

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20350087

研究課題名 (和文) 多価イオン電池用炭素負極の基礎研究

研究課題名 (英文) Fundamental Studies on Carbonaceous Negative Electrode for Multi-valent ion Batteries

研究代表者

安部武志 (ABE TAKESHI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80291988

研究成果の概要 (和文)：リチウムイオン電池のエネルギー密度を超える新しい蓄電池を構築する目的で、多価カチオン電池に着目した。その中でも負極材料として炭素材料を用い、これへのマグネシウムやカルシウムイオンの電気化学的挿入脱離反応について検討を行った。あらゆる電解液を検討した結果、有機溶媒を用いた場合にはマグネシウム、カルシウムイオンと有機溶媒が共に炭素材料に挿入する反応が進行することを明らかにした。一方、イオン液体を用いるとイオン液体の分解反応のみが進行することが分かった。

研究成果の概要 (英文)：We aimed to fabricate new rechargeable batteries by using multi-valent cations such as  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$ . In particular, intercalation of  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  into graphite electrode has been studied. As a result, it is found that these cations could intercalate into graphite together with solvent in electrolyte. When ionic liquids were used as electrolytes, only decomposition of ionic liquids took place.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	2,800,000	840,000	3,640,000
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：多価イオン、炭素、負極、電池

## 1. 研究開始当初の背景

エネルギーを有効利用する二次電池は社会の持続的発展に不可欠である。とくにリチウムイオン二次電池また次世代型デバイスであるハイブリッドキャパシタはハイブリッド電気自動車や風力、自然エネルギーの有効利用のための蓄電デバイスとして注目されている。これらのデバイスについては国内外で産官学をあげて精力的に研究がなされ、例えば、現行のリチウムイオン二次電池ではハイブリッド電気自動車用電源

として実用化の手前まで来ている段階にある。今後、さらなる環境負荷低減をはかるためには、蓄電デバイスの高機能化が求められているが、現行のデバイスの改良では限界が見えている。また、現行のデバイスの性能向上については NEDO の事業として平成19年度より進められている。一方、次世代の蓄電デバイスについては基礎研究もほとんど進んでいない現状にあった。以上の研究背景の下、本研究を開始した。

## 2. 研究の目的

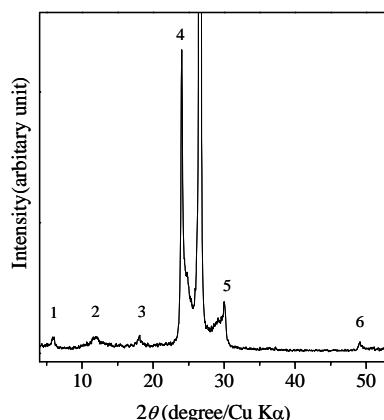
本研究では次世代蓄電デバイスとして多価イオン二次電池を構築することを目指し、とくにマグネシウムイオン、カルシウムイオンを用いた電池系を開拓することを目的とする。この目的を達成するためには、多くの課題がある。そのため、本研究ではとくに負極として炭素材料を用い、それへのマグネシウムイオン、カルシウムイオンの挿入脱離反応を調べ、多価イオン二次電池炭素負極の可能性を基礎的に明らかにする。

## 3. 研究の方法

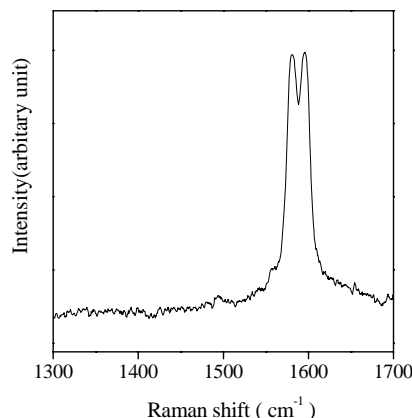
本研究では、黒鉛もしくは難黒鉛化性炭素材料を負極活物質として用い、これを銅板に塗布することにより合剤電極を作製した。また、バインダーフリーの電極として高配向性熱分解黒鉛も用いた。電解液には耐還元性に優れるジメトキシメタン(DME)やジメチルスルホキシド(DMSO)にマグネシウム塩やカルシウム塩を溶解させることにより作製した。電気化学測定には、サイクリックボルタメトリー、定電位保持試験などを行い、炭素電極へのマグネシウムイオンやカルシウムイオンの挿入脱離反応を検討した。さらに、電解質塩にリチウム塩も入れ、電気化学特性に与える影響も調べた。

## 4. 研究成果

黒鉛電極を作用極とし、対極には白金線、参照極には  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  を用い、三電極式セルを構築した。サイクリックボルタモグラムにより黒鉛電極の電気化学特性を検討した結果、大きな還元電流が流れていることが分かり、カルシウムイオンの黒鉛への挿入反応が生じていることが分かった。そこで、定電位に



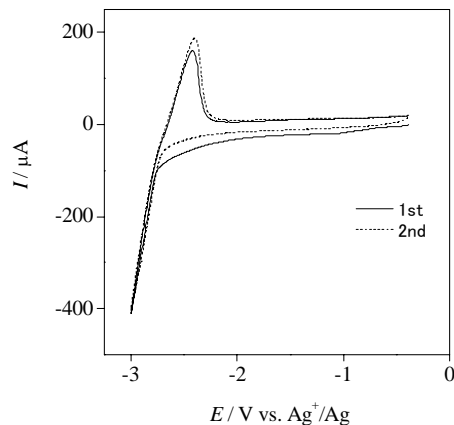
**Figure 1** : X-ray diffraction pattern of HOPG kept at  $-3 \text{ V}$  ( vs  $\text{Ag} / \text{Ag}^+$ ) for 48 h in  $0.2 \text{ mol dm}^{-3} (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{Ca} / \text{DMSO}$ . Numbers on the peaks correspond to the (  $00l$  ) index.



**Figure 2** : Raman spectrum of HOPG kept at  $-2.9 \text{ V}$  ( vs  $\text{Ag} / \text{Ag}^+$ ) for 90 h in  $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{Ca}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2 / \text{DME}$

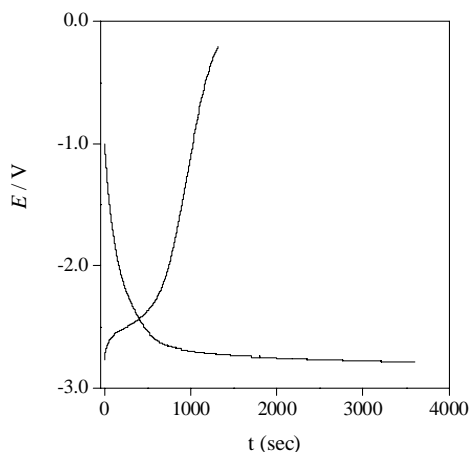
24 時間以上保持し、十分に黒鉛にカルシウムイオンを挿入させた後、X 線回折測定を行った結果、有機溶媒に溶媒和されたカルシウムイオンが黒鉛に挿入していることが分かった。繰り返し周期距離を考慮すると、stage 5 Ca-DMSO-GIC(Graphite Intercalation Compound)ができていることが分かった (Fig.1)。カルシウムイオンを黒鉛に電気化学的に挿入させた例はこれまでにはなく、本研究結果が世界で初めての成功例と考えられる。また、DME の系で得られた試料についてラマン分光測定を行った結果、黒鉛の G バンドに帰属される  $1580 \text{ cm}^{-1}$  のピークが高波数側に  $10 \text{ cm}^{-1}$  シフトしていた (Fig.2)。また、bounding layer だけではなく、interior layer のピークも認められた。これらのピーク強度は bounding layer のほうが大きく、ラマンの結果からはより低いステージのものができていることが分かった。また、DMSO を溶媒に用いた場合も同様の結果を得られた。

以上の結果より、DME や DMSO を電解液の溶媒に用いた場合、カルシウムと共に黒鉛電極に挿入脱離する挙動を得た。多価カチオン電池を構築するためには、脱溶媒和反応を進行させる必要がある。カルシウムイオンのみの黒鉛層間への挿入には、ドナー数の小さいものを用いるほうが有利である。そこで、DMSO、DME よりもドナー数の低いプロピレンカーボネート (PC) を用いたカルシウムイオン伝導性電解液を作製し、カルシウムイオンのみの黒鉛層間への挿入反応の検討を行った。PC は比較的低いドナー数を有するが、粘性が高い。そこで、粘性の低いジメチルカーボネート (DMC) を用いた混合溶媒を用いることで、粘性を下げた電解液中での電気化学特性の検討も行った。



**Figure 3** : Cyclic voltammograms of NG7  
Electrolyte:  $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ca}((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N})_2 / \text{PC}$  : DMC (1:4 by vol.) Scan rate:  $5 \text{ mVs}^{-1}$

Fig.3 に PC:DMC の混合溶媒にカルシウム塩を溶解させた電解液中での NG7 電極のサイクリックボルタモグラムを示す。銀電極基準で  $-2.7 \text{ V}$  近傍より大きな還元電流が流れており、また、それにとまなう酸化電流も認められる。このことより、NG7 電極中になにかの化学種が挿入脱離していることが示唆された。



**Figure 4** : Charge and discharge curves of NG7 at  $10 \text{ mA}$  in  $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ca}((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N})_2 / \text{PC}$

Fig.4 には PC のみを溶媒に使い、カルシウム塩を溶解させた電解液中での NG7 電極の充放電測定を行った。その結果、容量は少ないが、NG7 電極中への化学種の挿入脱離反応が起こっていることが認められた。サイクリックボルタモグラムおよび充放電測定により、

PC 系電解液中でもカルシウムイオンの挿入脱離反応が進行することが分かった。一方、測定後に NG7 電極のキャラクタリゼーションを行った結果、黒鉛層間化合物を得ることができなかった。したがって、これらの反応は黒鉛の非常に端面近傍にのみ生じているものと考えられる。

さらに、リチウム塩を共存させることにより、マグネシウムイオンおよびカルシウムイオンが黒鉛電極に単独で挿入脱離するかどうかについて検討した。電解液には炭酸プロピレン (PC) にマグネシウム塩もしくはカルシウム塩を溶解させ、これに種々の割合でリチウム塩を添加した。一般にリチウム塩を PC に溶解させた場合、リチウムイオンは黒鉛に挿入脱離することが出来ないことが知られており、黒鉛層の剥離のみが進行する。本研究では、リチウム塩を共存させることにより、マグネシウムやカルシウムの挿入は生じなかったが、リチウムイオンの黒鉛電極への挿入脱離反応が進行することを見出した。この結果、本研究の目的とは異なるものであるが、PC 電解液をリチウムイオン電池に使用することができれば、リチウムイオン電池の低温特性の向上をはかることができるため、有意義な成果を得られたと考えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

1) Electrochemical properties of graphite electrode in propylene carbonate-based electrolytes containing lithium and calcium ions

Saya Takeuchi, Kohei Miyazaki, Fumihiro Sagane, Tomokazu Fukutsuka, Soon-Ki John, Takeshi Abe, *Electrochimica Acta*, submitted (revised paper).

[学会発表] (計 6 件)

1) 竹内紗綾, 入山恭寿, 安部武志, 小久見善八: 黒鉛電極中へのカルシウムイオンの電気化学的挿入反応、粉体粉末冶金協会、平成 20 年度春季大会(2008.5.27)

2) S. Takeuchi, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi: Electrochemical Intercalation of Calcium Ion into Graphite Electrode, PRiME 2008, Honolulu, Hawaii, US (October 14, 2008)

3) 竹内紗綾, 安部武志, 小久見善八: カルシウムイオンの黒鉛電極への電気化学的挿入反応、第 35 回炭素材料学会 (2008.12.3)

4) 竹内紗綾, 嗟峨根史洋, 宮崎晃平, 福塚友和,

安部武志：PC 系電解液中でのカルシウムイオン共存による黒鉛への電気化学的リチウムイオン挿入、電気化学会第76回大会 (2009.3.29)

5) S. Takeuchi, T. Abe: Electrochemical Intercalation of Calcium Ion into Graphite Electrode, Carbon2009, France (June 14, 2009)

6) 竹内紗綾, 宮崎晃平, 安部武志：カルシウム - 溶媒 - 三元系黒鉛層間化合物の電気化学的合成、第36回炭素材料学会 (2009.12.3)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

安部 武志 (ABE TAKESHI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80291988