

May 13 (Fri), 2022

アルミニウムで創る 地球に優しい高容量二次電池

准教授 津田 哲哉

大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻

ttsuda@chem.eng.osaka-u.ac.jp

現在、千葉大学 大学院工学研究院 先進理化学専攻・教授

二次電池の開発状況

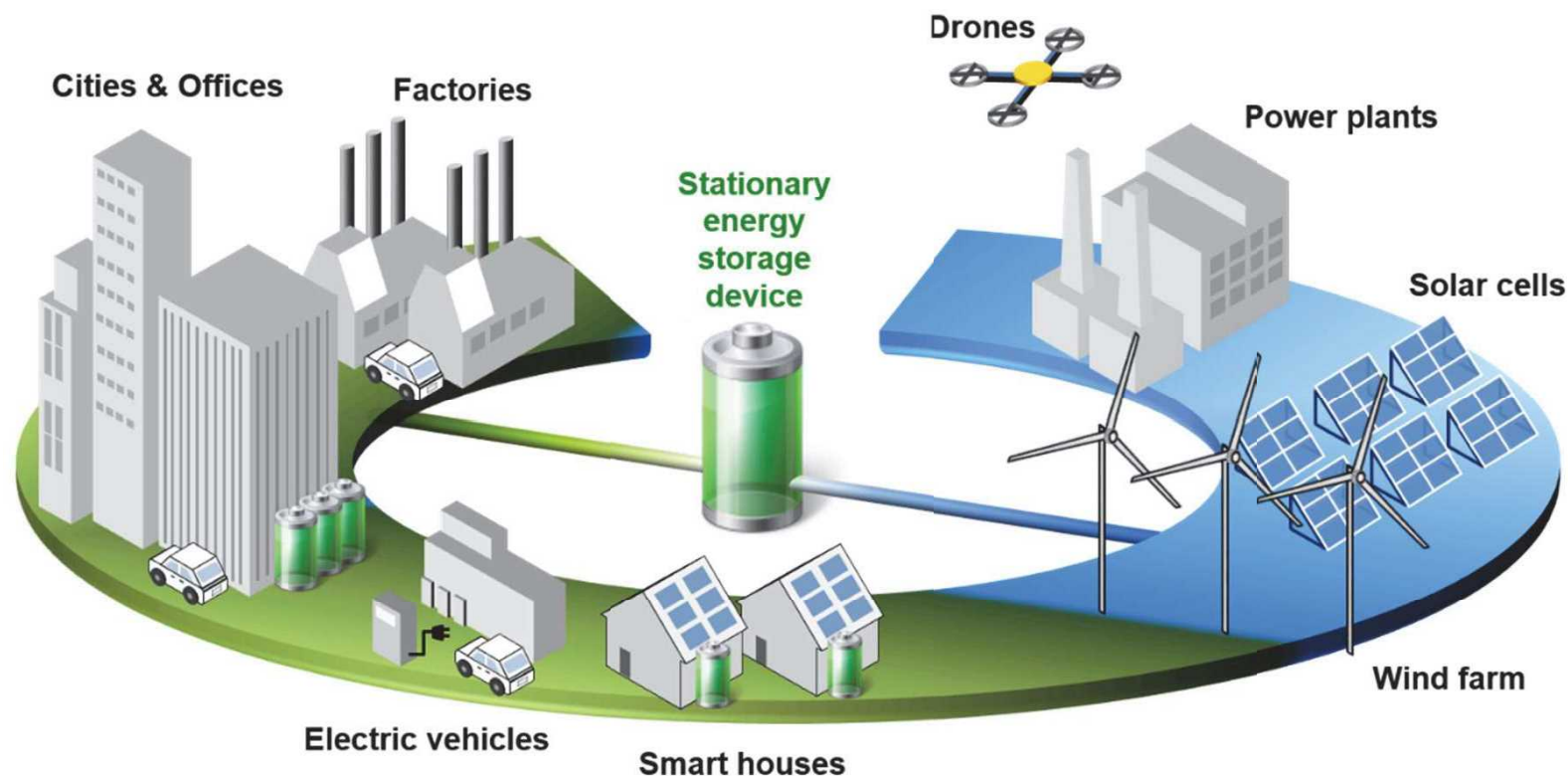
二次電池の市場規模が急拡大する傾向にあることを鑑みると、革新電池の開発のみならず、既存のリチウムイオン二次電池に迫る性能を有する安価な汎用元素のみで構成される二次電池の開発も非常に重要！

具体的には・・・



二次電池の開発状況

再生可能エネルギーを利用した低炭素社会を構築するには、膨大な量の蓄電池が必要！



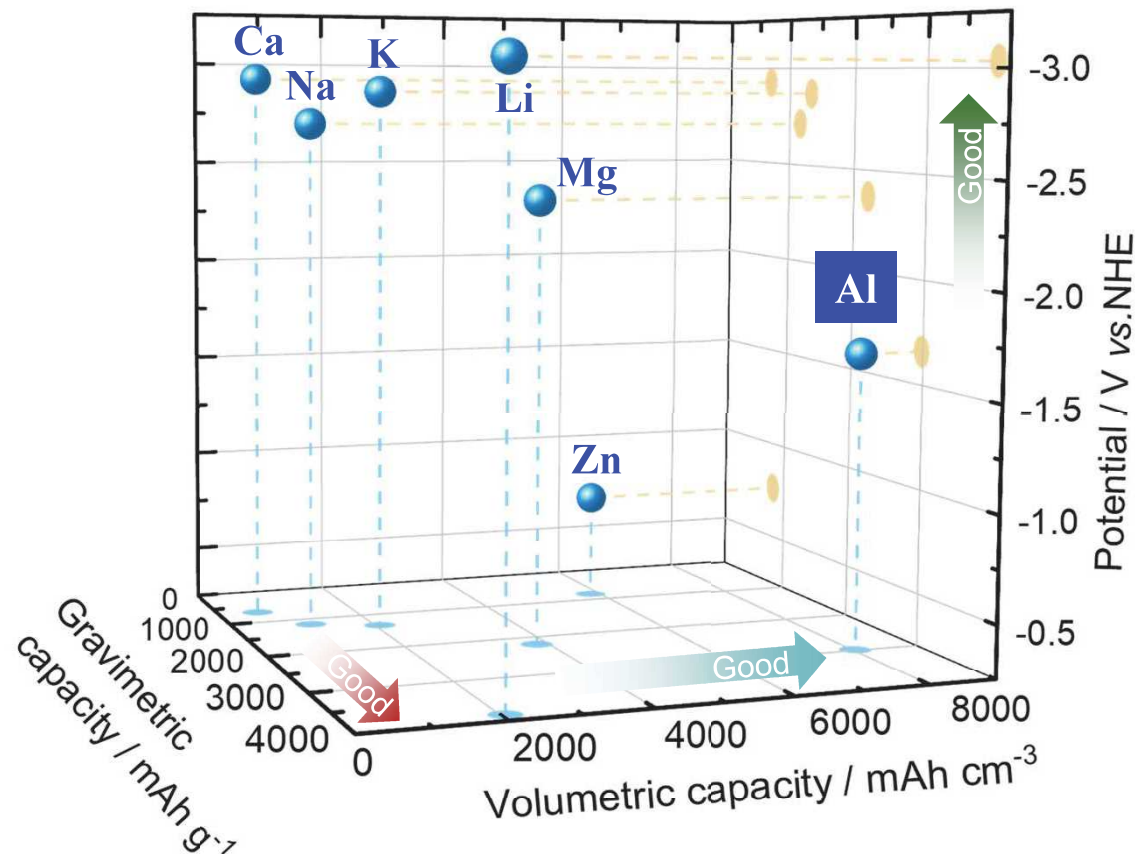
このような用途の電池は資源量豊富な元素のみで構成されることが好ましく、性能一辺倒の現在とは異なる観点からの電池設計が求められる。

資源量が豊富な負極活物質の例

	Abundance in crust / %*	Price / \$ ton ⁻¹
Al	8.23	2538**
Zn	0.007	3201**
Mg	2.33	4746**
Ca	4.15	25000~
Li	0.002	17000**
Na	2.36	4000~
K	2.09	25000~

*CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th edition (2016-2017).

**U.S. Geol. Surv. Miner. Commod. Summ. (2019).



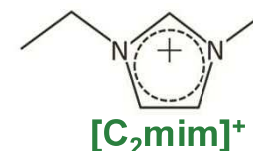
資源性、環境調和性、容量の観点から、Alは金属負極として魅力的！

Al錯アニオンを利用したAl金属負極アニオン電池に着目！

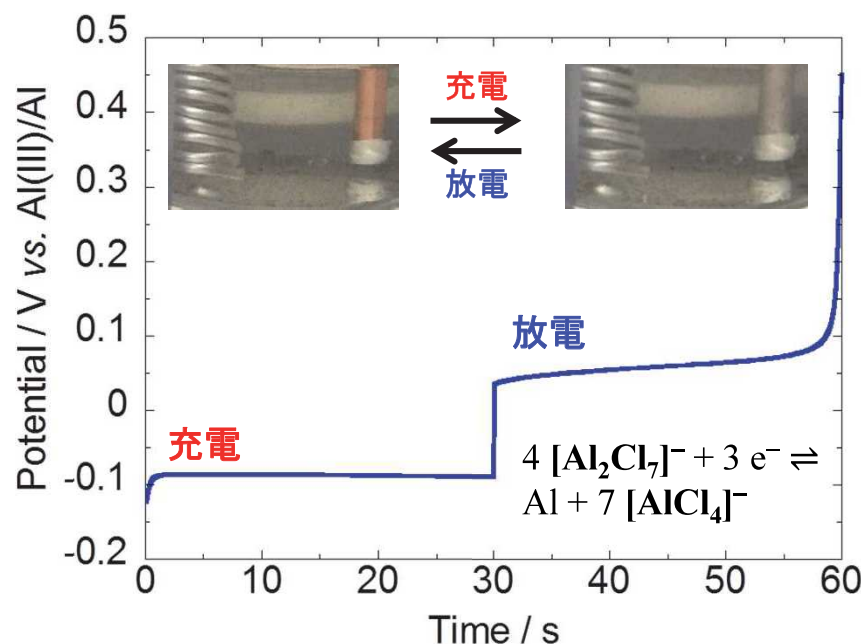
負極反応に錯アニオンを使うメリット

Al^{3+} を $[\text{AlCl}_4]^-$ や $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ の錯アニオン種にすることで、
多価金属負極で問題になることの多い分極を抑制できる！

AlCl_3 - $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ (50 mol% $\text{AlCl}_3 <$)を用いると...



1-ethyl-3-methylimidazolium cation



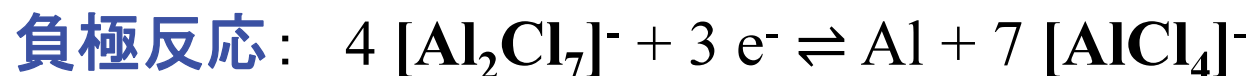
Al金属負極反応の例.
(電流値は $\pm 4 \text{ mA cm}^{-2}$)

**Al錯アニオン種が電池反応を支配する
電池系の構築が可能！**

**正極活物質もAl金属負極と同様、
安価な汎用元素、環境に優しく
高容量であることが望ましい。**

硫黄を正極活物質に用いると...

硫黄(3467 mAh cm⁻³)を正極活物質としたときに想定される電池反応



Al | 61.0-26.0-13.0 mol% AlCl₃–NaCl–KCl | SPEG composite (at 393 K)

負極

電解液(無機イオン液体)

正極

Sulfurized PEG (SPEG)
(S content: ca. 50 wt%)



※PEGとSを加熱して得られる
硫黄-炭素化合物

Senoh, et al., *ECS Trans.*, **75**, 201 (2017); Takeichi, Senoh, et al., *Sci. Rep.*, **10**, 16918 (2020).

この組み合わせが良好な電池性能を示すことを見い出した。

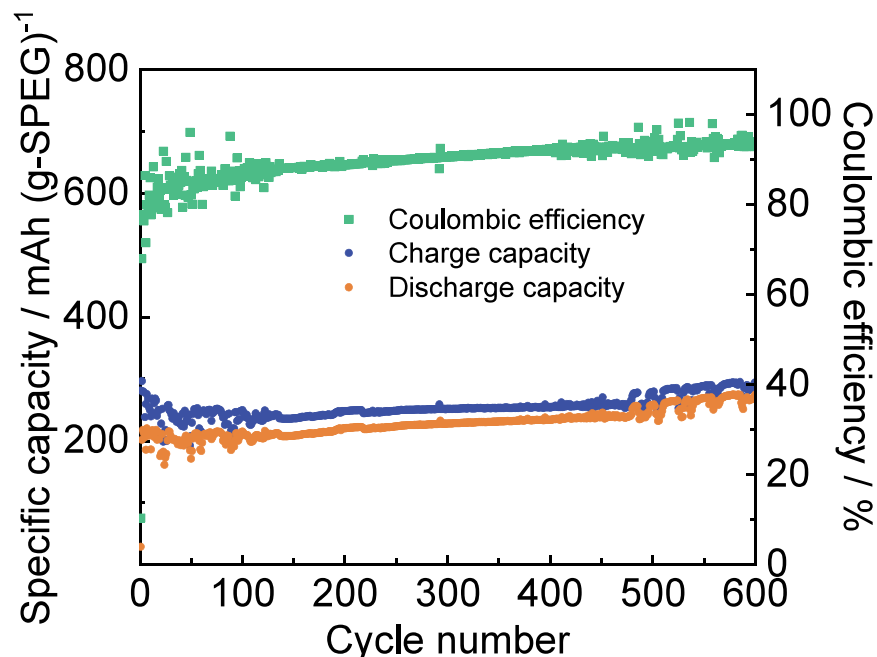
硫黄を正極活物質に用いると...

電極構成 SPEG : **CNT** : PTFE = 85 : 10 : 5 (wt%)

充放電速度 5000 mA (g-SPEG)⁻¹

カットオフ電圧 0.20 V, 2.00 V

600サイクル後の放電容量: 266 mAh (g-SPEG)⁻¹ (554 mAh (g-S)⁻¹)



ChemComm

COMMUNICATION



Cite this: *Chem. Commun.*, 2022, 58, 1518

Received 14th October 2021,
Accepted 13th December 2021

DOI: 10.1039/d1cc05783a



Aluminum metal anode rechargeable batteries with sulfur-carbon composite cathodes and inorganic chloroaluminate ionic liquid†

Tetsuya Tsuda,^a Junya Sasaki,^a Yuya Uemura,^a Toshikatsu Kojima,^b Hiroshi Senoh^b and Susumu Kuwabata^{*a,c}

Chem. Commun., **58**, 1518-1521 (2022).

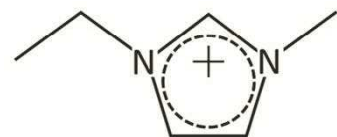
しかし、無機イオン液体電解液を使用するため、駆動温度が120 °C

アルミニウム金属負極アニオン 二次電池用電解液

大きく分類して2種類ある。

・塩化アルミニウム系有機イオン液体

$\text{AlCl}_3\text{--}[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ など



$[\text{C}_2\text{mim}]^+$

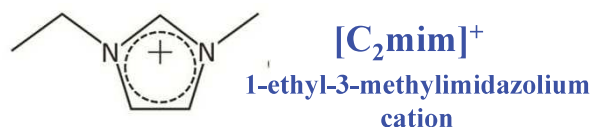
1-ethyl-3-methylimidazolium cation

・塩化アルミニウム系無機イオン液体

$\text{AlCl}_3\text{--NaCl--KCl}$ 、 $\text{AlCl}_3\text{--LiSCN}$ など

アルミニウム金属負極アニオン 二次電池用電解液

有機イオン液体



無機イオン液体



Applicable Temp. (°C)

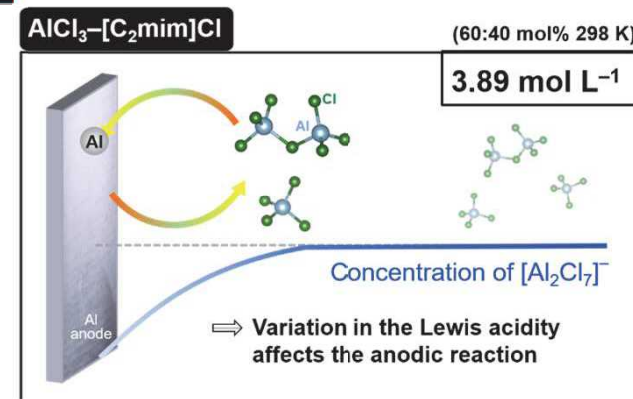
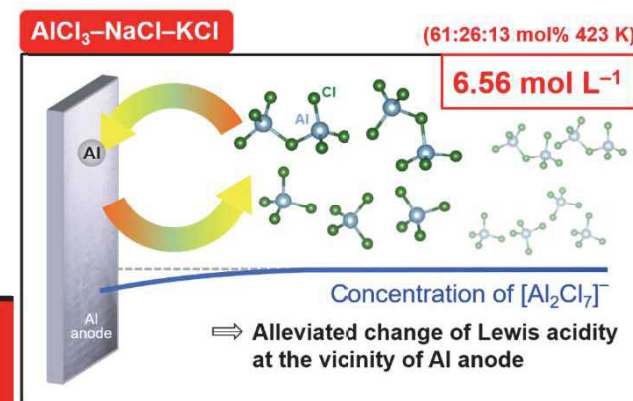
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220

無機イオン液体は有機イオン液体よりも…

※ 液相温度域が100 °C以下の液体塩
(熔融塩)のことをイオン液体と呼ぶ。

- 安価
- イオン伝導度が高い
- 不燃性
- 濃度分極しにくい

短所：実用使用温度域が100 °Cを上回る



従来技術とその問題点

塩化アルミニウム系無機イオン液体電解液には室温で液相を有するものもあるが、実用使用温度域は、100 °C前後で、Al析出・溶解反応の過電圧が大きい！

100 °C近くに共晶点を有する系はAl析出・溶解反応の過電圧が小さいが、使用温度域は100 °Cを超える。

100 °Cを下回る温度域で使用でき、Al析出・溶解反応の過電圧が小さな無機イオン液体が理想！

新技術の特徴

- 環境調和性が高く、安価な塩のみで合成可
- 代表的な無機イオン液体である61.0-26.0-13.0 mol% AlCl_3 -NaCl-KClのイオン伝導度を上回る
- Al析出・溶解反応の過電圧も小さい
- 実用温度域は80 °C程度以上

新技術の特徴

融点 : ca. 330 K

静置状態なら303 K付近まで液相を維持可能 !



イオン伝導度 : ca. 100 mS cm⁻¹ (373 K)

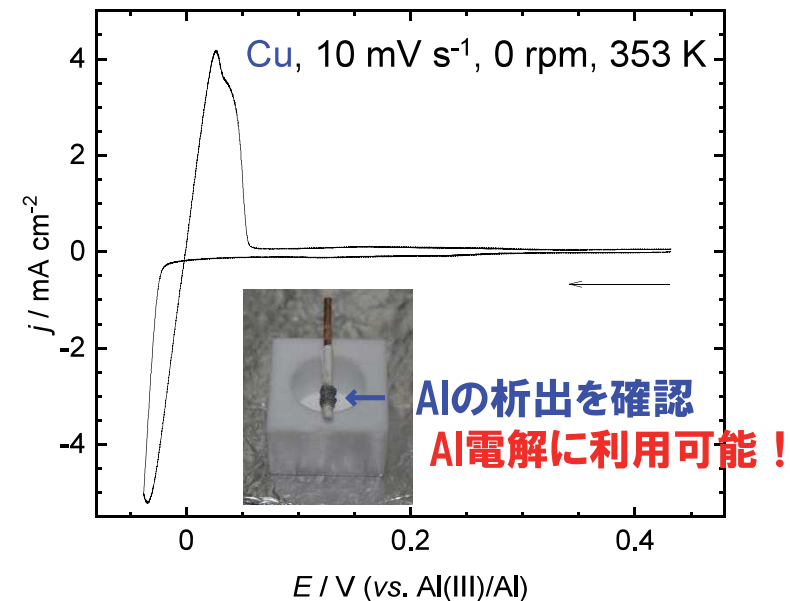
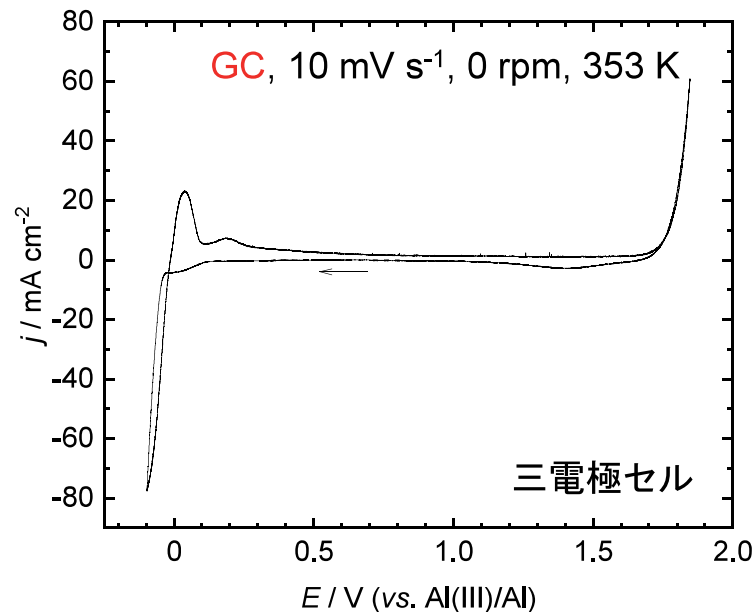
ca. 70 mS cm⁻¹ (353 K)

ca. 30 mS cm⁻¹ (323 K)

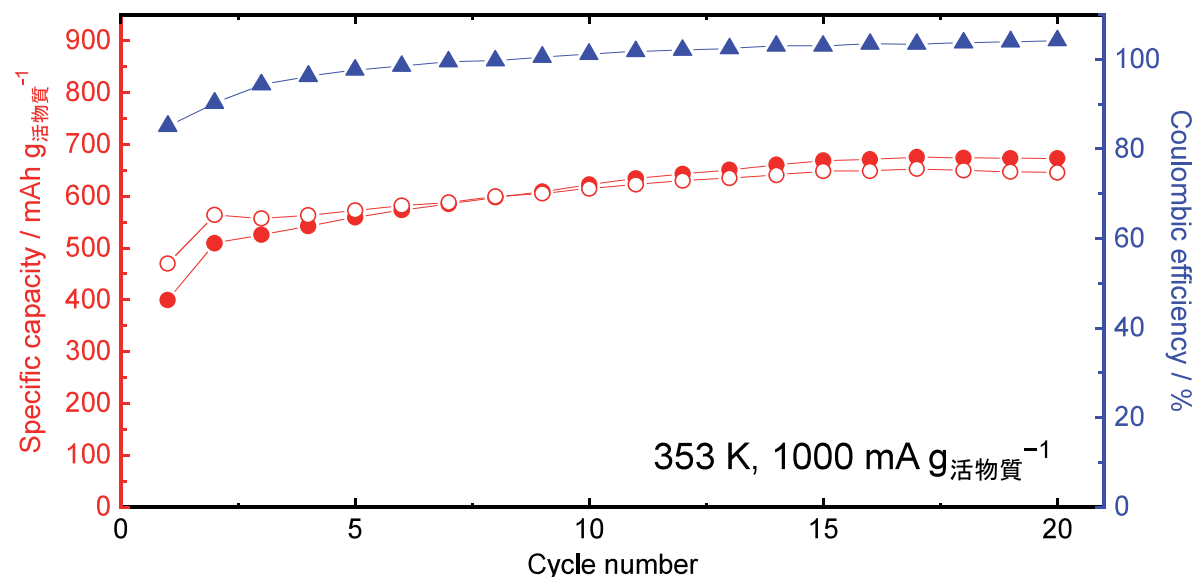
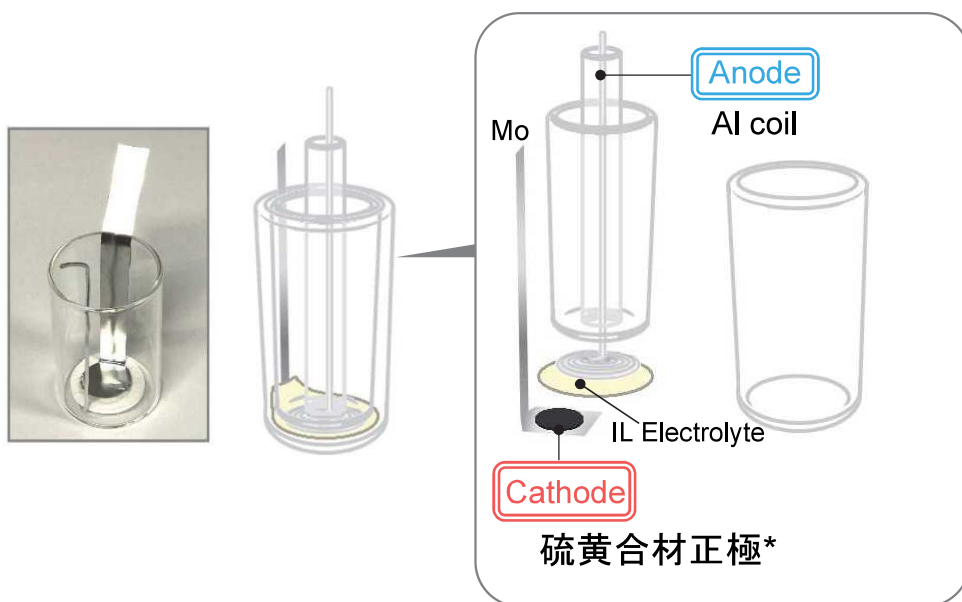
電位窓 : ca. 1.9 V

粘度 : ca. 11 mPa s (373 K)

ca. 18 mPa s (353 K)



新技術の特徴



アルミニウム-硫黄二次電池用電解液として、
利用可能なことを実証！

従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、**塩化アルミニウム系無機イオン液体の実用使用温度域を低くすることに成功した。**
- 塩化アルミニウム系無機イオン液体の**ハンドリングが容易**になった。
- 本技術の適用により、**Al金属負極－硫黄コンポジット正極アニオン二次電池が80 °Cで駆動するようになった。**

想定される用途

- 安価な汎用元素を用い、環境に優しく高容量であることに加え、入出力応答に優れるため、再生可能エネルギーの安定化を促す電力系統用二次電池としての利用が想定される。
- 低価格帯の電気自動車用電池。
- 擬固体化技術を本技術に適用することで、**新たな固体系電池の開発**が期待できる。

実用化に向けた課題

- 本技術を適用した電池製造ラインの雰囲気（ドライエア条件、窒素条件など）がどの程度まで許容できるのか不明である。
- 電池工学的な観点からの電池設計がまだ十分ではない。
- 電池の駆動時に加温が必要であるため、適用範囲が限られる。

今後の方向性

- この電解液を利用した**アルミニウム金属負極アニオン二次電池**の研究開発を加速したい。
- **近い将来の社会実装**を目指した**産学連携体制**を整えたい。
- 海外との共同研究体制を構築する。

企業への期待

- 二次電池やキャパシタなどの蓄電デバイス技術の実用化を目指す**企業との共同研究**。
- 競争の激しい革新電池以外の電池系に興味を持つ**企業との意見交換**。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称： アルミニウム析出方法、イオン液体、電解液および電池
- 出願番号： 2021-124608
- 出願人： 大阪大学
- 発明者： 津田哲哉

過去5年間の産学連携の経歴

- 2016年-2020年 A社と共同研究実施
- 2017年 JST未来社会創造事業に採択
- 2018年-2019年 B社と共同研究実施
- 2019年- C社と共同研究実施
- 2021年- D社に試料提供・E社から試料提供

※現時点において、本技術に関する企業との共同研究はありません。

お問い合わせ先

大阪大学 共創機構 イノベーション戦略部門

知的財産室

阪上 茂生

TEL 06-6879-4873

e-mail sakaue-shigeo@uic.osaka-u.ac.jp