

電解精錬技術を応用した大型二次電池 Liquid Metal Battery の研究開発と今後の展望

大内 隆成*

1. はじめに

現代社会において電気エネルギーの担う役割は大きく、経済発展およびそれを支える科学技術の進歩(例えば、ロボット、人工知能、それらを繋ぐ電子デバイスなど)により、電気エネルギーの需要は益々増加していくと予想される。現在では電気エネルギーの大部分が化石燃料や原子力で賄われているが、環境負荷低減のために、太陽光発電や風力発電など自然の力を利用する「再生可能エネルギー」の導入が重要となっている。しかしながら、自然に頼る再生可能エネルギーの多くは、発電時間が不連続で、発電出力も環境依存で変動するという特徴があり、導入するにはそれらの安定化を図る必要がある。再生可能エネルギーを導入した次世代送電システムの運用について活発に議論されている中で、大型二次電池は、再生可能エネルギーの出力変動、需要変動予測への対応、さらには火力・原子力等の供給電力の最適化、周波数調整、などに重要な役割を果たす。さらに、住宅用太陽光発電システムで発電した電力を自家消費するためにも二次電池は不可欠である。しかしながら、このような定置用二次電池を実際に普及させるには「価格」が大きな障壁となっている。定置用の大型二次電池には式(1)に示すような1回の放電エネルギーあたりの価格が低いことが必須条件である⁽¹⁾。

$$C_E = \frac{M}{Q_d \cdot E_d \cdot N} + C_e \frac{E_{in}}{E_{out}} \quad (1)$$

C_E は1サイクルあたりのエネルギーコスト(円・kWh⁻¹・cycle⁻¹)、 M は材料費、総工費を含む電池作製・導入・維持にかかる全コスト(円)、 Q_d は放電容量(Ah)、 E_d は平均放電電圧(V)、 N は電池の寿命をサイクル数で表したもの(cy-

cle)、 C_e は電気代(円・kWh⁻¹・cycle⁻¹)、 E_{in} は充電エネルギー(kWh)、 E_{out} は放電エネルギー(kWh)を示す。 M は電池の電極や電解質の他に、電池を構成する集電体、容器、パワーエレクトロニクス、配線などの材料費が含まれる。電極や電解質のコストを低減すると、それ以外の材料費が大きな割合を占めるようになる。それらの費用は、電池の体積および数に対して決まることから、低価格化を図るには、体積あたりのエネルギー密度の向上が重要となる。 N の値が大きくなる(長寿命化する)と初項の値は低下する。第2項の値は充電に要するエネルギー E_{in} に対して放電で得られるエネルギー E_{out} が小さい(エネルギー効率が低い)場合に大きくなる。したがって、大型二次電池の低コスト化の実現には、高体積エネルギー密度・長寿命・高エネルギー効率の電池の研究開発が重要となる。本稿ではこのような背景の下、筆者がマサチューセッツ工科大学(MIT)に在籍中に提案・研究開発に関わった高温熔融塩大型二次電池 Liquid Metal Battery (LMB)⁽²⁾⁽³⁾ について紹介する。詳細はすでに総説⁽³⁾にまとめられているので、そちらを参照されたい。本稿では、筆者自身の仕事を中心に要点を簡潔に紹介するとともに、最近の研究および今後の展望について述べる。

2. Liquid Metal Battery とは

LMB は図1(a)に示すように二種の液体金属 A(負極)、B(正極)と熔融塩(電解質)から成り、それぞれの密度の違いおよび相互の不混和性により三層構造を形成した電池である。負極 A にリチウム(Li)、正極 B にビスマス(Bi)を用いた Li||Bi セルを例にとると、放電時は金属 A(Li)が酸化され Li イオン(Li⁺)となる。同時に、金属 B(Bi)の表面で Li⁺ が

* 東京大学生産技術研究所；助教(〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1)
Development and Prospect of Liquid Metal Battery: A Bidirectional Electrorefining Cell; Takanari Ouchi (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo)
Keywords: liquid metal battery, liquid displacement battery, liquid metal, molten salt, grid scale energy storage
2018年4月2日受理[doi:10.2320/materia.57.277]

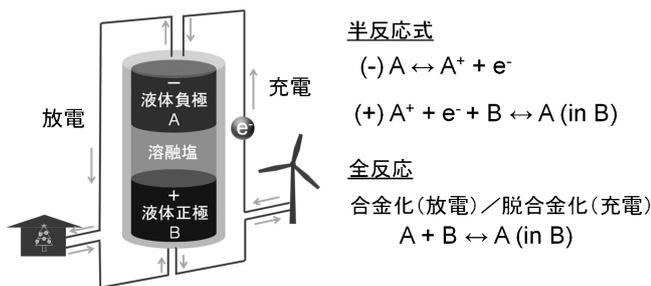
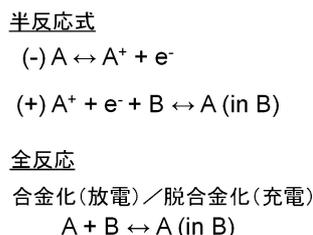


図1 LMBの模式図および反応式.



還元され、LiとBiが合金化する。充電時は逆のプロセスが進行する。電圧 ΔE_{cell} は正負極中の金属Aの活量差から得られ、式(2)のネルンスト式に示されるように約1Vである。

$$\Delta E_{\text{cell}} = -\frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{A \text{ in B}}}{a_A} \right) \approx 1 \text{ V} \quad (2)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 z は反応電子数、 F はファラデー定数である。LMBは、約500°Cまで昇温し、電池を構成する正負極および電解質が全て液体の状態駆動するため、充放電時の電極界面構造の変化やそれに伴う容量劣化が原理的に起こらない。そのため、寿命と安定性において他の電池に比べて優位性がある。

3. Liquid Metal Battery 着想の経緯⁽³⁾

基盤施設としての設置型大型二次電池普及の最重要課題は低コスト化である。低コスト化を実現するためには、上式(1)からもわかるように、高い体積エネルギー密度および高耐久性(長寿命)の電池の開発が求められる。しかしながら、一般的に、電池の高エネルギー密度化と長寿命化は両立困難な課題である。その理由として、高い体積エネルギー密度(Wh L^{-1})を実現するための、電池の容量密度(Ah L^{-1})と起電力(V)の向上が電池の劣化の原因となることが挙げられる。例えば、Liイオン電池では、充放電中に生成する反応生成物や、電極の体積膨張収縮による構造変化が容量劣化の要因である。そして、放電深度(放電反応量/理論容量)を深くすると容量向上にともないエネルギー密度は向上するが、容量劣化が加速し寿命が短くなる。鉛蓄電池では、放電時に電極表面に固体状に形成する PbSO_4 が過放電で過剰に成長すると、充電時に PbSO_4 が全て溶解せずに容量が劣化する。このような電極構造変化や反応生成物による電極の不活性化による容量劣化はほぼ全ての電池において観察される。また起電力を向上させると、その高い反応性が劣化の原因となるとともに、電解質やセル構造材料などの選定が難しくなり、材料費が高騰する傾向にある。

電池自体の低価格化が進むにつれて、その生産コストも重要な要素になる。生産技術のハードルが低く、少ない設備投資で製造ができるように、可能な限りシンプルな構造で生産性の高い電池を設計することも重要である。さらに、輸送コ

ストを考慮すると、材料コストは設置場所に応じて大幅に変化すると考えられる。したがって、様々な電極材料を適宜採用可能な、汎用性の高い充放電反応が望ましい。以上を鑑みて、筆者が所属していたMITのDonald R. Sadoway教授の研究室では、既存の電池の「改良」から脱却し、電池の外の分野、具体的には金属生産工学の技術を用いて新しい二次電池「LMB」を設計した。

LMBのセルは、もともとアルミニウム(Al)の電解精錬セル(Hoops cell)⁽⁴⁾に着想を得た電気化学セルである。Hoops cellは図1における、負極を高純度Al、溶融塩を $\text{AlF}_3\text{-NaF-BaF}_2$ 、正極をアルミニウム-銅合金(Al-Cu)などのAl合金としたものであり、LMBにおける充電反応を用いて正極のAl合金から負極に高純度Alを精製する。特筆すべきは、Hoops cellは約1000°Cという高温で動作しながら10年以上安定的に駆動するという点である。したがって、同一原理の電気化学セルであるLMBは、条件を最適化することで長寿命の二次電池となる可能性がある。実際に研究を始めてみると、1960年代にアルゴンヌ国立研究所でElton J. Cairns博士(現カリフォルニア州立大学パークレー校教授)らによってLMBと同構造の電池が研究開発されていたことが判明した⁽⁵⁾。彼らの研究は実用化に至る前に方向転換したが、我々は彼らの仕事を参考に開発に取り組んだ。

4. LMBの開発

(1) 電極開発⁽³⁾

高い体積エネルギー密度(Wh L^{-1})を実現するため、電池の容量密度(Ah L^{-1})と起電力(V)が高い正負極の組み合わせを選んだ。電池の容量は、LMBの場合、駆動温度での負極Aの正極Bへの溶解度と負極Aの価数によって決定される。また、式(2)にあるように、大きな起電力を得るには、正極B中の負極Aの活量が小さくなる組み合わせを選定すべきである。電気陰性度の差の大きな正負極材料を選定することで、合金化した際の活量が小さくなる傾向があるため、電気陰性度の差の大きい組み合わせを中心に検証を進めた。また、図1に示すような液体金属と溶融塩電解質の三層構造を得るには、材料の密度を負極<溶融塩<正極とする必要がある。したがって、周期表の左側のアルカリ金属、アルカリ土類金属などを負極候補、周期表右下側の重金属、半金属を正極候補として選定した。様々な正負極の組み合わせについて、文献調査及び実験的検証により、理論容量、起電力を求め、さらに金属の市場価格を考慮して電極選定を行った。筆者らは、これまで、負極材料として、Liの他、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)およびそれらの合金、正極材料としてアンチモン(Sb)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)とそれらの合金を用いたセルを報告してきた。

Sbは高い起電力を有し低コスト化に非常に有用な正極材料である。例えば、Liを負極とした場合、Li||Sbセルの起電力は0.96V程度となる。しかしながら、このセルは、Sbの融点630.6°C以上の温度で駆動する必要がある。一方で、

Pbは起電力が低く、Liを負極とするとき0.5 V程度となるが、低融点327.5°Cであるため低温で駆動できる。そこで我々は、起電力の大きいSbに低融点でかつ安価なPbを混合したSb-Pb合金を正極として用いることで、駆動温度の低減を図った。その結果、Li||Sb-Pbセルは450°Cで安定的に駆動することが確認された⁽⁶⁾。特筆すべきはSbとPbを混合したにもかかわらず、Li||Sb-Pbセルの起電力がLi||Sbセルとほぼ同程度となる点である。同様の現象は負極材料としてCaを用いた場合にも確認された⁽⁷⁾。

放電反応(負極Aと正極Bの合金化反応)が進行すると、B中のA濃度が増加して、ある濃度まで到達するとAとBの高融点の相(例えば金属間化合物などの固相)を生成する。固相中のAの拡散速度は一般的には液体金属B中に比べて著しく低下することから、固相の生成により電極表面のA濃度が急上昇し電圧降下を生じる。また固相の成長は短絡の原因となりうるため、開発当初、LMBにおいては固相が生成する際のAの濃度が電池容量を決定すると定義していた。例えば、Li||Biセルにおいては、Li濃度が増加するとLi₂BiやLi₃Biなどの金属間化合物が生成する。しかし、Li||Biセルの場合、この金属間化合物中のLiの拡散係数が液体Bi中と同程度であることから、金属間化合物生成後も、電圧低下を伴わずに放電反応(合金化反応)が進行する。また、この金属間化合物は短絡の原因となる局所成長が起こりにくいことが確認された。さらに、この放電中に生成した金属間化合物は、充電時に脱合金化反応で完全に液体Biに戻り、固相成長による電極と熔融塩の界面構造変化は全てリセットされ、容量劣化は全く観察されなかった⁽⁸⁾。放電過程で、固相が生成するLiの濃度を大幅に超えた高濃度領域まで合金化が可能となるという発見により、Li||Biセルのエネルギー密度が著しく向上し、体積エネルギー密度は250 Wh/L程度となった。以上の発見により合金や複数相(液相と複数の金属間化合物相など)の利用など正極材料の可能性が大きく広がった。

Caは安価で非常に高い起電力を有する有用な負極材料である。しかし、840°Cと高融点であるため、駆動温度はとて高くなる。また、塩化カルシウム(CaCl₂)などの熔融塩中に高い溶解度を有し、溶解した金属Caにより熔融塩中の電子伝導率が増加する。その結果、閉回路状態(電池を使用しない状態)でもエネルギーを失う「自己放電」が深刻化する。駆動温度およびCaの溶解度低減のために、我々はCaを他の金属と合金化させて融点を低減することを考えた。Caと合金化する相手となる金属の条件として、その金属自身が酸化還元されないこと、また起電力の低下を招くCaの活量変化を最小限に抑え得るものであること、をもとに候補材料を模索した。結果としてCa-Mg合金を用いることで、電圧降下を0.01 V程度にとどめつつ駆動温度を550°C付近まで低減可能であることを示した⁽⁹⁾。この手法により、高融点・高反応性で利用の難しい負極材料も利用可能とすることができた。

(2) 電解質開発

熔融塩は反応性の高い金属(Li, Na, 希土類元素など)と接しても安定で、高いイオン伝導率($\sim 1 \text{ S cm}^{-1}$)を有し、また不燃性で、エネルギーデバイスや電気化学プロセッシングに適した電解質である。例えば、Li||BiセルではLiイオン(Li⁺)が正負極間でやり取りされ充放電反応を担うため、Li⁺を含む熔融塩、例えば塩化リチウム(LiCl)などを用いる必要がある。一般的に弗化リチウム(LiF)、塩化カリウム(KCl)、塩化ナトリウム(NaCl)と混合した、LiCl-LiF、LiCl-KClやLiCl-NaCl-KClなどの混合塩を用いることで、LiCl, NaClなどの単塩と比較して融点を下げることができる。混合塩も複数のアニオンの混合物や、複数のカチオンの混合物がある。複数のカチオンを用いる場合、カチオン種によって析出電位が異なるため、充放電反応中に熔融塩電解質の組成が局所的に変化する。例えば、LiCl-KClの場合、放電反応中にはLi⁺のみが反応に関与する。放電反応が進行すると電極界面ではLi⁺の濃度勾配が生じ、熔融塩の融点が局所的に変化し凝固することがあるため注意が必要である。この濃度勾配は放電速度の上昇に伴い急峻となり、電極界面での熔融塩の凝固を促進する可能性がある。したがって、この濃度勾配を考慮して十分量の熔融塩を使用する必要がある。

CaやNaなど熔融塩中へ高い溶解度を有する負極材料を用いる場合、自己放電を低減させるため、溶解度の低減を図る必要がある。熔融塩への金属の溶解度には熔融塩の組成が大きな影響を与えることが知られている。筆者らはLiCl-CaCl₂の混合塩を使用して、上記のCa-Mg合金を負極として用いることでCaの熔融塩への溶解度を大幅に低減し、自己放電の小さなCa金属二次電池を実証した⁽⁹⁾。このセルでは、LiがCaと正負極に共析する。つまり電極反応に複数のカチオンが同時に関与するが安定的に駆動することが確認された。

電解質としてイオン液体(本稿では低融点の熔融塩を指す)を用いた研究も報告されている⁽¹⁰⁾。低温で熔融するという利点はあるが、合金化・脱合金化を電極反応として用いる場合は、電極の融点まで電池を昇温する必要があるため、その利点が有効利用できる電極の選択肢が少ない。さらに、イオン液体はイオン伝導率が低く、溶液抵抗による大きな電圧損失を生じる点もLMBに使用する上では課題である。

(3) 構造材料開発

LMBの長寿命化達成には、電極、熔融塩に対して高い耐性を有する集電体や容器を開発する必要がある。研究室での試作セルにおいては、ニッケル-鉄合金(Ni-Fe)の金属スポンジを負極の集電体、低炭素鋼および黒鉛を正極の集電体として利用し、劣化が見られず充分な機能を果たした。最近では、他のグループからも負極集電体としてステンレス鋼にシリコンカーバイド(SiC)のコーティングを利用した研究例などが報告されている⁽¹¹⁾。また、筆者らは正極集電体として



図2 LMB内の反応過程および放電電圧, E_{cell} . 起電力, E_{eq} , は放電電荷 Q の変化に依存. 物質輸送による過電圧 η_{mt} , 電子授受過程の過電圧, η_{ct} , および溶液抵抗による電圧降下, η_{Ω} , は電流密度, j , と時間, t , に依存.

ステンレス鋼についても検証した⁽¹²⁾. 正極では負極と正極の合金化・脱合金化が起こり, 正極集電体に対して, 負極材料による酸化膜除去, 粒界浸潤などが生じる. さらに正負極材料と正極集電体の金属間化合物形成などが複雑に進行するため, さらなる研究が求められる. さらに, 電池を密封するシール材料も, 絶縁機能と負極材料への耐腐食性を有する材料の開発が重要な課題である.

(4) エネルギー効率

C/4(4時間で全容量放電する速度)で充放電するときのエネルギー効率は70-80%程度になる⁽⁶⁾. このエネルギー損失の原因となる充放電電圧と起電力の差は, 正負極での過電圧(熔融塩と電極界面での電子授受と熔融塩中および正極内の物質輸送に伴う濃度勾配)および溶液抵抗による電圧損失に起因する. 高温の系では熔融塩と熔融金属電極界面での電子授受は高速となる. 例えば, Li||Biセルでは, 450°CでLiがBiに合金化する過程の交換電流密度は約10-100 A cm⁻²程度となる⁽¹³⁾ため, 電子授受過程での過電圧は小さい. 熔融塩および熔融金属中の拡散係数は大きい(~10⁻⁵ cm² s⁻¹)が, 図2に示すようにLMBでは液体正極の体積に対する実効反応面積が小さいため, 物質輸送に伴う過電圧は大きい. また, 負極は金属スポンジ内に固定する構造である⁽⁶⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾ため, 放電中に正負極間の距離が減少することから, 短絡防止のため熔融塩電解質は正極の倍程度の厚み(~2 cm)を確保する必要がある⁽⁸⁾, 高いイオン伝導率を有する熔融塩を用いているにも関わらず溶液抵抗も大きい. セル構造の改良による熔融塩電解質の厚みの低減, およびセル内の物質輸送の促進により, エネルギー効率の向上が見込まれる.

5. 最近の研究

LMBは金属電極を利用しているため, 体積あたりの容量(Ah L⁻¹)は大きい. また, 液体電極-液体電解質の界面による反応安定性から, 長寿命の電池を実現することができる可能性がある. しかし, 合金化・脱合金化反応を用いているため理論電圧が約1 V程度と低い. そこで, 我々は, 正極反応に合金化・脱合金化反応ではなく, 置換反応を用いた新しい電池「Liquid Displacement Battery(LDB)」を開発し

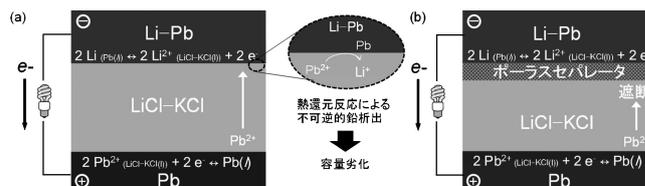
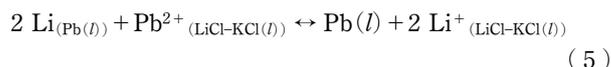
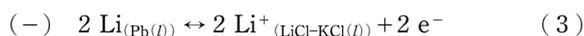


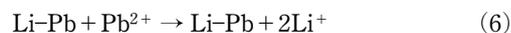
図3 Liquid Displacement Batteryの模式図(a)セパレータなし, (b)セパレータあり.

た⁽¹⁴⁾. Li-Pb合金を負極, LiCl-KClを熔融塩電解液, Pbを正極とする, Li-Pb | LiCl-KCl, PbCl₂ | Pbセルを例として簡単に紹介する.

充電反応では, 正極で鉛イオンが生成すると同時に熔融塩中のLi⁺が負極に析出する. 鉛イオンはいくつかの価数をとる可能性があるが, ここでは便宜的にPb²⁺と記述する. 放電反応では, Li-Pb負極からLiが酸化されてLi⁺として溶解し, Pb²⁺が還元されてPb正極に析出する. 下記に負極, 正極および全反応式をそれぞれ式(3), (4), (5)に示す.



この反応による起電力は約1.75 VとLMBの2~3倍となる. しかし, 充電中に正極反応で生成するPb²⁺がLi負極に到達すると, 式(6)に示す熱還元反応が生じ, Pbとして負極に析出する(図3(a)).



負極と合金化したPbは放電反応には関与せず蓄積される. このため, 正極から負極へPbが時間経過とともに不可逆的に移動し電池容量が劣化する. この容量劣化を防ぐための方法を開発することが, 置換反応を用いた電池を実現する上で必須である. そこで我々は, 機械的・化学的耐久性があり, 簡便かつ安価に製造可能で抵抗が低い新しいセパレータを開発した(図3(b)).

新しいセパレータは, 高い電気伝導度を有し, 負極材料と正極イオン(Pb²⁺)を含む熔融塩に対して化学的に安定なポラス構造体である. このセパレータのメカニズムは複雑で, この限られた紙面では説明することができないため, 原著論文を参考にされたい. このセパレータを用いた場合400 cycle程度の観察で容量劣化速度は約0.002%/サイクルと長時間安定に駆動することが確認された. さらにこのセパレータはLi-Pbだけでなく, Li-Biなど他の合金やNa合金, Mg合金など様々な負極材料, 正極材料としては駆動温度で液体状態の材料, Sn, Pb, Bi, Znなどを利用可能であることを実証した. LDBは, 技術的には解決しなければならない多くの課題を有する. しかし, 液体電極-液体電解質の界面を利用する電極反応を用いているため, LMBと同様に高い安定性を示し, LMBより高い電圧を得られることから, 今後さらなる研究開発が期待される.

