

再生可能エネルギーの貯蔵に期待される

金属空気電池



発電量が天候に左右される太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーを有効に活用するためには、余剰電力を蓄え、それを高負荷時に放出できる二次電池が不可欠だ。リチウムイオン電池がモバイル機器や電気自動車などさまざまな分野で活用されているが、より高いエネルギー密度を持つ二次電池が求められている。そこで次世代の二次電池として注目されているのが金属空気電池である。

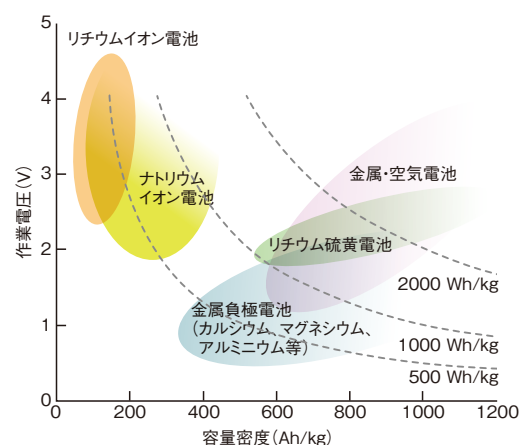
注目される「金属空気電池」とは

再生可能エネルギーを活用する低炭素社会を実現するためのキーテクノロジーが二次電池(蓄電池)である。化学反応を利用する化学電池のうち、充電して繰り返し使用できるものを二次電池と呼び、現在、鉛蓄電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池(LIB: Lithium Ion Battery)、ナトリウム硫黄電池などが使用され、中でもエネルギー密度の高いLIBはモバイル機器や電気自動車などに欠くことのできない電池である。

しかし、LIBは現状よりもエネルギー密度を大幅に向上することは難しいといわれ、次世代二次電池の開発が切望されている。

国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)が発表した「二次電池技術開発ロードマップ2013(Battery RM2013)」(図1)では、現行の電池系では到達し得ないような高いエネルギー密度を持つ電池系を革新電池系と呼び、例としてLIBのほか、ナトリウムイオン電池、金属負極電池、金属空気電池が挙げられている。

電池で使用する材料には、レアメタルであるリチウムと比較して、資源量が豊富で大気中で安定するなどの特徴を持つナトリウムや硫黄、マグネシウム(金属負極



作動電圧が高く、容量密度が大きいほど、コンパクトで大容量の二次電池を構成することが可能になる。このほかに「二次電池技術開発ロードマップ2013」では自動車用と定置用のそれぞれでロードマップが作成されている。

出所:「二次電池技術開発ロードマップ2013(Battery RM2013)」,NEDO

図1 革新電池の技術マップ

電池)、亜鉛(金属空気電池)などが選択されている。本稿では、特に理論エネルギー密度の高い金属空気電

池について、基本原理や実用化に向けての課題などを紹介していく。

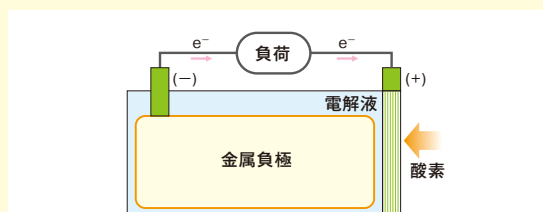
最適な負極材料の選択

金属空気電池とは、正極材料に大気中の酸素を利用することを特徴とする二次電池である。電池容器内を金属負極でほぼ占有できるので、容量が大きく取れるメリットがある(図2)。高いエネルギー密度を実現できるため、同じエネルギーを持つ電池であれば重量を減らすことができ、同じ重量であれば貯蔵するエネルギーを多くできる。金属空気電池が「究極の二次電池」と呼ばれる所以である。

種々の金属の中から、負極で電子を放出し還元剤として働く負極活物質はどのように選択されるのだろうか。電池はダムにたとえることができる。すなわち、電圧はダムの高さ、電流はダムの時間当たりの放水量、容量は貯水量に相当する。負極活物質には、これらが大きくとれる材料が選択されるが、可逆性やコストなども考慮する必要がある。

金属負極には還元力が強く、高電圧化に有利な材料が適しており、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、亜鉛のほか水素吸蔵合金などが検討されている。金属負極は密度(比重)が大きいため、重量の点から定置用の大型電池に適しているとされる。一方で単位体積あたりのエネルギー密度が大きいため、小型大容量化が可能であり、自動車用二次電池としても、期待されている。

また、自動車用二次電池の場合は、加速時に大出力



リチウムイオン電池は主に正極、負極、電解質から構成され、これらが電池容器内に収められるのに対し、空気電池では電極容器内を電解液と金属負極で占有できるため、大きな体積エネルギー密度を実現できる。

資料提供：東京工業大学

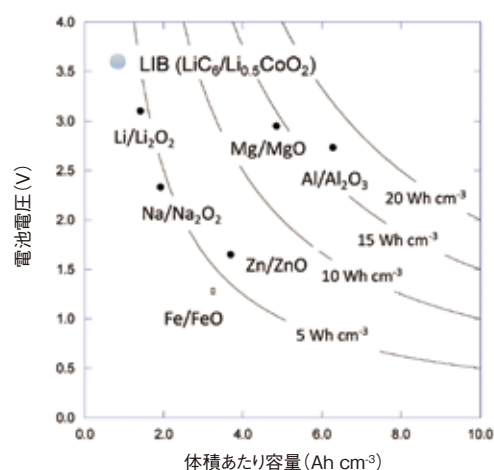
図2 金属空気電池の構成例

が必要であったり、ブレーキを使用した際の回生電力を回収するなど、大きな出力変動に対応する必要がある。これに対して入出力変動が比較的少なく運用される定置用では、大容量、低コストが優先される場合もある。

金属空気電池の体積あたりの理論性能を比較すると(図3)、金属空気電池はLIBの数倍の体積エネルギー密度を持つことが分かる。特に理論値が高い金属はマグネシウムとアルミニウムであるが、これらは電池内での充電が難しいという課題がある。

また、金属負極は酸化されることで、金属酸化物や金属水酸化物を生成し、放電前よりも質量および体積が増大する。電圧が高いことからリチウム空気電池の研究も行われているが、充放電による金属負極の体積変化が大きく、サイクル寿命が短いという課題がある。さらに、放電生成物が空気極側に析出することで性能が低下する課題もあり、現在、これらを克服するための技術開発が進められている。

そのほかに金属負極材料の共通の課題として樹枝(デンドライト)析出が挙げられる。これは還元時に析出する金属結晶が樹枝状に成長する現象であり、短絡(ショート)を引き起こす懸念があり、また充放電に使用できる金属量が低下するなど、電池性能の低下につながる。



放電生成物の体積と電圧で計算した金属空気電池とリチウムイオン電池(LIB)の理論体積エネルギー密度(放物線)を比較した。

資料提供：東京工業大学

図3 金属空気電池の体積あたりの理論性能

空気電池に適した亜鉛と鉄

高電圧の金属空気電池を実現するには、電解質に酸化還元に対する安定性の高い有機溶媒などの非水溶液系を選択することが一般的だが、高い安全性を確保するためには水溶液系の電解質を使用することが望ましい。その中で最も高い電圧を得られるのが亜鉛空気電池であり、近年、広く研究されている。

亜鉛空気電池は、空気極、電解液、金属負極から構成され(図4)、電解質としてアルカリ水溶液が用いられる。正極となる空気極は、酸素が拡散するガス拡散層と酸素が反応する触媒層から構成される。金属負極には、亜鉛、カーボン、バインダーから構成される合剤電極が用いられる。ペースト状の合剤電極は金属製の集電体に塗布され、電解液に浸漬される。

放電時には、空気極では酸素が還元されて水酸化物イオンとなり、亜鉛負極では金属亜鉛が酸化されて酸化亜鉛が生成する。充電時にはこれとは逆に負極に金属亜鉛

が析出する(図5)。

現在、亜鉛空気電池の金属負極は、実験室レベルでは数十～数百回の充放電が可能で、実用化に向けて最適な電解質や空気極との組み合わせが検討されている。亜鉛は水素よりも卑な金属であるが、過電圧が高いため、亜鉛表面では水素発生が起りにくいという特徴がある。

亜鉛空気電池と同じく期待を集めているのが鉄空気電池である。電池で起こる化学反応に直接関与する活物質としての鉄は、資源量が豊富でコストが安く、環境負荷が低いことに加え、アルカリ金属と比較して安全性が高いという特徴がある。ただし、鉄の表面では水素が非常に発生しやすく、これが鉄空気電極の大きな課題であり、亜鉛空気電池の研究が先行している理由の一つになっている。

しかし、海外ではベンチャー企業が定置用の電力貯蔵施設に鉄空気電池を採用する計画が発表されている。一例として、米国で発表された鉄空気電池を使用した貯蔵設備では、電解質に水酸化カリウム水溶液、空気極には触媒を担持したカーボンが使用されていると報道されている。

固体電解質を応用する高温型鉄空気電池

広く研究されている電解質溶液を用いる金属空気電池は、室温で作動するメリットがある。しかし電解質を固体酸化物イオン導電体に置き換え、高温で使用する新しいタイプの高温型鉄空気電池が提案されている。この新しいアプローチでは、室温動作ではないが鉄のメリットを生かし、空気電池に求められるニーズを満たせることが大きな特徴である。

高温型鉄空気電池は、固体酸化物燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)の燃料極側に水素・水蒸気・鉄粉が充填された構成になっている(図6)。

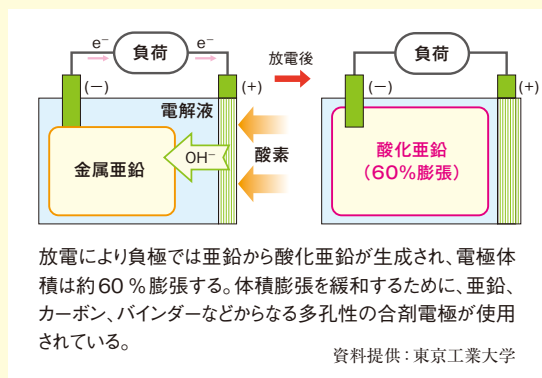
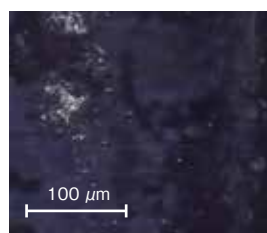
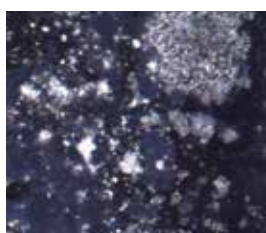


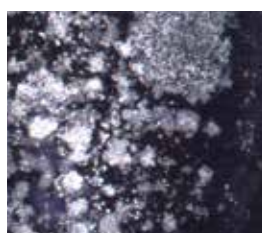
図4 亜鉛空気電池の構成



充電前



充電中



充電後

放電状態(写真左)から、充電されるに従って、負極表面に金属亜鉛(白く見える部分)が析出していく様子(写真中・右)が分かる。この析出の様子から、亜鉛極の寿命を推し量ることが可能である。

資料提供：東京工業大学

図5 その場合光学顕微鏡観察による亜鉛負極表面の様子

高温型鉄空気電池では、放電時は通常のSOFCと同じ反応で発電(放電)される。酸化物イオンが燃料極側に来ると、水素と反応して水(水蒸気)が生成し、これが活物質として封入されている鉄と反応して、再び水素が発生する。すなわち金属鉄がなくなるまで、水が発生し、放電が続くことになる。

充電時は放電時と逆の反応が起こり、燃料極で発生した水素の分圧が高くなると、酸化鉄が還元される。一般的な水素電力貯蔵システムは水素のままで貯蔵するが、高温型鉄空気電池では鉄の酸化還元を利用してエネルギーを貯蔵することでシステムをコンパクト化できる点に特徴がある。

このシステムの作動温度は例えば700℃と想定され、封入されている鉄も同じ温度になることで、酸化還元反応が室温よりもスムーズに進行する。鉄粉の形状で封入されている鉄は、充放電(酸化還元)を繰り返すことで焼結して表面積が減少するためサイクル特性が低下する。そのため、鉄粉同士の焼結を防ぐ技術が開発されている。

高温型鉄空気電池は鉄の酸化還元がスムーズに行えるというメリットがある一方で、システムを高温に加熱するためのエネルギーが必要になるというデメリットがある。しかし、高温動作をメリットと考えて、電力貯蔵に加えて、熱利用も考慮したシステムを構築することで、より高効率の熱電システムが実現できると期待されている。

金属空気電池への期待

現在、二次電池の主流であるLIBは量産され、低コスト化が進んでいる。しかし、将来予想される需要の増大を

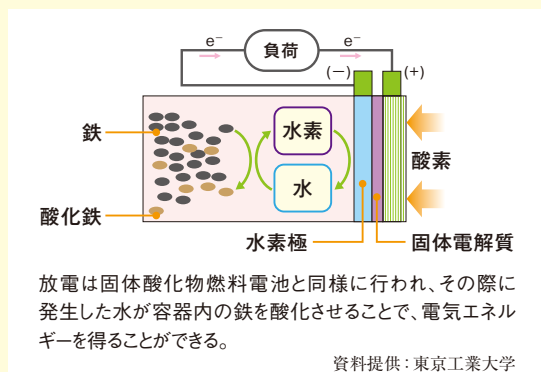


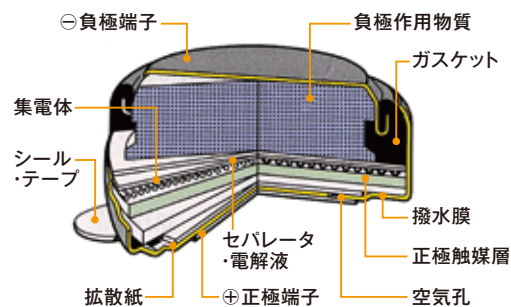
図6 高温型鉄空気電池の構成

一次電池としての空気電池

現在実用化されている空気電池(一次電池)は、補聴器などに使用されている亜鉛空気電池のみとよい。

亜鉛空気電池が補聴器の電源に適しているのは、安定した聞こえ方を実現できる電圧の高い安定性である。また、小さく軽いことに加え大容量である点も、長時間の使用が前提の補聴器には適した特徴である。

また、亜鉛空気電池のほかにマグネシウム空気電池が市販されている。これは水を入れることで発電が可能になるもので、災害などの停電時の緊急用電源として用いることが想定されている。電池容器は紙製のため、使用後は一般ごみとして廃棄できるよう容器にも工夫されている。



正極(空気極)には、空気(酸素)を取り込むための1ミリ程度の空気孔が設けられている。負極作用物質は亜鉛と電解質の混合物をゲル化したものが用いられる。

画像提供：(株)ネクセル

図 亜鉛空気電池の構造

カバーするには一層の低コスト化や資源の確保などの課題がある。

今回紹介した金属空気電池は、低コスト化や安全性の優先度が高い、再生可能エネルギー由来の電力貯蔵や災害時のバックアップ電源などでの定置用向けを中心に、開発が進むものと思われる。さらに高出力化が進めば、将来的には電気自動車への搭載も可能になり、二次電池の主役として金属空気電池が活躍する可能性は十分にある。そのための技術的な課題としては、金属負極、電解質、空気極の最適化などの基礎技術の開発に加え、スタック化や量産技術の開発も重要である。日本発の技術であるニッケル水素電池やLIBのように、金属空気電池が日本発の究極の二次電池になる未来を期待したい。

- 取材協力 東京工業大学 荒井創教授、CONNEX SYSTEMS(株)
- 文 石田亮一