# 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

# 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系統 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).

$$C_{\rm E} = \frac{M}{Q_{\rm d} \cdot E_{\rm d} \cdot N} + C_{\rm e} \frac{E_{\rm in}}{E_{\rm out}} \tag{(1)}$$

 $C_{\rm E}$ は1サイクルあたりのエネルギーコスト(円・kWh<sup>-1</sup>・ cycle<sup>-1</sup>), *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),  $Q_{\rm d}$ は放電容量(Ah),  $E_{\rm d}$ 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-

# 大内隆成\*

cle),  $C_{\rm e}$  は電気代(円・kWh<sup>-1</sup>・cycle<sup>-1</sup>),  $E_{\rm in}$  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 Ein に対して放電で得られるエネ ルギー Eout 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溶融塩大型二次電池 Liquid Metal Battery (LMB)<sup>(2)(3)</sup>について紹介する.詳細はすでに総説<sup>(3)</sup>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)と溶融塩(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セルを例に取ると,放電時は金属A(Li)が酸化され Li イオン(Li<sup>+</sup>)となる.同時に,金属B(Bi)の表面でLi<sup>+</sup>が

Keywords: *liquid metal battery, liquid displacement battery, liquid metal, motel salt, grid scale energy storage* 2018年4月2日受理[doi:10.2320/materia.57.277]

<sup>\*</sup> 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)



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  $\Delta E_{cell}$  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.

$$\Delta E_{\text{cell}} = -\frac{RT}{zR} \ln \left(\frac{a_{A \text{ in } B}}{a_A}\right) \approx 1 \text{ V}$$
 (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℃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で駆動 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<sup>(3)</sup>

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<sup>-1</sup>)を実現するための、電池の容量密度(Ah L<sup>-1</sup>)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<sub>4</sub> が過放電で過剰に成長 すると、充電時に PbSO4 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も大幅に 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)<sup>(4)</sup>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 AlF<sub>3</sub>-NaF-BaF<sub>2</sub>,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℃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年代にアルゴンス国立研究所で Elton J. Cairns 博士(現カリフォルニア州立大学バークレー校教授)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<sup>(5)</sup>.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して開発に取り組んだ。

## 4. LMB の開発

#### (1) 電極開発<sup>(3)</sup>

高い体積エネルギー密度(Wh L<sup>-1</sup>)を実現するため,電池 の容量密度(Ah L<sup>-1</sup>)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 定するべきである. 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 0.96 V 程度となる.しかしながら,このセルは,Sb の融点630.6℃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℃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℃で安定的に 駆動することが確認された<sup>(6)</sup>.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<sup>(7)</sup>.

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 Li<sub>2</sub>BiやLi<sub>3</sub>Bi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溶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<sup>(8)</sup>. 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℃と高融点であるため,駆動温度はとて も高くなる.また,塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)などの溶融塩中 に高い溶解度を有し,溶解した金属 Ca により溶融塩中の電 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℃付近まで低減 可能であることを示した<sup>(9)</sup>.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

溶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(~1Scm<sup>-1</sup>)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<sup>+</sup> を含む溶融塩,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、充放電反応中に溶融塩電解質 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、溶融塩の融点 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 界面での溶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溶融塩を使用する必要 がある.

Ca や Na など溶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.溶融塩への金属の溶解度には溶融塩の組成が 大きな影響を与えることが知られている.筆者らは LiCl-CaCl<sub>2</sub>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 の溶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<sup>(9)</sup>.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(本稿では低融点の溶融塩を指す) を用いた研究も報告されている<sup>(10)</sup>.低温で溶融するという 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、溶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、ニッケル一鉄合金(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<sup>(11)</sup>.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*<sub>cell</sub>. 起電 力, *E*<sub>eq</sub>, は放電電荷 *Q* の変化に依存. 物質輸送 による過電圧 η<sub>mt</sub>, 電子授受過程の過電圧, η<sub>ct</sub>, および溶液抵抗による電圧降下, η<sub>Ω</sub>, 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<sup>(12)</sup>.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<sup>(6)</sup>. 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 (溶融塩と電極界面での電子授受と溶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. 高温の系では溶融塩と溶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℃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<sup>-2</sup> 程度となる(13)ため、電子授受過程での過電圧は小さい、溶 融塩および溶融金属中の拡散係数は大きい(~10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) 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<sup>(6)(8)(9)</sup>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 のため溶融塩電解質は正極の倍程度の厚み(~2 cm)を確保 する必要があり<sup>(8)</sup>,高いイオン伝導率を有する溶融塩を用い 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 る溶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<sup>-1</sup>)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1V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<sup>(14)</sup>. Li-Pb 合金を負極, LiCl-KCl を溶融塩電解液, Pb を正極とする, Li-Pb | LiCl-KCl, PbCl<sub>2</sub> | 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溶融塩
中のLi<sup>+</sup> 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 Pb<sup>2+</sup> 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<sup>+</sup> として
溶解し,Pb<sup>2+</sup> 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.

 $(-) \quad 2 \operatorname{Li}_{(Pb(l))} \leftrightarrow 2 \operatorname{Li}_{(LiCl-KCl(l))} + 2 e^{-}$ (3)

$$(+) \quad Pb^{2+}_{(\text{LiCl-KCl}(l))} + 2 e^{-} \leftrightarrow Pb(l) \tag{4}$$

 $2 \operatorname{Li}_{(\operatorname{Pb}(l))} + \operatorname{Pb}^{2+}_{(\operatorname{LiCl-KCl}(l))} \leftrightarrow \operatorname{Pb}(l) + 2 \operatorname{Li}^{+}_{(\operatorname{LiCl-KCl}(l))}$ 

(5)

この反応による起電力は約1.75 V とLMB の $2\sim3$  倍となる.しかし,充電中に正極反応で生成する Pb<sup>2+</sup> 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)).

$$Li-Pb+Pb^{2+} \rightarrow Li-Pb+2Li^{+}$$
(6)

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(Pb<sup>2+</sup>)を含む溶融塩に対して化学的に安定なポ ーラス構造体である.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.

# 6. おわりに

現在では LMB の開発は、その基礎的な材料学的研究開発 から、実用化に向けて、生産プロセスや構造の最適化、制御 方法などへとその対象が移っている.しかし、LMB は未だ に多くの改良できる点を有し、材料科学的にも面白い研究課 題である.液体電極-液体電解質の界面での電極反応は極め て安定であるため、LMB は定置型大型二次電池に求められ る、「長寿命化」という課題に対して優位性がある.一方、 高温駆動で反応性の高い液体金属に十分な耐性を示すセル構 造材料の開発は重要な研究課題である.また、この液体電 極-液体電解質の界面を維持しつつ、エネルギー密度および エネルギー効率を高めていく材料学的な設計が課題となるで あろう.

最近では、LMB 内の液体金属電極中および溶融塩中の流 体挙動について、Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf のグループや University of Rochester のグループが盛んに 基礎研究を行っている.ここでは総説<sup>(15)</sup>を一報紹介するに 留めるが、そのような基礎研究の積み重ねが空間利用効率、 エネルギー効率の向上につながり、LMB の価格競争力を高 めることにつながると考えている.さらに、本稿では液体金 属電極を用いながら高い起電力を得る新しい試みについても 紹介したが、今後さらなる研究開発が望まれる.

本稿でご紹介した LMB は,着想の原点が金属製錬技術で ある.研究対象となる溶融塩/金属界面での電気化学プロセ スは,金属製錬・リサイクルプロセスで実用的に重要な役割 を果している.また,航空宇宙部品や,車体などへの防食塗 装(長寿命化)や,機能材料合成にも利用が期待されている. ロボット,人工知能,クリーンエネルギーなどの導入には, それらを構成する構造材料や,高機能材料などを生産・リサ イクル・長寿命化する技術が益々重要となる.LMBに関す る基礎研究が,エネルギー貯蔵のみならず,新規プロセスの 構築,従来プロセスの効率化,防食技術などの発展につなが り,ひいては金属資源・エネルギー資源の効率的利用および 環境負荷の低減に貢献するものと信じている.

本研究は、MIT の Donald R. Sadoway 研究室で米国エネ ルギー省 Advanced Research Projects Agency-Energy (ARPA-E)および Total S.A. の支援を受けて行われた.本 研究を進めるにあたり、Sadoway 教授に多岐にわたるご指 導を賜った.筆者の渡航,生活にかかる費用,研究費の一部 は、一般財団法人丸文財団の交流研究助成および村田海外留 学奨学金のご支援を賜った.現在筆者は東京大学生産技術研 究所の岡部徹教授の研究室でレアメタルの製錬及びリサイク ルの研究に従事している. 岡部教授より,本稿執筆にあた り,多数の貴重なご助言を賜った.また東京大学生産技術所 の八木俊介准教授にも同様に多数のご助言を賜った.最後 に,本稿を執筆する機会を与えて下さいました関係者各位に 深く感謝の意を表す.

### 文 献

- (1) S. Schoenung: SANDIA REPORT, Sandia National Laboratories, SAND2011–2730, (2011), 1–30.
- (2) D. J. Bradwell, H. Kim, A. H. C. Sirk and D. R. Sadoway: J. Am. Chem. Soc., 134(2012), 1895–1897.
- (3) H. Kim, D. A. Boysen, J. M. Newhouse, B. L. Spatocco, B. Chung, P. J. Burke, D. J. Bradwell, K. Jiang, A. A. Tomaszowska, K. Wang, W. Wei, L. A. Ortiz, S. A. Barriga, S. M. Poizeau and D. R. Sadoway: Chem. Rev., **113**(2013), 2075– 2099.
- (4) Hoopes, W. Electrolytically-refined Aluminum and Articles Made Therefrom. U.S. Patent 1,534,315, 1925.
- (5) E. J. Cairns, C. E. Crouthamel, A. K. Fischer, M. S. Foster, J. C. Hesson, C. E. Johnson, H. Shimotake and A. D. Tevebaugh: Tech. Rep. ANL-7316, Argonne National Laboratory (1967).
- (6) K. L. Wang, K. Jiang, B. Chung, T. Ouchi, P. J. Burke, D. A. Boysen, D. J. Bradwell, H. Kim, U. Muecke and D. R. Sadoway: Nature, **514**(2014), 348–350.
- (7) S. Poizeau and D. R. Sadoway: J. Am. Chem. Soc., **135** (2013), 8260–8265.
- (8) X. H. Ning, S. Phadke, B. Chung, H. Yin, P. Burke and D. R. Sadoway: J. Power Sources, 275 (2015), 370–376.
- (9) T. Ouchi, H. Kim, B. L. Spatocco and D. R. Sadoway: Nature Communications, 7(2016), 10999.
- (10) C. C. Lalau, A. Ispas, T. Weier and A. Bund: J. Electrochem. Plating Technol. DOI: 10.12850/ISSN2196-0267.JEPT4808.
- (11) J. L. Sang, H. S. Jung, K. S. Choi and J. H. Kim: J. Power Sources, **307** (2016), 526–537.
- (12) T. Ouchi and D. R. Sadoway: J. Power Sources, 357 (2017), 158–163.
- (13) J. M. Newhouse and D. R. Sadoway: J. Electrochem. Soc., 164 (2017), A2665–A2669.
- (14) H. Yin, B. Chung, F. Chen, T. Ouchi, J. Zhao, N. Tanaka and D. R Sadoway: Nat. Energy, 3(2018), 127–131.
- (15) D. H. Kelley and T. Weier: Appl. Mech. Rev., 70(2018), 020801.



ー貯蔵デバイスの開発に従事してきた.現在では、 非鉄金属の製錬・リサイクルに関する研究に取り組 んでいる.

\*\*\*\*