公開用

# 終了報告書

<u>SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)</u>

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「アンモニア燃料電池」

研究題目「アンモニア接触分解触媒の開発、

内部分解方式(SOFC-アンモニア接触分解触媒反応器システム)、

アンモニア分解触媒-アニオン交換膜形燃料電池の開発」

研究開発期間: 平成26年7月1日~平成31年3月31日
研究担当者: 岩崎 史哲
所属研究機関: 株式会社トクヤマ

目次

1. 7	本研究の	目的	•••	• •	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 1
2. 7	研究開発	目標と	ニマイ	ルフ	くト	->	/	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 3
3. 7	研究開発	実施内	勺容	• •	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 5
3 -	-1. ア	ンモニ	ニア接	触分	}解	触如	東の	)開	発		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 5
3 -	-2.内	部分角	军 方 式	t (s	OF	С-7	ン	~モ	二	P	接	触	分	解	触	媒	反り	心	器:	ンプ	マラ	- 1	.)		•	•	•	•	•	•	•	•	• 5
3 -	-3.ア	ンモニ	ニア分	解魚	虫媒	-7	7 =	-オ	シ	交	換	膜	形	燃	料	電	池	の	開著	発		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 5
	3 - 3 - 3	1. 中	白温作	動物	の の の の の の の の の の の の の の の の の の の	雷汎	ħσ	った	x	の の	材	彩	琞	谿		•	•	•	•	•		•	•	•		•		•	•	•	•	•	• 5
	3 - 3 -	2 A		с а	い間			•	•	•	•	•	•	•																			• 7
	(1)	ム・ A セル構	集式	しい	기开 こ久	州	₹7	Б./Ш	; -=	注			•	•			•			•			•				•	•		•			• 7
	(1)	ב/ד/f	サルス、	連ち	い不たり		日 日 石		) ) - 立	14																							. /
	(2)	セハレ	/— ⁄	の沢	п跖	i伸近	宣り	)듃	週	1Ľ		•	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 8
	(3)	ガスク	rット	の厚	ひ	と緕	허	- ト	ル	ク (	の	表ji	窗亻	Ľ		•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	11
	(4) 3	運転条	を件の	最適	1化	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	• •		•	•	•	•	13
	(4)	-1)	圧力	露点	īε	大気	ī圧	露	点		•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	• •		•	•	•	•	13
	(4)	-2)	加湿	条件	ーの	最通	旬化	<u>.</u>	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	• •		•	•	•	•	14
	(4)	-3)	セル	内の	冰	の革	鲥	]	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	• •	, <b>.</b>	•		•	•	16
	(5)	、タッ	ヮク化	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•			•	•		•	•	•	• •		•		•	•	21
	(6)	宝ガラ	2 計論																														 
_	(0)	天 / /	、叶代词史				•	•	•	•	•	•	-	•	-	-	-	-			•	•	-	•	-	•						•	22
3 -	ー4. ま	とめ	••	•••	•	••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	25
3 -	-5. 今往	後の諌	騪	•••	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	• •	, <b>.</b>	•	•	•	•	25
4. 2	外部発表	実績	••	•••	•	••	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	27
5.4	特許出願	実績	•••	••	•	••	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	28
6.	参考文献	• •	••	•••	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	• •	, ,	•	•	•	•	28

図表一覧

図1 ·	マルチカチオン	⁄構造を有するア	ニオン伝導性ポリマー
------	---------	----------	------------

- 図2 セパレータの図面と単セル組立て外観図
- 図3 セパレータの組合せによる流路位置の関係
- 図4 出力特性(セパレータの組合せ)
- 図5 H<sub>2</sub>流速と電流値の関係
- 図6 ガスケット厚みと締付トルクの影響
- 図7 試験後の GDL 表面の写真
- 図8 出力評価装置の配管概略図
- 図9 圧力下における飽和水蒸気の大気圧露点
- 図10 アノードとカソードの大気圧露点の組合せ
- 図11 出力特性(アノードとカソードの大気圧露点の組合せ)
- 図12 セル温度と最大出力値の関係
- 図13 セル入口と出口の露点(a)と水蒸気量(b)
- 図14 セル入口と出口の露点(アノードとカソードの大気圧露点の組合せ)

- 図15 セル入口と出口の水蒸気量(アノードとカソードの大気圧露点の組合せ)
- 図16 I-V 測定時の出口ガスの露点変化
- 図17 定電流発電時(50A)の露点(a)と水蒸気量(b)
- 図18 定電流発電時のH<sub>2</sub>O生成量(a)と圧力変動(b)
- 図19 単セルとスタックの写真
- 図20 出力特性の比較(スタック)
- 図21 模擬ガスに対する出力特性(単セル)
- 図22 実ガスに対する出力特性(単セル)
- 図23 実ガスに対する出力特性(スタック、標準条件)
- 図24 実ガスに対する出力特性(スタック、高燃料利用率条件)
- 図25 長期耐久性試験の結果
- 図26 NH<sub>3</sub>含有H<sub>2</sub>燃料による、CO<sub>2</sub>の影響の抑制効果
- 表1 代表的なセパレータ(サーペンタイン流路)の仕様

### 1. 本研究の目的

CO2排出量の大幅削減のためには、脱化石燃料の推進や低炭素社会の実現とともに、再生可能エネル ギーの大規模利用や水素社会の実現が必要とされる。しかし、水素は、貯蔵や輸送に関して多くの技術 的ハードルを抱えており、純水素を使用したシステムの構築には困難をともなう。一方、アンモニアは、 肥料原料や汎用化学品原料として大量に使用されており、その製造は Haber-Bosch 法として確立されて いる。アンモニアの沸点は-33℃ と高いため、水素と比較して容易に液化され、その体積当たりの水素 貯蔵量は約 18wt%と水素吸蔵合金(<5wt%)や高圧水素と比べてもはるかに高密度である。また、製造・ 輸送・貯蔵まで一貫した技術が十分に整備されており、次世代の低炭素社会を担うエネルギーキャリア としての可能性を十分に秘めている。エネルギー消費地における水素への変換、燃料電池デバイス、燃 焼など、アンモニアの利用技術を確立することにより、アンモニアをエネルギーキャリアとする社会の 実現が期待される。既に、炭化水素を燃料源とする燃料電池や燃焼によるエネルギー変換技術の多くは、 実用化あるいは実証段階にある。それらの技術に対して、エネルギーキャリアであるアンモニアを利用 できるような形に改変あるいは転用することによって、燃料としてのアンモニアの有効性を早急に明ら かにすることが重要である。

水素を使用するエネルギー変換システムとしては、エンジン(内燃機関)や燃料電池がある。燃料電 池の電気エネルギー変換効率(50-60%)はエンジン(40%)に比べ高いために、クリーンで燃費性能に 優れた燃料電池自動車(FCV)の開発が進められている。直接電気エネルギーを得る燃料電池システム は、電力への高効率変換技術として実績を挙げつつあり、分散型、移動用、火力代替と様々な展開が考 えられる。近年、プロトン交換膜形燃料電池(PEMFC)や固体酸化物形燃料電池(SOFC)を搭載した 家庭用燃料電池システムが販売され始めた。これらのシステムでは、改質器において都市ガスや LP ガ スから生成した水素が燃料電池スタックへと供給される。炭化水素燃料を使用した場合、PEMFC では Pt 電極触媒の CO 被毒を避けるために、CO 分離や CO 除去触媒プロセスが必要となる。また SOFC に おいても運転状況によっては電極上での炭素析出による性能劣化を招く危険性をはらんでいる。一方、 本研究課題で開発を目指すアンモニア燃料電池システムでは、アンモニア燃料は分解しても窒素と水素 しか生成しないため、分解反応器をシンプルにできるメリットがある。またアンモニア燃料を直接、あ るいは分解させて間接的に SOFC へ導入しても、燃料極の劣化を引き起こす要因が少ないと考えられる。 SOFC は家庭用だけではなく、将来は、産業用や火力代替発電用としても実用化が期待され、開発が進 められていることなどから、アンモニアを燃料に用いた SOFC 技術を確立することの社会的意義は極め て大きいと言える。

エネルギーキャリアとしてのアンモニアの普及を推進するためには、燃料として直接利用する以外に、 水素に変換して利用するための技術開発も重要である。安価で高性能なアンモニア接触分解触媒を開発 し、その触媒を搭載したアンモニア分解反応器を開発することである。しかしながら、アンモニアの接 触分解により製造した水素中にはアンモニアが一部未反応のまま混入するため、完全に取り除くために は付加的な設備が必要となる。高圧水素ボンベと PEMFC を搭載した燃料電池自動車が既に市販されて いるが、PEMFC では、1ppmのアンモニアを含む水素であっても1週間使用すると燃料電池が劣化する ことが報告されている<sup>1,2)</sup>。高密度の貯蔵が可能なアンモニアがエネルギーキャリアとして普及すれば、 極低濃度のアンモニアの混入が発電性能の低下を引き起こす PEMFC に代えて、アンモニアと相性の良 いアニオン交換膜形燃料電池(AEMFC)の利用が期待される。AEMFC に関しては、アンモニアを直接 燃料として用いる検討もなされているが、アンモニアのクロスオーバーや電極触媒の被毒の問題が指摘

1

されている。触媒被毒の原因はアンモニアの分解生成物である窒素原子吸着種によるものであり、その 触媒被毒は H<sub>2</sub>雰囲気下で回復することが報告されている<sup>3)</sup>。低温作動型の AEMFC においては、アンモ ニアを直接燃料として利用することは難しいが、比較的低濃度のアンモニアを含む水素であれば燃料と して使用可能である。燃料としてアンモニアを用い、分解触媒を搭載したアンモニア分解反応器と AEMFC を組み合わせたシステムの構築が期待される。

これまで述べてきたように、アンモニア接触分解触媒、SOFC、そして AEMFC 等の技術確立により、 アンモニアを燃料あるいは水素源とする燃料電池が普及し、既存の燃料電池システムの一部が置き換わ る可能性がある。エネルギーキャリアとしてアンモニアを燃料電池に利用することは、CO<sub>2</sub>排出削減と 環境適応性に対する大きな可能性を有しており、再生可能エネルギーからの水素やアンモニアの製造と あわせて長期的な視野で進めていくべき課題である。本研究開発テーマは、アンモニアを燃料とする高 効率な燃料電池システムの技術確立と実証を目的とし、アンモニアをエネルギーキャリアとした社会に おける燃料電池の普及に貢献することを目指すものである。

2. 研究開発目標とマイルストーン

当機関は以下の3テーマを担当した。各テーマの研究開発目標と担当機関を記す。

(1) アンモニア接触分解触媒の開発

アンモニア分解技術として一般的な、熱触媒接触分解反応(クラッキング反応)は吸熱反応であり、 600℃程度より高温で進行する。これまでに、分解触媒としては高価な Ru を活性種とする担持触媒が高 性能であることが知られている。本研究開発では、非 Ru 活性種である Ni や Fe 系触媒について、担持 触媒における担体効果や添加物効果を詳細に検討し、Ru 系触媒と比較しうる活性を有する触媒を開発 する。また熱流動シミュレーションによる分解反応器内の熱分布等を解析し、最適な運転条件を決定す る。アンモニア処理能力 1000L/h (1kW 相当)を達成可能なアンモニア分解反応器を作製し、主として アニオン交換膜形燃料電池 (AEMFC) と組み合わせたシステム構築に展開する。これらの研究開発は 京都大学、トクヤマ、三井化学が担当する。

(2) 内部分解方式(SOFC-アンモニア接触分解触媒反応器システム)

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は発熱反応で、運転温度領域が 700-900℃ とアンモニア接触分解反 応温度に近く、両者を組み合わせることにより高効率なアンモニア利用発電技術が構成できると考えら れる。両者の組み合わせには、前段にアンモニア分解反応器を設置し、分解生成物を燃料電池に供給す る外部分解方式、燃料電池の高温室内に分解反応器を設置する間接内部分解方式、さらに分解反応器を 使用せず電極上で直接分解と発電を行う直接内部分解型 SOFC が考えられる。これら3種の方式につい て、分解触媒および分解反応器、燃料電池燃料極、燃料電池セル及びシステムについて検討し、それぞ れの特徴と最適な動作条件、劣化要因などについて早い段階で明確にする。さらに3種の燃料供給方式 の特徴や効率についての知見を集積し、それぞれの適性が発揮できる応用分野と将来像を明確にする。 平成 30 年度末までに、1kW 級アンモニア SOFC システムの実証運転試験を行い、アンモニア燃料 SOFC システムとしての有効性を明確にする。さらに、1000 時間程度の耐久実験からアンモニア使用に特有の 問題点や劣化要因についても明らかにする。アンモニア直接導入による劣化が顕著な場合は適切な触媒 反応器を前段に設置する。内部分解方式の開発は、京都大学、IHI、ノリタケ、三井化学、トクヤマが担 当する。

(3) アンモニア分解触媒-アニオン交換膜形燃料電池の開発

炭化水素系アニオン交換高分子膜(AEM)を用いた低温作動燃料電池を開発し、アンモニア分解反応 器と連結したシステムの有効性を検討し、高温作動燃料電池とは異なる市場の開拓を目指す。AEM は プロトン交換膜とは異なり、NH<sub>3</sub>の混入による性能低下は大幅に軽減されることから、NH<sub>3</sub>の完全な転 化や除去が不要である。そこで、燃料電池性能評価において、分解反応器の設定温度をパラメータとし て、NH<sub>3</sub>残留濃度の許容範囲を検討する。分解反応後のガス及びそれを模擬した H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> 混合ガスを燃 料として供給した際の電池性能を評価する。優れたアンモニア分解反応器を開発した後に、実際に反応 器と燃料電池を組み合わせ、設定温度によって変化する反応器出口(燃料電池入口)のアンモニア濃度 と燃料電池性能の相互関係を明確にする。そして、燃料電池の発電効率とシステム全体の熱効率を考慮 して最適な運転条件を決定し、平成 30 年度末までにシステムの実現可能性を明確にする。

一方、SOFC と AEMFC の中間の温度(100~250°C)で動作する中温作動燃料電池は、有機材料ある いは有機・無機ハイブリッド材料でも使用可能な温度域であり、魅力的な分野である。しかしながら、 中温域で使用できる電解質材料はいまだ研究開発の段階にある。この温度域では触媒の被毒が抑制され るためアンモニアの分解が不要または不十分な分解が許容され、エネルギー効率の向上や、低コスト化 が期待される。電解質材料の候補としては、アニオン伝導性材料と有機・無機材料との複合体が挙げら れるが、幅広い材料群の検討を進める。これらの開発は京都大学、三井化学、トクヤマが担当する。

上記3テーマの内、当機関は、(3)のテーマを主に担当した。他のテーマについては他機関の報告 に委ね、本報告では、AEMFC スタックの開発とアンモニア分解反応器との連結実証試験の結果を中心 に報告する。以下に、本テーマの研究計画の概要とマイルストーンおよび全体のタイムスケジュールを 示す。

#### 研究計画の概要:

平成30年度末までに、数100W級規模のアンモニア分解反応器-AEMFCスタックシステムを開発し、 システムの有効性を実証することが本テーマの最終的な目標である。目標を達成するために、下記のよ うな研究計画に基づいてマイルストーンを定め、研究開発を進めた。

数 100W 級規模のスタック開発に関しては、小型の単セルを用いて基本性能の調査を行い、続いて電 極面積 100cm<sup>2</sup>の大型単セルを基本セルとして電池性能の向上を図る。単セルの出力が低い場合はスタ ックを構成するセルの枚数が増え、燃料電池が大型化するという問題がある。そのため、セル構成や運 転条件を最適化することによって、まず大型単セルの性能向上を目指し、続いて、最適化された単セル を積層してスタックを組立ててスタック性能の評価を行う。完成したスタックとアンモニア分解反応器 を連結して、アンモニア分解反応器-AEMFC スタックシステムの有効性を評価する。なお、アンモニ ア分解触媒の開発、および、数 100W 級規模の AEMFC 発電に必要な触媒反応器の設計・製作(アンモ ニアの処理能力:400 L/h 以上)については三井化学が担当する。

また、本プロジェクトの前期には、中温作動燃料電池用のアニオン伝導材料の開発も上記 AEMFC 開発と並行して実施し、材料開発の可能性を見極める。

<u>マイルストーン:</u>

 ・アンモニア分解反応器-AEMFC単セル(数10 cm<sup>2</sup>)システムにおいて150 mW cm<sup>-2</sup>の出力密度の 達成(平成27年度末)

- ・アンモニア分解反応器-AEMFC単セル(数10 cm<sup>2</sup>)システムにおいて250 mW cm<sup>-2</sup>の出力密度の 達成(平成28年度末)
- ・アンモニア分解反応器-中温作動燃料電池単セルシステムにおいて50 mW cm<sup>-2</sup>の出力密度の達成 (平成28年度末)
- ・数100 W級規模のアンモニアを燃料としたAEMFCスタックの開発・運転(平成29年度末)

・数100 W級規模のアンモニア分解反応器-AEMFCスタックシステムの開発・運転(平成30年度末)

※AEMFCの出力密度の目標値の指定は通常のH2燃料で達成可能な値を使用した。

タイムスケジュール:

研究開発項目	初年度 (H27.4~H28.3)	2年度 (H28.4~H29.3)		3年度 (H29.4~H30.3)	4年度 (H30.4~H31.3	3)
<ol> <li>1.アンモニア接触分解 触媒の開発 (京都大学、三井化学、 トクヤマ)</li> </ol>	非貴金属系触媒材料 の探索・評価 接触分解反応器の 作製と評価	マ イ ル ス ト AEMFCとのシステ ム化における最適 化 ン	マイルストーン			
2. 内部分解方式(SOFC-ア ンモニア接触分解触媒反応器 システム) (京都大学、IHI、ノリタケ、 三井化学、トクヤマ)	周辺装置の試作 ショートスタックの 特性・性能評価 ・通常SOFC ・間接内部分解型 ・直接内部分解型 システム優位性の 明確化	マ イ ル ス 追加試験と絞り ア 込み作業 SC 評 ン	ン モニス 所 伝 試 馬	- ア分解−1kW級 タックの性能・耐久性 <sub>険</sub>	マ イ ル ス ト ー アンモニア分解 ー1kW級SOFC スタックの実証 化検証・最適化	, д ,
3. アンモニア分解触媒-ア ニオン交換膜形燃料電池の 開発 (京都大学、トクヤマ、三井化 学)	アンモニア分解反応器- の特性評価 大面積化に伴う課題 抽出と対策	AEMFC単セルシステム 最適化と制御方法確 立	マイルストーン	数100W級規模のア スタックシステムの	ンモニアAEMFC 検討	1 ル ス ト
<ul> <li>AEMFCの検討</li> <li>・中温作動燃料電池のための材料開発</li> </ul>	中温領域用アニオン 伝導型電解質材料の 改良	中温電解質材料を用 いた燃料電池の動作 評価・課題抽出	マイルストーン		→ ニオン伝導型電解 良	ーン

3. 研究実施内容

3-1. アンモニア接触分解触媒の開発

アンモニア接触分解触媒に関しては、従来知られているような Ru 系触媒ではなく、新規の Ni 系触媒 (BaO/Ni/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO 触媒)を開発した。同触媒は、700℃以上では NH<sub>3</sub> を検出限界以下の濃度まで分 解可能で、1000 時間の連続運転後も触媒活性を維持した。数 100W 級規模の燃料電池向けに、アンモニ ア 400 L/h 以上の処理能力を持つアンモニア分解反応器を試作した。また、反応器の温度を調整するこ とによって、所望の残留アンモニア濃度に調整できるように運転条件を決定した。

本報告書では、アンモニア分解反応器と燃料電池出力評価システムとを連結し、単セルおよびスタッ クの発電試験の結果について報告する。なお、触媒開発に関しては三井化学の報告書をご参照下さい。

3-2. 内部分解方式(SOFC-アンモニア接触分解触媒反応器システム)

(1) アンモニア分解反応-SOFC システム 3 方式の性能比較

SOFC 単セル 10 段を積層したスタックを用い、3 方式(直接内部分解方式、間接内部分解方式、外部分解方式)および H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガス(H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=3:1)供給下における電池性能を比較した。その結果、間接内部分解方式では、アンモニアを供給すると前段に設置した触媒によりアンモニアの分解反応が進行するため、スタックの性能は、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスを供給した場合と同等であった。直接内部分解方式、間接内部分解方式、外部分解方式において、それぞれ 232、250、234 W の最大出力が得られた。発電性能とシステム構成を考慮して、SOFC スタックの耐久性評価には、直接内部分解方式と間接内部分解方式を採用した。

(2) SOFC スタックの性能・耐久性評価

SOFC 単セル 30 段を積層した SOFC スタックについて、アンモニア燃料を直接供給して発電を行ったところ、純水素と比較して、同等レベルの良好な発電特性が確認された。出力は1kW以上を達成し、より実用規模に近い出力が得られるスタックの開発に成功した。また SOFC の直流発電効率は1kW の 規模ながら 50%を超える高い値が達成された。

直接内部分解方式(10 段スタック)および間接内部分解方式(30 段スタック)について、運転温度 750 ℃、燃料利用率80%の条件において、約1,000時間の耐久試験を実施した。その結果、開始1時 間後の直流発電効率は直接内部分解方式で53.9%、間接内部分解方式で56.6%であった。各システムの 劣化率はともに0%kh<sup>-1</sup>であり、アンモニアを燃料とした高耐久性を有するSOFCスタックの開発に成 功した。なお、SOFCに関する詳しい内容については他機関の報告書をご参照下さい。

3-3. アンモニア分解触媒-アニオン交換膜形燃料電池の開発

3-3-1. 中温作動燃料電池のための材料開発

中温作動燃料電池(作動温度が 100~250°C)は、優れたアニオン系の電解質材料が開発できれば高性能の燃料電池となる可能性がある。この温度域では触媒の被毒が抑制されるためアンモニアの分解が不要または不十分な分解が許容され、エネルギー効率の向上や低コスト化が期待されるが、実用的なアニオン伝導材料がないのが現実である。本検討の中で、無機系と有機系のアニオン伝導材料の開発を行った。

無機系材料としては層状複水酸化物に着目した。この材料に関しては、過去数年間にアニオン伝導材料としていくつかの研究グループから報告されている<sup>4~6)</sup>。その伝導度の値は10<sup>-5</sup>S/cm~10<sup>-1</sup>S/cmと、

まちまちであり、実態がつかめないというのが現状である。アニオン伝導性が高いとされる組成として、 Mg-Al-CO<sub>3</sub> LDH に着目し、その合成方法の確認、イオン伝導度評価装置設備の構築、イオン伝導度測定 を行った。その結果、得られたイオン伝導度は  $10^4 \sim 10^3$  S/cm (0.1~1mS/cm) と低く、また、湿度変化 に鋭敏、CO<sub>2</sub>吸収による伝導度変化等の特性を持っており、AEMFC に適したイオン伝導体ではないと 判断した。次に、層状複水酸化物である Sn<sub>x</sub>Sb<sub>(1-x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を合成し<sup>7)</sup>、特性評価を行った。イオン伝導度は 湿度に大きく依存して変化し、低湿度ではほとんどイオン伝導性が無いことがわかった。そのため、低 湿度での運転が要求される中温領域の燃料電池用材料としては不適であると判断した。

有機系材料としては、汎用的なアニオン伝導性化合物であるトリメチルベンジルアンモニウム化合物 の分子構造の改良に取り組んだ。トリメチルベンジルアンモニウム化合物のN原子とベンゼン環の間の CH2の反応性が高く、種々の分解反応を起こすことが知られている<sup>80</sup>。これに対して、N原子とベンゼ ン環の間を2個以上のアルキル基でつなぐことにより、耐久性が向上することが知られている<sup>9~11)</sup>。こ れまでの検討結果では、炭素数3以上のアルキルでN原子とベンゼン環をつないだ(アルキルスペーサ ー)構造を有するアンモニウム塩に変更することにより、非常に高い耐久性を示した。しかし、アルキ ルスペーサーの導入は、疎水性を増大させ、結果として材料のイオン伝導性を減少させることがわかっ た。そこで、このトレードオフを打ち破るべく、マルチカチオン構造を検討した。すなわち、図1に示 すように一つのベンゼン環に対して複数のカチオン性基を有するアニオン交換ユニットからなるポリ マーである。このような構造により、親水性を下げずに耐久性を獲得することを試みた。



図1 マルチカチオン構造を有するアニオン伝導性ポリマー

残念ながら、得られたポリマーは水溶性のため、そのままでは燃料電池用材料の使用には適さないも のであった。そのため、架橋性のジアミン化合物を併用することにより、非水溶性のイオン交換ポリマ ーとして使用する必要があることが判明した。最近になって、同様の構造(1ユニットに複数の4級ア ンモニウム塩)を持つポリマーが提案された<sup>12)</sup>。そのイオン伝導度とアルカリ中の耐久性は十分に高い ことが示されており、我々の提案するポリマーも、水溶性の問題を解決すれば有用な中温領域用アニオ ン伝導性ポリマーとなり得ると考えられる。

以上のように、無機系と有機系のアニオン伝導性材料の開発を行ったが、本検討期間中においては実 用的な材料開発には至らなかった。

## 3-3-2. AEMFC の開発

中温域の電解質材料の開発と並行して、最終的な目標である数 100W 級規模の AEMFC スタックの開 発を進めた。プロジェクトの前期は、電極面積 5cm<sup>2</sup> や 25cm<sup>2</sup> の小型単セルを用いて、各年度末のマイ ルストーンをクリアしてきた。運転条件等にも依るが、小型セルでは 300mW/cm<sup>2</sup> 前後の出力密度が得 られた。セルの大面積化やスタック化による出力密度の低下が懸念されるため、最終目標である数 100W 級規模のスタックを実現するためには、電極面積が 100cm<sup>2</sup> 程度の大型単セルを少なくとも 10 セル以上 積層したスタックの作製が必要である。そこで、最終年度の目標を達成するために、大型単セルの電極 面積を 100cm<sup>2</sup> とし、出力密度の目標値を 250mW/cm<sup>2</sup> 以上に設定した。スタック開発に関しては、最大 20 セルまで積層可能な準備をして、数 100W 級規模の AEMFC スタックの開発を目指すこととした。先 ずは、大型単セルを用いて十分な出力密度が得られるように、セル構成や運転条件の最適化を図った。

(1) セル構成、運転条件、評価方法

AEMFC 大型単セルの開発に用いた、代表的な構成部材と運転条件、使用した評価機器等を以下に列 記した。構成部材や運転条件のパラメータを変化させて、単セルの性能向上について検討した。セパレ ータと単セルの組立て外観図を図2に示す。

[代表的なセルの構成部材、運転条件および評価機器]

- · アニオン交換膜: トクヤマ試作品、A201<sup>13)</sup>
- ・ 触媒: 田中貴金属製、Pt/C系電極触媒
- ・ アイオノマー: トクヤマ試作品、AS-4<sup>13)</sup>
- ・ 試験用セル: ケミックス製、FC-100-01KU(電極面積:100×100mm、ステンレス製)
- ・ セパレータ: 厚さ 4mm の樹脂含侵カーボン板に、サーペンタイン構造の各種線幅の
- 流路を切削加工したものを使用。
- ガスケット: 市販のシリコーンゴム製ガスケットフィルムを型抜きして使用。160、
   200、250µmのフィルムの組合せで厚みを調節。
- ・ 締付トルク: トルクレンチを用いて 5~11N·m の範囲で調節。
- アノードガス: H<sub>2</sub>:1.0NLM (Normal Liters per Minute)
   模擬ガス評価時は、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>を所定の流量比で混合して使用。
   実ガス評価時は、アンモニア分解反応器と連結して使用。
- ・ カソードガス: Air (CO<sub>2</sub> <0.1ppm): 4.0NLM
- ・ ガス加湿方法: アノード及びカソード:バブリング方式
  - アノードは純水気化方式に切替え可能(NH<sub>3</sub>含有ガス使用時)
- ・ セル加熱方法: 電気ヒータ方式(出力評価装置に付帯)または恒温水循環方式(ユラボ 製、F25-ME、温度制御点はセル)。セル温度は、特に断らない限り60℃。
- ・ 出力評価システム: 東陽テクニカ製、AutoPEM-NH<sub>3</sub>-LS(単セル用)、AutoPEM-51(スタッ ク用)
- 出力評価装置: 菊水電子工業製、直流電子負荷装置、PLZ664WA
- ・ 交流抵抗計: 鶴賀電機製、低抵抗計、MODEL 3566(測定周波数 1kHz)
- ・ 露点計: GE センシング製、鏡面冷却式露点計、Optica



図2 セパレータの図面と単セル組立て外観図

試験用の大型単セルは、以下のようにして組立てた。撥水処理した GDL(Gas Diffusion Layer)の片 面に電極触媒とアイオノマーの混合物をスプレー塗布して、GDE(Gas Diffusion Electrode)を作製した (触媒目付量:0.5mg/cm<sup>2</sup>)。GDEは100×100mm角に型抜きし、アニオン交換膜とガスケットフィルム も所定の型を用いてそれぞれ型抜きした。アノード側を下にして、締付板、集電板、ダミーセパレータ、 アノード用セパレータを設置し、その上に MEA(Membrane Electrode Assembly)を構成するアノード用 GDE、ガスケット、アニオン交換膜、ガスケット、カソード用 DGE を積層し、さらにその上にカソー ド用セパレータ、ダミーセパレータ、集電板、締付板の順に設置した。トルクレンチを用いて、締付板

を12本のボルトで固定し、セルを組立てた。

燃料電池の出力特性は、アノードとカソードにそれぞれ一定湿度のガスを一定流速で流し、そのときの電流-電圧(I-V)特性を評価することによった。具体的には、開回路(OCV)状態から0.1A/sの速度で電流スキャン試験(0.4Vまで)を行い、そのときの電流-出力(I-P)カーブのピーク値を最大出力とした。ガス流速については、小型セルでの知見に基づいて、大型セルではH<sub>2</sub>:1.0NLM、Air:4.0NLMを標準条件とし、可能な限りガス流速依存性も調べた。セル温度が60℃のときの標準的な加湿条件としては、アノードのバブラー温度を55.3~57.7℃(大気圧下での相対湿度:80~90%RH)、カソードのバブラー温度を45.8~49.4℃(大気圧下での相対湿度:50~60%RH)とした。また、出力評価時にはセルの交流抵抗も同時に計測した。ガスの露点計測には流通式の鏡面冷却式露点計を用いた。なお、燃料電池の評価方法については文献等を参考にした<sup>13~15</sup>。

(2) セパレータの流路構造の最適化

PEMFC の分野では、発電性能とセパレータの流路構造の関係について様々な観点から多くの研究が なされている<sup>16,17)</sup>。ただし、PEMFC と AEMFC ではイオン交換膜のイオン伝導種が H<sup>+</sup>と OH<sup>-</sup>で異なり、 発電時に水が生成する極もカソードとアノードで逆転するなど、両者にはいくつかの違いがある。まず は、AEMFC の高出力化を目的に、セパレータの流路構造の最適化について検討した。 セパレータには、厚さ4mmのカーボン板にガスの流路を切削加工したものを使用した。流路構造は サーペンタイン流路構造を基本とし、1本または複数本の並行流路構造とした。流路幅や流路本数等の 異なるセパレータを準備し、性能比較を行った。

流路幅とリブ幅については、より狭小なものの方が出力的には優れていることがわかった。よって、 現状の加工限界である、流路幅 0.75mm、リブ幅 0.75mm、深さ 1.5mm を選択した。

次に、流路幅を狭くするとセル入口の圧力損失が大きくなりガス漏れの懸念も生じるため、多数本流 路あるいは多段流路にすることによって、出力性能は維持したまま圧力損失の低減が可能かどうかを検 討した。多数本流路、多段流路ともに、流路の本数や段数が増えるにしたがって出力が低下する傾向が 見られた。一方、セパレータ入口の圧力損失は、多数本化や多段化によって大幅に低減できることがわ かった。よって、セパレータの流路構造に関しては、出力と圧力損失の両方を勘案しながら決める必要 があると考えた。

続いて、カソードとアノードに流路構造の異なるセパレータを組み合わせた場合の効果(特に、流路本数の違いと、流路位置のずれ)について検討した。代表的なセパレータである、Sep-Uと Sep-S の仕様を表1に、両者の流路の位置関係を図3に示す。同種のセパレータの組合せでは MEA を挟んで流路やリブの位置が上下で一致するが、ZP と HP の組合せでは上下で流路とリブの位置が対向した位置関係になる(以下、"一致"と"対向"と言う)。

図4に、Sep-U (2本流路、HP) と Sep-S (3本流路、ZP)の四通りの組合せのセルの I-V カーブを示 す。流路位置が一致した組合せでは、H<sub>2</sub>流速にほぼ比例して出力が増加したが、流路位置が対向の組合 せでは、H<sub>2</sub>流速に依存せず出力がほぼ一定であった。しかも、H<sub>2</sub>流速が低い(0.5NLM)ときにも高い 出力を示している点が大きな特徴である。また、対向の組合せでは、I-V カーブが直線的であるのに対 して、一致の組合せでは、0.4~0.5A/cm<sup>2</sup>付近で電圧が急に低下する点など、両者には明らかな差異が見 られた。なお、流路本数が異なる他の組合せにおいても、上記と同様な傾向があることを確認した。

以上のように、カソードとアノードのセパレータの流路位置を流路幅分だけずらすことにより、水素の供給量を比較的絞った条件においても高出力となることがわかった。セル入口の圧力損失等も勘案し、 アノードには Sep-U、カソードには Sep-S を採用することにした。

哑称	刑来	流路幅	リブ幅	溝深さ	流路本数	ピッチ	折返し	分割段数	
叶丁介小	王田	mm	mm	mm	本	mm	回	段	
Sep-U	S-2-070715-HP	0.75	0.75	1.5	2	3	33	1	
Sep-S	S-3-070715-ZP	0.75	0.75	1.5	3	4.5	22	1	

表1 代表的なセパレータ(サーペンタイン流路)の仕様

※型番の定義:

多数本流路構造 … S-流路本数-流路幅・リブ幅・溝深さ-XX

末尾の-XXは、基準線からの流路位置のずれを表す。-ZPはずれなし。-HPは1本目の流路の位置が 基準線から流路幅分(0.75mm)ずれている。



図3 セパレータの組合せによる流路位置の関係





ところで、電極面積が 100cm<sup>2</sup>の大型単セルにおいて、H<sub>2</sub>流速が 0.5NLM のときの量論的な電流値(全 ての H<sub>2</sub>を電流値に変換)は、約 72A(電流密度は 0.72A/cm<sup>2</sup>)である。流路位置が"対向"の組合せで は、H<sub>2</sub>流速が 0.5NLM のときと 1.0NLM のときの出力カーブはほぼ一致したため、0.5NLM の方が明ら かに燃料利用率は高い(量論値と比較すると 100%に近い)ことがわかる。下記の実験により、大型単 セルにおいて最低限必要とされる H<sub>2</sub>の供給速度を調べた。

図5に示すように、100cm<sup>2</sup>の単セルのアノード入口には圧力計、出口直下には逆止弁を設置し、端子 間電圧 0.4Vの定電圧発電試験を行った。逆止弁はアノード排ガスラインからのH<sub>2</sub>の逆流を防ぐために 設置した。アノードに流すH<sub>2</sub>流速が 0.15 から 0.5NLM までの4条件について、電流変化とアノード入 ロの圧力変化を記録した。また、各 H<sub>2</sub>流速に相当する量論的な電流値を図中に示した。まず、電流の 変化をみると、発電開始数分後には電流は一定値に収束し、H<sub>2</sub>が 0.15~0.4NLM のときの収束した電流 値は量論値とほぼ一致した。発電によって H<sub>2</sub>が消費され、アノード側は H<sub>2</sub>の供給律速となり、限界電 流が現れていると考えられる。また、アノード入口の圧力変化をみると、数分で定常状態に達し、H<sub>2</sub> 流速が小さいほど大きな負圧を示した。H<sub>2</sub>が 0.5NLM のときの圧力変動は微小であったが、電流は量論 値よりも小さかった。よって、このセルでは、十分な出力を得るためには、少なくとも H<sub>2</sub>を 0.5NLM 以 上で供給する必要があると考えられる。なお、セルの性能が上がった場合は、H<sub>2</sub>が 0.5NLM のときでも 電流は量論値を超える可能性もあるため、今後も、H<sub>2</sub>のガス流速の標準条件は 1.0NLM とし、その前後 の流速についても出力特性を評価することにした。



(3) ガスケットの厚みと締付トルクの最適化

ガスケットはアニオン交換膜とセパレータの間に設置し、セルからのガス漏れを防ぐとともに GDE の圧縮率を調節する機能がある。使用するガスケットの厚みや締付板の締付トルクによって、ガス漏れ の度合いや出力特性が影響を受ける。締付トルクに関しては、ステンレスねじ(M8)の許容トルクが 10~12N・m とされているため、トルクの上限を 11N・m とした。

まず、ガスケットの厚みを 160~320μm の範囲で試験した結果、200~250μm の範囲ではほぼ同等の出 力を示し、上記範囲よりも厚みが薄い場合と厚い場合は共に出力が低下した。200μm よりも薄い場合は GDE が圧縮され過ぎてガスの拡散が悪くなると予想される。250μm よりも厚い場合は GDE が十分に圧 縮されず、GDL 内の電子伝導の抵抗が増加する傾向が見られ、ガス漏れの懸念も大きくなる。

次に、ガスケットの厚みが200、225、250µmの3種類について、締付トルクを7、9、11N·mの3段 階に振って出力特性を確認した。ガスケット厚みと締付トルクを変えたときの最大出力値を図6にプロ ットした。200µmではH2流速に対する依存性が小さいが、ガスケット厚みを増すとH2流速に対す依存 性が大きくなり、特に低流速のときの出力が上昇した。 本検討に使用した GDL の厚みは 325µm である。セルを組立てる際には、GDL はガスケットの厚み付 近まで圧縮されることになる。GDL は圧縮されることにより、電子伝導の抵抗は下がり(出力上昇の方 向)、空隙率の低下に伴ってガスの拡散状態は悪くなる(出力低下の方向)と考えられる。つまり、GDL の圧縮率(使用するガスケットの厚み)には最適値があるはずである。参考のために、出力評価後の MEA(セパレータと接していた GDL 表面)の写真を示した(図7)。200µm のガスケットを用いた場合 には、セパレータの流路の模様が明瞭に転写されていることがわかる。250µm ではほとんど跡は見えず、 225µm は両者の中間であった。

今回の検討結果から最適値を決定することは難しいが、標準条件である H<sub>2</sub>流速が 1.0NLM のときに 比較的高い出力を示した、ガスケット厚み 225μm、締付トルク 11N・m の条件を採用することにした。



測定条件: (An)Bubblertemp.: 55.3℃, (Ca)Bubblertemp.: 49.4℃, Separator: (An)Sep-U/(Ca)Sep-S, Cell temp.: 60℃(電気ヒータ) 図6 ガスケット厚みと締付トルクの影響



図7 試験後の GDL 表面の写真

ところで、これまでは、セル温度の調整には電気ヒータ(シリコーンラバーヒータ、160W)を使用 していた。単セルの性能が向上し、発電時のセル自身の発熱が無視できなくなったため、温度調整の手 段を恒温水循環方式に変更した。なお、温度制御点はセルの側面とした。例えば、セル温度を 60℃に設 定して I-V 測定を実施した場合、電気ヒータ方式では温度上昇幅は 2℃前後であったが、恒温水循環方 式ではその 1/10 程度まで改善された。なお、若干ではあるが、電気ヒータ方式の方が、出力が高く出る 傾向が認められた。これは、温度上昇による電極反応の活性化や生成水の除去等の効果と推測される。

(4) 運転条件の最適化

運転条件として特に注力したのは供給ガスの湿度である。アニオン交換膜形燃料電池はアニオン交換 膜(含水率によってイオン伝導性が変化する)を使用するため、セル(アニオン交換膜)の抵抗は雰囲 気ガスの湿度に依存し、そのため出力特性も湿度に影響される。なお、PEMFCにおいても水分管理の 重要性が指摘されている。特に、電気浸透流によるドライアップ(発電時のプロトンの移動に伴って水 和した水が移動することによってアノードが乾燥し、電池性能が低下する現象)やフラッディング(発 電時にカソードで生成した水によりガス拡散通路等が閉塞し、電池性能が低下する現象)の問題につい て報告されている<sup>18~20)</sup>。

(4-1) 圧力露点と大気圧露点

セパレータとして、アノードには Sep-U(流路幅 0.75mm、2本流路)をカソードには Sep-S(流路幅 0.75mm、3本流路)を使用することにしたが、セパレータの流路が狭いためにセル入口に比較的大きな 圧力損失が発生する。標準のガス流速(H<sub>2</sub>:1.0NLM、Air:4.0NLM)においては、アノードは約 13kPa、 カソードは約 80kPa の圧力損失が生じる。図8に、出力評価装置の配管図を示す。マスフローコントロ ーラー(MFC)は設定されたガス流速で強制的にガスを供給するため、セルに圧力損失がある場合は、 加湿器(バブラー)を含む経路内の圧力が大気圧よりも高くなり、大気圧下と比べて水蒸気の発生量が 低下することになる(圧力露点)。



図8 出力評価装置の配管概略図

上記を確認するために、セルの代わりにニードルバルブを設置し、圧力損失を変化させて出口ガスの 露点(大気圧露点)を計測した。アノード(H<sub>2</sub>)とカソード(Air)について、バブラーの設定温度を変 えて測定した結果、大気圧露点と圧力損失の間には相関関係があることがわかった(図9)。この結果 より、バブラー温度と圧力損失の値から大気圧露点を算出できることがわかる。以下では、大気圧露点 を基準にして、供給ガスの加湿条件を種々変化させたときの出力特性を評価した。



図9 圧力下における飽和水蒸気の大気圧露点

(4-2)加湿条件の最適化

アノードとカソードの最適な加湿条件を決めるために、供給するガスの大気圧露点の組合せ(16通り) を検討した(図10)。16通りの組合せについて、H<sub>2</sub>流速が0.5、1.0、2.0NLMのときの出力特性を測 定し、上記マトリックスと同じ位置に貼り付けた(図11)。マトリックスの右上はアノードもカソー ドも高加湿条件、左下の方向は低加湿条件となる。アノード大気圧露点55℃、カソード大気圧露点40℃ のデータは、最大出力値が比較的高く、H<sub>2</sub>流速にほとんど依存しないことがわかる。アノード大気圧露 点 60℃のラインも出力は高かったが、測定終了後にセルを分解するとセルのアノード入口付近に水が溜 まっていたため、セル温度が60℃のときの加湿条件としては不適であると判断した。また、カソード大 気圧露点が55℃や50℃のケースでもカソード入口付近に水が溜まる現象が見られた。

全体を俯瞰すると、マトリックスの左下(低加湿条件)では、H<sub>2</sub>流速が低いときに出力が高くなる傾向が見られ、右上(高加湿条件)では、H<sub>2</sub>流速が高いときに出力が高くなる傾向が見られた。H<sub>2</sub>流速 が低いときはアノード入口の圧力損失が低下するため高加湿となり、H<sub>2</sub>流速が高い場合はその逆となる。 参考のために、図中にH<sub>2</sub>流速と露点の関係を例示した。H<sub>2</sub>流速によって出力が変動する場合は、湿度 の影響が大きいと考えられる。

出力特性以外にもセル抵抗や再現性等も考慮して、セル温度が 60℃のときの最適な加湿条件は、アノ ードとカソードの大気圧露点を 55℃と 40℃(それぞれ±数℃の範囲)に設定するのが好適と判断した。

セル温度が55、65、70℃についても、加湿条件の最適化を検討した。出力特性等の結果は60℃のと きとほぼ似た傾向を示した。各温度における、アノードとカソードの最適な大気圧露点の組合せと、標 準条件での最大出力値を図12に示した。セル温度が55℃よりも60℃にした方が高出力になることは 従来からの知見通りであるが、60℃以上で出力が頭打ちになった理由は現在のところ不明である。従来 の小型セルを用いた検討結果では、80℃程度まではセル温度とともに出力も上昇するのが一般的であった。大型セルとの違いについては今後の検討課題である。

	大気圧露 点 / ℃	バブラー 温度 / ℃	相対湿度 /%RH						
$\cap$	60	61.8	100			•			
*,	55	56.5	79.0						
Ţ	<b>50</b> 51.2		61.9		•	$\bullet$			
P	45	<b>45</b> 45.9							
	40 40.6		37.0			$\bullet$			
	相	対湿度 / %F	RH	21.3	28.2	37.0	48.1	61.9	79.0
	バブラー温度 / ℃			40.0	45.4	50.7	56.1	61.4	66.7
	大	気圧露点 /	°C	30	35	40	45	50	55
						カソ-	- <b>ド</b>		

<sup>※</sup> セル温度:60℃。H<sub>2</sub>:1.0NLM、Air:4.0NLM アノード入口圧力:13kPa、カソード入口圧力:80kPa時。 相対湿度は@60℃。

図10 アノードとカソードの大気圧露点の組合せ



測定条件: Separator: (An)Sep-U/(Ca)Sep-S, Cell temp.: 60℃(恒温水循環), Gasket: 225µm, Torque: 11N·m 図11 出力特性(アノードとカソードの大気圧露点の組合せ)



図12 セル温度と最大出力値の関係

ところで、上記の実験以前においては、セルの圧損や大気圧露点については考慮せず、バブラーの設 定温度をパラメータとして加湿条件を最適化した。バブラー温度とセルの圧力データがあるものについ ては大気圧露点を計算し、それぞれのデータに追記した。なお、従来の最適化した加湿条件についても 上記の結果と±数℃の範囲内で一致していた。

(4-3) セル内の水の挙動

AEMFC は含水型のアニオン交換膜を使用しているため、両極間の水蒸気分圧に差がある場合はアニ オン交換膜を介して水が移動すると予想される。前述のように、アノードとカソードの加湿条件には好 適な組み合わせが存在することがわかったが、それぞれの条件においてどのように水が移動しているの か、また水の移動量がどの程度かを把握することは重要と考えた。そこで、露点計測システムを用いて セル内の水の挙動を調査した。

アノードとカソードにそれぞれ大気圧露点が 55℃の H<sub>2</sub>(1.0NLM)と40℃の Air (4.0NLM)を流し、 OCV 状態のときのセル出口の露点を計測した。セル入口の露点は、バブラー温度と実際のセルの圧力損 失から計算で求めた。結果を図13(a)に示す。アノードガスの露点は、セルを通過するだけで低下 し、カソードは上昇した。つまり、アノードより供給された水の一部がアニオン交換膜を通してカソー ド側に移動していることが明らかとなった。図13(b)は、それぞれの露点とガス流速より、カソー ドとアノードの入口と出口の水蒸気量を計算した結果である[注1]。入口側と出口側の水の総量がほ ぼ一致しているのは、OCV 状態のため系全体での水の増減がないためであり、計測も正確に行われてい る証拠と考えられる。アノードとカソードの、入口と出口の変化量(0.043g/min)が膜を介しての水の 移動速度に相当する。同様の解析を全ての露点の組合せについて実施したところ、アノードが高露点の 場合はアノードからカソードに水が移動し、逆の場合は水の流れも逆転することがわかった(図14)。 また、露点差が大きい場合ほど水の移動速度はほぼゼロになることもわかった(図15)。なお、 アノードとカソードのガス流速は1:4と差があるため、水の移動量が釣合うのは、供給ガスの露点が一 致したときではなく、両極の水の供給速度がほぼ一致したときである。

以上の結果は、静的な状態(OCV 状態)での解析結果である。動的な状態、つまり燃料電池を作動させたときの状況を解析できれば、高出力化へのヒントが得られるかもしれないと考えた。

16

[注1] 水蒸気量は、下記式を用いて飽和水蒸気量(g/m<sup>3</sup>)を求め、両極のガス流速を勘案することにより計算した。

露点温度t℃ における飽和水蒸気量 a(t) は次式を用いて計算した。

 $a(t) = 217 \times e(t) / (t + 273.15)$ 

ここで、e(t) は飽和水蒸気圧(hPa)であり、下記の Tetens の式より計算した近似値を用いた。 e(t) = 6.1078×10^[7.5t / (t + 237.3)]



図13 セル入口と出口の露点(a)と水蒸気量(b)



図14 セル入口と出口の露点 (アノードとカソードの大気圧露点の組合せ)



図15 セル入口と出口の水蒸気量(アノードとカソードの大気圧露点の組合せ)

そこで、発電時の水の挙動についても調査した。図16は、標準条件(アノード:H<sub>2</sub>1.0NLM、大気 圧露点55℃、カソード: Air 4.0NLM、大気圧露点40℃)における I-V 測定時の出口ガスの露点変化を リアルタイムに計測した結果である。なお、露点計は一台しかないため、同一の条件にて I-V 測定を2 回実施し、露点計を繋ぎ換えて測定した2つのデータの時間軸を合わせて表示した。なお、アノードの 露点曲線で階段状に見える箇所は、発電によるH<sub>2</sub>消費によって出口ガスの流速が変動し、露点計への タイムラグが生じたためだと推測される。また、I-V 測定終了後も露点データは 1~2 分程度遅れて応答 しているが、これは湿潤した膜や電極層が乾燥して元に戻るために要する時間と考えられる。

アノードの露点曲線は、電流(出力)増加にともなって上昇し、最大出力値付近ではセル温度の 60℃ にかなり近接した。カソードの曲線はアノードよりも 5℃程度低い位置で似たような挙動を示した。なお、前出のアノード大気圧露点とカソード大気圧露点の 16 通りの組合せについても同様のデータを確認したが、いずれも出口ガスの露点がセル温度を超えることはなかった。また、開回路状態のときとは異なり、I-V 測定時には全てのケースでアノードとカソードの露点曲線が逆転することはなかった。開回路状態のときの水の移動量(図15参照)に比べて、発電時にアノードで生成する水の量の方が数倍大きいためだと考えられる。

アルカリ性条件下でのアノードとカソードの電極反応の式を下記に示す。アノードで4倍モルの水が 生成するときにカソードでは2倍モル水を消費する。カソードで消費される水は、気相から供給されて いる可能性も完全には否定できないが、以下のように予想している。アノードで生成した水の一部がア ニオン交換膜を介してカソードに移動し、その一部が液体のままカソードの電極反応に使用され、残り の水がアノードとカソードで気化して露点を上昇させていると推測される。この方がエネルギー的にも 有利であると考えられる。なお、発電時に、OH<sup>-</sup>イオンは膜中をカソードからアノードに移動するが、 残念ながら水の動きはその逆である。なお、PEMFCで問題となっている、電気浸透流による水の移動 については今後の検討課題としたい。

アノード反応:	$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e$
カソード反応:	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$
全反応式:	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$



図16 I-V 測定時の出口ガスの露点変化

続いて、上記のようなリアルタイム測定では、タイムラグがあるために正確な水蒸気量を求めること は難しいと判断し、定電流で発電した際の解析を行った。標準条件(アノード:H<sub>2</sub>1.0NLM、大気圧露 点 55℃、カソード:Air 4.0NLM、大気圧露点 40℃)において、10A 毎に 50A まで約 10 分間の定電流発 電試験を行い、そのときの出口ガスの露点を計測した。なお、10A 毎の露点データをプロットすると図 1 6 のリアルタイムの露点曲線と概ね一致した。図1 7 には、定電流発電(50A)時の露点(a)と水 蒸気量(b)のデータを示す。図1 3(OCV 時)と比較すると、発電により生成した水の影響によって 挙動が大きく異なることがわかる。出口ガスの露点は両極とも上昇した。水蒸気量については、アノー ドの出口が若干減少するのに対して、カソードの出口は大幅に上昇した。セル全体での水蒸気の増加量 は、約 0.15g/min と計算された。ところで、50A で発電した場合には、化学量論的には全体で 0.28g/min の水が生成するはずである。よって、0.13g/min もの差が生じていることになる。

図18(a)に、0~50Aまで10A毎に測定したセル全体での水蒸気の増加量(実測値)と量論値を プロットした。電流値が小さいときは量論値と実測値は近接しているが、電流値が高くなるほど両者の 乖離が大きくなった。この理由は、以下のように推測される。アノードに供給するH<sub>2</sub>の露点(約55℃) がセル温度(60℃)にかなり近接していること、および、高出力で発電した場合にはアノードで大量の 水が生成(50A時には0.28g/min)すると同時に、水素が消費されてアノードガスの体積が減少するため (50A 時には、INLM の H<sub>2</sub>が 0.65NLM にまで低下)、アノードの水蒸気は過飽和状態になる。例えば、 OCV 状態から 0.4V の定電圧発電を行うと 50~70A の電流が流れるが、このときアノード出口のリアル タイムの露点は一時的に 60℃を超えることを確認している。よって、上述のような量論値と実測値の乖 離は、アノードで生成した水が過飽和となってその一部がセル内で結露したり、あるいはミストとなっ て系外に排出されたりすることによるものと推測される。上記と関連して、電流値が高い場合はアノー ド入口の圧力が変動する現象が見られた(図18(b)参照)。30A までは H<sub>2</sub>の消費量が増加するため に圧力が徐々に減少しているが、40A では増加に転じ、50A では圧力が上下に変動していることがわか る。これは、アノードで結露した水によってアニオン交換膜や電極層が膨潤してガスの流路が狭くなる ことや、流路内で結露した水滴がガスの流れを阻害することによって圧力変動が起こったのではないか と推測される。PEMFC で検討されているフラッディング現象と同じと考えられる。以上のように、露 点計測によって AEMFC の発電時の水の挙動をある程度把握することができた。



図17 定電流発電時(50A)の露点(a)と水蒸気量(b)



図18 定電流発電時のH<sub>2</sub>O生成量(a)と圧力変動(b)

## (5) スタック化

100cm<sup>2</sup>の大型単セルを用いてセル構成や運転条件の最適化を検討した。これまでにわかった好適な条件を以下にまとめた。スタック試験は、特に断らない限りは下記の条件を採用した。ただし、加湿条件については旧条件で実施したため、バブラー温度と圧力損失データから計算によって求めた、大気圧露点のデータを追記した。

- ・ セル温度: 60°C(恒温水循環方式)
- ・ セパレータ: アノード: Sep-U (0.75mm 幅、2本流路) カソード: Sep-S (0.75mm 幅、3本流路)
   ・ ガスの加湿条件: アノード:大気圧露点 55℃ (バブラー温度 56.5℃、相対湿度 79%RH) カソード:大気圧露点 40℃ (バブラー温度 50.7℃、相対湿度 37%RH) アノードガスに NH<sub>3</sub>を含む場合は、加湿には気化器を使用し、相対湿度 80%RH (大気圧露点約 55℃) に調整した。
   ・ ガス流速: アノード:H<sub>2</sub>、1.0NLM (単セル当り) カソード:Air、CO<sub>2</sub> <0.1ppm、4.0NLM (単セル当り)</li>
- セパレータ厚み: 225µm
- ・ セル締付トルク: 11N・m

最適化した大型単セルを用いて、最終年度の目標である数 100W 級規模のスタックの開発と運転を実施した。本検討に用いた試験用セルは、セパレータの枚数を増やすだけで容易にスタック化が可能な構造となっている。試験用セルは、締付板、集電板、ダミーセパレータの順に積層し、その上にアノードとカソードのセパレータが設置され、両セパレータの間に MEA を挟み込んでセルが構成される。両セパレータの MEA と接する面の裏面には恒温水を流すことができる。スタックを組んだときの写真を図19に示す。単セルでは、ダミーセパレータ2枚とアノードとカソードの2枚のセパレータより構成される。10 セルのスタックは、2枚のダミーセパレータとアノードセパレータ 10 枚、カソードセパレータ 10 枚より構成されている。全てのアノードとカソードのセパレータの間には恒温水を流すようになっている。20 セルのスタックは改良型セパレータを使用し、3 枚のセパレータで2 枚の MEA を挟む構造となっている。MEA の冷却が片面だけになるが、セパレータの使用枚数が通常の半分になるためスタックのコンパクト化とセル抵抗低減の効果がある。

ガスの供給速度は、大型単セルの標準条件(H<sub>2</sub>:1.0NLM、 Air:4.0NLM)の倍数(セル枚数分)とした。各セパレータのガス導入口の形状は均一であり、並列に配置されている。また、セパレータには比較的大きな圧力損失があるため、各セパレータを流れるガス流速はほぼ同一と想定している。なお、スタック発電時の各セルの端子間電圧をモニタし、全セルが発電に寄与していることを確認した。

単セルと、3、10、20 セルのスタックを組立て、それらの性能を比較した。出力特性の結果を図20 に示すが、(a) はスタックの総出力、(b) は出力密度(電極 1cm<sup>2</sup> 当りの出力)で示した。10 セルス タックでは約 270W、20 セルのスタックでは約 550W の出力を得ることができた。また、(b) に示すよ うに、スタック毎の出力密度を比較すると、260~280mW/cm<sup>2</sup>の範囲でほぼ同一レベルであることもわ かった。開発当初は、スタック化によって出力が低下することが懸念されたが、その影響はほとんどな いことがわかった。ただし、セルの積層枚数が増えるにしたがって発電時のセルの温度が上昇した。IV 測定時の温度上昇は、単セルでは1℃未満であったが、10セルでは約2℃、20セルでは8℃程度の温度 上昇が観測された。恒温水循環装置の温度制御点はセルの側面に設置しているものの、恒温水循環装置 の冷却能力や応答性が不十分であったと思われる。スタック化によるセル自身の発熱(ジュール熱)を 抑制または抜熱する技術についても今後検討していく必要がある。



単セル W64×184×184mm 4mmt セパレータ 4枚

スタック(10セル) W140×184×184mm 4mmt セパレータ 22枚

スタック(20セル) W185×184×184mm 4mmt セパレータ 32枚

図19 単セルとスタックの写真



測定条件: Separator: (An)Sep-U/(Ca)Sep-S, Cell temp.: 60℃(恒温水循環), Gasket: 225µm, Torque: 11N·m 図 2 0 出力特性の比較(スタック) (a)出力、(b)出力密度

(6) 実ガス試験

最終年度のマイルストーンは、「数 100 W 級規模のアンモニア分解反応器-AEMFC スタックシステム の開発・運転」である。数 100W 級規模のスタック開発の目途が立ったので、開発したスタックを用い てアンモニア分解反応器との連結試験を実施した(実ガス試験)。なお、アンモニア分解反応器は三井 化学によって準備調整が完了し、原料となる所定量のアンモニアガスを装置に流すことによって分解ガ スを燃料電池評価装置に供給できるようになっている。なお、分解ガスの流量やアンモニアの分解率も 装置側で調整可能である。

模擬ガスや実ガスの試験に関しては、本プロジェクト開始当初より検討し、小型セル(数10cm<sup>2</sup>)を 用いた試験において、平成 27 年度末および平成 28 年度末のマイルストーンをクリアしてきた。それら の結論は、PEMFC とは異なり、AEMFC では少量の残留アンモニアの影響はほとんど受けず、模擬ガス と同等の発電性能を発揮するというものである。以下では、大型単セル(100cm<sup>2</sup>)やスタックを用いて 上記の結果を検証した。

まず、実ガス試験の前に模擬ガスを用いて燃料ガス(H<sub>2</sub>)中に含まれる NH<sub>3</sub>濃度の影響を調べた。 NH<sub>3</sub>を 0.67NLM で流したときの分解生成物である H<sub>2</sub>: 1.0NLM、N<sub>2</sub>: 0.33NLM を基本組成とし、この ガスに NH<sub>3</sub>を 1vol%と 5vol%添加したときの模擬ガスの試験を行った。なお、NH<sub>3</sub>含有ガスを評価する 場合は、NH<sub>3</sub>がバブラー内で水に吸収されることが懸念されるため、アノードガスの加湿方法には純水 気化方式を採用した。純水を所定の流速で高温の気化器に導入し、蒸発した水蒸気をアノードガスと混 合して供給する方式である。なお、気化器を用いたときのガスの露点は圧力損失の影響を受けないこと を確認済みである。

結果を図21に示す。NH<sub>3</sub>を0%、1%、5%の順に試験し、最後にもう一度0%の試験を行った。多 少のばらつきはあるものの、出力特性にほとんど差がないことがわかった。小型セルを用いた過去の検 討結果と同様に、AEMFCにおいては数%程度のNH<sub>3</sub>を含んだH<sub>2</sub>燃料を使用しても出力特性に影響がな いことを再確認した。



図21 模擬ガスに対する出力特性(単セル)

次に、大型単セルを用いてアンモニア分解反応器との連結試験(実ガス試験)を行った。結果を図2 2に示す。アンモニア分解反応器の反応温度を調整することによって、残留 NH<sub>3</sub> 濃度が 1%と完全分解 条件の2条件を試験した。また同時に、模擬ガスとして NH<sub>3</sub>を 0%と 1%含有する条件を試験し、4条 件を比較した。出力値は 250mW/cm<sup>2</sup>前後であったが、NH<sub>3</sub> 濃度に依存せず、どの組成でも出力値はほ ぼ一定であった。これらの結果より、アンモニア分解反応器と AEMFC を連結したシステム運転におい ても安定動作を再確認した。



図22 実ガスに対する出力特性(単セル)

続いて、10 セルのスタックを用いて実ガス試験を行った。ガス流速は、大型単セルの標準条件の10 倍とした(H<sub>2</sub>基準で10NLM 相当。Air は 40NLM)。結果を図23に示す。完全分解条件の実ガスとNH<sub>3</sub> 濃度が0%の模擬ガスを比較したところ、両者の出力特性にほとんど差がないことが証明された。また、 図24には、H<sub>2</sub>基準で5NLMに相当する条件(高燃料利用率条件)での結果を示すが、10NLMの出力 特性とほぼ同等の出力が得られた。よって、10 セルスタックにおいても燃料利用率の高い運転が可能で あることがわかった。

以上の結果より、最終年度の目標である「数 100 W 級規模のアンモニア分解反応器-AEMFC スタッ クシステムの開発・運転」のマイルストーンをクリアし、本システムの有効性を確認した。



図23 実ガスに対する出力特性(スタック、標準条件)



3-4. まとめ

アンモニアを利用した燃料電池システムの一つとして、アンモニア分解反応器とアニオン交換膜形燃料電池(AEMFC)を組み合わせた発電システムの検討を行った。最終的なゴールを「数100W級規模のアンモニア分解反応器-AEMFCスタックシステムの開発・運転」とし、当機関は数100W級規模のスタック開発に最注力した。アンモニア分解反応器の開発は三井化学が担当した。

AEMFC 開発については、数 10cm<sup>2</sup>の小型単セルを用いた基礎検討をベースにして 100cm<sup>2</sup>の大型単セ ルヘとスケールアップを行った。大型単セルのセル構成と運転条件の最適化を図り、最適化した単セル を積層してスタックを組立てた。20 セルを積層したスタックは、550W の出力を達成した。

続いて、Ni 系触媒を搭載したアンモニア分解反応器と AEMFC スタック(10 セル)を連結し、発電 試験を行った。その結果、250 W の出力が得られ、模擬ガス(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス)とほぼ同等であった。なお、 このときのアンモニア分解率は完全分解条件であったが、単セルを用いた模擬ガス試験において、NH<sub>3</sub> 濃度が 5%以下であれば AEMFC の出力に与える影響はほとんどないことを別途確認した。

以上の結果より、アンモニア分解反応器と AEMFC スタックを組み合わせた数 100 W 級規模の発電シ ステムの有効性を確認し、本テーマの最終年度の目標を達成した。

3-5. 今後の課題

本検討において、数 100 W 級規模の AEMFC スタックを開発し、アンモニア分解反応器との連結試験 にも成功し、先行する PEMFC と棲み分けできる可能性を示した。しかしながら、純水素を燃料とした ときの PEMFC の基本性能と比較すると AEMFC のそれは決して満足できるレベルではない。さらなる 性能改善が必要であり、実用化に向けて残された課題は多いと考えている。

今後クリアすべき3つの主要課題について、現状認識と解決策について以下にまとめた。これらの課題を早期に全て解決することは必ずしも容易ではないが、多方面の協力を得ながら実用化に向けた開発 を継続することが重要だと考える。

課題:

- (1) アニオン交換膜の化学的安定性と耐熱性の向上
- (2) 出力の安定性と長期耐久性

(3) 空気からの CO<sub>2</sub> 除去技術とシステム化

(1) アニオン交換膜の化学的安定性や耐熱性の問題については、本検討の中でも「中温作動燃料電池」で検討した。汎用的なアニオン伝導性化合物であるトリメチルベンジルアンモニウム化合物の分子構造の改良(アルキルスペーサーの導入)や官能基のマルチカチオン化などを検討したが、高いイオン伝導性と化学的耐久性(耐熱性)の両立には至らなかった。一方、従来のアイオノマーを改良した、架橋性アイオノマーにおいては耐熱性の向上効果が確認されているが、100℃以上の中温域での使用は困難であった。今後、全く発想の異なるような、新規材料の開発が待たれる。

(2) 出力の安定性と長期耐久性は、AEMFC の実用化の上では最も重要な課題の一つである。下記 グラフは、5cm<sup>2</sup>の小型セルを用いた 1000 時間の長期耐久性試験の結果である。アノードガスとして、 118 時間までは H<sub>2</sub>、それ以降は模擬ガス(1%NH<sub>3</sub>含有 H<sub>2</sub>)を流した結果である。経時的に若干の出力 低下は認められるものの、1000 時間で-0.06V 程度であった。AEMFC においては、1%の NH<sub>3</sub>を含有し た H<sub>2</sub> ガスを使用してもある程度の長期耐久性を確認することができた。しかしながら、さらなる長期 の耐久性やより過酷な使用条件下における安定作動についても技術的な蓄積が必要である。なお、大型 単セルやスタックでは設備的な問題もあって長期耐久性試験は実施できなかったが、実用化を図る上で は最も重要な課題の一つと認識している。



図25 長期耐久性試験の結果

(3) AEMFC では、 $CO_2$ によってアニオン交換膜が被毒され、性能が低下するという問題がある。 PEMFC が NH<sub>3</sub>によって被毒され、性能低下が起こる現象と似ている。本検討においては、AEMFC 用 のカソードガスとして純空気( $CO_2 < 0.1$ ppm)を使用し、 $CO_2$ の影響を排除して試験した。なお、アニ オン交換膜中から炭酸イオンを除去する方法やメカニズムについては既に報告済みで<sup>21,22)</sup>、本検討にお いてもセル組立て後に前処理を行うことによって炭酸イオンの影響を排除して試験した。

大気中には約400ppmのCO2が含まれているが、空気中のCO2を除去する方法としてはいくつかの方 式が実用化されている。例えば、FT-IR分光光度計用のパージガスジェネレータとして市販されており、 圧縮空気からCO2を1ppm以下まで除去可能である。AEMFCにおけるCO2対策は、このような既存技 術を活用することによって技術的には解決可能である。

もう一つの視点として、NH<sub>3</sub>を積極的に活用する手段も考えられる。下記図は、本検討の初期に小型 セルを用いて実施した結果である。カソードに CO<sub>2</sub> 無しの純空気を流した場合にはセル電圧は 0.45V で あったが、カソードに圧縮空気(CO<sub>2</sub>を含む大気)を流すとセル電圧は 0.27V まで低下した(アニオン 交換膜の CO<sub>2</sub> 被毒状態)。続いて、アノードに NH<sub>3</sub>含有 H<sub>2</sub> ガスを流すと、電圧が 0.42V まで回復すると いう知見である。詳しいメカニズムは不明であるが、NH<sub>3</sub>によってアニオン交換膜が高 pH 化すること や NH<sub>3</sub>がアニオン交換膜中の炭酸イオンに直接作用して CO<sub>2</sub>を除去するのではないかと予想される。実 用的な適用方法については今後の検討が必要であるが、NH<sub>3</sub>を燃料に用いた AEMFC においては解決策 の一つになる可能性がある。



図26 NH3含有H2燃料による、CO2の影響の抑制効果

#### 4. 外部発表実績

(1) 論文発表

- <査読付き> 0件
- <査読なし(総説等含む)> 0件
- (2) 学会、展示会等発表
- <招待講演> 国内1件、海外0件
- ・ 第86回化学センサ研究会, H27.8.28,「トクヤマにおけるイオン交換材料の開発と用途展開」,(株)
   トクヤマ ○渡辺 伸
- <口頭発表> 国内1件、海外2件
- ・ Workshop on Ion Exchange membranes for Energy Applications, H27.6.22, "Tokuyama alkaline materials for fuel cell applications", (株) トクヤマ ○磯村 武範、渡辺 伸
- ・ 第 377 回 電池技術委員会, H27.9.8,「アルカリ膜形燃料電池(AMFC)用電解質材料」,(株)ト クヤマ ○渡辺 伸

Workshop on Ion Exchange membranes for Energy Applications, H28.6.29, "AMFC activity in Tokuyama Corporation", (株) トクヤマ ○磯村 武範、吉川 由樹

<ポスター発表> 国内0件、海外2件

- 228<sup>th</sup> ECS meeting, H27.10.13, "Improved performance of Alkaline Membrane Fuel Cells(AMFC) with new ionomer" (Poster), (株) トクヤマ 〇吉川 由樹、根岸 貴幸、磯村 武範、渡辺 伸
- 230<sup>th</sup> ECS meeting, H28.10.5, "The effect of hydrogen containing NH<sub>3</sub> on AEMFC performance" (Poster),
   (株) トクヤマ 〇吉川 由樹、根岸 貴幸、磯村 武範

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内0件、海外0件

- (3) プレス発表
- なし
- (4) マスメディア等取材による公表
  - なし

# 5. 特許出願実績

	出願番号	発明の名称	出願年月日	出願人
1	特願2014-196630	酸化触媒組成物、およびこれを用いた	平成26年9月26	京都大学、株式
		燃料電池		会社トクヤマ
2	特願2014-199741	アニオン膜型燃料電池用の燃料ガス	平成26年9月30日	株式会社トクヤ
	PCT/JP2015/077572	用付臭剤、燃料ガス及びアニオン膜型		7
		燃料電池を用いた発電システム		
3	特願2015-021679	燃料電池システム	平成27年2月6日	株式会社トクヤ
				7
4	特願2015-039597	陰イオン交換膜型燃料電池の運転方	平成27年2月27日	株式会社トクヤ
		法及び燃料電池システム		7

# 6. 参考文献

- 1) R. Halseid, P. J.S. Vie1, R. Tunold, J. Power Sources, **154**, 343-350 (2006).
- 2) JARI Research Journal 20131204.
- 3) S. Suzuki, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, J. Power Sources, **208** (3), 257-262 (2012).
- 4) Y. Furukawa, K. Tadanaga, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Solid State Ionics, **192**, 185–187 (2011).
- 5) P. Zhang et al., J. Power Sources, **230**, 225 (2013).
- 6) Hag-Soo Kim, Y. Yamazaki, J. Kim, T. Kudo, I. Honma, Solid State Ionics, 181, 883 (2010).
- 7) T. Hibino, Y. B. Shen, M. Nishida, M. Nagao, Angew. Chem. Int. Ed. **51**, 10786 (2012).
- 8) G. Merle, M. Wessling, and K. Nijmeijer, J. Membr. Sci., 377, 1 (2011).
- M. Tomoi, K. Yamagchi, R. Ando, Y Kantake, Y. Aosaki, and H. Kubota, J. Appl. Polym. Sci., 64, 1161-1167 (1997).
- 10) 特開 2002-35607.
- 11) Sean A. Nunez et al., Chem. Mater. 28, 2589 (2016).

- 12) Liang Zhu et al., Macromoecules, **49**, 815 (2016).
- 13) 柳裕之,福田憲二,「アルカリ膜形燃料電池(AMFC)用電解質材料の開発と発電性能」水素エネル ギーシステム Vol.35, NO.2 (2010).
- 14) NEDO, 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発「セル評価解析プロトコル」, www.nedo.go.jp/content/100537904.pdf
- FCCJ,「固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案」, fccj.jp/pdf/23\_01\_kt.pdf
- 16) 許斐敏明, 北原辰巳, 中島裕典, 村上寛樹, 日本機械学会論文集 B 編, 73 (726),631 (2007).
- 17) 高園康隼,「固体高分子形燃料電池の発電性能向上のためのセパレータ流路構造に関する研究」,九 州大学博士論文,(平 24-3).
- 18) H. Gyoten, Electrochemistry, **78**, 900 (2010).
- 19) 北原辰巳, 中島裕典, 稲本昌興, 日本機械学会論文集 B 編, 78 (794), 1849 (2012).
- 20) 江尻英治, 鈴間一平, 田所諒一, 千葉工業大学研究報告 理工編, No.61, 3, (2014).
- 21) S. Watanabe, K. Fukuta, and H. Yanagi, ECS Trans., 33 (1), 1837 (2010).
- 22) M. Inaba, Y. Matsui, M. Saito, A. Tasaka, K. Fukuta, S. Watanabe and H. Yanagi, Electrochemistry, **79** (5), 322, (2011).

以上