

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K21288

研究課題名（和文）革新的高出力を可能にするコンバージョン反応によるアルミニウム二次電池の創製

研究課題名（英文）Construction of rechargeable aluminum battery by conversion reaction that enables innovative high power density

研究代表者

知久 昌信 (Chiku, Masanobu)

大阪府立大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：20582399

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）：リチウムイオン二次電池を代替するために、高い出力密度を持つアルミニウム二次電池の構築を試みた。これまでに報告例がある挿入脱離型の正極材料ではなく、コンバージョン型の反応を正極反応に使用した。様々な遷移金属ハロゲン化物を試みたところ、塩化銅とフッ化銅が正極材料として機能することを見出した。これらの正極を用いてアルミニウム二次電池を構築したところ、出力密度の向上とエネルギー密度の向上を同時に達成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二次電池は様々な携帯型電子機器だけではなく、二酸化炭素の排出抑制に効果的な電気自動車の重要な部品である。二次電池のエネルギー密度と出力密度の向上は電気自動車の航続距離の増加や出力の増加に不可欠である。さらに本研究で用いたアルミニウム二次電池は地球上で限られた量しか埋蔵されていないリチウムと比較して多量に存在するアルミニウムを用いており、資源の限られた日本において産業として二次電池を生産するために重要な発見であるといえる。

研究成果の概要（英文）：We tried to construct an aluminum secondary battery with high power density to replace the lithium ion secondary battery. Instead of the insertion type positive electrode material reported so far, a conversion type reaction was used for the positive electrode reaction. Various transition metal halides were investigated and found that copper chloride and copper fluoride functioned as positive electrode materials. We constructed an aluminum secondary battery using these positive electrodes and succeeded for improvement in output density and energy density at the same time.

研究分野：化学

キーワード：アルミニウム二次電池 コンバージョン型正極 塩化銅

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

従来の二次電池と比較して飛躍的に高い性能を示すリチウムイオン二次電池により携帯型電子機器の高性能化や電気自動車の普及などが進んだが、これらのさらなる高性能化の為に高い性能と安全性を両立した二次電池が不可欠である。そのためには、リチウムイオン二次電池は理論容量とほぼ同程度まで進化しているため、全く異なる動作原理による蓄電デバイスの開発が必要である。申請者は一価のカチオンになるリチウムの代わりに多価のカチオンになる金属を負極に用いた多価カチオン二次電池の開発を試みた。多価カチオン二次電池用負極材料には二価のカチオンになるマグネシウムが広く用いられている。一方で三価のカチオンになるアルミニウムは体積当たりでもっとも高い容量をもつ材料であり、高容量の次世代電池用負極材料として有望である。また、アルミニウムは非常に広く使用されている材料であることから入手が容易で埋蔵地域も広く存在している。さらにリチウムやマグネシウムと比較して融点も高く安全である。このような様々な利点を持つアルミニウム二次電池であるが、実現するためには二つの大きな問題点が存在する。一つ目は金属アルミニウムを可逆に析出溶解可能な電解液の開発、二つ目はアルミニウムイオンを貯蔵できる正極材料の開発である。本研究では正極材料の開発について、これまでに試みられているインサージョン型ではなく、コンバージョン型正極の開発を行った。

2. 研究の目的

コンバージョン型の反応を用いたアルミニウム二次電池用正極材料の開発を行う。二次電池の性能をエネルギー密度と充放電サイクル特性の点で評価を行う。

3. 研究の方法

ポリイミド (PI) の 1-メチル-2-ピロリドン (NMP) 希薄溶液の調製

I.S.T 製 Pyre-M.L. ポリイミドワニス を適量取り、NMP (和光純薬工業、有機合成用 超脱水) を適量加えて、ポリイミドワニスの希薄溶液を得た。この溶液をあらかじめ重さの測っておいたモリブデン (Mo 株式会社ニラコ 厚さ 0.1 mm) 板上に 100 μ L 滴下し、100 $^{\circ}$ C で 1.5 時間、230 $^{\circ}$ C で 0.5 時間加熱して再び Mo の重さを測った。Mo の質量変化から、ポリイミドワニスの希薄溶液を 100 μ L 滴下したときに得られる PI 量が得られた。これを参考に、この溶液 1 mL をさらに NMP で薄め、100 μ L 滴下したときに含まれる PI が 1 mg になる溶液を得た。これを以下の実験で結着剤として用いた。

ペーストの作製

Ar を充填したグローブボックス内で、導電材であるケッチェンブラック (KB ライオン株式会社) を乳鉢に 5 mg 量り取り、アルミナ乳棒で一定回数すりつぶしてスパチュラで塊をほぐした後、正極活物質を 44 mg 量り取って加え、再び乳棒ですりつぶした。一定回数すりつぶした後、スパチュラで全体をほぐし、再び乳棒で一定回数すりつぶした。この混合粉末をスクリュウ管に 49 mg 量り取り、脱水 NMP を 3 mL 加えた。スクリュウ管をグローブボックスから取り出し、超音波処理を 15 分間行なって粉末を分散させた。この溶液に PI 溶液を 400 μ L 滴下して超音波処理を 15 分間行い、ペーストを作製した。

電極の作製

作製したペーストを Mo 板に 50 μ L 滴下し、マントルヒーターで加熱することにより、溶媒乾燥 (100 $^{\circ}$ C で 1.5 時間) および PI の熱硬化 (230 $^{\circ}$ C で 0.5 時間) を行った。このようにして得た電極を正極とした。

電解液の調製

Ar を充填したグローブボックス内で、ジプロピルスルホン (DPSO₂ 東京化成、D1171) をガラスカップ中に 0.45 g 量り取り、トルエン (TOL 和光純薬工業、有機合成用 超脱水) を 0.138 g 加えて粘性を低下させ、これに塩化アルミニウム (AlCl₃ 東京化成、A1831) を溶解させたものを電解液とした。モル比が DPSO₂ : AlCl₃ : TOL = 10:1:5 となるよう混合した。

電気化学測定セルの作製

Ar を充填したグローブボックス内で、電解液の入ったガラスセルに、Mo 集電体・正極・セパレータ (ガラス繊維ろ紙 ADVANTEC 直径 21 mm) ・1000 番のエメリーペーパーで表面を研磨したアルミニウム板 (株式会社ニラコ 厚さ 0.2 mm、直径 14 mm)、Mo 集電体を重ね、ワンサイズ小さなガラスセルを重しとして上から挿入し、さらにシリコン栓およびテフロンテープをすることでガラスセルを密閉した。このセルを、外部と導通の取れるようにした褐色の遮光瓶に入れ、密閉したものを電気化学セルとした。

4. 研究成果

図1にはCuCl、CuCl₂、FeCl₂を用いた電極のサイクリックボルタンメトリー(CV)を示している。銅を用いた電極では明確に酸化還元ピークを確認することができた。一方で塩化鉄を用いた電極では酸化還元電流を確認することはできなかった。その他の遷移金属塩化物も同様にCV測定したところ、塩化コバルトのみ低い電流密度で酸化還元反応を生じることが示されたが、ニッケル、マンガン、バナジウムなど他の3d金属元素の塩化物では電気化学反応が観察されなかった。CuCl₂電極では1.8 V vs. Al/Al³⁺付近に酸化ピークと0.8 V, 1.6 V vs. Al/Al³⁺付近に還元ピークが確認された。サイクルを重ねると1.6 V vs. Al/Al³⁺付近の還元ピークは徐々に減少していったことから、0価~1価の酸化還元は1.8 V vs. Al/Al³⁺付近の酸化ピークと0.8 V vs. Al/Al³⁺付近の還元ピークが対応していると考えられる。0~2.5 V Al/Al³⁺の範囲のCV測定では銅の価数を二価にまで酸化することは困難であると予想される。

図2にはCuClとCuCl₂を用いた電極の充放電カーブを示す。どちらの電極でも初期放電容量は大きく、特にCuCl₂を用いた電極では理論容量(399 mAh g⁻¹)とほぼ同程度の370 mAh g⁻¹を示した。一方でCuClを用いた電極では一価の銅を用いていることから放電容量は半分程度となった。このように比較的大きな初期放電容量を示したものの、充電容量はどちらの電極も100 mAh g⁻¹以下であり、2サイクル目以降の放電容量も同程度であった。これは充電のカットオフ電圧が2Vでは不十分であることを示している。

2サイクル目以降の放電容量が大きく減少する問題を解決するために、掃引範囲を広げたCVを測定した(図3)。その結果、2.7 V vs. Al/Al³⁺付近に新たな酸化ピークを確認することができた。この結果から充電のカットオフ電圧を大きくすることでサイクル特性の改善が可能であると考え、カットオフ電圧を4Vにして充放電測定を行ったところ、2サイクル目以降の放電容量が大幅に改善されることが判明した(図3)。

さらなるサイクル特性の改善を目指し、CuCl₂をボールミリングにより微細化することで表面積を増加させることを試みた。図4aにはボールミリングの時間による粉末X線回折測定の結果を示している。ボールミリングの時間が増加するごとにピークが低くなっていることから、粒子が微細化していることが確認できる。0.5, 4, 12時間ボールミリングしたCuCl₂を用いて電極を作製して充放電試験を行ったところ、4時間のボールミリングが最も効果的にサイクル特性を改善することが示された。一方で12時間ボールミリングした電極では充電途中で電圧が上昇しなくなる現象が確認された。これは微細化が進み表面積が大きくなりすぎると電解液の分解反応と電極の充電反応が競合し、一定電圧以上では電解液の分解が優先的に進行してしまうと考えられる。

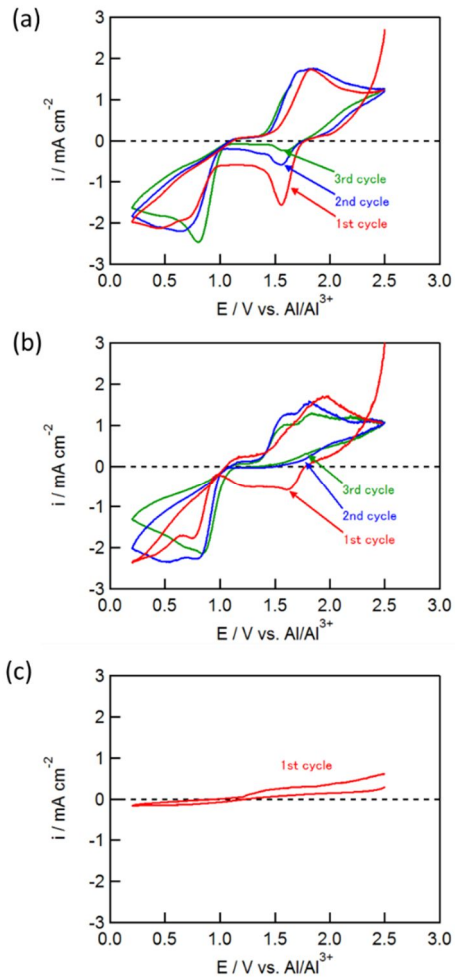


図 1 (a) CuCl_2 、(b) CuCl 、(c) FeCl_2 を用いた電極のサイクリックボルタンメトリー

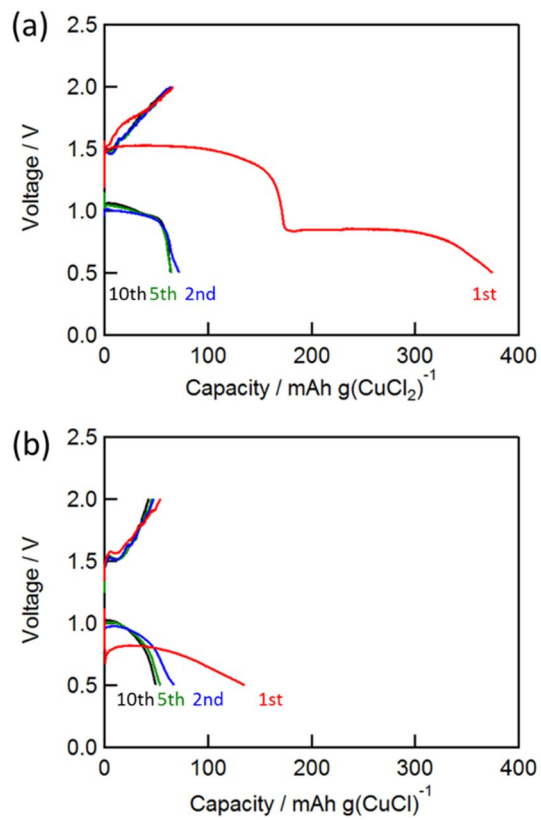


図 2 (a) CuCl_2 、(b) CuCl 電極を用いた電池の充放電試験

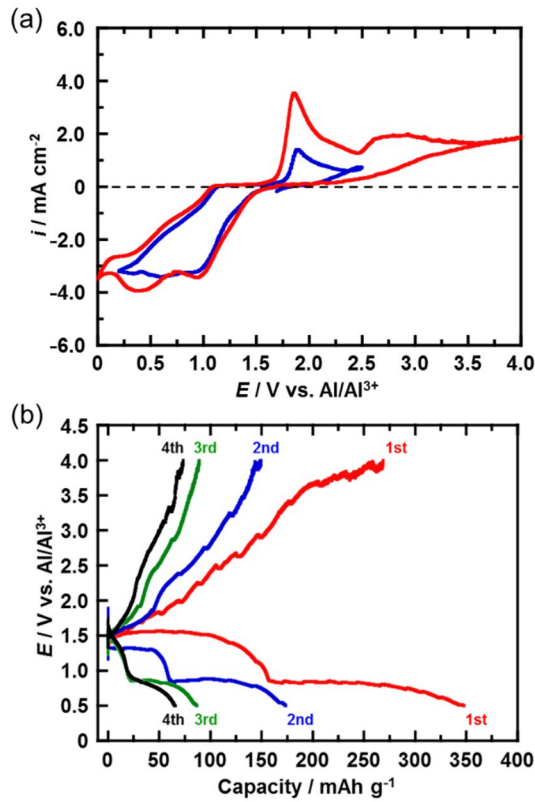


図3 CuCl_2 を用いた電極の(a)掃引範囲を広げたサイクリックボルタンメトリー、(b)カットオフ電圧を4Vに設定した充放電試験結果

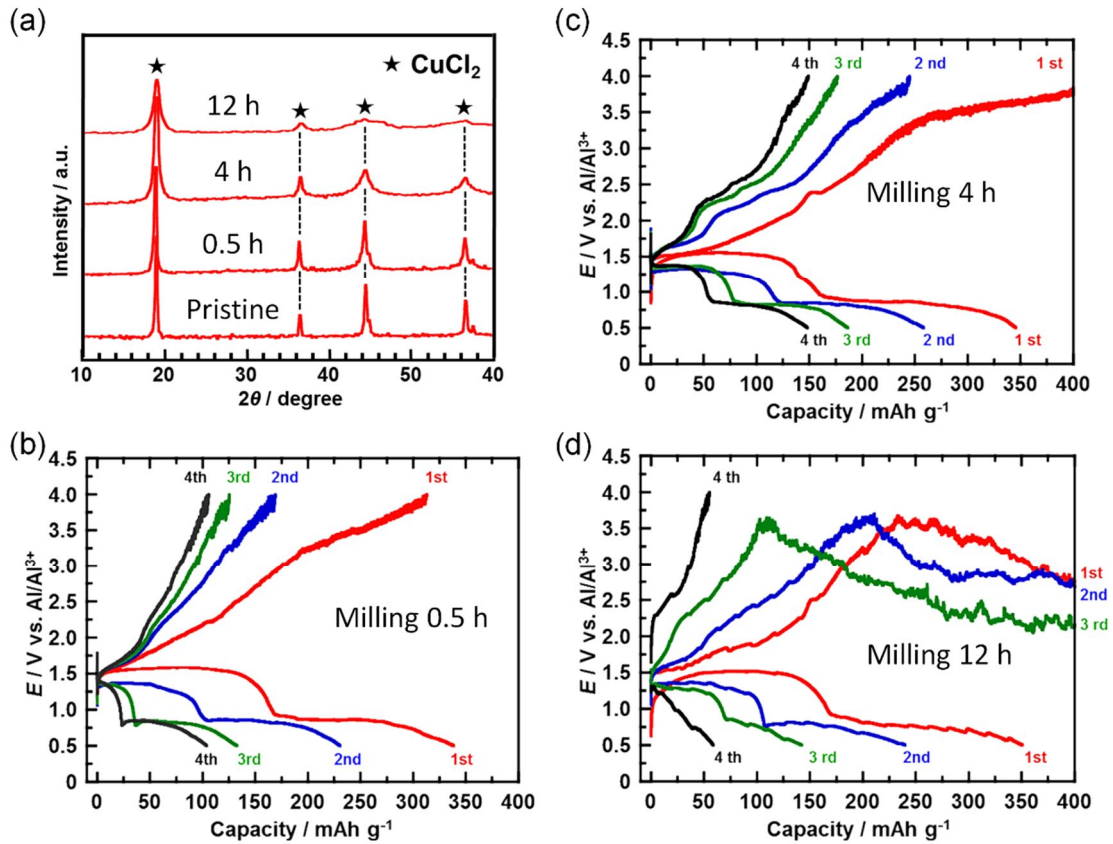


図4 (a)ボールミリングにより微細化した CuCl_2 の粉末 X線回折測定結果 (b)0.5時間、(c)4時間、(d)12時間ボールミリングした CuCl_2 による充放電試験結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masanobu Chiku, Shota Matsumura, Hiroki Takeda, Eiji Higuchi, Hiroshi Inoue	4. 巻 164
2. 論文標題 Aluminum bis(trifluoromethanesulfonyl)imide as a Chloride-free Electrolyte for Rechargeable Aluminum Batteries	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 A1841, A1844
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/2.0701709jes	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 島本尚輝, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史
2. 発表標題 Al(TFSI) ₃ を用いたアルミニウム二次電池用電解液の水分による特性変化
3. 学会等名 2018年度電気化学会関西支部第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 ジメチルスルホンを用いた電解液における金属アルミニウムの析出形態と溶解の過電圧との関係性
2. 発表標題 三宅拓実, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長尾洋志, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史
2. 発表標題 酸化鉄()を用いたアルミニウム二次電池用正極材料の開発
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田 一涵, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史
2. 発表標題 アルミニウム二次電池用アモルファス二酸化マンガン正極の作製と評価
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 長尾洋志, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史
2. 発表標題 Fe2O3を正極活物質として用いたアルミニウム二次電池の作製
3. 学会等名 2017年度電気化学会関西支部第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田 一涵, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史
2. 発表標題 アルミニウム二次電池正極材料アモルファス二酸化マンガンの合成と電気化学的特性
3. 学会等名 2017年度電気化学会関西支部第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 知久昌信, 島本尚輝, 樋口栄次, 井上博史
2. 発表標題 Al(TFSI)3を用いたアルミニウム二次電池用電解液の特性と添加物の検討
3. 学会等名 第58回電池討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yihan Tian, Eiji Higuchi, Masanobu Chiku, Hiroshi Inoue
2. 発表標題 Amorphous Molybdenum Trioxide Positive Materials for Rechargeable Aluminum Batteries
3. 学会等名 Joint Symposium of Asia Five Universities (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yihan Tian, Eiji Higuchi, Masanobu Chiku, Hiroshi Inoue
2. 発表標題 Fabrication of Amorphous Molybdenum Trioxide Positive Electrodes and Their Application for Rechargeable Aluminum Batteries
3. 学会等名 The 9th Asian Conference on Electrochemical Power Sources 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田一涵, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史
2. 発表標題 アモルファス二酸化マンガンを用いたアルミニウム二次電池用正極の作製と評価
3. 学会等名 第5回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Shota Matsumura, Eiji Higuchi, Masanobu Chiku, Hiroshi Inoue
2. 発表標題 Development of Novel Electrolyte for Rechargeable Aluminum Battery with a Wide Potential Window
3. 学会等名 PRIME 2016 (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 松村祥太, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史
2. 発表標題 10 V以上の電位窓を有するアルミニウム二次電池用新規電解液の開発
3. 学会等名 第6回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 知久昌信, 松村祥太, 樋口栄次, 井上博史
2. 発表標題 可逆な負極反応と広い電位窓を実現するアルミニウム二次電池用電解液の開発
3. 学会等名 第57回電池討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 松村祥太, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史
2. 発表標題 10 V以上の電位窓を持つアルミニウム二次電池用新規電解液の開発
3. 学会等名 2016年 第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 田 一涵, 樋口栄次, 知久昌信, 井上博史
2. 発表標題 アモルファス酸化モリブデンを正極に用いたアルミニウム二次電池の作製と評価
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----