

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18253

研究課題名(和文)多価金属の安全な電解析出を実現する配位型電解液の創製と次世代電池への展開

研究課題名(英文)Creation and development to the next generation battery of coordinated electrolyte which achieves safe electrodeposition of multivalent metal

研究代表者

北田 敦 (Kitada, Atsushi)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：30636254

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：次世代電池負極材料として注目される多価金属を安全に電析できる技術として、安全な室温マグネシウム電析のための電解液、すなわち未配位のフリーグライムをなくし揮発性と酸化耐性をさらに向上させた「グライム配位型電解液」を開発した。この電解液中での電気化学的活性種を解明した。また、アルミニウムの系について電気化学活性種の有無を調査した。その結果、グライムの種類によって電気化学活性種が大きく影響を受けると結論した。このほか、当初の目的を上回る成果としてクラウンエーテルと超酸化カリウムからなるイオン液体「状態」、及びクラウンエーテルを配位したヒドロニウムイオンを用いるヒドロニウム溶媒和イオン液体を発見した。

研究成果の概要(英文)：Multivalent metals are regarded as negative electrode materials for next generation battery. We developed safe electrodeposition baths, "glyme coordinated electrolytes" which do not have free glymes or uncoordinated glymes. Less volatility and higher oxidative stability has been achieved. The electrochemically active species in the electrolyte was elucidated both in the magnesium and aluminum electrodeposition baths. We concluded that electrochemically active species are largely affected by the kind of glymes. Additionally, as the outcome in which the first purpose is exceeded, an ionic liquid "state" which consists of crown ether coordinated potassium and superoxide anion and hydronium solvate ionic liquid using crownether-coordinated hydronium ion were discovered.

研究分野：無機材料科学

キーワード：多価金属電池、マグネシウム、アルミニウム、室温電析、電気化学的活性種、グライム、クラウンエーテル、イオン液体

様式 C - 19、F - 19、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

。気めっきのほかに、広い意味で金属電池の充放電反応もカバーする。蓄電池市場では、発展のめざましい電気自動車やモバイル電子機器に搭載する電池の高エネルギー密度化が要求されている。負極材料では、現行のリチウム二次電池のグラファイト負極より理論容量が1桁大きい単体金属すなわちリチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)が候補である(Table 1)。

Table 1. 負極材料の性能比較

材料	標準電極電位 (V vs. SHE)	理論容量	
		(Ah kg ⁻¹)	(Ah L ⁻¹)
Li	-3.05	3860	2060
Mg	-2.36	2200	3839
Al	-1.68	2979	8042
C	-2.71	372	833

民生用電析技術では一般に、「室温で安全に」金属を電解析出できることが必要である。金属リチウム負極は、過去に商品化されたものの、充電時の樹枝状結晶成長(デンドライト形成)により、正極とショートを起こし発火する事故が報告され、高い安全性が保証されていない。したがって、高エネルギー密度蓄電池の候補として、資源豊富なマグネシウムイオン(Mg²⁺)やアルミニウムイオン(Al³⁺)などの多価カチオンが正極-負極間の電解液中を伝導するタイプの、次世代多価金属電池も新たに開発する必要がある。

金属リチウムと同様に低い電極電位をもつMgやAl(表1, Mg: -2.36 V, Al: -1.68 V)は、熱力学的に水溶液から電解析出ができない。そのため、電解液には非水溶媒を用いる必要がある。しかし検討されている溶媒の沸点は100以下で揮発性・引火性が高いために安全でない。またこれまでに正

常な動作が確認されている多価金属蓄電池のプロトタイプは、動作電圧がリチウム電池の半分以下である(Mg系で約1.0~1.2 V (D. Aurbach *et al.*, *Nature*, **407**, 724 (2000)), Al系で約0.8~1.0 V (L. A. Archer *et al.*, *Chem. Commun.*, **47**, 12610 (2011)))。これでは実用は程遠い。

金属Mgと金属Liの標準電極電位を比較すると、動作電圧が3VのMg電池は原理的には可能である。しかし、図1に示すように、沸点が100以上で揮発性が低く、かつ5V以上の電位範囲で安定な電解液は現在ない。次世代の多価金属電池の実用化には、室温での金属電析に関する深い理解と、モデル電解液の構築が重要である。

2. 研究の目的

次世代電池負極材料として注目される多価金属(マグネシウム、アルミニウム)を安全に電析できる技術として、揮発性が低くかつ室温において電気化学的に活性な化学種を含む電解液を探索・開発する。

3. 研究の方法

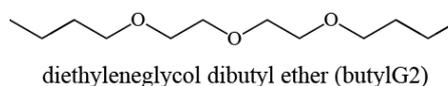
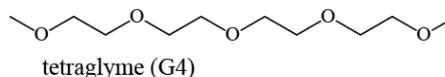
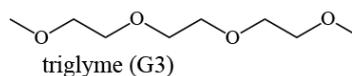
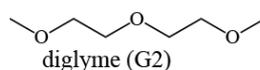


Fig. 1 用いたグライムの構造

マグネシウム系電解液の原料には、溶質としてMg(Tf₂N)₂を、溶媒としてグライム類(図1)を、さらに支持電解質としてアミド系イオン液体(PP13-Tf₂N)を選択することで揮発性や導電率の改善を試みた。電解

液の揮発性には電解液中の「フリーグライム（電解質イオンに配位していないグライム溶媒分子）」が大きく関わっている。そこで、モル比を $\text{Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2:\text{PP13-Tf}_2\text{N}:\text{グライム} = 1:7:8$ とし、カチオン種の合計物質量と、グライムの物質量を等しくした混合電解液を作製した。なお参照極として Mg 棒を Grignard 電解液に浸漬したものを使用し、バイコールガラスで液絡した。これはアミド塩を含む電解液に直接 Mg 棒を浸漬した場合、何らかの皮膜形成によって電極電位が安定しないためである。

アルミニウム系電解液の原料として、電解液はモル比が $\text{AlCl}_3:\text{グライム類} = 1:5$ となるように調製した。この電解液に直接 Al 板を浸漬した場合、電極電位は安定であったので、これを擬似参照極として使用した。

4. 研究成果

初年度は安全な室温マグネシウム電析のための電解液として、マグネシウムアミド塩 ($\text{Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2$) - イオン液体 ($\text{PP13Tf}_2\text{N}$) - グライム (G2, G3, G4) のモル比 1:7:8 混合電解液を作製した。このモル比は、適度な流動性と導電率を維持しながら、マグネシウムカチオン及びイオン液体の構成カチオンが全てグライムによって配位されることで、未配位のフリーグライムをなくし揮発性と酸化耐性をさらに向上させるために考案した。この「グライム配位型電解液」から、室温で金属マグネシウムを平滑に電析できることを確認した。また、この電解液中でマグネシウムイオンはグライムに配位された構造をもつ錯カチオンであることを突き止めた。マグネシウム塩-イオン液体のみの系では、マグネシウムイオンは Tf_2N アニオンによって配位された錯アニオンであり、室温での電気化学的活性が極めて低いことがわかっている。このことから、配

位構造の適切な変換により電気化学的活性を改善できるということを結論した。

このほか初年度は、アルミニウム塩 (AlCl_3) - グライム (G2, G3, G4, BG2) の 2 元系について電気化学活性種の有無を調査した。その結果、少なくとも 60°C 以下の温度では、グライムの種類によって電気化学活性種が異なり、G2 のみでしか金属アルミニウムが電析できないことを明らかにした。ラマン分光測定の結果、いずれのグライム電解液においても同様のアルミニウム-グライム錯カチオンの存在が示唆された。よって、電気化学的活性はグライムの酸素数やアルキル側鎖に大きく影響を受けると結論した。これは、リチウムやマグネシウムでは見られない現象である。

最終年度は、アルミニウム-グライム-イオン液体の系にチャレンジし、グライム配位型電解液の作製に一定の成功を見た。このほか、当初の目的を上回る成果として、すべての溶媒を配位させるというコンセプトに基づき、クラウンエーテルと超酸化カリウムからなるイオン液体「状態」、及びクラウンエーテルを配位したヒドロニウムイオンを構成カチオンとするヒドロニウム溶媒和イオン液体の発見に至った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. Electrochemically Active Species in Aluminum Electrodeposition Baths of $\text{AlCl}_3/\text{Glyme}$ Solutions
A. Kitada, K. Nakamura, K. Fukami, K. Murase
Electrochim. Acta, **211**, 561-567 (2016).

査読あり

2. Room Temperature Magnesium Electrodeposition from Glyme-Coordinated Ammonium Amide Electrolytes
A. Kitada, Y. Kang, K. Matsumoto, K. Fukami, R. Hagiwara, and K. Murase
J. Electrochem. Soc., **162**, D389-D396 (2015).

査読あり

3. An Ionic Liquid Consisting of Crown Ether-Coordinated Hydronium Cation and Amide Anion

S. Takeoka, A. Kitada, K. Fukami, and K. Murase

ECS Transactions, **75**, 239-244 (2016).

査読なし

〔学会発表〕（計 17 件）

[1] Shota Inoguchi, Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, Kuniaki Murase

Additive-Free Smooth Electrodeposition of Cadmium from Concentrated Aqueous Solution Containing An Amide

Kyoto International Forum for Environment and Energy (KIFEE), P2

同志社大学今出川キャンパス 2017/3/9

[2] 濃厚水溶液からの金属カドミウム電析
井口翔太, 北田 敦, 深見一弘, 邑瀬邦明
関西電気化学研究会#P05

大阪府立大学中百舌鳥キャンパス

2016/12/10

[3] 竹岡 駿、北田 敦、深見 一弘、邑瀬 邦明
クラウンエーテル包摂ヒドロニウムをカチオンとする酸性イオン液体

An Acidic Ionic Liquid Using A Crownether Coordinated Hydronium Cation

第 7 回イオン液体討論会 P022

金沢市文化ホール 2016/10/25

[4] 北田 敦、竹岡 駿、深見 一弘、邑瀬 邦明

包摂ヒドロニウムをカチオンとする酸性イオン液体

An Acidic Ionic Liquid Using Coordinated Hydronium as Cations

第 7 回イオン液体討論会 1012

金沢市文化ホール 2016/10/24

[5] Yukiya Kato, Atsushi Kitada, Kazuhiro

Fukami, Kuniaki Murase

Effect of Supporting Electrolytes on

AlCl₃/Diglyme Aluminum Electrodeposition Bath

PRiME 2016, E04-1644

Honolulu, Hawaii, USA 2016/10/5

[6] Shun Takeoka, Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, Kuniaki Murase

Ionic Liquids Consisting of Crown Ether-coordinated Hydronium Cation and Amide Anion

PRiME 2016 L02-3475

Honolulu, Hawaii, USA 2016/10/4

[7] Shun Takeoka, Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, Kuniaki Murase

An Ionic Liquid Consisting of Hydronium Cation Encapsulated by Crown Ether and An Amide Anion

GDCh Electrochemistry 2016, J007

Goslar, Germany 2016/9/26

[8] Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, Kuniaki Murase

Room Temperature Electrodeposition of Metallic Magnesium and Aluminum using Glyme-Based Electrolytes

GDCh Electrochemistry 2016, A044

Goslar, Germany 2016/9/26

[9] 加藤有紀也、中村佳、北田敦、深見一弘、邑瀬邦明

グライム類を用いた室温アルミニウム電析浴における電気化学的活性種

表面技術協会 第 134 回講演大会 1B-28

東北大学 2016/09/01

[10] 竹岡駿、北田敦、深見一弘、邑瀬邦明
クラウンエーテル包摂ヒドロニウムイオン

を用いた新規イオン液体の合成

電気化学会第 83 回大会 1B29

大阪大学 2016/03/29

[11] Shun Takeoka, Atsushi Kitada, Kazuhiro

Fukami, Kuniaki Murase

Synthesis of an ionic liquid with hydronium cation encapsulated by crownether.

Pacificchem 2015, 222

Honolulu, Hawaii, USA 2015/12/18

[12] 中村 佳, 北田 敦, 深見一弘, 邑瀬邦明

高沸点エーテル系溶媒を用いたアルミニウムめっき

表面技術協会関西支部第 17 回関西表面技術フォーラム #5

甲南大学ポートアイランドキャンパス

2015/11/26

[13] Kai Nakamura, Atsushi Kitada, Kazuhiro

Fukami, Kuniaki Murase

Characterization of AlCl₃ / Diglyme Solution for Aluminum Electrodeposition

ISE 66th annual meeting S07-016

Taipei, Taiwan 2015/10/07

[14] Atsushi Kitada, Yuu Kang, Kai Nakamura,

Kazuhiro Fukami, Kuniaki Murase

Room Temperature Electrodeposition of Elemental Magnesium and Aluminum from Glyme-Based Electrolytes

ISE 66th annual meeting, ise151708

Taipei, Taiwan 2015/10/07

[15] 中村 佳, 北田 敦, 深見一弘, 邑瀬邦明

難揮発性グライム浴からの室温アルミニウム電析

資源・素材学会平成 27 年度秋季大会 PY-27

愛媛大学城北キャンパス 2015/09/08

[16] 北田 敦, 邑瀬邦明

難揮発性電解液を用いた金属アルミニウムまたは金属マグネシウムの室温電析

電気化学会電池技術委員会 第 93 回新電池構想部会

大阪府立大学 I-site なんば 平成 27 年 10 月 30 日

[17] 北田 敦

難揮発性電解液を用いた金属マグネシウムとアルミニウムの室温電析

資源・素材 2015(松山)若手研究者による素材研究の展開(III)

愛媛大学城北キャンパス

平成 27 年 9 月 9 日

〔図書〕(計 1 件)

①北田 敦, 邑瀬邦明

難揮発性電解液を用いた金属アルミニウム

または金属マグネシウムの室温電析、

電池技術, 第 28 巻 165-174 (2016).

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

http://www.echem.mtl.kyoto-u.ac.jp/index_kitada.html

6 . 研究組織

(1)研究代表者

北田 敦 (KITADA, Atsushi)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 30636254

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし