

# 革新的な蓄電池実現に向けたグラファイト 層間化合物のNa触媒法による製造

産業技術総合研究所

電子光基礎技術研究部門

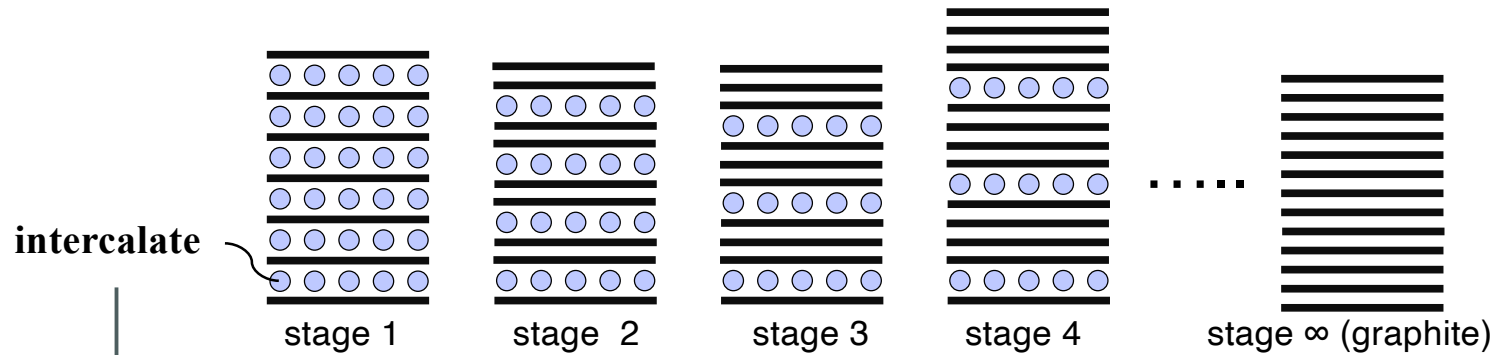
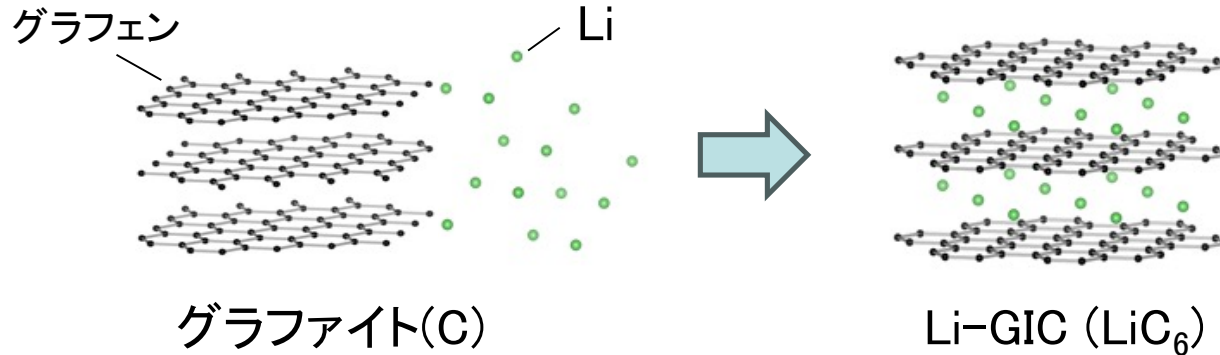
超伝導エレクトロニクスグループ

上級主任研究員 伊豫 彰

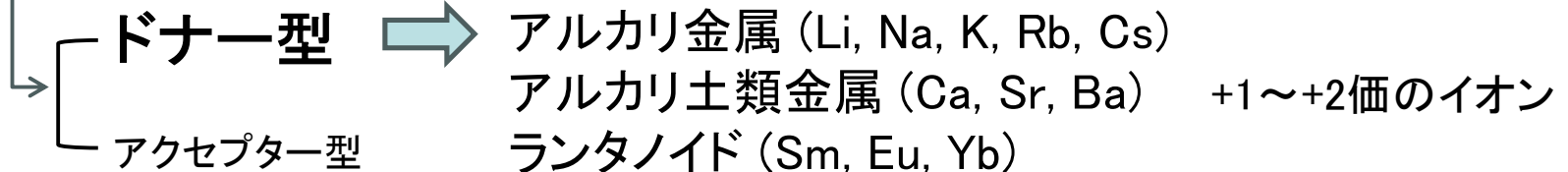
2024年9月10日

# グラファイト層間化合物 (GIC) とは？

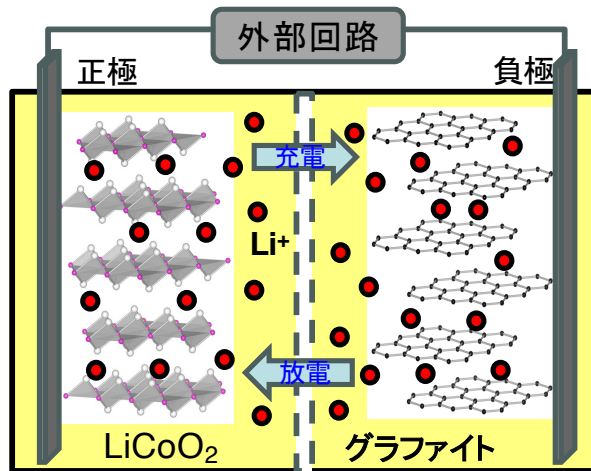
GIC: Graphite Intercalation Compound



## ステージ構造



## 想定される用途



- ✓ Li-GICは、リチウムイオン二次電池の負極活物質として(間接的に)利用されてきた。
- ✓ Li-GICの直接利用が想定される。Na添加による電池の性能向上も期待される。

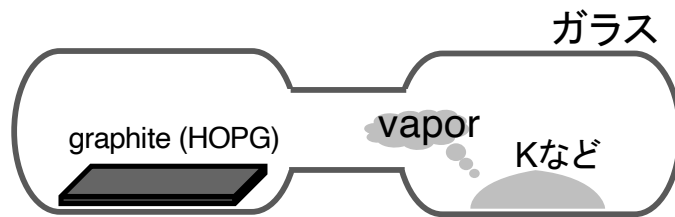
- ✓ 各種GICには、カリウムイオン電池、カルシウムなど多価イオン電池材料としての利用が想定される。
- ✓ K-GICは水素吸蔵性を有することが報告されていることから、水素吸蔵材料としての利用が期待される。
- ✓ GIC合成は容易でなかったことから、応用研究が進んでいない。新しい用途の開拓が期待される。

# 従来合成法とその問題点

これまで、実験室レベルでのGIC合成法は開発されているものの、いずれも**簡便・安価・大量合成には不向き**である。

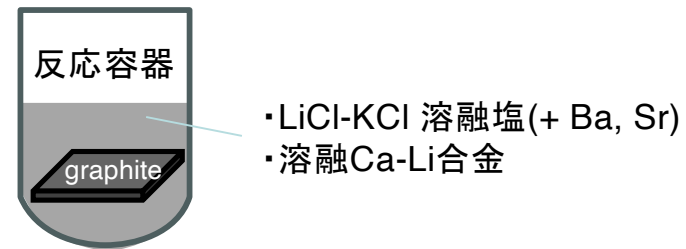
## 従来合成法

### 気相法



- ✓ 主としてアルカリ金属-GICを合成
- ✓ 黒鉛シートとアルカリ(土類)金属をガラス管に封入し、350-400°Cでの長時間反応させる(数日~1週間)

### 液相法



- ✓ 主としてアルカリ土類金属-GICを合成
- ✓ 黒鉛シートを液体(350~450°C)に浸し、長時間反応させる(~1週間)

- ✓ 我々は、**NaにGIC生成を加速する触媒機能**があることを偶然発見した。これにより、GICの大量製造の可能性が開けた。

# Naの触媒効果発見の経緯

コンビナトリアル法により新超伝導物質を探索しているときに、偶然(セレンディピティ)にNaの触媒効果を発見。

## コンビナトリアル法とは？

1. 周期表から4～8個の元素をランダムに選択
2. 元素試薬をほとんど混ぜずに、数分間反応
3. 試料中に偶然生成した新超伝導体を探す

1	2	周期表										13	14	15	16	17	18	
H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		

- ✓ 選んだ8元素に、たまたまGIC原料(Ca, C)とNaが含まれていた。
  - ✓ 短時間の加熱でもCaC<sub>6</sub>超伝導体が生じた。
  - ✓ ところが、Na無しではCaC<sub>6</sub>は形成されなかった。
- NaにCaC<sub>6</sub>形成を加速する効果があることに気づいた。

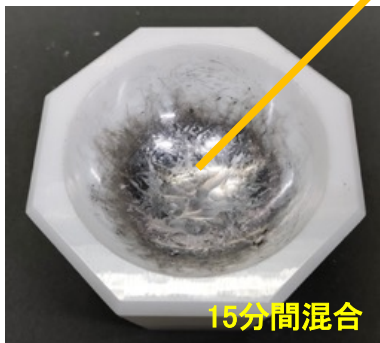
# GIC生成におけるNaの触媒効果

## Ca-GIC( $\text{CaC}_6$ )を例に



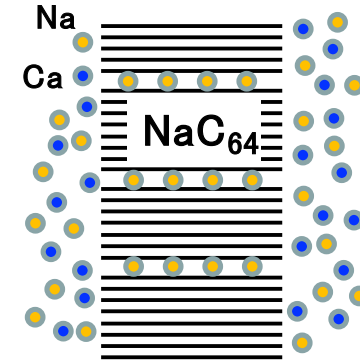
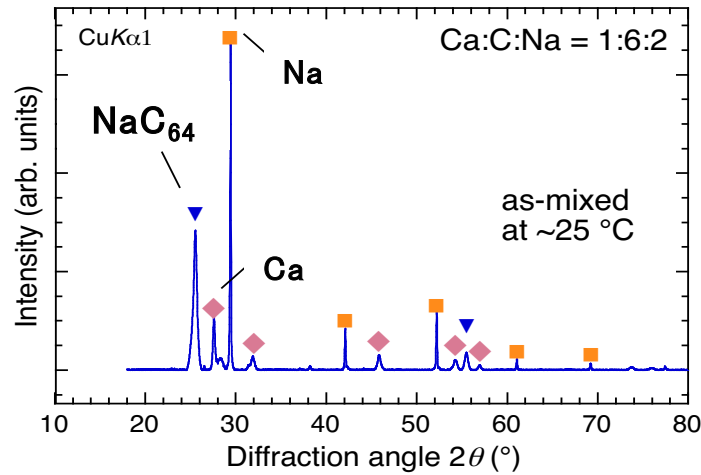
Ca:C:Na = 1:6:2(モル比)

混合前



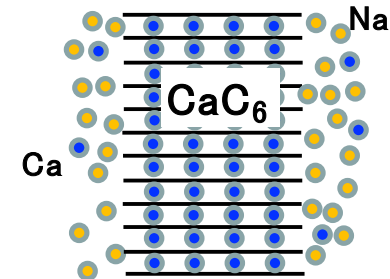
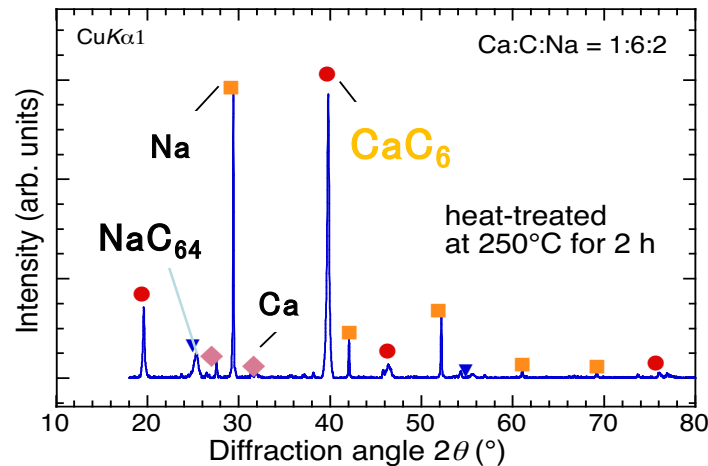
GICの原料とNaの  
混合(練り合わせ)

※作業はアルゴン雰囲気グローブボックス中で行っている。



NaC<sub>64</sub> (ステージ8のNa-GIC、触媒の反応中間体)のみ生成。  
Caは未反応。

250°C 2時間加熱



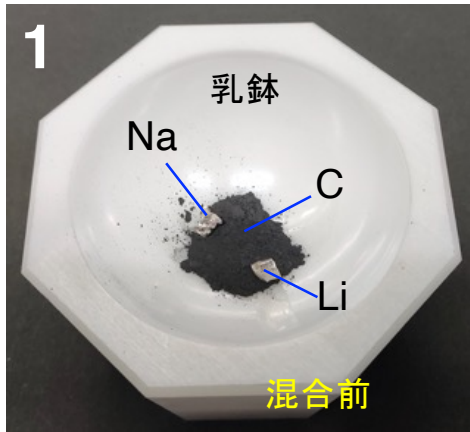
NaC<sub>64</sub>とCaの反応によりCaC<sub>6</sub>生成。  
試料はCaC<sub>6</sub>とNaの混合物。

※Sr, Ba, Sm, Eu, Yb-GICも同様に合成可能

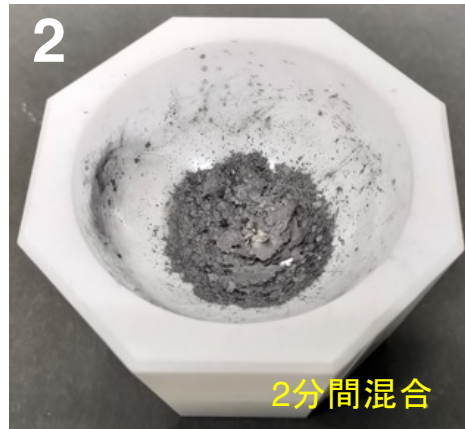
# アルカリ金属-GICのNa触媒法による合成

## 混ぜるだけで生成(加熱は不要)

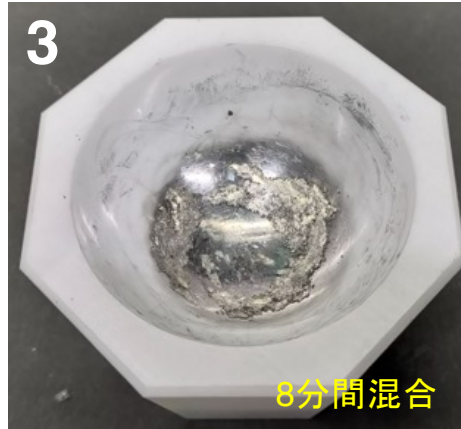
### LiC<sub>6</sub>合成の場合



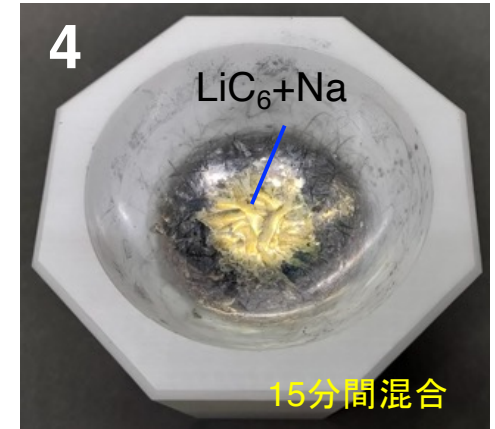
GIC原料(Li, C)とNaをLi:C:Na = 1:6:1(モル比)で秤量。



原料を乳鉢・乳棒で混合する(練り合わせる)。



混合途中、試料は金属光沢の粘土状に変化。



約15分の混合で反応は完了。試料は金色(LiC<sub>6</sub>の色)に変化。LiC<sub>6</sub>とNaの混合物となる。

- ✓ LiC<sub>12</sub>(ステージ2)は、LiとCの混合比を1:12とすることで合成可能
- ✓ K-GIC(ステージ1~4)も同様なプロセスで合成可能
- ✓ ボールミルなどによる機械混合によるGIC大量合成プロセスに拡張容易

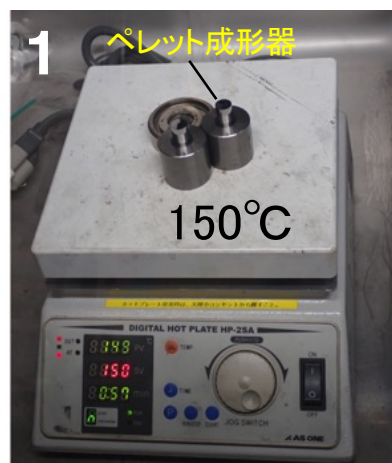
※作業はアルゴン雰囲気グローブボックス中で行っている。

A. Iyo et al, Advanced Materials **35** (2023) 2209964.  
A. Iyo et al., Carbon **215** (2023) 118381.  
A. Iyo et al., Inorganic Chemistry, to be published.

# 試料中のNa低減

試料に含まれるNaは、以下の2ステップにより低減可能。

## ステップ1 試料中のNaを融解して**圧搾** (Ca:Na ~ 1:0.2)



試料をペレット成形器中でNaの融点以上(150°C)に加熱。



金型をハンドプレスに移動して加圧。

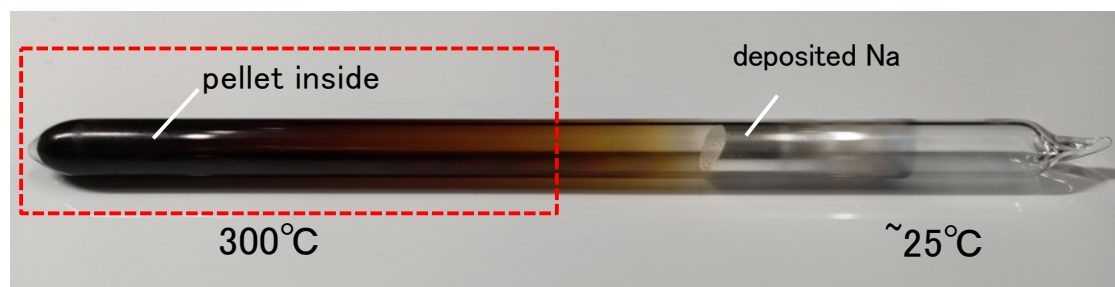


融けたNaが試料から押し出される。

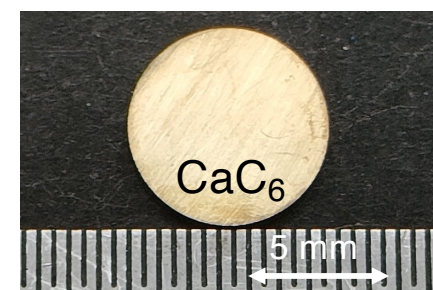


Na低減と同時に焼結ペレットが得られる。

## ステップ2 残留Naを石英管内で**蒸発** (Ca:Na ~ 1:0.03)

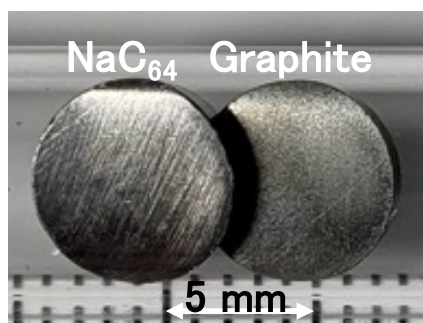
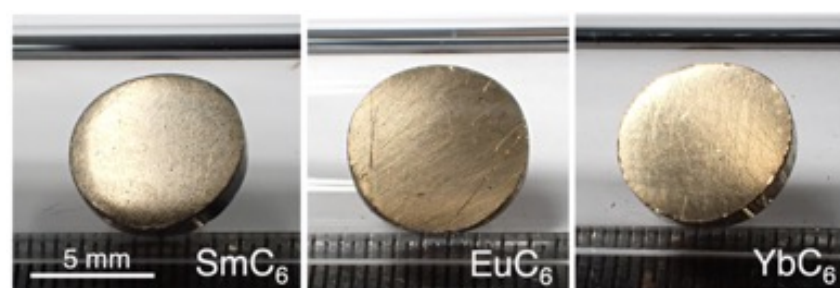
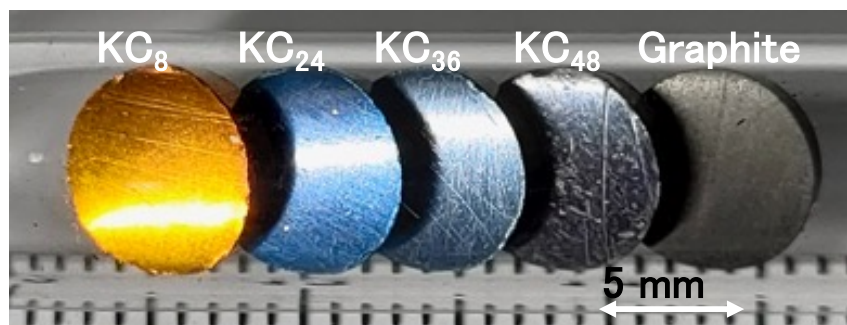
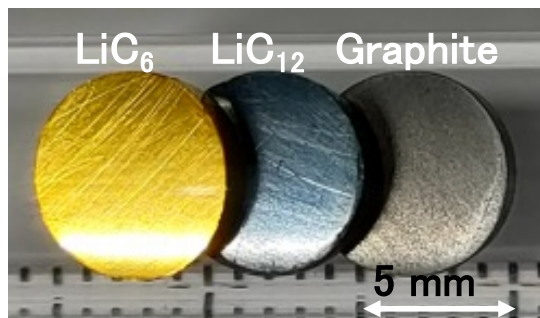


ペレットから蒸発したNaは石英管と反応/石英管内に蒸着。





# Na触媒法により合成された各種GIC



- ✓ 各種GICペレット・粉末試料が製造可能に。
- ✓ GICは、空气中で不安定（封管により保存）。

## 実用化に向けた課題

- ✓ 機械混合などの利用による、より安価・高速・大量GIC合成プロセスの開発。
- ✓ Li-GICをリチウムイオン電池材料として直接使うことに、従来技術と比較したときの優位性の検証
- ✓  $\text{CaC}_6$ や $\text{KC}_8$ などのGICを、次世代(多価)イオン電池材料としての利用に関する研究
- ✓ GICが水素吸蔵材料としての性能検証。
- ✓ 新規GIC利用法の開拓。

## 産学連携について

- ・ GIC利用に興味がある企業に、サンプル(1~10 g) 提供が可能。もしくは、GIC合成の技術指導が可能。
- ・ 機械混合による大量のGIC製造に興味がある企業に技術指導/共同研究が可能。

## 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：黒鉛層間化合物の製造方法
- 国際出願番号：PCT/JP2023/043163
- 国際公開番号：WO2024/122469
- 出願人：産業技術総合研究所
- 発明者：伊豫 彰、永崎 洋、荻野 拓、石田 茂之

# お問い合わせ先

AIST Solutions

知的財産本部 知財戦略渉外部

e-mail : [aisol-syougai-all-ml@aist-solutions.co.jp](mailto:aisol-syougai-all-ml@aist-solutions.co.jp)