

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06017

研究課題名（和文）高容量／高速充放電ナトリウムイオン電池を実現する負極炭素構造の解明

研究課題名（英文）Elucidation of the structure of carbon electrodes for high-capacity/high-rate sodium ion battery

研究代表者

後藤 和馬（Gotoh, Kazuma）

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：20385975

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究はナトリウムイオン電池において負極炭素の容量向上の鍵を握る内部空間でのナトリウムイオンの吸蔵挙動を明らかにすること、高速充放電電池を実現可能なアルカリ金属-有機分子共挿入系黒鉛電極内の分子とイオンの挙動を明らかにすることを目的として、固体核磁気共鳴（NMR）法を用いた解析を行った。

炭素負極内の内部空間サイズが拡大すると細孔内に形成される擬金属Naクラスターのサイズも拡大し金属性が増すこと、Na-有機分子錯体の高い拡散性が高速充放電を可能にすることを示した。また、オペランドNMR分析により過充電時の負極上での金属（ナトリウム）析出過程を示し、炭素へのリチウム挿入との違いを明確化した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナトリウムイオン電池炭素負極の高容量化には擬金属Naとして吸蔵されるナトリウムを増やすことが有効と考えられる。本研究では擬金属Naの生成と細孔サイズの関係性を明らかにした。過充電時においても、ナトリウムはある程度までは炭素内部細孔に擬金属として貯蔵され、デンドライト析出を抑制するバッファーとして作用することを解明した。これらの結果は、炭素負極の高容量化や安全性評価に不可欠な情報であり、ナトリウムイオン電池実用化において学術的・社会的意義のある成果と考えられる。

研究成果の概要（英文）：Analyses of the state of sodium ions in closed-pore of carbon electrode for sodium ion batteries (NIBs) using solid state nuclear magnetic resonance (NMR) were performed. Dynamic behavior of organic molecules and cations in graphite intercalation compounds for an electrode of high-rate NIBs was also investigated. The fully sodiated sample prepared at higher carbonization temperature shows a higher ^{23}Na NMR shift associated with Na clusters. The active motion of sodium-diglyme complexes is favorable for Na diffusion between graphene layers in the graphite intercalation compound. The deposition mechanism of Na metal on carbon electrode was also revealed.

研究分野：物理化学

キーワード：ナトリウムイオン電池 炭素 ハードカーボン 黒鉛層間化合物 固体NMR

1. 研究開始当初の背景

エネルギー貯蔵デバイスとして、リチウムイオン電池 (LIB) が小型携帯機器から大型機器まで幅広く用いられており、今後も需要の増大が予測されている。電池の原料資源の問題から元素戦略として LIB を代替できる安価な新規二次電池の開発が進められており、その候補の一つとしてナトリウムイオン電池 (NIB) が期待されている。ナトリウムの炭素材料への吸蔵様式はリチウムとはかなり異なることが明らかにされてきている。無定形炭素 (ハードカーボン;HC) を NIB 電極に用いる場合、ナトリウムの最大容量を示す HC の熱処理作製温度 (1500~1600°C) は LIB 負極に適した HC の作製温度 (1100~1300°C) よりかなり高く、Na 吸蔵に最適な HC の構造は Li 電極用炭素と異なっている。申請者は本研究開始前までに、リチウム、ナトリウムが導入された炭素負極や無機化合物負極について固体の核磁気共鳴法 (NMR) を用いた解析研究を行い、HC 内の細孔において、Li, Na イオンが HC 内部の細孔にそれぞれ平面型、三角形型微小クラスターを形成しながら蓄積される新しい吸蔵モデルを提案し、高温焼成 HC の Na 高容量吸蔵について説明した。

このモデルで HC の Na 吸蔵に関する基本的な傾向が説明できたが、Na は内部細孔以外のサイト (炭素層間・格子欠陥等) にも吸蔵されると考えられる。現在 NIB 電極炭素については、炭素層の層間距離を制御したり、異種元素を導入するなどして高容量を実現する試みが多く研究者によって行われている。また、高速充放電ができる Na/溶媒共挿入系負極なども注目されている。しかし、Na の炭素内での吸蔵状態については基本的な理解がされただけであり、容量向上や充放電速度向上に資する特有な構造に関する研究はまだほとんど進んでいなかった。また、黒鉛へのナトリウムと有機物の共挿入現象を利用した高速充放電炭素負極についても、電極内部での Na イオンや溶媒の構造が理解されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、以下の2点を解明することを目的として研究を行った。

(1) 二次電池作動時の状態変化をリアルタイムで観察するオペランド NMR 法などを用いることで、NIB 負極炭素の容量向上の鍵を握る内部ディフェクト空間およびヘテロ原子導入サイト近傍でのナトリウムイオンの吸蔵挙動を明らかにする。

(2) 高速充放電電池の切り札と期待されるアルカリ金属-有機分子共挿入系黒鉛電極における分子のダイナミクスを固体 NMR を用いて解析し、アルカリ金属の拡散挙動を解明することで高速充放電の原理を解明する。

3. 研究の方法

スクロースより作製した炭素の炭素化 (熱処理) 温度を変えることで、内部空間サイズの異なる HC サンプルを複数作製した。これを電極としてナトリウムを電気化学的に挿入し、細孔内に形成されると考えられる擬金属 Na クラスターについて固体 ^{23}Na NMR による観測を行った。またナトリウムがジグライム重水素化物と黒鉛層間に共挿入された三元系黒鉛層間化合物を溶液法にて作製した。この化合物について ^{23}Na および ^2H 固体 NMR 測定から、アルカリ金属イオンや有機分子の層内での構造および動的挙動を解明した。同様に、環状エーテルと Na・K が導入された三元系黒鉛層間化合物についても層内での環状エーテルの運動状態を ^1H NMR により詳細に調べた。

さらに、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池を充放電しながら直接観測できるオペランド NMR 分析法の開発を進め、充放電による電池内部の Li, Na の状態変化をリアルタイムで検出できるシステムを構築した。特に過充電時の負極上での金属ナトリウム析出過程を調べ、炭素へのリチウム挿入との違いを調べた。

4. 研究成果

炭素の熱処理温度を変えることで、内部空間に吸蔵される Na クラスターの金属性が変化することを ^{23}Na NMR により明らかにした。熱処理温度の上昇により炭素の内部空間サイズが拡大すると、細孔内に形成される擬金属 Na クラスターのサイズも拡大し金属性が増すこと、2000°C熱処理炭素では Na はほぼ金属と同じ状態となることを明らかにした。また、X線小角散乱実験で

はスクロースの脱水（前処理）温度（180°C~300°C）を変えても細孔サイズの変化は観測されなかったにもかかわらず、Na NMR で HC 吸蔵 Na を観測すると、脱水温度が高い（300°C）サンプルのほうが高周波数側に Na のピークがシフトしており、小角散乱では区別できない細孔の形状の違いを反映した Na クラスターの様子を観測できた

ナトリウムがジグライム重水素化物と黒鉛層間に共挿入された三元系黒鉛層間化合物においては、ジグライム分子は 233 K 以下の低温では末端のメチル基のみが回転し、分子全体は固定された状態で Na に配位しているが、室温では中心の酸素原子のみがナトリウムに配位し、分子炭素鎖が黒鉛の炭素面に沿って自由に回転していることがわかった。また環状エーテルであるクラウンエーテルとナトリウム・カリウムが導入された化合物について、層内でのクラウンエーテルの運動状態を ^1H NMR により詳細に調べ、第一原理計算によるクラウンエーテル—金属錯体の安定構造に関する解析結果と併せることにより、層内における金属—クラウンエーテル錯体の構造を明らかにした（図 1）。これらの結果においてそれぞれの有機分子は室温においてナトリウムと錯体を形成しながら活発に運動していることから、電池電極として使用した際の高い拡散性につながり、高速充放電に貢献していることが明らかとなった。

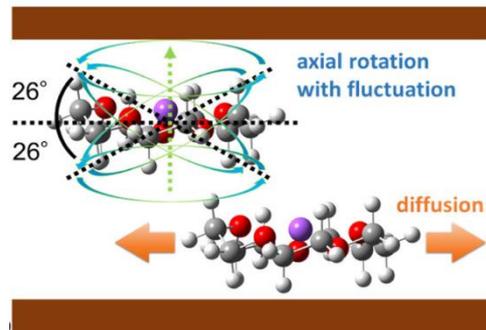


図 1. Dynamics of 15-crown-5 and sodium (purple sphere) in graphite, at ambient temperature, derived from ^1H NMR spectrum analyses.. (研究業績論文(J. Phys. Chem. C 2018)より引用)

図 2 に、HC 電極を用いた半電池に Na を導入 (Sodiation) および脱離した実験における充放電曲線(a)、およびそれに対応する *operando* ^{23}Na NMR スペクトル(b)(c)を示す。電位が 0V を下回る時間 (148 分) や電位極小値の時間 (264 分) と Na デンドライト信号の析出開始時間 (294 分) が大きく乖離していることがわかった。また、*ex situ* 固体高分解能 NMR (MAS NMR) 測定との比較により、図 2(d) のように電位極小出現前である 4 時間後 (点 B) から擬金属 Na (950 ppm) が生成していることが観測できた。このことから、NIB では HC の過充電時には金属 Na 析出前に擬金属クラスター生成が優先しておくと結論付けた。本研究により、HC 負極を用いる NIB は黒鉛負極の LIB に比較して過充電時のデンドライト析出に対する抑制効果に優れていることが明らかになった。

以上の成果については複数の論文にまとめ、出版している。また関連研究として、NIB 用のリン電極についてもその挙動とリンの状態変化をまとめ、論文として出版した。

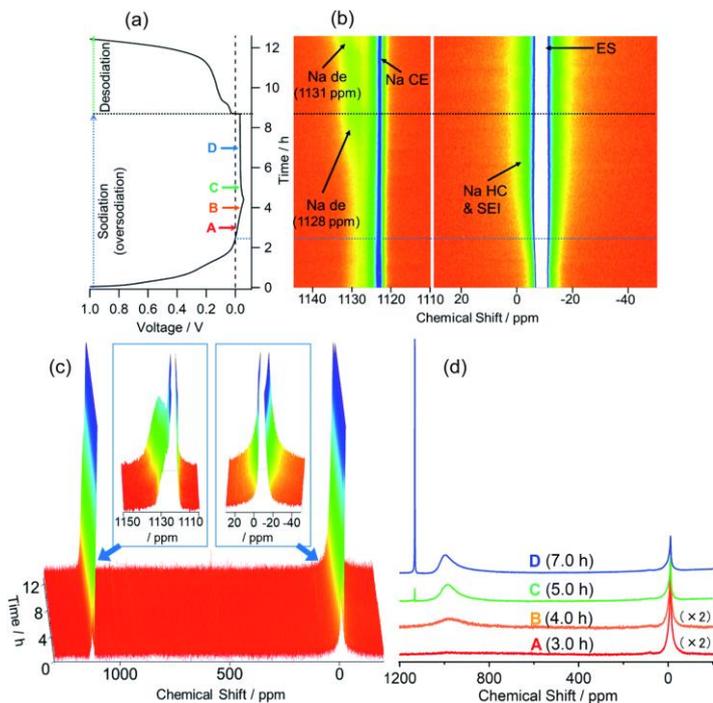


図 2. Discharge (oversodiation) and following charge (desodiation) profiles of hard carbon electrode at 0.3C in the first cycle (a) and corresponding *operando* ^{23}Na NMR spectra (whole spectra (c) and spectra near -10 and 1125 ppm (b)). (d) ^{23}Na MAS NMR spectra of oversodiated hard carbon samples corresponding to points A, B, C, and D in the sodiation curve in (a). (研究業績論文(J. Mater. Chem. A 2020)より引用)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Kei Kubota, Saori Shimadzu, Naoaki Yabuuchi, Satoshi Tominaka, Soshi Shiraishi, Maria Abreu-Sepulveda, Ayyakkannu Manivannan, Kazuma Gotoh, Mika Fukunishi, Mouad Dahbi and Shinichi Komaba	4. 巻 32
2. 論文標題 Structural Analysis of Sucrose-Derived Hard Carbon and Correlation with the Electrochemical Properties for Lithium, Sodium, and Potassium Insertion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 2961-2977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.9b05235	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazuma Gotoh, Shinya Kunimitsu, Hanyang Zhang, Michael M. Lerner, Keisuke Miyakubo, Takahiro Ueda, Hyung-Jin Kim, Young-Kyu Han, Hiroyuki Ishida	4. 巻 122
2. 論文標題 Structure and dynamic behavior of Na-crown ether complex in the graphite layers studied by DFT and ¹ H NMR	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 10963-10970
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b02965	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ryohei Morita, Kazuma Gotoh, Mouad Dahbi, Kei Kubota, Shinichi, Komaba, Kazuyasu Tokiwa, Saeid Arabnejad, Koichi Yamashita, Kenzo Deguchi, Shinobu Ohki, Tadashi Shimizu, Robert Laskowski, Hiroyuki Ishida	4. 巻 413
2. 論文標題 States of thermochemically or electrochemically synthesized Na _x Py compounds analyzed by solid state ²³ Na and ³¹ P nuclear magnetic resonance with theoretical calculation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Power Sources	6. 最初と最後の頁 418-424
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2018.12.070	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ryohei Morita, Kazuma Gotoh, Kei Kubota, Shinichi Komaba, Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, Hiroyuki Ishida	4. 巻 145
2. 論文標題 Correlation of carbonization condition with metallic property of sodium clusters formed in hard carbon studied using ²³ Na nuclear magnetic resonance	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 712-715
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2019.01.080	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishimura Ishin, Gotoh Kazuma, Hiura Towa, Kawamura Hitomi, Hashimoto Hideki, Matsumoto Syuji, Takada Jun, Kasukabe Takatoshi, Nishihara Hiroto, Goto Hidenori, Ohkubo Takahiro, Ishida Hiroyuki	4. 巻 2017
2. 論文標題 Production of a porous carbon material and a carbon-iron oxide hybrid using tubular iron oxide of bacterial origin	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 TANSO	6. 最初と最後の頁 188 ~ 197
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/tanso.2017.188	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 Kazuma Gotoh, Tomu Yamakami, Ishin Nishimura, Hina Kometani, Hideka Ando, Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, and Hiroyuki Ishida	4. 巻 8
2. 論文標題 Mechanisms for overcharging of carbon electrodes in lithium-ion/sodium-ion batteries analysed by operando solid-state NMR	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. A	6. 最初と最後の頁 14472-14481
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TA04005C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Azusa Kamiyama, Kei Kubota, Daisuke Igarashi, Yong Youn, Yoshitaka Tateyama, Hideka Ando, Kazuma Gotoh, Shinichi Komaba	4. 巻 60
2. 論文標題 MgO Template Synthesis of Extremely High Capacity Hard Carbon for Na Ion Battery	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 5114-5120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202013951	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 Kazuma Gotoh	4. 巻 in press
2. 論文標題 ²³ Na solid-state NMR analyses for Na-ion batteries and materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Batter. Supercaps	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/batt.202000295	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計26件（うち招待講演 8件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Kazuma Gotoh
2. 発表標題 Analysis of overcharged carbon electrodes in lithium ion / sodium ion batteries using solid state NMR
3. 学会等名 7th Japanese German Workshop on Carbon Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 後藤和馬
2. 発表標題 固体NMRを用いたナトリウムイオン電池負極材料の状態分析
3. 学会等名 ESICB電子論検討会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuma Gotoh, Ishin Nishimura, Tomu Yamakami, Hina Kometani, Hiroyuki Ishida
2. 発表標題 Operando NMR Analysis of Li Plating on Graphite and Hard Carbon Electrodes
3. 学会等名 Carbon2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山上登夢, 後藤和馬, 端健二郎, 清水禎, 高田光基, 横山隆司, 大山貴志, 川口雅之, 石田祐之
2. 発表標題 in situ NMR法を用いたBC2N負極における充放電および過充電挙動の解析
3. 学会等名 第57回炭素材料夏季セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鹿島小弥太, 後藤和馬, 豊田昌宏, 石田祐之
2. 発表標題 23Na MAS NMRによるスクロース由来難黒鉛化性炭素負極の吸蔵Naの状態解析
3. 学会等名 第57回炭素材料夏季セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山上登夢, 米谷雛, 後藤和馬, 端健二郎, 清水禎, 大山貴志, 石田祐之
2. 発表標題 in situ NMR法によるリチウムイオン電池炭素負極の過充電挙動の解析
3. 学会等名 第58回NMR討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本一樹, 後藤和馬, 水野元博, 堂ノ下将希, 北川宏, 石田祐之
2. 発表標題 1Hおよび2H NMRによるMg共挿入エチレンジアミンの黒鉛層間での運動状態解析
3. 学会等名 第58回NMR討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 後藤和馬
2. 発表標題 固体NMRによるナトリウムイオン電池の解析
3. 学会等名 2018年度第4回CPC研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西村維心, 後藤和馬, 品川秀行, 端健二郎, 清水禎, 高田光基, 横山隆司, 石田祐之
2. 発表標題 in situ NMR 測定を用いた黒鉛負極上におけるデンドライト状リチウムの析出過程の観測
3. 学会等名 第63回固体NMR・材料フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西村維心, 後藤和馬, 品川秀行, 端健二郎, 清水禎, 高田光基, 横山隆司, 石田祐之
2. 発表標題 in situ NMR 測定を用いた黒鉛負極上におけるデンドライト状リチウムの析出過程の観測
3. 学会等名 第56回炭素材料夏季セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西村維心, 後藤和馬, 品川秀行, 端健二郎, 清水禎, 高田光基, 横山隆司, 石田祐之
2. 発表標題 in situ NMR 測定を用いた難黒鉛化性炭素負極上におけるデンドライト状リチウムの析出過程の観測
3. 学会等名 第64回固体NMR・材料フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 国光真弥, 後藤和馬, 水野元博, 石田祐之
2. 発表標題 ジグライム/エチレンジアミンを含むピラー化黒鉛層間化合物の内部分子の運動解析
3. 学会等名 第64回固体NMR・材料フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西村維心, 後藤和馬, 品川秀行, 端健二郎, 清水禎, 川口雅之, 高田光基, 横山隆司, 石田祐之
2. 発表標題 in situ NMR 測定を用いた炭素負極におけるデンドライト状リチウム挿入過程と過充電状態解析
3. 学会等名 第45回炭素材料学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 国光真弥, 後藤和馬, 水野元博, 石田祐之
2. 発表標題 ジグライム/エチレンジアミンを含むピラー化黒鉛層間化合物の内部分子の運動解析
3. 学会等名 第45回炭素材料学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 後藤和馬
2. 発表標題 インターカレーション化合物のNMR解析
3. 学会等名 第27回吸着シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kazuma Gotoh
2. 発表標題 The use of solid state NMR for analyses of carbon and battery materials
3. 学会等名 Fall Meeting of Korean Carbon Society (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kazuma Gotoh
2. 発表標題 The use of solid state NMR for analyses of negative electrode materials in NIB
3. 学会等名 4th International Conference on Sodium Batteries (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryohei Morita, Kazuma Gotoh, Mika Fukunishi, Mouad Dahbi, Kei Kubota, Shinichi Komaba, Kenzo Deguchi, Shinobu Ohki, Tadashi Shimizu, Katsuyuki Kawamura, and Hiroyuki Ishida
2. 発表標題 ^{23}Na solid state NMR analysis of sodium inserted in nanopore of hard carbon anode for sodium ion battery
3. 学会等名 ISMAR2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kazuma Gotoh, Shinya Kunimitsu, Motohiro Mizuno, Tatsuya Miyatou, Michael M. Lerner, Hanyang Zhang, Keisuke Miyakubo, Takahiro Ueda, and Hiroyuki Ishida
2. 発表標題 2H and 1H NMR study for dynamics of glyme and crown ethers co-intercalated with alkali metals in graphite layers
3. 学会等名 ISMAR2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 国光真弥, 後藤和馬, 石田祐之, Michael M. Lerner
2. 発表標題 黒鉛層間にナトリウムと共挿入されたクラウンエーテルの運動解析
3. 学会等名 第55回炭素材料夏季セミナー
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 森田凌平, 後藤和馬, Mouad Dahbi, 久保田圭, 駒場慎一, Saeid Arabnejad, 山下晃一, 石田祐之
2. 発表標題 23Naおよび31P NMRを用いたナトリウムイオン二次電池リン負極の状態分析
3. 学会等名 第62回固体NMR・材料フォーラム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 楊智光, 後藤和馬, 石田祐之, 陳 望, 仁科勇太
2. 発表標題 還元型酸化グラフェンベース材料のナトリウムイオン電池の負極特性
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 森田凌平
2. 発表標題 23Naおよび31P NMRを用いたナトリウムイオン二次電池リン負極の状態分析
3. 学会等名 分子研研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 後藤和馬
2. 発表標題 operando NMR を用いた二次電池の金属析出メカニズムの解析
3. 学会等名 第68回固体NMR・材料フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazuma Gotoh
2. 発表標題 Analysis of Overcharged Carbon Electrodes in Lithium ion / Sodium ion Batteries Using Solid State NMR
3. 学会等名 ICEAST 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 後藤和馬, 山上登夢, 端健二郎, 石田祐之
2. 発表標題 オペランドNMRによるNaイオン/Liイオン電池炭素電極の過充電挙動の解析
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2020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
連携研究者	駒場 慎一 (Komaba Shinichi) (20302052)	東京理科大学・理学部・教授 (32660)	
連携研究者	久保田 圭 (Kubota Kei) (50709756)	東京理科大学・研究推進機構総合研究院・准教授 (32660)	

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			
米国	Oregon State Ujniversity			