

平成24年度実施方針

新エネルギー部

1. 件名：プログラム名 エネルギーイノベーションプログラム
(大項目) 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発

2. 根拠法

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第15条第1項第1号ハ及び第3号

3. 背景及び目的・目標

3. 1 背景及び目的

①政策的な重要性

本事業は「エネルギーイノベーションプログラム」の一環として実施する。

固体高分子形燃料電池（以下、「PEFC」という。）は、高出力密度、低温作動等の特徴を活かした燃料電池自動車、定置用コージェネレーションシステム、可搬電源、情報機器用電源等としての普及が期待されており、「エネルギー基本計画」（2010年閣議決定）では、エネルギー源のベストミックスの確保するため、2015年からの燃料電池自動車（FCV）の普及開始に向けた取り組みを強化するとしている。また、「Cool Earth-エネルギー革新技术計画」（平成20年3月経済産業省）では、FCV、定置用燃料電池を2050年に世界のCO₂排出量を半減する上での重要技術と位置づけている等、種々の政策の中でその重要性・必要性が言及されている。

②我が国の状況

我が国は、家庭用燃料電池（エネファーム）を世界に先駆けて商用化する等、着実にPEFCに関する研究成果を上げているものの、更なる普及に向けては耐久性・信頼性の向上に加え大幅な低コスト化が不可欠であるとともに、国際的な市場拡大に向けた取り組みも必要である。

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行われ、さらに、我が国と同様に2015年からの燃料電池自動車の一般普及を目指している等、我が国の国際競争力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：2010年度予算額 米国 174M\$、EU 90Mユーロ）

④本事業のねらい

本事業では、PEFCの本格商用化に要求される低コスト化・信頼性向上及び国際標準化の推進等に資する基盤技術開発、市場拡大・普及促進等に資する実用化技術開発、革新的な低コスト化・信頼性向上等に資する次世代技術開発を総合的に推進し、PEFCの普及に必要な要素技術を確立すること等を目的とする。

3. 2 目 標

本事業の目標は、2014年度（平成26年度）末において、基盤技術開発及び実用化技術開発においては、下記のシステム性能実現に資する要素技術を確立することとする。次世代技術開発においては、最高作動温度100℃以上またはスタック製造原価4,000円/kW等を見通せる成果を得ることとする。

| | | |
|--------------|----------------------|---|
| 自動車用燃料電池システム | 車両効率 | : 60% LHV ^{*1} (10・15モード) |
| | 耐久性 | : 5,000時間 |
| | 作動温度 | : -30℃~90-100℃ |
| | スタック製造原価 | : 1万円/kW |
| 定置用燃料電池システム | 発電効率 | : 33% HHV ^{*2} |
| | 耐久性 | : 6万時間 |
| | 作動温度 | : 80~90℃ |
| | システム価格 ^{*3} | : 50~70万円 (10万台/年/社 生産ケース) ^{*4} |

*1: 低位発熱量基準 (Lower Heating Value)

*2: 高位発熱量基準 (Higher Heating Value)

*3: システム価格は、1kW級家庭用燃料電池システムのメーカー出荷額を示す。

*4: カッコ内の生産ケースは、システム価格試算のためのものであり、市場規模を示すものではない。

次に、研究開発項目毎の目標を以下に示す。

研究開発項目① 基盤技術開発

(テーマa) 劣化機構解析とナノテクノロジーを融合した高性能セルのための基礎的材料研究

① 最終目標 (平成26年度末)

-30℃で起動し、最高100℃での作動が30%RH (相対湿度) で可能であり、効率は定格出力の25%で64%LHV、耐久性は5,000時間作動及び6万回の起動停止が見通せるMEAを開発する。なお、自動車用を想定した条件においては、電解質は量産時に1,000円/m²を見通せるものとし、電極触媒の白金等の貴金属使用量は0.1g/kW以下とする。

② 中間目標 (平成24年度末)

-30℃で起動し、最高100℃での作動が30%RH (相対湿度) で可能であるMEAを開発する。なお、自動車用を想定した条件においては、効率は定格出力の25%で64%LHV、電極触媒の白金等の貴金属使用量は0.1g/kW以下が見通せるものとする。

(テーマb) 定置用燃料電池システムの低コスト化のためのMEA高性能化

① 最終目標（平成24年度末）

高温低加湿下（80～90℃、RH30%～無加湿）で、システム発電効率33%HHV、耐久性6万時間を確保できる電解質膜及びアイオノマーを開発する。また、改質ガスのCO濃度500ppm条件下においてMEAの電圧低下が20mV以下となるアノード触媒及びMEA化技術を確立する。さらに、システムの全運転条件において、改質ガスのCO濃度をCO変成で2,000ppm以下、CO選択メタン化で500ppm以下とできる低コスト改質系触媒を開発する。開発触媒に関しては、性能及び6万時間の耐久性の見通しを実規模の改質器で検証し、CO除去プロセスを確立する。

（テーマc）低白金化技術

① 最終目標（平成26年度末）

自動車用の燃料電池セルとして、白金等の貴金属使用量0.1g/kW以下で、耐久性は5,000時間作動及び6万回の起動停止を見通す電極触媒を開発する。また、定置用の燃料電池セルとして、白金等の貴金属使用量1g/kW以下で、耐久性は6万時間を見通すものとする。

② 中間目標（平成24年度末）

最終目標を達成し得る高活性化及び高耐久化技術の絞り込みを行うとともに、実用化を見据えた大量生産方法を確立する。

（テーマd）カーボンアロイ触媒

① 最終目標（平成26年度末）

自動車用燃料電池を想定した単セル発電において、電流密度1.0A/cm²で電圧0.6V以上の性能を示すカーボンアロイ触媒を開発する。耐久性は5,000時間の作動及び起動停止6万回を見通すものとする。

② 中間目標（平成24年度末）

最終目標を達成し得る高出力化及び高耐久化技術を開発する。

（テーマe）酸化物系非貴金属触媒

① 最終目標（平成26年度末）

自動車用燃料電池を想定した単セル発電において、電流密度1.0A/cm²で電圧0.6V以上の性能を示す酸化物系非貴金属触媒を開発する。耐久性は5,000時間の作動及び起動停止6万回を見通すものとする。

② 中間目標（平成24年度末）

最終目標を達成し得る高出力化及び高耐久化技術を開発する。

（テーマf）MEA材料の構造・反応・物質移動解析

① 最終目標（平成26年度末）

燃料電池の本格商用化において、産業界に貢献する新規のMEA材料及び構成等に関する設計指針を提示する。

② 中間目標（平成24年度末）

MEA材料に関し、構造・反応・物質移動のメカニズムを解明する。また、新規のMEA材料及び構成等に関して、前記テーマa～eの材料開発テーマの目標達成に貢献する新規材料の設計指針を提示する。

(テーマg) セル評価解析の共通基盤技術

① 最終目標（平成26年度末）

当該事業で開発された新規材料及び産業界で開発された新規材料を実セルで評価し、その技術課題（MEA製作、MEA性能・耐久性等の課題）を提示する。また、国際標準となり得る標準MEA評価手法を確立する。

② 中間目標（平成24年度末）

実セルでの性能評価に適用する標準MEA評価手法及び標準現象解析フローチャートを策定する。

研究開発項目②「実用化技術開発」

○ 天然ガス燃料組成変動による燃料電池システムへの影響評価及び耐性向上に係る研究開発（最終目標：平成24年度末）

窒素や酸素を含んだ国内地産天然ガスに対応可能な家庭用PEFCシステムを開発し、フィールドテストにより性能・耐久性等を実証する。また、高濃度の酸素を含む国内地産天然ガスや海外で供給される天然ガス組成に対応する場合の実用化課題を抽出すると共に、その対応の方向性を明らかにする。

○ 自立型燃料電池システムに関する研究開発（最終目標：平成23年度末）

停電対応時において系統電力から自立しての運転が可能な家庭用PEFCシステム及びその要素技術を開発し、一般家庭での実使用を想定した検証試験を行い、実用化課題を抽出すると共に、その対応の方向性を明らかにする。

○ 自立型燃料電池システムの技術開発（最終目標：平成25年度末）

系統停電時に燃料電池システム単独で起動を可能とするための蓄電池を組み込み、蓄電池の電力変換を燃料電池インバータシステムで共有化を図った燃料電池システムを開発する。

研究開発項目③「次世代技術開発」

○ シリカでの被覆を応用したPEFC用新規非Pt系カソード触媒の開発（最終目標：平成23年度末）

シリカ被覆炭素担持Pt触媒について、PEFC作動条件下でのPtの幾何学的構造及び電子状態を検討し、触媒機能の発現機構を明らかにする。また、高い酸素還元活性と優れた耐久性を有するシリカ被覆カーボンナノチューブ担持Pd合金触媒を開発する。

- アニオン伝導無機層状酸化物型燃料電池の開発（最終目標：平成23年度末）
 卑金属触媒を用いて、セル温度100℃以上でPEFCと同程度のセル特性が見通せるアニオン伝導無機層状酸化物形燃料電池セルを開発する。
- 極限構造化した炭化水素系高分子電解質の包括的研究開発（最終目標：平成23年度末）
 ブロック共重合体構造からなる炭化水素系電解質膜について、高密度化、ブロック構造等の極限化により、膜厚5μm以下、膜抵抗0.125Ω・cm²（-20℃）、0.075Ω・cm²（95℃、30%RH）以下、イオン交換容量3meq/g以上を得る。
- 微細孔内精密マイクロ構造制御と界面高速プロトン伝導現象を用いた広温度・無加湿型PEFCの開発（最終目標：平成23年度末）
 キャッピング電解質を機械的強度の高い多孔質基材に充填した細孔フィリング膜電解質膜について、-30℃で0.01S/cm、温度範囲60~100℃、加湿度範囲20%（無加湿運転相当）~90%で0.05S/cmのプロトン伝導性を得る。また、この電解質膜を用い、常温~100℃の温度、無加湿~90%の加湿度で作動可能なMEAを開発し、無加湿・電流密度300mA/cm²においてセル電圧0.7Vを得る。
- 広い温度範囲で無加湿運転が可能な固体高分子形燃料電池の電解質及び電極設計（最終目標：平成23年度末）
 プロトン性イオン液体を用いた広い温度範囲で作動可能な無加湿型燃料電池を開発し、無加湿条件・120℃で500mA/cm²、-20℃で200A/cm²の電流密度を得る。
- 自動車用高温対応新規炭化水素系電解質膜の研究開発（最終目標：平成23年度末）
 高温低加湿条件（セル温度：100℃以上、加湿度：30%RH以下）において、セル発電性能として0.4V以上（電流密度1A/cm²）、耐久性として乾湿サイクル1万回、連続OCV発電1,000時間以上の高耐久性を持つ炭化水素系電解質膜を開発する。
- 次世代電解質膜の劣化特性評価シミュレータの開発（最終目標：平成23年度末）
 陽電子消滅法、溶液分析法を組み合わせることにより、劣化による電解質膜の分子構造の変化を予測可能な劣化評価システムを構築する。
- 固体高分子電解質膜の高感度劣化評価システムの研究開発（最終目標：平成23年度末）
 固体高分子電解質膜の分子構造情報を基に、燃料電池の発電に伴い発生する各種ラジカルによる電解質膜劣化量と、この劣化による燃料電池発電特性への影響を予測するシミュ

レータを開発する。

4. 事業内容及び進捗状況

4. 1 平成23年度事業内容

研究開発項目① 基盤技術開発（委託事業、共同研究事業〔NEDO負担率：2/3〕）

山梨大学 教授 渡辺 政廣氏（テーマa）、パナソニック（株）エネルギー変換システムセンター所長 小原 英夫氏（テーマb）、同志社大学 教授 稲葉 稔氏（テーマc）、東京工業大学 特任教授 宮田 清藏氏（テーマd）、横浜国立大学 特任教授 太田 健一郎氏（テーマe）、技術研究組合FC-Cubic 専務理事 長谷川 弘氏（テーマf）、大同大学 客員教授 大丸 明正氏（テーマg）をプロジェクトリーダー（PL）として以下の研究開発を実施した。（実施体制図については、別紙1を参照のこと。）

（テーマa）劣化機構解析とナノテクノロジーを融合した高性能セルのための基礎的材料研究

①劣化機構解析

炭化水素系電解質膜の劣化生成物である硫酸の濃度増加とともに、白金触媒の酸素還元速度が低下することが分かった。さらに0.8V、硫酸濃度5m・mol/L、30℃から90℃条件においては、40%程度の触媒活性に低下することが分かった。

また、高分散カーボン担持の白金触媒について、燃料電池実用化推進協議会の2011年提案の評価法にある電位変動試験を行い、定量的に解析することで、1.0—1.5V間の電位掃引では、炭素担体腐食による質量減少が主に生じることを明らかにした。

さらに、セルの可視化技術の開発を進め、セル内の酸素分圧と電流密度分布を同時に可視化ができる技術を開発した。

②高活性・高耐久性の触媒開発

粒径が約2nmの白金コバルト合金に、安定な白金スキン層を均一に被覆する合成技術を開発した。この新規触媒をカソードに用いた場合、起動停止を模擬した電位ステップ評価において、標準的な白金触媒に比べて約2,500倍の耐久性を示すことを確認した。

また、起動停止運転で発生する高電位においても安定なセラミックス担体に対する白金の担持方法を改良し、大量合成技術を確立した。

さらに、ナノカプセル法による白金触媒を10gロットで作製する技術を開発し、少量作製の場合と同じレベルの2~4nmの小粒子径と分散状態が得られることを確認した。

③広温度範囲・低加湿対応の電解質材料開発

炭化水素系電解質膜における分子構造を検討し、性能と耐久性向上に有効な高濃度スルホン酸基、電子密度を低下した親水部を持つブロック共重合体を見出した。また、この分子設計方法に基づき、低加湿でもフッ素系電解質膜と同等程度以上の高いプロトン導電率と耐久性を有する新型電解質膜を開発するとともに、大量合成・製膜できる見通しを得た。

④自動車用MEAの高性能・高信頼化研究

触媒層の薄膜化、ガス拡散層改善及び低温作動挙動解析とその改善等を進めた。また、自動車会社との応用研究で採用しているMEA評価法を参考にして、燃料電池自動車の実運転を模擬したMEAでの触媒、電解質膜の評価技術を確立した。

(テーマb) 定置用燃料電池システムの低コスト化のためのMEA高性能化

①高性能電解質膜の開発

昨年度検討した性能評価法を適用して開発膜の評価を行い、評価結果に基づいたポリマー構造の改良を行った。その結果、約30%の膜抵抗の低減に成功し、最終性能目標であるセル温度80℃、カソード無加湿条件にて膜抵抗100mΩcm²以下を達成する見込みを得た。

また、乾湿サイクルによる機械的劣化・破損を評価する耐久性評価手法を新たに提案した。

②高濃度CO耐性アノード触媒開発

触媒の改良を進め、数種類の触媒で初期性能目標（CO濃度500ppmで電圧低下20mV以下）を達成すると共に、開発触媒の量産化を検討し、一部の触媒について少量作製の場合と同等の性能を示すことを確認した。また、昇温脱離法によりCOの吸着性とCO耐性に相関があること、錯体触媒モデル電極の原子間力顕微鏡による観察で錯体と担体との相互作用が安定性に寄与すること等を見出し、触媒改良に反映させた。さらに、連続運転時の電圧低下に関し、開発触媒の不可逆劣化は標準触媒よりも小さいこと、高濃度CO存在下、高温での電位変動により劣化が加速されることを見出し、劣化加速試験方法、触媒改良及び運転方法改良の検討に反映した。

③不純物影響度予測手法の開発

安価な配管等の部材や過酷な運転条件を採用した際の不純物がセルの耐久性に及ぼす影響度を把握するため、長期発電試験を行った。その結果、不純物による影響は濃度依存型、電圧依存型、蓄積型の3パターンに分類され、例えば炭化水素系化合物は濃度依存型、ハロゲンやイオン化合物は蓄積型又は電圧依存型が混在していることが分かった。

また、硫黄系不純物による電極被毒のモデル化に取り組み、実験でのセル評価結果と同様の傾向を再現できるモデリング手法を確立した。

さらに、フローセルを用いた被毒特性試験から、不純物がセルに与える影響度のパラメータ値を算出し、耐久性の予測手法の開発を進めた。

④高耐久性CO変成触媒及びCO選択メタン化触媒の開発

CO変成触媒について工業的に成立する高効率な製造方法を確立して低コスト化の目処を立てるとともに、寿命予測を行い6万時間後の触媒活性が50%以上を維持することを予想した。また、選択メタン化触媒についてRu原料の変更、乾燥条件の変更、有機物添加等を行い、安定かつ低コストな均一型触媒の製造方法を確立し、併せて触媒劣化原因の解明（Ni粒子の再分散が原因）や寿命予測方法の検討、選択性向上に向けた改良を実施した。加えて、CO選択メタン化触媒一体型改質器を設計・製作し、性能評価を行った。

(テーマc) 低白金化技術

①高活性触媒の開発

粒径3nm未満のAuコアの合成技術を開発し、このAuコアを用いたコアシェル触媒で市販のPt触媒に比べて約5倍高い質量活性を得た。

また、単結晶コアシェルモデルを用いた質量活性評価によって高活性が得られる表面原子配列構造、Pt被覆構造を明らかにした。さらに、全反射X線吸収微細構造解析(XAFS)によってコアシェル触媒の活性はシェル最表面のPt-Pt結合距離に支配されていること、この結合距離を含むシェル最表面の原子配列最適化には低温熱処理を行うことが有効であること等を明らかにした。

②高耐久化技術の開発

RuO₂ナノシート添加による耐久性向上の効果を市販Pt触媒で検証するとともに、小サイズのナノシートを用いた方が高い効果を得られることを確認した。また、TiO₂ナノシートの評価も行い、耐久性向上の効果があることを確認した。さらに、MEA発電試験後のコアシェル触媒(Auコア)について、三次元透過形電子顕微鏡による観察によって、カーボン担体表面におけるAuコアの凝集を原因とする触媒粒子の粗大化が生ずることを明らかにした。

③評価解析技術開発

開発触媒をMEA化して初期発電性能試験及び電位サイクル耐久試験を行い、開発触媒の質量活性、比表面積、触媒利用率等を評価し、実発電での性能・耐久性に関する課題の抽出を進めた。

(テーマd) カーボンアロイ触媒

①カーボンアロイ触媒の開発

新たに4級窒素を多く含む新規前駆体を用いた触媒の検討を開始し、触媒単体での活性としては過去最高の性能の触媒が得られ、合成方法の最適化に着手した。また、前駆体ポリマーの微粒化による100nmまでの触媒の微粒化、高窒素含有ポリマーを用いた触媒ではその合成方法改良により活性向上に成功した。さらに、中量合成の検討として熱処理工程(ロータリーキルン炉)及び粉碎工程(ボールミル)の最適化が完了した。

メカニズム解明としては、実触媒及びモデル触媒を用いて酸素の吸着を分光手法及び電子顕微鏡により実験的に観測し、酸素の吸着位置を特定することに成功した共に、計算方法を改良し電極電位を取り入れた酸素還元機構のシミュレーション解析が可能となり、反応過程での電場効果解明に着手した。

②評価解析技術の開発

平成22年度に確立した触媒単体の性能・耐久性評価方法により、開発した触媒の評価を行った。得られた評価結果は触媒開発へフィードバックした。

③MEA化技術開発及びMEA評価

カーボンアロイ触媒に適したMEA化技術を検討し、MEA評価試験を実施した。得られた評価結果は触媒開発へフィードバックした。また、カーボンアロイ触媒に適

したアイオノマーの構造を分子シミュレーションにより検討し、有望な構造を有するアイオノマーを合成しその基本物性を評価した。

(テーマ e) 酸化物系非貴金属触媒

①高活性化触媒の開発

触媒の表面積増加のため、含窒素有機物を用いた新規合成法や酸素分圧、温度等の焼成条件変更を行い、昨年比1/10サイズの微粒子触媒の作製に成功した。

また、これにより酸素還元の有効な酸素空孔も同時に生成され、従来の部分酸化法に比べ60倍の活性向上を得た。

②活性発現機構及び活性点密度の解明

放射光測定により表面近傍の酸素欠陥密度が還元反応の活性点であることを定量的に確認した。また、アンモニアガス吸着昇温脱離及び酸素吸着測定から触媒表面積と活性点密度を算出する手法を開発し酸素欠陥密度の定量測定が可能となった。

③触媒層設計とMEA化技術開発及びMEA評価

酸化物触媒に適した触媒インク組成（触媒/C重量比等）や分散性の最適化等の調整プロセス改良を行い、0.6V時のMEA発電性能が従来比40%向上した。これにより単セル発電の中間目標としていた0.6V時で100mA/cm²以上の発電特性を得た。

(テーマ f) MEA材料の構造・反応・物質移動解析

①電解質材料研究

高温条件下の電解質材料中の物質移動計測技術として、原子間力顕微鏡を用いて90℃までのプロトン伝導性を計測可能とする技術、赤外線吸収スペクトルを用いて120℃までの水分量を計測可能とする技術を開発した。

また、アイオノマーを模擬した超薄膜を用いて、膜厚や成膜プロセスがアイオノマー機能（プロトン、水、ガス等の物質移動）に与える影響を確認した。

さらに、電解質材料中の種々の極性基周辺の水分分布状態を第一原理計算により計算し、スルホン酸基以外の極性基周辺にも水が存在することを明らかにした。

加えて、高分子の極性基近傍の化学構造を制御した一連のモデル電解質材料を再現性良く合成する技術を確立するとともに、この技術を用いて親水基の運動性がプロトン伝導性に与える影響を評価した。

②電極反応研究

電位を導入した第一原理計算手法を開発し、反応の主要支配因子と目されるOH吸着挙動が白金上の欠陥に影響を受けることを明らかにした。また、計算結果の検証に用いる電極表面上での反応挙動の実験的解析装置の設計を完了させた。また、表面を制御した白金触媒のモデル材料を得るため、表面修飾剤を開発した。

Spring-8に新設するX線吸収微細構造解析(XAFS)計測ビームライン用の光源・光学系機器、計測機器等の製作を進めた。また、逆全反射XAFS法の開発では、高配向熱分解カーボン基板上の白金ナノクラスターの観察に成功し、さらに深さ分解XAFS法の開発では触媒層の非破壊三次元解析に成功した。

③触媒層内・界面での物質移動研究

軟X線解析により、燃料電池運転条件の変化に伴う液体水分布の変化を定量的に確認する計測技術を確立した。また、エネルギー輸送の速度論的モデリングのため、基礎データの実験的取得を進め、熱伝導度はアイオノマーにほとんど影響を受けないこと、酸素還元反応はラングミュア型反応速度式に従って計算できることを明らかにした。加えて、各種物質移動特性を評価するために、再現性良く構造を制御したMEAを製作する方法を確立した。

(テーマg) セル評価解析の共通基盤技術

①新規材料に対応したMEA作製仕様の改良

昨年度に策定した少量サンプルに対応可能な1cm角MEA作製手法を用い、本事業の次世代技術開発で開発された材料（炭化水素系電解質膜等、6種類）や、産業界等で開発された材料（コアシェル触媒、カーボンアロイ触媒等、9種類）等の新規材料について、MEA作製とその性能評価を実施し、課題を明確にした上で、作製仕様の改良を行った。

②新規材料に対応したMEA材料評価手法の確立

昨年度に策定したMEA材料評価手法の有効性を検証するため、新規材料の発電性能等に関する実測データを蓄積した。触媒においては、1cm角電極セルを用いた評価プロトコルの適用により、電流電圧（IV）特性、サイクリックボルタンメトリー特性、電気化学的表面積等の特性値について、少量の触媒でも市販の触媒との性能比較が可能であり、本評価プロトコルが有効であることを確認した。また、電解質膜評価においては、燃料電池自動車の本格普及時に求められる高温低加湿条件での評価を初期性能評価プロトコルに組み込み、電解質膜の性能をより適切に評価することを可能とした。さらに、電解質膜の耐久性評価に関しては、燃料電池実用化推進協議会の推奨法を基に、推奨法では示されていない耐久サイクル結果に影響を及ぼす詳細な因子を明確化し、セル構成（マイクロポーラス層有、皿ばね付）、運転条件等の評価プロトコルを策定した。

③解析評価手法の構築

昨年度に策定した収束イオンビーム電子顕微鏡法を用いて、起動停止サイクル試験を経たMEA断面を観察した。その結果、触媒中の担体カーボンが酸化消失することで、白金/カーボン触媒層の厚さが初期の1/3まで薄くなり、残された電解質と白金粒子が凝集することでIV性能が低下することを明らかにし、本解析手法の有効性を確認した。また、ナノインデントによる電解質膜の劣化度解析法の開発、触媒層断面にタングステン堆積させて触媒層断面の空孔率を解析する手法、発電時のMEA中の水分移動測定法等を開発した。

④新規材料改良方向の提案

新規材料に対し、上記②及び③で開発した手法を適用して材料評価を実施し、その結果から各新規材料の開発課題を抽出した。また、電解質膜について触媒層との接合条件（温度・圧力・時間）や成膜条件等の改善方針を提示した。

⑤水素不純物の影響評価

MEAの一酸化炭素による被毒回復の効果を確認し、定電流で運転したときに比べて、負荷変動させた方が被毒による電圧低下が1/2に低減されることを明らかにした。

研究開発項目②「実用化技術開発」（助成事業〔助成率：1/2以内〕）

○ 天然ガス燃料組成変動による燃料電池システムへの影響評価及び耐性向上に係る研究開発

窒素を含む国内都市ガスに対応可能な家庭用システムを設計・製作し、窒素濃度が約1%、2%、4%の3地点に設置し、実ガスによる性能検証試験を進め、窒素に起因する性能低下が無いことを確認した。また、高濃度窒素（最大約20%）を含む海外の都市ガスに対応可能なシステムの設計・製作及び模擬ガスでの性能検証試験、酸素を含む都市ガスに対応可能なシステムの設計・製作及び実ガスでの性能検証試験を進めた。

○ 自立型燃料電池システムに関する研究開発

新規開発したパワーコンディショナーを搭載した家庭用システムを設計・製作し、実際の家庭用電化製品を用いた検証試験を行って、停電後1時間以内の自立起動、自立運転時の負荷追従性等を確認した。（本開発は、当初の計画通り、平成23年度で終了とした。）

研究開発項目③「次世代技術開発」（委託事業、共同研究事業〔NEDO負担率：2/3〕）

○ シリカでの被覆を応用したPEFC用新規非Pt系カソード触媒の開発

MEA耐久試験に供したシリカ被覆Pt触媒のX線吸収スペクトルを測定し、シリカ層がPtの溶出を物理的に抑制していることを確認した。また、電圧0.85Vで0.17A/mg-Pdの酸素還元活性が得られるPd-Co合金触媒を開発し、シリカの被覆効果を電位サイクル試験で評価した。シリカ未被覆の場合は700サイクルで失活するのに対し、シリカ被覆の場合は1,000サイクルでも初期の約60%の性能を維持できることを確認した。（本開発は、当初の計画通り、平成23年度で終了とした。）

○ アニオン伝導無機層状酸化物型燃料電池の開発

アニオン伝導酸化物型電解質（ NaCo_2O_4 ）の改良を進め、100°C、相対湿度31%RHにおいて0.2S/cmと高いイオン伝導性を得た。また、厚さ約100 μm の薄膜電解質を作製する技術、有効反応面積を増大させる三次元電極構造等を開発した。（本開発は、当初の計画通り、平成23年度で終了とした。）

○ 極限構造化した炭化水素系高分子電解質の包括的研究開発

ブロック共重合体構造の炭化水素系電解質膜について、高密度化、ブロック構造等の極限化を進め、膜厚2 μm で膜抵抗0.075 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ （80°C、相対湿度30%

RH)、イオン交換容量 2.36 meq/g を得た。また、ジブロック共重合体構造の炭化水素系アイオノマーについても構造の極限化を進め、 80°C 、 $90\% \text{RH}$ において 0.1 S/cm 以上の導電率を有する材料を得た。このアイオノマーと市販のフッ素系電解質膜を用いたMEA発電試験においては、 80°C 、 $90\% \text{RH}$ の条件で 600 mW/cm^2 の電気出力が得られた。(本開発は、当初の計画通り、平成23年度で終了とした。)

○ 微細孔内精密マイクロ構造制御と界面高速プロトン伝導現象を用いた広温度・無加湿型PEFCの開発

キャッピング電解質を機械的強度の高い多孔質基材に充填した細孔フィリング膜の開発を進め、 90°C 、 $20\% \text{RH}$ で 0.05 S/cm 以上のプロトン伝導性が得た。この電解質のプロトン伝導機構を解明するため、量子化学計算を行って、無機材料結晶表面とポリマースルホン酸基との界面では少ない固定水を介してプロトンが高速に伝導する界面効果があることを明らかにした。(本開発は、当初の計画通り、平成23年度で終了とした。)

○ 広い温度範囲で無加湿運転が可能な固体高分子形燃料電池の電解質及び電極設計

プロトン性イオン液体を用いた無加湿型燃料電池の触媒層に適用するスルホン酸基をアンモニウム型とした新規のフッ素系アイオノマーを開発した。これを用いた単セル発電試験において、 120°C 、無加湿の条件で出力密度 510 mA/cm^2 を得た。(本開発は、当初の計画通り、平成23年度で終了とした。)

○ 自動車用高温対応新規炭化水素系電解質膜の研究開発

昨年度開発した高イオン交換容量ポリマー電解質膜の改良に取り組み、ポリマー鎖間相互作用を強化して物理的耐久性を向上させた。この改良膜を用いたMEA発電試験を行い、 101°C 、 $30\% \text{RH}$ 以下の条件で電流密度 1 A/cm^2 (電圧 0.4 V)を得るとともに、乾湿サイクル試験で1万サイクル以上の耐久性を確認した。(本開発は、当初の計画通り、平成23年度で終了とした。)

○ 次世代電解質膜の劣化特性評価シミュレータの開発

陽電子消滅法と溶液分析法を組み合わせることにより、燃料電池反応で発生する各種ラジカルに起因した電解質膜の劣化を予測可能な評価システムを開発した。この評価システムを用いてフッ素系電解質膜を評価した結果、電解質膜のクラスター構造の破壊にはOHラジカルよりもH、 O^{2-} のラジカルの方が強く寄与していることを明らかにした。(本開発は、当初の計画通り、平成23年度で終了とした。)

○ 固体高分子電解質膜の高感度劣化評価システムの研究開発

電解質膜の分子構造情報を基に、燃料電池反応に伴い発生する各種ラジカルによる電解質膜劣化量(分子量、プロトン伝導度の変化)と、この劣化が発電特性に及ぼす影響を予測可能なシミュレータを開発した。ポリイミド系電解質膜及びポリエーテル

系電解質膜について計算結果と実験結果の比較を行い、本シミュレーションの妥当性を検証した。（本開発は、当初の計画通り、平成23年度で終了とした。）

4. 2 実績推移

| | 平成22年度 | 平成23年度 |
|------------------|--------|--------|
| 実績額推移(需給勘定)(百万円) | 5,139 | 4,098 |
| 特許出願件数(件) | 33 | 37 |
| 論文発表件数(報) | 152 | 122 |
| フォーラム(口頭発表)等(件) | 471 | 546 |

5. 事業内容

5. 1 平成24年度事業内容

研究開発項目① 基盤技術開発(委託事業、共同研究事業 [NEDO負担率: 2/3])

山梨大学 教授 渡辺 政廣氏(テーマa)、パナソニック(株) エナジー変換システムセンター所長 小原 英夫氏(テーマb)、同志社大学 教授 稲葉 稔氏(テーマc)、横浜国立大学 特任教授 太田 健一郎氏(テーマe)、技術研究組合FC-Cubic 専務理事 長谷川 弘氏(テーマf)、大同大学 客員教授 大丸 明正氏(テーマg)をPLとして以下の研究開発を実施する。(実施体制図については、別紙2を参照のこと。)

(テーマa) 劣化機構解析とナノテクノロジーを融合した高性能セルのための基礎的材料研究

①劣化機構解析

炭化水素系電解質の高温・低加湿下の劣化速度・機構の解析を行い、劣化機構を定性的に解明する。また、新規電極触媒について、100℃までの負荷変動及び電解質不純物による劣化速度・機構を解析し、材料開発にフィードバックする。

MEAについては、新規電極触媒と開発炭化水素系電解質を組み合わせたMEAの評価により劣化メカニズム解析を行う。また、0℃から100℃における負荷変動、起動停止に対するMEAの劣化速度分布を測定し、燃料電池内の反応分布と劣化機構を解明する。

劣化機構可視化評価方法については、新規プローブ色素膜の改良を進め、室温以下の低温で使えるように改良する。

②高活性・高耐久性の触媒開発

触媒の中間目標性能(標準触媒の3倍の初期質量活性、及び負荷変動1万サイクルでの活性低下率が1/2以下の耐久性)を達成するため、白金系合金触媒の開発を継続し、起動停止及び負荷変動模擬試験等を行う。また、触媒作用支配因子をフーリエ変換型赤外分光、電気化学水晶振動子マイクロバランスにより解析し、触媒合成技術の開発にフィードバックする。

さらに、高電位安定性担体の開発を進め、起動停止試験等により白金を担持した場合の耐久性を評価する。

新規開発触媒の工業化の課題を抽出するため、100gロットの製作にスケールアップすると共に、工業プロセスを想定した低コスト化検討を行う。

③広温度範囲・低加湿対応の電解質材料開発

平成23年度に開発した炭化水素系電解質材料について、さらに膜抵抗、気体透過率、低温凍結時の機械強度を改善するため、置換基サイズや官能基の極性、分子量やその分布等、分子構造の検討を行い、90℃、30%RHでの目標特性を達成する分子構造を選定する。

また、電解質膜として耐久性、プロトン伝導性、低温特性等を向上させるための製膜方法や膜厚等を検討する。

さらに、上記で選定した分子構造の電解質膜について、A4サイズ(約500cm²)での合成・製膜を行い、量産化に向けた課題の抽出を行う。

④自動車用MEAの高性能・高信頼化研究

市販の材料及び新規開発触媒を用いて、貴金属使用量を0.1g/kWに低減したMEAを25cm²サイズで作製し、発電性能を評価するとともに、その性能評価結果を触媒開発にフィードバックする。

これまで開発したナノカプセル法による触媒、合金触媒等の新規開発触媒、導電性セラミック担体、新規炭化水素系電解質膜及びアイオノマーを用いたMEAを作製し、発電性能評価を行う。この結果を基に、触媒の有効性3倍の実現及び目標性能(-30℃で起動し最高100℃、30%RHで作動)達成に向けた材料設計へのフィードバックを行う。

なお、上記に加えて、本テーマの研究成果を活用し、これを速やかに実用化に結び付けるため、企業との応用共同研究を推進する。

(テーマb) 定置用燃料電池システムの低コスト化のためのMEA高性能化

①高性能電解質膜の開発

電解質ポリマーの構造改良等を進め、最終目標である高温低加湿条件にて、電流密度0.25A/cm²発電時にセル抵抗100mΩcm²以下であり、かつ耐久性6万時間を見通せる電解質膜及びアイオノマーを開発する。また、イオン伝導度等の物性測定方法と加速試験等の耐久性評価手法を確立する。

②高濃度CO耐性アノード触媒開発

平成23年度までに市販触媒よりも優位性が得られている数種類の触媒を中心に、その作用機構と耐久性試験での劣化機構・劣化加速因子を解明して触媒改良を行い、MEA試験により性能評価を行う。また、MEA作成方法及びCO耐性運転方法の最適化を行い、劣化加速試験法を確立する。さらに、開発触媒の実用化の目処を得るため、量産プロセスとコストの検討を行い、実用化への課題を明確にする。

③不純物影響度予測手法の開発

MEA発電試験により不純物影響度のデータを要因毎に整理し、不純物影響度予測手法を確立する。

また、不純物の影響メカニズムを解明することを通じ、影響度を軽減するための部

材選定等の指針を策定する。さらに、MEA内不純物輸送と電極被毒を連成したモデルに基づいて、MEAの性能低下を予想する数値解析技術を開発する。

④高耐久性CO変成触媒及びCO選択メタン化触媒の開発

CO変成触媒について最終仕様の触媒で寿命評価を実施し、6万時間後の活性を予測する。CO選択メタン化触媒の開発については、加速劣化試験、寿命検討を実施し、寿命推定方法の確立と候補触媒の寿命推定、触媒改良指針の策定等を行う。さらに、開発触媒の劣化を考慮した改良型改質器の設計・製作、実際に開発触媒を搭載した運転試験を行い、CO濃度、触媒寿命等の開発目標項目に関する総合評価を行う。

(テーマc) 低白金化技術

①高活性触媒の開発

モデル電極やX線解析、理論計算を行い、さらに高活性を示すコアシェル構造やシェル最表面の構造を見出す。また、卑金属系コアシェル触媒を対象とした高活性化の検討を行う。

②高耐久化技術の開発

電子顕微鏡観察やX線解析による劣化メカニズム解析を進め、触媒や担体の高耐久化技術を確立し、これら高耐久化技術の高活性触媒への適用を検討する。

③評価解析技術開発

開発したコアシェル触媒、高耐久触媒に関して自動車用条件での触媒単体の評価、MEA評価を行い、得られた評価結果を上記①、②の触媒開発へフィードバックする。

④白金コアシェル触媒の量産化技術開発

コアシェル触媒作製に適した貴金属錯体を選定し、10gバッチで作製できる基本的な量産技術開発の方向性を決定する。

(テーマd) カーボンアロイ触媒

①カーボンアロイ触媒の開発

平成23年度に見出した4級窒素を多く含む新規前駆体からの触媒及び高窒素含有ポリマーについて微粒子化を含めた合成方法の最適化を行う。また、中量合成の検討として前駆体混合工程、酸洗い工程の最適化を行う。さらに、放射光解析、表面解析、理論計算によるメカニズム解明を進め、触媒開発、触媒合成方法の開発にフィードバックする。

②評価解析技術の開発

平成22年度に確立した触媒単体の性能・耐久性評価方法を用いて、開発した触媒の評価を進め、得られた評価結果を触媒開発へフィードバックする。

③MEA化技術開発及びMEA評価

カーボンアロイ触媒に適したMEA化技術の改良を進め、MEA評価試験を実施する。得られた評価結果は触媒開発へフィードバックする。また、カーボンアロイ触媒に適したアイオノマーの設計、合成、基礎特性評価を進める。

(テーマ e) 酸化物系非貴金属触媒

① 高活性酸化物系触媒の開発

触媒作製プロセスを更に最適化し、数ナノレベルの高活性な触媒を開発、併せて分散性・導電性を向上させて活性向上を図る。また、酸化物触媒中のキャリア濃度と酸素欠陥準位等の触媒組成を制御することで活性点の質の向上を図る。

耐久性試験を実施しながら酸化物触媒の劣化特性を評価し、課題を明確化する。

② 活性機構及び活性点密度の解明

第一原理分子動力学計算によって酸化物触媒上の反応素過程を理論的に明らかにし、電子伝導性を有した触媒構造を提案する。

また、放射光を用いた XAFS 解析により、触媒劣化要因を解明する。

③ 触媒層設計とその評価

触媒／導電材／イオノマー組成の最適化検討を行いながら、運転条件（ガス圧力、加湿度、電位走査範囲等）が MEA 特性に及ぼす影響度を把握し、酸化物系触媒に適した運転条件を定める。

また、MEA での性能・耐久性評価方法を確立し、開発した触媒の評価を行う。得られた評価結果は触媒開発へフィードバックする。

(テーマ f) MEA 材料の構造・反応・物質移動解析

① 電解質材料研究

電解質膜について、核磁気共鳴及び第一原理分子動力学計算により、炭化水素系電解質膜のプロトン移動と水移動について大きさとその機構を明らかにする。また、原子間力顕微鏡等により、60℃～120℃の温度上昇に伴う構造変化とプロトン伝導性の相関性を計測し、高温対応可能な膜の材料設計に必要なデータを収集する。さらに、構造と物性の関係の解析に用いるため、炭化水素系高分子電解質モデル材料を製作する。

触媒層アイオノマーについて、電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、中性子小角散乱、核磁気共鳴等を用いて高次構造を決定する主要支配因子を明らかにし、また、化学構造を系統的に変えた炭化水素系アイオノマーの電気化学的な評価を行う。

② 電極反応研究

酸素還元反応の解明のため、第一原理分子動力学計算により、小さな溶質イオン又はアイオノマーをモデル化した小さなイオンが、電極表面上又はその近傍に存在する場合の酸素還元機構を解明する。また、実験的手法により、触媒における原子レベルでの素反応過程解析をする。さらに、触媒粒子間距離を 100 nm 以下に制御した粒子状モデル触媒を開発し、構造・特性を評価する。

白金ナノ粒子とアイオノマーとの相互作用を解析するため、有機表面修飾剤の合成技術、及びカーボン担体上への安定な固定化法を開発する。

また、Spring-8 に建設中の XAFS 計測ビームラインを完成し、計測の立ち上げ調整を行い、これを用いて燃料電池触媒構造反応、劣化機能の解明を行う。さらに、逆全反射 XAFS 法による作動状態での白金ナノクラスターの観察を行う。

③触媒層内・界面での物質移動研究

プロトンと水の移動について、高分子膜の剛性、含水率、温度等に対応した拡散係数及びドラッグ係数を算出し、ナノスケールでのプロトン、水分子移動メカニズムを明らかにする。また、フッ素系高分子膜に対するプロトン伝導シミュレータを構築し、アイオノマーの膜厚、含水率、温度等をパラメーターとしてプロトンの拡散係数を算出する。さらに、白金-アイオノマーの界面について、ナノスケールのプロトン、水分子移動メカニズムを明らかにする。

軟X線解析により、実運転条件でのMEA断面方向及び面方向の水分布計測を行い、生成水の排出過程における多孔質MEA内での凝縮水挙動を時間・空間変動を含めて明らかにする。また、中性子小角散乱により、作動状態の触媒層の水分布変化を秒単位で計測し、高温低加湿運転時における触媒層・界面の高次構造と水分布を明らかにする。

物質移動に影響する触媒層・界面のマイクロ構造を明らかにするため、環境制御型電子顕微鏡及び原子間力顕微鏡等による計測手法の検討を進める。

触媒層の物質移動現象の数値シミュレーションを構築し、これを用いて触媒層の構成材料や触媒層構造についての物質輸送の支配因子とその感度を明らかにする。また、MEA構成材料の熱伝導度測定、運転状態でのMEA内温度測定等を行い、MEA内のエネルギー輸送のメカニズムを解明し、エネルギー輸送についての支配因子とその感度を明らかにする。

(テーマg) セル評価解析の共通基盤技術

①新規材料に対応したMEA作製仕様の改良

平成23年度までに得られた知見に基づき、本事業のテーマ(c)～(e)で開発された新規材料や、産業界等で開発された新規材料等について、発電性能の的確な評価を可能とするためにMEA作製仕様の改良を行う。

②新規材料に対応したMEA材料評価手法の確立

平成23年度に定めた電解質膜評価プロトコルについて、実測データを蓄積し、妥当性を検証する。また、本事業でこれまでに確立したMEA材料評価手法(プロトコル)を取り纏め、データの比較、相互利用が可能となる系統的なMEA評価手法を策定する。

③解析評価手法の構築

平成23年度に開発した空孔率解析手法とMEA中水分移動解析手法を実材料に適用し、その有効性を検証する。また、ナノインデントによる電解質膜劣化解析法の改良を進める。さらに、当事業でこれまでに確立した解析評価手法(プロトコル)を取り纏め、セル性能支配因子及びセル性能劣化要因の把握が可能な解析評価手法を策定する。

④新規材料改良方向の提案

新規材料に対し、上記②及び③で開発した手法を適用することにより、新規材料の開発課題を明確化し、その改善方針を提示する。

⑤水素不純物の影響評価

負荷変動時の電流密度の大きさが一酸化炭素による被毒回復に及ぼす影響を評価すると共に、透過酸素が一酸化炭素による被毒回復に及ぼす影響を調査し、燃料電池自動車の運転条件で一酸化炭素被毒回復が可能かを明らかにする。また、平成23年度に実施した一酸化炭素に加え、硫黄、アンモニア等がセル性能に及ぼす影響を確認する。

研究開発項目②「実用化技術開発」（助成事業〔助成率：1／2以内〕）

○ 天然ガス燃料組成変動による燃料電池システムへの影響評価及び耐性向上に係る研究開発

平成23年度に開発したシステムについて、窒素、酸素を含む国内の都市ガスを用いた実ガス試験を継続し、長時間の耐久性検証を行う。また、高濃度窒素を含む海外都市ガスに対応するシステムについても、模擬ガスによる耐久試験を継続し、技術の改善と実用化の課題解決の目処をつける。加えて、国内外の都市ガスにおける不純物の調査を必要に応じて継続実施する。

○ 自立型燃料電池システムの技術開発

蓄電池を組み込んだ自立型燃料電池システムの開発設計および蓄電池の選定を行う。

研究開発項目③「次世代技術開発」（委託事業、共同研究事業〔NEDO負担率：2／3〕）

平成24年度は、今後、本技術開発で取り組むべきテーマについて、学会・産業界等の外部有識者と意見交換を行い、現状の技術レベルや解決すべき課題を明確化した上で、次年度以降の実施を検討する。

上記①～③に加えて、燃料電池技術分野の技術開発課題、技術開発の方向性を示し、本分野における産業界・学术界の効率的かつ的確な研究開発への取り組みを先導するために、燃料電池技術開発ロードマップを改訂する。

5. 2 平成24年度事業規模

需給勘定 3,965百万円（委託）

108百万円（助成）

事業規模については変動があり得る。

6. その他重要事項

（1）研究開発の運営管理

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PL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て本研究開発の適切な運営管理を実施する。具体的には、NEDO内に設置する燃料電池・水素技術に係る戦略検討会議（検討課題：

市場化導入シナリオの策定、CO₂削減効果の検証、国際標準化／国内規制の対応と課題、知財戦略/国際戦略の策定、等)において策定する戦略、四半期に1回程度開催するPL会議、外部有識者や産業界の意見等を踏まえ、NEDOは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／絞り込み等のマネジメントを行う。

本事業への参加者は、これらのNEDOのマネジメントに従い、我が国における固体高分子形燃料電池の開発を通じた燃料電池自動車及びエネファームの普及のために必要な取り組みに協力するものとする。

(2) 複数年度契約の実施

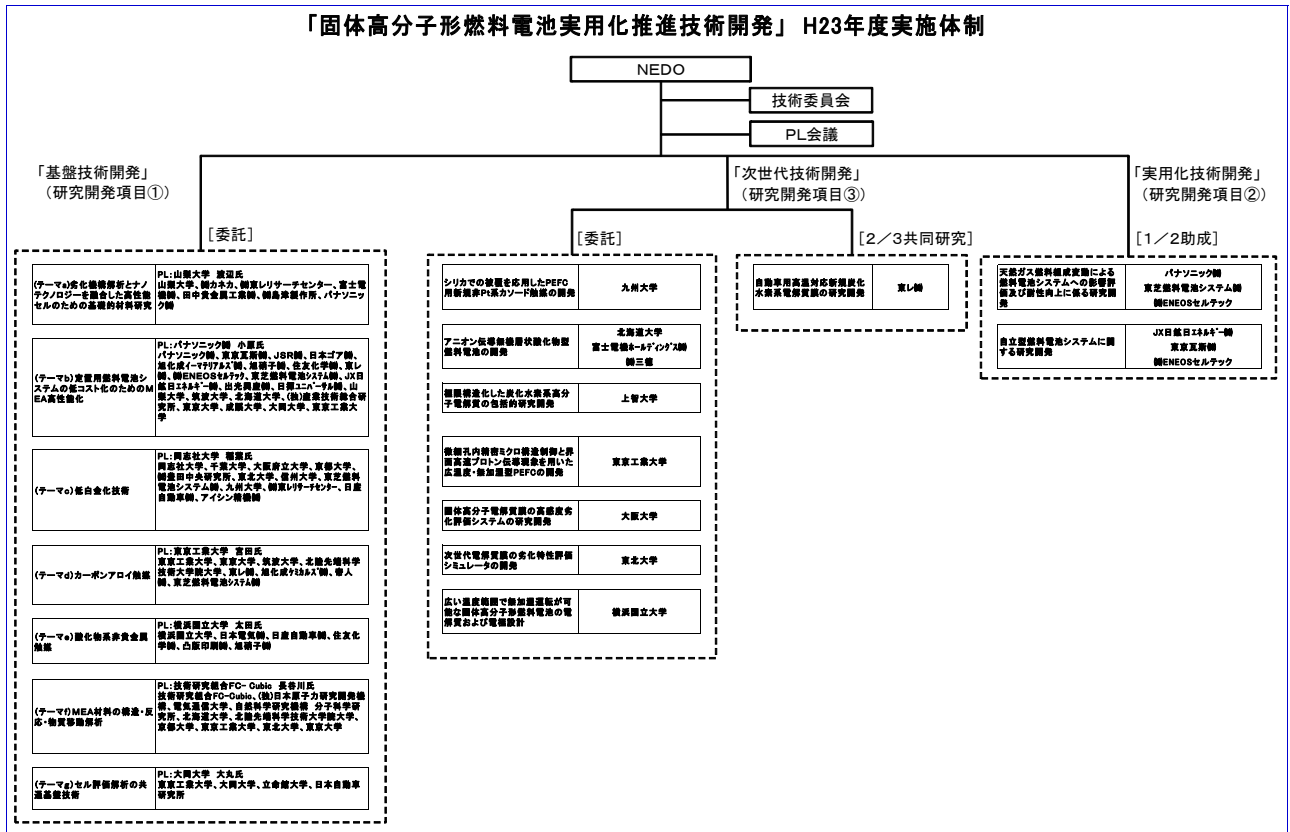
平成22年度～24年度の複数年度契約による研究開発を実施することを基本とする。

7. 実施方針の改訂履歴

(1) 平成24年6月25日 制定。

(別紙1)

平成23年度事業実施体制図



(別紙2)

平成24年度事業実施体制図

