

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01751

研究課題名(和文) アルミニウム電池における根源的課題への”めっき”からのアプローチ

研究課題名(英文) An approach from electroplating to the fundamental problem of aluminum batteries

研究代表者

平藤 哲司 (Hirato, Tetsuji)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：70208833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：代表的なアルミニウム電解液(有機溶媒浴、イオン液体浴、深共晶溶媒浴)の電気化学的挙動に及ぼす酸素の影響を調べた。その結果、特定の電解液中では、酸素存在下でも良好なアルミニウム電析が可能であることを明らかにした。また、酸素存在下で電析不良が起こる電解液と起こらない電解液の違いを比較検討するとともに、電解生成物を詳細に調べることで、酸素存在下でのアルミニウム電析不良が起こる機構を推定することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、アルミニウム電析に対して酸素は悪影響を及ぼすと考えられ、アルミニウム電解液を酸素存在下で使用することはできないとされていた。しかし、本研究の結果、特定の組成の電解液を用いれば、酸素存在下でも良好なアルミニウム電析が可能であることが明らかとなった。これにより、アルミニウム電析プロセスの簡便な運用が可能となるため、産業利用への発展につながると考えられる。また、本研究で得られた知見は、金属アルミニウムを負極に用いる二次電池の研究開発の指針となる。

研究成果の概要(英文)：The effects of oxygen on the electrochemical behaviors of some representative aluminum electrolytes (organic solvent bath, ionic liquid bath, and deep eutectic solvent bath) were investigated. It was found that good aluminum electrodeposition was possible even in the presence of oxygen in certain electrolytes. In addition, the mechanism of the failure in aluminum electrodeposition in the presence of oxygen was deduced by comparing the differences between the electrolytes in which electrodeposition successfully occurs and those in which it does not, and by examining the electrolytic products in detail.

研究分野：材料電気化学

キーワード：電析 イオン液体 めっき 深共晶溶媒 溶存酸素

1. 研究開始当初の背景

金属 Al を負極に用いる二次電池は、そのエネルギー密度がリチウムイオン電池の理論的境界を超える次世代電池として期待されている。しかしながら、金属 Al に由来する根源的問題を抱えており、この問題を解決できず行き詰まっているのが現状である。すなわち、二次電池の負極に要求される基本性能である「析出・溶解反応の可逆性」が実現できていない。これは、金属 Al の析出・溶解反応が複雑で、その機構が十分に解明されていないことによる。具体的には、溶解がスムーズに起こる環境にすると Al が腐食溶解し自然放電してしまい、これを防ごうとすると、Al の溶解反応が阻害される。例えば、二次電池への適用が検討されている電解質のひとつにイオン液体である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩化物(EMImCl)と塩化アルミ(AlCl_3)の混合溶媒があるが、塩化物イオンの強い腐食作用により電極の金属 Al が自然溶解する問題がある。また、強アルカリ性の水溶液を電解質として用いる場合、 OH^- イオンもしくは H_2O 由来の酸素により金属 Al の不動態化が生じ溶解反応が阻害される。このように、電解液に存在する Cl^- イオンおよび酸素源となる物質が重要であることは認識されているが、それが十分に制御されていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、電解液に溶存する酸素が金属 Al およびアルミニウムイオン種にどのように作用しているか、その作用機構を解明し、それに基づき、金属 Al の溶解・析出挙動を制御する指針を提供することである。また、酸素存在下においても良好な Al 電析が進行する電解液および電析条件を明らかにした。

3. 研究の方法

ジメチルスルホン (DMSO_2)- AlCl_3 浴を用いて、アルゴン中および乾燥空气中で Al 電析を試み、結果を比較することで、酸素が Al 電析に及ぼす影響を明らかにした。また、乾燥空气中で良好な Al 電析を可能とする添加剤の効果について調べた。さらに数種のアルミニウム電解液(ここでは代表例として、アセトアミド (AcAm)- AlCl_3 深共晶溶媒と、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (EMImCl)- AlCl_3 イオン液体についての結果を示す。)についてアルゴン雰囲気と乾燥空気雰囲気における電気化学挙動の違いを、調べるとともに、酸素存在下で浴を使用した際に起きる浴成分の変化をラマン分光測定・フーリエ変換赤外分光測定により調べた。得られた結果を比較することにより、酸素存在下における Al 電析の成否を決める要因について検討を行った。

4. 研究成果

(1) DMSO_2 - AlCl_3 浴中の Al 電析挙動におよぼす酸素の影響⁽¹⁾

① 定電流電析

DMSO_2 - AlCl_3 浴からの Al 電析に及ぼす酸素の影響を調べるため、アルゴンおよび乾燥空気において、Cu 板上に電流密度 40 mA cm^{-2} で 15 分間の定電流電析を行なった。アルゴン中では、平滑で均一に基板全体を覆う Al 電析膜が得られる(図 1a)。一方、乾燥空気中では、灰白色の電析物が得られたものの、電析物には穴や筋状の凹凸が生じた(図 1b)。これらの穴や筋の形状から、電析中にガス発生が生じたことが伺われる。実際、乾燥空気中での電析時に、カソード表面からの気泡の発生が目視で確認された。アルゴン中での電析時には、気泡は発生しなかった。アルゴン中および乾燥空気中のどちらで得られた電析物の XRD パターンにおいても、Cu 基板の回折ピークを除けば、金属 Al の回折ピークのみが検出された(図 1c, d)。また、EDX スペクトルにおいても、電析物の主成分は Al であることが確認された(図 1e, f)。以上の結果から、酸素存在下でも金属 Al の電析が可能であることが確かめられた。

② 副反応

上記の Al 電析の電流効率を、ICP-AES 分析により求めると、アルゴン中および乾燥空気中において、それぞれ 96% および 94% であり、乾燥空気中での電流効率は、アルゴン中と比べ

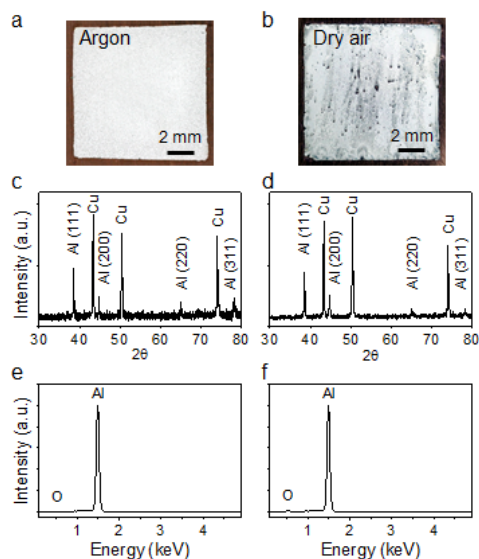


図 1. DMSO_2 - AlCl_3 浴からアルゴンおよび乾燥空気中で得られた電析物の外観, XRD, EDX スペクトル。

て 2% 低かった。この 2% の電流効率の低下は乾燥空気中での電析時に見られた気体発生によるものと考えられる。

乾燥空気中での電析時にカソード上で発生した気体を捕集し、ガスクロマトグラフによって分析した (図 2)。TCD による分析から、捕集気体に大量の H_2 が含まれていることが明らかとなった。 O_2 および N_2 も検出されたが、その存在比が大気のものとはほぼ一致するため、これらは捕集気体への大気の混入によるものと考えられる。FID による分析では、メタンも検出されたが、その濃度は H_2 の 5% 未満と微量であった。GC-MS では、エタンなどの炭化水素も検出されたが、その濃度は 100 ppm 未満であった。以上の分析から、発生気体は主に H_2 であることが判明した。

浴成分のうち、H を含むのは、 $DMSO_2$ のメチル基だけである。アルゴン中の電析では気体は発生しないため、乾燥空気中での H_2 発生反応には溶存酸素が関与していることが推測される。溶存酸素がカソード反応によりスーパーオキシドアニオン (O_2^-) に還元され ($O_2 + e \rightarrow O_2^-$)、 O_2^- が $DMSO_2$ を分解し、 H_2 ガスが放出される反応経路が考えられる。この脱プロトン反応による $DMSO_2$ の分解生成物が、カソード表面に吸着し Al 電析を阻害することが、酸素存在下での電析不良の原因である可能性がある。 H_2 気泡の電極への付着も、電析物に穴や傷が形成される原因として考えられる。

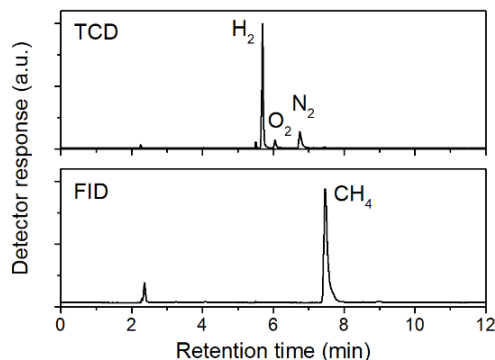


図 2. 乾燥空気中での電析時にカソードから発生した気体のガスクロマトグラム。

③ 添加剤

電析の均一性の改善を目的に、様々な有機化合物を浴に添加し、その添加剤としての効果を調べた。その結果、アルキルアミン塩酸塩を浴に添加した場合に、均一な Al 電析物が得られることが見出された。図 3 にジメチルアミン塩酸塩 (DMACl) を添加した浴から得られた Al 電析膜の外観を示す。比較として、添加剤を含まない浴から、同じ電析条件で得られた Al 膜の外観を図 3a に示す。前述のように、添加剤を含まない浴を用いて乾燥空気中で電析を行うと、筋状の傷や穴が形成された不均一な Al 電析膜が得られる。一方、図 3b のように、10 mmol の DMACl を含む浴からは、穴や傷がなく、電析面を均一に覆う Al 電析膜が得られた。しかし、DMACl を 100 mmol まで過剰に添加すると、得られる電析膜には、再び、穴や筋状の傷が見られるようになった (図 3c)。図 3d に、DMACl を 10 mmol 添加した浴から得られた電析膜の断面 SEM 像を示す。厚さ 10 μm 程度の比較的平滑で緻密な膜が形成されていることがわかる。図 3e に示す EDX スペクトルから、この膜が金属 Al からなることが確認できる。Al 電析膜の断面全体を調べても、少なくとも 100 nm 以上の大きさのポイドまたは酸化物相の存在は確認されなかった。

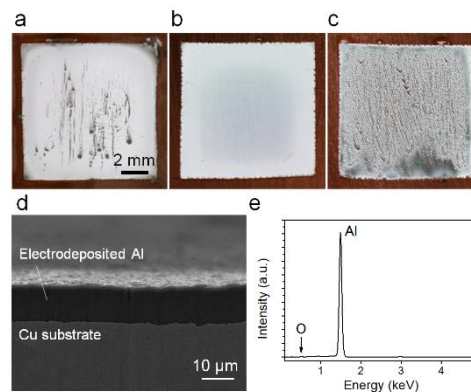


図 3. (a) 添加剤なし, (b) 10 mmol DMACl, (c) 100 mmol DMACl 添加浴から乾燥空気中で得られた電析膜の外観. (d) 10 mmol DMACl 添加浴から得られた電析膜の断面 SEM 像および (e) EDX スペクトル.

上記のように、適量の DMACl を浴に添加すると、乾燥空気中でも均一で平滑な Al 電析物が得られた。同様の効果は、他の第 1~3 級アルキルアミン塩酸塩 ($(CH_3)_xNH_{3-x} \cdot HCl$ および $(C_2H_5)_xNH_{3-x} \cdot HCl$, $x=1\sim 3$) を浴に添加した場合にも見られた。

従来のアルゴン雰囲気下での研究により、アルキルアミン塩酸塩をジメチルスルホン浴に添加すると、電析される Al 膜に含まれる S および Cl といった浴由来の不純物の含有量が減少することが分かっている。不純物含有率の減少は、カソード表面にアルキルアミンが優先的に吸着し、それによって、 $AlCl_4^-$ や $DMSO_2$ などの不純物の原因となるイオンや分子のカソード表面への吸着が抑制されるために起こると考えられている。乾燥空気中での電析において、アルキルアミン塩酸塩の添加によって穴や傷のない Al 電析膜が得られるようになるメカニズムにおいても、アルキルアミンのカソード表面への優先吸着が関与していると推察される。前述のように、乾燥空気中において添加剤を用いずに電析を行うと Al 電析膜に穴や筋状の凹凸が生じる原因は、酸素存在下でのカソード反応によって $DMSO_2$ が分解され、その分解生成物が電極表面に吸着し、Al 電析を阻害するためと推測している。アルキルアミン塩酸塩を浴に添加すると、アルキルアミンが優先的に電極に吸着し、 $DMSO_2$ の分解生成物の吸着が防がれるため、穴や傷のない Al 電析膜が得られるようになると推察される。

(2) AcAm-AlCl₃ 浴および EMImCl-AlCl₃ 浴中の Al 電析挙動におよぼす酸素の影響⁽²⁾

① 電気化学的挙動

さらに、AcAm-AlCl₃ 浴と EMImCl-AlCl₃ 浴の 2 種類の Al 電析浴に対して、アルゴン雰囲気および乾燥空気雰囲気下において電気化学的測定を行った。CV 測定の結果より、EMImCl-AlCl₃ 浴では乾燥空気雰囲気下で Al の析出・溶解反応が抑制され、AcAm-AlCl₃ 浴では Al の析出・溶解反応に対する雰囲気の影響がほとんど無いことがわかった (図 4)。定電流電析を行うと、EMImCl-AlCl₃ 浴を用いた場合、乾燥空気中での電析では、基板の一部にしか電析物が得られない電析不良が起きた (図 5)。しかし、同じ浴をアルゴン中に移動させアルゴンバブリングを行った後に電析を行うと、新しい浴を用いた場合と同様に、均一な Al 膜が得られた。このことから、乾燥空気に晒されることで浴の状態が不可逆的に悪化するわけではないことがわかった。一方、AcAm-AlCl₃ 浴を用いた場合、乾燥空気中での電析でも、基板全面を覆う均一な Al 膜が得られた。AcAm-AlCl₃ 浴を乾燥空気中で 10 週間に渡って使用し続けても、浴温 80 °C で電析を行えば、基板全面を均一に覆う Al 膜が継続的に得られるだけでなく、得られる膜の表面が、浴の使用時間の経過とともに平滑化することがわかった (図 6)。

② ラマン分光測定および FT-IR 測定

上記の乾燥空気中での電析実験の際、両浴ともに褐色への変化が認められた。このような変色は、浴をアルゴン中で用いる場合には観察されない。この色の変化から、浴が酸素と何らかの反応を起こしたことが推測された。ラマン分光測定によって、電気化学的な活性種 (Al₂Cl₇⁻) は、両浴において、乾燥空気雰囲気下でも存在し続けていることがわかった (図 7)。アルゴン中で使用された電析浴と乾燥空気中に晒された電析浴の FT-IR スペクトルを比較すると、AcAm-AlCl₃ 浴では、AcAm が酸素と反応したことを示唆するスペクトルの変化が観察された。一方で、EMImCl-AlCl₃ 浴では、アルゴン中で使用された浴と乾燥空気中で使用された浴の FT-IR スペクトルに顕著な違いは観察されなかった。しかし、EMImCl-AlCl₃ 浴を用いて乾燥空気中で電析を行った場合のみ、カソードの浴面直上部分に黒いゲル状の物質が析出しているのが確認された (図 8a)。この黒いジェル状の物質は、FT-IR 測定から、EMImCl の分解生成物であることが推測された (図 8b)。また、EMImCl の分解生成物がカソード基板上にのみ観察されたことから、EMImCl と酸素は電析時にカソード基板上で局所的に反応したと考えられた。以上の結果より、どちらの浴も、乾燥空気中で使用すると、有機成分が酸素と反応し、変質することがわかった。

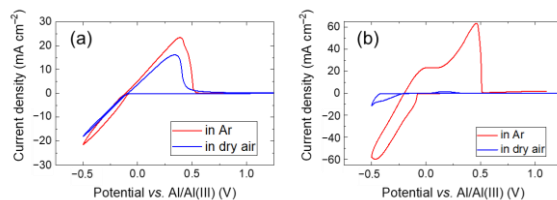


図 4. (a) AcAm-AlCl₃ 浴および (b) EMImCl-AlCl₃ 浴のアルゴンおよび乾燥空気雰囲気におけるサイクリックボルタモグラム。

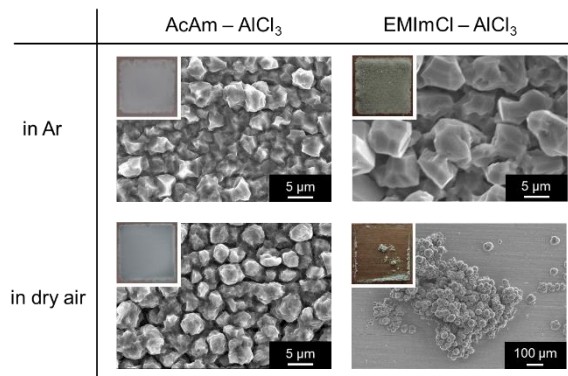


図 5. AcAm-AlCl₃ 浴および EMImCl-AlCl₃ 浴からアルゴンおよび乾燥空気雰囲気中で得られた電析物の外観。

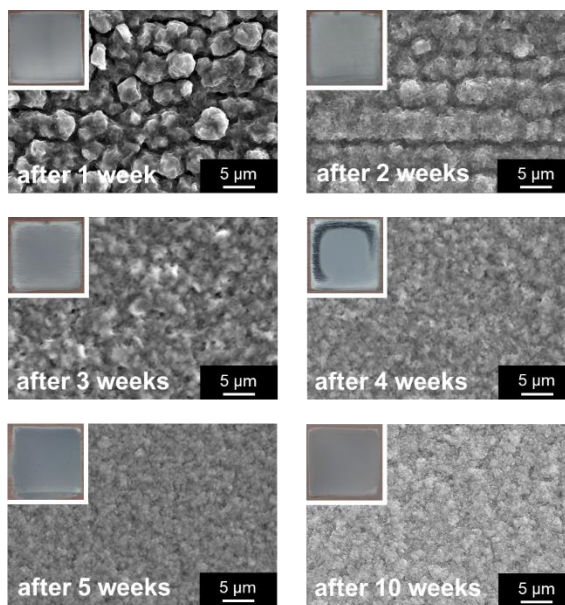


図 6. AcAm-AlCl₃ 浴から乾燥空気雰囲気中で得られた電析物の外観。

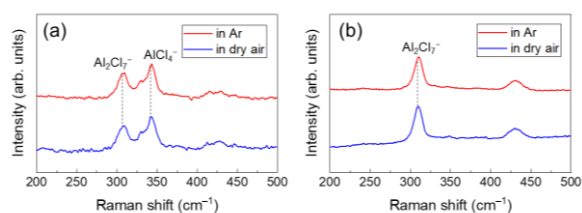


図 7. アルゴンおよび乾燥空気中で電析に用いられた (a) AcAm-AlCl₃ 浴および (b) EMImCl-AlCl₃ 浴のラマンスペクトル。

③ 酸素存在下での電気化学的挙動の考察

以上の結果より、両浴ともに浴中の有機成分 (AcAm or EMIm⁺) が酸素と反応していることがわかった。また、EMIm⁺ と酸素は電析時にカソード基板上で局所的に反応したことがわかってい。一般的に、非水溶媒中では、溶存酸素 (O₂) はスーパーオキシドイオン (O₂⁻) に 1 電子還元されることが知られており、電析時に溶存酸素が還元して生成するスーパーオキシドイオン (O₂⁻) が EMIm⁺ を分解していると考えられた。乾燥空気中の電析不良は、EMIm⁺ と O₂⁻ の反応生成物がカソード基板に付着し、Al 電析を阻害したことによるものと考えられる。

一方で、AcAm-AlCl₃ 浴を乾燥空気中で使用した場合も、浴の色の変化や FT-IR スペクトルから示唆されるように、有機成分である AcAm が O₂ や O₂⁻ によって分解されていると考えられる。しかし、EMImCl-AlCl₃ 浴の場合とは異なり、AcAm-AlCl₃ 浴では乾燥空気中で電析不良が起こらなかった。AcAm の分解生成物は Al の析出を阻害するものではなく、Al の結晶成長を抑制したため、Al 膜が平滑化したと考えられる。

参考文献

1. 三宅正男, 平田瑞樹, 岡本弘晃, 平藤哲司, "乾燥空気中でのジメチルスルホン浴を用いたアルミニウム電析", 表面技術, 70 (2019) 523.
2. Masaki Yamagami, Shota Higashino, Takumi Ikenoue, Masao Miyake, Tetsuji Hirato, "Aluminum electrodeposition from an acetamide-AlCl₃ deep eutectic solvent and a 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-AlCl₃ ionic liquid in dry air", under review.

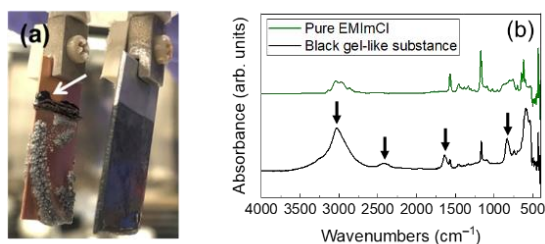


図 8. (a) 乾燥空気中で EMImCl-AlCl₃ 浴から Al を電析した際にカソード上部に観察された黒いゲル状の物質の外観写真と (b) その FT-IR スペクトル。

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 MIYAKE Masao, HIRATA Mizuki, OKAMOTO Hiroaki, HIRATO Tetsuji	4. 巻 70
2. 論文標題 Electrodeposition of Aluminum Using Dimethylsulfone-based Baths in Dry Air	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of The Surface Finishing Society of Japan	6. 最初と最後の頁 523 ~ 527
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4139/sfj.70.523	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6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 三宅 正男, 平田 瑞樹, 岡本 弘晃, 平藤 哲司
2. 発表標題 乾燥空気中でのジメチルスルホン浴を用いたアルミニウム電析
3. 学会等名 表面技術協会 第 143 回講演大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masaki Yamagami, Mizuki Hirata, Takumi Ikenoue, Masao Miyake, Tetsuji Hirato
2. 発表標題 Measurement of dissolved oxygen concentrations of chloroaluminate ionic liquids in dry air
3. 学会等名 PRiME 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山上晶暉, 東野昭太, 池之上 卓己, 三宅 正男, 平藤 哲司
2. 発表標題 乾燥空気下のアセトアミド AcAm-AlCl ₃ 深共晶溶媒と EMImCl-AlCl ₃ イオン液体からのアルミニウム電析
3. 学会等名 関西電気化学研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三宅正男, 平田瑞樹, 池之上卓己, 平藤哲司
2. 発表標題 乾燥空気中でのクロロアルミネート系イオン液体を用いたアルミニウム電析
3. 学会等名 表面技術協会 第 139 回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山上昺暉, 平田瑞樹, 三宅正男, 池之上卓己, 平藤哲司
2. 発表標題 乾燥空気中でのイオン液体からの平滑アルミニウム電析
3. 学会等名 第 21 回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平田 瑞樹, 三宅 正男, 池之上 卓己, 平藤 哲司
2. 発表標題 乾燥空気中でのイオン液体からのアルミニウム電析
3. 学会等名 表面技術協会 第 138 回講演大会
4. 発表年 2018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
研究 分担者	三宅 正男 (Miyake Masao) (60361648)	京都大学・エネルギー科学研究科・准教授 (14301)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究 分 担 者	池之上 卓己 (Ikenoue Takumi) (00633538)	京都大学・エネルギー科学研究科・助教 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関