塩基性塩化アルミニウム-塩化ナトリウム熔融塩を用いる ナトリウム/四塩化セレン二次電池の作動特性

(1988年3月1日受理)

松永守央*・合田 卓**・音川隆一・細川邦典

AlCl_3 - NaCl 熔融塩中で安定に存在する+4 価のセレンを正極活物質に用いるナトリウム/四塩化セレン二次電池の充放電特性を、ガラス製のセルを用いて定電流法により研究した。表面積の大きいカーボンフェルトを正極集電子に用いると、塩化ナトリウムが飽和している塩基性組成の熔融塩中でも、 $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ のモル比が 30/70 程度まで安定な放電が可能であることがわかった。正極室のカーボンフェルトに対する熔融塩の量を変えて充放電特性を比較したところ、正極集電子を熔融塩に完全に浸漬させた形式のセルを用いることにより、充放電時の分極がいちじるしく低下し、高いエネルギー効率が得られることが明らかとなった。このような構造の実験セルを用いて、 $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ のモル比が 65/35~30/70 の間で作動する電池を試作したところ、225°C において β'' -アルミナ単位断面あたり 23 mA/cm² の放電条件で 415 Wh/kg という高いエネルギー密度が得られた。しかし、カーボンフェルトを正極集電子に用いる電池では、充放電サイクルにともない作動特性の劣化が観察されたため、新しい正極集電子材料の開発が必要であることが明らかとなった。

1 緒 言

電気エネルギーの貯蔵は、資源の有効利用の観点から、自然エネルギーもしくは原子力を中心となると予想される次世代のエネルギーシステムにおける重要な課題の一つである。このような電力の貯蔵方法として数多くの提案がなされているが、蓄電池を用いる方法が、近い将来においてもっとも早期に実現可能であるといわれている。電力貯蔵用二次電池としては、水溶液を用いる鉛蓄電池、亜鉛-塩素、亜鉛-臭素、レドックスフロー電池、熔融塩や固体電解質を用いるナトリウム-硫黄、リチウム合金-硫化鉄電池などが、米国や我国を中心にして大規模なプロジェクトとして開発が進められている¹⁾²⁾。

このような目的に用いる電池として、近年注目されつつあるものの一つとして Na/X 型電池が挙げられる。ナトリウム負極、熔融塩正極、この二つの活物質を分離する隔膜としてナトリウムイオン導電性固体電解質を用いるこの形式の電池は、ナトリウム-硫黄電池に類似しているが、正極活物質として種々の系が利用できるため、ナトリウムの融点 98°C 以上の幅広い温度で作動する電池が得られるという特徴をもつ。また、この形式の電池には通常 AlCl_3 - NaCl 系熔融塩が用いられる。その理由はこの熔融塩では塩化物イオンの活量が極めて小さい³⁾⁻⁶⁾ため、非常に酸化力の

強い物質を正極に利用できることから、高起電力、高エネルギー密度を有する電池の開発が可能であるためである。さらに、この形式の電池は自己放電がないため 100% の電流効率を示すとともに、低オーム損、低分極の特性が期待できることから、エネルギー効率に優れた電池が得られる可能性を有している。

この形式の電池としては、正極活物質に三塩化アンチモン⁷⁾⁸⁾、四塩化硫黄⁹⁾⁻¹²⁾、四塩化セレン¹²⁾¹³⁾、塩化鉄(II)¹⁴⁾¹⁵⁾、塩化ニッ

- 3) B. Tremillon, G. Letisse, *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 371(1968).
- 4) G. Torsi, G. Mamantov, *Inorg. Chem.*, **11**, 1439 (1972).
- 5) A. A. Fannin, L. A. King, D. W. Seegmiller, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 801(1972).
- 6) L. G. Boxall, H. L. Jones, R. A. Osteryoung, *ibid.*, **120**, 223(1971).
- 7) J. J. Werth, U. S. P., 3,846,667(1974); 3,887,984(1975).
- 8) J. J. Werth, *EPRI-Report*, EM-230(1975); EM-751 (1978).
- 9) G. Mamantov, R. Marassi, U. S. P., 4,063,005(1977).
- 10) G. Mamantov, R. Marassi, M. Matsunaga, Y. Ogata, J. P. Wiaux, E. J. Frazer, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2319(1980).
- 11) G. Mamantov, K. Tanemoto, Y. Ogata, *ibid.*, **130**, 1528(1983).
- 12) 松永守央, 細川邦典, 熔融塩, **30**, 83(1987)
- 13) 松永守央, 北川幸平, 細川邦典, 電化, **51**, 847(1983)
- 14) J. Coetzer, R. C. Galloway, J. Bones, D. A. Teagel, P. T. Mosely, U. S. P., 4,546,055(1985).
- 15) J. Coetzer, *J. Power Sources*, **18**, 377(1986).

九州工業大学工学部工業化学科, 804 北九州市戸畑区仙水町

** 現在 小野田化学工業株式会社 100 東京都千代田区丸ノ内

- 1) D. L. Douglas, J. R. Birk, *Chemtech*, **13**, 58(1983).
- 2) 高橋祥夫, エネルギー・資源, **8**, 342(1987).

セル¹⁴⁾¹⁶⁾を用いるものなどが、高起電力、高エネルギー密度特性を示すものとして報告されている。この中でも四塩化セレンを正極活物質に用いる電池は、きわめて有望な電池であると考えられる。なぜなら、+4 価のセレンが $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ モル比が 1 より大きい酸性熔融塩のみならず、固相の塩化ナトリウムが共存する塩基性の $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 熔融塩中でも安定に存在し¹⁷⁾、また酸性浴で 4.1 V、塩基性でも 3.6 V 以上という高い起電力を示す¹²⁾¹³⁾ためである。すなわち、ナトリウム-四塩化セレン電池は、この形式のエネルギー密度を高くするために必要な条件である高起電力特性とより広い範囲の正極熔融塩の組成域の利用¹²⁾を満足する可能性を有していると考えられる。

ナトリウム-四塩化セレン電池の負極および正極反応は

で表わされる。(2)式における +4 価のセレンの存在状態は、熔融塩の塩基度により異なり、電極反応解析から y の値は酸性浴では 5、塩基性浴では 6 であると推定されている¹⁷⁾。また、塩基性浴では(2)式の酸化反応が +2 価の種を形成する 2 段階で進行すると報告されている¹⁷⁾。しかし、分光学的研究からは、酸性浴で +1/8 価などより低次の酸化状態の種の存在も示唆されている¹⁸⁾ことから、この電池の正極反応機構については、さらに研究する必要があると考えられる。

このようにナトリウム-四塩化セレンは優れた可能性を有しているが、単純なタングステン線-セレンを正極集電子に用いた電池においては、塩基性の $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 熔融塩中では、放電時に集電子上に固相の NaCl が析出するため、正極活物質の利用率が極めて低いという問題が明らかとなっている¹⁹⁾。

そこで本研究では、固体の NaCl が共存する塩基性の $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 熔融塩中でも安定に作動する $\text{Na}/\text{Se(IV)}$ 電池を開発するため、正極集電子に表面積の大きな多孔質炭素材料を用いて、この電池の充放電特性について検討した。

2 実 験

2.1 実験セル

実験に使用した電池セルの概略を図 1 に示した。実験セルはバイレックスガラスで作製し、固体電解質には Li_2O で安定化した日本特殊陶業社製の β'' -アルミナ管 (外径 15.5 mm, 内径 13.0 mm, 長さ 120 mm) を用いた。 β'' -アルミナ管とバイレックスガラスはコパールガラスとウランウムガラスを用いて接続した。負極集電子には直径 1 mm のタングステン線をらせん状に巻いたものを用いた。正極集電子には、図 1 の(I)(II)に断面図を示したように二重巻きのカーボンフェルト (日本カーボン社製, GF-20) を使用した。このカーボンフェルトの外側をモリブデン板でおさえ、さらにその外側にタングステン線リードを巻きつけた。図 1 に示した (A) のセルでは 8 枚の幅 10 mm のモリブデン板を等間隔に配置し、(B) のセルでは等間隔に 5 mm の穴をあけ

Fig. 1 Schematic diagrams of experimental cells

a : Tungsten wire, b : Sodium inlet, c : Positive mix inlet, d : Pyrex glass, e : Sealing glass, f : Sodium, g : β'' -alumina tube, h : Carbon felt, i : Molybdenum sheet, j : Tungsten spiral, k : Positive mix

たモリブデン板を使用した。また、図 1 の(I)のセルではモリブデン板を二重巻きのカーボンフェルトの間にもはさんだが、(II)のタイプではカーボンフェルトの外側のみに巻いた。

このようにして作製した実験セルは、活物質を入れる前に 400 ~ 450°C で 2 週間以上真空乾燥することにより、 β'' -アルミナに吸着している水分を除去した。

2.2 活物質の精製

金属ナトリウムは、市販の特級試薬を真空中でガラス繊維を用いて 2 回過して精製したのち、セル内に入れた。

塩化アルミニウムは、低鉄分の特級試薬 (Fluka 社製) を真空封入したガラス容器に入れ、融解後高純度アルミニウム棒 (純度 99.999%) と一昼夜反応させたのち、ガラス過器を通して昇華することにより精製した。塩化ナトリウムは、市販の標準試薬を 450°C で 3 日間真空乾燥することによって水分を除去した。このようにして精製した塩化アルミニウムと塩化ナトリウムをモル比で 55/45 に混合し、高純度アルミニウム棒とともにガラス容器に入れ、真空封入した。この混合物を融解したのち 175 ~ 200°C に 3 日間たもち、不純物を除去した。このような方法で準備した $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 混合物に所定の組成に必要な精製した NaCl を添加し、セレンとともに実験セルの正極室に入れた。なお、セレンは市販の特級試薬 (純度 99.999%) をそのまま使用し、実験セルはすべて放電状態で準備した。

これらの試薬の取扱いは、水および酸素濃度が 1 ppm 以下の高純度窒素雰囲気グローブボックス中で行ない、実験セルは両極室を真空封入したのち、測定に供した。

2.3 実験セルの作動組成域と理論容量

表 1 に本研究で使用した実験セルの完全充電時と完全放電時の $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ のモル比を示した。ここで、完全充電とは正極のセレンがすべて +4 価となった状態であり、完全放電とはセレンが

16) R. C. Galloway, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 256(1987).

17) J. Robinson, R. A. Osteryoung, *ibid.*, **125**, 1454(1978).

18) R. Fehrmann, N. J. Bjerrum, H. A. Andreasen, *Inorg. Chem.*, **14**, 2259(1975).

Table 1 Specifications for experimental cells

	AlCl ₃ /NaCl molar ratio		Theoretical capacity (Q/Ah)
	Fully charged	Fully discharged	
CS-52	55.3/44.7	35.0/65.0	17.32
CS-53	54.9/45.1	29.9/70.1	24.58
CS-54	55.0/45.0	25.0/75.0	35.04
CS-61	65.1/34.9	30.0/70.0	28.91
CS-62	55.4/44.5	35.1/64.9	17.24

すべて0価となる状態に相当する。また、表1には各セルに用いた両極の活物質質量と、すべてのセレンが0~+4価の間で利用できるとして算出した理論容量も記した。

3 結果と考察

3.1 正極溶融塩の放電限界組成

Na/X 型電池のエネルギー密度は、充放電時に利用する AlCl₃-NaCl 溶融塩の組成域に依存する。Na/S(N) 電池に代表されるような AlCl₃/NaCl のモル比が 50/50 以上の酸性溶組成のみを利用する電池にくらべて、塩化ナトリウムが飽和した塩基性の組成をも利用する電池では、充放電時に変化する正極溶融塩の組成域が広がる。(1)式と(2)式から明らかなように、この形式の電池では、正極室中の塩化アルミニウム量は変化しないため、充放電にともなう塩化ナトリウム量の変化が大きいほど理論容量が増加する。その結果、硫黄よりも電気化学当量が大きいセレンを正極活物質に用いても、理論エネルギー密度は大きくなる¹²⁾。

このような塩基性浴で作動する電池の最適の組成域を明らかにするため、表1に示した3種類のセル CS-52, CS-53, CS-54 を作製し、その充放電特性を調べた。表1からも明らかなように、これらのセルにおいて完全充電時の溶融塩組成が AlCl₃/NaCl モル比はほぼ 55/45 と一定であり、使用した塩化アルミニウム量はほぼ等しいが、セル CS-52, CS-53, CS-54 の順に完全放電時の溶融塩組成がより NaCl のモル分率が高くなるように準備した。図2はこの3種類のセルの初期の充放電サイクルにおいて、一定の電流で充放電した場合に得られた 225°C での代表的な充放電

Fig. 2 Charge-discharge curves of three Na/Se(N) cells at 225°C

Charge current : 0.5 A, Discharge current : 1.0 A
a : CS-52, b : CS-53, c : CS-54

Fig. 3 The dependence of energy efficiency (A), energy density (B), and percent utilization of tetravalent selenium (C), on discharge current density for four Na/Se(N) cells at 225°C

Ratio of charge to discharge current : 1/2
○ : CS-52, ● : CS-53, △ : CS-54, □ : CS-61

曲線である。いずれのセルにおいても、AlCl₃/NaCl モル比が 35/65 付近まで安定な放電が可能であることが明らかとなった。同じ溶融塩組成域で作動するように準備したセルでも、正極集電子として単純なタングステン線スパイラルを用いた場合には、正極活物質の利用率が 10% 以下の状態で、急激な電圧の低下のために放電をつづけることが困難であった¹³⁾ことと比較すると、表面積の大きなカーボンフェルトを用いた効果が確認できた。

図3は、これらのセルの 225°C におけるエネルギー効率、正極活物質の利用率、実際に使用した両極活物質単位質量あたりのエネルギー密度の放電電流密度依存性を示したものである。なお、電池構造が円筒状であるため、電流密度は、β''-アルミナ管の内面と外面の面積の平均値 44 cm² を用いて、β''-アルミナ単位断面あたり値として表わした。また、正極活物質の利用率は、放電電圧が 3 V 付近で急激に変化する場合に、それまでの放電電量の理論容量に対する割合として算出した。図2のセル CS-54 の場合のように、放電電圧が 3 V 付近でゆるやかに変化する場合に、0 価のセレンが形成すると予想される 2.6 V までの放電電量をもとにして利用率を求めた。エネルギー密度はこのようにして決定した利用率を用いて算出した。また、本研究では、放電量と同じ電量を充電したので、平均放電電圧と平均充電電圧の割合をエネルギー効率として求めた。

図3から明らかなように、いずれのセルにおいても 1.0 A の放電電流で 300 Wh/kg 以上のエネルギー密度が得られた。また、低い放電電流密度では、その値は作動組成域を NaCl のモル分率がより高い値まで広げたセルの方が、より大きなエネルギー密度

を示した。一方、正極活物質の利用率は、エネルギー密度とは逆の順になった。この電池では、放電が進むにつれて固体の NaCl が正極集電子上に析出するが、この絶縁性の固相が正極集電子を被覆することが放電限界の値と密接に関係している。したがって、使用したカーボンフェルト量が同じ場合には、そのすべての表面を NaCl が被覆するまでの放電量が実際の限界であり、セル CS-52, CS-53, CS-54 の三つのセルでは急激な電位変化を示す領域がこの限界に相当すると考えられる。以上の結果から、セル構造を変化せず、またこれらのセルで用いたカーボンフェルトを正極集電子とする場合には、高いエネルギー密度を得るためには、Na/Se(IV)電池の完全放電時の熔融塩組成は、 $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ モル比が 30/70 程度に設定することが最適であるとの結論に達した。

3.2 正極集電子構造と充放電特性の関係

図 3 に示した 3 種類のセルで得られたエネルギー効率を比較すると、低い電流密度ではセル CS-54 がもっとも優れた値を示すことがわかる。これは図 2 の充放電曲線から明らかのように、セル CS-54 では他の二つのセルにくらべて、放電初期および充電末期における分極値がきわめて小さいことによる。この分極特性の違いは、実験に使用した熔融塩とカーボンフェルトの量的な割合の違いによると考えられる。すなわち、この 3 種類のセルの構造は、すべて図 1 の A-I タイプ (図 1 の A と I を組み合わせた構造) であるが、セル CS-52, CS-53 では正極集電子であるカーボンフェルトに熔融塩を含浸させたのに対して、セル CS-54 では正極集電子を熔融塩に完全に浸漬させた。この正極熔融塩の保持の方法の違いを明確にするため、セル CS-52 とまったく同じように正極熔融塩を準備し、正極集電子を熔融塩に完全に浸漬させたセル CS-62 を作製し、セル CS-52 との作動特性の違いを調べた。なお、CS-62 には図 1 の B-II タイプの実験セルを使用した。この二つのセルで得られた 225°C における代表的な充放電曲線を比較したのが図 4 である。この図から明らかなように、セル CS-62 の分極特性はセル CS-52 にくらべて優れていた。とくに、充電時の分極が小さく、これまでの研究においてこの形式の電池の課題であった充電のさいの高い分極特性が、多孔質材料を正極集

電子に用いることにより解決できることが判明した。この二つのタイプのセルで分極特性が異なる理由はつぎのように考えることができる。熔融塩をカーボンフェルトに含浸させた場合には、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 熔融塩の粘度が小さいことから、正極集電子の上下方向に熔融塩の偏りが生じていることが予想される。このような状態で充電をつづけると、正極集電子の上部では熔融塩量が少ないために、ナトリウムイオンの β'' -アルミナへの移動のためにすぐに酸性組成に変化し、その結果、酸性浴で充放電する Na/S(IV) 電池で観察された¹²⁾ような充電時の分極値の増大が生じたと考えられる。一方、正極集電子を熔融塩に完全に浸漬させたセルでは、熔融塩組成の上下方向の偏りがなく均一にカーボンフェルト中に存在するため、充電時に安定な電圧を示したと考えられる。ただ、セル CS-62 では放電時に利用率が 50% 付近から急激に分極抵抗が増大する傾向が認められた。このような放電曲線における二段波は、図 1 の II のタイプの実験セルでしばしば観察された。この原因の一つとしては、二重に巻いたカーボンフェルトの内層と外層の接触抵抗が、その間にモリブデン板をはさんだ図 1 の I のタイプにくらべて大きいことが考えられる。すなわち、II のタイプの実験セルでは、充電初期にはリード線との接触がよい外層で主に放電が進行し、外層が固相の NaCl によりある程度被覆されたのちに、主として内層で放電が進行することが推測される。しかし、放電曲線における二段波の出現の原因については、放電時の熔融塩組成の動径方向の解析などにより、さらに研究する必要があると考えられる。

3.3 塩基性と酸性の熔融塩組成を利用する電池の特性

以上の結果から、塩基性浴における放電限界の熔融塩組成がほぼ明らかになった。さらにエネルギー密度の向上を目指すには、最適の多孔質集電子材料の模索、および作動組成域をさらに酸性浴まで広げることが考えられる。ここでは、後者の可能性について検討するため、表 1 にその作動組成域を示したセル CS-61 について検討した。なお、CS-61 には図 1 の B-II 構造の実験セルを使用し、分極の小さい正極集電子を熔融塩に完全に浸漬させた形式とした。図 5 はセル CS-61 で得られた 225°C における代表的な充放電曲線である。このセルにおける放電時の分極は、1.5 A

Fig. 4 Charge-discharge curves of two different design cells at 225°C

Solid line : CS-62, Dashed line : CS-52
Charge current, a : 0.5 A, b : 0.75 A, Dis-
charge current, c : 1.0 A, d : 1.5 A

Fig. 5 Charge-discharge curves of a high energy density Na/Se(IV) cell, No. CS-61, at 225°C

Charge current ; a : 0.5 A, b : 0.75 A, c : 1.0 A, Discharge current ; d : 1.0 A, e : 1.5 A, f : 2.0 A

以下の低い電流密度では、 $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ モル比が 40/60 程度までは比較的小さく、安定した放電が可能であった。しかし、さらに放電をつづけると、セル CS-62 の場合と同じように分極の増大が観察された。一方、CS-61 の充電曲線は極めて平坦であり、50% 充電時のセル抵抗も β'' -アルミナ単位断面あたり 7.0 ohm/cm^2 程度ときわめて低いことが明らかとなった。なお、充電末期にセル電圧が上昇しているが、これは酸性浴を利用する Na/X 型電池でしばしば観察された酸性域特有の分極値の増大によるものである。図 3 にはセル CS-61 で得られた 225°C におけるエネルギー効率、正極活物質の利用効率、実験セルに用いた両極活物質単位質量あたりのエネルギー密度の放電電流密度依存性も示した。この実験セルは、 1.0 A 放電の条件で 415 Wh/kg という高いエネルギー密度を示し、酸性浴をも利用することによりきわめて高いエネルギー密度が得られることが実証できた。また、このセルは電池抵抗が比較的小さいことから、エネルギー効率の点でも優れており、これまでの研究でもっとも優れた値を示した Na/Se(IV) 電池¹²⁾にはおよばないものの、 1.5 A 放電- 0.75 A 充電の条件で 80% 以上の電流効率を示すことが明らかとなった。ただ、セル CS-61 を含めて B-II タイプのセルは、高電流密度での放電の際に、正極活物質の利用率が低下する傾向が観察された。この点については、正極集電子構造をさらに改良する余地が残されていると考えられる。

3.4 寿命特性

電力の貯蔵に用いる二次電池で考慮しなければならないもう一つの特性は、電池の寿命である。図 6 は、 1.0 A の放電と 0.5 A の充電の条件で、 200 および 225°C において得られたセル CS-52 の正極活物質の利用効率とエネルギー効率のサイクル数依存性を示したものである。この図から明らかなように、サイクル数が増すといずれの作動特性も低下している。タングステン線やグラシーカーボン正極集電子に用いたセルでは、数百サイクルの充放電サイクルの後でも、このような作動特性の劣化は観察されなかった¹²⁾¹⁹⁾。しかし、このような劣化の傾向は、カーボンフェルトを用いたすべてのセルで観察された。したがって、このような作動特性の劣化の原因は、正極集電子に用いたカーボンフェルトにあると考えられる。したがって、本研究で使用した黒鉛質のカーボンフェルトを Na/Se(IV) 電池に用いることは寿命の点で問題があり、この電池を実用化するためには他の多孔質材料を検討する必要があることが明らかとなった。

19) G. Mamantov, private communication.

Fig. 6 Change of percent utilization and energy efficiency of a Na/Se(IV) cell, No. CS-52, with number of cycles at 200°C (○△) and 225°C (●▲)

○● : Percent utilization
△▲ : Energy efficiency

4 結 論

四塩化セレンを正極活物質に用いた Na/X 型二次電池の充放電特性について研究しつぎの結果を得た。

(1) 多孔質材料を正極集電子に用いることにより、放電時に NaCl が析出する塩基性の AlCl_3 -NaCl 溶融塩中에서도、 $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ のモル比が 30/70 程度まで安定な充放電電圧が得られる。

(2) 溶融塩中に正極集電子を浸漬する形式のセルを用いることにより、充放電時の分極が低くなり、高いエネルギー効率が得られる。

(3) 酸性および塩基性の組成域を利用する Na/Se(IV) 電池では、両極の活物質単位質量あたりのエネルギー密度として、 415 Wh/kg という高い値が得られる。

(4) カーボンフェルトを正極集電子に用いる電池では、充放電サイクルにともない作動特性の劣化が観察された。

終りに、本研究を実施するにあたり、 β'' -アルミナ管を提供して頂いた日本特殊陶業株式会社に感謝いたします。また、本研究の一部は昭和 61 年度文部省科学研究費（エネルギー特別研究，課題番号 61040019）によった。ここに謝意を表する。(1986 年 11 月，第 27 回電池討論会（大阪）：1987 年 4 月，電気化学協会第 54 回大会（大阪）発表)

Special Articles on
Chemistry and Technology of Energy Conversion

Performance of Sodium/Selenium Tetrachloride Secondary
Batteries with Basic Chloroaluminate Melts

Morio MATSUNAGA*, Takashi GOUDA**, Ryuichi OTOGAWA
and Kunisuke HOSOKAWA

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology ;
Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi 804 Japan*

*** Present address : Onoda Chemical Industry Co., Ltd. : Marunouchi, Chiyoda-ku,
Tokyo 100 Japan*

A new rechargeable cell, liquid sodium/sodium β'' -alumina tube/tetravalent selenium in basic AlCl_3 -NaCl melts, has been investigated to develop a high performance battery for the load-leveling application. The cells with carbon felt positive current collectors were able to charge and discharge efficiently even in basic chloroaluminate melts saturated with sodium chloride, as shown in Fig. 2. The melt composition at the discharging limit is about 30/70 of AlCl_3 /NaCl molar ratio, which depends on the deposition of sodium chloride, a poor electronic conductor, on the positive current collector.

Lower polarization, especially at charging, was observed in the cells No. CS-54 in Fig. 2 and CS-62 in Fig. 4 ; their current collectors were totally dipped in the positive melts. The energy density of Na/Se(IV) cells usually exceeds 300 Wh/kg with low current densities at 225°C, as shown in Fig. 3. One cell, No. CS-61, showed a high energy density of 415 Wh/kg as well as high turn-around efficiency ; it had been prepared to work theoretically within the melt composition range between 65/35 and 30/70, as shown in Table 1. The resistance of this cell is about 7.0 ohm/cm²- β'' -alumina at 225°C.

Some degradation of the percent utilization of tetravalent selenium and of energy efficiency with continuous charge discharge cycles was observed for the Na/Se(IV) cells with the carbon felt current collectors, as shown in Fig. 6.