

令和 2 年 7 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14310

研究課題名（和文）構造特性の理解に基づく革新的アルミニウム電解質材料の開拓

研究課題名（英文）Development of Innovative Electrolyte Materials for Aluminum Rechargeable Batteries Based on Structural Characteristics

研究代表者

万代 俊彦（MANDAI, Toshihiko）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：20810592

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：高い電気化学活性と化学的安定性を両立したAlCl₃フリー電解質を達成すべく、電気化学活性を発現する構造的要因を系統的に評価し、電解液設計指針の確立を試みた。種々の電解液系について構造-物性相関を評価したところ、アルミニウムカチオンは対アニオンと完全に解離させながらも溶媒とは緩く相互作用するような溶媒環境を構築する必要があることがわかった。既存の電解液系に適切な添加剤を適用することで、活性に優れた電解液を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではAlCl₃フリーでありながら活性を示す電解液に溶存する活性種の構造特性を解明し、安全性に優れた電解液の設計指針を確立することを目的としている。金属塩を溶媒中で完全解離させる一方で溶媒とは弱く相互作用させるという指針は背反の関係にあるが、本研究ではアルミニウム塩のアニオンと特異に相互作用する第三成分を添加することによりこれを達成した。これは電解液設計の多様性を拡張するアプローチである。各電池系に特化した新しい電解液系の創出につながる可能性が高く、本成果が電池電解液研究分野に与えるインパクトは大きい。

研究成果の概要（英文）：To achieve highly active and chemically stable AlCl₃-free electrolytes for aluminum rechargeable battery applications, the design concept of electrolyte materials would be established upon understanding the structural characteristics of electrochemically active compounds. On the basis of the structure-property relationship, it was found that Al³⁺ should be completely isolated from the paired anion species while Al³⁺ should simultaneously be coordinated by solvents weakly. By manipulating the composition of electrolytes with appropriate additives, highly active aluminum electrolytes could be achieved.

研究分野：構造物理化学

キーワード：アルミニウム電池 電解液 アルミニウム塩 アニオン 溶液構造 アニオンレセプター

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

アルミニウム金属を負極活物質としたアルミニウム二次電池(RAB)は、理論的には現行のリチウムイオン二次電池のエネルギー密度を凌駕しうることから、次世代蓄エネルギー技術の一つとして期待が寄せられている。従来 AlCl_3 系電解液の利用が検討されてきたが、この電解質は電池部材への腐食性が高く、また水を含む様々な(プロトン性)ルイス塩基と激しく反応し有毒な塩化水素ガスを発生するため、RAB の実電池化にはこれに替わる高安全性電解質の開発が不可欠である。申請者は本研究開始までに、 AlCl_3 フリー電解質を世界に先駆けて報告してきた。^{1,2} これらは AlCl_3 を含まないため化学的安定性に優れるが、一方でアルミニウム析出溶解の反応活性は従来の AlCl_3 含有系に著しく劣る。分子設計による AlCl_3 フリー電解液の活性向上が強く求められる。

2. 研究の目的

本研究では高活性な AlCl_3 フリー電解質の達成を目的とし、電気化学反応に關与する Al^{3+} 化学種の構造を解明する。活性報告のある電解質中で Al^{3+} がどのような溶媒和環境にあるかを系統的に解析し、電気化学特性と合わせて評価することで活性種の構造要件を見出す。独自の合成手法による対アニオンの多彩な選択性を最大限利用し、電解質の設計指針を研究期間中に提案できるようにする。

3. 研究の方法

カチオン性アルミニウム二塩化物 $[\text{AlCl}_2(\text{ligand})_n]^+$ (ligand: dialkylsulfone)を活性種とする AlCl_3 系電解液および構成成分が対応する AlCl_3 フリー電解液を調製し、Raman 散乱により系中に存在するアルミニウム化学種の構造を解析した。合わせて電気化学特性をサイクリックボルタムメトリー(CV)により評価し、構造-物性相関を分析した。また非市販の各種アルミニウム塩を新規に合成し、カチオン-アニオン間相互作用の制御を試みた。さらにホウ素系アニオンレセプターを AlCl_3 フリー電解質に添加し、溶液構造を能動的に制御することによる活性発現の可能性を検証した。

4. 研究成果

モル比を揃えた AlCl_3 -dipropylsulfone (DPSO₂)および $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ -DPSO₂ について、CV により電気化学挙動を評価した。その結果、同一組成比であっても AlCl_3 を Al 源とした場合にのみ、アルミニウム金属の可逆的な析出溶解が可能であった。そこで溶存種構造を Raman 散乱により分析すると、 AlCl_3 -DPSO₂ 混合物には既報通り $[\text{AlCl}_2(\text{DPSO}_2)_n]^+$ が、 $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ -DPSO₂ 混合物には構造的に対応する $[\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_n(\text{DPSO}_2)_m]^{(3-n)+}$ が存在することを示唆するスペクトルが得られた。また DPSO₂ の SO_2 伸縮振動に帰属されるバンドが AlCl_3 -DPSO₂ でより高振動数側にシフトしており、電気化学活性を示す AlCl_3 -DPSO₂ において Al(III)-DPSO_2 間相互作用がより強いことが示唆される。以上のことから、 $\text{Al(III)-CF}_3\text{SO}_3$ 間の強い相互作用が $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ -DPSO₂ が電気化学的に不活性であった要因と考えられる。一方で cation-ligand 間相互作用も、化学的性質が類似するマグネシウム系電解液において活性発現の重要な因子ということが分かっている。したがって AlCl_3 フリー電解液の達成には、 Al(III)-anion および Al(III)-ligand 間相互作用をバランスよく制御する必要がある。

$\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ は市販 Al 塩の中で化学的な安定性と解離性に優れる Al 塩である。上記要件を満たすには、より解離が促進される弱配位性アニオンを対アニオンとした Al 塩を適用することが合理的なアプローチと考えられ、そこで $\text{Al}(\text{PF}_6)$ 、 $\text{Al}(\text{SbF}_6)$ 、 $\text{Al}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_3$ ($\text{Al}[\text{TfSA}]_3$)およびフッ素化アルコキシポレート塩の合成を試みた。 $\text{Al}(\text{PF}_6)_3$ および $\text{Al}(\text{SbF}_6)_3$ は、 AlCl_3 を対応する銀塩と反応させることで合成でき、振動分光により各種溶媒中で完全解離することが分かった。これらの電気化学的アルミニウム析出溶解試験を実施したところ、析出に対応する還元電流が観測

されず、電解液の分解のみが確認された。PF₆ および SbF₆ アニオンはアルミニウム金属を不動態化してしまうことが考えられる。Al[TFSA]₃ は、トリメチルアルミニウム Al(CH₃)₃ および HTFSA 間の酸塩基反応により合成した。アセトニトリルから再結晶した固体の結晶構造解析結果を Fig. 1 に示す。結晶は、6 分子の acetonitrile が Al(III) に配位した八面体構造の [Al(acetonitrile)₆]³⁺ および完全解離した 3 つの [TFSA] で構成されていることが分かった。また配位している acetonitrile は、加熱真空乾燥により除去できた。予想に反して Al[TFSA]₃ は各種 dialkylsulfone への溶解性が低く、またオリゴエーテルと反応し分解してしまうことも判明した。Al[TFSA]₃/acetonitrile はアルミニウムの電析が可能との報告がある。³ しかしながら本研究では、[Al(acetonitrile)₆][TFSA]₃ 単結晶を Al 源として調製した電解液からもアルミニウムの電析が確認できなかった。要因については調査中である。一方フッ素化アルコキシボレート塩の合成は非常に難航し、Al(CH₃)₃ を原料として反応温度・雰囲気・反応時間・溶媒を精密に調整した場合にのみ反応制御が可能であった。電気化学活性が期待されるものの、電気化学特性評価には至っていない。

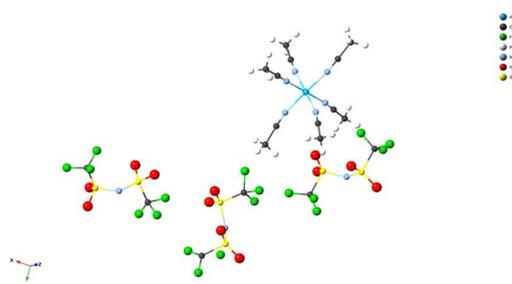


Fig. 1 Crystal structure of [Al(acetonitrile)₆][TFSA]₃.

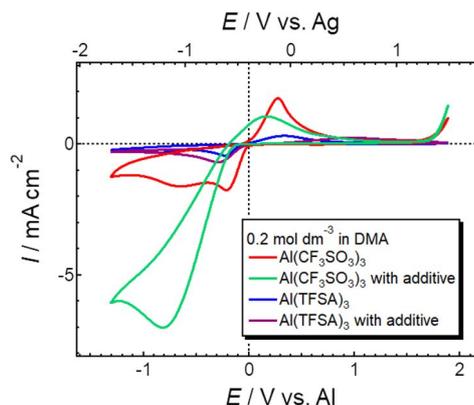


Fig. 2 CV curves of Pt electrode recorded in 0.2 mol dm⁻³ Al(CF₃SO₃)₃/DMA and Al(TFSA)₃/DMA with and without anion receptor.

新規 Al 塩の適用によるアルミニウム析出溶解活性の発現が困難を極めていることから、既存電解液への第三成分添加による溶液構造の制御を試みた。アニオンレセプターはアニオンと選択的に相互作用する物質群であり、溶媒以外の成分による塩の解離促進が期待できる。各種ホウ素系アニオンレセプターを Al(CF₃SO₃)₃ および Al(TFSA)₃ 電解液に添加したところ、フッ素化アルコキシボランを Al(CF₃SO₃)₃/dimethylacetamide (DMA) に添加した場合に著しい電流密度の向上を達成した (Fig. 2)。CV 曲線から見積もられるクーロン効率は 15% 程度と可逆性に課題が残るものの、本アプローチが解離促進および活性種濃度の増加に効果的に作用することを確認した。一方 Al(TFSA)₃/DMA 電解液でアニオンレセプターの添加効果が見受けられなかった (Fig. 2)、これは Al(TFSA)₃ が DMA 中ですでに高度に解離していたためと考えられる。また活性種濃度が高いと見込まれる Al(TFSA)₃/DMA において酸化還元電流密度が小さく、以上のことから Al[TFSA]₃ 系電解液は Al 金属との親和性が低く、析出溶解不活性であることが示唆された。

電解液中に存在する Al 化学種の溶液構造に基づく電気化学特性の検討の結果、アルミニウム金属と副反応を起こさない Al 塩を弱配位性溶媒中で高度に解離させることが、活性発現に最も重要であることが分かった。本研究で検討した電解液系の中では Al(CF₃SO₃)₃/DMA+フッ素化アルコキシボランが最も有望であったが、可逆性の更なる向上が不可欠である。解離性に優れ、かつアルミニウム金属に対して安定な新規 Al 塩の合成を今後も継続し、活性と安定性を両立する AlCl₃ フリー電解質の創出を目指す。

【参考文献】

- 1) T. Mandai and P. Johansson, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 12230; 2) T. Mandai and P. Johansson, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 21285; 3) M. Chiku et al., *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**, A1841.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Toshihiko Mandai
2. 発表標題 Towards haloaluminate-free aluminum electrolytes: follow the same journey as magnesium?
3. 学会等名 3rd Work Shop on Lithium Ion Battery and Next Generation Battery (WSLIBNGB) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshihiko Mandai
2. 発表標題 Structure and electrochemical properties of commercially unavailable Al salts: Al(TFSA)3 and others
3. 学会等名 IBA 2020 - International Battery Association (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高見秀則、万代俊彦、宇井幸一、竹口竜弥
2. 発表標題 Al(TfO)3をAl源とした非水系アルミニウム電解液の探索
3. 学会等名 電気化学会東北支部 第49回セミコンファレンス 第31回東北若手の会
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
---------------------------	-----------------------	----