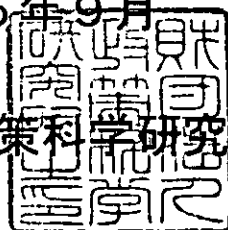


地球温暖化対策の高度化に関する調査研究

平成 15 年度上期報告書

平成 15 年 9 月

財団法人 政策科学研究所



目 次

I. 目 的	1
II. 実施期間	1
III. 実施内容	2
III－1 温暖化対策に関する一般的動向の調査	2
III－2 研究会の運営	16

I. 目 的

地球温暖化対策の研究は、広範囲にわたると共に各種専門分野の深い知識が必要であり、大学その他の機関の協力を得て産学官が協同して効率的に進める必要がある。

本研究は現時点において、将来確立される可能性のある地球温暖化対策について高度の対策技術も含めて調査し、今後の温暖化対策研究の推進に資することを目的に実施する。

II. 実施期間

自 平成15年7月25日

至 平成16年3月22日

Ⅲ. 実施内容

Ⅲ－１ 温暖化対策に関する一般的動向の調査

１. 日本の動向

１. １ 地球温暖化対策推進大綱のフォローアップと温室効果ガス排出状況

わが国は２００２年６月に京都議定書を批准し、地球温暖化対策推進大綱をその具体的対応策として導入したが、本年８月２９日にはそのフォローアップの状況について政府が結果を発表した。

その内容の詳細は省くが、現段階では殆どが定性的な内容で、具体的にどの目標がどの施策により、どれだけ定量的に温室効果ガス削減が出来たかはまだつめられていない。２００４年には、この大綱の進行状況の定量的評価を行うこととなっているので、今後１年でこのフォローアップが定量的になされ、今後の対応の方向について具体的な考え方が打ち出されることが期待される。

また、温室効果ガスの排出については、２００１年度の結果が公表された。ここでは、同年度の経済マイナス成長を反映して、温室効果ガスの排出が基準の１９９０年比で、前年の８％増の値から５．２％増にまで低下したことが報告されている。ただ、この報告は、エネルギー統計改訂にともなう数字の変化に対応していないことに注意の要がある。詳細はここでは省くが、エネルギー統計は昨年から全一次エネルギー投入量とそれから排出されるＣＯ２の量と各部門排出量合計が一致するよう方式を修正している。このため、１９９０年排出が従来の数字にくらべやや増加し、２００１年排出が逆にやや減少した。この修正は近い将来時点で発表されると考えられるが、情報によると２００１年度排出量はその結果３．１％増とかなり低下するという。これは正直、日本の目標達成上有利な改訂と考えられる。

１. ２ 総合科学技術会議における温暖化対策評価

内閣府の総合科学技術会議では、２００２年秋から本年春にかけて今後２０年の範囲での温暖化対策技術の優先度の評価を行い、発表した。そこでは、現在主として政府主導で行われている対策技術の温室効果ガス削減ポテンシャルと研究開発及び普及努力の重要度の３段階評価を行っている。そのとりまとめ表（参考資料１）を報告概要とともに添付するが、合計３７の技術が取り上げられている。やはり住宅・輸送機器等の省エ

エネルギーに関する技術に対し、高い優先度が与えられているのが目立っている。

この表は、今後の政府内での予算請求ないし査定にかなりの影響を与えるものと予想される。

1. 3 産業構造審議会のポスト京都議定書対応に関する中間とりまとめ

経済産業省に設置されている産業構造審議会地球環境部会・基本政策小委員会は、京都議定書で定めた2010年前後5年間の第一約束期間以降の国際協定について、昨年秋以来審議を行ってきたが、本年6月にその中間とりまとめを発表した。これについては、その要点を個人の見解を含めてまとめたものを日本経済新聞の経済教室に公表（9月予定）した原稿を添付する。（参考資料2）

2. 世界の動向

2. 1 C S L F の開催と FutureGen

2003年度に入ってもっとも特筆すべき出来事は、米国ワシントンにおける炭素隔離高級フォーラム (Carbon Sequestration Leadership Forum) の開催であろう。これは、米国エネルギー省の音頭で6月23－25日に行われたもので、日本を含む13カ国及びEUがこれに参加した。日本からは、西川経済産業副大臣はじめ関係官庁・企業から10名近い参加があった。

今回の会議は、二酸化炭素の隔離・貯留に関する継続的なフォーラムを形成することを目的として開催されたものであるが、このフォーラムはおおよそ次の内容となっている。

1) 目的

排煙からの二酸化炭素を分離し、それを長期的に安全に貯留する、費用対効果的に優れた技術を開発し、その技術を広く世界に普及させ、温室効果ガスの削減に貢献することを目的とする。

2) 活動項目

- a. 技術的障壁の特定
- b. 二酸化炭素隔離・貯留分野での多国間協力の可能性をさぐる
- c. 参加国全体の合意を得た順位にもとづく共同R&Dプロジェクトの奨励
- d. 共同プロジェクトの実施と成果報告に関する指針の策定
- e. 共同プロジェクトの進捗状況の定期的確認、プロジェクト方向性の提案
- f. 調査対象分野を特定し、定期的に見直す
- h. 参加国の提案にもとずき、CSLFの目的達成に貢献出来る他の活動を実施
- i. 産学官、NGOと連携、共同体制を模索
- j. 社会受容への対応

このフォーラムを米国が主導していることは、米国の京都議定書脱退という事実からみると一見矛盾しているように見えるが、次のように解釈できる。

すなわち、米国は、温暖化の重大性そのものは十分把握しており、その対応への関心は大きい。一方において化石燃料への依存は依然大きく、化石燃料依存の現在のエネルギー構造から簡単に抜け出せるとは考えていない。この相克した状況を解決する主要

な手段と考えられるのが排出した二酸化炭素を回収・隔離する技術であり、その開発を世界的に推進し実現をはかることが必要で、CSLFはその出発点である。

2. 2 IPCCの動向

IPCCは、2007年に第四次報告を公表することを予定し、本年から再び行動を開始している。温暖化対策の観点からは2つの点が注目できる。

1) 全体報告書の方向

どのような内容にすべきかについては、本年4月、および9月の2回にわたるいわゆるscopingの会合で定められることとなっている。日本からは、経済産業省関参事官をはじめ数名の研究者が参加しているが、その原案をみるとWG3では第一約束期間以後の国際的対応枠組みについての議論が1章をさいて行われることになっており、その成果が注目される。

2) 二酸化炭素回収貯留技術報告書

IPCCは昨年以来、二酸化炭素の回収貯留技術についてのワーキンググループを作り、2005年初頭に報告を出すべく作業を行っている。ここでは、地中貯留、および海洋貯留の両者がとりあげられ、日本からも産業総合研究所赤井氏、地球環境産業技術研究機構大隅氏など、この分野の一線の研究者が中心的に参画している。特に海洋貯留は、昨年ノルウェーでの実験が直前に政府の決定で取り消され、世界的に研究意欲にややかげりがみえているが、長期的にはやはり重要な技術であり、この報告書でも海洋貯留をきちんと取り上げ説明することが必要、との判断が大勢を占めている。その成果が待たれるところである。

平成 15 年 4 月 21 日

「地球温暖化対策技術研究開発の推進について（案）」の概要

I. 趣旨

京都議定書における第一約束期間（2008 年～2012 年）に基準年（1990 年）比 6%の温室効果ガスの排出削減の約束達成に資するため、地球温暖化対策推進大綱（以下、大綱）に記載された各種技術の研究開発などに関する状況、第一約束期間（2008 年～2012 年）以降を見据えた更なる温暖化対策技術開発の可能性、人材育成等、関連する重要事項について調査検討を実施。

なお、本報告書では触れないが、我が国の削減目標達成のためには原子力発電所の新增設は不可欠であり、引き続きこのための研究開発が必要。

II. 報告書のポイント

温暖化対策として有効と考えられる主な技術（省エネルギー、新エネルギー等）毎に、実現性を考慮した温室効果ガス削減ポテンシャル、研究開発の必要性、導入普及方策の必要性、温暖化対策への普及効果の観点から分析し（別表）、今後重点的・加速的に取り組むべき課題を研究開発推進戦略としてとりまとめ。

1. 第一約束期間中の実現が期待される技術

- 大綱にある技術項目のうち普及段階にある技術（高性能工業炉、高性能ボイラー、高性能レーザー等）については、着実な導入普及が必要。
- 大綱にある技術項目のうち研究開発中の技術については、導入普及時期目標の明確化、計画的な研究開発による技術の確立、削減効果の定量的評価を行うとともに、社会への導入普及施策の具体的検討が重要。

2. 中長期的観点から重要な技術

- 第一約束期間である 2010 年頃にも一定の温室効果ガス排出削減ポテンシャルを有する技術課題については、早期かつ重点的な技術開発を進めるとともに、導入普及策の検討の一体的な取組みが重要。
 - 現段階で実用化時期が明確でなく、また普及後の削減効果の定量的評価が不十分な技術課題については、評価による優先度の明確化が必要。
 - 各課題の実用化・普及にいたる明確なロードマップを作成し、普及に必要な関連技術の整備、標準化や技術基準の整備に配慮が必要。
- (1) 温室効果ガス削減ポテンシャルが大きく特に重点的に取組む必要性が高いと考えられる技術
 - ・自動車燃費改善に向けた技術開発
 - ・省エネ型二酸化炭素分離回収隔離技術開発
 - ・二酸化炭素貯留技術開発
 - ・燃料電池技術開発
 - ・高効率石炭ガス化発電
 - ・二酸化炭素固定化に資する森林育成技術開発
 - (2) 研究開発に加えて特に導入普及への早期の取組みの必要性がより高いと考えられる技術開発課題
 - ・省エネ型住宅・建築技術の開発並びに導入促進
 - ・高効率ヒートポンプの開発
 - ・太陽光発電技術開発
 - ・産業民生連携型エネルギー有効利用資源循環システム
 - ・バイオマス利用開発
 - ・フロン代替技術

3. 将来の環境調和型社会構築に向けて重要な技術

- 他の技術との適切な組み合わせによりトータルシステムとして、大きな温室効果ガス削減が期待できる研究開発課題。
 - ・水素社会に向けた水素製造・供給システムの開発
 - ・定置型高効率二次電池開発

4. 普及施策の重要性

- 「省エネ住宅」等大きな二酸化炭素削減ポテンシャルが期待される技術の普及施策の立案と導入が重要な課題。
- コスト低減、実証試験、社会基盤整備、普及のためのインセンティブ導入、法規制の見直し、国民への情報提供等、府省の枠を超えた取組み、施策の具体化が重要。

5. 関連する重要事項

- 国民各界各層による取組みの推進
国民一人一人の温暖化対策への自主的取組みに期待。環境教育、特に初等中等教育の問題として検討が必要。
- ライフサイクルアセスメントの重要性
個別技術の普及がもたらす総合的な環境への負荷、温室効果ガス削減の有効性の評価解析が必要。
- 国際的な視点の必要性
我が国の技術について、世界の温室効果ガス排出削減にも貢献すべく、戦略的な海外市場の開拓が大切。また、京都メカニズムを活用しつつ、技術移転する方策を検討する必要。
- 人材の育成
中長期的な技術基盤の維持等のため、研究開発に携わる人材の育成・確保を図ることが重要。工学教育における①環境・エネルギーに係る総合的視点、②人文社会学側面を含む環境学、③住民合意形成に係る社会学的側面を重視する必要。
- 基礎研究の重要性
更なる革新的技術の創出による飛躍的な温室効果ガス削減が期待される分野も多く、基礎研究の積極的な推進が重要。

(別表)温暖化対策技術分析結果

技術分類			参照番号	研究開発課題名	概要	現状 (2002年度)	ポテンシャル(CO2削減)の 大きさ ◎1千万トン/年以上 ○100万トン/年以上 △100万トン/年未満		コスト要因を含めての 優位度 ◎○△		コメント (斜体は温暖化対策以外の効果で特に重要なもの)
大分類	中分類	小分類					2010	～2030	研究開発	導入・普及	
省エネ	製品	住宅/建具	1	省エネ型住宅・建築技術の開発並びに導入促進	建築関連省エネ技術の開発、評価、導入に向けた基礎調査	研究開発	○	◎	○	◎	高断熱住宅用部材などの開発進捗も進むが、具体的な導入施策がより重要
省エネ	製品	輸送機器	2	自動車の燃費改善に向けた技術開発	燃費、アルミ系、CFRP、カーボファイバー・Al/Mg合金等の材料開発、その他エンジン制御技術等燃費改善に関する研究開発	研究開発	○	◎	◎	△	運輸対応として必須、材料のみの開発に留まらず、構造、製造コスト削減等まで広がるべき分野、産業界競争力向上効果にも期待
省エネ	製品	産業機器	3	高効率ヒートポンプの開発	高効率ヒートポンプ技術の開発並びに応用技術(冷蔵庫、給湯等)の開発	研究開発・実用	○	◎	○	◎	民生部門の大幅増大要因となっている冷暖房用エネルギー効率改善として今後、官による導入・普及施策が特に重要
回収貯留	分離回収		4	省エネ型二酸化炭素分離回収技術開発	未利用エネルギー活用による集中排出口からのCO2安価分離技術の開発	研究開発	△	◎	◎	△	化石燃料依存の現状から脱却するまでのつなぎとして必要(注1参照)
回収貯留	隔離		5	二酸化炭素貯留技術開発	地中隔離、海軍中層層隔離、炭層隔離の可能性検証	研究開発	△	◎	◎	△	分離技術とセットで重要(注1参照)
新エネ	燃料電池		6	燃料電池技術開発	各種FC(固体高分子、溶媒膜型、固体酸化物)の開発、実用型燃料電池の系統連携実証試験並びに応用研究(発電、暖房、冷房)	研究開発・実証	○	◎	◎	○	波及効果、産業競争力向上効果にも期待
燃料転換	水素		7	水素社会に向けた水素製造・供給システムの開発	水素製造・貯蔵・供給に関する研究開発並びに実証試験、未利用エネルギー・廃棄物エネルギー利用による低CO2水素製造技術開発等	研究開発	○	○	◎	△	注2参照
新エネ	太陽光		8	太陽光発電技術開発	低コスト化技術開発、性能評価手法、リサイクル・リユース技術の開発	普及	○	◎	○	◎	普及促進に向けた低コスト化、リサイクル技術の確立が重要
省エネ	製品	電力機器	9	高効率石炭ガス化発電	石炭ガス化を中心とした高効率発電技術の開発	研究開発・実証	△	○	◎	△	石炭利用と環境問題の両立のために開発が必要
省エネ	製造工程		10	産業民生連携型エネルギー有効利用資源循環システム	産業プロセスを適用した廃棄物の再資源化、廃物のセクター横断的利用の促進等、産業と民生の双方両立によるエネルギー資源循環システムの構築を図る	研究開発・実証	○	◎	○	◎	一般のエネルギー産業では主眼的に、社会で発生する廃棄物の処理プロセスを利用した再資源化技術を実現しており、更なる拡大を期待。そのためには民の知恵と官による社会システム基盤の構築が重要
新エネ	バイオマス		11	バイオマス利用開発	バイオマスの利活用、燃料転換、地域循環型利用システム等の開発	研究開発・実証	○	◎	○	◎	利用技術開発と共に利用システムの構築が重要。地域振興としての側面も有する
代替フロン 3ガス			12	フロン代替技術	フロン代替物質製造技術並びに利用技術	研究開発・実証	○	◎	○	◎	CO2削減効果大、オゾン層保護にも効果大
吸収源	森林		13	二酸化炭素固定化に資する森林育成技術開発	育成期間短縮環境下においても成長しうる樹木の選定や育種、並びに森林の育成・管理技術の開発	研究開発	△	○	◎	—	シンク実現に向けた科学的アプローチと、森林育成に向けた具体的な施策が重要
省エネ	製品	電力機器	14	電力基盤高度化技術	超電圧技術の開発並びに応用と高電圧特性材料の開発	研究開発・普及	△	○	○	○	送配電効率改善に向けた革新技術の開発並びに導入促進が重要
省エネ	製品	電力機器	15	定置型高効率二次電池開発	NAG電池並びにエドックスフロー電池の開発並びに導入促進	研究開発・普及	△	○	○	○	低炭素社会実現化並びに原子力の効率的運用に向けた技術
省エネ	製品	電力機器	16	高温タービン技術の開発	高効率のガスタービン・蒸気タービンの実用化に必要な技術(耐熱材料、タービンシステム、コーティング、冷却技術等)の開発	研究開発・実証	○	○	○	○	発電設備の新設及び更新時並びに開発技術の部分適用による効率改善
新エネ	廃棄物		17	廃棄物処理高度化・再資源化技術	廃棄物の処理・再資源化技術の高度化及び実証	研究開発・実証	△	○	○	○	地域環境問題、資源循環等への効果も期待
省エネ	製造工程		18	鉄鋼プロセスにおける省エネルギー技術開発	新コークス製造法の開発、高炭化性コークス製造技術、部分還元煉鉄製造技術、電炉ガスからの電熱エネルギー回収	研究開発	△	○	○	○	技術開発と導入促進策の両方が必要
省エネ	製造工程		19	化学プロセスにおける省エネルギー技術開発	ナフタレン分離製造における蒸気加熱効率、設備省エネプロセス等の開発	研究開発	△	○	○	○	技術開発と導入促進策の両方が必要
省エネ	製品	輸送機器	20	車載用高効率二次電池の開発・導入	リチウムイオン電池車載によるハイブリッド型省エネ自動車および電気自動車の実証試験	実証	△	○	○	○	

技術分類			参照 番号	研究開発課題名	概要	現状 (2002年度)	ポテンシャル(CO2削減)の 大きさ ◎1千万トン/年以上 ○100万トン/年以上 △100万トン/年未満		コスト要因を含めた 優位度 ◎○△		コメント (斜体は温暖化対策以外の効果で特に重 要なもの)
大分類	中分類	小分類					2010	～2030	研究開発	導入・普及	
省エネ	製造工程・ 製品		21	排熱利用による熱電直接変換シ ステムの開発	未利用排熱の熱電変換素子による省エネルギー化	研究開発	△	○	○	△	低溫利用が実現すれば、未利用排熱の有効利用技術 の一環として重要
省エネ	製造工程		22	高温空気燃焼制御技術	高温空気燃焼制御技術の確立	研究開発	○	○	○	△	燃焼機器効率改善のための基礎技術開発
省エネ	製品	電子機器 (省電)	23	省エネ型ディスプレイの開発	PDP、FED、有機ELDの開発	研究開発	△	○	○	△	産業国際競争力向上効果にも期待
新エネ	太陽光		24	太陽熱利用省エネルギー施設技 術の開発	太陽熱利用による暖房施設等の省エネルギー化	実証	△	○	△	○	具体的導入施策が重要
吸収種	固定		25	海洋生態系を活用したCO2固 定	海洋生態系を利用した固定化技術	研究開発	△	○	○	△	環境影響評価が必要
省エネ	製品	電子機器 (省電)	26	LEDの照明機器への適用	LEDによる長寿命省エネ型照明機器の開発・普及	普及	○	○	△	○	具体的な導入施策が重要
省エネ	製品	電力機器	27	低損失パワーデバイスの開発	結晶シリコン・異質結晶型SiC素子の開発	研究開発	△	○	○	△	
省エネ	製造工程		28	触媒湿式酸化プロセス	省エネ型排水処理法	実用化	△	○	△	○	具体的な導入施策が重要
省エネ	製造工程		29	ガス拡散電極食塩電解技術開発	ソーダ工業におけるガス拡散電極法による食塩電解技術の 開発	研究開発	△	△	○	○	
省エネ	製造工程		30	省エネ蒸留技術開発	蒸留分離プロセスにおける外部冷却源の自己エネルギー化 技術の開発	研究開発	△	△	○	○	
省エネ	製造工程		31	高性能蓄熱材料の開発	高性能蓄熱材料による産業排熱の廃棄での利用システムの 開発	研究開発	△	△	○	△	熱利用技術開発も併せて重要
省エネ	製品	産業機器	32	ガスエンジン高効率化	ガスエンジンの高効率化技術の開発	研究開発	△	△	○	△	環境対応効果(Nox低減等)あり
省エネ	製造工程		33	省エネ型プラスチック製品製造 技術開発	樹脂パウダーからの直接プラスチック製品の製造技術の開 発	研究開発	△	△	○	△	
省エネ	製造工程		34	組構造接合技術の開発	新溶接技術による加熱矯正・熱処理の不要化	研究開発	△	△	○	△	
省エネ	製造工程		35	回路基板製造	インクジェット法による回路基板製造技術の開発	研究開発	△	△	○	△	工程合理化によるコスト改善効果を期待
新エネ	その他		36	蓄冷蓄熱の利用	都市部の積蓄貯蔵による夏季冷房エネルギーの節減シス テムの実証	実証	△	△	△	○	
省エネ	製品	輸送機器	37	環境低負荷型シップの開発	帆走船並びにスーパーエコシップの研究開発	研究開発	△	△	○	△	

注1:参照No. 4、5の二酸化炭素回収貯留技術は、参照No. 6、7、9等と連携することにより二酸化炭素の排出削減に大きく寄与

注2:参照No. 7については、参照No. 4、5、6、9、11等の新技術と連携することが重要

- (1) 研究開発課題毎に、温室効果ガス(CO2換算)削減ポテンシャル、「研究開発」及び「導入・普及」のコスト要因を含めた優位度の観点から分析した。
- (2) 2010年頃と2030年頃とに分けて、実現性を考慮に入れて温室効果ガス削減ポテンシャルのおおよその大きさを見積もり、年間1千万トン以上(◎)、100万トン以上(○)、100万トン未満(△)で分類した。
- (3) 「コスト要因を含めた優位度」は、「研究開発」の中には単に技術開発だけでなく、コスト(価格)低減に係る研究開発などもあることを考慮した。ここでは、「研究開発」、「導入・普及」のそれぞれについて、時間軸も考慮して現時点での重要性(早期の取組みの必要性)を◎、○、△で表現した。
- (4) 「導入・普及」の項が△のものは、現時点では「研究開発」がより重要な段階にあり、「導入・普及」の取組みを急ぐ必要のないもの、あるいは技術が確立すれば導入・普及に関して特段の取組みをしなくとも、比較的容易に普及が進むと考えられることを意味している。
- (5) 「導入・普及」の取組みとは、補助金など予算措置、法制度、税制、規制緩和など、すべて含んでの意味である。
- (6) 「国の予算」での研究開発および導入・普及への取組みを想定している。
- (7) 当該技術が実用化されれば必ず活用されるであろう技術については、敢えて「導入・普及」の評価をしていない(一を付けている)。
- (8) 温暖化対策としての意義の他に、他の技術開発や社会システム(インフラ整備)などへの大きな波及効果等の意義を有するものについては、コメント欄に記載した(斜体文字)。その他の留意事項をコメント欄に記載した。

主な温暖化対策技術と温室効果ガス削減ポテンシャル(二酸化炭素換算)

		2010年		2030年
当面、研究開発が重要な課題 (主な内容)		100万トン/ 年未満	100万トン/ 年以上	1,000万 トン/年以上
自動車燃費改善に向けた技術開発	燃費改善のため、軽量合金材料の開発やエンジン制御技術を研究		○	◎
省エネ型二酸化炭素分離回収隔離技術開発	工場排ガスから直接、二酸化炭素を分離回収する技術を開発	△		◎
二酸化炭素貯留技術開発	回収した二酸化炭素を、地中、海中などに隔離し長期間、貯留する技術を実証	△		◎
燃料電池技術開発	高性能燃料電池の開発、実証・応用研究(車載、携帯、定置型)		○	◎
当面、導入・普及がより重要な課題 (主な内容)				
省エネ型住宅・建築技術の開発並びに導入促進	住宅向け断熱材などの技術の開発・評価、導入の推進		○	◎
高効率ヒートポンプの開発	冷暖房、給湯用ヒートポンプの高効率化技術を開発		○	◎
太陽光発電技術開発	製品コストの低減、リサイクル・リユース技術等を開発		○	◎
産業民生連携型エネルギー有効利用資源循環システム	産業と地域社会の連携による廃熱エネルギーの利用、廃棄物の再資源化技術を開発		○	◎
バイオマス利用開発	バイオマス利活用による、地域資源・エネルギーシステムの技術開発		○	◎
フロン代替技術	オゾン層を破壊せず温暖化効果の小さいフロン代替物質の製造、利用技術を開発		○	◎

1990年(基準年)における我が国の温室効果ガス排出量は12億2900万トン

<参考資料 2. 日本経済新聞経済教室にて発表(H15. 9. 24 朝刊掲載)>

京都議定書以後を考える 茅 陽一

わが国は2002年6月に京都議定書を批准した。この議定書では、第一約束期間、すなわち2008年から2012年までの5年間についての温室効果ガス削減目標について定めており、それ以後の将来の枠組みについては2005年末までに議論を開始することだけが定められている。温暖化問題の重大性は今更いうまでもないし、いったん批准した京都議定書の目標を達成すべく日本が全力を傾注すべきことは当然なのだが、一方において温暖化問題が1世紀ないしそれ以上にわたる長期的対応課題であることを考えると、2012年以降の取り組み姿勢をもう一度考え直してみることは重要である。

実際、世界的にも2013-2017年のいわゆる第二約束期間以降の温暖化対応のありかたについては、すでにいろいろなところで議論がはじめられている。たとえばオーストラリアの経済学者マッキンらは、「京都以後の気候変動政策」という著作を昨年発表し、京都議定書目標の不備を論ずるとともに、単位温室効果ガス削減コストが等しくなるよう各国の目標を設定するのが公平である、との提言を行っている。これは政治的折衝のもとに90年基準で温室効果ガスの絶対量の削減を定めた京都議定書にくらべ、より合理的な目標設定を提案した好例といえるだろう。

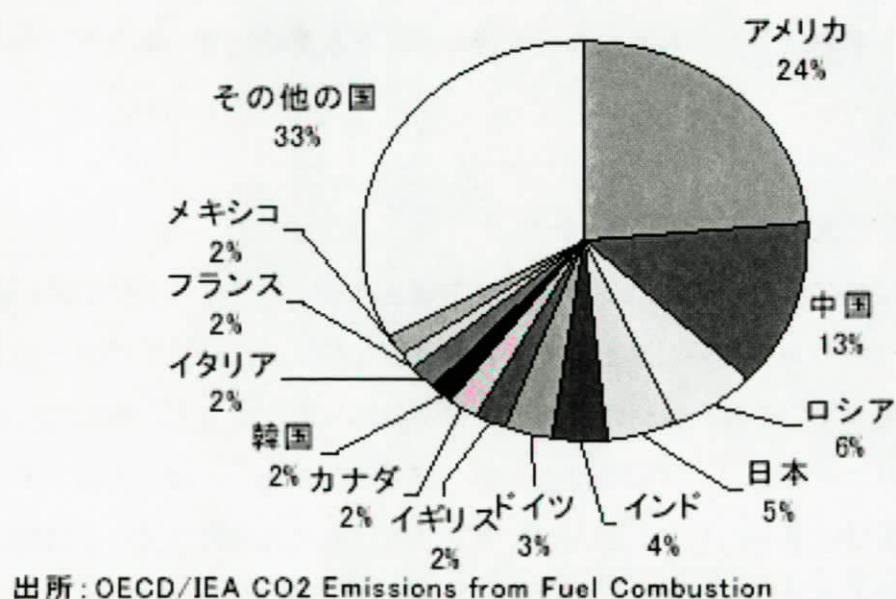
筆者は、昨年より経済産業省の産業構造審議会小委員会の委員長として、この第二約束期間以降の目標問題についての議論に参加したが、今回これを一応とりまとめたので、その内容を参考にしながら私なりの今後のポスト京都議定書のあり方についての意見を述べてみたい。

1. 京都議定書の問題点

京都議定書の最大の問題は、参加国が限定されているためにその効果がきわめて限られていることである。発展途上国にはどのような形であれ削減目標が一切なく、しかも米国が離脱しているために、たとえ議定書が発効したとしても、削減努力をするいわゆるANNEX-I諸国の排出量は世界の一部分に過ぎない。図-1はエネルギー起源の二酸化炭素排出量を示したものだが、アメリカ以外のANNEX-I諸国の排出量を足し合わせても世界全体の30%程度にしかならない状況である。そこで議定書への参加をより多くの国にうながしたいところだが、それを妨げる要因がいくつか存在する。そ

の一つは、参加国の削減努力はかなりの経済負担を伴うため、その国の商品の生産コストが上昇し、国際市場では何もしない非参加国が相対的に有利になることである。また、この議定書の場合、参加した国が目標を達成できなかった場合は何らかのペナルティを課せられ、一方非参加国はそうしたペナルティがない。これも明らかに議定書参加のディスインセンティブである。これでは参加国の増加という形で議定書の効果をあげることは容易ではない。

もう一つの大きな問題は、参加国の間でのコスト負担の不平等性である。I P C C（温暖化に関する政府間パネル）の第3次報告によると、京都議定書目標を達成するために必要なコストを炭素税の形で求めると、米国、ヨーロッパ、日本それぞれに必要な値はほぼ2：3：4の比率になる（多くのエネルギー環境モデルの推定値の平均）。それにドイツの東西併合、イギリスの北海天然ガス導入など、モデルに入っていない別の好条件を考慮すると、必要コストはこれ以上の開きになると思われる。実際、世界の温室効果ガス排出の最近のデータをみると、ヨーロッパ主要国に関しては、基準年にくらべドイツは20%、イギリスは12%といった大幅な削減を実現しているのに対し、日本はそのさまざまな努力にも関わらず5%増（2001年度実績）になっており、この事情を裏付けている。やはり議定書での目標は、各国の努力が出来るだけ公平に評価されるよう作られるべきで、現在の京都議定書目標は残念ながらその要請からはかなりずれている、といわなくてはなるまい。



図－1 世界のエネルギー起源二酸化炭素排出量（2000年）

2. 第二約束期間以降の目標

温暖化を本当に食い止めようとするならば、上記の効果の限定性や公平性の欠如という課題はなんとしても解決しなければならない。そのためには、今後の目標設定には第一約束期間目標とは異なった考えが必要である。それではどのようなやり方が考えられるだろうか。その第一は、目標そのもの、およびその実行におけるコミットメントの形態を多面的にすることである。各セクター、あるいは各商品のエネルギー原単位などを目標に加えるのはその一例である。工業技術のグローバル性を考えれば、これらに関する世界共通の目標設定は、産業経済事情の大きく異なる諸国に（多少国ごとの違いはあるにしても）排出総量の削減比率目標を課するより遥かに合理的であるし、また省エネルギー目標の追求は経済的にも有効なノーリグレットの方策である。したがって、発展途上国であっても、このような方策の推進は有利なはずである。ただ、発展途上国は従来から温暖化に対する先進国の責任論を主張しており、それを考えれば上記目標を先進国にのみ法的拘束力のあるものとし、発展途上国についてはこれを自主的行動の努力目標とした上でその遵守を先進国が支援する、といった方式も考えられる。

その第二は、第一の考えともリンクするのだが、国の間の公平性と実行可能性を考えて、排出量目標ではなく行動目標を掲げることである。たとえば、家電諸製品についてはエネルギー消費に一定基準を設けその普及について一定のルールを作り、各国にそのルールの導入を推奨、ないし場合によっては義務付ける方式である。先進国では住宅の断熱基準とそれにそった住宅の優遇も別のよい例だろう。

3. 多様で複層的なアプローチの必要

上記のような目標は、京都議定書の現在の形とはかなり異なることはたしかである。その意味でその実現には外交交渉の上で相当な努力が必要と考えられる。しかし、今温暖化対策として重要なのは何よりも効果の上がることであり、対策としてのとりきめを、国際的にも方法的にも一元的に定めることは決して得策ではなかろう。政府間交渉においても、従来のCOPのみでなく、温室効果ガスの排出の大部分を背負う先進中心国（当然アメリカを含めて）、中国、インドなどの発展途上大国が議論を先導し、これらの国が確実に参加する取り決めを作っていくことを目指すやり方も検討すべきである。更に、そうした多国間交渉のみでなく、地域レベル、二国間レベルなどでも幅広い政府間協調を築くと共に、産業界、NGO、個人など様々なレベルで温暖化対策の実行について国

際的合意を図るといった複層的アプローチが行われる必要がある。

いずれにしても、温暖化問題の長期性を考えれば、第一約束期間以後の中長期の世界の対応の枠組みはきわめて重要であり、国内外のさまざまな場で幅広い活発な論議が行われることが期待される。京都会議で議長国をつとめたわが国は、ただ京都議定書をそのままの形で守り続けようとするのではなく、フレキシブルな姿勢で国際議論を先導し、より効果的・合理的な対応の枠組みの形成に努力していくことが、望ましい姿勢ではなかろうか。

Ⅲ－２ 研究会の運営

下記の通り研究会を実施した.

第1回地球環境研究会

開催日：平成15年8月6日（水）

会 場：航空会館 201会議室

議 題：「燃料電池ハード面の開発について」

山梨大学教授 クリーンエネルギー研究センター長
渡辺政廣氏

平成15年度第1回
地球環境研究会議事録
(燃料電池ハード面の開発について)

平成15年9月

平成15年度 第1回地球環境研究会 議事録

1. 開催日時 平成15年8月6日(水) 18:00~20:10

2. 会 場 航空会館 201会議室

3. 議 題 「燃料電池ハード面の開発について」

山梨大学教授 クリーンエネルギー研究センター長 渡辺政廣氏

4. 出席者

(委 員)

茅 陽一 (財)地球環境産業技術研究機構 副理事長・研究所長

石谷 久 應義塾大学大学院 政策・メディア研究科 教授

内山 洋司 筑波大学 機能工学系教授

小宮山 宏 東京大学副学長 兼 大学院工学系研究科 化学システム専攻 教授

西岡 秀三 独立行政法人 国立環境研究所 理事

山田 興一 信州大学 繊維学部 精密素材工学科 教授

吉岡 完治 慶應義塾大学 産業研究所 教授

市田 行則 東京電力(株) 副社長 技術開発本部長

佐藤 俊信 東京電力(株) 環境部長 技術開発本部(環境担当)

後藤 清 東京電力(株) 開発計画部長

立花 慶治 東京電力(株) 技術開発研究所長

伊東 明人 東京電力(株) 技術開発研究所 省エネ・環境技術G マネージャー

(オブザーバー)

須藤 利章 東京電力(株) 技術部 技術企画G

工藤 敏和 東京電力(株) 環境部 地球環境G マネージャー

渡辺 直樹 東京電力(株) 営業部 省エネルギー推進G

小田原 寛 東京電力(株) エネルギー営業部 エネルギー利用調査G マネージャー

小玉 剛 東京電力(株) 配電部 配電企画G

青柳 武司 東京電力(株) 開発計画部 研究企画G

萩原 明房 東京電力(株) 技術開発研究所 分散電源G

滝澤 孝一 東京電力(株) 技術開発研究所 分散電源G

遠藤 康之 東京電力(株) 技術開発研究所 省エネ・環境技術G

5. 講演の要旨

高効率・無公害の燃料電池の実用化は、地球温暖化、環境汚染問題に対する重要な対処手段である。特に昨今、電気自動車(FCEV)や定置用電熱供給システム(CG-FC)に用いられる高分子形燃料電池(PEFC)は、低コスト化の可能性が大きな動機となって、世界的な研究・開発競争が展開されている。低温動作のPEFCでは、アノード、カソード反応が遅いことによるエネルギーロスを抑えるため、高性能触媒の開発やPt触媒の低減が不可欠である。また、燃料精製や電解質の水分管理、廃熱除去、あるいは低コストセパレータの解決しなければならない課題も多くある。講演では、燃料電池の発展の経緯や各方面における取組み状況の概要、次世代型PEFC用の材料開発について報告がなされた。

燃料電池は1839年にGrove卿による原理の発明後、約半世紀毎に一つ一つのステップを経て発展し、NASAの宇宙開発計画につながるアルカリ型燃料電池の実用化を経て、開発の視点が民生用に移っている。

燃料電池は用いられる電解質によって、リン酸型(PAFC)、熔融炭酸塩型(MCFC)、固体酸化物型(SOFC)、固体高分子型(PEFC)に分類される。このうちイオン交換膜を電解質にして、低温で作動可能な固体高分子型(PEFC)は、自動車用や家庭用として開発が進められるなど、現在、注目されているタイプの燃料電池である。

我が国では、燃料電池実用化戦略研究会により固体高分子形燃料電池／水素エネルギー利用技術開発戦略が提言(2001年8月)されており、この中で将来に向けたFCEV, CG-FCの導入目標ならびに実現へ向けたシナリオが示されている。また、産学官の役割分担により取り組むべき4つの最重要技術開発課題も抽出されている。

高分子形燃料電池の今後の課題としては、低コスト、高活性触媒の開発、触媒作用の解明、低加湿・高温作動電解質膜の開発、高性能ガス拡散電極の開発といった次世代技術の開発があり、引き続きこうした課題の解決に向けて取組みが行われている。

講演の後、各委員と講師の間で質疑応答がなされた。講演内容及び質疑応答の詳細は議事録に記載した。

以 上

平成15年度第1回地球環境研究会議事録
(平成15年8月6日)

茅 始める前に今年第1回目ですので、新しいメンバーの方だけご紹介致します。こちら側では、慶應大学の吉岡教授に入って頂きました。吉岡さん、一言頂けますか。

吉岡 慶應の吉岡と申します。宜しくお願いします。専門は経済でございまして、勉強させて頂きたいと思います。宜しくお願いします。

茅 東京電力側は佐藤さん。

佐藤 環境部の佐藤でございます。色々と勉強させて頂きたいと思いますので、どうぞ宜しくお願い致します。

茅 後は後藤さん。

後藤 立花の後任で、開発計画部長の後藤と言います。どうぞ宜しくお願いします。勉強させて頂きます。

茅 立花さんは変わっていないのではないですか。

立花 変わっていませんが、研究所長になりました。宜しくお願い致します。

茅 それでは研究会を始めさせて頂きます。今日は山梨大学の渡辺政廣教授において頂いて、燃料電池の開発の状況についてお話し頂くことにしています。ご承知の方は多いと思いますが、渡辺さんは燃料電池の開発では大変に色々な形で活躍されていて、お役所のほうの委員会でも、特に燃料電池そのものについて中心的な役割を果たしておられるということでございます。

渡辺さんに1時間くらいお話し頂いて、後は皆さんからご質問なりご意見を受けるということにして頂けますか。宜しくお願い致します。

渡辺 今日は大変専門的な高次のお話をされるところにお招きを頂きまして、誠に光栄に存じます。茅先生には日頃から委員会等でご指導頂いていて、話すようにと言われたのですが、先生の前では話しにくいです。ですから今日のお話は自分のやっていることが中心になってしまうかもしれませんが、お許し頂きたいと思います。

(スライド：燃料電池ハード面の開発 次世代型PEFC用材料開発へのチャレンジ)

ハード面の開発についてお話しするようにという先生のご指示でしたので、その副題として「次世代型PEFC用材料開発へのチャレンジ」ということで、私自身のやっていることをご紹介申し上げたいと思います。

(スライド：燃料電池の発明と発展経緯)

燃料電池は1839年、実際には1938年にGroveさんがロイヤル・ソサイエティで最初にデモンストレーションをやったのが始まりで、そういう意味で160年以上も前のことになります。それから半世紀毎に一つひとつのステップがあったように整理されると思います。

一つは原理の発明があった後、約 50 年間は原理の検証の期間です。それからその原理が検証された後、力づくで高性能化する、つまり圧力を上げたり温度を上げたりということで反応速度を上げて、実際に電池がデバイスとして使えるような形にしたのが Bacon さんです。Bacon さんの結果でトラクターを動かしたりとかいうデモがあつて、それがプラット・アンド・ホイットニーの NASA のプロジェクトにつながるアルカリ型燃料電池の実用化の始まりです。約半世紀、宇宙開発用から始まって、開発の視点が民生へと移って、21 世紀にいよいよ実用化しなければならないという状況に入っているということです。

Grove さんは元々は法律家で、体の具合が悪くて法廷に出られない間に趣味でこういうことをやられました。専門でない人が最初にやったことを、遥か百何十年も経ってからまだ私共がやっているということで、もう少しオリジナルな提案が出来るようにならなければいけないと思います。

(スライド：山梨大学クリーンエネルギー研究センター)

今、私が所属しているところですが、燃料電池実験施設は 1975 年に約 10 年の研究成果をベースに文科省に認めて頂いた建物です。その当時、燃料電池の状況は、ちょうどキャンパスから遙か遠くに見える富士山のような感じがしたのですけれども、最近の報道や色々なブームから見ると、我々は富士山の麓までは辿り着いた。しかし最後の急峻なところを登りつめないと、トップにはまだまだ行けない。最後の急坂が残っているという感じがします。

(スライド：クリーンエネルギー研究センターの目指すもの)

ここでは私共は前の燃料電池実験施設をベースにして、改組、拡充して 2 年程前にクリーンエネルギー研究センターを文科省に認めて頂きました。もう一つ太陽電池部門を加えましたが、何故、今頃太陽電池なのかと言われます。同僚の平岡教授が、低温になればなる程、反応が早くなるという低温トンネル反応という現象を世界で初めて見つけまして、それが太陽電池などといったデバイスの低コスト化、大面積化に使えるかもしれないということで、そういったことを含めて将来を見据えてクリーンエネルギー研究センターを作ったということです。

そういう意味で燃料電池もトンネル反応工学も学問的に確立しなければいけないということで、これを一つの研究課題としました。エネルギー問題はこれから益々重要になりますので、これらの研究を通して人材の育成をやる。それからその成果は産業界とタイアップして、出来るだけ実用化にもっていきたいと考えて、私共は取り組んでいます。

(スライド：21世紀の環境・エネルギー問題の切り札 燃料電池)

このポンチ絵は、1978年に実験施設を作ってもらった時に文部省に持って行ったものです。今もそうですが、発電所と自動車を含めると炭酸ガス源の半分以上になると思いますけれども、炭酸ガスの低減や酸性雨の低減といったこと、あるいは自動車に使った場合にも、同じ様なことで低公害化と高効率を目指して提案したのです。今、まさにそれが実際となって皆さんが関心を持っておられる状況になっていると思います。

(スライド：燃料電池の色々な応用)

燃料電池はNASAのアルカリ型燃料電池の応用から始まって、将来は炭酸塩とか固体酸化物型燃料電池の発電所も含めた研究開発へ繋いでいくことが重要です。最近の話題は家庭用、自動車用ですが、これ以外に重要だと思われるのは、介護用の電源といったもの、あるいは携帯用の電源も非常に注目されて、今、話題になっています。これは高分子型の燃料電池と呼ばれるもので、今日はその線に絞ってお話をさせて頂こうかと思います。

(スライド：各社のFC乗用車)

自動車用としては世界に色々な会社があつて、例えばトヨタ、ホンダ、GM等がデモ用を出し始めて、日産も今年度に出すと聞いています。デモ用もしくは実際に使う場で実証テストをする段階になってきました。これは少し悪のりしているのですが、会社の方が研究のモチベーションを高めてもらうには、乗ってもらうのが一番いいから乗ったらどうかということで、乗せて頂いたものです。やはり感激して、これは何とかしてみたいという気になりました。

(スライド：FC高性能化の推移)

燃料電池の出力、つまりリッター当たりのkW数がここ数年で急激に改良されて、現在はガソリンエンジンの1kW/Lを超える出力が出るような段階になってきました。

(スライド：トヨタFCHVシステム搭載(1))

その結果として、燃料電池は床下という最初の発想から、ボンネットの中に収まるようなサイズになってきたということです。そうすると今度は燃料をどこに置くかということになり、色々な課題も出てきます。

(スライド：各社のFCバス)

燃料電池は最初はやはり水素で動かすのが技術的にも一番容易ということで、フリート走行が可能なバスとかいったところからまず導入される方向にあります。出てきてみればその通りだと思います。今年は絵に示されるこういったところでデモが進み、だんだん実用化の方向が出てきているということです。

(スライド：FCHVの総合効率)

これはトヨタさんのデータをお借りしていますが、油井からガソリンスタンドまでの燃料の変換効率は非常に高く、今まで自動車の効率が低かったのは何故かという、車両の効率が低かったということです。車両の効率を改善する意味でハイブリッドカーが出てきて、効率が2倍に上がったことになります。

現在の燃料電池だけを使った車になりますと、効率はガソリンエンジンより高いけれども、ハイブリッドカーよりは低い。現在の技術では、水素を作るところの効率が低いということがありまして、車両の効率が高くても、トータルが低かった。しかしハイブリッドにして車両効率を50%に上げて、結果として現在、普通のハイブリッドとほぼ同等の効率が達成されています。

しかし、このままでは何の意味もないわけで、燃料電池の効率、それから水素を作るところの効率が上がることによって初めて約42%という高い効率が期待出来る。そうするとガソリン車の3倍、ハイブリッドカーの1.5倍になって、意義が出てくるということです。これがどれくらいのターゲットかというのは、おそらく今日色々ご意見が出ると思いますが、燃料の会社は70%が達成可能な水素の製造効率だとおっしゃっておられるようです。車両のほうは結構大変だと思いますが、不可能な値ではない。そうすると、これが実現すれば十分に意義のある燃料電池自動車ということになります。

(スライド：水素製造パス)

後は水素をどうして作るか、多様性があるからいいというご意見があるわけですが、ではどれを水素にしたらいいか。これは茅先生が座長をされていらっしゃる委員会でも、結局、絞り切れなかったという感じがします。ガソリンのメーカー、オイル会社にすると、ガソリンにするのが一番いいということになりますし、今のところどれにするかというのも模索中ということになるかと思います。

(スライド：定置型燃料電池システム、家庭用PEFC)

家庭用の場合のメリットは、電力の会社の皆さんからするとこんな細かいのが色々出て、大変面倒臭いことになると思います。今までは熱を別途に発生させていたのに対して、一緒に使うことができるという意味で、こういったシステムが実用化すれば、エネルギー革命につながる一つのポテンシャルを持っている。それをうまく活かしていくことが重要かと思います。

(スライド：燃料電池動作原理)

燃料電池の原理は皆さんよくご存じのことですが、話の順序としてお話しさせていただきます。原子核当たり自由になる電子を沢山持った物質、これは水素ですがポテンシャルが非常に高い。それに対して酸素のほうは自由になる電子が少ないという状態で、この二つを燃料極と酸素極に供給した場合に電子のエネルギーレベルがこちらは高い、こちらは低いという状態です。そこで、回路を繋ぐと、電子が外部回路を通ります。ここでイオンだけを通し、電子もガスも通さないという特質を持った電解質があるということがみそです。そうすると外部回路を通して電子が流れて、こういうふうに電流が流れることになります。

(スライド：過電圧と端子電圧の変化)

開回路状態では、こういう E_0 という電圧であります。回路を閉じて電子が流れると、最終的には電圧が最初の開回路電圧 E_0 に比べて著しく低下します。それは電子のポテンシャルがこういうふうに下がってきて、こちらは上がってくる。そうすると、その結果として差が縮まり E_2 となります。どれだけ差があるかというのは、単に電子の密度が減ることだけではなくて、水素原子から電子がここにいかに供給されるかというプロセスが大事です。ここで触媒がそれぞれ必要なわけです。

(スライド：PEFCスタックの構造)

燃料電池のスタックの構造は、ほとんどの方が専門的によくご存じでいらっしゃいますが、いま現在のものと、サランラップと同じ厚さのパーフルオロスルホン酸系の高分子膜が電解質として使われています。これはご存じのとおり 1 m^2 当たり数万円という値段で、コストダウンが非常に難しいということがあります。

それからもう一つ高温にした場合に、 100°C 以上では使えない。膜の構造自体がしっかりと架橋されたような構造ではない為に、高温になると形が崩れて、導電性が落ちたり、形態が崩れてしまうということです。今現在はこれしか上手く使えていないですが、これを変えていく必要があるという課題が一つあります。

それからここに使われている触媒層はカーボンブラック、ちょうど煙草の煙のサイズくらいのところに、触媒を煙のサイズの10分の1以下、数nmの高分散状態にして白金触媒を使っている。これが今現在ですと 0.1 mg/cm^2 使われていて、これを最低10分の1以下にしていけないと、コスト的にも合わないということです。

もう一つはこちらの電極で、1組を組み合わせてこれがシングルセルで一つの電池になります。各セルのセパレータの材料に今カーボン材を使っています。1枚数千円から数万円ということで、

これを 100 円、200 円にしないといけないという大きな課題があります。

そうすることでこの電池を実用化する為には、先程のように自動車が動いたり、家庭用の電池があっても、今それはお金に糸目を付けない状態での成果であります。

(スライド：固体高分子形燃料電池ロードマップ Ver.1 (要旨版より抜粋))

これから現状と将来について、石谷先生が学識経験者として委員会に出られている燃料電池実用化推進協議会の資料の一部をお借りしてお話をさせて頂きたいと思います。

(スライド：Ⅰ. 技術開発の位置付け)

茅先生が座長をされていますが、我が国の場合どんなふうにして燃料電池を普及していくかという燃料電池普及戦略会議で、2005 年から 5 年間を導入段階、2010 年から普及段階、2015 年以降を本格的普及段階と位置づけて、ある目標を置いています。その目標を達成する為には何が必要かという、そのブレークダウンの役割は推進協議会でやって頂いています。

例えば 2010 年に自動車 5 万台とか、定置用の燃料電池 210 万 kW という目標値は、これ自体がアメリカのような風呂敷を広げるところに比べても、さらに大きな目標のようではあります。ただ普及する為には何が必要かという目標設定という意味では非常に重要なことを先生は指示されたと思います。

それについて現段階では燃料電池の社会的な需要の確立の為に、規制や制度の緩和の検討、国際標準化への対応とか、実証テストとしての公道テストとか家庭用のフィールドテストが現在進められているという状況です。その他に基礎的な研究として次世代燃料電池の研究や、あるいは要素研究、大学の関係者も参加してやるようにというようなプロジェクトも、これらの戦略会議の結論と言いますか、答申に従って、今、進められつつあります。

(スライド：Ⅱ. (参考) 米国の動向)

アメリカのフリーダム・カー・パートナーシップとか、その他、議会向けの DOE の報告書といったものの内容が整理されていますけれども、それも日本の計画と似たり寄ったりの状況ですので、ここは省略させていただきます。

(スライド：Ⅲ. 定置用燃料電池 (1))

ここから技術的な話になりますが、定置用の燃料電池についてです。まずシステムの発電効率といったものについて、これは家庭用の場合、今 1kW 級で、HHV、ハイ・ヒート・バリュー、例えば水素が燃えて水になる時に、水蒸気までの熱力的なデータを使うか。あるいは液体の水までになった状態で使うかということですが、液体の水までになった時の ΔH を基準にした時の議論です。現在のシステムの効率は 27%、電池スタック自体で言いますと 47%、約 700mV で運転

するという状況です。改質器の効率は76%、インバーターが86%、それから補機ロスが12%です。これらをいずれもロスは少なく、その他の効率を上げるということで、本格的な普及段階になった場合には例えばシステムの効率としては40%に持っていくということです。

それから電池スタックの効率は55%で、これは非常に高いポテンシャルで運転することになって、820mVで運転しないとこういう値は出てきません。現在は700mVで運転していますが、これは材料腐食とか色々なことでかなり難しい問題です。今やっているフィールドテストのデータを見ますと、運転する場所や運転の様式によっても随分違いますが、システムの効率としては30%前後が達成されています。

ただ、次期の目標は非常に高い。改質器も87%を目指さないといけないということです。インバーターは、私は専門が違うから適切なコメントはできませんが、92%を目指しています。それから補機ロスは9%に抑えるということです。

それから電池スタックの電解質膜ですが、先程申し上げたように、現在パーフルオロスルホン酸、フッ素系の樹脂が使われています。ナフィオン、アシプレックス、フレミオンとか呼ばれるフッ素系の膜ですが、これは80℃以上ではあまり運転出来ない。後で出てくるメタノール型の燃料電池を使う場合、特にフッ素系の膜の場合はメタノールが膜の中を通り過ぎてしまうという問題がありまして、そういう意味でもこれは替えていかなければいけないということです。

それから高温運転化して120℃にする。何故、高温運転化するか。一つは、都市ガスあるいはガソリンから水素を作ったりする場合、どうしても一酸化炭素が残ります。例えば白金などの触媒を使った場合には、数ppmの一酸化炭素が入っていても、電極が被毒して性能が落ちてしまうことがあります。

ところが運転温度を上げて120℃にすると、被毒の問題が著しく抑えられる。それから当然のことですが、温度が上がると反応速度が速くなりますので性能が上がる。それから自動車用などと、ラジエーターのサイズを著しく小さくして、無駄な熱を捨てることができ、コンパクトなラジエーターになる。家庭用ですと、廃熱の利用効率が著しく上がるということで、120℃が当面のターゲットと言いますか、普及段階ではこれを達成しないといけないという目標になります。後で申し上げますが、このへんは何とかなる、自分でもやっていて、そういう感触を得つつあります。

それから触媒についてですが、先程、一酸化炭素が残っていると被毒すると申しました。白金のところにルテニウムを入れまして白金-ルテニウム合金にして、燃料極側の被毒を抑えるということをやっています。今の段階では約10ppmの一酸化炭素まで許容するという状況ですが、温

度を上げて許容度を 100ppm とか 200ppm というふうにやると同時に将来は白金を使わない、もしくは白金を減らすことを考えていかなければいけない。現在、白金の代替が非常に強く言われていますが、これはかなり先の話だと思っています。白金を如何に減らすか。その減らし方については後で私見を述べさせて頂きたいと思います。

先程セパレーターの話をしましたが、カーボン切削の、あるいはカーボンと樹脂のモールド加工したようなものを今やっていますけれども、導入段階あるいは普及段階においては、カーボン樹脂の複合材もしくは金属材、表面を耐食コートした金属セパレータを使わないと、コストダウンとかコンパクト化といった問題が実現しないということで、これはどうしても達成しなければならない課題です。こういったことが電池スタック自体にはあります。

後は改質器のほうですが、現在、負荷効率 は 60~65% で、CO を除く為に、実は選択酸化と言いまして、酸素を改質ガスの中に混ぜているのです。それを除く為に入れる酸素の量が理論的な必要量、例えば 1% の一酸化炭素を除くのに理論的には 0.5% の酸素があればいいのですが、今その五、六倍入れています。ですから水素が数% 無駄に燃えてしまうということで、将来的にはこの比率を下げなければいけないわけです。

この調査の中では、酸素と一酸化炭素の比が 0.7 ということで、理論的には 0.5 ですが、0.7 くらいにしようということです。これは後で私共の実験データをお示ししますが、量論比の酸素を加えただけで、100% CO を除く触媒も作れることを見い出しています。ですからこういった目標値は何とかなるのではないかと思います。

後はインバーターの話とか、それから熱利用で、現在約 30% です。これは定置用のもので、実際に日本全国 12 カ所で去年度までにフィールドテストをやった結果を見ますと、20 何% から 32% ちょっとくらいまで行っています。これは 30% の目標と言いますか、現在の値が約 30% あたりで将来は 40% くらいまで上げていくことが必要とされています。

(スライド：Ⅲ. 定置用燃料電池 (2))

耐久時間の問題ですが、現在、システムの運転時間は 2000 時間で、大阪ガスなどのデータでは 8000 時間という発表もあります。200 回くらいオン・オフを繰り返しても、今のところ順調というデータがありますが、一般的には 2000 時間とか、長い時間の運転はほとんどありません。起動回数も数十回から数百回の範囲ということですが、目標は 9 万時間あるいは 10 年で、4500 回の起動が必要だと言われています。

これも日本のかなり厳しい目標で、先程のアメリカの DOE の目標設定などを見ますと 4 万時間ですから、日本は本当の実用化を考えて言っていると思います。実は私はリン酸型の燃料電池

のプロジェクトの時も委員会等で関係させて頂いたり、寿命評価研究等で実際に企業の方々、今日ご出席しておられる東電の萩原さんなどとも一緒にすることがあります。あの時に思ったのは、最初に余りにもきつい目標を設定して、それをクリアする為の色々な試験を課してしまうと、そこが一つの足枷になって、実用化に著しくデモするところが遅れてしまうということがあります。ですから目標は最初はあまり高く設定しないで、まずやってみて、走りながら考えるというやり方をすべきだとその時つくづく感じましたので、これは高すぎるのではないかと思います。

こういうものを達成する為には、学問的にも何故劣化するか、どういう状況で劣化していくか、あるいは9万時間運転しなければ結果が分からないのでは困るわけで、加速寿命化法の確立とか、基礎的な分野でもこれから急いでバックアップしなければならないことが沢山あると思います。あと値段のことは私の分からないところです。

(スライド：Ⅳ. 燃料電池自動車(1))

自動車用ですが、自動車の場合も先程のトヨタの試験の例がありました。水素を搭載した場合、車両効率で約38%、そのとき電池スタック自体は58%です。電池電圧700mVでこういう値を出しています。このスタック効率を将来的には65%にするということで、やはり810mVの電池電圧、これは非常に高いポテンシャルです。カーボンを触媒の基材にしたような場合に、そこで触媒の劣化が起り始めるので、これは大変なハードルだと思っています。

車用電池スタックについても先程の家庭用と同じで、やはり高温運転化、120℃というのが一つの最重要な課題です。フッ素は非常に安定だから、ナフィオンの耐久性は十分かという点、実際に今、テストを色々やってみると、作り方とか色々なこともあるのですが、フッ化水素とかいう形で膜が分解していることが分かってきました。同じ分解をしても、環境破壊に繋がらない非フッ素系の炭化水素系の膜で、しかも120℃という高温で運転出来るものを開発することが非常に重要です。それから触媒についても改質ガスを使って燃料にした場合の耐CO被毒性の合金触媒の高温耐久性が必要です。

それから改質ガス中からCOを除いた水素を作ることも重要でして、自動車の場合にはどこで水素を作るか。自動車の上で作るのか、それともステーションで作って、ピュアな水素を車に充填するという方式を取るか。どちらを選ぶか境目になっています。オンボードで改質水素を作るというのは究極的には重要ですが、世界的な趨勢としては、当面はまず水素を乗せて運転するという方向が志向されています。

アメリカのUTCと、その合併でやっているシェルは、オンボードでも30秒以内に水素が出来るようなシステムは可能だと言っています。DOEのほうも、それが出来るならばと、まだ未

練を持っているようですが、一般的には水素でまず走らせようという方向になっているかと思います。

(スライド：Ⅳ．燃料電池自動車（２）)

自動車の場合ですと運転時間 5000 時間、オンオフは6万回が最終目標ですが、現在のところ運転の実績は 1000 時間とか、起動回数 1 万回というテスト段階だと言われています。スタックの構成材料の耐久性の加速寿命評価法の確立などは不可欠ですし、どうして劣化するかということとを明らかにすることは重要です。

コストはkW 当たり燃料電池が 4000 円ということで、今の 100 分の 1 とか、更にそれ以下ということで、大変難しいです。

(スライド：Ⅴ．モバイル用（携帯型）燃料電池（民生用途のみ）)

もう一つモバイル用というのが最近、話題になっています。ただこれは非常にコンパクトだから、実際に開発している方と話してみると、触媒の量とか、どんな膜を使うとかというのはあまり気にしない。とにかく性能が出れば、今のリチウム電池と十分に競争出来るとおっしゃっております。

触媒をいくら使ってもたかが知れているということですが、今一番ネックになっているのは、やはり膜です。例えば携帯用ですとメタノールを使いますが、結構濃い燃料として膜の片側に置かなければいけない。そうすると膜の中をクロスオーバーして、使っていない時にも対極の空気と反応して燃えてしまう。だから使っていない時も電池の温度が上がってくるという状況です。クロスオーバーを今の数分の一から 10 分の 1 に下げた炭化水素系の膜を開発することが、今の一つの重要課題になっています。

(スライド：PEFCの最重要開発課題)

今の色々な課題に対して、独善的見解になりますが、茅先生が可能性はどこまであるか話題提供しようおっしゃられました。可能性を追求すると何かありそうだというお話をこれからさせて頂きたいと思います。

これは先程述べた燃料電池実用化戦略研究会のおまとめになったものを整理したものです。こういった電池本体材料に関する共通的な課題、それから燃料の問題が重要課題だと指摘されています。その中の前者について私共はずっと研究してきましたので、そのへんのお話をさせて頂きたいと思います。

(スライド：高性能燃料電池)

高性能の燃料電池には「高出力電圧」、「高出力電流」、「長寿命」が不可欠です。今リアルマドリッドが来たりしていて、大変サッカーブームになっていますが、燃料電池もサッカーゲームに例えることができます。ボール、選手、フォーメーション、フィールドのどれが良くなくても、どの役者が欠けても駄目ということで、私共はそれぞれについてこれまで長い間研究してまいりました。重要なのはサポーターということであります。

(スライド：高性能電極触媒の開発)

例えば先程、触媒の話をしました。まずスムーズに電極反応を起こさせる触媒にはどういったらいいかといういくつかのアプローチがあります。

(スライド：アドアトム法による触媒設計)

性能を上げるのに一つの触媒では駄目だけれども、二つ混ぜると良くなるというのがあります。例えば私達が昔やった触媒ですが、現在、白金-ルテニウム触媒は自動車用あるいは家庭用に広く使われています。それは白金自体、触媒は非常に活性が高い。単独では一番活性が高いのですが、例えばメタノール酸化をさせると、このように小さい電流密度しか示さない。それに単独では全く活性を示さないルテニウム金属を入れてやりますと、ある組成で10倍、20倍に性能が上がります。ここの図で、この白い白金と黒いルテニウムからなる合金です。

ここでは、AとBの二つが別々の役割を果たして、反応を促進しているという仮説を立てました。ではAのところにBを原子レベルで電着させた同じ組成、一原子層を置いたらどうなるのかというのをやったのが赤い線です。ルテニウムを原子状に表面に乗せていきますと、活性の増加率、最大活性がピッタリと一致しました。こういうことが分かれますと、メッキを超高純度に生成した溶液の中に、A金属、白金なら白金を置いておいて、そこに 10^{-5} モルといった非常に少量のイオンを溶かしておいて、それをメッキする。時間でコントロールされて、段々に表面がこういうふうB成分の多いA-B単原子層合金を形成する。それで活性を調べると、中まで合金の場合とよく一致する。後は組み合わせを色々変えればいいということで、新しい数多くの触媒を設計しました。

(スライド：論文引用数から見た燃料電池研究動向)

今日は時間の関係でメカニズムなど細かいことは省略させていただきます。今、広く白金-ルテニウムが使われていますけれども、先程の合金の論文一編だけとって、どれくらい引用されているかというのを年度毎に集計してみました。おもしろいことに、今まで250回くらいこの論文は国際的なジャーナルに引用されていますが、波打っています。

これはちょうど燃料電池の研究のブームを表していきまして、1990年頃に一度冷え込みました。これは東電など電力会社がリン酸型の燃料電池を発電用に使えると思ってやったけれども、とても間に合わないということで、非常にがっかりされた頃がちょうどこの谷になってます。最近、引用度が上がっているのは自動車などへの応用の新しい期待が、大変増していることを示しています。

(スライド：Pt/CB担持触媒の電顕写真)

今のような組み合わせをして触媒性能を増大させるのと同時に、次の研究も重要です。白金はグラム当たり、爪の先くらいしかないので、面積は 0.7cm^2 しかないのです。実用触媒の写真をここに示します。これ1個1個がカーボンの煤の固まりで、そこに黒い点がありますけれども、これは数nmの白金もしくは合金です。こうすると同じ1グラムで表面積は約 100m^2 になります。反応表面積が膨大になるということで、触媒を低減できたり、性能を上げることが出来るわけです。

ところが今度はこれを見て頂きますと、カーボンの表面で触媒粒子同士がくっつかないで、うまく並んでいます。しかし、かなりお互いが近くなっています。実は触媒を超微粒子にしていくと、触媒の性能がなくなるという一つの触媒学界の半分常識みたいなものがあります。

(スライド：粒子サイズ効果の新たな解釈 “縄張り説”)

我々は原子のレベルで触媒作用の研究をやってきました。触媒性能の低下に何か違う理由があるのではないかと考えました。そこで先程のカーボンの上に触媒が大きい粒である時と、同じ重さだけれども小粒になった時を模式的に書いてみました。このカーボンの表面に白金の粒子なり合金の粒子があり、外側から反応物が寄ってくるのです。その範囲を青で示しました。

青いところは触媒の縄張りと考えられます。大きい粒の時は縄張りが重なっていない。小さい粒にすると縄張りが重なってしまいます。小さな親分が増えると、お互いに縄張りの取り合いになるというマフィアの世界みたいなものです。

テリトリーが重なる前にはほとんどの表面にある原子が直接、反応物を取り込めたのですが、小粒子の場合、下のほうは縄張りが重なっているから、全部のサイトが有効に働かない。サイト当たりということで比べると活性は低下する。全部小さい粒にして、しかも表面が全部働くようにするにはどうしたらいいかというと、担体の面積を増やしてやる。つまりカーボンブラックの面積を増やしてやると、粒子同士は離ればなれになって全てが有効に作用するのではないかといい仮説を立てました。

(スライド：高分散触媒と粒子サイズ効果の解明)

今までの常識である粒子サイズ効果は粒子では微粒化で3ナノになってくると、性能は下がってしまうというデータが出ていました。しかし、カーボンの単体の面積を増やして触媒を乗せてやると、小さい粒になっても面積が増えたのに比例して性能が上がることを実証したわけです。

実際にどれくらい離れたらいいかという距離を計算してみると、20ナノくらい離れていればいくら微粒子にしても性能が落ちない。これも基礎研究からでないといけないことでして、実際の触媒にそういう考え方を持ち込むことが可能となります。

(スライド：規則・不規則原子配列合金)

それからもう一つはAとBという原子が二つあった時に、きれいにA、Bと並んでいる状態と、ランダムに並んでいる状態ではどちらが性能がいいか、あるいはどっちが安定かというのは、超微粒子にした時には特に重要になります。超微粒子にすると表面エネルギーが非常に大きくて、すぐに溶け出すということが起こります。

これはX線解析のデータですが、よく並んでいると、要するに例えばここがBという、先程のニッケルの原子に相当して、白いのが白金だとします。きれいに並んでいる時は結晶X線回折を見ると、こういうところに余分なピコピコX線回折ピークが現れます。滅茶苦茶に並んでいると、ピコピコのピークがなくなるので、はっきりと区別できます。

(スライド：規則・不規則合金の腐食前後の質量活性)

粒子サイズを同じにしておいて性能を比べてみます。きれいに並んだ合金の粒と、不規則に並んだ合金の粒の場合を比べますと、性能は最初は確かにきれいに並ぶと高い値を示します。ところが、わざと腐食条件にさらしますと、きれいに並んだ温室育ちの触媒は、すぐに駄目になってしまうのです。ところが不規則に並べたものは全然変わらない。雑草のように非常にタフです。

(スライド：Pt-C合金の腐食機構)

実際にどうなっているかというのを詳しく見てみました。実はこれは白金-コバルト合金に関するものですが、きれいに並んだものは使っている間にどんどん溶けている。この場合はリン酸型の燃料電池で調べました。合金成分の一つは、溶けてしまっているけれども、白金は大きい粒の上にもう一度析出して、合金を覆ってしまう。ところが不規則に並んだものはなかなか溶け出さなくて、いつまでもA、Bの合金の表面を作っている。その為に性能が非常に高いということです。

(スライド：腐食ナノ触媒粒子中の成分分析)

電子顕微鏡で実際に腐食する前と後の粒の組成を、その中心から外に向かって組成分析してみました。数 nm から 10nm くらいの粒ですが、腐食の前は一番中心と一番表面で同じ組成です。しかし、腐食した後では表面に白金が集まって、饅頭の皮を形成していました。今のような現象を如何に起こさせないようにするか、少なくとも起こりにくくするにはどうしたら良いか、この点について、触媒の性能安定性を変えることが出来るということを示してきました。

(スライド： プロジェクト名：次世代型燃料電池プロジェクト)

私共は次世代型燃料電池材料プロジェクトということで、文科省のリーディングプロジェクトを受託することになりました。そこでは高性能、低コストの高温運転型の燃料電池材料開発に真正面から取り組んでいます。120℃以上で運転出来る高温の膜を開発し、触媒もいいものを見つけ出して、性能的には電池の効率で 20%アップ、膜材料と触媒材料のコストで 10 分の 1、それによって燃料電池の小型化、さらに制御の容易なものをつくる。それからその副産物と言っては何ですが、そこで開発した膜材料は低温で運転するメタノール燃料電池とか携帯用といったものにだったらすぐに使える可能性があるので、それも併せて実証しようという研究を始めています。

(スライド：燃料電池アノードのCO被毒問題)

先程、燃料の被毒の問題をお話ししました。この図は単体の Pt 触媒を使った燃料電池の電圧と電流の関係を示しています。一酸化炭素が全く入っていない純粋の水素を使った時は、点線のような電圧と電流の関係になります。電流を取り出すと、電圧は少しずつ下がりますが、下がり方が非常に少ない。ところが 5ppm, 10ppm, 20ppm, と CO が ppm レベルで混ざると電圧がこんなふうに下がってしまいます。

どうしてこんなになってしまうか詳しく調べてみますと、濃度には関係なくて、長い時間置いておいて、一酸化炭素があると、白金という触媒ではとにかく一酸化炭素がどんどん付いていってしまう。一酸化炭素が触媒の表面に付いた量と水素の酸化電流との関係を見てみると、ほぼこういう直線的な関係があります。

つまり一酸化炭素で被毒されると、ヘモグロビンが一酸化炭素でカルボキシヘモグロビンになって、私達が酸素が取り込めなくなるのと同じで、水素が取り込めなくなるのです。それで性能がこういうふうに落ちてしまうことが分かります。CO が何とか付かなくしなければいけないということになります。

(スライド：一酸化炭素選択除去触媒の開発)

COが付かなくする方法の一つは、燃料の中のCOを全部除いてしまうということです。もう一つは 100ppm くらいあっても、びくともしない合金の組み合わせを作るということで、私共は両方ともやりました。一つは改質器から出てきた改質ガスの中には通常シフトコンバータを通しても、5%から1%の一酸化炭素が混じっています。それを 10ppm 以下まで落とすのに、酸素を混ぜて、もし一酸化炭素だけをCO₂にできれば、それが可能になります。

(スライド：新構想ゼオライト触媒の設計)

今、広く使われているのが、アルミナの担体の上に白金や白金-ルテニウムといった合金を乗せまして、改質ガスを表面に流してやります。その時に酸素を混ぜるのですが、従来のこういった触媒ですと、少なくとも酸素を理論量の数倍やらないと ppm レベルまで炭酸ガスを下げることが出来ない、CO₂に出来ないということがわかっています。

余分に入れた酸素はどうなるかという、周りに水素が沢山あって触媒があるわけですから、水素を燃やしてしまう。ですからこれは燃料のロス、最終的には電池効率の数%のロスに繋がります。これは大きいです。

ところで、ゼオライトと呼ばれる分子サイズで穴の開いた酸化物単体があり、よく石油化学などで使われています。その穴の中に触媒を担持してやったら、この穴や分子のようなふるい効果があります。一酸化炭素や酸素のような分子はある程度、極性がありますので、中にうまく閉じこめられるだろう。そこに触媒を置いてやったら、選択性、よく除けるのではないかということ

(スライド：Figure4 Dependencies of the selectivity $u(0)$ as a function of O₂ concentration.)

例えば横軸に酸素の濃度がありまして、縦軸にどれだけ一酸化炭素が酸素とうまくくっついたかという割合を示しています。普通のアルミナの場合は、白金触媒を乗せて酸素の量を段々減らしていくと、酸素と一酸化炭素がくっつくのが、うまくいってもせいぜい50%ですが、先程のゼオライトという分子細孔を持ったものに触媒を入れますと、酸素の量が減れば減る程、一酸化炭素とだけくっつくというおもしろい現象が見つかりました。これはちょうどラッシュアワーの東京駅で誰か待ち人を見つけるようなもので、混雑の中でその人だけを見つけるという不思議な現象が見つかりました。

(スライド: Pt—Fe モルデナイトのCO選択酸化特性)

これを使って白金だけではなくて合金について色々検討しましたところ、改質模擬ガスを想定して一酸化炭素を1%,そこに量論比の酸素0.5%を入れて反応させますと、例えば150℃, 100℃の低い温度でも、一酸化炭素とだけこの酸素が反応して、100%, 10ppm以下まで一酸化炭素を除けるというおもしろい触媒が見つかりました。

ですから先程、燃料電池普及推進協議会の調査のところで酸素と一酸化炭素の比を最終的には0.7にしたいとありましたけれども、既に0.5になっているわけです。そういう可能性があるということを示したということです。

(スライド: 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)

次に、少しくらい一酸化炭素が入ってもびくともしない触媒として、前に私共は白金—ルテニウム合金を見つけて今広く使われています。これ以外に周期律表で色々な組み合わせがあるのだから、他のものを入れたらどうなるのか、特に卑金属を入れた時にどうなるかということに興味を持って、同時スパッタで種々の二元合金を作りまして、性能を調べてみました。

ここにブルーで塗った白金族の原子、これは8族元素です。結果を言ってしまうと、d電子欠陥を持っていて、白金のd電子レベルよりもさらに低いレベルの金属をPtに混ぜてやると、うまく具合に次に示すような効果が出るということが分かりました。

(スライド: 耐CO被毒合金アノード触媒の開発)

縦軸が水素の酸化電流で、横軸が一酸化炭素を含んだ水素の酸化時間です。100ppmの一酸化炭素が入った中では、普通の白金ですと30分くらいで完全に触媒が失われてしまいます。白金—ルテニウムは前に見つけた触媒ですが、他に鉄やニッケル、コバルトという安い金属を入れても、COが100ppmも入っているのに、水素の酸化が全く抑制されないということを見つけました。

どうしてかを、表面に一酸化炭素がどれだけ付いているかを評価して調べてみました。白金などは15分で表面が全部覆われてしまうのですが、こういった合金にしてやると、2時間経っても3時間経っても表面が50%以上COフリーのまま、水素が来たら、そこで反応出来る場所が残っているということが分かりました。

(スライド: Pt—Fe合金電極表面のPt被膜生成過程のEQCN解析)

調べていくとまたさらに不思議なことが起こりました。実は鉄など卑金属を、白金と合金化すると、最初はこのように両者が混ざっているわけですが、酸の中に入れてやると鉄はすぐに溶けることが分かります。どこまで溶けるかを水晶振動子マイクロバランスを使って調べてみました。あるところまでどんどん溶けるけれども、それ以後は溶けて重量が減ることはないことが分かり

ました。つまり白金が表面に最後に残って、中を保護しているらしいということが分かりました。

(スライド: Pt-Fe合金電極表面のPt被膜生成過程のSTM観察)

本当にそういうことが起こっているのかということを、今、流行りの走査トンネル顕微鏡を使って実際に観察してみました。合金を酸の中につけるだけで急に溶けだして、表面がガサガサになります。少し時間を置くと、段々こういう構造が出て、平らな面と階段みたいなところが現れます。

そこを拡大して見てみると、規則的に並んだこのスポットが見えます。これが実は白金が最細密充填した保護皮膜を形成することが明らかになりました。その厚さは2, 3nmです。こういうふうに緻密な層を作って、中の合金を保護している。普通の白金では、先程示したように一酸化炭素に被毒してしまいましたが、この被膜の白金は被毒せず、性質が違うことが分かりました。

(スライド: XPS, UPSによる触媒電子構造の解析)

触媒の電子構造をXPS, UPSの装置を使って調べてきました。

(スライド: Pt合金中のFe, Ruの安定性とPt内核電子結合エネルギーへの影響)

これは鉄に関係したXPSと呼ばれるスペクトルです。酸に漬けるとこのピークがなくなって、鉄が表面から無くなっているのが分かりますが、白金の電子の結合エネルギーは何も変わっていない。しかも白金の結合エネルギーが、点線で書いた普通の白金のそれよりも少しプラス側にシフトしています。これは下地に合金があることによって、表面の白金の電子構造が変わっていることを示しています。

(スライド: 耐CO被毒性向上の説明図)

合金の全てについて調べてみると、点線よりもプラス側にシフトしているものは耐被毒性があって、マイナス側にシフトしているのは耐被毒性がないということも分かりました。

例えばここが下地の合金だとしますと、表面が白金の層の場合、全部が白金の層の時に比べて実は白金のd軌道電子密度が下がっていて、一酸化炭素に必要な白金からの電子供与が少なくなっている。ちょうど小遣いの少ない僕のようなもので、外に行っても羽振りよくお金を使えない状態になっているので、一酸化炭素が付いてこない。その結果、COフリーのサイトが残り、ここに水素が来て、うまく反応するということが分かってきたということです。このへんについて詳しく原理的な検討もしています。

(スライド：高活性合金カソード触媒の開発)

それから、これは同じ組み合わせを酸素の還元反応に使ったらどうかということです。これは水素電極反応の起こる極と反対の極での反応です。白金の値がここですが、これも不思議なことに、水素極側で効果のあった組み合わせが、そのままプラス極側でも効果があつて、ある組み合わせにすると10倍も20倍も性能が良くなるということです。

(スライド：高活性合金カソード触媒の開発)

これも結論から言いますと、先程と同じ電子構造が関係しています。こういう卑金属を入れることによって、白金が5d電子欠乏症を起こしているものですから、酸素のほうからの電子引拔が起こる。電子引拔で、酸素のO-Oの結合が切れるのを促進する。すなわち酸素の還元反応が上に書いてあるようなスキームに従い進み、最終的には酸素が水素イオンと電子と反応して水になるという反応が促進されていることが分かりました。こんなふうにしてメカニズムを明らかにしました。

(スライド：高分子電解質型燃料電池の水管理)

別の話になりますが、燃料電池はいつも水分が入っていないと水素イオン導電性が得られないのです。高分子型の燃料電池の場合は必ず水分を膜に与えることが不可欠です。水があると北の国へ行くと凍りますし、自動車はスタートする時にいつも膜が加湿されていなければならないわけで、具合が悪い。これが一つの技術的なネックになっています。

最初は皆さん、大したネックにならないとおっしゃっていました。私共はこれを問題視し、研究してきました。先程、電解質膜は水素と酸素を通さないと言いましたが、実際にはある程度通り抜けてしまうのです。起電反応しないで、燃料が直接こちらの酸素極へ行つて酸素と反応してしまうという問題があります。そこを止めると同時に、水を加える動作をなくしてやろうと我々は考えました。膜の中にごく微量の白金、1~2nmの超微粒子を入れてやりました。そうすると白金懐炉ではないですが、ここでうまい具合に水素、酸素が反応して水を作って、膜の自己加湿が起こる。しかも水素、酸素のクロスオーバーを止めてくれると考えました。

(スライド：自己加湿型電解質膜による無加湿運転)

実際にその膜に白金を入れますと、入れない膜に比べて電池電圧と電流の関係が格段に良くなりました。これは水を全く加えないで、ドライの水素と酸素を加えて運転しているのに性能が格段に上がる。しかも膜の抵抗を測ってみると、90℃で水を膜に含ませてやっているのと全く同じ抵抗になるということで、無加湿運転というか、湿度管理を極めて簡単に示すことができました。

(スライド：メタノール直接型燃料電池(DMFC)の特徴)

直接型のメタノール燃料電池についても研究していきまして、直接型メタノールは改質器も加湿器が無用で、色々便利なので、携帯用などに適しています。

(スライド：なぜ高温運転が必要か?)

ポータブル電源とか介護用の電源という時は、電池自体は120℃くらいの温度で運転されてもいいわけです。この温度にしたら、どれだけ性能が上がるかということは誰も調べていませんでした。

(スライド：高温作動によるメタノール酸化活性の増大)

高温特性を評価する特別な装置を作って調べてみますと、単味の白金でも先程の合金でも性能がこういうふうに上がってきます。どれくらい上がるかと言いますと、例えば、白金に比べて合金は0.2Vくらい低いポテンシャルから反応が起こる。これは電池電圧で言うと、0.2V余分に稼げる可能性を示しています。

他方、60℃の低い温度で運転した時に比べて、120℃で運転すると4.4倍性能が上がる。逆に言いますと、同じ触媒を使って4分の1でいいということになります。

私は最初に、触媒を減らすことはなかなか難しいと言いましたけれども、合金化したり、温度を上げたり、色々な組み合わせをして、2倍、2倍という組み合わせをして10分の1にするというのが一番合理的だと思います。

茅 COが全くないということですか。

渡辺 これはメタノールです。今日は時間がないので省略しますが、実はメタノールの酸化中に白金などを使うと、そこに一酸化炭素が中間生成物として付いて、表面を相当部分覆ってしまう。それでメタノールの反応が非常に遅いということが分かってきました。ですから白金-ルテニウムが耐CO被毒性が高いということと、メタノールの酸化性が高いということは実は裏で繋がっているのです。

(スライド：Polymer Electrolyte Membrane, PEM)

今度は膜の話ですが、パーフルオロスルホン酸というフッ素系の膜は、ここに書いたような構造になっています。テフロン(ポリテトラフルオロエチレン)の骨格、 CF_2CF_2 という骨格の側鎖にエーテル基が付いて、その先端に SO_3H があるというのが実はプロトン導電性に寄与しています。ここのまわりに水が入ってくることによって、このHが水素イオンになって、膜の中に溶け出すということで膜に導電性があるわけです。

実はフッ素というのはここにあるように、世界の三大メーカーがこれを作っています。低い温

度では使う場合、 cm^2 当たりで言うと約 $50\text{m}\Omega$ 、あるいはそれ以下で実際の燃料電池としては十分な導電性があります。ところが先程申し上げたようにこれは 80°C 以上の運転では向かない。この領域ではメタノールがスースーと通ってしまうということがありまして、何か新しいものを作らなければいけないということです。

(スライド： 表 新しい高分子電解質膜とプロント伝導度)

高温で運転、低コストということで、非フッ素系の炭化水素膜が、少し挙げただけでも、ここにあるようにヨーロッパ、アメリカ、それから日本など世界中で今、開発されています。導電性について言いますと、先程のナフィオンなどのフッ素系の膜は 10^{-1} S/cm というのが値ですが、それよりも大方のものはみんな低い。そこそこ同じくらいのものが幾つか出ていますが、それを電池にして実証したという報告はほとんどありません。現在はまだそういう段階だということになります。

(スライド： ポリイミド系炭化水素系高温作動新電解質膜)

私共がやっている代表的な組み合わせの例ですが、これはペットボトル材と同じイミド系の膜で、こういう分子構造のところにスルホン基を入れてやる。我々の特長は、非常に嵩高い一つのフラーレン基を入れているのがポイントです。このような膜ができます。これはナフィオンよりも 10 倍高い導電性がありますが、ペットボトルと同じ材料ですから極めて安価です。それから高い温度でも運転ができます。

(スライド： 電解質伝導率の温度依存性)

そのデータを示しますと、赤いのが今の膜でして、 120°C まで直線的に導電性が上がります。今までの非フッ素系の膜はここから頭打ちになって下がってしまうのですが、その 10 倍くらい高い値が得られるようになりました。これはまだ加水分解性が十分ではなくて、今それを改善していますが、だいぶ問題が解決しつつあります。

(スライド： Molecular Structure of the Model Compound)

分子構造を計算機で計算してみますと、先程の嵩高いというのが、ここにちょうどこんな感じで $9\text{ \AA}$ (オングストローム) のサイズです。赤く書いたH、このへんに水があると、電離して水素イオンになって、それが導電性をもたらす。一般に水は問題は温度が高くなると沸騰してしまう。けれども皆さんご存じのように、毛細管の中の水というのは 100°C では出なくなるのです。今ここで $\text{\AA}$ 単位の毛細管ができているようなものなので、そこで 100°C 以上になっても水を分子の膜の中に閉じ込めて導電性が得られているという一つの考え方を持ってやっているのです。

(スライド: 燃料電池の心臓部—MEA)

もう一つは新しい膜ができた時に、何故いい性能の報告がないかということです。一つは上手く使いこなすのに、今までのフッ素系の膜でやった、そのままの延長線上ではないことが分かりました。今も一生懸命やっていますが、このカーボンの表面に赤い触媒が付いています。実はこの触媒が、黄色で示した先程の膜材料と同じ電解質に接触していないとプロトン伝導性が得られません。数 10nm のカーボンブラックのでこぼこのところに電解質をうまくコーティングして、触媒が陸に上がった河童のようにならないようにするということが重要です。

では触媒を十分に電解質と接触させる為に、電解質を沢山入れてやるとどうなるかというところ、今度はガスが通る穴が潰れてしまう。だからサブミクロンの薄い膜をうまく触媒の上にコーティングするとか、穴のサイズを設計するのが非常に重要です。これは MEA, メンブレン・エレクトロード・アセンブリーと言うのですが、その技術がまた一つの大きな課題です。そういったものに対して私達は取り組んでいるということです。

(スライド: 引き続き取り組み課題)

引き続き高分子型燃料電池としては、低コスト、高活性の触媒の開発とか、触媒作用の解明でさらに新しい触媒を見いだすとか、それから低加湿・高温作動電解質膜の開発、また最後に申し上げた高性能ガス拡散電極の開発といった、次世代材料を使った次世代技術を開発して行くことが求められます。今ある材料で最大限に燃料電池導入を進めながら、新たにできたものから使う様な方向にやっていけば、将来が開けてくるのではないかと考えています。

雑駁なお話をさせて頂きましたけれども、時間になりましたので、これで終わらせて頂きます。どうもありがとうございました。

茅 ありがとうございます。それでは皆さんのほうからご質問頂きたいと思います。皮切りに素人の質問で恐縮ですが、二つ伺いたいのです。こういう燃料電池を考えていく場合に寿命が一番気になるファクターなのですが、今日は寿命を延ばすのにどうしたらいいかというご議論があまりなかったわけです。素人的に考えますと、寿命を延ばすというのは非常に大変なことで、本質的な材料の変革が要るのではないかという気がするのですが、それはどうかということです。

もう一つは先程も電解質膜の高温化という問題で、そうするとCOの被毒が減るというのは分かるのですが、それが逆に寿命のほうにはネガティブに効かないのかという不安があります。この二つの点を伺えればと思います。

渡辺 結局、燃料電池が実用化するかしらないかは、特性とコストと寿命ということで、先生がおっしゃられた寿命というものがあります。先程申し上げましたが、今の材料でどれだけもつのか。例えば9万時間ということになりましたら、9年後に結論が出るのでは駄目です。まず今の材料でどれくらいもつかもまだ実証できていません。

それともう一つはオン・オフとかいった繰り返しが、実用的には求められます。今まで想定されてきた一定の条件で平坦に運転している場合と、そうでない場合との違いがありますので、まず寿命を論ずる場合に寿命評価の方法が確立されていることが必要だと思います。その上で今の材料がどれくらいもつのか。それに比べて、例えば新材料でやった時にどれくらいで駄目になるのかを見ていくことによって、新しい材料の開発に繋がっていくと思います。

茅 今、加速試験の方法は全くないのですか。

渡辺 例えばリン酸型燃料電池は今はニッチな領域ですが、導入されています。あれが実際に導入される直前まで、加速寿命評価はなかったのです。NEDOのプロジェクトの中で3倍くらい加速出来るところまでは実証できたのですが、PEM用としては今はないです。だからその必要性が業界からも強く要望されています。

もう一つ私の考えでは、今ある材料でコストダウンをしながら、とにかくどこから実用化をやっていくということだと思います。それから寿命が多少短くてもコストが安いもので、折り合いをつけて導入するという視点もこれから必要ではないかと思います。

茅 あと温度に関してはどうですか。

渡辺 温度が高くなって駄目になるということも十分にあります。120℃で使う膜を、例えば140℃の高温のオートクレーブの中に入れて短時間でもつかどうかを見る。これは良さそうだったけれども、駄目になってきたというものを100℃のオートクレーブの中に入れると、何週間置いても大丈夫ということもあります。

例えば膜の加水分解も、温度が下がると指数関数的に下がってきます。まず 120℃が目標ですが、今の 80℃よりも 100℃のほうが、触媒を減らしたり性能を上げるという意味でいいわけですから、そういう途中もあるのではないかという気がします。しかしおっしゃるとおり、温度が上がっていい面と悪い面の両方があると思います。

石谷 今回の話で加速試験はいつも必ず上がってきます。加速とかいう問題よりも、膜が何らかの格好で溶けているようです。一度、逆にあれをこういう条件で早く壊すような努力をされると分かるのかと思うのですが、メカニズム自体もまだ分かっていないのですか。

渡辺 例えば今のフッ素系の膜で……。

石谷 水に溶けているようですね。

渡辺 水に溶ける前に、例えば空気極側で酸素が還元する時に過酸化水素と言いますかラジカルが出たりして、それがフッ素系のどこか不完全な、例えば分子鎖の末端みたいなところを攻撃して、フッ化水素みたいな形にして水に溶けると言われていました。しかしこの頃は単にそれだけではなくて、実際のセルを運転されてテストすると、燃料極側でもそういうことが起こる。

スタック数が増えて、微量だった分解生成物もちゃんと検出出来るようになります。そうすると酸素が膜を通して水素極側に来て、そこで還元されながら過酸化水素みたいなもの、もしくはラジカルを作って同じことが起こるようです。そういうことで、今のフッ素系膜でもやられることがあるということです。

他にももっと工学的プロセスが原因となることもあります。膜が本当に均一でなかった場合に 300 枚、400 枚をスタックにする。どこかピンホールみたいなものとか、あるいは触媒との接触の悪い、性能の出ない部分があったりしますと、他のところに負担がかかります。そうするとそこで温度が上がってドライアップする。ドライアップすると、今度はガスが通ってしまって、そこで膜が溶けたりします。それはメカニカルと言いますか、熱化学的分解です。先程のものは腐食的に起こりますし、色々なメカニズムがあります。だから劣化と言っても単純ではないようです。

吉岡 発電のサイズが大きくなると、効率が悪くなるか、ならないのか。それとも燃料電池でも色々な方式があるのですが、それぞれに最適規模みたいなものがあるのでしょうか。

渡辺 先生の今の話は、高分子型の燃料電池に限った話ではないです。基本的に反応速度ということから言いますと、温度が高いほうがいい。今日はスライドを省略しましたが、固体酸化物型の燃料電池は、山田先生なども精力的に研究されておられるものですが、これは高温ですと反応速度が速くなる。それから少しくらい一酸化炭素が混じっていると、電極の上でうまく

具合にそのまま反応する、もしくは水蒸気などと一緒に逆になんか水素になって反応したりする。

そういうことで起こる為に、温度が高い運転の固体酸化物型の燃料電池は 1000℃とか 800℃で運転されます。それから熔融炭酸塩型は 650℃くらいで運転しますが、それは反応速度が速いということと、燃料に色々な不純物が入っているものでも平気で、それから触媒も要らないということがあります。

それは大型の発電所とか、もう少し小規模でも小型の変電所とか、もっと小さいものも有り得ると思います。例えば自動車の中に絶えず電気を発電して、電気が要るので、もっと小型のものとかいう使い方がありますが、基本的には高温のものは大型です。触媒が必要で、逆に言うと室温でも動くという意味で、高分子型は小型で 50kW、100kW です。もし 200kW とか 300kW 必要でも、50kW 単位のをいくつか連結して大出力を得ます。例えばいい例が、トヨタのバスです。、あれは自動車用の 70kW を二つ載せてバス用にしています。

それから燃料電池というのはスケールメリットと言いますか、大きくしていいことはなくて、小さくても大きくても効率はずっと変わらないのです。温度が違ったりすると、今申し上げたとおり違います。だから用途を分けるとしたら、大型、中型、小型、それから高温、低温、中温です。

吉岡 そうすると方式を決めれば、最適レベルみたいなものがあって、それは比較的小型で、それを何個か固めて持つという形になるということですか。

渡辺 そうですね。PEM 型は、効率という点や触媒が必要という点から言うと、大きなものよりは比較的小型のほうが私はいいと思っています。その典型が携帯用です。今リチウム電池の容量の 5 倍から 10 倍くらい、将来的には 10 倍を持つものが出ると思います。これは室温で動くし、沢山の容量は要らない。正にそういうところが狙われているところだし、他に代わるもの、いい候補がないということがあります。

立花 全体的なところをお伺いしたいと思います。FCDIC の報告会で質問させて頂いて日産自動車の方に答えて頂けなかったのですが、電池を実用化するハードルが非常に高く、先程ご紹介頂いた数値目標を達成しようとする、例えば触媒で言うと 100 分の 1 の量、100 倍の利用率くらいを達成しないと、燃料電池部分の効率を達成することが出来ない、見通しが出るのがせいぜい 10 分の 1 というお話が今ありました。その 10 分の 1 と、国の計画で華々しく挙げられていることの前提になっている 100 分の 1、このギャップが非常に大きいと思います。

今日のお話を伺って、10 分の 1 を達成するにも、半分、半分の積み重ねで、その半分をするについても研究開発課題があって、これは一つひとつ、研究者としておもしろいテーマだということ

とはよく分かります。しかし現実の国のプロジェクトの華々しいターゲットと、今教えて頂いた触媒の開発のところの開発レベルというか困難さを比べると、PEFCの実用化は益々絶望的ではないかという気持ちを持たざるを得ないのです。

今日の講義の印象では、もしかすると自動車メーカーさんは秘策を持っていて、10分の1と言いながら、100分の1にするようなことを研究中なのでしょうか。

渡辺 結局どこから100分の1か、どこから10分の1かということです。自動車メーカーの触媒はいくら乗せているかというのは、私が聞いてもお答え頂けないし、敢えて聞かないのです。だから、それがどこからかということです。

私が申し上げているのは、例えば cm^2 当たり0.2~3mgというのを、10分の1にしようという考えです。ですから100分の1というのは、今、沢山使っている状態からということになりますから、おっしゃっている基がいくつかということに関係していると思います。

山田 先生の方法では、物性値とコストの両方を入れてしまうと、ものすごく下げなくてはいけなくなるので、おそらく0.2mgだったら、後は半分に下げれば、一応は実用化レベルです。後は今度はコストがどうかということになるのではないかと思います。

渡辺 自動車メーカーですと、0.01mgくらいをおそらく当面のターゲットにしなければいけないと思っているのではないかと思います。100分の1とおっしゃる時は、 cm^2 当たり1mgとか2mg使っていらっしゃるものから100分の1ということになるのだらうと思います。

小宮山 その時に材料費はどれくらいになりますか。ナフィオンと触媒、要するに材料費を全部足して今のものがいくらしているのか。材料費は安くならないわけですね。けれども材料費の10倍とか、それくらいまでは安くなるでしょう。そういう意味から言うと、今の性能、あるいはその1桁くらい高い性能のもので、材料費を見積もるといくらになるのですか。

渡辺 そういう見積もりはカナダのベンチャー、バラード社がやったのが公に出ている数字ですが、今ははっきりした数字は覚えていません。

小宮山 プラチナはグラムで2000円とかいうものもあります。

渡辺 おっしゃるように最後の、例えば自動車用でセルのスタックのコストが4000~5000円/kWという数字が出ているとすると、その段階になると触媒の単価は……。

小宮山 まだ材料費はきいていないのですか。

渡辺 今は全然きいていません。要するに今はほとんどのところまで手作りでやっていますから触媒も最後の段階になった時に重要になってくるけれども、今の段階ではそんなにきいていないわけではありません。

高分子の膜は今、結構高いのですが、それも今の 20 分の 1 くらいの値段になれば、電池スタックを作るのに見合います。先程私が申し上げた数字は、そういった最終目標にある程度、対応する数字ということです。触媒を 10 分の 1、膜のコストを 20 分の 1、セパレータのコストが今、2000～3000 円だとすると、20～30 分の一ということになります。セパレータのコストが 1 枚当たり 100 円～200 円です。

現在だとまだ非常に難しいターゲットであると皆さん言っています。でも自動車メーカーなどは最終コストを承知しながら取り組んでいますから、ハードルは非常に高いけれども、完全に不可能な数字ではないと思って当然やっています。

ただ、例えば触媒の資源の量がどうなるかといった問題もあります。その時に例えば日本だけで 500 万台本当に走った時に、どれだけ触媒が要るかとかいう計算が出来るわけです。その時はいくらくらいあったらいいか。

小宮山 それはルテニウムですね。

渡辺 ルテニウムのほうがむしろ少ないです。だからそういう意味で、私などはルテニウム以外のものを入れて、その代わりをしようとかいう考えでやっています。初めから今の段階で難しいと言ってやらなければ何も出来ない。では他に代わるものを何が提案出来るかと言うと、なかったら、それでみんなが知恵を出し合うということだろうと思っています。

内山 触媒の件ですが、今回、確かに鉄とかニッケル、コバルト系、これを合金化して、同じ様な特性を得られたということで非常に興味があります。昔からこの系列は触媒として随分と研究されてきている分野だと思います。やはり先程、茅先生がおっしゃったように、寿命等の問題とか課題で実用化がなかなかうまくいかなかった。今回もそこが一番危惧するところなのですが、そのへんは今後どうでしょうか。

渡辺 先程示した数字を私も十分承知しています。例えば一番短時間で最適なものと 20 倍も上がる。大事なことは、入れたらどんな相関関係があって、それぞれがどんな役割をしているから、だから次に少しでもよりいいものをつくろうとする時に、どういうプリンシプルを持ってやるかということだと思います。

先程の触媒で言いますと、時間が短かったので飛ばしたのですが、どれくらいの Pt 膜厚になったら性能がどうなるのかというのを調べています。非常に単純化した実験で、まず合金を作っておいて、その上に真空中で連続的に白金だけの被膜を、厚さを変えて作ってやる。何Åまで増えると元の性質がなくなるか、どう変化するかというのを調べていくと、先生が今おっしゃるように、どれくらい落ちるかという予測がつかます。

そうすると落ちるけれども、例えば 20 倍のものが 2 倍で止まっているとかいうことがあります。ですから一つでホームランというのはあり得ないと思っています。今のような合金化で性能を上げたり、それから先程は時間がなくて省略しましたが、実は今の触媒を微粒子にしてカーボンに担持しますが、その微粒子がどれくらい使われているかという、ナフィオンを使った今の技術ですと約 20% です。あとの 80% は陸に上がった河童になっています。

私は前にもそういう研究をやったことがあるのですが、100% 使うにはどうしたらいいか。それで利用率が 2 倍、3 倍増える。そうすると先程の 2 倍と 2 倍、それから温度を上げて 4 倍、そういうことでやっていくということです。

ジャブやボディブローで稼ぐか、アッパーカットで稼ぐか、どっちで稼ぐかということですが、合わせ技でも何でもいいから 10 分の 1、あるいは十数分の一を実現したらいいのではないかというのが私の考えです。

立花 私の懸念ですが、出来るところから少しずつやっていかないと、何事も技術の進歩はないというのはあると思います。その技術の進歩を支える為の資金源がどこにあるかというのが大事で、既にニッチでも市場を見つけて、そこで利益を生み出して、研究開発投資を回していけるものであれば、少しずつ回転が回っていくと思うのですが、燃料電池の場合には今、国がお金を出しています。

あるいは自動車業界さんはもしかするとガソリンエンジンに代わりうるかもしれないから、企業の存続というものすごく大きなステークがかかっているのです、確率が少なくとも技術開発をせざるを得ない状況にあるだろうということがよく分かります。

定置型のメーカーさんとかいうところは、ガス会社、電力会社あるいは国がスポンサーになって、技術開発を高いものでも実証試験で使おうとかいうことがないと思ってしまうのです。回っていったって厚い壁を突破出来るくらいならいいと思いますが、今見えるものは 2 倍とか 3 倍で、その 2 倍、3 倍を超えるだけでも大変な課題だと思います。その 2 倍、3 倍で追い付かないくらい厚い壁を掘っていかないと、実用化というレベルに行かないという時に、一体いつまで無限に研究開発投資を誰が支えるのかというところが私自身解けない問題としてあるのです。

渡辺 例えば純粋の水素を使えば、今のものでも十分に性能が出ます。ただ純粋の水素をどこから得るかといったら、今、十分得ることが出来ない。例えば電力会社さんが原子力発電の夜間電力をフルに使うという形で、例えば水電解するとか、アメリカの大統領が言っているように熱化学法で、それはなかなか難しい問題があると思いますが、原子力とかいったエネルギーを使って水素を作る。とにかく純粋の水素が得られれば、今の技術で触媒もずっと減らして、性能は十分

に出るのです。

もっと言えば、純粹の水素と純粹の酸素が今の水電解みたいなもので作れたら、今の高分子型ではなくて例えばアルカリ型だったら効率 70 %くらいは軽く出るのです。ですから将来の水素エネルギー時代に向けて考えていかないといけないので、目先の今あるものと比べてどうかとかいうことだけではなくて、50 年先には水素エネルギー社会を考えなければいけないと思います。

その時に今の大きな自然のエネルギーとか原子力エネルギーとかいうものを使って純水素・酸素ができた時は、それができます。その間は、どうやって技術開発を進めたり、市場に導入していくか。その途中がなくて、いきなりはないと思います。

だからもしそういうお考えがあるとしたら、水素は私のところに任せてください。夜間電力でそれを供給しますからということでやれば、すごい性能が出ます。普通の高分子膜型でも全く問題ないです。

立花 電力会社から言うと、水素は所詮エネルギー伝送手段で、水素で送るくらいだったら、電線がある限りは電気で送ったほうがはるかによくて、燃料電池は廃棄物を出さないからいいと言うけれども、水は出ます。電気は水さえ出さない。究極の廃熱の熱しか出さないわけです。

渡辺 例えば日本だけのことを考えれば、東京電力や関西電力が頑張っているお陰で本当にいいですけども、世界中のことも考えなければいけないと思います。

立花 水素社会ということを考えると、今度は一つのシステム、水素社会という技術のシステムを人類社会が使おうといった時に何がボトルネックで、どこに一番努力しなければいけないかと言うと、今のお話を伺うと、燃料電池よりはむしろ化石燃料以外のエネルギー源から大量に水素を作る技術だと思います。

そこについてグランドデザインがあって、そこに向けて適切な技術開発投資が行われていけば、燃料電池は国が関わらなくても、民間が努力していくようなものではないのか。むしろそういう一番大事な根幹のところは難し過ぎるからというので置いておいて、例えば高温ガス炉をこれから日本でどうしてということになるとあまりに難しすぎるので、それは置いておく。

一応、水素社会という茫漠とした夢を描いて、そこに向かって、それができれば役に立つ技術だから、燃料電池を一生懸命お金を掛けてやっていきましょう。このお金は全体のグランドデザインを実現する開発投資の戦略がなかったら、無駄になってしまう開発投資になりませんか。

渡辺 例えば自動車にしますと、今の延長線上ではディーゼルエンジンも含めてガソリンエンジンで、現在 7 億台なのが 2050 年には 15 億台になるとか言われていますが、それを何で賄うのか。自動車会社はよりクリーンで、炭酸ガスをより少なく、より酸性雨の少ないものを出す方法を考

えていかないと企業は成り立っていかないと考えるのではないかと思います。だからリスクは非常に大きいけれども、これはやらざるを得ないと考えておられるのだと思います。

私の少ない知識ですが、例えば 30 年後に色々な原子力発電、火力発電をリプレイスしながら増やしていったりして、なおかつ 13%か何%か知らないけれども、何かで補わなければいけないような試算も見たことがあります。そういったものを何で補うかということを電力会社はお考えになっていらっしゃるかというのを聞かせて頂くと、そっちのほうにお金を掛けたほうがいいです、すねということにもなると思いますが、どうでしょうか。

茅 立花さんの言われる議論はまさに水素社会の議論で一番大事なのですが、それをやるとそれだけ一日が終わってしまうから、今日はわざわざ燃料電池そのものだけの議論をしてくれとお願いしたので、それはまた今度の時にやりましょう。

山田 触媒は非常に難しいと先程言っていましたが、例えば高温にすると触媒の量が減るから、2, 30℃上げて、2, 3 倍減れば、10 分の 1 になるわけで、やはり膜も大切です。そういうところが重なると実現というのは行きます。トータルで見ると、まだかなりあります。

先程おもしろかったのは、少し白金を入れたら本当は水素が無駄になるのですが、ほんの少しの水素で 120℃くらいに上げて完全に乾燥空気でやったとしても、中で導電性は保てるようなことになっているのですか。

渡辺 あの実験は小さなセルでやっているのですが、むしろ乾くということ言えば、もっと厳しい条件だと考えています。あれは 80℃で完全にドライのガスを供給しています。運転する前には一晩、窒素ガスをアノードとカソードに流しておきました。

山田 それは 120℃でやられた時ですか。

渡辺 あれはナフィオンの実験です。新しい膜でもそれをやろうと考えています。ただ、その前に新しい膜でしっかりしたものを今、必死になって作っているところです。

石谷 それはおもしろいと思ったのですが、あれは過大に発生してしまうと、効率低下だけで済むのですか。要するに水のほうがやたらにできてしまった場合です。

渡辺 それはクロスオーバーが沢山起きてしまうような膜だと、水も沢山ですが、クロスオーバーが今度はないような膜になると、そういった効果もそんなにないということになります。その時に先程のような分子設計で、毛管現象の極限みたいなÅの穴を作てやろうというのが私達の考えです。

石谷 かなり難しいポイントを探すような話ではないですか。

渡辺 それが結構うまく働いていまして、モディフィケーションしていても、その効果は出て

きたと思います。

山田 蒸発速度と中に入っていくのと合わせれば、いける筈ですね。

渡辺 そうですね。保持力と言いますか。

山田 保持力と合わせれば、毛細管があればもっといいですけども、なくてもいける筈です。？
モルバクだったらそれを止めて、蒸発速度と同じだとしたら導電性が保てますね。

後藤 先生は課題として低コスト、高性能、電極あるいは触媒作用、低加湿、高性能ガス転換と四つくらい挙げられましたけれども、一度に四つやるわけにはいけないので、優先順位はどうお考えですか。

渡辺 実は今やっているテーマがみんなそれに関連しているものです。私はあれをやったからといって全部うまくいくとは思っていません。取り上げているもののうちで、一つでも二つでもうまくいったら世の中に少しは貢献出来ると思います。全部成功させようとは初めから思っていないと言うと叱られてしまうのですが、そんなに出来る筈はないと思います。

しかし毎朝グループに分けて、学生とミーティングをやって1週間の計画を練り直しながら進めています。

小宮山 私は本当に感心して伺っていたのです。ものすごくよくやっています。一つひとつは割合に先端で、聞いたことがあるような領域なのだけれども、ものすごくうまくやっておられます。触媒のところなどでもスパッタのあれで合金の組成を出しているとか、コンビケムですよね。そういうものをうまく使って、ものすごい量をやっておられると思います。

例えば先程、劣化の話が色々出ていましたけれども、劣化の原因も実を言うとかかなり分かっています。劣化する要因はおそらく 20~30 あると思いますが、研究されてきているではないですか。一番気になるのは、小さいものの凝集あたりです。後は組成の変化で、いい組成の変化もあるわけです。

そうすると劣化のあたりも、それこそコンビケムとか実験の効率化の手法などをうまく使われると、かなり分かるのではないかという気もして伺っていました。

渡辺 私はどちらかというとアプローチは帰納的ではなくて演繹的なアプローチで、いくつかのピンポイントの情報から洞察してやりますが、おっしゃるとおりコンビケム、例えば今の触媒の組み合わせにしても、いくつかのポイントを置いておいて一気にやっていく。そうすると一つのスクリーニングの方法だとは思いますが、では一個一個がちゃんと合金になっているかと言うと、それはそういう保証がなくて、結果に振り回されて、こうだという話が結構あります。

例えば二元ではなくて三元、四元にすればいいと言うけれども、実は私は昔そういう組み合わ

せをやったりしています。大同小異で、この成分とこの成分はそれぞれこういう役割をしているというのが分かっているわけだから、言われたようなものはスタンダードを何においていいと言っているのかによって全然違ってきます。だからおっしゃるとおりそういうやり方も非常に有効なケースも出てくると思いますが、ある時には逆にそれに導かれて間違った方向に行ってしまうかもしれません。

小宮山 今の調子で体系的にやると、これは大丈夫だというのが出てきませんか。

渡辺 要するに拡散の影響とか電極化しなくて、触媒を評価するという装置を作りまして、短時間に高温にさらして触媒の性能をきちっと測るという方法を今ほぼ確立しました。劣化の問題を早くチェックしなければ、次には進めないと思っています。

茅 ご質問はまだ色々あると思いますが、時間も来ましたので、よろしいでしょうか。渡辺さん、どうもありがとうございました。（拍手）

本日はこれで終わりですが、次回はおそらく 11 月頃になると思います。本当は立花さんが言われたように、水素社会という議論を本当はこういうところでやりたいのですが、いいスピーカーがいないのです。つまり水素のことを盛んに宣伝する人はいるけれども、知識が偏っていてスピーカーとしてはあまり芳しくないのです。

それから WE-NET のことを全部まとめた結果も出ていますし、それを話せる人はいるのですが、中身は大したことがない。ということで正直言って水素はやりたいのだけれども、スピーカーがいないというのは今の悩みの種なので、もしいい方があったら、どなたでも結構ですからこちらにお知らせ頂ければと思います。

山田 この間スイスに行ったら、スイスの ETH の教授が燃料電池の会議で水素のことをやっつけて、かなりうまく話をしていました。

茅 残念ながら外国から呼ぶのは……。日本に来る機会があったら是非伺いたいと思います。

山田 そういふのがありました。資料は持ってきています。

茅 そのへんはいずれにしても少し考えることにして、今日は取り敢えずこれで終わりに致します。ありがとうございました。

以 上

資料

H15年度 第1回 地球環境研究会

燃料電池ハード面の開発

次世代型PEFC用材料開発へのチャレンジ

山梨大学リーンエネルギー研究センター
渡辺 政廣

日時 平成15年8月6日
会場 航空会館にて

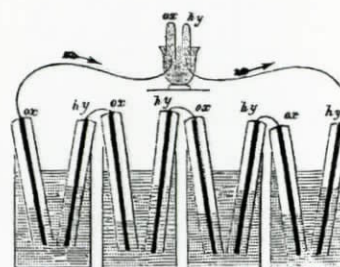
燃料電池の発明と発展経緯



William Robert Grove (1811-1896)

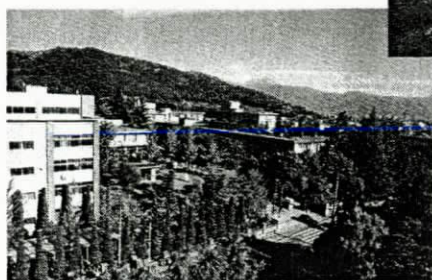
1. Grove卿による原理の発明（1839年）
2. Mund等による原理の実証（19世紀後半）
3. Bacon等による高性能化（20世紀前半）
4. 宇宙用から始まり、民生用へのシステム実証（20世紀後半）
5. 民生分野実用化への展開（21世紀前半）

"On Voltaic Series and the Combination of
Gases by Platinum",
Phil. Mag. and J. Sci., 3, 14, 1278 (Feb. 1839)

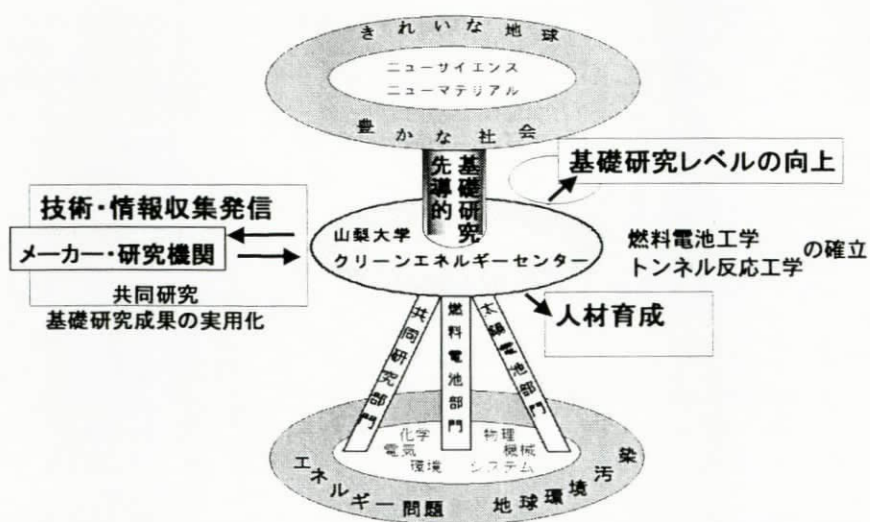


"On Gaseous Voltaic Battery"
Phil. Mag. and J. Sci., 3, 21, 417 (1842)

山梨大学
クリーンエネルギー
研究センター



クリーンエネルギー研究センターの目指すもの

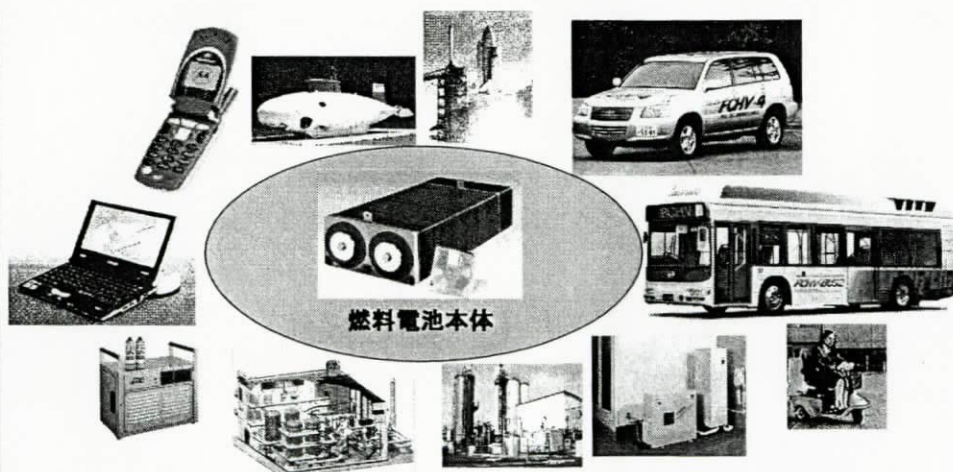


21世紀の環境・エネルギー問題の切り札

燃料電池

	発電所		自動車	
エネルギー 変換方式	火力発電	燃料電池		ガソリン、ディーゼル エンジン
公害度		クリーン 	クリーン 	
効率	電気 40%	電気+冷暖房 80%	40%	15%
騒音	あり	なし		あり

燃料電池の色々な応用



各社のFC乗用車



トヨタ FCHV4

水素は燃料



GM Hydrogen 3(液体水素)



ホンダ FCX



DC F-CELL



VW Bora HyMotion



日産 X-TRIAL FCV4

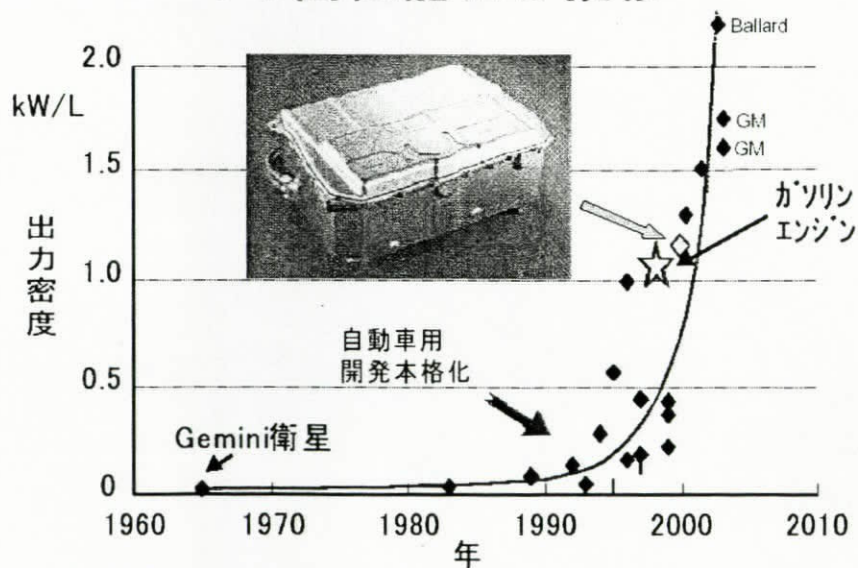


Ford DEMO IIa(Focus)



現代 Santa Fe FCV

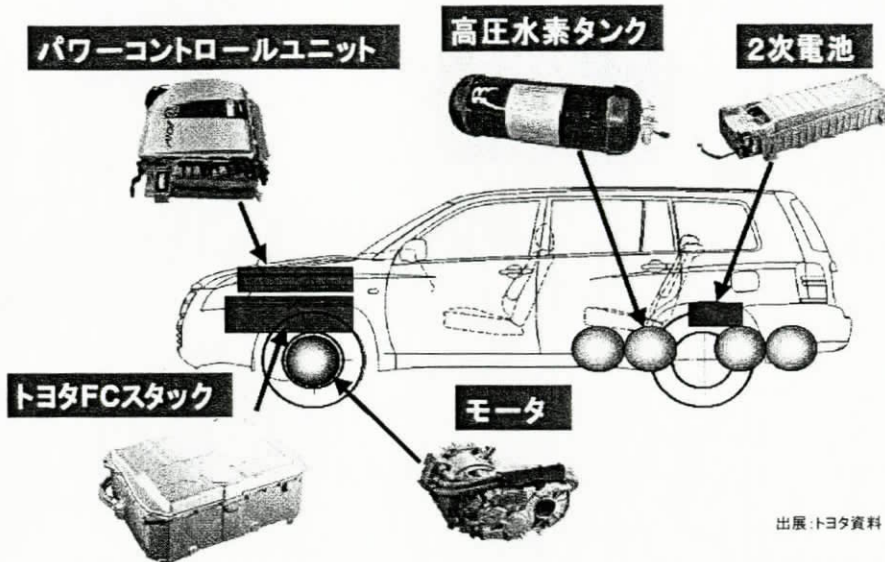
FC高性能化の推移



出典: トヨタ資料、General Motors data、IFC data
Ballard Power Systems Inc 資料
De Nora 資料
服部正策 編、燃料電池/電気自動車、横川書房('73.5)

トヨタFCHVシステム搭載(1)

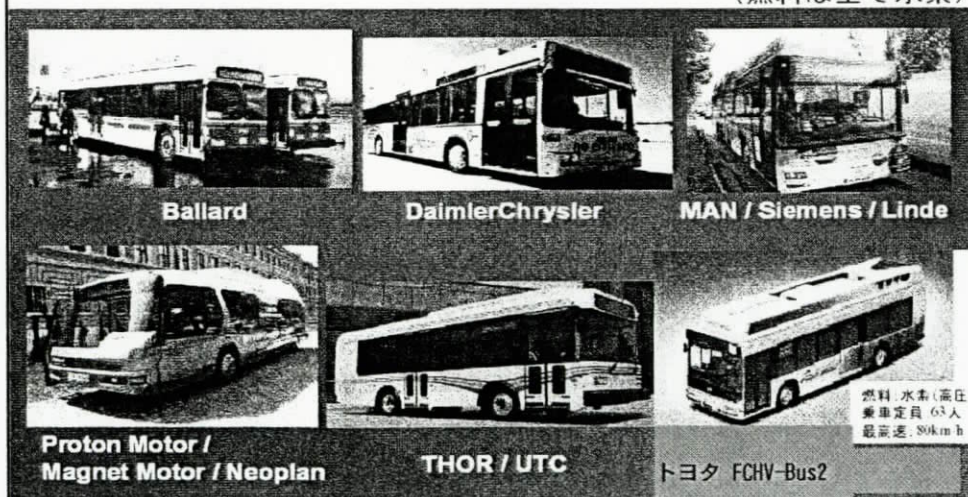
2



各社のFCバス

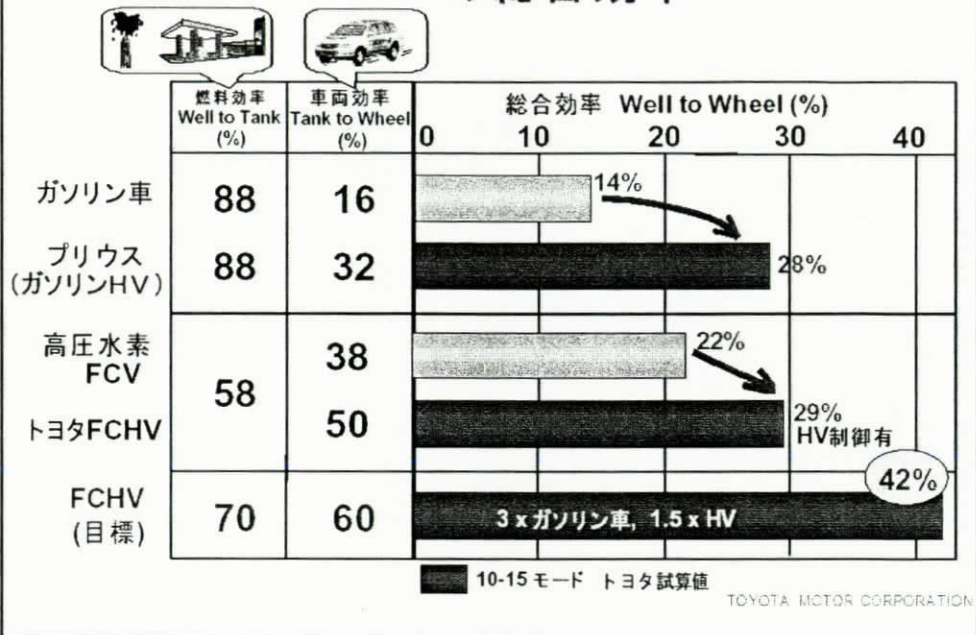
(燃料は全て水素)

2

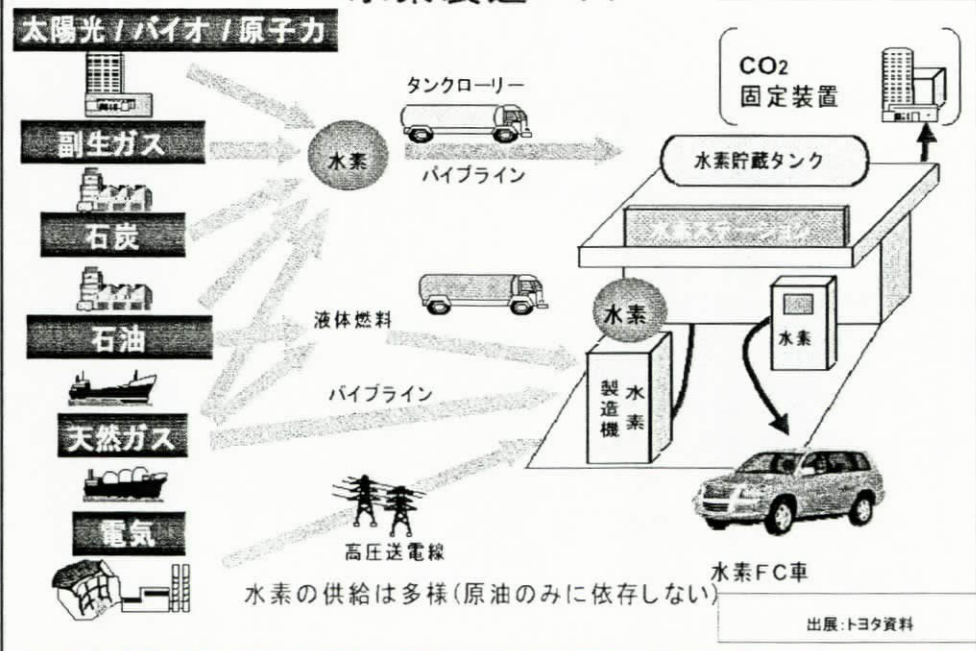


FCHVの総合効率

9



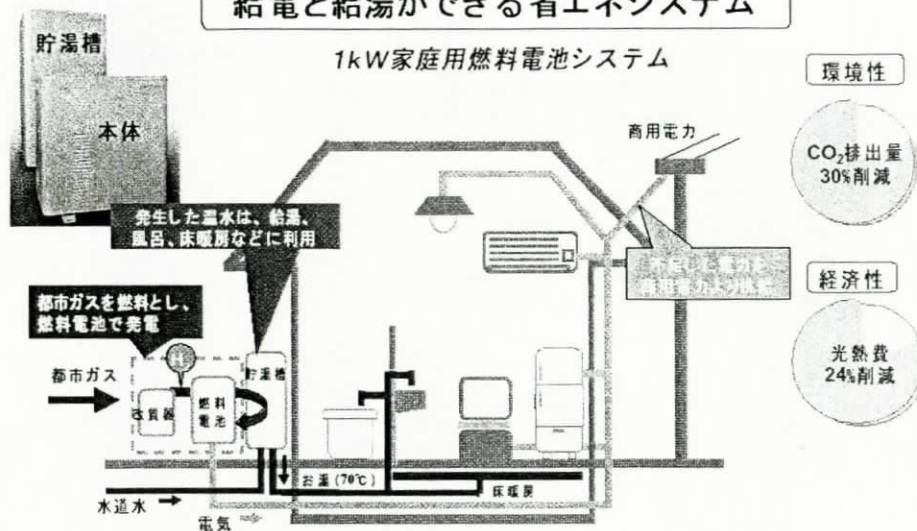
水素製造パス



定置型燃料電池システム

給電と給湯ができる省エネシステム

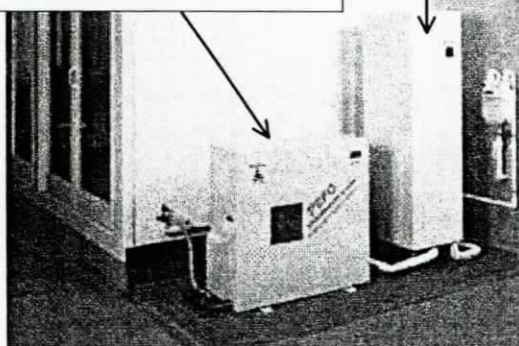
1kW家庭用燃料電池システム



家庭用PEFC

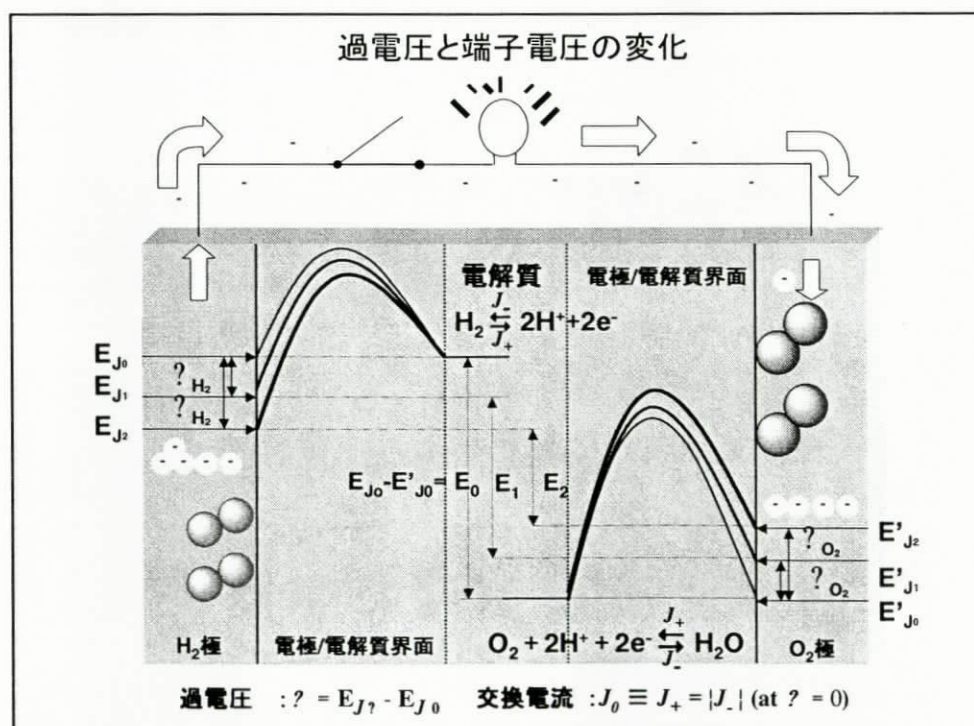
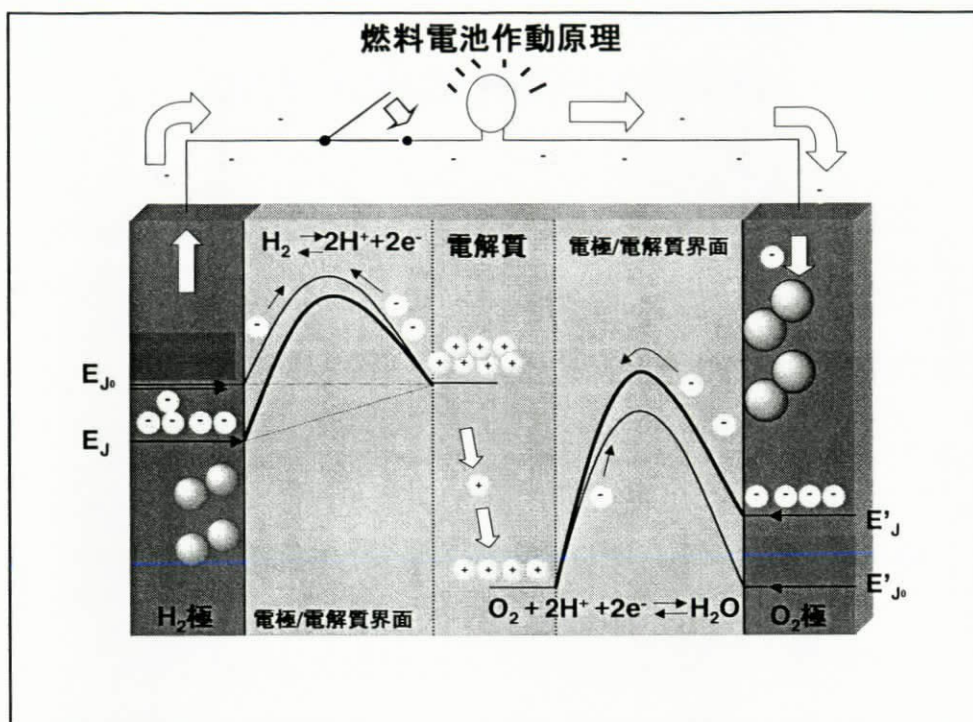
貯湯槽(150L)

PEFC
(電池・改質器・インバーター)

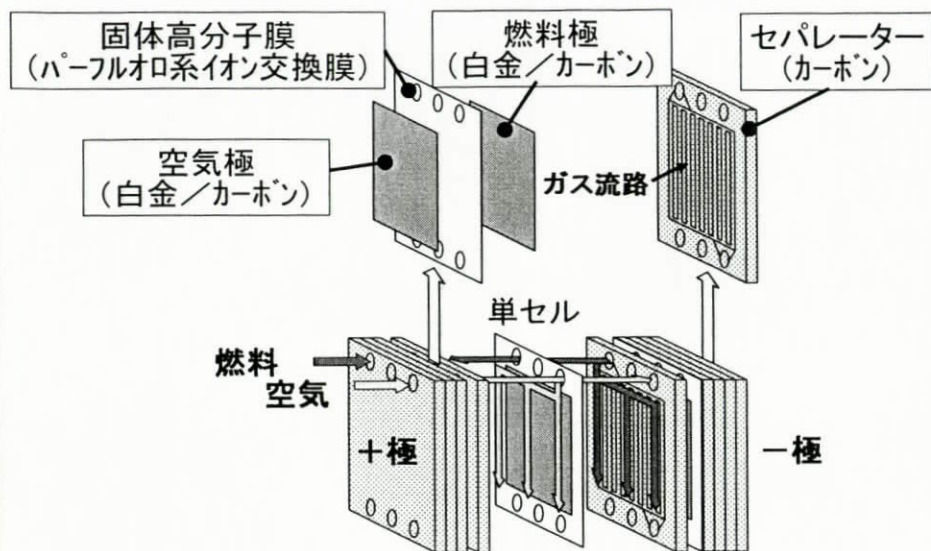


・主なメーカーが1kW程度の試作機を製作し、評価試験を開始

東芝
三洋電機
トヨタ
松下電器
松下電工
バラード
H Power 等



PEFCスタックの構造



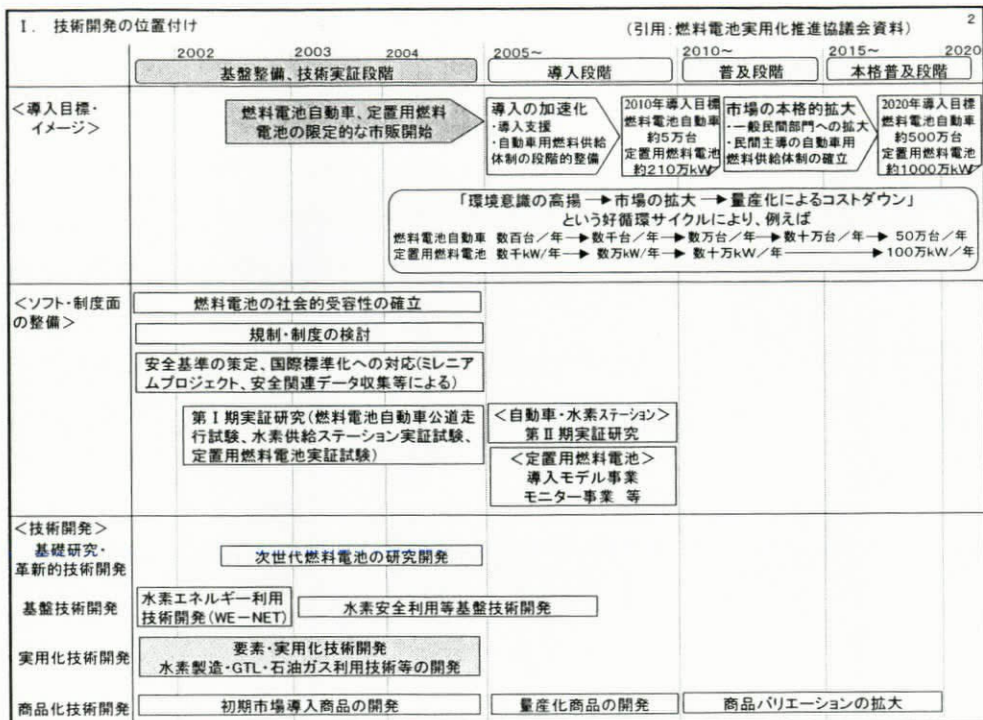
固体高分子形燃料電池の技術開発ロードマップVer.1(要旨版より抜粋)

構成		
	本資料の取り扱い上の注意点	... 1
I.	技術開発の位置付け	... 2
II.	(参考)米国の動向	... 3
III.	定置用燃料電池	... 4
IV.	燃料電池自動車	... 6
V.	モバイル用(携帯型)燃料電池	... 8
VI.	燃料関連技術	... 9

平成15年3月

燃料電池実用化推進協議会

引用:燃料電池実用化推進協議会資料

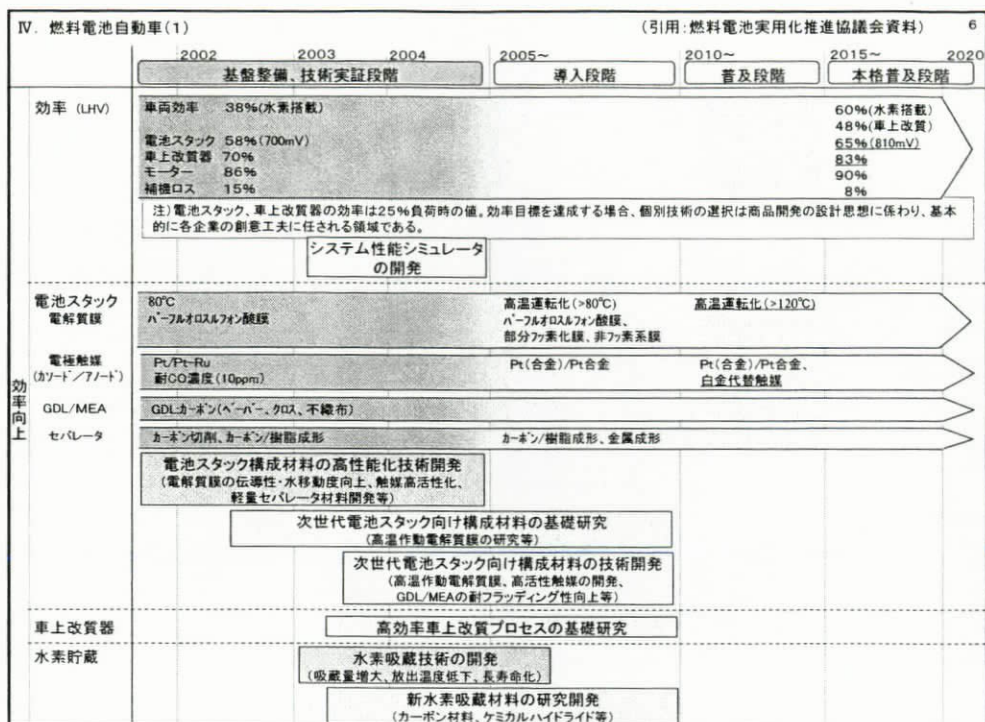


Ⅱ. (参考) 米国の動向 (引用: 燃料電池実用化推進協議会資料)

	2002	2003	2004	2005~	2010~	2015~	2020
<日本>	基盤整備、技術実証段階						
The Freedom CAR Partnership				FCシステムコスト 45\$/kW FCシステム効率 45% 車載水素貯蔵能力 6wt% (2000Wh/kg, 1100Wh/L) 車載水素貯蔵コスト 5\$/kWh WTT効率 70% 水素価格 1.25\$/ガロン(13 ¥/Nm ³ -H ₂)	45\$/kW	30\$/kW	
水素エネルギービジョン・ロードマップ	水素製造 改善方式技術改良 先進方式システム設計(ハイオマ、再生可能エネルギー、原子力水素) 先進方式実証 貯蔵 機器の改良開発、各種方式の総コスト分析 圧縮水素方式のシステム化、低コスト化等 水素吸蔵合金方式 ケミカルハイドライド方式 変換・利用 FCコスト低減技術開発(2005までに50%削減)、耐久性向上(2008までに5,000/50,000時間) コージェネ機、FCEV、水素ステーションの実証 エネルギー・パーク実証 実証 教材・トレーニング情報の開発、大衆の教育・啓蒙 教育・啓蒙 教材・トレーニング情報の開発、大衆の教育・啓蒙 基準・標準化 認証組織立ち上げ 対象機器選定 基準・標準の発行						
議会向けDOE報告書	燃料電池数 50 水素源 液水輸送 ステーション数 3 耐久性 1000h 水素コスト			500 化石燃料改質+再生可能 5~10 2500h 3\$/ガロン相当(非課税)	5000 最も経済性のよい方法(地域に依存) 20~30 5000h 2.1\$/ガロン相当(非課税)		
EERE Program Office のプログラム例	自動車向けFCS開発 国研(ANL, PNNL, LANL)+産業界(Nuvera Fuel Cells, McDermott Technology, Catalytica Energy Systems, Honeywell Engines & Systems, TIAX, LLC) 自動車向けFCS触媒開発 国研・大学(ANL, ミシガン大)+産業界(Nex Tech Materials, Ltd, Nuvera Fuel Cells, McDermott Technology, Catalytica Energy Systems) PEFCスタック部品開発 国研・大学(ORNL, LANL, BNL, LLNL, LBNL, Naval Res. Lab., ヘンリマン大)+産業界(3M, Southwest Research Institute) 燃料電池システム開発 国研(ANL, National Renewable Energy Lab.)+産業界(International Fuel Cells, Plug Power, Inc., Nuvera Fuel Cells, TIAX, LLC, Directed Technologies, Inc.) 酸素分離膜水素製造技術開発 国研・大学(PNNL, ヘンリマン大, アラバマ大, フラリダ大, ヘンリマン大)+産業界(Air Products and Chemicals, Inc., Ceramtec, ChevronTexaco, Eltron Research, Norsk Hydro, McDermott Technology)						
	注1) スケジュールに関しては、最上段の時間軸と合致しない。 注2) ANL: Argonne National Lab. PNL: Pacific Northwest National Lab. LANL: Los Alamos National Lab. ORNL: Oak Ridge National Lab. BNL: Brookhaven National Lab. LLNL: Lawrence Livermore National Lab. LBNL: Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Lab. TIAX, LLC: IB Arthur D. Little						

Ⅲ. 定置用燃料電池(1)		(引用:燃料電池実用化推進協議会資料)						4
		2002	2003	2004	2005～	2010～	2015～	2020
		基礎整備、技術実証段階			導入段階	普及段階	本格普及段階	
発 電 効 率 向 上	システム 発電効率 (家庭用1kW級: HHV)	システム 27% 電池スタック 47%(700mV) 改質器 76% インバータ 86% 補機ロス 12%					40% 55%(820mV) 87% 92% 9%	
	電池スタック							
	電解質膜	80℃ パーフルオロスルホン酸膜			高温運転化(>80℃) パーフルオロスルホン酸膜、 部分フッ素化膜、非フッ素系膜	高温運転化(>120℃)		
	電極触媒 (カソード/アノード)	Pt/Pt-Ru 耐CO濃度(10ppm)			Pt(合金)/Pt合金	Pt(合金)/Pt合金、 白金代替触媒		
	GDL/MEA	GDLカーボン(ペーパー、クロス、不織布)						
	セパレータ	カーボン切削、カーボン/樹脂成形			カーボン/樹脂成形、金属成形			
		電池スタック構成材料の高性能化技術開発 (電解質膜の伝導性・水移動度向上、触媒高活性化、 新規セパレータ材料開発等)						
		次世代電池スタック向け構成材料の基礎研究 (高温作動電解質膜の研究等)						
		次世代電池スタック向け構成材料の技術開発 (高温作動電解質膜・高活性触媒の開発、 GDL/MEAの耐フラッシング性向上等)						
	改質器 (家庭用1kW級: HHV)	25%負荷効率 CO除去(O ₂ /CO ₂ 比) 起動熱ロス	60～65% 2～3 4～8%				77% 0.7 1.5%	
	インバータ				高効率スイッチング素子の開発			
熱利用率 (家庭用1kW級: HHV)		30%					40%	

Ⅲ. 定置用燃料電池(2)		(引用:燃料電池実用化推進協議会資料)						5
		2002	2003	2004	2005～	2010～	2015～	2020
		基礎整備、技術実証段階			導入段階	普及段階	本格普及段階	
耐 久 性 向 上	システム運転時間 起動停止回数	2千時間 数十～数百回					9万時間あるいは10年間 4500回	
		電解質膜の伝導・劣化機構 電極触媒の反応・劣化機構の解明						
		電池スタックおよび構成材料の 耐久性加速評価法の確立						
		次世代電池スタック向け高耐久構成材料の開発						
		システムの耐久性向上技術の開発						
コ ス ト ダ ウ ン 地	システム 家庭用1kW級	(製造規模100kW) (数台/社) 製造原価 2,500万円程度			(1万台/社程度)	(10万台/社程度)	(30万台/社程度) 16万円	
		注)製造原価は、貯蔵槽を含む工場出荷価格相当の数値である。						
		低コスト化技術、信頼性・安全性向上技術の開発						
		低コスト連系技術の評価 電力系統運用に寄与できる連系技術の確立						
	電池スタック 家庭用1kW級	製造原価 100万円/kW以上					3～4万円/kW	
		電池スタック構成材料の高性能化技術開発 (貴金属触媒量低減、新規セパレータ材料開発等)						
		貴金属触媒の低減化・回収技術の開発						
		次世代電池スタック向け構成材料の基礎研究 (低加湿電解質膜、部分フッ素化膜、非フッ素系膜、貴金属代替触媒等)						
		次世代電池スタック向け構成材料の技術開発 (低加湿電解質膜、貴金属代替触媒、樹脂成形セパレータ等)						
	改質器 家庭用1kW級	製造原価 100～200万円					5万円	
		貴金属触媒の低減化・回収技術の開発						



V. モバイル用(携帯型)燃料電池 (民生用途のみ)		(引用:燃料電池実用化推進協議会資料)	8
	2002	2003	
想定イメージ	研究・開発段階		普及段階
技術開発課題	注)多くのモバイル用(携帯型)開発関係者による十分な検討に基づき、課題抽出されたものではない。 電解質膜の伝導機構、電解質膜・電極触媒の劣化機構の解明 貴金属代替触媒の研究 デカリン、DME、NaBH₄等の新規水素キャリアの研究 DMFC関連技術の開発 (メタノールクロスオーバー低減技術、高濃度メタノール燃料利用技術、電極劣化抑制技術、中間生成物排出抑制技術等) 電極活性(出力密度)向上技術の開発 貴金属材料の回収・再生技術の開発 電池スタック構成材料の高性能化技術開発 (電解質膜の伝導性・水移動度向上、触媒高活性化、新規セパレータ材料開発等) マイクロ改質技術の開発		

VI. 燃料関連技術(1)

(引用:燃料電池実用化推進協議会資料)

9

2002

2003

2004

2005~

2010~

2015~

2020~

基盤整備、技術実証段階

導入段階

普及段階

本格普及段階

定置用燃料

既存燃料インフラの活用(都市ガス、LPG、灯油、ナフサ)

新燃料インフラ(アルコール、DME 等)

水素インフラ(水素ガスパイプライン網)

自動車用
燃料

高圧水素容器、水素ステーション整備

燃料選択

高圧水素、水素ステーション

液体水素

車上改質用液体燃料(クリーンガソリン、GTL等)

新水素キャリア(ケミカルハイドライド 等)

モバイル用
燃料

液体燃料(アルコール、DME 等)

気体燃料(LPG、水素 等)

新水素キャリア(ケミカルハイドライド 等)

水素供給
スタンド

車両台数/スタンド 10台/スタンド
水素製造能力 30Nm³/h
コスト -

500台/スタンド
300Nm³/h
2億円(水素40円/Nm³)

水素・液体
水素製造
プラント

車両台数/プラント
水素製造能力

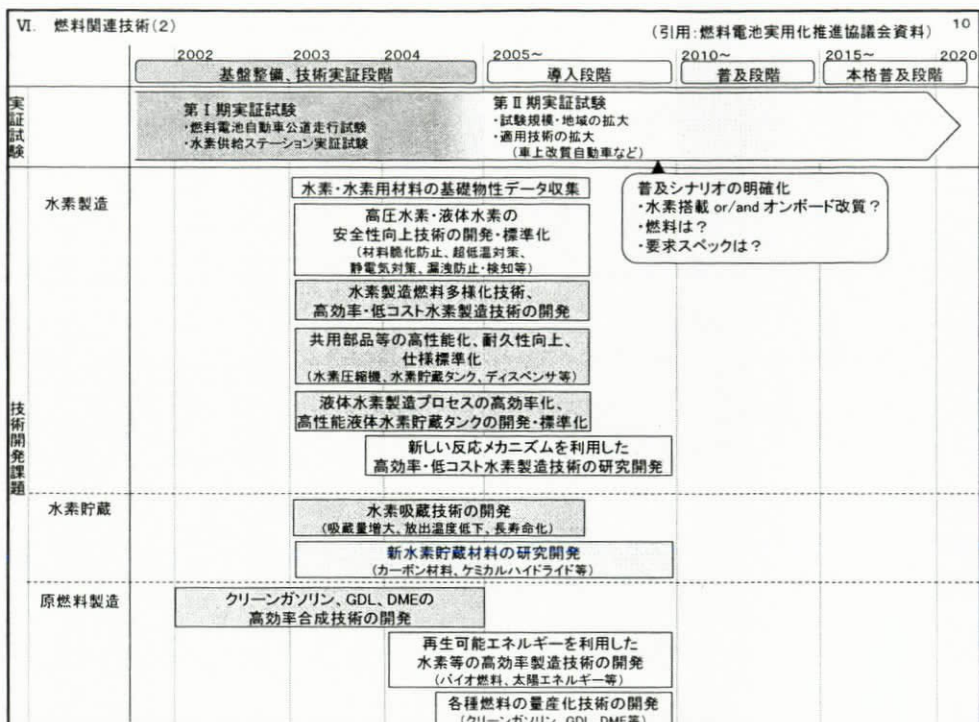
95000台/プラント
120t/day

水素吸蔵
合金

有効水素貯蔵量 2~3wt%
水素放出温度 100℃以下
耐久性 数百サイクル
コスト -

5.5wt%以上
70℃以下
5,000サイクル以下
1,000円/kg以下

主な想定イメージ



PEFCの最重要開発課題

燃料電池実用化戦略研究会報告書から

EV用・定置用PEFC共通の技術課題

- ・電解質膜 - 高温作動(>120℃)
低コスト(<1/10)
- ・電極 - 高触媒利用率
- ・触媒 - 高活性触媒、又は脱Pt触媒
- ・セパレーター - 低価格、脱黒鉛材

クリーンGS、GTL等の車上改質

- ・既存インフラの供用
- ・FCEVの早期導入誘導

水素貯蔵技術

- ・FCEV用の確実な将来燃料技術
- ・PEFC長距離運転のための必須技術

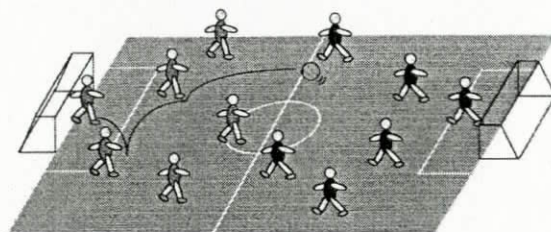
山梨大学はこの課題全てに取り組み実績

GTL技術の確立

- ・GSから天然ガスへの移行の基本
- ・完全脱硫技術の達成

高性能燃料電池

高出力電圧・高出力電流・長寿命



支配因子

反応物・生成物	=	ボール
電極触媒	=	選手
電極構造	=	フォーメーション
電解質	=	フィールド
	&	
普及要素	=	サポーター

高性能電極触媒の開発

●役割：電極反応をスムーズに進行させる。

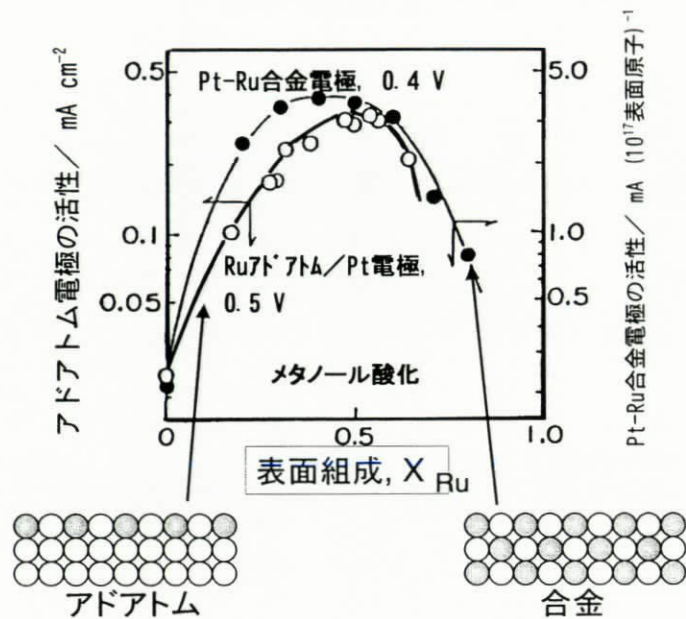
高効率化に必須

◇アドアトム法による触媒設計法の開発

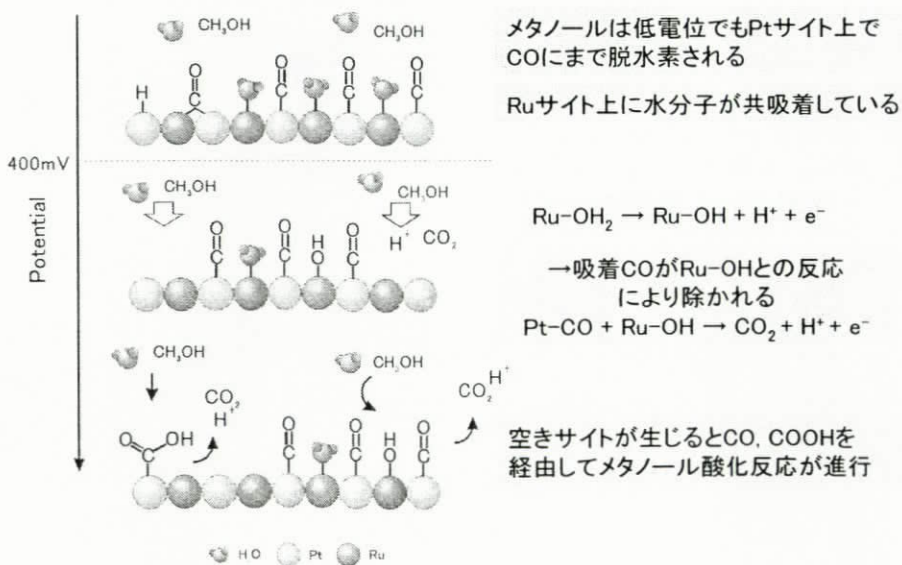
◇高分散触媒と粒子サイズ効果の解明

◇安価な高性能触媒探索と触媒機構の解明

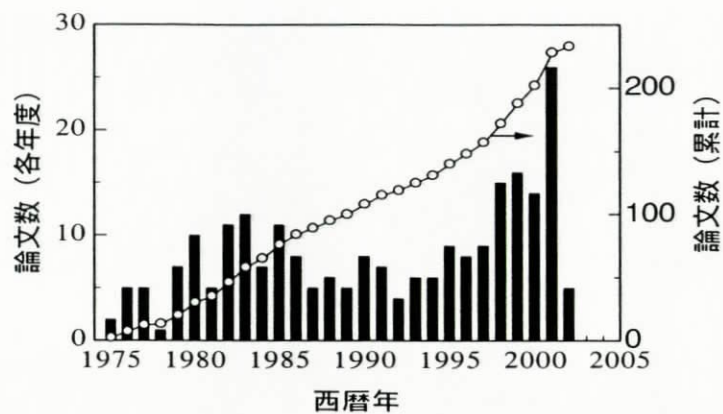
アドアトム法による触媒設計



＜Pt-Ru合金上でのメタノール酸化反応過程の模式図＞



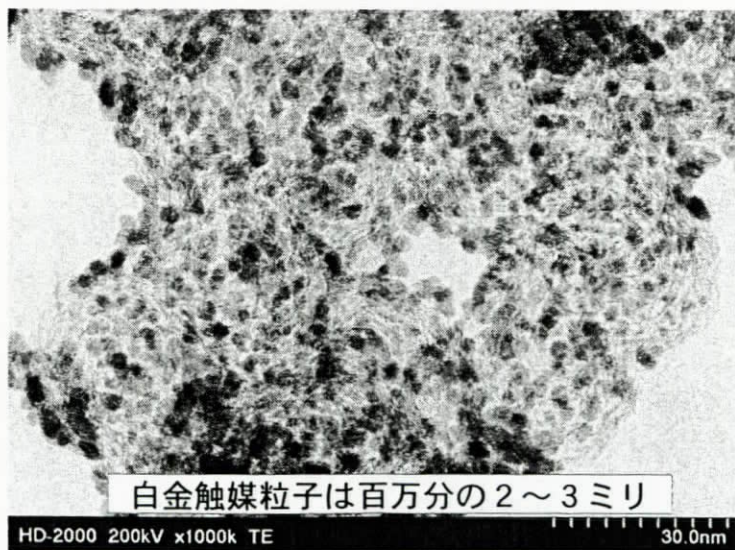
論文引用数から見た燃料電池研究動向

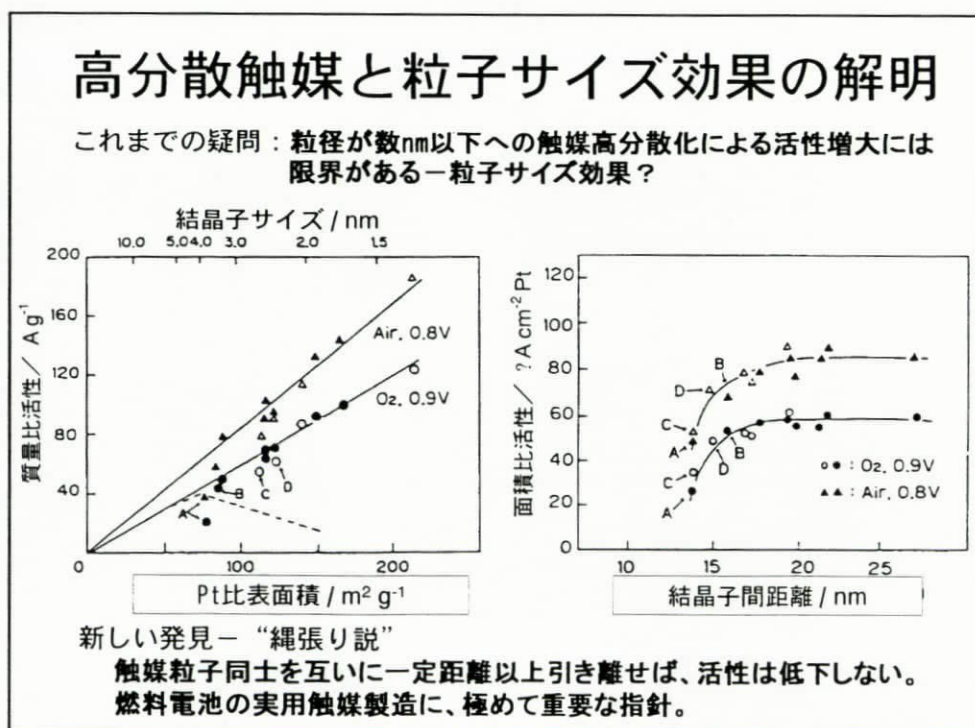
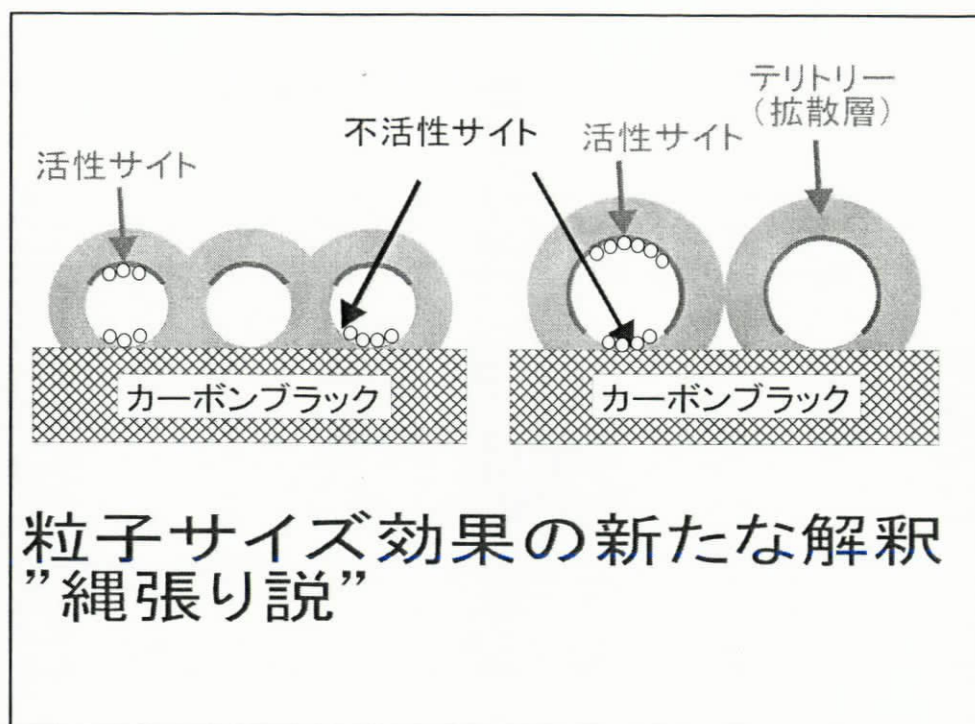


上図は1975年、山梨大学で設計したPt-Ru合金に関する論文の被引用度の年度変化と累積数である。年度変化が燃料電池の関心度の変化に対応しているのは興味深い。

Pt/CB担持触媒の電顕写真

Pt: 60wt%





規則・不規則原子配列合金

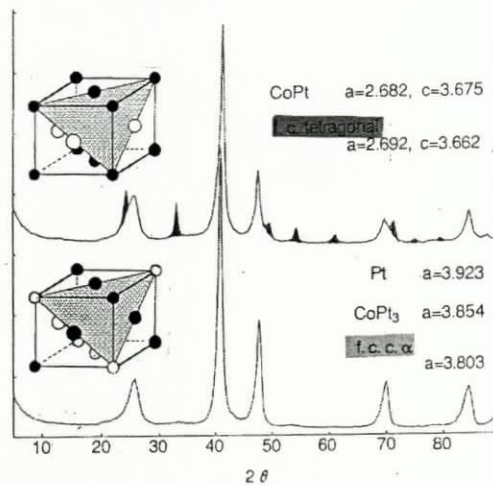


Fig. Transition of Co-Pt crystallite structure from f. c. tetragonal to f. c. α by quenching the sample of f. c. tetragonal from 800 °C after 15 min heat-treatment.

規則・不規則合金の腐食前後の質量活性

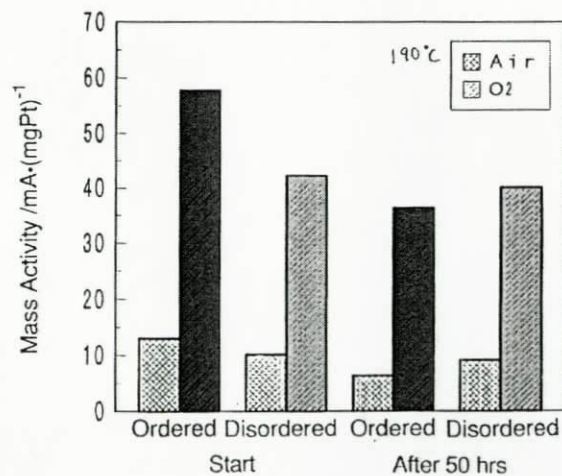


Fig. Comparison of the mass activity at 900mV vs. RHE between the Co-Pt alloy catalysts of the ordered and disordered structures before and after 50hrs corrosion tests at 0.8 V and at 210 °C in H₃PO₄.

Pt-Co合金の腐食機構

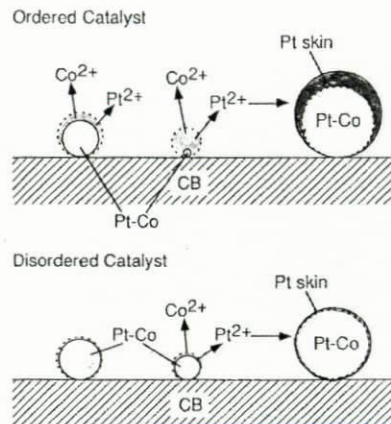
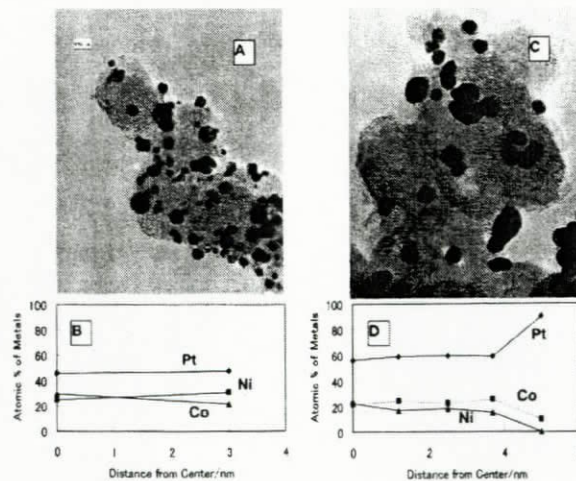


Fig. 16. The schematic corrosion mechanism proposed for the ordered (upper) and disordered (lower) Co-Pt alloys exposed to air at 0.8 V and 210°C in 105% H_3PO_4 .

腐食ナノ触媒粒子中の成分分布

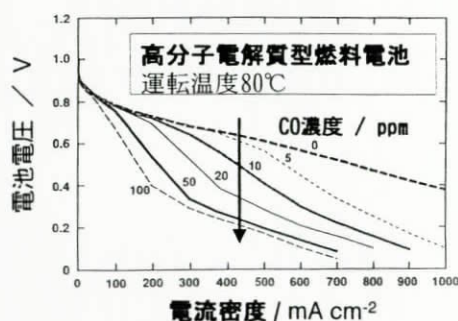


TEM photographs of Pt-Ni-Co supported on carbon black before (A) and after (C) corrosion (in 100% H_3PO_4 at 240°C and 0.9 V vs. RHE for 48hrs), and distributions of alloy components from the center to the periphery on their representative particles, shown in B and D.

プロジェクト名: 次世代型燃料電池プロジェクト	
研究開発のターゲット: 高性能・低コストの次世代型燃料電池を実現するための革新的材料開発	
経済・社会での活用に関する具体的ビジョン: 低コスト・高性能の燃料電池の実用化により、自動車用、定置用(家庭用・小規模事業用)、携帯情報機器用などの用途への燃料電池の早期導入・普及及び市場自立化	
エネルギー・環境問題に対応するクリーンで高効率な次世代のエネルギーシステム実現 [エネルギー利用効率: 現行ガソリン自動車の3倍、家庭エネルギーの1.5倍]	市場規模 約1兆円(2010Fy)
研究者名: 渡辺政廣 (山梨大学教授(グリーンエネルギー研究センター長))	
参加想定企業: トヨタ自動車、松下電産、積水化学、 ジャパンゴアテックス、田中貴金属工業 等	
研究の概要: 平成15年度政府予算: 5億円 平成14年度補正予算: 18億円 燃料電池の本格的普及のキーとなる性能・経済性向上のため、ブレークスルーとなる革新的次世代型 技術開発を行い、もって自動車用、定置用(家庭・小規模事業用)、携帯情報機器用などの燃料電池の広範・可及的な実用化促進を図る。	
研究開発目標: 5年間に材料開発・性能実証を終え、以後の速やかな商品化に結びつける。 ◆高性能・低コスト高温運転型燃料電池用材料開発 高温(120℃以上)で高効率運転可能な革新的材料を開発。電池効率20%アップ、膜材料と触媒材料の低コスト化(1/10)、電池の小型化、制御容易化実現 ◆ダイレクトメタノール型燃料電池用材料開発	

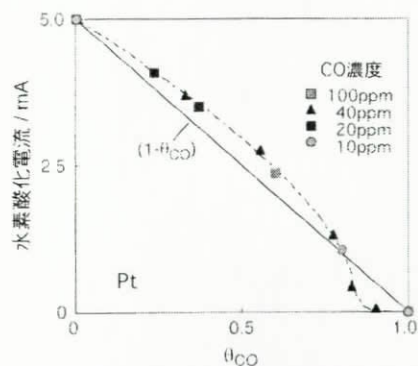
クリーン・高効率燃料電池が作る
きれいな地球と豊かな社会

燃料電池アノードのCO被毒問題



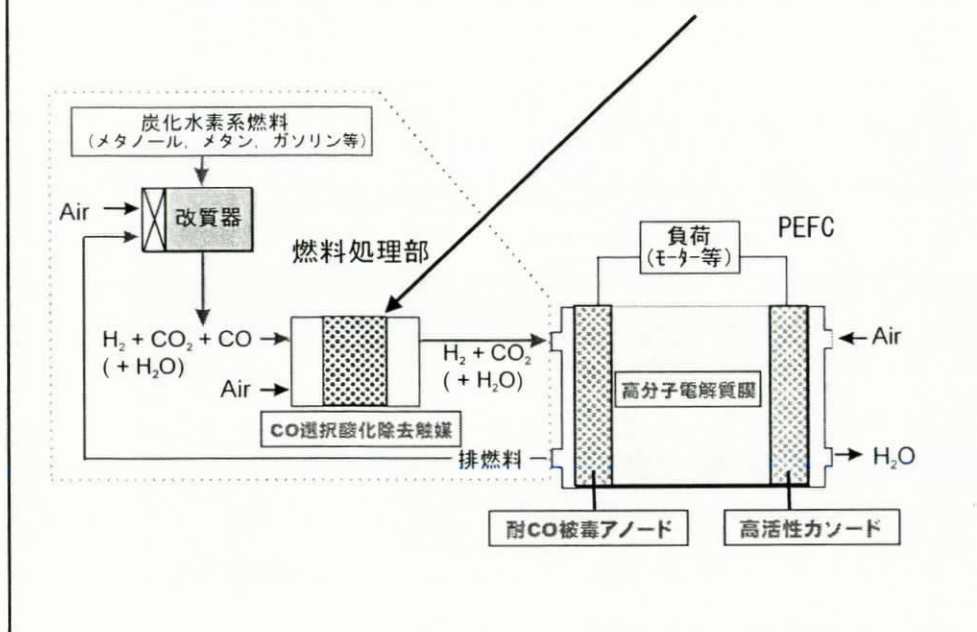
メタノールや天然ガスを改質した燃料ガスには微量のCOが含まれている。

これをPEFCに供給すると白金アノード触媒が被毒され、性能低下が深刻。

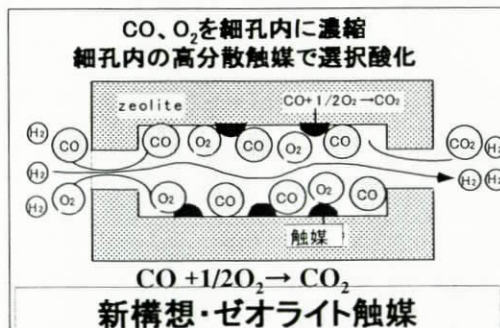
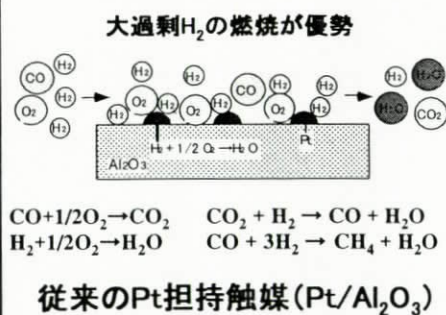


白金表面にCOが強く吸着して、水素を酸化する反応サイトを完全にブロックしている。
10 ppmのCOでも長時間たてば完全に被毒される。
耐CO被毒触媒の開発が必要。

一酸化炭素選択除去触媒の開発

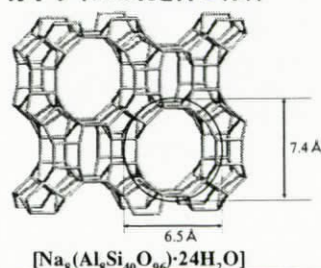


新構想ゼオライト触媒の設計



- ◆ 改質ガス中に酸素を少し混ぜて、COを炭酸ガスにして、無害化する選択酸化触媒。
- ◆ 従来のアルミナ(左)担持触媒では、5%以上無駄に水素を浪費してしまう。
- ◆ COと酸素だけを篩い効果で濃縮し、そこに触媒をおいて、COだけを選択的に無害化する独自方式！

分子サイズの孔を持つ材料



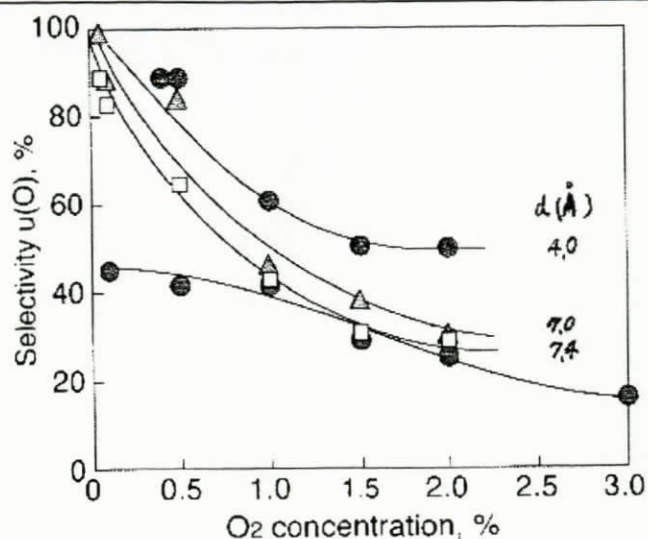
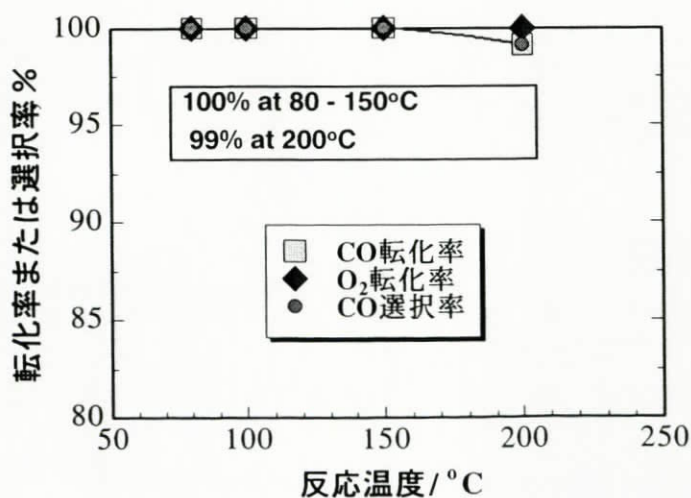


Figure 4 Dependencies of the selectivity $u(O)$ as a function of O_2 concentration.
 CO 1.0%, H_2 balance at $200^\circ C$ $W/F=0.12 g s cm^{-3}$.
 (●) Pt-A, (Δ) Pt-mordenite, (□) Pt-X, (●) Pt/Al₂O₃.

Pt-FeモルデナイトのCO選択酸化特性



化学量論比の酸素
 添加でCOのみを
 選択除去。

水素のロスがほと
 んどない。

電気自動車の迅速
 始動にも十分対応
 可能。

画期的触媒！

反応温度 / °C
 Pt-Fe/M, CO 1.0%, O_2 0.5%, CO_2 25%, H_2O 20%,
 H_2 balance, $W/F = 0.03 g s cm^{-3}$

耐CO被毒合金アノード触媒の開発

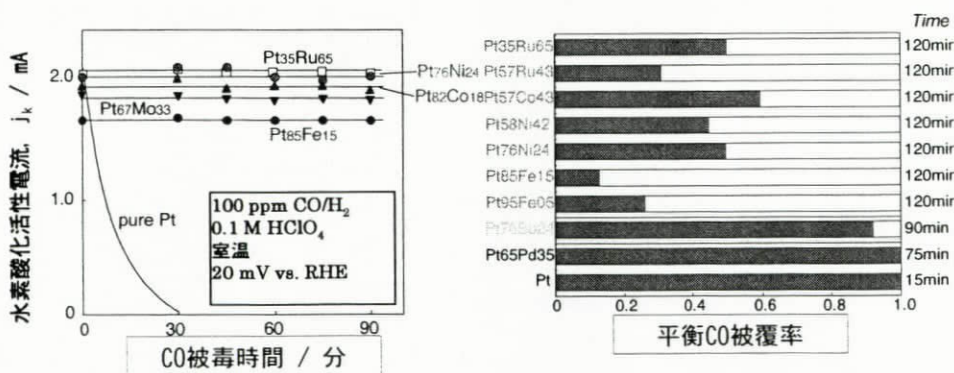
耐CO被毒Pt合金のスクリーニング結果

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

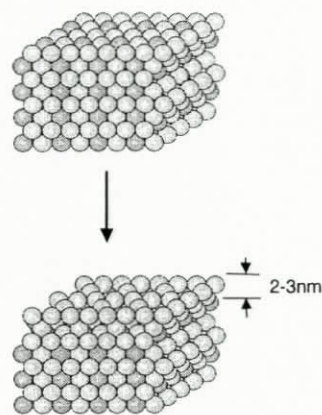
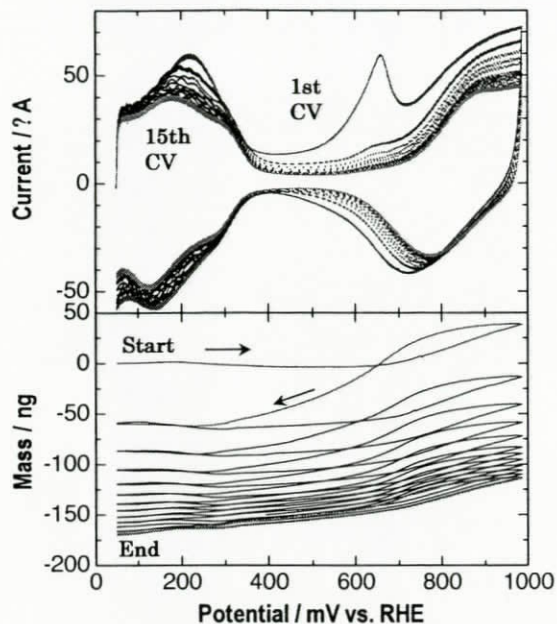
色々な元素と白金を組み合わせ、新しい合金の探索を行った。

耐CO被毒合金アノード触媒の開発



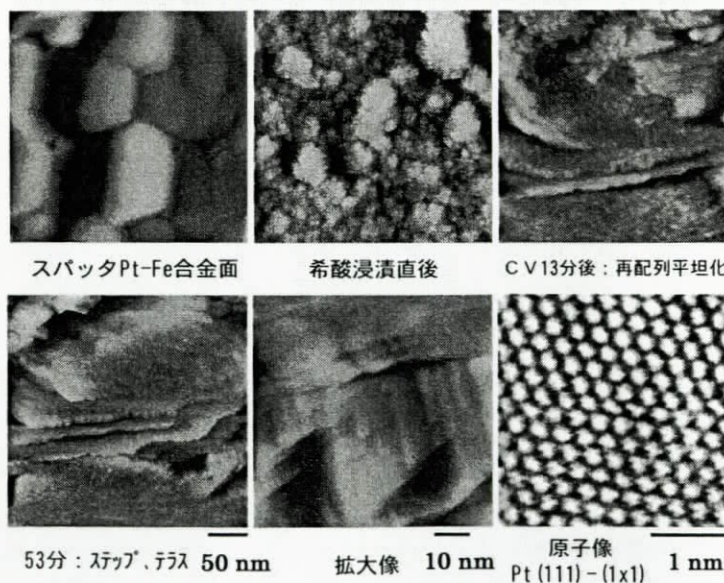
- ◆ 純粋のPtだけでは、一酸化炭素(CO)がPt触媒全表面にき、直ぐに失活する。
- ◆ 安価なFeやNiを混ぜた合金では、COがつかない表面が半分以上となり、電流の低下が全く起こらない画期的な新触媒となる。

Pt-Fe合金電極表面のPt皮膜生成過程のEQCN解析



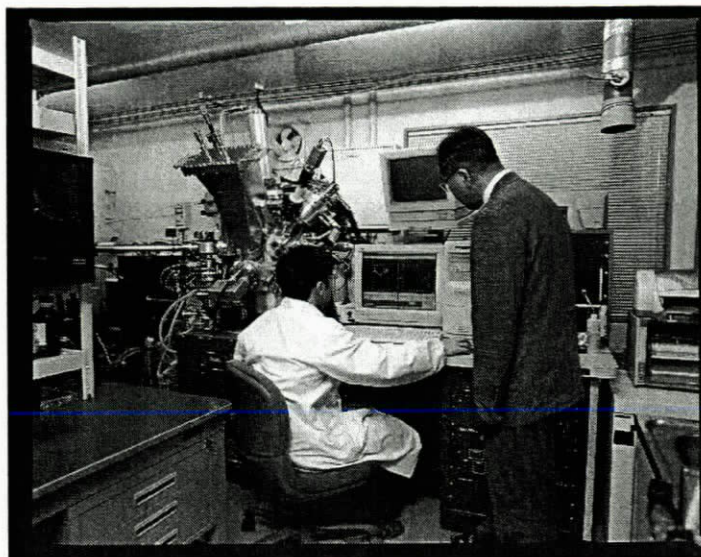
卑金属のFeは溶け出しても、貴金属のPtが2~3原子の超薄膜で残り、中の合金を保護することを発見。このPt膜は下地の合金の影響で、中までPtの表面と性質が異なる！

Pt-Fe合金電極表面のPt皮膜生成過程のSTM観察

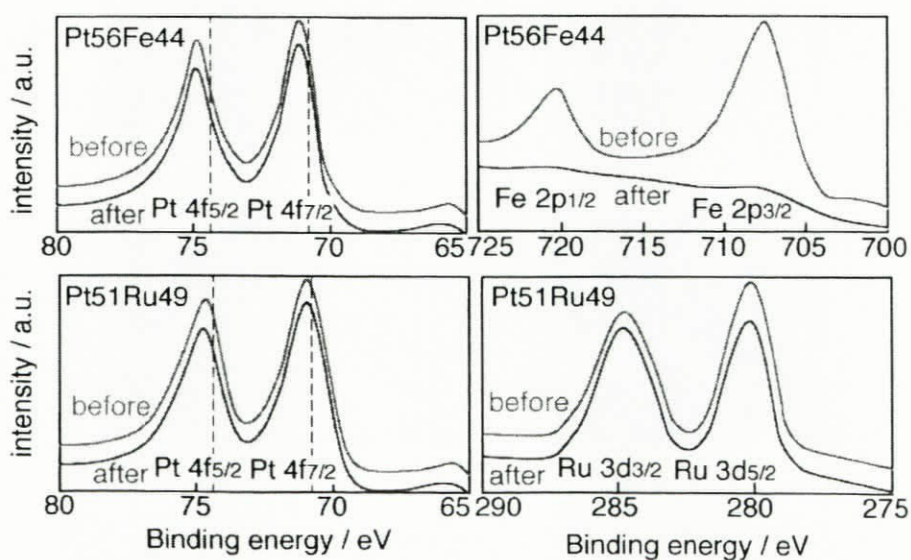


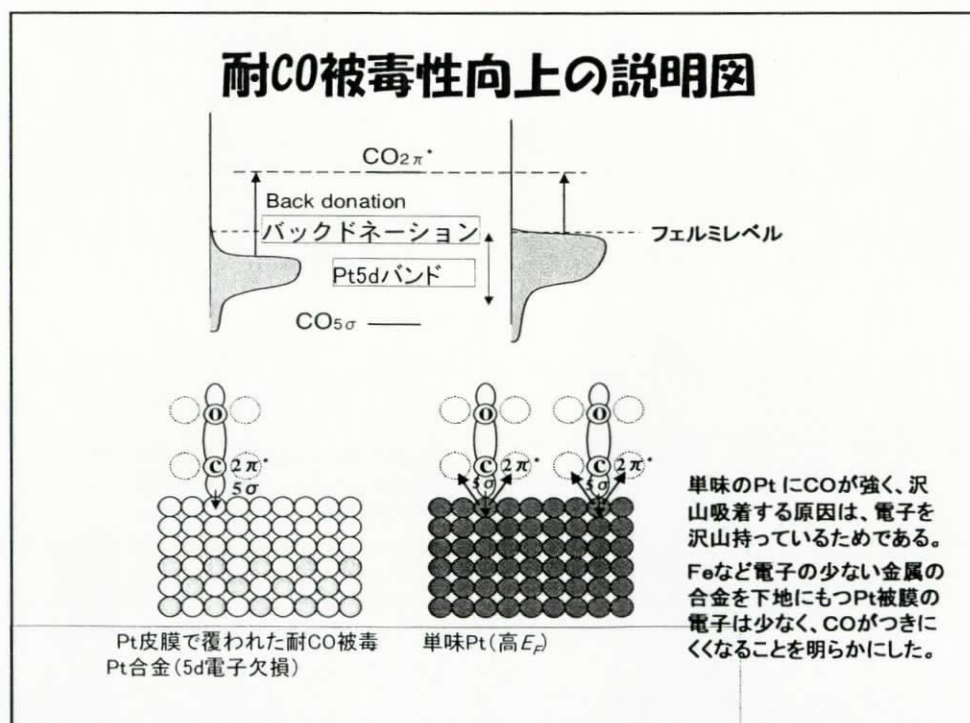
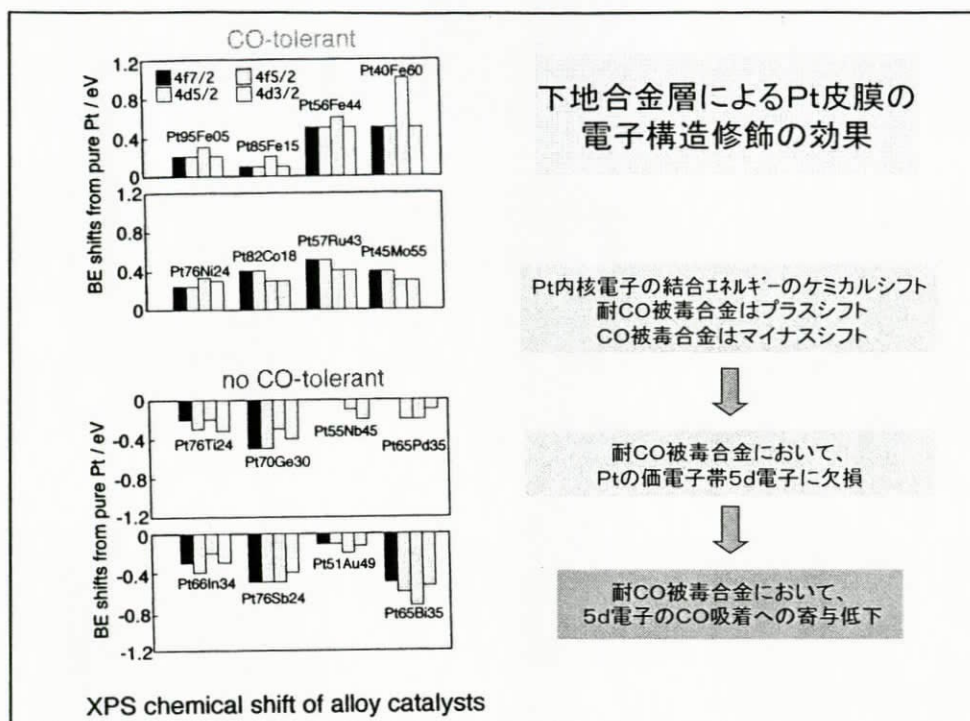
Pt-Fe合金表面が溶解し、表面にPt皮膜が生成して再配列・安定化する過程をSTMでその場観察できた。

XPS, UPSによる触媒電子構造の解析

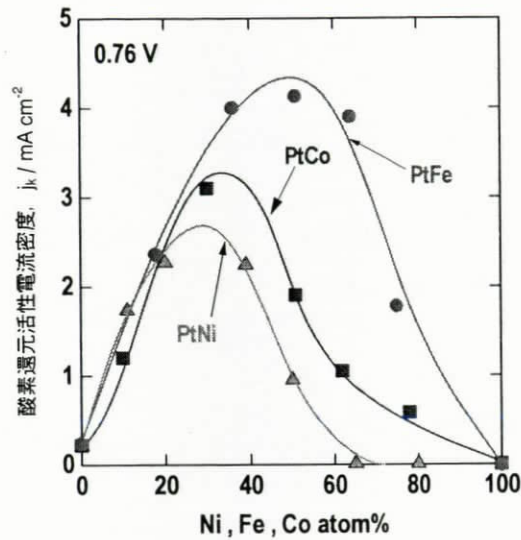


Pt合金中のFe, Ruの安定性と Pt内核電子結合エネルギーへの影響



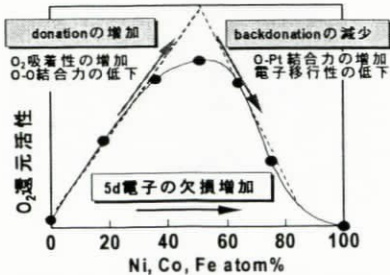
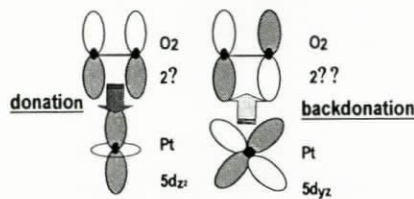
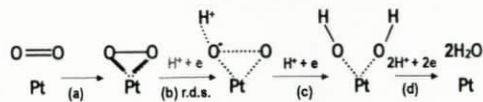


高活性合金カソード触媒の開発



単味Ptの約20倍
もの高活性触媒
を開発

高活性合金カソード触媒の開発



酸素還元活性増大機構概念図

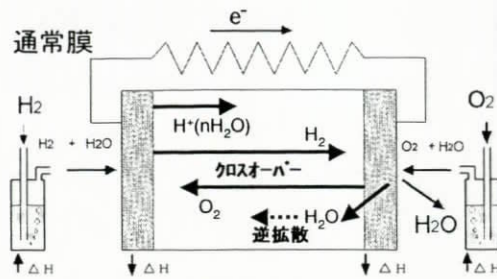
単味Ptの約20倍もの高活性
触媒を開発

空気極の酸素の還元反応は、酸素の原子同士を結合をさせている電子を切り離すところが遅い反応。

卑金属のFeなどをPtに混ぜると、Ptの電子密度が下がり、電子を欲しがるため、酸素分子から電子を引き抜いて、反応を促進する。

この機構は、新触媒の設計理論として、今、注目を集めている。

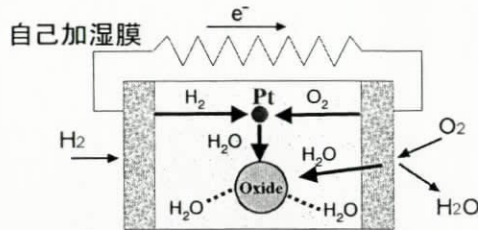
高分子電解質型燃料電池の水分管理



薄膜化すると水の分布は均一化
クロスオーバーが顕著に増加：性能低下

通常膜の問題点

- ◆ 水管理システムが複雑化
- ◆ コンパクト化、低コスト化に課題

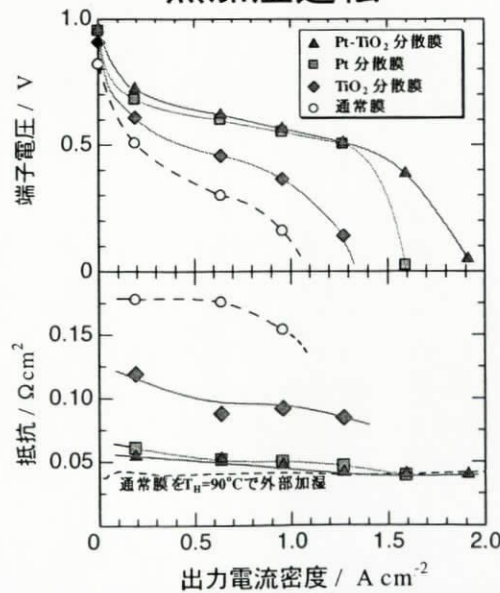


Ptナノ粒子上：水生成、クロスオーバー阻止
酸化物ナノ粒子上：水の吸着と保水・放出

自己加湿膜のメリット

- ◆ 水管理システム不要
- ◆ 電池のコンパクト化、低コスト化
- ◆ 低温始動可能
- ◆ 負荷追従性の向上

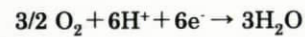
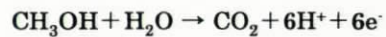
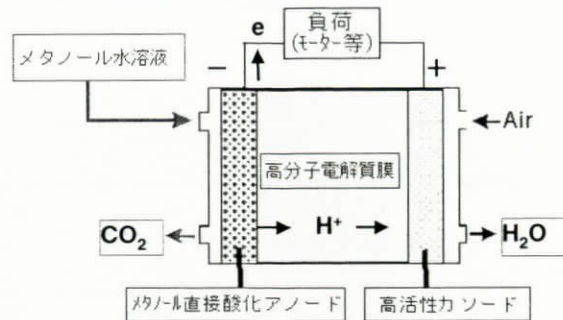
自己加湿型電解質膜による 無加湿運転



全く外から加湿しなくても
90℃で蒸気を供給したと
同一性能が得られる。

氷点下でのスタートも、
急激な出力変化にも完全
に追従でき、コンパクト化、
低コスト化にも直結！

メタノール直接型燃料電池 (DMFC) の特徴



長 所

最も簡単なシステム

保守が容易

コンパクト

起動が早い

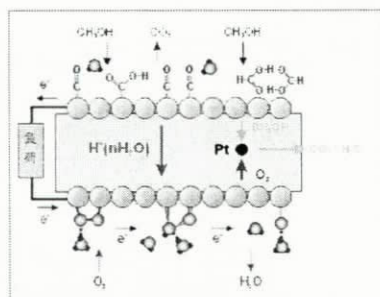
移動動力, 携帯機器用電源に最適

短 所

●アノード過電圧ロスが大きい.

●メタノールのクロスオーバーによる燃料浪費と電池性能低下.

なぜ高温運転が必要か？

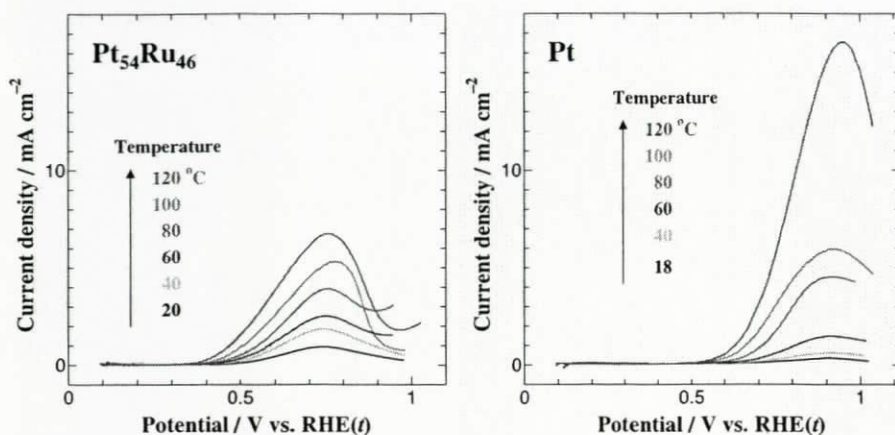


- 電極触媒活性の増大
- 耐被毒性の向上
- 排熱の除去・利用率向上

開 発 課 題

- ◎ 耐食性・高性能電極触媒
- ◎ 触媒機構の解明 → 設計
- ◎ 耐熱性電解質膜
- ◎ 低クロスオーバー電解質膜
- ◎ 新型膜電極接合体

高温作動によるメタノール酸化活性の増大



電解液: 1 M CH₃OH + 0.1 M HClO₄ (流速 0.2 mL s⁻¹)

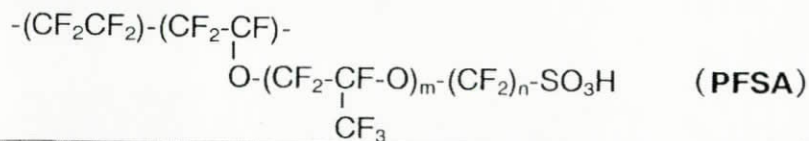
PtRu電極: Pt電極よりも0.2V以上低い電位から反応開始。

120°Cの電流密度 (0.5 V)

20°Cの1.3倍, 60°Cの4.4倍

Polymer Electrolyte Membrane, PEM

- High proton conductivity in a wide humidity range
- Low gas-permeability
- Stability under FC operation
- High mechanical strength (during wet-dry cycles)
- Low cost

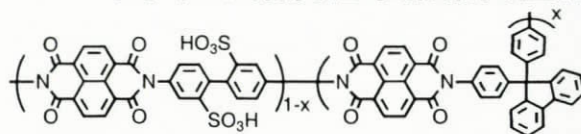


Name	Company	m	n	EW / mg eq ⁻¹	σ / S cm ⁻¹	Ω cm ² at 50 μm
Nafion	DuPont	1	2	1100	0.10	0.050
Aciplex	Asahi Chemical	0, 3	2 - 5	1000	0.15	0.033
Flemion	Asahi Glass	0, 1	1 - 5	1000	0.12	0.042
PEM	Wet thickness m	EW g eq ⁻¹	S cm ⁻¹	Ω cm ²	Expansion(%)	
Nafion112	50	1100	0.10	0.050	Transverse Dir.	Machine Dir.
GORE-SELECT	20	1100	0.053	0.038	11.8	10.55
GORE-SELECT	12	900	0.096	0.013	2.95	2.90
					-	-

表 新しい高分子電解質膜とそのプロトン伝導度

No.	Research group	Reference	Materials	Conditions	Conductivity (S cm^{-1})
1	J. Roziere	J. Membr. Sci., 185, 41-58 (2001)	Sulfonated PEEK	RH 100%, 25 °C RH100%, 100 °C	9×10^{-3} 2×10^{-2}
2	J.E. McGrath	Macromol. Symp., 175, 387-395 (2001)	Sulfonated PSF	RH100% (wet), 20 °C	1.7×10^{-1}
3	K. Miyatake	Macromolecules, 30, 2941-2946 (1997)	Sulfonated PPS	RH 30%, 25 °C RH 94%, 25 °C	1×10^{-5} 2×10^{-2}
4	M. Watanabe	電化第 69 回予稿集, 92, (2001)	Sulfonated PI	RH100%, 20 °C	3×10^{-1}
5	O. Savadogo	J. New Mat. Electroanal. Sys. 2, 95-121 (1999)	Acid doped PBI	RH100% (wet), 25 °C	2×10^{-3}
6	P.N. Pintauro	J. Membr. Sci., 154, 175-181 (1999)	Sulfonated polyphosphazene	RH100% (wet), 70 °C	9×10^{-2}
7	N. Ogata	Solid State Ionics, 106, 219-225 (1998)	Sulfonated PP	RH 35%, 25 °C RH100%, 25 °C	1×10^{-8} 8×10^{-3}
8	-	(Reference data)	Nafion 112	RH100% (wet), 30 °C RH100% (wet), 80 °C	1.0×10^{-1} 1.7×10^{-1}
9	M. Yoshitake	Proceedings in IFCW 2001, 59 (2001)	Flemion/PTFE-fibrit	RH100% (wet), 80 °C	1.4×10^{-1}
10	M. Watanabe	J. Phys. Chem. B., 103, 3129-3137 (1998)	Pt/TiO ₂ /Nafion	RH 0 %, 80 °C (FC 作動下)	5×10^{-2}
11	S. Holdcroft	J. Electroanal. Chem., 503, 45-56 (2001)	BAM3G	RH100% (wet), 25 °C	1.7×10^{-1}
12	G. Zukowska	J. Phys. Chem. B., 105, 9686-9691 (2001)	PVDF/DMF/H ₃ PO ₄ (gel)	RH 0 %, 25 °C	4.7×10^{-3}
13	I. Honma	Solid State Ionics, 120, 255-264 (1999)	PEO/SiO ₂ /MDP	RH 16%, 80 °C RH100%, 80 °C	3×10^{-9} 4×10^{-1}

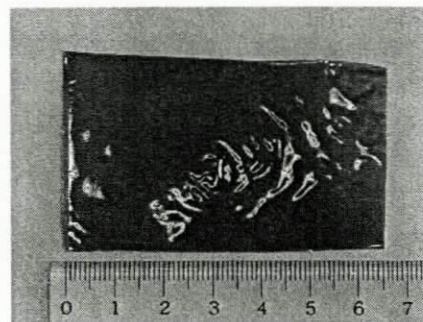
ポリイミド系炭化水素系高温作動新電解質膜



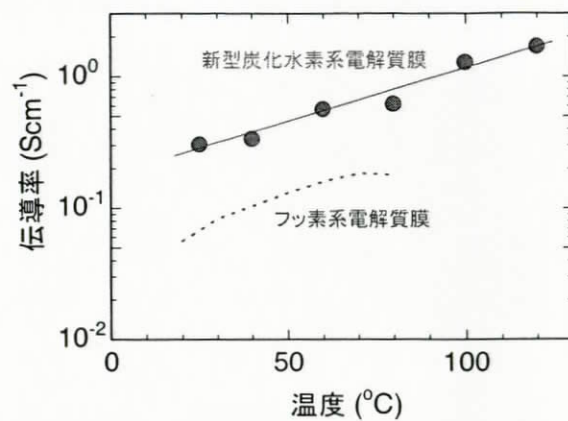
ペットボトル材と類似

メリット

1. 非フッ素系でリサイクル利用が可能
2. 遙かに低コスト
3. 低温でもNafionの10倍以上の導電性
4. 110℃で世界トップの導電性
5. 高温運転可能 → 触媒性能アップ(効率アップ、触媒量低減)、ラジエータサイズ半減、排熱高品位化

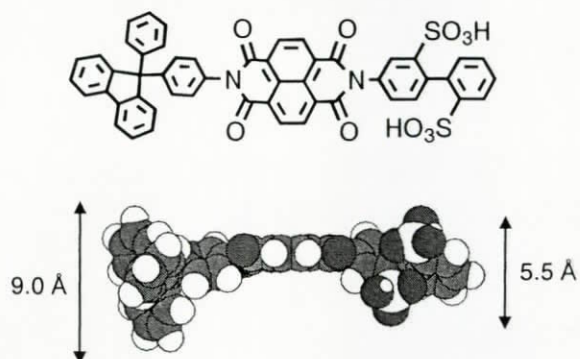


電解質伝導率の温度依存性

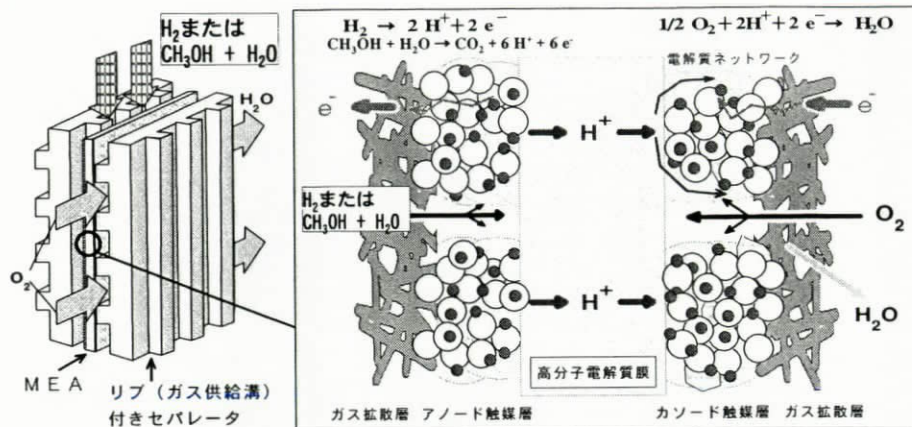


1. 従来のフッ素系電解質膜に比べほぼ1桁高い伝導率
2. 80℃以上でも伝導率の低下なし
3. 伝導率の世界最高値 (1.67 S cm⁻¹) を達成

Molecular Structure of the Model Compound



燃料電池の心臓部 - MEA プロトン，電子，ガスのネットワーク



電解質材料と電極触媒に最適な触媒層構造の設計が重要課題

引き続き取り組み課題

1. 高分子電解質形燃料電池

- 低コスト、高活性電極触媒の開発
- 触媒作用の解明
- 低加湿・高温作動電解質膜の開発
- 高性能ガス拡散電極の開発

2. 超薄形マイクロ燃料電池

- 前項成果の利用
- 新概念の導入

固体高分子形燃料電池の材料開発と化学

山梨大学クリーンエネルギー研究センター
渡辺 政廣

1. はじめに

高効率・無公害の燃料電池の実用化は、地球温暖化・環境汚染問題に対する重要な対処手段である。特に昨今、電気自動車 (FCEV) や定置用電熱併給システム (CG-FC) に用いられる高分子形燃料電池 (PEFC) は、低コスト化の可能性が大きな動機となっており、世界的な研究・開発競争が展開されている。ただ、低温作動の PEFC では、アノード、カソード反応が遅いことによるエネルギーロスを抑えるため、高性能触媒の開発や Pt 触媒の低減が不可欠である。また、燃料精製や、電解質の水管理、排熱除去、或いは低コストセパレータの開発など解決しなければならない課題も多くある。ここでは、特に基礎的な材料設計と、これに関連する化学に関して論じたい。

2. 材料に係わる研究課題

昨年 8 月に、我が国の PEFC の研究開発戦略がまとまった。2010 年、2020 年の FCEV、CG-FC の導入目標を設定し、それを実現するためのシナリオが作成された。その中で、4 つの最重要課題が抽出され、解決目標値の設定と産学官それぞれの取組課題の整理も行われた。次を参照頂きたい。

<http://www.meti.go.jp/report/downloadfiles/g11221cj.pdf>

2.1 共通要素技術の開発

電解質膜、電極、触媒、セパレータの性能向上、低コスト化、省資源化の課題解決が不可欠である。

電解質膜：現在、パーフルオロスルホン酸系イオン交換膜 (PFSA イオン導電率 0.1 ~ 0.2 S/cm (80℃、飽和加湿)、耐熱性 80℃、要加湿、熱サイクル特性 50 回、コスト 5 ~ 15 万円/m²) → 将来、イオン導電率 0.1 ~ 0.2 S/cm (同程度)、耐熱性 120 ~ 150℃、低加湿・無加湿作動、熱サイクル特性 100 倍 (CG-FC) ~ 1000 倍 (FCEV)、コスト 3 ~ 5 千円/m²、導電および劣化機構の解明

電極触媒：現在、セル特性 0.2 A/cm² @ 0.73 V ~ 0.4 A

cm² @ 0.65 V、CO 許容量 10 ppm、Pt 担持量 2 ~ 4 g/kW、コスト 4 ~ 8 千円/kW → 現セル特性を維持、CO 許容量 10 ~ 50 ppm、Pt 担持量・コスト 1/10、或いは Pt 代替触媒開発、耐久性 5 千時間 (FCEV) ~ 4 万時間 (CG-FC)

膜-電極接合体 (MEA)：今後、MEA 内部現象の解明と高性能化、信頼性向上、低コスト化、リサイクル技術の確立

セパレータ：現在、カーボングラファイト (電導度 2×10^3 S/cm、密度 2 g/cm³、厚さ 1 ~ 5 mm、コスト 数万円/枚 (機械加工) 4 ~ 5 千円/枚 (圧縮成型)、

→ 将来、コスト 100 ~ 200 円/枚 (耐食膜被覆金属、カーボン・樹脂複合材)、薄膜化 (< 1 mm)

スタック技術：今後、各メーカーによる技術向上の他、劣化診断法、加速寿命評価法の確立

その他の課題：周辺機器開発、燃料電池のシステム化技術、素材評価法や加速寿命評価試験法の確立などがある。

2.2 改質器

FCEV 用：現在、メタノール (200 ~ 300℃、効率 > 80%)、クリーンガソリン (700 ~ 800℃) が検討されている。→ 耐久性 (> 5 千時間)、起動停止 (3 ~ 6 万回/10 年)、小型軽量化 (< 30 L/台)、高効率 (> 80 数%、@ 25% 負荷時)、始動性、負荷応答性 (< 数秒)、低コスト化 (< 千円/kW)、以上のための新触媒 (改質、CO シフト、選択酸化) の開発と、汚染物の影響解明。

CG-FC 用：天然ガス、LP ガス等については、リン酸型技術の転用 → 今後、多種燃料への対応、耐久性 (> 4 万時間)、高効率 (> 87% 定格時)、始動性、負荷応答性 (5 ~ 30 分)、低コスト化 (< 2 万円/kW)、以上のための新触媒 (改質、CO シフト、選択酸化) の開発、汚染物の影響解明。

2.3 水素製造・貯蔵技術

当面の FCEV 用、将来の水素エネルギー時代用として、水素の製造・貯蔵法の確立は重要である。改質水素製造に関しては前述した。

副生水素利用：水素回収効率を精製等システムの最適化で 60%から 90%への引き上げる。

高分子形水電解方式：将来、不安定な自然エネルギーからの電力や、原発の余剰電力を水素変換貯蔵する方法として重要となろう。現在の実験室レベルのサイズ、寿命を大幅に改善し、効率 > 90% @ 2-3/A/cm²、寿命 10 年、サイズ 0.6-1.0 m² とした上で低コスト化することが必須である。

水素貯蔵：圧縮水素、液体水素、吸蔵合金、吸蔵カーボン材、水素貯蔵化学物質を用いる各方式が検討対象となっている。何れも材料開発が課題である。圧縮水素方式では耐圧容器（～70 MPa、10 wt%）が、液体水素方式では断熱容器・材料開発（蒸散 < 1%/日（PEFC）、< 0.1%/日（CG-FC））が、吸蔵合金では（貯蔵密度 > 5.5 wt%、耐久性 5 千サイクル、貯蔵速度 < 5min）等が目標値となる。

2.4 液体燃料精製・製造

クリーンガソリン（S フリー）、GTL (Gas to Liquid) は、既存のインフラを供用し、内燃機関に

も利用できる大きな効果が期待され、製造・精製プロセスの改良、又は開発が求められる。メタノール、ジメチルエーテルは天然ガス、バイオマスなどからも製造できる。その製造効率を上げる (> 65～70%) ための触媒、システム開発が求められる。

以上の FCEV や CG-FC の開発技術の副産物として、携帯用燃料電池（携帯電話やノートパソコン、介護電源など）の実用化促進が期待される。この場合は、メタノールのような液体燃料が望ましいが、常温性能を得るための Pt 使用量の大幅な低減、燃料効率の向上のため燃料のクロスオーバーの少ない電解質膜の開発などが不可欠である。

3. 材料開発への挑戦

前述のような種々の短・中期的な課題解決に向け、産学官に期待される役割分担が前記の燃料電池普及戦略研究会の報告に記されている。以下に、筆者等の研究成果を含め、今後の課題解決の可能性を論じる。

3.1 電解質膜

Nafion に代表されるフッ素系膜は、化学安定性に優れ、100℃以下の十分な加湿条件下では、実用上導電性も問題はなく、現在開発されつつある全ての PEFC で用いられている。しかし、FCEV における排熱除去用ラジエータの小型化、CG-FC にお

表 1 新しい高分子電解質膜とそのプロトン伝導度

No.	Research group	Reference	Materials	Conditions	Conductivity (S cm ⁻¹)
1	J. Roziere	J. Membr. Sci., 185, 41 (2001)	Sulfonated PEEK	RH 100%, 25 °C RH100%, 100 °C	9 × 10 ⁻³ 2 × 10 ⁻²
2	J.E.McGrath	Macromol. Symp., 175, 387 (2001)	Sulfonated PSF	RH100% (wet), 20 °C	1.7 × 10 ⁻¹
3	K. Miyatake	Macromolecules, 30, 2941 (1997)	Sulfonated PPS	RH 30%, 25 °C RH 94%, 25 °C	1 × 10 ⁻⁵ 2 × 10 ⁻²
4	M. Watanabe	電化第 69 回予稿集、印刷中(2001)	Sulfonated PI	RH100%, 20 °C	3 × 10 ⁻¹
5	O. Savadogo	J. New Mat. Electroanal. Sys. 2, 95 (1999)	Acid doped PBI	RH100% (wet), 25 °C	2 × 10 ⁻³
6	P.N. Pintauro	J. Membr. Sci., 154, 175 (1999)	Sulfonated polyphosphazene	RH100% (wet), 70 °C	9 × 10 ⁻²
7	N. Ogata	Solid State Ionics, 106, 219 (1998)	Sulfonated PP	RH 35%, 25 °C RH100%, 25 °C	1 × 10 ⁻⁴ 8 × 10 ⁻³
8	-	(Reference data)	Nafion 112	RH100% (wet), 30 °C RH100% (wet), 80 °C	1.0 × 10 ⁻¹ 1.7 × 10 ⁻¹
9	M. Yoshitake	Proceedings in IFCW 2001, 59 (2001)	Flemion/PtFE-fibril	(RH100% (wet), 80 °C)	1.4 × 10 ⁻¹
10	M. Watanabe	J. Phys. Chem. B., 103, 3129 (1998)	Pt/TiO ₂ /Nafion	RH 0%, 80 °C (FC 作動)	5 × 10 ⁻²
11	S. Holdcroft	J. Electroanal. Chem., 503, 45 (2001)	BAM3G	RH100% (wet), 25 °C	1.7 × 10 ⁻¹
12	G. Zukowska	J. Phys. Chem. B., 105, 9686 (2001)	PVDF/DMF/H ₃ PO ₄ (gel)	RH 0%, 25 °C	4.7 × 10 ⁻⁴
13	I. Honma	Solid State Ionics, 120, 255 (1999)	PEO/SiO ₂ /MDP	RH 16%, 80 °C RH100%, 80 °C	3 × 10 ⁻⁴ 4 × 10 ⁻⁴

ける排熱の高品位化や、両者における燃料極の耐CO被毒性向上、空気極特性の向上、触媒低減などの観点からは、少なくとも、120℃以上での運転が求められる。従来のNafion電解質などでは、100℃以上で膨潤、反応ガスクロスオーバーの著しい増大があり、使えない。この問題がなく、また大幅な低コスト化の可能性のある非フッ素系膜の開発への挑戦が活発化している。表1に、最近の開発報告の一例を示す。渡辺、宮武の開発したNo. 4のイミド系膜は、高温では約10倍、室温付近でもNafionを越える性能を同じ加湿条件下で示し、高温作動PEFCの可能性に期待を抱かす結果である。

3.2 電極触媒

3.2.1 アルコール等の燃料酸化およびCO酸化に対する貴金属触媒活性の増大

筆者らは30年前、メタノール及びその酸化中間体、及びCOを直接電極上で酸化するための触媒の研究を始めた。白金族金属同士の2元、3元合金黒を作成し、その酸化活性と組成の関係を詳細に検討し、Pt, Rh, Pd, Irなど、有機物吸着性、酸化活性を有するもの(A)と、Ru, Os, Re 或いはAu, Ag (アルカリ中) など、有機種吸着性、酸化活性がないが、酸素吸着性の高いもの(B)からなるA-B合金は、A、Bがそれぞれ有機物、酸素種を吸着する役割分担し、酸化反応が著しく促進される、いわゆる“二元機能触媒機構”を初めて見

出した。これによれば、A電極表面にB金属原子を一原子層以下析出させた単原子層合金電極(アドアトム電極)でも、内部までAB合金の場合の活性-組成関係と同じ関係を示すと予測した。図1には、Pt-Ru系のメタノール酸化-組成の関係を示した。単原子層合金電極は、内部まで合金の微粉末(粒径8nm)からなる電極、カーボンブラック(CB)高分散担持Pt-Ru合金(粒径約3nm)の活性-組成関係と驚くほど良く一致し、その後の触媒探索、触媒設計指針を与えた。

近年、Pt-Ru-Osなど三元合金が二元系に比べメタノール酸化に対して高活性であるとか、触媒中にRu水和物相を残すと活性が高いとか、Pt又はPt-Ruにタングステン酸化物プロンズを作ると良いといった報告もある。また、触媒メカニズムに関する研究は枚挙に暇がない。メタノールをそのまま燃料とすれば、改質器が不要となり、携帯用など小型電源として最適であるが、現状では改質水素形に比べ10倍以上のPt触媒を必要とする。液体メタノール型の燃料電池(DMFC)が、パソコンや携帯電話などの電源として実用化されていくためには、引き続き、より高活性な触媒を開発することが重要である。

3.2.2 耐CO被毒アノード触媒の設計

燃料に純水素を用いる場合は、現在技術でも微量のPt触媒で十分な性能が得られる。しかし、天然ガス、ガソリンなどの改質ガス水素を燃料とする場合は、残存する微量CO(100ppmレベル)に対する耐被毒性アノード触媒が求められる。上に述べたPt-Ru合金触媒は、PEFCの耐CO被毒アノード触媒として現在、唯一使われている。しかし、触媒のコストダウン、Ru資源埋蔵量の限界などを考えると、安価で資源的にも豊富な代替触媒の開発が求められる。筆者等は、40種以上の合金電極触媒を簡便にスパッター法で作製し、100ppm CO存在下でのH₂酸化活性を検討した。図2に示すように、Pt-Fe、Pt-Ni、Pt-Co、Pt-Moの4種の合金がPt-Ruと同程度の著しく高い耐CO被毒性を持つことを新たに見出した。単味のPtでは短時間にH₂酸化

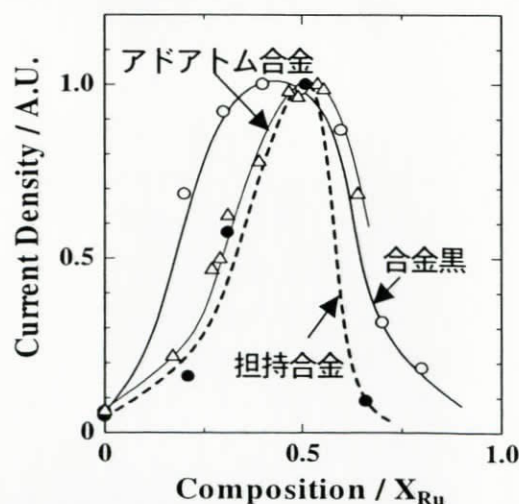


図1 Pt-Ru合金のメタノール酸化活性

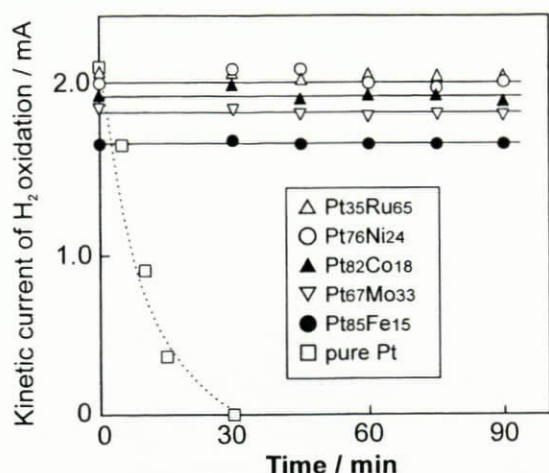


図2 水素酸化活性 (@20mV, 100 ppm CO/H₂, 25°C)の経時変化。

電流が全く取れなくなるのに対し、これらの合金上では何時間おいても全く変化しない。それぞれの触媒表面のCO被覆率(θ_{CO})を調べてみると、耐CO被毒性のない単味PtやPt合金では、表面がCOで殆ど被覆されるのに、耐CO被毒合金上では何れも5割以上の自由表面($\theta_{CO} < 0.5$)が存在し、ここでH₂酸化が起こることが判った。また、単味のPtでは θ_{CO} 増加に伴いH₂酸化電流が減少するのに、耐被毒合金上では、残っているCOがあっても電流が全く減少しないことが判った。後者では単に θ_{CO} が低下するだけでなく、COの吸着力が極めて弱くなり、H₂酸化を妨げないと解釈される。

H₂酸化活性測定前後のPt-Fe合金をXPS, UPS, STM, FTIR等で解析した。表面層の卑金属が溶出した後、数原子層(1~2 ナノメートル(nm))のPt皮膜が内部を保護し、そのPt被膜の電子状態は下地の合金の電子状態の影響を受けて、Pt単味のそれとは異なっていた。耐被毒合金上ではd電子欠陥が増し、効果のない合金ではd電子欠陥が減っている事が示唆された。Pt被膜厚を意図的に制御して調べた結果、約2 nmまではd電子欠陥が変わらず、CO被毒を受けず、また最大CO吸着も抑制された($\theta_{CO} < 0.2$)。更にPtに膜が厚くなるとこの効果は減少し、4 nm以上では単味Ptのそれに戻ることが判った。これらの研究により、どのような電子構造をもつ触媒を作れば良いかを示す、新しい触媒設計指針が得られたと考えている。今後、ここで見出した触媒を高分散担持した実用触媒での耐食試験を行ったり、より耐食性の高い新触媒の設計にチ

ャレンジするなど、今後の研究、開発の余地が残されている。

3.2.3 高活性カソード触媒の設計

作動温度が低いPEFCでは、カソード過電圧が大きく、電池効率ロス全体の約80%を占める。従来の単味Pt触媒は活性が低いため多量の触媒使用が必要であり、電池コストを引き下げるためにも、新しい高性能カソード触媒の開発が必要不可欠である。著者等は、前節と同様にして、PtとNi, Co, Feの合金電極をスパッタ法により調製し、酸素還元特性を試験した。Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Fe合金では、それぞれ約30 atom% Ni, 40 atom% Co, 50 atom% Fe付近の組成で最大の電流が得られた。その活性値は単味のPtの、それぞれ約10, 15, 20倍も高かった。リン酸形燃料電池で、報告のあった触媒の活性増大値は高々2倍程度である。本研究で初めて明確な組成依存性と高い極大活性が確認された。この場合も、合金表面はPt被膜で保護されていることが判った。

電極の電位-電流依存性(Tafelプロット)の解析、XPS測定結果などを根拠に、提案した新しい触媒機構を図3に示す。合金化によってもたらされるPt5d電子欠損の増加は酸素分子からPtへの電子移行を増大させ、酸素被覆率の増大と酸素分子内(O-O)結合力の低下をもたらす。その結果、Ptの充満した別の5d軌道からO₂の反結合軌道への電子の逆供与によって、O-O結合の切断とプロトン付加が容易に起こるようになると考えた(素過程(b)の促進)。Feなど第二成分が多すぎ、この欠損が大きすぎると、O-O結合切断には有利となっても、今度はPtから酸素への電子移動が困難となり活性低下が起こる。電子欠損が極端に大きくなると、酸素の強吸着または表面酸化物の生成が起こり、反応が停止すると考えられる。予め合金表面にPt被膜を制御して付けた電極で、膜厚が3 nmを越えると合金化効果がなくなり、単味Ptの性質と同様となることが判った。

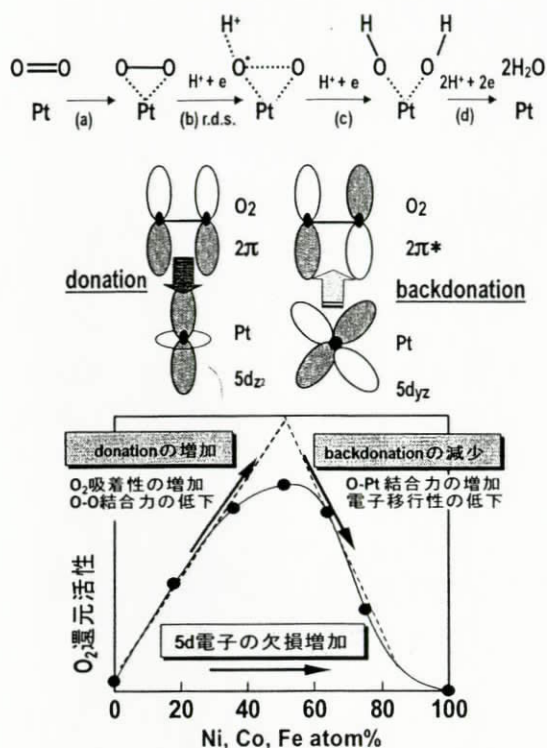


図3 Pt合金における酸素還元能促進機構

3. 2. 4 高分散合金の腐食機構と対腐食性の向上

粒径が小さくなるほど粒子は不安定となり、高分散した触媒が粗大化したり、合金の場合は脱合金化することが知られている。しかし、その機構は明らかではなく、腐食抑制方法に関しても明らかではなかった。筆者等は、CB担持Pt-Ni-Co合金の粒子径（約6 nm）を変えることなく、合金クラスター内の原子配列が規則配列（金属間化合物相）と不規則配列（固溶相）したものを作り、その耐食性、活性への影響を詳細に検討した。その結果、固溶相合金が、金属間化合物相のそれより著しく耐食性が高く、特性の経時低下を押さえられることを明らかにした。また、合金の粒径成長は、成分元素が微粒子表面から同時に溶解し、Ptのみが隣接のより大きな合金粒子表面に再析出し、Pt被膜層を形成することを明らか

にした。図4は、固溶合金をリン酸中、高温、高電位で保持して加速腐食したときのTEM写真を腐食前と比較したものである。腐食試験後、合金微粒子が消失し粗大化粒子が多く見られる。粒子の中心から周縁に向かって1nmの電子プローブでEPMA分析した結果、腐食前は粒子全体が均一組成を示したが、腐食サンプルは周縁部1nmの範囲にPt被膜が生成していることが確認できた。前の二節で述べたように、Pt被膜の厚さが大きくなる（>4nm）と、その電子構造はバルクPtのそれに戻ってしまう。したがって、残存する粗大化触媒の表面は、微粒合金表面に比べ、単位面積当たりの活性*j*が低下する。合金触媒の腐食による活性低下は、この不活性粗大粒子の増加と、単位重量当たりの面積*s*が大きく、しかも*j*も高い微粒合金の消失の二つの効果が重なって起こる。それ故、耐食性の高いの固溶合金触媒を用いることは、実用上極めて重要である。電位上昇（>0.8V）が合金の腐食を、また温度上昇（>220℃）がCBの腐食を、それぞれ加速する主要な因子となることも判った。

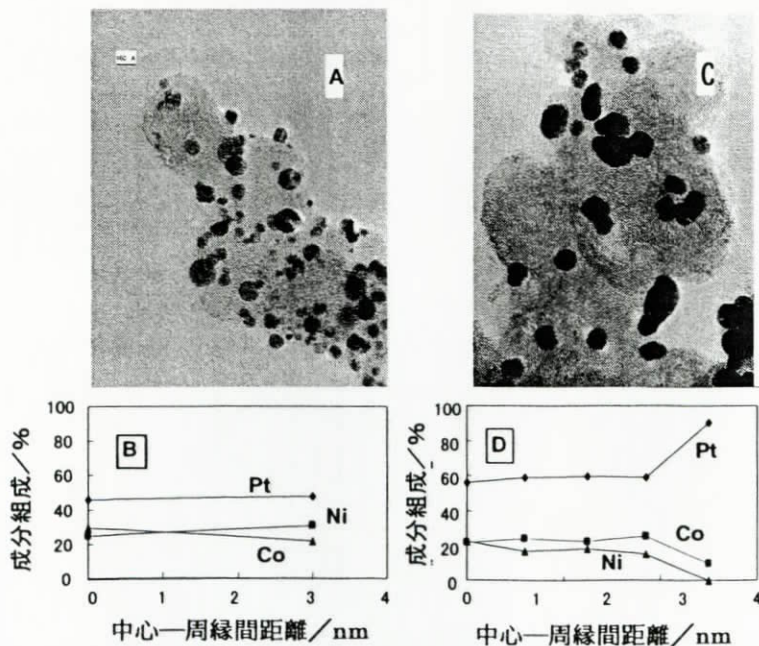


図4 CB担持Pt-Ni-Co合金の加速腐食の前(A, C)後(B, D)のTEM写真と代表粒子中の成分分布、腐食条件：100% H_3PO_4 中、240℃、0.9 V、48hrs.

3.3 改質ガス中のCO選択酸化除去

工業プロセスの副生水素以外で、燃料水素を得る手段としては、今後相当長い間、炭化水素の改質によることになる。その場合、PEFCの高温化が相当に進んだとしても、なお、改質ガス中のCOを高転化率、高選択的除去を行うための触媒の開発は、改質器のコンパクト化、水素利用効率の観点から不可欠である。幾つかある方法の中で、改質ガス中(通常変成器を通した後でも0.5~1.0% COを含有)に酸素又は空気を添加し、120~200℃のアルミナ担持貴金属触媒上に通して選択酸化する方法が現在一般的である。これまで報告されている結果では、COの10ppmレベルまでの除去には、両論比の数倍の酸素添加を必要としている。残存酸素は燃料効率の低下につながり、また、負荷変動で最適反応条件からのずれ多場合、逆シフト反応によるCO増加を避ける面倒な制御が必要になる。筆者等は、化学的、物理的反応選択性が期待できるゼオライト担持触媒を新たに提案し、詳細な検討を行ってきた。先ず、従来のアルミナ担持触媒と異なり、酸素濃度が低いほど選択性の上がることを見出した。種々のゼオライト、

触媒金属の組み合わせについて検討し、両論比の酸素添加で極めて優れた選択性、反応性を示す触媒をこれまでに開発している。図5はその一例である。Pt-Fe/Mは両論比の酸素添加で、FCEVに要求される幅広いガス接触時間範囲で100%の選択率、反応率が得られる。メタノールの改質ガス組成(CO₂ 25%, H₂O 20%, CO 1%, H₂ バランス)においても、200℃~80℃の範囲で、両論比のO₂のみで同様の特性を安定して得られることを確かめている。今後の改質器の高性能化、コンパクト化に貢献するものとして、期待している。

4. まとめ

以上、PEFCに関する重要課題と、これらの課題解決に向けての試みに関して、基礎、実用の両視点から、筆者等の研究を中心に紹介した。燃料電池が実用化されるには、これから本当の胸突き八丁を登坂し、頂上に辿り着かなければならない。それには、多数の幅広い研究者、技術者、産学官、或いは国際間の協力と貢献が不可欠と考える。

著者の紹介

渡辺政廣

山梨大学クリーンエネルギー研究センター教授
(わたなべまさひろ)

【経歴】1968年山梨大学大学院工学研究科応用化学専攻(修士)修了、工博(東京



大学)。山梨大学工学部の助手、講師、助教授を経て1989年より教授、2001年に現センターを設置、センター長。国際電気化学会(ISE)エネルギー部門主査、雑誌「Fuel Cells - From Fundamentals to Systems」Wiley-VCHの編集委員、【研究】各種燃料電池、電極触媒&改質ガス触媒設計【趣味】テニス、スキー等とバラ作り。【連絡先】400-8510 甲府市武田4

【E-mail】mwatanab@ab11.yamanashi.ac.jp

【WEB】<http://www.clean.yamanashi.ac.jp/>

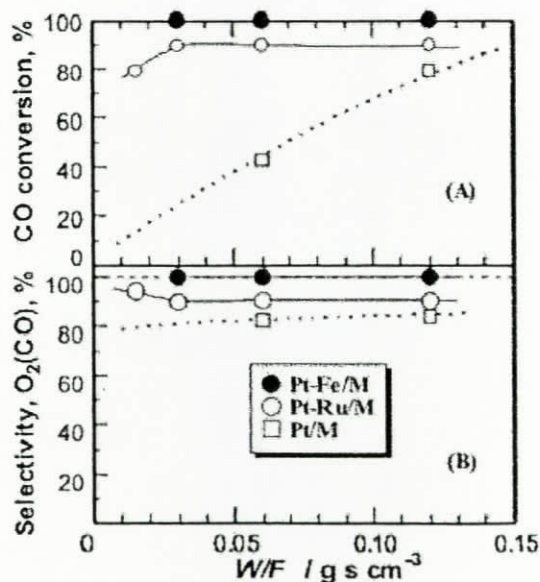


図5 モルデナイト担持Pt (200℃) 及びPt合金 (150℃) の選択酸化除去特性の接触時間依存性。1% CO / 0.5% O₂/H₂ バランス