

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14718

研究課題名（和文）反応電位に立脚したデュアルカーボン電池の構築

研究課題名（英文）Construction of dual-carbon batteries based on their reaction potentials

研究代表者

山本 貴之（Yamamoto, Takayuki）

京都大学・エネルギー理工学研究所・助教

研究者番号：30783823

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、イオン液体電解質を用いたデュアルカーボン電池の構築を目指し、特に電解質とグラファイト正極材料の適合性を中心に検討した。その結果、FTA系イオン液体で良好な正極特性を示す傾向が得られた。また、FSA系イオン液体については、電解質に含まれるアルカリ金属カチオンの種類で正極性能が大きく異なり、Na<sup>+</sup>の場合は特異的なアニオン挿入挙動を示した。さらに、K[FTA]-[C4C1pyrr][FTA]イオン液体を電解質、グラファイトを正極および負極に用いたデュアルカーボン電池が良好なフルセル性能を示すことを明らかにした。以上から、希少金属を含まない安全な新規蓄電池の実現可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン液体を用いたデュアルカーボン電池は、レアメタルフリーかつ安全性の高い二次電池であり、高起電力も見込まれる有望な次世代蓄電池の一つである。一方で、デュアルカーボン電池に関する研究は、従来のリチウムイオン電池と異なるメカニズムで動作することから、研究報告例は他の電池と比べて必ずしも多くは無い。本研究で得られた成果は、デュアルカーボン電池の高性能化に向けた指針を示すものであり、学術的および社会的意義が大きいと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, the compatibility of ionic liquid (IL) electrolytes and graphite positive electrodes was investigated toward the development of dual-carbon batteries (DCBs). The FTA-based ILs were found to exhibit superior performance of graphite positive electrodes. In the case of FSA-based ILs, the performance was largely dependent on alkali metal cation species contained in the IL. In particular, extraordinary anion intercalation behavior was observed in the Na[FSA]-based IL. Finally, K[FTA]-[C4C1pyrr][FTA] IL was selected as a promising electrolyte for DCBs, which conferred moderate performance of a graphite/graphite full-cell. The achievement in this study indicates the feasibility of safe and rare metal-free rechargeable batteries.

研究分野：電気化学

キーワード：二次電池 炭素材料 イオン液体

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リチウム二次電池は携帯電話やPCなどの小型電子機器用電源として広く普及しており、近年では電気自動車や定置用などの大型用途に対しても導入が進んでいる。一方、現行のリチウム二次電池は、電解液に可燃性を有する有機溶媒、正極に希少資源であるコバルトが使用されており、リチウム資源も南米などに偏在している。そのため、大型蓄電池の大量普及に対しては、安全性や資源枯渇のリスクが常に付きまとう。このような背景から、研究代表者はこれまで電解液を難燃性のイオン液体、電荷担体を資源が豊富なナトリウムやカリウムに置き換えた次世代蓄電池の研究を行ってきた。一方で、正極材料については、コバルト以外にもニッケルなどのレアメタルを使用した研究も多いため、資源供給リスクの問題が解消できているわけではない。

そこで本研究では、正負極両方に炭素材料を用いたデュアルカーボン電池に注目した。デュアルカーボン電池は、一般に負極側で金属カチオンの挿入脱離、正極側でアニオンの挿入脱離が起こり、レアメタルフリーであると同時に、4V以上の高い起電力を示すことが特長である。一方で、正極の作動電位が高いために、電解液の酸化耐性や集電体に用いるアルミニウムの腐食が問題となる。これまでに、有機溶媒系電解液を用いたデュアルカーボン電池の研究が行われてきたが、グラファイト正極への有機溶媒の共挿入によるグラファイト構造の崩壊、有機溶媒自体の酸化安定性の問題が挙げられている。さらに、いわゆるロッキングチェア型と呼ばれるリチウム二次電池と異なり、充電時に電解液中のカチオンとアニオンの両方が消費されるリザーブ型の電池であるため、電解液中に電荷担体が十分量存在している必要がある。

以上の背景から、電解液としてイオン液体を選定した。イオン液体は安全性や電気化学的安定性に優れるだけでなく、カチオンとアニオンのみから構成されるため、本質的に電荷担体が高濃度に存在する。すなわち、電解液であると同時に電解質である。そのため、充放電中に電極/電解質界面における電荷担体の枯渇を抑制できる可能性がある。本研究では、電解質特性に優れたアミド系イオン液体に注目し、グラファイト正極特性を調べるとともに、デュアルカーボン電池の構築を試みた。

### 2. 研究の目的

高起電力を有するデュアルカーボン電池を開発するため、異なるアルカリ金属カチオンおよびアニオンを含有するイオン液体を電解質に用いて、グラファイト正極の充放電特性を把握し、性能を支配する要因の解明を目的とした。また、有望な電解質を用いて、正負極にグラファイトを用いたフルセルを構築し、充放電性能を調べた。

### 3. 研究の方法

電解質として、 $M[\text{FSA}][\text{C}_m\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$  および  $M[\text{FTA}][\text{C}_m\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FTA}]$  (モル分率  $x(\text{M}[\text{X}]) = 0.20$ ;  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{X} = \text{FSA}, \text{FTA}$ ) を用いた (図1 構造式参照)。作用極となるグラファイト電極は、グラファイト粉末 (粒径 10 or 3  $\mu\text{m}$ )、導電助剤 (アセチレンブラック)、結着剤 (CMC or PVdF) を所定の割合で混合し、Al箔もしくはCu箔上に塗工することで作製した。対極にアルカリ金属を用いた  $\text{M}/\text{Graphite}$  二極式セル (2032型コインセル)、もしくは対極・参照極にアルカリ金属を用いた三極式セルを構築し、充放電試験を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) グラファイト正極特性

上記の6種類の電解質について、 $\text{M}/\text{Graphite}$  二極式セルの充放電特性を 298 K において調べた。電流密度は  $20 \text{ mA g}^{-1}$  として、図2に FSA 系イオン液体を用いた際の充放電試験結果を示す。 $\text{M} = \text{Li}, \text{K}$  の場合、初回充電容量こそ  $60 \text{ mAh g}^{-1}$  程度であったが、初期5サイクルの放電容量は  $30 \text{ mAh g}^{-1}$  以下にとどまった。一方、 $\text{M} = \text{Na}$  の場合、 $80 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電容量が安定して得られた。次に、満充電時における生成物を調べるため X線回折 (XRD) 分析を行った。その結果、 $\text{M} = \text{Li}, \text{K}$  の電解質を用いた場合は、グラファイトの層間距離 ( $d_0 = 3.35 \text{ \AA}$ ) から、FSA<sup>-</sup> アニオンが挿入されたグラフェン層間距離 ( $d_i$ ) が約  $8.0 \text{ \AA}$  となるまで膨張し、グラファイト層間化合物 (Graphite Intercalation Compound, GIC) を形成していることが分かった。ところが、 $\text{M} = \text{Na}$  の電解質の場合、得られた回折パターンが  $d_i \approx 8.0 \text{ \AA}$  となるように帰属することができず、 $d_i > 9 \text{ \AA}$  の GIC 形成が示唆される結果を得た。この点については、今後詳細を調べる必要がある。

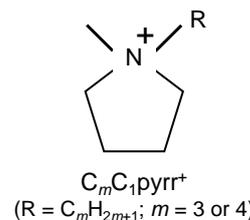
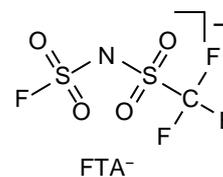
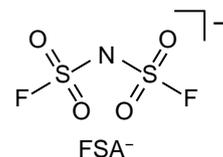


図1 イオン液体の構造式。

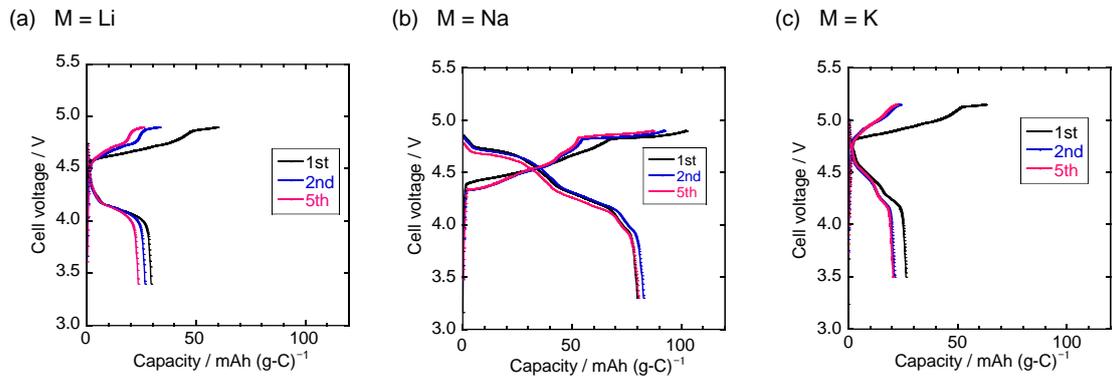


図2 M/Graphite セルの充放電試験結果。電解質: M[FSA]-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA]。

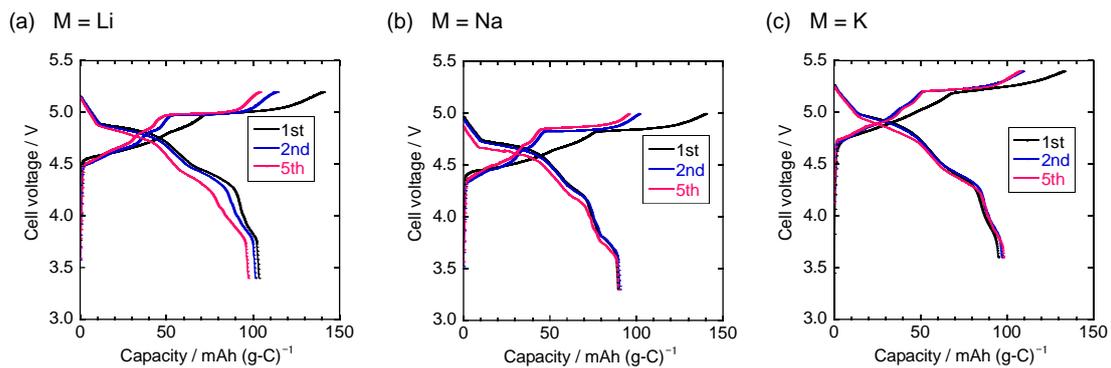


図3 M/Graphite セルの充放電試験結果。電解質: M[FTA]-[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FTA]。

続いて、FTA イオン液体についても、同様にグラファイト正極性能を評価した。図3にその結果を示す。M = Li の場合はやや容量減少が確認されたが、全体的にはアルカリ金属の種類によらず安定した充放電挙動を示し、90–100 mAh g<sup>-1</sup>の放電容量が得られた。満充電時の XRD 分析では、いずれの系でも  $d_1 \approx 8.0 \text{ \AA}$  の FTA-GIC に由来する回折パターンが得られた。

このような性能の違いを生み出す要因を探るために、全ての電解質について Al 腐食試験を行ったところ、FSA 系に比べて FTA 系イオン液体で Al 腐食電流が小さいことが分かった。また、FSA 系イオン液体の中では、M = Na の場合に特異的に Al 腐食電流が小さかった。したがって、グラファイト正極特性は Al 腐食挙動に大きく依存することが分かった。また、グラファイトへの FSA および FTA アニオン挿入電位を比較するために、三極式セルを用いて測定し、フェロセン基準で較正した。図4に示すように、Na[FSA]および Na[FTA]系では、同程度の電位で充放電容量が発生し、特にグラファイト正極に特徴的な 1.8 V vs. Fc<sup>+/0</sup> (Fc = ferrocene) 付近の充電プラトーはほぼ重なっていた。すなわち、FSA-GIC と FTA-GIC の形成はほぼ同じ電位で起こることが確認された。

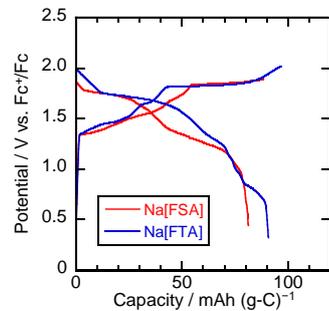


図4 三極式セルを用いたグラファイト正極の充放電試験結果。電解質: Na[FSA]-[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FSA], Na[FTA]-[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FTA]。

## (2) グラファイト負極特性およびデュアルカーボン電池特性

グラファイト正極特性の結果から、K[FTA]-[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FTA]イオン液体を有望な電解質として選定し、負極ハーフセルおよびフルセル特性の評価に用いた。図5に K/Graphite 二極式コインセルの 313 K、0.5C レート (= 139.5 mA g<sup>-1</sup>) における充放電試験結果を示す。初回サイクルにおける放電容量およびクーロン効率、それぞれ 245 mAh g<sup>-1</sup> および 85% であった。その後、50 サイクルを超えたところから、僅かに容量低下が確認されたものの、100 サイクル後でも 229 mAh g<sup>-1</sup> の放電容量を維持していた。また、100 サイクルにわたって平均 99% のクーロン効率を示した。

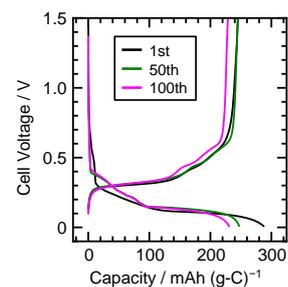


図5 グラファイト負極特性試験結果。電解質: K[FTA]-[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FTA]。

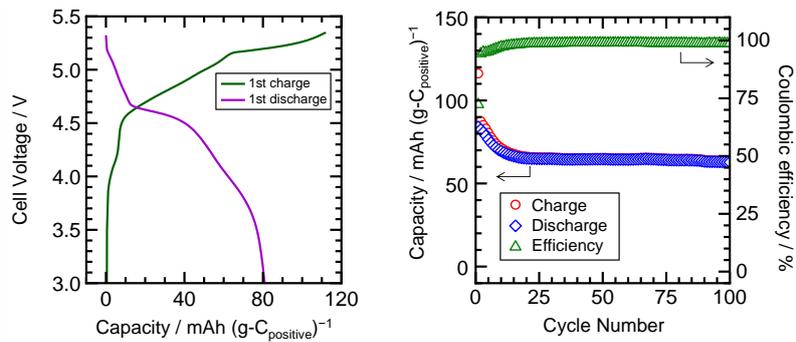


図6 Graphite/Graphite フルセル試験結果。電解質: K[FTA]-[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FTA]。

グラファイト負極の相変化過程を解析するため、代表的な充放電状態で電極を取り出し、XRD 分析を行った。充電時において、ステージ3 (KC<sub>36</sub>) → ステージ2 (KC<sub>24</sub>) → ステージ1 (KC<sub>8</sub>)の順で K-GIC が形成することを確認した。また、K-GIC 組成とステージ構造の関係から、ステージ 4 以上の高ステージ側における面内濃度の違いを考察し、充電過程と放電過程で相変化挙動にヒステリシスがあることも分かった。

最後に、K[FTA]-[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][FTA]イオン液体電解質を用いた Graphite/Graphite フルセルを構築し、298 K および 1C レート(= 100 mA g<sup>-1</sup>)において充放電試験を行った。尚、フルセルにおける電流密度および容量は、正極側のグラファイト重量あたりの値で示した。試験結果を図6に示す。左図の初回充放電曲線から、約 4.4 V の平均放電電圧および約 80 mAh g<sup>-1</sup> の放電容量を示した。右図の通り、初期 20 サイクルで容量低下が見られたが、その後は 100 サイクル目まで 60 mAh g<sup>-1</sup> 以上の放電容量を保ち、平均クーロン効率率は 98.3%であった。

以上のように、本研究ではデュアルカーボン電池のフルセル性能まで評価できたため、一定の成果が得られたと考えられる。一方で、高電位における Al 腐食を完全には抑えられていないことや、現状では本質的に高価な FTA 系イオン液体を用いているため、実用化という観点では多くの課題が残っている。今後は、大量生産により安価に製造できる可能性のある FSA 系イオン液体を用いて、上記課題の解決を可能にする電解質系の開発が必要と考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Takafumi Nikaido, Alisha Yadav, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira	4. 巻 170
2. 論文標題 Comparative Study on Charge-Discharge Behavior of Graphite Positive Electrode in FSA- and FTA-Based Ionic Liquid Electrolytes with Different Alkali Metal Cations	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 20526
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/acb8e7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Alisha Yadav, Hironobu Kobayashi, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira	4. 巻 91
2. 論文標題 Electrochemical Rubidium Storage Behavior of Graphite in Ionic Liquid Electrolyte	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 17002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.22-00122	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takayuki Yamamoto, Alisha Yadav, Toshiyuki Nohira	4. 巻 169
2. 論文標題 Charge-Discharge Behavior of Graphite Negative Electrodes in FSA-Based Ionic Liquid Electrolytes: Comparative Study of Li-, Na-, K-Ion Systems	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 50507
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ac6a1a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takayuki Yamamoto	4. 巻 90
2. 論文標題 Next-generation Rechargeable Batteries Utilizing Ionic Liquids and Various Charge Carriers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 101005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.22-00073	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 山本貴之, 二階堂貴文, 小林大展, Alisha Yadav, 野平俊之
2. 発表標題 アミド系イオン液体電解質を用いたデュアルカーボン電池の開発
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本貴之
2. 発表標題 イオンのみからなる電解質を用いた二次電池の開発
3. 学会等名 第4回先端ウェットプロセス技術研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林大展, Alisha Yadav, 山本貴之, 野平俊之
2. 発表標題 イオン液体中におけるアルカリ金属 - グラファイト層間化合物の電気化学的形成挙動
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 二階堂貴文, 山本貴之, 野平俊之
2. 発表標題 異なるイオン液体中におけるグラファイトへのアミドアニオン挿入脱離挙動の比較検討
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本貴之
2. 発表標題 イオン液体を電解液に用いた種々の二次電池開発
3. 学会等名 2022年度第2回関西電気化学研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Alisha Yadav, Hironobu Kobayashi, Takafumi Nikaido, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira
2. 発表標題 Potassium-based Dual-Carbon Battery Using FTA-based Ionic Liquid Electrolytes
3. 学会等名 The 13th International Symposium of Advanced Energy Science（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本貴之
2. 発表標題 イオン液体中の電極電位から考える二次電池の開発
3. 学会等名 イオン液体先端課題研究会 - イオン液体学の構築を目指して - Vol. 1. 電気化学応用への挑戦と課題（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本貴之
2. 発表標題 イオン液体および種々の電荷担体を用いた次世代型蓄電池に関する研究
3. 学会等名 電気化学会第89回大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 二階堂貴文、山本貴之、野平俊之
2. 発表標題 FSA系およびFTA系イオン液体中におけるグラファイト正極挙動の比較検討
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Alisha Yadav, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira
2. 発表標題 Potassium storage behavior of graphite negative electrode in FSA-based ionic liquid electrolyte
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林大展、Alisha Yadav、山本貴之、野平俊之
2. 発表標題 K[FTA]-[C4C1pyrrr][FTA]イオン液体中におけるグラファイト負極の充放電挙動
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 二階堂貴文、山本貴之、野平俊之
2. 発表標題 Charge-discharge behavior of graphite positive electrodes in FTA-based ionic liquids
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Alisha Yadav, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira
2. 発表標題 Graphite as negative electrode for potassium-ion batteries using FSA-based ionic liquid electrolytes
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林大展、Alisha Yadav、山本貴之、野平俊之
2. 発表標題 Electrochemical behavior of graphite negative electrode for potassium secondary battery using FTA-based ionic liquid electrolyte
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Alisha Yadav, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira
2. 発表標題 Comparative Studies on Graphite as Negative Electrode for Alkali Metal-Ion Batteries Using FSA-Based Ionic Liquids
3. 学会等名 The 12th International Symposium of Advanced Energy Science (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 二階堂貴文、山本貴之、野平俊之
2. 発表標題 FSA系イオン液体中におけるグラファイト正極へのアニオン挿入挙動
3. 学会等名 第89回マテリアルズ・テラリング研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Alisha Yadav, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira
2. 発表標題 Comparative studies on graphite negative electrode for alkali metal-ion batteries using FSA-based ionic liquid
3. 学会等名 第89回マテリアルズ・テラリング研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林大展、山本貴之、野平俊之
2. 発表標題 FTA系イオン液体電解質を用いたカリウム二次電池におけるグラファイト負極の電気化学挙動
3. 学会等名 第89回マテリアルズ・テラリング研究会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関