

平成26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または新たな用途開拓等に資する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 (膜/電極接合体 (Membrane Electrode Assembly)) 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26年度末)

CO濃度500ppmの改質ガスで電圧低下が20mV以下で使用でき、かつ高温低加湿条件下 (80℃、40%RH以下、または90℃、30%RH以下程度) でC

CO濃度300ppmの改質ガスでも使用可能な高濃度CO耐性アノード触媒を開発する。開発触媒に関しては6万時間の耐久性の見通しを得る。

また、改質ガスのCO濃度が5,000ppm時に、CO濃度を10ppm以下とできる低コストCO選択メタン化触媒の6万時間の耐久性の見通しを実規模の改質器等で検証する。

② 中間目標（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) M E A 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 M E A 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)

M E A 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 M E A 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 (M E A 製作、M E A 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 M E A 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 M E A 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」

○ 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。

○ 定置用燃料電池システムの低コスト化を実現する高性能電解質材料の実用化技術開発 (最終目標 : 平成 26 年度末)

定置用燃料電池システムの無加湿運転 (80 ~ 90 °C、RH 30% ~ 無加湿) で、セル抵抗 100 mΩ cm² 以下、セル電圧 0.75 V 以上 (電流密度 0.25 A / cm²、電池温度 80 °C、加湿湿度アノード 60 °C、加湿湿度カソード無加湿) を長期間維持し耐久性 6 万時間を見通せる電解質材料 (M E A) の開発を行う。また上記 M E A 性能及び耐久性を満たすフッ素系高分子電解質膜の革新的低コスト生産技術を開発し、製造原価が 5,000 円 / m² 以下であることを実証する。

○ 直接塗工法を用いた低コスト M E A 量産製造装置の技術開発 (最終目標 : 平成 26 年度末)

実セル面積での電極塗工に対応した試作機の製作と評価を行い、塗工技術を確立する。また、現行の転写法と比較して、触媒インクの使用量を 30% 削減する。さらに、得られた C C M の面内各部の発電評価によって C C M の均質性を確認する。

- 固体水素燃料電池を用いた充電機能付き非常用電源の開発と実証試験（最終目標：平成26年度末）

可搬性：10kg以内のシステム総重量、起動性：1分以内のシステム起動時間、連続運転：燃料カートリッジ交換時間3分以内、持続時間：燃料カートリッジの容量200Whr以上、出力性能：総合出力（燃料電池＋内蔵電池）200W以上の性能を有する固体水素燃料電池を用いた充電機能付き非常用電源を開発する。また、開発した非常用電源の実証実験を行い課題を抽出する。

研究開発項目③「次世代技術開発」

- 車載用革新的フッ素系新規電解質膜に関する研究開発（最終目標：平成26年度末）

同膜厚で基準膜（市販の最新フッ素系電解質膜）の1/10のガス透過性を有し、かつ金属イオン等の不純物が混入しても、不純物を含まない基準膜と同等以上の初期性能&耐久性を確保できる薄膜状新規電解質膜を開発する。また、電解質膜単体では、燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）発行の「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」（平成23年1月発行）に示された2015年度の電解質膜の目標性能を達成するとともに膜コストとしては、1,000円/m²の見通しを得る。さらに、基準アイオノマー（市販の最新アイオノマー）に対して5倍以上の酸素ガス透過性を有する新規アイオノマーを開発する。

- 高信頼性炭化水素系電解質膜の研究開発（最終目標：平成26年度末）

電解質膜単体では、燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）発行の「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」（平成23年1月発行）に示された2015年度の電解質膜の目標性能を達成する。また、その電解質膜を用いたMEAで、基準膜（市販の最新フッ素系電解質膜）と同等以上の性能・耐久性を有し、膜コストとしては、1,000円/m²（生産量1,000万m²/年以上）の見通しを得る。

- スルホン酸基密度の最適設計と複合化による機能分担設計により、PEFCの高性能化と高信頼性化とを両立する新規炭化水素系電解質膜の研究開発（最終目標：平成26年度末）

電解質膜単体では、燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）発行の「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」（平成23年1月発行）に示された2015年度の電解質膜の目標性能を達成する。また水輸送性については、基準膜（市販の最新フッ素系電解質膜）の1.2倍の性能を得る。さらにその電解質膜を用いたMEAで、基準膜と同等以上の性能・耐久性を有し、膜コストとしては、1,000円/m²の見通しを得る。

- 低加湿下作動型新規ナノファイバー含有電解質超薄膜の研究開発（最終目標：平成26年度末）

ドーピングした酸の溶出抑制を行い、かつ電解質膜単体では、燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）発行の「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」（平成23年1月発行）に示された2015年度の電解質膜の目標性能を達成する。また、その電解質膜を用いたMEAで、基準膜（市販の最新フッ素系電解質膜）と同等以上の性能・耐久性を有し、膜コストとしては、1,000円/m²の見通しを得る。

○ 高効率・低貴金属の固体高分子燃料電池型水素製造セルの研究開発（最終目標：平成26年度末）

電解面積25cm²以上のPEFC型MEAにおいて、触媒の貴金属量を全体で0.4mg/cm²以下とし、80℃、1.0A/cm²で90%（HHV）以上の電解効率を得る。また、上記MEAにおいて、触媒の貴金属量を全体で0.8mg/cm²以下とし、80℃、3.0A/cm²で85%（HHV）以上の電解効率を得る。さらに、MEAのスケールアップ（電解面積50cm²以上）を行い、実機レベル（水素発生量1Nm³/h）で5年相当の耐久性を得るための課題を抽出する。

4. 実施内容及び進捗状況

本事業では、PEFCの本格商用に求められるコストダウン、信頼性の向上を実現するために、燃料電池セルスタックを構成する革新的材料開発や反応・劣化等の詳細メカニズムの解明、上記材料開発を支援する解析・計測技術の開発及びセル解析評価に関する技術開発等を実施している。

4. 1 平成25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）、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。

実施者は以下の通り。

（テーマa）国立大学法人山梨大学、株式会社カネカ、株式会社東レリサーチセンター、富士電機株式会社、田中貴金属工業株式会社、株式会社島津製作所、パナソニック株式会社

（テーマb）国立大学法人山梨大学、パナソニック株式会社、三井金属鉱業株式会社、東京濾器株式会社、国立大学法人岩手大学、独立行政法人産業技術総合研究所、国立大学法人信州大学、国立大学法人東北大学大学院工学研究科、学校法人工学院大学

（テーマc）学校法人同志社大学、国立大学法人千葉大学、公立大学法人大阪府立大学、国立大学法人京都大学、株式会社豊田中央研究所、国立大学法人東北大学、国立大学法人信州大学、東芝燃料電池システム株式会社、国立大学法人九州大学、株式会社東レリサーチセンター、アイシン精機株式会社、

石福金属興業株式会社

(テーマ d) 国立大学法人東京工業大学、国立大学法人東京大学、国立大学法人筑波大学、東レ株式会社、旭化成ケミカルズ株式会社、帝人株式会社、東芝燃料電池システム株式会社

(テーマ e) 国立大学法人横浜国立大学、住友化学株式会社、凸版印刷株式会社、旭硝子株式会社、太陽化学株式会社、国立大学法人北海道大学 触媒化学研究センター、株式会社日産アーク

(テーマ f) 国立大学法人電気通信大学、国立大学法人北海道大学、国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学、国立大学法人京都大学、国立大学法人東京工業大学、国立大学法人東北大学、国立大学法人東京大学、学校法人上智学院

(テーマ g) 学校法人大同学園、学校法人立命館、国立大学法人東京工業大学、一般財団法人日本自動車研究所

(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

電解質膜に関しては、新型炭化水素系電解質スルホン酸化ポリケトン膜（ベース膜 2）の加速劣化試験を行い、親水部構造の酸化分解生成物を同定し、劣化機構を明らかにした。

ナノカプセル法で調製した $n\text{-Pt/CB}$ 触媒と標準 Pt/CB 触媒の負荷変動を模擬した 65°C の電位ステップサイクル試験で、平均粒径がほぼ同じ 2 nm であっても粒径が均一な $n\text{-Pt/CB}$ の方が、4.5 倍も耐久性が高いことを見出した。

黒鉛化炭素担体 GCB にナノカプセル法により平均粒径が 2.5 、 3.5 、 4.5 nm の Pt 粒子を高分散した触媒の負荷変動を模擬した 65°C の電位ステップサイクル試験で、粒径が小さいほど電気化学活性表面積を長く維持できることを確認した。

燃料電池可視化技術の開発を進め、直線流路を持つセルではリブに近い部分での酸素分圧低下を可視化できた。

②高活性・高耐久性の触媒開発

ナノカプセル法による Pt/GCB 触媒を $10\sim 20\text{ g}$ ロットで作製する技術の再現性を向上させ、約 2 nm の小粒子径と高分散状態が得られることを確認した。また、この触媒を用いた実用サイズ低 Pt 量 MEA で高性能と負荷変動耐久性が実証された。

約 2 nm 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した新規触媒は、負荷変動を模擬した 65°C の電位ステップサイクル試験で標準 Pt/CB 触媒の 1.6 倍の耐久性を示すことを確認した。

起動停止運転で発生する高電位においても安定な SnO_2 担体の微細構造制御により、担体の電気伝導率と白金の比活性が向上することを見出した。

酸素還元機構の解析を目的に、 $\text{Pt-Co}(111)$ 単結晶回転電極の活性支配電流密度の組成依存性を調べ、 $25\text{ atom}\% \text{Co}$ で活性が劇的に向上して $\text{Pt}(111)$ の 20 倍以上高くなることを見出した。

③ 広温度範囲・低加湿対応の電解質材料開発

新型炭化水素系電解質スルホン酸化ポリケトン膜（ベース膜2）の分子構造を改良し、広い湿度範囲でフッ素系電解質膜と同等以上の高いプロトン導電率と機械強度を達成した。ベース膜2の製膜方法や補強効果を検討し、化学耐久性や乾湿サイクル耐性を一層向上した。また、ベース膜2の加速劣化試験と劣化解析を行い、物性と耐久性をさらに改善するための指針を得た。ブロック共重合体の親水部に化学耐久性に優れた官能基（ホスフィンオキシド）を導入することにより、フェントン試薬中でも全く分解しない炭化水素系電解質膜の開発に成功した。

温度・湿度を制御した小角X線散乱測定により、フッ素系電解質膜と炭化水素系電解質膜の含水挙動とモルフォロジー変化の湿度依存性を明らかにした。

④ 自動車用MEAの高性能・高信頼化研究

触媒層におけるPt有効性向上のための最適化により、標準Pt/CB触媒を用いたMEAと比較して、ナノカプセル法Pt/GCB触媒とフッ素系電解質膜（NR211）を用いた実用サイズ（JARIセル）の低Pt担持MEAでPtの有効性が6倍向上し、低Pt化目標0.1g/kWに対して、カソード性能として、常圧・高～中加湿条件（80～53%RH、100kPa）で0.07～0.08g/kWを達成した。また、標準Pt/CB触媒を用いたMEAと比較して、起動停止模擬試験で5倍以上のIV性能と6倍以上の耐久性を達成した。さらに、加圧OCV試験においてベース膜2（SPK膜）を用いたMEAがNR211膜より5倍以上の耐久性をもつこと確認した。

（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 高濃度CO耐性アノード触媒開発

CO耐性への担体効果を解析するため、粒径、合金組成と熱処理を同じにして担体のみが異なるPt₂Ru₃/SnO₂とPt₂Ru₃/C触媒をナノカプセル法により合成できた。

炭素担体のメソ・ミクロ細孔構造を制御した炭素担体にPt-Ru合金を高分散した触媒を合成し、市販標準触媒よりもCO耐性が高いことを確認した。

錯体系CO酸化助触媒とPt-Ru触媒との複合触媒の開発を進め、Pt-Ruを被毒しにくい錯体及び複合法を開発した。また、RuO₂ナノシートと各種炭素担持Pt系触媒との複合体を合成し、常温では市販標準触媒よりもCO耐性が高いことを確認した。

システムメーカーの協力を得て、開発触媒の実サイズに近いセルでの試験を開始した。

小型MEAの高温低加湿での高濃度CO運転試験により、カソード触媒層の含水率を高く保つことの重要性を確認した。また、その場赤外分光法により、Pt₂Ru₃/SnO₂触媒は市販標準触媒に比べて活性サイトを2つ占有するブリッジ型COが吸着しにくくなるためCO耐性が向上することを明らかにした。

シミュレーションモデルを構築し計算を開始し2nm程度のPt-Ru合金ナノ粒子の安定性を明らかにした。また、第一原理計算により、Pt-Ru合金ナノ粒子上

では、Ruによる合金化によってPt原子にCO分子が吸着しにくくなることを明らかにした。

②高耐久性CO選択メタン化触媒の開発

Ni系CO選択メタン化触媒の耐久性向上に有効な添加成分を見出し、既開発のメソポーラスシリカ(MS)被覆触媒に適用した結果、入口CO 0.5%、空間速度SV4800h⁻¹での耐久時間が2倍に伸びることを示した。メソポーラスシリカ被覆触媒の構造と製造プロセスを簡略化したコアシェル型改良触媒を開発し、入口CO 0.5%、SV4800h⁻¹での耐久時間をMS被覆触媒の5倍に向上できた。またMS被覆触媒とコアシェル触媒の1kg/batchスケールアップに成功し、プロジェクト内へ提供を開始した。これを受けて燃料改質器条件下での耐久評価に着手した。メタルハニカム基材の構造と触媒コーティングプロセスの適正化を図り、メタルハニカム触媒の初期性能を大幅に向上できた。

(テーマc) 低白金化技術

①高活性触媒の開発

前年度開発した改良型Cu-UPD法で作製したPt/Pd/C触媒が、耐久性サイクル試験後に、大幅な活性向上(表面積比活性1.5→6.6倍、質量活性2.3→3.1倍)が起こることを見いだした。耐久性試験後には、コアのPdが溶出し、粒子が収縮するとともに、粒子径状の真球化が見られ、この現象に伴うPtシェル表面構造の変化が高活性化の原因と考えられ、現在メカニズムを検討中である。また、平均粒径4.2nmのPdAu合金コアの作製に成功し、標準触媒の約8倍の質量活性が得られた。

基礎研究では、酸素還元活性の最適値を示すシェル最表面のPt-Pt結合距離の実現のために、Pdコアの粒径とラフネスの制御手法を開発した。高指数面単結晶電極を用いた解析では、Ptやコアシェルモデル電極(Pd、Au)の高活性化が可能な表面構造を明らかにした。モデル単結晶合金を用いた解析では、Pt-Ni、Pt-Au、Pt-Pdいずれの合金系についても、Ptシェル層数が2~3原子層で初期活性と耐久性を両立できることを示した。構造規制Ptナノ微粒子の耐久性は、立方体<立方八面体<四面体の順であることが示され、(111)構造を持つナノ微粒子の耐久性が高いことがわかった。さらに、第一原理計算により、白金の高指数面の酸化特性・酸素還元活性を予測し、Pt表面にできる表面水素結合網の構造が活性に大きく影響を及ぼすことを明らかにした。

②高耐久化技術の開発

実用触媒にTiO₂ナノシートを添加し、高耐久化を実証した。また、モデル電極により、ナノシート上の白金は炭素担体上の白金よりも耐溶解性が強く、金属-担体間相互作用があることが示唆された。

量産試作されたPt/Pdコアシェル触媒について、小型セルでの耐久性を調査したところ、初期化操作によって触媒構造が大きく変化し、酸素吸着が強くなることを捉えた。一方、電位サイクルでは触媒が酸化されるものの、触媒構造、酸素吸着の変化は小さいことを明らかにした。また、劣化試験後のコアシェル白金粒子(P

dコアおよびAgコア)について、電位サイクル試験によるコアシェル粒子の内部組成の変化をエネルギー分散型X線分光法(EDX)により分析し、コアシェル粒子の内部組成と質量活性との相関性を見いだした。

③評価解析技術開発

コアシェル触媒とナノシート被覆Pt触媒を用いた小型セルを用いた発電評価を行い、得られた評価結果を触媒開発へフィードバックした。改良型Pt/Pdコアシェル触媒ではコンディショニング処理が短縮できること、およびナノシート修飾触媒は高活性であるが濃度過電圧が高いことを確認した。

④白金コアシェル触媒の量産化技術開発

小粒径Pd/Cコアの作製技術および改良型Cu-UPD法によるPt/Pd/C触媒作製技術(10g/バッチ)を開発し、Pd/CコアおよびPt/Pd/C触媒を参画機関へサンプル供給を行った。またPt/Pd/Cのワンポット合成できる可能性がある貴金属錯体を選定した。

(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

カーボンアロイ触媒の微粒子化に取り組み、粒子径が100nm以下の触媒を作製することに成功し、係る触媒のMEA試験を実施した。また、カーボンアロイ触媒の中量合成に取り組み、プレカーサーについては1バッチ500g、微粒子触媒については1バッチ5g程度を作製する方法を確立した。

②メカニズムの解明

カーボンアロイ触媒の作用機構について、電気化学的検討により、反応スキームがほぼ明らかとなった。得られた知見に基づき、理論計算、実触媒の分光学的検討、モデル触媒研究を行い、各素反応を触媒する活性点の候補を絞り込むことに成功した。

またin-situ放射光電子状態解析の測定法が確立され、バインダーの影響による触媒の電子状態変化など、作動状態に近い環境での知見が得られるようになった。

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。空気、加圧条件の単セル試験において、 0.4 A/cm^2 で、 0.6 V を達成した。一部のサンプルはテーマgでもMEA評価試験を実施し、出力や耐久性に関する知見を得た。またカーボンアロイ触媒に適すると考えられる新規アイオノマーを合成、MEA化し、評価試験を実施した。得られた評価結果は、触媒設計、アイオノマー設計にフィードバックした。

(テーマe) 酸化物系非貴金属触媒

①高活性化触媒の開発

酸化物粒子の微細化に成功し、10ナノメートルレベルの酸化物粒子を高分散させた酸化物系触媒の作製が可能となった。酸化物粒子の微細化に伴い、酸素還元活性は飛躍的に向上し、ジルコニウム系触媒で単極特性として 0.8 V で 4.3 mA/cm^2 を達成した。さらに、酸化物触媒における酸素サイトに、アンモニアガスを利用して

窒素原子を置換導入（窒化）することにより、活性が向上することを解明し、条件最適化の結果、ジルコニウム系触媒で単極特性として0.8Vで6.3mA/cm²を達成した。更なる高活性化のために、酸化物粒子と導電材との導電性向上を目的とした数nmナノカーボンボールの試作、及び酸素空孔密度の増加を目的として酸化物への異元素ドーピングの効果を確認した。

量産プロセスに関しては、大型超臨界装置を導入しその能力を確認し、炭化焼成の量産プロセス検討により、1バッチで5gまで焼成可能であることを確認した。また、量産可能なアンモニア焼成炉を用いて、活性向上効果を確認した。

②活性発現機構及び活性点密度の解明

A. 反応メカニズム解析と手法の確立 第一原理計算により、ジルコニウム系触媒において、表面酸素原子に水素が吸着した状態が還元されて酸素空孔と水分子を生成する過程が反応律速であるため、酸素空孔の安定性が重要であることを明らかにした。構造解析（X線回折、X線小角散乱、ラマン分光等）により、微粒子化に伴う粒子サイズ効果により、より多くの酸素空孔がジルコニア中に形成し活性が向上していることが明らかとなった。さらに、低温（100K）でのガス吸着、X線小角散乱、ラマン分光、中性子回折、EC-XPS、*in situ* XAFS、共鳴光電子分光から、酸素空孔の構造、電子状態、及び表面吸着種の定性解析を実施することが可能となり、理論計算との連携も含め、より詳細な反応メカニズムの解析が実施できる体制を確立した。

B. 劣化機構解析手法の確立 TEMインデンテーション法により、酸化物表面に析出したカーボンの伝導性や形状変化の観測が可能となり、表面の劣化機構の解明が実施できるようになった。AFM、NMRも立ち上がり、表面析出カーボンや伝導助剤カーボンの解析が可能になった。電位保持、あるいは電位サイクル時の電位によって劣化機構が異なり、高電位では析出カーボンが劣化しやすく、低電位では可逆的に酸素空孔が劣化することなどが明らかになってきた。

③触媒層設計とその評価

微細化した触媒でインク組成の最適化を行った結果、セル抵抗は54%低減し、0.6Vでの単セル発電特性が47%向上した。さらに、触媒層構造の改良により、0.6Vでの単セル電流がジルコニウム系触媒で0.416A/cm²、窒化処理を行ったジルコニウム系触媒で0.703A/cm²を得た。また、これらの単セルの0.1A/cm²の定電流耐久試験では、どちらも1000時間を超えて発電可能である結果を得た。

（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

電解質膜関係材料の設計指針を提供するために必要とする解析実験手法（高速磁場サイクリングNMR、中性子散乱法等）とシミュレーション計算手法（プロトン輸送シミュレーター、第一原理分子動力学計算等）を従来よりも更に実際の作動条件に近い状態で解析・計算できるように進化させた（手法の高度化と定量化）。これらの進化させた手法を新たに開発した構造制御性に優れたモデル材料に適用し解析すること

により、燃料電池性能を向上させるキーとなるプロトン伝導性への影響要因（電解質膜内の水の状態とプロトン電動との相関性、電解質ポリマー構造とプロトン電動性の関連性等）を明らかにした。更に、炭化水素系ポリマーの劣化メカニズムの一因（主鎖と副鎖の分解過程およびスルホ基の脱離過程）を特定した。また、電極触媒性能を左右する触媒近傍における電解質材料（アイオノマー）の吸着挙動を明らかにした。さらにアイオノマーの酸濃度（IEC）が白金近傍の水の運動性に影響を与えていること、つまり、酸素輸送、酸素還元反応へ影響していることが想定される現象を明らかにした。

これらの成果の一つとして、燃料電池性能向上に資する開発への指針として、優れたプロトン伝導性を有する炭化水素系ポリマーを例示し、電解質膜のミクロ相構造の制御の重要性の提示と任意の制御手法を確立した。

なお、原子炉施設の停止に伴う障害は、海外施設の活用で辛うじて対応した。

②電極反応研究

触媒電極反応の解析手法である第一原理分子動力学計算と振動分光法を更に進化させた。この進化させた手法により、イオンやモデル分子が吸着した状態での触媒白金表面において二種類の酸素還元反応が進む挙動を明らかにした。燃料電池の電極触媒性能を画的に向上させるポテンシャルがありそうなオクチルアミン修飾白金ナノ粒子モデル触媒を検討しているが、この触媒の耐久性評価結果から担体との相互作用が強いことが明らかになった。本モデル触媒の性能向上要因やさらなる改良を進めるために、進化させた上記解析技術の適用に着手した。

XAFS用新ビームラインの安定利用を開始し、実燃料電池触媒層の *in-situ* XAFS、時間分解XAFSおよび空間分解XAFS測定に成功し、触媒表面反応素過程、酸化状態空間分布および劣化因子に関する分子レベル情報を得た。また、*in-situ* ラミノグラフィーXAFS計測システムおよびXAFS/XRD同時計測システムを開発し、XAFSビームライン効率化を行った。空間分解XAFSの高度化を行い、負荷をかけた状態でのラミノグラフィー測定を可能にした。また、Pt系燃料電池カソード触媒の *in-situ* 時間分解・空間分解XAFS測定・解析を実施した。雰囲気制御型硬X線光電子分光装置の立上げ・性能評価、燃料電池動作下での試験測定に成功した。超高感度表面XAFSによるHOPG上のPtナノ粒子の三次元立体構造とポテンシャル依存性の研究および、ナフィオンとの相互作用の解明を行った。また、大気圧、溶液存在下 光電子放出顕微鏡を開発した。最後にマイクロリバースモンテカルロ法によるナノ粒子の解析の確立を行った。

③触媒層内・界面での物質移動研究

従来進めてきた燃料電池内の物質移動を解析する手法の開発を更に進化させた。結果として、燃料電池構成材の微細多孔体（触媒層、MPL、GDL）の構造可視化（FIB-SEM、X線CT等）および多孔体中の水挙動可視化（中性子散乱、SEM、X線CT等）がより正確に観察できるようになり、多孔体の構造を高精度に再構築することに成功した。構造特性（空隙率、屈曲度）とガス・水輸送特性の関連性を実験、数値計算の両面から検証し、多孔体の微細構造と水挙動の関係の予測手法として完成させた。さらに、温度データならびに電極反応速度（酸素分圧、湿度、電位等の依存

性)の取得を実現し、物質移動現象の総合モデリングの構築に向けた準備が完了した。また、新たに軟X線計測技術が触媒層の劣化過程追跡に有用であることを確認した。

燃料電池性能へ与える大きな因子として酸素輸送性に関し、特に触媒層では従来のモデルでは説明できない著しい分極増大(とりわけ低白金化時)が発生することを確認した。

(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

平成24年度までの結果に基づき、発電性能を適切に評価するために、新規材料(テーマ(d)で開発されたカーボンアロイ触媒、産業界・他大学で開発されたコアシェル触媒、カーボン系非貴金属触媒、炭化水素系電解質膜等12種類)のMEA作製時の課題を明確にし、改良したMEA作製仕様を決定した。

また、膜直接塗工法(スプレー塗布法)時の各種条件変更(溶媒種等)における影響の検討を行い、最適条件を決定し、膜直接塗工法(スプレー塗布法)でのMEA化手法を確立した。

②新規材料に対応したMEA材料評価手法の確立

平成24年度までに確立した触媒層のガス輸送評価プロトコルを新規材料に適用し、プロトコルの有用性を検証した。

また、炭化水素系(HC)電解質膜の化学的耐久性評価プロトコルを策定するため、昨年度までにテーマ(b)で確立した化学的耐久性評価手法を各種電解質膜(フッ素系、HC系)に適用し、その妥当性を検証した。

さらに、平成24年度までに策定したMEA材料セル評価手法を用いたMEA性能評価時のバラツキ要因を明確にするため、MEA作製時Pt担持量のばらつきやセル組立時の環境変化に伴う電極面積のばらつきが性能評価に及ぼす影響を把握し、MEA作製、セル組立が正しく管理されていれば、これらの影響が小さいことを明らかにした。

③解析評価手法の構築

FIB-SEMによる電極触媒層断面観察時の細孔構造数値化のための埋設技術検討を行い、有機金属錯体樹脂減圧圧入法により、触媒層断面構造の2値化を可能とした。また、MEA内水移動解析手法について、標準電解質膜(ナフィオン)とHC電解質膜(スルホン化ポリエーテルスルホン(SPE S))の電気浸透水のデータ取得等を実施し、新規水移動解析手法で新規電解質膜の性能予測が可能となった。

さらに、平成24年度までに開発したナノインデントによる電解質膜劣化解析法の信頼性向上のための検討を行い、クリープ指数が膜の化学的劣化と高い相関性があることを見出した。加えて、触媒層を剥がすことなく、膜劣化状況を的確に把握可能な穿孔試験法が確立できた。

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、開発課題の抽出、その改善方針を提示した。

⑤水素不純物の影響評価

アノード白金量を低減したMEAのCO被毒・回復に関する主要因子の影響を把握するため、各種運転条件下（温度、電流密度、CO濃度、アノード相対湿度等）での影響把握を行い、電流密度が大きくなるとCOによる電圧低下量が増加することを見出した。また、FCVの実走行を模擬する運転モードにおける不純物影響評価を確認するための運転モードを作成した。作成した運転モードを用いて影響評価を行い、高濃度CO下（10ppm）では、実走行を模擬した運転条件下でもCOによる被毒が見られることを確認した。

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〕）

実施者は以下の通り。

東芝燃料電池システム株式会社、学校法人大同学園、旭化成イーマテリアルズ株式会社、大日本スクリーン製造株式会社

○自立型燃料電池システムの技術開発

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、蓄電池の電力変換装置と燃料電池の電力変換装置とのハイブリッド構成とし、量産モデルの部品と共有化をすることでのコストアップの抑制を考慮したハイブリッドシステムとし、停電時の起動および燃料電池と蓄電池による発電時の供給電力の拡大を図った燃料電池システムを開発した。

○定置用燃料電池システムの低コスト化を実現する高性能電解質材料の実用化技術開発

高温低加湿条件で高性能、高耐久、かつ低コスト化を実現する電解質材料の開発において、材料設計の見直しを行い、最終電解質膜仕様を決定した。また、革新的補強芯材技術の開発について基礎検討を行い、市販品と比べて約2倍の高引張強度・引張弾性率を有する試作芯材を開発した。

さらに、低コスト生産技術については、電解質エマルジョン技術、及び広幅製膜技術の開発を進め、コストダウンの見通しを得た。

○固体水素源燃料電池を用いた充電機能付き非常用電源の開発と実証実験

H25年度は開発フェーズと位置づけ、基本機能の実現、安全性の確保などを行った。以下の試作機を作製した。可搬性：10kg以内のシステム総重量、起動性：1分以内のシステム起動時間、連続運転：燃料カートリッジ交換時間3分以内、持続時間：燃料カートリッジの容量200Whr以上、出力性能：総合出力（燃料電池＋内蔵電池）200W以上。加えて、実証実験に参加する自治体と情報交換を行い、非常用電源に対するニーズをくみ上げ、実証機の設計に反映させた。

○直接塗工法を用いた低コストMEA量産製造装置の技術開発

各種電解質膜用の直接塗工用インクの製造および直接塗工方式の基本仕様を決定した。間欠塗工評価機を製作して精密塗工精度の検証を行った。評価用片面塗工装置の設計、製作と各種フィルムなどの搬送検証を実施し、樹脂フィルムや支持膜付フィ

ルムなどの搬送方式を確立した。乾燥評価治具を作成し、固体高分子型燃料電池の乾燥方法の基礎評価を行った。直接塗工による各サンプルの発電特性評価を行い、随時塗工技術へのフィードバック実施し、これらの結果より直接塗工方式を決定し直接塗工の優位性を確認した。

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〕）
実施者は以下の通り。

旭化成イーマテリアルズ株式会社、東レ株式会社、東洋紡株式会、公立大学法人首都大学東京、国立大学法人山梨大学、株式会社神鋼環境ソリューション

○車載用革新的フッ素系新規電解質膜材料に関する研究開発

高不純物耐性電解質材料の開発では、金属不純物を不活化する添加剤のスクリーニングを、ガスバリア性を有する電解質膜の開発では、ガスバリア性を有する添加剤のスクリーニングを行い、それぞれプロトタイプの電解質膜を開発した。さらに、高酸素ガス透過性アイオノマーの開発については、嵩高い構造で安価なモノマーの合成を検討し、標準フッ素系アイオノマーに対して、約2倍の酸素ガス透過性を有することを確認した。

○高信頼性炭化水素系電解質膜の研究開発

平成25年度は、炭化水素系電解質膜の化学的耐久性向上のための有機系過酸化物分解触媒の開発と高温低加湿発電性能向上のための分子レベルからの新素材開発を推進した。新開発の有機系過酸化物分解触媒を適用した開発膜25Aおよび開発膜25Bは、東レ基準膜比1.5～2.2倍に化学的耐久性を向上し、平成25年度中間目標の基準膜（市販の最新フッ素系電解質膜）と同等レベル以上の初期性能と化学的耐久性を達成できる見通しを得た。

○スルホン酸基密度の最適設計と複合化による機能分担設計により、PEFCの高性能化と高信頼性化とを両立する新規炭化水素系電解質膜の研究開発

新規電解質については、化学耐久性向上の観点からラジカル耐性の低い化学構造を排除した基本骨格に、プロトン伝導性向上の観点からスルホン酸基を高密度配置した基本構造を設計し、合成技術を確立した。複合化・機能分担については、乾湿サイクルとプロトン伝導性の両立という観点から、多孔性樹脂フィルムを選定した。さらに上記電解質との複合化について基礎技術を確立した。

○低加湿作動型新規ナノファイバー含有電解質超薄膜の研究開発

スルホン化ブロックグラフトポリイミド膜をマトリックスとする新規ナノファイバー含有電解質膜を作製した。得られた電解質膜は、酸の溶出を抑制し、かつ良好なプロトン伝導性（ $0.15\text{ S/cm@}80^\circ\text{C, }95\%\text{RH}$ ）とガスバリア性（ $6 \times 10^{-13}\text{ cm}^3\text{ (STP) cm/(cm}^2\text{ sec cmHg)}$ ）を有することを確認した。また、膜内に偏りなく複合化が可能な繊維径200nm以下、空隙率70%以下、厚さ5 μm 以下のPBIナノファイバーを作製した。

○高効率・低貴金属の固体高分子燃料電池型水素製造セルの研究開発

酸化スズ系担体上にPt-Ir系触媒ナノ粒子を分散した酸素発生用新規電極触媒を合成した。本触媒は、過塩素酸水溶液中での酸素発生試験（80℃）において、同試験条件下で従来の実用触媒に比べて約10倍の質量活性を示した。

小型MEA（25cm²）の評価用セルおよび高温電解試験装置を試作し、実用触媒を用いた従来の小型MEAを評価することにより、評価用セルおよび試験装置の最適化を行った。そして、開発した新規触媒を用いてMEAを試作し、評価を行った。

4. 2 実績推移

	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度
実績額推移（需給勘定）（百万円）	5, 139	4, 098	3, 939	3, 190
特許出願件数（件）	33	37	16	24
論文発表件数（報）	152	122	111	99
フォーラム（口頭発表）等（件）	471	546	473	437

5. 事業内容

5. 1 平成26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）、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、別紙を参照のこと。）

実施者は以下の通り。

（テーマa）国立大学法人山梨大学、株式会社カネカ、株式会社東レリサーチセンター、富士電機株式会社、田中貴金属工業株式会社、株式会社島津製作所、パナソニック株式会社

（テーマb）国立大学法人山梨大学、パナソニック株式会社、三井金属鉱業株式会社、東京濾器株式会社、国立大学法人岩手大学、独立行政法人産業技術総合研究所、国立大学法人信州大学、国立大学法人東北大学大学院工学研究科、学校法人工学院大学

（テーマc）学校法人同志社大学、国立大学法人千葉大学、公立大学法人大阪府立大学、国立大学法人京都大学、株式会社豊田中央研究所、国立大学法人東北大学、国立大学法人信州大学、東芝燃料電池システム株式会社、国立大学法人九州大学、株式会社東レリサーチセンター、アイシン精機株式会社、石福金属興業株式会社

（テーマd）国立大学法人東京工業大学、国立大学法人東京大学、国立大学法人筑波大学、東レ株式会社、旭化成ケミカルズ株式会社、帝人株式会社、東芝燃

料電池システム株式会社

(テーマ e) 国立大学法人横浜国立大学、住友化学株式会社、凸版印刷株式会社、旭硝子株式会社、太陽化学株式会社、国立大学法人北海道大学 触媒化学研究センター、株式会社日産アーク

(テーマ f) 国立大学法人電気通信大学、国立大学法人北海道大学、国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学、国立大学法人京都大学、国立大学法人東京工業大学、国立大学法人東北大学、国立大学法人東京大学、学校法人上智学院

(テーマ g) 学校法人大同学園、学校法人立命館、国立大学法人東京工業大学、一般財団法人日本自動車研究所

(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

新型炭化水素系電解質スルホン酸化ポリケトン膜（ベース膜 2）の高温・低加湿下の劣化速度を解析し、劣化機構を定性的に解明する。また、安定化白金スキん／合金触媒の実作動温度域での電解質不純物による劣化速度・機構を解析し、劣化支配因子を明らかにして触媒開発にフィードバックする。

新規電極触媒と炭化水素系電解質膜を組み合わせた実サイズ M E A で負荷変動、起動停止模擬試験を行い、耐久性を検証する。劣化機構可視化評価方法については、プローブ色素膜が室温以下の低温で使えるように改良し、低温起動時の物質分布を可視化する。

②高活性・高耐久性の触媒開発

安定化白金スキん／合金触媒の開発を継続し、実作動温度域での起動停止及び負荷変動模擬試験等を行い、耐久性を明確にする。また、合金単結晶を用いた電気化学測定、ナノ触媒高分散炭素モデル電極の電気化学-X線光電子分光、合金触媒・新規バインダー界面のフーリエ変換型赤外分光および電気化学水晶振動子マイクロバランスなどにより触媒作用支配因子を解析し、触媒合成発にフィードバックする。

さらに、高電位安定性担体に高活性触媒を担持した触媒を開発し、起動停止および負荷変動試験等により耐久性を評価する。

高活性合金触媒を 10～20 g ロットで作製する技術を開発する。

③広温度範囲・低加湿対応の電解質材料開発

平成 25 年度までに選定した電解質膜の基本分子構造において、親水部、疎水部それぞれの改良・最適化（スルホン酸基の置換位置と密度、電子・立体構造の制御、極性基の導入、結晶性の付与等）を進め、高温・低湿度における膜抵抗、気体透過率、熱水耐性、機械強度を改善する。また、電解質膜として膨潤特性（乾湿サイクル耐性）や機械強度（薄膜化）、化学耐久性、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補強等を検討する。

膨潤と触媒への吸着性を抑制したバインダー用炭化水素系電解質の設計、合成、評価を行う。

上記で選定した分子構造の電解質膜・バインダーについて、連続サンプル作製と再

現性確認を行い、低コスト化の検討を行う。

④自動車用MEAの高性能・高信頼化研究

最終目標の触媒使用量 0.1 g/kW の設計指針を構築し、耐久性 $5,000$ 時間作動、起動停止 6 万回を見通すために、ナノカプセル触媒等の新規開発触媒と新規炭化水素系電解質膜及びアイオノマーを最適化したMEAを作製し、触媒とアイオノマーの3次元分布解析を進め、発電性能評価と高性能化を推進する。また、自動車会社との強力な連携により実用性の高い耐久評価法を実施し、可視化技術も含めた劣化解析技術の高度化により高耐久化を推進する。さらに、目標性能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、成果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高濃度CO耐性アノード触媒の開発

平成22～24年度に本事業で得られた知見をもとに、アノード触媒と助触媒を合成し、CO耐性と耐久性を試験する。また、システムメーカーの協力を得て、目標性能を達成した触媒の実サイズに近いセルでの性能を調べる。さらに、触媒の更なる高性能化、高耐久化するための指針を得るために、開発触媒の作用機構、劣化機構を、その場赤外分光法、シミュレーション、第一原理計算などにより、多角的に解析する。

プロジェクトで開発したPt-Ru触媒と、錯体助触媒や RuO_2 や TiO_2 ナノシートと複合化を積極的に進め、CO耐性と耐久性を向上させる。引き続きシステムメーカーの協力を得て、開発触媒の実サイズに近いセルでの性能を調べる。また、これらの特性と触媒組成や担体の微細構造との相関性を明らかにし、さらなる高性能化への設計指針を得る。

25年度に開発した触媒の加速劣化試験を行い、劣化支配因子を明確にする。

CO/水素共存下 $60\sim 90^\circ\text{C}$ での、炭素担体あるいは SnO_2 等の導電性酸化物担体上でのPt-Ru合金ナノ粒子の安定性をシミュレーションにより評価する。これと連携し、第一原理計算による高CO耐性触媒設計指針を高精度化してフィードバックする。

②高耐久性CO選択メタン化触媒の開発

本年度開発したコアシェル型改良触媒と耐久性向上添加剤の最適化と融合を行い、現状MS被覆触媒における耐久時間（入口CO 0.5% で出口CO $<10\text{ ppm}$ 維持） 5000 h を10倍以上向上し、6万時間の耐久性を有する実用的な粒状触媒の目途を得る。また 2 kg/batch の触媒作製プロセスの確立と粒状触媒のコスト低減検討を併せて実施する。更に入口CO濃度が 1% と高い条件下でも性能を維持できるメタルハニカム用触媒材料の探索を進めると共に、メタルハニカムでの性能低下を抑制しコストを最適化したメタルハニカム触媒製造フローの構築を目指す。燃料改質器条件での触媒耐久性評価の継続に加え、実規模改質器に触媒を搭載した場合の熱バランス性確認を行うことで、燃料改質システムとしての6万時間耐久の目途を確認する。

(テーマc) 低白金化技術

①高活性触媒の開発

Pt/Pd/C触媒の耐久試験後の活性向上メカニズムを明らかにするとともに、耐久試験中の形状変化（小粒径化、真球化）を化学的に模擬可能な前処理方法を開発し、初期より高活性を示すコアシェル触媒を開発する。また、Pdに卑金属を添加したコアを用いて、さらなる高活性化を目指す。小さな平均粒径（2nm程度）の単分散Auナノ粒子ならびに単分散Pd合金ナノ粒子の開発およびそれらをコアとしたコアシェルナノ粒子触媒の開発を進める。

基礎研究としては、Pt-Pt結合距離のチューニングによる高活性化、単結晶を用いた高活性コアシェルモデル電極の探索とその実構造の解析、Pt-Pd系モデル単結晶合金系の表面構造と、初期活性、劣化過程の明確化に関して研究を進め、高活性触媒への指針を得る。また、構造規制コアシェルナノ微粒子の合成と評価、ドライプロセスによるPtおよびPt合金ナノ微粒子の合成と評価を通して、得られた知見を高活性触媒開発へフィードバックする。またこれまでに検討されたことのない白金凹面での酸素還元活性を計算・実験を通して明らかにし、モデル実験で粒子間距離・粒子径の効果を分離定量する。

②高耐久化技術の開発

RuO₂、TiO₂、カーボンナノシートをコアシェル触媒に適用し、コアシェル触媒の高耐久性化を検討する。また、粒径の異なるコアシェル触媒について、小型セルでの耐久性および耐久試験前後での触媒構造、酸素吸着の変化を捉えるとともに、EDXによる組成分析、電子線トモグラフィーによる触媒粒子形態や担持体に対する分布測定などを行い、高耐久性化技術のための指針を提示する。

③評価解析技術開発

開発したコアシェル触媒、ナノシート被覆触媒に対して、従来の1cm²セルによる評価に加えて、JARISセル（25cm²）を用いて自動車用条件でのMEA評価を行い、得られた評価結果を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

ワンポット合成を可能とする新規コアシェル触媒法の開発に取り組む。また、改良型Cu-UPD法またはワンポット合成をベースとした100g/バッチを見通せるPt/Pd/Cコアシェル触媒製造技術を開発する。

(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25年度に見出した前駆体を中心に、微粒子化方法や多孔質化方法をさらに最適化し、カーボンアロイ触媒上で有効に作用する活性点の数を向上させる。また、出力向上や耐久性の向上に資する適切な添加物、およびより効果的な窒素導入法の探索を実施し、より高活性、高耐久なカーボンアロイ触媒を開発する。

②メカニズムの解明

平成25年度に絞りこんだ活性点の候補について、さらに理論的検討とモデル触

媒研究を重ね、各素反応を触媒する活性点の構造を明らかにする。明らかにされた活性点に関する知見、*in-situ*放射光電子状態解析などによるモデル触媒、実触媒の分析結果を精査し、実用化に向けた開発課題を抽出する。

③MEA化技術開発及びMEA評価

平成25年度の評価結果のフィードバックを受けて新規に調製されたカーボンアロイ触媒のMEA化、発電評価および耐久性評価を実施する。またMEA評価結果、および理論的検討のフィードバックを受けて新規に設計されたアイオノマーを合成し、その機能の評価をMEAにて実施する。得られた知見を精査し、実用化に向けた開発課題を抽出する。

(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

粗大化した二次粒子の凝集を改善した高分散酸化物系触媒を作製し、活性の飛躍的向上を図る。さらに、合成された酸化物系触媒に、最適化した条件で窒化、あるいは異元素ドーピングを行い酸素空孔密度の増加による活性向上を図る。触媒製造量の増加により、十分な分析・評価ができる体制を構築する。解析の結果得られた指針を触媒作製にフィードバックさせ、最終目標（単極： $30\text{mA}/\text{cm}^2 @ 0.8\text{V}$ ）を達成する。また、導電性酸化物担体に、活性点を有する酸化物相を構築し、その酸素還元触媒能を評価し、カーボンフリーかつ貴金属フリー触媒開発の指針を得る。

量産プロセスに関しては、超臨界水熱合成ならびに各プロセスにおける量産プロセスを検討し、1バッチで30gの実績を作る。

②活性機構及び活性点密度の解明

第一原理計算を用いて、酸素空孔を安定化する機構を探るため、表面窒素原子と酸素空孔の複合体の安定性を検討する。新規に開発された酸化物系触媒の酸素還元触媒能ならびに耐久性、反応選択制などを詳細に分析し、最終目標を達成する触媒を得るための設計指針を提供する。平成25年度に立ち上げた解析手法を、高活性触媒やMEAの解析に適用し、高活性・高耐久性触媒の開発、量産プロセスの改良、およびMEA作り込みプロセスの改善につながる指針を提供する。

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継続し、単セル性能として触媒の活性を最大限に引き出す。また、白金担持カーボンの触媒インクを指標とした塗工性・安定性の検証を行う。さらに、新規に開発された酸化物系触媒について、単セルでの初期特性評価および耐久性評価を実施し、最終目標（単セル： $1.0\text{A}/\text{cm}^2 @ 0.6\text{V}$ 、耐久性は5,000時間の作動および起動停止6万回を見通す）を達成する。

(テーマf) MEA材料の構造・反応・物質移動解析

最終目標の制御因子特定とその感度明示に向けて、平成26年度は主としてこれまでの検討結果を総合的に纏めることに注力する。また、実用材料系との相関性検証を行うとともに、将来の燃料電池の低コスト化・高性能化に必要と想定される革新的材料系への評価解析技術の適合性についての課題抽出を試行するとともに、新たに判明した課題に対する

対応方法の検討を進める。

①電解質材料研究

炭化水素系モデル電解質膜材料について、実験手法とシミュレーションを融合させ、物質移動（プロトン、ガス、水等）の制御因子の特定とその感度をフッ素系電解質での現象とともに明確にする。

ジブロック系モデルアイオノマーの開発を促進し、これを用いて、触媒層形成過程における分散液中凝集状態等ならびに触媒/担体との相互作用等を明確にし、いわゆる三相界面の構造、特性、構造形成過程等の相関性を追求する。

上記を通じ、フッ素系電解質材料ならびにモデル電解質材料のあるべき姿と、その例示として炭化水素系開発アイオノマー材料の合成法を開示する。

②電極反応研究

燃料電池性能の損失として最大の活性化損失の要因および影響度合いの解析を進める。触媒表面における共吸着イオン、分子の酸素還元過程への影響を明らかにし、望ましい状態を提案する。モデル系白金ナノ粒子触媒における解析を通じて、特性（活性、耐久性等）の制御因子特定とその感度の検討を行う。とりわけ、表面修飾白金ナノ粒子触媒系に注目し、新たな触媒材料の可能性を明確にする。

世界オンリーワンXAFSラインを駆使し、活性因子、劣化因子、反応メカニズムの特定を進める。また、硬X線光電子分光やPEEM等新たな技術を汎用化する。特に*in-situ*ラミノグラフィーXAFS計測データ高速処理システムの大幅な効率化を図るとともに、取得した像からPt、合金系触媒の耐久試験による構造変化現象を明らかにする。

なお、上記ビームラインはテーマf内に限らず、基盤技術開発全般で有効活用する運用を目指す。また、モデル化した系において、Pt粒子の状態、基盤材料との相互作用とこれに対する影響因子を探索する。

③触媒層内・界面での物質移動研究

これまでに開発してきた各種計測技術とシミュレーションを融合させ、燃料電池性能へ与えるMEAの特性（構造、物質移動等）の制御因子特定を進め、セル全体の総合的モデリングを実現する。

上記検討は開発済みの共通MEAを用いて行うが、実用系材料/実作動環境下での適用を図る。なお、これまでに開発してきた構造・状態の可視化技術（電子顕微鏡、中性子散乱、NMR、軟X線計測等）は実用材料系の解析には適用可能な精度等を達成してきているが、将来の革新的材料系に対する適合性についての課題抽出も試行する。

（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25年度までに得られた知見に基づき、本事業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。また、得られた各種MEA作製仕様について材料種別毎の体系化を行う。

②新規材料に対応したMEA材料評価手法の確立

HC電解質膜に適した化学的劣化評価プロトコルを策定する。また、国際標準となりうる評価手法の確立を目指し、欧米標準化動向の調査及び比較検証を行う。

さらに、耐久評価プロトコル、解析手法等の信頼性、再現性、バラツキ解析を行う（①項にも関連）。

これらの結果を取り纏め、平成24年度に作成したセル評価解析小冊子の改訂を行う。

③新規材料改良方向の提案

新規材料に対し、平成25年度までに開発したMEA材料評価手法及び解析評価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。

尚、解析評価手法において、新規材料評価時に課題が生じた場合には、その対策を検討し、評価手法の改良を行う。

④水素不純物の影響評価

アノード白金量を低減したMEAのCO被毒/回復に関する主要因子（温度、電流密度、CO濃度、アノード相対湿度等）を明確化する。また、FCV停止時の透過酸素によるCO被毒回復効果を確認する。さらに、FCVの実走行を模擬する運転モードにおけるCOの影響評価を行う。加えて、H₂Sについても実際の運転を考慮した条件での被毒軽減効果について調査する。

これらの結果を取りまとめ、ISO/TC197/WG12（水素燃料仕様ISO14687-2）の次期改訂に向けての許容濃度に関する素案を燃料標準化WGに提案する。

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〕）

○定置用燃料電池システムの低コスト化を実現する高性能電解質材料の実用化技術開発

平成25年度に仕様を決定した最終電解質膜の耐久実証を行う。また、革新的補強芯材技術の開発については、補強芯材作製プロセスを最適化する事により高強度化を目指し、電解質膜の構造安定性向上を実現する。さらに、製膜ドープ製造技術と広幅製膜技術と組み合わせ、低コスト高性能フッ素系高分子電解質膜開発に繋げ、製造原価5000円/m²以下の実証を目指す。

実施者は以下の通り。

学校法人大同学園、旭化成イーマテリアルズ株式会社、大日本スクリーン製造株式会社、東芝燃料電池システム株式会社

○直接塗工法を用いた低コストMEA量産製造装置の技術開発

直接塗工評価装置の設計、製作および性能評価を行う。生産性向上のための高スループット塗工の検証を行う。塗工評価塗工装置を用いた大面積塗工検証とユーザへのデモ評価を行う。各サンプル（大面積サンプル含む）における発電特性、機械的耐久性、ガス拡散係数などの物性評価を行う。

○固体水素源燃料電池を用いた充電機能付き非常用電源の開発と実証実験

H26年度は実証フェーズと位置づけ、H25度に入手した非常用電源に対するニーズを反映させた実証機を製作し、各自治体と実証実験を行う。信頼性、安全性を確保した上で、実際に使用する環境（温度、温泉雰囲気、移動中の車内など）で非常時に使用が想定される機器（照明、IT機器、通信機器、医療機器など）での動作検証、マニュアルなしで利用できるかなどの使用感、利便性および運搬性、備蓄性などを中心に実証実験を行う。

○欧州向け家庭用燃料電池の商用機開発とシステム検証

家庭用燃料電池の本格普及を目指し、欧州地域の都市ガス組成変動の検証、欧州での屋内設置対応、CE認証取得、及びボイラを含む全体システムの運転検証を実施する。

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〕）
実施者は以下の通り。

旭化成イーマテリアルズ株式会社、東レ株式会社、東洋紡株式会、公立大学法人首都大学東京、国立大学法人山梨大学、株式会社神鋼環境ソリューション

○車載用革新的フッ素系新規電解質膜材料に関する研究開発

電解質膜の開発では、金属不純物を不活化する添加剤の最適化及びガスバリア性を有する添加剤の最適化を行いそれぞれの技術を融合する事で、初期性能・耐久性が標準比較膜と同等以上であり、かつ1000万m²/年産時にコスト1000円/m²の見通しを得る。さらに高酸素ガス透過性アイオノマーの開発については、モノマー構造を最適化する等の改良を行い、標準フッ素アイオノマーに対して5倍以上の酸素ガス透過性を有する新規アイオノマーを開発する。

○高信頼性炭化水素系電解質膜の研究開発

炭化水素系電解質膜の化学的耐久性向上のため、有機系過酸化分解触媒の開発を継続して実施し、本電解質膜のさらなる高信頼性化を図る。また、分子レベルからの新素材開発と高次構造制御により、炭化水素系電解質膜の高温低加湿発電性能向上・膜抵抗低減を検討し、平成26年度最終目標の基準膜（市販の最新フッ素系電解質膜）と同等以上の性能・耐久性を有し、低コスト目標達成を見通せる革新的な高信頼性炭化水素系電解質膜を創出する。

○スルホン酸基密度の最適設計と複合化による機能分担設計により、PEFCの高性能化と高信頼性化とを両立する新規炭化水素系電解質膜の研究開発

前年度で構築した技術をベースとして、性能及び化学的耐久性の向上に重点的に取り組むと共に、将来に向けたコスト試算に取り組む。電解質については、低湿度特性の向上と耐久性の確保の観点から改良を進める。また、複合膜化については、特性や機構の解析によって、さらに性能向上させるための方向性を明確にすると共に、プロセス化に向けた課題抽出も行う。さらに「基盤技術開発／セル評価解析の

共通基盤技術」との連携によって評価の信頼性を確保する。

○低加湿作動型新規ナノファイバー含有電解質超薄膜の研究開発

平成25年度に開発した電解質膜に基づき、高分子構造、ナノファイバー形状、酸ドープ条件、ナノファイバー複合膜作製方法等を最適化し、薄膜化(5 μ m程度)した電解質膜を開発、燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)の最終目標値である膜抵抗($\Omega \cdot \text{cm}^2$)やガス透過性の実現することを目的とする。また、ナノファイバー含有電解質膜の長期の膜安定性評価や、セル評価PJによる発電特性評価を行い、電解質膜の性能確認を行う。

○高効率・低貴金属の固体高分子燃料電池型水素製造セルの研究開発

平成25年度に開発した触媒の最適化および他の合金触媒の開発により酸素発生触媒の活性向上を図るとともに、水素発生触媒の高活性化、高耐久化についても検討する。開発触媒の微細構造と特性との相関関係を明らかにし、触媒合成の設計指針を得る。開発触媒を用いて小型MEA(25 cm^2)を作製し、基本特性ならびに耐久性を評価する。実用化に向け、MEAのスケールアップ(50 cm^2 以上)、水素製造システムの構築、実証試験を行う。

5. 2 平成26年度事業規模

需給勘定 3,045百万円(委託)

207百万円(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) 評価の方法

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) 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、PL及び研究開発

実施者と密接な関係を維持しつつ、プログラムの目的・目標、本研究開発の目的・目標に照らして適切な運営管理を実施する。具体的には、半期に一回程度、NEDOに設置する委員会等により外部有識者の意見を聴取し、プロジェクトの運営管理に反映させる等を行う。

(3) 複数年度契約の実施

平成22年度～平成26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

平成26年3月 制定

平成26年10月 研究開発項目②に追加公募結果を反映

