

アルミニウムを使った次世代二次電池



研究ノート

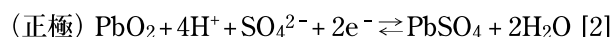
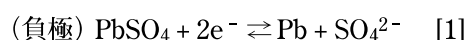
津田 哲哉*, 桑畑 進**

Aluminum-based Next-generation Secondary Battery

Key Words : Aluminum, Secondary battery, Ionic liquid, Anion

我々の快適な現代生活は二次電池によって支えられており、スマートフォンや電気自動車はその代表例である。これらに使われる二次電池の多くはカチオン（プラスイオン、陽イオン）が負極と正極の間を行き来するタイプの電池であり、次世代二次電池もこのコンセプトを継承しているものがほとんどである。しかし、なかにはアニオン（マイナスイオン、陰イオン）が負極反応、正極反応の両方に関与するタイプの二次電池も存在する。このように書くとアニオンが電極反応を支配する二次電池（アニオン電池）はとても目新しいものであるように感じてしまうが、実はそうではなく、自動車のバッテリーや無停電電源装置などに利用されている鉛蓄電池はアニオン電池である。鉛蓄電池は Gaston Planté によって、1859 年に開発された最初の二次電池であり、アニオン電池から二次電池の歴史が始まっていることはあまり知られていない。なお、その負極および

正極反応に関与するアニオンは SO_4^{2-} である。



鉛蓄電池と現在研究されているアニオン電池との最も大きな違いは電解液にある。最近のアニオン電池には非水系電解液が用いられており、これまで利用が困難であった電極反応を使った電池の提案が多くなされている。本稿では、資源量が豊富であり、Li 金属負極 (2066 mAh cm^{-3}) を超える高い理論体積容量の Al 金属負極 (8046 mAh cm^{-3}) が利用可能であるため、最近になって研究開発が加速しているアルミニウムアニオン二次電池の特長や将来性について紹介する（詳細については、専門誌へ寄稿した解説記事をご参照ください^{1,2)}。

図1にアルミニウムアニオン二次電池の概念図を示している。電解液には、 $[\text{AlCl}_4]^-$ や $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ などのアルミニウム錯アニオンが安定に存在する AlCl_3 - $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ (1-エチル-3-メチルイミダゾリウムク



* Tetsuya TSUDA

1971年11月生
京都大学大学院 エネルギー科学研究科
エネルギー基礎科学専攻 博士後期課程
修了 (2001年)
現在、大阪大学大学院 工学研究科
応用化学専攻 准教授
博士(エネルギー科学(京都大学))
TEL/FAX : 06-6879-7374
E-mail : ttsuda@chem.eng.osaka-u.ac.jp



** Susumu KUWABATA

1958年5月生
大阪大学大学院 工学研究科 応用化学
専攻 博士後期課程中退 (1986年)
現在、大阪大学大学院 工学研究科
応用化学専攻 教授
工学博士(大阪大学)
TEL : 06-6879-7372
FAX : 06-6879-7373
E-mail : kuwabata@chem.eng.osaka-u.ac.jp

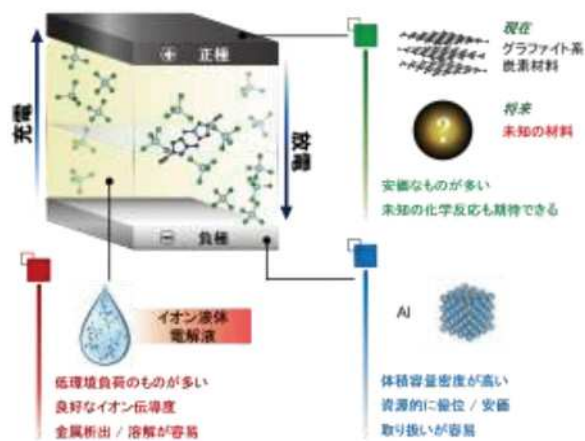
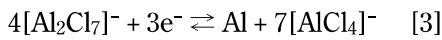
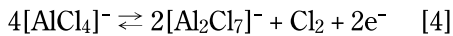


図1 Al金属負極を利用したアルミニウムアニオン二次電池の概念図。

ロライド)などの塩化アルミニウム系イオン液体 (IL (Ionic Liquid)) 電解液が主に用いられる。ただし、このイオン液体は2つの塩 (AlCl_3 と $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$)を混合することによって調製されることから、その混合比によって、物性や構成イオン種、イオン種の存在比は大きく変化する。電池電解液に利用可能な組成は、 AlCl_3 モル分率 (N)が0.50を超える領域に限られる。この条件を満たした電解液を用いると、 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ が電解液中に存在し、次のAl析出・溶解反応が可逆的に進行するため、これをアルミニウムアニオン二次電池の負極反応に利用することができる。

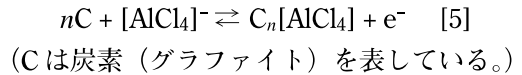


この電極反応はアルミニウム錯アニオンが酸素や水と容易に反応することから、既存の水系電解液では起こりえない。一方、この電解液における酸化分解反応 ([4]式)の電位は、[3]式で表される電極反応に対しておよそ+2.50Vであるため、この電解液を使ったアルミニウムアニオン二次電池の最大理論電圧は2.50V程度となる。



[4]式で示される反応がそのまま正極反応に利用できると、電解液の分解電圧で起こる反応を利用した理想的な電池系となる。しかし、この反応は塩素発生を伴い、電池反応として好ましくない。今も昔もアルミニウムアニオン二次電池の研究開発課題は、これに取って代わる正極反応の探索に絞られていると言ってよい。1980～1990年代前半にかけて、いくつかのアルミニウムアニオン二次電池用正極が報告されたが、その後、進展の見られない状況が長く続いた。この状況は新たな炭素系材料の登場によって一変し、最近では興味深い炭素系正極が次々と提案されている¹⁻⁴⁾。このきっかけとなったのは、Linらがグラファイト発泡体正極を用いることで、高速充放電可能なアルミニウムアニオン二次電池の開発に成功したことである⁴⁾。この正極は60 mAh g⁻¹程度の放電容量と7000回以上の優れたサイクル安定性を両立させることができ、5000 mA g⁻¹での充放電においても、その放電容量の低下はほとんどな

く、低速充放電時と遜色ない値を示す。グラファイト発泡体は網目状の共連続構造を有するグラファイト材料であるため、充放電時に進行する $[\text{AlCl}_4]^-$ アニオン挿入・脱離反応 ([5]式)で生じる体積変化による電極へのダメージが軽減されるため、良好な正極挙動を示すと考えられている。



実際、体積膨張・収縮による応力変化に追従できる形状のグラファイト材料はアルミニウムアニオン二次電池の正極活物質として有用である^{1,2)}。我々は汎用性の高い粉末状のグラファイトナノ材料を正極活物質として利用するため、アルミニウムアニオン二次電池用バインダーの探索を行い、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリイミドの利用が可能であることを報告するとともに、この知見を利用することで、グラファイト発泡体正極に匹敵する優れた性能のグラフェンナノプレートレット (鱗片状のグラファイト) 合材正極の作製に成功している^{5,6)}。図2にグラフェンナノプレートレット合材正極のラゴンプロット (電池のエネルギー密度と出力密度の関係を示した図)を様々な二次電池系・スーパーキャパシタの値 (正極活物質基準で算出) とともに示しているが、我々の作製したアルミニウムアニオン二次電池用合材正極は比較的良好な出力密度とエネルギー密度を持っていることが一目でわかる⁶⁾。これはアルミニウムアニオン二次電池が溶液

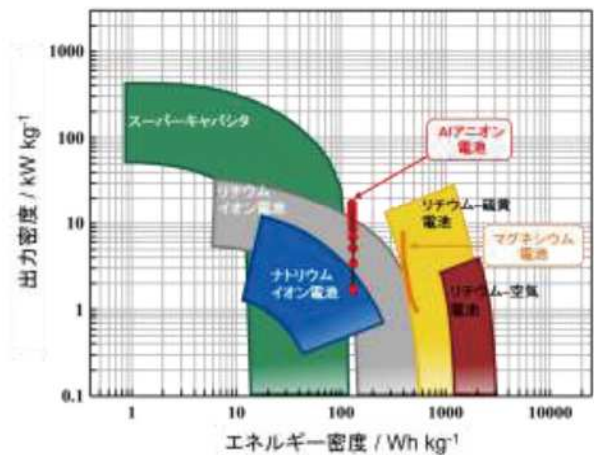


図2 様々な二次電池系・スーパーキャパシタ用正極活物質のラゴンプロット⁶⁾。

系の電池では最もバランスのとれた蓄電デバイスとなりうることを示唆するもので大変興味深い。また、電解液を塩化アルミニウム系イオン液体から AlCl_3 - NaCl - KCl 低温熔融塩に変えると、グラファイト系正極の性能が大幅に向上するなどの新しい知見も報告されている⁷⁾。しかしながら、グラファイト層間へのアニオンの挿入・脱離反応を利用する限り、理論的にこれ以上の大幅な正極容量の増加は期待できない。このような背景から、リチウム-硫黄 (Li-S) 電池の正極として期待されている硫黄正極のアルミニウムアニオン二次電池への適用も検討され始めている。硫黄の理論容量は 1675 mAh g^{-1} であることに加え、資源として豊富に存在することから非常に興味深い正極材料であると言えるが、Li-S 電池と同様、サイクル特性や充放電効率に大きな問題を抱えている。しかし、分析化学的手法を駆使することによって、塩化アルミニウム系イオン液体中での硫黄正極の電極挙動が解明されつつあり、その知見を利用した正極の設計も始まっている。アルミニウムアニオン二次電池に適した硫黄正極が開発される日もそう遠くないかもしれない。

アニオン二次電池の開発は、100年以上にわたって利用されている偉大な鉛蓄電池の後を引き継ぐ電池が登場しないまま現在に至っている。本稿では、最近になって研究例が増加する傾向にあるアルミニウムアニオン二次電池にターゲットを絞り、我々の研究成果を交えながら、その研究開発状況を紹介した。現状では、アニオン二次電池の研究は質・量ともに空気二次電池や全固体二次電池などの主たる次

世代二次電池系には遠く及ばないが、これらの電池に負けず劣らず、将来性豊かで資源的にも優位な二次電池系であるため、その研究はより活発になる可能性が高く、鉛蓄電池の後を継ぐアニオン二次電池がいつ登場してもおかしくない状況になりつつある。我々もこの流れに乗り遅れることなく、アニオン二次電池の開発に大きな貢献ができるよう、一層の努力を重ねたい。

参考文献

- 1) T. Tsuda, G. R. Stafford, and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H5007 (2017), and references therein.
- 2) 津田哲哉, 桑畑 進, *電気化学*, **86**, 305 (2018).
- 3) T. Tsuda, I. Kokubo, M. Kawabata, M. Yamagata, M. Ishikawa, S. Kusumoto, A. Imanishi, and S. Kuwabata, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A908 (2014).
- 4) M.-C. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu, D.-Y. Wang, M. Guan, M. Angell, C. Chen, J. Yang, B.-J. Hwang, and H. Dai, *Nature*, **520**, 324 (2015).
- 5) Y. Uemura, C.-Y. Chen, Y. Hashimoto, T. Tsuda, H. Matsumoto, and S. Kuwabata, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 2269 (2018).
- 6) T. Tsuda, Y. Uemura, C.-Y. Chen, H. Matsumoto, and S. Kuwabata, *Electrochemistry*, **86**, 72 (2018).
- 7) C.-Y. Chen, T. Tsuda, S. Kuwabata, and C. L. Hussey, *Chem. Commun.*, **54**, 4164 (2018).

