

平成 22 年 6 月 7 日現在

研究種目：基盤研究 B
研究期間：2007～2009
課題番号：19360434
研究課題名（和文）エネルギースパークリングを可能とする燃料電池／電池（FCB）の開発
研究課題名（英文）Development of Fuel Cell/Battery (FCB) with Energy Sparkling
研究代表者
堤 敦司（TSUTSUMI ATSUSHI）
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号：00188591

研究成果の概要（和文）：

カソード材料に MnO_2 を、アノード材料に NiMH を用いた二次電池と燃料電池の両機能を合わせ持ち、エネルギースパークリング発電が可能な革新的な燃料電池・電池（FCB）を開発した。急速ガス充電または電氣的充電／放電を行った場合の FCB の両機能の特性および性能を実験的に調べた。その結果、FCB システムは従来の二次電池および燃料電池と比較して、それぞれより大きなエネルギー密度および出力密度となることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

A innovational Fuel Cell/Battery (FCB) system that can function both as a secondary battery and as a fuel cell by using MnO_2 as a cathode material and NiMH as an anode material was developed to enable to generate electricity with energy sparking. The bi-functional characteristics and performance of FCB were investigated with rapid gas- or electrochemical charging/electrochemical discharging. The experimental results showed that the FCB system provides improved overall energy and power densities compared with conventional secondary batteries and fuel cells, respectively.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2008 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2009 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学（5607）

キーワード：燃料電池／電池、水素吸蔵合金、FCB、ニッケル水素、二次電池、エネルギースパークリング、燃料電池

1. 研究開始当初の背景

風力発電や太陽光発電の再生可能エネルギーの導入促進は地球温暖化対策の観点から重要な課題であるが、発電出力の変動が大きい（間欠性）という課題を持っており、その解決には、エネルギー貯蔵技術の開発が急務となっている。また、車載用二次電池として検討されているリチウムイオン電池は、過充電すると危険なため余剰の電力はすべて熱にせざるを得ない。もし、微弱なあるいは間欠的なエネルギーを貯蔵し、パルス的に大出力で放電できる（エネルギースパークリング）電力システムがあれば、大幅にエネルギーが利用でき機能拡大につながると考えられる。そこで本研究では、

(1) 燃料極（アノード）に水素吸蔵材料を用いることによって電極自体に水素貯蔵機能を付加させることにより、需要端での高周波数の電力負荷変動を吸収できるエネルギー負荷変動緩衝機能をもつ家庭用燃料電池システムの構築を目指し、アノードに水素吸蔵合金を用いたアルカリ形燃料電池の開発を行った。

(2) さらに発展させてアルカリ形燃料電池の活物質および触媒としてカソードに二酸化マンガンを用いることによって燃料電池と二次電池の機能の一体化を目指し、負極に水素吸蔵合金であるニッケル合金を用いたエネルギースパークリングを可能とする「燃料電池/電池（FCB: Fuel Cell Battery）」の開発を行う。

2. 研究の目的

(1) FCB システムのアノードとして水素吸蔵合金を用いて水素ガスによる高速充電—電気化学放電プロセスの実現を目指す。水素吸蔵合金としては、耐水性・触媒能・導電性などにおいて優れた特性を持ったランタンニッケル系水素吸蔵合金を使用する。放電電流密度 $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ を上回る速さで高速ガス充電ができることを確認し、さらに貯蔵電力の放電特性や、水素ガス充電—放電サイクル特性について評価する。

(2) 二酸化マンガンを用いて電極を作製し、その電極の二次電池・燃料電池それぞれでの電極特性の調査・評価を行い、FCB カソードを開発する。

(3) ニッケル水素二次電池（Ni/MH）の電極である水酸化ニッケルと水素吸蔵合金を FCB システムに適用し、既存の Ni/MH のエネルギー密度を大幅に向上させることを目的とする。研究方針としては過充電により発生する気体を蓄えられる実験装置の設計・製

作を行い、その実験装置を用いてセルの二次電池特性及び燃料電池特性を調べ、FCB システム性能を評価する。

3. 研究の方法

(1) 水素ガスによる充電速度・充電量などのガス充電特性と、ガス充電による貯蔵電力の電気化学放電特性を独立して検討するために、ガス充電—放電プロセスを分離し、ガス充電プロセスを水素ガス相で、放電プロセスを電解液相で行った。初期活性化させた水素吸蔵合金（LaNi₅ 系）を耐圧容器内に入れ、初期圧力 0.3 MPa で水素を導入し、ガス充電測定を行った。アノードの水素吸蔵速度および吸蔵量は、内部圧力の経時変化から算出した。次に、ガス充電したアノードを純水で濡らした後、20°C の 6 M KOH 水溶液中にて放電電流密度 $35 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ($10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) で放電させた。Ag/AgCl 電極を参照電極とし、それに対し -0.6 V 以下の範囲を放電容量として求めた。また、腐食性・耐久性の検討のため、続けて同じ条件の下、ガス充電および放電を繰り返し行った。

(2) 電解質二酸化マンガン (EMD) と導電材となるカーボンブラック (CB) 及びバインダーとしてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) とを混合・混練したペースト状電極を作製して二次電池性能と酸素還元反応特性を測定・評価した。二次電池性能は定電流充放電測定から (放電速度 $61.6 \text{ mAh/g}\cdot\text{MnO}_2$)、酸素還元反応特性は酸素供給を停止並びに再供給した際の電位変化から調べた。

(3) 負極には水素吸蔵合金を、正極には水酸化ニッケルと二酸化マンガンを重量比 9 : 1 で混合した電極を用いてセルを作製して二次電池特性及び燃料電池特性を調べた。また、過充電時に起こる水電気分解で生成される水素と酸素を負極及び正極の方にそれぞれ蓄え、放電時にそのガスを用いることで放電容量の向上を図った。

4. 研究成果

(1) 水素を初期圧力 0.3 MPa と 0.5 MPa で導入し、水素ガスによる充電実験を行い、ガス充電量の経時変化を求めた結果を図 1 に示す。2 分間で理論容量の 7 割が充電することができた。この充電速度は、単位面積当たりに変換すると $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ となり、水素高速ガス充電が可能であることがわかった。

水素ガスにより充電されたアノード (充電量 $202 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) を Ag/AgCl 電極に対し、-0.6 V まで電気化学的放電を行い、放電容量として求めたところ (図 2)、 $186 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ となり、

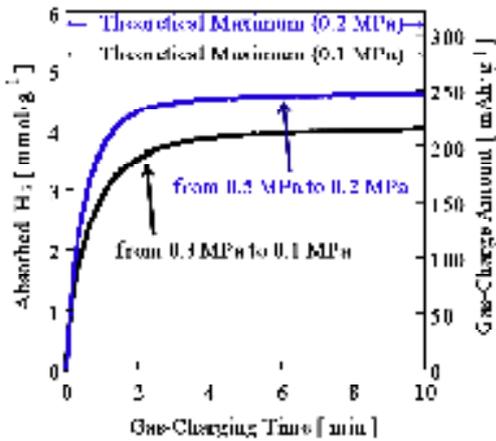


図1. 水素ガスアノードの急速充電特性

ガス充電により貯蔵された水素の9割以上を放電できた。これにより、水素ガス充電による貯蔵電力はほぼすべて放電できることが分かった。

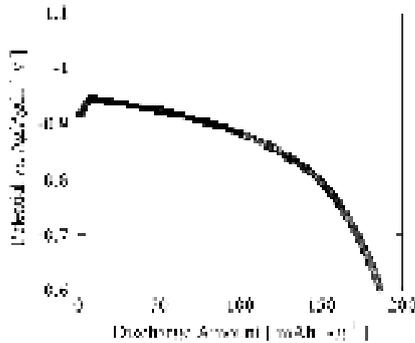


図2. 水素ガス充電したアノード放電特性

(2) 作製した二酸化マンガン電極の二次電池特性を図3に示す。0.2 C (1 C:1 h で理論容量を充電できる電流密度)の充放電を繰り返した結果、作動電圧は充放電サイクル数が増加するにつれて徐々に低下して行ったが、放電容量には大きな変化がなかった。したがって、作製した二酸化マンガンは二次電池の活物質として作用することが示唆された。

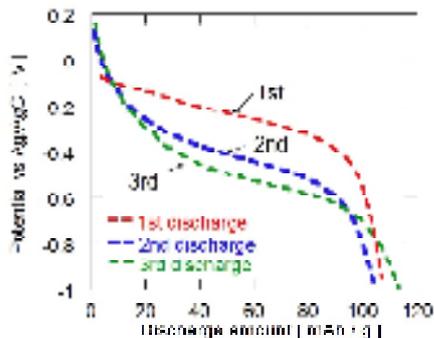


図3. 二酸化マンガン電極の二次電池特性

酸素の非供給時、二酸化マンガン電極の電位変化を図4に示す。定電流放電開始後60秒後に酸素の供給を停止させると、電位が数秒の間に0.3 V程度低下するが、その後電位変化の負勾配が抑えられることが判る。この変化は酸素が存在しなくなる為EMDが二次電池の活物質として作用したのものであると考えられる。また電位が-1.2 V程度で酸素を再供給した際、電位が回復していることから、EMDが再び酸素還元触媒として作用したものであると示唆された。

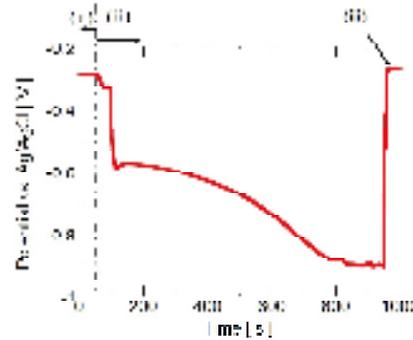


図4. 二酸化マンガン電位変化：(i)酸素供給、(ii)酸素ガス遮断、(iii)酸素ガス再供給

(3) 図5に充電された状態の正極、負極を用いた全電池の定電流放電の結果を示す。負極が正極より容量が3倍程大きい正極規制実験で、正極にはO₂を、負極にはArを供給して定電流放電を行った。その結果1.2 Vと0.8 Vの2つの作動電圧が確認された。1段目の作動電圧は約100 mAh/gの放電容量を有したが、正極の電位も100 mAh/gの時点で-0.1 Vまで低下したことから、セル電圧低下の原因が、正極の電位変化によることが分かる。電圧が落ちた全電池は0.8 Vで安定し約150 mAh/gの放電を行った後、0.2 Vまで電圧が落ちて放電が終了した。この際、正極の放電電位は低下していなかったことから、全電池の放電反応が終了した原因は負極の容量が尽きたためであることが分かる。また正極の場合、Ni(OH)₂の放電容量を超える放電反応ができたのはO₂がMnO₂により還元されたためであることが分かる。

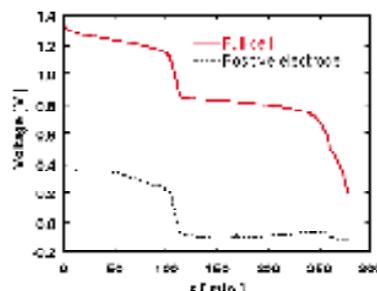


図5. FCB化Ni/MHの放電特性 (赤線：全電池電圧、黒線：正極電位)

また、作製したセルは初期活性化のため0.2Cの速度で充放電を5サイクル行った後、充電状態(State of Charge: SOC) 300%まで充電し、0.6Vまで放電を行った。その結果を図6に示す。この図から過充電を行うことにより放電容量が向上したことが分かる。特にSOC300%まで充電したセルの放電容量は過充電されてない(SOC 100%)の放電容量より約2倍向上したことが分かる。この結果から過充電されたセルの放電容量が向上したのは作動電圧1.2VのNi(OH)₂の還元反応終了後、作動電圧0.8VのMnO₂による酸素還元反応が起こってエネルギーを取り出したためと考えられる。

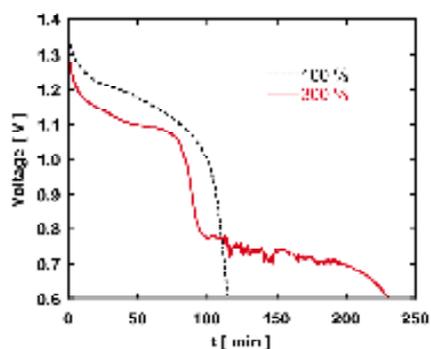


図6. 過充電したFCB化Ni/MHの放電特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件) (全て査読付き)

- ① Bokkyu Choi, Sunmook Lee, Chihiro Fushimi, Atsushi Tsutsumi, "Performance Improvement of NiMH-based Fuel Cell/Battery (FCB) with α -Ni(OH)₂" Journal of Chemical Engineering Japan, **43**, 224-230, (2010)
- ② Bokkyu Choi, Sunmook Lee, Hiroyuki Kawai, Chihiro Fushimi, Atsushi Tsutsumi, "Rapid hydrogen charging on metal hydride negative electrode of Fuel Cell/Battery (FCB) systems" International Journal of Hydrogen Energy, **34**, 2058-2061, (2009)
- ③ Bokkyu Choi, Sunmook Lee, Masahiro Iizuka, Yuichiro Otsuji, Chihiro Fushimi, Atsushi Tsutsumi, "Al-doped α -Nickel Hydroxide Electrode: Addition of Co and effect of Al ion in Electrolyte" Journal of Chemical Engineering of Japan, **42**, 452-456, (2009)
- ④ Bokkyu Choi, Sunmook Lee, Chihiro Fushimi, Atsushi Tsutsumi, "Development of NiMH-based Fuel Cell/Battery (FCB) system: Characterization of Ni(OH)₂/MnO₂

positive electrode for FCB" Journal of Power Sources, **194**, 1150-1155, (2009)

- ⑤ Sunmook Lee, Bokkyu Choi, Nobuyuki Hamasuna, Chihiro Fushimi, Atsushi Tsutsumi, "Characterization of MnO₂ positive electrode for Fuel Cell/Battery (FCB)" Journal of Power Sources, **181**, 177-181, (2008)

[学会発表] (計11件)

- ① ニッケル・水素吸蔵合金を用いた Fuel Cell/Battery (FCB) システムの開発
崔復圭、李善黙、伏見千尋、堤敦司
第50回電池討論会 2009年11月30日-12月2日(京都)
- ② Characterization of Ni(OH)₂/MnO₂ Positive Electrode for NiMH Based Fuel Cell/Battery (FCB) System
Bokkyu Choi, Sunmook Lee, Chihiro Fushimi and Atsushi Tsutsumi
ECS 216th Meeting, Oct. 4-9, 2009, Vienna, Austria
- ③ NIMH-BASED FUEL CELL/BATTERY (FCB) PERFORMANCE IMPROVEMENT WITH α -Ni(OH)₂
Sunmook Lee, Bokkyu Choi, Chihiro Fushimi and Atsushi Tsutsumi
The 4th Asian Particle Technology Symposium (APT2009), Sept. 14-16, 2009, New Delhi, India
- ④ Characterization of Ni/MH Positive Electrode for Fuel Cell/Battery System
Bokkyu Choi, Sunmook Lee, Chihiro Fushimi, Atsushi Tsutsumi
World Congress on Chemical Engineering 2009, Aug. 23-27, 2009, Montreal, Canada
- ⑤ Ni/mh Based Fuel Cell/battery (FCB) Hybrid System
Bokkyu Choi, Sunmook Lee, Chihiro Fushimi and Atsushi Tsutsumi
2008 Annual Meeting of American Institute of Chemical Engineers (AIChE), Nov.16-21, 2008, Philadelphia, PA, USA
- ⑥ Ni/MH 二次電池を用いた Fuel Cell/Battery (FCB) システム構築
崔復圭、李善黙、伏見千尋、堤敦司
第40回化学工学会秋季大会, 2008年9月24-26日(仙台)
- ⑦ Intercalation Control on α -Nickel Hydroxide Electrode: Effects of Al-doping and Calcination
Sunmook Lee, Bokkyu Choi, Masahiro Iizuka, Yuichiro Otsuji, Chihiro Fushimi, Atsushi Tsutsumi, 20th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Sept. 7-10, 2008, Kyoto, Japan
- ⑧ 燃料電池/2次電池用 MnO₂ カソードのキャラクタリゼーション

Sunmook Lee, Bokkyu Choi, 浜砂信行, 堤敦司、
第 18 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2007 年
12 月 9 日(東京)

⑨ニッケル水素二次電池カソードのインタ
ーカレーション制御による性能向上

大辻 雄一郎、伏見 千尋、堤敦司、
第 39 回化学工学会秋季大会 2007 年 9 月
13-15 日(札幌)

⑩二酸化マンガンを用いた FCB(fuel cell /
battery)カソードの開発、浜砂信之、堤敦司、
第 72 回化学工学会年会 2007 年 3 月 19-21 日
(京都)

⑪FCB(Fuel Cell / Battery)アノードにおけ
る過電圧の解析・抑制に関する研究

村上雄太, 浜砂信之, 川井裕幸, 堤敦司
第 72 回化学工学会年会 2007 年 3 月 19-21 日
(京都)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2 件)

名称:「燃料電池蓄電池およびこれを用いた
電池モジュール」

発明者:堤香津雄、堤敦司、李善默、崔復圭
権利者:川崎重工、東京大学

種類:特許公開

番号:特開 2010-15783

出願年月日:平成 20 年 7 月 2 日

国内外の別:国内

名称:「電気鉄道システムを利用したマイク
ログリッド」

発明者:堤香津雄、堤敦司

権利者:川崎重工、東京大学

種類:特許公開

番号:特開 2010-11711

出願年月日:平成 20 年 6 月 30 日

国内外の別:国内

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堤 敦司 (TSUTSUMI ATSUSHI)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号:00188591

(2) 研究分担者

伏見 千尋 (FUSHIMI CHIHIRO)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号:50451886

(2008→2009:連携研究者)

