平成23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

本事業の背景及び目的は、以下の通りである。

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ーエネルギー革新技術計画」(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)

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 % R H (相対湿度)で可能である M E A 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 % L H V 、電極触媒の白金等の貴金属使用量は 0.1 g / k W 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 O. 1 g / k W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 1 g / k W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. 0 A / c m²で電圧 0. 6 V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, 0 0 0 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. O A / c m²で電圧 0. 6 V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, O O O 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」

〇 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を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。

〇 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。

研究開発項目③「次世代技術開発」

〇 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)

シリカ被覆炭素坦持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°C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 5μ m以下、膜抵抗 $0.125 \Omega \cdot cm^2 (-20 °C)$ 、 $0.075 \Omega \cdot cm^2 (95 °C)$ 、30 % RH) 以下、イオン交換容量 <math>3 meq /g以上を得る。

〇 微細孔内精密ミ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°Cで0.01S/cm、温度範囲60~100°C、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°C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。

〇 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°Cで500mA/cm²、-20°C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0.4 V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。
- 〇 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。
- 〇 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22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)くらし環境開発センター長 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 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)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。

(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

各種劣化モードにおける加速試験法を開発すると共に、劣化機構解析結果を新材料開発にフィードバックするために、電極触媒の負荷変動及び不純物による劣化速度と機構の解析、炭化水素系電解質膜の高温・低加湿下における劣化速度・機構の解析並びに電池内反応分布と劣化機構の解明等を進め、以下の成果を得た。

- ・FCVでの負荷変動によるPt系触媒の溶解・再析出による劣化を抑制するために、昨年度までに得られた触媒の高分散化に加えて、低担持率の触媒使用が有効であることを見出した。
- ・可視化技術を用いて、起動・停止時における触媒層劣化の速度分布を可視化する ことに成功した。また、セル内水滴分布と酸素分圧の関係把握に成功した。

② 高活性・高耐久性の触媒開発

高活性と高負荷変動耐性を両立させるために、劣化機構解析等で得られた知見に基づき、高活性・低溶解性白金合金触媒及び高電位安定性担体・担持触媒等の開発と評価を進め、以下の成果を得た。

- ・Pt-Co合金表面に安定なPtスキン層を均一に被覆する新しいカソード触媒の合成技術を開発した。
- ・上記の新規カソード触媒は標準触媒の2倍の比活性を示し、Ptスキン層数、合金コア粒子の組成と粒径制御により質量活性を3倍にできる見通しを得た。
- ・FCVの起動停止に高い耐性を有するセラミックス担体の合成技術を開発した。 また、このセラミックス担体に高分散したPt触媒が良好な耐久性を示すことを 確認した。
- ・高耐久性Pt触媒及び高活性Pt-Co合金触媒の大量合成法の見通しを得た。

③ 広温度範囲・低加湿対応の電解質材料開発

FCVで想定される広温度範囲、低加湿条件での運転に対応するために、高プロトン導電率・高形状安定性炭化水素系電解質材料(電解質膜、アイオノマー)及び高酸化・高加水分解耐性炭化水素系電解質材料(電解質膜、アイオノマー)の開発と評価並びに高温低加湿及び低温での特性改善等を進め、以下の成果を得た。

- ・高温低加湿条件でプロトン導電促進効果のある分子構造を見出した。
- ・ブロック共重合電解質膜の新合成法を開発し、疎水部構造の最適化を行った。
- ・新型炭化水素系電解質膜において、-30℃条件下ではフッ素系電解質を上回る 高い導電率を得ることに成功した。
- ・実製造プロセスに適する連結基(エンドキャップ剤)が不要でスケールアップを 考慮した電解質の製造条件を確立した。

④ 自動車用MEAの高性能・高信頼化研究

自動車用燃料電池において想定される作動条件に対応した、高触媒利用率炭化水素 系MEA並びに温度サイクル・負荷変動安定炭化水素系MEA等の開発と評価を進め た。薄膜触媒層のガスチャネルの設計改善により、触媒有効性が 1.4 倍に向上した。 また、触媒層の低担持密度化、触媒層間距離の確保等の設計指針が得られた。

(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MEAの開発

定置用システムの低コスト化に求められる電解質膜及びアイオノマーへの共通要求仕様の整理、開発する電解質膜とアイオノマー物性及びセル性能の標準評価手法の作成に向けた試験項目や試験方法の統一を行い、その妥当性の検証を進めた。また、各電解質膜メーカから提供される現状で最新の電解質膜を用いて各システムメーカーがセル発電試験を実施し、発電性能を評価した。

② 高濃度CO耐性アノード触媒開発

燃料供給系における低コスト化のためにCO選択酸化プロセスを省略した際に想定されるCO濃度が500ppm(過渡時: 2,000ppm)の改質ガスに対して、耐性を有するアノード触媒及びMEAの開発を進め、以下の成果を得た。

- ・SnO。複合触媒とRhポルフィリン系触媒の初期特性が良好なことを確認した。
- CO酸化特性の解析結果と初期性能との関係を明確にした。
- ・Rhポルフィリン系触媒で、エアブリード併用の条件で高い性能が得られることを確認した。

③ 不純物データベースの高度化と機構解明

標準MEAを用い標準運転条件での単セル発電評価及び評価後の電解質膜と電極 触媒の解析を行うと共に、長期の不純物影響度評価試験、主要不純物を対象にした高 温低加湿運転条件での発電試験等を実施し、不純物影響度予測手法構築に必要なデー タを蓄積した。

④ 高耐久性CO変成触媒及びCO選択メタン化触媒の開発

180℃(CO濃度2,000ppm)の平衡転化率を実現し得る高活性な卑金属 CO変成触媒の開発と耐久性評価を進め、性能目標を達成可能な触媒の候補を選定す ると共に、製造コストの検討を行い、1万円/kWの可能性を確認した。また、CO 濃度を500ppm以下、メタン生成濃度を1%以下に抑制し得るCO選択メタン化 触媒の開発を進め、性能目標を達成可能な触媒の候補を選定した。

(テーマc) 低白金化技術

① 高活性触媒の開発

モデル電極を用いた解析、X線分光法、シミュレーション等の解析技術を適用し、 コアシェル化技術、表面構造制御技術、単分散化技術等の高活性化技術の高度化を進 め、以下の成果を得た。

- ・Pt-Auコアシェル触媒について3nm小粒径化を実現した。
- ・Pt-Auコアシェル触媒について大量合成可能なPtモノレイヤー形成法を確立した。
- 合金も含めた結晶面の触媒活性を比較検討した。
- ・10nmサイズの立方体型及び立方八面体型Ptナノ微粒子の合成に成功した。
- ・コアシェル触媒の活性についてシェル金属の効果を電子状態の観点から解明した 特に小粒径のコアシェル触媒の活性が表面 Ptの局所構造に影響され易いことを 示した。
- ・3 n m程度のA u ナノ単分散粒子担持触媒の合成に成功し、市販 P t 触媒に対して5倍程度の活性を確認した。

② 高耐久化技術の開発

電子顕微鏡観察等による劣化メカニズム解析を行い、触媒や担体の高耐久化技術の 高度化を進め、以下に示す成果を得た。

- ・酸化物ナノシート添加により5倍~10倍の耐久性向上を確認した。
- ・コアシェル触媒がそのPt表面が酸化されているにもかかわらず、耐久性が高い ことを示した。
- ・コアシェル触媒は劣化状況が市販Pt触媒と異なることが示唆された。

③ 評価解析技術開発

触媒単体の評価、自動車用及び定置用燃料電池の運転条件で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した。普及期の仕様を考慮した自動車用燃料電池の作動条件から評価項目を設定した。また、小型MEAを用いた耐久性の評価を進め、コアシェル触媒は粒径肥大が起こり難いことを確認した。

(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

放射光分光法等の分析手法やシミュレーション等の解析手法を駆使することによる活性発現及び劣化メカニズムの解明を行い、高出力化及び高耐久化を進めると共に、MEA評価試験に必要な触媒量を確保する製造方法の検討も進め、以下に示す成果を得た。

- ・触媒を微細化することにより、活性を向上させた。
- ・前駆体ポリマの微細化法を確立した。
- ・メカニズム解析の結果に基づき、四級窒素を多く含有する前駆体を検討し、各種 合成を開発した。
- ・新規化合物であるアズルミン酸を前駆体とする触媒を合成し、活性を確認した。

- ・機構解析を進め、鍵となる元素の分析技術を確立し、これまでの手法とともに高 活性化の指針を触媒開発にフィードバックした。
- 耐久性評価を進め、3.500時間以上の連続運転を達成した。

② 評価解析技術の開発

触媒単体の性能・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。

③ MEA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。

(テーマe)酸化物系非貴金属触媒

① 酸化物系触媒の開発

X線分光法等の分析手法やシミュレーション等の解析手法を駆使することによる活性発現及び劣化メカニズムの解明を行い、高出力化及び高耐久化技術の開発を進めると共に、MEA評価試験に必要な触媒量を確保する製造方法の検討も進め、以下に示す成果を得た。

- ・触媒作製条件の酸素還元活性への影響を明らかにし、Ta系で活性を向上させた。
- ・酸素及び水蒸気吸着の測定が可能となり、活性点密度評価の道筋が見えた。
- ・第一原理計算により、酸素空孔周りの原子配置を明らかにし、キャリア伝導性の 予測を行った。また放射光を用いた転換電子収量法 X 線吸収分光法による活性点 構造解析により、触媒合成条件の最適化を図った。

② 評価解析技術の開発

触媒単体の性能・耐久性評価方法に関する検討を進め、各種活性点密度測定法の中から、酸化物系触媒への適用可能性のある電気化学的手法を選定した。

③ MEA化技術開発及びMEA評価

酸化物系非貴金属触媒に適したMEA化技術の検討とMEA評価試験を進め、以下に示す成果を得た。

- ・焼成雰囲気等を改善し、Zr系触媒の単極評価で活性向上を確認した。
- ・焼成温度を高め、酸化物被覆カーボンの結晶性を向上させることで、発電劣化を 抑制できることを確認した。
- ・Z r 系触媒を使用した単セル発電試験によって、触媒層構造の影響とアイオノマーの影響を確認した。

(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

電解質材料(電解質膜、アイオノマー)の設計指針を提示するため、主として高温 低加湿条下での、電解質材料の分子構造、高次構造等の解明を進めると共に、電解質 材料におけるプロトン、水、ガス等の物質移動及び電解質材料の劣化に関するメカニ ズムの解明を進め、以下に示す成果を得た。

- ・高温(90°C)での電解質膜のプロトン伝導パスの形成挙動の解析手法を確立し、 この解析手法及びこれから得られた技術情報を産業界に展開した。
- ・中性子小拡散乱法を用いた炭化水素系電解質材料の評価手法を確立し、ミクロ相 分離とその内部のイオンクラスター形成を確認した。

② 電極反応研究

電極触媒の設計指針を提示するため、反応過程における触媒構成材料の原子構造、 電子状態等のミクロ構造、触媒における原子レベルでの素反応過程等の解明を進め、 以下に示す成果を得た。

- ・第一原理計算によってPt上のOHの振動数、PtーPt間の距離等の電位依存性を明らかにし、実験結果との良好な相関を確認した。
- ・電極触媒反応現象を解析できるシミュレーション技術を完成させた。
- ・SPring8に新設するXAFS(X線吸収微細構造)計測ビームラインに設置する光源・工学系機器、計測機器等の設計を完了し、一部の機器は製作に着手した。

③ 触媒層内・界面での物質移動研究

触媒層・界面の設計指針を提示するため、触媒層内・界面での反応及び物質移動の メカニズムの解明を進め、以下に示す成果を得た。

- ・触媒層内の巨視的プロトン輸送抵抗を評価する手法として、EIS法を確立した。
- ・MEAを構成する触媒層及びガス拡散層(MPL、GDL)の酸素移動抵抗の計 測技術を開発した。
- ・軟 X 線による透過画像計測により、ガス拡散層 (MPL) のクラックが主な液水 輸送パスとなり水分排出される現象、及び触媒層のクラック部による液水の滞留 現象の可視化に成功した。

(テーマg) セル評価解析の共通技術

① MEA評価手法の標準化

新規材料のMEA作製及び性能・耐久性等に係る技術課題を明らかにするための系統的なMEA評価手法の構築を進め、下記に示す成果を得た。

- ・材料評価、製造品質評価及び少量サンプルによる標準的なMEAの製作に必要と なる設備及び環境をそれぞれ整備した。
- ・MEA材料評価を実施するために必要となるセル試験装置を整備した。
- ・MEA材料を実セルで評価のためのセルホルダー仕様を決定した。
- ・市販のMEA材料によりMEA耐久性評価プロトコルの検証を実施し、詳細の試験手順を決定した。
- ・市販のMEA材料により、セル診断試験方法や、触媒及びフッ素系電解質膜の耐 久性プロトコルの検証を実施し、詳細の試験手順を決定した。

② 新規材料のセル評価

触媒担持体をパラメータとしたMEAの性能・耐久性を上記①「MEA評価手法の標準化」で検討した手法にて評価を実施し、その有効性を確認した。

③ セル解析評価技術の構築

新規材料を用いた実セル内の反応・劣化現象を明らかにするために必要となるセル解析評価技術の構築を進めた。収束イオンビーム電子顕微鏡法(FIB-SEM)及びタングステン均一堆積法、回転ディスク電極を用いた活性評価手法、ダイナミック微小硬度計による膜評価手法、物質移動数値モデル計算によるMEA内水移動評価手法等について、それらの有効性を確認すると共に、現象解析手法(案)を策定した。

④ データベース構築

燃料電池自動車用水素品質規格の国際標準化対応のため水素不純物の影響についてのデータベース構築を進めた。常温~60℃の条件で、アノードの白金担持量を低減したMEAに及ぼす一酸化炭素の影響を評価し、白金担持量を低減したMEAは一酸化炭素被毒の影響が大きくなることを確認した。

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])

〇 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

低濃度窒素を含む地産天然ガスに対応したシステム及び高濃度窒素を含む地産 天然ガスに対応したに対応したシステムの設計・製作を行い、それぞれについて フィールドテスト、模擬ガス試験を開始し、実用化課題の抽出を進めた。また、欧 州のガス組成等に関する調査を行い、海外で供給されている地産天然ガス中の高濃 度の窒素を含む不純物の把握と対応策を検討した。

○ 自立型燃料電池システムに関する研究開発

停電対応時に系統電力から自立した運転を可能とする家庭用PEFCシステムに搭載するパワーコンディショナーの設計・製作を行い、単体試験を実施し、課題を抽出した。また、自立型の家庭用PEFCシステム試作機の設計を進めた。

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])

〇 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

シリカ層がPt触媒の電極活性、耐久性に与える効果を検討すると共に、より高活性なカソード触媒として有望なPd合金系触媒の酸素還元活性を評価し、Pd単体よりも高い活性の合金触媒を見出した。

〇 アニオン伝導無機層状酸化物型燃料電池の開発

100 $^{\circ}$ 以上で高イオン伝導性を有する酸化物電解質($^{\circ}$ La $^{\circ}$ Sr $_{3}$ Fe $_{3}$ O $_{10}$)について、イオン伝導性メカニズムや製造条件等を検討した。また、MEA試験においては、電流密度 $^{\circ}$ 46 mA $^{\prime}$ c m $^{\circ}$ (電圧 0.7 V)を確認した。

〇 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を進め、膜厚 $5~\mu$ m以下、膜抵抗 $0.070~\Omega$ ・c m 2 ($100~\Omega$ 、47%RH)以下、イオン交換容量 2~me g / g 以上を得た。

〇 微細孔内精密ミ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%、加湿度20%で0.05S/ cm以上のプロトン伝導性が得られることを確認した。

〇 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 $A \mid \mid y \mid$ 基を導入したイオン液体 [dema] [Tf0] を開発し、150 $^{\circ}$ において75 S / c m のイオン伝導度を確認した。また、疎水性のイオン液体を開発し、水が凝集 する温度域で、セルからイオン液体が溶出することを抑制できる可能性を確認した。 さらに [dema] [Tf0] をスルホン酸ポリイミドで膜化した電解質膜を開発し、120 $^{\circ}$ で電流密度380 m A / c m $^{\circ}$ 、0 $^{\circ}$ $^{\circ}$ で180 m A / c m $^{\circ}$ を得た。

〇 自動車用高温対応新規炭化水素系電解質膜の研究開発

高温低加湿運転に対応するため、超IECポリマ化技術や保水能力向上手法を検討した。また耐久性向上のため、ポリマ鎖間の相互作用強化手法やポリマ分子鎖の拘束力強化手法を検討した。その結果、93°C、加湿度30%RH以下の条件のMEA試験において、電流密度1A/cm²(電圧0.4V)を得た。

〇 次世代電解質膜の劣化特性評価シミュレータの開発

 γ 線による選択的ラジカルの生成・評価により、放射線化学的手法による選択的ラジカル種の生成とそれらの定量化が可能となった。また、選択的に生成されたラジカルに晒された電解質膜を陽電子消滅法等で評価し、フッ素系電解質についてラジカル種による差異を明らかにした。 さらに、溶液分析による電解質膜の劣化プロセスに関する研究では、異なるラジカル種に晒された電解質膜から溶出するフラグメントや実際に運転時に溶出するフラグメントを計測し、分子構造における切断箇所の特定が可能となった。

○ 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

電解質膜内部での活性酸素種の分布の予測、電解質膜の劣化量の推定、電解質膜中のPt分布(Ptバンド)の推算を可能とする計算プログラムを開発した。また、電解質膜中での活性酸素種の拡散係数についての検討、フッ素系電解質膜についての劣化確率の推定についての検討を終了した。

4. 2 実績推移

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

5. 事業内容

5. 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)くらし環境開発センター長 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 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)をPLとして以下の研究開発を実施する。

(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

劣化機構解析手法の改善を図り、新規開発した触媒、電解質膜、MEAの劣化機構 を解析し、これら開発にフィードバックするため、以下を実施する。

- ・電極触媒の負荷変動及び不純物による劣化速度・機構の解析
- 実用セルによるMEA化条件確立と、劣化メカニズム解析
- ・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
- ・燃料電池内反応分布と劣化機構の解明
- ・劣化機構可視化用新規プローブ色素膜の開発
- ・劣化解析可視化装置の改良
- ② 高活性・高耐久性の触媒開発

MEAとしての白金使用量が O. 1 g/kW以下で発電可能な触媒の開発を目指し、以下を実施する。

- ・触媒作用因子の理解、新触媒設計のための基礎研究
- ・高活性・高耐久性白金合金触媒の開発と評価
- ・高電位安定性担体・担持触媒の開発と評価
- ・高活性・高耐久性白金触媒の工業プロセス検討
- ・新触媒のセル・スタック製作・評価

③ 広温度範囲・低加湿対応の電解質材料開発

低温 (-30°C) 及び高温低湿条件下 (100°C、30% RH) での作動確認を目指し、以下を実施する。

- ・高プロトン導電率・高形状安定性炭化水素膜の開発と評価
- ・高酸化・高加水分解耐性炭化水素膜の開発と評価
- 高温低加湿及び低温での特性改善
- ・高プロトン導電率・高形状安定性を示す炭化水素電解質膜の製造法検討
- 高酸化・高加水分解耐性の新型電解質膜の最適化
- ④ 自動車用MEAの高性能・高信頼化研究

-30℃で起動し、最高100℃、相対湿度30%RHで作動可能なMEAの開発 を目指し、以下を実施する。

- ・既存膜系MEAでの限界把握
- ・高触媒利用率炭化水素系MEAの開発と評価
- ・温度サイクル・負荷変動安定炭化水素系MEAの開発と評価
- 電極触媒用炭化水素電解質の開発

(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MEAの開発

新規開発した電解質膜とアイオノマーを用いてセル製造及びセル発電評価試験行い、最終目標を見通せる電解質膜とアイオノマーの候補を絞り込む。

② 高濃度CO耐性アノード触媒開発

その場測定法(全反射赤外分光法等)によるCO耐性発現メカニズムの解明を行う。 その解明結果に基づいて高CO耐性触媒の高性能化を図り、電位掃引試験等による耐 久性の評価を行う。また、開発触媒のMEA化手法の開発とMEA評価を行う。

③ 不純物データベースの高度化と機構解明

炭化水素系電解質膜の不純物影響度を把握するための発電試験を実施する。また、 不純物許容濃度の設定に向けて不純物濃度と触媒被覆率、酸素還元反応の速度論的パ ラメータ等の定量的関係を解明する。

④ 高耐久性CO変成触媒及びCO選択メタン化触媒の開発

高耐久性CO変成触媒及びCO選択メタン化触媒の各候補触媒に関する長期運転、耐久性能評価を行うとともに実機評価用触媒を試作する。また、試作触媒を用いた改質器を開発し、その性能評価を行う。

(テーマc) 低白金化技術

① 高活性触媒の開発

各種解析技術を適用し、コアシェル化技術、表面構造制御技術、単分散化技術等の 高活性化技術の高度化を進めるために、以下を実施する。

Pt/Au、Pt/Pdコアシェル触媒のさらなる小粒経化、表面最適化による高性能化

- ・卑金属コアを用いたコアシェル触媒の検討
- ・コアの小粒径単分散化、表面構造制御によるコアシェル触媒高性能化
- ・モデル電極、X線解析、表面解析、理論計算による高活性化指針の提示

② 高耐久化技術の開発

電子顕微鏡観察等による劣化メカニズム解析を行い、触媒や担体の高耐久化技術を 高度化すると共に、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

触媒単体の評価、自動車用及び定置用燃料電池の運転条件で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。

(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高出力化・高耐久化技術の開発を進めるため、以下を実施する。また、MEA評価試験必要な触媒量を確保する製造方法を検討する。

- 機構解明結果に基づいた前駆体の検討による高活性化
- 機構解明結果に基づいた製造プロセスの検討による高性能化
- ・実用的な小粒経化による高活性化の検討
- ・普及期の仕様を考慮した自動車用燃料電池の作動条件による評価
- 放射光解析、表面解析、理論計算による実用的な高性能化指針の提示

② 評価解析技術の開発

カーボンアロイ触媒単体の性能・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。

③ MEA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評価試験を実施するこにより、カーボンアロイ触媒特有のMEAにおける課題抽出と解決法提示を行う。また、新規アイオノマーによるMEAとしての性能向上を図る。さらに、次世代の燃料電池自動車に則した触媒、MEAの性能項目の明確化を行う。

(テーマe)酸化物系非貴金属触媒

① 酸化物系触媒の開発

酸化物系触媒の高出力化・高耐久化技術の開発を進めるため、以下を実施する。また、MEA評価試験に必要な触媒量を確保する製造方法を検討する。

- ・触媒粉末の微粒子化による高活性化(現行10倍以上の活性向上)
- ・4、5族元素等を固溶させることによる活性向上の可能性の確認
- ・大孔径メソポーラスカーボンの効果確認とナノ粒子状金属の活性点密度の向上

- ・酸化物系触媒の酸素及び水蒸気吸着と酸素還元活性の相関を明確化
- ・酸素空孔の計算を表面系に適用し、キャリア伝導性に関わる電子状態計算及び電 極触媒反応性に関わるエネルギー計算を行う。
- ・また、放射光を利用したin situ解析により、酸素還元反応や触媒合成プロセスの 観測を実施し、高活性化要因の抽出を行う。

② 評価解析技術の開発

触媒単体の性能・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。

③ MEA化技術開発及びMEA評価

酸化物系非貴金属触媒に適したMEA化技術を検討し、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。

(テーマf) MEA材料の構造・反応・物質移動解析

① 雷解質材料研究

高温低加湿条下での分子構造、高次構造等の解明を進めると共に、電解質材料における物質移動及び劣化に関するメカニズムの解明を進めるため、以下を実施する。

- ・分子動力学(MD)計算等による電解質材料の分子構造、高次構造の解明
- ・電子顕微鏡、原子間力顕微鏡(AFM)、中性子小角散乱(SANS)等を用いた電解質材料の高次構造解明
- ・原子間力顕微鏡 (AFM) 等によるプロトン伝導パスの構造解明
- ・核磁気共鳴(NMR)等による水挙動解明
- 各種ガス透過メカニズムの解明
- ・メソ計算、マクロ計算等による水挙動、プロトン伝導メカニズムの解明

② 電極反応研究

反応過程における触媒構成材料の原子構造、電子状態等のミクロ構造、触媒における原子レベルでの素反応過程等の解明を進めるため、以下を実施する。

- ・第一原理計算等による反応過程における触媒構成材料の原子構造、電子状態等の ミクロ構造の解明
- ・触媒における原子レベルでの素反応過程解明及び水の電子状態の解明
- ・XAFS等による触媒・担体の電子状態及び反応の解明
- ・メソ計算等による反応物質供給過程の解明
- ・XAFS等による触媒材料の劣化機構の解明

③ 触媒層内・界面での物質移動研究

触媒層内・界面での反応及び物質移動のメカニズムの解明を進めるため、以下を実施する。

- エネルギー輸送の速度論的モデリング
- ・電子顕微鏡等を活用した触媒層・界面の構造解明

- ・軟×線、中性子線等による触媒層、界面での水分布の解明
- ・メソ計算、マクロ計算等による触媒層・界面における物質移動現象の解明
- ・触媒層内の物質輸送についての実験的追跡
- ・上記解明に資するモデルMEA材料の開発及びキャラクタリゼーション

(テーマg) セル評価解析の共通技術

① 新規材料に対応したMEA作製仕様の改良

新規MEA材料の提供を受け、材料に対応したMEA作製仕様の改良を進めるとともに、製造上の課題を明確にする。

② 新規材料に対応したMEA材料評価手法の確立

平成22年度に策定したMEA材料評価手法を適用した評価データの蓄積を進めると共に、新規MEA材料に対応した評価手法の改良を実施する。また、下記の評価手法の検討を行う。

- ・炭化水素系電解質膜のセル診断試験法及び耐久性評価プロトコル
- ・高温低加湿条件でのセル診断試験法及び耐久性評価プロトコル
- ③ 解析評価手法の構築

平成22年度に策定した現象解析手法(案)による新規材料の現象解析を実施し、 性能・耐久性との相関を検討すると共に解析評価手法を改善する。

④ 新規材料改良方向の提案

当該事業及び産業界で開発される新規MEA材料に対し、上記「②新規材料に対応 したMEA材料評価手法」及び「③解析評価手法の構築」で開発した材料評価・解析 手法を適用することにより、新規MEA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

燃料電池自動車用水素品質規格の国際標準化対応のため、平成22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及びメカニズムを調査する。

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])

〇 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

低濃度窒素を含む地産天然ガスに対応したシステムについてはフィールドテスト、高濃度窒素を含む地産天然ガスに対応したに対応したシステムについては模擬ガス試験を継続し、実用化課題の抽出を進める。また、酸素を含む地産天然ガスに対応したシステムの設計・製作を行い、フィールドテストを行う。さらに、組成が変動する地産天然ガスに対応するシステムに関する検討を開始する。

○ 自立型燃料電池システムに関する研究開発

平成22年度に開発したパワーコンディショナーを搭載した家庭用PEFCシ

ステム試作機を製作し、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 について検証試験を行う。

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])

〇 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

シリカ被覆の効果・影響をより明確化し、高活性なPd系合金触媒への応用を図る。 また、次世代燃料電池における触媒への要件を把握した上で、より実用的な触媒性能 評価を行い、実用化への道筋を明確にする。

〇 アニオン伝導無機層状酸化物型燃料電池の開発

アニオン伝導無機層状酸化物の伝導性メカニズムを明らかにし、最適な製造条件を 見出す。また、卑金属アノード触媒を開発して、MEAでの特性評価を行う。さらに、 低温時でのセル特性評価試験を行う。

〇 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、ブロック構造等による極限化を更に進め、最終目標である膜厚 $5~\mu$ m以下、膜抵抗 $0.~1~2~5~\Omega$ · c m² $(-2~0^\circ\text{C})$ 、 $0.~0~7~5~\Omega$ · c m² $(9~5^\circ\text{C})$ 、 $3~0^\circ\text{R}$ H)以下、イオン交換容量 3~me q / g 以上を得る。また、開発した炭化水素系電解質膜に適した炭化水素系アイオノマーを、自由体積の増加やフラクタル界面の構築することにより開発する。

〇 微細孔内精密ミ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

量子化学計算を用いてキャッピング電解質の界面におけるプロトン伝導現象を再現し、分子論的根拠を明確にした上で、電解質の性能向上を図る。また、キャッピング電解質膜のMEA試験を行い、高温・無加湿条件における発電特性及び耐久性を確認する。

- 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 水と混和しないイオン液体を開発する(飽和水分量 1 w t %以下)。また複合膜としたときに、室温水 2 4 時間浸漬時イオン液体流出 5 w t %以下、9 0 ℃水での同様の条件下で重量減少 1 0 w t %以下になるイオン電解質膜を開発する。また、電解質膜として用いているスルホン酸化ポリイミド/プロトン性イオン液体複合膜をアイオノマーとして適用することを検討する。
- 〇 自動車用高温対応新規炭化水素系電解質膜の研究開発 イオン交換容量の増大、保水能力向上剤、分子鎖拘束材、新規モノマー導入等を組

み合わせることにより、電解質膜の化学的・物理的特性を向上させる。また、乾湿サイクル試験を行い、長期耐久性の向上を確認する。

○ 次世代電解質膜の劣化特性評価シミュレータの開発

開発した劣化特性評価シミュレータを用いて、実際に発電を行った電解質膜の評価を実施し、劣化につながるラジカル反応等が特定できること等、本シミュレータの実用性を確認する。

○ 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

実際の炭化水素系電解質膜の劣化データに基づいて、劣化特性予測シミュレータの 開発を進め、炭化水素系電解質膜の劣化評価への適用を図る。

5. 2 平成23年度事業規模

需給勘定 3,683百万円(委託)

19百万円(1/2共同研究)

62百万円(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独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(以下、「NEDO」という。)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) 平成23年度以降の「次世代技術開発」のテーマ検討

平成23年度以降において研究開発項目③「次世代技術開発」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うと共に、必要に応じて調査研究を実施し、現状の技術レベルや解決すべき課題の明確化や研究シーズの発掘を行う。

(3)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。

(4)継続事業に係る取扱いについて

助成先は前年度と変更はない(別紙の実施体制図を参照)。

- 7. 実施方針の改訂履歴
 - (1)平成23年3月8日 制定

(別紙) 実施体制図

