

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19085

研究課題名（和文）硫黄の6電子酸化還元反応をアルミニウム-硫黄蓄電池の正極に用いることへの挑戦

研究課題名（英文）Challenge to use of six-electron redox reaction of sulfur for Al-S batteries

研究代表者

桑畑 進（Kuwabata, Susumu）

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40186565

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）： $\text{AlCl}_3$ -NaCl-KCl 熔融塩中に溶解した硫黄は、 $\text{S}^{2-} = \text{S} + 2\text{e}^-$  と  $\text{S} = \text{S}^{4+} + 4\text{e}^-$  の2式で表せる6電子の酸化還元反応を示す。これらの反応が硫黄とカーボンナノチューブの複合電極（S-CNT）でも起こることを確認した。一方、 $\text{AlCl}_3$ -NaCl-KCl 熔融塩は  $4[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^- + 3\text{e}^- = 7[\text{AlCl}_4]^- + \text{Al}$  と表せるアルミニウムの電析・溶解が可能ゆえ、S-CNTとAl負極と組み合わせた電池を作製したところ、硫黄の2つの反応に対応した充放電プラトーが出現し、6電子反応をフルに利用した電池を作成できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

蓄電池は、カーボンニュートラルを含め、サステナブルな社会活動を実現するために重要なデバイスとなっている。現行のリチウムイオン電池では、希少な元素や、地球上に偏在している元素等を用いていることから、それに代わる環境負荷の少ない蓄電池の開発が望まれている。提案しているアルミニウム-硫黄蓄電池は、それに叶ったものであり、かつ、硫黄の6電子反応を正極に使えるようになれば、リチウムイオン電池の数倍のエネルギー密度を実現できることとなり、学術的意義も社会的意義も極めて高い。

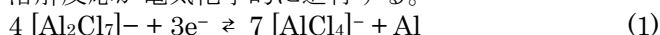
研究成果の概要（英文）：Sulfur dissolved in  $\text{AlCl}_3$ -NaCl-KCl molten salt reportedly exhibits two redox reactions with 6 electrons. The same reactions were found to occur even if a S and carbon nanotube complex electrode (S-CNT) was used. On the other hand electrochemical deposition of Al and its oxidative dissolution are possible in  $\text{AlCl}_3$ -NaCl-KCl molten salt. Based on these facts, I fabricate a battery composed of Al/ $\text{AlCl}_3$ -NaCl-KCl/S-CNT, which exhibited charge-discharge showing two plateaus reflecting two redox reactions of sulfur. The experimental results means that it is possible to make up batteries with extremely high energy density by use of full use of 6 electron redox reaction of sulfur.

研究分野：電気化学

キーワード：蓄電池 硫黄正極 アルミニウム負極 イオン液体

## 1. 研究開始当初の背景

二次電池は、人々の生活に欠かせないデバイスの一つであり、今後需要がますます高まることは必至の状況にある。主に使用されている二次電池はリチウムイオン電池であるが、その更なる高性能化はもちろん、ナトリウムやマグネシウム等を使った次世代高性能二次電池の研究・開発も行われている。その中の1つに、資源量が豊富であり、体積当たりのエネルギー密度がリチウムの約4倍 ( $8046 \text{ mAh g}^{-1}$ ) であるアルミニウムを利用した二次電池がある。アルミニウム金属を負極として用いるには、アルミニウムの析出・溶解が可能な電解液が必要となる。 $\text{AlCl}_3$ と1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ( $[\text{C2mim}]\text{Cl}$ )の2つの塩を混合して得られるクロロアルミネート系室温熔融塩はその代表例である。この熔融塩は室温で液相を有するイオンのみから構成される液体塩であり、難揮発性、難燃性、高いイオン伝導性といった特徴を持つ。また、その混合比を変えることで熔融塩中に存在するイオン種やその組成比が変化する。 $\text{AlCl}_3$ が50 mol%を超える組成域(ルイス酸性域)においては $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ が形成され、(1)式に示すアルミニウムの析出・溶解反応が電気化学的に進行する。



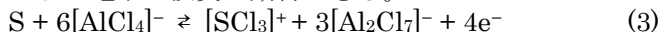
最近では、アルミニウム二次電池の電解液として、金属ハロゲン化物のみで構成されるクロロアルミネート系低温熔融塩(ここでは液相温度域が $200^\circ\text{C}$ 以下のものとする)を利用する例も報告されている。(1)式が可逆的に進行するのはもちろん、アニオンのキャリア密度やイオン伝導度の点で室温熔融塩よりも優位であるため、より高い性能のアルミニウム二次電池を作製することができる。当研究室では、共晶点が $93^\circ\text{C}$ と低く、取り扱いが比較的容易な $\text{AlCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ 低温熔融塩がアルミニウム二次電池の電解液として有望であることを報告している。

## 2. 研究の目的

アルミニウム金属負極の利用を可能にする電解液として、ルイス酸性のクロロアルミネート系熔融塩は有望であるが、高い反応性のため、使用可能な電池材料は限られる。そのため、正極活物質には化学的安定性が高く、多様性に富む炭素系材料が用いられることが多い。これまでに報告されている炭素系正極の容量は約 $60\sim 150 \text{ mAh g}^{-1}$ であり、金属アルミニウム負極が持つ魅力(高容量)を引き出す電池系の構築には至っていない。近年では、アルミニウム二次電池用高容量正極材料の開発が活発化しており、新たな正極活物質として硫黄系材料が注目されている。硫黄は資源量が豊富であり、 $1671 \text{ mAh g}^{-1}$ と高い理論容量が期待できるため、既に、リチウムやナトリウム、マグネシウムといった電池系の正極材料として研究が進められており、アルミニウム二次電池においても硫黄正極を用いた電池がManthiramやWangらによって報告されている。なお、その際の電極反応は以下のものであると考えられている。



ルイス酸性である塩化アルミニウム系熔融塩中では酸化状態の硫黄が比較的安定に存在できることは古くから知られており、これを電極反応に利用することができれば、下式に示す酸化反応によって、硫黄1原子から電子を4電子取り出すことができるため、理論容量は $3342 \text{ mAh g}^{-1}$ となる。当然のことながら、(2)式、(3)式から成る多段階反応を正極反応に利用すると、硫黄1原子から6電子の授受が期待できる。



このような背景から、本研究では、 $\text{AlCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ 無機熔融塩中における硫黄( $\text{S}_8$ )や高酸化数の硫黄塩化物塩である $[\text{SCl}_3][\text{AlCl}_4]$ の電気化学挙動を調査し、その結果を基にして、アルミニウム二次電池に適した硫黄正極の設計やその高容量化に取り組んだ。また、実際にアルミニウム硫黄二次電池を構築し、種々の条件において電池の評価を行った。

## 3. 研究の方法

## (1) 試薬

$\text{AlCl}_3$ の精製はグローブボックス内で粗 $\text{AlCl}_3$ (Wako, 特級)からAlや $\text{FeCl}_3$ などの不純物をピンセットで取り除いた後、セパラブルビーカーに入れて密閉した。その際、 $\text{AlCl}_3$ の重量に対して5 wt%の乾燥済 $\text{NaCl}$ とAl線もセパラブルビーカーに入れた。このセパラブルビーカーをグローブボックスから取り出し、真空条件下で $180^\circ\text{C}$ まで徐々に昇温して昇華精製した。精製後の $\text{AlCl}_3$ はグローブボックス内で回収、保管した。無水 $\text{NaCl}$ (Wako, 特級)と無水 $\text{KCl}$ (Wako, 特級)は $473 \text{ K}$ で真空乾燥してから使用した。

## (2) 電解液

$\text{AlCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ 低温熔融塩は、精製済の $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ をモル比が $61.0 : 26.0 : 13.0$ となるように混合したのち、高純度のAl片を加えて $120^\circ\text{C}$ で融解させた。この状態を3日間維持することで、熔融塩中に含まれる $\text{Fe}^{3+}$ などの不純物イオンをAl片との置換反応により除去した。

## (3) S-CNT 合材の作製

耐圧容器に単体硫黄と複層カーボンナノチューブ(C-nano, Jiangsu C-nano Technology)を質量比が $35 : 65$ の割合になるように加え、 $150^\circ\text{C}$ まで加熱した。その状態を5時間保持し、放冷しS-

CNT 合材とした。

(4) 電極の作製

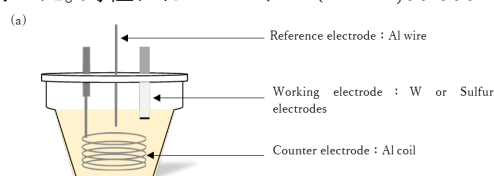
作製した硫黄-炭素複合材料もしくは硫黄単体と、導電助剤の多層カーボンナノチューブ (C-nano, Jiangsu C-nano Technology) をポリプロピレン容器に入れ、自転公転ミキサー (THINKY, あわとり練太郎 AR-100) で 3 分間混合した。続いてバインダーのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を加え、自転公転ミキサーで 3 分間混合した。正極活物質、導電助剤、バインダーの組成比は 50 : 45 : 5 (wt%) とした。混合物をメノウ乳鉢で 30 分間混練し、ガラス棒を用いて約 0.1 mm のシート状にしてから直径 8 mm の円形電極となるようにポンチで打ち抜いた。

(5) 電気化学測定

サイクリックボルタンメトリーはポテンシヨ/ガルバナスタット (Bio-Logic VSP-300 および北斗電工 HZ-7000 または HZ-Pro) を用いて行った。充放電測定には充放電装置 (Scribner Associate, 580 Battery Test System および北斗電工 SD8) を用いた。全ての電流密度の計算は正極活物質に含まれる硫黄当たりの重量 ((g-S)<sup>-1</sup>) で計算した。測定には次の 2 種類の電気化学測定セルを使用した。

(6) 3 電極式ビーカーセル

Figure 1(a)に示すような特製の密閉式三極式セルを用いた。対極には Al コイル (Nilaco, 99.999%), 参照極には Al 線 (Nilaco, 99.999%) を使用した。作用極は 2.4 項に記載した方法で作製した合材をモリブデン集電体の先端に取り付けたものを使用した。



(7) 2 電極式ビーカーセル

Figure 1(b)に示すようなビーカー型の 2 電極式セルを用いた。負極に Al コイル (Nilaco, 99.999%), セパレーターに直径 13 mm に打ち抜いたガラス繊維濾紙 (ADVANTEC, GB-100R), 正極に 2.4 項に記載した方法で作製した電極を使用した。120 °C に加熱したサンドバス内にセルを設置し、温度が安定したのち測定した。温度調整には温度コントローラー (TOP, Cat. No 6402) とマントルヒーター (東京ガラス機器, SB-20) を使用した。

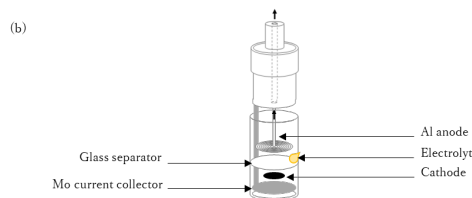


Figure 1. Schematic illustration of (a) three-electrode and (b) two-electrode type cells employed in this study.

4. 研究成果

(1) 電気化学測定

AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl の三元浴において, Figure 2 (正三角形の左辺が AlCl<sub>3</sub>, 底辺が NaCl, 右辺が KCl の濃度の軸) の斜線で囲まれている範囲の組成の場合に液相温度が低くなる。AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl 溶融塩の共晶組成は 61.0 : 26.0 : 13.0 mol% であり, 共晶点は 93 °C となる。そのため, 本研究では 61.0 : 26.0 : 13.0 mol% AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl 溶融塩を電解浴として使用した。クロロアルミニート系溶融塩・イオン液体は, AlCl<sub>3</sub> が 50 mol% 以上であるLewis酸性の条件下で式(4)(5)に示す反応によって[Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup>が形成され, Al の析出・溶解反応が電気化学的に進行する (式(1))。この溶融塩中での電気化学測定は共晶点以上の温度を維持して行った。

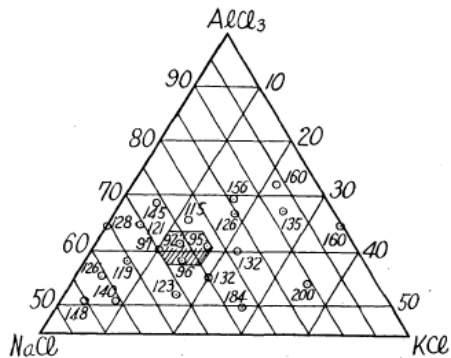
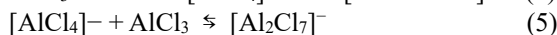
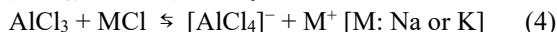


Figure 2. Eutectic and melting points (degree Celsius) of AlCl<sub>3</sub>-KCl-NaCl as a function of molar fraction.



61.0 : 26.0 : 13.0 mol% AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl 溶融塩に 0.3 mol kg<sup>-1</sup> の質量モル濃度となるように硫黄を添加し(硫黄は飽和している), 硫黄の電気化学挙動をサイクリックボルタンメトリーにより調査した結果を Figure 3 に示す。開回路電位から卑な方向へ電位を掃引すると, 0.8 V 付近に還元波 R1 が確認され, それに対応する酸化波 O1 が確認できた。これは式(2)で示した硫黄と[Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup>の反応により生じた酸化還元波と帰属できる。一方, 2.0 V 付近に見られる酸化波 O2 および還元波 R2 は式(3)で示した硫黄と[AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>の反応による酸化還元波と考えられ

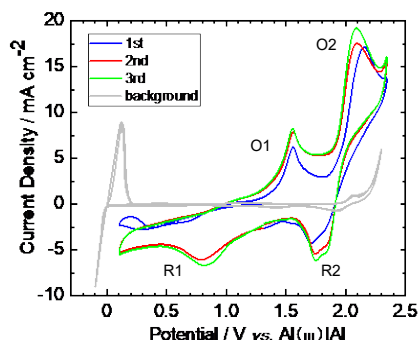


Figure 3. Multiple cyclic voltammograms recorded at a tungsten disk electrode in 61.0 : 26.0 : 13.0 mol% AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl IL with or without 0.30 mol kg<sup>-1</sup> sulfur.

る。折返し電位の少し手前から立ち上がる酸化電流は、硫黄の添加前に測定したボルタモグラムでも同様の電位域において観測されていることから、下記反応による電解液の分解による塩素発生に起因している。

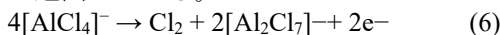


Figure 4(a)は $[\text{SCl}_3][\text{AlCl}_4]$ を61.0 : 26.0 : 13.0 mol%  $\text{AlCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$  熔融塩へ加えたときに得られたサイクリックボルタモグラムである。開回路電位が硫黄の時と比べて上昇したが、硫黄添加時に見られた酸化還元波と同じ電位域に酸化還元波が現れることが分かった。このことから、クロロアルミニウム系熔融塩中で硫黄を酸化すると酸化数+4の高原子価状態の $[\text{SCl}_3]^+$ になって存在している可能性が高いことが明らかとなった。Figure 4(b)には、同じ電解液に硫黄を加えた時と同じ濃度になるように硫黄化合物 $[\text{SCl}_3][\text{AlCl}_4]$ を加えた結果を同じグラフに掲載した。酸化還元波の単位面積あたりの電流値の値が大きく違っていた。これは、 $[\text{SCl}_3][\text{AlCl}_4]$ が電解液中で電離することが可能であるため完全に溶けたのに対して、硫黄については電離することができず均一に電解液内に溶存することが困難であったためと考えられる。

以上の結果から、120 °Cの61.0 : 26.0 : 13.0 mol%  $\text{AlCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$  熔融塩を電解液に用いると、硫黄は従来から確認されていた還元反応により(2)式が進行するだけでなく、酸化反応による(3)式も確認することができた。これらの知見をもとに、以降の研究では硫黄や硫黄炭素コンポジット材料を正極活物質として使用することで、充放電容量の飛躍的向上を目指した。

## (2) S電極の評価

Mo集電体の先端に単体の硫黄を正極活物質として固定した状態でサイクリックボルタメトリーを実施したところ、電解液に硫黄を添加した場合と同様、硫黄の2段階の酸化還元反応を確認することができた (Figure 5)。この電極を用いて、充放電測定を行ったところ、この測定においても反応が2段階で進行することを示す充放電プラトーが得られた (Figure 6(a))。1回目の放電では1798 mAh  $(\text{g-S})^{-1}$ の放電容量を示したが、サイクルを重ねるごとに大幅に容量が低下し、10回目の放電容量は760 mAh  $(\text{g-S})^{-1}$ となり、容量は58%も低下した。また、この充放電測定結果を基にdQ/dV解析を行った結果をFigure 6(b)に示した。初回放電時において、式(2)および式(3)に帰属される反応の電荷量は1 : 2の比率であり、これらの反応電子数の比と一致していた。硫黄の2段階の酸化還元反応を充放電測定により利用できていることが確認できた。

以上の結果から、アルミニウム二次電池用正極の電極活物質として硫黄が利用可能であるだけでなく、クロロアルミニウム系イオン液体・熔融塩中に特有な硫黄の酸化反応を利用した高容量化も期待できることがわかった。しかし、サイクル特性に乏しく、6電子反応時の硫黄利用率は初回サイクル時においても36%に留まった。また、硫黄を還元する反応に関しては過電圧（充電と放電の電位の差）が大きいという課題が見えてきた。

## (3) S-CNT 合材電極の評価

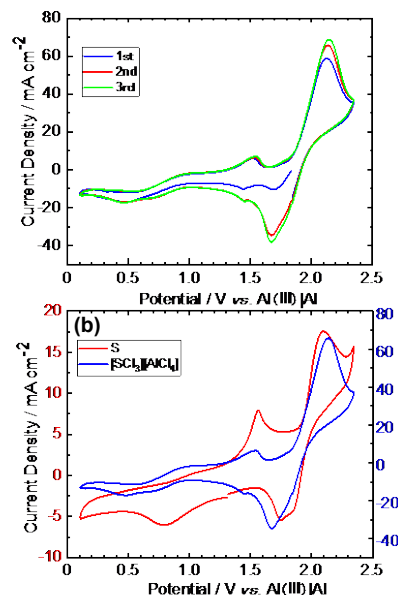


Figure 4. (a) Cyclic voltammograms of a tungsten disk electrode in 61.0 : 26.0 : 13.0 mol%  $\text{AlCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$  IL with  $0.30 \text{ mol kg}^{-1}$   $[\text{SCl}_3][\text{AlCl}_4]$ . (b) Cyclic voltammograms obtained in 61.0 : 26.0 : 13.0 mol%  $\text{AlCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$  ILs with  $0.30 \text{ mol kg}^{-1}$  sulfur or  $[\text{SCl}_3][\text{AlCl}_4]$ .

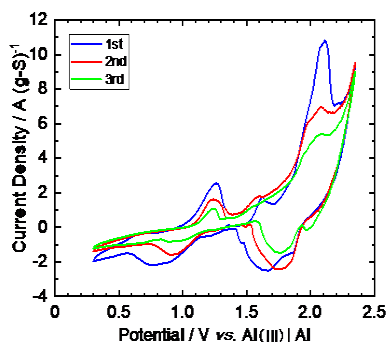


Figure 5. Multiple cyclic voltammograms recorded at the sulfur electrode in 61.0-26.0-13.0 mol%  $\text{AlCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$  IL. The bath temperature was 120 °C. The sweep rate was  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

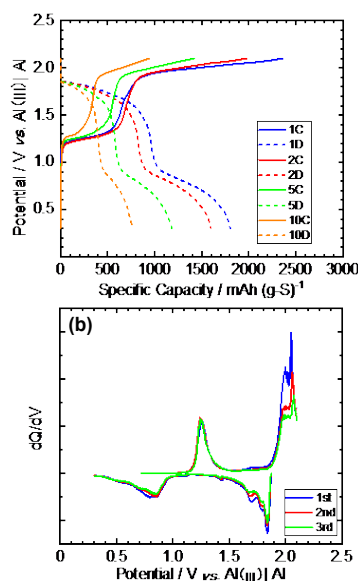


Figure 6. (a) Charge-discharge curves of the sulfur electrode at  $5000 \text{ mA (g-S)}^{-1}$  in 61.0-26.0-13.0 mol%  $\text{AlCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$  IL. The cut-off voltage was 2.1 and 0.3 V. (b) dQ/dV curves constructed from Figure 5(a).

前項で明らかとなった課題を克服するため、硫黄を活物質としてそのまま利用するのではなく、種々の方法によってコンポジット材料化することを着想し、S-CNT電極を用いて電気化学測定を行った。この電極活物質単体硫黄を正極活物質として使った場合と違い、硫黄がカーボンナノチューブ(CNT)の表面に物理的にコーティングされており、活物質自体の抵抗が小さく、比表面積の増大も期待できる。Figure 7にサイクリックボルタメトリーの結果を示した。単体の硫黄を正極活物質に用いた時と比べて酸化還元波が明瞭となり、反応の過電圧も小さくなった。Figure 8(a)に充放電測定の結果を示したが、硫黄由来の明瞭な2段階の充放電プラトー領域を確認でき、1回目の放電では $1300 \text{ mAh (g-S)}^{-1}$ の放電容量を示した。10回目の放電容量は $1003 \text{ mAh (g-S)}^{-1}$ 、30回目の放電容量は $785 \text{ mAh (g-S)}^{-1}$ となり単体硫黄の場合より高い容量保持を実現した。このときの1サイクルあたりの減衰率は0.8%であり、先程のS電極より充放電容量を維持することができた。しかし、導電助剤を加えて導電性を向上させるだけでは、硫黄利用率の向上やサイクル安定性の向上については期待できないことがわかった。

本研究では、次世代型電池材料として期待される金属アルミニウムを負極に、硫黄を正極に用いたアルミニウム硫黄二次電池の開発に着手した。硫黄は高い理論容量・低コスト・低毒性・発火の恐れが低い利点を持つ。しかし、硫黄の低い電子伝導性と電解液への反応中間体の溶出が課題であり、解決のために硫黄-炭素コンポジット材料を作製した。単純な硫黄とカーボンナノチューブを混合させた電極では2段階の明瞭なプラトー領域を確認することができたが、サイクルを重ねるごとに大幅な放電容量の低下が見られた。一方、SPEGやSPANのような炭素-硫黄結合を含んだコンポジット材料では明瞭な2段階のプラトーを分離することはできなかったが、硫黄あたり $5000 \text{ mAh (g-S)}^{-1}$ 近くの放電容量を記録することに成功した。

今後は新規硫黄-炭素コンポジット材料を電極に用いて、次世代二次電池の構築の足掛かりとなる結果を得た。現状の課題点として、充電時の電圧と放電時の電圧差が大きいことや反応メカニズムの解明などが挙げられる。アルミニウム硫黄二次電池に関する研究が進み、エネルギー・環境問題への対策としてのゲームチェンジャーとなることを切に願う。

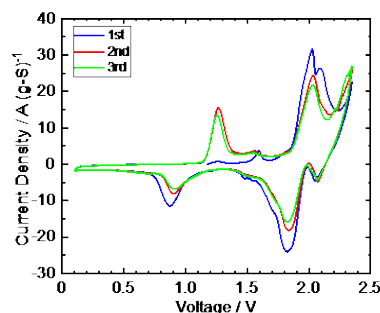


Figure 7. Multiple cyclic voltammograms recorded at the S-CNT electrode in 61.0-26.0-13.0 mol%  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  IL. The bath temperature was  $120^\circ\text{C}$ . The sweep rate was  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

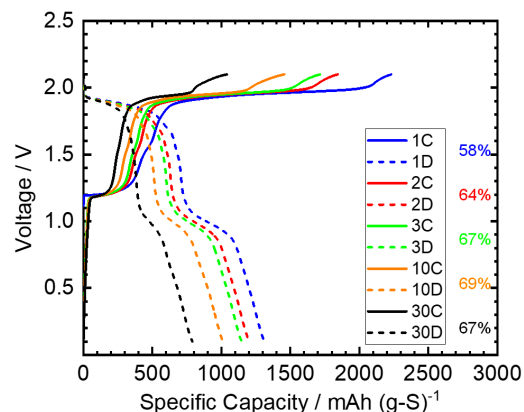


Figure 8. (a) Charge-discharge curves of the S-CNT electrode  $5000 \text{ mA (g-S)}^{-1}$  in 61.0-26.0-13.0 mol%  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  IL. The cut-off voltage was 2.2 and 0.1 V.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 藤野史也、津田哲哉、上松太郎、桑畑進
2. 発表標題 硫黄の高電位反応を用いた高容量アルミニウム二次電池の作製
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会、2022/9/9、2G15
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊賀健斗、津田哲哉、上松太郎、桑畑進
2. 発表標題 AlCl <sub>3</sub> -NaBr-KBr溶融塩中の硫黄正極の電気化学的評価
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会、2022/9/9、2G16
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Fumiya Fujino, Tetsuya Tsuda, Taro Uematsu, Susumu Kuwabata
2. 発表標題 Fabrication of Aluminum Metal Secondary Battery Using High Potential Reaction of Sulfur Cathode
3. 学会等名 Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2022, 2022/9/28, P-30A, (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kentou Iga, Tetsuya Tsuda, Taro Uematsu, Susumu Kuwabata
2. 発表標題 Preparation of aluminum-sulfur rechargeable batteries using new inorganic ionic liquids as electrolytes
3. 学会等名 Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2022, 2022/9/29, P-3B (国際学会)
4. 発表年 2022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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------