

平成31年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「次世代燃料電池用酸化ルテニウムナノシート作製の  
高効率化・迅速化による生産技術開発」

研究開発成果等報告書

令和2年3月

担当局 関東経済産業局

補助事業者 株式会社信州TLO

## 目 次

### 第1章 研究開発の概要

|                      |    |
|----------------------|----|
| 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標 | 1  |
| 1-2 研究体制             | 8  |
| 1-3 成果概要             | 10 |
| 1-4 当該研究開発の連絡窓口      | 11 |

### 第2章 本論

|                   |    |
|-------------------|----|
| 2-1 混練工程の自動化      | 12 |
| 2-2 成型工程の自動化      | 13 |
| 2-3 熱処理工程のスケールアップ | 15 |
| 2-4 水洗浄工程の自動化     | 17 |
| 2-5 剥離工程のスケールアップ  | 18 |
| 2-6 リサイクル         | 19 |

### 第3章 全体総括

|                    |    |
|--------------------|----|
| 3-1 最終目標に対する達成度と課題 | 20 |
| 3-2 事業化の展開について     | 21 |

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### (1) 研究の背景

本研究開発は、以下を背景としている。

##### 【高度化指針における課題及びニーズ】

(十)材料製造プロセスに係る技術に関する事項

1 材料製造プロセスに係る技術において達成すべき高度化目標

(3)川下分野横断的な共通の事項

①川下製造業者等の共通の課題及びニーズ

オ. 低コスト化への対応

ガス業界では電機メーカーと一緒に電気を出力できる給湯器として家庭用燃料電池(エネファーム)の普及に取り組んでいる。エネファームは 2009 年から発売を開始しており、2016 年度は約 47,000 台を販売して毎年販売台数を増やしてきている(図 1-1 参照)。現在はパナソニックおよび東芝燃料電池システムがエネファームを製造している(図 1-2 参照)。経済産業省がとりまとめている水素・燃料電池戦略ロードマップ(平成 28 年 3 月 22 日改訂)によると 2020 年までに 140 万台、2030 年には 530 万台を普及させるとしており、一層の普及に向けては他の競合するエネルギーシステムに対するコスト競争力が求められている。

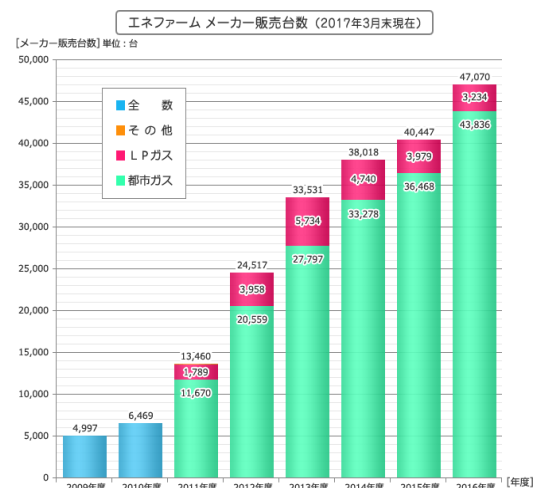


図 1-1 エネファームの累計販売台数

パナソニック

東芝燃料電池システム



図 1-2 各社のエネファームの外観  
(パナソニックおよび東芝燃料電池システムのホームページより)

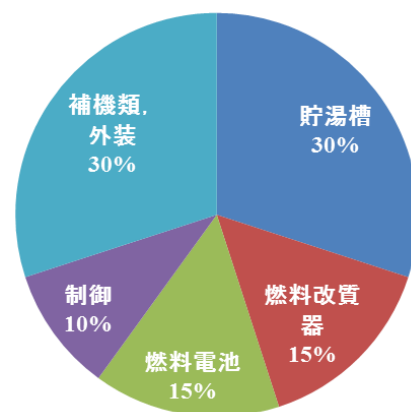


図 1-3 エネファーム (PEFC) のコスト内訳

トヨタ自動車（ミライ）



日産自動車（テラ）



本田技研工業（クラリティ）



図 1-4 燃料電池自動車の外観  
（トヨタ自動車、日産自動車および本田技研工業のホームページより）

エネファームのコスト内訳を図 1-3 に示す。前記ロードマップではエネファームの製造コストにおいて燃料改質器の占める割合は 15%と大きく、2019 年度に全体の 10%まで低減することが目標として定められている。燃料改質器は供給された都市ガスを水素と一酸化炭素をわずかに含む燃料ガスに改質し、燃料電池本体のアノード電極に供給する役割を果たしている。そこでより安価な燃料改質器の採用または燃料改質器を削除することでコストダウンすることが検討されているが、現在のエネファームで適用されているアノード触媒（粒子径 5～10nm（1nm=10 億分の 1m）の白金とルテニウムの合金粒子が炭素担体上に担持された触媒）では燃料改質器の性能を下げたり、簡素化して燃料ガス中の一酸化炭素が増えたと失活することが分かっている。

自動車業界では環境問題に対応するために電動車両の開発を進めている。開発が進められている電動車両には電気自動車(EV)やプラグインハイブリット(PHV)が挙げられ、その中に燃料電池自動車(FCV)もある。PHV はエンジンと電池の組合せであるため排出ガスをゼロにすることができず、EV は電池性能がネックとなって航続距離延長が課題となっている。FCV はインフラの普及に課題があるものの自動車の性能および環境対応の点では課題がないため有力な選択肢となっている。各社から販売または発表されている FCV を図 1-4 に示す。

前記ロードマップでは 2020 年までに 4 万台程度、2025 年までに 20 万台程度、2030 年までに 80 万台程度の普及目標台数を設定している。トヨタ自動車のミライの希望小売価格は 7,263,600 円であり、普及に向けては FCV のコスト低減が課題となっている(図 1-5)。FCV のコストを低減するために量産時に最もコストに占める割合が高くなる電極触媒の白金使用量を低減できる技術の開発、安価な水素貯蔵タンクの開発、燃料電池セルの量産技術等が進められている。

本研究開発の対象である酸化ルテニウムナノシートは信州大学の杉本教授が開発したものであり、厚さ 0.1～0.2nm（1～2 原子分の厚さ）、1 辺 200～500nm の平面構造を有している。図 1-6 に酸化ルテニウムナノシートの原子間力顕微鏡像を示す。この酸化ルテニウムナノシートを燃料電池に適用することで、エネファーム

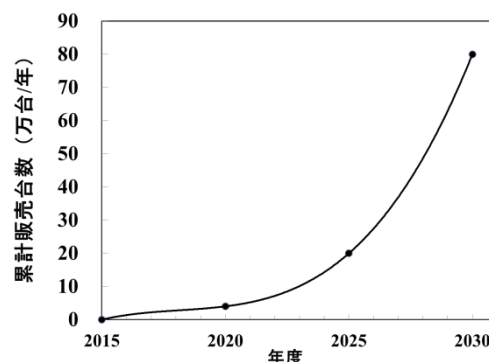


図 1-5 FCV の普及台数目標

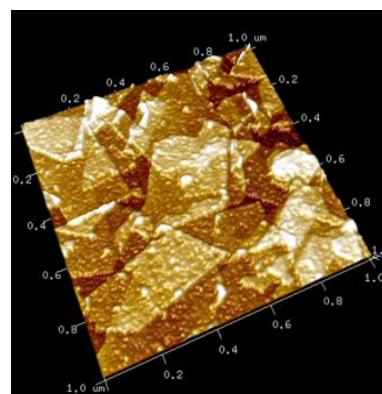


図 1-6 酸化ルテニウムナノシートの原子間力顕微鏡像

ムやFCVの課題を解決することができる。

#### ・エネファーム

エネファームは、燃料改質器を使って都市ガス等を反応させて水素を取り出し、一酸化炭素を低減させて燃料ガス（水素=約 75%、二酸化炭素=約 20%、窒素=約 3%、メタン=約 2%一酸化炭素=約 10ppm）に改質している。この燃料ガスを燃料として燃料電池で発電をして電気と熱を作り出している。この燃料改質器のコストが燃料電池全体の 15%を占め

ており、コストダウンすることが求められている。そこで電極触媒に酸化ルテニウムナノシートを添加することで耐一酸化炭素特性を向上させて、燃料改質器を簡素化または除去することでコスト低減を実現する。

#### ・FCV

FCV もエネファームと同様にコスト低減が課題であり、低白金化以外にもシステムのコスト低減が取り組まれている。トヨタ自動車によるとミライで燃料電池には370セルが搭載されている。このセル一つ一つに電圧を監視制御するためのセンサーが取り付けられており、常時電圧を制御することでFCVの起動停止時に起きるとされる高電位によるカーボン腐食による電極触媒の劣化を抑制している。しかしこの電圧監視制御システムのコストが高いため、電極触媒の高耐久化が求められている。電極触媒の高耐久化方法として高電位を周辺にある水電解に使用することでエネルギーを消

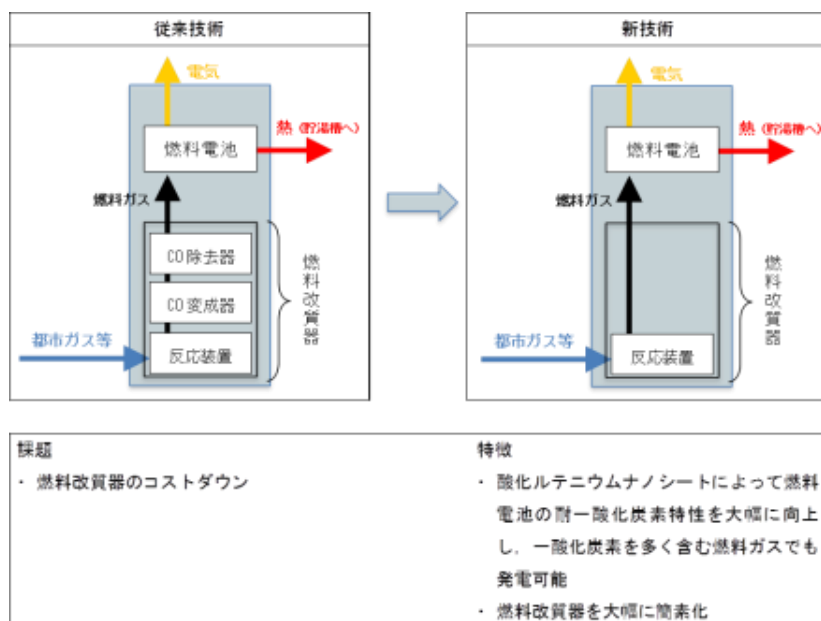


図 1-7 エネファームの課題

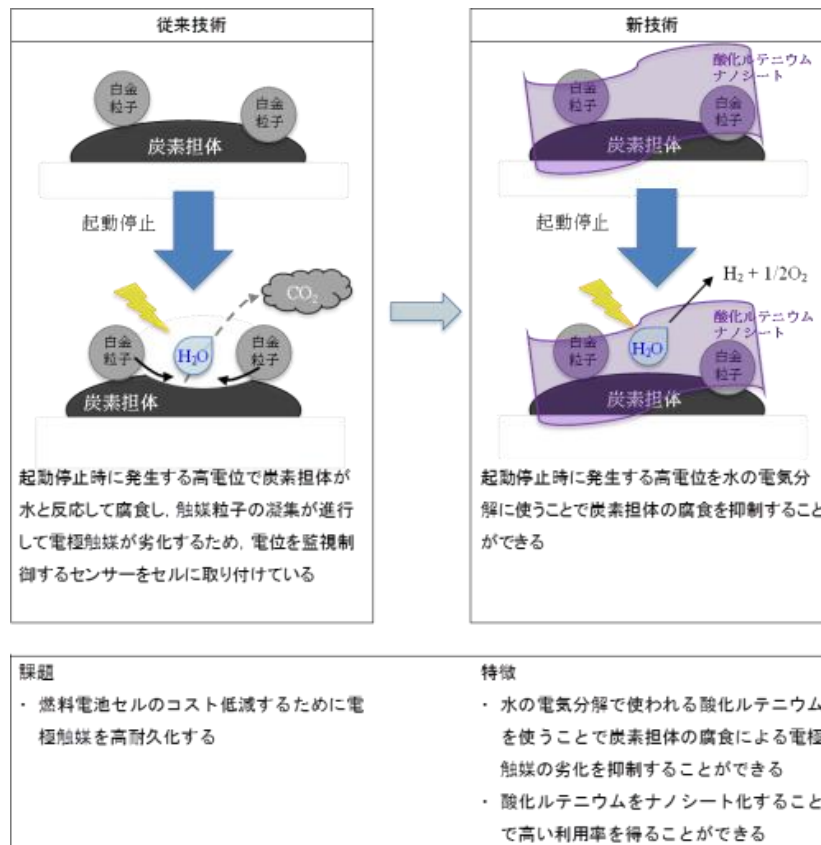


図 1-8 FCV の課題

費させて電極触媒を守る方法が提案されている。

本研究開発では信州大学および杉本教授が保有する以下の特許を使用する。

|                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 特許番号<br>発明の名称<br>被承継人<br>発明の概要 | :特許第4310780号(米国 US7514065 B2, 中国 1276878C, 韓国 600412)<br>:ルテニウム酸ナノシートおよびその製造方法<br>:杉本 渉<br>:1nm以下の厚みを有し, $[\text{RuO}_2 \cdot 0.5x]_{x-}$ ( $0 < x < 1$ )で表される層状ルテニウム酸ナノシート, その製造方法, および前記ルテニウム酸化合物を用いた電気化学素子用電極                                                                  |
| 特許番号<br>発明の名称<br>被承継人<br>発明の概要 | :特許第4752048号<br>:層状ルテニウム酸化合物膜<br>:信州大学(管理番号NIO400083)<br>:アセトニトリル, N, N-ジメチルホルムアミド, ジメチルスルホキシド, 炭酸エチレン, 炭酸プロピレンおよびニトロメタンから選ばれる少なくとも一種類の非プロトン性溶媒中でコロイド状であるルテニウム酸化合物が, 電気泳動により層状に堆積して膜を形成していることを特徴とする層状ルテニウム酸化合物膜およびその製造方法                                                          |
| 特許番号<br>発明の名称<br>被承継人<br>発明の概要 | :特許第4621912号<br>:透明薄膜電極およびそれを有する電気化学蓄電素子<br>:信州大学(管理番号NIO400084)<br>:コロイド状のルテニウム酸化合物が電気泳動により透明体上で層状に堆積して透明膜を形成していることを特徴とする透明薄膜電極および酸化ルテニウムの製造方法                                                                                                                                   |
| 特許番号<br>発明の名称<br>被承継人<br>発明の概要 | :特許第5070483号<br>:ルテニウム酸ナノシートおよびその製造方法<br>:信州大学(管理番号NIO600083)<br>:式: $[\text{RuO}_2]_x-$ ( $0 < x < 1$ )で表される厚み0.4nm以下で, ルテニウム酸ナノシートが積層して形成される層状ルテニウム酸化合物の層間にアルキルアンモニウムイオンを含むアルキルアンモニウム-層状ルテニウム酸層間化合物(ルテニウム酸ナノシート)およびその製造方法                                                       |
| 特許番号<br>発明の名称<br>被承継人<br>発明の概要 | :特許第5792567号<br>:酸素還元能を有する電極触媒<br>:信州大学(管理番号N11058)<br>:白金又は白金合金を含む白金系電極触媒とともに用いられる酸化ルテニウムナノシートかななる電極触媒であって, 前記酸化ルテニウムナノシートが, 鱗片形状からなり, 最大長さとして該最大長さの midpoint で直交する長さとの平均を該酸化ルテニウムナノシートの寸法としたとき, 該寸法が50nm以上350nm以下のものが全体の65%以上であり, かつモード径が100nm以上250nm以下であることを特徴とする酸素還元能を有する電極触媒 |
| 出願番号<br>発明の名称<br>被承継人<br>発明の概要 | :特許第6159283号<br>:燃料電池用電極触媒<br>:信州大学(管理番号N13116)<br>:カーボンブラック上に白金粒子又はルテニウム白金粒子を担持した電極触媒と, $\text{RuO}_2$ ナノシートとの複合触媒であって, 前記複合触媒を構成するRu/Ptモル比が0.1以上1.5以下の範囲内であることを特徴とする燃料電池用電極触媒                                                                                                   |
| 出願番号<br>発明の名称<br>被承継人<br>発明の概要 | :PCT/JP2014/084654<br>:燃料電池用電極触媒及びその製造方法<br>:信州大学(N14051PCT)<br>:ルテニウムナノシートとカーボンブラック上にルテニウム白金合金粒子を担持した電極触媒との複合電極触媒であることを特徴とする燃料電池用電極触媒およびその製造方法                                                                                                                                   |

## (2) 研究の目的

酸化ルテニウムナノシートの工業化については2013年からは石福金属と信州大学にて共同研究を開始した。2014年には少スケールで信州大学の結果を再現することを達成し, 2015年にはロットを重ねても安定的に作製できる技術を開発した。その過程で信州大学の製法では歩留まり(投入した酸化ルテニウム粉末に対して酸化ルテニウムナノシートとして回収できる割合)が約10%であり, 酸化ルテニウムナノシートの歩留まりの向

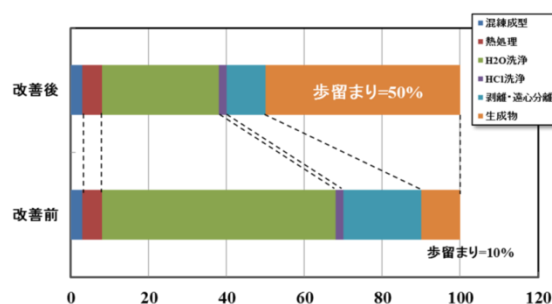


図 1-9 改善前後の歩留まりと各工程でのロス



上が最大の課題であることが明らかになった。そこで 2016 年はすべての工程を見直し、作製条件の最適化を図った結果、歩留まりを 50%まで向上することができた。改善前後の歩留まりと工程ごとの歩留まり低下割合を図 1-9 に示す。改善後の作製プロセスによって大幅に歩留まりを向上でき、また各工程での物質収支を明らかにすることができた。

さらに供給能力を高め、コストダウンを進めるために製造量当たりの工程時間の短縮と歩留まりの一層の向上が必要である。そこでスケールアップを実施できる製造プロセスの開発と自動化によって工程時間の短縮を実施し、各工程でロスとなって流出している酸化ルテニウムを原料として再利用することで歩留まりの向上を達成する。

### (3) 研究の目標

#### 【高度化指針で定める高度化目標】

(十) 材料製造プロセスに係る技術に関する事項

1 材料製造プロセスに係る技術において達成すべき高度化目標

(3) 川下分野横断的な共通の事項

ア. 高効率な製造プロセスの実現

従来の酸化ルテニウムナノシートの製造プロセスを図 1-10 に示す。このプロセスでは 1 回で製造できる酸化ルテニウムナノシートの量はユーザーでの燃料電池システムテストには十分な量ではない。また製造量が少ないため、製造量当たりの工程時間が長く、製造コストが非常に高い材料となっている。

そこで新技術の目標は「製造量当たりの工程時間の短縮」、「歩留まりの向上」と設定している。これらの目標を達成するための手段として「工程の自動化」、「スケールアップ」、「リサイクル」を選択した。これらの手段に対する課題と目標を以下に記載する。

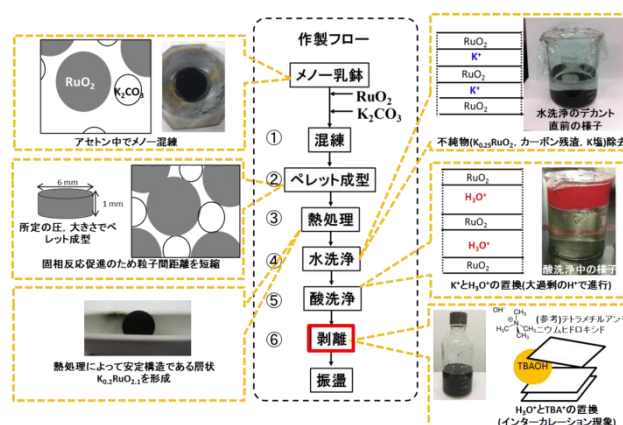


図 1-10 従来の酸化ルテニウムナノシートの製造プロセス

#### 1. 混練工程の自動化

混練工程は乳鉢と乳棒を使って手作業で混練をしている。手作業で実施しているため製造量に対して工程時間が長く、スケールアップしても量に比例して工程時間が長くなる。また手作業で粉砕するため標準化が難しく、作業間で粒度分布にばらつきが発生する問題もあった。そこで機械によって粉砕と混練できる装置を導入し、混練工程の高効率化・迅速化を行う。

##### 1-1. 混練による粉砕および分散状態の明確化

- ・酸化ルテニウムおよび炭酸カリウムの分散状態を明らかにし、数値化して表現する。
- ・1-2.以降で実施する目標値を設定する。

##### 1-2. 混練装置の導入

- ・手作業での混練を再現できる混練方法を選定し、自動化に向けた装置を導入する。

### 1-3. 混練工程の自動化

- ・自動機による混練工程のキーパラメーターを明確にし、スケールアップと自動化により製造量当たりの工程時間を短縮する。

## 2. 成型工程の自動化

成型工程は、原料をペレット状に成型するための型に入れて、手作業でハンドプレスによって成型している。全て手作業であるため製造量当たりの工程時間が長く、1回の成型工程で1個のペレットしか作製できずスケールアップも難しい。そこで粉末の秤量・供給から加圧成型まで自動化できる粉末用の成型機を導入して成型工程の自動化による高効率化・迅速化を行う。

### 2-1. ペレット内の隣接状態の明確化

- ・従来技術および新技術でのペレット内の酸化ルテニウムと炭酸カリウムの隣接状態の明確化。
- ・プレス圧およびプレス時間と隣接状態の関係の明確化。
- ・2-2.以降の酸化ルテニウムと炭酸カリウムの隣接状態の目標設定。

### 2-2. 成型工程の自動化

- ・分散粉末からペレットを自動成型できる条件を明らかにし、スケールアップと自動化により製造量当たりの工程時間を短縮する。

### 2-3. ペレットの大型化

- ・成形工程の製造単位を増加するため、ペレットを大型化する。

## 3. 熱処理工程のスケールアップ

熱処理工程は、ペレット状に成型した酸化ルテニウムと炭酸カリウムを管状の電気炉を使って不活性雰囲気酸化で熱処理をしている。現行の設備は投入できる量が少ないため、製造量当たりの工程時間が長くなっている。そこで電気炉を大型化し入して、スケールアップによる熱処理工程の高効率化・迅速化を行う。

### 3-1. 熱処理工程の解析

- ・熱処理条件と層状ルテニウム酸カリウムの相関を明らかにし、熱処理工程の許容範囲を設定する。

### 3-2. 熱処理設備の導入

- ・2-1.で設定した目標を達成できる電気炉を選定する。

### 3-3. 熱処理工程のスケールアップ

- ・スケールアップしても従来技術同様の酸化ルテニウムナノシートが形成できる条件を明らかにし、スケールアップによって製造量当たりの工程時間を短縮する。

## 4. 洗浄工程の自動化

洗浄工程は熱処理したペレットを乳鉢と乳棒を使って手作業で粉砕する粉砕操作と、粉砕した層状ルテニウム酸カリウムを超純水中に超音波を使って分散させてデカンテーションを1週間繰り返す洗浄操作からなる。この水洗浄工程もほぼ全て手作業で実施しているため製造量当たりの工程時間が長くなっている。



粉碎操作は混練工程と同じ課題がある。粉碎後の粒度の最適化と自動化、洗浄効率の向上できる装置により水洗浄工程の高効率化・迅速化を行う。

#### 4-1. 粉碎状態の明確化

- ・従来技術の粉碎状態の明確化(数値化)。
- ・粉碎条件と粒度分布、粒度分布と洗浄効率の関係を明らかにする。

#### 4-2. 水洗浄工程の自動化

- ・自動で現状と同程度の粉碎および洗浄可能な条件を明らかにする。
- ・スケールアップと自動化により単位製造量当たりの工程時間を短縮する。

### 5. 剥離工程のスケールアップ

剥離工程は洗浄した層状ルテニウム酸カリウムを塩酸処理して作製した層状ルテニウム酸と剥離剤を混合後、横型振盪機で10日攪拌している。過去の検討結果から、強い運動エネルギーを与えることで層状ルテニウム酸の層間への剥離剤の侵入を促進できることが分かっている。そこで反応系内の流体の動きを制御して剥離時間を短縮し、スケールアップによる剥離工程の高効率化・迅速化を行う。合わせて超音波による形状制御についても検討する。

#### 5-1. 剥離工程を短縮できる方法の検討

- ・新剥離技術と合わせて単位製造量当たりの工程時間を短縮する。

#### 5-2. 剥離工程のスケールアップ

- ・スケールアップによって単位製造量当たりの工程時間を短縮する。

### 6. リサイクル

現状の作製プロセスでは、水洗浄工程にて副生成物と共に40%の目的生成物(層状ルテニウム酸カリウム)が流出している。そこで洗浄溶液からの層状ルテニウム酸カリウムを分離回収できる技術を開発し、再度原料とすることで歩留まりを向上させることによる製造プロセスの高効率化を行う。

#### 6-1. 物質収支の把握

- ・上記新技術による酸化ルテニウムの物質収支を明らかにする。
- ・最も酸化ルテニウムのロスが多い工程を特定し、回収する工程を決定する。

#### 6-2. 酸化ルテニウム原料のリサイクル

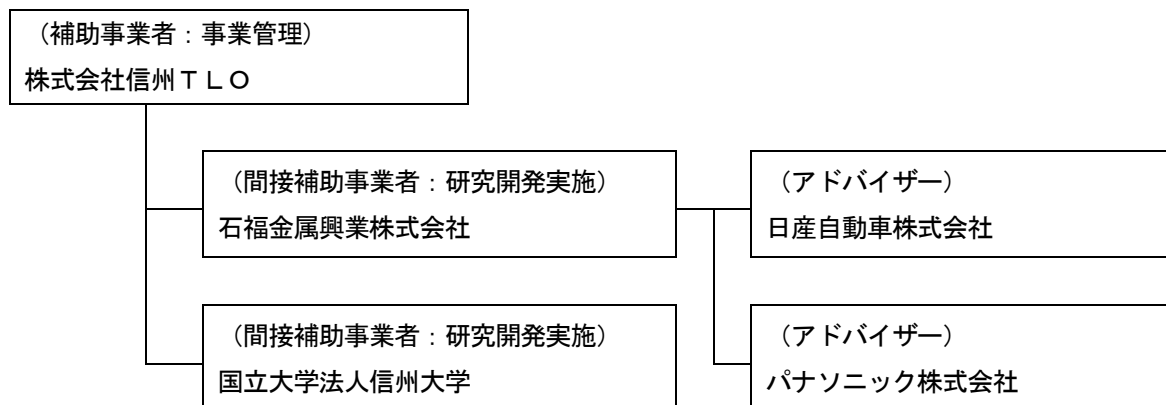
- ・洗浄液や沈殿物となって廃棄している中間生成物を、原料としてリサイクルすることで歩留まりを向上する。

## (4) 実施結果

本研究開発を実施した結果、上記(3)における目標をすべて達成することができた。その詳細については、1-3節及び第2章において説明する。

## 1-2 研究体制

### (1) 研究組織・管理体制



|               |       |                       |
|---------------|-------|-----------------------|
| 総括研究代表者（P L）  | 青木 直也 | 石福金属興業株式会社<br>技術本部 係長 |
| 副総括研究代表者（S L） | 杉本 渉  | 国立大学法人信州大学<br>繊維学部 教授 |

### (2) 研究員

| 所属         |      |         | 氏名         |
|------------|------|---------|------------|
| 石福金属興業株式会社 | 技術本部 | 係長      | 青木 直也 [PL] |
|            |      |         | 小林 健太郎     |
|            | 技術部  | 主任研究員   | 井上 秀男      |
| 国立大学法人信州大学 | 繊維学部 | 教授      | 杉本 渉 [SL]  |
|            |      | 准教授     | 秀島 翔       |
|            |      | 研究支援推進員 | 清水 薫       |

### (3) アドバイザー

| 所属                                                               | 氏名   |
|------------------------------------------------------------------|------|
| 日産自動車株式会社 総合研究所 先端材料 研究所                                         | 大間 敦 |
| パナソニック株式会社 テクノロジーイノベーション本部<br>資源・エネルギー研究所 クリーンエネルギー研究部 水素燃料電池研究課 | 菅原 靖 |

(4) 管理員

| 所属                    |         | 氏名    |
|-----------------------|---------|-------|
| 株式会社信州ＴＬＯ<br>技術移転グループ | 代表取締役社長 | 大澤 住夫 |
|                       | 部長      | 勝野 進一 |
|                       |         | 小穴 史織 |

### 1-3 成果概要

本研究開発を実施した概要を以下のまとめる。

#### 1. 混練工程の自動化

従来工程での混練状態を蛍光 X 線によって定量評価し、目標となる指標を明確にした。混練装置としてコンタミを最小限にできる装置を選定し、その後、自動機による混練工程のキーパラメーターを明確にし、スケールアップと自動化により製造量当たりの工程時間を大幅に改善した(1/100 以下)。

#### 2. 成型工程の自動化

従来工程のペレット成型体内部の分散状態、近接状態を蛍光 X 線、電子顕微鏡観察によって評価する手法を明らかにし、定量的な目標値を設定した。成型体内の分布発生を抑制し、安定した品質管理ができる装置を選定した。自動機でのキーパラメータを明らかにし、スケールアップと自動化により製造量当たりの工程時間を従来技術の大幅に短縮した(1/50 以下)。

#### 3. 熱処理工程のスケールアップ

熱処理工程で起きている反応機構を明らかにし、スケールアップ時に想定される現象とその対策を講じた。反応機構にあった装置設計と作製条件の検討によって、製造単位の大幅な向上が可能となった(50 倍以上)。また反応機構が想定通り進んでいることを X 線回折、蛍光 X 線によって迅速かつ定量的に評価する手法を明らかにした。

#### 4. 水洗浄工程の自動化

従来工程での洗浄方法について、洗浄前後の不純物残留量を示差熱重量測定によって定量化する評価方法を明らかにし、定量的に洗浄の判定ができるようになった。量産性と洗浄性から自動機を選定し、自動機での洗浄の進み具合を上記の不純物残渣定量および各種物性の変化(粒径、歩留まり)を調査することで、自動機にて従来工程と同程度の粉碎および洗浄可能な条件を明らかにした。上記検討によって単位製造量当たりの工程時間を短縮できた(1/10 以下)。

#### 5. 剥離工程のスケールアップ

剥離された酸化ルテニウムナノシートの表面状態をゼータ電位、pH、粒度分布測定によって定量的に評価する方法を明らかにした。表面状態は酸化ルテニウムナノシートの安定性に大きく寄与し、スケールアップ検証や製品の品質管理に有効である。上記の評価手法に基づいて実施した剥離技術とスケールアップによって単位製造量当たりの工程時間を 1/200 に短縮した。

#### 6. リサイクル

従来技術における物質収支を調査し、各工程において歩留まり低下を引き起こしている工程を洗い出した。一番影響があるのは水洗浄工程での流出、次いで剥離工程での未剥離成分の流出であることを明らかにした。水洗浄工程での流出成分の回収と剥離率の改善によって歩留まりを従来技術の 50% から 70%に向上できた。

#### 1－4 当該研究開発の連絡窓口

問合せ担当者 石福金属興業株式会社 技術本部 青木直也

住所： 〒340-0002

埼玉県草加市青柳二丁目12番30号

電話： 048-931-4581

FAX： 048-931-1492

E-mail： n-aoki@ifk.co.jp

## 第2章 本論

### 2-1 混練工程の自動化

#### 2-1-1 混練による粉砕および分散状態の明確化

従来技術である手作業による混練工程の所定時間混練したものを終点とし、混練過程でサンプリングをすることで酸化ルテニウムと炭酸カリウムの粉砕状態と分散状態を走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分光法(SEM-EDX)によって定量化した。所定の視野範囲における2種類の原料にそれぞれ含まれるKとRuの比率をSEM-EDXにて評価し、これを複数視野測定してその標準偏差から混練度を定量化し、目標となる混練度を設定した(図2-1)。本項目は試料作製を石福金属、分散状態の評価解析を信州大学にて実施した。

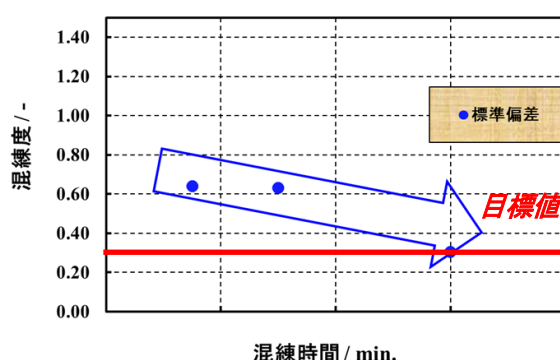


図2-1 混練時間と混練度の関係

#### 2-1-2. 混練装置の導入

粉砕能力があり、均一性とコンタミ抑制が可能な原理を採用している混練装置を選定した。本装置はせん断力を利用して粉砕する機構を有する。

#### 2-1-3 混練工程の自動化

導入した装置を使って目標とする粉砕および分散状態が実現するためのキーパラメーターとなる製造条件をらかにした。明らかにした製造条件で混練したサンプルの微小領域の組成比を評価したところ、視野ごとのばらつき(2-1-1で設定した指標)が目標値より小さく、かつ組成比が仕込み値と同等であったことから自動化、スケールアップできていると判定した(図2-2)。その結果製造量あたりの工程時間が従来技術の1/100となった。

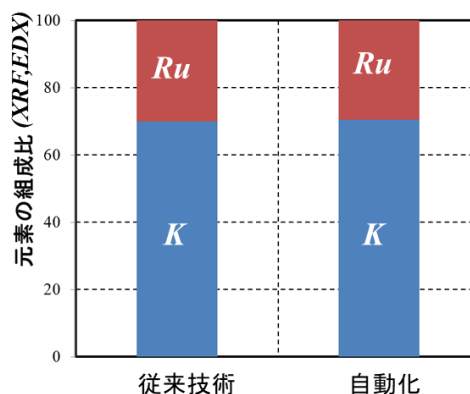


図2-2 混練物の微小領域における組成比較



## 2-2 成型工程の自動化

### 2-2-1 ペレット内の隣接状態の明確化

ハンドプレスを使った手作業でペレットを成型し、内部での酸化ルテニウムと炭酸カリウムの隣接状態をSEM-EDXを使って定量化した。本項で明らかにした隣接状態が自動化後の目標の状態とした。また圧力毎および所定圧力に達した後のプレス時間毎のペレットを作製し、隣接状態を明らかにして、酸化ルテニウムナノシートを形成できる下限の隣接状態を明らかにする。本項目はペレット成型を石福金属で実施し、隣接状態の評価解析を信州大学にて実施した。

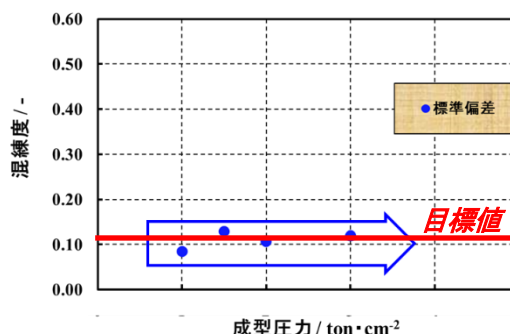


図 2-3 成型圧力と混練度の関係

### 2-2-2 成型工程の自動化

粉末の供給およびプレス成型を自動化できる装置を導入した。導入した設備は上下方向から均等に加圧可能で、加圧による偏析を抑制できる。加圧圧力、時間等の検討によって、2-2-1で明らかにした隣接状態になる条件を見極めた。加圧状態を一定に保持できるため、投入量を増大すると発生する押しかえしを抑制できたため大幅に製造量あたりの時間短縮が可能で、従来工程の 1/50 に低減できた。検討の中で、仕込み量一定の条件下では、加圧圧力を上昇させるとペレット厚みが減少する、すなわち粉体密度の上昇が見られた。この厚み(粉体密度)には歩留まりの観点から最適値があることを見出した(図 2-4)。これは2-3項でも検証する熱処理中の発生ガスの発散性とも関係しており、ペレット大型化の重要な指標であった。

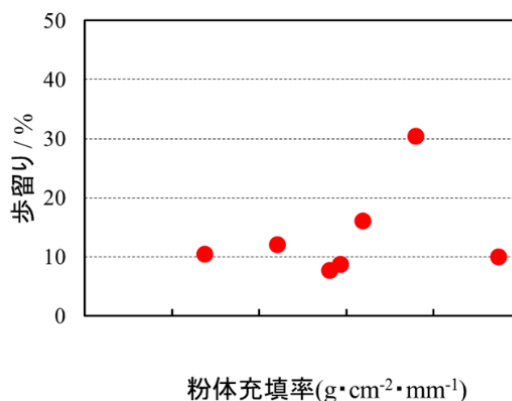


図 2-4 粉体密度(粉体充填率)と歩留まりの関係

### 2-2-3 ペレットの大型化

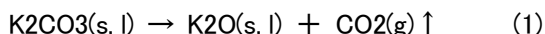
2-2-2で明らかになった粉体密度の指標も含めてペレットの大型化を検証した。その結果さらに仕込

み量を 2 倍に増加できた。それ以上の仕込み量となると、ミクロではガスの発散パスが確保できたとしても、ペレット内部で発生したガスがペレット外に放出されるまでにたどる発散パスが長くなり、熱処理工程で起こる反応が不十分になると予想され、結果としても酸化ルテニウムナノシートも形成できなかった。2 倍に仕込み量を増やせたことで製造量あたりの時間を 1/100 にできた。

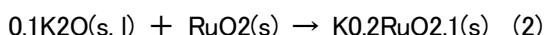
## 2-3 熱処理工程のスケールアップ

### 2-3-1 熱処理工程の解析

熱処理工程ではペレット成型した酸化ルテニウムと炭酸カリウムを熱処理している。熱処理工程の熱処理温度(900℃)において炭酸カリウム(融点が 891℃)は融解しており、同時に式(1)に示す分解反応が進行していると考えられる。



式(1)で生成された酸化カリウムが式(2)に示すよう酸化ルテニウムを反応することで層状のルテニウム酸カリウムが形成される。酸化ルテニウムは酸素雰囲気下で熱処理をすると毒性のある四酸化ルテニウムを形成するため、不活性雰囲気化で熱処理をする必要がある。酸化カリウムの分解反応は 350℃であるため、炭酸カリウムの分解と同時に式(2)の反応が進行していると考えられる。



以上の反応メカニズムで層状ルテニウム酸カリウムが形成されているが、熱処理温度が高くなると酸化ルテニウムの結晶成長が起きて剥離工程でナノシートを形成せず、熱処理温度が低いとカリウムの拡散が起きず層状のルテニウム酸カリウムが形成されない。層状ルテニウム酸カリウムの層間距離は X 線回折のピーク位置から格子定数として算出することができるため、物性の評価方法として活用し、以降の検討で熱処理条件の許容範囲を決定した。

### 2-3-2 熱処理設備の導入

ペレット成型した酸化ルテニウムと炭酸カリウムの分散粉末を不活性雰囲気で熱処理する工程に適用できる均熱性の高い電気炉が必要である。3-1 で決定した許容範囲に試料温度が適合することを選定条件とする。熱処理工程で炭酸カリウムは式(1)に示すように分解反応が進行する。右辺の炭酸が気体であるため、高圧条件下では反応速度が低下することが考えられる。このため電気炉には圧力やガス流量を制御できる必要があった。そこで内部を攪拌しながら熱処理でき、試料の均熱性が高い電気炉を選定し、導入した。

### 2-3-3 熱処理工程のスケールアップ

熱処理工程のスケールアップによってペレット間の層状ルテニウム酸カリウムの結晶構造のばらつきが懸念された。酸化ルテニウムと炭酸カリウムの隣接状態が一定と仮定すると、反応式から炭酸ガスの放出と熱処理温度によって制御できると考えられる。スケールアップすると反応系内の体積に対して炭酸ガスの発生量が増えるため、反応系内に導入する不活性雰囲気ガスの流量をコントロールして炭酸ガスの排出速度の層状ルテニウム酸カリウム形成への影響を検討した。熱処理温度によって結晶構造が変化することが予想されるため、熱処理工程では熱処理条件、ロータリーキルンの回転速度をパラメーターとして、式(2)で生成される目的生成物の酸化ルテニウムナノシート中間体(層状ルテニウム酸カリウム)の形成を X 線回折装置で評価し、蛍光 X 線分析装置にて酸化ルテニウムとチャージカウンターであるカリウムの組成比を評価し、剥離性のある酸化ルテニウムナノシート中間体が形成されているかを確認し、スケールアップを行ったところ従来の 100 倍にスケールアップできた。

メインピークの角度が同等  
⇒ナノシート中間体の形成

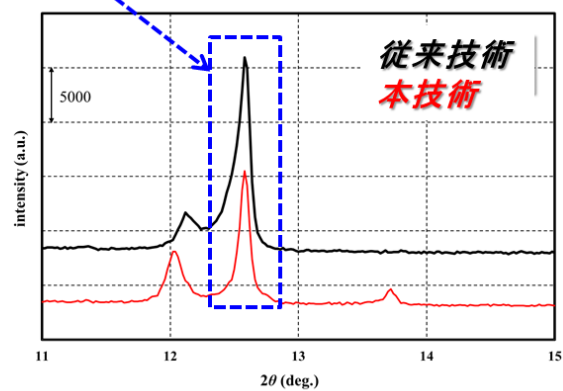


図 2-5 従来技術と本技術で熱処理した酸化ルテニウムナノシート中間体の XRD

## 2-4 水洗浄工程の自動化

### 2-4-1 粉碎状態の明確化

手作業にて粉碎後の粒度分布測定を行い、粉碎における目標値を設定した。

### 2-4-2 水洗浄工程の自動化

水洗浄操作は攪拌による洗浄効率向上と自動化を実施した。洗浄効率は TG-DTA によって副生成物の残留量を定量化と酸化ルテニウムナノシートの歩留まりで評価した(図 2-6)。また副生成物の同定には至っていないが、洗浄効率の高い溶媒の選定も行ったことでスケールアップを進められた。また、洗浄効率の向上は洗浄回数を減らすことができ、洗浄液中に流出するルテニウム酸カリウムを低減して歩留まり向上にも貢献した。これらの検討から製造量あたりの工程時間を 1/10 にすることができた。導入した設備は複数のバッチを同時に処理できるキャパシティを持っており、稼働率の向上でさらに 10 倍処理可能で、製造量あたりの工程時間は最大で 1/100 と試算された。

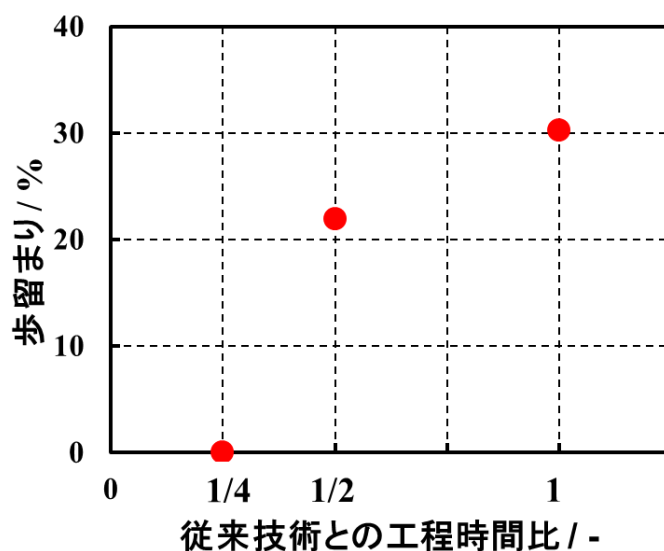


図 2-6 従来技術と本技術のバッチ当たりの工程時間比と歩留まりの関係

## 2-5 剥離工程のスケールアップ

### 2-5-1 剥離工程を短縮できる方法の検討

剥離剤は物理的な運動エネルギーによって層間への侵入を促進できることが分かっている。機械攪拌速度と剥離率の関係を図 2-7 に示す。この検討は剥離工程を目標の半分にしたときの剥離率を示しており、一定の攪拌速度以上であれば剥離工程が半分でも十分剥離することが分かった。また、剥離方法は剥離された後の酸化ルテニウムナノシートの表面状態、特にゼータ電位に影響し、このゼータ電位はコロイド状態にある酸化ルテニウムナノシートの安定性に大きく影響する。そこでプローブ挿入方式のゼータ電位計を導入し、品質管理に活用した。このゼータ電位計は粒子径も同時に測定できるため、ゼータ電位と粒子径のデータを同時測定し安定性を評価可能である。2-5-2 の検討ではゼータ電位が従来技術程度であることを確認して進捗させた。

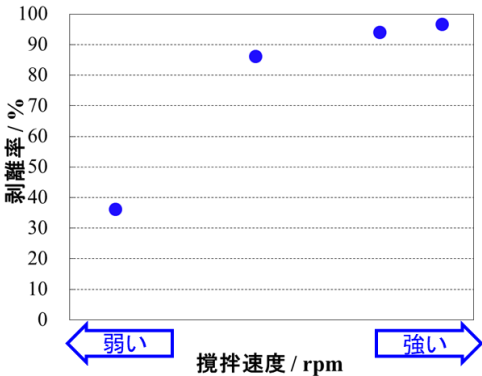


図 2-7 攪拌速度と剥離率の関係

### 2-5-2 剥離工程のスケールアップ

2-5-1 で決定した剥離条件で剥離した酸化ルテニウムナノシートの AFM 像および厚み、大きさを図 2-8 に示す。10 倍にスケールアップし、工程時間が 1/2 になっていることから製造量あたりの工程時間は 1/20 となっている。さらに、導入した設備は 20 倍のキャパシティがあるため、剥離工程の製造量あたりの工程時間は 1/400 と推定される。

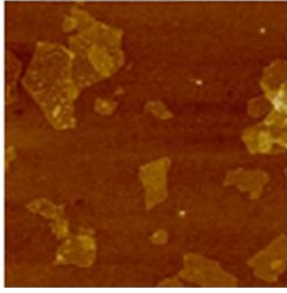
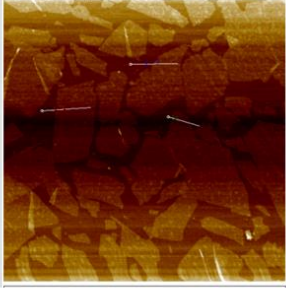
|         | 従来法                                                                                 | 量産                                                                                   |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| AFM     |  |  |
| 厚み(nm)  | 1.5～2.0                                                                             | 1.4                                                                                  |
| 大きさ(nm) | 500～1,000                                                                           | 840                                                                                  |

図 2-8 従来技術と本技術の酸化ルテニウムナノシート形状比較

## 2-6 リサイクル

### 2-6-1 物質収支の把握

全行程の見直しと技術開発によって、最終的な工程での物質収支を把握した。本技術では剥離、洗浄、熱処理の工程でロスが多いことが分かった。

### 2-6-2 酸化ルテニウム原料のリサイクル

熱処理および剥離工程で流出した酸化ルテニウムのリサイクルを実施し、歩留まり 70%を達成した。熱処理中に流出した酸化ルテニウムはアルカリ性にして水酸化ルテニウムとして回収し、熱分解によって再度酸化ルテニウム原料として回収した。回収した水酸化ルテニウムは 90%以上の歩留まりで酸化ルテニウム粉末として回収できた。剥離工程にて未剥離成分の再剥離を検討したところ、AFM においてもナノシート化が確認でき、この検討によって最終歩留まり 70%を達成した。

## 第3章 全体総括

### 3-1 最終目標に対する達成度と課題

下記の製造プロセス改良の結果、FCV 用触媒の市場要求量に対応できる生産技術を開発できた。

- ・ 工程の自動化  
混錬、成型、洗浄工程の自動化を実施  
総工程時間：従来の 50%以下
- ・ 製造単位の増加  
全製造行程のスケールアップを実施  
生産量：100 倍以上
- ・ 歩留まり向上  
未反応原料のリサイクルを実施  
歩留まり：1.5 倍

当初の目標に対して、全て達成することができた。これにより、生産量を格段に大きくすることが可能となり、研究室の試作のレベルから工場の生産のレベルに移ることが可能となった。

今後は、製品化の次のステップに移り、川下企業へのサンプル出荷を通じて、実際の要求仕様、要求量、要求価格等を明らかにしていく。その中における課題に対して、追加の技術開発、設備投資を進めていく。



## 3-2 事業化の展開について

### (1) 製品化とその波及効果

製品としては、酸化ルテニウムナノシートのコロイドや粉体、あるいは白金系の触媒との混合品での販売を想定している。アドバイザーやユーザーとの意見交換から、品質安定性や輸送、保管の管理、コストが見合う形での提供が必要であることが分かってきている

#### (1-1) エネファーム

本ナノシートの適用を目指すエネファームは、現在パナソニックおよび東芝燃料電池システムにて製造されており、2014年9月に累計出荷台数が10万台、2015年12月に累計販売台数が15万台と超過しており、2016年度は47070台が販売され年々増加している。2014年4月に閣議決定された「エネルギー基本計画」では2020年に140万台、2030年に530万台の累計販売台数を目指すことが記載されている。エネファームが目標普及台数を達成するための課題はコストダウンであり、電極触媒に酸化ルテニウムナノシートを添加することで触媒の耐一酸化炭素特性を向上させて安価な燃料改質機を採用し、コストを下げることで普及拡大に繋げることができる。2016年改訂の水素・燃料電池戦略ロードマップによると2019年のPEFC型のエネファームの目標販売価格は80万円となっており、2020年のエネファームの販売台数を30万台とすると2400億円の市場が形成される。

#### (1-2) 燃料電池自動車 (FCV)

2014年末にトヨタ自動車から「ミライ」が、2015年度末には本田技研工業から「CLARITY FUEL CELL」が発売になり、日産自動車でも研究開発が継続されている。2020年に開催される東京オリンピック・パラリンピックに向けて普及が進み、2025年以降に大量普及期を迎えるものと推定している。大量普及に向けてはエネファームと同様にコストの低減が必須となっている。コストの低減で白金使用量の低減がよく挙げられるが、自動車会社との打合せで材料だけではなく、システムを含む全ての要素のコストダウンを検討していることが分かった。その中で現在販売されているFCVには停止時に電極触媒が高電位にさらされてカーボン担体が酸化して電極触媒が劣化するメカニズムを抑制するために電位を監視制御するシステムが搭載されていて高コストの一因となっている。酸化ルテニウムナノシートを添加することで触媒を高耐久化し、他のコストダウン要素と合わせてFCVのコストダウンが実現してFCVの販売価格が400万円(現行のミライの価格が723万円)、2025年の販売台数が50000台とすると2000億円の市場が形成され、普及期には更に市場が大きくなることが予想される。

#### (1-3) その他の応用

本研究開発の成果を活用することで平面構造制御ナノ材料の新しい事業分野を立ち上げることができる可能性がある。従来のナノ材料は、コロイドや担持触媒に代表されるように表面張力によって安定化された球形粒子が主流である。形状を制御したナノ材料は研究分野では報告があるが事業化した例はなく、本研究開発の成果は恐らく世界で初めて平面構造制御ナノ材料を工業レベルで供給できる体制を構築する。

### (2) 国内、海外市場について

国内市場はエネファームとFCV、海外はFCVを想定している。次のエネファームのモデルチェンジは2022年と予想しており、2022年発売予定のエネファームへの採用を目指す。

エネファームメーカーは高い耐一酸化炭素耐性を有する電極触媒材料のニーズがあり、この点は川下製造業者との打合せで確認している。FCV メーカーも同様にシステムで触媒を保護するのではなく、材料によって電極触媒を高耐久化することのニーズがあることを確認している。更に FCV メーカーには既に提案をしており、サンプル評価に向けて準備を進めている。