HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	NaPF6 含有炭酸プロピレン中における Na の電解精製反応
Author(s)	上田, 幹人; 林, 英樹; 大塚, 俊明
Citation	日本金属学会誌, 73(9), 691-694 https://doi.org/10.2320/jinstmet.73.691
Issue Date	2009-09
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74947
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Met. 73(9) 691.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

日本金属学会誌 第73巻 第9号(2009)691–694

$NaPF_6$ 含有炭酸プロピレン中における Na の電解精製反応

上田幹人　林　英樹*　大塚俊明

北海道大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 9 (2009), pp. 691–694
© 2009 The Japan Institute of Metals

Electrorefining Reaction of Sodium in Propylene Carbonate Containing $NaPF_6$

Mikito Ueda, Hideki Hayashi* and Toshiaki Ohtsuka

Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060–8628

To develop a sodium electrorefining process for the recycling of used sodium–sulfur secondary battery, a non–aqueous electrolytic melt was investigated to pursue an efficient solvent and electrolyte for the process. Propylene carbonate containing $NaPF_6$ was selected, since it has a wide potential window for electrochemical stability and a weak reactivity with metallic sodium. From the impedance measurement of propylene carbonate containing $NaPF_6$, the maximum electric conductivity of 75 mS cm^{-1} was found at concentration of 1 M $NaPF_6$ at 338 K. The cathodic deposition of metallic sodium on a glassy carbon electrode and the anodic dissolution of metallic sodium occurred in the electrolytic melt. Sodium and a small amount of phosphorus were detected in the electrodeposit by ICP–AES analysis.

(Received April 24, 2009; Accepted June 22, 2009)

Keywords: *sodium–sulfur secondary battery, electrorefining, recycle*

1. 緒　　言

近年，電力会社や工場などの非常用電源や自然発電の蓄電用の自己放電が無く，大型化が可能で，高いエネルギー密度の電池として，ナトリウム–硫黄二次電池が用いられている．この電池の需要は年々増加し，今後も国内や国外で需要が増加すると考えられる[1,2]．この電池の寿命は10～15年であり[3]，初期に開発された電池が近い将来廃棄されることになる．そして今後の電池の需要増加に伴い，使用済み電池の排出量も多くなる事が予想される．現在，使用済み電池は，焼却処分や建設材料の一部としてリサイクルされているが，電池の中の成分の有効な再利用には至っていない．本研究では，この使用済みナトリウム–硫黄二次電池から金属ナトリウムを回収し，高純度に再生し再びこの電池の材料として使用するナトリウム循環プロセスを提案している[4,5]．NaCl の電解によりナトリウムを製造するいわゆる電解採取は，原料が化合物の状態のものを対象とするが，本研究のような不純物が混入する金属ナトリウムを原料にする場合には，電解採取は適用できない．粗金属の高純度化には電解精製が適用されるが，ナトリウムの電解精製は世界でもまだ実用化されていない．そこで，本研究ではナトリウムの電解精製プロセスを開発し，使用済み電池からの不純物が混入したナトリウムを原料として高純度ナトリウムを製造することを目指している．これまでに電解精製に用いることのできる可能性のある電解液の検討を行ってきた[4]．ナトリウムをはじめとするアルカリ金属は水溶液系で電解することはできないため，各種溶融塩，イオン液体，有機溶媒について検討した．その結果，電解液の候補の一つとして，金属ナトリウムとの反応性が低く，比較的電気化学窓の広い炭酸プロピレンを選定した．本論文における目的は，この炭酸プロピレンに電解質の $NaPF_6$ を溶解し，適切な電解質濃度を決定する事とその中で電解精製実験を行う事である．電解実験の結果，金属ナトリウムの溶解および電析を確認したので，その詳細について報告する．

2. 実 験 方 法

電解液の電気伝導度測定は，以下の操作で行った．炭酸プロピレン(4–メチル–1,3–ジオキソラン–2–オン，97.0%，和光純薬製) 3.0×10^{-2} dm^3 に，電解質として $NaPF_6$(和光純薬製，特級)を 0.5 mol dm^{-3}(以降 M として表記)，1 M，2 M，3 M の濃度になるよう加え，温度を 338 K に保持した．比較のため $NaPF_6$ を加えていない炭酸プロピレンも用意した．338 K の実験温度は，できるだけ低い温度で濃度 3 M まで $NaPF_6$ を溶解できるように配慮して決定した．電解槽内の試料極には，表面積が 2×10^2 mm^2 になるように PTFE でシールし面積を規定したグラッシーカーボン(東海カーボン製，型式 GC–20SS)を用いた．対極は表面積約 1.0×10^3 mm^2 のグラッシーカーボンを，試料極の両面に向かい合う

* 北海道大学大学院生(Graduate Student, Hokkaido University)

ように 2 つ配置した．試料極と対極の距離は 15 mm とした．擬似参照極として白金線を電解液に直接浸したものを使用した．これらをポテンショスタット(北斗電工株式会社，HZ-5000)に接続し，電極間のインピーダンス測定を行った．測定条件は，自然浸漬電位からの振幅を 1.5×10^{-2} V，周波数を 2.0×10^{4}～1.0×10^{-2} Hz とした．得られたインピーダンスの値から電気伝導度を算出した．

電気化学測定および電解精製実験では，上述の実験により電気伝導度が高い事が判明した $NaPF_6$ 濃度の炭酸プロピレン液を用いた．電解槽内の対極には金属ナトリウム(Aldrich 製，99.9%)を用い，試験極および参照極は上述の電気伝導度測定と同じものを用いた．ボルタモグラムの測定は，自然浸漬電位から－4.0 V(vs. Pt)の範囲でカソード側に電位を走査し，1.0×10^{-2} V s の掃引速度で行った．電解精製実験は，4.0×10^{2} A m^{-2} の電流を 7.2×10^{3} 秒印加し，電解後の試験極を引き上げ，電極に付着した電解液をろ紙に吸収させ，蒸留水の中に浸し電析物を溶解させた．この溶液は ICP 発光分光分析装置(Thermo 社製 i-CAP6000)により分析し，電析物の同定および溶液の濃度から電解の電流効率を算出した．

なお，インピーダンス測定，ボルタモグラム測定および電解精製実験はすべて Ar ガス雰囲気のグローブボックス内で行った．

3. 結　　果

3.1 インピーダンス測定

338 K における各 $NaPF_6$ 濃度の炭酸プロピレンについてのインピーダンス測定結果より得られた Nyquist プロットを Fig. 1 に示す．4 つの曲線はそれぞれ，炭酸プロピレン中の $NaPF_6$ 濃度が 0.5, 1, 2, 3 M の時の結果を表している．この結果より全ての濃度において右上がりの傾向が見られた．曲線の実数軸切片の座標が溶液抵抗の値を示し，これを読み取ると，0.5 M での抵抗は 13 Ω，1 M では 10 Ω，2 M では 12 Ω，3 M では 15 Ω となった．$NaPF_6$ を含まない炭酸プロピレンのみの場合には，絶縁体であり，この図のスケールよりも大きな抵抗値(106Ω)となり挙動も不安定であった．

インピーダンス測定における抵抗値，電極面積，電極間距離から各液体の電気伝導度を算出すると，0.5 M の時 58 mS cm^{-1}，1 M で 75 mS cm^{-1}，2 M で 63 mS cm^{-1}，3 M で 50 mS cm^{-1} という値が得られた．この電気伝導度と炭酸プロピレン中の $NaPF_6$ 濃度との関係を Fig. 2 に示す．この図より $NaPF_6$ を含まない時の炭酸プロピレンの電気伝導度はほぼ 0 と考えると，$NaPF_6$ を 1 M 相当まで添加していく際には電気伝導度は増加するが，それ以上の $NaPF_6$ の濃度を添加すると，電気伝導度は徐々に減少する事が判明した．

3.2 ボルタモグラム測定

この電解液におけるナトリウムの電析電位を調べるために，ボルタモグラム測定を行った結果を Fig. 3 に示す．グラフの横軸が白金擬似参照電極に対する電位，縦軸が電流密度である．－1.0 V からカソード側に電位を走査すると，－3.0 V 付近から還元電流が流れ始め，－4.0 V までの範囲で急激に増加し，－4.0 V における値は約－50 A m^{-2} であ

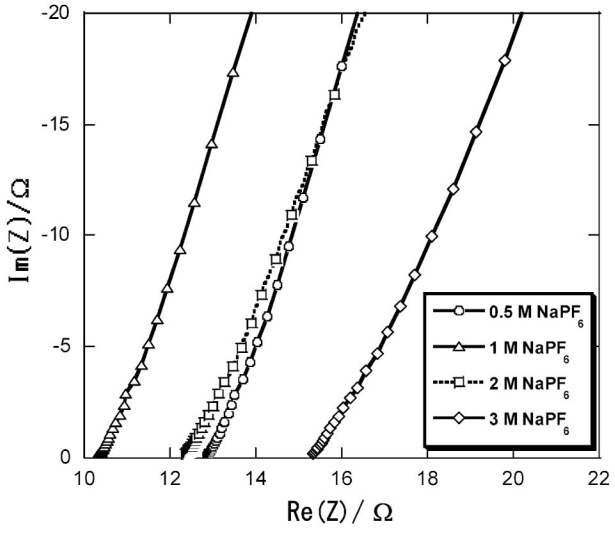


Fig. 1 Nyquist plot of impedance measurement in propylene carbonate containing $NaPF_6$.

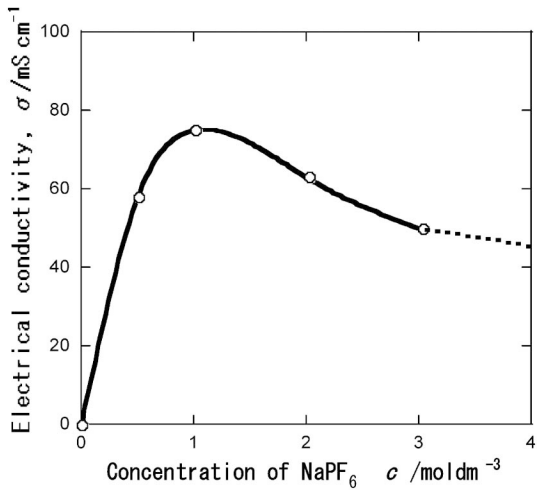


Fig. 2 Relation between electrical conductivity and $NaPF_6$ concentration in propylene carbonate.

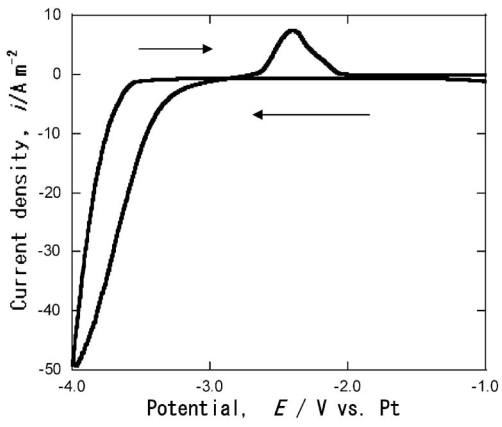


Fig. 3 Voltammogram on glassy carbon electrode in propylene carbonate containing 1 M $NaPF_6$.

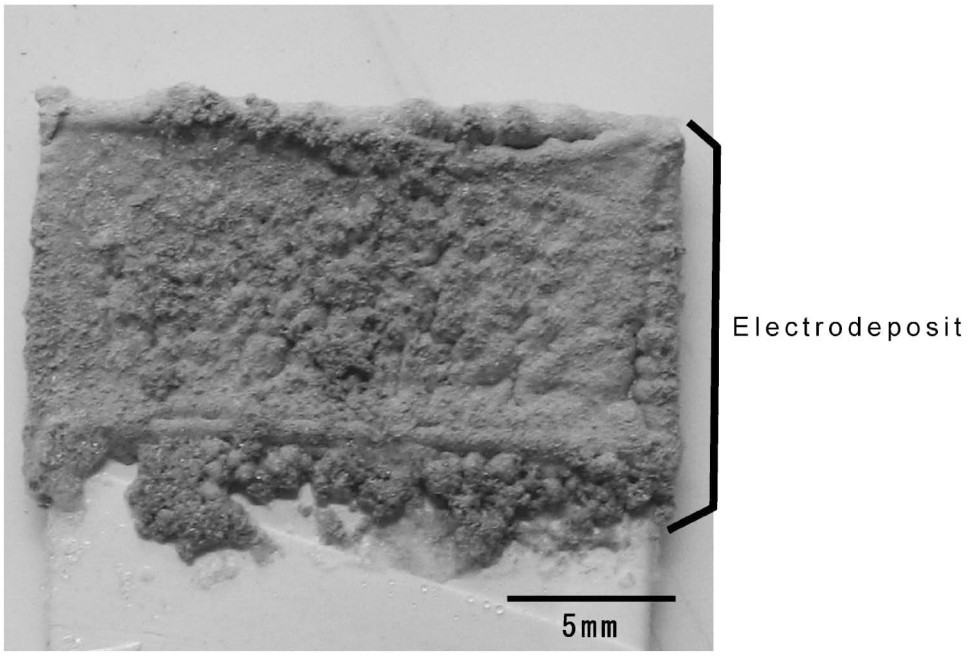


Fig. 4　Photograph of electrodeposit on a glassy carbon electrode after electrolysis for 7.2×10^3 s.

った．−4.0 V で電位走査方向を反転させるとカソード電流は減少し，−3.6 V でほぼ 0 となった．還元電流が流れていた間，電極上には灰色の電析物が確認された．さらにアノード側へ電位を走査すると，−2.8 V から酸化電流が流れ始め −2.4 V で最も大きな値約 8 A m^{-2} となり，その後再び減少し −2.0 V でほぼ 0 となった．このときの電極上の灰色の電析物は一部溶解するものと，溶解せずに剥離するものが認められた．

3.3　電解精製実験

338 K で 4.0×10^2 A m^{-2} の定電流電解中は，電解初期に電位が −5 V 付近まで変化したが，その後 −4 V 程度で一定の値となった．電解中のグラッシーカーボン上には銀白色の析出物が確認された．対極の金属ナトリウムでは表面酸化物によって光沢の無かった灰色の表面が，電解の進行に伴いはがれ落ち，金属光沢の面が観察された．電解終了後に電解液から引き上げたグラッシーカーボン電極の写真を Fig. 4 に示す．電析物表面は金属光沢のない比較的凹凸の大きな表面状態であった．電析物を溶解した溶液の ICP 発光分光分析では，殆どがナトリウム成分であり，不純物として微量のリンが検出された．

同じ操作の電解実験を行い，実験後の銀白色の電析物が付着したグラッシーカーボン電極を金属の融点より高い 373 K の流動パラフィン中に浸漬したところ，電極上の電析物の中から金属光沢を持つ液体の粒があらわれ，電析物の内部に金属相がある事が確認された．

4.　考　　察

$NaPF_6$ を含有する炭酸プロピレン液の電気伝導度は，1 M の $NaPF_6$ 濃度で最大となり，その前後の濃度ではより低い値を示した．この傾向は，リチウムイオン電池に関する研究における炭酸プロピレンなどの有機溶媒やイオン液体中に，$LiPF_6$ をはじめとするリチウム塩を添加した時の挙動に似ている．これは，電解質濃度の増加に伴い液中のイオンの数が増加するため，Li 塩を加えることで，ある程度は電気伝導度が増大する．しかし，Li 塩の添加により電解液の粘性が増大するため，より高濃度の Li 塩濃度では電解液中電気伝導度が低下に転じると考えられている[6]．今回の実験においては，塩が $NaPF_6$ であるが，同様な現象が起きたものと考えられる．目視による観察においても，$NaPF_6$ 濃度 1 M 以上において，塩の添加とともに液の撹拌が起こりにくくなり粘性が大きくなるのを確認した．この電気伝導度の算出結果より，最も電気伝導度が大きくなるのは 1 M 付近であり，この濃度が以後の電解実験に用いる際の適切な濃度であると判断した．

ボルタモグラムの測定結果では，1 組の還元および酸化ピークが確認できた．電解液中に存在するカチオン種はナトリウムイオンのみであることから，−3.0〜−4.0 V の範囲で見られた還元電流はナトリウムイオンが金属ナトリウムに還元する反応に対応し，試料極上の電析物はナトリウムであると考えられる．しかし，酸化ピークが見られた −2.4〜−2.8 V において電析物は溶解よりも剥離が優先して起こった．これは，−3.0〜−4.0 V で電析したナトリウムが，電析後すぐに溶液中に僅かに存在する水分や酸素と反応し，表面に酸化物を形成したためであると考えられる．酸化物となったナトリウムは，−2.0 V より貴側の電位においても溶解する事はないが，内側のナトリウム金属の溶解に伴い外側の酸化物も剥離したものと考えられる．

電解実験における電析物を全て水に溶解し，その Na^+ の濃度を定量する事で Na 電析量を算出し，電解中の電気量との比を求めたところ，Na 電析の電流効率は 95％であった．

電析したナトリウムの表面は灰色であり，金属光沢が見られなかったことから，上述のようにナトリウムの一部が溶液中にわずかに存在する酸素や水分と反応し，酸化物などの化合物に変化したものと推測される．また酸化物と思われる電析物は電極から離れ電解液中に分散したものもあり，電解後に一部回収できない灰色の電析物があった．したがって電流効率における残りの5%は，副反応よりも電極から離れたため回収しきれなかったものに相当すると考えられる．

定性分析の結果，ナトリウムの他にリンが検出されたが，これは電析物の凹凸が比較的大きいため，電極から除去しきれなかった電解液に由来するものと推測される．凹凸が多い表面では酸化物に変化する割合も大きくなるため，今後は，電析形態をより平滑なものに改善する事を検討したい．

以上のように $NaPF_6$ を含有する炭酸プロピレン液を用いることで，アノードにおける金属ナトリウムの溶液への溶解反応とカソードにおける電解液中のナトリウムイオンが還元され金属ナトリウムとなる電解精製反応の進行を確認する事ができた．

5. 結　　論

(1) 炭酸プロピレンは，溶液中の電解質 $NaPF_6$ の濃度が1 M のときに最も高い電気伝導度を示し，それ以上の濃度では，粘性が大きくなるため電気伝導度は低い値を示す．

(2) ボルタモグラム測定によりナトリウムの電析は約 −3.0 V(vs. Pt)より卑な電位で進行し，−2.6 V より貴な電位でナトリウムの溶解反応が起こることがわかった．

(3) 電流密度 4.0×10^2 A m^{-2}，338 K における電解実験において，金属ナトリウムの溶解反応およびナトリウムイオンの電析反応を確認した．電析ナトリウムの一部は電解液中の水分と反応し酸化物を形成したため，全てを金属ナトリウムとして回収する事は困難であった．

本研究の一部は，NEDO 技術開発機構(産業技術研究助成：08B44001)のもとで行われたものである．関係者各位に心より御礼申し上げます．

文　　献

1) T. Oshima, M. Kajita and A. Okuno: Int. J. Appl. Ceram. Technol. **1**(2004) 269.
2) NGK review **60**(2004) 38.
3) A. Atsumi: Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers **82**(2007) 638.
4) H. Hayashi, M. Ueda and T. Ohtsuka: Collected Abstracts of the 2008 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals(2008) p. 337.
5) H. Hayashi, M. Ueda and T. Ohtsuka: Collected Abstracts of the 2009 Spring Meeting of the Japan Inst. Metals(2009) p. 396.
6) Y. Matsuda, Z. Takehara and Z. Ogumi: *Denchi-binran* 3rd edition, (Maruzen, 2001) p. 256.