

電池材料およびシステムの革新と未来への期待

(東工大資源研) ○山口猛央*、(三菱総研) 八尾 滋

はじめに

エネルギーデバイスといえば、特に電池が注目を集めている。電池とは2次電池のように電気を貯蔵するデバイスであり、太陽電池、燃料電池のように太陽または化学エネルギーを電気エネルギーに変換するデバイスでもある。これらのハイブリッド技術も考えられる。またこれらデバイスはそれらの製造装置の面からも下表に示すように今後大きく成長することが見込まれている(富士経済レポートデータより引用 <https://www.fuji-keizai.co.jp/market/09085.html>)。

デバイス分野	2008年	2009年見込	2015年予測	2008年比
二次電池製造装置	1,030億円	1,106億円	2,516億円	244.30%
太陽電池製造装置	5,770億円	5,316億円	1兆4,090億円	244.20%
燃料電池製造装置	270億円	311億円	3,156億円	1168.90%

しかしながら上記のデバイスのいずれにおいても、何が問題で、どの程度の性能まで引き上げられるのかを正確に知っている人は殆どいない。電池の特性だけでなく、その材料化学とブレークスルーを実現する困難さを知る必要がある。

多くのブレークスルーは新素材によってもたらされる。しかしながら、電池デバイスでは現象が複雑に絡み合い、素材に依存した場当たり的な発見では、最適化するには時間も人もかかり過ぎる。目的を明確にし、そのために必要な新規材料開発に絞り込む、これらデバイスを応用用途に合わせた設計を行うべきである。

化学工場を単位操作とそれらをつなぎ合わせるプロセスシステム技術に分け、プラント全体の熱と物質の反応・移動を最適となるように設計するのが化学工学と定義することができる。この考えをデバイス設計に適用すれば、要素技術は分子レベルからボトムアップされたナノレベルで構造を規定された材料や界面であり、それらをつなぎ合わせてシステムの思考でデバイス性能全体までを描き上げ、目的に合わせてチューニングするのも化学工学である。もちろん、すべてをボトムアップでマクロな性能まで結びつけて性能予測することは不可能だが、ミクロからマクロへと繋ぐ途中に少々のブラックボックスが入っていることは許してしまい、思い切って全体性能を予想するのも化学工学の特徴である。予想が裏切られれば、ブラックボックスの中に新たな発見や解決すべき難問が眠っているはずである。化学工学的な思考を持っているからこそ可能となるデバイスの設計・開発もあり得る。材料の分野における化学工

学は、材料プロセスの学問だけでなく、複雑に現象が絡み合うデバイスおよび要素技術となる機能材料の設計のための学問にも成り得る。

電池材料のシステム設計

電池はそれぞれの特徴によって使用すべき用途が異なる。同じエネルギーデバイスでも、用途によって最適なものは変わるだろう。太陽電池は創エネ技術であり、燃料電池は化学エネルギーを電気エネルギーに変換する発電技術であり、変換効率を高くし、分散型発電に対応する省エネ技術である。また、2次電池は発電された電気を貯蔵する技術であり、ハイブリッド技術や電気自動車としての応用が期待される。

例えば固体高分子形燃料電池(PEFC)は、常温から100°Cまでの低温でも高効率に発電できるデバイスである。そのため、起動停止が容易、小型化が可能という特徴があり、様々な応用用途が考えられる。燃料電池の特徴のもう一つは、エネルギー密度である。電気を充電するのではなく、電気化学反応を用いて、デバイス内部で化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換するため、エネルギー源として化学燃料を積載することが可能である。自動車やポータブル用には、エネルギー密度が必要であり(走行距離や長持ち時間)、燃料電池の可能性が広がる。

しかしながら、燃料電池として期待すべきエネルギー変換効率、エネルギー密度のどちらとも、本来の熱力学的な目標から大きく隔たった性能である。本来の燃料電池は、生成する水を水蒸気と考えれば、理想的には90%以上の変換効率を達成しうる(ガソリン自動車の変換効率が15%、ハイブリッド車でも30%程度、火力発電が40%程度)。しかしながら現状の燃料電池では50%程度、実際の起動停止も含む各家庭では、燃料ガスから水素を生成する工程も含めると電気になるのは35%程度と低い。もちろん、家庭で発電するため廃熱も有効利用できるが、熱と電気のバランスは季節により変動するため、なるべく電気(仕事)にする必用がある。ナノテク部材の開発等により、今後大きく発展させなければならない。以下燃料電池のシステム設計に関して例示する。

燃料電池全体のシステム設計¹⁾

水素やメタノールを燃料とする燃料電池単セルの理想的な発電電圧は約1.2Vである。反応や物質移動に遅い過程があれば抵抗となり、仕事を取り出すにつれ(電流密度を増加させるに従い)発電

電圧が低下する。電圧の低下は、そのまま変換効率の低下を意味する。水素燃料型PEFCでは水素がプロトンとなる反応が速いため、電圧ロスがプロトンが水となるカソード反応と膜または触媒層内でのプロトンまたは燃料移動に起因する。電解質の中にはプロトン伝導性ポリマーと白金、カーボンの3相界面が必要であり、電子がカーボン内を、プロトンが電解質内を伝導し燃料と電気化学反応を行う。モデルとしては、1) 電解質ポリマーの水蒸気溶解性、各含水率におけるプロトン伝導性、ガス透過性の温度依存性を表すポリマー物性と、2) 白金表面の電気化学反応、3) 触媒層構造を別々に考慮し、それらの物性値および実験から得られる触媒層構造パラメータを入力すれば、燃料電池性能が表現できる。物性値はポリマー電解質の種類が決まれば、いつも同じパラメータを用いることができる。白金表面の反応性も電気化学的に有効な白金の表面積を入れれば、その他のパラメータは必要ない。従って、ポリマー物性、触媒層細孔構造、電解質ポリマー厚み、触媒担持密度、カーボン粒径などの影響を検討することで、新規な触媒層の提案、触媒表面反応性の解析、新規膜開発指針を得ることが可能となる。

また電解質膜も、デバイスシステムの中のサブシステムとして考えることができる²⁾。応用用途によって必要な性能に対する温度・湿度依存性は異なり、また必要な耐久性、耐熱性、低コスト生産性も大きく異なる。その中で、どの用途に於いても高いプロトン伝導性と燃料クロスオーバーの抑制の両立が求められる。プロトンは高速に移動し、水素・酸素ガスまたはメタノール燃料の透過は抑制する、相反する特性が必用となる。現状これらを満足する性能の高い電解質膜は未だ開発されていない。これは単一の素材でこれらの性能を同時に実現することは非常に困難であることに起因している。機械的強度、耐熱性、膨潤抑制を受け持つ素材と、プロトン伝導性、燃料透過阻止性を受け持つ素材に、複数の素材にそれぞれの役割を分担すれば解決する。

細孔フィリング型の電解質膜とは、耐熱性・耐化学薬品性の高い多孔性基材のミクロな細孔中に電解質ポリマーを閉じこめた膜である。多孔基材マトリックスのたがにより充填ポリマーの含水を効率的に抑制し、膜中の水の状態とミクロな官能基密度を制御することにより高いプロトン伝導性と燃料透過抑制を両立する。

電解質ポリマー中では、水を介在してプロトンが移動する。細孔中にプロトンの通り道をミクロに作り上げ、そこにイオン交換基を集積させると、水の量は極端に少なくても、プロトンは効率的に伝導できる。また、電解質ポリマー中に含まれる

水は、イオン交換基（官能基）に束縛された凍ることのできない水だけとなり、水の移動は殆ど起こらないにも関わらずプロトンが高速に伝導するホッピング機構を実現した。この状態では、燃料ガスや液体は膜中に入りにくい。水とポリマーの微細構造を制御することにより、市販のナフィオン膜の300分の1にまで燃料の無駄な透過を抑制しても、速いプロトン伝導が発現する膜の開発に成功した。

さらに、この現象を発展させ、ナノ粒子と電解質膜との異相界面を利用して水の状態を同様に束縛することにより、広い温度範囲、低い湿度領域でも速いプロトン伝導を実現するナノ粒子キャッピング型電解質膜の開発にも、成功している³⁾。

膜性能を、基材、充填ポリマー、細孔中での微細構造により、任意に制御できる。用途に合わせた膜開発も可能となりつつある。

おわりに

今回は燃料電池を例に取り、このように材料をシステムとしてとらえ、様々な機能素子を連携させれば、複雑な組成を持つ燃料電池でも全体として設計することも可能であることを示した。PEFCと同じ設計方針で、全固体アルカリ型燃料電池やバイオ燃料電池⁴⁾によるブレイクスルーも考えられる。

他のエネルギーデバイスに関しても、システム自身を変更することにより最適な材料を変更し、低コスト化や利便性を向上させることが可能である。このような化学工学に基づいた研究開発が普及するためには、それぞれの最適解を短時間に見つけ出す技術基盤が必要不可欠となるだろう。

引用文献

- 1) N. Limjeerajarus, T. Yanagimoto, T. Yamamoto, T. Ito, T. Yamaguchi, *J. Power Sources*, 185, 217-221 (2008); N. Limjeerajarus, T. Yanagimoto, T. Yamamoto, T. Ito, T. Yamaguchi, *J. Chem. Eng. Japan*, 42, 39-46 (2009); N. Limjeerajarus, N. Y. Nishiyama, H. Ohashi, T. Ito, T. Yamaguchi, *J. Chem. Eng. Japan*, 42, 616-631 (2009); N. Limjeerajarus, T. Yanagimoto, H. Ohashi, T. Ito, T. Yamaguchi, *J. Chem. Eng. Japan*, in press. (2009)
- 2) T. Yamaguchi, F. Miyata, S. Nakao, *Advanced Materials*, 15, 1198-1201 (2003); H. Nishimura, T. Yamaguchi, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7, A385-A388 (2004); T. Yamaguchi, H. Kuroki, F. Miyata, *Electrochemistry comm.*, 7, 730-734 (2005); T. Yamaguchi, Z. Hua, T. Nakazawa, N. Hara, *Advanced Materials*, 19, 592-596 (2007); N. Hara, H. Ohashi, T. Ito, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B.*, 113, 4656-4663 (2009)
- 3) G.M. Anilkumar, S. Nakazawa, T. Okubo, T. Yamaguchi, *Electrochemistry Comm.*, 8, 133-136 (2006)
- 4) T. Tamaki, T. Yamaguchi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3050-3058 (2006); T. Tamaki, T. Ito, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, 111, 10312-10319 (2007); T. Tamaki, T. Ito, T. Yamaguchi, *Fuel Cells*, 9, 37-43 (2009)

*連絡先 E-mail : yamag@res.titech.ac.jp