横浜国立大学 大学院 工学研究院 機能の創生部門 太田・光島・松澤研究室

光島 重徳

横浜国立大学 大学院 工学研究院 機能の創生部門 〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

1. はじめに

2008年4月に松澤助教が赴任してから太田・光島・松 澤研究室として活動している。分野名としてエネルギー 変換化学研究室(Chemical Energy Laboratory) とも称し

材料研究施設のエネルギー変換化学部門に端を発していると思われる。昭和60年に現在の物質工学科が設立され、このとき、エネルギー材料研究施設は統合された。 筆者自身はこの統合の前後に学生生活を送り、太田・神谷研究室の前身である高橋研究室の最後の修了生である。 当時は教職員4名、修士の学生4~6名、物質工学科設立後の4年生が初めて研究室に来た年から6名程度、合計15人程度の所帯であった。現在は教職員7名、博士課程後期の学生3名、博士課程前期の学生13名、学部生5名、中国からの派遣研究員として滞在中の教授1名、合計29名で運営している。

研究室の"歴史"は筆者が認識しているより遥かに長

ている。1989~2007年の太田・神谷研究室のほうが馴染 み深い方も多いと思う。

エネルギー変換化学の名称は昭和51年に工学部附属 材料基礎工学研究施設を改称して設立したエネルギー

いようである。2000年に太田・神谷研究室に赴任後、機器類の整理を行ったときに、昭和一桁に購入した電圧計が出てきたり、廃棄しようとした測定器が国内の某大手電気化学計測器メーカーの1号機であったりしたことを思い出す。時代の変化とともに研究の中心が工業電解用電極、溶融炭酸塩形燃料電池材料、固体高分子形燃料電池材料に変遷してきた。しかし、持続的成長可能な水素エネルギー社会実現のためのエネルギー変換化学の基礎研究として高耐久性の実用材料を中心に研究をすすめてきた点は旧高橋研の時代から一貫している。また、研究テーマの選び方もこれから先、何が必要であるかという視点で基礎的な物性や新材料の研究を行っている。この

Chemical Energy Laboratory

エネルギー変換化学研究室

持続的成長可能な水素エネルギー社会実現のためのエネルギー変換化学の基礎研究

水素エネルギーを電力と熱に変換する:燃料電池 -エネルギーの枯渇、環境破壊--・高効率化、低コスト化のための ・長寿命化、高効率化のための >非白金/省白金電極触媒 >電極材料の安定化 エネルギー変換化学 >中温低加湿電解質 -新規電解質,電極材料 > 高活性燃料酸化触媒 > 金属材料の腐食機構 の解明 (水素) 化学エネルギ 固体高分子形燃料電池 電気エネルギ 化学物質 高温型燃料電池 電気化学システム ・クリーンエネルギーシステム 水素製造のための固体高分 ・燃料電池及び工業電解 ・物質の製造プロセス 子形水電解及びハイブリッド水 プロセスの長寿命化のための 素製造プロセス実現のための > 電極触媒の劣化機構の解明 > 電極触媒の探索 モノやエネルギーをつくる: 工業電解 >白金使用量低減の基礎研究

ため、それぞれのテーマで異なる材料系を扱っているが、 劣化現象そのものや劣化の抑制に関しては何らかの相似 性があり、それぞれの研究が相乗効果を発揮していると 考えている。

以下、イラストに示した現在取り組んでいる研究テーマについて紹介したい。

2. 工業電解用電極触媒に関する研究

食塩電解は塩素及び水酸化ナトリウムを製造する工業プロセスであり、アノードには寸法安定性電極(DSE, dimensionally stable electrode)と呼ばれるTi基板に貴金属酸化物を熱分解被覆した電極が用いられている。DSEは銅箔製造などでも対極の酸素発生電極として用いられている。

DSEに関して1990年頃までは次亜塩素酸ソーダや酸素発生用のDSEの触媒活性並びに耐久性に関する研究に取り組み、劣化機構として触媒の消耗のほか、触媒とチタン基板の接合部の腐食による抵抗増加のモードがあることを明らかにした。1990年以降は白金電極を中心に電極触媒の消耗速度の定量化を行ってきた。これらの考え方は固体高分子形燃料電池(PEFC)のPt/Cの劣化に関する研究の下地となっている。

また、真の水素エネルギー社会の創生のためにアルゼンチンのパタゴニア地方の風力エネルギーを用いて水素製造し、それを日本に輸送することを提案している。このためには低コストで高効率、変動電流などの悪条件でも耐久性のある水電解技術が重要である。今後、これまでの工業電解で培われてきた技術や燃料電池用として研究しているIV、V族遷移金属酸化物系材料をもとに水電解技術を展開して行きたいと考えている。

3. 溶融炭酸塩形燃料電池材料

溶融炭酸塩形燃料電池(MCFC)は溶融アルカリ金属炭酸塩を電解質とする高温形燃料電池であり、わが国では昭和56年から平成17年の期間、国家プロジェクトの一つとして開発がすすめられた。また、平成12年頃から米国のFuel Cell Energy 社が数百kWのシステムを商用化し、欧米及び韓国を中心に導入が進んでおり、燃料電池の中では発電容量が最も大きくなっている。

MCFCの劣化の一つとして、空気極材料として用いる

NiOが電解質中に溶出し、電解質板中で水素極側から拡散する水素により還元、Ni金属として析出、最終的にはNi金属が電極間の短絡を招く現象がある。我々の研究室では昭和60年頃からNiOの安定化や代替材料の研究を行ってきた。このなかで、アルカリ金属カチオンの種類や異種金属イオンの添加により溶融炭酸塩の酸性度を制御できることを見出し、MCFCの長寿命化に貢献した。現在、わが国ではほとんど研究されていないが、溶融炭酸塩形燃料電池に関する技術を絶やさないようにしたいと考えている。

4. 燃料電池用電解質としての常温溶融塩

カチオン交換膜を電解質とするPEFCは常温起動可能で出力密度が高いことから自動車用電源として注目されている。現在、電解質として使用されているフッ素系のカチオン交換膜は含水状態でその機能を発現するため、約80°C以下で加湿した燃料及び空気を供給している。このため、100°C以上の無加湿の状態でプロトン伝導する材料が求められている。

2000年より、横浜国立大学の渡邉正義教授と連携して中温(120~150℃程度)、無加湿で作動する電解質の開発並びにその燃料電池化の研究を進めている。

常温溶融塩は零下数十℃から数百℃までイオン性の高い液体として安定であり、高分子材料との複合化したゲルや固体酸の多孔質体中に含浸して膜化して電解質とする。現在の所、燃料電池用のプロトン性常温溶融塩としてdiethylmethylammonium trifluoromethanesulfonate (略称: [dema] [TfO],イオン式: [(C₂H₅)₂N(CH₂)+][(CF₃)SO₃])をsulfonated polyimide (SPI)に固定化した電解質を用いた燃料電池用のガス拡散電極の構造に関する研究、ならびにSiO₂系の固体酸と[dema][TfO]の複合系でのイオン伝導性の相互作用に関する研究を行っている。

5. IV. V族遷移金属酸化物系電極触媒

自動車用電源としてPEFCを本格的に普及させるためには資源量の制約を受ける白金などの材料の使用量は極力小さくすることが必要である。当面の目標としては0.1 mgkW¹以下が目処と考えられている。PEFCの空気極は酸性電解質で電極電位が高いため、腐食しない金属材料は非常に限られている。我々の研究室では2000年ごろか

ら貴金属を使用しない空気極用の電極触媒の探索を開始し、現在はIV、V族遷移金属酸化物系材料に注目している。この系統の材料研究を着手するにあたり、本会の会長である東京大学の堂免教授にお世話になった。当時、東工大に居られた堂免教授の研究室で可視光用の光触媒として取り組んでいた酸窒化タンタルを分けて頂き、燃料電池用の電極触媒として評価したところからこの研究がスタートした。その後、タンタルの他、ジルコニウム、ニオブ、チタンなどの化合物でも燃料電池用の触媒として作用することが分かっている。

現在は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の産学連携のプロジェクトの一つとして活性点に関する理学的な検討から燃料電池への応用技術に至る研究活動を展開している。

6. 貴金属電極の劣化に関する研究

白金代替材料の研究を行っている一方で、工業電解用電極材料やMCFC用材料の安定性に関する経験をもとに、PEFC用の一般的な空気極材料であるPt/Cの劣化についての基礎研究を行っている。近年、低白金化を目指した研究として、白金以外の材料をコアとし、コア材料にPtをコーティングしたコアシェル触媒等の研究が盛んに行われている。しかしながら、高分子電解質膜中での白金の溶解度や拡散係数に関する基礎的な物性値すら明確ではないことも事実である。

PEFCでのPt触媒の劣化による所謂白金バンドの形成はMCFCでのカソード材料であるNiOの溶解、Ni金属としての析出によって発生する内部短絡と原理的には同じような現象である。

そこで、酸性電解質中や高分子電解質膜中での触媒材料の溶解度や拡散係数などの物性値や、電位変動がある 実機に近い条件での触媒材料の溶解/析出反応の速度論 に関する研究を行い、新たな材料開発を行うために重要 な物性値を明らかにするとともに、材料の評価法の標準 化のための基礎的な情報とするべく研究を進めている。

おわりに

これまで研究室紹介として現在取り組んでいるテーマを中心に紹介してきた。一方、日常生活においては"研究も遊びも徹底的に"ということを研究室のモットーと

している。研究室の歓迎会や卒業生を祝うコンパのみならず、学生主導で定期的にコンパを開催している。特に一泊二日の忘年会では、酒を酌み交わすだけでなく、体育館でのバスケットボール、バレーボール、ドッジボールなども行っている。また、今年で31回目を迎えた「デンカップ」と呼ばれる電気化学会関東支部が主催する大学、研究室対抗の野球及びソフトボール大会にもその創生期より参加している。特に太田教授は学生時代に体育会の準硬式野球部に所属し、捕手として活躍され、ノンプロからの勧誘もあったとのことである。また、母校の監督を務めていた時代もある。このため、デンカップ(特に野球)にかける太田教授の思いは熱く、デンカップの優勝は研究室に課せられた宿命ともいえる。下の写真は今年度のデンカップで野球の優勝校に与えられる「太田杯」を獲得した時の集合写真である。

最後に、本年度をもって長年にわたりご指導いただいている太田健一郎教授が定年を迎えられる。来年度以降も非白金酸化物系電極触媒の研究を中心に連携して研究活動する予定であるが、研究室としては大きな節目の年となる。また、来年度から工学部が改組され、我々も工学部物質工学科から理工学部化学・生命系学科となる予定である。このような時期に研究室紹介の機会を与えて頂いた本会誌編集委員会に感謝申し上げる。

また、これまで本研究室を支えて頂いた高橋正雄名誉 教授、神谷信行元教授、太田健一郎教授を始めとする教 職員、並びに卒業生に御礼申し上げるとともに、これま での伝統を継承しながら新たな段階に踏み出すにあたり、 一層のご指導、ご鞭撻をお願いする次第である。



第32回デンカップ、野球の部での優勝を記念し、 懇親会会場で太田先生を囲んで