

低炭素社会に貢献する燃料電池、蓄電池技術



技術解説

小林 哲彦*

Fuel cells and batteries for carbon emissions control
in transportation and private sectors

Key Words : global warming, energy crisis, carbon emissions,
polymer electrolyte fuel cells, lithium ion batteries

1. はじめに

地球温暖化の進行や燃油の高騰などが顕在化しつつあり、環境やエネルギー問題の解決は持続可能な社会の発展に不可欠な重要課題となっている。2020年あるいは2050年の大幅な温室効果ガスの削減目標を達成するためには、「節約」だけでなく新技術を組み合わせた新しい社会システムも必要となる。また2008年後半からの経済危機とも相まって、新産業の創出と結びつけた環境・エネルギー政策が世界的な潮流となっている。

化石エネルギー資源の使用における効率の向上に加えて、原子力の安全な利用、さらに太陽光、風力、水力、地熱、バイオマスなどの炭素負荷の少ない再生可能エネルギーの利用などを総合的に考えて行かねばならない。ここで太陽光や風力などの出力変動の大きなものや、原子力のように負荷変動への追従を得意としないエネルギーを安定に使いこなすことは重要な課題となっている。また、電力グリッドに常時接続できない移動体（自動車やモバイル機器、福祉医療機器等）や孤立系、グリッド未整備な途上国でのエネルギー供給も課題である。

産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門（関西センター）では、これら炭素負荷の少ない新しいエネルギーシステムの実用性を高める目的で、

高効率エネルギー変換や移動体用電源として重要な燃料電池、また移動体用電源に加え電力変動のバッファにもなる蓄電池の研究開発を進めている [1]。本稿では、燃料電池や蓄電池に関する最近の研究成果について概説する。

2. 固体高分子形燃料電池（PEFC）

都市ガスを使って、家庭で効率良く電力と熱を得るコジェネレーションとして、PEFCの利用が期待されている。都市ガスから触媒改質器で水素を得て、PEFCで発電するとともに（1kW程度）、排熱を温水として利用する。火力発電の電力を家庭で使う場合のトータル効率約40%と比べて、電力と熱を合わせて最大で約80%利用できるとされている。

実用化のための大きな課題として、数万時間の寿命確保とその加速試験方法の確立が挙げられており、燃料電池システムメーカー、エネルギー供給会社、大学からなる産学官連携コンソーシアムでその解決に取り組んだ [2]。この共同研究を通じて、燃料極触媒のPt-Ru合金からのRuの溶出による活性サイトのブロックなどでCO耐性が低下すること、また空気極でガス拡散層の撥水性の低下により水が滞留し酸素が触媒層へ供給されにくくなることから、主たる劣化原因であることを明らかにした [3,4]。また、安定であるとされるPt [5] や炭素担体 [6] がどのような電気化学条件で溶出または腐食を受けるかを明らかにし（図1、図2）、劣化条件の明確化と寿命予測の科学的な裏付けを行った。この結果、家庭向けコジェネレーション用PEFCスタックの4万時間運転の耐久性にめどが立ち、2009年度からの商品化（エネファーム）につながった。普及のために、コストダウンを課題とする研究開発が産業界を中心に現在も進められている。

上述のように炭素担体は高電位で腐食を受けるの



* Tetsuhiko KOBAYASHI

1955年10月生
大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻
博士後期課程修了（1983年）
現在、独立行政法人 産業技術総合研究所
関西センター、ユビキタスエネルギー研究
部門 関西センター所長代理 兼務 ユビ
キタスエネルギー研究部門長 工学博士
電気化学、触媒化学、材料化学
TEL : 072-751-9550
FAX : 072-751-9629
E-mail : t-kobayashi@aist.go.jp

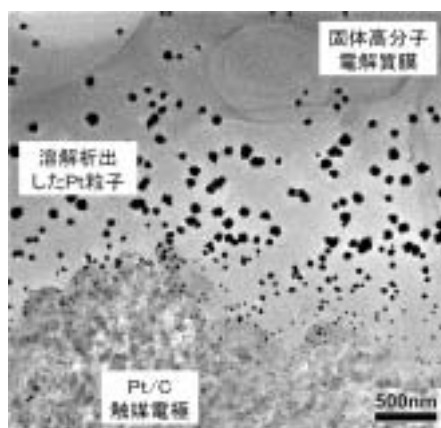


図1 TEMを利用したPt溶解析出条件の特定
条件によってPt/C触媒電極からPtが溶出し、
電解質膜中に再析出する

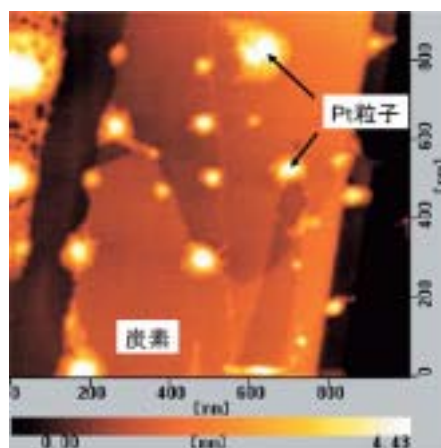


図2 AFMを利用したPt周辺の炭素腐食の特定
条件によって炭素表面に担持したPt粒子の周辺が
腐食を受ける

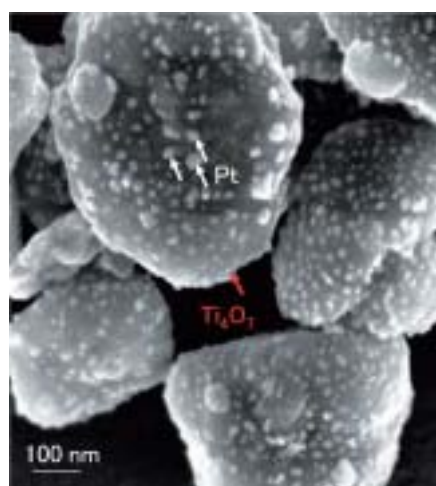


図3 Pt/Ti₄O₇触媒のSEM像

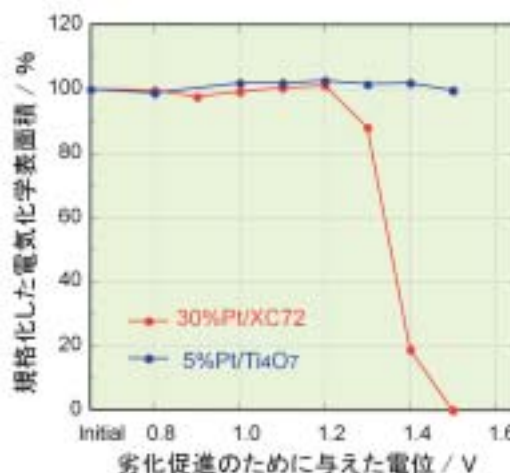


図4 Pt/Ti₄O₇電極の高電位安定性
炭素担体では高電位に分極した後、
著しく活性が劣化する

で(図2)これに代わる安定な酸化物担体の検討を進めている[7,8]。導電性と安定性の期待できるTi₄O₇表面にPtを担持した触媒(図3)は、炭素を担体とする触媒と比べPt表面積あたり遜色のない活性を示す。高電位の暴露で急激な活性の低下がある炭素担体の触媒と比べ、Ti₄O₇担体触媒は安定に作動することが分かった(図4)。現在、Ti₄O₇担体触媒でPEFCを組み、実際の動作中での安定性を確認している。

化石燃料から製造した水素を高圧ポンプで搭載した燃料電池車(FCV)は、ガソリン車と比較して2倍程度のトータル効率(Well to Wheel 効率)が得られるとされており、自動車メーカーの開発競争となっている。コストダウンや水素インフラの整備などの課題も残るが、FCVへの期待は大きい。

我々は、PEFCの代表的な系である“水素/Pt触媒/プロトン交換膜”以外の可能性を探るため、水素以外の還元剤を燃料とする試みを行っている。アスコルビン酸を燃料とする酸化的脱水素反応では、金属触媒を必要とせず炭素電極のみで発電することができる[9]。またCOはPt触媒に対して重篤な被毒をもたらすが、Rhポルフィリン触媒を用いればCOを燃料として実際に発電することが可能である(図5)[10]。さらにヒドラジン[11]やアンモニアボラン[12]も燃料として発電が可能であり、アニオン膜を用いた抱水ヒドラジン燃料電池(図6)では、Ag、Co、Ni等が触媒として働く[11]。実用にはまだまだ課題も多いが、コストダウンが難しいPEFCにとって、燃料や触媒の選択肢を広げる可能性を示した。気体燃料の水素ではなく液体燃料が利用でき

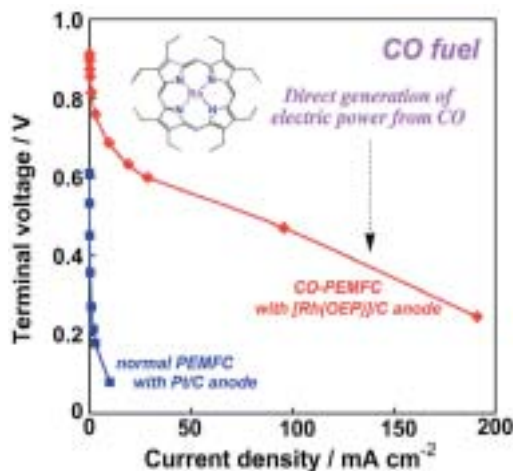


図5 Rh(OEP)触媒を用いたCOを燃料とする発電特性
通常のPt触媒ではほとんど発電しない

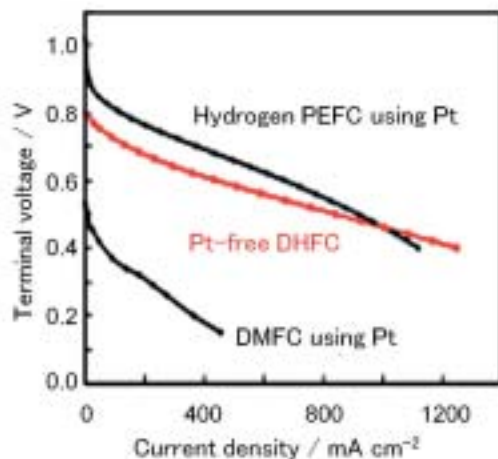


図6 抱水水素燃料電池 (DHFC) の発電特性
メタノール燃料電池 (DMFC) よりも出力は大きい
(ダイハツとの共同研究)

るようになれば、自動車用途でのメリットは非常に大きい。

3. リチウムイオン電池 (LIB)

モバイル情報機器や電動アシスト自転車などで、すでにLIBは広く用いられている。LIBは、鉛蓄電池やNi-Cd電池、Ni-MH電池に比べてエネルギー密度が高い。充放電サイクルにおける効率が良いことも特徴である。ハイブリッド自動車 (HEV) には現在Ni-MH電池が搭載され、内燃機関と電動機が補完的に良好な燃費を与えている。よりエネルギー密度の高いLIBを用いることで、夜間電力を充電して利用するプラグイン・ハイブリッド車 (PHEV) の開発も進んでいる。

最近、内燃機関を持たないLIBと電動機だけの

電気自動車 (EV) が相次いで発表された。2008年の洞爺湖サミットや原油の高騰、さらにグリーン・ニューディール政策などが影響し、関心が高まっているようだ。火力発電所からの電力を使うEVのWell to Wheel効率は、ガソリン車と比較して2～3倍も高いと見積もられている。日本のような原子力発電の比率が高い国においては、さらなるCO₂発生抑制も期待できる。電池のコストや寿命、満充電走行距離に係るエネルギー密度、安全性、充電インフラなど、普及に向けての課題も残るものの、世界中で電池開発の競争が激化している [13,14]。

電子集積回路 (プロセッサなど) では、集積密度が約2年ごとに倍になると言うムーアの法則が有名である。しかし電池の開発には遥かに時間がかかる (図7) [15]。新材料を含む新しい電池系の開発が、性能向上には不可欠である。時間のかかる材料開発を如何に合理的に進めるかが鍵となる。

我々は、高い安全性を確保するため、現在用いられている有機溶媒系電解質に代わり化学的に安定なイオン液体を用いる電池系の研究を進めている [16]。出力電圧の高いLIBでは、電解質は酸化にも還元にも長期間安定であることが要求される。耐還元性に問題のあったイオン液体について、脂肪族四級アンモニウム塩を用いることでLIBに適用可能であることを示した [17]。

さらに興味深いことに、Li金属析出時のデンドライト (樹枝状析出物) 生成が起こりにくいことが明らかとなった (図8) [18]。通常の有機電解質で負極にLi金属を析出させるとデンドライトが生じる。Li金属負極を用いることで極めてエネルギー密度

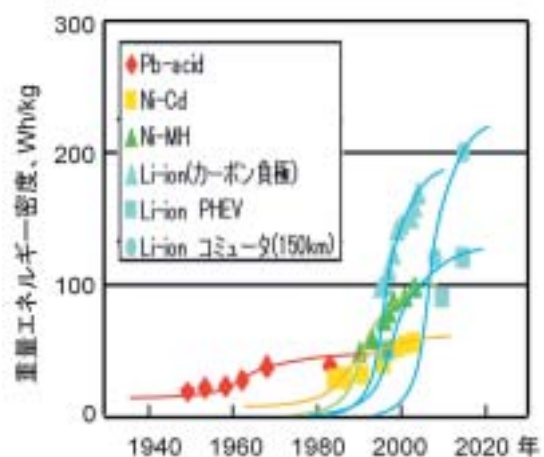
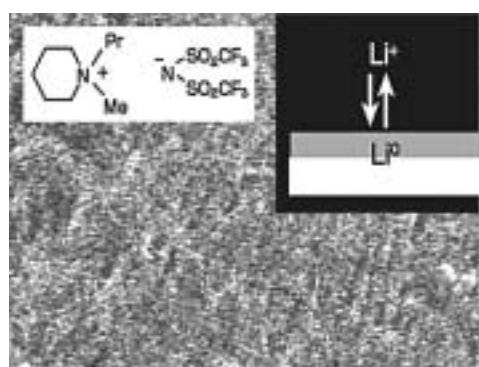
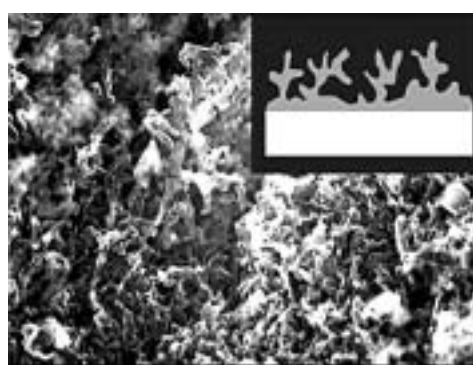


図7 各種蓄電池の性能向上の推移



(A)開発されたイオン液体の構造と当該イオン液体電解液中でのリチウム析出形態



(B)一般の有機電解液中

図8 開発されたイオン液体電解液中(A)および一般の有機電解液中(B)でのリチウム金属負極の充電後の表面形態
有機電解液中(B)ではデンドライトが析出する

が高くなるにもかかわらず、短絡の恐れのために充電ができなかった。実用 LIB では、炭素系負極を用い Li イオンをインターカレートさせている。イオン液体と Li 金属負極を用いた LIB が実現できれば、高い安全性と高エネルギー密度の両立が可能となる。充放電レートの向上など、実用性を高める研究が続けている [19]。

正極の研究では、コスト高の原因ともなっている Co を用いない材料として、Fe を含有する Li_2MnO_3 に注目し研究を進めて来た [16,20]。現状の代表的な正極である LiCoO_2 の約 1.5 倍の放電容量を持つ $\text{Li}_{1+x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{O}_2$ を開発した。低コストと高容量の両立が期待できる材料である (図9) [21]。一部 Ti 置換によるさらなる高容量化やサイクル特性の向上などの研究も継続し、より実用性の高い材料開発を目指している。

機能材料の開発では、材料設計の難しさやセレンディピティ (偶然を見逃さずに活かすこと) をどう

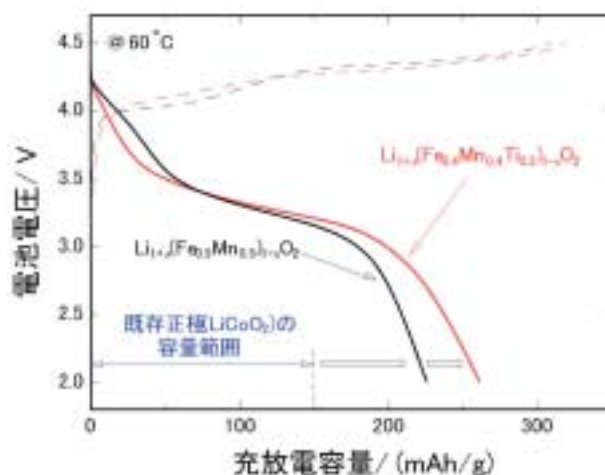


図9 開発された高容量 $\text{Li}_{1+x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{O}_2$ 正極の充放電曲線と Ti の添加効果
代表的な 4V 級正極 (LiCoO_2) の 1.5 倍以上の放電容量を示す

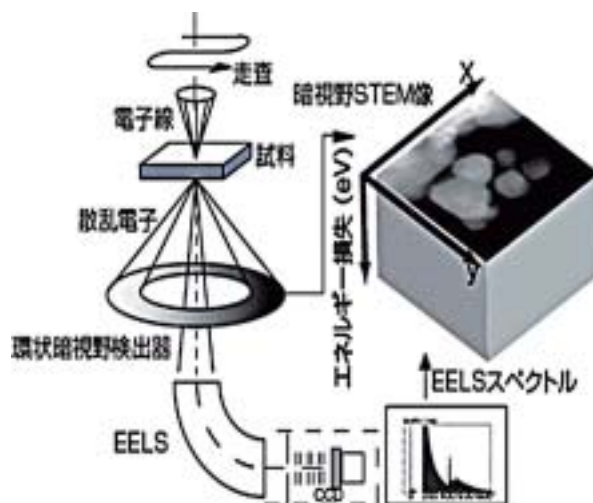


図10 STEM-EELS (スペクトラムイメージング) 法の概略

捉えるか等の問題がある。より合理的に材料開発を進めるためには、現象を少しでも正確に把握し、次なる開発の仮説に反映させることも重要である。上述の、Fe を含有する Li_2MnO_3 を対象に走査透過型電子顕微鏡法 (STEM) と電子エネルギー損失分光法 (EELS) を組み合わせたスペクトラムイメージング法 (図10) を用いて、その微細構造と Li イオン挙動を観察した例について紹介する [6,22,23]。この材料の各粒子では、層状岩塩型構造を有する Li_2MnO_3 系固溶体と立方晶岩塩型構造を有する LiFeO_2 系固溶体の 2 つの酸化物結晶が酸素を共通の格子として、ナノメートルサイズのドメイン (領域) を形成している特異なナノ構造体であることがわかった。粒子内には、Mn が高濃度の領域 (緑・青) Fe が

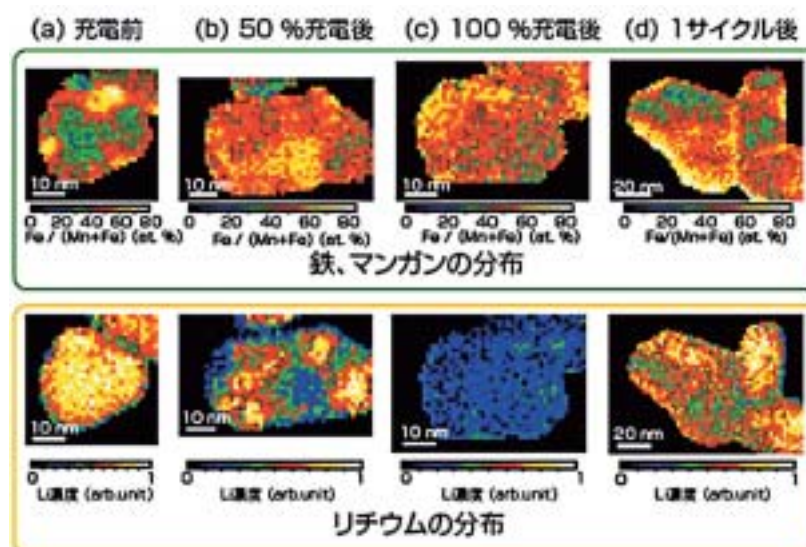


図 11 STEM-EELS の Li 分布測定への応用

充電・放電の各過程(a) ~ (d) での、遷移金属元素濃度分布図(上) と
リチウム元素濃度分布図(下)

高濃度の領域(黄色)が存在する(図 11 上段)。図 11 下段に対応する Li の分布像を示す。充電前は、Li 濃度分布は均一であるが、50%充電後では Fe が高濃度の領域の Li 濃度が著しく低下しており、Fe が高濃度の領域で最初に Li 脱離を起こすことがわかった。100%充電領域では全体から Li 脱離を起こしていることから、Mn が高濃度の領域からも、Li 脱離を起こすことがわかる。LiFeO₂ と Li₂MnO₃ が単体ではそれぞれ電気化学的に不活性であることを考えると、両者の固溶体をナノメートルレベルで複合化することで、電気化学的に活性な材料となると考えられた。現状ではこの結果が直接的に材料設計に反映されるわけではないが、材料開発の研究者と材料解析の研究者が密接に協力して材料の本質を考えることが、新たな材料開発につながるものと信じている。

4. おわりに

燃料電池や蓄電池技術は、環境・エネルギー問題やグリーン・ニューディール政策等と関係が深い。このため、ともすれば期待や話題が先行してしまう傾向にある。しかしながら、解決すべき技術課題は多く、その大部分で時間のかかる材料開発が絡んでいる。地に足を付けた研究開発を進め、着実な技術的選択肢を未来に残して行きたい。

参考文献

- 1) 境、小林(監修): ユビキタスエネルギーの最新技術、シーエムシー出版(2006)
- 2) NEDO 受託研究: スタック劣化解析基盤研究(2004 - 2007)
- 3) 谷本、永井、産総研 TODAY, 9(8), 13 (2009)
- 4) 秋田、産総研 TODAY, 9(8), 10 (2009)
- 5) K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi and Z. Siroma, J. Electrochem. Soc., 153, A1599 (2006)
- 6) Z. Siroma, K. Ishii, K. Yasuda, Y. Miyazaki, M. Inaba and A. Tasaka, Electrochem. Commun., 7, 1153 (2005).
- 7) T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, S. Yamazaki and K. Yasuda, Electrochem. Commun., 7, 183 (2005).
- 8) T. Ioroi, H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, and K. Yasuda, J. Electrochem. Soc., 155, B321 (2008).
- 9) N. Fujiwara, K. Yasuda, T. Ioroi, Z. Siroma, Y. Miyazaki, T. Kobayashi, Electrochem. Solid-State Letters, 6(12), A257 (2003)
- 10) S. Yamazaki, T. Ioroi, Y. Yamada, K. Yasuda, T. Kobayashi, Angew. Chem. Int. Ed. 45, 3120 (2006)
- 11) K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi, T. Kobayashi, Angew. Chem. Int. Ed.,

- 46, 8024 (2007)
- 12) X. B. Zhang, S. Han, J. M. Yan, H. Shioyama, N. Kuriyama, T. Kobayashi, Q. Xu, *Intn. J. Hydrogen Energy* 34(1), 174 (2009)
- 13) 栄部、産総研 TODAY, 9(8), 8 (2009)
- 14) 経済産業省：次世代自動車用電池の将来に向けた提言 (2006 年 8 月)
- 15) 谷本、私信
- 16) 辰巳、産総研 TODAY, 7(11), 12 (2007)
- 17) H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa and Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, 922 (2000)
- 18) H. Sakaebe and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, 5, 594 (2003).
- 19) H. Sakaebe, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Electrochim. Acta*, 53, 1048 (2007).
- 20) M. Tabuchi, Y. Nabeshima, M. Shikano, K. Ado, H. Kageyama, and K. Tatsumi, *J. Electrochem. Soc.*, 154, A638 (2007).
- 21) M. Tabuchi, K. Tatsumi, S. Morimoto, S. Nasu, T. Saito, and Y. Ikeda, *J. Appl. Phys.*, 104, 043909 (2008).
- 22) J. Kikkawa, T. Akita, M. Tabuchi, M. Shikano, K. Tatsumi, and M. Kohyama, 91, 054103 (2007).
- 23) J. Kikkawa, T. Akita, M. Tabuchi, M. Shikano, K. Tatsumi and M. Kohyama, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11, A183 (2008).

