さらに膜としたときには目標の 5,000¥/m² を達成できる見込みである。

これはモノマー製造工程だけではなくポリマー製造、ドープレ製法、膜製造の各工程でのコストダウンが進捗した結果である。

製造方法		生産量 [T/Y]	モノマーコスト [¥/kg]	ポリマーコスト [¥/kg]	膜コスト [¥/㎡]
現行		1~5	X	Y	
現行の改良		15	X * 0.5	Y * 0.4	
環化反応抑止	付加反応収率34%	25~100	X * 0.4~ X * 0.3	Y * 0.3~ Y * 0.2	
目標			X * 0.17~ X * 0.1	Y * 0.2~ Y * 0.13	5,000

表 3 プロジェクト全体の目標と達成状況

以上の達成状況をまとめると、

- a) プロジェクト全体として、モノマーコストは未達であるが、最終製品（膜）のコスト目標は達成できる見通しである。
- b) 将来生産量が増えたときは、現行の方法の延長では到達できないモノマー低コスト化が達成できる見込みである。

3. 2 成果の意義

本プロジェクトに対して各開発項目がどの部分に相当するかは図 14 に示す通りである。

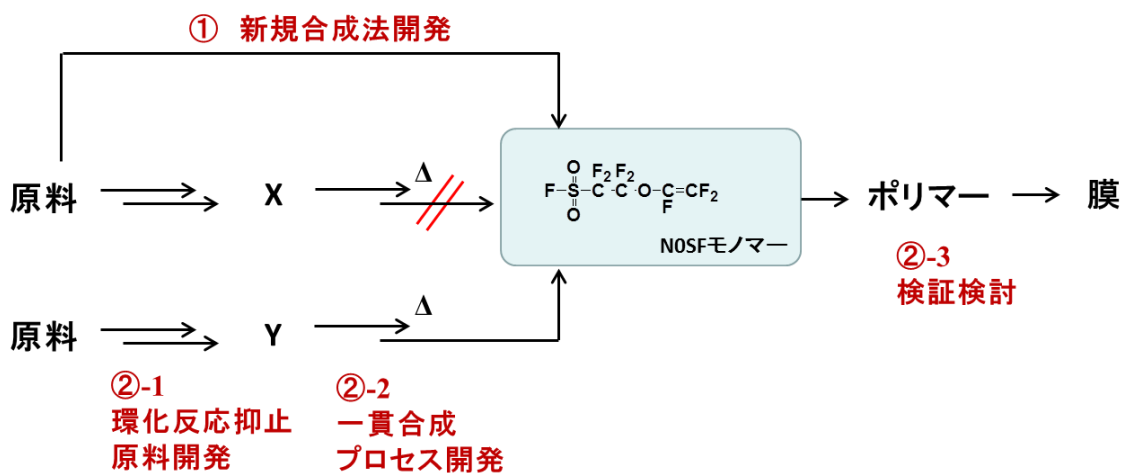


図 14 本プロジェクトの開発項目

それぞれの項目で得られた成果の意義は以下の通りである。

- ① 新規合成法開発
開発すべきプロセスを決定した。(②のルートを選択)
- ②-1 環化反応抑止原料開発
Y2 を選択し、1L スケールでの安定生産技術を確立した。
- ②-2 一貫合成プロセス開発
副生物の同定を行い、その生成メカニズムを解明した。

(目的物選択率は約 35%にとどまった。)

②-3 検証検討

重合技術を確立し、重合性を判断することが可能となった。

プロジェクト全体としては、製品である膜のコスト目標が達成できる見込みであり、FCV の本格普及期に求められる膜を供給することができる見込みである。

3. 3 成果の最終目標の達成可能性

開発項目	現状	最終目標 (H29年度末)	達成見通し
① 新規合成法開発	②のルートを選択した	—	—
②-1 環化反応抑止原料開発	1Lスケール合成まで済	微量不純物確認 (H29年12月)	3Lスケール実施により達成の見込み
②-2 一貫合成プロセス開発	反応挙動を把握した	後工程の確認 (H29年10月)	後工程が既存の方法で可能なことの確認により達成の見込み
②-3 検証検討	重合への影響度を 確認済	—	—

表 4 各開発項目の達成状況と達成可能性

表 4 に示したように、各開発項目のうち未達部分は、②-1 環化反応抑止原料開発の微量不純物確認、②-2 一貫合成プロセス開発の後工程の確認、の二つである。

それぞれの達成見込みは以下の通りである。

②-1 では、反応器 1L スケールでの安定生産技術の確立、及び実機設計のための基本的なエンジニアリングデータの取得ができているため、今後のスケールアップに関して致命的な問題はないと考えられる。

残る課題は微量不純物の確認であるが、主たる目的は溶媒リサイクルなどによる反応系への蓄積の有無、製品純度への影響の有無などの確認である。現状のスケールでは微量不純物は濃縮または単離が困難なため 3L までスケールアップして構造の同定、影響の有無の確認を行う予定である。

②-2 では、Y2 と S との反応以降の工程に関しては、別途合成した反応生成物から NOSH モノマーが得られることは確認済であること、さらにこの後工程に関しては実機で稼働している既存工程であることにより致命的な問題はないと考えられる。

残る課題は溶媒の違い、副生物等の同伴による影響であるが、既存工程では溶媒種の影響を受けにくいこと、また副生物は不活性であることがわかっており、このことを確認するため実液にて後工程の適用可能性を試験する予定である。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

4. 1 本プロジェクトにおける「実用化・事業化」の考え方

当該研究開発に係る新製法により製造された製品（燃料電池膜）の社会的利用(顧客への提供)が開始されることであり、さらに、当該研究開発に係る製品の販売により、企業活動(売り上げ)に貢献することを言う。

4. 2 成果の実用化・事業化の見通し

(1) モノマー市場

本プロジェクトの事業化については、前述のようにスケールメリットの出る 25T/Y 以上の市場が形成されていることが必要である。図 15 の FCV 用途の予想によれば 2025 年に 20~25T/Y に達すると予想される。その時に備えて技術を完成させておく必要がある。

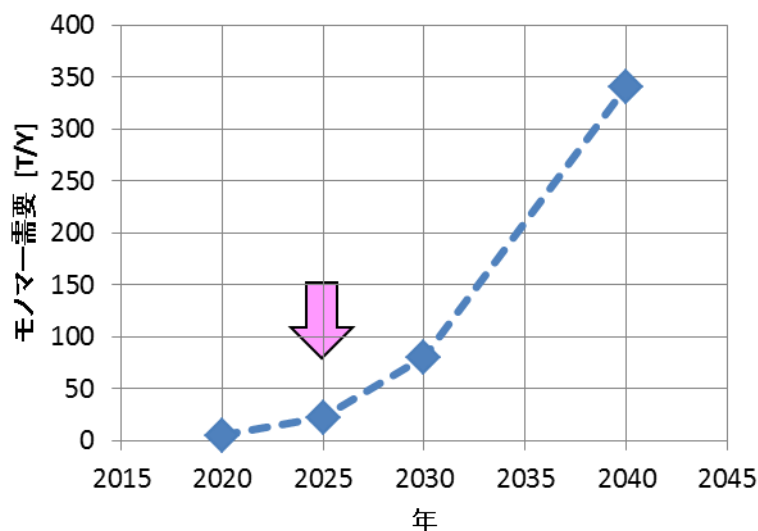


図 15 モノマー市場規模 (FCV 用途、FCV 普及台数予測から求めた)

(2) 競合品 (N1SF モノマー) に対する性能優位性

前述のようにモノマー構造 (図 16) に起因する性能優位性は確認済みである。すなわち、N0SF は N1SF に比べて分子量が小さく、低 EW、高 Tg ポリマーを製造するのに適している。

さらにその N0SF モノマーの特性を活かす低 EW ポリマー重合技術並びに、ドープ液・膜製造技術、性能評価技術を確立した。

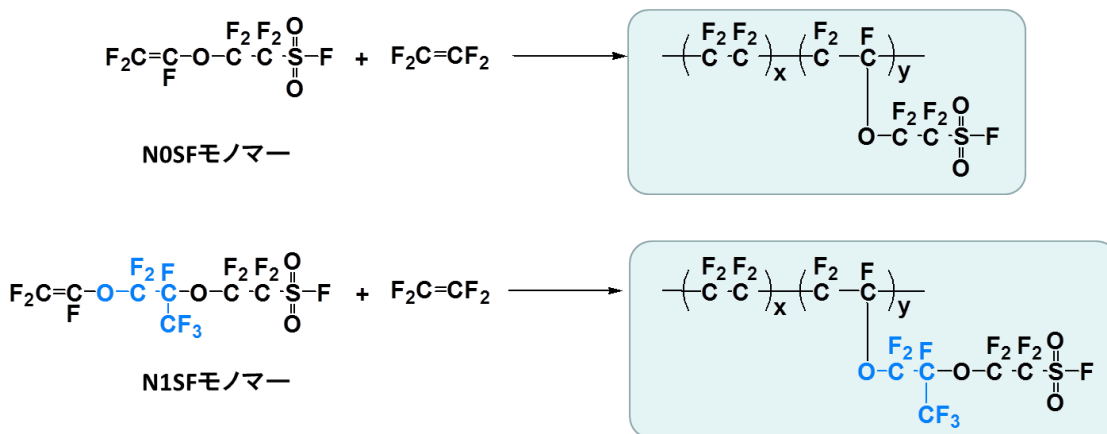


図 16 N0SF と N1SF の違い

(3) 量産化技術を確認する見通し

本プロジェクトの製造プロセスについては、図 17 に示したものを想定している。

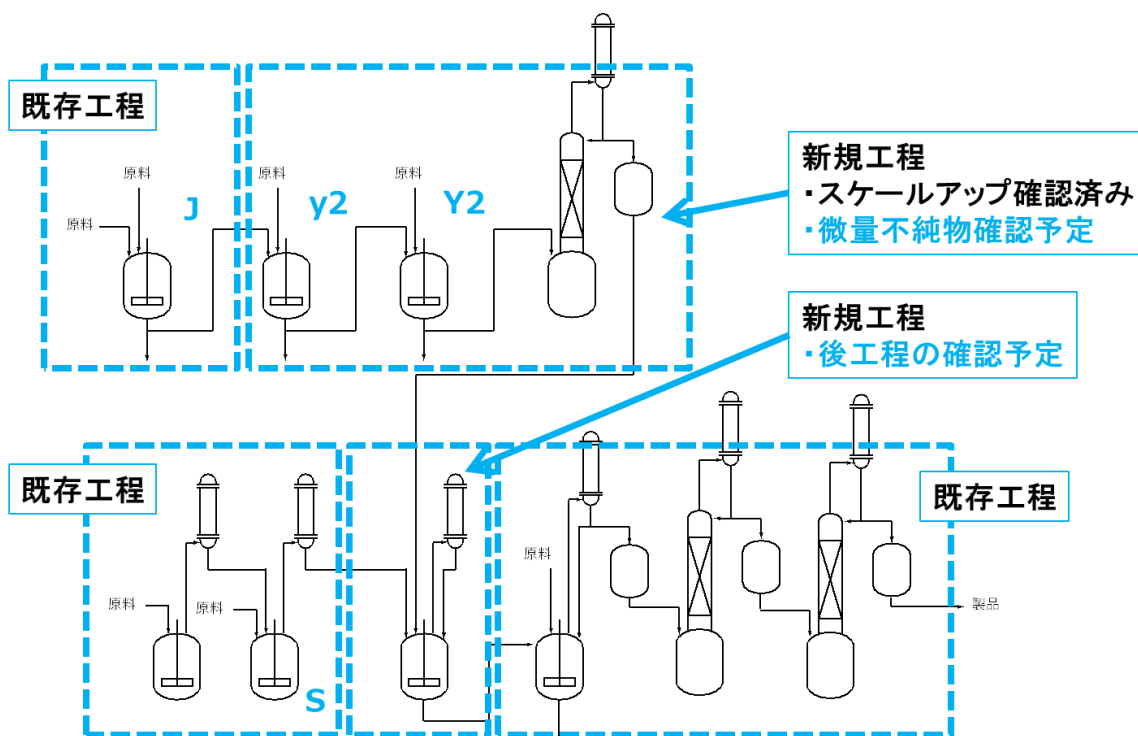


図 16 本プロジェクトのプロセスフロー

a) J 及び S の製造工程は既存のプロセスである。

b) Y2 の製造工程は新規であるが、反応器 1L スケールでの安定生産技術の確立、及び実機設計のための基本的なエンジニアリングデータの取得ができているため、今後のスケールアップに関して致命的な問題はないと考えられる。

残る課題としては Y2 製造工程での微量不純物の影響有無の確認であるが、主たる目的は溶媒リサイクルなどによる反応系への蓄積の有無、製品純度への影響の有無などの確認である。現状のスケールでは微量不純物は濃縮または単離が困難なため 3L までスケールアップして構造の同定、影響の有

無の確認を行う予定である。

e) Y2 と S との反応については、運転条件が若干異なるものの既存のものと同じ方式で可能なことを確認している。

d) Y2 と S との反応より後の工程については既存のプロセスが適用可能ではないかと考えている。別途合成した反応生成物から N0SF モノマーが得られることは確認済であること、さらにこの後工程に既存のプロセスであることにより、致命的な課題はないと考えられる。

残る課題は溶媒の違い、副生物等の同伴による影響であるが、既存工程では溶媒種の影響を受けにくいこと、また副生物は不活性であることがわかっており、このことを確認するため実液にて後工程の適用可能性を試験する予定である。

(4) 実用化・事業化に向けた具体的取り組み

本プロジェクトの事業化に向けた具体的取り組みは前述の通りである。

そのスケジュールは図 18 に示した通りである。

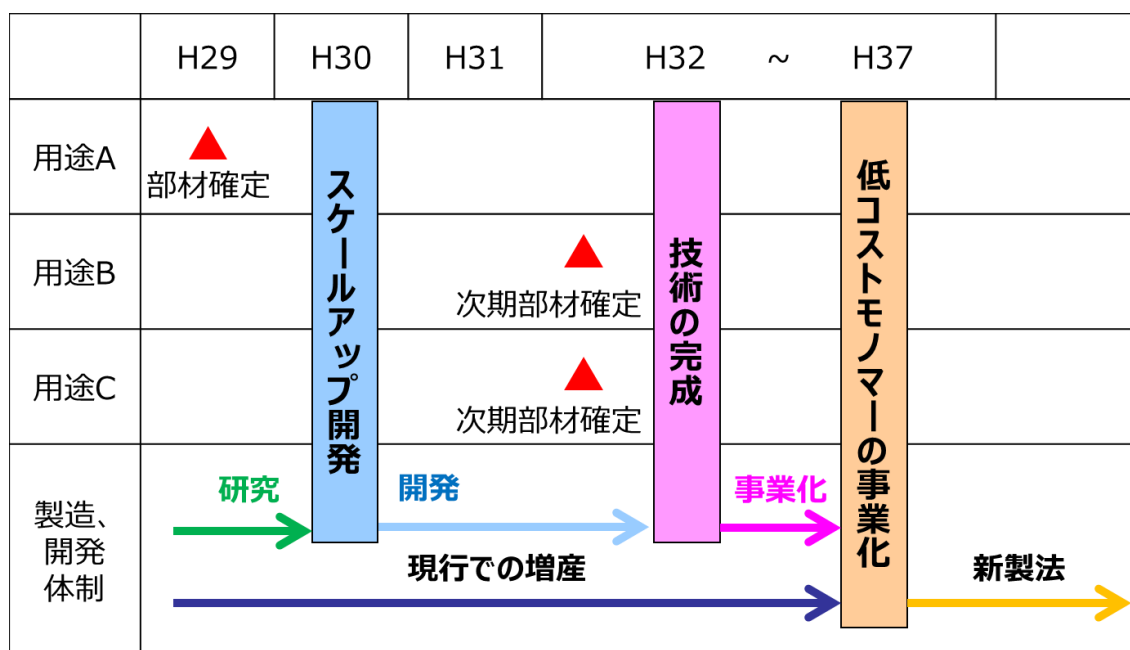


図 18 スケジュール

～H30 (2018) 研究：事業化構想具体化、ボトルネック工程の収率アップ、研究レベルでプロセスに致命的課題がないか確認

H30 (2018) ～ 開発：実機スケールアップ時の課題の解決、事業性の評価

H32 (2020) ～ 事業化：パイロットスケール設備投資、事業化提案

H37 (2025) ～ 新製法稼働

5. 研究発表・特許等

－研究発表・講演、文献等、その他－
なし。

－特許等－
なし。

②- (二) 「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業 / プロセス実用化技術開発 / 高生産性、信頼性を有するCCM量産製造装置開発」 助成先：株式会社SCREENホールディングス

● 成果が刊 (実施期間：平成27年度～平成29年度終了)

- ・実用化レベルの電解質膜 (厚み15μm以下) へ触媒インクを直接塗工する製造技術において、1セル辺り2.5sec以下でCCMを量産する技術を確認
- ・ロールtoロールでCCMを生産する装置において、CCM品質管理手法を確立し良品率99%以上を達成
- ・直接塗工法により作製されたCCMは、転写工法と同レベルの性能を確保出来る事を確認

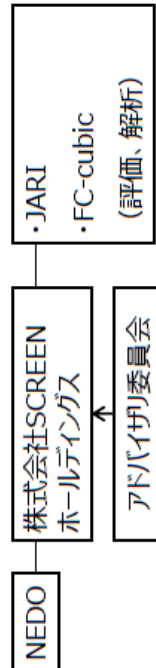
● 背景/研究内容・目的

燃料電池普及拡大を見据え、燃料電池スタックの製造工程時間の短縮(現行の1/10以下)、品質管理技術の確立が求められている。この様な動向を受け、本研究目的は、実用化レベルの電解質膜(厚み15μm以下)へ触媒インクを直接塗工する製造技術において、1セルあたり2.5sec以下の高生産性、生産安定性を可能とするCCM量産製造技術を確認する事である。

● 研究目標

実施項目	目標
A	厚み15μm以下の電解質膜安定搬送機構開発
B	CCMを1セル辺り2.5sec以下で製造する技術の確立
C	CCM生産における品質管理技術の確立
D	FCV動作条件を想定した発電性能評価条件において、直接塗工法にて作成されたCCMは転写法と同等の性能が得られている事を確認する。

● 実施体制及び分担等



● これまでの実施内容 / 研究成果

- 搬送安定技術
 - ・厚み15μm以下の電解質膜を数百mlレベルでシク無く安定搬送しながらCCMをロールtoロールで連続生産する技術を確認
 - ・塗工触媒層表面を非接触で搬送する事を可能とし生産品質向上を達成
- 1セル2.5sec以下の処理速度アップ
 - ・高効率乾燥手法を確立し、Pt担持量0.3mg/cm²迄で有れば3m/minで処理可能な技術を確認(設定セルサイズ100×300mm セル間20mm)
- 品質管理手法の確立
 - ・CCM生産品質管理機構に塗工状態管理、塗工直後の厚み・長さ管理、乾燥後の寸法・欠陥管理、Pt担持量管理を行う事でインラインでCCM品質管理する技術を確認
 - ・100ml以上の連続処理で生産検証し良品率99%以上を達成した。
- 発電性能評価
 - ・JARIとの検証で転写工法同等の性能を有する事を確認

➤ ニュースリリース

- ・2016年11月にNEDOと共にニュースリリース(直接塗工法によるCCM量産装置を国内重点顧客に装置納入)を発表

● 今後の課題

本研究において、燃料電池スタックのCCM量産製造技術を開発できた。しかしながら、CCMをMEALにする工程においては生産性向上が十分に行われておらず継続的な研究・開発が必要な状況である。

● 実用化・事業化の見通し

事業化における課題の早期解決を目標に、自社開発を進める中、評価装置を完成させ、各システムメーカーと本開発装置にて検証テストを実施している。また平成28年度にはこの成果から、装置販売を実現した。

● 研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
A	触媒表面非接触搬送技術の確立	○
B	1セル辺り2.4sec以下で処理可能	○
C	CCMインライン品質管理技術の確立	○
D	直接工CCMは転写方式と比べ同等以上の性能を確保出来る事を確認	○

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
16	0	8	0

課題番号：②－(二)

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／
プロセス実用化技術開発／
高生産性・信頼性を有する CCM 量産製造装置開発」

1. 研究開発概要

燃料電池普及拡大を見据え、燃料電池スタックの製造工程時間の短縮(現行の 1/10 以下)、品質管理技術の確立が求められている。この様な動向を受け、本研究目的は、実用化レベルの電解質膜(厚み 15 μ m 以下)へ触媒インクを直接塗工する製造技術において、1セルあたり 2.5sec 以下の高生産性、生産安定性を可能とする CCM 量産製造技術を確立する。

2. 研究開発目標 (設定の理由も含め)

(1) CCM 生産性向上 (現行の 1/10 以下)

電極面積 100×300mm、セル間 20mm の CCM を 1セル辺り 2.5sec 以下で製造する技術の確立

(2) 電解質膜安定搬送技術の確立

厚み 15 μ m 以下の電解質膜を品質を低下させずに 100m 以上安定して連続搬送する技術の確立

(3) CCM 品質管理技術の確立

ロール to ロールで連続生産される CCM をインラインで品質管理する技術の確立

(4) 発電性能の確認

直接塗工法にて作成された CCM は転写法と同等の性能が得られている事を確認する。

3. 研究開発成果

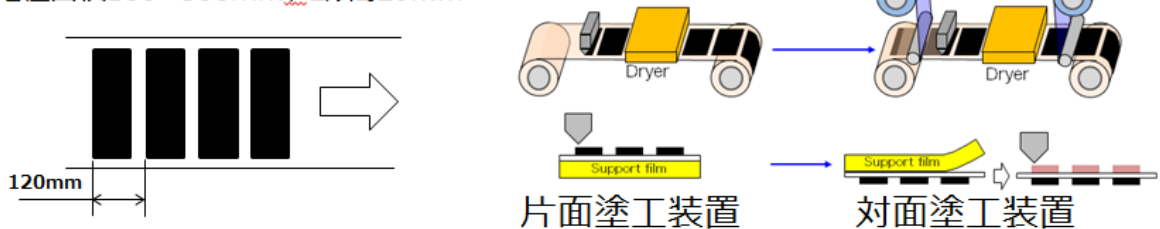
3. 1 研究開発成果、達成度

(1) CCM 生産性向上 (現行の 1/10 以下)

目標としていた 1セル辺り 2.5sec 以下で処理可能な製造装置・プロセスを開発出来た。

開発した CCM 製造装置は、初めに電解質膜の片面に触媒層を形成する片面塗工装置とその対面に触媒層を形成する対面塗工装置から構成される(下図)。事業開始時においては、片面塗工装置は 1セル辺り 2.4sec で以下を達成できていたが対面塗工装置側は 5.6sec 相当と処理速度の向上が必要であった。その為、本助成事業にて対面塗工装置の乾燥方式見直し・大型化を実施した。最終的には、触媒インクの条件にもよるが片面塗工装置は 1セル辺り 1.2sec 以下、対面塗工装置は 1セル辺り 1.44sec で CCM を製造する事を可能とした。1セル辺り 2.4sec での生産条件下で本装置が 24 時間フル稼働した場合は、1日辺り 36,000 枚相当の CCM が製造できる。

・電極面積 100×300mm、セル間 20mm



(2) 電解質膜安定搬送技術の確立

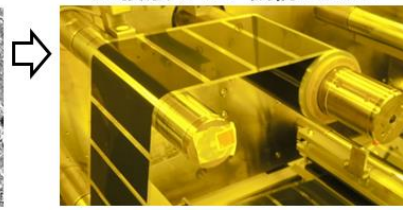
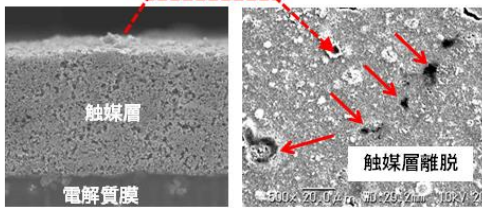
厚み 15 μ m 以下の電解質膜を数百 m レベルでシワ無く安定搬送しながら CCM を連続生産する技術を確認した。最終的には CCM を最大 800m まで安定処理する事が可能となった。この連続生産処理の効果は、ロール to ロールで CCM を生産する場合に生産停止・稼働開始時に生じる材料ロスを低減できる。また、ロール状電解質膜の交換作業に伴う生産時間のロスを低減できる。

触媒表面をほぼ非接触で搬送する技術を開発し高品質な CCM 生産を可能とした。触媒層の表面は、下図に示す様にカーボン・Pt・アイオノマーが多孔質状に形成されておりその表面触媒層は非常に剥離・損傷しやすい。当初は、触媒層の表面を搬送ロール等が接触する構成としていたがこの構成では触媒層の離脱による品質の低下、装置搬送機構のクリーニングを日々行う必要が有

るなど問題を有していた。その為、本助成事業では乾燥後の触媒表面は搬送ロールが接触しない機構を新規に開発する事で高品質な CCM の生産を可能とした。

触媒層表面は、剥離しやすい問題あり

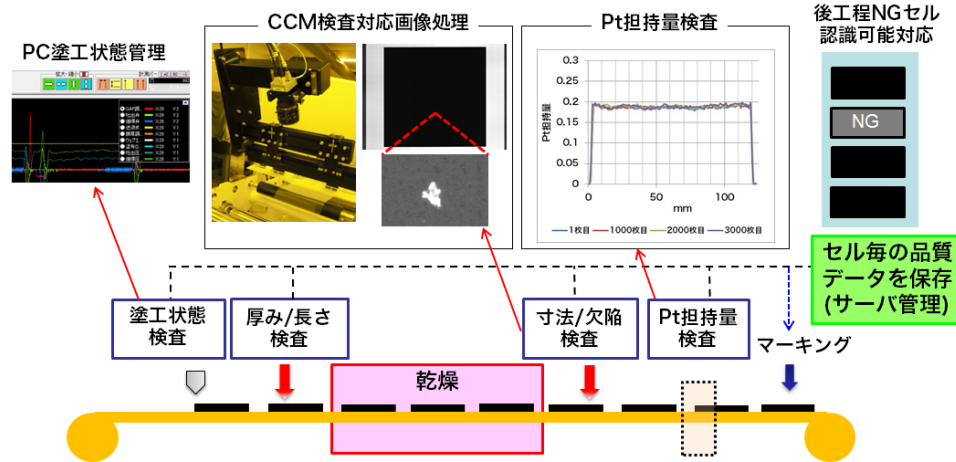
触媒表面は、搬送機構が接触しない機構を開発



高品質な CCM 生産可能

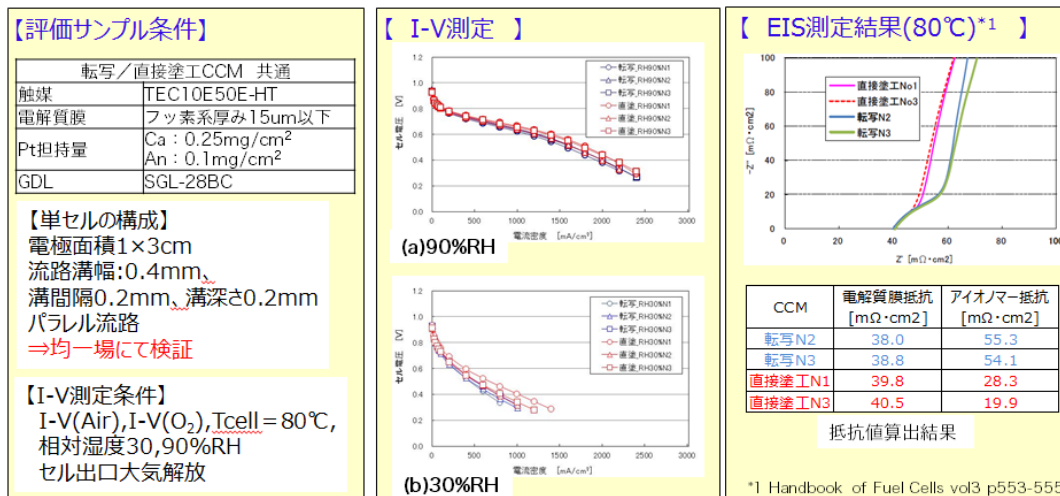
(3) CCM 品質管理技術の確立

CCM 生産品質管理機構として、塗工状態管理、塗工直後の厚み・長さ管理、乾燥後の電極寸法・欠陥管理、Pt 担持量管理をインライン検査する新規ツールを開発する事で CCM の生産品質をインラインで管理する技術を開発した。これらセル毎の品質データは保存・管理も可能とした。



(4) 発電性能の確認

本事業では、量産化装置開発に併せて発電性能試験を実施する事で本プロセスの適応性を性能の観点からも検証した。性能検証に関しては、実用化レベルの電解質膜（厚み 15 μm 以下）にて直接塗工 CCM と転写 CCM の発電性能差を同一触媒インクにて確認した。特に、本年度においては FCV を想定した電流密度 2A/cm² 以上、低加湿～高加湿での幅広い運転・環境条件での発電評価を実施した。直接塗工にて作製した CCM は、転写工法同等の性能を得る事が確認出来た。また、EIS 測定結果から得られたアイオノマー抵抗は、工法の違いによる特性の違いが有る事なども確認された。



3. 2 成果の意義

燃料電池スタックの MEA に用いられる CCM 製造プロセスにおいて電解質膜に触媒インクを直接塗工・乾燥させる技術を確認する事で CCM 製造工程時間を現行の 1/10 以下にする事で燃料電池のコスト低減・普及拡大に貢献する。

3. 3 成果の最終目標の達成可能性

設定目標は全て達成した。

本助成事業で開発した装置は、燃料電池に使用される CCM をロール to ロール方式で連続生産できるため、生産性の大幅な向上と生産コストの低減を同時に実現可能である。さらに電極寸法、欠陥、膜厚などの検査装置を組み込むことによって、品質管理も同時に行える装置となっている。現在、評価装置を完成させ、各システムメーカーと本開発装置にて検証テストを実施している。また平成 28 年度にはこの成果から、装置販売を実現した。今後は、同装置のさらなる稼働実績を重ね、燃料電池市場拡大に貢献できると考えている。

4. まとめ及び課題、事業化までのシナリオ

社会的利用

本助成事業で開発した装置は、世界初の CCM 量産製造装置として各システムメーカーへの導入が期待される。

企業活動

現在、評価装置を完成させ、各システムメーカーと本開発装置にて検証テストを実施している。また平成 28 年度にはこの成果から、装置販売を実現した。但し、本装置は生産性が格段に向上した事により装置販売台数の増加による収益確保は FCV などが本格普及する 2025 年度と予測している。

5. 研究発表・特許等

－研究発表・講演、文献等、その他－

No.	年月	発表先	題目	発表者
1	H28. 11. 17	NEDO ニュースリリース	製造時間を短縮し生産コスト低減に貢献する燃料電池製造装置を開発	NEDO、 株SCREEN ホールディングス
2	H28. 11. 18	日本経済新聞	燃料電池の製造装置 SCREEN が参入	日本経済新聞
3	H28. 11. 18	日経産業新聞	SCREEN が燃料電池製造装置	日経産業新聞
4	H28. 11. 18	日刊工業新聞	電極触媒を直接塗工	日刊工業新聞
5	H29. 4. 15	コンバーティング総合情報誌コンバーテック	塗工技術が電池を変える	株SCREEN ホールディングス
6	H29. 4. 10	日本工業出版(株) クリーンエネルギー	高生産性・コスト低減に貢献する燃料電池製造装置の開発	株SCREEN ホールディングス

－特許等－

No.	出願日	出願番号	発明の名称	委託会社名
1	2015/9/25	特願 2015-188105	塗工装置および塗工方法	
2	2015/9/25	特願 2015-188421	膜・触媒層接合体の製造装置および製造方法	
3	2015/9/28	特願 2015-189122	膜・触媒層接合体の製造方法および製造装置	
4	2015/9/28	特願 2015-189123	接続方法、塗工方法、接続装置および塗工装置	
5	2015/9/28	特願 2015-189124	膜・触媒層接合体の製造装置および製造方法	
6	2015/11/16	特願 2015-224146	塗布装置、製造装置および測定方法	
7	2016/2/8	特願 2016-021726	膜・触媒層接合体の製造装置および製造方法	
8	2016/2/22	特願 2016-030818	膜・電極接合体の製造装置	
9	2016/3/11	特願 2016-047880	膜・電極層接合体の製造装置および製造方法	
10	2016/3/17	特願 2016-053621	塗膜検査装置、塗膜検査方法および膜・触媒層接合体の製造装置	
11	2016/6/22	特願 2016-123215	巻取装置および巻取方法	
12	2016/7/6	特願 2016-134102	塗工装置および塗工方法	
13	2016/8/19	特願 2016-160951	吸着ローラ、塗工装置および膜・電極接合体の製造装置	
14	2016/8/26	特願 2016-165351	塗工装置および塗工方法	
15	2016/9/9	特願 2016-176562	塗工装置およびフィルム回収方法	
16	2017/2/3	特願 2017-018097	膜・触媒層接合体の製造装置および製造方法	

②-(ホ)「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／プロセス実用化技術開発／カーボンセパレータ製造プロセス及び当該品質管理プロセスに関する実用化要素技術開発」

助成先：日清紡ホールディングス株式会社

● 成果サリ (実施期間：平成27年度～平成29年度終了)

- ・主成時間9秒以下で成形可能な新材料システムの開発
- ・新材料を使用して、材料投入から脱型まで可能な成形システムの開発
- ・赤外線サーモグラフィによる高速検出方法の確立

● 背景/研究内容・目的

2020年以降に本格普及が期待される自動車用途において、セパレータ数量に換算すると、数百万枚～数千万枚/年の納入が求められると予想している。その際、生産性と信頼性の向上が、カーボンセパレータの課題となることは明らかである。

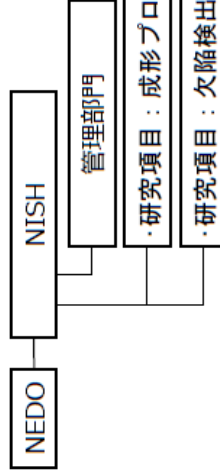
そこで、その課題を解決する為、以下2点を、研究開発の目的とする。

- 1) カーボンセパレータの成形プロセス高速化
- 2) 全数検査可能な欠陥検出方法の確立

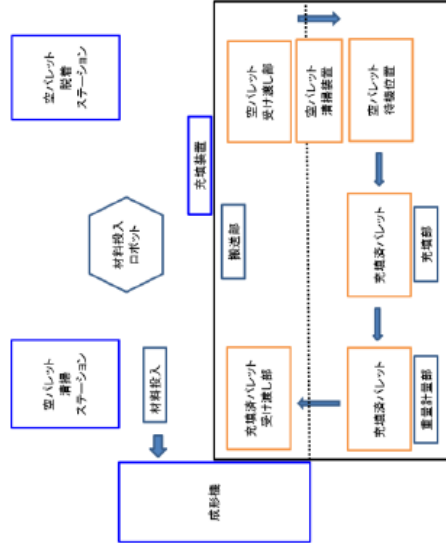
● 研究目標

実施項目	目標
新材料システム開発	成形プロセスの高速化 (2014年度比1/10以下)
プロセス技術開発	全数検査可能な欠陥検出方法の確立

● 実施体制及び分担等

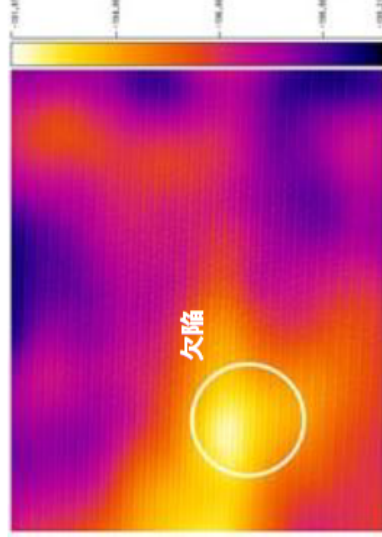


● これまでの実施内容／研究成果



材料充填～成形の工程イメージ
目標サイクルを達成

赤外線サーモグラフィでの欠陥検出イメージ
カラーチェックで検出される欠陥を100%検出可能



● 今後の課題

- ① 成形材料の投入治具への貼り付き
- ② 成形体の金型への貼り付き
- ③ 脱型ロボットの成形体吸引機能改善
- ④ 欠陥検出装置のO/K/N/G自動判別

● 実用化・事業化の見通し

本事業終了後は、導入した設備を組み込んだ「量産モデルライン」を構築し、実証試験及び少量生産を実施する。モデルラインでの検証と平行して顧客ニーズ、マーケット調査を行い、量産規模を検討し、適切な規模の量産設備導入を図る。

● 研究成果まとめ

実施項目	成果内容	自己評価
新材料システム開発	主成時間9秒で成形可能な材料を開発した。	○
プロセス技術開発	新成形プロセス設備が目標サイクルで動作可能なことを確認した。	○
欠陥検出方法開発	赤外線サーモグラフィにより、カーボンセパレータ中の欠陥が検出可能なことを確認した。	○

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
1	0	0	0

課題番号：②－(ホ)

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業
／プロセス実用化技術開発
／カーボンセパレータ製造プロセス及び当該品質管理プロセスに
関する実用化要素技術開発」

1. 研究開発概要

表 1 に研究開発概要を示す。

表 1. 研究開発概要

課題・施策	解決する為の手段
<p>(1) カーボンセパレータの成形プロセスの高速化</p> <p>①新原料システムの開発 短時間での成形硬化、低圧成形、薄肉化を実現する原料システムの開発</p> <p>②成形プロセス技術の確立 ・多面取り、且つトリミングを不要とする金型構造の開発 ・薄肉部への精密充填を可能とする成形原料自動充填システムの開発 ・自動脱型、次サイクル準備方法の開発</p>	<p>1) カーボン、樹脂、触媒を最適化し、既存金型・試験金型にて実験・検証を実施する。</p> <p>2) 導入した自動成形システムにより高速成形の実証試験を行い、新原料システムを確立させる。</p> <p>1) 既存設備、試験治具・試験金型を用いて、各要素技術（成形原料充填、脱型、次サイクル準備、金型構造等）の実験・検証を実施し、プロセス設計を行う。</p> <p>2) システム、設備の詳細仕様設計・製作を行う。</p> <p>3) 自動成形システムを導入し、目標成形サイクルを具現化、量産方法を確立させる。</p>
<p>(2) 全数検査可能な欠陥検出方法の確立 ・赤外線サーモグラフィによる高速検出方法の確立</p>	<p>1) 基礎実験により検出、解析方法の検討を実施する。</p> <p>2) 試験装置を設計、製作する。</p> <p>3) 試験装置を導入し、実証試験、データ蓄積を進める。</p> <p>4) 自動検査装置を設計、製作、導入する。</p> <p>5) 自動検査装置を導入し、信頼性、目標検査測定サイクルを具現化、全数検査方法を確立させる。</p>

2. 研究開発目標

A4 サイズ以上のセパレータで、成形サイクル：2014 年度比 1/10 以下が見通せる成形プロセスの開発を行う。日清紡グループは、「環境・エネルギーカンパニー」グループを標榜し、持続可能な成長を遂げる為、環境・エネルギー分野における新規ビジネスの事業化を加速する事をトップメッセージとして発信している。こうした中で、燃料電池セパレータ事業に関しても平成 4 年より開発をスタートし、平成 21 年より家庭用燃料電池エネファーム用セパレータに採用される等、セパレータ専用メーカーとしての地位を築いている。日清紡ケミカル製カーボンセパレータはエネファームでの市販を通して長期耐久性を実証し、不具合なく一般家庭にて使用されている。しかし、2020 年以降に本格普及が期待される自動車用途においては、ハンドリング性を高めながら一層の生産性の向上を行う事が課題となる。これが本研究開発を構想するに至った経緯である。成形工程は、カーボンセパレータの製造工程で最も時間がかかる工程である。従って、成形サイクルを 1/10 にする事ができれば、弊社の試算では燃料電池車年間数万台～10 万台以上に対応するセパレータを、大量普及に見合ったコストで供給する事が可能になると考えているからである。

併せて、前記成形サイクルと同等程度での検査測定時間を有するセパレータ欠陥検査方法を開発する。これは、成形工程で作られた製品の信頼性を担保する為に必須の技術開発である。成形サイクル（2014 年度比 1/10）と同程度の検査時間であれば、全数検査の上、工程滞留なしで製品を次工程に流す事が可能である。また、本検査方法の有効性が確認できれば、例えば顧客のスタック組立工程における部品積層直前に本検査を導入するなどの応用展開の可能性も広がり、製造工程内における信頼性について格段の向上が見込める。これが、欠陥検査方法開発の目標設定の理由である。

3. 研究開発成果

3.1 研究開発成果、達成度

各開発項目の成果と達成度を表 2 に示す。

表 2. 研究開発成果と達成度

開発項目	目標	成果	達成度
(1) -① 新材料システムの開発	主成形時間 9 秒以下で成形可能な新材料システムの開発	カーボン材料のスプリングバックを調整することで、主成形時間 9 秒で成形可能な材料を開発した。	○
(1) -② 成形プロセス技術の開発	新材料を使用して、材料投入から脱型まで可能な成形システムの開発	新成形プロセスの各設備が目標サイクルで動作可能であることを確認した。	○
(2) 全数検査可能な欠陥検出方法の開発	赤外線サーモグラフィによる高速検出方法の確立	検査測定時間が成形サイクルと同程度で、セパレータ中の欠陥が検出可能なことを確認した。	○

◎ 大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

(1) カーボンセパレータの成形プロセスの高速化

① 新材料システムの開発

a. 触媒活性と主成形時間の関係

図1のように、触媒の側鎖が高分子量になると、立体障害の影響や電子吸引性の低下により、硬化時間が長くなる。触媒の側鎖が低分子量になると、硬化時間は短くなるが、金型内での反応が急激に進行するため、材料の流動性が損なわれ、薄肉の成形が困難となる。

そこで、主成形時間を短くするには触媒活性を高くすることが一般的であるが、今回は薄肉のセパレータを短時間で成形するために、触媒の活性に依存しない材料が必要と考えた。

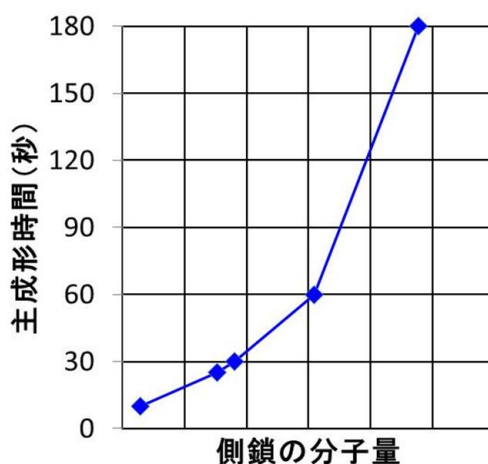


図1. 側鎖の分子量と主成形時間

b. 主成形圧力と主成形時間の関係

図2のように、成形圧力が高くなると、主成形時間が短くなる傾向にある。そこで、圧縮されやすい材料にすることで、主成形時間の短縮化ができないかと考え、カーボン材料のスプリングバックに着目し、ハイサイクル材料の組成検討を実施した。

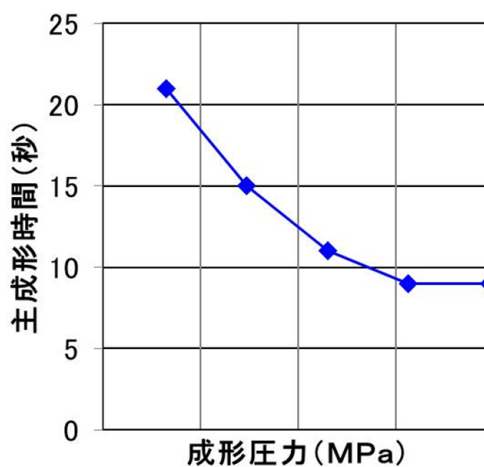


図2. 成形圧力と主成形時間

c. スプリングバックと主成形時間の関係 1 (固有抵抗)

スプリングバック A~C のカーボンを使用することで、主成形時間 9 秒以下で固有抵抗の要求値を満たすことを確認した (図 3)。図 3 内の要求値の線は車載用セパレータの要求値であり、固有抵抗は厚さ 2mm の試験片で評価した。

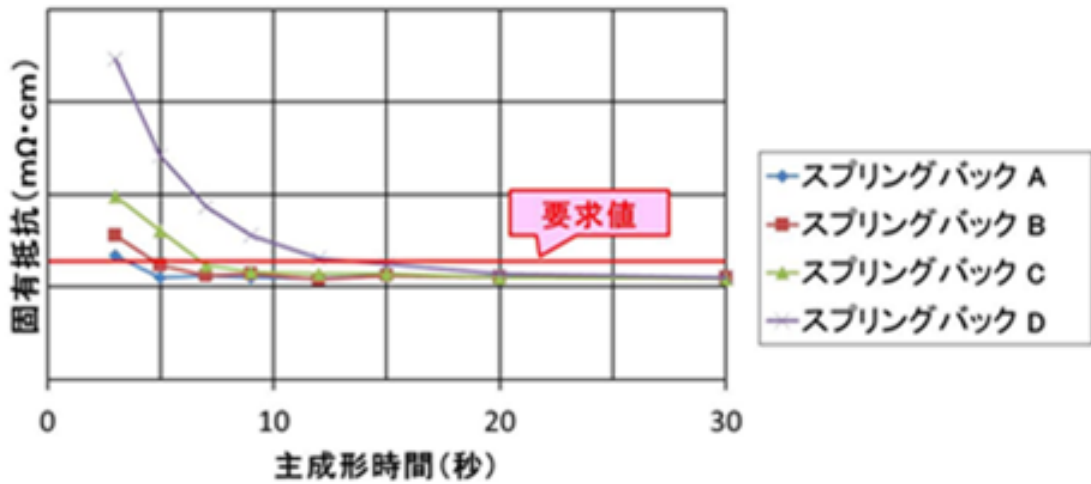


図 3. 主成形時間と固有抵抗

d. スプリングバックと主成形時間の関係 2 (曲げ強度)

スプリングバック C のカーボンを使用することで、主成形時間 9 秒以下で曲げ強度の要求値を満たすことを確認した (図 4)。スプリングバック A、B も硬化がほぼ完了しているが、強度不足であった。

図 4 内の要求値の線は車載用セパレータの要求値であり、曲げ強度は厚さ 2mm の試験片で評価した。

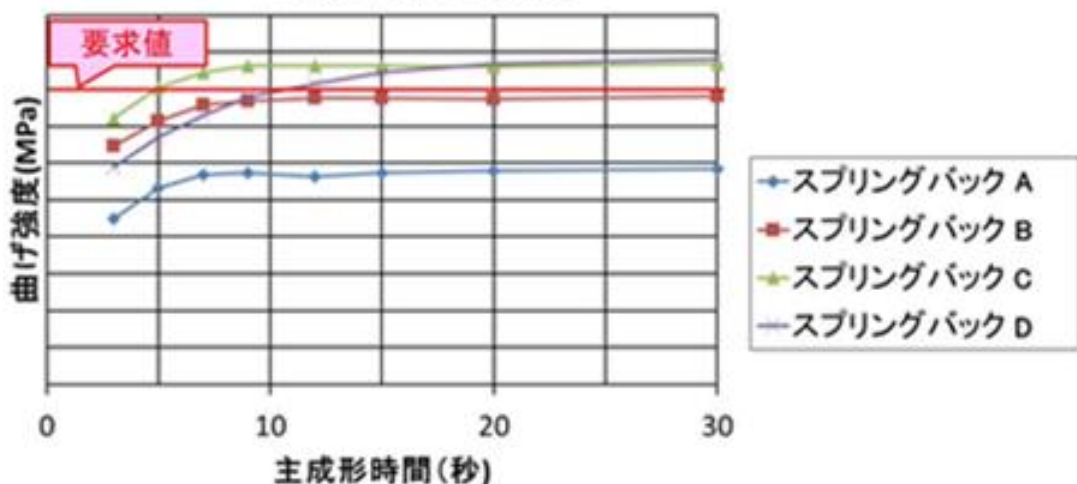


図 4. 主成形時間と曲げ強度

e. 簡易金型での成形試験

スプリングバック C のコンパウンドは粘度が高く、高い成形圧力が必要となる。高圧で成形すると、図 5 のようにセパレータにうねりが生じやすい。

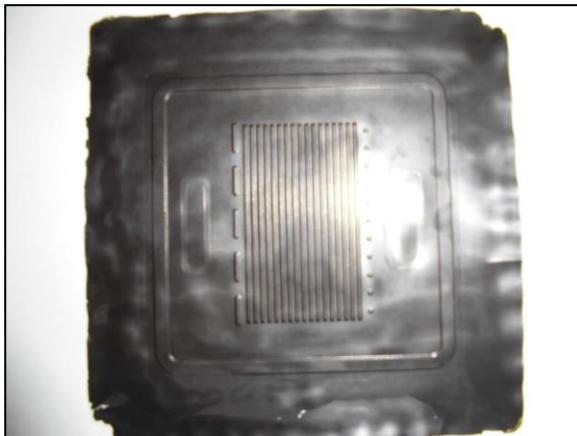


図 5. スプリングバック C でのセパレータ

スプリングバック E (B<E<C) のコンパウンドは粘度が低く、低い成形圧力で成形が可能であった (図 6)。低圧でも、主成形時間 9 秒以下で成形可能である。

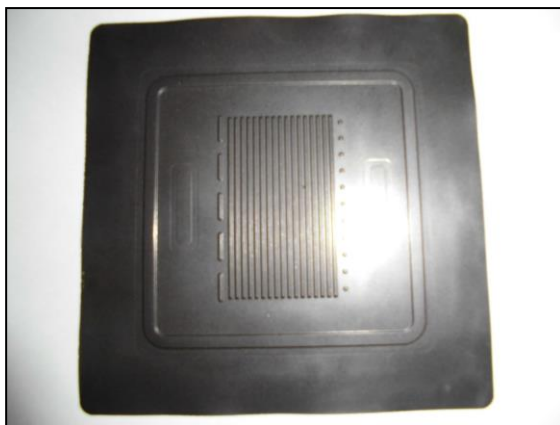


図 6. スプリングバック E でのセパレータ

f. スプリングバックとコンパウンド粘度の関係

図 7 のように、スプリングバックが高くなると、コンパウンド粘度も高くなる傾向にある。成形性を考慮すると、スプリングバックは B より大きく、C より小さい E のカーボンが理想である。

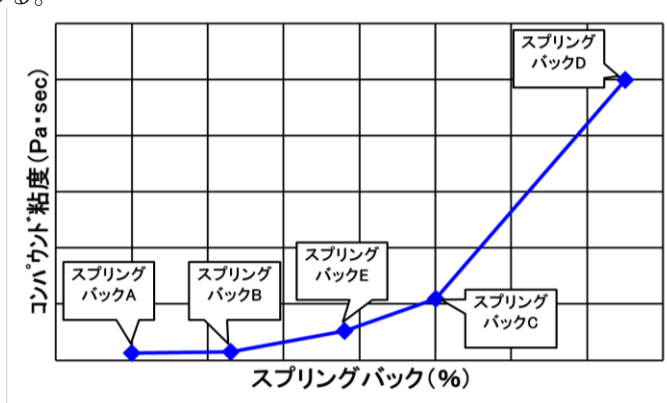


図 7. スプリングバックとコンパウンド粘度

② 成形プロセス技術の開発

a. 成形プロセスのサイクルタイム1（材料充填・投入）

図8に材料充填・投入の装置イメージを示すが、装置のサイクルタイムは、充填装置が目標タクトに対し-0.2秒、材料投入ロボットが目標タクトに対し-0.6秒となっている。

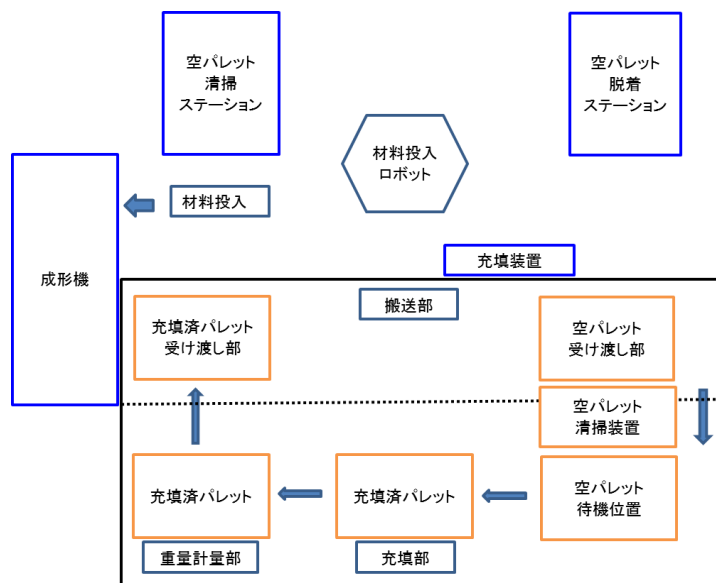


図8. 材料充填・投入の装置イメージ

b. 成形プロセスのサイクルタイム2（成形・脱型）

図9に成形・脱型の装置イメージを示すが、装置のサイクルタイムは、成形機が目標タクトに対し-0.2秒、脱型ロボットが目標タクトに対し-0.8秒、脱型処理装置が-8.0秒となっている。

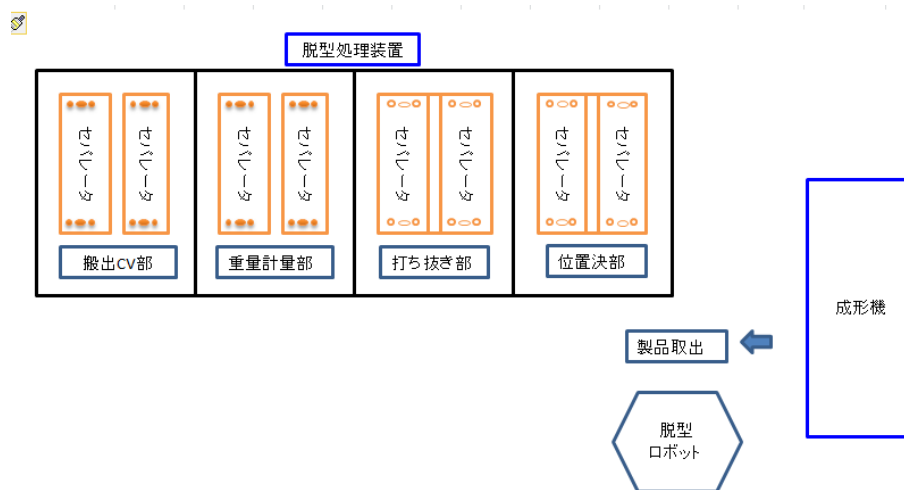


図9. 成形・脱型の装置イメージ

c. 充填投入装置の現状と課題

表 3 に、充填投入装置の課題と対策を示す。

表 3. 充填投入装置の課題と対策

工程	問題・課題	対策
成形材料の充填、転写	転写した際に成形材料の一部が粉型表面に残ることがある	カーボン製粉型の表面状態の改善
		成形材料の改善
	成形材料が凝集し易い	成形材料の処理工程を検討する
		成形材料の改善

d. 成形工程の現状と課題

表 4 に、成形工程の現状と課題、対策を示す。

表 4. 成形工程の現状と課題、対策

工程	問題・課題	対策
成形	主成形9秒では脱型できるレベルまで硬化しきれない	成形材料の改善
	主成形時間9秒では成形終了時に金型に貼り付きやすい	成形材料の改善
		成形条件の調整
	成形材料の重量配分が良くないと歪やすい	粉型形状を調整する
	成形圧力が高いと歪み易い	
成形体の位置ずれにつながり自動脱型出来ない	①粉型形状を調整する ②金型表面状態の管理	

e. 脱型装置の現状と課題

表 5 に、脱型装置の課題と対策を示す。

表 5. 脱型装置の課題と対策

工程	問題・課題	対策
脱型 打ち抜き	成形体が上金型に貼り付くと識別出来ない	成形体の金型の貼りつきを抑える
	成形体の位置ずれが大きいと識別は出来ても脱型不可となる	
	吸着能力が不十分	ジグ構造の改良
吸着方式の改善検討		

③ 新成形プロセス設備での試作成形

a. 成形圧力と成形体の歪み

図 10、11 のように、成形圧力が大きい程、成形体の歪は多くなる傾向がある（成形圧力：A<B<C<D<E<F）。しかし、成形圧力が低いと硬化時間が延びる方向である。

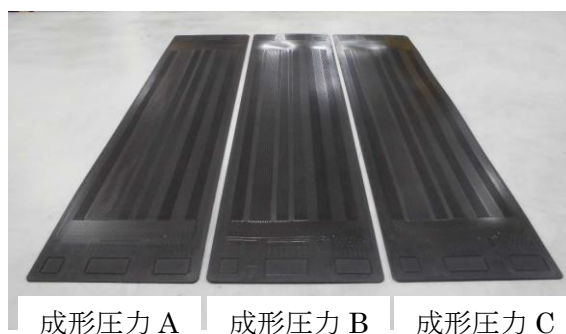


図 10. 成形圧力と成形体の歪み 1

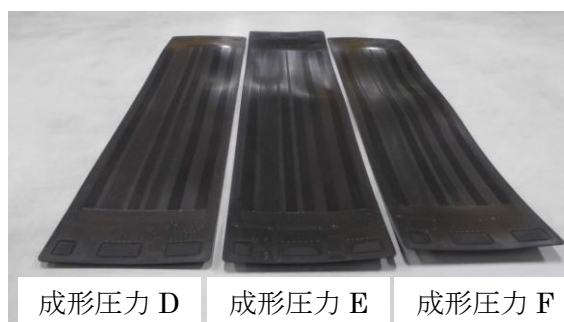


図 11. 成形圧力と成形体の歪み 2

b. 成形プロセスの開発の方向性

図 12 に、成形圧力と成形時間、ひずみ量の関係を示す。グラフの実線が現状であり、点線が将来的にめざしている状態である。成形時間の短縮と、ひずみ量低減を、より低圧で実現するために、成形材料スプリングバックの最適化を行う。

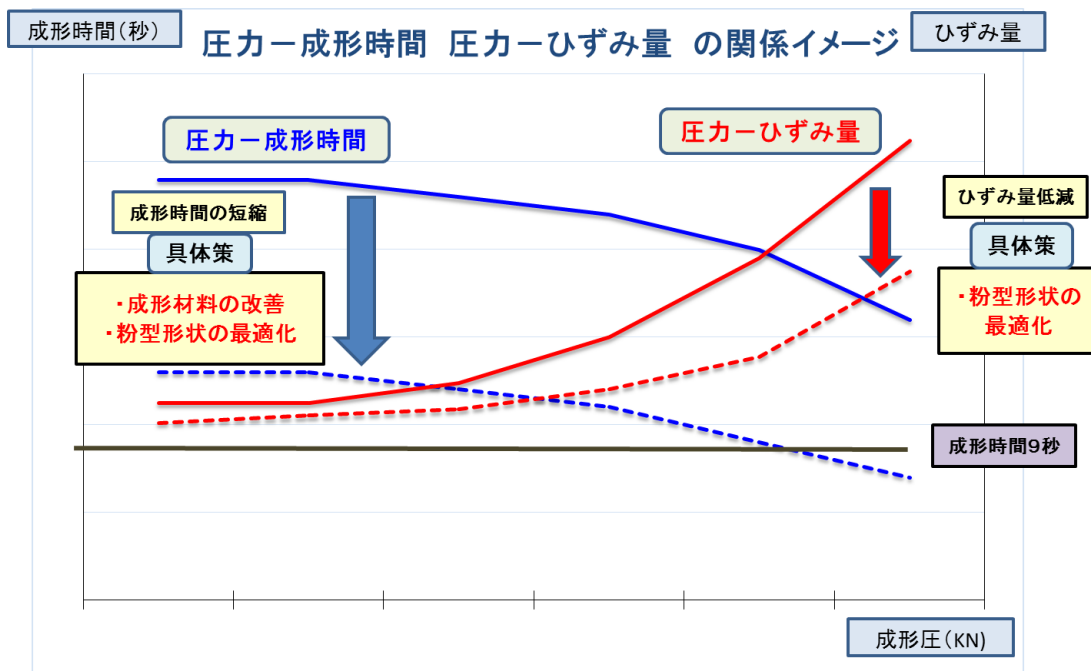


図 12. 成形圧力と成形時間、ひずみ量の関係

(2) 全数検査可能な欠陥検出方法の確立

① 従来の非破壊検査との違い

従来の非破壊検査では、カーボンセパレータの欠陥を検出することが困難であった。従来の非破壊検査方法例は下記のとおりである。

a. X線

カーボンは低元素で X 線が透過しやすいため、欠陥が検出しにくく、検査時間が長い。

b. 超音波探傷

フラットな箇所の欠陥検出は可能だが、車載用セパレータの様に細い流路の欠陥は検出しにくい。

そこで赤外線サーモグラフィによる非破壊検査を試験したところ、車載用セパレータの流路にある欠陥を検出することが可能であり、検査時間も短いことがわかった。

② 欠陥検出の原理

図 13 に、2015 年度に導入した欠陥検出試験装置を示す。欠陥検出の原理としては、まず、キセノンランプによりカーボンセパレータを瞬時に加熱し、カーボンセパレータからの熱応答を高性能 IR カメラで検出する。その検出されたデータからサーモグラフィにより欠陥部位を特定するという仕組みである。

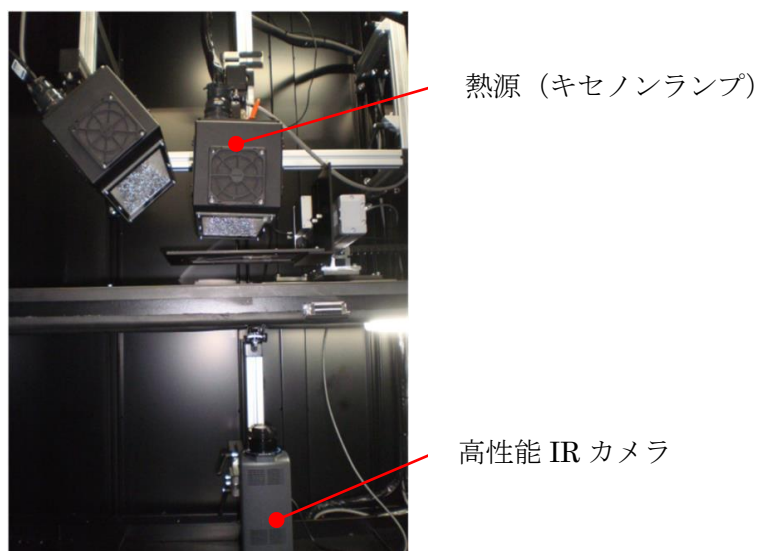


図 13. 欠陥検出試験装置（2015 年度導入）

③ 欠陥検出の実績

a. 割れ

図 14 に、赤外線サーモグラフィーにより検出した割れの画像データを示す。

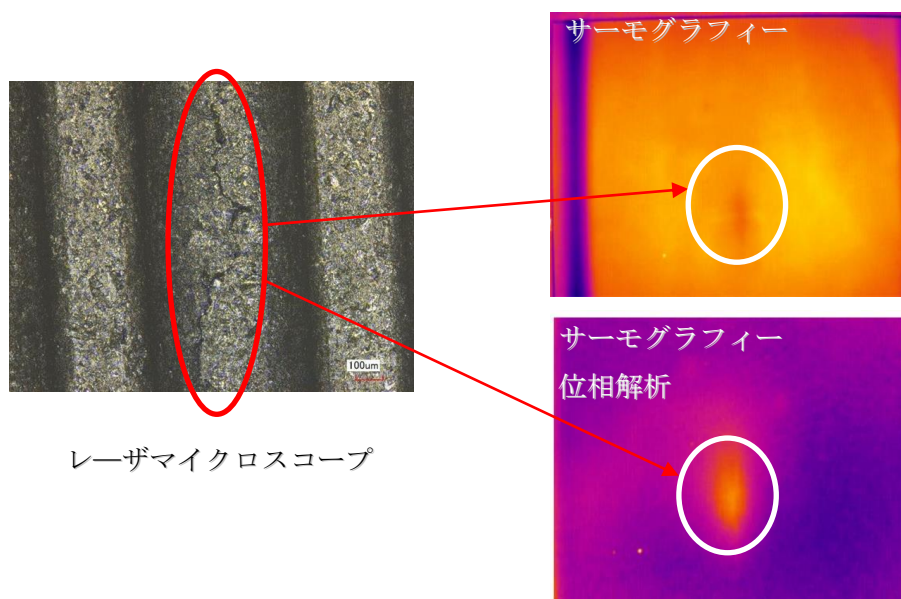


図 14. 欠陥検出の例 1 (割れ)

b. 疎

図 15 に、赤外線サーモグラフィーにより検出した疎の画像データを示す。

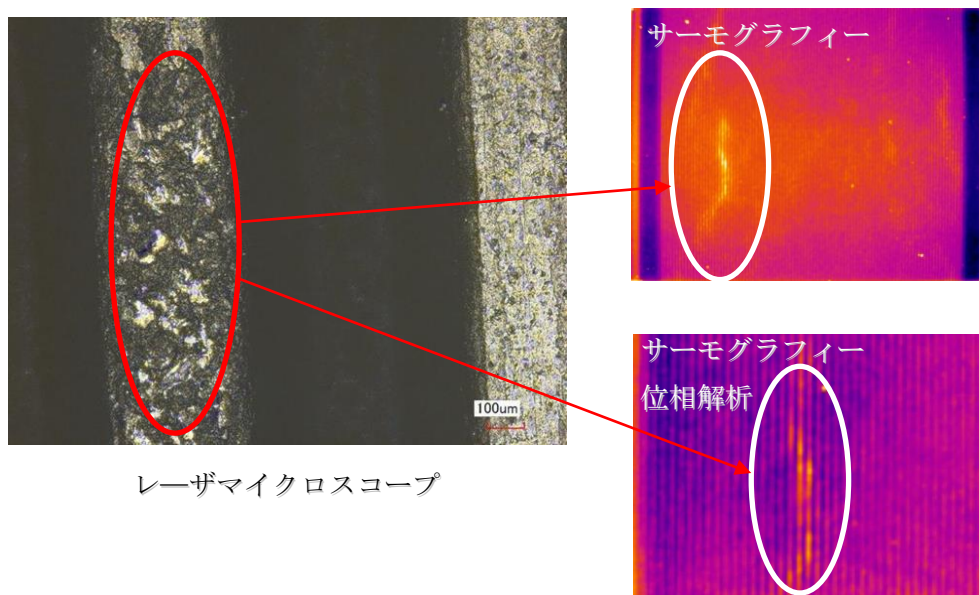


図 15. 欠陥検出の例 2 (疎)

④ 欠陥検出検証試験

図 16 に、欠陥検出検証試験結果を示す。主成形圧力を落とし、意図的に欠陥がある状態を作り出して、カラーチェックと赤外線サーモグラフィーによる欠陥検出の差異を確認した。試験結果より、カラーチェックで検出された欠陥全てを赤外線サーモグラフィーで検出可能である。

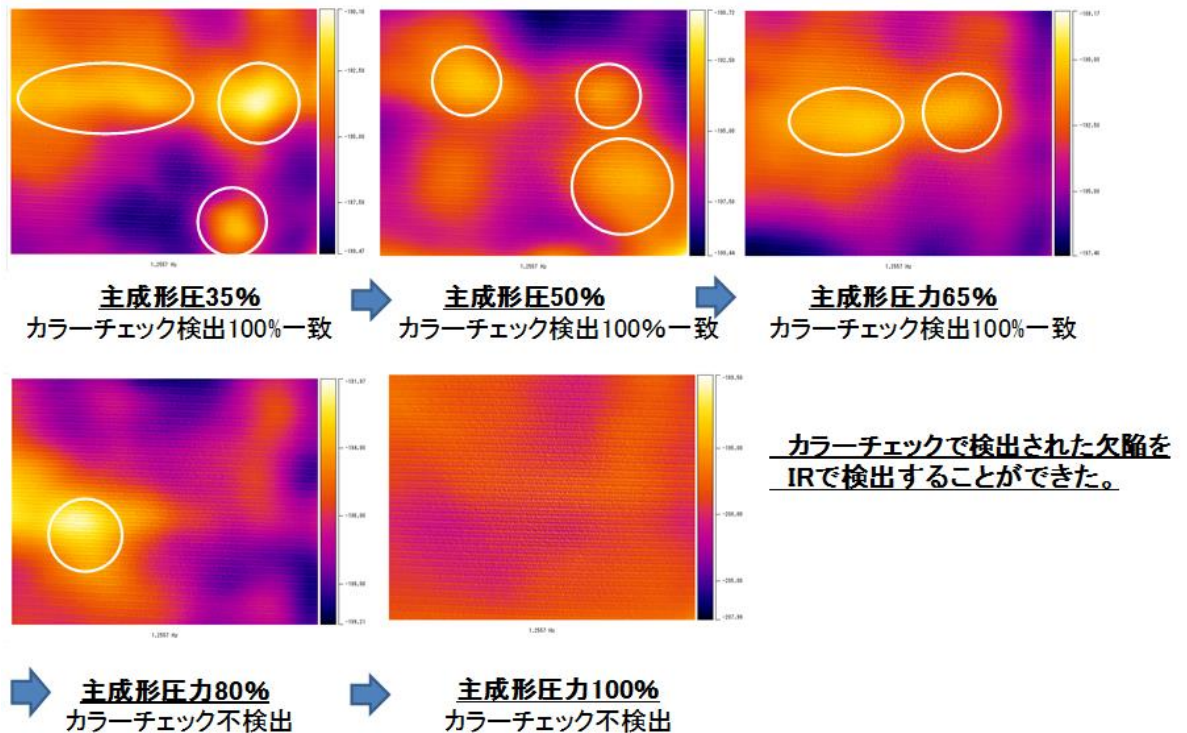


図 16. 欠陥検出検証試験結果

⑤ 欠陥検出装置自動機の構想

図 17 に欠陥検出自動機の構想図を示す。2017年9月に導入予定の欠陥検出装置自動機では、IRカメラ複数台を搭載することで、9秒/枚の検査を可能としている。

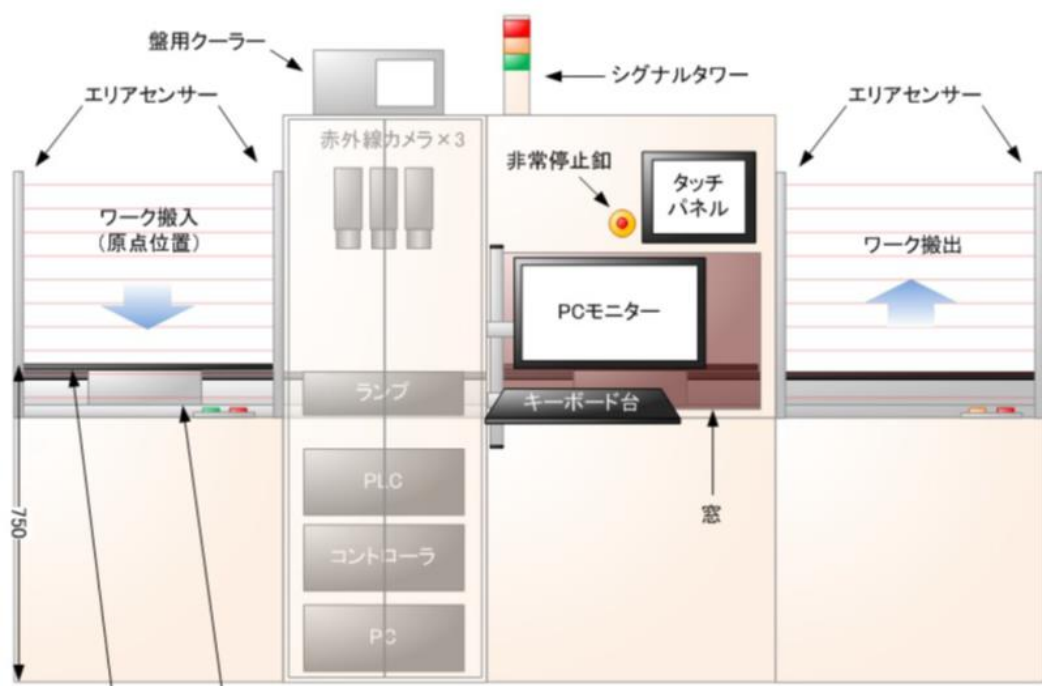


図 17. 欠陥検出自動機の構想図

⑥ 主な装置仕様の違い

表 6 に、試験装置と自動機の主な違いを示す。

表 6. 欠陥検出装置の試験装置と自動機の主な違い

	試験装置(2015年度導入)	自動機(2017年度導入予定)
カメラ	冷却式カメラ 高性能。フレームレート400Hz以上 冷却装置の定期的な交換が必要	非冷却カメラ 汎用。フレームレート100Hz以下 メンテナンスフリー
励起装置	ランプエネルギー(1000J以上)×2灯 空冷式	ランプエネルギー(試験装置×5J)×1灯 水冷式(空冷式より寿命長い)
解析ソフト	温度、位相解析のみ	温度、位相解析に加え、 OK/NG 自動判定が可能

3.2 成果の最終目標の達成可能性

表 7 に、成果の最終目標の達成可能性を示す。

表 7. 成果の最終目標の達成可能性

開発項目	現状	最終目標 (平成29年度末)	達成見通し
①-1 新材料システムの開発	カーボン材料のスプリングバックを調整することで、主成形時間9秒で成形可能な材料を開発した。	成形プロセスの高速化(2014年度比1/10以下)	主成形時間9秒で成形可能なことは、従来の成形プロセスにて確認済みであるため、新成形プロセスにて連続成形を実現することにより、目標達成が可能。
①-2 成形プロセス技術の開発	目標サイクルを達成可能な設備を導入した。		①金型への投入量安定化 ②金型への貼り付き防止 ③成形条件の確立 ④脱型機構の改善 上記を解決する事で目標達成可能
② 全数検査可能な欠陥検出方法の開発	検査測定時間が成形サイクルと同等程度で、セパレータ中の欠陥が検出可能なことを確認した。	全数検査可能な欠陥検出方法の確立	赤外線サーモグラフィで欠陥検出が短時間で測定可能なことは試験機にて確認済みであるため、自動機を導入することにより、目標達成が可能。

4. 事業化までのシナリオ

図 17 に、事業化に向けた具体的取り組みを示す。本事業終了後は、導入した設備を組み込んだ「量産モデルライン」を構築し、実証試験及び少量生産を実施する。モデルラインでの検証と平行して顧客ニーズ、マーケット調査を行い、量産規模を検討し、適切な規模の量産設備導入を図る。

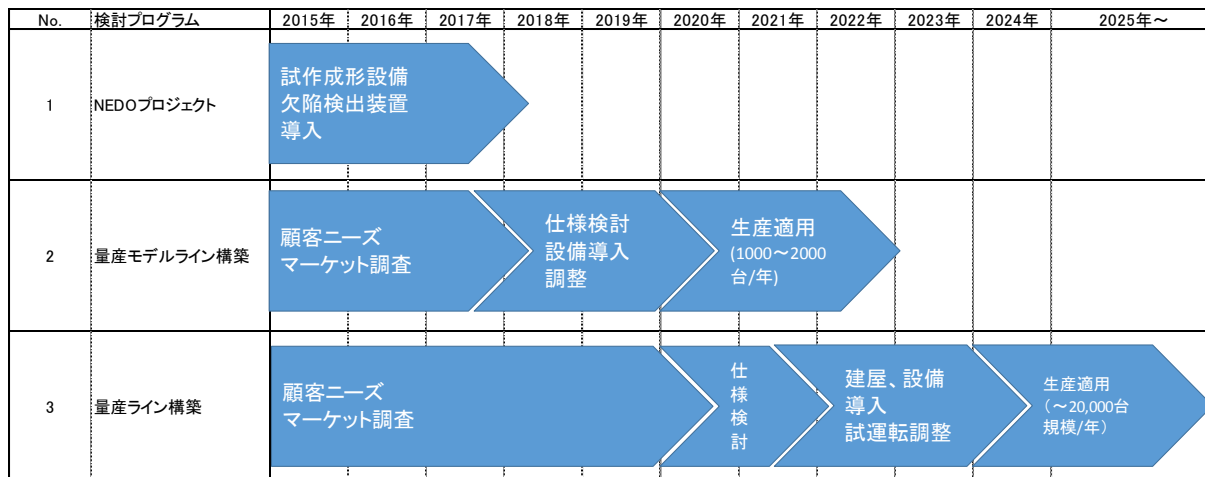


図 17. 事業化に向けた具体的取組

5. 研究発表・特許等

—特許等—

No.	出願日	出願番号	発明の名称	出願人
1	平成 28 年 10 月	特願 2016-202598	燃料電池緻密質セパレータ 用樹脂組成物	丹野 文雄 中川 安人

②-(ハ)「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／プロセス実用化技術開発／高性能で低価格な炭素被覆金属セパレータ製造方法の確立」

助成先：株式会社コムックス

●成果サリ (実施期間：平成27年度～平成29年度終了(または予定))

- ・炭素被覆処理を実施し、性能を満たす炭素被覆を得ることができた。⇒ バラツキ低減と再現性の確保実験を継続実施中。
- ・0.1tプレス加工サーペンタイン型流路基板への炭素被覆処理の確立
- ・初期発電試験を実施 ⇒ 切削加工セパレータと比較し、プレス加工セパレータの発電特性が向上することを確認した。

●背景/研究内容・目的

現在の燃料電池普及には、触媒およびセパレータの価格が高価である事が普及の妨げとなっている。そこで、我々はセパレータの低価格化に着目し、簡便な方法を用いて緻密な炭素被覆を形成する事で、耐食性・貫通抵抗を満たすセパレータの開発を行う。本プロセスが確立することで、低価格なセパレータの量産が可能となり、燃料電池普及を通して、地球温暖化対策に貢献できる。

●研究目標

実施項目	目標
A	表面処理を含めて100円/枚以下 貫通抵抗：10mΩ以下 (9.8N@1cm ²) 耐食性：10uA/cm ² 以下 (+1.0V vs. SHE)
B	基板肉厚：0.2mm以下
C	寿命：5,000時間以上

●実施体制及び分担等

NEDO	株式会社コムックス 実施項目A～C
------	----------------------

●これまでの実施内容／研究成果

- A・電着塗装・炭素化 ⇒ 目標を満たす炭素皮膜を得た。
 ・基板洗浄を実施することで、より貫通抵抗が低減し、バラツキ低減した。
 ・上記プロセスを元に、100万枚/月の生産を実現するための設備投資・生産条件で試算した結果、100円/枚以下となる事を確認した。
- B・プレス加工 (0.1t基板にて実施)
 ・使用基板肉厚は0.1mmであり目標を達成した。
 ・プレス加工品への電着塗装・炭素化工程で、膜厚の差異が発生。膜厚差の低減・厚膜部の気泡混入の低減を含め、実用化課題を継続。
- C・寿命試験
 ・初期のI-Vカーブの取得：社内の各セパレータの性初期能比較を行った。
 ・寿命試験：事業終了までに2,000時間の寿命試験を実施。
 加速試験で補完すると共に、事業終了後も5,000時間の寿命評価を実施。

●研究成果まとめ

- 今後の課題
 ・樹脂皮膜形成時の気泡除去
 ・均一度の改善と許容範囲判定
 ・炭素粉末含有による高性能化
 ・5,000時間寿命試験と加速試験

- 実用化・事業化の見通し
 ・炭素皮膜性能は目標値をクリア
 ・プロセス安定化が寿命試験を含めて実現すれば、量産プロセスへの展開が実施可能となる。課題解決することで事業化を目指す。

実施項目	成果内容	自己評価
A	貫通抵抗・耐食性を両立	○
B	0.1tでのプレス加工	△継続
C	加速試験・初期寿命試験	△継続

特許出願	論文発表	外部発表	受賞等
1	0	1	0

課題番号：②-(へ)

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業／ プロセス実用化技術開発／ 高性能で低価格な炭素被覆金属セパレータ製造方法の確立」

1. 研究開発概要

本事業では、一般的なステンレス鋼薄板に緻密な炭素被覆を施す事で、安価で長寿命な固体高分子形燃料電池用セパレータの開発を行う。薄板基板への樹脂塗装およびその炭素化の工程を経て、緻密で導電性と耐食性が高い皮膜の形成を行う。この皮膜の実現により、安価で加工しやすいステンレス鋼 (SUS) 薄板材料を用いて、付き周り性の良い電着塗装と量産性の良い焼成処理を組み合わせた製造プロセスの確立を目指す。

現時点で、①利用する樹脂を決定し、②その焼成温度に対する皮膜性能の比較を実施している。さらなる性能向上のため、③炭素微粉末の混入や低温焼成などの検討、④基板洗浄工程における影響の検証、⑤発電試験時の不具合抽出などを実施している。

セパレータに求められる、貫通抵抗 (10mΩ以下：1cm²当り、10kgf/cm²の圧力下)、耐食性 (腐食電流が10uA/cm²以下：0.5mol/L 硫酸水溶液中、+1.0V vs. SHE) を満たす試料の作製は実現したが、量産に向けて、その安定性を求める必要がある。プロセスの改良により、その安定性について議論を行った。

2. 研究開発の目標 (設定理由も含め)

【目標1】セパレータ：表面処理を含めて100円/枚以下『低価格化』

【目標2】セパレータ：板厚を0.2mm以下

『薄肉化による軽量化』

【目標3】燃料電池としての耐久性が5,000時間以上

『車載用途としては15年間の保証を満たすため』

『目標から課題設定』

目標1の低価格化を実現するために、安価で加工性に優れた材料を用い低温焼成を行う必要がある。低温焼成時の課題は課題1、2である。

- ・課題1：安価な SUS 基板を用い均一な膜厚の樹脂薄膜を形成させるための電着塗装条件の確立。
- ・課題2：基材に形成した塗膜を炭素化し、微小欠陥が無く、かつ高い導電性皮膜の焼成条件の確立。

目標2の薄肉化を実現するために、薄膜基材手配と加工を行う必要がある。薄肉化に対する課題は課題3、4である。

- ・課題3：JARI 標準セルを元にした流路形状での薄肉プレス加工セパレータ基板の入手。
- ・課題4：課題3で入手した加工済み基板への炭素被覆化処理の確立

目標3の寿命5,000時間を実現するために、目標1を満たす炭素被覆を行った、目標2のプレス加工セパレータ基板を用いて炭素被覆後に寿命評価を課題6を踏まえて実施する。

- ・課題5：炭素被覆金属セパレータを用いた燃料電池としての発電評価および寿命評価。
- ・課題6：各自動車メーカーやFCメーカーのニーズの情報収集。

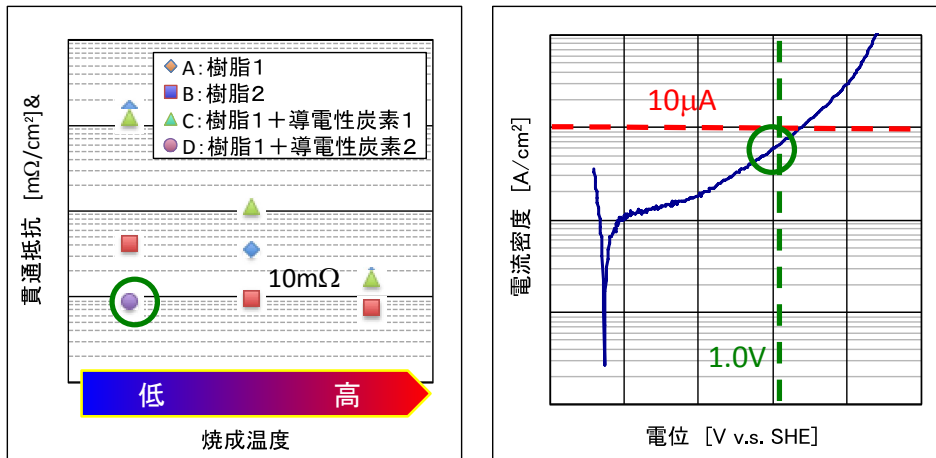
3. 1 研究開発成果、達成度

(1) 《課題1：樹脂被覆》《課題2：炭素化》：80%

電着塗装および炭素化工程において、貫通抵抗および耐食性を有する試料の作製を実現した。

貫通抵抗：10mΩ以下

腐食電流：10uA/cm²以下



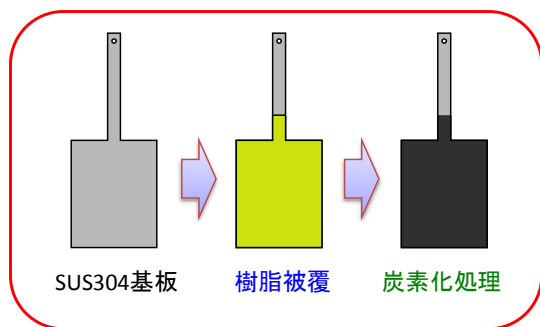
焼成温度と貫通抵抗の関係

左図○印試料の分極特性

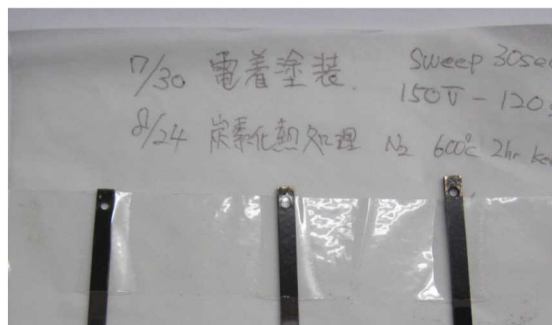
図2 貫通抵抗 (左) と耐食性 (右)

実現した試料 (図2) は、ベース樹脂に炭素粉末を混合させたものである。目標を満たす試料を得ることは出来たが、そのプロセスにおけるバラツキがあり、改善を図る必要がある。各項目の再確認を検討中である。

『炭素被覆処理プロセス』



(左) 炭素被覆処理工程



(右) 炭素被覆後の外観

図3 炭素被覆処理工程と炭素被覆処理後の外観

炭素被覆処理プロセスは、図3 (左) に示すように、「樹脂被覆」、「炭素化処理」の2工程を経て形成を行う。実際に炭素被覆処理を行った試料を図3 (右) に示す。樹脂単体 (中心) および微細炭素粉末を混合した試料 (両脇) の写真である。

『ベース樹脂のみで検証』

ベースとなる樹脂のみで、評価を行った。評価項目は下記に示す4通りである。

- ①膜厚制御
- ②炭素化による体積収縮率の検討
- ③電着塗装膜厚・炭素化焼成温度と貫通抵抗
- ④炭素化焼成温度と耐食性

①膜厚制御

炭素被覆を形成するに当たり、課題1の電着塗装における膜厚の制御性について評価した。電着塗装環境を同一とし、電着電圧のみで膜厚制御の可能性を確認した。図4に樹脂膜厚の電着電圧依存性を示す。図4より、電圧値が小さい範囲では直線性を有することが分かった。直線性を有する～45um程度での評価が妥当であると考えた。

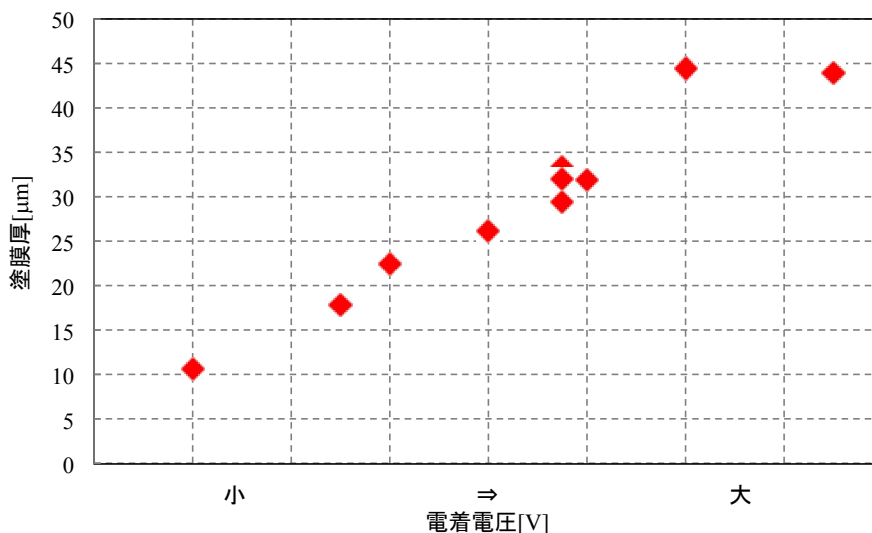


図4 樹脂膜厚の電圧依存性

②炭素化による体積収縮率の検討

炭素化に関する樹脂の収縮率について評価した。評価の結果、図5に示す様に500℃～の炭素化処理温度にて、数%台まで質量減少することが分かった。本事業では、500℃～900℃での炭素化を実施する。

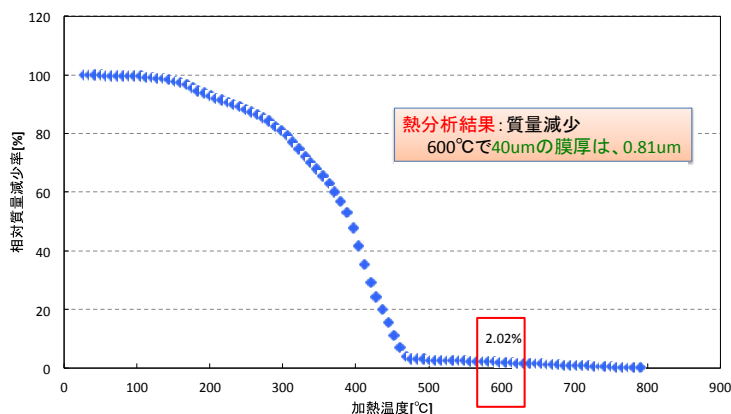


図5 電着塗装皮膜の熱分析 (TG) 結果

実際に、電着塗装を後のサンプルを炭素化焼成した結果を図6に示す。塗装樹脂膜厚が45 μm を有していたが、600 $^{\circ}\text{C}$ の炭素化焼成処理後、1.2 μm 厚に減少した。図5に示した熱分析により推定した膜厚よりも小さな値となった。これは、焼成過程における保持時間の差異によると考えられる。従って、600 $^{\circ}\text{C}$ での炭素化工程では、約1/35の膜厚に減少することとなり、炭素化後の膜厚設計が可能となる。

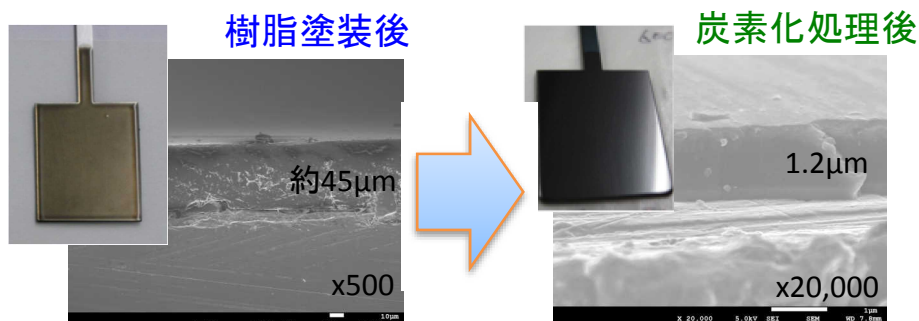


図6 炭素化処理による皮膜厚さ減少 (600 $^{\circ}\text{C}$)

③電着塗装膜厚および炭素化焼成温度と貫通抵抗の関係

①②の結果より、生成炭素皮膜厚を設計できることが明らかとなった。そこで、電着塗装膜厚と焼成処理温度を変化させて得られた皮膜の貫通抵抗を測定した。貫通抵抗の測定には、1x1 cm^2 のカーボンシートを介して10 kgf/cm^2 の圧力を印加した状態で、四端子測定法を用いて測定した。

各焼成温度における電着塗装膜厚に対する貫通抵抗のグラフを図7に示す。

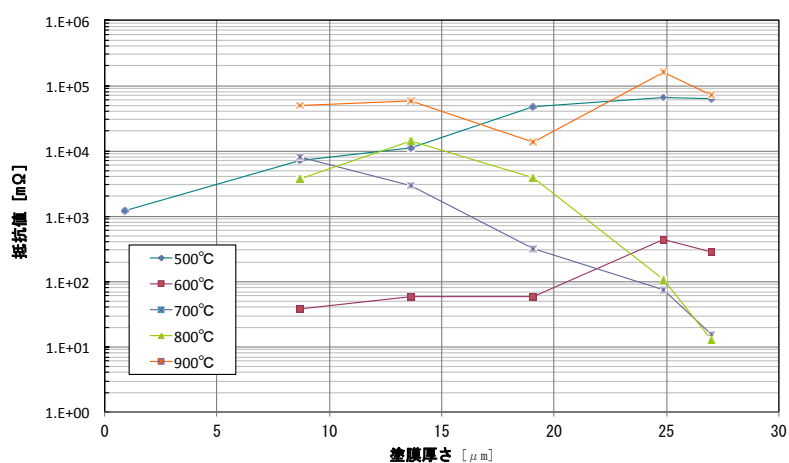


図7 電着塗装膜厚と炭素化焼成温度に対する貫通抵抗

図7より、600 $^{\circ}\text{C}$ のデータが最も低い値を示している。また、500 $^{\circ}\text{C}$ と600 $^{\circ}\text{C}$ の結果では、想定通りの右肩上がりのグラフとなっているが、700 $^{\circ}\text{C}$ と800 $^{\circ}\text{C}$ は逆の傾向を示している。これは、焼成後の炭素皮膜表面状態が温度の上昇に伴い反比例しており、より高い収縮率(薄膜化)となるため、抵抗が低下したと考えられる。一方で、900 $^{\circ}\text{C}$ のデータに関しては、膜厚にほぼ依存しない結果となっているが、全体にはく離が進行し、厚い不動態膜が形成された結果と考えられる。

貫通抵抗の値は、図7に示すように、有望な600℃での炭素化処理においても数十mΩと目標を達成出来ていない。そこで、導電助剤として炭素微粉末（ナノ粒子）を塗料に混合し、貫通抵抗の低減を図った。炭素微粉末を塗料に対して、重量比で数%混合し、試作したサンプルを図8に示す。

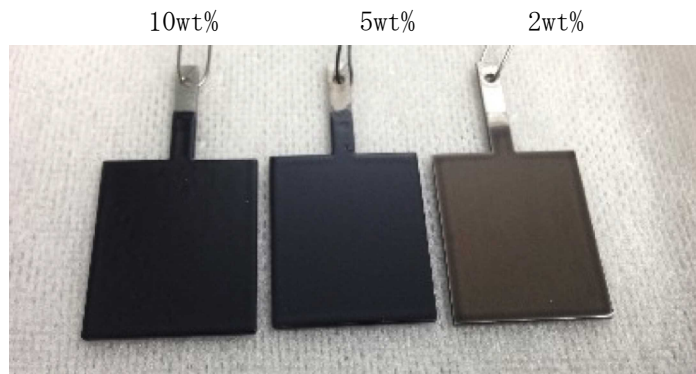


図8 炭素微粉末（CB）混合サンプル（電着塗装後）

図8に示す通り、炭素微粉末の混入量に応じて、表面の黒色度は高くなった。図8では、炭素粉末としてカーボンブラック（CB）のみの写真を示したが、本事業では、更に抵抗の低減が期待できるアセチレンブラック（AB）やケッチェンブラック（KB）についても検証を行った。

図9に貫通抵抗に及ぼす素微粉末の種類および混合比と炭素化焼成温度依存性の関係を示す。

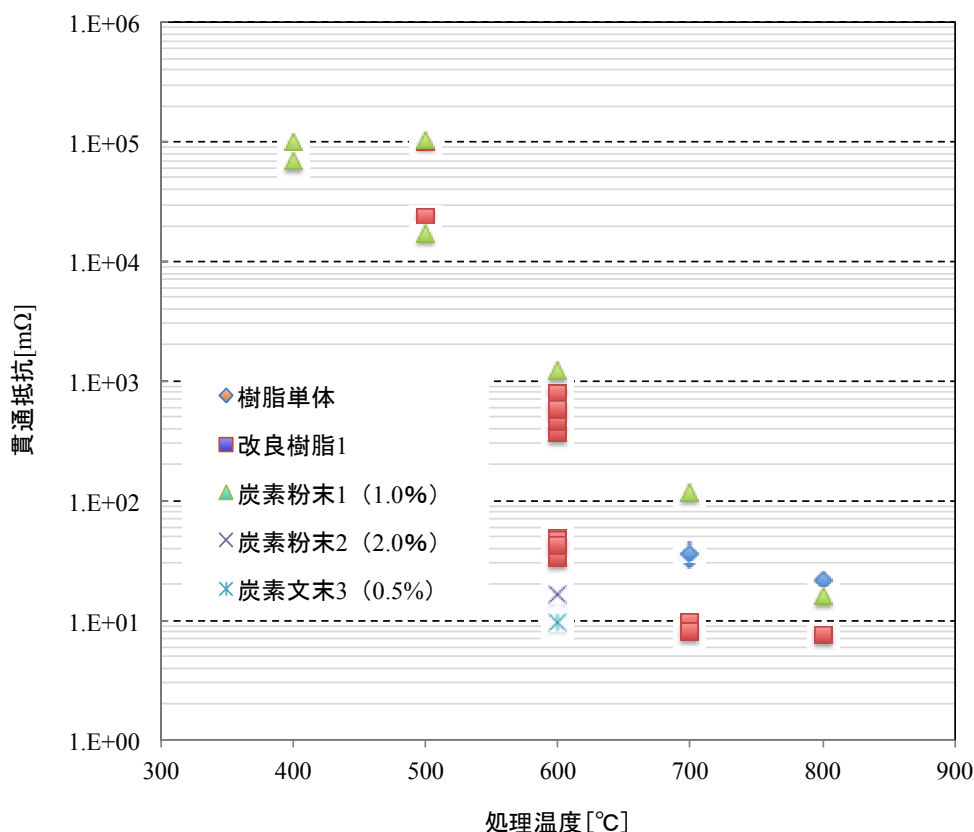


図9 各種炭素微粉末混合試料の焼成処理温度と貫通抵抗の関係

図9の結果より、600℃の炭素化処理で目標の10mΩを満足する試料を得ることが出来た。本事業では、分散剤が混合されている炭素微粉末フィラーを用いた。

④炭素化焼成温度と耐食性

①②の結果より、電着塗装および炭素化を実施した試料について、電気化学試験による耐食性評価を行った。③の貫通抵抗の評価では、600℃と800℃の間で、大きな差が生じたため、耐食性についても比較した。評価結果を図10に示す。耐食性評価は、0.5mol/Lの硫酸溶液中、3電極式電気化学セルを用いて実施した。参照極に Hg/Hg₂SO₄、対極に白金電極を用い電位走査速度 20mV/min. で-0.3～+1.3V(vs. SHE)の電位走査法による分極曲線を測定し、腐食電位（浸漬電位）および腐食電流から評価した。

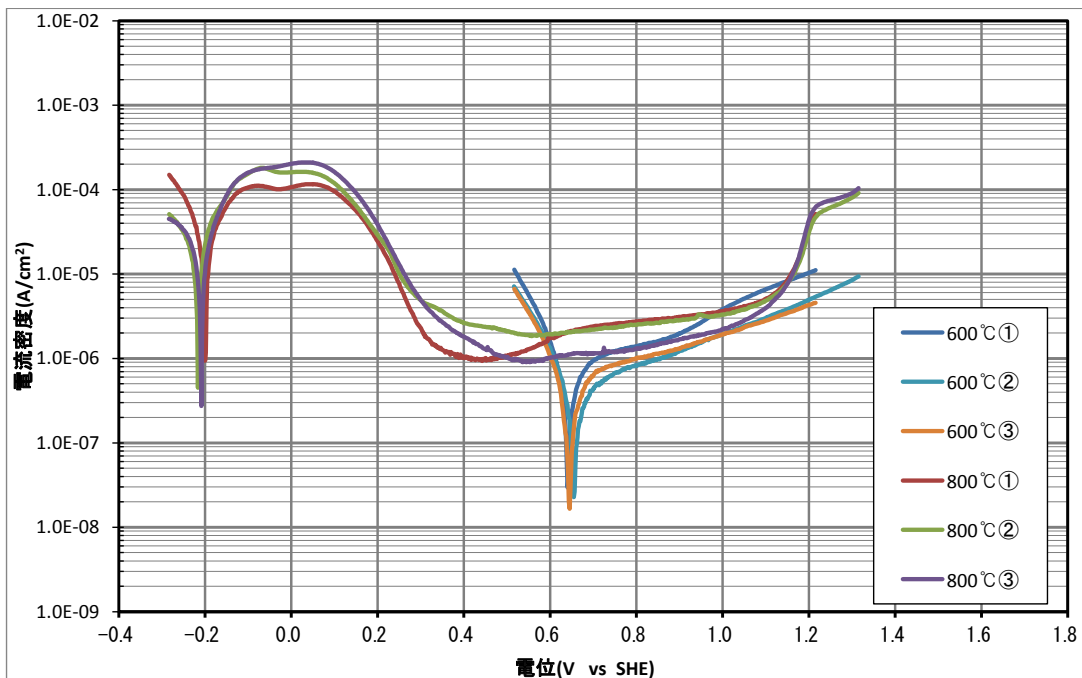


図10 耐食性評価（600℃焼成と800℃焼成の比較）電着樹脂のみ

図10より、600℃と800℃の結果は大きく分かれることとなった。600℃焼成では、腐食電位（浸漬電位）が+0.6V vs. SHE 以上と炭素の値に近い結果となり、+1.0V vs. SHE の腐食電流も 10 μ A/cm² 以下と目標値を達成している。しかしながら、800℃焼成では、浸漬電位が-0.2V vs. SHE 付近であり、SUS表面の値と同等である（図11）。従って、800℃焼成では、皮膜の剥離が生じ、基板のSUS表面が露出した結果であると考えられる。

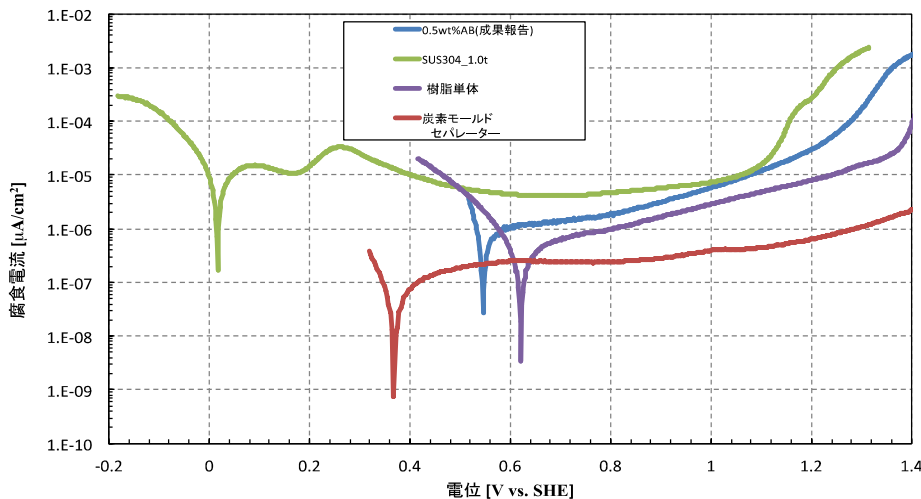


図11 各素材における耐食性試験結果（代表例）

図 11 に示す耐食性試験結果に貫通抵抗を追加した比較グラフを図 12 に示す。

図 12 には、当初の目標値

- ・ 貫通抵抗：10mΩ以下（1cm² 当り）
- ・ 腐食電流：+1.0V vs. SHE の時 10uA/cm² 以下

の 2 項目を合わせて記載している。

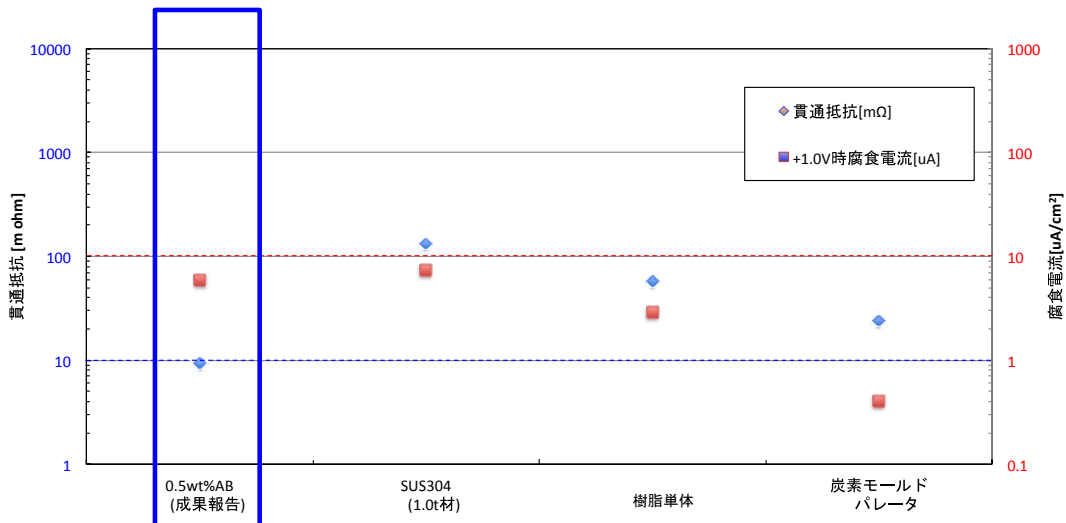


図 12 耐食試験の各指標の比較（貫通抵抗、腐食電流）

図 12 より、左端のサンプルは、目標値を達成している。比較用に、SUS304 基材・樹脂単体の炭素被覆処理試料・炭素モールドセパレータの耐食性も併記した。

炭素モールドセパレータでは、1桁程度低い腐食電流を示しており、本事業の炭素皮膜の目標値となる値である。

未処理 SUS 基板では、表面に不動態膜が形成されているため、腐食電流は小さな値を示す。しかしながら、浸漬電位は、SUS 表面の-0.2V に近く、より低い電位で腐食反応が起こるため、燃料電池としての利用には不向きである。

一方で、再現かつ改良実験を行っているが、浸漬電位の改善は見られた物の、腐食電流の値が数十 uA と少し大きな値を示している。炭素被覆の表面がマット状になっていることから、実表面積の増大による影響も考慮する必要がある。

(2) 《課題3：プレス加工》：100%

発電テスト用、セパレータ流路の製作を行った。また、JARIセルを元に厚さ3mmのSUS基板を用い切削加工により同様の流路を形成した(図13)。



図13 切削加工セパレーター

切削加工では、JARIセル相当の溝深さ1mm、幅1mmで製作した。さらに軽量化と小容積化を目指し、基板厚(0.1t)とプレス加工後の全厚(0.4t)の条件での試作を実施した。

流路は、50 x 50 mm²のサーペンタイン型とし、幅約1mm、深さ0.3mmで設計した。プレス加工を実施した結果を図14に示す。

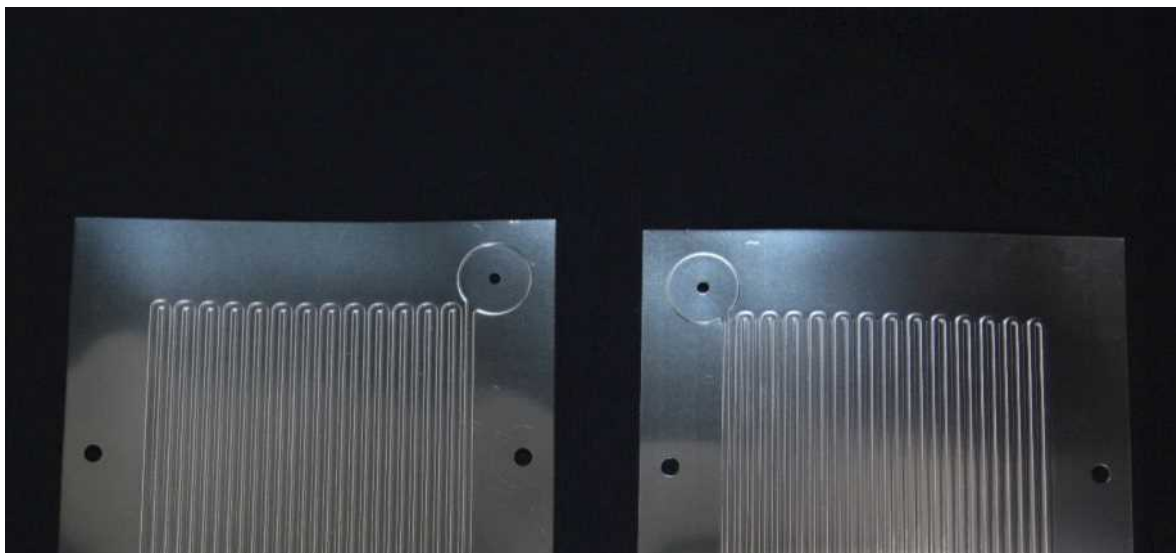
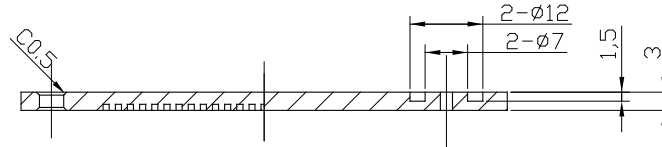


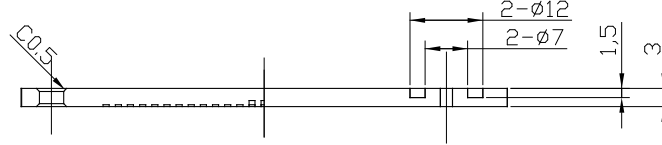
図14 プレス加工セパレーター(左：流路側、右：裏面)

プレスによる反りが発生しているが、ほぼ指定通りの形状を得た。JARI標準セルに対して、今回のプレス加工品の断面形状の比較を図15に示す。

切削加工セパレータ(溝深さ1.0mm)



切削加工セパレータR(溝深さ0.3mm)



プレス加工セパレータ(溝深さ0.3mm)

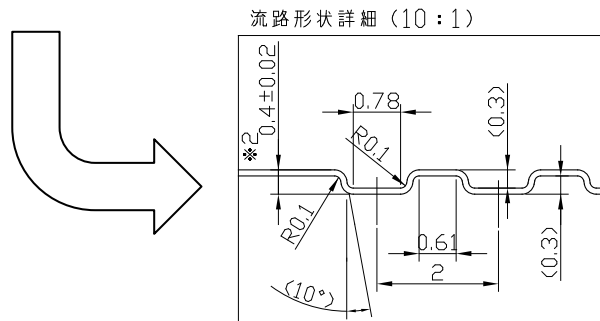
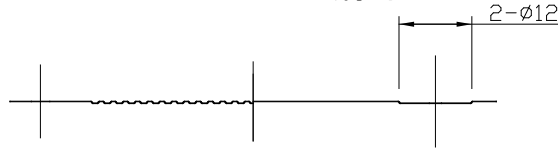


図 15 試作したセパレータの断面形状比較

(3) 《課題4：プレス加工基板への炭素被覆》：80%

(2) で実施したプレス加工セパレータに対して、(1) の炭素被覆処理を実施した。プレス加工セパレータに対する、炭素被覆処理前後の比較を図16に示す。

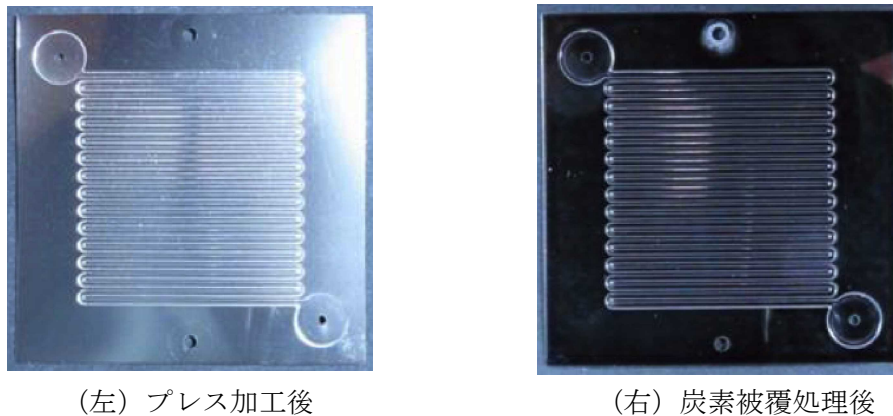


図16 プレス加工セパレータへの炭素被覆処理

図16(右)に示す様に、ほぼ一様に炭素被覆を形成出来ることが分かった。しかしながら、流路に対して凹部になっている角(凸部分)の光沢がプレス加工後(左)と同様であり、角部の膜厚が低下していると思われる。炭素化後の皮膜厚さの測定は困難であるため、電着塗装後の樹脂膜の付着断面を評価した。流路の断面写真を図17に示す。

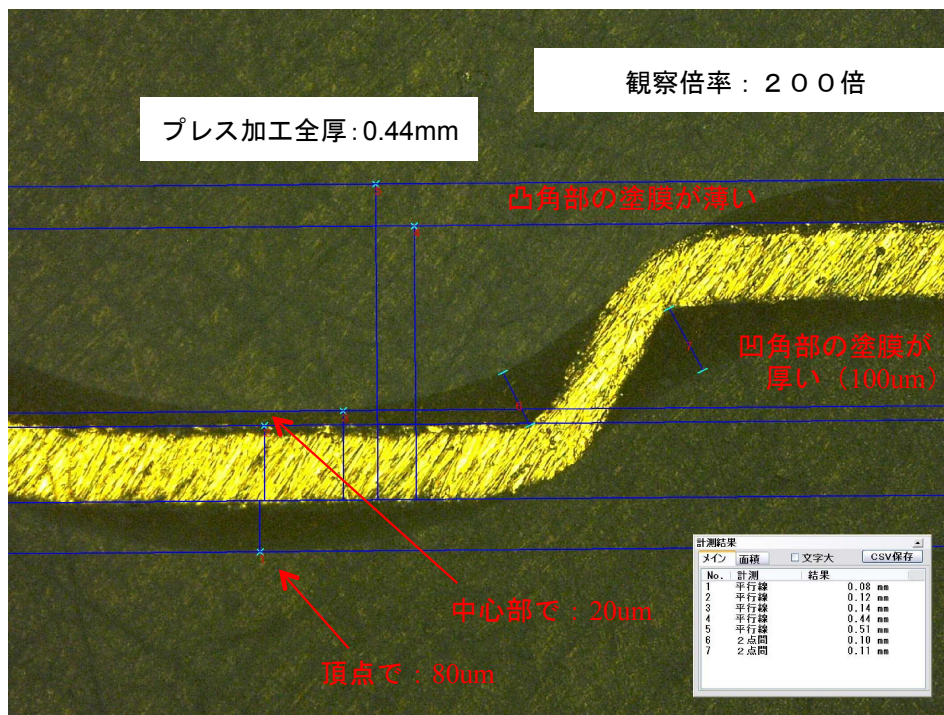


図17 電着塗装後の流路部分断面図

図17より、凸部の皮膜厚さが極端に薄く、溝底部の中心部では目標値の20um前後、凹部においては表裏共に100um近い塗膜厚となった。また、溝底部の裏側では、最大80um程度の膜厚となった。

なお、後述の発電評価の項目で詳細を記述するが、発電評価の結果、腐食の発生は塗膜の最も薄い凸部から発生したのではなく、溝底部から腐食が進行した。(1)①の電着塗装膜厚条件抽出の際に、図4のグラフに記載以降の膜厚において、塗装電圧と膜厚の関係に直線性が無くなり、かつ、塗膜に

含有する気泡の量が増加する傾向があった。

図 4 の電解電圧と膜厚の関係から、50um 程度から気泡の含有が顕著に現れる傾向があるのに対し、図 17 の電着塗装後では、樹脂硬化時の影響もあり、最大で 100um の厚さに達している。つまり、気泡の含有による耐食性の低下が疑われるため、気泡の除去プロセス（たとえば、減圧脱泡など）の追加を行う必要がある。

なお、膜厚の均一性については、電着塗装後の焼き付け工程の温度および時間条件を変更し、膜厚不均一性の改善を試みたが、結果として大きく改善することはなかった。しかし、発電評価の結果より、薄膜部分での耐食性低下が見られないため、気泡除去プロセスを優先して実施する。

(4) 《課題5：発電評価》：30%

(3) で作製したプレス加工セパレータを用いて、発電試験を実施した。評価には、(株)東洋テクニカ製燃料電池評価システム (図18) : AutoPEM/APM-41 により実施した。

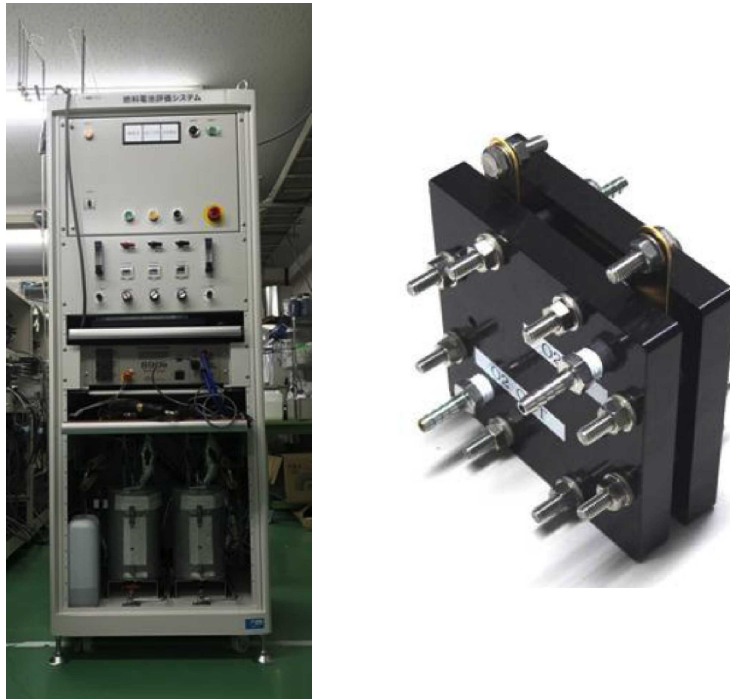


図18 発電評価システムと JARI 標準セル相当の単セル

今回試作した単セル構造の組立模式図を図19に示す。プレス加工基板が薄板のため、シリコンゴムシートを用いて、組立した。

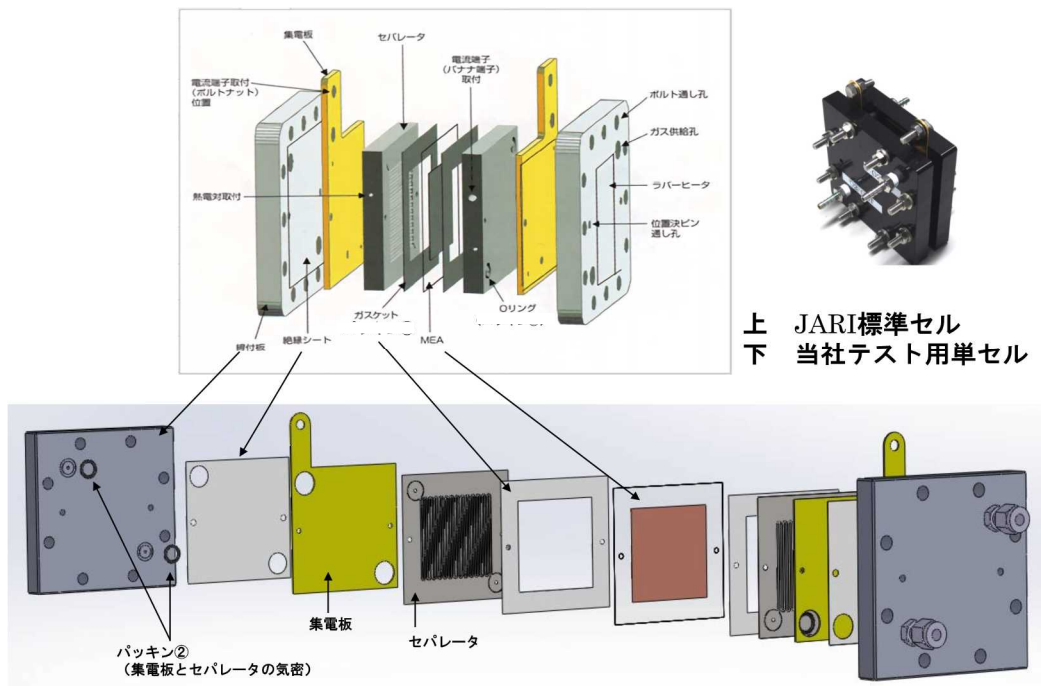


図19 プレス加工セパレータの単セル構造

今回行った発電試験の条件は、下記に示す通りである。

- ・ガス圧：0.25MPa（装置の制限：MAX0.3MPa）
- ・露点：80℃、40℃、常温

初期の I-V カーブを、電流が 0A から 30A まで変化させてプロットした結果を図 20 に示す。助成金申請前の 2014 年の切削加工セパレーター（MEA は同一）も併記し、比較を行っている。

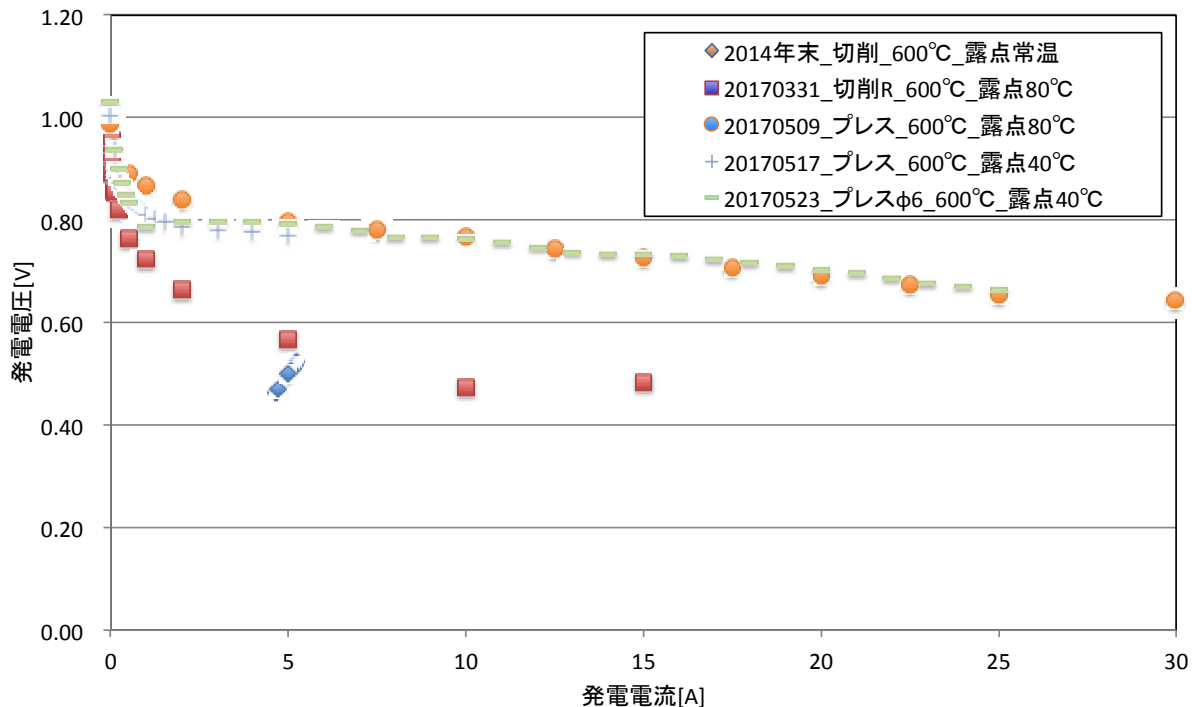


図 20 初期 I-V カーブの比較

・JARI 標準の「セル評価解析プロトコル」より、露点 80℃の水素および酸素での評価を行うこととなっているが、本発電試験では、80℃の露点では流路が詰まり、発電が停止する現象が発生した。これは、JARI 標準セルでは、溝深さ 1mm であるのに対し、本事業のプレス加工品では、0.3mm しかないことが原因と考えられる。従って、露点低減による、水分量の低減を図った。

・露点を 40℃へ低下させ発電テストを実施したが、やはり流路の詰まりが発生した。セパレータ流路への導入口の径を φ2 から φ6 に拡大することで改善を試みた。その結果、発電停止改善が認められた。

・2014 年の発電試験と比較した結果、5A の電流取り出し時に、0.5V から 0.8V へ上昇している。これは、今回の試験が加湿状態の水素と酸素を用いたためであると考えられる。当時の発電試験は、常温での加湿のみであったため、露点が非常に低い状態であったと思われる。

次に、プレス加工セパレータによる発電評価を実施した（図 21）。試験条件は、上記の結果を踏まえ、露点を 40°C にて実施した。また、出力電流密度として、1A/cm² に相当する 25A として評価した。

初期の数日間は、夜間運転を見合わせ、昼間の 8～10 時間の運転時間とした。その間、水素漏れ警報が発生しないことを確認し、長期寿命評価へ以降した。

初期の発電試験を 1 日毎に ON/OFF した事により、発電電圧の低下とガス流量の低下が発生している。発電試験の途中、ガス流量の低下を起こしたため、ガス圧を向上させ、ガス流量の確保を 1 度行っている。

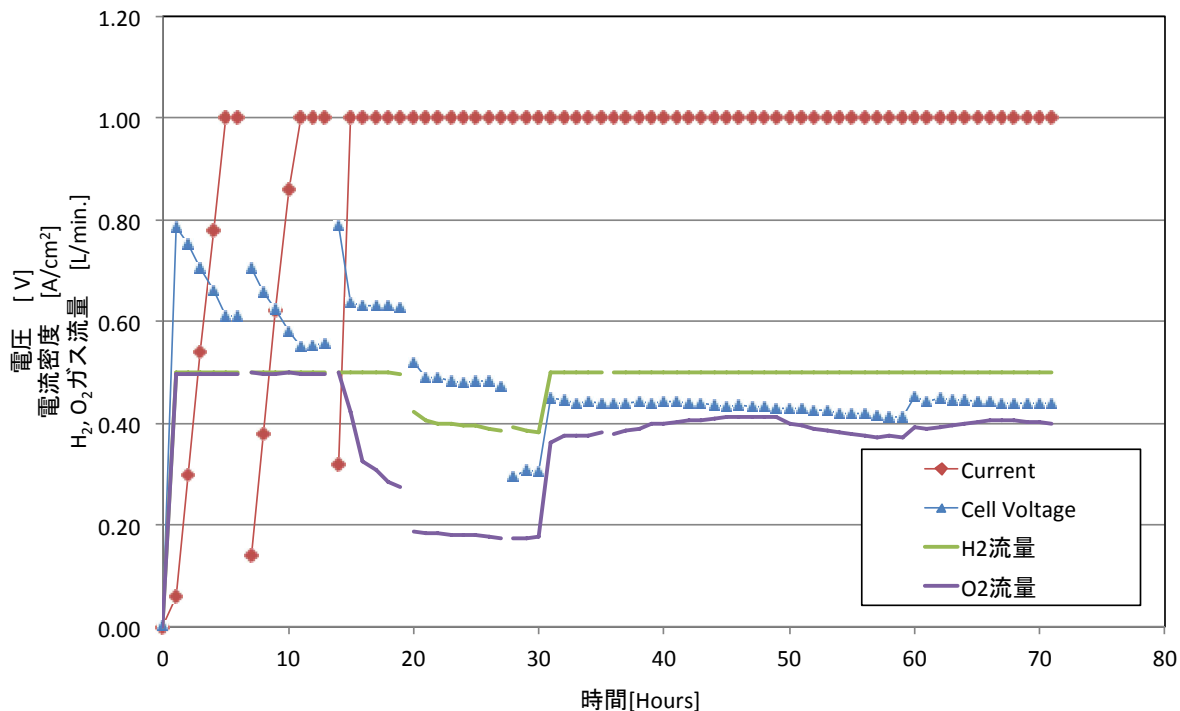


図 21 寿命評価（電圧・電流推移グラフ）

ガス圧アップ後、100 時間過ぎまで発電状態はほぼ安定していたが、水素流量が急激に停止し、発電が維持できなくなった。

発電がストップした燃料電池セルに対し、分解を行い、発電停止のメカニズムを確認した。単セルの状況写真を図 22～25 に示す。

まず、図 22、23 にセパレータの外部電極側からの状況を示す。セパレータ自体に大きな問題は発生していないが、電解質膜であるナフィオンが膨潤とガス圧力により破損している状況が分かる。

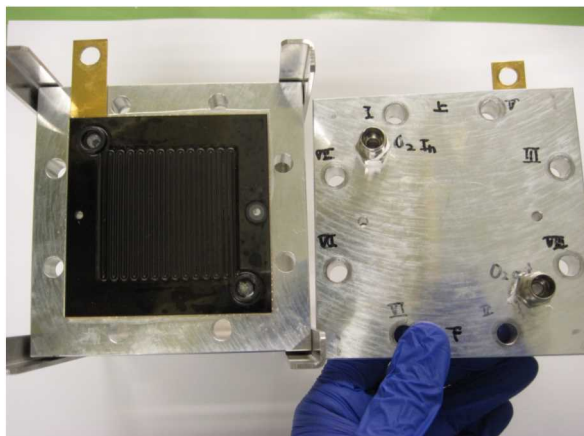


図 22 発電試験後のセパレーター（分

解 1) : 外部



図 23 発電試験後のセパレータ (分解 2) : 外部拡大ナフィオン膜破損

一方、図 24、25 にセパレーターの内部流路側の状況を示す。図 24 に示す通り、錆が発生し、炭素被覆が不完全であったことを示している。図 25 に溝部の状態とその拡大写真を示す。流路底面において、炭素被覆が剥離した形跡が見て取れる。気泡も問題もしかることながら、膜厚が大きいところでの剥離が容易に進行することも問題であると考えられる。

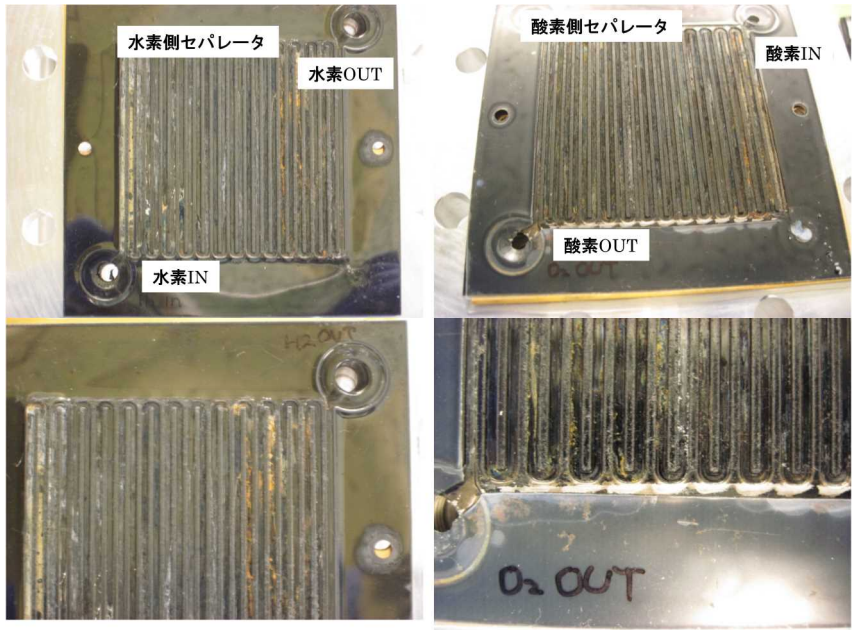


図 24 発電試験後のセパレータ（分解 3）：内部

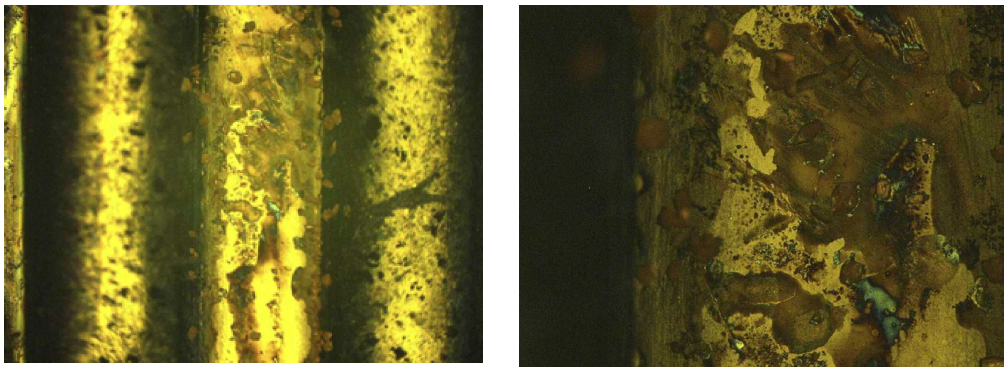


図 25 発電試験とのセパレータ（分解 4）：内部拡大

3. 2 成果の意義

(1) セパレータ：表面処理を含めて 100 円/枚以下

上記目標を達成するため、電着塗装と炭素化技術を用いて下記の技術目標を達成する。

課題 1：安価な SUS 基板を用い均一な膜厚の樹脂薄膜を形成するための電着塗装条件の確立

課題 2：基材に形成した塗膜を炭素化し、

微小欠陥が無く、かつ高い導電性皮膜の焼成条件の確立

皮膜性能

1：貫通抵抗：10mΩ以下 (9.8N, 1cm²)

2：腐食電流：10uA/cm²以下 (+1.0V vs. SHE)

を満たす炭素被覆処理

成 果	意 義
電着塗装環境の構築	量産化に向けた、管理項目の抽出
炭素化条件と貫通抵抗、耐食性評価	貫通抵抗(9.5mΩ)と耐食性(5.9uA/cm ²)を両立するサンプルの製作 通常の炭素化(1200°C以上)より低温の500°C~900°Cの範囲で炭素被覆処理を実現
炭素微粉末混合による低温焼成	炭素含有による皮膜性能を0~10.0wt%で評価し貫通抵抗の低減を確認
基板洗浄環境の精査	洗浄工程を見直すことで、基板単体の貫通抵抗を10mΩ以下として、炭素微粉末含有量の低減と耐食性低下に対する改善を継続実施中

本プロセスでの「貫通抵抗」と「腐食電流」の目標を達成した上で

生産コスト (100 万枚/月) を見積ると、100 円/枚を達成見込みである。

(2) セパレータ：肉厚を 0.2 mm 以下

t0.1 の SUS304 基板を用いて、外部製作で JARI セル相当のセパレータを製作し、電着塗装・炭素化工程を実施した。その結果、膜厚が不均一になる課題が抽出された。

成 果	意 義
・0.1t基板での流路製作 (JARIセル相当、全厚0.4t)	炭素皮膜の発電評価が可能となり、 実用的な皮膜評価によりプロセス判定ができる
・電着塗装、 炭素化工程の確認	平板材と同様の基本プロセスで製作できることを確認 低コストでの炭素被覆処理ができる見通し
・付き周り性の確認と 新たな課題の抽出	平板材と異なり、凸部での膜厚が薄い ※発電テストでは肉厚部がNG(薄い=NGではない) 膜厚の不均一に対する改善と許容値を設定する 新たな課題を抽出した

(3) 燃料電池としての耐久性が 5,000 時間以上

5,000 時間の寿命テストを実施し、セパレータに腐食がないことを確認する。初期発電評価を実施した結果、加速試験の検討と初期寿命試験による課題抽出を行った。

成 果	意 義
単セル構造の組立に関する新たな課題を抽出	組立時に気体のシール性だけでなく、電解質膜の破損 に関しても考慮する必要があることを確認した
初期発電テスト (I-Vカーブ)	発電評価による炭素皮膜性能の判定が可能になった 1A/cm ² で、0.65V 過去の切削加工セパレータより良いことを確認した
電着塗装膜厚の不均一 性の耐食性に対する影 響度合いの把握と新たな 課題・解決策の抽出	プレス加工基板に対する樹脂被覆の膜厚不均一性が 膜厚が高い部分ほど影響することを確認した 残留気泡や残留応力によるクラック等が発生しており、 膜厚の低減とともに脱気泡処理等の実施が必要である という課題を抽出した

3. 3 成果の最終目標の達成可能性

(1) セパレータ：表面処理を含めて 100 円/枚以下

開発項目	現状	最終目標 (平成29年度末)	達成見通し
①セパレータ： 表面処理を含めて 100円/枚以下	・見積上の金額 目標達成の目処 付け完了。	・皮膜の無欠陥化 ・均一膜厚 (塗膜の付き周りに改善) ・貫通抵抗：10mΩ以下 ・腐食電流：10uA/cm ² 以下	・前処理洗浄の最適化 ・電気炉条件の最適化 ・目標とする電気抵抗および 腐食速度を再現よく達成する ためにプロセスの改善を図り、 炭素皮膜形成技術を確立する。 (平成29年12月頃)

(2) セパレータ：肉厚を 0.2 mm 以下

開発項目	現状	最終目標 (平成29年度末)	達成見通し
②セパレータ： 肉厚を0.2mm以下	・t0.1プレス加工 流路に電着塗 装・炭素化の炭 素被覆処理条件 設定を完了。	・プレス加工基板に炭素被覆処理 を行い、貫通抵抗と耐食性の数値 目標を満足する。 ・安定的に貫通抵抗と耐食性を満 たすプロセス管理項目の抽出。	・膜厚不均一の改善と炭素被覆 欠陥の撲滅を微小気泡除去等 を通じて実施し、電気化学測定 および実発電試験により評価を 実施する。 (平成30年1月頃)

(3) 燃料電池としての耐久性が 5,000 時間以上

開発項目	現状	最終目標 (平成29年度末)	達成見通し
③燃料電池として の耐久性が5,000時 間以上	・初期I-Vカーブ の取得。 ・初期数100時間 の寿命テストを 実施したが、ナ フィオン膜の破 損や生成した水 による流路の詰 まりが発生。	・H29年度末までに、2,000時間ま での発電寿命試験を実施し、5,000 時間の寿命試験に向けた課題抽出 を実施する。 ・補完的に電気化学試験を用いて、 加速試験を実施する。	・単セルの組立構成の再検討 ・発電環境の整備 などを行う事で、H29年12月に 寿命試験を開始し、年度末まで に2,000時間の評価を確保する。 ・事業終了後も発電試験を継続 し、5,000時間の評価を完了する。 (平成30年9月頃)

4. まとめ及び最終目標の達成可能性

本事業のまとめを下記に示す。

【目標1】セパレータ：表面処理を含めて100円/枚以下

課題1：電着塗装

電着塗装には、アクリル系樹脂を用いる事を決定し、膜厚制御方法の把握を行った。

課題2：炭素化

種々の炭素化焼成温度を比較評価し、600℃での焼成が貫通抵抗・耐食性の両立に対して、良好であることを確認した。

貫通抵抗の更なる低減を図るため、炭素微粉末を混合させ、数%以下の混合比で調合することで耐食性との両立を目指せることが分かった。また、皮膜とSUS基板の密着性の向上も必要である事が分かった。

上記の課題1、2において、技術目標である貫通抵抗と耐食性を両立するサンプルを600℃という低温焼成で実現した。従って、通常の炭素化に必要な1100℃～1200℃への昇温を行う必要が無く、電気炉およびその周辺設備のコストダウンを図ることが出来る。また、真空では無く、N₂雰囲気での炭素化焼成を実施しているため、その効果は大きい。

弊社の試算では、100万枚/月の生産を前提とし、生産能力を持つ設備導入・生産条件にて検討した。当初の計画では、軟鋼材(S45C)を用いた試算を行っており、目標1を課題化した課題1、2を満たす炭素被覆が実現すれば、月100万枚の生産時に、100円/枚以下が実現することとなる。なお、本事業での課題解決に伴い、種々の価格・設備・検査に関する検討を再度行った結果、材料・設備増強を行った場合にも1枚辺り100円以下の原価で実現可能であることが試算できた。

【目標2】セパレータ：肉厚を0.2mm以下

課題3：プレス加工

微細金型メーカーに依頼し、0.1tSUS304基板を用いて、溝幅1mm、ピッチ2mm、深さ0.3mm、全厚0.4mmのセパレータをJARIセル相当にて作製した。

課題4：プレス加工基板への炭素被覆

プレス加工基板に対し、課題1、2で条件出しを行った炭素被覆処理を実施した。プレス加工基板では、平板と異なり、凸部の膜厚が著しく低下することが分かった。焼き付け温度を変更し、改善を試みたが、常温での乾燥においても、樹脂ダレが発生し、膜厚の差異が生じてしまっていた。

上記の課題3、4に対して、0.1tの基板を採用しており、使用基板厚の目標は達成している。しかしながら、膜厚不均一の課題が残っており、不均一度の許容範囲に関する議論を行う必要がある。次に述べる発電試験の結果より、懸念されていた薄膜部の耐食性低下ではなく、厚膜部の剥離が原因である事は判明しており、膜厚と剥離・不均一度の向上に関する条件確立を継続して実施する。

【目標3】燃料電池としての耐久性が5,000時間以上

課題5：発電評価

初期の発電評価を行い、I-V カーブを取得し、過去の発電試験との比較を行った。

発電試験に伴う、ナフィオン膜の膨潤および破損による発電停止の対応を行った。その結果、発電評価に以降したが、100 時間程度で問題が発生し、中断した。中断の主原因は水素の詰まりであったが、分解調査を行った結果、流路溝底部より錆が発生していることが確認出来た。

目標 3 の寿命評価は、課題 1、2 の再現性確保に時間を要したため、事業終了時に 5,000 時間の寿命評価を終えることができない。しかしながら、基板洗浄や表面観察等のノウハウが蓄積されつつあるため、事業終了後までに 5,000 時間を見据えた寿命試験（2,000 時間）を実施し、問題点・課題の抽出を行う。事業終了後に、引き続き 5,000 時間までの寿命試験は継続する。

【目標達成の可能性】

課題1、課題2：電着塗装、炭素化

貫通抵抗の低抵抗化のための炭素微粉末混入と SUS 界面との密着力がトレードオフの関係にある。基板の洗浄を実施する事で、表面の粗度を粗くして密着力の向上を図ると共に、洗浄処理による絶縁膜である SUS の不動態膜を除去することで、貫通抵抗の低減と炭素微粉末使用量の低減による密着力向上を目指す。

課題3：プレス加工

プレス加工セパレータの微調整は必要であるが、完成している。

課題4：プレス加工基板への炭素被覆

膜厚の不均一に関する改善が必要である。常温乾燥および硬化乾燥において、素早さが不足していた物と考えられる。一方で、気泡の除去を行うためには、10℃/分程度の温度上昇（流動性がある状態を保って気泡を表面から排出）で脱泡させる必要がある。しかしながら、これは、均一性の確保とは背反する処理であるため、改善が必要である。

そこで、減圧脱泡とラピッドサーマル処理を併用することで、改善を図る。減圧脱泡のみで硬化も見込めるが、短期間での成果を出すため、並行して進める。

課題5：発電評価

寿命評価を行った結果、100 時間程度で、水素側流路の詰まりにより、発電評価が停止した。その際、内部の状況を確認したところ、流路溝底部からの錆を確認し、底面の炭素被覆が剥離していることを顕微鏡で確認した。上記の、電着塗装後の膜厚分布と合わせて考察すると、厚い部分の気泡混入や収縮時の応力緩和などの問題が発生している物と考えられる。

そこで、で減圧脱泡などの処理を実施する事で、電着塗装後の膜厚不均一の打開および気泡によるクラック起点の生成を抑制する事ができ、より強固な皮膜形成を行うことが可能であると考えられる。

5. 研究発表・特許等

-研究発表・講演、文献等、その他-

国際学会での発表を一件行った。

- ・ ISE 21stTopical Meeting (2017/4)

-特許等-

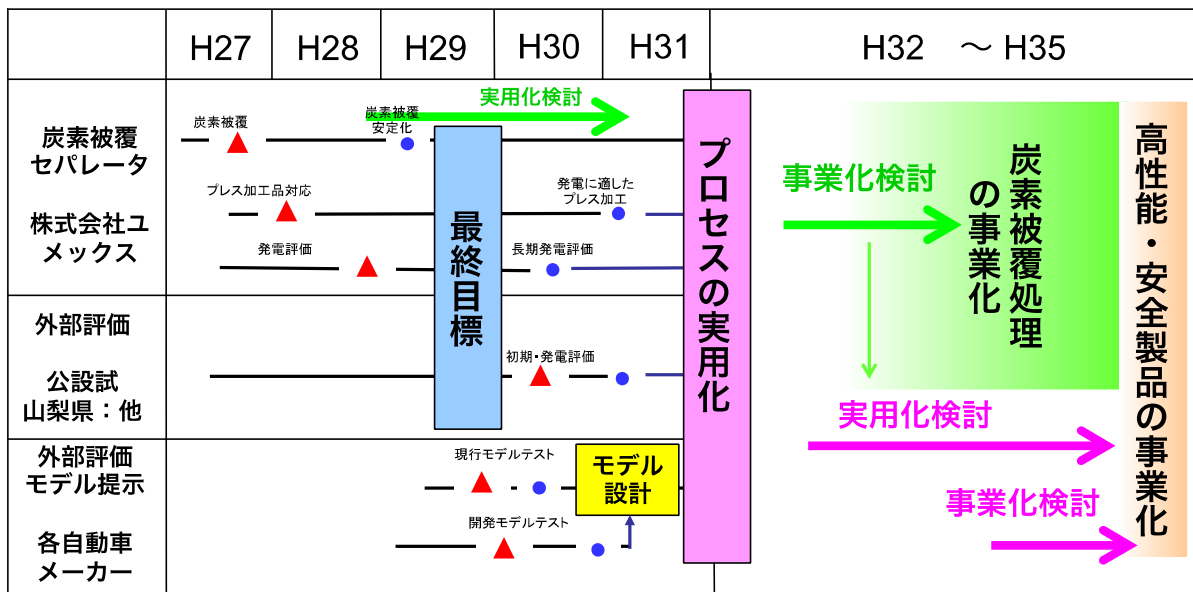
特許の出願を一件行った。

- ・ 特願 2016-239263 (2016/12)

「導電性炭素皮膜の形成方法」

6、事業終了後の実用化検討

本事業状況および実用化に向けた取組について図 26 に示す。



▲：基本原理確認 ●：基本技術確立

図 26 本事業と事業終了後の実用化計画

また、本事業で得た実用化プロセスをどの様に展開し、市場投入を行うかを図 27 に示す。合わせて市場規模（図 28）、シェア予測（図 29）を示す。

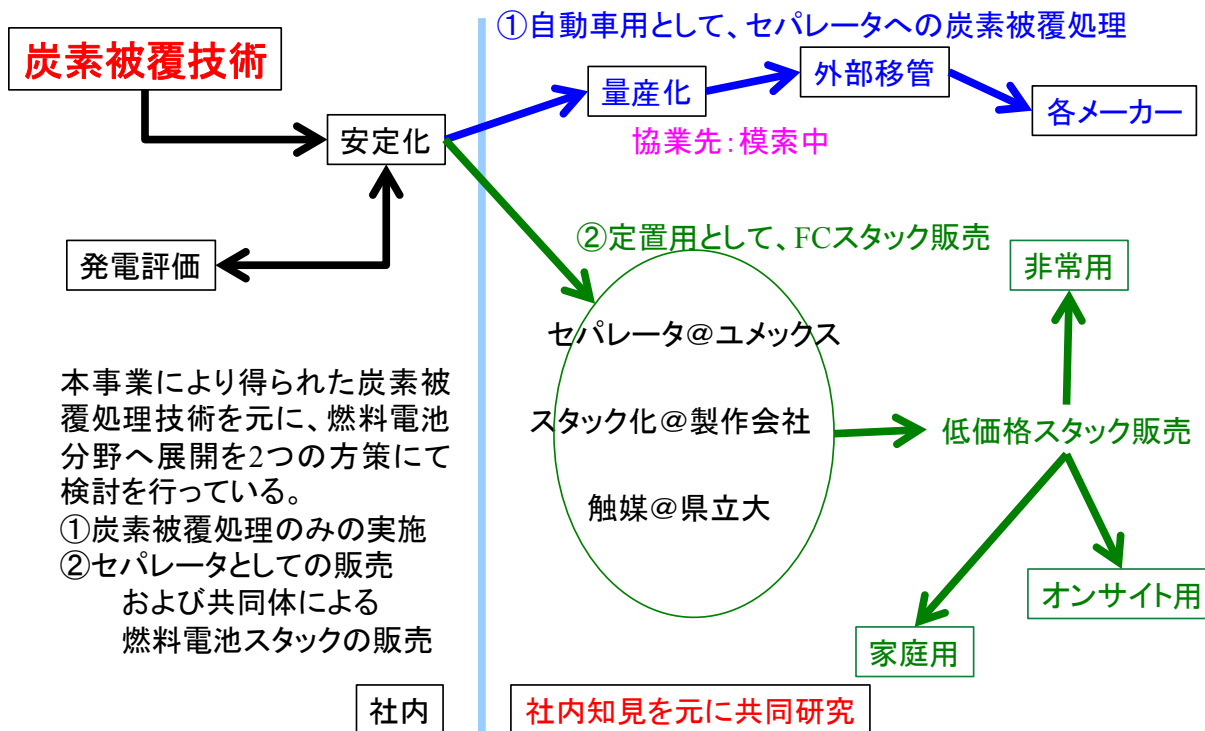


図 27 実用化検討と弊社の役割

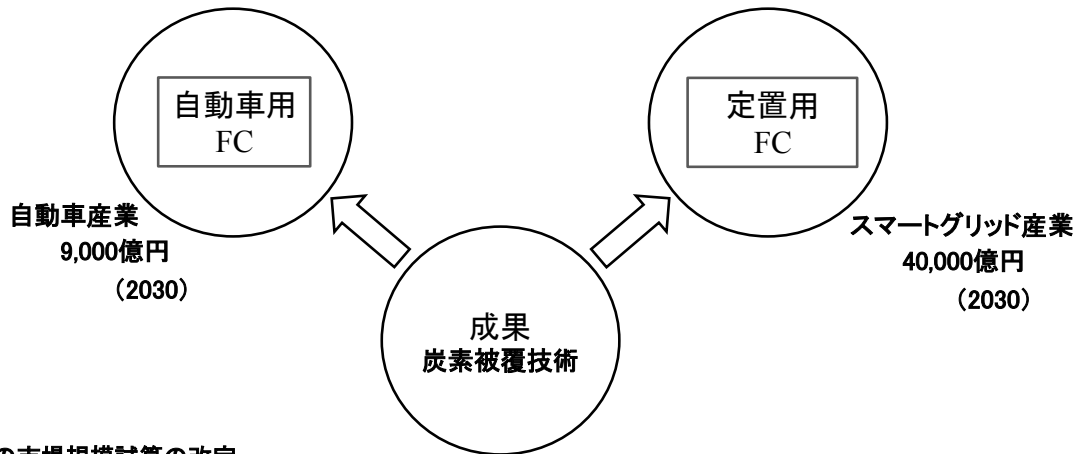
4兆9000億円@富士経済2016/10/21
2030年

<https://www.fuji-keizai.co.jp/market/16078.html>

非常用

2030年 イギリス、フランス
:完全電気自動車化の影響で、市場規模拡大が予想される。

PVの余剰電力でH₂発生



提出時の市場規模試算の改定

2020年で50%が燃料電池車:世界で1億台:696,800M¥で申請

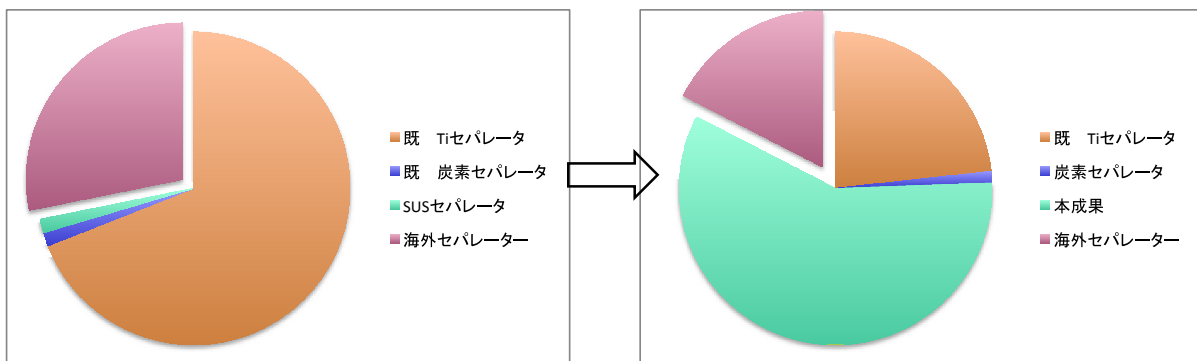
:10年遅れで推移、スタック数670枚試算(⇒MIRAIは370セル):384,800M¥(3,800億円)

図 28 市場規模

自動車分野のシェア推移【期待値】

(2015)

(2030)



成果

材料をTiからSUSへ代替
(易加工性、素材コストダウン)
炭素被覆製造法を採用

価格 : 99.9%減
消費電力 : 10%減
形状 : 重量比10%増

トヨタMIRAIの発売時から、弊社の低価格炭素被覆金属セパレータの投入に対し、上記の低価格化実現によるシェア拡大を想定している。

図 29 弊社の市場シェア予測

(添付-2)
プロジェクト用語集

プロジェクト用語集

研究開発項目 ① 「普及拡大化基盤技術開発」

課題番号：(イ)「触媒・電解質・MEA内部現象の高度に連成した解析、セル評価」

	用語	説明
C	Carbon Aerogel (CAG)	導電性と非常に高い多孔率を有し、黒鉛粒子の代わりにカーボンナノチューブで作られたカーボンエアロゲルは、高弾性率を持つ。
	Catalyst Layer (CL)	触媒、担体、アイオノマーで構成され、触媒による化学反応が生じている層。
E	Electrochemical Atomic Force Microscopy (e-AFM)	原子力間顕微鏡。先端の鋭いカンチレバー（探針）を用いて、試料表面をなぞる、または試料表面と一定の間隔を保ってトレースし、その時のカンチレバーの上下方向への変位を計測することで試表面形状の評価を行う測定装置。
F	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR)	物質を透過した赤外線ของความ強さを縦軸に波数（1 cm あたりの波の数）を横軸にして分子の赤外線吸収を調べ、そのパターンから化合物の定性、強度から定量を行う方法。特に化合物が有する官能基の判別に利用される。
G	Gas Diffusion Layer (GDL)	燃料電池セルを構成する部材であり、触媒層とセパレータの間に位置し、電気を通す機能や化学反応に必要な空気と水素を効率よく導く機能を持つ。
I	Inductively Coupled Plasma -Mass Spectrometry (IPC-MS)	プラズマ（ICP）をイオン源として使用し、発生したイオンを質量分析部（MS）で検出する。
	Ion Exchange Capacity (IEC)	プロトン伝導性を担うスルホン酸基の密度として定義され、IEC (meq/g) = 1000 / EW で算出される。なお「EW (equivalent weight, 等価質量)」は乾燥したナフィオン（プロトン型）1 グラム当たりのスルホン酸基のモル数である。
	I-V 特性	MEA の性能を明らかにするため測定した電流-電圧 (I-V) 曲線から得られる特性。
M	Membrane Electrode Assembly (MEA)	燃料極（負極）、固体高分子膜（電解質）、空気極（正極）を貼り合わせて一体化した燃料電池システムの最少構成単位。
	Micro Porous Layer (MPL)	ガス拡散層と触媒層の間に位置し、ガス拡散層の一部として物質移動の調整に利用されている層。
N	Nuclear Magnetic Resonance (NMR)	外部静磁場に置かれた原子核は固有の周波数の電磁波と相互作用（核磁気共鳴）するが、この周波数が分子内での原子の環境によってわずかに変化することを利用し、化合物の化学構造を分析する方法。
O	Oxygen Reduction Reaction (ORR)	カソード側触媒で生じる反応で、燃料電池の損失で最も大きい。
P	Péclet 数	対流による物質輸送と拡散による物質輸送の比を表す無次元数。対流流速と拡散係数の比に比例する。
	Polytetrafluoroethylene (PTFE)	テトラフルオロエチレンの重合体で、フッ素原子と炭素原子のみからなるフッ素樹脂。テフロン® (Teflon®) の商品名で、化学的に安定で耐熱性、耐薬品性に優れる。

S	Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS)	金などの微粒子の周辺にある分子の赤外吸収が増強される現象を利用する赤外分光。表面のみに非常に敏感であり、その場 (in situ) 分析ができる。
	Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)	金、銀などの表面で分子のラマン散乱光の強度が非常に大きくなる現象を利用する。
	Scanning Electron Microscope (SEM)	走査電子顕微鏡。真空中に置かれた試料の表面を 1~100nm 程度に絞った電子線で 2 次元走査を行い、試料表面から発生する二次電子や反射電子を検出して試料表面の顕微鏡像を得る手法。光学顕微鏡に比べて焦点深度が 2 桁以上深く、nm スケールの分解能が得られる。
	Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)	走査透過電子顕微鏡:試料位置で電子ビームを集光し、試料の各部位毎にその散乱強度を計測してイメージ化。ナノ粒子等の微細構造解析・観察ができる。
	SAXS(Small Angle X-ray Scattering)	小角散乱。主に放射光施設で試料に X 線を照射し、散乱光から試料のナノメートルレベルの構造を解析する技術。入射角を微小角 (Grazing Incidence)にした GISAXS も使用されている。
T	Thiele 数	反応と拡散の起こりやすさの比を表す無次元モジュラス。反応速度定数と有効拡散係数の比の平方根に比例する。
X	X 線光電子分光 (XPS)	サンプル表面に X 線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、サンプルの構成元素とその電子状態を分析することができる
	X 線吸収端近傍構造 (XANES)	原子の配置の対称性や電子状態等を解析する。
	X 線吸収微細構造(XAFS)	XAS における吸収端から 1000 eV 程度の高エネルギー領域にかけて観測される微細構造。エネルギー領域によってさらに XANES と EXAFS に分けられる。原子の配置の対称性や電子状態を解析することができる。
あ 行	アイオノマー	PEFCの触媒層において、触媒 (担体) を結着するための電解質。バインダー、イオノマーと表現されることが多い。電解質膜とは異なる特性も求められる。
	イオン交換容量	プロトン伝導性を担うスルホン酸基の密度として定義され、IEC (meq/g) = 1000 / EW で算出される。なお「EW(equivalent weight, 等価質量)」は乾燥したナフィオン (プロトン型) 1 グラム当たりのスルホン酸基のモル数である。
	ウルトラマイクロトーム	顕微鏡での観察に用いる試料を極薄の切片にするために用いられる器具。樹脂等で試料を包埋し、ダイヤモンド等でカットする。
	エリプソメトリ	物質の表面で光が反射するときの偏光状態の変化 (入射と反射) を観測し、そこから物質に関する情報を求める方法。
	液相還元法	金属塩溶液 (水溶媒、非水溶媒) に還元剤を投入して還元する還元方法であり、溶液から一段で金属固体触媒を得る。
か 行	開回路電圧 (OCV)	電流を取り出さない状態で生じる電圧。
	カーボンエアロゲル	導電性と非常に高い多孔率 を有し、黒鉛粒子の代わりにカーボンナノチューブで作られたカーボンエアロゲルは、高弾性率を持つ。

核磁気共鳴法 (NMR)	外部静磁場に置かれた原子核は固有の周波数の電磁波と相互作用 (核磁気共鳴) するが、この周波数が分子内での原子の環境によってわずかに変化することを利用し、化合物の化学構造を分析する方法。	
緩和時間	NMR から得られる情報の1つ。	
(電解質材料の) ガス透過率	単位体積・時間あたりに膜中を透過するガス (酸素や水素) の体積量。電解質膜においては、ガス透過 (クロスリーク) に伴う副反応により触媒劣化が予想されるため、より低いガス透過率が望まれる。	
ガス拡散層(GDL)	燃料電池セルを構成する部材であり、触媒層とセパレータの間に位置し、電気を通す機能や化学反応に必要な空気と水素を効率よく導く機能を持つ。	
共重合体	2種類以上のモノマーを用いて行う重合のこと。	
クロスセクションポリッシャー	ブロードな Ar イオンビームを用いて顕微鏡用試料の断面の研磨を行う方法で、損傷が少ない。	
ケルビンフォース顕微鏡	測定試料の表面形状像の取得と同時に、探針と試料の間にはたらく静電引力によるカンチレバーの変位を検出することによって試料の接触電位差を測定する。	
ゲルパーミエーションクロマトグラフィ-多角度光散乱検出器 (GPC-MALLS)	高分子の分子量測定方法。ゲルパーミエーションクロマトグラフ測定法に光散乱測定法を付した測定方法。	
固体高分子型燃料電池 (PEFC)	電解質に固体のプロトン交換膜を用いる燃料電池で、電解質としてパーフルオロエチレンスルホン酸系膜などを用いる。電池作動温度は、常温～80℃である。	
高次構造	高分子において高分子鎖を構成する単位の種類とその配列順序を一次構造と呼ぶのに対する、個々の高分子鎖の立体配置 (二次構造) や折り畳み構造 (三次構造) などの空間配置構造。	
コアシェル型触媒	表面のみを活性の高い材料 (白金) で形成した触媒材料。	
高配向性熱分解黒鉛 (HOPG)	静置基板発熱体上に生成させた熱分解炭素に高温、加圧処理を施して得る高配向性黒鉛を言う。	
さ 行	酸素還元反応 (ORR)	カソード側触媒で生じる反応で、燃料電池の損失で最も大きい。
	シンクロトロン放射光	X線光源として他の光源より 3~4桁強く、その他の特徴も蛍光X線分析に有利に働く。連続スペクトルである光を単色化することにより、特定の微量元素を検出することができる。
	小角エックス線散乱	X線を物質に照射して散乱する X線のうち、散乱角が小さいものを測定することにより物質の構造情報を得る手法である。
	触媒層 (CL)	触媒、担体、アイオノマーで構成され、触媒による化学反応が生じている層。
	触媒層付きガス拡散層	ガス拡散層に触媒層を形成したもの。
	親水・疎水部	水分子と親和性の良い部たとえばスルホン酸基などを親水部、一方水との親和性が悪い (一般には油との親和性が良い) 部を疎水部と呼ぶ。
	時間分解高感度計測	時間分解能を高めた計測法。
	自立膜	薄膜において、それ自体で自立可能な機械的強度を有する膜をいう。

	自由体積	自由体積とは高分子の分子運動にともない瞬間的に生成消滅する固体内空隙。陽電子消滅法で測定が可能に。
	水晶振動子マイクロバランス法	水晶振動子の電極表面に物質が付着するとその質量に応じて共振周波数が変動する(下がる)性質を利用し極めて微量な質量変化を計測する質量センサー。
	水蒸気透過	各層および界面を透過する水蒸気の物質移動。
	側鎖	鎖式化合物の分子構造で、最も長い炭素原子の主鎖から枝分かれした部分。
	走査型プローブ顕微鏡 (SPM)	先端の鋭いカンチレバー(探針)を用いて、試料表面をなぞる、または試料表面と一定の間隔を保ってトレースし、その時のカンチレバーの上下方向への変位を計測することで試表面形状の評価を行う測定装置。
た 行	炭化水素系電解質膜	デュポン社の Nafion に代表される含フッ素系電解質と対照的に、フッ素をほとんど(または全く)含まず、炭素、水素、酸素、窒素、硫黄などを主な構成元素とする電解質膜。一般的には優れた耐熱性及び機械特性を有する芳香族炭化水素高分子、例えばポリイミド、ポリエーテル、ポリフェニレンなどが用いられる。
	担体	触媒層でナノオーダーの白金触媒を保持する。
	(電解質)膜電極接合体 (MEA)	燃料極(負極)、固体高分子膜(電解質)、空気極(正極)を貼り合わせて一体化した燃料電池システムの最少構成単位。
	電極触媒	電極の電気化学反応の速度を促進させる触媒。
	電気化学原子間力顕微鏡 (e-AFM)	原子力間顕微鏡。先端の鋭いカンチレバー(探針)を用いて、試料表面をなぞる、または試料表面と一定の間隔を保ってトレースし、その時のカンチレバーの上下方向への変位を計測することで試表面形状の評価を行う測定装置。
な 行	ナフィオン	デュポン社の商標で、フッ素系電解質の代表的な膜として使用されている。
	軟X線発光分光法	シンクロトロン放射光を励起線として用いた軟X線発光分光法からは元素および電子軌道を選択した詳細な電子構造情報を得ることができる。
は 行	パーフルオロスルホン酸ポリマー	フッ素樹脂系のイオン交換膜。プロトン導伝性が高いのが特徴で、米 DuPont 社の Nafion 膜が有名である。
	表面増強赤外分光法 (SEIRAS)	金などの微粒子の周辺にある分子の赤外吸収が増強される現象を利用する赤外分光。表面のみに非常に敏感であり、その場 (in situ) 分析ができる。
	表面増強ラマン分光法 (SERS)	金、銀などの表面で分子のラマン散乱光の強度が非常に大きくなる現象を利用する。
	フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)	物質を透過した赤外線(波長)の強さを縦軸に波数(1 cm あたりの波の数)を横軸にして分子の赤外線吸収を調べ、そのパターンから化合物の定性、強度から定量を行う方法。特に化合物が有する官能基の判別に利用される。
	ブロック共重合ポリマー	同種類のポリマーが複数でブロックを形成し、異なる種類のポリマーからなるブロックと交互に結合したポリマー。
	プラズモニック結晶基板	規則的凹凸を有する陰極表面での表面プラズモン共鳴を利用して光エネルギーの取り出す基板。
	本質的反応速度	触媒層の物質輸送抵抗の影響を含まない反応速度。真の反応速度とも呼ばれる。

ま 行	マイクロポーラス層 (MPL)	ガス拡散層と触媒層の間に位置し、ガス拡散層の一部として物質移動の調整に利用されている層。
	メソポーラス	1nm から数十 nm の大きさの孔 (メソポア、meso - pore) を多数持つ材料
	モルフォロジー	形態のこと。高分子膜においては、その親水部・疎水部等によりミクロな相分離構造が形成され、その形態のことを指す。
や 行	陽電子消滅法	陽電子消滅法は、物質内の原子空孔を直接的に検出できる評価手法で、正の電荷を持つ陽電子が、同じく正の電荷を持つ原子核が抜けた穴 (原子空孔) に捕獲されやすいという性質を利用しています。陽電子が消滅するときに発生する γ 線を検出する。
	有効拡散係数	細孔構造の影響を含む拡散係数。均一相での拡散係数と細孔の体積分率に比例し細孔の屈曲度に反比例する式で表されることが多い。
	有効係数	実際の反応速度と物質輸送抵抗がない場合の反応速度の比。触媒層に対して定義される。触媒有効係数とも呼ばれる。
	有効伝導度	三次元構造の影響を含む伝導度。均一相での伝導度と電解質の体積分率に比例し電解質の屈曲度に反比例する式で表されることが多い。
ら 行	ラジカル化学種	不対電子を持つため極めて活性が高く反応性の高い化学種。
	ラングミュア・プロジェクト法	常温、常圧下において、水面上に単分子膜を形成する方法。
わ 行	和周波発光 (SFG)	2次非線形振動分光法で、表面もしくは界面の分子振動を解析 (構造・配向) することができる。

課題番号：(口)「酸化物系触媒の革新的高機能化のためのメカニズム解析」

	用語	説明
英 数	HHV(高品位熱)	燃料電池で生成した水蒸気が凝縮したときに得られる凝縮熱を含めた発熱量を基準としたエネルギー効率。
	EC-XPS(電気化学 XPS)	電気化学セルと X 線光電子分光装置を組み合わせた装置。大気環境に暴露せずに、電気化学的に制御した状態で電極表面を凍結させ、X 線光電子分光を行うので、表面吸着種とその電極電位依存性などが情報として得られる。
	Cs-STEM-EDX-EELS	球面収差補正(Corrector-Spherical Aberration)機能を有した高分解能 STEM(Scanning Transmission Electron -Microscope)により、0.1 nm 以下に収束させた電子プローブにて原子レベルの高空間分解能 STEM 観察が可能な装置。さらにエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)分析やエネルギー損失分光法(EELS)分析を組み合わせることで原子分解能での詳細な解析が可能となる。
	AP-HAXPES(準大気圧 X 線光電子分光)	Ambient Pressure(数 Torr)で XPS 測定が可能な装置。実作動条件に近い条件で表面がどのような構造・状態を持つのか、どのような条件で活性が高いのかを調べることが可能。
か 行	吸着自由エネルギー	酸素還元反応に際して、反応中間体として、O ₂ や OH などの吸着酸素種が生成する。それらの吸着酸素種が、活性点に吸着する際のギブズエネルギー変化のこと。
さ 行	酸素還元開始電位	酸素還元反応がはじまる、もっとも高い電位。極微小な酸素還元電流を基準にとり、その電流が流れ始める電位として定義する。
	酸素空孔	酸化物の結晶構造において、本来、酸化物イオンが存在すべき位置に、酸化物イオンがない場合、それを酸素空孔と呼ぶ。

た 行	電子線回折	電子線を試料に照射することで得られた回折パターンから結晶構造を調べる手法。物質の結晶学的情報が得られる。
	窒化処理	酸化物への窒素ドーピングを目的として、アンモニアや窒素含有有機物を用いて行う熱処理。窒化処理によって窒素が酸化物にドーピングされると、価数補償により、酸素空孔が生成することがある。
	窒化カーボン(カーボンアロイ)触媒	カーボンにドーピングされた窒素は、酸素還元活性を有することが知られている。国内ではカーボンアロイ触媒として知られている。
	電子スピン共鳴法(ESR)	不対電子が磁場中に置かれた時に生じる準位間の遷移を観測する分光分析。酸化物に酸素空孔が生じた場合、不対電子が生成することがあり、それが活性点密度と相関がある可能性があるため、酸素空孔の定量化に利用。
な 行	二電子還元反応	酸素還元において、酸素分子が水にまで還元されず、過酸化水素を生成する反応。
ま 行	密度汎関数理論(DFT)の一般化勾配近似(GGA-PBE)	第一原理計算の手法の記述。GGA-PBEは、密度汎関数理論(DFT)という枠組みの中で電子密度の勾配まで考慮した計算を行ったことを示している。GGA-PBEは最も標準的なレベルの計算。
や 行	四電子還元反応	酸素還元において、酸素分子が水にまで還元される反応。
ら 行	リートベルト解析	粉末X線回折のプロファイルから、パターンフィッティングにより結晶構造を求める方法。単結晶が手に入らない場合の構造解析に、非常に有用で、格子定数や格子内の原子の位置を求めることができる。

課題番号：(ハ)「先進低白金化技術開発」

	用語	説明
英 数	ADT(加速劣化試験)	燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)で定められた白金系触媒の加速劣化試験法。FCVでの負荷変動試験に対応し、電位変化に伴う白金触媒の比表面積低下を指標として、耐久性を評価する。RDE法とMEA法があるが、RDE法ではGC電極上に塗布した触媒に対し、ポテンショスタットを使用して0.6Vと1.0Vの矩形波を各3秒間印可し、ECSAの減少率を測定する。温度は標準では60℃であるが、先進低白金化技術開発プロジェクトではFCVでのスタック作動温度である80℃で試験を行っている。
	APD	Arc-plasma Deposition:アークプラズマ蒸着法 真空中におけるアーク放電を利用しナノ粒子や薄膜を堆積する方法
	Cu-UPD法	濃度10mMにおけるCu ²⁺ の還元電位は0.28Vであるが、貴金属表面ではこれより高い電位でCu ²⁺ の還元が起こり、この現象をCu under potential deposition (Cu-UPD)と言う。Cu-UPDではCuが析出すると表面は貴金属でなくなるため、自動的にCuの単原子層が形成される。その後、Pt前駆体であるK ₂ PtCl ₄ を添加するとイオン化傾向の差により置換反応が起こり、貴金属表面にPt単原子層を設けることができ、この方法をCu-UPD法と呼ぶ。通常、貴金属の電位を0.30~0.34Vに制御してCu-UPDを行い、その後Pt前駆体を添加する。
	Cu-O ₂ 高活性化前処理法	Pt/Pd/C コアシェル触媒を高活性化する手法として開発した高活性化プロトコル(HAP, 後述)は、グラシーカーボン(GC)電極上に塗布した極微量の触媒(数十μg)を電気化学的に電位制御し(0.05~0.6V(300秒)-1.0V(300秒)の矩形波)、高活性化する方法である。一方、Cu-O ₂ 高活性化前処理法はGC電極上のHAPを模擬し、大量の触

		媒を高活性化するために開発した手法で、化学反応の平衡電位を触媒に一定時間印可するものである。Cu-O ₂ 高活性化前処理法では Pt/Pd/C 触媒が分散した酸性溶液に金属 Cu 板を浸漬し、不活性雰囲気下、低電位に Cu の平衡電位である約 0.3 V、高電位には酸素ガスを導入して酸素還元反応の平衡電位である約 1.0 V (過電圧のため 1.23 V より低電位)を使用している。
	ECSA(電気化学的比表面積)	白金の比表面積を水素の吸着量から求めた値(単位は m ² /g)。粒子径 2.8 nm の市販 Pt/C 触媒では約 75 m ² /g である。白金モノレイヤーコアシェル触媒の理論値は 180 m ² /g である。ADT における劣化度の目安としても使用される。
	H ₂ -O ₂ 高活性化前処理法	Pt/Pd/C コアシェル触媒を高活性化する手法として開発した高活性化プロトコル(HAP, 後述)は、グラシーカーボン(GC)電極上に塗布した極微量の触媒(数十 μg)を電気化学的に電位制御し(0.05~0.6 V (300 秒)-1.0 V (300 秒)の矩形波)、高活性化する方法である。一方、H ₂ -O ₂ 高活性化前処理法は GC 電極上の HAP を模擬し、大量の触媒を高活性化するために開発した手法で、化学反応の平衡電位を触媒に一定時間印可するものである。H ₂ -O ₂ 高活性化前処理法では Pt/Pd/C 触媒が分散した酸性溶液に水素ガスを導入し、低電位として水素の平衡電位である約 0.05 V、高電位には酸素ガスを導入して酸素還元反応の平衡電位である約 1.0 V(過電圧のため 1.23 V より低電位)を使用している。
	HAP(高活性化プロトコル)	HAP(高活性化プロトコル)は Pt/Pd/C コアシェル触媒を高活性化する手法として開発された。グラシーカーボン電極上に塗布した極微量の触媒(数十 μg)に対し、ポテンショスタットを用いて 0.05~0.6 V の低電位と 1.0 V の高電位を各 5 分間印可し、このサイクルを数十サイクル行うものである。これにより ECSA を低減させずに、Pd コアの溶出とそれに伴う Pt シェル原子の再配列を行わせ、高活性化が可能となる。
	MBE	Molecular Beam Epitaxy:分子線エピタキシー法 超高真空中において金属を蒸発させて単結晶基板上に分子流として照射し、エピタキシャル薄膜を作製する方法
	OA	オクチルアミン
	PA	ピレン環を持つアミン
	Pt _{ML}	白金モノレイヤー(単原子層)
	SiO ₂ 被覆	ADT により触媒粒子が凝集して ECSA が低下し、ORR 活性が低下する。ADT による触媒粒子の凝集を抑制するため、ゾルゲルを用いて SiO ₂ 被覆を行った。SiO ₂ の前駆体にテトラエトキシシラン(TEOS)を用い、触媒粒子上で TEOS の加水分解/自己縮合後、350°C で熱処理して脱水縮合を進行させて SiO ₂ 被覆を行った。
	STM	Scanning Tunneling Microscope:走査トンネル顕微鏡 電子のトンネル現象を利用し、物質表面形態を観察する手法。表面原子配列や吸着分子の吸着構造を電気化学環境下で観測することが可能
	SXD	表面 X 線回折の略称
	UHV	Ultra-high Vacuum: 超高真空 一般に 10 ⁻⁷ Pa 以下の真空
あ 行	インプレーン XRD	X 線を基板(薄膜)に対してすれすれ入射し、同一面内で回折 X 線を測定することにより基板表面法線方向の結晶構造や格子面間隔に関する情報を得る XRD 測定
か 行	改良型 Cu-UPD 法	従来の Cu-UPD 法では GC 電極上に塗布した極微量の Pd/C コア(数十 μg)に対し、ポテンショスタットにより電位を 0.34 V に制御して Cu-UPD 現象を生じさせ、その後 Pt 前駆体との置換反応により Pt/Pd/C コアシェル触媒を作製する。一方、改良型 Cu-UPD 法は大

		量の Pt/Pd/C コアシェル触媒を作製するため、数 g から数十 g の Pd/C コアが分散した硫酸酸性水溶液に金属 Cu 板を浸漬し、Cu の平衡電位である約 0.3 V を攪拌により Pd/C コアに印可して Cu-UPD 現象を生じさせる。その後の Pt 前駆体との置換反応は従来法と同様である。石福金属興業では、この改良型 Cu-UPD 法により 100 g/バッチのスケールで Pt/Pd/C コアシェル触媒を作製可能なことを確認している。
	高指数面	原子レベルで平坦なテラスと単原子高さの段差であるステップから構成される単結晶面
	構造規整電極	原子レベルで表面原子配列を規整した単結晶電極と形状を制御したナノ微粒子の両方を指す。
	コアシェル触媒	白金以外の金属のコア粒子上に白金シェルを形成した触媒。米国ブルックヘブン国立研究所で開発された。白金シェル層がモノレイヤーであれば白金の利用率は 100%となるが、前プロジェクトでは 3 モノレイヤー程度の白金シェルが活性と耐久性の両立に必要なことが示されている。下地粒子金属を適切に選択すれば電子的相互作用によって白金シェル層の ORR 面積比活性が向上することが知られている。前プロジェクトより活性と耐久性の観点から Pd をコア金属に選択して開発を進めている。PtCo などの合金系触媒も使用時には表面の Co が酸化溶出して表面に Pt シェル層が形成し、実質的にはコアシェル触媒の形態になっていることが知られている。
	振動分光法	赤外スペクトル、ラマンスペクトル、和周波分光スペクトルなどの分子の振動を検出して、分子情報を得る分光法。
	ステップ	原子レベルで平滑なテラスの上に周期的に現れる単原子の段差
は 行	ポリドーパミン (Poly-Dopamine: PD)被覆	ADT により触媒粒子が凝集して ECSA が低下し、ORR 活性が低下する。ADT による触媒粒子の凝集を抑制するため、ドーパミン(PD)被覆を行った。ドーパミンが溶解した緩衝溶液に Pt/Pd/C コアシェル触媒を分散し、酸素雰囲気下、30℃で 6 時間攪拌してドーパミンを重合させて PD を触媒上に被覆した。

課題番号：(二)「セルスタックに関わる材料コンセプト創出（高出力・高耐久・高効率燃料電池材料のコンセプト創出）」

	用語	定義
あ	安定化 Pt スキン	合金粒子表面に被覆した 1~2 原子相当の Pt 原子の層
	アイオノマー	高分子において、その疎水性の主鎖の一部に少量の親水性のイオン基（カルボン酸、スルホン酸などの塩）が置換されたもの。
い	イオン交換容量	単位樹脂量あたりのイオン交換に関わる全てのイオン交換基数で、単位は meq/g、略称は IEC(Ion Exchange Capacity)。一般的にはより高い IEC を有する電解質膜のほうがより高いプロトン導電率を示す傾向がある。現在のフッ素系電解質膜は 1 程度、炭化水素系電解質膜は 1-2.5 程度を有する。
	イオンチャンネル	イオンが透過する経路。高分子電解質においては、イオンチャンネルの連結性が導電率向上に大きく影響すると考えられている。
か	化学炎法	揮発性金属化合物または金属蒸気と他の気体とを反応させ、その後凝縮・核成長させ、粒子を形成する手法の一つ。
	ガス透過率	単位体積・時間あたりに膜中を透過するガス(酸素や水素)の体積量。電解質膜においては、ガス透過(クロスリーク)に伴う副反応により触媒劣化が予想されるため、より低いガス透過率が望まれる。

	カソード質量活性	カソードの触媒単位重量あたりの活性。本件では、単セル電圧 0.85 V における白金 1g あたりのセル電流量とした。
	カップリング反応	二つの化合物を選択的に結合させる方法。ニッケルや銅、パラジウムなどの遷移金属触媒を用いて炭素と炭素を結合させるカップリング反応が多く知られている。
	ガラス転移温度	非晶質(アモルファス)固体へのガラス転移が始まる温度。高分子電解質膜は一般に剛直な非晶質ガラス状態であり、ガラス転移温度以上で流動性を有するゴム状態へと変化する。電解質膜のガラス転移温度が燃料電池の運転作動温度付近あるいは以下の場合、電解質膜の形状維持が困難であり、重大な問題となる。フッ素系電解質膜が一般に 100℃以下であるのに対し、炭化水素系電解質膜の多くは 150℃以上であり、高温作動が期待される。
く	クラスタ構造	同種の原子および分子がファンデルワールス力や静電的相互作用、水素結合、金属結合、共有結合などによって数個～数十個、もしくはそれ以上集合した構造。高分子電解質膜においては、効率良いイオン伝導を実現するため、親水部がイオンクラスタ構造を形成し、かつ有効なイオンチャンネルを形成することが重要である。
こ	高酸化・高加水分解耐性	燃料電池作動中に発生する酸化剤(ヒドロキシラジカルなど)や、加湿ガスやカソード反応により生じる水による高分子電解質の構造劣化・分解が起こりにくい特性。
	高次構造	高分子において高分子鎖を構成する単位の種類とその配列順序を一次構造と呼ぶのに対する、個々の高分子鎖の立体配置(二次構造)や折り畳み構造(三次構造)などの空間配置構造。
し	質量活性	触媒 Pt 1g あたりの電流値。本件では、可逆水素電極基準で 0.85 V における白金 1g あたりの電流量とした。
	触媒利用率(U_{Pt})	幾何学的な Pt 表面積(TEM-SPt)に対する、電気化学的に活性な Pt 表面積(ECA-SPt)の割合のこと。幾何学的な Pt 表面積は透過電子顕微鏡像などから、電気化学的に活性な Pt 表面積はサイクリックボルタンメトリから算出される($U_{Pt} = ECA-SPt / TEM-SPt \times 100$)
	親水部・疎水部	水分子と親和性の良い部たとえばスルホン酸基などを親水部、一方水との親和性が悪い(一般には油との親和性が良い)部を疎水部と呼ぶ。
す	スクリーニング	様々な状況や条件の中から必要なものを選出すること。
せ	セミブロック共重合体	親水性・疎水性モノマーのいずれかについてのみ連続した構造を有する共重合体。
そ	相分離構造	物質の状態や性質の異なる領域(相)が分離している構造。親水部および疎水部はそれぞれ集合し合い相を形成、お互いが分離した構造を形成する。
	ソフトテンプレート法	規則性メソ構造体を形成する手法の一つ。界面活性剤分子の自己集合組織などを鋳型(テンプレート)として用いる。鋳型を構成する分子が互いに結合を持たないことから「ソフトテンプレート」と呼ばれる。
た	炭化水素系電解質膜	デュポン社の Nafion に代表される含フッ素系電解質と対照的に、フッ素をほとんど(または全く)含まず、炭素、水素、酸素、窒素、硫黄などを主な構成元素とする電解質膜。一般的には優れた耐熱性および機械特性を有する芳香族炭化水素高分子、例えばポリイミド、ポリエーテル、ポリフェニレンなどが用いられる。
ち	超強酸性基	100%硫酸より高い酸性度を示す酸性基が、超強酸性基と定義される。アルキルの水素がフッ素で置換されたパーフルオロアルキルに置換したスルホン酸基(パーフルオロスルホン酸基)は、フッ素の電子吸引力により、硫酸の 1000 倍以上の非常に強い酸性度を示す。

	中性子準弾性散乱	分子とのエネルギーのやり取りで生じる中性子のエネルギー変化を測定する実験方法。分子の運動の大きさや拡散速度などを解析することができる。
	中性子反射率	中性子が反射する性質を利用して材料の中のナノメートル程度の構造を見る手法。特に、表面あるいは界面や薄膜の密度、膜厚、磁化、表面荒さなどの構造情報を調べるのに利用される。
て	電極触媒用電解質	PEFC の触媒層において、触媒(担体)を結着するための電解質。バインダー、アイオノマーと表現されることが多い。電解質膜とは異なる特性も求められる。
	テンプレート法	規則的メソ構造体を形成する手法の分類で、相分離法や結晶化法とは異なり、鋳型(テンプレート)の形状を目的物質に転写することによって構造を制御する手法。
な	ナノカプセル法	山梨大学で開発した触媒の合成方法。金属塩及び/又は金属錯体の中から選ばれた活性金属の前駆体、親水基を有する溶媒および非水溶性溶媒を混合してナノカプセル溶液を調製し、還元性を有する非水溶性液を加え加熱してナノカプセル内部にて金属粒子を形成すると同時に担体に担持する手法。
	軟 X 線 XAFS	3.5 eV 以下の低エネルギーの X 線を利用した吸収分光法
は	ハードテンプレート法	規則的メソ構造体を形成する手法の一つ。メソポーラスシリカなどの合成が容易で強靱な規則的メソ多孔体を鋳型とすることにより、高温下でも鋳型の安定構造が保たれ、幅広い組成の複合材料に適用できる。
ひ	引張試験	高分子電解質膜の引張強度、降伏点、伸びなどの機械的性質を測定する試験。
ふ	フラディング	カソードでの生成水がガス拡散層(Gas Diffusion Layer, GDL)の細孔内部で凝縮して、反応に必要な酸素の供給が阻害される現象
	ブロック共重合	親水性・疎水性モノマーがそれぞれ連続した構造を有する共重合体。
	噴霧熱分解法	原料を溶液で混合し噴霧熱分解することで組成の均一な多元系粒子を連続で合成できる手法
ほ	ホワイトピーク	XANES スペクトルの吸収端ピーク:金属・酸素結合(酸化物形成)の度合の指針となる。
ま	膜抵抗	膜中のプロトン伝導における抵抗。一般的には、単位面積当たりの抵抗値を指す膜厚を考慮したプロトン導電率の逆数。
も	モルフォロジー	形態のこと。高分子膜においては、その親水部・疎水部等によりミクロな相分離構造が形成され、その形態のことを指す。
ら	ラミノグラフィ-XAFS	非破壊 3次元イメージングが行える手法
	ランダム共重合体	親水性・疎水性モノマーの配列に秩序のない共重合体。
り	律速段階	逐次反応において最も遅い素反応(過程)。
C	CL	キャタリストレイヤー(触媒層)の略称
D	DSS	Daily Start-up and Shut-down の略、毎日起動停止を繰り返す装置運転形態
	DMA	Dynamic Mechanical Analysis の略号
E	ECA	Electrochemically active surface area:電気化学的反応エリアのこと。PEFC では電気化学的に活性な Pt 表面積として定義される。
	Ef _{Pt}	Effectiveness:触媒有効性指標のこと。MA/M _{max} として定義される。
	EPMA	Electron Probe Micro Analysis の略号
	EXAFS	広域 X 線吸収微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure)の略号。X 線吸収スペクトルにおいて、吸収端から高エ

		エネルギー側に 1000eV 程度までの領域に見られる構造を呼ぶ。解析することで X 線吸収原子に隣接する原子の位置などの情報が得られる。
F	FT-IR	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy の略号
G	GDL	Gas diffusion layer: ガス拡散層のこと。
	GPC	Gel Permeation Chromatography の略号
H	HOR	水素酸化反応 (Hydrogen Oxidation Reaction の略号)
	HAXPES	硬 X 線分光法(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy の略号)。硬 X 線 (5~10 keV) を励起源として使用することにより、一般的な XPS に比べて光電子の運動エネルギーが数倍大きくなり、試料表面のみならず、試料の深い領域からの光電子が検出できる分析手法
I	IC	Ion Chromatography の略号
	IC/MS	Ion Chromatography / Mass Spectrometry の略号
	IEC	Ion exchange capacity : イオン交換容量のこと。プロトン伝導性を担うスルホン酸基の密度として定義され、 $IEC (meq/g) = 1000 / EW$ で算出される。なお「EW (equivalent weight, 等価質量)」は乾燥したナフィオン (プロトン型) 1 グラム当たりのスルホン酸基のモル数である。
	in-situ TEM	本プロジェクトで導入した高分解能の透過型電子顕微鏡。触媒等の新規合成材料を各種反応性ガス雰囲気や温度に晒した際の反応過程を 0.1nm の高分解能で観察できる。
L	LC/MS/MS	Liquid Chromatography / Mass Spectrometry / Mass Spectrometry の略号 LC の分離物に対して 1 段目の MS で特定イオンを選択し、Ar との衝突により分解して 2 段目の MS により特定イオンの分解物のマススペクトルを得る方法。このマススペクトルから特定イオンの化学構造を推定可能
	LEED	低速電子線回折 (Low energy electron diffraction) の略号。電子回折法の一つであり、電子を試料に照射し、それが回折される様子を観察することで、固体の表面構造を解析することができる。
M	MA	Mass activity: 質量活性のこと。Pt1g 当たりの電流として定義される。
	MA _{max}	Maximum mass activity: 最大質量活性のこと。1atm の酸素雰囲気下における、Pt1g 当たりの活性支配電流密度(チャンネルフロー二重電極法(CFDE)にて測定)として定義される。
	MEA	Membrane Electrode Assembly: 膜電極接合体のこと。燃料極(負極)、固体高分子膜(電解質)、空気極(正極)を貼り合わせて一体化した燃料電池システムの最少構成単位である。
	MPL	拡散層の一部として用いられるマイクロポーラスレイヤーの略称
N	NMR	Nuclear Magnetic Resonance の略号
O	ORR	酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction の略号)
P	pKa	酸解離定数を示す記号で、その数が小さいほど強い酸を意味する。アルキルスルホン酸において pKa は-1 程度、パーフルオロスルホン酸は-4 程度を示す。(pKa Database からの計算値, ACS/Lab Co.)
Q	QP	キンケフェニレンの略称
S	SEM	Scanning Electron Microscope の略号
	SPAF	スルホン酸化ポリ(フェニレンパーフルオロアルキル)の略称

	SPK	スルホン酸化ポリケトンの略称
	SPP	スルホン酸化ポリフェニレンの略称
	STEM	Scanning transmission electron microscopy (走査透過電子顕微鏡): 試料位置で電子ビームを集光し、試料の各部位毎にその散乱強度を計測してイメージ化。ナノ粒子等の微細構造解析・観察ができる。
	SAXS	X線小角散乱 (Small Angle X-ray Scattering の略号)。X線を物質に照射して散乱するX線のうち、散乱角が小さいものを測定することにより物質の構造情報を得る手法
	SXS	表面X線散乱 (Surface X-ray scattering の略号)。埋もれた界面・表面の構造をナノスケールで解析可能な手法
	STM	STM (走査トンネル顕微鏡): 非常に鋭く尖った探針を導電性の物質の表面または表面上の吸着分子に近づけ、流れるトンネル電流から表面の原子レベルの電子状態、構造など観測できる。
X	XAFS	XAFS(X線吸収端微細構造)は、特定原子付近の構造状態を知ることができ、材料分析等に用いる。
	XANES	XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure): 原子の配置の対称性や電子状態等を解析。
	XRD	X線回折 (X-ray diffraction) の略号。X線が結晶格子で回折を示す現象である。物質の結晶構造より、結晶内部で原子がどのように配列しているかを決定する。

課題番号：(ホ)「金属原子直接担持による触媒高性能化コンセプトの提案」

	用語	説明
英数	APD	arc plasma deposition、アークプラズマ蒸着法
	CNT	carbon nanotube、カーボンナノチューブ
	CV	Cyclic Voltammetry サイクリックボルタンメトリー
	EDX	energy-dispersive X-ray spectroscopy、エネルギー分散型 X線分析
	FFT	fast Fourier transform、高速フーリエ変換
	FIB	focused ion beam、集束イオンビーム focused ion beam system、集束イオンビーム装置
	HAADF	high-angle annular dark-field、高角度散乱暗視野
	MWCNT	multi-walled carbon nanotube、多層カーボンナノチューブ
	STEM	scanning transmission electron microscopy、走査型透過電子顕微鏡法 scanning transmission electron microscope、走査型透過電子顕微鏡
	TEM	transmission electron microscopy、透過電子顕微鏡法 transmission electron microscope、透過電子顕微鏡
	HRTEM	high-resolution transmission electron microscopy、高分解能透過電子顕微鏡法 high-resolution transmission electron microscope、高分解能透過電子顕微鏡
か行	グラフェン	原子一個の厚みで六角形の格子状に並んだ炭素。強度と硬度が高く、室温で他のいかなる物質よりも速く電子を流す。
た行	第一原理計算	原子間の相互作用を量子力学の原理に則って電子の量子状態から計算し、物質の性質や挙動を調べる手法。

た行	チャンネルフロー二重電極法 (Channel Flow Double Electrode, CFDE)	チャンネル内の上流に白金触媒電極、下流に金検出電極 (CE) を配置し、上流の白金触媒 WE から溶出する白金イオンを下流の金 CE 上で電気化学的に検出する方法。
----	---	--

課題番号：(へ)「カソード高機能化に資する相界面設計」

	用語	説明
英数	FIB-SEM	集束イオンビーム走査型電子顕微鏡のこと。ガリウムイオンビームで多孔質材料の平滑面を切り出し、その表面を SEM により観察する。これを連続的に行い、複数枚の断面像を取得し、その数値再構成により多孔質体の立体構造を取得することができる。
	Butler-Volmer 式	電極表面の電気化学反応速度式のこと。本式を用い触媒層内部の反応物質輸送特性を計算する。
	MEA	Membrane Electrode Assembly の略称。燃料極 (アノード)、固体高分子膜 (電解質)、空気極 (カソード) を貼り合わせて一体化した膜/電極接合体のことである。
	Cu-upd	Cu (銅) under potential deposition の略。電位を規制することで、金属表面に銅を単原子層で析出させる手法、また、電極表面の性質を電気化学的に評価する手法として利用される。本課題の場合は Ru 原子上に Cu を析出させ、その後 Cu と Pt を置換析出させて Ru コア-Pt シェル構造を調製している。
	Pt 置換析出	Pt を単原子層で析出させる手法で、化学めっきの一種。Cu と Pt の酸化還元電位の違いを利用し、Cu が溶解し ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$)、溶液中の Pt^{2+} が還元される ($\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}^0$)。これにより、Cu 原子 1 つに対して、Pt 原子が 1 つ置換析出する。
あ行	アイオノマー	アイオノマーとは、イオンとポリマーからの造語。PEFC の MEA では固体高分子電解質として添加される Nafion のことである。Nafion は $-\text{CF}_2-$ を骨格とした高分子で、 $-\text{SO}_3\text{H}$ によりプロトン伝導性を有する。
	アグロメレートモデル	数値計算手法の一つであり、触媒層の担体であるカーボンの二次凝集体 (アグロメレート) を一つの球状の均質多孔質構造に見立てて計算するモデルである。凝集粒子径は粒子径計測から得られる値として、この凝集粒子内を酸素が拡散しながら反応していく。その現象は反応工学の触媒有効係数を用いた式で表される。
	インクジェット法	触媒インクを一般的なプリンタと同様のノズルヘッドから吐出して、触媒層を作製する方法。一般的な触媒層形成方法は、触媒スラリーをコーター法で成膜するものであるが、このインクジェット法では、コーター法よりも均一で、また低粘度な触媒インクを扱うことができる。
か行	カソード触媒の劣化原因	PEFC のカソードには炭素担持 Pt 触媒が利用される。このカソード触媒は、酸性、正電位、酸素・水蒸気、高温にさらされる。この条件では、炭素担体上に担持された 2~3 nm 程度の Pt 粒子が担体上を移動し、他の Pt 粒子と衝突することで Pt 粒子が肥大化する。また Pt 粒子表面から Pt カチオンが溶出し、他の Pt 粒子上に再析出し Pt 粒子径が増大する (オストワルド熟成)。さらにカソード条件では炭素担体が酸化劣化 (CO_2 にガス化) し、炭素担体と Pt 粒子の接触が断たれ、Pt 粒子が電気化学的に不活性になる。
	グラフェン	SP ² 配向炭素の一原子層から構成される炭素のナノシート。グラフェンは疎水性が高く、材料合成に扱いにくい、グラフェン表面にエポキシ基、水酸基などの親水性官能基を導入し、酸化グラフェン

		にすることで、親水性の官能基に分散ようになる。
	屈曲度	多孔質体の物質輸送経路の正味の輸送距離と、実際の多孔質体の厚さの比を示す。直線的な経路が形成されている場合、値は1になる。
	コアシェル型ナノシート	ナノシートは原子レベルの厚み（数原子層）からなる板状結晶の総称である。コアシェルナノシートはナノシート形態のコアシェル構造体である。コアシェルとは内部（コア）組成と殻（シェル）の組成が異なる構造体のことである。
さ行	シリカ層	シリカは、Si 原子を重心に酸素原子を頂点にもつ正四面体構造の基本ユニットが円環上につながることでシロキサンリングを形成した構造である。このシロキサンリングは、酸素原子数が 4~8 個程度で形成され、シリカの細孔構造を形成する。またシリカ層は、シリカ一次粒子が凝集することで形成されるため、一次粒子間の間隙がシリカの細孔構造として機能する。シリカ表面にはシラノール基 Si-OH が存在するため、親水性であるが、シリカを調製する際のシランカップリング剤の種類により Si-OH を Si-CH ₃ にすることができる。この Si-CH ₃ の密度（濃度）により、シリカの疎水性が強くなる。
	相対拡散係数	多孔質体内の有効拡散係数とバルクの拡散係数の比を示す。多孔質体の影響が十分無視できる場合は、この値は1となる。
た行	耐久性試験、(加速劣化試験)	PEFC 作動中の負荷応答および起動停止による電位変動により、PEFC カソード触媒の失活が促進されることが知られている。この 2 つの電位変動を模擬したモードでハーフセルでの電極触媒および MEA のカソード触媒の劣化を促進させる。ハーフセルでは負荷応答モードでは 0.1 M HClO ₄ 電解質中、0.6-1.0 V vs. RHE 間で、起動停止モードでは 1.0-1.5 V vs. RHE 間で電位を変動させる。一方 MEA では、80℃、相対湿度 100%での加湿条件で、負荷応答モードで 0.6-1.0 V vs. RHE 間で、起動停止モードでは 1.0-1.5 V vs. RHE 間で電位を変動させる。
	転写法	PTFE 基材等に触媒層を形成させて、その後電解質膜表面にホットプレスで転写させ MEA を作製する方法。触媒層を直接電解質膜に塗布することは通常困難であるため、より安定した MEA を作製することができる。
な行	ナノシート	グラフェンの発見以来、2 次元化合物であるナノシートが注目されている。ナノシートは平面方向に数十 nm から数十 μm にもおよび、厚さが数 nm ほどの 2 次元構造の物質である。通常ナノシートは、層状化合物を剥離させて調製される。しかしこの方法では、層状化合物を形成しない化合物をナノシート化できない欠点がある。
は行	ハーフセル試験	半電池試験のことである。電気化学測定は正極と負極の間に流れる電流と正負極間の電位差を測定する。電池の評価はこの電位差を測定し、これをフルセル試験という。この場合は、両極の反応の和として電流と電位が測定される（実電池の評価）。半電池試験は正極あるいは負極で起こる反応を分けて評価するための方法であり、燃料電池触媒の場合は被検体を作用極とし、電解液に浸して電極電位と電流を測定する。
ま行	マグネリ相	Magneli phase。一般式 Ti_nO_{2n-1} ($4 \leq n \leq 10$) で表される一連の還元型酸化チタンの総称である。一般に高温（1000℃程度）で TiO ₂ を水素で熱還元することで得られる。電子伝導性が高いこと、耐酸化性に優れること（電位窓が大きい）などからカーボンブラックを代替する担体として期待されている。
や行	有効拡散係数	多孔質体内を拡散するガスのみかけの拡散係数のこと。多孔質体の空隙率や屈曲度の関数になる。

研究開発項目② プロセス実用化技術開発

課題番号：(イ)「コアシェル触媒の大量生産技術開発」

	用語	説明
英数	CV(cyclic voltammetry)	電位を掃引するサイクルを繰り返して電流を測定する方法
	CO(Carbon monoxide)	一酸化炭素
	Cs-STEM(Spherical aberration corrected Scanning Transmission Electron Microscope)	収差補正機能走査透過型電子顕微鏡。光学顕微鏡のようにレンズ収差を補正できなかった電子顕微鏡において多極子によって凹レンズを形成することでレンズ収差を改善し、0.1nm 分解能を有する電子顕微鏡。
	ECSA(ElectroChemical Surface Area)	電気化学的比表面積。CV から水素吸着量または脱離量を算出した Pt 重量当たりの電気化学的に有効な表面積を指す。
	FCV(Fuel Cell Vehicle)	燃料電池自動車。内燃機関や電池の代わりに H ₂ と O ₂ を使って燃料電池で発電してモータを回して走る自動車。
	HAADF-STEM-EDX(High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscope Energy Dispersive X-ray spectrometry)	高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分析。細く絞った電子線を試料に走査させ、透過電子のうち高角に散乱したものを環状の検出器で検出する。重い原子がより明るく観察され、軽い原子は見えにくい特徴がある。
	LSV(linear sweep voltammetry)	電位を一方向に掃引し電流を計測する方法
	MA(Mass activity)	白金の質量当たりの比活性。MA は Specific activity と ECSA の積で表現することができる。
	MEA(Membrane Electrode Assembly)	膜電極接合体。固体高分子電解質膜の両側に電極触媒やガス拡散層から形成された電極を貼り合わせて一体化したもの。固体高分子形燃料電池内で発電する際に形成する。
	ORR(Oxygen Reduction Reaction)	酸素還元反応。燃料電池のカソード極で起きている反応であり、もう一方の反応である HOR (水素酸化反応) と比較して圧倒的に遅いため多量の Pt 触媒がカソード触媒として使用されている。この反応に使用される Pt 量を低減することがコストダウンに有効である。
	Pt/C	白金担持カーボン。一次粒径が約 50nm の導電性カーボンブラックに直径 2~6nm の Pt ナノ粒子を担持したもの。Pt 担持率は 40~50wt%。
	Pt/Pd/C	導電性カーボンブラックに Pd コアに Pt シェルを被覆したコアシェル粒子を担持したもの。
	RDE(Rotating Disk Electrode)	回転ディスク電極。棒状のグラッシーカーボン電極をテフロンでコーティングしたもの。露出しているグラッシーカーボンの断面に電極触媒粉末を塗布して、回転させて ORR 活性等の電気化学特性を測定する。
	SA(Specific Activity)	面積比活性。表面積当たりの活性であり、活性点の質を表現している。コアシェル触媒では Pt シェルの SA を下地となる Pd コアによって向上している。
	XAFS(X-ray absorption fine structure)	X 線吸収微細構造解析。X 線を観察対象に照射することで内殻電子の励起に起因して得られる吸収スペクトルから振動構造を観察する手法。着目した元素の価数、配位構造、近接原子の結合距離、価数に関する情報を得ることができる。

か行	改良型 Cu-UPD 法	従来コアシェル触媒を作製する方法として電位を制御することで Cu-UPD 現象を利用して Pd 粒子上に Cu を 1 原子層形成して、Pt と置換還元することで Pt/Pd/C を作製する Cu-UPD 法が用いられていた。しかし Cu-UPD 法では数 μg から数 mg であり、工業化には適さない方法であった。そこで前プロジェクトにて H_2SO_4 溶液中に Pd/C を分散させて金属 Cu を共存させることで Cu-UPD 現象を起こし、Cu と Pt を置換させることで Pt/Pd/C を作製する方法が開発された。Pt/Pd/C が 100g/バッチで作製可能なことを確認している。
	コアシェル	粒子表面のシェルと粒子内部のコアで異なる元素によって構成する構造。触媒反応が起きる表面にだけ活性の高い Pt を配置し、触媒反応に寄与しない粒子内部に非 Pt 元素を適用することで Pt の利用率 (ECSA) を向上させることができる。またコアに適当な金属を選択することでコアとの相互作用によって表面の Pt の ORR の SA を向上させることができる。
	高活性化処理法	前プロジェクトでは Pt/Pd/C の電位走査による耐久試験を実施することで ORR 活性が向上することが見出され、電位走査条件の最適化が実施された。しかし電位走査による方法では処理できる量が限られているため、工業的に適用可能な方法が必要であった。そこで触媒と酸化反応および還元反応を起こす化学種を交互に共存させることで化学反応の平衡電位を触媒に印加できることが分かった。還元反応を起こす化学種としては O_2 、酸化反応を起こす化学種として H_2 を適用することで、約 1.0V および約 0.05V を触媒に与えることができる。
	工程時間	単位製造量の触媒を作製するために必要な作業時間
た行	耐久試験	燃料電池実用推進協議会が提案している燃料電池触媒の加速劣化試験方法。FCV の加速減速を模擬した負荷変動試験に対応し、0.6V と 1.0V の電位を矩形波で各 3 秒間印加するサイクルを繰り返す。試験温度は 60 または 80°C で実施している。
は行	ポリドーパミン (Polydopamine : PD)	高活性化処理過程で ECSA が低下し、ORR 活性が低下する。そこでコアシェル粒子を PD で被覆することで ECSA の低下を抑制するために導入した。ドーパミンを一定の pH 条件下で O_2 を供給することでポリマー化が進行し、触媒を共存させた条件でポリマー化することで触媒を被覆することができる。

課題番号：(口)：「高信頼性炭化水素系電解質膜のプロセス実用化技術開発」

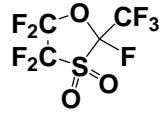
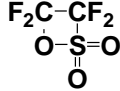
	用語	説明
英数	FCCJ	Fuel Cell Commercialization Conference of Japan 燃料電池実用化推進協議会
	GDE	Gas Diffusion Electrode ガス拡散電極
	MEA	Membrane Electrode Assembly 膜電極複合体
	Nafion	パーフルオロカーボン材料として、耐久性と化学安定性に優れる、イオン交換能を有する電解質ポリマー。疎水性のテフロン骨格と親水性のスルホン基を持つパーフルオロ側鎖から成る。
あ行	インライン検査	電解質膜ロールの製造工程の中で、長尺ロールを巻き取る前に実施する検査。

	インライン精密ろ過	電解質膜の製膜工程において、連続的に塗布液を供給する配管の途中に異物除去のための機構を設けて精密ろ過すること。
	エッジシール	電解質膜の発電性能を評価する際に、膜端部からのガスリーク防止や固定を目的として設けるシール部材。
	オフライン検査	電解質膜を製造してロール形状に巻き取った後、電解質膜を巻き出して実施する検査。検査後に再度巻き取りを行う。
か行	化学的耐久性	過酸化水素やそれから生成するラジカル種によって生じる電解質膜の化学劣化耐久性を評価するため、電圧印加で強制的に過酸化物を発生させる定められた促進条件で求めた耐久性。
	過氧化物分解触媒	電解質膜の化学的耐久性を向上させる目的で、化学劣化の原因となる過酸化物を分解するために電解質ポリマーに添加する触媒。電解質膜の酸化防止剤として機能する。
	ガス拡散電極	電解質膜の発電性能評価に用いる電極。陽極では水素ガスの透過機能、陰極では空気および生成水の透過機能が求められる。
	ガス透過性	水素ガスが電解質膜中を分子状態で拡散して透過する性状。ガス透過量は、電気化学的にリーク電流として検出される。
	機械的強度	引っ張り弾性率、引っ張り破断強度、破断伸度など、電解質膜の機械的強度特性。
	機械的耐久性	ドライ・ウェットの状態を繰り返すことで強制的に電解質膜の膨張収縮を発生させて行う劣化促進条件での耐久性。
	基準発電性能	基準膜を用い、同一触媒、同一電極、同一セル構成で評価した基準となる発電性能。
	基準膜	電解質膜の性能目標の尺度基準とする電解質膜。発電性能、耐久性の評価が電解質膜以外の触媒・ガス透過電極・評価セルの構成の影響を受けやすいため、評価の再現性を確保する目的で定める。
	共連続相分離構造	疎水領域と親水領域など異なる性状・特性を持つ材料が相分離する際の形態であり、それぞれの相が3次的に連続した構造である。電解質膜の場合、水素イオン伝導チャンネルである親水性領域が連続していることが発電性能面で重要であり、疎水性領域が連続していることが機械的強度を確保する観点から必要である。
	工程能力指数	品質管理工学分野で用いられる工程の能力を定量評価する指標。検査値の標準偏差と規格上下限の管理幅から求める。
さ行	サーペンタイン	膜電極複合体 (MEA) に隣接するガス供給路・排出路の形態のうち、屈曲形状の流路を指す。
	残留イオン濃度	電解質膜中に残留した不純物金属イオンの濃度。ポリマー合成反応で用いられるアルカリ金属や、鉄イオンなどの遷移金属などが不純物イオンとして知られており、後処理工程で低減する。
	初期発電性能	電解質膜の発電性能を評価するため、定められた手順で実施する電解質膜／触媒の発電性能。
た行	耐久発電寿命	発電性能の長期持続時間を評価するために実施する、促進評価条件での電解質膜／触媒の発電寿命。
	炭化水素系電解質膜	炭化水素系電解質ポリマーからなる電解質膜。低ガス透過性に優れるとともに、材料コストの低廉が見込める。

	チキソトロピー性	せん断応力を受けることで粘度が低下する非ニュートン液体の性状。
	低加湿	電解質膜中の水分量が減少している状況。水素イオンと結合して膜中を移動する水分量が減少すると、一般にプロトン伝導性が低下し、燃料電池の発電性能が低下する。特に自動車用途でこの特性が重視されるため、少ない水分量を効率的に水素イオン伝導に活用できる性能が電解質膜に求められる。
	電解質膜	水素を燃料として発電する燃料電池の構成部材であり、燃料電池セルに求められる機能のうち、水素ガスを通さず、電子と水素イオンを分離して水素イオンだけを通す機能を持つ。
は行	不純物基準	電解質膜の残留不純物イオンを低減する後処理工程において定める残留イオン濃度の上限基準。
	フッ素系電解質膜	フッ素系電解質ポリマーを用いた電解質膜。一般に、疎水性のパーフルオロアルキレン基からなる主鎖部分と、スルホン基を有する親水性のパーフルオロ側鎖部分とから成る。代表的なポリマーとして Nafion が市販されている。
	プロトン伝導チャンネル	電解質膜中をプロトンすなわち水素イオンが移動する経路。疎水領域と親水領域に相分離した電解質膜のうち、親水領域がプロトン伝導チャンネルになる。
ま行	膜電極複合体	電解質膜を中心に、その両側に触媒層、さらにはガス拡散層を設けた膜と電極の複合体。

課題番号：(ハ)「フッ素系高分子電解質原料の低コスト合成プロセス」

	用語	説明
英数	EW	ポリマー中のスルホン酸官能基 1 個あたりの分子量
	LC50	半数致死濃度、曝露された生物の半数死亡する濃度
	LD50	半数致死量、投与した動物の半数が死亡する用量
	LUMO	最低空軌道、電子に占有されていない最もエネルギーの低い分子軌道
	MEA	燃料極（負極）、固体高分子膜（電解質）、空気極（正極）からなる膜/電極接合体
	NOSF モノマー	本プロジェクトの目標とするモノマー $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{F}-\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{CF}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{F}_2 \\ \text{F}_2 \end{array}$
	N1SF モノマー	右の構造のモノマー $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{F}-\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{CF}_2 \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{CF}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{F}_2 \\ \text{F}_2 \end{array}$
	PEFC	固体高分子形燃料電池
	PFSA	パーフルオロカーボンスルホン酸
	TFE	テトラフルオロエチレン
	Tg	ガラス転移温度、FCV では高温運転が予想されるので高 Tg のポリマーが求められる
	ω-H 体	右の構造の物質 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{F}-\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CF}_2\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{F}_2 \\ \text{F}_2 \end{array}$
か行	環化（副）反応	NOSF モノマーを製造する際の副反応、環化体を生じる

	環化体	右の構造の物質	
さ行	サルトン	右の構造の物質	
た行	ドープ（液）	ポリマー溶液	
は行	ポリマー	ここでは主として NOSF モノマーと TFE の共重合体を指す	

課題番号：(二)「高生産性、信頼性を有する CCM 量産製造装置開発」

	用語	説明
英数	CCM	Catalyst Coated Membrane : 電解質膜の表裏面に触媒が形成された膜
か行	片面塗工装置	支持膜付き電解質膜の片面にのみ触媒層を塗工・乾燥させる装置
さ行	触媒インク	白金触媒、アイオノマーを水、溶剤などでスラリー化させたインクの事。この触媒インクを塗工・乾燥させた物が触媒層となる。
た行	塗工	ここでの塗工とは、インク化された触媒をタンクに供給してスロットダイと言われる精密な流路が形成されたノズルにて電解質膜に 1セル毎に塗り分ける技術
	直接塗工法	触媒インクを電解質膜に直接塗工・乾燥させて CCM を製造する方法
	転写法	触媒インクを転写シート（テフロンシートなど）に塗工・乾燥させた触媒を電解質膜に熱圧着で転写して CCM を製造する方法
	対面塗工装置	片面塗工装置で処理された片面電極付き電解質膜の対面側に支持膜を剥離して触媒層を塗工・乾燥させて最終的な CCM を製造する装置

課題番号：(ホ)「カーボンセパレータの製造プロセス及び当該品質管理プロセスに関する実用化要素技術開発」

	用語	説明
か行	カラーチェック	探傷剤を用いた欠陥検出テスト
	粉型（パレット）	成形前の材料（コンパウンド）を一時的に保持して、金型へ材料投入を行う治具
	固有抵抗	JIS H0602（シリコン単結晶及びシリコンウェーハの 4 探針法による抵抗率測定方法の規格）にて測定
	コンパウンド	原料のカーボンと樹脂を混合したもの（成形前の材料の状態）
さ行	スプリングバック	L0：測定試料が入っていない金型の全長（mm） L1：荷重をかけた金型の全長（mm） L2：荷重を開放した後の金型の全長（mm） スプリングバック（%）：(L2 - L1) / (L1 - L0) × 100
は行	ハイサイクル材料	主成形時間の短い材料
	フレームレート	1 秒間に記録／表示できる静止画＝コマ数
ま行	曲げ強度	ASTM D790（非強化プラスチックおよび強化プラスチック、また絶縁材料に対する曲げ試験による機械的特性を取得するための、試験方法を規定した規格）にて測定

課題番号（へ）：「高性能で低価格な炭素被覆金属セパレータ製造方法の確立」

	用語	説明
か行	貫通抵抗	セパレータ薄板に対して、表面から裏面へ貫通して電流が流れる時の抵抗。
さ行	浸漬電位	金属を溶液中に浸けたとき、流出入の電流が等しく平衡状態を保っているときの電位。
た行	電着塗装	水性塗料や水溶性樹脂を電解液とし、電着作用によって金属表面に塗料や樹脂の塗装膜を作る。均一で緻密な膜を得る。
	耐食性試験	電気化学測定（3極式）を用いて、浸漬電位と腐食電流が目的である燃料電池セパレータの性能を満たすかを評価する。
	電気化学測定	サンプルに電気信号を印加し、化学的な反応を起させ、応答信号から内部で起こっている化学的反応を考察する手法。
は行	腐食電流	金属材料の水溶液環境での腐食に対する反応速度を評価する指標。

(添付-3)

プロジェクト基本計画

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業」基本計画

新エネルギー部

1. 研究開発の目的・目標・内容

(1) 研究開発の目的

①政策的な重要性

我が国におけるエネルギー供給の安定化、地球温暖化問題、産業競争力の強化といった課題の解決に向け、水素を日常生活や産業活動で利活用する社会である「水素社会」の実現を目指すことが「エネルギー基本計画（2014年4月閣議決定）」において位置付けられるとともに、「水素・燃料電池戦略ロードマップ（2014年6月）」において、水素社会の実現に向けた今後の取り組みの方向性が示された。

燃料電池については、水素エネルギー利用のアプリケーションとして普及が始まりつつあるが、「水素・燃料電池戦略ロードマップ」においては、その活用を大きく広げ、我が国が世界に先行する水素・燃料電池分野の世界市場を獲得する、とされている。

また「日本再興戦略（2013年6月閣議決定）」において、家庭用燃料電池については2030年に530万台、燃料電池自動車については世界最速の普及を果たすという目標が示されるとともに、「日本再興戦略」改訂2014（2014年6月閣議決定）において、水素社会の実現に向けたロードマップの実行として、水素社会の実現に向けたロードマップに基づき、水素の製造から輸送・貯蔵、そして家庭用燃料電池（エネファーム）や燃料電池自動車等の利用に至る必要な措置を着実に進めることとされている。

②我が国の状況

我が国は、家庭用燃料電池（エネファーム）を2009年に世界に先駆けて商用化、2014年9月時点では約10万台が普及している。また、燃料電池自動車については世界に先駆けて2014年に市販化を実現、これに対応した水素ステーションの整備など、長年に渡る研究を成果に結びつけている。

一方、燃料電池自動車の普及拡大に向けては、例えば低コスト化にも繋がる燃料電池の性能向上、現状年間数百台規模である生産性の大幅な向上、適用車種を乗用車から商用車へと拡大するための耐久性の向上といった技術的な課題が存在する。

③世界の取り組み状況

米国や欧州においても国家レベルで基礎研究から技術開発、実証研究の取り組みが継続して行われている。さらには、フォークリフトなどの移動体用の燃料電池の導入推進や2017年～2020年にかけて燃料電池自動車の一般普及を目指した市場投入、家庭用燃料電池、業務用燃料電池の市場投入、普及を促進している等、我が国の国際競争力維持・強化の観点から引き続き戦略的・重点的な取り組みが不可欠である。（参考：

米国 2014年度予算額 約93M\$、2015年度要求額 約93M\$、EU FCH-JU2 2014-2020 1.4Bユーロ)

④本事業のねらい

本事業では、世界に先駆けて我が国で市場導入が始まった燃料電池自動車の着実な普及と拡大を図るとともに、国際的にも日本の優位性を確保するため、固体高分子形燃料電池の高度化のための技術開発を促進することを狙いとする。

このため、年間数百台規模の生産台数の律速要因となっている燃料電池スタックの生産性を2020年以降の普及拡大期に大幅に向上させ、初期市場需要拡大への着実な対応を図る。また、2025年頃に投入される燃料電池自動車用の燃料電池について、性能を現行の10倍程度向上させる技術や触媒の貴金属使用量を1台あたり数g程度まで低減させる技術、さらに商用車への適用拡大を見据え、燃料電池スタックの耐久性を現行の10倍程度に向上させる技術を適用する。

これら取り組みを通じて、燃料電池の市場拡大を図るとともに、我が国の燃料電池分野の競争力を強化することを目的とする。

⑤本事業の位置付け、意義

燃料電池自動車については、「水素・燃料電池戦略ロードマップ」において、2020年代半ば以降、民間が主体となって自立的な普及拡大を図ることが示されている。本事業は、この実現に向けて、残された技術課題の解決に向けて取り組むものであるが、一方燃料電池自動車は既に商品化されていることから、官民の役割分担を考慮し、共通基盤的な技術、技術的ハードルが高く民間企業独自ではリスクの高いものを対象とする。

また、本事業で開発された技術は、定置用燃料電池への適用も可能であり、2020年以降の定置用燃料電池の本格普及拡大に向けたさらなる低コスト化への貢献も期待できる。

(2) 研究開発の目標

①アウトプット目標

本事業は燃料電池の普及拡大に対応した性能高度化(2025年以降の実用化)を目指す研究開発項目①普及拡大化基盤技術開発と、生産性の大幅な向上(2020年以降の実用化)を目指す、研究開発項目②プロセス実用化技術開発を行う。研究開発項目の内容は以下のとおりとし、具体的な目標は、別紙の研究開発計画に示す。

研究開発項目①普及拡大化基盤技術開発

自動車用燃料電池として2025年度(平成37年度)以降の大量普及期の実用化を見据え、2019年度(平成31年度)末において、出力密度×耐久時間×1/(単位出力あたりの貴金属使用量)として現行の10倍以上を実現するための要素技術を確立する。

【目標とする燃料電池スペック】

燃料電池スタック出力密度 : $> 4 \text{ kW/L}$

動作圧力 : $< 1.2 \text{ 気圧}$

動作最高温度 : $> 100^\circ\text{C}$

起動最低温度 : -30°C

耐久性 : $> 50,000$ 時間、起動回数 $600,000$ 回 (商用車

向)

* 100 万 km 走行後に所定の性能を満たすこと

$> 5,000$ 時間、起動回数 $60,000$ 回 (乗用車)

* 10 万 km 走行後に所定の性能を満たすこと

出力設定 定格電流 : $> 3 \text{ A/cm}^2$

定格電圧 : $> 0.65 \text{ V}$

Pt 使用量 : $< 0.1 \sim 0.03 \text{ g/kW}$ (耐久性能とのトレードオフ)

材料コスト : スタック製造原価 $< 1000 \text{ 円/kW}$

(< 10 万円/ 100 kW) を見通せる。

研究開発項目②プロセス実用化技術開発

2020年度(平成32年度)以降の市場導入拡大を見据え、燃料電池スタックの製造に必要な工程時間として現行の1/10以下を見通す技術を確立する(現行と比較して10倍以上の生産性向上)。

②アウトカム目標

本事業により、民間企業による燃料電池自動車の自立的な普及拡大に繋がる。

本事業で開発した電池及び各種アプリケーションにより「次世代自動車戦略 2010」の全体戦略で謳われている2020年における次世代自動車の新車販売台数に占める割合最大50%という目標に貢献すると共に、建機、鉄道等幅広い分野での電池市場開拓を行う。これによって、運輸部門、産業部門、民生部門等様々な分野でエネルギー利用効率向上が図られ、2020年のCO₂排出量25%削減に資する。

燃料電池自動車およびエネファームが普及すると、2025年におけるCO₂削減効果は約160万トン/年*1となる。また、市場創成効果は約7,000億円規模が期待される。

*1 : 保有台数をエネファームが100万台、燃料電池自動車が20万台とした場合のCO₂削減効果を示す。

燃料電池のみならず、その製造において様々な民間企業の当該分野への参画を促進し、この分野における裾野産業の強化、拡大に繋がる。

また、本事業の対象分野は、電池分野を中心に材料分野システム分野、各アプリケーション分野等多岐にわたり、これらの分野における若手工学技術者の育成が促進でき

る。

③アウトカム目標達成に向けての取り組み

燃料電池の高度化については、構造や反応機構解析、評価等の基盤技術のユーザー企業側へのフィードバックを図る。プロセス実用化技術開発については、基盤技術開発と連携して実施し、早期の実用化を図る。

(3) 研究開発の内容

上記目標を達成するために、以下の研究開発を実施する。なお、各研究開発項目の具体的内容は、別紙の研究開発計画に示す通りとする。

研究開発項目① 普及拡大化基盤技術開発（委託事業*²）

研究開発項目② プロセス実用化技術開発（助成事業 [助成率：1/2以内] *³）

* 2：本研究開発項目は、（i）実用化まで長期間を要するハイリスクな「基盤的技術」に対して、産学官の複数事業者が互いのノウハウ等を持ちより協調して実施する事業、又は（ii）試験・評価方法、基準・プラットフォームの提案等、国民経済的には大きな便益がありながらも、民間企業の研究開発投資に見合うものが見込めない「公共財の研究開発」事業であり、原則として、委託事業として実施する。

* 3：課題設定型産業技術開発費助成金交付規程に基づく助成事業として実施する。

2. 研究開発の実施方式

(1) 研究開発の実施体制

NEDOが公募によって研究開発実施者を選定する。

研究開発実施者は、企業や大学等の研究機関等（以下、「団体」という。）のうち、原則として日本国内に研究開発拠点を有するものを対象とし、単独又は複数で研究開発に参加するものとする。ただし、国外の団体の特別の研究開発能力や研究施設等の活用又は国際標準獲得の観点から必要な場合は、当該の研究開発等に限り国外の団体と連携して実施することができるものとする。

なお、①普及拡大化基盤技術開発においては、各実施者の研究開発能力を最大限に活用し、効率的かつ効果的に研究開発を推進する観点から、NEDOは第三者である外部専門家をプロジェクトリーダーとして選定し、各実施者は客観的立場からの技術的助言を受けそれぞれの研究テーマについて研究開発を実施する。

性能が発現するメカニズム解析については、資源や知見の有効活用をはかる視点から相互の研究機関、企業等をまたいで連携した運営を行う体制とする。性能評価については、最終的な性能評価は、本事業における共通した評価機関における性能評価を実施することとし、相互の性能の関連性、相対的な位置関係がわかるような実施体制・運営とする。

また、国際標準化および規制見直しに関して、NEDOの他の事業と相互に連携を取り、必要なデータ等については適切に提供するものとする。

②プロセス実用化技術については、燃料電池を構成する部材は多岐に渡り、必要とされる技術も多種多様となること、また当該分野への民間企業の参入を促進する観点から、提案公募により実施するが、効率的な技術開発実施のため、①普及拡大化基盤技術開発と連携し、企業が有するノウハウの理論化を図るとともに、ユーザーから構成される技術検討委員会を設置する等、ユーザーニーズの実施企業へのフィードバックや成果の共有化、ユーザーへの移転が促進されるようなマネジメントを実施する。

(2) 研究開発の運営管理

NEDOは、研究開発全体の管理・執行に責任を負い、研究開発の進捗のほか、外部環境の変化等を適時に把握し、必要な対策を講じるものとする。運営管理に当たっては、効率的かつ効果的な方法を取り入れることとし、次に掲げる事項を実施する。

① 研究開発の進捗把握・管理

NEDOは、主としてプロジェクトリーダーをとおして研究開発実施者と緊密に連携し、研究開発の進捗状況を把握する。また、外部有識者で構成する技術検討会を組織し、定期的に技術的評価を受け、目標達成の見通しを常に把握することに努める。

② 技術分野における動向の把握・分析

NEDOは、プロジェクトで取り組む技術分野について、内外の技術開発動向、政策動向、市場動向等について調査し、技術の普及方策を分析、検討する。なお、調査等を効率的に実施する観点から委託事業として実施する。

3. 研究開発の実施期間

本事業の期間は、2015年度（平成27年度）から2019年度（平成31年度）までの5年間とする。ただし、この期間内において、テーマ毎に研究開発期間を設定する。

4. 評価に関する事項

NEDOは技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果等について、プロジェクト評価を実施する。評価の時期は、中間評価を平成29年度、事後評価を平成32年度とし、当該研究開発に係る技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。また、中間評価結果を踏まえ必要に応じて研究開発の加速・縮小・中止等の見直しを迅速に行う。

研究開発項目②次世代製造プロセス技術開発については、テーマ評価を実施し、終了翌年度に事後評価を行う。

5. その他重要事項

(1) 研究開発成果の取扱い

①成果の普及

得られた研究開発の成果については、NEDO、実施者とも普及に努めるものとする。

②知的基盤整備事業または標準化等との連携

得られた研究開発の成果については、知的基盤整備または標準化等との連携を図るため、データベースへのデータの提供、国内外の標準化活動や規制見直し活動への情報提供等を積極的に行う。

③知的財産権の帰属

委託研究開発の成果に係る知的財産権については、「国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構新エネルギー業務方法書」第25条の規定等に基づき、原則として、すべて委託先に帰属させることとする。

(2) 基本計画の変更

NEDOは、当該研究開発の進捗状況及びその評価結果、社会・経済的状況、国内外の研究開発動向、政策動向、研究開発費の確保状況等、プロジェクト内外の情勢変化を総合的に勘案し、必要に応じて目標達成に向けた改善策を検討し、達成目標、実施期間、実施体制等、プロジェクト基本計画を見直す等の対応をおこなう。

(3) 根拠法

本事業は、「国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法」第15条第1号ニ、および第15条第三号に基づき実施する。

6. 基本計画の改訂履歴

(1) 平成27年2月、制定。

(添付-4)

事前評価関連資料

(事前評価書、パブリックコメント募集の結果)



作成:平成27年2月

プロジェクト名：固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業

研究開発の目的

○背景

燃料電池は、従来の内燃機関等に比べてエネルギー変換効率が高く、二酸化炭素の排出を大きく削減することが可能である。さらに、静粛性に優れ、大気汚染の原因となる窒素酸化物や硫黄酸化物の排出量も極微量であることから、環境保全上の効果も大きい。特に固体高分子形燃料電池(以下、PEFC)は、高出力密度や低温作動等の特徴を活かし燃料電池自動車、定置用コージェネレーションシステムなどとして大量普及が期待されている。

○目的

PEFCの社会への本格実装に向けて、高効率・高耐久・低コストの燃料電池システムの実現に資する基礎技術開発、大量生産可能な生産プロセス化に資する実用化技術開発等を総合的に推進し、PEFCの大量普及に必要な要素技術を確立する。

プロジェクトの規模

- ・事業費総額 150億円(予定)
- ・NEDO 予算総額 30億円(平成27年度、予定)
- ・実施期間 平成27～31年度(5年間)

研究開発の内容

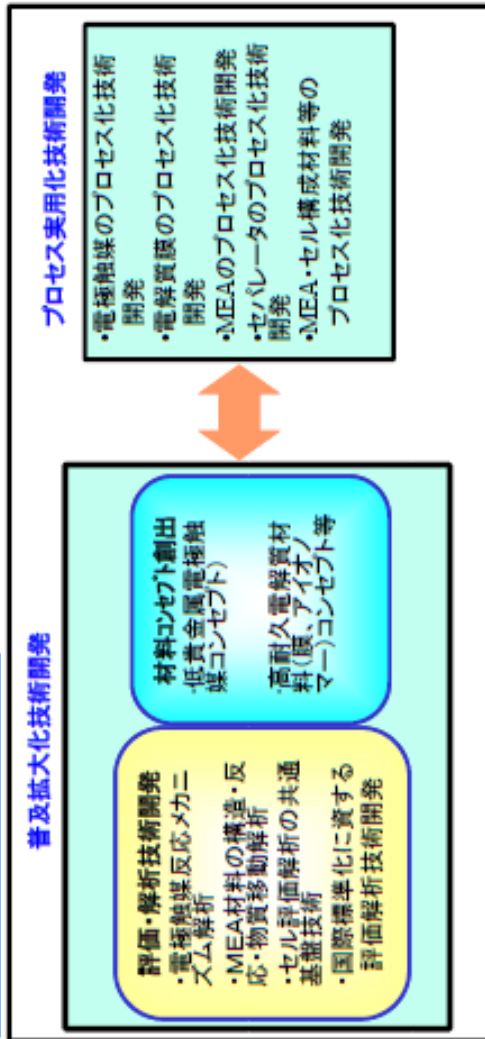
I. 普及拡大化基盤技術開発

PEFCの本格普及に要求される高効率・高耐久・低コスト化を同時に実現する「電極触媒」、「電解質膜」、「膜電極接合体(MEA)」、「MEA構成材料」に関する設計技術確立のための反応現象や物質移動現象の評価・解析・制御技術開発および「材料コンセプト創出」を行う。また、これらの技術開発を支援するセル解析評価等の標準プロトコル等の共通基盤技術の開発、我が国の国際市場での技術優位性確立に資する国際標準化等を推進する。

II. プロセス実用化技術開発

PEFCの大量普及に向け、電極触媒、電解質、セパレータ等のMEA、燃料電池セル構成材料やMEAの大量生産を可能とする量産プロセスおよび品質管理等を確立するための実用化技術開発を行う。

事業イメージ



詳細は「基本計画」をご参照ください

事前評価書

		作成日	平成27年2月27日
1. プロジェクト名	固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業		
2. 推進部署名	新エネルギー部		
3. プロジェクト概要 (予定)			
(1) 概要			
1) 背景			
<p>我が国におけるエネルギー供給の安定化、地球温暖化問題、産業競争力の強化といった課題の解決に向け、水素を日常生活や産業活動で利活用する社会である「水素社会」の実現を目指すことが「エネルギー基本計画（2014年4月閣議決定）」において位置付けられるとともに、「水素・燃料電池戦略ロードマップ（2014年6月）」において、水素社会の実現に向けた今後の取り組みの方向性が示された。</p> <p>燃料電池については、水素エネルギー利用のアプリケーションとして普及が始まりつつあるが、「水素・燃料電池戦略ロードマップ」においては、その活用を大きく広げ、我が国が世界に先行する水素・燃料電池分野の世界市場を獲得する、とされている。</p> <p>また「日本再興戦略（2013年6月閣議決定）」において、家庭用燃料電池については2030年に530万台、燃料電池自動車については世界最速の普及を果たすという目標が示されるとともに、「日本再興戦略」改訂2014（2014年6月閣議決定）において、水素社会の実現に向けたロードマップの執行として、水素社会の実現に向けたロードマップに基づき、水素の製造から輸送・貯蔵、そして家庭用燃料電池（エネファーム）や燃料電池自動車等の利用に至る必要な措置を着実に進めることとされている。</p>			
2) 目的			
<p>固体高分子形燃料電池（PEFC）の社会への本格的実装に向けて、高効率・高耐久・低コストの燃料電池システムを実現可能とする技術開発を行うとともに、大量生産可能な生産プロセス及び品質管理等の技術開発を行い、定置用燃料電池や燃料電池自動車の活用を大きく広げ、水素・燃料電池分野の世界市場の獲得と水素利用の飛躍的拡大を実現する。</p>			
3) 実施内容			
① 普及拡大化基盤技術開発では、燃料電池の高効率・高耐久・低コスト化を実現する低貴金属触媒、非貴金属触媒や電解質等の要素技術開発、膜電極接合			

体（MEA）及びMEA構成材料の設計技術確立のための反応現象や物質移動現象等の評価・解析・制御技術開発を行う。

②プロセス実用化技術開発では、燃料電池を構成する電極触媒、電解質、セパレータ等の材料やMEAの大量生産可能な生産プロセス及び品質管理等の技術開発を行う。

(2)規模 総事業費

需給40億円（平成27年度予定、固体酸化物形燃料電池等実用化推進技術開発との合計）（項目により、委託、1/2助成等）

(3)期間 平成27年度～31年度（5年間）

4. 評価内容

(1) 研究開発の目的・目標・内容

1) 研究開発の目的

①政策的な重要性

国内外の周辺動向（規制・政策動向、エネルギー需給動向、社会・経済動向、産業構造、市場動向等）を踏まえているか。また、政策課題や中期目標に掲げるNEDOのミッションに合致しているか。更に、民間活動のみでは改善できない又は公共性や緊急性が高いプロジェクトであるか。

エネルギー基本計画（平成26年4月、経済産業省）において、将来の二次エネルギーでは、電気、熱に加え、水素が中心的役割を担うことが期待されており、“水素社会”の実現のため、多様な技術開発や低コスト化を推進し、実現性の高い技術から社会に実装していくことが掲げられている。

同計画に基づき策定された「水素・燃料電池戦略ロードマップ」（平成26年6月、経済産業省）においては、フェーズ1として、燃料電池の社会への本格的実装を掲げ、2017年に業務・産業用燃料電池の市場投入、2025年頃に、燃料電池自動車（FCV）の車両価格を同車格のハイブリット車同等の価格競争力を有する車両価格を目指すという目標が設定され、これらを実現するための技術開発に国が重点的に関与することとしている。

今後は、燃料電池自動車や定置用燃料電池の本格普及に向け燃料電池の高耐久性・高効率・低コスト化を同時に達成することが必要である。さらなる高レベルの性能発現、劣化機構の解明の基盤技術開発から、さらには高信頼性の大量生産を実現させる材料特性、燃料電池構造の基本特性を踏まえた従来に無い製造プロセス技術まで幅広い技術開発が必要であり、産官学で融合した取組による研究開発が必要である。

また、本事業は燃料電池の利活用の幅を広げ、我が国が世界に先行する燃料電池分野の世界市場の獲得、水素の利活用によるエネルギーセキュリティ

の向上に資することから、エネルギー政策、産業政策上の意義が大きく、優先度の高い事業である。

③ 本事業を実施しない場合、日本の政策上、産業競争力上又はエネルギー・環境上のリスクは何か。

我が国は家庭用燃料電池（エネファーム）やFCVを世界に先駆けて市場投入することに成功したが、FCVの本格普及にむけて商用車を含めた幅広い車種への拡大、定置燃料電池の本格普及のために燃料電池の更なる高耐久・高効率・低コスト化の同時達成が必要不可欠である。この実現には、さらなる高レベルの性能発現、劣化機構の解明の基盤技術開発から、高信頼性の大量生産を可能とする材料特性、燃料電池構造の基本特性を踏まえた従来に無い製造プロセス技術まで幅広い技術開発が必要であり、産官学が融合した取組による研究開発等、極めて高い技術レベル、多面的な知見と多大な開発ソースが必要となる。本プロジェクトによる燃料電池の研究開発に対する支援を継続しない場合、その本格普及への移行時期が大幅に遅れるリスクが大きい。

さらに、高効率かつ環境負荷の低いエネルギーシステムとして期待の高い燃料電池は、世界中で精力的な研究開発が行われている。上記の理由により、本プロジェクトを実施しない場合、現在の日本の技術的優位性の維持は困難である。

2) 研究開発の目標

① アウトプット目標

国内外の競合技術のポジショニング状況を踏まえ、戦略的かつ具体的（定量的）な成果目標の設定がなされているか。また、想定する成果（アウトプット）は、十分に意義があり、市場競争力（コスト、クオリティ、バリュー等）が見込めるものか。

PEFCにおける目標を、経済産業省の燃料電池・水素戦略ロードマップに基づき、以下の通り設定する。

最終目標（平成31年度末）

普及拡大化基盤技術については、自動車用燃料電池として2025年度以降の商品化を想定し、2019年度（平成31年度）末において、自動車用燃料電池として出力密度×耐久時間×1／（単位出力あたりの白金使用量）が現行技術に対して10倍を実現するためのPEFCに関する個々の要素技術を確立し、実用化検討に移行可能な状態を達成する。

プロセス実用化技術開発については、2020年度以降の大量普及期を見据え、燃料電池の製造プロセスに必要な工程時間として現行の1/10以下を見通す技術を確立する。

中間目標（平成29年度末）

最終目標を満たすための燃料電池MEA、セルにおける性能設計因子、制御すべき材料、部材の設計因子、構造因子の把握や、新規材料コンセプトが創出できており、最終目標達成を可能とする技術の方向性を決め、技術確立の目処をつける。

本技術の確立により、下記の燃料電池スタック性能の実現が可能となることを想定している。

燃料電池スタック出力密度 : $> 4 \text{ kW/L}$

動作圧力 : $< 1.2 \text{ 気圧}$

動作最高温度 : $> 100^\circ\text{C}$

起動最低温度 : -30°C

耐久性 : $> 50,000$ 時間、起動回数 $600,000$ 回

(商用車向)

* 100 km 走行後に所定の性能を満たすこと

$> 5,000$ 時間、起動回数 $60,000$ 回 (乗用車)

* 10 km 走行後に所定の性能を満たすこと

出力設定 定格電流 : $> 3 \text{ A/cm}^2$

定格電圧 : $> 0.65 \text{ V}$

Pt 使用量 : $< 0.1 \sim 0.03 \text{ g/kW}$

(耐久性能とのトレードオフ)

材料のコストとして、スタック製造原価 : $< 1000 \text{ 円/kW}$ ($< 10 \text{ 万円/100 kW}$) を見通せる技術であること。

* 上記の目標値は燃料電池スタックとしての目標値であり、本事業における個々の課題の目標は、別途設定を行う。

②アウトカム目標

目的の達成による効果予測（アウトカム）は、投じる予算との比較において想定される市場規模または産業インフラ育成の観点から十分であるか。

本事業の取組により、水素・燃料電池戦略協議会によって策定された「水素・燃料電池戦略ロードマップ」（平成26年6月）に定められた目標の達成に資する。

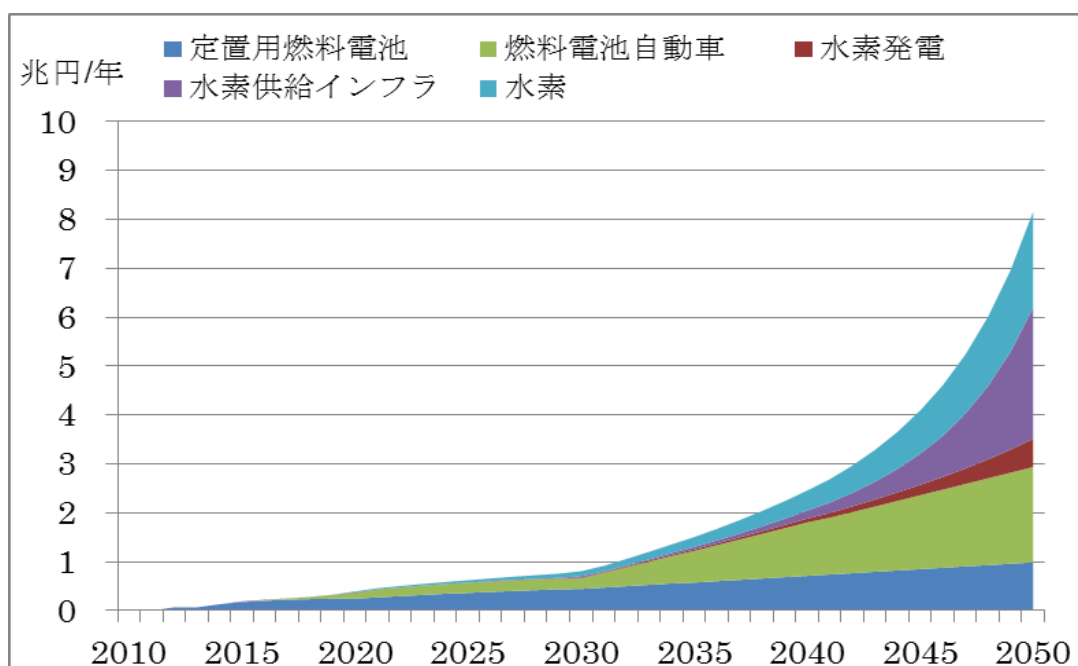
・家庭用燃料電池 : 2020年頃にユーザーが7,8年で投資回収可能

なコストの実現

・燃料電池自動車： 2025年頃に同車格のハイブリッド車同等の価格競争力を有する車両価格の実現

また、水素・燃料電池関連の市場規模は、我が国だけでも2030年に約1兆円程度、2050年に約8兆円に拡大するとの試算もあり、十分な費用対効果が得られると考えられる。

我が国における水素・燃料電池関連の市場規模予測



出典：日本エネルギー経済研究所

3) 研究開発の内容と設定根拠

プロジェクトの全体目標からみて、研究開発項目と内容が論理的に設定されているか。

PEFCについてはFCV向けに乗用車用燃料電池が市場投入されたが、本格普及に向けては、さらなる耐久性向上、性能向上、低コスト化の開発が必要である。また、乗用車より耐久性の要求の厳しいバスやトラック、乗用車向けにおいてもより小型な車等、より多くの車種への適用が必要である。このように、本格普及に向けては、耐久性の向上、高効率化、低コスト化の個々の目標を達成すると同時に、各目標は相互にトレードオフの関係があるため、それぞれを高いバランスで実現する必要がある。

この実現のためには、燃料電池の性能向上に大きく影響するMEAにおける物質移動性の改善、触媒反応メカニズムの解明が必要である。また、耐久性向上のためには触媒劣化メカニズム解明や膜の機械的、化学的な劣化メカ

ニズム解明による材料設計へのフィードバックをおこなうことが必要である。これらの解析技術および解析結果と新たな材料設計の考えを創出、検証する材料コンセプト開発を有機的に組合せて行うことで、高難度の技術を高次元でバランスをさせて実現することにつながる。

低コスト化については、電極触媒の貴金属使用量低減や電解質材料等の材料コストの低減や、小型化による材料使用量の低減を実現するための高効率化の実現が必要である。

さらに、PEFCの大量普及においては、低コストを実現しつつ大量生産を可能とするために、FCV用燃料電池を短タクトで製造しつつ、高信頼性を確保する従来にない新たな製造プロセスを実現するプロセス技術が必要となる。このような製造プロセス技術は、燃料電池に特有な材料の基本的な諸特性の理解、考慮したうえでプロセス技術を確立する必要がある、従来にない技術が必要となる。また、高信頼性を確保するための品質管理技術もモニターすべき材料特性に起因する因子等の特定、センシング方法の確立等の課題があり、短期間で集中した技術開発が必要である。

(1) 研究開発の目的・目標・内容についての総合的評価

本事業は国の政策等を踏まえた世界最先端の取り組みであり、本技術が実用化されれば、我が国のエネルギーセキュリティ向上、CO₂排出量削減、国際競争力の強化等に大きく寄与することになり、位置付け・必要性は妥当である。

(2) 研究開発の実施方式

1) 研究開発の実施体制・運営方式

成果目標を効果的・効率的に達成するうえで、適切な実施体制の想定はあるか。また、外部有識者による委員会やステージゲート方式等を検討しているか。

一年度に2回程度、NEDOが主催する技術委員会等により外部有識者やユーザーの意見等を踏まえ、各研究テーマの研究進捗把握、予算配分、テーマ間の情報共有、技術連携、テーマの重点化／絞り込み等を行う。また、外部有識者による中間評価を平成29年度に、事後評価を平成32年度に実施する。

また、基盤技術開発については、強固な産学連携による実施体制を構築する。基盤技術開発は、燃料電池の技術開発について高い知見と実績を有する機関の参画を想定し、実用化技術開発においては、個々の企業による取り組みを主とし、燃料電池材料開発のトップランナーである企業等を想定している。

(2) 研究開発の実施方式についての総合的評価

本事業の実施体制、運営方式等は、燃料電池の早期本格普及を図る取り組みとして適切である。

「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業基本計画（案）」に対するパブリックコメント募集の結果について

平成27年3月5日
NEDO
新エネルギー部

NEDO POSTIにおいて標記基本計画（案）に対するパブリックコメントの募集を行いました結果をご報告いたします。

1. パブリックコメント募集期間
平成27年2月13日～平成27年2月27日
2. パブリックコメント投稿数<有効のもの>
計0件

以上