論文特集「エネルギー変換の化学と技術」

(日本化学会誌, 1988, (8), p. 1452~1458)

© 1988 The Chemical Society of Japan

中低温で作動する Al/FeS₂ 型溶融塩二次電池

(1988年2月27日受理)

高見 則 雄・小 浦 延 幸*

高エネルギー密度二次電池の一つとして, 170~250°C で作動する塩基性 AlCl₃-NaCl 溶融塩を用いた Al/FeS₂ 型二次電池の開発をつづけてきたが, ここでは溶融塩浴を改良することにより, 100~150°C の中低温で作動可能な二次電池の開発を行なった。塩化アルミニウムと各種無機塩化物からなる三元系溶融塩を電池浴として検討したところ, 47 mol% AlCl₃-38 mol% NaCl-15 mol% MCl (M=Li, K) 浴を用いた電池は, 150°C ではもっとも良好な充放電特性を示し, かつ 450 サイクルの最長の寿命を得ることができた。また, 50 mol% AlCl₃-25 mol% NaCl-25 mol% LiCl 浴を用いることにより, 120°C まで良好に電池作動のできることがわかった。一方, AlCl₃-NaCl-KCl 浴中での FeS₂ 極は, 温度低下により起電力が低下し, そのカソード反応は, とくに拡散の影響を大きく受けることが示唆された。つぎに, AlCl₃-NaCl-1-ブチルピリジニウムクロリド (BPC) 系や AlCl₃-LiCl-BPC 系溶融塩を 100°C 前後の電池作動浴として検討したところ, AlCl₃ 濃度 50 mol% 以下の塩基性組成浴は, AlCl₃-BPC 二元系浴より電池浴として有望であった。また, 100°C 前後まで作動可能な最適浴組成は, BPC 濃度が AlCl₃-NaCl-BPC 浴で 9~17 mol%, AlCl₃-LiCl-BPC 浴で 7~17 mol% であることが明らかとなった。一方, 浴の融点は BPC 濃度を増大すると低下し, 塩基性 AlCl₃-NaCl-BPC 系溶融塩の BPC 濃度が 7 から 17 mol% へ増加すると融点は 119 から 41°C へ低下することがわかった。

1 緒 言

負極反応は,

となる。

一方, 本電池の正極は作動温度が低いほど長寿命であるため, より低温での作動が要求されるようになった⁷⁾。また, 腐食の軽減, 溶融塩の蒸気圧の低下, 電池の保守のためなどにも低温作動の方が有利でもある。しかしながら, 塩基性浴の融点は 154°C⁸⁾ 以上であり, 酸性浴 (共晶点で 108°C) より高融点である。たとえば, これまでに開発されている塩基性 AlCl₃-NaCl 溶融塩を用いた Na/NiS₂ 電池⁹⁾, Na/FeCl₂ 電池¹⁰⁾ や Al/金属硫化物¹¹⁾ などの溶融塩二次電池の作動温度は, 低くても 170°C 程度である。本研究では, 塩基性溶融塩を用い, かつ 100~150°C 程度の中低温作動できる低融点な溶融塩電解液を見だし, 150°C 以下で作動す

近年, 電力貯蔵用あるいは電気自動車用の高エネルギー密度電池の一つとして, 溶融塩を用いた高温二次電池の開発が盛んに進められている¹⁾。著者らは, AlCl₃-NaCl 系溶融塩を電解液とし, 正極には自然界に黄鉄鉱として豊富に存在していて, しかも活性な FeS₂ を, 負極には電気化学当量が小さく卑な電位を有する Al を用いる Al/FeS₂ 型溶融塩二次電池の開発を行なってきた^{2)~4)}。

AlCl₃-NaCl 溶融塩は, 他の溶融塩にくらべて融点が低く, AlCl₃ 濃度に依存してアルミニウムイオンの溶存形態や活量がいちじるしく変化するなど, 特異な挙動を示すことが知られている⁵⁾⁶⁾。そのため, 本電池性能と溶融塩浴組成は密接に関係しており, 電解液として塩基性組成 (AlCl₃ 濃度 50 mol% 以下) の AlCl₃-NaCl 溶融塩を用いることの有効性が明らかとなってきた。また, この塩基性浴中での正極と負極の充放電反応は以下の反応式で表わされる⁴⁾。

正極反応は,

東京理科大学理工学部, 278 野田市山崎

- 1) 渡辺信淳, 中島 剛, 電化, 51, 64(1983).
- 2) N. Koura, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1529(1980).
- 3) 高橋節子, 小浦延幸, 井上弘利, 日化, 1982, 1077.
- 4) 高見則雄, 小浦延幸, 電化, 54, 498(1986).
- 5) L. G. Boxall, H. L. Jones, R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 223(1973).
- 6) 佐藤忠夫, 石川達雄, 緑川林造, 電化, 41, 123(1973).

- 7) 高見則雄, 小浦延幸, 電化, 56, 28(1988).
- 8) Y. Sato, T. Ejima, *Proc. 4th International Symposium on Molten Salt*, Vol. 84-2, p. 121(1984).
- 9) K. M. Abraham, J. E. Elliot, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 2211(1984).
- 10) R. J. Bones, J. Coetzer, R. C. Galloway, D. A. Teagele, *ibid.*, 134, 2379(1987).
- 11) H. A. Hjuler, R. W. Berg, N. J. Bjerrum, *Power Sources*, 10, 1(1985).

る高性能な電池の開発を試みた。

一般的に, AlCl₃-NaCl 二元系溶融塩にさらにハロゲン化アルカリなどを添加した三元系溶融塩の融点は, より低下することが期待できる¹²⁾。ここでは, 電解液として塩基性組成の AlCl₃-NaCl-KCl, AlCl₃-NaCl-LiCl, AlCl₃-NaCl-CsCl, AlCl₃-NaCl-MgCl₂ 系溶融塩を用い, その電池作動試験を試みた。また, 正極の電気化学的挙動についても検討を加えた。

一方, あらたに 1-ブチルピリジニウムクロリド (以下 BPC と略記する) を AlCl₃-NaCl 系や AlCl₃-LiCl 系溶融塩に加えた三元系溶融塩を, 電池浴として注目した。BPC は AlCl₃ との混合溶融塩にすることにより, 融点が常温以下になることが知られ¹³⁾, AlCl₃-BPC 溶融塩は常温作動¹⁴⁾の電池浴としてや Al のめっき浴¹⁵⁾として注目されている。しかしながら, この溶融塩の導電率は無機塩からなる溶融塩にくらべ小さいため, 高出力作動の電池浴としては不向きである。また, 塩基性組成の浴からの Al の電着は, 1-ブチルピリジニウムカチオン (以下, BP⁺ と略記する) の還元が優先するため不可能で, この組成では二次電池用の電解液として用いることができない。そこで, AlCl₃-NaCl 浴や AlCl₃-LiCl 浴に BPC を適量添加した三元系溶融塩を電池浴として検討した。これらの三元系浴は AlCl₃-BPC 浴より融点は高くなるが, 比抵抗は小さくなり, 100°C 前後で電池作動を可能にする電解液として期待できる¹⁶⁾。ここでは, AlCl₃-NaCl-BPC 系溶融塩および AlCl₃-LiCl-BPC 系溶融塩を電池浴として用い, その浴組成や作動温度と電池特性の関係を調べた。ただし, BPC 濃度は BP⁺ が還元されないような比較的低濃度 (25 mol% 以下) にして, Al 極の Al 電着が良好であるかを確認したのち, 電池作動試験を行なった。

2 実験方法

2.1 電解液

AlCl₃-NaCl-KCl, AlCl₃-NaCl-LiCl, AlCl₃-NaCl-CsCl, AlCl₃-NaCl-MgCl₂, AlCl₃-NaCl-BPC, AlCl₃-LiCl-BPC 系溶融塩は, AlCl₃ と各塩化物をそれぞれ N₂ 雰囲気グローブボックス中で所定量混合し, Al 置換法²⁾により精製してから電解液として用いた。ただし, LiCl, NaCl, CsCl, KCl, MgCl₂ は和光純薬の特級試薬を用い, それぞれ, 150°C で加熱真空乾燥を2日間行なってから AlCl₃ と混合した。

2.2 電池作動実験

電池作動試験は 80~170°C の温度域で, 定電流 (25~100 mA) で行なった。正極は合成 FeS₂ 粉 (旭化成工業, 2.5 g), 導電剤のグラファイト粉 (和光純薬, 1.0 g), アセチレンブラック粉 (電気化学工業, 0.2 g) からなる断面積 5 cm², 理論容量 1.12 Ah のペースト電極である⁷⁾。負極は 99.99% Al 棒 (φ 2 mm) を渦巻状にしたもので, 表面積は 100 cm² 以上とし, 負極の過電圧の影響を小さくした。セルは N₂ 雰囲気中で密閉したバイレックスガラス

試験管 (φ 40 mm) である。図中の充放電曲線は, おもに 10~30 サイクル目の典型的なデータを示した。

2.3 サイクリックボルタンメトリーおよびインピーダンス測定
作用極は, 立方体結晶から研磨作製した平板 FeS₂ 電極 (0.35 cm²) である。対極は電池用負極と同様な Al 電極であり, 参照極は, フリット (G 4) 付きガラス管中に 47 mol% AlCl₃-38 mol% NaCl-15 mol% KCl 溶融塩を入れ, 99.99% Al 棒を浸漬したものである。電解液は十分精製した 47 mol% AlCl₃-38 mol% NaCl-15 mol% KCl 溶融塩と 47 mol% AlCl₃-38 mol% NaCl-15 mol% LiCl 溶融塩である。サイクリックボルタンメトリーは, ポテンショガルバナスタット (日厚計測製 NPGS-301) とファンクションジェネレーター (日厚計測製 NFG-3) を組み合わせて行なった。インピーダンス測定は, 周波数応答分析器 (エヌエフ回路製 S-5720 B) とポテンショガルバナスタットを用いて, 周波数 5 kHz~0.5 Hz で行なった。

2.4 融点測定

溶融塩の融点は, 試料を 30 g とり, N₂ 雰囲気 1 気圧下で冷却曲線を測定することにより求めた。冷却速度は 1~2°C/min とし, 30 秒ごとに温度を記録した。

3 結果および考察

3.1 各種三元系溶融塩浴の検討

塩基性 AlCl₃-NaCl 二元系溶融塩を用いた電池の充放電特性は, 170°C 以下になると溶融塩の凝固点に近づくため急激に分極が大きくなり, 放電容量は低下するようになる。したがって, 170°C より低い温度で作動することには不向きであり, より融点の低い溶融塩に改良する必要がある。ここでは, AlCl₃-NaCl 溶融塩にそれぞれ KCl, LiCl, CsCl, MgCl₂ を添加した塩基性組成の三元系溶融塩を電解液として選んだ。

まず, AlCl₃-NaCl-KCl 浴は, その状態図¹²⁾から塩基性組成でもっとも低融点になることが期待される 47 mol% AlCl₃-38 mol% NaCl-15 mol% KCl 溶融塩を用いた。この浴の融点は融点測定から 126.5°C と得られ, 塩基性 AlCl₃-NaCl 浴より約 30°C 融点の低下することがわかった。つぎに, AlCl₃-NaCl-CsCl 浴では, CsCl 濃度 4~15 mol% の塩基性溶融塩の融点測定を行なったところ, 15 mol% まで増加すると融点は 173°C まで高くなることがわかった。よって, 融点 161°C の 46 mol% AlCl₃-45 mol% NaCl-9 mol% CsCl 溶融塩を用いた。AlCl₃-NaCl-LiCl 浴は, AlCl₃-NaCl-KCl 浴より低融点であることが知られている⁸⁾。ここでは, AlCl₃-NaCl-KCl 浴の電池性能と比較するため, 同じ組成比からなる 47 mol% AlCl₃-38 mol% NaCl-15 mol% LiCl (融点 138°C) を用いた。AlCl₃-NaCl-MgCl₂ 浴は, これまでの研究で Al 極のデンドライト析出抑制の見地から酸性浴に 0.2 mol% 程度の微量添加がなされ, 良好な結果が得られている⁹⁾。しかし, MgCl₂ 添加は導電率を低下させるため, 多量添加することができない。ここでは, 48 mol% AlCl₃-48 mol% NaCl-4 mol% MgCl₂ 溶融塩 (融点 146°C) を用いた。

図 1 に, 150~165°C で各種三元系溶融塩を用いた電池の充放電曲線を示した¹⁷⁾。これまで用いてきた AlCl₃-NaCl 浴にくらべ, AlCl₃-NaCl-KCl 浴と AlCl₃-NaCl-LiCl 浴は, 150°C で放電

17) 放電終了は放電電圧が 0.9~0.7 V の間で急激に低下したときとし, その容量を放電容量とした。

12) 緑川林造, 電化, 23, 127(1955)。

13) R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, 19, 2778(1978)。

14) 小浦延幸, 由井俊毅, 高橋節子, 軽金属, 35, 203(1985)。

15) 高橋節子, 日本電子材料技術協会第 23 回秋期大会要旨集, p.38(1986)。

16) N. Takami, N. Koura, *J. Electrochem. Soc.*, submitted.

Fig. 1 Typical charge-discharge curves of Al/FeS₂ cells with various melts at 20 mA·cm⁻²

- (1) 47 mol% AlCl₃—38 mol% NaCl—15 mol% LiCl at 150°C, (2) 47 mol% AlCl₃—38 mol% NaCl—15 mol% KCl at 150°C, (3) 46 mol% AlCl₃—45 mol% NaCl—7 mol% CsCl at 165°C, (4) 48 mol% AlCl₃—48 mol% NaCl—4 mol% MgCl₂ at 150°C, (5) 47 mol% AlCl₃—53 mol% NaCl at 155°C

容量、電圧ともに大幅に向上することがわかった。一方、AlCl₃—NaCl—CsCl 浴では、170 から 165°C への温度低下で放電容量、電圧ともに大幅に低下し、150°C では作動できなかった。また、AlCl₃—NaCl—MgCl₂ 浴では、170 から 150°C の温度低下で放電容量、電圧ともに低下し、140°C では放電電圧が急激に低下し、電池として作動しなかった。以上の結果から、良好な電池性能の得られた AlCl₃—NaCl—KCl 浴と AlCl₃—NaCl—LiCl 浴を用いた電池の充放電特性をさらに検討した。

3.2 AlCl₃—NaCl—KCl 浴と AlCl₃—NaCl—LiCl 浴の検討

図 2 に、AlCl₃—NaCl—KCl 浴を用いた電池の各温度での充放電曲線を示した。170 から 150°C に温度が低下しても分極の増大は小さく、放電容量の低下も比較的小さいことがわかった。しか

Fig. 2 Charge-discharge curves of an Al/FeS₂ cell with 47 mol% AlCl₃—38 mol% NaCl—15 mol% KCl melt at various temperatures and at 20 mA·cm⁻²

- (1) 170°C, (2) 150°C, (3) 140°C

Fig. 3 Change of discharge capacity with cycle number for an Al/FeS₂ cell with 47 mol% AlCl₃—38 mol% NaCl—15 mol% KCl melt at 150°C and 20 mA·cm⁻²

し、電池電圧は 140°C にすると大幅に低下した。電池性能は、150°C, 20 mA·cm⁻² の充放電作動で放電電圧 1.25 V, エネルギー効率 72%, 利用効率約 18% が得られ、この AlCl₃—NaCl—KCl 系熔融塩は、150°C で作動させる電池浴として有望であることが示された。

つぎに、150°C でのサイクル寿命を調べた。これまでの 170°C でのサイクル寿命試験で、300 サイクルの寿命を得ている⁷⁾。図 3 に放電容量 (初期放電容量に対する比) とサイクル数の関係を示した。400 サイクルまではほとんど放電容量の減少は見られず、450 サイクルの寿命が得られ、170°C 作動より長寿命となることが明らかとなった。ただし、150°C 作動のこのサイクル寿命特性は、400 サイクル以後から急激に容量が低下する挙動を示し、FeS₂ の溶解反応に起因して放電容量が徐々に低下する挙動⁷⁾とは明らかに異なった。すなわち、150°C でのサイクル寿命を左右する因子は、FeS₂ の溶解反応によるものではないことが考えられた。

図 4 に、47 mol% AlCl₃—38 mol% NaCl—15 mol% LiCl 浴を用いた電池の各温度での充放電曲線を示した。170 から 145°C に温度低下すると放電電圧、容量ともに減少したが、145°C まで十分充放電が可能であった。しかし、140°C では放電電圧、容量とも

Fig. 4 Charge-discharge curves of Al/FeS₂ cell with 47 mol% AlCl₃—38 mol% NaCl—15 mol% LiCl melt at various temperatures and at 20 mA·cm⁻²

- (1) 170°C, (2) 150°C, (3) 145°C

Fig. 5 Charge-discharge curves of an Al/FeS₂ cell with 50 mol% AlCl₃-25 mol% NaCl-25 mol% LiCl melt at various temperatures and at 20 mA·cm⁻²

(1) 160°C, (2) 140°C, (3) 120°C

に急激に低下し、電池として作動しなくなった。ここで特徴的なのは、放電末期の放電電圧が急激に低下せずに、比較のおだやかに低下することである。また、この電池性能は、150°C、20 mA·cm⁻² の充放電作動で放電電圧 1.20 V、エネルギー効率 70%、利用効率約 20% と得られ、AlCl₃-NaCl-KCl 系浴より放電電圧は 50 mV 低くなるが、放電容量は増大することがわかった。

つぎに、AlCl₃-NaCl-LiCl 系溶融塩の状態図から、もっとも低融点であることが知られている 50 mol% AlCl₃-25 mol% NaCl-25 mol% LiCl 溶融塩 (融点 102°C) を電池浴として検討した。図 5 に各温度における充放電曲線を示した。140°C 以上で、さきの AlCl₃-NaCl-KCl 浴や AlCl₃-NaCl-LiCl 浴を用いた電池にくらべ放電容量、電圧で劣っていたが、120°C の低温まで十分充放電作動が可能である。図 6 に 120°C での電池特性を示した。5 mA·cm⁻² の充放電作動で放電電圧 1.15 V、利用効率 20%、エネルギー効率 70% が得られた。よって、この AlCl₃-

Fig. 6 Charge-discharge curves of an Al/FeS₂ cell with 50 mol% AlCl₃-25 mol% NaCl-25 mol% LiCl melt at various current densities and at 120°C

(1) 5 mA·cm⁻², (2) 10 mA·cm⁻², (3) 20 mA·cm⁻²

Fig. 7 Cyclic voltammograms of FeS₂ electrode in 47 mol% AlCl₃-38 mol% NaCl-15 mol% KCl melt at various temperatures

Sweep rate: 10 mV·s⁻¹, —: 170°C, ---: 150°C, - - - - : 140°C

Fig. 8 Cyclic voltammograms of FeS₂ electrode in 47 mol% AlCl₃-38 mol% NaCl-15 mol% LiCl melt at various temperatures

Sweep rate: 10 mV·s⁻¹, —: 170°C, ---: 150°C, - - - - : 145°C

NaCl-LiCl 三元系浴は、LiCl 濃度を 15 から 25 mol% に増加することにより、170 から 120°C の低温作動において有望な電池浴となることが明らかとなった。一方、この浴を用いた電池の長期間のサイクル寿命試験を 150°C で行なった結果、AlCl₃-NaCl-KCl 浴と同様なサイクル特性が得られ、400 サイクルを越えても容量、電圧に変化はなく、長寿命の電池として期待できた。

ところで、以上の温度低下による充放電特性の変化は、正極の Faraday インピーダンスの増大に起因する分極の増大によるものと考えられる⁷⁾¹⁸⁾。そこで、FeS₂ 極の電気化学的挙動の温度依存性を、サイクリックボルタンメトリーとインピーダンス測定から調べた。図 7 と 8 に、それぞれ AlCl₃-NaCl-KCl 浴と AlCl₃-NaCl-LiCl 浴中の FeS₂ 極のボルタンモグラムを示した。いずれも充放電曲線に対応する一対のアノード、カソードピークが得

18) N. Takami, N. Koura, *Electrochim. Acta*, **33**, 69 (1988).

られ、温度低下により、いずれもピーク電流は低下し、分極の増大することが示された。ただし、図7の $\text{AlCl}_3\text{--NaCl--KCl}$ 浴では、 140°C になると FeS_2 極の起電力は 150 mV 低下し、その影響でボルタンモグラムが卓な方向へ移行することがわかった。すなわち、図2で 140°C になると電池電圧が低下するのは、 FeS_2 極の起電力の低下の影響によることがわかる。このような起電力の低下の原因としては、温度低下による浴中イオン種の変化などが考えられるが、はっきりしたことはわからない。

図9に、 $\text{AlCl}_3\text{--NaCl--KCl}$ 浴での FeS_2 極の複素平面プロットを示した。高周波数側の円弧と低周波数側の 45° の傾きの直線からなるインピーダンス軌跡が得られ、 FeS_2 極のカソード反応は、電荷移動過程や表面過程などの反応と拡散からなることが示唆された。また、このインピーダンス軌跡の形態は、塩基性 $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$ 浴中の軌跡¹⁸⁾と類似であったが、 170 から 140°C への温度低下によるこの軌跡の増大は比較的小さく、電荷移動抵抗よりも拡散抵抗の増大の影響が大きいことがわかった。これはこの温度域では、浴中の反応イオン種 (AlCl_4^-) の拡散定数が小さくなるためと考えられる。

3.3 $\text{AlCl}_3\text{--NaCl--BPC}$ 系溶融塩浴の検討

これまでの無機塩からなる溶融塩では、融点が低くても 100°C 程度であるため、せいぜい $120\sim 140^\circ\text{C}$ までしか電池作動できなかった。そこでつぎに、 100°C 前後の低温作動を目指すため、 $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$ 浴融塩に BPC を添加した三元系溶融塩を用い、その融点と電池特性を調べた。

図10に、 $\text{AlCl}_3\text{--NaCl--BPC}$ 系溶融塩と $\text{AlCl}_3\text{--BPC}$ 系溶融塩を用いた電池の充放電特性を示した。いずれの $\text{AlCl}_3\text{--NaCl--BPC}$ 浴の電池も $\text{AlCl}_3\text{--BPC}$ 浴より放電容量、電圧は大幅に改善された。これらの三元系浴の融点は、 $50\text{ mol}\% \text{ AlCl}_3\text{--}33\text{ mol}\% \text{ NaCl--}17\text{ mol}\% \text{ BPC}$ 、 $50\text{ mol}\% \text{ AlCl}_3\text{--}25\text{ mol}\% \text{ NaCl--}25\text{ mol}\% \text{ BPC}$ 、 $62.7\text{ mol}\% \text{ AlCl}_3\text{--}11.3\text{ mol}\% \text{ NaCl--}26\text{ mol}\% \text{ BPC}$ 浴で、それぞれ 41 、 24 、 26°C であり、 $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$ 浴融塩より融点が大幅に低下している。また、 AlCl_3 濃度 $50\text{ mol}\%$ 以下で電池電圧は急激に高くなり、放電容量も増大することが示された。このよう

Fig. 9 Complex-plane plots of FeS_2 electrode in $47\text{ mol}\% \text{ AlCl}_3\text{--}38\text{ mol}\% \text{ NaCl--}15\text{ mol}\% \text{ KCl}$ melt

(a) 170°C , 1.40 V ; (b) 140°C , 1.10 V

Fig. 10 Charge-discharge curves of Al/FeS_2 cells with various $\text{AlCl}_3\text{--NaCl--BPC}$ melts and an $\text{AlCl}_3\text{--BPC}$ melt at 140°C and $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

- (1) $47\text{ mol}\% \text{ AlCl}_3\text{--}46\text{ mol}\% \text{ NaCl--}7\text{ mol}\% \text{ BPC}$,
 (2) $50\text{ mol}\% \text{ AlCl}_3\text{--}33\text{ mol}\% \text{ NaCl--}17\text{ mol}\% \text{ BPC}$,
 (3) $50\text{ mol}\% \text{ AlCl}_3\text{--}25\text{ mol}\% \text{ NaCl--}25\text{ mol}\% \text{ BPC}$,
 (4) $62.7\text{ mol}\% \text{ AlCl}_3\text{--}11.3\text{ mol}\% \text{ NaCl--}26\text{ mol}\% \text{ BPC}$,
 (5) $66.7\text{ mol}\% \text{ AlCl}_3\text{--}33\text{ mol}\% \text{ BPC}$

な電池電圧の変化は、 Al 極の起電力 (EMF ; $\text{Al}|\text{melt}(c)|\text{melt}(c')|\text{Al}$) が AlCl_3 濃度 $50\text{ mol}\%$ 以下で大幅に卓に移行するためと考えられ¹⁹⁾、 Al 極の EMF の AlCl_3 濃度依存性を調べた。その結果、 AlCl_3 濃度 $55\text{ mol}\%$ から $49\text{ mol}\%$ の低下で EMF は、約 750 mV (140°C) 低下することがわかった。ここで、 Al 極の EMF の AlCl_3 濃度依存性の影響から、塩基性組成の有望性が認められた。一方、BPC 濃度が $17\text{ mol}\%$ 以上に増大すると充放電反応にともなう分極が増大し、放電容量が低下することも示された。以上の結果を考え合わせると、電池用の電解液として適切な $\text{AlCl}_3\text{--NaCl--BPC}$ 系溶融塩組成は、 AlCl_3 濃度 $50\text{ mol}\%$ 以下の塩基性浴で、BPC 濃度を低く抑えつつ、融点の低い浴組成が望まれる。そこで、つぎに、塩基性組成域で、さらに組成比を変化させて電池特性を調べた。

図11に、 140°C での BPC 濃度の放電曲線におよぼす影響を示した。BPC 濃度が $9\sim 17\text{ mol}\%$ の範囲の浴組成では放電特性の差は小さいが、この組成の浴では、放電の進行とともに電圧が少しずつ低下した。一方、BPC 濃度 $7\text{ mol}\%$ の浴で放電容量は最大となり、電圧の平坦性も良好であった。これら BPC 濃度 7 、 9 、 11 、 $17\text{ mol}\%$ 浴の融点は、それぞれ 119 、 85 、 61 、 41°C であり、BPC 濃度の増大により融点はいちじるしく低下した。そこで、これらを用いた電池の温度特性を調べ、図12に高融点な $7\text{ mol}\% \text{ BPC}$ 浴と低融点な $17\text{ mol}\% \text{ BPC}$ 浴の充放電曲線の温度特性を示した。 $7\text{ mol}\% \text{ BPC}$ 浴は 140 から 120°C に温度低下すると大幅に放電容量は低下し、 120°C より低温では電池作動できなかった。一方、 $17\text{ mol}\% \text{ BPC}$ 浴では 100°C 前後までの電池作動は可能であり、 $7\text{ mol}\% \text{ BPC}$ 浴より低温作動に適していることが確かめられた。

また、さきの 120°C 作動の $\text{AlCl}_3\text{--NaCl--LiCl}$ 浴と電池性能をくらべると、放電容量に差は見られないが、 $17\text{ mol}\%$ 浴では放

19) R. J. Gale, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, **18**, 1603 (1979).

Fig. 11 Influence of BPC concentration on discharge curves of Al/FeS₂ cells at 140°C and 5 mA·cm⁻²

- (1) 47 mol% AlCl₃—46 mol% NaCl—7 mol% BPC,
 (2) 50 mol% AlCl₃—33 mol% NaCl—17 mol% BPC,
 (3) 47 mol% AlCl₃—44 mol% NaCl—9 mol% BPC,
 (4) 50 mol% AlCl₃—39 mol% NaCl—11 mol% BPC

Fig. 12 Influence of temperature on charge-discharge curves of Al/FeS₂ cells with two kind of AlCl₃—NaCl—BPC melts at 5 mA·cm⁻²

- (1), (2) 140°C; (3), (5) 120°C; (4) 90°C;
 — — — : 47 mol% AlCl₃—36 mol% NaCl—7 mol% BPC
 — — — : 50 mol% AlCl₃—33 mol% NaCl—17 mol% BPC

電圧が約 50 mV 程度高くなることがわかった。さらに低温作動になると、とくに充電電圧は急激に増大し、電池の充放電サイクル作動は難しくなり、70°C 以下では充放電サイクルは不可能となった。ただし、充電時の電流密度を小さく (1 mA·cm⁻² 以下) すれば、充放電サイクルは可能であった。このような温度低下による電池性能低下は、融点に近づくことによる液抵抗の増大の影響のほか、とくに充電反応にともなう過電圧の急増による影響が大きいものと考えられ、低温時の正極充電反応機構を現在検討している。

以上のことから、100°C 前後までの電池作動浴としては、BPC 濃度 9~17 mol% 程度の塩基性 AlCl₃—NaCl—BPC 浴の有望であることがわかった。

3.4 AlCl₃—LiCl—BPC 浴の検討

つぎに、前に述べた AlCl₃—NaCl—BPC 浴の電池特性の結果を

Fig. 13 Charge-discharge curves of Al/FeS₂ cell with 47 mol% AlCl₃—46 mol% LiCl—7 mol% BPC melt at various temperatures and at 5 mA·cm⁻²

- (1) 140°C, (2) 120°C, (3) 105°C, (4) 100°C, (5) 90°C

基にして、より低融点であることが期待できる AlCl₃—LiCl—BPC 系溶融塩浴を電池浴として検討した。まず、各浴組成の融点を調べた結果、たとえば 47 mol% AlCl₃—46 mol% LiCl—7 mol% BPC 浴と 47 mol% AlCl₃—36 mol% NaCl—17 mol% BPC 浴の融点は、それぞれ 88°C と -19°C で、AlCl₃—NaCl—BPC 浴より融点が低下することが明らかとなった。図 13 に、7 mol% BPC 浴での各温度の充放電曲線を示した。いずれの浴も、AlCl₃—NaCl—BPC 浴と同様 90°C 程度までの電池作動が可能であったが、140°C では AlCl₃—NaCl—BPC 浴より放電容量は増大し、AlCl₃—NaCl—BPC 浴より電池浴として優れていることがわかった。一方、BPC 濃度を増大すると融点は低下するが、BPC 濃度 17 mol% 以上では充電時の分極が増大する挙動が見られ、100°C 前後までの電池作動では、このような BPC 濃度 7~17 mol% 程度の浴が電池浴として最適であることがわかった。

4 結 論

本研究は、Al/FeS₂ 型溶融塩二次電池の中低温作動を可能にするため、電解液として塩基性組成の低融点な各種三元系溶融塩を見だし、各浴の融点測定、電池作動試験、電気化学的測定を行なって、以下のことを明らかにした。

(1) 47 mol% AlCl₃—38 mol% NaCl—15 mol% KCl 浴と 47 mol% AlCl₃—38 mol% NaCl—15 mol% LiCl 浴を用いた電池は、150°C までの充放電作動でもっとも良好な充放電特性を示し、いずれも 170°C 作動の電池よりも長寿命な 450 サイクルの寿命を得ることができた。さらに、50 mol% AlCl₃—25 mol% NaCl—25 mol% LiCl 浴を用いた電池では、120°C において良好な電池性能が得られた。一方、AlCl₃—NaCl—KCl 浴では、温度低下により FeS₂ 極の起電力が低下し、カソード反応は拡散の影響を大きく受けることが示唆された。

(2) AlCl₃—NaCl—1-ブチルピリジニウムクロリド (BPC) や AlCl₃—LiCl—BPC 系溶融塩浴を電池浴として検討した結果、AlCl₃ 濃度 50 mol% 以下の塩基性浴を電解液として用いることによって電池性能は大幅に改善され、AlCl₃—BPC 浴より電圧、容量ともに大幅に向上した。さらに、その塩基性浴の最適な組成を

調べた結果、100°C 前後までの電池作動では、BPC 濃度 9~17 mol% の塩基性 AlCl_3 -NaCl-BPC 浴を用いることが有望であることが明らかとなった。さらに、90°C 以下の温度では充電電圧の増大により充電が困難となることが示され、これらは正極充電反応と密接な関連にあるものと考えられた。また、 AlCl_3 -LiCl-

BPC 浴では、 AlCl_3 -NaCl-BPC 浴より低い BPC 濃度で 100°C 前後までの電池作動が可能となり、47 mol% AlCl_3 -36 mol% LiCl-7 mol% BPC 浴を用いた電池で、放電容量の増大が得られた。

Special Articles on Chemistry and Technology of Energy Conversion

Investigation of Moderately Low Temperature Al/FeS₂ Secondary Cells

Norio TAKAMI and Nobuyuki KOURA*

*Department of Industrial Chemistry, Tokyo University of Science ;
Yamazaki, Noda-shi 278 Japan*

The charge-discharge characteristics of Al/FeS₂ secondary cells with various ternary melts were investigated for the operating temperature of 100~150°C. The Al/FeS₂ cells with 47 mol% AlCl_3 -38 mol% NaCl-15 mol% MCl melts (M=Li, K) had a larger discharge capacity and a longer cycle life (450 cycles) than those with 47 mol% AlCl_3 -53 mol% NaCl binary melts at 150°C. Using 50 mol% AlCl_3 -25 mol% NaCl-25 mol% LiCl melt as the electrolyte, good charge-discharge cycling behavior could be demonstrated at 120°C. Such improvement of the cell performance was due to a decrease in the melting point of the electrolyte. AlCl_3 -NaCl-1-butylpyridinium chloride (BPC) and AlCl_3 -LiCl-BPC melts were found to be superior to the AlCl_3 -BPC melt as the electrolyte at 90~140°C. The cell with a basic AlCl_3 -NaCl-BPC melt (below 50 mol% AlCl_3) had a larger discharge capacity and a higher cell voltage than those with the acidic melts. The BPC concentration affected the charge-discharge performance. The cell with AlCl_3 -LiCl-BPC melt had a slightly lower cell voltage and a larger discharge capacity than those with the AlCl_3 -NaCl-BPC melt. Both the basic AlCl_3 -LiCl-BPC melts containing 9~17 mol% BPC and the basic AlCl_3 -LiCl-BPC melts containing 7~17 mol% BPC were the most promising electrolytes around 100°C.

~~~~~