

「燃料電池先端科学研究事業」

事後評価報告書

平成23年3月

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構

研究評価委員会

平成23年3月

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
理事長 村田 成二 殿

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
研究評価委員会 委員長 西村 吉雄

NEDO技術委員・技術委員会等規程第32条の規定に基づき、別添のとおり
評価結果について報告します。

目 次

はじめに	1
分科会委員名簿	2
審議経過	3
評価概要	4
研究評価委員会におけるコメント	8
研究評価委員会委員名簿	9
第1章 評価	
1. プロジェクト全体に関する評価結果	1-1
1. 1 総論	
1. 2 各論	
2. 個別テーマに関する評価結果	1-19
2. 1 コストポテンシャル向上との両立を目指した電極触媒の革新的性能向上のための反応メカニズム解明	
2. 2 コストポテンシャル向上との両立を目指した電解質材料の革新的性能向上のための物質移動・反応メカニズム解明	
2. 3 セル構成要素及び界面における物質移動速度向上のための物質移動メカニズム解明	
3. 評点結果	1-31
第2章 評価対象プロジェクト	
1. 事業原簿	2-1
2. 分科会における説明資料	2-2
参考資料1 評価の実施方法	参考資料 1-1
参考資料2 評価に係る被評価者意見	参考資料 2-1

はじめに

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構においては、被評価プロジェクトごとに当該技術の外部専門家、有識者等によって構成される研究評価分科会を研究評価委員会によって設置し、同分科会にて被評価対象プロジェクトの研究評価を行い、評価報告書案を策定の上、研究評価委員会において確定している。

本書は、「燃料電池先端科学研究事業」の事後評価報告書であり、第25回研究評価委員会において設置された「燃料電池先端科学研究事業」（事後評価）研究評価分科会において評価報告書案を策定し、第28回研究評価委員会（平成23年3月30日）に諮り、確定されたものである。

平成23年3月
独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
研究評価委員会

「燃料電池先端科学研究事業」

事後評価分科会委員名簿

(平成22年11月現在)

	氏名	所属、役職
分科会長	たにおか あきひこ 谷岡 明彦	東京工業大学 大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 教授
分科会長代理	やまぐち しゅう 山口 周	東京大学 大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 教授
委員	たばた たけし 田畑 健	社団法人 日本ガス協会 技術開発部 部長
	ふくなが ひろし 福長 博	信州大学 繊維学部 化学・材料系 材料化学工学課程 准教授
	もり としゆき 森 利之	独立行政法人 物質・材料研究機構 燃料電池材料センター 副センター長
	ゆがみ ひろお 湯上 浩雄	東北大学 大学院工学研究科 機械システムデザイン工学専攻 教授
	わりいし よしのり 割石 義典	株式会社 本田技術研究所 第1技術開発室 第1ブロック 主任研究員

敬称略、五十音順

審議経過

● 第1回 分科会（平成22年11月8日）

公開セッション

1. 開会、分科会の設置、資料の確認
2. 分科会の公開について
3. 評価の実施方法について
4. 評価報告書の構成について
5. プロジェクトの概要説明
6. プロジェクトの詳細説明

非公開セッション

7. 全体を通しての質疑

公開セッション

8. まとめ・講評
9. 今後の予定、その他、閉会

● 現地調査会（平成22年11月8日）

(独)産業技術総合研究所 臨海副都心センター本館（東京都江東区）

● 第28回研究評価委員会（平成23年3月30日）

評価概要

1. 総論

1) 総合評価

固体高分子形燃料電池（PEFC）の開発現場で生じ、基礎的研究から出発しないと解決できない課題の内、「電極触媒の反応メカニズム解明」、「電解質膜内の物質移動・反応メカニズムの解明」及び「界面物質移動のメカニズム解明」を取り上げて集中的に研究している点は高く評価できる。また、研究者と産業界とのつながりを持たせ、さらに企業への展開を公募で図るなど、工夫がなされている。テーマ毎にばらつきは大きいものの、全体としては、PEFCの革新的なブレークスルーに繋がる科学的知見を収集し、産業界での技術開発を加速すると言う本プロジェクトの目的に照らすと、電極触媒反応メカニズムの解明ではこれまでの多くの解析手法を用いてもなしえなかった反応中間体の確認に成功するなど、一定の成果をあげたと評価できる。

しかし、個別テーマ3件の目標については、産業界が本当に必要とする知見と研究者の実現可能性見通しをつき合わせて徹底的に議論し、具体的な研究項目を絞って設定すべきであったが、明らかに大き過ぎた目標設定が行われた。このことにより、テーマによっては、産業界に貢献できるめばしい成果を得ないまま終了する結果となった。また、実用化の出口イメージがやや希薄であると感じた。それぞれの基礎研究テーマが実際の燃料電池で問題となっている諸課題について、どのような新しい知見を与えるのかをより明確化する努力が必要である。

個別テーマ3件の連携を上手く行くと成果に与える影響は非常に大きいといえる。特に「物質移動」におけるシミュレーションはこれら3件の連携を図る上でキーとなり、成果をより確実なものとすることから、強力なリーダーシップのもとに継続的に研究を行うべきである。

2) 今後に対する提言

反応メカニズムや物質移動メカニズムの解明は、短期間の取組で全容が分かる訳ではないので、多くの知見をあわせて取り組む必要があると考える。プロジェクトに参加していたメンバーだけでなく、NEDOの他のプロジェクトやそれ以外のところとの連携により、今後の展開を図って欲しい。

100°C以上の低加湿環境下における「その場」観察技術の開発と、そのデータをもとにした高分子固体電解質の開発は極めて重要であり、推進すべき課題である。その場合、モデル界面、モデル表面は、よくその界面、表面自体が解析

をされ、十分に分かったものでなければならない。その観点から今後は、モデル材料に関してのキャラクタリゼーションを十分に進めることが好ましい。

国際標準化で我が国がリーダーシップをとるためには単にトップレベルの値を出すだけでは意味がない。例えば高導電性で劣化特性に優れた電解質材料をピンポイントで開発することよりも、低導電性で低耐劣化特性の材料から高導電性で高耐劣化特性の材料に至るまで幅広くデータを集積する必要もある。

産業技術開発における基礎研究は、最先端の科学的知見・手法を活用して具体的な産業技術開発上の課題を解決するための研究であるべきであり、学問的な一般化や最先端の科学的手法そのものを研究対象とすることは、その範疇を超えていると共に、プロジェクト的に実施しても成果が期待できるものではないと考える。今後の NEDO における基礎研究プロジェクトの基本原則として提言したい。

2. 各論

1) 事業の位置付け・必要性について

本プロジェクトは、エネルギー問題と地球環境問題を解決する燃料電池の大量普及に向けての課題の解決に繋がり、エネルギーイノベーションプログラムの目標達成に寄与している。また、民間の活動では改善できず、公共性も高いテーマであり、NEDO が関与すべき事業である。特に、現実に起こっている複雑な現象を、基礎に立ち返って基礎的な原理から解析・整理することは非常に重要であり、「その場」観察をもとに、燃料電池デバイスの高性能化を推進することは、一企業や、一団体で行うことが難しく、NEDO で行うことが好ましい。

しかし、NEDO 事業として燃料電池の開発を実際に加速させ、社会に成果の還元を行うことを明確にするためには、このプロジェクトの成果をより多くの民間企業で利用して貰うことにより、これまでより開発にプラスになったという点が目に見える形で現れることが望まれる。

その場観察技術を民間で活用して得たデータなどが、今後のプロジェクト成果に反映するように工夫されることも望まれる。

2) 研究開発マネジメントについて

本研究開発が始まった平成 17 年度の時点からすると、目標、計画、事業体制マネジメントは妥当と言える。特に、電解質膜については、前プロジェクト 3 年で芽が出たので、その適用対象を具体的に絞り、NEDO のマネジメントの観点で体制を整えて計画を立てたことが、産業界に役立つ成果に繋がったと考えられ、本プロジェクト 2 年間のマネジメントは適切であったと評価できる。また、基礎科学に近いところでありながら、企業への展開も考慮されており、

特に展開先の企業を公募で募ったところなど、実用化への道筋も工夫されている。

一方、テーマ3件の大きな目標が定量的でないことはこの種の研究では仕方がないことであるが、具体性が欠けると共に、サブテーマのレベルでも目標が高度で大き過ぎたことは否めない。テーマ毎に温度差はあるが、産業界と研究者で前プロジェクト3年間の結果を踏まえて十分に議論し、計画を立案すべきであった。

燃料電池車・エネファームのコストをいかに下げることが最終的な目標になるから、本格的普及への時間軸を踏まえた技術目標に向けた基礎研究が必要であろう。

3) 研究開発成果について

各個別テーマにおける細かな目標値はほぼクリアしており、世界的に見ても比較的高いレベルにあると言える。電解質膜、特に、今後開発が期待される炭化水素膜について、前プロジェクトで開発された計測手法を用いて、高分子構造とイオン伝導性、ガス透過性の関係を明らかにし、目指すべき方向性とその検証法を提示できたことは、学術的価値も高く、今後の産業界におけるPEFCの開発に非常に大きく貢献できるものと高く評価する。

しかし、2年間と言う限られた期間に産業界に役立つ成果を得るという観点からは、テーマによって、産業界に貢献できるめぼしい成果を得ないまま終了する結果となった。また、この種のプロジェクトでは知的財産権等の取得が少ないのはやむを得ないが、世界的な優位に立つためには基礎的な事項とりわけ材料技術等から特許にすべきである。アジア地区（インドネシア、台湾、韓国など）やインドでの経済成長が著しいことから、権利化に関しても、欧米以外の、こうした経済成長の速い地域への国際特許出願など、何らかの対応を考えるべきであろう。

4) 実用化の見通しについて

電解質膜については、直ちに産業界が利用可能な形で成果が出ており、すでに産業界に技術移転されているので、十分に実用化の見通しを立てたと評価してよい。その産業界に技術移転を進めるために公募による企業の選定を行った点も高く評価できる。また、モデル触媒の調製方法の開発については、成果の活用に至らなかったが、今後の関連研究への応用が期待できる。

一方、プロジェクト全体としては出口イメージがやや希薄であると感じた。それぞれの基礎研究テーマが実際の燃料電池で問題となっている諸課題について、どのような新しい知見を与えるのかが十分に意識されていない。それぞれ

の成果が、実用化のボトルネックとなっている技術的問題解決にどう活用されるのかという全体像を分かり易く描いてほしい。

成果の技術的な波及効果は、燃料電池分野にとどまらず、今後の各分野の基礎研究に与える影響が非常に大きいと期待される。

研究評価委員会におけるコメント

第28回研究評価委員会（平成23年3月30日開催）に諮り、了承された。
研究評価委員会からのコメントは特になし。

研究評価委員会

委員名簿（敬称略、五十音順）

職 位	氏 名	所 属、役 職
委員長	西村 吉雄	学校法人早稲田大学大学院 政治学研究科 (科学技術ジャーナリスト養成プログラム) 客員教授
委員長 代理	吉原 一紘	オミクロンテクノロジージャパン株式会社 最高顧問
委員	安宅 龍明	オリンパスビジネスクリエイツ株式会社 事業企画本部 戦略探索部 探索2グループ シニアマネージャー
	伊東 弘一	学校法人早稲田大学 理工学術院総合研究所 客員教授（専任）
	稲葉 陽二	日本大学 法学部 教授
	大西 優	株式会社カネカ 顧問
	尾形 仁士	三菱電機エンジニアリング株式会社 相談役
	小林 直人	学校法人早稲田大学 研究戦略センター 教授
	小柳 光正	東北大学未来科学技術共同研究センター 教授
	佐久間一郎	国立大学法人東京大学大学院 工学系研究科 精密機械工学専攻 教授
	菅野 純夫	国立大学法人東京大学大学院 新領域創成科学研究科 メディカルゲノム専攻 教授
	架谷 昌信	愛知工業大学 工学部機械学科 教授・総合技術研究所所長
宮島 篤	国立大学法人東京大学 分子細胞生物学研究所 教授	

第1章 評価

この章では、分科会の総意である評価結果を枠内に掲載している。なお、枠の下の「○」「●」「・」が付された箇条書きは、評価委員のコメントを原文のまま、参考として掲載したものである。

1. プロジェクト全体に関する評価結果

1. 1 総論

1) 総合評価

固体高分子形燃料電池（PEFC）の開発現場で生じ、基礎的研究から出発しないと解決できない課題の内、「電極触媒の反応メカニズム解明」、「電解質膜内の物質移動・反応メカニズムの解明」及び「界面物質移動のメカニズム解明」を取り上げて集中的に研究している点は高く評価できる。また、研究者と産業界とのつながりを持たせ、さらに企業への展開を公募で図るなど、工夫がなされている。テーマ毎にばらつきは大きいものの、全体としては、PEFC の革新的なブレークスルーに繋がる科学的知見を収集し、産業界での技術開発を加速すると言う本プロジェクトの目的に照らすと、電極触媒反応メカニズムの解明ではこれまでの多くの解析手法を用いてもなしえなかった反応中間体の確認に成功するなど、一定の成果をあげたと評価できる。

しかし、個別テーマ3件の目標については、産業界が本当に必要とする知見と研究者の実現可能性見通しをつき合わせて徹底的に議論し、具体的な研究項目を絞って設定すべきであったが、明らかに大き過ぎた目標設定が行われた。このことにより、テーマによっては、産業界に貢献できるめばしい成果を得ないまま終了する結果となった。また、実用化の出口イメージがやや希薄であると感じた。それぞれの基礎研究テーマが実際の燃料電池で問題となっている諸課題について、どのような新しい知見を与えるのかをより明確化する努力が必要である。

個別テーマ3件の連携を上手く行くと成果に与える影響は非常に大きいといえる。特に「物質移動」におけるシミュレーションはこれら3件の連携を図る上でキーとなり、成果をより確実なものとすることから、強力なリーダーシップのもとに継続的に研究を行うべきである。

〈肯定的意見〉

- 燃料電池の開発現場で生じる様々な問題のうち、基礎的研究から出発しないと解決できない問題のうち、「触媒」「電解質」「物質移動」を取り上げ集中的に研究している点は高く評価できる。また夫々の課題に関して2年間という短期間で大きな成果を得ていると言える。これらの成果を企業が利用していることも評価できる。
- 単に基礎科学についての研究を行うのではなく、産業界の要望に応じたテーマを設定し、それに取り組むという形のプロジェクトとして意義がある。研究者と産業界とのつながりをもたせ、さらに企業への展開を公募で図るなど、工夫がなされている。

- メカニズムの解明と言う高い目標を設定し、世界初の結果がいくつか得られており、今後の燃料電池の開発に有望な成果が得られている。
- 燃料電池材料の電極や電解質の性能改善を目指すための計測法や材料開発に進展がみられる。企業との共同研究（情報交換）を密にして、本プロジェクト成果を燃料電池実用化のために活用できるようにしてほしい。
- 新しい計測技術の開発により、現在問題となっている様々な現象の解析が可能になった。基礎的現象の解明に立ち戻って、具体的な問題点を考えることは重要であり、この新しい取り組みによる成果が得られつつある。
- テーマ毎にばらつきは大きいものの、全体としては、PEFCの革新的なブレークスルーに繋がる科学的知見を収集し、産業界での技術開発を加速すると言う本事業の目的に照らすと、本事業は一定の成果をあげたと評価できる。
- エネルギー問題と地球環境問題を解決する燃料電池の大量普及に向けての課題の克服に繋がる内容であり、非常に価値が高いテーマ設定であると思う。
- 企業では実施できないような長期的、基礎的なテーマに対して、非常にチャレンジングな目標を立てて果敢に挑んでいるところは評価できる。
最先端の評価装置を導入して、積極的に利用しているところも評価できる。
- 目標値達成には至っていないが、新しい知見も多く出てきているので、後継プロジェクトに期待したい。
- 高分子形燃料電池デバイスの開発を効率的に推進する目的で、「電極触媒の反応メカニズム解明」、「電解質膜内の物質移動・反応メカニズムの解明」及び「界面物質移動のメカニズム解明」に取り組み、その場観察手法を積極的にとり入れた取り組みは極めて重要であり、その姿勢は高く評価できる。また、電極触媒反応機構の解明では、これまでの多くの解析手法を用いてもなしえなかった、中間体の確認に成功するなど、はっきりとした成果が、あらわれている。

〈問題点・改善すべき点〉

- 3つのテーマの連携をうまく行くと成果に与える影響は非常に大きいといえる。特に「物質移動」におけるシミュレーションはこれら3者の連携を図る上でキーとなるので、継続的に研究を行う優れた人材を投入すべきである。
- 全体として口頭発表が非常に多く、特許の件数が極めて少ない点は問題である。このような基礎的研究から出た成果を特許化することは今後本技術開発の各国に対する優位性を保つ上で重要と言えるので、口頭や論文発表の前に特許化を図るべきである。
- メカニズムの解明を目的としているため、目標の設定と達成度の評価が難しい。

プロジェクト申請時に、高めの目標設定になっているように思える。また、目標が漠然として何を明確にしようとしているのか不明瞭な部分も見られる。

- 大きな予算を投入しているのであり、各サブテーマごとの成果だけでなく、プロジェクト全体としての連携を含めた、より一貫的で系統的な研究成果の提示が望ましい。
- 課題の設定、設定段階におけるそれに対するアプローチ・方法に関する検討が十分であったかという点に疑問が残る。また海外連携などの必要性や成果についても、説明が不十分である。
- 2年間と言う限られた期間に産業界に役立つ成果を得るという観点からは、それまでの3年間の結果を元に、産業界が本当に必要とする知見と研究者の実現可能性見通しをつき合わせて徹底的に議論し、具体的な研究項目を絞って目標設定すべきであったが、明らかに達成不可能な過大な目標設定が行われた。このことにより、テーマによっては、産業界に貢献できるめぼしい成果を得ないまま終了する結果となったと考えられる。
- メカニズム解明に基づく、更なるコスト低減、ならびに性能、耐久・信頼性の向上という多様な要素を満たす革新的ブレークスルーへの指針の産業界に向けての提示には、残念ながら至っていないと思う。
- サブテーマ間で技術難易度が異なり、非常にチャレンジングなテーマからそうで無いものまでであると思う。従って、テーマ間、サブテーマ間で、項目毎に進捗度が異なっている。テーマ設定が高すぎて、目標に達していないサブテーマが多く見受けられる。
- 「界面物質移動のメカニズム解明」において、モデリング技術の習得とあり、高温における第一原理計算技術を習得したとの説明があったが、具体性に乏しく、また、そのツールの効果的な活用方法に関する面でも、疑問が残った。

〈その他の意見〉

- ・口頭発表が非常に多いということは得られた結果に対して余り深い考察を行っていないのではないか。このことは本研究開発の発展を阻害することになる。日本の絶対的優位性を確立するには能力ギリギリまたはそれを超えた考察が必要である。
- ・一つ一つの実験や計算は有意義なものが多いと思われるので、今回の事業でどこまで明らかになり、今後、どういう展開をはかればよいかという道筋を示して欲しい。
- ・予算規模に対して、中心となっている FC Cubic 本体の成果がもう一段と上がることを期待している。
- ・本プロジェクトは、途中から NEDO プロジェクトとなったため、本評価は当

該 2 年間の評価となっているが、その前の 3 年間で切り離して評価することは困難であると共に、5 年間の事業全体の中では、本評価は事業の修正が適切に行われたかどうかの評価にしかになっていない。そもそも、5 年前にこの事業計画が適切に設定されたのかを含め、5 年間の事業としての、最終的な成果を踏まえた事後評価が行われるべきと思われる。

- 事業原簿は、会社でいえば、いわば営業成績を公表するものにあたりと考えられ、その実績のうらづけにあたる、業績リストは、帳簿にあたる。この帳簿の記載に不明瞭、不正確さがあること自体に、問題があるといえる。事業原簿内業績リストにおいて、公表雑誌名のみでの記載で、ページ情報が欠落しているものや、各グループ間で重複しているもの、国際会議のプロシーディングスと思われるものなどが、目につくグループがある。最終版を作製する場合、十分に気をつけて改訂を行うべきである。

2) 今後に対する提言

反応メカニズムや物質移動メカニズムの解明は、短期間の取組で全容が分かる訳ではないので、多くの知見をあわせて取り組む必要があると考える。プロジェクトに参加していたメンバーだけでなく、NEDOの他のプロジェクトやそれ以外のところとの連携により、今後の展開を図って欲しい。

100°C以上の低加湿環境下における「その場」観察技術の開発と、そのデータをもとにした高分子固体電解質の開発は極めて重要であり、推進すべき課題である。その場合、モデル界面、モデル表面は、よくその界面、表面自体が解析をされ、十分に分かったものでなければならない。その観点から今後は、モデル材料に関してのキャラクタリゼーションを十分に進めることが好ましい。

国際標準化で我が国がリーダーシップをとるためには単にトップレベルの値を出すだけでは意味がない。例えば高導電性で劣化特性に優れた電解質材料をピンポイントで開発することよりも、低導電性で低耐劣化特性の材料から高導電性で高耐劣化特性の材料に至るまで幅広くデータを集積する必要もある。

産業技術開発における基礎研究は、最先端の科学的知見・手法を活用して具体的な産業技術開発上の課題を解決するための研究であるべきであり、学問的な一般化や最先端の科学的手法そのものを研究対象とすることは、その範疇を超えていると共に、プロジェクト的に実施しても成果が期待できるものではないと考える。今後のNEDOにおける基礎研究プロジェクトの基本原則として提言したい。

〈今後に対する提言〉

- ・メカニズムの解明は、短期間の取組で全容が分かる訳ではないので、多くの知見をあわせて取り組む必要があると考える。プロジェクトに参加していたメンバーだけでなく、NEDOの他のプロジェクトやそれ以外のところとの連携により、今後の展開を図って欲しい。
- ・本プロジェクトにおけるテーマ間の到達度に差があるので、電極触媒、電解質においてテーマの絞り込みを行うと共に、テーマ内容に応じてグループの再編を行うべきである。
- ・国際標準化で我が国がリーダーシップをとるためには単にトップレベルの値を出すだけでは意味がない。例えば電解質材料で高導電性で劣化特性に優れた材料をピンポイントで開発することよりも、低導電性で低耐劣化特性の材料から高導電性で高耐劣化特性の材料に至るまで幅広くデータを集積する必要がある。

現在のやり方ではピンポイントで優れた物ができても国際標準化では優位に立つことはできない。このためには研究開発体制の組み換えが必要と思われる。

- ・ 今後はこれまでに開発した様々な実験手法を用い、問題となっている課題に取り組んで成果を上げてほしい。
- ・ 産業技術開発における基礎研究は、最先端の科学的知見・手法を活用して具体的な産業技術開発上の課題を解決するための研究であるべきであり、学問的な一般化や最先端の科学的手法そのものを研究対象とすることは、その範疇を超えていると共に、プロジェクト的に実施しても成果が期待できるものではないと考える。今後の NEDO における基礎研究プロジェクトの基本原則として提言したい。

上記の観点からは、計測手法の開発だけでコンソーシアムを形成するプロジェクトは、目的とする産業技術開発上の課題を見失いやすく、計測手法が高度で難易度が高ければ高いほど、計測手法の開発が目的化してしまいやすい危険性を孕んでいる。そこをうまく成果に導くのが NEDO のマネジメントであるわけだが、個人的には、計測手法の開発はそれだけで集積するのではなく、個別の材料開発等の技術開発に組み込んだ方が、より実効のある成果があがるのではないかと考える。

- ・ 非常にチャレンジングな目標を掲げているテーマに関しては、さらに長いスパンでの研究を考慮すべきではないかと思う。
- ・ テーマによっては、目的達成のためのサブテーマ研究項目の抽出が不十分であると思う。研究途中でも随時見直しを行い、研究の方向性の修正が必要であろう。また、サブテーマ抽出の経緯も知りたいと思った。
- ・ 研究予算が、項目の重要度に合わせて分配されていないと思う。後継プロジェクトでは、研究内容の重要性、進捗度に応じて、工数・予算の配分が必要であろう。
- ・ 100℃以上の低加湿環境下における「その場」観察技術の開発と、そのデータをもとにした高分子固体電解質の開発は、極めて重要であり、推進すべき課題ではある。その場合、モデル界面、モデル表面は、よくその界面、表面自体が解析をされ、十分にわかったものでなければならない。その観点から、メソポア材料など、実用面での有用性は、それなりに認められるものの、材料自体の十分なキャラクタリゼーションがなされていないモデル材料があるように思えるので、今後は、モデル材料に関しては、そのキャラクタリゼーションをより、十分に進めることが好ましい。

また、電極と電解質界面における諸現象の解明にも取り組む必要がある。さらには、モデリングの有効な活用方法を、より明確に示す必要がある。

〈その他の意見〉

- ・ 国際標準化を目指すのか、世界トップレベルの燃料電池を開発するのか、方

針を一つに絞った方が良い。

- 外部機関との連携、プロジェクト以外の新しい成果や研究者との連携を進めることができるオープンで柔軟な研究組織、運営を検討してほしい。

1. 2 各論

1) 事業の位置付け・必要性について

本プロジェクトは、エネルギー問題と地球環境問題を解決する燃料電池の大量普及に向けての課題の解決に繋がり、エネルギーイノベーションプログラムの目標達成に寄与している。また、民間の活動では改善できず、公共性も高いテーマであり、NEDO が関与すべき事業である。特に、現実には起こっている複雑な現象を、基礎に立ち返って基礎的な原理から解析・整理することは非常に重要であり、「その場」観察をもとに、燃料電池デバイスの高性能化を推進することは、一企業や、一団体で行うことが難しく、NEDO で行うことが好ましい。

しかし、NEDO 事業として燃料電池の開発を実際に加速させ、社会に成果の還元を行うことを明確にするためには、このプロジェクトの成果をより多くの民間企業で利用して貰うことにより、これまでより開発にプラスになったという点が目に見える形で現れることが望まれる。

その場観察技術を民間で活用して得たデータなどが、今後のプロジェクト成果に反映するように工夫されることも望まれる。

〈肯定的意見〉

- エネルギー問題と地球環境問題を解決する燃料電池の大量普及に向けての課題の解決に繋がるテーマであり、NEDO の事業として妥当であると思う。
- 企業では着手できないような、基礎的で非常に高い目標を持ったテーマの選定であり、NEDO の事業として妥当であると思う。
- 「その場」観察をもとに、燃料電池デバイスの高性能化を推進する事業は、一企業や、一団体で行うことが難しく、NEDO が、我が国のエネルギー政策の観点から、その研究開発活動を支援することは好ましい。
- 燃料電池の触媒反応メカニズムの解明と言うテーマは、重要でありながら、民間企業が独自で行うのは難しいので、NEDO の事業として基礎科学を行う意味が大きく、本事業は妥当であると考え。また、本事業は燃料電池の将来の性能向上に結びつく可能性が高いという点でも妥当であると考え。
- 民間企業において、燃料電池の研究開発はかなりの進展が見られるが、マーケット投入に向けてより基礎的な研究のバックアップが必要である。従って、メーカーと研究機関が一体となった研究開発は非常に有効であり、そのための NEDO の役割は重要である。
- エネルギーイノベーションプログラムの目標達成に寄与しており、民間の活動では改善できず、公共性も高いテーマであり、NEDO が関与すべき事業である。
- 現実には起こっている複雑な現象を、基礎に立ち返って基礎的な原理から解

析・整理することは非常に重要であり、具体的な開発においてもその効果は高い。ただ、その代わりに、複雑な現象からその核心を突く問題点の抽出と得られた基礎的データを用いた解析が重要であり、計画立案と実行における **NEDO** の役割は重要である。

- 民間活動のみではブレークスルーが困難な燃料電池の革新技術の開発に繋がる科学的知見を得る本事業は、エネルギーイノベーションプログラムの目標達成に寄与するプロジェクトであり、かつ、燃料電池を世界で利益を生める成長産業として育てる上で、当時の産業界の直面していた局面を打開するために必要な事業であったと言える。また、産業界で共有できる汎用性の高い科学的知見は公共性が高く、国が主導すべき事業であったと言える。他の燃料電池の研究開発プロジェクトとの連携等も求められる状況であったことから、**NEDO** が関与することは妥当であった。

〈問題点・改善すべき点〉

- 基礎研究成果をもとに、継続性のある開発を行うことは必要であるが、**NEDO** 事業として、燃料電池の開発を、実際に加速させ、社会に成果の還元を行うことを明確にするためには、このプロジェクトの成果を、より、多くの民間企業で利用して、それにより、これまでより、開発にプラスになったという点が目に見える形で、現れる必要がある。
その場観察技術を、民間で活用してえたデータなどが、今後のプロジェクト成果に反映するように、工夫されることが望ましい。
- 事業の目的自体は妥当であるが、投じた予算に対してどういった結果が得られるのかについては十分な説明が必要である。
事業の主体が、経済産業省から **NEDO** に移ったことに対する説明がある方が望ましい。
NEDO 以外の燃料電池関連の事業も含めて、本事業の位置づけについて明確にするのが望ましい。
- これらの基礎的な研究開発の目標が達成できれば、直ちに実用化ができるかどうか検証すべきである。
- 全体としては問題ない。成果については、その実際の開発へのフィードバックを含めてもう少しあっても良い。

〈その他の意見〉

- ・本研究開発の目標が達成できれば本当に日本の燃料電池は他国に真似のできないものになるのかどうかをキーポイントになる。
- ・成果の公開は、公的資金を使った研究開発である限り必須条件であるが、公

開の時期を遅らせる（当初は簡易公開版のみを公開、詳細については 3-5 年間の非公開期間後に公開する）等の工夫をすべき。何でも公開したのでは競争力を失わせる原因になりかねない。

- 産業技術開発のブレークスルーのため、基礎に立ち返って科学的知見を蓄積するプロジェクトを経済産業省が実施することは、ある局面では必要なことであるし、2005 年頃はそのような状況であったと思われる。しかし、本事業の基本計画にある「革新的な計測方法の開発」というのは科学の進展そのものを対象とすることを意味しており、これは、産業技術の開発の範疇を超えていると思われる。結果として、このことが、一部のテーマで有効な成果が得られないまま終了した原因となったと考えられる。

2) 研究開発マネジメントについて

本研究開発が始まった平成17年度の時点からすると、目標、計画、事業体制マネジメントは妥当と言える。特に、電解質膜については、前プロジェクト3年で芽が出たので、その適用対象を具体的に絞り、NEDOのマネジメントの観点で体制を整えて計画を立てたことが、産業界に役立つ成果に繋がったと考えられ、本プロジェクト2年間のマネジメントは適切であったと評価できる。また、基礎科学に近いところでありながら、企業への展開も考慮されており、特に展開先の企業を公募で募ったところなど、実用化への道筋も工夫されている。

一方、テーマ3件の大きな目標が定量的でないことはこの種の研究では仕方がないことであるが、具体性が欠けると共に、サブテーマのレベルでも目標が高度で大き過ぎたことは否めない。テーマ毎に温度差はあるが、産業界と研究者で前プロジェクト3年間の結果を踏まえて十分に議論し、計画を立案すべきであった。

燃料電池車・エネファームのコストをいかに下げるかが最終的な目標になるから、本格的普及への時間軸を踏まえた技術目標に向けた基礎研究が必要であろう。

〈肯定的意見〉

- 本研究開発が始まった時点からすると、目標、計画、事業体制マネジメントは妥当と言える。
- プロジェクト開始時点において、必要と思われる要素技術を有する大学等を組み込んだ体制としたことは適切であったと思われる。
- 民間での成果の活用を意図した情報発信や、それを受けて、希望する企業を募って技術移転を推進するなど、実用化に向けたマネジメントは妥当であり、その観点では情勢変化にも適切に対応が取れていたと評価できる。
- 本事業期間である2年間の成果としては、海外連携の部分を除いて良く成果が出ていると思う。
- 非常に高いチャレンジングな戦略的な目標設定となっており、達成できた際の効果は非常に大きいと思う。
- 100°C以上の低加湿環境における「その場」観察結果を十分に生かした、燃料電池デバイスの開発は、今後とも重要であることから、その場観察技術開発を含めて、大学と協力しつつ進めることは重要である。
- 基礎科学に近いところでありながら、企業への展開も考慮されており、特に公募で参加企業を募ったところなど、実用化への道筋も工夫されている。
- プロジェクト全体としての意思統一と情報交換の場を設けると共に、企業と

の情報交換の場を設けていることは評価できる。

〈問題点・改善すべき点〉

- 現在燃料電池をとりまく状況は以前と比べて大きく変化している、しかしいずれ必ず必要とする時代が来ると考えられることから、情勢の変化に合わせて目標や計画を変える必要があると思われる。
- 目標が定量的でないことはこの種の研究では仕方がないことであるが、あまりにも具体性が欠けると共に、実施計画書で書かれているレベルでも目標が高度で大きすぎたことは否めない。テーマ毎に温度差はあるが、5年前の高邁な思想がどうであったかは別として、産業界と研究者でそれまでの3年間の結果を踏まえて十分に議論し、2年間で現実に達成可能性のある具体的な目標を設定、計画を立案すべきであった。
物質移動についても、範囲が広く目標が大きすぎ、2年間で実施するには無理があったと言え、もっと研究項目を絞って集中的に新たな知見の収集に取り組むべきであったと思われる。
- 本来5年間のプロジェクトの後半部分であることを考えると、最初の目標設定とその後の計画修正プロセスの準備不足。問題抽出とそれに対するアプローチについて、もう少し議論すべきであったと感じる。また、急速に進展する研究開発の反映が十分であったかという点については、改善すべき点があると思うが、本事業の2年間という期間の短さを考えると致し方ないという面もある。
- 目標値の定量化、指標設定は、不十分であると思う。
チャレンジングな目標設定に対して、特にスケジュールは十分に検討されていないと思う。従って、目標に対する達成度が低いサブテーマが見受けられた。もっと、長期的なスケジュール作成、戦略が必要であろう。
テーマ・目標は妥当であると思うが、そのためのアプローチ（サブテーマの選出）には不十分なところがあると思う。研究の途中でも、研究の方向性の修正は必要であろう。
- メカニズム解明に基づく高温無加湿 MEA 開発への指針の提示は、非常に価値が高いテーマであると思うが、なかなか目標達成が難しいであろう。革新計測技術の開発だけを目標とすると目標達成判断が容易になるけれども、産業界への貢献度合いは依然として大きいので、この研究方向性もあると思う。
- その場観察技術の開発が主であり、高性能・高耐久性を有する燃料電池開発が主であるとは言い難い面がある。それは、その場観察技術を構築したのち、何が明らかになれば、どのような燃料電池デバイスの開発に大きな進歩がもたらされるのかという面が、明らかになっていないまま、研究がおこなわれ

ている面があるからであろう。

目標の設定において、その場観察で何を、どこまで明らかにすることで、燃料電池の性能や信頼性がどこまで改善されることになると思うのかを、「より明確に」して、今後取り組むべきではなかろうか。

くわえて、高温における第一原理計算も、国内の大学との連携で、対応できると思われるので、今後のプロジェクトメンバーのありかたにも検討が必要である。

- 項目ごとに、進捗にばらつきが見られる。
計算と実験との融合がうまくいっている部分とそうでない部分がある。相互に成果をフィードバックできるような仕組みにする必要がある。
- 3テーマにおいて均等に予算を割り振っているが、成果としてはばらつきがあるので、予算管理を研究の進捗に応じて柔軟に設定すべきであった。

〈その他の意見〉

- ・燃料電池車のコストをいかに下げるかが最終的な目標になるから、今後その方向性に向けた基礎研究が必要かと思われる。
- ・そもそも経済産業省直轄のプロジェクトとして実施されていた時からの連続性もあり、本プロジェクトだけで目標や計画の妥当性を評価することは適当ではないと思われる。
- ・電解質膜については、最初の3年で芽が出たので、その適用対象を具体的に絞り、NEDOのマネジメントの観点で体制を整えて計画を立てたことが、産業界に役立つ成果に繋がったと思われ、この2年間のマネジメントは適切であったと評価できる。
一方、触媒については、最初の3年で芽が出ず、計画段階でゼロベースでの見直しが必要であったが、中途半端に先行プロジェクトの目標を引きずったために、めぼしい成果なしに終了せざるを得なかったと思われる。ただし、それまでの設備投資や産業界の過大な期待など、2年前では見直しが容易ではなかった事情も思量される。
- ・本来5年間の事業の後半だけをまとめたためか、研究開発目標と実施計画について説明不足の面があるように感じた。
- ・計画通りに行かなくても、将来の展開を見越して、どういう道筋で到達しようとしているのかが明らかになるとより良い。

3) 研究開発成果について

各個別テーマにおける細かな目標値はほぼクリアしており、世界的に見ても比較的高いレベルにあると言える。電解質膜、特に、今後開発が期待される炭化水素膜について、前プロジェクトで開発された計測手法を用いて、高分子構造とイオン伝導性、ガス透過性の関係を明らかにし、目指すべき方向性とその検証法を提示できたことは、学術的価値も高く、今後の産業界における PEFC の開発に非常に大きく貢献できるものと高く評価する。

しかし、2年間と言う限られた期間に産業界に役立つ成果を得るという観点からは、テーマによって、産業界に貢献できるめぼしい成果を得ないまま終了する結果となった。また、この種のプロジェクトでは知的財産権等の取得が少ないのはやむを得ないが、世界的な優位に立つためには基礎的な事項とりわけ材料技術等から特許にすべきである。アジア地区（インドネシア、台湾、韓国など）やインドでの経済成長が著しいことから、権利化に関しても、欧米以外の、こうした経済成長の速い地域への国際特許出願など、何らかの対応を考えるべきであろう。

〈肯定的意見〉

- 目標値はほぼクリアしていると思われる。世界的に見ても比較的高いレベルにあると言える。
- 電解質膜、特に、今後開発が期待される炭化水素膜について、先行プロジェクトで開発された計測手法を用いて、高分子構造とイオン伝導性、ガス透過性の関係を明らかにし、目指すべき方向性とその検証法を提示できたことは、学術的価値も高く、今後の産業界における PEFC の開発に非常に大きく貢献できるものと高く評価できる。
テーマ毎に成果に大きなばらつきはあるが、総じて見ると、投入金額に見合う成果が得られたといえる。
成果の普及努力は十分に行われたと言え、迅速な技術移転に役立ったと評価できる。
- 基礎的研究を目標としており、またそのターゲットも困難であるが、得られた成果のレベルと内容には見るべきものが多く、概ね目標は達成されたものと評価できる。特に、新しい測定法の確立等の成果をもとにして、さらなる展開が期待できる。
- チャレンジングな目標設定が達成されたならば産業界に与える影響は非常に大きなものがあったと思うが、十分には達成できていない。しかし、後継プロジェクトに繋がる知見は得られたと思う。
特許出願、論文発表、外部発表は活発に行われていると思う。

- 短い期間内で、多くの価値ある学術成果が発信されていることは高く評価できる。
- 世界初の結果がいくつか得られており、今後の燃料電池の開発に有望な成果が得られている。
成果が得られたテーマについては多くの論文や研究発表・講演が行われており、特許出願もなされている。
- 電極でのダイナミクスを計測するための計測法に関する基礎技術を開発している。また、電解質モデル物質に関しては目標を達成している。

〈問題点・改善すべき点〉

- 学会発表が多すぎ、成果をじっくり考察した質の高い学術論文が少なすぎる。
今後レベルを上げるためには口頭発表よりもっと質の高い学術論文を多く書くべきである。
特許が極めて少なすぎる。世界的な優位に立つためには基礎的な事項から特許にすべきである。
- 電解質膜以外のテーマについては、産業界に役立つ目に見えた成果が出ていないばかりでなく、今後の課題解決の方向性も示されたとは言いがたい。(ただし、推進段階に問題があったというよりは、目標設定・計画に問題があったという見解である)
- 事業原簿等の成果報告の内容が準備不足と感じられるので、今後注意が必要である。
- 目標値がチャレンジングな面もあり、当初の実施計画書に基づく目標に対する達成度は、あまり高くないと思う。
今後の課題・課題解決の見通しは、後継プロジェクトに繋がる非常に重要な提案であると思うので、もっと詳細な記述が必要であろう。
- アジア地区（インドネシア、台湾、韓国など）やインドでの経済成長が著しいことから、権利化に関しても、欧米以外の、こうした経済成長の速い地域への国際特許出願など、何らかの対応を考えるべきではないか。
燃料電池車や、定置用燃料電池の市場は、欧米が主であることから、その市場における権利化を重視する姿勢は、理解できるが、特に「その場観察装置」や開発に必要な「モデル電極触媒」に関する特許は、最終製品を利用する側ではなく、むしろ、開発・製造を行う側に必要な技術であるともいえる。その場合、開発・製造がおこなわれると想定される国々での権利化は、当然考えるべきことである。
本プロジェクトで得られた「その場観察装置」や開発に必要な「モデル電極触媒」に関する価値ある知見を、第3国が利用し、短期間に、かつ安価に開発に

組み込むことがあれば、国益を大きく損なうことになる。

マネージャーとしては、こうした点にも十分に配慮を行うべきではなかろうか。

- 十分な成果が見られる課題とそうでない課題が見られる。
当初の目標設定が高いためか、未実施のサブテーマが散見される。
- MEAにおける物質移動に関する研究では、各要素の機械特性などを含む基礎物性値が明らかになっているが、実環境での情報を得るまでに至っておらず、達成度は相対的に低いと言わざるを得ない。

〈その他の意見〉

- ・学会の口頭発表を行うことで、燃料電池の研究開発において日本が優位を保てるのであろうか。
- ・この種のプロジェクトでは知的財産権等の取得が少ないのはやむを得ない。
- ・研究成果の公開は概ね良好であると判断されるが、高い評価を受けた成果が、それほど質の高くない雑誌に掲載されている、あるいは未公開であるなど一層の努力を要する部分も見受けられる。

4) 実用化の見通しについて

電解質膜については、直ちに産業界が利用可能な形で成果が出ており、すでに産業界に技術移転されているので、十分に実用化の見通しを立てたと評価してよい。その産業界に技術移転を進めるために公募による企業の選定を行った点も高く評価できる。また、モデル触媒の調製方法の開発については、成果の活用に至らなかったが、今後の関連研究への応用が期待できる。

一方、プロジェクト全体としては出口イメージがやや希薄であると感じた。それぞれの基礎研究テーマが実際の燃料電池で問題となっている諸課題について、どのような新しい知見を与えるのかが十分に意識されていない。それぞれの成果が、実用化のボトルネックとなっている技術的問題解決にどう活用されるのかという全体像を分かり易く描いてほしい。

成果の技術的な波及効果は、燃料電池分野にとどまらず、今後の各分野の基礎研究に与える影響が非常に大きいと期待される。

〈肯定的意見〉

- 電解質膜については、直ちに産業界が利用可能な形で成果が出ており、すでに産業界に技術移転されているので、本プロジェクトとしては、十分に実用化見通しを立てたと評価してよいと思われる。
モデル触媒の調製方法の開発については、本プロジェクトでは成果の活用に至らなかったが、今後の関連研究への応用が期待できる。
- 成果の企業への移転を進めるために公募による選定を行った点は高く評価できる。
- 本成果の技術的な波及効果は、燃料電池分野にとどまらず、今後の各分野の基礎研究に与える影響は非常に大きい。
- 得られた測定方法、解析方法は、今後様々な共同研究等により多くのユーザーに提供されて行くと思われ、それによる新しい発見が得られるものと期待される。
- 産業界に向けての迅速な成果公開と技術移転を実施していること（特許、論文、外部発表など）や、6社の企業への技術移転を行っていることにより、実用化に向けての動きを行っていると思う。
- すでに、解析評価技術の民間への移転も実施されており、目に見える形での成果が得られている。
- これまでにない計測技術等が開発されており、波及効果が期待できる。

〈問題点・改善すべき点〉

- ノウハウの分野を含むので特許数が少ないとのことであるが、真に革新的（計

測法など)であれば、計測原理、装置原理で基本特許が取れるはずである。

- 全体として出口イメージが希薄であると感じた。それぞれの基礎研究テーマが実際のFCで問題となっている諸課題について、どのような新しい知見を与えるのが殆ど意識されていない。またそれぞれの成果が、実用化のボトルネックとなっている技術的問題解決にどう活用されるのかという全体像を描いてほしい。
- 「その場解析技術」の高度化に関するプロジェクトという側面が強調されているが、燃料電池デバイス開発という面にどのように成果を生かすかが、今一つ、明確ではない面がある。今後のプロジェクト運営において改善すべきであろう。
- メカニズムの解明と言う大きな目的に対して、全体像の中でどういう段階にあるのかというのを示して欲しい。

〈その他の意見〉

- ・そもそも、このような研究開発に人材育成がどう関わるべきかということについて、その方法論に関するコンセンサスが得られていないのではないか。もちろん研究拠点として国際的に認知されることは重要であるが、そのためには何よりも他を圧倒する研究成果が必要で、そうすれば必ず人は集まる。

2. 個別テーマに関する評価結果

2. 1 コストポテンシャル向上との両立を目指した電極触媒の革新的性能向上のための反応メカニズム解明

・成果に関する評価

表面増強赤外吸収 (SEIRA) 測定により、反応中間体を捕らえるその場観察手法を開発できたことは、今後の酸素還元反応 (ORR) 解析への貢献が期待される成果であると言える。また、モデル触媒の調整法の確立、特に立方体ナノ粒子をカーボン上に分散させる技術を開発したことは、今後の解析研究のみならず、触媒調整法の開発にも知見を与えるものとして評価できる。特に、非常に高い選択率 (80%程度) で白金ナノ粒子を調整できたことは高く評価できるであろう。このような基礎的なアプローチは燃料電池における触媒の反応性を向上させるために必要な研究開発であり、個々の目標をほぼ達成している。

しかし、SEIRA などの時間分解計測法が開発された段階であり、それを用いた電極反応メカニズムの解明という点では、不十分である。非常に難しい時間分解測定法が最も優れたアプローチなのかについては、チャンネルフローセルを用いたトリガーリンクも含めて、もう少しその特徴を説明する努力が必要である。白金ナノ粒子とバルクを比較して、溶解性、表面の動的再構築という観点から相違点と類似点をまとめることや、白金の電位-pH 図を用いた平衡論との比較により実験条件を明確化するなど、もう一歩踏み込んだ解析についても検討してほしい。

企業からの要望も多いと考えられるが、相談を受けて情報を提供した結果がフィードバックされているかどうか、また研究開発がどのように評価されているかを調べてほしい。また、反応メカニズムの解明という大きなテーマであるため、本技術開発だけで全てを明らかにすることは難しいであろうが、今回得られた知見が、全体の中でどういう位置づけで、どこまで分かり、今後どういう展開を図れば何がわかるのか、その道筋を明確にしてほしい。

〈肯定的意見〉

○SEIRAS により、反応中間体を捕らえる計測手法を開発できたことは、今後の ORR 反応解析への貢献が期待される成果であるといえる。

モデル触媒の調整法の確立、特に立方体ナノ粒子をカーボン上に分散させる技術を開発したことは、今後の解析研究のみならず、触媒調整法の開発にも知見を与えるものとして評価できる。

○反応メカニズム解明という非常に高い目標にチャレンジするという姿勢は評価できる。事業計画書の目標を達成できていれば、研究の価値は非常に高いであろう。

時間分解振動分光法を用いた速度論的計測技術の開発は世界初の試みであり難易度は高いが、表面増強赤外分光法も成果が出始めていて、後継プロジェクトでの反応メカニズム解明に期待が持てると思う。

非常に高い選択率(80%程度)で、白金ナノ粒子を調整できたことは価値が高いと思う。

- その場観察手法を高度化し、これまで難しいとされていた中間体の検出に成功した点は、素晴らしく、高く評価できる。
- 中間体の検出のために、時間分解能の高い測定を行う工夫がなされ、金電極において世界で初めて中間体の検出をしており、今後の展開が期待される。メソポーラスカーボン担体という従来に無い触媒材料が開発された。
- 微細加工技術と化学反応のトリガリングによる時間分解計測法については高く評価できる。また、材料開発としてメソポーラスカーボン系電極材料の開発も評価できる。
- このような基礎的なアプローチは燃料電池における触媒の反応性を向上させるためには必要な研究開発であり、その目標をほぼ達成しているものと思われる。
- 非常に難しい時間分解測定法であるが、表面ラジカル種の同定など、一定の成果があったと評価できる。さらに *in-situ* 測定などにより新しい知見が得られる可能性が感じられる。

〈問題点・改善すべき点〉

- 研究項目[4]~[6]のメカニズム解明の具体的目標は、5年前のプロジェクト発足当時の産業界の願望を反映したものかもしれないが、少なくとも、2年前のNEDOプロジェクトとしてスタートした時点で、明らかに時間的に達成不可能であり、また、[1]~[3]の研究項目がすべて順調に完遂されたとしても、これらのメカニズムの解明には知見が圧倒的に不足しており、整合性の取れた目標設定となっていなかった。
2年前の状況を鑑みれば、モデル触媒を多く揃えることよりも、抜本的な見直しを行った上で、解析手法の確立に注力すべきであったと思われる。
メカニズム解明の主眼もコアシェル触媒を想定していたということであり、同時期に推進されていた低Ptプロジェクトとの関連性が深かったと思われるが、緊密な連携をとって研究が進められた形跡が認められない。
また、[7]や[8]のテーマは有意な成果が得られたとは言いがたいが、そもそも、低Ptプロジェクトとどのような役割分担の考え方で実施されたのか、疑問が残る。
- 全体を通して反応メカニズム解明は、十分にはできていないと思う。

白金触媒溶解メカニズムの EQCM 装置を用いた解析は、他のグループでも同様の研究をされているところもあり、優位性があまり感じられなかった。

- せっかくの価値ある成果を、よりよく、一般の研究開発者に知らせる努力として、既存の測定手法ではできないことを、既存の方法と比較することで、まとめることも、必要であったと思われる。その中には、和周波分光法による解析も含まれるが、こうした比較は、今回の成果の価値と意味を、一層引き立たせるうえで、重要であり、最終報告書に盛り込むべきではなかろうか。
- 作製したモデル触媒を用いた測定など、実施に至らなかったサブテーマがいくつかある。

現段階では金原子の上の中間体しか検出できていないが、今見えていない白金原子上の中間体が、今の手法の延長で見れそうなのか、違う手法が求められるのか示してもらいたい。

メソポーラスカーボン自体はこれまでにない触媒材料として有望であると思われるが、これを用いることで、反応機構の解明にどう役立つのか実験的な知見が欲しかった。

- 時間分解計測法の開発が完了した段階であり、それを用いた電極反応メカニズムの解明という点では、不十分である。
- 企業からの要望も多いと思われるが、相談を受け情報を提供した結果がフィードバックされているかどうか、また研究開発がどのように評価されているかを検証すべきである。
- 非常に難しい時間分解測定法が最も優れたアプローチなのかについて、チャンネルフローセルを用いたトリガーリンクも含めてもう少しその特徴を説明したほうがよい。

白金ナノ粒子とバルクを比較して、溶解性、表面の動的再構築という観点で、その相違と類似点をまとめてみた方がよい。また、白金の電位-pH 図を用いた説明をしないと実験条件が良く理解されないと思う。

〈その他の意見〉

- ・ 今回の評価の範囲を逸脱するが、根源は 5 年前のプロジェクト発足時のテーマ設定に問題があったと思われる。触媒表面反応追跡・メカニズムの解明は、表面分析の中でも非常に難易度が高く、通常の IR などの完全に確立された分光分析手法を適用するとしても、目論見どおりの結果が得られることは珍しく、ましてや三相が絡む燃料電池の電極触媒反応は、きちんとシグナルを捕らえられる実験系を整備するだけでも大きな研究テーマとなる。そこに、汎用化されていない最先端の分光分析法を導入し、さらに複雑な現象まで解明しようとしたことに、もともと無理があり、最先端の計測方法の開発が目的化

してしまった。これは、野心的な目標設定として評価されるものではなく、当該分野の研究者が客観的に判断すれば明らかに無謀な計画で、やって初めてわかったことではない。当時、産業界が壁にぶつかり、科学的解明によるブレークスルーが期待されていたのは事実であるが、この種の研究は、装置に関するノウハウなどを含めて、長年の蓄積と経験の上に実施可能であり、プロジェクト的に実施して簡単に成果が出るものではなく、産業界と分析研究者間でもっと徹底した目標のブレークダウン・達成可能性評価を議論し、本当に必要な知見が得られる方法論を突き詰める必要があった。

- 産業界にとって本当に必要なのは、素反応の経路がわかることではなく、活性点、律速となる反応速度の支配因子を解明し、その活性を上げるための指針を得ることである。分光学的解析手法は、被測定物の化学的物性に依存しているため、例えば Pt には適用できるが、酸化物やカーボンアロイには適用できないなど、材料に制約がかかることが多い。この意味では、汎用的な計測手法を確立するのは原理的に困難であり、プロジェクトフォーメーションを考える上では、各触媒開発プロジェクトで活性点の解析やメカニズムの解析を行うサブテーマを設定した方が、より実効性の高い成果が得られやすいのではないかとと思われる。
- 後継プロジェクトにおいて、X線吸収微細構造(XAFS)解析結果との相互補完に期待している。
- 結晶面制御された白金ナノ粒子は、グラム単位で製造ができるのであれば、MEAにして発電評価をしてみたいと思う。
- なんらか継続して、予算の措置を行い、継続すべき課題である。
- 反応機構の解明という大きなテーマであるため、本事業だけですべてを明らかにするのは難しいと思われる。今回得られた知見が、全体の中でどういう位置づけで、どこまで分かり、今後どういう展開を図れば何がわかるのか、その道筋を明確にできれば良いと考える。
- 新規計測法による電極触媒表面での反応ダイナミクス解明を期待する。
- 今後の展開が期待できそうにも思えるが、そのために必要な事項を整理する必要があると思われる。
- 大変難しい問題に取り組んでいるが、白金のナノ粒子の特異性とは何かという点に切り込めるような検討を進めることにより、その特徴と問題点を理解できると思う。熱力学的特性と動的特性の両面を整理していただけると多くの開発で問題になっていることに貢献できると思う。

2. 2 コストポテンシャル向上との両立を目指した電解質材料の革新的性能向上のための物質移動・反応メカニズム解明

・成果に関する評価

電気化学原子間力顕微鏡によるチャンネルの可視化、核磁気共鳴による水の易動度評価等を組み合わせ、プロトンパスの評価方法を確立したこと、陽電子消滅による空隙サイズと実際のガス透過率の湿度依存性を評価する手法を確立したことは、当初の第一の目標を達成できたと評価できる。モデル炭化水素系膜の合成も、基礎研究に貢献できる形で進捗し、膜性能そのものも目標性能レベルを有するものができており、当初目標を達成できている。これらの成果を用いたナフィオン系膜とモデル炭化水素系膜の比較検討から、特に炭化水素系膜の高分子構造とプロトンチャンネル構造、ガス透過挙動について、科学的に整合性のある関係を見出したことは、本研究テーマの本来の目的を達成できたと評価できる。さらに、成果の移転にも努め、本研究成果は、国内の膜メーカーで実際の膜開発に応用され、既に産業技術の進展に貢献していると言えよう。

しかし、120°C高温無加湿膜を目指したポリマー化学構造および高次構造のあるべき姿を特定し、限界性を把握するところまで今後は展開して欲しい。

今後、耐久性や劣化についての実験を進めてもらいたい。また、ナフィオンと炭化水素系の比較のみならず、炭化水素系材料間での骨格構造などの違いによる特性比較を行い、材料設計指針を提示できることが望まれる。優れた新規電解質膜を作製することは非常に難しいと考えられるので、今後もモデル研究開発を進めるべきである。

〈肯定的意見〉

○AFMによるチャンネルの可視化、NMRによる水の易動度評価等を組み合わせ、プロトンパスの評価方法を確立したこと、また、陽電子消滅による空隙サイズと実際のガス透過率の湿度依存性を評価する手法を確立したことは、当初の第一の目標を達成できたと評価できる。

一方、モデル炭化水素系膜の合成も、基礎研究に貢献できる形で進捗し、また、膜性能そのものも目標性能レベルを有するものができており、当初目標を達成できている。

さらに、上記成果を用いたナフィオン系膜とモデル炭化水素系膜の比較検討から、特に炭化水素系膜の高分子構造とプロトンチャンネル構造、ガス透過挙動について、科学的に整合性のある関係を見出したことは、本研究テーマの本来の目的を十分に達成できたと評価できる。

さらに、成果の移転にも努め、本研究成果は、国内の膜メーカーで実際の膜開発に応用され、既に産業技術の進展に貢献していると思われる。

- サブテーマ1：水チャンネルとプロトン伝導性との相関性解明、サブテーマ2：各種ガス透過挙動の解明、サブテーマ4：炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価は、大きな成果が出ていて評価できる。
- 100°C以上の高温、低加湿において、既存のナフィオンをしのぐ性能を示す材料を用いて、その中のイオンの拡散過程を「その場観察」技術を用いて検討していく研究は、必要不可欠であり、重要な課題である。2年間という極めて短い時間内に、この研究のすすむべき方向性が示されたことに、大きな意義があり、その意味で成果があがっていると思われる。
- 電気化学原子間力顕微鏡、核磁気共鳴、小角エックス線散乱などの計測技術により、水チャンネルとプロトン伝導性との相関についての知見が得られている。また、フッ素系と炭化水素系の電解質膜との含水に伴う構造変化の相違が明確になった。
 プロトンパスの均一性とプロトン伝導の湿度依存性の相関を明らかにし、新たな指標となっている。
 含水に伴う膜の自由体積サイズ変化との相関の違いにより、膜の種類によるガス透過挙動の違いについての知見が得られている。
 炭化水素系モデル電解質材料について、高性能な電解質が開発されており、AFMを用いた解析との連携も十分になされている。
- 電解質膜における水チャンネルとプロトン伝導性の相関に関する研究が進展した。
 ガス透過率と電解質膜構造との関係を明らかにした点は、電解質材料開発に指針を与えるものである。
 モデル物質としての炭化水素系高分子電解質の開発は高く評価できる。
- 電解質材料に関して、企業の研究開発担当者が知りたいと思われるテーマに関して必要なデータを提供している点は評価できる。
- 電解質材料の開発の成果は、大変大きな成果として評価できる。NMRについては、幾つか場所で同じような成果が出ており、この研究独自、あるいはその優れた点をタイムリーに発信すべきである。

〈問題点・改善すべき点〉

- 技術的に非常に難しいことは理解できるが、90°C以上への適用は今後の課題である。
- 80°C以下の温度領域については、計測技術とメカニズム解明が進展したと思うが、120°C高温無加湿膜を目指したポリマー化学構造および高次構造のあるべき姿を特定し、限界性を把握するところまでは進めなかったと思う。
 化学発光法を用いた電解質膜とラジカル化学種との反応のモニタリングは、発

電中 in-Situ で計測できるように発展させて欲しい。

- あえて苦言を呈するとすれば、イオンの拡散現象を、その場観察手法を用いて詳細に検討し、計算科学的手法を活用して、そのメカニズムを明らかにするという取り組みでは、モデル電解質の発電特性も、「定常法」により、I-V 特性を議論していくことが必要不可欠であろう。定常状態を見ていない場合、再現性のあるデータはえられず、拡散現象を正確に議論することはできない。基本的には、電気化学をとおしてみる電荷移動現象や、イオンの拡散現象は、定常状態における変化を議論すべきものであることから、今後のデータの蓄積の仕方に、少々、配慮すべき点が残されているといえる。
- 目標としていた 120°C までの実験には至っていない点について、高温に対応した結果が望まれる。
- 水の研究結果は一見のを得ているようであるが、これまでの過去に例からするとあまり没頭すべきではないと言える。
電界質材料に関しては劣化のメカニズム、劣化を防止するメカニズムを整理した上で進めた方がより効率的と言える。
- NMR、SPM について、どこが世界最先端なのかがわかりにくい説明となっている。アイデア的にはまだ陳腐であり、これらの装置の特性を活用したユニークなアイデアによる研究があっても良い。特に同位体マーカを用いた研究があまり積極的に行われていないのは残念である。またこれだけの予算を使って優れた設備を導入しているので、他の研究との違いを明解に説明してほしい。

〈その他の意見〉

- ・本研究テーマは、2 年前の時点で基本的な計測手法に目途が立っていたが、ここに、当時良くわからなかった炭化水素系膜の構造とプロトン導電性・ガス透過性の関係を具体的な研究対象として設定し、モデル膜の合成研究と組み合わせたことは、プロジェクトフォーメーションとしての的確であった。そのことが、ひとまとまりの科学的知見を得ることにつながったと考えられる。また、研究成果の移転の仕組みもうまく働いた。有効な成果が出れば、いずれ産業界の役には立つが、積極的な成果移転により、その期間の短縮に貢献できたと思われる。
ただ、本テーマが優れた成果を出せたのは、NEDO プロジェクトとしてスタートする時点において、すでに用いるべき科学的手法があり、その適用研究となっていた点が他の 2 テーマとは状況が異なる。さらに言うと、その前の 3 年間においても、AFM や NMR という装置的にも完全に確立された計測手法をベースに研究をスタートさせたことが触媒のテーマとは異なっており、本テ

ーマが産業技術における基礎研究の許容限界であると考える。

- 後継プロジェクトでは、触媒層イオノマーの構造・物性解析の研究にも進んで欲しい。
- 本事業で開発された高性能な電解質について、今後、耐久性や劣化についての実験をすすめてもらいたい。
- ナフイオンと炭化水素系の比較のみならず、炭化水素系材料間での骨格構造などの違いによる特性比較を行い、材料設計指針を提示できることが望まれる。
- 優れた新規電解質膜を作製することは非常に難しいと考えられるので、本研究がモデル研究であることをさらに深く認識して進めるべきである。
- 今後はこれらの優れた装置を公開して、組織外の研究者と有効な共同研究によるユニークな研究を展開してほしい。

2. 3 セル構成要素及び界面における物質移動速度向上のための物質移動メカニズム解明

・成果に関する評価

ガス透過性、熱伝導度、電気伝導性について発電環境を模擬した温度、湿度、縮結圧での計測を行っており、複数のパラメータを独立に制御しながら、セル構成要素に関する基礎物性の評価システムを構築したことは評価できる。大変困難な問題に挑戦している意気込みも高く評価できる。また、接触角測定はユニークで、この装置を用いた様々な新しい研究の可能性を感じる。

しかし、他のテーマ2件と異なり、NEDO プロジェクトが始まってからスタートしたテーマであり、研究の端緒についたところにとどまっている感は否めない。シミュレーションは、均一相での計算にとどまっており、本当に産業界が欲しい気液混合相での物質移動を再現するレベルとはかなり隔たりがある。また、マイクロ物質移動のメカニズムの解明については、本研究テーマで設定されている研究項目だけで達成できるものではなく、目標設定に無理があったと判断される。全体的に課題が消化されておらず、踏み込みが不足しているようにも見受けられる。

国内の大学にはシミュレーションの専門家が多く、公募等を利用して2～3グループによる競争的環境で研究開発を実施することにより、さらに大きな研究開発の発展が期待される。

〈肯定的意見〉

- ガス透過性、熱伝導度、電気伝導性について発電環境を模擬した温度、湿度、縮結圧での計測を行っている。
カーボンファイバー上で液体水の接触核を測定することで、ガス拡散層内部の水の状態についての知見を得ている。
- 複数のパラメータを独立に制御しながら、セル構成要素に関する基礎物性を評価するシステムの構築は評価できる。
- 大変困難な問題に挑戦している意気込みは高く評価できる。
- 接触角測定はユニークで、この装置を用いた様々な新しい研究の可能性を感じる。
巨大で高額な装置を導入しているが、基礎研究としてより充実した内容に発展させてほしい。動的ならびに静的濡れ現象、表面張力効果など興味深い現象にアプローチできると思う。
- メーカー各社では実施されていたものと思われるが、well-defined な計測方法を系統的に検討し、データを示した点は一定の評価ができるのではないか。
- テキサス大学のモデルは、物質移動とともに水分の蓄積（吸着）を扱う非定

常モデルとなっている点で、価値があると思う。

○極めて大切な取り組みであり、継続性をもって仕事を行っていただきたい。

〈問題点・改善すべき点〉

- 種々の観測結果が得られているが、メカニズムの解明としては不十分で、「あるべき姿を明確にする」という目標達成に対する課題と解決の方針を打ち出して欲しい。

実験結果に対する解析が不十分なところが見られる。例えば水蒸気透過挙動の測定において透過方向の違いによる結果の違いの原因について触れられていない。

ミクロ物質移動メカニズムについての実験とモデリング、シミュレーションの関係が不明確である。

FLUENTを用いたシミュレーションで何を明らかにしようとしているのが不明確である。比較として挙げている実験結果は大きな濃度過電圧が観測されていないので、水が原因となるような過程が律速となっていないようである。シミュレーション結果の酸素濃度の分布も GDL 表面と CL とで 2 割程度の減少で、濃度過電圧が発生する状況に無いと思われる。物質移動が律速となるような状況のシミュレーションを行う方が望ましいと考えられる。

高温におけるモデリングの事業目的の中での位置づけが不明瞭である。また、他の項目との関連についても説明が不足している。

- 高温水の透過メカニズムの解明という目標については、研究成果が十分といえない段階である。
- 全体的に課題が消化されておらず、踏み込みが不足しているように思われる。
- シミュレーションについては、なぜ日本では不可能なのかがわからない。また全体として何が目標なのか、それに対するアプローチに工夫が見られないように感じる。また、現実に行っている問題と、取り組んでいる基礎的内容がずいぶん離れているように感じる。
- 他のテーマと異なり、NEDO プロジェクトが始まってからスタートしたテーマであり、研究の端緒についたところにとどまっている感は否めない。シミュレーションは、均一相での計算にとどまっており、本当に産業界が欲しい気液混合相での物質移動を再現するレベルとはかなり隔たりがある。また、ミクロ物質移動のメカニズムの解明については、本研究テーマで設定されている研究項目だけで達成できるものではなく、目標設定に無理があったと判断される。
- 実施計画書に書かれているメカニズム解明は十分にはできていないと思う。120°Cまでの挙動の解明も十分にはできていないと思う。MEA、MPL、GDL

のあるべき姿、触媒層のあるべき姿の詳細提案と材料特性の最適化の提案も十分にはできていないと思う。

水蒸気、各種ガス、高温水の透過挙動計測、熱伝導／電気伝導の計測のところは、企業においても取組み可能な技術であり、NEDO 事業の必要性を感じなかった。

シミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明の部分は、ANSYS 社の燃料電池モジュールを使用しているということであり、誰でも購入できるソフトであるので、NEDO 事業の必要性を感じなかった。

- 取り組みの重要性は十分に認識したうえで、あえて指摘することがあるとすれば、価値ある知見を如何にして得たのかという点に関し、記述が少なすぎると感じる。シミュレーションを行う際の前提条件、その方法の詳細についても、十分に報告書に盛り込むべきであろう。

また、計算ツールの開発は、電極反応解析グループでも行うことになっており、グループ間での意見交流、技術交流を行い、こうした交流を行ったことにより得られた成果などが、成果として発表できると、より好ましいと感じる。

〈その他の意見〉

- ・ 機械特性について、要素単体と MEA 状態ではことなるので、MEA 構成時の特性を予測する手法の開発が望まれる。
- ・ 国内の大学にはシミュレーションの専門家が多いと思われる。公募で 2～3 名集め競争させると良い結果が生まれるのではないかとと思われる。
- ・ 今後は、個々の現象の基礎に関する物理化学的解析を進めて、具体的にセルで起こっていることや問題の解析を進めてほしい。何が問題でどうしたらよいかを具体的に示すべきである。
- ・ 本研究テーマは、水のマネジメントという PEFC スタックの実用化の鍵となる本質的な課題にかかわるものであり、各メーカーが経験的な知見を元にしたのぎを削って開発を進めてきた分野であるが、今なお科学的に現象を把握できているとは言えず、今後の高温低加湿化などに挑戦していく上で、測定法やモデル計算手法の確立が切望されていたテーマであった。従って、各社とも、社内で一通りの検討は行った上で壁にぶつかっていたと思われ、その意味で、そこをブレークスルーできるオリジナリティのある研究手法の採択が期待されていたと考えられる。テキサス大学との連携はそれを意図したものであったと思われるが、残念ながら成果が出るレベルまでは研究が進捗しなかったようだ。これは、時間の問題でもあろうが、テーマ立ち上げ時に、他に一步踏み込んだ提案が欲しいところであった。(この部分は、本プロジェクトを含むこれまでの結果を元に現行プロジェクトが平成 22 年度から編成され

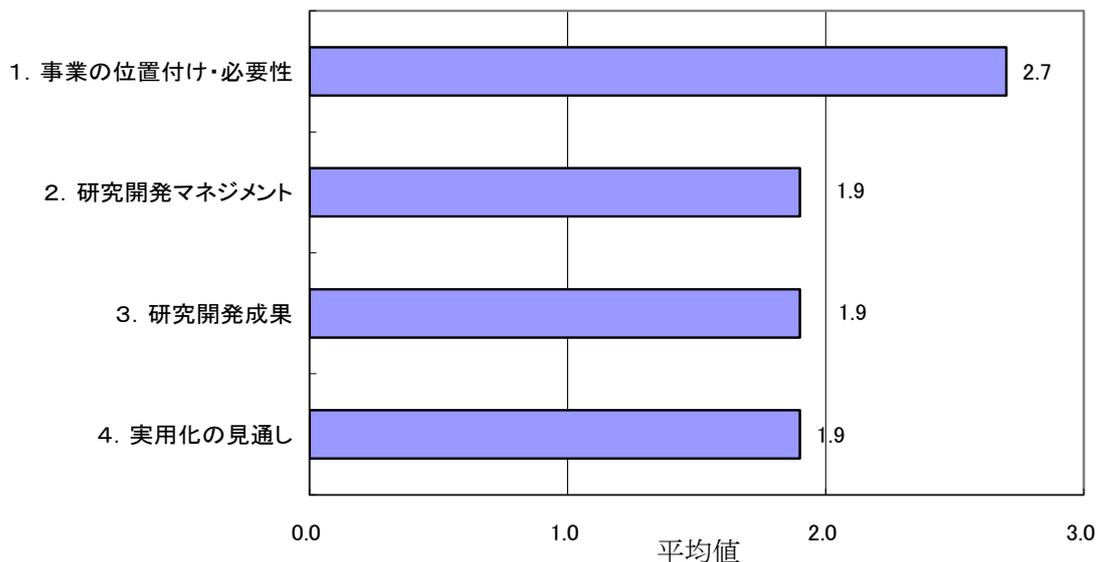
ており、今後の成果に期待したい。)

- 「セル構成要素及び界面における物質移動速度向上のための物質移動メカニズム解明」のためには、サブテーマの内容が不足していると思う。触媒層内の3相界面のメカニズム解明が抜けていると思う。

後継プロジェクトでは、触媒層のあるべき姿の詳細提案と、材料特性の最適化の提案を是非実施して欲しい。

3. 評点結果

3. 1 プロジェクト全体



評価項目	平均値	素点 (注)							
		A	A	A	B	B	A	A	
1. 事業の位置付け・必要性について	2.7	A	A	A	B	B	A	A	
2. 研究開発マネジメントについて	1.9	B	C	A	B	C	B	B	
3. 研究開発成果について	1.9	B	C	B	B	B	B	B	
4. 実用化の見通しについて	1.9	B	B	A	C	B	B	C	

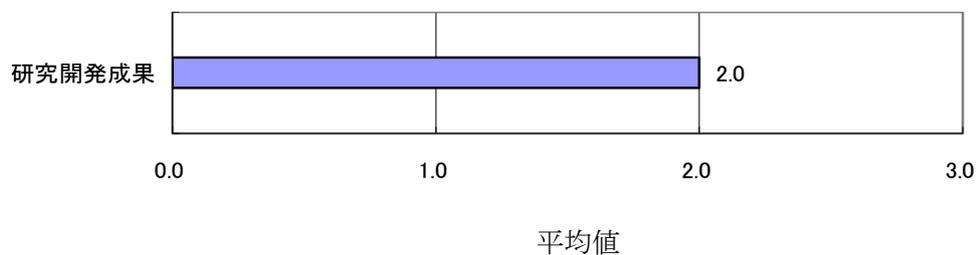
(注) A=3, B=2, C=1, D=0 として事務局が数値に換算し、平均値を算出。

〈判定基準〉

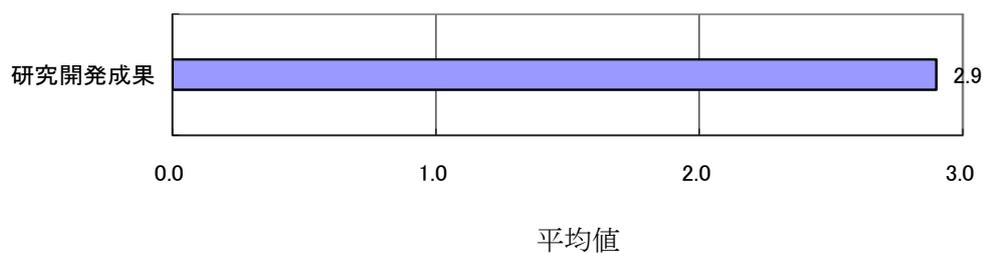
1. 事業の位置付け・必要性について	3. 研究開発成果について
・非常に重要 →A	・非常によい →A
・重要 →B	・よい →B
・概ね妥当 →C	・概ね妥当 →C
・妥当性がない、又は失われた →D	・妥当とはいえない →D
2. 研究開発マネジメントについて	4. 実用化の見通しについて
・非常によい →A	・明確 →A
・よい →B	・妥当 →B
・概ね適切 →C	・概ね妥当であるが、課題あり →C
・適切とはいえない →D	・見通しが不明 →D

3. 2 個別テーマ

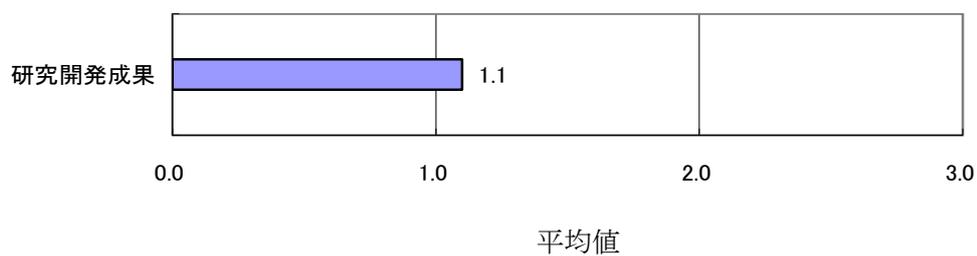
3. 2. 1 コストポテンシャル向上との両立を目指した電極触媒の革新的性能向上のための反応メカニズム解明



3. 2. 2 コストポテンシャル向上との両立を目指した電解質材料の革新的性能向上のための物質移動・反応メカニズム解明



3. 2. 3 セル構成要素及び界面における物質移動速度向上のための物質移動メカニズム解明



個別テーマ名と評価項目	平均値	素点 (注)							
3. 2. 1 コストポテンシャル向上との両立を目指した電極触媒の革新的性能向上のための反応メカニズム解明									
研究開発成果について	2.0	B	C	A	B	C	B	A	
3. 2. 2 コストポテンシャル向上との両立を目指した電解質材料の革新的性能向上のための物質移動・反応メカニズム解明									
研究開発成果について	2.9	A	B	A	A	A	A	A	A
3. 2. 3 セル構成要素及び界面における物質移動速度向上のための物質移動メカニズム解明									
研究開発成果について	1.1	C	D	B	B	C	C	C	C

(注) A=3, B=2, C=1, D=0 として事務局が数値に換算し、平均値を算出。

〈判定基準〉

研究開発成果について

- ・非常によい →A
- ・よい →B
- ・概ね適切 →C
- ・適切とはいえない →D

第2章 評価対象プロジェクト

1. 事業原簿

次ページより、当該事業の事業原簿を示す。

「燃料電池先端科学研究事業」
(事後評価)
資料5-1

「燃料電池先端科学研究事業」

事業原簿【公開】

担当部	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー部
-----	------------------------------------

- 目 次 -

概要

プロジェクト用語集

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性

1.1 NEDO が関与することの意義 I - 1

1.2 実施の効果 I - 5

2. 事業の背景・目的・位置づけ

2.1 事業の背景 I - 7

2.2 事業の目的・位置づけ I - 18

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

2. 事業の計画内容 II - 1

2.1 研究開発の内容 II - 1

2.2 研究開発の実施体制 II - 7

2.3 研究の運営管理 II - 8

2.4 研究開発の実用化、事業化に向けたマネジメントの妥当性 II - 14

3. 情勢変化への対応等 II - 16

III. 研究開発成果について

1. コストポテンシャル向上との両立を目指した電極触媒の革新的性能向上のための

反応メカニズム解明 III - 1

2. コストポテンシャル向上との両立を目指した電解質材料の革新的性能向上のための

物質移動・反応メカニズム解明 III - 39

3. セル構成要素及び界面における物質移動速度向上のための

物質移動メカニズム解明 III - 73

4. まとめ III - 96

IV. 実用化の見通しについて

1. 実用化の見通しについて

1.1 成果展開 IV- 1

1.2 研究成果の実用化 IV- 2

2. 波及効果

2.1 関連分野への波及 IV- 4

2.2 人材育成 IV- 5

2.3 国内外連携の拠点 IV- 5

(添付資料)

- ・ 添付資料 1 エネルギーイノベーションプログラム基本計画（抜粋版） 1～14
- ・ 添付資料 2 「燃料電池先端科学研究事業」基本計画 1～ 4
- ・ 添付資料 3 PEFC ロードマップ詳細版 1～ 6
- ・ 添付資料 4 特許論文リスト 1～19

概要

		最終更新日	22年10月28日
プログラム（又は施策）名	エネルギーイノベーションプログラム		
プロジェクト名	燃料電池先端科学研究事業	プロジェクト番号	P08001
担当推進部/担当者	新エネルギー部 担当者氏名 細井敬、小上泰司、飯尾雅俊（平成22年10月現在） 燃料電池・水素技術開発部 担当者氏名 細井敬、小上泰司、吉澤幸大（平成20年7月～22年3月）		
0. 事業の概要	<p>固体高分子形燃料電池（PEFC）は、高出力密度、起動停止性に優れる等の特長を有しており、燃料電池自動車（FCV）や家庭用コージェネレーションシステム（熱電併給）としての実用化が強く望まれているエネルギー革新技術である。しかしながら、本格普及には更なるコストの低減、性能、耐久性、信頼性の向上という多様な要素を満たす技術的ブレークスルーの実現が産業界より待望されており、そのためには基礎科学に立ち戻った研究開発が必要とされている。そこで、本事業ではPEFCの基幹技術である電極触媒、電解質材料、物質移動の3分野について、革新的な計測評価技術および解析技術を開発するとともに、開発した技術を用いてPEFCの反応・物質移動等のメカニズム解明を行う。</p>		
I. 事業の位置付け・必要性について	<p>(1) 政策上の位置付け</p> <p>資源に乏しい我が国が将来にわたり持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことが不可欠である。このため、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方がこの方向性を共有することで、将来の不確実性に対する懸念が緩和され、官民において長期にわたり軸のぶれない取組の実施が可能となることを目指し、「エネルギーイノベーションプログラム基本計画」が制定されている。本事業は、この「エネルギーイノベーションプログラム」の一環として実施した。</p> <p>(2) NEDOが関与する意義</p> <p>FCVおよび家庭用PEFCシステムはこれまでにない製品・エネルギーの普及であることから技術開発に留まらず、技術実証、規制適正化、標準化が必要であり、NEDOはこれらプロジェクトを産学官協調の下、一体的・総合的に推進している。</p> <p>PEFCに関しては、本事業と並行し、FCVおよび家庭用PEFCシステムの電解質膜、電極触媒、周辺機器等に係る技術開発を行う「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発」、「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」等を推進している。また、FCVの省エネルギー効果の明確化、社会認知度向上、実用化課題の抽出を目的としてFCVの公道走行試験や水素ステーションの運用を行う「燃料電池システム等実証研究」と、家庭用PEFCシステムの省エネルギー性、信頼性・耐久性等の実証と実用化課題の抽出を目的とした「定置用燃料電池大規模実証事業」を推進している。さらに、FCVおよび家庭用PEFCシステムに係る規制の再点検に必要なデータの収集・提供、国際標準化に向けた検討等を行う「水素社会構築基盤整備事業」を推進している。これら関係する複数のプロジェクトは連携・整合して進める必要があり、民間企業の活動のみでは効果的・効率的な研究開発が見込まれないことから、新エネルギー・省エネルギーに係る国家プロジェクトをマネジメントするNEDOの関与が不可欠である。</p> <p>とりわけ、本事業で開発された革新的な計測評価・解析技術、メカニズムの解明結果、新規材料の開発指針等を他の技術開発プロジェクトに対してタイムリーに提供・開示することでPEFCの効率的な研究開発が展開されると同時に、本事業の成果の効果や有用性の検証も可能</p>		

であり、NEDO が本事業をマネージメントすることは妥当である。

(3) 実施の効果

2010 年に(株)富士経済が実施した国内市場規模の予測によると、2025 年の市場規模は家庭用 PEFC が約 2,730 億円 (70 万台/年)、FCV が約 9,900 億円 (45 万台/年) となっている。

平均的な電力需要の一般家庭に PEFC システムを設置した際の CO₂ 削減量は約 1.2 トン・CO₂/年となる。これに上記した 2025 年の家庭用 PEFC の導入台数 70 万台/年を当てはめると、年間 84 万トンの CO₂ 削減効果が期待できる。また、FCV の CO₂ 削減量は 1 台あたり約 2 トン・CO₂/年となり、2025 年の FCV の導入台数 45 万台/年を当てはめると、年間 90 万トンの CO₂ 削減効果が期待できる。

II. 研究開発マネジメントについて

事業の目標	<p>PEFC の基幹技術である電極触媒、電解質材料、物質移動の 3 テーマについて、革新的な計測・解析手法を開発し、膜電極接合体 (MEA) における物質移動・反応メカニズムを根本的に理解し、ひいては、PEFC の基盤技術として確立することを目標とする。</p> <p>各研究開発項目とその最終目標 (平成 21 年度末) を以下に示す。</p> <p>(1) 電極触媒研究</p> <p>コストポテンシャル向上と両立した電極触媒の飛躍的性能向上のため、電極触媒における電気化学反応の速度論的測定手法を開発し、電極触媒・担体の構造 (電子構造を含む) と触媒活性・耐久性との相関性を把握する等の反応メカニズムを解明する。</p> <p>(2) 電解質材料研究</p> <p>コストポテンシャル向上と両立した電解質材料の飛躍的性能向上のため、実作動相当環境下での高次構造を解明する手段を確立するとともに、プロトン伝導、ガス透過および化学的耐久性との相関を定量的に把握する物質移動・反応メカニズムを解明する。</p> <p>(3) 物質移動研究</p> <p>セル構成要素及び界面における物質移動速度を向上のため、触媒層・ガス拡散層等の実作動相当環境下での構造解明と、これが物質移動や熱・電気伝導に及ぼす影響を定量的に把握する</p>					
-------	--	--	--	--	--	--

事業の計画内容	主な実施事項	H20fy	H21fy				総額(百万円)
	電極触媒研究	337	283				620
	電解質材料研究	278	264				542
	物質移動研究	275	260				535
開発予算 (会計・勘定別に事業費の実績額を記載) (単位: 百万円)	会計・勘定	H20fy	H21fy				総額
	一般会計						
	特別会計 (需給)	890	807				1,697
	加速予算 (加速(補正))						
	総予算額	890	807				1,697
	(委託)	890	807				1,697

契約種類:
(委託 (○) 助成 () 共同研究 (負担率 ()

	(助成) : 助成率△/□						
	(共同研究) : 負担率 1/2						
開発体制	経産省担当原課	省エネルギー・新エネルギー部 新エネルギー対策課 燃料電池推進室					
	プロジェクトリーダー	(独) 産業技術総合研究所 固体高分子形燃料電池先端基盤研究センター 研究センター長 長谷川 弘					
	委託先	産業技術総合研究所 固体高分子形燃料電池先端基盤研究センター 国立大学法人 お茶の水女子大学 国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学 学校法人 上智大学					
情勢変化への対応	特になし						
評価に関する事項	事前評価	なし					
	中間評価	なし					
	事後評価	22年度 事後評価予定					

III. 研究開発成果
について

(1) 電極触媒研究

時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発では、表面増強赤外反射吸収分光法を用い金電極触媒表面上の OOH 種の測定に成功した。触媒周辺の水挙動の解明では、金属電極/電解質溶液界面における和周波発生スペクトルの電位依存性を測定した。モデル触媒/担体の開発では、メソポーラスカーボン担体の合成と、その細孔内部に 1.5 ナノメートル以下の粒子径を有する白金触媒粒子を高密度に担持し、併せて Nafion アイオノマーを導入することに成功した。電極表面制御による白金量低減の研究では、異種金属基板に白金超薄膜を形成させ触媒機能発現の最適化を求め原子レベルの解析を行った。白金ナノ粒子（群）の調製では、2.5~10 ナノメートルの任意サイズの立方体形状の白金ナノ粒子の合成、及び平均 5 ナノメートルサイズの正四面体型白金ナノ粒子に成功し、さらに粒子間距離の制御技術を確立した。

(2) 電解質材料研究

水チャンネルとプロトン伝導性との相関性解明では、電気化学原子間力顕微鏡により膜中のプロトン伝導領域可視化技術を開発した。核磁気共鳴法により、膜中の水の易動性評価技術を確立した。各種ガス透過挙動の解明では、陽電子消滅法により膜中のサブナノメートル以下の空隙を評価しガス透過率測定結果との相関性解析により、ガス透過メカニズム解明に成功した。化学的耐久性の検討では、主としてフッ素系電解質膜で、側鎖分解に誘起される主鎖分子骨格の断裂を明らかにし、また化学発光法により電解質膜とラジカル化学種との反応をモニタリングする技術に目途付けを行った。機械的耐久性では、ナノインデンテーション法を活用して乾湿サイクルに伴う局所的な解析を行う技術を確立した。炭化水素系モデル電解質材料の開発では、必要な特性に合わせてブロック系電解質を設計するシステムを構築し、最適化を施して当初設定した目標値を達成する技術を開発した。

(3) 物質移動研究

ガス拡散層およびマイクロポーラス層における高温水蒸気、各種ガスの透過挙動では、細孔中に吸着した水蒸気が液体水である事を明らかにし、また水蒸気の脱着挙動の温度依存性を見出した。高温液体水の透過挙動では、面内方向での応力依存性、厚み方向でのガス拡散層/マイクロポーラス層の内部細孔径依存性を見出した。熱伝導率測定では、面内方向に高く、厚み方向に低い熱伝導率を計測、更に厚み方向での応力依存性も確認した。電気伝導率の測定では、ガス拡散層の厚み方向での大きな応力依存性を確認した。ガス拡散層付き MEA (MEGA) の応力分布測定では、高温 (120°C)・高加湿 (90%) での内部応力の面分布測定を可能にした。触媒層につき、触媒層中のアイオノマー観察のための超薄膜作成とその物性測定を行った。また、流体解析用シミュレーションソフトで、これらの測定値を用いた熱・物質移動シミュレーションを行い、律速因子の解析を行った。

投稿論文	37 件
特許	「出願済」2 件
その他の外部発表	「研究発表、講演」162 件、「新聞・雑誌等への掲載」2 件 「展示会への出展」3 件

IV. 実用化、事業化の見通しについて	<p>本事業及び後継事業である「MEA 材料の構造・反応・物質移動解析」の研究成果により、PEFC システムのコストポテンシャルが向上し、高性能な MEA 材料の開発が加速し、2015 年頃の燃料電池自動車市場導入時期を迎えるものと予想される。</p>	
V. 基本計画に関する事項	作成時期	平成 20 年 3 月 作成
	変更履歴	平成 21 年 3 月 改訂（研究項目名称の変更）

プロジェクト用語集

	用語	略号、英語表記 等	説明
C	Carbon Aerogel	CAG	導電性と非常に高い多孔率を有し、黒鉛粒子の代わりにカーボンナノチューブで作られたカーボンエアロゲルは、高弾性率を持つ。
	Catalyst Layer	CL	触媒、担体、アイオノマーで構成され、触媒による化学反応が生じている層。
E	Electrochemical Atomic Force Microscopy	e-AFM	原子力間顕微鏡。先端の鋭いカンチレバー（探針）を用いて、試料表面をなぞる、または試料表面と一定の間隔を保ってトレースし、その時のカンチレバーの上下方向への変位を計測することで試表面形状の評価を行う測定装置。
F	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy	FT-IR	物質を透過した赤外線の強さを縦軸に波数（1 cm あたりの波の数）を横軸にして分子の赤外線吸収を調べ、そのパターンから化合物の定性、強度から定量を行う方法。特に化合物が有する官能基の判別に利用される。
G	Gas Diffusion Layer	GDL	燃料電池セルを構成する部材であり、触媒層とセパレータの間に位置し、電気を通す機能や化学反応に必要な空気と水素を効率よく導く機能を持つ。
I	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry	ICP-MS	プラズマ（ICP）をイオン源として使用し、発生したイオンを質量分析部（MS）で検出する。
	Ion Exchange Capacity	IEC	プロトン伝導性を担うスルホン酸基の密度として定義され、 $IEC (\text{meq/g}) = 1000 / EW$ で算出される。なお「EW (equivalent weight, 等価質量)」は乾燥したナフィオン（プロトン型）1 グラム当たりのスルホン酸基のモル数である。
J	—	JARI	財団法人日本自動車研究所。自動車業界の研究機関として燃料電池研究を推進。
M	Membrane Electrode Assembly	MEA	燃料極（負極）、固体高分子膜（電解質）、空気極（正極）を貼り合わせて一体化した燃料電池システムの最少構成単位。
	Micro Porous Layer	MPL	ガス拡散層と触媒層の間に位置し、ガス拡散層の一部として物質移動の調整に利用されている層。
N	Nuclear Magnetic Resonance	NMR	外部静磁場に置かれた原子核は固有の周波数の電磁波と相互作用（核磁気共鳴）するが、この周波数が分子内での原子の環境によってわずかに変化することを利用し、化合物の化学構造を分析する方法。
O	Oxygen Reduction Reaction	ORR	カソード側触媒で生じる反応で、燃料電池の損失で最も大きい。
P	Polytetrafluoroethylene	PTFE	テトラフルオロエチレンの重合体で、フッ素原子と炭素原子のみからなるフッ素樹脂。テフロン® (Teflon®) の商品名で、化学的に安定で耐熱性、耐薬品性に優れる。
S	Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy	SEIRAS	金などの微粒子の周辺にある分子の赤外吸収が増強される現象を利用する赤外分光。表面のみに非常に敏感であり、その場 (in situ) 分析ができる。

	Surface Enhanced Raman Scattering	SERS	金、銀などの表面で分子のラマン散乱光の強度が非常に大きくなる現象を利用する。
	Scanning Electron Microscope	SEM	走査電子顕微鏡。真空中に置かれた試料の表面を1～100nm程度に絞った電子線で2次元走査を行い、試料表面から発生する二次電子や反射電子を検出して試料表面の顕微鏡像を得る手法。光学顕微鏡に比べて焦点深度が2桁以上深く、nmスケールの分解能が得られる。
	Scanning Transmission Electron Microscopy	STEM	走査透過電子顕微鏡:試料位置で電子ビームを集光し、試料の各部位毎にその散乱強度を計測してイメージ化。ナノ粒子等の微細構造解析・観察ができる。
X	X線光電子分光	X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS	サンプル表面にX線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、サンプルの構成元素とその電子状態を分析することができる
	X線吸収分光	X-ray Absorption Near Edge Structure ; XANES	原子の配置の対称性や電子状態等を解析する。
	X線微細吸収分光	X-ray Absorption Fine Structure ; XAFS	特定原子付近の構造状態を知ることができる。
ア	アイオノマー	Ionomer	PEFCの触媒層において、触媒（担体）を結着するための電解質。バインダー、イオノマーと表現されることが多い。電解質膜とは異なる特性も求められる。
イ	イオン交換容量	Ion Exchange Capacity	プロトン伝導性を担うスルホン酸基の密度として定義され、IEC (meq/g) = 1000 / EW で算出される。なお「EW (equivalent weight, 等価質量)」は乾燥したナフィオン（プロトン型）1グラム当たりのスルホン酸基のモル数である。
ウ	ウルトラマイクロトーム	Ultramicrotome	顕微鏡での観察に用いる試料を極薄の切片にするために用いられる器具。樹脂等で試料を包埋し、ダイヤモンド等でカットする。
エ	エリプソメトリ	Ellipsometry	物質の表面で光が反射するときの偏光状態の変化（入射と反射）を観測し、そこから物質に関する情報を求める方法。
	液相還元法	Chemical Reduction in a Liquid-phase	金属塩溶液（水溶媒、非水溶媒）に還元剤を投入して還元する還元方法であり、溶液から一段で金属固体触媒を得る。
カ	開回路電圧	Open Circuit Voltage ; OCV	電流を取り出さない状態で生じる電圧。
	カーボンエアロゲル	Carbon Aerogel ; CAG	導電性と非常に高い多孔率を有し、黒鉛粒子の代わりにカーボンナノチューブで作られたカーボンエアロゲルは、高弾性率を持つ。
	核磁気共鳴法	Nuclear Magnetic Resonance ; NMR	外部静磁場に置かれた原子核は固有の周波数の電磁波と相互作用（核磁気共鳴）するが、この周波数が分子内での原子の環境によってわずかに変化することを利用し、化合物の化学構造を分析する方法。
	緩和時間	Relaxation Time	NMR から得られる情報の1つ。

	(電解質材料の) ガス透過率	Gas Permeability	単位体積・時間あたりに膜中を透過するガス(酸素や水素)の体積量。電解質膜においては、ガス透過(クロスリーク)に伴う副反応により触媒劣化が予想されるため、より低いガス透過率が望まれる。
	ガス拡散層	Gas Diffusion Layer ; GDL	燃料電池セルを構成する部材であり、触媒層とセパレータの間に位置し、電気を通す機能や化学反応に必要な空気と水素を効率よく導く機能を持つ。
キ	共重合体	Co-Polymer	2種類以上のモノマーを用いて行う重合のこと。
ク	クロスセクションポリッシャー	Cross-section Polishing	ブロードな Ar イオンビームを用いて顕微鏡用試料の断面の研磨を行う方法で、損傷が少ない。
ケ	ケルビンフォース顕微鏡	Kelvin probe Force Microscopy ; KFM	測定試料の表面形状像の取得と同時に、探針と試料の間にはたらく静電引力によるカンチレバーの変位を検出することによって試料の接触電位差を測定する。
	ゲルパーミエーションクロマトグラフィ-多角度光散乱検出器 (GPC-MALLS)	Gel Permeation Chromatography coupled with a Multiangle Laser Light Scattering Photometer	高分子の分子量測定方法。ゲルパーミエーションクロマトグラフ測定法に光散乱測定法を付した測定方法。
コ	固体高分子型燃料電池	Polymer Electrolyte Fuel Cell ; PEFC	電解質に固体のプロトン交換膜を用いる燃料電池で、電解質としてパーフルオロエチレンスルホン酸系膜などを用いる。電池作動温度は、常温～80℃である。
	高次構造	Conformation	高分子において高分子鎖を構成する単位の種類とその配列順序を一次構造と呼ぶのに対する、個々の高分子鎖の立体配置(二次構造)や折り畳み構造(三次構造)などの空間配置構造。
	コアシェル型触媒	Core-Shell Structured Catalyst	表面のみを活性の高い材料(白金)で形成した触媒材料。
	高配向性熱分解黒鉛	Highly Oriented Pyrolytic Graphite ; HOPG	静置基板発熱体上に生成させた熱分解炭素に高温、加圧処理を施して得る高配向性黒鉛を言う。
サ	酸素還元反応	Oxygen Reduction Reaction ; ORR	カソード側触媒で生じる反応で、燃料電池の損失で最も大きい。
シ	シンクロトロン光	Synchrotron Light	X線光源として他の光源より3~4桁強く、その他の特徴も蛍光X線分析に有利に働く。連続スペクトルである光を単色化することにより、特定の微量元素を検出することができる。
	小角エックス線散乱	Small Angle X-ray Scattering	X線を物質に照射して散乱するX線のうち、散乱角が小さいものを測定することにより物質の構造情報を得る手法である。
	触媒層	Catalyst Layer ; CL	触媒、担体、アイオノマーで構成され、触媒による化学反応が生じている層。
	触媒層付きガス拡散層	Gas Diffusion Electrode ; GDE	ガス拡散層に触媒層を形成したもの。

	親水・疎水部	Hydrophilic Part, Hydrophobic Part	水分子と親和性の良い部たとえばスルホン酸基などを親水部、一方水との親和性が悪い（一般には油との親和性が良い）部を疎水部と呼ぶ。
	時間分解高感度計測	Time-Resolved Measurement	時間分解能を高めた計測法。
	自立膜	Self-supported Membrane	薄膜において、それ自体で自立可能な機械的強度を有する膜をいう。
	自由体積	Free-volume	自由体積とは高分子の分子運動にともない瞬間的に生成消滅する固体内空隙。陽電子消滅法で測定が可能に。
ス	水晶振動子マイクロバランス法	Electrochemical Quartz Crystal Microbalance; EQCM	水晶振動子の電極表面に物質が付着するとその質量に応じて共振周波数が変動する（下がる）性質を利用し極めて微量な質量変化を計測する質量センサー。
	水蒸気透過	Water Vapor Permeability	各層および界面を透過する水蒸気の物質移動。
ソ	側鎖	Side Chain	鎖式化合物の分子構造で、最も長い炭素原子の主鎖から枝分かれした部分。
	走査型プローブ顕微鏡	Scanning Probe Microscope ; SPM	先端の鋭いカンチレバー（探針）を用いて、試料表面をなぞる、または試料表面と一定の間隔を保ってトレースし、その時のカンチレバーの上下方向への変位を計測することで試表面形状の評価を行う測定装置。
タ	炭化水素系電解質膜	Hydrocarbon Polymer Electrolyte Membrane	デュポン社の Nafion に代表される含フッ素系電解質と対照的に、フッ素をほとんど（または全く）含まず、炭素、水素、酸素、窒素、硫黄などを主な構成元素とする電解質膜。一般的には優れた耐熱性及び機械特性を有する芳香族炭化水素高分子、例えばポリイミド、ポリエーテル、ポリフェニレンなどが用いられる。
	担体	Support	触媒層でナノオーダーの白金触媒を保持する。
テ	（電解質）膜電極接合体	Membrane Electrode Assembly ; MEA	燃料極（負極）、固体高分子膜（電解質）、空気極（正極）を貼り合わせて一体化した燃料電池システムの最少構成単位。
	電極触媒	Electrode Catalyst	電極の電気化学反応の速度を促進させる触媒。
	電気化学原子間力顕微鏡	Electrochemical Atomic Force Microscopy ; e-AFM	原子力間顕微鏡。先端の鋭いカンチレバー（探針）を用いて、試料表面をなぞる、または試料表面と一定の間隔を保ってトレースし、その時のカンチレバーの上下方向への変位を計測することで試表面形状の評価を行う測定装置。
ナ	ナフィオン	Nafion	デュポン社の商標で、フッ素系電解質の代表的な膜として使用されている。
	軟 X 線発光分光法	Soft X-ray emission spectroscopy	シンクロトロン放射光を励起線として用いた軟 X 線発光分光法からは元素および電子軌道を選択した詳細な電子構造情報を得ることができる。
ハ	パーフルオロスルホン酸ポリマー	Perfluorosulfonic Acid Polymer	フッ素樹脂系のイオン交換膜。プロトン導伝性が高いのが特徴で、米 DuPont 社の Nafion 膜が有名である。
ヒ	表面増強赤外分光法	Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy ; SEIRAS	金などの微粒子の周辺にある分子の赤外吸収が増強される現象を利用する赤外分光。表面のみに非常に敏感であり、その場（in situ）分析ができる。

	表面増強ラマン分光法	Surface Enhanced Raman Scattering ; SERS	金、銀などの表面で分子のラマン散乱光の強度が非常に大きくなる現象を利用する。
フ	フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy	物質を透過した赤外線の高さを縦軸に波数 (1 cm あたりの波の数) を横軸にして分子の赤外線吸収を調べ、そのパターンから化合物の定性、強度から定量を行う方法。特に化合物が有する官能基の判別に利用される。
	ブロック共重合ポリマー	Block Co-Polymer ; bcp	同種類のポリマーが複数でブロックを形成し、異なる種類のポリマーからなるブロックと交互に結合したポリマー。
	プラズモニック結晶基板	Plasmonic Crystal	規則的凹凸を有する陰極表面での表面プラズモン共鳴を利用して光エネルギーの取り出す基板。
マ	マイクロポーラス層	Micro Porous Layer ; MPL	ガス拡散層と触媒層の間に位置し、ガス拡散層の一部として物質移動の調整に利用されている層。
メ	メソポーラス	Meso-Porous	1nm から数十 nm の大きさの孔 (メソポア、meso-pore) を多数持つ材料
モ	モルフォロジー	Morphology	形態のこと。高分子膜においては、その親水部・疎水部等によりマイクロな相分離構造が形成され、その形態のことを指す。
ヨ	陽電子消滅法	Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy ; PALS	陽電子消滅法は、物質内の原子空孔を直接的に検出できる評価手法で、正の電荷を持つ陽電子が、同じく正の電荷を持つ原子核が抜けた穴 (原子空孔) に捕獲されやすいという性質を利用しています。陽電子が消滅するとき発生する γ 線を検出する。
ラ	ラジカル化学種	Radical	不対電子を持つため極めて活性が高く反応性の高い化学種。
	ラングミュア・プロジェット法	Langmuir Blodgett ; LB	常温、常圧下において、水面上に単分子膜を形成する方法。
ワ	和周波発光	Sum Frequency Generation ; SFG	2次非線形振動分光法で、表面もしくは界面の分子振動を解析 (構造・配向) することができる。

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性

1. 1 NEDO が関与することの意義

(1) エネルギー政策上の位置付け

資源に乏しい我が国が将来にわたり持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことが不可欠である。このため、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方がこの方向性を共有することで、将来の不確実性に対する懸念が緩和され、官民において長期にわたり軸のぶれない取組の実施が可能となることを目指し、「エネルギーイノベーションプログラム基本計画」(別添1)が2008年4月に制定された。「燃料電池先端科学研究事業」(以下、本事業という。)は、その「エネルギーイノベーションプログラム」の一環として実施した。

我が国におけるエネルギー供給の安定化・効率化、地球温暖化問題(CO₂)・交通量の多い都市部等における地域環境問題(NO_x、浮遊粒子等)の解決のためには、国全体として省エネルギーを推進するとともに、新エネルギー技術の開発、コスト削減及び利便性・性能の向上に積極的に取り組むことが極めて重要である。燃料電池は、上記の目的達成に向けたキーテクノロジーとして、その実用化への期待が高い。

「新・国家エネルギー戦略」(経済産業省、2006年5月)では、新エネルギーイノベーション計画として燃料電池を新たなエネルギー経済を支える基幹技術と位置づけて戦略的・重点的に技術開発や実証を推進するとしている。また、総合資源確保戦略として石炭ガス化燃料電池複合発電の開発・普及を図るとしている。

「Cool Earth - エネルギー革新技术計画」(経済産業省、2008年3月)では、世界全体の温室効果ガス排出量を2050年までに半減するという目標の下、CO₂排出量の大幅削減を可能とする21の革新技术が選定されているが、図1.1-1に示すように民生部門で定置用燃料電池が、運輸部門で燃料電池自動車(FCV)が選定されている。

「環境エネルギー技術革新計画」(内閣府、2008年5月)では、低炭素社会実現に向けた我が国の技術戦略において定置用燃料電池およびFCVを開発の必要な技術として位置付けている。

「低炭素社会づくり行動計画」(2008年7月)では、定置用燃料電池について2020~2030年頃にコスト40万円/kW、耐久性9万時間まで向上させ本格普及を目指すとしている。

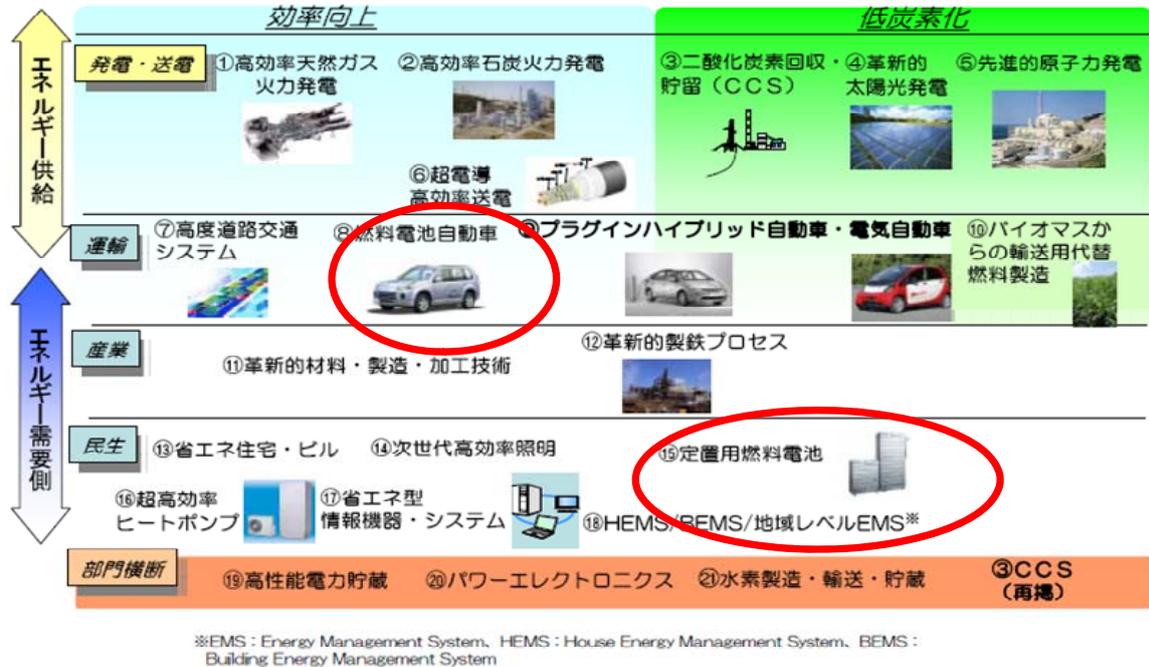
「エネルギー基本計画」(経済産業省、2010年6月)では、エネルギー源のベストミックスを確保するためには燃料電池の技術開発の促進と内外への普及拡大によって天然ガスシフトを推進すべきであること、燃料電池の普及に向けた最大の課題であるコストの低減に向けて基礎的な部分も含めた技術開発を推進するとしている。

「新成長戦略」(内閣府、2010年6月)では、燃料電池分野において日本が技術的優位性を有しており、戦略的な国際標準化を進めるとしている。

このように、「燃料電池」は継続して政策上の重要な技術分野となっている。

「Cool Earth－エネルギー革新技術 技術開発ロードマップ」 【出典：経済産業省】

エネルギー源毎に、供給側から需要側に至る流れを俯瞰しつつ、効率の向上と低炭素化の両面から、CO2大幅削減を可能とする「21」技術を選定。



出典：経済産業省「Cool Earth－エネルギー革新技術計画」

図 1.1-1 重点的に取り組むべきエネルギー革新技術

(2) 研究開発政策上の位置付け

経済産業省は、政策を踏まえて、全ての研究開発プロジェクトを 7 つの「イノベーションプログラム」の下で体系的に推進しているが、前記したように、本事業はそのうちのひとつ「エネルギーイノベーションプログラム」に含まれている。

我が国が持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及により世界に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組むことが不可欠であるが、エネルギー技術開発には長期期間と大規模投資を必要とするとともに将来の不確実性が大きいことから、民間企業が持続的に取り組むことは容易ではない。「エネルギーイノベーションプログラム」は、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方が方向性を共有し、長期にわたり軸のぶれない取組の実施を可能にすることを目指して制定されており、下記する 5 つの柱で構成される。

- ① 総合エネルギー効率の向上
- ② 運輸部門の燃料多様化
- ③ 新エネルギー等の開発・導入促進
- ④ 原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保

⑤ 化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用

本事業で開発対象としている固体高分子形燃料電池（PEFC）は、電解質に固体高分子膜を使用し 80℃程度の比較的低い温度領域で作動するために、小型で起動時間が短いという特徴を持ち、FCV や家庭用コージェネレーションへの使用に適している。特に FCV は石油・天然ガス・水電解等の多様な燃料から製造できる水素を燃料として用いることで、運輸部門でのエネルギー多様化を可能とする。将来は、自然エネルギーを利用した電力による水電解による水素を利用することも考えられ、新エネルギー利用を大きく拡大する可能性を備えている。

このため産業界において普及に向けての開発が進んでいるが、本格普及には更なるコストの低減、性能・耐久性・信頼性の向上という多様な要件を満たす革新的なブレークスルーが必要で、既存技術の延長線上での改善では到達しえない部分がある。このため、本事業において基礎科学に立ち戻った PEFC の現象・反応の解明を行い、企業等への技術開発指針を示すための研究を行った。

以上のことから、本事業は、新エネルギー分野でのイノベーションを促進する運輸部門の燃料多様化に資する技術（上記②に該当）、新エネルギー等の開発・導入促進（上記③に該当）の施策として、エネルギーイノベーションプログラムの目標達成に寄与するものである。

(3) NEDO の関与の必要性

FCV・水素インフラおよび定置用燃料電池はこれまでにない製品・エネルギーの普及であることから技術開発に留まらず、技術実証、制度の整備（規制見直し）、標準化が必要であり、図 1.1-2 に示すように、NEDO はこれらプロジェクトを産学官協調の下、一体的・総合的に推進している。

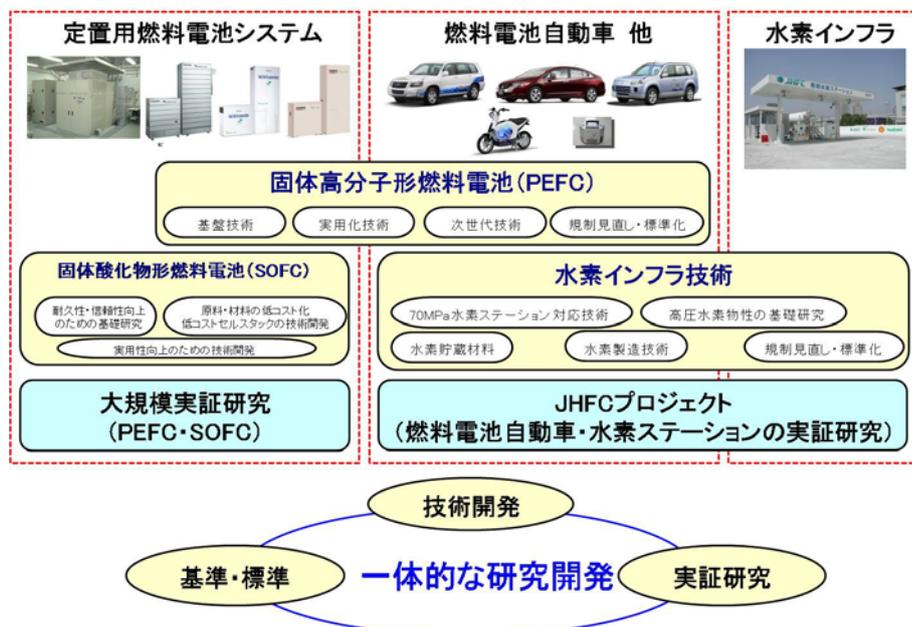
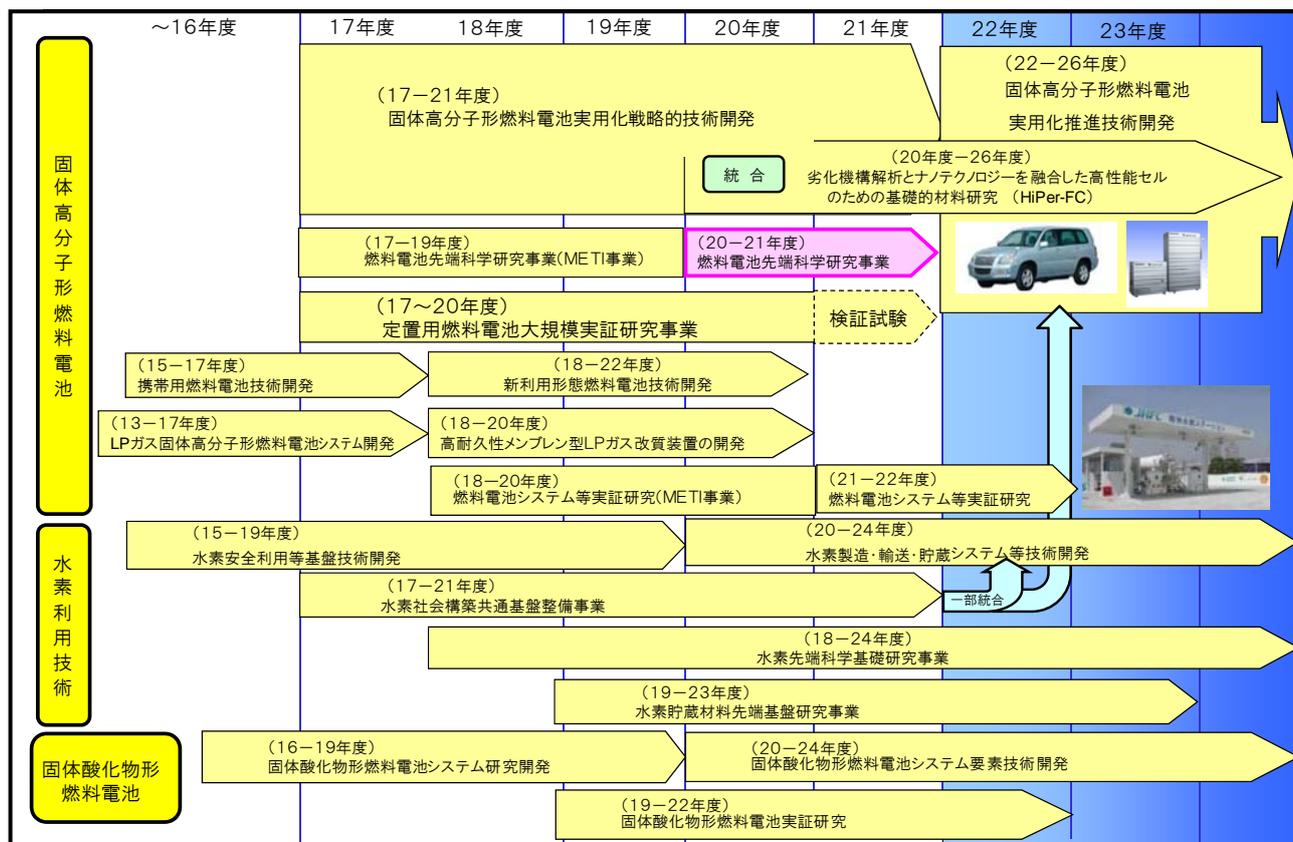


図 1.1-2 NEDO における燃料電池・水素分野の取り組みの概要

表 1.1-1 に NEDO の燃料電池・水素技術分野のプロジェクトの年度展開を示す。

PEFC に関しては、本事業と並行し、FCV および定置用燃料電池システムの電解質膜、電極触媒、周辺機器、改質器等に係る技術開発を行う「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発」(2005～2009 年度)、「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」(2008～2014 年度)を推進している。また、FCV の省エネルギー効果・環境負荷低減効果の明確化、社会認知度向上、実用化における技術課題の抽出を目的として FCV の公道走行試験や水素ステーションの運用を行う「燃料電池システム等実証研究」(2009～2010 年度)と、家庭用 PEFC システムの省エネルギー性、信頼性、耐久性等の実証と実用化課題の抽出を目的として累計約 3,300 台の PEFC システムを全国に設置した「定置用燃料電池大規模実証事業」(2005～2009 年度)を推進している。さらに、FCV および家庭用 PEFC システムに係る規制の再点検に必要なデータの収集・提供、国際標準化に向けた検討等を行う「水素社会構築基盤整備事業」(2005～2009 年度)を推進している。これら関係する複数のプロジェクトは連携・整合して進める必要があり、民間企業の活動のみでは効果的・効率的な研究開発が見込まれないことから、新エネルギー・省エネルギーに係る国家プロジェクトをマネジメントする NEDO の関与が不可欠である。

表 1.1-1 NEDO 燃料電池・水素技術分野のプロジェクトの年度展開



1. 2 実施の効果

(1) 経済効果

2010年に㈱富士経済が実施した国内市場規模の予測を、FCVについて図1.2-1に、家庭用PEFCについて図1.2-2に示す。市場は2015年頃から立ち上がり、2020～2025年に普及が拡大すると予測されている。2025年の市場規模は、自動車用PEFCが約9,900億円（45万台/年）、家庭用PEFCが約2,730億円（70万台/年）と予測されている。

このように、PEFCの市場規模はFCVと家庭用PEFCを合わせて2025年で約1兆2,600億円となっており、その経済効果への期待は大きい。なお、欧米で既に市場が確立しつつあるPEFCフォークリフトや非常用電源、モバイル機器用の小型電源についても今後、市場が立ち上がる可能性がある。

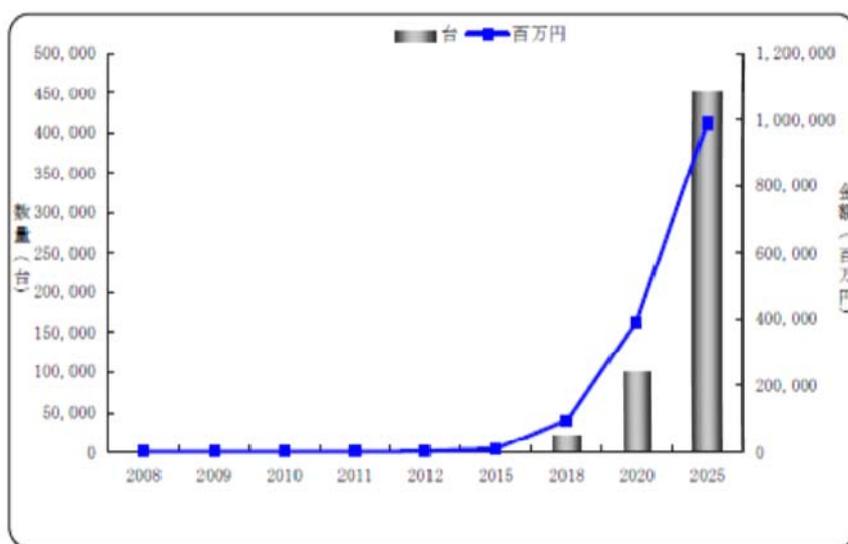


図 1.2-1 2025年のFCVの市場規模

出典：「2010年度版 燃料電池関連技術・市場の将来展望 上巻」（株式会社富士経済）

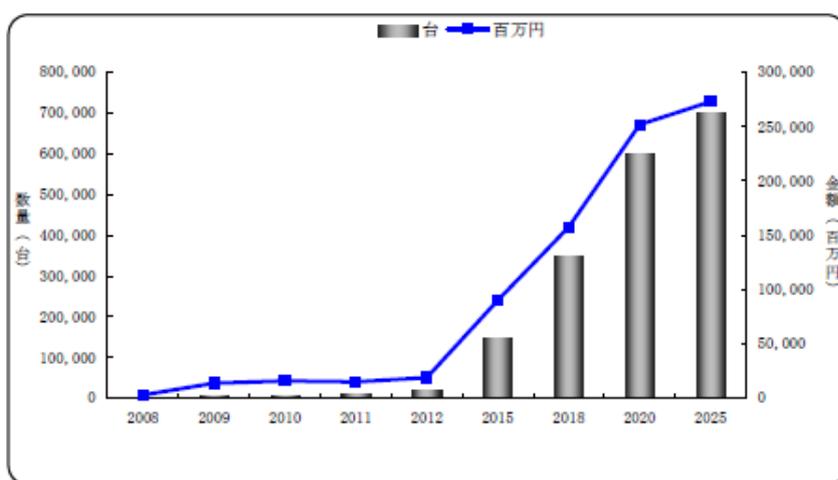


図 1.2-2 2025年の家庭用PEFCの市場規模

出典：「2010年度版 燃料電池関連技術・市場の将来展望 上巻」（株式会社富士経済）

(2) CO₂削減効果

「燃料電池システム等実証研究」における試算結果では、図 1.2-3 に示すように、FCV の CO₂ 排出量（1 次エネルギーの採掘から車両走行に至る全エネルギーを考慮した際の CO₂ 排出量）はガソリン車の約 1/3 となっている。一方、運輸部門の CO₂ 排出量を 257 百万トン/年（2005 年度：「長期エネルギー需給見通し」による）の 9 割が自動車によるものとし、保有台数を約 7,500 万台とすれば、自動車 1 台当たりの約 3 トン・CO₂/年となる。したがって、FCV 1 台当たりの CO₂ 削減量は約 2 トン・CO₂/年となる。これに前記した 2025 年の FCV の市場規模（導入台数 45 万台/年）を当てはめると、年間 90 万トンの CO₂ 削減効果が期待できることになる。

また、「定置用燃料電池大規模実証研究」において実測された家庭用 PEFC システムの CO₂ 削減量は、系統電力とガス給湯器の組み合わせに対して 1 台当たり約 1.2 トン・CO₂/年となっている。これに前記した 2025 年の家庭用 PEFC の市場規模（導入台数 70 万台/年）を当てはめると、年間 84 万トンの CO₂ 削減効果が期待できる。

FCV と家庭用 PEFC を合わせると、2025 年における CO₂ 削減効果は年間約 174 万トンとなる。

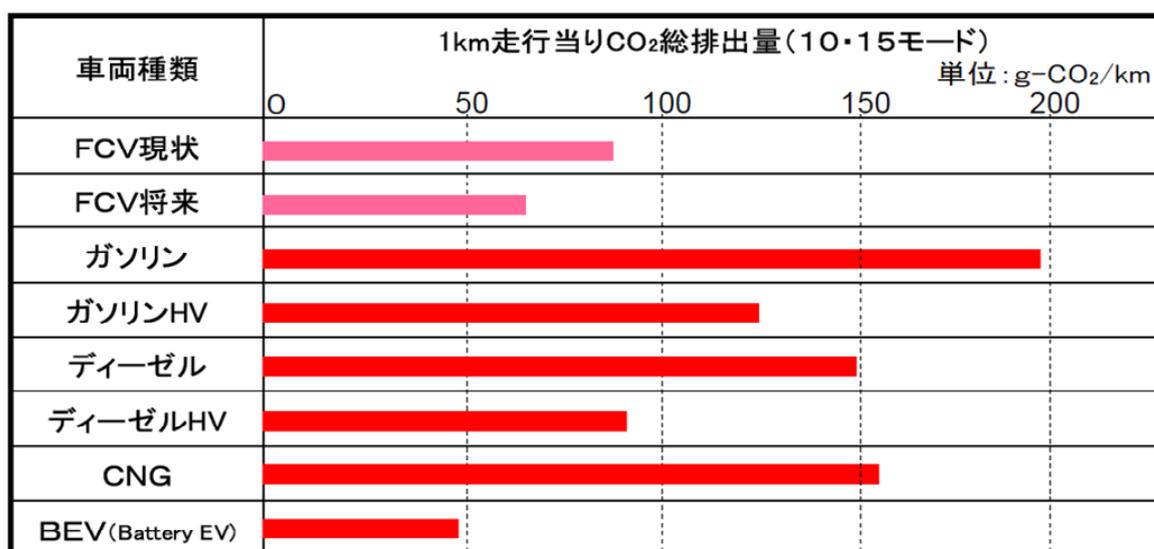


図 1.2-3 各種車両の Well to Wheel の CO₂ 排出量

2. 事業の背景・目的・位置付け

2. 1 事業の背景

(1) 我が国における FCV の動向

我が国においては FCV の普及を目指し、2002 年より JHFC プロジェクト（水素・燃料電池実証プロジェクト：Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project）が経済産業省の直轄事業として開始されており、FCV の公道走行試験や水素ステーションの運用等が行われてきた。図 2.1-1 に JHFC プロジェクトの概要を示す。

その結果、FCV の燃料電池スタックや燃料電池システムの改良が進み、表 2.1-1 に示すように、我が国自動車メーカーの FCV の航続距離は 500km 以上、最高速度 150km/h 以上となり、性能は内燃機関車と遜色ないレベルに到達している。



図 2.1-1 JHFC プロジェクトの概要

表 2.1-1 各自動車メーカーの FCV

	トヨタ FCHV-adv	ホンダ FCX Clarity	ニッサン X-TRAIL FCV 2005モデル	GM Chevrolet Equinox	Daimler B-class F-cell
車両重量	1,880 kg	1,625 kg	1,860 kg	2,010 kg	
航続距離	830 km	620 km	500 km以上	320 km	400 km
最高速度	155 km/h	160 km/h	150 km/h	160 km/h	174 km/h
燃料電池出力	90 kW	100 kW	90 kW	93 kW	80 kW
水素充填圧力	70 MPa	35 MPa	70 MPa	70 MPa	70 MPa

トヨタ自動車は2008年6月にFCHV-advの型式認証を取得し、9月よりリース販売開始している。本田は2008年6月にFCXクラリティの第1号車（米国仕様）をラインオフし、日米合わせた販売計画台数として年間数十台、3年間で200台程度を予定していることを公表している。日産自動車は2008年8月に新開発の燃料電池スタックを発表し、出力を従来の90kWから130kWに向上させながら、体積を3/4にして高出力密度化を実現している。

また、2008年7月、我が国の主要な自動車メーカー、エネルギー関係企業等が参加する燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）によって、2015年に商用の水素ステーションの設置を開始し、FCVの一般ユーザーへの普及開始を目指すという普及シナリオ（図2.1-2）が発表されている。さらに、2010年7月には、このシナリオをさらに発展させものとして、2025年時点でFCVを200万台程度、水素ステーションを1,000箇所程度普及させ、その後は経済原理に基づいて自立的に普及させていくとのシナリオ（図2.1-3）が発表されている。

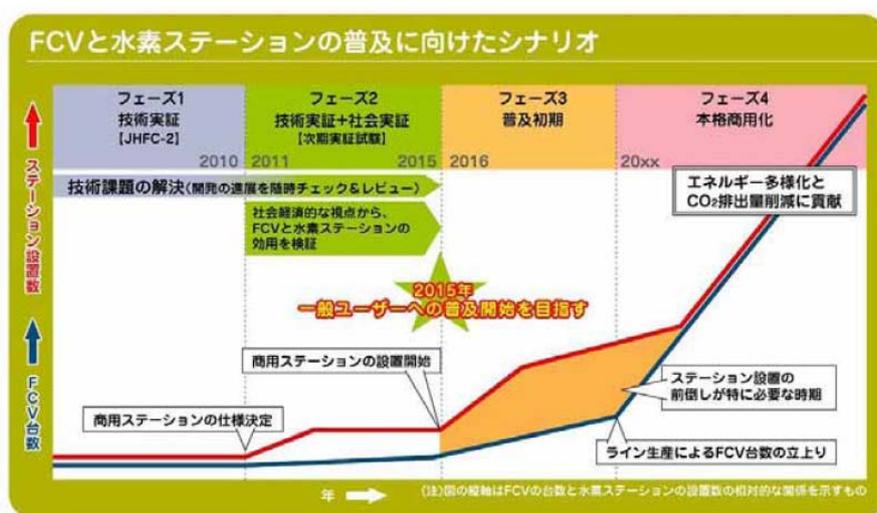


図 2.1-2 FCV と水素ステーションの普及シナリオ（2008年7月 FCCJ 発表）

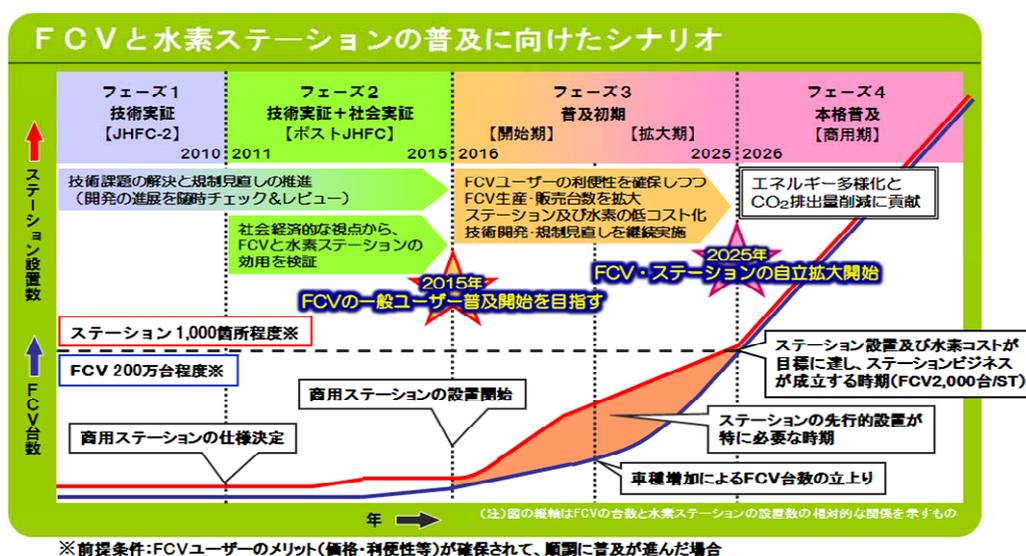


図 2.1-3 FCV と水素ステーションの普及シナリオ（2010年7月 FCCJ 発表）

(2) 我が国における定置用システムの動向

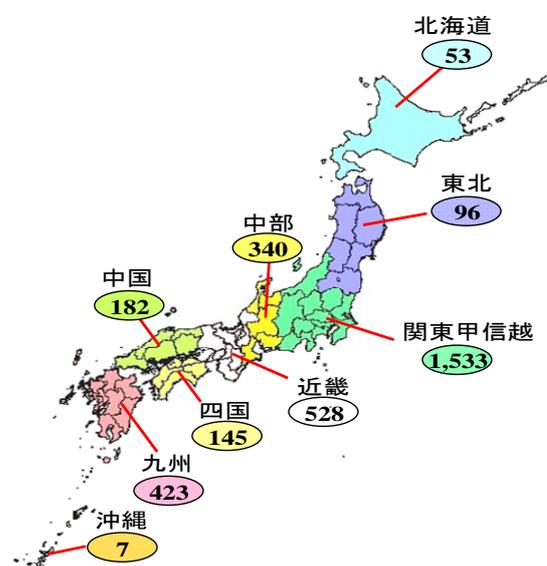
我が国においては家庭用 PEFC システムの普及を目指し、2002 年度から 2004 年度まで「定置用燃料電池システム実証研究」が、2005 年度より 2009 年度まで「定置用燃料電池大規模実証研究」が NEDO 事業として実施されてきている。

「定置用燃料電池大規模実証研究」では、表 2.1-2 に示すように、日本全国に累計約 3,300 台の家庭用 PEFC システムを設置して実運転を行い、省エネ性、信頼性、耐久性等を実証した。この事業で確認された一次エネルギー削減量と CO₂ 削減量はトップ機種で 12,180MJ/年（省エネ率 25%）、1.3 トン/年（CO₂ 削減率 39%）である。こうした成果を受け、業界の統一ネーミングが「エネファーム」と定められ、2009 年度より経済産業省の導入支援補助金制度の下、世界初の一般販売がスタートしている。市場導入初年度の販売実績は 5,258 台であり、今後 5 年間で 4 万台以上が導入される見込みである。

FCCJ の導入・普及シナリオを図 2.1-4 に示す。2020 年度に累積導入 250 万台、年間約 300 万トンの CO₂ 削減を目指している。現在は、景気低迷という厳しい環境の中、システムメカ、材料メカ、エネルギー事業者、住宅供給者等の民間先行投資も加えながら、市場形成に向けた努力が進められている。

表 2.1-2 「定置用燃料電池大規模実証研究」の概要

実施者	燃料種	平成17年度	平成18年度	平成19年度	平成20年度	計
東京ガス	都市ガス	150	160	210	276	796
大阪ガス	都市ガス	63	80	81	141	365
東邦ガス	都市ガス	12	40	38	34	124
西部ガス	都市ガス	10	10	13	10	43
北海道ガス	都市ガス	-	10	10	5	25
日本瓦斯	都市ガス	-	3	4	3	30
	LPガス	-	7	6	7	
新日本石油	都市ガス	-	-	-	11	
	LPガス	134	226	250	403	1328
	灯油	-	75	146	83	
出光興産	LPガス	33	40	50	28	151
ジャパンエナジー	LPガス	30	40	34	40	144
岩谷産業	LPガス	10	34	29	10	83
コスモ石油	LPガス	10	19	14	13	
	灯油	-	-	5	5	66
太陽石油	都市ガス	-	-	-	2	50
	LPガス	8	13	18	9	
九州石油	LPガス	8	10	12	10	40
昭和シェル石油	LPガス	6	10	10	10	36
レモンガス	LPガス	6	-	-	-	6
エネアージュ	LPガス	-	-	-	10	10
サイサン	都市ガス	-	-	-	2	
	LPガス	-	-	-	8	10
計		480	777	930	1120	3307



システムメカ	LPG	都市ガス	灯油	合計
ENEOSセルテック	1062	191	0	1253
荏原製作所	0	396	314	710
東芝燃料電池システム	554	194	0	748
パナソニック	0	520	0	520
トヨタ自動車	0	76	0	76
合計	1,614	1,379	314	3,307



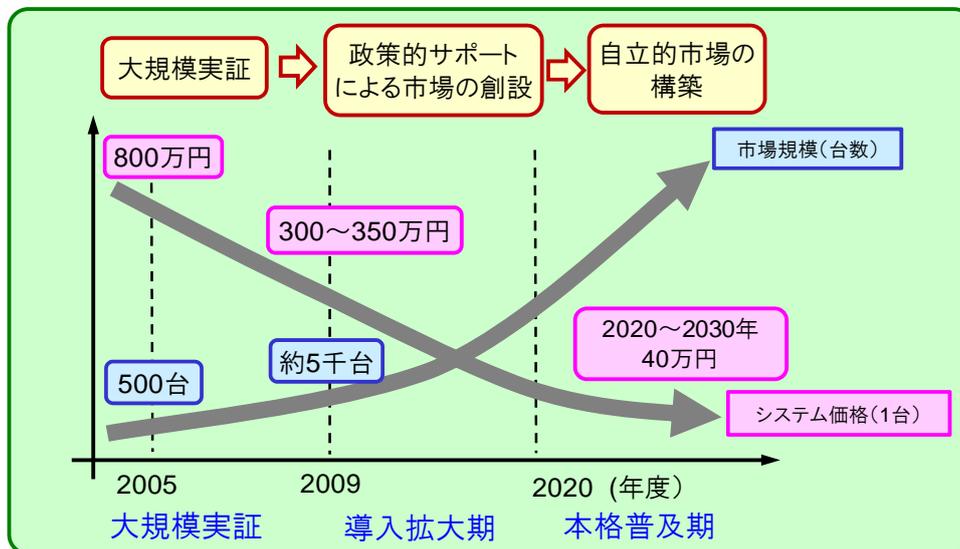


図 2.1-4 家庭用 PEFC システム (エネファーム) の普及シナリオ

(3) PEFC 普及に向けた技術開発課題

FCV 普及に向けての最大の課題は、現在、1 台数千万と言われているコストの低減である。2010 年に NEDO が実施したコスト分析結果では、FCV を年間 50 万台生産した時の燃料電池システム (100kW クラス) のコストは 100 万円と内燃機関の数倍になっている。これに車両コストが上乗せされるので、一般ユーザーへの普及は難しく、更なる技術改良が必要である。

家庭用 PEFC システムについても同様に、普及に向けた最大の課題はコスト低減である。前記「定置用燃料電池大規模実証研究」開始当初に比べて 1/3 程度に低減されたが、現状のシステム価格は 300~350 万円台と依然高価である。CO₂ 削減に貢献する規模の市場形成には、図 2.1-4 に示したように、システム価格は 2015 年頃に 50~70 万円、2020 年以降 40 万円まで低減する必要がある。

コストダウンに向けては、次の 2 つの技術改良が重要である。

① 材料コストの低減

MEA (膜-電極接合体) の出力電圧を高く保ちつつ電流密度を高めて、セルの使用面積を低減し、電解質膜や白金触媒等の使用量を削減する。

② システムの簡素化

MEA のロバスト性を向上させ、周辺機器への依存を軽減し、システムを簡素化する。具体的には、加湿器の削減および空気供給系・水素循環系等の簡素化。

これら技術改良を進めるには、MEA を構成する電解質膜と電極触媒の高性能化、高耐久化および低コスト化が求められる。電解質膜はプロトン伝導、電子遮断、ガス遮断といった機能を担っており、MEA の高温作動化・低加湿作動化・高耐久化を図る際に性能向上が最も求められる材料である。また、コストも本格普及期の目標（1,000 円/m²）と隔たりがあり、低減する必要がある。電極触媒に関しては、現状の FCV での白金使用量が 0.5~1.0g/kW（FCV1 台で約 50~100g）となっており、地金コストだけでも大きな負担である。また、本格普及期に資源面の制約を招く可能性がある。さらに、FCV の加減速運転とアイドル運転で白金の一部が溶出し、MEA の性能が低下することも確認されている。そのため、白金使用量を現状の 1/10 レベルまで低減し、かつ耐久性を確保する低白金化技術、あるいは白金を全く使用しない新規触媒の開発が求められている。こうした新規材料の開発を効率的に進めるには、FCV の各運転条件下において MEA 内で起きている現象とそのメカニズムの根本を理解する必要がある。そのためには、実験解析と数値解析の両面での手法開発と適用が重要である。

2007 年 1 月、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」に記載された MEA の発電環境イメージを表 2.1-3 に、膜・触媒目標達成のためのアプローチを図 2.1-5 に示す。FCV の低コスト化のためには「高温化」、「低加湿化」、「低圧化」、「低ストイキ化」が必要であり、これらを実現するためには従来のエンジニアリング的アプローチだけでは限界があり、反応と物質移動のメカニズム、機能・制御パラメータをより深く理解して新しいアイデアを創出する必要があるとされている。

表 2.1-3 FCV 用 MEA の発電環境イメージ

出典：FCCJ「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」

I-1 発電環境(自動車用PEFC作動環境)イメージ					
・自動車用MEAの発電環境は燃料電池車両の実用性向上、発電システム全体の小型、低コスト化を鑑み、以下のような方向性となる。					
「高温化」、「低湿度化」、「低圧化」、「低ストイキ化」					
分類	No	項目	2010	2015~20	最終目標
作動条件	1	セル作動温度 (始動含む、冷庫出口温度)	-30~90℃	-30~100℃	-40~120℃以上
	2	作動ガス入り口 下限相対湿度	40%	30%	加湿器レス
	3	作動ガス出口圧力 (kPa:絶対圧)	140	120	100
	4	作動ガス ストイキ	空気	1.5	1.3
		水素	1.3	1.1	1.0(循環無し)
本作動条件は各年代における燃料電池車両での運転環境を想定したものであり、将来における技術の選択・開発に制約を与えるものではない。					

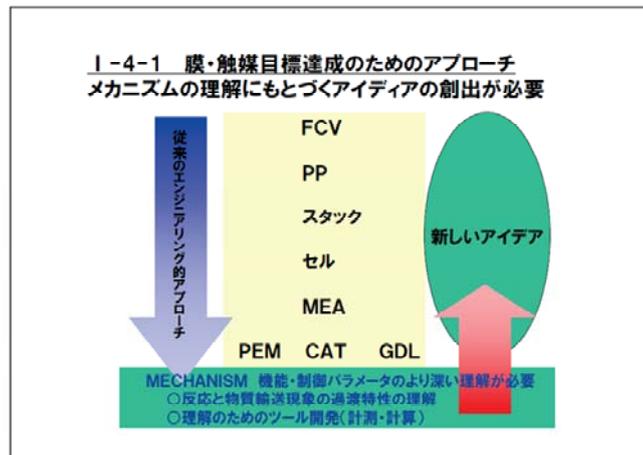


図 2.1-5 膜・触媒目標達成のためのアプローチ

出典： FCCJ 「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」

(4) 海外における PEFC 開発動向

a. 米国の動向

米国ではPlug Power社、Ballard Power System社、Hydrogenics社、Nuvera社等がPEFCを商品化しており、出力が数kWから数十kWのフォークリフト、非常用電源等で数kWから市場が形成されつつある。また、FCVについてはカリフォルニア州の燃料電池パートナーシップを中心に実証試験が継続されており、2010年時点で州内に26カ所の水素ステーションの設置と250台のFCVを導入した。2014年までに46カ所の水素ステーションと4,300台のFCVの導入を見込んでい

る。

図2.1-6に示すように、米国エネルギー省（DOE）は2004年から水素・燃料電池に関する支援を継続して強化しており、水素・燃料電池に対する強い期待が伺える。また、図2.1-7に示すように、燃料電池のプログラムでは電解質膜研究開発に13.3M\$、触媒研究開発に10.4M\$と全体予算の約4割を割いており、この分野に力を入れていることが分かる。

また、表2.1-4に、DOEの燃料電池研究開発戦略（出典：「平成19年度 欧米における燃料電池自動車の政策動向 技術動向調査報告書」平成20年3月日本自動車研究所）を示す。これによると、DOEにおいても電解質膜、触媒・触媒層、水マネージメント等、我が国と同様に共通課題を設定して研究が進められている。

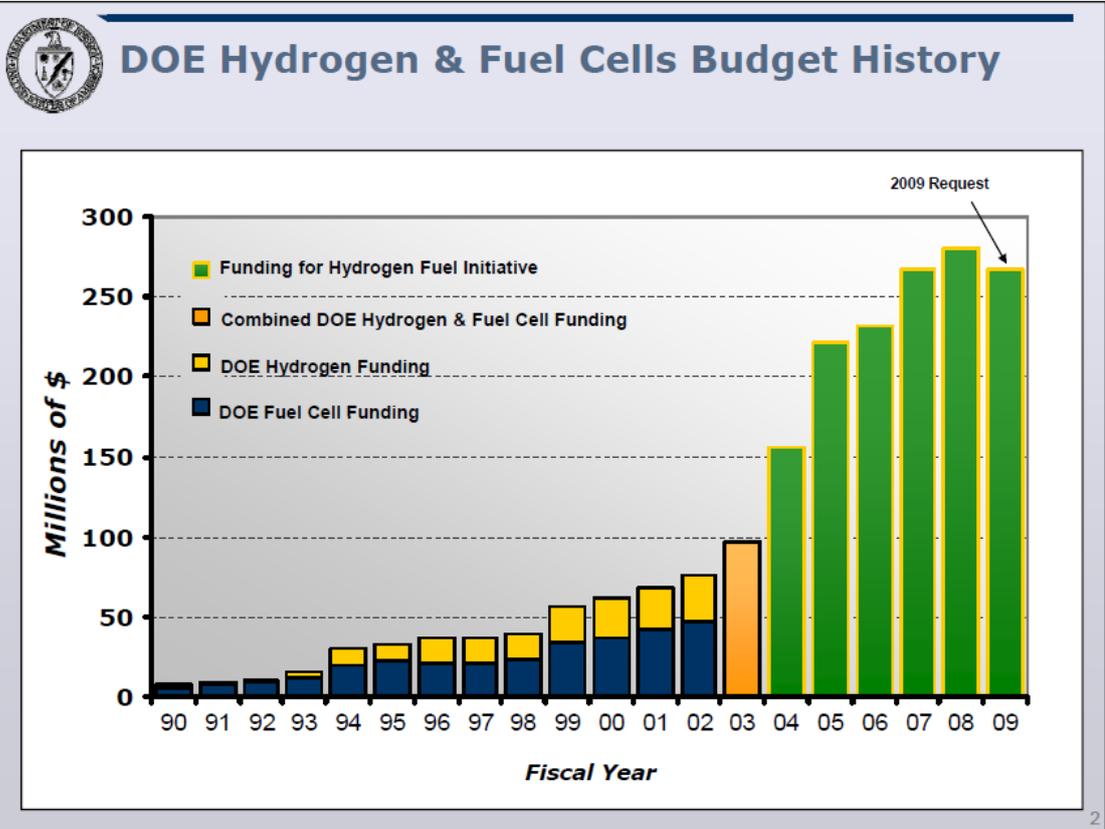


図2.1-6 DOEの水素・燃料電池プログラムの予算推移

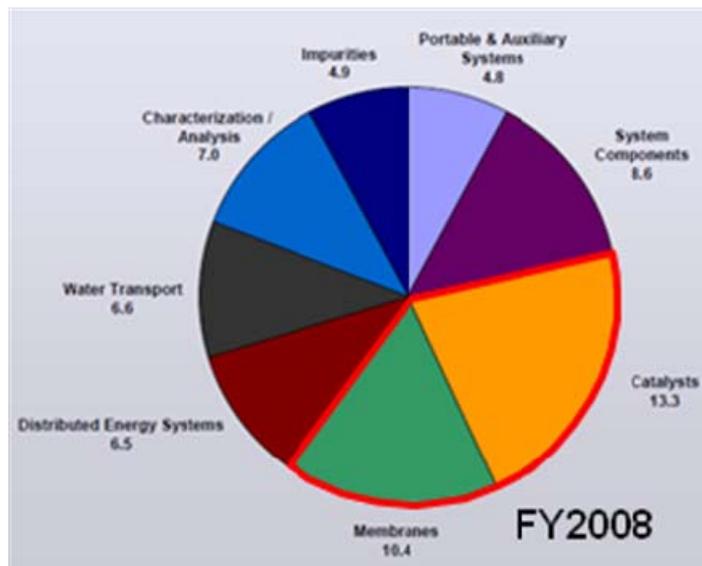


図2.1-7 DOEの燃料電池プログラムの予算内訳

表2.4-1 DOE の燃料電池研究開発戦略

出典：「平成19年度 欧米における燃料電池自動車の政策動向 技術動向調査報告書」平成20年3月日本自動車研究所

<p>メンブレン</p>	<p>課題</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ スタックの性能と耐久性はメンブレンの特性に依存 ・ メンブレンが、主たるコスト要因 ・ メンブレンにおける制約がシステムの複雑さの原因 <p>高温メンブレンの R&D</p> <p>戦略 1: 相分離(ポリマーとメンブレン)の抑制 戦略 2: 非水溶性の伝導体 戦略 3: 親水性の添加物の採用</p>
<p>触媒及びサポート</p>	<p>課題</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 全スタックコストの 80%が白金コスト ・ 触媒の耐久性向上が必要 <p>戦略的な触媒・サポート材の R&D</p> <p>戦略 1: 白金族の担持量の低減 戦略 2: 白金合金の採用 戦略 3: 斬新なサポート材の構造 戦略 4: 非白金触媒</p>
<p>水管理</p>	<p>課題</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 低温下における水の挙動の理解 ・ 高出力時のフラディング抑制のための水マネジメント ・ メンブレンのドライアウトの抑制のための水マネジメント
<p>分析</p>	<p>課題</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 燃料電池内の水挙動の分析(光学的分析、中性子の利用) ・ 理論的なモデリング ・ 凍結状況の分析 ・ 氷点下での起動・停止のプロトコル

b. 欧州の動向

欧州では、燃料電池・水素の EU プロジェクト (FCH JTI) により燃料電池の研究開発が進められており、本プロジェクトには 4 億 5000 万ユーロ (2008~2013) の予算が投入されている。

EU プロジェクトとは別に、ドイツ政府は 4 省 (交通建設住宅省、経済技術省、環境省、教育省) が協力した水素・燃料電池技術革新プログラム (NIP) を立ち上げ、官民がリスク負担し、FCV・水素エンジン車および水素供給インフラの技術開発、実証、規格・標準化等を推進している。実証の中心的な事業はベルリンおよびハンブルグ市の公共交通機関、国内主要自動車メーカー、エネルギー事業者が参加して 2002 年にスタートしたクリーンエネルギー・パートナーシップ (CEP) であり、2008 年々に水素動力車両の走行距離は 50 万 km に達している。

NIP の予算規模は 10 年間で 14 億ユーロとなっている。図 2.1-8 に示すように、特に自動車分野に多くの予算を割り当てている。また、NIP の FCV（自動車）分野のロードマップを図 2.1-9 に示す。2010 年までの第 1 期が既存技術の改良発展段階、それ以降 2015 年までの第 2 期が市場向け製品開発のための実証期間とされている。

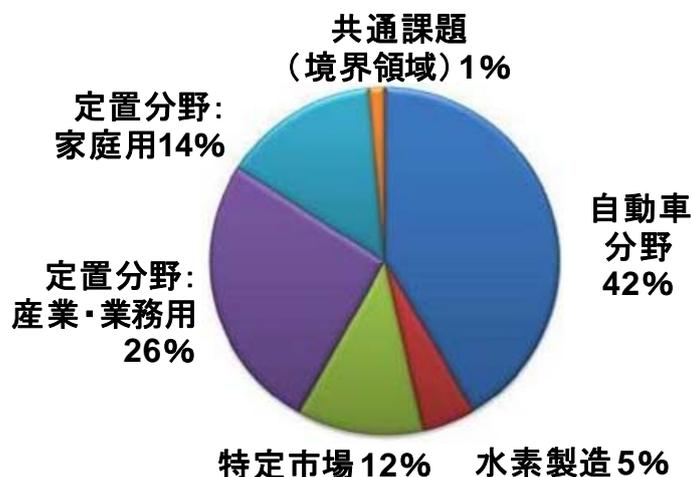


図2.1-8 独NIPの燃料電池・水素関係の予算内訳

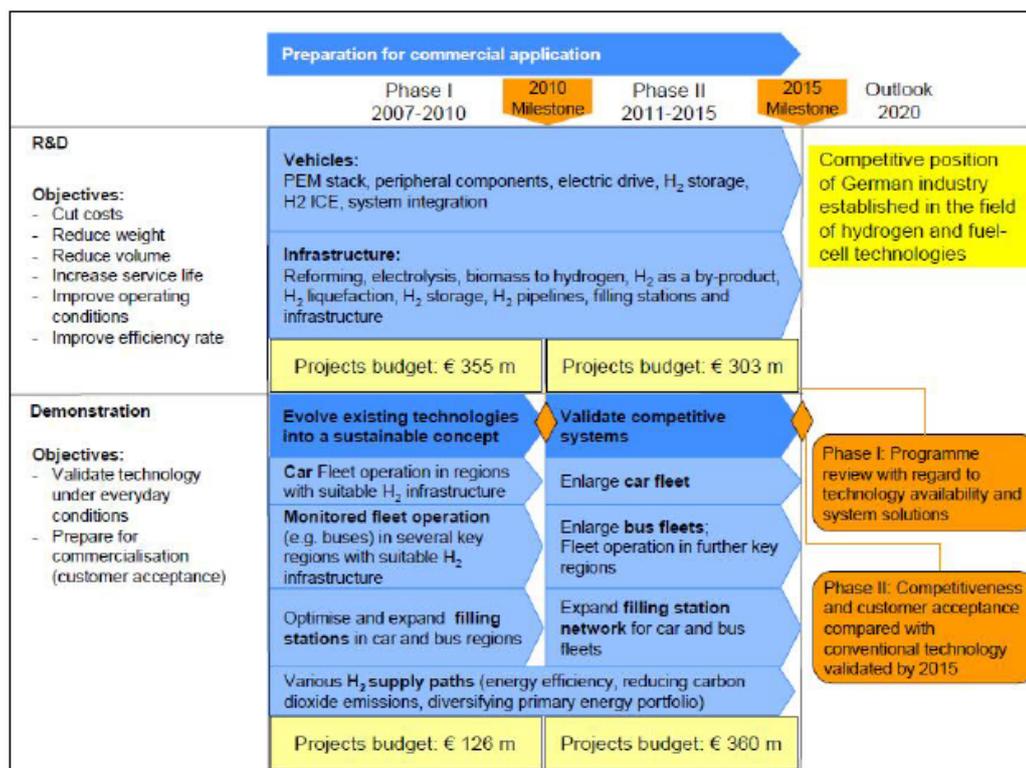


図2.1-9 独NIPのFCV分野ロードマップ

(4) 標準・規格・基準に係る状況

a. 定置用燃料電池の状況

定置用燃料電池の国際標準化については、1998年にIEC（International Electrotechnical Commission：国際電気標準会議）の中に設置されたTC105（Technical Committee 105：第105専門委員会）で進められている。規格化の活動についてはTC105の中に設置された11のWG（作業会）の中で検討が行われている。日本からは、TC105の議長および4つのWGでコンビナを出しており、この分野で中心的な役割を果たしている。

IEC規格として、これまでに8件（IEC62282シリーズ：WG2燃料電池モジュール、定置用燃料電池システム－WG2安全要件・WG4性能試験法・WG5設置要件、ポータブル燃料電池システム－WG7安全要件、マイクロ燃料電池－WG8安全性・WG9性能試験法・WG10互換性）のIS（International Standard：国際規格）が発行されている。また、2件（WG1用語と定義、WG11単セル試験法）のTS（Technical Specification：技術仕様書）が発行されている。さらに、WG4小型PEFC性能試験方法については平成21年度に審議を開始し、CD（Committee Draft）第1版を審議中である。

また、国内の標準規格であるJIS規格の制定は、2008年7月に安全基準など8件のJIS規格が発行され、一通り規格体系として整備された。今後は、本格的普及に向けて国際認証制度なども念頭に入れながら、より詳細な内容を盛り込んだ技術内容を国際標準化していくことが重要となっている。現在、定置用PEFCシステムの普及期において国際市場での優位性確立、国際間取引の円滑化を図るために、IEC62282シリーズの改訂作業の実施、国際標準化（IEC/TC105への新規提案）等に資する基準案の作成に取り組んでいる。

定置用燃料電池の国内規制見直しについては、電気事業法関連、消防法関連での8項目（電気事業法関連：常時監視の不要化・不活性ガス置換義務の省略・一般用電気工作物化・加圧防止装置の省略・可燃ガス検知機の省略・消防法関連：設置届出義務の不要化・設置保有距離の省略・逆火防止装置の省略）について規制適正化が推進され、固体高分子形燃料電池については、本格的普及期に向けた規制適正化をほぼ完了した。

b. FCVの状況

FCVの国際標準化についてはISO（International Organization for Standardization：国際標準化機構）の中に設置されたTC22（Technical Committee 22：第22専門委員会）/SC21（Sub-committees 21：分科委員会）およびTC197で進められている。規格化の活動についてはISO/TC22/SC21（電気自動車）の中に設置されたWG1（安全）とWG2（性能）の2つのWG（作業会）およびTC197（水素技術）の中に設置されたWG5（水素充填コネクタ）、WG6（車載用圧縮水素容器）、WG12（FCV用水素製品仕様）の3つのWG中でそれぞれ検討が行われている。日本は前記のWGのうちWG2（性能）およびWG12（FCV用水素製品仕様）のコンビナを担当しており、ISOの審議において日本がリードし国際標準化を進めている。ISO規格として、これまでに6件（WG1：3件（電池・機能・電気）、WG2：2件（燃費・EV排ガス

燃費試験法)、WG5:1件(水素充填コネクタ 35MPa)のIS(International Standard:国際規格)が発行されている。

また、2件(WG6、WG12)のTSおよび1件(WG2/TF1:最高速)のTR(Technical Report:技術報告書)が発行されている。今後も、NEDOで取得する技術データを活用する等、産学官連携による国際標準化活動を推進し、日本が国際会議の議論をリード等してゆくことが益々重要となる。

FCVの国内規制見直しについては、FCVに搭載する車載用圧縮水素容器および付属品について、貯蔵圧力のさらなる高圧化(70MPa)および軽量・低コスト化のために技術基準の見直しを検討し、規制適正化を進めている。

c. 水素インフラの状況

水素インフラの国際標準化についてはISOの中に設置されたTC197(水素技術)で進められている。規格化の活動についてはTC197の中に設置されたWG5からWG15の10のWG、および1つのAd-Hoc(水素部品)グループの中でそれぞれ検討が行われている。水素インフラ関連の国際標準化の取り組みは比較的遅れていたが、近年3つのWG(WG12:FCV用水素製品仕様、WG13:水素検知器、WG14:定置用FC水素製品仕様)で日本がコンビナとなり、国際標準化を推進している。

ISO規格として、これまでに4件(WG8:水電解水素製造装置、WG9:改質器、WG10:MH容器、WG13:水素検知器)のISが発行されている。今後も、NEDOで取得する技術データの活用や水素インフラ関連業界との連携強化等、産学官連携による国際標準化活動を推進し、国際会議の議論に日本の意見を反映させてゆくことが益々重要となる。

水素インフラの国内規制見直しについては、FCVの導入に向けて35MPa充填対応水素スタンド等の水素インフラに係わる規制見直しが実施されている。今後のFCVの普及拡大に向けて更なる高圧化(70MPa)への対応が必須であり、70MPa充填対応水素スタンドの技術基準策定のためのデータ取得が実施されている。

2. 2 事業の目的・位置づけ

(1) 事業の目的

本事業は PEFC の基幹技術である電極触媒、電解質材料、物質移動に関して、革新的な計測・評価・解析技術等を開発して、材料・物質移動および反応メカニズムを根本的に理解し、ひいては、PEFC の基盤技術として確立することを目的としている。なお、本事業は平成 17 年度から平成 19 年度までの 3 年間、経済産業省直轄の事業として実施された後、NEDO 事業として平成 20 年度から平成 21 年度まで実施している。

本事業における研究項目とその最終目標（平成 21 年度末）を以下に示す。

① 電極触媒 研究

コストポテンシャル向上と両立した電極触媒の革新的性能向上のため、電極触媒における電気化学反応の速度論的測定手法を確立するとともに、電極触媒並びに担体の構造（電子構造を含む）と触媒活性・耐久性との相関性を定量的に把握する等の反応メカニズムを解明する。

② 電解質材料研究

コストポテンシャル向上と両立した電解質材料の革新的性能向上のため、実作動相当環境下での高次構造を解明する手段を確立するとともに、プロトン伝導、ガス透過並びに化学的耐久性との相関を定量的に把握する等の物質移動・反応メカニズムを解明する。

③ 物質移動研究

セル構成要素及び界面における物質移動速度向上を図るため、触媒層、ガス拡散層等の実作動相当環境下での構造解明と、これが物質移動並びに熱・電気伝導に及ぼす影響を定量的に把握する等の物質移動メカニズムを解明する。

上記①～③の研究項目は、その何れもが PEFC の低コスト化および性能・耐久性の向上を実現する上で重要度の高いものであり、前記 2.1 で示した事業の背景（開発動向、普及に向けた課題、海外動向、標準化・規格化の状況等）に照らし合わせて見て妥当であると判断される。

(2) 事業の位置づけ

NEDO は、燃料電池・水素技術開発事業の推進機関として、産学官協調の下で研究開発を実施している。この技術開発事業を効率的・効果的に推進するには、常にステークホルダー（利害関係者）間で「技術開発シナリオ」を共有する必要がある。そのため、NEDO は、我が国の燃料電池・水素技術開発で取り組むべき技術課題を明確にして技術開発の方向性を示すと共に、本分野における産業界、大学各層の的確な研究開発への取り組みを先導することを目的として、2005 年に燃料電池・水素技術開発ロードマップを策定し、その後 2 年毎に改定作業を行っている。

2008 年 6 月改定の「燃料電池・水素技術開発ロードマップ」に記載された PEFC のロードマップを FCV について図 2.2-1 に、定置用燃料電池システムについて図 2.2-2 に示す。本事業は、これらのロードマップにおいて FCV と定置用燃料電池システムに共通の課題である「長期的基礎・基盤技術の強化」のうち、「セル内電極触媒・電解質膜・界面の反応メカニズム・物質移動現象の解明」に該当している。

次に、本事業と他の関係する NEDO プロジェクトの連携関係を図 2.2-3 に示す。前記したように、NEDO は本事業と並行して「燃料電池システム等実証研究」および「定置用燃料電池大規模実証事業」を実施しており、これら事業において民間企業が開発した FCV および家庭用 PEFC システムの実使用環境下における各種運転データが蓄積される。これらデータを分析することで性能、耐久性・信頼性、コストに関する具体的な課題とその重要度が把握されるので、それらを本事業および本事業と並行する技術開発プロジェクト（「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発」、「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」等）の取組み内容にその優先度も含めて反映することができる。一方、本事業で開発された革新的な計測評価・解析技術、メカニズムの解明結果および新規材料の開発指針を、本事業と並行する他の技術開発プロジェクトに対してタイムリーに提供・開示することで PEFC の効率的な研究開発が展開されると同時に、本事業の開発技術や知見の効果・有用性に関する検証も可能となるといったシナジー効果が得られる。

以上のことから、本事業は技術開発ロードマップおよび他の NEDO 事業との関係において、位置づけおよび役割分担も明確かつ適切なものとなっている。



図 2.2-1 PEFC 技術開発ロードマップ (FCV) 2008年版

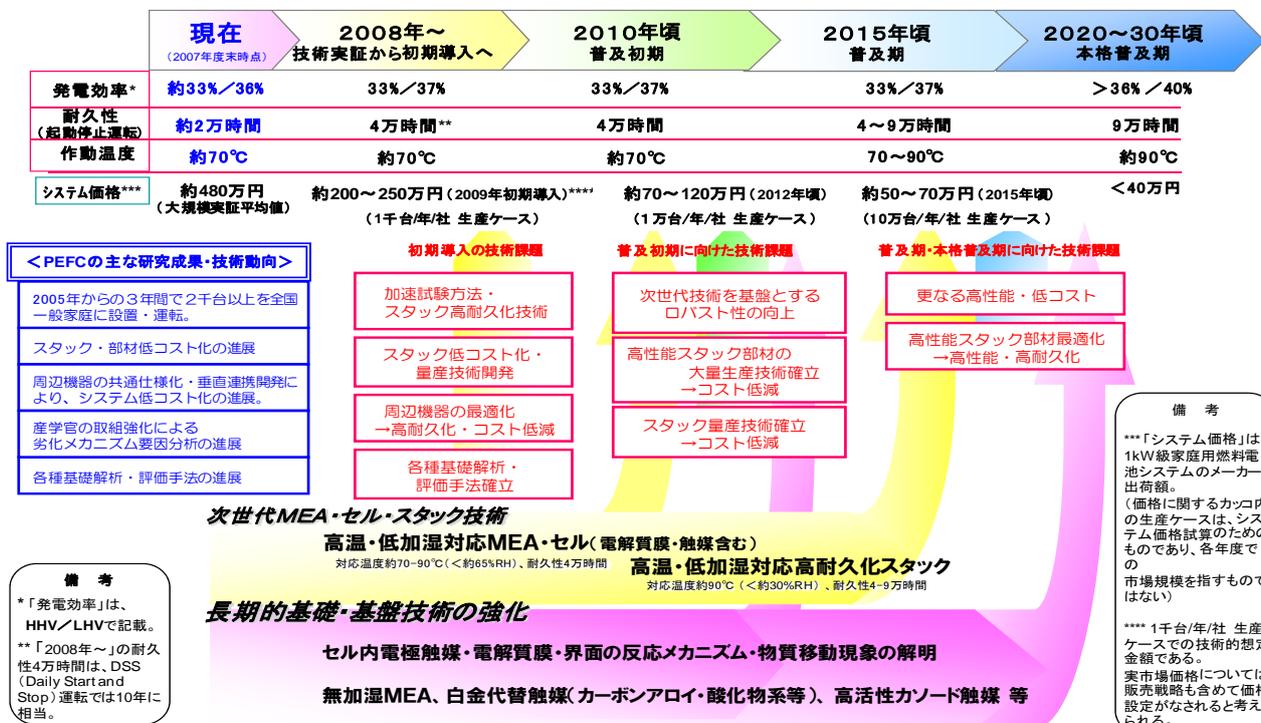


図 2.2-2 PEFC 技術開発ロードマップ (定置用システム) 2008年版

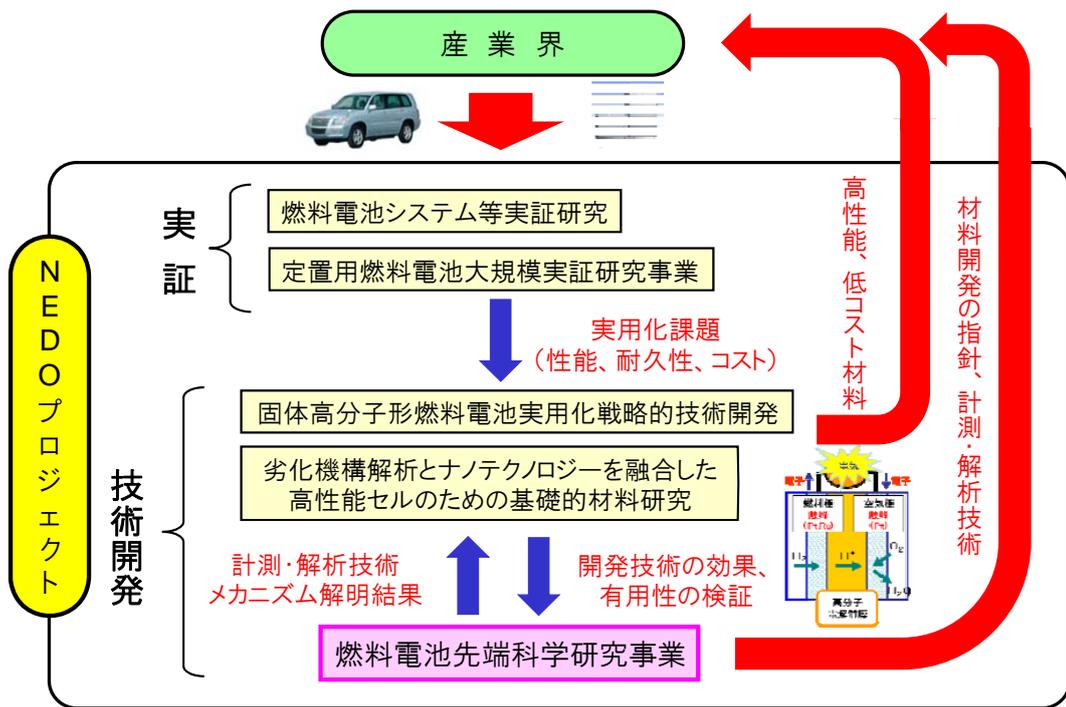


図 2.2-3 NEDO の PEFC 技術開発における本事業のポジション

(3) 計測・解析技術に関する海外との比較

本事業において電極触媒・電解質膜・界面の反応メカニズム・物質移動現象の解明のため必要となる計測・解析手法は、産業総合技術研究所・固体高分子形燃料電池先端基盤研究センター（以下、FC-Cubic と略す。）が中心となって開発した。広く産業界においても使用できるように、汎用測定装置の改造と組み合わせによる各種計測・解析技術を開発し、世界初、あるいは世界的に高レベルの解析結果を得ている。これらの計測・解析技術の開発成果について、海外および国内研究機関の技術との比較を以下に述べる。

表 2.2-1 に、電解質のプロトン伝導パスの観察に用いる原子間力顕微鏡の技術の比較を示す。FC-Cubic の開発技術は、PEFC の運転温度に相当する 90°C の温度、加湿状態での観察が可能で、空間分解能が 5nm と他に比べて高く、図 2.2-4 に示すように詳細な構造が観察可能である。

表 2.2-1 電解質膜のプロトン伝導パスの観察技術（原子間力顕微鏡）の比較

研究機関	名称	産総研FC-Cubic	Univ. Stuttgart	Univ. California	Univ. Kansas
	国名	日本	Germany	US	US
	研究者	滝本/黒田/大平			
	空間分解能	5nm	20nm	20nm	200nm
温度	最高	90°C	室温のみ	室温のみ	室温のみ
	最低	25°C			
湿度	最高	90%RH(80°C)、50%RH(90°C)	大気環境	大気環境	大気環境
	最低	大気環境			

・高温/高加湿環境可能
・高分解能

※因みに水チャネルのサイズは数nm程度

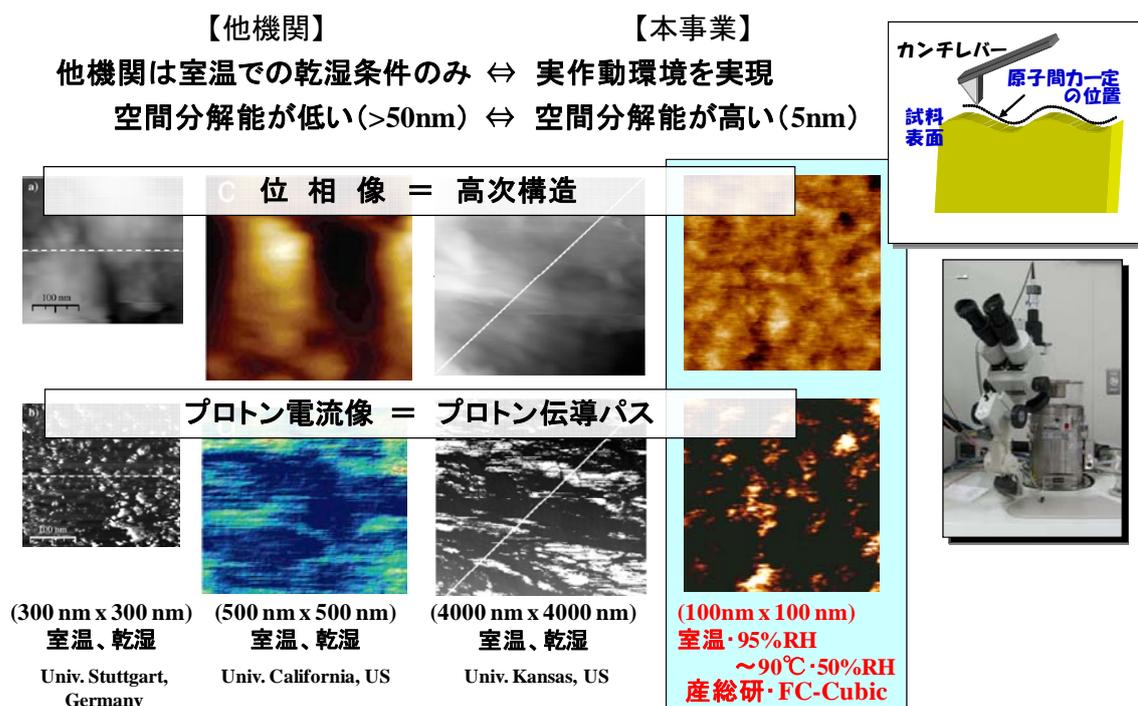


図2.2-4 電解質膜のプロトン伝導パスの観察像の比較

表2.2-2に、電解質のガス透過挙動の観察に用いる陽電子消滅法に関する技術の比較を示す。FC-Cubicの開発技術では、120℃までの高温での測定が可能であり、また深さ方向の空間分解能が数nmと高いため、アイオノマーの解析に有効な技術となっている。

表2.2-2 電解質膜のガス透過挙動の観察技術（陽電子消滅法）の比較

研究機関	名称	産総研FC-Cubic	大阪大学	Tiajin University
	国名	日本	日本	China
	研究者	Mohamedo/大平/小林	西島	J. Wang/ Z. Jiang
電解質膜		フッ素系、HC系	Nafion	Nafion
空間分解能(深さ)		深さ方向数nm	深さ方向は平均値	深さ方向は平均値
温度	最高	~120℃	80℃	室温のみ
	最低	室温	25℃	
湿度	最高	95%RH	85%RH(80℃)	大気環境
	最低	大気環境	5%RH(25℃)	

- ・深さ方向の解析が出来る
点が最大の特徴
⇒アイオノマーの解析に有効

表2.2-3にMEA、ガス拡散層（GDL）等の親・疎水性評価に用いる接触角測定技術に関する比較を示す。FC-Cubicの開発技術はPEFCの運転状態に近い温度80℃、加湿度90%RHにおいてミリ秒オーダーで測定が可能であり、運転状態の違いによる変化を追跡可能となっている。

表2.2-3 MEA、ガス拡散層の親・疎水性評価技術（接触角測定技術）の比較

研究機関	名称	産総研FC-Cubic	Penn- State Univ.	Michigan Tech Univ.
	国名	日本	US	US
	研究者	横山/山本	C. Lim/C. Y. Wang	R. Stacy
空間分解能		0.010~1.0mm	1.0~2.0mm	約2.0mm
時間分解能		ミリ秒	数秒	-
温度	最高	80℃	80℃	室温のみ
	最低	30℃	25℃	
湿度	最高	90%RH	大気環境	大気環境
	最低	大気環境		

- ・微小領域の計測が可
- ・時間分解能が高い
⇒過渡状態の追跡可

表2.2-4にMEA、ガス拡散層（GDL）等の熱伝導度測定技術に関する比較を示す。FC-Cubicの技術は温度120℃、加湿度70%RHでの測定が可能であり、PEFCの運転温度を高温化した場合の熱移動状態が把握可能とするデータを取得できる。

表2.2-4 MEA、ガス拡散層の熱伝導度測定技術の比較

研究機関	名称	産総研FC-Cubic	Univ. Waterloo	Rochester Inst. Tech.
	国名	日本	Canada	US
	研究者	大山/宮本/山本	P. Teertstr	A. Radhakrishnan
	異方性分離	可	可	不可
温度	最高	120°C	70°C	73°C
	最低	30°C	25°C	28°C
湿度	最高	70%RH(120°C),80%RH	大気環境	大気環境
	最低	35%RH		
応力	最高	0.9MPa	1.4MPa	1.2MPa
	最低	0.3MPa	0.07MPa	0.04MPa

・実作動相当環境でのデータ取得可

II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

本事業の全体目的は、固体高分子形燃料電池の基幹技術である電極触媒、電解質材料、物質移動に関して、革新的な計測・評価・解析技術等を開発して、材料、物質移動及び反応メカニズムを根本的に理解し、ひいては、固体高分子形燃料電池の基盤として、これらの革新的技術等を提供することである。

本事業における研究項目・研究テーマとその最終目標（平成 20 年度末）を以下に示す。

①電極触媒研究

コストポテンシャル向上と両立した電極触媒の飛躍的性能向上のため、電極触媒における電気化学反応の速度論的測定手法を開発し、電極触媒・担体の構造（電子構造を含む）と触媒活性・耐久性との相関性を把握する等の反応メカニズムを解明する。

②電解質材料研究

コストポテンシャル向上と両立した電解質材料の飛躍的性能向上のため、実作動相当環境下での高次構造を解明する手段を確立するとともに、プロトン伝導、ガス透過および化学的耐久性との相関を定量的に把握する物質移動・反応メカニズムを解明する。

③物質移動研究

セル構成要素及び界面における物質移動速度を向上のため、触媒層・ガス拡散層等の実作動相当環境下での構造解明と、これが物質移動や熱・電気伝導に及ぼす影響を定量的に把握する等の物質移動メカニズムを解明する。

上記に示した目標は、前記「I. 事業の位置付け・必要性について」に記載した我が国における PEFC の市場導入シナリオ、技術開発ロードマップ（I 章の図 2.2-1 および図 2.2-2 参照）、海外技術の動向等に照らし合わせて見て妥当であると判断される。

2. 事業の計画内容

2. 1 研究開発の内容

(1) 研究の 3 領域

固体高分子形燃料電池の普及に向けて課題となっているコスト低減、性能および信頼性、耐久性向上のために、基礎科学に立ち戻った研究開発を行う。革新的なブレークスルーに必須となる 3 テーマ、①電極触媒の反応メカニズム解明、②電解質材料の物質移動と反応メカニズム解明、③セル構成要素及び界面における物質移動メカニズム解明について、実運転状況を想定した in-situ 状態での緻密な計測と解析を行い、計測・解析技術を確立すると共に、産業界に向けて革

新的ブレークスルーへの指針を提示する。

(2) 研究内容詳細

a. 電極触媒の反応メカニズム解明

前記 I に示した電極触媒に関する研究目標に対して、図 2.1-1 に示すように、目標に沿った研究内容を設定した。この研究結果からの知見より触媒反応加速パラメータと触媒劣化抑制パラメータを特定し、産業界の要望である触媒量の低減、性能向上、溶解抑制への提言を可能とし、コストポテンシャル向上と両立した電極触媒の革新的性能向上に貢献する。各機関の取り組みの概要を以下に示す。

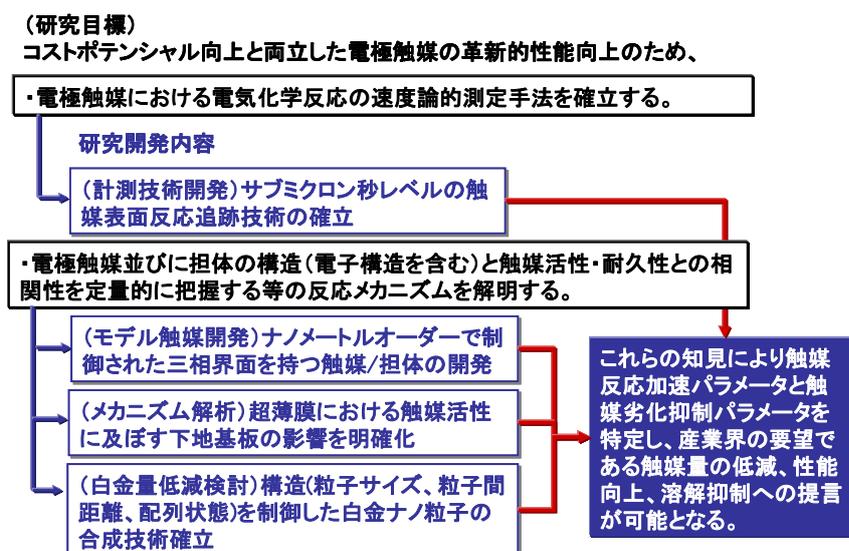


図 2.1-1 電極触媒に関する研究開発内容

① 時間分解高感度振動分光法による電極反応の速度論的計測技術開発、

モデル触媒/担体の開発等 (産業総合研究所 FC-Cubic)

電極触媒反応モデルとして水溶液中の金属電極表面における ORR を in situ 追跡するため、水溶液系に適用出来る振動分光法である表面増強赤外分光法と表面増強ラマン分光法の安定化と高感度化を図り、これらを用いて電極触媒表面に吸着している OH 基、OOH 基、HOOH、HOH 等の化学種の定量解析技術の確立に取り組む。これらの反応素過程解析で、電極触媒反応では実現されたことのない、サブマイクロ秒レベルの時間分解能に取り組む。さらに、触媒表面に吸着する化学種の第一配位圏に位置する水分子の配位情報を取得できる解析技術として、表面和周波発生 (SFG) 分光法や軟 X 線発光分光法を確立する。

また、触媒自体の高活性を、触媒層としての高活性にスケールアップするために有効と考えられる構造化モデル触媒担体として、高精度に構造制御したメソポーラス担体を開発し、メソ孔内への白金微粒子とイオノマーの高度な分散を図り、反応解析に有効な理想的モデル反応場を創製する。

② 電極表面制御による白金触媒量低減化に関する研究開発と白金溶解メカニズムの解析

(お茶の水女子大学)

白金超薄膜構築のための下地基板として、Au(111)、Au(100)、Au(110)を用い、下地基板材料／下地基板原子配列と触媒活性との関係についての解明し、ORR に最適なナノ粒子の（白金皮膜の厚みを含めた）構造及び表面原子配列と、その配列からくる表面の d バンドの電子エネルギーと ORR 活性との関係の明確化に取り組む。

また、白金触媒溶解プロセスを水晶振動子マイクロバランスシステムにより 0.1 ng オーダーで詳細に追跡し、白金溶解メカニズムを解明に取り組む。

③ 緻密に構造制御した白金ナノ粒子の合成と評価による電極触媒の革新的性能向上

(北陸先端技術大学院大学)

構造(粒子サイズ、粒子間距離、配列状態)を制御した白金ナノ粒子の合成技術確立に取り組む。サイズ・形状、さらに、その空間配置や長周期構造をも制御した白金ナノ粒子(群)の調製方法開発に取り組む。さらに、こうして構造制御した保護剤付き白金ナノ粒子(群)をキャラクタリゼーションして、有機保護剤の除去方法や安定保存技術を開発すると共に、安定化して電極表面や分光用試料表面に転写する方法の開発に取り組む。

b. 電解質材料の物質移動と反応メカニズム解明

前記 I に示した電解質材料に関する研究目標に対して、図 2.1-2 に示すように、目標に沿った研究内容を設定した。この研究結果からの知見より実運転環境下で、これらの特性を解明し高温低加湿用電解質材料の開発に有用な指針の提示を可能とし、コストポテンシャル向上と両立した電解質材料の革新的性能向上に貢献する。

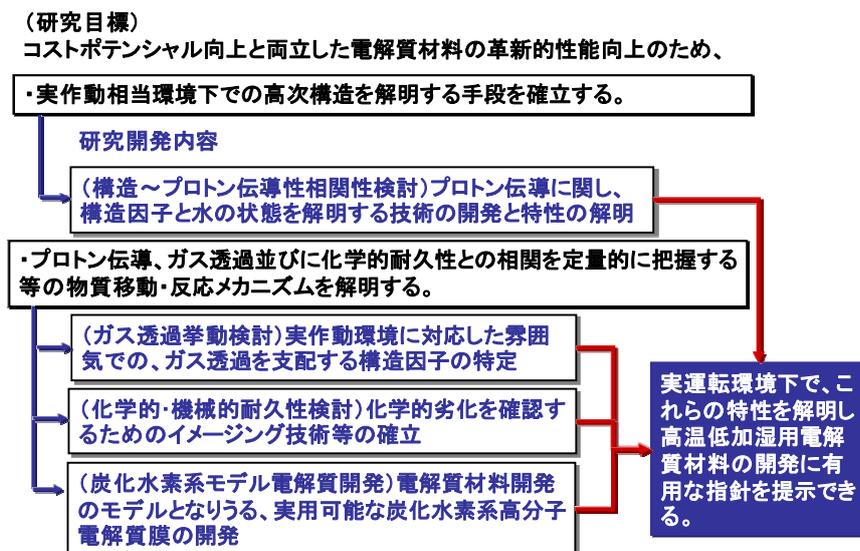


図 2.1-2 電解質材料に関する研究開発内容

① 構造～プロトン伝導性相関性検討及びガス透過挙動検討（産業総合研究所 FC-Cubic）

水チャンネルとプロトン伝導性との相関性解明として、プロトン伝導度・含水率計測に加えて、雰囲気制御可能な電気化学原子間力顕微鏡による電解質材料の高次構造観察、核磁気共鳴による電解質材料中の水挙動解析、小角エックス線散乱による水チャンネル構造解析技術を確立し、併せて分子動力学計算による実験結果の検証に取り組む。

各種ガス透過挙動の解明として、ガス透過率計測と陽電子消滅法による電解質材料中の自由体積計測技術の確立に取り組む。

化学的劣化を確認するためのイメージング技術を確立し、また機械的耐久性については、局所的な破断等の劣化を評価する手法の確立に取り組む。

② 炭化水素系モデル電解質材料開発（上智大学）

電解質材料開発のモデルとなりうる、実用可能な炭化水素系高分子電解質膜の開発に取り組む。FC-Cubic との連携で各種の検討に供するため、一次構造および高次構造が制御され、かつ実用性の高い優れたパフォーマンスを示す炭化水素系モデル電解質材料の開発に取り組む。

c. セル構成要素及び界面における物質移動メカニズム解明

前記 I に示した物質移動メカニズム解明に関する研究目標に対して、図 2.1-3 に示すように、目標に沿った研究内容を設定した。この研究結果からの知見より実運転環境下で、物質の挙動と移動現象を解明することで燃料電池の技術開発に有用な指針の提示を可能とし、セル構成要素及び界面における物質移動速度向上に貢献する。

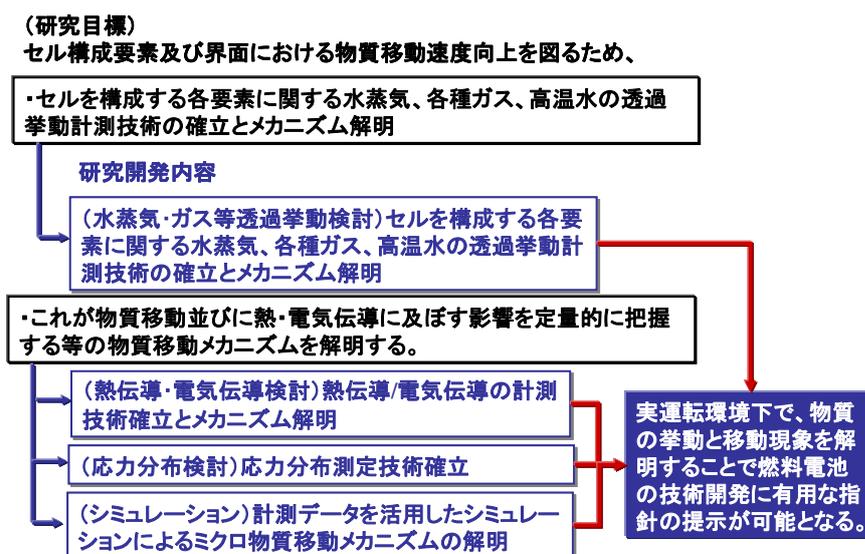


図 2.1-3 物質移動に関する研究開発内容

・セル構成各要素に関する高温水蒸気・各種ガス・高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析（産業総合研究所 FC-Cubic、テキサス大学オースチン校（The University of Texas at Austin））

80℃まで、120℃までの2段階の温度下で、面内方向（in-plane）、厚み方向（through-plane）での異方性を考慮し、ガス拡散層および触媒層において、発電環境に相等しい温度、湿度、締結圧での計測技術の開発に取り組む。水蒸気・各種ガス、高温液体水、熱伝導性、電気伝導性、応力分布の計測結果に基づき、熱・物質シミュレーションを実施し、メカニズム解析に取り組む。さらに、実測値を利用した計算モデルを開発し、理論解析による更に精緻なメカニズム解明を検討する。

テキサス大学オースチン校は、特に高温作動環境下における触媒層のモデリングに取り組む。

（3）研究開発スケジュール

本事業の主な研究開発スケジュールを表 2.1-1 に示す。

表 2.1-1 研究開発スケジュール

研究開発項目 (テーマ)	H20年度	H21年度
①電極触媒 研究	計測技術開発(速度論的反応追跡、水挙動等)	→
	モデル触媒開発(触媒/担体、構造制御白金ナノ粒子等)	→
	メカニズム解析(電気化学反応、触媒劣化)	→
	白金量低減検討(表面制御)	→
②電解質材料 研究	構造～プロトン伝導性相関性検討(計測技術、メカニズム)	→
	ガス透過挙動検討(計測技術、メカニズム)	→
	化学的・機械的耐久性検討(計測技術等)	→
	炭化水素系モデル電解質開発(合成法、評価等)	→
③物質移動 研究	水蒸気・ガス等透過挙動検討(計測技術、メカニズム)	→
	熱伝導・電気伝導検討(計測技術等)	→
	応力分布検討(計測技術等)	→
	シミュレーション(モデリング等)	→

(4) 研究開発予算の推移

本事業の研究開発予算（NEDO 負担額）の推移を表 2.1-2 に、予算の内訳を表 2.1-3 に示す。

表 2.2-2 研究開発予算（NEDO 負担額）の推移

(単位:百万円)

		2008年	2009年	2008-2009年 合計
		H20年	H21年	
産業総合 研究所 FC-Cubic	全体	833	744	1,577
	①電極触媒	(35%)	(31%)	
	②電解質材料	(32%)	(34%)	
	③物質移動	(33%)	(35%)	
お茶の水女子大学		27	19	47
北陸先端大		19	33	52
上智大学		11	11	21
合計		890	807	1,697

表 2.2-3 研究開発予算の内訳

(単位:百万円)

	機械 装置	労務費	その他 経費	間接費	共同 実施費	合計
産業総合 研究所 FC-Cubic	644	342	302	193	21	1,577
お茶の水女子大学	21	6	14	6	0	47
北陸先端大	22	11	12	7	0	52
上智大学	10	3	6	2	0	21
合計	697	362	334	208	21	1,697

2. 2 研究開発の実施体制

図 2.2-1 に本事業の実施体制を示す。

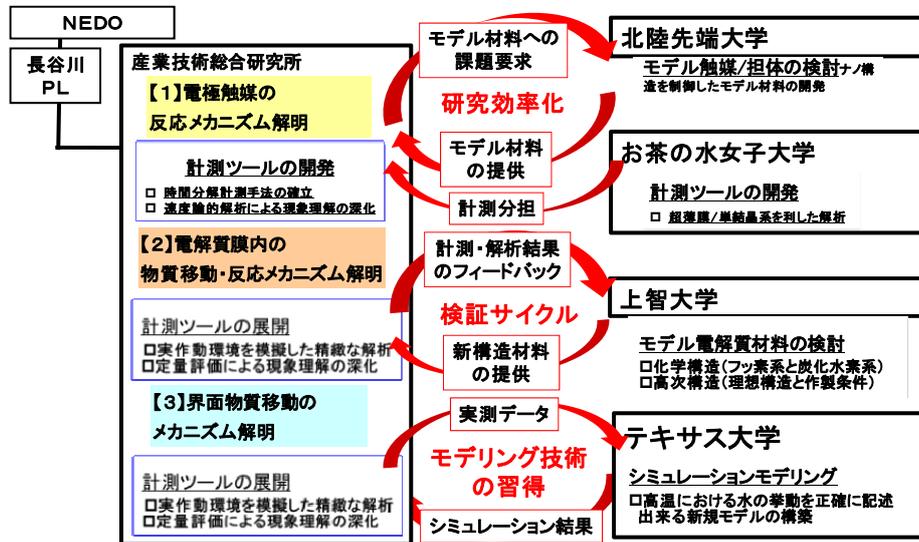


図 2.2-1 実施体制図

本事業は NEDO がプロジェクトリーダー（PL）として委嘱した、産業技術総合研究所・固体高分子燃料電池先端基盤研究センター 研究センター長の長谷川 弘氏の下で実施する。長谷川氏は、トヨタ自動車(株)において、平成 8 年から平成 16 年までに 8 年間に渡り、固体高分子形燃料電池の研究開発に従事し、特に MEA の設計に関して、材料開発から性能実証に関する最先端の研究を行い、燃料電池自動車の市場導入に大きく貢献された。

また、燃料電池の本格的な普及には革新的なブレークスルーが不可欠であり、サイエンスに立ち戻った研究開発の必要性を早くから訴え、平成 17 年からは経済産業省の「燃料電池先端科学研究委託事業」を実施すべく、産業技術総合研究所内の組織として、固体高分子形燃料電池先端基盤研究センターの立ち上げに尽力された。

研究センター立ち上げ後は、研究センター長として前記事業を推進し、高い知見と指導力を発揮し、優れた成果を挙げられた。上記の理由により、長谷川弘氏が本事業の PL として最もふさわしい者と判断している。

また、平成 19 年度に、それまで行われていた METI の事業から NEDO 事業へ変更する際に、モデル触媒・単体で北陸先端大学、超薄膜・単結晶でお茶の水女子大学、モデル電解質材料で上智大学、物質移動でのシミュレーションモデリングでテキサス大学といった、それぞれ技術を有する 4 大学を体制に加え、研究の効率化、あるいは仮説と検証のサイクルができることにより、有効な研究内容が実施できる体制に変更した。

2. 3 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、経済産業省及び研究開発実施者と密接な関係を維持しつつ、本事業の目的及び目標に照らして適切に運営管理を実施するものとしている。その具体的な取組みを以下に示す。

図 2.3-1 に示すように、プロジェクト内連携強化による研究効率化、他のプロジェクト間の連携、有識者によるプロジェクト実施内容への示唆、海外有力研究所との連携による研究レベルアップを図れるよう、目的に応じた委員会体制を構築した。

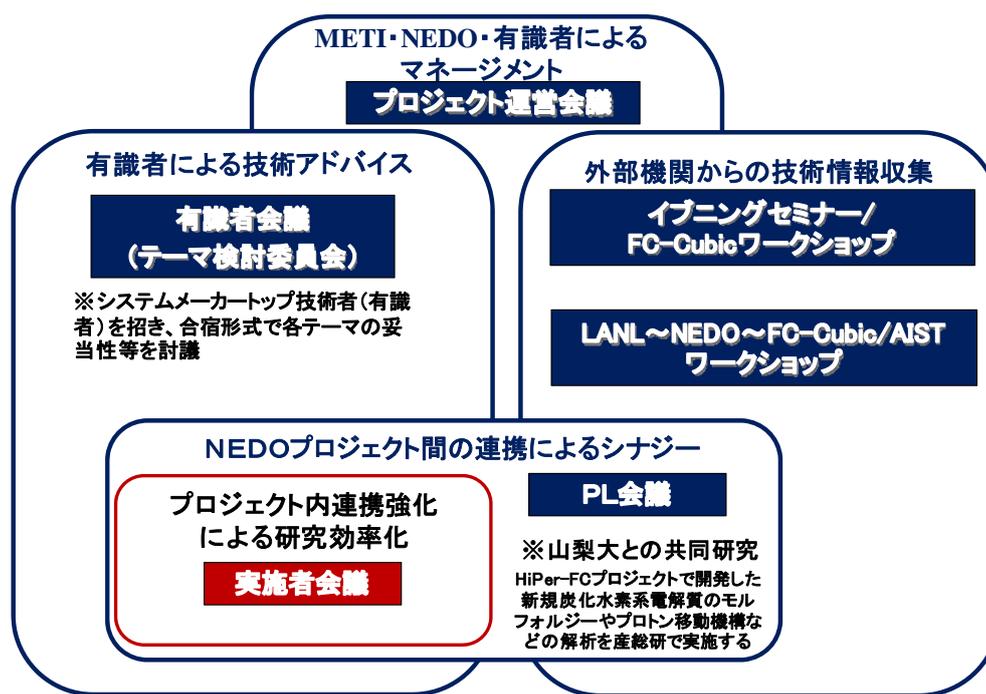


図 2.3-1 本事業の委員会等の体制図

(1) NEDO が運営する委員会

a. プロジェクトリーダー（PL）会議

NEDO 宮田シニアプログラムマネージャーの下、表 II-2.3-2 に示す固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発事業における基礎的・共通的課題の 4 つのプロジェクトのリーダーと HiPer-FC プロジェクト「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」のプロジェクトリーダーを集めた会議を開催し、各回の技術課題テーマ（例：電極触媒劣化メカニズムについて（09 年 3 月））と各プロジェクトの技術課題について、論議を行うことで、プロジェクト間の課題認識と協力関係の構築による研究成果の拡大を図った。

この結果、後述する本事業の産業総合研究所 FC-Cubic と、HiPer-FC プロジェクトの山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター間による情報交換会（平成 21 年 2 月及び 4 月）実施や、共同研究実現に繋がった。

表 2.3-1 プロジェクトリーダー会議 出席者

	氏名	所属、役職等	
委員長	宮田シニアプロジェクトマネージャー	東工大 教授	委員長
委員	長谷川 PL	産総研センター長	燃料電池先端科学研究事業
委員	渡辺 PL	山梨大教授	H i P e r - F C
委員	内本 PL	京大教授	セル劣化要因の基礎研究プロジェクト
委員	藤井 PL	原研部門長	物質移動現象可視化技術開発
委員	太田 PL	横国大教授	セルの余寿命評価手法の開発
委員	堀 PL	大同工大教授	水管理によるセル劣化対策の研究

b. プロジェクト運営会議

本事業の全委託先の関係者と表 2.3-2 に示す METI、NEDO、有識者が参加して「プロジェクト運営会議」を開催した。プロジェクト運営会議では、本事業で得られた技術データや実施方針に対し、産業界・大学のアドバイザーから詳細な技術的アドバイスや要望が提示され、事業計画に対する課題についても論議された。また、政策上の意向も反映するために、経済産業省もオブザーバとして参加している。

表 2.3-2 プロジェクト運営会議の出席者

氏名	所属、役職等
川原 誠	経産省 燃料電池推進室 室長
廣瀬 浩二	経産省 燃料電池推進室 課長補佐
安芸 裕久	経産省 燃料電池推進室 課長補佐
山本 淳	経産省 燃料電池推進室 課長補佐
鶴木 茂周	経産省 燃料電池推進室 係長
千田 知宏	経産省 燃料電池推進室 係長
石谷 久	慶応大 教授
太田健一郎	横国大 教授
山崎陽太郎	東工大 教授
山口 猛央	東工大 教授
里見 知英	FCCJ 部長
行天 久朗	パナソニック 主管研究員
篠原 和彦	日産自動車 主管研究員
宮田 清蔵	NEDO シニアプロジェクトマネージャー
佐藤 嘉晃	NEDO 燃料電池・水素技術開発部 部長
桜井 敬	NEDO 燃料電池・水素技術開発部 主研
小上 泰司	NEDO 燃料電池・水素技術開発部 主査
坂本 滋	NEDO 燃料電池・水素技術開発部 主査
吉澤 幸大	NEDO 燃料電池・水素技術開発部 主査

(2) 委託先が運営する委員会等

a. テーマ検討委員会

燃料電池システムを開発する企業の技術者（有識者）を招き、合宿形式で各研究項目（テーマ）が、産業界の要望に添ったものとなっているかについて討議し、プロジェクトの実施内容への反映を図った。

第1回（2009年4月/5月）

テーマ：プロジェクトの進むべき方向 産業界からの要望

車載向け、定置型、双方燃料電池の開発課題と FC-Cubic に望む開発内容をヒヤリングし、2009年度プロジェクト研究開発内容の方針、修正事項等を議論した。

第2回（2009年8月）

テーマ：プロジェクトの進むべき方向 研究成果の出口として何を成すべきか

車載向け、定置型、双方の研究者より開発課題をヒヤリングし、FC-Cubicの研究態勢を合わせ考えて、プロジェクト最終年度として何を成果として出して行くべきかを議論した。

b. HiPer-FCプロジェクトとの連携：産総研 FC-Cubic と山梨大との合同のイブニングセミナー

本事業の産業総合研究所 FC-Cubic と HiPer-FC プロジェクトの山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センターの協賛で、口頭発表及びポスター発表による計 3 回のイブニングセミナーにより、技術情報交換を行った。

第1回：2008年7月15日

(議題)

- ・ FC-Cubic 全体説明会 長谷川 弘 (FC-Cubic 研究センター長)
- ・ 物質移動チーム発表 宮本 淳一 (FC-Cubic 物質移動研究グループ研究員)
- ・ 電解質チーム発表 大平 昭博 (FC-Cubic 電解質研究グループ長)
- ・ 触媒チーム発表及びポスター発表の概略紹介
八木一三 (FC-Cubic 触媒研究グループ長)
- ・ ラボツアー

第2回：2008年11月17日

(議題)

- ・ FC-Cubic 全体説明 長谷川 弘 (FC-Cubic 研究センター長)
- ・ 山梨大 学燃料電池ナノ材料研究センター全体説明
小俣 富男 (山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター教授)
- ・ 「ポリエーテル系電解質膜における分子構造と物性の相関」
Byungchan Bae (山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター助教)
- ・ 「ポリフェニレン系高分子電解質の高次構造制御と PEFC 評価」
竹岡 裕子 (上智大学 理工学部講師)
- ・ 「炭化水素系電解質膜の第一原理分子動力学シミュレーション」
池庄司 民夫 (産総研 計算科学研究部門長)
- ・ 「FC-Cubic 電解質研究チーム紹介とポスター概要」
大平 昭博 (FC-Cubic 電解質研究チーム長)
- ・ ポスター討論会

2009年11月10日(火)

(議題)

- ・ FC-Cubic 全体説明 長谷川 弘 (FC-Cubic 研究センター長)
- ・ 「自動車用燃料電池の技術課題」篠原和彦 (日産自動車(株) 主管研究員)

- ・「家庭用燃料電池の技術課題」
辻庸一郎（パナソニック(株)FC事業開発室グループマネージャー）
- ・「FC-Cubic 界面物質移動研究チーム紹介とポスター概要」
山本義明（FC-Cubic 副研究センター長／界面物質移動研究チーム長）
- ・ポスター討論会

c. LANL～NEDO～FC-Cubic/AIST ワークショップ

本ワークショップは、NEDO技術開発機構、独立行政法人産業技術総合研究所、及び米国ロスアラモス国立研究所の水素・燃料電池研究所の間で締結した「燃料電池・水素分野における技術情報交流を行う覚書（2006年5月25日プレス発表）」に基づき、平成18年度より毎年「日米燃料電池・水素技術ワークショップ」を開催している。

本ワークショップは、燃料電池・水素技術開発分野における基礎研究レベルの底上げを図り、早期の実用化に向けた技術を確立することを目的としたものであり、これまで、第1回 米国ニューメキシコ州・サンタフェ（平成18年8月）、第2回 都内会議場（平成19年10月）および第3回米国カリフォルニア州・サンディエゴ（平成20年9月）で開催してきた。

本事業機関中においても、第3回、第4回（2回の分科会に分けて開催）のワークショップを開催し、日米両国の最新の研究成果に関する情報交換及び、現状の技術レベルと今後取り組むべき課題の共有化を図った。

第3回 米国カリフォルニア州・サンディエゴ（2008年9月8日～11日）

技術領域：電極触媒、電解質膜、物質移動

参加者：日米合計 62名

第4回（触媒分科会）（2009年8月26日、27日）

開催地：東京お台場

参加者：日米合計 20名（FC触媒分科会）

第4回（膜&物質移動分科会）（2009年11月19日、20日）

開催地：米国カリフォルニア州パーム・スプリング

参加者：日米 30名

前記（１）および（２）に示した各種委員会等の開催実績をまとめて表 2.3-4 に示す。

表 2.3-4 各種委員会等の開催実績

	2008年度												2009年度											
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
①プロジェクトリーダー(PL)会議																								○
②プロジェクト運営会議										○					○									
③テーマ検討委員会													○				○							
④HiPer-FCプロジェクトとの連携(イブニング・セミナー)				○				○												○				
⑤LANL～NEDO～FC-Cubic/AISTワークショップ						○											○			○				

2. 4 研究開発成果の実用化、事業化に向けたマネジメントの妥当性

(1) 実用化、事業化に向けたマネジメント

本事業で開発した高度な評価手法及び計測技術を、材料メーカ・燃料電池システムメーカ等の産業分野で利用してもらいことで、新規材料開発の加速に貢献するため、技術移管先を公募し、技術移管を行った。（平成20年、21年の2回実施）

(2) 知財マネジメント

本事業で開発した高度な評価手法は、多くの計測ノウハウの固まりであり、これらを上記公募により、産業界に展開を図った。

(3) H22年開始PEFC新規事業における後継テーマ検討

本事業に対する前倒し事後評価を、平成21年10月に旧燃料電池・水素部主催で実施し、

図 2.4-1 に示すように、本事業で開発された高度な計測技術及びこれまでにない評価手法を進展させると共に、他プロジェクト及び本事業の次世代テーマで開発された有望な計測手法シーズである XAFS、軟 X 線、SANS、熱解析を追加することにより計測手法を強化し、さらに MD 計算、FP 計算、メソ計算、マクロ計算の計算解析を加えることで、計測解析に計算解析を融合することによる解析の強化を図った。また、物質移動に関しては、特に触媒層に対して産業界のニーズが高いことが判ったため、物質移動研究については、これまでのセル構成各要素全てを対象とした内容から、触媒層中心にシフトした内容に変更した。

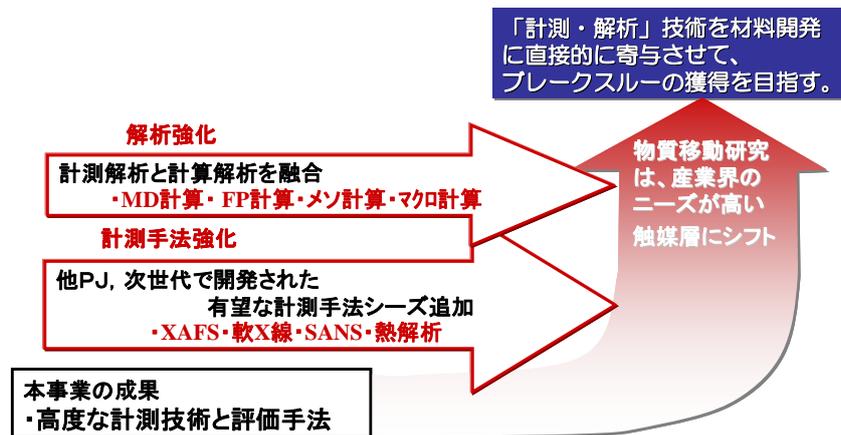


図 2.4-1 H22 年開始 PEFC 新規事業

後継テーマは、図 2.4-2 に示す固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発事業における基礎技術開発の中で、「MEA 材料の構造・反応・物質移動解析」テーマ（図中、下から 2 番目）として、図 2.4-3 のような研究開発体制により上述した内容の強化を図り、平成 22 年度より開始している。

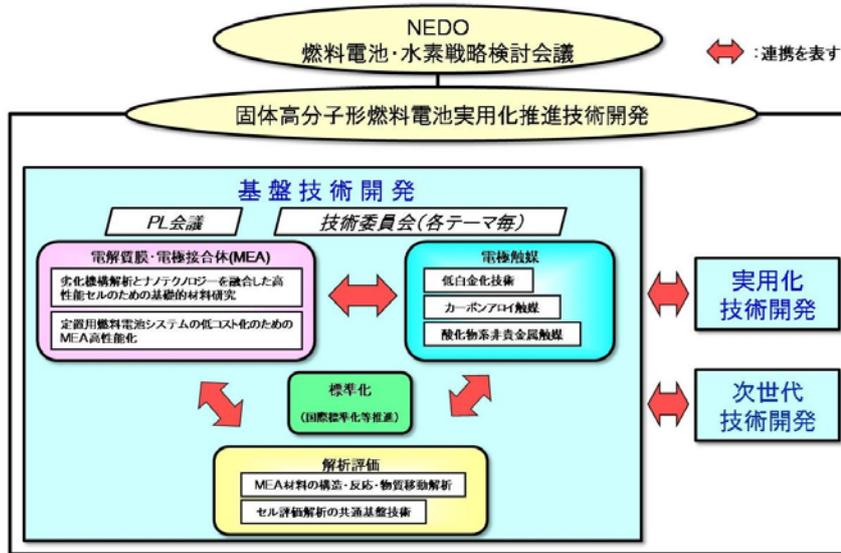


図 2.4-2 H22 年開始 PEFC 新規事業

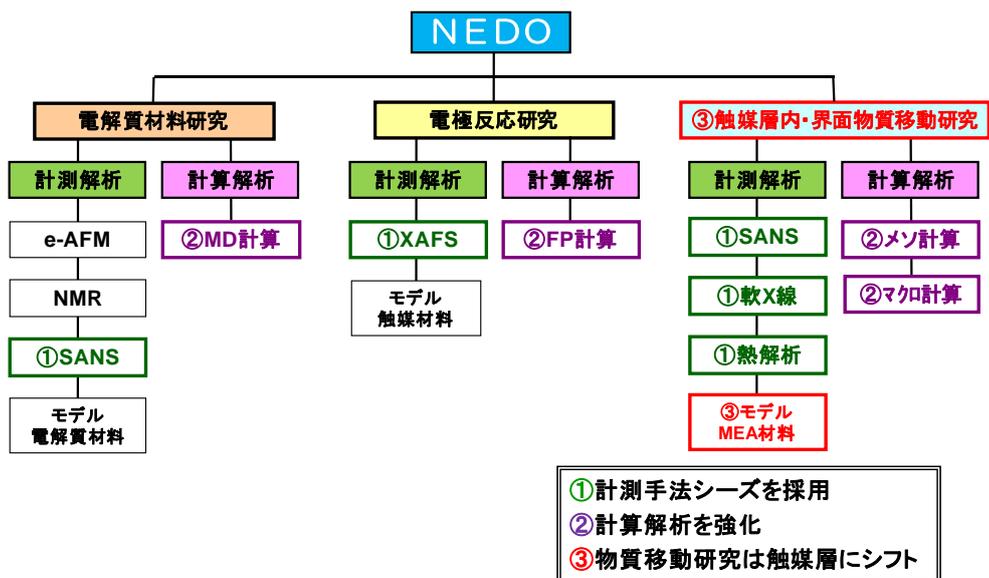


図 2.4-3 H22 年開始後継テーマ実施体制

3. 情勢変化への対応等

特になし。

Ⅲ. 研究開発成果について

固体高分子型燃料電池(PEFC、以下燃料電池)の本格的普及のためには、大幅なコスト低減、性能向上が必要であり、白金系触媒量低減や小型化等の対策が有効とされている。これまでに産業界を中心に様々な取り組みがされているが、革新的な効果を得るためには科学的なアプローチが必至である。

本事業においては、燃料電池の心臓部となる電解質膜電極接合体(Membrane Electrode Assembly、以下MEA)およびガス拡散層(Gas Diffusion Layer, GDL)における発電効率損失(大きくは電極触媒反応に伴う損失(活性化過電圧①)と、物質移動に伴う損失(抵抗過電圧②、濃度過電圧③))に大別される)に関わる現象の計測・解析技術の開発を通じて、メカニズム解明に基づく革新的材料創製やシステム設計の指針作りに貢献する目的で、下記の三テーマを実施した。

- (1) コストポテンシャル向上との両立を目指した電極触媒の革新的性能向上のための反応メカニズム解明
(以下、電極触媒研究)
- (2) コストポテンシャル向上との両立を目指した電解質材料の革新的性能向上のための物質移動・反応メカニズム解明(以下、電解質材料研究)
- (3) セル構成要素および界面における物質移動速度向上のための物質移動メカニズム解明
(以下、物質移動研究)

1. コストポテンシャル向上との両立を目指した電極触媒の革新的性能向上のための反応メカニズム解明

1. 1 概要

発電効率損失の大きな要因である空気極(以下カソード)の活性化過電圧①の低減検討に資するために、前述(1)電極触媒研究において、切望されている酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction、以下ORR)の速度論的追跡技術を開発することを主な目標とした。また、現実の触媒系は構造・構成等が複雑であることから、反応メカニズム解明をより精緻に行うために、極めて均一かつ単純化したモデル触媒あるいはモデル触媒/担体の開発を目標とした。新しい計測技術あるいは合成技術を開発するという課題に対して、目標とする主要要素技術の確立に成功した。なお反応メカニズム解明については一部未達であるが、解決すべき課題は見通しが立っている。これらの研究成果は産業界・学界から注目を集め始めており、一部技術について研究機関との共同研究の相談を受けるに至った。また、モデル材料については製法特許を外国出願した。

1. 2 時間分解高感度振動分光法による電極反応の速度論的計測技術開発、モデル触媒/担体の開発等 【研究開発項目(サブテーマ) [1]~[6]】 産業技術総合研究所 八木一三

(1) はじめに

固体高分子形燃料電池(PEFC)における性能のボトルネックとなっているのは空気極(カソード)の触媒反応(酸素還元反応; ORR)の速度論的な「遅さ」であり、それが過電圧の増大となり、結果として白金のような貴金属触媒を用いてもPEFCの開回路電圧が理論値である1.23Vには程遠い1V以下に低下してしまう。金属触媒表面におけるORR反応機構を理解し、律速段階を明らかにすることで、触媒性能を決定しているパラメータを明らかにすることが、産業界から切望されている。数十年に亘る国内外の研究においてORR

反応機構の理解に必須の「ORR 反応中間体の観測事例」は殆どなかった。ORR 反応自体は図 1.2-1 に示すとおり、酸素とプロトン (H⁺)、水が関与する単純な反応であり、その中間体もおおよそ想定されるものの、実際に検出例がないため、律速段階の特定すらできない状態であった。反応中間体未検出の理由として考えられるのは、中間体の表面濃度が低く、その寿命もまた短いことが想定された。従来のアプローチは、水溶液中に酸素が溶存し、電位が印加された定常状態での分光計測が多く、それでも金電極のような低活性触媒表面の中間体ですら観測できない状態だった。すなわち分光計測の感度を飛躍的に向上するとともに、時間分解計測のような非定常状態での計測法の開発が必要である。

本事業に対して、産業技術総合研究所では、『[1] 酸素還元反応 (ORR) の時間分解高感度計測技術』を確立し、併せて ORR に深く関与する『[2] 触媒反応場近傍の水分子の挙動を解析する技術』を確立することを目指した。また、ORR 解析に供する目的で、『[3] 構造や諸物性が均一なモデル触媒/担体を開発』、上記各技術を駆使した『[4] ORR 解析』結果に基づき、『[5] ORR を加速するパラメータ』および『[6] 触媒劣化を抑制するパラメータ等の特定』を試みた。結果として、定常状態であれば、界面に存在する少数の含酸素中間体を検出できる超高感度分光計測を実現し、さらに時間分解計測のためのツール開発に成功した。しかしながら、白金電極表面をターゲットとする時間分解計測には、測定用試料の耐久性が不足するという想定外の問題が生じ、その問題解決には至ったものの、時間分解振動分光計測に基づく [5] ORR を加速するパラメータの特定を完了するには至らなかった。ただし、本事業で確立した分光計測手法は世界有数の超高感度に達し、他機関から注目をあびており、今後有効に活用されることは疑いが無い。

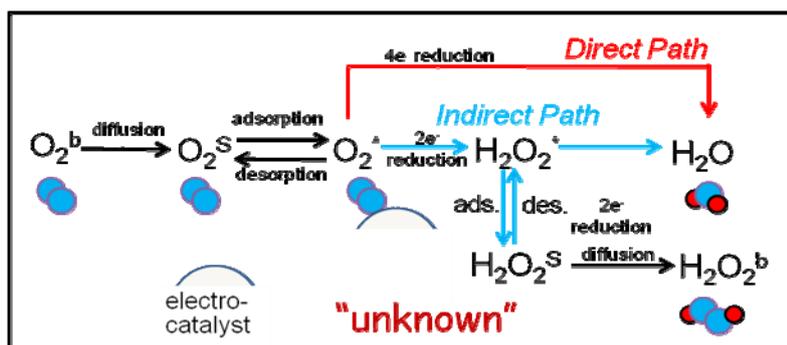


図 1.2-1 現在提案されている酸素還元反応 (ORR) における反応機構の一つ。

実際には最初の電子移動がプロトン移動を伴うかどうか不明であり、反応中間体についても確定していない。

(2) 目標

第一の目標として、電極触媒反応モデルとして水溶液中の金属電極表面における ORR を *in situ* 追跡することとした。これは、国内外で数十年に亘って取り組まれてきた研究であるが、反応機構の解明については、PEFC 環境に近い中間体の検出すらままならない状況である。そこで、水溶液系に適用出来る振動分光法である表面増強赤外分光法と表面増強ラマン分光法の安定化と高感度化を図り、これらを用いて電極触媒表面に吸着している OH 基、OOH 基、HOOH、HOH 等の化学種の定量解析技術を確立する。またこれらの反応素過程解析で、電極触媒反応では実現されたことのない、サブマイクロ秒レベルの時間分解能に取り組む。さらに、触媒表面に吸着する化学種の第一配位圏に位置する水分子の配位情報を取得できる解析技術として、表面和周波発生 (SFG) 分光法や軟 X 線発光分光法を確立する。

第二の目標として、触媒自体の高活性を、触媒層としての高活性にスケールアップするために有効と考えられる構造化モデル触媒担体として、高精度に構造制御したメソポーラス担体を開発し、メソ孔内への白金微粒子とイオノマーの高度な分散を図り、反応解析に有効な理想的モデル反応場を創製する。このようなナ

ノ構造体が触媒反応活性や耐久性に及ぼす影響を知ることも副次的な狙いである。

目標とした電極触媒表面への吸着種の定量的解析とりわけ時間分解能を付与した計測・解析は、世界中で未だに実現されてなく、電極触媒性能向上を実現するパラメータ特定のためのアプローチの1つとして、産業界・学界で待ち望まれている。技術実現の暁には触媒研究開発を進める上で、大きな貢献となると考えている。また、理想的反応場を提供するモデル触媒担体は、この解析過程で触媒だけでなく、触媒層構造の理想的状态について明確な触媒開発指標を提示することが可能と推定され、この解析結果に基づき、触媒担体の構造・物性制御が、触媒反応促進、触媒量の低減、劣化防止などに寄与することを明示し、燃料電池の低コスト化、高性能化、高耐久化に向けて大きく貢献できると考える。

(3) 開発課題 (研究開発項目 (サブテーマ))

ORR 機構解明のためには、反応に関与する中間体の検出が不可欠であり、電解質水溶液中での ORR 反応を *in situ* 時間分解追跡するため、

[1] 時間分解高感度振動分光法による速度論的計測技術の開発

[2] 触媒周辺の水の挙動解明

を実施した。また、触媒の集合体としての触媒層の性能向上・耐久性向上に資する試みとして、

[3] モデル触媒/担体の開発

を進めた。上記の3つを計測系に組み込むことで、

[4] 触媒/担体の表面電気化学反応メカニズムの解明

[5] 触媒化学反応を加速するためのパラメータ特定

[6] 触媒劣化を抑制するためのパラメータ特定

が実現できると考え、テーマアップした。

(4) 研究開発内容および研究開発成果

[1] 時間分解高感度振動分光法による速度論的計測技術の開発

電極反応の時間分解測定は伝統的に電極電位のステップを用いたクロノアンペロメトリーが主体であるが、本事業では従来の電気化学的手法では到達できないサブマイクロ秒の時間分解能を目指しているため、適切ではない。サブマイクロ秒の時間分解能を必要とする根拠としては、i) ORR 反応機構が既知となっている生体分子 (例えばシトクロム c 酸化酵素) での研究例では、必要な時間分解能が 10 マイクロ秒程度であったことと、ii) そのような生体分子を電極に固定して得られた ORR 反応活性が白金よりも大きな過電圧を示したことが挙げられ、上記2つの事実に基づき、白金電極触媒における反応計測に要する時間分解能を大まかに類推した。しかし、ORR は反応種 (酸素分子とプロトン) の物質供給で進行する反応であり、サブマイクロ秒の時間分解能を実現するには、これまででない実験ツールの創製が必要である。また、含酸素中間体を、酸素を含む溶媒である水溶液中で検出するためには、従来の表面増強振動分光法の感度を更に高める必要がある。このような *in situ* 時間分解計測技術のためには、これまで電極反応では未確立である、下記三要素技術の開発が不可欠である。すなわち① 反応中間体の高感度高速検出技術、② 反応開始 (トリガリング) の制御、③ 検出技術とトリガリングの融合による反応追跡、である。以下にそれぞれの開発結果を記す。

① 反応中間体の高感度/高速検出技術

電極/溶液界面に存在する少数の分子を検出できることが知られている表面増強ラマン散乱分光法

(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) および表面増強赤外反射吸収分光法 (Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy, SEIRAS) の適用を検討した。時間分解計測に利用するためには、表面増強能と電極の耐久性を両立させる必要がある。時間分解分光計測は、得られる信号強度が元々極端に高い場合は、単純にサンプリングレートを高めるだけで良いが、そのような計測で十分な場合は稀で、本系の場合、イベント (反応) を繰り返し行い、イベント開始点 (トリガー) からの遅延時間を変えながら信号取得し、信号積算を行うことで実現できると想定した。このため、繰り返し反応中に信号強度の増強度が変化したり、状態が変化してしまう試料では実現できず、時間分解測定であるからこそより高い耐久性が試料に求められることになり、とりわけ PEFC 環境下の ORR は酸化雰囲気かつ貴な電位で起こる反応であるため、白金や金のような貴金属であっても、注意を要する必要があった。そのため、研究実施期間中に耐久性と高感度を両立するための分光基板の開発を実施し、作製条件の最適化により高耐久性基板の作製に成功した。

SERS に関しては、従来の逆ピラミッドピット (iPP) 型プラズモニック結晶基板 (図 1.2-2 および図 1.2-3) に加えて、球状セグメントボイド (SSV) 型プラズモニック結晶基板 (図 1.2-4) の調製も可能とした。特に、後者の基板では、Pt や Pd など、電極触媒として重要な遷移金属のみの基板においても十分な SERS 活性が報告されている。ただし、Pt あるいは Pd-SSV 型プラズモニック基板での SERS 活性は紫外域の励起による共鳴増強型であるため、必要な紫外レーザー等を導入し、計測可能な状況に整備した。残念ながら、反応追跡は期間内の実施には至らなかった。

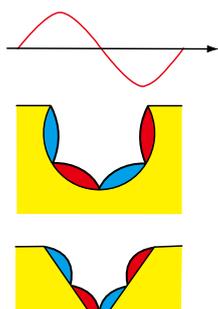


図 1.2-2
SSV (中) および iPP (下)
プラズモニック基板概念図
と定在波モデル (上)

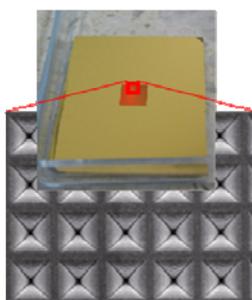


図 1.2-3
作製した Au-iPP プラズモ
ニック基板外観と拡大写真
(1.6 μm 角ピットが配列)

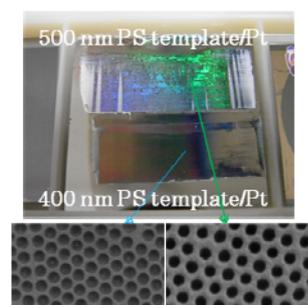


図 1.2-4
作製した Pt-SSV プラズモ
ニック基板外観と拡大写真

一方、表面増強赤外反射吸収分光法 (SEIRA) については、耐久性を向上させた Au/Ti 二層被覆 Si 半円筒プリズム基板において、電気化学的アニーリングにより、表面増強赤外反射吸収 (SEIRA) 活性が劇的に向上することを明らかにし、さらには定常状態において金電極表面に存在する中間体 (OOH 種に同定されるものと推定) を、酸性水溶液中では世界で初めて検出することに成功した (後述[4]で更に詳細を説明する)。(図 1.2-5)

本技術が実用触媒系 (粒子状触媒) に適用出来る事の検証として、SEIRA 活性金基板上に Pt 系実触媒をナフィオンインダ無しで担持した試料で測定を行った結果、実触媒上の Pt ナノ粒子に吸着した一酸化炭素 (CO) 分子のスペクトル検出に成功し、実触媒での計測に充分応用出来ることを確認

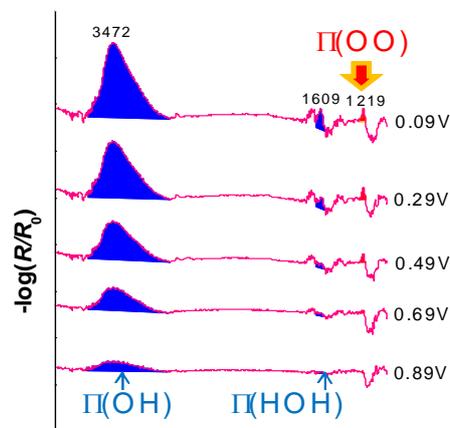


図 1.2-5 電気化学アニーリング後の Au/Ti 基板における ATR-SEIRA スペクトルの電位依存性 (酸素飽和 0.1M 過塩素酸溶液中)

した。

②トリガリング技術、および③両技術の融合による反応追跡

従来、電極触媒における時間分解測定に多用されている電位ステップ法は、反応種の存在下での電位ステップであるため、分光電気化学セルの時定数に相当する時間、電位が規制されていない状態になる。そのため、実際に得られる時間分解能と電極表面内における反応の均一性に課題があり、新しい概念に基づく時間分解計測技術を開発する必要があった。そこで、新たに電気化学マイクロ流路 (EC-TAS) の適用を試み、その開発に成功した (図 1.2-6,7)。すなわち、マイクロ流路内に設置された ORR 反応場 (検出極) の上流に設置した酸素発生電極において電気化学的に発生させた高濃度酸素を反応場に導き、ORR を開始し、

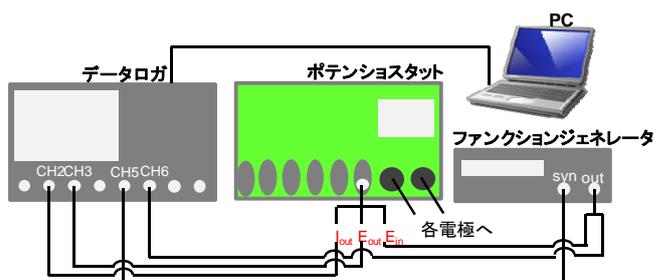


図 1.2-6 電気化学マイクロ流路において酸素発生と電気化学的応答を検出するためのシステム

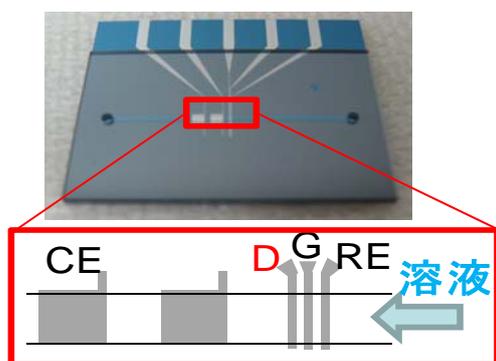


図 1.2-7 製作した電気化学マイクロ流路。G:酸素発生極、D:検出極、RE:参照極、CE:対極

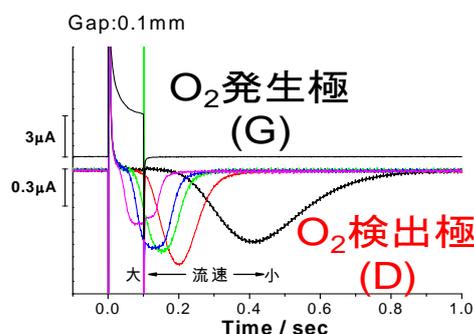


図 1.2-8 電気化学マイクロ流路内でパルス的に発生した酸素が、検出極で還元される応答の流速依存性

その反応生成物を上記高感度計測技術で定量検出するツールを開発した。実際にマイクロ流路内の流速を変えて測定を行ったところ、検出極において電気化学的に発生した酸素束が、移動時間に応じて拡散により空間的に広がった過渡電流応答を検出した (図 1.2-8)。この発生-検出型の応答は有限要素法に基づくシミュレーション (次頁、図 1.2-9) と電気化学応答の両方から解析が可能であり、結果として反応開始後の流路内酸素束の濃度分布を、時空間依存変数として定量的に求めることができた。検出極への SERS 用のプラズモニック構造導入、あるいはプリズムカップリングによる SEIRA 基板化にも成功したことと合わせて、酸素発生トリガリングを可能とする電気化学マイクロ流路型時間分解振動分光計測ツールの構築を実現した。なお、上記マイクロ流路は本事業で導入したマイクロバンド電極パターンニング装置 (次頁、図 1.2-10) で作製した。

このような計測ツールの開発は現状の電極触媒関連実験では世界に類の無い試みである。カソード電極における酸素の4電子還元反応は、これまで主に電気化学的手法により解析が行われてきたが、マイクロ秒オーダー以下と言われている実反応の時間軸と計測のための化学平衡成立に要する時間軸が異なり、遷移現象を含めて速度論的計測が困難であったが、本ツールを使用により振動分光計測系固有の時間分解能での計測

が可能となった。

ただし、高濃度酸素束は生成後、マイクロ流路内の移動に伴い、時間的および空間的に分布が形成されていることは図 1.2-9 の様に明らかである。そこで、検出極で分光測定を行う場合には、空間分解能を向上

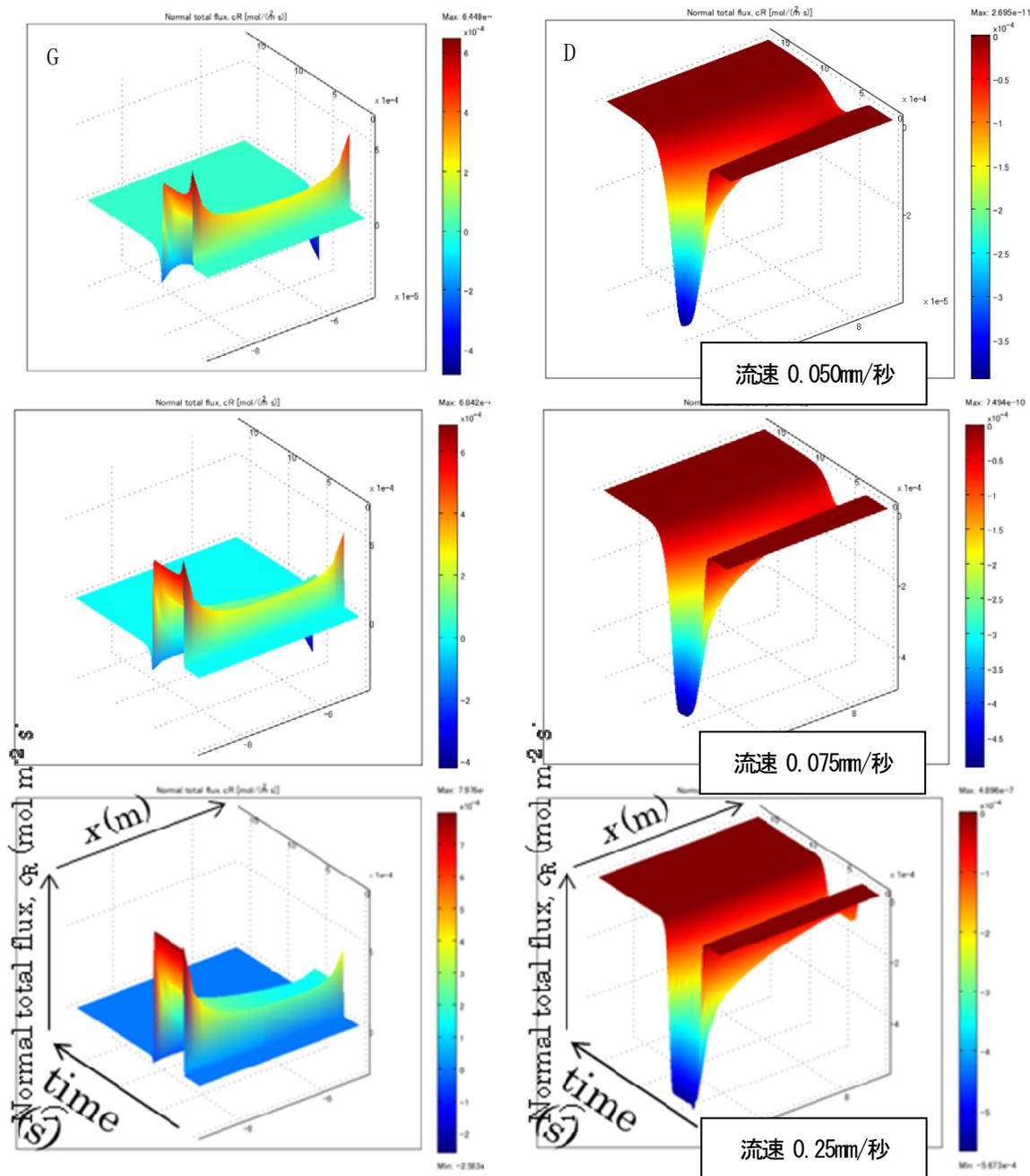


図 1.2-9 有限要素法シミュレーションによって得られた酸素発生極および検出極におけるマイクロ流路中酸化還元種濃度の時空間分布。

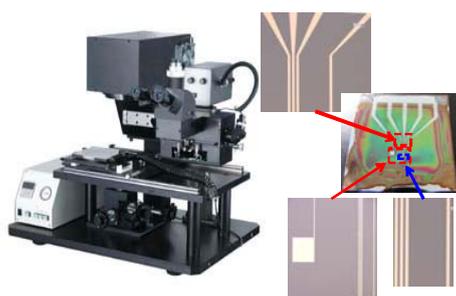


図 1.2-10 新たに導入したマイクロバンド電極パターンニング装置(左)と、製作したマイクロバンドパターン

させることで更なる時間分解能が確保される。ラマン顕微鏡の場合にはもともと空間分解能が $1\mu\text{m}$ 以下と高いが、マクロ光学系の赤外分光の場合には、不十分であり、酸素発生極からの信号も含まれてしまう可能性があることが判明した。赤外分光の場合には赤外顕微鏡とプリズムカプラを用いた方法に変更し、所望の時間分解能を確保するための改良検討が今後の課題である。

[2] 触媒周辺の水の挙動解明

電極表面に存在している各種化学種の挙動が周囲の水分子の影響を受けることは容易に予想されることから、本事業では、反応場における水分子の挙動解析を目的として、固体/液体界面の水分子固有の O-H 伸縮振動スペクトルを測定する可視-中赤外和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) 分光システムを構築した (図 1.2-11)。構築したシステムは最先端のレーザーを用いたものの波長領域の制約から中間体の追跡には適用が困難であり、前述の様にカソード触媒の界面で水のネットワークがどの様に乱れまた復活するかを解析することとした。すなわちフェムト秒中赤外光パルスを用いるため、ブロードバンドタイプの SFG 計測が可能であるが、逆に水の O-H 伸縮振動バンドのように、 1000 cm^{-1} に達する広い範囲の振動スペクトルを一括して計測することが困難であった。そこで数個のブロードバンド SFG スペクトルを計測し、適切な方法で規格化する工夫により、例えば疎水性アルキルシランカップリング膜/水の界面では図 1.2-12 のようなスペクトルを得ることが出来た。このシステムを用いることで、金属電極/電解質溶液界面における SFG スペクトルの電位依存性を計測した。しかしながら、巨視的な SFG 計測では予想した通り、ORR によって生じる水分子の影響が非常に小さいことを確認したことから、局所的な信号応答計測の検討を行った。すなわち光学系の改造により可視光を数百 nm 程度のスポットに絞ることで SFG 信号の発生面積を低減し、高い空間分解能で SFG 信号を計測する顕微システム的设计と構築を行った (図 1.2-13)。ピコ秒可視光パルスの強度最適化の課題は残るものの、設備調整と並行してデータ取得が可能である事を確認した。

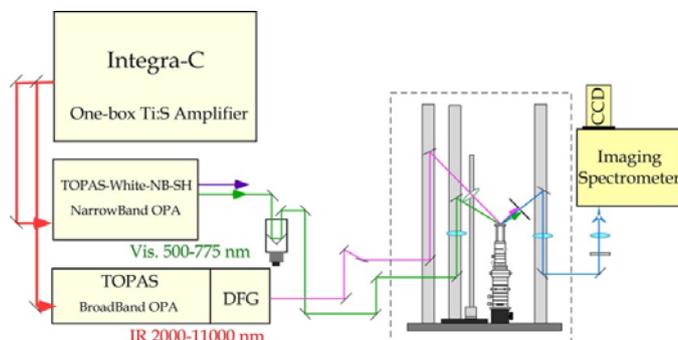


図 1.2-11 SFG 測定系の概略図。励起レーザーからのフェムト秒近赤外光パルスを分路後、非線形現象を利用して可視光パルスと赤外光パルスに変換し、それぞれを試料表面に同位相で照射することで SFG 信号を取得する

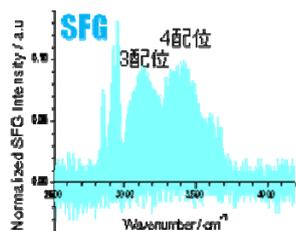


図 1.2-12 アルキルシラン膜コート石英プリズム/水界面の SFG スペクトル

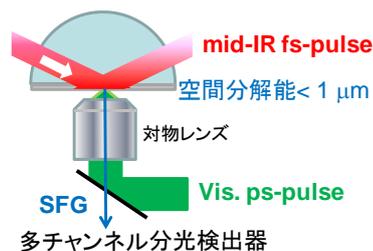


図 1.2-13 SFG 顕微光学系の概要

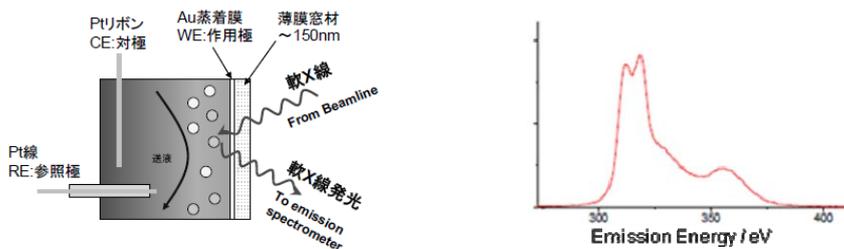


図 1.2-14 in situ 軟 X 線発光スペクトル。

開発した分光電気化学試料室 (左)、0.1M 過塩素酸溶液中の Au 薄膜の測定スペクトル (右)

また、本研究と同期して、水の電子状態を計測することが可能な軟 X 線吸収/発光分光実験を SPring-8 理研ならびに佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターと協力して実施し、ビームタイムの制約と電位印加試料室の新規開発と言う課題を乗り越えて、電極電位に依存した水の電子状態変化を初めて捉えることに成功したことから、技術を確立したと判断している (図 1.2-14)。

この技術確立に目途がついたことにより、ORR 進行中の界面において上記 2 つのアプローチを行うことで、ORR により生成される水が水素結合ネットワークを形成してゆくメカニズム解析への可能性が確認できた。

[3] モデル触媒/担体の開発

① 担体粒子間細孔制御技術および担体粒子内細孔技術の開発

反応場である三相界面と物質移動経路を均一としたモデルサンプルとして、メソポーラスカーボン (Mesoporous Carbon, MC) 担体の合成とそのメソ細孔内部にサブ nm~1.5nm の白金粒子を高密度に担持することに成功し (図 1.2-15)、更に、分散溶媒を選定することでこれまで困難であったナフィオンアイオノマーを細孔内部に導入することにも成功した。細孔内へのアイオノマー浸透挙動や電気化学的特性に関して、炭素表面とパーフルオロスルホン酸ポリマーの相互作用が非常に重要であることが判明した。特に、Pt ナノ粒子とナフィオンアイオノマーをメソ細孔に共存させた系では、水素発生/酸化反応が従来の Pt/VC (バシレカン) 触媒と同等あるいはそれ以上に活性であるに

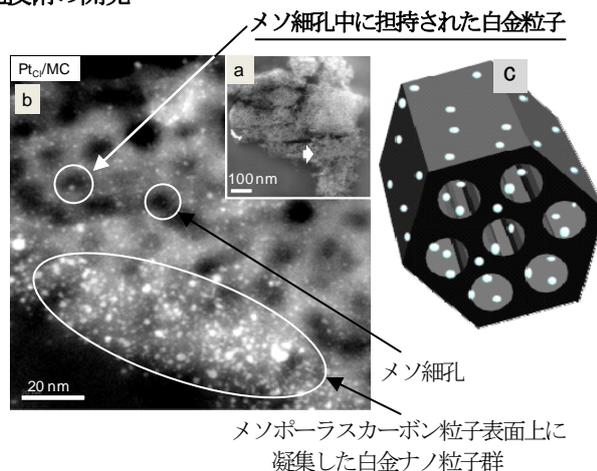


図 1.2-15 ミクロトームで加工した 50 μm 厚 Pt/MC 粒子切片 (a) の矢印部の透過電子顕微鏡像 (b)。断面暗視野像であるため、輝点が担持された白金 (Pt) ナノ粒子に対応している。平均粒子径は 1.3nm である。右側 (c) に白金担持メソポーラスカーボンの概念図を示した。

もかわらず、酸素発生は抑えられることが見出された (次頁、図 1.2-16)。次頁の図 1.2-16 は、サイクリックボルタンメトリーの結果を示したものであるが、合わせて Tafel プロットを見積もった結果、その傾きが大きいことから面積比水素発生能および水素酸化能が高まっていることを確認した。

このような反応選択性は、もともとメソポーラスカーボンのポア内に優先的に Pt ナノ粒子が担持された系で顕著であり、メソ細孔内の疎水的環境と白金ナノ粒子のサイズの両方が効いていることが判明した。特に、ナフィオンをパーフルオロアルコールで導入した場合には、ポア内にナフィオンアイオノマーが浸透すると同時に、ポア内部の水の活量が制限され、水を基質として進行する酸素発生反応が失活するものと想定

される。

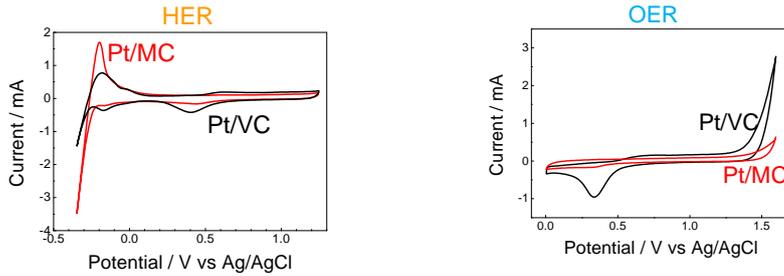


図 1.2-16 水素発生/酸化反応 Pt/MC (赤線) およびPt/CB (黒線) における水素発生/酸化反応 (左) と酸素発生反応 (右) の比較結果。左図の負電位側では赤線 (Pt/MC) の方が水素発生に対して活性である一方、右図ではPt/MC における正電位側での酸素発生が抑制されていることがわかる。いずれも $14 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の Pt を担持した。 0.1M 過塩素酸溶液中、電位掃引速度： $50\text{mV}/\text{s}$ 。

また、Pt/MC 触媒で見出されたいくつかの特異的な挙動を定量的に評価するため、新たにメソポーラスカーボン自立膜を合成することに成功した(図 1.2-17)。通常の条件では、合成されるメソポーラスカーボンはスポンジ状のマクロ孔が無数に存在するが、合成工程におけるポリマー化/カーボン化を行う際の基板を工夫することにより、マクロ孔の存在しないメソポーラスカーボン自立膜を調製することができる。ただし現状では図 1.2-17 に示すように、現状で得られる

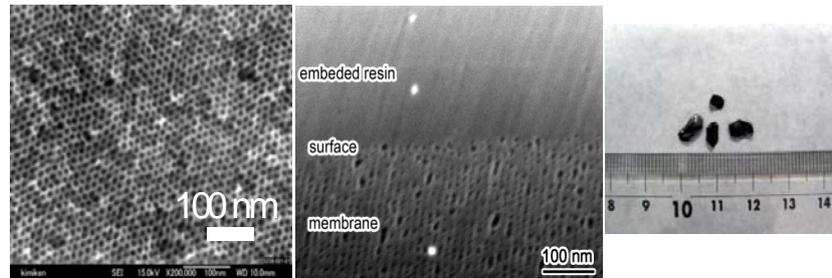


図 1.2-17 合成したメソポーラスカーボン自立膜の走査電子顕微鏡写真(左: Top View、中央: Cross Section)と、外観写真(右)。

自立膜の面積はミリメートルサイズとまだまだ小さく、ポア径の制御技術とともに大面積化を検討し、自立触媒層に応用できる膜の合成が実用化の課題である。

一方、粒子間細孔制御技術であるカーボンエアゲル (carbon aerogel, CAG) 担体については、図 1.2-18 に示すように、膜・ロッドなど様々な形状が実現できており、予め成形された極薄触媒層や細孔径制御型ガス拡散層 (GDL) 超薄膜等への可能性が見えてきた。

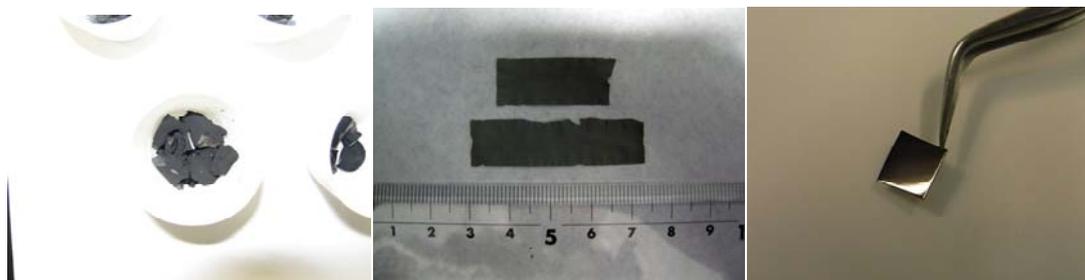


図 1.2-18 合成したカーボンエアロゲル構造体
モノリス/粉体 (左)、自立膜 (中央)、鏡面研磨自立膜 (右)



図 1.2-19 本事業で導入したプラズマエッチング装置。メソポーラス膜の表面処理に用いた。



図 1.2-20 本事業で導入したマイクロ波誘導加熱炉。メソポーラス膜の高温焼成に用いた。

メソポーラスカーボン自立膜も同様であるが、合成直後のカーボンエアロゲル材料は表面が薄いアモルファスカーボンで被覆され、表面のポア開口部が閉ざされている。そこで、マイクロ波プラズマエッチング装置（図 1.2-19）を用いて開口部を形成するプロセスを確立することに成功した。また、この開口部形成過程によってダメージを受け、親水化したカーボンエアロゲルやメソポーラスカーボン膜の表面は、不活性雰囲気下において、 $\sim 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで昇温可能な高周波誘導加熱炉（図 1.2-20）を用いて高温加熱処理することにより賦活・疎水化できることを、X線光電子分光（XPS）による表面酸素種の定量解析や接触角による表面エネルギー計測と組み合わせることで明らかにし、プロセスを確立した。

このようにしてダメージレスで開口部を形成したカーボンエアロゲル膜（あるいはボールミリングを行ったカーボンエアロゲル粉末）については、原料の組成を変えることで図 1.2-21 に示すように、内部の粒子間細孔径分布を系統的に変化できることも判明した。これらのカーボンエアロゲル自立膜をランダム配向ではあるものの、ナノ細孔を有するモデル触媒担体として用いることで、Pt/MC 触媒で観測されたナフィオンアイオノマー導入時の分散溶媒の影響を同様に確認することができた。具体的には、鏡面研磨したカーボンエアロゲル膜の表面に種々の溶媒で調製したナフィオン分散溶液を一定量滴下し、乾燥後に表面に形成されたナフィオン皮膜の厚みをエリプソメトリで評価した後、超高真空チャンバ中での Ar エッチングによる掘削を行いながら XPS 分析を行うことで、ナフィオン由来のフッ素の深さプロファイルを得た。次頁、図 1.2-22 には細孔径約 10 nm のカーボンエアロゲル膜において得られたナフィオンの浸透深さを示しているが、細孔径が小さくなるほど浸透深さの溶媒依存性が大きく作用していること

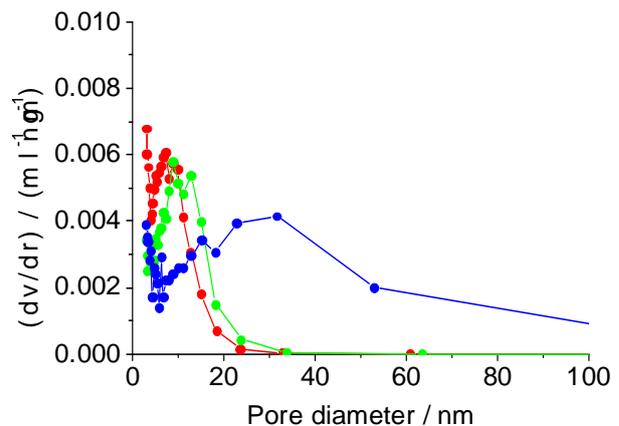
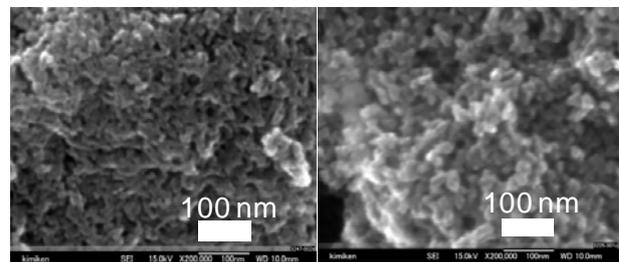


図 1.2-21 原料組成を変えて合成したカーボンエアロゲルの顕微鏡写真（上）と細孔径分布（下）。左上のサンプルの平均細孔径は 10nm、右上は 30nm に相当。

が明確になり、特にパーフルオロアルコーンを使用した場合に、浸透深さが大きくなる他、水を含む系ではナフィオンアイオノマーが小さな疎水性細孔内には浸透できないことも明らかとなった。これらの結果については、担体材料の親疎水性だけではなく、溶媒中に分散されたナフィオンアイオノマーの凝集体サイズが大きく効いているものと考えている。また、Pt/CAG

担持電極を用いて得た電気化学応答の細孔径およびナフィオン分散溶媒依存性ととの相関も認められるため、触媒周辺に導入されたアイオノマーの微視的描像を得る新たな解析手法として有用であると判断した。

一方、ORR における物質移動過程の影響をより綿密に吟味するため、触媒粒子を孤立させ、さらには炭素担体と Pt 触媒の相互作用を単純化することを目的として、カーボンファイバ先端に Pt 単粒子を電析する試みを行った。カーボンファイバの耐久性が不足しており、様々な方法を試みたものの、結局単粒子成長過程や絶縁皮膜形成過程でカーボンファイバのエッチングが進行し

てしまい、実現することができなかった。そこで、視点を変えて Pt ナノ粒子の形状を変えた多粒子系を検討するため、立方体型 Pt 粒子 (Pt Cube) の合成に実績のある北陸先端大との共同研究により、サイズと形状の揃った立方体型白金粒子をカーボンファイバ上に担持することを試みた。

調製済みの立方体型 Pt を担持することも試みたが、実際には凝集が起こってしまい、分散性良く担持することが難しかった。そこで、ヨウ素を含む白金錯体溶液中で電析を行い、電析条件を制御することで立方体型 Pt を優先的に分散担持できることを明らかにし、モデル触媒の合成技術を確立した。

立方体型 Pt の粒子サイズと表面密度を独立に制御する手法の確立が今後の課題である。本系では、粒子サイズの影響は判定出来るが、粒子間距離が ORR にどのような影響を与えるかを明確にするためにはまだ不十分な系であると言える。そのためにはブロックコポリマー (bcp) の自己

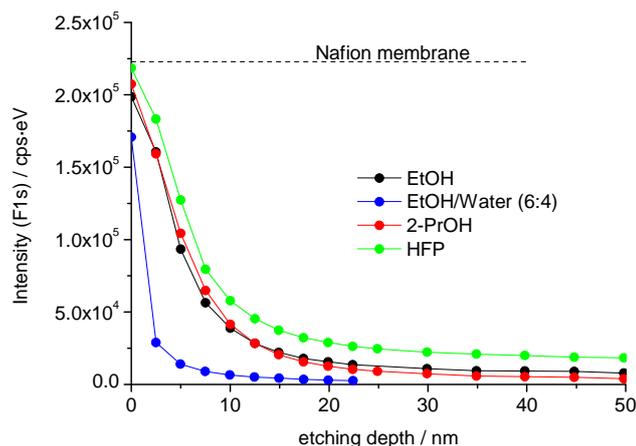


図 1.2-22 細孔径 10nm のカーボンエアロゲル膜におけるナフィオン導入深さ。溶媒の種類に因る差異が顕著。

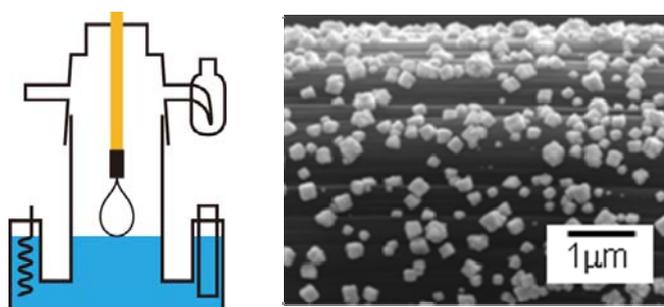


図 1.2-23 カーボンファイバー側面に立方体 Pt 粒子を析出させるための合成装置模式図 (左)、と析出した立方体 Pt 粒子群の顕微鏡写真 (右)

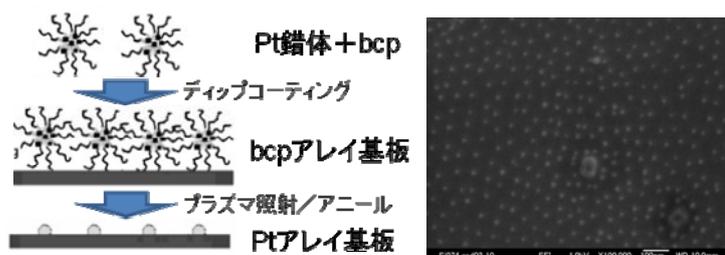


図 1.2-24 ブロックコポリマー(BCP)を鋳型とする Pt ナノ粒子群の合成スキーム (左)、合成品の顕微鏡写真 (右)

組織化を利用した手法（前頁、図 1.2-24）の方が適切であると推定している。この場合は、ブロックコポリマーにおける疎水基部分の分子量で粒子間距離が、親水基に導入する白金錯体量で粒子径が制御可能であり、系統的な ORR の解析が可能である。

② 新規触媒／担体の探索

ORR に及ぼす触媒担体特性の影響を明確にする目的で、炭素以外の担体として、酸化物系を検討した。Nb は Pt と強く相互作用し、その酸化物が新規担体として有望視されているが、一方で Nb はレアメタルであることから、Ti 酸化物（Nb-ドーピングにより導電化）を中心として様々な酸化物系担体の合成と Pt 担持に取り組んだ。その結果、Strong Metal-Support Interaction (SMSI) が認められる場合（電気化学測定における Pt 表面の水素吸脱着波と酸化物還元電気量比率が、通常の Pt 電極とは異なるケース）には、担持された Pt 触媒／担体の耐久性向上を確認した。

一方、酸化物担体の欠点である低比表面積を克服するため、一次粒子のナノサイズ化やメソ細孔の導入などを試み、実際に $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のメソポーラス酸化物担体の合成に成功した（図 1.2-25）。

また、担体においてドーピングした Nb が偏析し導電性が発現しないことと、偏析した Nb に対して Pt が高密度に担持されてしまうことで、Pt の高分散性が阻害されていた。そのため、上記耐久性の向上が、実際には Pt 粒子径が Pt/CB と比較して大きいことにより安定化されている可能性を否定できなかった。そこで、チタン酸化物の半導体としての性質を活用し、紫外光による光析出を行った。具体的には、Pt 前駆体として塩化白金酸を使用し、メソポーラス Nb-TiO₂ 粉末を含む分散液を攪拌しながら紫外光を照射した。Nb をドーピングしていないメソポーラス TiO₂ においても同じように光析出を行ったが、特に差異は認められなかった。

Pt 担持量については ICP-MS（図 1.2-26）を用いて精密に分析した。また、光析出法を用いた場合は、いずれの場合も 3~4 nm 程度の Pt ナノ粒子が高分散に担持されていることが XRD 測定から判明した。化学析出法（含浸法）を用いた場合には担体の性質によって方法を変える必要があったが、光析出法の利用は再現性も確認し、さらにチタニア系以外にも利用できる可能性を確認しており、有用な合成手法を開発したものと判断した。

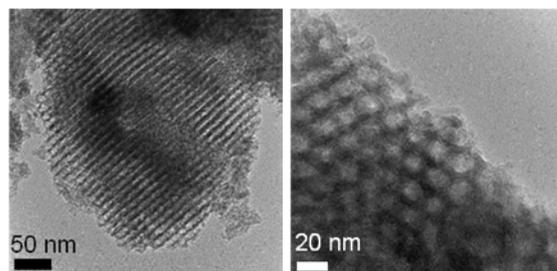


図 1.2-25 ソフト鋳型法で合成したメソポーラス Nb doped TiO₂ の顕微鏡写真。ストレートチャンネル構造が構成されている。



図 1.2-26 本事業で導入した ICP-MS 装置。メソポーラスモデル材料の分析に使用した。

[4] 触媒／担体の表面電気化学反応メカニズムの解明

前述の様に、SEIRA 活性基板の高耐久性と超高感度を同時に実現することができたため、これを用いて金

電極表面上の ORR その場計測を行った。金触媒は白金触媒よりも低活性で速度論的に遅い過程であることが予想されることから模擬モデルとして採用した。図 1.2-27 に(a) Ar 飽和および(b)酸素飽和の過塩素酸水溶液中で得られた電気化学アニーリング処理済金電極の SEIRA スペクトル電位依存性を示す。(いずれの場合も、ORR が進展していない十分貴な電位領域である 1.09 V vs. RHE でのスペクトルを基準とする差分スペクトルで示した。上向きのピークは、1.09 V における電極表面状態と比較して、振動バンドの元となる分子種の濃度増加を、下向きのピークは分子種の濃度減少を示している。) この結果で得られたスペクトルは、以前に同じく金電極の ORR を中性水溶液中で観測した海外のグループの結果 (図 1.2-28) と比較して、ベースラインの凹凸が小さく、中間体のピーク (図 1.2-27 右図の 1220 cm^{-1} のピークと図 1.2-28 右図の 1268 cm^{-1} のピーク) が明確に識別できる他、1050~1200 cm^{-1} に観測される過塩素酸アニオンの C1-O 伸縮振動バンドの強度が系統的に変化している (図 1.2-28 ではシリコン基板の露出が影響し、強度変化が不安定である) ため、中間体以外の分子の挙動も観測できている。本事業成果の SEIRA 活性基板電極の高感度計測に対する優位性が明らかである。燃料電池作動環境は酸性環境であり、酸性雰囲気中で計測に成功した意義は大きい。この超高感度基板調製法は、汎用性の高いマグネトロンスパッタ装置による金属成膜と電気化学アニーリングのみで得られ、企業や大学の研究室で容易に導入可能であることから、他機関から技術導入の申込みを受けている。

図 1.2-27 に示した計測結果の精密解析により以下のことが判明した。

- 酸素飽和溶液中では過塩素酸アニオン (ClO_4^-) の電極表面への吸着が抑制される。
- 酸素飽和溶液中では、ORR の進行に伴い、OOH 伸縮振動バンドが増大する。
- 酸素飽和溶液中では、ORR の進行に同期して減衰するバンドが存在し、これは吸着酸素と同定される。
- Ar 飽和溶液中で貴電位領域において観測された孤立水のバンドが、酸素飽和溶液中では観測されない。

以上の結果から、金電極表面では、図 1.2-29 に示す様に、貴な電位領域では本来電極表面に吸着する過塩素酸アニオンよりも電極近傍に酸素分子が表面に対して垂直な方向に傾いて吸着しており、卑

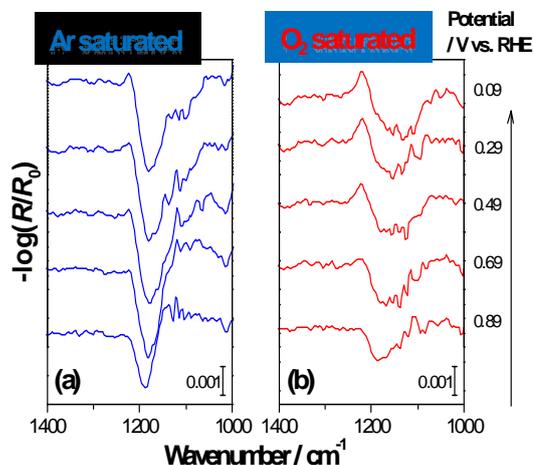


図 1.2-27 SEIRA スペクトルの電位依存性。(a)アルゴン飽和過塩素酸水溶液、(b)酸素飽和過塩素酸水溶液

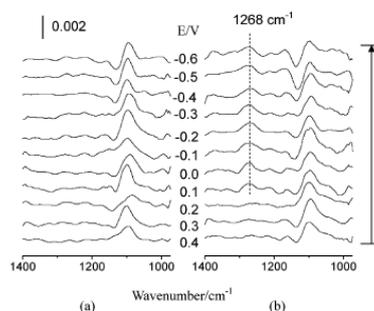


図 1.2-28 SEIRA スペクトルの電位依存性報告事例。(a)アルゴン飽和過塩素酸水溶液、(b)酸素飽和過塩素酸水溶液、いずれもアルカリ性水溶液。

J. Phys. Chem. B, **109**[35], 16563-16566 (2005)



図 1.2-29 SEIRA スペクトル解析結果から想定した界面の微視的描画。青:酸素原子、赤:水素原子、緑:塩素原子

な電位における ORR の進行に伴い、1 電子移動と（同時または引き続いて）1 プロトン移動が起こり、OOH 吸着種が生成し、この状態が中間体として観測されと判断した。酸性溶液中では、金表面における ORR の生成物は過酸化水素であることから、OOH 反応中間体にさらに1 電子1 プロトン移動が起こることで、過酸化水素となって脱離してゆくスキームを想定した。

上記のメカニズムは、初期の段階で酸素分子が垂直に近い配向で吸着していることが支配していると考えられる。速度論的に遅い反応であるとはいえ、酸性水溶液中で ORR 反応中間体が観測されたのは世界初であり、また反応が進行している界面の微視的描像を明確に示したことは本事業の成果が意義ある結果と云える。

本事業終了時までには、同様なアプローチで白金電極表面を計測したが、中間体や吸着種に関する情報は取得できていない。白金表面における ORR が高速であることと、酸素分子の吸着が表面に対して平行に起こっている可能性がある（その場合には O-O 伸縮振動を赤外分光法で検出することが出来ない）ことから、ラマン分光法と[1]で開発した時間分解トリガリングを実施した。マイクロ流路における酸素発生極の安定性が新たな課題として発生したが、白金バンド電極表面に酸素発生能の高い酸化物を析出させることで解決に至るまで、長時間を要し、結局研究期間内に白金電極における速度論計測を完遂することはできなかった。技術課題は解決したことから、今後機会を見て検討を継続する。

[5]触媒化学反応を加速するためのパラメータ特定

[4]のデータ取得と並行してフィジビリティースタディーを進めた。即ち[3]-②で調製した新規担体の電子状態評価のためには、佐賀県立九州シンクロtron光研究センター（SAGA-LS）に於ける *in situ* X 線吸収分光（XANES、図 1.2-30 左図）ならびに X 線微細吸収分光（XAFS、図 1.2-30 右図）が実験手法として有効に利用できることを確認した。各種担体における *in situ* XANES を測定してそのピークエネルギーの電位依存性を比較することにより、白金系触媒～担体の相互作用が評価可能である（図 1.2-30）。また X 線微細吸収分光（XAFS）をもちいることにより、白金系触媒～担体の相互作用が評価可能であることを明確にした（図 1.2-30）。

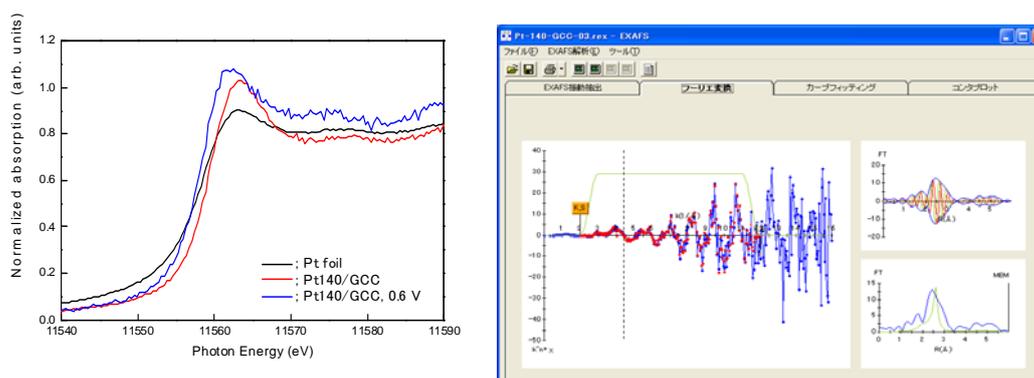


図 1.2-30 分光電気化学セルに保持した Pt(140 μ g)/CB/GC 電極の XANES スペクトル（左）、XAFS スペクトルと解析結果（右）。赤：開回路電位、青：0.6V vs Ag/AgCl 印加。

さらに、[1]で開発した時間分解電気化学マイクロ流路を XAFS 測定と組み合わせる手法について検討し、新しい計測法として有用であることを確認した。

[6]触媒劣化を抑制するためのパラメータ特定

[3]モデル担体開発で得られた Pt/MC 触媒では簡易劣化試験の結果、市販触媒よりも劣化の程度が低いことが明らかとなった(図 1.2-31)。

Pt/MC 触媒の場合、さらにメソ細孔内の水の状態を観測できる実験手法を組み合わせた計測による確認が必要であるが、メソ細孔内で生成した水が細孔内部の疎水性に基づき速やかに排出され結果として水を必要とする Pt 溶解過程が抑制されるためであると判断した。

いずれにしても、『白金溶解に対する耐久性向上のためには触媒周辺の水の活量を制御することが重要である』ことを指針として明示した。

さらに炭素担体の腐食が起こるより貴な電位領域では、他の研究グループが報告していること

と同様、チタニア等の酸化物担体が有効であることも実験的に確認した。特に、酸化物担体を使用した場合、比表面積が小さく、触媒の高分散担持が難しい状態だったが、[3]で開発したメソポーラス酸化物担体では、比表面積が 200~300 m²/g まで向上できるため有用であると期待している。

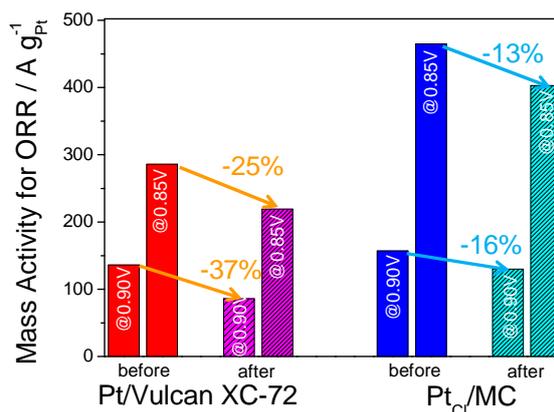


図 1.2-31 Pt/CB および Pt/MC 触媒薄層電極における簡易耐久性試験結果。0.9V vs RHE における ORR 速度論支配電流値を電位掃引サイクル前後で比較。なお、耐久性試験条件は、0.6V~1.1V vs RHE、20,000 サイクル

(5) 特許・論文・発表等

表 1.2-1 知的財産権等 件数

知的財産権	平成 20 年度	平成 21 年度	計
特許出願 (権利化特許)	0	1	1
論文 (査読付き)	2	5	7
論文 (査読無し)	0	1	1
研究発表・講演	27	21	48
展示会への出展	0	1	1
合計	29	29	58

重要な論文：

A. Hayashi, H. Notsu, K. Kimijima, J. Miyamoto and I. Yagi*, Preparation of Pt/Mesoporous Carbon (MC) Electrode Catalyst and its Reactivity toward Oxygen Reduction, *Electrochim Acta*, 53, 6117-6125 (2008) ⇨ メソポーラスカーボン担体に特有な性質を記載。触媒系の雑誌を中心に 10 件以上引用された。

K. Kimijima, A. Hayashi, J. Miyamoto and I. Yagi*, Preparation of a self-standing mesoporous carbon membrane with perpendicularly ordered pore structures, *Chem. Comm.*, 5809-5811 (2008) : Impact Factor: 5.5。

および I. Yagi*, A. Hayashi, K. Kimijima, H. Notsu, N. Ohta and A. Yamaguchi, Mesoporous Materials toward Nanofabricator and Nanoreactor, *Electrochemistry*, 78 (2), 105-113 [Headline Article] (2010) ⇨ ナノ・メソ構造体に関する論文特集号のヘッドライン記事として依頼され執筆した。

(6) 達成度

表 1.2-2 電極触媒研究における各研究開発項目 (サブテーマ) の達成度

研究開発項目 (サブテーマ)	目標	研究開発成果	達成度
<p>[1] : <u>時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発</u></p>	<p>時間分解表面増強分光法とマイクロ流路の融合によるサブミクロン秒レベルの触媒表面反応追跡技術の確立</p>	<p>左記技術に関する要素技術を確立した。具体的には、表面増強赤外反射吸収分光法の課題であった基板の耐久性を改良することで必要な感度を確保した。またシミュレーションにより最適化した電気化学マイクロ流路を開発し、酸素発生による反応トリガリングが可能となった。</p> <p>サブマイクロ秒レベルの触媒表面反応追跡技術を確立することで、反応サイト周辺のアニオンの吸着構造変化を観測することが出来、これを通じて反応機構の解析が可能となる。Pt 表面における ORR よりも遅いことが想定されるシトクロム c オキシダーゼの ORR は数〜数十 μ 秒の時定数が報告されていることから、Pt での反応中間体の検出にもサブ μ 秒で十分と推定される。ただし、含酸素吸着種の振動計測をより高感度に行う必要があるため、反応繰り返し周波数を現状の 100 Hz から 1kHz 以上に向上する必要がある</p> <p>⇒ 本要素技術については、研究機関から共同研究の相談を受けている。</p> <p>⇒ 最終的には触媒量低減検討 (低コスト化) に資する。</p>	<p>○</p>
<p>[2] : <u>触媒周辺の水挙動の解明</u></p>	<p>反応場周辺に存在する水の界面構造変化をサブマイクロ秒レベルで追跡する技術を確立する</p>	<p>左記技術を確立した。</p> <p>具体的には、可視〜中赤外和周波発生分光システムを用い、光学回路の新規開発により課題の検出精度を克服し、金属電極/電解質溶液界面における和周波発生スペクトルの電位依存性を明らか</p>	

		<p>にした。また、軟X線発光分光スペクトル法による検討では、電位印加を可能とする試料室の新規開発により、表面電位に依存した水の電子状態変化を検出することに成功した。これにより、状態解析が可能となった。</p> <p>本計測は、現状では室温であれば任意の湿度環境での <i>in situ</i> 計測が可能になっている。温調ステージとマイクロ流路を組み込むことで、温度/湿度条件は更に拡張可能である。例えば、マイクロ流路を用いると温度制御が高速でできるため、温度変動に対する過渡応答の追跡にも応用できる。</p> <p>⇒ 今後、成果公表予定 最終的には触媒研究開発に活用され低コスト化・高性能化に資する。</p>	○
[3] : <u>モデル触媒/担体の開発</u>	ナノメートルオーダーの三相界面制御技術を確立する	<p>左記の触媒/担体の開発に成功した。具体的には、反応場である三相界面の構造と三相界面への物質移動経路を均一系としたモデルサンプルとして、メソポーラスカーボン担体を新たに合成することに成功するとともに、その細孔内部に1.5ナノメートル以下の粒子径を有する白金触媒粒子を高密度に担持し、併せてNafionイオノマーを導入することに成功した。</p> <p>⇒ 粉体由来の触媒層から脱却する次世代触媒層材料の有力候補として産業界/学界から注目されている。</p> <p>最終的には、高性能化に資する。⇔ Electrochemistry 誌のヘッドライン記事となった。</p>	○

		<p>・触媒担体の電子状態の影響を確認するためのモデル担体として、導電性メソポーラス Nb ドープ TiO₂ の合成に成功した。</p>	
<p>[4]: <u>触媒/担体の表面電気化学反応メカニズムの解明</u></p>	<p>全反応スキーム特定 各反応過程の反応速度測定と律速過程特定</p>	<p>比較的遅い反応である Au 表面での ORR については、中間体が OOH (1 電子還元 1 プロトン付加分子) であることを定常状態 SEIRAS 測定により明らかにすることができたが、Pt については中間体の観測にいたらなかった。Pt での反応検出のためには、低波数領域 (1000~400 cm⁻¹) への拡張と時間分解能の向上が必要であると考えられる。</p>	△
<p>[5]: <u>触媒化学反応を加速するためのパラメータ特定</u></p>	<p>触媒幾何学的構造、電子構造、担体電子構造、その他の因子等の反応に及ぼす影響を明確化</p>	<p>予定していた実験計画を完遂することができなかった。目標達成のためには、今後 Au, Pt (1~5 層) /Au, Pt における系統的な時間分解計測結果の蓄積が必要である他、現実の Pt/CB とナフィオンを担持した系での計測が不可欠である。その上で、量子化学計算との整合性や異種金属基板を用いた d-バンドエネルギーのシフトが及ぼす影響の精査 (一部実施) へと進展すべきである。</p>	△
<p>[6]: <u>触媒劣化を抑制するためのパラメータ特定</u></p>	<p>触媒幾何学的構造、電子構造、担体電子構造、その他の因子等の反応に及ぼす影響を明確化</p>	<p>劣化抑制要件を提示した。 具体的には白金触媒/メソポーラスカーボン担体の系で、撥水特性が劣化反応を大幅に抑制することを見出した。その他、パラメータとして、ナフィオンアイオノマーの表面被覆率やその吸着分子構造などが想定され、モデル触媒を用いた検証が必要と考える。 ⇒ 論文の引用が続いている 最終的には触媒の耐久性向上に資する。</p>	○

達成度： ○充分以上、○達成、△一部未達

課題[1]については要素技術が確立され、世界初の計測系として実稼働を開始し、データ取得が進んでいる。課題[2]、[3]については達成した。課題[4]、[5]では、これまで不可能であった計測解析にまで至り、開発した手法や材料が汎用性を有するとともに、世界屈指の性能を有していることを明らかにできた。しかしながら、当初の目標であった「白金触媒の性能限界を明らかにする」には至らなかった。課題[6]についても材料のナノ・メソ構造化が有用であることを実験的に明示することができた。よって、最終目標達成への道程は明確化している。

(7) 成果の意義

課題[1]で着手した時間分解振動分光法は、酸素還元反応のような反応物質供給駆動の系では実現されていない時間分解能を目指したものであり、そのコンセプト自体着手時には存在していなかった。実際、表面増強振動分光法と電気化学マイクロ流路を組み合わせた計測システムは、マイクロ TAS としての応用が試行されているが、速度論的計測技術に応用された例は存在しない。本研究では、その応用の可能性を探求し、電極反応が起こっている界面の分子・原子レベルの構造が時々刻々変化する過程を捉えることが原理的に可能であることを実証し、他の電極触媒反応にも応用可能であることから、学会関係者からも注目されている。また、本研究で確立することができた高耐久性・超高感度な表面増強赤外吸収分光基板の簡便かつ汎用性のある調製法については、その有用性が理解され、いくつかの研究グループから問い合わせを受けた他、共同研究の相談を受けている。また和周波発生分光法は、システム構築時のレーザーの制約から反応中間体追跡には適用出来ず、結果としてカソード界面での水のネットワークが反応に追従してどのような挙動を示すのかを解析するためのツールとした。しかしながら、最新の技術進歩を組み込めば本手法に時間分解機能を組み込むことも可能であり、現状実現していないが、反応追跡の可能性を明瞭にしたと考えている。

一方、課題[3]で取り扱ったメソポーラスカーボン担体については着手当時、ポアサイズの小さなメソポーラスシリカを鋳型とする転写合成物が主流で、有用性が認められていなかったが、界面活性剤鋳型による直接合成を用いることで従来よりも大きなポアサイズを有する担体を得ることができた。メソ孔内に特有な反応選択性の示唆や疎水性による生成水の効果的排出など、触媒として優れた性能を発現させるに至り、高性能電極触媒開発の足懸りとなったものと判断している。さらに、このメソポーラスカーボン担体を垂直配向自立膜として合成する方法も見出しており、従来の粉体から構築する触媒層から脱却した次世代触媒層用材料の選択肢の1つとして注目されている。前述の様に、触媒系の雑誌を中心に引用が20件以上あり、また電気化学学会国際誌のヘッドライン記事になったことは注目度のホット性を示している。

(8) 成果の普及

上記メソポーラスカーボン担体を用いた触媒、および垂直配向メソポーラスカーボン自立膜(自己支持膜)については特許の出願を行った。また、企業研究者が関心を寄せている比較的 Impact Factor の高い学術誌に論文を掲載することができた。電気化学会、電池討論会、ECS、ISE など国内外の電気化学系学会において積極的に発表を行い、成果の普及につとめた。実際、メソポーラスカーボン担体の論文は、海外を含む研究グループの論文に20件近く引用されており、その注目度が理解できる。また、表面増強赤外基板の調製法については、プロシーディングが印刷中で、論文としては学会誌に投稿中ではほぼ受理される見込みであるが、既に国内・国際学会等でプレプリント送付の要望を数件受けている。今後も引き続き成果の普及に努めたい。

1. 3 電極表面制御による白金触媒量低減化に関する研究開発と白金溶解メカニズムの解析

【研究開発項目（サブテーマ） [7]～[8]】

お茶の水女子大学、近藤敏啓

(1) はじめに

常温で作動し一般への普及が期待されている固体高分子形燃料電池、特にそのカソード反応（酸素還元反応）においては、白金系触媒の使用がコスト低減のために大きな問題となっていて、その使用量低減に向けての研究が活発に進められている。また、触媒の利用効率を上げるため、及び触媒の溶解現象をくい止めるためにも、反応メカニズムの解明は必須である。触媒反応と界面原子配列との定量的関係解明及び触媒溶解メカニズムの定量的関係解明により、固体高分子形燃料電池のコスト低減と性能及び信頼性・耐久性の向上との両立に向けて、重要な解決策に結びつくものと考え、本事業では下記2つのテーマ（研究開発項目（サブテーマ））を提案・実施した。

[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究では、白金量低減に向けて異種金属の単結晶面上にエピタキシャル成長させた白金超薄膜を作製し、酸素還元反応（ORR）の触媒活性を単結晶装脱着可能な回転リングディスク電極装置を用いて評価した。別途理論計算した表面のdバンド中心エネルギー値との関係から、従来のボルケーノ型が触媒開発指針と成り得るかを検討した。その結果、単純な表面のdバンド中心エネルギーではボルケーノ型にならず、酸素が吸着する表面特異なdバンド中心エネルギーを計算する必要があることを明確にした。

[8] 白金触媒溶解メカニズムの解析では、高感度な水晶振動子マイクロバランスシステムを立ち上げ、電位走査中の白金溶出量の電位範囲依存性および電解質溶液のpH依存性の結果から、白金溶解反応のメカニズムを解明した。

(2) 目標

[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究

白金触媒の電子構造・表面原子配列が酸素の四電子還元反応（ORR）速度に及ぼす影響を定量的に解析することにより、カソード電極触媒のイノベーション指針を提示することを目的として、白金超薄膜構築のための下地基板として、Au(111)、Au(100)、Au(110)を用い、下地基板材料/下地基板原子配列と触媒活性との関係についての解明を実施し、ORRに最適なナノ粒子の（白金皮膜の厚みを含めた）構造及び表面原子配列と、その配列からくる表面のdバンドの電子エネルギーとORR活性との関係を明らかにすることを目標とする。

[8] 白金触媒溶解メカニズムの解析

白金溶解のメカニズム解明を通じて、高耐久性カソード電極触媒のイノベーション指針を提示することを目指し、白金触媒溶解プロセスを水晶振動子マイクロバランスシステムにより0.1 ngオーダー（ピコモル相当）で詳細に追跡し、白金溶解メカニズムを解明することを目標とする。

(3) 開発課題（研究開発項目（サブテーマ））

[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究

固体高分子形燃料電池のカソード触媒である白金量低減化を図るため、異種金属単結晶基板上に白金の超薄膜を電気化学的に形成させ、触媒活性と白金量との関係、及び触媒活性と白金原子列との関係を定量的に解析し、触媒メカニズムを原子レベルで明らかにするとともに低白金量触媒の新規開発を目指す。

[8] 白金触媒溶解メカニズムの解析

固体高分子形燃料電池のカソード触媒である白金の、セル作動中における溶解過程について、0.01 ng/cm²

の分解能をもつ電極表面質量変化 (EQCM) 解析によって検討し、白金触媒溶解過程を精密に追跡することにより、その溶解メカニズムを解明するとともに、溶解ロスのない (少ない) 新規触媒開発を目指す。

(4) 研究開発内容および研究開発成果

[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究

《平成20年度》

まず、単結晶電極反応速度を正確に見積もるために、単結晶ディスクを装着/脱着可能な回転リングディスク電極 (RRDE; Rotating Ring-Disk Electrode) 装置を立ち上げた。図1.3-1に、ガスバーナーでアニ

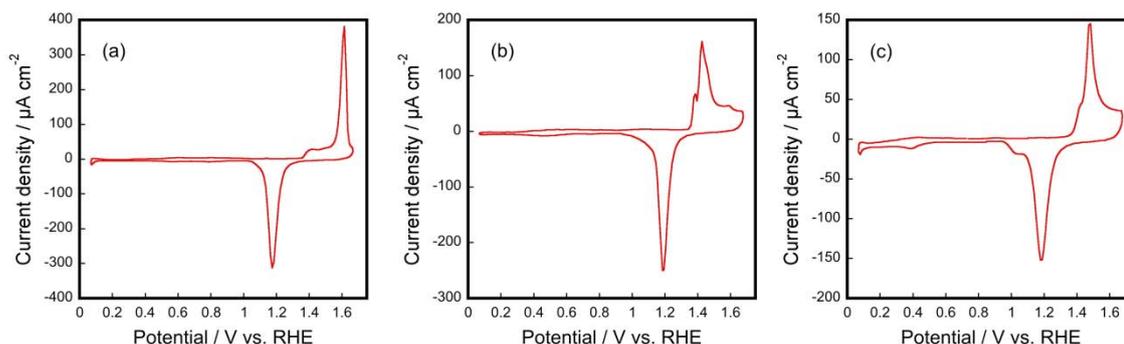


図1.3-1 (a) Au(111)、(b) Au(100)、(c) Au(110)単結晶電極をアニール/クエンチ後に RRDE ホルダーに装着して測定した、0.05 M H₂SO₄ 中の CV。掃引速度は 50 mV/s。

ールし大気中の超純水によるクエンチ後に RRDE ホルダーにセットして測定した、Au(111)、Au(100)、Au(110)単結晶ディスク電極の電流-電位曲線 (CV; Cyclic Voltammogram) を示す。どの単結晶ディスク電極も通常の電気化学セルにおいて、メニスカス状態で測定したものと同等のものが得られ、アニール/クエンチ後でも、単結晶面を清浄に保ちつつ RRDE ホルダーへ装着できることを立証した。

次に、Au 単結晶上への Pt の電析条件について検討した。文献より過電圧を低くし電析速度を遅くすることで、以下の反応により Pt が layer-by-layer で電析することが分かっている。



電析速度を遅くした場合、電析時間が分オーダーでかかり、酸素が混入し、電析した Pt 量を電析時の還元電気量から正確に求めることができないことから、まず、電析時間と Pt 析出量との相関を調べた。アニール/クエンチ後の Au(111) 単結晶電極を 0.05 mM H₂PtCl₆ を含む 0.1 M HClO₄ 電解質溶液に浸け、開回路電位 (+0.2 V vs. MSE) から負電位方向に 2 mV/s の掃引速度で掃引し、-0.02 V で掃引を止め、この電位で一定時間保持した。図1.3-2に、この電析時の電位および電流の時間依存性を示す。図内の A (200 秒) から F (3000 秒) の各電析時間で Au(111) 電極を引き上げた。

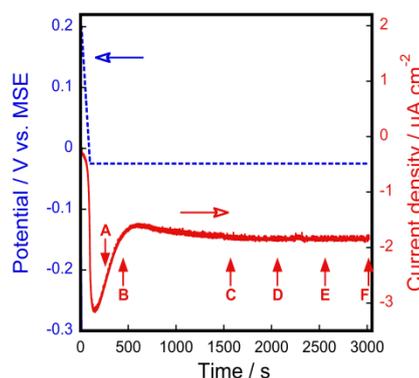


図1.3-2 Au(111) 上に Pt を電析させたときの電位および電流の時間変化。

各電析時間で引き上げた電極を、濃硫酸および超純水で洗浄後、窒素通気で乾燥させた後、0.05 M H₂SO₄ 中で CV を測定した (次頁、図1.3-3)。

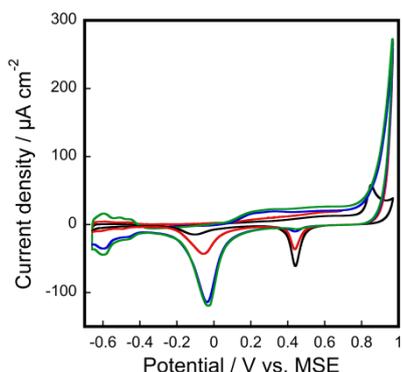


図 1.3-3 図 1.3-2 の各電析時間 (A: 200 秒 (黒線)、B: 400 秒 (赤線)、C: 1500 秒 (青線)、D: 2000 秒 (緑線)) で電析させた試料の、0.1 M HClO₄ 中の CV. 掃引速度は 20 mV/s

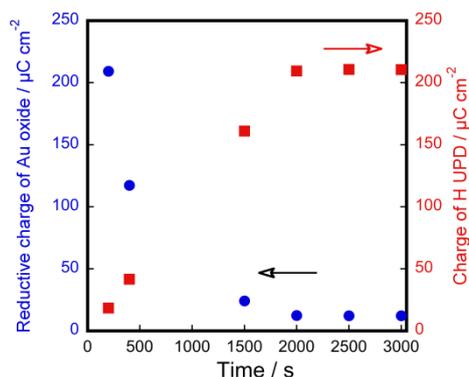


図 1.3-4 図 1.3-3 から求めた、Pt の水素吸着波の電気量 (赤) と Au の酸化膜除去の還元電気量 (青) の電析時間依存性

図 1.3-3 より明らかなように、電析時間が長くなるに連れて、Pt 電極特有の、 $-0.7 \sim -0.4$ V 付近の水素吸着波および $-0.2 \sim 0.3$ V の酸化膜形成/還元除去の電流が大きくなり、下地基板の Au 電極の酸化膜形成/還元除去波の電流が小さくなり、本電析法により確実に Pt が電析されていることが証明された。

電析した各電極の CV (図 1.3-3) から求めた、Pt の水素吸着波の電気量と Au の酸化膜除去の還元電気量の、各電析時間との関係を図 1.3-4 に示す。図より明らかなように、水素吸着波の電気量は電析時間が長くなるにつれて大きくなり、2000 秒で飽和した。この飽和時の水素吸着波の電気量は、下地の Au(111) 表面に Pt がエピタキシャル成長したと仮定したときの単原子層分に一致し、また 2000 秒後からこの電気量が変化しなくなったことから、この条件で Pt が layer-by-layer で電析したことが確認された。Au の酸化膜除去の還元電気量は、電析時間が長くなるにつれて減少し 2000 秒後に飽和に達した。他の Au 単結晶面 (Au(100)、Au(110) 面) でも、同様の測定を行い、エピタキシャル成長する電析条件を決定し、またその電析過程を電気化学走査型プローブ顕微鏡によって確認した。

さらに、Au(111) 上にこの条件で電析した Pt の原子配列を、放射光を利用した共鳴表面 X 線散乱 (RSXS; Resonance Surface X-ray Scattering) 法の鉛直方向解析 (CTR; Crystal Truncation Rod) 法で解析したところ、確かに Pt の単原子層が下地の Au 原子の原子間隔で配列していること (すなわち、エピタキシャル成長したこと) が確認された。また、鉛直斜め方向の CTR 解析により、電析した Pt は下地の Au と同じ原子配列をしていること (すなわちプシュードモーフィック (pseudomorphic) 成長したこと) が判明した。

《平成 21 年度》

当該年度はまず、Pt、Pd 単結晶電極のアニール/クエンチ用に導入した、高周波誘導加熱装置を立ち上げた。次頁の図 1.3-5 に、高周波誘導加熱装置で不活性ガス雰囲気 (Ar:97 %、H₂: 3 %) 中でアニール/クエンチ後に RRDE ホルダーに装着した、Pt(111)、Pt(100)、Pt(110) 電極の 0.05 M H₂SO₄ 中の CV を示す。図は、水素吸着波領域の電位範囲での測定結果である。Pt(111) 電極では $+0.195$ V および $+0.505$ V に、Pt(100) 電極では $+0.145$ V および $+0.295$ V に、Pt(110) 電極では $+0.160$ V に、それぞれバタフライピークと呼ばれる酸化還元波が観測され、その形状も文献と一致していることから、導入した高周波誘導加熱装置が正常に作動することを確認するとともに Pt 単結晶電極でも RRDE 測定可能なことを立証した。

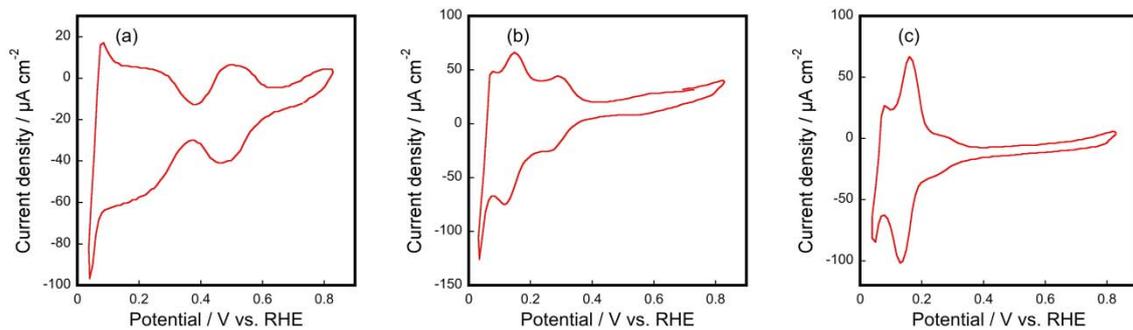


図 1.3-5 (a) Au(111)、(b) Au(100)、(c) Au(110)単結晶電極を、不活性ガス雰囲気中で高周波誘導加熱装置によるアニール/クエンチ後に RRDE ホルダーに装着して測定した、0.05 M H₂SO₄ 中の CV。掃引速度は 50 mV/s。

続いて、他の Au 単結晶面 (Au(100)、Au(110) 面) 上への Pt 電析について、前年度に検討した電析条件によって作成し、そのエピタキシャル成長した Pt の原子配列を RSXS 法により決定し、その原子配列が下地 Au 基板と同様であることを確認した。

次に、RRDE 装置を用いて、Au(111)、Au(100)、Au(110)、Pt(111)、Pt(100)、Pt(110) 各単結晶電極、および前年度電析条件を決定し、その原子配列が確認されている Au 単結晶上に電析した Pt 単原子層 (Pt/Au(111)、Pt/Au(100)、Pt/Au(110) と表記する) の ORR 触媒活性評価を行った。その結果を、図 1.3-6、および次頁の図 1.3-7、図 1.3-8 に示す。ディスク電流はいずれも酸素除去した (窒素飽和した) 0.1 M HClO₄ 中での電流値をバックグラウンドとして処理したものである。また、リング電極はいずれも Pt 多結晶を用いた。

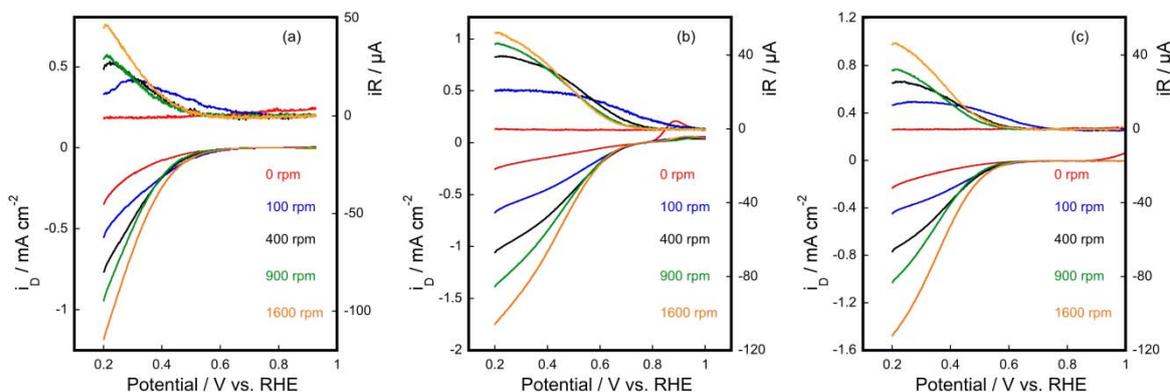


図 1.3-6 アニール/クエンチ後の、(a) Au(111)、(b) Au(100)、(c) Au(110) 単結晶電極の、酸素飽和した 0.1 M HClO₄ 中の RRDE 測定結果。図中上段に示したリング電流の電極電位は +1.1 V で固定し、図中下段に示したディスク電流の電極電位を +0.2 V から +1.0 V まで正方向に掃引した。掃引速度は 50 mV/s。回転数: 0 rpm (赤線)、100 rpm (青線)、400 rpm (黒線)、900 rpm (緑線)、1600 rpm (橙線) である。

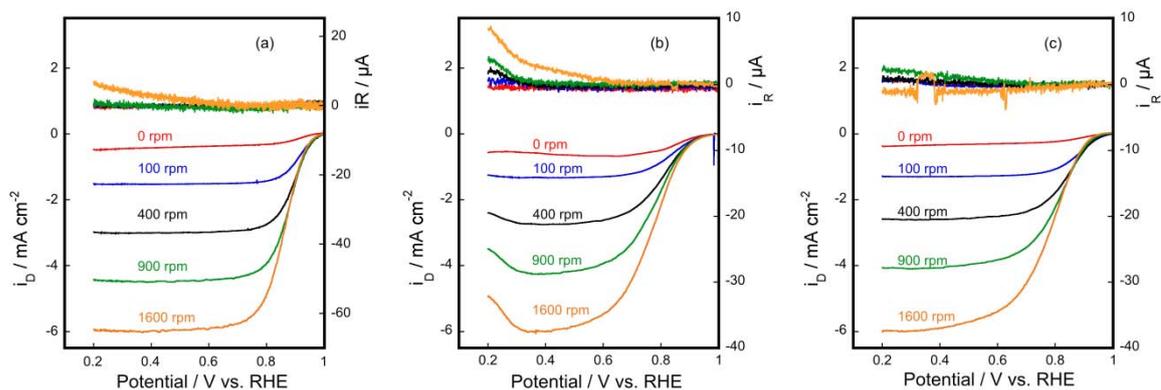


図 1.3-7 アニール/クエンチ後の、(a) Pt(111)、(b) Pt(100)、(c) Pt(110) 単結晶電極の、酸素飽和した 0.1 M HClO₄ 中の RRDE 測定結果。図中上段に示したリング電流の電極電位は+1.1 V で固定し、図中下段に示したディスク電流の電極電位を+0.2 V から+1.0 V まで正方向に掃引した。掃引速度は 50 mV/s。回転数は図中に示したように、0 rpm (赤線)、100 rpm (青線)、400 rpm (黒線)、900 rpm (緑線)、1600 rpm (橙線) である。

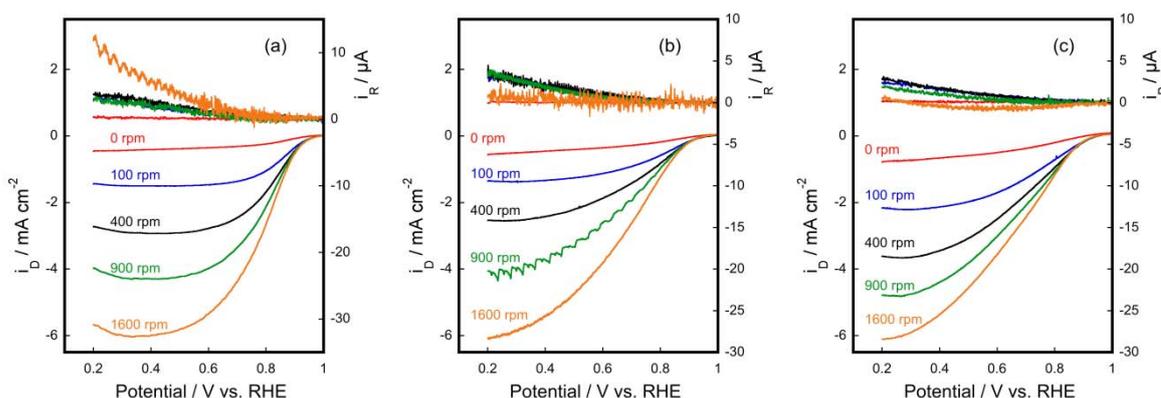


図 1.3-8 アニール/クエンチ後の、(a) Pt/Au(111)、(b) Pt/Au(100)、(c) Pt/Au(110) 単結晶電極の、酸素飽和した 0.1 M HClO₄ 中の RRDE 測定結果。図中上段に示したリング電流の電極電位は+1.1 V で固定し、図中下段に示したディスク電流の電極電位を+0.2 V から+1.0 V まで正方向に掃引した。掃引速度は 50 mV/s。回転数は図中に示したように、0 rpm (赤線)、100 rpm (青線)、400 rpm (黒線)、900 rpm (緑線)、1600 rpm (橙線) である。

上記測定結果は、単結晶電極を用いた世界初の RRDE 結果である (RDE 結果はすでに報告がある) が、以下に示すようにディスク電流の形状が文献と一致していること、およびディスク電流値の Koutecky-Levich プロット (次頁、式 1.3-3) が直線関係を示したことから、本測定結果の信頼性は十分高いものであることを確認した。

Au 単結晶ディスク電極では、いずれも+0.6 V 付近まで酸素還元電流を観測した。また、すべての Au 単結晶電極において、同じ電位範囲でリング電流が観測されていることから、Au 単結晶電極では酸素還元生成物は過酸化水素であり、以下の二電子反応で ORR が起こっていることを確認した。



この還元電子数についてはリング電極を使わずとも、次頁に示すディスク電流の Koutecky-Levich プロット

(式 1.3-3) の傾きから計算できるが、各定数の温度依存性にばらつきがあるため、本 RRDE 法の方がより確実である。

$$1/I = 1/I_k + 1/(0.62 n F A C^{\infty} D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}) \quad \dots(\text{式 1.3-3})$$

ここで、 I は測定されたディスク電流密度、 I_k は活性化支配電流密度(物質移動のないときの反応電流密度)、 n は電子数、 F はファラデー定数、 A は電極面積、 C^{∞} は溶存酸素濃度、 D は溶存酸素の拡散定数、 ν は酸素飽和溶液の動粘度、 ω は回転数である。

Pt 単結晶電極ディスク電極では、すべてのディスク電極において文献通りの形状を示し、+0.95 V 付近まで ORR による還元電流を観測した。リング電流は、いずれも+0.6 V より負側でわずかに観測された程度であった。よって、Pt 単結晶電極では、文献通り以下の四電子反応により ORR が進行し、その反応生成物は水であることを確認した。



上記の Au、Pt 単結晶電極に対し、Pt 単原子層を Au 単結晶基板上に形成させた場合には、Pt 単結晶電極に近い挙動を示した。すなわち、ディスク電極では+0.95 V 付近まで ORR によるカソード電流が観測され、回転数 1600 rpm の場合にはどれも 6 mA/cm²であった。また、リング電流も Au 単結晶電極のそれと比べると 1/10 以下であり、Pt 電析時に Au 単結晶基板表面が完全に覆われずにわずかに残っていた Au 表面で(前頁、式 1.3-2)の ORR が起こったものと判断した。以上の結果を基に、(式 1.3-3)を用いて+0.90 V のときの活性化支配電流密度 I_k を求め、表 1.3-1 にまとめた。

表 1.3-1 +0.90 V における活性化支配電流密度 I_k ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

面方位	Au	Pt	Pt/Au
(111)	0.00122	0.590	0.569
(100)	0.0236	0.348	0.199
(110)	0.00249	0.608	0.159

表 1.3-1 から明らかなように、基板とした Au 単結晶ではその ORR 触媒活性は、Au(111) < Au(110) << Au(100) で、電析した金属である Pt 単結晶では、Pt(100) < Pt(111) < Pt(110)であったのに対し、Pt を Au 上に電析した場合には、Pt/Au(110) < Pt/Au(100) < Pt/Au(111) と、基板金属の序列とも析出金属の序列とも異なった。これは、ORR 活性が基板表面の幾何学的原子配列によるのではなく、Pt 析出によって表面エネルギーが変化したことによるものと考察した。

次いで、産総研 FC-Cubic との共同研究によって、ORR 活性に深く関係すると考えられている、基板表面の d バンドのエネルギー計算を行い、その中心エネルギー値を求めた。計算に用いたプログラムは市販の「Advance/PHASE」(アドバンスソフト)である。その結果を表 1.3-2 に示す。

表 1.3-2 理論計算によって求めた d バンド中心エネルギー (eV).

面方位	Au	Pt	Pt/Au
(111)	-3.14	-2.16	-1.65
(100)	-3.08	-2.15	-1.47
(110)	-3.12	-2.09	-1.61

すべての面方位において、Pt 単結晶表面の d バンド中心エネルギーは Au 単結晶のそれより正側にあり、また Pt 単原子層を Au 表面にのせることによって、その値は Pt 単結晶よりもさらに正側にシフトした。

前頁の表 1.3-1、表 1.3-2 の結果を図 1.3-9 に示す。図から明らかかなように、文献で提案されている、いわゆるボルケーノ型のプロットにはならず、したがって ORR 活性は単純な表面の d バンド中心エネルギーにはよらないことが明らかとなり、これは今後の触媒設計指針を見直す必要があることを示唆している。今回の不一致の原因として、本事業で求めた d バンド中心エネルギーの値は、表面全体の平均値であり、実際に出発物質である酸素分子あるいは還元生成物である水分子が吸着する特異的な部位のそれではないことによるものと考えられる。この吸着特異サイトの詳細なエネルギー計算が必要であり、これは今後の課題である。

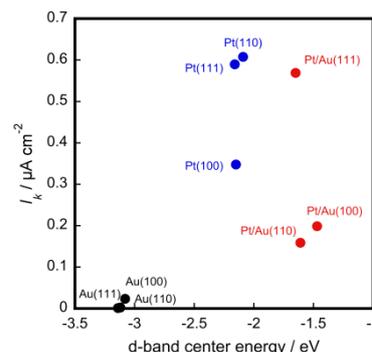


図 1.3-9 表面 d バンド中心エネルギーと ORR 活性化支配電流密度 I_k の関係

[8] 白金溶解メカニズムの解析

《平成 20 年度》

発振周波数 27 MHz という既存のものより 5~10 倍精度の高い EQCM 装置を立ち上げた。当初、水晶振動子上に直接 Pt をスパッタした市販の Pt QCM 電極を用いる予定であったが、Pt と水晶の硬度および熱安定性の差が大きく発振が安定しなかったため、上述の電析技術を基に Au QCM 電極上に Pt を電析したものを測定基板として用いた。例として図 1.3-10 に 0.05 M H₂SO₄ 中の CV と質量変化の電位依存性を示す。CV の形状より 100 層程度電析して作製した Pt/Au QCM 電極は Pt 電極として使用可能なことを確認した。水素吸着波領域では、電位が正になるほど質量が増加し、二重層領域ではほとんど変化せず、酸化膜形成時に再び質量が増加し、その還元除去に伴って質量は減少した。これらの質量変化は主として電極表面への水分子の吸脱着によるものと判断した。

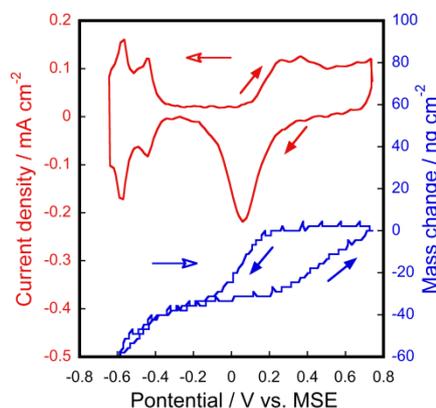


図 1.3-10 0.05 M H₂SO₄ 中の Pt/Au QCM 電極の CV と質量変化の電位依存性。掃引速度は 50 mV/s。

《平成 21 年度》

一定電位で保持しても Pt 溶出は観測されなかった。そこで 20 年度に作製法を考案した Pt/Au QCM 電極を用い、当該年度はまず Pt が溶出する電位領域を決定した。図 1.3-11 に測定した電位範囲およびそのときの溶出 Pt 量を示す。水素吸着波領域および二重層領域での電位サイクルでは Pt 溶出されず、表面酸化膜形成/還元除去領域でのみ Pt 溶出が観測された。

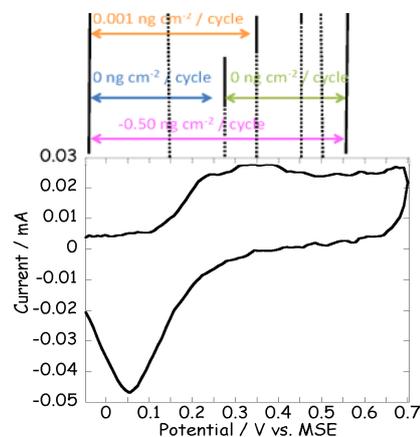


図 1.3-11 各電位領域でサイクルさせたときの 1 周あたりの Pt 溶出量

また、全電位領域 (-0.65 V~+0.70 V) での Pt 溶出量が 1 サイクルあたり 0.51 ng/cm²であったのに対し、表面酸化

膜形成／還元除去領域において、電位を区切って掃引すると、Pt 溶出量は少なくなり、ある程度の電位範囲 (-0.05 V～+0.55 V) で電位を変化させる必要があることが分かった。これより、Pt の溶出は決まった電位で起こるのではなく、酸化膜形成／還元除去過程と平行して起こることが明らかとなった。

次に電解質のアニオン種に着目して実験を進めたところ、一般に言われている SO_4^{2-} イオンと ClO_4^- とでは、Pt 溶出量に差はなく、Pt 溶出量は電解質溶液の pH に依存していることを見出した。図 1.3-12 に各溶液中で電位サイクルを 90 周させたときの質量変化の時間依存性を、またそのときの 1 周あたりの Pt 溶出量の平均値を表 1.3-3 に示す。

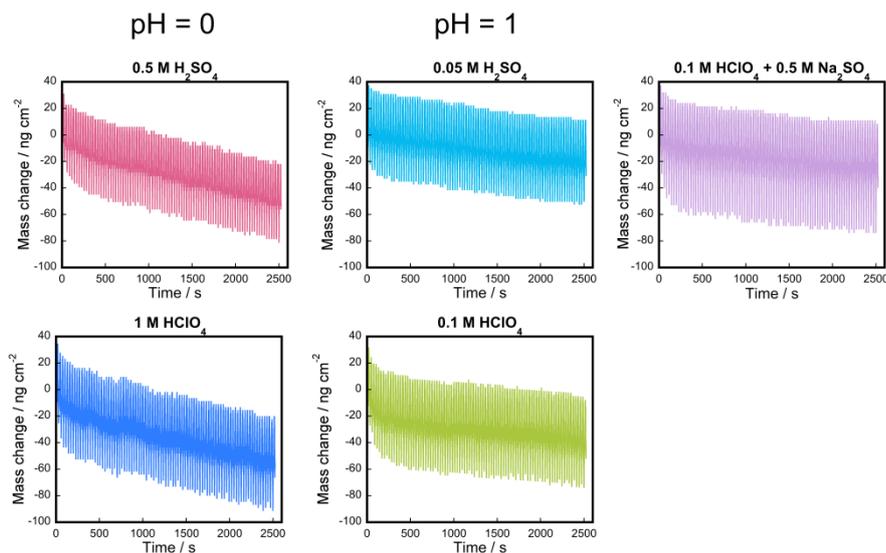


図 1.3-12 各電解質溶液中で、電位サイクルを 90 周させたときの質量変化の時間依存性

表 1.3-3 各電解質溶液中での電位サイクル 1 周あたりの Pt 溶出量 (ng/cm^2).

電解質溶液	pH	Pt 溶出量
0.5 M H_2SO_4	0	0.51
1.0 M HClO_4	0	0.51
0.05 M H_2SO_4	1.0	0.21
0.1 M HClO_4	1.0	0.23
0.1 M HClO_4 + 0.5 M Na_2SO_4	1.0	0.21

図および表から明らかなように、Pt 溶出量は電解質の種類や濃度に依存せず、溶液の pH によることが明らかとなった。この知見は、白金溶出反応は 1 プロトン移動を伴う反応であることを示唆していると共に、Pt 触媒の劣化／耐久性試験の際の目安として利用可能であり、耐久性試験時間を短縮できることを示している。

以上をまとめると、発振周波数 27 MHz という既存のものより 5～10 倍精度の高い EQCM 装置を立ち上げ、種々の電解質溶液中において 0～1.4 V (vs. RHE) での電位サイクル時における白金質量減少量より、電極表面の白金原子は溶液の pH に依存すること、またその定量的解析より白金溶出反応は 1 プロトンをとまなう以下のこれまで予想されてきた反応式：



に従うことを、実験的に初めて明らかにした。これにより、耐久性試験時の pH を下げることで、より短い時間で耐久性試験を行えるようになった。

(5) 特許・論文・発表等

表 1.3-4 知的財産権等 件数

知的財産権	平成 20 年度	平成 21 年度	計
論文 (査読付き)	0	1	1
研究発表・講演	3	5	8
合計	3	6	9

(6) 達成度

[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究

本研究開発項目 (サブテーマ) では導入したどの装置においても、本系の測定への最適化を要し、開発/立ち上げに時間/経費をとられてしまったが、すでに他のグループで報告されている Pt (111)、Pt/Au (111)、Pt/Pd (111)、Pd (111) の他に、Pt (100)、Pt (110)、Au (100)、Au (110)、Pt/Au (100)、Pt/Au (110) の d バンド中心エネルギーと ORR 活性の定量的関係を求め、d バンド中心エネルギーと ORR 活性の関係には単純なボルケーノ型では説明できないことを明らかにした。この点において達成度はほぼ予定通りであると判断する。なお、新規高活性/低白金化触媒開発の指針を得るには、実験的/計算的両面において、より詳細な検討が必要であることを明らかにした。

[8] 白金触媒溶解メカニズムの解析

水晶振動子上に作製した白金電極の発振周波数安定性を模索するのに本事業のほとんどの時間を要してしましたが、電位サイクル時の白金溶出量と電解質溶液の水素イオン濃度との定量的関係から、1 プロトン白金溶解反応を示唆する結果が得られた。この結果は燃料電池の耐久試験時間の低減化に役立つという点もあわせて、本サブテーマの達成度はほぼ予定通りと判断する。しかしながら、燃料電池作動中の白金触媒ロスの少ない触媒材料開発まで到達しなかった点が悔やまれる。

表 1.3-5 各研究開発項目 (サブテーマ) の達成度

研究開発項目 (サブテーマ)	目標	研究開発成果	達成度
[7]: 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究	超薄膜における触媒活性に及ぼす下地基板の影響を明確化	左記明確化に成功した。 具体的には、金単結晶面を基板に用い、白金のエピタキシャル原子層の ORR 触媒活性評価を実施し、金基板結晶面の活性序列ならびに白金結晶面のそれとも異なる独自の序列を持つことを明確にした。 ⇒ 最終的には触媒量低減 (低コスト化) に資する	○
[8]: 白金触媒溶解メカニズムの解析	水晶振動子マイクロバランス法 (EQCM) による溶解過程追跡技術の確立、メカニズム解明	左記技術を確立した。 具体的には課題である感度向上のために、従来比 5-10 倍精度の高発振周波数 (27 MHz) EQCM 装置を立ち上げた。また、走査電	

		位等の諸条件と白金溶出量との関係を検討し溶液の pH が寄与することを明らかとした。 ⇒ 今後、公表予定 最終的には触媒の耐久性向上に資する。	○
--	--	---	---

達成度： ◎充分以上、○達成、△一部未達

(7) 成果の意義

[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究

本研究開発項目（サブテーマ）では、まずこれまで誰も立ち上げていなかった単結晶電極装脱着可能な RRDE 装置を立ち上げ、貴金属単結晶の触媒反応を定量的に解析可能となった点に大きな成果がある。これによって、燃料電池のカソード触媒反応のみならず、種々の触媒反応の原子レベルでの追跡が可能となった。また本研究で得られた、d バンド中心エネルギーと ORR 活性の関係は単純なボルケーノ型ではない、という成果は、コアシェル型触媒のような超薄膜触媒（単結晶レベル）の開発に重要な指針を与えるものであり、今後の新規高活性／低白金化触媒材料開発に大きく寄与するものである。

[8] 白金触媒溶解メカニズムの解析

本研究開発項目（サブテーマ）では、0.1 ng（発振周波数 27 MHz）という非常に高い感度で電極表面の質量変化を追跡可能な EQCM 装置を立ち上げ、温度一定の下で安定な発振が得られたという点に大きな成果がある。電位サイクル時の白金溶出反応は 1 プロトン反応であるという本事業成果は、白金溶出反応を明らかにしたという点できわめて重要であり、今後の白金触媒ロスの少ない触媒開発の指針となり意義は大きい。また燃料電池の耐久試験時間の短縮にも役立つという点でも本研究の成果の意義は高いものと考えられる。

(8) 成果の普及

[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究

[8] 白金触媒溶解メカニズムの解析

両研究成果はすでに学会発表しており現在論文をまとめているところであり、今後燃料電池の触媒開発指針として普及していくものと考えられる。

1. 4 緻密に構造制御した白金ナノ粒子の合成と評価による電極触媒の革新的性能向上

【研究開発項目（サブテーマ） [9]～[10]】 北陸先端科学技術大学院大学 三宅幹夫

(1) はじめに

固体高分子形燃料電池の本格普及に向けたコスト低減や性能・耐久性向上のため、基礎科学に立ち戻って電極触媒反応メカニズムの解明に資する粒子状モデル白金触媒の調製方法の開発をおこなった。すなわち、先端的ナノテクノロジーを適用して厳密に形状、サイズ、ならびに、担体上での配列状態を制御した白金ナノ粒子（群）の新しい調製方法の開発とキャラクタリゼーションを実施した。世界最小サイズの立方体型白金ナノ粒子の調製、立方体ナノ粒子上への部位特異的な異種金属の析出、有機保護剤のサイズを利用するなどして厳密に長周期構造を制御した白金ナノ粒子組織体の形成など、世界初のナノ粒子構造制御法を多く開発した。研究開発成果は他機関から試料提供依頼を受けている。従来の触媒調製法では達成できない厳密さで構造制御した白金ナノ粒子をモデル触媒として用いると、電極触媒反応機構の解析精度が格段に向上するため、白金触媒の革新的性能向上およびコスト削減を図るための革新的ブレークスルーへの指針を産業界に

対して提示することができる。

(2) 目標

第1の目標は、サイズ・形状、さらに、その空間配置や長周期構造をも制御した白金ナノ粒子（群）の調製方法を開発することである。さらに、こうして構造制御した保護剤付き白金ナノ粒子（群）をキャラクタリゼーションして、有機保護剤の除去方法や安定保存技術を開発すると共に、安定化して電極表面や分光用試料表面に転写する方法の開発を第2の目標とする。我々はこれまで、図1.4-1に模式的にメカニズムを示す通り、液相還元法によって金属ナノ粒子を調製する際に、有機保護剤や添加剤に工夫を凝らすことで核の生成や成長過程をコントロールし、粒子径や形状を厳密に制御するユニークな反応方法を多く開発してきた。進展が著しいこうしたナノテクノロジーを利用して、既存の触媒調製方法では達成できない緻密さで構造制御した白金ナノ粒子（群）を電極触媒反応の機構解明のモデル物質に用いると、白金触媒の高性能化や長寿命化に対する産業界に向けた革新的ブレークスルーへの指針を提示することが可能となると考える。

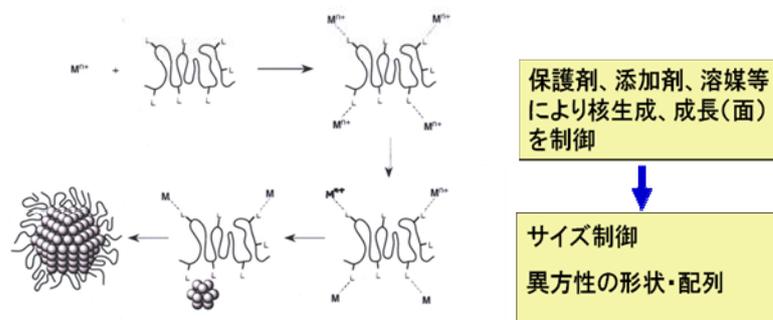


図1.4-1 有機保護剤存在下での液相還元法による金属ナノ粒子生成機構

(3) 開発課題（研究開発項目（サブテーマ））

[9] サイズ・形状ならびに長周期構造を制御した白金ナノ粒子（群）の調製

- ・粒子径および粒子間距離を制御した白金ナノ粒子（群）の調製方法を開発。
- ・立方体型や正四面体型、異種金属複合化など形状や構造を制御した白金ナノ粒子の合成方法を開発。

[10] 燃料電池電極触媒活性評価に適した電極試料調製法の確立

- ・保護剤付白金ナノ粒子のキャラクタリゼーションを実施。
- ・白金ナノ粒子の保護剤除去・安定保存技術を開発。
- ・白金ナノ粒子群を安定化して電極表面等への転写技術を開発。

(4) 研究開発内容および研究開発成果

[9] サイズ・形状ならびに長周期構造を制御した白金ナノ粒子（群）の調製

①ポリアクリル酸ナトリウム(PAA)およびNaI存在下、Ptイオンを水素還元すると80%の高い選択率で立方体型白金ナノ粒子が生成し、反応温度を変えることでそのサイズを7.5~10.5 nmの範囲で制御しうることを既に報告した。図1.4-2に模式的メカニズムを示す様に、Iが通常の形状である立方八面体白金ナノ粒子の(100)

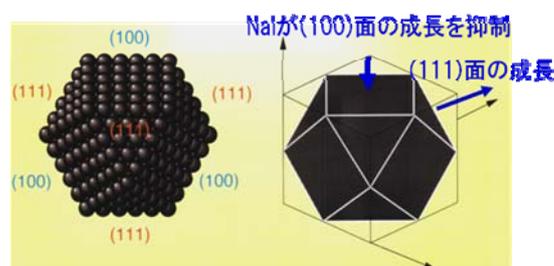


図1.4-2 面の成長制御による立方体型金属ナノ粒子の模式的な生成機構

面に優先的に吸着してその成長を阻害し、一方、(111)面が成長して立方体が形成されたと考えられる。本反応のスケールアップによる影響を検討した結果、サブグラム程度のPAA保護立方体型白金ナノ粒子は60～70%の収率で問題なく合成できることが分かった。有機保護剤として、高分子化合物であるPAAよりもナノ粒子表面から除去が容易な低分子化合物であるコハク酸二ナトリウムを用いる立方体型白金ナノ粒子の合成について検討した。水素通気還元反応時間、攪拌時間、反応温度、保護剤やNaI添加量などの一連の反応条件を精査した結果、図1.4-3に示す白金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡（TEM）像から分かる様に、サイズが世界最小となる2.5から10 nmの間で任意のサイズの立方体型ナノ粒子の合成に成功した。これにより、サイズと形状が緻密に制御されたモデル触媒を電極触媒の解析に用いることができるようになるので解析精度が格段に向上し、産業界の狙う電極触媒のコスト低減や性能向上に大きく寄与することができる。

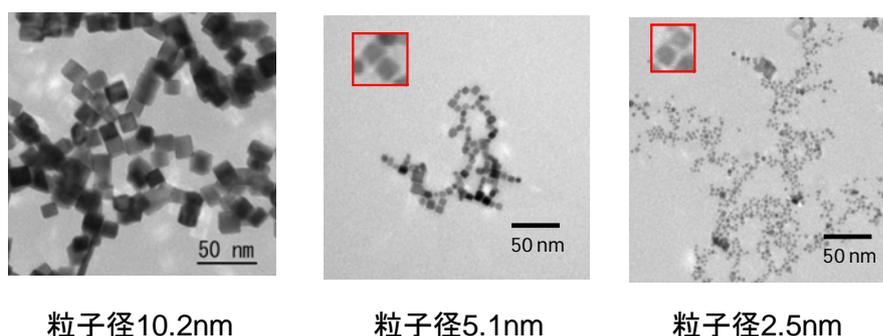


図1.4-3 調製条件を変えることで、サイズ制御したコハク酸二ナトリウム保護立方体型白金

②コハク酸二ナトリウムを有機保護剤に用いる立方体型白金ナノ粒子の合成過程で AgNO_3 水溶液を反応系中に添加すると、添加のタイミングや水素還元程度によって、立方体型白金ナノ粒子の頂、稜、面を区別して部位選択的に、しかも析出量も制御して銀種を析出させる世界初の革新的な方法を開発した。銀種を析出させた立方体型白金ナノ粒子のTEM像を図1.4-4に示す。

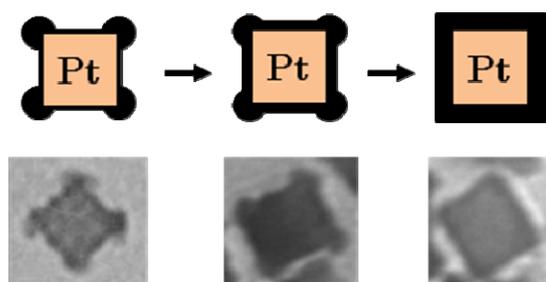


図1.4-4 調製条件を変えることで、表面への銀の析出状態を制御した立方体型白金ナノ粒子TEM像とその析出状態の模式図

詳細な析出条件を検討したところ、コハク酸二ナトリウム保護剤の添加量が銀種の析出状態に大きい影響を及ぼすことが明らかとなった。次頁の図1.4-5に示す通り、コハク酸保護剤の添加量が少ない場合には白金上への吸着量が少ないのでコハク酸分子がシス形に折れ曲がって両方のカルボキシル基が立方体型白金の面に吸着している割合が大きい（左図）、保護剤が多くなると密にトランス形で吸着して、片方のカルボ

キシル基のみが白金表面に吸着するため、他のカルボキシル基が溶液中の Ag^+ を引き寄せる作用を及ぼすと共に、空隙のある立方体型白金の頂部に優先的に銀種が析出した物と推察される（中央図）。さらに、コハク酸で保護した立方八面体型白金ナノ粒子では部位選択的な銀種の析出は認められなかった（右図）ことも、こうした推察の妥当性を支持している。

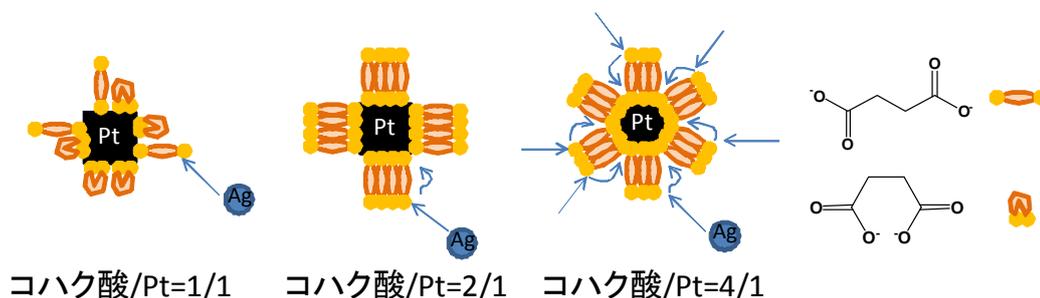


図 1.4-5 コハク酸二ナトリウム保護剤量の影響を考慮した立方体型白金ナノ粒子上への銀種の析出状態の制御機構

析出した銀種は図 1.4-6 に示す XRD 分析の結果から AgI と同定されたが、紫外線や電子線の照射によって容易に金属 Ag に転化することが HR-TEM 観察で分かった。図 1.4-7 に転化の模式図を示すが、光によって銀をフィルム上に析出させる白黒写真と同じ原理に基づくと推察される。銀を部位特異的なマスク剤とすることで、これまで成しえなかった白金触媒の活性点に関する極めて厳密な情報が得られるものと期待でき、産業界が切望している高性能触媒や触媒の長寿命化に寄与することができる。

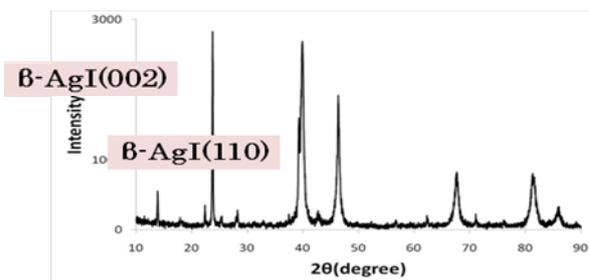


図 1.4-6 銀種を析出させた立方体型白金ナノ粒子の XRD スペクトル

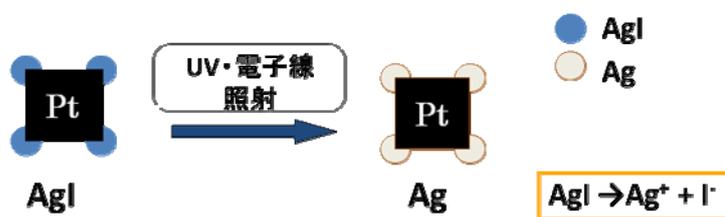


図 1.4-7 外部エネルギー照射による AgI の金属 Ag への転化

③ 従来、正四面体型白金ナノ粒子は、低い四面体選択率でしか合成法されていない。Pt イオンの水素還元反応条件を詳細に検討した結果、添加剤 (NaI) を加えず、PAA 保護剤の分子量を制御することで、平均サイズ約 5 nm の正四面体型白金ナノ粒子を 60%程度の選択率で合成することに成功した。次頁図 1.4-8 にこうして得た正四面体型白金ナノ粒子の TEM 像を示す。さらに、吸着力の比較的弱い無機添加剤を加えると、コハク酸二ナトリウムを有機保護剤に用いた場合でも最大 80%の選択率で正四面体型白金ナノ粒子を調製する合成方法も見出した。ナノテクノロジーを駆使して所望の形状に制御した白金ナノ粒子をモデル電極

触媒として用いることで、触媒作用機構の解明が促進され、産業界が切望している電極触媒のコスト低減や性能向上に資することができる。

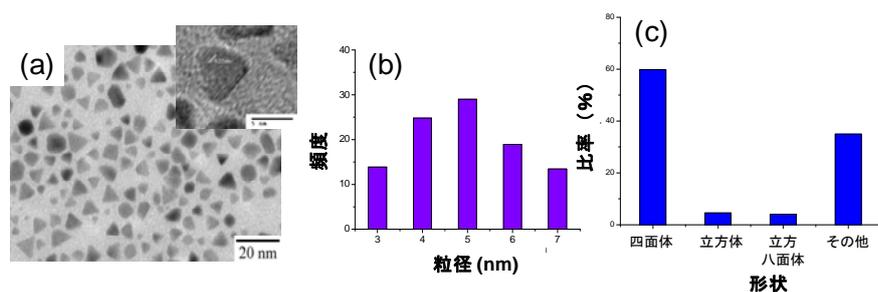


図 1.4-8 PAA 保護四面体型白金ナノ粒子の TEM 像(a)、粒子径分布(b)、形状分布(c)

④ これまでとは視点を異にするナノ粒子の形状制御法として、ディスコチック液晶分子を保護剤に用いて紫外線を照射する方法を開発した。すなわち、図 1.4-9 に化学構造を示す様なトリフェニレン部位を有する分子を保護剤として用いた金ナノ粒子のクロロホルム溶液に紫外線照射すると、一般的な形である立方八面体からディスク状へ形状転換することを見出した。紫外線照射前後のナノ粒子の TEM 像を図 1.4-10 (次頁) に示す。推察した生成機構を図 1.4-11 (次頁) に示すが、液晶分子保護剤が光エネルギーを吸収して金属の溶解を促進し、液晶分子同士の相互作用によってナノ粒子表面に保護マスクが形成されているため、空隙のあるエッジ部へ選択的に金が再析出し形状がディスク状へ変化したものと推察している。こうした多様な形状制御方法を開発することで、材料メーカーなどの要望に答える多様なモデル電極触媒を提供でき、電極触媒のコスト低減や性能向上の開発研究に大きく寄与することができる。

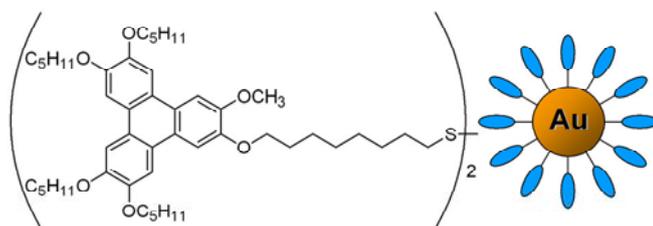


図 1.4-9 ディスコチック液晶分子保護金ナノ粒子の模式図

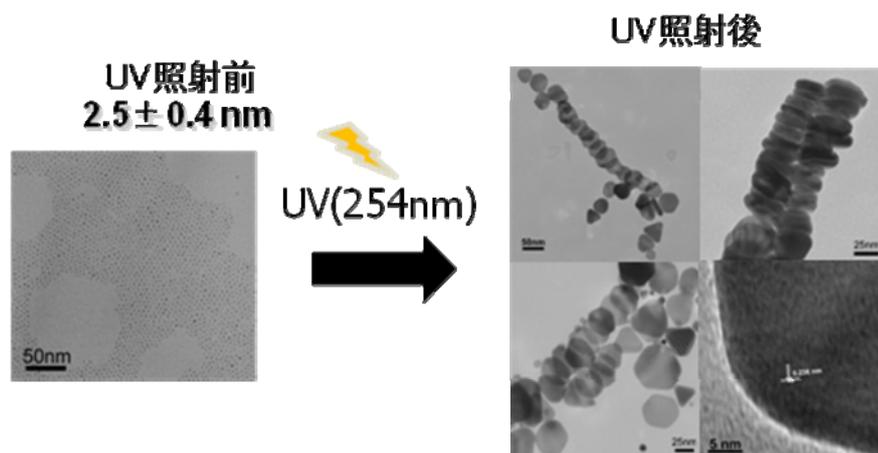


図 1.4-10 UV 照射前後のディスコチック液晶分子保護金ナノ粒子の TEM 像

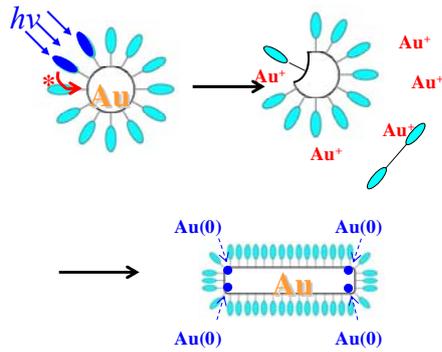


図 1. 4-11 金ナノディスク生成機構

[10] 燃料電池電極触媒活性評価に適した電極試料調製法の確立

① PAA (ポリアクリル酸ナトリウム) 保護立方体型白金ナノ粒子および白金ナノワイヤーを備品費にて購入した1回反射ダイヤモンド全反射装置 (ATR) を装着したフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いてキャラクターゼーションした。白金ナノ粒子上のPAA保護剤の吸着状態を調べた結果、PAAのC=O基に由来する 1750 cm^{-1} 付近のピークが立方体型白金の保護剤に用いた場合には2本に分裂しており2種類の吸着形態が存在すること、白金ナノワイヤーではこうしたピーク分裂は認められないがピーク強度が強く、吸着の状態や程度が白金ナノ粒子試料によって異なることが示唆された。ATR FT-IR装置を用いると保護剤の吸着量や吸着状態を評価できることが明らかとなったので、有機保護剤が触媒活性の阻害効果を及ぼす場合には、最適の保護剤の除去方法の開発に活用できると期待される。さらに、こうした分析によって触媒表面に吸着した多様な化学種を同定できるため触媒の活性低下機構の解析に応用することで、産業界が切望している触媒の長寿命化に大きく寄与すると期待される。

②穏和な条件下で効率的に白金ナノ粒子上に存在する有機保護剤 (コハク酸) を除去する方法について検討した。その結果、UV-オゾンクリーナー法やArプラズマを用いるプラズマクリーナー法で、保護剤が除去できることが明らかとなった。

③形状変化を6ヶ月間観察して立方体白金ナノ粒子の保存方法を評価した。その結果、温度 (室温、冷蔵庫) や雰囲気 (空気、窒素) による影響は小さく、また、溶液中で保存するよりも粉末状で保存する方が形状変化は少ないことを明らかにした。PEFC作動温度での形状安定性について今後知見を得る必要があると考えている。また、球状に近い通常の立方八面体型白金ナノ粒子と比べ、平面から構成される立方体型白金ナノ粒子は非常に凝集し易い傾向にあることが分かった。触媒粒子の安定性や凝集状態は触媒劣化要因の一つであるため、こうした知見は産業界からの要望が強い長寿命触媒の開発に寄与する。

④産総研・FC-Cubicでは、カーボンファイバー上へ白金粒子1個のみを固定化してその電極触媒特性の評価を試みている。そこで、サイズ 10.5 nm の立方体型白金ナノ粒子をカーボンファイバー (CF) 上へ固定化する実験を産総研・FC-Cubicと共同で実施した。

白金ナノ粒子のCF上への固定化方法としてディップ法やスピコート法を検討したが、図 1. 4-12 に光学顕微鏡像を示す通り、CFの炭素構造の乱れた溝部分にナノ粒子が凝集して担持されることが分かった。そこで、立方体型白金ナノ粒子の合成過程で溶液中にCFを浸漬し、ナノ粒子の核形成をCF上で起こわせる方法について検討した。

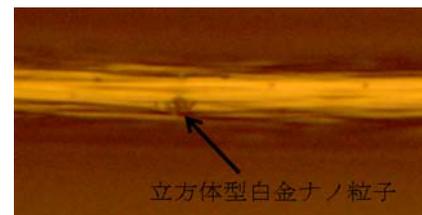


図 1. 4-12 CF上へ担持させた立方体型白金ナノ粒子の光学顕微鏡像

その結果、図 1.4-13 に高分解能走査型電子顕微鏡 (HR-SEM) 像を示す通り CF 上に立方体型白金ナノ粒子を孤立して担持させることを明らかにした。また、Pt イオンを電気化学的に還元することによっても CF 上に立方体型白金ナノ粒子を凝集することなく担持させる方法を FC-Cubic と共同で開発した。立方体型白金ナノ粒子を担持させた CF 電極の電極特性 (CV) を備品として購入したデュアル電気化学アナライザーにて測定しているが、電流値が非常に小さいため、今後ノイズを軽減して信頼性のあるデータ取得に努めたい。担持方法の最適化によって担体上に立方体型白金ナノ粒子を孤立担持させることが可能となったが、これは触媒粒子間の相互作用が全く生じない理想的なモデル触媒として電極触媒反応機構の解析に用いることができ、産業界が狙う電極触媒のコスト低減や性能向上に大きく寄与することができる。

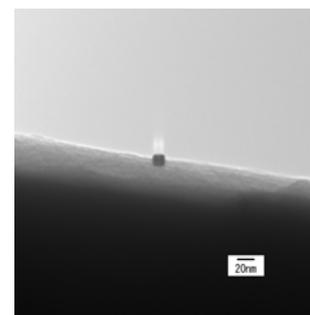


図 1.4-13 CF 上へ孤立担持させた立方体型白金ナノ粒子の HR-SEM 像

⑤ 図 1.4-14 に模式的に原理を示す様に、保護剤のサイズによって立方八面体型白金ナノ粒子の粒子間距離を制御する方法を開発した。

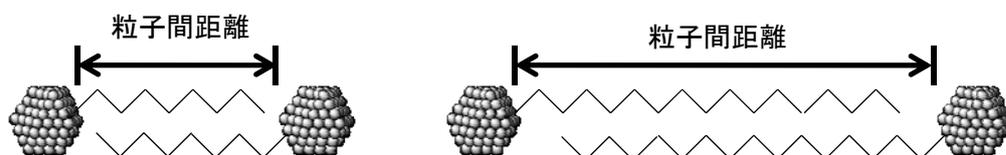


図 1.4-14 アルカンチオール保護白金ナノ粒子の模式図

すなわち、アルキル鎖長の異なるアルカンチオール類を保護剤に用いた立方八面体型白金ナノ粒子を調製し、LB 法を採用し二次元組織体を形成させた。LB 製膜装置を模式的に図 1.4-15 に示す。

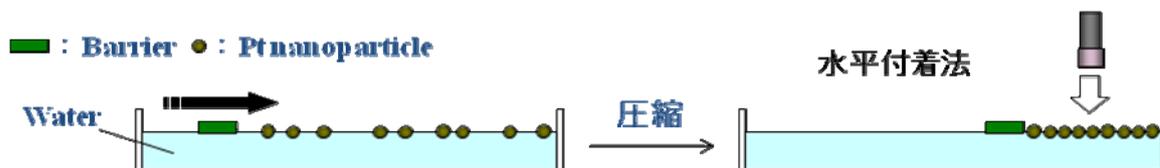


図 1.4-15 LB 製膜装置の模式図

アルカンチオール保護剤立方八面体型白金ナノ粒子の有機溶剤 (クロロホルムあるいはトルエン) 溶液を水面上に展開し、バリアーによって機械的に水面上の粒子群の面積 (A) を小さくしていき、その時の粒子の集合状態を圧力 (π) によってモニターすることができる装置である。

π -A 曲線と TEM で観察した粒子の配列状態の例を図 1.4-16 に示す。

面積が小さくなると圧力が増加し、粒子の二次

元組織体 (単粒子膜) が形成され、さらに面積を小さくすると圧力の変曲点が認められ二次元組織体の崩

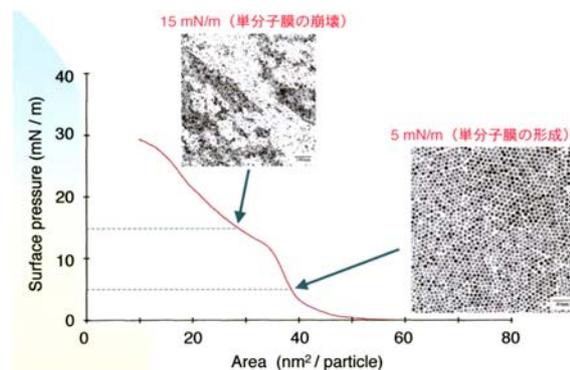


図 1.4-16 π -A 曲線と TEM で観察した粒子の配列状態

壊が同える。粒子が緻密に配列した最適の単粒子膜を形成させるため、展開させる粒子の有機溶液濃度や熟成時間、バリアーの圧縮速度などの条件の最適化をおこなった。単粒子膜の崩壊よりも少し圧力が低い（面積が広い）時点で、基板（電極やTEMグリッドなど）上に単粒子膜を転写することで得たオクタンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール保護白金ナノ粒子単粒子膜のTEM像を図1.4-17に示す。

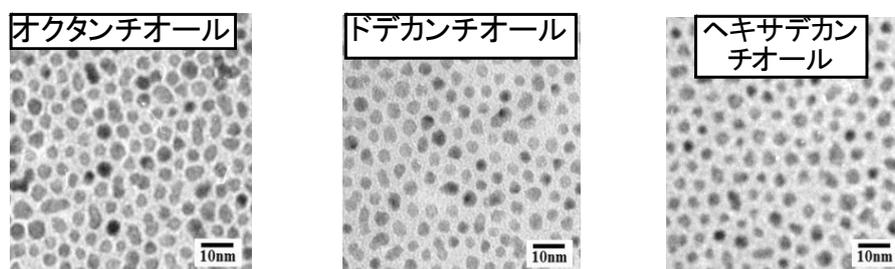


図 1.4-17 LB法により得られた白金ナノ粒子の単粒子膜のTEM像

TEM像から見積もった平均粒子径および平均粒子間距離を表1.4-1にまとめた。本法によって粒子間距離を1.4~2.5 nmの範囲で制御できることが分かった。さらに、こうしてLB法で形成させた単粒子膜を付着法によってグラッシーカーボン（GC）電極上に転写する技術を開発し、備品として購入したデュアル電気化学アナライザーにてその電気化学的特性評価を実施している。粒子間距離を厳密に制御したモデル触媒を開発することで、反応物質の拡散や触媒粒子間の相互作用がORR反応機構や触媒粒子の溶解析出に関する緻密な解析ができるようになるため、産業界が切望している電極の活性や寿命の向上に大きく寄与することができる。

表 1.4-1 LB法により得られた白金ナノ粒子の単粒子膜の平均粒径と粒子間距離

保護剤	オクタンチオール	ドデカンチオール	ヘキサデカンチオール
平均粒径	4.11 nm($\sigma = 0.39$)	4.19 nm($\sigma = 0.41$)	4.06 nm($\sigma = 0.46$)
平均粒子間距離	1.41 nm($\sigma = 0.22$)	1.94 nm($\sigma = 0.27$)	2.56 nm($\sigma = 0.42$)

⑥立方体型白金ナノ粒子の粒子間距離を保護剤のサイズによって制御することを試みたが、容易に凝集してしまうためLB法を適用するのが困難であった。HOPG基板上でのドデカンチオール保護立方体型白金ナノ粒子の凝集状態を備品費にて購入したAFMを用いて観察した像を図1.4-18に示す。立方体型ナノ粒子が棒状に凝集し、さらに棒状凝集体が集積している様子が見て取れる。また、次頁の図1.4-19に示すTEM像からも凝集している状況が確認できる。

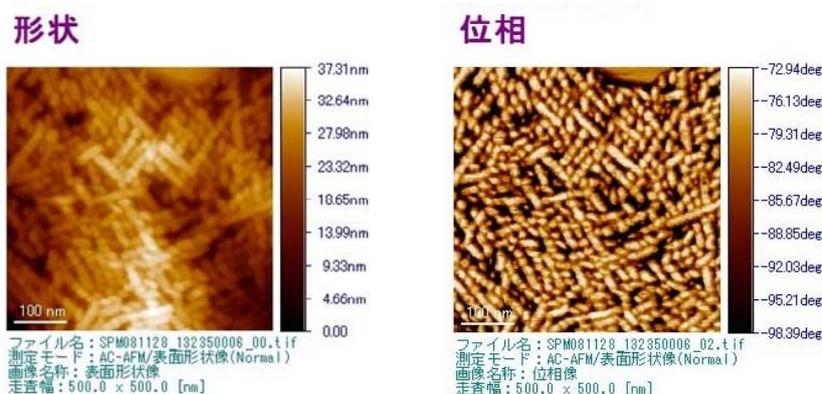


図 1.4-18 HOPG上へ担持させたドデカンチオール保護立方体型白金ナノ粒子のAFM像

なお、立方体型白金ナノ粒子を調製する際、極性有機溶剤を添加すると、粒子の凝集状態が幾分改善されることが分かったが、こうした有機溶剤・水混合溶液系は水面上に有機溶剤を展開するLB法には適用が困難

であった。そこで、立方体型白金ナノ粒子の希薄溶液を HOPG 基板上に滴下して乾燥させる滴下法について検討した。その結果、非常に希薄な溶液を用いた場合に数百 nm の距離で粒子を孤立して存在させることが明らかとなったが、粒子間距離を厳密に制御するには至っていない。また、HOPG 基板上に立方体型白金ナノ粒子の希薄溶液を滴下して回転させ、遠心力を利用して粒子を分散させるスピコート法についても検討した。回転数の増加に応じて粒子間距離を長くできることが明らかになった。スピコート法の未解決の問題点として、粒子間距離が 100 nm 以上と大きいこと、所望の粒子間距離に厳密な制御はできていないこと、若干の粒子凝集物が認められることが挙げられる。

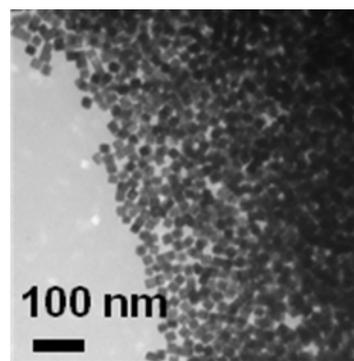


図 1.4-19 ドデカンチオール保護立方体型白金ナノ粒子の TEM 像

スピコート法は、⑤に示した保護剤のサイズを用いる方法に比べて、広い範囲で粒子間距離を制御できる利点があり、反応物質の拡散や粒子間相互作用が触媒特性に及ぼす影響の解明に寄与し、産業界の狙う触媒活性の向上や長寿命化に対する貴重な知見を提供しうる

(5) 特許・論文・発表等

表 1.4-2 知的財産権等 件数

知的財産権	平成 20 年度	平成 21 年度	計
特許出願 (権利化特許)	0	1	1
論文 (査読付き)	1	1	2
論文 (査読無し)	0	2	2
研究発表・講演	4	18	22
新聞・雑誌等への掲載	0	2	2
合計	5	24	29

(6) 達成度

世界で最小となる 2.5 nm から 10 nm の間で任意のサイズの立方体型白金ナノ粒子を合成することに成功した。すなわち、従来用いられている触媒粒子と同等の微小サイズにおいても粒子形状制御が達成できた。立方体型白金ナノ粒子の頂、稜、面を区別して選択的に銀種を析出させる世界初の革新的な合成方法を開発した。析出させた銀種をマスク剤とすることで、白金触媒の活性点に関する極めて厳密な情報が得られる可能性が期待できる。従来調製が困難といわれている正四面体型白金ナノ粒子を 60% の選択率で合成する方法も開発した。さらに、サイズの異なる有機保護剤を用いることで白金ナノ粒子群の粒子間距離を制御することに成功し、LB 法にて GC 電極上に長周期構造を制御して転写する技術を開発した。また、ナノ粒子は粉末状態で問題無く長期保存でき、保護剤のキャラクタリゼーション方法や除去方法も明らかにした。こうした画期的な成果は、粒子状モデル触媒としてメカニズムや特性の厳密な評価に充分に資するものと期待でき、今後は、燃料電池の電極触媒や MEA などの開発に関連する研究者や技術者と積極的に連携を図ってきたい。以上を踏まえ、当初の目的は達成したものと考えている。

表 1.4-3 各研究開発項目（サブテーマ）の達成度

研究開発項目（サブテーマ）	目標	研究開発成果	達成度
<p>[9] : <u>サイズ・形状ならびに長周期構造を制御した白金ナノ粒子（群）の調製</u></p>	<p>粒子サイズ、粒子間距離ならびに配列状態を制御した白金ナノ粒子（モデル触媒）の合成</p>	<p>左記合成に成功した。 具体的には触媒合成条件の最適化により、課題である選択性の向上を果たし、目標とする 2.5~10 ナノメートルの任意の粒子サイズを持ち、かつ立方体形状を成す白金ナノ粒子の合成に成功した また立方体型白金ナノ粒子では世界最小サイズを実現している。 また、平均5 ナノメートルサイズの正四面体型白金ナノ粒子を 80% 程度の選択率で合成する手法を確立した。さらに、粒子間距離の制御技術を確立した。 ⇒ 研究機関から試料供与の相談を受けている。 最終的には触媒の高性能化触媒量低減を経て低コスト化に資する。</p>	<p>◎</p>
<p>[10] : <u>燃料電池電極触媒活性評価に適した電極試料調製法の確立</u></p>	<p>カーボン担体上への白金ナノ粒子安定担持技術の確立</p>	<p>左記技術を確立した。 具体的には、触媒担持条件を調整することにより、課題であった凝集を抑制し、立方体型白金ナノ粒子を担持することに成功した。 併せて、1.4~2.5 ナノメートルの範囲で均一な粒子間距離を有する白金ナノ粒子群の合成に成功した。また長周期構造を制御した白金ナノ粒子群を、ラングミュア・プロジェクト(LB)法にて電極上へ転写する技術を確立した。 ⇒ 実際の活性試験に供試した。 最終的には触媒の高性能化触媒量低減を経て低コスト化に資する。</p>	<p>○</p>

達成度： ◎充分以上、○達成、△一部未達

(7) 成果の意義

先端的なナノテクノロジーを適用することで、従来の触媒調製技術では達成できない緻密さでサイズ・形状や異種金属複合構造、さらに組織化状態を制御した金属ナノ粒子（群）の調製に成功し、いずれもが世界をリードする成果として注目されている。こうした厳密に構造制御した粒子状白金（群）を触媒モデルとして、燃料電池の開発に携わる研究技術者に提供することで、白金触媒の革新的性能向上を図るためのブレークスルーが計れるものと期待できる。

(8) 成果の普及

成果の発表は、特に口頭発表を積極的に進めた。学会での発表数は、20件以上となっている。他に、学内はもとより、他大学や企業で講演する場合にも積極的に成果の広報普及に努めてきた。論文数は未だ少ないが、これは投稿してから掲載されるまでに時間を要するためであり、今後飛躍的に増加する見込みである。特許は、基礎科学に基づく研究が主体であるので少ないが、今後増やす様に鋭意努力している。

2. コストポテンシャル向上との両立を目指した電解質材料の革新的性能向上のための物質移動・反応メカニズム解明

2.1 概要

物質移動に伴う損失(抵抗過電圧②)の大きな要因である電解質材料中のプロトン伝導性等の向上検討に資するために、前述(2)電解質研究において、材料開発に直結する要素であるプロトン伝導性およびガス透過性の要因解明技術の確立を目標に掲げ、課題である燃料電池実作動環境条件下での構造解析技術および水挙動解析技術に関して、汎用装置の測定環境改良と解析手法開発を実施した。いずれの計測解析手法とも技術確立に成功し、また、再現性に優れた構造既知のモデル電解質材料を新規に開発し測定対象とすることにより、プロトン伝導およびガス透過等のメカニズム解析が進展し、あるべき材料の指針提示を行った。これらの成果については事業期間内に計4企業・1大学に技術移管が完了し、材料開発等の促進に貢献した。また、開発したモデル電解質材料は、産業界提案の暫定目標を概ね満たすなど優れた性質を有することから、企業からの技術提供の申込みを受けている。

2.2 水チャネルとプロトン伝導性の相関性解明、ガス透過挙動解明、および耐久性の検討

【開発項目（サブテーマ） [1]～[3]】

産業技術総合研究所 大平 昭博

(1) はじめに

燃料電池の革新的コスト低減、性能向上に向けてのアプローチとして、高分子電解質膜自身のコスト低減、加湿システムの簡素化を実現するための低加湿環境下でのプロトン伝導性確保、さらには100℃以上の高温作動性等の開発課題が産業界から切望されている。この様な状況下、これまでのフッ素系電解質膜に加え、炭化水素系電解質膜の研究開発が活発に進められている。新材料開発においては、高プロトン伝導性、ガス遮断性、化学的安定性、機械的強度などの多様な要素が求められ、その実現のためには、電解質膜の高次構造、水やプロトンの挙動、プロトンパスの形成過程、ガスの拡散経路、という膜構造と物質移動現象の相関性が、実作動と同等の状況下で解明される必要がある。

本事業では、これらの要求に応え下記研究開発課題に挑戦した。

[1] 水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

[2] 各種ガス透過挙動の解明

[3] 化学的耐久性/機械的耐久性の検討

結果として、各研究開発課題で汎用ツールを使って高度の解析を可能とする技術を確立し、かつ上智大学から提供された、構造が正確に解析されかつ再現性に優れたモデル材料を活用して、電解質材料の構造と諸特性との相関性をメカニズムから紐どき、材料のあるべき姿の指針明示に至った。

これらの研究開発成果に関して、産業界・学界から技術供与の要望を受け、公募制度のもと企業4社、1大学に技術移転を実施し、新規電解質材料の開発促進に大いに貢献した。

(2) 目標

同一含水量の電解質膜であっても、その膜モルフォロジーが異なるとプロトン伝導特性に差が生じる(図 2.2-1)。従って、水チャンネル構造とプロトン伝導性の関係を解明することは、より優れた電解質材料開発を促進するための重要な課題となる。また、ガス透過性に関しては、電解質膜と触媒層用イオノマーで相反するガス透過性が求められ、構造との相関性

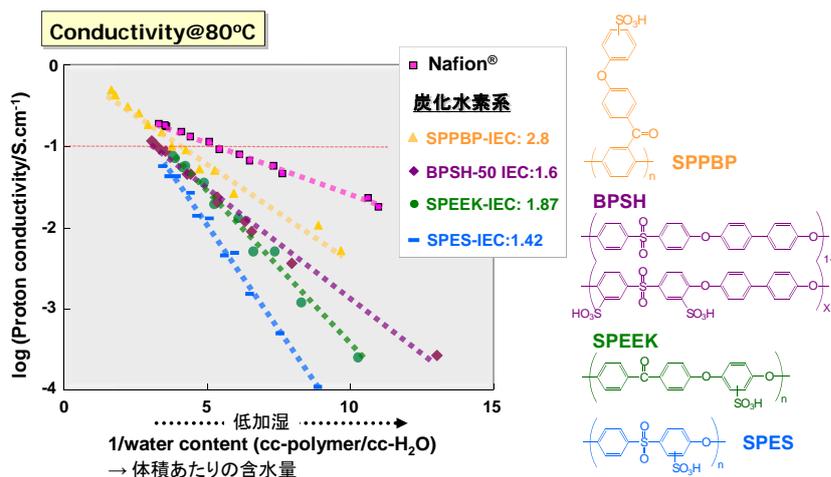


図 2.2-1 各種電解質膜のプロトン伝導度と含水率の関係

解明が望まれている。すなわち電解質膜と触媒層用イオノマーで高プロトン伝導性、かつ異なるガス透過特性の付与を実現するためには、ガス透過性を支配する構造的因子の特定が不可欠となる。更に電解質膜では、化学的耐久性および機械的耐久性の確保が重要な課題となっている。耐久性では、長期耐久性が必要ゆえに、加速試験技術の確立が要求されており、これに応え、劣化メカニズムの解明および実作動環境下の劣化挙動との比較・検討を進める。

上記[1] 水チャンネルとプロトン伝導性との相関性解明、[2] 各種ガス透過挙動の解明、[3] 化学的耐久性/機械的耐久性の検討を実施することで、産業界の求める高温・低湿状態で高性能・高耐久性を発現する電解質膜開発への有効な設計指針が提示できる。

(3) 開発課題 (研究開発項目 (サブテーマ))

1. [1] 水チャンネルとプロトン伝導性との相関性解明、[2] 各種ガス透過挙動の解明、[3] 化学的耐久性/機械的耐久性の検討を行うための計測技術開発を行う。具体的には、[1]に関しては、プロトン伝導度・含水量計測に加えて、雰囲気制御可能な電気化学原子間力顕微鏡による電解質材料の高次構造観察、核磁気共鳴による電解質材料中の水挙動解析、小角エックス線散乱による水チャンネル構造解析技術を確立し、併せて分子動力学計算による実験結果の検証を行う。[2]に関しては、ガス透過率計測と陽電子消滅法による電解質材料中の自由体積計測技術を確立する。[3]の化学的耐久性については、化学的劣化を確認するためのイメージング技術を確立し、また機械的耐久性については、局所的な破断等の劣化を評価する手法を確立する。いずれの計測技術に対しても、産業界の提案に合致させるために、実作動環境に対応した、 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 0 \sim 90%での環境条件下での計測を目標とする。

2. 電解質膜内のプロトン・水・ガス等の物質移動メカニズム解明を通じて、電解質材料の化学構造及び高次構造のあるべき姿の特定を試みる。

(4) 研究開発内容および研究開発成果

[1] 水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

雰囲気制御可能な電気化学原子間力顕微鏡 (electrochemical Atomic Force Microscopy: e-AFM) によるプロトン伝導領域の直接観察、NMRによるプロトン伝導に関わる水易動性評価と小角エックス線散乱による高次構造解析ならびに計算科学による実験結果の検証を行った。

使用した e-AFM (図 2. 2-2) は、通常の AFM のプローブを電気化学反応を追跡出来る様に改良し、またプロトン発生機構を追加することで、膜を通過するアクティブなプロトン伝導領域の観察に成功し、含水に伴うフッ素系と、炭化水素系電解質膜の水チャネル構造の相違を明らかにした (図 2. 2-3)。さらに、課題であった高露点での結露を防ぐために、スキャナーやカンチレバーホルダー等の測定系にヒーターを設置し、露点 75°C までの加湿ガスを供給できるようになり、安定した高温観察が可能となった (次頁、図 2. 2-4)。ナフィオンの場合ではより広範囲かつ急激に表面の構造変化が起きるが、ランダム炭化水素系では高温条件下でも構造変化が見られなかった。このような高温雰囲気にする事で、フッ素系と炭化水素系電解質膜の含水に伴う構造変化の相違が、より実作動環境に近い条件で明らかとなった。

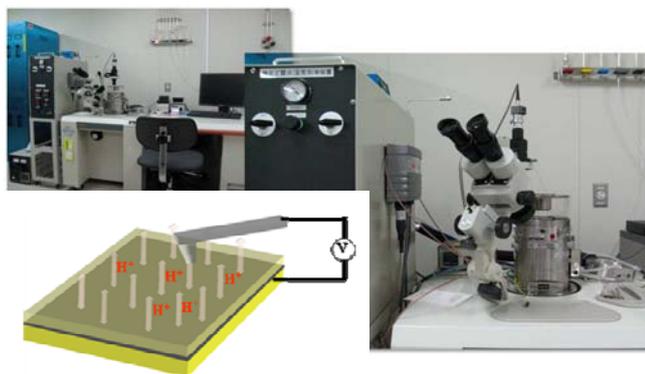


図 2. 2-2 e-AFM 装置

加湿雰囲気下で電解質膜の表面、断面のプロトン伝導領域の直接観察が可能。左下に概略原理図を示した。

一方、内部構造に関しては、透過型電子顕微鏡 (TEM) のような重金属染色などの特殊な前処理をしなくても、電解質膜内部の親疎水領域 (プロトン伝導領域と非プロトン伝導領域) を容易に識別可能であることを確認した (次頁、図 2. 2-5)。これにより、表面だけでなく内部構造のプロトン伝導領域を観察することができるようになり、電解質膜のプロトンパスに関する三次元的な広がりについて直接観察することで評価できる。

我々はさらに e-AFM を用いて膜内部のモルフォロジーを評価する手法として、電流像からの電流値分布解析を試みた。粒子解析に基づいたプロトン伝導に伴う電流値のヒストグラムは対数正規分布の形を

とり、その広がり (半値幅 FWHM) は膜の種類ごとに固有の値を示した (次頁、図 2. 2-6)。

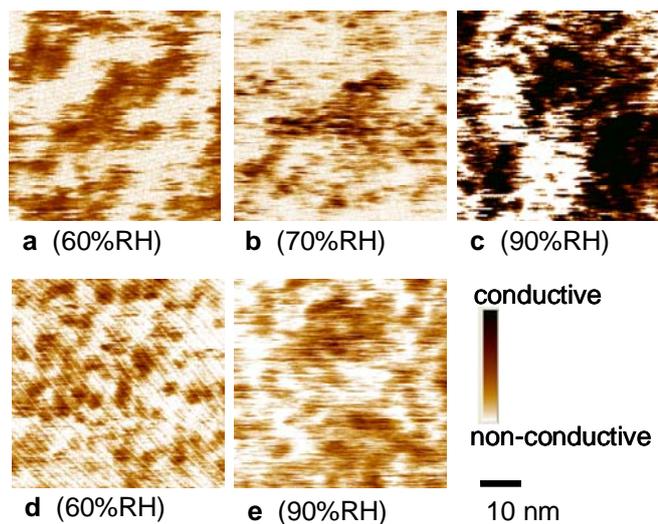


図 2. 2-3 プロトン伝導像 上部 a, b, c : ナフィオン
下部 d, e : 炭化水素系電解質膜、
図中暗部 : 伝導領域、測定温度 : 室温

フッ素系では半値幅が小さく、炭化水素系では半値幅にばらつきが見られ、比較的大きかった。すなわち、この半値幅は膜中に広がっているプロトンパスの均一性を反映しているものと判断した。この値とプロトン伝導度の湿度依存性には強い相関があることから、膜中のプロトンパスの均一性がプロトン伝導の湿度依存性を支配する大きな要因であると考えられる。

以上、電解質膜に要求されている、高温・低加湿での高プロトン伝導性の確保という課題に対して、e-AFMによる膜表面および内部の伝導領域の直接観察、膜内部のプロトン伝導パスの均一性評価を可能とする技術を確立した。本成果を適応することで、プロトン伝導性向上のための大きなフィードバックツールとなることが期待され、企業4社・1大学への技術移転を事業期間内に実施し、電解質材料の開発促進に貢献した。

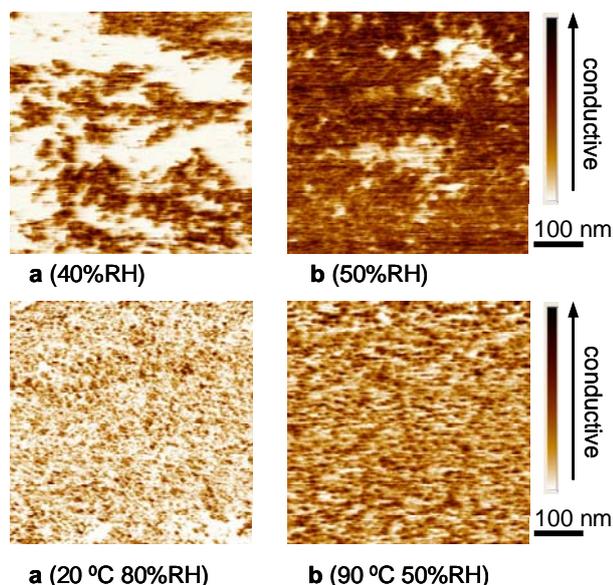


図 2.2-4 プロトン伝導像
 上部 a, b : ナフィオン 90°C
 下部 a, b : ランダム炭化水素系電解質膜、
 図中暗部 : 伝導領域

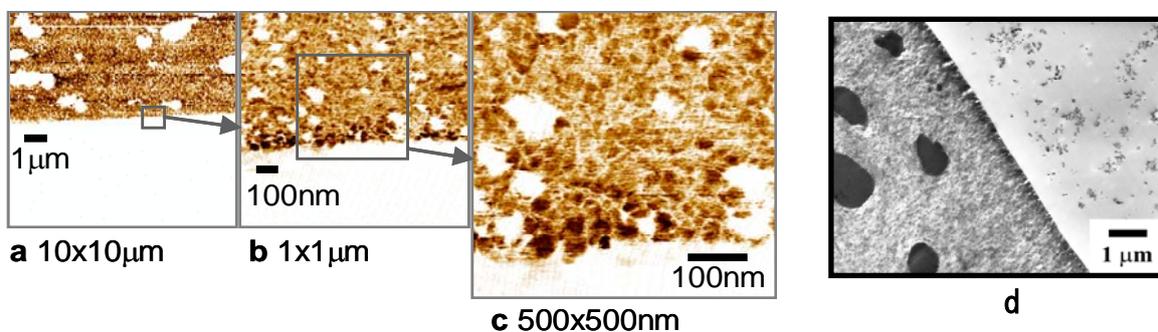


図 2.2-5 プロトン伝導像 a, b, c : ランダム炭化水素系電解質膜、d : TEM 像、
 図中暗部は上図の明るいスポットに対応。 測定温度 : 室温

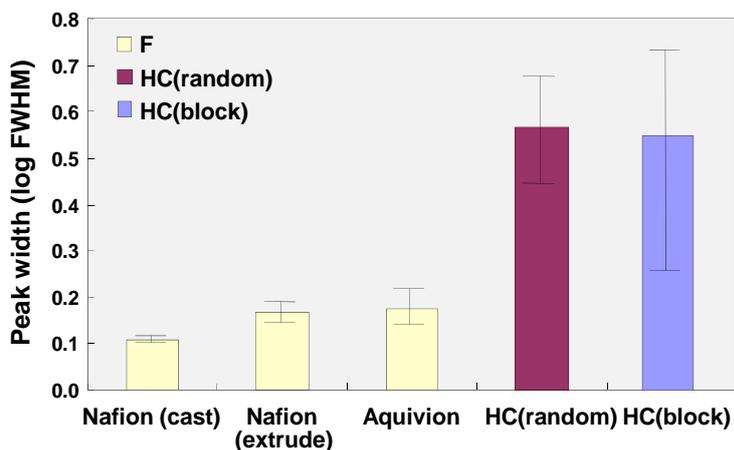


図 2.2-6
 フッ素系およびランダム、
 ブロック炭化水素系電解質膜
 のプロトンパス均一性評価
 (縦軸はプロトン伝導像の電流
 値分布から得られる半値幅の
 log 値を示す。
 図中 F はフッ素系、HC は炭化
 水素系を示す

一方、電解質膜中の水挙動解析としてNMRによるプロトンの自己拡散係数と緩和時間分布の評価を試みた(図 2.2-7)。自己拡散係数測定では、勾配磁場中での核スピンの挙動を調べることで、位置情報を得、分子の動きをピーク強度の減衰として観測することによって、拡散係数を導出した。また、強磁場中に置かれた物質中の核はエネルギーを受けて励起されたあと、緩和する。この緩和はさまざまなプロセスを経て進行し、多くの要因が関与するが、観測する緩和挙動を適切に選択することによって、観測している原子核を含む分子の運動性に関する情報を得ることができる。本研究では、プロトン核の緩和挙動の検討により、膜中に存在する水の運動性評価を試みた。



図 2.2-7 NMR 装置
プロトンの自己拡散係数および緩和時間等から電解質膜内の水挙動を解析する

電解質膜中の水挙動においては、プロトン伝導メカニズムとの関係を調査する必要がある。これまでに伝導度測定ではその測定精度からも、主に面内方向の評価が主であった。膜厚方向に関する伝導度測定の報告もあるが、各研究機関でその測定値に差が見られ、材料性能を正しく評価しているとは言い難い。そこで、我々は、自己拡散係数の膜面内方向と膜厚方向の比較を行った。磁場勾配方向に対して電解質膜の設置方向を水平および垂直と変えることで、それぞれ膜面、膜厚方向の水易動性について見積もることができる。NMRから評価される自己拡散係数は、後述するが、プロトン伝導性を評価する指標として適応できることがこれまで多くの研究機関で報告されている。電解質膜を所定の温湿度条件下に保持した状態で検討を行った結果、試料の設置方向に応じた拡散係数の差が見られ、異方性が確認された。ナフィオンの異方性は小さい一方、ランダム炭化水素系では比較的大きな異方性が見られ(図 2.2-8)、電解質膜種および含水状態によって異方

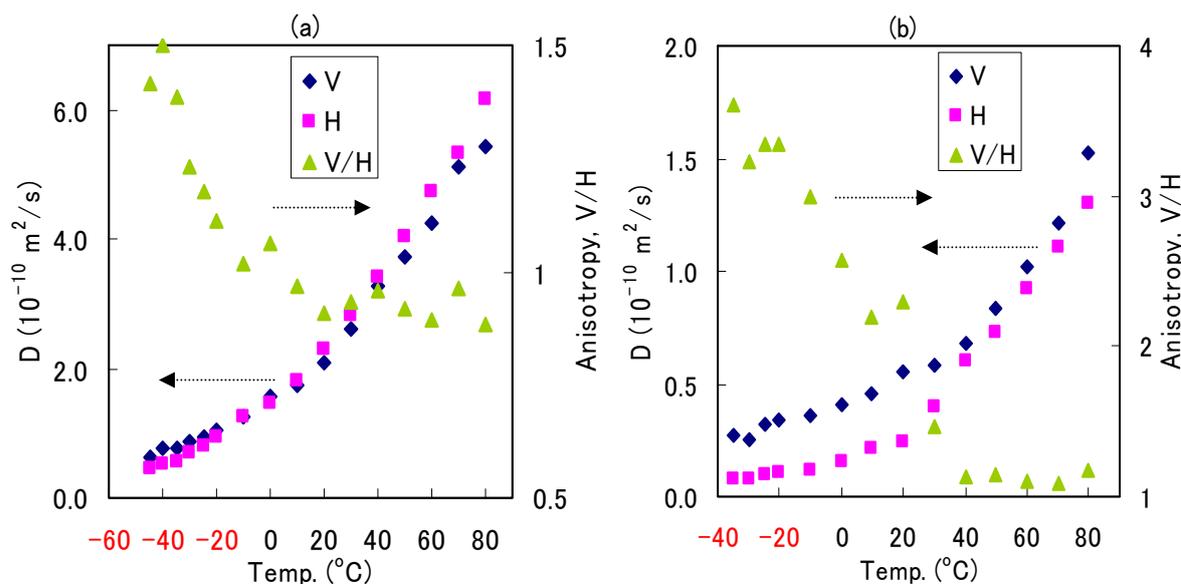


図 2.2-8 (a) ナフィオンおよび (b) ランダム炭化水素電解質膜に含まれる水/プロトンの拡散係数 D と異方性

(試料調製条件: 50°C 70%RH; V=膜面方向、H=膜厚方向)

性に差異が認められた。本手法は膜面方向と膜厚方向の水挙動を個別に評価できることを意味しており、電解質膜の含水状態における親水ドメインのネットワークの成長・広がりを実評価できることを示唆している。また電解質膜中のプロトン伝導は、水のネットワーク中をホッピングしながら移動するグロータス機構と、ヒドロニウムイオンが移動するビークル機構の二つの移動メカニズムで進行すると提案されている。NMRで観測する水易動性は水分子自身の自己拡散であることから、ビークル機構との相関性が高いものと考えられる。従って、プロトン伝導度から得られるプロトンの拡散係数とNMRから得られる自己拡散係数の比をとれば、電解質膜中でプロトンの移動機構に関する情報が得られることになる。この考えに基づき、各種電解質膜の水易動性に関して比較・検討を行った。その結果、ナフィオンにおいては、温度感度が小さくかつグロータス機構の発達したプロトン伝導が示唆される結果を得た。一方、ランダム炭化水素系では、温度に対するばらつきも大きく、グロータスとビークル機構がほぼ同等の割合で存在する結果を得た(図2.2-9)。

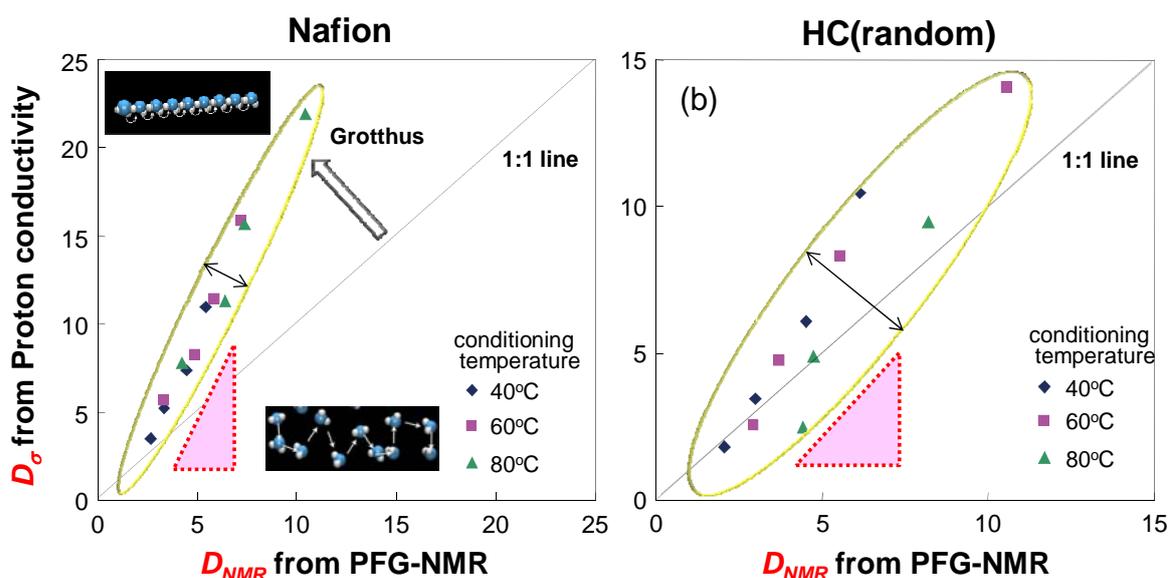


図2.2-9 (a)ナフィオンおよび(b)ランダム炭化水素電解質膜に含まれる水/プロトンの拡散係数 D_{NMR} とプロトン伝導から見積もられる拡散係数 D_{σ} の比

本結果から、ナフィオンでは連続性の高い均一なプロトンパスが形成されているものと考えられる。対してランダム炭化水素系においては、不均一で連続性の低いプロトンパスの存在が示唆される。これらの結果はe-AFMにより得られた湿度変化に伴う伝導領域の変化、電流値分布の均一性の結果と矛盾しない。また、3ms以下の短い拡散時間における拡散係数から、水が易動できる μm スケールの空間についての情報を得ることができる。30ms以上での拡散係数は、ほぼ一定の値を示したのに対し、3ms以下の拡散係数は時間依存性を示した。空隙に閉じ込められた水の拡散係数は、短い拡散時間で制限空間の影響を受けない自由拡散から、長い拡散時間で制限拡散へ、拡散時間に依存することが知られている。今回得られた結果から、拡散係数が依存しなくなる拡散時間での平均二乗変位を求めると100nmオーダーの空間でプロトンの拡散が制限されていることが推測される。このサイズは、スルホン酸基の集合により形成しているクラスターと比較して桁違いに大きいことから、超小角X線散乱の測定から示唆されている長周期での水の制限拡散構造を反映していると考えられる(次頁、図2.2-10)。

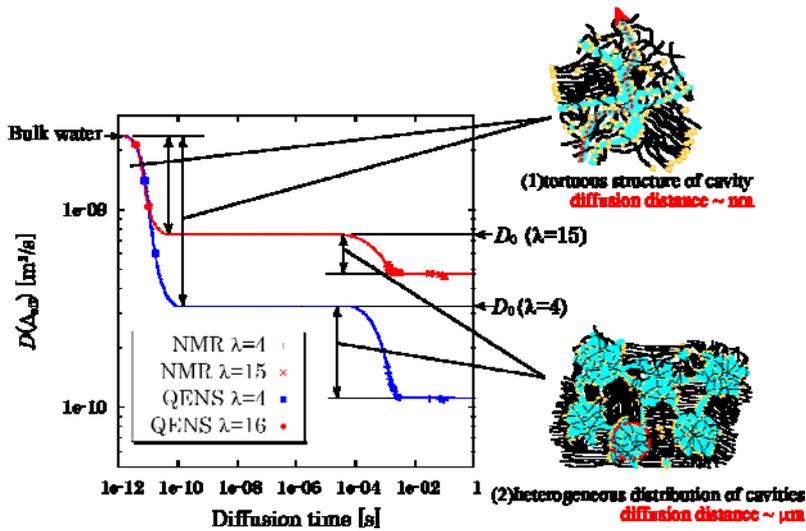


図 2.2-10
 ナフィオンの $\lambda=4$ (50%RH) と
 $\lambda=15$ (97%RH) における拡散
 係数の時間依存性
 3ms 以下の時間領域での拡散
 係数に変化が見られること
 から大きな水易動空間の存在
 が示唆される

現在開発されている炭化水素系のブロックコポリマーは周期構造が数十~100nm スケールと比較的ドメインサイズが大きく、本手法は開発膜のスケールの大きい高次構造解析法として有用である。また、電解質膜中の水分布を評価するために、緩和時間分布測定を適用し、ナフィオンとランダム炭化水素系 (SPES) で含水に伴う水の分布挙動変化の相違を確認した(図 2.2-11)。

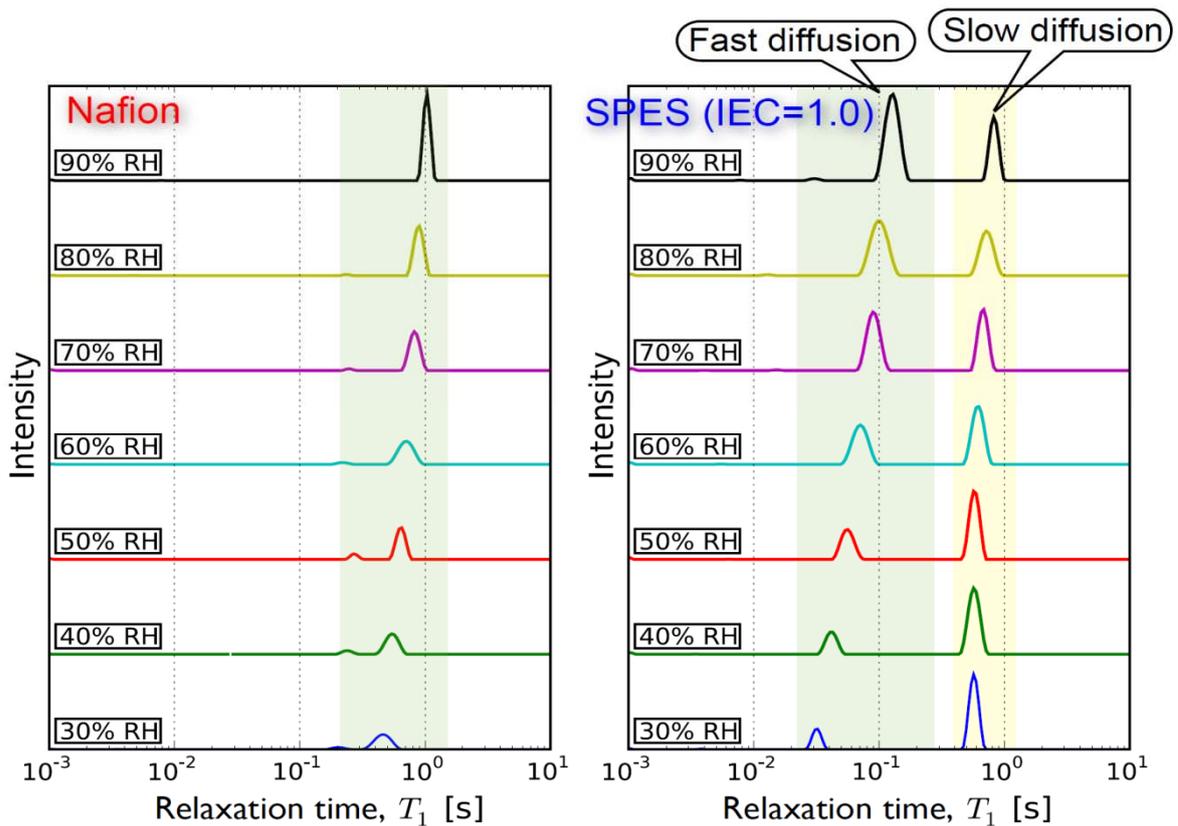


図 2.2-11 ナフィオンおよびランダム炭化水素系電解質膜の緩和時間分布
 (縦軸：相対強度、横軸：緩和時間)

また、緩和時間測定を補完する狙いで、新規導入した固体高分子電解質材料解析システム(次頁、図 2.2-12)を用い分子動力学計算を行った結果、ランダム炭化水素系では極めて連続性の低い水チャンネルの存在が確認

された(図 2.2-13)。これらの結果は、本手法がプロトン伝導に関与する水と寄与度の低い水（孤立あるいは連続性の低い空隙）の存在を識別できることを示している。今後、開発された種々の電解質膜に NMR による拡散係数測定、緩和測定を適用し、また分子動力学計算により補完することで、水分子の運動性とプロトン伝導性の関係が明らかになることが大いに期待出来る。



図 2.2-12. 固体高分子電解質材料解析システム分子動力学計算による電解質材料の水の分布や拡散係数算出のためのシミュレーションを行う

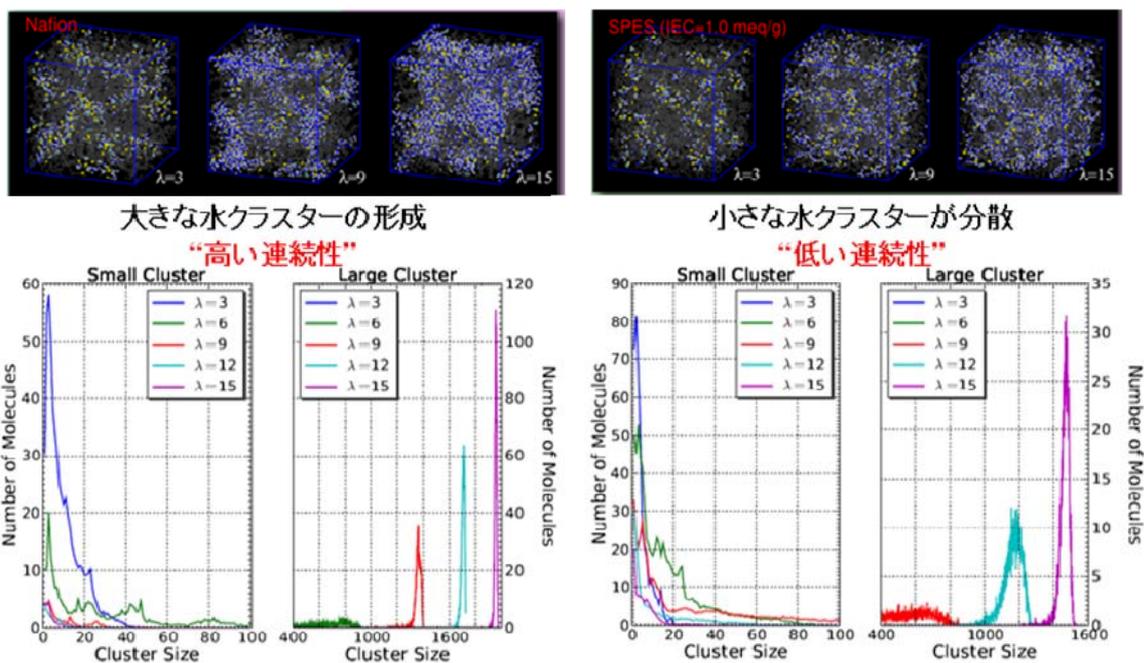


図 2.2-13
分子動力学計算による水チャネル構造の再現（左：ナフィオン、右：ランダム炭化水素系電解質膜下図グラフは各含水率における水分子の集合体数の変化を示す）

前述 e-AFM、NMR、分子動力学計算に加えて、小角エックス線散乱による電解質膜の高次構造解析を試みた(図 2.2-14)。製膜プロセスに由来するモルフロジー変化が排除されたモデル炭化水素系電解質膜について検討したところ、スルホン化の程度によって結晶化度および結晶ドメインサイズは変化するが、イオン交換容量 (IEC) の変化に対する nm スケールの水/ポリマー界面のラフネスに変化は見られなかった(図 2.2-15)。プロトン伝導度の含水率



図 2.2-14 小角エックス線散乱測定装置
電解質膜中の水クラスター等の高次構造解析を行う

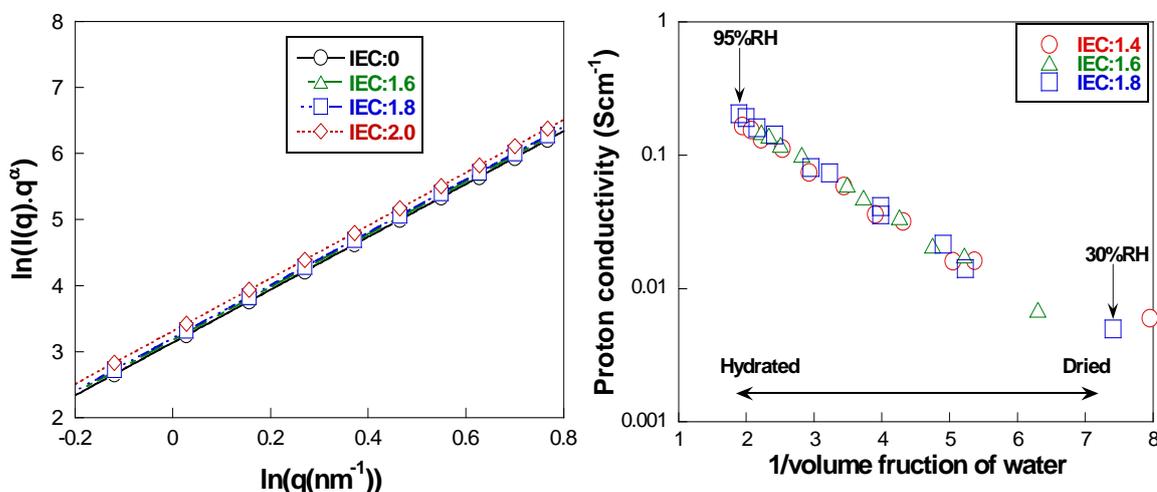


図 2.2-15
異なるイオン交換容量を有するランダム炭化水素系電解質膜の水/ポリマー界面のラフネスと (左) プロトン伝導度の体積当たりの含水率依存性 (右)

依存性からは、IEC の増加が、プロトンパスの連続性向上に必ずしも有効に働くわけではないことが明らかとなった。

また、含水率を連続的に変化させて小角散乱を測定することで、膜中水の分布形態の変化を捉えることに成功した(次頁、図 2.2-16)。本手法を e-AFM による nm スケールのプロトンパスの三次元空間の評価、さらには NMR 拡散係数測定によるサブ μm スケールの親水ドメイン構造に関する情報と組み合わせることで、電解質膜の高次構造を明らかにするための技術としての展開が期待できる。

以上、フッ素系と炭化水素系電解質膜を対象とし、これら e-AFM、NMR、分子動力学計算、小角エックス線散乱による解析結果を通じて、水チャネルの均一性と連続性の向上が、プロトン伝導性能向上に重要な因子であることを明示した。

これらの開発成果に関して、スタックメーカーが関心を示し、公募制を活用しての技術移転に至り、MEA 開発に貢献している。

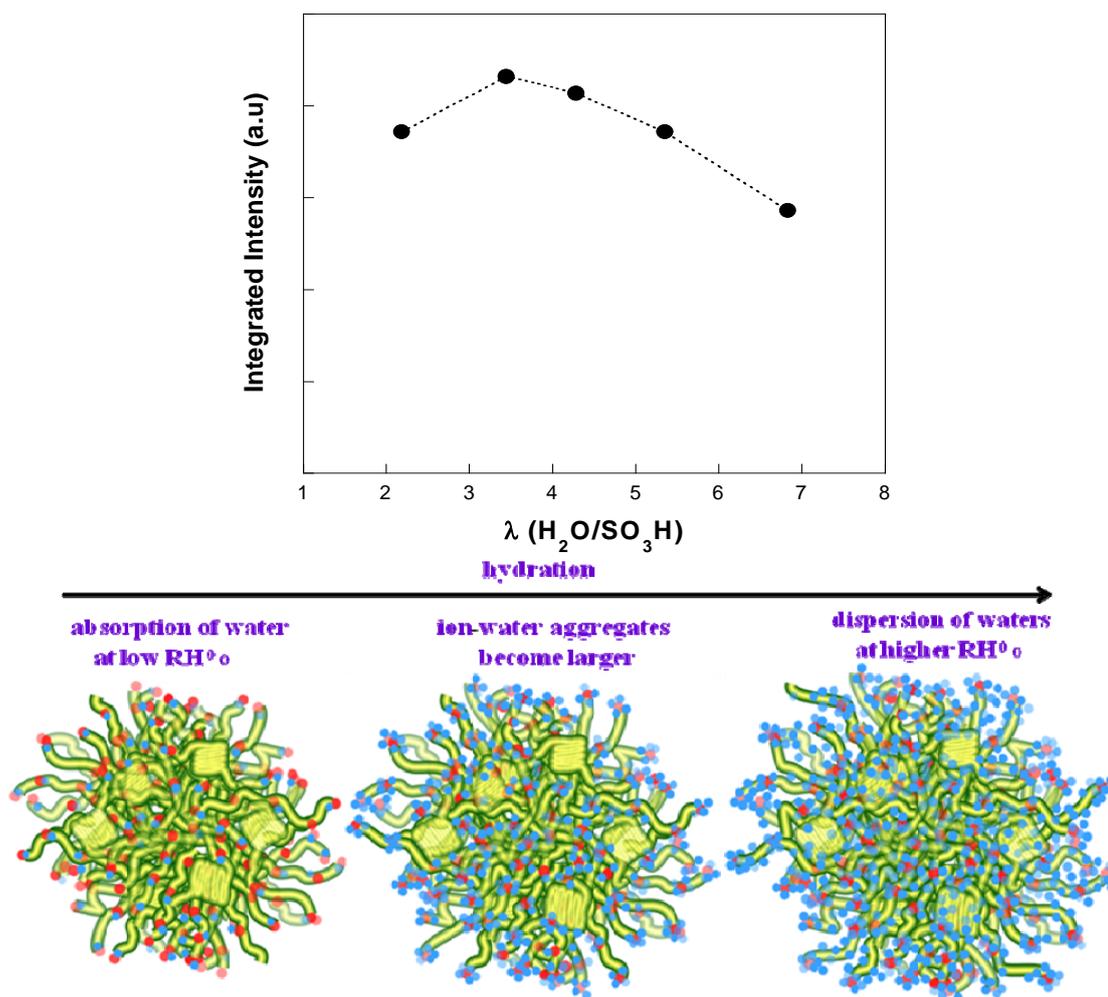


図 2. 2-16

小角散乱から得られたランダム炭化水素系電解質膜の含水に伴う水ドメイン中の水の分散状態変化

[2] 各種ガス透過挙動の解明

本事業では、ガス透過性と膜構造との相関解明を目的として、実作動環境を模擬したクロスオーバー条件下でのフッ素系、炭化水素系電解質膜のガス透過率を測定し(図 2. 2-17)、また、陽電子消滅法によって、

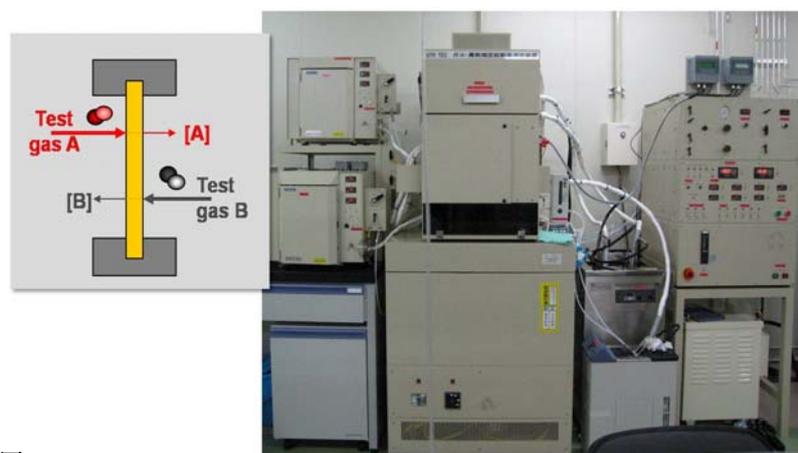


図 2. 2-17 ガス透過率測定装置

膜の上下側にそれぞれドライあるいはウェットガスを導入し、透過したガスをガスクロによって検出する

ガス透過性と同様の雰囲気制御下で膜中のサブナノ以下の空隙サイズ（自由体積）の評価を行った。陽電子消滅法から得られる膜中の空隙サイズは、ガス透過率と相関性があることが他の高分子材料において認められている。しかしながら、多くの場合は含水の影響を考慮する必要がない（あるとしても影響の小さい）汎用性ポリマーであり、特に我々が対象としている、

含水の影響が構造・物性変化に顕著に現れる電解質材料に対してはほとんど知られていない。そこでまず、汎用性ポリマー同様に、含水の影響を考慮しないドライ状態についてガス透過性との相関を調査し、さらに含水の影響を考慮した状態でのガス透過性との相関について考察した。ドライおよびウェット窒素ガスによって調湿された雰囲気中に、厚さ1mmになるように重ねられたナフィオン膜をそれぞれ²²Na線源の両側から挟む様に設置し、線源から放出された陽電子と膜中の電子から形成されたオルトポジトロニウムの寿命から膜中に存在する空隙のサイズを見積もった。ドライおよびウェット状態の条件は（相対湿度）、ガス透過率測定と同様にした。ドライ状態では、ナフィオンおよびアクイビオンのフッ素系電解質とランダム炭化水素系共に膜中の自由体積と高い相関性を示した。また、ナフィオンに関しては、ナトリウムおよびカリウムイオンに置換した膜についても同様の調査を行ったところ、透過率変化と自由体積変化に高い相関性が認められた（図2.2-18）。

ウェット状態におけるガス透過率測定に関しては、SPES や SPEEK といったエンジニアリングプラスチックをベースとしたランダム炭化水素系電解質膜を中心に検討し、フッ素系とは異なり、低加湿状態で透過率が減少し、その後含水とともに透過率が増大していく現象が確認された（図2.2-19）。

自由体積との相関性について調査したところ、空隙にまず水が入り込み、その後、水がポリマー鎖間を

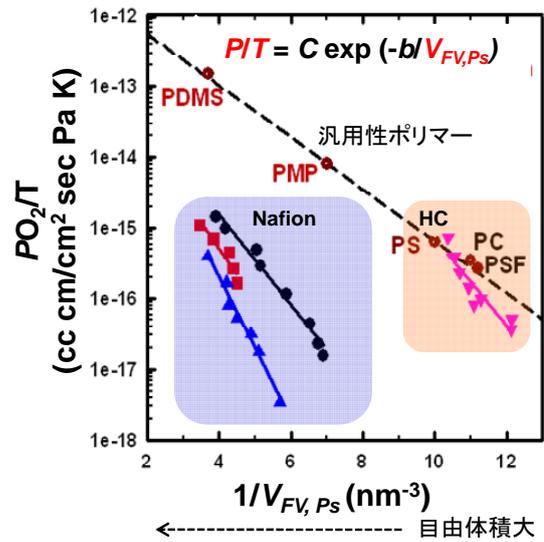


図2.2-18 ガス透過率と自由体積（逆数）の相関関係

HCは炭化水素系電解質膜を示す（HCはウェット状態での測定）。図中表はイオン交換したナフィオン膜の貯蔵弾性率を示す

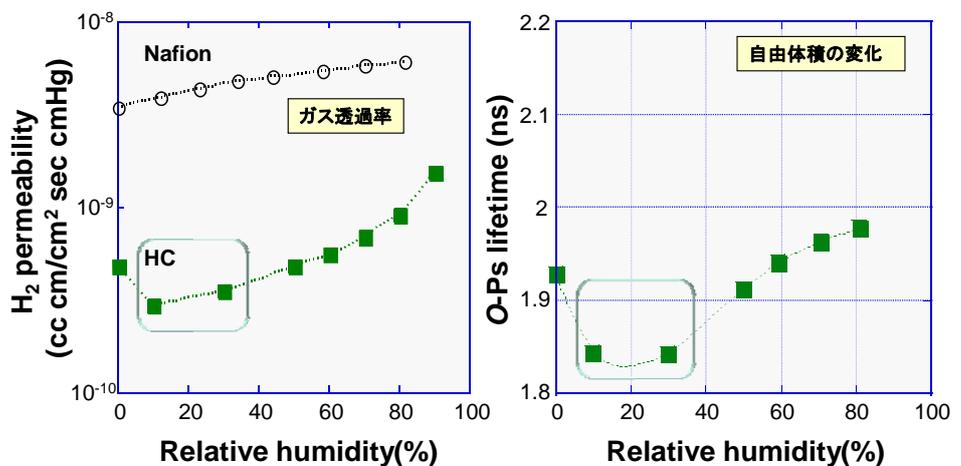


図2.2-19 各相対湿度に対するランダム炭化水素系電解質膜の水素ガス透過率の変化（左）と対応する炭化水素系電解質膜の自由体積変化（右）

押し広げることで、自由体積とガス透過率が共に増加してゆくと考えられる (図 2.2-20)。

この透過挙動に関しては、他の汎用性ポリマーと同様の相関性を示し、ドライ状態だけでなく、ウェット状態においても、自由体積変化との高い相関性を確認した。

[1]のテーマで検討した NMR 緩和測定結果からは、SPES において、低湿度域では連続性の極めて低い、孤立ポアに水が吸着するプロセスが生じ、その後、含水と共に連続した水ドメインが形成・成長するものと考えられる。この現象がガス透過挙動と関連しているとすると、低湿度域でガス透過率が減少挙動をとる電解質膜は、必要以上に含水率を大きくすることで、低湿度域でのプロトン伝導を実現していることになる。すなわち、プロトン伝導に寄与していない水が、孤立あるいは連続性の低いドメインに存在し、ガス透過

を妨げている傾向にあると推察できる。一方、フッ素系電解質膜においては、含水に伴い陽電子消滅法により評価される自由体積サイズとの相関性がずれていくことも確認された (図 2.2-21)。炭化水素系と比較して、含水に伴う分子運動性の変化が大きく、粘弾性との相関性が高いことを見出している。

また、炭化水素系であってもランダム系とブロック系では透過挙動が異なっていた。[4]のテーマで系統的に合成されたブロック系ではランダム系のような低湿度域で透過率が減少する傾向は確認されなかった。これは、ランダム系では疎水部分と親水部分の相分離が比較的未発達であるために、上記のような透過メカニズムが考えられるが、相分離構造が発達したブロック系においては、乾燥状態におけるガス透過性は、ランダム系同様に疎水部の自由体積に依存するが、湿潤に伴い水分子は主に膜中の親水部に入り込み可塑剤として働くことで、親水部の運動性が増し、結果として自由体積を膨張させ、ガス拡散性が増加するものと考えられる。

これらの結果から、材料間でガス透過性を支配する構造因子が異なり、膜モルフォロジーの相違がガス透過挙動に大きく影響しているものと考えられる。

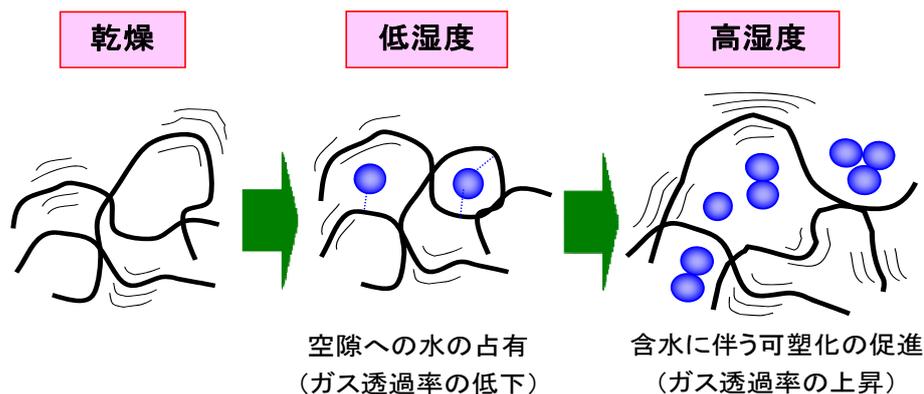


図 2.2-20 ランダム炭化水素系電解質膜の含水に伴うガス透過挙動の変化を示した模式図

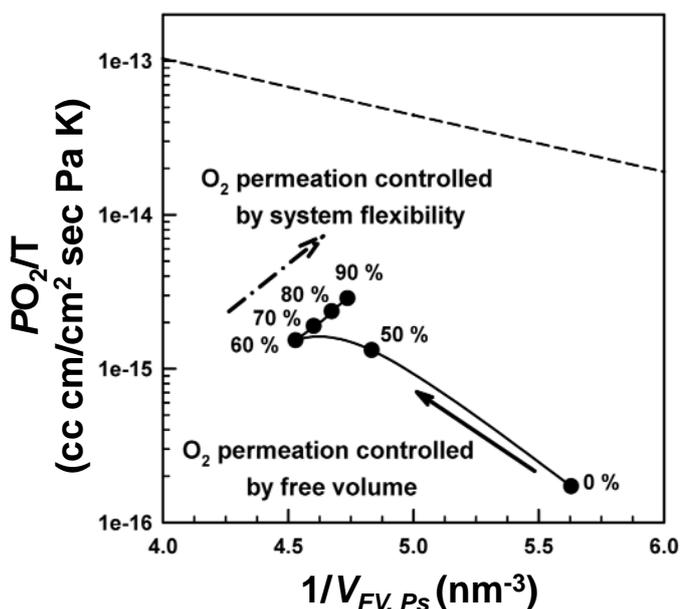


図 2.2-21. ナフイオン膜における酸素ガス透過率と自由体積 (逆数) の相関関係

以上の研究開発成果に関して産業界は強い関心を示し、結果として、電解質・MEAメーカー2社に技術移転を実施し、材料開発促進に貢献した。

プロトン伝導性とガス透過性の相関性はモルフォロジーの観点からも未だ明らかになっていない。今後ガス透過性に関しては、プロトン伝導性と同様に、自由体積という膜中の空隙サイズのパラメータに加えて、電解質膜中の親水・疎水領域のガス拡散経路の特定が必要になってくる。

[3] 化学的・機械的耐久性の検討

電解質膜の化学的耐久性試験では、他の研究機関においても詳細に検討されているフッ素系電解質膜を中心に検討を行った。過酸化水素蒸気に膜を曝し、発生したガスおよび低分子分解物をアルカリ溶液でトラップし、トラップ溶液をイオンクロマトグラフィおよび質量分析にて解析した (図 2.2-22)。

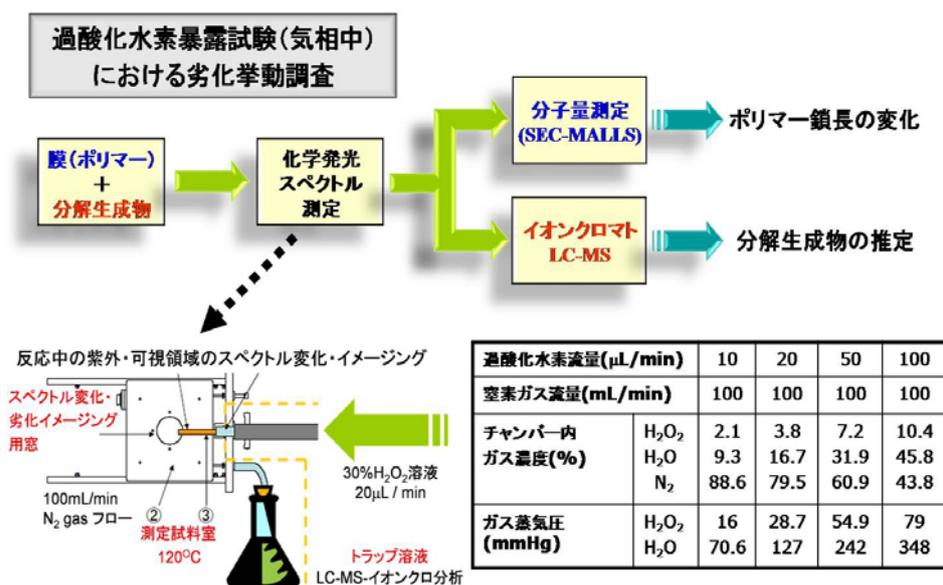


図 2.2-22 過酸化水素暴露試験 (気相中) における劣化挙動調査方法

また膜については、水/アルコール混合溶液中に膜を浸し、オートクレーブ中 230°Cで加熱溶解させた後に、ジメチルホルムアミド (DMF) と溶媒置換し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ-多角度光散乱検出器 (GPC-MALLS) (図 2.2-23) によって重量平均分子量および屈折率増分を求めた。

ナフィオンのフッ化物イオン溶出量に対する重量平均分子量および屈折率増分の変化を次頁の図 2.2-24 に示す。この図から溶出量の小さな初期の段階で分子量が大



図 2.2-23 GPC-MALLS 装置 (左) 電解質材料の分子量測定

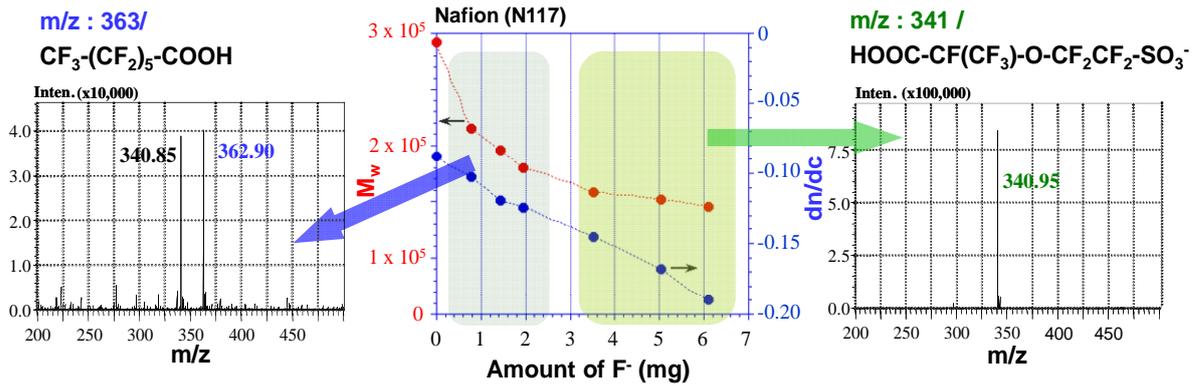


図 2.2-24 ナフィオンのフッ化物イオン溶出量に対する重量平均分子量(M_w)と屈折率増分変化(dn/dc) (中央)、劣化初期段階で確認された MS と推定化合物 (左) と劣化進行後の段階で確認された MS と推定化合物 (右)

大きく低下し、その後溶出量が増加しても分子量の減少は比較的緩やかになっていることが分かる。これは初期の段階で主鎖の切断が起こり、その後の緩やかな分子量の減少は、側鎖部分の切断を伴う分解に起因しているものと考えられる。また MS スペクトルからは初期段階では主鎖の切断を示すカルボン酸分解物が確認され (左図)、その後はスルホン酸分解物が主に確認された (右図) ことから絶対分子量測定による解析結果を支持しているものと考えられる。屈折率増分の変化は通常、分子量が変化しても (少なくともこの範囲では) 高分子鎖の骨格の組成が変化しない限りは一定である。すなわち、分子量の低下に伴って屈折率増分が変化 (負側に増加) していることは、分解に伴って主鎖の組成が変化していることを示しており、側鎖部分の劣化あるいは側鎖部分を含む主鎖が切断されていると考えられる。特に分子量の変化が緩やかになっている部分からの方が増分値の変化量が大きいことは、分子骨格の組成変化が大きいことを表しており、劣化挙動が変化していることを示している。

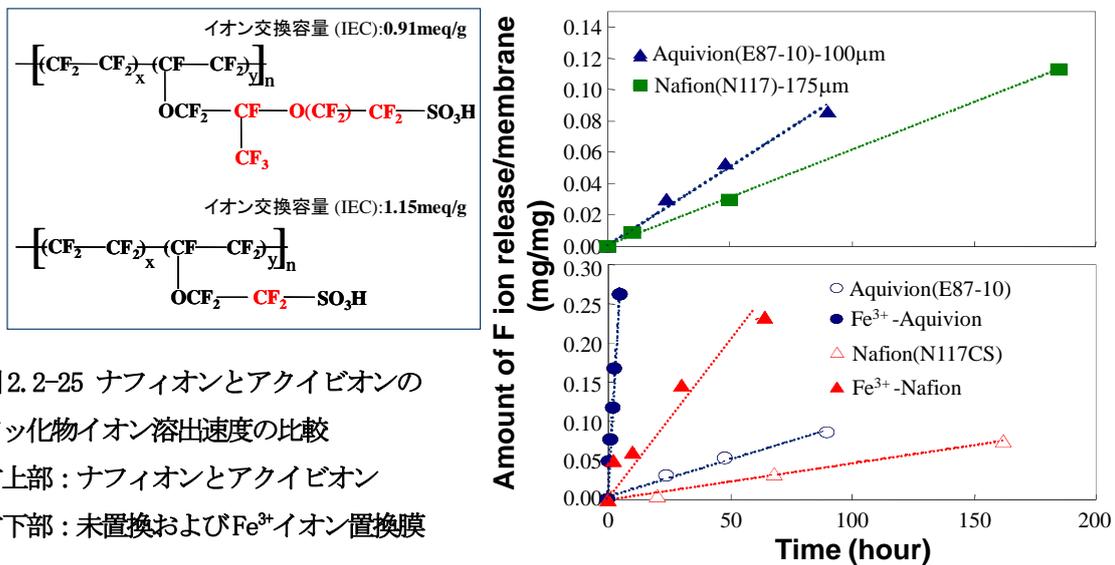


図 2.2-25 ナフィオンとアクイビオンのフッ化物イオン溶出速度の比較
 右上部：ナフィオンとアクイビオン
 右下部：未置換および Fe^{3+} イオン置換膜

また、ナフィオン以外に側鎖長の短いアクイビオンおよびその金属置換膜の $125^{\circ}C$ に加熱した雰囲気下での過酸化水素蒸気に対する耐久性評価を行い、劣化物あるいは試験後の残存膜について分子量測定、イオン交換容量測定、質量分析 (MS) による分子構造の同定を試みた。ナフィオンとアクイビオンについて、従来膜よりも末端のカルボン酸基量が少ない安定化膜 (CS) の方が劣化速度は小さく、また、ナフィオンに比べアクイビオンの方が劣化速度は速く、側鎖長およびスルホン酸基含有量の違いが耐久性に影響しているものと考えられる (図 2.2-25)。金属置換膜との比較では、それぞれの金属イオンで分子量減少の程度が異なっ

ており、金属種によって劣化挙動が異なることが示唆された。これらの膜から生成した分解物の構造同定に関しては、MS から CF_2 -繰り返し単位が異なるいくつかの構造体に分類されることは分かったが、構造の特定には至っていない。

また上記の分子量測定、イオン交換容量測定、分子構造同定に加え、気相生成したラジカルと電解質膜の劣化反応を、化学発光により追跡する手法を開発し(図2.2-26)、分子量の低下(劣化反応時間)と化学発光量に相関性があることを確認した。化学発光スペクトルおよびイメージングは、電解質膜とラジカル種との反応により生じた反応生成物あるいは分解生成物の励起状態からの失活に伴う極微弱な光を光電子増倍管および背面照射型の CCD によって検出することでそれぞれ取得した。



図 2.2-26
化学発光スペクトルイメージング装置

化学発光スペクトル測定からは、未置換、金属置換膜それぞれで全発光量が過酸化水素蒸気のみに対して数倍も大きく、さらに発光挙動が異なっており、ラジカルとの反応をモニターできることが分かった(図2.2-27)。

発光スペクトルをイメージングすることで、膜の劣化部位の特定が可能となる。過酸化水素蒸気に曝したランダム炭化水素系電解質膜(SPEEK)を対象に検討を行ったところ、劣化の進行に伴い(過酸化水素蒸気:

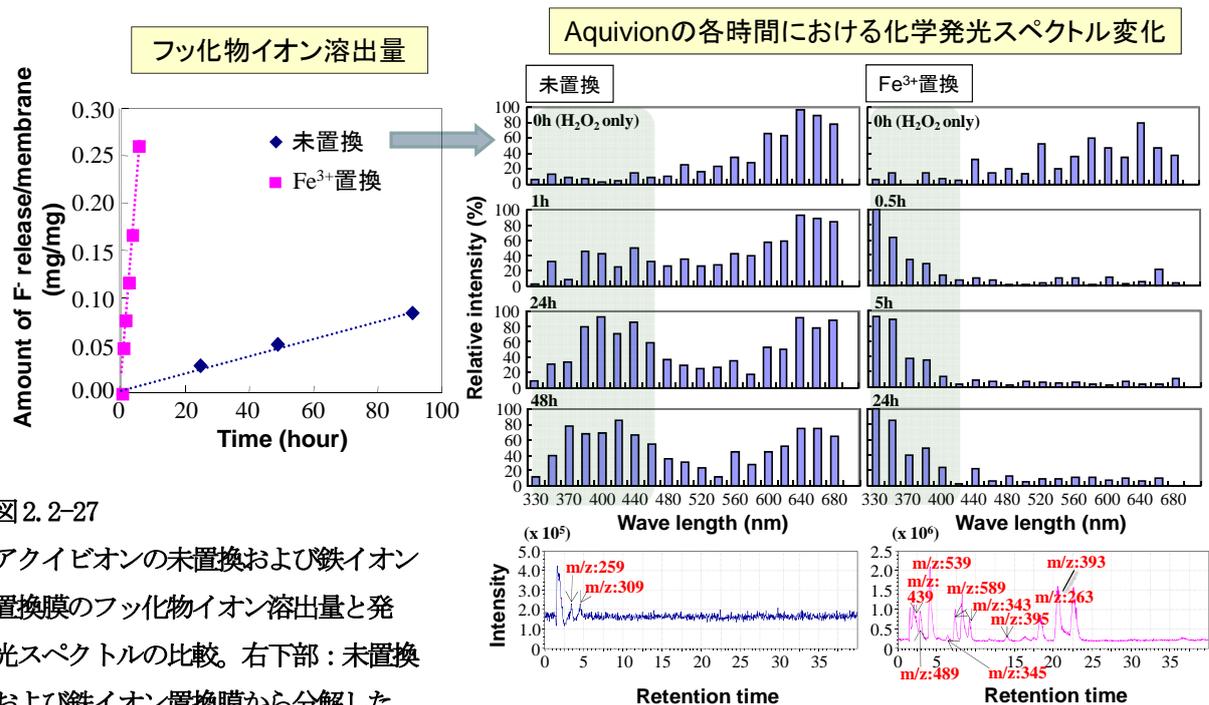


図 2.2-27
アクイビオンの未置換および鉄イオン置換膜のフッ化物イオン溶出量と発光スペクトルの比較。右下部: 未置換および鉄イオン置換膜から分解した低分子化合物のMS

ヒドロキシラジカル種)、膜からの発光面積が大きくなると同時に発光強度も強くなっていくことが確認できた(次頁、図2.2-28)。これにより、膜自身の劣化位置の特定と劣化の程度(発光強度から推察)を把握できるものと考えられる。今後、実際の電池運転を本評価システム内で行うことで、分解生成物の同定ならびに発光スペクトル解析から分解メカニズム解明への展開が期待される。

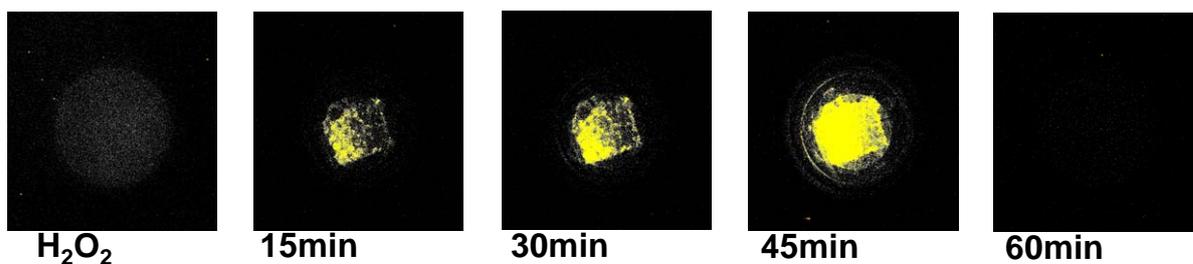


図 2.2-28 ランダム炭化水素系電解質膜の気相中でのラジカル暴露試験における化学発光イメージングの経時変化（発光部位と発効強度の増加は反応の進行を示している）

要素技術確立の目途付けは完了したことから、産業界の活用に進展することが期待される。

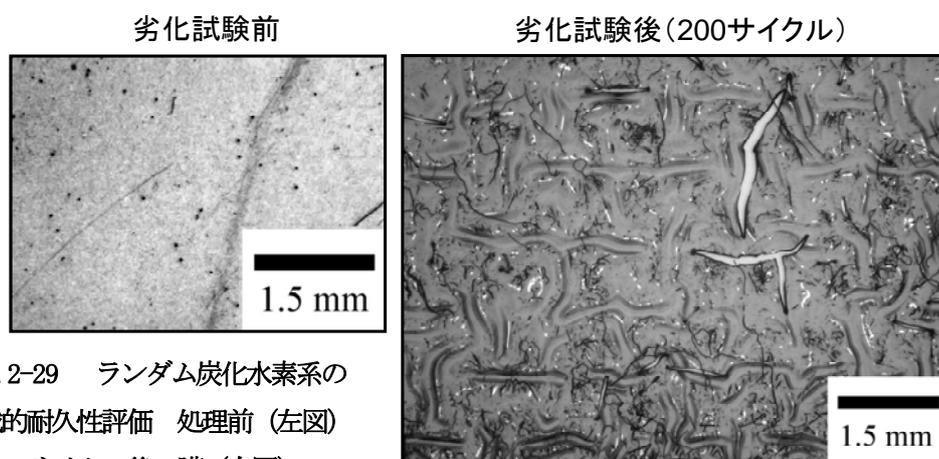


図 2.2-29 ランダム炭化水素系の機械的耐久性評価 処理前（左図）と 200 サイクル後の膜（右図）

電解質膜の機械的耐久性の評価では、ランダム炭化水素系電解質膜を対象とし、SPES 膜は湿度サイクル（80°Cでドライ（30%RH）-ウェット（90%RH）でそれぞれ10分保持）により膜が変形し200サイクル後クラックが生成することが分かった（図 2.2-29）。膜内部の親・疎水性領域の変化がサイクルと共に膜変形を誘起し、そのストレスからクラックが生成したと考えられる。また、SPES 膜内の親・疎水性領域の相分離変化に対して動的粘弾性特性に明確な違いが確認されなかった。このため、実運転環境に近づくために流路形状を模擬し、ストレス負荷が強い部分と弱い部分が生じるような試験セルを作製した（次頁、図 2.2-30）。ストレス強弱部分の局所領域のプロトン伝導度および粘弾性評価を検討し、膨潤-収縮に伴い変形した電解質膜の μm サイズの局所領域の粘弾性評価法を確立した。またナフィオンを検証サンプルとし、深さ 500 nm におけるインデンテーションによる局所領域の粘弾性は、バルクの粘弾性とほぼ同等であった。本手法は、寸法変化の影響を除外できるので、温湿度雰囲気制御下であっても定量性の高いデータ取得が可能であった。今後は表面から内部への深さ方向での粘弾性解析を行うことで、種々の電解質膜の表面-バルク間の物性の相違を、膨潤-収縮サイクル試験に伴う構造変化と関連付けることが可能となる。各種電解質材料におけるクラック生成や破断のメカニズム解明への展開が期待される。

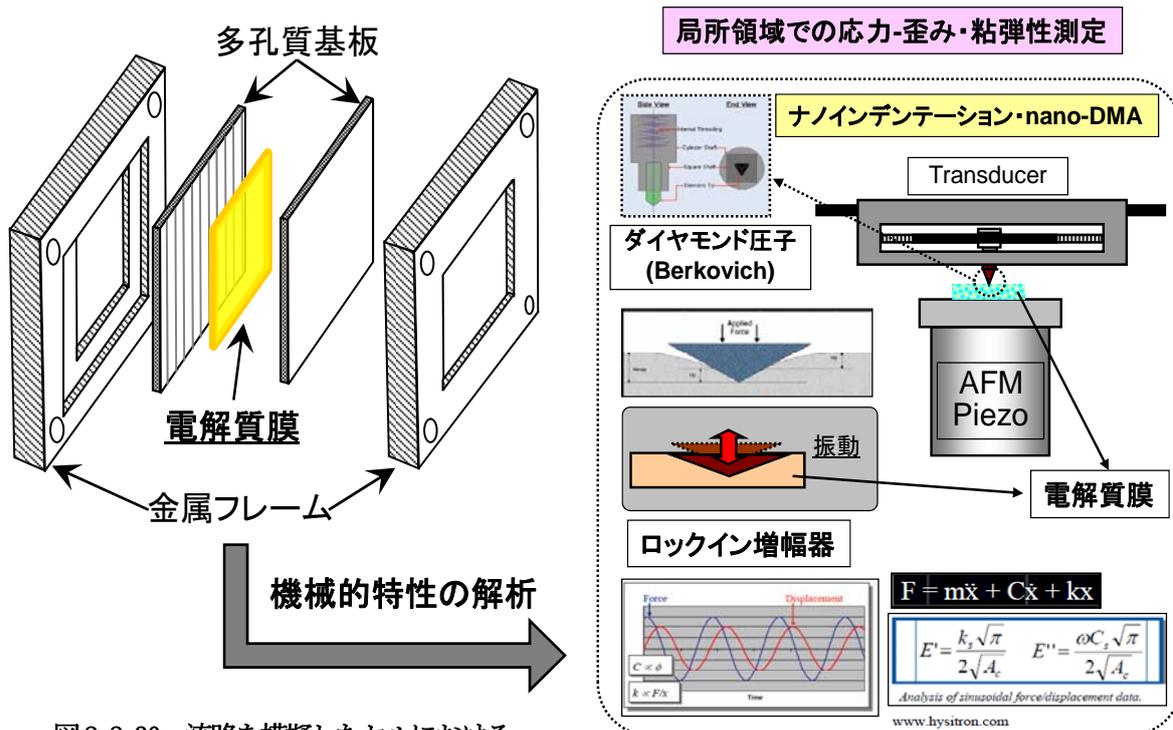


図 2.2-30 流路を模擬したセルにおけるサイクル試験と機械的特性を評価するためのナノインデンテーションの模式図

(5) 特許・論文・発表等

表 2.2-1 知的財産権等 件数

特許・論文・発表等	平成 20 年度	平成 21 年度	計
論文 (査読付き)	7	10	17
研究発表・講演	29	22	51
展示会への出展	0	1	1
合計	36	33	69

(6) 達成度

[1] 水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明、[2] 各種ガス透過挙動の解明、に関しては、実作動環境に対応した温湿度雰囲気での計測を実現したが、膜モルフォロジー解析に関して、一部、高温対応が達成できず改善を要する。e-AFM および NMR では、80℃の計測を実現したが、陽電子消滅法に関しては室温測定であった。電解質材料中に有するサブナノメートルサイズの空隙を、加湿雰囲気での計測する手法は本手法以外に他になく、室温測定であってもガス透過性との相関性が確認できることから、高温計測時のインパクトは極めて大きいことが予想される。従って高温対応化を図る必要性があり、既に 80℃付近までの計測を行うための測定系の設計については完了している。

また、産業界の期待が大きい 100℃付近あるいはそれ以上の温度域での計測は、既に一部の各計測ツールについては耐圧性を備えた高温対応化のための装置改造の設計は完了している。今後は先に導入した高温対応化のノウハウをベースに経験を蓄積し、各種計測技術に対しても対応を行っていくことで達成されるものと考えている。

[3] 化学的耐久性/機械的耐久性の検討については、共に単膜での評価法は確立しつつある。膜の劣化機構解明までは達成できなかったが、耐久性評価および構造解析手法確立の目処は立ちつつあるので、今後は、

燃料電池実運転下で生じる化学的・機械的劣化との比較・検討が必要である。

電解質膜の解析・評価については一定の進展を達成し、国内外の企業や研究機関との連携を実現させることができた。今後はより連携を強化する意味でも、産業界の強い要望である、触媒層イオノマーの構造・物性解析アプローチの開発を行う必要があると考えている。具体的には触媒層イオノマーの厚みに対応した厚さ数 nm～数十 nm のモデル薄膜の作製、および薄膜状態でのプロトン伝導度、ガス透過率の評価、それらの物性と薄膜構造との相関性解明を目指す。既に一部検討を進めてきている中で、全てではないものの、これまでの電解質膜研究に使用してきた計測ツールをベースに対応できることを確認しており、構造・物性解析アプローチに対する高いハードルを越えることができるものと確信している。

表 2.2-2 電解質材料研究における研究開発項目（サブテーマ）の達成度

研究開発項目（サブテーマ）	目標	研究成果	達成度
[1]： <u>水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明</u>	実作動環境に対応した雰囲気での、電解質材料の高次構造解析技術、および水挙動解析技術の確立 電解質材料のあるべき姿の特定	左記技術を確立するとともにあるべき姿を提示した。 具体的には、電気化学原子間力顕微鏡を活用し、課題であった高温/高湿すなわち 75°Cフル加湿さらには90°C相対湿度 50%に至る環境条件下で電解質膜中のアクティブなプロトン伝導領域を直接可視化出来る技術を開発した。また、核磁気共鳴法を活用し、電解質膜中に存在する水の易動性に関する定量的評価技術を確立した。 いずれの技術も世界トップの分解能および世界初の知見をもたらす技術であり、後掲のモデル電解質ポリマーの高次構造との関係、ならびに公募制での企業トップ材料の解析結果を踏まえて、電解質膜の方向性提示（ブロック共重合体の優位性）に結びつけた。 ⇒メーカー4社および1大学へ技術移転。産業界における材料開発促進等に貢献している。	◎
[2]： <u>各種ガス透過挙動の解明</u>	実作動環境に対応した雰囲気での、電解質材料のガス透過率と自由体積計測技術の確立	左記技術を確立した。 具体的には、課題である新規技術開発として、陽電子消滅法を活用し各種モデル電解質材料中のサブナノメートル以下の空隙（自由	

	電解質材料のあるべき姿を特定	<p>体積) を温度/湿度制御環境下で評価することに成功した。また、新たに開発した装置を活用して測定したガス透過率測定結果との相関性を解析することにより、主として炭化水素系モデル電解質材料におけるガス透過メカニズム解明に成功し、これより、プロトン伝導とガス透過は異なる挙動であることを明確にした</p> <p>⇒上記知見は電解質材料開発にとって朗報となり、公募制でのトップ企業開発に大いに活用されている。</p>	◎
[3] : <u>化学的耐久性/機械的耐久性の検討</u>	<p>化学的劣化を確認するためのイメージング技術確立</p> <p>局所的な破断等の機械的劣化を評価する手法の確立</p>	<p>単膜に適用出来る左記技術を確立した。</p> <p>具体的には、化学的劣化が側鎖分解に誘起される主鎖分子骨格の断裂であることを明らかとし、化学発光法を用いることで、課題であった電解質膜とラジカル化学種との反応をモニタリングする技術に目途付けを行った。また、機械的耐久性については、ナノインデンテーション法を活用して乾湿サイクルに伴う局所的な解析を行う技術を確立した。</p> <p>⇒ 技術公表段階。</p> <p>最終的には、電解質材料の高性能化により、低コスト化に資する。</p>	○

達成度： ◎充分以上、○達成、△一部未達

(7) 成果の意義

e-AFMによるプロトン伝導領域の直接観察や、NMRによる拡散係数および緩和時間分布測定等は、世界でもトップクラスのレベルの高い解析アプローチであり、プロトン伝導性向上に対する分子設計指針の提案が可能な段階まで進展している。また、ガス透過挙動の解明においても、これまで電気化学的アプローチが主流であった拡散係数評価に対して、膜中のガス透過に関わる構造因子の特定という観点から見ると、自由体積を見積もることができる陽電子消滅法によるアプローチは、材料の最適化を行うためには極めて有用であ

る。本プロジェクトで開発されたこれらの方法論は、学術的に世界から注目されているだけでなく、国内外の産業界からも大きな注目を集め、膜開発のフィードバックツール又はメカニズム解明のツールとして、国内外の材料メーカーやシステムメーカーと連携して研究を展開するに至った。

(8) 成果の普及

国内、海外の電解質材料および固体高分子形燃料電池に関する学会において成果発表を行った。また、学会発表とほぼ同時期に、比較的読者数の大きい一流国際誌への誌上発表を行った。これらの成果普及活動により、国内外の材料・システムメーカーおよび海外研究機関との連携が実現した。

2. 3 炭化水素系モデル電解質材料開発

【研究開発項目 (サブテーマ) [4]】

上智大学 陸川政弘

(1) はじめに

燃料電池の心臓部であるMEAを構成する主要材料である電解質材料の革新的低コスト化と性能向上の実現に向けて必須となる各物性計測における現象を系統的に理解するためには、化学構造、分子量、イオン交換容量等の一次構造に加えて、高次構造が制御された電解質材料が必要不可欠となる。そこで本研究では、一次構造および高次構造が制御され、かつ実用性の高い優れたパフォーマンスを示す炭化水素系モデル電解質材料を開発し、FC-Cubic との連携で各種の検討に供することを目的とした。なお上智大学においても、各種特性を評価・計測し、得られた知見を系統的に整理し、フィードバックすることで各計測の高効率化および材料開発の促進化を図る計画とした。

上智大学ではこれまでの知見から、側鎖にスルホン酸基を有するポリフェノキシベンゾイルフェニレン骨格からなる電解質膜 (S-PPBP) が、高温・高加湿域においてナフィオンを凌駕する発電特性を示すことを見出している。しかしながら低加湿で高いプロトン伝導性を実現するためには、一次構造および高次構造の制御といったさらなる改良が必要であることも明らかとなっている。

側鎖型電解質膜である S-PPBP は、親水または疎水ブロックの片方を自在にオリゴアリアルエーテルやオリゴアリアルスルホンにすることができるので、系統的に炭化水素系高分子電解質材料の全般を評価するモデルを提供することができると考え、S-PPBP を基盤骨格とする数種類のブロック系モデル電解質材料を試験合成した結果、先スルホン化モノマーを用いることが再現性やイオン交換容量の精密制御に有効なことを見出した。これは、企業にてブロック系電解質材料を合成する際のプロセス効率化に寄与するものと言える。

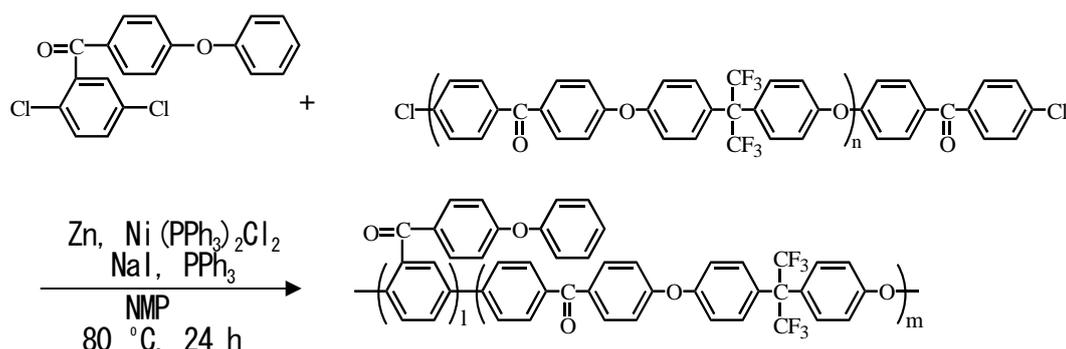
また、精緻な構造解析を実施し、特性発現のメカニズムを解明するとともに、構造制御の方法についてもその糸口を明らかにすることが出来た。AFM による解析は、表面形状、位相像、電流像測定から総合的解析を得ることができ、精密さを要求されるマルチブロックコポリマーの構造解析に有用であることを実証できた。AFM 解析は廉価な機器により高精度の解析ができる手法なので、本研究の成果を経て企業にでも導入が進むものと思われる。さらに、合成したマルチブロックコポリマーを用いた MEA の性能評価では、燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ) の 2010 年電解質膜性能目標を概ね達成しており、産業界による実用化に向けて大きな布石をもたらした。

以上の成果に基づき、材料メーカーと自動車メーカーから技術供与の依頼を受けている。

(2) 目標

電解質材料開発のためのモデルとなりうる、実用可能な炭化水素系高分子電解質膜の開発として本研究を

位置づけ、平成 20 年度は以下の骨格を有する炭化水素系電解質膜の開発を目指し、合成方法ならびに製膜方法を確立する。



式 2.3-1 ブロック共重合体の合成

平成 20 年度で開発した炭化水素系高分子電解質膜について、平成 21 年度では、その特性改善により、炭化水素系高分子電解質膜に対して下記仕様を付与することを目標とする。これらの値は、燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）の資料「固体高分子形燃料電池の劣化機構解析と劣化現象の解明（平成 21 年 1 月）」にある 1-2-1 電解質膜目標性能（暫定）の提言をもとにして設定したものであり、十分な妥当性があると判断している。また、提言においては数値化されていない項目は、FCCJ 提案値に実効性を持たせるために必要と思われる値を、過去の研究成果をもとに設定した。FCCJ の測定項目と若干異なるが、下記の目標を達成すると FCCJ における 2010 年目標性能はほぼ達成することになる。

表 2.3-1 S-PPBP を基盤骨格とするマルチブロックコポリマーの目標値

項目	S-PPBP を基盤骨格とするマルチブロックコポリマーの目標値
プロトン伝導性	0.5 x 10 ⁻² S/cm 以上 (at 90 °C, 30%RH)
ガス透過性	Nafion 系電解質の 1/10
機械的安定性	形状変化 10 %以内 (乾湿)
耐熱性	200 °C以上
フェントン耐性	10 h、重量減少 10 %以下 (60 °C, Fe ²⁺ 4 ppm)
PEFC 特性	室温起動 5000 h 以上の連続運転

(3) 開発課題 (研究開発項目 (サブテーマ))

上表の目標値を達成するために、次の研究開発課題を設定し研究開発を行った。

[4] 炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

① 炭化水素系モデル電解質材料の開発

- (1) 種々の疎水部位を有する側鎖型マルチブロックコポリマーを合成する。
- (2) 疎水部位の化学構造、組成が膜の物性（イオン伝導度、ガス透過性、機械的特性）に

及ぼす影響を把握する。

② 炭化水素系モデル電解質材料の構造解析

- (3) e-AFM を用いたイオンチャンネル構造の可視化を検討する。
- (4) 物理的手法による高次構造の制御を検討する。

③ 実作動環境下における評価

- (5) 開発したモデル電解質を用いた MEA の燃料電池評価を行う。
- (6) 上記 MEA を用いた耐久性の評価を行う。

以下に詳細な実施計画を記す。

① 炭化水素系モデル電解質材料の開発

S-PPBP を基盤骨格とし、PEEK や PES 等のオリゴマーと共重合することでマルチブロックコポリマーを合成する。縮合系高分子材料に起こる重合時の交換反応を抑制して、分子設計に近いブロック構造を形成するために、本研究では金属錯体触媒によるカップリング重合を用い、精密なマルチブロックコポリマーを合成する。製膜が可能な範囲内で分子量およびイオン交換容量を調製し、系統的な物性計測のための試料を作製する。製膜に関しては、キャスト溶媒およびキャスト基板の影響を考慮し、製膜プロセスと高次構造の形成との関係について調査する。

同様に、高次構造形成に影響を及ぼすと考えられるブロック長やシーケンスを変化させた材料についても検討する。上記新規材料の開発と並行して、一般には煩雑なブロック共重合体の合成プロセスの簡略化を検討することでコストポテンシャル向上の両立を図る。特に、プロトン伝導経路の可視化評価、ならびに材料設計と製膜プロセスによる配向制御技術を見出すことで、低含水状態での高プロトン伝導性を実現する。

② 炭化水素系モデル電解質材料の構造解析

マルチブロックコポリマーでは、一次構造はもちろん、ブロック長やシーケンスの制御もその構造に大きな影響を与える。本研究では、ブロック長やシーケンス、ブロックの一次構造を系統的に変化させ、炭化水素系高分子電解質の全般が概観できるようなモデル物質群を構築する。よって合成したポリマーの構造解析を今まで以上に精密に行う必要がある。分子量および導入されたブロックの長さを NMR、SEC-MALLS、TOF-MS、GPC 等を駆使することにより正確に求め、合成条件や重合条件の最適化に役立てる。また、オリゴマーの精密な分離、精製も精密なマルチブロックコポリマーには不可欠な工程であるので、分離工程と分子量・分布測定の一体化を試みる。高次構造の解析では、上智大学で導入予定の AFM (上智大学購入品 H21-①) を用いて予備解析を行い、FC-Cubic との連携により、X 線構造解析、SEM、TEM を用いて、さらに高精度に構造解析を行い、ブロック長、シーケンス、ブロックの一次構造と高次構造の関係を明らかにする。さらに、製膜プロセスと高次構造制御の関係を明らかにすることで、物質移動に有利な高次構造制御技術を構築する。

③ 実作動環境下における評価

新たに示差走査熱量計を導入し、ポリマー構造と電解質膜中の水の状態を解析する。上述のようにして得られた炭化水素系モデル電解質材料をもとに、FC-Cubic と連携して電解質の実作動環境下における評価を行う。温度、湿度、圧力等を実作動環境に近い条件にして、プロトン伝導性、ガス透過性、物質移動、構造変化を解析し、燃料電池内で起きている様々な物理現象を明らかにすることで、更なる材料開発の指針を見出す。同時に、電解質の評価・測定技術の向上と精密化を試み、電解質材料の標準化策定につなげる。また、実作動環境下での評価をもとに、材料の耐久予測を視野に入れた加速条件の構築を試みる。特に、熱劣化については、新たに熱天秤を導入し電解質膜の熱劣化状態を解析する計画としている。

(4) 研究開発内容および研究開発成果

①炭化水素系モデル電解質材料の開発

1) 種々の疎水部位を有する側鎖型マルチブロックコポリマーの合成

ポリフェニレン系とポリアリールエーテル系電解質からなるブロック共重合体を炭化水素系モデル電解質材料として取り上げ、以下の項目に関して明らかにした。

(a) 後スルホン化による S-PPBP-*b*-PAEK6H (S-6H) の合成

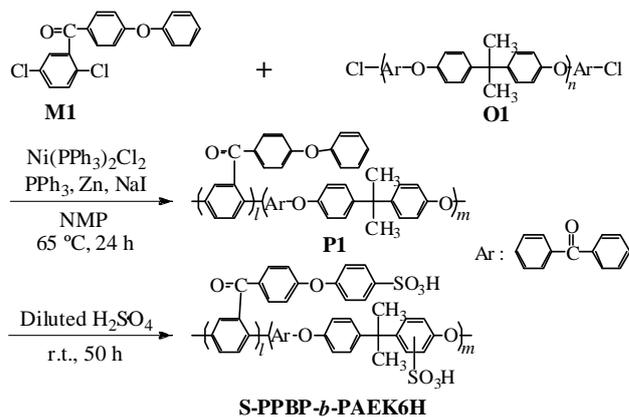
式 2.3-2 に示したように、ポリフェニレン系電解質のモノマーである M1 とポリアリール系電解質のオリゴマー O1 を合成した。この際、O1 の平均鎖長 $n = 8, 14$ のものを合成し、鎖長依存性の検討も行った。両者を Ni(0) 触媒を用いたカップリング重縮合により共重合化することで、片ブロック共重合体 (片方の成分はモノマーを用い、片方の成分はオリゴマーを用いた共重合体) P1 を得た。得られた P1 の重量平均分子量は $1.02 \times 10^5 - 1.33 \times 10^5$ であり、分散度は 2.20 - 3.57 であった。O1 の鎖長 (8, 14)

は、P1 の分子量にほとんど影響を与えることはなく、同様の結果を与えた。次の工程であるスルホン化は、i) 濃硫酸によるスルホン化、ii) アセチルスルホン化剤によるスルホン化、iii) 希硫酸によるスルホン化の三つの方法を試みた。77.6%の希硫酸において約 20%のスルホン化が確認されたが、得られたスルホン化共重合体 (S-6H) は不溶性を示した。先に検討した PAEK6H の二つのメチル基がトリフルオロメチル基である PPBP-*b*-PAEK6F のスルホン化においては、可溶性の共重合体 (S-PPBP-*b*-PAEK6F、S-6F) が得られていることから、PAEK6H がスルホン化反応中に架橋反応を引き起こしたと推定される。

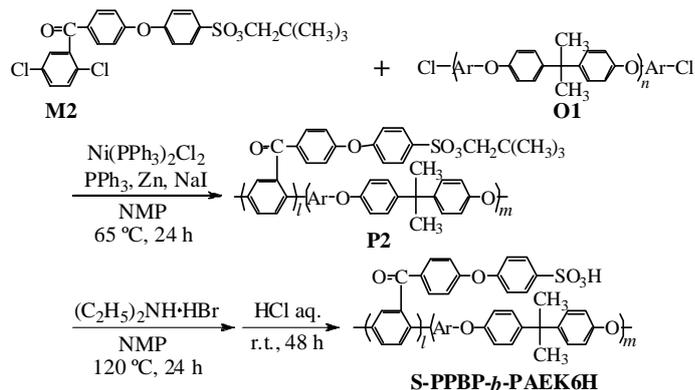
(b) 先スルホン化モノマーを用いた S-PPBP-*b*-PAEK6H (S-6H) の合成

可溶性の片ブロック共重合体を得るために、式 2.3-3 に示した先スルホン化モノマーによる S-6H の合成を検討した。M2 は M1 をクロルスルホン化の後、ネオペンチルアルコールで処理することにより得た。M2 と O1 との共重合は P1 と同様に行った。ネオペンチル基の保護により、可溶性の S-6H の合成が可能になった。脱保護した S-6H は、DMSO、DMF、DMAc、NMP 等に溶解性を示し、溶媒キャスト法による製膜が可能であった。重量平均分子量は、 $1.23 \times 10^5 - 2.13 \times 10^5$ であり、分散度は 2.13 - 2.87 となり、これらのブロック共重合体としては比較的分散な共重合体を得られた。スルホン化率は、仕込み比と一致し、重合反応中における副反応がないことが明らかになった。

以上のことから、これらの片ブロック共重合体の合成において、オリゴマーの溶解性を向上させるために導入したビスフェノール A のプロパン部位は、スルホン化反応の際に副反応を起こし架橋反応を誘発することがわかった。これらの合成経路上の問題を回避するために、スルホン化モノマーを用いたブロック共重合体の合成は有効であり、しかも合成ステップの簡略化にも寄与することがわかった。



式 2.3-2 後スルホン化による S-PPBP-*b*-PAEK6H の合成



式 2.3-3 先スルホン化モノマーを用いた S-PPBP-*b*-PAEK6H の合成

2) 疎水部位の化学構造、組成が膜の物性（イオン伝導度、ガス透過性、機械的特性等）に及ぼす影響

…S-6H の特性評価

スルホン化モノマーを用いて合成した可溶性のS-6Hの熱的特性評価を導入した熱分析装置を用いて行った。TG-DTA 測定の結果、疎水部 PAEK6H ユニットの鎖長と導入量に関わらず、いずれの共重合体においても熱分解点 (T_d) は 220 °C 以上であり、高い熱安定性が示された。

室温、乾燥条件と、引張試験を用いて PEFC 稼働条件に近い 80 °C、90% RH 条件下における膜の機械的特性評価を行った。

表 2.3-2 S-PPBP-*b*-PAEK6H の機械的特性

Sample name	M_w *1	IEC *2 /meq g ⁻¹	Calc. IEC *3 /meq g ⁻¹	Tensile strength /MPa		Ultimate elongation /%	
				Dry	Wet	Dry	Wet
S-6H (14) 3:1	176,000	1.96	2.17	79.9	23.2	5.54	21.6
S-6H (14) 2:1	124,000	1.80	1.89	74.8	30.3	6.88	41.4
S-6H (14) 1:1	69,200	1.15	1.37	67.9	40.7	71.6	210
S-6F (10) 3:1	118,000	2.02	1.95	57.6	19.3	11.7	28.6
S-6F (10) 2:1	239,000	1.65	1.72	55.6	33.4	26.0	68.0
S-6F (10) 1:1	37,100	0.98	1.26	48.5	23.5	57.0	95.9
6H (14) 3:1	102,000	—	—	77.1	—	4.72	—
6H (14) 2:1	103,000	—	—	97.4	—	5.21	—
S-PPBP	133,000	2.79	—	41.4	14.1	3.60	18.7
S-PEEK	130,000	1.18	—	74.8	28.4	114	140
S-PES	196,000	1.21	—	72.4	27.7	29.4	97.3
Nafion112	—	—	—	31.0	20.3	200	273

*1 Determined by GPC using DMF as an eluent.

*2 Determined by back titration.

*3 Tensile strength determined by mechanical tensile tests under dry (r.t.) and humidified condition (80 °C, 90% RH).

*4 Ultimate elongation determined by mechanical tensile tests under dry (r.t.) and humidified condition (80 °C, 90% RH).

(表 2.3-2) PAEK6H ユニットの鎖長が 14 の S-6H(14) では、加湿条件下でも 23 MPa 以上の強度が得られたため、PEFC 応用に十分な機械的強度を有することが示された。PAEK6H 鎖長 8 の S-PPBP-*b*-PAEK6H(8) は 18.0 MPa と強度がやや低下したが、これは IEC が高くスルホン酸基を多く含むため、スルホン酸基間でイオン相互作用が生じ、強度の減少が生じたことが考えられる。同様に、S-6F 膜と S-PPBP 膜との比較を行った。S-6F は、乾燥条件では S-6H と同等の引張強度と破断点伸度を示したが、加湿条件では破断点伸度に著しい向上が見られた。何れのブロック共重合体もホモポリマーである高分子量の S-PPBP 膜と同等またはそれ以上の機械的特性を示し、親水-疎水のブロック構造が機械的強度の向上に寄与していることが明らかになった。

S-6H と Nafion115 の 80 °C における水素・酸素ガス透過係数を、フロー式ガス透過度測定装置を用いて、気相法により測定した

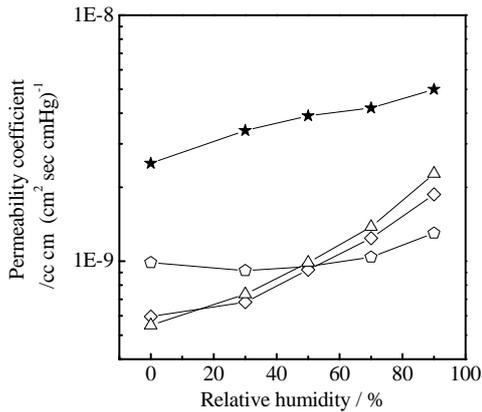


図2.3-1 S-PPBP-*b*-PAEK6HとNafion115における水素透過係数の湿度依存性 (80°C)

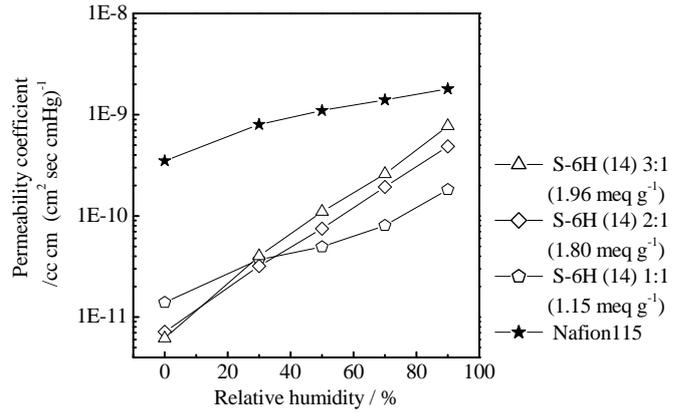


図2.3-2 S-PPBP-*b*-PAEK6HとNafion115における酸素透過係数の湿度依存性 (80°C)

図2.3-1にS-6Hの水素ガス透過係数の湿度依存性を、図2.3-2に酸素ガス透過係数の湿度依存性を示した。

各試料膜のガス透過係数は相対湿度の増加に伴い増加した。この相対湿度依存性に関して、疎水部導入量 (IEC) ごとに比較すると、50% RH 前後の一点を中心に傾きが変化するという興味深い挙動を示した。相対湿度依存性が最も高いのは3:1の条件で、疎水部導入量の増加 (IECの低下)に伴い傾きは減少した。特に1:1膜の水素ガス透過性は乾燥時と90% RHでほとんど変わらない値を示した。相対湿度ごとに見ていくと、まず乾燥条件におけるガス透過係数は、疎水部導入量が多い (IECが低い) サンプルほど高い値を示した。乾燥状態の膜のガス透過性は、疎水部の自由体積に依存することが報告されている。従って、疎水部導入量の多い共重合体ほど膜中の自由体積も大きく、ガス透過性が増加したことが示唆される。一方、90% RHにおけるガス透過係数の挙動は逆転し、IECが高いサンプルほど高い透過率を示した。親水部ドメインが含水すると、ポリマー中に入り込んだ水分子は可塑剤として働き、ポリマーは可塑化する。従って、含水に伴いポリマー鎖は柔軟になり、親水部の運動性が増加することでガス拡散性が増加したことが示唆される。

S-6HとS-PPBPの、50-80 °Cにおける膜面内方向 (*L*)と膜厚方向 (*T*)の線膨潤率を測定した。

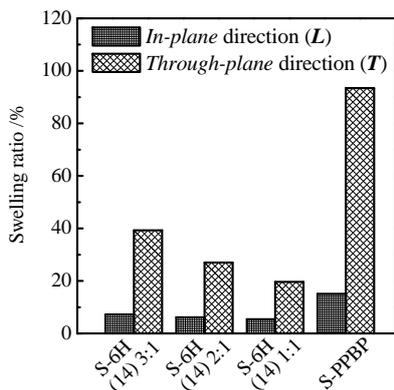


図2.3-3 S-6HとS-PPBPの80°Cにおける膨潤率

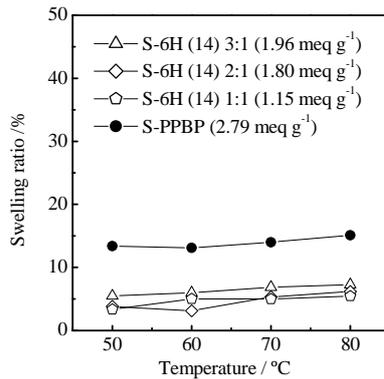


図2.3-4 S-6HとS-PPBPにおける膜面方向の膨潤率の温度依存性

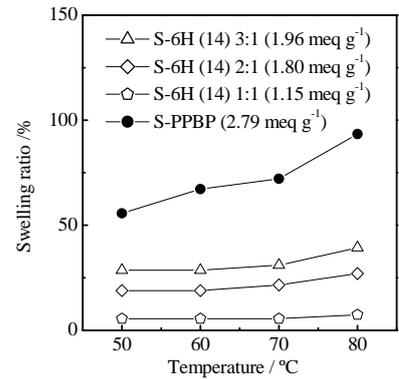


図2.3-5 S-6HとS-PPBPにおける膜厚方向の膨潤率の温度依存性

図2.3-3に80 °CにおけるS-6Hの膨潤率を、図2.3-4と図2.3-5にそれぞれ膜面内方向と膜厚方向の膨潤率の温度依存性を示した。機械的強度と同様に、炭化水素系高分子電解質膜の課題となっているのが寸法安定性である。起動停止を繰り返す燃料電池作動条件において、膜の膨潤による寸法変化は機械的強度の急

激な低下を引き起こす。PEMはMEAとして電極にはさんで用いるため、膜厚方向の膨潤はある程度機械的に抑えることができるが、膜面内方向の寸法変化はMEAの不可逆な劣化を引き起こすため、数%以内に抑えることが目標となる。

S-6Hの膨潤率は、いずれの方向においてもS-PPBPと比べ大きく抑制された。特に、問題となる膜面内方向の膨潤率は7%以下となった。従って、疎水部の導入が寸法安定性の向上に有効であることがわかった。また、膜面内方向と膜厚方向の温度依存性を比較すると、S-PPBPは膜厚方向において高い温度依存性を示したのに対し、S-6Hはどの条件においても一定の値を維持した。このような異方性挙動の違いは、マイクロ相分離構造の形成以外に、S-PPBPが*p*-フェニレン骨格から成る剛直高分子であり、一軸方向に配向することに起因することが考えられる。

S-6HとS-PPBPの試料膜を、80 °C、30 - 90% RHの恒温槽中に1時間以上静置し、試験前後の重量比を測定することで含水率を算出した。100% RHの含水率は、試料膜を80 °Cの熱水中に2時間保持することで得た。また、各含水率の値よりスルホン酸基あたりの吸着水分子数を算出した。(図2.3-6と図2.3-7)

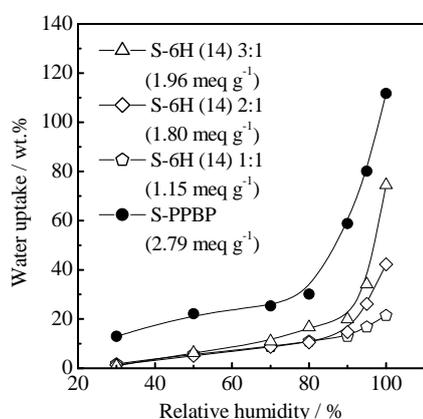


図2.3-6 S-6HとS-PPBPの含水率の湿度依存性 (80°C)

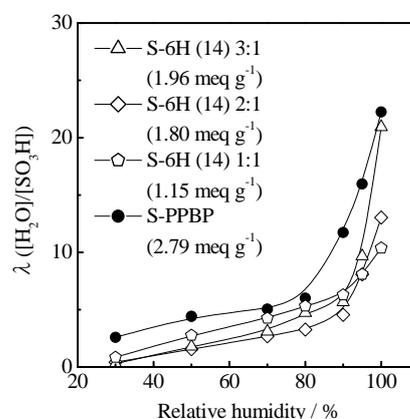


図2.3-7 S-6HとS-PPBPの吸着水分子数の湿度依存性 (80°C)

炭化水素系高分子電解質膜では多くの水を保持しないと高いプロトン伝導性が得られず、含水率が重要な因子となる。しかし、高い含水率は膜の機械的強度と寸法安定性を低下させるため、プロトン伝導性と耐久性の両立は炭化水素系高分子電解質膜の課題となっている。一方、フッ素系高分子電解質膜は結晶性のパーフルオロ主鎖から成る疎水部ドメインと、超強酸基が局所的に凝集した親水部ドメインによりクラスター構造を形成する。このイオンクラスター領域に水を取り込むことで、1 meq/g前後の低IECでありながら高いプロトン伝導性の発現が可能となる。S-6HはIECの低下と連続した疎水部ドメインの導入により、S-PPBPホモポリマーと比較して含水率が大きく抑制された。吸着水分子λと比較すると、3:1の条件ではS-PPBPと同等のλを示し、連続した親水部ドメインにより、低IECにおいても多くの水分子が保持であることが示唆される。

S-6HとS-PPBP膜の膜面内方向の導電率測定を行った。次頁の図2.3-8にS-6Hの80 °Cにおける相対湿度依存性の図を、また次頁の図2.3-9と図2.3-10に90% RHと30% RHにおける温度依存性の図を示した。いずれの共重合体においても、IECの増加に伴いプロトン伝導性は増加する傾向を示した。従来の炭化水素系高分子電解質膜は十分に含水した状態でないと高いプロトン伝導率が得られず、プロトン伝導性は含水率と相対湿度に強く依存することが報告されている。これは炭化水素系高分子電解質膜のマイクロ構造に起因する。フッ素系高分子電解質膜は親水・疎水の相分離が明瞭に生じ、更に柔軟な親水部により相対湿度の変化に対応してイオンクラスターのサイズと形状が変化するため、水の少ない条件においてもプロトン伝導経路

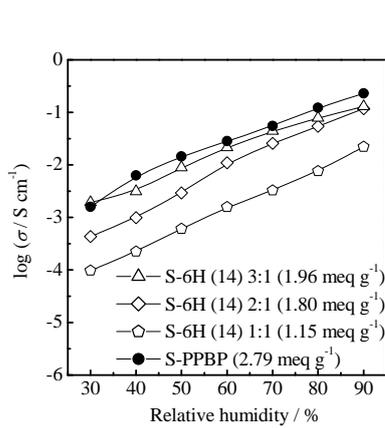


図2.3-8 S-6HとS-PPBPにおける導電率の湿度依存性 (80°C)

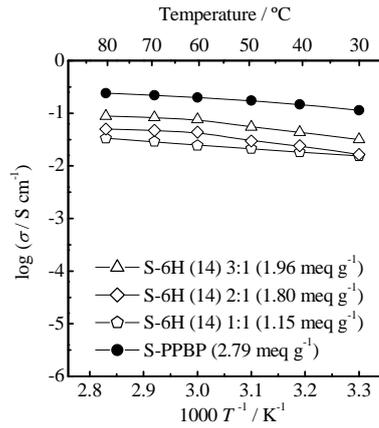


図2.3-9 S-6HとS-PPBPにおける導電率の温度依存性 (90%RH)

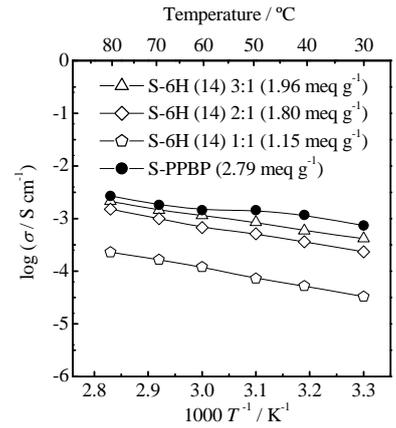


図2.3-10 S-6HとS-PPBPにおける導電率の温度依存性 (30%RH)

を維持することができる。一方、炭化水素系高分子電解質膜は相分離が不明瞭であり、膜中に不連続なドメインが存在するため、含水率の低下に伴いプロトン伝導のネットワークは分断される。しかし、S-6H (14) 3:1 膜は含水率が S-PPBP と比較して大きく抑制されながら、プロトン伝導性はいずれの条件においても S-PPBP に匹敵する高い値を維持した。この3:1 膜はS-PPBP と同等の λ を示したことから、連続した親水部ドメインにより有効な水とプロトンの移動が可能となったことが考えられる。

図2.3-11にS-6Hの80°Cにおけるプロトン伝導性と λ の関係を示した。S-PPBPと比較して、S-6H (14) 3:1、S-6H (14) 2:1 膜は λ の等しい条件において高いプロトン伝導率を示した。従って、マイクロ相分離構造の形成により水の有効利用が可能となり、これらのブロック共重合体では有効なプロトンパスが形成されていることが明らかになった。

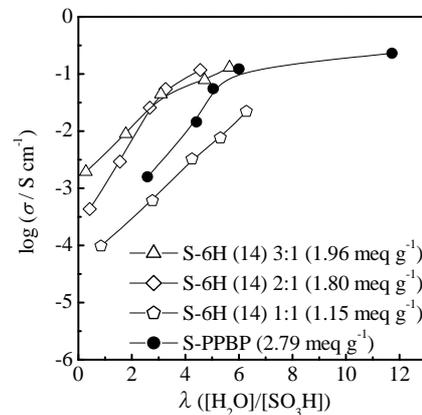


図2.3-11 S-6HとS-PPBPにおける導電率と λ の関係 (80°C)

プロトン伝導性と IEC の関係として、図2.3-12に90% RH の図を、図2.3-13に30% RH の図を示した。

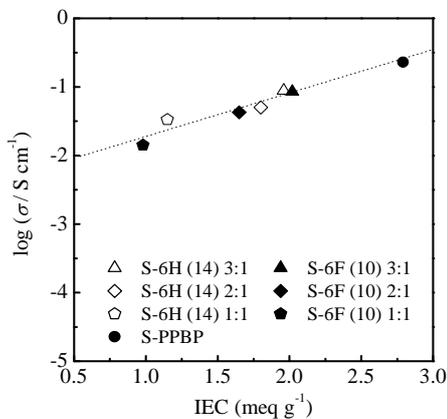


図2.3-12 炭化水素系高分子電解質における導電率と IEC の関係 (80°C、90%RH)

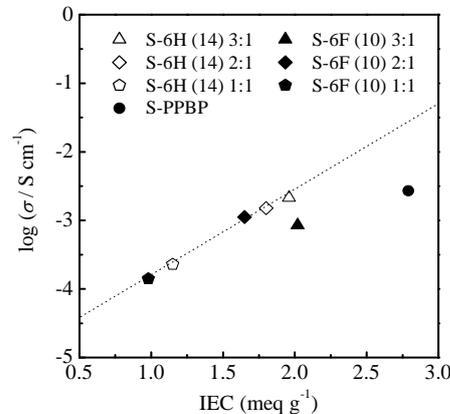


図2.3-13 炭化水素系高分子電解質における導電率と IEC の関係 (80°C、30%RH)

90% RHにおいて、S-6H と S-6F のプロトン伝導率は IEC に対して一次関数的に増加する傾向を示した。S-6H と S-6F はほぼ同じ直線上にのり、更に S-PPBP も同一直線上に存在した。従って、十分に含水した状態では、いずれの共重合体も S-PPBP と同様のプロトン輸送経路を形成していることが考えられる。一方、30% RH では S-6F (10) 3:1 膜を除く共重合体が直線上にのり、S-PPBP はこの直線よりやや下に存在した。

この結果より、マイクロ相分離構造の形成により水の少ない条件においても有効なプロトンパスが可能となり、低加湿条件においてもプロトン伝導性を維持できたことが示された。また、この関係が高 IEC 領域でも成立するのであれば、高 IEC のブロック共重合体は S-PPBP より、1~2 桁高い導電率を示すことが予想される。

② 炭化水素系モデル電解質材料の構造解析

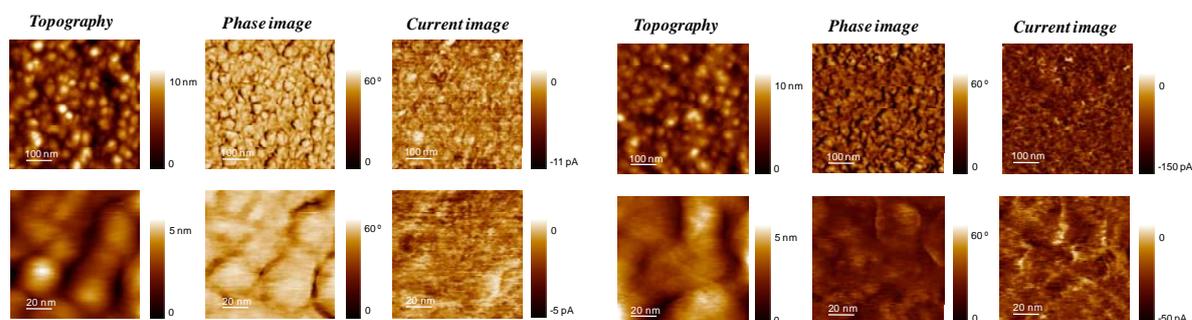
3) e-AFM を用いたイオンチャネル構造の可視化

S-6H 膜の表面を、AFM (タッピングモード) により測定した。室温、大気雰囲気下における乾燥条件と加湿条件で測定を行った。各条件における表面形状像、位相像、プロトン電流像を図 2.3-14 に示した。

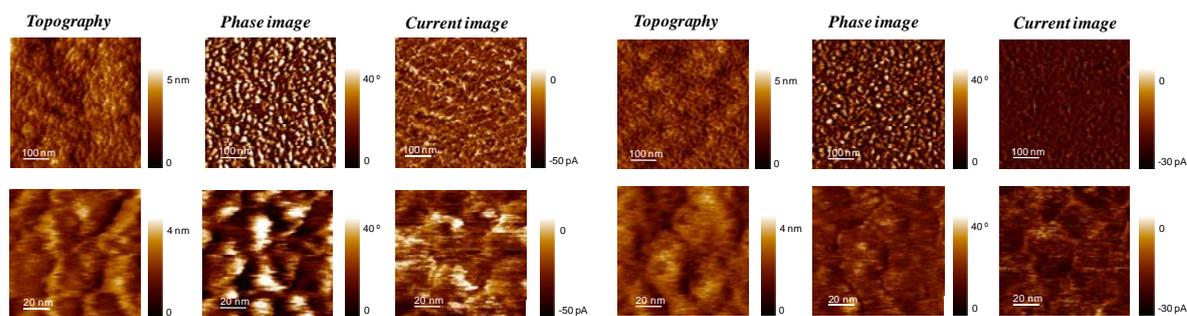
S-6H(14)3:1 (1.9 meq/g)

乾燥条件 (20°C、30%RH)

加湿条件 (20°C、85%RH)



S-6H(14)2:1 (1.8 meq/g)



S-6H(14)1:1 (1.15 meq/g)

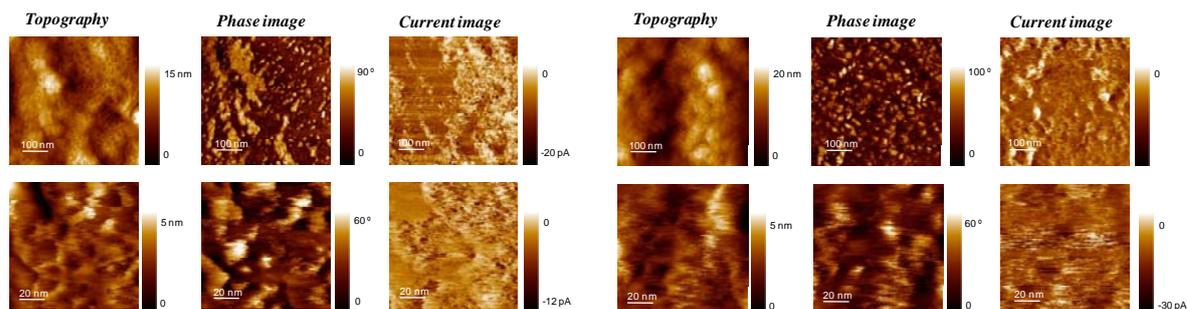


図 2.3-14 S-6H の AFM 観察像 (表面形状像、位相像、プロトン電流像)

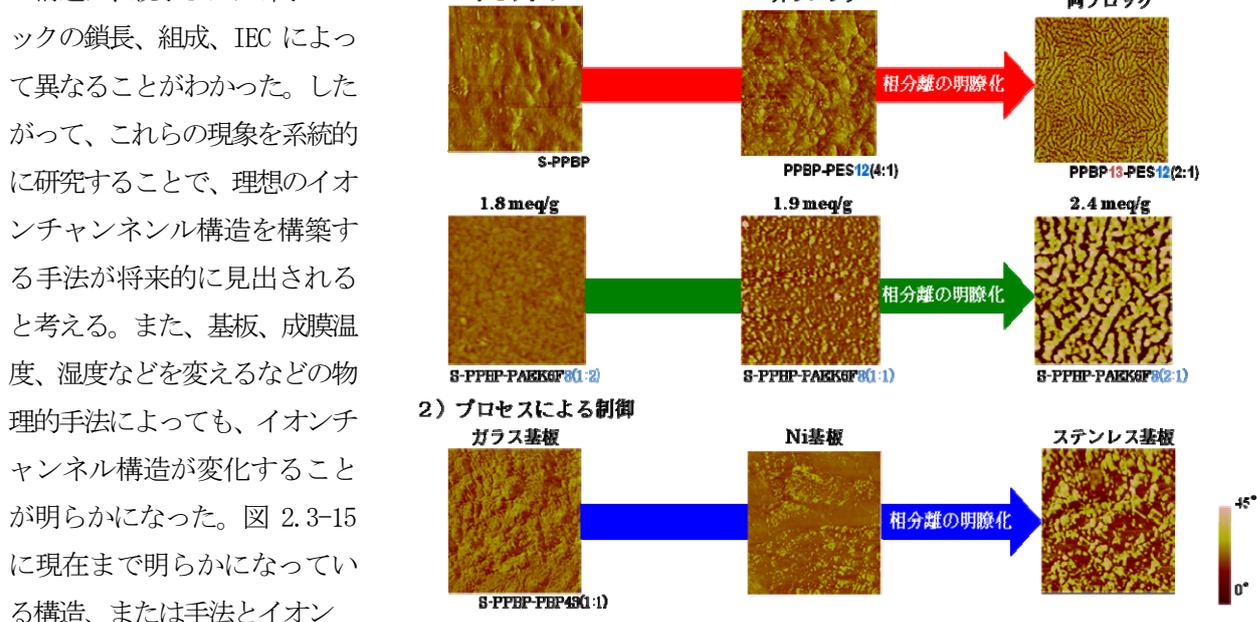
ポリマー材料のマイクロ構造の評価方法としては小角 X 線散乱 (SAXS) や透過型電子顕微鏡 (TEM) が主流であるが、電解質膜の表面構造の簡易観測法として原子力顕微鏡 (AFM) が近年多く用いられている。とりわけ振動させた探針(プローブ)が試料表面を跳ねるように上下に動き、表面状態を測定するタッピングモード AFM は通常の AFM で測定される表面形状像に加え、位相像測定が可能となる。また電気化学反応を利用した所謂 e-AFM ではプロトン電流像の観測も可能であり、膜厚方向のプロトン伝導メカニズムの解明に有効な方法として期待される電気化学的技術である。プローブには白金コーティングした AFM チップを用い、これをナノサイズのカソードとして燃料電池作動条件と同様の条件下で測定を行った。測定は室温乾燥と、室温加湿の二種類の条件で行った。

位相像 (phase image) の明部は柔軟領域であり、親水部に対応すると考えられる。暗部は疎水部に対応すると考えられる。各サンプルの位相像を比較すると、いずれのサンプルにおいても親水・疎水のマイクロ相分離構造の形成が確認された。S-6H (14) 3:1 は明瞭な球状ドメインを示し、約 30 nm 前後の直径を有した。S-6H (14) 2:1 は海島模様の相分離であり、S-6H (14) 1:1 の相分離はやや不明瞭であった。

プロトン電流像 (current image) の暗部は導電領域であり、親水部に対応すると考えられる。すべての試料において、疎水部に対応する個所ではやや抑制されているものの、プロトン電流は膜表面全体で流れていることがわかった。この結果は、親水・疎水の相分離により非導電領域が増加するのではないかという予想に反するものであった。従って、親水部領域が膜表面に集まるように配向したことが考えられる。しかし、タッピングモード AFM 測定では膜と基板の接触状態などのサンプリング条件などによって大きく影響されるため、この結果のみで判断することは難しい。また、膜のモルフォロジーに関しても、キャスト製膜時の温度や使用した基板材料、ポリマー溶液の濃度や粘度などの製膜条件に大きく依存するため、ブロック共重合体の条件と高次構造の関係を調べるためには、より厳密に製膜条件を設定しての評価が不可欠である。

4) 物理的手法による高次構造の制御

上述のように、ブロック共重合体構造を有する炭化水素系高分子電解質は、吸着水を有効に使うイオンチャンネル構造が存在する。その構造は、親水または疎水ブロックの鎖長、組成、IEC によって異なることがわかった。したがって、これらの現象を系統的に研究することで、理想のイオンチャンネル構造を構築する手法が将来的に見出されると考える。また、基板、成膜温度、湿度などを変えるなどの物理的手法によっても、イオンチャンネル構造が変化することが明らかになった。図 2.3-15 に現在まで明らかになっている構造、または手法とイオン



チャンネル構造の関係を示

図 2.3-15 ブロック共重合ポリマーの相分離構造

した。このように、系統的な研究により理想とされるシリンドリカル構造を有するイオンチャンネル構造の構築も可能になると考える。

③ 実作動環境下における評価

5) 開発したモデル電解質を用いたMEAの燃料電池発電評価

実作動環境下における評価の一環として、S-6HのMEA作成および燃料電池発電測定を試みた。ガス流量圧0.1 MPaG、相対湿度100%（セル温度80℃、加湿ガス温度80℃）と相対湿度42%（セル温度80℃、加湿ガス温度60℃）における燃料電池発電試験を行った。図2.3-16～23に各試料の電流-電圧曲線、電流-出力密度曲線、電流-セル抵抗曲線、及びインピーダンス曲線を示した。

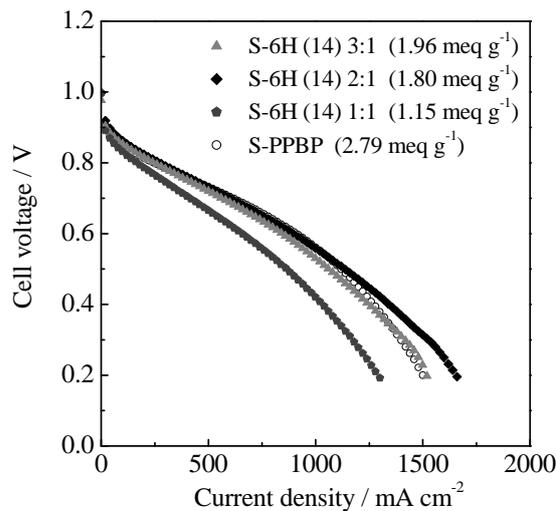


図2.3-16 S-6HとS-PPBPを用いたPEFCのI-V曲線：H₂（500 ml/min, 0.1 MPaG）、空気（1000 ml/min, 0.1 MPaG）、セル温度80℃、湿度100%RH

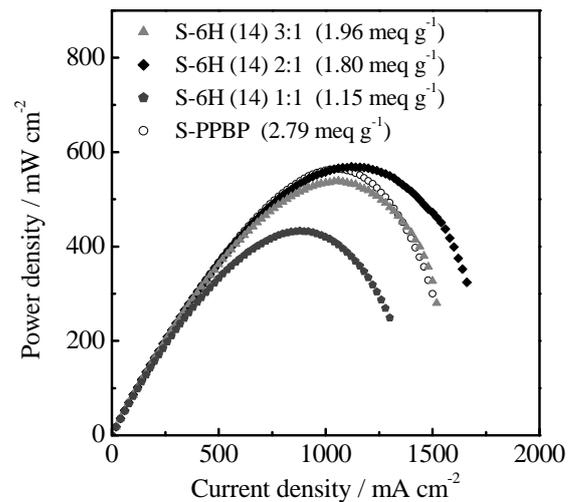


図2.3-17 S-6HとS-PPBPを用いたPEFCのI-W曲線：H₂（500 ml/min, 0.1 MPaG）、空気（1000 ml/min, 0.1 MPaG）、セル温度80℃、湿度100%RH

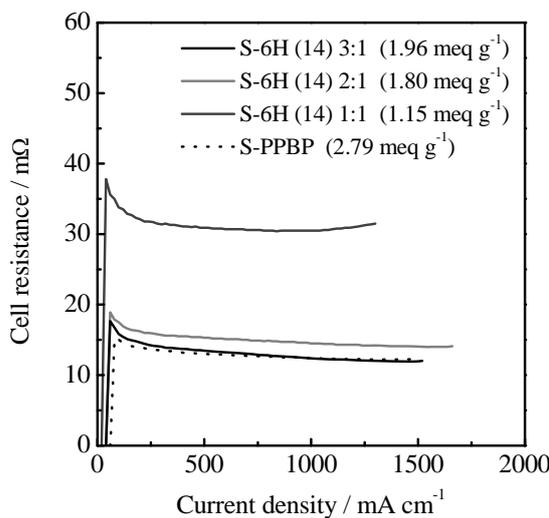


図2.3-18 S-6HとS-PPBPを用いたPEFCのI-R曲線：H₂（500 ml/min, 0.1 MPaG）、空気（1000 ml/min, 0.1 MPaG）、セル温度80℃、湿度100%RH

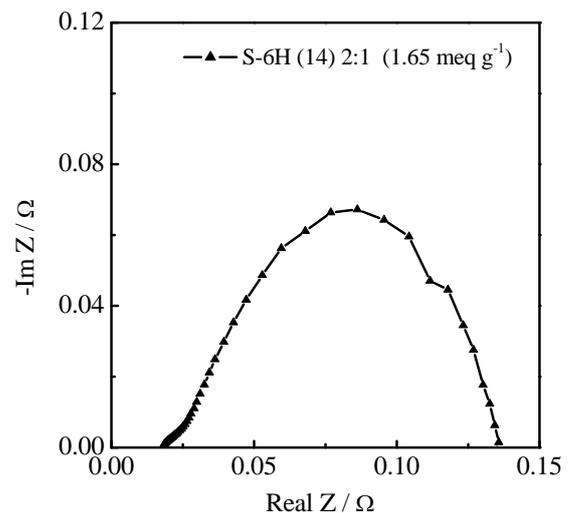


図2.3-19 S-6HとS-PPBPを用いたPEFCのインピーダンス測定：H₂（500 ml/min, 0.1 MPaG）、空気（1000 ml/min, 0.1 MPaG）、セル温度80℃、湿度100%RH

80℃、100%RHにおける燃料電池発電特性は、ユニット比2:1のS-6H(14)2:1が最も高い特性を示し、次に3:1が高い特性を示した。1:1膜では特性は大幅に低下した。最大出力密度 I_{max} と限界電流密度 I_{limit} の

両特性において最も高い値を示したのはS-6H(14)2:1で、 V_{\max} が569 mV/cm²、 I_{limit} が1660 mA/cm²であった。これらの結果は膜面内方向でのプロトン伝導性測定の結果と相反するものとなった。膜単体ではなくMEAでの評価となる発電試験では、プロトン伝導性以外の様々な要因が過電圧として働くため単純な比較はできないが、マイクロ相分離構造の形成による親水部・疎水部の配向性（異方性）や連続性、ドメインサイズなどのモルフォロジーの違いが発電特性に大きく影響したことが考えられる。フッ素系高分子電解質膜は柔軟な側鎖によりイオンクラスター構造の再構築が可能であり、膜面内方向と膜厚方向の異方性がないことが報告されている。一方、剛直な主鎖骨格により構造の固定される炭化水素系高分子電解質膜ではプロトン伝導性に異方性が生じることが予想される。特にブロック共重合体では、親水部の配向する方向によって膜面内方向と膜厚方向のプロトン伝導性に差異が生じることが考えられる。

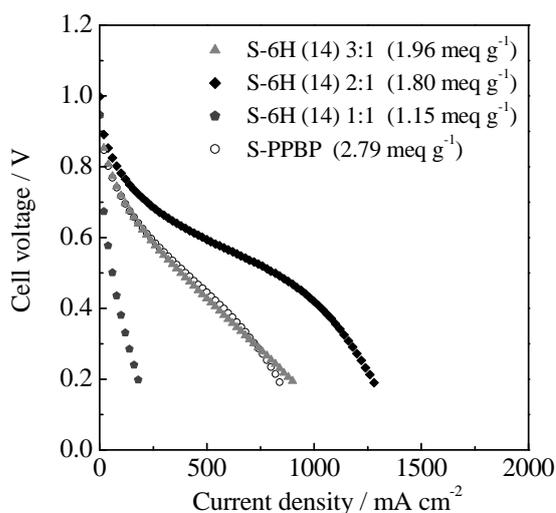


図 2.3-20 S-6H と S-PPBP を用いた PEFC の I-V 曲線 : H₂ (500 ml/min, 0.1 MPaG)、空気 (1000 ml/min, 0.1 MPaG)、セル温度 80 °C、湿度 42 %RH

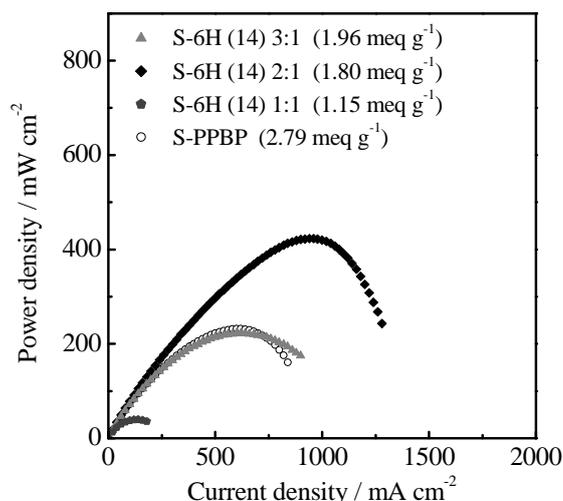


図 2.3-21 S-6H と S-PPBP を用いた PEFC の I-W 曲線 : H₂ (500 ml/min, 0.1 MPaG)、空気 (1000 ml/min, 0.1 MPaG)、セル温度 80 °C、湿度 42 %RH

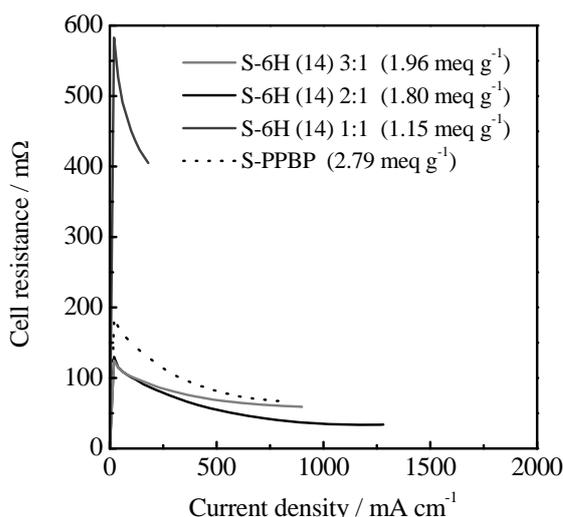


図 2.3-22 S-6H と S-PPBP を用いた PEFC の I-R 曲線 : H₂ (500 ml/min, 0.1 MPaG)、空気 (1000 ml/min, 0.1 MPaG)、セル温度 80 °C、湿度 42 %RH

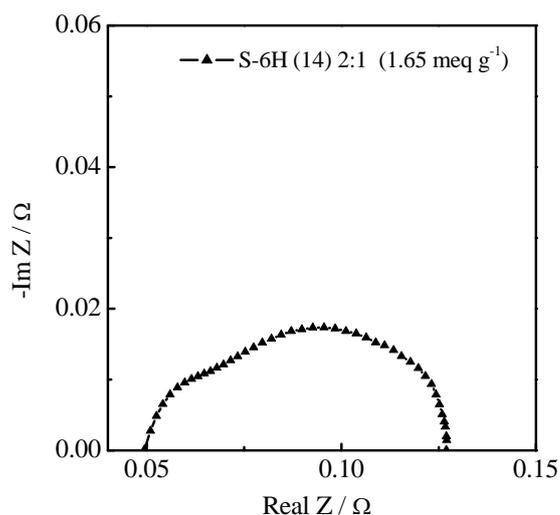


図 2.3-23 S-6H と S-PPBP を用いた PEFC のインピーダンス測定 : H₂ (500 ml/min, 0.1 MPaG)、空気 (1000 ml/min, 0.1 MPaG)、セル温度 80 °C、湿度 42 %RH

80 °C、42% RH における燃料電池発電特性は、100% RH と同様にユニット比 3:1 と 2:1 で高い特性が得られた。特に S-6H (14) 2:1 は V_{max} が 423 mW/cm²、 I_{limit} が 1280 mA/cm² と高い特性を維持し、従来の炭化水素系膜での課題であった低加湿時の発電特性の急落を抑制した結果となった。一方、ユニット 1:1 の条件では、 V_{max} が 40 mW/cm²、 I_{limit} が 180 mA/cm² と著しい低下が生じた。1:1 膜の特性低下の原因として、疎水部導入量が多いことによる接触抵抗の増加が考えられる。AC-モード AFM の電流像と比較すると、ユニット比 2:1 のサンプルは膜表面で全体的に電流が流れており、セル抵抗も低い値を示した。ユニット比 3:1 のサンプルは 2:1 ほど表面全体で電流が流れているわけではないが、親水部が表面に高分散しており、低いセル抵抗を示した。一方、1:1 は電流が流れていない領域が広範囲にわたって存在し、セル抵抗は 2:1 と 3:1 と比べて著しく増加が見られた。この傾向は低加湿条件である 42% RH の時に著しかった。高加湿条件では生成水の存在と吸湿による膜の膨潤により、電解質膜と電極間の接触性が向上し、セル抵抗は低減する。一方、低加湿条件では MEA の吸着水が脱離することにより、セル抵抗が増大したことが示唆される。また、電解質膜と電極との接着性に依存するセル抵抗は、より剛直な電解質材料ほど低下することが予想される。

各サンプルの開放起電力 OCV は、いずれも 0.95 V 以上の高い値を示した。80 °C で使用する PEFC の理論 OCV は 1.23 V であるが、実際の OCV は水素の一部が電解質膜を通じてアノードからカソードへと拡散することにより低下する（ガスクロスオーバー）。また炭化水素系高分子電解質膜はガスバリア性に優れるため、フッ素系高分子電解質膜と比較して高い OCV を有することが報告されている。そこで、ガス透過率測定により求めた水素透過係数との比較を行ったところ、高い透過係数を示したサンプルは比較的 OCV が低くなる傾向が得られ、良い相関が見られた。

電圧降下の主要な原因として、燃料ガスクロスオーバー（内部電流）、活性化損失、抵抗損失、物質輸送損失の四つの非可逆性が挙げられる。この中で、抵抗損失は主として電解質中でイオンが移動する時に生じる損失であり、電気回路でのオーム損に相当する。従って、電解質膜の薄膜化によって抵抗値を下げるのが可能であるが、電解質膜は隔膜としての機能も求められるため、従来の炭化水素系高分子電解質膜では十分な強度とガスバリア性を維持しての薄膜化は困難であった。一方、S-6H は含水時においても高い機械的強度とガスバリア性を示したことから、薄膜化による高機能化が期待される。

6) 上記MEAを用いた耐久性評価

燃料電池試験を実施した結果、高加湿ならびに低加湿である程度の性能を示すことができたので、次いで耐久性評価を実施した。しかしながら、耐久性試験や耐久試験後の劣化解析を十分に実施する時間的余裕がなく、1000 時間程度にとどまるものの、安定に作動を継続している。

《まとめ》

① 炭化水素系モデル電解質材料の開発

数種類のブロック系モデル電解質材料を合成した結果、先スルホン化モノマーを用いたポリフェニレン-ポリアリールエーテルケトン共重合体が、合成の再現性、経済性、電解質膜の特性などを合わせた総合面で最も優れていることがわかった。先スルホン化モノマーの適用により、合成中の副反応によるゲル化や不溶化が抑制され、再現性良く共重合体が得られるようになった。また、スルホン化率は、仕込み比とほぼ一致することから、イオン交換容量の精密制御も可能になった。これまでの検討はモデル材料の構築であるので、材料個々に対するものではなく、システムとしてモデル化できたことが重要と考える。

これらの成果は、企業にてブロック系電解質材料を合成する際のプロセス効率化、精密制御による再現性の高い製造プロセスを可能とするもので、生産において、製造工程の効率化、低コスト化に寄与するもので

ある。現在、企業よりの共同研究申し入れも出てきている。

② 炭化水素系モデル電解質材料の構造解析

上述の炭化水素系モデル電解質材料を用いて、AFMによる表面形状、位相像、電流像測定から総合的に構造解析を行った。小角 X 線散乱では、今のところ大きな知見を得られていないが、非破壊のツールとして AFM が活用可能であること、開発したモデル材料を用いて実証できた意義は大きいと判断する。モデル材料の配向制御が可能になると、膜厚方向の詳細な解析が必要とされるので、今後の課題として考えている。

AFM 解析は廉価な機器により高精度の解析ができる手法なので、本研究の成果を経て企業にでも導入が進むものと思われる。

③ 実作動環境下における評価

実作動環境下における評価の一環として、モデル材料を用いた燃料電池試験を実施した。高加湿、低加湿である程度の性能を示すことができたので、一応の検討は行えたと判断する。しかしながら、耐久性試験や耐久試験後の劣化解析を十分に実施する時間的余裕がなく、1000 時間程度の結果だけになっている。

研究当初にあげた各物性値に対する目標値とその結果を表 2.3-3 にまとめた。ここからも本研究によって十分な成果が得られ、今後、電解質膜メーカーの開発促進に大きく貢献するものと判断する。

表 2.3-3 炭化水素系モデル電解質材料の目標値と達成値

項目	目標値	達成値
プロトン伝導性	0.5 x 10 ⁻² S/cm 以上 (at 90 °C, 30%RH)	0.58 x 10 ⁻² S/cm (at 80 °C, 30%RH)
ガス透過性	Nafion 系電解質の 1/10	1/10 以下
機械的安定性	形状変化 10 %以内 (乾湿)	膜面方向 7%、膜厚方向 19%
耐熱性	200 °C 以上	220 °C
フェントン耐性	10 h、重量減少 10 %以下 (60 °C , Fe ²⁺ 4 ppm)	8 %
PEFC 特性	室温起動、5000 h 以上の連続運転	室温起動可、1000 時間の試験を実施

(5) 特許・論文・発表等

表 2.3-4 知的財産権等 件数

知的財産権	平成 20 年度	平成 21 年度	計
論文 (査読付き)	3	5	8
研究発表・講演	18	5	23
展示会への出展	0	1	1
合計	21	11	32

(6) 達成度

① 炭化水素系モデル電解質材料の開発

炭化水素系モデル電解質材料の指針を明らかにすることができ、かつ試料を各研究グループに供給することが可能になった。したがって、本項目の課題に関しては十分に検討できたと判断する。

② 炭化水素系モデル電解質材料の構造解析

炭化水素系モデル電解質の構造解析およびイオンチャンネル構造の可視化に成功しているため、本項目の課題に関しても十分に検討できたと判断する。

③ 実作動環境下における評価

MEAの作成ならびに燃料電池評価まで実施することができたので課題(5)は、概ね達成することができた。しかしながら、課題(6)である耐久性試験や耐久試験後の劣化解析を十分に実施する時間的余裕がなく、1000時間程度の結果だけになっている。したがって、劣化解析等が今後の課題と言える。以上のことから、本項目の達成度を以下のように判断した。

表 2.3-5 研究開発項目 (サブテーマ) の達成度

研究開発項目 (サブテーマ)	目標	研究成果	達成度
[4] : 炭化水素系モデル 電解質材料の開発 と評価	電解質材料開発のための モデルとなりうる、実用可能 な炭化水素系高分子電解 質膜の開発 下記、業界暫定目標の達成 ・プロトン伝導性 0.5 x 10 ² S/cm 以上 (at 90°C, 30%RH) ・ガス透過性 Nafion 系電解質の 1/10 ・機械的安定性 形状変化 10%以内 ・耐熱性 200°C以上 ・フェントン耐性 重量減少 10%以下 (60°C, Fe ²⁺ 4 ppm, 10hrs) ・燃料電池特性 室温起動 5000 h 以上の連続運転	左記電解質膜の開発に成功した。 具体的には、ポリフェニレンーポ リアリールエーテルケトン共重 合体をモデル電解質ポリマーと して選定し、課題である種々の相 反特性を構造の最適化で解決し た。開発共重合体は、合成の再現 性に優れていることとイオン交 換容量の制御が可能であること が特徴であり、前述の特性と構造 との相関性検討に供し、多くの成 果を導いた。 また、開発共重合体の燃料電池試 験結果から、高温・低加湿環境下 で炭化水素系電解質材料の中 では世界トップレベルの性能を示 すことを確認した。本系はコスト ポテンシャルが高いことから、今 後の検討にも主流と目されるモ デル電解質ポリマーの開発に成 功したものと判断している。 ⇒ 企業から技術供与の申込み を受けている。	◎

達成度： ◎充分以上、○達成、△一部未達

(7) 成果の意義

世界に先駆けて、炭化水素系高分子電解質を用いたマルチブロックコポリマーを系統的に合成し、その化学構造と高次構造、物性の相関を解明することができた。これにより炭化水素系高分子電解質開発の開発指針となるモデル電解質を見出すことになり、今後の開発を加速することにつながると判断できる。また、合成手法の再検討の結果、量産性を兼ね備えた合成工程や分子量制御の方法も見出すことができた。これらの成果をもとに、素材メーカーと自動車メーカーの技術供与の依頼を受けた。

(8) 成果の普及

燃料電池関係の学会で最新成果の発表を積極的に行い、成果普及に努めた。結果として、前記の様に素材メーカーと自動車メーカーの技術供与の依頼を受けた。今後も引き続き成果普及に努めたい。

(9) その他

炭化水素系モデル電解質を開発するとして全体目標は概ね達成した。現時点では、上述のように形状変化とPEFCの耐久試験の目標値は達成していない。形状変化は疎水部位の組成と選択で現状の方法で達成できると判断している。耐久性試験に関しては、時間的な問題であり、現在も試験を継続している。

新たな課題としては、ブロック系のモデル電解質材料の合成経路の簡易化と中温度域PEFCへの拡張性の検討があげられる。いずれもこの二年間の研究をもとに、合成経路の簡易化はリビング重合法の検討によりある程度解決すると考える。中温度域への拡張性は、親水部位のさらなる高密度化をブロック系で確立すること、相分離構造の配向性制御により解決すると考える。また、解析関連では膜厚方向の構造解析技術の確立があげられるが、これに関しては現在傾斜断面試料の作成等の検討を開始した。

3. セル構成要素および界面における物質移動速度向上のための物質移動メカニズム解明

3.1 概要

物質移動に伴う損失(濃度過電圧^③)の最大要因である触媒層及びガス拡散層における物質移動の改良検討に資するために、前述(3)物質移動研究において、反応ガス、水、熱、および電気等の物質移動計測技術開発を目標とし、課題である燃料電池実作動環境条件下での測定技術確立を検討した。結果として、新しい測定技術の開発と世界に先駆けてのデータ取得に成功した。これらの研究成果はシミュレーションに自ら活用するとともに、燃料電池システムメーカーのシミュレーションならびに設計に活用されている。技術提供の申込みを受けている。

3.2 セル構成要素及び界面における物質移動速度向上のための物質移動メカニズム解明

【研究開発項目(サブテーマ) [1]~[4]】

産業技術総合研究所 山本 義明

([4]は、産業技術総合研究所とテキサス大学の共同実施)

(1) はじめに

燃料電池のコスト低減、性能向上の一つのアプローチとして、反応ガスや生成した水蒸気・液体水の物質移動速度の改善により、発電時の電流密度を増加させ、小型化設計の実現を目指す。特に、セル構成要素であるガス拡散層(Gas Diffusion Layer : GDL)および触媒層における物質移動に関して、各層の構成や物性と

の相関を解析する。触媒層内では、反応によって水を生ずるが、同時に熱も発生する。この熱により温度上昇を生じ、各部の温度の状態によって水は相を変える。プロトン伝導には液体水の寄与が重要となるが、逆に水は反応ガスの物質移動を阻害する可能性も持っている。したがって、物質移動の把握のためには、熱移動も同時に把握する必要があり、かつ、実際の発電状態における測定・解析が重要である。

燃料電池の発電状態での物性値計測は、世界的に測定技術そのものが開発課題となっており、測定値がほとんど存在しない。測定装置の開発と計測技術の確立、およびそれにより得られる計測データベースの蓄積は世界に先駆けるものであり、具体的なセル設計に活用されるものである。また、蓄積されたデータに基づくシミュレーションは、燃料電池の低コスト化に結び付く高電流密度運転の可能性を検討するもので、物質移動の限界について解析し、その改善策について検討する。

(2) 目標

セル構成要素及び界面における物質移動速度向上を図るため、触媒層、ガス拡散層等の実作動相当環境下での構造解明と、これが物質移動並びに熱・電気伝導に及ぼす影響を定量的に把握する等の物質移動メカニズムの解析を目指す。

具体的には、ガス拡散層および触媒層において、発電環境に相等しい温度、湿度、締結圧での計測技術を開発し、水蒸気・各種ガス、高温液体水、熱伝導性、電気伝導性、応力分布の測定データ取得を実施する。温度は80℃までに加えて、120℃までの2段階で行う。また、計測においては、面内方向(in-plane)、厚み方向(through-plane)での異方性を考慮する。計測結果に基づき、熱・物質シミュレーションを実施し、メカニズム解析を実施する。実測値を利用した計算モデルを開発し、理論解析による更に精緻なメカニズム解明を目指す。

(3) 開発課題(研究開発項目(サブテーマ))

- [1] セルを構成する各要素に関する水蒸気、各種ガス、
高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析
- [2] 熱伝導/電気伝導の計測技術の確立とメカニズム解明
- [3] 応力分布測定技術の確立
- [4] 計測データを活用したシミュレーションによる
マイクロ物質移動メカニズムの解明

(4) 研究開発内容および研究開発成果

- [1] セルを構成する各要素に関する水蒸気、各種ガス、高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析

①水蒸気透過挙動

本研究で用いた水蒸気透過測定装置は、雰囲気温度、キャリアーガスである窒素の湿度及び流量、サンプルセルは模式的に図3.2-1に示すように、シングルサーペンタインの流路が並行の状態から一方を90度回転した状態で上部と下部が重なり合う設計となっている。この装置は、2秒毎に流量(3ヶ所)、露点(4ヶ所)、負荷圧力(4ヶ所)、セル間距離(4ヶ所)、温度(3ヶ所)の18種を計測し、それらをコンピュータが記

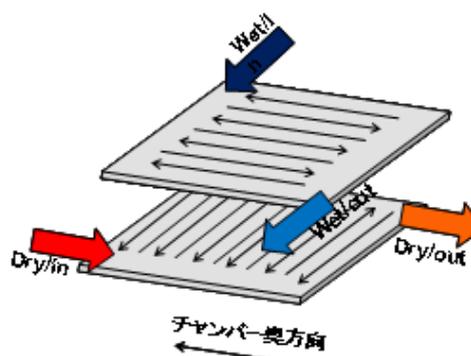


図3.2-1 測定流路の構成

録する。図 3.2-2 に例として測定時の湿度の経時変化をあげる。サンプルを透過する水蒸気量を定量的に考察する場合、露点から求めた湿度及び流量のデータが必要となる。まず露点より、Wexler-Hyland による露点・水蒸気分圧の関係式を用いて流れるガス中の水蒸気分圧を算出する。そしてこの水蒸気分圧と理想気体の状態方程式を用い、ガス拡散層を透過する水蒸気量を流束として算出した。

サンプルにかかる負荷応力は、制御可能であるが、実際には測定されるサンプルと共に厚みの異なるガスケットもシール材としてセルに組み込む為、サンプルのみにかかる応力を直接的に制御することはできない。そこで、今回は荷重負荷を 12 kN と統一し、ガスケットの厚みを 4 種類変化させることでサンプル自体にかかる応力の制御を試みた。この各場合において、感圧紙と市販の圧力画像解析システムを用いて、応力分布とサンプル自体にかかる負荷応力を算出した。

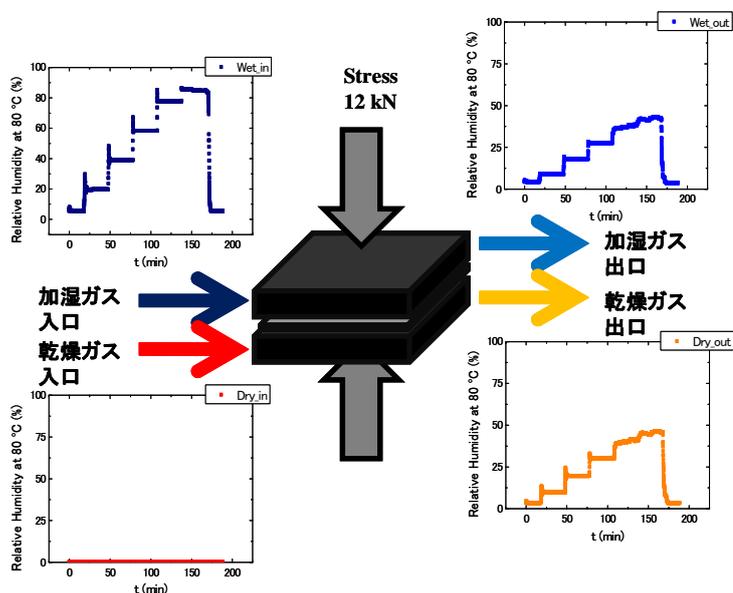


図 3.2-2 水蒸気透過の測定方法

図 3.2-3 にガスケットの厚みに対するサンプルにかかる応力を示す。実際の測定では、セルの温度を 70°C とし、片方に湿度 20%-90%の加湿室素 (Wet 側)、もう片方に乾燥室素 (Dry 側) を各 1.0 L/min (STP) の流量で流し、各出入り口における露点の経時変化を測定した。入口での各露点は予め設定された露点であることが確認されたが、測定された多くのサンプルでは出口で Dry 側の露点が Wet 側の露点を上回る場合もあった。

これは、流路パターンに起因するものである。本実験では圧力勾配による

水蒸気の透過は無視できるものとしている。これは予備実験により 1.0 L/min 程度の流量でガス拡散層のような空隙率の高いものを試験する場合、流路出入り口で生じる圧力損失は PET フィルムの場合に比べ小さく (約 1/4)、セル内の不均一な圧力勾配分布は生じえない為である。本報告では、水蒸気透過の駆動力の示し方として流路中間地点における水蒸気分圧差を用いて、有効水蒸気透過係数を算出した。単位は、 $\text{mol} / \text{m}^2 \text{ s kPa}$ で整理した。

ガス拡散層のような平均細孔径 (約 $10 \mu\text{m}$) も大きく、空隙率も高い多孔体中を水蒸気が透過する場合、水蒸気は毛細管現象や表面物性などにより液相に変化することなく、気相のまま多孔体中を拡散すると考えられる。この場合には、サンプルの両端に与えられた水蒸気の濃度勾配を元に、フィックの法則を用いて水

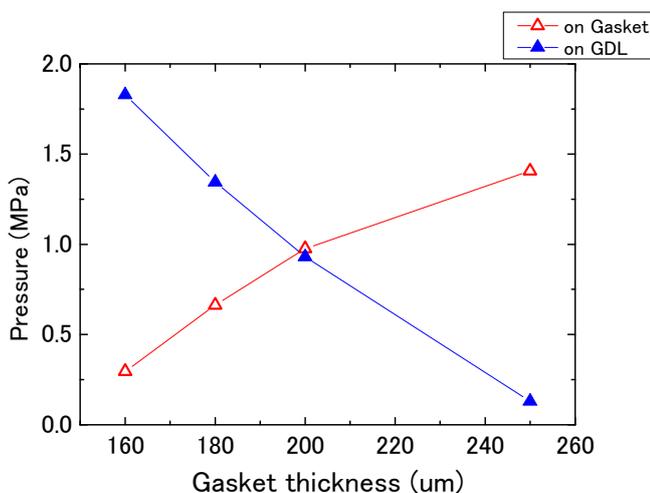


図 3.2-3 ガスケットの厚みと応力

蒸気の拡散係数を求めた。尚、拡散係数の算出にあたり以下の二点を仮定した。

- i. 応力下のサンプルの厚みはガスケットの厚みとする。
- ii. サンプルの両端の濃度差は、流路の中間点のモル濃度差とする。

また、本研究で用いられたサンプルの多くは内部構造が厚み方向に関して非対称であり、平均細孔径分布も不均一のため、ここで得られた拡散係数はサンプル内における水蒸気拡散の平均的な値である。この為、この値を有効拡散係数と称する。

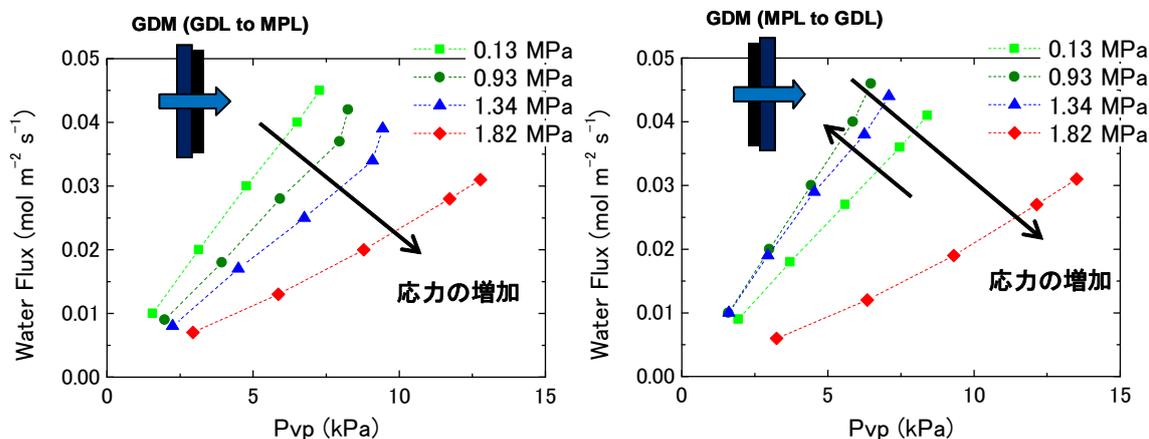


図 3.2-4 MPL 付ガス拡散層の水蒸気透過量 (左 ; GDL→MPL、右 ; MPL→GDL)

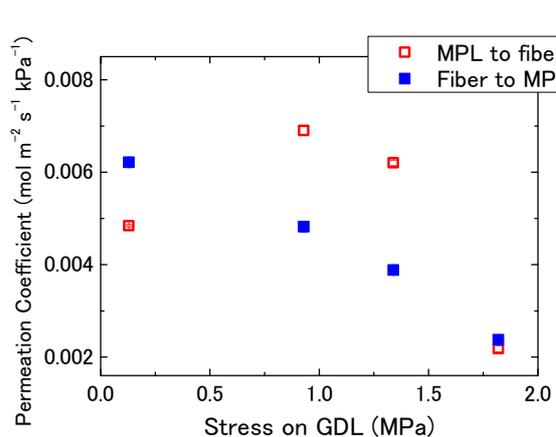


図 3.2-5 有効水蒸気透過係数

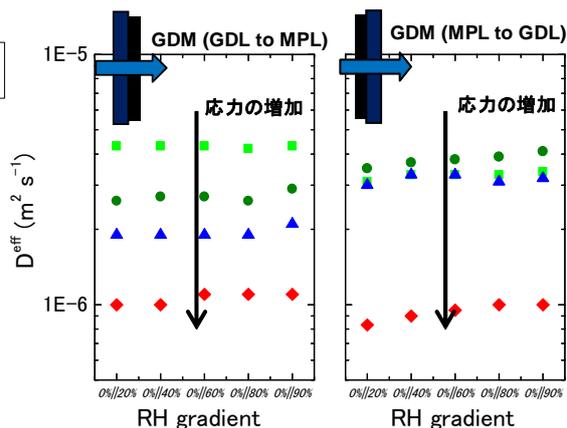


図 3.2-6 有効拡散係数

マイクロポーラス層(MPL)付のガス拡散層の測定結果を、図 3.2-4 に示す。測定結果からは、水蒸気の透過方向によって特性が異なることが分かった。縦軸の水蒸気流束を横軸の水蒸気分圧差で除した(グラフの傾きに相当)有効水蒸気透過係数を、図 3.2-5 に示す。ガス拡散層から MPL への透過は、応力の増加に伴い減少する。これは、応力により空隙率が減少し、透過抵抗が増加するために生じるものである。一方、MPL からガス拡散層への透過は、十分な応力が加わった所で急激に減少した。同じ結果について拡散係数を図 3.2-6 に示すが、一般的な文献値と同じオーダを示した。

触媒層のみでは供試体の自立が困難であることから、計測に際しては支持体が必要である。GDL を支持体とした GDE と電解質膜を支持体とした CCM が作製可能であることから、支持体の透過度との比較により水蒸気透過係数($\text{mmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$)を算出した。なお、測定は 70°C の雰囲気で行った。

次頁、図 3.2-7 は、MPL 付 GDL (GDM) を支持体として触媒層を形成したもので、括弧内は線形フィットさせた時の誤差を示す。比較的良い線形性が得られており、この 2 つの測定結果より、触媒層の水蒸気透過係

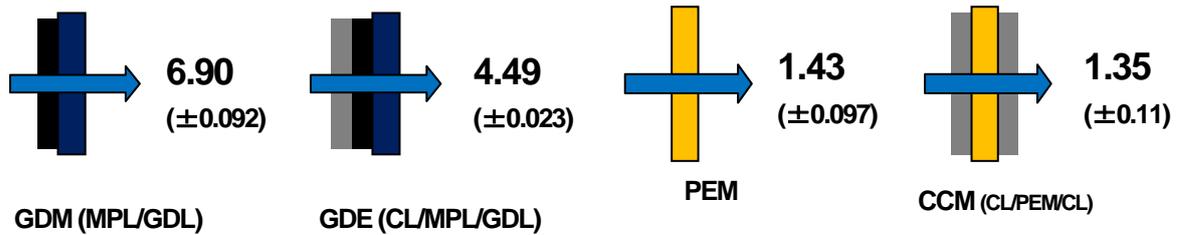


図 3.2-7 GDM と GDE の水蒸気透過係数

図 3.2-8 PEM と CCM の水蒸気透過係数

数を算出すると、12.9 が得られた。図 3.2-8 は、電解質膜を支持体として、その両面に触媒層を形成した CCM を用いた測定結果である。CCM はその構造上電解質膜が大きな抵抗成分となり実質触媒層の抵抗成分の分離は困難と思われたが、これらの測定結果から算出した水蒸気透過係数は 12.1 であり、GDM の値とよい一致を示した。

これらの測定データは、物質移動を改善するための具体的なセル設計に活用されるとともに、企業内の開発品の特性把握に利用されている。

②高温水透過挙動

ガス拡散層がカーボンファイバの積層体であることを考慮し、面内方向と厚み方向での液体水のガス拡散層内部透過挙動を検討するための装置を設計・製作し、透過圧力から考察した。その結果、面内方向について応力依存性が強く表れ、測定後の試料厚み測定と合わせて考えると内部空隙率の変化が影響を及ぼすことを見出した。厚み方向の結果はガス拡散層や MPL の内部細孔径に依存する結果を示した。

高温液体水の透過測定については装置設計の段階で特に 100°C を超える温度領域での配管圧力制御が困難であることが判明し、測定は 100°C 以下のみを対象とした。

実際の燃料電池内部で発生する液体水を模擬するため、マイクロシリンジポンプを用いて実験を行った。結果を図 3.2-9 に示す。(i) は流量 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ (電流約 2A/min の発生量に相当) のとき、(ii) は流量 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ のときの透過圧の経時変化である。(i) では約 60~90 秒毎に透過圧が変動しているが、(ii) では透過圧の揺らぎは 10 秒以下であった。これは流量が少ないときにガス拡散層内に液体水が滞留し、限界量に達したときにガス拡散層から排出される状況を示唆していると考えられる。

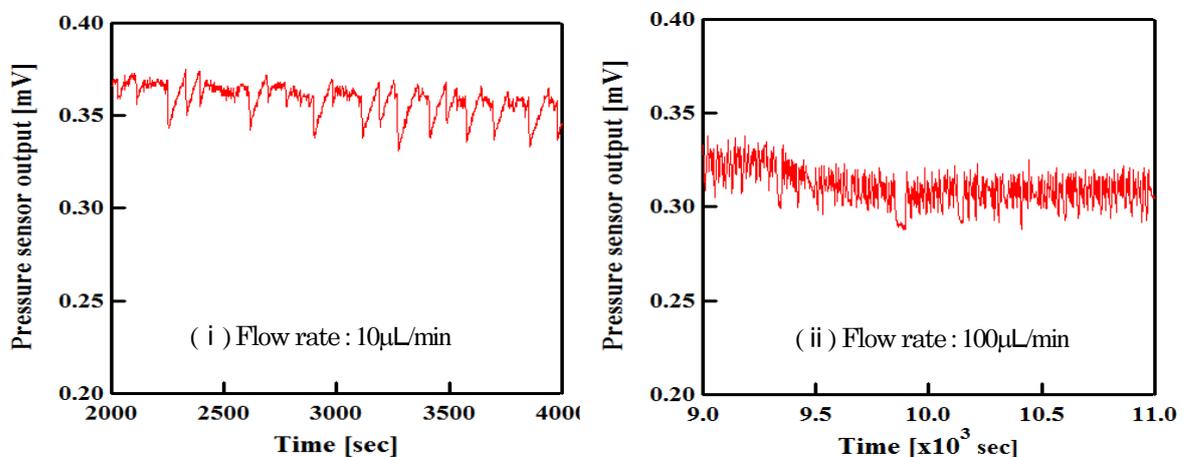


図 3.2-9 ガス拡散層(24BA)内の液体水の透過圧

未処理のガス拡散層及び PTFE 処理をしたガス拡散層を用いて、厚み方向への液体水透過を流量 $10 \mu\text{L}/\text{min}$ で測定した。結果を図 3. 2-10 に示す。両試料ともに発生している水導入直後の急激な透過圧の立上りは、

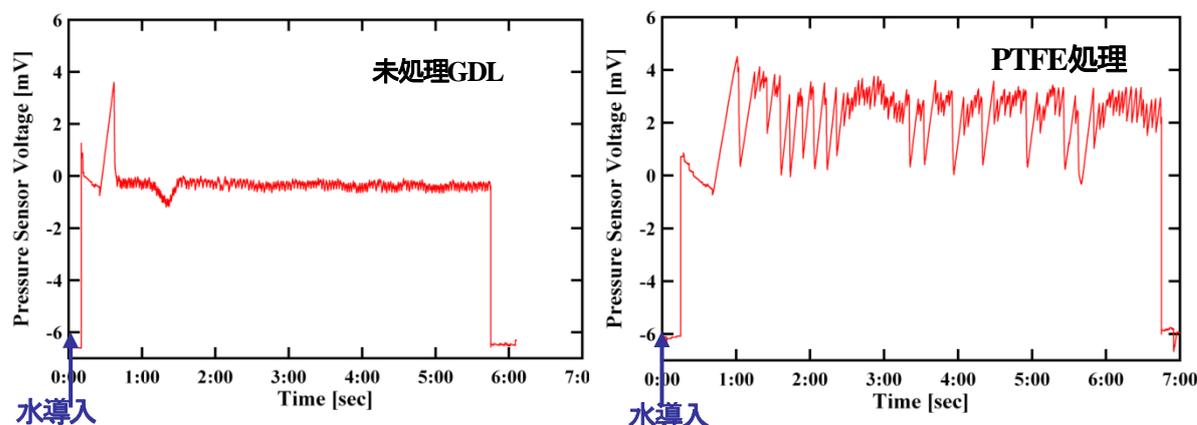


図 3. 2-10 ガス拡散層内の液体水の透過圧 (PTFE 処理の差)

液体水がカーボンファイバの表面張力(≒毛管力)に抗してガス拡散層内部に侵入するための必要力であり、この透過圧は流量に依らず一定だった。ただし、その後の透過挙動は明らかに両サンプルで異なった。すなわち、PTFE 処理を施したガス拡散層の場合は非常に大きな圧力変動が見られ、その振動幅は約 2. 1kPa、振動周期は約 3~5 分程度である。一方、未処理のものでは、そのような大きな圧力振動は見られず(0. 3kPa)、振動周期も 1~2 分程度であった。

③構成材料の親疎水性評価

液体水に対するガス拡散層 (Gas Diffusion Layer : GDL) の親疎水性評価として、2 種の接触角測定法を考案した。ガス拡散層表面における水滴接触角の評価を模擬 PEFC 運転条件下で検討するため、ガス拡散層内を透過後、表面で成長する水滴を観察可能な装置を製作した。図 3. 2-11 に測定装置を示す。液体水挙動を模擬するためにシリンジポンプでガス拡散層下部より液体水を導入し、成長する水滴を高速度カメラで撮影した。また種々の発電環境における接触角を測定するため、環境制御チャンバー内で $35\sim 80^{\circ}\text{C} \cdot 30\sim 90\%\text{RH}$ の条件において測定した。図 3. 2-12 がガス拡散層上の液滴の状況であり、次頁の図 3. 2-13 に測定した市販ガス拡散層の接触角を示す。接触角は温度・湿度に対し低下することが分かった。

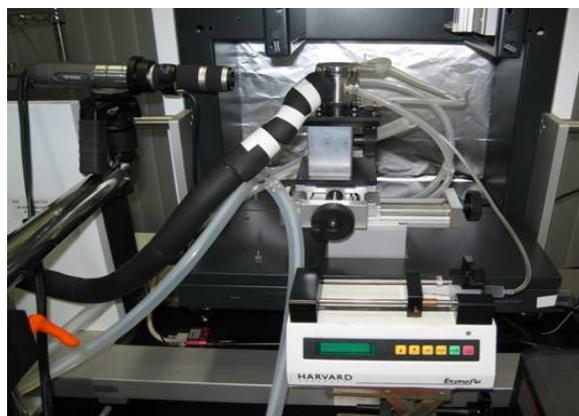


図 3. 2-11 GDL 表面における接触角測定装置



図 3. 2-12 液滴の状況

次に、ガス拡散層内部における液体水移動及び親疎水性を評価するため、高温・加湿条件下でカーボンファイバ 1 本に対する接触角測定が可能な装置の開発を行った。図 3. 2-14 (次頁) に測定装置を示す。静電インクジェットヘッドと高湿度雰囲気を設定できるチャンバーの採用により、 $30^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、90%RH の環境における測定が可

能となり、図 3.2-15 に示すように直径 $10\mu\text{m}$ 程度までの微小水滴を形成することができた。その時の液滴の接触角の変化を、図 3.2-16 に示す。測定において、高湿度に保っても液滴から蒸発を生じているために、径が変化し接触角も変化している。

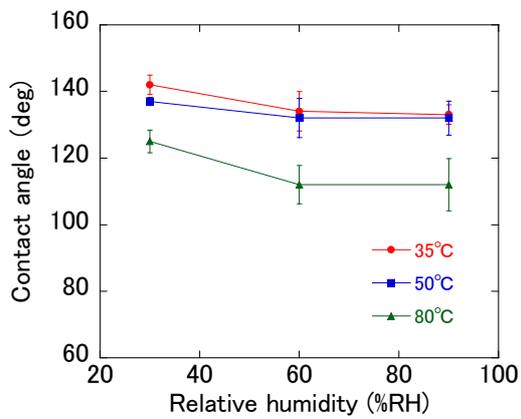


図 3.2-13 接触角の温度・湿度依存性



図 3.2-14 微小水滴接触角測定装置
(本事業で導入)

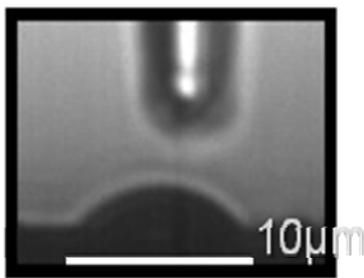


図 3.2-15 微小水滴の測定状態

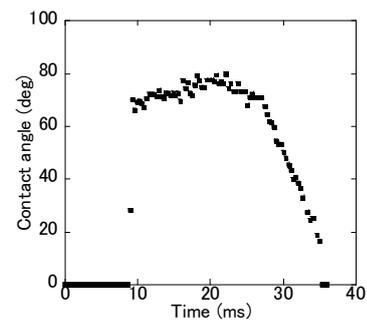


図 3.2-16 微小水滴の接触角の変化

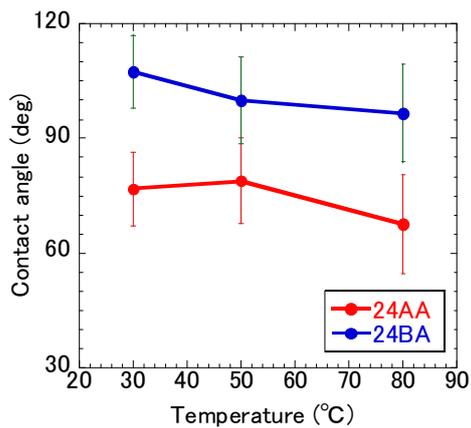


図 3.2-17 微小水滴の接触角

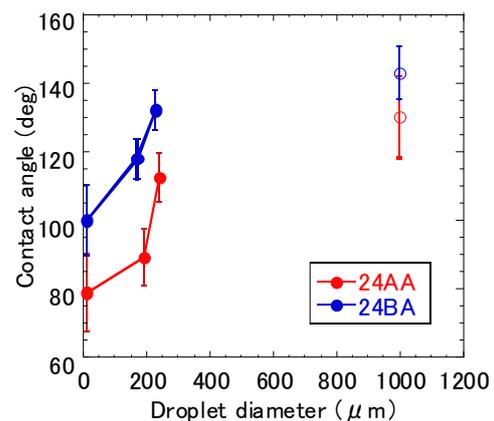


図 3.2-18 液滴径による接触角の変化

本測定では、接触角が安定する部分を接触角として定義した。各条件で 30 回の測定を行い、その平均接触角と標準偏差を図 3.2-17 に示す。表面処理の影響および温度依存性は、液滴径の大きい場合と同様の傾向を示している。液滴径の影響を図 3.2-18 に示しているが、液滴径が小さくなると接触角は著しく減少する傾向を示す。

上記の2つの測定法により、ガス拡散層の表面と内部における親疎水性の定量評価法を確立した。物質移動への影響は、ガス拡散層表面よりはカーボンファイバ表面における影響が主と考えられ、この領域において初めて測定結果が得られたことから、企業内におけるセル設計のためのシミュレーション等に活用されている。また、開発した測定技術の利用に関する依頼も来ている。

[2] 熱伝導／電気伝導の計測技術の確立とメカニズム解明

① 熱伝導率

実運転環境におけるガス拡散媒体の熱伝導率を検討するため、ガス拡散層(Gas Diffusion Layer : GDL)及び触媒層付きガス拡散層(Gas Diffusion Electrode : GDE)に対して、温湿度制御雰囲気下での熱伝導率測定を行い、熱伝導率の温度依存性、湿度依存性および応力依存性について検討を行った。また、ガス拡散媒体の熱伝導率の異方性を検討するため、非定常細線加熱法(面内方向[In-plane])とHot Disk法(厚み方向[Through-plane])の2種類の測定法を用いて各試料の熱伝導率を測定した。測定装置の概要を図3.2-19に示す。

環境制御には、恒温恒湿槽(30℃～80℃、35%RH～80%RH)を使用した。また、100℃以上の高温下での熱伝導率の測定のため高温高湿槽を作成し120℃までの測定を行った。測定したガス拡散層は、PAN系炭素繊維をベースとした上市されている2種のnon-woven Carbon

Paperである。測定に関

しては、これらをGDL-1とGDL-2として示している。また、GDL-2に対し5wt% PTFEを付与したものをGDL-2P、MPLを付与したものをGDL-2PMとして示している。図3.2-20は、ガス拡散層の熱伝導率の異方性について示すものである。これは、80℃、50%RHの雰囲気下での測定結果を示しており、この結果より面内方向の熱伝導率は厚み方向に対し約3から8倍大きいことが分かった。これは、ガス拡散層を構成している炭素繊維が積層構造を有していることによるもので、炭素繊維の方向となる面内方向に対し高い熱伝導率を示し、内部空隙を介する方向となる厚み方向に対しては低い熱伝導を示す。

次に締結による応力依存性について測定を行った。厚み方向の熱伝導率測定装置を用いて、温度80℃、湿度50%RHを一定とし、ガス拡散層、GDEにかかる応力を、0.3から0.7MPaまで変化させて測定を行った。

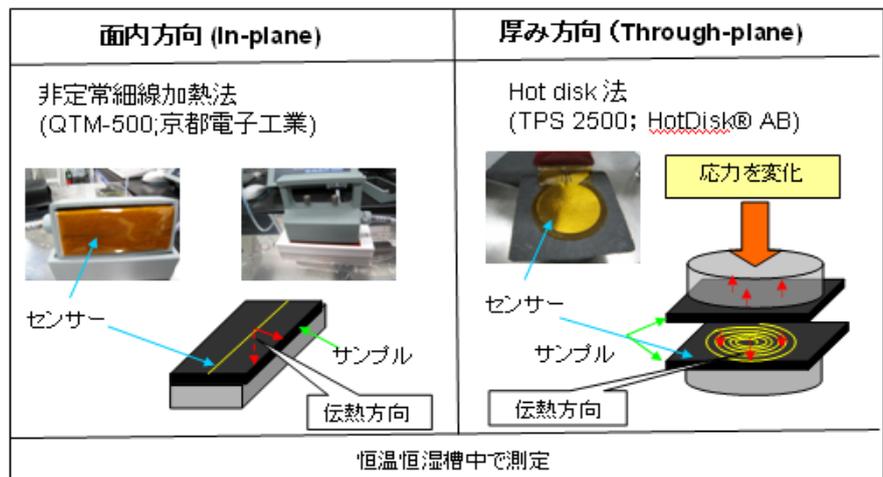


図 3.2-19 熱伝導率測定法

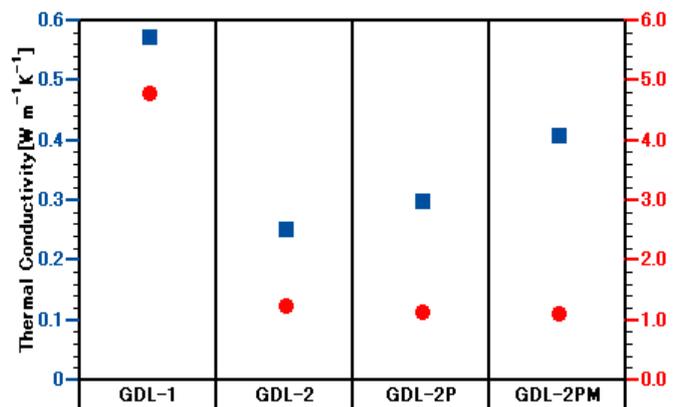


図 3.2-20 熱伝導率の異方性

(■ 厚み方向、● 面内方向)

測定結果を図 3.2-21 に示す。すべてのサンプルにおいて、応力の増加と共に熱伝導率は上昇した。これは応力の増加により、試料内部の空隙量が減少し、熱源と試料間の接触面積及び試料内部のファイバ間の接触面積が増加したためと思われる。測定温度80°Cで、湿度依存性を調べた結果を図3.2-22に示す。面内方向、厚み方向どちらの方向についても、湿度に対し熱伝導率に大きな変化は見られなかった。

図 3.2-23 に、30°C~80°Cにおける熱伝導率の温度依存性を示す。温度に対して、熱伝導率は若干大きくなる傾向を示している。これは、空隙を埋めている気体の熱伝導の上昇等の影響もあるのではないかとと思われる。

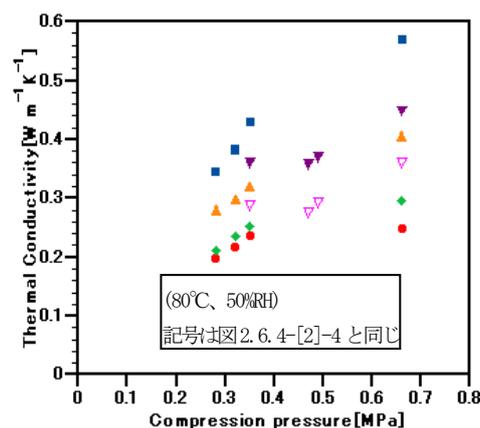


図 3.2-21 熱伝導率の応力依存性

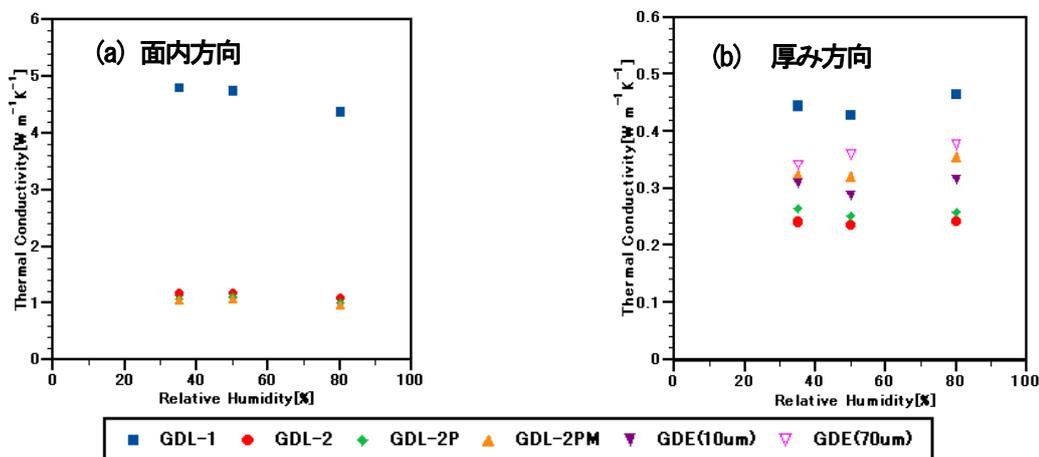


図 3.2-22 ガス拡散層の湿度依存性(80°C)

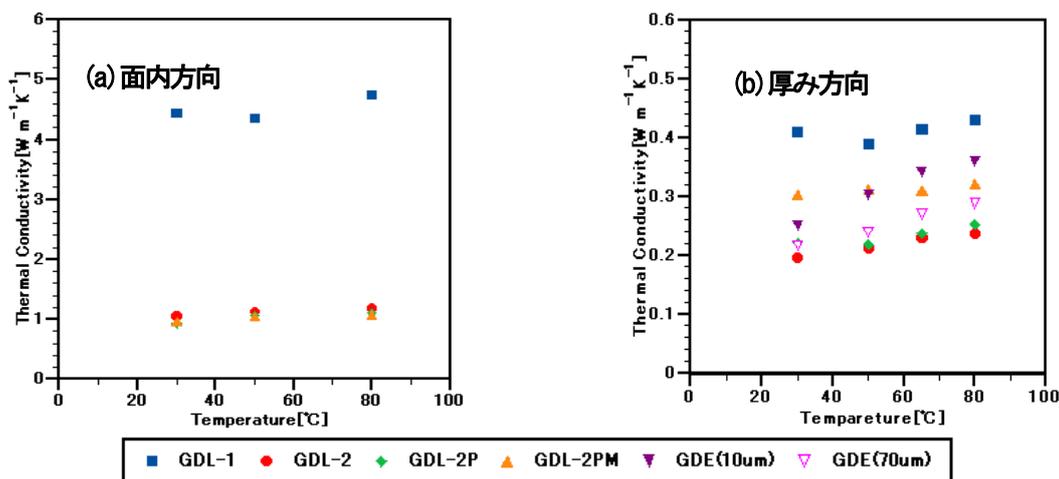


図 3.2-23 熱伝導率の温度依存性(30°C~80°C)

100°C以上の高温下での熱伝導率を検討するため、耐圧構造の高温高湿槽を作成した。100°C以上での測定では、水蒸気の凝縮を防ぐため平衡蒸気圧以上に圧力を上げ、最大 200kPa までの圧力下で測定を行った。次頁の図 3.2-24 に、65°C~120°Cにおけるガス拡散層の熱伝導率の温度依存性を示す。80°Cまでの測定結果と同様に、GDL-1、GDL-2P の温度依存性は小さいが、MPL を付与したガス拡散層-2PM では、温度上昇により熱伝導率がかなり増加する傾向を示した。

以上により、熱伝導に関しては、湿度影響は大きくないが、温度、締結圧については、発電状態における物性を使用する必要がある。

前述の様に、触媒層のみでは供試体の自立が困難であることから、GDL上に触媒層を形成したGDEをサンプルに用い、熱伝導特性および電気伝導特性の温度・湿度依存性を測定するとともにその構造との相関を考察した。GDEは正確にはMEA等価ではないが、熱伝導性/電気伝導性に関してはほぼ等価とみなし得ることからモデル構成として供試し、温湿度制御雰囲気下での熱伝導率測定を行い、熱伝導率の温度依存性、湿度依存性および応力依存性について検討を行った。厚み方向の熱伝導率測定装置を用いて、温度80°C、湿度50%RHを一定とし、GDEにかかる応力を、0.3から0.7MPaまで変化させて測定を行った。測定結果を前頁の図3.2-21に示している。すべてのサンプルにおいて、応力の増加と共に熱伝導率は上昇した。

測定温度80°Cで、湿度依存性を調べた結果を前頁の図3.2-22に示した。面内方向、厚み方向どちらの方向についても、湿度に対し熱伝導率に大きな変化は見られなかった。図3.2-23(前頁)に、30°C~80°Cにおける熱伝導率の温度依存性を示した。触媒層を有するガス拡散層(GDE)の熱伝導率の増加傾向が大きいことが読み取れる。

これまでに、温度、湿度、締結圧に関して系統的に測定したデータはなく、具体的なセル設計における物性値として活用されている。

②電気伝導性

MEA構成材料であるガス拡散層や触媒層に対する温度・湿度・応力等雰囲気制御下での電気伝導率は、数値計算を行う上で重要なパラメータとなる。しかし、燃料電池の発電状態における電気伝導性の実測データは、電解質膜を除きほとんど存在しない。そこで、周囲温度及び80°C・80%RHの温湿度条件において、ガス拡散層および触媒層の電気伝導性を計測し、その異方性や温湿度依存性、応力依存性について考察した。

用いた試料として、ガス拡散層(GDL)はPAN系炭素繊維をベースとした上市されている2種のnon-woven Carbon Paperを用いた。これらをGDL-1とGDL-2とする。GDL-2については、5wt% PTFE(GDL-2P)、MPL付与(GDL-2PM)を加えた。

計測は、恒温恒湿槽内に設置可能で、かつ応力負荷が可能な治具を作製し、Digital Nano Volt /Micro Ohm Meter 34420A (Agilent)を用いて Ambient condition(23°C・40%RH)及び高温高湿度

(80°C・80%RH)における導電率(抵抗)を計測した。その際、異方性を検討するために、次頁の表3.2-1に示す2種類の測定法(装置)を使用した。計測結果について説明する。図3.2-25に、高温高湿度(80°C・80%RH)

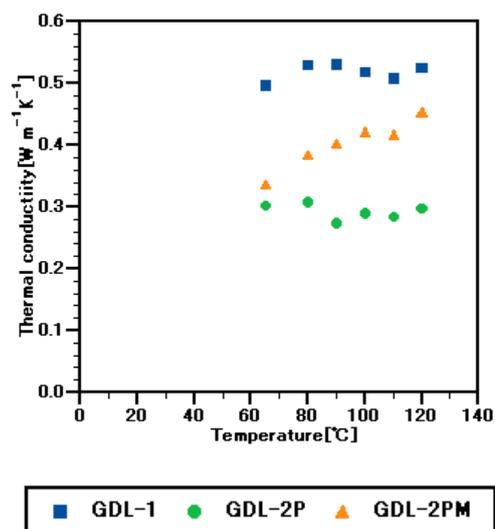


図3.2-24 熱伝導率の温度依存性

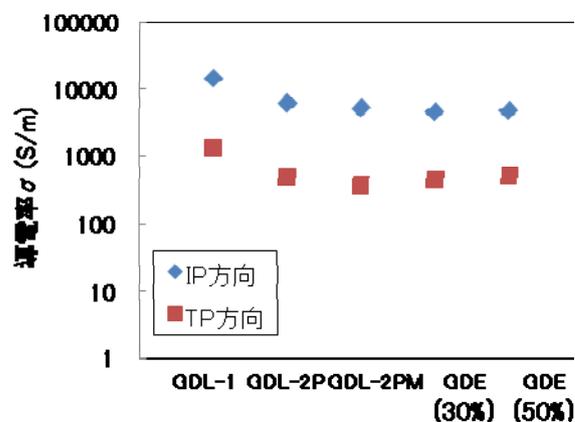
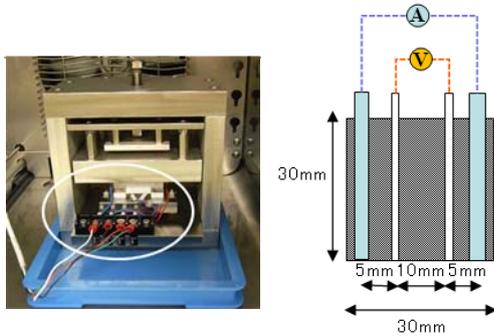
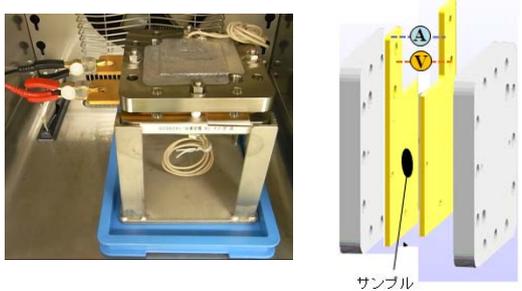


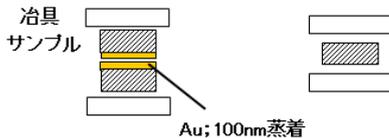
図3.2-25 ガス拡散層の導電率

表 3. 2-1 導電率計測方法

計測方向	面方向 (In-Plane)	面垂直方向(Through-Plane)
計測手法	4 端子法	2 端子法
治 具	<p>自作</p> <p>※締付トルクは 0. 5Nm(一定)</p> 	<p>JARI標準セルからセパレータを除いたもの</p> <p>※締付トルクは 0. 5Nm(一定)とし、ガスケットの厚みを調整することで応力を調整</p> 
算出方法	$\sigma (\text{S/cm}) = \frac{D_{\text{electrode}}}{R_{\text{sample}} \times T_{\text{sample}} \times L_{\text{electrode}}}$ <p> $D_{\text{electrode}}$; 電極間距離 R_{sample} ; サンプルの抵抗 T_{sample} ; サンプルの厚み $L_{\text{electrode}}$; 電極部長さ </p>	$\sigma (\text{S/cm}) = \frac{T_{\text{sample}}}{R_{\text{sample}} \times A_{\text{sample}}}$ <p> T_{sample} ; サンプルの厚み R_{sample} ; サンプルの抵抗 ※1 A_{sample} ; サンプルの面積 </p>

※1) サンプルの抵抗算出方法;

$$= (\text{サンプル2枚}) - (\text{サンプル1枚})$$



$$R_{\text{meas1}} = R_{\text{sample}} + 2R_{\text{sample/治具}} + 2R_{\text{治具}}$$

$$R_{\text{meas2}} = 2R_{\text{sample}} + 2R_{\text{sample/治具}} + 2R_{\text{治具}}$$

$$\Rightarrow R_{\text{sample}} = R_{\text{meas2}} - R_{\text{meas1}}$$

R_{meas} ; 計測値, R_{sample} ; サンプルの抵抗
 $R_{\text{sample/治具}}$; サンプル-治具の接触抵抗, $R_{\text{治具}}$; 治具の抵抗

状態におけるガス拡散層の導電率を示す。

ガス拡散層についてはその構造から予測されるとおり、面内方向の導電率は厚み方向より 10 倍以上高い導電率を示した。また、試料種による差異は、伝導方向に関わらず GDL-1 が高かった。この理由として構成材料である炭素繊維の黒鉛化度の差異が考えられたため、GDL-1・2 を粉砕し XRD 測定を行ったが、表 3. 2-2 に示すように、試料の 2θ 及び $d002$ はほぼ同等だった。

過去に行った SEM 観察からは、GDL-1 は GDL-2 に比べ 1 本の繊維が長く繊維間の接触が少ないことが確認されていることより、この電気伝導度の差異はガス拡散層内部における繊維同士の接触抵抗の差が原因と考えられる。

表 3. 2-2 XRD 測定結果

試料	2θ	$d002$ (nm)
GDL-1	26. 40	0. 337
GDL-2	26. 48	0. 336

Ambient condition (23°C・40%RH) 及び高温高湿度 (80°C・80%RH) における、面内方向の導電率と厚み方向の導電率をそれぞれ次頁の図 3. 2-26 および図 3. 2-27 に示す。ガス拡散層についてはいずれの方向についても温湿度依存性はほとんど見られなかった。

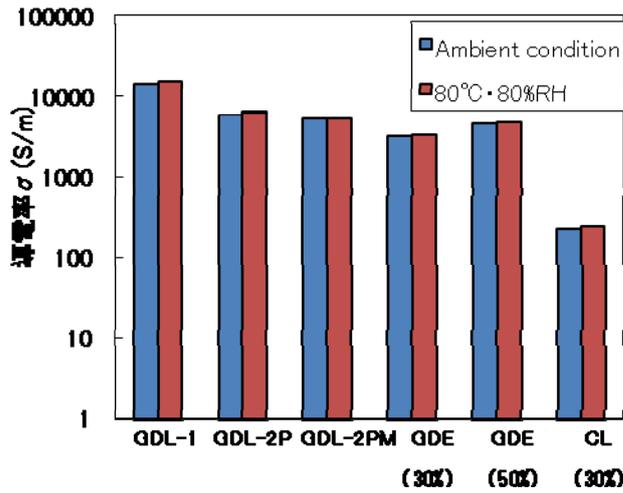


図 3.2-26 面内方向の導電率

※ () は触媒層内の Nafion 含有比を示す

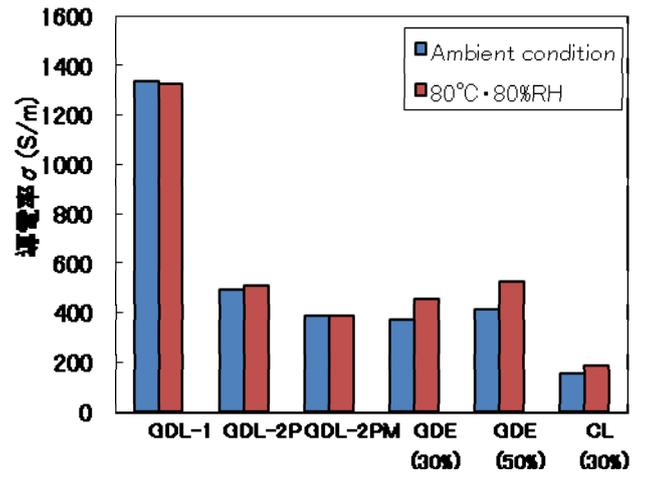


図 3.2-27 厚み方向の導電率

※ () は触媒層内の Nafion 含有比を示す

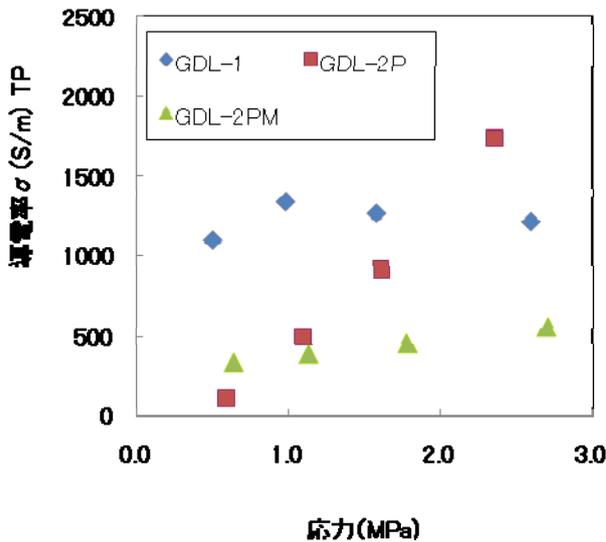


図 3.2-28 ガス拡散層の導電率

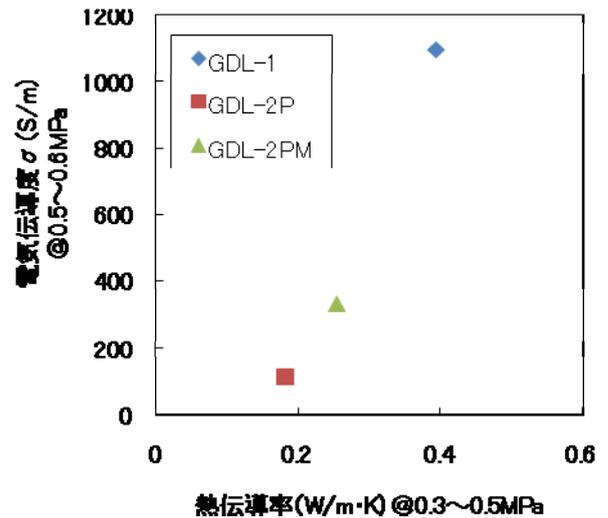


図 3.2-29 熱伝導率と導電率の相関

図 3.2-28 に、Ambient condition (23°C・40%RH) におけるガス拡散層の導電率の応力依存性を示す。ガス拡散層の厚み方向に対する応力依存性は大きく、全ての試料において 0~1MPa の間で応力の増加と共に導電率も増加した。応力が 1 MPa 以上になると GDL-1、GDL-2PM は導電率がほぼ一定値を示した。これは 0~1MPa 間で試料内部の空隙量が徐々に減少するが、1MPa 以上ではその変化が少なくなったためと推察される。なお、他試料より密度の低い GDL-2P については 2MPa でも導電率の増加が続いた。

図 3.2-29 は、熱伝導率と導電率の相関を示すもので、同じ環境条件下で計測した結果を示している。一般的に金属では熱伝導率と導電率の比はその種類に拠らず一定で、温度に比例する (ヴィーデマン-フランツの法則) ことが知られているが、ガス拡散層においても同様の傾向が認められた。

次に触媒層の導電性の測定結果について説明する。82 頁の図 3.2-25 に、高温高湿度 (80°C・80%RH) 状態におけるガス拡散層とともに合わせて GDE の導電率を示す。また、Ambient condition (23°C・40%RH) 及び高温高湿度における、面内方向の導電率を図 3.2-26 に、厚み方向の導電率を図 3.2-27 に示す。ガス拡散層につ

いてはいずれの方向についても温湿度依存性はほとんど見られなかったが、GDE 及び CL の厚み方向の導電率は、20%前後増加した。この原因として GDE 中の触媒層に含まれる Nafion ionomer のプロトン伝導度が増加したことや、Nafion の膨潤により試料中の空隙が減少したことなどが考えられる。

これまでに、温度、湿度、締結圧に関して系統的に測定したデータはなく、具体的なセル設計における参照値として利用されている。

[3] 応力分布測定技術の確立

発電環境設定が可能な圧力容器内で、薄膜状ストレングージを用いた面内方向の応力分布の測定を可能とする装置(図 3. 2-30)と治具を作製した。図 3. 2-31 に示すように薄膜状ストレングージを治具の流路部に接するガス拡散層付MEAの5ヶ所に貼り付け、締付トルクを2~4Nm、測定環境を「60℃、0%」⇒「80℃、0%」⇒「80℃、30%」の条件で温度、湿度に対するひずみ量を測定し、線膨張係数とそのときに生じる内部応力を算出した。



図 3. 2-30 ひずみ測定装置 (本事業で導入)

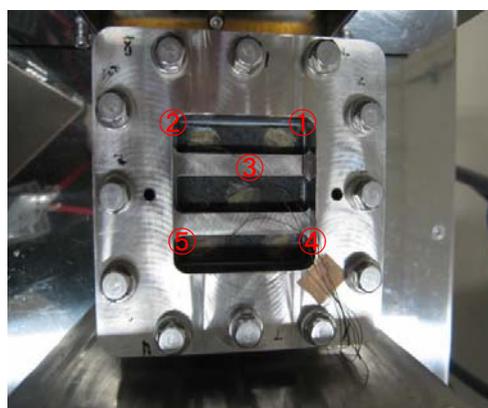


図 3. 2-31 ひずみ測定用治具

図 3. 2-32 に温度、図 3. 2-33 に湿度に対する線膨張係数を示す。いずれにおいても中心部の線膨張係数が小さく、外側に向かい大きくなる結果であった。プレススケールにおける面圧分布測定結果は圧力が中心部に集中していた。したがって締付時の圧力の集中により、中心部の線膨張係数が周辺よりも小さい結果になったと考えられる。内部応力は「弾性率×温度(湿度)差×線膨張係数差」から算出される。

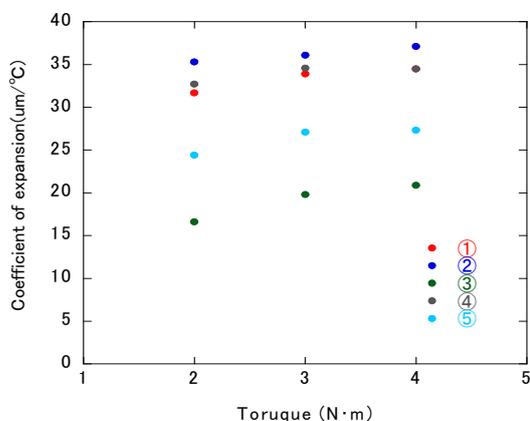


図 3. 2-32 温度に対する線膨張係数

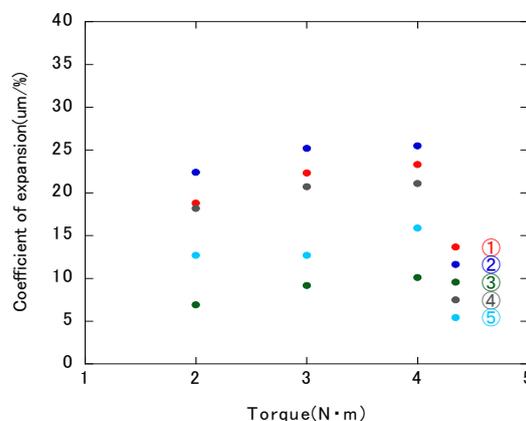


図 3. 2-33 湿度に対する線膨張係数

「締付トルク：4Nm、セル作製環境：25℃、40%RH、発電環境：120℃、90%RH」において生じる内部圧力を算

出する。予めガス拡散層付MEAを固定しない状態で測定した膨張係数はそれぞれ $29.9 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 、 $13.2 \mu\text{m}/\%$ であった。表 3. 2-3 の算出結果より中心部では収縮応力が生じ、外側に向かい引張り応力が生じることを明らかにした。なお、⑤はガス拡散層がMEAからはがれていたため、①、②、④と結果が異なった。

表 3. 2-3 120°C・80%に生じる内部応力(+は引張り応力, -は収縮応力)

①	②	③	④	⑤
9420Pa	12990Pa	-10100Pa	8320Pa	-1120Pa

以上の測定より、治具に取付けた MEGA のひずみ量の精緻な測定と、その結果から線膨張係数を算出したことで120°C、90%時に生じる面内方向の内部応力を算出した。これにより、面内方向の応力が厚み方向に比較して十分に小さいことが分かり、セルの機械的設計における指針を得た。

[4] 計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明

(産業技術総合研究所とテキサス大学の共同実施)

①触媒層構造観察技術 (産業技術総合研究所)

触媒層における物質移動を検討するため、また、物性測定結果を利用してモデリング・シミュレーション解析をより精緻化するために Scanning Probe Microscope (SPM) を用いた触媒層の構造観察・物性測定を試みた。ナノメートルオーダーでの SPM による物性解析を行う場合には、その表面粗さが測定精度の大きな要因となると考えられる。図 3. 2-34 に様々な手法により触媒層付近を Dynamic モードで観察した画像を示す。それぞれ(a) : ガス拡散層に塗布した触媒層を直接観察した画像、(b) : MEA をエポキシ樹脂にて埋包した後ウルトラマイクロトームを使用してその断面を作製して観察した画像、(c) : 触媒層付ガス拡散層を Ar イオンクロスセクションポリッシャーにより断面を作製して観察した画像である。これらの画像を解析することにより各手法による表面粗さを算出した結果を、表 3. 2-4 に示す。表面粗さの解析結果からは CP による断面の平滑度が著しく小さいが高さ画像を見るとカーボン粒子も切断されている。ウルトラマイクロトームによる切断は平滑度が CP に劣るもののカーボン粒子がほぼそのまま残っており、物性測定に使用することが可能と思われる。

表 3. 2-4 画像解析による表面粗さ

	(a)	(b)	(c)
平均粗さ [nm]	114.3	53.3	21.7
最大高さ [μm]	1.089	0.725	0.500
十点平均粗さ [nm]	532.5	341.9	232.9

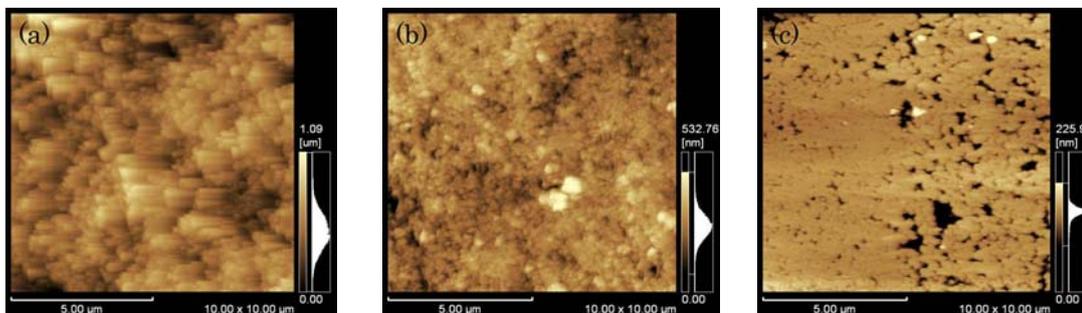


図 3. 2-34 SPM Dynamic モードによる触媒層領域観察画像

(a)直接観察、(b)マイクロトームによる断面、(c)クロスセクションポリッシャーによる断面

これらの結果から、ウルトラマイクロトームを用いて MEA 断面を作製し、ケルビンフォース顕微鏡 (KFM) での

観察法により電解質膜-触媒層境界領域の構造を観察することに成功した(図3.2-35)。高さ画像からは電解質膜と触媒層の境界は曖昧であるが、KFMの結果では電解質膜と触媒層領域の電位差が明らかであり、また触媒層内に存在する電解質イオノマーと思われる箇所が観測できた。

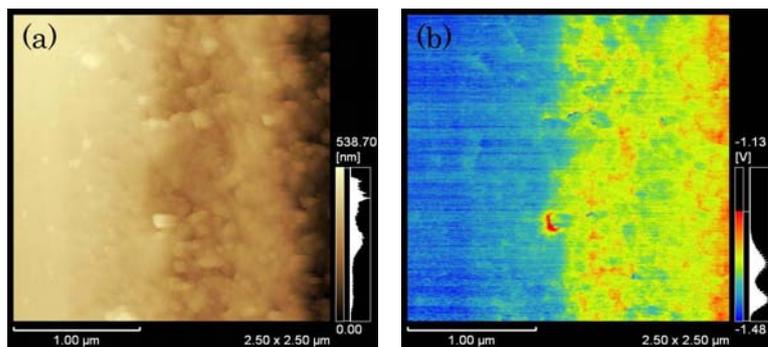


図3.2-35 KFMによる電解質膜-触媒層境界領域観察画像

(a) 高さ画像、(b) 表面電位像

温度・湿度雰囲気制御下でのSPM測定を行うために、雰囲気制御チャンバーを設置した。ウルトラマイクロトームを用いてMEA断面を作製し、雰囲気制御下でのDynamicモードによる電解質膜-触媒層境界領域の構造観察に成功した。

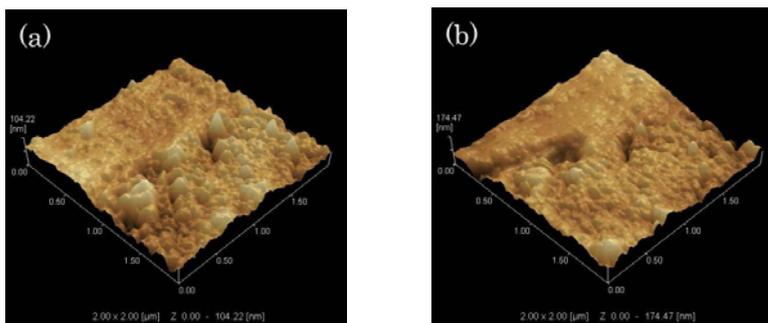


図3.2-36 SPM Dynamicモードによる電解質-触媒層境界領域観察画像

図3.2-36に(a):大気雰囲気下と(b):雰囲気制御下(温度:70°C、湿度:80%RH)での観察画像を示す。大気雰囲気下と比べると、雰囲気制御下では触媒層の凹凸が少なくなり、電解質膜が膨らんでいる様子が確認できた。

また、触媒層中のイオノマー層の物質移動特性の解明が重要であるため、LB膜作成装置を用いてイオノマー超薄膜を作製し、それをモデル材料としてその構造及び物性測定を行った。LB膜作製装置によるイオノマー超薄膜の作製は、0.05wt%に希釈したNafion[®]溶液を100・1展開し、Subphaseは0.05MのHCl溶液を用いて作製した。基板は高配向性熱分解黒鉛(HOPG)とし、累積面圧や累積回数を変化させ数種類の薄膜を作製・構造観察を試みた。図3.2-37に累積面圧を10mN/mとし、累積回数を(a):1層、(b):2層、(c):5層、(d):10層として作製したイオノマー超薄膜のSPM観察画像を示す。(a)では、膜厚が2-4nm程度の薄膜が作製できたが、ホール状の非付着部が多く見られた。(b)では、膜厚が3-6nm程度の薄膜が作製できた。(c)では、膜厚が4-10nm程度の薄膜が作製できた。(b)、(c)では、ホール状の非付着部がある薄膜が、それぞれ2層および5層重なっている様子が観察できた。(d)では、基板一面に5-15nm程度の薄膜が作製できたが、試料であるNafion[®]が凝集してしまったと思われる粒子状の構造物が観察された。図3.2-38に累積回数を1層とし、累積面圧を(a):30mN/m、(b):50mN/mとして作製したイオノマー

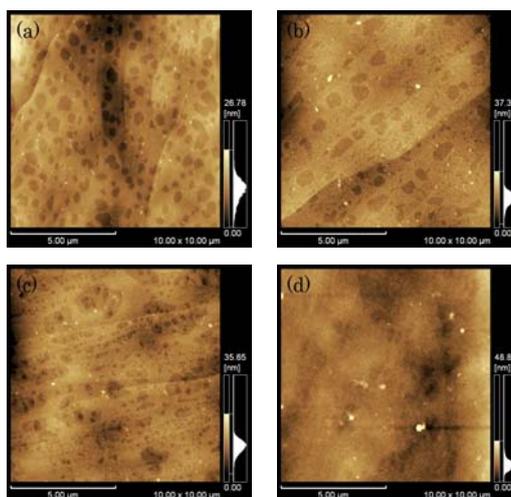


図3.2-37 LB膜作製装置で作製したイオノマー超薄膜:累積面圧10mN/m
(a)1層、(b)2層、(c)5層、(d)10層

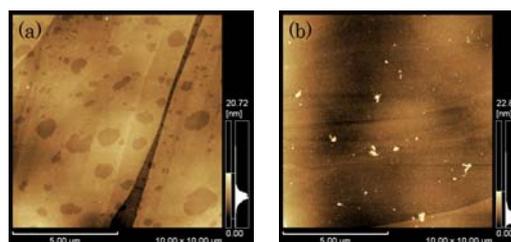


図3.2-38 LB膜作製装置で作製したイオノマー超薄膜:累積回数1層累積面圧:
(a)30mN/m、(b)50mN/m

超薄膜のSPM観察画像を示す。(a)では膜厚が2-7nm程度の薄膜が作製できたが、ところどころにホール状の非付着部が確認できた。(b)では、基板一面に膜厚が4-13nm程度の薄膜が作製できた。(a)、(b)ともに、薄膜表面が粒子状になっており、試料が凝集してしまったような大きな粒子も観察できた。作製条件を変えることによって様々なイオノマー超薄膜を作製することに成功した。

②モデリング&シミュレーション (産業技術総合研究所)

流体解析汎用シミュレーションソフト (FLUENT) を使用し、固体高分子形燃料電池内における水挙動及びガス移動を把握し、反応形における律速因子を解析するために熱・物質移動シミュレーションを行う。解析の際には、前述の実験から得られた、拡散係数、接触角、熱伝導率、電気伝導率、を使用した。

セル内部で最も温度が上昇すると想定されるのは、カソード触媒層の流路部である。流路部とリブ部における触媒層の温度の差を測定するため、流路部およびリブの幅を大きくしたが、流速の低下等によって発電の特性が安定しなかった。そこで、流速を増加させた流路を作成して、実験に用いた。触媒層の温度測定に

は、径 $10\mu\text{m}$ の K 型熱電対を使用した。実験は、セパレータ内に設置したシーブ熱電対の温度が 80°C 一定になるように、恒温槽の温度を制御して測定した。発電条件としては、水素-空気系において、利用率一定、セル温度 80°C で行った。また、流量および利用率については、一般的なスタックの条件を模擬して設定している。ただし、測定装置の関係から電極面積を小さくする必要があるので、

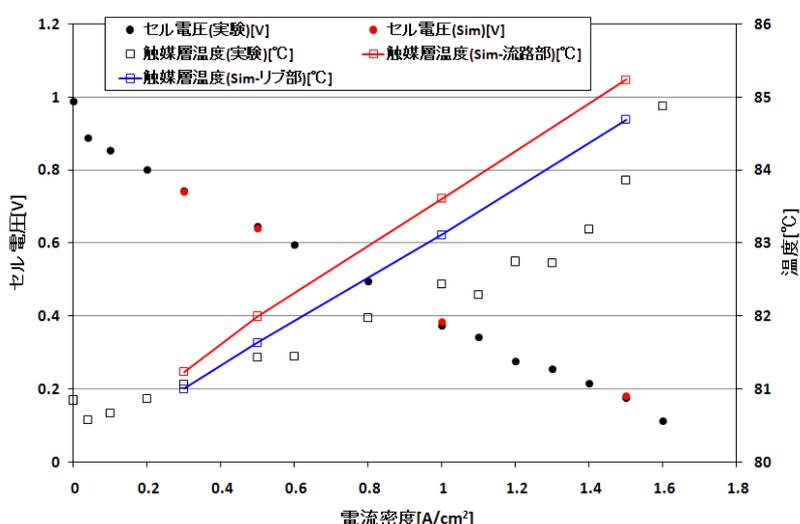


図 3.2-39 温度・電圧における実セルとの比較

一般的なスタックの入口部における条件に対応していると言える。電流密度に関する傾向を、図 3.2-39 に示す。なお、電解質膜の特性に関して、セル電圧が実験値と一致するように調整を行っている。温度測定結果については、傾向は良い一致を示したが、電流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ において、測定結果が 82.5°C に対して、解析結果はカソード側の流路部で 83.6°C 、リブ部で 83.1°C であり、解析値が実験値より少し高い温度となった。原因については後述するが、各層の膜厚が温度に与える影響は大きく、膜厚は締結前と後で $10\sim 30\%$ 程度圧縮される。実際に断面形状を観察したが、膜厚は均一ではなく場所によって変化している。このような膜厚の影響による誤差も影響しているものと考えられる。

次に、このシミュレーションを用いて、電流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 、セルの中央部の断面における、カソード側の触媒層から流路内の温度・水蒸気・酸素・液体水の分布を解析し、その結果を次頁の図 3.2-40 に示す。各図の横方向は、右半分がリブ部、左半分が流路部を示し、縦軸は上からセパレータ、流路 (またはリブ)、ガス拡散層、マイクロポーラス層 (MPL)、触媒層の順になる。温度についてのみリブ内の温度分布もしている。温度に関しては、流路部とリブ部の触媒層及びガス拡散層の温度差をほとんど生じていない。これは、ガス拡散層の面内熱伝導率が大きいことによるもので、ガス拡散層により温度の均一化が図られていることが

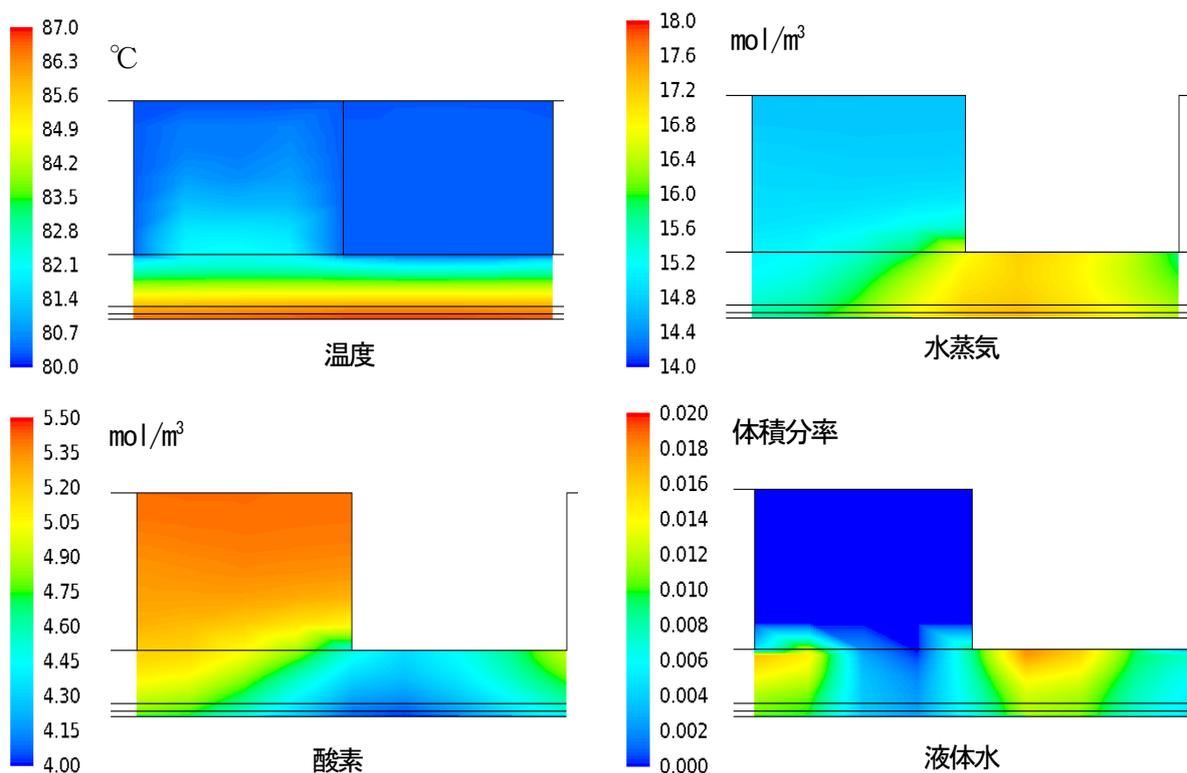


図3.2-40 セル中央断面における分布図

よく分かる。実際の熱流束は、流路部に比較してリブ部が3～4倍程度大きくなっており、ガス拡散層の伝熱特性が重要であると言える。反応に必要な酸素の濃度は、リブの下部で減少し、厚み方向では触媒層において最も減少している。この電流密度では必要な酸素は確保されているが、電流密度を上げていくとこの部分で酸素不足が生じるものと思われる。一方、反応によって生じた水蒸気は、酸素濃度の低い部分で増加している。さらに、液体水の濃度もリブ部で増加している。ただし、液体水の量は、その部分の温度によって影響を受けるため、ここではリブ近傍で多くなっている。電流密度が大きくなると、リブ下の触媒層で酸素の不足が顕著となり、これが物質移動の限界を示すものと言える。これらの改善策の1つとしては、リブ幅を小さくすること等が考えられる。これにより、酸素の物質移動を確保し、酸素濃度の減少を抑えることができる。更に具体的な設計指針の検討に至るためには、触媒層にフォーカスした詳細検討が必要であり、触媒層の物性の確保と触媒層のモデリングが必要と考えられ、今後の研究課題として提案したい。

シミュレーション結果に関して、局所的な蒸発及び凝縮の発生に注目すると、ガス拡散層内の触媒層側で蒸発が生じ、リブの下面で凝縮が生じている。このような潜熱移動によって、熱の移動が助長されていることも分かった。

セル内のガス拡散層(GDL)、マイクロポーラス層(MPL)、触媒層(CL)の厚さの影響を、次頁の図3.2-41に示す。図の横軸はセルの厚さ方向を示しており、おのおの温度、水蒸気、酸素、液体水の各分布を示している。温度が最も高くなるのはカソード側の触媒層で、発生した熱はアノード、カソード双方に伝熱し、放熱している。ここで「ガス拡散層厚」とは標準よりガス拡散層の厚さが100 μm 厚いもの、「MPL無」とはMPLを省いたもの、「CL厚」とは標準よりカソード側の触媒層を20 μm 厚くしたものである。

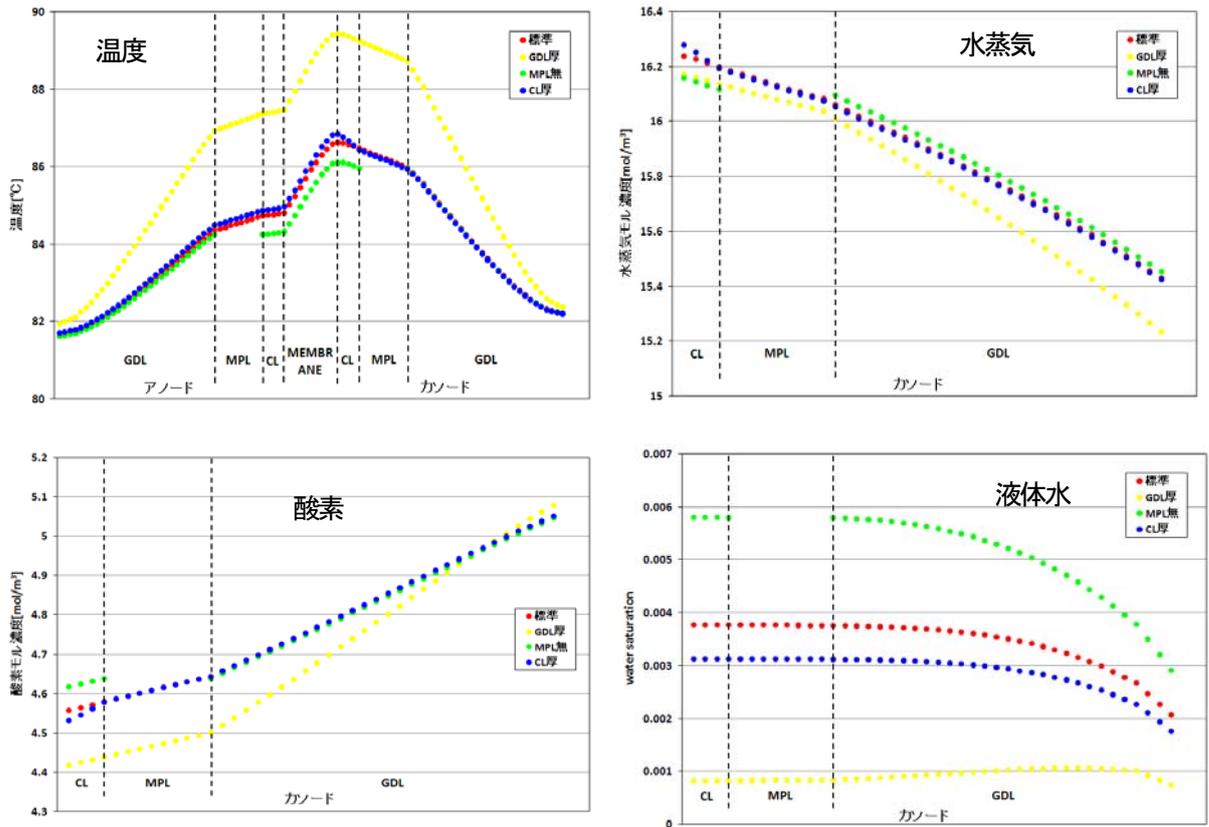


図 3.2-41 厚さが異なる層における物性比較

層の厚さの合計は、

$$\text{MPL 無} < \text{標準} < \text{CL 厚} < \text{ガス拡散層厚}$$

となっている。グラフでは比較しやすいように、各層を一致させて示している。

温度的には、各層の膜厚の合計に比例して温度が上昇している。各層毎に熱伝導率が多少異なるが、結果的には、膜厚の合計が支配的である。したがって、熱的な観点からは各膜厚は薄い方が望ましいと言える。また、ガス拡散層が厚くなると、触媒層における酸素濃度が低下する。酸素及び水蒸気の濃度分布は、各層内において直線的な分布となっており、気体の供給および排出は、対流ではなく拡散律則と言える。したがって、厚みの影響が大きい結果となっている。液体水については、厚みが大きくなると温度が上昇し、凝縮量が低下している。MPLの有無は液体水の分布に影響を与えると思われるが、本モデルでは液体水を均一のみスト流として扱っているため、影響を反映するには限界があるようである。

物性の影響についても検討を行った。ここではガス拡散層の熱伝導率の影響を、次頁の図 3.2-42 に示す。左の図は厚み方向の熱伝導率を 2.5W/mK に固定し、面内方向の熱伝導率を 10、15、20、30W/mK と変化させたもの、右の図は面内方向を 30W/mK で一定とし、厚さ方向を 2.5、3.75、5.0、7.5W/mK と変化させたものである。横軸は、アノードからカソードに至る位置を示している。ガス拡散層の熱伝導が温度上昇に与える影響は大きく、温度差は大きく変化している。どちらも熱伝導率を 3 倍に変化させているが、面内方向の熱伝導率の影響の方が大きくでている。

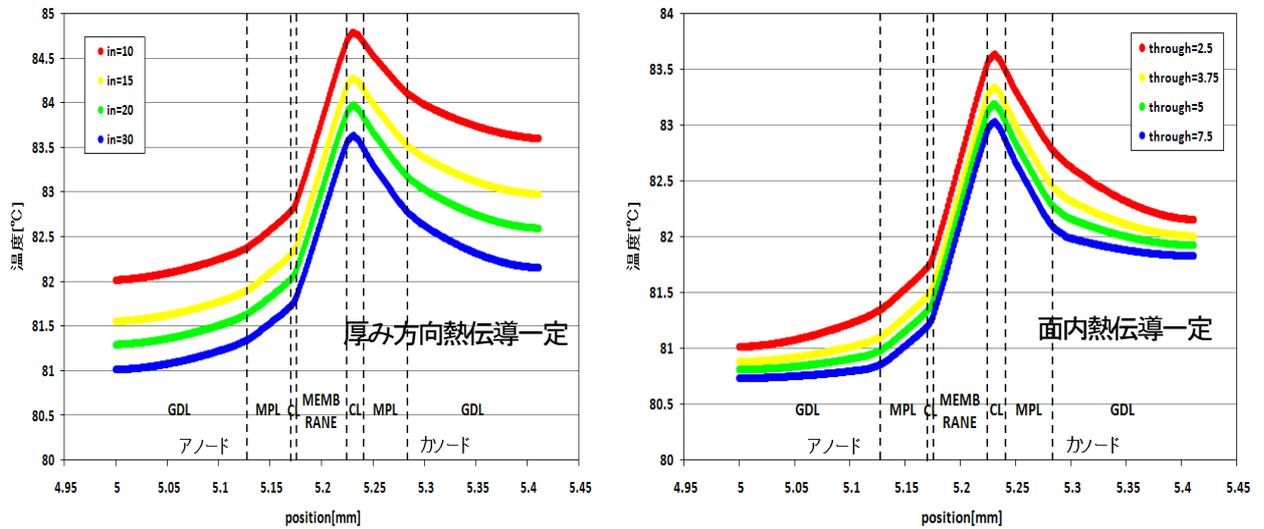


図 3.2-42 熱伝導率の違いによる温度分布

③高温における触媒層モデリング (テキサス大学)

100°C以上の高温におけるセル内部の過渡特性を想定したモデリングを行った。

各層内は均一な層として扱い、各物質各相の支配方程式を用いて解析を行っている。特に触媒層内のアイオノマーに関しては過渡特性を考慮して水の吸着および脱着を考慮している。

仮定としては、全圧一定、温度は一様、単相流、吸着量は一定、ガス輸送は拡散のみ（対流は扱わない）としている。アノードガス拡散層、アノード触媒層、電解質膜、カソード触媒層、カソードガス拡散層における支配方程式を、表 3.2-5 から表 3.2-9 (93 頁) に示す。

また、解析には、各層の空隙率、アイオノマーの体積割合、平均細孔半径、輸送係数、吸脱着速度、浸透係数を使用するが、100°C以上の物性が確保できていないものもあるため、解析結果は80°Cにおける過渡特

表 3.2-5 アノードガス拡散層に用いた支配方程式

Electronic current density, i_1	$\nabla \cdot i_1 = 0$
Electronic potential, ϕ_1	$i_1 = \sigma_s^e \nabla \phi_1$
Flux of water vapor, N_0	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_0}{\partial t} = -\nabla \cdot N_0$
Flux of hydrogen gas, N_{H_2}	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_{H_2}}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{H_2}$
Partial pressure of water vapor, p_0	$\nabla p_0 = \frac{RT}{P_G D_{0,H_2}^{eff}} (p_0 N_{H_2} - p_{H_2} N_0) - \frac{RT}{D_{k,0}^{eff}} N_0$
Partial pressure of hydrogen, p_{H_2}	$p_0 + p_{H_2} = P_G$

表 3.2-6 アノード触媒層に用いた支配方程式

Membrane Water Content, λ	$\frac{e_i}{V_m} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{wm} + s_{vapor}$ $N_{wm} = -\frac{e_i^{eff}}{V_m} D_{\lambda}^{eff} \frac{\partial \lambda}{\partial y} + \frac{2.5\lambda i_2}{22F}$ $s_{vapor} = k_a(\lambda_{eq} - \lambda)$
Ionic current density, i_2	$\nabla \cdot i_2 = a_{12}^o i_{HOR} E$
Electronic current density, i_1	$\nabla \cdot i_1 + \nabla \cdot i_2 = 0$
Electronic potential, ϕ_1	$i_1 = -\sigma_s^{eff} \nabla \phi_1$
Ionic potential, ϕ_2	$i_2 = -\sigma_i^{eff} \nabla \phi_2$
Flux of water vapor, N_0	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_0}{\partial t} = -\nabla \cdot N_0 - s_{vapor}$
Flux of hydrogen, N_{H_2}	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_{H_2}}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{H_2} - \frac{1}{2F} a_{12}^o i_{HOR} E$
Partial pressure of water vapor, p_0	$\nabla p_0 = \frac{RT}{p_G D_{0,H_2}^{eff}} (p_0 N_{H_2} - p_{H_2} N_0) - \frac{RT}{D_{k,0}^{eff}} N_0$
Partial pressure of hydrogen, p_{H_2}	$p_0 + p_{H_2} = p_G$

表 3.2-7 電解質膜に用いた支配方程式

Membrane Water Content, λ	$\frac{1}{V_m} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{wm}$ $N_{wm} = -\frac{1}{V_m} D_{\lambda}^{eff} \frac{\partial \lambda}{\partial y} + \frac{2.5\lambda i_2}{22F}$
Ionic current density, i_2	$\nabla \cdot i_2 = 0$
Ionic potential, ϕ_2	$i_2 = -\sigma_i^{eff} \nabla \phi_2$

性を示す。図 3.2-43 は、アノード側相対湿度 90%、カソード側相対湿度 50%において、初期セル電圧 1.1V を 0.5V に変化させた場合の、電解質膜内部の水分の時間変化を示すものである。横軸は膜厚方向を示し、178 μm の電解質膜の両側に 20 μm の触媒層を設置している。初期状態においてはアノードおよびカソード側の相対湿度の影響により、アノード側の水分量が高くなっている。その後発電によりセル電圧が低下すると、カソード側に水が生成し、カソード側の水分量が増加する。解析結果からは、100

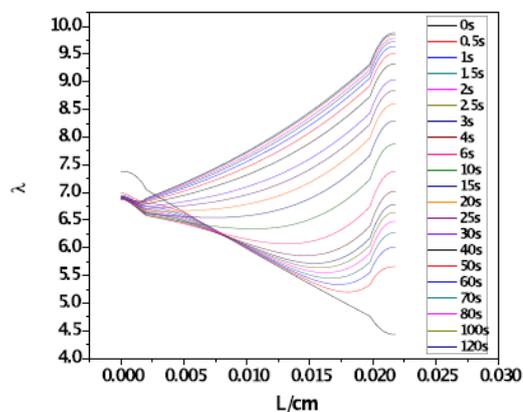


図 3.2-43 触媒層および電解質膜内の水分分布

秒以内で水分量が一定状態に漸近しており、また、水の分布はほぼ直線状態を示していることから定常状態に近い状況に達している。図 3.2-44 はその時のプロトン伝導の変化を示すものである。60 秒程度で一定値に近い値を示している。

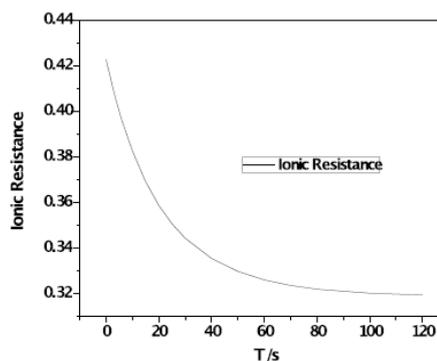


図 3.2-44
プロトン伝導
の変化

表 3.2-8 カソード触媒層に用いた支配方程式

Membrane Water Content, λ	$\frac{e_s}{V_m} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{wm} + \frac{1}{2F} a_{12}^o i_{ORR} E + s_{vsorp}$ $N_{wm} = -\frac{e_s^{eff}}{V_m} D_{\lambda}^{eff} \frac{\partial \lambda}{\partial y} + \frac{2.5 \lambda i_2}{22F}$ $s_{vsorp} = k_a (\lambda_{eq} - \lambda)$
Ionic current density, i_2	$\nabla \cdot i_2 = a_{12}^o i_{ORR} E$
Electronic current density, i_1	$\nabla \cdot i_1 + \nabla \cdot i_2 = 0$
Electronic potential, ϕ_1	$i_1 = -\sigma_s^{eff} \nabla \phi_1$
Ionic potential, ϕ_2	$i_2 = -\sigma_i^{eff} \nabla \phi_2$
Flux of water vapor, N_0	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_0}{\partial t} = -\nabla \cdot N_0 - s_{vsorp}$
Flux of oxygen, O_2	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_{O_2}}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{O_2} - \frac{1}{4F} a_{12}^o i_{ORR} E$
Partial pressure of water vapor, p_0	$\nabla p_0 = \frac{RT}{p_G D_{0,O_2}^{eff}} (p_0 N_{O_2} - p_{O_2} N_0) - \frac{RT}{D_{k,0}^{eff}} N_0$
Partial pressure of oxygen	$p_0 + p_{O_2} = p_G$

表 3.2-9 カソードガス拡散層に用いた支配方程式

Electronic current density, i_1	$\nabla \cdot i_1 = 0$
Electronic potential, ϕ_1	$i_1 = \sigma_s^{eff} \nabla \phi_1$
Flux of water vapor, N_0	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_0}{\partial t} = -\nabla \cdot N_0$
Flux of oxygen, N_{O_2}	$\frac{e_s}{RT} \frac{\partial p_{O_2}}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{O_2}$
Partial pressure of water vapor, p_0	$\nabla p_0 = \frac{RT}{p_G D_{0,O_2}^{eff}} (p_0 N_{O_2} - p_{O_2} N_0) - \frac{RT}{D_{k,0}^{eff}} N_0$
Partial pressure of oxygen	$p_0 + p_{O_2} = p_G$

なお、本モデルは100℃以上の温度領域における解析にも対応しているが、現状では使用可能な物性が取得できていないため、今後の物性の取得を待って対応する。

(5) 特許・論文・発表等

表 3.2-10 知的財産権等 件数

知的財産権	平成 20 年度	平成 21 年度	計
論文 (査読付き)	0	1	1
研究発表・講演	6	6	12
合 計	6	7	13

(6) 達成度

サブテーマ「セルを構成する各要素に関する水蒸気、各種ガス、高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析」、サブテーマ「熱伝導／電気伝導の計測技術の確立とメカニズム解明」およびサブテーマ「応力分布測定技術の確立」については、各測定項目に関して目標とした発電温度・湿度・縮結圧下における測定技術を確立し、データ蓄積およびその依存性を把握することができ、目標を達成した。

一方、サブテーマ「計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明」に関しては、上記測定データが使用可能な熱・物質シミュレーションモデルを開発し、物質移動の限界の発生に関して示唆することができた。しかしながら、より具体的な改善策の提案には、触媒層にフォーカスした輸送メカニズムの解析が必要であると言える。

表 3.2-11 物質移動研究における研究開発項目 (サブテーマ) の達成度

研究開発項目 (サブテーマ)	目標	研究成果	達成度
[1]: セルを構成する各要素に関する水蒸気、各種ガス、高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解明	セルを構成する各要素に関する水蒸気、各種ガス、高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解明	左記計測技術を確立し、メカニズムを推定した。 具体的には、発電条件における温度 (～80℃、120℃) 湿度 (～90%RH) 縮結圧下の水蒸気およびガスの透過試験技術を確立し、温度および縮結圧の影響を測定した。また、ガス拡散層とともにマイクロポーラス層、触媒層との多層膜の測定を行い、水蒸気の透過挙動を明確化した。さらには、発電条件における温度 (～80℃) 縮結圧下の液体水の透過挙動計測技術を確立し、圧縮応力の依存が大きいことを見出し、内部空隙率の影響であると考察した。なお、100℃から 120℃の測定に関しては、測定技術は確立できたが、詳細なデ	○

		<p>ータ計測に至っていない。今後、自動車用燃料電池で必要となる環境条件を精査し、データ蓄積を図る。</p> <p>一方、温度(～80℃)湿度(～90%RH)におけるガス拡散層およびファイバの親疎水性評価として、水接触角の計測技術を確立し、上市試料のデータ取得を実施し温度、湿度、表面、さらには水滴径の影響を明確化した。</p> <p>⇒ データは企業のセル設計に活用されている。企業最新開発品のデータ取得依頼も受けている。</p> <p>研究機関からの共同研究申込みを受けている。</p>	
<p>[2] : 熱伝導/電気伝導の計測技術確立とメカニズム解明</p>	<p>熱伝導性の計測技術の確立とメカニズム解明 電気伝導の計測技術の確立とメカニズム解明</p>	<p>左記計測技術を確立し、メカニズムを推定した。</p> <p>具体的には、発電条件における温度(～80℃、120℃)湿度(～90%RH)締結圧下の熱伝導特性について、特にその構造に由来する異方性を考慮した計測技術を確立し、上市試料について、温度、湿度、および締結応力の影響に関するデータ取得を実施し、構造との関係を考察した。また、発電条件における温度(～80℃、120℃)湿度(～90%RH)締結圧下の電気伝導特性について異方性を考慮した計測技術を確立し、上市試料について、温度、湿度、および締結応力の影響に関するデータ取得を実施した。さらに、触媒層についてもデータ蓄積を行った。</p> <p>⇒ データは企業のセル設計に活用されている。企業最新開発品のデータ取得依頼も受けている。</p>	<p>○</p>

<p>[3]: 応力分布測定技術 確立</p>	<p>応力分布測定技術の確立</p>	<p>左記技術を確立した。 具体的には、発電条件における温度（～120℃）湿度（～90%RH）のチャンバー内でセル面内方向に生じる応力分布を測定する技術を開発し、試作セルを用いて、温度、湿度の影響を測定した。 ⇒ 今後公表予定、企業のセル設計に活用される。</p>	<p>○</p>
<p>[4]: 計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明</p>	<p>計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明</p>	<p>左記シミュレーション技術モデルを開発し、メカニズムを提示した。 具体的には触媒層における物質移動現象解析に不可欠である構造の観察技術として、走査型プローブ顕微鏡の検討を実施し、ケルビンフォース顕微鏡が有用であることを見出し、70℃-相対湿度80%環境条件下で触媒層の構造観察に成功し、これによりモデル化に成功した。 ついで、燃料電池内部での熱・物質移動シミュレーションを実施した。計算に用いる物性・特性値は上記の各測定結果を用い、検証のため触媒層の温度計測を行った。計算結果から、高電流密度においてリブ下部において物質移動の限界による反応ガス不足が発生することが判明した。 ⇒ 今後公表予定 企業のセル設計に活用され、低コスト化・高性能化に資する。</p>	<p>△</p> <p>物質移動速度の向上に関する提案については2012年までに達成見込み</p>

達成度： ◎充分以上、○達成、△一部未達

4. まとめ

4. 1 目標の達成度

本事業の各研究開発項目（テーマ）の主な目標、研究開発成果、および達成度を以下にまとめる。

表 4.1-1 主な研究開発項目の達成度

研究開発項目 (テーマ)	目標	研究開発成果	達成度
【1】 電極触媒 研究	<ul style="list-style-type: none"> ・サブミクロン秒レベルの触媒表面反応追跡技術の確立 ・ナノメートルオーダーで制御された三相界面を持つ触媒/担体の開発 ・超薄膜における触媒活性に影響を及ぼす下地基板の影響を明確化 ・構造(粒子サイズ、粒子間距離、配列状態を制御した白金ナノ粒子)の合成技術確立 	<ul style="list-style-type: none"> ・左記技術の各要素技術を確立 ⇒研究機関からの技術採用の相談を受け要素技術を紹介 ・左記触媒/担体の開発に成功 ⇒次世代触媒層材料として注目されている ・下地基板の影響を明確化 ・左記技術を確立 ⇒研究機関からの技術採用の相談を受けている 	○
【2】 電解質 材料研究	<ul style="list-style-type: none"> ・実作動環境に対応した雰囲気での高次構造解析および水挙動解析技術の確立 ・実作動環境に対応した雰囲気でのガス透過率と自由体積計測技術の確立 ・化学的劣化を確認するためのイメージング技術、機械的劣化評価技術の確立 ・電解質開発のモデルとなりうる実用可能な炭化水素系電解質膜の開発 	<ul style="list-style-type: none"> ・左記手法を確立、メカニズムを解明 ⇒4社、1大学へ技術移転 ・左記手法を確立、メカニズムを解明 ⇒共同研究申込みあり ・単膜での評価法を確立 ・左記電解質膜の開発に成功 ⇒メーカーから技術供与の依頼を受けている 	◎
【3】 物質移動 研究	<ul style="list-style-type: none"> ・セル構成要素に関する高温水蒸気、ガス等透過挙動計測技術確立、メカニズム解析 ・熱伝導/電気伝導の計測技術確立とメカニズム解明 ・応力分布測定技術の確立 ・計測データを活用したシミュレーションによるミクロ物質移動メカニズムの解明 	<ul style="list-style-type: none"> ・左記計測技術を確立、データ蓄積および温度/湿度/締結圧の影響を把握 ⇒データを企業のセル設計に活用、企業開発品の測定依頼、研究機関から共同研究申込みあり ・前述測定データが使用可能な熱/物質移動シミュレーションモデルを開発 ・物質移動の限界発生に関する指針提示 	○

			⇒今後公表予定 企業のセル設計に活用され 低コスト化・高性能化に資す る	
--	--	--	---	--

達成度： ◎充分以上、○達成、△一部未達

4. 2 成果の意義

本事業は、前述の様に、燃料電池の心臓部となる電解質膜電極接合体(MEA)およびガス拡散層(Gas Diffusion Layer, GDL)における発電効率損失に関わる現象の計測・解析技術の開発を通じて、メカニズム解明に基づく革新的材料創製やシステム設計の指針作りに貢献することを目的として実施したものであり、創出された研究開発成果の意義を以下に記す。

(1) 電極触媒研究

前述の様に、燃料電池本格普及に向けての最大課題である低コスト化と高性能化は、電極触媒の寄与が大きいが、とりわけカソードの活性過電圧の低減と劣化抑制に向けてのアプローチが切望されている。産業界からは、カソードにおける酸素還元反応(ORR)の反応機構の定量化およびそれに影響を与える各種因子の特定が切望されている。

ORR 反応追跡は従来電気化学的検討あるいは電子分光学的検討で行われてきたが、明確な結論が出ていない。本事業成果である表面増強振動分光法は、電気化学法の課題である時間分解が可能であること、また電子分光法の課題である電解質界面での測定が困難である点を克服出来ることを示したことで画期的なものと言える。とりわけ、時間分解振動分光法と電気化学マイクロ流路を組み合わせた計測システムは、従来は酸素還元反応の速度論的計測技術に応用された例が無いが、本研究により実現の可能性を示すことが出来た。また、耐久性に優れる表面増強赤外吸収分光基板の簡便な調製法の開発により、計測精度を飛躍的に増加させることが出来、いくつかの研究グループより公表結果に対する照会を受けるとともに共同研究の相談を受けている。開発技術は今後分光解析の分野で幅広い応用が期待出来る。さらには、白金量低減の旗頭であるコアシェル型触媒をモデル化した超薄膜系での諸現象解明に資する解析技術開発を目標とし、白金超薄膜/単結晶基板に適した技術開発に成功し合わせて活性化要因の特定等に成功した。

以上の成果はいずれも今後の触媒材料開発を促進し、産業界が切望する触媒高性能化、低コスト化に結びつくものである。

現実の触媒系は構造・構成等が複雑であることから、反応メカニズム解明をより精緻に行うために、極めて均一かつ単純化したモデル触媒あるいはモデル触媒/担体が必須である。本事業では、担体の構造、サイズを均一に制御したメソポーラス担体および、先端的なナノテクノロジーの適用により、従来の触媒調製技術では不可能であったサイズ・形状や異種金属複合構造、組織化状態を制御した白金ナノ粒子(群)の合成技術を成果として創出したORRの精緻解析に大きな貢献を果たしたものである。また、メソポーラスカーボン担体の開発では、直接合成法によりポアサイズの制御を向上させることで、メソ孔に特有と思われる白金溶解抑制等の特異な性質を発現させ高性能触媒の開発への足懸りになると思われる。また、メソポーラスカーボン担体を垂直配向自立膜(自己支持膜)として合成する方法も見出しており新たな触媒層構築の選択肢として産業界/学界から注目を浴びており、論文引用も10件を超えている。

白金ナノ粒子合成技術は、これにより白金触媒の革新的性能向上に向けた開発の促進が期待できるものであり、研究グループから技術供与に関する相談を受けている。

(2) 電解質材料研究

前述の様に、燃料電池本格普及に向けての最大課題である低コスト化と高性能化には、電解質材料の寄与も大きい。とりわけ高温・低加湿条件下において大電流密度作動を実現するためには、物質移動に伴う損失(拡散過電圧)の大きな要因である電解質材料中のプロトン伝導性等の向上検討が急務である。これを受けて、本事業ではプロトン伝導性を律する要因解明技術の確立を目標に掲げた。これまでプロトン伝導性は比較的大面積(10mm 四方以上)のマクロ測定により求められるものであり、本来のミクロ的構造との相関が考察し難いことが課題であったが、本事業では、電気化学原子間力顕微鏡と核磁気共鳴の汎用装置を用い、燃料電池作動環境雰囲気を実現出来る様に改良する試みと新しい解析手法の開発を実施した。いずれの計測解析手法とも技術確立に成功しミクロ的なプロトン伝導経路の可視化やプロトン伝導を律する水の易動性を定量的に考察するに至った。因みに、電気化学原子間力顕微鏡(e-AFM)によるプロトン伝導パスの直接観察や、核磁気共鳴(NMR)法による水の拡散係数や緩和時間分布測定技術は世界トップレベルの解析手法であり、多くの照会を受けている。また、再現性に優れた構造既知のモデル電解質材料を新規に開発し測定対象とすることにより、ブロック共重合ポリマーの優位性のあるべき材料の指針として提示出来た。低加湿条件、とりわけ高温下におけるプロトン伝導性の確保は今後のMEA設計、如いては燃料電池システムの低コスト化に大きく寄与出来るものと言える。

電解質材料の特性の中でガス透過性は、重要な因子であり、かつ電解質膜と触媒層電解質(アイオノマー)では相反する特性が要求されていることからそのメカニズム解明等が待たれていた。本事業においては、この解明に自由体積の概念から取り組み、課題であった実作動環境での計測技術(陽電子消滅法を活用)を確立し、そのメカニズム解明に成功した。

上記のプロトン伝導ならびにガス透過に関する研究開発成果については、まさに世界に比類の無い精度を有するものであり、かつ小面積単膜でも評価が可能であることから、材料研究現場での迅速な評価ツールとして有用であり、事業期間内に計4企業・1大学に技術移管が完了し、材料開発現場での開発促進に貢献した。

また、炭化水素系電解質材料は、その合成技術の自由度が高いことや、汎用材料をベースに用いることが出来る事等から、期待されて久しいものの、プロトン伝導性や、耐久性等からその実現には時間がかかるものと目されていた。しかしながら、本事業では、世界に先駆けてマルチブロックコポリマーを系統的に合成し、その化学構造と高次構造、物性の相関を解明することができた。さらに、開発した炭化水素系モデル電解質材料は、産業界提案の暫定目標を概ね満たすなど優れた性質を有することからその将来性に大きな期待が寄せられており、企業(電解質膜メーカー、スタックメーカー)からの技術提供の申込みを受けている。

(3) 物質移動研究

燃料電池のコスト低減、性能向上の一つのアプローチとして、反応ガスや生成した水蒸気・液体水の物質移動速度の改善により、発電時の電流密度を増加させ、小型化設計の実現を目的とするものである。特に、物質移動に伴う損失の最大要因である触媒層及びガス拡散層における物質移動の改良検討に資するために、反応ガス、水、熱、および電気等の物質移動計測技術開発を目標とし、燃料電池実作動環境条件下での測定技術検討を実施した。従来、燃料電池セルの設計には各種のシミュレーションによる最適化が行われているが、そこに用いられるデータは室温、大気雰囲気、ブロック試料等の所謂汎用データが用いられていた。本事業においては、温度のみではなく、高湿度状態と、さらには締結圧力に相当する応力印加状態を、おのおの独立して制御できる測定技術を確立した。これにより、現状の燃料電池の作動状態(温度~80℃、湿度~

100%RH、締結圧力～2MPa) におけるデータ蓄積と各因子の影響を明確化し、今まで室温での物性値を使用せざるを得なかった業界に対して、有効な情報を提供した。さらに、産業界からの要請により開発した 120℃ までの加湿状態の測定を可能にする技術に関しても、加圧条件への対応とともに、高温の加圧下における湿度制御の確立は、世界に例を見ないものである。

また、接触角の測定に関して 10 μm 程度までの液滴を測定できる技術は世界初であり、実際に測定結果から液滴径の影響が明確化されたことは、MEA の設計に関して与える影響は大きい。これらの計測技術により得られる計測データの蓄積と公開は、世界に先駆けるものであり、スタックメーカーにおいて設計およびシミュレーションに利用されている。

さらに、測定データを用いたシミュレーションにより、MEA 内の熱および物質移動を解析し、物質移動の限界を推定した。限界はリブ部の触媒層において発生し、経験的な知見を裏付けることができた。

「物質移動の限界の把握とそれを打破する設計指針の確立」には、触媒層にフォーカスしたより詳細な解析が必要であり、次期事業の課題として提案している。

4. 3 知的財産権等の取得

事業期間中に、産業技術総合研究所固体高分子形燃料電池先端基盤研究センターおよび北陸先端科学技術大学院大学で各 1 件 (計 2 件) の特許出願があり、適切な手続きにより進められている。

前者は、「メソ孔カーボン担体自立膜の製造方法」として、メソ細孔の細孔径および細孔間隔を均一に制御したカーボン担体自立膜の製法特許であり、次世代触媒層の有力な候補材であることを期待し、外国出願 (米国・EC 向け) とした。北陸先端科学技術大学院大学の出願は、現状最適サイズと言われている 3 ナノメートル (nm) 近傍の立方体型白金触媒粒子を任意サイズ (2.5～10nm) で均一に作製する製法特許、「形状、サイズ、配列を緻密制御した立方体型金属ナノ粒子の製造方法」である。現状国内出願であるが、状況を見て国外出願も想定している。

4. 4 成果の普及

成果の普及については、タイムリーな発表に心がけるとともに、発表メディアも学界・産業界の注目度の高いものを取りこむようにし、有効性の高い成果普及に努めた。

知的財産、成果普及について下記の表にまとめる。

表 4.4-1 特許、論文、外部発表等の件数

	2008 年	2009 年	2008-09 年 計
	H20 年	H21 年	
特許出願(権利化)	0	2	2
論文(査読付き)	13	23	36
論文(査読無し)	0	3	3
研究発表・講演	87	77	164
新聞雑誌等への掲載	0	2	2
展示会への出展	0	3	3
合計	100 件	110 件	210 件

平成 22 年 8 月 31 日現在

産業界に向けての迅速な公開を目指して、産業界の燃料電池技術者を対象としたイブニングセミナー（非公開）およびFC-Cubic ワークショップ（公開）を計4回開催し、延 299 人の参加を得た。

具体的には、燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）の会員企業技術者を対象として、下記3回のイブニングセミナーを実施した。

- ① 電極触媒関連テーマ（山梨大学の招待講演を含む）、2008年7月15日
- ② 電解質関連テーマ（山梨大学との共催）、2008年11月17日
- ③ 物質移動関連テーマ（自動車・定置用燃料電池メーカーからの招待講演を含む）、
2009年11月10日

いずれのセミナーに於いても、テーマを明確にして直接技術者に問いかけること、論文投稿受理あるいは口頭発表予稿送付直後のフレッシュな内容を公開すること、さらには研究者間の距離を短くするためにポスター発表形式とする等の工夫を織り込んだ。

これと並行して、公開制のFC-Cubic ワークショップを1回開催した（2009年4月8日）。本事業の研究成果とそれに関連する国内外の話題について招待講演を通じて同時に提供し、産業界に総合的な情報公開とベンチマーキングをねらいとして実施した。比較的小規模のワークショップとすることで、発表者～聴講者の距離感を縮める工夫を織り込み、結果として人的連携の強化が果たせた。

また、日本企業は複数企業が集合している場では活発な議論が進みにくいことを受けて、直接企業を訪問する形式での交流会を開催した。2008年度はアイシン精機、日産自動車、松下電器（現パナソニック）、トヨタ自動車、東芝燃料電池システムズ、米国General Motors、本田技術研究所と、また2009年度は新日本石油（現JX日鉱日石エネルギー）との実績（企業によっては複数回）を重ねた。

上記取り組みの成果として、期待に違わず技術展開を希望する企業が続出したため、NEDO 技術開発機構との検討を経て、公募制度による技術成果移転制度を新たに設定し、公開公募⇒外部委員による採択審査を経て計6社の企業（住友化学、東亜合成、W. L. Gore & Associates、東洋紡績、ジャパングアテックス、日産自動車）への技術移転を図った。結果として、展開途中での2社の合併および1社の燃料電池事業からの撤退により実質4社となったが、電解質関連技術3テーマ、また物質移動関連1テーマの移転が期間中に進み、それぞれ素材開発あるいはMEA開発等の促進に貢献した。具体的には、企業における開発試作品の評価を本事業成果をツールとして実施し、適切な改良指針を創出した。一部の開発品は、すでに製品化検討に織り込まれている。

IV. 実用化の見通しについて

1. 実用化の見通し

燃料電池の本格的普及には、大幅なコスト低減、ならびに性能、耐久性および信頼性の向上と言う多様なかつ背反する要素をそれぞれ満たす革新的なブレークスルーが産業界から切望されている。そのためには従来のエンジニアリング手法ではなく、サイエンスに立ち戻った研究開発が必要である。本事業では、電極触媒、電解質材料、MEA、さらにはガス拡散層等におけるプロトン伝導やガス・水移動といった諸現象を的確に把握しそのメカニズムを解析するツール開発を通じて、低コスト、高性能、および高耐久性・信頼性等を同時に実現する高性能MEA開発に貢献することを目的としている。実用化へのロードマップを図1-1に示す。

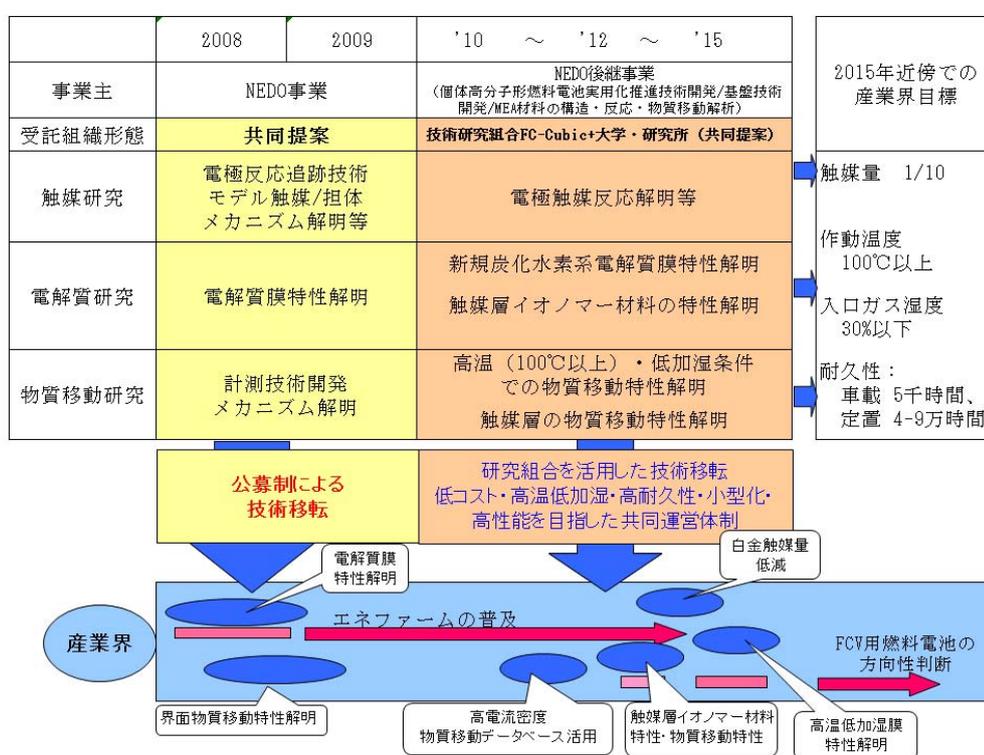


図1-1 実用化へのロードマップ

本事業はそれ自身で低コスト・高性能MEA開発が完結する訳ではなく、これまで困難であった解析・計測技術を新たに開発し、メカニズム解析あるいは計測データ取得を通じて、素材メーカーならびにスタックメーカーの開発を促進することを経て実用化に達する技術領域である事から、産業界に向けて如何に迅速に開発技術の成果展開（成果公開と技術移転）を図るかが鍵と目される。以下に成果公開の実績と、実用化例および今後の可能性について記す。

1.1 成果展開

本事業の研究成果実用化の鍵は、産業界に向けての迅速な成果公開と技術移転である。

後述の直接的な働きかけは対象が限定されることもあり、国内外の一般公開として、二年間の事業期間中、計200件余に及ぶ論文・口頭発表等をタイムリーに投稿・発表した。内訳を表1.1-1に示す。

表 1.1-1 特許、論文、外部発表等の件数

	2008 年	2009 年	2008-09 年
	H20 年	H21 年	計
特許出願（権利化）	0	2	2
論文（査読付き）	13	23	36
論文（査読無し）	0	3	3
研究発表・講演	87	77	164
新聞雑誌等への掲載	0	2	2
展示会への出展	0	3	3
合計	100 件	110 件	210 件

平成 22 年 8 月 31 日現在

論文等は公表に時間がかかることもあり、産業界に向けての迅速な公開を目指して、産業界の燃料電池技術者を対象とした「イブニングセミナー」（非公開）および「FC-Cubic ワークショップ」（公開）を計 4 回開催し、延 299 人の参加を得た。具体的には、燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）の会員企業技術者を対象として、下記 3 回の「イブニングセミナー」を実施した。

- ① 電極触媒関連テーマ（山梨大学の招待講演を含む）、2008 年 7 月 15 日
- ② 電解質関連テーマ（山梨大学との共催）、2008 年 11 月 17 日
- ③ 物質移動関連テーマ（自動車・定置用燃料電池メーカーからの招待講演を含む）
、2009 年 11 月 10 日

いずれのセミナーに於いても、テーマを明確にして直接技術者に問いかけること、論文投稿受理あるいは口頭発表予稿送付直後のフレッシュな内容を公開すること、さらには研究者間の距離を短くするためにポスター発表形式とする等の工夫を織り込んだ。

これと並行して、公開制の「FC-Cubic ワークショップ」を 1 回開催した（2009 年 4 月 8 日）。本事業の研究成果とそれに関連する国内外の話題について招待講演を通じて同時に提供し、産業界に総合的な情報公開とベンチマーキングをねらいとして実施した。比較的小規模のワークショップとすることで、発表者～聴講者の距離感を縮める工夫を織り込み、結果として人的連携の強化が果たせた。

また、日本企業は複数企業が集合している場では活発な議論が進みにくいことを受けて、直接企業を訪問する形式での交流会を開催した。2008 年度はアイシン精機、日産自動車、松下電器（現パナソニック）、トヨタ自動車、東芝燃料電池システムズ、米国 General Motors、本田技術研究所と、また 2009 年度は新日本石油（現 JX 日鉱日石エネルギー）との実績（企業によっては複数回）を重ねた。

1. 2 研究成果の実用化

上記取り組みの成果として、期待に違わず技術展開を希望する企業が続出したため、NEDO との検討を経て、公募制度による技術成果移転制度を新たに設定し、公開公募⇒外部委員による採択審査を経て計 6 社の企業（住友化学、東亜合成、W. L. Gore & Associates、東洋紡績、ジャパングアテックス、日産自動車）への技術移転を図った。結果として、展開途中での 2 社の合併および 1 社の燃料電池事業からの撤退により実質 4 社となったが、電解質関連技術 3 テーマ、また物質移動関連 1 テーマの移転が期間中に進み、それぞれ素材開発あるいは MEA 開発等の促進に貢献した（次頁、図 1.2-1）。

素材メーカーへの移転成果に於いては 1 社の開発素材がスタックメーカーとの共同開発に至り、まさに実

用MEAに結実した（データ等未公表）。他の素材開発に於いても、漸次、実用材料開発に結実して行くものと想定をしている。また、スタックメーカーに於いては、移転技術がMEA中物質移動解析を通じてMEA開発に直結していくものと想定している。今後想定される企業展開（案）を図1.2-2に示す。

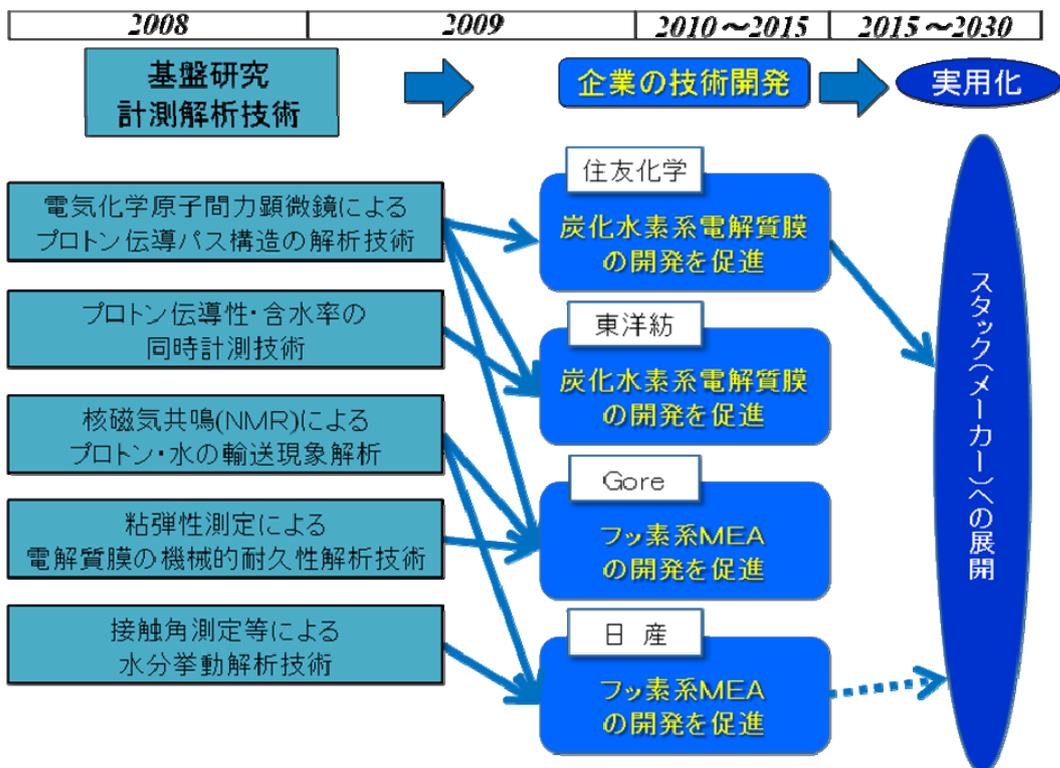


図1.2-1 企業展開の実施事例

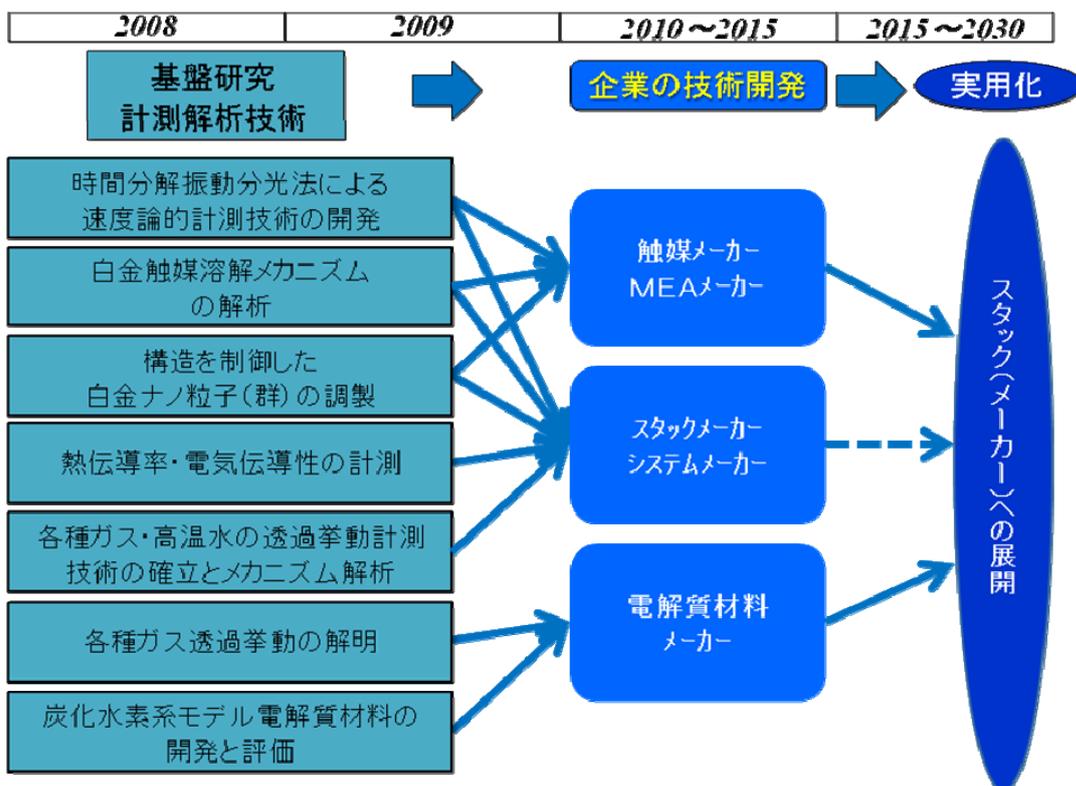


図1.2-2 今後想定される企業展開（案）

2. 波及効果

本事業では、電極触媒、電解質材料、MEA、さらにはガス拡散層等におけるプロトン伝導やガス・水移動といった諸現象を的確に把握しそのメカニズムを解析するツール開発を通じて、低コスト、高性能、および高耐久性・信頼性等を同時に実現する高性能MEA開発に貢献することを目的としている。

本事業はそれ自身で低コスト・高性能MEA開発が完結する訳ではなく、これまで困難であった解析・計測技術を新たに開発し、メカニズム解析あるいは計測データ取得を通じて、産業界に貢献するものであり、その波及効果としては、下記3点が挙げられる。

1. 関連分野への波及
2. 人材育成
3. 国際連携の拠点

2.1 関連分野への波及

本事業に関連のある直接メタノール型燃料電池およびリチウムイオン電池の各技術領域への想定される波及効果を以下に列挙する。

(1) 直接メタノール型燃料電池

- ・触媒/触媒層の解析技術（時間分解分光法等）を通じて、高性能化設計に寄与
- ・電解質材料の解析技術（e-AFM、NMR等）を通じて、メタノールクロスオーバー抑制対策に寄与
- ・物質移動解析技術（水透過率測定、材料物性測定、シミュレーション等）を通じて、拡散分極抑制対策に寄与

(2) リチウムイオン電池

- ・電解質材料の解析技術（e-AFM、NMR等）を通じて、ゲルポリマー電解質のリチウムイオン伝導性向上対策に寄与
- ・電解質材料の解析技術（e-AFM、NMR等）を通じて、セパレータのリチウムイオン伝導性向上対策に寄与
- ・触媒の解析技術（時間分解分光法等）を通じて、正極/負極の安定性/耐久性の向上対策に寄与
- ・物質移動解析技術（材料物性測定、シミュレーション等）を通じて、拡散分極抑制対策に寄与

さらに、当該分野への波及として、材料基礎研究機関への波及がある（図2.1-1）。

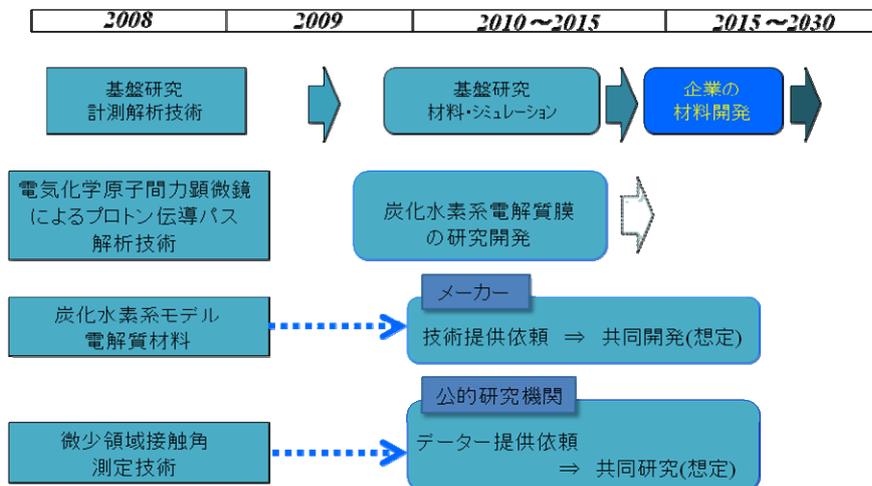


図2.1-1 今後想定される当該分野への波及

既に山梨大学とは、炭化水素系電解質膜の解析技術として、連携が進んでおり、今後も他の NEDO プロジェクト担当機関等へ波及が進んでいくものと思われる。本事業で開発したモデル材料は、単に計測解析精度を上げるためのみならず、実用材料として研究機関もしくは企業の基礎研究として波及することが容易に想定される。

2.2 人材育成

本事業の拠点である産総研・FC-Cubic、さらには、共同提案・共同実施機関であるお茶の水女子大学、北陸先端科学技術大学院大学、上智大学、米国テキサス大学オースチン校に於いては、燃料電池に関わる研究活動を通じて若手研究者の育成に努めてきた。お茶の水女子大学および上智大学の博士前期課程学生が拠点 FC-Cubic に於いて実験を行う事で視野を広める等の工夫を取り入れた。

その結果として、産総研・FC-Cubic ならびに上智大学から、研究員および関連学生が燃料電池関連企業への就職が実現した。また、産総研・FC-Cubic の研究員が3校の大学へ教官として赴任した。まさに人材育成の役割を為したものと言える(図 2.2-1)。今後も、産業界へ転身した際には、産業界への技術底上げの一端を担うものと考えられる。

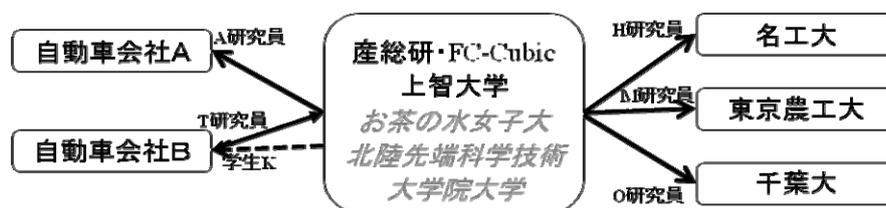


図 2.2-1 技術者・研究者の輩出事例

本事業の実施期間中に、拠点である産総研・FC-Cubic は、イタリア国 ITAE からコンポジット電解質膜の構造解析をテーマとして Dr. A. Carbone を、イタリア国ローマ大 (SAPIENZA) からセル構成要素の応力測定に関する可能性調査のために Prof. Z. Del Prete を、またカナダ国 NRCC から ME A 内の物質移動解析をテーマとして Mr. Adachi を受け入れた。事業実施者は海外の先端技術をそれぞれ吸収し、技術を深化させた。

2.3 国内外連携の拠点

本事業では産業界との強い連携を意識するとともに、前述の研究開発マネジメントに示す様に国内外の研究機関との連携を進めてきた。

図 2.3-1 に示す通り、国内に於いては、燃料電池実用推進協議会 (FCCJ) を通じて前述のイブニングセミナーを開催し、山梨大学とはイブニングセミナーの共催や共同研究を実施した。また、SPring-8、九州シンクロトロン光研究センターと技術交流を重ねた。

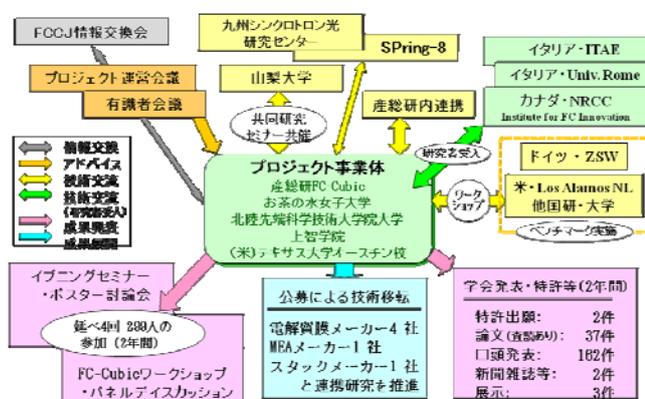


図 2.3-1 国内外連携の概要

一方、国際連携に於いては、米国ロスアラモス国立研究所 (LANL) との定期的なワークショップ開催 (2008年9月8～11日・米国、2009年8月26～27日・日本、および2009年11月19～20日・米国) を開催し、公開済み成果ベースではあるが、総合的な技術交流が進んだ。米国サイドは多くの研究所・大学がまた日本サイドからも大学が参画していることから、まさに LANL と産総研・FC-Cubic とが米国～日本の連携拠点となっている。

さらに、物質移動研究分野では、実験的手法と計算科学との融合が課題となっていることから、両者の研究者を招聘しワークショップを開催した。第1回はカナダ国オンタリオ大学、カナダ国マクマスター大学、九州大学、北海道大学、および産総研・FC-Cubic が参加 (2009年3月21日)、また第2回は米国 General Motors、米国テキサス大学、九州大学、京都大学、FC-Cubic が参加し (2010年1月8日)、有意義な討議を行った。

イタリア国 Institute for Advanced Energy Technologies (ITAE)、イタリア国ローマ大学 (SAPIENZA)、カナダ国 National Research Council Canada (NRCC)、ドイツ国 ZSW との技術交流も実施した。三機関からは研究者の受け入れを実施した。また、本事業の拠点である産総研・FC-Cubic に於いては、フランス、エジプト、ブラジル、バングラディシュ、およびタイの若手研究者が研究活動を行っており、国際連携の拠点として一役かっている。

上記連携の具体的波及成果として、山梨大学との炭化水素系電解質膜の解析に関わる共同研究に至っている。

事業終了後の今後も、上述の連携活動の継続により、引き続き国内外の連携拠点としての貢献が出来るものと想定している。

エネルギーイノベーションプログラム基本計画(抜粋版)

1. 目的

資源に乏しい我が国が、将来にわたり持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことが不可欠である。他方、エネルギー技術開発は、長期間を要するとともに大規模投資を伴う一方で将来の不確実性が大きいことから、民間企業が持続的な取組を行うことは必ずしも容易ではない。このため、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方がこの方向性を共有することで、将来の不確実性に対する懸念が緩和され、官民において長期にわたり軸のぶれない取組の実施が可能となる。以下に5つの政策の柱毎に目的を示す。

1-I. 総合エネルギー効率の向上

1970年代以来、官民をあげて省エネルギーに取り組み、産業構造の転換や新たな製造技術の導入、民生機器の効率改善等により世界最高水準の省エネルギーを達成している。今後、「新・国家エネルギー戦略」に掲げる、2030年までにGDPあたりのエネルギー利用効率を約30%向上を実現していくためには、産業部門はもとより、全部門において、総合エネルギー効率の向上に資する技術開発とその成果の導入を促進する。

1-II. 運輸部門の燃料多様化

ほぼ100%を石油に依存する運輸部門は、我が国エネルギー需給構造上、最も脆弱性が高く、その需給構造の次世代化は、将来に向けた早急な対策が不可欠な課題となっている。

「新・国家エネルギー戦略」に掲げる目標（2030年に向け、運輸部門の石油依存度が80%程度となることを目指す）の実現のためにも、官民が中長期的な展望・方向性を共有しつつ、技術開発と関連施策を推進する。

1-III. 新エネルギー等の開発・導入促進

太陽光、風力、バイオマスなどの新エネルギーは、エネルギー源の多様化や地球温暖化対策の観点から重要である。しかし、現時点では経済性や出力安定性といった普及へ向けての課題が存在する。

そのため、これらの課題解決に向けた技術開発の推進及び新エネルギーの導入促進のための関連施策の実施により、更なる新エネルギーの普及を推進する。

1-IV. 原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保

原子力発電は供給安定性に優れ、運用時にCO₂を排出しないクリーンなエネルギー源である。安全確保を大前提に核燃料サイクルを含む原子力発電を着実に推進する。

1-V. 化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用

化石燃料資源の大宗を輸入に依存する我が国にとって、その安定供給の確保は国家安全保障に直結する課題である。このため、石油・天然ガス等の安定供給確保を目指し、我が国企業による資源国における資源開発等に対する支援等の施策を進めるとともに、その有効かつクリーンな利用を図る。

2. 政策的位置付け

エネルギー基本計画（2007年3月閣議決定）

重点的に研究開発のための施策を講ずべきエネルギーに関する技術及びその施策として、

1. 総合エネルギー効率の向上に資する技術
2. 原子力利用の推進とその大前提となる安全の確保に資する技術
3. 運輸部門のエネルギー多様化に資する技術
4. 新エネルギーに関する技術
5. 化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用に資する技術

以上が位置づけられている。

新・国家エネルギー戦略（2006年5月）

世界最先端のエネルギー需給構造の実現を図るため

1. 省エネルギーフロントランナー計画
2. 運輸エネルギーの次世代化計画
3. 新エネルギーイノベーション計画
4. 原子力立国計画

以上の計画が位置づけられている。また、資源外交、エネルギー環境協力の総合的な強化を図るため、「総合資源確保戦略」が位置づけられている。

第3期科学技術基本計画（2006年3月閣議決定）

国の存立にとって基盤的であり国として取り組むことが不可欠な研究開発課題を重視して研究開発を推進する「推進4分野」であるエネルギー分野、分野別推進戦略（2006年3月総合科学技術会議）における「推進4分野」であるエネルギー分野に位置付けられている。

経済成長戦略大綱（2006年7月財政・経済一体改革会議）

資源・エネルギー政策の戦略的展開として

1. 省エネルギーフロントランナー計画
2. 次世代自動車・燃料イニシアティブ等による運輸エネルギー次世代化
3. 新エネルギーイノベーション計画
4. 原子力立国計画
5. 資源外交、環境・エネルギー協力等の総合的な強化

以上が位置づけられている。

京都議定書目標達成計画（2005年4月閣議決定）

「京都議定書の約束を達成するとともに、更に「脱温暖化社会」に向けて長期的・継続的な排出削減を進めるには、究極的には化石燃料への依存を減らすことが必要である。環境と経済の両立を図りつつ、これらの目標を達成するため、省エネルギー、未利用エネルギーの利用等の技術革新を加速し、効率的な機器や先進的なシステムの普及を図り、世界をリードする環境立国を目指す。」とされている。

3. 達成目標

3-1. 総合エネルギー効率の向上

転換部門における「エネルギー転換効率向上」、産業部門における「製造プロセス向上」、民生・運輸部門における「省エネルギー」などにより、エネルギー消費効率を2030年度までに少なくとも30%改善することを目指す。

3-2. 運輸部門の燃料多様化

バイオマス由来燃料、GTL、BTL、CTLなどの新燃料、電気自動車や燃料電池自動車などの導入により、現在ほぼ100%の運輸部門の石油依存度を2030年までに80%程度とすることを目指す。

3-3. 新エネルギー等の開発・導入促進

太陽光、風力、バイオマスなどの新エネルギーの技術開発や燃料電池など革新的なエネルギー高度利用を促進することにより、新エネルギー等の自立的な普及を目指すことで、エネルギー源の多様化及び地球温暖化対策に貢献する。

3-4. 原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保

2030年以降においても、発電電力量に占める比率を30～40%程度以上とすることを目指すため、高速増殖炉サイクルの早期実用化、既設軽水炉代替へ対応する次世代軽水炉の開発、軽水炉技術を前提とした核燃料サイクルの確立、放射性廃棄物対策などの技術開発を推進する。

3-5. 化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用

石油・天然ガスの化石燃料の安定供給確保を目指し、資源獲得能力の強化に資する先端的な技術開発を推進するとともに、環境負荷低減のために化石燃料の効率的かつクリーンな利用を促進するための技術開発・導入を目指す。

4．研究開発内容

4 - . 総合エネルギー効率の向上

4 - - . 共通

(1) エネルギー使用合理化技術戦略的開発(運営費交付金)

概要

省エネルギー技術開発の実効性を高めるために、シーズ技術の発掘から実用化に至るまで、民間団体等から幅広く公募を行い、需要側の課題を克服し得る省エネルギー技術開発を戦略的に行う。

技術目標及び達成時期

中長期的視点に立った省エネルギー技術戦略を構築し、技術開発の相互連携によりシナジー効果が発揮され技術開発が促進されるよう、超燃焼システム技術、時空を超えたエネルギー利用技術、省エネ型情報生活空間創生技術、先進交通社会確立技術、次世代省エネデバイス技術の技術群に重点化して、省エネルギー技術戦略に沿った技術開発を戦略的に推進する。

研究開発時期

2003年度～2010年度

(2) エネルギー使用合理化産業技術研究助成事業(運営費交付金)

概要

産業界や社会のニーズに応える省エネルギー技術のシーズの発掘とその育成、並びに、省エネルギー技術に関する次世代の研究リーダーの育成を図る。この目的のため、産業界からの期待が高い技術領域・課題を提示した上で、大学や独立行政法人の研究者等から研究開発テーマを募集する。厳正な外部評価によって省エネルギー効果があり且つ独創的・革新的なテーマを選定し、研究者代表者個人を特定して助成金を交付する。

技術的目標及び達成時期

独創性のある研究者等を助成すると共に、中間評価ゲート方式が醸成する競争的環境の下で企業との連携を強化させることにより、10～15年後の実用化が有望な革新的省エネルギー技術の研究開発を促進する。本事業では革新的省エネルギー技術の実用化への第1歩となる特許について、助成期間終了後の出願比率を100%とすることを目標とするとともに、省エネルギー技術に関する次世代の研究リーダーの育成を図る。

研究開発期間

2000年度～

(3) 研究開発型中小企業挑戦支援事業(スタートアップ支援事業)

概要

省エネルギー対策に資する中小企業の優れた技術シーズ、ビジネスアイデアの事業化による創業・新事業展開を促進するため、実用化研究開発に要する経費(原材料費、直接人件費、機械装置費、知的財産取得費等)の一部を補助するとともに、補助事業を行う中小・ベンチャー企業等に対して中小企業基盤整備機構によるビジネスプランの具体化・実用化に向けたコンサルティング等を一体的に実施

研究開発期間
2003年度～2008年度

4 - . 運輸部門の燃料多様化

4 - - . 共通

- (1) イノベーション実用化補助事業(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (2) 非化石エネルギー産業技術研究助成事業(運営費交付金)(4 - - 参照)

4 - - . バイオマス由来燃料

- (1) 新エネルギー技術研究開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (2) E3地域流通スタンダードモデル(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (3) バイオマス等未活用エネルギー実証事業(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (4) バイオマスエネルギー地域システム化実験事業(運営費交付金)(4 - - 参照)

4 - - . G T L等の合成液体燃料

- (1) 革新的次世代低公害車総合技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (2) 天然ガス未普及地域供給基盤確立実証試験(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (3) 天然ガスの液体燃料化(G T L)技術実証研究(運営費交付金)(4 - - 参照)

4 - - . 燃料電池自動車および水素関連技術

- (1) 固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (2) 燃料電池先端科学研究(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (3) 新利用形態燃料電池技術開発(運営費交付金)(4 - 参照)
- (4) 水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (5) 水素貯蔵材料先端基盤研究事業(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (6) 水素社会構築共通基盤整備事業(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (7) 燃料電池システム等実証研究(4 - - 参照)

4 - - . 電気自動車

- (1) 次世代蓄電システム実用化戦略的技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)

4 - . 新エネルギー等の開発・導入促進

4 - - . 共通

- (1) 新エネルギー技術研究開発(運営費交付金)

概要

新エネルギーの自立的普及に向けて、太陽光、風力、バイオマスなど新エネルギー分野でのイノベーションを促進すべく、高効率かつ低コストを目指した先進的技術開発を実施する。具体的には以下の研究開発を実施する。

- A. 革新的な太陽電池の開発を実施する研究拠点を形成し、海外との研究協力等を行いながら、超長期の視野に立って、飛躍的な性能向上を目指した太陽光発電技術の開発を推進する。(革新型太陽電池国際研究拠点整備事業)
- B. 中長期的に、より一層の高効率化と低コスト化を目指して、革新的な材料、構造等を採用した太陽光発電技術の開発を推進する。(太陽光発電システム未来技術研究開発)

- C．2020年の目標発電コスト14円/kWhおよび太陽光発電システムの大幅な効率向上を実現すべく、未来技術研究開発などで得られた要素技術開発の成果の内、実用化が期待できる太陽電池作製に係る技術について課題を設定し早期実用化を助成する。(太陽光発電システム実用化促進技術開発)
- D．電力供給源としての太陽光発電の信頼性を確立し、今後の太陽光発電システムの円滑な普及促進を図るため、太陽光発電システムの大量普及時に不可欠な性能評価技術やリサイクル・リユース技術等システムの共通基盤技術に係る研究等を実施する。(太陽光発電システム共通基盤技術研究開発)
- E．PVシステムの普及拡大のため、「集中連系型太陽光発電システム実証研究」の設備を有効利用しながら、認証制度にも資する複数台連系に係わる試験方法を確立する。(単独運転検出装置の複数台連系試験技術開発研究)
- F．風力発電技術の国際的な動向を把握しつつ、我が国の複雑地形における風力発電利用上の各種課題を克服するための基礎から応用までの技術について研究開発を行う。具体的には我が国の厳しい風特性を反映した風特性モデルの確立及び高々度風況観測を簡便に行うためのリモートセンシング技術の精度検証・評価を行う。
- また、全国規模での落雷電流計測、落雷様相観測による雷特性の把握、落雷特性・落雷保護対策と被害実態との相関把握、上記を踏まえた効果的な落雷保護対策の検討及び実機規模での実雷による保護対策検証等を実施し、高精度落雷リスクマップを作成するとともに、風力発電設備へのより効果的な落雷等に対する対策を策定する。(次世代風力発電技術研究開発事業)
- G．我が国特有の海上特性や気象・海象条件を把握し、これらの自然条件に適した洋上風況観測法や風力発電システムに関する技術開発とその実証を行なうと共に、環境影響評価システム手法を確立する。(洋上風力発電技術研究開発)
- H．バイオマスのエネルギー利用の促進を図るためには、発生地域が分散し、形状・性状が多種多様にわたるバイオマス資源を利用しやすい形態の有用エネルギーへ効率的に転換できる技術を開発する。(バイオマスエネルギー等高効率転換技術開発)
- I．世界的にもベンチャー企業による太陽光発電、新型風力発電、燃料電池、バイオ燃料分野におけるイノベーション活動が活発化していることを踏まえ、詳細目標設定・多段階選抜形の米国S B I R制度を参考に特定のキーテクノロジーに対するベンチャーのチャレンジを強力に支援する。(新エネルギーベンチャー技術革新事業)

技術目標及び達成時期

- A．2050年までに「変換効率が40%超」かつ「発電コストが汎用電力料金並み(7円/kWh)」の太陽電池を実用化することを目指した研究開発の中で、変換効率40%超の実現に向けた技術の基礎・探索研究段階と位置づけて研究開発を実施する。
- B．2020年頃に業務用電力料金並の発電コスト(14円/kWh、モジュール製造原価として75円/W程度)、2030年頃に火力発電の発電コスト(7円/kWh、モジュール製造原価として50円/W程度)の実現に向けた中・長期的な技術開発を行う。

- C．2015年に向けて市場競争力を備えた本格生産・商用化を目指す。
- D．2020年度の技術開発目標である発電コスト14円/kWhを目指し、中期的な視点での太陽光発電の普及拡大に資する。
- E．2009年度末までに、電力系統側が受け入れ可能な、導入台数の制限のない能動型単独運転検出装置の試験方法を確立する。
- F．2012年度までに、風力発電の基礎から応用までの技術について、国際的な動向を把握しつつ、我が国特有の気象・地形に起因する各種問題(風車耐久性等)を克服するための研究開発を行って、我が国の風車産業の振興に資するとともに、IEA RD&D WINDなどの最先端の国際的風力発電共同研究に研究成果を反映させる。
また、2012年度までに、高精度落雷リスクマップを作成するとともに、風力発電設備へのより効果的な落雷等に対する対策を策定する。
- G．2013年度までに、我が国の海象・気象条件に適した、洋上風況観測システム、洋上風力発電システム及び環境影響評価の手法等の技術を確立する。
- H．2004年度より、バイオマスエネルギー転換プロセスにおける各工程のボトルネックを抽出し、2008年度までに開発が完了するよう、それぞれのボトルネックをブレイクスルーする要素技術開発を提案公募方式により実施する。更に、2005年度より2009年度まで、バイオマスのエネルギー転換・利用技術等の分野において2030年の普及を目指した新規な革新的技術を開発するための先導技術研究開発を提案公募方式により実施する。
- I．潜在的なオプションの顕在化や関連産業分野の技術開発による技術革新により、新エネルギー導入促進技術オプションの多様化と経済性の向上に寄与する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(2) 新エネルギー技術フィールドテスト事業(運営費交付金)

概要

2010年度の新エネルギー導入目標達成に向け、新技術を活用した太陽光発電及び太陽熱利用システムの有効性の検証、バイオマス熱利用システムの性能・経済性等の検証、風車立地に必要な高所の風況データの収集・解析など総合的な新エネルギーフィールドテストを実施する。具体的には以下のフィールドテストを実施する。

- A．新技術を活用した太陽光発電システム等を設置し、出力特性等の情報収集及び分析を行うことで、その有効性を確認するとともに、ガイドラインの策定等により広く情報発信を行う。(太陽光発電新技術等フィールドテスト事業)
- B．新利用形態の太陽熱利用システムや未利用分野においてシステムを設置し、出力特性等の情報収集及び分析を行うことで、その有効性を確認するとともに、ガイドラインの策定等により広く情報発信を行う。(太陽熱高度利用システムフィールドテスト事業)
- C．広く薄く賦存するバイオマスを、民間企業や研究機関等において研究開発が終了段階をむかえた高効率に熱利用できるシステムを設置し、設置場所の熱需要に合わせたフィールドテストを実施することにより、実運転におけるバイオマス熱

利用転換システムとしての課題抽出、解決を行い、早期実用化を図り、バイオマスエネルギーの導入促進を行う。(地域バイオマス熱利用フィールドテスト事業)

- D. 風力発電の導入目標(2010年度300万kW)を達成するため、共同研究事業者と大型風車の導入普及に必要な高所の風況データの収集・解析・評価を行い、公開する。(風力発電フィールドテスト事業)

技術目標及び達成時期

- A. 設置システムについて、2007年度に策定したガイドラインを2009年度、2012年度及び2015年度に見直し改訂する。
- B. 設置システムについて、2007年度に策定したガイドラインを2009年度に改訂する。また、2012年度及び2015年度に見直し改訂する。
- C. 一定レベルまで確立されたバイオマス熱利用技術について、性能や経済性等の状況・データを収集・分析し、熱利用システムの有効性を実証するとともに、これらの結果を公表することで汎用性の高い熱利用システムの確立し、2010年度のバイオマス熱利用の導入目標(308万KL)達成を目指す
- D. 2010年度までに、高所の風況データの解析・評価を行い、導入普及に有用な資料の取りまとめを行い、これらの結果を風力発電事業者、研究機関や風力発電事業を計画している各種団体等に公開することにより、風力発電導入の素地を形成し、風力発電の導入を拡大する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(3) イノベーション実用化補助金(運営費交付金)

概要

科学技術基本計画における戦略的技術領域・課題にかかる技術課題等で石油代替エネルギーの製造・生成・利用に資する実用化開発を行う民間企業に対し助成支援する。

技術目標及び達成時期

助成事業終了後3年以上を経過した時点で25%の実用化達成率。加えて、知的資産経営の方針に対する審査時の評価を通じて、「技術等の知的資産を活かす経営の下で収益拡大を図る(技術を経営、収益につなげる)」意識を普及させる。

研究開発期間

2000年度～

(4) 非化石エネルギー産業技術研究助成事業(運営費交付金)

概要

産業界や社会のニーズに応える石油代替技術のシーズの発掘とその育成、並びに、石油代替技術に関する次世代の研究リーダーの育成を図る。この目的のため、産業界からの期待が高い技術領域・課題を提示した上で、大学や独立行政法人の若手研究者等から研究開発テーマを募集する。厳正な外部評価によって石油代替効果があり且つ独創的・革新的なテーマを選定し、研究者代表者個人を特定して助成金を交付する。

技術目標及び達成時期

独創性のある若手研究者等を助成すると共に、中間評価ゲート方式が醸成する競争的環境の下で企業との連携を強化させることにより、10～15年後の実用化が有望な革新的石油代替技術の研究開発を促進する。本事業では革新的石油代替技術の実用化への第1歩となる特許について、助成期間終了後の出願比率を100%とすることを目標とするとともに、石油代替技術に関する次世代の研究リーダーの育成を図る。

研究開発期間

2000年度～

4 - - . 太陽・風力

(1) 太陽光発電無線送受電技術の研究開発

概要

新たな電力供給方式として地上において様々な用途への応用が見込まれ、また、長期的には将来の新エネルギーシステムとして期待される宇宙太陽光発電システムの中核的技術として応用可能な太陽光発電無線送受電技術を確立するため、安全性等を確保しつつ、太陽エネルギーを効率良く伝送するための要素技術等について研究開発を行う。

技術目標及び達成時期

2010年度までに高効率半導体増幅回路の開発、複数フェーズドアレイパネルの統合による精密ビーム制御技術の開発、高効率受電整流回路の開発を目指すことにより、無線送受電技術の高効率化を図る。

研究開発期間

2008年度～2010年度

4 - - . 電力系統制御・電力貯蔵

- (1) 次世代蓄電システム実用化戦略的技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (2) 風力発電電力系統安定化等技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (3) 大規模電力供給用太陽光発電系統安定化等実証事業(運営費交付金)(4 - - 参照)

4 - - . バイオマス・廃棄物・地熱等

(1) E3地域流通スタンダードモデル創成事業(運営費交付金)

概要

離島(全域)におけるエタノール3%混合ガソリン(E3)の製造から給油までの大規模なフィールドテストを通じ、E3利用に関する社会システムモデルの構築と一般社会へ適用する際の技術課題の抽出を行う。

技術目標及び達成時期

2010年の「京都議定書目標達成計画」の導入目標(50万kl)に資するため、2009年度にE3利用の社会モデルを構築し、2011年度までにその検証を行う。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(2) バイオマス等未活用エネルギー実証事業(運営費交付金)

概要

地域に賦存する未活用の資源であるバイオマスをエネルギーとして有効活用するため、溶融ガス化等熱化学的変換技術による燃料化システムやメタンガス等生物化学的変換技術による燃料化システム等の実証試験事業、事業可能性調査等を実施し、利用ノウハウ等を蓄積、本格的なバイオマス等エネルギーの導入を推進する。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、バイオマス等の種別やエネルギー変換手法、更には地域特性を加味した一連のエネルギー転換システム毎のフィージビリティスタディや試験設備の設置により、バイオマス等の運搬・収集、エネルギー転換及びエネルギー利用に係るデータの収集、分析、評価を実施し、その結果をフィードバックすることによって本格的なバイオマス等エネルギーの導入を目指す。

研究開発期間

2001年度～2009年度

(3) バイオマスエネルギー地域システム化実験事業(運営費交付金)

概要

バイオマスエネルギーの資源収集・運搬、転換、残渣処理、利用までの一連の利活用システムについての、各要素の連携の最適化を図るための実証を実施することによって、地域特性に適合した地域主導によるバイオマスの地産地消・地域循環型の先導的モデルシステムを構築することによりバイオマスエネルギーの導入を促進する。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、国内バイオマス資源の安定的かつ経済的な供給システム、最適なエネルギー転換技術、エネルギー転換後に発生する残渣の処理等の一連の地産地消型エネルギー転換システムについて、ノウハウ蓄積、課題抽出及びその対策方法の策定、技術確立を行う。また、ここで確立されたバイオマスエネルギーシステムは他地域への波及を先導する事例となることを目標とする。

研究開発期間

2005年度～2009年度

4 - - . 燃料電池

(1) 固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発(運営費交付金)

概要

自動車用、家庭・業務用等に利用される固体高分子形燃料電池(PEFC)の実用化・普及に向け、要素技術、システム化技術及び次世代技術等の開発を行うとともに、共通的な課題解決に向けた研究開発の体制の構築を図る。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、固体高分子形燃料電池の経済性・耐久性の向上や高性能

化のための技術開発を行い、燃料電池の普及段階へ向けて必要な基本的技術を確立する。

研究開発期間

2005年度～2009年度

(2) 燃料電池先端科学研究(運営費交付金)

概要

燃料電池の基本的反応メカニズムについての根本的な理解を深めるために、高度な科学的知見を要する現象解析及びそのための研究体制の整備を行い、現状の技術開発における壁を打破するための知見を蓄積する。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、燃料電池内における反応機構を電気化学(電極触媒反応、イオン移動、分子移動等)及び材料化学(溶解・腐食反応、錯形成反応、ラジカル反応、固相内拡散等)の観点から解明する。また、燃料電池新技術の性能を適切に評価・実証するための基本システムを構築する。

研究開発期間

2005年度～2009年度

(3) 新利用形態燃料電池技術開発(運営費交付金)

概要

ユビキタス社会に対応する燃料電池の実用化・普及拡大を図るため、小型可搬電源となり得る小出力燃料電池等の安全性確保等を目的とする基準・標準化研究開発及び燃料電池の用途開拓のための技術開発を行う。

技術目標及び達成時期

2010年までに、燃料電池の新利用形態、使用環境の拡がり等を考慮した高出力特性等の性能特性向上によって必要となる燃料容器等の周辺機器を含めたシステムの安全・環境基準の設定・標準化、規制緩和に資する試験データの取得、試験方法の開発及びこれらの規格・標準化に準じた新利用携帯用燃料電池技術を開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(4) 高耐久性メンブレン型LPガス改質装置の開発(運営費交付金)

概要

高耐久性の水素透過型メンブレン(膜)を開発し、家庭用LPガス供給システムから高純度の水素を供給可能な高効率LPガス改質装置を開発する。

技術目標及び達成時期

2008年度までに、家庭用LPガス供給システムから燃料電池へ高純度の水素を供給する高効率かつ低コストでコンパクトなメンブレン型LPガス改質装置を開発する。

研究開発期間

2006年度～2008年度

(5) 固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発(運営費交付金)

概要

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は発電効率が高く、分散型電源として期待されるが、実用化・普及のためには耐久性・信頼性向上、低コスト化等の課題を解決することが必要であり、材料開発や劣化要因解明など基盤的な要素技術の研究を行う。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、耐久性・信頼性の向上のための劣化要因解明等の基礎研究、低コスト化のための材料等や高出力セルスタックの開発、起動停止対応等の実用性向上のための技術開発を実施する。

研究開発期間

2008年度～2012年度

(6) セラミックリアクター開発(運営費交付金)

概要

電気化学的に物質やエネルギーを高効率で変換する次世代型セラミックリアクターの実現のため、低温作動と急速作動停止を可能とする材料の開発とマイクロセルの集積構造化技術等の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、新電解質材料の適用や電極反応の高効率化等による、低温作動時(650以下)での出力性能を向上させる材料技術と共に、マイクロセルの集積構造化や精緻なインターフェース構築のための製造プロセス技術を開発。そして、これらの技術を統合することにより、次世代型セラミックリアクターとしてのプロトタイプモジュール実証(出力性能2kW/セル等)を行う。

研究開発期間

2005年度～2009年度

(7) 水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発(運営費交付金)

概要

水素の製造・輸送・貯蔵等に係る機器やシステムについて、性能・信頼性・耐久性の向上や低コスト化を目指す水素利用技術の研究開発を行い、水素社会の実現に必要な基盤技術の確立を図る。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、水素製造・貯蔵・輸送・充填に関する機器やシステムの信頼性・耐久性向上、低コスト化、性能向上等実用化検証や要素技術開発、及び当該技術を飛躍的に進展させることができる革新的技術開発や調査研究などを行い、その成果を産業界に提供することにより、水素エネルギー初期導入間近の関連機器製造・普及技術として完成させ、水素社会の真の実現に必要な基盤技術の確立を図る。

研究開発期間

2008年度～2012年度

(8) 水素貯蔵材料先端基盤研究事業(運営費交付金)

概要

世界トップ水準の優れた研究者を中核に、国内外の研究機関・企業のバーチャルな連携の下、高圧水素貯蔵に比べよりコンパクトかつ効率的な水素貯蔵を可能とする水素貯蔵材料の性能向上に必要な条件等を明らかにすることにより、燃料電池自動車の航続距離の飛躍的向上を図る。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、水素貯蔵材料の基本原則、さらには水素貯蔵能力の革新的向上に必要な条件を明らかにすることにより、水素をより安全・簡便・効率的かつ低コストに輸送・貯蔵するための技術基盤を確立する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(9) 水素先端科学基礎研究事業(運営費交付金)

概要

水素の輸送や貯蔵に必須な材料に関し、水素脆化等の基本原則の解明及び対策の検討を中心とした高度な科学的知見を要する先端的研究を、国内外の研究者を結集し行うことにより、水素をより安全・簡便に利用するための技術基盤を確立する。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、水素脆化、水素トライボロジーの基本原則の解明及び対策の検討等を行い、水素をより安全・簡便に利用するための技術指針を産業界に提供する。

研究開発期間

2006年度～2012年度

(10) 水素社会構築共通基盤整備事業(運営費交付金)

概要

燃料電池の導入・普及に資する基盤整備のため、製品性能の試験・評価手法及び国内外の基準・標準の確立を図る。

技術目標及び達成時期

2009年度を目途に、安全性等に係るデータを取得し、そのデータを基に試験・評価手法の確立、国際標準の確立、規制の再点検を三位一体で進める。

研究開発期間

2005年度～2009年度

(11) 固体酸化物形燃料電池実証研究(運営費交付金)

概要

発電効率が高く、分散型電源として期待される固体酸化物形燃料電池(SOFC)の研究開発・実用化の促進のため、耐久性を始めとしたデータの取得・課題

抽出等のための実証を実施する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、SOFCシステムの実証試験を数十～数百台規模で実施し、蓄積が不足している耐久性を始めとした実証データの取得・課題抽出等を行い、SOFC技術開発等へのフィードバックを行う。

研究開発期間

2007年度～2010年度

(12) 定置用燃料電池大規模実証事業(運営費交付金)

概要

定置用燃料電池コージェネレーションシステムの実用化開発を支援するため、量産技術の確立と実用段階に必要なデータ収集を行う大規模実証を実施する。

技術目標及び達成時期

2008年度までに、定置用燃料電池を大規模かつ広域的に設置し、実使用条件下における耐久性等の運転データを取得・分析、コストダウンに向けた課題抽出を行い、製品改良へのフィードバックを行う。

研究開発期間

2005年度～2008年度

(13) 燃料電池システム等実証研究

概要

実条件に近い中での燃料電池自動車等の実証走行や、高圧水素貯蔵システム、多角的な燃料供給システムの検証を進め、水素エネルギー社会における水素利用の課題等を抽出するとともに、燃料電池・水素に対する国民的理解の醸成を図る。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、実使用条件下における技術的課題を抽出するとともに、環境特性、エネルギー総合効率、安全性、耐久性等に関する基準・標準に資するデータを取得し、燃料電池自動車、水素ステーションの研究開発等へのフィードバックを行う。

研究開発期間

2006年度～2010年度

4 - . 原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保

4 - . . 軽水炉・軽水炉核燃料サイクル

< 新型軽水炉 >

(1) 次世代軽水炉等技術開発

概要

2030年前後に見込まれる大規模な代替炉建設需要に対応するため、安全性・経済性、信頼性等に優れ、世界標準を獲得し得る次世代軽水炉の技術開発を行う

技術目標及び達成時期

2010年度までに、次世代軽水炉の実現に必要な要素技術開発等及びプ

(エネルギーイノベーションプログラム)
「燃料電池先端科学研究事業」基本計画

燃料電池・水素技術開発部

1. 研究開発の目的・目標・内容

(1) 研究開発の目的

資源に乏しい我が国が、将来にわたり持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことが不可欠である。このため、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方がこの方向性を共有することで、将来の不確実性に対する懸念が緩和され、官民において長期にわたり軸のぶれない取組の実施が可能となることを目指し「エネルギーイノベーションプログラム」が制定された。本事業は、その「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。

燃料電池は、上記の目的達成に向けたキーテクノロジーとして、その実用化への期待が高い。第3期科学技術基本計画(2006年3月)においては「先進燃料電池システムと安全な革新的水素貯蔵・輸送技術」が戦略重点科学技術として選定され、新・国家エネルギー戦略(2006年5月)では燃料電池自動車に関する技術開発の推進が記され、経済成長戦略大綱(2006年7月)において運輸エネルギーの次世代技術開発が重点分野として位置付けられている。エネルギー基本計画(2007年3月)、次世代自動車・燃料イニシアティブ(2007年5月)においても燃料電池技術開発の重要性が述べられ、さらには、Cool Earth－エネルギー革新技術計画に定置用燃料電池、燃料電池自動車及び水素製造・輸送・貯蔵が位置付けられている。

燃料電池の本格的普及には、コストの低減並びに性能、耐久性及び信頼性の向上という多様な要素を満たす革新的なブレークスルーが待望されており、そのためには、サイエンスに立ち戻った研究開発が必要である。

本事業では、固体高分子形燃料電池の基幹技術である電極触媒、電解質材料、物質移動に関して、革新的な計測・評価・解析技術等を開発して、材料、物質移動及び反応メカニズムを根本的に理解し、ひいては、固体高分子形燃料電池の基盤として、これらの革新的技術等を提供することを目的とする。

(2) 研究開発の目標

平成21年(2009年)度末において、以下に示す技術目標の確立を目指す。

①コストポテンシャル向上との両立を目指した電極触媒の革新的性能向上のための反応メカニズム解明

コストポテンシャル向上と両立した電極触媒の革新的性能向上のため、電極触媒における電気化学反応の速度論的測定手法を確立するとともに、電極触媒並びに担体の構造(電子構造を含む)と触媒活性・耐久性との相関性を定量的に把握する等の反応メカニズムを

解明する。

②コストポテンシャル向上との両立を目指した電解質材料の革新的性能向上のための物質移動・反応メカニズム解明

コストポテンシャル向上と両立した電解質材料の革新的性能向上のため、実作動相当環境下での高次構造を解明する手段を確立するとともに、プロトン伝導、ガス透過並びに化学的耐久性との相関を定量的に把握する等の物質移動・反応メカニズムを解明する。

③セル構成要素及び界面における物質移動速度向上のための物質移動メカニズム解明

セル構成要素及び界面における物質移動速度向上を図るため、触媒層、ガス拡散層等の実作動相当環境下での構造解明と、これが物質移動並びに熱・電気伝導に及ぼす影響を定量的に把握する等の物質移動メカニズムを解明する。

(3) 研究開発の内容

上記目標を達成するために、以下の研究開発項目について、研究開発を実施する。

〔委託事業〕

①コストポテンシャル向上との両立を目指した電極触媒の革新的性能向上のための反応メカニズム解明

電極触媒における電気化学反応の速度論的測定手法を確立し、電極触媒並びに担体の構造（電子構造を含む）と触媒活性・耐久性との相関性を把握するなど、電極触媒の反応メカニズム解明のための計測・評価・解析等を行う。

②コストポテンシャル向上との両立を目指した電解質材料の革新的性能向上のための物質移動・反応メカニズム解明

実作動相当環境下での高次構造を解明する手段を確立するとともに、電解質材料におけるプロトン伝導、ガス透過などの物質移動の速度論究明並びに化学的耐久性との相関を把握する等、電解質材料の物質移動・反応メカニズム解明のための計測・評価・解析等を行う。

③セル構成要素及び界面における物質移動速度向上のための物質移動メカニズム解明

セル構成要素及び界面の実作動相当環境下での構造解明と、プロトン及び水関連物質などの物質移動の速度論究明並びに熱・電気伝導へ及ぼす影響を把握するなど、セル構成要素及び界面における物質移動メカニズム解明のための計測・評価・解析等を行う。

2. 研究開発の実施方式

(1) 研究開発の実施体制

本研究開発は、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 技術開発機構」という。）が、公募によって選定する本邦の企業、研究組合、公益法人、大学、公益研究機関等の研究機関（ただし、研究機関の特別な研究開発能力、研究施設等の活用あるいは国際標準獲得の観点からの国外研究機関との連携が必要な場合はこの限りではない。）が、NEDO技術開発機構がプロジェクトリーダーとして委嘱する、独立行政法人産業技術総合研究所 固体高分子形燃料電池先端基盤研究センター 研究センター長 長谷川弘氏の下で、委託により実施する。また、研究開発の効率的推進及び技術情報の管理等の観点

から、プロジェクトリーダーの下に研究者を可能な限り結集して研究開発を実施する。

(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技術開発機構は、経済産業省及びプロジェクトリーダーと密接な関係を維持しつつ、プログラムの目的及び目標並びに本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を実施する。具体的には、必要に応じて、NEDO技術開発機構に設置する委員会や技術検討会等において、外部有識者の意見を運営管理に反映させる他、四半期に一回程度、プロジェクトの進捗について報告を受けるなどを行う。

3. 研究開発の実施期間

本研究開発の期間は、平成20年度から平成21年度までの2年間とする。

4. 評価に関する事項

NEDO技術開発機構は、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果等について、外部有識者による研究開発の事後評価を平成22年度に実施する。

5. その他の重要事項

(1) 研究開発成果の取扱い

①成果の普及

得られた研究開発の成果については、NEDO技術開発機構、実施者とも普及に努めるものとする。

②知的基盤整備事業又は標準化等との連携

得られた研究開発の成果については、知的基盤整備事業または標準化等との連携を図るため、データベースへのデータの提供、標準情報（TR）制度への提案等を積極的に行う。

③知的財産権の帰属

委託研究開発の成果に関わる知的財産権については、「独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構新エネルギー・産業技術業務方法書」第25条の規定等に基づき、原則として、すべて委託先に帰属させることとする。

(2) 基本計画の変更

NEDO技術開発機構は、研究開発内容の妥当性を確保するため、社会・経済的状況、国内外の研究開発動向、政策動向、プログラム基本計画の変更、研究開発費の確保状況、当該研究開発の進捗状況等を総合的に勘案し、達成目標、実施期間、研究開発体制等、基本計画の見直しを弾力的に行うものとする。

(3) 根拠法

本プロジェクトは、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第十五条第一項第一号ハに基づき実施する。

(4) その他

本事業は、平成17年度から平成19年度に、経済産業省が委託により実施した「燃料電池先端科学委託事業」の研究開発内容及び成果を踏まえて実施する。

6. 基本計画の改訂履歴

(1) 平成20年1月、策定。

(2) 平成20年7月、イノベーションプログラム基本計画の制定により「(1)研究開発の目的」の記載を改訂。

PEFCロードマップ詳細版

定置用○:一般、☆効率、□:耐久性、△:コスト、▽:利便性 自動車用●:一般、★効率、■:耐久性、▲:コスト、▼:利便性

PEFC-1

分類	要素	技術の現状	2015年			2020年			2030年				
			システム	<p><実用段階技術> 【定置用システム(改質形1kW級)】 1kW級システム市販開始(初期導入段階) ・発電効率 約32%~33%HHV/約35%~37%LHV ・総合効率 約77%~79%HHV/約85~87%LHV ・耐久性 4万時間 ・システム価格 200~250万円/kW</p> <p>・大規模実証研究実績(システム運転平均効率) 発電効率 約28%HHV/約31%LHV、熱回収効率約41%HHV/約45%LHV 運転実績の蓄積と安全性を実証(約3307台を実環境下に設置し、データ蓄積)</p> <p>・集合住宅用純水素型システム(500W)も実験段階 発電効率 約40%HHV/約47%LHV(集中改質による水素製造工程含まず) 総合効率 約80%HHV/約95%LHV</p> <p>・業務用燃料電池システム(10kW級)実証試験運転(灯油) 発電効率:33%HHV/36%LHV 総合効率:75%HHV/81%LHV</p>	<p>【定置用システム 普及初期】</p> <p>☆発電効率 約33%HHV/約37%LHV □耐久性 約6万時間(起動停止、寿命10年) <2015年頃> △システム価格 約50~70万円/kW (10万台/年/社 生産ケース)</p> <p>△システムエンジニアリングによる簡素化 △補器類や部品の低コスト化・削減、配管等の低コスト材料選定 △低コスト貯湯システム △部分負荷効率向上(改質系、インバーター、補機類) △インバータの低DC電圧駆動化 △システムモジュール化・標準化による量産効果加速</p>	<p>【定置用システム 本格普及へ向けた開発】</p> <p>☆発電効率 約33%HHV/約37%LHV □耐久性 約9万時間 <2020年頃> △システム価格 約40~50万円/kW (20万台/年/社 生産ケース)</p> <p>▽多様な燃料への対応 ▽付加価値付与(自立型、防災対応型等) 低コスト化技術 (システム技術、モジュール化等)、 スタック技術、運転技術</p>	<p>【定置用システム 本格普及期】</p> <p>【定置用システム本格普及期目標】 <2030年頃> △システム価格 40万円/kW未満 □耐久性 9万時間 ☆発電効率 >36%HHV/40%LHV ☆総合効率 >77%HHV/85%LHV △☆最高作動温度(約90℃)・低加湿運転</p>	<p><次世代技術> ○●低コスト・高性能・高耐久性システム</p> <p>定置用、自動車用システムの本格普及を実現するための、低コスト・高耐久性・高性能のシステム・材料について、基礎・要素研究が進展中</p>	<p>【システムとしての技術課題】(要素技術)</p> <p>△▲低コスト化のための抜本的システム簡素化 △☆高温低加湿(80~90℃程度)運転対応システム ▲★高温低加湿(90~100℃程度)運転対応システム ▲▲高電流密度化対応システム ▽▼低環境温度対応技術 ▲▲不純物影響低減技術・性能回復技術 ☆★□■高効率、高信頼性システムに向けた材料開発、その性能のセル・スタックレベルでの実証</p> <p>定置用システム価格 約50~70万円/kW 自動車用システム製造原価:約100万円 に資する要素技術を確</p>	<p>【次世代システム 本格普及に向けた開発】</p> <p>定置用 ☆発電効率 33%HHV/37%LHV以上 □耐久性 9万時間見通し △☆高温(~90℃)、常圧・低加湿運転 △システム価格 40万円/kW以下の見込み</p> <p>自動車用 ★発電効率 60%HHV/51%LHVの見込み ■耐久性 5000時間見通し ▲★高温(~120℃)、大気圧、加湿器レス運</p>	<p>【純水素型システム】(参考)</p> <p>水素インフラの整備状況に対応</p> <p>△システム価格 <40万円/kW(集中水素製造含まず) □耐久性 9万時間 ☆発電効率 >46%HHV/55%LHV(集中水素製造含まず) >35%HHV/42%LHV(集中水素製造含む)</p>	<p>【自動車用システム 普及期】</p> <p>★車両効率 60%LHV/51%HHV ■耐久性 5000時間(15年) ▲★作動温度-30~100℃、30%RH、 作動圧力1.2atm、水素ストイキ<1.1</p>	<p>【自動車用システム(高圧水素搭載)】</p> <p>・車両効率 約55~60%LHV/約47~51%HHV ・耐久性 約2000時間 ・低温始動性:-30℃からの始動を実現 ・航続距離:830km(70MPa)、620km(35MPa)</p> <p>JHFC実証事業実績 ・公道走行燃費測定試験では、ガソリン等価燃費が20.7km/L(2004年)から、26.7km/L(2007年)へと向上。 ・車両効率は、シャシダイナモ燃費測定では約50%(2004年)から、約61%(2008年)へ向上。(トップランナー値、10・15モード) ・2002年からこれまで約120台が登録・参加し、約60万km走行とデータを着実に蓄積。</p>

注:効率に関する表記は原則、定格の効率を示す。価格に関するカッコ内の生産数は、計算の仮定のための想定台数であり、市場規模を指すものではない。石油系燃料の発電効率の目標については、天然ガスに比較しやや低い値とする。
 自動車用システムにおける車両効率については、2007年度より燃費測定モードが、10・15モードからJC08モードへの移行が始まったところであるが、現時点では、両モードの数値換算に関するデータが十分に揃っていないことから、2008年版では10・15モードで表記している。
 自動車用システムにおける耐久性には、必要とされる運転条件に応じた起動停止回数に対応することも含まれる。

分類	要素	技術の現状	2015年			2020年			2030年		
			システム	<p>【マイクロ・ポータブル用FC(PC, PDA, 携帯電話)】 ポータブル電源用 数W~数百Wレベル (一部DMFC限定販売) 携帯電話用数Wレベル 出力密度(定常的な使用条件) DMFC: 50~70mW/cm²(アクティブ型)、50mW/cm²(パッシブ型) (PEFC: 200mW/cm²)</p> <p>【小型移動体用FC(スクーター、車いす、電動カート等)】 数百W~十数kW レベル開発中 (例) 中・高速移動体(スクーター等の時速6km/h以上の移動体) DMFC最大出力 1.2kW 重量出力密度(システム) 52 W/kg 航続距離 125km 耐久性 1500時間 T to B効率(Tank-to-Battery Efficiency) 32%HHV</p>	<p>ポータブル機器用電源 (DMFC)</p> <ul style="list-style-type: none"> エネルギー密度(※) >200Wh/L、>150Wh/kg 出力密度 >20W/L、>15W/kg 耐久性 >1500時間 (≒5時間/1日×300日×1年) 	<p>ポータブル機器用電源 (DMFC)</p> <ul style="list-style-type: none"> エネルギー密度 >300Wh/L、>200Wh/kg 出力密度 >25W/L、>20W/kg 耐久性 >5千時間 (≒5時間使用/1日×300日×3年) 	<p>他の電源に対して競争力のある 小型、低コストシステム 実用化・普及</p> <ul style="list-style-type: none"> エネルギー密度 >500Wh/L、400Wh/kg 出力密度 >50W/L、>40W/kg 耐久性 >1万時間 	<p>小型移動体用電源 (DMFC)</p> <ul style="list-style-type: none"> 出力密度 >52W/kg システムとして耐久性の向上 >1,500時間 航続距離 125km T to B効率 32%HHV 	<p>小型移動体用電源 (DMFC)</p> <ul style="list-style-type: none"> 出力密度 >52W/kg システムとして耐久性の向上 >1,500時間 航続距離 150km T to B効率 35%HHV 	<p>他の電源に対して競争力のある 小型、低コストシステム 実用化・普及</p> <ul style="list-style-type: none"> 出力密度 >54W/kg システムとして耐久性の向上 >2,500時間 航続距離 180km 	

注: マイクロ・ポータブル・小型移動体用はDMFCを主体に記述している。マイクロ・ポータブル用における「システム」は国際標準であるIEC TC105のマイクロ燃料電池における定義に従い、「燃料電池本体、カートリッジ、回路(ハイブリッドシステムの場合は2次電池含む)、インターフェース」とする。小型移動体用における「システム」は「燃料電池本体、燃料タンク、補機、FC制御系」とし、2次電池を含まないこととする。なお、燃料電池には燃料の補給が可能という利点があり、単純にエネルギー密度だけをLi電池と比較することは適当でない点に留意する必要がある。

燃料電池 本体	スタック /セル	<p><実用段階技術> 【定置用】 ・1kW級スタック商品化(初期導入段階) ・耐久性 4万時間 ・運転温度: 70°C程度 ・加湿(相対湿度): 100%近傍 ・スタック劣化加速試験手法提示</p>	<p>△ 低コスト化技術開発 △ ▽スタックのコンパクト化、簡素化 □ 空気及び燃料中不純物の影響評価 △ ガasket・シール等材料全般の低コスト化 △ 量産技術開発 □ 耐久性: 6万時間実証</p>	<p>普及期対応スタック △ スタック量産技術確立</p>	<p>定置用本格普及期対応スタック</p>
		<p><次世代技術> ○●レベル: 材料開発段階。単セル、ショートスタックでの検討中心。 ○●内容: 低白金担持量MEA、高温・低加湿対応MEA等新材料</p>	<p>☆★▲▲高温・低加湿対応MEA・スタックの検討 (☆△80~90°C ★▲90~100°C程度、<30%RH) ▽ -40°Cからの起動・停止への対応 ▲▲高電流密度化によるセル数、部材使用量低減</p>	<p>高温低加湿で運転可能な高耐久性スタックの普及期、本格普及期に向けた開発</p> <p>定置用 ☆△高温(~90°C)、常圧・低加湿(<約30%RH)作動 □ 耐久性9万時間確保見込み</p> <p>自動車用 ★▲高温(~120°C)、常圧、加湿器レスで運転可能 ■ 耐久性 5千時間(15年)確保見込み</p>	<p>定置用・自動車用本格普及期には、長期的技術課題解決・反映による更なる高性能、低コスト化スタックが必要</p> <p>自動車用普及期対応スタック</p>
		<p>【自動車用】 ・スタック製造原価 数十万円/kWレベル ・出力密度 >1.4kW/L ・耐久性 約2千時間</p> <p>スタックの軽量化、コンパクト化、高出力化が進展</p> <p>注 出力密度を算出する際のスタック体積には、スタックの締め付け機構まで含め、ケースは含めない。</p>	<p>▲ 低コスト化技術開発 ▲ ▽スタックコンパクト化、簡素化 ■ 高耐久化技術開発、加速評価法開発 ● 空気及び燃料中不純物の影響評価 ● スタック・セルレベル反応メカニズム解明 ▲ ガasket・シール等材料全般の低コスト化 ▲ 量産技術開発</p> <p>★ 効率(定格の25%負荷) 61%LHV/51%HHV ■ 耐久性: 5千時間(15年) ▲ ▽出力密度 約2kW/L</p>	<p>★▲▲▼自動車用 高温(約100°C程度、-40°Cから作動) ガス出口圧力<1.2atm 低加湿運転(<30%RH)による高効率化 利便性向上確保見込み</p> <p>▲ スタック量産技術確立</p> <p>★ 効率(定格の25%負荷) 64%LHV/54%HHV ▲ スタック製造原価 5~6万円/kW 要素技術開発にて約6千円/kW見込 (50万台/年 ケース)</p> <p>■ 耐久性 5千時間(15年) ▲ ▽出力密度 2.4kW/L見込み</p>	<p>【自動車用 普及期】 ★ 効率(定格の25%負荷) 64%LHV/54%HHV ▲ スタック製造原価 <5千円/kW(50万台/年 ケース) ■ 耐久性 5千時間(15年) ▼ 出力密度 2.4kW/L ★ ▲高温(約100~120°C)、-40°C起動 ★ ▲加湿器レス・水素循環レス</p> <p>【自動車用 本格商用化目標】 (2030年頃長期課題解決反映) ★ 効率 64%LHV/54%HHV(定格の25%負荷) ▲ スタック製造原価 <2.5千円/kW (50万台/年 ケース) ■ 耐久性 5千時間以上(15年以上) ▼ 出力密度 >2.4kW/L ★ ▲対応温度約-40~120°C(加湿器レス)大気圧</p>
		<p><基盤的技術課題> ・対象: セル・スタックにおけるガスや水の挙動、電流分布、温度分布 ・手法: 電気化学的手法、可視化セル、中性子ラジオグラフィ、MRI</p>	<p>・実スタック作動状態可視化技術の開発及びそのツール化 ・セル・スタック解析手法、診断技術の高度化 ・実験との比較による・シミュレーション技術の向上とそれを用いた現象解明 ・標準セル及び標準的試験方法確立</p>		

注: 効率に関する標記は原則、定格の効率を示す。自動車用の「耐久性」には、必要とされる運転条件に応じた起動停止回数に対応すること含まれる。

分類	要素	技術の現状	2015年			2020年			2030年		
燃料電池 本体	MEA/ガス 拡散層	<p><実用段階技術></p> <p>○●MEA</p> <ul style="list-style-type: none"> 材料:フッ素系イオン交換膜、同溶液、既存炭素担体材料 製造:触媒インク塗工・プレスを用いた量産技術開発 <p>○●劣化対策</p> <ul style="list-style-type: none"> 状況:NEDO実用化戦略的技術開発事業における産官学連携による劣化説明研究等により大きく進展。 劣化要因 <ul style="list-style-type: none"> 過酸化水素生成に由来する活性ラジカル種による電解質膜分解 貴金属微粒子の溶解・析出・凝集 炭素系担体腐食、金属不純物イオンの影響 GDL/触媒層等の撥水性低下 凍結/解凍サイクルによる触媒層/膜界面の剥離 対策:補強膜や多層構造MEAによる機械的強度・信頼性の向上 ラジカルクエンチャー導入による耐久性向上 	<p>MEA</p> <ul style="list-style-type: none"> ▲触媒利用率の向上 ■広温度・広湿度範囲での特性と耐久性改善 ■各種不純物影響把握 ☆構成要素界面における接触抵抗低減 ☆構成要素開発による特性向上 (触媒層、拡散層、バインダ、電解質膜等) ▲水管理技術の向上 ▲量産技術開発 <p>ガス拡散層</p> <ul style="list-style-type: none"> ▲製造エネルギーの低減 ■撥水性維持技術の開発 <p>○●評価</p> <ul style="list-style-type: none"> 構成要素の標準評価手法確立 	<p>高耐久性MEA</p> <p>定置用普及期対応(自動車用は普及初期対応)</p> <p>定置用</p> <ul style="list-style-type: none"> □耐久性:9万時間実証 △コスト:約5万円/kW (約2万円/kW見込み) <p>自動車用</p> <ul style="list-style-type: none"> ■耐久性:5千時間実証 ▲コスト:約3万円/m² (5~6千円/m²見込み) 							
		<p><次世代技術></p> <p>○●MEA</p> <ul style="list-style-type: none"> MEA内部の物質移動現象説明が必要 ○●高温・低加湿対応 材料:フッ素系及び炭化水素系、有機・無機複合系等 劣化:単セルにて数千時間レベルの耐久性 ○●炭化水素系MEA 状況:フッ素系膜同等の単セル-V特性と数千時間の寿命。 バインダ:新規材料に適したバインダ開発が不十分 炭化水素系電解質の劣化メカニズム未説明 	<p>☆★△▲高温・低加湿作動MEAの開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ☆△約80~90℃(<30%RH) ★▲約90~100℃程度(<30%RH) △▲低白金担持量における触媒利用率向上技術開発 △▲高電流密度化 △▲炭化水素系膜MEAの高耐久化研究開発 □■反応・劣化メカニズムの解明(炭化水素系電解質の劣化メカニズムの解明等) □■加速試験法開発 □■電極/GDLの撥水性評価と撥水性喪失対策 △▲廃棄製品からの貴金属リサイクル技術開発 	<p>☆★△▲高温・低加湿作動MEA開発</p> <ul style="list-style-type: none"> □■反応・劣化メカニズム解明成果に基づく高性能・高耐久化 □■加速試験法の確立 △▲GDLフリー化技術開発 △▲廃棄製品からのリユース技術開発 <p>☆△高温・低加湿対応MEA(単セル、~約90℃(<約30%RH))</p> <p>定置用 耐久性:9万時間(起動停止4000回)</p> <p>★▲高温・低加湿対応MEA(単セル、約100~120℃(加湿器レス))</p> <p>自動車用 耐久性:約5千時間(15年)</p> <p>△ 貴金属量低担持触媒使用MEA</p> <p>定置用 貴金属量: <1g-Pt/kW (アノード+カソード両面)</p> <p>耐久性:約9万時間</p> <p>▲ 貴金属量低担持触媒使用MEA</p> <p>自動車用 貴金属量: <0.1g-Pt/kW (アノード+カソード両面)</p>	<p>高温・低加湿作動対応MEA</p> <p>定置用本格普及期対応</p> <p>自動車用本格商用化対応 (脱白金MEAを含む)</p>	<p>コストイメージ</p> <ul style="list-style-type: none"> △定置用: 約5万円/kW (約2万円/kW見込み) ▲自動車用: 約3万円/m² (5~6千円/m²見込み) 	<p>定置用本格普及期(2030年頃)、自動車用本格商用化(2030年頃)には、長期的技術課題解決・反映による更なる高性能、低コストMEAが必要</p>				
		<p><基盤的技術課題></p> <ul style="list-style-type: none"> 対象:MEA構造最適化に向け、水分制御、電池反応による水分収支定量的把握、セル内部水分分布とセル特性との関連 手法:電気化学的手法、顕微鏡観察、可視化セル、NMR、ESR、中性子ラジオグラフィ、X線CT、数値シミュレーション等による検討が活発 状況:in situ水分分析技術の開発が行われ分解能進歩。シミュレーションも進展しているが活用できるレベルの定量性が課題。 	<ul style="list-style-type: none"> MEA中の物質移動(水分、反応ガス、熱)現象・機構解明 in situ 水分可視化技術開発(中性子ラジオグラフィ、MRI、軟X線) 実験解析と計算化学の連動による物質移動機構解明 触媒利用率の測定手法の開発 MEA解析手法の開発・高度化 								

分類	要素	技術の現状	2015年			2020年			2030年		
燃料電池 本体	電解質膜	<p><実用段階技術></p> <p>○●フッ素系膜</p> <ul style="list-style-type: none"> 特性: 化学的な安定性、高いプロトン伝導性 耐久性: 70°C運転(フル加湿)で4万時間保証 コスト: 低コスト化必要(現状=5~7万円/m²) 電解質膜劣化機構の解明が進展 <p>要因: 化学的劣化 (ガスリーク→過酸化水素の発生→ラジカルの発生→劣化)</p> <p>機械的劣化 (機械的ストレス(クリープも含む)、微小短絡)</p> <p>課題: 過酸化水素の発生箇所、ラジカル発生原因(Ptバンドの状態、湿度等影響)、ラジカル反応箇所など、それぞれの影響因子の解明が必要</p>	<p>フッ素系膜</p> <ul style="list-style-type: none"> ■劣化要因解析と耐久性向上 (セル・スタックレベル、機械的因子と化学的因子の両方を考慮) ■各種不純物の影響度評価 ■耐久性加速試験法の確立 △▲低コスト化技術の開発 ○●その他 メタノールクロスオーバー低減技術の確立 (ナフィオン比1/10) 	<p>高耐久性電解質膜 定置用普及期対応 自動車用は普及初期対応)</p> <p>スタックレベル(実使用条件)において 耐久性: □定置用 9万時間 ■自動車用 5千時間 コスト: △▲1~3万円/m²(3~5千円/m²見込み)</p>							
		<p><次世代技術></p> <p>○●フッ素系膜</p> <ul style="list-style-type: none"> 材料: 自動車用100°C(加湿80°C)、定置用80°C(加湿60~70°C)程度の高湿使用の見込みを持つ膜が開発 IEC(交換容量)を高めて低加湿作動に対応 50%RH(110°C)で導電率0.1S/cmの超低EW樹脂が開発 <p>○●非フッ素系膜</p> <ul style="list-style-type: none"> 材料: 伝導性が向上し、低加湿に対応可能な炭化水素系膜開発が進展 (高IEC化エンプラ系膜、新規ブロック型構造導入等) 特性: 炭化水素系において 導電率=0.01~0.2S/cmレベル(80~150°C)、 単セル動作=数千時間 状況: 単セル特性・耐久性向上、低加湿作動特性確認 <p><長期的技術課題></p> <p>○●無加湿膜</p> <ul style="list-style-type: none"> 酸塩基複合膜 材料: ポリベンズイミダゾール/リン酸系 状況: 単セル特性向上 イオン液体 材料: ジエチルメルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート等 状況: 単セル発電可能 導電率=0~0.1S/cmレベル(80~150°C) 無機固体電解質 <p>○●アニオン交換膜</p> <ul style="list-style-type: none"> 状況: 米国で活発化。ヒドラジン燃料電池への適用も検討 	<p>▲△☆★高温(定置用~90°C(<30%RH) 自動車用~120°C程度)・低加湿運転対応膜およびアイオノマー開発</p> <p>△▲□■高耐久化技術開発(化学的・機械的耐性向上、不純物耐性向上等)</p> <p>□■低温・凍結耐性の向上</p> <p>-40°C程度の低温域でも作動</p> <p>□■フッ素系電解質膜劣化機構の完全解明</p> <p>□■炭化水素系膜の劣化機構解明と対策</p> <p>□■炭化水素系バインダ(アイオノマー)の開発</p> <p>△▲低コスト化技術開発</p> <p>○●その他 メタノール低クロスオーバー、高伝導率、低コストな電解質膜の開発、製造プロセス検討</p>	<p>△▲格段の低コスト化技術の開発</p> <p>○●普及期対応膜の耐久性確認、実用性把握 (単セルレベル、スタックレベル)</p> <p>☆△定置用 高温(~約90°C)・低加湿(入口<30RH%、常圧)運転対応膜 (>0.1S/cm at 作動温度、作動条件 単セルにて9万時間見通し)</p> <p>★▲自動車用 高温(~120°C(-40°Cから作動))・常圧近傍・加湿器レス 運転対応膜 (>0.1S/cm at 作動温度、作動条件 単セルにて5千時間見通し)</p> <p>コストイメージ △▲1~3万円/m²(3~5千円/m²見込み)</p>	<p>高温・低加湿対応電解質膜 普及期対応</p> <p>定置用本格普及期(2030年頃)、 自動車用本格商用化(2030年頃) には、長期的技術課題解決・反映による 更なる高性能、低コスト化電解質膜 が必要</p> <p>コストイメージ ▲ 1000円/m²(1000万円/年)</p>						
		<p><基盤的技術課題></p> <ul style="list-style-type: none"> 対象: 導電率、耐久性、不純物効果、熱履歴、物質移動 手法: 電気化学的手法、赤外、NMR、顕微鏡観察、数値シミュレーション(分子シミュレーション)等 状況: 単セルレベルで現象把握とメカニズム解明活発 	<p>△▲☆★無加湿膜探索</p> <ul style="list-style-type: none"> 酸塩基複合系、イオン液体系 革新的電解質材料探索 新伝導機構探索 △▲□■不純物耐性技術探索 △▲☆★アニオン交換膜開発 ○●その他 メタノール不透性膜等の探索 	<p>無加湿燃料電池など革新型への可能性</p>							
		<p>・炭化水素系膜の劣化機構解明および試験・解析手法開発、フッ素系膜劣化機構の完全解明</p> <p>・プロトン伝導機構、水分・ガス透過機構解明</p> <p>・電解質膜中の水分の分布・移動の解析技術およびシミュレーション技術の確立</p> <p>・膜構造解析技術開発</p>									

分類	要素	技術の現状	2015年			2020年			2030年		
燃料電池 本体	電極触媒/ 担体	<p><実用段階技術> ○●貴金属系触媒 ・材料: 貴金属量=1.0mg/cm²以下(アノード+カソード両面)、 定置用5~8g-Pt/kW、自動車用0.5~1g-Pt/kW 炭素系担体を使用 状況: 触媒劣化とその要因は現象論的に把握できてきているが、性能・耐久性の維持のために現状のPt量が必要 劣化要因: 触媒反応面積低下(原因: Pt溶解・再析出、凝集)、 触媒活性低下(原因: 合金成分の溶解、不純物被毒) カーボン担体の酸化腐食 ○ 貴金属系触媒(耐COアノード触媒) ・状況: CO選択酸化器は必須(CO濃度<10 ppm)</p>	<p>貴金属系触媒 △▲貴金属量の低減 ・貴金属溶解機構の解明 □ 耐CO触媒のCO耐性向上とRu溶出等劣化防止 △▲□■不純物の影響把握(セル・スタックレベル) △▲廃棄製品からの低コスト高収率貴金属回収方法の開発 担体 □■触媒担体改良による触媒層活性・耐久性向上</p>	<p>貴金属系触媒 定置用普及期 自動車用普及初期 対応)</p> <p>スタックレベルにて 耐久性: □定置用 9万時間 ■自動車用 5千時間 □反応面積維持率: 定置用 60%(4万時間後) 貴金属量: (アノード+カソード両面)、 △定置用 2g-Pt/kW ▲自動車用 0.1g-Pt/kW</p>							
		<p><次世代技術> △▲貴金属量低減技術 ・カソード合金触媒 材料: Pt-Co系、Pt-Fe系、Pt-Ni系等 特性: Pt-Co系、Pt-Alloy系で耐久性を高める効果 ・カソードコアシェル触媒 △ 耐COアノード触媒 材料: ナノカプセル法Pt-Ru/C、Pt-Ru/CNT、Pt-Ru/酸化スズ、有機錯体系等が研究中 △▲□■触媒担体 ・材料: CNT、導電性酸化物担体等で耐久性向上</p>	<p>△▲貴金属量低減技術開発 Pt使用量 1/10以下を実現する技術開発 ・カソード合金化、コアシェル化等による質量活性向上 ・白金溶解の抑制技術開発 ・触媒利用率の向上(特に高温低加湿条件や大電流密度作動時) △高濃度耐CO触媒開発 ・CO濃度500 ppm 耐性 □■耐食性触媒担体 新規触媒担体(導電性酸化物担体、高耐久性炭素担体等)の開発と利用技術 ☆★△▲高温(☆△80~90°C ★▲90~120°C程度)・低加湿運転対応技術 △▲廃棄製品からの貴金属リサイクル技術開発</p>	<p>△▲貴金属量低減 ・耐久性、性能(セル・スタックレベル)、コストの同時成立 ・極微量貴金属担持触媒の量産化技術開発 △□高濃度耐CO触媒開発 ・CO濃度耐性500 ppm 以上 ☆★□■触媒担体 ・新規触媒担体による特性向上技術とセル・スタックでの耐久性実証 △▲廃棄製品からの触媒リユース技術開発</p> <p>貴金属量: (アノード+カソード両面)、 △定置用 1g-Pt/kW ▲自動車用 <0.1g-Pt/kW</p>	<p>定置用・自動車用普及期対応</p> <p>貴金属量: (アノード+カソード両面)、 △定置用 1g-Pt/kW ▲自動車用 <0.1g-Pt/kW</p>						
		<p><長期的技術課題> △▲非貴金属カソード触媒 ・カーボンアロイ系 ・遷移金属酸化物系 △▲□■不純物耐性触媒 状況: ニーズは高いが未開発 ○●その他革新的高活性触媒 状況: ・過電圧低減による高電位作動化が望まれている ・DMFCのコンパクト化には高活性メタノール酸化触媒が必要</p>	<p>△▲非貴金属カソード触媒 ・カーボンアロイ系、遷移金属酸化物系 触媒活性向上 活性点および活性発現機構解明 ・新規触媒探索 △▲□■不純物耐性触媒 触媒探索 ○●革新的高活性触媒(酸素還元過電圧低減、メタノール酸化触媒等) 触媒探索</p>	<p>0.6 V@1.0 A/cm² 耐久性5000時間 見通し(2015年頃)</p>	<p>非貴金属系触媒への代替</p> <p>定置用本格普及期(2030年頃)、 自動車用本格商用化(2030年頃) には、長期的技術課題解決・反映による 更なる高性能、低コスト化触媒が必要</p>						
<p><基盤的技術課題> ・対象: 電極触媒の状態解析、電子状態変化、電極表面吸着種等に関する研究 ・手法: 電気化学的手法、赤外、顕微鏡観察、XPS、STM、XAFS等 ・状況: 触媒電子状態変化、担持体の触媒表面への影響等を計算で確認。理論計算による反応機構へのアプローチ。活性・耐久性評価手法(1次スクリーニング手法)を統一。</p>	<p>・電極表面反応機構、触媒活性発現機構等に関する基礎基盤的解明研究 ・白金溶解、触媒状態変化(凝集、表面変化、移動)の機構解明 ・触媒粒子電子状態の計算精密化と実験的評価による触媒及び担体相互作用解明 ・実験解析と計算化学の連動による反応機構解明 ・評価・解析技術の高度化(触媒特性評価、電極反応解析手法)</p>										

分類	要素	技術の現状	技術の現状		
			2015年	2020年	2030年
燃料電池 本体	セパレータ	<p><実用段階技術></p> <p>○●カーボン樹脂モールドセパレータ</p> <ul style="list-style-type: none"> ・製造:導電性、寸法精度を満たす製造技術が進展 ・耐久性:>4万時間の見通し取得 ・状況:家庭用システムで商品化 ・要求性能:薄型化、耐振動性能、零下まで含めた耐熱衝撃性、軽量化 ・特徴:金属イオン溶出の心配なく長寿命 <p>○●金属セパレータ(導電性金属析出ステンレス等、クラッド材料、析出物含有SUS、Tiクラッド材+表面処理)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・材料:耐食性・接触抵抗両立が課題 ・製造:通常量産ラインにてコイル量産技術確立 ・耐久性:単セル燃料電池運転4千時間以上の運転実績(9千時間以上の実験値) ・特徴:自動車用システムで実用化。量産性、薄肉軽量化を実現、燃料電池の小型化に加え低温起動実現 <p>現状コスト:約数千円/枚</p>	<p>カーボン樹脂モールドセパレータ</p> <ul style="list-style-type: none"> △▲低コスト化技術開発 △▲更なる薄型化と軽量化 ■自動車用での振動に対するより高い靱性 ■耐熱性(高温作動~120°Cへの対応)、耐熱衝撃性向上(-40~120°C) <p>☆★電気抵抗:<10mΩcm(接触抵抗含む)</p> <p>△▲コスト(材料・製造):100~200円</p> <p>▽▼薄型化:<2mm(流路・MEA込みセル厚さ)</p>	<p>低コスト・高耐久性</p> <p>カーボン樹脂モールドセパレータ</p> <p>定置用普及期対応(自動車用普及初期対応)</p> <p>△▲低コスト化技術開発</p> <p>△▲更なる薄型化と軽量化</p> <p>▽▼MEAを補助する機能付加</p>	<p>低コスト・薄型化・大面積</p> <ul style="list-style-type: none"> ・高付加価値 カーボン樹脂モールドセパレータ <p>定置用本格普及期対応</p> <p>自動車用本格商用化対応</p> <p>高温(100~120°C)作動対応</p> <p>△▲コスト(材料・製造):<100円</p>
			<p>金属セパレータ</p> <ul style="list-style-type: none"> △▲低コスト化技術開発 □■耐食性向上(金属イオン溶出低減) △▲成形性改善(流路形状改善、薄型化) △▲接触抵抗軽減、大電流密度化 <p>☆☆電気抵抗:<10mΩcm(接触抵抗含む)</p> <p>▽▼薄型化:<2mm(流路・MEA込みセル厚さ)</p> <p>△▲コスト(材料・製造):100~200円</p> <p>▲▼薄型化と軽量化(スタック軽量化・小型化)</p>	<p>低コスト・高耐久性</p> <p>金属セパレータ</p> <p>定置用普及期対応(自動車用普及初期対応)</p>	<p>低コスト・高耐久性</p> <ul style="list-style-type: none"> ・低金属イオン溶出 金属セパレータ <p>定置用本格普及期対応</p> <p>自動車用本格商用化対応</p> <p>高温(100~120°C)作動対応</p> <p>△▲コスト(材料・製造):<100円</p>
改質器		<p><実用化段階技術></p> <p>○改質器(1kW級家庭用燃料電池用)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・水蒸気改質(天然ガスLPG) 商用段階 ・改質効率:約80%HHV/75%LHV以上 ・耐久性:4万時間保証 更なる耐久性必要(触媒、筐体) ・コスト:数十万円(100台/年レベル) <p>・水蒸気改質(灯油)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・改質効率:約77%HHV/70%LHV ・耐久性:実績値1万時間、更なる検証必要。 ・コスト:数十万円(100台/年レベル) <p>・コスト(全般):貴金属使用量(10数g/kW)、運転領域に関する制約、NOx, SOx, NaCl等不純物による劣化等がコスト低減の障害</p> <p><次世代技術></p> <p>○改質器(1kW級家庭用燃料電池用)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・利便性:運転領域拡大、不純物影響、耐久性に関する検討必要 ・燃料:マルチ燃料型(天然ガス、灯油、LPG)改質器も開発中 ・方式:水蒸気改質法、ATR法等も検討 <p>CO変成触媒開発:Cu-Zn系触媒で高い低温活性</p> <p>選択メタン化触媒開発進展:90°C以上でCO濃度500ppm、メタン化1%以下</p>	<p>○改質器</p> <ul style="list-style-type: none"> △□改質器耐久性の向上(熱サイクル、触媒及び筐体の機械的耐久性含む) □▽立ち上げ時間短縮と熱サイクル耐久性向上 △ 貴金属触媒の低減 △ 安価な改質管材料データベース構築 △ 高性能・コンパクトで安価な脱硫剤・脱硫システム <p>□耐久性:起動停止への対応の上10年間(CO濃度<10ppm)</p>	<p>貴金属低減・高耐久性改質器</p> <p>定置用普及期対応</p>	<p>低コスト・高耐久性(不純物,DSS)</p> <p>定置用本格普及期対応</p> <p>実用化段階技術、次世代技術</p> <p>長期的技術の成果を踏まえて更なるコスト低減、耐久性向上</p> <p>△コスト <10万円</p>
			<p>改質器</p> <ul style="list-style-type: none"> □△、高耐久性CO変成触媒開発 低コスト卑金属触媒開発(1万円以下/kW) □ 熱サイクルに耐える構造の開発 ☆△CO選択メタン化触媒開発(広い条件下でCO濃度500ppm以下。熱暴走の抑制可能な触媒) 	<p>改質器</p> <ul style="list-style-type: none"> □ 改質器の耐久性確保 □ 不純物に対する長期耐久性向上 △ 低コスト化技術開発、量産化技術開発 ▽ DME等他燃料への対応技術開発(天然ガス改質と同等の技術レベル) 	

< 共通的・基盤的課題(標準化) >

分類	要素	技術の現状	課題
標準規格基準		<p>・標準化活動の推進等により、7件のIEC規格(技術仕様書)が発行</p> <ol style="list-style-type: none"> ①燃料電池用語 IEC TS 62282-1 ②燃料電池モジュール IEC62282-2 ③定置用燃料電池システム-安全要件 IEC62282-3-1 ④定置用燃料電池システム-性能試験法 IEC 2282-3-2 ⑤定置用燃料電池システム-設置要件 IEC62282-3-3 ⑥ポータブル燃料電池システム-安全要件 IEC62282-5-1 ⑦マイクロ燃料電池-性能試験法 IEC62282-6-200 <p>・マイクロ(携帯用)燃料電池の安全要件及び互換性について規格発行</p> <p>・単セル試験法は2010年に技術仕様書(TS)として発行予定</p> <p>・フォークリフトなど特殊車両(Speciality Vehicle)についても規格化検討</p> <p>・国内標準ではPEFCの安全基準など8件のJIS規格が発行</p> <p>・FCVについてはISO 23273(FCVの安全)、ISO 23828(FCVの燃費測定法)、ISO/TS 14687-2(FCV用水素燃料仕様)が発行</p>	<p><標準・規格></p> <ul style="list-style-type: none"> ・PEFCに関する標準・規格・規制・認証の整備に向けた国際的・国内的取り組み ・PEFC関連材料開発や標準化等に資する標準セル及び標準的試験方法の確立・維持、及び、共通的評価手法の提供による新材料開発の促進 ・単セル評価のための標準セルの提案及び公平な評価のための単セル作成方法の統一 ・劣化解析・新規材料開発に資する標準的試験方法及び簡便評価手法の確立 ・安全規格策定、燃費測定法や燃料性状の標準化等。 ・安全性や性能に関する裏付けデータを機動的に取得できる体制や規格作成に精通する専門家を作成メンバーに含める等の体制整備 <p>【留意点】短期的に強力な取り組みが求められるものもあるが、中期的・長期的にもその時の技術開発・実用化段階に合わせて取り組みの向上が求められる基盤と考えられる。従って、政策動向、要素技術及びシステム技術の研究開発と連携を取りながら継続的に取り組みを進めることが必要。もちろん、定期的な評価によって方向付けを行うことが不可欠。必要に応じ、新規な測定技術の開発も必要になると考えられる。</p>

特許論文リスト

(1) 産総研・FC-Cubic、電極触媒研究 (表 1.2-1 に対応)

特許

番号	出願者	出願番号	国内外 PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	産業技術 総合研究所	09008340.7	外国	2009年 3月17日	出願	自立メソ ポラス カーボン薄膜	君島 堅一 林 灯 八木 一三

論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名 巻、号、ページ	査読	発表年
1	N. Ohta I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	In-situ Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopic Study of Pyridine Adsorbed on Gold Electrode Surfaces Comprised of Plasmonic Crystal Structures	Journal of Physical Chemistry C 112 ,[45] 17603-17610	有	2008
2	K. Kimijima A. Hayashi I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Preparation of a Self-standing Mesoporous Carbon Membrane with Perpendicularly Ordered Pore Structures	Chemical Communications [44] 5809-5811	有	2008
3	A. Hayashi J. Miyamoto K. Kimijima I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Direct Observation of Well-Dispersed Pt Nanoparticles inside the Pores of Mesoporous Carbon through the Cross-Section of Pt/Mesoporous Carbon Particles	Chemistry Letters 38 ,[4] 346-347	有	2009

4	A. Hayashi K. Kimijima I. Yagi J. Miyamoto	AIST/ FC-Cubic	Oxygen Transfer and Storage Processes inside the Mesopores of Pt/MC Catalyst Thin Layer Electrode	Journal of Physical Chemistry C 113 ,[28] 12149-12153	有	2009
5	林 直子 野津 英男 八木 一三 近藤 敏啓	産総研/ FC-Cubic お茶の水女子大学	金単結晶上に形成させた白金超薄膜の酸素還元触媒能	表面科学 30 , [9] 499-502	有	2009
6	I. Yagi A. Hayashi K. Kimijima H. Notsu N. Ota A. Yamaguchi	産総研/ FC-Cubic 東北大学	Mesoporous Materials toward Nanofabricator and Nanoreactor	Electrochemistry (電気化学および工業物理化学) 78 ,[2] 105-113	有	2010
7	N. Ota K. Inokuma K. Miyabayashi M. Miyake I. Yagi	産総研/ FC-Cubic 北陸先端科学技術大学院大学	Electrochemical Fabrication of Cubic-Shaped Pt Nanoparticles onto Carbon Fiber Electrodes	Electrochemistry (電気化学および工業物理化学) 78 ,[2] 132-135	有	2010
8	君島 堅一 林 灯 梅村 瞬 八木 一三 宮本 淳一	産総研/ FC-Cubic	細孔径制御したカーボン粒子を担体に用いたPEFC用カソード電極触媒	燃料電池 8 ,[4] 26-30	無	2009

学会発表

番号	発表者	所属	タイトル	学会名	発表年月日
1	A. Hayashi K. Kimijima J. Miyamoto J. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Development of a Model for a Triple Phase Boundary in Nano-Space with Mesoporous Carbon (MC)	213th Electrochemical Society Spring Meeting	2008年 5月20日

2	H. Notsu T. Kitamura I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Characterization of Fuel Cell Cathode Catalysts Based on Metal Oxide Supports	Faraday Discussion 140	2008年 7月8日
3	I. Yagi A. Hayashi K. Kimijima N. Ota	AIST/ FC-Cubic	Development on Nano-structured Catalyst Supports and in situ Electrochemical SERS-active Substrates for ORR Investigation	Faraday Discussion 140	2008年 7月8日
4	太田 鳴海	産総研/ FC-Cubic	マイクロパターンを施した平滑金電極表面を用いる表面増強ラマン散乱 (SERS) 分光法	FC-Cubic イブニング セミナー	2008年 7月15日
5	K. Kimijima A. Hayashi J. Miyamoto I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Preparation of Mesoporous Carbon Membranes with Perpendicularly Ordered Pore Structure	236th American Chemical Society National Meeting & Exposition	2008年 8月17日
6	猪熊 喜芳 太田 鳴海 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	カーボンファイバーを担体とした白金単粒子電極の調製	第46回 炭素材料 夏季セミナー	2008年 9月3日
7	君島 堅一 林 灯 宮本 淳一 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	メソポーラスカーボンを担体に用いた電極触媒の開発と電気化学特性	第61回コロイド および界面化学 討論会	2008年 9月8日
8	N. Ota I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	SERS at Gold Electrode Surfaces Comprised of Plasmonic Crystal Structure	59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	2008年 9月8日
9	I. Yagi A. Hayashi K. Kimijima J. Miyamoto	AIST/ FC-Cubic	Pt/Mesoporous carbon (MC) Model Catalyst for PEFC	59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	2008年 9月10日
10	八木 一三 太田 鳴海	産総研/ FC-Cubic	電気化学反応追跡に用いる SERS 活性基板についての研究	分子科学討論会 2008	2008年 9月25日

11	長谷川 弘 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	固体高分子形燃料電池 (PEFC)における触媒 技術の最新動向 ---触媒・触媒層解析技術 を中心として---	第 102 回 触媒討論会	2008 年 9 月 25 日
12	K. Inokuma N. Ota I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Carbon Fiber (CF) Supported Single-Particle Pt Electrodes Obtained from Pulsed Electro-Deposition of Pt Followed by Electro-phoretic Paint Deposition	Joint International Meeting: 214th Meeting of Electro- chemical Society and 2008 Fall Meeting of Electrochemical Society of Japan	2008 年 10 月 12 日
13	H. Notsu T. Kitamura I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Development of PEFC Cathode Catalysts Based on Metal-oxide Supports	Joint International Meeting: 214th Meeting of Electro- chemical Society and 2008 Fall Meeting of Electrochemical Society of Japan	2008 年 10 月 13 日
14	M. Shibata T. Kondo I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	In situ Monitoring of Dissolution Amount of Pt during Oxidation/Reduction Cycle Using Very Sensitive Electrochemical Quartz Crystal Microbalance System	Joint International Meeting: 214th Meeting of Electro- chemical Society and 2008 Fall Meeting of Electrochemical Society of Japan	2008 年 10 月 13 日
15	N. Hayashi T. Kondo H. Notsu I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	In situ Studies of Catalytic Activity for Oxygen Reduction by Pt Monolayer Electrochemically Deposited on Au Single Crystal Electrodes	Joint International Meeting: 214th Meeting of Electro- chemical Society and 2008 Fall Meeting of Electrochemical Society of Japan	2008 年 10 月 13 日

16	N. Ota I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) at Planar Au Film Electrode Surfaces Covered on Micropatterned Si Substrates	Joint International Meeting: 214th Meeting of Electrochemical Society and 2008 Fall Meeting of Electrochemical Society of Japan	2008 年 10 月 16 日
17	林 灯 君島 堅一 八木 一三 宮本 淳一	産総研/ FC-Cubic	PEFC 用モデル電極触媒 白金/メソポーラス カーボン	第 49 回電池討論会	2008 年 11 月 7 日
18	林 直子 近藤敏啓 野津 英男 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	金単結晶上に形成 させた白金超薄膜 の酸素還元触媒能	第 28 回表面科学 学術講演会	2008 年 11 月 13 日
19	君島 堅一 林 灯 宮本 淳一 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	細孔径制御した カーボン粒子を 担体に用いた PEFC 用カソード 電極触媒	第 49 回電池討論会	2008 年 11 月 7 日
20	太田 鳴海	産総研/ FC-Cubic	表面増強振動分光法を 用いた電気化学反応の その場観察 ~電極触媒 反応の素過程追跡技術 開発を目指して~	第 3 回 E&E フォーラム	2009 年 2 月 19 日
21	K. Kimijima A. Hayashi J. Miyamoto I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Development of Mesoporous Carbon Materials for Electrode Catalysts and their Electrochemical Properties	7th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry	2009 年 3 月 25 日
22	A. Hayashi K. Kimijima J. Miyamoto I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Oxygen Transfer and Storage in Mesopores of Pt Mesoporous Carbon Catalyst Thin Film Electrode	7th Spring meeting of the International Society of Electrochemistry	2009 年 3 月 25 日

23	野村 芳 太田 鳴海 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	ドライプロセスを用い安定性を高めた表面増強赤外吸収活性 Au 膜の作製	電気化学会 第 76 回大会	2009 年 3 月 29 日
24	猪熊 喜芳 太田 鳴海 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	カーボンファイバー上への低過電圧電析による少数白金粒子電極調製	電気化学会 第 76 回大会	2009 年 3 月 29 日
25	林 灯 君島 堅一 宮本 淳一 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	白金/メソポーラスカーボンモデル電極触媒 — ナノ空間での酸素供給プロセス —	電気化学会 第 76 回大会	2009 年 3 月 29 日
26	林 直子 近藤敏啓 野津 英男 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	金単結晶上に電析させた白金超薄膜の酸素還元触媒能	電気化学会 第 76 回大会	2009 年 3 月 29 日
27	野津 英男 喜多村 卓也 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	メソポーラス NbTiOx の合成と PEFC カソード触媒担体への応用	電気化学会 第 76 回大会	2009 年 3 月 29 日
28	A. Hayashi K. Kimijima H. Notsu I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Triple Phase Boundary Constructed in Nano-spaces	第 8 回日仏 ナノマテリアル ワークショップ	2009 年 6 月 16 日
29	K. Kimijima A. Hayashi I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Development of Mesoporous Carbon Membrane for Electrode Catalysts and their Electrochemical Properties	238th American Chemical Society National Meeting & Exposition	2009 年 8 月 17 日
30	A. Hayashi K. Kimijima H. Notsu J. Miyamoto I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Electrochemical Reactions Occurring in the Pores of Mesoporous Carbon (MC)	The 60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	2009 年 8 月 18 日

31	N. Ota K. Nomura I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Fabrication and Characterization of Au/Ti Bilayer Thin Films Deposited on Si Prism for In Situ ATR-SEIRA Studies	International Symposium on Nanoelectrochemistry and Spectro-electro- chemistry	2009 年 8 月 24 日
32	K. Nomura N. Ota I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	In situ ATR-SEIRA Study of Reaction Intermediates of ORR on Au/Ti Double-Layer Film Electrodes in Acidic Solution	The 5th International Fuel Cell Workshop 2009	2009 年 8 月 24 日
33	猪熊 喜芳 太田 鳴海 八木 一三 宮林 恵子 三宅 幹夫	産総研/ FC-Cubic	電解析出法による カーボンファイバー 上への立方体型白金 微粒子調製	2009 年 電気化学秋季大会	2009 年 9 月 11 日
34	N. Hayashi H. Notsu I. Yagi T. Kondo	AIST/ FC-Cubic	Electrochemical Catalytic Activity for Oxygen Reduction by Pt Ultra-thin Layers Deposited on Au Single Crystal Electrodes	216th Electrochemical Society Meeting	2009 年 10 月 4 日
35	A. Hayashi H. Notsu K. Kimijima I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Solvent Dependency of Ionomer Penetration toward Mesopores in Catalyst Supports	216th Electrochemical Society Meeting	2009 年 10 月 5 日
36	T. Sakurai M. Shibata I. Yagi T. Kondo	AIST/ FC-Cubic	In situ Monitoring of Dissolution Pt during Oxy- dation/Reduction Cycle Using Very Sensitive Electrochemical Quartz Crystal Microbalance	216th Electrochemical Society Meeting	2009 年 10 月 5 日
37	A. Hayashi K. Kimijima J. Miyamoto I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Pt deposited Mesoporous Carbon (Pt/MC) Model Catalysts for both Cathode and Anode in PEFC	216th Electrochemical Society Meeting	2009 年 10 月 6 日

38	林 直子 野津 英男 八木 一三 近藤敏啓	産総研/ FC-Cubic	金単結晶上に電析した 白金超薄膜の酸素還元 触媒能評価	第 29 回表面科学 学術講演会	2009 年 10 月 28 日
39	八木 一三	産総研/ FC-Cubic	メソ細孔内に三相界面 を構築したナノリアク ターアレイの創製	第 29 回表面科学 学術講演会	2009 年 10 月 28 日
40	猪熊 喜芳 太田 鳴海 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	電解析出法による カーボンファイバー 上への立方体型白金 微粒子触媒調製	第 50 回電池討論会	2009 年 11 月 30 日
41	林 灯 君島 堅一 宮本 淳一 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	Pt/メソポーラス カーボンモデル電極を 用いた酸素還元・水素 酸化反応解析	第 50 回電池討論会	2009 年 12 月 1 日
42	野村 芳 太田 鳴海 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	SEIRA 活性金膜電極に よる酸性水溶液中での ORR 中間体の検出	第 50 回電池討論会	2009 年 12 月 1 日
43	野津 英男 喜多村 卓也 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	錯体重合法により合成 した Nb ドープ Ti 酸化物 の PEFC 触媒担体として の特性評価	第 50 回電池討論会	2009 年 12 月 1 日
44	君島 堅一 林 灯 梅村 瞬 宮本 淳一 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	メソ細孔を有する カーボン膜を用いた モデル触媒層の作製	第 50 回電池討論会	2009 年 12 月 2 日
45	徳島 高壇 小林 英一 八木 一三 堀川 裕加 新井 秀実 原田 慈久 辛 埴	産総研/ FC-Cubic	電気化学測定が可能な 液体セルによる電極上 の水の軟 X 線発光分光 測定	第 23 回日本 放射光学会年会・ 放射光科学 合同シンポジウム	2010 年 1 月 6 日

46	太田 鳴海 野村 芳 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	SEIRA 活性金膜電極による酸性水溶液中における酸素還元反応中間体のその場検出	電気化学会 第 77 回大会	2010 年 3 月 29 日
47	君島 堅一 林 灯 梅村 瞬 宮本 淳一 八木 一三	産総研/ FC-Cubic	メソ細孔を有するカーボンにおける三相界面モデルの構築	電気化学会 第 77 回大会	2010 年 3 月 29 日
48	林 灯 君島 堅一 八木 一三 林 靖彦 種村 眞幸	産総研/ FC-Cubic	メソポーラスカーボンのナノ空間を利用した燃料電池用モデル電極触媒	電気化学会 第 77 回大会	2010 年 3 月 29 日

展示会等

番号	発表者	所属	タイトル	展示会等名称	発表年月日
1	関口伸太郎	産総研 FC-Cubic	時間分解表面増強赤外反射吸収分光法による酸素還元反応解析	FC-EXPO2010	2010 年 3 月 3-5 日

(2) お茶の水女子大学(表 1.3-4 に対応)

論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名 巻、号、ページ	査読	発表年
1	林 直子 野津 英男 八木 一三 近藤 敏啓	お茶の水 女子大学 産総研 FC-Cubic	金単結晶上に形成させた白金超薄膜の酸素還元触媒能	表面科学 30 ,[9] 499-502	有	2009

学会発表

番号	発表者	所属	タイトル	学会名	発表 年月日
1	M. Shibata T. Kondo I. Yagi	Ochanomizu Univ., AIST/ FC-Cubic	In situ Monitoring of Dissolution Amount of Pt during Oxidation/Reduction Cycle Using Very Sensitive EQCM	Joint International Meeting: 214th Meeting of Electro- chemical Society and 2008 Fall Meeting of Electrochemical Society of Japan	2008 年 10 月 13 日
2	N. Hayashi T. Kondo H. Notsu I. Yagi	Ochanomizu Univ., AIST/ FC-Cubic	In situ Studies of Catalytic Activity for Oxygen Reduction by Pt Monolayer Electrochemically Deposited on Au Single Crystal Electrode	Joint International Meeting: 214th Meeting of Electro- chemical Society and 2008 Fall Meeting of Electrochemical Society of Japan	2008 年 10 月 13 日
3	林 直子 近藤 敏啓 野津 英男 八木 一三	お茶の水 女子大学 産総研/ FC-Cubic	金単結晶上に形成 させた白金超薄膜 の酸素還元触媒能	第 28 回表面科学 学術講演会	2008 年 11 月 13 日
4	T. Kondo N. Hayashi H. Notsu I. Yagi	Ochanomizu Univ., AIST/ FC-Cubic	Electrochemical Catalytic Activity for Oxygen Reduction Re- action by Pt Monolayer Prepared on Au Single Crystal Electrodes	238th American Chemical Society National Meeting & Exposition	2009 年 8 月 17 日
5	N. Hayashi C.Song H. Notsu I. Yagi T. Kondo	Ochanomizu Univ. AIST/ FC-Cubic	Electrochemical Catalytic Activity for Oxygen Reduction by Pt Ultrathin Layers Deposited on Au Single Crystal Electrode	216th Electrochemical Society Meeting	2009 年 10 月 4 日

6	T. Sakurai M. Shibata I. Yagi T. Kondo	Ochanomizu Univ. AIST/ FC-Cubic	In situ Monitoring of Dissolution Pt during Oxidation/Reduction Cycle Using Very Sensitive Electrochemical Quartz Crystal Microbalance System	216th Electrochemical Society Meeting	2009年 10月4日
7	林 直子 野津 英男 八木 一三 近藤 敏啓	お茶の水 女子大学 産総研/ FC-Cubic	金単結晶上に電析 した白金超薄膜の 酸素還元触媒能評価	第29回表面科学 学術講演会	2009年 10月27日
8	櫻井 宗良 柴田 昌代 近藤 敏啓 八木 一三	お茶の水 女子大学 産総研/ FC-Cubic	高感度 EQCM シス テムを用いた白金 溶解過程のその場 追跡	第29回表面科学 学術講演会	2009年 10月27日

(3) 北陸先端科学技術大学院大学 (表 1.4-2 に対応)

特許

番号	出願者	出願番号	国内外 PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	北陸先端 科学技術 大学院大学	特願 2009-240961	国内	2009年 10月20日	出願	一元系及び二 元系立方体型 金属ナノ粒子 の製造方法	三宅 幹夫 宮林 恵子

論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名 巻、号、ページ	査読	発表年
1	Z. Shen K. Miyaba- yashi M.Higashimoto T. Shimoda	Japan Advanced Institute of Science and	Single-crystalline Gold Nanodisks Prepared by the Shape Transformation	Chemistry Letters 37 ,[12] 1276-1277	有	2008

	M. Miyake	Technology	under UV Irradiation from Nanoparticles Protected with Discotic Liquid Crystalline Ligands			
2	N. Ohta K. Inokuma K.Miyabayashi M. Miyake I. Yagi	FC-Cubic	Electrochemical Fabrication of Cubic-shaped Pt Nanoparticles onto Carbon Fiber Electrodes	Electrochemistry 78 ,[2] 132-135	有	2010
3	三宅 幹夫 宮林 恵子	北陸先端 科学技術 大学院 大学	形状や配列制御 した金属ナノ粒子 の調製と応用（ 総説）	鉱山 62 ,[8] 25-32	無	2009
4	三宅 幹夫 宮林 恵子	北陸先端 科学技術 大学院 大学	形状や配列を種々 制御した液相還元 法による金属ナノ 粒子の調製と応用	未来材料 10 ,[2]	無	2010

学会発表

番号	発表者	所属	タイトル	学会名	発表 年月日
1	Z. Shen 東元 真実 宮林 恵子 三宅 幹夫	北陸先端 科学技術 大学院大学	液晶性分子保護金 ナノ粒子の紫外線 照射によるディスク への形状転換	第 38 回石油・ 石油化学討論会	2008 年 11 月 5 日
2	東元 真実 Z. Shen 宮林 恵子 三宅 幹夫	北陸先端 科学技術 大学院大学	触媒への利用を目指 したコハク酸二ナト リウム保護立方体型 白金ナノ粒子の合成	第 38 回石油・ 石油化学討論会	2008 年 11 月 5 日
3	Z. Shen, K. Miyabayashi M. Higashi- moto M. Miyake	Japan Advanced Institute of Science and Technology	Control of Shape and Self- assembly of Gold Nanoparticles by the Aid of Triphenylene Ligand	Materials Research Society Fall meeting 2008	2008 年 12 月 2 日

4	三宅 幹夫	北陸先端 科学技術 大学院大学	金属ナノ粒子の構造 ・配列制御と触媒への 展開	東京工業大学 資源化学セミナー 招待講演	2008年 12月15日
5	三宅 幹夫	北陸先端 科学技術 大学院大学	形状や配列制御した 金属ナノ粒子の調製 と応用	日本鉱業協会 招待講演	2009年 5月19日
6	東元 真実 宮林 恵子 三宅 幹夫	北陸先端 科学技術 大学院大学	新しいタイプの触媒 への利用を目指した 立方体型白金ナノ粒 子上への銀の析出	第39回石油・ 石油化学討論会	2009年 10月23日
7	M. Cao K.Miyaba- yashi K. Ebitani M. Miyake	Japan Advanced Institute of Science and Technology	Olefin hydrogenation catalyzed by Pt Nanoparticles with Different Shapes	JAIST International Symposium on Nano Technology 2009 (NT2009)	2009年 11月7日
8	T. Yang K. Miyaba- yashi M. Miyake	Japan Advanced Institute of Science and Technology	Influence of Different Kinds of Additives on the Pt Nanoparticles Morphologies	JAIST International Symposium on Nano Technology 2009 (NT2009)	2009年 11月7日
9	三宅 幹夫	北陸先端 科学技術 大学院大学	形状や配列を制御 した金属ナノ粒子の 調製と触媒への展開 (招待講演)	石油学会触媒 シンポジウム	2009年 11月24日
10	岡田 聡子 宮林 恵子 三宅 幹夫	北陸先端 科学技術 大学院大学	粒子サイズ及び粒子 間距離を制御した立 方体型白金ナノ粒子 の燃料電池触媒特性	日本化学会近畿支 部北陸地区講演会 と研究発表会	2009年 11月28日
11	浅井 仁志 宮林 恵子 三宅 幹夫	北陸先端 科学技術 大学院大学	四面体型白金ナノ 粒子の合成	日本化学会近畿支 部北陸地区講演会 と研究発表会	2009年 11月28日
12	T. Yang K. Miyaba- yashi M. Miyake	Japan Advanced Institute of Science and Technology	Shape-and Size-controlled Synthesis of Platinum Nanoparticles	日本化学会近畿支 部北陸地区講演会 と研究発表会	2009年 11月28日

13	M. Cao K. Miyabayashi K. Ebitani M. Miyake	Japan Advanced Institute of Science and Technology	Olefin Hydrogenation Catalyzed by Pt Nanoparticles with Different Shapes	日本化学会近畿支 部北陸地区講演会 と研究発表会	2009年 11月28日
14	三宅 幹夫	北陸先端 科学技術 大学院大学	厳密に構造制御した 金属ナノ粒子の調製 と触媒への展開	石油学会 九州沖縄地区 沖縄大会	2009年 12月18日
15	宮林 恵子 東元 真実 三宅 幹夫	北陸先端 科学技術 大学院大学	形状制御した二元金 属ナノ粒子： 立方体型白金ナノ 粒子上への銀の部位 特異的析出	MRS-J 19th Academic Symposium of MRS-J	2009年 12月8日
16	岡田 聡子 宮林 恵子 三宅 幹夫	北陸先端 科学技術 大学院大学	燃料電池触媒利用を 目指した立方体型 白金ナノ粒子の粒子 径および粒子間距離 制御	日本化学会 第90春季年会	2010年 3月27日
17	東元 真実 宮林 恵子 三宅 幹夫	北陸先端 科学技術 大学院大学	コハク酸保護立方体 型白金ナノ粒子の 調製と部位特異的な 銀の析出	日本化学会 第90春季年会	2010年 3月29日
18	Y. Ishino S. Okada K. Miyabayashi M. Miyake	Japan Advanced Institute of Science and Technology	Arrangement of Pt Nanocrystals with Controlled Distances to Assess Electrode Catalysis for Fuel Cell	第1回国際燃料 電池サマー セミナー 2010	2010年 8月17日
19	宮林 恵子 曹 明 海老谷幸喜 三宅 幹夫	北陸先端 科学技術 大学院大学	緻密に形状制御した 白金ナノ粒子触媒 によるオレフィン 水素化反応	第106回触媒討論会	2010年 9月17日
20	Y. Ishino S. Okada K. Miyabayashi M. Miyake	Japan Advanced Institute of Science and Technology	Arrangement of Pt Nanocrystals with Controlled Distances to Assess Electrode Catalysis for Fuel Cell	JAIST International Symposium on Nano Technology 2010 (NT2010)	2010年 9月30日

21	S. Nakamura K. Miyabayashi M. Miyake	Japan Advanced Institute of Science and Technology	Mechanistic Study to Form Pt Cube by Liquid Phase Reduction Method	JAIST International Symposium on Nano Technology 2010 (NT2010)	2010年 9月30日
22	E. Sato K. Miyabayashi M. Miyake	Japan Advanced Institute of Science and Technology	Preparation of Metal Nanoparticles by the Condensation of Metal Vapors in Ion Liquids	JAIST International Symposium on Nano Technology 2010 (NT2010)	2010年 9月30日

新聞雑誌等掲載

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名 (出版社)	発表年
1	三宅 幹夫 宮林 恵子	北陸先端 科学技術 大学院大学	白金ナノキューブ	金属ナノ・マイクロ 粒子の形状・構造 制御技術 (シーエムシー出版)	2009年
2	宮林 恵子 三宅 幹夫	北陸先端 科学技術 大学院大学	白金ナノワイヤー	金属ナノ・マイクロ 粒子の形状・構造 制御技術 (シーエムシー出版)	2009年

(4) 産総研・FC-Cubic、電解質材料研究(表 2.2-1 に対応)

論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名 巻、号、ページ	査読	発表年
1	F. M. Mohamed K. Ito K. Kobayashi N. Takimoto Y. Takeoka A. Ohira	AIST/ FC-Cubic Sophia Univ.	Free Volume and Permeabilities of O ₂ and H ₂ in Nafion Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells	Polymer 49 , [13-14] 3091-3097	有	2008

2	K. Kidena	AIST/ FC-Cubic	Anisotropic Diffusion of Water in Perfluorosulfonic Acid Membrane and Hydrocarbon Membranes	Journal of Membrane Science 323 ,[1] 201-206	有	2008
3	T. Okubo K. Kidena A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Determination of Large-scale Restricted Geometry in Perfluorinated Membrane from Time-dependent Self-diffusion	Macromolecules 22 ,[41] 8688-8693	有	2008
4	N. Takimoto L. Wu A. Ohira Y. Takeoka M. Rikukawa	AIST/ FC-Cubic Sophia Univ.	Hydration Behavior of Perfluorinated and Hydrocarbon-Type Proton Exchange Membranes: Relationship between Morphology and Proton Conduction	Polymer 50 ,[2] 534-540	有	2008
5	M. F. Mohamed A. Ohira K. Kobayashi	AIST/ FC-Cubic	Free Volume and Oxygen Permeability in Polymers Related to Polymer Electrolyte Fuel Cells	Materials Science Forum 607 58-60	有	2008
6	F. M. Mohamed C. S. Kuroda A. Ohira K. Kobayashi	AIST/ FC-Cubic	Effects of Ion-exchange on the Free Volume and Oxygen Permeation in Nafion for Fuel Cells	Journal of Physical Chemistry B 113 ,[8] 2247-2252	有	2009
7	T. Okubo K. Kidena A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Time-dependent Diffusion Coefficient of Proton in Perfluorosulfonated Membrane	Diffusion-Fundamentals 10 221-213	有	2009
8	Y. Kobayashi F. M. Mohamed A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Positronium Formation in Aromatic Polymer Electrolytes for Fuel Cells	Journal of Physical Chemistry B 113 ,[17] 5698-5701	有	2009

9	S. Surasak A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Novel Highly Proton Conductive Sulfonated Poly(p-phenylene) from 2,5-dichloro-4-(phenoxy- propyl)benzophenone as Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications	Chemical Communications [31] 4744-4746	有	2009
10	F.M.Mohamed Y. Kobayashi C.S.Kuroda A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Positron Annihilation Study of Ion-exchanged Forms of Nafion Membrane	Physica Status Solidi C 6 ,[11] 2392-2396	有	2009
11	M. A. Barique L. Wu N. Takimoto K. Kidena A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Effect of Water on the Changes in Morphology and Proton Conductivity for the Highly Crystalline Hydrocarbon Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cells	Journal of Physical Chemistry B 113 ,[49] 15921-15927	有	2009
12	N. Takimoto S. Takamura M. Abe A. Ohira H. Lee J. E. McGrath	AIST/ FC-Cubic Nissan Motor Co. Virginia Poly- technic Institute and State University	Conductive Area Ratio of Multiblock Copolymer Electrolyte Membranes Evaluated by e-AFM and its Impact on Fuel Cell Performance	Journal of Power Sources 194 ,[2] 662-667	有	2009
13	K. Kidena T. Okubo N. Takimoto A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	PFG-NMR Approach to Determining the Water Transport Mechanism in Polymer Electrolyte Membranes Conditioned at Different Temperatures	European Polymer Journal 46 ,[3] 450-455	有	2010

14	S. Surasak A. Ohira N. Takimoto K. Ohira C.S.Kuroda	AIST/ FC-Cubic	Synthesis and Properties of Sulfonated Copoly(p-phenylene)s Containing Aliphatic Alkyl Pendant for Fuel Cell Applications	Polymer 51 623-631	有	2010
15	F.M.Mohamed Y. Kobayashi C.S.Kuroda N. Takimoto A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Free Volume, Oxygen Permeability, and Uniaxial Compression Storage Modulus of Hydrated Biphenol-based Sulfonated poly(arylene ether sulfone)	Journal of Membrane Science 360 ,[1-2] 84-89	有	2010
16	F.M.Mohamed Y. Kobayashi C.S.Kuroda A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Free Volume and Gas Permeation in Ion-Exchanged Forms of the Nafion Membrane	Journal of Physics 225 12038-12045	有	2010
17	T. Okubo K. Kidena N. Takimoto A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Molecular Dynamics Simulations of Nafion and Sulfonated Polyether Sulfone Membranes. I. Effect of Hydration on Aqueous Phase Structure	Journal of molecular modeling (in press)	有	2010

学会発表

番号	発表者	所属	タイトル	学会名	発表年月日
1	F.M.Mohamed A. Ohira Y. Kobayashi	AIST/ FC-Cubic	Free Volume and Oxygen Permeability in Polymers Related to Polymer Electrolyte Fuel Cells	PPC-9 Wuhan China 2008- 9th International Workshop on Positron & Positronium Chemistry	2008年 5月12日
2	貴傳名 甲 竹岡 裕子	産総研/ FC-Cubic 上智 大学	高分子電解質膜中の水ドメインの異方性	NMR 研究会 －高分子合成・高分子特性解析と NMR	2008年 5月16日

3	大平 昭博 F.M.Mohamed 滝本 直彦 竹岡 裕子 陸川 政弘	産総研/ FC-Cubic 上智 大学	乾燥及び湿潤状態 における高分子 電解質膜のガス 透過挙動	第57回 高分子学会 年次大会	2008年 5月28日
4	大平 佳代 大平 昭博 貴傳名 甲 竹岡 裕子	産総研/ FC-Cubic 上智 大学	種々の金属イオンで 置換した高分子電解質の ラジカル耐久性評価	第57回 高分子学会 年次大会	2008年 5月28日
5	貴傳名 甲 竹岡 裕子 陸川 政弘	産総研/ FC-Cubic 上智 大学	フッ素系および炭化水素 系電解質中の水挙動の 異方性	第57回 高分子学会 年次大会	2008年 5月28日
6	大窪 貴洋 貴傳名 甲 大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	ナフィオン膜に含まれる 水の拡散係数の拡散時間 依存性	第57回 高分子学会 年次大会	2008年 5月28日
7	A. Ohira N. Takimoto F.M.Mohamed 他3名	AIST/ FC-Cubic	Morphological Features of Proton Exchange Membranes Related to Proton Conductivity and Gas Permeability	MACRO 2008, Taipei – Polymers at Frontiers of Science and Technology	2008年 7月1日
8	K. Ohira A. Ohira K. Kidena Y. Takeoka	AIST/ FC-Cubic Sophia Univ.	Investigation of Chemical Stability of Polymer Electrolyte Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cell	MACRO 2008, Taipei – Polymers at Frontiers of Science and Technology	2008年 7月2日
9	T. Okubo K. Kidena A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Time-dependent Diffusion Coefficient of Proton in Perfluorosulfonated Membrane	9th Magnetic Resonance in Porous Media	2008年 7月13日
10	H. Hasegawa	AIST/ FC-Cubic	Polymer Electrolyte Characterization using Electrochemical and Phase Mode AFM	The 2008 Gordon Conference of Fuel Cell	2008年 7月24日

11	A. Ohira N. Takimoto F.M.Mohamed 他 3 名	AIST/ FC-Cubic	Morphological properties of Proton Exchange Membranes Related to Proton Conductivity and Gas Permeability	236th American Chemical Society National Meeting & Exposition	2008 年 8 月 20 日
12	K. Kidena	AIST/ FC-Cubic	Anisotropic Nature of Water Domain in Polymer Electrolyte Membranes	236th American Chemical Society National Meeting & Exposition	2008 年 8 月 20 日
13	F.M.Mohamed A. Ohira 他 2 名	AIST/ FC-Cubic	Nafion Membranes for Fuel Cells Studied by Using the Positron Annihilation Technique	The 2nd Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2008)	2008 年 8 月 31 日
14	大窪 貴洋 貴傳名 甲 大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	NMR による低温環境での 高分子膜に含まれる液体 水の解析	日本分析化学会 第 57 年会	2008 年 9 月 10 日
15	貴傳名 甲 大窪 貴洋 呉 礼斌 F.M.Mohamed 滝本 直彦 大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	フッ素系および炭化水素 系高分子電解質膜に 含まれる水の低温に おける緩和および凍結	第 57 回 高分子討論会	2008 年 9 月 24 日
16	大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	電解質膜の高次構造解析 物質移動現象との相関性	2008 年度燃料電池 材料研究会講座	2008 年 10 月 2 日
17	F.M.Mohamed A. Ohira 他 1 名	AIST/ FC-Cubic	Gas Permeability and Free Volume in S-PES Membranes for Polymer Electrolyte Full Cells	第 51 回 放射線化学 討論会学会	2008 年 10 月 15 日
18	大平 昭博 滝本 直彦 F.M.Mohamed 呉 礼斌 小林 慶規	産総研/ FC-Cubic	炭化水素系電解質膜の 構造特性 プロトン伝導とガス 透過性に関する考察	第 49 回 電池討論会	2008 年 11 月 5 日
19	大窪 貴洋 貴傳名 甲 大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	NMR 緩和法および分子 動力学計算による電解質 膜中の水の同定	第 49 回電池討論会	2008 年 11 月 5 日

20	大窪 貴洋 貴傳名 甲 大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	緩和時間を利用した電解質膜中の水の同定	第 47 回 NMR 討論会	2008 年 11 月 12 日
21	黒田 清一 滝本 直彦 M. A. Barique F.M.Mohamed 大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	固体高分子形燃料電池用電解質膜の湿度サイクルによる機械的耐久性の評価	第 13 回 高分子分析討論会	2008 年 11 月 26 日
22	F.M.Mohamed C.S. Kuroda A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Positron Annihilation Study of Ion-exchanged Nafion Membrane for Fuel Cells	京都大学原子炉 実験所専門研究会 「陽電子科学とその理工学への応用」	2008 年 12 月 17 日
23	F.M.Mohamed C.S. Kuroda A. Ohira 他 1 名	AIST/ FC-Cubic	Free Volume and Permeability in Nafion Membranes	15th International Conference on Positron Annihilation (ICPA-15)	2009 年 1 月 18 日
24	K. Kiden T. Okubo F.M.Mohamed N. Takimoto A. Ohira 他 1 名	AIST/ FC-Cubic	Relaxation and freezing behavior of water in PFSA and hydrocarbon electrolyte membranes	Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems 2009	2009 年 2 月 16 日
25	N. Takimoto A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Morphology-Proton Conduction Relationships of PEMs Investigated by Electrochemical Atomic Force Microscopy	Advances in Materials Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems 2009	2009 年 2 月 16 日
26	N. Takimoto A. Ohira S. Takamura M. Abe Hae-Seung Lee E. McGrath	AIST/ FC-Cubic	Understanding of Fuel Cell Performance of Multiblock Copolymers based on Disulfonated Poly(arylene ether sulfone) by Novel Measurements	Advances in Materials Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems 2009	2009 年 2 月 16 日
27	大平 昭博 大平 佳代 貴傳名 甲	産総研/ FC-Cubic	燃料電池用高分子電解質材料の化学的耐久性の調査	日本化学会 第 89 春季年会	2009 年 3 月 27 日

28	M. A. Barique A. Ohira K. Kidena N. Takimoto	AIST/ FC-Cubic	Effect of Water on the Changes in Morphology and Proton Conductivity for the Highly-Crystalline Hydrocarbon Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell	日本化学会 第 89 春季年会	2009 年 3 月 28 日
29	貴傳名 甲 大窪 貴洋 滝本 直彦 大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	固体高分子電解質膜に含まれる水の拡散挙動の温度・湿度依存性	日本化学会 第 89 春季年会	2009 年 3 月 29 日
30	大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	固体高分子形燃料電池用電解質膜の構造・物性解析-SPM に期待すること-	日本学術振興会 産学学力研究委員会 ナノプローブテクノロジー 第 167 委員会	2009 年 4 月 1 日
31	K. Kidena T. Okubo N. Takimoto A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Temperature and Humidity-Depended Changes in Microstructure of Polymer Electrolyte Membranes Estimated by Diffusion Data from PFG-NMR	238th American Chemical Society National Meeting & Expositions	2009 年 8 月 16 日
32	S. Surasak A. Ohira K. Ohira K. Kidena N. Takimoto	AIST/ FC-Cubic	Effect of the Aliphatic Alkyl Pendant Chain on the Properties of Sulfonated Copoly(p-phenylene)s	238th American Chemical Society National Meeting & Expositions	2009 年 8 月 16 日
33	T. Okubo K. Kidena N. Takimoto A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Structural and Dynamical Properties of the Water Molecules in Polymer Electrolyte Membranes: A Study Combined Molecular Dynamics Simulation and NMR Relaxation.	The 5th International Fuel Cell Workshop 2009	2009 年 8 月 23 日

34	A. Ohira N. Takimoto F.M.Mohamed K. Kidena T. Okubo Y. Kobayashi	AIST/ FC-Cubic	Characterization of Polymer Electrolyte Membrane - Relationship between Morphology and Transport Properties	EUROMEMBRANE 2009	2009年 9月9日
35	滝本 直彦 大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	電気化学 AFM による 電解質膜内部のプロトン パス均一性評価	第 58 回 高分子討論会	2009年 9月16日
36	F.M.Mohamed Y. Kobayashi A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Free Volume and Gas Permeation in a Perfluorinated Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cells	第 58 回 高分子討論会	2009年 9月16日
37	長谷川 弘	産総研/ FC-Cubic	高分子電解質膜における プロトン挙動の解析	第 58 回 高分子討論会	2009年 9月16日
38	貴傳名 甲 大窪 貴洋 滝本 直彦 大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	固体高分子電解質材料の 微視構造と関連する 膜中水の拡散挙動	第 58 回 高分子討論会	2009年 9月17日
39	大平 佳代 大平 昭博 貴傳名 甲	産総研/ FC-Cubic	固体高分子形燃料電池に おける高分子電解質材料 のラジカル耐久性評価	第 58 回 高分子討論会	2009年 9月17日
40	大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	高分子電解質膜の表面・ バルク構造解析	第 58 回 高分子討論会	2009年 9月18日
41	黒田 清一 滝本 直彦 大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	ナノインデンテーション を用いた固体高分子形 燃料電池用電解質膜の 粘弾性評価	第 58 回 高分子討論会	2009年 9月18日
42	F.M.Mohamed Y. Kobayashi A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Correlation between Free Volume and Oxygen Permeation in Ion-Exchanged Nafion Membranes for Fuel Cells	第 52 回 放射線化学討論会	2009年 9月24日

43	F.M.Mohamed Y. Kobayashi C.S.Kuroda A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Free Volume and Gas Permeation in Ion-Exchanged Forms of the Electrolyte Membrane	Advanced Science Research Symposium 2009 (ASR2009)	2009 年 11 月 10 日
44	長谷川 弘	産総研/ FC-Cubic	電解質材料の表面計測 から電解質の本質を探る	第 30 回表面科学 セミナー	2009 年 11 月 12 日
45	大窪 貴洋 Tavernier Bruno 貴傳名 甲 大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	スルホン酸基を有する ブロック共重合体中の 水の拡散特性	第 48 回 NMR 討論会	2009 年 11 月 12 日
46	滝本 直彦 黒田 カルロス 清一 大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	電気化学 AFM による 電解質膜評価技術の 進展	第 50 回電池討論会	2009 年 11 月 30 日
47	大窪 貴洋 滝本 直彦 貴傳名 甲 大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	分子動力学計算および 1H NMR による側鎖型 炭化水素系電解質膜の 解析	第 50 回電池討論会	2009 年 12 月 2 日
48	M. A. Barique N. Takimoto A. Ohira	産総研/ FC-Cubic	Effect of Water on the Changes in Morphology and Proton Conductivity of Poly(phenylene sulfide) Electrolyte Membranes for Fuel Cells	第 50 回電池討論会	2009 年 12 月 2 日
49	F.M.Mohamed Y. Kobayashi A. Ohira	AIST/ FC-Cubic	Free Volume and Oxygen Permeation in Ion-exchanged Nafion	11th Pacific Polymer Conference	2009 年 12 月 6 日
50	H. Hasegawa	AIST/ FC-Cubic	Current Approach of FC-Cubic for Characterization of Polymer Electrolyte Membranes	International Hydrogen Energy Development Forum 2010	2010 年 2 月 4 日
51	貴傳名 甲 S. Surasak 大窪 貴洋 大平 昭博	産総研/ FC-Cubic	ポリフェニレン系電解質 膜の疎水部分構造が及ぼ す水拡散への影響	日本化学会 第 90 春季年会	2010 年 3 月 26 日

展示会等

番号	発表者	所属	タイトル	展示会等名称	発表年月日
1	関口伸太郎	産総研 FC-Cubic	電気化学原子間力 顕微鏡による電解質膜 の高次構造解析	FC-EXPO2010	2010年 3月 3-5日

(5) 上智大学 (表 2.3-4 に対応)

論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名 巻、号、ページ	査読	発表年
1	N. Takimoto A. Ohira Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	Surface Morphology and Proton Conduction Imaging of Nafion Membrane	Chemistry Letter 37 , [2] 164-165	有	2008
2	M. Yoshizawa- Fujita C. Saito Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	Lipase-Catalyzed Polymerization of L-Lactide in Ionic Liquids	Polymer Advanced Technology 19 , [10] 1396-1400	有	2008
3	N. Sugiyama M. Hirakawa H. Zhu Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	Molecular Recognition of Langmuir-Blodgett Polymer Films Containing Uracil Groups	Colloids and Surfaces, A:Physico- chemical and Engineering Aspects 321 , [1-3] 60-64	有	2008
4	T. Hirahara M. Yoshizawa- Fujita Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	Optical Properties of Polyfluorene-thiophene Copolymers having Chiral Side Chains	Synthetic Metals 159 , [21-22] 2180-2183	有	2009

5	K. Esashika M. Yoshizawa- Fujita Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	Synthesis and Optical Properties of Poly(thiophene-fluorene) Copolymers with Benzothiazole Moiety	Synthetic Metals 159 , [21-22] 2184-2187	有	2009
6	N. Takimoto L. Wu A. Ohira Y. Takeoka M. Rikukawa	AIST/ FC-Cubic Sophia Univ.	Hydration Behavior of Perfluorinated and Hydrocarbon-type Proton Exchange Membranes: Relationship between Morphology and Proton Conduction	Polymer 50 , [2] 534-540	有	2009
7	Y. Kawabata M. Yoshizawa- Fujita Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	Relationship between Structure and Optoelectrical Properties of Organic-inorganic Hybrid Materials containing Fullerene Derivatives	Synthetic Metals 159 , [9-10] 776-779	有	2009
8	M. Kamiya M. Yoshizawa- Fujita Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	Preparation and Characterization of Multilayer-type Electrolyte Membranes with Hydrocarbon Polymers	Electrochimica Acta 55 , [4] 1385-1388	有	2010

学会発表

番号	発表者	所属	タイトル	学会名	発表 年月日
1	大澤 あずさ 竹岡 裕子 陸川 政弘 他 2 名	上智 大学	ポリフェニレン系 ブロック共重合体 の合成と評価	第 57 回 高分子 学会年次大会	2008 年 5 月 29 日
2	石塚 卓之 杉山 奈未 藤田 正博 竹岡 裕子 陸川 政弘	上智 大学	側鎖長を変化させた ポリフェニレン系電解 質の合成と諸特性評価 (II)-イオン交換容量の 制御-	第 57 回 高分子 学会年次大会	2008 年 5 月 29 日

3	高橋 聡 杉山 奈未 藤田 正博 竹岡 裕子 陸川 政弘	上智 大学	ポリフェニレン誘導体 の電解質化と IEC の 制御	第 57 回 高分子 学会年次大会	2008 年 5 月 29 日
4	M. Yoshizawa- Fujita Y. Kousa Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	Novel Ionic Liquids Having Hydroxyl Groups for Fuel Cells	EUCHEM2008 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids	2008 年 8 月 26 日
5	A. Osawa M. Fujita Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	Synthesis and Evaluation of Polymer Electrolytes	11th International Symposium on Polymer Electrolyte	2008 年 9 月 1 日
6	M. Kamiya M. Yoshizawa- Fujita Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	Preparation and Characterization of Multilayer-type Electrolyte Membranes with Hydrocarbon Polymers	11th International Symposium on Polymer Electrolyte	2008 年 9 月 4 日
7	大澤 あずさ 藤田 正博 竹岡 裕子 陸川 政弘	上智 大学	ポリフェニレン系 ブロック共重合体 の合成と評価(II)	第 57 回 高分子討論会	2008 年 9 月 24 日
8	石塚 卓之 藤田 正博 竹岡 裕子 陸川 政弘	上智 大学	側鎖長を変化させたポ リフェニレン系電解質 の合成と諸特性評価 (III)-側鎖構造の効果-	第 57 回 高分子討論会	2008 年 9 月 25 日
9	大澤 あずさ 藤田 正博 竹岡 裕子 陸川 政弘	上智 大学	ポリフェニレン系ブロ ック共重合体の合成と 評価(III)	第 57 回 高分子討論会	2008 年 9 月 25 日
10	藤田 正博 竹岡 裕子 陸川 政弘 他 2 名	上智 大学	IEC を制御したポリフ ェニレンブロック共重 合体の合成と評価(I)	第 57 回 高分子討論会	2008 年 9 月 25 日

11	神谷 美帆 藤田 正博 竹岡 裕子 陸川 政弘	上智 大学	ホスホン化ポリフェニ レンの合成と評価 (I)	第 57 回 高分子討論会	2008 年 9 月 25 日
12	大森 宏輝 藤田 正博 竹岡 裕子 陸川 政弘	上智 大学	PBI/H ₃ PO ₄ 複合膜を 用いた中温域燃料 電池特性評価(I)	第 57 回 高分子討論会	2008 年 9 月 25 日
13	陸川 政弘	上智 大学	高分子電解質の高次 構造制御と PEFC 特性の関係	2008 年度燃料電池 材料研究会講座	2008 年 10 月 2 日
14	A. Osawa M. Yoshizawa- Fujita Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	Synthesis and Characterization of Polymer Electrolytes Based on Poly(phenylene) Block Copolymers - Effect of Hydrophobic Unit Length and Ratio-	Materials Research Society Fall Meeting 2008	2008 年 12 月 4 日
15	S. Takahashi M. Yoshizawa- Fujita Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	Synthesis and Characterization of IEC-controlled Poly(phenylene) Derivatives	Materials Research Society Fall Meeting 2008	2008 年 12 月/4 日
16	A. Itani M. Yoshizawa- Fujita Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	Preparation and Characterization of Phosphonium-based Ionic Liquid/Hydroxide Composites	Materials Research Society Fall Meeting 2008	2008 年 12 月 4 日
17	H. Ohmori M. Yoshizawa -Fujita Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	Synthesis and Characterization of Polybenzimidazole Derivatives for Mid- Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell	Materials Research Society Fall Meeting 2008	2008 年 12 月 4 日

18	神谷 美帆 藤田 正博 竹岡 裕子 陸川 政弘	上智 大学	ホスホン酸エステル化 ポリフェニレン/スル ホン化ポリフェニレン 複合電解質膜の作製と 評価	日本化学会 第 89 春季年会	2009 年 3 月 29 日
19	M. Yoshida M. Yoshizawa- Fujita Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	New Multiblock Copolymers of Sulfonated Poly(p-phenylene) and Poly(ether ketone) for Proton Exchange Membranes	238th American Chemical Society National Meeting & Expositions	2009 年 8 月 19 日
20	小松原 香莉 藤田 正博 竹岡 裕子 陸川 政弘	上智 大学	触媒移動型連鎖重合 によるフェニレン系 ブロック共重合体の 合成	第 58 回 高分子討論会	2009 年 9 月 17 日
21	大澤 あずさ 藤田 正博 竹岡 裕子 陸川 政弘	上智 大学	ポリフェニレン系ブロ ック共重合体の合成と 評価(V) –組成と高次 構造の影響–	第 58 回 高分子討論会	2009 年 9 月 18 日
22	吉田 実留 藤田 正博 竹岡 裕子 陸川 政弘	上智 大学	ポリフェニレン-ポリ エーテルケトン系ブロ ック共重合体の合成と 評価 (II) –イオン交換 容量の効果–	第 58 回 高分子討論会	2009 年 9 月 18 日
23	M. Yoshida M. Yoshizawa- Fujita Y. Takeoka M. Rikukawa	Sophia Univ.	Effect of Multiblock Structures Composed of Sulfonated Poly(p-phenylene) and Poly(ether ketone) for Proton Exchange Membranes	216th Electrochemical Society Meeting	2009 年 10 月 6 日

展示会等

番号	発表者	所属	タイトル	展示会等名称	発表年月日
1	陸川 政弘	上智大学	高性能炭化水素系 電解質膜	FC-EXPO2010	2010年 3月 3-5日

(6) 産総研・FC-Cubic、物質移動研究 (表 3.2-10 に対応)

論文

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名 巻、号、ページ	査読	発表年
1	J. Miyamoto J. Oyama Y. Yamamoto	AIST/ FC-Cubic	Thermal Conductivity Measurements of Gas Diffusion Layer Under Controlled Temperature, Humidity and Stress	ASME 2009 7th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology (FUELCELL'09) 85-89	有	2009

学会発表

番号	発表者	所属	タイトル	学会名	発表年月日
1	宮本 淳一 大山 淳平 渡部 那美 横山 浩司	産総研/ FC-Cubic	PEFC 拡散層内の液体水 透過挙動	第 49 回電池討論会	2008年 11月7日
2	横山 浩司 大山 淳平 宮本 淳一	産総研/ FC-Cubic	温度・湿度制御下における PEFC 用ガス拡散層の接触 角測定	第 49 回電池討論会	2008年 11月7日
3	長谷川 弘	産総研/ FC-Cubic	燃料電池基礎研究へのチ ャレンジー燃料電池自動 車の本格的普及に向けて	産総研コンソーシアム 「名古屋工業技術 協会」特別講演会	2009年 1月16日

4	長谷川 弘	産総研/ FC-Cubic	FC-Cubic における PEFC 基礎研究の取り組み	燃料電池開発情報 センター 第 110 回研究会	2009 年 1 月 22 日
5	宮本 淳一 大山 淳平	産総研/ FC-Cubic	PEFC ガス拡散層の熱伝導 率異方性測定	化学工学会 第 74 年会	2009 年 3 月 18 日
6	A. Hayashi K. Kimijima J. Miyamoto I. Yagi	AIST/ FC-Cubic	Oxygen Transfer and Storage in Mesopores of Pt Mesoporous Carbon Catalyst Thin Film Electrode	7th Spring meeting of the International Society of Electrochemistry	2009 年 3 月 25 日
7	宮本 淳一 大山 淳平 渡部 那美 横山 浩司 山本 義明	産総研/ FC-Cubic	PEFC 内水蒸気・液体水 透過に対するガス拡散層 の内部構造の影響	第 46 回 日本伝熱 シンポジウム	2009 年 6 月 3 日
8	J. Miyamoto J. Oyama Y. Yamamoto	AIST/ FC-Cubic	Thermal Conductivity Measurements of Gas Diffusion Layer under Controlled Temperature, Humidity and Stress.	7th International Fuel Cell Science, Engineering & Technology Conference	2009 年 6 月 8 日
9	M. Adachi J. Miyamoto Y. Yamamoto	AIST/ FC-Cubic	Water Vapor Permeation through MEA Component Materials for PEM Fuel Cells	7th International Fuel Cell Science, Engineering & Technology Conference	2009 年 6 月 8 日
10	K. Yokoyama J. Oyama J. Miyamoto Y. Yamamoto	AIST/ FC-Cubic	Contact Angle Measurement of Water Droplet on Gas Diffusion Layers under Polymer Electrolyte Fuel Cell Operating Environment	4th International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells (PBFC2009)	2009 年 8 月 4 日
11	J. Miyamoto M. Adachi K. Shi Y. Yamamoto S. Holdcroft 他 4 名	AIST/ FC-Cubic	Water Transport Study of Electrode Materials for Polymer Electrolyte Materials for PEM Fuel Cells	216th Electrochemical Society Meeting	2009 年 10 月 5 日

12	横山 浩司 宮本 淳一 山本 義明	産総研/ FC-Cubic	ガス拡散層表面上の 水滴挙動の実験的考察	第 50 回電池討論会	2009 年 11 月 30 日
----	-------------------------	------------------	-------------------------	-------------	---------------------

2. 分科会における説明資料

次ページより、プロジェクト推進・実施者が、分科会においてプロジェクトを説明する際に使用した資料を示す。

エネルギーイノベーションプログラム

「燃料電池先端科学研究事業」 (事後評価:2008-2009年度 2年間) プロジェクトの概要 (公開)

NEDO技術開発機構
新エネルギー部

2010年 11月 8日

1

発表内容

公開

評価軸	内容	説明者
I. 事業の位置付け・必要性について	1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性 2. 事業の背景・目的・位置付け	細井主研
II. 研究開発マネジメントについて	1. 事業の目標 2. 研究開発の内容 2.1 研究開発の内容 2.2 研究開発の実施体制 2.3 研究開発の運営管理 2.4 研究開発の実用化、事業化に向けたマネジメント	飯尾主査
III. 研究開発成果について	1. 目標の達成度 2. 成果の意義 3. 知財および成果の普及	長谷川PL
IV. 実用化の見通しについて	1. 成果実用化の可能性 2. 波及効果	長谷川PL

2

評価軸	内容	説明者
I. 事業の位置付け・必要性について	1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性 2. 事業の背景・目的・位置付け	細井主研
II. 研究開発マネジメントについて	1. 事業の目標 2. 研究開発の内容 2.1 研究開発の内容 2.2 研究開発の実施体制 2.3 研究開発の運営管理 2.4 研究開発の実用化、事業化に向けたマネジメント	飯尾主査
III. 研究開発成果について	1. 目標の達成度 2. 成果の意義 3. 知財および成果の普及	長谷川PL
IV. 実用化の見通しについて	1. 成果実用化の可能性 2. 波及効果	長谷川PL

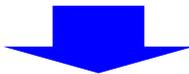
I. 事業の位置付け・必要性について 1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性

事業原簿 1-1

公開

「燃料電池」のエネルギー政策上の位置付け

新・国家エネルギー戦略	2006年5月	燃料電池を機関技術として位置付け。 石炭ガス化燃料電池複合発電を総合資源戦略として位置付け。
Cool-Earth エネルギー革新技術計画	2008年3月	燃料電池をCO2排出量の大幅削減を可能とする革新技術として選定。
環境エネルギー技術革新計画	2008年5月	燃料電池を低炭素社会実現に必要な技術と位置づけ。
低炭素社会づくり行動計画	2008年7月	2020～2030年に定置用燃料電池を本格普及を目指す。
エネルギー基本計画	2010年6月	低コスト化を進めて、燃料電池普及による天然ガスシフトを推進。
新成長戦略	2010年6月	日本がイニシアティブを取り、国際標準化を推進。

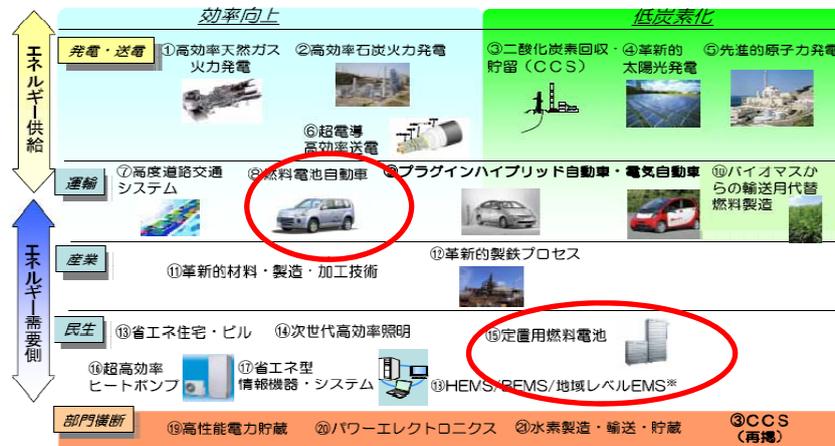


「燃料電池」は継続して、**政策上の重要な技術分野**となっている。

「燃料電池・燃料電池自動車」の政策上の位置付け

「Cool Earthーエネルギー革新技術 技術開発ロードマップ」
【出典:経済産業省】

エネルギー源毎に、供給側から需要側に至る流れを俯瞰しつつ、効率の向上と低炭素化の両面から、CO2大幅削減を可能とする「21」技術を選定。



※EMS: Energy Management System, HEMS: House Energy Management System, BEMS: Building Energy Management System

FCV、定置用燃料電池が重点的に取り組むべきエネルギー革新技術に選定されている。

研究開発政策上の位置付け

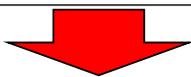
「エネルギーイノベーションプログラム」

- ・資源の乏しい我が国は、革新的なエネルギー技術の開発、導入普及により、次世代型のエネルギー利用社会の構築が不可欠。
- ・政府が長期を見据えた技術進展の方向性を示し、官民が共有することで長期にわたり軸のぶれない取組の実施が可能。

⇒ 本事業はこのプログラムの一環として実施。

エネルギーイノベーションプログラムの5つの柱

- ①総合エネルギー効率の向上
- ②運輸部門の燃料多様化
- ③新エネルギー等の開発・導入促進
- ④原子力等利用の促進とその大前提となる安全の確保
- ⑤化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用

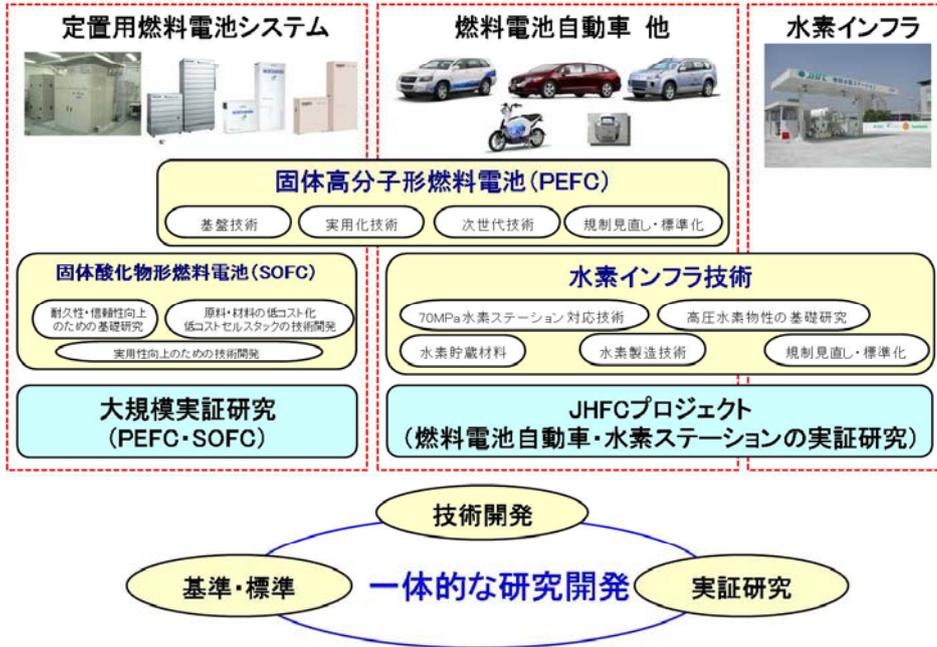


- 本事業で対象としている固体高分子形燃料電池(PEFC)は、
- 運輸部門の燃料多様化に資する技術(②)
 - 新エネルギー等の開発・導入促進に資する技術(③)

NEDOの関与の必要性(1)

FCVおよび家庭用PEFCシステムはこれまでにない製品・エネルギーの普及であることから技術開発に留まらず、技術実証、規制適正化、標準化が必要であり、これらに関する複数のプロジェクトを連携・整合させ、効果的・効率的に進める必要が有る。

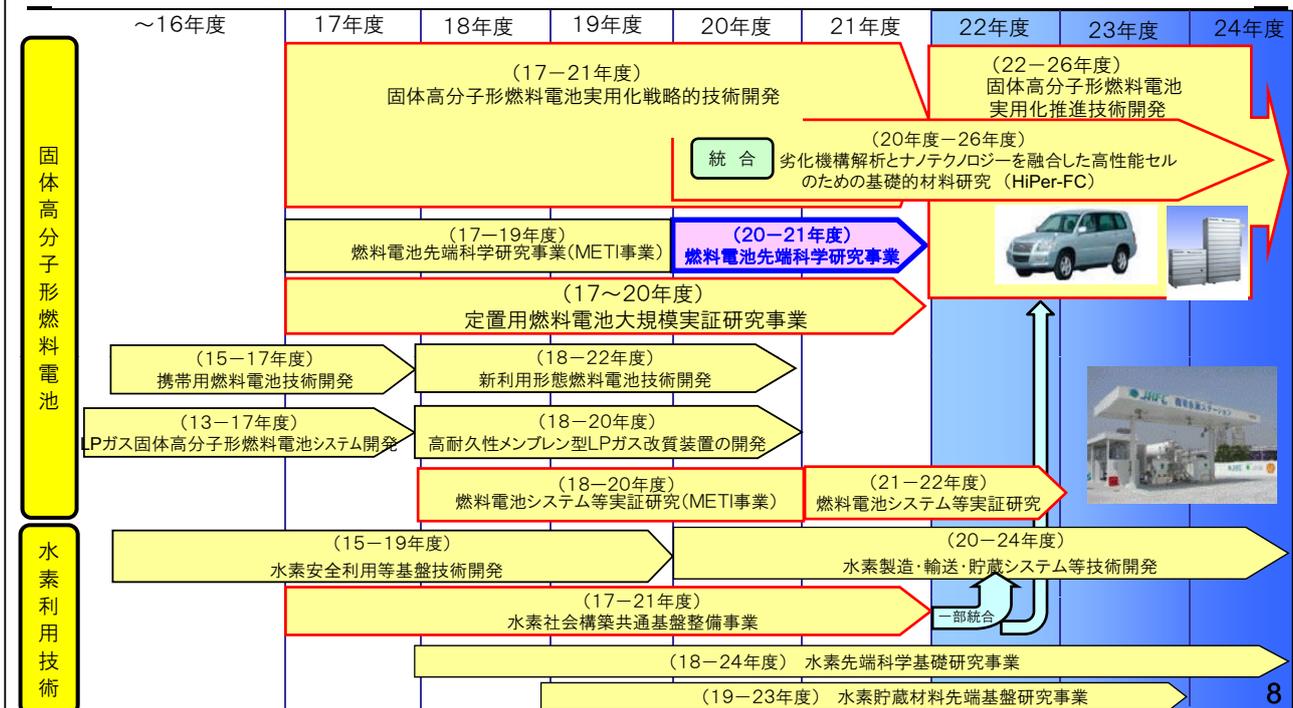
⇒ NEDOマネジメントが不可欠である。



NEDOの関与の必要性(2)

NEDOにおける燃料電池・水素技術開発の年度展開

※本事業と関連するFC関係のプロジェクトを赤色の枠線で示している。

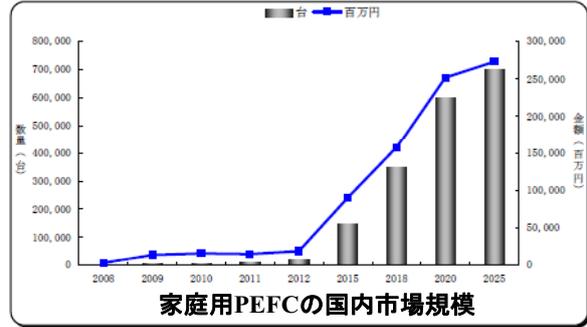
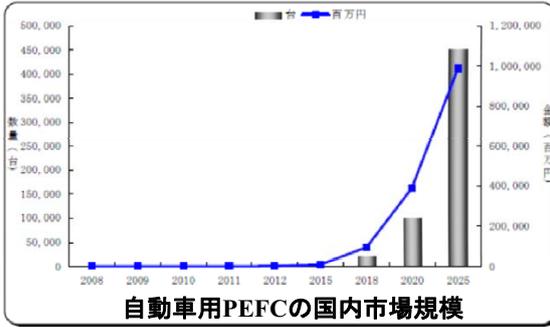


実施の効果

【経済効果】

2025年のPEFC市場規模(家庭用+自動車用)は1兆2600億円。

- ・自動車用 約9,900億円 (45万台/年)
- ・定置用 約2,730億円 (70万台/年)



出典: (株)富士経済「2010年度版 燃料電池関連技術・市場の将来展望 上巻」

実施の効果

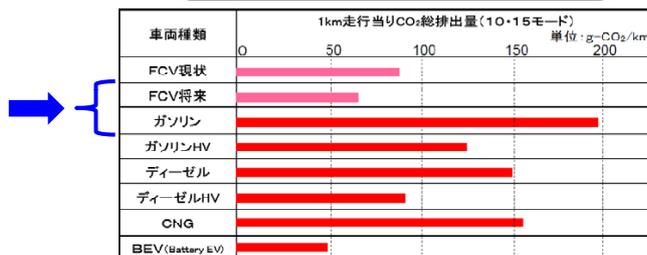
【CO₂削減効果】

2025年のPEFC市場規模(家庭用+自動車用)に対応したCO₂の削減量は174万トン/年。

●FCV: 1台当たり約2トン-CO₂/年 *1 × 45万台 = 90万トン/年

* 1: 「燃料電池システム等実証研究」での実測データに基づく試算値。

各種車両のWell to WheelのCO₂排出量



●家庭用PEFC: 1台当たり約1.2トン-CO₂/年 *2 × 70万台 = 84万トン/年

* 2: 「定置用燃料電池大規模実証研究」での実測データ(トップ機種)。

事業の背景 ~FCVの動向~

2002年よりJHFCプロジェクト(水素・燃料電池実証プロジェクト)が開始されており、FCVの公道走行試験や水素ステーションの運用等が行われている。
 その結果、FCVの改良が進み、航続距離は500km以上、最高速度150km/h以上となり、性能は内燃機関車と遜色ないレベルにまで到達している。

JHFC 燃料電池システム等実証研究
 JHFC (Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project)

JHFC参加車両 合計60台(2007年度)

JHFC水素ステーション 合計12ヶ所(2007年度)

FCV、水素インフラ等に係る実証研究及びその成果普及を展開。

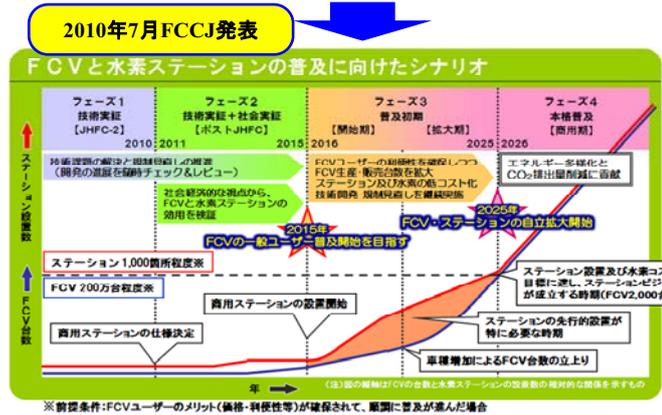
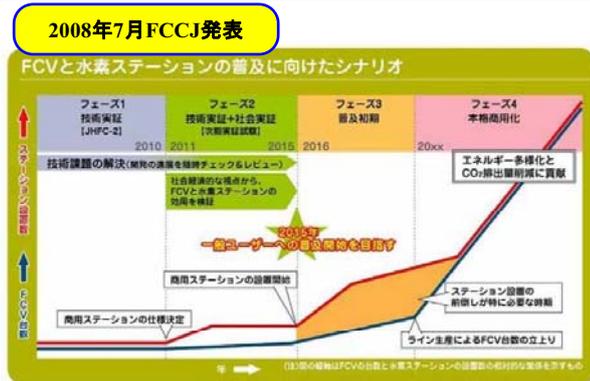
- 実使用状態のデータを取得し、水素エネルギー社会の実現に向けたFCV、水素インフラ等の有用性を検証。
- 実用化の課題抽出、FCV等の社会受容性向上を図る。

	トヨタ FCHV-adv	ホンダ FCX Clarity	ニッサン X-TRAILFCV 2005モデル	GM Chevrolet Equinox	Daimler B-class F-cell
車両重量	1,880 kg	1,625 kg	1,860 kg	2,010 kg	
航続距離	830 km	620 km	500 km以上	320 km	400 km
最高速度	155 km/h	160 km/h	150 km/h	160 km/h	174 km/h
燃料電池出力	90 kW	100 kW	90 kW	93 kW	80 kW
水素充填圧力	70 MPa	35 MPa	70 MPa	70 MPa	70 MPa

事業の背景 ~FCV・水素ステーションの普及シナリオ~

我が国の主要な自動車メーカー、エネルギー関係企業等が参加する燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)によって、「2015年に商用の水素ステーションの設置を開始し、FCVの一般ユーザーへの普及開始を目指す」という普及シナリオが発表されている。

2025年時点での普及目標は、FCVが200万台程度、水素ステーションを1,000箇所程度となっている。



事業の背景 ~家庭用PEFCシステムの実証~

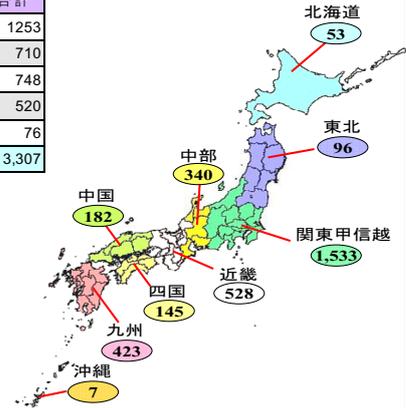
NEDO 定置用燃料電池大規模実証研究(H17~H21年度)

- ・ 17事業者により累計3,307台の1kW級家庭用PEFCシステムを設置し実証運転。
- ・ 様々な条件下(寒冷地/温暖地、住宅内負荷の大小及びパターン等)で運転。
- ⇒ 最適仕様の検討、省エネルギー性・環境保全性の確認、使用者ニーズの抽出等。

- ・ 海外のプロジェクトよりも時期が早く、かつ大規模に実証。
- ドイツCallux Lighthouse Project 2008年~2012年で1kW級累計800台の実証を実施。
- 他では、商用化を目的とした大規模な実証は行われていない。⇒ 世界に先駆けた先導的実証事業

実施者	燃料種	平成17年度	平成18年度	平成19年度	平成20年度	計
東京ガス	都市ガス	150	160	210	276	796
大阪ガス	都市ガス	63	80	81	141	365
東邦ガス	都市ガス	12	40	38	34	124
西部ガス	都市ガス	10	10	13	10	43
北海道ガス	都市ガス	-	10	10	5	25
日本瓦斯	都市ガス	-	3	4	3	10
	LPガス	-	7	6	7	20
新日本石油	都市ガス	-	-	-	11	11
	LPガス	134	226	250	403	1328
	灯油	-	75	146	83	294
出光興産	LPガス	33	40	50	28	151
ジャパンエナジー	LPガス	30	40	34	40	144
岩谷産業	LPガス	10	34	29	10	83
コスモ石油	LPガス	10	19	14	13	56
	灯油	-	-	5	5	10
太陽石油	都市ガス	-	-	-	2	2
	LPガス	8	13	18	9	48
九州石油	LPガス	8	10	12	10	40
昭和シェル石油	LPガス	6	10	10	10	36
レモンガス	LPガス	6	-	-	-	6
エネアーツ	LPガス	-	-	-	10	10
サイサン	都市ガス	-	-	-	2	2
	LPガス	-	-	-	6	6
計		480	777	930	1120	3307

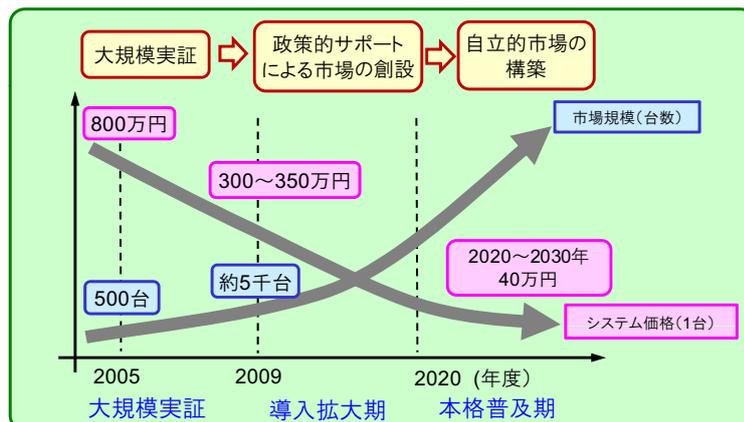
システムメーカー	LPG	都市ガス	灯油	合計
ENEOSセルテック	1062	191	0	1253
荏原製作所	0	396	314	710
東芝燃料電池システム	554	194	0	748
パナソニック	0	520	0	520
トヨタ自動車	0	76	0	76
合計	1,614	1,379	314	3,307



事業の背景 ~家庭用PEFCシステムの普及シナリオ~

2009年度より経済産業省の導入支援補助金制度の下、世界初の一般販売がスタートしている。市場導入初年度の販売実績は5,258台であり、今後5年間で4万台以上が導入される見込みである。

今後は販売価格を40万円まで下げ、2020年度までに累積導入250万台、年間約300万トンのCO₂削減を目指している。



事業の背景 ~PEFCの技術開発課題~

目標

- ・実用性向上
- ・システムの簡素化、小型化
- ・材料コストの低減

よりシビアな発電環境・条件

- ・高温・低湿度化
- ・低圧化
- ・低ストイキ化
- ・低白金化・脱白金

産業界要望

エンジニアリング的アプローチだけでは限界、サイエンスに立ち返ったメカニズムの解明に基づくアイデアが必要

1-1 発電環境(自動車用PEFC作動環境)イメージ

・自動車用MEAの発電環境は燃料電池車両の実用性向上、発電システム全体の小型、低コスト化を鑑み、以下のような方向性となる。

「高温化」、「低湿度化」、「低圧化」、「低ストイキ化」

分類	No	項目	2010	2015~20	最終目標
作動条件	1	セル作動温度 (冷動機、冷媒出口温度)	-30~90℃	-30~100℃	-40~120℃以上
	2	作動ガス入り口 下限相対湿度	40%	30%	加温器レス
	3	作動ガス出口圧力 (kPa絶対圧)	140	120	100
	4	作動ガス ストイキ	空気 1.5 水素 1.3	1.3 1.1	1.2 1.0(道徳無し)

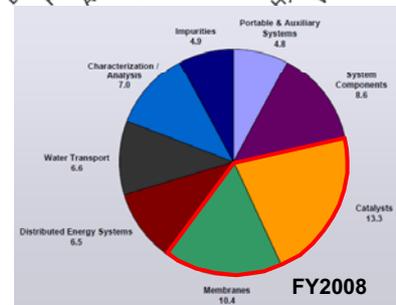
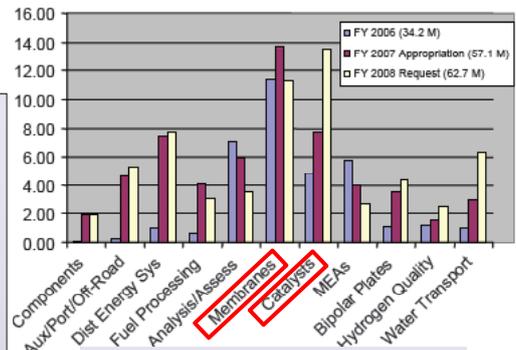
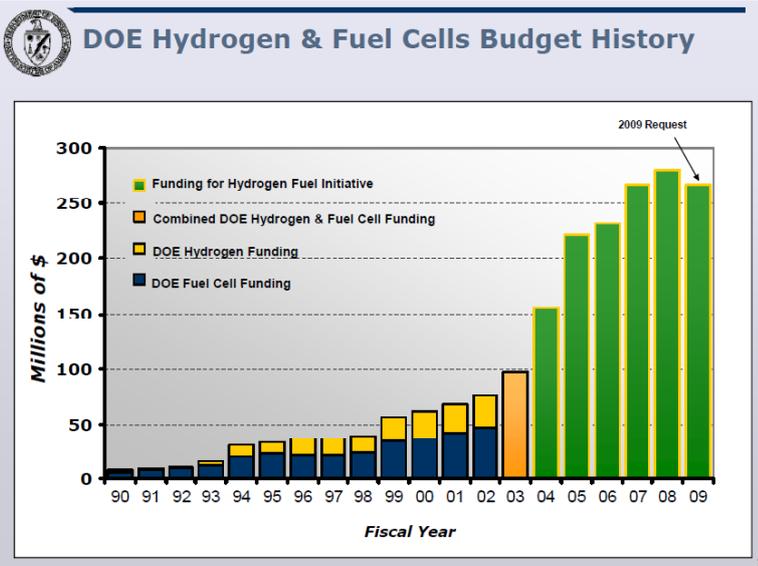
本作動条件は各年代における燃料電池車両での運転環境を想定したものであり、将来における技術の選択・開発に制約を与えるものではない。

1-4-1 膜・触媒目標達成のためのアプローチ
メカニズムの理解にもとづくアイデアの創出が必要



FCCJ「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」より抜粋。

米国のPEFC研究開発の動向



出典: DOE Annual Merit Review Meeting

- ・米国政府は、2004年から継続して、水素・燃料電池に関する支援を強化している。近年、電解質膜・触媒等のMEAに係わる研究開発に力を入れている。
- ・FCVはカリフォルニア州の燃料電池パートナーシップを中心に実証試験が継続されており、2010年時点で州内に26カ所の水素ステーションの設置と250台のFCVを導入。2014年までに46カ所の水素ステーションと4,300台のFCVの導入を見込んでいる。

欧州の燃料電池研究開発の動向

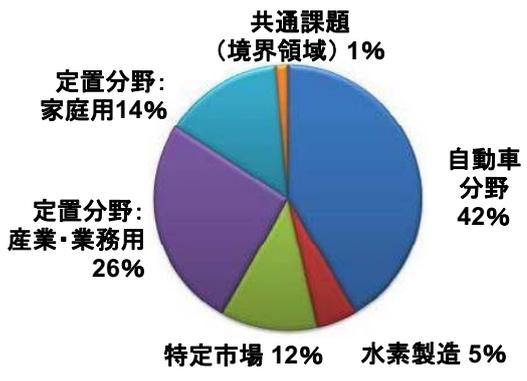
ドイツ政府：基本政策と予算

- 水素・燃料電池技術革新プログラム(NIP)
 - 官民がリスク負担し、10年間で合計14億ユーロを当てる。
 - ドイツでも珍しい省庁間協力の実例。4省が協力(交通建設住宅省、経済技術省、環境省、教育省)。
 - 市場化を重視。特に自動車分野に多くのリソースを当てる。

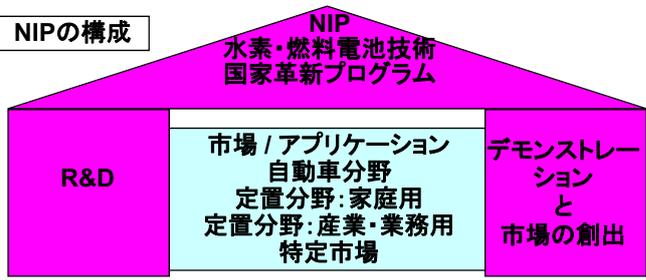
NIPの予算

政府資金	教育省：R&D分野	2億ユーロ
	交通建設住宅省：デモ分野	5億ユーロ
民間資金		7億ユーロ
合計		14億ユーロ

NIPの予算配分



NIPの構成



2008年度JARI訪問時資料より

標準・規格・基準に係る状況 ～定置用燃料電池(1)～

IEC規格の発行状況

国際規格(IS):8件(現在、改訂作業(第二版の作成)作業中)、技術仕様書(TS):2件
 WG4(性能試験法:小型PEFC)については、昨年度より審議開始。

対象	審議WG	名称(内容)	規格番号	種別	発行年月	コンピナ	進捗状況
共通	WG1	用語と定義	IEC TS62282-1	TS	2010年4月	米国	改定作業完了 日本提案も取入れて大幅に用語の数を増やした第2版を発行(平成22年4月)
	WG2	FCモジュール	IEC62282-2	IS	2004年7月	ドイツ	改定作業中 日本からは、SOFCの内容を中心に17件のコメントを提出。
定置用	WG3	安全要件	IEC62282-3-1	IS	2007年4月	米国	改定作業開始 日本および米国から、それぞれ国内規格との整合を取るためのコメントを提出し、国際WGで審議中。
	WG4	性能試験法	IEC62282-3-200	IS	2006年3月	日本	改定作業中 第2版ドラフト(CDV)照会中。
		性能試験法(小型PEFC)	IEC62282-3-201	CD	-	日本	日本からJIS規格をベースとして新規提案 平成21年5月のTC106国際会議から審議を開始しており、第1版ドラフト(CD)審議中。
WG5	設置要件	IEC62282-3-3	IS	2007年11月	ドイツ	改定作業中 委員会原案(CD)に対する各国意見の審議を終了。CDV発行準備中。	
ポータブル	WG7	安全要件	IEC62282-5-1	IS	2007年2月	米国	改定作業中 CDに対する各国意見の審議を終了。CDV発行準備中。
マイクロ	WG8	安全性	IEC62282-6-100	IS	2010年3月	米国	規格分割化の作業を開始 前身のIEC PAS62282-6-1は国際間輸送規制での安全性確保のためのICAO技術仕様書で引用規格として採用されており、発行されたIEC 62282-6-100は、IEC PAS62282-6-1との置き換えを予定。 (現在保留事項審議中) ICAO(International Civil Aviation Organization: 国際民間航空機関)
	WG9	性能試験法	IEC62282-6-200	IS	2007年11月	日本	改定作業中 第2版ドラフト審議中(CD照会中)。
	WG10	互換性	IEC62282-6-300	IS	2009年6月	日本/韓国	改定作業中 互換性カートリッジの新規追加のためのドラフト審議中。なお、別規格として「デバイスとの互換性」の規格化を計画。
共通	WG11	単セル試験法	IEC62282-7-1	TS	2010年6月	日本	PEFCの単セル試験方法を発行。SOFCの単セル試験方法を日本から提案予定(2010年12月予定)

日本の審議団体:日本電機工業会(JEMA)
 JEMAにTC105国内委員会(IEC/TC105のミラー委員会)を設置し日本での活動を推進。

標準・規格・基準に係る状況 ～定置用燃料電池(2)～

規制適正化状況

NEDO「水素社会構築共通基盤整備事業」を中心に実施。

規制適正化項目		SOFC	純水素PEFC	PEFC
電気 事業法 関連	常時監視の不要化	○(H18年12月)	○	○
	不活性ガス置換義務の省略	○(H19年9月)	○	○
	一般用電気工作物化 ・電気主任技術者選任義務の不要化 ・保安規定届出義務の不要化	○(H19年9月)	○	○
	過圧防止装置の省略	△(見直し要請済)	○(H18年10月)	○(H18年10月)
	可燃性ガス検知器の省略	—	◇	◇
消防法 関連	設置届出義務の不要化	○(H22年3月)	□	○
	設置保有距離の省略	○(H22年3月)	□	○
	逆火防止装置の省略	○(H22年3月)	□	○

○: 済み、△: 要請済み、□: 要望を一旦保留

日本ガス協会(JGA)と日本電機工業会(JEMA)が経済産業省・電力安全課および総務省・消防庁予防課に要望提出等の推進活動実施。

標準・規格・基準に係る状況 ～FCV・水素インフラ(1)～

ISO規格の発行状況

国際規格(IS):5件(ISO/TC22/SC21)、5件(ISO/TC197)

対象	WG	名称(内容)	規格番号	発行	コピナ	進捗状況
WG1	安全	EVの運用	Part1: 電池 ISO23273-Part1	2009.9	ドイツ	2007年2月より改正作業開始。パート1と2は2009年9月に発行。そのうち、パート2機能安全は、日本がPLを務めた。パート3は2ndDISの発行を予定。 2004年11月にTR化に合意。ISO6469改正の動きに合わせて継続審議中
		Part2: 機能	ISO23273-Part2	2009.9		
		Part3: 電気	ISO23273-Part3	2006		
WG2	性能	TF: 用語 (TR化)			日本	JARIの試験成果を盛り込み、質量法、圧力法、流量法を用いた燃費測定法が発行された。 2006年11月つくば会議での審議の結果、TRとして議論をまとめ、2007年10月WGで内容合意。投票の結果、承認され、2008年10月に発行 ・外部充電無しHEVの排ガス燃費試験法は2007年6月に発行済み。 ・現在は、日本がPLで、外部充電有りの原案作成中。2009年10月、日本からのNP提案が承認
		TF1: FCV性能試験法	燃費 ISO24828	2008.5		
		TF3: EV排ガス・燃費試験法	最高速 (TR化) TR11954	2008.10		
		ISO23274(外部充電なし) NWIP(外部充電あり)		2007.6		
審議WG	名称(内容)	規格番号	種別	発行年月	コピナ	進捗状況
WG5	水素充填コネクタ	ISO17268(35MPa)	IS	2006年6月	カナダ	2006年6月に批准された。SAB J2800をベースとしてISO17268が発行された。引き続き改訂審議に移行し、2009年9月ハンガリー・会議において70MPa標準構造として日本提案が採択され、DIS17268に記載された。(2010年6月否決) 国内では、経年劣化を想定した新基準案策定作業を進めており、2009年4月の投票においてDIS15869.3を否決した結果、TS化に賛成するコメント多数であり、2009年2月にTS1が発行された。
WG6	車載用片箱水素貯蔵	TS15869	TS	2009年2月	カナダ	
WG8	水電解水素製造装置	ISO22734-1(T工業用) DIS22734-2(家庭用)	IS	2008年6月	カナダ	Part1(安全)は2008年7月ISが発行され、Part2(家庭用)は現在DIS審議中。2010年9月に東京会議して審議予定。FDIS案2010年11月予定。
WG9	改質器	ISO16110-1(安全性) ISO16110-2(効率)	IS	2007年4月 2010年2月	オランダ	Part1(安全性)は2007年4月ISが発行され、Part2(効率)は日本からの効率計算式についての提案が採用され、2010年2月にISが発行された。
WG10	MH容器	ISO16111	IS	2008年11月	米国	2008年11月にISが発行され、UN197WG13にて国際標準化の提案(カナダ)が検討中。先ずTS化を目指し、2008年4月にTS20100が発行され、その後IS化に向けて作業中。(1)の100への各国コメントをまとめ、現在DIS原案策定中。2010年9月東京会議して審議予定。
WG11	水素メータ・センサー	TS20100 (1)X20100	IS(100)	(TS)2008年4月	カナダ	
WG12	FCV用水素製品仕様	TS14687-2 CD14687-2	TS	(TS)2008年3月	日本	日本が幹事国となり、先ずは小規模導入段階用としてTS化を目標に活動。2006年12月の投票の結果、承認され、2008年3月TS発行。今後、IS化に向け、各国が協力して試験研究を実施し、2012年を目処にIS化の予定。現在、DIS策定の審議中
WG13	水素検知器	ISO26142	IS	2010年6月	日本	日本が幹事国となり、日本メーカーの意見を反映させ、順調に作業され、2010年6月にISが発行された。IEC/TC31との重複標準化が懸念されたがTC議長間の調整により、TC197WG13にて国際標準化が進められた。
WG14	定置用FCV水素製品仕様	CD14687-3	CD		日本	日本が幹事国となり、2009年11月に新規提案が採択され、2010年3月東京にてキックオフ会議実施。スコープ(範囲)・対象(対象)について議論。2010年9月にカナダにて第2回会議を開催して、CD案を作成予定。
WG15	蓄電池	WD15399	WD		フランス	2010年1月仏提案して発注。2010年5月にセッションしてキックオフ会議実施。スコープ(範囲)・対象(対象)について審議。2010年秋に第2回会議実施予定。

日本の審議団体: 日本自動車研究所(JARI)、エンジニアリング振興協会(ENAA)

標準・規格・基準に係る状況 ~FCV・水素インフラ(1)~

規制適正化状況

NEDO「水素社会構築共通基盤整備事業」を中心に実施。

		35MPa水素スタンド*	70MPa水素スタンド*
高圧ガス保安法	法整備	一般則「7条の3」が2005年4月に発行、例示基準案は審議中	省令案、例示基準案提出済み
	・保安距離の見直し	6m(公道、敷地境界から等)	【案】6~10m
	・保安統括者、常駐義務の見直し	保安監督者の選任(常駐不要)	【案】35MPa同様
	・LH2輸送容器の充填率見直し	充填率の増加(98%)	
建築基準法	・水素スタンドの建築可能地域拡大	準工業、商業、準住居地域等に建設可能	【案】35MPa同様
	・水素貯蔵量制限の見直し	準工業(3500m ³)、商業(700m ³)、準住居(350m ³)に拡大	(35MPa水素スタンド並みでは普及に支障)
消防法	・水素スタンドとガソリンスタンドの併設見直し	併設可能	【案】併設可能

日本自動車工業会(JAMA)、高ガス保安協会(KHK)、石油連盟、日本ガス協会(JGA)が経済産業省または国土交通省に要望提出等の推進活動実施

本事業の目的

PEFCの基幹技術である電極触媒、電解質材料、物質移動に関して、革新的な計測・評価・解析技術等を開発して、材料・物質移動および反応メカニズムを根本的に理解し、ひいては、PEFCの基盤技術として確立することを目的としている。

研究項目と最終目標(平成21年度末)

① 電極触媒 研究

コストポテンシャル向上と両立した電極触媒の革新的性能向上のため、電極触媒における電気化学反応の速度論的測定手法を確立するとともに、電極触媒並びに担体の構造(電子構造を含む)と触媒活性・耐久性との相関性を定量的に把握する等の反応メカニズムを解明する。

② 電解質材料研究

コストポテンシャル向上と両立した電解質材料の革新的性能向上のため、実作動相当環境下での高次構造を解明する手段を確立するとともに、プロトン伝導、ガス透過並びに化学的耐久性との相関を定量的に把握する等の物質移動・反応メカニズムを解明する。

③ 物質移動研究

セル構成要素及び界面における物質移動速度向上を図るため、触媒層、ガス拡散層等の実作動相当環境下での構造解明と、これが物質移動並びに熱・電気伝導に及ぼす影響を定量的に把握する等の物質移動メカニズムを解明する。

事業の位置付け

PEFC技術開発ロードマップ(FCV) 2008年版



本事業での取り組みは、ロードマップにおいて強化すべき基礎・基盤技術として位置付けられている。

事業の位置付け

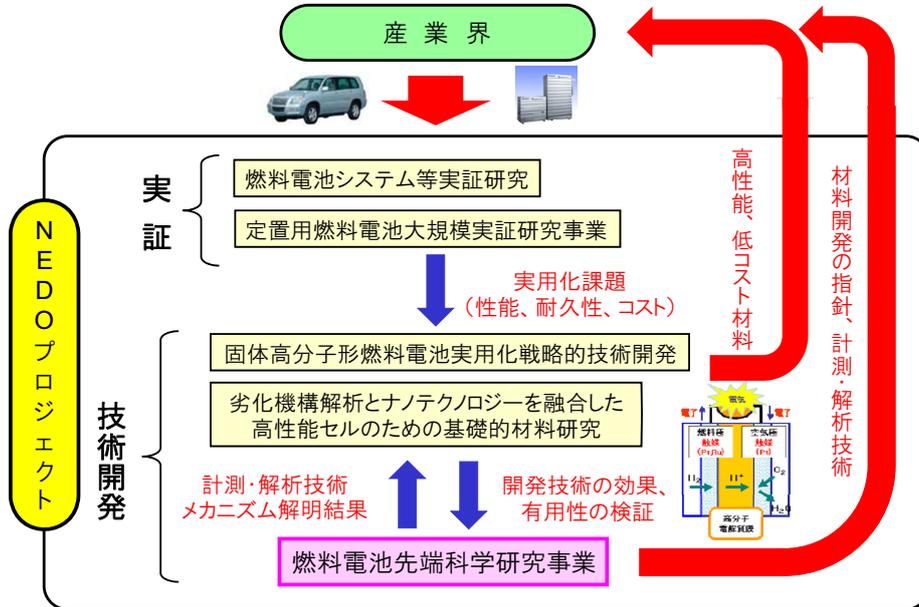
PEFC技術開発ロードマップ(定置用システム) 2008年版



本事業での取り組みは、ロードマップにおいて強化すべき基礎・基盤技術として位置付けられている。

事業の位置付け ～他プロジェクトとのシナジー効果～

本事業の成果(計測評価・解析技術、メカニズムの解明結果等)を、他のプロジェクトに対してタイムリーに提供・開示することでPEFCの効率的な研究開発が展開される。同時に、本事業の開発技術や知見の効果・有用性に関する検証も可能となるといったシナジー効果が得られる。



事業の位置付け ～計測・解析技術に関する海外との比較(1)～

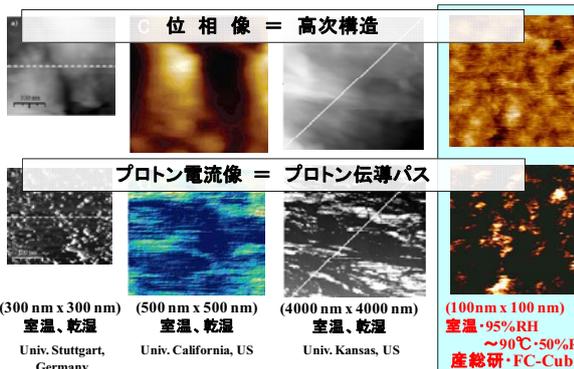
電解質膜のプロトン伝導パスの観察技術(原子間力顕微鏡)

名称	産総研FC-Cubic	Univ. Stuttgart	Univ. California	Univ. Kansas
研究機関	日本	Germany	US	US
研究者	滝本/黒田/大平			
空間分解能	5nm	20nm	20nm	200nm
温度	最高 90°C 最低 25°C	室温のみ	室温のみ	室温のみ
湿度	最高 90%RH(80°C)、50%RH(90°C) 最低 大気環境	大気環境	大気環境	大気環境

・高温/高加湿環境可能
・高分解能

※因みに水チャネルのサイズは数nm程度

【他機関】 他機関は室温での乾湿条件のみ ⇔ 実作動環境を実現
空間分解能が低い(>50nm) ⇔ 空間分解能が高い(5nm)



事業の位置付け ～計測・解析技術に関する海外との比較(2)～

電解質膜のガス透過挙動の観察技術(陽電子消滅法)

研究機関	名称	産総研FC-Cubic	大阪大学	Tiajin University
	国名	日本	日本	China
電解質膜	研究者	Mohamedo/大平/小林	西島	J. Wang/ Z. Jiang
	電解質膜	フッ素系、HC系	Nafion	Nafion
空間分解能(深さ)		深さ方向数nm	深さ方向は平均値	深さ方向は平均値
温度	最高	~120°C	80°C	室温のみ
	最低	室温	25°C	
湿度	最高	95%RH	85%RH(80°C)	大気環境
	最低	大気環境	5%RH(25°C)	

・深さ方向の解析が出来る
点が最大の特徴
⇒アイオノマーの解析に有効

MEA、ガス拡散層の親・疎水性評価技術(接触角測定技術)

研究機関	名称	産総研FC-Cubic	Penn- State Univ.	Michigan Tech Univ.
	国名	日本	US	US
空間分解能	研究者	横山/山本	C. Lim/C. Y. Wang	R. Stacy
	空間分解能	0.010~1.0mm	1.0~2.0mm	約2.0mm
時間分解能	時間分解能	ミリ秒	数秒	-
	温度	最高	80°C	室温のみ
最低	30°C	25°C		
湿度	最高	90%RH	大気環境	大気環境
	最低	大気環境		

・微小領域の計測が可
・時間分解能が高い
⇒過渡状態の追跡可

事業の位置付け ～計測・解析技術に関する海外との比較(3)～

MEA、ガス拡散層の熱伝導度測定技術の比較

研究機関	名称	産総研FC-Cubic	Univ. Waterloo	Rochester Inst. Tech.
	国名	日本	Canada	US
異方性分離	研究者	大山/宮本/山本	P. Teertstr	A. Radhakrishnan
	異方性分離	可	可	不可
温度	最高	120°C	70°C	73°C
	最低	30°C	25°C	28°C
湿度	最高	70%RH(120°C),80%RH	大気環境	大気環境
	最低	35%RH		
応力	最高	0.9MPa	1.4MPa	1.2MPa
	最低	0.3MPa	0.07MPa	0.04MPa

・実作動相当環境でのデータ取得可

本事業では広く産業界においても使用できるよう、汎用測定装置の改造と組み合わせによる各種計測・解析技術を開発し、世界初、あるいは世界的に高レベルの解析結果を得ている。

評価軸	内容	説明者
I. 事業の位置付け・必要性について	1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性 2. 事業の背景・目的・位置付け	細井主研
II. 研究開発マネジメントについて	1. 事業の目標 2. 研究開発の内容 2.1 研究開発の内容 2.2 研究開発の実施体制 2.3 研究開発の運営管理 2.4 研究開発の実用化、事業化に向けたマネジメント	飯尾主査
III. 研究開発成果について	1. 目標の達成度 2. 成果の意義 3. 知財および成果の普及	長谷川PL
IV. 実用化の見通しについて	1. 成果実用化の可能性 2. 波及効果	長谷川PL

2. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

研究の3領域

1. 電極触媒

【課題】触媒白金量の画期的な減量(⇒非貴金属触媒)
触媒/担体の耐久性向上

⇒ 何故白金でなければならないのか？
どの様な反応が起きているのか？

2. 電解質

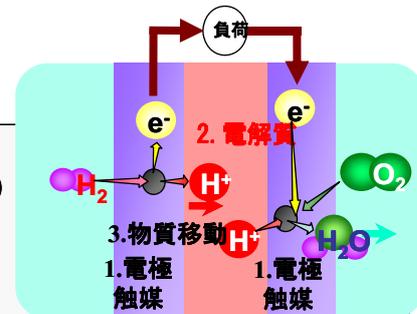
【課題】高温作動性の確保(低温作動性の確保)、耐久性向上、
コストポテンシャルの向上

⇒ 高温用炭化水素系ポリマーはどこまで性能が上げられるのか？

3. 物質移動

【課題】高性能化(水管理制御技術)、耐久性向上、コストポテンシャルの向上

⇒物質移動をどの様に速度論的に測定し、可視化するのか？



研究開発目標

①電極触媒研究	コストポテンシャル向上と両立した電極触媒の革新的性能向上のため、電極触媒における電気化学反応の速度論的測定手法を確立するとともに、電極触媒並びに担体の構造(電子構造を含む)と触媒活性・耐久性との相関性を定量的に把握する等の反応メカニズムを解明する。
②電解質材料研究	コストポテンシャル向上と両立した電解質材料の革新的性能向上のため、実作動相当環境下での高次構造を解明する手段を確立するとともに、プロトン伝導、ガス透過並びに化学的耐久性との相関を定量的に把握する等の物質移動・反応メカニズムを解明する。
③物質移動研究	セル構成要素及び界面における物質移動速度向上を図るため、触媒層、ガス拡散層等の実作動相当環境下での構造解明と、これが物質移動並びに熱・電気伝導に及ぼす影響を定量的に把握する等の物質移動メカニズムを解明する。

①電極触媒の反応メカニズム解明

(研究目標)

コストポテンシャル向上と両立した電極触媒の革新的性能向上のため、

・電極触媒における電気化学反応の速度論的測定手法を確立する。

研究開発内容

(計測技術開発)サブミクロン秒レベルの触媒表面反応追跡技術の確立

・電極触媒並びに担体の構造(電子構造を含む)と触媒活性・耐久性との相関性を定量的に把握する等の反応メカニズムを解明する。

(モデル触媒開発)ナノメートルオーダーで制御された三相界面を持つ触媒/担体の開発

(メカニズム解析)超薄膜における触媒活性に及ぼす下地基板の影響を明確化

(白金量低減検討)構造(粒子サイズ、粒子間距離、配列状態)を制御した白金ナノ粒子の合成技術確立

これらの知見により触媒反応加速パラメータと触媒劣化抑制パラメータを特定し、産業界の要望である触媒量の低減、性能向上、溶解抑制への提言が可能となる。

②電解質膜内の物質移動・反応メカニズム解明

(研究目標)

コストポテンシャル向上と両立した電解質材料の革新的性能向上のため、

・実作動相当環境下での高次構造を解明する手段を確立する。

研究開発内容

(構造～プロトン伝導性相関性検討)プロトン伝導に関し、構造因子と水の状態を解明する技術の開発と特性の解明

・プロトン伝導、ガス透過並びに化学的耐久性との相関を定量的に把握する等の物質移動・反応メカニズムを解明する。

(ガス透過挙動検討)実作動環境に対応した雰囲気での、ガス透過を支配する構造因子の特定

(化学的・機械的耐久性検討)化学的劣化を確認するためのイメージング技術等の確立

(炭化水素系モデル電解質開発)電解質材料開発のモデルとなりうる、実用可能な炭化水素系高分子電解質膜の開発

実運転環境下で、これらの特性を解明し高温低加湿用電解質材料の開発に有用な指針を提示できる。

③物質移動のメカニズム解明

(研究目標)

セル構成要素及び界面における物質移動速度向上を図るため、

・セルを構成する各要素に関する水蒸気、各種ガス、高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解明

研究開発内容

(水蒸気・ガス等透過挙動検討)セルを構成する各要素に関する水蒸気、各種ガス、高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解明

・これが物質移動並びに熱・電気伝導に及ぼす影響を定量的に把握する等の物質移動メカニズムを解明する。

(熱伝導・電気伝導検討)熱伝導/電気伝導の計測技術確立とメカニズム解明

(応力分布検討)応力分布測定技術確立

(シミュレーション)計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明

実運転環境下で、物質の挙動と移動現象を解明することで燃料電池の技術開発に有用な指針の提示が可能となる。

研究開発のスケジュール

研究開発項目 (テーマ)	H20年度	H21年度
①電極触媒 研究	計測技術開発(速度論的反応追跡、水挙動等)	→
	モデル触媒開発(触媒/担体、構造制御白金ナノ粒子等)	→
	メカニズム解析(電気化学反応、触媒劣化)	→
	白金量低減検討(表面制御)	→
②電解質材料 研究	構造～プロトン伝導性相関性検討(計測技術、メカニズム)	→
	ガス透過挙動検討(計測技術、メカニズム)	→
	化学的・機械的耐久性検討(計測技術等)	→
	炭化水素系モデル電解質開発(合成法、評価等)	→
③物質移動 研究	水蒸気・ガス等透過挙動検討(計測技術、メカニズム)	→
	熱伝導・電気伝導検討(計測技術等)	→
	応力分布検討(計測技術等)	→
	シミュレーション(モデリング等)	→

研究開発予算(NEDO負担額)

(単位: 百万円)

		2008年	2009年	2008-2009年 合計
		H20年	H21年	
FC- Cubic	全体	833	744	1,577
	①電極触媒	(35%)	(31%)	
	②電解質材料	(32%)	(34%)	
	③物質移動	(33%)	(35%)	
お茶の水女子大学		27	19	47
北陸先端大		19	33	52
上智大学		11	11	21
合計		890	807	1,697

- ・NEDO事業2年間で事業費は約17億円。
- ・①電極触媒、②電解質材料、③物質移動研究でそれぞれ約1/3の予算配分

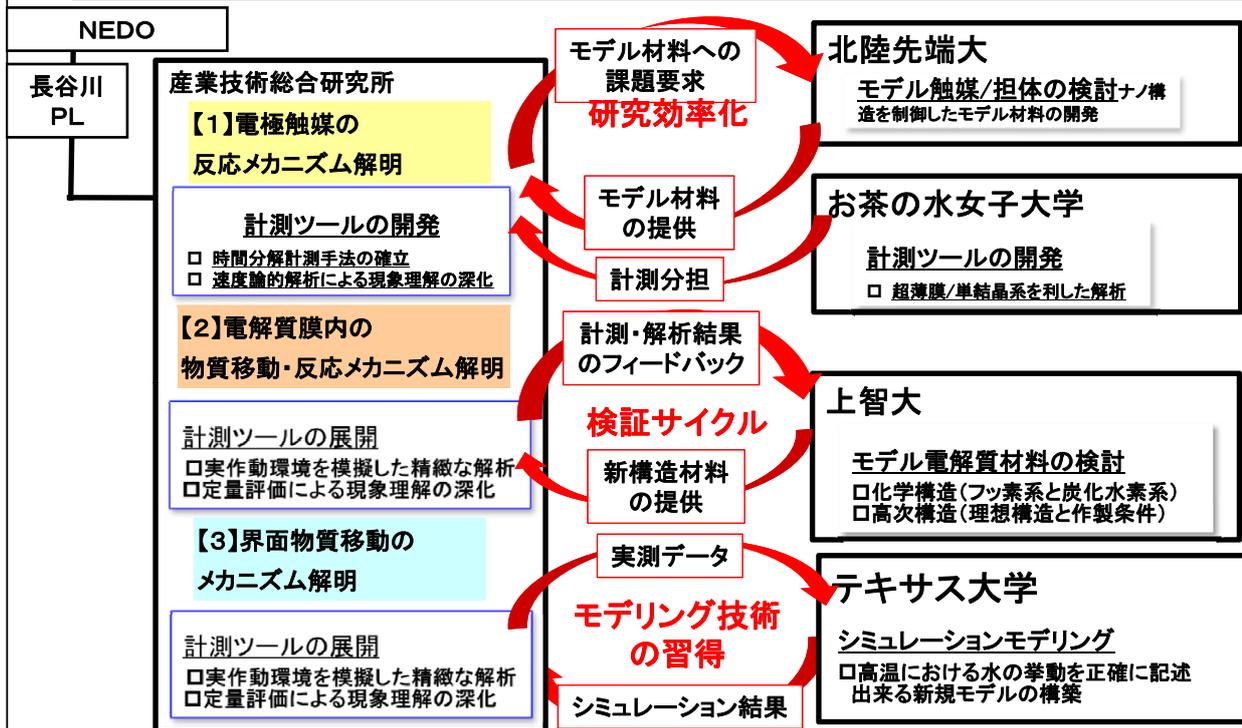
研究開発予算(項目別内訳)

(単位:百万円)

	機械装置	労務費	その他経費	間接費	共同実施費	合計
FC-Cubic	644	342	302	193	21	1,577
お茶の水女子大学	21	6	14	6	0	47
北陸先端大	22	11	12	7	0	52
上智大学	10	3	6	2	0	21
合計	697	362	334	208	21	1,697

研究開発実施の事業体制

METI事業からNEDO事業への移行時点で、独自技術を有する4大学を加え、産官学の連携によるシナジー効果が生まれる体制とした。



本事業と内外連携による研究効率化

METI・NEDO・有識者による
マネージメント
プロジェクト運営会議

有識者による技術アドバイス

**有識者会議
(テーマ検討委員会)**

※システムメーカートップ技術者(有識者)を招き、合宿形式で各テーマの妥当性等を討議

外部機関からの技術情報収集

**イブニングセミナー/
FC-Cubicワークショップ**

**LANL~NEDO~FC-Cubic/AIST
ワークショップ**

NEDOプロジェクト間の連携によるシナジー

プロジェクト内連携強化
による研究効率化

実施者会議

PL会議

※山梨大との共同研究
HiPer-FCプロジェクトで開発した
新規炭化水素系電解質のモル
フォルジーやプロトン移動機構な
どの解析を産総研で実施する

本事業と内外連携による研究効率化

	2008年度												2009年度											
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
①プロジェクトリーダー(PL)会議																								○
②プロジェクト運営会議																								
③テーマ検討委員会																								
④HiPer-FCプロジェクトとの連携(イブニング・セミナー)																								
⑤LANL~NEDO~FC-Cubic/AISTワークショップ																								

テーマ: 電極触媒劣化メカニズムについて

コメント: 「要素技術の成果/知識を、材料開発へフィードバックするよう要望」等

テーマ: プロジェクトの進むべき方向
産業界からの要望

テーマ: プロジェクトの進むべき方向
研究成果の出口として何を成すべきか

研究内容紹介 & ラボツアー

発表テーマ: 「ポリエーテル系電解質膜における分子構造と物性の相関」他

発表テーマ: 「自動車用燃料電池の技術課題」他

議題: 電極触媒、電解質膜、物質移動

議題: 電極触媒

議題: 電解質膜、物質移動

研究開発成果の実用化に向けたマネジメント

【実用化に向けたマネジメント】

●事業成果の移管公募

本事業で開発した高度な評価手法及び計測技術を、材料メーカー・燃料電池システムメーカー等の産業分野で利用してもらうことで、新規材料開発の加速に貢献するため、技術移管先を公募し、技術移管を行った。(平成20年、21年の2回実施)

【知財マネジメント】

- 本事業で開発した高度な評価手法は、多くの計測ノウハウの固まりであり、これらを上記公募により、産業界に展開を図った。

H22年開始PEFC新規事業における後継テーマ検討

平成21年10月、前倒し事後評価(旧燃料電池・水素部主催)を実施し、評価結果を後継テーマ内容に反映した。

「計測・解析」技術を材料開発に直接的に寄与させて、ブレークスルーの獲得を目指す。

解析強化

計測解析と計算解析を融合
・MD計算・FP計算・メソ計算・マクロ計算

計測手法強化

他PJ, 次世代で開発された
有望な計測手法シーズ追加
・XAFS・軟X線・SANS・熱解析

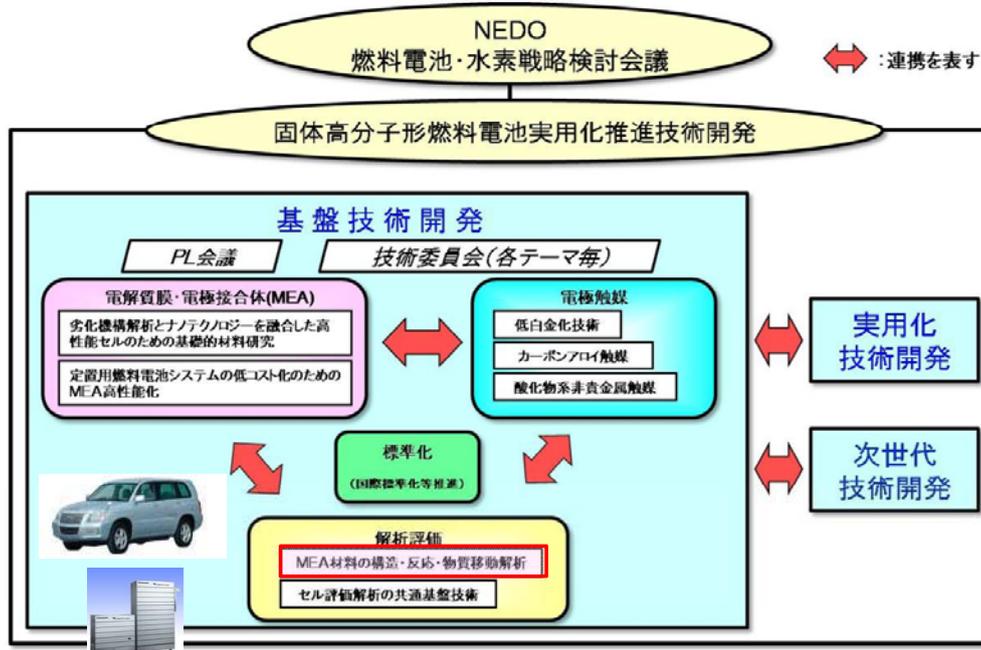
物質移動研究は、産業界のニーズが高い触媒層にシフト

本事業の成果

・高度な計測技術と評価手法

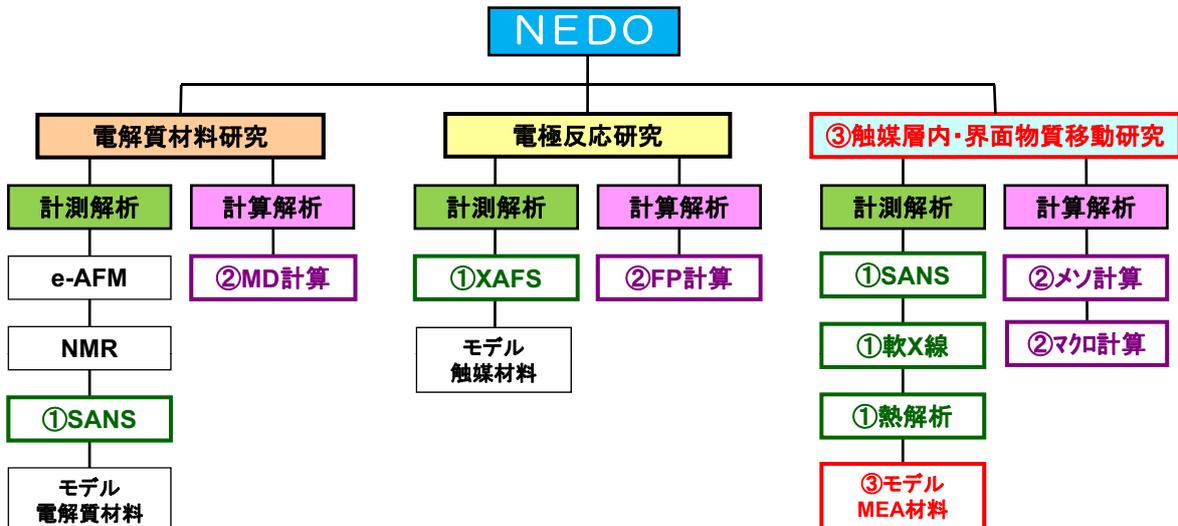
2. 事業の計画内容(研究開発の実用化、事業化に向けたマネジメント)

H22年開始PEFC新規事業



2. 事業の計画内容(研究開発の実用化、事業化に向けたマネジメント)

H22年開始PEFC新規事業における後継テーマ
(MEA材料の構造・反応・物質移動解析)への展開



- ①計測手法シーズを採用
- ②計算解析を強化
- ③物質移動研究は触媒層にシフト

評価軸	内容	説明者
I. 事業の位置付け・必要性について	1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性 2. 事業の背景・目的・位置付け	細井主研
II. 研究開発マネジメントについて	1. 事業の目標 2. 研究開発の内容 2.1 研究開発の内容 2.2 研究開発の実施体制 2.3 研究開発の運営管理 2.4 研究開発の実用化、事業化に向けたマネジメント	飯尾主査
III. 研究開発成果について	1. 目標の達成度 2. 成果の意義 3. 知財および成果の普及	長谷川PL
IV. 実用化の見通しについて	1. 成果実用化の可能性 2. 波及効果	長谷川PL

III. 研究開発成果について (1)目標の達成度

研究開発項目(サブテーマ)と達成状況(電極触媒研究)

研究開発項目 (サブテーマ)	研究開発目標	研究成果	達成度
[1] 時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発	サブミクロン秒レベルの触媒表面反応追跡技術確立	・左記技術の各要素技術を確立 ⇒ 研究機関からの技術採用の相談を受け、個別要素技術を紹介した <i>(高耐久基板を完成、電気化学マイクロ流路を開発)</i>	○
[3] モデル触媒/担体の開発	ナノメートルオーダーで制御された三相界面をもつ触媒/担体の開発	・左記触媒/担体の開発に成功 ⇒ 粉体由来の触媒層から脱却する次世代触媒層材料の一つとして産業界/学界から注目されている <i>(メソポーラス細孔の垂直配向自立膜を実現)</i>	○
[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究	超薄膜における触媒活性に及ぼす下地基板の影響を明確化	・左記影響を明確化 (触媒活性を律する因子を特定) <i>(単結晶電極を活用)</i>	○
[9] 構造を制御した白金ナノ粒子(群)の調製	構造(粒子サイズ、粒子間距離、配列状態)を制御した白金ナノ粒子の合成技術確立	・左記技術を確立 ⇒ 研究機関からの技術採用の相談を受けている <i>(保護剤の活用と選定に成功)</i>	○

達成度: ◎充分以上、○達成、△一部未達

研究開発項目(サブテーマ)と達成状況(電解質材料研究)

研究開発項目 (サブテーマ)	研究開発目標	研究成果	達成度
[1] 水チャネルと プロトン伝導性 との相関性 解明	実作動環境に対応した雰囲気での 電解質材料の高次構造解析および、 水挙動解析技術の確立	・左記評価手法を確立 ・水チャネル均一性と連続性の向上が、 電解質膜のプロトン伝導性能向上に 重要な因子であることを特定 ⇒ メーカー4社、1大学へ技術移転 電解質膜開発に活用されている	◎
[2] 各種ガス透過 挙動の解明	実作動環境に対応した雰囲気での ガス透過率と電解質材料中の自由 体積計測技術の確立	・左記評価手法を確立 ・材料間でガス透過性を支配する構造 因子が異なることを明確化 ⇒ MEAメーカーから共同研究の申 し込みを受けている	○
[3] 化学的・機械的 耐久性の 検討	化学的劣化を確認するためのイメー ジング技術、および局所的な破断等 の機械劣化を評価する手法の確立	・単膜での評価法を確立 (化学発光法を活用)	○
[4] 炭化水素系 モデル電解質 材料の 開発と評価	電解質材料開発のためのモデルと なりうる、実用可能な炭化水素系 高分子電解質膜の開発	・左記電解質膜の開発に成功 ⇒ 素材メーカー等から技術供与の 依頼を受けている (ブロック共重合体を活用)	◎

達成度： ◎充分以上、○達成、△一部未達

研究開発項目(サブテーマ)と達成状況(物質移動研究)

研究開発項目 (サブテーマ)	研究開発目標	研究成果	達成度
[1] セル構成各要 素に関する 高温水蒸気・ 各種ガス・ 高温水の透過 挙動計測技術 の確立と メカニズム解析	セルを構成する各要素に関する高 温水蒸気・各種ガス・高温水の透過 挙動計測技術の確立とメカニズム 解析	・左記測定技術を確立 (温度/湿度/締結圧が独立に制御) ・データ蓄積および温度/湿度/締結圧 の影響を把握 ⇒ データを企業のセル設計に活用 企業開発品の物性測定 研究開発機関より共同研究	○
[2] 熱伝導率・ 電気伝導性 の計測	熱伝導・電気伝導の計測技術の 確立とメカニズム解明		○
[3] 応力分布測定 技術の確立	応力分布測定技術の確立		○
[4] 計測データを 活用した シミュレーシ ョンによる マイクロ物質移動 メカニズム の解明	計測データを活用したシミュレーシ ョンによるマイクロ物質移動メカニ ズムの解明	・上記測定データが使用可能な 熱/物質シミュレーションモデルを 開発した ・物質移動の限界の発生に関して指針 提示 ⇒ 触媒層内物質移動が課題	△

達成度： ◎充分以上、○達成、△一部未達

各研究開発項目の具体的な成果と産業界への展開事例

研究成果展開、酸素還元反応の速度論的計測

研究開発目標

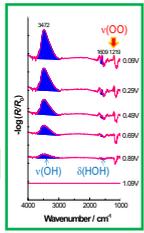
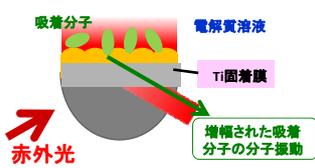
空気極における酸素還元反応をサブマイクロ秒レベルで追跡する技術を確立
(時間分解表面増強分光法とマイクロ流路の融合)

技術課題と研究開発成果

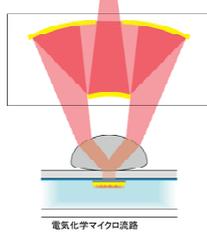
- ① 表面増強分光法において、セルが反復測定に耐えない
- ② 高速反応トリガリング技術が無い
- ③ 分光法とトリガリング技術の融合が未解決

- ⇒ ・高耐久性基板の新規開発で解決
- ⇒ ・電気化学マイクロ流路の活用で解決
- ⇒ ・赤外顕微鏡の活用で解決

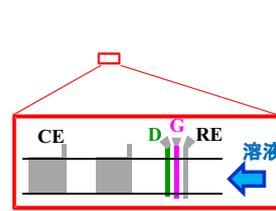
表面増強赤外反射吸収分光法用基板



フーリエ変換赤外顕微鏡とマイクロ流路の結合



電気化学マイクロ流路



高耐久性基板を開発し、酸性電解質液中で反応中間体を検出する技術を確立した(世界初)

研究機関からの相談を受け、技術紹介を実施

反応トリガリングに目途(世界初)分光法との結合に成功

各研究開発項目の具体的な成果と産業界への展開事例

研究成果展開、電解質材料のプロトン伝導性

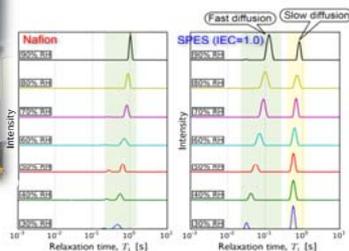
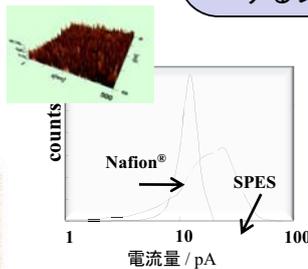
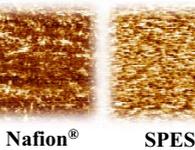
研究開発目標

プロトン伝導に関し、「構造因子」と「水の状態」を解明する技術を確立する
・「特性」との相関性を解明する

技術課題と研究開発成果

- ① 燃料電池作動環境条件下で「構造」を解析するツールが無い
- ② 「水状態(易動性等)」を燃料電池作動環境条件下で計測するツールが無い

- ⇒ ・電気化学原子間力顕微鏡(e-AFM)の活用で解決
- ⇒ ・核磁気共鳴(NMR)の活用で解決



構造因子(プロトン伝導パス)の優劣を定量的に解析する技術を確立した(世界初)。

下記機関に技術移転
住友化学、東洋紡、山梨大(電解質膜)日産、Gore(MEA)

プロトン伝導を律する水易動性の評価技術を確立した(世界初)。

各研究開発項目の具体的な成果と産業界への展開事例

研究成果展開、セル構成要素の水蒸気透過挙動

研究開発目標

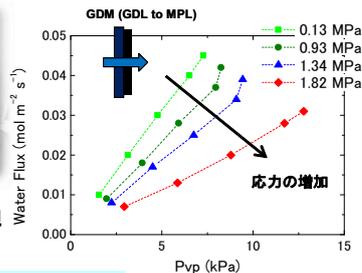
セルを構成する要素に関して
 ・「高温水蒸気透過挙動」を計測する技術を確立する
 ・「メカニズム」を解析する

技術課題と研究開発成果

- ① 燃料電池作動環境条件下で「挙動」を計測するツールが無い ⇒ ・新規計測技術の開発で解決
- ② 「メカニズム解明」に必須の材料物性を燃料電池作動環境で計測するツールが無い ⇒ ・新規計測技術の開発で解決



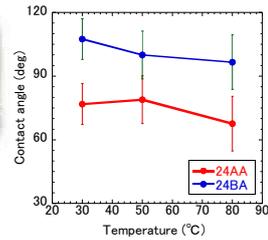
高温水蒸気透過挙動計測装置



高温・加湿・加圧条件下で水蒸気の透過流束を計測する技術を確立し、要因を特定した。(世界初)



微少領域接触角計測装置



高温・加湿条件下で微少水滴の接触角計測技術を確立し、データを取得。(世界初)

企業のセル設計に活用
 企業開発品の測定
 共同研究申込みあり

知的財産権、成果の普及等の実績

知的財産等	2008年	2009年	計
	H20年	H21年	
特許出願(権利化分)	1	1	2件
論文(査読付き)	14	23	37件
研究発表・講演	82	80	162件
新聞・雑誌等への掲載	0	2	2件
展示会への出展	0	3	3件
合計	97件	109件	206件

※平成22年度
8月31日現在

○上記出願特許の内容

・H20年:「メソ孔カーボン担体自立膜の製造方法」 外国出願(米国・EC向け)
 (産総研・FC-Cubic)
 メソ細孔の細孔径および細孔間隔を均一に制御したカーボン担体自立膜の製法特許。次世代触媒層の候補材として期待をしている。

・H21年:「形状、サイズ、配列を緻密制御した立方体型金属ナノ粒子の製造方法」
 国内出願 (北陸先端科学技術大学院大学)
 現状最適サイズと言われている3ナノメートル(nm)近傍の立方体型白金触媒粒子を任意サイズ(2.5~10nm)で均一に作製する製法特許。構造と結晶面の両面から活性を制御出来る可能性が期待出来る。

知的財産権、成果の普及等の実績

○論文・研究発表のうち産業界への展開のために特筆すべきもの

・「細孔径制御したカーボン粒子担体によるカソード電極触媒」(産総研・FC-Cubic)

Journal of Physical Chemistry, C (2009)、Chemical Communications (2008)、燃料電池(2009) 他
 ⇒構造制御した均一細孔径を有するカーボン粒子担体で、細孔径と担体表面特性により発現する酸素還元活性の高さと触媒劣化抑制効果を発見。高性能触媒の開発に有効な一手段として産業界より大きな注目を浴びた。

・「適正な保護剤の選択により、粒子サイズと粒子間距離を制御した白金ナノ粒子群をカーボン上に固定する技術の開発」(北陸先端科学技術大学院大学)

Electrochemistry (2010) 他
 ⇒触媒反応の解析において粒子同士の影響を定量化出来、精緻解析の可能性が高まった。また高触媒利用率に結びつく技術であり、産業界より高い評価を得ている。

・「金単結晶上に電析した白金超薄膜の酸素還元触媒能評価」(お茶の水女子大学)

表面科学(2009) 他
 ⇒白金量低減の有力手段であるコアシェル触媒において、下地金属の影響を解析結果から、酸素還元反応活性が単純な表面のd軌道中心エネルギーにはよらないことを世界で初めて明らかにし、触媒設計指針の見直しを行う必要性を企業に示した。

知的財産権、成果の普及等の実績

・「原子間力顕微鏡(e-AFM)と核磁気共鳴(NMR)による電解質膜のプロトン伝導度および水挙動の直接観察」(産総研・FC-Cubic)

Journal of Power Source (2009)、Macromolecules (2008) 他
 ⇒電解質膜で最も重要なプロトン伝導性能の解析手段としてe-AFM(AFMを独自の発想で改造)により、高温加湿環境下でプロトン伝導状態を可視化することに成功した。また汎用設備であるNMRを活用して電解質膜内の水の易動性を解析する手法を確立し、双方の解析結果を合わせて、高性能電解質膜の構造設計に役立つ指針を提示した。多くの素材企業から技術移転の申込みを受け、開発促進に貢献している。

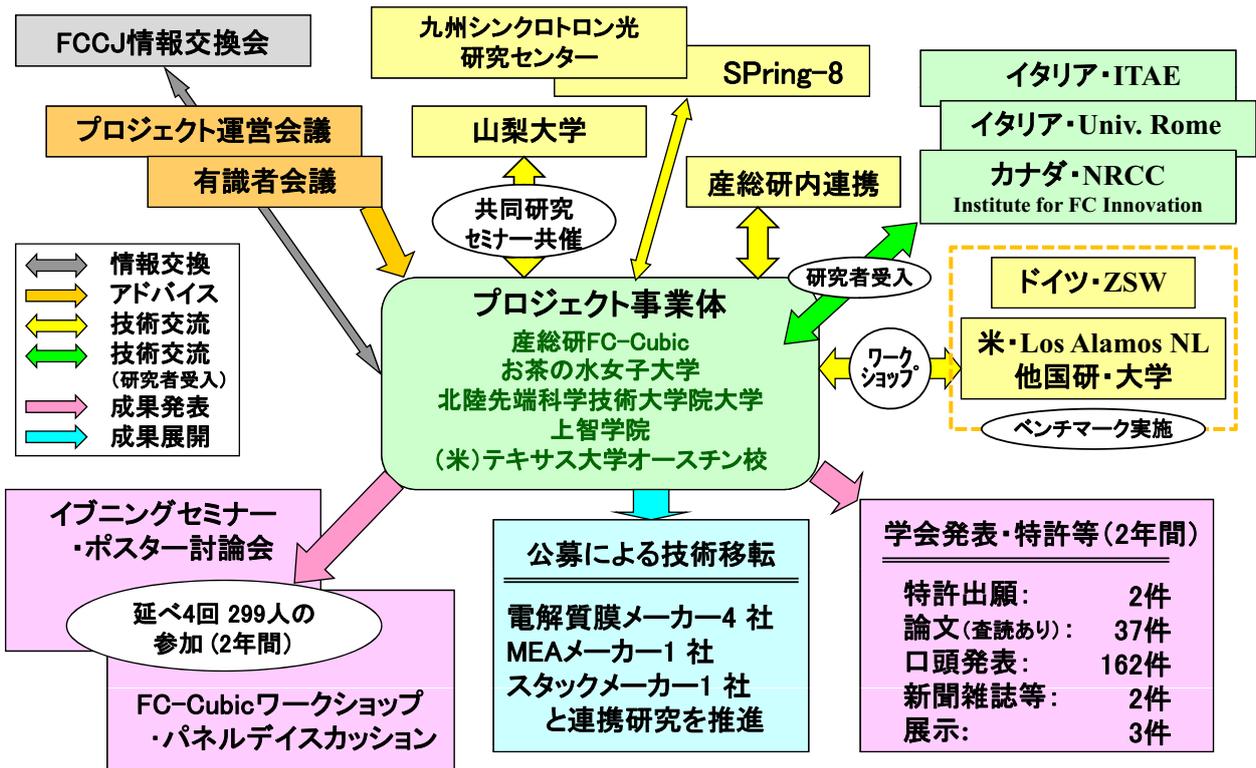
・「高性能炭化水素系モデル電解質膜の開発」(上智大学)

Electrochimica Acta (2010)、Polymer (2009) 他
 ⇒産業界の要望である高温・低加湿条件に使用しうる電解質膜を作製するため、膜高次構造制御技術開発に成功した。構造再現性に富むためモデル電解質として有用であり、また特性はFCCJ2010年目標をほぼ達成することに成功した。この成果発表により企業より実用膜に向けての共同研究の申し出を受けている。今後、企業と共に残る課題である耐久性確認、形状変化の抑制などの改良に取り組み、実用膜の開発に進む計画。

・「微小液滴による接触角計測技術の開発」(産総研・FC-Cubic)

電池討論会(2008)、International Conference on PEFC(2009) 他
 ⇒高温・加湿環境下で微小水滴の接触角計測技術開発に成功した。燃料電池の模擬作動環境の下で触媒層/ガス拡散層における物質移動に係る材料特性を計測できることから、燃料電池の構造設計、材料選択に大きな貢献を成した。この成果について、国内外の燃料電池開発機関より多くの注目を浴びている。

研究成果の展開



イブニングセミナー/FC-Cubicワークショップ

・イブニングセミナー/ワークショップの開催

2年間の事業期間で延べ4回、299人の参加者を集めた。

FCCJ: Fuel Cell Commercialization Conference of Japan
燃料電池実用化推進協議会

(1) イブニングセミナー

- ・目的: 産総研・FC-Cubic研究成果等をタイムリーに産業界に公表する。対象者限定。
- ・対象: FCCJ(業界団体)会員企業の技術者
- ・内容: ① 電極触媒関連(2008/7/15)、山梨大学招待講演
② 電解質関連(2008/11/17)、山梨大学との共催
③ 物質移動関連(2009/11/10)、企業招待講演
素材メーカー、システムメーカーを参加者に募り、議論促進のためにポスター発表などの工夫を織り込み。



・成果: 技術展開を希望する企業6社との連携に発展 ⇔ 公募制による技術移転

(2) 産総研・FC-Cubic公開ワークショップ

- ・目的: 産総研・FC-Cubic成果とそれに関連する国内外の話題を提供する。一般公開。
- ・対象: ホームページ開催情報への応募者
- ・内容: 米国ロスアラモス国立研、日本自動車研究所による招待講演
FC-Cubicチーム長による研究概要紹介 等(2009/4/8)
発表者と聴講者との距離を縮める工夫を織り込み。



・成果: 国内外の人的連携強化(情報のハブ化)

物質移動ワークショップ

・物質移動研究分野で、計算解析(モデリング・シミュレーション)と計測解析の融合を図るためのワークショップを開催した。

⇨ ポイントはモデリング先進国である米国/カナダにおける研究の取り込み

第1回 2009年3月21日

参加者: Dr.Velg(オンタリオ大学、カナダ)、Dr.Volkov(マクマスター大学、カナダ)、大島教授(北海道大学)、井上助教(九州大学)、産総研FC-Cubic

テーマ: 触媒層とガス拡散層における物質移動 / 実験とモデリングによる解析の融合

内容 : **カソード触媒反応場の先鋭モデリング**の研究者(Prof. Verg、Dr. Volkov)の研究成果を国内の計算科学者(大島教授、井上助教)およびFC-Cubicで取り込み。



第2回 2010年1月8日

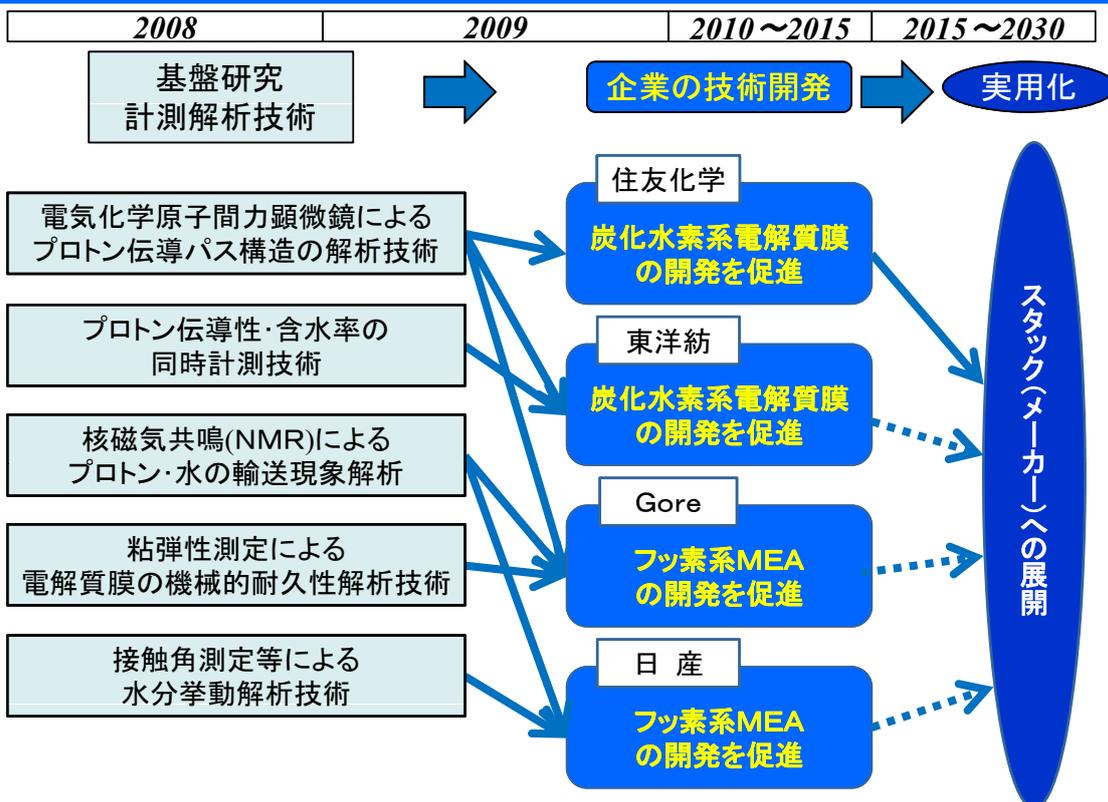
参加者: Dr.Chuang(GM、米国)、Prof. Meyers(テキサス大学、米国) 河瀬准教授(京都大学)、井上助教(九州大学)、産総研FC-Cubic

テーマ: 高温触媒層シミュレーションモデル

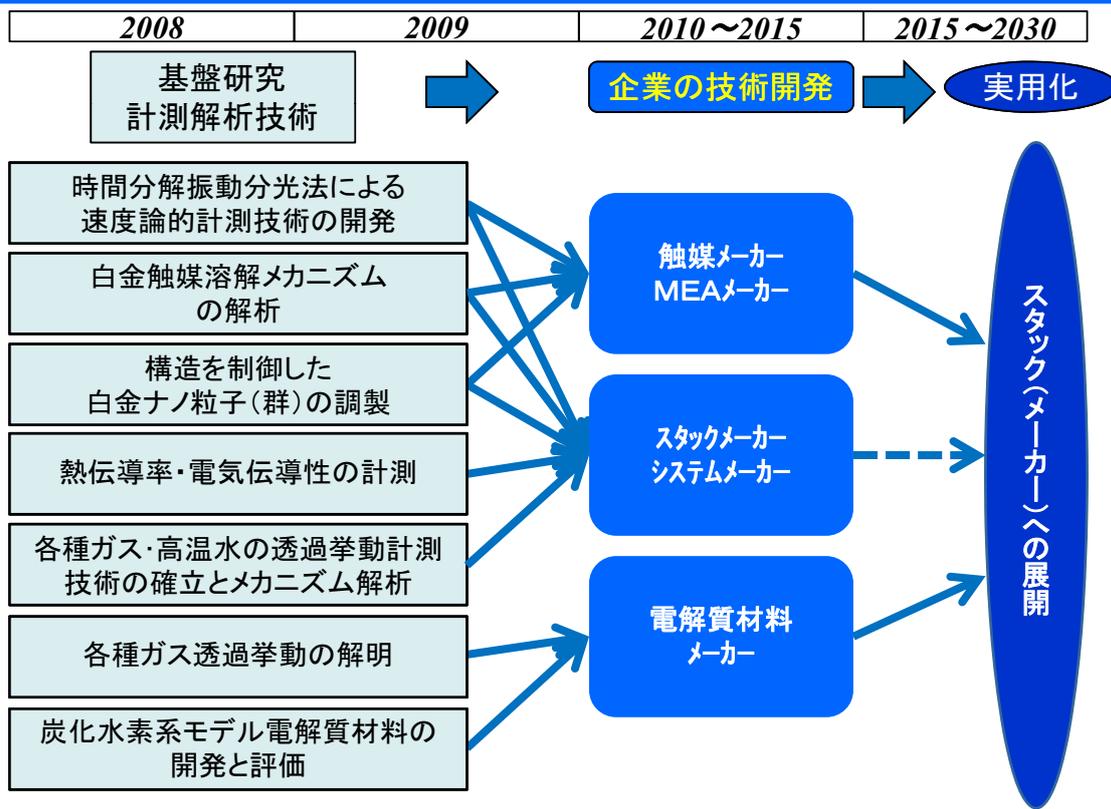
内容 : **MEAにおける物質移動のモデリング**に秀でた研究者(Prof. Meyers、Dr. Chuang)を招き、高温における水挙動についての研究成果を国内の計算科学者(河瀬准教授、井上助教)および産総研・FC-Cubicで取り込み。



実用化の可能性・・・企業への展開



実用化の可能性・・・企業への展開②



波及効果・・・関連分野への波及

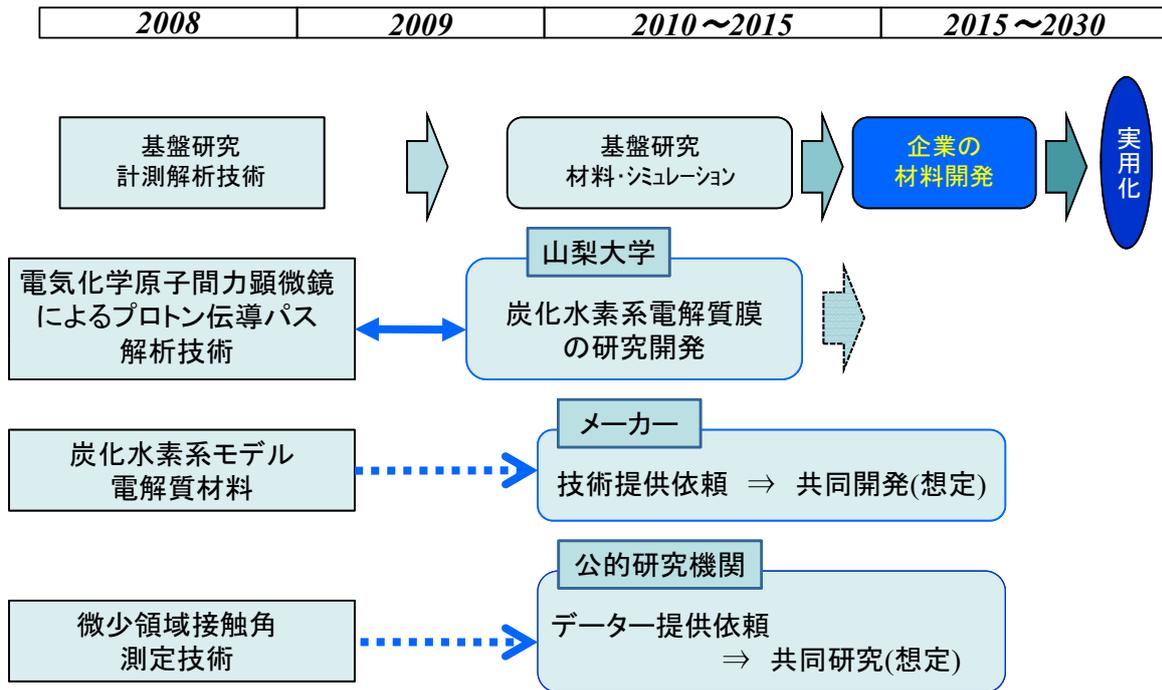
(1) 直接メタノール型燃料電池技術への波及

- ・触媒/触媒層の解析技術(時間分解分光法等)を通じて、高性能化設計に寄与
- ・電解質材料の解析技術(e-AFM、NMR等)を通じて、メタノールクロスオーバー抑制対策に寄与
- ・物質移動解析技術(水透過率測定、材料物性測定、シミュレーション等)を通じて、拡散分極抑制対策に寄与

(2) リチウムイオン電池技術への波及

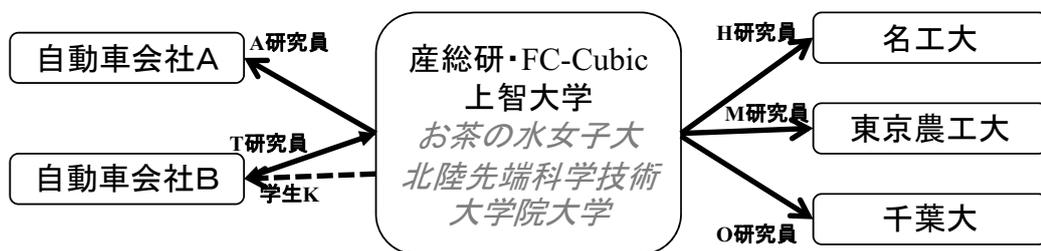
- ・電解質材料の解析技術(e-AFM、NMR等)を通じて、ゲルポリマー電解質のリチウムイオン伝導性向上対策に寄与
- ・電解質材料の解析技術(e-AFM、NMR等)を通じて、セパレータのリチウムイオン伝導性向上対策に寄与
- ・触媒の解析技術(時間分解分光法等)を通じて、正極/負極の安定性/耐久性の向上対策に寄与
- ・物質移動解析技術(材料物性測定、シミュレーション等)を通じて、拡散分極抑制対策に寄与

波及効果…当該分野への波及



波及効果…人材育成

(1) 研究者・技術者の輩出



(2) 学生の教育

- ・お茶の水女子大学、北陸先端科学技術大学院大学、上智大学、米テキサス大学オースチン校において、燃料電池に関わる研究活動を通じて研究者を育成
- ・お茶の水女子大学、および上智大学の博士前期課程学生（いずれも燃料電池材料研究が主テーマ）が産総研FC-Cubicで実験を行うことで、視野を拡大

「燃料電池先端科学研究事業」
 (事後評価)
 資料6-1

「電極触媒研究」 コストポテンシャル向上との両立を 目指した電極触媒の革新的性能向上 のための反応メカニズム解明

産業技術総合研究所
 八木 一三



北陸先端科学技術大学院大学
 三宅 幹夫



お茶の水女子大学
 近藤 敏啓



発表内容

評価項目	内容	ページ
(1) 目標の達成度	研究体制・研究開発項目	3,4
	全研究開発項目の達成度一覧表	5
	総括的課題の説明	6,7
	研究開発項目ごとの詳細説明 『目標⇒課題⇒解決のひもとき ⇒新規開発した技術⇒成果の事例』を 研究開発項目ごとに説明	8~20
(2) 成果の意義	市場への影響・成果のレベル・新技術領域の開拓への寄与・汎用性の有無・予算との見合い・他技術に比べての優位性	21,22
(3) 知的財産権等の取得	特許出願・論文・研究発表・新聞雑誌への掲載・展示会への出展件数の一覧	23
(4) 成果の普及	『プロジェクト概要』で成果展開の詳細を説明	『プロジェクトの概要』参照

コストポテンシャル向上との両立を目指した電極触媒の革新的性能向上のための反応メカニズム解明

計測ツールの開発 (産総研・FC-Cubic)

- 時間分解計測手法の確立
- 速度論的解析による現象理解の深化

計測ツールの開発

(お茶の水女子大学)

- 超薄膜/単結晶系を利用した解析

理想的な触媒/担体の構造設計に対する指針提案(因子特定)

モデル触媒/担体の検討

(北陸先端大、産総研・FC-Cubic)

- ナノ構造を制御したモデル材料の開発



研究開発項目・スケジュール・実施機関

電極触媒研究は3研究グループで実施

(1) 電極触媒研究開発事業

研究開発項目(サブテーマ)	スケジュール		実施機関
	H20年度	H21年度	
[1]時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発	■	■	産業技術総合研究所 FC-Cubic
[3]モデル触媒/担体の開発	■	■	
[7]電極表面制御による白金触媒量低減	■	■	お茶の水女子大学
[9]構造制御した白金ナノ粒子の調製	■	■	北陸先端科学技術 大学院大学



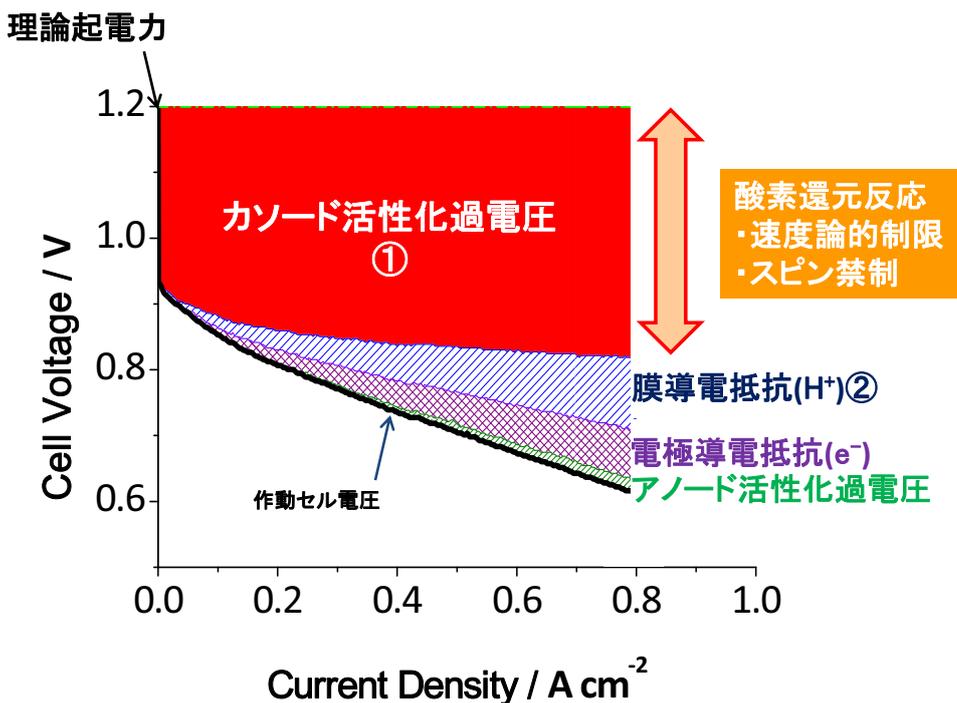
研究開発項目と達成状況

研究開発項目 (サブテーマ)	研究開発目標	研究成果	達成度
[1] 時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発	サブミクロン秒レベルの触媒表面反応追跡技術確立	・左記技術の各要素技術を確立 ⇒ 研究機関からの技術採用の相談を受け、個別要素技術を紹介した (高耐久基板を完成、電気化学マイクロ流路を開発)	○
[3] モデル触媒/担体の開発	ナノメートルオーダーで制御された三相界面をもつ触媒/担体の開発	・左記触媒/担体の開発に成功 ⇒ 粉体由来の触媒層から脱却する次世代触媒層材料の一つとして産業界/学界から注目されている (メソポーラス細孔の垂直配向自立膜を実現)	○
[7] 電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究	超薄膜における触媒活性に及ぼす下地基板の影響を明確化	・左記影響を明確化(触媒活性を律する因子を特定) (単結晶電極を活用)	○
[9] 構造を制御した白金ナノ粒子(群)の調製	構造(粒子サイズ、粒子間距離、配列状態)を制御した白金ナノ粒子の合成技術確立	・左記技術を確立 ⇒ 研究機関からの技術採用の相談を受けている (保護剤の活用と選定に成功)	◎

達成度：◎充分以上、○達成、△一部未達



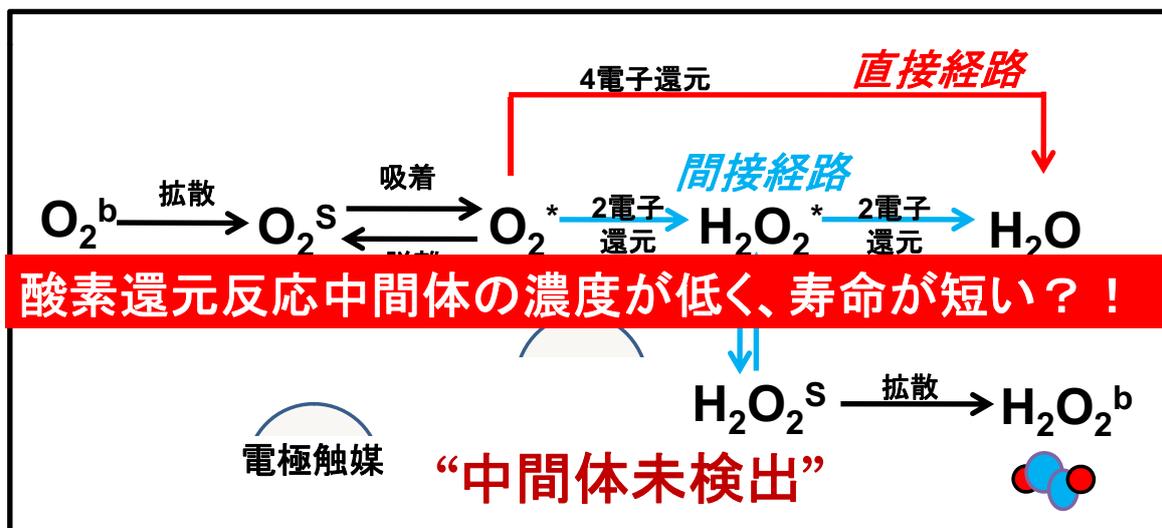
固体高分子形燃料電池(PEFC)におけるエネルギー損失



J. Electrochem. Soc., 139, 2477 (1992)



酸素還元反応(ORR)機構 “Wroblowa Scheme”



ORRの第一段階における複数の仮説



O=O 結合の切断
2O_{ads}の形成

1電子移動
O₂⁻の形成

1電子1プロトン移動
HO₂の形成

[1]時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発

I. 研究の狙い

酸素還元反応における
反応中間体のその場観察

酸素還元反応に影響を
及ぼす因子の特定

触媒の高性能化
触媒量低減

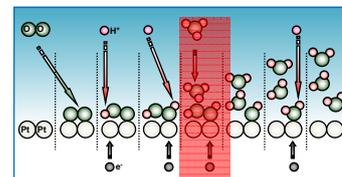
水分子の存在下、触媒表面に存在
する「水に類似した分子種」を検出する

触媒(構造、電子状態)
、担体(構造、電子状態) 等々

II. 研究開発項目と目標

開発項目: 時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発

目標: 時間分解表面増強分光法とマイクロ流路の融合による
サブマイクロ秒レベルの触媒表面反応追跡技術の確立



III. 確立するための課題とアプローチ

- ①表面増強振動分光法に於いて、
反復測定用高耐久性基板開発
 - ②反応トリガリング技術の高速化
 - ③分光法とマイクロ流路の融合
- 高耐久性基板の新規開発
により解決
 - 電気化学マイクロ流路
の採用により解決
 - 赤外顕微鏡の活用で解決

**反応追跡技術の
各要素技術を確立**
↓
**研究機関へ個別要素
技術紹介**



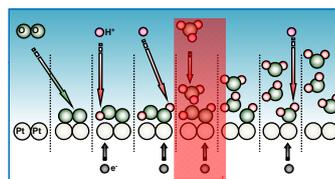
[1]時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発

【産総研・FC-Cubic】

課題①

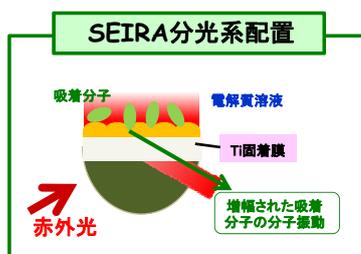
表面増強赤外吸収 (SEIRA)測定基板の 耐久性向上

微弱なSEIRA信号増幅の ために反復測定が必須



研究成果 ①高耐久性基板開発

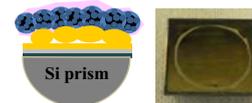
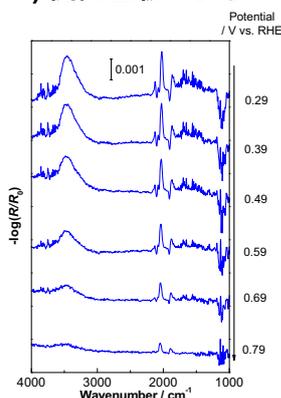
1) 耐久性とSEIRA活性を備えた基板の調製



各種試行錯誤の末、**金属チタン薄膜の 固着層を導入**することにより、耐久性を 備えた光学基板の作製に成功

SEIRA: Surface Enhanced InfraRed Absorption

2) 開発基板によるSEIRA信号検出性の確認



・白金/カーボン系触媒 塗布状態においても 信号検出を確認

従来基板では不可能であった長時間の SEIRA測定を可能とする高耐久性基板の 開発に成功



[1]時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発

【産総研・FC-Cubic】

課題②

反応トリガリング技術の 高速化

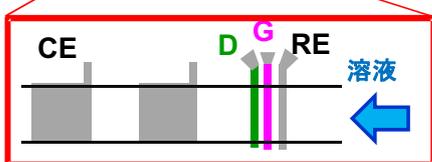
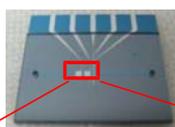
従来法(電位ステップ)による トリガリングでは速度不十分

時間分解のために トリガリングが必須

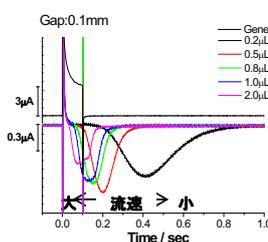
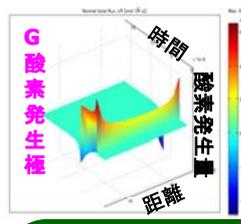
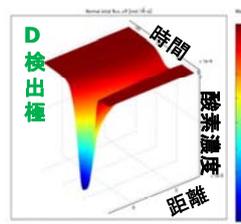
研究成果 ②反応トリガリングの高速化

1) 電気化学マイクロ流路を用いた高速反応トリガリング技術の開発

シミュレーションにより最適化した 電気化学マイクロ流路を開発



酸素発生極(G)で発生させた酸素を 反応の引き鉄(トリガリング)に利用



シミュレーション、 実測の両面から 時間分解計測に 必要なトリガリング 速度を有することを 確認
→ 高速化を実現



[3]モデル触媒/担体の開発

I. 研究の狙い

触媒層内細孔構造の最適化と触媒粒子間距離の影響評価

《プロジェクトの活動》

酸素還元反応に及ぼす細孔構造、触媒粒子間距離の影響を明確化

【産総研・FC-Cubic】

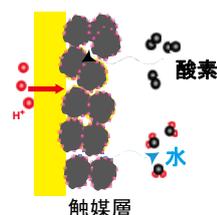
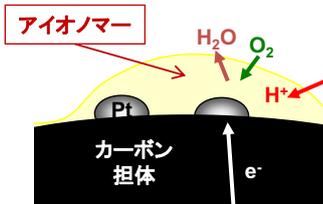
《産業界への展開》

触媒の高性能化
触媒量低減

II. 研究開発項目と目標

開発項目:モデル触媒/担体の開発

目標:ナノメートル(nm)オーダーの三相界面制御技術の確立



III. 確立するための課題とアプローチ

- ①最適化した触媒層内細孔を有する構造体の開発 → ・メソポーラス担体自立膜の新規開発により解決
- ②粒子間距離と形状を制御した触媒粒子の担持 → ・立方体白金粒子の電析と鑄型の利用により解決
- ③(メソ細孔への)アイオノマーの導入 → ・溶媒の選定により解決

ナノメートルオーダーの均質な三相界面を持つ触媒/担体を開発
産業界・学界が注目



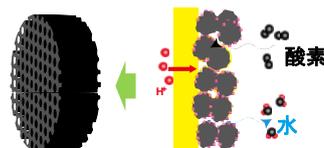
[3]モデル触媒/担体の開発

課題①

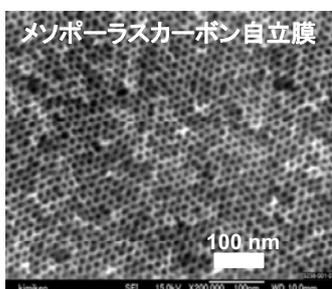
メソポーラス径を制御した自立膜開発

担体粒子間の空間サイズは不均一

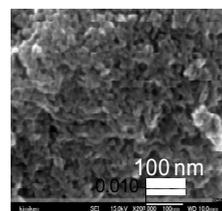
【産総研・FC-Cubic】



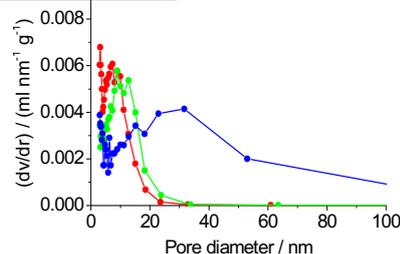
研究成果①メソポーラス自立膜の開発



カーボンエアロゲル自立膜



合成条件の最適化により、メソポラスカーボン、カーボンエアロゲルのメソポア径を制御した自立膜を開発



[3]モデル触媒/担体の開発

課題②

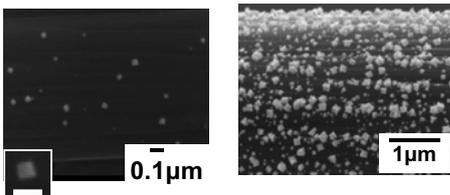
粒子径、粒子間距離を制御した触媒担持技術の開発

触媒粒子の形状・粒子間距離は不均一

【産総研・FC-Cubic】
【北陸先端科学技術大学院大学】

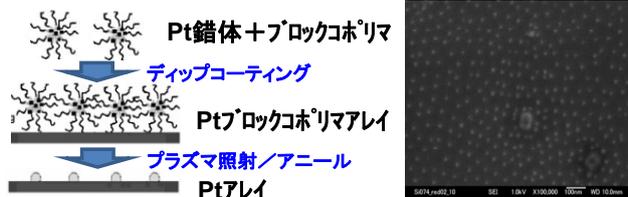
研究成果 ②形状等を制御した担持技術の開発

1) カーボンファイバー上への形状制御白金ナノ粒子担持



電気化学的合成法の最適化によりPtナノ粒子の形状と粒子間距離を制御する技術を確立

2) カーボン平板上への粒径・距離制御白金ナノ粒子担持



ブロックコポリマーを鋳型とする新規合成法により粒子間距離と粒子サイズを制御した白金ナノ粒子アレイの開発に成功



[3]モデル触媒/担体の開発

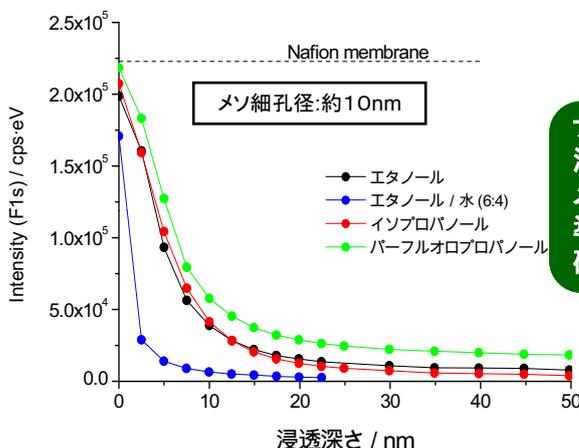
課題③

メソ細孔へのアイオノマー導入技術の開発

反応場形成にはアイオノマー導入が必要

【産総研・FC-Cubic】

研究成果③メソ細孔(カーボンエアゲル)へのアイオノマー導入技術の開発



ナフィオン(アイオノマー)溶液の溶媒を最適化しメソ細孔へのナフィオン導入を制御する技術を確立



[7]電極表面制御による白金触媒量低減化に関する研究

I. 研究の狙い

《プロジェクトの活動》

【お茶の水女子大学】
《産業界への展開》

構造制御された白金超薄膜
のキャラクタリゼーション

触媒の表面結晶構造・下地金属
の構造等が 酸素還元活性に
及ぼす影響を明確化

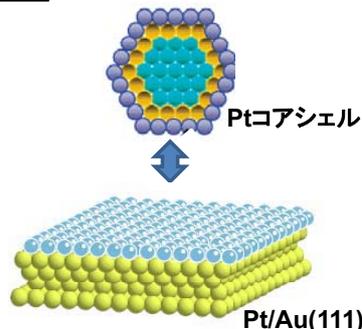
触媒の高性能化
触媒量低減

II. 研究開発項目と目標

開発項目：電極表面制御による白金触媒量低減に関する研究

目 標：超薄膜における触媒活性に及ぼす
下地基板の影響を明確化

白金量低減に有効なコアシェル構造触媒を模したモデル材料
として白金(Pt)超薄膜/金(Au)下地基板を選定



III. 特定するための課題とアプローチ

- ①下地基板の電子的因子検討 → 金単結晶/白金超薄膜の積層体を用いて検討
- ②理論計算に基づく検証 → dバンド中心エネルギーの理論計算を実施

下地基板の
影響を明確化
⇒ 触媒研究者に
有用情報を
提供した



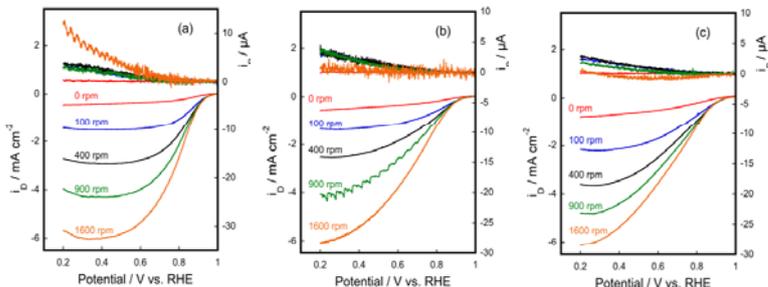
[7]電極表面制御による白金触媒量低減化に関する研究

【お茶の水女子大学】

研究成果 ①下地基板の影響明確化

種々の金単結晶表面にエピタキシャル成長させた白金超薄膜の特性検討

単結晶ディスクを用いた回転リングディスク電極法で活性を評価



Pt/Au(111) > Pt/Au(100) > Pt/Au(110)
Au(111) < Au(100) >> Au(110)
Pt(111) > Pt(100) << Pt(110)



電極活性は下地基板
の結晶方位序列とは
異なることが判明



[7]電極表面制御による白金触媒量低減化に関する研究

【お茶の水女子大学】
【産総研・FC-Cubic】

研究成果 ②理論計算による検証

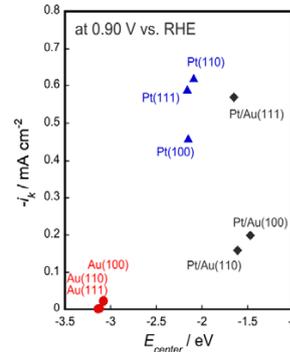
種々の金属単結晶表面にエピタキシャル成長させた白金超薄膜の特性検討

dバンドエネルギー理論計算

面方位	Au	Pt	Pt/Au
(111)	-3.14	-2.16	-1.65
(100)	-3.08	-2.15	-1.47
(110)	-3.12	-2.09	-1.61

従来の報告例とは異なる結果であり
いわゆるボルケーノ型プロットにならない

触媒活性は表面の単純なdバンドの
中心エネルギーには依存しない



触媒設計指針の根本的見直しの
必要性を示唆



[9]構造制御した白金ナノ粒子の調製

【北陸先端科学技術大学院大学】

I. 研究の狙い

《プロジェクトの活動》

《産業界への展開》

構造制御したナノ粒子の
作製技術確立

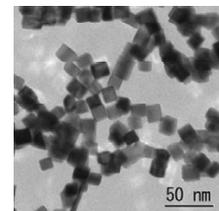
白金ナノ粒子の形状、サイズ等
の影響検討用モデル触媒の提供

触媒の高性能化
触媒量低減

II. 研究開発項目と目標

開発項目: 構造を制御した白金ナノ粒子(群)の調製

目標: 粒子サイズ、粒子間距離、配列状態を制御した
白金ナノ粒子の合成技術確立



III. 特定するための課題とアプローチ

- ①サイズ・形状
制御技術の確立 → ・反応条件最適化、保護剤選択等
により解決
- ②部位選択的マスクング
技術の確立 → ・複合化反応条件の最適化
により解決

構造制御したモデル触媒
の合成技術を確立

研究機関からの相談あり

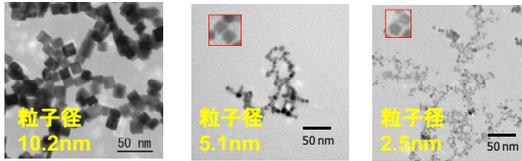


[9]構造制御した白金ナノ粒子の調製

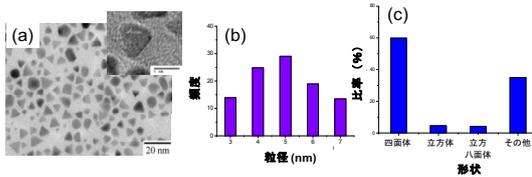
【北陸先端科学技術大学院大学】

研究成果①サイズ・形状制御技術、②部位選択的マスクング技術

①サイズ・形状ならびに長周期構造を制御した白金ナノ粒子(群)の調製技術検討

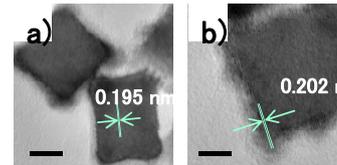
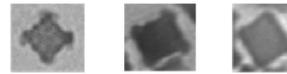
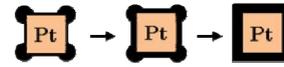


反応条件最適化により、2.5~10.2nmのサイズ範囲で、立方体型白金ナノ粒子を高選択率で合成する技術を確立



ポリアクリル酸保護剤の選択により、正四面体型白金ナノ粒子を選択率60%で合成に成功

②立方体型白金ナノ粒子上への部位選択的な銀種の複合化を検討



合成条件の最適化により、立方体型白金ナノ粒子上への部位選択的な銀種の複合化技術を確立

白金ナノ粒子の触媒活性部位を解明するツールとして期待



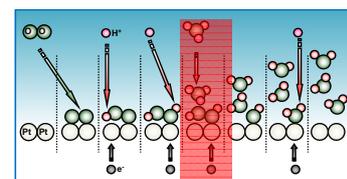
成果の意義

課題[1] 時間分解振動分光法による速度論的計測技術の開発

本研究で、耐久性に優れた分光用基板を開発し、高精度かつ高感度な測定に不可欠の長時間反復測定が可能となった。これにより、従来不可能であった電極触媒表面における反応に関連する分子の配置を明らかにした。電圧印加状態のORRに関するこのような描像の取得は世界初であり、学界・産業界から高く評価されている。

更に、電気化学マイクロ流路によるトリガリングを行う工夫で、電極触媒表面で起こる高速反応を時間分解観察する技術を開発しており、従来は、憶測や計算科学に頼っていた電極触媒反応メカニズムの解明に大きく寄与する期待が持てる。

これらの技術は世界唯一のものであり、反応メカニズムの解明の進歩による触媒開発市場への寄与は大変に大きい。更に、本技術は燃料電池作動条件を模擬した環境での測定を可能とすることから、実用性の高い技術として産業界より大いに期待されている。開発技術は赤外分光技術、マイクロ流路技術という信頼性の高い技術を融合したものであり、十分な汎用性がある。



触媒表面の吸着種を分子レベルで捕捉、マイクロ秒以下の時間分解能を与え、反応素過程を追跡する



成果の意義

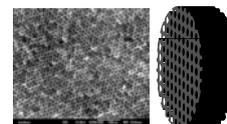
課題[3]、課題[10]で取り扱ったモデル担体および白金ナノ粒子の開発

ともに構造が制御されかつ均一性が極めて高いことから、モデル触媒/担体として、産業界・学界両面で注目されている。

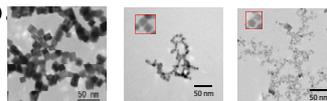
メソ細孔担体に関して、直接合成法により細孔構造を最適化できる新技術を開発し、特許出願した。更に、**メソ細孔構造を制御した担体材料の自立膜を開発し、特許出願した。**

メソ細孔担体細孔内へのイオノマー導入の定量化にも成功し、高いプロトン伝導性や、細孔内の疎水性に基づくと目される白金溶解抑制の発現等が見られ、**計測用モデル触媒にとどまらず、新規高性能触媒としての期待が高まっている**

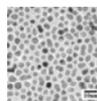
粒子サイズ、結晶配列状態を制御した白金ナノ粒子の合成技術、およびその**白金ナノ粒子の粒子間距離をナノレベルで制御して担体に担持する技術は、世界トップレベル**であり、触媒の高性能化、触媒量低減に大きく寄与する技術である。特許出願も行っており、高性能触媒の開発に寄与することで市場への大きな影響が期待できる。開発技術は低コストと汎用性が見込まれる技術である。



メソ細孔径を制御したカーボン自立膜の合成に成功した



2.5～10.2nmのサイズ範囲で立方体型白金ナノ粒子を高選択率で合成する技術を開発した



平均粒子径4.06～4.19nmの立法八面体型白金ナノ粒子を1.41～2.56nmの粒子間距離で制御配置する技術を開発した



知的財産権、成果の普及の実績

※：平成22年8月31日現在

	2008年	2009年	計
	H20年	H21年	
特許出願	1	1	2 件
論文(査読付き)	4	7	11 件
研究発表・講演	33	41	74 件
新聞・雑誌等への掲載	0	2	2 件
展示会への出展	0	3	3 件



「燃料電池先端科学研究事業」
(事後評価)
資料6-2

「電解質材料研究」 コストポテンシャル向上との両立を 目指した電解質材料の 革新的性能向上のための 物質移動・反応メカニズム解明

産業技術総合研究所
大平 昭博



上智大学
陸川 政弘



発表内容

評価項目	内容	ページ
(1) 目標の達成度	研究体制・研究開発項目	3,4
	全研究開発項目の達成度一覧表	5
	総括的課題の説明	6
	研究開発項目ごとの詳細説明 『目標⇒課題⇒解決のひもとき ⇒新規開発した技術⇒成果の事例』を 研究開発項目ごとに説明	7 ~33
(2) 成果の意義	市場への影響・成果のレベル・新技術領域の開拓への寄与・汎用性の有無・予算との見合い・他技術に比べての優位性	34 ~36
(3) 知的財産権等の取得	特許出願・論文・研究発表・新聞雑誌への掲載・展示会への出展件数の一覧	37
(4) 成果の普及	『プロジェクト概要』で成果展開の詳細を説明	『プロジェクトの概要』参照

**燃料電池の基幹要素材料である電解質材料
の革新的性能向上とコストポテンシャル向上**

計測ツールの展開 (FC-Cubic)

- 実作動環境を模擬した精緻な解析
- 定量評価による現象理解の深化

**理想的な電解質材料の構造設計に対する指針提案
(因子特定)**

モデル電解質材料の検討(上智大学)

- 化学構造(フッ素系と炭化水素系)
- 高次構造(理想構造と作製条件)



研究開発項目・スケジュール・実施機関

電解質材料研究は2研究グループで実施

研究開発項目(サブテーマ)	スケジュール		実施機関
	H20年度	H21年度	
[1]水チャンネルとプロトン伝導性との相関性解明			産業技術総合 研究所 FC-Cubic
[2]各種ガス透過挙動の解明			
[3]化学的耐久性/機械的耐久性の検討			
[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価			上智大学

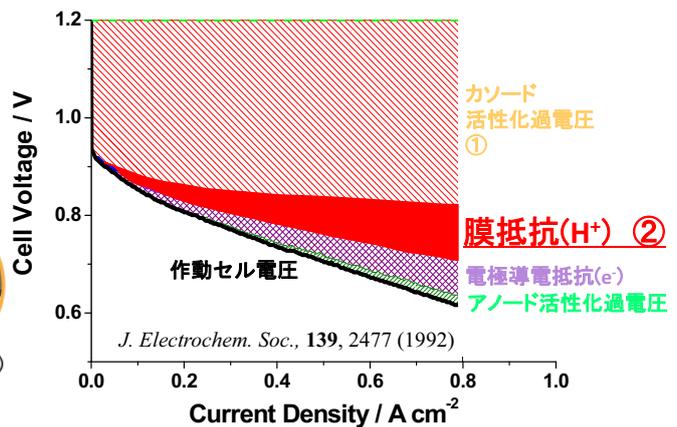
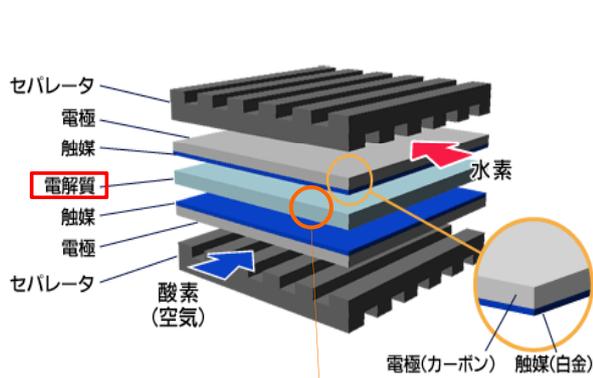


研究開発項目と達成状況

研究開発項目 (サブテーマ)	研究開発目標	研究成果	達成度
[1] 水チャンネルとプロトン伝導性との相関性解明	実作動環境に対応した雰囲気での電解質材料の高次構造解析および、水挙動解析技術の確立	・左記評価手法を確立 ・水チャンネル均一性と連続性の向上が、電解質膜のプロトン伝導性能向上に重要な因子であることを特定 ⇒ メーカー4社、1大学へ技術移転 電解質膜開発に活用されている	◎
[2] 各種ガス透過挙動の解明	実作動環境に対応した雰囲気でのガス透過率と電解質材料中の自由体積計測技術の確立	・左記評価手法を確立 ・材料間でガス透過性を支配する構造因子が異なることを明確化 ⇒ MEAメーカーから共同研究の申し込みを受けている	○
[3] 化学的・機械的耐久性の検討	化学的劣化を確認するためのイメージング技術、および局所的な破断等の機械劣化を評価する手法の確立	・単膜での評価法を確立 (化学発光法を活用)	○
[4] 炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価	電解質材料開発のためのモデルとなりうる、実用可能な炭化水素系高分子電解質膜の開発	・左記電解質膜の開発に成功 ⇒ 素材メーカー等から技術供与の依頼を受けている (ブロック共重合体を活用)	◎

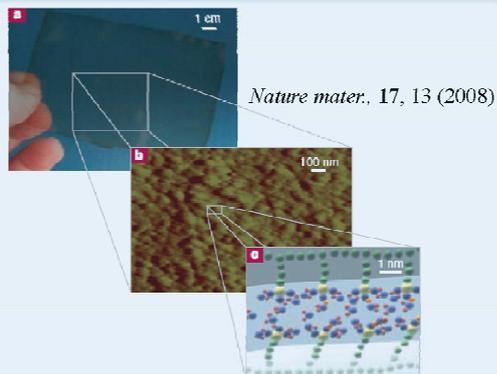


達成度：◎充分以上、○達成、△一部未達



電解質膜の主な機能

- ① プロトン伝導性
- ② ガス遮断(水素/空気)
- ③ 化学的・機械的耐久性



[1]水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

【産総研FC-Cubic】

I. 研究の狙い

＜プロジェクトの活動＞

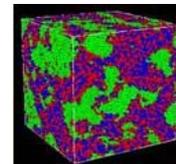
＜産業界への展開＞

水チャネルとプロトン伝導性との相関性を解明

高温・低加湿条件下でのプロトン伝導性向上

高温膜の開発

電解質材料中の水チャネルがどの様にプロトン伝導に寄与するかを明確にする



含水構造の推定図 (シミュレーション結果)

II. 研究開発項目と目標

開発項目: 水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

目標: 実作動環境に対応した雰囲気での、電解質材料の高次構造解析および水挙動解析技術の確立

III. 確立するための課題とアプローチ

- ①プロトン伝導パス構造解析技術の開発 → 電気化学原子間力顕微鏡の技術高度化により解決
- ②水挙動解析技術の開発 → 核磁気共鳴の活用により解決
- ③水チャネル構造の解析技術 → 計算科学(分子動力学)の補完により解決

解析技術を確立
プロトン伝導性向上の重要因子を特定

企業4社、1大学へ技術移転、膜開発に活用



[1]水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

【産総研FC-Cubic】

課題①

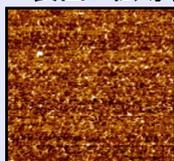
高温・加湿条件下での高解像度プロトン伝導可視化技術の開発

電解質膜中のプロトン伝導パス構造が不明

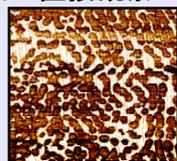
研究成果①-1. 電気化学原子間力顕微鏡(e-AFM)による電解質膜プロトン伝導パス構造の解析技術開発



表面: 伝導領域の直接観察

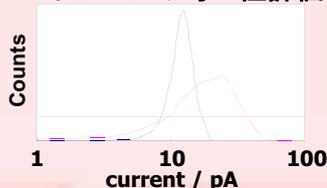


伝導領域= 89%

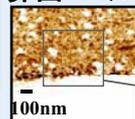


伝導領域= 53%

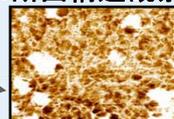
プロトンパスの均一性評価



界面・バルク: 断面構造観察



100nm



100nm

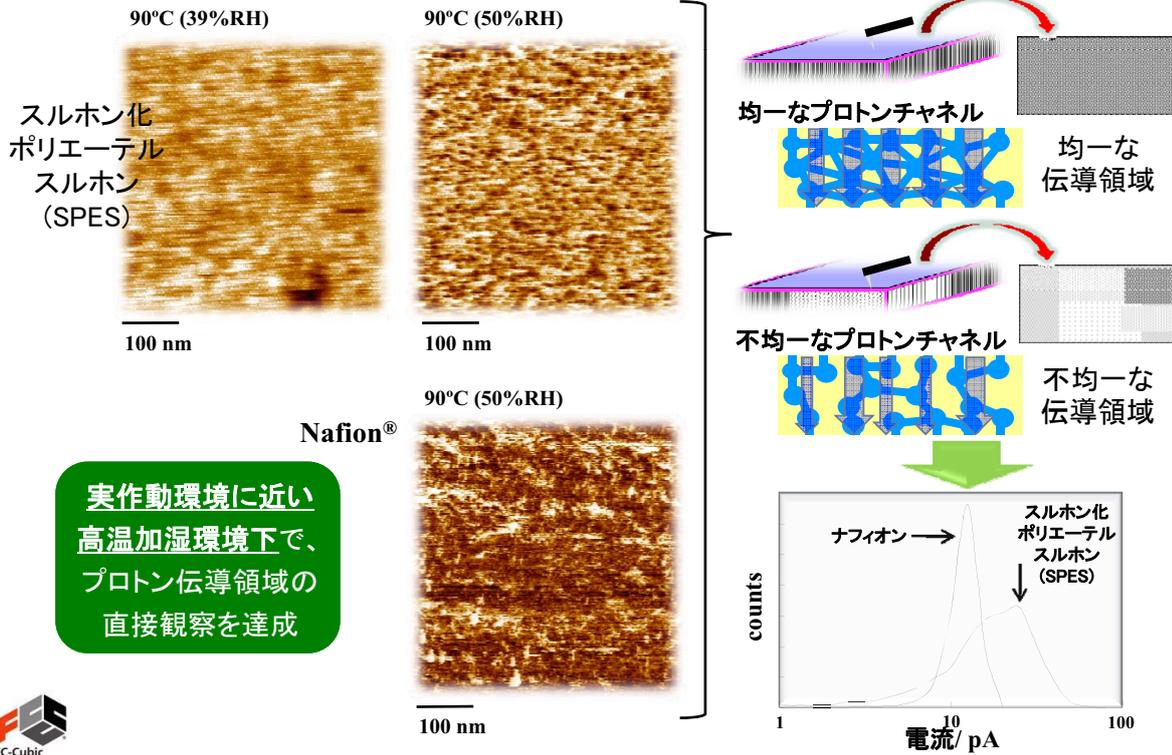
温度・湿度を制御出来るセル室への改良により、プロトン伝導パス構造解析技術(構造観察、均一性評価)を確立



[1]水チャンネルとプロトン伝導性との相関性解明

研究成果①-2 e-AFMによる電解質膜のプロトン伝導パス構造の解析事例

【産総研FC-Cubic】



[1]水チャンネルとプロトン伝導性との相関性解明

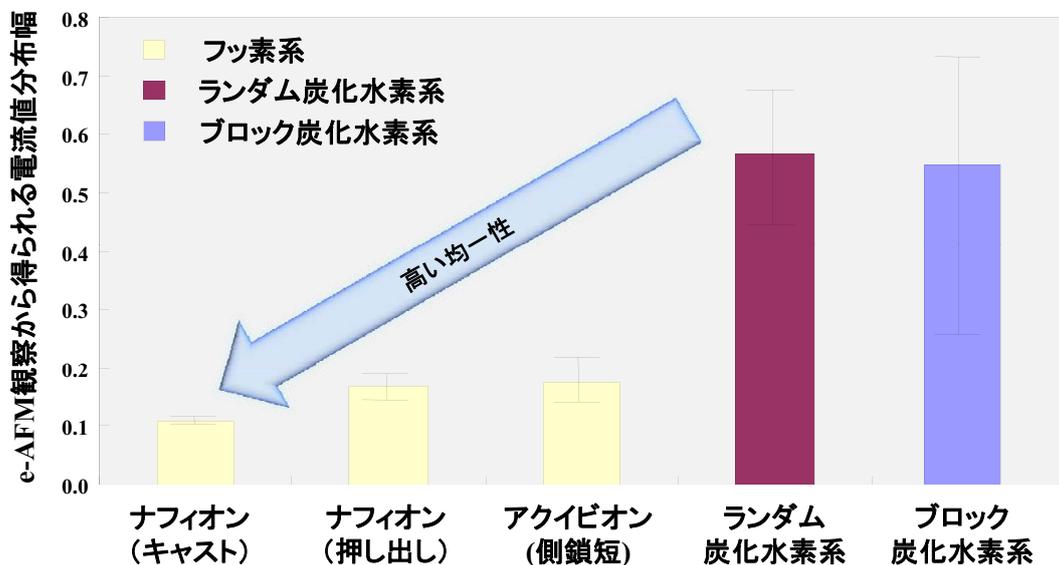
研究成果①-2 e-AFMによる電解質膜のプロトン伝導パス構造の解析事例

【産総研FC-Cubic】

e-AFMから得られる電流値分布幅の解析・評価

簡便かつ正確な水チャンネル優劣 (均一性・連続性) の評価法を確立

産業界で活用



[1]水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

【産総研FC-Cubic】

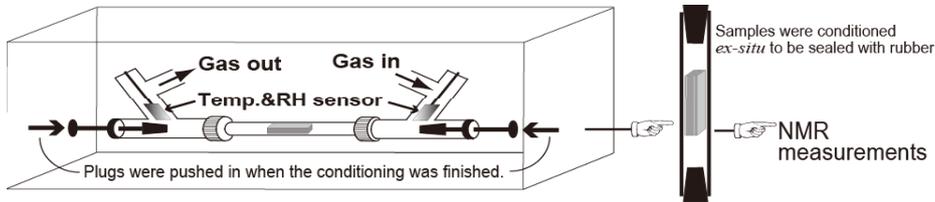
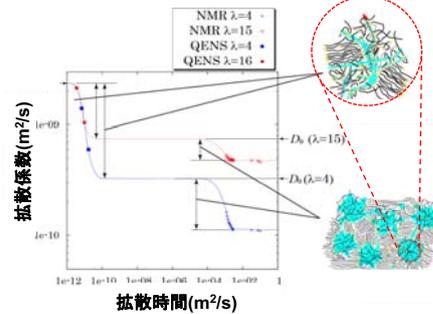
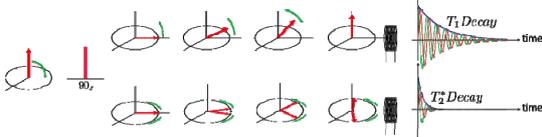
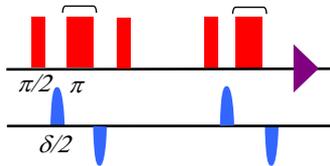
課題②

高温・加湿条件下での電解質膜中の水挙動解析技術の開発

電解質膜中の水挙動が不明

温度・湿度制御の工夫と新しい解析手法の開発により、電解質膜中の水挙動解析技術を確立

研究成果②-1 核磁気共鳴(NMR)による水挙動解析技術開発



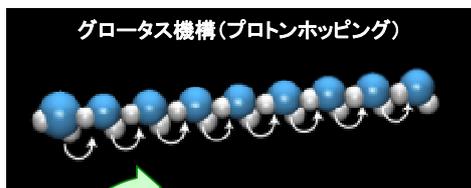
[1]水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

【産総研FC-Cubic】

研究成果②-2 NMRによる水挙動解析事例

フッ素系と炭化水素系の自己拡散係数 (D_{NMR}) と伝導度 (D_{σ}) の比較

プロトン伝導メカニズムの解析から水チャネル構造の均一性と連続性の評価手法を確立



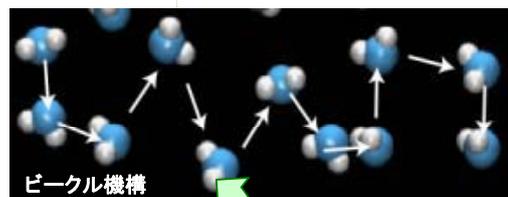
ナフィオン

グロータス機構が発達

1:1 ライン

D_{σ} (プロトン伝導度からの拡散係数)

D_{NMR} (NMRからの拡散係数)



[1]水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

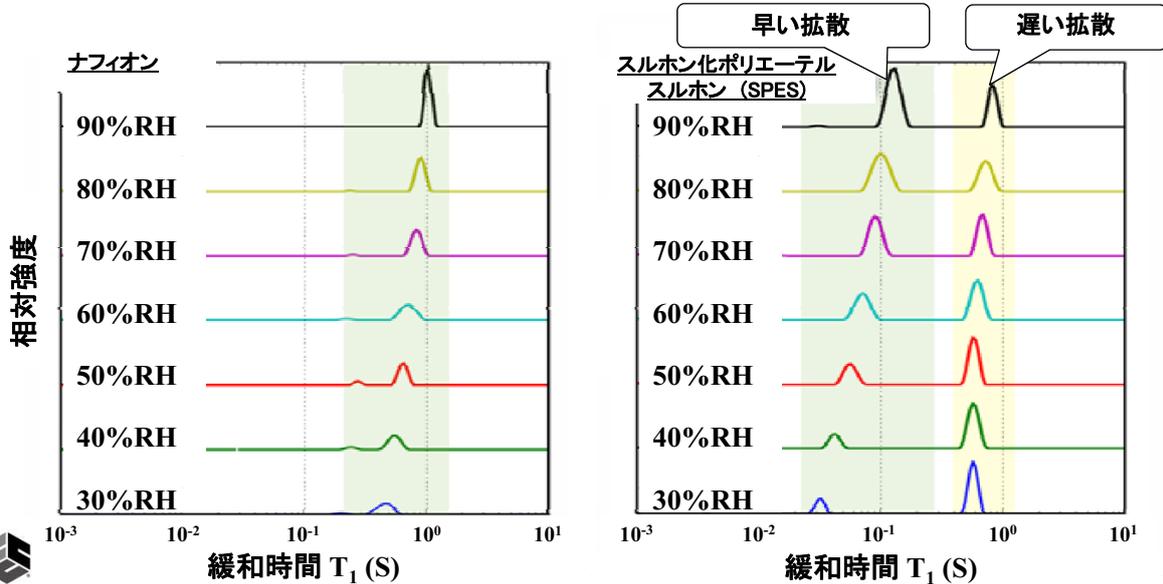
【産総研FC-Cubic】

研究成果②-2 NMRによる水挙動解析事例

NMRによるフッ素系とランダム炭化水素系の緩和時間分布の比較

プロトン伝導に寄与しない水の存在を明確化(世界初)

産業界で活用



[1]水チャネルとプロトン伝導性との相関性解明

【産総研FC-Cubic】

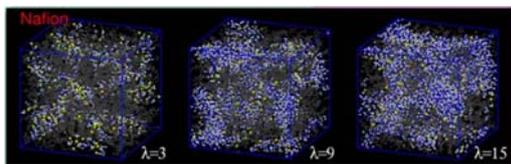
課題③

計測から得られた解析結果を補完するための計算科学の活用

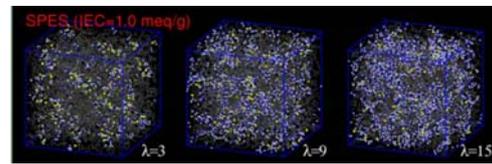
電解質膜内の水チャネル構造が不明

計算科学による実験結果の補完から相関性解明の理解を深化

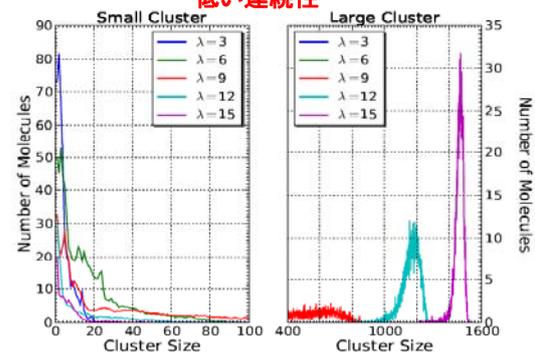
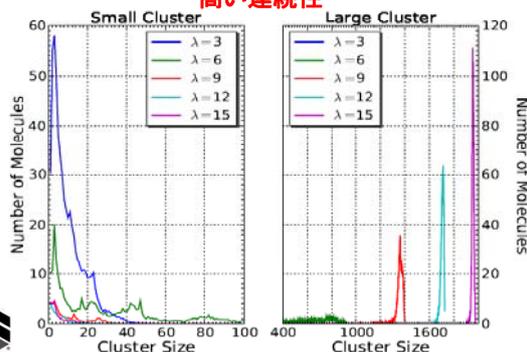
研究成果③ 計算科学による水チャネル構造の推定



大きな水クラスターの形成
“高い連続性”



小さな水クラスターが分散
“低い連続性”



[2]各種ガス透過挙動の解明

【産総研FC-Cubic】

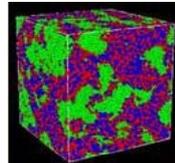
I. 研究の狙い

電解質材料中のガス透過
メカニズムの解明

電解質膜の薄膜化に
伴うガスバリア性確保

高性能
電解質材料

電解質材料のどのような構造因子が
ガス透過に寄与するかを明確にする



含水構造の推定図
(シミュレーション結果)

II. 研究開発項目と目標

開発項目: 各種ガス透過挙動の解明

目標: 実作動環境に対応した雰囲気での、ガス透過挙動の解析
および電解質材料中の自由体積計測技術の確立

III. 解析するための課題とアプローチ

- ①ガス透過率データの取得 → 上市材料、上智大試作品の活用により解決
- ②自由体積の計測技術開発 → 陽電子消滅法の活用により解決
- ③ガス透過メカニズム解析 → 自由体積との相関性を確認することで解決

技術を確立
材料間で透過性支配因子が
異なることを明確化
↓
企業から共同研究の申込みを
受けている



[2]各種ガス透過挙動の解明

【産総研FC-Cubic】

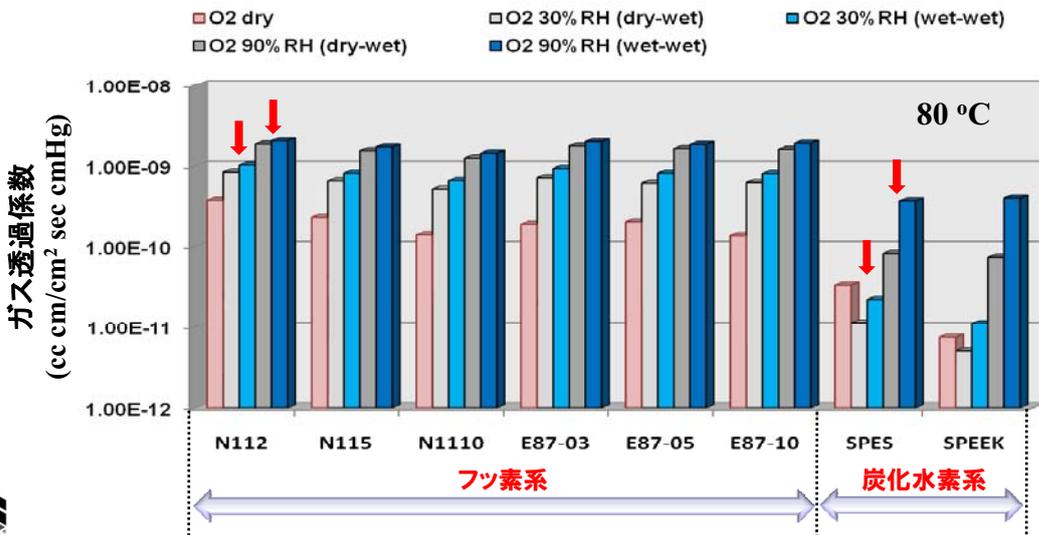
課題①

高温・加湿条件下での水素・酸素
ガス透過速度の同時計測法の開発

実作動環境に対応した
ガス透過挙動が不明

温度・湿度制御の
工夫と計測手法の開発
により、電解質膜の
ガス透過率計測技術を
確立

研究成果① フッ素系と炭化水素系電解質膜のガス透過率計測



[2]各種ガス透過挙動の解明

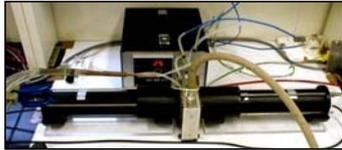
【産総研FC-Cubic】

課題②

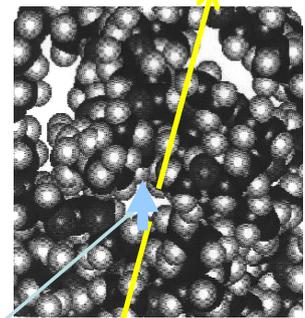
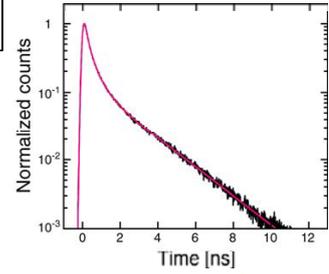
電解質膜中の極微細な空隙サイズ
(自由体積)の計測技術開発

電解質膜中の
ガス透過経路が不明

研究成果②-1 陽電子消滅法による自由体積解析技術の開発



温度・湿度を制御出来る
セル室の改良により
電解質膜中の
自由体積解析技術を確立



パラ-
ポジトロニウム
(*p*-Ps)

0.125 ns



ポジトロン

0.4 ns



オルソ-
ポジトロニウム
(*o*-Ps)

2 - 140 ns

自由体積

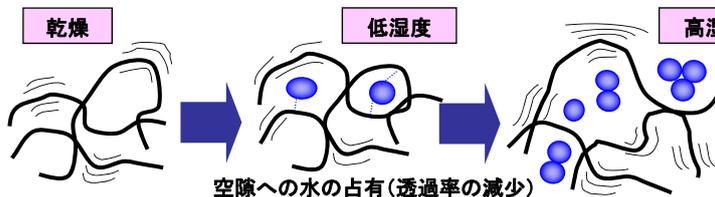
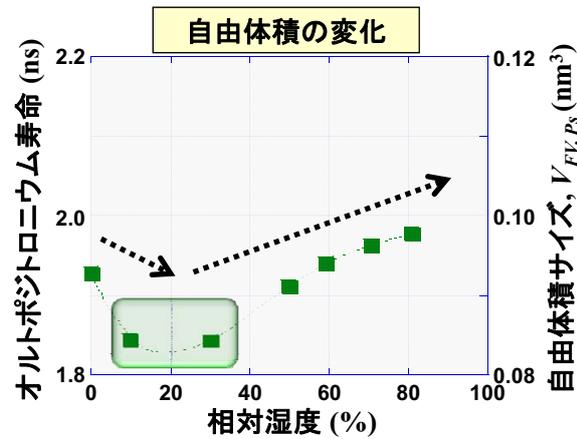
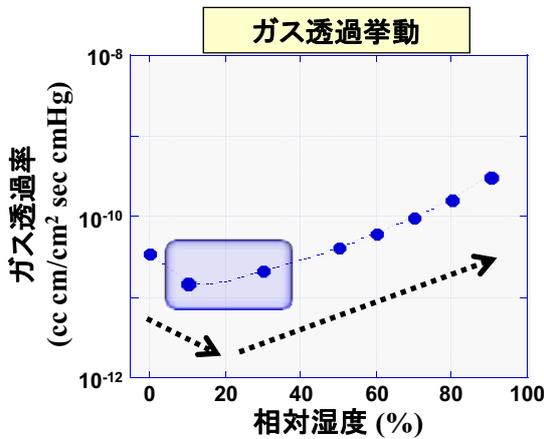


[2]各種ガス透過挙動の解明

【産総研FC-Cubic】

研究成果②-2 ガス透過挙動の解析事例

ガス透過挙動と自由体積との相関性



透過メカニズム解明のための
アプローチを確立



[2]各種ガス透過挙動の解明

【産総研FC-Cubic】

研究成果③ ガス透過メカニズムの解明

フッ素系と炭化水素系における含水に伴うガス透過挙動の相違

材質の違いによるガス透過メカニズムの相違を明確化

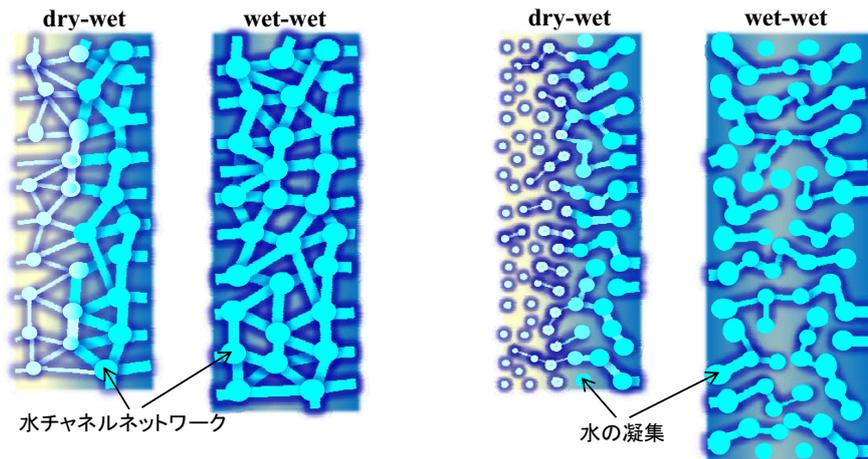
ガス透過支配因子

フッ素系

ネットワーク構造の発達

自由体積の増加

炭化水素系
(ランダム)



[3]化学的・機械的耐久性の検討

【産総研FC-Cubic】

I. 研究の狙い

化学的・機械的耐久性を
単膜で評価する

電解質膜の高温低湿条件下
での耐久性確保

高温膜の
開発促進

電解質材料の劣化挙動を
その場観察出来る手法の開発

II. 研究開発項目と目標

開発項目: 化学的・機械的耐久性の検討

目標: 化学的劣化を確認するためのイメージング技術
および局所的な破断等の機械的劣化を評価する技術の確立

III. 確立するための課題とアプローチ

- ①化学的劣化のイメージング
技術新規開発
- ②機械的耐久性検討のための
プロトコルと評価法の開発

- ・化学発光スペクトル法の
活用により解決
- ・粘弾性測定の利用により
解決

単膜での評価
技術を確立
⇒ 企業の
膜開発に
有用



[3]化学的・機械的耐久性の検討

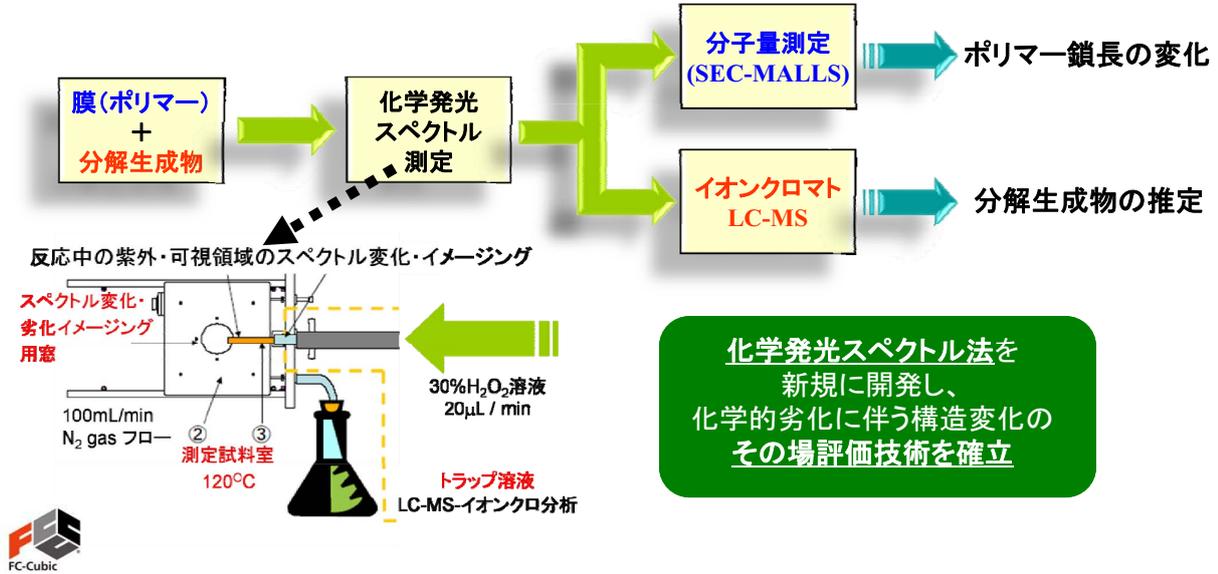
【産総研FC-Cubic】

課題①

化学的劣化のイメージング
技術の新規開発

劣化のその場評価法
が無い

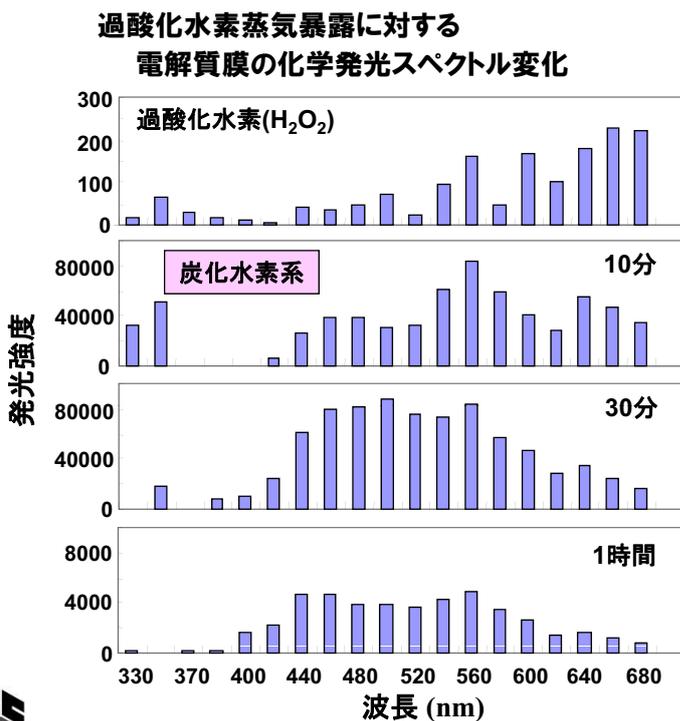
研究成果① 化学的劣化イメージング技術の開発



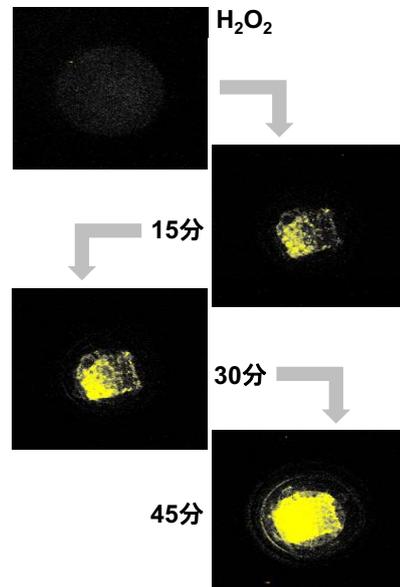
[3]化学的・機械的耐久性の検討

【産総研FC-Cubic】

研究成果① 化学的劣化イメージング技術による解析事例



電解質膜とラジカルとの
反応可視化に成功



[3] 化学的・機械的耐久性の検討

【産総研FC-Cubic】

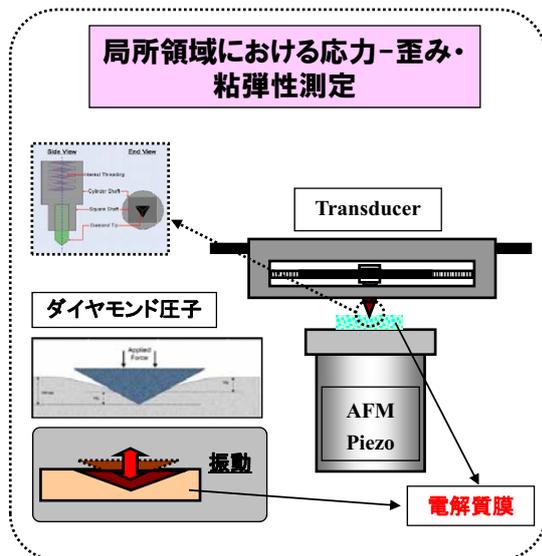
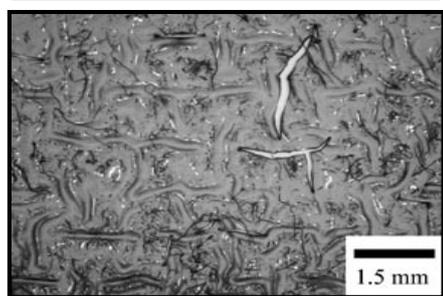
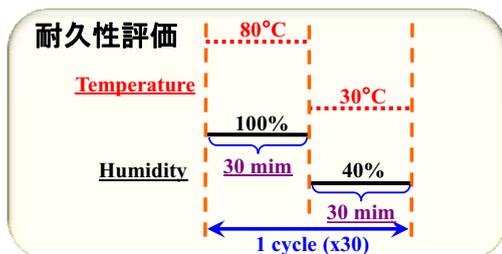
課題②

局所的機械的耐久性検討のための
プロトコルと評価法開発

局所的な機械的劣化を
評価する技術が無い

加速劣化試験の
プロトコルと評価法
に目途

研究成果② 局所的機械特性評価手法の開発



[4] 炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

I. 研究の狙い

構造が判明している高性能
モデルポリマーの開発

各種のメカニズム
解明に供試

高性能電解質材料

構造、合成条件、成膜条件等履歴が
明らかとなっているモデル材料の提供

II. 研究開発項目と目標

開発項目：炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

目標：電解質材料開発のためのモデルと為り得る実用可能な
炭化水素系高分子電解質膜を開発



III. 開発するための課題とアプローチ

- ①プロトン伝導性に秀でた高分子構造設計と再現性のある合成
 - ②精緻な構造解析
 - ③実用性確保
- ・ブロック共重合体の採用により解決
 - ・AFMの活用により解決
 - ・発電試験等を実施し評価

実用可能な電解質膜の
開発に成功

素材メーカー等から技術
供与依頼を受けている



[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

【上智大学】

課題①

高分子構造設計と再現性のある合成方法の開発

一次構造モデルでは膜性能向上に限界

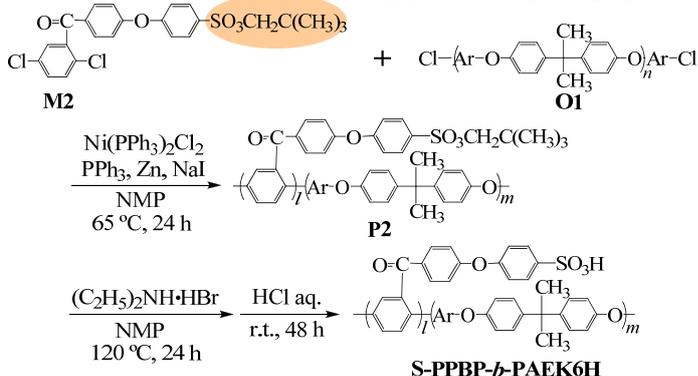
研究成果① 高分子構造設計と再現性のある合成方法の開発

ブロック共重合体を選定し、合成工程を確立した

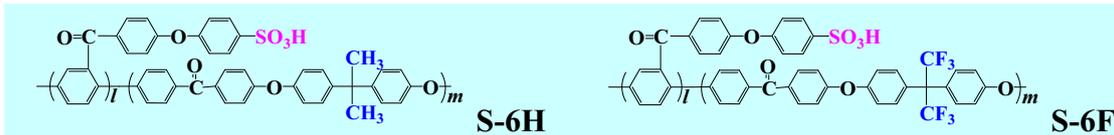
合成工程の検討

後スルホン化 → 先スルホン化

問題点: ゲル化、不溶化



Sample name	M _w	IEC /meq g ⁻¹	Calc. IEC /meq g ⁻¹
S-6H (14) 3:1	176,000	1.96	2.17
S-6H (14) 2:1	124,000	1.80	1.89
S-6H (14) 1:1	69,200	1.15	1.37
S-6F (10) 3:1	118,000	2.02	1.95
S-6F (10) 2:1	239,000	1.65	1.72
S-6F (10) 1:1	37,100	0.98	1.26



[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

【上智大学】

課題②

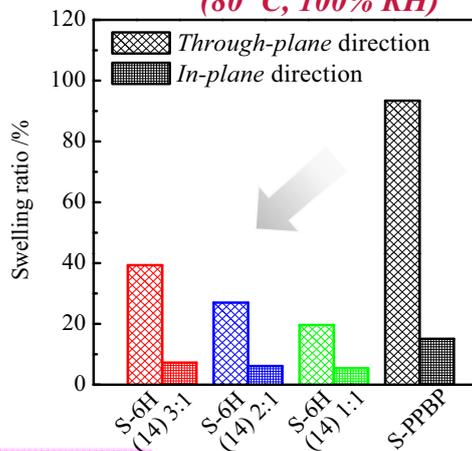
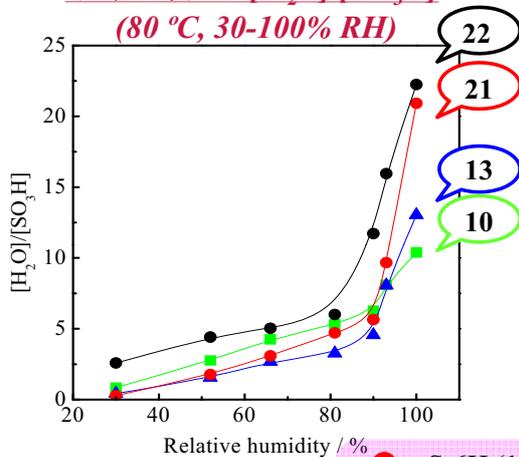
緻密な構造解析と特性評価

高次構造と物性の関係の理解が必要

研究成果②-1 精緻な構造解析と特性評価(含水性、形状安定性)

膨潤率の異方性 (80 °C, 100% RH)

吸着水分子 [H₂O]/[SO₃H] (80 °C, 30-100% RH)



- S-6H (14) 3:1 (1.96 meq g⁻¹)
- ▲ S-6H (14) 2:1 (1.80 meq g⁻¹)
- S-6H (14) 1:1 (1.15 meq g⁻¹)
- S-PPBP (2.79 meq g⁻¹)

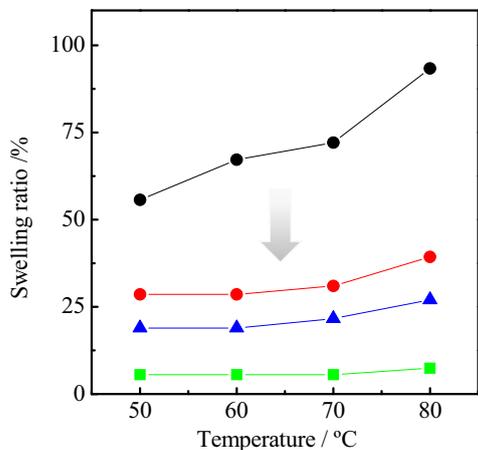


[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

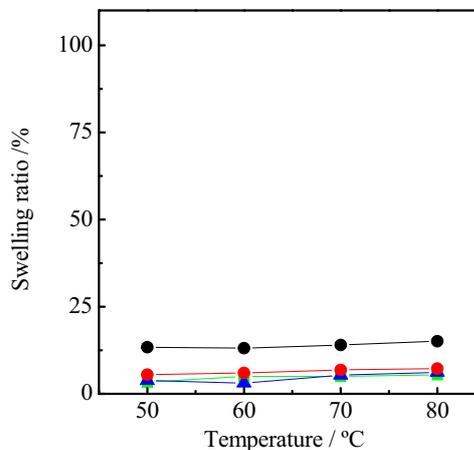
【上智大学】

研究成果②-2 精緻な構造解析と特性評価(膨潤率の異方性)

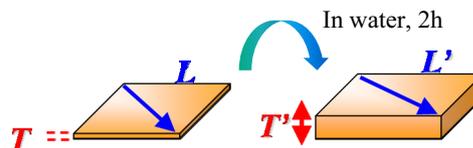
膜厚方向の膨潤率測定
(50-80 °C, 100% RH)



膜面内方向の膨潤率測定
(50-80 °C, 100% RH)



- S-6H (14) 3:1 (1.96 meq g⁻¹)
- ▲ S-6H (14) 2:1 (1.80 meq g⁻¹)
- S-6H (14) 1:1 (1.15 meq g⁻¹)
- S-PPBP (2.79 meq g⁻¹)



[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

【上智大学】

研究成果②-3 精緻な構造解析(原子間力顕微鏡観察)

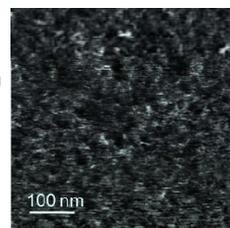
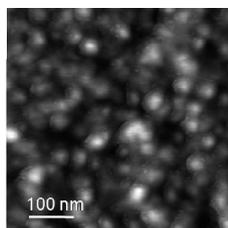
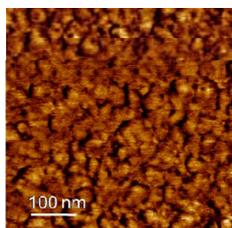
AFM観察による構造解析

Phase image

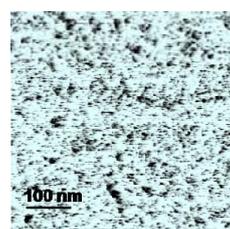
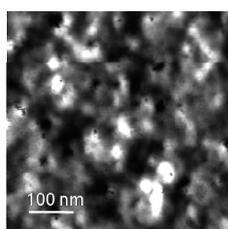
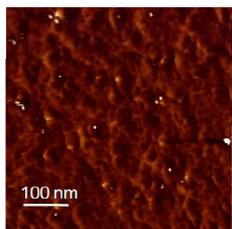
Topography

Current image

S-6H (14) 3:1
(1.96 meq g⁻¹)



S-6F (10) 3:1
(2.02 meq g⁻¹)



r.t., 85% RH



[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

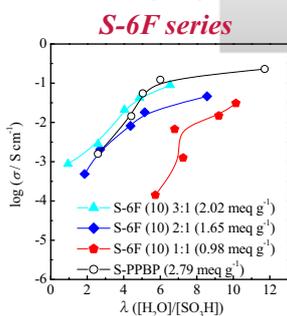
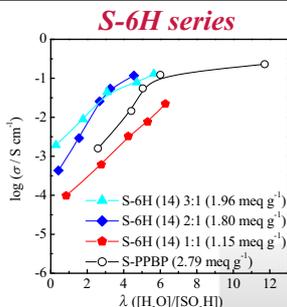
【上智大学】

課題③

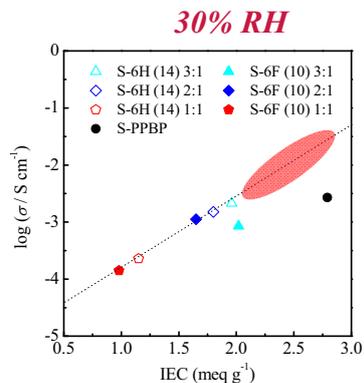
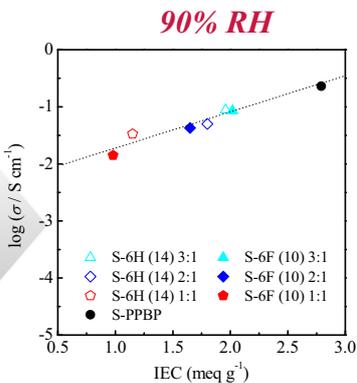
実用性の確保

材料設計指針の提供

研究成果③-1 実用性確保(プロトン伝導性)



プロトン伝導性と水の有効利用



低湿度下での
構造特異性
の発現を確認

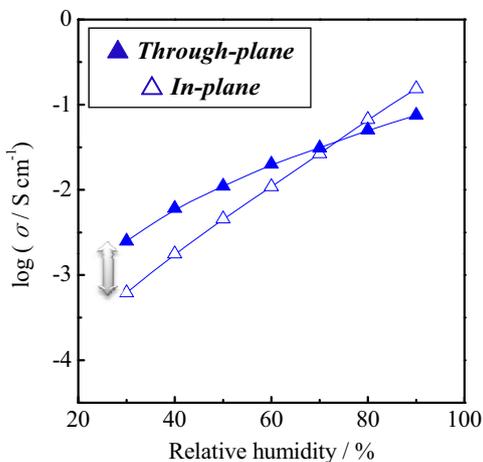
[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

【上智大学】

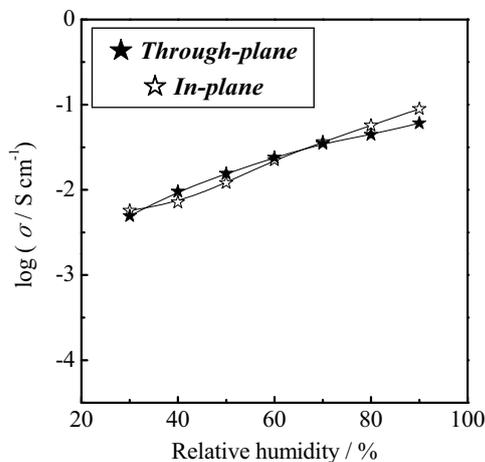
研究成果③-1 実用性確保(プロトン伝導の異方性)

プロトン伝導の異方性

S-6H (14) 2:1
(膜厚& 膜面内方向)



Nafion®112
(膜厚& 膜面内方向)



構造の異方性を発現させることにより
低加湿領域での高プロトン伝導性を実現

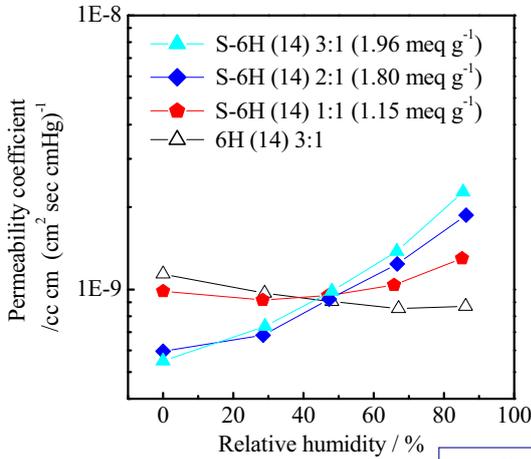
[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

【上智大学】

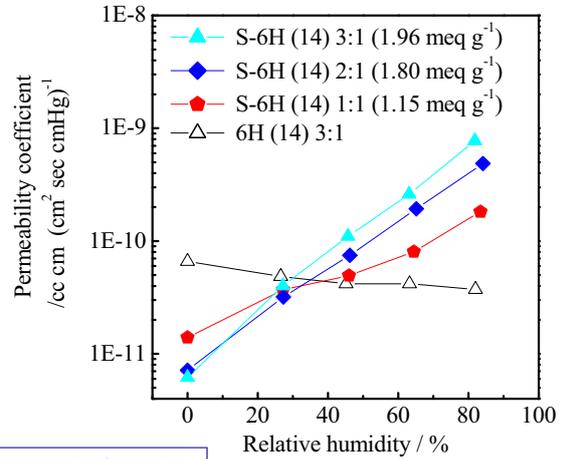
研究成果③-2 実用性確保(ガス透過性)

加湿下のガス透過性(80°C)

H₂ permeability coefficient (humidity dependence)



O₂ permeability coefficient (humidity dependence)



イオン交換容量やブロック構造に依存しない



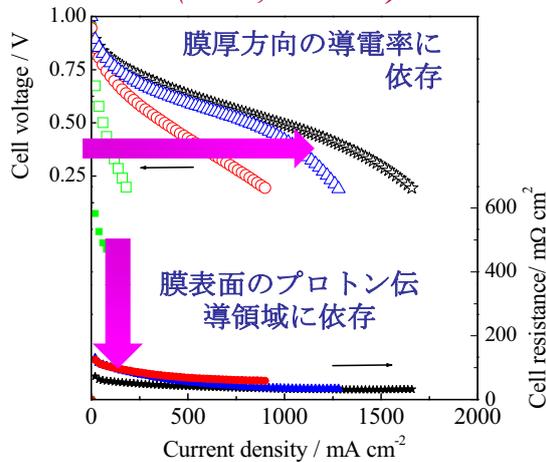
[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

【上智大学】

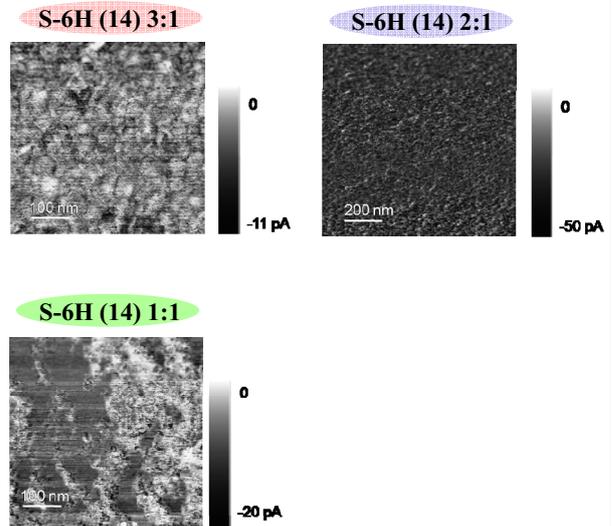
研究成果③-3 実用性確保(燃料電池特性)

燃料電池特性と表面物性

低加湿条件 (80 °C, 42% RH)



e-AFM測定・電流像 (r.t. Dry state)



- S-6H (14) 3:1 (1.96 meq g⁻¹)
- ▲ S-6H (14) 2:1 (1.80 meq g⁻¹)
- S-6H (14) 1:1 (1.15 meq g⁻¹)
- ★ Nafion®112



[4]炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

【上智大学】

研究成果③-4 実用性確保(特性まとめ)

項目	目標値	達成値	
プロトン伝導性	0.5 x 10 ⁻² S/cm以上 (at 90 °C, 30%RH)	0.58 x 10 ⁻² S/cm (at 80 °C, 30%RH)	○
ガス透過性	Nafion系電解質の1/10	1/10以下	◎
機械的安定性	形状変化10%以内(乾湿)	膜面方向7%、膜厚方向19%	○
耐熱性	200 °C以上	220 °C	◎
フェントン耐性	10 h、重量減少10%以下 (60 °C, Fe ²⁺ 4 ppm)	重量減少8%	◎
PEFC特性	室温起動、5000 h以上の連続運転	室温起動可、1000 h以上の運転実施	○

開発モデル電解質は
目標値を概ね達成



NEDO新規事業にて
ブラッシュアップ計画



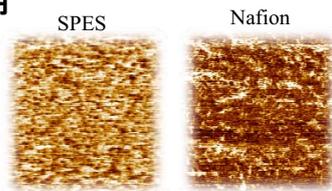
成果の意義

研究開発項目[1] 水チャンネルとプロトン伝導性との相関性解明

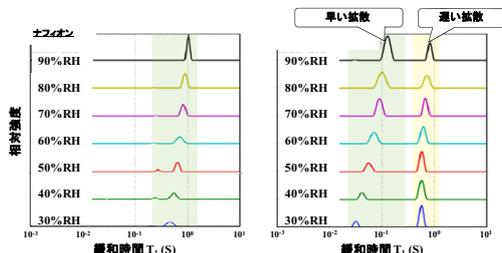
e-AFMによるプロトン伝導領域の直接観察や、NMRによる拡散係数および緩和時間分布測定等は、世界初の成果であり、内外の産業界・学界より高い評価を得ている。

開発した解析技術は、AFMやNMRという比較的汎用かつ信頼性の高い分析機器を使うため企業・大学で導入しやすく利便性が高い。

さらに解析度においては世界トップレベルを達成しており、技術優位性の高いものである。この技術を発表することにより企業から新規開発膜の解析依頼が多数持ち込まれ、**プロトン伝導性向上に係る分子設計指針の提案がなされる段階まで進展し、市場に大きな影響を及ぼしている。**



e-AFMによるプロトン伝導度の解析例
材料によるプロトン伝導パスの優劣(SPES~Nafion)を、高温・加湿条件下(90°C-50%RH)で解析することに成功した



NMRによる電解質膜内部水挙動の解析例
緩和時間の解析により、炭化水素系膜ではプロトン伝導に寄与しない水が存在することを世界で初めて確認した。計算科学による検証とあわせて、電解質膜の分子構造設計指針を提示した。



成果の意義

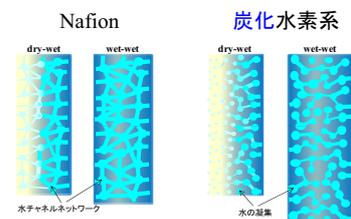
研究開発項目[2] 各種ガス透過挙動の解明

各種ガス透過挙動の解析では、これまでの経験的アプローチに対して、陽電子消滅法を用いて電解質膜の自由体積を推定し、電解質材料の構造とガス拡散特性との相関性を究明する本アプローチは、独創性が高く新技術領域を開拓したものである。

この手法により、**膜中のガス透過に関わる構造因子を特定**出来たことは、材料の最適化を行うために極めて有用である。

また普及が始まった設備で高度の解析結果が得られる技術であり、企業・大学での導入という点からも汎用性と優位性を持つものと言える。

上記[1]および[2]の開発技術は、学術的に世界から注目されているのみならず、国内外の産業界からも大きな注目を集め、**膜開発のフィードバックツール**、及び**メカニズム解析のツール**として、**多数の国内外材料メーカーやシステムメーカーと連携**して研究を展開するに至った。



ガス透過メカニズムの解析事例
材質の違いによるガス透過メカニズムの相違を明らかにし、電解質膜の分子構造設計指針を提示した



成果の意義

研究開発項目[4] 炭化水素系モデル電解質材料の開発と評価

世界に先駆けて、炭化水素系高分子電解質を用いたマルチブロックコポリマーを系統的に合成し、その**化学構造・高次構造と物性・特性との相関性を解明**した。これにより炭化水素系電解質開発の指針となるモデル電解質を見出すことになり、**今後の開発加速につながる**と判断できる。成果のレベルは産業界の要望を集成した**FCCJ開発目標を概ね達成**するものである。更に合成手法検討の結果、量産を目した合成工程や分子量制御の方法も見出すことができた。

これらの成果については、素材メーカーならびにユーザーである自動車メーカーからの技術供与依頼を受けており、市場への影響は大きい。

項目	目標値	達成値	
プロトン伝導性	0.5 x 10 ⁻² S/cm以上 (at 90 °C, 30%RH)	0.58 x 10 ⁻² S/cm (at 80 °C, 30%RH)	○
ガス透過性	Nafion系電解質の1/10	1/10以下	◎
機械的安定性	形状変化10%以内(乾湿)	膜面方向7%、膜厚方向19%	○
耐熱性	200 °C以上	220 °C	◎
フェントン耐性	10 h、重量減少10%以下 (60 °C, Fe ²⁺ 4 ppm)	重量減少8%	◎
PEFC特性	室温起動、5000 h以上の連続運転	室温起動可、1000 h以上の運転実施	○



知的財産権、成果の普及

※：平成22年8月31日現在

	2008年	2009年	計
	H20年	H21年	
特許出願	0	0	0 件
論文(査読付き)	9	16	25 件
研究発表・講演	42	32	74 件
新聞・雑誌等への掲載	0	0	0 件
展示会への出展	0	2	2 件

産学との連携

国内外の学会発表および国際誌への誌上発表を通じ、国内外の
膜材料メーカー・システムメーカーおよび海外研究機関との連携へ展開
(メーカー4社、1大学)



「燃料電池先端科学研究事業」
 (事後評価)
 資料6-3

「物質移動研究」 セル構成要素及び界面における 物質移動速度向上のための 物質移動メカニズム解明

産業技術総合研究所
 山本 義明



The University of Texas at Austin
 テキサス大学オースチン校
 Prof. Jeremy Meyers



発表内容

評価項目	内容	ページ
(1) 目標の達成度	研究体制・研究開発項目	3,4
	全研究開発項目の達成度一覧表	5
	総括的課題の説明	6
	研究開発項目ごとの詳細説明 『目標⇒課題⇒解決のひもとき ⇒新規開発した技術⇒成果の事例』を 研究開発項目ごとに説明	7~21
(2) 成果の意義	市場への影響・成果のレベル・新技術領域の開拓への寄与・汎用性の有無・予算との見合い・他技術に比べての優位性	22,23
(3) 知的財産権等の取得	特許出願・論文・研究発表・新聞雑誌への掲載・展示会への出展件数の一覧	24
(4) 成果の普及	『プロジェクト概要』で成果展開の詳細を説明	『プロジェクトの概要』参照

セル構成要素及び界面における物質移動速度向上 のための物質移動メカニズム解明

計測ツールの展開 (産総研・FC-Cubic)

- 実作動環境を模擬した精緻な解析
- 定量評価による現象理解の深化

セル構成要素及び界面における 物質移動メカニズム解明

シミュレーションモデリング (テキサス大学)

- 高温における水の挙動を
正確に記述出来る
新規モデルの構築



研究開発項目・スケジュール・実施機関

物質移動研究は2研究グループで実施

(3) 物質移動研究開発事業

研究開発項目 (サブテーマ)	スケジュール		実施機関
	H20年度	H21年度	
[1] セルを構成する各要素に関する 高温水蒸気・各種ガス・高温水の 透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析			産業技術総合 研究所 FC-Cubic
[2] 熱伝導率・電気伝導性の計測			
[3] 応力分布測定技術の確立			
[4] 計測データを活用したシミュレーションによる ミクロ物質移動メカニズムの解明			産総研 FC-Cubic テキサス大学 オースティン校

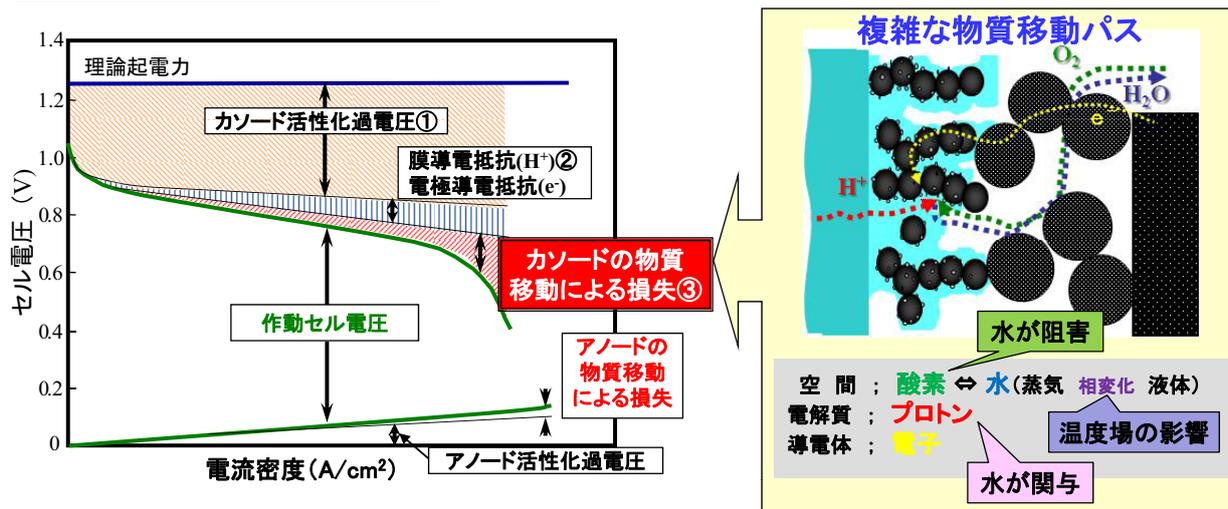
研究開発項目と達成状況

研究開発項目 (サブテーマ)	研究開発目標	研究成果	達成度
[1] セル構成各要素に関する高温水蒸気・各種ガス・高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析	セルを構成する各要素に関する高温水蒸気・各種ガス・高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析	・左記測定技術を確立 (温度/湿度/締結圧が独立に制御) ・データ蓄積および温度/湿度/締結圧の影響を把握 ⇒ データを企業のセル設計に活用 企業開発品の物性測定 研究開発機関より共同研究	○
[2] 熱伝導率・電気伝導性の計測	熱伝導・電気伝導の計測技術の確立とメカニズム解明		○
[3] 応力分布測定技術の確立	応力分布測定技術の確立		○
[4] 計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明	計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明	・上記測定データが使用可能な熱/物質シミュレーションモデルを開発した ・物質移動の限界の発生に関して指針提示 ⇒ 触媒層内物質移動が課題	△



達成度：◎充分以上、○達成、△一部未達

PEFCにおけるエネルギー損失



- [1]水蒸気・ガス、液体水等の透過挙動解析
- [2]熱伝導・電気伝導性計測
- [3]応力分布測定
- [4]計測値を活用したシミュレーション



[1]高温水蒸気・各種ガス・高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析

【産総研FC-Cubic】

I. 研究の狙い

《プロジェクトの活動》

《産業界への展開》

水蒸気・ガス、液体水等の透過挙動解析

物質移動に伴う損失の低減

高電流密度化

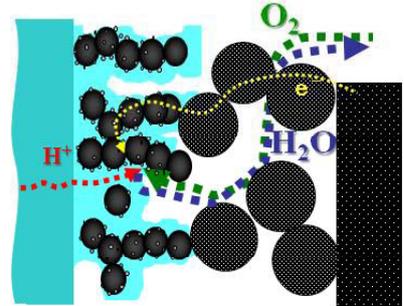
小型化
低コスト化

燃料電池作動環境条件下で、精緻な解析が必須

II. 研究開発項目と目標

開発項目：燃料電池作動環境下における水蒸気・各種ガス・水の透過挙動計測技術の確立

目標：発電時の温度・湿度・締結圧下における、水蒸気・各種ガス・高温水の透過挙動メカニズム解析



III. 確立するための課題とアプローチ

①高温、加湿、締結圧下での精緻な計測技術確立

・加湿、加圧方法に関して新規手法を開発

②材料物性(接触角等)の正確な測定手法の確立

・新規手法の開発により解決

・測定技術を確立
・データ蓄積と各因子の影響を把握
⇒ 企業セル設計に活用
企業MEAの測定



[1]高温水蒸気・各種ガス・高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析

【産総研FC-Cubic】

課題①

高温・加湿・締結圧下での物質透過挙動計測技術の開発

締結圧の制御下に恒温室を配置

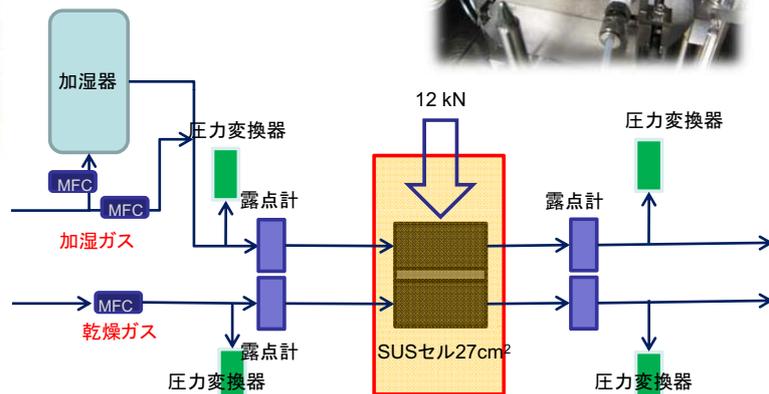
研究成果①-1 高温水蒸気・各種ガスの透過挙動計測技術開発



温度：～80℃ (120℃)
湿度：～90 %RH
応力設定可能



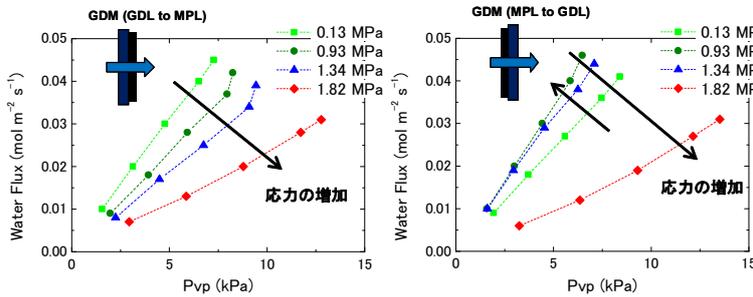
温度・湿度・締結圧を制御できる測定室を備えた計測装置を開発



[1]高温水蒸気・各種ガス・高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析

【産総研FC-Cubic】

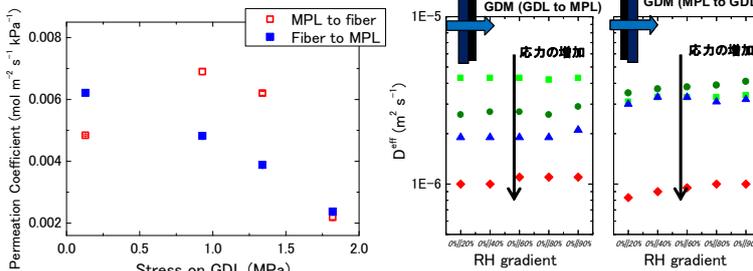
研究成果①-2 高温水蒸気・各種ガスの透過挙動解析



$$12.9 \times 10^{-3}, 12.1 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$$

触媒層の透過係数

水蒸気透過流束(締結圧の影響)



水蒸気透過係数と拡散係数

- ・温度(～120℃), 湿度(～90%RH), 締結圧下における透過測定法を確立
- ・水蒸気透過・拡散を測定⇒ 締結圧の影響大

透過挙動に影響の大きい因子を特定



[1]高温水蒸気・各種ガス・高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析

【産総研FC-Cubic】

課題②

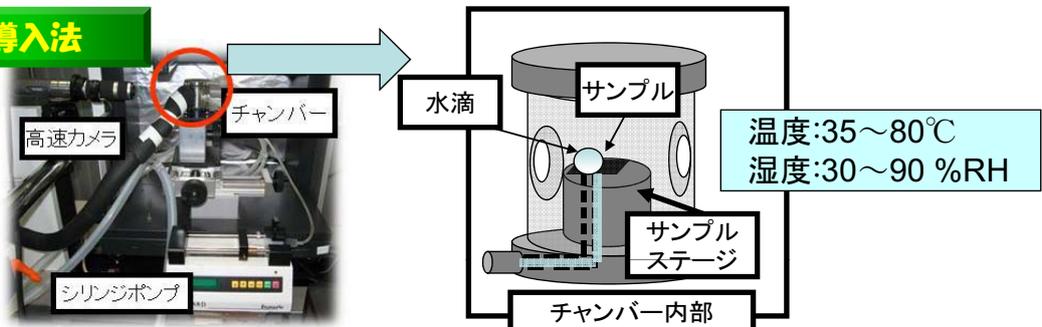
高温・加湿環境下での接触角計測技術の開発

加湿環境における撮影技術

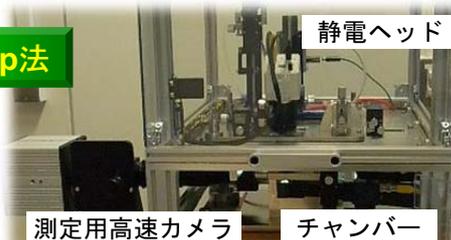
微小液滴の形成技術

研究成果②-1 材料物性計測技術開発、親疎水性に関わる物性(接触角)計測

液体水導入法



微小sessile drop法



温度・湿度を制御できる測定室を備え、世界最小の液滴を形成可能な計測装置を開発

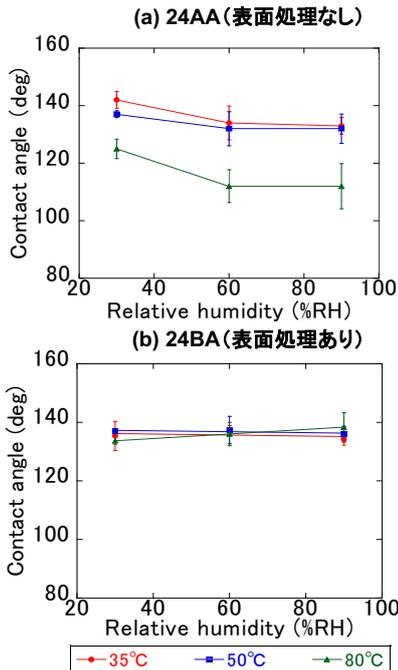
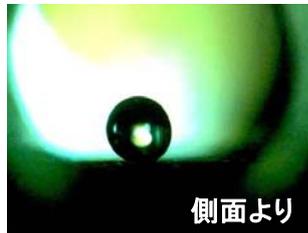


[1]高温水蒸気・各種ガス・高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析

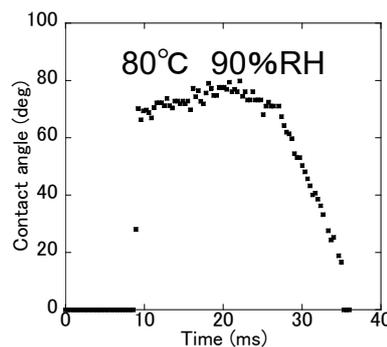
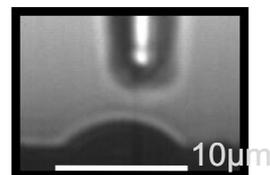
【産総研FC-Cubic】

研究成果②-2 親疎水性に関わる物性(接触角)解析

液体水導入法



微小sessile drop法



接触角の温度・湿度による変化 (表面処理の影響)

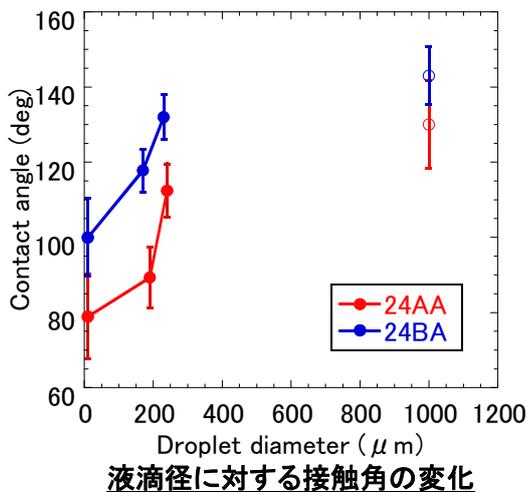
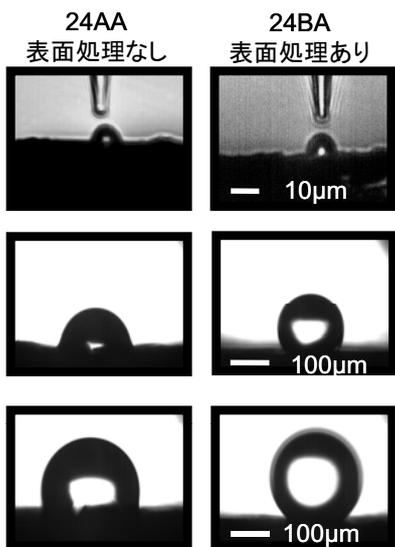
測定における接触角の経時変化 11



[1]高温水蒸気・各種ガス・高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析

【産総研FC-Cubic】

研究成果②-3 親疎水性に関わる物性(接触角)解析 液滴径の影響



- ・温度(〜80°C)、湿度(〜90%RH)における接触角測定法を確立
- ・接触角の温度、湿度、処理、液滴径の影響を測定
- ⇒ 材質によって温度の影響が大きい
- ⇒ 液滴径による影響も大きい

微小液滴では
世界初の測定
⇒ 企業からの要請
⇒ 研究部門から依頼



[2]熱伝導率・電気伝導性の計測

【産総研FC-Cubic】

I. 研究の狙い

《プロジェクトの活動》

《産業界への展開》

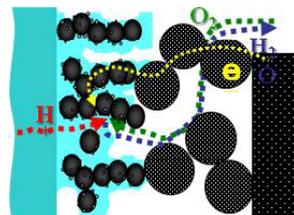
熱伝導・電気伝導に関する挙動解析

物質移動に及ぼす影響を把握

物質移動に伴う損失(分極)の低減

小型化
低コスト化

燃料電池作動環境条件下で、精緻な解析が必須



水が阻害

空間：酸素 ⇄ 水(蒸気 相変化 液体)
電解質：プロトン
導電体：電子

温度場の影響

水が関与

II. 研究開発項目と目標

開発項目：発電条件下における熱伝導・電気伝導の計測

目標：高温・加湿・締結圧下における熱伝導・電気伝導の計測技術確立とメカニズム解明

III. 確立するための課題とアプローチ

- ① 高温、加湿、締結圧下での熱・電気伝導計測技術確立
- ② 発電条件下での異方性測定技術確立

・チャンバー内での非常測定法の導入により解決

測定技術の確立
各因子の影響把握
⇒ 企業セル設計に活用



[2]熱伝導率・電気伝導性の計測

【産総研FC-Cubic】

研究成果①-1 熱伝導率計測技術開発

恒温恒湿槽を用いて 30~80℃ (120℃)
35~80%RH
厚さ方向のみ 締結圧可能

面内方向 (In-Plane)

非定常細線加熱法

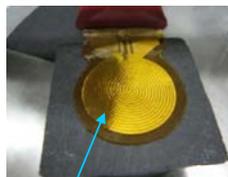


センサー

サンプル

厚さ方向 (Through-Plane)

Hot disk 法



センサー

サンプル

締結力を変えて
応力を変化

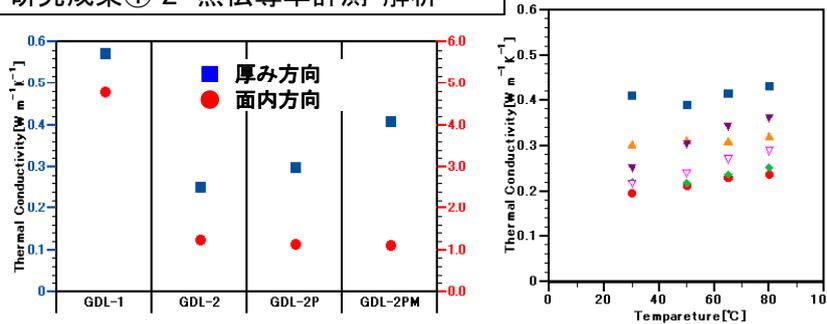
高温・加湿・締結圧を制御
できる計測方法を開発



[2]熱伝導率・電気伝導性の計測

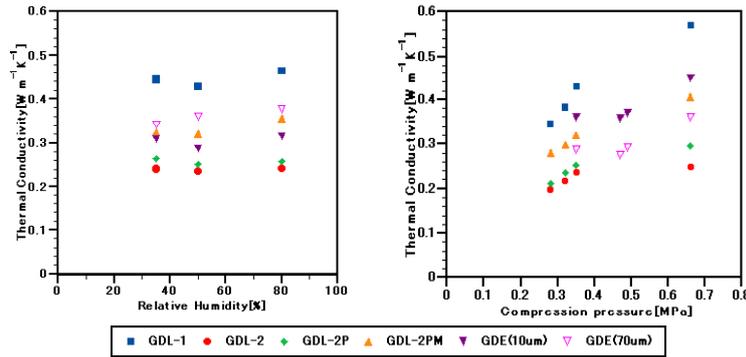
研究成果①-2 熱伝導率計測・解析

【産総研FC-Cubic】



異方性の確認

温度の影響



湿度の影響

締結圧の影響

- ・温度(～120℃),湿度(～80%RH)における熱伝導率測定法を確立
- ・熱伝導率の異方性、温度、湿度、締結圧の影響を測定
- ⇒ 数倍から1桁近い異方性
- 温度により増加傾向
- 湿度の影響は小さい
- 締結圧の影響が大きい
- ・触媒層の評価には改良が必要

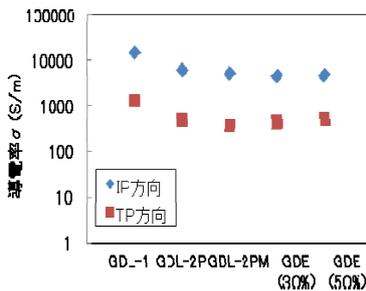
測定技術を確立に併せて
データ蓄積と各因子の影響
把握を実施

[2]熱伝導率・電気伝導性の計測

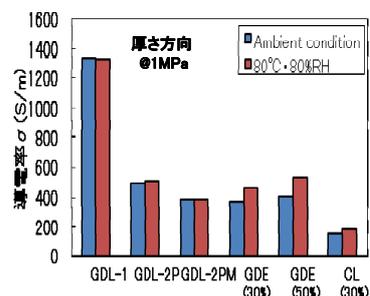
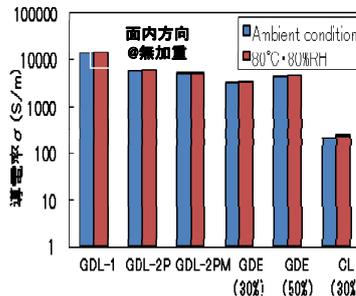
研究成果② 電気伝導性計測技術開発

恒温恒湿槽を用いて ～80℃ (120℃)
35～80%RH
厚さ方向のみ 締結圧調節可能

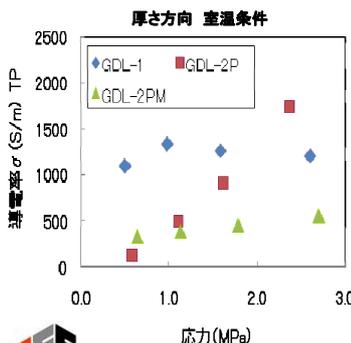
【産総研FC-Cubic】



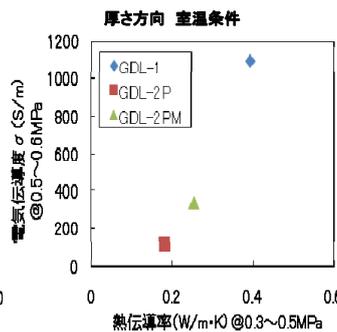
異方性の確認



温度・湿度の影響



締結圧の影響



熱伝導との相関

- ・温度(～120℃),湿度(～80%RH)における電気伝導測定法を確立
- ・電気伝導の異方性、温度、湿度、締結圧の影響を測定 ⇒ 異方性(約10倍)
- 温度・湿度の影響は小さい
- 締結圧の影響は大きい
- ・各層の比較 ガス拡散層>>MPL層>触媒層
- ・熱伝導率との相関が認められる

[3]応力分布測定技術の確立

【産総研FC-Cubic】

研究の狙い

《プロジェクトの活動》

応力分布の測定技術開発

発電条件下における物質移動各種測定条件の確認

燃料電池作動環境条件下で、解析が必須

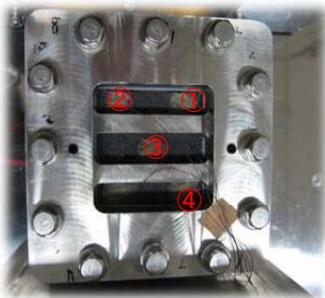
確立するための課題とアプローチ

①高温、加湿、加圧環境下での応力計測技術確立

・薄膜ストレインゲージにより解決

計測技術を確立
企業でのセル設計に活用

研究成果① 応力分布計測技術開発



耐圧チャンバー
~120℃, ~90%RH

＜成果＞

- ・温度(~120℃),湿度(~80%RH)における応力分布測定法を確立
- ・モデルセルを用いて面方向の応力分布を測定
⇒ 締結圧>>面方向応力

①	②	③	④
9.4kPa	13.0kPa	-10.1kPa	8.3kPa



[4]計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明

【産総研FC-Cubic】

I. 研究の狙い

《プロジェクトの活動》

物質移動に関する挙動・物性の把握

計測データを活用したシミュレーション

物質移動の限界把握

《産業界への展開》

高電流密度化

小型化
低コスト化

燃料電池作動環境条件下での測定値を用いた解析

II. 研究開発項目と目標

開発項目 : 計測データを活用した熱・物質シミュレーション

目標 : 物質移動の限界把握とマイクロ物質移動メカニズムの解明

III. 確立するための課題とアプローチ

①高温、加湿、加圧環境下での精緻な構造情報の把握

・環境制御下にSPMを導入

②測定データが使用可能なシミュレーションモデルの構築

・測定データをすべて利用できるCFDモデルを採用
・温度に関しては、実験により検証

シミュレーションモデルを開発
物質移動の限界について指針提示
(FC-Cubicイブニングセミナー等)



[4]計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明

【産総研FC-Cubic】

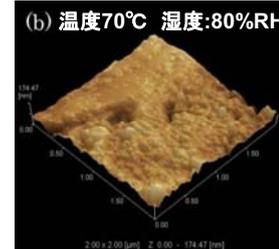
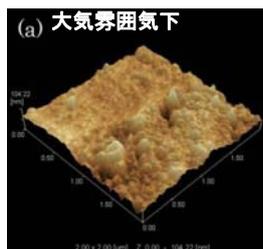
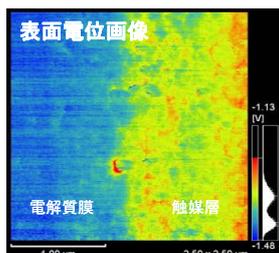
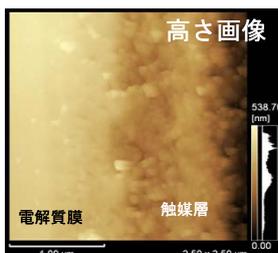
課題①

発電環境下における
マイクロ構造観察技術がない

環境制御型 SPM



研究成果① マイクロ構造観察技術の開発



<成果>
 ・環境制御型 SPM
 (～70°C,～80%RH)を製作
 ・表面電位像；電解質膜と触媒層に電位差があり、アイオノマーも観察

温度・湿度を制御
できる測定室を
備えた観察装置を
開発



[4]計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明

【産総研FC-Cubic】、【テキサス大学】

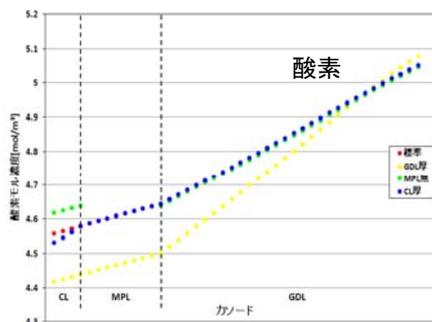
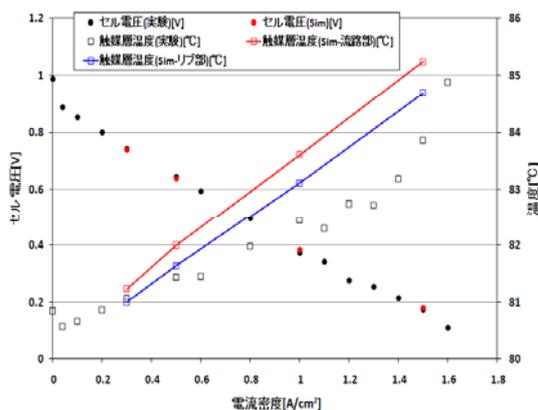
課題②

発電環境下の実測データを適用する
シミュレーション技術の開発

汎用シミュレーションソフト
は実測データの適用性が不明

研究成果②-1 シミュレーション技術の開発

セル ; □36単セル
 測定条件 ; 水素-空気系、利用率一定、
 フル加湿、冷却温度80°C
 測定 ; セル電圧、カソード触媒層の上昇温度



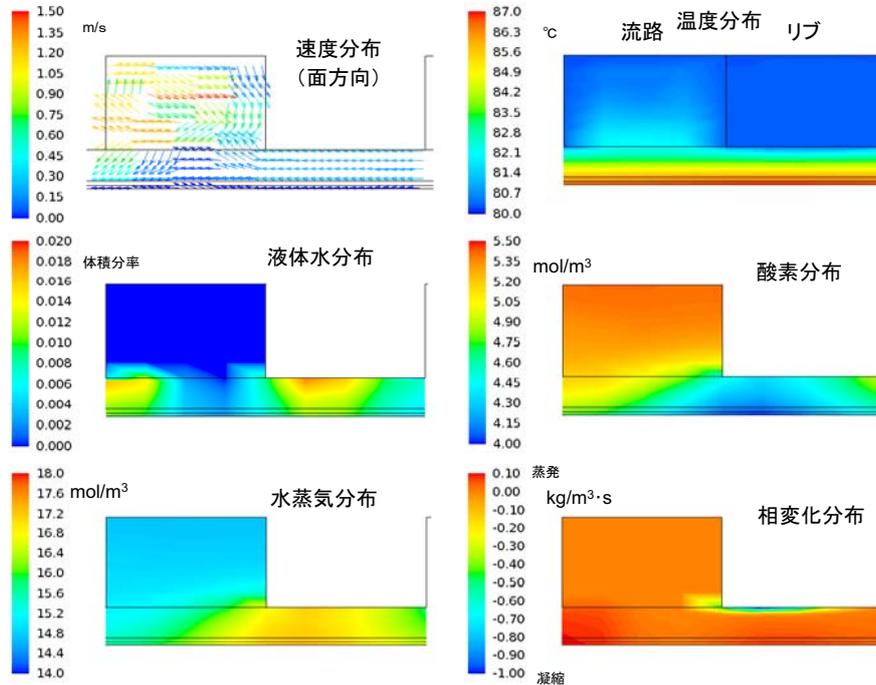
<成果>
 ・測定データが使用可能な熱・物質シミュレーションモデルを開発
 ・各層の厚さに比例して触媒温度が上昇
 ガス拡散層が厚いと酸素濃度が低下
 <設計指針>
 ガス拡散層は薄い方が望ましい



[4]計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明

【産総研FC-Cubic】

研究成果②-2 シミュレーション解析 セル断面における熱・物質移動



<成果>

・電流密度が大きくなるとリブ下の触媒層で酸素不足が顕著となる。これが物質移動の限界を示唆するもの

・潜熱移動によって、熱の移動が助長されている

<設計指針>

流路・リブ幅は小さい方が望ましい

物質移動の限界については、触媒層内のより詳細な解析が必要である。
 現状の測定データおよびCFDモデルでは、触媒層の扱いが充分ではない。
 今後、触媒層にフォーカスした検討が必要である。



成果の意義－1

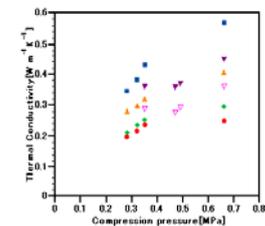
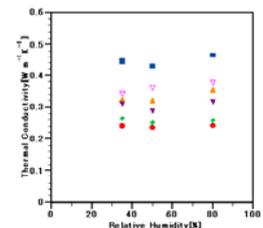
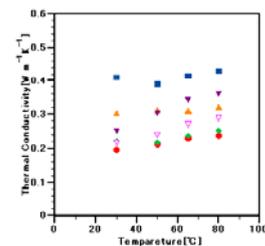
研究開発項目[1] セルを構成する各要素に関する高温水蒸気・各種ガス・高温水の透過挙動計測技術の確立とメカニズム解析、[2] 熱伝導率・電気伝導性の計測

燃料電池の発電状態における熱物質輸送に関連する物性値の計測は、世界的に測定技術そのものが開発課題となっているものもある。

現状の燃料電池の作動状態(温度～80℃、湿度～100%RH、締結圧力～2MPa)における熱・物質移動に関連する計測技術を確立、データ蓄積と各因子の影響の明確化は、今まで室温での物性値を使用せざるを得なかった業界に対して、有効な情報を提供した。

さらに、FCV業界が要望する120℃までの加湿状態の測定を可能にする技術に関して、加圧条件への対応とともに、高温の加圧下における湿度制御の確立は、世界に例を見ないものである。

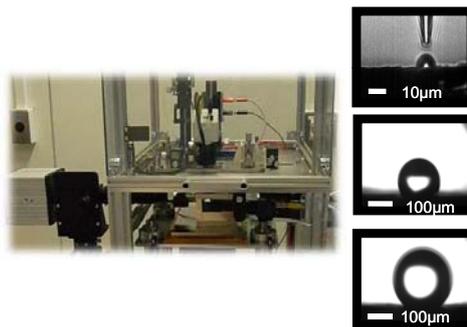
これらの計測技術により得られる計測データの蓄積と公開は、世界に先駆けるものであり、スタックメーカーにおいて設計およびシミュレーションに利用されている。



成果の意義-2

研究開発項目[1]-②親疎水性に関わる接触角計測

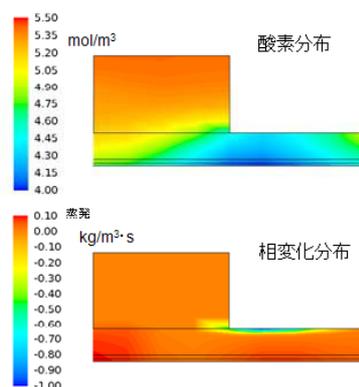
接触角の測定に関して $10\mu\text{m}$ 程度までの微小液滴を測定できる技術は世界初であり、今まで知見が得られていなかった液滴径の影響を明確化した。物質移動の確保には液滴の影響が大きく、GDLやMEAの設計に関して有益な情報を提供した。



研究開発項目[4] 計測データを活用したシミュレーションによるマイクロ物質移動メカニズムの解明

測定データを用いたシミュレーションを用いて、MEA内の熱および物質移動を解析し、物質移動の限界を推定した。限界はリップ部の触媒層において発生し、経験的な知見を裏付けることができた。

「物質移動の限界の把握とそれを打破する設計指針の確立」には、触媒層にフォーカスしたより詳細な解析が必要であり、次期事業の課題として提案している。



知的財産権、成果の普及の実績

※ : 平成22年8月31日現在

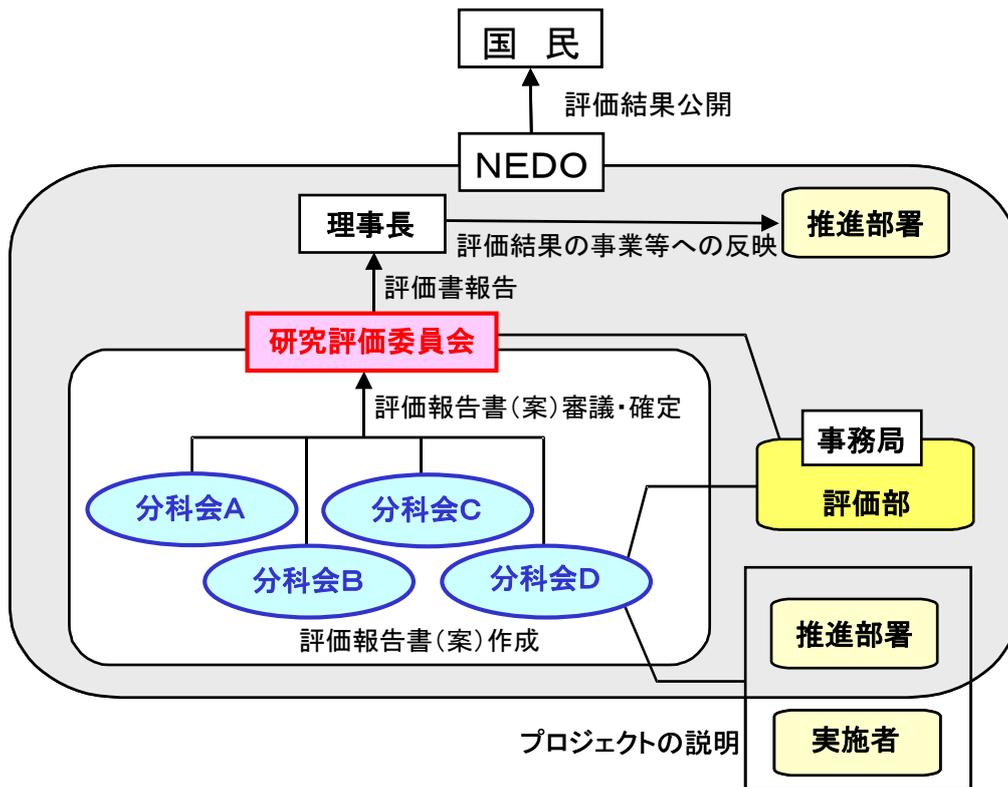
	2008年	2009年	計
	H20年	H21年	
論文(査読付き)	0	1	1件
研究発表・講演	3	7	10件

参考資料 1 評価の実施方法

本評価は、「技術評価実施規程」（平成 15 年 10 月制定）に基づいて研究評価を実施する。

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）における研究評価の手順は、以下のように被評価プロジェクトごとに分科会を設置し、同分科会にて研究評価を行い、評価報告書（案）を策定の上、研究評価委員会において確定している。

- 「NEDO 技術委員・技術委員会等規程」に基づき研究評価委員会を設置
- 研究評価委員会はその下に分科会を設置



1. 評価の目的

評価の目的は「技術評価実施規程」において。

- 業務の高度化等の自己改革を促進する
- 社会に対する説明責任を履行するとともに、
経済・社会ニーズを取り込む
- 評価結果を資源配分に反映させ、資源の重点化及び業務の効率化を
促進する

としている。

本評価においては、この趣旨を踏まえ、本事業の意義、研究開発目標・計画の妥当性、計画を比較した達成度、成果の意義、成果の実用化の可能性等について検討・評価した。

2. 評価者

技術評価実施規程に基づき、事業の目的や態様に即した外部の専門家、有識者からなる委員会方式により評価を行う。分科会委員選定に当たっては以下の事項に配慮して行う。

- 科学技術全般に知見のある専門家、有識者
- 当該研究開発の分野の知見を有する専門家
- 研究開発マネジメントの専門家、経済学、環境問題、国際標準、その他社会的ニーズ関連の専門家、有識者
- 産業界の専門家、有識者
- ジャーナリスト

また、評価に対する中立性確保の観点から事業の推進側関係者を選任対象から除外し、また、事前評価の妥当性を判断するとの側面にかんがみ、事前評価に関与していない者を主体とする。

これらに基づき、分科会委員名簿にある7名を選任した。

なお、本分科会の事務局については、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構評価部が担当した。

3. 評価対象

平成20年度に開始された「燃料電池先端科学研究事業」プロジェクトを評価対象とした。

なお、分科会においては、当該事業の推進部署から提出された事業原簿、プ

プロジェクトの内容、成果に関する資料をもって評価した。

4. 評価方法

分科会においては、当該事業の推進部署及び研究実施者からのヒアリングと、それを踏まえた分科会委員による評価コメント作成、評点法による評価及び実施者側等との議論等により評価作業を進めた。

なお、評価の透明性確保の観点から、知的財産保護の上で支障が生じると認められる場合等を除き、原則として分科会は公開とし、研究実施者と意見を交換する形で審議を行うこととした。

5. 評価項目・評価基準

分科会においては、次に掲げる「評価項目・評価基準」で評価を行った。これは、研究評価委員会による『各分科会における評価項目・評価基準は、被評価プロジェクトの性格、中間・事後評価の別等に応じて、各分科会において判断すべきものである。』との考え方に従い、第1回分科会において、事務局が、研究評価委員会により示された「標準的評価項目・評価基準」（参考資料1-7頁参照）をもとに改定案を提示し、承認されたものである。

プロジェクト全体に係わる評価においては、主に事業の目的、計画、運営、達成度、成果の意義や実用化への見通し等について評価した。各個別テーマに係る評価については、主にその目標に対する達成度等について評価した。

評価項目・評価基準

1. 事業の位置付け・必要性について

(1) NEDOの事業としての妥当性

- ・ エネルギーイノベーションプログラムの目標達成のために寄与しているか。
- ・ 民間活動のみでは改善できないものであること、又は公共性が高いことにより、NEDOの関与が必要とされる事業か。
- ・ 当該事業を実施することによりもたらされる効果が、投じた予算との比較において十分であるか。

(2) 事業目的の妥当性

- ・ 内外の技術開発動向、国際競争力の状況、エネルギー需給動向、市場動向、政策動向、国際貢献の可能性等から見て、事業の目的は妥当か。

* 基礎的・基盤的研究開発の場合

2. 研究開発マネジメントについて

(1) 研究開発目標の妥当性

- ・ 内外の技術動向、市場動向等を踏まえて、戦略的な目標が設定されているか。
- ・ 具体的かつ明確な開発目標を可能な限り定量的に設定しているか。
- ・ 目標達成度を測定・判断するための適切な指標が設定されているか。

(2) 研究開発計画の妥当性

- ・ 目標達成のために妥当なスケジュール、予算（各個別研究テーマ毎の配分を含む）となっているか。
- ・ 目標達成に必要な要素技術を取り上げているか。
- ・ 研究開発フローにおける要素技術間の関係、順序は適切か。

(3) 研究開発実施の事業体制の妥当性

- ・ 適切な研究開発チーム構成での実施体制になっているか。
- ・ 真に技術力と事業化能力を有する企業を実施者として選定しているか。
- ・ 全体を統括するプロジェクトリーダー等が選任され、十分に活躍できる環境が整備されているか。

- ・ 目標達成及び効率的実施のために必要な実施者間の連携が十分に行われる体制となっているか。
 - ・ 実用化シナリオに基づき、成果の受け取り手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、関与を求める体制を整えているか。
- (4) 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性
- ・ 成果の実用化につなげる戦略が明確になっているか。
 - ・ 成果の実用化につなげる知財マネジメントの方針が明確に示され、かつ妥当なものか。
- (5) 情勢変化への対応等
- ・ 進捗状況を常に把握し、社会・経済の情勢の変化及び政策・技術動向に機敏かつ適切に対応しているか。
 - ・ 計画見直しの方針は一貫しているか（中途半端な計画見直しが研究方針の揺らぎとなっていないか）。計画見直しを適切に実施しているか。

3. 研究開発成果について

(1) 目標の達成度

- ・ 成果は目標値をクリアしているか。
- ・ 全体としての目標達成はどの程度か。
- ・ 目標未達成の場合、目標達成までの課題を把握し、課題解決の方針が明確になっているか。

(2) 成果の意義

- ・ 成果は市場の拡大或いは市場の創造につながることを期待できるか。
- ・ 成果は、世界初あるいは世界最高水準か。
- ・ 成果は、新たな技術領域を開拓することが期待できるか。
- ・ 成果は汎用性があるか。
- ・ 投入された予算に見合った成果が得られているか。
- ・ 成果は、他の競合技術と比較して優位性があるか。

(3) 知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 知的財産権等の取扱（特許や意匠登録出願、著作権の登録、営業機密の管理等）は事業戦略、または実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。

(4)成果の普及

- ・ 論文の発表は、研究内容を踏まえ適切に行われているか。
- ・ 成果の受取手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、適切に成果を普及しているか。また、普及の見通しは立っているか。
- ・ 一般に向けて広く情報発信をしているか。

4. 実用化の見通しについて

(1)成果の実用化可能性

- ・ 実用化イメージ・出口イメージが明確になっているか。
- ・ 実用化イメージ・出口イメージに基づき、開発の各段階でマイルストーンを明確にしているか。それを踏まえ、引き続き研究開発が行われる見通しは立っているか。

(2)波及効果

- ・ 成果は関連分野への波及効果（技術的・経済的・社会的）を期待できるものか。
- ・ プロジェクトの実施自体が当該分野の研究開発や人材育成等を促進するなどの波及効果を生じているか。

標準的評価項目・評価基準（事後評価）

2010. 3. 26

【事後評価 標準的評価項目・評価基準の位置付け（基本的考え方）】

標準的評価項目・評価基準は、第25回研究評価委員会（平成22年3月26日付）において以下のとおり定められている。（本文中の記載例による1・・・、2・・・、3・・・、4・・・が標準的評価項目、それぞれの項目中の(1)・・・、(2)・・・が標準的評価基準、それぞれの基準中の・・・が視点）

ただし、これらの標準的評価項目・評価基準は、研究開発プロジェクトの事後評価における標準的な評価の視点であり、各分科会における評価項目・評価基準は、被評価プロジェクトの性格等に応じて、各分科会において判断すべきものである。

1. 事業の位置付け・必要性について

(1) NEDOの事業としての妥当性

- ・ 特定の施策（プログラム）、制度の下で実施する事業の場合、当該施策・制度の目標達成のために寄与しているか。
- ・ 民間活動のみでは改善できないものであること、又は公共性が高いことにより、NEDOの関与が必要とされる事業か。
- ・ 当該事業を実施することによりもたらされる効果が、投じた予算との比較において十分であるか。

(2) 事業目的の妥当性

- ・ 内外の技術開発動向、国際競争力の状況、エネルギー需給動向、市場動向、政策動向、国際貢献の可能性等から見て、事業の目的は妥当か。

2. 研究開発マネジメントについて

(1) 研究開発目標の妥当性

- ・ 内外の技術動向、市場動向等を踏まえて、戦略的な目標が設定されているか。
- ・ 具体的かつ明確な開発目標を可能な限り定量的に設定しているか。
- ・ 目標達成度を測定・判断するための適切な指標が設定されているか。

(2)研究開発計画の妥当性

- ・ 目標達成のために妥当なスケジュール、予算（各個別研究テーマ毎の配分を含む）となっているか。
- ・ 目標達成に必要な要素技術を取り上げているか。
- ・ 研究開発フローにおける要素技術間の関係、順序は適切か。
- ・ 継続プロジェクトや長期プロジェクトの場合、技術蓄積を、実用化の観点から絞り込んだうえで活用が図られているか。

(3)研究開発実施の事業体制の妥当性

- ・ 適切な研究開発チーム構成での実施体制になっているか。
- ・ 真に技術力と事業化能力を有する企業を実施者として選定しているか。
- ・ 研究管理法を介する場合、研究管理法が真に必要な役割を担っているか。
- ・ 全体を統括するプロジェクトリーダー等が選任され、十分に活躍できる環境が整備されているか。
- ・ 目標達成及び効率的実施のために必要な実施者間の連携 and/or 競争が十分に行われる体制となっているか。
- ・ 実用化シナリオに基づき、成果の受け取り手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、関与を求める体制を整えているか。

(4) 研究開発成果の実用化、事業化に向けたマネジメントの妥当性

- ・ 成果の実用化、事業化につなげる戦略が明確になっているか。
- ・ 成果の実用化、事業化につなげる知財マネジメントの方針が明確に示され、かつ妥当なものか。

(5)情勢変化への対応等

- ・ 進捗状況を常に把握し、社会・経済の情勢の変化及び政策・技術動向に機敏かつ適切に対応しているか。
- ・ 計画見直しの方針は一貫しているか（中途半端な計画見直しが研究方針の揺らぎとなっていないか）。計画見直しを適切に実施しているか。

3. 研究開発成果について

(1)目標の達成度

- ・ 成果は目標値をクリアしているか。(※)

(※事後評価前倒し実施の場合は、「成果は目標値をクリアする見込みか。」)

- ・ 全体としての目標達成はどの程度か。
- ・ 目標未達成の場合、目標達成までの課題を把握し、課題解決の方針が明確になっているか。

(2)成果の意義

- ・ 成果は市場の拡大或いは市場の創造につながる事が期待できるか。
- ・ 成果は、世界初あるいは世界最高水準か。
- ・ 成果は、新たな技術領域を開拓することが期待できるか。
- ・ 成果は汎用性があるか。
- ・ 投入された予算に見合った成果が得られているか。
- ・ 成果は、他の競合技術と比較して優位性があるか。

(3)知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 知的財産権等の取扱（特許や意匠登録出願、著作権や回路配置利用権の登録、品種登録出願、営業機密の管理等）は事業戦略、または実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、得られた研究開発の成果に基づく国際標準化に向けた提案等の取組が適切に行われているか。

(4)成果の普及

- ・ 論文の発表は、研究内容を踏まえ適切に行われているか。
- ・ 成果の受取手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、適切に成果を普及しているか。また、普及の見通しは立っているか。
- ・ 一般に向けて広く情報発信をしているか。

4. 実用化、事業化の見通しについて

(1)成果の実用化可能性

- ・ 産業技術としての見極め（適用可能性の明確化）ができているか。
- ・ 実用化に向けて課題が明確になっているか。課題解決の方針が明確になっているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備に向けた見通しが得られているか。

(2)事業化までのシナリオ

- ・ N E D O後継プロジェクト、N E D O実用化助成、企業内研究等、プロジェクト終了後の事業化までの道筋は明確か。
- ・ 市場の規模や成長性、コストダウン、競合技術との比較、導入普及、事業化までの期間、事業化とそれに伴う経済効果等の見通しは立っているか。

(3)波及効果

- ・ 成果は関連分野への波及効果（技術的・経済的・社会的）を期待できるものか。
- ・ プロジェクトの実施自体が当該分野の研究開発や人材育成等を促進するなどの波及効果を生じているか。

※基礎的・基盤的研究及び知的基盤・標準整備等の研究開発の場合は、以下の項目・基準による。

*基礎的・基盤的研究開発の場合

2. 研究開発マネジメントについて

(1)研究開発目標の妥当性

- ・内外の技術動向、市場動向等を踏まえて、戦略的な目標が設定されているか。
- ・具体的かつ明確な開発目標を可能な限り定量的に設定しているか。
- ・目標達成度を測定・判断するための適切な指標が設定されているか。

(2)研究開発計画の妥当性

- ・目標達成のために妥当なスケジュール、予算（各個別研究テーマ毎の配分を含む）となっているか。
- ・目標達成に必要な要素技術を取り上げているか。
- ・研究開発フローにおける要素技術間の関係、順序は適切か。
- ・継続プロジェクトや長期プロジェクトの場合、技術蓄積を、実用化の観点から絞り込んだうえで活用が図られているか。

(3)研究開発実施の事業体制の妥当性

- ・適切な研究開発チーム構成での実施体制になっているか。
- ・真に技術力と事業化能力を有する企業を実施者として選定しているか。
- ・研究管理法人を経由する場合、研究管理法人が真に必要な役割を担っているか。
- ・全体を統括するプロジェクトリーダー等が選任され、十分に活躍できる環境が整備されているか。
- ・目標達成及び効率的実施のために必要な実施者間の連携 and/or 競争が十分に行われる体制となっているか。
- ・実用化シナリオに基づき、成果の受け取り手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、関与を求める体制を整えているか。

(4)研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

- ・成果の実用化につなげる戦略が明確になっているか。
- ・成果の実用化につなげる知財マネジメントの方針が明確に示され、かつ妥当なものか。

(5)情勢変化への対応等

- ・ 進捗状況を常に把握し、社会・経済の情勢の変化及び政策・技術動向に機敏かつ適切に対応しているか。
- ・ 計画見直しの方針は一貫しているか（中途半端な計画見直しが研究方針の揺らぎとなっていないか）。計画見直しを適切に実施しているか。

3. 研究開発成果について

(1)目標の達成度

- ・ 成果は目標値をクリアしているか。（※）
（※事後評価前倒し実施の場合は、「成果は目標値をクリアする見込みか。」）
- ・ 全体としての目標達成はどの程度か。
- ・ 目標未達成の場合、目標達成までの課題を把握し、課題解決の方針が明確になっているか。

(2)成果の意義

- ・ 成果は市場の拡大或いは市場の創造につながることを期待できるか。
- ・ 成果は、世界初あるいは世界最高水準か。
- ・ 成果は、新たな技術領域を開拓することが期待できるか。
- ・ 成果は汎用性があるか。
- ・ 投入された予算に見合った成果が得られているか。
- ・ 成果は、他の競合技術と比較して優位性があるか。

(3)知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 知的財産権等の取扱（特許や意匠登録出願、著作権や回路配置利用権の登録、品種登録出願、営業機密の管理等）は事業戦略、または実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、得られた研究開発の成果に基づく国際標準化に向けた提案等の取組が適切に行われているか。

(4)成果の普及

- ・ 論文の発表は、研究内容を踏まえ適切に行われているか。
- ・ 成果の受取手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、適切に成果を普及しているか。また、普及の見通しは立っているか。
- ・ 一般に向けて広く情報発信をしているか。

4. 実用化の見通しについて

(1)成果の実用化可能性

- ・ 実用化イメージ・出口イメージが明確になっているか。
- ・ 実用化イメージ・出口イメージに基づき、開発の各段階でマイルストーンを明確にしているか。それを踏まえ、引き続き研究開発が行われる見通しは立っているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備に向けた見通しが得られているか。

(2)波及効果

- ・ 成果は関連分野への波及効果（技術的・経済的・社会的）を期待できるものか。
- ・ プロジェクトの実施自体が当該分野の研究開発や人材育成等を促進するなどの波及効果を生じているか。

* 知的基盤・標準整備等の研究開発の場合

2. 研究開発マネジメントについて

(1)研究開発目標の妥当性

- ・ 内外の技術動向、市場動向等を踏まえて、戦略的な目標が設定されているか。
- ・ 具体的かつ明確な開発目標を可能な限り定量的に設定しているか。
- ・ 目標達成度を測定・判断するための適切な指標が設定されているか。

(2)研究開発計画の妥当性

- ・ 目標達成のために妥当なスケジュール、予算（各個別研究テーマ毎の配分を含む）となっているか。
- ・ 目標達成に必要な要素技術を取り上げているか。
- ・ 研究開発フローにおける要素技術間の関係、順序は適切か。
- ・ 継続プロジェクトや長期プロジェクトの場合、技術蓄積を、実用化の観点から絞り込んだうえで活用が図られているか。

(3)研究開発実施の事業体制の妥当性

- ・ 適切な研究開発チーム構成での実施体制になっているか。
- ・ 真に技術力と事業化能力を有する企業を実施者として選定しているか。
- ・ 研究管理法人を経由する場合、研究管理法人が真に必要な役割を担っているか。

るか。

- ・ 全体を統括するプロジェクトリーダー等が選任され、十分に活躍できる環境が整備されているか。
- ・ 目標達成及び効率的実施のために必要な実施者間の連携 and/or 競争が十分に行われる体制となっているか。
- ・ 実用化シナリオに基づき、成果の受け取り手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、関与を求める体制を整えているか。

(4) 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

- ・ 成果の実用化につなげる戦略が明確になっているか。
- ・ 成果の実用化につなげる知財マネジメントの方針が明確に示され、かつ妥当なものか。

(5) 情勢変化への対応等

- ・ 進捗状況を常に把握し、社会・経済の情勢の変化及び政策・技術動向に機敏かつ適切に対応しているか。
- ・ 計画見直しの方針は一貫しているか（中途半端な計画見直しが研究方針の揺らぎとなっていないか）。計画見直しを適切に実施しているか。

3. 研究開発成果について

(1) 目標の達成度

- ・ 成果は目標値をクリアしているか。（※）
（※事後評価前倒し実施の場合は、「成果は目標値をクリアする見込みか。」）
- ・ 全体としての目標達成はどの程度か。
- ・ 目標未達成の場合、目標達成までの課題を把握し、課題解決の方針が明確になっているか。

(2) 成果の意義

- ・ 成果は市場の拡大或いは市場の創造につながることが期待できるか。
- ・ 成果は、世界初あるいは世界最高水準か。
- ・ 成果は、新たな技術領域を開拓することが期待できるか。
- ・ 成果は汎用性があるか。
- ・ 投入された予算に見合った成果が得られているか。
- ・ 成果は公開性が確保されているか。

(3)知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 研究内容に新規性がある場合、知的財産権等の取扱（特許や意匠登録出願、著作権や回路配置利用権の登録、品種登録出願、営業機密の管理等）は事業戦略、または実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、得られた研究開発の成果に基づく国際標準化に向けた提案等の取組が適切に行われているか。

(4)成果の普及

- ・ 論文の発表は、研究内容を踏まえ適切に行われているか。
- ・ 成果の受取手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、適切に成果を普及しているか。また、普及の見通しは立っているか。
- ・ 一般に向けて広く情報発信をしているか。

4. 実用化の見通しについて

(1)成果の実用化可能性

- ・ 整備した知的基盤についての利用は実際にあるか、その見通しが得られているか。
- ・ 公共財として知的基盤を供給、維持するための体制は整備されているか、その見込みはあるか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備に向けた見通しが得られているか。
- ・ J I S化、標準整備に向けた見通しが得られているか。注) 国内標準に限る
- ・ 一般向け広報は積極的になされているか。

(2)波及効果

- ・ 成果は関連分野への波及効果（技術的・経済的・社会的）を期待できるものか。
- ・ プロジェクトの実施自体が当該分野の研究開発や人材育成等を促進するなどの波及効果を生じているか。

参考資料 2 評価に係る被評価者意見

研究評価委員会（分科会）は、評価結果を確定するにあたり、あらかじめ当該実施者に対して評価結果を示し、その内容が、事実関係から正確性を欠くなどの意見がある場合に、補足説明、反論などの意見を求めた。研究評価委員会（分科会）では、意見があったものに対し、必要に応じて評価結果を修正の上、最終的な評価結果を確定した。

評価結果に対する被評価者意見は全て反映された。

本研究評価委員会報告は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）評価部が委員会の事務局として編集しています。

平成23年3月

NEDO 評価部

部長 竹下 満

主幹 寺門 守

担当 森山 英重

* 研究評価委員会に関する情報は NEDO のホームページに掲載しています。

(<http://www.nedo.go.jp/iinkai/kenkyuu/index.html>)

〒212-8554 神奈川県川崎市幸区大宮町1310番地

ミュージアム川崎セントラルタワー20F

TEL 044-520-5161 FAX 044-520-5162