

平成 23 年度戦略的基盤技術高度化支援事業
「アモルファス合金めっきによる燃料電池供給用水電解装置の開発」

研究開発成果等報告書

平成 24 年 3 月

委託者 関東経済産業局
委託先 財団法人 栃木県産業振興センター

目次

第1章 研究開発の概要	P1.
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	P1.
1-1-1 研究の背景・研究開発動向	P1.
1-1-2 研究目的及び目標	P3.
1-2 研究体制（研究組織・管理体制・研究者氏名・協力者）	P4.
1-3 成果概要	P5.
1-3-1 研究の目標と達成率	P5.
1-3-2 技術的進歩性	P6.
1-3-3 サポイン事業研究開発に伴う成果報告	P9.
1-4 研究実施場所一覧	P10.
1-5 当該プロジェクトの連絡先	P10.
第2章 成果概要を導く詳細内容	P11.
2-1 アモルファス合金めっき材料の選定	P11.
2-2 試作機試験	P13.
第3章 事業化に向けての背景と活動	P15.
3-1 背景	P15.
3-2 水素発生装置の市場性	P15.
3-3 国際水素燃料電池展への出展	P18.

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究の背景・研究開発動向

1) 研究開発の背景

背景 1

CO₂排出量が年々増加し異常気象が世界各地で多発する中、地球温暖化対策は国際社会全体でとらえる大きな課題の一つである。このような中、日本政府は「CO₂の削減 25 %」を掲げ世界をリードしている。その具体的方策として、再生可能エネルギーの積極的導入により CO₂排出の少ないエネルギー供給を進めている。

背景 2

燃料電池は家庭用において一部普及し始めているが、未だ普及初期段階である。燃料電池を更に普及させるためには、水素の価格を低減させる必要がある。また、一般的な水素供給システムである都市ガス等の改質装置からは一酸化炭素や硫化水素が発生し、燃料電池の寿命を低減させる一つの原因となっている。

CO₂の排出量の少ない再生可能エネルギーや価格の安い深夜電力などを利用して、水素を提供できる水電解装置の開発は、上記背景 1,2 の観点から非常に大きな有益である。そこで、本研究開発において、低価格で水素を提供できるアルカリ水電解システムの開発を行う。

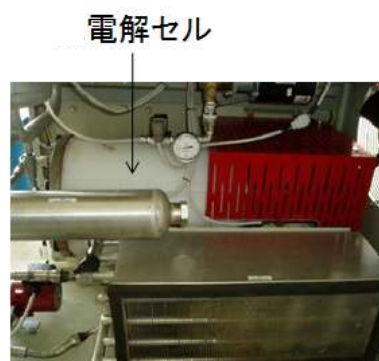
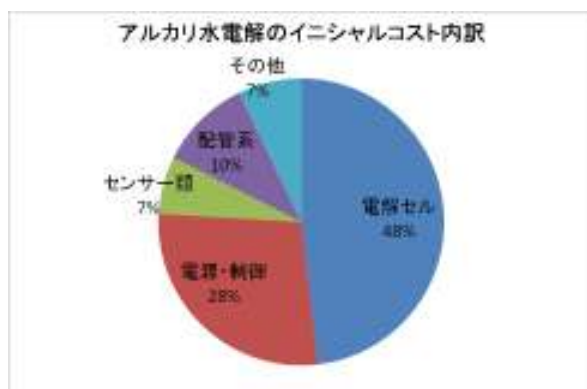
一般的に、水素単価は次式で示される。

$$C_p (\text{水素製造単価}) = \text{イニシャル費} / \text{償却期間} + \text{水素製造量} / \text{ランニング費}$$

イニシャル費：水素発生装置設備費

ランニング費：メンテナンス費・電気代・水道代

水電解装置において電気分解機能を有する電解セルは、イニシャル費の約半分を占め、通常 4 年毎に交換する必要がある。この定期的な電解セルの交換が水素製造単価を大きく押し上げる原因となっている。



以上の状況により、電解セルの長寿命化が必須の課題になっている。また、エネルギー効率を高めることにより電気消費量を低減させ、水素製造単価の低減を図る。

2)研究開発動向

水電解装置は昭和初期まで日本において積極的に研究開発が進められてきたが、化石燃料を原料にして水素を製造する手法の方が水電解に比べて低価格になり優位になったため、近年まで殆ど研究開発はされていない。一方で、電力の安いヨーロッパにおいては水電解装置の優位性が保たれた為、研究開発が進められている。特に、アルカリ型水電解装置は古くからおこなわれてきたシステムであり確立した技術である。但し、電解セルは前記のように定期的な交換が必要であり、更なる電極材料の開発が必要である。



欧州製水電解装置

水電解セル寿命約：4年、電流密度：0.25 A/cm²

特に酸素発生極面は酸化しやすく、高耐食性材料が必要とされている。

このような背景を基に、ステンレス鋼よりも遥かに耐食性が高いとされているアモルファス合金めっき電極の開発を行う。

次に従来の水電解用電極と、今回検討するアモルファス合金めっきの比較を示す。



1-1-2 研究目的及び目標

研究の目的

燃料電池自動車や非常用燃料電池を飛躍的に普及させるための大きな課題の一つは水素製造コストである。水素製造コストの大部分を占める電極の長寿命化及び効率を高度化することで低コスト化を実現する。現在、高耐食性であるアモルファス合金めっき電極で比較的安価な Ni-P めっき電極を採用しているが、更なる製品化を進めるためにアモルファス合金めっきの材料設計技術とめっき技術を高度化させ、また量産技術を確立する。

研究の目標

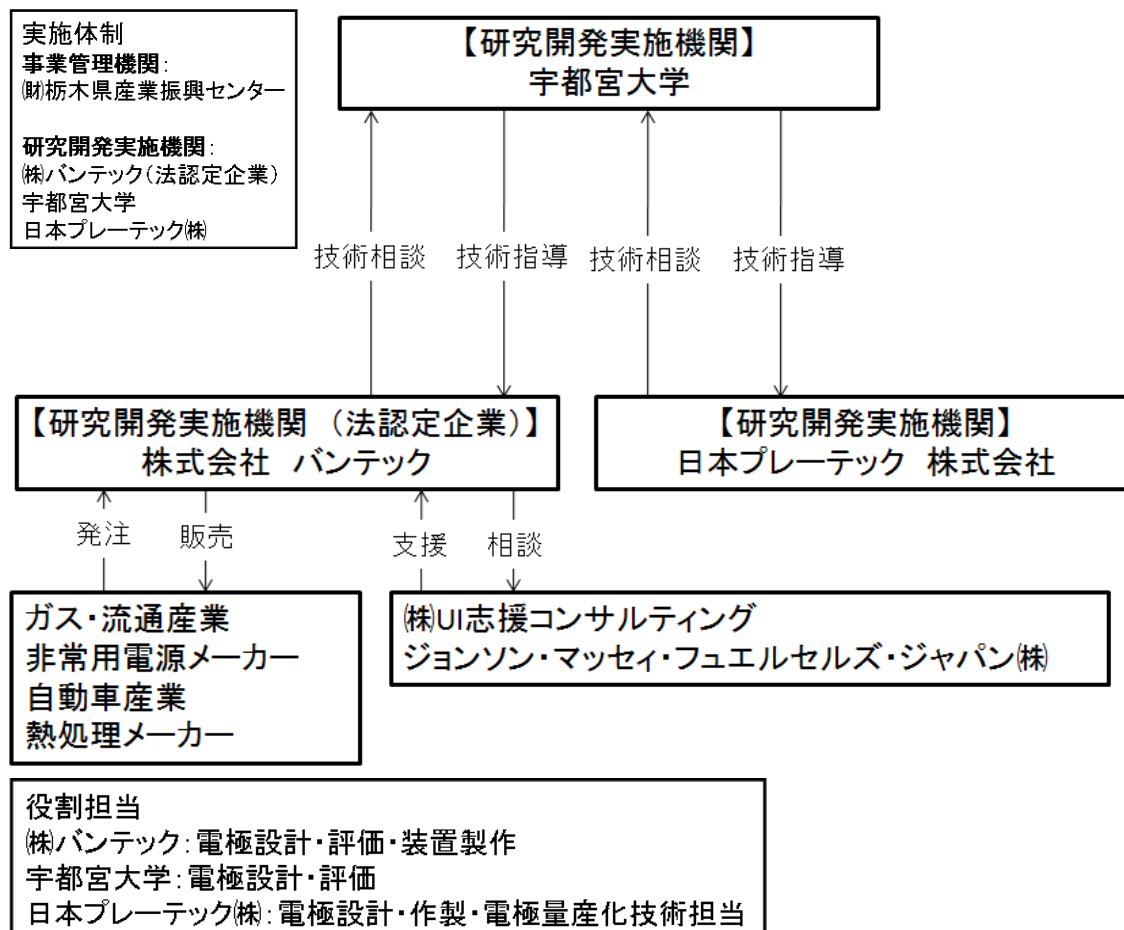
水電解装置に高度化したアモルファス合金めっき電極を採用し、水素製造コスト 80 円/Nm³を達成させる。具体的には、以下の目標を設定する。



上記目標値を解決するために、

- ① 高耐食性であるアモルファス合金めっき電極の高度化を図り、その耐久性を 2.5 倍アップさせる。
- ② 電極表面状態を粗くすることや電極作製条件を変えることにより、電気消費量を 15 %ダウンさせる。
- ③ 上記②の手法により電極を高電流密度化し、システムサイズを小規模化する事で販売コストを 1/3 にコストダウンする。
- ④ 上記①～③の手法により水素製造コスト 80 円/Nm³の水素を提供する。

1－2 研究体制（研究組織・管理体制・研究者氏名・協力者）



研究者氏名：

株式会社 バンテック；鈴木大介（PL）、鈴木友也、相馬友明、小林清一、山田直継、
染谷耕司、堀江淳史

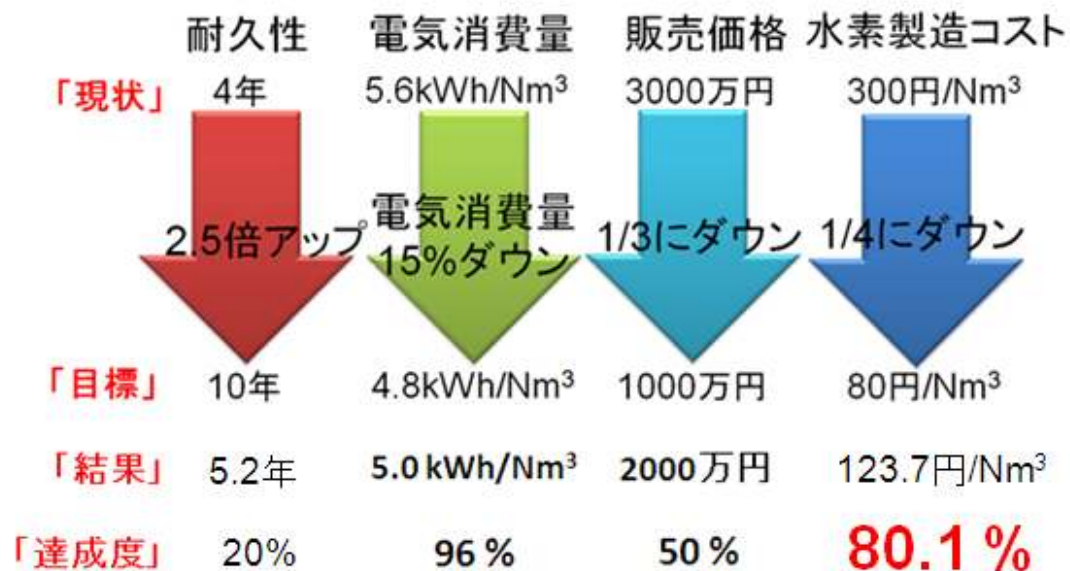
宇都宮大学；吉原佐知雄（SL）

日本プレーテック 株式会社；石川祥久

1-3 成果概要

1-3-1 研究の目標と達成率

水電解装置に高度化したアモルファス合金めっき電極を採用し、水素製造コスト 80 円/Nm³を達成することを目標とし、本事業を通して以下の結果を得た。



本事業結果概要



実用化試験用試作機写真

スペック表

項目	仕様	備考
製品型式	HC10	
定格水素発生容量	10 Nm ³ /h	
水素発生純度	99.5 %	99.999 % (オプション)
水素露点	5 °C以下	-70 °C (オプション)
水素供給圧力	0.4 MPa以下	
電源	3相 AC200V	50Hz/60Hz 兼用

水素製造コストは、123.7 円/Nm³となり、**達成度は 80.1%**となった。本事業が始まった「現状」の 300 円/Nm³と比較するとそのコストの半分以下を達成した。特に、電気消費量の削減達成率が、96%となっており、ほぼ目標を達成した。

一方で、耐久性は現状のところ 5.2 年、達成度 20%と見積もっているが、評価サンプル数及び評価時間が少なかったため、正確な実耐久年数の確認が今後の検討課題である。

また、電極を高電流密度化して電解セルを小型化し、且つ補器類を最適化したため、販売価格は 2000 万円、達成度 50%となったが、目標の販売価格 1000 万円に対しては、今後量産化を進める事により対応を行う。

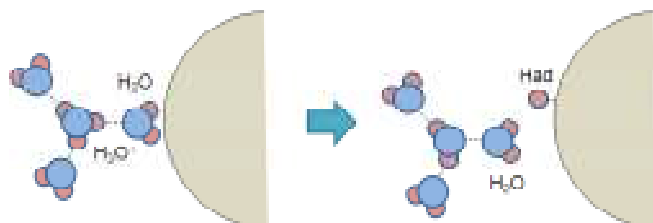
1-3-2 技術的進歩性

本研究開発で開発を行った Ni-W-S アモルファス合金めっき電極は、高い水素発生効率を示し、かつアモルファス合金化されていることから高耐食性・高効率電極である。この水素発生効率の向上にはニッケル（水素と金属の結合エネルギーが低い元素）とタングステン（水素と金属の結合エネルギーが高い元素）が合金化されることにより、高触媒性が発現したと考えられる。

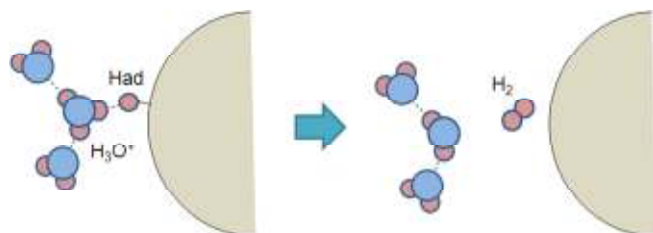
以下、その理論について記す。

水電解による水素発生反応には3種類の理論がある。

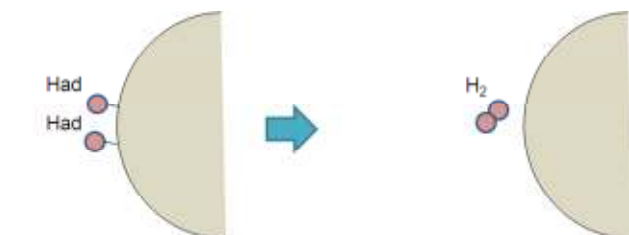
- ① Volmer 反応：ヒドロニウムイオンが電極表面上で電子を1個もらい、吸着水素原子が生成される反応。



- ② Heyrovsky 反応：電極上吸着水素原子と他のヒドロニウムイオンが1原子還元を受け取るのに同期して水素分子が生成する反応。



- ③ Tafel 反応：電極表面上の2個の吸着水素原子が結合し水素を生成する反応。



これらの水素発生に伴う反応において、重要な点は吸着水素原子の電極表面との結合力の強さであり、この結合力が弱すぎると吸着水素原子は生成されにくい。一方、強すぎると吸着水素原子は離れ難い為、水素が生成しにくくなる。

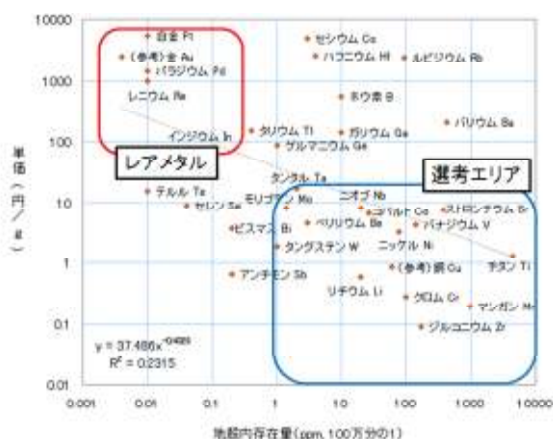
本事業で開発を行った、Ni-W-S 合金に注目すると、ニッケルは吸着水素原子との結合力が弱いため、水素分子を生成しやすい金属種であり（Heyrovsky 反応、Tafel 反応が起こり易い）、一方、タングステンは吸着水素原子との結合力が強い為、吸着水素原子を生成しやすい（Volmer 反応が起こり易い）。これらの金属を合金化、更にはアモルファス合金化す

ることにより高い水素発生触媒能を示すと考えられる。

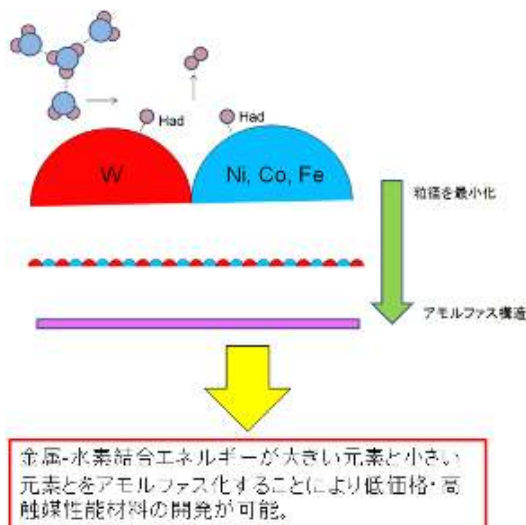
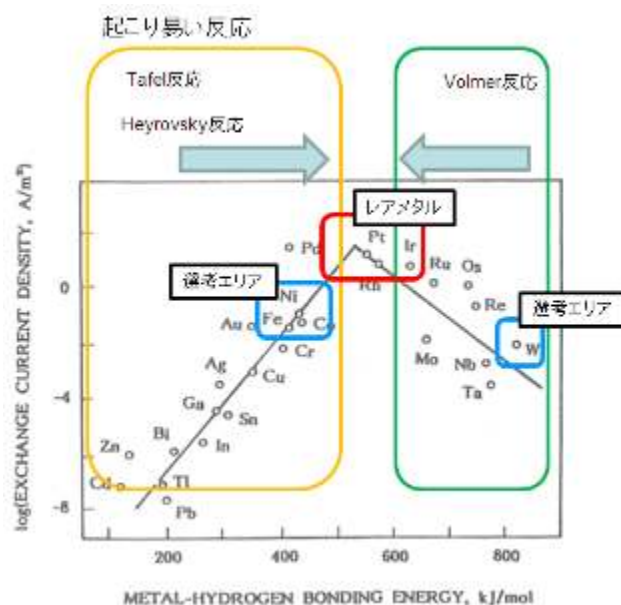
特に、下図にあるように、Pt や Ir 等の所謂レアメタルの水素発生触媒能が高い理由として、水素と金属の結合エネルギーが適当である為、Volmer 反応、Heyrovsky 反応、Tafel 反応が滞りなく発現するという事で説明が出来る。しかし、これらのレアメタルは一般的に価格が高く、地殻存在量が少ないことから、工業用材料として適当ではない。

今回、開発した Ni-W-S は比較的地殻存在量が豊富で、価格的にも安価な材料（選考エリア）を合金化させた材料である。Ni-W-S は Heyrovsky 反応、Tafel 反応が起こり易いニッケルと Volmer 反応が起こり易いタングステンをアモルファス化又は微細結晶化させ、ニッケルとタングステンの間隔を縮め、それらの金属間における電子授受を円滑化することにより高触媒能性を発現すると考えられる。この理論に基づき合金選定及び合金構造を設計することにより、低価格・高触媒能性材料の製造が可能となった。

レアメタルの存在量と価格



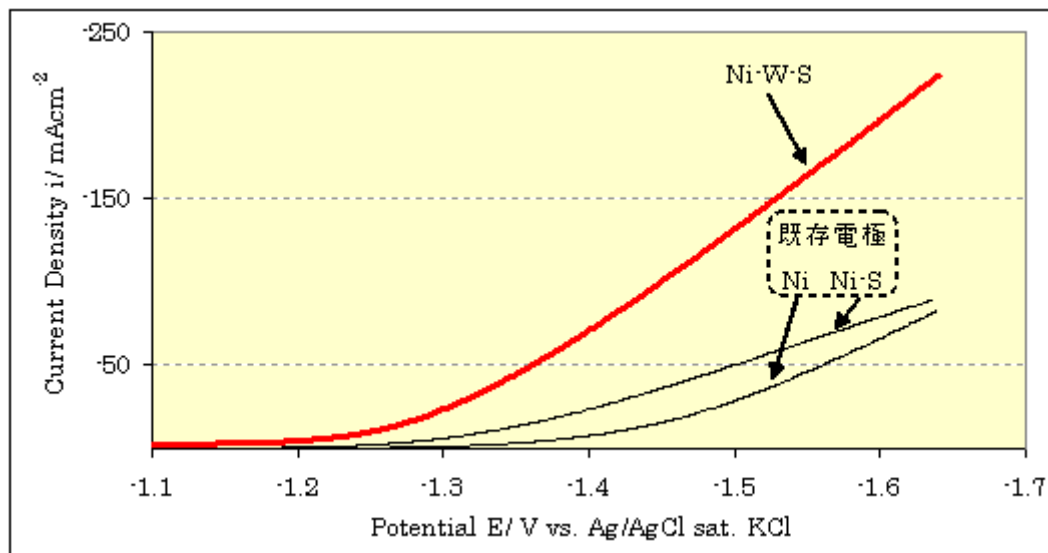
(注) 存在量は地殻内存在量。希土類は省略。x軸、y軸ともに対数目盛。価格は化合物の場合もある。
(資料) 小谷太郎「宇宙で一番美しい周期表入門」2007年



低価格・高触媒能性材料作製のイメージ

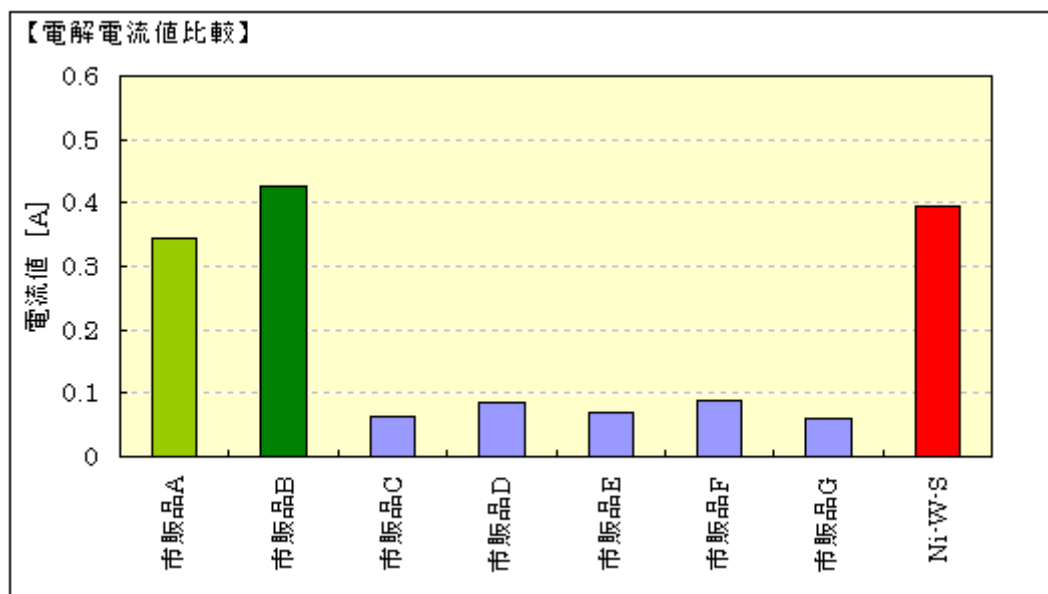
本電極の性能を以下に示す。

30wt%の水酸化カリウム水溶液中でリニアスイープボルタンメトリー (LSV) における、カソード電流の測定を行った。既存電極である Ni, Ni-S と比較すると、Ni-W-S は非常に大きなカソード電流が流れる事が確認された。



Ni-W-S 合金めっきの性能比較 1

本Ni-W-S合金めっきの性能を客観的に判断する為に、貴金属系電極 2 種類と一般的に購入が可能な耐食性鋼板 5 種類と比較を行った。比較方法としては、30wt%の水酸化カリウム水溶液中で定電圧電解時の電流値により比較参照を行った。この結果、素材材料、特殊加工、めっき加工を含めたNi-W-S合金電極の価格は同じサイズの貴金属系電極と比較すると、ほぼ同程度の性能を有し、価格は1/3程度である。



Ni-W-S 合金めっきの性能比較 2

1-3-3 サポイン事業研究開発に伴う成果報告

学会発表

発表実績 1 :

テーマ : The cathodic performance of nikel-tungsten-sulfur alloy for alkaline water electrolysis

発表者 : Daisuke Suzuki, Yoshifusa Ishikawa, Ryu Miyamoto, Sachio Yoshihara

学会 : The 62nd annual meeting of the international society of electrochemistry
Sep. 2011 at Niigata

発表実績 2 :

テーマ : アルカリ水電解用電極表面処理としての電析 Ni-W-S 被膜の最適化

発表者 : 宮本龍、石川祥久、鈴木友也、鈴木大介、吉原佐知雄

学会 : 表面技術協会, 第 124 回講演大会 (名古屋大学), 2011 年 9 月

発表実績 3 :

テーマ : オンサイト水素発生装置の電極技術

発表者 : 鈴木友也

学会 : 水素エネルギー協会 第 136 回定例研究会 東京大学, 2011 年 10 月

発表実績 4 :

テーマ : 水素エネルギー時代に向けた水素製造技術

発表者 : 鈴木大介

学会 : 福岡水素エネルギー戦略会議平成 23 年度第 4 回研究分科会 九州大学,
2012 年 1 月

論文 : 宇都宮大学博士論文 「アルカリ水電解用アモルファス合金電極に関する研究」
鈴木大介

特許 1 : 特願 2011 - 015820

発明の名称 : アルカリ水電解用電極、その製造方法及び水素発生装置

特許 2 : 特願 2011 - 189670

発明の名称 : アルカリ水電解用電極の製造方法

1－4 研究実施場所一覧

研究実施機関 (機関名)	代表者 役職氏名	連絡先
株式会社バンテック	代表取締役 鈴木 和芳	所在地 〒321-2273 栃木県那須塩原市二区町 321 電話番号 0287-36-3398
日本プレーテック 株式会社	代表取締役 及川 渉	所在地 〒329-2756 栃木県那須塩原市西三島 7-334 電話番号 0287-36-1050
宇都宮大学	宇都宮大学学長 進村 武男	所在地 〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2 電話番号 028-689-6150

1－5 当該プロジェクトの連絡先

財団法人 栃木県産業振興センター
総合支援部 研究交流課
電話番号 028-670-2602
Fax 028-670-2611

第2章 成果概要を導く詳細内容

2-1 アモルファス合金めっき材料の選定

本プロジェクトでは最適な水電解用電極として最適な条件を選定する為に、主金属：Ni, Co, Fe、第二金属：W、非金属：P, B, S として、その組合せによりアモルファス合金めっきを作製した。下記 18 種類の組成について検討した。



以下に、其々の金属成分の選定理由をあげる。

Ni 系--- 一般に水電解用電極の主原料として使用されている。

Co 系---酸素発生極材料として、スピネル系 Co_3O_4 、 NiCo_2O_4 、ペロブスカイト系 LaCoO_3 、 LaNiO_3 等があり、Co が主成分として利用されている。

Fe 系---水素発生極に軟鋼が使用される実績があり、安価である。

W 系--- Ni-P では、W を添加することにより交換電流密度が高くなるとの報告がある。

P 系---これまで我々が研究してきた経緯があり、他の研究機関においても研究されている。

P 含有量が多くなると交換電流密度が低くなるとの報告がある。

B 系--- Ni-B 等は、導電率が高く、アモルファス合金の欠点である、電気抵抗が高いという特徴を改善させる可能性がある。

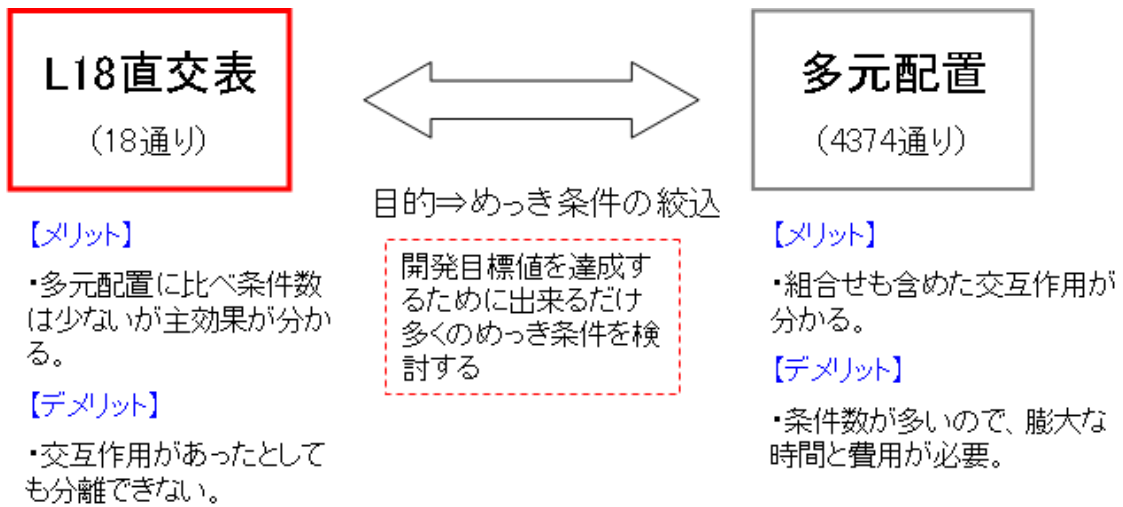
S 系--- Ni-S は水素過電圧が Pt よりも低く、水素発生極材料として有望である。

また、他社においても水素発生極材として実績がある。

めっき条件にはめっき浴組成・めっき温度・pH・めっき時間・めっき前処理・めっき母材など様々なパラメータが存在する。それらの中からアルカリ水電解用電極に適しためっき条件を選定する為には膨大な時間と費用がかかる。そこで、品質工学に基づく評価を行い、ハルセルテストの結果を用いて、より効率的にめっき条件の選定を行った。

直交表はめっき条件の因子（めっき浴組成・めっき温度・pH・めっき時間・めっき前処理・めっき母材等）が水電解用電極の特性（エネルギー効率・電流効率・電圧効率・過電圧・交換電流密度・結晶粒径等）に対してどのような効果を与えるかを示す差分計算である。

直交表には L8, L9, L18, L36 など様々な形があるが、本研究においては因子同士の間での交互作用が小さい L18 直交表を利用した。



L18 直交表における評価に当たり、SN 比及び感度を利用して要因効果図から最適なめっき条件を確認した。SN 比 (Signal to Noise ratio) は信号の分散をノイズの分散で割った値であり、品質工学的な意味としては、その注目する因子によって性能が決まっているものほど SN 比が高くなる。(品質工学では dB 単位を使う。)

一方、感度とは入力信号により出力がどのように影響を受けているのかを表す尺度である。例えば、入力に電流値・出力に水素発生量をとった場合、「感度が高い」という意味は、電流値が増えると水素発生量が大きく増加することを表し、この場合、入出力の直線関係の傾きを示す。(品質工学では dB 単位を使う。)

これらの実験プロセスの結果、Ni-W-S が選定された。

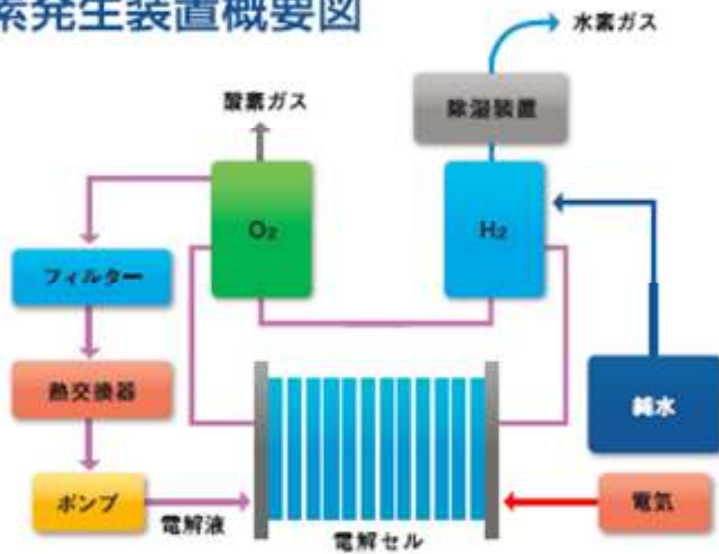
2-2 試作機試験

商用機レベル（水素発生量 10 Nm³/h）の装置に、Ni-W-S 合金電極を採用し長期試験を行った。この試験により水素発生性能及び、電極の劣化度合いを確認した。



実用化試験用試作機 外観写真

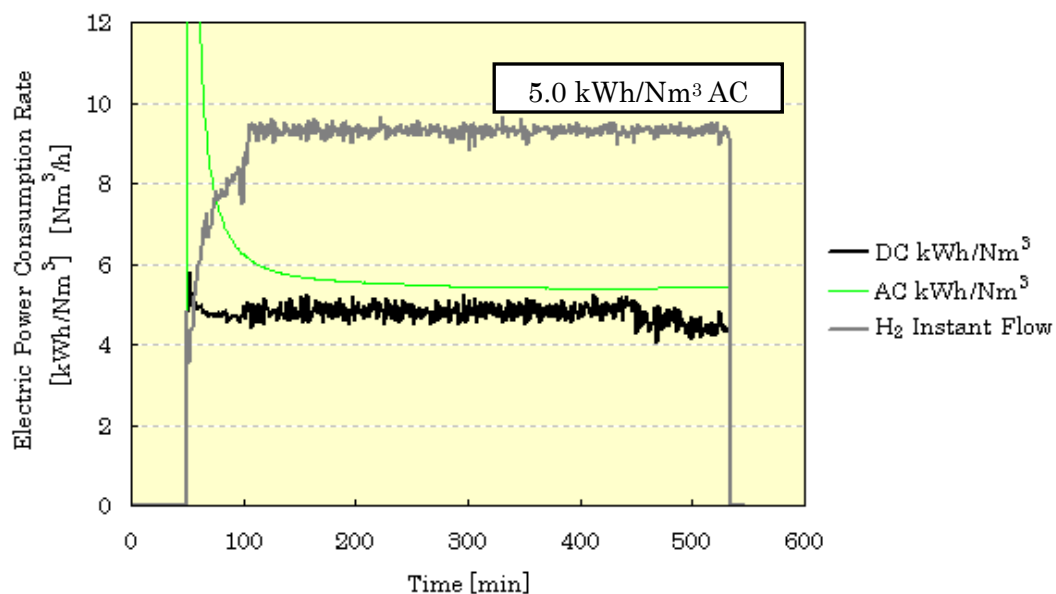
■水素発生装置概要図



水素発生装置概要図

以下に水素発生装置の性能を示した。本システムの能力は 5.0 kWh で 1 Nm³ の水素を製造する能力を有しており、競合他社と比較しても十分競争力のある性能である。特に、本研究の目標値である 4.8 kWh/Nm³ に対して達成率 96% となった。

また、本電極の寿命は電極めっきの減少から評価しており、その結果 5.2 年と算定した。但し、今回算定した寿命は評価サンプル数が少なく、各電極のめっき膜厚のバラツキ等の可能性もあるため、更なる検証が必要である。



電力原単位推移

第3章 事業化に向けての背景と活動

3-1 背景

平成23年3月11日に発生した東日本大震災に伴い、福島第一、第二発電所に於いてIAEAが定める国際評価尺度（INES）をレベル7に定められた。これまで、日本のエネルギー供給の一翼を担ってきた原子力発電は大きな疑問符が打たれ、エネルギー転換の大きなうねりの時期に入った。また、2015年に大手自動車会社各社より燃料電池自動車（FCV）が一般販売を開始し、これに向けた水素ステーションの建設が具体的に進められている。更に、戦後最高値の1ドル76円を切り、国内の製造業は更に厳しい経営を余儀なくされ、製造業の国内空洞化が進んでいる。

3-2 水素発生装置の市場性

本事業で開発した水素発生装置は、2つのマーケットへの拡販が可能である。

① 燃料電池分野（水素ステーション・再生可能エネルギー対応システム）

上記に示す背景及び地球温暖化の観点から、再生可能エネルギーの導入が急速に促進されている。一方、この再生可能エネルギー導入に当たり、大量の再生可能エネルギーを導入することによる、電力系統の不安定が懸念されている。



再生可能エネルギー利用水素発生システムの概要

そこで、前途図のように水素発生装置が電力の不安定な部分を吸収するバッファーとしての役目を補うことが可能であり、更に、その貯蔵した水素を燃料電池等を利用することによりエネルギーの有効活用が可能である。水素は長期間大量に物理的に（高压タンクなど）貯蔵することが可能であり、蓄電池などの化学エネルギーとして貯蔵するよりも安価である。

2015 年度より一般ユーザーへの燃料電池自動車 (FCV) 普及開始が進められており、2015 年から本格的な水素ステーション普及が進む。



FCV と水素ステーションの普及に向けたシナリオ

※燃料電池実用化推進協議会ホームページより

また、2011 年 1 月 13 日 各社新聞情報（日刊工業新聞、産経新聞、下野新聞）大手自動車会社 3 社と大手ガス会社等、計 13 社が 2015 年までに「水素ステーション」を 100 か所設置することを表明したことで、FCV の普及のシナリオがより鮮明になった。



水素ステーション普及イメージ

② オンサイト型低価格水素発生装置としての位置付け

水素は、半導体・熱処理・化学産業等に於いて多岐にわたり利用されている産業用ガスである。特に、材料を作りこむときに使用されるため、モノづくりにおける最上流過程で使用されることが多い。水素ガス単価の低減は、いわば日本を支えるモノづくりの中核の製造原価低減に直接的に起因し、それらの企業の競争力を保持する。

更に、製造原価低減の為、東南アジア地区の発展途上国へ進出した企業の多くは、地元ガス業者からのガス品質（ガス純度の不安定性）に悩まされており、それらの企業にオンサイト型高純度水素製造設備として利用されることが考えられる。特に、本開発装置は電気と水さえあれば高純度の水素ガスを、国を選ばずに提供することが出来る。

水素が未来をつくる



水素の用途

3-3 国際水素燃料電池展への出展

本装置の早期事業化に向けて、2012年2月29日～3月2日に東京ビッグサイトで開催された国際水素燃料電池展へ、本事業で開発した実用化試験用試作機を展示した。



FCEXPO 展示様子



FCEXPO 参加メンバー

以上