

クリーンエネルギー社会に貢献する蓄電池

Batteries for Clean Energy Systems

小久見 善八
京都大学

Zempachi Ogumi
Kyoto University

Abstract

Rechargeable batteries are receiving the hottest attentions and competitions of production and R&D of rechargeable batteries are now so tough. Understanding of battery reactions are useful to develop strong battery industries and advanced rechargeable batteries. The article explains reactions of commercially available batteries and tries to present cues for development of innovative batteries.

Key words: Rocking-chair type battery, Lithium-ion battery, Lead-acid battery, Innovative battery

1 はじめに

リチウムイオン電池の商品化以来、蓄電池の用途が飛躍的に拡大している。これは、製品の性能の進歩が新しい用途を拓くという典型例ではないだろうか。携帯用電子・電気機器の急速な拡大——これは携帯情報端末の爆発的な拡大によるところが大きい——といった従来の用途の延長上に加えて、電子・電気機器のコードレス化が広がっている。この二つの発展が生活の利便性の向上と家庭内の労働の軽減に寄与していることは明らかである。これは我が国が先行する人口減少、労働人口の減少を補完することに繋がり、この方向での蓄電池の用途が拡大していくことは明白であろう。これらの用途に加えて、蓄電池性能の発展は別の用途を生み出している。一つは、地球温暖化の問題に対処することを目指した再生可能エネルギーの導入の

ための電力貯蔵である。わが国では古くからロードレベリングを目的に蓄電池による電力貯蔵が研究・開発されてきたが、変動の極めて大きい風力発電や太陽光発電のような再生可能エネルギーの大規模導入には大量の電力を貯蔵することが必須である。もう一つは自動車の電動化である。1997年のプリウスの発売以来、HEV（ハイブリッドカー）、PHV（プラグインハイブリッドカー）、さらにはPure EV（電気自動車）の開発で世界の自動車メーカーがしのぎを削る状況である。この電動化の動きは燃費効率の向上による二酸化炭素排出の抑制、自動車駆動源の多様化、再生可能エネルギーによる自動車走行、といったエネルギーの多様化と低炭素化のうねりに支えられている。また、開発が進む自動運転は電動化が前提であろう。この電動化について、エネルギーシステムの視点から自動車に対して別の役割が期待されている。それは、自動車に

積まれた蓄電池を電力貯蔵にも利用するというもので、V2G (vehicle to grid) として開発されている。たとえば、自動車1台に30 kWhの蓄電池を搭載しているとすると (PHV か コミューター EV 程度)、10万台で300万 kWhの電力が貯められる。これを3時間で放電するとすれば中規模程度の町に100万 kWの発電所があることになる。

社会インフラの維持を考えると、電力は優れたエネルギーである。過疎化がこれから急激に進めば、その地域の社会インフラをどのようにして担保するかが大きな課題となるであろう。たとえば、再生可能エネルギーを利用した蓄電システムを備えた local (micro-) grid を構成し、PHV を福祉車両にしてその grid をバックアップすることが考えられる。すなわち、PHV 車両によって福祉とエネルギーシステムを結合させる。こうすると、社会システムを道路によって担保することができる。

このように、社会の各方面で電力貯蔵はその役割がますます大きくなっていく。揚水発電に代表される電力貯蔵には蓄電池、電解水素と燃料電池の組み合わせ、SMES、フライホイール、圧縮空気などいろいろな方法があるが、蓄電池による電力貯蔵は小型システムでもエネルギー効率が低下せず、分散配置に適している。

安全かつグリーンでエネルギー密度が高く、出入力のレートが高い安価な蓄電池が求められている。しかし、エネルギー貯蔵を化学反応に依存する蓄電池でこれらの要求をすべて満たすことは容易なことではない。そこで、用途に応じて蓄電池の特性に優先順位が付けられ、それに沿った方向で開発が進められている。

2 一次電池と二次電池

電池には充電できる蓄電池と充電できない一次電池がある。蓄電池を二次電池と呼ぶ。1800年のVoltaの電堆 (一次電池) の発明に続く1859年の鉛蓄電池の発明によって安定な直流電源が得られ、これが物理学の実験に用いられて物理学の発展に大きな貢献をしてきた。蓄電池に大きな期待を寄せられる現在、これを secondary cell と呼ぶのは少し奇異に感じられるかもしれないが、二次電池は一次電池で充電されて初めて電力を供給することができると思うと、不安定な一次電池の電力を二次電池に貯めて、安定した電源とされてきたのである。

この「二次電池」という呼び方は意味深いものがある。一つには、蓄電池はエネルギーシステムの中にあ

ってあくまでも二次システムである。もう一つには、蓄電池は初期充電 (化成 formation) を経て初めて電池として機能する。充電状態の蓄電池はエネルギーの高い活性状態であり、この状態で品質の揃った高性能の電池を製造することは難しい。乾電池の起電力は1.5 V、鉛蓄電池は2.2 Vで、いずれも水溶液を電解液としながら、水の電位窓1.23 Vを越えた起電力を得ている。鉛蓄電池を充電状態で製造しようとする、その工程が難しくなることは容易に理解できる。4 V近くの起電力を示すリチウムイオン電池を充電状態で造ることはさらに難しい。

水溶液系の乾電池 (一次電池) や鉛蓄電池は熱力学的に不安定な系であるが、負極・正極活物質の水素過電圧と酸素過電圧が高いために速度論的に安定化されている。したがって、これらの電池は徐々に自己放電する。

3 二次電池の発展

広く実用されてきた4つの市販蓄電池、鉛蓄電池、ニカド電池、Ni-MH蓄電池およびリチウムイオン電池 (LIB)¹ を見直してこれらの電池の反応を理解することは次世代の電池の開発を目指すうえで有益である。

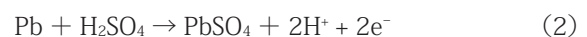
3.1 鉛蓄電池

1859年にPlanteにより発明された鉛蓄電池の放電反応は次のようになる。

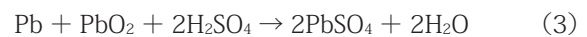
正極



負極



全反応



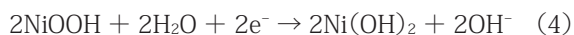
この電池系は正極、負極ともに固体活物質が放電して別の固体生成物に変わる溶解析出型の反応である。固体結合の開裂と生成を伴う溶解析出型の反応はいくつかの複雑な素反応からなり、これを制御して長いサイクル寿命を保つのは大変難しいが、鉛蓄電池の中ではこの複雑な反応が順調に進み、長いサイクル寿命を持つ。上記の式からわかるように、正極反応と負極反応に H_2SO_4 と H_2O が関与し、放電によって硫酸が消費され、水が生成する。これは、放電によって硫酸濃度が低下することを示す。このような溶存種を活物質

に含む電池系では、一般的に活物質の溶解度の関係からその容量の増大が容易ではない。

3.2 ニカド電池

1899年にJungnerによって発明されたニカド電池の放電反応は次のように書かれる。

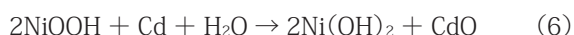
正極



負極



全反応



この電池系では OH^- を仲立ちに、正極と負極の反応に水が関与し、放電によってアルカリ電解液の濃度が高くなる。負極の反応は鉛蓄電池と同じように固相⇌固相の反応となるが、Cd負極はサイクル寿命が長く、レート特性にも優れている。正極の反応は、 H^+ の挿入反応というトポケミカル反応になる。この電池は負極Cdを過剰に入れるなどの工夫によって密閉化に成功した。

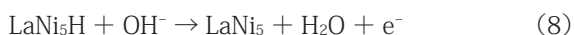
3.3 ニッケル水素蓄電池

負極に水素吸蔵合金、正極にニカド電池と同じニッケル酸化物を用いるNi-MH蓄電池（ニッケル水素蓄電池）は、1970年代初めには水素吸蔵合金を用いる電池の発想があったが、1990年に三洋電機と松下電池工業によって初めて商品化された。この電池の負極には複雑な組成の合金が用いられるが、基本的な LaNi_5 を例にするとその放電反応は次のように表される。

正極



負極



全反応

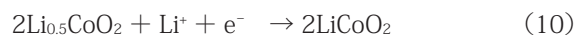


正極の反応はニカド電池と同じで、 H^+ の挿入反応になる。一方、負極の反応は LaNi_5H 中の水素原子が放電して OH^- と反応して H_2O になる過程（ $\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ ）を含む水素種の脱離反応になる。この電池系の反応は外見上rocking-chair型の反応になり、電解液には反応の痕跡を残さない。

3.4 リチウムイオン電池

Sonyによって「リチウムイオン電池」と名付けられて1991年に商品化されたLIBは現在幅広い特性で最高を示す蓄電池である。黒鉛と LiCoO_2 を用いるリチウムイオン電池の反応は下のようになる。

正極



負極



全反応



（正極の充電反応は LiCoO_2 から Li^+ を1/2だけ脱離させると仮定した。）

この式からわかるように、正極は Li^+ の挿入反応、負極は Li^+ の脱離反応となり、正極負極の反応がともにトポケミカル反応となる。このリチウムイオン電池は典型的なrocking-chair型の反応をする電池であり、充放電反応が進んでも電解液は単に Li^+ の通り道となるだけで、原理的に反応の痕跡を残さない。

4種の蓄電池の反応をFig. 1に簡単に示す。この図は、正極・負極ともに溶解・析出反応を伴う固相-固相反応という複雑な反応をする鉛蓄電池から、負極が溶解・析出反応となるが、正極は挿入・脱離反応という簡単な反応であるニカド電池、正極はニカド電池と同じであるが、負極の反応は見かけ上水素種の脱離・挿入反応であるNi-MH蓄電池、正極・負極ともに Li^+ 種の挿入・脱離反応という簡単なトポケミカル反応であるリチウムイオン電池というように、蓄電池の発展を反応の視点から見ると単純な反応へと進化してきたと捉えることができる。

一方、電解液の役割という視点から見ると、鉛蓄電池では正極・負極ともに活物質の一部が電解液の中にある。ニカド電池では、溶媒である水が活物質の一部となっている。Ni-MH蓄電池では、電解液が反応には関与するがその成分に変化はない。リチウムイオン電池では、電解液は Li^+ の通り道にすぎず、反応に直接関与しない。このように、電解液の反応への関与が少なくなってきたのが蓄電池の発展の方向とも言うことができる。

しかし、挿入・脱離というトポケミカル反応が本当に単純な反応か、という点については注意をしなければならない。一般に、トポケミカル反応が進む場合には、ホスト格子が変化しなければならない。LIBの

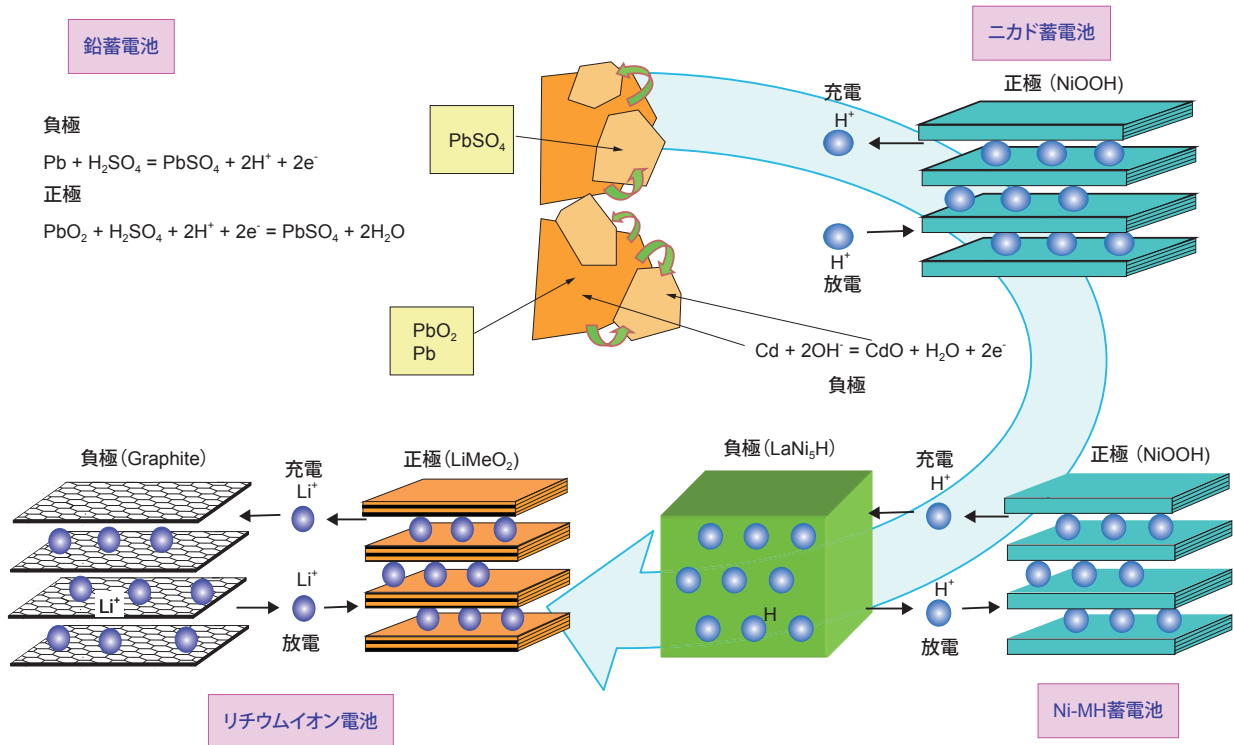


Fig. 1 Development of batteries and their reactions.

LiCoO₂ 正極で考えると、これから Li⁺ が脱離するとコバルトの価数が高くなる。これは Co-O の結合距離の変化を招く。しかし、固体結晶である LiCoO₂ の Co-O の結合距離がある局所でだけ変化することは難しいであろう。このような相変化がどのように進行するのは未解決の課題である。筆者は、多くのリチウム含有酸化物の中で Li⁺ が脱離、あるいは挿入した時に起こる相変化の速い材料だけが活物質として使用できるのではないかと考えている。

4 革新電池

上述の4つの蓄電池のエネルギー密度を Fig. 2 に示す²⁾。この図の右上に向かって蓄電池は進歩してきた。図からわかるように、蓄電池のエネルギー密度は同じ電池系では長い時間をかけて進歩してきたが、大きな進歩は新しい蓄電池の出現によって step-wise に大きくなってきた。

これらの蓄電池のうち LIB が最も高いエネルギー密度を示し、また、充放電エネルギー効率が 96% を越す高い値を示すことが報告されている。しかし、rocking-chair 型の反応をする LIB では Li⁺ を受け入れるホスト格子の存在が前提になる。LIB は、電解液

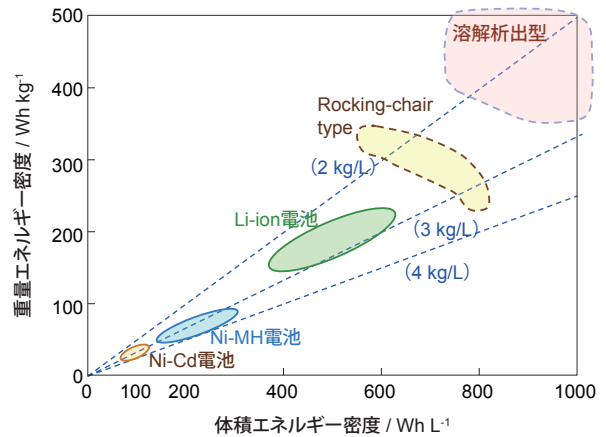


Fig. 2 Energy density of rechargeable batteries.

に痕跡を残さないで電解液の量を少なくすることができ、活物質を電池内にたくさん入れることができる。しかし、溶解析出型の反応をする電池系に比べてホスト格子が必要であるので活物質の容量には限界がある。

Post LIB としては先進 LIB がある。これは、Si を黒鉛に添加したり、金属リチウムを用いて負極の容量を増大する工夫がされている。正極材料として Li₂MnO₃

のような材料を使ったり、酸素の酸化還元を用いるなどして正極容量を大きくする研究が進められている。さらに、正極に空気中の酸素を用い、リチウム金属を負極にする Li- 空気電池は Table 1 に示すようにエネルギー密度が高い究極の電池であり、近年盛んに研究された。しかし、いまなお課題が多く、その実現には時間がかかると考える。他にリチウム金属負極を用いて正極に硫黄を用いる研究も精力的におこなわれているが、多硫化硫黄の溶解やリチウム金属負極の信頼性などの課題が残っている。

LIB に代表される rocking-chair 型の反応に基づく蓄電池ではホスト格子が必須であるので、そのエネルギー密度は限られ、300 Wh kg⁻¹ 程度が限界と考えられる。さらに高いエネルギー密度を求めるなら、溶解

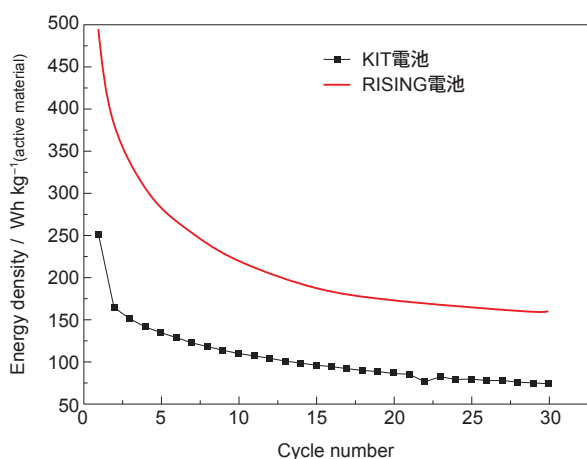
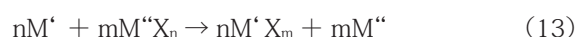


Fig. 3 Cycle performances of all solid-state La / LaF₃ / Cu batteries at 150 °C^{3,4}.

析出型の蓄電池が望ましい。エネルギー密度を高くするには、電池の起電力を高くする方向と容量を大きくする方向がある。4 V 近い高電圧の LIB が大規模に商品化されているが、それ以上の起電力を求めるには安定な電解質の問題がある。LIB の有機電解液はすでに電位窓を越えて使われているので、必ずしも高電圧化が不可能ということではないが、安全性の点からもこれ以上の高電圧化には困難が伴う。高容量化には多電子移動をする金属・金属化合物を正極と負極に用いる方向がある。この時、電解質中の電荷キャリアーにアニオン X⁻ を用いると、多様な反応系が考えられる。



RISING プロジェクトではこの点に注目し、負極に Mg, Al や La を、正極に鉄や銅のフッ化物を用いる電池を開発してきた³。これらの電池系では起電力が 3.5 V 以下となるが、体積・重量当たりの容量が大きく、高いエネルギー密度が期待される。このフッ化物を用いる全固体電池が Fichtner 他によっても研究されている⁴。

5 おわりに

非常灯や自動車の起動用などの用途で用いられてきた蓄電池は LIB の出現によってその性能が飛躍的に高くなり、その用途が広がってきた。各種用途からの要求に応える中で性能が向上し、さらに新しい用途が拓けてきた。長い間、電力の負荷調整として大型の蓄電池の開発を目指して努力がなされてきた。今では、

Table 1 Energy density of commercially available and under-developing rechargeable batteries¹.

電池系	実用化時期	エネルギー密度 <重量基準>		<体積基準>	
		現状 /Wh kg ⁻¹	理論値 /Wh kg ⁻¹	現状 /Wh L ⁻¹	理論値 /Wh L ⁻¹
鉛蓄電池 Pb/PbO ₂	1859	30-38 (22%)	170	75-85 (15%)	554
ニッケル-カドミウム Cd/NiOOH	1899	30-42 (20%)	213	90-135 (18%)	752
ニッケル-水素 MH/NiOOH	1990	50-90 (42%)	215	110-310 (27%)	1152
リチウムイオン LiC ₆ /LiCoO ₂	1991	160-230 (48%)	479	430-630 (38%)	1664
ニッケル-亜鉛 Zn/NiOOH	開発中	80-130 (48%)	310	150-265 (27%)	980
亜鉛-空気 Zn/O ₂	開発中	300-540 (50%)	1086	600-1100 (18%)	6095
リチウム-空気 Li/O ₂	開発中	300-500 (14%)	3458	500-1000 (13%)	7989

環境に優しいエネルギーシステムの構築において、大型蓄電池システムが重要な役割を果たすデバイスとして、熱い注目を集めている。

安全の担保が前提とされる蓄電池は、これまで試行錯誤で発展してきた典型的なすりあわせ技術の産物であった。しかし、革新蓄電池の開発も含めた今後の蓄電池の発展には、そのような時間的な猶予が許されなくなるのではないか。

リチウムイオン電池は優れた特性を示す電池であり、鉛蓄電池が150年以上使われてきたのと同じように、今後も長く使われていくと考える。しかし、蓄電池産業を取り巻く環境・競争は厳しく、我が国の蓄電池産業が今後も発展していくためには、これまでと

は異なるスピード感を持って、game-changeを可能にする革新蓄電池を開発していくことが求められる。

参考文献

1. 小久見善八編，リチウム二次電池，オーム社（2008）。
2. カタログデータなどより筆者が作成。
3. 森田善幸，中西康次，内本喜晴，小久見善八，電気化学会第83回大会要旨集，PBT07（2016）。
4. M. Anji Reddy and M. Fichtner, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17059 (2011)。