

京都大学学際融合教育研究推進センター  
スマートエネルギーマネジメント研究ユニット創設記念シンポジウム  
2016年5月11日(水)、京都大学時計台記念館 国際交流ホール

## 研究の概要説明

# 熔融塩電気化学を用いて エネルギー問題解決を目指す

京都大学 エネルギー理工学研究所  
教授 野平 俊之

# 略歴

1989年 埼玉県立浦和高等学校卒業

1993年 京都大学工学部原子核工学科卒業(伊藤(靖彦)研)

1995年 京都大学工学研究科原子核工学専攻修了

1996年 日本学術振興会特別研究員(DC2)

1998年 京都大学博士(工学)

1998年 京都大学エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻 助手

2007年 同 准教授

2007年 MIT(Prof. D. R. Sadoway) Visiting Scientist (9カ月)

2015年 京都大学エネルギー理工学研究所 教授

現在に至る

# 私の専門分野：電気化学と熔融塩(イオンのみからなる液体)

## 電気化学

- | 電子とイオンが関わる化学現象の解明と応用をめざす学問体系
- | 今後のエネルギー科学の中心を担うことが期待される学問分野

化学エネルギー

例) 燃料電池

電気エネルギー

例) 2次電池

電気エネルギー

例) 電解精錬(AI:白金より高価→200円/kg)

私の研究: Siでも同じことを

電気エネルギー

化学エネルギー

革新的物質生産



## 熔融塩

- | 熔融塩とは・・・「塩が溶融した液体」

例: NaCl 融点801

○イオンのみからなる

○室温で液体の塩もある(イオン液体)

○化学的に安定

○電気化学反応を行う媒体として優れる

○ほぼ全ての元素を扱うことが可能

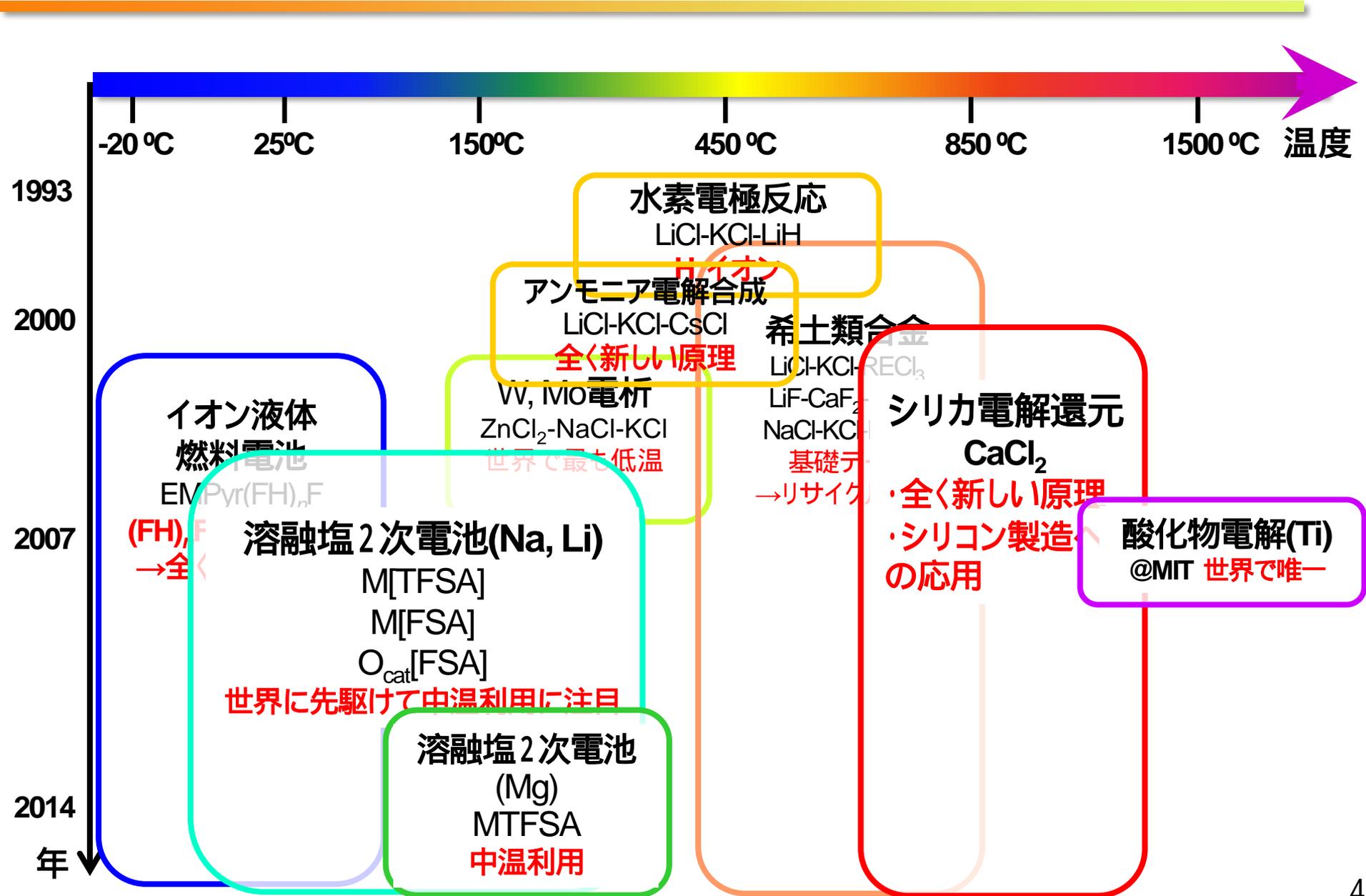
○液体温度領域が広い

○熱媒体、反応媒体としても広く応用

私の目的) エネルギー問題解決を目指して

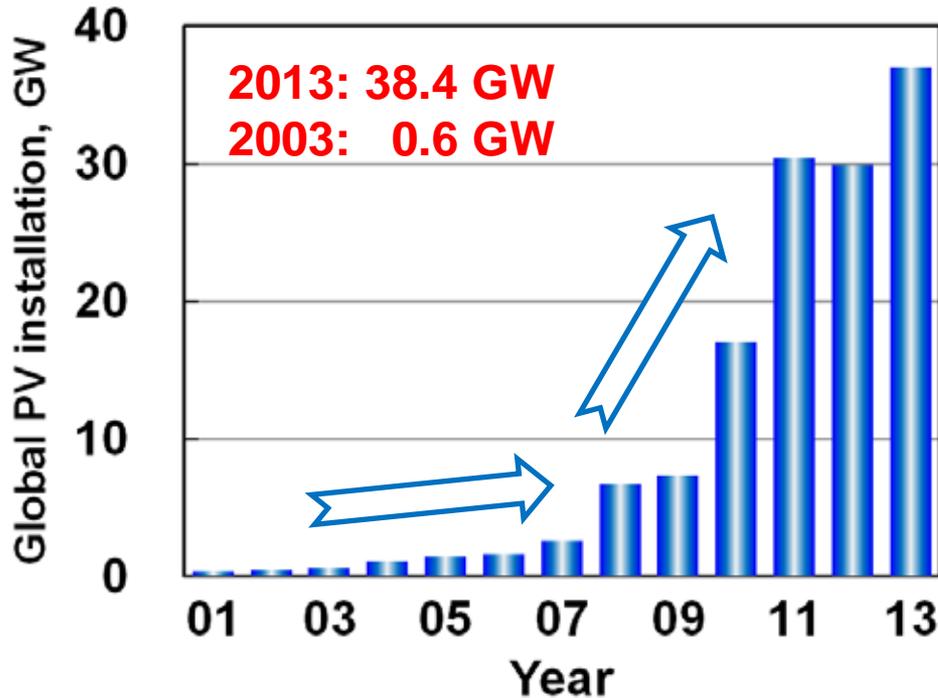
- ・新規太陽電池用シリコン製造法
- ・電力貯蔵用熔融塩2次電池

# これまでの研究テーマ

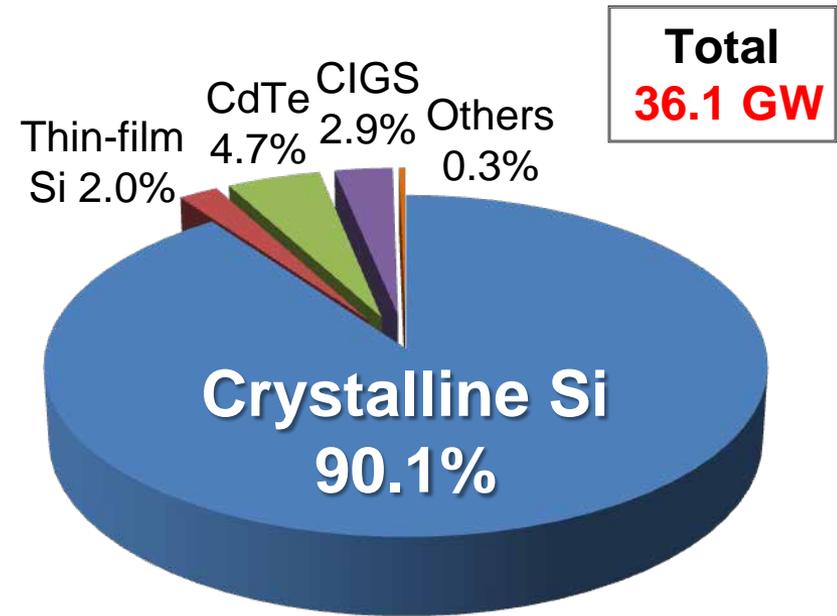


# 太陽電池

世界の太陽電池導入量(2001-2013年) 世界の種類別太陽電池生産量(2013年)



Market Report 2013, EPIA (2014).



レアメタルニュース, アルム出版, 2014年8月.

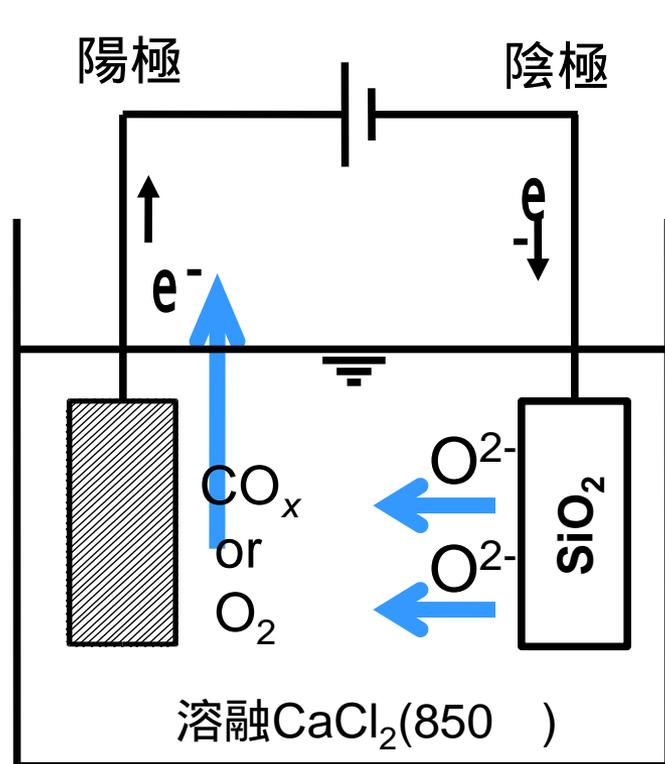
## 結晶系Si太陽電池

- 高効率
- 高耐久性
- 原料豊富
- 環境調和性



今後も主流

# 熔融塩電解によるシリカ( $\text{SiO}_2$ )直接還元プロセス



塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )  
融点: 772

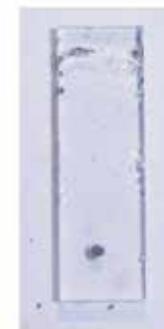
$\text{SiO}_2$ 板



a 1秒後



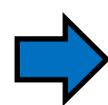
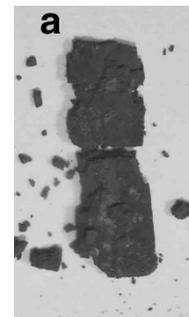
b 1分後



c 15分後



1時間後



- ・固体シリカの直接電解還元成功 → **世界初**
- ・絶縁性バルク固体を電解還元 → **従来の固定概念を覆す**

T. Nohira, K. Yasuda, and Y. Ito, *Nature Materials*, 2, 397 (2003).

# 国内外で注目

Nature Materials, vol.2, p.397-401, (2003)  
被引用回数171回

日刊工業新聞、2003年6月17日

## ARTICLES

Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon dioxide to silicon

TOSHIYUKI NOHIRA\*, KOUJI YASUDA AND YASUHIKO ITO

Department of Fundamental Energy Science, Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan  
\*e-mail: nohira@energy.kyoto-u.ac.jp

2003年(平成15年)6月17日 火曜日

## 酸化シリコンの電気化学的還元成功

京大 太陽電池用量産化も



京都大学工学部、伊藤浩之教授は、酸化シリコンを電気化学的に還元してシリコンを生成することに成功した。この成果は、太陽電池の製造に大きく貢献する可能性がある。京都大学は、この成果を発表した。

### 2003年以降の研究

- ➡ **・電解還元メカニズム等の解明**  
K. Yasuda, T. Nohira\*, K. Amezawa, Y. H. Ogata and Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.*, 152, D69 (2005). など4報
- ➡ **・不純物混入なく、SiO<sub>2</sub>を還元できる可能性**  
K. Yasuda, T. Nohira\*, R. Hagiwara and Y. H. Ogata, *Electrochimica Acta*, 53, 106 (2007). など2報
- ➡ **・高純度化およびプロセスの連続化を検討**  
T. Toba, K. Yasuda, T. Nohira\*, X. Yang, R. Hagiwara, K. Ichitsubo, K. Masuda and T. Homma *Electrochemistry*, 81, 559 (2013). など4報

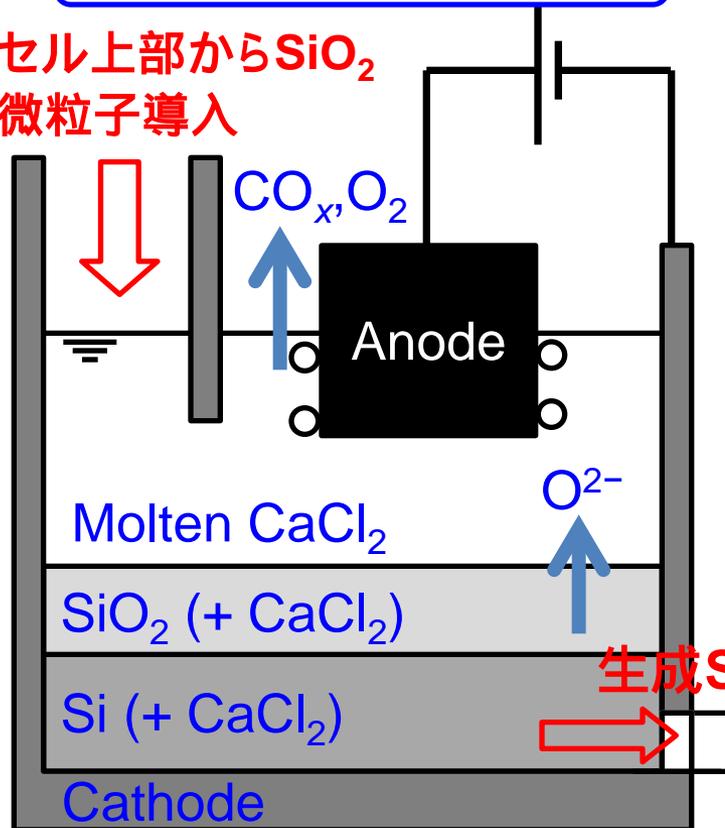
However, a similar concept cannot be applied to SiO<sub>2</sub>, because the Si-O system has no conducting oxide phase<sup>12</sup>. Nevertheless, electrons are not necessarily supplied through oxides, and an alternative method for supplying electrons by direct contact to the conducting materials has

寄附品 寄附品 寄附品 寄附品 寄附品 寄附品 寄附品 寄附品 寄附品 寄附品

# 連続化プロセスの提案と要素研究

## 提案した連続プロセス

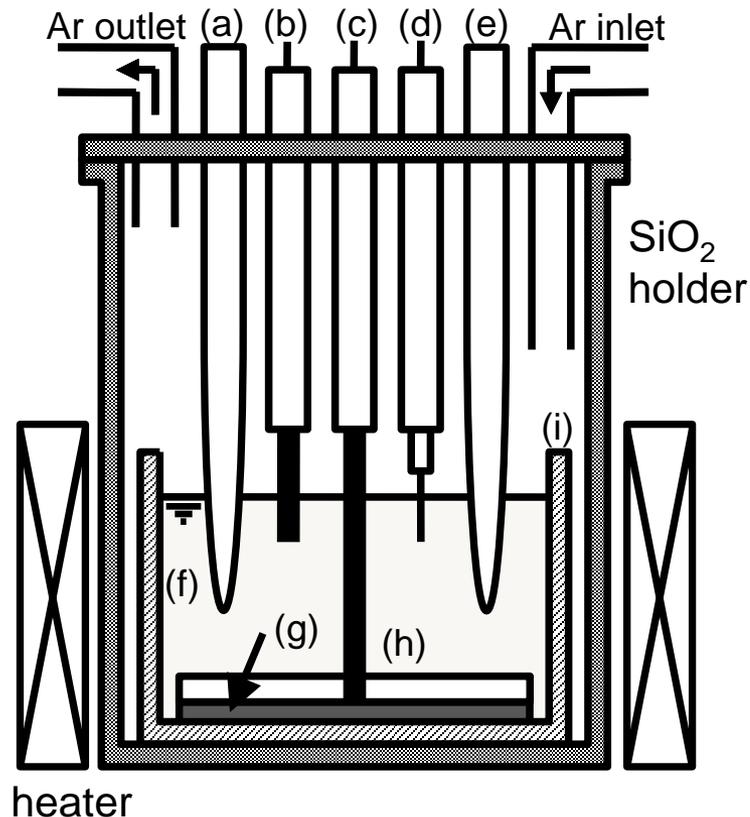
セル上部から  $\text{SiO}_2$   
微粒子導入



生成Siを回収

底部カソード上でSiに還元

## 検証実験用セル

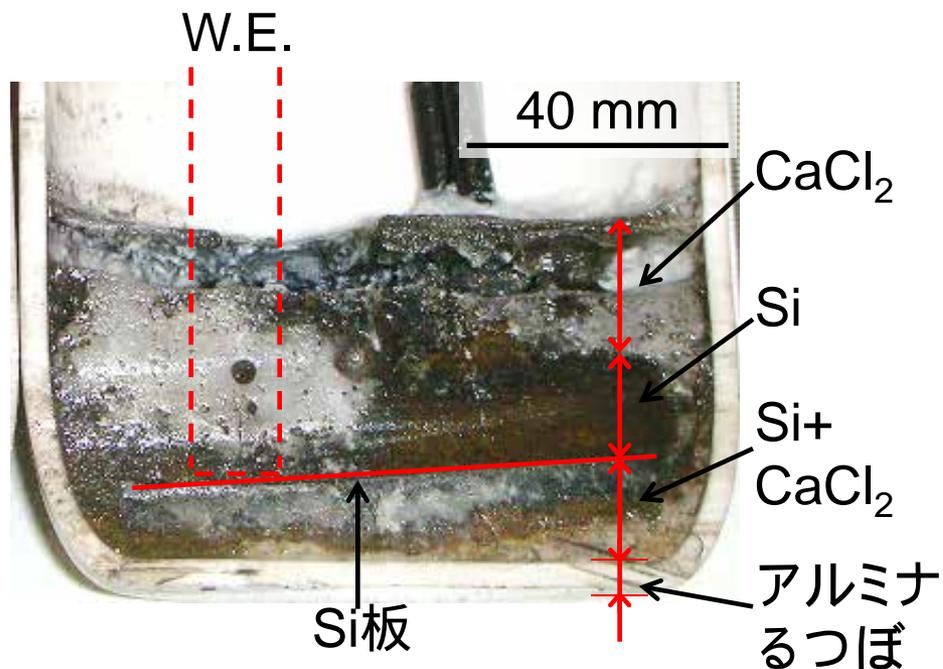


- |                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| W.E.: (c) グラファイト棒                    | C.E.: (b) グラッシーカーボン電極                    |
| (g) Si板                              | R.E.: (a) Ag <sup>+</sup> /Ag電極          |
| (h) $\text{SiO}_2$ 粉末                | D.R.E.: (d) $\text{Ca}^{2+}$ /Ca電極(Mo電極) |
| (e) 熱電対                              | (i) アルミナるつぼ                              |
| 電解浴: (f) 熔融 $\text{CaCl}_2$ (1123 K) |  |

➡ 連続・大量プロセス

# 代表的な結果 - 大量還元( $\text{SiO}_2$ 50g)

## 電解後のるつぼ断面写真



## HCl処理・HF処理後



## FZ溶融後



T. Toba, K. Yasuda, T. Nohira\*, X. Yang, R. Hagiwara, K. Ichitsubo, K. Masuda and T. Homma  
*Electrochemistry*, 81, 559 (2013). など4報

- ・ 提案プロセスの原理確認(世界で唯一の技術)
- ・ 高速化・高効率化を研究中(JST-CREST(H23.10 ~ H29.3))

# 現時点での純度

元素	SOG-Si 許容濃度 / massppm	偏析係数	電解Si 目標濃度 / massppm	原料 SiO <sub>2</sub> / massppm	2007年まで / massppm	現在 / massppm
B	0.1-0.3	0.8	0.13-0.38	< 0.05	14	0.6
P	0.03-0.14	0.35	0.086-0.4	0.13	3.9	0.39
C	< 10	$7 \times 10^{-2}$	< 140	-	10100	520
Ca	< 0.2	$1.6 \times 10^{-3}$	< 125	<0.5	14000	120
Al	< 0.1	$2 \times 10^{-3}$	< 50	<2	32	10
Ti	< $10^{-3}$	$9 \times 10^{-6}$	< 100	1.4	71	1.2
Cr	< 0.1	$3 \times 10^{-5}$	< 30000	0.6	160	< 0.1
Fe	< 0.1	$8 \times 10^{-6}$	< 12500	0.6	31000	0.79
Mn	< 0.1	$1 \times 10^{-5}$	< 10000	0.2	11000	< 0.05
Ni	< 0.1	$3 \times 10^{-6}$	< 30000	<0.4	450	< 0.1
Cu	< 0.1	$4 \times 10^{-4}$	< 250	<0.2	470	< 0.1
Mo	< $10^{-4}$	$4.8 \times 10^{-8}$	< 2000	<0.2	160	< 0.1
Ag	< 0.1	$1 \times 10^{-6}$	< 100000	<1	540	3.6

分析は主にGD-MS、一部ICP-MS。赤字は目標未達成を示す。



- ・ホウ素と炭素を除き、目標純度を達成
- ・さらなる高純度化を研究中(JST-CREST研究)

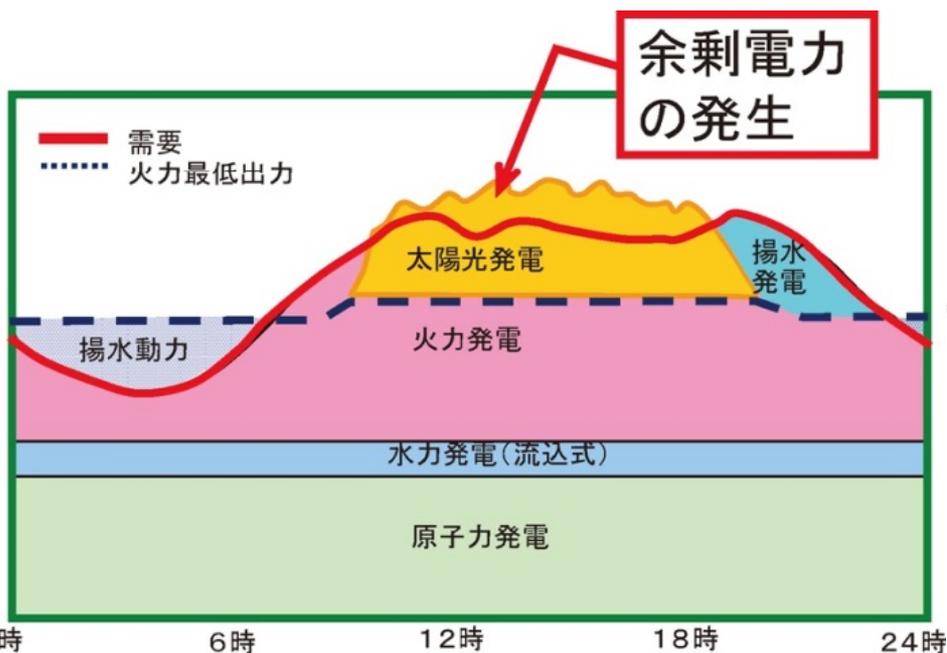
## エネルギー消費

従来法(Siemens法): 160 kWh kg<sup>-1</sup>

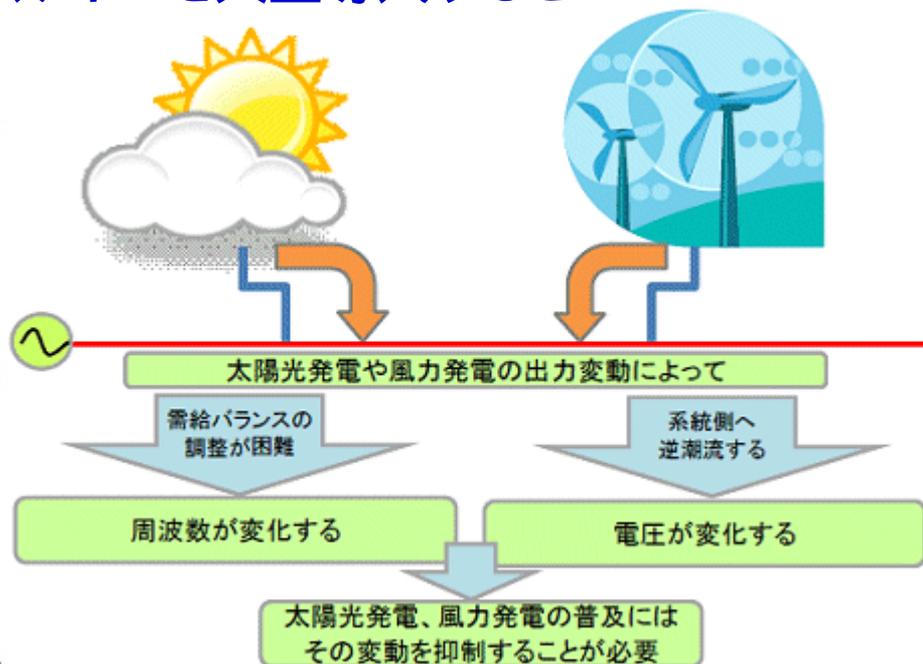
本手法: 13 kWh kg<sup>-1</sup>

# 太陽光利用に向けた大型二次電池の必要性

太陽光発電等の再生可能エネルギーを大量導入すると



出典: NEDO再生可能エネルギー技術白書(2013年12月)



出典: 「スマート革命」の衝撃 - 図解スマートグリッド、エネルギーフォーラム、(2010)

電力貯蔵システムの併設が必須

大型二次電池に期待

# ナトリウム二次電池の可能性及び現状

## ナトリウム

豊富な資源 (偏在性なし)  
低価格  
比較的高いエネルギー密度



## 電力貯蔵やEVへの応用



## 一部実用化

高温 (~573 K) 作動ナトリウム電池  
( $\beta''$ -アルミナ固体電解質、NAS電池)

### 長所

- | 電極反応速度、可逆性高
- | セパレータ不要

### 短所

- X 加熱装置必要
- X 電池材料選択に制限
- X  $\beta''$ -アルミナの脆弱性 (安全性に問題)

## 開発中

室温作動ナトリウム電池  
(有機電解液使用)

### 長所

- | 加熱装置不要
- | 材料の選択幅広い

### 短所

- X 有機溶媒の使用  
(安全性に問題)

新しい電解質の開発が必要

# 熔融塩用いたナトリウム二次電池

高温域  
( ~ 300 )

高出力  
高可逆性

世界に先駆けて  
中温域 ( 25 ~ 200 ) に  
注目 ( 2005 ~ )

室温域

易操作性  
広い材料選択性

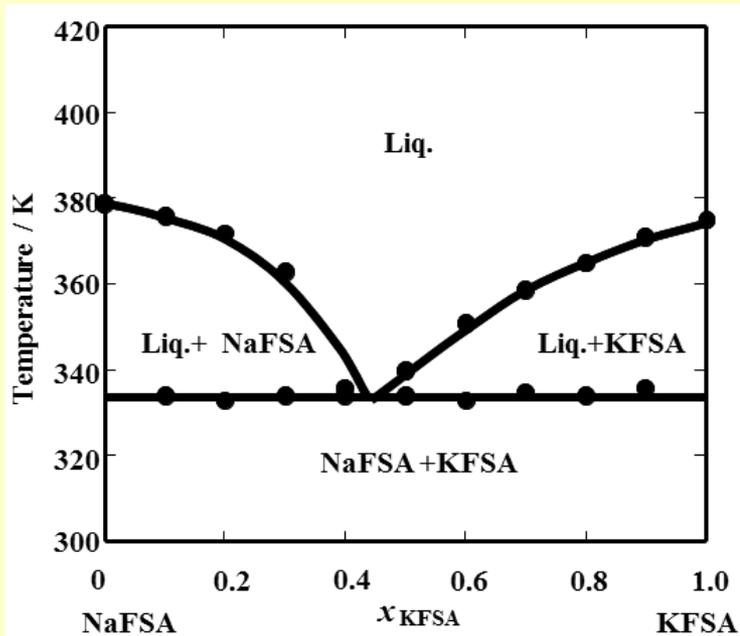
熔融塩

- ü 高耐電圧
- ü 高導電性
- ü 優れた化学的・熱的安定性
- ü 不燃性・不揮発性

高性能、高安全、高耐久性二次電池の可能性

# 開発した代表的な2種類の溶融塩

Na[FSA]-K[FSA]  
→完全無機溶融塩



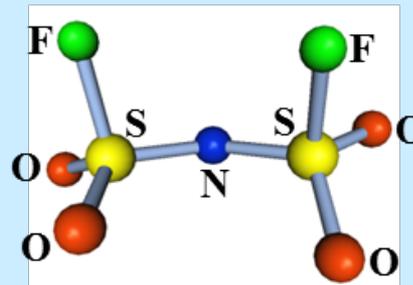
(Na,K)FSA状態図

Na[FSA]-K[FSA]共晶温度: 334 K  
( $x_{NaFSA} = 0.56$ )

→中温域(70 ~ 120 )での使用

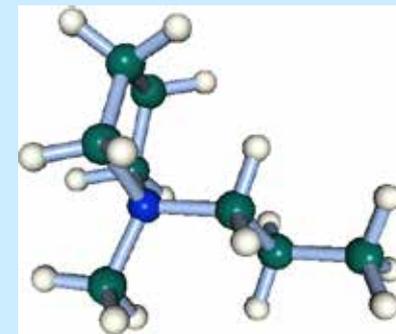
K. Kubota, T. Nohira and R. Hagiwara  
J. Chem. Eng. Data, 55, 3142 (2010).

Na[FSA]-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA]  
→無機-有機ハイブリット溶融塩



FSA

( bis(fluorosulfonyl)amide )



C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr

( *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium )

[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA]室温溶融塩の特性

低融点 ( $T_m = 264$  K)

高熱安定性 ( $T_d = 398$  K)

電気化学窓が約5 V

高イオン導電率 ( $6.4 \text{ mS cm}^{-1}$  at 298 K)

→低 ~ 中温域(-20 ~ 100 )での使用

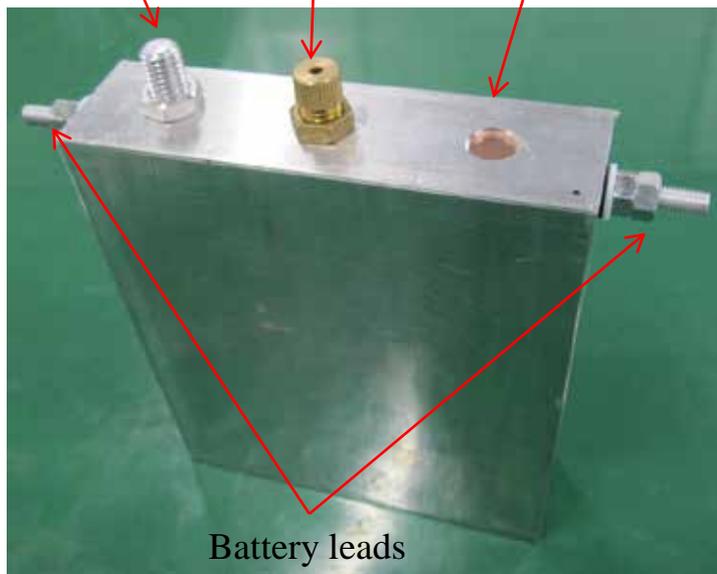
A. Fukunaga, T. Nohira et al.,  
J. Power Sources, 209, 52 (2012).

# 企業との共同研究による大型電池の開発

250Wh cell (3V-83Ah)

9kWh cell assembly (108V-83Ah)

Voltage monitoring lead  
Safety valve (pressure-tunable)  
Safety valve (explosion relief)



x9

(Zn/Na[FSA]-K[FSA]/NaCrO<sub>2</sub>)

作動温度: 70 ~ 100

重量エネルギー密度: 167 Wh kg<sup>-1</sup>  
体積エネルギー密度: 290 Wh L<sup>-1</sup>



現在のLIBに匹敵する  
エネルギー密度を達成

A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, *J. Appl. Electrochem.*, **46**, 487-496 (2016).

# 最も実用化に近いナトリウム2次電池として注目

日経 2011/3/4 1面

日経 2013/10/1

日経 2013/12/5

## 住友電工 蓄電池価格1/10 車・住宅向け開発 リチウム使わず

住友電気工業はリチウムイオンに代えて安価なナトリウムのイオンを使う新型の蓄電池を開発した。電気自動車（EV）で主流になりつつあるリチウムイオン電池より価格が約10分の1と安く、小型化しやすい。車載用や住宅向けの次世代蓄電池として2015年の商品化を目指す。リチウムイオン電池の次の世代を巡る開発で先手を打つ。

ナトリウムを含んだ化学物質が高い温度で溶けて液体になった「熔融塩」を主材料として使う。これまででも電池材料として注目されていたが、温度をセ氏300度以上にし

て溶かした状態を保つ必要があった。住友電工は京都大学と共同でセ氏57度で溶ける新しいナトリウム材料を開発、実用化にめどを付けた。持続力性能を示すエネ

格水準では国産リチウム（4人家族）で使う蓄電池だとして約18万円になる。ただ、リチウムイオン電池が常温でも稼働する

のに対し、新型電池はセ氏80度を維持する必要があり、当面は常時稼働するEVタイプのバスや住宅用蓄電池が中心と見られる。工と京大が申請中だ。

大阪製作所（大阪府）で新型電池の実証試験を進めている。量産も同製作所が担う見通し。

### ナトリウムイオン電池

## 住友電工が試験出荷

### 住宅・EVに納入狙う

住友電気工業は昨年春までにナトリウムイオン電池のサンプル出荷を始める。同電池はリチウムイオン電池に比べて材料の調達が容易。大阪市内

に専用の生産ラインを設け、省エネ住宅や電気自動車（EV）向けの納入を目指す。同社は2016年度にも量産に乗り出す構えだ。

10億円強を投資して大阪製作所に専用のクリーンルームなどを設けた。板状のナトリウムイオン電池（約11センチ×14センチ×4センチ）をつくり電機メーカーなどに納める。1枚当たりの容量は1.25アムペル時で、複数をつなげることで多様な用途に対応する。

ナトリウムイオン電池では電子をやり取りする電解液にナトリウムを溶

かす。ナトリウムは海水に豊富に含まれており、産出量が南米に偏っているリチウムより簡単に確保できる。セ氏57度以上で温めないと稼働しない欠点があったものの、住友電工は今夏までに20度以下の価格で売り出したい考えだ。

功した。ナトリウムイオン電池は次世代蓄電池の有力候補の一つ。住友電工は量産時にはリチウムイオン電池並み（容量1.2アムペル時で10万〜20万円）か、それ以下の価格で売り出したい考えだ。

世界で、お客様と共に。



東洋エンジニアリング株式会社

## ナトリウムイオン電池 室温で動作可能に

住友電気工業と京都大学は、主流のリチウムイオン電池に続く次世代型と期待されるナトリウムイオン電池の性能を大きく引き上げた。発電にはこれまでセ氏57度以上が必要とされたが、同20度の室温で動かす実験に成功した。発電開始時にヒーターが要らず、住宅やビルで使いやすい。太陽

光で発電した電気をためる蓄電池向けに2015年の発売を目指す。大阪市内で開く電池討論会で9日発表する。

試験した電池は1000回の充放電に成功。10時間あたり10万〜20万円程度を見込む。容量はリチウムイオン電池に劣る

が、熱を逃がす装置が簡単にできる。蓄電システムを小

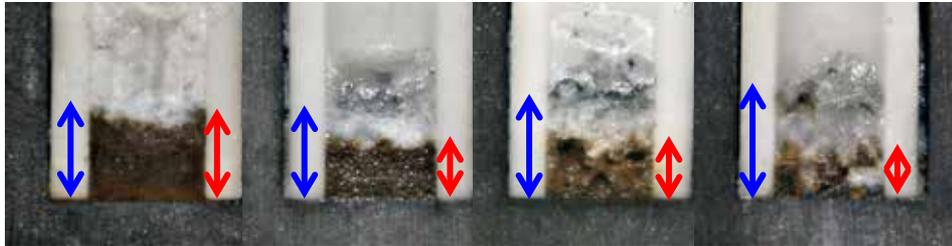
2014年春 試験出荷

# 現在の研究 (1)

## 熔融塩電解による革新的太陽電池用Si製造法の開発

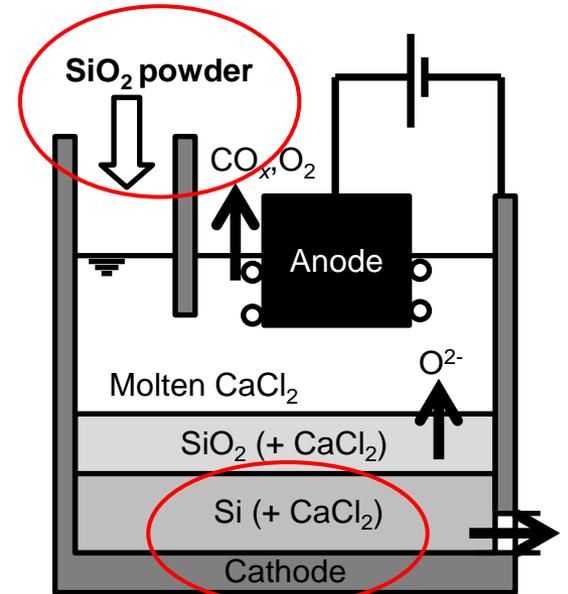
1. 電解初期から後期までのサンプルを分析

→ 律速過程を解明 → さらなる高速化



粒径 (a) <0.1 mm (b) 0.10-0.25 mm (c) 0.5-1.0 mm (d) 1.0-2.0 mm

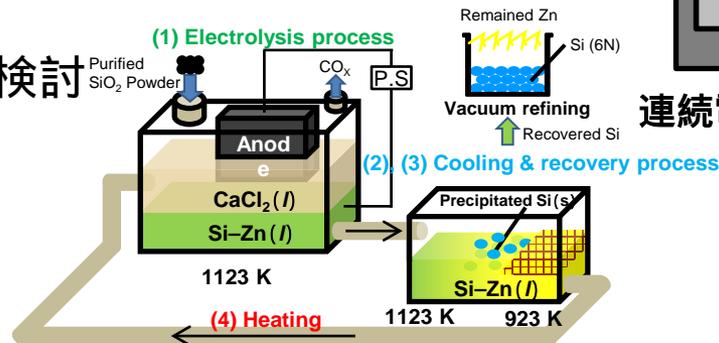
X. Yang, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **47B**, 788-797 (2015)



連続電解還元プロセスの原理図

2. 底部カソードとして液体金属を検討

→ より効率的なSiの回収



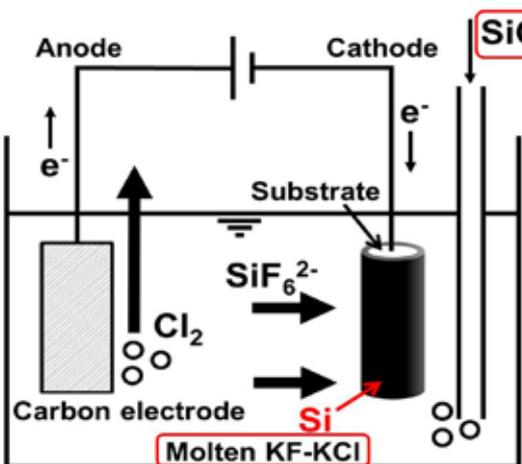
3. 企業と共同でスケールアップ

4. 太陽電池試作



# 現在の研究 (2)

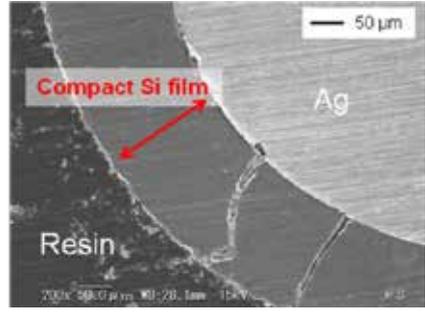
## 溶融塩電析による革新的Si太陽電池製造法の開発



### 溶融塩電析

#### シリコン結晶膜電析(特徴)

- 高純度化容易な $\text{SiCl}_4$ を原料
  - 水洗が容易なKF-KClを適用
  - 安価な基板の上に結晶性Siを直接成膜
  - 複雑形状にも対応(柱状、球状、etc.)
- 集光型→さらなるコスト低減



K. Maeda, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, D444-D448 (2015).  
 K. Yasuda, K. Maeda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, D95-D99 (2016).

新しいSi電析の原理図

電析Si膜の断面SEM

# 現在の研究 (3) 電力貯蔵用 & EV用溶融塩Na二次電池

## 1. 太陽光発電導入促進のための中型・大型Na二次電池

高サイクル特性、高安全、長寿命、低コスト

## 2. 電気自動車(EV)のための高エネルギー密度Na二次電池

高エネルギー密度、高安全、長寿命

- ・溶融塩: NaFSA単塩(完全無機)、有機・無機ハイブリッド(室温作動)
- ・新しい正極材・負極材の開発
- ・太陽光発電システムとの連携実証(グリーンエネルギーファーム(GEF))

