

連携記事

固体酸化物燃料電池と鉄の酸化還元反応を組み合わせた新蓄電池 SHUTTLE Battery の可能性

A New Concept All-solid Iron-air Rechargeable Battery, SHUTTLE Battery

CONNEX SYSTEMS (株) 富田 淳
Atsushi Tomita

CONNEX SYSTEMS (株) 加藤裕一
研究開発部長
Yuichi Katoh

CONNEX SYSTEMS (株) 的場智彦
Tomohiko Matoba

CONNEX SYSTEMS (株) 塚本 壽
代表取締役
Hisashi Tsukamoto

1 はじめに

多くの文明が、森林伐採や過度の灌漑など人間が引き起こした環境破壊によって減らされたとされている。このことから考えると現在我々が取り組んでいる CO₂削減、地球環境の保全は、現文明を守り発展させる上で極めて重要な活動である。CO₂削減のためには自然エネルギー、いわゆる再生可能なエネルギーの活用が必須である。そして、予測や制御が難しい自然エネルギーを活用するためには、自然エネルギーの蓄積利用技術の改良発展が大変重要である。

電気エネルギーの蓄積技術として蓄電池がある。中でも過去30年間発展してきたLi-ion電池技術は軽量、高エネルギー密度、高信頼という点で非常にすぐれており、当面、電気エネルギー貯蔵において中核的な役割を果たすものと考えられる。

本稿は、このLi-ion電池の代替、もしくは組み合わせによ

りさらに大きな効果が得られる SHUTTLE Battery (固体酸化物形電気化学セルと鉄の酸化還元反応を組み合わせた新しい蓄電池) について現在の開発の状況と今後の展望について述べる。

2 SHUTTLE Battery とは

金属空気電池は正極活性物質である空気(酸素)を電池外に持つことから非常に高いエネルギー密度を有し「究極の電池」と言われることもある。SHUTTLE Battery は、空気極を備え金属粉末(鉄)を内蔵していることから金属空気電池の1種と言える。しかし、その構成や発電メカニズムを見ると、通常の金属空気電池とは大きく異なっていることがわかる。

図1に金属空気電池とSHUTTLE Batteryの構造を示す。従来の金属空気電池は、空気極と金属極とでその間でイオン伝

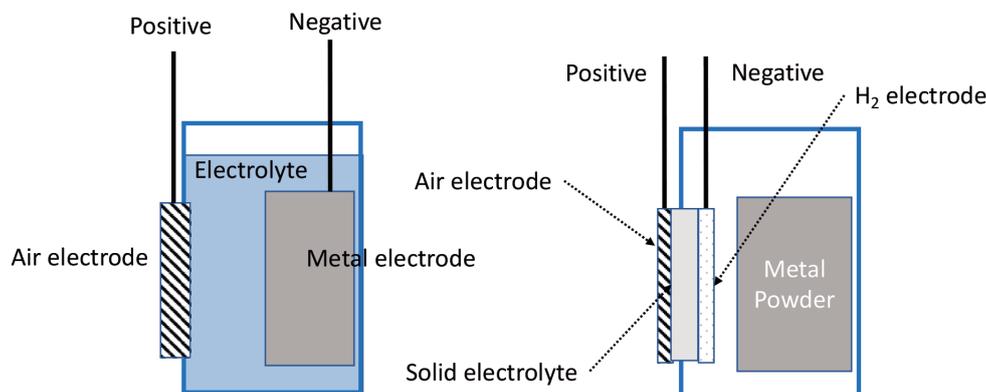


図1 金属空気電池とSHUTTLE Batteryの構造比較 (Online version in color.)

導を司る電解質からなっており、これらを電池缶に格納した構成となっている。一方、SHUTTLE Batteryは、SOFC（固体電解質燃料電池）セルを電池缶にそなえ、電池缶内に金属粉末（鉄粉）を格納した構成となっている。ここで電解質は、SOFCセルの空気極と水素極の間に設けられたYSZ（イットリウム安定化ジルコニア）膜であり、電池缶内には鉄粉とガス（水素、水蒸気の混合気）があるだけである。

なお、我々はH₂をSOFCセルと鉄粉の間で酸素（O₂）を移動させるシャトル物質と考えていることからこの電池をSHUTTLE Batteryと名付けたものである。

SHUTTLE Batteryは、すでに製品化されているSOFC技術と、1940年代からよく研究されてきた鉄と水素・水蒸気混合気との平衡反応（エリンガム図）の知見を組み合わせたものであり要素技術としては古いものである。過去の研究例としては、1996年ウェスチングハウス・エレクトリック社による特許¹⁾をはじめ2011年のXuらの報告²⁾、そして2012年以降のH.Ohmori, S.Uratani, H.Iwai, らの発表^{3,4)}が続いている。しかし、現在のところ広く研究開発されているとはいえず、あまり注目されていない電池系と言える。

SHUTTLE Batteryの発電メカニズムを図2に示す。

空気中の酸素がSOFC電極にてイオン化され（この時電子を消費する）、YSZ固体電解質中を伝導して対極である水素極で水素と反応し水と電子を生成する。この水は鉄粉と化学反応し鉄は酸化され、水は水素に戻る。この循環反応が、繰り返される結果、全ての鉄が酸化するまでSHUTTLE Batteryは電子の消費と生成、すなわち発電を続ける。

なお、SOFC反応も鉄燃料反応もいずれも可逆反応であるから、SHUTTLE Batteryは充電することができ繰り返し利用することができる蓄電池である。

このような構成を持つSHUTTLE Batteryは、その発電パワーをSOセルの反応比表面積に依存し、そのエネルギー量を格納している鉄の量に依存する電池であり、大容量化して鉄の量を増やしていけば行くほど鉄の理論容量（4800Wh/l）

に近づいていく全固体電池である。

3 SHUTTLE Batteryの特性

SHUTTLE Batteryは、全固体であり不燃物で構成されていることから極めて安全である。また主材料が鉄と空気という安価でしかも普遍的に存在する材料である。そして、エネルギー密度が非常に高いという特徴がある。このようにSHUTTLE Batteryは、安全、安価、高エネルギー密度、優れた材料入手性などの点で他の電池にはない優れた特徴を持っている。これらの特徴を他の金属空気電池およびLi-ion電池と比較した表を表1に示す。

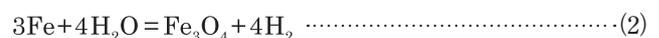
ここでSHUTTLE Battery (SB) の充放電電圧特性と、水生成反応におけるネルンストの式 (1) から計算した開回路電圧 (OCV) を図3に示す。

$$E = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{p(\text{H}_2\text{O})^2}{p(\text{H}_2)^2 \cdot p(\text{O}_2)} \dots\dots\dots(1)$$

E⁰は標準圧力における起電力であり、水の標準生成ギブスエネルギー ΔG_f⁰と、E⁰ = -ΔG_f⁰ / (4F) の関係にある (F はファラデー定数)。700℃ではE⁰ = 1.01Vとなる。式 (1) の第2項は水素/空気両極のガス組成によって決まる。空気極側の酸素分圧 p(O₂) は反応に利用される空気中の酸素分圧 (=0.21とした) であり一定である。水素極側 (すなわち図2の電池内) の水素分圧 p(H₂) および水蒸気分圧 p(H₂O) は、放電の進行 (DOD = Depth of Discharge) に伴い変化する。DOD 75%以内ではFe + H₂O = FeO + H₂の反応、DOD75%以上になると6FeO + 2H₂O = 2Fe₃O₄ + 2H₂の反応、そして放電終期ではFe₃O₄ + 2H₂O = 3FeO + 2H₂の反応が進み水素分圧 p(H₂) および水蒸気分圧 p(H₂O) が変化し、その結果OCVが変化する。

鉄は完全にFeに還元されており、鉄室の空間は全て水素で満たされているとし、そこから放電する場合を考える。放電初期 (図3領域①) において、SOセル上で鉄室空間内の水素が消費され水蒸気が生成する。それにより水素/水蒸気比は低下する。この領域では鉄燃料の組成はFeのみである。

放電が進みFe/FeOが平衡状態となる水素/水蒸気比 (= 2.4, エリンガム図から求められる数値) まで低下すると (図3領域②)、SOセル上で消費された分の水素は、同じくSOセル上で生成された水蒸気によるFeの酸化反応 (式 (2)) から供給される。



この水素消費/生成のサイクルにより連続した放電が可能になる。放電の進行に伴い鉄燃料中のFeはFeOへ酸化が進

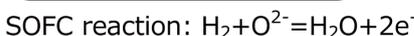
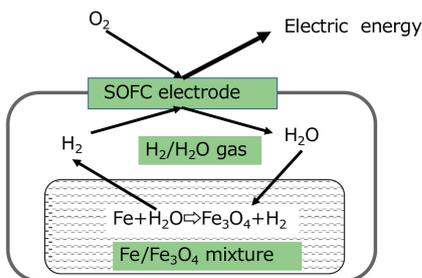


図2 SHUTTLE Batteryの反応メカニズム (Online version in color.)

表1 SHUTTLE Battery と他の金属空気電池およびLi-ion 電池との比較

	SHUTTLE Battery	Li-Air	Fe-Air	Zn-Air	Mg-Air	Al-Air	Li-ion
Cathode	LSCF	Mesoporous carbon with metal catalyst					Transition metal oxide
Electrolyte	YSZ	Liquid electrolyte/Solid electrolyte					Organic electrolyte/Solid electrolyte
Anode	NiO	Li metal	Fe	Zn	Mg	Al	Graphite
Theoretical volumetric energy density (Wh/L, Electric energy only)	4,800	8,100	2,600	1,000	6,200	8,100	1,010
Theoretical gravimetric energy density (WH/kg, Electric energy only)	920	3,480	780	500	700	8,000	388
Theoretical gravimetric energy density (WH/kg, including thermal energy)	1,462						
Operating temperature	700C	Room temp	Room temp	Room temp	Room temp	Room temp	Room temp
Safety	Non-Flammable	Flammable	Flammable	Flammable	Flammable	Flammable	Flammable
Over potential	Low	High	High	High	High	High	Low
Dendrite growth	None	Yes	Minimal	Yes	N/A	N/A	Minimal
Rechargeability	Good	Not good	Not good	Good	No	No	Good
Round trip efficiency (Electrical energy only)	61%	<50%	80%	70-90%	0	0	>98%
Round trip efficiency (Thermal energy and Electrical energy combined)	>92%						
Main material availability	Universal	Ubiquitous	Universal	Universal	Universal	Ubiquitous	Ubiquitous
Main material cost	Low	High	Low	Low	Low	High	High
Use of catalyst	No	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	No
Mechanical charge capable	Yes	No	No	No	Yes	Yes	No
Environmental impact on the material production	Minimal	Significant	Minimal	Minimal	Minimal	Significant	Significant
Environmental impact on the battery production	Minimal	Significant	Minimal	Minimal	Minimal	Minimal	Significant

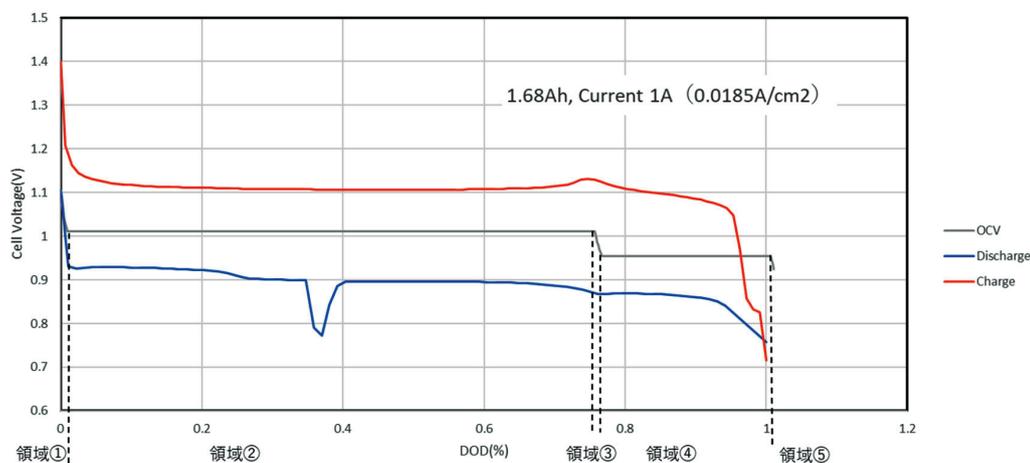
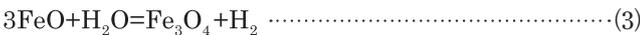


図3 SHUTTLE Batteryの充放電カーブおよびOCV (理論値) (Online version in color.)
 注意：放電カーブの乱れ (領域②、DOD37%近傍の大きな凹み) は空気供給量を手動調整したことに起因する現象。

む。この間、鉄室内の水素水蒸気比は一定であり、結果としてOCVも一定に保たれる。OCVの理論値は式(1)より1.01Vと得られる。

放電がDOD75%程度まで進み、すべてのFeがFeOに酸化されると、再び、鉄室空間内の水素が消費され、水素水蒸気比が低下する(図3領域③)。領域④は、領域②よりも水素水蒸気比が低いためOCVも低くなる(OCV理論値=0.95V)。FeO/Fe₃O₄が平衡状態となる水素/水蒸気比(=0.64)まで低下すると、次は鉄燃料中のFeOの酸化反応(式(3))により水素が供給されるようになる(図3領域④)。



さらに、Fe₃O₄からFe₂O₃への酸化反応により、領域⑤が生起する。

なお、図3では、鉄燃料のFe₃O₄における電気容量と最初に充填した鉄室内水素の持つ電気容量の合計をOCD100%とした。このとき水素ガスの占める割合は1.8%である。

また、Fe/FeO/Fe₃O₄の平衡状態における水素水蒸気比の値は、各反応の標準自由エネルギーから得ることができる。それらは温度依存性を持つが、その計算方法と使用する数値は「金属化学入門シリーズ1 金属物理化学 日本金属学会」にしたがった。

次にSHUTTLE Battery (SB) のサイクル性能を図4に示す。これは20mm円盤型SOFCセルを用いたボタン型SBを縦型管状炉に挿入して行った50サイクル充放電試験の結果である。1-50サイクルの間では充放電特性に大きな変化は

認められなかった。このことからSBは優れたサイクル性能を有していると言える。しかし、今の時点では安定したサイクルデータを得ることが難しい。これは系内のH₂ガスがサイクル中に漏出し電池内のシャトル物質H₂が失われてしまうことによると考えている。すなわちSB開発においては、700°CにおけるH₂気密技術の開発が大変重要である。

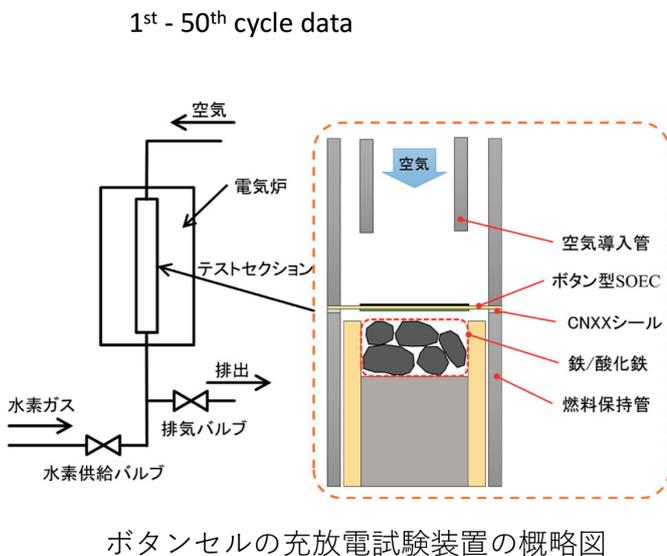
4 SHUTTLE Batteryにおける鉄の重要性およびその反応について

(1) SHUTTLE Battery と鉄との相性について

SHUTTLE Batteryにおいては鉄が最も優れた燃料物質であると考えている。それは、鉄は、入手が容易で安価な材料であること、酸化、還元におけるグラム当りの価数変化が大きい(g-当量が小さい)こと、鉄の溶解温度や蒸発温度は極めて高温なので金属溶解や金属蒸気による事故や毒性問題が少ないことなどによる。以上の結果をまとめたものを表2として示す。

(2) SHUTTLE Battery 内のガス組成と鉄の反応性について

H₂/H₂O比がFe₃O₄還元速度に及ぼす影響をTGを用いて検討した(図5)。本図は、700°Cにおいて種々のH₂/H₂O比のガスを流した場合のFe₃O₄の重量減少を示している。Pure H₂ではFe₃O₄は一気にFe近くまで還元されるのに対して、H₂/H₂O=3.9では還元速度が鈍化し、3.0ではさらに鈍化し、1.5では還元が進まないことがわかる。このように、Fe₃O₄を還元するためにはH₂/H₂O=3.9以上の水素リッチな雰囲気が



ボタンセルの充放電試験装置の概略図

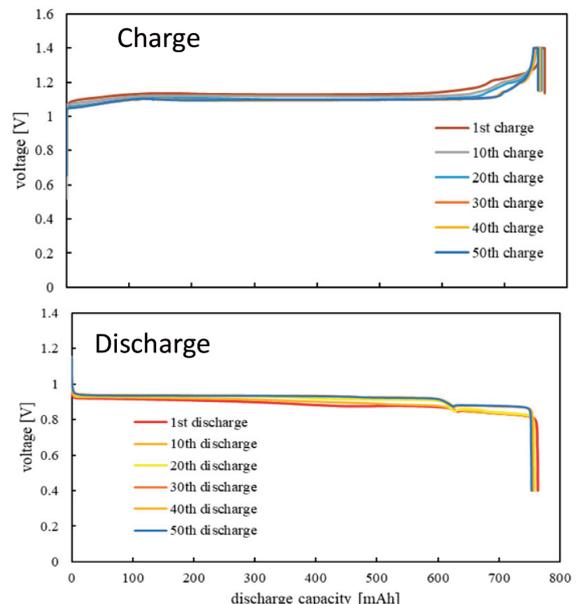


図4 ボタン型SHUTTLE Batteryの50サイクル充放電試験結果 (Online version in color.)

表2 SHUTTLE Batteryに用いることができる種々の金属の中での鉄の優位性について

Metals	Melting Temp.	Boiling Temp.	H ₂ /H ₂ O ratio at equilibrium	Evaluation
Cu	1084.5	2571.0	10 ⁻⁵	Not suitable due to very high H ₂ content required
Ni	1455.0	2890.0	10 ⁻²	
Co	1495.0	2930.0	10 ⁻²	
Fe	1536.0	2863.0	1	Suitable
Zn	419.6	907.0	10 ³	Not suitable due to low boiling temp. and very high H ₂ O content required
Cr	1857.0	2682.0	10 ⁵	Not suitable because extremely high H ₂ O content required
Mn	1246.0	2062.0	10 ⁶	
Si	1410.0	2600.0	10 ⁸	

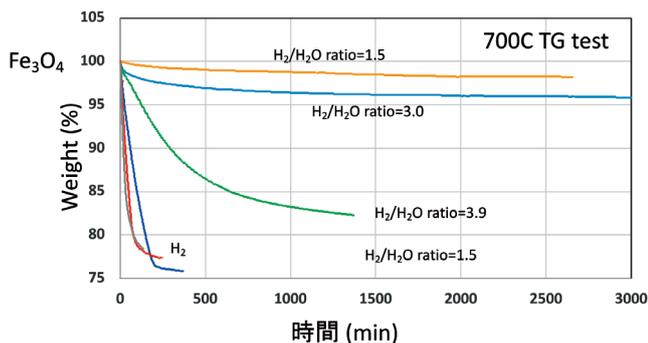


図5 Fe₃O₄の還元速度に及ぼすH₂/H₂O比の影響 (Online version in color.)

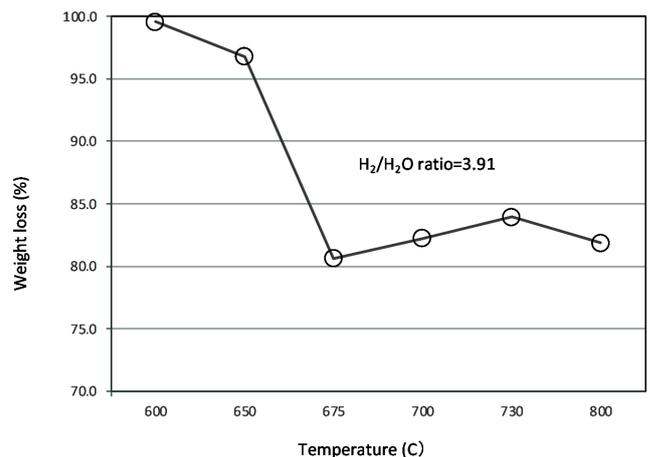


図6 Fe₃O₄の還元速度に及ぼす温度の影響 (H₂/H₂O比=3.9の場合)

望ましいと考えられる。

また、Fe₃O₄の還元速度に及ぼす温度の影響をTGにより観察した。図6に示すようにH₂/H₂O = 3.9のガスを流した場合、650-675°Cの間に還元速度が大きく変化する閾温度が存在すると思われ、650°C以下では十分な速度での還元は難しいことがわかった。

これらのTG結果は、SB内の鉄の表面で起こっている酸化還元速度がガス組成や温度によってどのように変化するかを示していると考えられる。

実際のSB中のH₂/H₂O比は、SO電極でのH₂、H₂Oの消費、生成速度 (= 充放電電流) とFe₃O₄/Feの酸化還元速度、および鉄燃料からSO電極までのガス拡散速度、SBの構造によって決まると思われる。

5 SHUTTLE Batteryの蓄熱性能について

ここではSBの特異な特徴である蓄熱性能について考察する。

SBは、他の蓄電システムとは異なり、電気だけでなく熱も化学エネルギーとして蓄積し、放出するという特異な性能を有している。

まず固体電解質を用いたエネルギー装置であるSOFC、SOIAB、SBについてそのシステム構成の違いを示す。SOFCは発電装置であり化学エネルギーを電気エネルギーに変換するエネルギー変換装置である。SOIABは、Solid Oxide Iron Air Batteryの略称であり、H.Ohmori, S.Uratani, H.Iwai, らの命名による蓄電池である。そしてSBはSHUTTLE Battery

であり、SOIABとの違いはFe燃料を系内に内蔵している点である。

図7にこれらのシステム構成を示す。

SBは、他のシステムに比較して最も構成が簡単である。

いずれのシステムもその運転において入熱と排熱を伴う。

3つのシステムの電気と熱のエネルギーの出入りを図8に示す。なおこの図は、分極や抵抗による電気損失や、ガスリークや輻射、対流、伝熱などによる熱損失を考慮していない概

略図である。

図から明らかなように、SBは、燃料ガスの導入や排出がないので燃料ガスの加熱の必要がない。また、高温の燃料ガスが排出されることによる熱エネルギーのロスもない。よってエネルギー効率が最も優れている。

SBの体積エネルギー密度（電気エネルギーのみに関する理論値）は、表1で示したように、LiBの4.75倍と非常に大きい。これにさらに熱エネルギーを100%有効活用したと考え

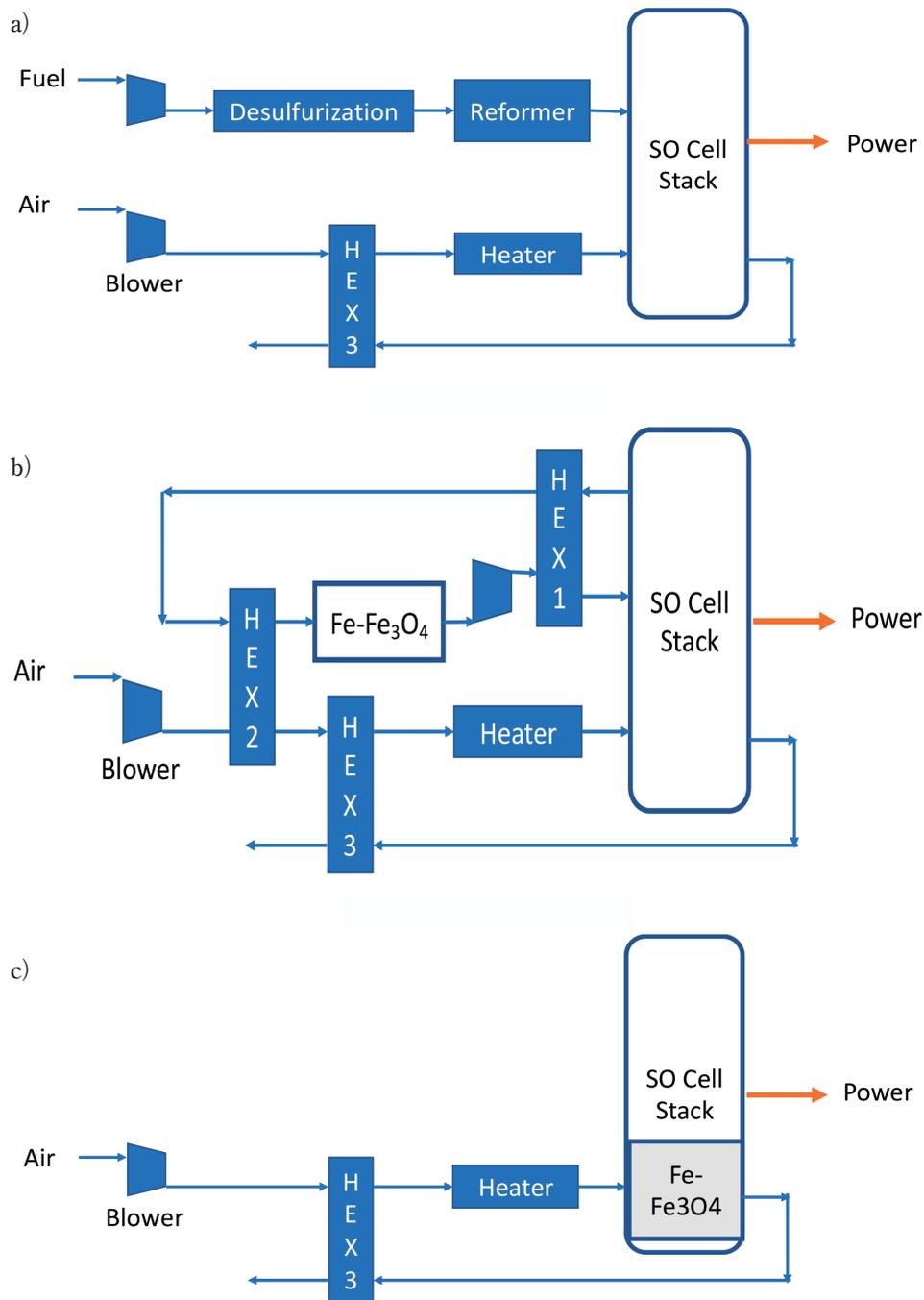


図7 SOFC, SOIAB, SBのシステム構成の違い。
a) SOFC、b) SOIAB、c) SB (Online version in color.)

ると、LiBの $4.75 \times 1.51 = 7.17$ 倍のエネルギーを蓄積できる。このようにSBは、蓄熱能力も有効利用すると極めてユニークなエネルギー蓄積装置となる。

表3は、種々の気候地域に住む人間の電気エネルギーと熱エネルギーの消費状態を示す。

熱帯以外の気候帯では人間は電気エネルギーに対してその1/3-1/5程度の熱エネルギーを消費している。熱エネルギーの用途は、主として暖房、沸騰水、温水用途である。SBを用

いて電気エネルギーだけでなく熱エネルギーも蓄積し、これらの用途に役立てることができれば、人間生活全般のエネルギー利用率を向上できると考える。

6 SHUTTLE Batteryの課題と展開

SHUTTLE Batteryは上述のように優れた特性を持つ未来電池である。最大の特徴は、鉄と空気というどこにでもある

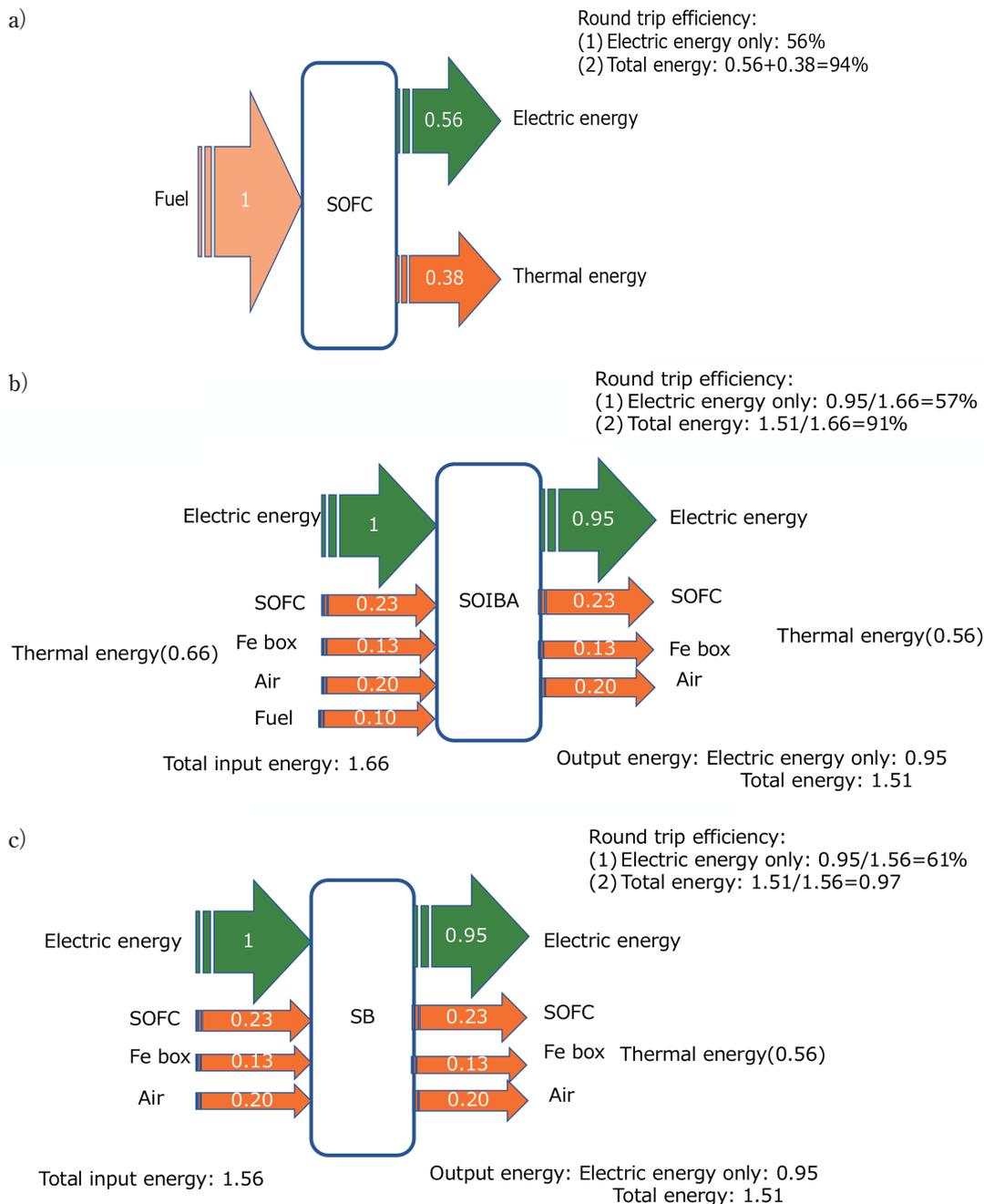


図8 SOFC,SOIAB,SBの電気エネルギーおよび熱エネルギー流入排出図。
 a) SOFCのエネルギー流入排出図、b) SOIABのエネルギー流入排出図、c) SB (Online version in color.)

表3 種々の気候帯の人口と電気エネルギー、熱エネルギーの消費量

Climate zone		Cold	Warm/Hot			
		Polar	Tropical	Dry	Temperate	Continental
Population	Million	<79	3,160	1,580	2,370	711
	%	<1	40	20	30	9
Average energy consumption per day for human living (kWh)	Electrical energy	10kWh-20kWh	5kWh-10kWh	10kWh-20kWh		
	Heat energy	8.33-13.89kWh	0	2.78-5.56kWh		
Total energy consumption per day in each major climate zone (GWh)	Electric	1,185	23,700	23,700	35,550	10,665
	Heat	878	-	6,589	9,883	2,965

材料を用いて非常に安価に作れるという点である。また、不燃物で構成されているので今後予想される蓄電池の超大型化において安全上の課題が少ないという点でも優れている。

SHUTTLE Batteryを実用化するための課題は次の3点と考えている。

一つは水素リークの低減である。金属材料からの水素リークは、CONNEX SYSTEMSが開発し特許化した金属酸化物層とガラス層の2重保護によりほぼ解決した。しかし、金属筐体とセラミクスSO電極との界面での700℃における水素リークは改善が必要である。

第二の課題は、700℃における集電機構の長期信頼性の確保である。特に空気極側は高温酸化により集電抵抗が増大する課題がある。したがって、700℃空気中で安定した接触集電性を有する材料を見つける、あるいは開発することが必要である。

第三の課題は、SO電極の直並列構造の開発である。SO電極は1.0Vと低電圧であるためエネルギー貯蔵装置として必要な高電圧を生み出すためには非常に多数のセルを直並列しなければならない。先に述べた厳格な水素気密を維持しながら数百、数千のセルを安価に直並列する構造を開発することが重要である。

以上のようにSHUTTLE Batteryは、その実用化のためにまだ困難な課題が残っている。しかし、どこにでもある材料

でどこでも誰でも作れる安価、安全な高エネルギー密度空気電池であり、熱も蓄エネルギーできることや鉄燃料を交換式にすれば充電時間を非常に短くできるだけでなく充電システムを展開する社会インフラ投資を大幅に軽減できること、など他の電池にはない非常に優れた可能性を持っている。

SHUTTLE Batteryは、弊社だけが少人数、小規模予算で開発しては実用化に時間がかかる。今後できるだけ多くの人、多くの企業がこの革新電池の開発に参画することを強く希望する。

参考文献

- 1) A. O. Isenberg and R.J. Ruka : Electrochemical Energy Conversion and Storage System (US Patent US5492777 (A)), (1996).
- 2) N.Xu, X. Li, X. Zhao, J.B. Goodenough and K.Huang : Energy Environ. Sci., 4 (2011), 4942.
- 3) H. Ohmori, S. Uratani and H. Iwai : J. Power Sources, 208 (2012), 383.
- 4) H. Ohmori and H. Iwai : J. Power Sources, 286 (2015), 264.

(2023年5月2日受付)