

論文の内容の要旨

論文題目 Development of Fuel Cell/Battery System for Highly-Efficient Power Generation and High-Capacity Energy Storage

(高効率発電及び大容量電力貯蔵が可能な燃料電池・蓄電池の開発)

氏名 崔 復圭

第1章 緒言

燃料電池と二次電池は両者共に化学電池の一種で、二つの電極と電解質で構成されている。しかし、燃料電池は二次電池に比べ、2桁大きいエネルギー密度を持つが、出力密度が1桁小さいという特徴を持つ。このような燃料電池と二次電池の特徴の違いは、エネルギー供給法と電極構造の違いによる。燃料電池では外部から燃料及び酸化剤が連続的に供給できるので、エネルギー密度が高いが、二次電池ではエネルギーを蓄える量が電極量により制限されてしまい、エネルギー密度が小さい。一方、反応場をみると、二次電池は活物質と電解質との二相界面で電気化学反応が起こるが、燃料電池では電極、電解質およびガスの三相界面でしか反応が進まない。(出力) = (反応速度) × (界面積)であるから、燃料電池は界面積が2～3桁小さいため出力密度が二次電池に対して非常に小さくなる。そこで、燃料電池の利用には出力を大きくするために白金触媒を用いて反応速度を上げ、かつセルを集積化して大型スタックとしているが、高価なものとなるとともに、過電圧が大きくなり発電効率が40%程度となっている。上記のように二次電池は、出力密度は大きいエネルギー密度が小さい、燃料電池は、エネルギー密度は大きい出力密度が小さいという相反する特徴を持つ。

そこで本研究では、燃料電池のアノード、カソードに水素および酸素をそれぞれ保持させれば、燃料電池のエネルギー密度で、二次電池並の出力密度を持つエネルギー変換システムができると考え、これを燃料電池・蓄電池 (Fuel Cell/Battery: FCB) と名付けて開発を行った。Figs. 1 と 2 に燃料電池・蓄電池の原理図を示す。このようにセルを構成することによって、燃料電池反応が、気固反応と電池反応の固液反応に反応分割されており、すべての反応は気固および固液の二相界面で起こるため、二次電池並の出力密度を持つことが可能となる。以下、FCB システムの開発における研究内容を纏めた。

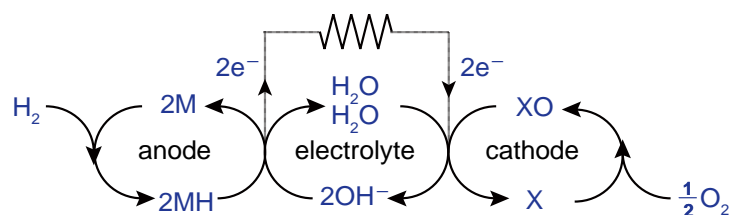


Fig. 1 Concept of fuel cell/battery system

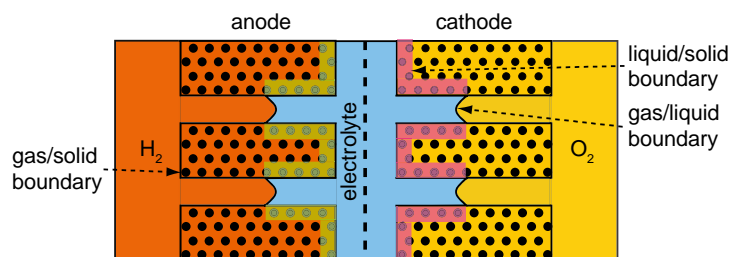
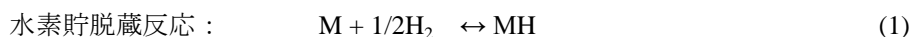


Fig. 2 Cell configuration of fuel cell/battery system

第2章 水素吸蔵合金を用いたFCBのアノードの開発

FCB システムを実現する為にアノードでは水素貯脱蔵能、電気化学的な水素酸化還元能の両機能を持つ必要がある。その電極材料として水素吸蔵合金に着目した。水素吸蔵合金は水素貯脱蔵能(式1)だけではなくニッケル水素二次電池のアノードとして用いられる等、電気化学的な水素酸化還元能(式2)も有していることが知られている。



そこで、本研究では LaNi_5 系水素吸蔵合金を FCB システムのアノードとして用い、上記の特性を調べた。実験は水素吸蔵合金が入った反応器に水素ガスを初期圧力 0.3、0.5 MPa で導入し、水素ガス充電を行った。充電後 6 M KOH 水溶液において放電実験を行い、液固における放電特性を測定した。その結果、水素吸蔵合金に水素ガスを初期圧力 0.3 及び 0.5 MPa で水素ガスを供給することで、理論容量の 7 割を 2 分間吸蔵させることができ、高速ガス充電が可能であることが分かった (Fig. 3)。また、ガス充電による貯蔵電力はほぼ全て放電できることが分かった。この結果から、水素吸蔵合金は FCB システムのアノードとして適していることが分かった。

第 3 章 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ 電極を用いた FCB のカソードの開発

本章ではニッケル水素二次電池に燃料電池の機能を加えることにより、電極量により制限される理論容量以上の高容量を持つ FCB システムの開発を行った。そのために、既存のカソードの活物質である水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の一部を、酸素還元反応性を有する二酸化マンガ (MnO_2) に置換したカソードを用いた。実験は、過充電により発生する気体が貯蔵できるように実験セルの構造設計・製作を行い、そのセルを用いてカソード規制セルを作製、過充電実験を行った。その結果を Fig. 4 に示す。過充電より発生した酸素はカソードの構成物質の一つである MnO_2 の燃料電池反応により還元されることができ、二次電池として作用した場合と比べて放電容量が約 2 倍向上したことが確認された。しかし、二次電池の活物質として β 型の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は過充電するとカソードの体積が 2 倍ほど膨張するため、過充電/放電時の反応が不安定であることや電極劣化等の問題点も見出された。

第 4 章 Al をドーピングした α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の電気化学特性

カソードの水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) の性能向上を目的とし、Al をドーピングした α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のインターカレーションを制御することで、放電容量の向上を図るとともに、安定な充放電を可能とする方法について検討した。共沈法により Al-doped α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を作製し、Al を 20% 添加したものが最も高い放電容量を示し、焼成によりそのサイクル特性が向上することを確認した。また、導電物質に Co を用いない場合において、充放電により α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中の Al が電解液中に溶出することで、放電容量が低下するという問題点を抽出し、その解決策として電解溶液中に Al を添加することを試みた。その結果、電解溶液中に少量の Al イオン (50 $\mu\text{g}/\text{ml}$) を加えることで α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 内に AlO_2^- がインターカレートし、 α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 構造を補修、安定化し、サイクル特性が向上されることを確認した。

第 5 章 α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を用いた NiMH 型 FCB の電気化学特性

第 3 章で NiMH-based FCB の問題点として挙げられた過充電によるカソードの体積変化から起こる高分子ヒドロゲル電解質と電極の接触不良を解決するために、化学的な方法として過充電しても体積変化が起こらない Al-doped α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ をカソードの活物質として導入し、FCB システムの評価を行った。 α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極の充放電曲線を見ると乱れはほぼなく、安定した反応が起こっていることが確認された。これは高分子ヒドロゲル電解質との反応が安定しているからだと考えられる。また、 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 電極の FCB 実験結果 (第 3 章) と同様に過充電度の増加と共に

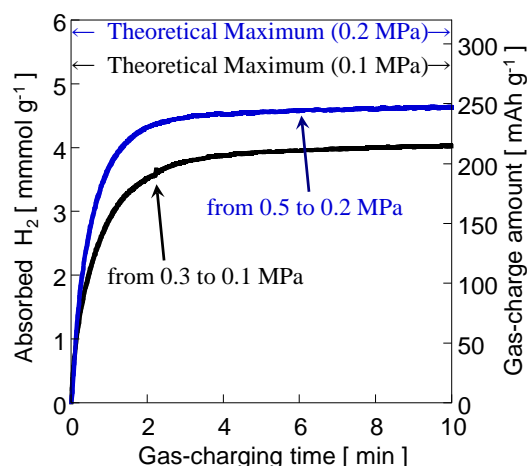


Fig. 3 Time profiles of absorbed H_2 and corresponding charge amount system

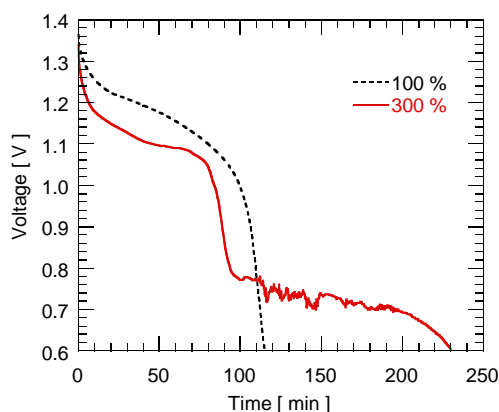
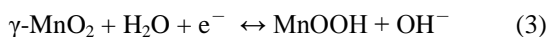


Fig. 4 Potential behaviors of single cell test with different SOC (SOC: State of Charge)

放電容量も増加し、1.3 V と 0.8 V の二つの作動電圧も確認された。この結果から、 α -Ni(OH)₂ をカソードに用いることにより、過充電時に発生する体積変化を抑制し、電極の劣化を防げることが確認できた。

第6章 MnO₂を用いたFCBのカソードの開発

二酸化マンガン (MnO₂) 1 電子反応時は安定な電気化学的な酸化還元反応を有する(式3)、1 電子反応後に生成される MnOOH は酸素ガスにより化学的に酸化される(式4)、酸素還元触媒として使用できる(式3と4より)等の特徴を有し、FCB システムのカソードとして利用できることが考えられる。



そこで、本章では FCB システムのカソードとして MnO₂ を用いて電気化学的な酸化還元反応及び酸素ガス供給による充電(化学的充電)等の特性を調べた。その結果、MnO₂ 電極は 1 電子反応では安定な充放電サイクル特性を示したが、2 電子反応では放電容量及び作動電位の低下が見られた。充放電サイクル実験後に行った X 線回折測定結果から、2 電子反応を行った電極からは Mn₃O₄ の生成が確認された。Mn₃O₄ は不活性な物質で、電極反応で抵抗として働く。したがって、MnO₂ は 1 電子反応(式3)時において安定なサイクル特性を持つといえる。次に 1 電子放電を行った MnO₂ 電極に酸素ガスを供給し、その際の電位挙動を調べた。その結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5(a) を見ると、放電後、生成されたオキシ水酸化マンガン (MnOOH) に酸素ガスを供給すると、放電を休止した電極電位は 1 時間の酸素供給で -0.19 V まで回復し(式4)、酸素遮断した後 40 分間の放電ができた(理論容量の約 13%が充電)。また、Fig. 5(b) を見ると、生成された MnOOH に放電を維持したまま酸素を一時間供給した場合(燃料電池のカソード反応)の電極電位は -0.26 V まで回復し、酸素遮断後 20 分間の放電ができた(理論容量の約 7%の充電)。以上の結果から、FCB システムのカソードとして、安定的な充放電反応及び、酸素ガスにより再充電ができる MnO₂ が適していることが分かった。

第7章 ファイバー状 MnO₂ 電極の開発及び電気化学特性

第6章で使用した電極は活物質と導電助剤との接触が悪く、放電において過電圧の原因となる。そこで本章では、集電体として電子伝導性を有するカーボンファイバーを用いて表面に電解析出法で MnO₂ を析出させ、ファイバー状 MnO₂ 電極を作製し、電極構造で生じる過電圧を減らすことを考えた。ファイバー状 MnO₂ 電極は 0.66 M MnSO₄ と 0.34 M H₂SO₄ の電解液でカーボンファイバー表面に MnO₂ を析出させて作製した。電解液の温度は 85℃、電流密度は 10 mA dm⁻²、電解析出時間は 1、2、3、4 時間

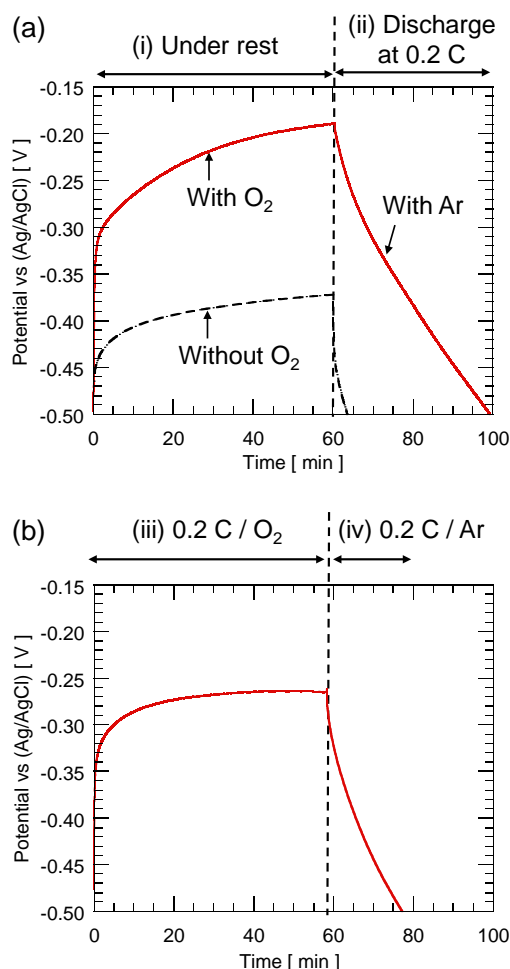


Fig. 5 Potential behaviors of EMD: (a) charge by O₂ gas, (b) discharge under O₂

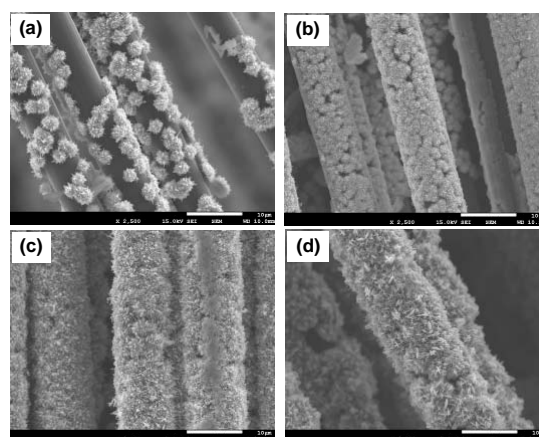


Fig. 6 SEM for MnO₂ electrodeposition on the carbon fibers at a current density of 0.01 A dm⁻² over (a) 1, (b) 2, (c) 3 and (d) 4 h

の条件で、4つのサンプルを作製した。

Fig. 6 に電解析出後に作製されたファイバー状 MnO_2 電極の SEM 画像を示す。10 mA dm^{-2} の電流密度で1時間電析を行った電極の表面には (Fig. 6(a))、カーボンファイバー表面に粒径2–4 μm の MnO_2 の二次粒子が析出する。電析時間を2時間以上になると、カーボンファイバー表面が MnO_2 で覆われ、そのファイバーの直径は9 (b)、11 (c)、14 μm (d) と電析時間と共に増加することが分かった。Fig. 7 にファイバー状 MnO_2 電極と市販の EMD で作製したペースト状電極の放電特性を示す。電析時間が2時間以下のファイバー状電極はペースト状の電極に比べて作動電位及び放電容量が向上することが分かった。これは、析出した MnO_2 層が薄く、活物質と導電体との接触が向上したためであると考えられる。

第8、9章 今後の課題と結論

総じて、本研究では燃料電池と二次電池を一つのデバイスに一体化した新規の電池、FCBシステムの開発を行った。以上の結果からFCBシステムはアノードとしては水素吸蔵合金 (MH)、カソードとしては MnO_2 を用いることによって構築することができる。このシステムは基本構造として大出力化が可能で従来にはない高い効率を持つ燃料電池、大容量化が可能な二次電池の両機能を有し、(1)電池と同等の高出力密度、(2)燃料電池と同等の高エネルギー密度、(3)高発電効率、(4)電気充電と共に急速ガス充電が可能、(5)低コスト化、小型化、耐久性向上が可能等の特徴を持つ。

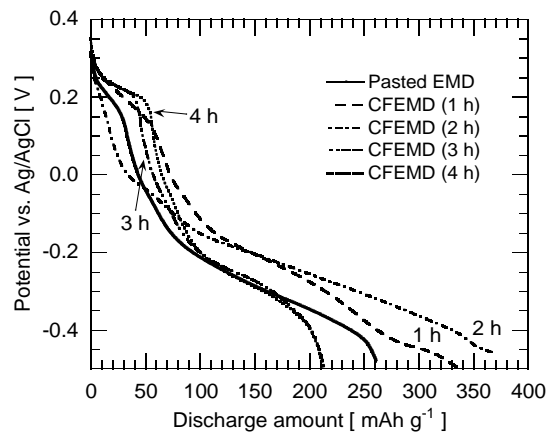


Fig. 7 Discharge curves of pasted EMD and MnO_2 electrodes electrodeposited on carbon fibers for 1, 2, 3 and 4 hours