公開用

終了報告書

SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「有機ハイドライドを用いた水素供給技術の開発」 (有機ハイドライド電解合成)

研究題目「電解合成技術の開発およびトータルシステム構築に向けた 技術評価」

研究開発期間:平成26年7月1日~平成30年3月31日 研究担当者:JXTGエネルギー株式会社 所属研究機関:佐藤 康司 目次

| 1. | 本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・4 |
|----------------------------|--|
| 2. | 研究開発目標とマイルストーン・・・・・・・・・・・・・・・・5 |
| 3. 3- 3- 3- 3- | 研究開発実施内容・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ |
| 4. | 外部発表実績 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・25 |
| 5. | 特許出願実績 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・26 |
| 6. | 参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・26 |

図表一覧

| $\boxtimes 3 - 1 - 1 - 1$. | 実験概念図(左図:ハーフセル系, 右図:水流通系) |
|-----------------------------|--|
| $\boxtimes 3 - 1 - 1 - 2$. | 定電流試験時の電流値とファラデー効率の関係 |
| X = 3 - 1 - 2 - 1. | トルエン 5mo1%を 5mL/min. で流通させた条件下で各種電極触媒 |
| | を用いた場合のリニアスイープボルタモグラム(走査速度 1mV/s) |
| X = 3 - 1 - 2 - 2. | トルエン 5mo1%を 5mL/min. で流通させた条件下で各種電極触媒 |
| | を用いた場合の Tafel プロット |
| ⊠ 3 − 1 − 3 − 1 | 拡散挙動が観測される電位にステップさせたときの電流の |
| | 温渡広答 (トルエン濃度 5mo1%) |
| X 3 - 1 - 3 - 2 | Cottrell plots (トルエン濃度 5mol%) |
| $\boxtimes 3 = 1 = 4 = 1$ | |
| | 広次手切が観測でもの電圧にハノノノビビにとどの電机の通復 広次(トルエン濃度 $5moly$ ポンプ法号 $0ml/min$) |
| 网2_1_4_9 | 心谷 (ドルエン 張皮 5m01%、 ホンノ 加重 5m1% ゴロノ min.) |
| $\boxtimes 3 - 1 - 4 - 2$. | Cottlell plots ($\mu \nu - \nu $) (小) |
| $\boxtimes 3 - 1 - 4 - 3.$ | $\Gamma/\Gamma = 2$ 3m01%を 前正 させ に 条件 下 C の リーノ スイーノ ビュ クェ ガニ ノ (土本 注 声 1 V () |
| <u><u></u> </u> | $ \pi \mu \gamma \tau \gamma \gamma \Delta $ (定宜述度 $Im V/S$) |
| X 3 - 1 - 4 - 4. | $\Gamma/\Gamma \perp 2$ 5mol%を 5mL/mln. C流通させた余件下 Cのリー/ |
| | スイーノホルタモクフム(走省速度 ImV/s) |
| $\boxtimes 3 - 1 - 5 - 1.$ | 酸化極の加湿水素の加湿度を変えた時のリニアスイーフ |
| | ホルタモクフム (還元極:トルエン 5mol%を 5mL/min. で流通、セル |
| _ | 温度 50°C、走査速度 1mV/s) |
| $\boxtimes 3 - 1 - 5 - 2.$ | 酸化極の加湿水素の加湿度を変えた時のリニアスイープボルタモ |
| | グラム(還元極:トルエン 0.5mol%を 5mL/min. で流通、セル温度 50℃、 |
| | 走査速度 1mV/s) |
| $\boxtimes 3 - 1 - 5 - 3$. | 酸化極の加湿水素の加湿度を変えた時の拡散限界電流密度の |
| | 相対値(露点 85℃の過加湿条件の拡散限界電流を1として規格化) |
| X = 3 - 1 - 5 - 4. | 還元極触媒の担体カーボンを変化させた時のリニアスイープ |
| | ボルタモグラム (還元極:トルエン 5mo1%を 5mL/min.で流通、セル |
| | 温度 50℃、走査速度 1mV/s) |
| $\boxtimes 3 - 1 - 6 - 1$. | トルエン低濃度域の性能向上(浸透水拡散阻害抑制)について |
| | の FTA 解析 |
| $\boxtimes 3 - 1 - 6 - 2.$ | 界面活性剤添加した電極のトルエン 5%のリニアスイープ |
| | ボルタモグラム |
| X = 3 - 1 - 6 - 3. | 各セパレータ流路におけるトルエン 5%のリニアスイープ |
| | ボルタモグラム |
| X = 3 - 1 - 6 - 4. | 触媒層改良によるトルエン 5%時のリニアスイープボルタモ |
| — | グラム |
| X 3 - 1 - 7 - 1 | トルエン電解還元の連続試験における電位の経時変化 |
| цо г . т. | (50°C、100%トルエン、0.2 A/cm ² 、標準電極) |
| X 3 - 1 - 7 - 2 | ドライトルエンおよび水的和トルエンにおけるトルエン雷解還元 |
| | 雷位の経時変化(50℃ 100%トルエン 標準雷極 0.2 A/cm ² |
| ⊠ 3 − 1 − 8 − 1 | 海路の親水化 疎水化による雷位低下速度の低減検討(25cm ² セル) |
| | |

- 図 3-1-9-1. 100cm² 電解槽(左) と 25cm² セル(右)のセパレータ写真
- 図 3-1-9-2. 100cm² 電解槽と 25cm² セルの抵抗比較
- 図3-2-1-1. 改良前電極を用いた大型電解槽の1次元シミュレーション結果
- 図3-2-1-2. 開発した電極を用いたワンパス電解槽のトルエン還元電流密度 のシミュレーション結果
- 図 3-2-2-1. CFD シミュレーションにおける流路のメッシュ分割
- 図3-2-2-2. 流路方向(xy 平面)に 5cc/min の流速でトルエンを流した時の
 電極方向(z 軸方向)のトルエン流速
- 図3-2-2-3. シミュレーションから求めた Z 軸方向の平均流速と 拡散限界電流密度の関係
- 表3-1-4-1. トルエンの拡散律速因子調査に用いた拡散層・MPL 部位の厚さ と細孔径

1. 本研究の目的

再生可能エネルギーを基盤とするエネルギーシステムとして、国内外の適地に大規模な太陽光発電や 風力発電システムを設置し、エネルギーキャリアに変換・輸送してエネルギーを消費するシステムが考 えられる。例えば、日本国内の再生可能エネルギー導入のポテンシャルとして、太陽光発電では5~10TWh、 小水力発電では8~70TWh、風力発電では6~数百TWh程度と試算されているが、これらの多くはまだ十 分に利用できていない状況にある。その要因として、風力発電を例にとっても、洋上風力の設備容量と 稼働率をどのように考えるかによって試算に大きな幅があり、さらには、北海道および北東北に風力発 電のポテンシャルが偏っていることから、これらの開発には電力の貯蔵や輸送も問題となっていること が挙げられる¹⁻³⁾。エネルギーキャリアにはいくつかの候補があるが、有機ハイドライドは石油と似た 性状の液体であり、エネルギー備蓄等の比較的大規模システムとの親和性にも優れている。エネルギー システムの末端までの配送も容易である。

本提案の有機ハイドライド電解合成は、規模にかかわらず効率損失が少なく、起動停止の追従性に優 れている。比較的小規模な再生可能エネルギーの拠点においては、高温プロセスを含むシステムでは高 効率化が困難だが、本提案内容を用いれば、比較的高効率でエネルギー変換して、エネルギー貯蔵・輸 送網に乗せることができる。

また、有機ハイドライド燃料電池を開発することにより、高効率でのエネルギー利用や水素ステーション構築ができる。上記の有機ハイドライド電解合成と合わせて、上流から末端まで効率の高いエネル ギー輸送ネットワークの構築が可能となる。特にエネルギー変換工程(電解合成,燃料電池)において は、CO₂フリーのシステムとなり得る。

当研究機関においては、このシステムを構築するために必要な要素技術のうち、有機ハイドライド電 解合成を中心に開発を行う。また、トータルシステムの構築という観点で有機ハイドライド燃料電池シ ステムの技術評価も行う。

<電解合成に関わる研究開発>

本研究開発では、再生可能エネルギーによる電力で直接トルエンの電解水素化を行う高効率でシンプ ルな新プロセス技術の開発を目指す。電解槽の還元極においては有機溶媒相/カチオン伝導性高分子/電 極触媒の界面でトルエンの電解水素化を行い、酸化極においては水からの酸素発生を行う。隔膜を介し て有機電解と水溶液電解を同時に行う工業電解はこれまでに例がない。熱力学的にはトルエンの水素化 反応の発熱分の損失を減らすことが可能である。

当研究機関においては、まずは膜型ハーフセルで基礎的なデータを取得し、基本コンセプトが成立す ることを確認する。具体的には、PEFCで実績のあるセル構成を元に、カソードでトルエンの電解水素化 反応を行う。その際に分極分離評価を行い、反応の支配因子を抽出する。開発した評価技術については、 チーム内に展開して共有化していく。

その後、チーム内の他研究機関と協力して、酸素発生電極と組み合わせた小型電解槽を開発し、その 特性を評価する。また、実使用条件を想定した運転制御方法の開発も行う。

電解合成グループとして最終的には数 m²級の電極面積、電流密度 0.4 A/cm²の電解槽を開発することを 目指し、最終年度までに大型化のための基礎技術を開発する。本プロジェクトではトルエンの電解水素 化を行うカソード側は固体高分子形燃料電池の技術を、酸性電解質中で酸素発生するアノードには食塩 電解技術を応用した構造で大規模化が可能な電解槽を開発する。

2. 研究開発目標とマイルストーン

従来のアルカリ水電解は 0.2 A/cm²程度の電流密度で運転されていたが、最新鋭の食塩電解では 0.4 ~0.6 A/cm²での運転が始まっている。わが国のアルカリ水電解の開発目標は電流密度 0.6 A/cm²、電解 槽電圧 1.8 V とされている。大規模化が可能なトルエンの直接電解水素化はこれまでに例の無い電解技 術であることから、本研究開発終了時に大型化可能な構造で 0.4 A/cm²で運転可能な電解槽技術を確立 することを目標とし、100 cm²級のバイポーラー型電解槽で以下の要素技術を検証する。本電解槽で水 素化可能なトルエン量は水素換算で 34L/h 程度であり、食塩電解用の電解槽の要素技術の検証に用いら れる規模である。

- 1. カソード膜接合体で0.4 A/cm²でトルエンの電解水素化が可能な物質移動を改善した貴金属系電極触 媒層を開発しカソード膜接合体で実証する。
- 2. 0.4 A/cm²にて溶存トルエンによる過電圧上昇を10%以下に抑制できる高耐久酸素発生電極触媒を開発する。高耐久化の試験を加速するためにアノードの劣化機構を評価し加速条件を設定する。
- 3. 信頼性確保の基礎データとして、電解質膜透過水及びトルエン/メチルシクロヘキサン透過速度の定 量化を行い、基礎データをもとに大型化に対応した専用電解質膜の開発を行う
- 4. トルエンの電解水素化で 0.4 A/cm²、ファラデー効率 95%を達成できる大型化可能な電解槽の要素技術として物質移動促進カソード流路構造並びにバイポーラーセル用アノード保持構造を開発し、検証 セルで 1,000h の耐久性を実証する。

以上の研究開発により、トルエン/メチルシクロヘキサン=1/1 組成にてファラデー効率 95%を達成し、 転化率 95%を達成するシステムを構成する大型セル構造を提案する。

時期:平成27年3月

判断基準 :

・トルエン/メチルシクロヘキサン=1/1 組成でのハーフセルのトルエン電解水素化で 0.4 A/cm²

分極分離法の開発

時期: 平成 28 年 3 月

判断基準:

・トルエン/メチルシクロヘキサン=1/1 組成でのハーフセルのトルエンの電解水素化でファラデー効率 95%

時期:平成29年3月

判断基準:

・トルエン/メチルシクロヘキサン=1/1 組成でのハーフセルのトルエンの電解水素化で 0.4 A/cm²、ファ ラデー効率 95%を達成し、転化率 95%を達成する方式に従ったカソード膜接合体への要求値を決定 ・分極分離評価により運転条件と性能を解析

時期: 平成 30 年 3 月

判断基準:

・トルエン/メチルシクロヘキサン=1/1 組成での小型電解槽試験で 0.4 A/cm² を達成するカソード膜接

合体

・トルエン/メチルシクロヘキサン=1/1 組成にて大型化セルの要素構造を組み込んだセルで 0.4 A/cm² を達成するシステム構成及び制御法の提案 3. 研究実施内容

3-1. メチルシクロヘキサン(MCH)の電解合成に関する基礎検討および性能向上

3-1-1. トルエン還元評価に関わる基礎検討

当社では、陰極(トルエン還元)に特化した開発を実施するため、まずハーフセルによる実験手法の 開発を行った。図3-1-1-1には2つの実験手法(ハーフセル、フルセル)を示す。ハーフセルに ついては、酸化極側に水素を流通することで、酸化極を参照極として活用し、還元極側の反応挙動を詳 細に解析出来る利点がある。フルセル(水流通系)については、水電解用の酸化極を用い、酸化極側に 水を流通することで、実際の系での課題抽出に適している。

トルエン還元の基本コンセプトが成立するか確認するため、まずは固体高分子形燃料電池で実績のあるセル構成を元に、ハーフセルの検討を実施した(還元極:Pt-Ru/C、酸化極:Pt/C、膜:Nafion®、電極面積 25cm²)。

ハーフセルの定電流試験により、電流値とファラデー効率の関係を調べた結果を図3-1-1-2に 示す。0.4 A/cm²の定電流で掃引した場合、トルエン濃度が30%程度まで低下した時点で、反応場へのト ルエンの供給が律速となり、ファラデー効率は95%を下回った。ファラデー効率を一定値以上に維持す るためには、トルエン濃度低下に伴って電流値を下げていく必要がある。

そこで電流値を 0.3 A/cm²に下げたところ、トルエン濃度 25%程度まで、ファラデー効率 95%以上を維持することができた。同様に、電流値を 0.2, 0.1, 0.05 A/cm²とすると、ファラデー効率が 95%を下回 るときのトルエン濃度はそれぞれ 18, 7, 4%となった。このことから電流密度を制御することによって、 トルエン濃度が 5%程度の低濃度領域までファラデー効率 95%を維持しつつ電解出来る可能性を示してい る。また、本試験によって、ハーフセルを用いることによってトルエン還元に特化した評価ができるこ とを確認した。



図3-1-1-1.実験概念図(左図:ハーフセル系, 右図:水流通系)



図3-1-1-2. 定電流試験時の電流値とファラデー効率の関係

3-1-2. 陰極触媒の検討

本検討では電極触媒の検討を Pt 系触媒以外に拡張するとともに、電解が進みトルエン濃度が低下した場合における電極触媒の影響についての検討を行うことで、分極分離法の開発についても取り組んだ。

電極触媒について、従来の Pt-Ru/C(田中貴金属製)に加え、同メーカー製 Pt/C、Rh/C、Ru/C を用い てハーフセル試験による比較を行った。なお、触媒金属量による影響を排除するため、触媒はいずれも 0.5mg/cm²に統一した。酸化極には露点 85℃の加湿水素を供給し、反応面積 25cm²の評価セルを 50℃に 加温して試験を行った。

図3-1-2-1に5mol%のトルエンを5mL/min.で流通させた条件にて試験したリニアスイープボル タモグラム(LSV:走査速度1mV/s)を示す。より高電位側で電流が立ち上がる触媒種ほど活性化分極が 小さいことから、今回用いた電極触媒の触媒活性の序列はPt-Ru>Rh>Pt>>Ruであることが本試験よ り明らかとなった。また低電位側における電流値のプラトーな領域はトルエンの供給律速を示す拡散限 界電流を示しているが、これらはPt-Ru, Rh, Ptで大きな違いはなかった(Ptにおける拡散限界電流の 増大は担体カーボンの影響を含んでいると考えられる)。Ruに関しては拡散限界電流を示す領域は見ら れなかったが、これはRuが他の3種類の触媒と比較してはるかにトルエン還元活性が劣るため、トル エンの拡散律速に至る前に水素発生との競争反応を起こしてしまったと推察される。

さらに図3-1-2-1のLSV について、横軸を電流密度の対数、縦軸を電位に変換した Tafel plots を図3-1-2-2に示す。ここで得られる直線領域は、還元極の電荷移動反応のみが反応速度を支配 している Tafel 領域と推定される。この直線の傾き(Tafel slope)は Pt-Ru, Rh, Ru の場合は 30mV/dec. 程度でほぼ同じ傾きであったのに対し、Pt のみが 40mV/dec. 程度と異なる傾向を示した。このことは Pt においては吸着状態や反応中間体の生成過程などトルエン還元反応の律速段階が異なる可能性を示唆 している。





図 3 - 1 - 2 - 1. トルエン 5mol%を 5mL/min.で流通させた条件下で各種電極触媒 を用いた場合のリニアスイープボルタモグラ ム (走査速度 1mV/s)

図3-1-2-2. トルエン 5mol%を 5mL/min. で流通させた条件下で各種電極触媒を用いた場 合の Tafel プロット

さらに、Tafel slope を外挿することで、反応物の拡散の影響を受けず、電荷移動のみが反応を支配 する理想状態の電流密度を概算することができる。図3-1-2-2のPt-Ru/CのTafel 勾配を外挿し てトルエンの拡散の影響が除外(活性化分極と濃度分極を分離)できたと仮定した場合、得られる電流 値を概算すると、OmV vs. RHE.で約0.2A/cm², -20mV vs. RHE.で約1A/cm²となった。このように分極分 離法を用いた解析を行うことで、トルエン濃度が低下しても、拡散律速の因子を除外することでトルエ ンが50%以下であっても0.4A/cm²を達成できる見込みがあることが分かった。また、今回評価した触媒 の中では、Pt-Ruの性能が最も優れていることが分かった。

3-1-3. トルエンの物質移動に関わる検討

3-1-1の検討より、電流密度を制御することでファラデー効率 95%以上を維持しつつ、トルエン 濃度 5%以下まで反応させる方法を見出した。しかしながら、トルエン濃度が低下した場合でも効率的 に電解を進めるためには、トルエン低濃度領域における律速因子の特定し、改善策を講じる必要がある。 そこで、トルエン低濃度領域における律速因子を調査する手法について検討を行った。なお、実験系は 酸化極に加湿水素(露点 85℃)を流通させる上記ハーフセルとし、評価セルの反応面積は 25cm²のも のを用いた。MEA 構成部材として、還元極に Pt-Ru/C (0.5mg/cm²)、酸化極に Pt/C (0.5mg/cm²)、 電解質膜に Nafion® NRE212CS、拡散層は MPL 有のカーボンペーパーを用い、これらをホットプレス することで MEA を作製した。また反応温度は 50℃とした。

電気化学的に反応物の拡散挙動を解析する手法として、クロノアンペロメトリー法(電位ステップに 対する電流の過渡応答解析)により得られた電流の過渡応答を Cottrell 式で整理し見かけの拡散係数を 算出する方法が広く知られている。以下の式(1)に平板電極を想定した Cottrell 式を示す。

$$I = \frac{nFADc}{\sqrt{\pi D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \tag{1}$$

※I:電流 [A=C/s], n:反応電子数 6[-], F:ファラデー定数 96485 [C/mo1], A:反応面積 25 [cm²],
 c:トルエン濃度 [mo1/cm³], D:見かけの拡散係数[cm²/s]

Cottrell 式では、電流値 Iはt^{-1/2}に比例し、その傾きから見かけの拡散係数 Dを算出することができる。

図 3-1-3-1にトルエンの流量を変化させた状態で、電位をステップさせたときの電流密度の過渡応答を示す。図 3-1-3-2には、図 3-1-3-1の横軸を $t^{1/2}$ に変換した電流密度の過渡応答性(Cottrell plots)を示す。

トルエン濃度は 5 mol% (=3.95×10⁴ mol/cm³) とし、そのときのポンプ流量を 0,5,20 mL/min. (0 mL/min.は静止状態) とした。図 3 – 1 – 3 – 1 のように 0 mL/min.の場合は比較的単調な電流値の減 衰がみられたが、5,20 mL/min.の場合においては、ある程度の時間が経過すると、電極近傍のトルエ ンの消費量とポンプからのトルエン供給量がバランスした一定の電流値の推移が観測された。これらを 図 3 – 1 – 3 – 2 の Cottrell plots に変換すると、0 mL/min.の場合で原点を通る良好な直線領域が確認 された。この直線の傾きから式(1)を用いて見かけの拡散係数を算出すると 6.6×10⁶cm²/s 程度とな り、ベンゼンの文献値 $^{41.9}\times10^{5}$ cm²/s の 1/3 程度であった。同様の検討をトルエン濃度 20mol% (=1.58 ×10-³mol/cm³) でも行ったところ、見かけの拡散係数は 5.3×10⁶cm²/s であった。これらの値は MEA 内拡散流路の屈曲度によって決まる値であると考えられる。またどちらの場合でも良好な直線領域が電 位ステップから 25 秒後あたりで得ることができ、そのときの拡散層厚みを便宜的に算出するとおよそ 200~230µm となった。この値は MEA の構成部材(触媒層、MPL 層、拡散層)の厚みの範囲に含ま れることから、MEA 構成部材のいずれか(もしくは複数)が触媒粒子へのトルエン拡散を阻害してい る因子であることを示唆している。したがって、この手法を用いて MEA 構成部材毎の拡散の影響を定 量化し、トルエン供給律速の改善ポイントを見極めていくこととした。



図 3-1-3-1. 拡散挙動が観測される電 位にステップさせたときの電流の過渡応答 (トルエン濃度 5mol%)

図 3-1-3-2. Cottrell plots (トルエン濃度 5mol%)

3-1-4. トルエン低濃度領域における律速因子の検討

トルエン低濃度領域における律速因子を調査するため、3-1-3で検討した手法を用いてトルエン の拡散阻害因子を特定することを試みた。トルエンが触媒粒子に到達するまでには、「セパレータ流路 → 拡散層 → MPL → 触媒層」という経路を通ることになる。ここでは、拡散層・MPL 部位について、 厚さと細孔径の影響を定量化することを行った。(表 3-1-4-1)。なお基本的な実験条件は3-1- 3と同様であるが、今回はホットプレスを行わず、下表①~④を入れ替えることで実験を行った。つ まり、拡散層・MPL 部位以外の条件は全く同じ条件であるため、本実験から得られた見かけの拡散係 数の差異は下表①~④の物性の違いによるものであると考えられる。

図3-1-4-1に拡散挙動が観測された電位にステップさせたときの電流の過渡応答を、図3-1-4-2に図3-1-4-1を Cottrell plots に変換したグラフを示す。このときのポンプ流量は3-1-2の検討を踏まえ0 mL/min.(静止状態)とした。

図 3-1-4-1のように拡散層・MPL 部位①~④のいずれにおいても電位ステップ後の過渡応答 による電流値の減衰が観測され、これらを図 3-1-4-2の Cottrell plots に変換すると原点を通る

表3-1-4-1. トルエンの拡散律速因子調査に用いた拡散層・MPL 部位の厚さと細孔径

| | | 厚さ | 細孔径 |
|-------------------|------------|--------------------|----------------------------|
| ①Ptメッシュ | Ptメッシュ | 200 <i>µ</i> m | 200 |
| ②MPL 無 | 拡散層 | 300 <i>μ</i> m | 30−100 <i>µ</i> m |
| ③MPL有 | 拡散層 MPL | 300 μ m 20 μ m | 30–100 μ m 0.03–0.1 μ m |
| ④MPL有1枚+MPL無3枚 | 拡散層 | 1200 μ m 20 μ m | 30–100 μ m 0.03–0.1 μ m |







良好な直線領域が確認できた。ただし、用いる部材によって良好な直線領域を示す時間が異なっており、 細孔径の大きい部材を用いるほど電位ステップ後から直線領域を形成するまでの時間が早かった。この ことは、細孔径が大きくなるほどトルエンの拡散が早くなることを示唆している。その一方で Cottrell 式(1)を用いて各部材毎の見かけの拡散係数を算出すると、④MPL 有1枚+MPL 無3枚(7.9× 10⁻⁶cm²/s)>③MPL 有(6.9×10⁻⁶cm²/s)> ②MPL 無(4.8×10⁻⁶cm²/s)> ①Pt メッシュ(2.6× 10⁻⁶cm²/s)となり、細孔径の小さい MPL のある部材を用いた場合の方が見かけの拡散係数が大きくな った。この結果は細孔径の小さい MPL においてより強い毛管力が働き、バルクのトルエン濃度近い値 のトルエンを MPL 中で保持していることによるものと考えられる。つまり、セパレータ流路から供給 されるトルエンは、細孔の大きさに依存する拡散のしやすさと毛管力による反応物の保持という2つの 影響を受けると想定される。

またトルエン流通を止めて静止させた状態と、5mL/min.で流通させた状態におけるリニアスイープ

ボルタモグラム (LSV, 走査速度 1mV/s) をそれぞれ図 3-1-4-3、図 3-1-4-4に示す。このときのトルエン濃度はいずれも 5mol%とした。

図3-1-4-3の静止させた状態では、トルエンの拡散限界電流を示す LSV のプラトーな領域が 細孔の小さい MPL 部位を持つ部材ほど高い値を示し、トルエン流通を止めて静止させた条件では毛管 力による反応物の保持の影響が強く出ることが伺える。一方、図3-1-4-4のように 5mol%のトル エンを 5mL/min.で流通させた状態では、細孔径が大きく、厚さが薄いものほど、拡散限界電流の値が 大きくなることが分かった。特に Pt メッシュの場合では、明確な拡散限界電流を示すプラトーな領域 が観測されなかった。このことはトルエンを流通させて継続的に反応場にトルエンを供給させると、細 孔の大きさに依存する拡散のしやすさが支配的になると推察される。このように拡散層・MPL 部位中 では、複雑なトルエンの拡散挙動が生じていることが一連の検討より明らかとなった。ただし、拡散層・ MPL 部位の構成要素を劇的に変更しても、拡散限界電流は 70~130 mA/cm²の範囲にとどまり、拡散 の影響を受けなかったと仮定した場合に想定される電流値 (0.2A/cm²@0mV vs. RHE.) よりも小さかっ たことから、トルエンの拡散阻害因子としては他の因子についても検討を進めることとした。



図3-1-4-3. トルエン 5mol%を静止さ せた条件下でのリニアスイープボルタモグラ ム (走査速度 1mV/s)



図3-1-4-4. トルエン 5mol%を 5mL/min. で流通させた条件下でのリニアスイープボルタ モグラム(走査速度 1mV/s)

3-1-5. 浸透水の影響検討

トルエンの拡散阻害因子としては、MEA 構成部材毎の tortuosity によるトルエンの拡散の遅れの他 に対極からの浸透水の影響が考えられる。還元極のトルエンの水素化反応と酸化極の酸素発生反応のそ れぞれの半反応は、酸化極から還元極にプロトンが移動することによって成立するものであり、理論的 には水が移動する必要性はない。しかしながら、実際にはプロトンの移動に伴って、酸化極から還元極 の方向に電解質膜中を水が移動し、移動した水は還元極の触媒層から系外に排出されて、ポンプによっ て循環しているトルエンの中に混入してくることが実験で確認できている。また、この現象は酸化極に 加湿水素を供給するハーフセル系でも例外ではなく、ハーフセル系の還元極においても酸化極からの浸 透水の混入がみられている。この浸透水は還元極触媒層中においてトルエンの拡散を阻害する因子にな りえると考え、その影響度の検証を試みた。このとき、実際の電解槽に近い水流通系の実験では浸透水 の量をコントロールすることが難しいため、仮想的な条件ではあるが、ハーフセルの加湿度を変えるこ とで浸透水の量をコントロールした。なお、加湿度以外の実験条件は上記3-1-3、3-1-4と同 様である。

図 3-1-5-1に還元極にトルエン濃度 5mol%を 5mL/min.で流通させ、酸化極に加湿度 470%RH (露点 85℃の過加湿)、90%RH、85%RH の加湿水素を流通させたときの LSV を示す。この図のプラ トーな領域はトルエンの拡散限界電流を示しているが、酸化極の加湿水素の加湿度の減少に伴い、拡散 限界電流が増大していることが見て取れる。さらに図 3-1-5-2の還元極にトルエン濃度 0.5mol% を 5mL/min.で流通させ、酸化極に加湿度 470%RH (露点 85℃の過加湿)、80%RH、75%RH の加湿水 素を流通させたときの LSV ではトルエンの拡散限界電流の増大がより顕著に見られた。



図 3 − 1 − 5 − 1.酸化極の加湿水素の加湿 度を変化させた時のリニアスイープボルタモ グラム (還元極:トルエン 5mol%を 5mL/min. で流通、セル温度 50℃、走査速度 1mV/s)



図3-1-5-2.酸化極の加湿水素の 加湿度を変化させた時のリニアスイープ ボルタモグラム (還元極:トルエン 0.5mol%を 5mL/min.で流通、セル温度 50°C、走査速度 1mV/s)

ここで、図3-1-5-1の90%RH、85%RH時の拡散限界電流密度と、図3-1-5-2の80%RH、



図3-1-5-3.酸化極の加湿水素の加湿度を変 えた時の拡散限界電流密度の相対値 (露点85℃の過加湿条件の拡散限界電流を1とし て規格化)



図3-1-5-4. 還元極触媒の担体カーボンを変 化させた時のリニアスイープボルタモグラム(還元 極:トルエン5mol%を5mL/min.で流通、セル温度 50°C、走査速度1mV/s)

75%RH 時の拡散限界電流密度をそれぞれの場合の過加湿時の値で規格化した値と相対湿度の関係を図 3-1-5-3に示す。これらのプロットは直線的に並んでおり、酸化極からの浸透水が減少する仮想 的な条件では、少なくとも2倍程度の拡散限界電流密度の増大が見込めることを示唆している。仮に拡 散限界電流密度が現状の2倍まで増大し、0.2A/cm2程度を見込めるとなると、3-1-2でTafel slope を外挿して拡散阻害因子を取り除くことができたと仮定した場合の電流密度の概算値に近い値となる。 したがって、この結果は酸化極からの浸透水が触媒金属近傍でのトルエンの拡散に対して比較的大きな 影響を及ぼしていることを示している。

上述の結果を受け、酸化極からの浸透水に対する改善検討を行った。今回は特に触媒層の部材に関し て検討を進めたところ、担体のカーボン種を変更した場合に浸透水の排出を促したと思われる結果が得 られた。図3-1-5-4に触媒担体として従来のケッチェンブラックを用いた触媒(田中貴金属製、 品番 TEC61E54)と新規で検討したアセチレンブラックを担体として用いた触媒(田中貴金属製、品番 TEC61F54-HT2)のLSVを比較した。実験条件はこれまでと同じく、セル温度 50℃とし、還元極には 5mol%のトルエンを 5mL/min.で流通させた。酸化極には露点 85℃の過加湿の水素を供給した。

従来のケッチェンブラックからアセチレンブラックに変えることで、拡散限界電流値が向上すること が分かった。この要因としては疎水性向上により浸透水の影響が変化した推定される。これらの結果か ら、浸透水によるトルエン拡散阻害の抑制がトルエン低濃度領域の性能向上の鍵になると考え、系統的 な対策を実施した。 3-1-6. 浸透水によるトルエン拡散阻害の抑制検討

浸透水によるトルエン拡散阻 害の抑制し、トルエン低濃度域 での電流密度が向上策を系統的 に検討するため、FTA 解析を行 った結果を図3-1-6-1に 示す。浸透水の影響を低減する には、大きく分けて「浸透水量 低減」、「浸透水影響低減」、「浸 透水排出」の3つの手法が考え られる。その中で具体的な対策 として考えられるものを精査し、 順次検討を実施した。

例えば、アイオノマーは触媒 金属近傍へのプロトン輸送とい う重要な役目を担っているが、 その一方でトルエンの拡散阻害 要因となる水を多く含んでいる。 そこで、触媒層のアイオノマー を抜いた検討を行った結果、低 濃度での拡散限界電流が若干向 上することが分かった。

図3-1-6-2に界 面活性剤を添加した時のリ ニアスイープボルタメトリ ーの結果を示す。界面活性 剤を加えることにより、ト ルエン中に一定量の水を溶 存することができる。この 効果により、触媒層近傍の 過剰な水を排出し、電流密 度を向上できたと推定され る。界面活性剤の添加では、 8~10%を添加することで トルエン5mol%での拡散限 界電流が 20~30%向上す ることができた。



図3-1-6-1. トルエン低濃度域の性能向上(浸透水拡 散阻害抑制)についての FTA 解析



図3-1-6-2 界面活性剤添加した電極のトルエン 5%の リニアスイープボルタモグラム

図3-1-6-3には、トルエン流路の深さと流量を変化させた時のリニアスイープボルタメトリーの結果を示す。流路の深さを1.0mmから0.3mmに浅くすることで、電流値が30%程度増加することが分かった。さらに供給するトルエンの流速を5 cc/minから20 cc/minに増加させることでも電流値が30%程度した。これは、トルエンの触媒層方向への拡散性が増加し、トルエンが浸透水を押し出すことで浸透水が除去され電流密度が向上したと推定され、流路幅(流路ピッチ)を、減少させることでも同様の効果が得られることを確認した。

図3-1-6-4に、電極触媒量とアイオノマー量比(I/C)の影響を変化させた時のリニアスイープボルタメトリーの結果を示す。触媒量を従来の0.5 mg/cm²から1.0 mg/cm²に変化させ、これに加えアイオノマー量を低 I/C(=0.3)に変化させた。流路には、上記の流路検討によって適正化した流路を採用している。触媒量を増加させた場合、触媒表面積は増大する一方で触媒層自体が厚くなることで拡散性が低下する。この結果、拡散限界 電流は、従来の約 200 mA /cm²から約 150 mA/cm² へ低下した。一方で、触媒量増量に加え I/C を低下させた電極では、拡散限界電流が約 280 mA/cm² へ増加した。(図3-1-6-4の触媒量増、低 I/C では電流値の増加により、リニアスイープボルタモグラムからは正確な拡散限界電流が算出できないため、水素発生が確認された電流値を拡散限界電流としている)この拡散限界電流の飛躍的な増加は、親水性であるアイオノマーが減少によって浸透水の保持力が低下したためと考えられる。

以上の改良によって、5mol%の低濃度トルエンにおける電流密度を3倍以上(80 mA/cm²から280 mA/cm²) に増加させることができた。これにより、電解槽における平均電流密度は約700 mA/cm²となり、目標とした 0.4A/cm²を大幅に超えることが分かった(電解槽の平均電流密度については 3 - 2 - 1 章に記載)。



図3-1-6-3 各セパレーター流路におけるトルエン5%のリニアスイープボルタモグラム





| 触媒量 | 0.5mg/cm ² | 1.0mg/cm ² |
|---------|-----------------------|-----------------------|
| I/C=0.8 | 従来触媒量・従来I/C | 触媒増量・従来I/C |
| I/C=0.3 | | 触媒増量・低I/C |

図3-1-6-4触媒層改良によるトルエン 5%時のリニアスイープボルタモグラム

3-1-7. 連続運転の評価

3-1-6までの検討により、初期における電流密度については目標値を大幅に上回ることが分かったため、連続運転時の性能の経時変化について検討した。

図3-1-7-1に電流密度 0.2A/cm²で連続トルエン電解還元を行った時の電位(IR込)の経時変化 を示す。トルエン電解還元電位は、時間とともに低下することが分かった。(電位低下率1 mV/h 程度) また、この電位低下は電解を一旦停止することで、回復する可逆な電位低下であることも確認された。 したがって、図3-1-7-1のように一定周期で起動停止を繰り返す運転制御(間欠運転制御)によ り、電位低下を回避することが可能である。ただし、継続的な運転や再エネ連動など規則的な制御がで きない場合には、電位が継続的に低下することになる。継続的な電位低下は、エネルギー変換効率の低 下だけでなく、水素発生によるファラデー効率の低下を招くことが懸念される。そこで、この電位低下 のメカニズム検証を行った。

図3-1-7-2にドライトルエンおよび水飽和トルエンを用いてトルエン電解還元を行った時の 電位(IR 除き)の経時変化を示す。水飽和トルエンでは、継時的な電位低下が認められたが、ドライトル エンではその電位低下が抑制された。連続試験では、初期試験で課題となった浸透水が継続的にトルエ ン極に流入する。したがって、初期特性が向上した3-1-6での開発電極であっても、連続試験時に は水排出が十分ではなく、触媒層が浸透水によりフラッディングし電位が低下する。一方で、ドライト ルエンを用いた場合、僅かではあるがトルエン内に水が溶存できるため、触媒層内の水を触媒層外に排 出することができ、これにより継時的な電位低下が抑制されたと考えられる。



図3-1-7-1 トルエン電解還元の連続試験における電位の経時変化 (50℃、100%トルエン、0.2 A/cm²、標準電極)



図3-1-7-2ドライトルエンおよび水飽和トルエンにおけるトルエン電解還元電位の 経時変化(50°C、100%トルエン、標準電極、0.2 A/cm²)

3-1-8. 連続試験における電位低下抑制に関わる検討

3-1-7で分かった短時間に電位が継時的に低下する課題に関していくつかの対策を実施した。 図3-1-8-1に、流路にカーボンペーパーを利用し、疎水化、親水化した場合の電位低下速度を 示す。標準流路(サーペンタイン)に比べ、親水化した流路では電位低下速度が3倍に増加する一方で、



図3-1-8-1 流路の親水化、疎水化による電位低下速度の低減検討(25cm²セル)

撥水化した流路では電位低下速度を約20%抑制でき,逆に親水化した流路では大幅に電位低下挙動が悪 化することが分かった。流路を撥水化した場合には、触媒層から有機物に混ざって染み出た水分が直ち に系外へ排出されるため、電極内での水の滞留が緩和され、電位低下挙動を改善できたと考えられる。 一方、原料トルエンへ両親媒性溶媒(エタノール、エチレングリコール等)を添加することによっても、 電位低下速度を抑制できることを確認した。両親媒性溶媒を添加した場合、トルエン中へ水を溶解させ ることにより水の排出ができるため、触媒層近傍に偏在した浸透水を除去し、電位低下速度を抑制した と考えられる。

本システムを実際に再エネ電源と連動させて用いる場合には、定期的な停止制御による電極の回復や、 原料トルエンの脱水、両親媒性溶媒の添加など、上記問題点への対策が取れないことも想定される。電 極と流路の構造や組成、設計により、恒久的に電位低下の対策を講じる手法については、本プロジェク トでは完全解を示すには至らなかったため、今後の課題としたい。

3-1-9.100 cm²電解槽の作製と条件適正化

デノラ・ペルメレック株式会社、横浜国立大学で共同開発をした Ti 製のセパレータを使用した 100cm² 電解槽の適正化を実施した。図3-1-9-1に 25cm² セルおよび 100cm² 電解槽のセパレータの写真を、 図3-1-9-2に 25cm² セルおよび 100cm² 電解槽の内部抵抗を示す。100cm² 電解槽の設計当初の面積 抵抗率は、25cm² セルに比べ、約5倍大きくなっていたが、陽極-セパレータ間の Ti メッシュによる接 触抵抗の改善に加え、電解質膜の親水化処理等の低抵抗化対策を実施することで、25cm² セルと同等の 面積抵抗率まで低減し、電流-電位特性についても同等の性能が得られることを確認した。 なお、100 c m²の電解槽と改良した MEA を用いた連続運転試験については、デノラ・ペルメレック株式会社にて実施している。



図3-1-9-1 100cm²電解槽(左)と25cm²セル(右)のセパレータ写真



図3-1-9-2 100cm²電解槽と25cm²セルの抵抗比較

3-2. シミュレーション

3-2-1. 1次元シミュレーションの作成

実験的に求めた各濃度におけるトルエン電解還元のデータから、大型の電解槽を作製した時の平均電 流密度を算出するため、1次元のシミュレーションの作成を行った。1次元シミュレーションでは、電 解槽の入口のトルエン濃度を 100mo1%、出口のトルエン濃度を 5mo1% (MCH 95mo1%) となるようなワン スルータイプの電解槽を境界条件し、ファラデー効率が 95%以上を維持できるような電流密度分布と、 この電流密度分布を達成するために制御すべき還元極電位、ならびに電解槽内で変化するトルエン濃度 の分布を算出できるようにした。

3-1章での改良前の電極性能を上記のシミュレーションに組み込み、トルエン濃度分布、電流密度 分布を求めた1次元シミュレーターの結果を図3-2-1-1に示す。本セルでは、入口から80%程度 (電解セル位置160程度)までは比較的高い電流密度(220~230 mA/cm²)を維持出来るが、その後急激 に電流密度が低下することを確認した。これは、トルエン濃度が低下することで、電極触媒近傍でのト ルエン供給が不十分になるためである(トルエン拡散が性能を支配する=拡散律速)。本条件における平 均電流密度(青点線)は206mA/cm²程度であり、商用アルカリ水電解の平均電流密度(0.4A/cm²)の半分 程度であることが分かった。改良前のセルでは、トルエン低濃度域(トルエン濃度10mo1%以下)の電流密 度低下が大きく、この部分が性能の律速となっていた。この領域における性能の低下は、電流密度の低 下だけでなく、水素発生によるファラデー効率の低下も同時に起こるため、セル電圧を上昇させること ができず、二重の意味で電流密度の低下につながっていた。したがって、トルエン低濃度域での拡散限 界の電流密度を向上させることで、セル性能としても大きな性能向上に繋がることが本シミュレーショ ンにより明確となり、前章における低濃度トルエンの改良検討に繋がっている。

図3-2-1-2に3-1-6で改良したセルを用いた時の1次元シミュレーション結果を示す。3 -1-6に記載した通り、開発セルではトルエン低濃度領域における性能向上に取組みにより、5mo1% トルエンにおける電流密度を約3.5倍(80 mA/cm²⇒280 mA/cm²)まで向上させている。この改良により、



図3-2-1-1 改良前電極を用いた大型電解槽の1次元シミュレーション結果



図3-2-1-2 開発した電極を用いたワンパス電解槽のトルエン還元電流密度 のシミュレーション結果

電解槽における平均電流密度は約700 mA/cm²となり、商用アルカリ水電解の平均電流密度を大幅に上回 ることが示唆された。これは同サイズの電解槽システムにおいて、本システムがアルカリ水電解よりも 小型化できることを示す。アルカリ水電解から製造した水素を用いて MCH 合成する手法では、電解槽に 加え化学水添装置や水素を一時的に貯蔵しておくためのタンクなども必要となるため、本システムでは 大幅な小型化、コストダウンが見込める。

3-2-2.3次元シミュレーションの作成

流路改良による電流密度の増加(3-1-6章記載)について理解するため、CFD(computational fluid dynamics)を用いた3次元シミュレーションを行い、流路形状がトルエンの流れに及ぼす影響について検証した。図3-2-2-1にCFDシミュレーションに用いた流路のメッシュ分割を示す。本解析では、



図 3-2-2-1 CFD シミュレーションにおける流路のメッシュ分割

| ① 標準 溝深 1.0mm 溝幅 1.5mm(3本×7列) | ② 溝浅 溝深 0.3mm 溝幅 1.5mm(3本×7列) | ③溝浅&溝幅小 溝深 0.3mm 溝幅 0.6mm(3本×15列) |
|--|--|---|
| | | |
| 平均流速1.7×10-4 m/s* | 平均流速4.6×10 ⁻⁴ m/s* | 平均流速8.9×10 ⁻⁴ m/s [*] |

(※流路部分Z方向)

図3-2-2-2 流路方向(xy 平面)に 5cc/min の流速でトルエンを流した時の
 電極方向(z 軸方向)のトルエン流速



図3-2-2-3 シミュレーションから求めた Z 軸方向の平均流速と拡散限界電流密度の関係

流路を7.2万分割することでシミュレーションを実施した。

図3-2-2-2に流路方向(xy 平面)に 5cc/min の流速でトルエンを流した時に、電極方向(z 軸方向)にどの程度の流速でトルエンが供給されるかについて、計算した結果を示す。標準流路(①)における面内の平均流速(z 軸方向)は、 1.7×10^{-4} m/s であった。また、平均流速は、溝を浅くする(②、 $1.0 \text{ mm} \Rightarrow 0.3 \text{ mm}$)ことで約2.7倍に増加することが分かった。また、溝を浅くすることに加え、溝幅を狭くすることで平均流速が約5.2倍まで増加することも分かった。すなわち、溝を浅くすること、溝幅を狭くすることで、電極方向へのトルエン供給を増加させ、トルエンの拡散性を向上できることが分かった。これらの平均流速の増加率とセル試験で求めた電流密度の増加率は良い一致を示すことも確認した(図3-2-2-3)。

3-3. まとめ

MCH 電解合成(トルエン電解還元)技術の開発およびトータルシステム構築に向けた技術評価を実施 した。本開発により、H30 年度マイルストーンとしていたトルエン/メチルシクロへキサン=1/1 組成で 0.4 A/cm2 を達成するだけなく、トルエン/メチルシクロへキサン=5/95 を合成するワンパス電解槽にお いて、平均電流密度約 0.7 A/cm2 を見通すことができた。これは、初期性能としてベンチマークとして いた商用アルカリ水電解の平均電流密度(0.4 A/cm²)を大幅に超える電流密度である。したがって、本シ ステムでは化学水添装置が不要になるだけでなく、電解槽のみであってもアルカリ水電解よりも小型化 (低コスト化) できることが示唆された。

一方で、トルエン電解の連続運転試験では、対極からの浸透水により継続的に電位が低下する現象が 確認された。この電位低下は電解の停止によって回復する可逆的な電位低下であるため、間欠的な運転 を行うことで回避することができるが、再エネ連動運転などの規則的な運転制御ができない場合を想定 し、トルエン還元極側の流路や電極の構造設計に関して、改善の余地が残された。

シミュレーションでは、流路構造を変化させることで、流路から電極方向へのトルエン流速を増加さ せることで、電解槽性能が向上していることが分かった。トルエン流速を増加できる流路構造を設計す ることで、さらなる性能向上も可能であることが示唆された。

3-4. 今後の課題

- ① 陰極触媒の開発によって、エネルギー変換効率の向上をする。
- ② 添加物を用いない電位低下抑制手法の開発
- ③ 実サイズ電極(3m²級)への大型化

4. 外部発表実績

(1)論文発表

なし

(2) 学会、展示会等発表

<口頭発表> 国内2件

・三須義竜(JX エネルギー)、再生可能エネルギー利用を目指した有機ハイドライド電解還元技術、第 23回燃料電池シンポジウム、タワーホール船堀、平成28年5月27日

・三須義竜(JX エネルギー)、再生可能エネルギー利用を目指したトルエン電解還元の性能向上 第40回電解技術討論会-ソーダ工業技術討論会-、アクトシティー浜松、平成28年11月18日

<ポスター発表> 国内2件

・三好康太(JX 日鉱日石エネルギー)、Hydrogen Storage in Liquid Organic Chemical Hydride Using Electrochemical Reduction Reaction System、再生可能エネルギー2014 国際会議、東京ビッグサイト、 平成 26 年 7 月 31 日

・大島伸司(JX 日鉱日石エネルギー)、再生可能エネルギーの貯蔵・輸送技術・有機ハイドライド電解合成-、第4回 CSJ 化学フェスタ 2014、タワーホール船堀、平成 26 年 10 月 15 日

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> なし

(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2016-510361 | 有機ハイドライド製造装 | 2015/3/24 | JXTGエネルギー株式会社(J |
| | | 置 | | X日鉱日石エネルギー株式会社) |
| | | | | デノラ・ペルメレック株式会社 |
| | | | | 横浜国立大学 |
| | | | | |
| 2 | 特願2016-044403 | 触媒層、膜電極接合体、 | 2016/3/8 | JXTGエネルギー株式会社(J |
| | | 電解セル及び触媒層の製 | | X 日鉱日石エネルギー株式会社) |
| | | 造方法 | | |
| 3 | 特願2016-163131 | カソード、有機ハイドラ | 2016/8/23 | JXTGエネルギー株式会社(J |
| | | イド製造用電解セル及び | | X日鉱日石エネルギー株式会社) |
| | | 有機ハイドライドの製造 | | デノラ・ペルメレック株式会社 |
| | | 方法 | | 横浜国立大学 |
| 4 | 特願2016-222563 | 有機ハイドライド製造装 | 2016/11/15 | JXTGエネルギー株式会社(J |
| | | 置及び有機ハイドライド | | X日鉱日石エネルギー株式会社) |
| | | の製造方法 | | デノラ・ペルメレック株式会社 |
| | | | | 横浜国立大学 |
| 5 | 特願2017-101419 | 有機ハイドライド製造装 | 2017/5/23 | JXTGエネルギー株式会社(J |
| | | 置 | | X 日鉱日石エネルギー株式会社) |
| | | | | デノラ・ペルメレック株式会社 |
| | | | | 横浜国立大学 |

6. 参考文献

- 1) 環境省委託事業 平成22年度再生可能エネルギー導入ポテンシャル調査報告書 平成23年3月.
- 2) 三菱重工 風力講座 1.3 世界の風資源

http://www.mhi.co.jp/products/expand/wind_kouza_0103.html.

- 3) 風力発電導入ガイドブック改訂第9版, NEDO, p.88 (2008)
- 4) 化学便覧 基礎編 改訂 5 版, 丸善, p. Ⅱ-67 (2004)