



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



β "-アルミナ固体電解質を隔膜に用いたNa/S(IV)溶融塩電池の特性

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-03-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 嶋影, 和宜, 咲間, 光廣, 戸田, 茂雄, 佐藤, 忠夫 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/767

β'' -アルミナ固体電解質を隔膜に用いた Na/S(IV) 溶融塩電池の特性

嶋影和宜, 咲間光廣, 戸田茂雄, 佐藤忠夫

A Fundamental Characteristic of the Rechargeable Na/S(IV) Molten Salt Cell using β'' -Almina Solid Electrolyte

Kazu Yoshi SHIMAKAGE, Mitsuhiro SAKUMA*, Shigeo TODA and Tadao SATO

Abstract

Recently, the development of new rechargeable cell has been interested in the load leveling of an electric power and the use as an electric automobile power. In the current investigation, the fundamental characteristic of a rechargeable sodium/sulfur(IV) molten salt cell, which was previously developed by G. Mamantov in U. S. A., has been examined from the analysis of the charge-discharge curve. A laboratory cell was made of pyrex glass containing β'' -alumina solid electrolyte. The experimental results obtained were summarized as follows: The laboratory cell constructed could be continuously moved for 3 months at the temperature of 473 K. Two plateaus giving stable electromotive forces were observed at the discharge process. Electromotive forces for the corresponding plateaus were thermodynamically based on chemical reactions of cell. The average voltage was high above 3.5 V for the first plateau region. The characteristic of cell such as energy efficiency, energy density and utilization of sulfur was to depend on the current density at the discharge process. The performance of cell was also considered to be affected by the ionic conductivity of solid electrolyte. The cycle number of the charge-discharge was above 175 and the final discharge capacity was about 21.2 Ah.

1. 緒 言

産業構造の変化や生活環境の高度化に伴い、都市型電力需要が増大し、季節や昼夜間の負荷格差対策がきわめて重要な技術課題となっており、この負荷の平準化をはかるため、最大負荷を負担させる電力貯蔵システムの開発が進められている。現在、負荷格差対策として採用されている代表的なものに揚水発電がある。しかし、この方法には建設に適した土地が少ないうえに用地確保が難しいことなどから他の手段による効率の良い新システムが求められている。新しい電力貯蔵方式としては、超伝導ソレノイド、フライ・ホイール、圧縮空気、新型電池などが検討されているが、中でも新型電池による電力貯蔵は、技術開発、変換効率、建設コスト、資源等の見通しから次の世代の新システムとしての実用化の可能性がきわめて高いと期待されている¹⁾。この様な観点から、本研究では新型電池として注目されている Na/S(IV) 溶融塩電池を作製し、その特

* 北海道大学工学研究所（前金属工学科）

性について調べた。なお、この電池の界面分極現象については著者の一人がすでに報告している²⁾。またこの電池の初期の開発は米国、テネシー大学 G. Mamantov の研究室で行われている³⁾。

2. 原 理

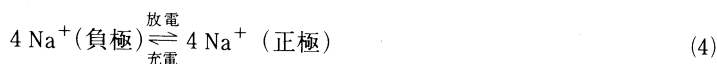
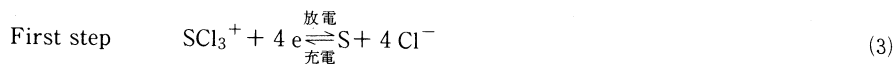
2.1 電気化学反応

電池内で起こる電気化学反応は、イオウの電気化学的酸化³⁾およびラマンスクトルによる研究⁴⁾から次のように表わされる^{5)~7)}。

負極反応



正極反応

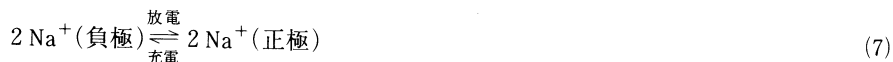
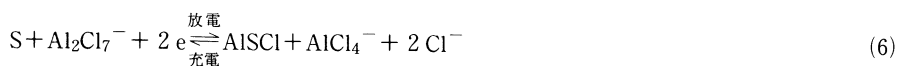


(3)式と(4)式を組み合わせることにより(5)式が得られる。

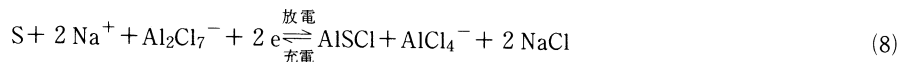


(3)および(5)式の反応は SCl_3^+ イオンの安定性のために酸性融体中だけで進行する。

Second step (酸性溶融塩中)



(6)式と(7)式を組み合わせることにより(8)式が得られる。



(6)および(8)式の反応は酸性溶融塩中で起こる。

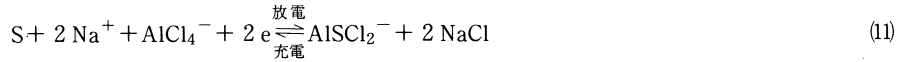
(6)式と(8)式の反応で生成した Cl^- イオンは AlCl_4^- イオンと反応し、 Al_2Cl_7^- を生成する。

Second step (塩基性溶融塩中)

β'' -アルミナ固体電解質を隔膜に用いた Na/S(W) 溶融塩電池の特性

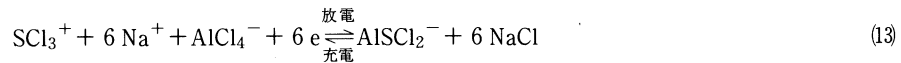
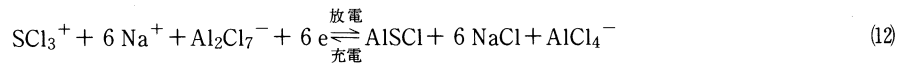


(9)式と(10)式の組み合わせることにより(11)式が得られる。



(9)および(11)式の反応は塩基性溶融塩中で起こる。

(5)式と(8)式, (11)式を組み合わせることにより(12), (13)式が得られる。

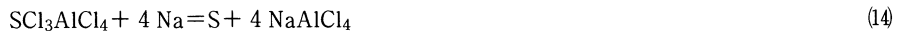


(12)式は酸性溶融塩中の2つの段階で起こる電子過程での全電極反応を表わし, (13)式は酸性溶融塩中の第一段階と塩基性溶融塩中の第二段階で起こる6電子過程での電極反応を表わす。これらいずれの場合にも, 電子の交換は負極においては正極で還元された SCl_3^+ 1モル当たり $NaCl$ 6モルの増加を伴う。

2.2 理論容量およびエネルギー密度

2つの放電過程に対応する化学反応式は(1), (2), (5)および(11)式を組み合わせることと塩化アルミニウム-塩化ナトリウムの溶媒を用いることによって得られる^{6,7)}。

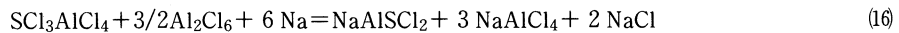
第一段階



第二段階



全反応



開路電圧 (Open circuit voltage : OCV) と理論容量およびエネルギー密度は(14)および(15)式に基づいて計算される。

第一段階 : O C V	= 4.35V
容量密度	= 126.8Ah/kg
エネルギー密度	= 552Wh/kg
第二段階 : O C V	= 2.75V
容量密度	= 63.4Ah/kg

エネルギー密度=174Wh/kg

全エネルギー密度=726Wh/kg

理論容量とエネルギー密度は β'' -アルミナ、セル、電極および集電体を除いた放電過程における活物質の質量から計算される。

3. 実験方法

3.1 電池構造

実験を行った電池の構造の略図を Fig.1 に示す。作製した電池は外径20mm、高さ約190mm のPyrex 製セルである。負極および正極の電極にはタングステン線を使用し、集電体には30メッシュのタングステン製金網をタングステン線に被覆して用いた。円筒状の β'' -アルミナチューブの外側には金属ナトリウムを、内側には元素状イ

オウと $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ (49.8-50.2mol %) 混合塩を装入し、それぞれ減圧下 (10^{-3}Torr) で溶封した。 β'' -アルミナは $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5 \sim 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ の化学組成を有する Na^+ イオン電導体であり、電子電導性を持たないため、本実験では電解質として使用するだけでなく、陽極と陰極を分離するセパレータとしての役目を持たせた¹⁾。

なお、予備処理として β'' -アルミナは900°Cで3日間真空脱水したものを使用した。またタングステン線はNaOH25%、 NaNO_2 10%の水溶液で電解研磨を行ない、酸化皮膜を取り除いたものを使用した。

β'' -アルミナは米国 Ceramatec 社の ALM-1-2182-14 Grade A (外径10.5mm×長さ100mm×厚さ1mm) を用いた。 β'' -アルミナの内側および外側の表面積はそれぞれ19.2cm²、23.9cm²であった。

活物質としてイオウ0.144g、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ (49.8-50.2mol %) 混合塩6.70g を装入した。 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 混合塩の質量は β'' -アルミナチューブの体積および混合塩の密度⁸⁾から決定し、イオウの質量は FOXS 4 (この電池は $4 \times 96500 \times 0.144 / 32.064 \approx 1737\text{C}$) まで充電したときに $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}=67.8/33.0$ になるように計算によって決定した。

この電池の理論容量は 1st step では0.482Ah、2nd step では0.241Ah で合計0.723Ah である。

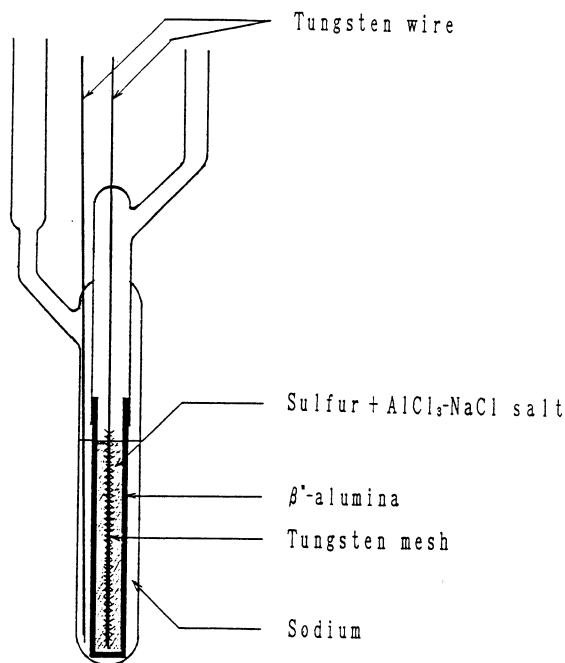


Fig. 1 Laboratory cell.

3.2 実験装置および方法

実験装置の略図を Fig.2 に示す。電池の正極および負極に被覆銅線を銀ろう付けし、それを充・放電装置に接続した。実験は電池を電気炉中で453K および473K に保持し、充・放電を繰り返し行ない、そのときの起電力を測定した。これらの実験温度はナトリウム、イオウおよび AlCl_3 -NaCl 混合塩の融点を考慮して決定した。

また電池の見掛けの抵抗は充電過程では30分ごとに、放電過程では15分ごとに回路電圧を測定し、 β'' -アルミナチューブの内側の表面積 (19.2cm^2) に基づき、(17)式を用いて計算によって求めた⁶⁾⁷⁾。

$$R = |\text{CCV} - \text{OCV}| / i \quad (\Omega\text{m}^2) \quad (17)$$

ここで、R は電池の見掛けの抵抗、OCV は回路電圧、i は電流密度である。

なお、充・放電装置は北斗電工製 HJ-201B を用いた。

4. 実験結果および考察

4.1 充・放電曲線

453K における各電流密度での充・放電曲線を Fig.3 に示す。この図によれば、充電過程ではいずれの電流密度でも充電曲線の形状に著しい差は認められないが、放電過程では電池反応から予想されるように起電力が一定となる2つの平坦領域が認められ、また電流密度が大きいほど放電過程における起電力が低下する傾向を示した。

473K における各電流密度での充・放電曲線を Fig.4 に示す。この図からも453K のときと同様の結果が得られ、電流密度が大きいほど第一の平坦領域と第二の平坦領域の境界が明瞭でなくなることが判る。

453K および473K の各温度における放電容量を比較すると、 10A/m^2 では約800クーロンから約1200クーロンへと1.5倍に、 30A/m^2 では約400クーロンから約800クーロンへと2倍に増大した。第一の平坦領域の起電力も 10A/m^2 では3.6V から3.75V に、 30A/m^2 では2.6V から3.2V へとそれぞれ上昇が認められた。

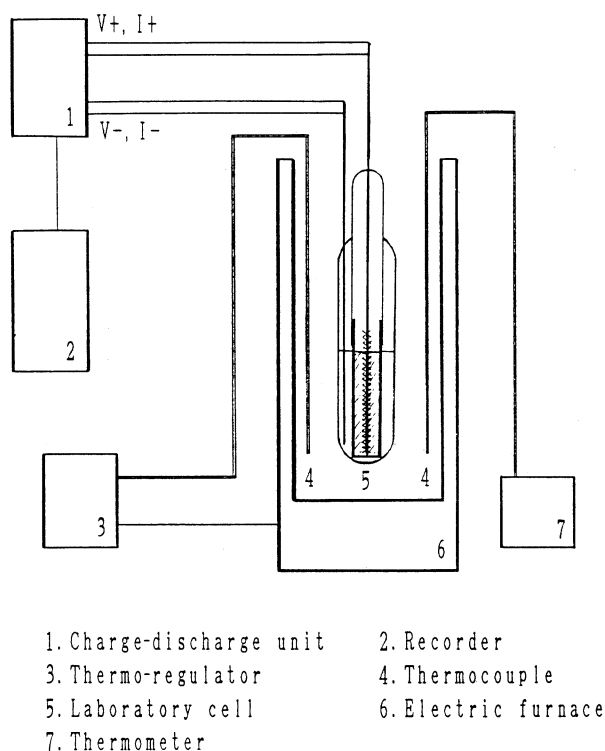


Fig. 2 Setup diagram of the experimental apparatus.

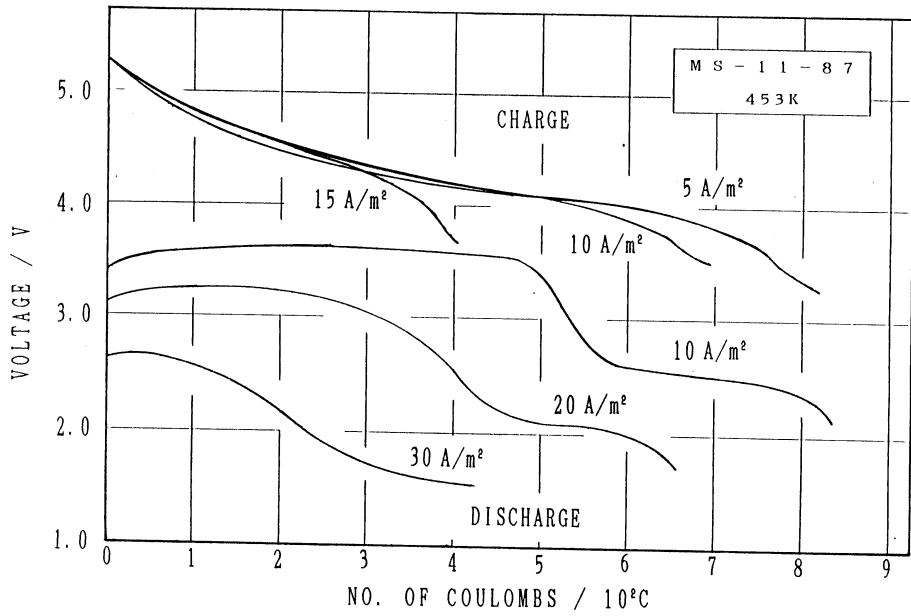


Fig. 3 Galvanostatic charge-discharge curves at several current densities at 453K.

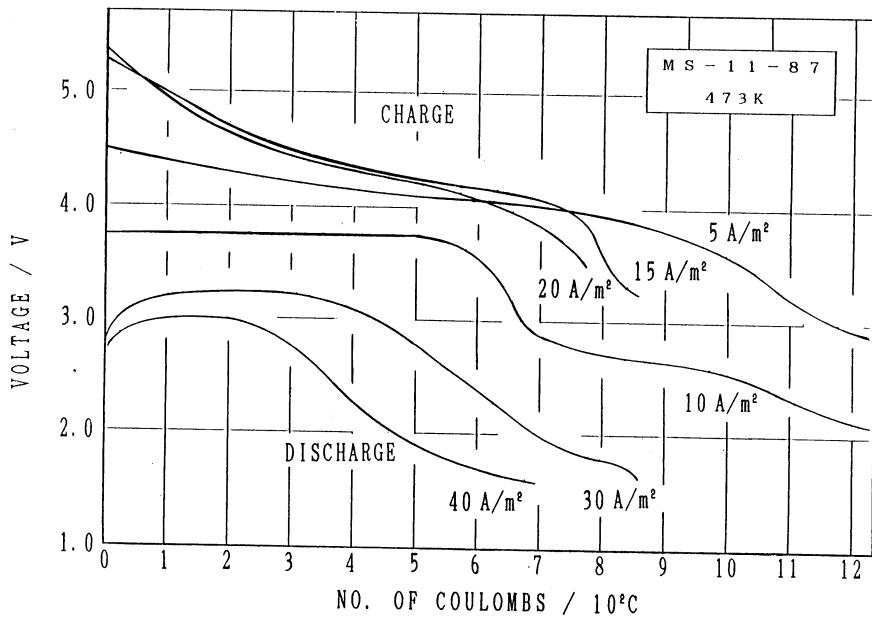


Fig. 4 Galvanostatic charge-discharge curves at several current densities at 473K.

β "-アルミナ固体電解質を隔膜に用いた Na/S(W) 溶融塩電池の特性

充・放電曲線から求めた平均電圧を Table I に示す。いずれの電流密度でも 473K の方が 453K のときに比べ、起電力が上昇した。なお、Table I では第一の平坦領域終期までの平均電圧を表わしたので、Fig.3,4 の数値より小さな値を示している。

また、回路電圧は 453K ではいずれの電流密度でも 4.0V 以上、473K ではほとんどが 4.2V 以上を示した。473K の方が 453K のときに比べて起電力、放電容量とも大きくなったのは温度の上昇によって β "-アルミナおよび混合塩の電導度が増加したためと考えられる¹⁾⁸⁾。

453K および 473K における電流密度と平均電圧の関係を Fig.5 および Fig.6 に示す。充電過程では電流密度が大きいほど平均電圧が上昇し、放電過程では電流密度が大きいほど平均電圧が低下する傾向を示し、両者は直接関係で表わすことができる。充電過程における平均電圧の上昇は Fig.3 からわかるように、充電曲線の形状による変化ではなく、充電容量の減少によるものと考えられる。放電過程における平均電圧の低下は明らかに充電曲線の形状の変化、すなわち起電力の低下によることが認められる。453K および 473K の平均電圧を電流密度 20A/m² を例にとって比較すると、第一の平坦領域では 3.0V から 3.3V へと第二の平坦領域では 2.0V から 2.3V へといずれも約 0.3V の上昇が認められた。

Table I Typical parameters for Na/S (IV) cell No. 1*

Temp.	Cycle No.	Current ** density [A/m ²]		Average voltage [V]			Open circuit voltage (OCV) [V]
		CH	DC	Charge	Discharge		
					1st	2nd	
453K	13	2.5	5	3.95	3.79	2.61	4.11
	29	5	10	4.28	3.46	2.43	4.05
	21	7.5	15	4.26	3.22	2.24	4.10
	25	10	20	4.31	3.07	2.04	4.02
	16	12.5	25	4.35	2.86	1.95	4.07
	17	15	30	4.37	2.60	1.86	4.04
	27	17.5	35	4.54	2.31	1.72	4.05
473K	42	2.5	5	4.08	3.88	2.95	4.33
	32	5	10	4.15	3.69	2.72	4.21
	35	7.5	15	4.31	3.41	2.47	4.27
	31	10	20	4.32	3.34	2.43	4.19
	41	12.5	25	4.31	3.11	2.13	4.23
	33	15	30	4.38	3.09	2.05	4.23
	38	17.5	35	4.33	2.88	1.80	4.21
	34	20	40	4.35	2.78	1.76	4.20
43	22.5	45	4.34	2.69	1.79	4.18	

* Initial composition of positive mix : AlCl₃-NaCl (49.8-50.2mol%) 6.70×10⁻³kg and sulfur 0.144×10⁻³kg.

** Current density based on the inner surface area of β "-alumina.

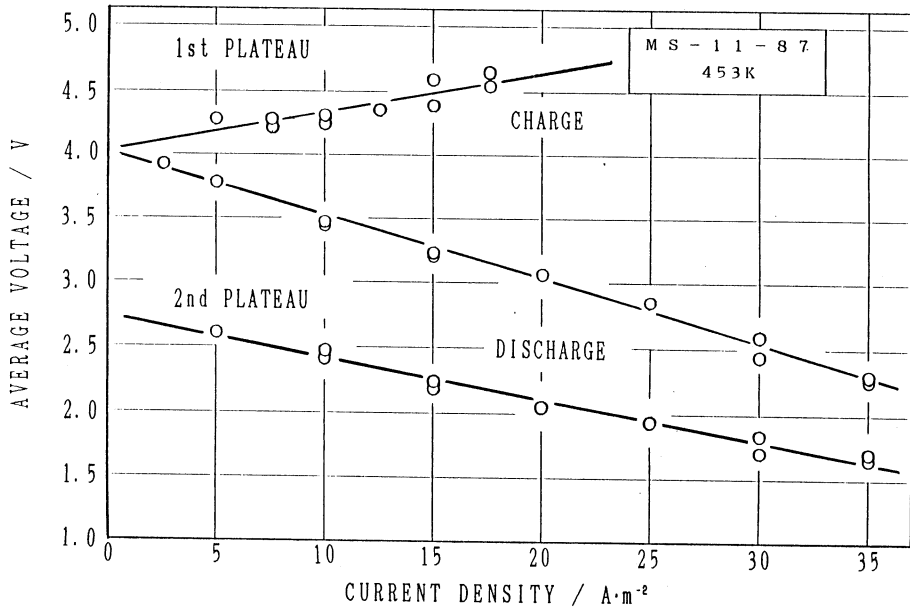


Fig. 5 Relation between the current density and the average voltage.

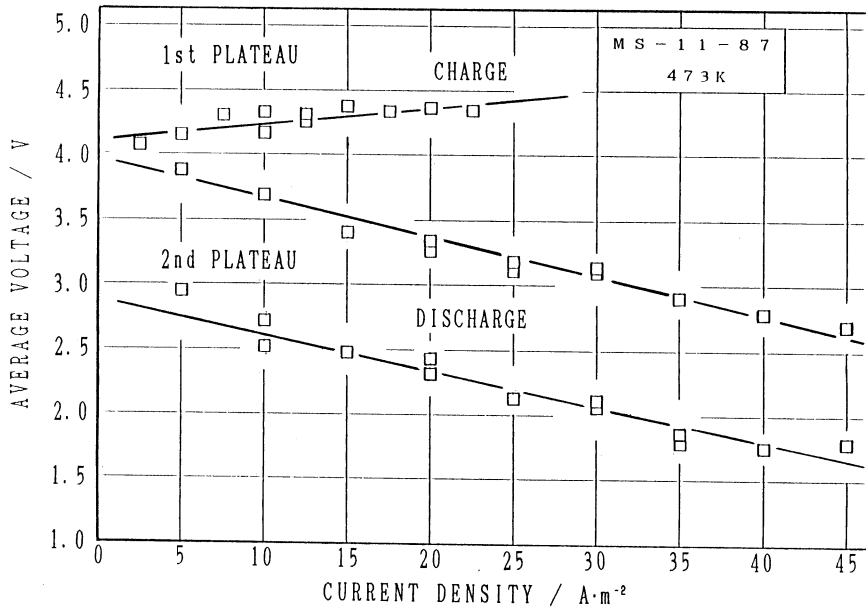


Fig. 6 Relation between the current density and the average voltage.

4.2 電池の見掛けの抵抗

1つの充・放電サイクルにおける電池の見掛けの抵抗の変化を Fig.7 に示す。充電過程における電池の抵抗は終期に増加の程度が大きく、これに対し、放電過程では第一の電極反応から第二の電極反応への過渡期において抵抗の増加が認められる。充電終期における抵抗の急激な増加は支持電解質である AlCl_3 - NaCl 混合塩中の Na^+ イオンが負極側へ移行し、混合塩の電導度が低下することに起因するためと考えられ⁸⁾⁹⁾ 放電過程における抵抗の変化は活物質であるイオウの形態の変化に依存するものと推察される³⁾⁴⁾。

温度および電流密度を変化させた場合の電池の見掛けの抵抗の変化を Fig.8 に示す。電池の充・放電過程における見掛けの抵抗は Fig.7 と同様な挙動を示し、温度および電流密度を変化させても変動しないことが確認される。

なお、ここで見掛けの抵抗としたのは、この値には電池の抵抗だけでなく、 β'' -アルミナや AlCl_3 - NaCl 混合塩の抵抗も含んでいると考えられるからである。

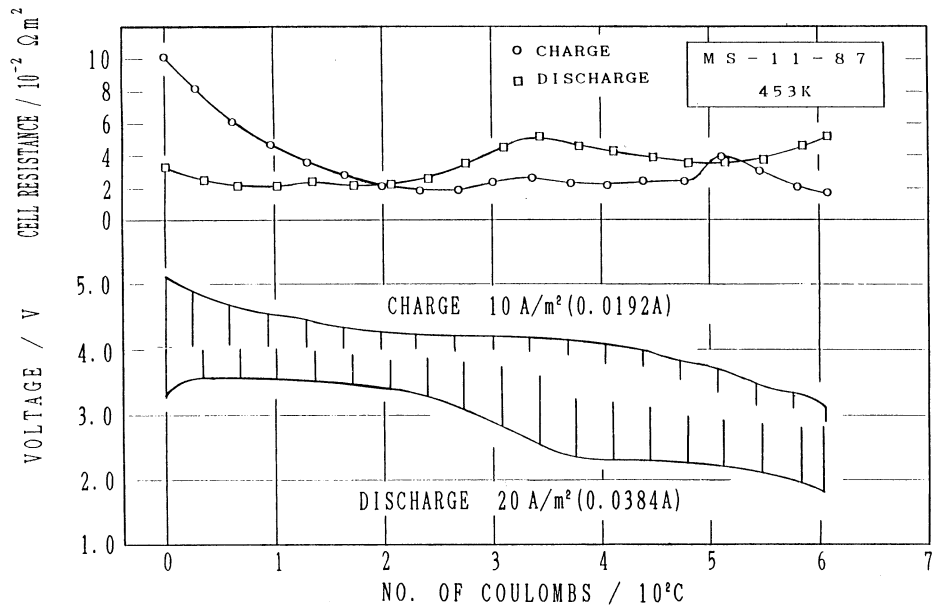


Fig. 7 Variations of cell resistance and cell voltage during a charge-discharge cycle.

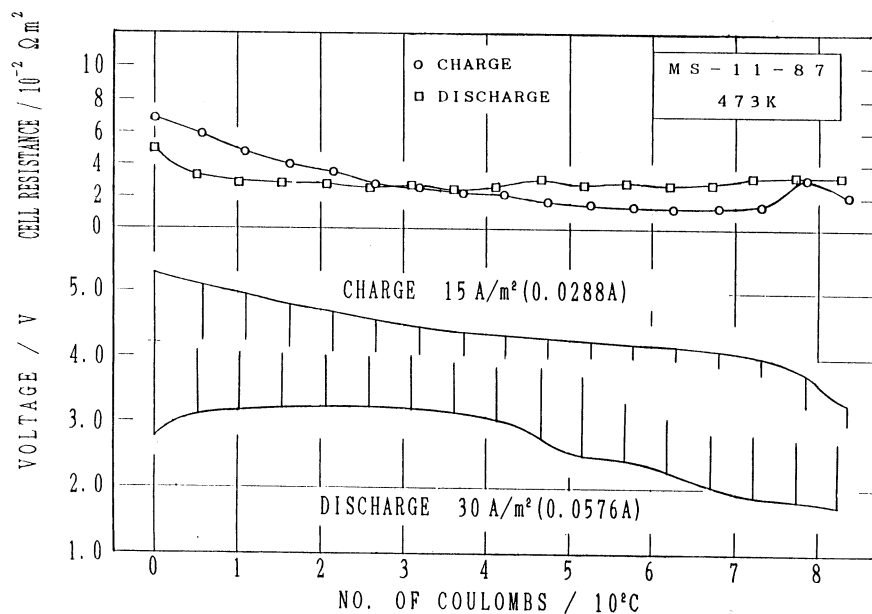


Fig. 8 Variations of cell resistance and cell voltage during a charge-discharge cycle.

4.3 電池の特性に及ぼす電流密度の影響

電池の特性を示すエネルギー効率，エネルギー密度およびイオウの利用率はそれぞれ(18)~(20)式を用いて計算することができる¹⁰⁾。

$$\text{エネルギー効率} = \frac{(\text{平均放電電圧}) \times (\text{放電時間}) \times (\text{放電電流})}{(\text{平均充電電圧}) \times (\text{充電時間}) \times (\text{充電電流})} \times 100(\%) \quad (18)$$

$$\text{エネルギー密度} = \frac{(\text{平均放電電圧}) \times (\text{放電時間}) \times (\text{放電電流})}{\text{活物質の質量}} (\text{Wh/kg}) \quad (19)$$

$$\text{イオウの利用率} = \frac{\text{放電曲線から計算された容量}}{\text{イオウによる理論内容}} \times 100(\%) \quad (20)$$

以上の各式を用いて充・放電曲線から電池の特性について検討を行なった。その結果を Table II に示す。この表によれば，エネルギー効率，エネルギー密度およびイオウの利用率のいずれにおいても電流密度が大きいほど，それぞれの値が低下する傾向を示した。また473Kの方が453Kに比べていずれも大きい値を示すことが認められた。

エネルギー密度は Fig.9 および Fig.10 に示すように第二の平坦領域の始まる直前までを第一の平坦領域として，それぞれ求めた。10A/m² (0.0192A) で453Kにおけるエネルギー密度は，第

Table II Typical parameters for Na/S(IV) cell No. 1*

Temp.	Cycle No.	Current density [A/m ²]	Energy efficiency [%]	Energy density [Wh/kg]	Utilization of S(IV) [%]
453 K	13	5	85.5	132.5	43.2
	29	10	78.6	101.7	41.9
	21	15	69.3	92.1	30.2
	4	20	68.8	78.1	24.8
	16	25	59.4	64.8	22.8
	24	30	50.6	36.1	16.4
	28	35	42.9	27.4	12.4
	8	40	35.4	8.3	4.1
473 K	42	5	86.1	178.9	48.4
	32	10	81.3	160.3	47.8
	35	15	77.0	155.1	46.6
	31	20	71.9	130.8	42.8
	41	25	62.7	107.1	36.3
	33	30	58.2	85.6	30.3
	38	35	56.7	79.9	29.5
	34	40	47.6	68.2	26.4
	43	45	44.5	62.5	24.6

* Initial composition of positive mix : AlCl₃-NaCl(49.8-50.2mol%) 6.70×10⁻³kg and sulfur 0.144×10⁻³kg.
 ** Current density based on the inner surface area of β'' -alumina.

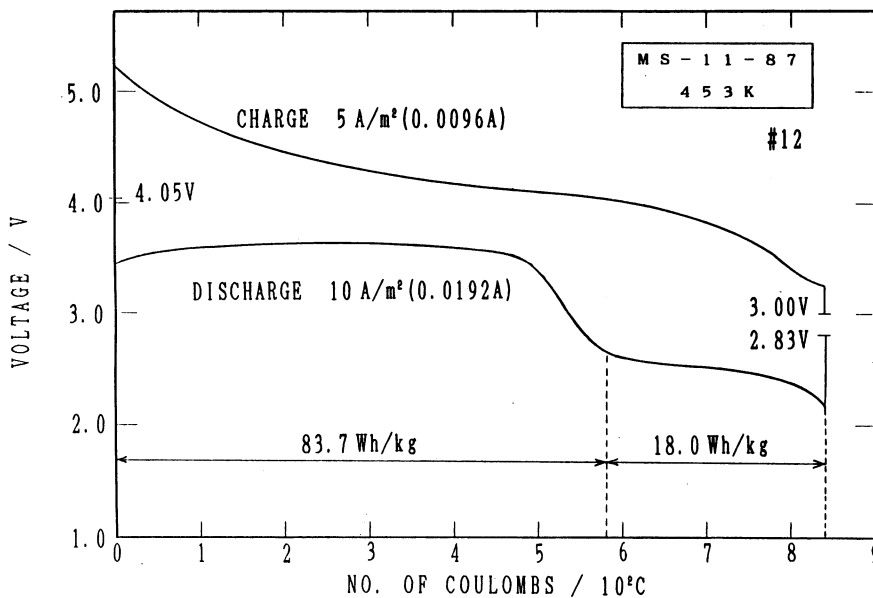


Fig. 9 Galvanostatic charge-discharge curve.

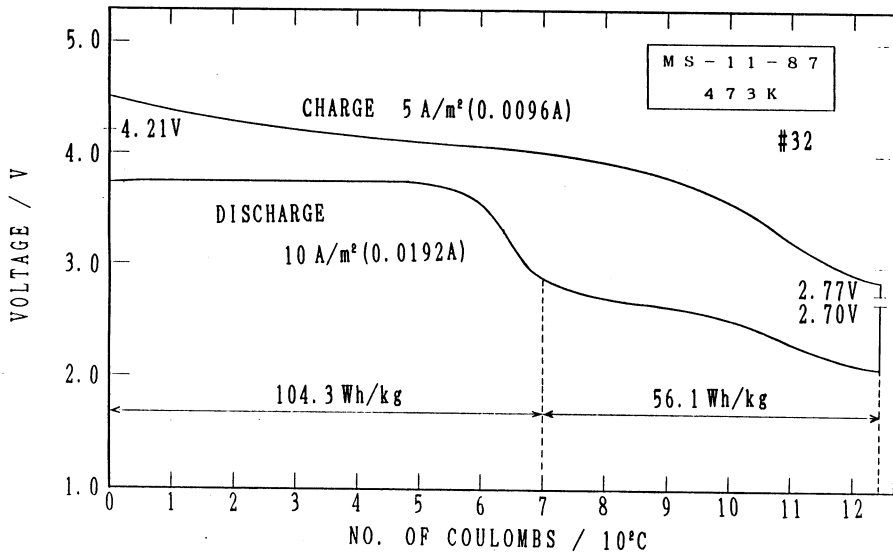


Fig. 10 Galvanostatic charge-discharge curve.

一および第二の平坦領域でそれぞれ83.7Wh/kg, 18.0Wh/kgであるのに対し, 473Kでは104.3Wh/kg, 56.1Wh/kgとそれぞれ増加し, とくに第二の平坦領域で増加の割合が大きかった。

Table IIの値をプロットした図を Fig.11~13に示す。エネルギー効率, エネルギー密度およびイオウの利用率のいずれも直接関係が成立することが判った。

Fig.11の結果によれば, エネルギー効率は電流密度が大きいほど小さな値を示した。また473Kでは453Kに比べて値の増加が認められた。電力貯蔵システムの開発目標¹¹⁾とされている70%以上の値は453Kでは15A/m²以下, 473Kでは20A/m²以下の電流密度で得られた。また電流密度が大きいほど453Kから473Kへの温度上昇によるエネルギー効率の増加の割合が大きかった。

Fig.12の結果によれば, エネルギー密度は電流密度に大きく依存し, また473Kの結果は453Kに比べて, 各電流密度で40~60Wh/kg程度の増加を示した。鉛蓄電池の実際のエネルギー密度35Wh/kg¹⁾以上の値は453Kでは30A/m²以下, 473Kではすべての電流密度の場合に得られた。

Fig.13の結果によれば, イオウの利用率は電流密度に大きく依存し, また電流密度が大きいほど453Kから473Kへの温度上昇による利用率の増加の割合は増大する傾向を示した。

β'' -アルミナ固体電解質を隔膜に用いた Na/S(W) 溶融塩電池の特性

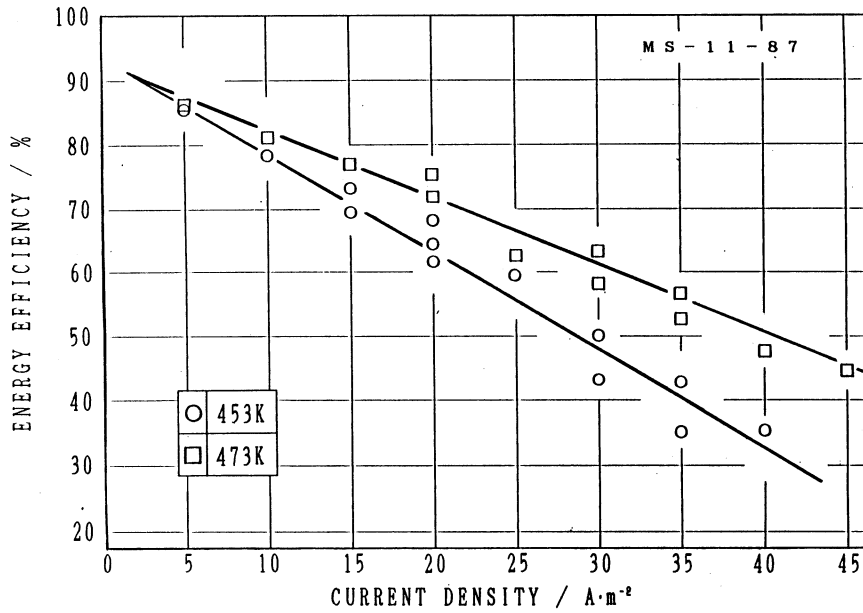


Fig. 11 Effect of the current density on the percent energy efficiency

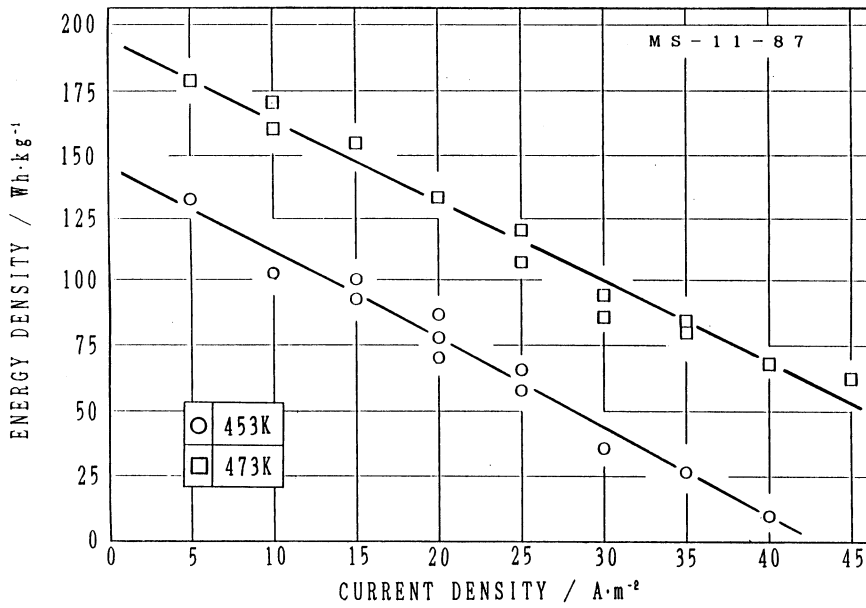


Fig. 12 Effect of the current density on the energy density.

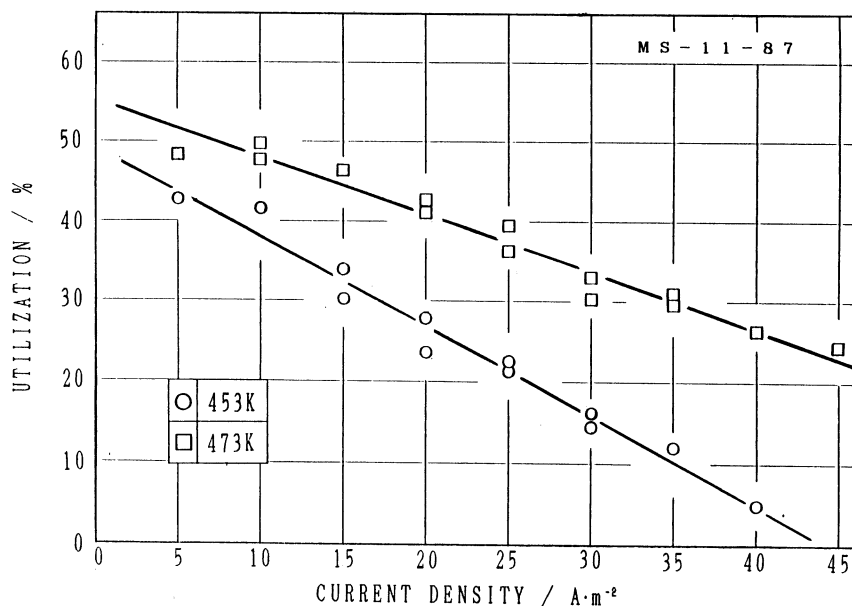


Fig. 13 Effect of the current density on the percent utilization.

エネルギー効率，エネルギー密度におけるイオウの利用率のいずれも473Kの結果が453Kより高い値を示したのは固体電解質である β "-アルミナと支持電解質である $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 混合塩の電導度が温度上昇により増加し，それによって放電過程における起電力および容量が増大したためと考えられる。

また電流密度が大きいほどそれぞれの値が低下したのは活物質の移動が電気化学反応に追従することができなくなっていくためであると推察される。

4.4 サイクル数に対する平均電圧および利用率の変化

充・放電のサイクル数と平均電圧，利用率の関係をFig.14に示す。この電池はNo.1~29サイクルを453Kで，No.30~44サイクルを473Kでそれぞれ5~45A/m²の電流密度で充・放電を行ない，No.45サイクル以降は453Kにおいて，充電過程を10A/m² (0.0192A)，放電過程を20A/m² (0.0384A)で第一の平坦領域のみを考慮し実験を行なった。なお，放電過程ではNo.1~44サイクルについても第一の平坦領域の平均電圧で示した。なお，*印は充・放電をそれぞれ12.5A/m² (0.024A)，25.0A/m² (0.048A)で行なったものである。

上限および下限電圧はNo.44サイクルまでは電流密度によって変え，No.45サイクル以降はそれぞれ4.95V，2.65Vに設定し，充・放電を行なった。

β -アルミナ固体電解質を隔膜に用いた Na/S(W) 溶融塩電池の特性

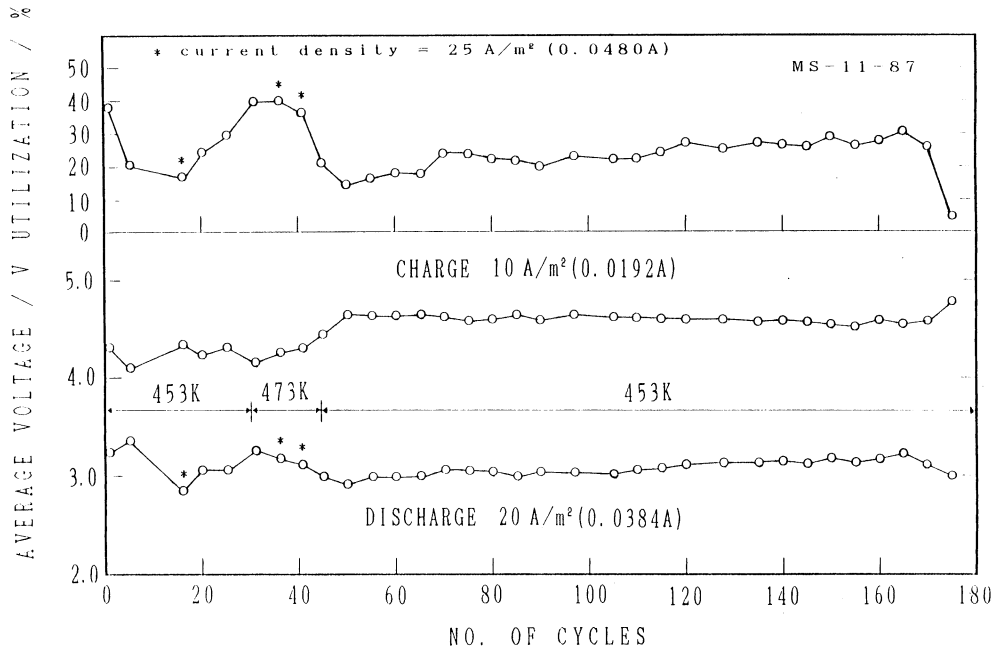


Fig. 14 Average voltage and percent utilization of sulfur vs. number of cycles.

充電過程における平均電圧は、No.44サイクルまでは多少ばらつきがあるが、約4.2Vの電圧を示し、No.45サイクル以降は第一の平坦領域のみで実験を行なったため平均電圧が上昇し、その後はほぼ一定となった。放電過程では473Kで実験を行なった期間も考慮に入れると、No.49サイクルまでは平均電圧が多少低下したが、No.50サイクル以降は徐々に上昇する傾向を示した。No.45~170サイクルの充・放電の平均電圧はそれぞれ4.6V、3.08Vであった。

イオウの利用率は初期にはばらつきが見られたが、No.50サイクル以降は徐々に増加する傾向を示した。利用率は15%以上を示し、平均では23.5%であった。なお、利用率は第一の平坦領域（4電子過程）で計算を行なった。

放電過程における平均電圧の上昇およびイオウの利用率の増加がNo.50サイクル以降で見られたのは、電流密度を一定にして充・放電を行なったことにより電池内の反応が安定し回復してきたためと推察される。

しかし、No.175サイクル以降で性能が著しく低下した。

4.5 電池の性能

作製した電池（MS-11-87）のNo.175サイクルまでの性能は次に示す通りである。

全放電容量 21.2Ah

嶋 影 和 宜・咲 間 光 廣・戸 田 茂 雄・佐 藤 忠 夫

全エネルギー密度 89.0kWh/kg

全放電容量は各サイクルで得られた放電容量の和で、約76,400クーロンに相当する。全エネルギー密度は各サイクルで計算によって求めたエネルギー密度の総和である。

なお、この電池は3ヶ月連続作動し、充・放電のサイクルは175回以上であった。

5. 結 言

β "-アルミナ固体電解質の隔膜に用いたNa/S(IV)熔融塩電池を作製し、その特性について検討を行なった。結果を要約すると次の通りである。

- (1) 電池の放電過程では起電力が一定となる2つの平坦部が認められ、第一の領域では3.5V以上の高い起電力が得られた。
- (2) 電池の特性を示すエネルギー効率、エネルギー密度およびイオウの利用率は電流密度に大きく依存することが判明した。
- (3) 作製した電池の放電容量は21.2Ah以上であった。またこの電池は3ヶ月以上連続作動し、充・放電のサイクル数は175回以上であった。

なお、本研究の遂行に当たり、経費の一部は文部省科学研究費補助金(課題番号6140053)によって行なわれた。ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) 吉沢四郎編：燃料電池と電力貯蔵システム々講談社 1985, 3, 149, 178, 183
- 2) Katagiri A. Hvisendahl, J. Shimakage, K. and Mamantov, G. : J. Electrochem.Soc. 133, 1281(1986)
- 3) Marassi, R. Mamantov, G. Matsunaga, M. Springer, S. E. and Wiaux, J. P. : J. Electrochem. Soc. 126, 231(1979)
- 4) Tanemoto, T. Katagiri, A. and Mamantov, G. : J. Electrochem. Soc. 130 890(1983)
- 5) Mamantov, G. Marassi, R. Matsunaga, M. Ogata, Y. Wiaux J. P. and Frazer, F. J. : J. Electrochem. Soc. 127, 2319(1980)
- 6) Mamantov, G. and Hvistendahl, J. : J. Electroanal. Chem. 168, 451(1984)
- 7) Mamantov, G. Shimakage, K. : A New Rechargeble Sodium/Sulfur(IV) Molten Chloroaluminate Cell, 1984
- 8) 佐藤 譲：AlCl₃-LiCl-NaCl系アルミニウム電解浴に関する基礎的研究：東北大学学位論文 1979, 70, 119
- 9) 片桐 晃：Private Communication 1988
- 10) Bockris, J. O'M. and Reddy. A. K. N. : Modern Electrochemistry, A Plenum/Rosetta Edition Vol.2 1404, 1407(1970)
- 11) 新村 明：電気学会雑誌, 103, 757(1983)