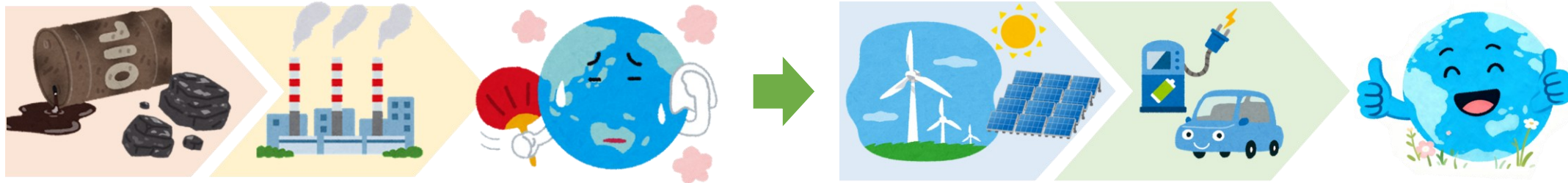


大阪公立大学
Osaka Metropolitan Universityアルミニウム二次電池におけるグラファイト正極の電気化学
特性に及ぼす $\text{AlCl}_3/\text{EMImCl}$ 電解液組成の影響

(阪公大院工) ○楊 雪、樋口 栄次、知久 昌信、井上 博史

研究背景



化石燃料の利用による地球温暖化が深刻化

再生可能エネルギー拡大とEV普及により、安全で高性能な次世代二次電池が必要

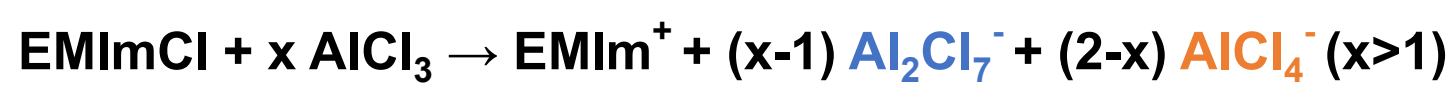
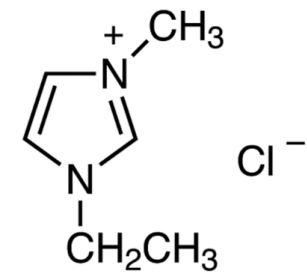
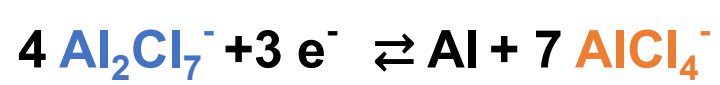
次世代二次電池の候補として…

多価カチオン電池					
金属	Li	Na	Mg	Ca	Al
価数	+1	+1	+2	+2	+3
融点 (°C)	186	98	650	839	660
体積あたりの理論容量 (mAh cm ⁻³)	2062	1132	3832	2073	8043

アルミニウム金属負極の利点:

地殻中の埋蔵量が多い⇒**低コスト**
 空気中で安定⇒**高安全性**
 体積あたりの理論容量が**高い**(Liの約4倍)

高エネルギー密度を持つ次世代二次電池として期待される

電解液中の化学種の組成は AlCl_3 と EMImCl のモル比($\text{AlCl}_3/\text{EMImCl}$)に影響され:Alの可逆析出・溶解は酸性条件($x>1$)下でのみ可能

※ EMImCl: 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride

先行研究の課題

- モル比(x)の違いが化学種構成に与える影響は十分に解明されていない
- 化学種とグラファイト正極反応の関係が不明確

研究目的

- モル比の異なる $\text{AlCl}_3/\text{EMImCl}$ 電解液における AlCl_4^- と Al_2Cl_7^- の含有量を定量評価する
- AlCl_4^- と Al_2Cl_7^- の含有率がグラファイト正極の電気化学特性にどのような影響を与えるかを明らかにする

実験方法

電解液の調製

EMImCl

- 真空乾燥
- + AlCl_3 (x = 1.1, 1.3, 1.5, 1.9)
- 撈拌

$\text{AlCl}_3/\text{EMImCl}$ (x : 1) 電解液

正極の作製

グラファイト粉末 + PVDF

- 混合
- + NMP
- 超音波照射

均一なスラリー

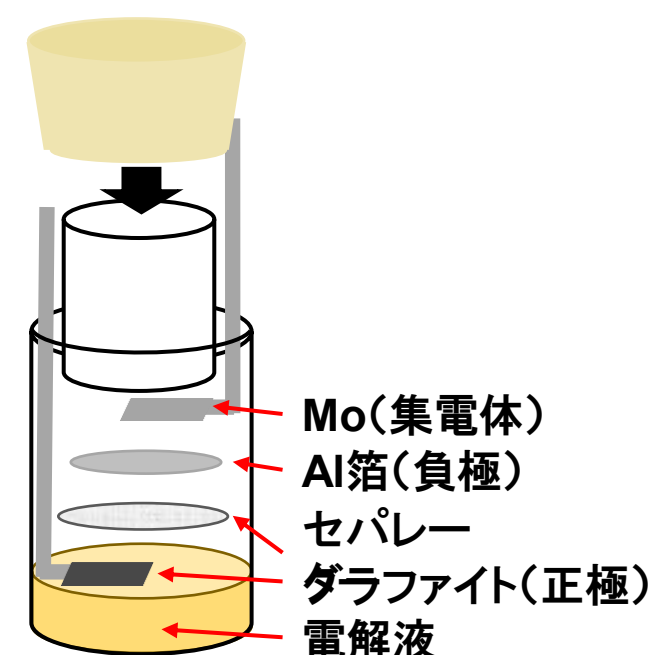
- 集電体のMo箔の上に滴下
- 真空乾燥

グラファイト正極

※ PVDF : Poly Vinylidene DiFluoride
 ※ NMP : N-methylpyrrolidone



電気化学測定セル



キャラクターゼーション

ラマン分光法

電気化学測定

サイクリックボルタンメトリー(CV)

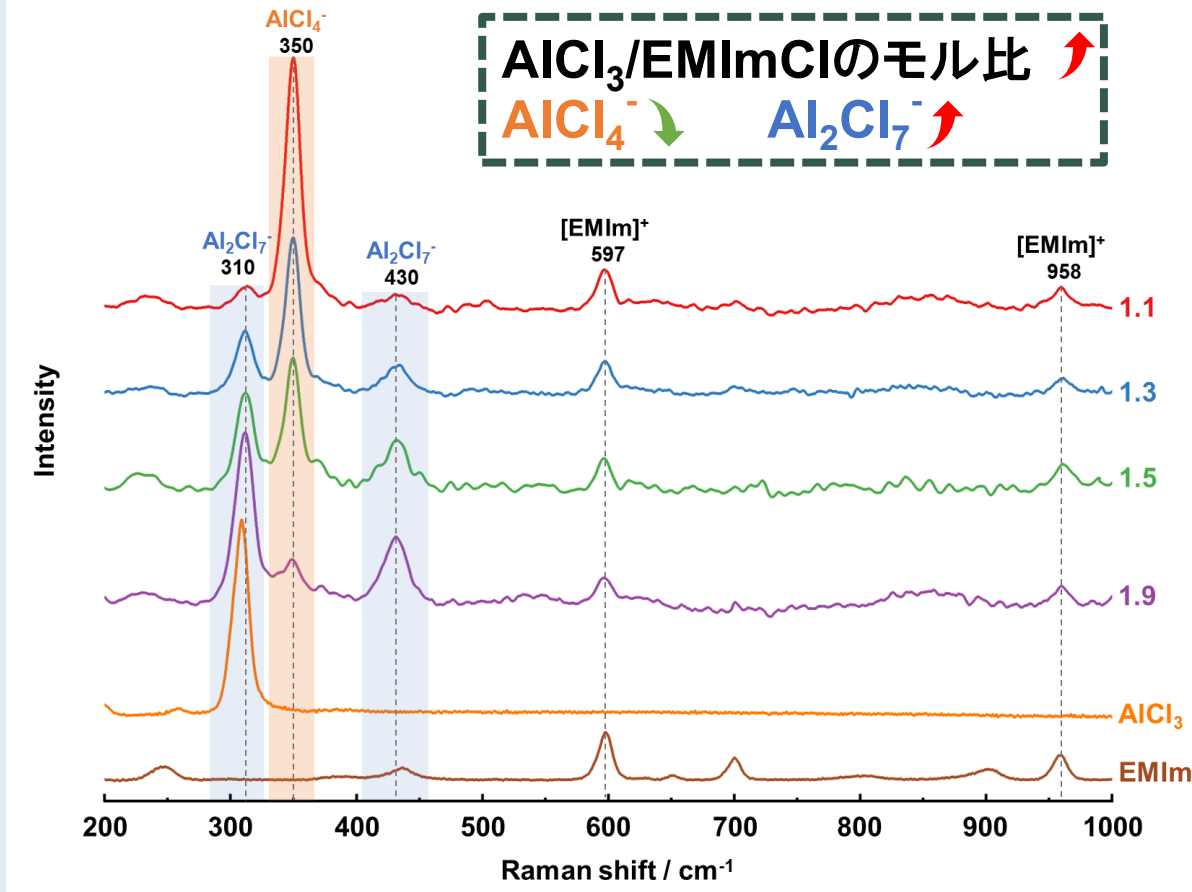
電位範囲: 0.5~2.04 V (1.1), 0.5~2.00 V (1.3), 0.5~1.89 V (1.5), 0.5~1.84 V (1.9)

走査速度: 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1 mV s⁻¹

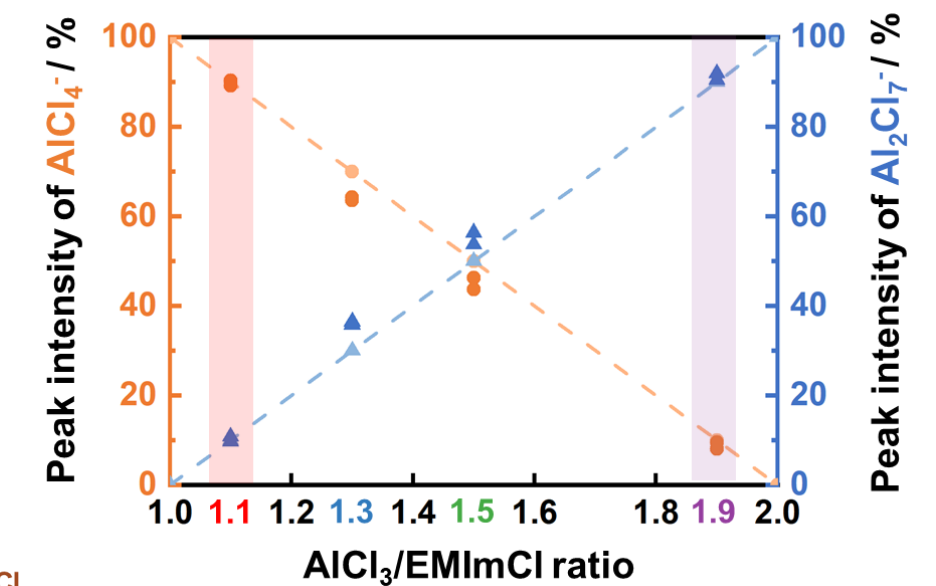
結果と考察

化学種の定量

ラマンスペクトル

 AlCl_4^- と Al_2Cl_7^- の含有率比較

$$\text{AlCl}_4^-(\%) = \frac{I_{\text{AlCl}_4^-}}{I_{\text{AlCl}_4^-} + I_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}} \times 100\%$$



起こっている主な反応:

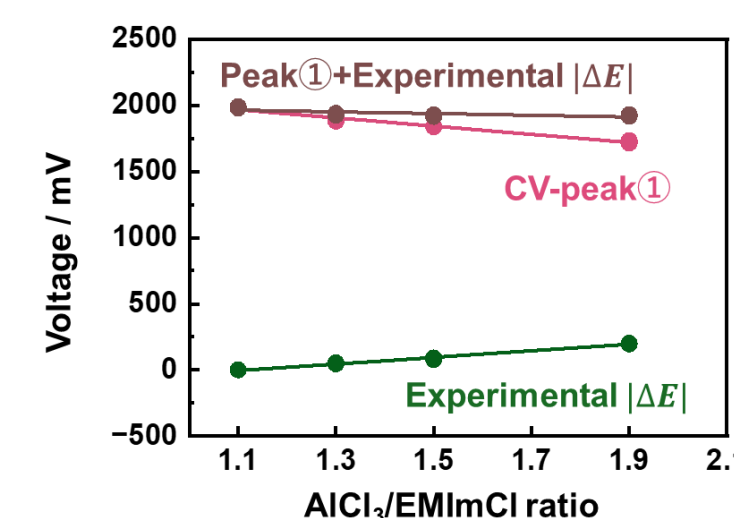
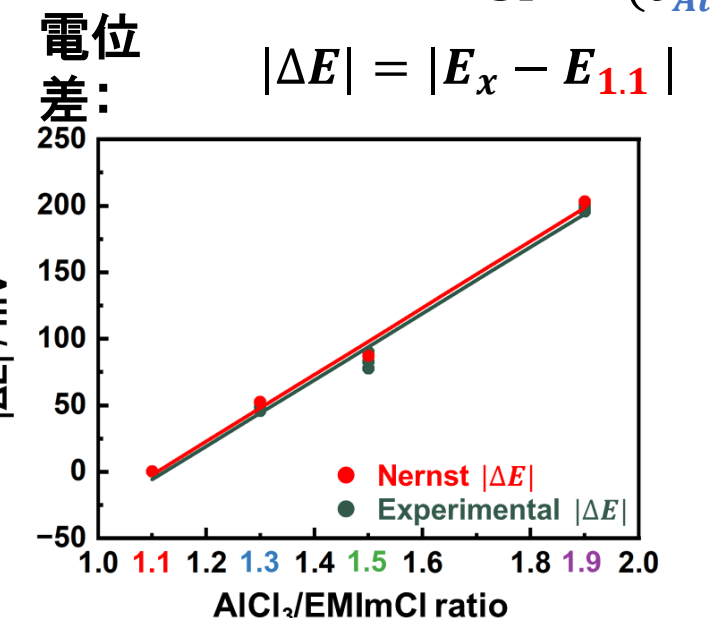
 AlCl_4^- と Al_2Cl_7^- の含有率

モル比x	AlCl_3 のモル濃度 (mol L ⁻¹)	AlCl_4^- のモル濃度 (mol L ⁻¹)	Al_2Cl_7^- のモル濃度 (mol L ⁻¹)
1.1	4.93	4.44	0.49
1.3	5.19	3.63	1.56
1.5	5.91	2.95	2.95
1.9	6.54	0.65	5.89

- $\text{AlCl}_3/\text{EMImCl}$ モル比の増加に伴い Al_2Cl_7^- の割合が増加
- 先行研究で不足していた化学種の定量的変化を明確化

化学種構成と正極反応の相関解析

電位差比較

ネルンストの式: $E = E^\ominus - \frac{RT}{3F} \ln \frac{(c_{\text{AlCl}_4^-})^7}{(c_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-})^4}$ 

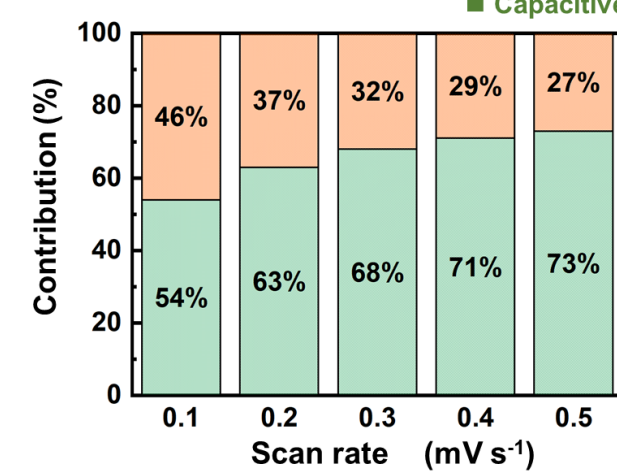
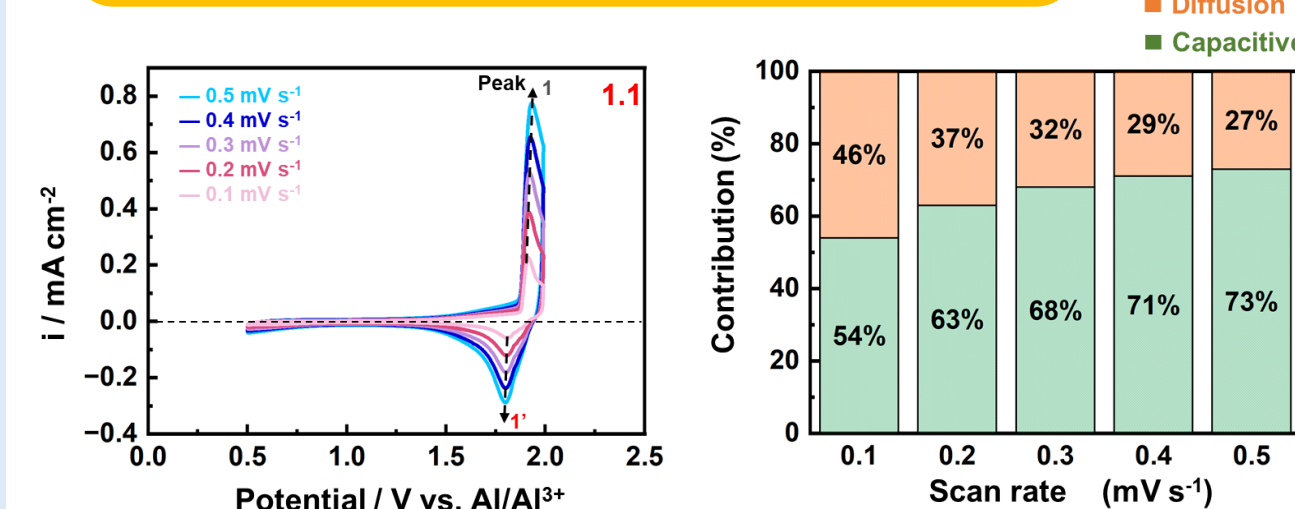
x増加でCVピーク電位は負方向ヘシフト

実測電位差はネルンスト式による理論値と一致

電位補正後、ピーク電位はほぼ一定

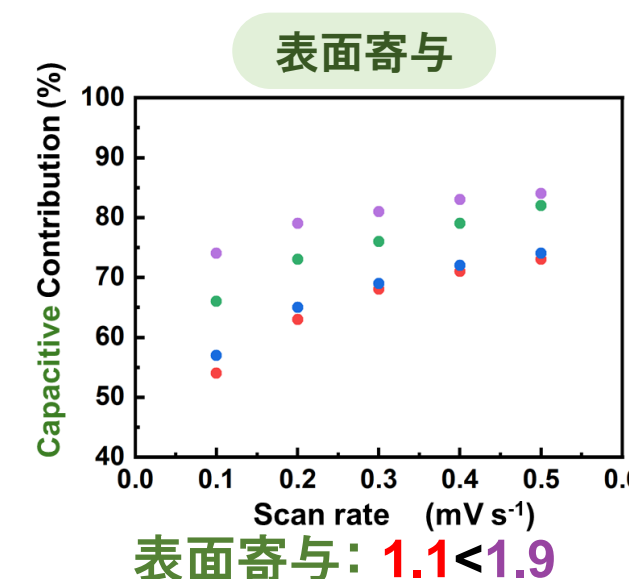
- ラマンスペクトルに基づく化学種定量が妥当である
- CVピーク電位のシフトは正極側の反応変化ではなく、負極電位の変化に起因する

サイクリックボルタモグラムおよび解析

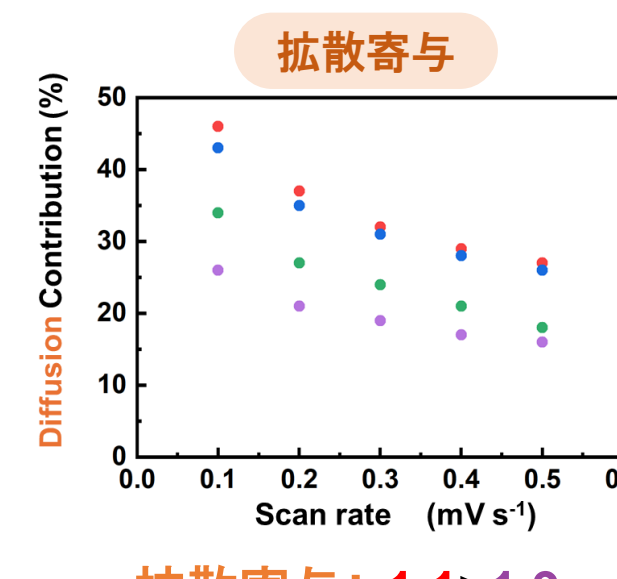


$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2}$$

$k_1 v$: 吸着によって生成される電流
 $k_2 v^{1/2}$: 拡散によって生成される電流

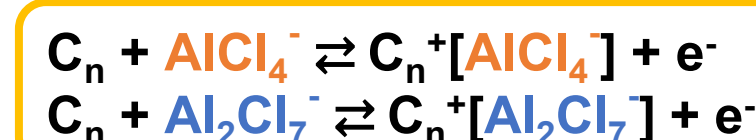


表面寄与: 1.1<1.9



拡散寄与: 1.1>1.9

- 反応メカニズム:



結論

定量解析

先行研究で不足していた化学種の定量的変化を判明した
 ラマンスペクトルより、 AlCl_4^- と Al_2Cl_7^- 含有率を定量的に分析し、化学種の含有率は $\text{AlCl}_3/\text{EMImCl}$ のモル比と直線的な関係がある

新しい反応機構

AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- がグラファイトのインターカレーション反応に寄与する
 化学種構成の変化が正極反応特性に直接影響する

謝辞

本研究は、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2139 の支援を受けたものです

