

## 参考資料

2004 年度 JARI 国内訪問インタビュー調査結果の概要

## インタビュー訪問先一覧

調査対象機関	訪問先	訪問日時
施設見学	・屋久島水素ステーション	2005年3月14日
大学・公的研究所	・山梨大学	2004年12月21日
	・同志社大学	2005年1月27日
イオン交換膜・触媒・ セパレータメーカー	・旭化成	2005年2月4日
	・住友金属工業	2005年1月28日
FC電池メーカー	・三菱電機	2005年1月28日

# I. 「屋久島における水素ステーション受容性」研究プロジェクト

## 1. 調査概要

屋久島において鹿児島大学を中核機関とする大学間共同研究チーム（参加大学：国際連合大学、豊橋技術科学大学、神奈川大学等）が中心となって実施している「屋久島における水素ステーション受容性」研究プロジェクトの関連施設等の視察を行った。

屋久島は、平成 5 年に世界自然遺産指定された鹿児島県薩摩半島の南 65km に位置する面積約 500km<sup>2</sup>、周囲約 132km の山岳と森林からなる島である。島の電力は、地理的・気候的特徴からほぼ 100%水力発電により賄われている。

この屋久島においては、大学の研究者が中心となって、平成 13 年度から平成 15 年度まで科学技術振興調整費による「循環型社会システムの屋久島モデルの構築」研究<sup>注)</sup>（以下：屋久島ゼロエミッションプロジェクト）が行われてきた。このプロジェクトは、大量生産・大量消費の旧来型パラダイムから脱却することによって地域の自立を目指す「屋久島モデル」の構築を目的として行われた。このプロジェクトにおいて、屋久島が持続可能な社会システムを構築するだけのポテンシャルを有していることが定量的に明らかにされ、今後の発展方向として屋久島の豊富な水力エネルギー（需要<ポテンシャル）を用いてエネルギー的自立を目指したゼロ CO<sub>2</sub> 社会が提案された。

この「屋久島ゼロエミッションプロジェクト」の発展として、平成 16 年度より大学間共同研究チームは、水素ステーションを島内に設置し、各研究者の独自予算で水素エネルギー社会の構築に向けた「屋久島における水素ステーション受容性」研究プロジェクトを開始した。本プロジェクトでは、屋久島での循環型社会システムのモデル構築を目指し、エネルギー自立システムの実証試験を推進している。また、このプロジェクトに賛同した、鹿児島大学の委託を受けた地元企業の屋久島電工が水素ステーションの運用・保守を、本田技術研究所が燃料電池車の走行実験を担当し、このプロジェクトに参画している。本調査は、「屋久島水素ステーション」及び「屋久島水力発電所」を視察し、現地にて本田技術研究所ならびに屋久島電力のインタビューを行なうとともに、「屋久島における水素ステーション受容性」研究プロジェクトに関する URL を参考にまとめたものである。

---

<sup>注)</sup> 文部科学省科学技術振興調整費 HP より (<http://61.193.204.197/kgchead.html>)

## 2. 「屋久島における水素ステーション受容性」研究プロジェクトについて

### (1) プロジェクト概要

屋久島では、鹿児島大学を中核機関とする大学間共同研究チームが屋久島電工および本田技術研究所の協力のもと「屋久島における水素ステーション受容性」研究プロジェクト（以下：屋久島水素ステーションプロジェクト）が実施されている。

鹿児島大学を中核機関とする大学間共同研究チームのメンバーは、平成13年度～15年度の3年間にわたって文部科学省科学技術新興調整費を獲得し、屋久島ゼロエミッションプロジェクトを行ってきた。平成16年度より、本田技術研究所、屋久島電工が同プロジェクトの趣旨に賛同し、科学技術振興調整費プロジェクトの成果を発展させる形で「屋久島水素ステーションプロジェクト」に参加協力することとなった。

大学間共同研究チームは、国際連合大学の鈴木基之特別学術顧問を代表として、鹿児島大学工学部の高橋武重教授（中核機関代表）および豊橋技術科学大学エコロジー工学系の藤江幸一教授（21世紀COE拠点リーダー）を副代表として14名の研究者から構成されている（表-1）。

研究者らは、二酸化炭素を排出せずに水素を製造できる屋久島は水素社会システムの研究に適していると考えており、生活エリアにステーションを建設し、定期的な走行試験を行うことによって、新しいシステムの社会的受容性をどのように高めていくかを基礎実証データから自然科学的、社会科学的、国際的な見地から検討・整理していくとしている。また、持続可能な社会を構成する1つのコンポーネントとして水素利用を考えており、屋久島の持続可能社会が一步実現に近づくと同時に、日本のみならず世界にこの成果が適用されることが期待されると述べている。

具体的なプロジェクトの内容としては、屋久島電工が鹿児島大学の委託を受け、上屋久町宮之浦の同社敷地内に水素ステーションを建設し、運用を担当している。その水素の供給を受け、本田技術研究所が、最新型燃料電池車「FCX」の走行テストを実施し、鹿児島大学などが、水素ステーションの受容性確立に向けた技術的検討や水素社会に向けての社会的受容性に関する研究などを行っている。

表－ 1 「屋久島における水素ステーション受容性」研究プロジェクトの概要

プロジェクトの目的	屋久島における水素ステーション受容性の確立研究
プロジェクトの概要	鹿兒島大学が中核機関となり，同大学の委託を受けた屋久島電工が上屋久町宮之浦の同社敷地内に水素ステーションを建設・運用。その水素の供給を受け，本田技術研究所が，最新型燃料電池車「FCX」の走行テストを実施。鹿兒島大学などが，受容性確立に向けた技術的検討や水素社会に向けての社会的受容性に関する研究，先進他地域との比較検討，持続可能社会構築におけるゼロ CO2 社会のあり方の研究を行う。
実施場所	屋久島島内 (水素ステーションは：上屋久町宮之浦の屋久島電工敷地内に設置)
大学間共同研究チーム	鈴木基之（代表） 国際連合大学・特別学術顧問，放送大学・教授 高橋武重（副代表，中核機関代表） 鹿兒島大学工学部・教授 藤江幸一（副代表） 豊橋技術科学大学エコロジー工学系・教授，21 世紀 COE 拠点リーダー 藤田晋輔 鹿兒島大学地域共同研究センター・客員教授 上村芳三 鹿兒島大学工学部・助教授 甲斐敬美 鹿兒島大学工学部・助教授 高梨啓和 鹿兒島大学工学部・助教授 幡手泰雄 鹿兒島大学工学部・教授 大木章 鹿兒島大学工学部・教授 吉田昌弘 鹿兒島大学工学部・助手 中島常憲 鹿兒島大学工学部・教務職員 松本安生 神奈川大学外国語学部・助教授 守田和夫 鹿兒島大学農学部・教授 寺岡行雄 鹿兒島大学農学部・助教授
プロジェクトの費用	各研究者の独自予算
協力企業	屋久島電工（水素ステーションの設置，運営） 本田技術研究所（燃料電池車の走行試験）

## (2) プロジェクトにおける各主体の役割について

本プロジェクトにおける各主体の役割分担を図-1に示す。

鹿児島大学は本プロジェクトの中核機関であり、水素ステーションの受容性確立に向けた技術的検討（水素製造，エネルギー供給ネットワーク等），神奈川県は水素社会に向けての社会的受容性に関する研究，豊橋技術科学大学はアイスランドなどの先進他地域との比較検討，国際連合大学が持続可能社会構築におけるゼロ CO<sub>2</sub>社会のあり方の研究を主に担当している。豊橋技術科学大学未来ビークルリサーチセンターも環境低負荷自動車社会実現の観点から協力している。

一方，地元企業の屋久島電工は鹿児島大学の委託を受け，上屋久町宮之浦の同社敷地内に平成16年3月水素ステーションを建設し，4月下旬より運用している。このステーションを用いて，同社が自然エネルギーである水力から発電した電力で水を電気分解して水素を製造している。

また，本田技術研究所は，世界自然遺産である屋久島の豊かな自然の保守とエネルギー創生の両立を目的とする同プロジェクトに賛同し，鹿児島大学から水素の供給を受け，最新型燃料電池車「FCX」の走行テストを実施している。

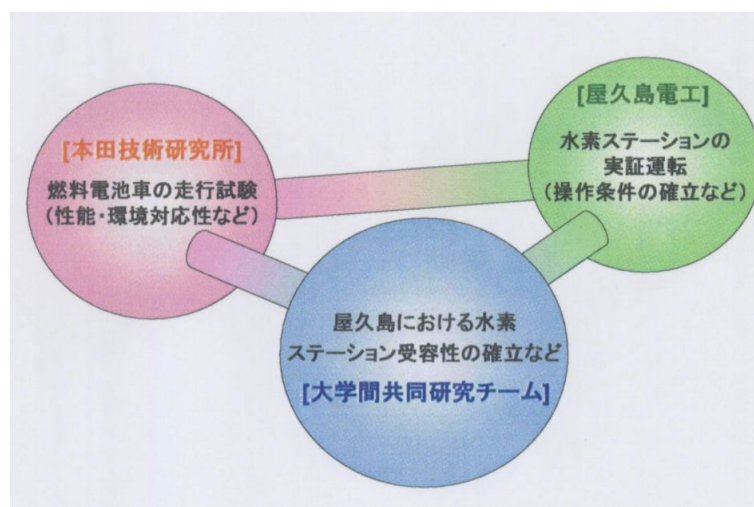


図-1 本プロジェクトにおける役割分担

### 3. 屋久島水素ステーションの視察

鹿児島大学が屋久島電工敷地内に設置、運用している水素ステーションを視察した（表-2）。また、FCXの試乗および本田技術研究所との意見交換を行った。

表-2 視察概要

日時	平成17年3月14日（月）15:00～16:00
場所	屋久島電工敷地内水素供給ステーション
対応者	屋久島電工 本田技術研究所

#### (1) 屋久島水素ステーション視察

鹿児島大学は、屋久島電工に委託し、上屋久町宮之浦の同社の敷地内にPEM水電解法（図-2、3）による水素製造設備を設置している。圧縮機、ディスペンサはAirProducts製であった。

水素ステーションの運営・管理は屋久島電工が担当しており、水素充填は有資格者が行っている。水素供給に関連するデータは鹿児島大学が収集し、本田技術研究所が水素の供給を受けFCXを走行させており、2005年度も継続する見込みである。

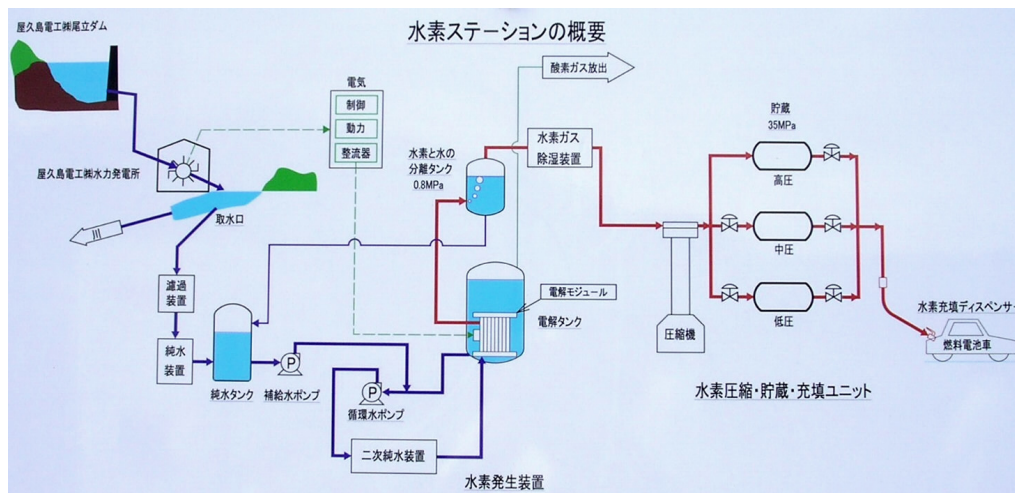


図-2 水素ステーションの概要



図－ 3 鹿児島大学の水素ディスペンサ(左)と水素製造装置(右)

## (2) FCX(HONDA 製 STACK 搭載車) 試乗

- ・外気温 8℃で海辺から山岳コースを走行（山岳部は 13 日の積雪の為通行止め）。



図－ 4 プロジェクトで走行するホンダ FCX(HONDA 製 STACK 搭載車)

## (3) 本田技術研究所との意見交換

世界自然遺産である屋久島の豊かな自然の保守とエネルギー創生の両立を目的とする同プロジェクトに賛同し参画している。また、研究の1つのフィールドとして0～1,000mの急勾配な道路および海岸地域での走行テストを実施している。島内には高地や海岸地域があり、1回の走行試験で様々な状況下における試験が実施できることがメリットであるという。

FCX およびスタッフは常駐ではなく、FCX（図-4）による走行試験を実施する度に FCX とスタッフが屋久島に来て走行試験を行っている。屋久島の四季を経験するため年間4回、1



回の走行試験は2週間程度で今回が4回目であった。

本田技術研究所は、FCXの走行部分を担い、データについては、一般的な燃費について大学間共同研究チームと情報交換を行っている。

#### 4. 水力発電施設の視察

島内のほぼ100%の電力を賄っている屋久島における水力発電施設の視察を行った(表-3)。

表-3 視察概要

日時	平成17年3月15日(火) 9:00~10:00
場所	安房第二発電所
応対者	屋久島電工

##### (1) 屋久島における電力

屋久島は年間降水量8,000mm、平均標高が600mという水力資源の宝庫であり、その豊富な水を有効活用し、水力発電を行っている。島内のほぼ100%の電力を水力発電で賄っているが、屋久島電工は発電電力量の約2割(14,000人、約6,500世帯)を島内民需用に供給し、約8割をSiC(炭化ケイ素)製造用に自家消費している。

##### (2) 水力発電設備

屋久島電工の水力発電設備は、千尋滝発電所(1.3MW×1機)、安房川第一発電所(12MW×2機)、安房川第二発電所(17MW×2機)の3ヶ所あり、総発電力は約60MWである。

下流に在る第二発電所は、上流の千尋滝発電所及び第一発電所で利用した放流水を再度利用し発電する仕組みで、地下170mに設置している。

水力発電設備の運転は、第二発電所の地上にある中央制御所で集中制御を行っており、発電された電気は、66kVに昇圧して宮之浦変電所に送電している。またエマージェンシー用として火力発電設備も所有している。



## II. 山梨大学渡辺教授訪問インタビュー調査報告

訪問日時	平成 16 年 12 月 21 日 (火) 10 : 00~12 : 00
場 所	山梨大学クリーンエネルギー研究センター (山梨県甲府市)
応対者	山梨大学クリーンエネルギー研究センター センター長 渡辺政廣

### 1. 山梨大学クリーンエネルギー研究センターの概要について

- ①本センターの始まりは、昭和 53 年に燃料電池実験施設として文部省 (現文科省) の 10 年間の時限立法で建設されたときに遡る。その後、平成元年に学内の共同研究施設 (学内特別施設) として、建物・予算が 10 年間継続された。平成 13 年にそれまでの燃料電池部門と太陽電池・環境科学部門を加えて、新たにクリーンエネルギー研究センターとして発展スタートした。
- ②触媒の基礎研究は、実験設備建設 (昭和 53 年) の 10 年位前から行っており、施設設置に伴い、実用触媒、ガス拡散電極の研究をスタートさせた。
- ③現在の主要なテーマは、固体高分子形燃料電池の材料と電極、電池の研究である。それ以外では、中温動作の固体酸化物形燃料電池を十数年間続けてきている。
- ④組織としては学生を含めて燃料電池部門で約 50 人、太陽電池・環境部門も 50 人に近い人数である。

### 2. 燃料電池の基本材料・技術に関する渡辺教授の研究について

#### (1) 渡辺教授の研究概要について(表 1)

- ①研究の内容としては、アドアトム法による電極触媒設計法、高分散触媒の設計・作製と触媒機構の評価、ガス拡散電極の設計とその利用や PEFC のためのポリマー電解質の設計、ゼオライト担持触媒による選択 CO 酸化などがある。最近では、改質触媒、固体酸化物形燃料電池も研究している。
- ②さらに、最近では水蒸気改質触媒、変性触媒の研究や、金属セパレータの研究を展開している。
- ③最近では国の産業活性化のための「リーディングプロジェクト」を受託し、次世代高分子形燃料電池用の革新的材料研究とその実用化を自動車、家電、材料メーカーと連携して推進している。
- ④SOFC の中温動作を可能とする電極設計概念として、電子・イオン両導電性酸化物微粒子焼結体を用いることを 1990 に提案し、内田教授と共に今日まで展開研究を、また近年はそれを中温水蒸気電解に応用する研究にも発展させている。

表 1 渡辺教授の主な研究テーマ

固体高分子形燃料電池	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢合金電極触媒の設計と触媒作用の解明</li> <li>➢新型炭化水素系高温作動電解質の合成</li> <li>➢高性能膜・電極接合体 (MEA)の設計</li> <li>➢次世代材料を用いた自動車用・家庭用新型電池の評価</li> <li>➢次世代材料を用いた小型・携帯用新型電池の評価</li> <li>➢耐腐食性金属セパレータの開発</li> </ul>
燃料製造触媒	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢新手法による触媒担持法の開発</li> <li>➢メタン改質・CO 変性による水素燃料製造の研究</li> <li>➢改質ガス中の CO 選択酸化除去触媒の研究</li> </ul>
固体酸化物形燃料電池	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢低温下作動用新構想アノード、カソード開発</li> <li>➢低温作動電池作成・評価</li> <li>➢燃料電池技術を用いた製鉄排ガスからの水素製造</li> <li>➢技術応用による高温水蒸気電解の研究</li> </ul>

(2) 触媒に関する研究について

a) アドアトム法による触媒設計について

- ①担体となる電極 (B: 例えば白金) の上に異種の原子 (A: 例えばルテニウム) を分散析出させた電極をアドアトム触媒という。この特徴は、一般の合金と違い第二成分が電極内部にまったくない 1 原子層合金であるということで、A - B の組み合わせにおいて熱力学的に不安定な組み合わせまで含め、容易につくり出すことが可能。
- ②1975 年ころから、山梨大学の電気化学研究グループにおいて、主として貴金属電極触媒表面に種々のアドアトムを制御析出させた任意の組成のアドアトム電極を作成する方法と、その触媒作用を研究してきた。アドアトムとは、吸着した原子という意味であり、もともとは当研究グループの造語である。
- ③一連の研究により、アドアトム電極と通常の合金電極において、表面の A/B の組成比が同じなら、触媒活性が同等であることなどが明らかに示された (図 1)。
- ④周期律表のいろいろな元素を白金やパラジウム、ロジウムの上に載せてメタノールの酸化や CO 酸化等のいろいろな触媒挙動を調べ、アドアトム触媒の設計を展開している。
- ⑤アドアトム法は、触媒の研究法として現在は広く利用されている。メタノールや CO 酸化など高活性触媒設計に関する論文は多数引用され、たとえば白金 - ルテニウム触媒などに関する二元触媒機構は、定説としてその引用回数も 300 回以上あった。

## アドアトム法による触媒設計

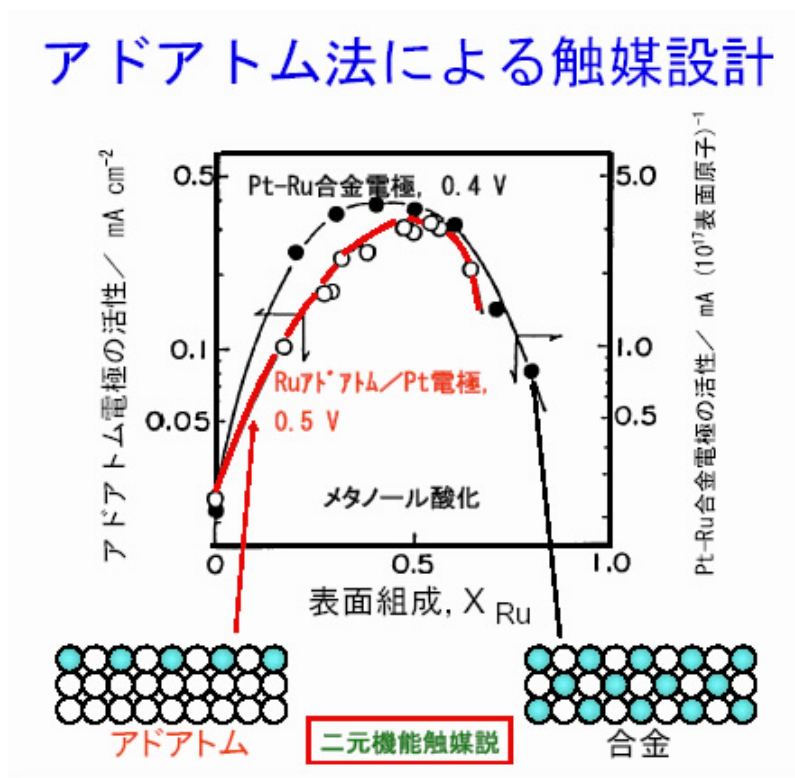
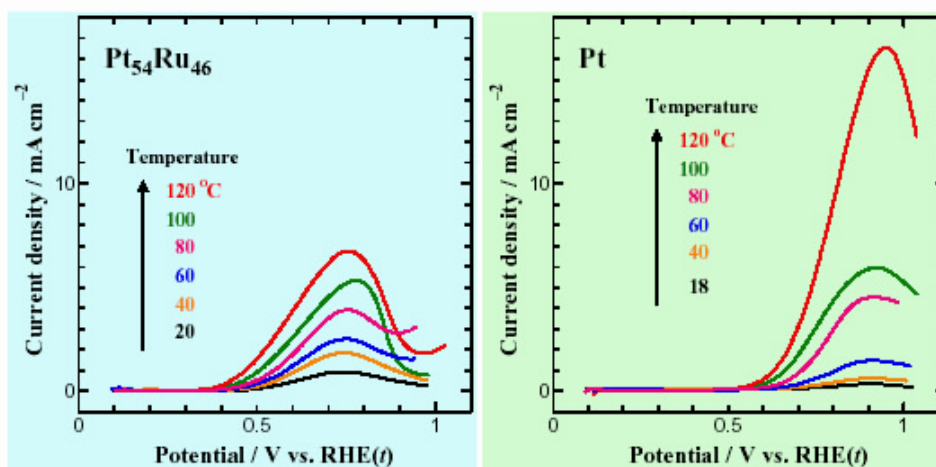


図 1 アドアトム法による触媒設計

### b) 高温作動化によるメタノール酸化活性の増大評価

- ①合金触媒は合金化することによって性能が上がる。温度を上げれば活性が上がる。しかし、120℃まで温度を上げたとき触媒活性が何処まで維持されるか、どんな挙動を示すのかというのは調べられていない。当研究グループでは、室温から高温までの固有触媒活性の新しい評価法（加圧型薄層フローセル法）を始めて確立した。
- ②この評価法を用いて高温作動におけるメタノール酸化活性について調べた結果、白金・ルテニウム電極は、高い温度でも白金より0.2ボルトくらいメタノールの酸化に対して高い活性を示すことがわかった（図2）。また、低い温度だけではなく、温度を上げるとこのような割合で大きく触媒性能が上がることを調べることができた。

## 高温作動によるメタノール酸化活性の増大



電解液: 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0.1 M HClO<sub>4</sub> (流速 0.2 mL s<sup>-1</sup>)

**PtRu電極**: Pt電極よりも0.2V以上低い電位から反応開始。  
 120°Cの電流密度 (0.5 V)  
 20°Cの 1.3倍, 60°Cの 4.4倍

図 2 高温作動によるメタノール酸化活性の増大

### c) 耐 CO 被毒性アノード触媒の開発

- ①改質ガス型 FC の場合, 耐 CO 被毒性アノード触媒の開発が課題となる。一般的な白金・ルテニウム触媒以外の組み合わせとして, 卑金属の触媒についても可能性を検討している。白金・鉄合金や白金・コバルト合金等である (図 3)。
- ②白金・コバルト合金は耐 CO 被毒性があり, カソード触媒としても活性が高いという報告が最近 GM からあったが, 当研究グループが最初にそれを示している。
- ③卑金属との合金においては, 非金属が表面から溶け出して表面に白金だけの薄い層からなる保護層ができ, 中の合金を守っているということを明らかにした。
- ④こういった合金では, 表面は白金だが, 中まで白金のものとは異なる挙動を示す。下の合金の電子構造が表面の白金の電子構造を変えていて, 一酸化炭素が付きにくくなったり, 酸素が付きやすくなったりする効果出ていると考えられる。(図 4)
- ⑤こうした触媒の設計や触媒機構を国際学会でも提案し, 現在, 国際会議でも話題になっており, いろいろな方法でメカニズムの確認等が行われている。

# 耐CO被毒合金アノード触媒の開発

耐CO被毒Pt合金のスクリーニング結果

4a	5a	6a	7a	8			1b	2b	3b	4b	5b
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

優秀
  良
  不可

色々な元素と白金を組み合わせて、新しい合金の探索を行った。

図 3 耐 CO 被毒性アノード触媒の開発

## 耐CO被毒性向上の説明図

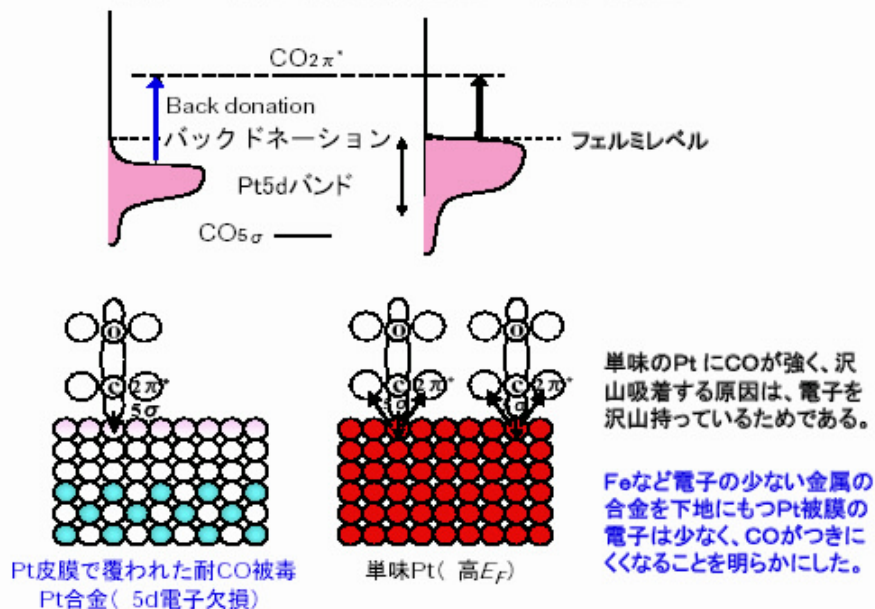


図 4 耐 CO 被毒性向上の説明図

#### d) 高性能カソード触媒の開発について

- ①燃料電池の効率ロスを見ると、全損失の約8割をカソードでのロスが占め、高性能カソード触媒の開発は重要な課題である（図5）。
- ②カソード触媒を卑金属との合金にすると酸素の還元性能が数倍高くなる。図6は卑金属と合金化したものの還元電流、酸素の反応電流を見たものであるが、白金より0.2ボルトくらい余分に電圧が出て、より高い電位で還元反応が起こることがわかった。
- ③鉄などの卑金属をPtに混ぜると、Ptの電子密度が下がり、余計に電子を欲しがるため、酸素分子から電子をより引き抜きやすくなって反応を促進すると考えている。
- ④このような効果の一方で、そういう合金の上では、膜の劣化の原因物質のひとつである過酸化水素が出てくる始めてのデータを示して実証した（図6）。いま、その原因について議論を始めたところである。

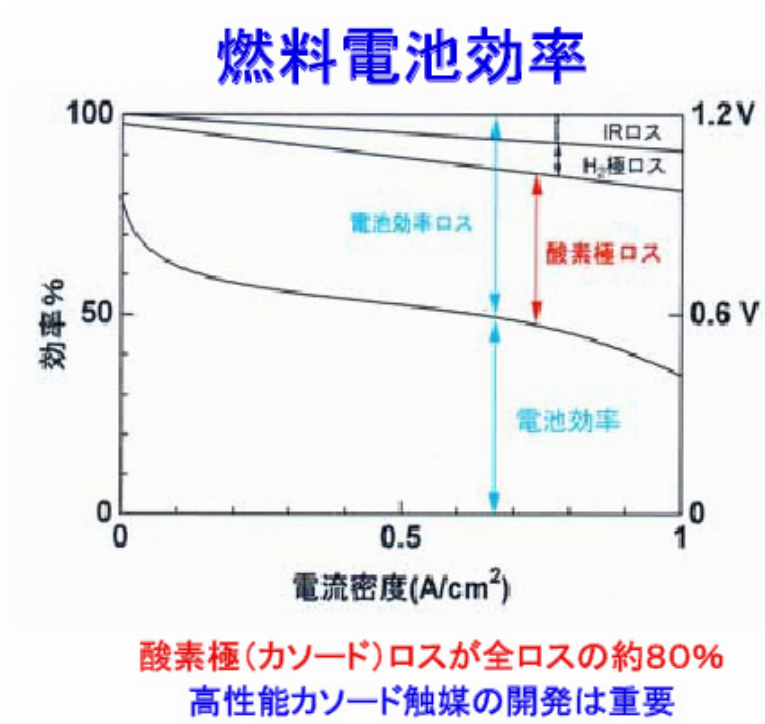


図5 燃料電池効率



## 酸素還元反応の対流ボルタモグラム

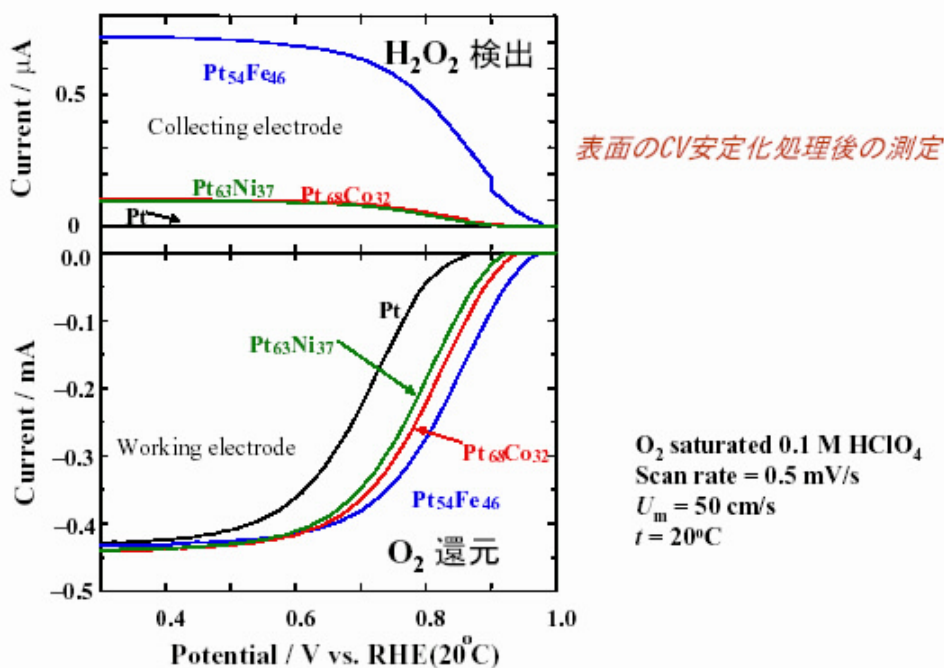


図 6 酸素還元反応の対流ボルタモグラム

### (3) 新規電解質膜に関する研究について

#### a) 自己加湿型電解質膜について

- ①我々は、クロスオーバーの抑制および膜の自己加湿を意図した新規の電解質膜を提案している。膜の中に極微量のナノメートルサイズの白金超微粒子触媒、酸化物(TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>)超微粒子の何れか、または両者を高分散させたものである。(図 7)
- ②クロスオーバーしてくる水素と酸素を逆用して白金触媒上で水を生成させ、その生成水を酸化物超微粒子に吸着保水させて、膜を内部から加湿して含水率を高く保つものである。そのため、自己加湿ができ、外部から加える水の量も減らせる。かなり膜の劣化と加湿の問題を軽減させられると考えている。最近の実験では、0.09mg/cm<sup>2</sup>程度の白金量で試験している。もっと減らすことも可能である。
- ③触媒分散によるアノード、カソードへの反応ガスのクロスオーバーを抑制やMEA 中での過酸化水素の分解は、電解質膜の劣化抑制効果をもたらすと考えている。

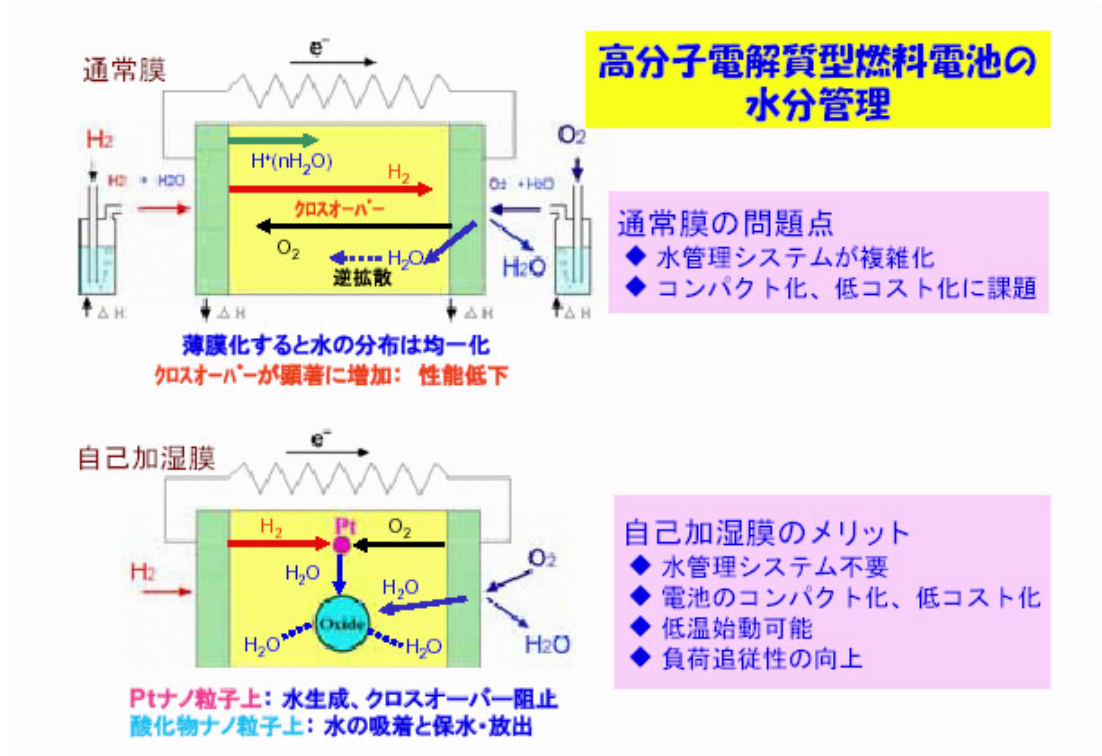


図 7 自己加湿型固体高分子膜の概念図

b) 非フッ素系電解質膜の開発について

- ①我々は、アロマ系（ポリイミド系）の電解質膜を開発している。アリル系の化合物の中に、直接スルホン基を導入する。嵩高い分子を中に入れ込むことによって、ナノサイズの保水孔を作るといった単純なコンセプトを展開している。
- ②直接スルホン基を導入すると、高い導電性を示す反面、加水分解性やNのところを攻撃されやすくなる。それに対して、例えば、Nのところをエーテル基を通して、長い側鎖をつけ、その先にスルホン基を付ける等して、高い導電性と加水分解性の改良を行っている。炭化水素の分子を一部入れたりもしている。
- ③この膜は、フェントン試薬という酸化テスト用の非常に強い酸化剤でテストしても耐久性が上がっているし、140℃という熱水に一晩つけても変化しない。機械的な強度が高いことも確認している。
- ④例えば、DMFC や温度の低い運転条件においては、十分に実用的なものできていると考えている。例えば、導電率だけでみると、従来のナフィオン膜の10倍という世界最高値を出している。
- ⑤携帯用でフッ素系の膜を使うと、完全に回収することができない場合、フッ酸が出てしまい社会問題になる。そのため炭化水素系の膜を使うしかないと考えている。

### 3. 燃料電池に関して今後重要となると考えられる研究テーマについて

#### (1) PEFC 実用化に向けて解決すべき重要課題

表 2 PEFC 実用化に向けて解決すべき重要課題

高性能・低コスト化	<ul style="list-style-type: none"><li>・触媒担持量の低減 ca. 1/10</li><li>・低 Pt 担持での MEA 高性能化</li><li>・電解質（膜）コストの低減 ca. 1/20</li><li>・セパレータコストの低減 ca. 1/20</li></ul>
信頼性向上	<ul style="list-style-type: none"><li>・劣化等の原因解明と改善</li></ul>
燃料供給等の環境整備	<ul style="list-style-type: none"><li>・水素貯蔵技術</li><li>・クリーンガソリン, GTL, 高純度 H<sub>2</sub> の新製法の開発</li></ul>
公的規制緩和, 国際標準化	

#### (2) 触媒担持量の低減・低Pt 担持での MEA 高性能化について

- ①白金の使用量を 1/10 にするというのは、なにか合金を一つ見つけたということだけでは、達成できないと考えている。活性を上げつつ白金の使用量を下げる。また、温度を上げて使用する。さらには触媒の利用率を上げるような拡散層の作り方などを組み合わせ使用量全体を下げることで達成するしかないと考えている。
- ②触媒のカーボン単体上のシンタリングも問題だが、自動車用だと触媒層から膜の方に溶解してきて再析出するというカソードの問題もある。これを抑えるのも課題ある。
- ③触媒の低減や新しい触媒の開発も直近と長いレンジの両方を睨んで行わなくてはならない。

#### (3) 信頼性の向上について

- ①実用化という意味で、いま一番ネックになっているのが、固体高分子膜の劣化の問題である。膜の劣化要因の解明とその改善策が重要な研究テーマである。
- ②膜の劣化には、クロスオーバーがかなり寄与することがわかってきており、彼らの提案している自己加湿膜はその解決にも有効であると考えられる。
- ③ただし、車用の 5 千時間という目標に向け、触媒自体の課題を一步一步、問題を解明しつつ何とかクリアして行かなければならない。やれば何とかなると考えている。フッ素系、非フッ素系の膜にしても、最近は耐久性も高まっている。通常は 70~80℃で、ピーク時に 120℃で運転するような考えであれば、ある程度の目途が立ってきたのではないかと思う。
- ④しかし、膜材料については、フッ素系の膜で実用化しなければ、次はないと思っている。まずは従来膜の改良で導入を図り、低コスト・高温作動が可能であり、環境適合性にも優れたフッ素系に代わる膜を、今のうちから研究していくことも重要である。

(4) その他

- ① いま NEDO で、劣化要因の解明とそういうものを評価する方法の検討が進められているが、もっと新しい評価方法があってもよいと思っている。例えば、可視化による評価である。水や温度の分布だけでなく、反応物自体の分布といったものを評価することが必要だと思う。
- ②個人的には、セパレータはメタルで実現できないかと考えている。
- ③自動車メーカーは皆自分たちの中でやろうと考えているようだが、困っている課題をオープンにして、基礎研究者をも取り込む必要があると思う。いまは出している情報は出来るだけ出して、問題点や解決法の共有化こそが招来の大きな発展につながるものと考えている。

4. 国プロ等への参画状況について

- ①リーディングプロジェクト（NEDO）で研究している。アノード触媒、カソード触媒、膜自体、小型セルでの評価、材料の耐久性の評価、模擬スタックを企業一緒に研究するなどである。また、水素燃料の製造触媒もやっている。ダイレクトメタノール燃料電池関連では、クロスオーバーが少なく高導電率の膜の研究、メタノール用触媒、カソード触媒のテスト等である。（図8）
- ②また、一部の電解質膜に関しては、山梨大学の宮武助教授が NEDO のプロジェクトでも研究開発を行っている。



図 8 次世代型燃料電池プロジェクト

### III. 同志社大学稲葉助教授訪問インタビュー調査報告

訪問日時	平成 16 年 1 月 27 日 (木) 15:00~17:00
訪問場所	同志社大学工学部 稲葉研究室 (京都府京田辺市)
応対者	同志社大学工学部 機能分子工学科 稲葉稔 助教授

#### 1. PEFC の MEA 劣化に関する研究について

##### (1) 研究の経緯

- ① NEDO プロジェクトとして平成 13~16 年度まで「固体高分子形燃料電池の劣化要因に関する研究」が実施されている (図 1)。これは産・官・学の協同プロジェクトであり、この中で当研究グループは電解質膜の劣化に関する研究をしている。
- ② きっかけは、関西地区の家庭用コージェネ FC メーカーとユーザーから平成 13 年度当時、PEFC は耐久性に非常に問題があるので研究してほしいと依頼され、平成 13 年度の公募に産・官・学の委託研究として応募したのが始まりである。
- ③ 研究プロジェクトの目標は、劣化の因子の抽出とそのメカニズムを基礎的に解明すること、耐久性の向上と加速劣化試験法検討のための指針を示すことである。
- ④ 大阪科学技術センターでは、単セルの長期連続運転試験を実施し、様々な運転条件でどのような劣化が起こるかについて試験し続けている。約 3 年運転しており、この 3 月で終わる予定。2 万時間弱くらいまで運転できたものもある。
- ⑤ 同志社大学では主に過酸化水素副生の関わる劣化要因についての研究を行っている。産総研の関西センターでは、特に水素欠乏運転時などの、触媒の劣化に関する研究を行っており、つくばでは、微量不純物が酸素の還元反応に及ぼす影響について基礎的な研究を行っている。福井工業大学では、水の輸送問題で、特に膜内の水のマネジメント、水管理をテーマにしている。最近では可視化セルを使ってどのように水が生成するかを研究している。
- ⑥ 最初は、家庭用の FC メーカーから情報を得て研究を進めてきた経緯があるが、自動車用 FC とは運転条件は違うものの、基本的な問題点は共通と考えている。

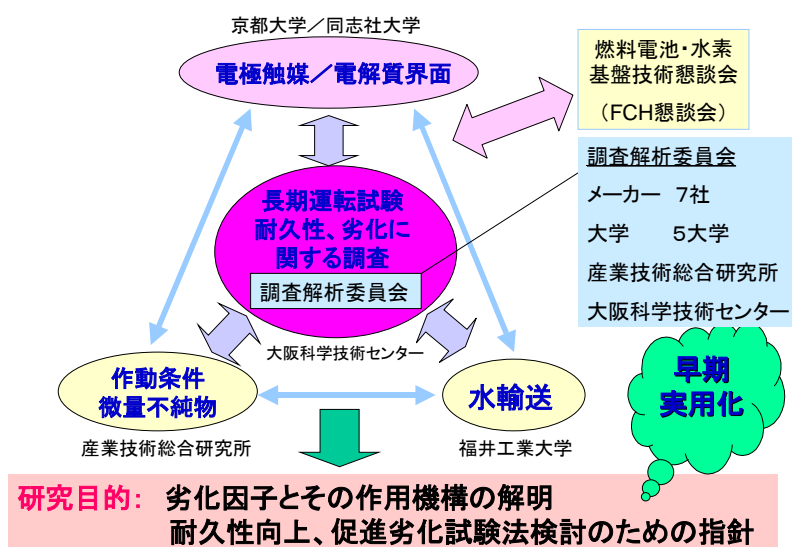


図 9 「固体高分子形燃料電池の劣化要因に関する研究」について

## (2) 当研究グループにおける研究の概要

- ① 当研究グループでは、過酸化水素副生に関する劣化機構の解明に取り組んでいる（表 1）。基本的に白金の上では過酸化水素は生成しにくいと考えられてきたが、現象として膜が劣化するので、過酸化水素のような強酸化性のものが生成し、膜を分解しているものと考えて取り組んでいる。
- ② 第一にナフィオンに代表されるパーフルオロ系の電解質膜の過酸化水素に対する耐性を調べている。
- ③ 第二に、酸素還元反応によって過酸化水素は白金触媒上で生成するのか、しないのか、生成するとしたらどのように生成するのかというのをモデル電極で実験して調べている。
- ④ 最後は実際に単セルを使った劣化機構の解明を目指し、特に開回路のガスのクロスリークによる劣化について研究を行っている。開回路とは、自動車であればアイドリング等の低負荷時の運転に相当する。

表 3 MEA 中の過酸化水素の発生と劣化機構の解明について

1. ナフィオンの過酸化水素に対する耐久性試験	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ナフィオンは過酸化水素に対して完全に安定ではない</li> <li>・ <math>\text{Fe}^{2+}\text{Cu}^{2+}</math> といった陽イオンの混在による著しい劣化の促進</li> </ul>
2. 酸素還元反応における過酸化水素形成メカニズム	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 回転リングディスク法を用いた分析</li> <li>・ カーボン上の白金担持量の効果</li> <li>・ 白金の凝集による効果</li> </ul>
3. ガスクロスオーバーとその劣化に対する影響分析	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ガスクロスオーバー (<math>\text{H}_2</math>, <math>\text{O}_2</math>) と触媒による酸化反応</li> <li>・ 開回路条件におけるシングルセルを用いた耐久性試験</li> </ul>

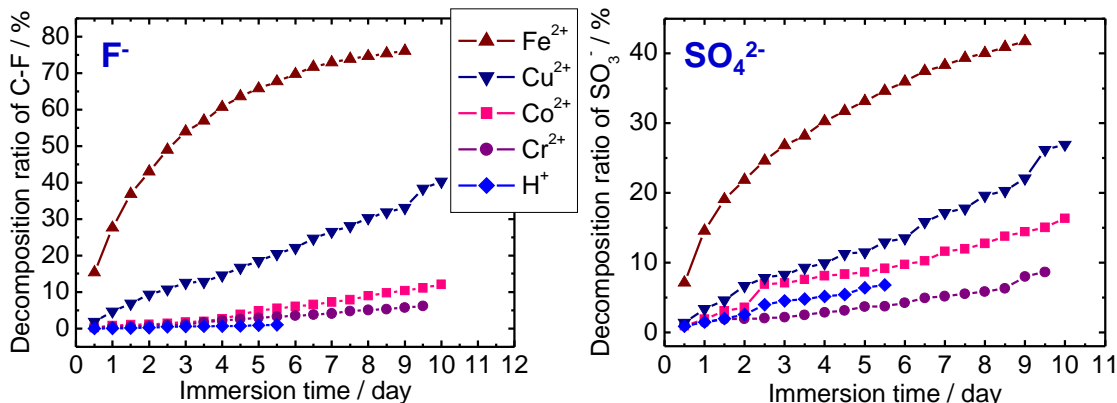
表 4 考えられる過酸化水素の生成要因

カソード（空気極）側	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 酸素還元反応における <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> の生成</li> <li>・ 水素ガスのクロスオーバーによる触媒燃焼反応時の <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> の生成</li> </ul>
アノード（燃料極）側	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 酸素のクロスオーバーによる触媒燃焼反応時の <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> の生成</li> </ul>

### (3) ナフィオンの過酸化水素に対する耐久性試験について

- ① 通常の電解質膜の耐久試験では、3%程度の過酸化水素で行う場合が多いが、フッ素系イオン交換膜では濃度 30%、80℃という厳しい条件で実施。加速試験を意図し、長期間後を再現するという意味合いがある。この条件下において、ナフィオン 117 のプロトンイオンをイオン交換して Na, Fe, Cu 等の陽イオンを導入し、ナフィオン中に不純物としてこうしたイオンが混入した場合に耐久性がどうなるかという観点から試験を行っている。
- ② Li, Na, K といったアルカリ金属イオンや Ca などのアルカリ土類金属イオンのように  $\text{H}_2\text{O}_2$  に対して触媒性のないものでイオン交換した場合は、プロトン型と比べてもほぼ同じ結果であった。結果として  $\text{SO}_3\text{H}$  基が少し分解されやすい傾向があるものの、 $\text{H}_2\text{O}_2$  があっても問題となるほど膜は分解しないという結論である。
- ③ 図 2 は遷移金属を対象にしたものであり、よく言われているように鉄イオンと銅イオンの存在が非常に問題がある。鉄イオンの場合が最も悪く 10 日後くらいで全体の 7~8 割くらいの CF 結合が消滅し、分解していく。 $\text{SO}_4^{2+}$  のほうも同じで 40% のものが消失した計算になる。銅イオンはその半分くらいのオーダーである。
- ④ 銅イオンと鉄イオンは過酸化水素の分解触媒として働くということは昔から知られており、図 2 の下に鉄イオンの場合の例があるが、ヒドロシキラジカルとかヒドロパーオキシラジカルというものが生成して、これは非常に強い酸化性を有し、それが膜をアタックするということがわかっている。
- ⑤ 実際の使用条件では、銅イオンと鉄イオンは配管から入ってくる可能性がある。これは非常に避けにくく、辛い結果である。金属セパレータが使えない理由の 1 つでもある。金属セパレータ自身が腐食するという問題とともに膜の劣化を促進するという問題がある。例えばステンレスは 100℃のお湯の中では錆びないが、膜が劣化すると非常に強い酸性の HF が発生し、さらにフッ素化合物はステンレスの皮膜を溶かす性質がある。
- ⑥ 構造式のどの部分が分解しているのかを鉄イオンの場合で調べると、結論として、どこかが特別に分解したわけではなく、若干側鎖から分解されていくものの、主鎖も同時に分解、消失していくことが予想される結果であった。
- ⑦ 膜に欠陥構造があると、例えばポリマーの末端とか重合開始と停止の時とか、微量に入ってくる炭化水素系の不純物が入ると、この中に H が入ってくる。すると、そこを基点にしてラジカルに攻撃を受け、いったん分解が始まると際限なくポリマー分子すべてが分解することが知られている。
- ⑧ 図 3 はデュポンのデータであり、フッ素でない不純物のところをもう一回フッ素化する処理を行うと、耐久性が上がったというデータである。その右は、デュポンが新たに開発した高耐久膜では分解して生成するフッ素イオンが激減していることを示すデータである。どの膜メーカーも最近、高耐久膜ということで同様の取り組みを行っている。

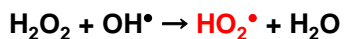
### Transition metal ions



➢ H<sup>+</sup>-Nafion is not perfectly stable against H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.  
 ➢ Fe<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> greatly enhances the degradation rate of Nafion.



Fenton's reagent



Hydroxy radical, hydroperoxy radical

[ W. C. Schumb et al., Hydrogen peroxide, p.492.]

図 10 ナフィオン 117 の過酸化水素に対する耐久性 (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, at 80°C)

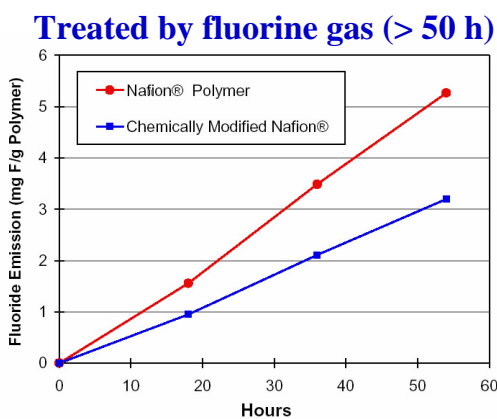
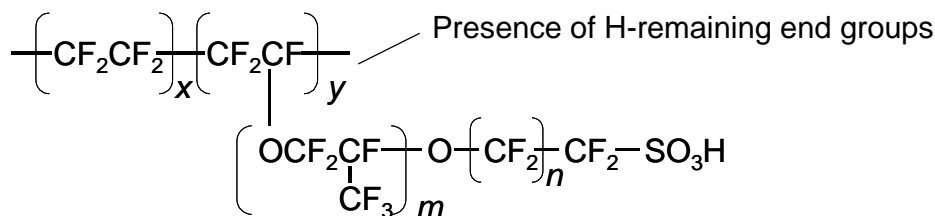


Fig. 3. Fluoride emissions for membranes made using standard and chemically modified Nafion® polymer.

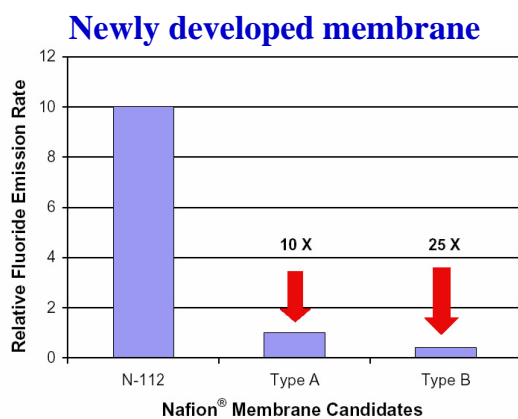


Fig. 4. Reduction in fluoride emissions for developmental Nafion® membranes made using DuPont's proprietary protection strategies.

[D. E. Curtin et al., *J. Power Sources*, **131**, 41-48 (2004).]

図 11 ナフィオンにおける耐久性の向上

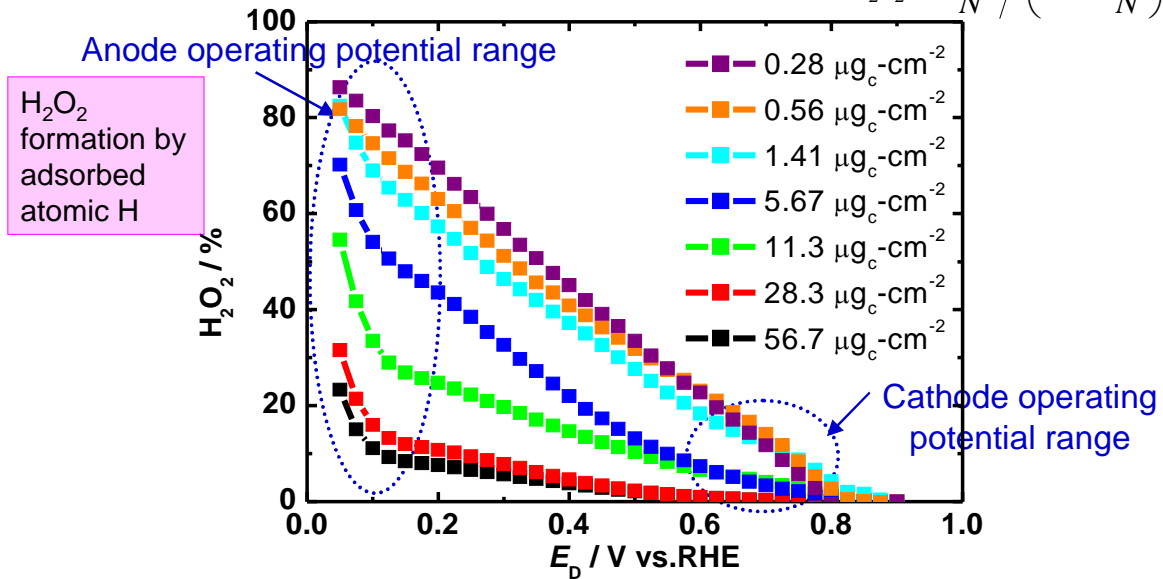


#### (4) 酸素還元反応における過酸化水素形成メカニズム

- ① 回転リングディスク法により酸素還元反応時に触媒上でどのようなメカニズムで過酸化水素が生成されるのかを調べている。現在は、白金の担持量を変化させて  $\text{H}_2\text{O}_2$  の発生量を調べている。
- ② この結果、興味深いことがわかった。担持量を多くすると触媒が表面に凝集しているが、担持量を減らしていき、分散させていくとどうなるかを調べた。図4の横軸は電位で、縦軸は過酸化水素の生成量を実験結果から計算で求めたものである。触媒の担持密度を多くした場合（黒い線： $56.7 \mu\text{g}_c/\text{cm}^2$ ）では、過酸化水素の生成量は非常に少ない。とくに空気極の電位領域ではほとんど生成していない。これが触媒の量を減らすとどんどん生成され、一番分散させたときは空気極の作動電位領域でも20%くらい過酸化水素になり、酸素がリークして燃料極側で反応したとすると80%以上が過酸化水素になるという結果となった。
- ③ 空気極側の作動電位（0.6～0.8V）で過酸化水素が生成するという事は、通常の運転時にも空気極で過酸化水素生成が起こることを示す。一方、0.2V以下の電位領域は、燃料極側の作動電位に当たり、ここで多量に過酸化水素が生成するということは、クロスリークしてきた酸素が直接来て燃焼する場合に過酸化水素が多量に生成することを示す。燃料極上には水素が表面に吸着している。吸着した原子状の水素の上に酸素が来て還元されると過酸化水素ができるというのは、昔から知られており、図でも担持量が多くても電位0.2ボルト以下で立ち上がっている。
- ④ こういう現象の原因としては、結局本質的にカーボンの上に担持した白金のナノ粒子の上では過酸化水素が生成しやすいということを意味していると考えている。
- ⑤ 過酸化水素が生成され検出されるには、一旦白金の凝集体の中から外に出なければならぬ。一旦過酸化水素ができて、白金がまわりに多くあると、水に分解される。過酸化水素が水になる反応は図5のルートでは3と4であり、特に4の反応では、白金が過酸化水素の分解触媒として働き、酸素と水に分解される。一方、担持量を減らして白金を分散させると相互の距離が空き、そのまま過酸化水素が出てしまうと考えている。このことは、初めてわかったことである。白金はあるときは生成触媒として働き、あるときは分解触媒として働くことが、モデル電極やセル内で起こる現象の解釈を難しくしていた。
- ⑥ いずれにせよ、酸素が還元されているところでは過酸化水素が生成されていることが問題である。だから空気極側で普通に運転していても過酸化水素が発生する可能性がある。その量は白金を減らしていくと多くなる。燃料極側では  $\text{O}_2$  がリークしてくると過酸化水素が生成する可能性がある。
- ⑦ 最近では過酸化水素の分解層を MEA に備えるという特許も結構あるが、分解層の配置の仕方を間違えると逆に過酸化水素ができやすくなってしまうりする可能性もある。過酸化水素の分解を促進するための MEA の設計というのも大事になると考えている。
- ⑧ 何故触媒上で過酸化水素が出来てくるかということとはわかっていない。いま、検討途中だが、1つは粒子サイズ効果であり、サイズによって白金の原子構造の特定の結晶面の割合が増加したり、あるいはエッジとかコーナーの数の比率が増えてきたりとか様々なことが起こる。その影響を調べようとしている。もう1つの原因はカーボンの上に載っているもので、担体の影響が白金の電子的な性質を変えるのではないかと思っている。担体を代えて同じような白金の微粒子を載せて影響があるかどうかということも調べようとしている。

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation ratio vs. potential

$$X_{H_2O_2} = \frac{2I_R}{N} / \left( I_D + \frac{I_R}{N} \right)$$



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation increased with a reduction in agglomeration of Pt/C.

Fig. Fraction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation in O<sub>2</sub> reduction at GC disk located with 20wt% Pt/C plotted against the disk potential.

図 12 白金担持量別電位別の過酸化水素の生成割合

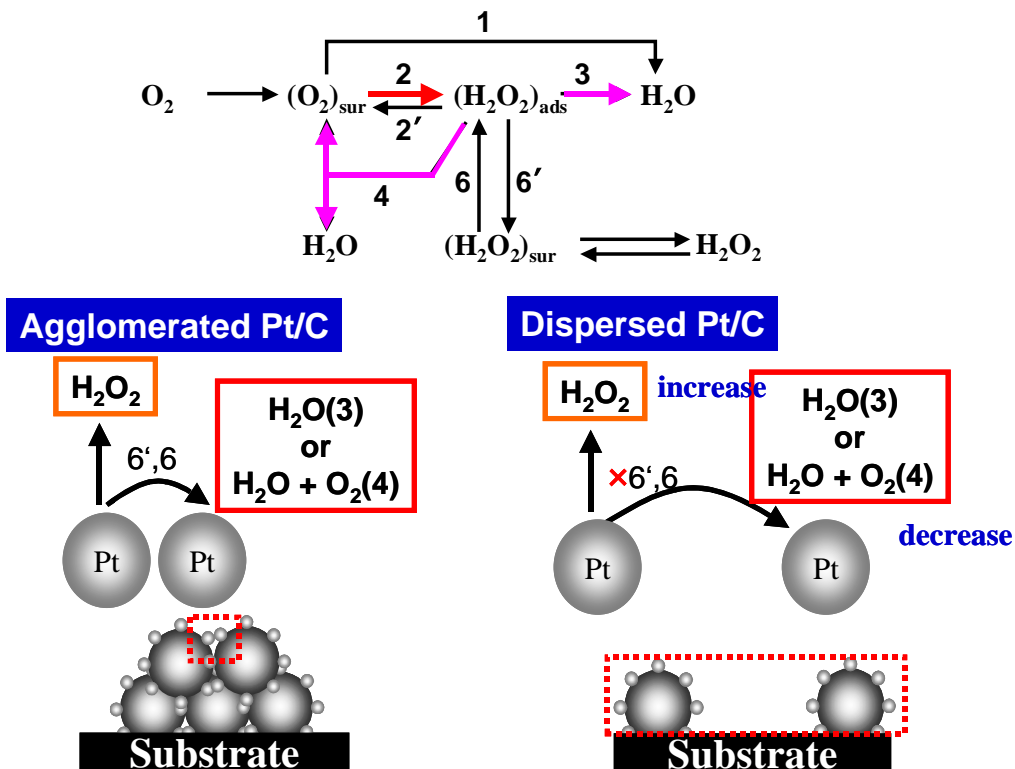


図 13 触媒上での過酸化水素生成メカニズム

## (5) ガスクロスオーバーとその劣化に対する影響分析

- ① 様々な運転条件の中で、低加湿条件および開回路条件における劣化に焦点を当てて検討を行っている。80°C、湿度 60%の条件で、開回路のもとで、24 時間ごとに排水を分析して、フッ素の検出を行っている。
- ② 図は開回路の電位の推移をみた結果である。開回路電位が時間につれて低下している。電位の一番高いところをみると、もともと新しいものは 950mV 以上あるが、それを放置していると 900mV 以下に下がってきている。これは MEA が時間とともに劣化し、ガスリークが起こっていることを意味している。
- ③ 24 時間ごとに排水を分析すると、時間とともにフッ素イオンの量が増えていることがわかった。また、この結果は、低加湿条件の時ほど、顕著であり、低加湿時の方が分解が早いことが示された。また、湿度 60%の低加湿時において、燃料極側から微量の過酸化水素が検出された。
- ④ 劣化要因に関する理論的な説明のポイントとしては、基本的に燃料極側、空気極側のどちらで過酸化水素が生成しているかということである。当研究グループの調べたデータからは、空気極側から酸素が透過し燃料極の上で吸着水素原子と反応して過酸化水素が生成していると結論できる。この現象が起きていることには、異論はない。
- ⑤ ただし、最近、空気極側でも過酸化水素が生成しているという報告も見られる。最初に旭化成が報告したが、旭化成では空気極側だけに触媒をつけたもの、燃料極側だけつけたもの、両方つけたもの、どちらもつけてないものという実験を行った。この結果、空気極側だけにつけたものの方が燃料極側だけにつけたものよりも早く分解し、この結果は空気極側の触媒が問題だということを示していると報告している。豊田中央研究所では、燃料極、空気極ともに過酸化水素が生成しているらしいというデータを報告している。
- ⑥ 確かに、実際にどちらかの極だけ触媒層をつけた場合、空気極側だけつけても分解が起こるというデータがいくつか出てきた。今は何故かはわからない。これを説明可能な理論を考えているところである。いろいろなメーカーもこのところに興味を持っていて、最近ちょっとした論争になっている。とにかく開回路にしておくとも過酸化水素が生成して電解質膜が分解するという考え方は共通である。

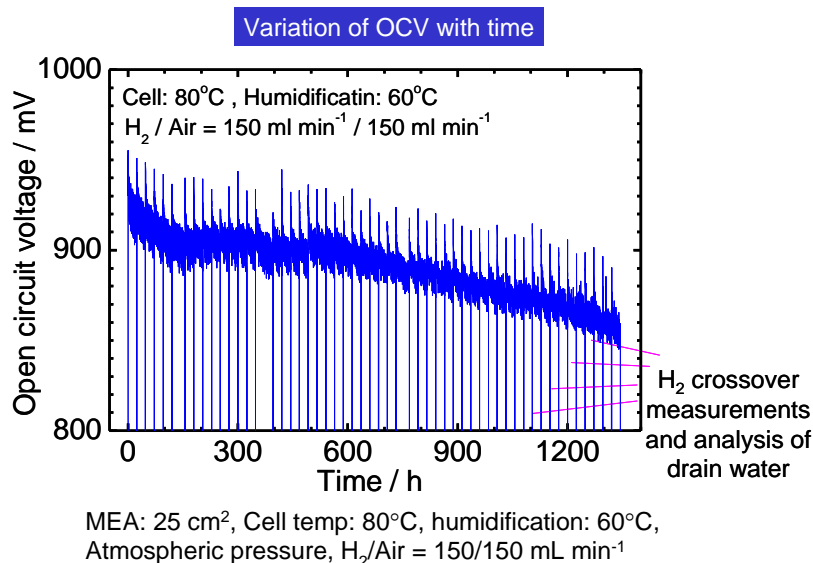


図 14 開回路における単セル耐久性試験

## 2. 燃料電池に関する今後重要となると考えられる研究テーマについて

- ① 上記以外の問題点はやはりコストである。どちらかというコストのほうが最終的に解決できない可能性があるかもしれないと思い、心配している。特に一番の問題点はセパレータの問題だと思う。大学でセパレータの研究をしているところはほとんどないが、大学も関与できる領域があると考えている。
- ② 今のフッ素系電解質膜のコストを下げることは近未来の課題であるが、さらに先を見越していくと新しい材料系、フッ素系ではない次世代の膜も研究課題だと思う。
- ③ NEDO も取り組んではいるが、SOFC のような高い温度領域の FC も候補として含めたほうがいいと思っている。とくに、家庭用であれば、もう少し温度の高いところでもよいと思う。今 SOFC は SOFC だけ、PEFC は PEFC だけでと別々に研究しているが、もう少し柔軟性を持って取り組んだ方がよいと思う。SOFC は耐久性の点では、40,000 時間以上の実証ができているものもある。
- ④ ただし、最初はフッ素膜で商品化を目指すことが大事だと思う。おそらく膜をかえて、最初は良いデータが出るかもしれないが、実用化が近づくにつれて見逃していた何らかの問題が次に出てきて堂々巡りになる。現状で一番良いといわれているもので、商品化してみて、本質的な問題点は何かということをしちんと見極め、20 年、30 年かけて低コスト化、高性能化をしたほうがいいと思う。やっとここで形が見えてきたというのがある。またここから発散すると、例えば標準化などもまた一からやり直しになる。

## 3. 国プロへの参画状況について

- ① 「固体高分子形燃料電池の劣化要因に関する研究」は、平成 16 年度で終了する。
- ② 平成 16 年度から後続プログラムとして産総研と大阪ガス、松下電器産業、東芝燃料電池システムが参画している NEDO プロジェクト（スタック劣化解析）があり、スタックの劣化に関する研究をスタートさせている。このプロジェクトに、平成 17 年度から基礎研究担当として参画する予定である。

## IV. 旭化成株式会社殿訪問インタビュー調査報告

訪問日時	平成 17 年 2 月 4 日（月） 13：30～15：00
場 所	旭化成川崎製造所（神奈川県川崎市）
応対者	PEM プロジェクト

### 1. PEFC 関連事業, FC 関連技術・製品の開発内容等の概要について

- ① 従来から食塩電解用のイオン交換膜を手がけている。1990 年ごろからイオン交換膜の展開として燃料電池用の固体高分子膜の研究を始めた。当初は、ナフィオンと同様なものを手がけていたが、当時膜自身は十分な性能を持っているという判断で、MEA の研究を推進した。
- ② その後、実用化に向けたニーズから、耐久性の向上と高性能化のために膜の研究開発に戻る必要があるということで、4 年前から本業の固体高分子膜と電極用のバインダーポリマーに注力して開発を進めている。
- ③ 製品開発として手がけているのは、固体高分子膜と触媒を塗るためのバインダーポリマーの 2 つのみである。

## 2. PEFC 用固体高分子膜の研究・開発状況について

### (1) 研究・開発状況

- ① 固体高分子膜のグレードは分かれているが、自動車用、定置用の膜に関してはともに基本的な技術は同じである。両者に同様に重きを置いているが、時間軸的に先に世の中に出るのは定置用で、その後自動車用ではないかと思っている。ただし実用化への障壁は自動車の方が高いため、今からでも手を抜けない状況である。
- ② ハイドロカーボン系の膜も基礎研究はしているが、メインはパーフルオロ系である。やはり伝導性と化学安定性が良いので、まず出すとなったらパーフルオロ系膜になると考えている。ハイドロカーボン系には力学的、機械的に丈夫であるという特長があるが、化学的にはパーフルオロ系膜に比べ圧倒的に弱い。
- ③ 現状では、顧客はすべて開発段階にあるため、当社の開発製品は顧客ごとに対応している。
- ④ 自動車用の固体高分子膜としての課題は耐久性、高温対応や膜の抵抗を小さくすることと考えている。
- ⑤ 自動車用は、高分子膜から見ると、様々な運転条件があり、定置用に比べて技術的に難しいと考えている。負荷変動やスタートストップなどに追従しどんな状況でも耐久性を確保するという事は厳しい。課題はまだだと認識している。
- ⑥ 同志社大学の稲葉先生が報告しているように、耐久性を上げるポイントの一つは、膜の材質の純度を上げることである。ただし、工業製品なので純度 100.00%はありえない。必要な純度とコストとのバランスの見極めが必要になってくる。不完全性が理由で耐久性が下がっていた部分については解決が図られてきている。次に、劣化の要因を押さえ込むような技術を盛り込んでいく必要があると考えている。
- ⑨ クロスオーバーへの対応については、現在いろいろな視点で研究を行っている。
- ⑩ パーフルオロ系膜のコストについては、様々な改良が加えられていくとしても、国の目標を達成する必要があると考えている。現象の解明が進めば、また単純なものに戻ってくる可能性も十分に考えられる。

## (2) 新しく開発した高耐熱性膜(2005年2月3日日刊工業新聞で報道)について

- ① 3, 4年前からナフィオンタイプの膜とともにこれよりも30℃くらい耐熱性の高いポリマーを用いた電解質膜の開発を行ってきた。この膜の特長は、耐熱性と低加湿で作動することある。
- ② 開発した新しい膜は、いろいろな物性が100℃でナフィオンにおける80℃と同等である。そういう意味で、ナフィオンの80℃と同一の条件であれば、耐久性も向上している。
- ③ 100℃で4,000時間の運転を実証したが、実際の使用条件では、様々な運転パターンがあり、自動車用の5,000時間という耐久性の実証はこれからである。ただ、いずれフッ素系の膜によってこの目標をクリアすることは可能と考えている。

## (3) 炭化水素系固体高分子膜について

- ① ハイドロカーボン系の膜はパーフルオロ系膜に比べて、力学的、機械的に丈夫という利点がある。しかし、伝導性や化学的安定性はパーフルオロ系膜の方が圧倒的に優れている。まだどれと決められる状態ではないと思っている。物性や性能、処理のしやすさでいずれ収斂されると考えられるが、当分はパーフルオロ系が使われると考えられる。
- ② コストについては、加工製品である膜では、1枚あたりの単価となると大差はないと考えている。
- ③ 電解質を移動するイオンのタイプで分類すると、ハイドロカーボン膜は大きく2種類ある。一つは、セラニーズが開発しているりん酸を複合させたPBI(ポリベンゾイミドゾール)というポリマーで膜を作るものである。スルホン酸を用いず、PAFCと同様にりん酸によってプロトンが移動するので無加湿で動くが、つねに160~210℃に保つ必要があり、100℃以下では性能が劣る。もう一つは、エンジニアリングプラスチックにスルホン酸基を導入したタイプであり、パーフルオロ系膜と同様に水和したプロトンが移動するタイプである。PBIにスルホン酸基を導入するタイプもあり、この場合は後者となる。

#### (4) 自動車用固体高分子膜の耐熱性・低温始動性について

- ① 使用温度については、当面、今のガソリン自動車のラジエータ温度が上限の目安となると考えている。ただし、改質型タイプの場合は、耐 CO 被毒性を考慮するともう少し高温が指向される可能性がある。
- ② 低温始動性については、膜の低温伝導性も必要だが、燃料電池の熱容量や設計の仕方の問題が重要であると言われている。膜内の水は、意外と凍らない。ただし表面上の水は凍るので、それに対する対応は必要と考えられる。

#### (5) 膜の劣化要因について

- ① 膜中の白金触媒には、劣化要因物質である過酸化水素を作る酸化作用と、逆に分解する還元作用の両方があり、触媒層を厚くすると過酸化水素が発生しにくくなるという研究報告も最近出てきている。
- ② 膜の劣化に対する一番の加速条件は、開回路電圧（OCV : Open Circuit Voltage）による運転である。このとき、膜は結構速く劣化していく。これの対策は、取り組むべき重要な課題のひとつである。どの膜メーカーも耐久性改善に取り組んでおり、目標とする水準に未だ達してはいないものの、将来は改善されると考えている。
- ③ 一般に MEA にするときの圧力や温度等によっても膜の寿命は決まってしまう。また、膜に接触する GDL の毛羽立ち具合や繊維の太さにも依存している。

### 3. リサイクルについて

- ① 白金のリサイクルについては、フッ素系、炭化水素系ともに膜を燃やして燃えカスから白金を集めるのではないかと思う。
- ② フッ素系の膜では、燃やすと出てくるフッ素をカルシウムで回収し、蛍石と同じものとして再利用することになるだろう。
- ③ 課題としては、焼却炉の耐久性をどうするかなどの技術的な問題や、回収されずに専用焼却炉ではないもので焼却された場合などの問題が考えられる。しかし、自動車は、リサイクル法でしっかり管理されているので大丈夫ではないか。



#### 4. FC 関連事業における他社との協力関係、国プロへの参画等について

- ① 自社で評価を行うために、国内海外の触媒メーカーから触媒の提供を受けている。
- ② 全世界の主要なスタックメーカーに、当社の電解質膜を提供している。
- ③ 競合するメーカーはデュポン、旭硝子、3M、ゴアなどである。
- ④ NEDO プロジェクトとしては、「燃料電池発電技術開発 固体高分子型燃料電池の研究開発 要素技術 燃料電池用イオン交換膜の研究」に 92 年度の第 1 フェーズから参画しており、高耐久性電池スタックを実現するために必要な特性についてイオン交換膜の観点から検討を行っている。2004 年度で第 3 フェーズが終了する。来年度以降も公募があると思うので、同じような高温低加湿作動性のある高耐久膜というテーマで応募する予定である。また、大阪科学技術センターと FCH 懇談会が受託している NEDO プロジェクト「固体高分子形燃料電池の劣化要因に関する研究」などに、膜やバインダーポリマーの提供を行っている。

#### 5. 国・行政機関に対する要望について

- ① 国プロに参加して得たパテントについては、基本的には開発した企業の物となるようになった。そういった権利の問題をはじめやりやすくなってきている。
- ② 素材メーカーにわかりやすい代表的な評価方法が出来ると良いと思っている。大学の共通一次試験のようなものである。共通な負荷変動パターンを決めるなどしてもらえるとありがたい。



## V. 住友金属工業株式会社訪問インタビュー調査報告

訪問日時	平成 17 年 1 月 28 日 (火) 14:00~16:00
場 所	住友金属工業 総合技術研究所 (兵庫県尼崎市)
応対者	総合技術研究所

### 1. 住友金属総合研究所の概要と燃料電池関連の研究開発について

- ① 総合技術研究所は、尼崎地区と鹿島製鉄所 (茨城県) の近くの波崎地区の 2 か所に立地している。尼崎地区では、最終製品に近い部分の研究開発を担当している。波崎地区では、大型の実験設備が必要な、鉄を作る工程でいえば、上工程の高炉・転炉という鉄が溶けた領域での研究開発を担当している。研究者としては合計で 300 名弱程度であり、サポート部門含めて約 550 人程度である。
- ② 当研究所が取り組んでいる燃料電池関係の研究開発は、金属セパレータ用の素材開発が中心である。
- ③ 燃料電池の金属セパレータ関係に関わっているのは、当研究所の商品基盤技術研究部が主体である。推進の形態としては所長の直轄プロジェクトのような形式である。その他の色々な部署がこれに参画している。
- ④ 燃料電池の金属セパレータの研究開発は、自主研究テーマ (研究戦略テーマと称す) として、研究所に 6 年前に提案したものである。
- ⑤ 立ち上げから 1 年程度で NEDO の 50% 補助の受託研究 (固体高分子形燃料電池セパレータ量産化技術開発) に採用された。5 年間のプロジェクトであり 2004 年度で終了する。来年度より開始する NEDO 燃料電池プロジェクトへの新規テーマ提案も予定している。
- ⑥ その他の当社の燃料電池関連の NEDO プロジェクトとしては、高圧水素のボンベ用あるいはステーション等供給施設の高圧配管用素材に関する研究開発などがある。

## 2. 高耐食ステンレス薄鋼板の開発について

### (1) NEDO との共同研究事業の概要

- ① 前述のとおり NEDO との共同研究事業により、PEFC 用金属製セパレータの開発を推進している。
- ② この NEDO 事業の目標は、平成 17 年 3 月までに以下の目標を達成することであり、その目標は達成した（図 1）。
  - a) 高性能燃料電池セパレータ用低コストステンレス薄板材料生産技術の確立
  - b) ステンレス製燃料電池セパレータ低コスト量産方法の確立
  - c) 燃料電池内 3000 時間耐久性の確認（耐久寿命 5 万時間の見通しの確認）
- ③ a) に関しては、当社保有の通常ステンレス鋼量産製造ラインにより、定常的に生産できる状況となった。量的拡大とともに低コスト化が推進できると見込める状況にある。（製品出荷を開始している）
- ④ b) については、コイルを用いた順送方式でのプレスセパレータ量産技術が確立できたと判断できる状況にある。より大きい、形状が厳しい、板厚が薄い条件でのプレス技術開発を引き続き検討していく予定である。
- ⑤ c) については、途中での MEA 交換なしの条件で 5,000 時間超えの耐久性が確認できた。現在も継続中である。
- ⑥ 耐久性については、セパレータ素材というよりは、市中で購入可能な MEA の寿命そのものが耐久寿命を決めているという感触である。セパレータについては何の損傷もない。用いている電解質膜はナフィオン膜である。炭化水素系膜での評価は実施していない。
- ⑦ 提案する耐食ステンレスの製造方法は、通常のステンレスの製造と同様である。電気炉を用いて、スクラップと溶解原料を溶解後に 2 時間ほど精錬し、それを連続 casting という方法で casting して製造を行う。
- ⑧ 順送プレス製造方式にて、コイルから 1 分間で 60 枚製造（有効ガス流路部面積：70MM×100MM）できることを確認した。プレス能力向上により、将来的には、100～300 枚/分くらいまで達成できる可能性がある。
- ⑨ 金型も 10 万ショット打抜いても問題ないことを実証した。打ち抜きバリ特性が優れており、10 万回打ち抜いても一般の SUS と異なりバリ取りする必要がない程度のバリ高さである。
- ⑩ 板厚は、0.2mm である。将来的には、より薄くなると予想される。
- ⑪ NEDO 受託事業受託前に素材開発は終了しており、基本特許も出願済みであった。その後も関連特許を出願している。



図 1 住友金属工業が開発した金属セパレータ

## (2) 耐食性ステンレスセパレータの特長

- ① 金属セパレータの利点は、以下に示すとおり。
  - ◆ 面内むらのない、安定した低い電気抵抗率
  - ◆ 面内むらのない、安定して良好な熱伝導性
  - ◆ 無視できる程度の低い水素透過率
  - ◆ 優れた耐衝撃，耐割れ性
- ② ステンレスとしての特質は以下のとおり。
  - ◆ 優れた量産性，安定した品質，低コスト，耐食性
  - ◆ リサイクル性
  - ◆ 柔軟な供給体制：既存製造設備活用，既存材料との並行生産
- ③ 薄板適用による利点は以下のとおり。
  - ◆ 板金加工法適用：量産性に優れるプレス成形，打抜き加工
  - ◆ 燃料電池スタックの軽量，コンパクト化
- ④ 普通にステンレスを使うと表面に形成される不動態皮膜が接触電気抵抗を高めるため，適用が困難であった。当社のセパレータ用ステンレスは，溶鋼段階で安価な合金元素を添加することにより，鋼中に分散析出する導電性金属介在物を活用する。これがブレイクスルーそのものである。（図 2，3）
- ⑤ プレス加工後のセパレータの見た目は普通のステンレスである。これを酸で洗って地の部分を溶かすと耐食性が少しだけ良い導電性のある析出物が表面に残り、頭を出す。この部分が拡散層のカーボン繊維とコンタクトして電気が流れる。他の部分は通常のステンレスと同様の不動態皮膜で覆われており耐食性は良好である。

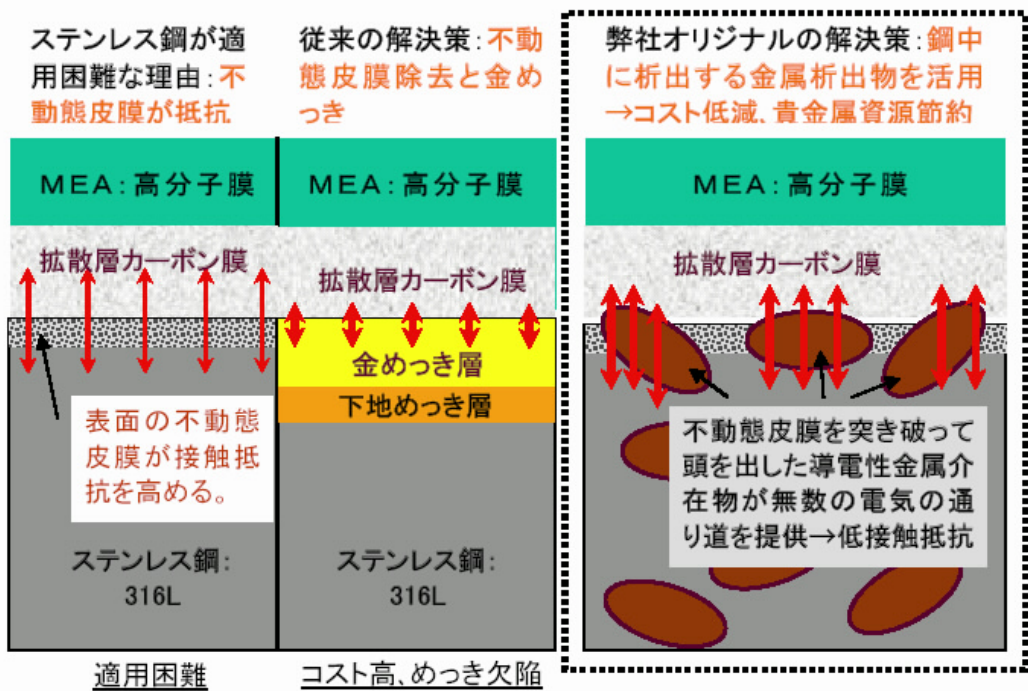


図 2 住友金属のステンレスにおける新しい表面接触抵抗の低減方法

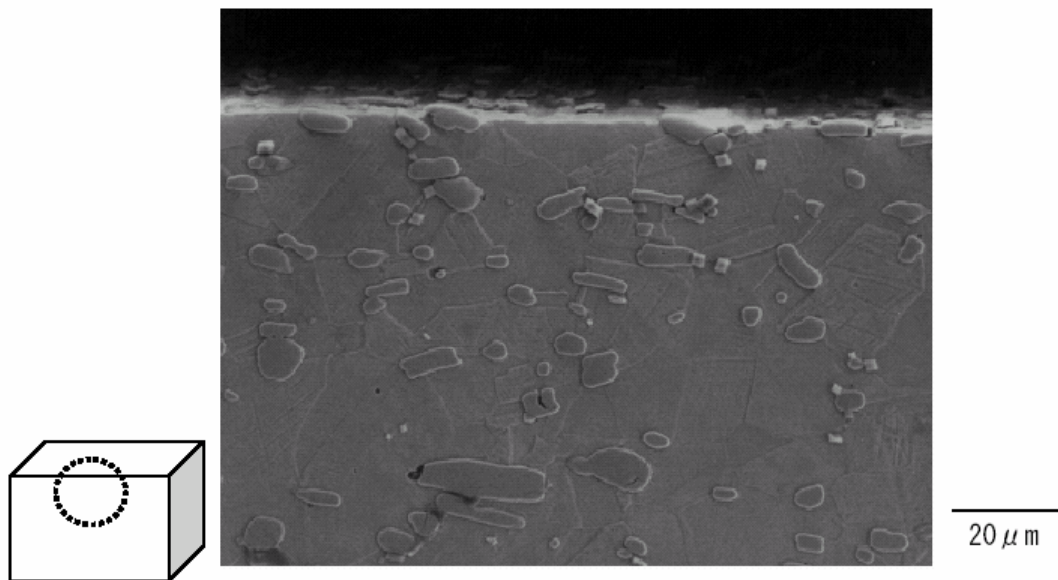


図 3 開発したステンレス鋼の実際の金属マイクロ粒子

### (3) コストについて

- ①世間で希望価格として言われている 1 枚 100 円（面積を問わず）というコスト水準は厳しい。将来、本格的な量産に移行して、出荷量も多くなれば 1 枚数百円というコスト見通しは十分に期待できる。出荷量見合いで更なる価格低下が進行する状況も期待できる。カーボン樹脂モールドセパレータとのコスト競争力は、将来含めであると判断している。
- ②全ての車が FCV に置き換わる必要はない。500 万円クラスの車が FCV に置き換わるとすれば、世間で言われている目標 35 万円の自動車搭載用燃料電池本体が倍の 70 万円になったとしても許容できるのではないかと期待している。

### (4) 電解質膜等に与える影響について

- ① 本セパレータを使った場合の溶出金属イオンの電解質膜等に与える影響については検証を行ってきた。結果としてグラファイトセパレータを用いた場合と比べて数%程度（若干）性能が落ちる場合があることは確認している。しかし、汚染の影響がそれ以上に進むという状況ではないと判断している。MEA側の改善によって軽減できると考え始めている。
- ② ステンレスを使うと鉄イオンが溶出してくると言われているが、開発材からの溶出量は一般の耐食ステンレス SUS316L よりは少な目である。導電性金属析出物の共存効果であると考えている。金属イオン溶出は完全には抑え切れていないが、燃料電池性能劣化の観点より、許容できる範囲と考えて始めている。
- ③ 燃料ガス加湿水の中に、金属表面からの溶出を想定して金属イオンを意図的に多量添加して電池性能劣化挙動をみるという加速試験も実施している。それでも前述のようなレベルの劣化範囲の汚染で納まっている。適用する高分子膜のタイプにより、金属イオンに対して強い、弱い差はあると思うが、当社では評価終了していない。当社では、現状 3 セルスタックまでの評価を行っている。来年度以降、それ以上の評価を検討していく。
- ④ 当社は、定置用の 4 万時間や自動車用 5,000 時間を評価する能力は持ち合わせていない。ただし、定置用で 1 万時間、2 万時間動かすためには、それなりの膜や触媒を使っているようなので、そういう工夫をすれば、当社のセパレータを用いても、同様にかなりのところまで動くのではないかと期待感を持っている。

#### (5) 今後の技術課題

- ① 現状の課題として、改善の余地があるのは、表面の接触抵抗である。現状では、白金並みの接触抵抗であり、これを金並みに近づけたい。ただし、現状でもモールド製カーボンと比較して大きな遜色はないレベルにあると考えている。
- ② 成型性をさらに良くしたいというニーズがあるので、それを次期 NEDO 事業に提案し、取り組みたいと考えている。

#### (6) 今後の販売戦略等について

- ① 本セパレータ関係の開発を通して、将来の大量普及へ向けた技術の足掛かりが見えてきた。しかし、開発要素もまだ残っており、将来に向けて着実に開発を進め、世の中の動向や市場性を見ながら、検討してゆきたいと考えている。

### 3. 他社との協力関係等について

- ① 問い合わせは国内外から非常に多くあったが、サンプル、素材提供は特定メーカーのみとしている。
- ② 国プロに関しては、前述の 5 年間の国プロが今年度で終了する。次年度より開始される新規 NEDO 燃料電池プロジェクトにも新たな提案をして参加したいという希望を持っている。

### 4. 国・行政機関に対する要望について

非常に感謝している。短期間で、ここまで開発と実用化が進んだのも国・行政機関のご支援があればこそと考えている。



## VI. 三菱電機株式会社殿訪問インタビュー調査報告

訪問日時	平成 17 年 1 月 28 日（金） 9：00～11：30
場 所	三菱電機株式会社 先端技術総合研究所（兵庫県尼崎市）
応対者	開発戦略部 燃料電池開発プロジェクトグループ

### 1. PEFC 関連事業、FC 関連技術・製品の開発内容等の概要について

- ① 当先端技術総合研究所では、燃料電池のコストダウンや耐久性向上のための技術開発を中心に取り組んでいる。
- ② 世の中の動きにあわせて、短期から中期的な視点で比較的商品化に近いところにある定置用 PEFC の開発を行っている。現時点ではとくに、5kW～10kW 級の業務用システムの開発に力を入れている。家庭用については、コンポーネントも視野に入れて開発を行っている。
- ③ 燃料電池システムは化学プラントであり、予期しないトラブルが発生するということを PAFC で経験している。導入初期においては、不特定ユーザに出すというよりは、目の届く範囲で管理の容易な導入から始めるのが現実的だと考えている。業務用ではユーザの数や質の調整が相対的に容易である。
- ④ 移動用は長期的なターゲットとしている。自動車は純水素形になると想定すると、水素貯蔵に対するブレークスルーが必要であり、その時点に間に合うように技術を育てていきたい。10kW クラスの大きいサイズの FC 用セパレータといった要素技術を役立てることができると考えている。
- ⑤ 最終的には外部委託になると思われるが、セパレータと電解質膜、電極触媒は自社で研究している。セパレータはカーボン樹脂モールドセパレータが一番安く、最終的に用途が広がるという見方をして、これに特化している。
- ⑥ NEDO のプロジェクトを通じて、セパレータについては、メーカーが取り組みにくい長期課題を自社開発する一方、カーボン樹脂セパレータをメーカー数社と連携して作り上げるという視点も大切にしている。

## 2. PEFC の開発状況について

### (1) PEFC システムの開発状況について

- ① 2008 年ぐらいまでに検証できるような計画のもとで、業務用の PEFC コージェネレーションシステムを開発中である。コスト見通し、事業の見通しを並行して検討している。当面の目標として、業務用として 1kW あたり 50 万円を切るぐらいのコストを見通したいと考えている。
- ② 運転方法は、業務用であるため、使うときだけ始動して運転することを前提とする。目標を緩めて導入しても持続できないと考え、コストも含め、完成された性能を目指して開発を行っている。
- ③ ガスタービン (HHV50%以上) 以上の効率の確保は困難なため、PEFC はお湯 (温水) を使いながら電気も発電できるというメリットに注目させる必要がある。
- ④ NEDO の要素技術開発の研究プロジェクトの成果を活かして、ロスナイ<sup>注)</sup>方式加湿を採用した 1kW 級の PEFC システムを開発した (表 1)。特長は以下のとおりである。
  - ◆ LHV の発電効率で 34%、総合エネルギー効率 83%を達成。
  - ◆ 導入し易い価格に向けた PEFC システムの実証。カーボン樹脂モールドセパレータ (100 万枚調達時には 200 円/枚) の採用と、ロスナイ式加湿器による熱交換器、純水器の小型化の実現。
  - ◆ 改質器の改善による長寿命化。起動・停止を想定した加速熱サイクル試験で 1,500 回の熱サイクル寿命を確認した。
- ⑤ 当システム自体は家庭用を意識したものだが、これをベースに現在 10kW 級の PEFC システムを試作し評価を始めたところである。
- ⑥ 目標とする効率は AC 端 35% (LHV で) 程度である。当面効率はこの程度とし、耐久性と低コスト化に重点をおく。
- ⑦ 起動時間は改質器だけで 45 分程度、システムでは 60 分程度である。

表 1 ロスナイ方式加湿器使用のメリット⇒ システムの大幅簡素化と低コスト化

項目	従来 PEFC システム	ロスナイ方式加湿 PEFC システム
純水器	要	大きさ 1/40 以下
廃熱回収熱交換器	要 (ガス-水熱交換)	大きさ 1/100 (水-水熱交換のため)
寒冷地 (凍結防止) 対応	不可	閉回路循環水冷却のため不凍液の使用可能

<sup>注)</sup> 特殊加工の紙を使った熱と同時に湿度も交換する熱交換方式・技術。住宅用、業務用ロスナイ換気扇などの製品で実用化されている。三菱電機の登録商標。

## (2) セパレータの開発状況と主要課題について

- ① カーボン樹脂モールドセパレータに特化し、開発している。以前は金属セパレータや膨張黒鉛のセパレータの評価を行っていたが、カーボン樹脂製が一番安価で、用途として広がるのではないかと判断している。
- ② NEDO の研究プロジェクトで、安価な高性能カーボン樹脂モールドセパレータを製造できるメーカーの育成を目指して、2003 年～2004 年（2004 年度で終了）にかけて、日本のみならず世界中のメーカー 21 社の製品を評価した。大きさは 100cm<sup>2</sup>、200cm<sup>2</sup>クラスであり、自動車用（400～500cm<sup>2</sup>）に比べると小さく、家庭用を意識した。
- ③ 目標をクリアできる企業が何社かあった。コストまで含めて見通しを得たのは日本メーカーである。将来は自社のノウハウを付加して販売していきたいとも考えている。
- ④ 現在当社のシステムには基本的に社外品を利用している。当社の研究開発は、長期的な課題となる安価に成型できる要素技術（射出成形）に集中している。
- ⑤ モールドセパレータの課題は、高い目標を掲げれば限りなくある。例えば大面積にしたときにも割れにくくすること。自動車用では、コンパクト性が要求され、より薄く、安くと、厳しい方向へ進む。定置用の初期に売るコストに見合う分は見えているが、自動車用までを見越すと大きな課題がある。特定のメーカー以外は大量に製造していない中で、品質管理や保証手法も重要な課題となる。
- ⑥ 金属セパレータについては、基本的には金メッキ等による完全な防食処理が必要と考えている。その点コスト的に難しいと思う。
- ⑦ メッキしないステンレス製で、表面に酸化ニッケルの動態膜を析出させたタイプのもも提案されている。過去に提案されたものに比べると非常に良いものである。ただしこれでも、開放電圧で 1 ボルト近くになると成分が溶け出してくるリスクがある。車で用いる場合には運転時間が相対的に短く、可能性があるであろう。

## (3) 電解質膜、触媒の開発状況について

- ① 安価な電解質膜と、白金を極端に減らす技術についての研究を立ち上げつつある。補助金をあてにしない製品を目指すには、自社で手がける必要があると判断した。
- ② 電解質膜は、最終製品においてはフッ素系以外の膜も視野に入れている。当社の半導体のモールド樹脂材料開発などの技術をベースに、コストを大幅にダウンできる材料の開発も検討したい。

#### (4) 改質器の開発状況と主要課題について

- ① 改質器については、現在円筒型を開発中である。平板型の方がコンパクトになるが、起動停止に対し円筒型が構造的に有利と判断した。
- ② 改質器は、安価な材料の使用と耐久性の両立が課題と考えている。改質器では筐体材料が破損するという既存の課題が有る。現状では、ステンレス製で 700°C くらいまでを毎日起動停止する耐久性はおおむね見えてきたが、材料の化学劣化に対する見極めや高温動作化の課題解決が今後必要と考えている。平板型改質器を開発している大手ガスメーカー製であっても本格的な DSS 運転に対応するには新たな技術開発が必要との見解と聞いている。
- ③ 改質方式は水蒸気改質である。

#### (5) スタックに関する主要課題について

- ① PEFC スタックの主要課題の一つは、実用下での耐久性の確保である。劣化現象を解明し、要因を明確にする必要がある。また、それを安価にクリアできる技術も重要となる。
- ② 定置用スタックで今一番問題になっているのは、起動停止したときにルテニウムが溶出することである。溶出してしまうと CO 被毒に対して弱くなる。定置用は改質が前提なので、寿命においてこれがネックになる。
- ③ 鉄イオンと過酸化水素が反応してラジカルが発生するフェントン効果により膜が破損するという膜劣化メカニズムも、課題として提言されている。
- ④ コストについては、今まではセパレータが高価であったが、それが下がって目立たなくなってきた。次は膜と触媒が課題となる。それが解決すれば、次はガス拡散層がクローズアップされることになると思われる。

#### (6) 携帯用 FC について

- ① 三菱電機では現時点、取り組んでいない。
- ② DMFC の主要課題は、メタノールのクロスオーバーである。放っておいてもメタノールのクロスオーバーで電力を消費してしまう。また、副生するホルムアルデヒドやメタノール自身の毒性も課題である。
- ③ リチウムイオン電池の性能向上が目覚しく、これに対抗する点に難しさがある。

### 3. 実証試験について

- ① 2001 年度にミレニアムプロジェクトのガス協会の事業でシステム実証試験を行った。
- ② このガス協会による実証試験機ではカーボン樹脂モールドセパレータとロスナイ式加湿を用いていなかったため、2003 年に新たに試作し、社内で寿命試験を実施している。2004 年 1 年間稼動した。あと 1 年動かす予定である。運転方法は DSS 運転である。(前述)
- ③ この技術をベースにもう少し大きな出力のものを試作し、国で検討を進めている導入時期につなげていければと考えている。

### 4. PEFC への燃料供給に関する基本的な考え方について

- ① 燃料については、都市ガスと LPG の改質技術はある。液体燃料も灯油等の安い液体燃料を視野に入れて開発を行っている。業務用では、とくに安い燃料が重要になると考えている。
- ② LPG 価格については、元の価格は都市ガスと変わらないが、流通コストが違う。燃料供給会社と連携をとって新たな形態が構築できればコスト的に成立可能となるだろう。技術的には、都市ガス改質の延長である。

### 5. FC 関連事業における他社との協力関係・国プロへの参画状況について

- ① 三菱グループに限定した特別な開発関係は、現時点では特に無い。
- ② 素材メーカーや燃料メーカーとはそれなりに協力している。燃料供給会社とも全方位で取り組んでいる。
- ③ 国プロとしては、NEDO の要素技術開発の研究プロジェクトに参画している。現在フェーズ 3 の最終年度である。テーマは大きくカーボン樹脂モールドセパレータを扱う開発的なテーマと、低加湿 MEA の開発の、2 つのテーマである。過去のフェーズ 2 では、メタノール改質 10kW 級 PEFC の可搬型電源システムの開発やスバル研究所と自動車用 PEFC の検討も行った。来年度については、実用化に必要な機能や寿命開発に関しテーマ提案したい。

### 6. 国・行政機関に対する要望について

- ① 劣化要因解明への取組みなど、希望する方向での取組みをいただいている。
- ② 大学の取組みにおいて、改質器に関する研究テーマが少ないことに不安を感じる。従来の化学プラントにおける改質器と、定置用燃料電池に用いる小型で連日起動停止可能な改質器とは、機能面あるいは技術難易度の面で、全くの別物である。材料や構造面でのブレークスルーが明示できる必要がある。また貴金属触媒をできるだけ少なくすることも取り組んで欲しいテーマである。

