

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360434

研究課題名(和文) 三次元電極構造を用いた高出力・大容量の燃料電池・電池システムの開発

研究課題名(英文) Development of Fuel Cell/Battery System for High-Power Generation and High-Capacity Energy Storage by Using Three-Dimensional Electrode Structures

研究代表者

堤 敦司 (Tsutsumi, Atsushi)

東京大学・生産技術研究所・特任教授

研究者番号：00188591

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円、(間接経費) 4,260,000円

研究成果の概要(和文)：新規の化学電池である燃料電池・電池システムは二次電池並みの高出力や燃料電池並みの大容量電力貯蔵が可能である。本研究では、燃料電池・電池システムを構築するために正極及び負極の材料選定及び新規電極構造を提案、開発を行った。正極としては二酸化マンガンを放電後に酸素ガスと反応させることによりオキシ水酸化マンガンを二酸化マンガんに酸化することを見出した。負極としては三次元電極構造を持つ水素吸蔵合金が水素ガスにより急速充電ができることを確認している。この結果から、燃料電池・電池システムは二酸化マンガんと水素吸蔵合金で構築できることが分かった。さらに、ファイバー状電極を開発して過電圧を抑制にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Fuel cell/battery (FCB) systems are promising power generation/energy storage systems because of their bi-functionality as fuel cells and as secondary batteries. From the current research, it was found that MnOOH formed via the electrochemical discharge of manganese dioxide (MnO<sub>2</sub>) and that the oxyhydroxide can be chemically transformed back to MnO<sub>2</sub> with gaseous oxygen (O<sub>2</sub>). The recharged MnO<sub>2</sub> can be used as the cathode in a fuel cell with an O<sub>2</sub> supply and it can also be electrochemically discharged without an O<sub>2</sub> supply. This study suggests that the FCB system can be constructed using MnO<sub>2</sub> as the cathode and a metal hydride as the anode, which can be rapidly charged to more than 70% of the theoretical capacity within 10 min using pressurized H<sub>2</sub> and electrochemically discharged. Furthermore, a novel fibrous MnO<sub>2</sub> electrode for FCB system was fabricated on carbon fiber by the electrodeposition method in order to improve contact area between MnO<sub>2</sub> and the electrical conducting material.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー生成・変換 燃料電池

### 1. 研究開始当初の背景

昨今、エネルギー源の多様化のために様々な研究が成されている最中、再生可能エネルギーが注目を浴びている。風力発電及び太陽光発電のような自然エネルギーと水素エネルギーがその代表例である。これらを効率よく利用するためには大容量電力貯蔵装置 (Energy Storage System : ESS) と発電装置がそれぞれ必要となる。ESS としては大容量リチウムイオン電池、ニッケル水素電池等の二次電池が、水素を用いた発電装置としては燃料電池群が激しい開発競争をしている。二次電池と燃料電池は化学電池の一種であるが、電極構造の違いにより特徴が分かれる。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、電解質及びガスの三相界面でしか反応が進まない。そのため、燃料電池は出力が小さくなり、発電効率も 40% 程度に留まる。一方で二次電池は出力は大きい、電力貯蔵量は電極の活物質で制限されるため、エネルギー密度が小さい。そこで、燃料電池の負、正極電極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、二次電池並み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・電池 (Fuel Cell Battery : FCB) と名づけ、この開発を行ってきた。

### 2. 研究の目的

負極に水素吸蔵合金を、正極に電気化学的にまた科学的にも酸化還元することができる  $\text{MnO}_2$  を用いた燃料電池・電池 (FCB) システムを開発する。燃料電池・電池システムは電力供給による充電と水素、酸素を負極、正極に供給する科学的な急速充電 (ガス充電) がかのうであり、燃料電池並みのエネルギー密度、二次電池並みの出力密度が得られる。本研究では、エネルギー密度として  $1000\text{Wh/kg}$  オーダー、出力密度として  $10\text{kW/kg}$  オーダーの従来にはない高出力、大容量のエネルギー供給システム、FCB システムを開発する。

### 3. 研究の方法

(1) 負極の研究ではランタンニッケル系水素吸蔵合金 (AB5 型) を用いた。実験は導電助剤・バインダー等と混練造粒して三次元電極を作製し、発泡ニッケルシートでパックすることで作製した負極を用いた。水素ガス充電実験前に  $6\text{M KOH}$  水溶液中において電気化学充放電を 5 回行い、初期活性化させた。初期活性化された負極を気-固反応器に入れ、反応器に水素ガスを初期圧力  $0.3$ 、 $0.5\text{MPa}$  で導入し、水素ガス充電を行った。また、充電後  $6\text{M KOH}$  水溶液中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。

(2) 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、それ以上の高容量を持つ FCB システムの開発を行った。水酸化ニッケル ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) の一部を酸素還元反応を有する二酸化マンガ ( $\text{MnO}_2$ ) に置換した正極 ( $\text{Ni(OH)}_2$  量 :  $\text{MnO}_2$  量 =  $9 : 1$ ) を用いた。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・製作を行った。その後、実験セルを用いて正極規制セル (正極量 : 負極量 =  $10 : 1$ ) を作製、過充電・放電実験を行った。

(3) 過充電により水酸化ニッケル正極は体積変化による電解質と正極の接触不良の問題を解決するために、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  $\text{-Ni(OH)}_2$  を正極の活物質として導入し、FCB システムの評価を行った。

(4) FCB システムの正極として  $\text{MnO}_2$  のみ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。正極は  $\text{MnO}_2$ 、導電助剤のカーボンブラック、バインダーのポリテトラフルオロエチレンを重量比  $10 : 3 : 1$  で混練したペースト状の混合物を直径  $20\text{mm}$  の円盤状発泡ニッケルシート塗布し  $110^\circ\text{C}$  で 30 分程度乾燥した後、 $6\text{MPa}$  で 10 分間圧着させることで電極を作製した。電解質は直径  $30\text{mm}$  の親水性ポリプロピレンセパレータに  $6\text{M KOH}$  水溶液を含浸させた後、さらに乾燥を防ぐため高分子ヒドロゲル電解質をセパレータの表面に塗布したものを、対極に発泡ニッケルシートを、参照極に飽和塩化カリウム水溶液に浸漬させた  $\text{Ag/AgCl}$  電極 ( $0.199\text{V vs. SHE}$ ) をそれぞれ用い、試験セルを作製した。このセルを用いて  $\text{MnO}_2$  電極の二次電池特性及び酸素ガスによる充電特性を調べた。

(5) (4)での電極は活物質の  $\text{MnO}_2$  と導電助剤のグラファイトとをバインダー等を用いて混合したペースト状の電極であり、この構造で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。そこで本研究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  $\text{MnO}_2$  を析出させ、ファイバー状  $\text{MnO}_2$  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  $\text{MnO}_2$  電極は  $0.66\text{M MnSO}_4$  と  $0.34\text{M H}_2\text{SO}_4$  の電解液にアノードとしてカーボンファイバーを、カソードとして銅メッシュを用いて、その間で電流を流すことでカーボンファイバー表面に  $\text{MnO}_2$  を析出させて作製した。電解液の温度は  $85^\circ\text{C}$ 、電流密度は  $10\text{mA dm}^{-2}$ 、電解析出時間は 1、2、3、4 時間の条件で、4 つのサンプルを作製した。作製したファイバー状  $\text{MnO}_2$  電極を用いて電極の抵抗及び充放電特性等を評価した。

#### 4. 研究成果

(1) ランタンニッケル系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。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 システムの負極として適していることが分かった。

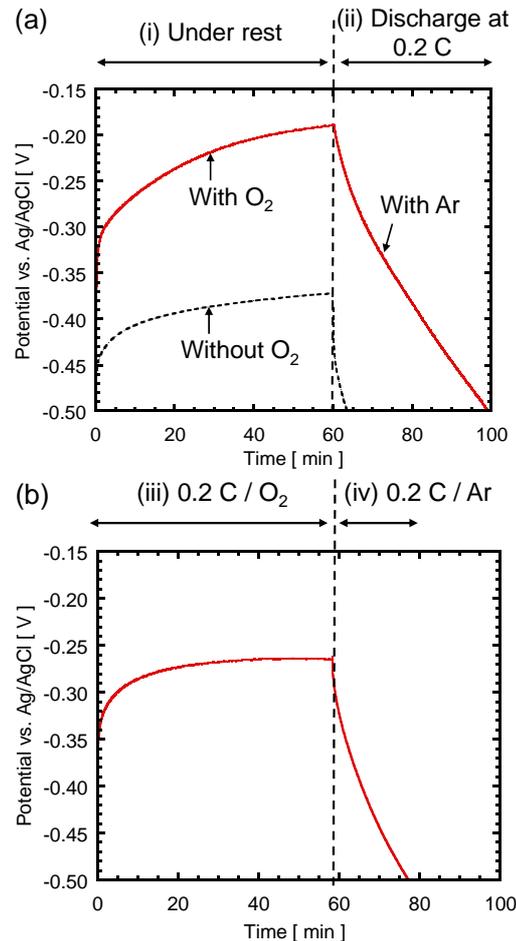
(2) 過充電より発生した酸素は正極の構成物質の一つである  $\text{MnO}_2$  の燃料電池反応により還元されエネルギーとして取り出すことができ、二次電池として作用した場合と比べて放電容量が約 2 倍向上(SOC 300%の場合; State of Charge (SOC))したことが確認された。しかし、二次電池の活物質として  $\gamma$  型の  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  は過充電すると正極の体積が 2 倍ほど膨張するため、過充電/放電時の反応が不安定であることや電極劣化等の問題点も見出された。

(3) Al-doped  $\gamma$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  電極の充電曲線を見ると過充電時にも乱れはほぼなく、滑らかであることが分かった。放電曲線においても同様に乱れはみられず、安定した反応が起きていることが確認された。 $\gamma$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  電極は過充電されても体積変化をしない。これは電極の劣化が無く、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、 $\gamma$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  電極の FCB 実験結果と同様に過充電度の増加と共に放電容量も増加し、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、 $\gamma$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  を正極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。

(4)  $\text{MnO}_2$  電極は一電子反応では安定な充放電サイクル特性を示したが、二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、二電子反応を行った電極からは  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の生成が確認された。 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  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、 $\text{MnO}_2$  は一電子反応時において安定なサイクル特性を持つと言える。次に一電子放電を行った  $\text{MnO}_2$  電極に酸素ガスを供給し、その際の電位挙動を調べた。その結果を図 1 に示す。図 1 (a) を見ると、放電後、生成されたオキシ水酸化マンガン ( $\text{MnOOH}$ ) 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、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、図 1 (b) を見ると、生成された  $\text{MnOOH}$  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 システムの正極として、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  $\text{MnO}_2$  が適していることが分かった。

図 1. 二酸化マンガン電極の酸素充電時の電



気挙動(a)及び酸素還元反応の電位変化(b)

(5) 図 2 に電解析出後に作製されたファイバー状  $\text{MnO}_2$  電極の SEM 画像を示す。10  $\text{mA dm}^{-2}$  の電流密度で 1 時間電析を行った電極の表面には(図 2 (a))、カーボンファイバー表面に粒径 2-4  $\mu\text{m}$  の  $\text{MnO}_2$  の二次粒子が析出する。電析時間を 2 時間以上にすると、カーボンファイバー表面が  $\text{MnO}_2$  で覆われ、そのファイバーの直径は 9 (図 2 (b))、11 (図 2 (c)、3 時間)、14  $\mu\text{m}$  (図 2 (d)、4 時間) と電析時間と共に増加することが分かった。図 3 にファイバー状  $\text{MnO}_2$  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  $\text{MnO}_2$  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。

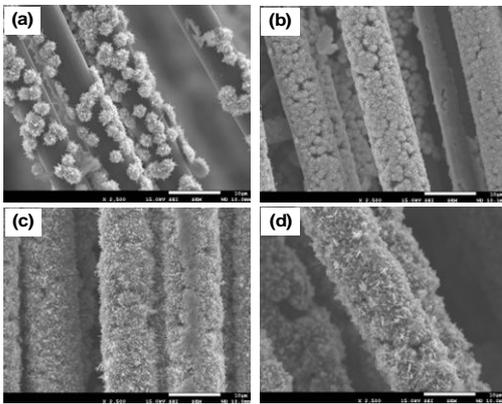


図2 . ファイバー電極のSEMイメージ

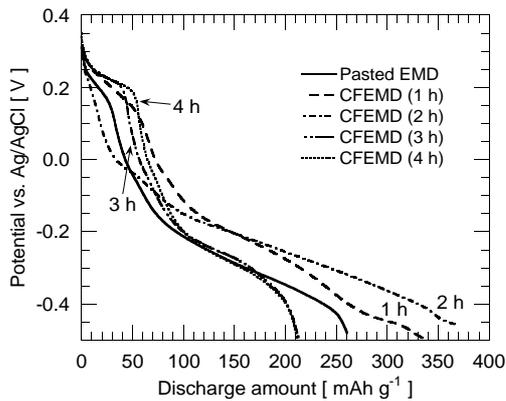


図3 . ファイバー電極の放電曲線

## 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 2件)

(1)Dhruba Panthi, Bokkyu Choi, Atsushi Tsutsumi, Performance Enhancement of Strontium-doped Lanthanum Manganite Cathode by Developing a Highly Porous Microstructure, *J. Applied Electrochemistry*, 査読有, 42巻, 2013, 953-959,  
DOI10.1007/s10800-0120462-9

(2) Dhruba Panthi, Atsushi Tsutsumi, A novel multi-step dip coating method for the fabrication of anode-supported micro-tubular solid oxide fuel cells *Journal of Solid State Electrochemistry*, submitted, 査読有, 2014 印刷中

〔学会発表〕(計 6件)

(1)ムセル マイク、堤 敦司, A metal hydride-manganese dioxide based electrochemical cell for high energy and power density fuel cell/battery (FCB) system 燃料電池 / 二次電池を一体化した Fuel Cell/Battery (FCB) システム開発のためのメタルハイドライド二酸化マンガ

電解槽に関する研究, 第 33 回水素エネルギー協会大会, 2013 年 12 月 12 日-2013 年 12 月 13 日, タワーホール船橋

(2)Panthi Dhruba, 堤 敦司, High-performance Micro-tubular Solid Oxide Fuel Cell for Advanced Power Generation 高度な発電用のための高性能マイクロ管状固体酸化物形燃料電池, 第 33 回水素エネルギー協会大会, 2013 年 12 月 12 日-2013 年 12 月 13 日, タワーホール船橋

(3) Dhruba Panthi, Atsushi Tsutsumi, Development of a High-Performance Micro-Tubular SOFC based on a Hollow Fiber Support, 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), 2013 年 10 月 06 日-2013 年 10 月 11 日, Ginowan, Okinawa, Japan

(4)堤敦司, エネルギースパークリングを可能とする燃料電池・蓄電池の開発, 応用物理学学会(招待講演) 2013 年 09 月 17 日, 同志社大学

(5) Dhruba Panthi, Atsushi Tsutsumi, Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cell and Stack Designs for an Advanced Integrated Coal Gasification Fuel Cell System, 9th World Congress of Chemical Engineering, 2013 年 08 月 18 日-2013 年 08 月 23 日, Seoul, Korea,

(6)Dhruba Panthi, Atsushi Tsutsumi, A Hollow Fiber-based Micro-tubular SOFC for Efficient Current Collection from the Inner Electrode, 223rd ECS Meeting, 2013 年 05 月 12 日-2013 年 05 月 16 日, Toronto, Canada

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

## 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・特任教授  
研究者番号: 00188591

(2)研究分担者

( )

研究者番号:

(3)連携研究者

( )

研究者番号: