

中低温溶融塩を用いたナトリウム二次電池の開発

萩 原 理 加^{*1}・野 平 俊 之^{*2}・丁 常 勝^{*3}・福 永 篤 史^{*4}
酒 井 将一郎^{*5}・新 田 耕 司^{*6}・稲 澤 信 二^{*7}

1. はじめに

低炭素化社会をめざして太陽光発電や風力発電などの自然エネルギーによる電力を本格的に導入するためには、資源量に制約がない高性能二次電池の開発が必要不可欠である。このため、エネルギー密度に優れたリチウムイオン電池を大規模電力貯蔵用に適用しようとする試みがなされている。しかし、現在使用されているリチウムイオン電池はコバルトをはじめとするレアメタルを使用しており、産出地が偏在しているリチウム自体の安定供給も長期的には保証されていない。このため大量普及可能な大型電池としての将来には不安が残る。

一方、内燃機関自動車に代わり電気自動車を本格的に導入することも低炭素化社会の実現に向けて重要である。しかし、電気自動車用二次電池として現在有力視され、一部利用も始まっているリチウムイオン電池も、やはり上述の電池材料の安定供給可能な資源量の制約に対して、自動車1台に必要な電池の原

材料の量を考慮すれば、いずれ生産台数に見合う数の電池を自動車の価格に見合う値段で供給することが徐々に困難になっていくものと予想される。

電力貯蔵用の大型電池、特に電気自動車用途の大型電池では高いエネルギー密度に加えて高い安全性が要求されるが、現在のリチウムイオン電池に用いられている有機電解液は可燃性があるため、これをそのまま大型電池用として、正負両極活物質とともに大量に使用することは問題がある。さらに、電解液の耐熱性が低いことから、現行の電気自動車用リチウムイオン電池では劣化を避けるために冷却が必要であり、電池を密に並べることができず、組電池として大型化した際にエネルギー密度が低くなってしまうという課題もある。

上述の資源的背景から、非リチウムイオン電池の1つとして、近年ナトリウム電池が注目され、研究が活発化しつつある¹⁻³⁾。しかし、現在検討されている室温作動のナトリウム二次電池の電解質には、リチウムイオン電池と同じく有機電解液が主に用いられており、上記のような大型用途には安全性および耐熱性の問題が残る。これに対して、高温作動のナトリウム電池には、NAS(ナトリウム-硫黄)電池などすでに一部商用化されている二次電池も存在する。構成材料が資源的に豊かつ長寿命であり、自己放電が少なく、充放電の効率が高く、量産によるコストダウンも

^{*1} Rika Hagiwara 京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻 教授 工学博士

^{*2} Toshiyuki Nohira 同上 准教授 工学博士

^{*3} Changsheng Ding 同上 JST ALCA特定助教 博士(学術)

^{*4} Atsushi Fukunaga 住友電気工業株式会社エレクトロニクス・材料研究所

^{*5} Shoichiro Sakai 同上 主査

^{*6} Koji Nitta 同上 主査 博士(エネルギー科学)

^{*7} Shinji Inazawa 同上 主幹 博士(エネルギー科学)
Sodium Secondary Batteries Using Molten Salt Electrolytes
Operating at Middle to Low Temperature Range

期待できるなど多くの長所がある。しかし、温度変化や地震、車載用の場合は衝突などの物理的な衝撃に脆いセラミックスであるβ"-アルミナを使用し、十分なイオン伝導率を得るため 300℃程度の運転温度を維持しなければならない、装置全体としてのエネルギー密度を高くすることが難しいなど、課題も多い。

筆者らは、新しいナトリウム二次電池用電解質として、低融点で電気化学的安定性の高いアルカリ金属^{4,6)}や四級アンモニウムのビス(フルオロスルホニル)アミド(f_2N)塩⁷⁾に着目した。これらの塩はナトリウム塩にそれ以外のアルカリ金属塩、またはアンモニウム塩を混合することにより、ナトリウムイオン伝導性を確保した上で融点や粘性率を低下させて使用する。電池の運転温度は混合塩の融点や導電率、熱分解温度などによって決まるが、塩の種類と混合比率を選択し、安定な液体温度領域を用途に応じて設定する。大型用途の二次電池の場合には必ずしも室温作動にこだわる必要はなく、NAS 電池ほどまでではなくても、ある程度運転温度を上げることによる電解質導電率の向上、粘性率の低化、電極反応速度の向上、冷却システムの簡素化、組電池の高密度化、排熱の有効利用などのメリットも多い。室温以下の温度領域での運転を必要としない場合はアルカリ金属塩のみを混合した無機系のイオン液体を使用し、電気自動車用など、低温領域を含む幅広い温度領域での作動が想定される場合は四級アンモニウム塩などの有機塩を混合する。

本稿では前者の例として NaF_2N-Kf_2N 二元系、後者の例として $NaF_2N-C_1C_3pyrf_2N$ (C_1C_3

pyr : *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium) 二元系溶融塩を電解質として適用した例を紹介する。

2. 混合アルカリ金属ビス(フルオロスルホニル)アミド塩の性質

ビス(フルオロスルホニル)イミド酸($HN(SO_2F)_2$, Hf_2N)は、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド酸(HTf_2N)と異なり、その合成に電解フッ素化のプロセスがないため、工業的には将来の大量生産、低価格化が期待できる。アルカリ金属ビス(フルオロスルホニル)アミド(f_2N)塩は $HN(SO_2F)_2$ とアルカリ炭酸塩の中和で得られる。また四級アンモニウム塩は塩化物や臭化物塩などと Kf_2N の複分解で得られる。

表 1 にアルカリ金属 f_2N 塩ならびに $C_1C_3pyrf_2N$ 塩の熱的性質^{4~7)}を Tf_2N 塩^{8~13)}と比較して示す。 f_2N 塩の方が Tf_2N 塩よりも融点が低く、より低温での使用が可能となるが、同時に熱分解温度も低くなり、安定な液体温度領域は f_2N 塩の方がかなり狭くなる。たとえば Na 塩の場合、融点から熱分解温度までの液相として安定な温度幅は Tf_2N 塩が 184 K (530~714 K) であるのに対し f_2N 塩は 34 K (379~413 K) しかない。そのためさらに融点を下げ、液体温度領域を広げるために、上述のように NaF_2N 塩以外の他の f_2N 塩を混合することはなく、最も低い熱分解温度をもつ組成塩のものとはほぼ一致する。

図 1 に NaF_2N-Kf_2N 二元系状態図を示す⁶⁾。表 1 に示す f_2N 塩の組み合わせのうち、現在 100℃前後で作動するナトリウム二次電池用

表 1 アルカリ金属アミド塩ならびに C_1C_3pyr アミド塩の熱的性質^{4~13)}

アニオン	温度	カチオン					
		Li	Na	K	Rb	Cs	C_1C_3pyr
Tf_2N	T_m/K	506	530	472	450	395	285
	T_d/K	657	714	733	740	745	690
f_2N	T_m/K	403	379	375	368	365	264
	T_d/K	~400	413	423	435	443	398

T_m : 融点, T_d : 熱分解温度

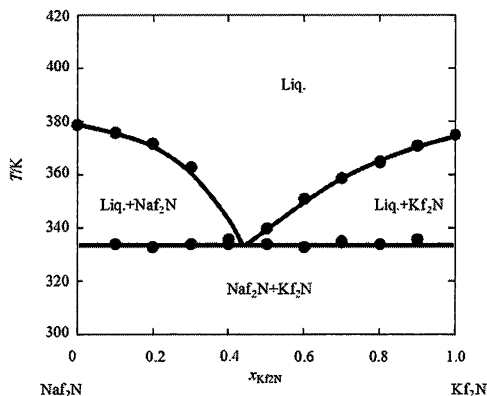


図1 NaF₂N-Kf₂N 二元系状態図⁶⁾

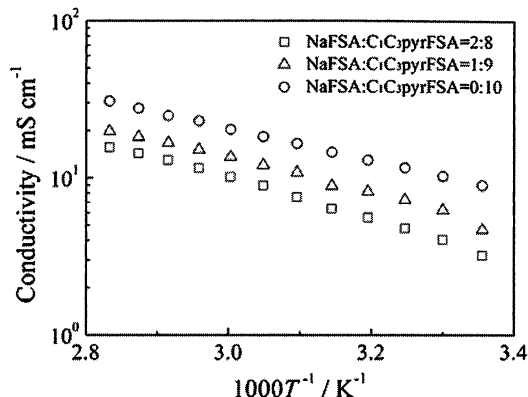


図3 NaF₂N-C₁C₃pyrf₂N の導電率の温度依存性¹⁴⁾

として有望な系であると考えられる。この系を含めて二元系アルカリ金属 f₂N 混合塩はすべて単純な二成分共晶系となり⁶⁾, NaF₂N-Kf₂N 系では共晶温度は334 K (61°C) である。Na 塩の方の熱分解温度が低く 413 K (140°C) であり、共晶組成 (NaF₂N : Kf₂N = 56 : 44 (モル比)) の塩はこの間の約 80 K (334~413 K) の温度範囲で熱的に安定な電解質として使用可能である。さらに、融点を下げて室温以下での使用を可能とするために、NaF₂N と C₁C₃pyrf₂N の混合塩 (NaF₂N : C₁C₃pyrf₂N = 20 : 80 (モル比)) が開発されている¹⁴⁾。

図2に NaF₂N-Kf₂N 混合塩 (56 : 44 (モル比))¹⁵⁾, 図3に NaF₂N-C₁C₃pyrf₂N 混合塩 (10 : 90 と 20 : 80 (モル比))¹⁴⁾ の導電率の

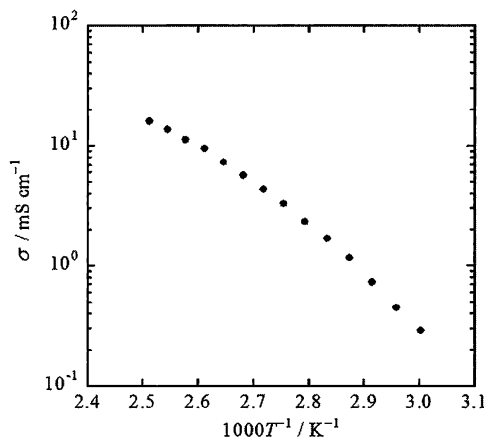


図2 NaF₂N-Kf₂N 混合塩 (NaF₂N:Kf₂N = 56:44 (モル比)) の導電率の温度依存性¹⁵⁾

レニウスプロットをそれぞれ示す。80°C付近ではこれらの塩の導電率は 10~20 mS cm⁻¹ 程度であり、NaF₂N-Kf₂N 塩のほうが高いが、この塩は温度が低下して融点である 61°C 付近に近づくとともに急激に粘性が増大して導電率が低下する。これに対して NaF₂N-C₁C₃pyrf₂N 塩は導電率の低下が緩やかで、室温においても 4~5 mS cm⁻¹ 程度の導電率を示す。

図4にカソード側はニッケル電極、アノード側はグラッシーカーボン電極をそれぞれ作用極として測定した NaF₂N-Kf₂N (56 : 44 (モル比)) 中におけるサイクリックボルタモグラムを示す^{4, 15)}。カソード限界ではナトリウム金属電極基準で 0 V において可逆的なナトリウムの析出・溶解に対応する電流ピークが見られる。アノード限界では約 5 V 付近から不可逆的なアニオンの酸化分解が始まる。従って、この熔融塩の電気化学窓は約 5 V である。NaF₂N-C₁C₃pyrf₂N (20 : 80 (モル比)) 中で測定を行った場合もほぼ同様の結果が得られている¹⁴⁾。

図5に、この NaF₂N-C₁C₃pyrf₂N 中でアルミニウム電極を 3.8 V vs. Na/Na⁺ の電位で定電位保持した際のクロノアンペログラムを示す¹⁴⁾。ほとんど電流は観測されず、アルミニウムが酸化溶解せず、正極集電体として使用できることがわかる。Tf₂N 塩や f₂N 塩を有機溶媒に溶解した電解質では、一般的な正極

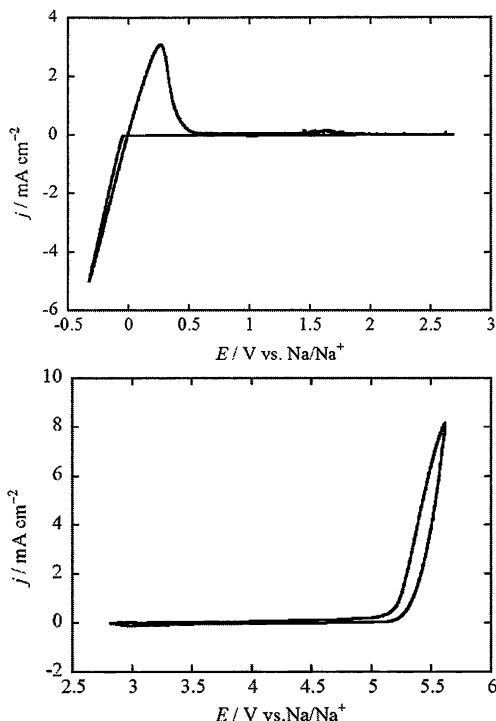


図4 $\text{NaF}_2\text{N-Kf}_2\text{N}$ 共晶塩のサイクリックボルタモグラム^{4,15)}. カソード側(上図)ではNi電極, アノード側(下図)ではガラスカーボン電極を使用. 温度: 90℃

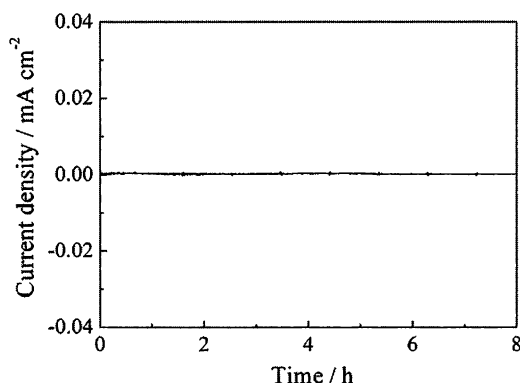


図5 $\text{NaF}_2\text{N-C}_{13}\text{pyrF}_6\text{N}$ ($\text{NaF}_2\text{N:C}_{13}\text{pyrF}_6\text{N} = 20:80$ (モル比)) 中の80℃での定電位電解(3.8 V vs. Na/Na^+)時の電流の経時変化¹⁴⁾

活物質の酸化還元電位よりも卑な電位で著しいアルミニウムのアノード溶解が起こることが知られているが、これに対して本系では f_2N アニオンが存在するにもかかわらずアルミニウムが溶解しないことは特筆すべきことである。さらに $\text{NaF}_2\text{N-Kf}_2\text{N}$ 系では4.5 V vs. Na/Na^+ においてもアルミニウム電極のア

ノード溶解が起こらないことが確認されており、より高い酸化還元電位をもつ正極活物質の集電体としての使用が可能である¹⁵⁾。

3. ナトリウム二次電池への応用

これらのアミド系混合溶融塩を電解質に用いるナトリウム二次電池の正極活物質として、熱安定性の高い層状岩塩型構造を有する酸化物が検討されている^{14,15)}。また負極活物質としてはナトリウム合金¹⁶⁾が検討されているが、このほか炭素材料や金属酸化物をホストとしてナトリウムイオンを充放電により挿入脱離させ、正極は逆に脱離挿入させる、いわゆるイオン電池として作動させる試みが行われている¹⁷⁾。ここでは正極にクロム酸ナトリウム NaCrO_2 ²⁾、負極には金属ナトリウムを用い、ナトリウム金属の融点温度以下での電池特性を検討した結果を紹介する^{14,15)}。 NaCrO_2 は Na_2CO_3 と Cr_2O_3 をモル比1:1で混合した後ペレット成形し、Ar雰囲気中950℃で5時間焼成することで得られる。正極には NaCrO_2 、アセチレンブラック、PTFEを重量比85:10:5で混練し、アルミニウムメッシュ上に圧着したものを用いた。負極には金属Naを用いて二電極式のセルを作製し、電圧範囲2.5~3.5 V、作動温度353 K(80℃)で充放電試験を行った。

図6に電解質として $\text{NaF}_2\text{N-Kf}_2\text{N}$ (56:44)を用いた場合について、充放電電流密度15 $\text{mA}(\text{g-NaCrO}_2)^{-1}$ (レート約C/5に相当)における初回、20サイクル目および100サイクル目の充放電曲線を、図7に100サイクルまでの放電容量変化をそれぞれ示す¹⁵⁾。初回の充電容量および放電容量はそれぞれ84.8および77.3 mA-h g^{-1} であった。初期充放電時には不可逆容量が見られたものの、サイクル数の増加とともに低下し、クーロン効率は向上した。20サイクル目の放電容量は73.5 mA-h g^{-1} でクーロン効率は99.9%であり、可逆的な充放電が行われていることを確認した。100サイクル目の放電容量は68.4 mA h

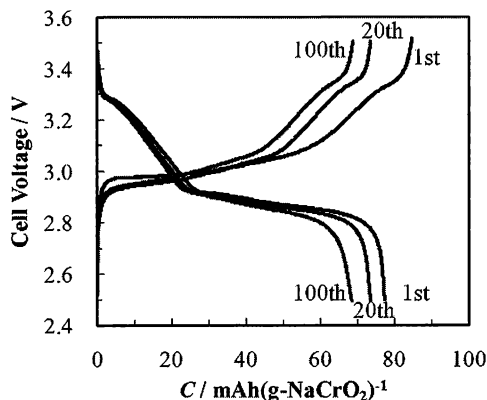


図6 Na/Naf₂N-Kf₂N/NaCrO₂ 電池の充放電特性¹⁵⁾. 充放電レート約 C/5, 運転温度 80°C, カットオフ電圧は 2.5 V と 3.5 V. サイクル数は 1 回目, 20 回目, 100 回目

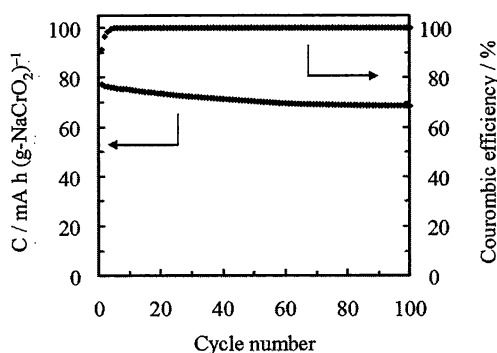


図7 充放電サイクル数に伴う Na/Naf₂N-Kf₂N/NaCrO₂ 電池の放電容量の変化¹⁵⁾. 充放電レート約 C/5, 運転温度 80°C, カットオフ電圧は 2.5 V と 3.5 V

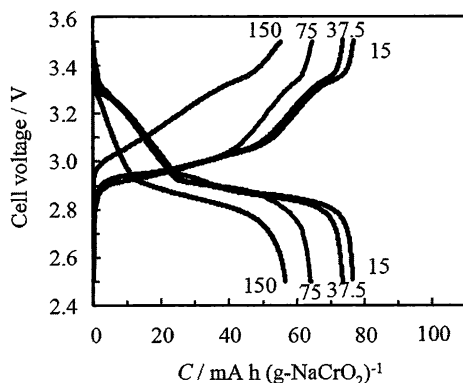


図8 Na/Naf₂N-Kf₂N/NaCrO₂ 電池の 80°Cにおける充放電特性のレート依存性¹⁵⁾. 図中の数字の単位は mA(g-NaCrO₂)⁻¹

g⁻¹まで減少したが, クーロン効率は 99.9% のままで変化しなかった. 図8にレートを交えて測定した充放電曲線, 図9に放電容量の

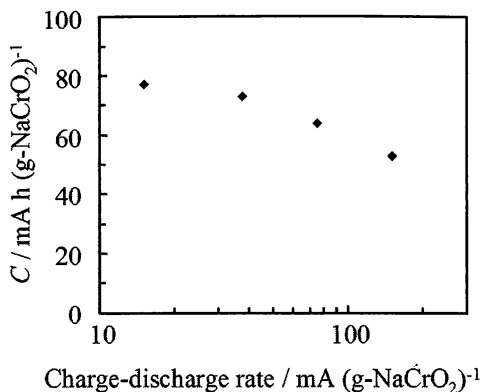


図9 Na/Naf₂N-Kf₂N/NaCrO₂ 電池の放電容量の充放電電流密度依存性¹⁸⁾. 運転温度 80°C. 充放電レート: C/5, C/2, 1C, 2Cにほぼ対応. カットオフ電圧: 2.5~3.5 V

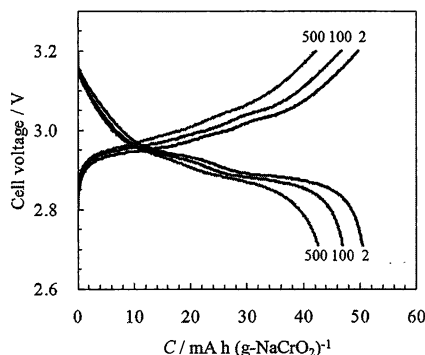


図10 Na/Naf₂N-Kf₂N/NaCrO₂ 電池の充放電特性¹⁸⁾. 充放電レート約 1C, 運転温度 80°C, カットオフ電圧は 2.7 V と 3.2 V (SOC 約 65%). サイクル数は 2 回目, 100 回目, 500 回目

レート依存性を示す¹⁸⁾. 約 C/5 から 2C へのレートの増加に伴い, 放電容量は 76 から 53 mA-h g⁻¹ に減少したが, クーロン効率は 99% 以上が保たれていた. 図10に電圧範囲 2.7~3.2 V (SOC 約 65%), 充放電電流密度 75 mA g⁻¹ (レート約 1C に相当) における 2, 100, および 500 サイクル目の充放電曲線を, 図11に 500 サイクル目までの放電容量維持率 (C/C₀) を示す¹⁸⁾. 500 サイクル目の容量維持率は約 85% であった.

図12に電解質として Naf₂N-C₁C₃pyrf₂N (20 : 80) を用いた場合について, 充放電電流密度 20 mA g⁻¹ (レート約 C/4 に相当) における初回, 2 サイクル目, 5 サイクル目および 10 サイクル目の充放電曲線を示す¹⁴⁾. 運転温度は 80°C である. 初回サイクルでは放電

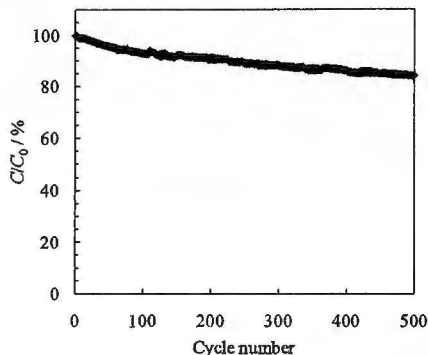


図11 充放電サイクル数に伴う Na/NaF₂N-KF₂N/NaCrO₂ 電池の放電容量の変化¹⁸⁾。充放電レート約 1 C, 運転温度 80℃, カットオフ電圧は 2.7 V と 3.2 V (SOC 約 65%に相当)

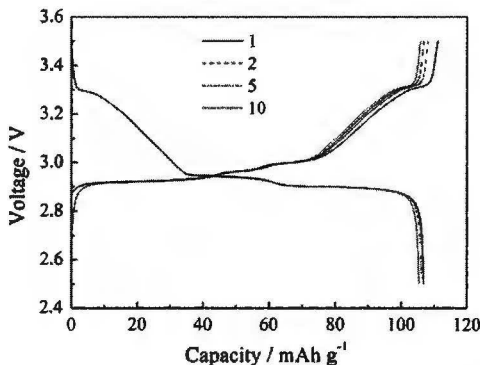


図12 Na/NaF₂N-C₁C₃pyrF₂N/NaCrO₂ 電池の充放電特性¹⁴⁾。運転温度 80℃, 充放電電流密度 20 mA(g-NaCrO₂)⁻¹。カットオフ電圧は 2.5 V と 3.5 V。サイクル数は 1 回目, 2 回目, 5 回目, 10 回目

容量 106 mAh g⁻¹, クーロン効率は 95% であり, 理論容量 125 mAh g⁻¹ に近づきつつある。図13に充放電電流密度 100 mA g⁻¹ 時のサイクルに伴う放電容量とクーロン効率の変化を示す¹⁴⁾。250 サイクル時で初期容量の約 80% を保持しており, クーロン効率はほぼ 100% であった。図14にレートを変えて測定した充放電曲線, 図15に放電容量とクーロン効率のレート依存性を示す¹⁴⁾。放電容量は電流密度の増加とともに減少し, 電流密度を変えてから数サイクルで安定する。500 mA g⁻¹ での放電後, 20 mA g⁻¹ に電流密度を戻して充放電試験を行うと, ほとんど初期の容量を回復した。充放電試験において運転温度を 80℃ (353 K) から -20℃ (253 K) まで順次下げた場合のサイクル数に対する放電容量および

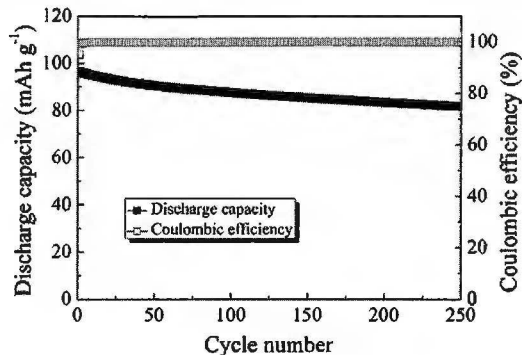


図13 Na/NaF₂N-C₁C₃pyrF₂N/NaCrO₂ 電池のサイクル特性¹⁴⁾。運転温度 80℃。充放電レート: 100 mA(g-NaCrO₂)⁻¹

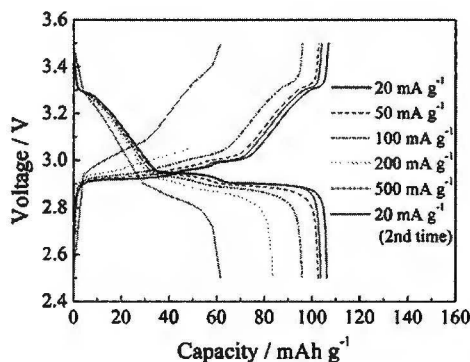


図14 Na/NaF₂N-C₁C₃pyrF₂N/NaCrO₂ 電池の充放電特性の電流密度依存性¹⁴⁾。運転温度 80℃, カットオフ電圧は 2.5 V と 3.5 V

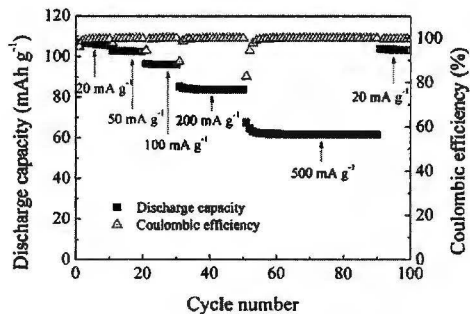


図15 Na/NaF₂N-C₁C₃pyrF₂N/NaCrO₂ 電池の放電容量とクーロン効率の電流密度依存性¹⁴⁾。運転温度 80℃, カットオフ電圧は 2.5 V と 3.5 V

クーロン効率の変化を図16に示す¹⁹⁾。0℃以下では放電容量は大幅に低下したが, -20℃という低温においても容量はごく小さいものの充放電が可能であった。-20℃の試験後に 80℃へ戻したところ, 放電容量は初期に近い値を示したことから電極等に顕著な劣化は起

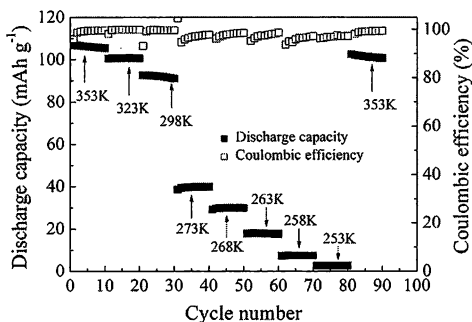


図16 Na/NafSA-C₃C₃pyrFSA(2:8)/NaCrO₂電池の-20~80℃(253~353 K)におけるサイクル特性¹⁹⁾。充放電電流密度 20 mA g⁻¹。カットオフ電圧は2.5 Vと3.5 V

きていないと考えられる。いずれの充放電においても、温度変化直後のサイクルを除き、クーロン効率は99%以上であった。従って、NaF₂N-C₃C₃pyrF₂N (20 : 80) 溶融塩を電解液に用いた場合、-20~80℃という広い温度範囲においてナトリウム二次電池が作動可能であることが確認できた。

4. おわりに

ここ数年来電力貯蔵用大型電池としてのナトリウム電池の開発が盛んになってきている。温度調節機能のない小型電子機器用電池の電解質は、室温以下での性能を確保するため、なるべく低融点のものが好ましい。これに対して電力貯蔵用の大型組電池の場合は、運転出力や温度などの制御装置も組み込まれたシステムとしての使用が想定される。したがって必ずしも室温運転に拘る必要はなく、電解液の融点も必ずしも室温あるいは氷点下にある必要はない。もちろん、室温を含む幅広い温度領域での運転が可能であれば、それに越したことはないが、そのために電解質や電極材料の選択肢を狭めるべきではない。むしろ電池を密に配列することによりエネルギー密度を上げるとともに、発熱で保温のためのエネルギーのかかなりの部分を確保できかつ制御しやすい、室温よりやや高い温度で運転できる電池に新しい活躍の場があると思われる。このような100℃前後の温度は室温、あるいは高温の狭間にあつて、これまで電池の運転

温度としてはあまり注目されておらず、これからの領域である。電池を大型化した際に安全性の高い溶融塩はこれらの新しい電池用電解質の有力な候補として期待される。

謝 辞

本研究の一部は、JSTプログラム先端的低炭素化技術開発(ALCA)および文部科学省元素戦略拠点形成型プロジェクト触媒・電池の元素戦略研究拠点(ESICB)の支援を受けて行われた。

参考文献

- 1) B.L. Ellis, W.R.M. Mskahnouk, Y. Makimura, K. Toghill, and L. F. Nazar, *Nature materials*, **6**, 749 (2007).
- 2) S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata, and N. Yabuuchi, *Electrochem. Commun.*, **12**, 355 (2010).
- 3) 岡田重人, 朴選一, *Electrochemistry*, **79**, 470 (2011).
- 4) K. Kubota, T. Nohira, T. Goto, R. Hagiwara, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1886 (2008).
- 5) K. Kubota, T. Nohira, T. Goto, R. Hagiwara, *ECS Transactions*, **16**, 91 (2009).
- 6) K. Kubota, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3142 (2010).
- 7) Q. Zhou, W. A. Henderson, G. B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 13577 (2007).
- 8) R. Hagiwara, K. Tamaki, K. Kubota, T. Goto, T. Nohira, *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 355 (2008).
- 9) K. Kubota, T. Nohira, T. Goto, R. Hagiwara, *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 2144 (2008).
- 10) 野平俊之, 後藤琢也, 萩原理加, 溶融塩および高温化学, **51**(1), 148 (2008).
- 11) K. Kubota, K. Tamaki, T. Nohira, T. Goto, R. Hagiwara, *Electrochim. Acta*, **55**, 1113 (2010).
- 12) D.R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4164 (1999).
- 13) T. Yim, H.Y. Lee, H. Kim, J. Mun, S. Kim, S. M. Oh, Y. G. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **28**, 1561 (2007).
- 14) C. Ding, T. Nohira, K. Kuroda, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **238**, 296 (2013).
- 15) A. Fukunaga, T. Nohira, Y. Kozawa, R. Hagiwara, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **209**, 52 (2012).
- 16) T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **217**, 479 (2012).
- 17) A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, submitted to *J. Power Sources*.
- 18) R. Hagiwara, T. Nohira, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *Electrochemistry*, **80**, 98 (2012).
- 19) 丁 常勝, 野平俊之, 萩原理加, 沼田昂真, 井谷瑛子, 福永篤史, 酒井将一郎, 新田耕司, 稲澤信二, 第80回大会講演要旨集, pp.163.