

日本における固体高分子形水電解および関連技術の研究開発の歩み

竹中啓恭
大阪工業技術研究所

<要旨>

2014 年以降、国のエネルギー政策の大綱となる「エネルギー基本計画」において、低炭素社会実現に向けて水素エネルギーを活用する方針も打ち出されるようになった。日本における水素エネルギー技術開発の歴史を遡れば 1974 年のサンシャイン計画(新エネルギー技術開発計画)の発足に突き当たるが、上記エネルギー基本計画への記載に至るまで実に約 40 年の年月を要した。本稿の第 1 章ではサンシャイン計画の下で、再生可能エネルギー等の電力を用いた水素製造を目的として筆者らが 1975 年に日本で初めて研究を開始した固体高分子形水電解について、基礎要素技術からテストプラントや耐久性試験等に至る研究開発(1975～1999 年)を実施した結果を時系列的に記述した。加えて、当該開発技術の専門家としてその後の地球環境産業技術研究機構(RITE)やニューサンシャイン計画の水素利用国際クリーンエネルギー使用システム技術(WENET)および固体高分子形燃料電池(PEFC)などの過去の国のプロジェクトの立ち上げに関与した経緯にも触れた。

第 2 章では固体高分子形水電解で培った技術を塩酸電解やオゾンの生成など他の電気化学プロセスにも展開も図ってきたが、その経緯と結果を簡単に紹介した。

なお、巻末(p41)に筆者らの開発の系譜と展開(別図 1)を、また、背景となる経済産業省の水素エネルギー関連研究開発の歴史(1974～2010 年：別図 2)を記載したので随時参考にしていただきたい。

「補足」：本稿では、AIST 研究秘話の趣旨を踏まえ、全体を通して「企業との関わり」や筆者らの開発技術の「実用化事例」、さらにその時々の筆者の「雑感」なども文字サイズを小さくして付記した。興味のない方はこの部分を読み飛ばしていただきたい。なお、本稿で記載させて頂いた企業名は、その後変更された企業も多いが、すべてその当時の社名とした。ご容赦いただければ幸いである。

第 1 章 固体高分子形水電解の開発

1.1 はじめに(入所から研究開始まで)

筆者が通産省工業技術院(工技院)大阪工業技術試験所(大工試)に入所したのは 1975 年 4 月であった。当時、1973 年の石油危機を契機に、1974 年度から工技院で新エネルギー開発を目的とした「サンシャイン(SS)計画」が発足していた。SS 計画は「石炭」、「太陽電池」、「地熱」に、「水素」を加えた 4 つの開発領域(4 本柱)において開発を目指していた。「水素」の研究開発計画は新しい水素の製造・貯蔵輸送・利用技術に関わる幅広いテーマから構成され、基礎的な技術課題が多くその研究開発は工技院傘下の国研を中心として推進された。その内、大工試の担当テーマは「熱化学的水素製造法」、「高温高压アルカ

リ水電解」、「固体高分子電解質水電解」、「水素吸蔵合金による水素貯蔵」、「水素の触媒燃焼」および「燃料電池」であった。

入所後、筆者は、第 5 研究部の合成無機化学研究室（室長：鳥養栄一氏）に配属された。その研究室では前年の SS 計画発足に伴う研究部の再編に伴い、上記テーマのうち二つの新しい水電解法のテーマを担当することになっていた。「高温高圧アルカリ水電解」は最終的にパイロットプラント開発を目指す大型プロジェクトで、SS 計画の初年度(1974FY)から企業 3 社（昭和電工(株)、日立造船(株)、三菱化工機(株)）と大工試による共同研究体制で研究開発が始まっていた。共同研究における大工試の役割は 120℃、20 気圧の高濃度アルカリ溶液という過酷な腐食条件で耐性をもつ新規の隔膜と電極材料の開発であった。研究室では鳥養室長と先輩の川見洋二研究員が当該テーマを担当していた。

一方、筆者に与えられたテーマはまだ未着手であった「固体高分子電解質 (Solid Polymer Electrolyte :SPE) を用いる水電解法：以下 SPE 水電解と略記」の研究開発であった。上司から与えられた唯一の資料は、1974 年に工技院が派遣した海外水素技術調査団（団長：大工試第 5 研究部部長、三宅義三氏）の報告書で、SPE 水電解に関しては米国 GE (General Electric) 社訪問時の報告にその原理図と小型水素発生器実用化の記載があった。早速、文献調査を行ったが、日本は勿論世界でも当該研究を実施している研究機関はなく、唯一米国 GE 社の先行技術であった。GE 社による宇宙船搭載用（ジェミニ 5 号:1965-1966 年）の固体高分子形燃料電池に関する資料¹⁾があり、SPE 水電解に用いられている電解質膜は燃料電池と同じ米国 Du Pont 社製の Nafion®膜であることが分かっていた。実験を開始するには、まずこの膜の入手が必要であった。膜は日本では市販されていなかったが、大学院研究室時代の先輩から情報を得て、Du Pont 社と契約していた三井フロロケミカル(株)に向いて入手交渉をし、スペックの異なる 5 枚の Nafion®膜（30×30 cm）を入手することができた。以下、研究経過や成果等を簡略化して記述するが、その前に、現在でも SPE 水電解は一般によく知られていないので、まず、使用される膜や SPE 水電解の原理と特徴、および多少専門的になるが水電解の基本的技術課題の説明に紙面を割きたい。

1.2 SPE 水電解とは

1.2.1 電解質膜

SPE 水電解ではフッ素樹脂系のカチオン交換膜を固体電解質として用いる。テフロン (PTFE) 骨格の側鎖の末端にスルホン酸基を持つ構造(図 1)で、この末端基がプロトン (H⁺) 伝導の役割を担う。なお、Nafion®膜の商品番号は、一般に 3 桁で表示され、上 2 桁は膜のイオン交換基濃度の指標 (EW) を、下一桁は膜厚を表す。例えば、Nafion®125 および 110 の場合、それぞれ EW が

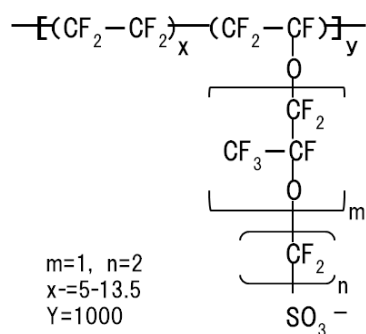


図1 フッ素樹脂系イオン交換膜(Nafion®)の構造

1200 と 1100、膜厚が 5mils (1mil=1/1000inch) と 10mils であることを示す。EW(Equivalent Weight)は日本で使用されるイオン交換容量 (IEC:Ion Exchange Capacity) と $EW=1000/IEC$ の関係にあり、EW が低いほど交換基濃度が高いことを示す。当時フッ素系のカチオン膜は Du Pont 社の Nafion®膜が唯一の膜であったが、後年、イオン交換膜食塩電解法への適用を目的に日本の旭化成㈱ (商品名:Aciplex®)、旭硝子㈱ (同:Flemion®) でも開発された。なお、既存の炭化水素系のカチオン交換膜はフッ素系よりも化学的耐久性や耐熱性が劣るので SPE 水電解の電解質膜としては使用できない。

1.2.2 SPE 水電解の原理と特徴

SPE 水電解の原理図を図 2-1 に、また比較のために、20 世紀初頭から実用化されてきたアルカリ水電解 (Alkaline Water Electrolysis : AWE) の原理図を図 2-2 に示した。

SPE 水電解では、膜の両面に電極層を直接接合した膜・電極接合体の両電極面に、電気の供給と気液の流路の役割を持った給電体を均一に押し当てて電解する。電解槽はこれを単位セルとして複極板を介して積層される。電極反応は図 2-1 に示すようにアノード (陽極) で水が分解されて、プロトンと酸素ガスと電子が生成され、プロトンは膜中を対極に向かって移動しカソード (陰極) で電子と結合して水素ガスを生成する。

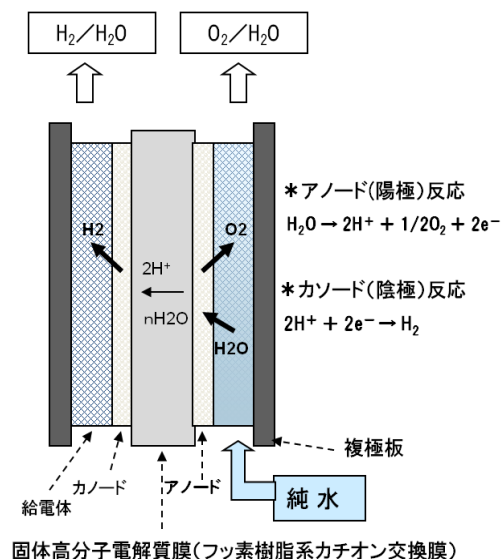


図2-1 SPE水電解の原理図

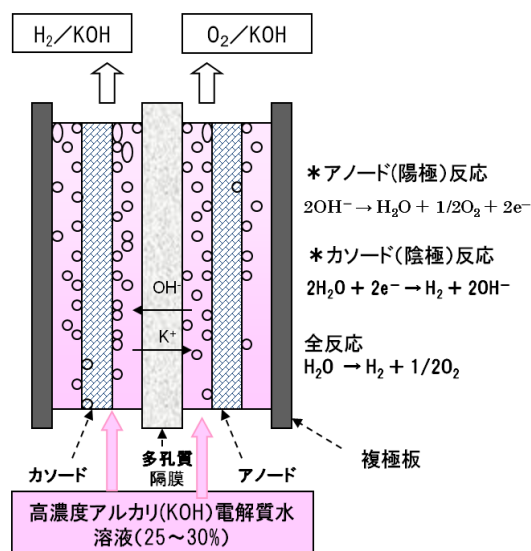


図2-2 アルカリ水電解(AWE)の原理図(比較)

AEW(図 2-2)と比較した SPE 水電解の特徴は、純水だけを供給すればよく高腐食性のアルカリ電解質溶液が不要となるためメンテナンスが容易、かつ電解質溶液調製設備やガス中のアルカリミストの除去設備も不要でシステムが単純化できる。また、AWE では電解中の生成ガス泡が電極間に介在するためガス抵抗が生じ、電流密度が高くなるとガス抵抗が急激に大きくなるため稼働電流密度に制限がある。SPE 水電解では電極間にガス泡が介在しないためガス抵抗がなく、高電流密度化が可能である。また、AEW では両極室が多孔質

隔膜（アスベスト等）で隔てられ、高圧化の場合には厳密な両極間の差圧制御が必要であるが、ガスを容易に透過しない膜で隔てられているので高圧化が容易でガス純度が高いなどの特徴がある。

1.2.3 水電解の基本的技術開発課題

電解時のセル電圧（ E_{cv} ）の内訳を(1)式に示した。

$$E_{cv} = E^0 + \eta_a + \eta_c + R \cdot I \quad (1)$$

ここで、 E^0 は理論分解電圧（1.229V、25℃）、 η_a 、 η_c はそれぞれ陽極、陰極の電極反応を起こすために必要な反応過電圧、 $R \cdot I$ は一般にオーム損（V）と呼ばれ、 R は各種抵抗成分からなる電気抵抗（ Ωcm^2 ）、 I は電流密度（ A/cm^2 ）である。

(1)式の各成分は温度が高くなるほど低減するので、効率を可及的に追求するには可能な範囲で電解温度の高温化が求められる。

水電解の効率（エネルギー変換効率： α ）は、投入した電気エネルギー（ ΔG ）に対して、どれだけのエネルギー（ ΔH ）を持つ生成物が得られたかを示す次式で定義される。

$$\alpha = \Delta H / \Delta G = E_{HHV} / E_{cv} \quad (2)$$

E_{HHV} は理論稼働電圧と呼ばれ、例えば標準状態では 1.481V となる。なお、水の分解反応（ $\text{H}_2\text{O}(\text{liq}) \rightarrow \text{H}_2(\text{gas}) + 1/2\text{O}_2(\text{gas})$ ）に必要なエネルギーは熱力学的関係（ $\Delta H = \Delta G + T \Delta S$ ）から、 ΔG に相当する電気エネルギーの他に $T \Delta S$ に相当する熱が必要である。この熱は水電解の場合、過電圧やオーム損による発熱の一部が有効に使われる。

SPE 水電解の技術開発においては、 η （ $\eta_a + \eta_c$ ）を低減する触媒電極の開発、 $R \cdot I$ の低減には低抵抗膜の選択とともに、固体同士の接触からなるセルであるため、電解質膜／電極／給電体等の間に接触抵抗が生じやすくこれを極小化するような膜電極接合法の開発、各種電解槽構成材料の開発が特に重要になる。一方、図 1 の電解質膜が強酸性の膜であるため電極材料が貴金属に限定されるなどの経済性に関する課題もある。なお、水電解水素の経済性については本稿の後段(1.4.1 節)で記述する。

1.3. 研究開発の歩み（フェーズ I：[1975～1984 年]）

1.3.1 膜に電極を直接接合する研究開発の戦略

入手した 5 種類の Nafion[®]膜（Nafion[®]125、120、110、420、415）を用いて実験を開始した。まず、膜の性質を理解するため電解質溶液中の膜抵抗やイオン輸率など膜物性の測定、また、水電解では膜／水系における膜挙動が重要となるので、水温に対する寸法安定性や機械的強度、含水率、透水率などの変化を測定した。その結果、補強材入の膜（Nafion[®]420、415）を対象外とし、実験対象とする膜を表面の凹凸が無く膜厚が薄く抵抗が低い Nafion[®]125（EW=1200、膜厚 127 μm ）を使用した。

さて、当面最も重要な研究課題は電極触媒をどのような方法で膜に接合するかであった。GE 社の燃料電池の電極接合に関する特許調査では、テフロン粉末あるいはテフロンディスパーションをバインダーとして電極触媒粉末を混合して作製した電極シートを膜に熱圧着

する方法（テフロンバインダー法）が記載²⁾されていた。しかし、筆者はこの技術の追試をしなかった。その理由の一つは先行する世界の大企業 GE 社の性能に追いつき追い越すためには同じ接合手法ではダメだと強く思ったことと、二つ目の技術的理由は、燃料電池の場合は電極が濡れると作動しなくなるため三相界面（電解質／電極／反応ガス）を保持するためテフロンのような撥水性材料が必要となるが、水電解の場合は撥水性を持たせる必要性がないばかりか、逆にテフロンの使用が電極層の電気抵抗および電極と給電体間の接触抵抗を高め性能低下をもたらすのではないかと考えた。そこでテフロンバインダーを使用しない GE 社とは異なる新しい接合方法の開発を目標にした。

当時、一般の樹脂に金属を被覆する方法としては真空蒸着やCVD法および化学(無電解)メッキ法などが存在していた。しかし、乾燥膜に金属を蒸着して作成した接合体を水に浸けると膜が含水して10～20%も膨潤し、蒸着金属薄層の電導性が失われることや接合強度がかなり低下することを確認したので、膜が濡れた状態のままメッキできる化学(無電解)メッキ法に開発方向を絞った。しかしながら、当時、ニッケル、コバルト、銀等の化学メッキ浴が知られているものの、目的とする貴金属浴は皆無であった。

1.3.2 初歩的な「還元剤含侵法」による接合

最初の初歩的な化学めっきの試みは、膜に還元剤溶液を含侵させた後に水洗、次いで貴金属の金属塩溶液に接触させると膜表面で金属が析出する方法（「還元剤含侵法」と呼称）であった。逆のプロセス、つまり金属塩溶液を膜に含侵させた後、還元剤に接触させると膜中に金属微粒子が残留し膜表面に十分な金属層が生成しなかった。「還元剤含侵法」では、Pt(白金)、Rh(ロジウム)とこれらの合金は容易に電導性の高い接合体が得られた。Pd(パラジウム)、Ru(ルテニウム)についてはメッキ条件の最適化を図り接合が可能となった。しかし、Ir(イリジウム)は最も還元されにくく直接膜に接合できなかった。そこで、Ptを接合した上に、Ir塩と還元剤を混合した溶液をメッキ浴として用いてIrを析出被覆し、これをIr接合体とした。しかし、このIr浴はメッキ用セル自体にも被覆し浴中で還元析出するなど金属の利用率、制御性において全く不満足なものであった。

1.3.3 ミニセルによる水電解分極特性の測定

SPE 水電解の電気化学的測定セルは前例がなかったので、接合体電極（電極面積 2cm^2 ）の分極特性（1.2.3の(1)式の各成分）が測定できるように特殊な参照電極（過電圧を測定するための基準となる電極）を考案し、また、接合体への締め付け圧を調節できるように工夫したセルを作製した。各種接合体のセル電圧(E_{cv})と両極の過電圧、オーム損の測定を行った結果、陰極過電圧は小さいが、陽極過電圧が E_{cv} の支配的成分でかつ接合金属の種類に大きく依存すること、オーム損は電流密度に対して直線的に増加し予測通りガス抵抗がないことなどを確認した（後節 1.3.6 の図 4 参照）。陽極電極触媒の活性序列は $\text{Ir} > \text{Rh} > \text{Rh-Pt} > \text{Pt} > \text{Ru-Pt} > \text{Pd}$ であり、Ir が最も優れた陽極電極触媒で、例えば、Pt の陽極過電圧よりも約 0.4V も低いことを確認した。しかし、電流密度を高くすると、接合体によっては表面の電極が剥離するなど接合強度に難点があり、また、触媒電極層の厚みを増や

すためには、同じ接合工程を繰り返す必要があった。加えて、接合金属量の制御が困難、金属塩溶液の損失が増えるなどの実用化上の致命的欠点があった。このため、接合電極は電導性を持っているので、その上に電気メッキする方法も検討し、触媒層の機械的強度の向上や電気抵抗の低下を確認したが、下地の過電圧の特性に悪影響を与えることや接合工程がより複雑になりとても実用的とは言えない方法であった。これらの問題を解消したのは次節で述べる方法であった。

1.3.4 「還元剤浸透法」

この接合法は、膜を挟んで片側に還元剤溶液、他方に金属塩溶液を配置すると、還元剤が連続的に膜中を浸透し金属塩溶液側の膜表面で還元反応が起こって金属が析出成長することを見出した³⁾ことに始まる(1978年)。この方法を「還元剤浸透法」と呼称した。図3のように還元剤が膜の背面から連続的に浸透するため、金属塩と還元剤の溶液濃度、温度、膜の前処理条件を定めれば、還元剤の浸透速度や浸透量が一定となるため任意の厚みの電極層を1工程で膜の片面に接合できる。また、膜表面の初期の析出部が還元剤浸透の遮蔽の役割を果たすので比較的均一な析出が可能となる。以前の方法に比べ還元反応場所が膜表面に限定されるので金属塩溶液の損失が少なく高価な貴金属の利用率を高めることができる。加えて、接合強度も強く高電流密度電解にも耐えるなど前節の「還元剤含浸法」の欠点を改善することができた。しかしながら、PtやRhは容易に接合できるが、陽極過電圧の低いIrについては接合が困難であった。これを可能にした方法については1.3.6節で述べる。

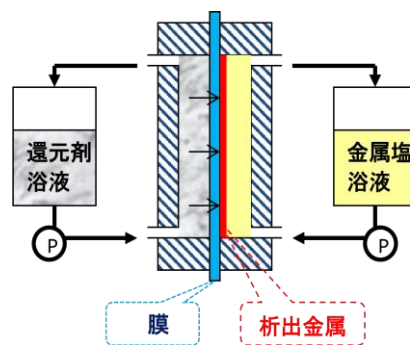


図3 還元剤浸透法による接合

1.3.5 膜表面の粗面化处理

工業的な一般的な電気・化学メッキ法では、密着性を高めるため下地の基材表面にエッチング(粗面化)が施されることが多い。エッチングの手法としては、機械的(サンドペーパーやブラスト等)、化学的(酸などの薬剤等)なエッチングが知られているが、Nafion®125膜は柔らかく薄いので機械的な手段では膜を深く傷つける恐れがあり、また、化学的处理は膜自身が高い化学的安定性を有するので全く効果がなかった。そこで、当時半導体IC製造時のフォトリソ除去や低温灰化用に用いられていた低温プラズマによる物理的エッチングをNafion®膜の表面粗化に適用した。雰囲気ガス種、高周波出力、処理時間等の各条件を検討した結果、膜表面に無数の三次元的微細孔からなる構造(孔径および深さ:数~5 μ)が形成することができた。この処理膜に触媒金属を接合して水電解特性を測定した。接合工程では処理膜表面が非常に濡れやすくなり気泡の付着が見られないなど接合の均一性が向上すること、析出金属の膜への食い込み(アンカリング効果)が向上し接合強度が高くなること、膜と電極の実効電極面積の増大による過電圧成分と膜/電極間の接触抵抗も低下することも分かった⁴⁾。しかし、上記粗面化処理法は後述の大型接合体には

適用が困難であるため後年、膜を傷つけないようなサンドを使用するマイルドサンドブラスト法に変更することになった。

1.3.6 「還元剤浸透法」によるイリジウム系触媒の接合

上述のように「還元剤浸透法」では Ir を直接膜に接合できなかったため、膜に予め Pt の薄層をまず接合しその上に Ir を接合させる方法も試したが、1 工程で接合できるという「還元剤浸透法」の長所が発揮できない。そこで合金としてメッキできないかと考え Ir 塩と Ru 塩との混合溶液を共析メッキ浴として用いたところ、膜表面で均一な合金層を得ることを見出した。そこで Ir と Ru の混合比率を変えて合金組成の異なる接合体を作製し水電解特性を測定した。Ru 単独の接合体を作成し水電解に適用すると比較的短時間で電極層が溶解した。合金にすれば安定化するが、Ru/Ir 比が高いと見かけ上は電極活性が高くなるように見えるが長時間電解で徐々に Ru の溶解が起こることから最適な混合比率範囲 (Ru/Ir:0.1~0.3) を特定した。さらに、触媒活性を高めるために、Ir・Ru 系に第 3 成分として Ni や Co を添加した浴で三元系金属(IrRuCo や IrRuNi)を一旦膜に接合した後、可溶性金属 (Ni, Co) を溶解処理した接合体を水電解に適用し特性を測定した。この方法は電極表面積の増大によって確実に陽極過電圧が低下するものの接合体製造プロセスとしては複雑で、かつ長期電解では残存した可溶性金属イオンによる汚染の懸念もあることから実用的ではないと判断した。

1.3.7 50cm² (80φ) 用電解セルと接合体の作製および電解性能

第二次オイルショック (1978 年末~1982 年初頭) を背景に工技院 SS 計画推進本部の加速的推進という方針が水素エネルギーにも求められ、当時の水素担当の研究開発官から実用化のため大型化の開発を加速するようとの指示を受けた。また、DOE (米国エネルギー省) 傘下のプログラムにおける GE 社の開発も進んでいたため、大型電解槽の開発に重点を置くことになった。今までの実験に用いた電極面積 2cm² (16φ) や 10cm² (36φ) からまずは 50cm² (80φ) とし、大型化に必要な要素技術、給電体など電解槽各種構成材料の選択や開発など行った。

80φ 用接合体の製造では、「還元剤浸透法」に従って図 3 と同様な循環型メッキセルを用い、電極接合の均一性を確保する接合工程の最適化を行った。図 4 に、陰極は全て Pt、陽極を Pt、Rh、IrRu の 3 種類の接合体を作製し、分極特性測定用の 80φ 電解セルを用いて、上記 3 接合体の分極特性を 100A/dm² (1A/cm²) までの広範囲測定を行った結果を示した。各接合体について膜、陰極触媒は同じであるため、オーム損 (RI)、陰極過電圧の値は同じで、オーム損は高電流密度まで直線的に増加した。一方、陰極過電圧(η_c)は小さいが、陽極過電圧(η_a)は電極の種類に大きく依存することが改めて確認できた。図 4 は 50℃のデータであるが、電解温度を高くすると槽電圧は低下し、例えば、Pt/膜/IrRu 接合体の場合、90℃で、20、50、100A/dm²の電流密度において槽電圧はそれぞれ 1.51V、1.60V、1.70V であった。これらの槽電圧から求めた電力から水素へのエネルギー変換効率 (前記(2)式) はそれぞれ 98%、93%、87%に相当する。

ちなみに、当時世界で稼働していた商業アルカリ水電解槽（後節 1.4.7、図 14 参照）は電流密度 20A/dm^2 付近で槽電圧が $1.9\sim 2.0\text{V}$ ($74\sim 78\%$) である。これらと比較すると格段に高効率であり約 5 倍の電流密度で電解可能で生産性も極めて高いことを実験室規模で実証した結果となる。以上、膜評価および前処理技術、接合体製造技術、電極触媒評価などの要素技術に一定の目途が付き、1978 年末には実験室規模であるものの、槽電圧に関しては当時米国 DOE のプログラムに参画していた GE 社の政府報告書⁶⁾に記載されている槽電圧特性以上の性能が得られた。

1.3.8 研究成果の初めての公表

工技院 SS 計画推進本部には毎年進捗状況報告書を提出していたが、電解性能が外部発表の価値があるレベルになったと判断し、電気化学協会第 46 回大会（1979）で初めて学会発表を行った。1980 年 6 月日本で開催された第 3 回世界水素エネルギー会議（Tokyo）にも発表⁷⁾し、同内容を学会誌（Int. J. Hydrogen Energy）に投稿⁸⁾した。この文献記載の接合法は後年「“Takenaka-Torikai Method”」と呼ばれ国際的に多くの研究者に引用されることになった。なお、前節 1.3.2～1.3.6 までの内容、つまり、Nafion[®]膜の性質⁹⁾、接合体の製法¹⁰⁾、イリジウム系陽極触媒¹¹⁾については後年取りまとめ国内誌に報告した。

1977 年 IEA（国際エネルギー機関）の中に国際的な水素エネルギーの共同開発の推進と情報の共有を目的に HIA（水素実施協定）が発足していたが、上記第 3 回世界水素エネルギー会議と同時に IEA/HIA の水電解の分科会（サブタスク 4）も開催された。以降、毎年、SS 推進本部を通じて研究開発要旨を IEA に報告し欧米と情報交換することになった。

「工業界との関わり(1)：1979－1982 年」

＜ソーダ工業技術討論会＞ 1979 年、研究室に SPE 水電解関連で最初に技術相談に来られたのはソーダ工業企業の方々であった。旭化成(株)、旭硝子(株)、徳山曹達(株)、東洋曹達(株)、東亜合成(株)などの食塩電解開発責任者がそれぞれ相次いで来られ、研究室長と筆者が対応した。相談の主旨は以下の通りであった。

同年 5 月に Oronzio De Nora 社が主催する食塩電解工業の国際シンポジウム（イタリア）において米国

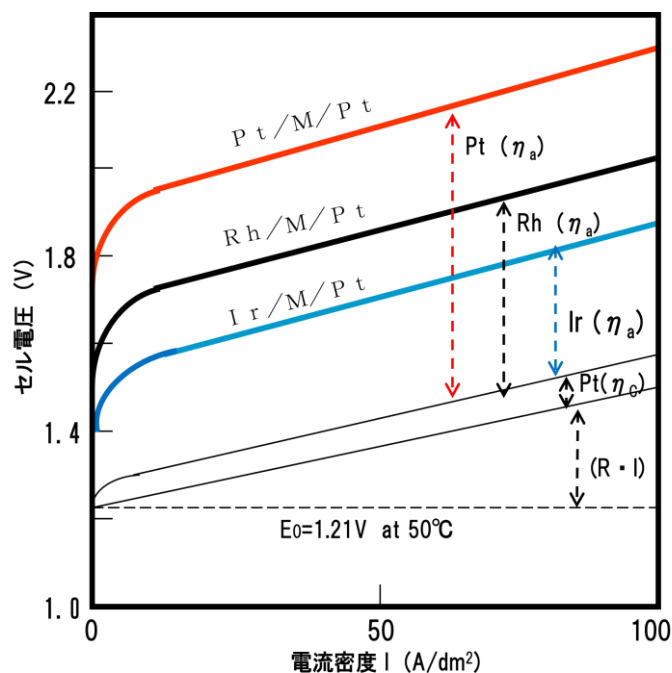


図4 陽極触媒が異なる3接合体の槽電圧収支
(陰極:Pt、電解温度:50°C、電極面積:50cm²)

GE 社が工業電解の大手メーカーの De Nora 社と共同で SPE 食塩電解を 1976 年から開発中であるとの世界初めての発表¹²⁾があった。一方、日本のソーダメーカーは、当時、水俣に端を発した水銀問題（1973 年）によって政府・行政からそれまでの水銀法食塩電解からの転換を迫られており、次期製造法をどうするかが大問題になっていた。そんな状況の中、上記 GE 社の発表は大いなる関心事であったが、SPE がどのような電解法か知る人はなく、日本で研究していたのは唯一大工試だけだったので来訪したとの話であった。筆者は上記 De Nora シンポジウムに参加していた先輩から参考までにと GE 社の講演スライドの青焼きコピーを事前に送っていただいていたので、来訪者の各質問に対して分かる範囲でお答えした。

これが契機になって二社からの依頼で技術指導契約を結び二人の技術者を研究室に受け入れた。筆者にとって大工試における最初の技術指導であった。電気化学協会ソーダ工業技術懇談会（現：電気化学会電解科学技術委員会）が主催する討論会への発表依頼があったので、ソーダ工業界の方々の SPE 食塩電解の理解に役立つのではないかと考え、水電解の結果に加え、急速 SPE 水電解用の接合体をそのまま食塩電解に適用した実験例も加えて討論会で発表¹³⁾した。

以降、ほぼ毎年当該討論会に参加することになったが、討論会を通じたソーダ工業界との人的交流によって、後年の大工試の SPE 水電解の研究開発に非常に役立った。例えば、前記 Nafion[®]膜の入手先会社と Du Pont 社との契約が切れ、膜を入手できなくなり困ったことがあった。しかし、討論会に出席していた米国 Du Pont 社の技術者に手紙を書いて事情を伝えたところ数週間以内に十数枚も無償で送っていただき感激したことがある。さらに後年、筆者らのプラント開発に必要な大面積の Nafion[®]膜の入手においては、日本のソーダ企業にお世話になり、また、その後は日本で開発された国産膜も秘密保持約を結んだ上で国産膜をご提供いただいた。また、膜関連だけでなく電解工業技術という分野から技術的な多くの示唆なども得て研究開発に役立ったことも付記したい。

<初めての実用化例（1982 年）> 1980 年に㈱スタンダードテクノロジーの技術担当者が SPE 水電解による「小型水素発生器」を製品化したいとのことで来訪され、その後、同様な趣旨で日本電池㈱が来られた。前社は 2 年間、後社は 1 年間それぞれ技術指導契約を締結した。1982 年末と記憶しているが、特許実施契約を結び、小型水素発生器が両社によって初めて実用化され販売されるに至った【初期の装置：巻末写真集(p.42)図 1 を参照】。この小型発生器は 35 年以上を経た現在でもガスクロの燃料ガスやキャリアガス源、半導体工業やプラスチック加工等に必要の酸水素発生ガス源などに水素ボンベ代替として幅広い用途に用いられている。なお、この初めての実用化は当時の SS 計画全体における最初の実用化事例にもなったと聞いた。以降、多くの企業から技術相談があり、開発が必要な場合は技術指導契約を締結した企業から研究者・技術者を派遣していただいた。

「雑感(1)」

大工試は戦後のカメラ産業の「光学ガラス」、液晶産業の黎明期の「透明電導膜」さらには「炭素繊維」の発明などの産業貢献実績を背景に、関西弁で言えば「工業界（産業界）の役に立ってなんぼ」という通産省の国研としての存在意識が強い傾向があった。鳥養研究室長もその意識が強い研究者であった。筆者も京大大学院時代の 5 年間恩師であった渡辺信淳工学部教授から「某研究室のような重箱の隅をつつくような研究をしないように」と言われていたこともあって、室長の意見とは同調することが多かった。このため企業等からの技術相談に対してはその内容の筋道が明確で、かつ相手に開発熱意があれば積極的に対応した。今、振り返ってみれば、水電解技術は電池技術等とは異なり日本の現実産業との接点がほとんど無く、国が先導する「水素エネルギー」関連技術の 1 つに過ぎなかった。息の長い研究テーマを継続・発展させるうえで、産業界との接点となる技術指導が筆者にとっても必要だったのかもしれないと思う。

1.3.9 電解槽のスケールアップとテストプラント[1980-1981 年]

前記 1.3.7 で述べたように SS 計画推進本部「水素」から大型化が求められていたことも

あり、技術的には時期尚早と思いつつもテストプラントの製作と実証をすることにした。テストプラントの仕様は、有効電極面積 314cm^2 (200ϕ) 10 セル（複極式フィルタープレスタイプ）、圧力 $\sim 10\text{atm}$ 、常用温度 $\sim 130^\circ\text{C}$ 、電流密度 $100\text{A}/\text{dm}^2$ で水素発生量 $1.3\text{Nm}^3/\text{hr}$ を目標（1981 年度運転）とした。

システム設計は当時「高温高压アルカリ水電解プロジェクト」のパイロットプラント設計を担当されていた日立造船㈱に室長を通じて協力を仰ぎ、協議を重ねながらテストプラント（国産 1 号機）を 1980 年度末に完成した。なお、プラント材料の選択に当たって、前もって給水部の配管に SUS 材が使用できないかとの考えから、実験室で SUS304 の $4\times 6\phi$ の蛇管（全長 9m）を通して 80ϕ セルに給水した長期電解試験を実施したところ、槽電圧が徐々に上昇する傾向が見られた。このセルを酸洗いすると元の性能に回復することから接合体の劣化ではなく SUS 使用による僅かな Fe イオン等の水質汚染が電解質膜に影響していると判断した。このため、日本初のテストプラントのポンプヘッドや配管など接液部は全てチタン材を選択した。

システムの概要は、付設した純水製造装置で作った純水を、プランジャーポンプで装置に供給、ボイラーによるスチーム外部加熱によって設定温度とし、電解槽に供給した。電解槽出口からの気液混合流体は、内面をテフロン被覆した SUS 製の気液分離器（液面制御機能付き）で分離し、水は純水装置に戻した。酸素と水素ガスは流量計を通り、一部は酸素分析計と水素分析計を経て、差圧と圧力発信器と連動したコントロールバルブによって一定圧力で屋外に放出した。温度や圧力等の制御は演算制御器、ループ操作器で、また、シャットダウン信号（温度、電圧、ガス純度、気液分離器の水位などの異常）を受けて自動的に停止、降圧、窒素ページを行うシステムも備えた。

電解槽の基本構成は、膜電極接合体、白金メッキを施した平滑な穴あきチタン薄板とチタンメッシュからなる給電体、両面溝付きのチタン製の複極板で、この複極板を介して直列に 10 セル積層した。事前に模擬槽で締め付け圧に対する電気抵抗の変化、給電体の圧縮歪、接合体に代替した感圧紙による均圧試験を行なった上で締め付けトルクを決めて組み立てた。図 5 にテ



図5 テストプラントの全景



図6 接合体(Pt//Ir(Ru)[上]
電解槽の組み立て風景[下]

ストプラント本体の全景、図 6[上]に電解槽に組み込んだ接合体を示す。膜は Nafion®125 を用い、膜への損傷による万一のトラブルを避けるため、あえて粗面化処理をしなかった。このため図 6 上の接合体は金属光沢を呈している。接合体は「還元剤浸透法」によって陰極として Pt、陽極として Ir_{0.75}Ru_{0.25} を接合し合計 10 枚の接合体を作製した。図 6[下]には電解槽の組み立て作業風景を示した。初期の試運転により様々なトラブル（配管のガス漏れ、液面計やガス分析器の誤作動等）を経験したが、これらの解消を図り何とか性能評価試験ができるようになった。

1.3.10 テストプラントの運転

図 7 に、試運転累積稼働時間 100 時間後の 0.8MPa、100～143℃、0～100A/dm² の電流密度で測定した 10 セルからなる電解槽の端子電圧と電流密度の関係、表 1 には 100A/dm² における電解槽の各セルの電圧を測定した結果を示した。図 7 から定常設定温度 130℃ で 1.69V と 80 φ の実験結果と比べると、高電流密度側で想定よりやや高い値を示した。これは槽電圧曲線の傾きから推定した内部抵抗が 80 φ 実験室規模よりやや高くなっていたことを示唆するが、膜の粗面化処理をしなかったことや複極板の電気抵抗やスケールアップをした状況を考慮すればほぼ満足できる範囲であった。また、実験室で筆者が「還元剤浸透法」により 10 枚の接合体を作製したが、表 1 から接合の良好な再現性と、各セルにおいて給電体との接触も良好であることも確認できた¹⁴⁾。

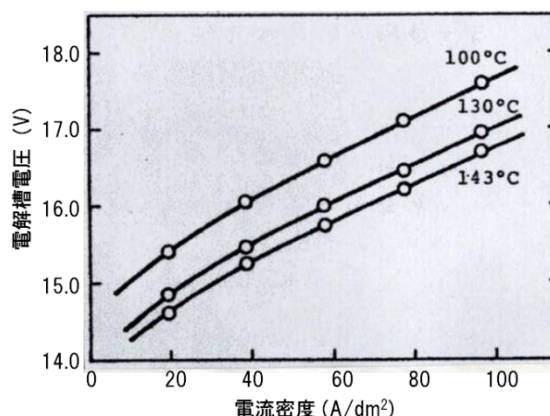


図7 10セルからなる電解槽の電圧特性(@0.8MPa)

表1 電解槽(10セル)の100℃と130℃における各セルの電圧

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100℃ (V)	1.765	1.768	1.750	1.760	1.755	1.748	1.750	1.738	1.727	1.726
130℃ (V)	1.681	1.692	1.684	1.689	1.700	1.696	1.700	1.696	1.686	1.688

本来、このまま連続運転や耐久性試験に移行すべきであったかもしれないが、当時、プラント制御の信頼性に難点もあって長期運転や夜間運転の安全性確保に不安があったことやマンパワーの不足等から性能評価だけにとどめ、80 φセルの実験室規模にフィードバックし、大型接合体製造法や給電体の改良、電解中における膜中の物質移動など基礎的な研究を深めるとともに、80 φセルによる長期耐久性試験による課題の抽出を図ることに方針を転換した。

1.3.11 SPE 水電解中の膜中の物質移動（電流効率とガス純度）[1981 年～1982 年]

膜中のガス拡散による電流効率の低下が起こることは GE 社によって報告されていたが、詳細な説明やデータがなかった。そこで、膜厚や EW の異なる Nafion®膜（125、117、120、110）を用いて Pt 接合体を作製し、電解中 H₂、O₂ のガス発生量から電流効率を、ガス中の不純物ガス濃度測定からガス純度を測定した。また、接合の効果を知るために比較試料として膜の片面だけ Pt を接合した片面接合体、および両面とも接合しない無接合体(膜)について Pt メッキ給電体を電極として使用し直接膜面に押し当てて電解し同様に測定した。例えば、片面接合体の場合、無接合の極室のガス純度が大幅に低下する現象がみられ、明らかに接合電極がガス純度を極端に高めていることが分かった。そこで、膜種、膜の含水率、膜厚の影響だけでなく、接合電極層構造、接合前の粗面化処理、給電体の形状などの影響も調べた。

これら様々な測定結果の解析から、以下のことが分かった。ガス発生反応が膜/電極近傍の 2 次元的領域で起こり、電極層（数 μ）が比較的緻密な多孔質構造であるため、膜を隔てて大きな差圧が生じる。新しく研究室に配属された境研究員（境哲男氏）による静的な加圧による膜透過ガス量の実験からは数十気圧以上の差圧に相当する。これを駆動力にして電解中、膜内で陰極（水素発生極）から陽極（酸素発生極）に向かって水素ガスの膜透過が、逆に、陽極から陰極に向かって酸素ガスの膜透過が起こる。しかし、図 8 に示すように透過ガスがそれぞれ対極において図中の反応によってほとんど消費されることが分かった。電解中のガスの透過現象によって電流効率が数%低下するが両極のガス純度は極めて高く（水素：99.99%以上、酸素：99.99%以上）維持されることになる。

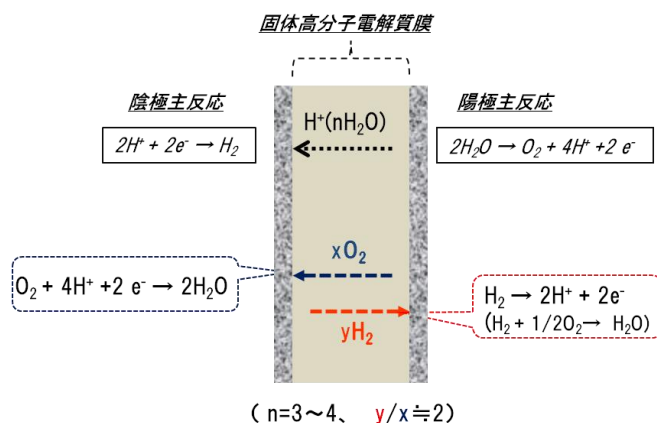


図8 SPE水電解の電解中における膜中の物質移動

象によって電流効率が数%低下するが両極のガス純度は極めて高く（水素：99.99%以上、酸素：99.99%以上）維持されることになる。

ガス透過量は、①膜の性状（膜厚、膜の EW、含水率）、②電極層構造の緻密さ（発生ガスが給電体側に抜ける難易度）などに依存する。②についていえば、前処理として粗面化処理膜をした接合体の方が電極層からのガス抜けの良い構造を形成するので、無処理膜を用いた接合体の場合より電流効率が数%程度高くなった。その他、電流効率に影響する因子としては、③接合体電極層と給電体の接触状況、つまり接触給電体の穴あけ加工の空隙率・形状や、セルの締め付け圧も影響するが、上記①、②よりその影響が小さい^{15,16)}。

前節まで膜厚が最も薄く抵抗が低い Nafion®125 膜を使用してきたが、これ以降は、膜厚はやや大きい膜抵抗がほぼ同じで電流効率がより高く、また、膜厚が大きい分取り扱いやすい Nafion®117 膜（EW=1100、膜厚 180 μm）を中心に使用することにした。

1.3.12 新しい接合体製造法（吸着還元成長法）[1981～1983 年]

1980 年度は研究室にとって大きな転換期であった。研究室で並行して実施してきた「高温高圧アルカリ水電解」のプロジェクト開発が第 2 フェーズ(1977～1980FY)を終え、パイロットプラント建設・運転の第 3 フェーズに入る年度であった。要素技術を担当していた大工試の役割は第 2 フェーズまでと決まっていたので、1981 年 3 月で一応終了した。しかし、大工試で開発した高温高濃度アルカリ溶液に耐久性を持つ隔膜と電極がプラントに採用することが決まっていたので、大型化や性能改良などの研究開発を前記プロジェクト参画企業からの要請で 1983 年度まで継続していた。一方、研究予算上からは SPE 水電解の研究開発に重点を移行せざるを得ない状況で、鳥養室長と川見研究員も SPE 水電解の開発に実質的に加わるようになった。1981～1983 年の間に接合体製造法に新たな進展が見られた。その方法は図 9 に示すように 3 つの工程からなる。

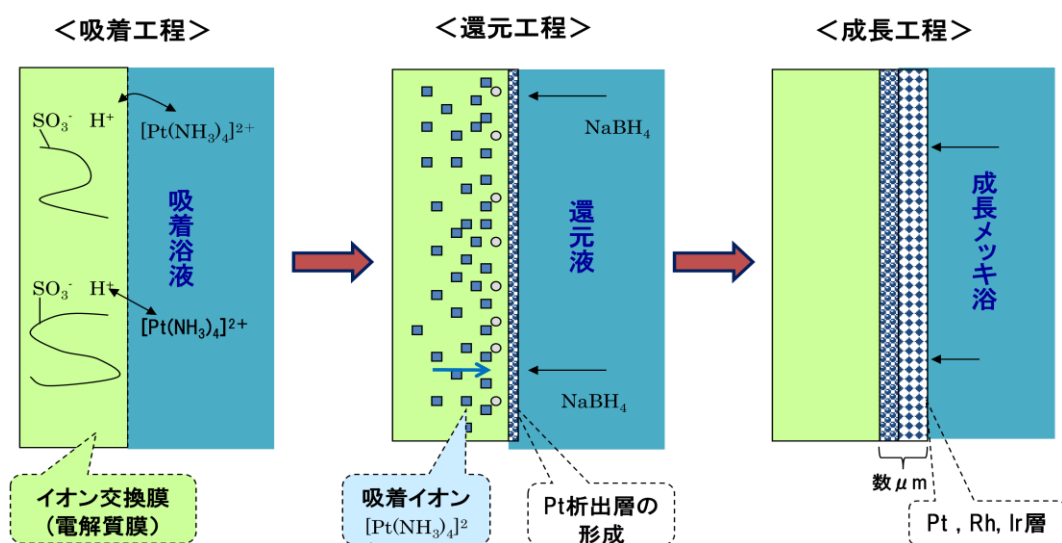


図9 「吸着還元成長法」の接合工程

<1.吸着工程>まずカチオン（陽イオン）タイプの貴金属イオン溶液を用いて膜中のイオン交換基にイオン交換させる。<2.還元工程>水洗後、還元剤溶液に接触させると膜表面で析出反応が起こり膜内部の貴金属イオンが膜表面方向に連続的に拡散し析出する。<3.成長工程>次いで、新たに開発した無電解メッキ浴によって任意の厚みにメッキさせる。以上の3工程からなるこの接合法を「吸着還元成長法」¹⁷⁾と呼称した。なお、吸着還元工程は研究初期の接合法(1.3.2 節)にも試みたことがあるが、金属イオンが交換基と強く結合し、還元・析出が膜中で起こった。本方法では、予め目的の金属イオンを錯体化し均一な金属錯イオン（カチオン）にしたことで、膜の交換基との結合力が弱く膜中を移動しやすくなったことで膜表面における均一接合が可能になった。

「吸着還元成長法」は、吸着還元工程で膜にイオン交換する金属イオン量が決まっており接合量に定量性があること、大型化が比較的容易などの点において還元剤浸透法より優

れていると考えられた。成長工程においては Pt、Rh の無電解メッキ浴¹⁸⁾は比較的短い期間で開発できたが、Ir 浴についてはその開発にさらに 1 年以上の期間を要した。なお、接合体の大型化にも適用可能な膜の粗面化処理法として、膜を深く傷をつけないようなサンドを選択して粗面化処理する簡易なマイルドサンドブラスト法も合わせて開発した。

1.3.13 電解槽の大型化試験[1982 年]

前述のテストプラント(図 5)を活用して上記吸着還元成長法の大型化の可能性を実証するとともに、新たな電解槽を製作した。前回は耐圧性を考慮し丸型(200φ 314cm² 10 セル)としたが、高圧化には難点があるものの膜などの素材の歩留まりからは優位となる角型の電解槽とした。有効電極面積は 1600 cm²(40cm×40cm)と約 5 倍の大きさ、セル数は前回プラントの仕様の水素発生量に合わせるため 2 セルとした。接合体の製作は、川見研究員と筆者が担当したが、角型電解槽に合わせて角型メッキセルを用いた。この時期はまだ Ir の成長浴が完成していなかったため、陽極には Rh を用いた Pt//Nafion®117//Rh 接合体を作製した。大型膜へ接合においては吸着工程において膜が裂けるなどのトラブルがあったが、技術的に課題を解決した。

図 10 に 40cm 角の電極面積を持つ接合体、および角型電解槽に接合体を組み込み、前記国産 1 号機のプラントシステムに設置した写真を示す。陽極触媒が Ir ではなく Rh であるため槽電圧は前記電解槽よりも高く(図 4 参照)、100A/dm²、0.5MPa において 120℃で 1.71V、75℃で 1.88V 程度であった。なお、前回のテストプラントではガス分析計が不調だったため測定できなかったため今回はガスクロ方式に変更しプラント規模で純度を測定した。水素ガス中の不純物ガス濃度は、N₂(数十 ppm)と O₂(数 ppm)でありその濃度は電解槽への給水速度に依存することから、供給水に溶解していた空気(N₂と O₂)による寄与が大きいと推測された。

1.3.14 耐久性試験の開始[1982 年～]

性能はよくても耐久性がないということは実用化できない技術というのが工業界の常識であるが、耐性試験を依頼する企業が存在しない現状で、マンパワーに制限がある国研であっても自ら実証せざるを得ない。研究室で 100A/dm²における耐久試験を開始したのは 1982 年の 1 月頃であったように記憶している。その後、1993 年末まで 10 年以上実施することになるとは思いもしなかった。これが可能になったのは、日々メンテナンス、定期的な記録と分析をしていただいた研究室の先輩の川見研究員の貢献に他ならない。さて、最も初期に行った電流密度 100A/dm²における耐性試験結果

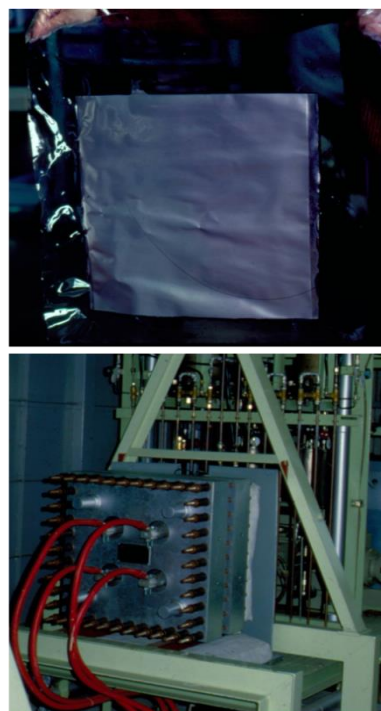


図10 接合体(電極面積:1600cm²)とプラント(前記図5)に設置した角型電解槽

を図 11 に示す。接合体はいずれも Nafion®117 膜を用いて「吸着還元成長法」で作製した Pt//Pt と Pt//Rh および前述のようにこの時には Ir の無電解メッキ浴が完成してなかったので「還元剤浸透法」で作製した Pt//IrRu を用いた。電解温度は図中上 2 つの接合体(Pt//Pt、Pt//Rh)は常温作動であるがセルの発熱で電解温度は 40～50℃となった。下 2 つは電解温度が 90℃になるように温度制御した。図中印*は、緩やかなセル電圧上昇がみられたので、運転を一時停止して耐久性

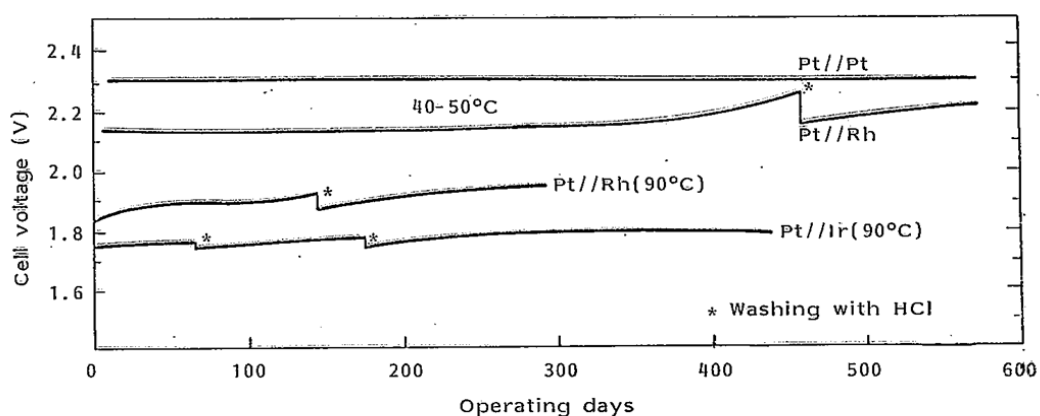


図11 100A/dm²における耐性試験結果

試験システムから切り離しセルに塩酸溶液を循環させて数時間酸洗浄後、再びシステムに組み込んだことを示す。酸洗浄後は、初期性能に戻ることから接合体の劣化ではなく給水中の不純物イオンの汚染によるものと考えられた。

「工業界との関わり(2) : 1982－1985 年」

<移動型太陽電池/水電解システム>1982 年頃に北海道の(株)ほくさんの来訪を受けた。工技院技術振興課の実用化補助金制度に対する提案書案を持参し、大工試に協力指導研究機関として入ってほしいとの依頼であった。内容は移動型の太陽電池－水電解システムで水素・酸素を供給するというものであった。研究室としては研究者を派遣する条件で水電解システムについて協力すると答えた。結果、提案書が採択されて、技術指導契約(1983-1984 年)を締結した。最終年度に(株)ほくさんが製作したシステムを[巻末写真集 図 2]に示す。移動式水素・酸素供給装置で大型トレーラーの側面に自社生産の太陽電池パネルを設置、供給現場でパネルを太陽に向けて開き発電、トレーラー内部には蓄電システムおよび共同で開発した SPE 水電解システムが設置されている。

<SPE 塩酸電解>1983 年頃に、旭電化工業(株)の来訪を受けた。用向きは SPE 水電解法ではなく SPE 塩酸電解法であった。基礎化学品である塩素と苛性ソーダを同時に製造する食塩電解では、市場動向や大型食塩電解槽を有する大工場内の需要においてしばしば需給バランスが不安定になる。例えば、苛性ソーダの需要に生産を合わせると塩素が不足あるいは過剰になる場合がある。逆も然である。そこで、塩素不足の場合に、工場内の他の有機合成プロセスで生じる廃塩酸を電解して塩素を製造したいというニーズであった。研究室では筆者が水電解用の接合体をそのまま SPE 塩酸電解に適用して第 4 回ソーダ工業技術討論会で発表¹⁹⁾していたこともあり、相談に来たと言う話であった。以来、研究室で SPE 塩酸電解の研究を始めることになった。当該企業との技術指導契約は 5 年ほど続いた。塩酸電解の大工試における研究概要

については第2章の「SPE 電解技術の展開」で述べる。

＜Ir メッキ浴の開発＞ 1983～1985年に日立造船（株）と技術指導契約を結び、大工試に派遣された日立造船（株）の研究者と共同でイリジウムメッキ浴が開発²⁰⁾された。その後、1984年には日立造船（株）が水素製造装置の実用化を試み、試作まで至った。後日、折しも造船不況に見舞われた影響で装置の事業化を達成できなかったと同社技術者から伺った。

「雑(2)」1984～1985年

＜海外留学＞1984年3月に筆者は恩師である京大の渡邊信淳教授の紹介で米国カリフォルニア大学バークレー(UCB)校のNeil Bartlett 教授の研究室に留学した。UCBは当時、ノーベル賞受賞者が11人も現役で活躍しており、筆者が所属した化学部門にも2人おられた。N.Bartlett 先生はそれまで反応不活性と言われた希ガスのフッ素化合物を世界で初めて合成した人でノーベル賞候補にもなった先生であった。筆者が選んだ研究テーマはフッ素/フッ化水素系の新しい黒鉛層間化合物合成とその構造解析であった。フッ素ガスなどの扱いは大学院時代に慣れていたもので、フッ素樹脂管を自分で加工して反応の均一化のため流動化が可能な反応容器を手作りで製作すぐさま実験を開始し、留学前半で一定の成果²¹⁾を出した。実験結果をBartlett 教授とマンツーマンで何度か議論する機会があったが、「基礎研究とは何か」に新たな普遍的視点を教えてもらったような気がした。大学生活と家族との日常生活の中で、土地的・人的・社会的容量が大きい米国から日本や日本人を顧みて感じることを考えることが多くあった貴重な1年であった。

＜工技院出向＞1985年2月末日に帰国したが、4月には工業技術院SS計画推進本部に出向を命じられた。SS本部では「水素」班を担当し、上司は「石炭」と「水素」班を兼任していた齋藤紘一研究開発官であった。「水素」班の業務を日々こなしていたが、印象に残ることがいくつかあった。開発官から「横浜国大に委託していた熱化学法テーマの打ち切りを委託先責任者の太田時男先生に告げに行きなさい」と言われた。国研で「熱化学水素」のテーマが終了したことからか、予算削減が厳しい中で国研の予算をできるだけ減らさないようにとの親心からか分からないが、当時工学部長だった太田時男先生は日本の「水素エネルギー」の創始者ともいえるべき方で顔見知りでもあった。やむなく工学部長室に出向き来訪の旨をお伝えした。不機嫌な表情を微塵も見せず「分かりました、いいですよ」といっていただき安堵したことが印象深い。二つ目は、SS本部フロアで「水素」班の向かいには「石炭」班であったが、石炭ガス化の後継として「石炭利用水素製造」プロジェクトの立ち上げをしていた。しかし、石炭ガス化水素の用途を提案書にどのように描くかに困っていたので、その作業を手伝い大蔵省のヒヤリングにも同行した。その後無事当該テーマが立ち上がることになったが、SS本部審議官室での職員との懇談会の中で、「石炭水素はCO₂排出量が多い」と言うとき審議官から「君、自分のところ（水素班）ばかり言ったらだめだよ」と注意された。そんなつもりで言ったのではなかったが、まだ地球温暖化問題が世界的に注目される以前の話である。

1.4 研究開発の歩み(フェーズⅡ：1985～1992年)

1984年度に、第2次オイルショック後のエネルギー需給の安定化や石油価格の下落などを背景にSS計画全般の見直しがあった。「水素」については、高温高圧アルカリ水電解（パロットプラント開発）、熱化学法水素製造法、水素の利用技術である水素自動車、水素燃焼技術などの研究開発は終了したが、SPE 水電解による水素製造技術と、水素吸蔵合金による水素貯蔵技術の2テーマだけはまだ基礎研究要素が多いとの観点から、1985年度以降もそのまま継続されることになった（参照：巻末別図2）。

1986年4月に出向先の工技院から大工試に帰任したが、鳥養室長が同年3月末に定年退職された。第2期ともいえるべきSPE 水電解研究開発の目標を決めることが研究室にとって

重要課題であった。結局、目標を「SPE 水電解のさらなる高電流密度化」とした。これまで従前の商業用アルカリ水電解槽の約 5 倍の電流密度 ($100\text{A}/\text{dm}^2$) を目標として技術開発・実証研究をしてきたが、さらに目標を倍にした $200\text{A}/\text{dm}^2$ (商業電解槽の 10 倍) の電解技術を開発することにした。つまり、電解槽の生産性を大幅に高め水素製造コストを低減すること、また、加速的な条件 ($200\text{A}/\text{dm}^2$) で耐性試験を行うことで SPE 水電解の耐久性をほぼ完全に実証することを目的としたものである。加えて、本稿第 2 章で触れるが、新たなフッ素系陰イオン交換膜を用いる OH^- 型 SPE 水電解の試みや、SPE 水電解技術を他の電気化学プロセスに展開する研究にも取り組むことにした。結果を記述する前に、高電流密度化が如何に水電解水素製造コストに寄与するかについて次に説明しておきたい。

1.4.1 水電解による水素製造コスト

水電解による水素製造コスト (C_P) の評価手法は様々であるが簡略化して示すと次式のようになり固定費部分とランニングコストの和からなる。

$$C_P (\text{¥}/\text{Nm}^3) = [\text{設備費}(\text{¥}) \cdot \text{年経費率}] / [\text{年間稼働時間数}(\text{h}) \cdot \text{水素製造量}(\text{Nm}^3/\text{h})] \\ + [\text{電力単価}(\text{¥}/\text{kWh}) \cdot \text{電力原単位}(\text{kWh}/\text{Nm}^3) \cdot \text{動力補助係数}] \quad (6)$$

上式第 1 項は「固定費部分」で、設備費が低いほど、また稼働率が高く、設備当たりの水素製造量が多いほどコストが減少する。つまり、同じ規模の装置で高い電流密度で運転できれば、水素製造量が増加し水素製造コストは減少する。上式第 2 項は「ランニングコスト部分」を表す。式中の電力原単位は水素製造に必要な電力量であり、水素 1Nm^3 あたりの電気量 $2.393\text{kAh}/\text{Nm}^3$ と槽電圧 (V) の積からなる。つまり、第 2 項は電力単価が安く、セル電圧が低いほどコストが低下する。槽電圧は電流密度の増加とともにほぼ直線的に増加 (図 4、7 参照) するのでランニングコストが上昇することになる。槽電圧の低い低電流密度で電解すれば槽電圧が低くランニングコストが低下するが、一定量の生産量を確保するためには、電解槽の電極面積やセル数の大幅な増加が必要になるため設備費の増大を招き経済的な設備とならない。水電解の技術開発において、高電流密度化 (高生産性) と槽電圧の低減化 (高効率化) の両立が基本的な開発目標になるのはこのような理由からである。SPE 水電解はアルカリ水電解と比べて、薬液 (電解質溶液)・廃液設備が不要、高圧化が容易、および高純度ガスが得られるという経済的優位性もあるものの、電解槽構成材料が高価であるため、設備費の低減につながる高電流密度化 (生産性の大幅向上) が特に重要になる。なお、上記のように水電解水素のコストは、設備費、生産性、稼働率、供給電力単価、槽電圧など様々な因子で決まるので、設置する国や地域、用途等に応じた水電解法の選択や電解システムの最適化が必要となることも指摘しておきたい。

1.4.2 高電流密度化 ($200\text{A}/\text{dm}^2$) の課題

$200\text{A}/\text{dm}^2$ における水電解は筆者らにとって未知の領域であり、最も大きな課題は耐久性の問題であろうことは容易に想像できる。そこで、 80ϕ セルを用いた耐久性試験を行い、セル電圧の上昇やトラブルが起こった場合、その原因を解明しそれに対する改善技術を開発することにした。

電解質膜は今まで Nafion®117 (EW1100、膜厚 7mils180 μ m) を用いてきたが、耐久性という観点から機械的強度の高いより厚い膜が望ましい。そこで、Nafion®117 に加え、日本の膜メーカー（旭化成㈱、旭硝子㈱）に膜厚 12mils（約 300 μ m）で EW1100 の膜と、膜厚を大きくすると膜抵抗は高くなるので、EW を小さく（イオン交換基濃度を大きく）することによって膜抵抗の低下が期待できる EW900 の膜も試作していただいた。

これらを用いた膜を用いて所定の前処理をして 10 枚の接合体を作成した。吸着還元で Pt を約 1mg/cm² を両面に析出させ、その上に成長工程で Ir を約 1mg/cm² を両面同時に合した Ir(Pt)/Nafion®117/(Pt)Ir を用いた。なお、従前の接合体においては陰極として吸着還元の後 Pt を成長させていたが、Ir でも陰極過電圧にほとんど差がないことから接合工程の簡略化や利便性を考慮したもので陰極に Ir が必要であることを意味するものではない。

200A/dm² おける槽電圧特性、オーム損、ガス純度、電流効率などの初期性能を測定した。各々の初期特性評価を行った。それまでの 100A/dm² における電解特性と比較すると、接合体 10 枚の平均槽電圧はオーム損が増えるため 0.2V 弱高く、平均電流効率は約 1% 低下するが、ガス純度は H₂ : 99.99% 以上、O₂ : 99.99% 以上と同じであり、ほぼ予見された値であった。

1.4.3 電解槽構成材料の検討

今までの 100A/dm² における耐久性試験では、陽極側給電体に白金メッキしたフォトエッチング穴あき Ti 薄板とフラットエクスパンドメタルの組み合わせ、陰極側給電体にはこれまで使用していたチタン基材が水素脆化を受ける恐れがあるため以前から多孔質のカーボンコンポジット (CC) を指向してきた。CC の開発経緯に関しては、当初、複数の企業から入手できた炭素繊維を用いた CC 試作品を適用したところ、炭素繊維が接合体に刺さりショートする現象がみられた。現在 (2020 年) ではその後の技術進歩によってそのような現象が起こらない炭素繊維複合 CC が存在するが当時は皆無であったため、炭素繊維を使用しない新たな CC の開発を指向した。㈱神戸製鋼と共同開発し、膨張化黒鉛をフィラーとし、フェノール樹脂と発泡剤を加えて炭化焼成して作成した複合多孔質黒鉛シートを開発していた。このシートは幾分柔軟性を持ち電解セルの積層時の歪を解消することも期待できるものであった。

一方、陽極側給電体に関しては、例えば、フラットエクスパンドメタル（網状エクスパンドメタルを圧延して平滑にしたもの）を使用し長期電解した場合、図 12 に示すように接合体にピンホールが生成することを経験した。接合体と支持給電体との接触部か

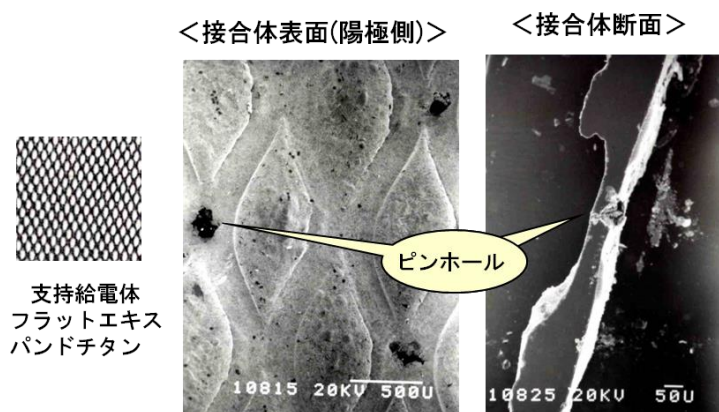


図12 耐久試験におけるトラブル例ーピンホールの生成ー

つメッシュの交点部にピンホールが生成することから、原因は交差部における電流集中による局部的発熱によって膜が軟化しこれにガス発生圧の機械的力が作用し生成したと考えられた。また、ピンホール部の接合体断面図を見ると局部的発熱によって給電体が膜に食い込み薄くなっていることが分かる。

以上の経験から、 200A/dm^2 においては局部的な電力集中や発熱量も当然大きくなるので、電極との接触点がより多くかつ均一な分布をもつ表面形状と、排熱を円滑に除去できる気液透過性をもつ給電体の開発が必要と考えられた。そこで、新しい陽極側給電体として粗孔チタン層（びびり加工チタン繊維の焼結板：厚さ 1mm 、空隙率 70% ）を基体としてその上にチタン粉末のプラズマ溶射によってごく薄い微細孔チタン層を形成した構造をもつ給電体を大工試で製作した。これは接合体との接触点の増大と基材のチタン繊維の断面が角型となっているので接合体損傷を防止する目的もあった。一方、陰極側給電体としては、これまでの耐久性試験に用いていた前記の膨張化黒鉛複合多孔質黒鉛シート（気孔率： 65% 、気孔径： $0.9\mu\text{m}$ 、ガス透過性： $0.3\text{ml/cm}^2/\text{min}\cdot\text{mH}_2\text{O}$ ）と同じ製法で、新たに気液透過性を格段に高めたシート（同 70% 、 $9\mu\text{m}$ 、 $30\text{ml/cm}^2/\text{min}\cdot\text{mH}_2\text{O}$ ）の製作を（株）神戸製鋼に依頼し適用することにした。

1.4.4 初期耐久性試験²²⁾

耐久性試験は、評価項目を槽電圧（自動計測）、ガス純度（1～2回/週）、電流効率（適宜）の3点とした。給電体の異なる3つのセルを 200A/dm^2 の耐久性試験に適用したところ、初期耐久試験では、 100A/dm^2 の耐性試験と比べて、槽電圧の上昇速度が速く、7か月程度経過後の槽電圧は 0.2V 以上高くなった。 200A/dm^2 の初期の耐久試験において槽電圧上昇を示したセルについて酸洗浄をしたが、槽電圧は完全に回復せずオーム損、両極の過電圧合計も増加していたので、何らかの接合体の劣化が起こったことが確認できた。分析の結果、 200A/dm^2 においては 100A/dm^2 時と比べてオーム損の影響が少なくとも2倍以上、かつ膜中を陰極に向かって移動するプロトンに伴う水の量も2倍になるので、給水中あるいは電解中の溶解イオン蓄積の影響が大きくなる。このことから、その後の耐性試験では従来の耐久試験装置システムの給水タンクにイオン交換塔ユニットを付設することによって槽電圧の上昇は抑制できた。

1.4.5 200A/dm^2 における長期耐久試験結果^{23,24)}（1986～1992年）

耐性試験の対象としたセルは、表2に示したように膜、支持給電体の異なる5セルとした。電解システムは従来と同じくガスリフトを利用した自然循環陽極側給水システムである。電解温度は加熱を行わない自然放熱方式とした。電解中のセル温度は電解槽の発熱で $60\sim 80^\circ\text{C}$ となり、季節の外気温、試験室の温度およびそれぞれのセルの槽電圧特性にも依存する。運転は原則連続運転とし年間で正月休暇だけ約1週間停止した。図13に運転1500日間の実データ例を示した。槽電圧は、大気中での運転のため冬季は室温低下のため高く、逆に夏季は室温上昇のため低くなっている。

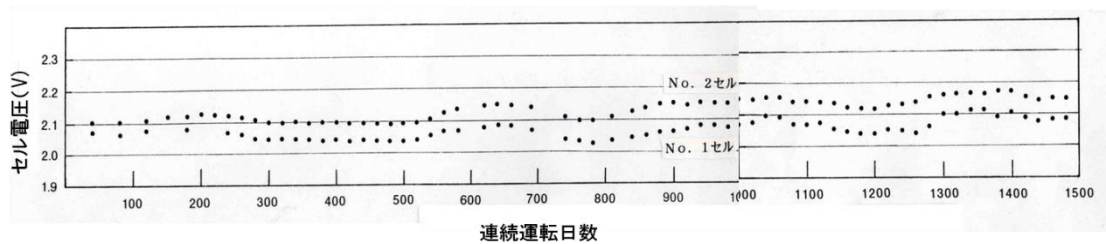


図13 200A/dm²における耐久試験の実データ例(下:No.1セル、上:No.2セル)

1993年3月末に今まで接合体の作製や耐久試験のメンテナンスを担当した川見研究員が定年退職されること、また筆者自身も4月から大工試の研究企画官を命じられることになった都合もあって、1992年末に約5年間継続してきた200A/dm²における耐久試験を槽電圧やガス純度などに異常はなかったものの停止した。停止に当たっては、耐性試験システムでは正確な温度制御や電流効率およびガス純度の測定ができないので、システムから各セルを取り外し、別途電解特性測定装置によって耐性試験後の特性を測定した。その結果を、耐久試験に組み込む前に同測定装置で測定した初期特性と比較して表2に示した。

槽電圧は各セルによって上昇幅に若干の差がみられるが、概ね小さい範囲に収まっている。ガス純度も同様に高純度を維持していた。電流効率については、No.3セルが他のセルより膜厚がやや薄いNafion®117膜を用いているので低くなっている。各セル共通の現象としては、初期より耐久試験後の方がむしろ全体的にやや向上する傾向を示した。この理由は次節で述べる。また、比較のために従前から実験室セルに使用していたフォトエッチングで穴加工した穴あきチタン薄板に白金メッキを施した陽極側給電体を使用したセル(No.3、4)でも耐久性を有することから、給電体材料選択に幅もあることなども分かる。いずれにしても、耐性試験の時間の長さからすると電解特性は初期の予想を超えて安定した結果であった。

表2 高電流密度(200A/dm²)における耐久性試験の最終結果

No	<運転時間> hrs(年)	<運転後槽電圧(初期槽電圧) V>			<電流効率(%)> 運転後(初期)	<セルの槽構成材料>	
		@20A/dm ²	@100 A/dm ²	@200A/dm ²		膜/EW	「給電体」
1	35,250(4.0)	1.57(1.53)	1.79(1.76)	2.02(1.99)	98.1(97.1)	A/900	WTi/PGC
2	41,040(4.7)	1.57(1.52)	1.81(1.76)	2.06(2.00)	97.1(96.9)	B/1100	WTi/PGC
3	37,200(4.2)	1.60(1.55)	1.84(1.79)	2.06(2.02)	95.9(93.1)	N/1100	PTi/PGC
4	42,240(4.8)	1.61(1.56)	1.91(1.79)	2.25(2.04)	97.7(97.0)	B/1100	PTi/PGC
5	30,480(3.5)	1.59(1.54)	1.82(1.75)	2.05(1.96)	98.7(97.6)	A/900	WTi/PGC

注)測定したガス純度:全てのセルで水素ガス99.99%以上、酸素ガス:99.99%以上(但し、No.3セルのみ99.95%)
膜厚:A社、B社は12mils、N社は7mils(Nafion®117)、「給電体」は陽極/陰極側の支持給電体材料を示す。
WTi:チタン繊維焼結シートにTiのプラズマ溶射。PTi:穴あきTi薄板。PGC:多孔質膨張化黒鉛CCコンポジット。

1.4.6 解体試験

耐性試験後各セルを解体して構成材料がどのように変化しているか検討した。セルによって多少の差があったが、共通する現象を記述する。構成材料の中で接合体の陽極および陽極表面と接する支持給電体の表面だけが黒っぽく変色していたが、他のセル材料には変化がなかった。分析の結果、黒っぽい変色は陽極 Ir 表面の溶解・析出による酸化物 (IrO_2) と推測された。耐性試験後の電流効率の僅かな上昇(表 2)は、溶解析出によって Ir 陽極の電極層構造が長年の電解によってよりガス抜けの良い構造に変化したためと推測される(1.3.11 節参照)。一方、SEM・EPMA 分析の微視的な観察から、陽極と両支持給電体に Si 析出微粒子、その他 Al、Ca、K、Fe、Mg などからなる微粒子が特に陰極給電体から検出された。また、接合体の断面観察では、膜/電極界面の膜側に微小なボイドが一部生じている場合が多く、膜中からは Ca、K が検出され、セルによっては EPMA 測定において電子ビーム照射時に膜中から針状結晶が生じる現象もみられた。これらは結果として上記のように 5 年弱の間に電解性能にほとんど影響しなかった。しかし、1.3.11 節の図 8 にも記載しているが、電解中に膜中を陰極に向かってプロトンに伴う水の量は $3\sim 4\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ である。このことは、電流密度が大きいほど膜中を移動する水が比例して増えることを意味しており、電極や膜中に捕捉される不純物の影響も大きくなると考えられる。さらなる長期電解や超高電流密度電解の実用化においては特に給水管理が特に重要であると考えられた。

1.4.7 200A/dm² 運転用テストプラント^{25,26)}

上記耐久試験運転中に十分な耐久性の目途が付きつつあった時期(～1991 年)に、大型化の検討を行い、電解槽、システムの設計と製作を行った。

電解槽は角型で電極面積 500cm²、5 セルの加圧型モジュール (2Nm³/h) とした。接合体の膜と支持給電体は耐久試験のセル No.1 と同じ膜、支持給電体とした。以前のテストプラントと異なる点は、最大圧力を 0.5MPa (5 気圧) 以下に抑え、前プラントの接液部は全てチタン材を用いたが、今回は経済性を考慮し、ポンプヘッド、気液分離器に SUS 材、配管やジョイントに SUS 材や耐熱樹脂を用いた。このままでは汚染イオンの影響が避けられな

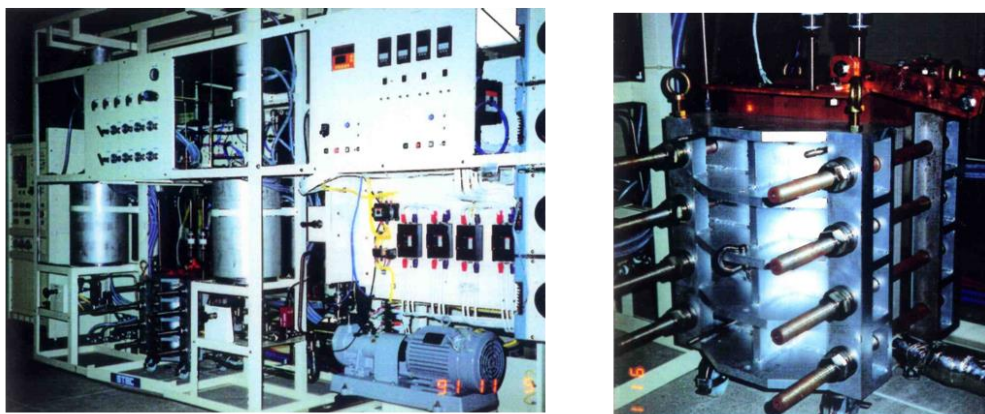


図13 高電流密度(200A/dm²)用水電解テストプラント(温度:～120℃、圧力:～0.3MPa)、電解槽[右](電極面積500cm²、5セル時の水素発生量2Nm³/h,)

いので、電解槽入り口の給水ラインにイオン交換樹脂塔を付設して給水中のわずかな不純物イオンを常に除去するシステムとした点である。

テストプラントは1992年度末に完成し、1993年度に入って実証試運転を行った。

図14に70℃と120℃、0.3MPaにおける槽電圧特性曲線の結果(図中青

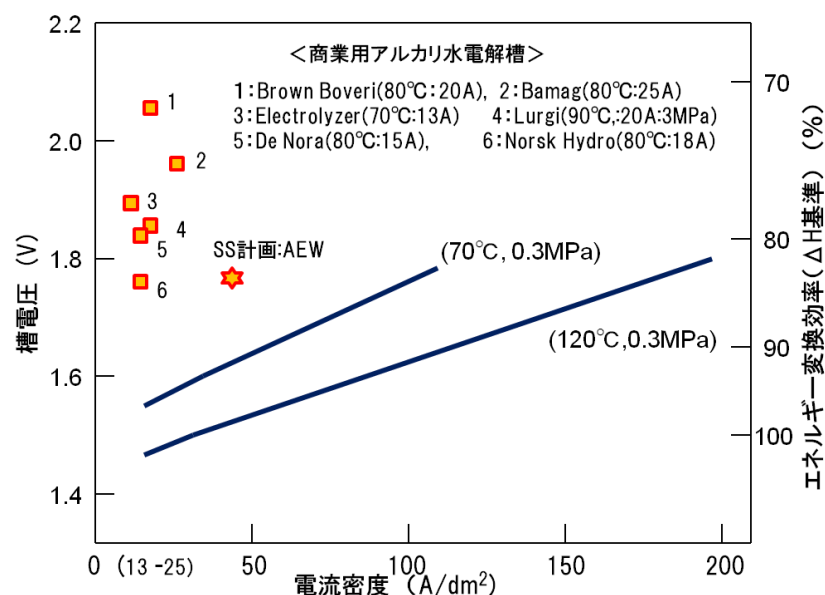


図14 固体高分子形水電解の200A/dm²テストプラントの性能(1993年)

(電極面積500cm² 使用膜:国産:EW=1100 膜厚280μm)

■: 商業用アルカリ水電解槽<A=電流密度(A/dm²)>

★: 高温高圧AEWパイロットプラント(120℃:40A:2MPa, 40A)

線)を示した。これに合わせて、古くから稼働した世界の各種商業用大型アルカリ水電解槽の稼働性能、さらに、すでに述べたSS計画で別途に開発(1974~1983年)された「高温高圧アルカリ水電解パイロットプラント」の性能も示した。ここで、当該アルカリ水電解プロジェクトの結果について触れると、120℃、2MPa、商業用電解槽の2倍の電流密度(40A/dm²)において1.8V以下が当初目標であったが、これを達成した値である。当時この規模のアルカリ水電解槽としては世界最先端の性能であった²⁷⁾。

さて、本研究の120℃、0.3MPaにおけるSPE水電解の槽電圧を見ると、商業用電解槽の約5倍の電流密度(100A/dm²)ではほぼ90%のエネルギー効率、約10倍の電流密度(200A/dm²)で商業用電解槽と同等あるいはそれ以上の効率であることが分かる。

なお、耐久性・取り扱い性を考慮して膜厚が約300μmとあえて厚い膜も用いたが、これより薄い膜を使用すれば、オーム損がかなり減少するので、200A/dm²で槽電圧が低下しさらに高いエネルギー変換効率が望めると推測された。但し、1.4.6節の耐久試験後の解体試験において接合体断面の観察ではフォトエッチングとフラットエキスパンドの組み合わせた陽極側給電体を用いた場合、接合体との接触部の膜厚が約30μm程度薄くなっていたので、薄い膜を使用して槽電圧を低下させようとすれば、上述のように接合体を損傷しない給電体の適用や開発が必要になる。

以上、1975年から20年間近く実施したSPE水電解の研究開発結果を紹介してきた。筆者にとってこれが研究現場における最後の仕事となった。

「企業との関わり(3)1985－1989 年」

＜SPE 水電解によるオゾン生成＞1985 年度に SPE 水電解によるオゾン製造について(株)笹倉機械製作所から技術相談があった。前年に学会誌に SPE 水電解を活用したオゾン発生の報文が出ていた。これを日本で実用化できないかという相談であった。鳥養室長が技術指導していたが、定年退職されたため筆者が技術指導(1986)を引き継ぐことになった。当該会社の派遣技術者とともに新しい電極の開発も実施したが、筆者自身も興味のある技術課題点について実験を重ね、結果を公表した。これについては第 2 章で触れる。

＜宇宙用 SPE 水電解＞1987 年に三菱重工(株) (名古屋航空機製作所) から宇宙ステーション用水電解の相談があった。水電解で水素と酸素を製造し、酸素を船員の居るキャビンへ供給、一方、水素は船員の呼吸から排出された CO_2 の還元 ($\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$) に用いる。宇宙船という閉鎖空間におけるこのような空気浄化システムに SPE 水電解が適用できないかという相談であった。技術課題は無重力状態下における気液分離の問題とそれを避けるための給水方式であった。派遣された研究者と約 1 年検討した^{26,27)}。

＜人材育成＞ 1988、1989 年には三菱重工(長崎研究所)に SPE 水電解の接合体製造法や給電体について技術指導を実施した。前述の日立造船(株)も含め、三菱重工(株)も後述の「水電解水素」の国家プロジェクトに参画されたが、それ以前の大工試における技術指導期間中の経験が企業の人材育成にお役に立ったのではないかと思う。

「雑(3)」

＜無題＞筆者の大学院時代からの友人で 1 年後大工試に入所した春田正毅氏は同じ研究部の別の研究室で SS 計画「水素」の「水素の触媒燃焼の研究」に従事していた。前述(1.4 節)のように 1984 年度に SS 計画の見直しでそのテーマは終了したが、その前年、彼はベルギーのルーバンカトリック大学に留学したことが契機になって触媒分野では「金は不活性」が常識でだれも研究しなかった金の超微粒子触媒の研究を始めることになった。後年、研究業績の蓄積により、Royal Society of Chemistry, Spiers Memorial Award and Fellow(2011 年)、トムソン・ロイター引用栄誉賞(2012 年)等々を受賞しノーベル賞候補にもなった。元を辿れば SS 計画の水素燃焼[触媒]の研究を始め、SS 計画の見直しによる終了が契機になって新しい研究分野を拓いたとも言えなくもない。春田氏の詳しい研究内容は本シリーズの AIST 研究秘話にすでに掲載されているのでご一読願いたい。

＜大学からの誘い＞1988、9 年頃だったか当時研究室長だった筆者に国立大学の某教授から「私の研究室的助教授に来てくれないか」との打診があった。即答できないので 1 週間返事を待っていただいたが、最終的には丁重にお断りさせていただいた。一番の理由は、SS 計画「水素」の行方であった。当時の SS 計画「水素」では大工試における SPE 水電解による水素製造と水素吸蔵合金による水素貯蔵の 2 テーマだけになっていた。水素吸蔵合金の研究は水素貯蔵ではなく「ニッケル水素電池」の研究開発に展開を図っており、もし研究後継者が不在の状況で筆者が SPE 水電解の開発を停止すると、通産省、つまり工技院 SS 計画から「水素」がなくなることを意味していた。もしそうなれば、日本の「水素エネルギー」にとって大きなマイナスになるかもしれないと危惧した。今から振り返ると当時なぜそこまで考えたのだろうと思うが・・・若かったのか、会社一筋のサラリーマン(営業)の親父の姿を見て育ったためか(父の転勤に伴い筆者は、和歌山、下関、尼崎の 3 つの中学校生活を経験)分からない。

1.5 SPE 水電解を取り巻く開発環境の変化とプロジェクトの発足(1989～1993 年)

1980 年代後半には地球温暖化問題が国際的に注目され 1988 年には気象変動に関する政府間パネル(IPCC)設置され、日本でも 1990 年 10 月「温暖化防止行動計画」が策定された。このような背景で、SS 計画も「エネルギー源の多様化による安定供給構造の構築化」の位置付けに加えて「地球環境問題への最大限の対応」という 2 つの視点で推進されることになった。3 年後の 1993 年には、1974 年発足の「SS 計画」、1978 年発足の省エネルギー

一技術開発「ムーンライト計画」、1989年発足の「地球環境技術にかかわる研究開発制度」を統合同体化した「ニューサンシャイン計画」が発足した。

遡って、1989年度、SS推進本部からの要請で「海外クリーンエネルギー輸送技術に関する調査研究」研究会（事務局：財エンジニアリング振興協会）の委員、続いて90年度に「石油代替エネルギー等の輸送技術に関する調査委員会」、91年度「地球環境のクリーンエネルギーネットワーク最適システムに関する調査」（NEDO、委託先財エン振協）で研究会研究員を務めた。以上3つの調査委員会は、93年度に発足するニューサンシャイン計画の大型プロジェクトの一つである「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術研究開発：WE-NET計画」を立ち上げるための調査委員会であった。一方、時を同じくして1990年度に基礎産業局化学製品課からの依頼で「地球環境問題に関わる新エネルギー技術シーズ調査」委員会（NEDO、委託先財エン振協）の委員も務めた。1990年設立した財地球環境産業技術研究開発機構（RITE）が実施するプロジェクト「化学的CO₂固定化プロジェクト（NEDO委託事業）」を立ち上げるための調査委員会であった。WE-NETプロジェクトとRITEの当該プロジェクトのいずれも再生可能エネルギー源電力から水電解で水素を製造する技術プロセスを含んでおり、構想や技術開発内容が異なるものの両プロジェクトでSPE水電解の技術開発もなされることになった。プロジェクトの発足が2年先行したRITEのプロジェクト（1990年度～）では1992年から大工試験地内で集中研究体制（日立造船株、日本鋼管株、三洋電機株、大工試）を組み、また、1993年度から発足したWE-NETでは、大工試が1994年から参画各社（三菱重工株、富士電機株、三井造船株など）の電解セルの共通性能評価を目的に共同研究などを実施した。

筆者の後任の研究室長を務めることになった小黒啓介氏は、もともと水素吸蔵合金の研究に従事していたので、別の研究室に所属していたが、筆者らの研究室で作製した接合体の細片を用いて両極電位の極性を切り替えると細片が屈曲する現象を初めて発見²⁸⁾し、アクチュエータ素子などの用途を模索し、工技院の産技プロジェクトにも採択されていた。上述のRITEやWENETのSPE水電解に関わる国家プロジェクトにおける共同研究も基本的に小黒室長に託すこととなった。

「工業界との関わり(4)1993-1997年」

<2 例目の実用化>1993年4月から2年間研究企画官を、1995年4月からエネルギー環境材料部長を4年間、務めたが、この間、立場上、研究現場に負担をかけない、また国プロ（RITE、WENET、PEFC）の委員会委員などで知り得た情報や他社の情報は口外しないことを前提に技術相談に応じた。その中でSPE水電解に関わる技術指導依頼があったのは神鋼パンテックス株であった（1994年）。目的がすでに実用化された小型の水素発生器（前記「企業との関わり(2)」参照）ではなく、火力発電所の発電機の冷却用や半導体工業用などの中型の水素製造装置（1～60m³/h）を事業化したいとの話であったので技術指導を引き受けた。初期だけ現場で技術指導したが、あとは企業側で実験してその結果について報告を受けアドバイス（性能より安全性や寿命を優先するうえで厳守すべきこと等）をする形で進めた。1997年頃に上記企業によって装置が製作され事業化がなされた。2019年3月時点で約180基の販売実績があるとのことである（装置：巻末写真集図4）。なお、大工試との特許実施契約も締結されたが、数年後に電極接合の特許

の期限を迎えた。実用化から約 20 年後、当該企業の技術者から儀礼的かもしれないが「先生のお陰で今までの約 20 年間に事故や大きなトラブルはなかった」と伺い技術指導冥利に尽きる思いをした。

1.6 固体高分子形燃料電池プロジェクトの発足とその後（1991～1997 年）

1.6.1 プロジェクト発足の経緯

1991 年、工技院ムーンライト（LM）計画の燃料電池担当の研究開発官（広瀬研吉氏）から筆者に工技院に寄るようと呼び出しを受けた。広瀬開発官からは「IEA 燃料電池会議で各国特にカナダ国からすでに IEA で設置していた燃料電池グループに加えて固体高分子型燃料電池（PEFC）も新たに設置したいとの提案がなされたことと、米国 DOE が車載用の PEFC 開発を目標にプロジェクトを開始した事情もから、日本でも PEFC のプロジェクト発足の可能性を検討したいとのことであった。

筆者に対する質問は PEFC の技術的な課題は何か、開発を推進するに必要な企業等の開発推進機関はあるか、ML 計画で開発中の他の燃料電池との仕訳が可能かなどの質問であったように記憶している。もちろん燃料電池に専門外の私には答えるべきではない質問もあったが、GE 社の特許や米国政府刊行物の公知の PEFC 技術情報に加え、PEFC に使用するフッ素樹脂系イオン交換膜を長年の SPE 水電解開発で熟知していたこと、また、Du Pont 社に並んで日本の 2 つの企業（旭硝子㈱、旭化成㈱）が優れた国産製膜技術を有しているので欧米に比べ優位に開発できる可能性が高いことなどを開発官に伝えた。

その後、NEDO の調査検討委員会が設置され開発官の指名で筆者が委員長を務めることになった。委員会では各種技術調査等を実施したが、固体高分子形燃料電池の略称について委員会で議論になった。一般には SPE が商標登録（下記「雑」(1)参照）されたためか当時研究分野では PEM(Proton Exchange Membrane)FC と呼ばれることが多かったが、他の FC の呼称との整合性や汎用性さらには米国 DOE 公文書で使用されていたこともあって PE(Polymer Electrolyte)FC という用語を日本で採用することをこの委員会で決定したことが印象に残っている。

米国 DOE プログラムでは PEFC の開発用途を主に自動車に絞っていたが、日本では当時の自動車に関する日米貿易摩擦問題に配慮、また、国内の他の FC の既存開発プロジェクトにも予算規模で配慮しつつ、目的を家庭用燃料電池（現在のエネファーム）の開発に絞って 1992 年度にプロジェクトが開始されることになった。

1.6.2 PEFC の研究開始

ML 計画においては PEFC 以外の燃料電池（PAFC、MCFC、SOFC）の研究開発・実証試験は長年実施されていたが、当時、PEFC については日本ではほとんど研究がなされていなかった。上記のプロジェクトの立ち上げ話もあって、国研（大工試）としても PEFC 研究を早急に開始し技術課題の抽出などいち早く結果を公表する必要がある。PEFC 用の研究予算は無かったものの研究を開始（1990 年末）した。実験単セル（10cm²）・加圧型性能評価装置の設計製作を行い、大工試の技術指導制度で住友電工㈱から派遣された若い技術者と二人で運転評価を行った。目標性能は先行して公表されていたカナダの Ballard

社や米国のロスアラモス国立研究所の性能であった。それまで開発した水電解用接合体電極は親水性で PEFC には適用できないことは明らかであったので、GE 社が過去実施していたテフロンバインダー法による接合体 (MEA) の製法から研究を始めた。撥水性ガス電極シート、触媒担持、Nafion®溶液、その他国内の膜メーカーから提供いただいた膜の適用などによって 1 年足らずでほぼ目標性能に達した。広瀬研究開発官から発表の指示があったのでその結果を、プロジェクト開始 (1992 年 4 月～) 直前の 2 月に NEDO 主催の国際セミナー講演会²⁷⁾等で公表した。

プロジェクト開始後は、筆者らの研究室に 2 名の新人研究者を採用し、またフランスとカナダからポスドク 2 名を科学技術庁のフェローシップ制度で招聘して研究スタッフを整え、国の研究所としてプロジェクト支援に役立つと考えた電極触媒、フッ素系イオン交換膜の水蒸気物性、発電中の水分移動などの基礎研究²⁷⁻²⁹⁾ 主体に実施した。その後、PEFC に関しては 1990～1996 年度まで各種企業への技術指導 (延べ 9 件) を実施した。

なお、筆者は 1999 年 4 月から和歌山県工業技術センター所長への出向を拝命して大工試を離れたが、PEFC 関連プロジェクト運営に関しては当該研究を実施していた安田和明研究員に PEFC の研究リーダーをお願いした。彼には研究盛りの時期にプロジェクトマネジメントなどに時間を割いていただきご迷惑をおかけしたと思う。いまでも当時の上司として感謝している。

上記初代 PEFC プロジェクトはその後フェーズ I～III と続き、また、並行して 2000 年からミレニアムプロジェクトが発足、WENET 計画が終了した 2001 年からはニューサンシャイン計画と燃料電池を統合した「固体高分子形燃料電池・水素利用プログラム」へと展開、燃料電池自動車 (FCV) や家庭用燃料電池 (エネファーム) の実証研究がなされたことは知る人も多いと思う (巻末別図 2 参照)。

「雑(4)」

＜GE 社のその後＞GE 社の固体高分子電解質を用いた水電解・燃料電池グループは仕事、契約、特許、施設、キーパーソンのすべてを 1984 年 8 月に米国 UT 社 HAMILTON STANDARD が買収し、水電解技術は潜水艦用等の酸素発生装置等として開発、一方、燃料電池技術は UT 社傘下の IFC 社に移行された。その時に UT 社が水電解装置関連で「SPE」を商標登録した経緯があったようだ。(米国 UT 社 HAMILTON STANDARD 訪問時にこの情報を入手)

＜海外調査の経験について＞RITE の設立、WENET 計画、PEFC のプロジェクト立ち上げ前の海外調査で多くの研究機関を訪問したが、印象に残ったいくつかを紹介したい。

①Du Pont 社の Nafion®膜の製造工場(Fayetteville,NC,USA)で、訪問時の情報交換において、テフロン[®]の発明後に Nafion®の発明に至った開発動機を聞いたこと、筆者のプレゼンの最後に Nafion®を使用した電気化学プロセスはライフワークであると伝えたときに現地スタッフに喜んでいただいたこと、膜製造の最終工程、熱可塑性をもつ前駆体の XR 樹脂の幅広のフィルムを加水分解して Nafion®にする工程や膜の品質管理の現場を見学できたことなどが印象深い。②カナダでは、マニトバ州政府の小型ジェット機で州都ウィニペグから北に 800km 飛行したところにある水量が壮大なネルソン川にカスケードにいくつもの発電所が建設されているがそのうち建設中の水力発電所 (1330MW) を寒さ (-39℃) に震えながら見学した。とにかくカナダは化石資源も豊富だが良質な再生可能エネルギーも膨大であり、資源の乏しい日本か

らするとうらやましい限りであった。③1992 年、PEFC のフロントランナー(ベンチャー)企業であった Ballard Power Systems 社を訪問、カナダ B.C.州のサポートで試作中の燃料電池バスを見学、相手も筆者を知っており意見を求められたが、当時は「近未来の普及は経済性の観点から難しいのではないか」と言うしかなかった。

＜研究会設立等関西での取り組み＞燃料電池車 FCV の開発競争が話題になってきた 1995 年のある日、関西の電池技術等の発展に貢献された池田宏之助氏（元三洋電機）が筆者の研究部長室に来られ、「PEFC の生きた技術情報を交流する場を関西に作るべきではないか」との相談を受けた。その趣旨に賛同し池田氏とともに研究会会員の勧誘に自動車メーカーなどを回ったことがあった。幸い目標の企業数に達し大阪科学技術センターの燃料電池部会の一部として発足することになった。

PEFC の将来にとって基礎研究が重要との意見や、プロジェクト参画企業の担当者からこれからの学生人材の採用を考えると PEFC 研究を大学に広げてほしいとの要望も聞いていたので、池田氏とともに京大の小久見善八教授に相談し、大学生・院生を主体にした基礎研究会が発足した。しかし、その後、NEDO の提案公募制度が発足し PEFC 研究が一举に大学に拡大したのでその必要性はなくなった。

＜その他＞筆者が出向先の経産省技術評価調査課企画官から産総研関西センター所長代理として関西に戻った 2006 年当時、二階俊博経済産業大臣（和歌山県選出議員）によって和歌山県田辺市で「一日経済産業省 in 和歌山」が開催された。筆者はかつて和歌山県工業技術センター所長に出向した関係で出席したが、本省の局長クラスがほとんど来られていた。その中に当時原子力保安院の広瀬研吉院長（前述の元燃料電池研究開発官）も出席されていて、6,7 年ぶりにお目にかかった。当時は燃料電池自動車開発が世界で話題になっていたこともあって、開口一番「竹中さん、あの時に PEFC プロジェクトを立てておいて良かったね」と二人で握手したことが強く印象に残っている。

1.7 水電解槽の将来

最後に、水電解技術の将来性について言及すれば、再エネ電力から水素への高効率エネルギー変換手段としての役割がますます重要になると考えられる。海外の再エネ水素のサプライチェーンにおける現地の大規模水電解プラント（数万 m^3/h 以上）にはアルカリ水電解が適しているだろう。一方、国内の中小の再エネファームからの水素変換・貯蔵・利用を想定すれば、設置面積に制限、負荷変動追随性、安全性、高純度ガス、メンテナンスフリーなどが要求される中小の水電解には SPE 水電解が適することになると考えられる。

様々な需要範囲が広がった場合の SPE 水電解槽の量産と経済性を考えれば、現状の燃料電池自動車の PEFC スタック製造技術や制御技術等を水電解用に改良することで達成できると考えられる。稼働電流密度に関しては、接合体と陰陽極の支持給電体を一体成型によって機械的強度も高まるので、膜抵抗と電流効率の最適化を考慮した膜厚の低減化を図ることにより、おそらく $300\text{A}/\text{dm}^2 = 3\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の電流密度電解も可能となって、水素コストも相当低減されると考えられる。一方、様々な水素需要量に対しては、膜等の構成材料の歩留まりを考慮した最も経済的な電極面積の標準セルを定め、これを積層した標準モジュールを製造、比較的少量の水素需要に対してはモジュールのセル数や稼働電流密度で対応、大量の水素需要に対してはモジュールの数で対応できる。例えば、電極面積 0.25m^2 ($50\text{cm} \times 50\text{cm}$)、50 セル、電流密度 $30\text{kA}/\text{m}^2$ ($=300\text{A}/\text{dm}^2$)、電流効率を 0.97 とすれば、1 時間当たりの水素発生量 $152\text{m}^3/\text{h}$ となる。モジュールの大きさは、マニホールド（モジュール内の気液の流路）、各セルのシール部分の幅、端板厚さを考慮すれば外寸法は 60 幅

×80cm 高さ×70cm 長さで極めてコンパクトである。仮に 100 セルのモジュールにすれば約 300m³/h の製造能力、大量水素に対してはモジュールを 10 個連結すれば 3000m³/h の生産システムとなりうる。10～10,000m³/h の範囲を同じ大きさのセルを用いてセル数やモジュール数で対応でき量産による経済効果も大きくなると考えられる。

1.8 第 1 章 おわりに

日本の水素エネルギー研究開発の経緯を振り返ってみると、オイルショック後の 1974 年度に SS 計画が発足によって水素エネルギーの技術開発が開始されたものの 1985 年度に縮小、しかし、1993 年度に地球温暖化問題の顕在化を背景に海外の膨大な再生可能エネルギーを水素に変換し世界的な再エネ水素のサプライチェーンを構築するといった壮大な構想の下に WENET 計画が 1993 発足した。しかし、年数の経過とともに、その実現化に疑問が呈され、明確な答えが得られぬまま世間から大きな注目を浴びることなく経過した。その頃に水素を燃料とした PEFC 搭載の FCV が登場し、世界の自動車メーカーが開発競争をするようになった。それまでの民間企業は水素エネルギーに対して主に国主導のプロジェクトへの参画に止まりごく一部の企業を除き企業自らが本格的に投資する状況がなかったが、FCV の登場を契機にロケット燃料や特殊用途以外の初めて水素エネルギーに対する具体的な民間需要の期待が高まった。その後、性能的には優れた FCV が開発されたが、水素供給ステーションの急速な普及が困難な問題もあって、当面リチウムイオン電池搭載の電気自動車の方に世間の注目が移行しているのが現在である。

以上のように、日本の水素エネルギー関連プロジェクトは欧米とは異なり盛衰を繰り返して経過してきた。とはいえ、近年の地球環境問題を背景として「再生可能エネルギー利用拡大」が推進され、再エネ電力の低価格化が急速に進み、特に EU においては連携系統電力に余剰が生まれるようになり、「水素」への多様な変換利用の必然性への理解や期待が高まりつつある。日本ではまだ本格的ではないにしろ最近の「水素のサプライチェーンの構築」の動向を見ると、産業界が自ら投資して技術開発をするようになりつつあるようにも見える。人類にとって将来の「低炭素社会」実現が不可避になった現在、多様なエネルギー利用形態・エネルギー産業が創出されることは必然で、「水素エネルギー」もその中核技術の 1 つになる可能性が大きいと考える。

「将来の水素エネルギー社会の実現」という概念から見ると、現在は山あり谷ありの長い道のりのほんの一里塚に過ぎないであろうが、SS 計画を契機に四半世紀近く研究開発に携わり、その後も間接的に支援してきた筆者にとってはようやく一里塚に辿り着いたあるいは辿りつつあるとの思いが強い。将来「水素社会への道程」という表題の何万ページもある本が出版されるとすれば、第 1 章のほんの 1 ページでもその役割を何とか担い、次世代の若い研究者に繋ぐことができたように思うというのは言い過ぎであろうか。

顧みれば、通産省傘下の国研、大工試の当該研究室に配属され、同じ研究テーマ一筋に、かつ研究予算に困ることなく研究開発に従事できたことは幸いであったと思う。

第2章 固体高分子電解質を用いた他の電気化学プロセスへの展開

筆者らの研究室の主業務であった水電解と燃料電池を含め、企業からの技術相談等に端を発してあるいは筆者らの発想によって研究開発を実施したその他の電気化学プロセス(①～⑦)の原理図の一覧を図15に示す。青枠は原料物質を赤枠は目的とする物質を表している。⑦は水電解としても燃料電池としても作動する可逆セルで、本章最終節で触れる。以下、それぞれのプロセスについての結果を簡略化して記載する。なお、第1章と同じく筆者の雑感等も記載させていただいた。

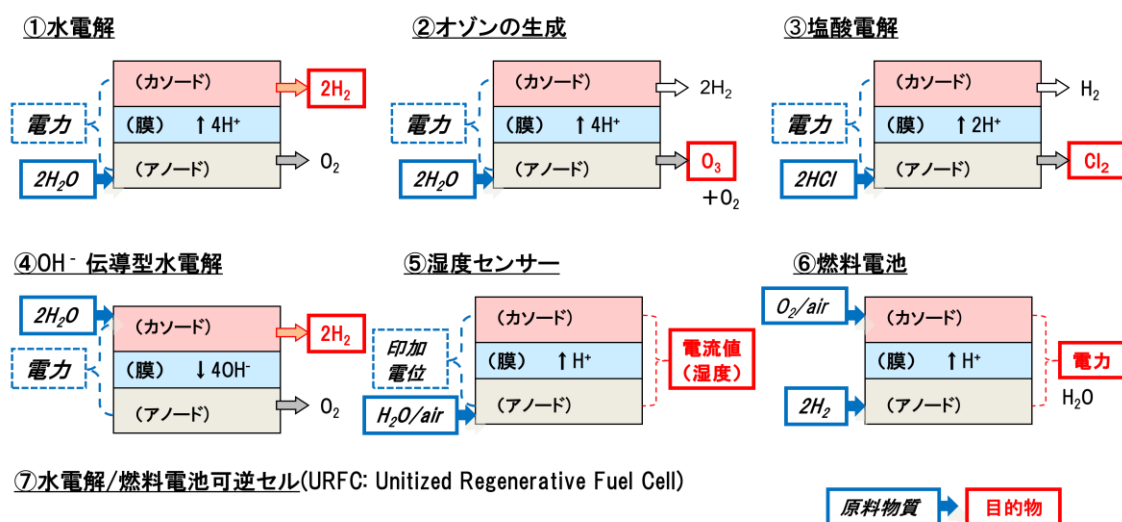


図15 筆者らの研究室で実施した「膜・電極接合体を用いた様々な電気化学プロセス」

2.1 SPE 湿度センサー (1983 年)

1983 年頃、白金電気メッキや貴金属特殊試薬を取り扱う石福金属工業(株)の技術者に接合体製造の技術指導を行っていたが、ある日、接合体を用いて湿度センサーに応用できるのではないかと相談を受けた。そこで、その可能性を確認するため、他の研究部からもらい受けた精密湿度制御装置内に、図16に示すような測定セルを設置し、接合体の細片(数ミリ角)に両側から電極端子を押し付け、電圧を印加すると、空気中の水分が陽極側で分解され、電流が流れることを確認した。各湿度(10～90%)における電圧と電流値の測定から水分の供給が追い付かず急に電圧が上昇し限界電流密度に達する。一定の電圧(3V以上)を印加して湿度と電流値(電流密度)の関係を求めると図17のように比較的広い湿度範囲で良好な直線関係を有し湿度センサー素子として使用できることを見出した^{32,33)}。

素子の大きさや膜種、電極の異なる試料を用いて、応答速

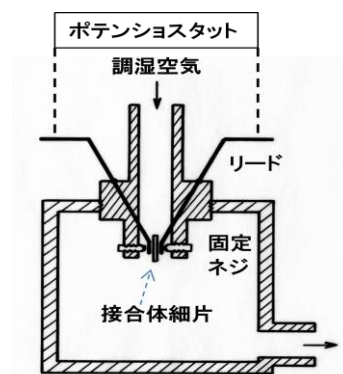


図16 湿度センサー測定セル

度や最適印加電圧の測定やなぜ直線関係が得られるかなどの機構解明を行った。詳細は省略するが、膜と陽極の接触界面が反応場所で水分がすぐさま電解されるので水分濃度が、水分含有した空気と接する陽極層外表面とは水分濃度差が生じる。つまり、陽極（多孔質）層（数 μm ）が水蒸気の拡散層となる機構で限界電流と相対湿度が直線関係となることが分かった。SPE 湿度センサーと名付けたが、特徴としては湿度と良好な直線関係を持ち、高湿度範囲の測定が可能。素子材料は化学的、熱的に安定であるため長寿命で使用条件が広い。素子サイズを小さくできる（ $0.01\sim 0.04\text{cm}^2$ ）ことから、量産可能で経済性も高くなる可能性があるとして公表した。

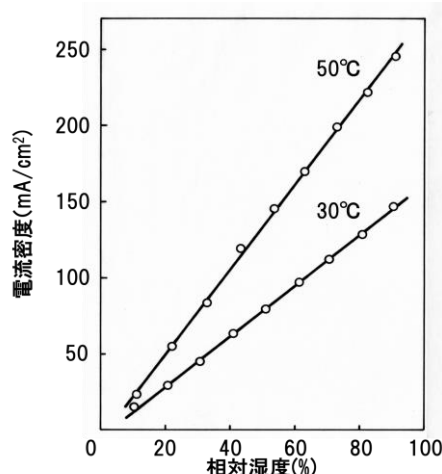


図17 相対湿度と出力電流密度の関係
(30、50°C)、印加電圧3.5V、
Pt/Nafion®120/Rh(0.1cm²)

た。本業（SS計画の研究開発）が忙しいためその後の研究を停止したが、後年、某企業から技術相談を受け、技術指導契約を締結後、湿度センサー用接合体を提供し、その試験結果の報告も受けた。当会社の技術指導終了後の経緯については不明である。

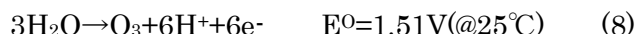
「雑(4)」 湿度センサーや「企業とのかかわり(3)」の(2)において検討した SPE 水蒸気電解の経験から、接合体を挟んで陰極室と陽極室を分離すれば、陽極室の除湿が可能なが分かる。大工試の接合法等の特許期限が過ぎた後年であったが、某企業から接合法の技術相談があった。テープビデオデッキのヘッドの狭い空間の除湿に接合体を用いていたと聞いた。ふと、実用化時の接合の特許実施許諾はと思ったが野暮なことは聞かず大工試の接合レシピを当該企業に提供した

2.1 SPE 水電解によるオゾンの生成 (1986～1989 年)

SPE 水電解によるオゾン製造について(株)笹倉機械製作所から技術相談があったことは前記「企業との関わり(3)」で述べた。ここでは、まず、過去の水溶液を用いた電解オゾンの技術的な経緯および SPE 水電解によるオゾン生成について記述する。

2.1.1 技術的背景

水電解の陽極反応（酸素発生反応）は以下の(7)式で表され、一方、水電解によるオゾンの生成反応は(8)式となる。



オゾン発生反応の理論電位は、酸素発生反応より高く、平衡論的には酸素発生反応が優先的に起こりオゾンは発生しない。しかし、電極材料、電解質溶液、電解温度などの陽極電位を高める条件を選択すれば、酸素発生とともにオゾンが生成する。

電解質溶液を用いた電解によるオゾンの生成に関する研究は古く(1900 年～)からなされ、電極に Pt、電解質溶液に高濃度の硫酸、過塩素酸、リン酸、フッ化ホウ素酸などの溶液を

用い、低温、高電流密度などの条件が必要であった。近年（1980 年前後～）になって二酸化鉛（ PbO_2 ）電極が比較的温和な条件でオゾン発生することが分かった経緯がある。しかし、二酸化鉛電極は電解中に電極の消耗・剥落が激しいため実用化に域に達していないのが現状であった。

ブラウンボベリ研究所（スイス）の S. Stucki らによる SPE 水電解によるオゾン生成の最初の論文³⁴⁾は、Nafion[®]120 膜の片面に Pt を接合してこれを陰極とし、 PbO_2 を電着した多孔質チタン焼結体を陽極として無接合の膜面に押し当てて水電解すると、高電流密度（ $100\sim 130\text{A/dm}^2$ ）、セル電圧（ $\sim 3.5\text{V}$ ）、常温付近（ $25\sim 30^\circ\text{C}$ ）で高濃度オゾン（ $15\sim 20\%$ ）が得られ、かつ長時間の耐性を持つというものであった。

2.1.2 SPE 水電解によるオゾン生成の機構

上記の論文を契機に大工試において筆者らは㈱笹倉機械製作所に技術指導を実施し、当該企業によってオゾン発生装置が 1987 年に実用化された（筆者が知る用途や販売状況については本節末の「雑(5)」で記載）。装置の特徴は、当時市販されていた無声放電式オゾナイザー（ $1\sim 5\%$ ）と比べて、高濃度のオゾンガスやオゾン水が得られる、かつ、放電時の不純物金属ミストを含まないクリーンなオゾンガスが得られるなどであった³⁵⁾。

一方、筆者は、なぜ SPE 水電解法で高濃度オゾンが得られるか、なぜ水溶液電解の過去の報告のように PbO_2 電極が劣化・剥落しないのか、また、電解開始後オゾン濃度が徐々に高くなって一定オゾン濃度に達するのに時間を要するのかなど研究者として不明な点があったので、さらに実験を重ねた。

一般的な PbO_2 電極作製法に用いられる電極基材に硝酸鉛（ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ）浴で電着すると β PbO_2 を主体とした γ PbO_2 が混在する多結晶形態の PbO_2 電極ができる。この電極を用いた電解後の X 線回折分析では β PbO_2 が増加していることが確認できたが、混晶であるため、電解後の生成場所や結晶形態が不明確であった。そこで、浴の検討を行い、ホウフッ化鉛 $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ 浴を用いれば、 β PbO_2 単一組成で層状構造を持ち比較的平滑な表面を有する電極を作製できた。これをモデル電極として用い電解（ $@100\text{A/dm}^2$ ）を開始した。オゾン濃度が安定するまで数十時間を要した。そのまま電解を継続、約 150 時間後に電解を停止し、セルを解体して陽極表面の観察と分析を行った。

これら結果から、想定されるオゾン生成時の挙動の模式図を図 16 に、電解後の陽極表面の SEM 写真をその右に示した。通常の SPE 水電解では膜内の電流分布ほぼ均一であるが、オゾン生成では陽極を膜に押し付けているだけであるため、電流は膜との接触界面に集中するため陽極電位はより高くなり(8)式のオゾン生成反応が起こりやすくなる。同時に強酸性雰囲気と非常に高い陽極電位下にあるため陽極 PbO_2 の部分的な溶解が起こる。溶解した鉛イオンはすぐさま酸化され、図 16 右の SEM 写真に示したような基材の β PbO_2 とは明らかに結晶形態が異なる微粒子状 β PbO_2 （数 $\sim 5\mu$ ）の集合体が形成されている。オゾン生成に活性な β PbO_2 になる。以上のことから、電解開始後オゾン濃度が一定になるのに比較的時間を要するのは電解質膜との接触界面において、高活性微粒子状 β PbO_2 層が接触界面を覆

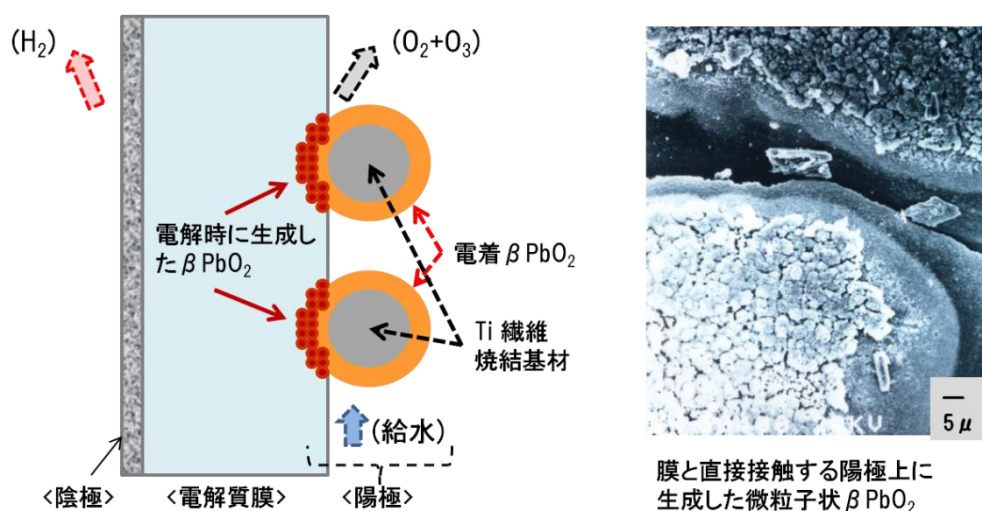


図16 片面接合体と電着 β PbO₂ 陽極を用いた
オゾン生成の模式図

うのに要する時間と解釈できた。また、過去の水溶液電解質を用いた電解の文献では、再析出した β PbO₂ は溶液中に分散・崩落する現象が起こるが、SPE 方式の場合には膜との接触界面で起こるために高活性再析出 β PbO₂ 粒子集合体も接触界面に固定される。このため、剥落することなく長期の寿命を持つ結果をもたらすと推測された^{36,37)}。なお、電着した陽極の PbO₂ が γ と β の混晶であっても、膜／電極の接触界面に高活性微粒子状 β PbO₂ 層が生成するので一般の PbO₂ 電極作製法が適用できることになる。

以上をもって大工試におけるオゾンに関する研究を終了した。

「雑(5)」

<オゾン発生装置の実用化>「企業との関わり(3)」で記載したが、(株)笹倉機械製作所は1987年11月に世界で初めてSPE水電解方式のオゾン発生器[商品名:オゾンマスター、巻末写真集図3参照]を実用化した。以降、毎年大工試にご挨拶をいただき販売実績状況などの説明を受けたが、約7年後の1995年時点までの累積納入実績は、発生装置単品で200数十台、浴槽水・殺菌用システムとして150台以上、プール水浄化殺菌用システムとして100台以上とのことであった。その後の動向について筆者は把握していない。

<特許?>上記企業が実用化する以前に筆者は特許上の問題がないか気になっていた。IEA水素のタスクVIIの会議(ベルギー、ブルッセル)にSS計画推進本部の研究開発官の代理で参加することになったので、その帰りにスイスのバーデンに所在するブラウンボveri研究所のDr. S.Stucki(上記開発の契機になった報文の筆頭著者)を訪ねることにした。ブラウンボveri社は古くから商業用アルカリ水電解(図14の商業用アルカリ水電解槽の1.)も開発しており、SPE水電解については、GE社、大工試に次いで研究を開始した企業で、彼もその研究スタッフで、国際学会で顔見知りであった。「SPE水電解によるオゾン生成装置を実用化したいと言っている日本企業があるが、特許上の問題はないか」と尋ねたが当該研究者からは「問題がない」との返答であった。

2.2 SPE 塩酸電解および過酸化水素製造のオンサイト装置 (1984年～1988年)

1983年頃に、企業の来訪を受け、SPE塩酸電解法の開発も検討したことは、第1章の「企

業との関わり(2)」において触れた。その後、研究室で SPE 塩酸電解の本格的な研究を始めることになった。その事情について次に記載する。

当時、別の研究室（大工試第 5 部水素化学研究室）では SS 計画の「熱化学法水素製造技術」の研究を担当していた。世界中で化学反応の組み合わせからなる理想的な熱化学サイクルの研究がなされていたが、最大の問題は進行度の悪い反応を必ず含みプロセス化が困難であったことである。このため化学反応の一部を電解反応に置き換えるハイブリッドサイクルが提案されていた。水素化学研究室の上原研究員（上原 斎氏）は、臭素酸電解、塩酸電解を含む臭素系や塩素系のハイブリッドサイクルの研究を担当し、それぞれ熱力学的観点から、水から水素への総合エネルギー変換効率を評価し、ハイブリッドサイクルが水電解水素とエネルギー的に競合するために必要な臭素酸電解および塩酸電解の槽電圧を解析していた。これを検証するため上原研究員は低い槽電圧が期待できる SPE 臭素酸電解の実験を筆者らの研究室で実施していた。1983 年度末に SS 計画の熱化学法水素製造プロジェクトの終了と同時に研究部の再編で上原研究員は筆者らの研究室に配属され、SPE 塩酸電解の基礎研究を実施することになった。SPE 塩酸電解は、過去 GE 社が副生塩酸からの塩素回収や水素/塩素燃料電池と組み合わせた電力貯蔵を目的に 1979 年に SPE 塩酸電解槽（GENOR®槽）を開発³⁸⁾したが、その技術内容や理論的背景などが不詳であった。

このような背景もあって、1984 年に鳥養研究室長が工技院の公害特別研究に「難分解性中小排水の効率的処理システムに関する研究 II. 高効率電解装置の開発(1985FY～1987FY)」を提案し採択された。目的は、難分解性化合物を含む中小規模の排水処理に塩素ガスを使用した酸化分解法が適用されているが、塩素は比較的高価で、かつ輸送・貯蔵に保安対策を要する。そこで、処理システムに組み込みやすい塩素ガスのオンサイト製造装置の開発を目標に研究を実施することになった。加えて、同じく排水処理に用いるフェントン試薬に必要な過酸化水素のオンサイト生成装置の開発もサブテーマとして試みることになった。

2.2.1 オンサイト SPE 塩酸電解装置の開発(1985－1987FY)

高効率高電流密度電解が可能でコンパクト化ができること、原料塩酸を陽極側に塩酸を供給するだけでよくシステム全体の単純化も可能で、オンサイト装置に適した方法である。

しかし、SPE 塩酸電解の場合、腐食性が激しいので、SPE 水電解に用いる槽構成材料を大幅に変更する必要があった。例えば、接合電極に Pt を、あるいは Pt メッキした給電体を用いると塩酸/塩素ガス発生雰囲気では Pt が溶解されて耐久性がない。さらに、工業的電解槽では高濃度塩酸濃度(20wt%以上)を保つために塩化水素ガスを注入して電解操作を行うが、オンサイト装置ではそのような操作は明らかに不適であり、むしろ、コスト低減や取り扱い易さを優先して原料塩酸の利用率を可能な限り高めることが必要となる。このためオンサイト装置用の最適運転方式も検討した。

実験室規模の 80mm φ のセルを用いて電解特性、耐性試験も含めた材料評価、合理的な運転方式の検討を上原研究員と鳥養室長が中心となって行った。その結果、接合体として

は IrPt/ Nafion®117/PtIr、陽極側の給電体 (Ti) は Pt メッキでは耐性がないので熱分解による IrO₂ 被覆をしたものを用いた。また、運転方式については、検討を重ね初期高濃度塩酸(約 20wt%) から電解を開始し低濃度塩酸(約 5wt%)まで電解するバッチ式とし、これを自動的に繰り返す方式とした。この方式により使用現場での塩酸利用率は 94%程度となる。以上の実験室規模のデータに基づいてオンサイト装置の設計試作を行った。電解槽は角型で接合体面積は 400cm² (20×20cm 角)、2 セルがからなる電解槽を 2 槽とし、塩素発生能力は 1kgCl₂/h (50A/dm²時) でシステムを設計した。

試運転においては発生する塩素ガスの処理能力の限界から 1 つの電解槽 (0.5kgCl₂/h) で運転を行った。塩素ガスは強い毒性を持つため屋外の水槽 (プール) の上に仮の実験小屋を建て、電解装置から排出する塩素を NaOH 溶液に吸収させた後、生成した次亜塩素酸ソーダを電解還元して NaCl として処理する電解槽を付設した。電解システムは、気液分離器と貯槽を兼ねる容器内に、塩酸濃度を計測する導電率計とレベル計を設置し、自動的にサイクル(20wt%⇔5wt%)を繰り返すように制御した。なお、安全対策としては塩素モニター電極を取り付け、槽電圧異常、レベル異常に応じてシャットダウンするシステムとした。

最終年度 (1987 年度) に完成した装置の写真を図 17 に示した。上原研究員は米国ブルックヘブン国立研究所に留学、鳥養室長が退官された時期だったので、筆者が中心になって試験運転を行った。試運転は安全性や保安上、連続運転ができないので、運転を原則平日の日中だけに限定し、約 3 か月実施した。試運転の詳細な結果³⁹⁾は省略させていただくが、それまでの実験室規模の 80mm φセルで上原研究員らが積み上げた基礎的データから想定された性能をこの規模で確認した。

なお、後年、上原氏は「固体高分子電解質を用いる塩酸と臭化水素酸の電気分解に関する研究」で工学博士号(1989 年：京都大学)を取得した。

「雑(6)」

<実用化の見通し?> 上記オンサイト装置の試運転においては、僅かに漏れる塩素臭や原料高濃度塩酸貯槽からのヒュームに悩まされた。これらの課題は技術的に対策可能であろうが、実際の排水処理への適用に対しては、むしろ従来から現場で使用されている塩素ポンベのほうが簡便で経済性が高いのではないかというのが筆者の実感であった。将来実用化されるとすれば、研究機関等で使用する塩素ポンベの代替として発生量が少なく安全性を完全に担保した小型発生器などが適しているかもしれない。

<興味深い現象> 試運転においては、興味深い熱力学的現象を経験した。定格運転 (50A/dm²) をする前に低電流密度 (10A/dm² 程度) で慣らし運転している時に、塩酸循環液ガラス貯槽 (上図左) が室温より



図 19 試作した SPE 塩酸電解装置

(左)電解部、(右)制御記録・電源部

冷たくなることであった。第1章の1.2.3節でも触れたが、電解プロセスには、熱力学的に電気と熱が必要であるが、あまりにも高効率で過電圧や抵抗による排熱が不足して、循環液から熱を奪うためであった。熱力学の正しさを実感するとともに、SPE 水電解においても外部からの排熱等を利用して理論稼働電圧以下、つまり 100%以上（120%以下）のエネルギー変換効率を得る可能性に思いを馳せた。

2.2.2 過酸化水素生成装置（1987-1988）

公害特別研究のもう一つのテーマである過酸化水素のオンサイト装置は筆者が担当することになっていたが、初年度は工技院に出向していたので、残り2年の研究期間で基礎的研究から最終的には装置化をしなければならなかった。

過酸化水素の工業的製造法はアルキルアンスラキノンを用いた自動酸化法などがあるが、これらの製法は、必要時、必要量だけ製造、操作性と保守が容易や経済性といったオンサイト装置に要求される事項から見ると、適用できない製法であった。

当初は、SPE 水電解の陰極を空気電極とし酸素還元反応を利用して直接過酸化水素を生成させる研究をしようと考えていたが、難しい反応で基礎研究に相当長い年月を要するため、研究期間内でオンサイト装置を試作するのは無理な方法であった。

難分解性の排水処理に用いるフェントン酸化処理においては試薬として硫酸酸性（pH2~4）の過酸化水素が用いられる。また、過酸化水素はアルカリ溶液では不安定であるが酸性溶液ではかなり安定で、短期間であれば貯蔵ができ、製造規模が小さな装置でも不使用時に電解をして貯蔵できることになるので装置の稼働率向上が期待できる。

これらの観点から C. Kuehn らの文献⁴⁰⁾（図18左上のA方式）に着目した。文献には炭化水素系アニオン交換膜に耐性がないことが記載され、また極めて低い電流密度（4A/dm²以下）で実用化には課題が多い方法であった。しかし、筆者らは次節で述べる日本で開発された化学的安定性に優れたフッ素系のアニオン交換膜を入手できる状況にあったこと、

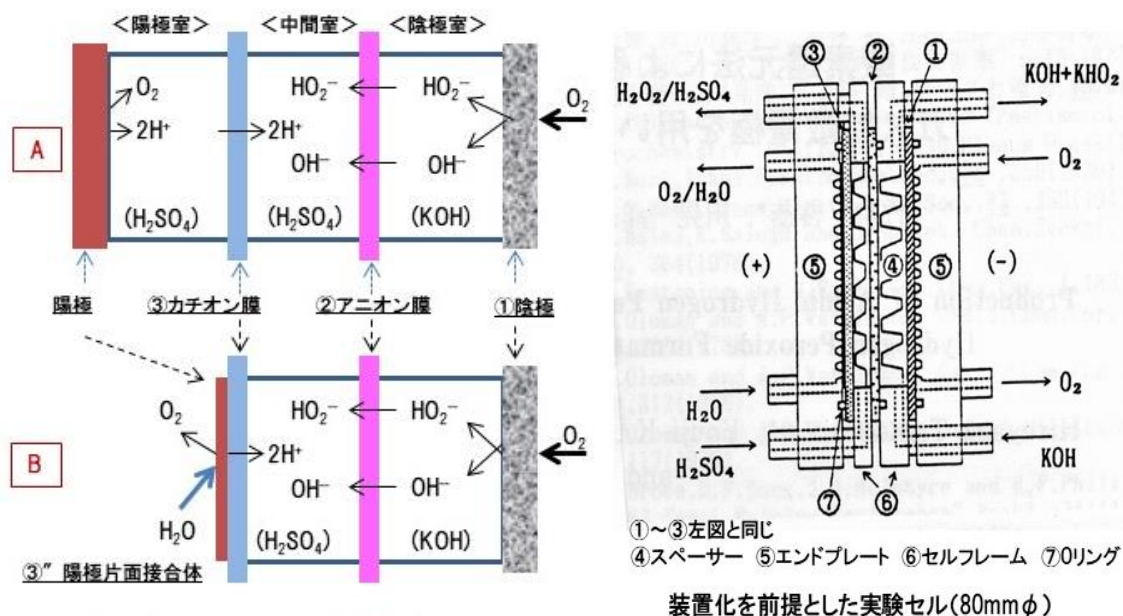


図18 中間室における過酸化水素生成の原理図

SPE 電解技術の一部適用して、改良した方式（図 18 左下の B 方式）にすることで電解セルの抵抗を低減することで電流密度を高め、装置化することを試みた。反応式は以下の通り。

(a)陰極： $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ 、(b)陽極： $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 、陰極室で生成した HO_2^- と OH^- がアニオン膜を、陽極で生成したプロトン H^+ がそれぞれ中間室に移動し、(c)反応 $\text{HO}_2^- + \text{OH}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ によって 中間室で過酸化水素を生成する。なお、(d)全体反応 $1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ である。

図 18 右に最初から装置化を前提にした実験セル（80φ：50cm²）の構成を合わせて示した。研究課題は、まずは、陰極の高効率ガス拡散電極の開発の他に、アニオン交換膜中のイオンの透過挙動、電解中の各イオンに伴う水分移動や電解質の膜中の拡散量の測定等装置化に必要な化学工学的検討を行った。電極の開発では上記(a)式の副反応（ $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$ や $\text{HO}_2^- \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{OH}^-$ ）を抑制する電極材料を開発、液漏れがなく、良好な導電性を持つ電極—撥水層—支持体の三層構造を持つガス拡散電極を開発した。また、アニオン膜中の HO_2^- の OH^- の移動度の比（0.27）を測定し、両イオンの移動度の差と電極の電流効率のバランスによって陰極室の定常濃度が決まることなども明らかにした。その他装置設計にあたっては、カチオン膜とアニオン膜を透過する水と電解質の移動現象の解明が各室の溶液管理のシステム設計上必要であった。検討結果^{41,43)}については省略させていただくが、電流効率 70～90%のガス拡散電極を用いた場合、10～15A/dm²において中間室から 6～7%の過酸化水素溶液が得られた。最終的に製作したオンサイト過酸化水素生成装置を図 19 に示した。



図 19 過酸化水素製造装置

「雑(7)」

オンサイト装置を一応初期研究計画通りに完成させたが、酸素還元法は研究課題としては興味深いものの、実用化の視点から見れば、複雑な装置になり、コストも安価にならない。過酸化水素は入手が比較的容易であることから、装置化に苦労はしたものの実用化はかなり難しいというのが筆者の率直な思いであった。

2.3 OH⁻イオン伝導型 SPE 水電解（1987－1989）

1986 年のソーダ工業技術討論会において東洋曹達工業(株)の発表⁴⁴⁾でフッ素樹脂系のアニオン交換膜が開発されたことを知った。アニオン膜の製法は図 1 のフッ素系のカチオン交換膜（スルホン酸基、カルボン酸型）を出発原膜として用いこれを反応加工して末端基をアニオン化したものであった。炭化水素系のアニオン交換膜は従前から市販されていたが、

フッ素系は世界で初めてであった。炭化水素系より耐久性・化学的安定性が高いという発表であった。本稿で述べてきた SPE 水電解は Nafion®膜に代表されるフッ素系のスルホン酸膜で、膜が強酸性であるため使用できる触媒電極は貴金属系に限定されてしまう。しかし、アニオン膜であれば、膜がアルカリ性であるため、ニッケル等のより安価な金属を触媒電極に使用できる可能性があると考えた。そこで、当該企業の技術者に主旨を話して、フッ素系アニオン交換膜の提供をお願いした。いくつかのスペックの中から、耐塩基性、耐熱性に優れる SF-17 膜を提供していただいた。

この場合、図 15 の④に示したように膜中の伝導イオンは OH^- イオンで、水は陰極に供給することになる。電極反応はアルカリ水電解（図 2-2）と同じである。



膜への触媒電極の接合は、膜がアニオン膜であるため「吸着還元成長法」が適用できないため、金属イオンを膜に吸着（イオン交換）されないカチオン型塩（ NiCl_2 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ など）を用いて「還元剤浸透法」（1.3.4 節 p.4）を適用して Pt、Rh、Ni の接合体を作製し、実験室規模の電解セル（10 mm φ）に純水を供給して水電解を試みた。

その結果、陰極から水素、陽極から酸素が発生し、 OH^- イオン伝導型 SPE 水電解が原理的に可能であることを確認した⁴⁵⁾。しかし、低い電流密度（ $10\text{A}/\text{dm}^2$ ）においても初期槽電圧は 3.3V 程度と極めて高いこと、槽電圧収支を測定したところ、オーム損は予想通りに小さいが、陰極過電圧(1.2V)と陽極過電圧(2V)が非常に大きく、陽極過電圧が時間とともに徐々に上昇することを確認した。アルカリ水電解と比べて、膜中を移動してきた OH^- イオンと接触する膜／陽極界面のごく狭い電極表面に限定されてしまうため陽極反応が極めて起こりにくいと考えられた。そこで、供給純水に替えてアルカリ水溶液を供給したところ 1.8V($10\text{A}/\text{dm}^2$)も減少した⁴⁶⁾。その後、電極材料等の改良研究を実施したが、膜の化学的安定性やアルカリ水溶液電解を凌ぐ性能向上が見込めないことから研究を停止した。今後、革新的なアニオン交換膜の出現と、陽極反応場の拡大手法の開発が望まれる。

2.4 水電解／燃料電池可逆セル（1992～1999 年）

2.4.1 構想

前述のように SPE 水電解（RITE：1991FY～、WINET：1993FY～）、固体高分子形燃料電池（1992FY～）については国のプロジェクトになって民間企業主体で研究開発されるようになった。筆者は国研として次の 10 年後の国のプロジェクトになる関連技術開発シーズは何かを考えていた。その 1 つが水電解／燃料電池可逆セル（URFC：Unitized Regenerative Fuel Cell）であった。SPE 水電解と PEFC の電極反応は互いに逆反応であり、使用されるセル材料も類似しているので、技術課題を解決すれば 1 つのセルで両方のプロセス（水素製造と発電）が可能になるかも知れないと考えていた。当時想定した用途は、安価な夜間電力を用いて水電解によって水素・酸素を製造し、昼間に燃料電池作動させて、電力と熱を供給するエネルギーシステムである。筆者の経験から水電解においては

研の研究室で預かることになった。北澤氏に与えたテーマが上記の「燃料電池・水電解可逆セルにおける電極触媒の研究」であった。その技術的課題について触れると、膜への電極接合法は PEFC と基本的に同様な製法にならざるを得ないが、仮に現在の PEFC をそのまま水電解に適用すると、陽極の Pt の触媒担体や集電体に使用される炭素材料がすぐに酸化分解されてしまう。また、PEFC では Pt は優れた両極の電極触媒であるが水電解では前述 (1.3.7 図 4) のように陽極過電圧が大きく効率が低下するなどの問題がある。そこで、この問題を解決する URFC に適した電極触媒の研究によって、URFC の性能を実験室規模で実証することを目的にした。筆者は研究室にできるだけ迷惑をかけない、また部長職務に支障がないように配慮しつつ、筆者が以前に使用していた PEFC 評価装置を URFC 用に改造し、接合法を指導し、研究を開始した。また、電極触媒の合成法など未経験の研究課題が生じたときには自ら院生と一緒に実験もしたが、日常的な測定 (表面積・細孔分布、SEM、TEM、X線回折等) などについては、五百蔵勉研究員、安田和明研究リーダー、研究補助員の方々にサポートしていただいた。

研究結果について概略を述べると、白金黒と市販 IrO_2 の混合触媒の適用から始めたが、良好な結果が得られなかった。そこで、研究室で $\text{Ir}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ を合成し、これを前駆体として焼成して表面積の大きな IrO_2 を合成することによって性能が向上、さらに Pt 微粒子に IrO_2 の超微粒子を沈着させる方法などの研究を実施し、酸素還元反応と酸素発生反応の両方に有効な触媒を開発、URFC の作動可能性を実証した。図 21 に Pt と IrO_2 の混合モル比の異なる触媒電極を用いたときの可逆セル特性を示した。

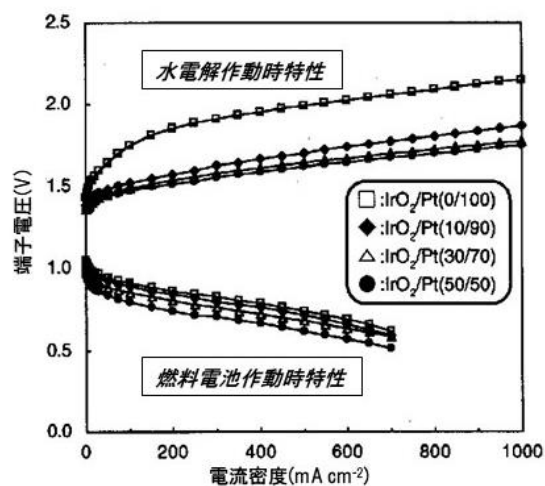


図21 可逆セルの作動特性(80°C)

表3 可逆セルのエネルギー変換効率

Current density (mA cm ⁻²)	IrO ₂ /Pt ratio	ϵ_{FC} (%)	ϵ_{WE} (%)	ϵ_{RT} (%)
300	0/100	56.2	76.9	43.7
	10/90	54.5	90.6	49.4
	30/70	52.0	93.3	48.5
	50/50	48.0	94.6	45.4
500	0/100	50.4	73.8	37.2
	10/90	48.7	86.3	42.0
	30/70	46.2	89.6	41.4
	50/50	42.3	90.9	38.4

ϵ_{FC} : 燃料電池(水素→電気), ϵ_{WE} : 水電解(電力→水素)

ϵ_{RT} : 総合効率 (電力→水素→電力)

Pt のみの場合、燃料電池特性は良好であるが、水電解のセル電圧が予測通りに高くなっている。一方、混合触媒では IrO_2 の水電解特性が発揮されている。表 3 には燃料電池作動時のエネルギー変換効率 (ϵ_{FC})、水電解の変換効率 (ϵ_{WE})、そして、 $\epsilon_{WE} \times \epsilon_{FC}$ で求められる電力→水素→電力へ変換の総合効率 (ϵ_{RT}) を示した。 IrO_2 の比率が高いほど水電

解特性が向上、燃料電池特性が低下する傾向を示すがその差はそれほど大きくない。総合効率からは $\text{IrO}_2/\text{Pt}=10/90$ あたりが最も高くなった。

なお、院生の北澤氏には研究教育と彼のその後の就職に有利との観点から日本開催の国際学会で発表（1998 年）してもらったが、これが日本における URFC の最初の報告⁵⁰⁾になったと思う。1999 年 2 月に北澤氏の修士論文が完成した。筆者も外部依頼で執筆^{51,52)}したが、同年 4 月から和歌県工業技術センター所長として出向することになっていたので、論文化^{53,54)}等その後のことは五百蔵勉研究員、安田研究員にお願いさせていただいた。

以上、第 2 章 終わり

「企業との関わり(5)」

上記高砂熱学工業（株）総合研究所（小澤氏）は、NEDO「エネルギー複合化技術開発の可能性調査」終了後、図 20 の構想をベースに実用化のための詳細な工学的経済的検討を行い、筆者および機械技術研究所メンバー（赤井氏、前田氏など）や他の関連技術企業メンバーも含めた委員会を設置、最終的には当該企業においてテストプラントによる実証試験による研究開発が継続的に実施された。その後の詳細は把握していない。

「雑(8)」

＜公設試への出向＞：筆者はその後、和歌山県工業技術センター所長に出向（1999 年 4 月から 2 年間）した。当時の公設試の課題は研究開発部門強化の流れが一段落していた時代で、従前の中小企業への技術支援業務の強化との合理的なバランスの模索や他研究機関との連携強化が求められていた。これに沿った施策、および個々の職員の特性を一体となって組織に生かせることに腐心した。あらゆる面において多様な中小企業経営者と接触することができたこと、国研とは異なる様々な事象の経験ができ勉強になった。今でもセンターの OB 会に参加させていただき当時のセンター職員と旧交を温めている。

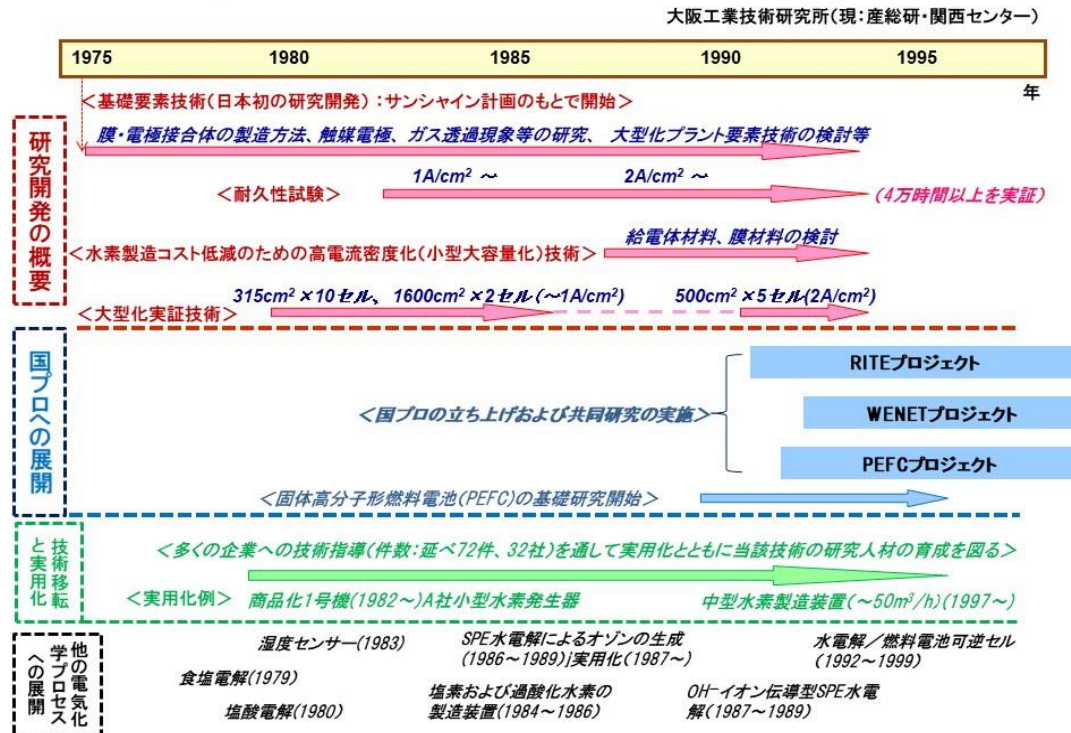
＜本省への出向＞：次いで産業技術総合研究所への移行で組織がドタバタしている中、経産省産業技術環境局技術評価調査課の評価企画調査官として出向（2001 年 4 月から 2 年数か月間）した。既述のように国プロの実践者であった筆者が逆に経産省の中で国プロの評価マネージャーとして働くことは、当初気が重かった。評価課は当時第 2 期科学技術基本計画の下、国の研究開発の評価に関する大綱的指針改定あるいは行政機関が行う政策評価に関する法律案等々の課題を抱えており、従来のプロジェクト評価のマネジメントは筆者に任された。数多くの国のプロジェクト評価（28 件／1 年目）、様々な分野の評価委員（延べ約 200 名）からなる委員会のマネジメントを行う中で様々貴重なコメントをいただいた。2 年目は本省から NEDO への評価事業の移行や日本で初めての評価国際セミナーの開催に携わった。また、米国評価学会の研修等を通じて評価手法の多様性や欧米との評価文化の相違等々横断的に勉強できたことが印象深い。

「謝辞」

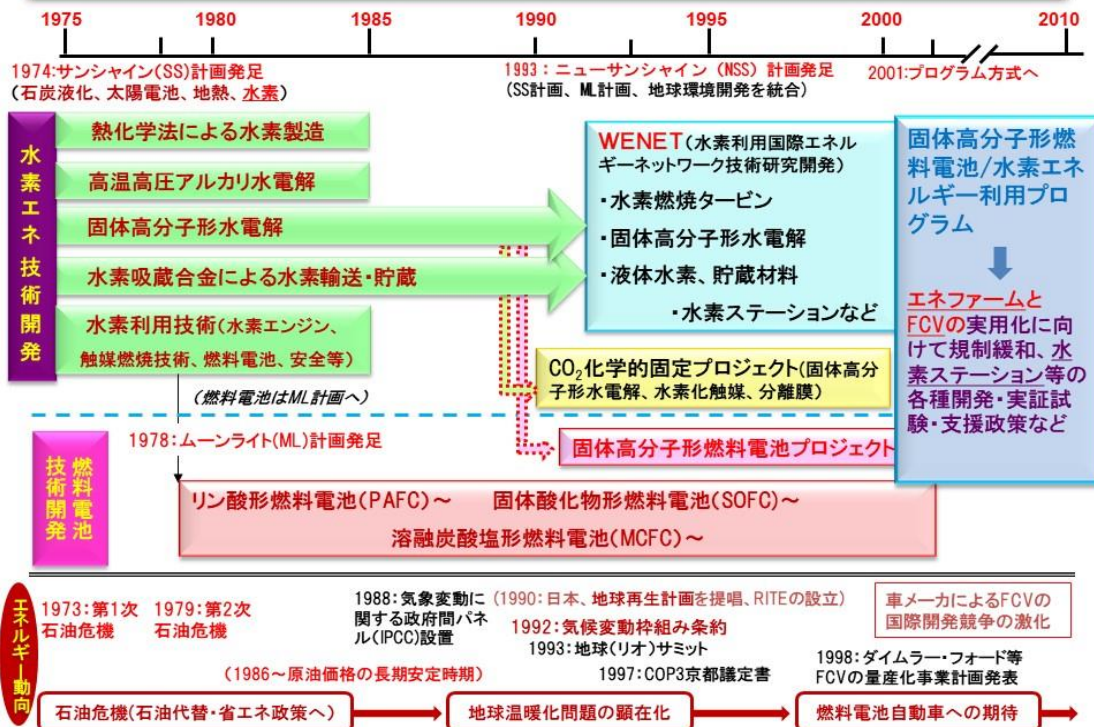
筆者の恩師の京都大学教授の渡辺信淳先生（故人）、米国カルフォルニア大学バークレー校の Neil Bartlett 教授（故人）、公私ともに長年お世話になった大工試の元研究室長の鳥養栄一氏、大工試入所の機会を与えていただいた旧第 5 部研究部長の三宅義三氏（故人）、にご指導ご鞭撻を賜り厚く感謝申し上げます。また、本文中に記載した旧研究室関係の各研究員の皆様、長らく秘書を務めていただいた方々、支援業務を担当いただいた方々、親愛を込めて御礼申し上げます。また、本省旧工技院の研究開発官はじめ予算関係ご担当の方々、そして、「企業との関わり」等で記載した多くの関係企業の皆様および技術指導制度でともに開発に携わった企業技術者の皆様方に厚く感謝を申し上げます。

< 巻末資料 1 >

別図1: 固体高分子形水電解の研究開発の系譜と展開



別図2: 日本における水素関連研究開発プロジェクト(経済産業省)の歴史(1974~2010)



<巻末写真集>



①実用化された初期の小型水素発生器
「(株)スタンダードテクノロジー
日本電池(株)；1982 年末～」



②移動式太陽電池／SPE 水電解水素・酸素供給システム
(水電解システムはトレーラー内)「(株)ほくさん：1984FY 末」



③SPE 水電解法によるオゾン発生装置の実用化例
「(株)ササクラ（笹倉機械製作所）商品名：オゾンマスター」
(1987 末～)



④実用化された水素製造装置例
「(株)神鋼パンテックス：
(1997 年～)」

文献

<第1章>

- 1) "Handbook of Fuel Cell Technology" C. Berger, Editor: H.J.R. Maget p424-493(1968)
- 2) L.W. Niedrach (GE), USP 3,123,697(1964), 3,297,484(1967), 3,432,355(1969)
- 3) 竹中啓恭、鳥養栄一 特願昭 53-110267(1978), JP1134396
- 4) 竹中啓恭、鳥養栄一 特願昭 54-140739(1979), JP1278367
- 5) L. Nutall, Int. J Hydrogen Energy, Vol.2, p.395(1977)
- 6) J.H. Russell and L.J. Nuttall(GE), "Development Status of Solid Polymer Electrolysis for Large Hydrogen Generator", U.S.DOE Chemical/Hydrogen Energy Systems Contracts Review(1978)
- 7) H. Takenaka, E. Torikai, Y. Kawami, N. Wakabayashi, Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conference, Tokyo (1980)
- 8) H. Takenaka, E. Torikai, Y. Kawami, Wakabayashi, Int. J Hydrogen Energy, Vol.7, p.397-403(1982)
- 9) 竹中啓恭、鳥養栄一、川見洋二、若林 昇、境 哲男、電気化学および工業物理化学、Vol.52、No.6、p.351(1984)
- 10) 竹中啓恭、鳥養栄一、川見洋二、若林 昇、境 哲男、電気化学、Vol.53、No.4、p.261(1985)
- 11) 竹中啓恭、川見洋二、上原 斎、若林 昇、元根正晴、電気化学、Vol.57、No.2、p.145(1989)
- 12) Proc. The ORONZIO DE NORA SYMPOSIUM Chlorine Technology, Venice, May, (1979)
- 13) 竹中啓恭、鳥養栄一、川見洋二、若林 昇 第3回ソーダ工業技術討論会要旨集、p51-54(1979)
- 14) 竹中啓恭、鳥養栄一、川見洋二、第5回ソーダ工業技術討論会要旨集、p13-16(1981)
- 15) 竹中啓恭、鳥養栄一、川見洋二、境 哲男、第6回ソーダ工業技術討論会要旨集、p17-20(1982)
- 16) 竹中啓恭、川見洋二、上原 斎、鳥養栄一、電気化学、Vol.57、No.3、p.229(1989)
- 17) 鳥養栄一、竹中啓恭、特願昭 56-20489(1981) JP1226766
- 18) 鳥養栄一、竹中啓恭、特願昭 57-190587(1982)、鳥養栄一、川見洋二、竹中啓恭、特願昭 57-85535(1982)
- 19) 竹中啓恭、鳥養栄一、川見洋二、若林 昇 第4回ソーダ工業技術討論会要旨集、p29-82(1980)
- 20) 鳥養栄一、竹中啓恭、川見洋二、仲 幸彦、長屋喜一 特願昭 59-19210(1984) JP1598110
- 21) H. Takenaka, M. Kawaguchi, M. Lerner, N. Bartlett, J.CHEM. COMMUN., **1987** 1431
- 22) 竹中啓恭、川見洋二、若林 昇、上原 斎、元根正晴 第14回ソーダ工業技術討論会要旨集、p21-24(1990)
- 23) 竹中啓恭、川見洋二、小黒啓介 第17回ソーダ工業技術討論会要旨集、p17-20(1993)
- 24) H. Takenaka, International hydrogen and Clean Energy Symposium Proceedings, p165-170, Tokyo(1995)
- 25) 沢田豊男、梶間一広、宮本剛、竹中啓恭 ソーダと塩素、41, p11 (1990)
- 26) Otsuji, Sawada, Kajima, Katagiri, Nitta, Takenaka 22nd International Conference on Environment System, (SAE Technical Paper Series 921333), Seattle(1992)
- 27) 「高温高圧アルカリ水電解水素製造パイロットプラント開発に関する評価報告書」昭和59年12月産技審 新エネルギー技術開発部会政策分科会水素評価小委員会
- 28) 小黒啓介、竹中啓恭、川見洋二 特願平 03-059793 JP1966645
- 28) H. Takenaka, Y. Oka, M. Katsuta, The International Fuel Cell Conference Proceedings, p417, NEDO, Makuhari (1992)
- 29) J.T. Hinatsu, M. Mizuhata and H. Takenaka, J. Electrochem. Soc., **141**, 1493(1994)
- 30) K. Amine, M. Mizuhata, K. Oguro and H. Takenaka J. CHEM. FARADAY TRANS., **94**, 4451(1995)

- 31) K. Amine, M. Mizuhata, H. Takenaka Ann, Chim. Sci., **23**, 331(1998)
- <第2章>
- 32) 竹中啓恭、鳥養栄一、川見洋二、センサー技術, **4** 56(1984)
- 33) 竹中啓恭、鳥養栄一、朝木知美、佐々木康文、特願昭 58-144382(1983) JP1919060
- 34) S. Stucki, G. Theis, R. Kotz, H. Devantay, H. J. Christen, J. ElectroChem. Soc., **132**, 367(1985)
- 35) 水谷淳二、田中国明、斎藤義雄、竹中啓恭、鳥養栄一 第11回ソーダ工業技術討論会要旨集、p9-12(1987)
- 36) 竹中啓恭、川見洋二 第16回ソーダ工業技術討論会要旨集、p41-44(1992)
- 37) 竹中啓恭、「オゾン年鑑(1993-1994年版)」、リアライズ社、p20-33(1992)
- 38) E.N.Balco, J.F.WcElroy and A.B.LaConti, Int. J. Hydrogen Energy, **6**, 575(1984)
- 39) 竹中啓恭、上原斎、川見洋二、ソーダと塩素、**40**, p3-11(1989)
- 40) C. Kuehn, F. Leader, R. Jasinsinski, K. Graunt, J. Electrochem. Soc., **130**, 15(1983)
- 41) H. Takenaka, Y. Kawami, I. Uehara, N. Wakabayashi, Extended Abstracts of ISE Meetings, vol1 p388, Kyoto(1989)
- 42) 竹中啓恭、川見洋二、上原 斎、若林 昇、元根 正晴 電気化学、**57**, p1073-1080(1989)
- 43) 若林 昇、竹中啓恭、電気化学、**61**, p1192-1199(1993)
- 44) 毛利 隆、庫内康博、清田 徹、川寄信弘、第10回ソーダ工業技術討論会要旨集 p71-74(1986)
- 45) 竹中啓恭、上原 斎、川見洋二、庫内康博、福田健市、清田 徹 特願昭 62-197775 JP2574678 (東ソー(株)との共願)
- 46) 竹中啓恭、元根正晴、川見洋二、上原 斎、若林 昇、第12回ソーダ工業技術討論会要旨集 p1-4(1988)
- 47) R. Baldwin, M. Pham, A. Leonida, J. McElroy, T. Nallette, J. Power Sources, **29**, 399(1990)
- 48) L.L. Swette, A.B. WcCatty, J. Power Sources, **47**, 343(1994)
- 49) 「エネルギー複合化技術開発の可能性調査」(Ⅱ)NEDO-P-9322(1994), 同 (Ⅲ) NEDO-9423(1995)
- 50) N. Kitazawa, K. Yasuda, T. Ioroi, K. Oguro, J. Tamaki, M. Matsuoka, Y. Yamamoto, H. Takenaka, Ext. Abstr. of the 49th Meeting ISE, 786(1998)
- 51) 竹中啓恭、Newsletter Power & Energy System 第17号 日本機械学会動力エネルギーシステム部門、5-6(1998)
- 52) 竹中啓恭、安田和明、五百蔵勉、小澤由行、増田正夫、電池技術、**12**, pp.132-138(2000)
- 53) T. Ioroi, K. Kitazawa, K. Yasuda, Y. Yamamoto and H. Takenaka, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2018-2022. (2000)
- 54) T. Ioroi, N. Kitazawa, K. Yasuda, Y. Yamamoto and H. Takenaka, *J. Applied Electrochem.* **31**, 1179-1183(2001)

＜執筆著：竹中啓恭（Hiroyasu TAKENAKA）略歴＞

1975 年：京都大学大学院工学研究科博士課程修了

同年：通商産業省工業技術院大阪工業技術試験所入所 第 5 部無機化学研究室に配属

同年：京都大学工学博士取得

1984 年：米国カリフォルニア大学バークレー校に留学(1 年間)

1985 年：工業技術院サンシャイン計画推進本部に出向（1 年間）

1988 年：大阪工業技術試験所 機能応用化学部 電解プロセス研究室 室長

1993 年：同所 研究企画官

1995 年：大阪工業技術研究所 エネルギー・環境材料部研究部長

1998 年：同所 光機能材料部研究部長

1999 年：和歌山県工業技術センター所長に出向（2 年間）

2001 年：経済産業省技術環境局評価技術調査課企画評価調査官に出向(2 年間)

2003 年：(独) 産業技術総合研究所関西センター所長代理

2005 年：産業技術総合研究所つくばセンター次長（東、第 5,6,7 事業所の管理監兼務）

2007 年：定年退官

同年：産業技術総合研究所関西センター産学官連携センター副センター長に再採用

2009 年：産業技術総合研究所 研究参与

2010 年：近畿大学工学部 特任教授

2013 年：同大学定年退職、～現在に至る

＜その他＞

1995 年～：大阪大学大学院理学研究科併任教授（4 年間）

1997 年～：立命館大理工学研究科客員教授（2 年間）

2004 年～：京都工芸繊維大学共同研究センター客員教授（1 年間）

2007 年～：東京工業大学非常勤講師（2 年間）

2010～2012 年、2014～2015 年 NEDO 技術委員

2013 年～：経産省 NEDO 水素プロジェクト関連の委員(3 年間)

現在：電気化学会関西支部顧問、電気化学会電解科学委員会監事

＜表彰＞

1983 年：電気化学協会棚橋賞（現 電気化学会技術賞）

1984 年：工業技術院サンシャイン計画功労表彰

1993 年：科学技術庁長官賞

2004 年：電気化学会電解科学委員会 工業電解業績賞

2019 年：春の叙勲 瑞宝小綬章

以上

原稿受付：令和2年11月9日