

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655184

研究課題名(和文) イオン液体を用いたアルミニウム 塩素電池の開発

研究課題名(英文) Development of aluminum-chlorine cell using ionic liquids

研究代表者

上田 幹人 (Ueda, Mikito)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00292053

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、イオン液体を電解液として、アルミニウムと塩素ガスによる大きな出力の電池の開発を目指した。

この研究において、イオン液体電解液として1-エチル3-メチルイミダゾリウムクロライドとAlCl₃との混合からなるものを用いた。この中でのAl-Cl₂電池の開回路電圧は30℃で2.1Vである事がわかった。また塩素電極の最適な形状を見出すために各種形状の電極を検討した。さらにアノード材料としてのアルミニウム合金における電池出力は純アルミニウムよりも低い値を示すことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this research, development of high performance aluminum-chlorine cell using ionic liquid was carried out. An open circuit voltage of the cell was 2.1 V at 30 degree Celsius. The optimum shape of chlorine electrode was found in cylindrical type, step type and circular cone type. The cell performance of aluminum alloys as anode materials decreased compare with that of pure aluminum.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業化学

キーワード：燃料電池 イオン液体

1. 研究開始当初の背景

現在国内および国外でイオン液体を電解液とした電池の研究が多く行われているが、リチウム (Li) に関するものやマグネシウム (Mg) に関するものが多く、これらの金属の酸化反応に対して、還元反応は空気中の酸素の還元について行っている。これは、空気電池と呼ばれるものであり、空気中の酸素の還元反応を利用するため特別なガスの導入が不要であることがメリットと考えられる。

アルミニウム (Al) は軽量な金属であると同時に溶解時に 3 価のイオンとなるため、電池のアノード材料に使う事ができるならば、Li よりも大きなエネルギー密度を達成できることになる。アルミニウムの空気電池に関する研究も行われているが、空気中の酸素とアルミニウムによる酸化アルミニウムの生成が継続的な反応を妨げる事が大きなハードルになっていると考えられる。申請者の提案する電池は還元側を空気ではなく、塩素ガスを用いることに特徴がある。塩素で電池が構成できれば、酸素よりも貴側で還元反応が起こるものと考えられ、少なくとも 2V 以上の電池電圧が期待できる。そこで本研究では、イオン液体を電解液として、電解液中に塩素ガスを導入しながら、アルミニウム-塩素電池が構成できるかというところから研究をスタートさせた。

2. 研究の目的

イオン液体中における電池反応の研究は、未知の部分が多くあるため、本研究ではイオン液体中における塩素の還元反応およびアルミニウムの酸化反応に関する基礎的なデータ収集を目的として、電池を構成した際の電池起電力の測定、電解液温度と電池起電力および電池性能との関係や塩素ガスの還元場に使われる炭素電極の形状と電池性能の関係についても明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

(1) 電解液としてイミダゾリウム系のイオン液体に着目し、EMIC (1-エチル 3-メチルイミダゾリウムクロライド) と AlCl_3 との液体を電解液とした。この中でアルミニウム-塩素ガスの電池を構成し、電池起電力を調べる。

実験装置はグローブボックス内で組み立てられ、イオン液体の電解液が満たされてい

る容器に、アノードとしてアルミニウム板、カソードとして円柱状の炭素材料を基本形状として、この底部から塩素ガスを吹き込み電池を構成する。また電位の基準としてアルミニウム線を参照電極として用いる。

平成 24 年度の実験計画では、イオン液体が何度において一番良い性能を示すのかを調べ、さらに電池反応の過程が、アノード溶解反応が律速しているのか、カソードの還元反応が律速しているのかを調べる。

分極が大きな電極側では、電池を構成した際の電極の配置、実験温度等をパラメータとする。

(2) 平成 25 年度では、塩素電極における高い還元特性を目指し、電極形状の探索を進める。

塩素ガスの還元は、炭素電極とイオン液体と塩素ガスが共存する三相界面において起こると考えられるため、その三相界面を多く確保できる炭素電極を試作し、塩素ガスの還元反応を定量的に評価する。

実験で検討した電極の形状について以下のものを検討した。

円柱型

円柱型に段差があるもの

円錐型

これらの電極を用いる事で、電極面積の効果を明らかにすることができる。

次にスクラップアルミニウムが原料として用いられることを想定して、アノードにアルミニウム合金を用いて電池を構成して電池起電力を調べた。

アルミニウム合金は、アルミニウム-マグネシウム合金、アルミニウム-シリコン合金、アルミニウム-亜鉛合金である。

4. 研究成果

(1) 本実験の Al-Cl_2 電池における開回路電圧について測定した結果を図 1 に示す。この図より、塩素ガスをイオン液体中に導入する前は、約 1.6V 程度を示している。これはおそらくアルミニウムとイオン液体中に微量に存在する酸素とから構成される電位差によるものと考えられる。塩素ガスをイオン液体中に導入した結果、電池の開回路電圧は約 2.0 V になった。

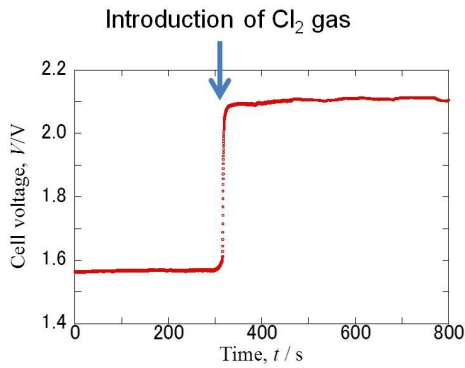


図 1 塩素ガス導入前後における開回路電圧の変化

次に電解セル中にアルミニウムの参照電極を挿入し、アノードとカソードの分極測定を行った。この結果、アノード反応においてはあまり分極せず、カソードで大きな分極が生じているのが確認できた。すなわち、アノードのアルミニウムがアルミニウムのイオンとなって電解液に溶解する反応はスムーズに起こるが、カソードにおける塩素ガスが塩化物イオンになる反応が、進行しにくい事を示していることになる。

次に電解液の温度が 40 における円柱型と円錐型に 2 段の段差がついたもの各種角度の円錐型塩素電極（傾斜角度：20°、40°、50°、60°）についての電池の出力特性の結果を図 2 および図 3 に示す。

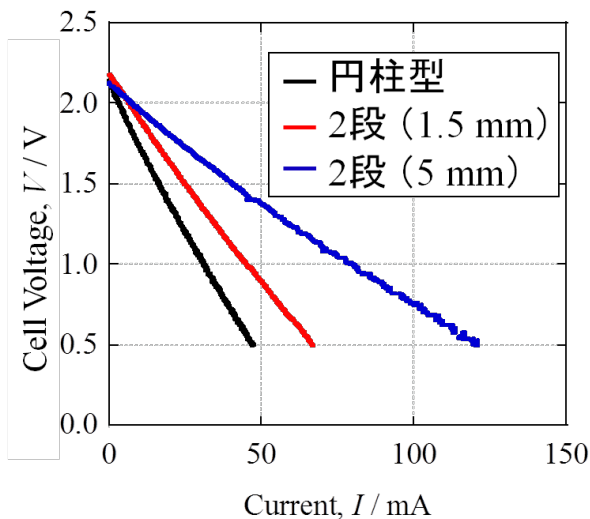


図 2 円柱型と段差を付けた円柱型塩素電極における電池の電圧-電流関係

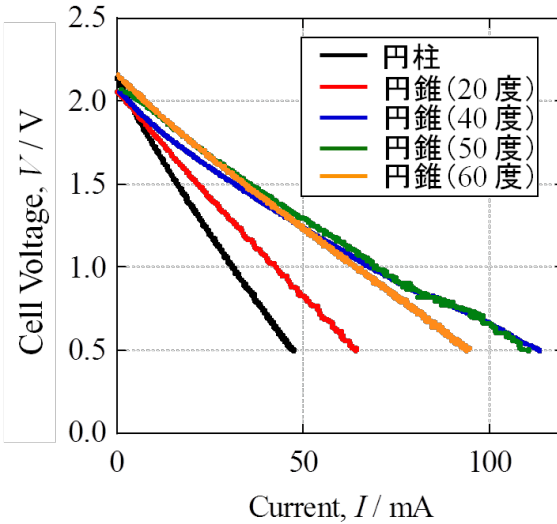
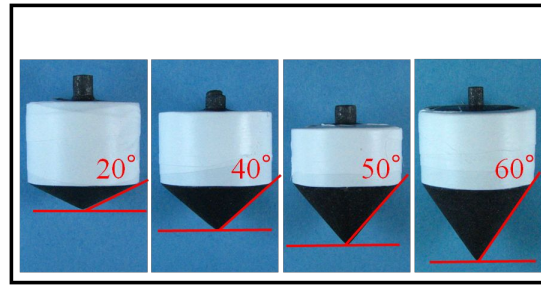


図 3 各種傾斜の円錐型塩素電極写真とそれらの電極による電池の電圧-電流特性

円柱型塩素電極

図 2 の黒い線で示される電池電圧と電流との関係は、直径 21 mm、反応面積 3.5 cm² で反応部分が底面部分のみの塩素電極を使用して、LSV (Linear Sweep Voltammetry) 測定により得られたものである。

この円柱型塩素電極を使用して塩素ガスを導入するさい、塩素ガスの細かい泡が円柱型電極の底面に停滞しているのが観察された。これは、反応する有効面積が泡で覆われた状態となり、泡のない部分でのみ塩素ガスが還元される状況と考えられた。この状態は効率の良い塩素還元の反応場とはならないと考え、次に段差を設けた円柱型塩素電極によって電池特性を調べた。

2 段の段差のある円柱型塩素電極

円柱型塩素電極に段差をつけ、側面部分を設けることで塩素電極への塩素ガス泡の付着しにくい部分を確保できると考え、側面部分が 1.5 mm および 5 mm の 2 段型円柱塩素電極を使用して LSV 測定を行った。この結果が

図2の赤と青で示される曲線である。

この結果から、側面段差が1.5 mm、反応面積4.2 cm²の2段型塩素電極を使用し、電池電圧0.5 Vにおける電流が約70 mAであることがわかる。この電流値を電流密度に換算すると16.6 mA cm⁻²となる。

側面段差が5 mm、反応面積5.8 cm²の2段型カソードを使用し、上述と同様に電池電圧0.5 Vにおける電流は116 mAとなり、電流密度では20 mA cm⁻²となった。この結果は、円筒型塩素電極と比較して性能の向上に側面部の面積が、塩素ガスの還元反応に寄与していると判断できる。

円錐型塩素電極

上述のように、塩素電極に段差をつけることでCl₂の還元反応に有効な面積を増やすことができ、出力特性を向上させることがわかった。次に側面の長さに注目して段差をさらに増やし、3段、4段・・・n段と段差を無限につけることでCl₂ガスが滞留する部分のない塩素電極になると考えられる。したがって円錐型塩素電極が塩素ガス泡の停滞が無く、適度に還元反応に有効な電極面積を確保できる形状と判断し、次に種々の傾斜をつけた円錐型カソードを使用して出力特性を測定した。

この結果が図3である。本実験では傾斜角20度、40度、50度、60度の円錐型カソードを使用してLSV測定を行った。

赤色で示す傾斜角20度、反応面積3.8 cm²の円錐型塩素電極を使用し、電池電圧0.5 Vにおける電流は68 mAであった。

青色で示す傾斜角40度、反応面積4.5 cm²の塩素電極では、0.5 Vにおける電流は113 mAであった。

緑色で示す傾斜角50度、反応面積5.8 cm²の塩素電極では、0.5 Vにおける電流は122 mAであった。

橙色で示す傾斜角60度、反応面積6.3 cm²の塩素電極では0.5 Vにおける電流は95 mAであった。以上より、円錐型カソードを使用することで、円筒型カソードと比較して電池の出力特性を向上させることができることがわかった。

次にこの4種類傾斜の円錐型塩素電極を使用して電池の出力特性の結果について考察すると、優れた特性の順番から傾斜角40°、50°、60°、20°の順番であった。

次にこれらの電圧-電流の関係からパワー密度を算出してプロットしたものを図4に示す。

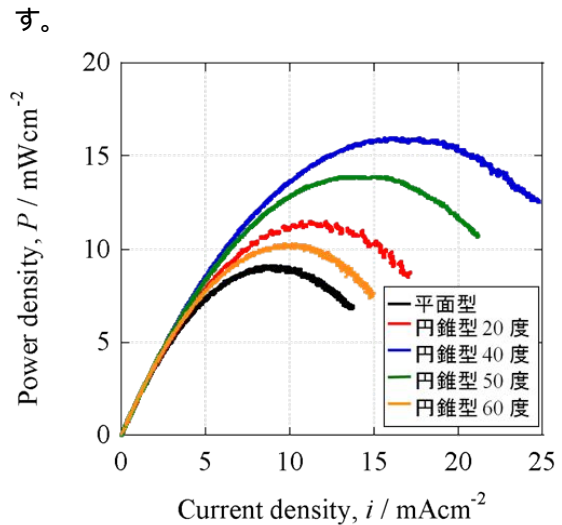


図4 各種傾斜角の塩素電極における電流密度とパワー密度との関係

このグラフから、黒で示す円柱型（平面型）塩素電極における最大パワー密度は10 mWcm⁻²であり、そのときの最大電流密度は9 mAcm⁻²であったのに対して、円錐型カソードでは傾斜角40度のものが最も最大パワー密度の値が大きく、その値は16 mWcm⁻²であり、そのときの最大電流密度が18 mAcm⁻²であることから、最大電流密度の値は円筒型カソードと比較して約2倍向上したことになる。

これらの結果より、カソード形状をアレンジし、円錐型塩素電極を使用することでAl-Cl₂電池の出力特性を向上させることができた。

アルミニウム合金アノード

将来的にスクラップアルミニウムが電池の原料として用いられることを想定して、アノードにアルミニウム合金を用いて電池を構成して電池起電力を調べた。

Al合金は、Al-4%Mg合金、Al-0.5%Si合金、Al-3%Zn合金である。

各試料の浸漬電位の測定結果は次の通りである。

Al-4%Mg合金 -19 mV vs. Al/Al()

Al-0.5Si合金 40 mV vs. Al/Al()

Al-3%Zn合金 -15 mV vs. Al/Al()

この結果は、AlにSiを添加し、浸漬電位が貴にシフトし、MgやZnを添加し、電位が卑にシフトすることを示している。これは、Alよりも貴な電位を示すSi、卑な電位を示すMgがAl中に固溶した影響であると考えられる。Znが添加された際の卑側にシフトする理由については、明らかになっ

ていないが、合金表面と電解液との表面反応によって電位シフトが起こっている可能性が考えられる。

このような電位を示すため、塩素との電池を構成したさいに、開回路電圧に変化が生じた。純 Al の開回路電圧が約 2.1 V であったのに対して、Al-4.0Mg 合金の開回路電圧は純 Al の開回路電圧よりも大きく、浸漬電位が純 Al よりも貴であった Al-0.5Si の開回路電圧は、純 Al の開回路電圧より小さくなった。また、電池反応特性を調べた際に、Al-Mg 合金や Al-Zn 合金は純アルミニウムよりも 5-10% の出力減になるのに対して、Al-Si 合金の場合には、純アルミニウムよりも 30% 程度性能の低下が認められた。

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 2 件)

Junji Nunomura, Mikito Ueda, and Toshiaki Ohtsuka, Output characteristics of a circular cone type graphite cathode for Al-Cl₂ fuel cells in AlCl₃-EMIC ionic liquid, Z. Phys. Chem. 査読有, accepted (2014)

Mikito Ueda, Hajime Matsunaga, and Toshiaki Ohtsuka, Output Properties of an Al-Cl₂ cell in AlCl₃-EMIC ionic liquid, Z. Phys. Chem. 査読有, 227(2013) 1097-1103. DOI: 10.1524/zpch.2013.0358

〔学会発表〕(計 5 件)

上田幹人, スクラップアルミニウムの有効利用を目的とした Al-Cl₂ 電池, マテリアルテラリング研究会, 2014 年 4 月 12 日, 東京都新宿区

布村順司, 兵野篤, 上田幹人, 大塚俊明, Al-Cl₂ 電池特性に対するアルミニウムアノード中の合金元素の効果, 化学系学協会北海道支部冬季研究発表会, 2014 年 1 月 23 日, 札幌市

布村順司, 上田幹人, 大塚俊明, Al-Cl₂ 電池におけるアルミニウム合金のアノード溶解特性, 電気化学会第 45 回溶融塩化学討論会, 2013 年 11 月 21 日, 横浜市

上田幹人, 溶融塩およびイオン液体を用い

た Al-Cl₂ 電池の開発, 電気化学会第 181 回溶融塩委員会, 2013 年 6 月 20 日, 富士市

布村順司, 上田幹人, 大塚俊明, EMIC-AlCl₃ イオン液体中における Cl₂ の還元反応に対する円錐型カソード形状の効果, 電気化学第 80 回大会, 2013 年 3 月 30 日, 仙台市

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上田 幹人 (Ueda, Mikito)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 00292053