



熔融塩電解液電池の開発

新 田 耕 司*・稲 澤 信 二・酒 井 将一郎
 福 永 篤 史・井 谷 瑛 子・沼 田 昂 真
 萩 原 理 加・野 平 俊 之

Development of Molten Salt Electrolyte Battery — by Koji Nitta, Shinji Inazawa, Shoichiro Sakai, Atsushi Fukunaga, Eiko Itani, Kouma Numata, Rika Hagiwara and Toshiyuki Nohira — A molten salt electrolyte battery (MSB) is a sodium secondary battery that uses molten salt as its electrolyte and features high energy density and safety. Our molten salt has a melting point of 61°C and needs to be heated to 90°C for battery usage. As the battery has a high energy density (290 Wh/L) and requires no cooling space, small and lightweight battery systems become possible. Although lithium ion batteries (LIBs) and sodium sulfur (NAS) batteries are currently drawing attention for large scale energy storage, LIBs have limited lithium supply and safety problems, while NAS batteries require high operating temperature (350°C). For these problems, our sodium-based nonflammable MSB offers a comprehensive solution.

Keywords: battery, molten salt, sodium, fluorosulfonyl amide

1. 緒 言

太陽光や風力発電で得たエネルギーを、家庭、ビルのピークシフトやバックアップ電源や電気自動車など最終ユーザーで使用する際には、電力貯蔵用や電力供給用（自動車充電用）に蓄電池が必須である。蓄電池としては、高エネルギー密度でコンパクトなリチウムイオン電池が脚光を浴び、種々の用途へ展開されている。しかし、その用途の多様性と需要増のため資源問題もクローズアップされている。リチウムの2005年における世界全体での金属生産量は2万1400トンであった。そのうち主要生産国はチリが8000トン、オーストラリア4000トン、中国2700トンであり、実に68%を占める。埋蔵量に関しても、ボリビア、チリ、アルゼンチン、ブラジルの南米4カ国で、実に84%を占めている。年間生産量が少ないことに関しては、塩湖や海洋からの分離精製による生産の拡大に期待ができるが、資源の偏在性に関しては、原料入手を輸入に依存する日本においては重要な課題として認識されている。さらに、正極活物質として用いられるコバルトも希少金属であり、需要の急増に伴い、より事態が深刻になっている。ナトリウムは、資源量や遍在性については、海水中に食塩としてほぼ無尽蔵に存在するため全く問題はない。食塩電解により水酸化ナトリウムが得られ、そこから炭酸ナトリウムの生産も容易である。電池性能面でもナトリウムは、標準電極電位はリチウム-3.045V vs. SHE、ナトリウム-2.714V vs. SHEと幾分下回るが、比重に関して双方とも水よりも軽く軽量であり、重量エネルギー密度の観点からは遜色はないと考えられる。

昨今、ナトリウムを電池活物質に活用した電池は注目を集め、盛んに研究開発が実施されている。熔融ナトリウム

と固体電解質を適用した電池に関しては既に実用が開始されており、大型のバックアップ電源や系統安定化用途に適用されている。熔融ナトリウム電池として、商業ベースで稼働している大容量蓄電池はNAS電池⁽¹⁾しかないが、運転に際しては300～350°Cの高温にする必要がある。このような背景の下、我々は新たに熔融塩を電解液とし、不燃性や不揮発性を特徴としたナトリウムビスフルオロスルフォニルアミド塩を使用した熔融塩電解液電池（以下MSB®と呼称）の開発を行なっている。

2. MSB®の開発状況

2-1 アルカリ金属ビス（フルオロスルフォニル）アミド塩の電池電解液への適用 MSB®は、電解液に熔融塩を用いた蓄電池であり、現状で290 Wh/Lという高エネルギー密度を有するとともに、完全不燃性であり、組電池の小型軽量化を実現できる。熔融塩は、不揮発性や不燃性、高イオン濃度などの優れた特徴がある。一般的に熔融塩は熔融状態を保つために加温が必要であり、これまで373K未満に融点をもつ熔融塩を電解液とした蓄電池は実現されていなかったが、我々は最近、電池電解液として使用可能なアルカリ金属アミド系の混合熔融塩の開発に成功した。

表1にアルカリ金属の $(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 塩と $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 塩の熱的性質^{(2),(3)}を示す。なお、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 塩は、ビス（フルオロスルフォニル）アミドでありFSA塩、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 塩はビス（トリフルオロメチルスルフォニル）アミドでありTFSA塩と表記する。FSA塩の方がTFSA塩よりも融点が低く、より低温での使用が可能となる。また2種以上の塩

表1 アルカリ金属アミド塩の熱的性質^{(2)、(3)}

アニオン	融点	アルカリ金属カチオン				
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	K	506	530	472	450	395
(FSO ₂) ₂ N ⁻	K	403	379	375	368	365

を混合することでさらに融点を下げ、液体温度領域を広げることができる。

図1にNaFSA-KFSA二元系状態図を示す⁽²⁾。表1に示すFSA塩のうち、現在100℃前後で作動するナトリウム二次電池用としてもっとも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FSA混合塩は、すべて単純な二成分共晶系となり⁽²⁾、NaFSA-KFSA系では共晶温度は334 K (61℃)である。共晶組成 (NaFSA : KFSA = 56 : 44 (モル比)) の塩の分解温度は463 Kであり、約130 K (334-463 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。

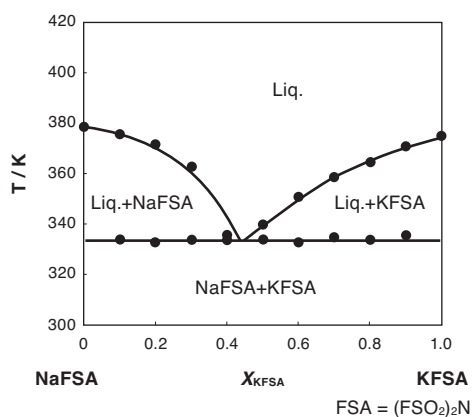


図1 NaFSA - KFSA 二元系状態図⁽²⁾

図2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サイクリックボルタモグラムを示す^{(4)~(6)}。カソード限界では、ナトリウム金属電極基準で0 Vにおいてナトリウムの析出と溶解に帰属されるピークが観測されている。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反応が始まる。従ってこの溶融塩の電気化学窓は約5 Vであり、この電位の範囲で二次電池の電解液に使用可能であることがわかる。

2-2 充放電特性 本電池の基本構成を図3に示す。基本要素としては、ナトリウム化合物からなる正極および負極の間に電解液を含浸させたセパレータを配置し、充電時は正極からナトリウムイオンが負極に移動しナトリウム合金を形成する。放電は、負極から正極にナトリウムイオンが移動する逆反応であり、平均電圧として3.0 Vの電圧を示す。

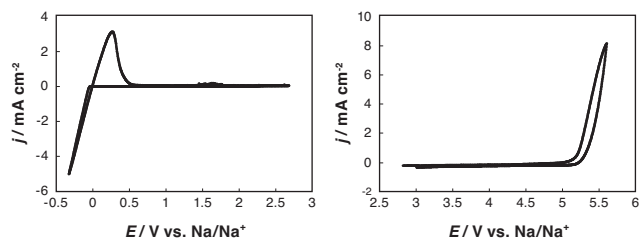


図2 NaFSA-KFSA 共晶塩のサイクリックボルタモグラム^{(4)~(6)}
カソード側 (左図) ではNi電極、アノード側 (右図) ではグラッシーカーボン電極を使用。温度: 363K

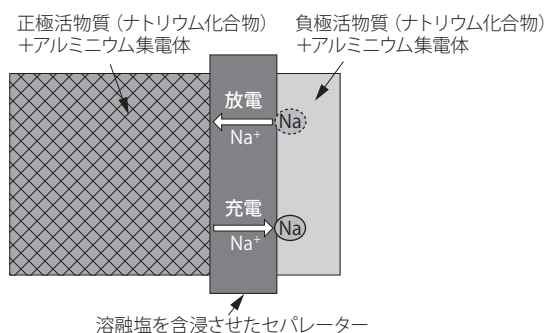


図3 MSB®の基本構成

充放電特性評価については、図4に示すコインセルを用いて、表2に示す電池構成と条件で実施した。評価結果を図5と図6に示す^{(5)、(6)}。充電時の上限電圧は3.5 Vとし放電時の下限電圧は2.5 Vとした。これは、充電電圧が3.7 Vを越える付近から正極活物質であるNaCrO₂からナトリウムイオンが脱離し過ぎて結晶構造に不可逆的な変化が始まるためである⁽⁷⁾。評価の結果、充電容量は74.7 Ah/kg、放電容量は74.0 Ah/kgであり、クーロン効率は99.1%と良好な値を示した。なお、平均電圧が3 Vであることからエネルギー密度は224 Wh/kgとなり、NAS電池の111

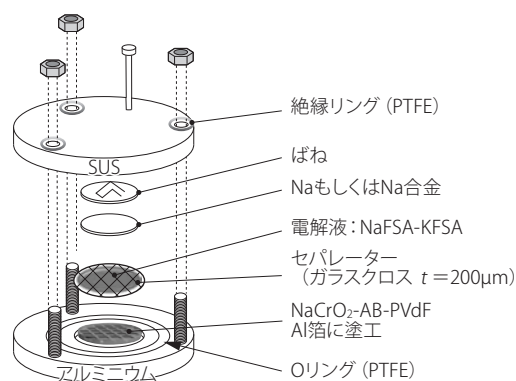


図4 二電極式充放電試験コインセル

表2 充放電試験の電池構成と条件

電池構成		条 件	
電解液	NaFSA-KFSA	試験電池	コインセル
正 極	NaCrO ₂	温 度	80℃
負 極	Na	SOC	100%
セパレーター	200 μm ガラスクロス	充放電レート	0.2 C

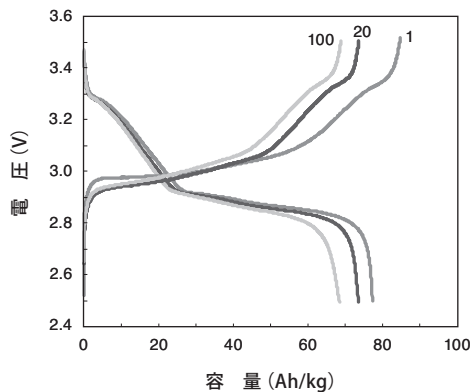


図5 サイクル試験における充放電曲線^{(5)、(6)}

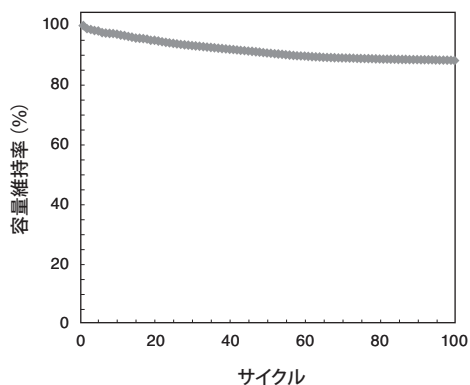


図6 初期容量を100%とした時の変化^{(5)、(6)}

Wh/kgと比較しても十分大きな値であった。充放電サイクル特性も100サイクルまでのデータではあるが、SOC（充電深度）が100%と過酷な条件にもかかわらず良好な結果を示した。なお、1～20サイクルのなだらかな容量低下は、電池ケース組立て時に内包された水分による活物質の分解が要因と考えられる。

水分の影響については、表2の電池構成に対して検討した結果を図7に示す。MSB[®]でも他の非水系電池と同様に、環境水分の影響を受け容量劣化が起こることを確認した。また、リチウムイオン電池の劣化機構として問題視されて

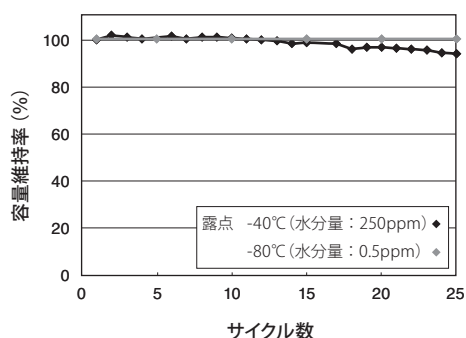


図7 環境水分量の容量維持率に及ぼす影響

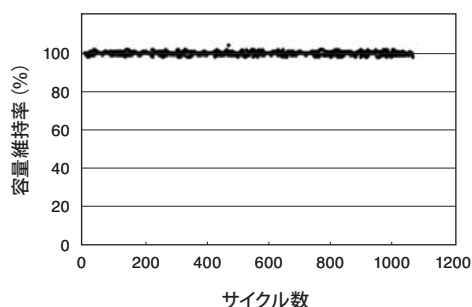


図8 90℃充放電でのサイクル特性
(充放電レート0.2C、カットオフ:3.15Vおよび3.30V)

いるデンドライトリチウムの生成に関しては、同様の機構がナトリウムイオン電池でも懸念される。しかしながら、MSB[®]はナトリウムの融点直下で作動する電池であるため、ナトリウムがデンドライト成長することなく電極に平滑に電析するものと考えられ、デッドナトリウムの脱落による容量劣化は回避することができる。図8に電池作動温度を90℃とした充放電でのサイクル特性を示す。充放電レート0.2Cで作動電圧範囲が3.15～3.30Vと限定された条件ではあるが、1000サイクルの間全く容量劣化することなく充放電が可能であることを確認した。

また放電レート特性に関して、表3に示す試験条件での評価結果を図9に示す。ここでは、10秒程度の短時間でどの程度の電流密度で放電可能かを調べた。その結果、短時間であれば15C（50 mA/cm²）での放電が可能であることが示された。

表3 ハイレート充放電試験の電池構成と条件

電池構成		条 件	
電解液	NaFSA-KFSA	試験電池	コインセル
正 極	NaCrO ₂	温 度	90℃
負 極	Na	カットオフ電圧	2.5V
セパレーター	50 μm 微多孔膜	充放電レート	0.2C～30C

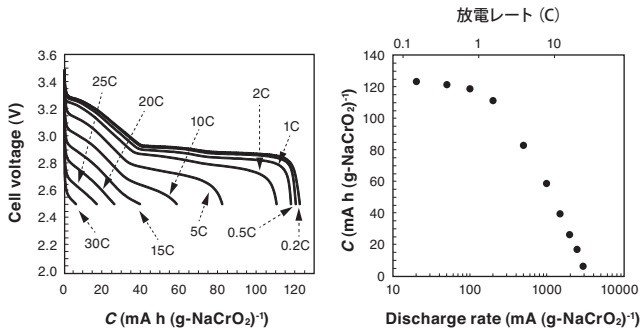


図9 レート特性⁽⁸⁾

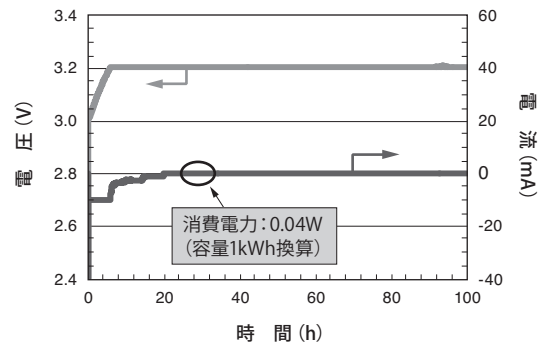


図11 フローティング試験状況

2-3 フローティング充電特性 フローティング充電とは、バックアップ用電池に多用される充電形式であり、突発的な停電に備えて常時満充電状態に保持する様式である。この方法としては、**図10**に示すフロート充電方式が多用される。フローティング充電は電池と負荷である無線機器とを常時並列に接続しておき、負荷に電力を供給しながら電池を充電する充電方法である。フローティング充電では、充電を連続的に行っているため過充電による劣化を最小限に抑えるため、自己放電を補う程度のわずかな電流しか流さないように充電電圧を設定する。正極活物質に NaCrO_2 、電解液に $\text{NaFSA} : \text{KPSA} = 56 : 44$ のモル比で混合した共晶塩、負極にZnを被覆したAl板を用いた電池のフローティング充電の初期状態を**図11**に示す。フローティング充電の開始は、0.2 Cの定電流制御で充電を実施し3.2 Vに到達したところで定電圧制御に切り替え実施されている。切り替え直後から約30分程度で電流値は4 mAとなり、その後、約半日経過した時点で0.01 mAまで漸減した。100時間経過後のフローティング充電時の電流は、同じく0.01 mAであった。この時点で更に高精度の電流計で計測したところ0.008 mAであり、以後の変化は観測されず定常状態を保っていた。**図12**には2週間毎に計測し

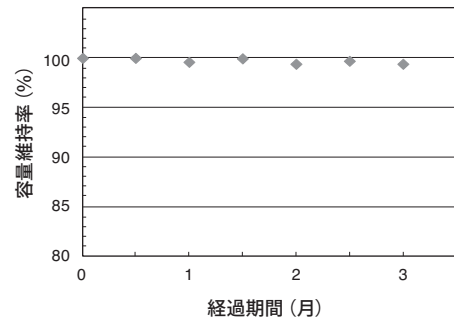


図12 フローティング試験結果 (3ヶ月間までの容量維持率)⁽⁹⁾

た放電曲線を示す。MSB®の評価を実施した3ヶ月間では、容量維持率は変化せず100%を維持し、フローティング充電でも良好な結果を示した。

2-4 組電池の試作 小型電池の基本特性としては、既に実用段階にあるNAS電池と比べても十分な性能であったが、同様の特性がkWhクラスの大型電池でも実証可能であるかを検討した。2010年には、250 Wh-3 V素電池 (外

携帯基地局バックアップ電源用途

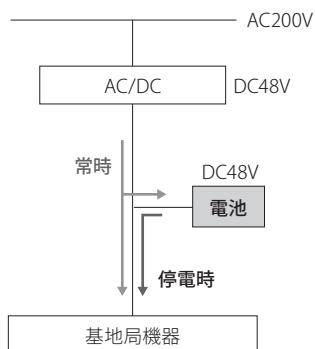


図10 フローティング充電の概要

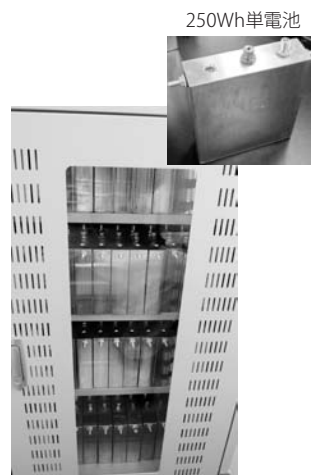


写真1 容量36kWh試験組電池

寸150×180×40 mm)を4個直列に接続した1 kWh-12 Vユニットを作製し、これを基礎単位とした電池構成での充放電試験を開始した。作製した電池のエネルギー密度は、重量エネルギー密度で167 Wh/kg、体積エネルギー密度で270 Wh/Lであった。1個の素電池は、各20枚の正負極をセパレータを介し積層、アルミケースに収納し熔融塩を注入した後、蓋をレーザー溶接にて封着した。これらの電池組立作業は全て手作業で実施し、1 kWhユニットを36個組み合わせた構内試験電池を作製した。写真1に構内試験を実施している合計容量36 kWhの組電池を示す。

3. 電池の安全性に関する検討

安全性試験には、組電池としての試験と電池セル単体に対する試験がある。前者としては素電池に対する振動及び衝撃試験、後者としてはラミネート電池での釘刺し、水注入及び水没試験を実施した。図13には定置用蓄電池の地震を想定した耐衝撃試験を示す。地震を想定した耐震試験は、「防災設備に関する指針(消防庁予防課監修)」に基づき、水平深度1 G、垂直深度0.5 Gで振動数を10 Hzから55 Hzに6分間で掃引する条件の下、温度を変えて塩が溶融している状態(作動中を想定)と、固化している状態で実施した。試験に供した電池はガス抜き用安全弁を具備し

た250WhMSB®を使用した。本試験では、内部短絡を含め電池の出力異常は一切観測されず、地震の揺れに対しては問題がないことを実証した。また、図14には車載品向けの衝突衝撃試験の概要を示す。車載用を想定した振動試験に供した電池は、耐震試験と同じ250 WhMSB®を使用した。車載部材に関する耐震試験は種々の条件があるが、今回は「不整地走行車両にリジッドに取り付けられた製品」に関する規格JIS-C-60068-2-27に準拠し、低SOC状態の素電池に80°Cで衝撃5 Gを各方向印加することとした。試験の後、電池自身には外観上問題なく短絡も認められなかった。さらに解体調査を実施したが異常はなかった。

セル自身の安全性評価は、表4、図15に示すラミネートセルを使用し、自動車用リチウムイオン電池の試験法であるSAEJ2464釘刺し試験法に基づき、安全性試験用キュービックチャンバー内で実施した。概要を図16に示す。試験電池は満充電状態とし、中央にφ3 mmのSUS釘を鉛直上方から80 mm/secで刺した。計測項目は、電池電圧と温度(釘刺し部付近、タブ下外縁部、その反対の3か所)、容器内雰囲気温度、容器内ガス圧、ビデオ撮影などである。試験の結果、釘刺し直後～試験後60分後まで大きな温度変化やガス発生などは観測されなかった。リチウムイオン電池では釘刺し直後に無挙動でも徐々に電池電圧低下と温度上昇が観測され、30～60分程度で発火に至ることがあることから、60分放置したが変化がなかった

1G(震度6強)
防災設備に関する指針
(消防庁予防課監修)
水平深度1G、垂直深度0.5G
振動数を10Hz→55Hzに
6分間で掃引

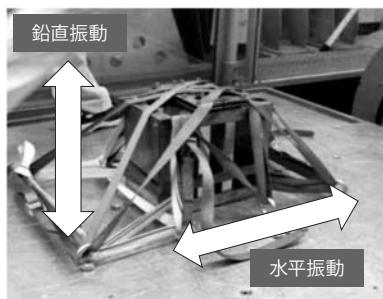


図13 定置用途耐衝撃試験

車載品向け衝撃試験(～5G)
JIS-C-60068-2-27
(不整地走行車両に頑丈に取り付けられた製品向け規格)
80°Cで11ms間隔 正弦半波を各方向に3回ずつ印加

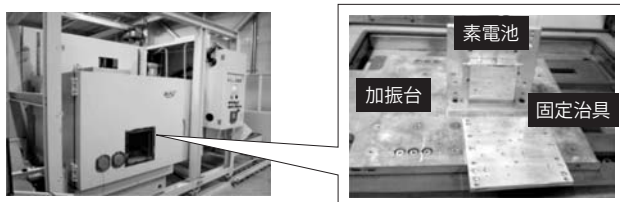
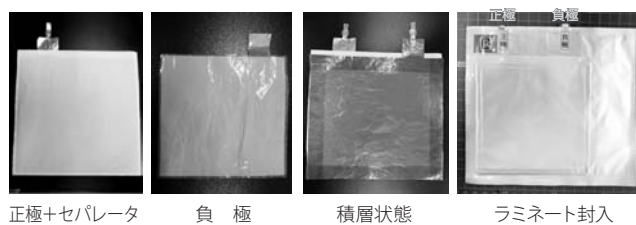


図14 車載用途耐衝撃試験

表4 安全性試験評価用電池の構成

電池構成		条件	
電解液	NaFSA-KFSA	試験電池	10cm角単層電池
正極	NaCrO ₂	温度	90°C
負極	ZnNa合金	SOC	100%
セパレータ	ポリオレフィン多孔膜50μm		



正極: NaCrO₂-AB-PVdF (85:10:5, 65μm×2, Al箔両面に塗工)
負極: Zn (0.2μm) Al箔 (20μm) に気相法で形成
セパレータ: ポリオレフィンセパレータ、t=50μm

図15 試験ラミネートセル



図16 釘刺し試験

ため、10 mm/5 secの速度での釘抜き試験も併せて実施した。大気中での試験のため、釘を抜いたことで負極の金属Naと大気中水分との反応も懸念されたが、特に外観上の変化はなかった。図17に水没試験、図18に注水試験の概要を示す。試験に供した電池は表4に示すラミネートセルで、釘刺し試験同様安全性試験用ドームチャンバー内で実施した。水没試験については、試験電池を満充電状態と

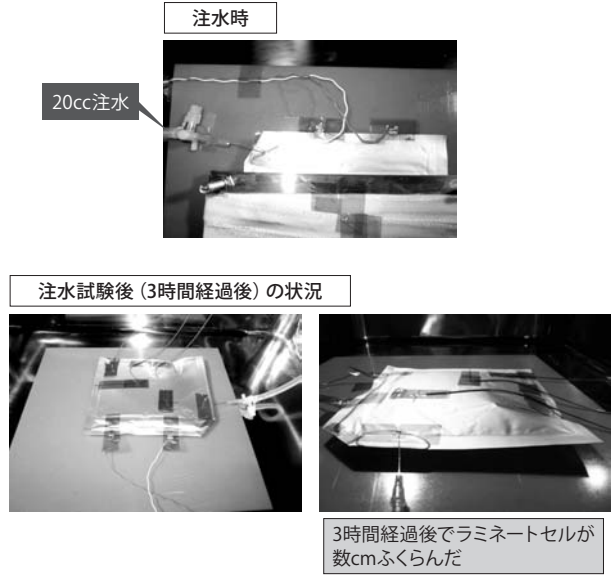


図19 注水試験

し、ラミネートの端部を切り開封した電池を加温し塩を溶解させた状態で浸水した。その結果、ラミネートセル内から時折気泡が発生するのみで2時間後も顕著な変化は見られなかった。浸水により塩が冷却されて固まることで、負極へ直接水がふれないため反応が極めて遅いものと考えられる。また、注水試験は常温、および加温状態それぞれの電池に注射針でラミネート内に注水し(20cc)、挙動を確認した。注水後から徐々にラミネートセルが膨らみガスの発生が確認されたが、3時間経過後でラミネートセルが数cm膨らむものの、明確な温度上昇も確認されず、急激な反応も見られなかった。

4. 結 言

溶融塩を電解液とするMSB®に適用可能なアルカリ金属ビス(フルオロスルフォニル)アミド(FSA)塩の物性並びに現状での充放電特性、安全性に関する検討結果および組電池の試作についてまとめた。

- ・MSB®は、電解液に溶融塩を用いた蓄電池であり、高エネルギー密度を有するとともに、完全不燃性であり、組電池の小型軽量化を実現する。
- ・充電時の上限電圧は3.5 V、放電時の下限電圧は2.5 Vである。
- ・コインセルでのエネルギー密度は224 Wh/kgであり、充放電サイクル特性もSOC(充電深度)が100%と過酷な条件にもかかわらず100サイクルまで良好な結果を示した。
- ・電池作動温度を90℃とし、SOC10%、充放電レート1Cの限定された条件ではあるが、1000サイクルの間全

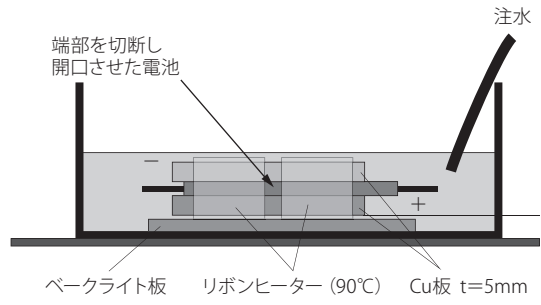


図17 水没試験

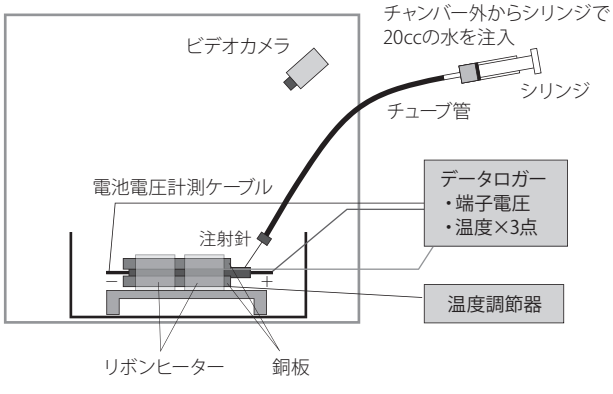


図18 注水試験

く容量劣化することなく充放電が可能であることを確認した。

- ・バックアップ電源用の充電様式であるフロート充電試験を行い、良好な結果を得た。
- ・電池システムに対する試験としては、振動及び衝撃試験、電池セル単体に対する試験としては、釘刺し、水注入及び水没試験を実施し、異常が発生しないことを確認した。
- ・構内試験用電池として 250 Wh の素電池を組み合わせ、合計容量 36 kWh の組電池を作製した。素電池のエネルギー密度は、270 Wh/L、167 Wh/kg であった。

今後は、生産技術の確立を目指すと共に更なる安全性試験を実施し種々の環境下での安全性を確認していく予定である。

参 考 文 献

- (1) 小泉孝行、電気評論、91、13 (2010)
- (2) K. Kubota, T. Nohira, and R. Hagiwara, J. Chem. Eng. Data, 55, 3142 (2010)
- (3) R. Hagiwara, K. Tamaki, K. Kubota, T. Goto, and T. Nohira, J. Chem. Eng. Data, 53, 355 (2008)
- (4) K. Kubota, T. Nohira, T. Goto, and R. Hagiwara, Electrochem. Commun., 10, 1886 (2008)
- (5) A. Fukunaga, T. Nohira, Y. Kozawa, R. Hagiwara, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, J. Power Sources, 209, 52 (2012)
- (6) R. Hagiwara, T. Nohira, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, Electrochemistry, 80, 98 (2012)
- (7) S. Komaba, C. Takei, T. Nakayama, A. Ogata and N. Yabuuchi, Electrochem. Commun., 12, 355 (2010)
- (8) A. Fukunaga, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, Abstracts of the 222nd meeting of ECS, #1865120
- (9) 中井由弘、稲澤信二、新田耕司、酒井将一郎、井谷瑛子、竹野和彦、関禎徳、電子情報通信学会、2012年総合大会講演論文集

執 筆 者

新田 耕司* : エレクトロニクス・材料研究所 主査
博士 (エネルギー科学)



稲澤 信二 : シニアスペシャリスト
エレクトロニクス・材料研究所 グループ長
博士 (エネルギー科学)

酒井将一郎 : エレクトロニクス・材料研究所 主査 博士 (工学)

福永 篤史 : エレクトロニクス・材料研究所

井谷 瑛子 : エレクトロニクス・材料研究所

沼田 昂真 : エレクトロニクス・材料研究所

萩原 理加 : 京都大学大学院 エネルギー科学研究科 教授
工学博士

野平 俊之 : 京都大学大学院 エネルギー科学研究科 准教授
工学博士

*主執筆者