

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02202

研究課題名(和文) イオン液体電解液の完全利用を目指したアルミニウム蓄電池の構築

研究課題名(英文) Fabrication of Aluminium Battery aiming at Perfect Utilization of Ionic Liquid Electrolyte

研究代表者

桑畑 進 (Kuwabata, Susumu)

大阪大学・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) 30,700,000円

研究成果の概要(和文)：AlCl<sub>3</sub>-[C<sub>2</sub>mim]Clイオン液体を電解液に用いて種々のタイプのAlバッテリーを構築した。グラファイト繊維布を正極材料用いるとキャパシティブな挙動を示し、イオン液体のアニオンが正極に吸着するだけであった。その表面にグラフェン層で被覆させたものを用いると、充電時にはアニオンがグラフェンの層間に挿入し、放電時にそれが放出される反応が確認された。この結果を基に、グラフェンナノプレートレットを正極材料に用い、アルミニウムの析出・溶解反応を負極とすると、電解質アニオンが正極～負極間に移動するロッキングチェア様式の充放電反応を行い、電解質を完全に利用するバッテリーを構築することができた。

研究成果の概要(英文)：Several thyps of Al batteries have been fabricated using AlCl<sub>3</sub>-[C<sub>2</sub>mim]Cl as an ionic liquid electrolyte. Graphite fibers used as a positive electrode showed capacitive behavior, showing adsorption and desorption of anions on the positive electrode. However, when the graphite fibers on which graphene layers were deposited, electrochemical measurements revealed that insertion and elimination of anions in the graphene layers were accompanied with charge and discharge reactions, respectively. Based on such the results, an Al battery was fabricated using a graphene nanoplatelet and an Al foil as positive and negative electrodes, respectively. It was confirmed that only anions moved in its charge discharge procedures, indicating achievement of perfect utilization of the electrolyte in this Al battery.

研究分野：電気化学

キーワード：アルミニウム蓄電池 イオン液体 アニオン電池

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は現在広く利用されている蓄電池の一つである。負極には炭素材料が用いられており、充放電時にそれへリチウムイオンが出入りする。もし負極に金属リチウムの酸化溶解と還元析出を用いることが出来れば、容量密度は格段に向上する。この例を始めとして金属負極は究極かつ理想的な負極材料であるが、溶解・析出の可逆性の悪さや析出時のデンドライト生成などの理由より、実際に金属負極を用いた蓄電池は皆無である。表1に蓄電池の負極として候補に上がっている金属の酸化還元反応と金属の諸物性を示す。3価のイオンとなるAl金属の方が体積当たりの容量密度が格段に大きく、地球資源としての豊富さの点でも明らかに有利であり、究極の負極材料として大きく注目されているが、Al金属の蓄電池用負極としての研究は極めて少ない状況である。なぜならば、 $Al^{3+}$ を溶解させる適当な電解液が容易に見つからないこと、ならびに3価イオンを出入りできる適当な正極が無いことが大きな原因である。

表1 蓄電池への利用が考えられている金属

金属の酸化還元反応	原子量	クラーク数	比電気容量	
			Ah kg <sup>-1</sup>	Ah L <sup>-1</sup>
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	6.94	0.006	3860	2060
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	22.99	2.63	1170	1136
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	40.08	3.39	1340	2070
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	24.31	1.93	2200	3830
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	26.98	7.56	2980	8460

### 2. 研究の目的

ハロアルミネートイオン液体を用いると、Al金属の析出・溶解という負極反応を、デンドライト生成無しに可能である。よって、適当な正極材料があればバッテリーを構成できるが、従来のような代表面積の炭素材料による電気化学的キャパシタの挙動を利用しているだけだと、理論容量密度の上限はあまり大きく無い。やはり、リチウムイオン電池のように、電解液のイオンを十分に利用した材料設計が必要となる。本研究では、特に炭素系材料に焦点を絞り、電解液を有効かつ完全に利用した充放電反応を行える正極材料を探索し、リチウムイオン電池同様にロッキングチェア様式の充放電反応を行えるAlバッテリーの開発を目指す。

### 3. 研究の方法

$AlCl_3$ - $[C_2mim]Cl$  イオン液体は、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $AlCl_3$ (Wako, 特級)と $[C_2mim]Cl$ を60:40のモル比で混合することで調製した。正極炭素材料として、グラフェン被覆活性炭繊維布(インキュベーションアライアンス)とグラフェンナノプレートレット(STREM CHEMICALS)を用いた。バインダーとしてポリスルホンを用い、導電補助剤としてアセチレンブラッ

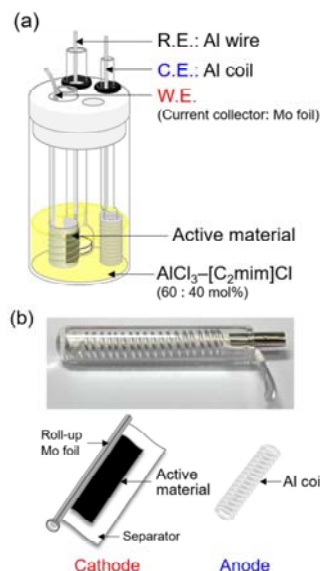


図1 (a) 3電極セルと(b) 充放電試験に用いた2電極セルの概念図。

ク(AB)、ケッチェンブラック(KB)、VGCFを使い分けた。

電気化学測定は、正極材料の特性を調べるために3電極セルを、電池としての充放電特性を調べるために2電極セルを用いた。それぞれのセルの概略図を図1に示す。2電極セルは、比較的大きな面積である正極材料とAl負極とがセパレータを挟んでしっかりと固定されるように、正極材料とセパレータをMo集電体に巻き付けて、アルミニウム線を巻き付ける構造とした。

### 4. 研究成果

#### (1) グラフェン被覆活性炭繊維布正極材料

グラフェン被覆活性炭繊維は、活性炭繊維(群衆化学工業製)のものを、プラズマ処理する事で繊維表面の炭素をグラフェン化するものである。図2に、活性炭繊維とグラフェン被覆活性炭繊維の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。プラズマ処理を長くしてグラフェン化を進めると、グラフェン層が厚くなっている様子がわかる。

これらの材料を用いて、 $AlCl_3$ - $[C_2mim]Cl$ イオン液体中でサイクリックボルタンメトリーを行い、炭素の形状と電気化学特性との関係を調査した。図2の(a), (b), (c)の材料の結

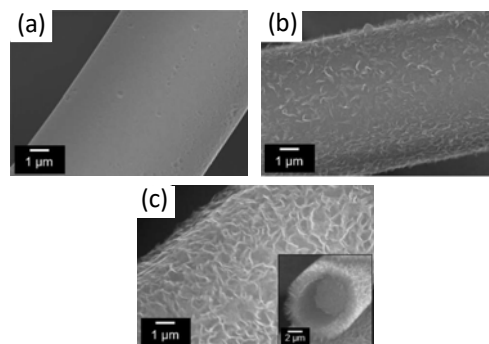


図2 活性炭繊維(a)とグラフェン被覆活性炭繊維(b,c)のSEM画像。グラフェン化の程度は(b),(c)の順に高い。

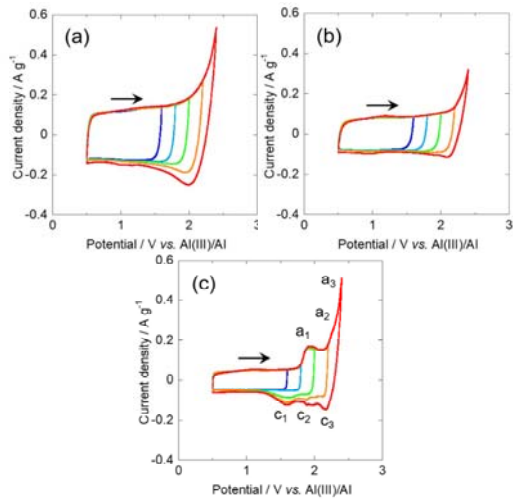


図3 図2のそれぞれの材料の 60-40 mol%  $\text{AlCl}_3\text{-[C}_2\text{mim]Cl}$  中のサイクリックボルタモグラム。走査速度：1  $\text{mV s}^{-1}$

果を図3の(a), (b), (c)に示す。(a)の活性炭繊維の場合は、四角形のボルタモグラムが得られ、ポジティブ側の折り返し電位をより正側にすると塩素発生を示す酸化電流が表れている。四角形のボルタモグラムは電気化学キャパシタの挙動を示しており、電位をポジティブ側に走査することで、アニオン種( $\text{AlCl}_4^-$ ならびに  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ )が活性炭繊維の表面に近づき、二重層容量の充電が起きている事がわかる。表面を少しグラファイト化させた(b)の電極でも、基本的には二重層容量の充電を主とするサイクリックボルタモグラムを示した。一方、グラファイト化を十分に行った活性炭繊維の場合は、二重層容量の充電を示す電流に加えて、a, c で示したレドックスピークが現れた。a<sub>3</sub>, c<sub>3</sub>は、既述した塩素の発生とその還元電流であるが、a<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>はグラフェン層間への  $\text{AlCl}_4^-$ の酸化的挿入と還元的脱離を示していると考えられる。Yang らのグループが  $\text{NaAlCl}_4$  熔融塩中において  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ の挿入・脱挿入反応が  $[\text{AlCl}_4]^-$ のそれよりも約 0.16 V ポジティブな電位で進行することを報告している [*J. Mater. Chem. A*, **5**, 1282 (2017)]ことから、 $\text{AlCl}_3\text{-[C}_2\text{mim]Cl}$  イオン液体でも同じ反応が起きている、a<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>の酸化還元対が表れているのかも知れない。

以上の結果より、 $\text{AlCl}_3\text{-[C}_2\text{mim]Cl}$  イオン液体を用いた Al バッテリーを作製する場合、表面が平面のグラファイトを用いるとイオン種の吸脱着のみを使う事になるのに対し、層状グラフェンの層間へのイオンの出入りを利用する事で、充放電容量を改善できることを示唆する結果を得た。

## (2) グラフェンナノプレートレット正極材料

グラフェンの層間を利用する事が、Al バッテリーを構築する上で有効である事がわかったので、それを具体的に利用する事を目的として、グラフェンの集合体であるグラフェンナノプレートレットを正極材料に用いる

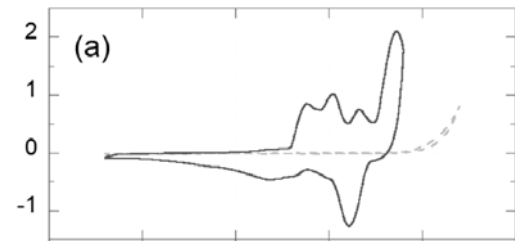


図4 Mo 集電体のみ (破線) とグラフェンナノプレートレットをポリスルホンで付着した Mo 集電体 (実線) の 60-40 mol%  $\text{AlCl}_3\text{-[C}_2\text{mim]Cl}$  中のサイクリックボルタモグラム。走査速度：5  $\text{mV s}^{-1}$

事を考えた。微粉末である材料を電極とするためには、バインダーを用いる必要があるが、 $\text{AlCl}_3\text{-[C}_2\text{mim]Cl}$  イオン液体は酸性度が高く、その中で安定に存在し得る有機材料は多く無い。種々の調査により、ポリスルホンが適した材料である事が分かり、それを用いて Mo 集電体の上にグラフェンナノプレートレットを固定した電極を作製した。図4は、その電極の  $\text{AlCl}_3\text{-[C}_2\text{mim]Cl}$  中で測定したサイクリックボルタモグラムである。グラフェン被覆活性炭繊維布で得られた結果から期待した通り、グラフェン層間へアニオン種が出入りする事を示すレドックス波が明確に現れ、Al バッテリーの正極材料として用いることが出来る事が分かった。

グラフェンナノプレートレット正極とアルミニウム負極で Al バッテリーを構成し、充放電挙動を調査した。図5に充放電プロファイルを示す。グラフェンナノプレートレットはそれ自身が導電性を有しているので、導電補助剤が無くても充放電反応を行うことが分かった。さらに導電性補助剤の添加の効果を調べたところ、VGCF(5wt%) + KB(5wt%) を添加したものが最大の容量密度を示した。

この Al バッテリーのサイクル特性を調査した結果を図6に示す。充電は  $2 \text{ A g}^{-1}$  で行い、放電の通電電流は  $10 \text{ A g}^{-1}$  から 10 サイクル毎に  $1 \text{ A g}^{-1}$  ずつ減じている。通電電流を減じる

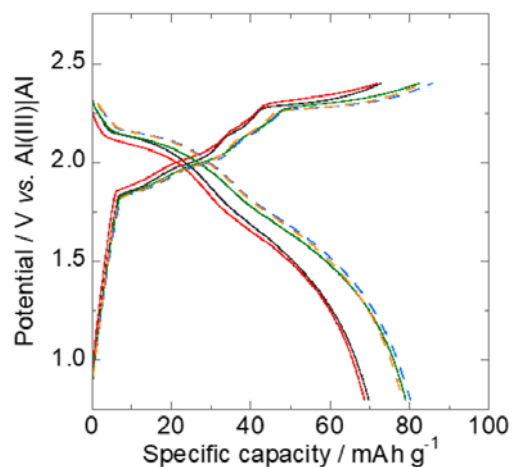


図5 グラフェンナノプレート正極の充放電挙動。黒実線：グラフェンナノプレートのみ、赤実線：AB 添加、青破線：KB 添加、緑実線：VGCF 添加、橙破線：VGCF(5wt%) + KB(5wt%) 添加。通電電流：2  $\text{A g}^{-1}$

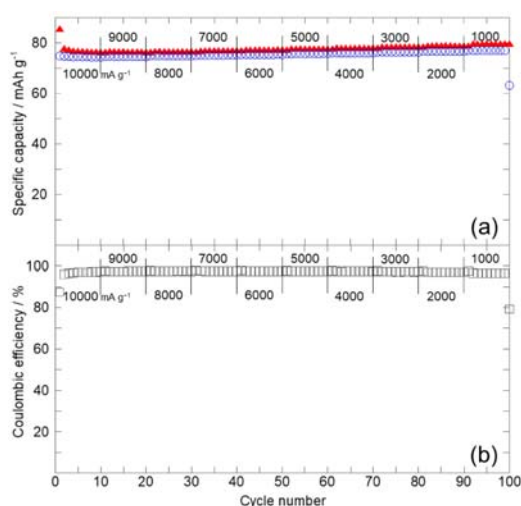
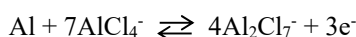


図6 グラフェンナノプレート (5wt% VGCF + 5wt% KB 添加) の(a) 容量密度と(b) クーロン効率のサイクル特性。通電電流: 10 A g<sup>-1</sup> ~ 2 A g<sup>-1</sup>

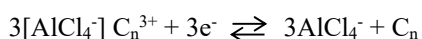
につれ、容量密度の若干の増加が見られたが、それほど大きなものでは無かった。それを裏付けるように、クーロン効率もほぼ 100%が維持されており、二次電池として十分な性能が発現された。

### (3) 結論

AlCl<sub>3</sub>-[C<sub>2</sub>mim]Cl イオン液体中における Al 負極の充放電の反応は、



である。本実験により、層状グラフェン系炭素材料を正極に用いれば、AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>が層間に入りすることがわかり、下記の式で表される。



この2つの式から電池反応の全反応を書くと、



となる。すなわち、電解液側でのアニオン量は全く変化が無いので、カチオンが反応と全く無関係で充放電反応を進行させることが可能となる。リチウムイオン電池において、Li<sup>+</sup>のみが充放電反応に関与する、ロッキングチェア方式の反応であるのに対し、本研究で開発した正極炭素材料を用いれば、アニオンのみが関与する電池反応となり、アニオン型ロッキングチェア方式であると言える。この様式で電池を構築すれば、電解液、すなわちイオン液体の量は最小量で良いこととなり、本研究課題である「イオン液体電解液の完全利用」を達成できたこととなり、実用的なバッテリーの構築に向けての準備状況が整ったと言う事ができる。

### 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 14 件)

- ① H. Tnmyo, T. Asano, Y. Jo, K. Yoshii, T. Tsuda, J. Maruyama, H. Uyama, and S. Kuwabata, "Double Layer Capacitance Properties of Monodisperse Carbon Particles with High Porosity Derived from Polyacrylonitrile," *Electrochemistry*, Vol. 83, 2015, pp. 348-350.
- ② R. Kirankumar, T. Tsuda, C.-Y. Chen, C.-Y. Lu, and S. Kuwabata, P.-Y. Chen, "Multifunctional Electropolymerizable Carbazole-based Ionic Liquids," *RSC Advances*, Vol. 6, 2016, pp. 15735-15744.
- ③ C.-Y. Chen, T. Sano, T. Tsuda, K. Ui, Y. Oshima, M. Yamagata, M. Ishikawa, M. Haruta, T. Doi, M. Inaba, and S. Kuwabata, "In situ Scanning Electron Microscope Observation of Silicon Anode Reactions in Lithium-Ion Battery during Charge-Discharge Processes," *Scientific Reports*, Vol. 6, 2016, Paper# 36153.
- ④ K. Yoshii, K. Yamaji, T. Tsuda, H. Matsumoto, T. Sato, R. Izumi, T. Torimoto, and S. Kuwabata, "Highly-Durable Pt Nanoparticle-Supported Carbon Catalyst for Oxygen Reduction Reaction Tailored by an Ionic Liquid Thin Layer," *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 4, 2016, pp.12152-12157.
- ⑤ K. Iwasaki, K. Yoshii, S. Tsuzuki, H. Matsumoto, T. Tsuda, and S. Kuwabata, "Novel Alkali Metal Salts with Designable Aromatic Trifluoroborate Anions," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 120, 2016, pp. 9468-9476.
- ⑥ Y.-T. Hsieh, T. Tsuda, and S. Kuwabata, "SEM as a Facile Tool for Real-Time Monitoring of Microcrystal Growth during Electrodeposition: The Merit of Ionic Liquids," *Analytical Chemistry*, Vol. 89, 2017, pp. 7249-7254.
- ⑦ T. Tsuda, Y. Uemura, C.-Y. Chen, Y. Hashimoto, I. Kokubo, K. Sutani, K. Muramatsu, and S. Kuwabata, "Graphene-Coated Activated Carbon Fiber Cloth Positive Electrodes for Aluminum Rechargeable Batteries with a Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquid," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 164, 2017, pp. A2468-A2473.
- ⑧ K. Iwasaki, K. Yoshii, T. Tsuda, and S. Kuwabata, "Physicochemical properties of phenyltrifluoroborate-based room temperature ionic liquids," *Journal of Molecular Liquids*,

Vol. 246, 2017, pp. 236-243.

- ⑨ C.-Y. Chen, A. Sawamura, T. Tsuda, S. Uchida, M. Ishikawa, and S. Kuwabata, "Visualization of Si Anode Reactions in Coin-Type Cells via Operando Scanning Electron Microscopy," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, 2017, pp. 35511-35515.
- ⑩ R. Izumi Reiko, Y. Yao, T. Tsuda, T. Torimoto, and S. Kuwabata, "Pt-Nanoparticle-Supported Carbon Electrocatalysts Functionalized with a Protic Ionic Liquid and Organic Salt," *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 5, 2017, pp. 1701123-1701123.
- ⑪ K. Iwasaki, S. Tsuzuki, T. Tsuda, and S. Kuwabata, "Physicochemical Properties and Electrochemical Behavior of Systematically Functionalized Aryltrifluoroborate-Based Room-Temperature Ionic Liquids," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 122, 2018, pp. 3286~3294.
- ⑫ T. Tsuda, Y. Uemura, C.-Y. Chen, H. Matsumoto, and S. Kuwabata, "Graphene Nanoplatelet-Polysulfone Composite Cathodes for High-Power Aluminum Rechargeable Batteries," *Electrochemistry*, Vol. 86, 2018, pp. 72-76.
- ⑬ C.-Y. Chen, T. Tsuda, S. Kuwabata, C. R. Hussey, "Rechargeable aluminum batteries utilizing a chloroaluminate inorganic ionic liquid electrolyte," *Chemical Communications*, Vol. 54, 2018, pp. 4164-4167.
- ⑭ Y. Uemura, C.-Y. Chen, Y. Hashimoto, H. Matsumoto, T. Tsuda, S. Kuwabata, "Graphene nanoplatelet composite positive electrode for chloroaluminate ionic liquid-based aluminum secondary battery," *ACS Applied Energy Materials*, 2018, in press.

[学会発表] (計 14 件)

- ① 松井郷, 津田哲哉, 桑畑進, "AlCl<sub>3</sub>-[C2mim]Cl 室温溶融塩からの Al-Nb 合金電析," 電気化学会第 83 回大会, 2016 年 3 月 29 日, 大阪大学
- ② 上村祐也, 陳致堯, 津田哲哉, 桑畑進, "グラフェン・ナノ・プレートレットを正極活物質とするアルミニウム二次電池," 電気化学会第 83 回大会, 2016 年 3 月 30 日, 大阪大学.
- ③ T. Tsuda, C.-Y. Chen, Y. Oshima, and S. Kuwabata, "In situ Electron Microscope Observation for High Capacity Anodes in Next-Generation IL-Based Li Batteries,"

68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Aug. 29, 2017, Providence, RI, USA.

- ④ T. Tsuda, Y. Uemura, C.-Y. Chen, I. Kokubo, and S. Kuwabata, "Carbon Material-Based Positive Electrodes for Aluminum Secondary Battery with a Chloroaluminate Ionic Liquid," PRiME2016, Oct. 4, 2016, Honolulu, USA.
- ⑤ 陳致堯, 佐野輝樹, 津田哲哉, 大島義文, 桑畑進, "電子顕微鏡による金属リチウム電析反応の in situ 観察," 第 57 回電池討論会, 2016 年 11 月 30 日, 幕張メッセ.
- ⑥ 津田哲哉, 澤村周, 陳致堯, 桑畑進, "コインセル型 Li イオン電池のオペラン SEM 観察," 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会, 2017 年 6 月 1 日, 札幌.
- ⑦ C.-Y. Chen, Y. Uemura, Y. Hashimoto, T. Tsuda, and S. Kuwabata, "Potential Cathode Materials for Rechargeable Al Batteries," 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, August 28, 2017, Providence, RI, USA.
- ⑧ Y. Uemura, C.-Y. Chen, Y. Hashimoto, I. Kokubo, T. Tsuda, and S. Kuwabata, "Graphene Architecture Created on Activated Carbon Fiber Cloth for using as Cathode of Al Secondary Battery," Taiwan-Japan Bilateral Workshop 2017, Sep. 4, 2017, Tainan, Taiwan .
- ⑨ K. Iwasaki, S. Tsuzuki, T. Tsuda, and S. Kuwabata, "Preparation of Aryltrifluoroborate-based Alkali Metal Salts and Evaluation of the Basic Physicochemical Properties," Taiwan-Japan Bilateral Workshop 2017, Sep. 5, 2017, Tainan, Taiwan.
- ⑩ T. Tsuda, G. Matsui, N. Oda, A. Imanishi, S. Kuwabata, "Electroplating of Al-Nb Alloys from the Lewis Acidic Chloroaluminate Ionic Liquid," 232nd ECS Meeting, Oct. 2, 2017, National Harbor, MD, USA.
- ⑪ C.-Y. Chen, T. Tsuda, Y. Oshima, and S. Kuwabata, "In Situ Monitoring of the Anodic Reactions in Secondary Batteries By Transmission Electron Microscopy," 232nd ECS Meeting, Oct. 2, 2017, National Harbor, MD, USA.
- ⑫ K. Iwasaki, H. Matsumoto, T. Tsuda, and S. Kuwabata, "Systematic Consideration of Physicochemical Properties on

Aryltrifluoroborate-Based Room-Temperature Ionic Liquids,” 232nd ECS Meeting, Oct. 4, 2017, National Harbor, MD, USA.

- ⑬細矢 佳、町田憲一、上平峻己、陳 致堯、津田哲哉、桑畑 進, “Al-Si 合金融液凝固法により形態制御した Si 粒子の充放電挙動,” 第 58 回電池討論会、福岡市、福岡国際会議場 (2017 年 11 月 15 日 (水))
- ⑭津田哲哉、上村祐也、陳 致堯、松本 一、桑畑 進 “膨張黒鉛正極を用いたアルミニウム蓄電池,” 第 58 回電池討論会、福岡市、福岡国際会議場 (2017 年 11 月 15 日 (水))

[図書] (計 1 件)

- ①津田哲哉, C.-Y. Chen, 桑畑 進, “アルミニウム金属二次電池の開発,” ポストリチウムに向けた革新的二次電池の材料開発, 境哲夫編, NTS (東京), 2018, pp. 247-257.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: アルミニウム二次電池用正極およびアルミニウム二次電池

発明者: 村松一生、津田哲哉、桑畑 進、

権利者: 大阪大学

種類: PCT 特許

番号: PCT/JP2016/078417

出願年月日: 2016 年 6 月 25 日

国内外の別: 国外

## 6. 研究組織

### (1) 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: 4 0 1 8 6 5 6 5