

物性化学 第9回

エネルギー-2：エネルギー関連物質

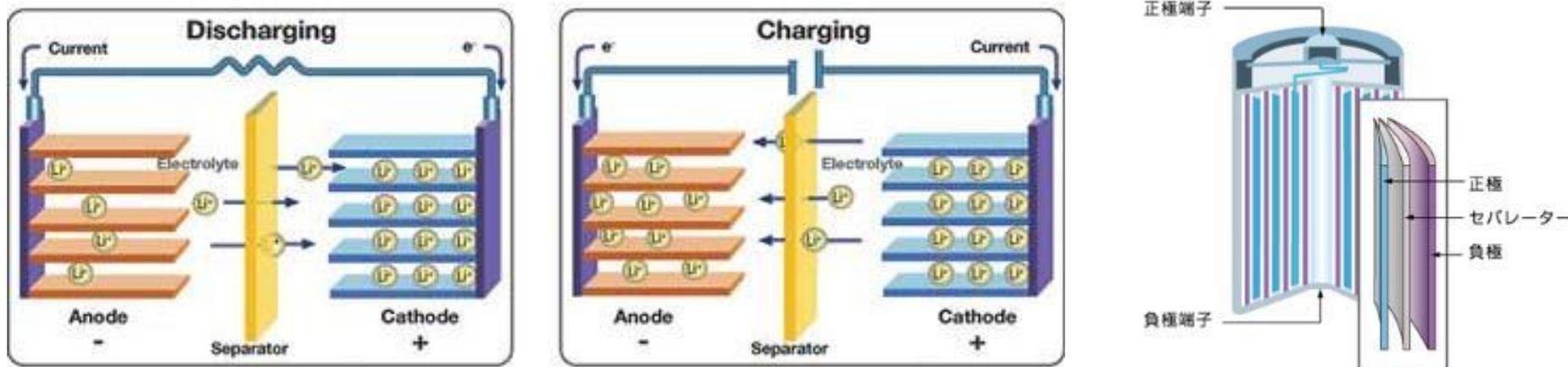
前回は、燃焼や爆発といった、比較的古典的なエネルギーに関する有機物質について講義を行った。

今回は、最近使われるようになった物質や、まだ実用化していない（とか、今後実用化できるかもわからない）ようなエネルギー関連物質も含め紹介していく。

1. リチウムイオン電池・燃料電池

リチウムイオン電池は現代社会の至る所で活躍しているし、
燃料電池も実用化が行われている（エネファーム等）。
これら「電池」の中で使われている有機物を見ていこう。

リチウムイオン電池の基本構造と、使用されている有機物



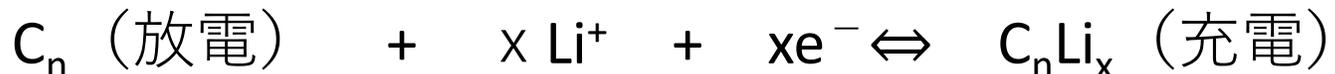
(左)<http://www.rdmag.com/articles/2014/04/trace-degradation-analysis-lithium-ion-battery-components>

(右)<http://www.nedo.go.jp/hyoukabu/articles/200905hitachi/index.html>

正極（無機物）：LiCoO₂（初期～現在），LiFePO₄（新型），S（研究中）等



負極（無機物）：グラファイト（初期～現在），SiやSn（新型）



セパレータ（有機物）：ショートを防ぐ絶縁膜（Li⁺イオンは通す）

電解液（有機物）：高電圧でも分解せず，イオンを良く通す溶液

バインダー（有機物）：電極の微粒子を固めるための「つなぎ」(省略)

リチウムイオン電池の構成要素1：セパレータ（正極と負極のショート防止）

- ・ 絶縁性で、微細な穴（数百 nm程度）のあいた高分子膜.
- ・ ポリオレフィン系樹脂（ポリエチレンやポリプロピレン）が多い
→ 化学的に安定，熱で溶融（後述）
- ・ 化学的安定性が必要
→ 電解液にやられず，高電位でも安定している必要がある.
- ・ 熱によるシャットダウン特性
何らかの原因で急激な充放電が起きたとき，その熱で溶融し自発的に穴が塞がる → 反応がやみ，電池の暴走が止まる.
- ・ ポリエチレンなどは高温では問題が発生
ある程度以上の高温になると，溶融して収縮してしまう.
→ セパレータの役目を果たせなくなる
→ アラミド樹脂や無機材料で表面をコーティングし，高温での収縮を防止した材料の開発.

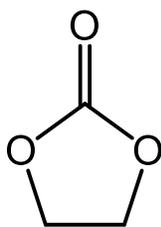
リチウムイオン電池の構成要素2：電解液

リチウムイオンを良く溶かし，電極間で高速に輸送する。

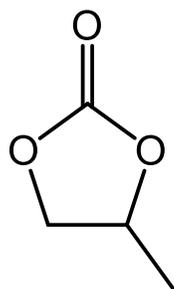
- ・ イオンを良く溶かす必要がある。
- ・ 電極材料（遷移金属酸化物，グラファイト）への濡れ性の良さ
- ・ 電気化学的に安定性が高い

現在の主流：エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートに，ジアルキルカーボネートを混合し，そこに分解抑制剤などを加える。

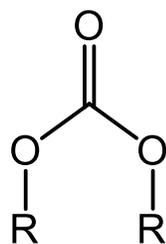
ただし，可燃性の溶媒であるため事故の際に発火する可能性がある。



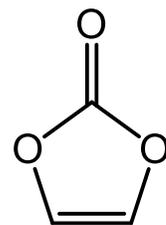
エチレン
カーボネート



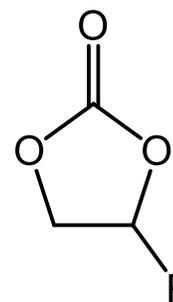
プロピレン
カーボネート



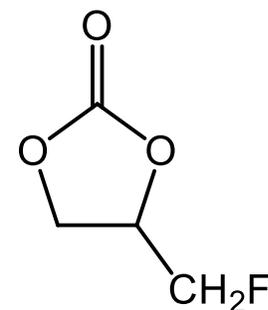
ジアルキル
カーボネート



ビニレン
カーボネート
(還元抑制剤)



耐酸化性の向上
(電子を奪われにくい)



リチウムイオン電池の構成要素3：ポリマー電解質 電解液を置き換える，ゲル電解質と固体電解質

電解液を使うリチウムイオン電池の弱点

- ・ セパレータが必要で，部材の点数が増える
 - ※ゲル電解質を用いたものでも，使用する事はある)
- ・ 液漏れ防止のため，金属等によるしっかりとした封止が必要
 - 電池形状の自由度が低い
 - ※ラミネート型のフレキシブルな系も不可能ではない
- ・ 有機溶媒のため，液漏れ → 発火の危険性がある

有機溶媒を使わずに， Li^+ イオンを移動させる事は出来ないか？

固体電解質（固体内部をイオンが移動）の研究が始まる

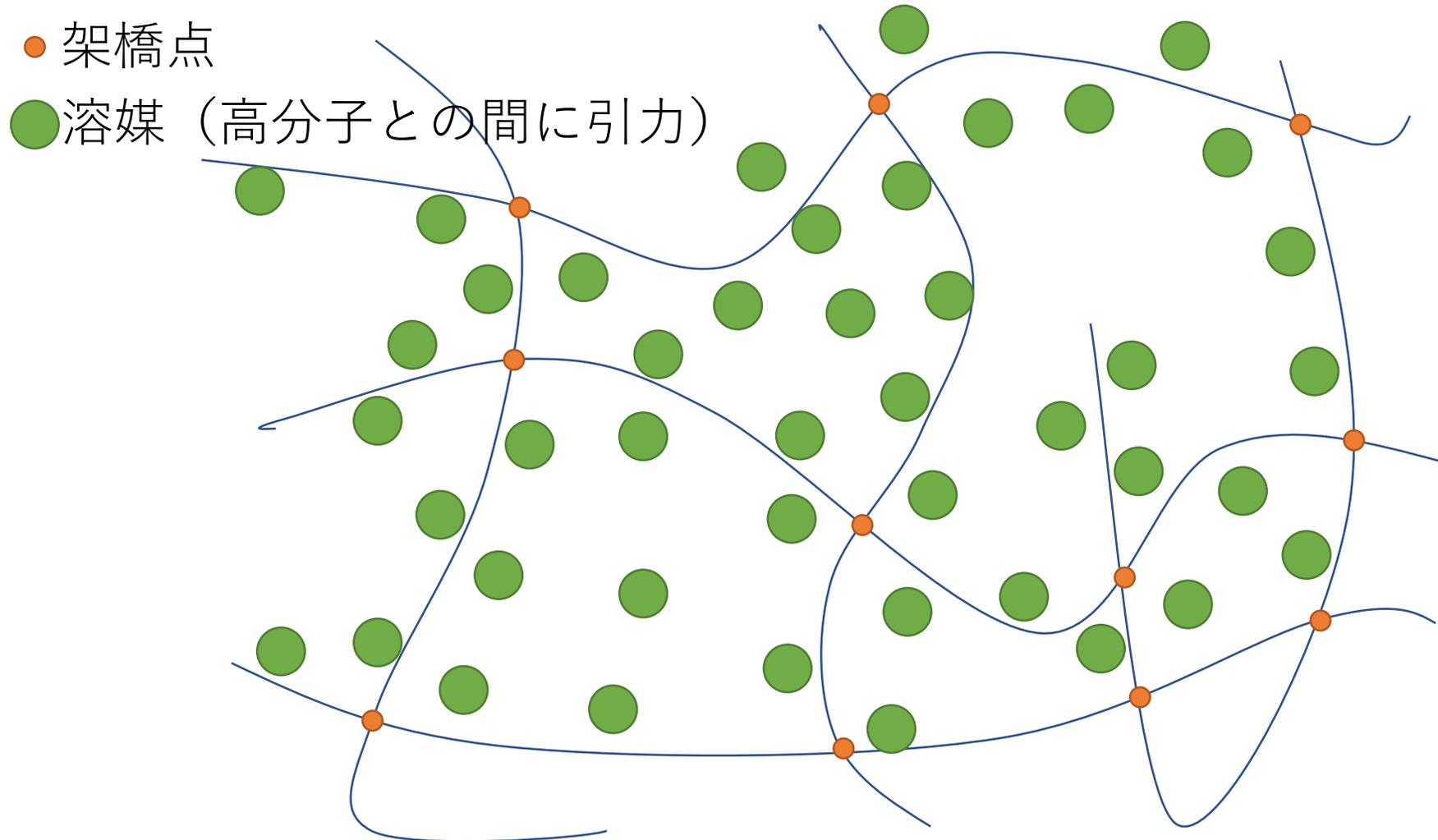
しかし，固体電解質の早期実現は困難であった。

実用化しやすい，ゲル電解質を用いた電池の登場

近年，ようやく固体電解質も実用化が見えてきた。

ゲル電解質：そもそも、ゲルって何？

ゲル：分子のネットワークが、溶媒を抱え込んだもの。
(身の回りでは、有機高分子によるゲルが多い)



ゲルの例：

コンニャク・寒天・プリン：多糖類のネットワークが水を抱え込んだもの

ゼリー・豆腐：タンパク質のネットワークが水を抱え込んだもの

シリカゲル：無機物のシリカ（二酸化ケイ素）のネットワーク

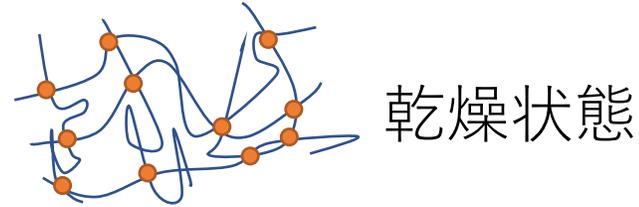
（ゲルだったものから、水を除いて乾燥したもの）

紙おむつ（の吸水性樹脂）：水を吸ってゲル化

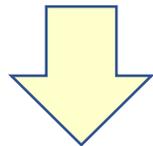


例えばコンニャクは重量の95%以上が水であり、「固体化した水」のようなものである。わずか数%の有機高分子からなるネットワークが、その何十倍もの重量の水を抱え込み、逃がさない。

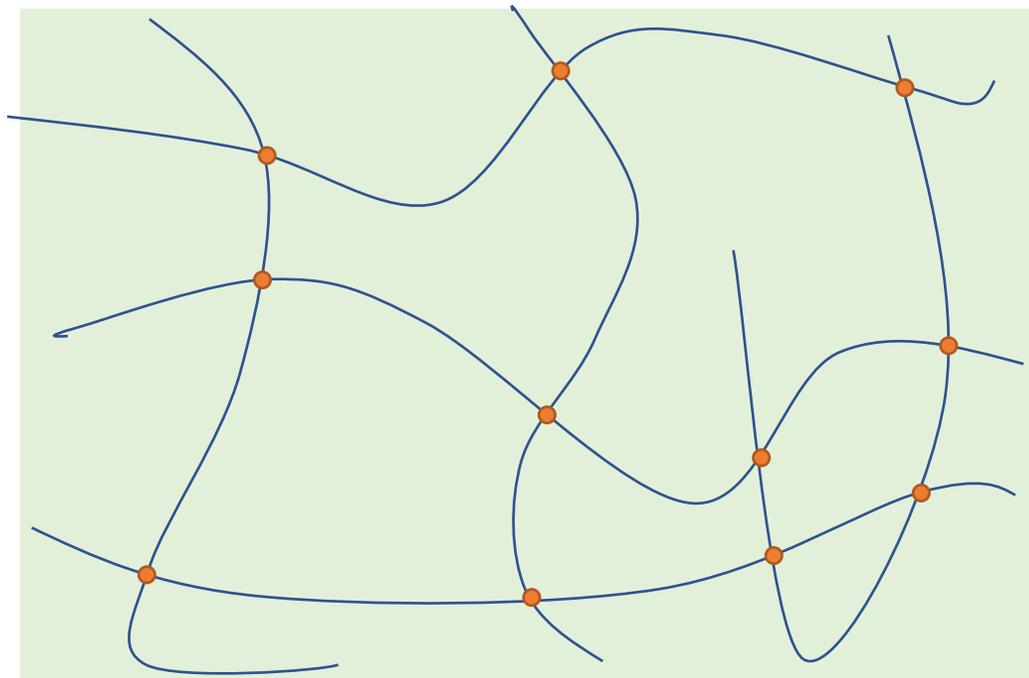
ゲルの特徴：自身の体積の数百倍などの膨大な溶媒を吸蔵可能



溶媒を取り込む



A large yellow arrow pointing downwards, indicating the transition from the dry state to the swollen state.



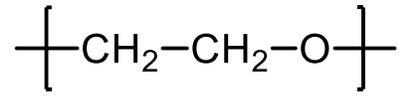
体積のほとんどが溶媒
→ ここをイオンが移動可能
(電解質として利用可能)

溶媒を強く抱え込む
→ 液漏れの心配が少ない

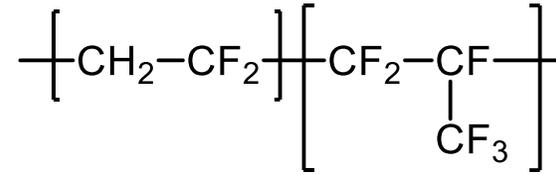
ただし、高温になるとゲルが崩れ
液化してしまう。
(ゼリーが溶けるのと同じ)

リチウムイオン電池用ゲルの種類

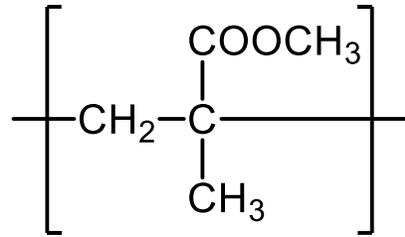
※有機溶媒を抱え込み，比較的安定性の高い分子



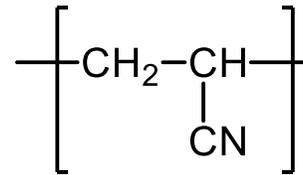
ポリエチレンオキシド



フッ化ビニリデンと
六フッ化プロピレンのコポリマー



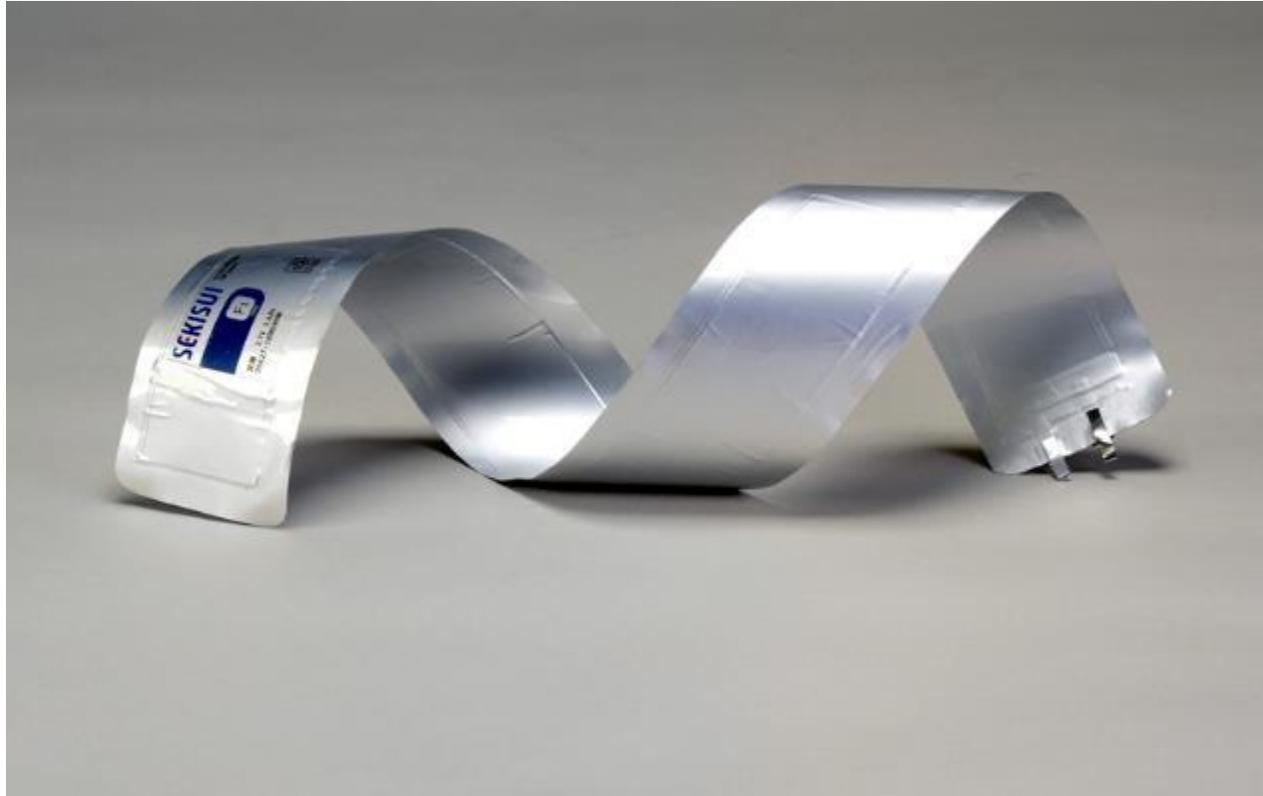
ポリメタクリル酸メチル



ポリアクリロニトリル

さらにこれらを混ぜたりコポリマーとしたり，といったさまざまな改良を行うことで，ゲル電解質によるリチウムイオン電池が実現されている。

積水化学による，ゲル電解質利用のリチウムイオン電池試作品



- 塗布法により大面積の電池が容易に量産可能
- 柔軟性が高く，形状が自由自在（隙間に押し込める）
- 新型ゲルによりイオン伝導度が高い

固体電解質

固体の物質内に「イオンが通れる道」が存在するような物質。内部を特定のイオンが移動していく事が出来る。

溶媒が不要であるため引火性が低く，セパレータも不要。

※無機系イオン伝導体の研究が盛んであるが，有機系もある。

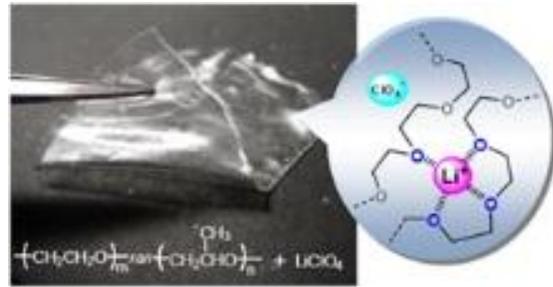


図1: 塩(えん)を溶かし、イオンを運ぶ固体ポリマー

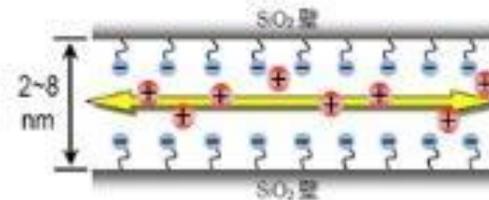
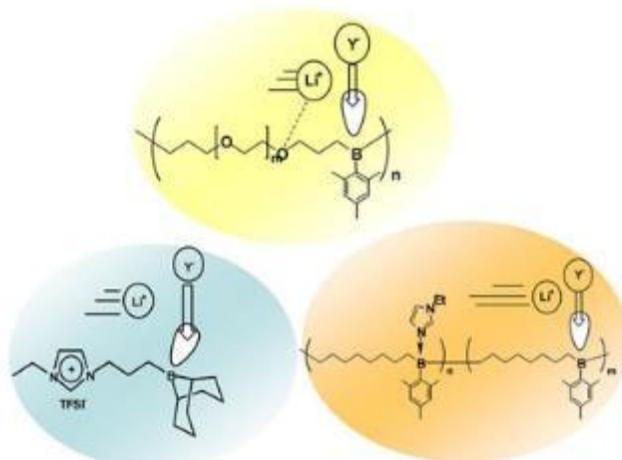


図3: イオン輸送用『高速道路』をつくる (上: 多孔性シリカの構造, 下: 狭小孔内の極性環境デザイン)

<http://www.tuat.ac.jp/~tominaga/main/intro.html>より



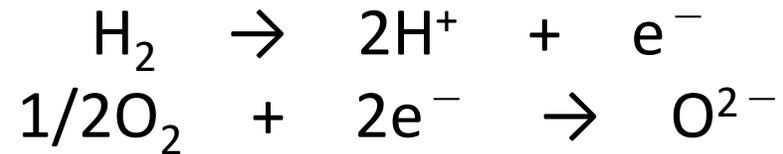
アニオンレセプターの導入によりリチウムイオンが優先的に移動

北陸先端大 松見研究室のページより

燃料電池の基本構造と、使用されている有機物

燃料電池の基本原理

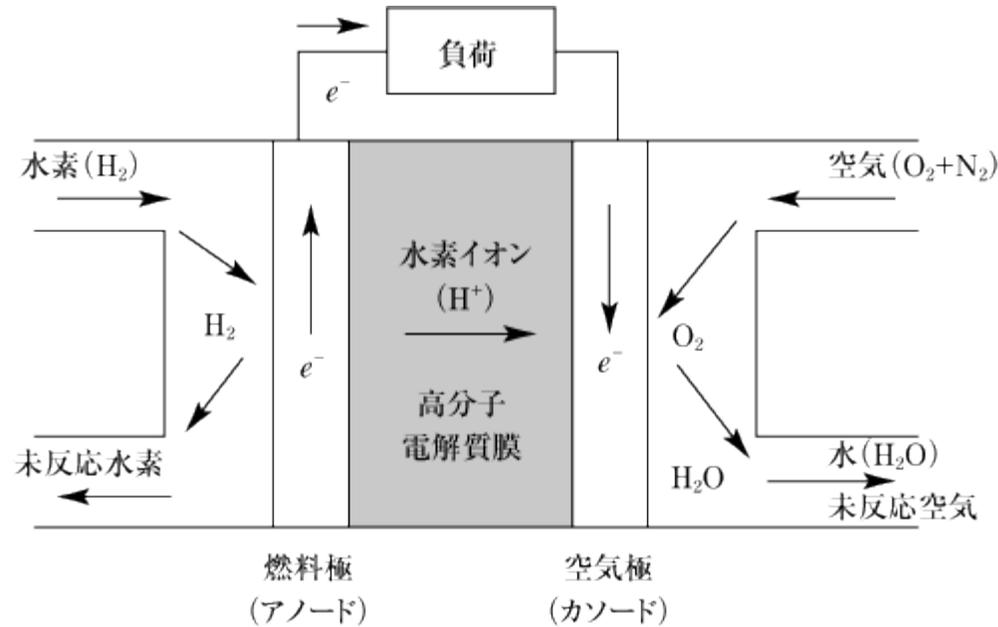
水素と酸素を使って燃焼させる。ただし、直接両者が触れないようにして、



の式で表されるように電子の授受を伴う反応を二つの異なる場所で起こす。この時、水素極側から電子が外部に押し出され、反対側の酸素極へと吸い込まれて電流が流れる。

その後、発生したイオン同士が結合させられ水となる。

通常の燃料電池は，主に以下のような部材からできている。



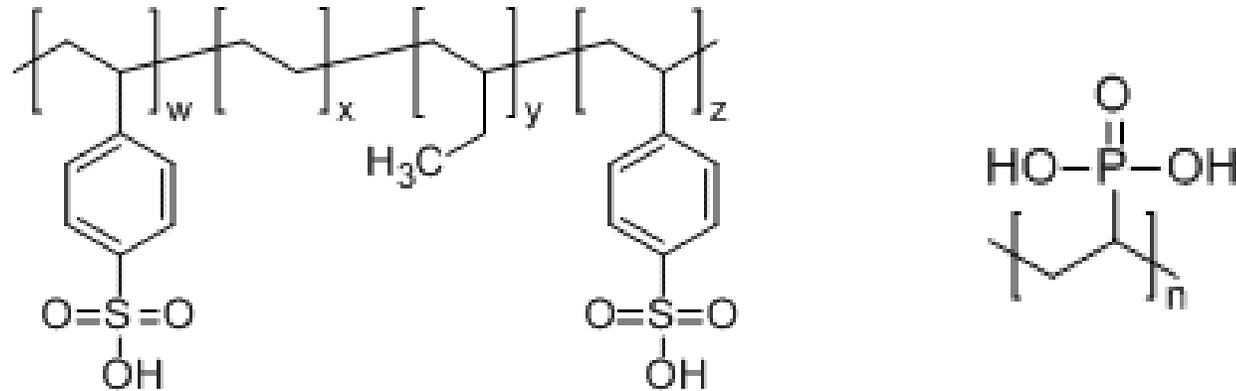
日本電気技術者協会のページより <http://www.jeea.or.jp/course/contents/09402/>

- 水素を H^+ になりやすくさせる触媒 (Pt)
 - 酸素を O^{2-} になりやすくさせる触媒 (Pt)
 - 水素や酸素を通さないが， H^+ (または O^{2-}) は通す電解質膜 (リン酸，高分子電解質膜，熔融炭酸塩等)
 - 燃料から水素を作製する触媒等*
- *メタノールやメタン (都市ガスの主成分) などから水素を取り出す

これらの中で、有機分子が活躍しているのが電解質膜部分。
無機物も含め主に4つの種類が存在し、特性が異なる。

- 固体酸化物燃料電池（無機）
セラミック内を O^{2-} が通過。高温動作（1000 °C弱）。高効率（60%）
- 熔融炭酸塩型燃料電池（無機）
高温で溶けた炭酸塩を、二酸化炭素と O^{2-} が CO_3^{2-} として通過。
高温動作（6-700 °C）。そこそこの効率（45%）
- リン酸型燃料電池（無機）
濃リン酸水溶液中を染みこませた多孔質板中を H^+ が通過。
比較的低温（200 °C）。低効率（40%）。
- 固体高分子型燃料電池（有機）
イオン交換膜のようなものの中を H^+ が透過。
低温（80 °C）。低効率（35%）。小型端末用など？

固体高分子電解質膜としては、陽イオン交換膜と同じような分子が利用されている。



主に、スルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) をもつ高分子。陽イオンを通す。
動作には若干の水分が必要なため、燃料中に少量の水蒸気などを混ぜる（もしくは、発生する水分を膜へ供給する）必要がある。

リン酸系では、水が不要で動作するようなものも開発されつつある。

2. 水素貯蔵材料

水素は（使用時には※）水しか出さないクリーンなエネルギーである。

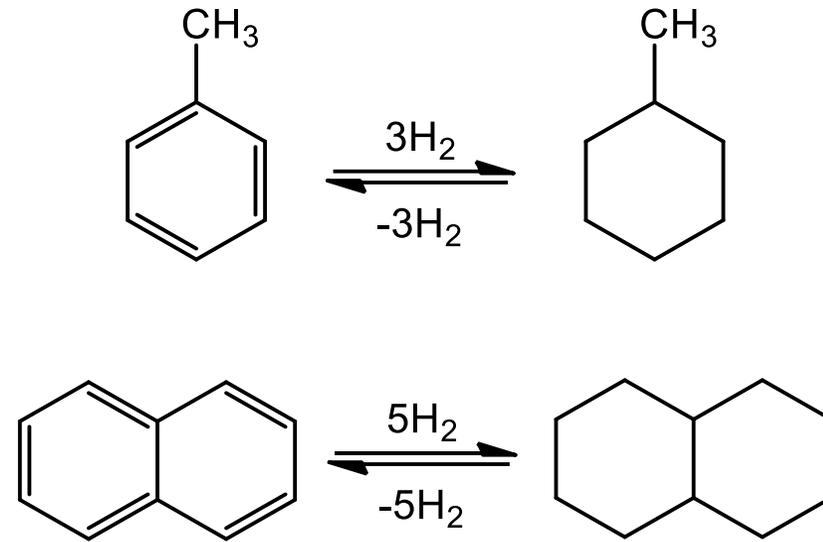
※水素を製造する際には当然別のエネルギー源が必要であり，それらがクリーンかどうかは別問題。

そこで，燃料電池を使うことで，各家庭の電力や自動車を水素によって駆動しようという試みが行われている。

この時に問題になるのが，水素をどう輸送するか，どのように貯蔵するかである。水素は軽やかさばるため，多量に貯蔵や保存するのは困難であり，さらに漏れ出た場合には可燃性ガスであるためガソリン等の液体燃料以上に引火性も高く危険である（しかも分子が小さく漏れやすい）。

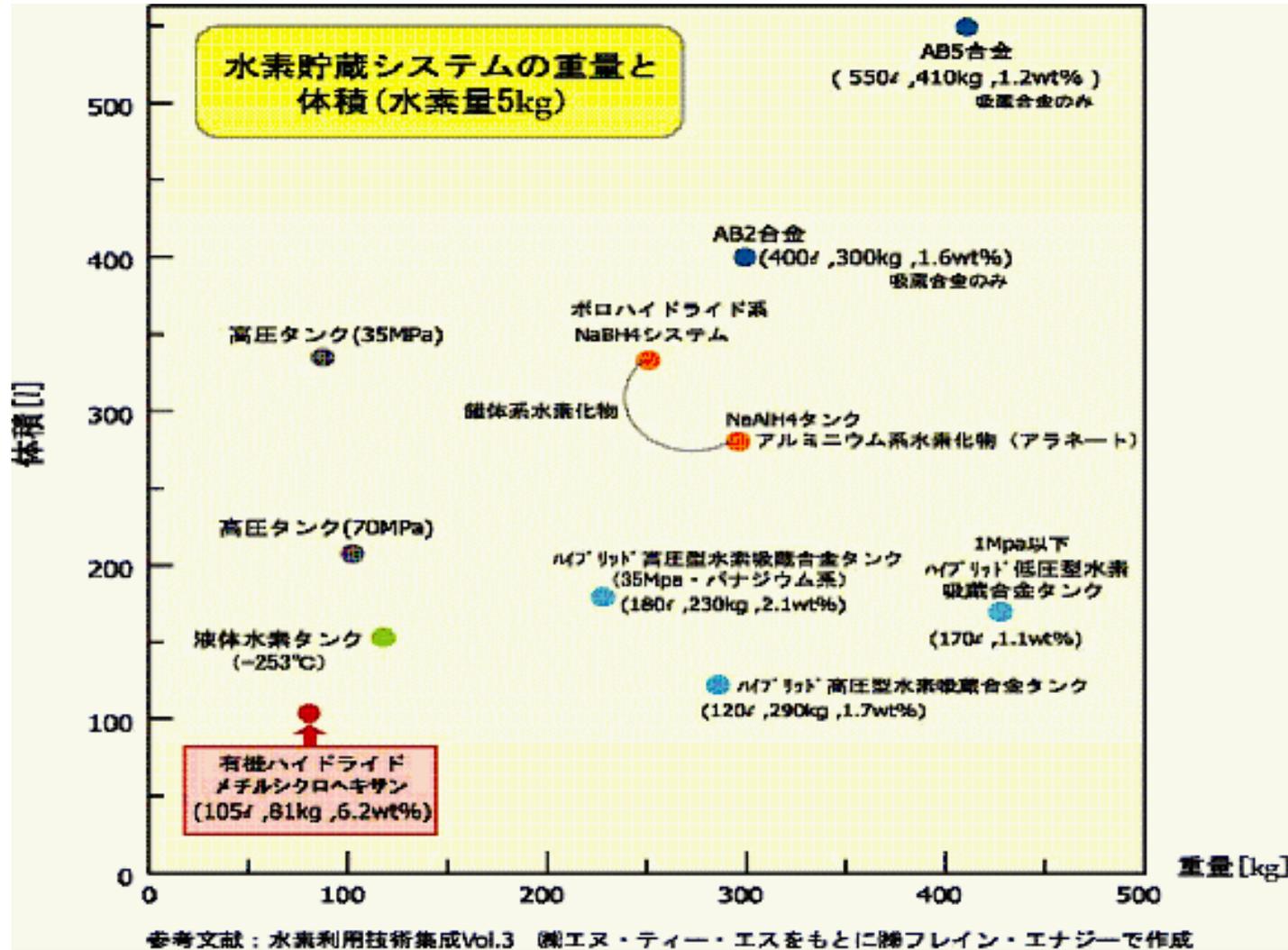
そこで，水素を「水素を多く含んだ有機化合物」へと変換し，その状態で輸送・貯蔵する方法が開発されている。

新方式：芳香族系化合物の水素化と脱水素化による貯蔵



- 大量の水素を，液化炭化水素として輸送・貯蔵可能
1 Lの液化炭化水素から取り出せる水素（標準状態）の量：
メチルシクロヘキサン → 528 L デカリン → 714 L
cf. 水素のボンベ中では，1 Lの容積につき150 Lほど.
- 液化炭化水素の取り扱い，ガソリン・灯油と同様であり，現代社会において十分な技術の蓄積あり（安価＆高安全性）

既存の水素貯蔵系と比較した場合の貯蔵密度



既存の手法に対する利点

- ・ 貯蔵密度が高い
- ・ 安定な液化炭化水素として貯蔵するので，長期保存が可能
- ・ 常圧の液体なので，漏れる恐れが少ない
- ・ 原料が安価であり，吸蔵合金などに比べると圧倒的に低コスト

今後要検討な部分

- ・ 水素化および脱水素化がどの程度効率的に繰り返せるか？
（触媒の耐久性，コスト等．特に脱水素化部分）
- ・ どの段階で水素を発生させるのか？
- ・ そもそも，水素社会は本当に来るのか？ 等

利用モデルとしては、

- ・ 太陽光や風力等，不安定な電源を用いて水素を大量に生産
- ・ 水素化した有機化合物として輸送・貯蔵
- ・ 必要な場所で水素を発生し，燃料電池等を使って電気へ転換

とする事により，再生可能エネルギーを効率的に社会に組み込むことが提案されている。

3. レドックス・フロー電池

よく知られているように，ここ最近は環境負荷の低いエネルギーとして各種の再生可能エネルギーが注目されている。

再生可能エネルギーのうち，特に風力および太陽熱/太陽光発電は設置もしやすく利用が広がっているが，これらの発電を有効に利用するためには容量が大きく，多数回の充放電に耐える蓄電設備の設置が必要となる。

そこで近年，さまざまな大規模蓄電システムの開発が進んでいる。その中の一つに，電気エネルギーを化学的なエネルギーへと変換し蓄積する，レドックスフロー電池と呼ばれるものがある。

通常の電池の欠点

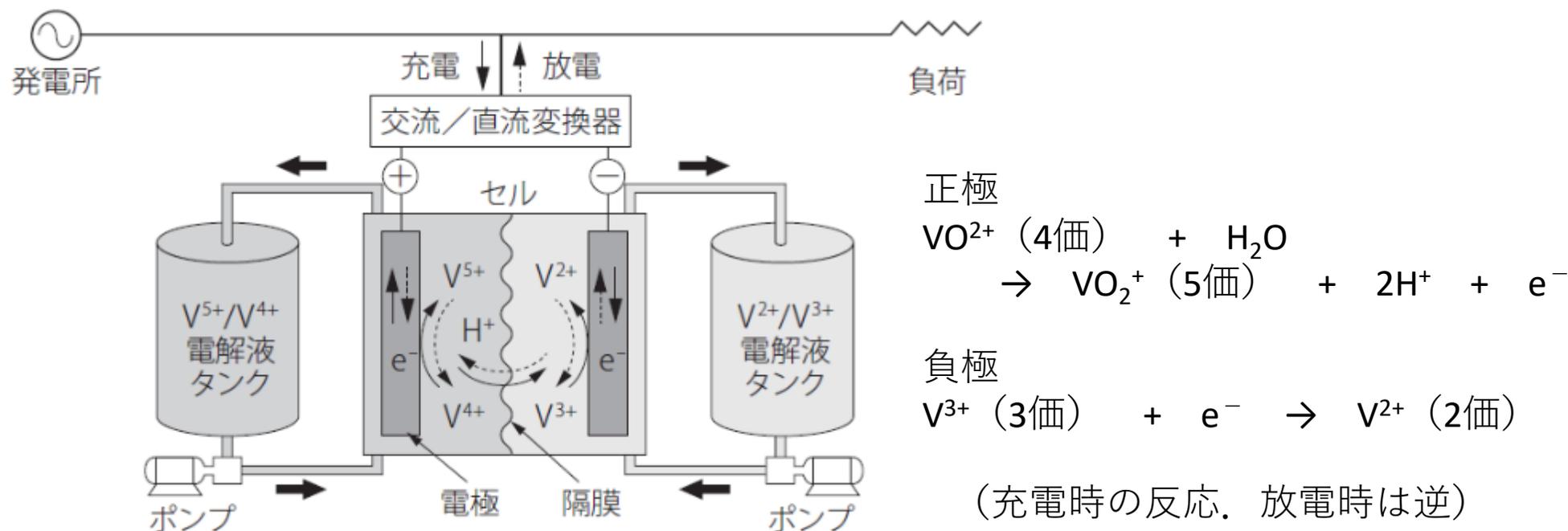
- 電極に各種レアメタルを用いる事が多い (Li, Ni, Co, Mn等)
→ 資源の供給面での不安, 高コスト
- 構造が複雑 → 製造コストが高い.
- 大容量化が高コスト (容量を倍にするには, 倍の電池が必要)
- 電極が劣化するため, 定期的に電池自体の交換が必要

レドックスフロー電池は, これらを解決できる電池の種類
(万能ではないので, 向き不向きはありますが)

レドックスフロー電池とは何か？

- 燃料電池の仲間
活物質の酸化・還元を使って電子の流れを作る
- 酸化還元が可逆的な物質を使用 → 充電も可能に
- 溶液中の化学物質の酸化・還元を利用
→ 容量を増やすには、溶液タンクを増やせば良い
(電極は増やさなくて良いので、低コスト)
※タンクは単なる容器なので安い
- イオンの価数変化等、構造がほとんど変わらない反応を利用
→ 繰り返し使用しても劣化が非常に少ない (半永久的)
- 2液が異なるタンクに貯蔵されている → 自己放電が無い
- 溶液を使うので、放熱が楽で暴走的な反応が起こらない
- 瞬間的な応答が可能 (出力変動の抑制にも使用可能)

実用化されているレドックスフロー電池（V系）の構造



住友電気工業 SEIテクニカルレビュー 179号より

<http://www.sei.co.jp/technology/tr/bn179/pdf/sei10674.pdf>

中央のイオン交換膜を通しH⁺だけを行き来させ、充放電を行う。



写真1 負荷平準化用 500kWシステム (電池盤)

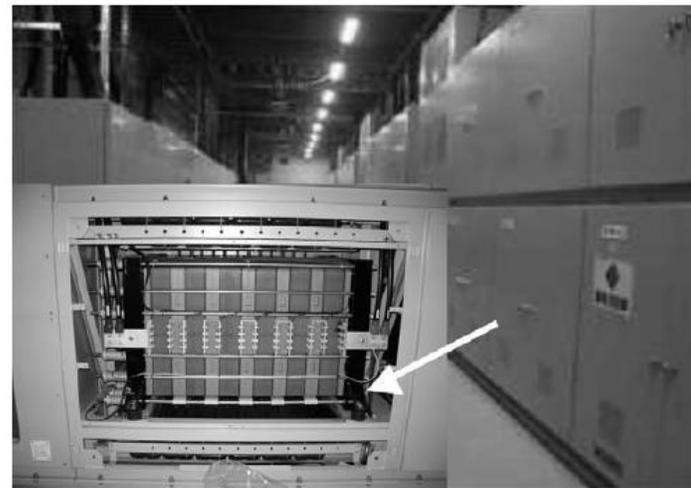


写真5 風力発電併設6MWシステム電池盤およびセルスタック

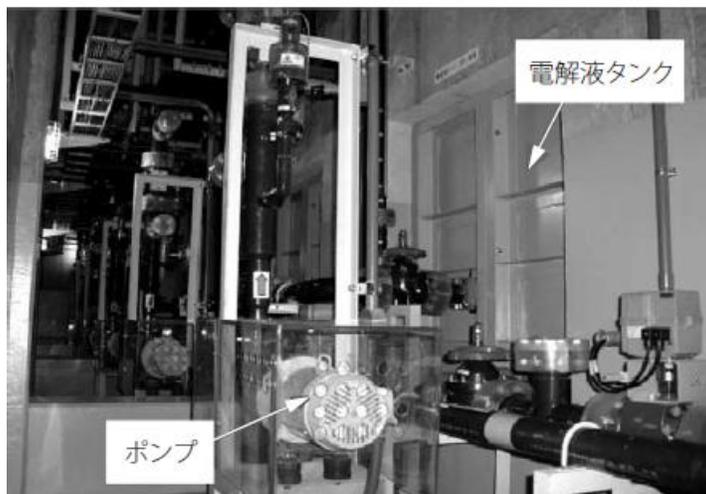


写真2 負荷平準化用 500kWシステム (電解液タンク)

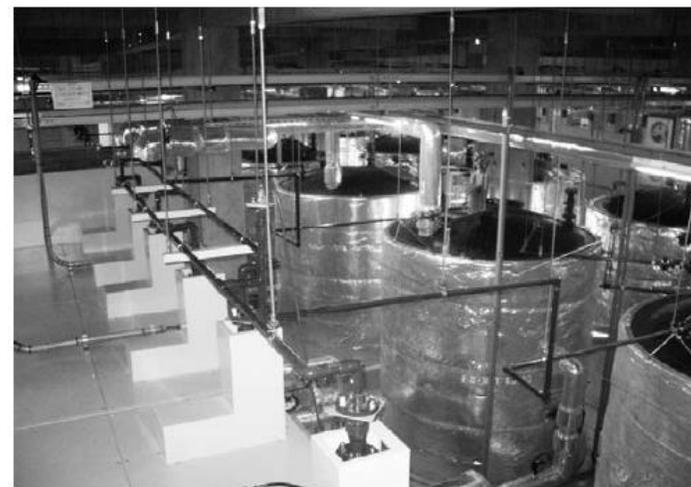


写真6 風力発電併設6MWシステム電解液タンク

V系レドックスフロー電池の問題点

- ・バナジウムを多用するので、そこそこコストがかかる

バナジウムはレアメタルの一種であり*、そこそこの値段が
するため大量に使用しようと思うとコストがかかる。

(大雑把に、鋼材：100円/kg, VFe合金：5000円/kg)

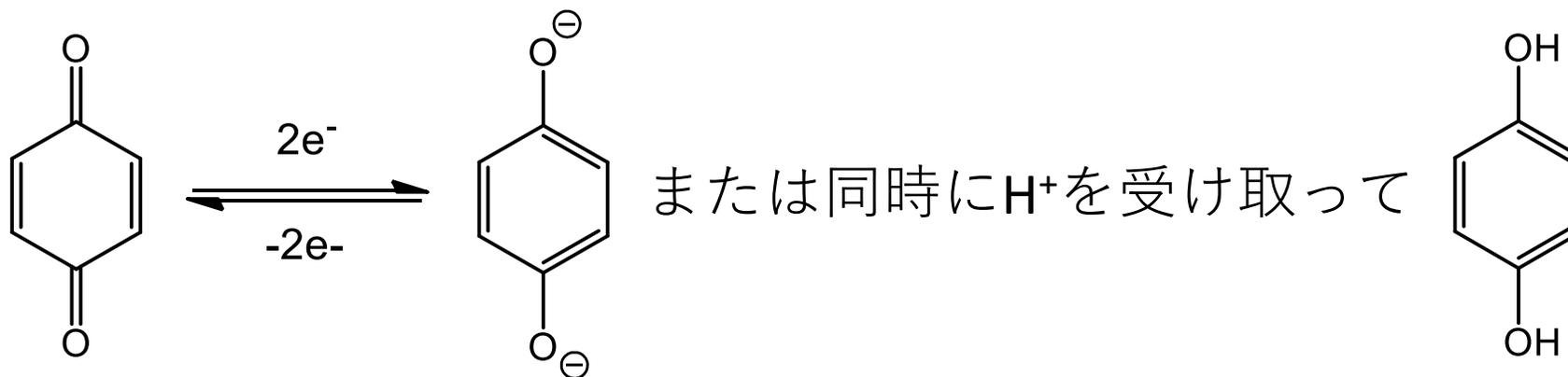
*ただし、埋蔵量は多いので、当分は枯渇の心配は無い

もっと低コストかつ毒性の少ない物質を使って、同じような
レドックスフロー電池は作れないのだろうか？

有機分子を用いたレドックスフロー電池

Nature, **505**, 195-198 (2014)および*Science*, 349, 1529-1532 (2015).

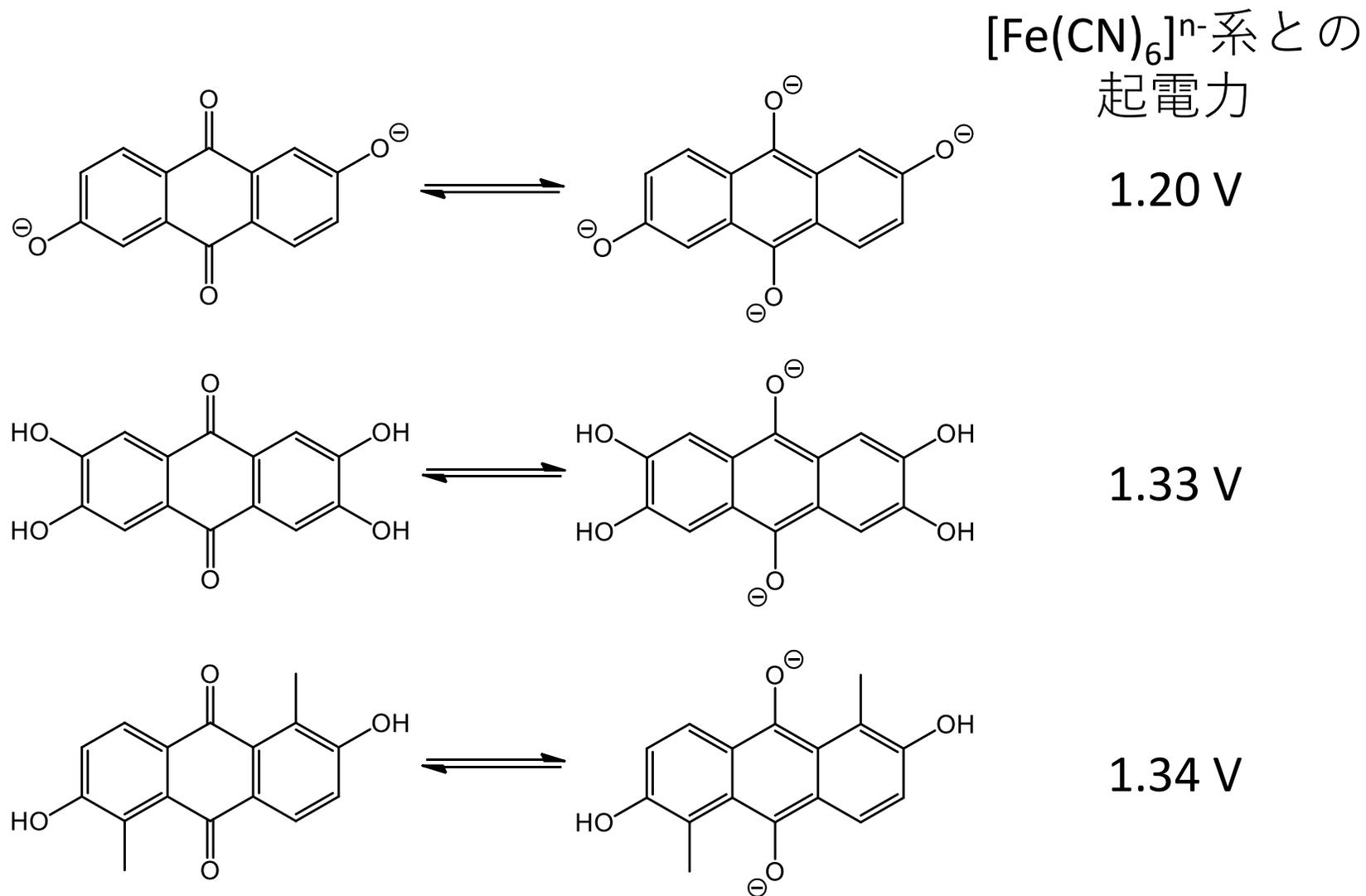
酸化還元を起こす活物質として、生体中などでもよく利用されているキノン系物質に注目。



特徴：

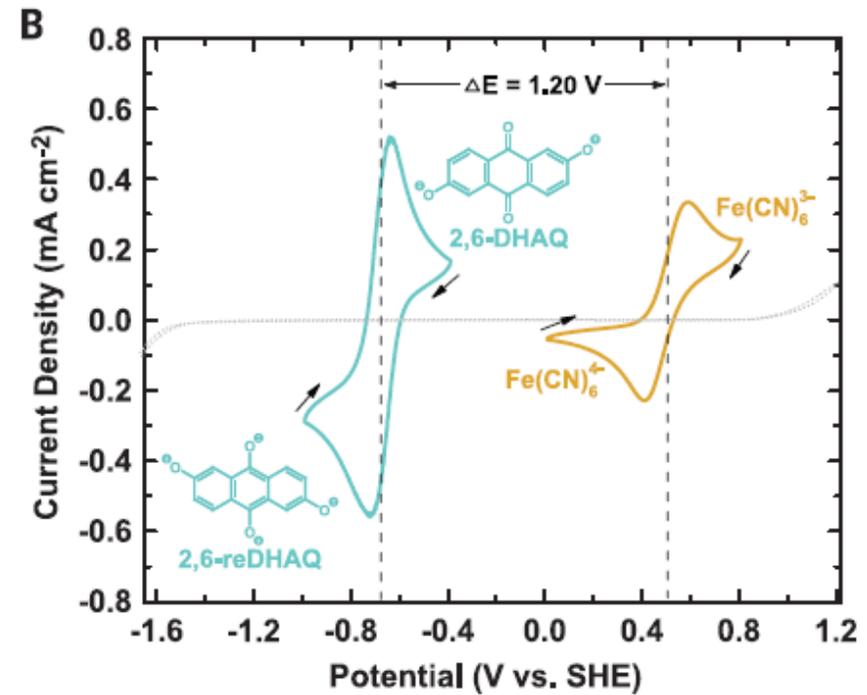
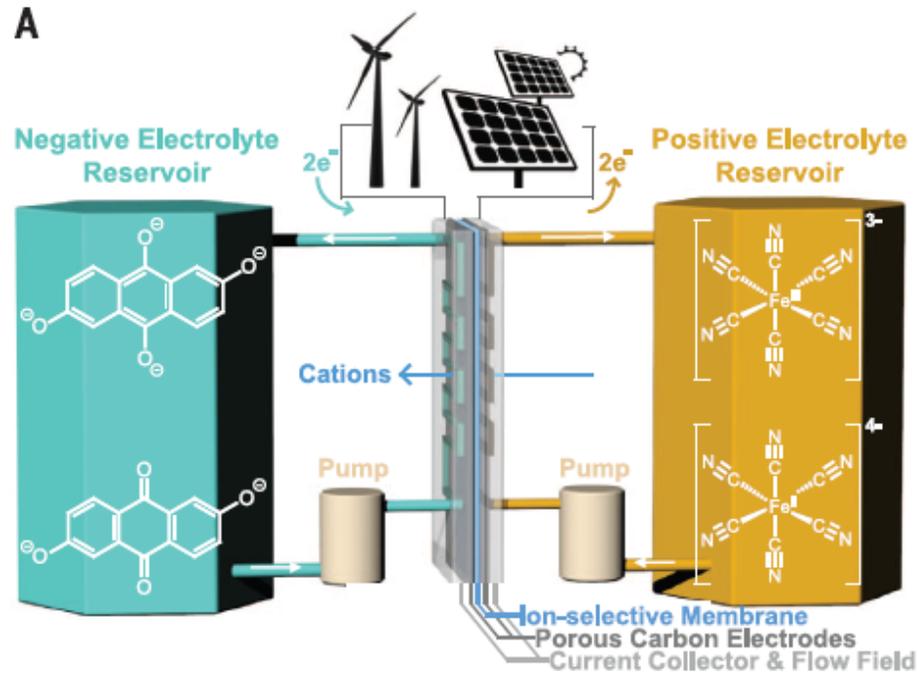
安定な化合物で、繰り返しの酸化還元に強い
比較的安価に合成出来る化合物が多い
毒性の低い化合物も多い

実際に著者の使用した分子

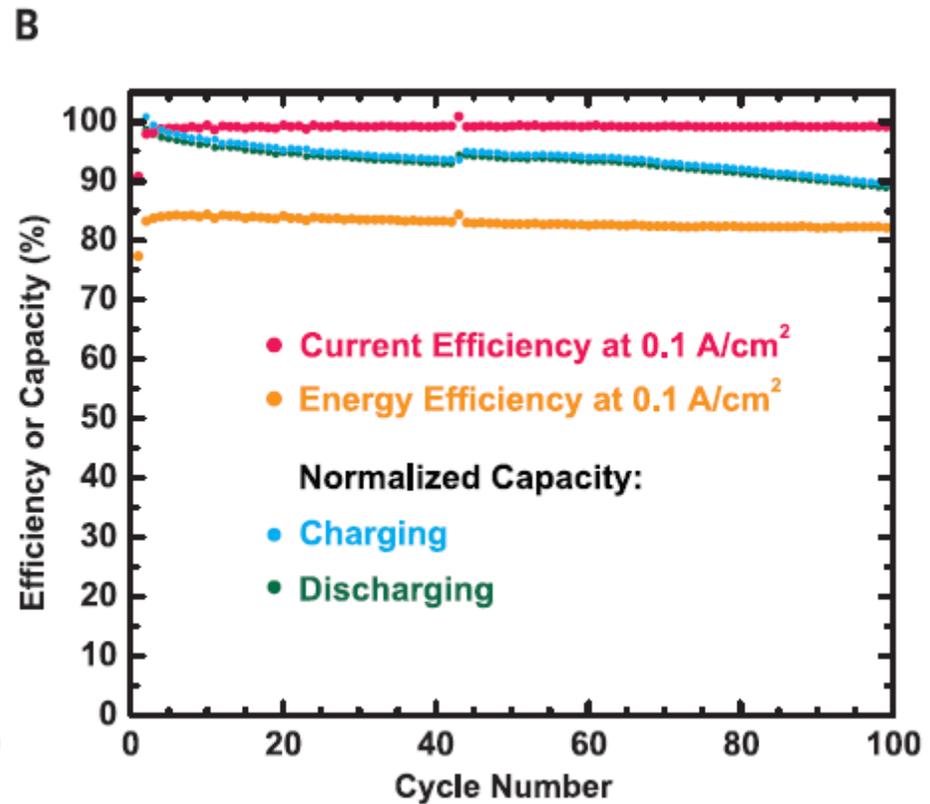
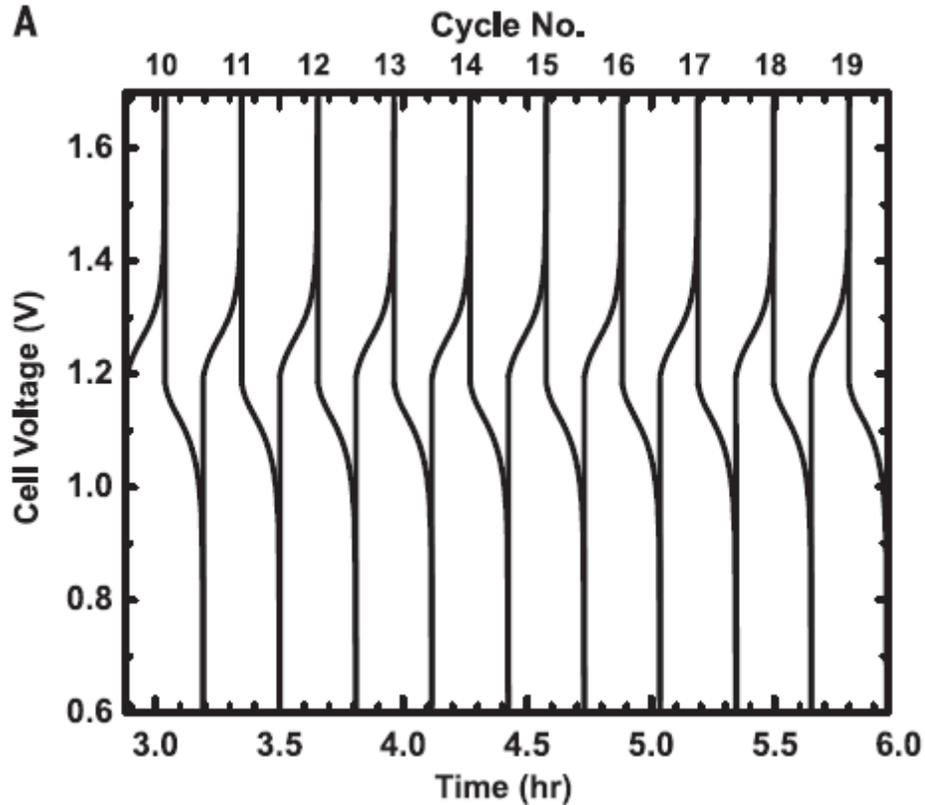


※化学修飾により，起電力を微妙に調節可能

組み合わせる相手： $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ （安い）



レドックスフロー電池なので、試作段階でもそこそこ高い
耐久性



今後さらなる高耐久化や高電圧化，低コスト化が出来れば，
普及する.....かも？