エネルギーの創出・蓄積を目指した材料技術の研究開発

地球の温暖化防止は喫緊の課題であり，NTTグループにとっても企業活動に伴う二酸化炭素排出削減への貢献が求められつつあります．また，大規模な自然災害に伴う停電に備えることも事業の継続性（BCP）の観点からも求められています．本稿では，NTT環境エネルギー研究所で取り組んでいる，太陽光などの自然エネルギーから電力・燃料を創出するための創エネ材料技術，および停電時のバックアップ電源として自然エネルギーを蓄積するための蓄エネ材料技術を紹介します．

なかむら じろう こまつ たけし
中村 二朗 /小松 武志
はやし まさひこ
林 政彦

NTT環境エネルギー研究所

創エネ・蓄エネシステムの実現に向けて

環境や社会に負荷を与えない持続可能なサステナブル社会の実現の重要性が再認識されています．特に，東日本大震災以降，再生可能エネルギー・未利用エネルギーなどの創エネ材料技術や蓄電池（二次電池）などの蓄エネ材料技術への関心が高まっています．これら創エネ材料・蓄エネ材料の分野は，まだ研究開発途上の技術が多く，新しい技術が導入されながら，時間をかけて市場が形成されていくものと考えられます．本稿では，中長期的な取り組みとして，創エネ・蓄エネシステムの実現に貢献する次世代の材料技術の研究開発について紹介します．

蓄エネ材料技術の動向と研究開発

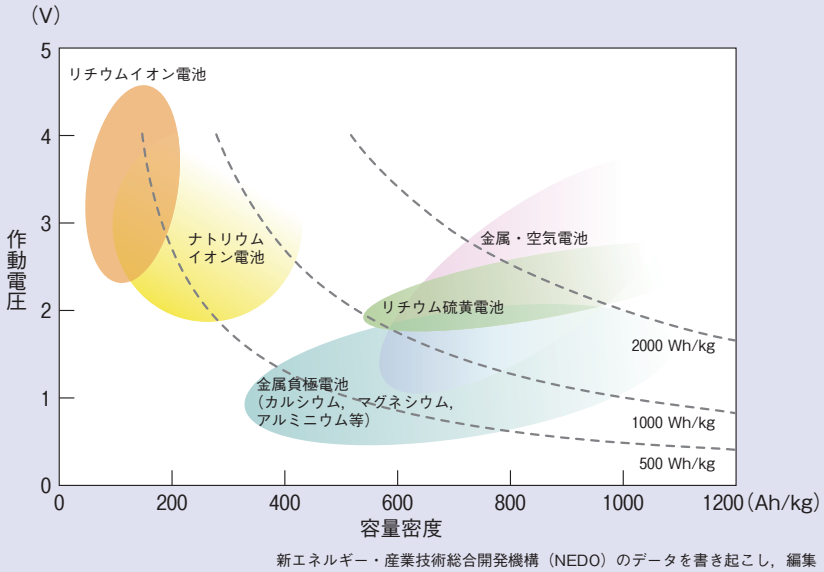
■高性能二次電池への期待

災害や，それに伴う停電時にも，通信サービスを安定的に維持するためには，バックアップ電源システムの設置は必要不可欠です．多くの通信設備では，バックアップ電源システムとしてエンジンなどの発電機や鉛蓄電池が設置されています．しかし，大規模な通信局やデータセンタが十分な電力を得るには，大量の燃料の備蓄や１フロアを専有するほどの鉛蓄電池が必要となるなどの課題があります．このような状況から，鉛蓄電池よりも体積・重量当りのエネルギー密度が大きく充放電サイクルが可能な新型二次電池が求められています．その１つとして，携帯電話の小型駆動源として発展してきたリチウムイオン電池の大型化が進められています[1]．

しかし，将来的には，リチウムイオン電池よりもエネルギー密度が大きな新型二次電池が必要になってくることは疑いの余地がありません．

■新型二次電池として期待されるリチウム空気二次電池

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）がまとめたリチウムイオン電池を含む各種の新型二次電池の性能マッピング[2]を**図１**に示します．図より，いずれの新型二次電池もリチウムイオン電池を上回る容量密度を有しており，その中でも，金属空気電池はもっとも大きな容量密



新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のデータを書き起こし，編集

図１　各種二次電池の性能マッピング

度を有していることが分かります．

金属空気電池の一例として，リチウム空気二次電池の構成や作動機構を**図2**に示します．金属空気電池は，正・負極の反応物質が電池内に蓄えられる従来の電池と異なり，図2に示すように，正極（空気極）の反応物質である空気中の酸素が電池内に常に取り込まれるというメリットから，電池の大部分を負極の金属が占め，非常にエネルギー密度が高い，長時間の放電が可能になるという特長があります．空気電池は，負極材料に，亜鉛（Zn），鉄（Fe），アルミニウム（Al），リチウム（Li）などの金属材料が用いられます．使用される金属によって電池電圧や容量密度が異なり，中でもLiを負極材料に利用したリチウム空気二次電池は，3V級の高電圧を示し，ほかの金属を使った電池より高いエネルギー密度を示します．

NTT環境エネルギー研究所では，このようなメリットを考慮して，バックアップ電源としてだけでなく，将来的に自然エネルギーのエネルギーバッファとして利用することも視野に入れて，リチウムイオン電池よりも理論エネルギー密度が非常に大きなリチウム空気二次電池をターゲットに研究を進めています．

■リチウム空気二次電池研究の課題

リチウム空気二次電池の研究が本格化したのは2000年代に入ってからで，現在は実用化の可能性を検証する基礎的な研究がメーカや，さまざまな研究機関により進められています．その結果，大きな可能性を有するリチウム空気二次電池ではあるが，充放電サイクル性能が低い，すなわち充電しても次の放電が短時間で終了することや，大電流を流すことが難しい，さらには空気中の水分の影響を受けるといった技術的課題が明らかになっています．これらの課題について，電池材料の開発によって解決を試みられており，特に，NTT環境エネルギー研究所では，空気極での反応を活性化する触媒などの研究を行っています[(3)～(7)]．

■空気極触媒の開発や電解液の最適化による充放電性能の改善

我々は，種々の材料探索を行った結果から，酸化ルテニウムが従来触媒よりも高活性を示すことを見出しました．従来触媒のマンガン系酸化物と酸化ルテニウム触媒を用いたリチウム空気二次電池の初回充放電曲線を**図3**に示します．図より，酸化ルテニウム触媒を用いたときに，従来触媒よりも，放電においては，放電電圧が高く放電容量密度が大きく，充電においても，充電電圧が低く充電容量密度も大きいという結果が得られました．これは，酸化ルテニウムが従来触媒よりも高い触媒活性を有していることを示しています．

また，使用する電解液の選択もサイクル性能の改善のために重要なファクタです．従来の炭酸エステル系と新規に選択したジエーテル系の二種の電解液を用いたリチウム空気二次電池の充放電性能を**図4**に示します．図から明らかなように，ジエーテル系電解液の使用により，性能が改善されます．

このように，電池材料の最適化は，充放電サイクル性能などの電池性能の改善のために重要なプロセスであり，今後もこのような検討を続け，基礎的な知見を積み重ねていくことが必要となります．

■高性能二次電池が変革する未来

大きなエネルギー密度を持つ高性能二次電池が実用化されると，現在は重く，広い空間を占有するバックアップ

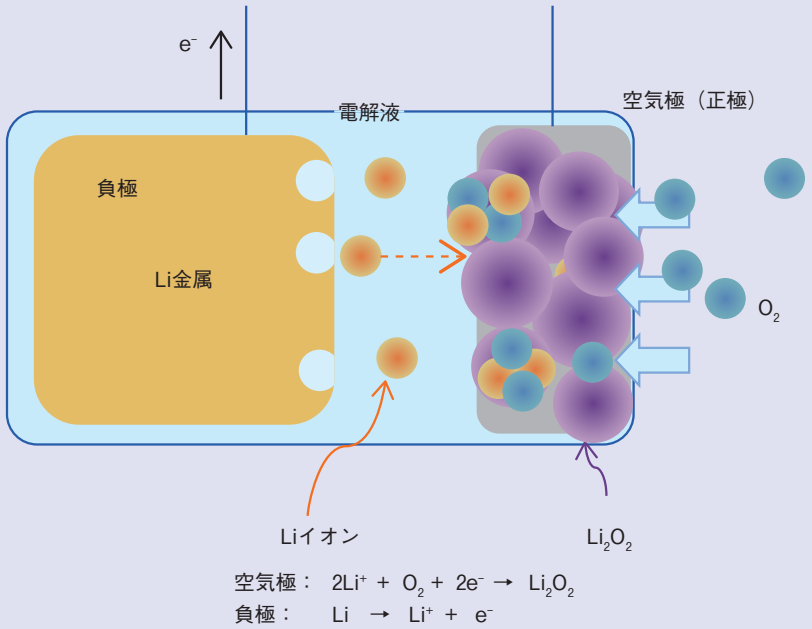


図2　リチウム空気二次電池の作動原理（放電反応）

電源を，大幅に小型化することが可能となります．これにより例えば1フロアをバックアップ電源が占めているような通信設備では，新たに大きなスペースが空くことになり，その分サーバなどの機器を置いて収益を上げることが可能です．また，十分なサイクル性能を有する高性能二次電池が実現すれば，バックアップ用に限らず新たな用途への適用も考えられます．

例えば家庭に大型二次電池を導入し，夜間の安価な電力で充電，昼間にその電力を利用したり，または太陽光発電を行っていても昼間はあまり電力を消費しないような家庭の場合，昼間に充電して夜間にその電力を使用することができます．このような電力のピークカットまたはピークシフトを行うことにより，電力使用量の削減ひいては二酸化炭素排出量削減に貢献することが期待できます．

創エネ材料技術の動向と研究開発

二酸化炭素やメタンに代表される温室効果ガスは，地球温暖化の問題や化石燃料の資源枯渇の問題として，年々，関心が高まっています．そのため，この問題の解決に向け再生可能エネルギーや未利用エネルギーを利用したクリーンなエネルギー技術の開発が望まれています．再生可能エネルギーとは，石油，石炭，天然ガスなどの化石燃料に由来するエネルギーとは違い，太陽光，風力，地熱といった自然界に存在するエネルギーのことです．また，未利用エネルギーは河川・下水などが持つ熱や変電所から出る廃熱など，今まで利用されていなかったエネルギーのことです．特長は，「枯渇しない」「どこにでも存在する」「温室効果ガスを排出しない（増加させない）」であり，これらのエネルギーを上手に活用することができれば，抜本的に解決する可能性があると考えます．

我々は，これらのエネルギーを利用した，①グリーン燃料，②グリーン発電，③二酸化炭素固定，からなるグリーンエネルギー技術の開発に注力しています．ここでは，グリーン燃料として「人工光合成」，二酸化炭素固定として「微細藻類」，グリーン発電として「熱電変換」を紹介します．

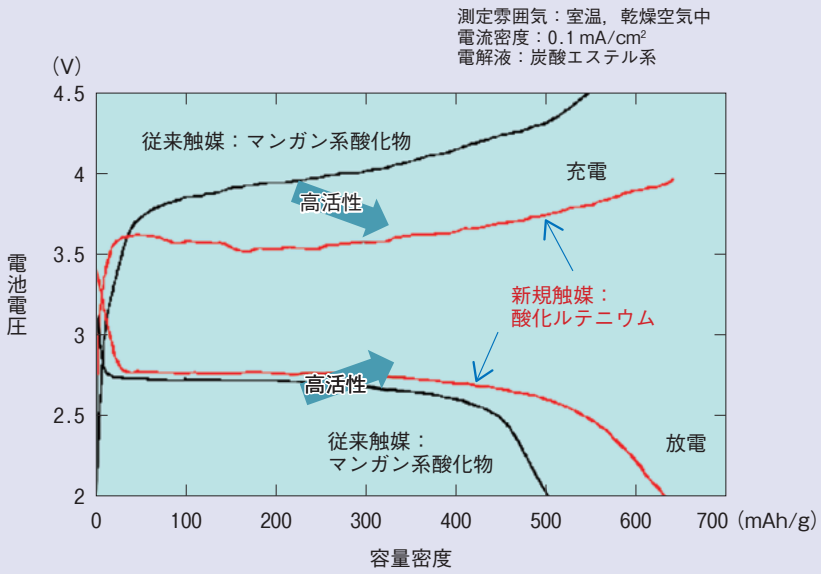


図3　酸化ルテニウム触媒を用いたリチウム空気二次電池の初回充放電曲線

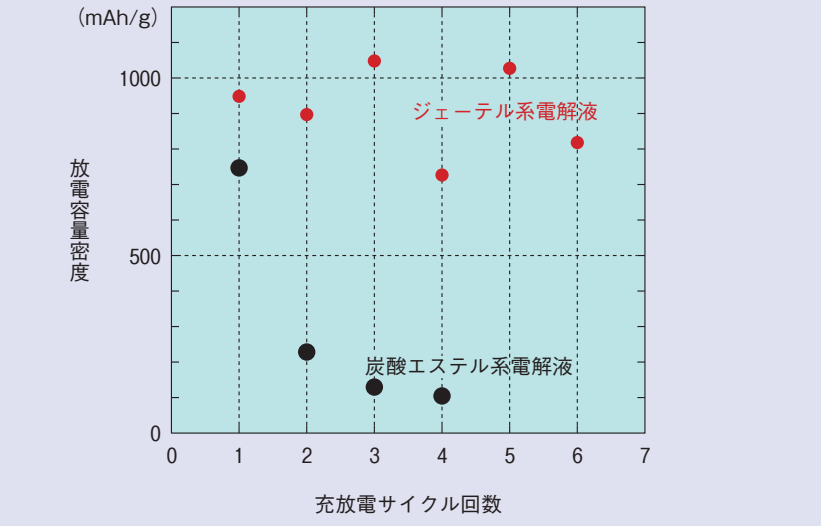


図4　RuO_2触媒を用いたリチウム空気二次電池のサイクル性能の電解液依存性

■人工光合成の研究

人工光合成は，植物の光合成の振る舞いを模し，太陽光で二酸化炭素と水を反応させて，水素，一酸化炭素，ギ酸，メタノール，メタンなどを燃料化する技術です（図5）．太陽光による再生エネルギーを利用（脱化石燃料）していることと，温暖化の要因である二酸化炭素を利用（温暖化防止）していることが特長です．現状，二酸化炭素を原料としたメタンなどへの燃料化において，太陽光エネルギー変換効率が非常に低く，生物光合成に劣っています．そのため，効率向上を目的に，我々は①光触媒薄膜の高活性化，②薄膜表面への助触媒の修飾による高機能化，について検討しています[8]．これまでに既知の光触媒を薄膜として用い，性能評価系を構築し，二酸化炭素・水が反応し，水素，メタン，一酸化炭素が生成されていることを確認しています（図6）．

■微細藻類の研究

藻類（特に微細藻類）は，①陸生植物に比べて増殖速度が極めて高い，②単位面積当りの二酸化炭素固定量が森林に比べて約10倍と高い，③脂質含有率が高く，食料と競合しない燃料資源として有効，という特長から，その利用が注目されています．

我々は，微細藻類を用いて二酸化炭素を化学固定させるシステムの研究開発を行っています[8],[9]．培地成分，温度などの培養条件などの影響を調べながら，藻類の培養速度と二酸化炭素の固定量の評価を行い，適切な培養条件の制御を目指しています（図7，8）．

■熱電変換の研究

熱電変換は，熱電素子内に温度勾配を与えた際に，発生する熱起電力を利用することで発電する技術です．熱電素子はp型半導体とn型半導体をπ型に直列接続して構成されています（図9）．熱電素子の材料としては無機材料が広く知られていますが，レアメタルや毒性のある金属を使っており，硬く，重く，一般社会で普及を図るには課題があります．そのため，有機材料を利用した熱電変換材料を研究しています．有機材料であれば，軽量性，加工性，柔軟性といった性能を持たせることが可能で，さらに，レアメタルを使わないので低コスト，低環境負荷といったメリットがあります．ただし，有機材料の場合，無機材料系に比べると熱電変換効率に劣っており，熱電変換効率の向上が求められています．そこで，我々は熱電素子を実用化する観点から，素子の性能向上と素子の大面積化の2つの方針で開発を進めています[10]．大面積化では，現在1インチ角サイズの素子の作製に成功しています（図10）．

今後の展開

太陽光などの自然エネルギーや廃熱などの未利用エネルギーは，どこにでもありますが，いかに効率良く集めて，質の高いエネルギーに変換するかがポイントになります．材料研究を基本とした要素技術開発を進めることにより，劇的な効率向上を目指していきます．

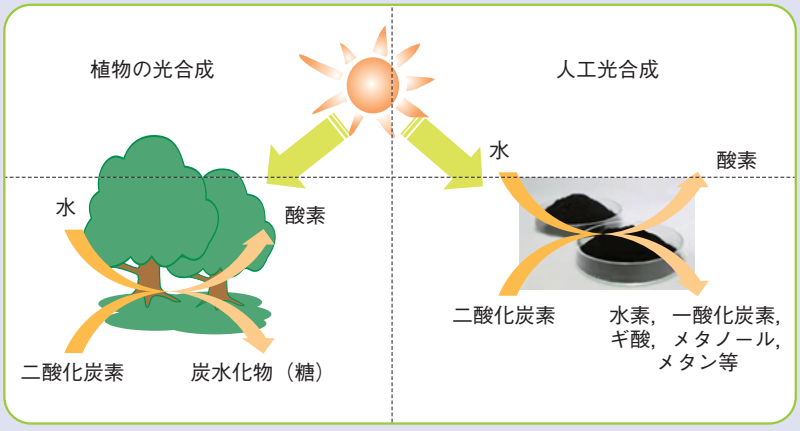


図5　人工光合成と植物の光合成の比較

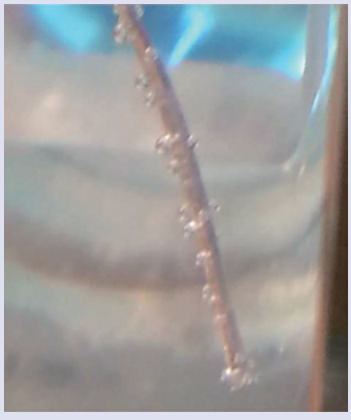


図6　光照射により電極（棒）上に生成した反応ガス（主に水素）の気泡

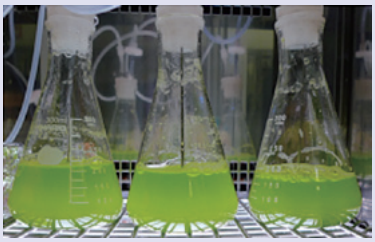


図 7　微細藻類の培養の様子

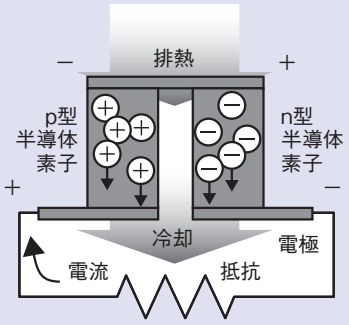


図 9　熱電変換の原理

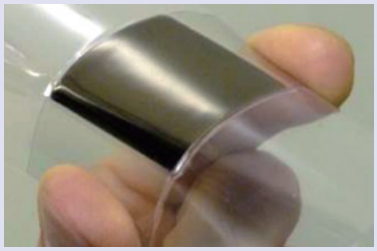


図10　1 インチ角の熱電変換素子

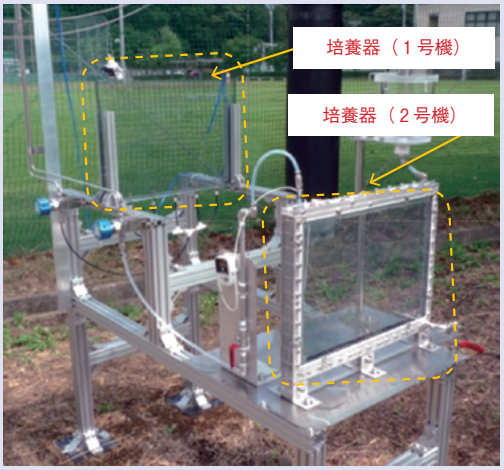


図 8　屋外培養装置

■参考文献

(1) http://www.ntt-f.co.jp/service/products_service/lib/
(2) http://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf
(3) M. Hayashi, H. Minowa, M. Takahashi, and T. Shodai：“Surface Properties and Electrochemical Performance of Carbon Materials for Air Electrodes of Lithium-Air Batteries,” Electrochemistry, Vol.78, No.5, pp.325-328, 2010.
(4) H. Minowa, M. Hayashi, M. Takahashi, and T. Shodai：“Electrochemical Properties of Carbon Materials and La0.6Sr0.4Fe0.6Mn0.4O3 Electrocatalysts for Air Electrodes of Lithium-air Secondary Batteries,” Electrochemistry, Vol.78, No.5, pp.353-356, 2010.
(5) 林・正代：“金属―空気二次電池の現状と展望,” 電気化学会, Vol.78, No.6, pp.529-539, 2010.
(6) 蓑輪・林・正代・斉藤：“金属・空気 2 次電池の開発と最新技術　第 5 章金属空気二次電池研究開発の現状と将来展望,” 技術教育出版, pp.57-69, 2011.
(7) 林・辻川：通信サービスを支える二次電池技術,” 電気評論, Vol.97, No.6, pp.39-43, 2012.
(8) T. Yamada, Y. Ono, M. Takenaka, M. Ota, and H. Inomata：“Non-destructive measurement of microalgae density by image analysis,” The 9th Asia-Pacific Marine Biotechnology Conference, Abstracts p.122, Kochi, Japan, July 2012.
(9) M. Takenaka, Y. Ono, T. Yamada, M. Ota, Y. Sato, and H. Inomata：“Effects of external factors on growth of Chlorococcum littorale,” The 9th Asia-Pacific Marine Biotechnology Conference, Abstracts p.128, Kochi, Japan, July 2012.
(10) Y. Ono, J. Nakamura, M. Hayashi, and K. I. Takahashi：“Effect of substituent groups in rhenium bipyridine complexes on photocatalytic CO_2 reduction,” J. Am. Chem., Vol.2, No.5, pp.74-79, 2014.
(11) A. Kohno, S. Ogawa, and Y. Somemura：“Effect on thermoelectric property of conductive polymer by adding polyols,” The 7th International Symposium on Organic Molecular Electronics, Abstracts p.19, Musashino, Japan, June 2012.

（左から）小松　武志/　中村　二朗/
林　　政彦

環境問題に対する世の中の関心は高まる一方であり，将来にわたり続く課題です．このような状況の中で，材料研究を着実に進めることで抜本的提案を行い，NTTグループが情報通信事業を一層発展させるための貢献につながればと考えています．

◆問い合わせ先
NTT環境エネルギー研究所
グリーンマテリアルプロジェクト
エネルギー材料グループ
TEL　046-240-3758
FAX　046-270-3721
E-mail　komatsu.takeshi@lab.ntt.co.jp