

NEDO水素・燃料電池成果報告会2023

発表No.A1-4

「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業 /共通課題解決基盤技術開発 /高効率・高出力・高耐久PEFCを実現する革新的材料の研究開発事業」 (ECCEED'30-FCプロジェクト)

飯山 明裕

国立大学法人山梨大学、日本化学産業(株)、

<共同実施> 東レリサーチセンター

<再委託> 日揮ユニバーサル株式会社

株式会社リガク

学校法人東京理科大学

パナソニックホールディングス株式会社

田中貴金属工業株式会社

日本化学産業株式会社

国立大学法人東北大学

国立大学法人大阪大学

令和5年7月13日

ECCEED'30-FC Project

Electrolytes, **C**atalysts and **C**atalyst layers with **E**xtraordinary
Efficiency, power and **D**urability for **PEFC**s

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

事業概要

1. 期間

2020年7月 ~ 2025年3月 (予定)

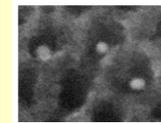
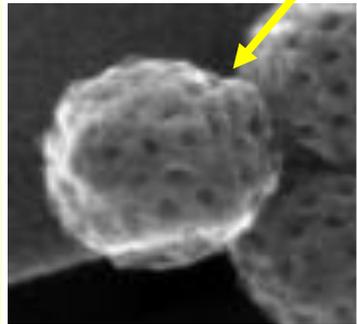
燃料電池の2030年以降に目指すべき目標性能を達成するための担体・触媒・電解質・触媒層に関する過電圧低減と耐久性向上を達成させ、高効率・高出力・高耐久を両立した新たな電極・電解質材料を産業界と共に実用化につなげる。

本プロジェクトにおいては、以下の3テーマを実施する。

- A. 「高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発」
- B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」
- C. 「高効率・高出力・高耐久を実現する触媒層の研究開発」

高効率

カーボン担体表面
アクセシブルポア形成



有効な位置
へのPt担持

Ptの利用率を最大にする
アクセシブルカーボン担体触媒

高出力

電解質の主鎖・
側鎖構造の高度制御
高プロトン伝導性

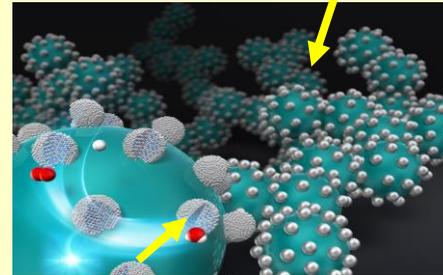


補強層の
積極利用

低ガス透過・高強度・高プロトン伝導性
を有する、革新的炭化水素系補強膜

高耐久

高伝導性連珠構造
セラミックス担体

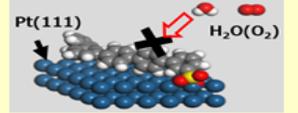
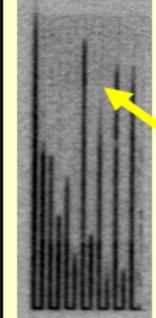


Pt触媒の電子状態・構造制御

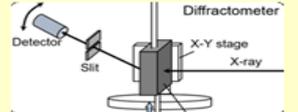
形状異方性・表面機能を積極利用した
高耐久Pt担持セラミックス担体・触媒

高度解析

最新計算科学



発電環境下
での高度解析



最新機器による材料・セル機能
の高度解析

○中間目標 (2022年6月)

- ・高活性・耐久性をもつ電極触媒、高プロトン伝導性・ガスバリア性をもつ電解質膜及びそれらを用いたセルにて、機能と劣化メカニズムを検証する。
- ・現状比6倍の耐久性と1.5倍の活性を持つ電極触媒と1.6倍のプロトン伝導度とガスバリア性を持つ電解質を設計する。

○最終目標 (2024年度)

- ・現状比10倍の耐久性と2.5倍以上の活性を有する電極触媒、2倍のプロトン伝導度とガスバリア性を持つ電解質を設計する。
- ・産業界と協力し、上記機能を検証すると共に量産工程を確立する。

1. 事業の位置付け・必要性

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

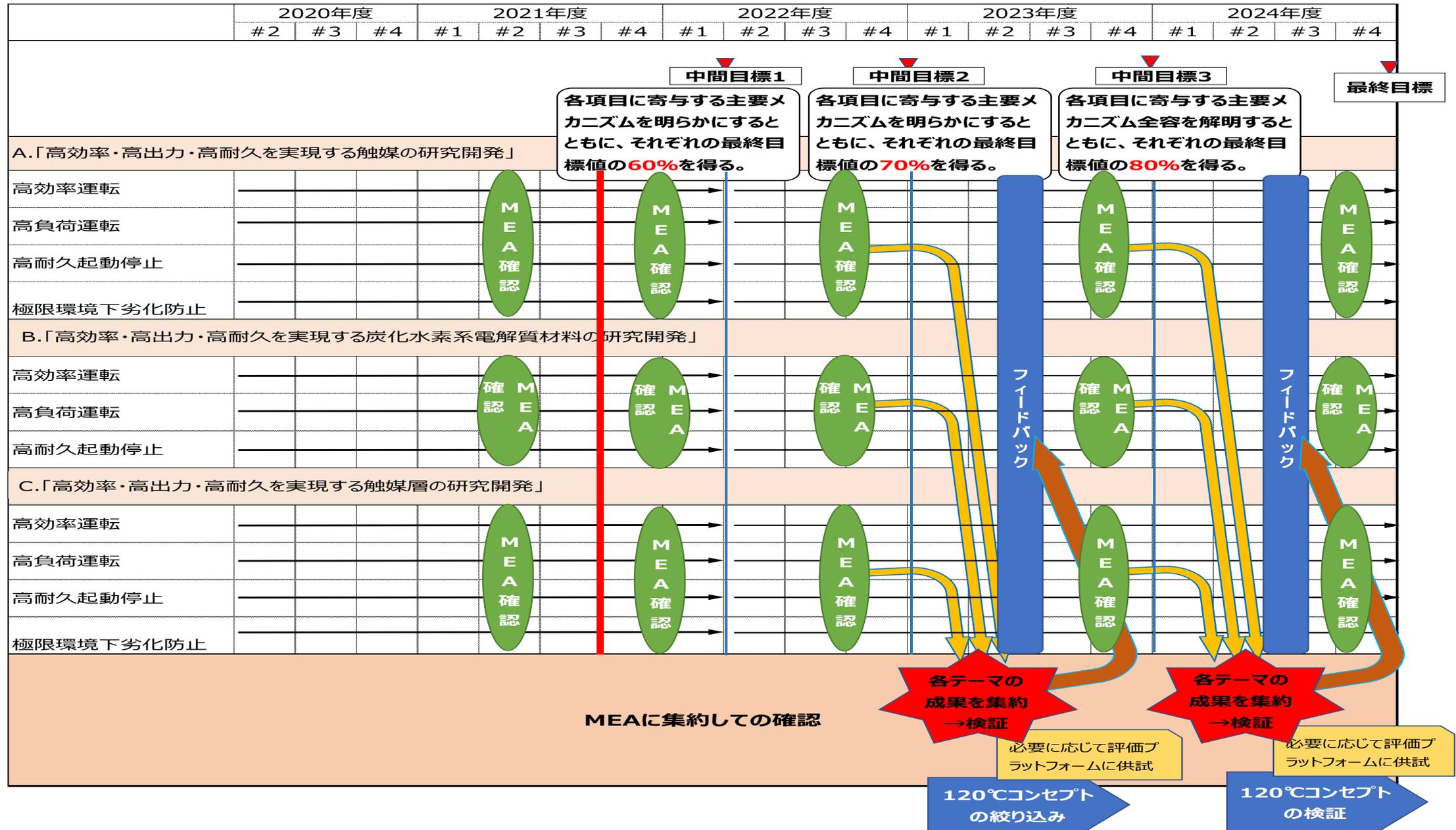


・これらを通して、産業界の持つ共通課題を解決する高効率・高出力・高耐久を両立した新たな電極・電解質材料を創製し、産業界と共にそれら材料を実用化につなげる。2030年目標性能を達成するための担体・触媒・電解質・触媒層に関する過電圧低減と耐久性向上を達成する。

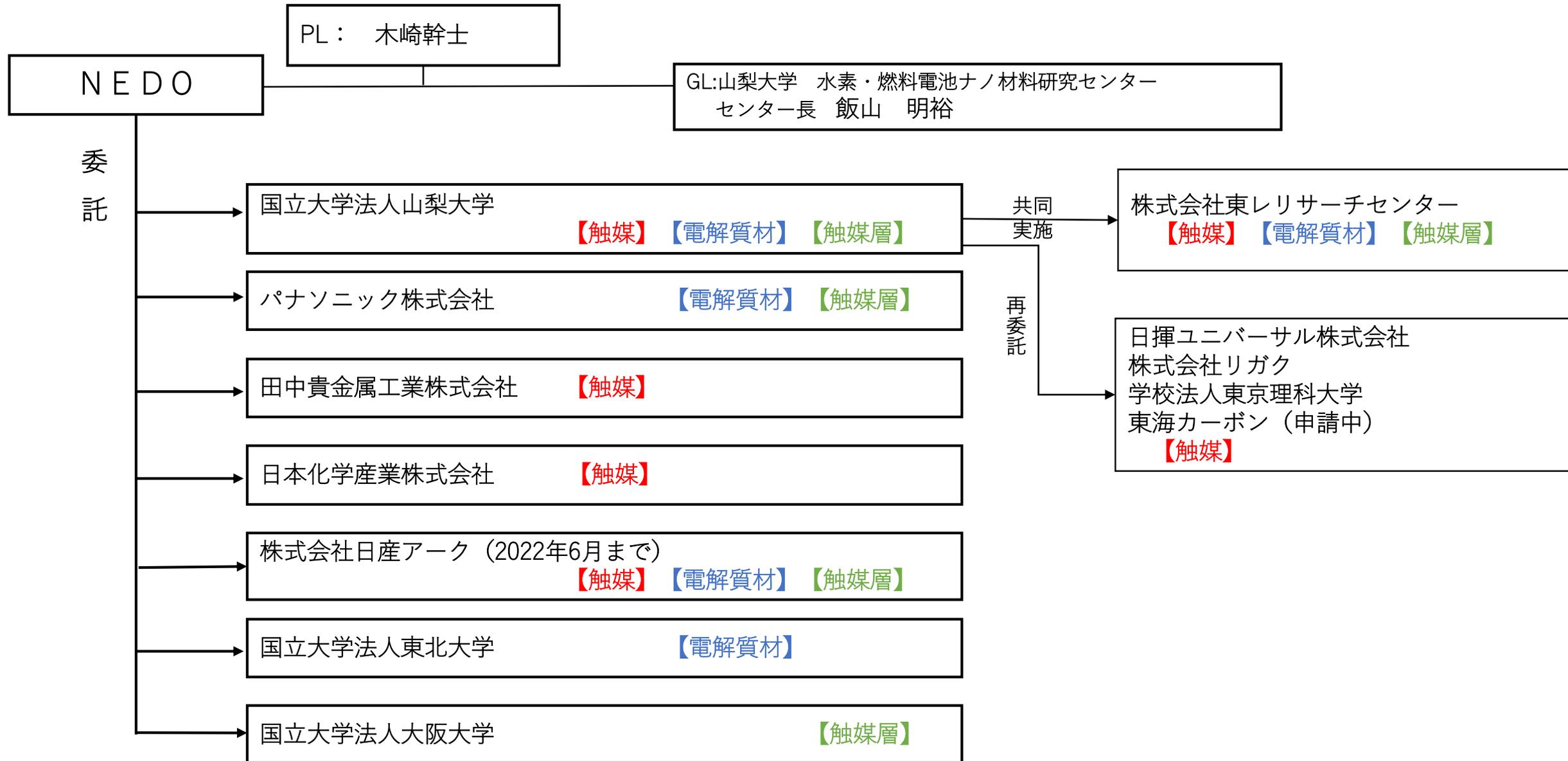
2. 研究開発マネジメントについて

	<p>A.「高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発」 B.「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」 C.「高効率・高出力・高耐久を実現する触媒層の研究開発」</p>
現在の開発目標が設定された背景	2020年1月にFC-Cubicから情報共有いただいた2030年のIV性能予測と各要素技術アイテムから過電圧改善値を読み取り設定。山梨大学で対応する各研究テーマの材料・構造の2 A/cm ² における目標過電圧改善値とした。
ベンチマーク（国内外）結果との比較	目標のベースとしたFCCJから発信された2030年の性能目標は米国、欧州、中国それぞれの目標に対して優位である。このため現在の開発目標値は海外の大学・機関に比べて優位であると判断する。
産業界等のニーズに対して、研究開発目標レベルが妥当か	FCCJ目標は産業界のニーズに基づいたものである。本事業ではFCV・エネファーム・材料等の企業より関心をいただき、各社のそれぞれの課題に向けて、目標を精査し新材料およびそれを活かす触媒層の研究開発を共同で進めている。従って、産業界のニーズを的確にとらえ、妥当な目標設定となっていると判断する。
目標は、産業界等（関心表明企業等）と議論されてきたものか	関心表明企業をはじめとする燃料電池関連企業とのコミュニケーション(次ページ参照)を通じてニーズを的確にとらえているので、今回設定した最終目標を実現することにより実用化達成できると考える。

2. 研究開発マネジメントについて



2. 研究開発マネジメントについて



3. 研究開発成果について

中間目標達成の状況

A : 高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発

・山梨大学（共同実施）東レリサーチセンター、（再委託）日揮ユニバーサル、リガク、
 ・東京理科大学・田中貴金属・日本化学産業 ・日産アーク

C : 高効率・高出力・高耐久を実現する触媒層の研究開発

・山梨大学、（共同実施）東レリサーチセンター・パナソニック・日産アーク・大阪大学

中間目標 1（2022年度6月）を目指し、中間目標 2（2023年度末） に向けての取り組み目標	達成 度	成果・状況
高効率運転		
<p>・高効率運転に寄与する主要メカニズムを明らかにして、酸素還元活性が420A/g (@0.90 V)以上となることを検証する。</p>	○	<p>連珠構造を有するセラミック担体・カーボン担体を設計し、80℃で安定であり、RDEで2030年目標達成が見込まれる酸素還元活性に到達した。 10cm²セルでの評価では、2030年目標とされるIV性能に近い性能発現を確認した。 更に、セラミックス系担体を量産化するための量産手法を目途付けした。</p>
高負荷運転		
<p>・高負荷運転に寄与する主要メカニズムを明らかにして、抵抗過電圧が140 mV (@2 A/cm²)以下になることを検証する</p>	○	<p>高負荷領域での出力を向上させるためには、触媒層由来の抵抗過電圧を抑制する必要がある。そのため、Ptの微細構造や担持状態を検討し、Ptナノロッドにすることで、触媒活性が最も高くなりを見出し、その電子電導度は大きく向上することを確認した。 MEAでは、触媒層由来の抵抗及びGDLとの接触抵抗が大幅に抑制できることがIV特性向上に寄与していると示唆されることを見出した。</p>
高耐久起動停止		
<p>・高耐久起動停止等に寄与する主要メカニズムを明らかにして、乗用車の起動停止サイクル数の6倍の耐久性を酸性電解液中にて検証する。</p>	○	<p>高性能カソード触媒として、Pt/CeO₂系に注目した、開発を行った。負荷変動耐久試験をRDE(@80℃)で実施し、高耐久性を確認した。2030年に向けて、高ORR活性と高耐久性を両立した電極触媒の開発を実施中。</p>
極限環境下劣化防止		
<p>・極限環境下劣化防止等に寄与する主要メカニズムを明らかにして、水素雰囲気中での抵抗過電圧が80 mV (@2 A/cm²)以下であると共に、空気中での抵抗過電圧が320 mV (@2 A/cm²)以上になることを検証する。</p>	○	<p>Pt/CeO₂系にて、一定のプロトコルで水素枯渇耐性試験をRDEにて実施した市販のPt/カーボン系触媒より高耐久であることを確認した。今後、更に高い耐久性を単体の改良を進め、MEAでの評価も実施してゆく。</p>

3. 研究開発成果について

中間目標達成の状況

B：高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発 ・山梨大学、パナソニック、日産アーク、東北大学
(共同実施) 東レリサーチセンター

中間目標 1 (2022年度6月) を目指し、中間目標 2 (2023年度末) に向けての取り組み目標	達成度	成果・状況
高効率運転		
<p>・炭化水素系高分子電解質の主鎖構造、親水部と疎水部の組成と連結性、結合官能基、置換基等をそれぞれ設計して組み合わせる手法で、得られる電解質膜が高効率運転に寄与するための主要な因子を明らかにする。現在のフッ素系電解質膜に比べてプロトン導電率が1.6倍、ガス透過率が1/7を得る。</p>	○	<p>ポリフェニレン系電解質膜のプロトン導電性と機械強度を共に向上させることを目的として、部分フッ素化の効果を検討した。詳細な検討をすることにより、プロトン導電率と機械強度をいずれも向上した三元共重合膜を開発した。ダイ塗工及びバーコーター塗工での製膜を実施し、低いセル抵抗と高いIV特性を確認した。</p>
高負荷運転		
<p>・炭化水素系高分子電解質の分子構造や配列、部分フッ素基導入等をそれぞれ設計して組み合わせる手法で、得られる電解質イオンマーが高負荷運転に寄与するための主要な因子を明らかにする。現在のフッ素系イオンマーに比べてプロトン導電率が1.6倍、ガス透過率が1.6倍を得る。</p>	○	<p>気体透過性を向上させる分子内に導入する嵩高い置換基として、三元共重合体を検討した。C6組成が増えるにしたがって、酸素透過率が増大することを見出し、脂環式構造の導入で高い酸素透過率を実現した。アイオンマーの白金表面における吸着の構造と特徴を調べるため分子シミュレーションを行い、実験と一致する計算であることが確認できた。</p>
高耐久起動停止等		
<p>・炭化水素系高分子電解質の分子構造、結晶性や分子配向等をそれぞれ設計して組み合わせる手法で、得られる電解質膜が高耐久起動停止等に寄与するための主要な因子を明らかにする。そして、化学安定性と機械的耐久性が現在のフッ素系電解質膜の0.8倍を得る。</p>	○	<p>目標達成のため、多孔膜基材による補強効果を検討した。補強材としては、ポリエチレン(PE)製延伸多孔膜を用い、製膜を行った。PEの細孔にも電解質を含浸させることができ、極めて優れた化学安定性と機械安定性を併せ持つことを実証した。</p>

3. 研究開発成果: A. 「高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発」

A-a. セラミックス系担体触媒研究開発

山梨大学、田中貴金属工業、日本化学産業、
日産アーク、東レリサーチセンター(共同実施)

A-a-① 高効率発電技術開発

- 連珠構造を有するNbをドープしたSnO₂(Nb-SnO₂)に対し、ナノアーキテクトニクスと結晶面の知見をもとにPtナノロッドの担持に成功し、そのORR質量活性は600 A g⁻¹(@0.90 V、室温)であることを確認している。
- ORR活性の速度定数(@0.90 V)のアレニウスプロットは室温～80℃において単調に増加しており、80℃環境下にて当該触媒は、安定であることを確認すると共に、室温の3倍以上のORR活性が発現することを確認した(図3-A-a-1)
- 80℃におけるORR活性は1800 A g⁻¹(@0.90V)に到達することになり、NEDO2030年目標達成が見込まれる。

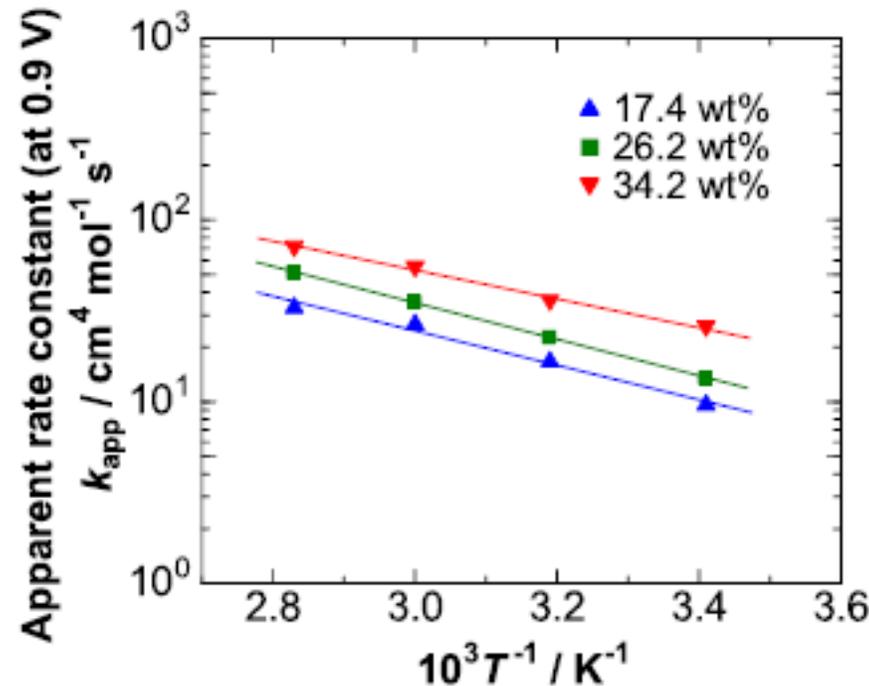


図3-A-a-1 Pt/Nb-SnO₂触媒のORR速度定数のアレニウスプロット(@0.90V)

3. 研究開発成果: A. 「高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発」

A-a. セラミックス系担体触媒研究開発

山梨大学、田中貴金属工業、日本化学産業、
日産アーク、東レリサーチセンター(共同実施)

A-a-① 高効率発電技術開発 セラミックス系担体の量産化手法の目途付け

- 従来 Pt/GCB と同等条件では Pt 担持率が低く、高い Pt 担持率にするには 2 倍の時間を要した。
(表 3-A-a-1、2)
- 反応装置を改良することにより、短時間で高い Pt 担持率となり、量産手法の目途付けを行った。
(図 3-A-a-3)

表 3-A-a-1、2

反応装置	Pt 担持時間	Pt 担持率 [wt%]	触媒比表面積 [m ² ・g ⁻¹]	Pt 比表面積 [m ² ・g ⁻¹]	Pt 平均径 [Å]
改良前	Pt/GCB と同等	30.4	54.4	72.0	35.0
改良前	Pt/GCB の 2 倍	33.0	55.5	64.7	37.9
改良後	Pt/GCB と同条件	33.0	53.2	68.6	36.0

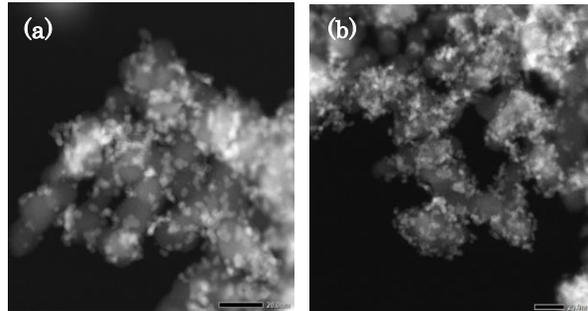


図 3-A-a-3 (a) 改良前の反応装置で作製した触媒の ADF-STEM 像、
(b) 改良後の反応装置で作製した触媒の ADF-STEM 像

3. 研究開発成果: A. 「高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発」

A-a. セラミックス系担体触媒研究開発

山梨大学、田中貴金属工業、日本化学産業、日産アーク、東レリサーチセンター(共同実施)、リガク(再委託)

A-a-② 高負荷発電技術開発

- Ptの微細構造や担持状態を検討し、Ptナノロッドにすることで触媒活性が最も高くなることを見出し、電子伝導度はカーボン系触媒 (0.1 S cm^{-1} 程度)を大幅に超えることを確認した(図3-A-a-3)。
- 約50 mV程度の過電圧抑制にむけた改善も鋭意検討している。

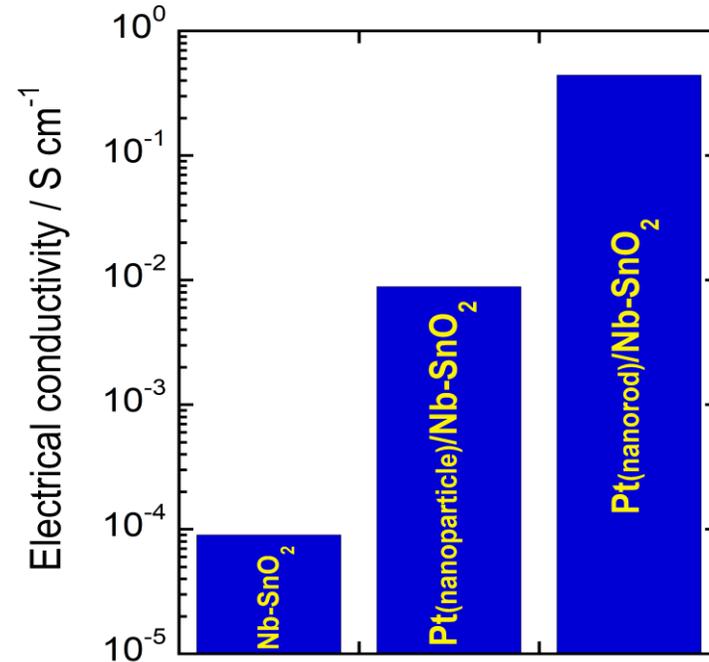


図3-A-a-3 Pt/Nb-SnO₂触媒の電気伝導度

3. 研究開発成果: A. 「高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発」

A-a. セラミックス系担体触媒研究開発

山梨大学

A-a-③ 高耐久起動停止等技術開発

- 新たな高耐久カソード触媒としてPt/CeO₂系に注目した。
- 当該触媒の負荷変動耐久試験(0.60-0.95V, 6秒, @80°C)をRDEにて実施した。5000サイクル実施後のLSV(@80°C, 図3-A-a-4)に変化はなく、高耐久性を確認にした。

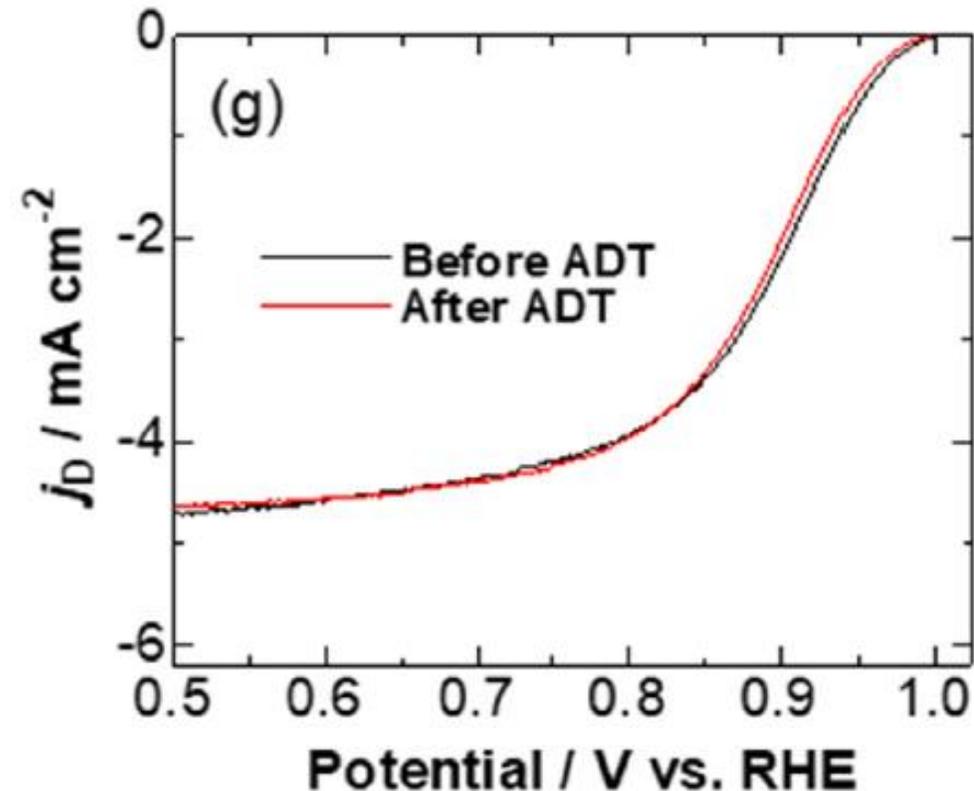


図3-A-a-4 Pt/CeO₂触媒の負荷変動耐久試験前後でのLSV

3. 研究開発成果: A. 「高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発」

A-a. セラミックス系担体触媒研究開発

山梨大学

A-a-④ 極限環境下劣化防止等技術開発

- ・ 極限環境下劣化防止の課題の一つである、水素枯渇耐性を検討した。
- ・ 図3-A-a-6に示すプロトコルでの評価を実施したところ、Pt/CeO₂系は市販のPt/カーボン系触媒より高耐久であることを確認した。
- ・ 現在、さらに高い耐久性を発現させるため、担体の改良を進めており、適切な触媒・担体を選定され次第、MEAでの評価も開始する予定である。

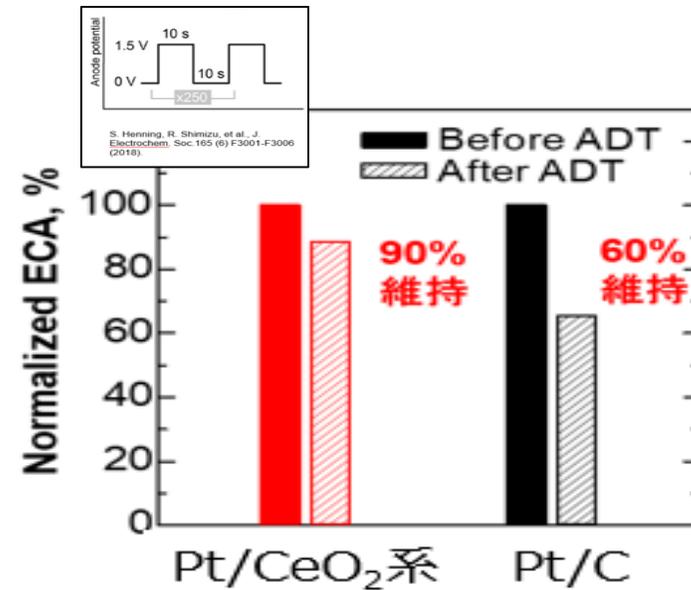


図3-A-a-6 Pt/CeO₂触媒の水素枯渇耐性評価

3. 研究開発成果: A. 「高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発」

A-b.カーボン担体系触媒研究開発

山梨大学、（共同実施）東レリサーチセンター、
（再委託先）日揮ユニバーサル

A-b-①高効率発電技術開発 [鋳型法]

- ・ネットワーク構造を有する小粒径規則性メソポーラスカーボン（OMC）担体の合成と、そのナノ孔内の表層近傍への位置選択的なPt粒子担持法を開発し、そのさらなる構造改良を実施
- ・合成条件検討からOMC形成のビルディングブロック（レゾールミセル単分散粒子）の直接観察に成功。
- ・ミセル溶液合成過程においてはOMCの前駆体樹脂であるOMP（規則性メソポーラス樹脂）のビルディングブロックであるレゾールミセル単分散粒子までが形成され、その高次構造体は水熱合成過程で形成されることが明らかとなった。
- ・これらにより、OMC構造は主に水熱合成過程の条件（濃度、温度、時間）により制御可能であることが示された。

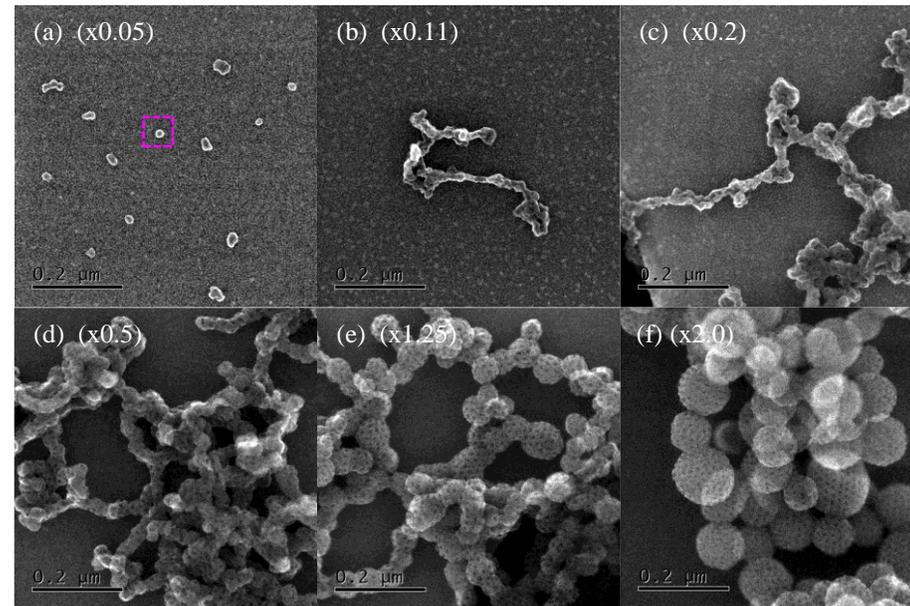


図3-A-b-1 ミセル濃度とOMC構造

3. 研究開発成果: A. 「高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発」

A-b.カーボン担体系触媒研究開発

山梨大学、(共同実施) 東レリサーチセンター、
(再委託先) 日揮ユニバーサル

A-b-①高効率発電技術開発 [鋳型法]

- ・アクセシブルポア機能発現に重要なナノ孔内でのPt粒子の担持位置の制御について検討を実施
- ・ミセル液濃度が最も低い場合(a)では、直径約10nmの単分散ミセル粒子が形成されることを見出した。
- ・図3-A-b-2に示す様に、180°Cにおいて酸素処理を行うと、処理前はOMCナノ孔の表面近傍に位置していたPt粒子がナノ孔の深さ方向に移動し90分の処理で約10nm深さ方向に移動することが確認された
- ・Ptのナノ孔内の担持深さはPt担持後のポスト熱処理でも制御できることが明らかとなった。

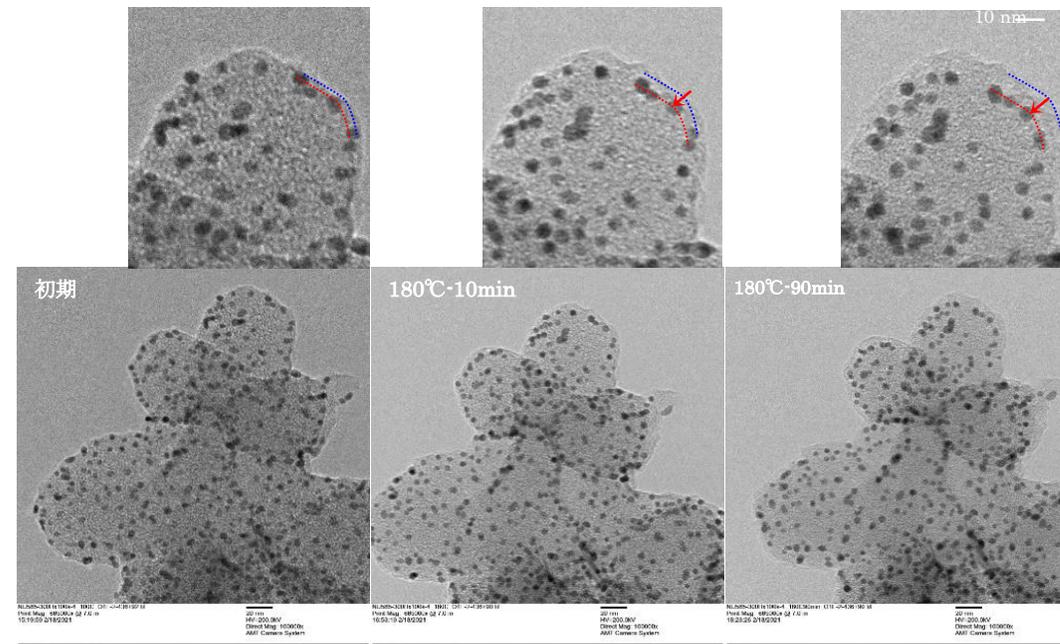


図3-A-b-2 ポスト処理によるナノ孔内Pt粒子位置調整

3. 研究開発成果: A. 「高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発」

A-b.カーボン担体系触媒研究開発

山梨大学、(再委託先) 日揮ユニバーサル

A-b-② 高負荷運転技術開発 [鋳型法]

- ・これまで山梨大学が開発したOMC合成法では一バッチ量は200mgであり、スケールアップを検討。
- ・カーボン量合成の実績・設備を保有するメーカー (T社) と大学OMC合成の再現および量合成を検討。
- ・T社の合成設備に合わせ、合成温度、攪拌条件、合成時間、昇温パターン、試薬濃度および濃度比を種々検討することによってネットワーク状OMCが形成でき、これら条件範囲のうち比較的限られた領域でのみネットワーク構造が形成できることも見出された (図3-A-b-3)。

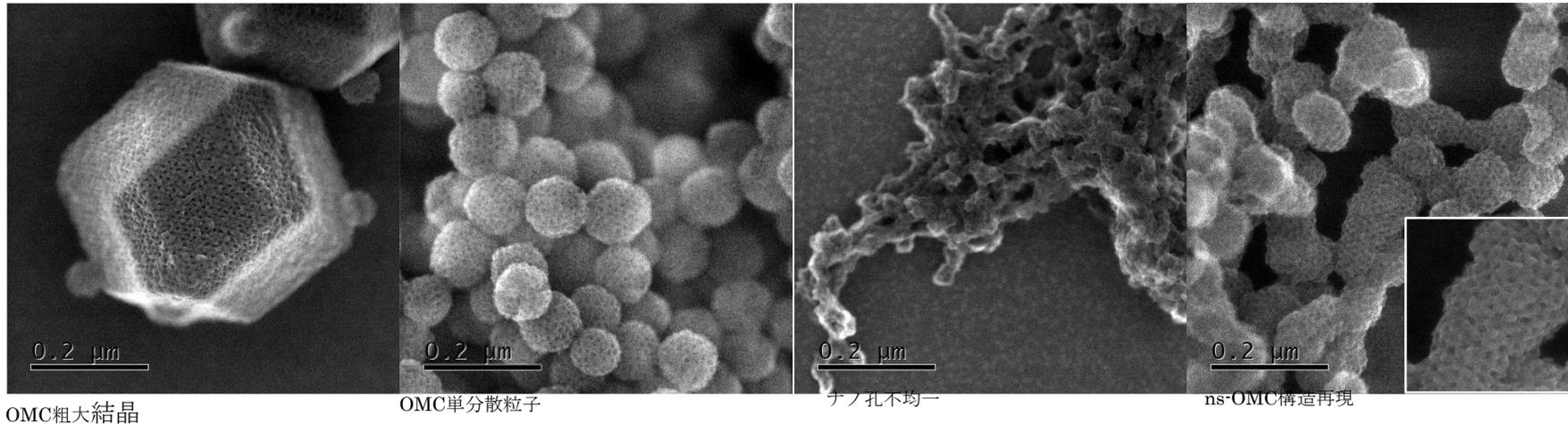


図3-A-b-3 カーボンメーカーによるOMC再現合成

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、共同実施：東レリサーチセンター

B-① 高効率発電技術開発

- ・ポリフェニレン系電解質膜のプロトン導電率と機械強度を共に向上させるため、部分フッ素化の効果を検討
- ・重合反応は図3-B-1-1に従って行い、それぞれ目的とする構造の三元共重合体を合成した。いずれの共重合体も高分子量体($M_n=19.0-32.9$ kDa, $M_w=99.9-198$ kDa)として得られ、NMRスペクトルから目的とする構造を有することを確認した。

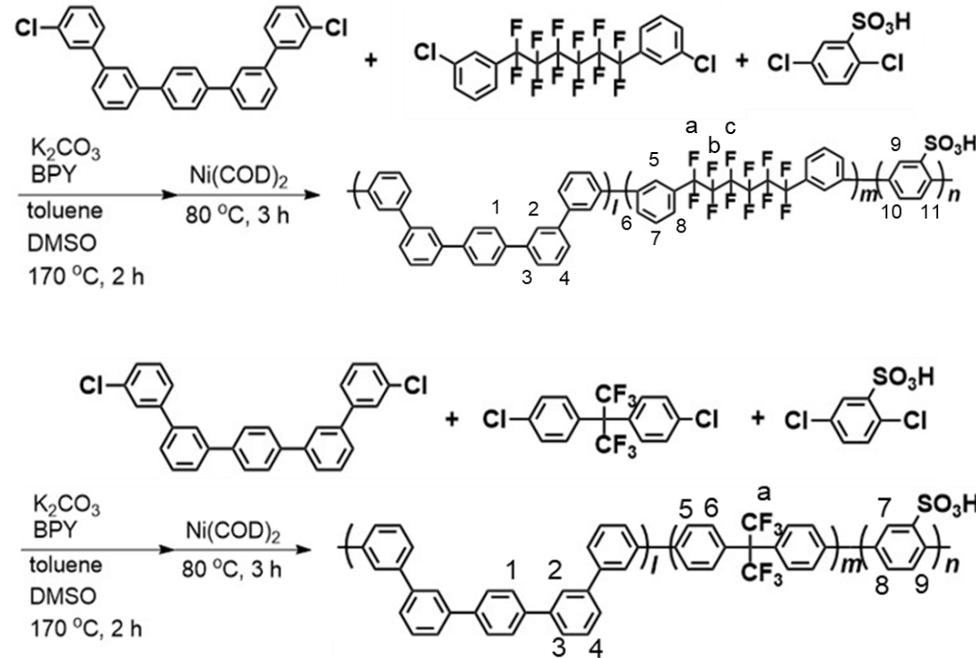


図3-B-1-1 部分フッ素化ポリフェニレン系三元共重合体電解質SPP-PQPおよびSPP-BQPの合成方法

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、共同実施：東レリサーチセンター

B-① 高効率発電技術開発

- ・プロトン導電率はいずれの系においても疎水部のQP組成が0.3~0.5で最も大きな値を示し、その傾向はSPP-PQPのほうが顕著であった(図3-B-1-2)。
- ・破断強度はSPP-PQPでQP組成が0.5の時に大きくなったが、他の組成やSPP-BQPでは向上は認められなかった。以上の結果から、SPP-PQP三元共重合膜においてプロトン導電率と機械強度をいずれも改善することができた。

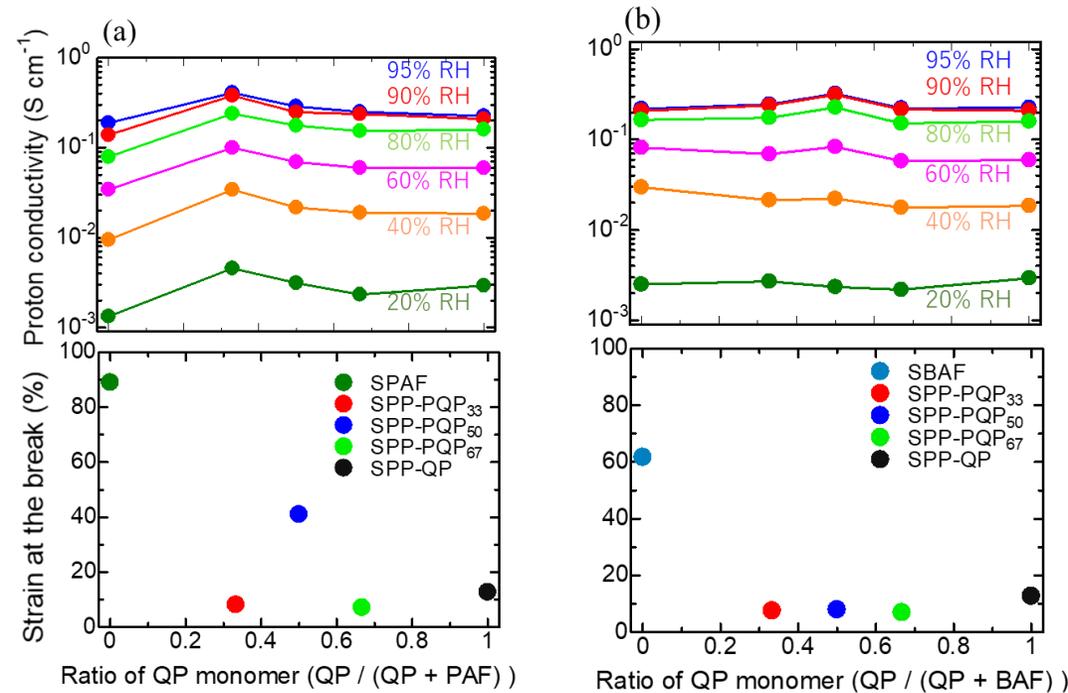


図3-B-1-2 (a) SPP-PQPおよび(b) SPP-BQPのプロトン導電率および機械強度(引張試験における破断伸び)の疎水部組成依存性

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、共同実施：東レリサーチセンター

B-① 高効率発電技術開発

- ・ポリフェニレン系電解質膜の低コスト合成法の開発を行った。
- ・特に重合促進剤として用いているNi(cod)₂量の削減を目的として、強酸が促進する重合反応における末端官能性オリゴマーの合成を検討した。(図3-B-1-3)
- ・重合仕込み組成によりオリゴマー長や末端構造を制御できることがわかってきた。

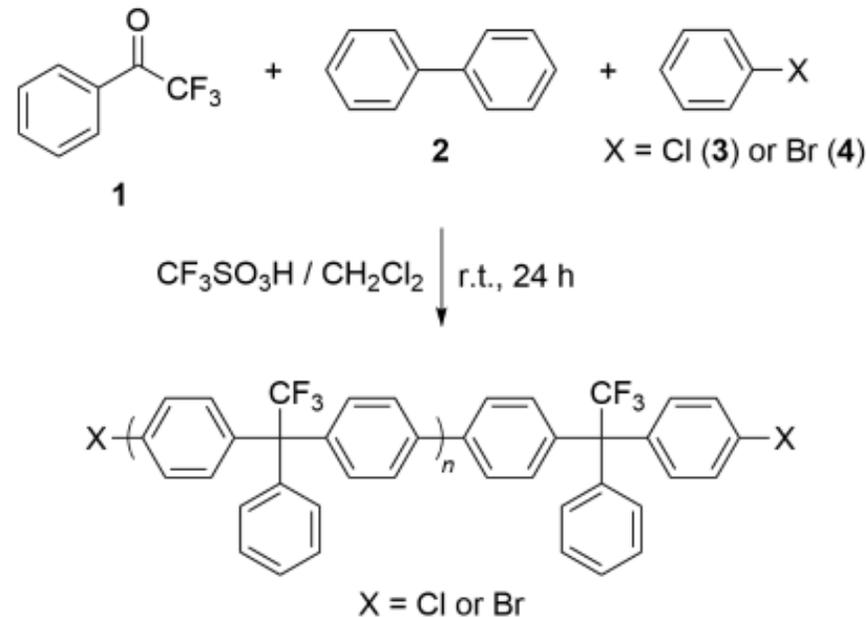


図3-B-1-3 強酸が促進する重合による末端官能性オリゴマーの合成

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、共同実施：東レリサーチセンター

B-① 高効率発電技術開発

- ・パナソニックで、SPP-QP膜の製膜プロセスの検討を行い、セルでの初期性能評価も実施した。
- ・図3-B-1-4に、SPP-QP膜をダイ塗工している様子を、図3-B-1-5にダイ塗工後のSPP-QP膜を示す。

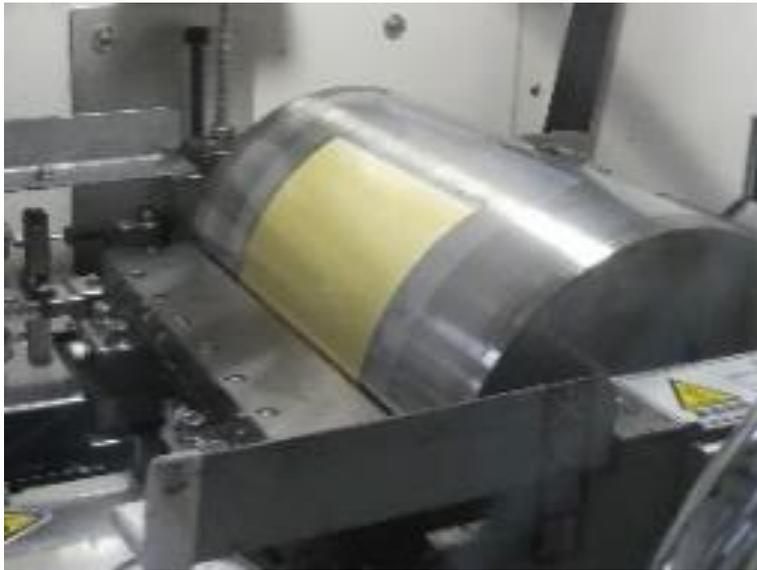


図3-B-1-4 SPP-QP膜のダイ塗工の実施

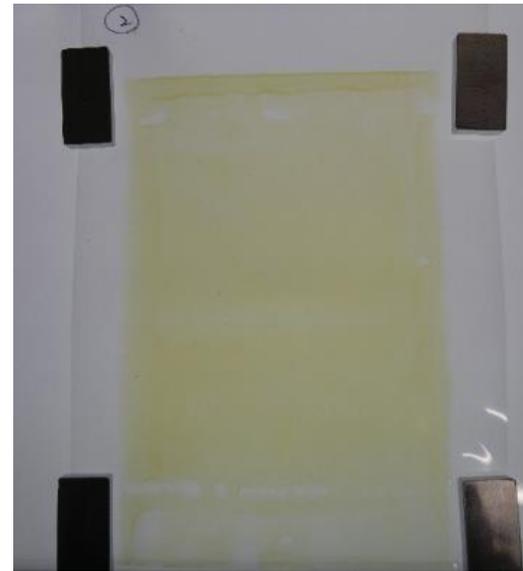


図3-B-1-5 SPP-QP膜の成膜後

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、共同実施：東レリサーチセンター

B-① 高効率発電技術開発

- ・初期特性評価 I V特性 (図3-B-1-6上)、及びセル抵抗 (図3-B-1-6下) を示す。
- ・SPP-QP膜 (②、③) は、比較対象であるNafion膜 (①) に比べて低いセル抵抗を示し、より良好な初期 I V特性を示した。
- ・パナソニックにて製膜を実施したSPP-QP膜は山梨大製のSPP-QP膜と同等以上の初期 I V性能を達成することができた。

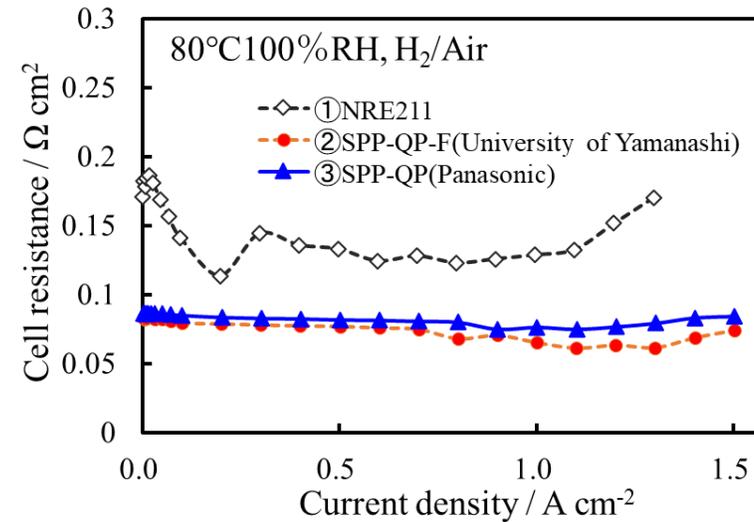
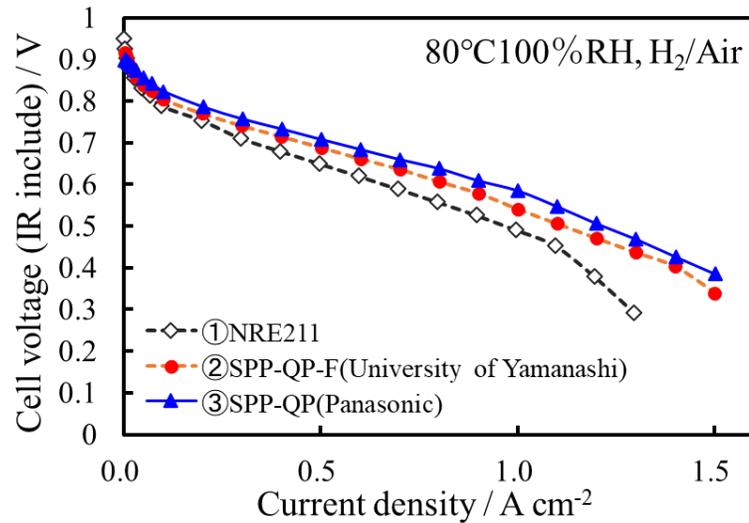


図3-B-1-6炭化水素系電解質膜を用いた初期性能 (左: I V性能, 右: セル抵抗)

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、東北大学、共同実施、東レリサーチセンター

B-② 高負荷運転技術開発

- ・ポリフェニレン系電解質膜の気体透過性の向上を図るため、嵩高い脂環式構造の導入を図3-B-2-1に示す方法で合成した。
 - ・SBAFC6の構造は、 ^1H 、 ^{19}F NMRスペクトルにより解析し、目的とする構造を有していることを確認した。
 - ・ ^1H NMRスペクトルの積分値から計算したIECは仕込み値よりもやや低い値、GPC測定からの分子量見積りでは、C6組成が大きくなるにしたがって分子量は低下する傾向を示したが、いずれも高分子量体として得られた。
- (表3-B-2-1)

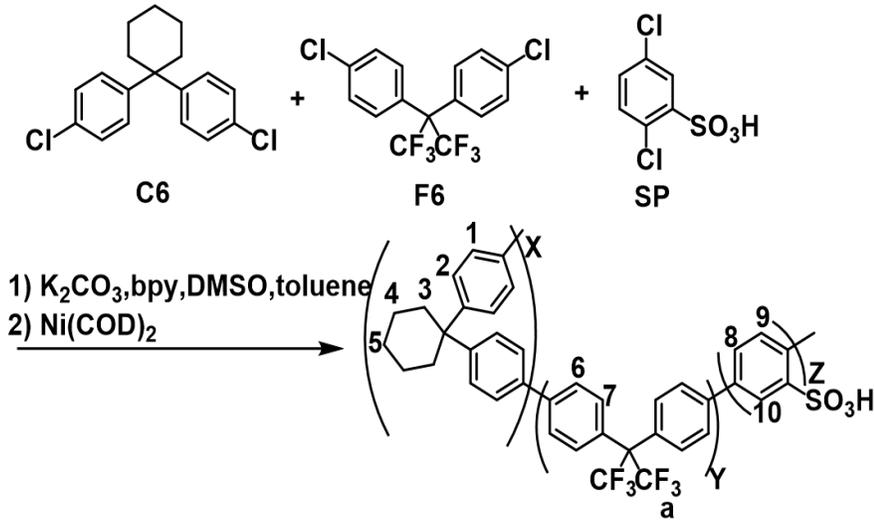


表3-B-2-1 SBAFC6の分子量、IEC、収率

Sample	M_n (kDa)	M_w (kDa)	M_w/M_n	IEC (meq. g^{-1})			Yield (%)
				target	NMR	titration	
SBAFC6 ₁₇	95.0	159	1.68	3.1	2.70	2.38	97
SBAFC6 ₃₀	38.9	97.5	2.51	3.1	2.13	2.00	96
SBAFC6 ₅₀	17.7	81.1	4.58	3.1	1.97	2.40	96

図3-B-2-1 ヘキサフルオロイソプロピリデン基とシクロヘキシル基を混合した三元共重合体SBAFC6膜の合成方法

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、東北大学、共同実施、東レリサーチセンター

B-② 高負荷運転技術開発

- SBAFC6膜の80°Cにおける気体透過率を図3-B-2-2に示す(乾燥状態)。
- 水素、酸素いずれの気体もSBAFC6膜のほうがSBAF膜に比べて高い透過率を示し、C6組成が増えるに従って気体透過率が増大することを確認した。特にこの効果は酸素で顕著であった。
- SBAFC6₅₀膜の酸素透過率は、SBAF膜の6倍、Nafion膜の4倍であり、脂環式構造の導入が酸素透過率増大に繋がることを見出した。

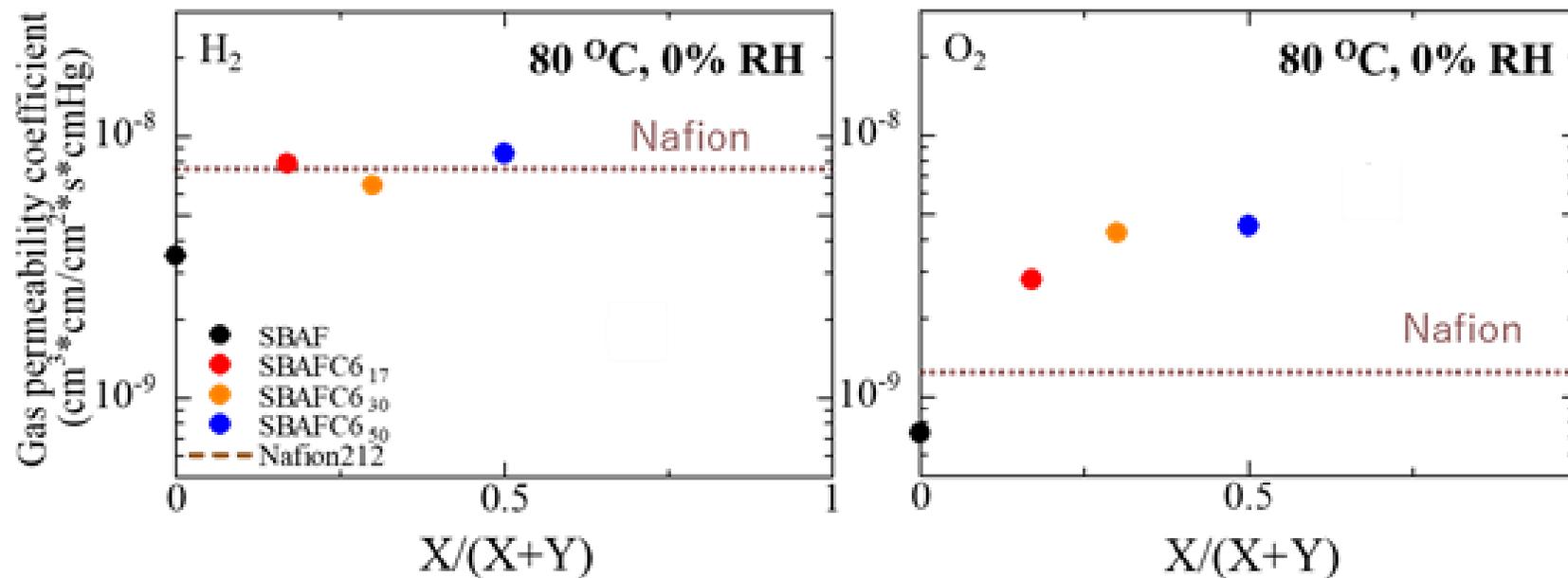


図3-B-2-2 SBAFC6膜の水素および酸素透過係数の疎水部組成依存性

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、東北大学、共同実施、東レリサーチセンター

B-② 高負荷運転技術開発

- 東北大学では、三面周期境界条件下で、アイオノマーの白金表面における吸着の構造と特徴を調べるために、分子シミュレーションを行った。得られた計算結果について、水クラスター、RDF、MSD、密度分布などの解析計算を行って、二つの材料での結果の比較を行った。
- 図3-B-2-3にアイオノマー内部の水クラスターの数を表す。SPP-BPではアイオノマー内部で水クラスターが連結して大規模なネットワーク構造を形成しており、プロトン輸送性が高いことを示唆している。
- アイオノマーの密度分布を比較したところ、SPP-BPのほうがNafionに比べてPt近傍のピーク値が低い。これは触媒被毒が少なく、酸素透過性が良いことを示唆している。

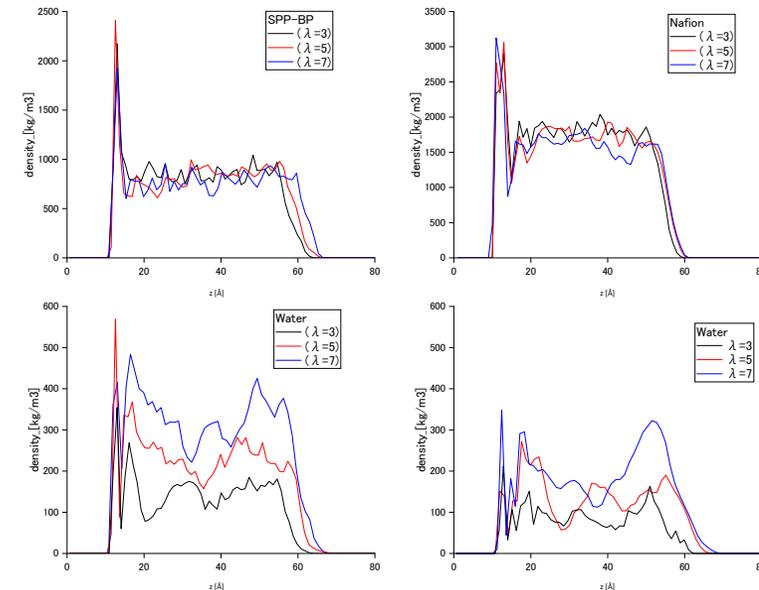
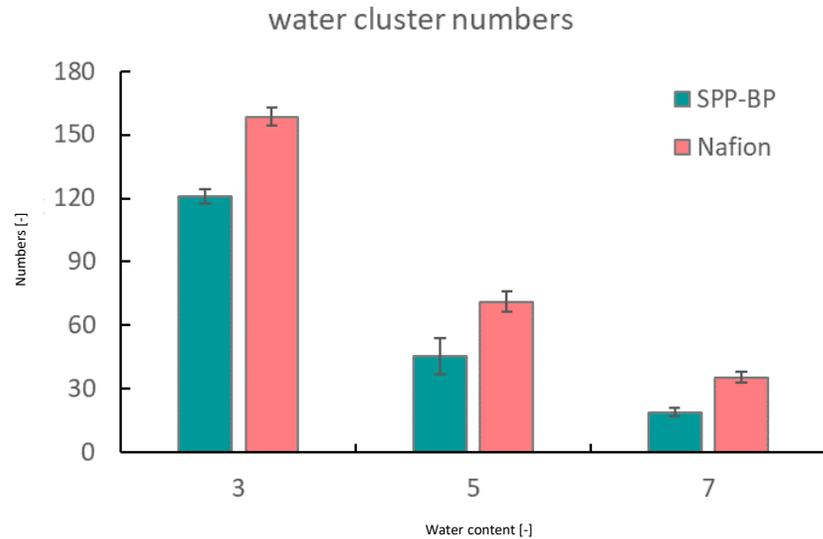


図3-B-2-3 (左) 水クラスターの解析結果, (右) アイオノマーの密度分布の解析結果

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、東北大学、共同実施、東レリサーチセンター

B-② 高負荷運転技術開発

- 酸素透過に対するシミュレーションを行うために、計算に必要な力場ファイルを構築した。
①の吸着現象の計算で使用した力場ファイルを基に、酸素分子の構造モデルおよび酸素と他の原子の相互作用力のパラメーターによるポテンシャルを作成し、Pt-O(O₂)の作用力を正しく再現するために、WCAというポテンシャルに基づくポテンシャル (Modified WCA) の開発を行った
- 作成された力場を使用し、白金、酸素分子、Nafion高分子、水分子を用いて、計算系の構築を行い、酸素透過シミュレーションを実行した。(図3-B-2-4)。
- inter-1, inter-2, inter-3の3箇所では透過個数をカウントし値を比し、系が定常になっていることを確認した。

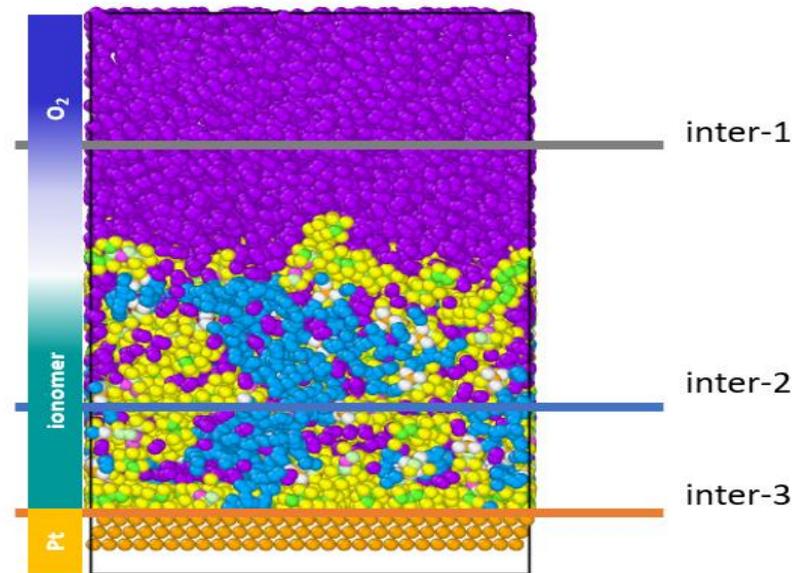


図3-B-2-4 酸素透過のシミュレーションに関する計算系

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、東北大学、共同実施、東レリサーチセンター

B-② 高負荷運転技術開発

- ・含水率14に対するシミュレーションでは、定常状態に達するまでの時間が長くかかったため、計算時間を100 nsまで増加させてシミュレーションを実行した。これらの結果を用いて得られた酸素透過係数を図3-B-2-5(左)に示す。計算系の相違により、以前の計算で求めた酸素透過係数と傾向などは一致しており、正しく酸素透過係数が計算できているものと思われる。
- ・SPP-BPアイオノマーを用いた酸素透過の計算を行った。具体的には③で行ったNafionの系に関して、NafionをSPP-BPに置き換えて同様のシミュレーションを行った結果を図3-B-2-5(下)に示す。
- ・SPP-BPはNafionに比べて酸素を透過しやすい(酸素輸送抵抗が低い)ことが明らかとなった。

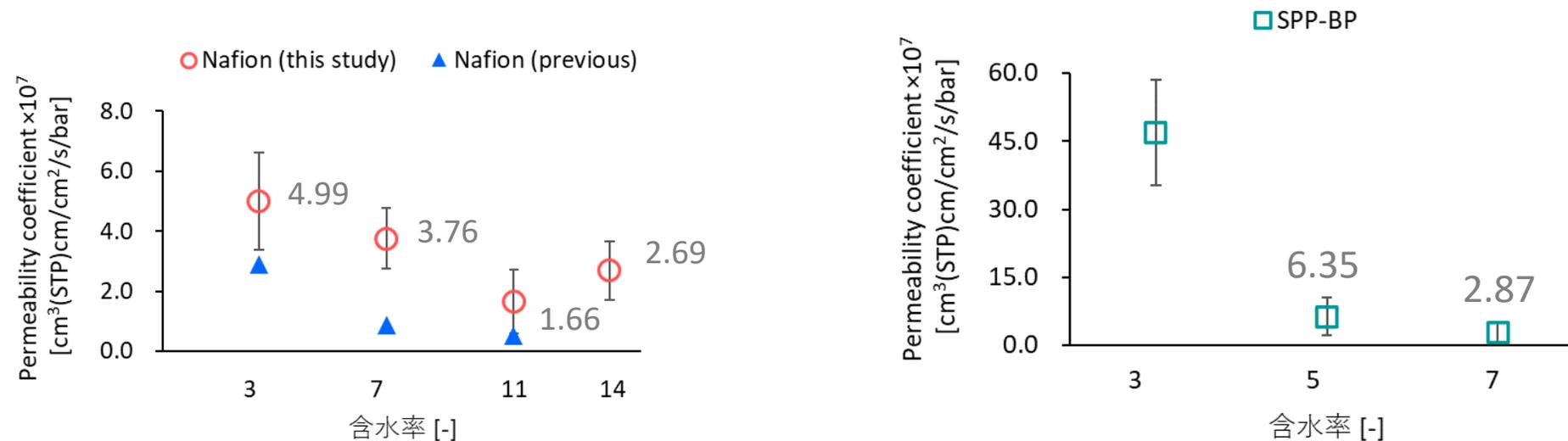


図3-B-2-5 (左) Nafionアイオノマーの酸素透過係数, (右) SPP-BPの酸素透過係数

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、共同実施、東レリサーチセンター

B-③ 高耐久起動停止等技術開発

- ・高耐久性のポリフェニレン膜として、多孔膜基材による補強効果を検討した。
- ・補強材としてはSPP-QP膜の補強の際にも有効であったポリエチレン (PE) 製延伸多孔膜を用い、プロトン導電性や有機溶媒溶解性の向上を目的として部分フッ素化、スルホン酸基連結 (タンデムスルホン酸) 構造を持つBSP-TP-fを設計、合成した (図3-B-3-1)

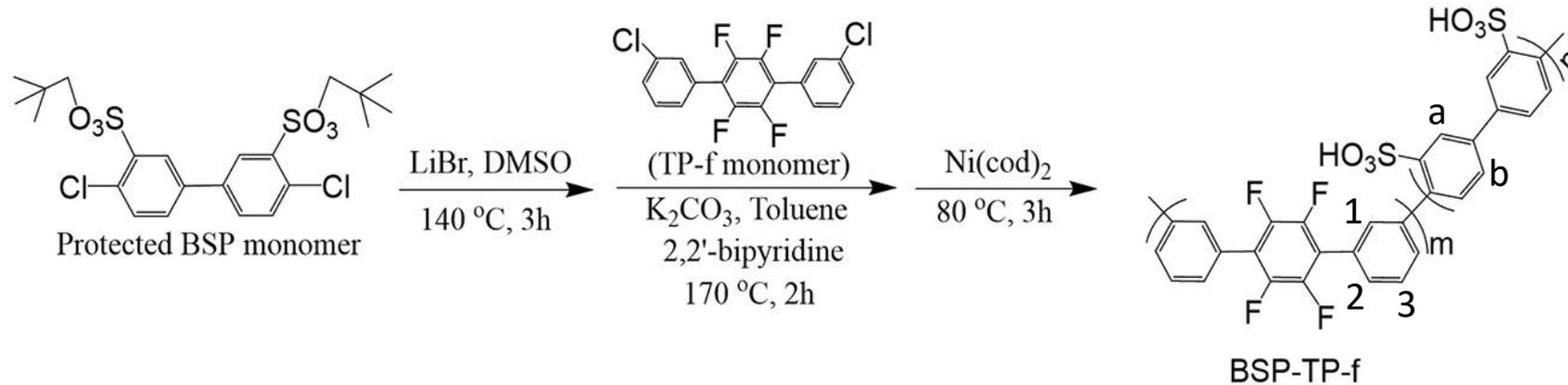


図3-B-3-1 部分フッ素化およびタンデムスルホン酸構造を持つポリフェニレン系電解質BSP-TP-fの合成

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、共同実施、東レリサーチセンター

B-③ 高耐久起動停止等技術開発

- ・補強膜の作製は、BSP-TP-f のジメチルアセトアミド溶媒をバーコート法でPE製多孔膜に含侵させシリコンシートを被せながら溶媒を取り除くプッシュコート法により行った。
- ・得られたBSP-TP-f /PE複合膜は複合層とその上下に単膜層が含まれる3層構造となっており、PEの細孔に電解質が含侵していることが確認できた (図3-B-3-2)。

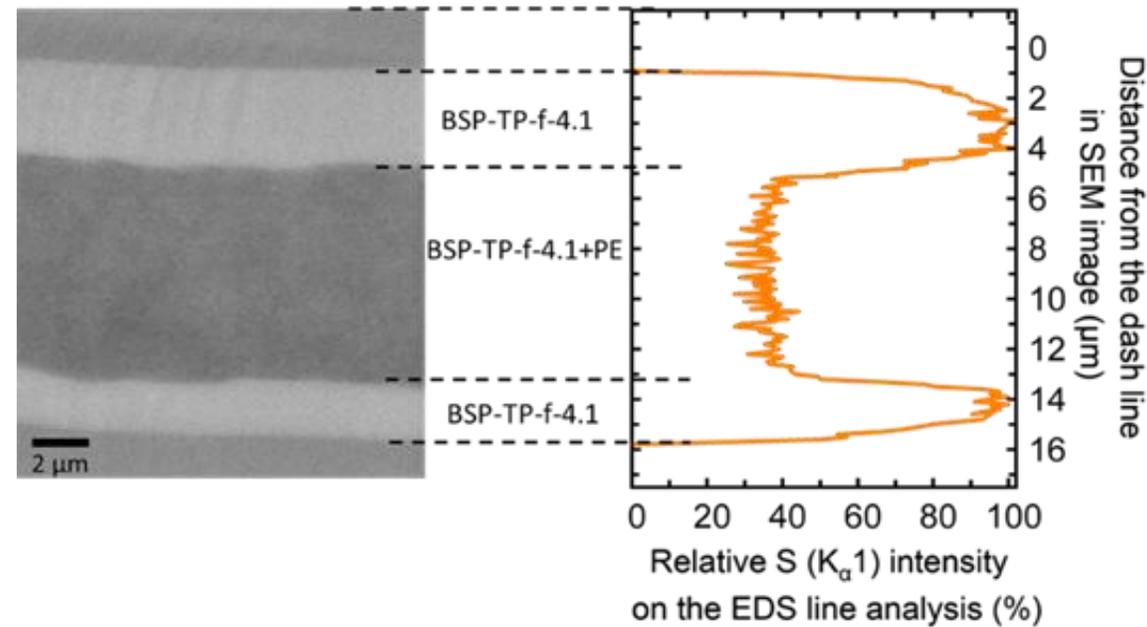


図3-B-3-2 BSP-TP-f/PE複合膜の断面SEM像, EDS分析

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、共同実施、東レリサーチセンター

B-③ 高耐久起動停止等技術開発

- BSP-TP-f /PE複合膜を用いてMEAを作製し、燃料電池発電特性をBSP-TP-f 単膜およびNafion NRE211膜と比較した (イオノマーはいずれもNafion) (図3-B-3-3)
- 80°Cにおいては、30%RHではやや性能は低くなったが、100%RH、53%RHの条件においては複合膜は単膜およびNafion膜と同等のオーム抵抗およびIV特性を示した。

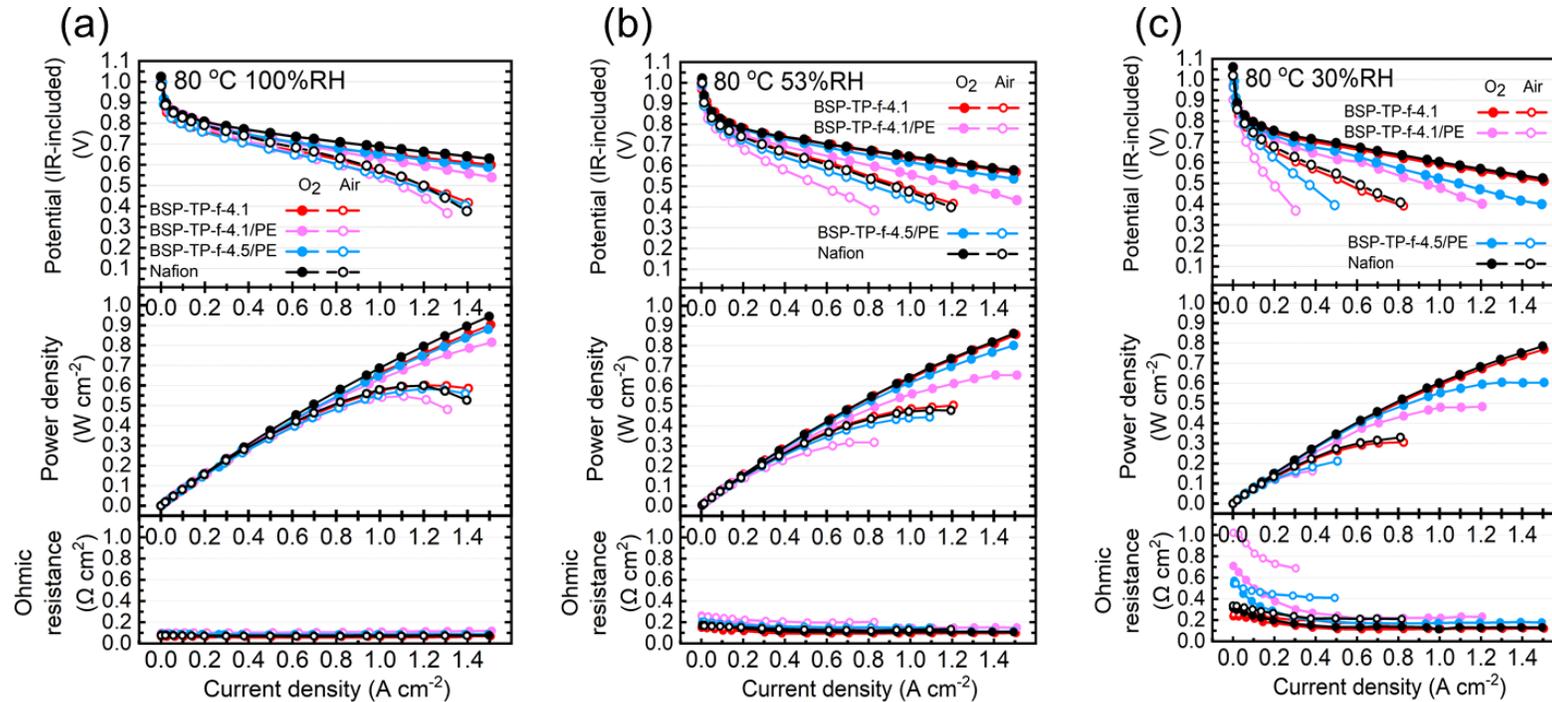


図3-B-3-3 BSP-TP-f単膜、BSP-TP-f/PE複合膜、Nafion NRE211膜の燃料電池発電特性、(a)80°C, 100%RH, (b) 80°C, 53%RH, (c) 80°C, 30%RH.

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、共同実施、東レリサーチセンター

B-③ 高耐久起動停止等技術開発

- ・ 複合膜の耐久性をOCV条件での乾湿サイクル試験（米国エネルギー省が提唱条件に準拠）で評価した。
- ・ 図3-B-3-4に示すように、BSP-TP-f/PE複合膜は40000サイクル以上の耐久性（単膜は1640サイクル、Nafion膜は8800サイクルでそれぞれOCVが低下）を示しており極めて優れた化学安定性と機械安定性を併せ持つことを実証できた。

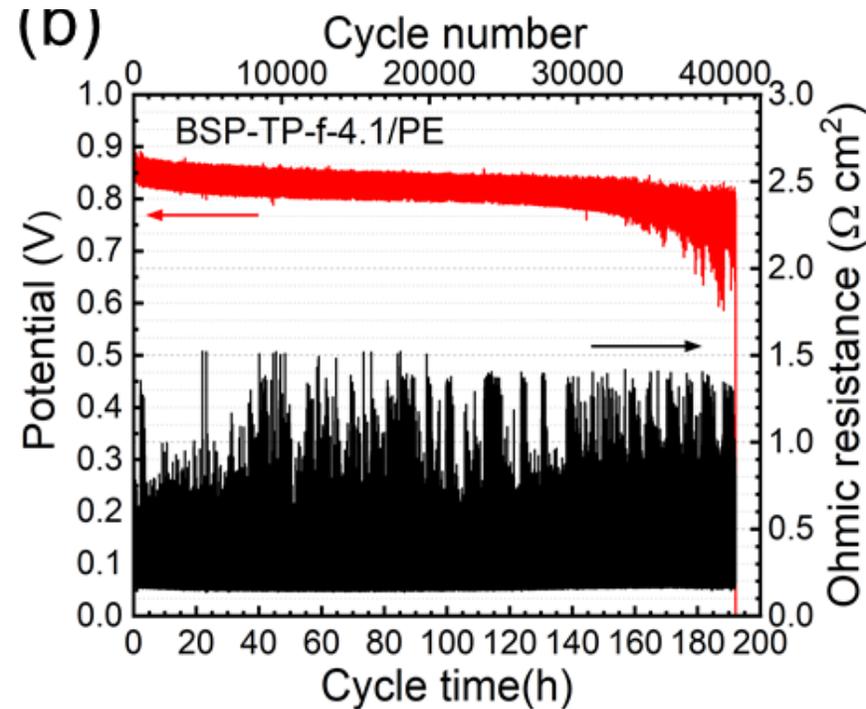


図3-B-3-4 BSP-TP-f/PE複合膜の加速耐久性試験（OCV乾湿サイクル試験）

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、共同実施、東レリサーチセンター

B-③ 高耐久起動停止等技術開発

- ・ 東レリサーチセンターは、試験後のBSP-TP-f/PE複合膜の二次元IR分析によって、断面のスルホ基強度マッピングを行った。図3-B-3-5に断面光顕写真を示す。
- ・ いずれのサンプルとも、膜中央部に厚み約10 μm のPE補強層が観察された。

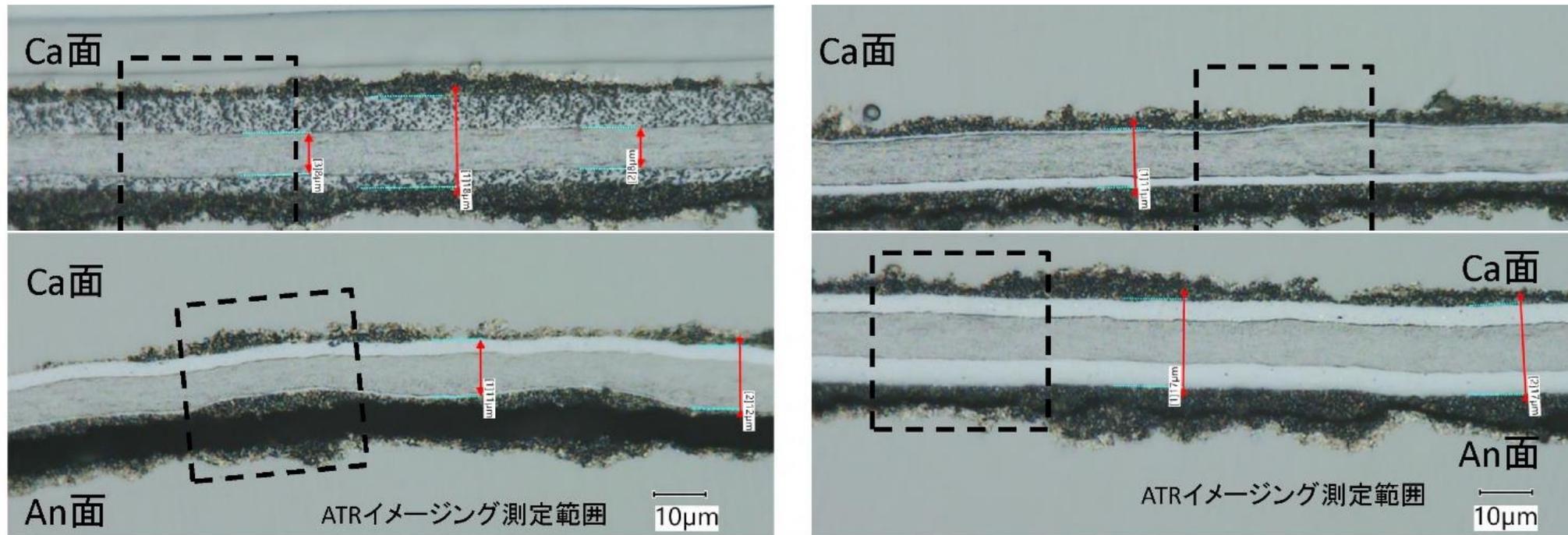


図3-B-3-5 OCV乾湿サイクル試験前後の断面観察結果

3. 研究開発成果: B. 「高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発」

山梨大学、パナソニック、共同実施、東レリサーチセンター

B-③ 高耐久起動停止等技術開発

- ・ 図3-B-3-6にスルホ基の強度比 $I(\text{SO}_3\text{H})/I(\text{C-H})$ マップを示す。
- ・ 試験後ではスルホ基の分布強度は試験前より弱く、電解質ポリマーの側鎖脱離が一部進行したと推察される。
- ・ 強度マップの枠線内から抽出したプロファイルと比較すると、BSP-TP-f-4.5-PEの試験前は強度比が最も高いが、試験後ではBSP-TP-f-4.1-PE試験後と同程度まで減少しており、スルホ基の脱離量が多い可能性が示唆された。

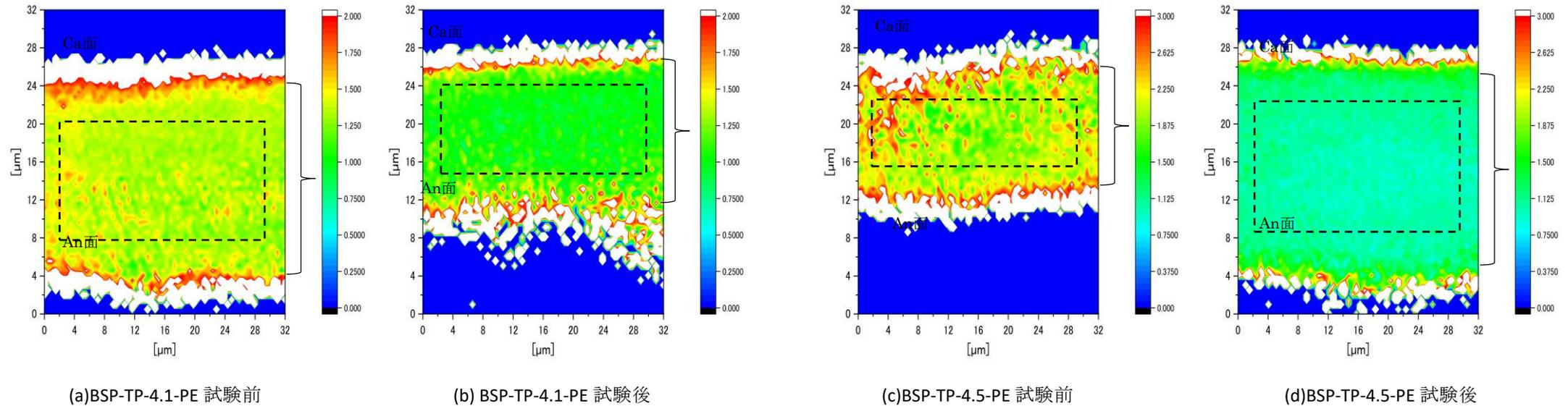


図3-B-3-6 高温OCV保持乾湿サイクル試験前後のFT-IRイメージング
($I(\text{SO}_3\text{H})/I(\text{C-H})$ (芳香環, 977cm^{-1}))

3. 研究開発成果: C. 「高効率・高出力・高耐久を実現する触媒層の研究開発」

山梨大学、パナソニック、大阪大学

C-① 高効率発電技術開発

- 山梨大学がテーマAにおいて設計・作成したPt/Nb-SnO₂触媒を用い、親和性の高いダイ塗工プロセスによるカソード触媒層のMEA性能検証を実施した。
- 図3-C-1-1に、パナソニック製36cm²サーペンタイン流路セルを使用した電流電圧(IV)性能を示す。
- 本事業で開発されたセラミック担体触媒は市販Pt/C触媒と同等の性能が得られた。また、セラミック担体触媒のダイ塗工での性能は、スプレー塗工と同等以上が得られた。

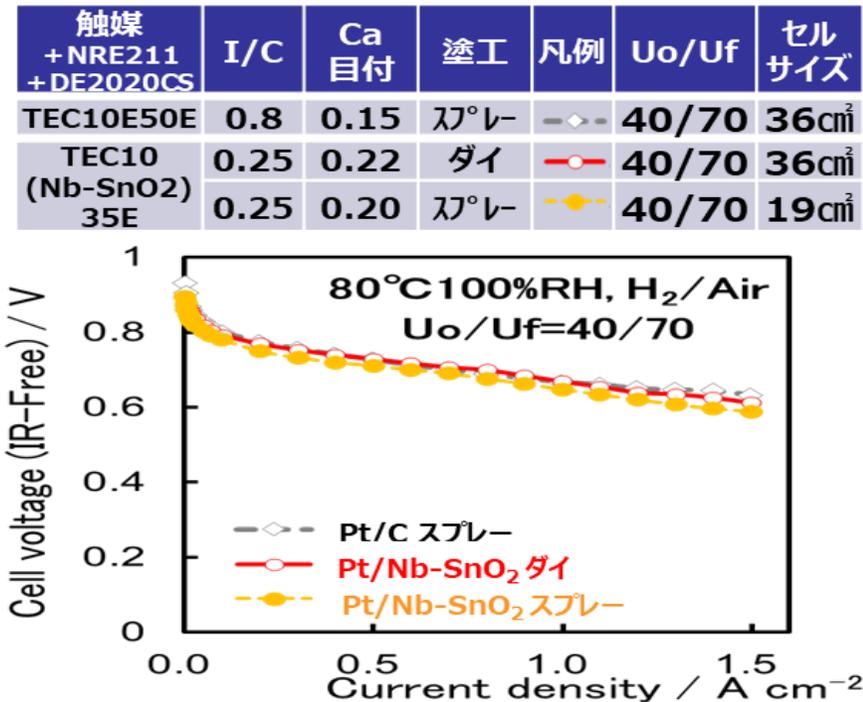


図3-C-1-1 セラミック担体触媒のIV性能(H₂/air)

3. 研究開発成果: C. 「高効率・高出力・高耐久を実現する触媒層の研究開発」

山梨大学、パナソニック、大阪大学

C-① 高効率発電技術開発

- ・ 図3C-1-2に、 H_2/O_2 条件でのIV性能を示す。カソード O_2 条件でも市販Pt/C触媒と同様に $\sim 3.8 Acm^{-2}$ までの性能を検証できた。
- ・ 量産プロセスであるダイコータで、量産も考慮したプロセスを経たセラ担触媒の性能を引き出す触媒層設計ができていたことが検証できた。

触媒 +NRE211 +DE2020CS	I/C	Ca 目付	塗工	セル No.	Uo/Uf	セル
TEC10E50E	0.8	0.10	スプレー	◇	5/70	19cm ² (水冷)
TEC10(Nb-SnO2) 35E	0.25	0.18	ダイ	○	8.4/70	36cm ² (空冷)
	0.25	0.15	スプレー	●	5/70	19cm ² (水冷)
TEC10(Nb-SnO2) 35E-HT	0.25	0.20	ダイ	▲	8.4/70	36cm ² (空冷)

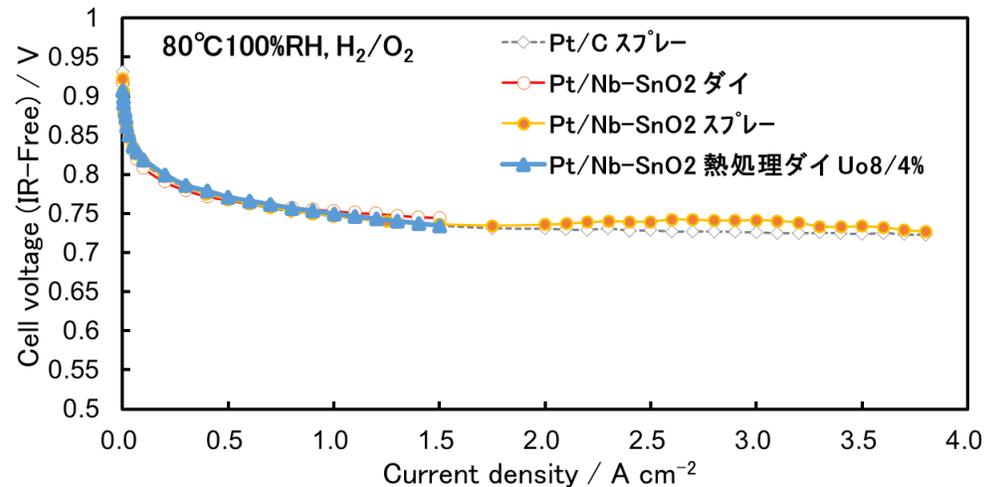


図3-C-1-2 セラミック担体触媒のIV性能(H_2/O_2)

3. 研究開発成果: A. 「高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発」

A-a. セラミックス系担体触媒研究開発

山梨大学、田中貴金属工業、日本化学産業、
日産アーク、東レリサーチセンター(共同実施)

A-a-① 高効率発電技術開発

- 10cm²セルでの性能評価を実施した。その結果(80°C, H₂/O₂, 図3-A-a-2)より、**2030年目標とされるIV性能に近い性能を発現するまで至っている。**
- 今後は、2030年目標との違いを埋め、目標を達成できるよう解析と開発を進めてゆく。

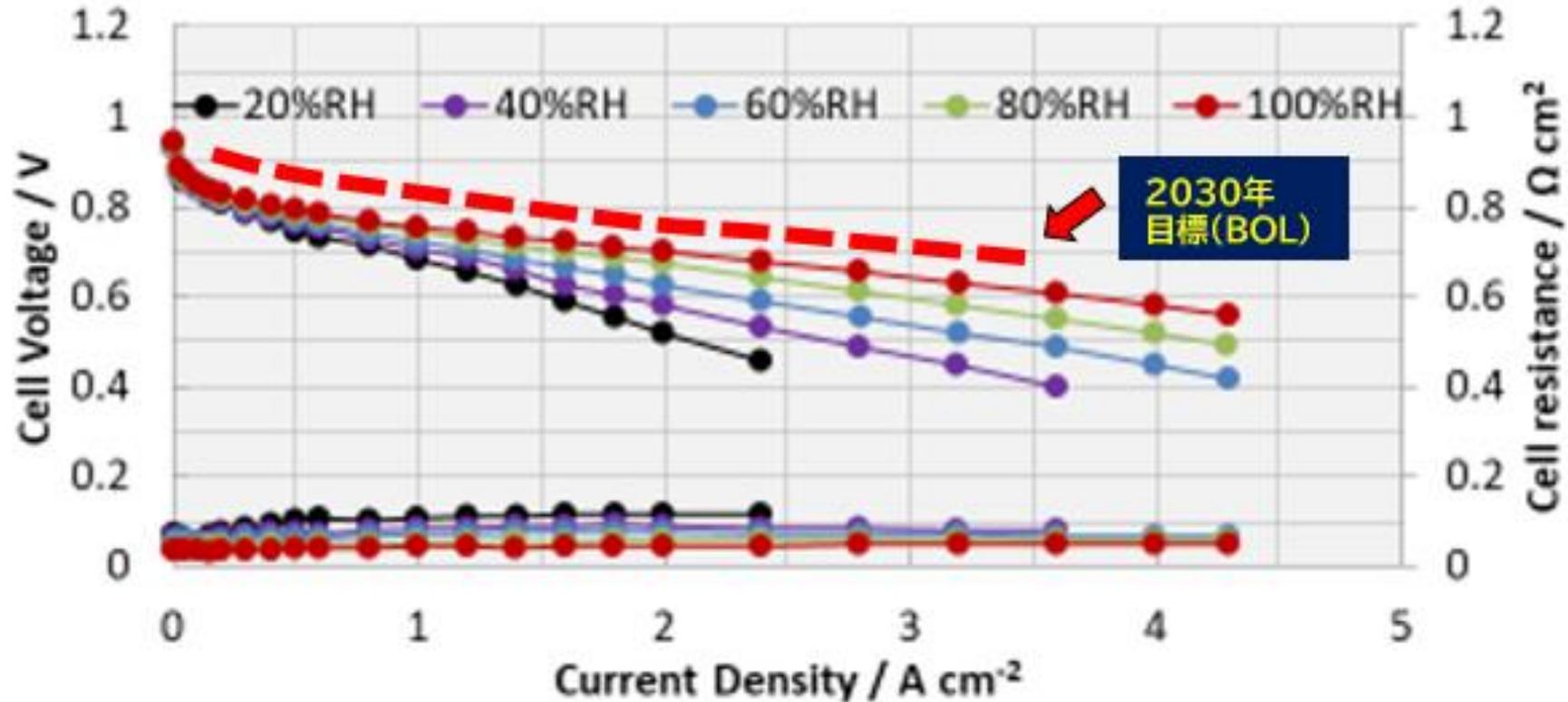


図3-A-a-2 Pt/Nb-SnO₂触媒をカソードに用いた単セルの性能(@80°C)

3. 研究開発成果について

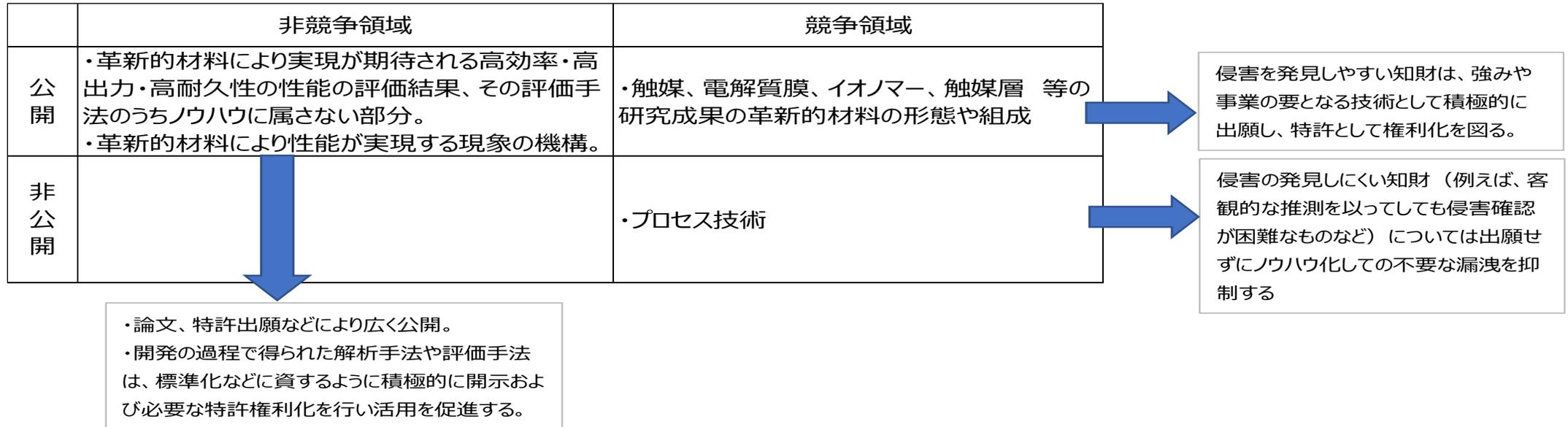
- 想定される研究開発成果

研究成果である 触媒、電解質、イオノマー、触媒層等に関わる材料、およびプロセス技術

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

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

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



3. 研究開発成果について

- (1) 研究発表 国際学会 11件、国内学会 17件
- (2) 論文 査読付学術論文 4件
- (3) 受賞実績 2件
- (4) 普及活動 講義・解説 4件、新聞報道等 11件、著書 4件

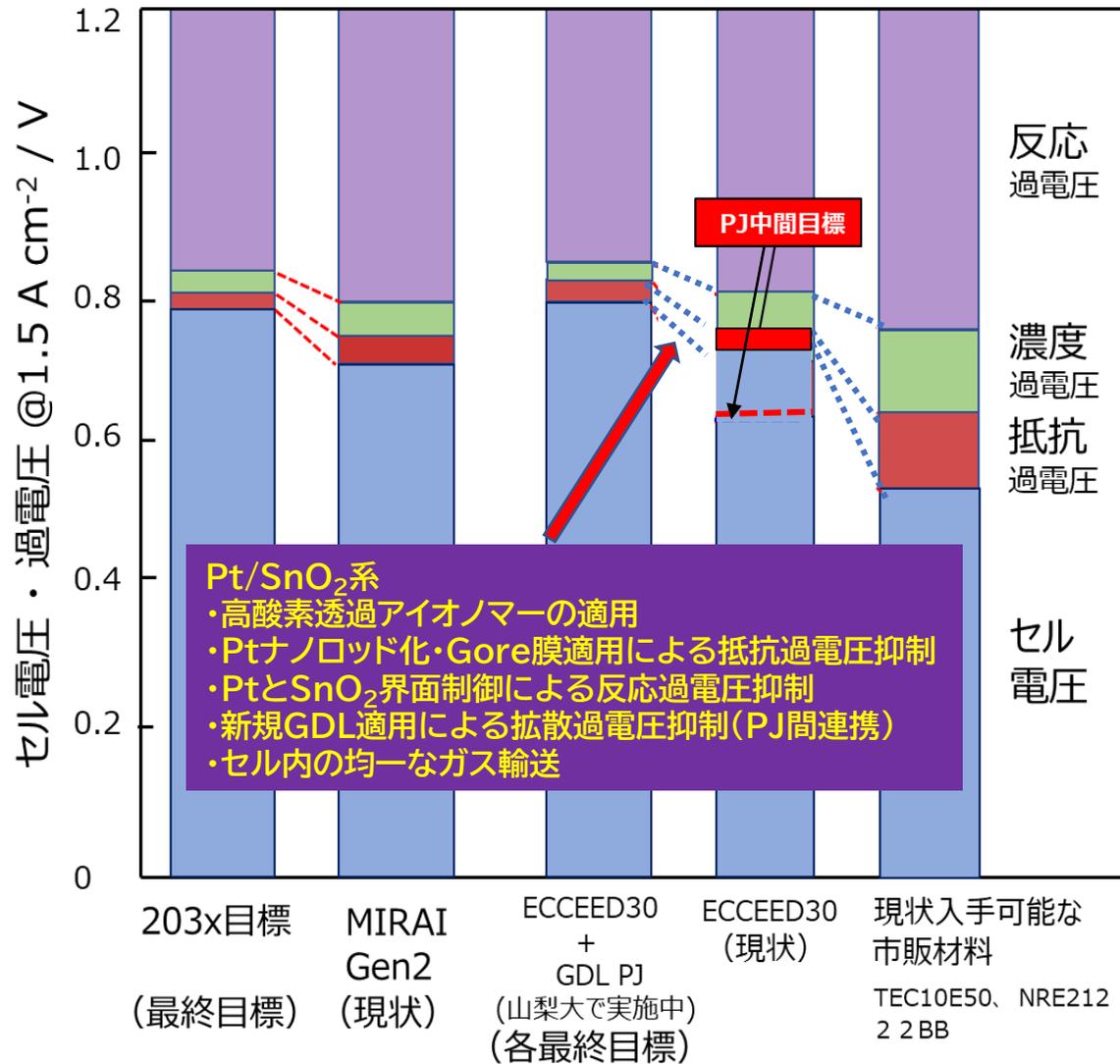
4. 今後の見通しについて

○研究開発を通じて見えてきた技術的課題とその解決方法

研究テーマ	課題	解決方法
A. 高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発	更なる高効率を目指し、反応過電圧を更に抑制するアイテムの探索、Pt構造の検討が必要である。	高酸素透過アイオノマーや既にPJ内で見出している修飾物の活用及びPtの結晶子径・結晶面・微細構造の精密制御を検討する。
A. 高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発	更なる高出力を目指し、拡散過電圧を更に抑制する触媒・触媒層構造の検討と、最適な評価セルの選択が必要である。	SAXS + DFTによる触媒層の構造モデル解析と流体シミュレーションを融合し、触媒層内の多孔構造・触媒の微細構造の最適化を図る。また、触媒層を量産レベルで塗工する企業の探索も検討する。評価解析PFとも連携し、最適な評価セルの検討を進める。
A. 高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発	高効率を図るためPt粒子径はより小さくなりつつあることから、更なる高耐久を目指すには、Ptの更なる酸化抑制や担体上へ高配向担持を図る必要がある。	Pt粒子の製造方法や熱処理方法等の再検討を図る。
A. 高効率・高出力・高耐久を実現する触媒の研究開発	鋳型カーボン（OMC）担体およびPt担持触媒開発において、MEA評価並びに外部機関への試料供試のため合成スケールアップが必要	OMC量合成を担当できるカーボンメーカーを選定し小スケール合成に成功。R5年度中のOMC担体の10gスケール合成達成とMEA評価、および外部試料供試を目指しスケールアップ検討を進める。
B. 高効率・高出力・高耐久を実現する炭化水素系電解質材料の研究開発	更なる高効率・高出力・高耐久を目指し、高プロトン導電性と高耐久性を両立する高次構造の構築が必要である。	製膜方法の検討、補強膜による物性改善を検討すると共に、放射光などを用いた高次構造とその温度・湿度変化を解析する。
C. 高効率・高出力・高耐久を実現する触媒層の研究開発	1)開発された新規セラミックス担体触媒やカーボン担体触媒のそれぞれの特性を活かす触媒層構造の構築。 2)産業界における起動停止手法の実態と要求仕様の把握とMEAベンチマーク。 3)開発された新規セラミックス担体触媒やカーボン担体触媒のそれぞれの劣化現象の。把握し、劣化を抑制する触媒層構造の構築。	触媒の電子構造・微細構造制御を活かす触媒層構築プロセスを適応、高酸素透過アイオノマーを活用する。PEFC評価解析プラットフォームや関心表明企業の評価結果や意見を考慮しそれぞれの産業界のニーズ把握する。大阪大学と山梨大学の高度解析技術・シミュレーション技術も使い性能発現メカニズム解明を進める。

4. 今後の見通しについて

最終目標へのアプローチ



出力性能向上の取り組み

高温・耐久性向上の取り組み

4. 今後の見通しについて

○成果の実用化に向けた想定スケジュール

2025年	2026年	2027年	2028年	2029年度以降
製品設計	市場開発	設備投資	生産	販売
設計支援				
市場開発支援				
製品開発支援				
	生産設備仕様検討支援			
			生産立ち上げ支援	
				販売後対応支援

ご清聴ありがとうございました。

今後ともぜひ、

**ご指導ご支援を賜りますよう
よろしくお願いいたします。**