

燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業
／水素利用等高度化先端技術開発
／**広温湿度作動PEFCを実現する先端的材料コンセプトの創出**

発表者 山梨大学 柿沼克良

国立大学法人 山梨大学
(共同実施) 株式会社 東レリサーチセンター
日本化学産業株式会社

2022年7月28日

連絡先：山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センター
(fcnano-as@yamanashi.ac.jp)

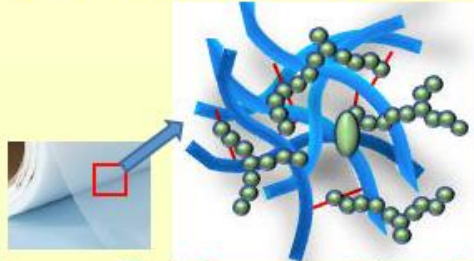
1. 期間

開始：2020年7月 終了（予定）：2025年3月

燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業の研究開発項目 I の性能やコスト目標を凌駕する燃料電池の実現に資する革新的な要素技術の設計指針を確立するとともに、実用化に向けた課題抽出を行う。燃料電池の2040年以降に目指すべき目標性能を達成するための担体・触媒・電解質膜に関する過電圧低減と耐久性向上を達成させ、高効率・高出力・高耐久を両立した新たな電極・電解質材料を産業界と共に実用化につなげる。本プロジェクトにおいては、以下の2テーマを実施する。

- A. 広温湿度作動PEFCを実現する高分子電解質膜技術のコンセプト創出
- B. 広温湿度作動PEFCを実現する触媒技術のコンセプト創出

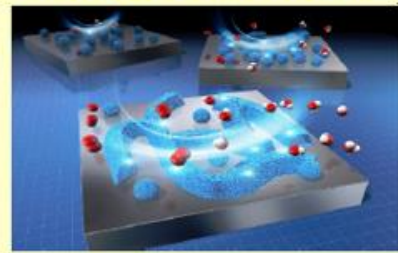
広温湿度対応新電解質膜



Cross-linking コンポジット膜

酸化物/電解質界面積極利用
不凍水・中間水を積極利用
膜の強度/柔軟性をナノ粒子との電解質膜との架橋で調整

広温湿度対応新触媒



ナノアーキテククスによる新規Pt触媒

原子レベルでの構造・界面制御
酸化物の安定性 & 特徴的な表面物性を積極活用

○最終目標

- ・ 新規高分子電解質膜にて、最高温度 $120^{\circ}\text{C} + \alpha$ 、幅広い湿度範囲（広温湿度範囲）にて現在市販されているフッ素系電解質膜に比べて2倍以上高いプロトン導電率、1桁以上低いガス透過率を検証する。
- ・ 新規カソード触媒にて抵抗過電圧が $40 \text{ mV} (@1 \text{ A cm}^{-2})$ 以下になると共に、最高温度 $120^{\circ}\text{C} + \alpha$ における負荷変動サイクルが標準触媒（MIRAI仕様）の10倍の耐久性をMEAで検証する。
- * PEFC評価解析プラットフォームやユーザー企業等へ材料供試・情報交換することで、当プロジェクトや共通課題解決型基盤技術開発プロジェクト全体のクオリティーの向上に貢献する取り組みも検討する。

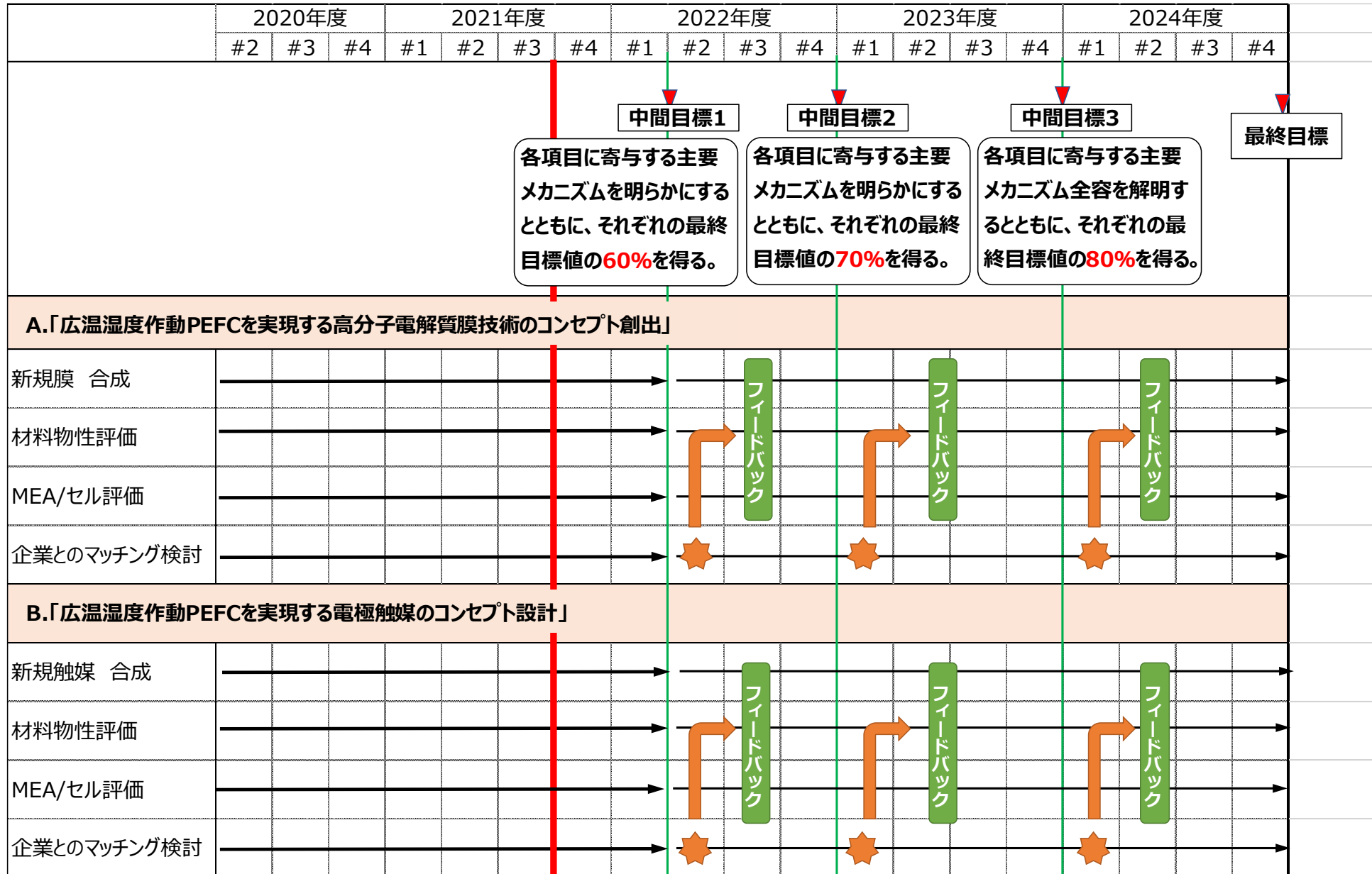
- ・関連サイエンス、先端計測技術を駆使して、山梨大学が既に得ている産業界からの要望や産業界の持つ共通課題を解決する新規な電極触媒・電解質（膜）材料に関する研究開発を行う。
- ・さらに、それら材料の機能を極限まで発揮させる膜・電極接合体にて評価・解析を実施し、その有用性の検証・産業界への供試・材料設計へのフィードバックを行う。

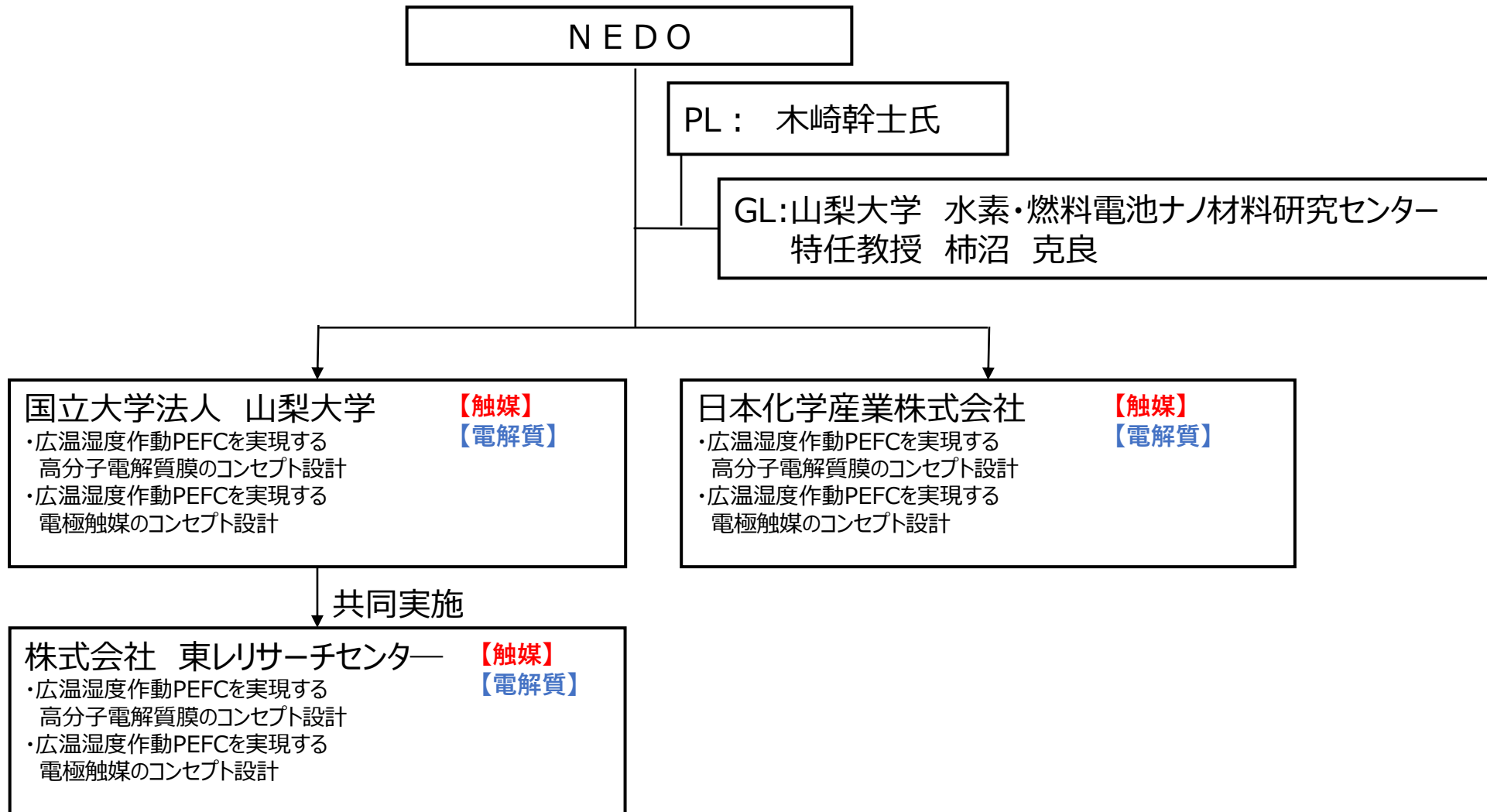


・これらを通して、燃料電池の2040年以降に目指すべき目標性能を達成するための担体・触媒・電解質に関する過電圧低減と耐久性向上を達成させ、高効率・高出力・高耐久を両立した新たな電極・電解質材料を産業界と共に実用化につなげる。

開発目標の位置づけ

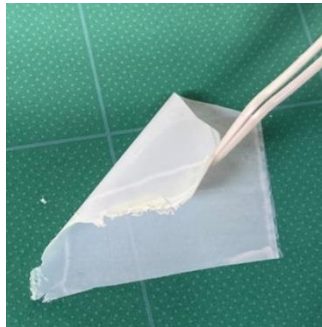
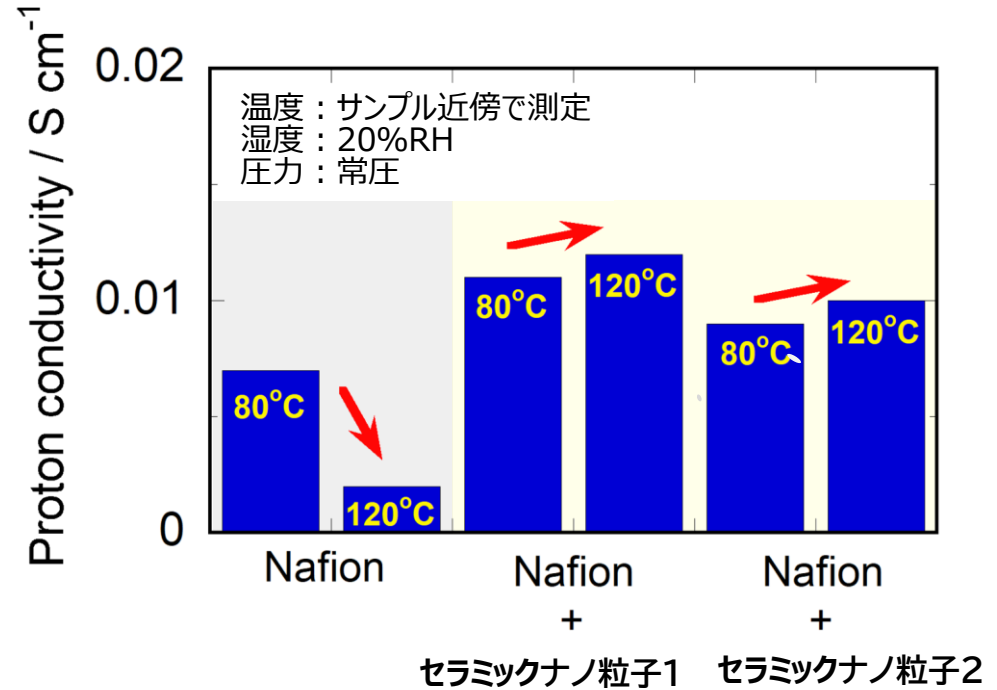
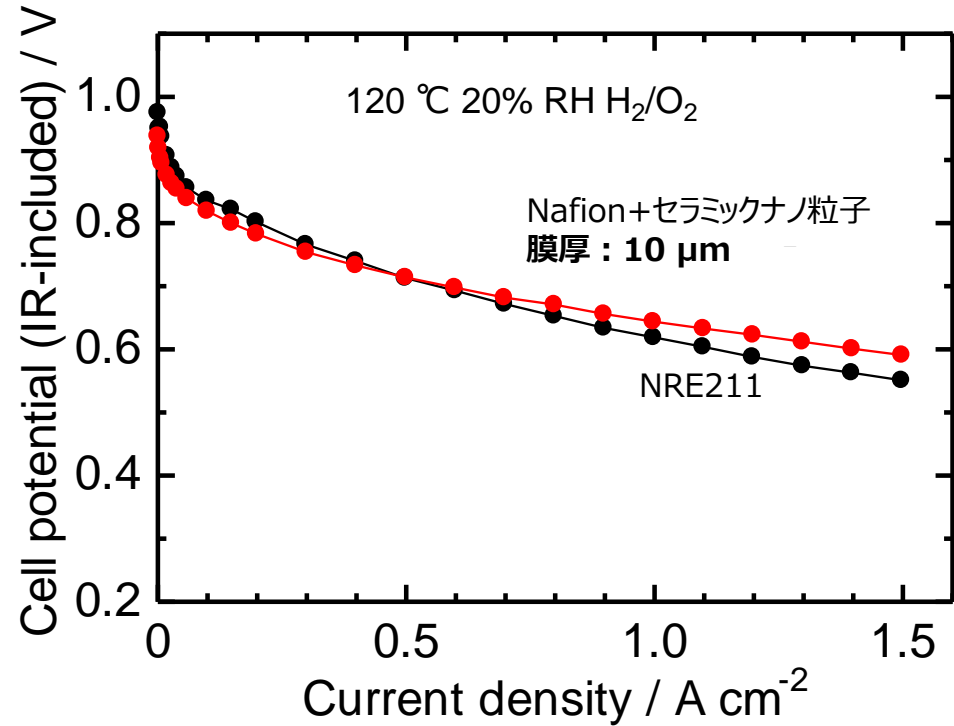
	<p>A.広温湿度作動PEFCを実現する高分子電解質膜技術のコンセプト創出 B.広温湿度作動PEFCを実現する触媒技術のコンセプト創出</p>
現在の開発目標が設定された背景	2020年1月にFC-Cubicから情報共有いただいた2030年のIV性能予測と各要素技術アイテムから過電圧改善値を読み取り設定した。さらにHDV用燃料電池技術開発ロードマップ（2022年3月）の策定に応じ最高温度を変更した。
ベンチマーク（国内外）結果との比較	目標のベースとしたFCCJから発信された2030年の性能目標は米国、欧州、中国それぞれの目標に対して優位である。このため、本プロジェクトの開発目標値は海外の大学・機関に比べて優位であると判断する。
産業界等のニーズに対して、研究開発目標レベルが妥当か	FCCJ目標は産業界のニーズに基づいたものである。本事業ではFCV・エネファーム・材料等の企業より関心をいただき、各社のそれぞれの課題に応じ、目標を精査し新材料の研究開発を進めている。従って、産業界のニーズを的確にとらえつつ適切な目標が設定されていると判断する。
目標は、産業界等（関心表明企業等）と議論されてきたものか	関心表明企業をはじめとする燃料電池関連企業とのコミュニケーションを通じてニーズを的確にとらえているので、今回設定した最終目標を実現することにより実用化達成できると考える。



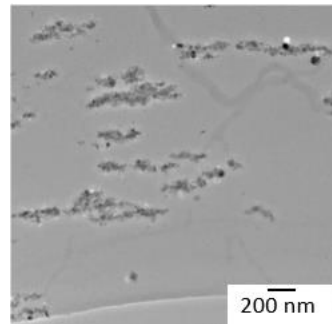


・山梨大学（共同実施）東リサーチセンター
 ・日本化学産業

中間目標（2022年度6月）	達成度	達成状況
A.「広温湿度作動PEFCを実現する高分子電解質膜技術のコンセプト創出」		
<p>広温湿度範囲で作動するPEFCに寄与する主要メカニズム及び劣化のメカニズムを検討する。新規高分子電解質膜を用いたMEAにて、目標温度領域における高分子電解質膜の抵抗過電圧を80 mV (@1 A cm⁻²)以下に、開回路電圧(OCV)が0.98 V以上になることを検証する。</p>	○	<p>120℃30%RHから80%RHにおける市販触媒でのセル性能評価と触媒の耐久試験を実施し、性能低下要因とそのメカニズムを明らかにした。その結果を踏まえ、テーマBと連動させることで課題解決案を提案すると共に、新規電解質膜にて目標温度領域における高分子電解質膜の抵抗過電圧を80 mV (@1 A cm⁻²)以下に、開回路電圧(OCV)が0.98 V以上になることを明らかにした。</p>
B.「広温湿度作動PEFCを実現する触媒技術のコンセプト創出」		
<p>新規カソード触媒にて抵抗過電圧が80 mV(@1 A cm⁻²)以下になると共に、100～120℃における負荷変動サイクルが標準触媒(MIRAI仕様)の6倍の耐久性をMEAで検証する。新規アノード触媒にて100～120℃における抵抗過電圧が80 mV(@1 A cm⁻²)以下にすると共に、100～120℃にて標準触媒(MIRAI仕様)の10倍の水素枯渇に対する耐久性をMEAにて検証する。</p>	○	<p>新規カソード触媒にて抵抗過電圧が80 mV(@1 A cm⁻²)以下になると共に、100～120℃における負荷変動サイクルが標準市販触媒の10倍以上の耐久性をMEAで検証した。新規アノード触媒にて100～120℃における抵抗過電圧が80 mV(@1 A cm⁻²)以下になることを確認すると共に、120℃にて高電位での耐久性をMEAにて検証した。さらに、スカベンジング効果の付与にも成功し、セルの耐久性を高温にて大幅に向上させることに成功した。</p>

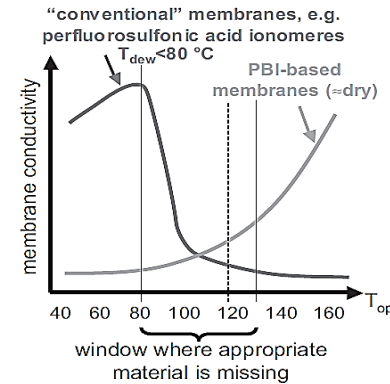


コンポジット膜(全体像)



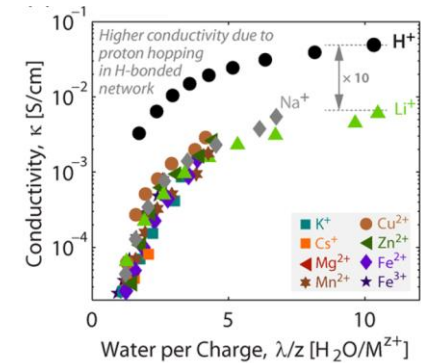
200 nm

- F系電解質膜に酸化物ナノ粒子のコンポジット電解質を作製
- 120°C・20%RH・常圧にて高いプロトン伝導度を確認
- 酸化物ナノ粒子を入れても電解質膜の柔軟性を維持
- 陽イオン溶出等によるプロトン伝導度の低下は無し



C. Wieser, Fuel Cells 4 (2004) 245.

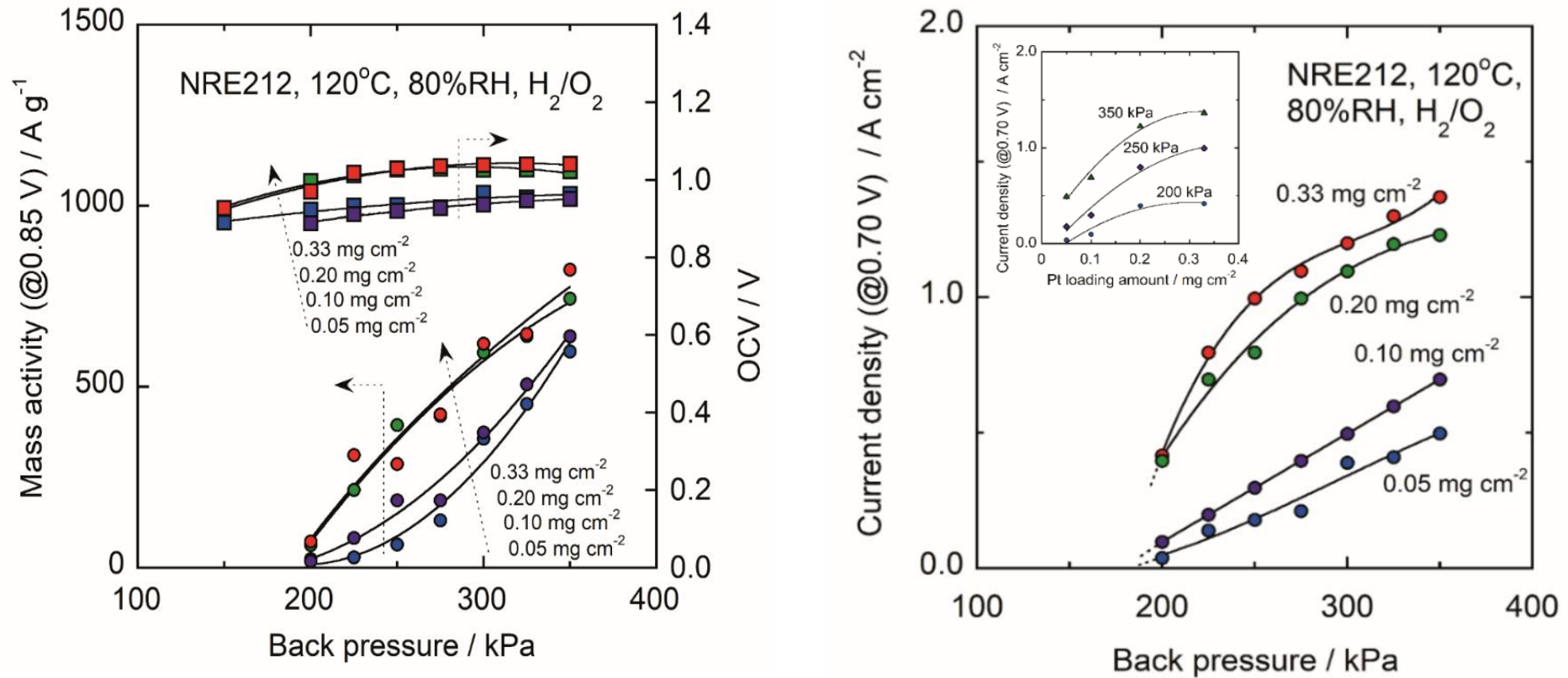
課題1：F系電解質膜のプロトン伝導度は100°C・常圧では80°C時より低下→本PJでは改善



S. Shi et al. / Electrochim. Acta 220 (2016) 517

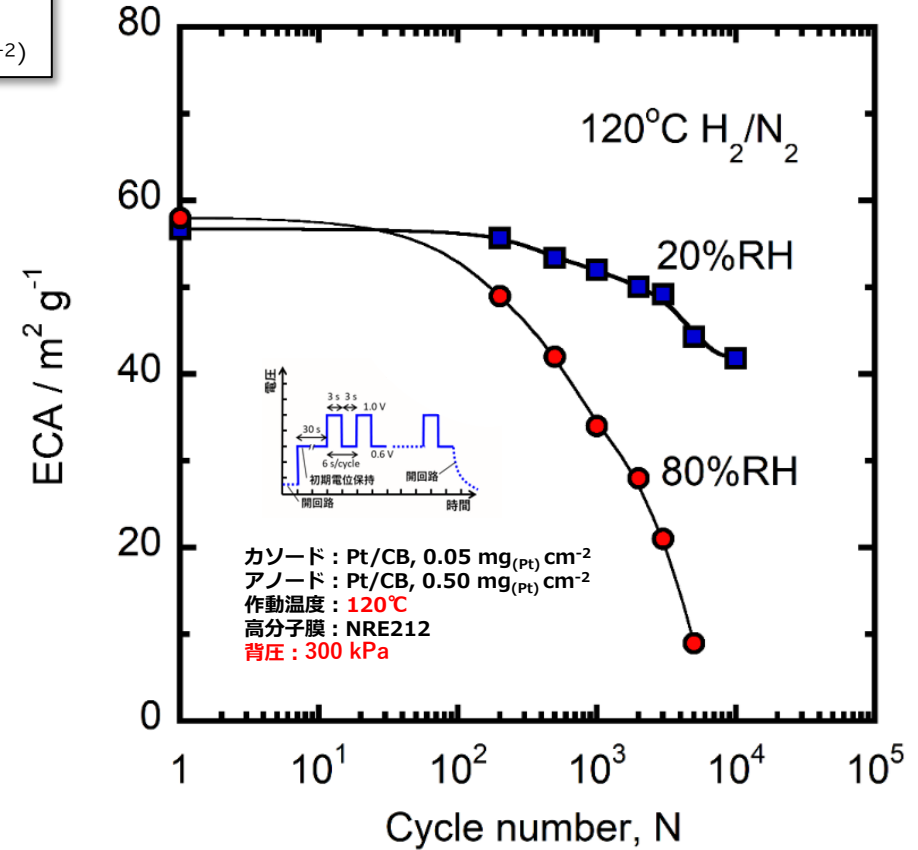
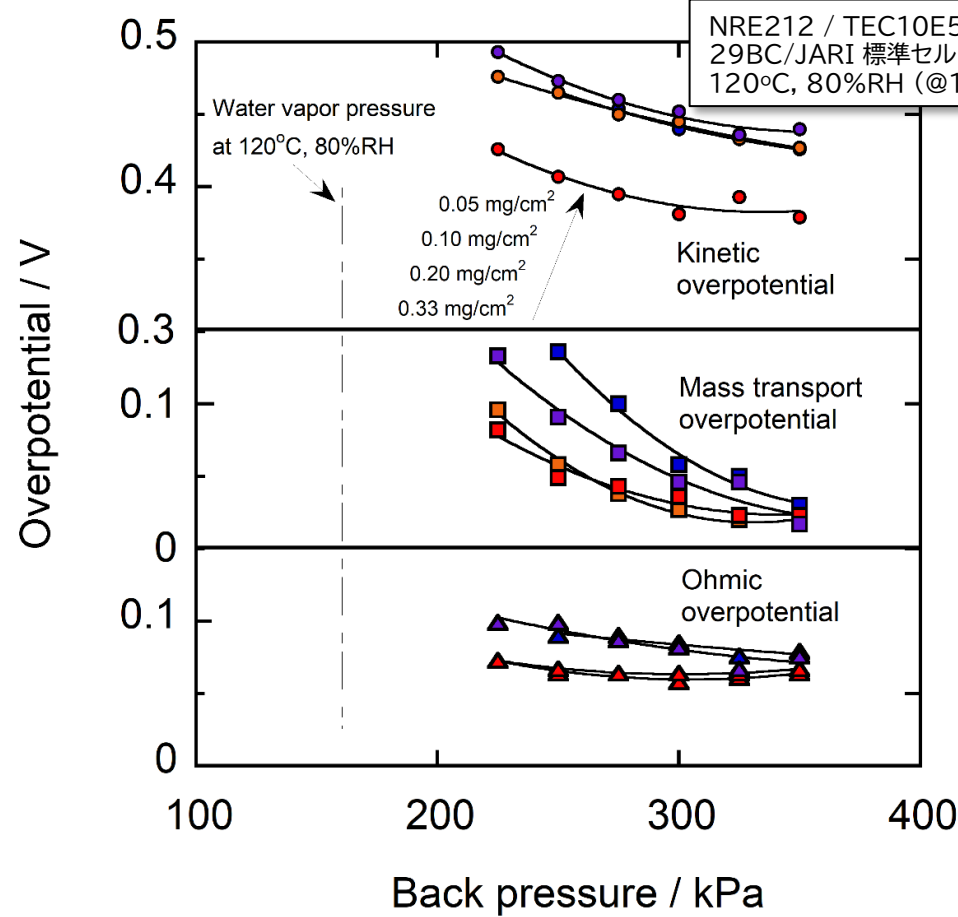
課題2：F系電解質膜内に陽イオンが入ることでプロトン伝導度低下→本PJでは影響無し

市販触媒(Pt/C)における高温作動におけるクロスリーク・Pt目付量等の課題を抽出



市販Pt/Cによる120°C(サンプル近傍温度)でのセル性能評価
 ・ガスクロスリークの影響が大きくOCV低下
 ・Ptの目付量を下げると高電流密度域で発電性能が大幅低下

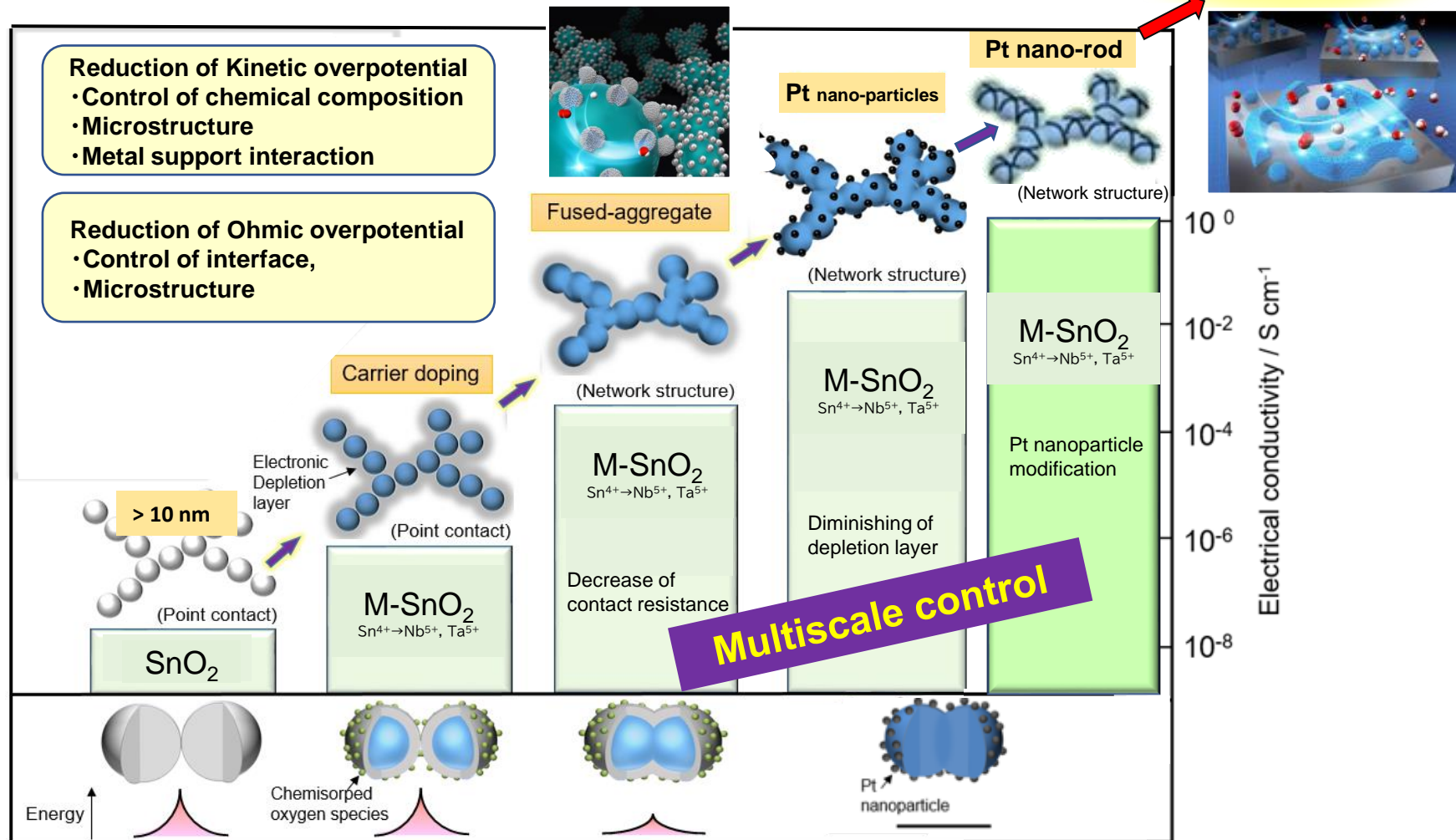
市販触媒(Pt/C)における高温作動における各過電圧の課題を抽出



活性化過電圧 : 活性化過電圧の抑制のため、市販Pt/CにてPt目付量は0.20 mg cm⁻²以上必要
拡散過電圧 : 120°C高湿度での発電において、300 kPa程度の高い背圧が必要
抵抗過電圧 : 水の活量増加により電解質膜の抵抗を抑制

高活性・高耐久性をもつセラミック担体・触媒の高温対応に加え、
新機能を付与して2040年目標達成に貢献する

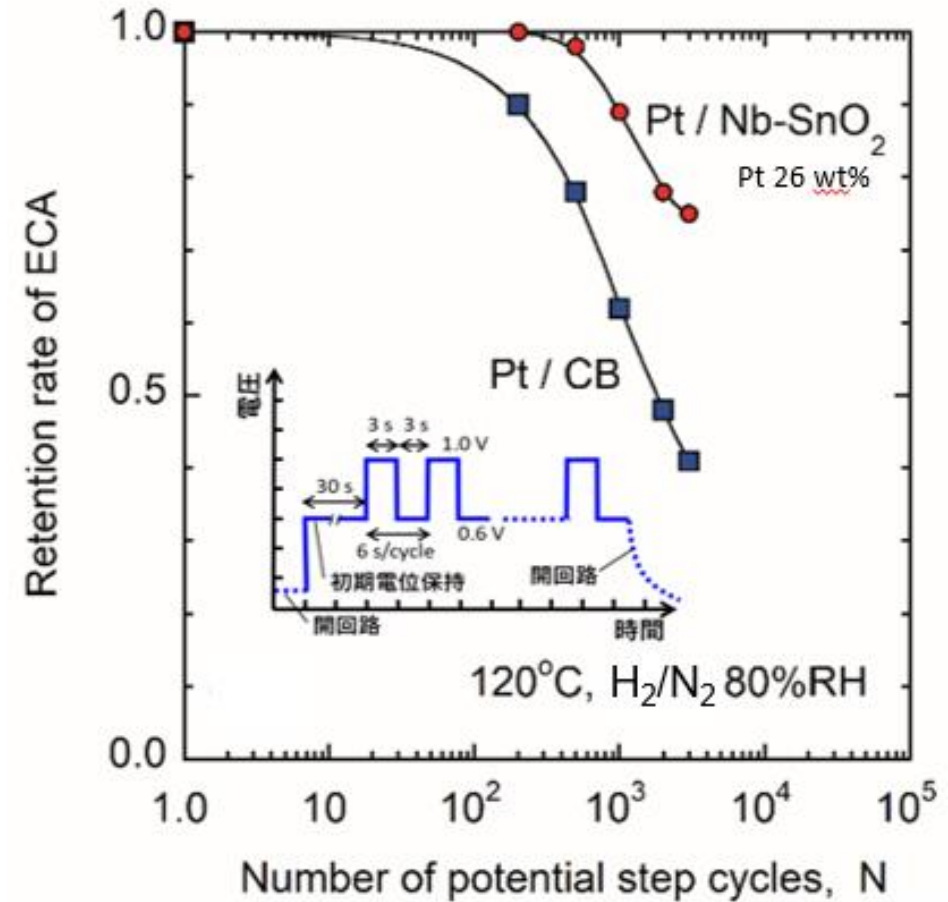
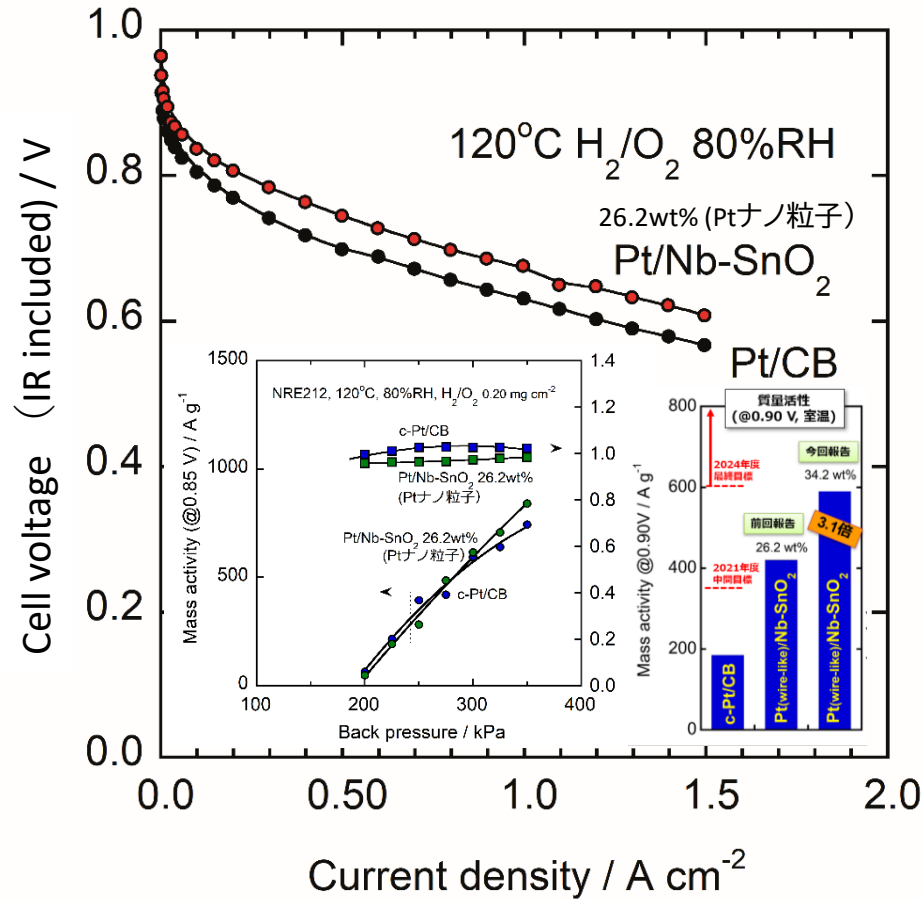
セラミック担体触媒の設計方針



G. Shi, T. Tano, D.A. Tryk, A. Iiyama, M. Uchida, K. Kakinuma ACS Catal. 11 (2021) 5222.

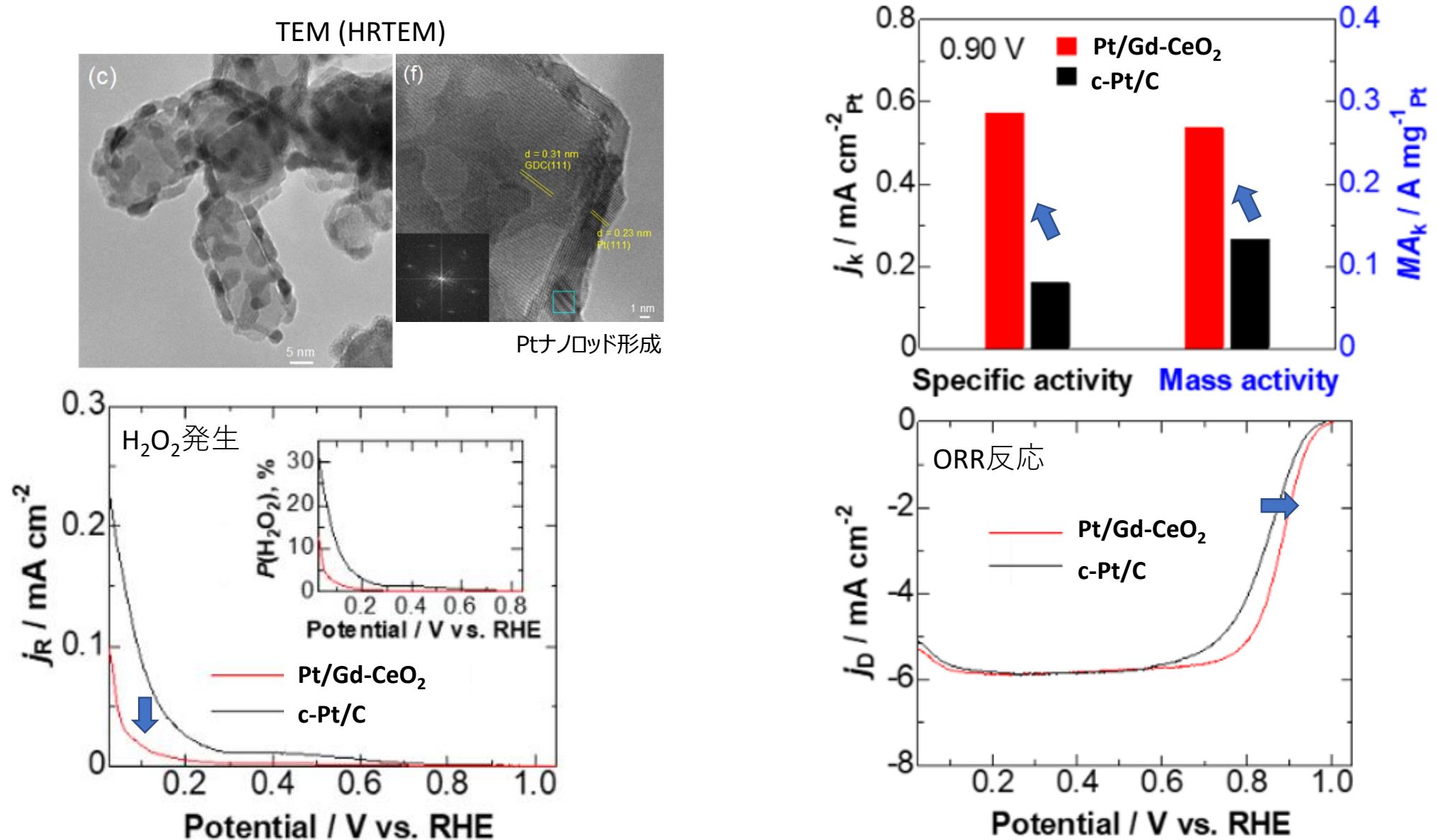
K. Kakinuma, K. Suda, R. Kobayashi, T. Tano, C. Arata, I. Amemiya, S. Watanabe, M. Matsumoto, H. Imai, A. Iiyama, M. Uchida ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 34957

Pt/Nb-SnO₂にて高温作動を評価・高耐久性を確認



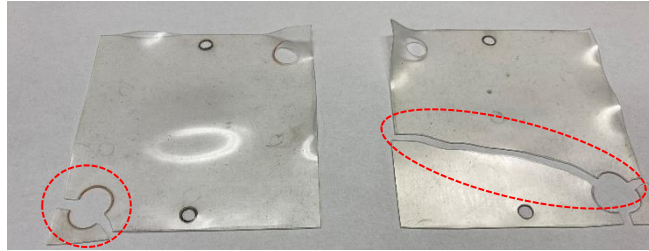
**Pt(ナノロッド)/Nb-SnO₂を用いた単セルにて高温作動評価開始
120°Cでの発電性能と耐久性(負荷変動)を確認**

新規セラミックス担体・触媒にてORR活性だけでなくアノードでのH₂O₂生成抑制の効果確認



140°Cで評価する環境整備を完了

絶縁シート:120°C以上にて加速劣化



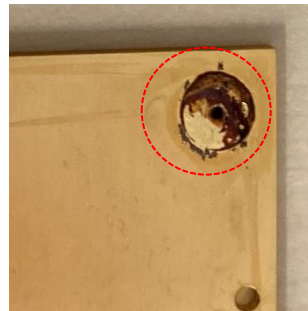
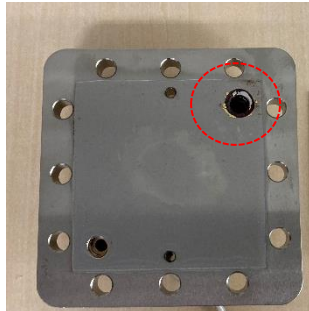
改良品



120°C 純水中 1週間の絶縁シート
耐久試験 (オートクレーブ利用)

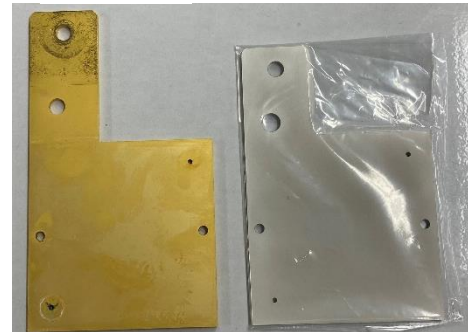
試料名 成分名	オートクレーブ前 コントロール①	オートクレーブ120°C 1week後 ①210604
F-	<0.1	0.2
酢酸	<0.1	0.2
ギ酸	<0.05	0.5
Cl-	0.6	<0.05
NO ₂ -	<0.05	<0.05
Br-	0.08	<0.05
NO ₃ -	<0.05	0.06
SO ₄ ²⁻	2	0.05
シュウ酸	0.08	<0.05
PO ₄ ³⁻	<0.1	<0.1

集電板・エンドプレート:120°C以上にて劣化



従来品

改良品



液体クロマトグラフィー(+質量分析)

→ 0.1%レベルの分析にて分解生成物は未検出

イオンクロマトグラフィー

→0.1ppmレベルにて分解生成物を検出

測定には影響しないレベルと確認

高温作動評価装置における部材を改良して140°Cでの評価環境を整備・評価を開始

・評価解析PFへの装置貸与(1週間/1か月)及び継続的な評価結果に関する打合せを実施

今後は140°C程度でのセル評価・データ取得を加速させる

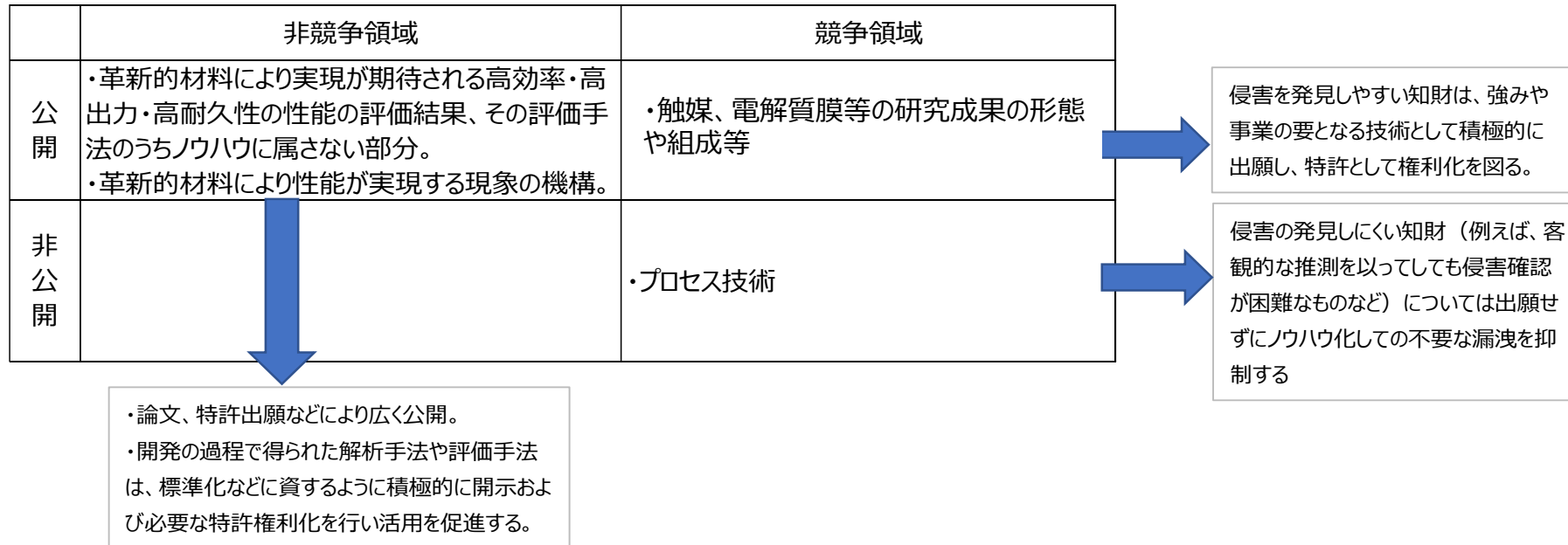
● 想定される研究開発成果

研究成果である触媒、電解質膜等に関わる材料、およびプロセス技術

● 戦略的な特許取得：戦略的なオープンクローズ戦略に沿って特許取得を進める。

出願国：特許の権利化にあたっては想定される有望な燃料電池に関連する市場における有効な特許の実施権行使に直結するよう、出願国を選別して出願する。米国、欧州、中国など燃料電池市場として発展が期待される諸国に留意する。

企業との連携：発明者主義を原則として、共同する材料メーカーにおける事業化が円滑に有効に行えるよう、特許の公知例調査、出願、権利化の各段階において共同実施する材料メーカーなど連携して実施する。



● 対外的な成果発信

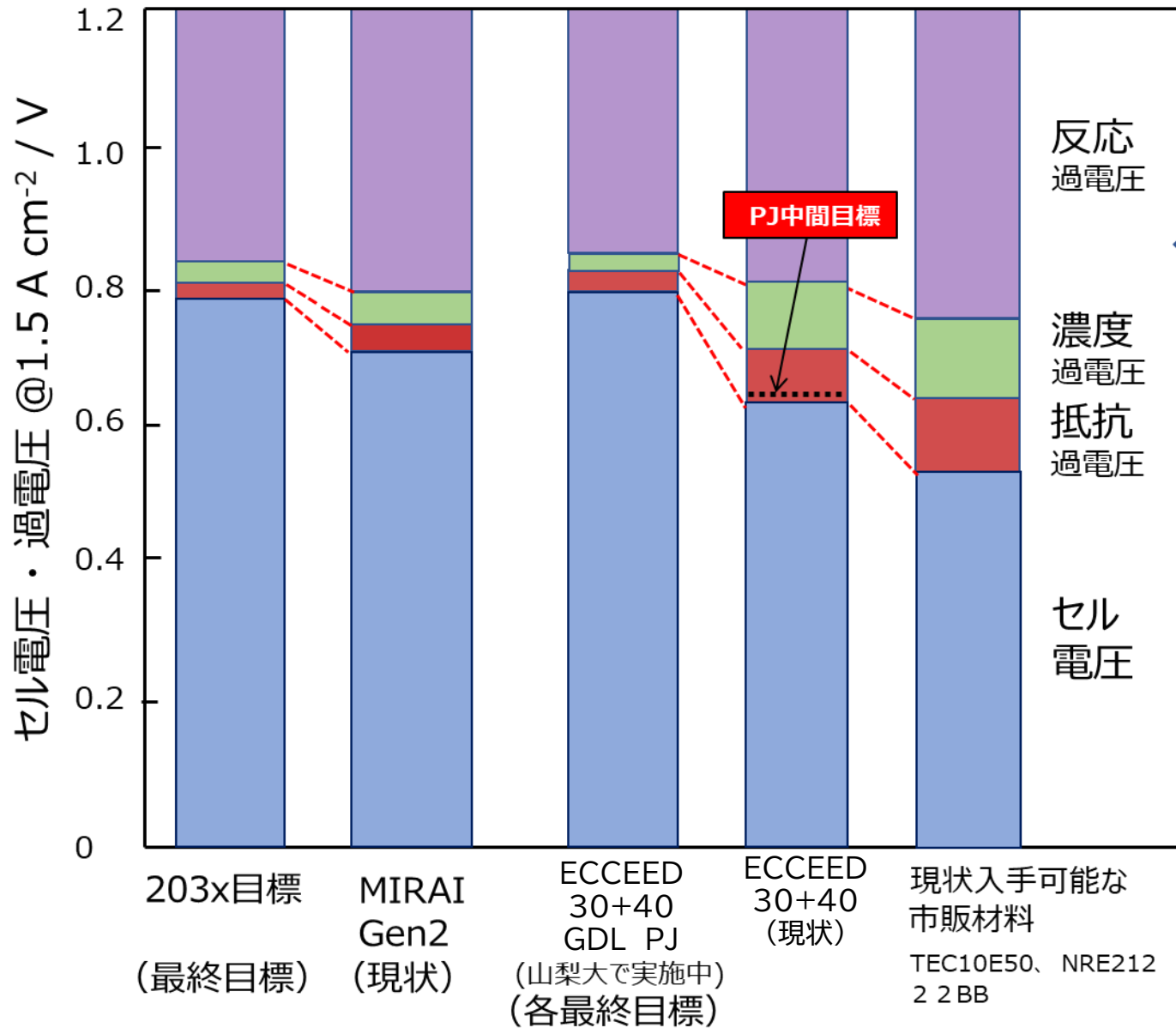
- ・研究成果が得られた際には適時論文、学会発表、特許出願を行う。
- ・産業界にもインパクトがある画期的な案件に関してはタイムリーなプレスリリースを行う。

○研究開発を通じて見えてきた技術的課題とその解決方法

研究テーマ	課題	解決方法
a) 広温湿度作動PEFCを実現する高分子電解質膜技術のコンセプト創出	・高温でのクロスリークの影響抑制	・高活性触媒や炭化水素系電解質膜の適用 ・Pt目付量を変更 [$0.10 \text{ mg cm}^{-2} \rightarrow 0.20 \text{ mg cm}^{-2}$]
a) 広温湿度作動PEFCを実現する高分子電解質膜技術のコンセプト創出	・高温での機械強度維持	・親水性補強層を用いた成膜技術構築
a) 広温湿度作動PEFCを実現する高分子電解質膜技術のコンセプト創出	・長期安定性（無機ナノ粒子の溶出の有無検討）	・新規酸化物ナノ粒子の組成・粒子径の制御 ・新規高温対応ラジカルスカベンジャーの適用
a) 広温湿度作動PEFCを実現する高分子電解質膜技術のコンセプト創出	・ 120°C 以上でのプロトン伝導度の更なる向上 ・測定環境整備	・無機-高分子界面での協奏効果(Harmony)を積極利用 ・装置改良
b) 広温湿度作動PEFCを実現する触媒技術のコンセプト創出	・触媒活性の更なる向上	・Ptナノロッドの微細構造制御及び担体との相互作用(Synergy)を積極利用
b) 広温湿度作動PEFCを実現する触媒技術のコンセプト創出	・触媒や担体の耐久性(難溶性)の更なる向上	・新規セラミックナノ粒子担体の組成・粒子径の制御 ・触媒/担体電子状態制御
b) 広温湿度作動PEFCを実現する触媒技術のコンセプト創出	・量産工程(塗工速度)に対応した触媒層作製	・塗工を専門とする企業を交えて、ナノ～ミクロンスケールでの触媒層設計を検討 (Multiscale assembly)
a) 広温湿度作動PEFCを実現する高分子電解質膜技術のコンセプト創出 b) 広温湿度作動PEFCを実現する触媒技術のコンセプト創出	・さらに難溶性なセラミックナノ粒子担体の探索	・新規セラミックナノ粒子担体(元素添加有)の組成・粒子径の制御 ・Pt担持セラミック触媒を中心にPt-担体界面の構造・電子状態制御
a) 広温湿度作動PEFCを実現する高分子電解質膜技術のコンセプト創出 b) 広温湿度作動PEFCを実現する触媒技術のコンセプト創出	・ 120°C 以上での耐久性を評価するプロトコルがない ・ 120°C 以上でのベンチマークデータ取得	・PFや有識者との協議を重ね、早期にベンチマークデータを取得 評価プロトコルを策定に協力

本プロジェクトでは新たな材料アイテムの創出及び $120^\circ\text{C}+\alpha$ での性能評価を進める

最終目標へのアプローチ



出力性能向上方針

過電圧	今後の性能向上アイテム (山梨大の研究アイテム)	課題 (背反) への対策
反応過電圧	(触媒) ・Ptナノロッド・ワイヤ改良 ・新合金(2元・3元合金)	耐久性 (ECCEED30) ・触媒-担体相互作用 ・マキシムエントロピー
濃度過電圧	(GDL) (GDL-PJ) ・流路付GDL (担体) ・細孔体積の増加	ロバスト性 ・空隙/表面改良 導電性 ・電子状態制御(金属伝導性) 触媒層設計 ・量産塗工技術の構築(ES)
抵抗過電圧	(電解質膜) ・薄膜(50μm→10μm以下) (触媒層) ・電子状態制御(金属へ)	クロスリーク、耐久性、機械強度 ・炭化水素系補強膜 ・新規スカベンジャー ・高活性アノード新規触媒 ・高活性カソード新規触媒

高温・耐久性能向上方針

過電圧	今後の性能向上アイテム (山梨大の研究アイテム)	課題 (背反) への対策
触媒耐久	(触媒) ・新規担体創製	耐久性 ・触媒-担体相互作用 ・マキシムエントロピー
膜耐久	補強層適用 ・ラジカルスカベンジャー固定 ・過酸化水素発生抑制	ロバスト性 ・空隙/表面改良 導電性 ・電子状態制御(金属へ) 触媒層設計 ・新規量産塗工技術(ES)
高温耐久	(触媒) ・新規担体・触媒 (電解質膜) ・コンポジット膜 (触媒層) ・電子状態制御(金属伝導性)	クロスリーク、耐久性 (ECCEED40) ・高活性新規カソード触媒 ・コンポジット補強膜 ・新規ラジカルスカベンジャー ・高活性アノード新規触媒

○成果の実用化に向けた想定スケジュール

年度	2025年～	2028年～	2032年～	2036年～	2040年度以降
山梨大学	製品設計	市場開発	設備投資	生産	販売
	設計支援				
	市場開発支援				
	製品開発支援				
	生産設備仕様検討支援				
					生産立ち上げ支援
					販売後対応支援