

京都大学教育研究振興財団助成事業  
成果報告書

2024年 4月 30日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会長 藤 洋 作 様

所属部局 エネルギー理工学研究所

職 名 助教

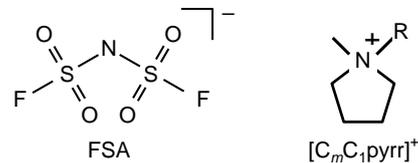
氏 名 山本 貴之

助成の種類	令和5年度 ・ 研究活動推進助成			
申請時の科研費研究課題名	炭素材料のみで構成されるレアメタルフリー二次電池の創製および学理構築			
上記以外で助成金を充当した研究内容				
助成金充当に関わる共同研究者				
発表学会文献等	<p>“Electrochemical Intercalation of Cesium into Graphite in Ionic Liquid Electrolyte” A. Yadav, H. Kobayashi, T. Yamamoto, T. Nohira Electrochemistry, Vol. 92, Issue 4, Article 043008 (2024).</p> <p>「FSA系イオン液体電解質中のカチオン種がグラファイト正極挙動に与える影響」 大江理久, 石尾吉史, 山本貴之, 野平俊之 電気化学会第91回大会(名古屋)2023年3月14日~16日。</p> <p>「Na[FSA]-[C3C1pyrr][FSA]イオン液体中におけるグラファイト正極の充放電挙動」 大江理久, 石尾吉史, 山本貴之, 野平俊之 第64回電池討論会(大阪)2023年11月28日~30日。</p> <p>“Charge-Discharge Behavior of Graphite Positive Electrode in FSA-Based Ionic Liquid Electrolytes” Riku Oe, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira 2023 Joint Symposium on Molten Salts (MS12), Kyoto, Japan, Nov. 12-16 (2023).</p>			
成果の概要	別紙参照			
会計報告	交付を受けた助成金額	1,000,000	円	
	使用した助成金額	1,000,000	円	
	返納すべき助成金額	0	円	
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		消耗品費	853,720 円	
		旅費	66,280 円	
学会参加費		14,000 円		
施設使用料	66,000 円			
当財団の助成について	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 研究資金が不足しているときに、助成をいただいたお陰で円滑に研究を遂行することができ、感謝申し上げます。使途の制限も少ないため、研究者にとっては大変有難い助成金であり、本事業が今後も継続されることを願っております。			

# 成果の概要／山本貴之

## 研究背景

近年再生可能エネルギーの普及促進に向けた取り組みが進められている。一方、常時安定した発電をすることが難しい再生可能エネルギーを有効活用するためには、大型蓄電池などのエネルギー貯蔵・変換デバイスが必要不可欠である。大型蓄電池の候補としては、小型電子機器用電源として使用されているリチウムイオン電池が挙げられる。リチウムイオン電池はエネルギー密度が高く、極めて優れた蓄電池である。しかし、リチウムが特定の国・地域に偏在していることに加え、希少資源であるコバルトが正極材料に使用されていることは、大型蓄電池の大量普及を妨げる要因となる。また、電解液には可燃性・揮発性のある有機溶媒が使用されており、電池の大型化に伴う安全性への懸念が大きくなる。このような背景から、電荷担体であるリチウムを、資源が豊富に存在するナトリウムやカリウムに置き換えたナトリウム二次電池やカリウム二次電池の開発が盛んに行われている。特に、本研究者は、電解液として中性溶媒が存在せず、イオンのみから構成されるイオン液体に注目している[1]。イオン液体は難燃性・難揮発性という極めて優れた安全性を有している。一方で、単にリチウムをナトリウムやカリウムに置き換えただけでは、正極材料のレアメタルフリー化には繋がらない。そこで本研究では、リチウムイオン電池の負極材料に使用されているグラファイトを正極材料にも使用した「デュアルカーボン電池」を対象として、種々のイオン液体を電解液に用い、グラファイトの正極および負極としての電気化学挙動を検討した。



## 研究成果

まず、グラファイト正極に関する検討を行った。図1に示すようなイオンで構成されるイオン液体を電解液として用い、グラファイト正極の充放電挙動を調べた。図2に示すように、グラファイトはグラフェン層が3.35 Åの間隔で一方向に積層した物質である。電池材料として使う場合、充電時にイオンがグラフェン層間に挿入されることで、グラファイト層間化合物(graphite intercalation compound, GIC)が形成される。一般に、GICにおいてイオンがn層に1層挿入された状態をステージnと呼び、図2の場合はステージ2である。

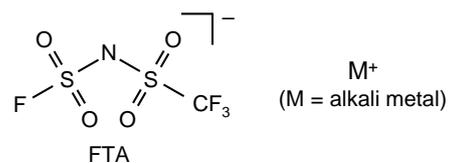


図1 イオン液体を構成するイオン種

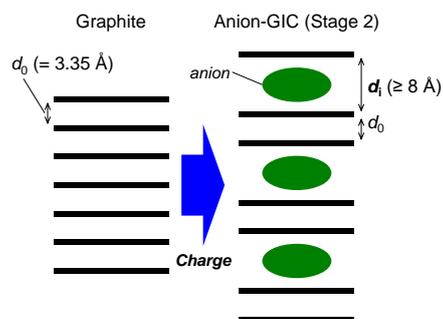


図2 グラファイトの構造変化 (充電時)

また、図 1 に示す FSA<sup>-</sup>や FTA<sup>-</sup>といったアミドアニオンの場合、グラフェン層間距離 ( $d_i$  値) は約 8 Å まで膨張することが知られている[2,3]。我々は、イオン液体電解液として M[FSA]-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA]および M[FTA]-[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FTA] (M = Li, Na, K)を選定し、系統的にグラファイト正極挙動を調べるとともに、満充電時に生成する GIC を X 線回折(XRD)により分析した。その結果、ほとんどの系では  $d_i \approx 8.0$  Å であったが、Na[FSA]-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA]を用いた場合、例外的に  $d_i \approx 12.9$  Å の GIC が生成した。したがって、この系では、アミドアニオンが単独で挿入しているのではなく、[Na(FSA)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>のような錯イオンとして挿入されている可能性が考えられる[4]。さらに、有望な電解液系として、K[FTA]-[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FTA]を選択し、グラファイトの正極および負極としての挙動を XRD 分析により詳細に調べた上で、両極にグラファイトを用いたフルセルを構築した。その結果、300 サイクルにわたって安定したフルセル挙動が得られた[5]。

アルカリ金属は、Na を除いてステージ 1 の GIC を形成することが古くから知られている。化学的手法による GIC 合成に関する報告は多いが、電気化学的な GIC 形成に関しては Li-GIC と K-GIC のみの報告にとどまっていた。本研究者は、最近電気化学的にステージ 1 の Rb-GIC が形成されることを報告したが[6]、今回は Cs-GIC を含めたアルカリ金属 GIC の電気化学的挙動について包括的に検討した。その結果、ステージ 1 の Cs-GIC 形成を確認し、アルカリ金属 GIC が形成される電位を比較したところ、K 系で最も低く、それよりもアルカリ金属のイオン半径が小さくなる場合 (Na, Li 系) と大きくなる場合 (Rb, Cs 系) とともに、GIC 形成電位が貴にシフトすることが分かった[7]。

### まとめと今後の見通し

本研究を含む一連の研究により、典型的なイオン液体電解液中における GIC 形成について系統的な情報が得られた。今後は、他のイオン液体にも検討対象を拡大するとともに、Na[FSA]-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA]系における特異的なアニオン GIC 形成挙動の解明に取り組み、高性能なデュアルカーボン電池の構築を目指す。

### 参考文献

- [1] T. Yamamoto, T. Nohira, *Chem. Rec.*, **23**, e202300169 (2023).
- [2] T. Fukutsuka, F. Yamane, K. Miyazaki, T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A499 (2016).
- [3] P. Meister, V. Siozios, J. Reiter, S. Klamor, S. Rothermel, O. Fromm, H. W. Meyer, M. Winter, T. Plack, *Electrochim. Acta*, **130**, 625 (2014).
- [4] T. Nikaido, A. Yadav, T. Yamamoto, T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 020526 (2023).
- [5] A. Yadav, H. Kobayashi, T. Nikaido, T. Yamamoto, T. Nohira, *J. Power Sources*, **585**, 233628 (2023).
- [6] A. Yadav, H. Kobayashi, T. Yamamoto, T. Nohira, *Electrochemistry*, **91**, 017002 (2023).
- [7] A. Yadav, H. Kobayashi, T. Yamamoto, T. Nohira, *Electrochemistry*, **92**, 043008 (2024).