Al 合金を負極に用いた Al/FeS₂ 型 溶融塩二次電池の開発

高橋 節子*・小浦 延幸**

Development of Al/FeS₂ secondary cells using a molten salt
electrolyte with aluminum alloy negative electrodes

UDC: 669.71:541.136

Setsuko TAKAHASHI* and Nobuyuki KOURA**

In a work on Al/FeS₂ secondary cells, aluminum alloy negative electrodes were studied to improve the cell performance. Al-Sn and Al-Mg alloy electrodes were the most promising in charge-discharge characteristics of the cell. When a 5154 alloy electrode was used, high and low voltage plateaus lay at 1.7 and 1.1 V respectively in the discharge curve. The discharge capacity was twice that of 99.99%Al electrode. The cyclic voltammetry and electrodeposition test showed smooth and adherent aluminum deposits on Al-Mg alloy. The alloy had an effect on the reduction of Al(III). The activation energy on the Al-Mg alloy was less than that on 99.99%Al. Two intermediates, Al(II) and Al(I), were produced in reduction of Al(III).

Keywords: Al/FeS₂ secondary cells, molten salt electrolyte, Al alloys

(Received April 24, 1985)

1. 緒 言

近年、エネルギー貯蔵用、電気自動車用としての新電池の開発が非常に強く望まれ、各国で開発研究が盛んに行われている¹⁾。我々は、FeS₂という優れた正極活物質の特性を生かすとともに、負極に安価で卑な電位をもつ Al を用いて、100~250°Cの比較的低温で作動する新電池の開発を試みているが、大きな問題点として Al の電着性の悪さがあげられる。これまで、純 Al を負極に用いた電池性能、電着性に対する検討では、いくつかの金属塩化物の浴中への添加で効果がみられ、とくに SnCl₂ 添加では Sn の共析がおこり、それが好結果をもたらしたものと考えられた²⁾。そこで、負極として種々の Al 合金の使用を試みた。

2. 実験方法

2.1 電極の作製

Al 極は、各種 Al 合金とし、板状のものを使用した。前処理は、20 wt%NaOH水溶液中に1分間浸した後、流水で十分水洗し、メタノール、アセトンで洗浄後温風

乾燥して用いた。

FeS₂ 極は、-325メッシュ (C. E. Minerals 製) の FeS₂ 粉をアセトンで5回洗浄し、24時間真空乾燥したものを用いたが、これを集電体の Mo メッシュのまわりにのせ、シリガラスでつつんで Ni メッシュでおさえ、電極とした³⁾。

2.2 電解液の調製

特級無水 AlCl₃ は N₂ 雰囲気グローブボックス内で微粉砕した後、80°Cで10時間真空乾燥し、NaCl, KCl などは特級試薬を180°Cで24時間乾燥したものを用いた。各塩は N₂ 雰囲気グローブボックス内で所定量混合してφ60×200 mm の Pyrex 製大型試験管に入れ、これに 99.5%Al 線を充分に加えて、N₂ 雰囲気中、250°Cで10時間 Al 置換法により精製を行って、無色透明な精製浴を得た⁴⁾。浴組成は60 mol%AlCl₃-28.4 mol%NaCl-11.6 mol%KCl 系とした。

2.3 電池作動

充放電特性は、定電流電源、サイクラー、レコーダーの組み合わせで測定した。なお、IR 測定のため30分間隔に1.5秒間の開回路を行うとともに、各々の充放電の

* 日新製鋼(株)阪神研究所 (堺市)。Nissin Steel Co., Ltd. (Sakai).

** 東京理科大学 (野田市)。Tokyo University of Science. (Noda).

間には15分間の開回路をおいた。数サイクル後からほぼ安定した充放電曲線が得られるので、結果にはすべてほぼ10サイクル目のものをIR補正して示した。

2.4 分極測定

IR補正機能付きポテンショガルバノスタット（日厚計測製NPGS-301S型）、ファンクションゼネレーター（日厚計測製NFG-5型）、X-Yレコーダー（渡辺測器製WX-4403型）を組み合わせ、走査速度5~100 mV/sの範囲で測定した。参照極は、G4ガラスフリットで仕切ったパイレックスガラス管中にNaCl飽和の AlCl_3 -NaCl溶融塩を入れ、その中に99.99% Al棒^{*1}を浸漬したものとした。

2.5 電着性実験

電着状態を観察する場合、Al合金板を試験極とし（厚さ1 mm、表面積約20 cm²）、参照極、対極には99.99% Al棒（φ3 mm）を用いたが、対極の表面積は試験極の5倍程度とした。電解はガルバノスタットを用いて定電流で行い、各通電電量（60クーロンごと）における電着表面観察を行うとともに、電極の過電圧変化も同時に測定した。

2.6 RRDE法

リング・ディスク電極は、ディスクをAl-Mg（2.48%）合金（半径 r_1 は3.00 mm）、リングをグラファイト（内径 r_2 3.35 mm、外径 r_3 4.50 mm）とし、テフロン収縮チューブで絶縁した。

リング・ディスク電極の幾可学的捕捉率 N は、次式から求めることができる⁵⁾。

$$N = 1 - F(\alpha/\beta) + \beta^{2/3} \{1 - F(\alpha)\} - (1 + \alpha + \beta)^{2/3} \{1 - F(\alpha/\beta)\}$$

$$\alpha = (r_2/r_1)^3 - 1, \quad \beta = (r_3/r_1)^3 - (r_2/r_1)^3$$

$$F(\theta) = (3^{1/2}/4\pi) \ln \{ (1 + \theta^{1/3})^3 / (1 + \theta) \} + (3/2\pi) \arctan \{ (2\theta^{1/3} - 1) / 3^{1/2} \} + 1/4$$

この場合、 $N=0.42$ と求まった。

参照極はサイクリックボルタンメトリーの場合と同様とし、測定温度はすべて150°Cとした。回転数はスピードコントローラーで制御し、測定はデュアルポテンショ

^{*1} 単位をvs. Alとして表示したが、この電位は-1.235 V vs. Ag/AgCl（0.08 mol%）である。

ガルバノスタット、ファンクションゼネレーター、およびX-Yレコーダーを組み合わせで行った。なお、回転リング・ディスク電極装置は、N₂雰囲気のマグネット式回転機構付グローブボックス内に電気炉とともにセットした⁶⁾。

3. 結果および考察

3.1 種々Al合金のサイクリックボルタンメトリー

前報において、電着性の良いAlを得るには、電荷移動律速の範囲で電解を行う必要のあることを明らかにした²⁾が、Al合金についてもこれを考察するため、さらには、合金成分の電極反応への関与を明らかにするため、まず、サイクリックボルタンメトリーを試みた。

(1) 市販Al合金

Table 1に示すような合金について検討を試みたが、Cuを多く含む2324、Mnを多く含む3003、Mgを多く含む5052、Siを比較的多く含む6063、Siをやや多く含むが

Fig. 1 Cyclic voltammograms for Al alloys in the 60 mol% AlCl_3 -28.4 mol% NaCl -11.6 mol% KCl bath at 250°C. —: 1100, ----: 2324, - · - ·: 3003, · · · ·: 5052, — — —: 6063, Sweep rate: 50 mV/sec.

Table 1 Composition of Al Alloy

Alloy	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti
1100	0.12	0.53	0.086	0.003	0.001	0.002	0.0000	0.026
2324	3.91	0.063	0.048	0.56	1.31	0.022	0.001	0.012
3003	0.14	0.50	0.13	1.09	0.011	0.014	0.0000	0.012
5052	0.021	0.22	0.090	0.029	2.47	0.012	0.18	0.006
6063	0.10	0.35	0.2-0.6	0.10	0.45-0.9	0.10	0.10	0.10
5154	0.10	0.45		0.10	3.7-3.9	0.20	0.25	0.20

多量の Mg を含む 5154, そして比較のための 1100 等を選んだ。

サイクリックボルタンメトリーから電気化学的挙動を調べた結果を Fig. 1 に示した。カソード方向、アノード方向両方で二段反応が現れており、カソード方向に注目すると、一段目は、 Al_2Cl_7^- からの還元反応、二段目は AlCl_4^- からの還元反応であると考えられている⁸⁾。Al-Mg 合金ともいえる 5052 では、一段目のプラトーの限界電流値が非常に大きくなり、Al-Mn 合金ともいえる 3003 の場合は、一段目の限界電流値も小さく、分極も大きくなった。この限界電流値は、一般的な拡散によるものではなく電着性の悪さにもとづき、その部分を通してのイオンの拡散が遅れること、あるいは、拡散層が厚くなることのために生じるものと考えられる。電池用の電極としては、分極が小さく、しかも限界電流値は大きいほど良い。また、99.99%Al を使用した検討では、電荷移動律速のところで密な電着が得られたことから、その範囲が広いほど良いとも考えられ、Al-Mg 合金は非常に優れていると予想された。

(2) Al-In, Al-Be, Al-Ga 合金

In および Ga は比較的融点の低い金属であり、酸化数が 3 であること、また、Be は非常に活性な金属であることなどから、これらの合金を使用した場合の挙動についても調べた。これらのサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示したが、In0.25% を含む場合、カソード方向の一段目のプラトーの限界電流値は小さく、アノード方向に走査すると、一つ目のピークと二つ目の立ち上がり

Fig. 2 Cyclic voltammograms for Al alloys in the 60 mol% AlCl_3 -28.4 mol% NaCl -11.6 mol% KCl bath at 250°C. —: Al-In (0.25%), ----: Al-Be (0.5%), — · —: Al-Ga (1.0%), ·····: Al-Ga (0.5%), Sweep rate: 50 mV/sec.

の間に In の関与すると思われるピークが現れ、電極反応に In が関与することが示唆された。また、Ga 1.0% を含む場合、カソード方向において三段の立ち上がりが見られ、Ga の関与が考えられた。このように、In, Ga は直接電極反応に係わつてきていることが明らかとなり、これらの電着性、電池特性への影響についても興味をもたれた。

(3) Al-Mg 合金

(1)において、5052 合金 (Al-Mg 合金) が優れていたことから、Mg の含有が好影響を与えているものと考え、他の不純物を含まず、Mg のみを含む合金についての特性を調べた。Mg の含有量に対する挙動を比較したところ、Fig. 3 に示すように、Mg 2.48% を含むものもつとも分極が小さく、カソード方向の一段目の限界電流値も非常に大きくなった。さらに含有量を上げて 4.41% にすると、逆に一段目の限界電流値は小さくなり、悪影響となることが予想された。これらの結果を Al-Mg 合金の状態図^{6),7)}と考えあわせると、Mg 含有量 4% 以内の α 相で、しかも Mg 量の多いほど良いと考えてよさそうである。

3.2 合金成分の電着性に及ぼす影響

(1) 市販 Al 合金

電流密度と電着性との関係、およびその時の過電圧変

Fig. 3 Cyclic voltammograms for Al-Mg alloys in the 60 mol% AlCl_3 -28.4 mol% NaCl -11.6 mol% KCl bath at 250°C. —: Al-Mg (1.10%), ----: Al-Mg (2.48%), — · —: Al-Mg (4.41%), Sweep rate: 50 mV/sec.

化を調べた。99.99%Alを用いた場合、過電圧50 mV以下で密着性の良い電着が得られたが、1100, 2324, 3003では、電流密度が低く過電圧が50 mV以下でも密な電着とはならなかった。Al-Cu合金では密着性は悪く海绵状となり、Al-Mn合金でも粒状電着でエッジ部は海绵状となった。また、5052のAl-Mg合金では、6 mA/cm²の場合過電圧は50 mV以上となったが密着性は良く、10 mA/cm²でも表面状態の凹凸は大きくなっていくが、密着性はかなりよかつた。6063のAl-Si合金ではエッジ部にデンドライトがみられたが、比較的密な電着が得られた。このように、それぞれに含まれている合金成分が電着性に関与していることは明らかで、とくにMgを含むことにより、電着性が改良されることがわかつた。

(2) Al-Be, Al-Ga合金

これら合金についても電流密度と電着性およびその時の過電圧変化をみたが、Ga0.5, 1.0%いずれでも過電圧に関係なく良い電着性は得られなかった。Be0.5%では、4 mA/cm²で粒状および海绵状電着となり、高電流密度では大きなデンドライトとなった。電着性の面から判断するなら、これら合金は電池用電極としてはいずれも不適当といえる。

3.3 合金成分の電池特性に及ぼす影響

(1) 市販Al合金

放電特性をFig. 4に示した。3003のAl-Mn合金の場合、電圧・容量共に低下し悪影響を示したが、5052のAl-Mg合金の場合、電圧も高く、容量も延び、良い結果を示して、ここでもMgを含む合金の有効性が認められ、密着性の良さが放電特性を向上させたものと考えられた。

(2) Al-Be, Al-Ga合金

Al-Be (0.5%), Al-Ga (0.5, 1.0%) の放電曲線をFig.

Fig. 4 Discharge curves for various Al alloys at 250°C and 10 mA/cm², —: 1100, ----: 2324, — · —: 3003, — · — · —: 5052.

5に示したが、良い効果は得られなかった。3.2で示したようにこれらの合金の場合、良い密着性の得られないことから、充電時のAl極の分極が大きくなり、十分充電されないうちにcut off電圧に達してしまうため、放電の際の容量が延びないと考えられる。

(3) Al-Sn合金

浴への添加剤の検討において、0.2 mol% SnCl₂添加で最も良い結果が得られ、しかも少量のSnがAl極上に共析していることがわかつた²⁾ので、種々な割合のSn含有Al合金を使って電池作動を行い、放電特性を調べた。Fig. 6に示したように、Sn (0.05%)では容量が延び、効果がみられた。Sn 0.05%程度では、ほとんど電位的に寄与せず、電着性向上にのみ寄与しているため、良い結果が得られたものと思われる。

(4) Al-Mg合金

(1)で示したように、市販Al合金の中でAl-Mg合金が最も良い結果を示したため、さらに含有量の多いものについて測定を試みた。その結果をFig. 7に示したが、5154合金ではさらに電圧・容量共に向上する良い結果が得られた。3.1(3)でも述べたように、Al-Mg合金でα相を示すMg 4%以下において、Mg含有量をできるだけ

Fig. 5 Discharge curves for various Al alloys at 250°C and 10 mA/cm², —: Al-Ga (1.0%), ----: Al-Ga (0.5%), — · —: Al-Be (0.5%).

Fig. 6 Discharge curves for Al-Sn alloys at 250°C and 10 mA/cm², —: None, ----: Sn(0.05%), — · —: Sn(0.1%), — · — · —: Zn(1.0%), — · — · — · —: Sn(0.2%), — · — · — · — · —: Fe(0.2%), Si(0.15%).

Fig. 7 Discharge curves for Al-Mg alloys at 250°C and 10 mA/cm², (1) 99.99%Al, (2) 5052, (3) 5154.

Fig. 8 Log i_0 vs. $1/T$ and the activation energies for Al-Sn alloy electrodes in 55 mol% AlCl₃-32 mol% NaCl-13 mol% KCl bath. Activation energy: (1) 0.05%Sn, 3.9 kcal/mol, (2) 0.1%Sn, 4.1 kcal/mol.

Fig. 9 Log i_0 vs. $1/T$ and the activation energies for Al-Mg alloy electrodes in 60 mol% AlCl₃-28.4 mol% NaCl-11.6 mol% KCl bath. Activation energy: (1) Al-Mg (1.10%), 4.3 kcal/mol, (2) Al-Mg (2.48%), 4.4 kcal/mol, (3) Al-Mg (4.41%), 5.5 kcal/mol.

多くするのが良いと結論づけられる。

3.4 i_0 および見掛けの活性化エネルギー

反応速度の目安となる i_0 を分極抵抗法から求め、Al 電極反応の見掛けの活性化エネルギーを計算して、その値から比較検討を行った。

(1) Al-Sn 合金電極

放電特性、電着性において Al-Sn 合金は効果的であつたが、添加元素 Sn の電極反応への寄与について知見を得るため、活性化エネルギーを求めてみた。Fig. 8 に示すように、無添加では 5.3 kcal/mol であつたのに対し、0.05%Sn の場合 3.9 kcal/mol, 0.1%Sn の場合 4.1 kcal/mol と小さくなっており、Sn は反応形態そのものに影響を及ぼして、反応を速くしているものと考えられた。

(2) Al-Mg 合金電極

Al-Mg 合金はさらに効果的であつたが、その電極反応についても検討を試みた。Fig. 9 に Mg 含有量の異なる Al-Mg 合金の交換電流密度 i_0 と $1/T$ の関係を示したが、活性化エネルギーは Mg1.10%, 2.48% ではそれぞれ 4.25, 4.35 kcal/mol と小さくなり、Mg4.41% では 5.5 kcal/mol と無添加浴中の純 Al の場合とほぼ同じ値となつた。このような Mg の作用機構については、サイクリックボルタンメトリーからの知見をも考慮するなら、Al-Mg 合金の α 相は、析出 Al の結晶化過程に何らかの影響を及ぼして結晶化を速やかに行わせること、あるいは、析出に触媒的作用を示して活性化エネルギーを低下させることなどが考えられるが、詳細はさらに検討が必要である。また、実際の電池で良い結果の得られた市販の Al-Mg 合金 5052, 5154 についても活性化エネルギーを求めてみると、Fig. 10 のようになり、それぞれ 3.2,

Fig. 10 Log i_0 vs. $1/T$ and the activation energies for Al-Mg alloy (5052, 5154) electrodes in 60 mol% AlCl₃-28.4 mol% NaCl-11.6 mol% KCl bath. Activation energy: (1) 5052 (Mg2.4%), 3.2 kcal/mol, (2) 5154 (Mg3.1-3.9%), 3.4 kcal/mol.

3.4 kcal/mol となつて、これを裏づけた。

3.5 RRDE 法による Al-Mg 合金の電極反応解析

(1) 還元反応

前述のように優れた挙動を示した Mg 含有量 2.48% の Al-Mg 合金をディスク電極とし、析出方向の解析を試みた (150°C)。回転数を 8.3 Hz とした場合、リング電位 (E_R) をディスク電極の自然電位 (E_r) より 50 mV 卑な電位に設定し、ディスク電位 (E_D) を E_r から -1.0 V vs. Al まで走査して i - E カーブを取つたところ、Fig. 11(1) のようにディスクでは三段の反応がみられた。リングでは、最初カソードック電流が流れているが、ディスクの二段目の立ち上がりとともにアノードック電流が流れ、また、ディスクの三段目の立ち上がりに対してのアノードックな二段目のピークがみられた。純 Al の場合には、ディスクでは二段の反応が見られ、その二段目の立ち上がりに対してリングに一段のピークが現れた。そして、これに対して、ディスクにおける一段目のプラトー域では $Al_2Cl_7^-$ からの還元反応が、二段目の立ち上がりからは $AlCl_4^-$ からの還元反応が起こり、このディスクでの二段目の立ち上がりに対しリングでアノードック電流が検知されるのは、 $AlCl_4^-$ の還元反応において反応中間体が生成するためであることを明らかにした⁸⁾。それと対比するなら、ディスク電極に Mg が含まれることにより、明らかに反応機構が変化している。すなわち、Al イオンの還元反応は、二つの反応中間体の存在する複雑な反応で進行していることは明らかであり、ここでも α 相の還元反応への触媒的作用の可能性が強く示唆された。この際、回転速度を変化させると、図 11 には 8.3, 13.3, 16.7 Hz の場合についてのみ示したが、10 Hz 付近までは、リング上でピークが二つみられるのに対し、11.7 Hz 以上ではピークが一つとなつた。これは、回転数をあげることによってリング電

流 (i_R) は大きくなるが、ディスク上での二段目の反応と三段目の反応の電位が非常に近いため、 i_R の二つのピークが重なってしまうことによると考えられた。

4. ま と め

Al 合金を負極として用いた場合の特性について種々検討し、以下の結果が得られた。

1. サイクリックボルタモグラムにおいて、析出方向の一段目のプラトーの限界電流値の大きいほど電池用の電極としては優れ、5052 (Al-Mg) 合金が最も良い結果を示した。

2. 電着性の検討で、過電圧と電着性に一定の相関性は見られず、それは合金組成に依存していたが、5052 合金が最も良い結果を示した。

3. 実際の電池特性からも 5052 合金の有効性が認められた。さらに Mg 含有量の多い 5154 合金では、さらに良い結果が得られた。

4. Al-Sn 合金電極の活性化エネルギーは、0.05%, 0.1% でそれぞれ 3.9, 4.1 kcal/mol と純 Al の場合より小さくなつており、合金中の Sn が電極反応形態に影響を及ぼしていることがわかつた。また、Al-Mg 合金電極の活性化エネルギーは、Mg 1.10, 2.48, 4.41% でそれぞれ 4.3, 4.4, 5.5 kcal/mol と求まり、Mg 含有量は、4% 以内なら、Al の電着性に良い影響を示すことがわかつた。また、5052, 5154 合金の場合の活性化エネルギーは、それぞれ 3.2, 3.4 kcal/mol とさらに小さくなつた。

5. RRDE 法を用い、Al-Mg 合金上での Al イオンの還元反応を解析した結果、Al(III) から Al(0) となる過程において、二つの反応中間体の存在することが推測された。

本研究は、文部省科研費補助金エネルギー特別 (No. 59045134) によつたことを付記し、感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) N. P. Yao: 電気化学, **43** (1975), 416.
- 2) 高橋節子, 小浦延幸, 井上利弘: 日化誌, (1982), 1077.
- 3) 小浦延幸, 井上利弘: 電気化学, **49** (1981), 113.
- 4) K. W. Fung, G. Mamantov, J. P. Young: *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **8** (1972), 219.
- 5) W. J. Albery, M. L. Hitchman: "Ring-Disc Electrodes", Clarendon press oxford, 1971.
- 6) G. Grube, L. Mohr, W. Breuning: *Z. Electrochem.*, **41** (1935), 880.
- 7) F. I. Shamray, P. Ya. Saldau: *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, (1937), 631.
- 8) S. Takahashi, N. Koura: *J. Electroanal. Chem.*, **188** (1985), 245.

Fig. 11 i - E curves at RRDE (Al-Mg 2.48% disk-C ring). Sweep rate: 50 mV/sec, 150°C, E_r =350 mV vs. Al (1) 8.33 Hz, (2) 13.3 Hz, (3) 16.7 Hz.