

未来社会創造事業 探索加速型
「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域
終了報告書(探索研究)

令和3年度
研究開発終了報告書

平成29年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名：津田 哲哉]

[大阪大学 大学院工学研究科・准教授]

[研究開発課題名：アニオン電池の社会実装を志向した要素技術の開発]

実施期間：平成29年11月1日～令和4年3月31日

§ 1. 研究実施体制

- (1)「電解液探索・硫黄正極開発」グループ(国立大学法人 大阪大学)
 - ① 研究開発代表者:津田 哲哉 (大阪大学 工学研究科、准教授)
 - ② 研究項目
 - ・電解液と正極のマッチングに関する知見の収集
 - ・新規な硫黄ドーブ炭素の合成とその電極反応解析

- (2)「電極反応解析」グループ(国立研究開発法人 物質・材料研究機構) ※平成 29～令和 2 年度
 - ① 主たる共同研究者:西川 慶 (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)
 - ② 研究項目
 - ・硫黄コンポジット電極およびアルミニウムアニオン電池内での反応解析に適したオペランド分析法の開発

- (3)「電極反応解析」グループ(学校法人立命館 立命館大学) ※令和 3 年度
 - ① 主たる共同研究者:折笠 有基 (立命館大学 生命科学部、教授)
 - ② 研究項目
 - ・硫黄コンポジット電極およびアルミニウムアニオン電池内での反応解析に適したオペランド分析法の開発

- (4)「硫黄コンポジット正極(S/S²⁻系)」グループ(国立大学法人 岩手大学) ※令和元年, 2 年度
 - ① 主たる共同研究者:宇井 幸一 (岩手大学 理工学部、准教授)
 - ② 研究項目
 - ・新規な硫黄ドーブ炭素の合成とその電極反応解析

- (5)「電池設計」グループ(国立研究開発法人 産業技術総合研究所) ※令和 2 年, 3 年度
 - ① 主たる共同研究者:妹尾 博 (産業技術総合研究所 電池技術研究部門、研究グループ長)
 - ② 研究項目
 - ・電池部材 | 電解質界面に存在する物理化学現象の調査

§ 2. 研究実施の概要

本探索研究では、アニオン電池の中でも、アルミニウム金属負極、亜鉛金属負極およびマグネシウム金属負極を用いたアニオン電池系に着目して研究を開始したが、令和元年度からは負極挙動が最も良好なアルミニウム金属負極アニオン電池にターゲットを絞って研究を行い、電解液、高容量・高電位正極、電極反応解析に関する3つの研究課題に重点的に取り組むことで探索研究における設定目標の達成を目指した。最重要研究課題である高容量・高電位正極の開発については、コンバージョン正極ならびに硫黄正極をメインターゲットとして、基礎データの収集を試みた。コンバージョン正極については、従来のグラファイト系正極(一般的に $60 \sim 90 \text{ mAh g}^{-1}$ 程度)を大きく超える初期容量(400 mAh g^{-1} 程度)の活物質を見い出した。しかし、反応生成物の電解液への溶出のため、サイクル特性に乏しかった。一方、硫黄正極に関しては、リチウム電池用硫黄正極で得られている知見を利用することで、アルミニウム金属負極アニオン電池に適した硫黄正極の作製が可能であることを示唆する結果が得られた。リチウム-硫黄電池用正極活物質として既にも実績のある SPEG (Sulfurized Polyethylene Glycol) を用いて作製した合材正極と $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 無機イオン液体電解液を組み合わせることにより、電流密度が 5000 mA g^{-1} のとき、200 サイクル後の正極活物質あたりの放電容量は $323 \text{ mAh (g-SPEG)}^{-1}$ に達した(硫黄あたりに換算すると $672 \text{ mAh (g-S)}^{-1}$)。また、600 サイクル後においても、 $266 \text{ mAh (g-SPEG)}^{-1}$ ($554 \text{ mAh (g-S)}^{-1}$) の容量を示す電極が作製できた。これらの電極反応は硫黄の還元反応 (S/S^{2-}) に起因するものであるが、アルミニウム金属負極アニオン電池用電解液として用いられる AlCl_3 系イオン液体中で利用可能な $\text{S(IV)}/\text{S}$ 電極反応を高容量・高電位正極として利用するための調査も併せて行い、 S/S^{2-} のそれと比較して、過電圧の少ない理想的な正極反応になりうるということがわかった。しかしながら、サイクル特性は硫黄活物質材料の種類によって大きく異なり、活物質の化学構造が電極の安定性に大きな影響を与える可能性が示唆された。

電解液の種類がアルミニウム金属負極アニオン電池の性能に与える影響について、再現性の高いデータが得られる $\text{Al} | \text{膨張黒鉛}$ アニオン電池を使って調査したところ、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 無機イオン液体を電解液に用いた場合、 $\text{AlCl}_3\text{-1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド}$ ($[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$) 有機イオン液体を用いたときと比較して、正極の放電容量は 1.5 倍以上に増大することがわかった。測定温度を同じにしても同様の傾向が得られたため、この特異な現象は無機イオン液体に含まれるクロロアルミネート錯アニオン種 ($[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$) の濃度が有機イオン液体のおよそ 1.7 倍であることに起因している可能性が高い。つまり、電池の作動温度だけでなく、アニオン種の濃度もこの電池系の性能を左右する重要なファクターであることを示唆している。この結果から、より低い温度で利用可能な無機イオン液体の合成に取り組み、塩化アルミニウムとアルカリ金属チオシアン酸塩から構成される無機イオン液体が室温 (298 K) 以下でも流動性を維持し、既知の AlCl_3 系イオン液体・熔融塩と同様、アルミニウム金属負極アニオン電池の電解液として利用できることを実験的に証明した。アルミニウム金属負極アニオン電池用電解液は非大気暴露条件下での取り扱いが必須であることから、電極反応や電池部材に生じた変化に対して、既存の分析技術では十分に対応できないことも少なくない。その分析手法の確立についても本研究の対象とし、有用な手法については電極や電解液の開発に利用した。特に、以前から技術のブラッシュアップに取り組んでいた単粒子・微量粒子測定法については、アルミニウムアニオン電池用硫黄活物質への適用を開始し、硫黄系合材電極では捉えることの難しかった酸化還元挙動の調査が可能となった。POC の達成に必要な 3 つの要素技術(電解液、高容量・高電位正極、電極反応解析)に関する課題に取り組むことで、アルミニウム金属負極アニオン電池の設計指針や適用分野が定まり、次のステップに向けての課題が明確となった。

主要な成果

Tsuda, Tetsuya; Sasaki, Junya; Uemura, Yuya; Kojima, Toshikatsu; Senoh, Hiroshi; Kuwabata, Susumu. Aluminum metal anode rechargeable batteries with sulfur-carbon composite cathodes and inorganic chloroaluminate ionic liquid. *Chemical Communications* (2022), 58, 1518-1521. DOI: 10.1039/d1cc05783a

Chen, Chih-Yao; Tsuda, Tetsuya; Kuwabata, Susumu. Inorganic AlCl_3 -alkali metal thiocyanate ionic liquids as electrolytes for electrochemical Al technologies. *Chemical Communications* (2020), 56, 15297-15300. DOI: 10.1039/d0cc06547a

Chunyan, Li; Nishikawa, Kei; Moon, Jinhee; Kanamura, Kiyoshi. Electrodeposition of Zn from ionic liquid electrolyte containing ZnBr_2 . *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2019), 832, 467-474. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.11.037