

令和元年5月21日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H01999

研究課題名(和文)ゼオライト鋳型炭素のリチウムイオン二次電池用正極材料への応用

研究課題名(英文) The use of zeolite-templated carbon as a positive electrode material for lithium ion secondary battery

研究代表者

京谷 隆 (Kyotani, Takashi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90153238

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,800,000円

研究成果の概要(和文)：ゼオライト鋳型炭素(zeolite-templated carbon: ZTC)は大量のエッジサイトをもち、本研究では、このエッジサイトに酸化還元能を有するキノン基等の官能基を化学修飾することで、ZTCをリチウムイオン二次電池の高容量高出力正極材料にしようと試みた。ZTCへのキノン基の効率的な導入には成功したが、キノン基は酸化還元サイトにはならないことが判明した。その代わりに、高電位でZTC中のフラン環が酸化還元サイトになることを明らかにした。さらに、この研究を通じて、炭素表面化学と電気化学的劣化の関係を明らかにするとともに、エッジサイトの極めて少ない大表面積多孔質炭素の鋳型合成にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン二次電池は電気自動車の電池としてはエネルギー密度がまだまだ小さく、とくに正極容量の向上が強く求められている。今まで正極材料としてはコバルトやニッケル等が使用されてきたが、本研究では我々が開発したゼオライト鋳型炭素を正極材料として応用した。その結果、炭素材料であっても、その構造を分子レベルで制御すれば高容量の正極材料になる可能性があることを示した。とくに、炭素材料の場合は水素含有量を減らすとともに電気化学的に安定な酸化還元サイトを導入することが重要であることを具体的に明らかにしており、今後の高容量正極材料開発の指針となり得る。

研究成果の概要(英文)：Zeolite-templated carbon (ZTC) is characterized by the presence of a large number of edge sites. In this study, electrochemical redox sites such as quinone groups are introduced into these edge sites and the resulting chemically modified ZTC is applied to the active material for a positive electrode with large capacity and high current density in lithium ion secondary battery. As a result, the effective introduction of quinone groups is achieved, but we have found that such groups do not work as a redox-active site. Instead, we demonstrate that furan-type ethers in ZTC function as such an electrochemically active site in a relatively high electric potential range. Moreover, our study reveals how carbon surface chemistry influences the electrochemical stability of carbon materials and we have succeeded in the synthesis of a large-surface area porous carbon having almost no edge sites using the template method.

研究分野：炭素材料化学

キーワード：ゼオライト鋳型炭素 リチウムイオン二次電池 正極材料 カーボンエッジサイト 電気化学的安定性

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) リチウムイオン二次電池は幅広く利用されているが、電気自動車の電池としてはエネルギー密度がまだまだ小さく、とくに正極容量の向上が強く求められている。さらに正極材料に使われているコバルトやニッケルは資源的制約やコストの面で問題があり、もし電気自動車やスマートグリッド用の大型二次電池が本格的に普及すれば、この問題は極めて深刻となる。資源的制約の呪縛から完全に逃れるには、レアメタルを全く含まない有機材料を正極活物質として用いることが最も明快な解答となる。

(2) 有機材料を正極活物質として利用するには、下記のような深刻な問題を解決しなければならない。まず、有機材料が有機系の電解質溶液に溶出したり、充放電を繰り返すことで構造変化が起こったりすることで、サイクル特性が劣化することが多い。また、有機材料は絶縁体あるいは半導体なので、実際に電極にする場合は多量の導電助剤の添加が必要となり、結果的に活物質の量が少なくなる。例えば、導電助剤の含有量が 50 wt%以上という場合も多い。さらに、放電電圧が 2~3 V (vs. Li⁺/Li) の範囲の材料が多く、現行の無機系正極材料より低いという問題点もある。

(3) 我々が独自に開発したゼオライト鋳型炭素 (zeolite-templated carbon: ZTC) はグラフェンの積層がなく、幅 1 nm 程のナノグラフェンが規則的に連結したジャングルジム状の構造をしている。グラフェンが細長いので、外部からアクセス可能なエッジサイトの割合が極めて多い。その量は実に一般の活性炭の 15 倍以上にもなる。ZTC を電気化学的に酸化すれば、その骨組みは壊さずエッジサイトに大量の酸素原子を導入でき、条件さえ制御すれば様々な含酸素官能基を導入できる。含酸素官能基の中でもキノン基は電気化学的に酸化還元でき電池の反応に利用することができる。とくに、キノン基を大量に導入した ZTC は電池正極材料として利用すれば、大容量の正極活物質となる可能性がある。

2. 研究の目的

ゼオライト鋳型炭素 (ZTC) を正極材料として利用すれば、有機活物質の上述の 3 つの問題点を解決できる。まず、ZTC は幅の狭いグラフェン 1 層が 3 次的に共有結合で連結しているので化学的に安定であり、電解液には全く溶解しない。充放電時にはリチウムイオンが ZTC の均一な細孔を移動するだけなので構造変化も起こさない。また、ZTC そのものは導電性が高く、原理的には導電助剤を添加する必要はない。さらに、ZTC は π 共役系が広がっているので ZTC に導入されたキノン基の放電電圧は高くなる可能性がある。そこで、本研究では ZTC の大量のエッジサイトに酸化還元能を有する官能基を化学修飾することで、「ゼオライト鋳型炭素」をリチウムイオン二次電池の高容量正極材料にすることが当初の目的であった。

3. 研究の方法

(1) ゼオライト鋳型炭素 (ZTC) の大量のエッジサイトに酸化還元能を有する官能基を導入し、正極材料として評価を行う。ZTC にキノン基等の含酸素官能基をドーブするため湿式酸化法等の幾つかの手法を試みたが、最終的には硫酸中で -0.1~1.1 V vs. Ag/AgCl の電位範囲で電気化学的に酸化すればキノン基が簡単にドーブされることを見出した。そこで、電気化学的に酸化した ZTC (ox-ZTC) を、比較試料としての酸化処理前の ZTC と高比表面積活性炭 (MSC30、(株) 関西熱化学) とともに正極材料として評価した。評価は対極、参照極に Li 金属、電解液に 1 M-LiPF₆/EC+DEC (体積比=1:1) を用いて三極式セルを作製し行った。また、昇温脱離 (TPD) 法によって電気化学的評価前の各試料の電極シートの含酸素官能基の定量分析を行った。

(2) ゼオライト鋳型炭素 (ZTC) のような多孔質炭素を正極材料として用いた時、電位の上昇に伴う材料劣化は大きな問題である。下記の「4. 研究成果」に述べるように、有機電解液の場合、多孔質炭素のエッジサイトにある水素や含酸素官能基の存在が電気化学的な劣化に大きく関係することが分かった。これは ZTC とともに数多くの活性炭や多孔質なカーボンブラックのエッジサイトを TPD 法によって調べ、その電気化学的安定性との関係を調べることで明らかにした。電気化学的安定性は、三極式セルを用いたサイクリックボルタンメトリー (CV) で評価した。電解液には 1 M Et₄NBF₄/PC 溶液を用いた。CV 測定は -0.5 V ~ 1.0 V (vs. Ag/AgClO₄) の電位範囲で行い、この走査時の不可逆電荷量を電気化学的な劣化の度合いと定義し、TPD 法から明らかとなった炭素表面化学との関係を議論した。

(3) ゼオライト鋳型炭素 (ZTC) はエッジサイトが極めて多いので大量の含酸素官能基を導入可能であり、ZTC を正極材料として使用した場合には正極容量の向上につながる。一方、大量のエッジサイトの存在は材料の電気化学的な安定性を著しく低下させ、実際の利用の際の隘路となる。そこで、ZTC と同じ鋳型法を用いることで、高表面積ながらエッジサイトが極めて少ない多孔質炭素の合成を試みた。鋳型としてアルミナナノ粒子を用い、それに ZTC と同じ CVD 法で炭素を堆積させ、その後フッ酸でアルミナを除去することで炭素を得た。この炭素をさらに 1800 °C で熱処理を行うことでエッジサイトを減少させた。生成した炭素の正極材料としての電気化学的安定性を 3 極式セル (対極、参照極に Li 金属、電解液に 1 M-LiPF₆/EC+DEC)

を用いて評価した。

4. 研究成果

(1) 三極式セル (対極、参照極に Li 金属、電解液に 1 M-LiPF₆/EC+DEC) を用いて、ox-ZTC、ZTC、MSC30 のサイクリックボルタンメトリー (CV) を行った。図 1 にそれぞれ 1.7~3.0 V と 3.0~4.8 V の電位幅の CV 結果を示す。どちらの電位幅とも MSC30 は電気二重層容量のみを示すため、矩形の CV パターンを示す。キノン基の酸化還元電位は 2.0~3.0 V であるが、図 1 の低電位の CV パターンには ox-ZTC、ZTC とも明確なピークは観察されない。一方、ZTC および ox-ZTC は高電位 (3.8~4.3 V) に明らかに疑似容量と思われる酸化還元ピークを示している。しかし、この疑似容量の反応電子モル数は ox-ZTC で 0.15~0.69 mmol/g であり、硫酸電解液中の電気化学的酸化でキノン基をドーピングした際の反応電子モル数 1.57 mmol/g と比べると明らかに小さい。さらに酸化処理前の ZTC でも疑似容量が発現しているため、図 1 の高電位側の酸化還元ピークの起源は硫酸電解液中で生成したキノン基ではないことが示唆された。しかし、この疑似容量の反応電子モル数は ox-ZTC、ZTC、MSC30 でそれぞれ 0.15~0.69、0.11~0.51、0 mmol/g であり、TPD 法による CO 脱離量 (3.79、1.50、0.47 mmol/g) が多い方が多いので、この酸化還元反応には酸素官能基が関与していると推測できる。

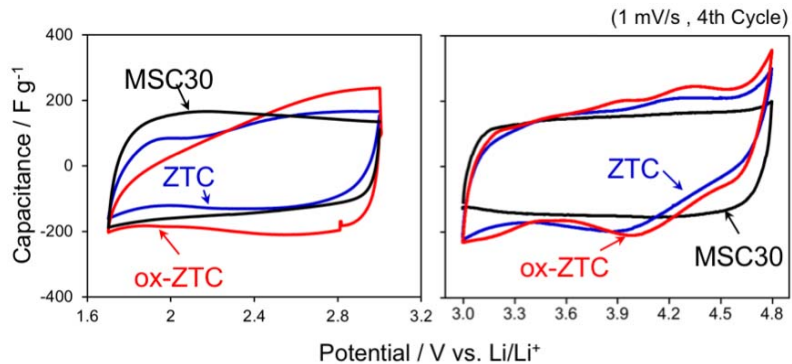


図 1. 各試料の CV パターン (1 M-LiPF₆ / EC+DEC)

エッジ面に存在する酸素官能基は、種類によって脱離温度域が異なる。そこで、600 と 800 °C の各温度まで加熱した ZTC を調製し (それぞれ ZTC-600、-800 とする)、電気化学的評価を行うことで、酸化還元反応に関与した酸素官能基の影響を調べた。図 2 に各試料の CO 放出パターンを示す。各試料の加熱温度以下で CO 放出量が減少しており、一部の含酸素官能基が脱離したことがわかる。各種酸素官能基の CO 脱離温度を考慮すると ZTC-600 は酸無水物、ZTC-800 は酸無水物、エーテル基およびフェノール基が脱離したと考えられる。図 3 に各試料の CV 結果を示す。ZTC-800 には疑似容量が無いので、800 °C の熱処理で脱離していないキノン基、カルボニル基は酸化還元反応に関与していないことが明らかとなった。ZTC-600 は疑似容量を示すので、600~800 °C で脱離するエーテル基もしくはフェノール基は酸化還元反応に関与している。また、ZTC-600 より ZTC の方が大きい酸化還元ピークを示すことから、600 °C 以下で脱離する酸無水物やエーテル基も酸化還元反応に関与することがわかる。3.8~4.3 V の範囲で酸化還元反応する有機系材料は極めて少ないが、ポリ 2 ナフトールは 3.8 V でフラン環がカチオンラジカルへと酸化し、電解質のアニオンと反応することが報告されている (*J. Electrochem. Soc.*, **141**, 156 (1994))。この電位は図 3 の結果とほぼ一致しており、ZTC 中のフラン環が図 4 のような電気化学反応をして疑似容量を発現していると考えられる (*Energy Storage Materials*, **1**, 35 (2015))。

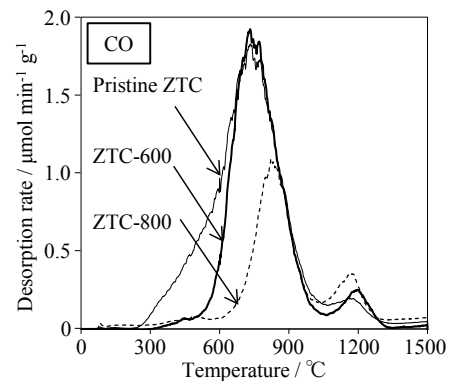


図 2. 各 ZTC 試料の CO 脱離挙動

図 3 に各試料の CV 結果を示す。ZTC-800 には疑似容量が無いので、800 °C の熱処理で脱離していないキノン基、カルボニル基は酸化還元反応に関与していないことが明らかとなった。ZTC-600 は疑似容量を示すので、600~800 °C で脱離するエーテル基もしくはフェノール基は酸化還元反応に関与している。また、ZTC-600 より ZTC の方が大きい酸化還元ピークを示すことから、600 °C 以下で脱離する酸無水物やエーテル基も酸化還元反応に関与することがわかる。3.8~4.3 V の範囲で酸化還元反応する有機系材料は極めて少ないが、ポリ 2 ナフトールは 3.8 V でフラン環がカチオンラジカルへと酸化し、電解質のアニオンと反応することが報告されている (*J. Electrochem. Soc.*, **141**, 156 (1994))。この電位は図 3 の結果とほぼ一致しており、ZTC 中のフラン環が図 4 のような電気化学反応をして疑似容量を発現していると考えられる (*Energy Storage Materials*, **1**, 35 (2015))。

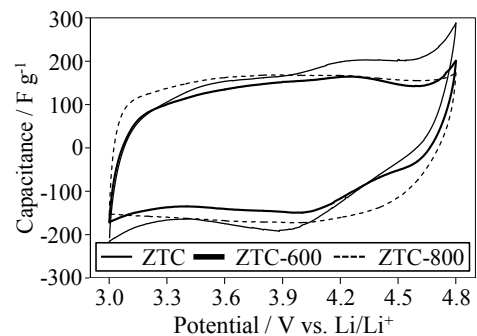


図 3. 各 ZTC 試料の CV パターン

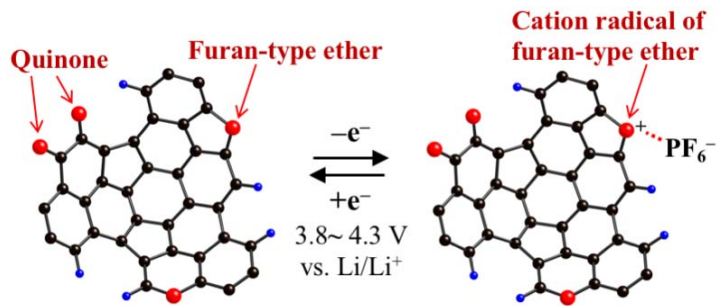


図 4. ZTC 中のフラン環の酸化による疑似容量発現

図 4 のような電気化学反応をして疑似容量を発現していると考えられる (*Energy Storage Materials*, **1**, 35 (2015))。

(2) ZTC の化学構造と電気化学的安定性との関係を調べるためには、まず ZTC の構造を分子レベルで明らかにする必要がある。そこで、ZTC の合成過程、とくにゼオライト鋳型中での炭素

の生成過程を炭素堆積の CVD 条件を変えることで綿密に調べた。その結果、ゼオライト鋳型中では炭素のエッジサイトは不飽和であるが、ゼオライト鋳型より取り出した際にエッジサイトに多量の水素原子が付加したり含酸素官能基が生成することが明らかとなった (Tanso, 280, 169 (2017))。

次に ZTC とともに数多くの活性炭や多孔質なカーボンブラックのエッジサイトを TPD 法によって調べ、有機電解液中での電気化学的劣化の度合いとの関係を調べた。その結果を図 5 に示す。図 5 では TPD 法によって脱離する H 原子量 (H_2 として) と CO 量の合計に対して電気化学的劣化の目安となる不可逆電荷量をプロットしてある。驚くべき程高い相関があることがわかる (*J. Mater. Chem. A*, 7, 7480-7488 (2019))。このような高い相関は有機溶媒を変えても同じであった。つまり、残念であるが、ZTC にキノン基のような含酸素官能基を付けてしまうと電気化学的安定性が低下することが分かった。

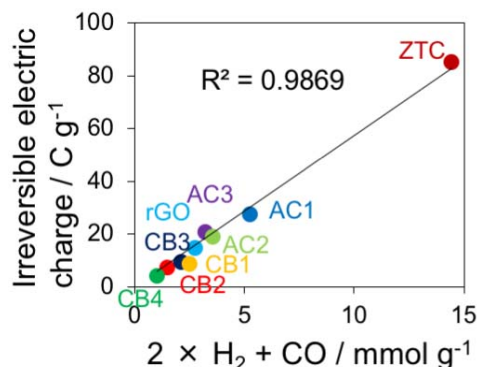


図 5. 不可逆電荷量とガス脱離量との相関関係 (AC: 活性炭, CB: カーボンブラック, rGO: 還元酸化グラフェン)

(3) アルミナナノ粒子を鋳型とすることで表面積が $1940 \text{ m}^2/\text{g}$ で細孔径が 6 nm 程度のメソポーラスカーボンを合成することができた。この多孔質炭素の特徴は細孔壁がほぼグラフェン単層で構成されていることであり、しかも単層グラフェンが 3 次元的に共有結合でつながっているためエッジサイトがほとんどない。エッジサイトの量は同程度の比表面積を持っている電気化学キャパシタ用活性炭である YP-50F (クラレケミカル (株), $1700 \text{ m}^2/\text{g}$) の僅か 3% であった (*Adv. Funct. Mater.*, 26, 6418 (2016))。この炭素の正極材料としての電気化学的安定性を作用極に試料炭素、対極と参照極にリチウム箔を用いた 3 極式セルで評価した。比較試料として活性炭 (YP-50F) も用いた。セルを掃引速度 1 mV/s で $3.1 \sim 3.4 \text{ V (vs. Li/Li+)}$ の範囲で 4 サイクル CV 測定した後、上限電位を 0.1 V ずつ上げながら $5.0 \text{ V (vs. Li/Li+)}$ になるまで同様の手順を繰り返して測定した。図 6 にアルミナ鋳型炭素および活性炭の CV 曲線を示す。活性炭では $5.0 \text{ V (vs. Li/Li+)}$ において大きなピークが見られる。これは高電位においてカーボンエッジサイトが電解液と化学反応を起こしたことによるピークと考えている。しかし、アルミナ鋳型炭素ではピークは見られるものの電流値は小さい。これらの結果から、アルミナ鋳型炭素では活性炭と比べて高電位における化学反応が起きにくいことがわかった。

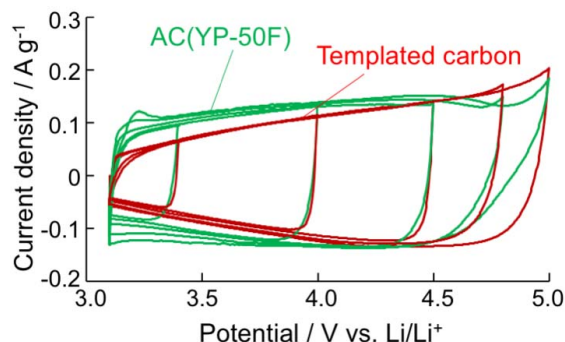


図 6. アルミナ鋳型炭素の正極材料としての電気化学的安定性

(4) 本研究は以下のように纏めることができる。ゼオライト鋳型炭素 (zeolite-templated carbon: ZTC) へのキノン基の導入は硫酸中で電気化学的に酸化することで効率的に行うことができる。しかし、リチウムイオン二次電池の電解液系ではキノン基は電気的酸化還元サイトにはならない。その代わりに、 $3.8 \sim 4.3 \text{ V vs. Li/Li+}$ の高電位で ZTC 中のフラン環がカチオンラジカルへと酸化し、電解質のアニオンと反応することが明らかとなった。このようなサイトは ZTC でもそれほど多くなく、ZTC は高電位だが高容量な正極材料にはならない。さらに、ZTC にキノン基のような含酸素官能基を付けてしまうと電気化学的安定性が低下してしまうことも分かった。そこで、同じ鋳型法を用いることで、高表面積ながらエッジサイトが極めて少ない多孔質炭素の合成に成功し、この炭素が正極材料として電気化学的に安定であることが判明した。今後、リチウムイオン二次電池の高容量正極材料を開発するには、この新しい鋳型炭素に如何に電気化学的に安定な酸化還元サイトを導入するかが鍵となる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Rui Tang, Kaishi Taguchi, Hiroto Nishihara, Takafumi Ishii, Emilia Morallón, Diego Cazorla-Amorós, Toshihiro Asada, Naoya Kobayashi, Yasuji Muramatsu, Takashi Kyotani, "Insight into the origin of carbon corrosion in positive electrodes of supercapacitors", *J. Mater. Chem. A*, 7, 7480-7488 (2019). 査読有
DOI: 10.1039/c8ta11005k
- ② H. Nishihara, T. Kyotani, "Zeolite-templated carbons – three-dimensional microporous graphene frameworks", *Chem. Commun.*, 54, 5648-5673 (2018). 査読有
DOI: 10.1039/c8cc01932k

- ③ Hiroto Nishihara, Katuaki Imai, Hiroyuki Itoi, Keita Nomura, Kazuyuki Takai, Takashi Kyotani, “Formation mechanism of zeolite-templated carbons”, *Tanso*, **280**, 169-174 (2017). 査読有
DOI: 10.7209/tanso.2017.169
- ④ Hiroto Nishihara, Tomoya Simura, Shunsuke Kobayashi, Keita Nomura, Raúl Berenguer, Masashi Ito, Masanobu Uchimura, Hiroshi Iden, Kazuki Arihara, Atsushi Ohma, Yuichiro Hayasaka, Takashi Kyotani, “Oxidation-Resistant and Elastic Mesoporous Carbon with Single-Layer Graphene Walls.”, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 6418-6427 (2016). 査読有
DOI: 10.1002/adfm.201602459
- ⑤ Khanin Nueangnoraj, Hiroto Nishihara, Takafumi Ishii, Norihisa Yamamoto, Hiroyuki Itoi, Raúl Berenguer, Ramiro Ruiz-Rosas, Diego Cazorla-Amorós, Emilia Morallón, Masashi Ito, Takashi Kyotani, “Pseudocapacitance of zeolite-templated carbon in organic electrolytes”, *Energy Storage Materials*, **1**, 35-41 (2015). 査読有
DOI: 10.1016/j.ensm.2015.08.003

[学会発表] (計 18 件)

- ① 京谷 隆, “エッジサイトの分析による炭素材料の構造解析、機能の理解、性能向上”, 炭素材料第 117 委員会 70 周年記念講演会 (2018).
- ② Takashi Kyotani, “Templated carbons –Synthesis and applications”, International Seminar on Chemistry 2018 (2018).
- ③ Rui Tang, Kaihsi Taguchi, Hiroto Nishihara, Takafumi Ishii, Emilia Morallón, Diego Cazorla-Amorós, Toshihiro Asada, Naoya Kobayashi, Takashi Kyotani, “Analysis of Electrochemical Degradation of Carbon Materials from a Molecular Point of View”, CESEP'17 (2017).
- ④ 野村啓太, 西原洋知, 京谷 隆, “高い耐久性をもつグラフェンメソ多孔体の電気化学キャパシタへの応用”, 第 66 回高分子討論会 (2017).
- ⑤ Takashi Kyotani, Hiroto Nishihara, “Template synthesis of graphene-based nanocarbons for energy applications”, XXVI International Materials Research Congress (2017).
- ⑥ Takashi Kyotani, Hiroto Nishihara, “Graphene-based nanoporous carbons for energy applications”, 6th Symposium on Challenges for Carbon-based Nanoporous Materials (CBNM2017) (2017).
- ⑦ 京谷 隆, “炭素材料のナノ構造制御と機能化 - 鋳型法を中心として -”, 電磁波励起反応場第 188 委員会ワークショップ(2017).
- ⑧ 京谷 隆, “炭素材料の空間空隙制御 - 鋳型法を中心として -”, 先導的研究開発委員会「ナノ多孔性材料とその産業応用」(2017).
- ⑨ Takashi Kyotani, “Template Synthesis of Graphene-Based Nanocarbons for Energy Storage Media”, 2017 International Forum on Graphene in Shenzhen (2017).
- ⑩ Takashi Kyotani, Hiroto Nishihara, “Template Synthesis of Graphene-Based Carbons and their Electrochemical Applications”, 4th International Conference on Smart Systems Engineering 2016 (2016).
- ⑪ Takashi Kyotani, Hiroto Nishihara, “Graphene-based porous carbons for energy applications”, EMN Phuket Meeting 2016 (2016).
- ⑫ Kaihsi Taguchi, Hiroto Nishihara, Takafumi Ishii, Yasuji Muramatsu, Emilia Morallón, Diego Cazorla-Amorós, Takashi Kyotani, “Understanding the electrochemical degradation of carbon materials in terms of carbon edge sites”, Carbon2016 (2016.7.10-2016).
- ⑬ T. Kyotani, “3D carbon materials: supra-molecular vision”, Carbon2016, Workshop/Tutorial “CARBON MATERIALS ACROSS DIMENSIONS”, (2016).
- ⑭ H. Nishihara, T. Kyotani, “Graphene-based porous frameworks for supercapacitors”, 5th International Conference from Nanoparticles and Nanomaterials to Nanodevices and Nanosystems (2016).
- ⑮ H. Nishihara, T. Kyotani, “Graphene-based 3D frameworks for energy storage”, The International Conference on Small Science 2016 (2016).
- ⑯ H. Nishihara, T. Kyotani, “Graphene-based 3D frameworks for electrochemical capacitors”, 5th International Conference on Advanced Capacitors (2016).
- ⑰ 田口海志, 西原洋知, 京谷 隆, 石井孝文, 村松康司, Diego Cazorla-Amorós, “炭素材料の電気化学的耐性とエッジサイトの関係”, 第 42 回炭素材料学会年会 (2015).
- ⑱ H. Nishihara, T. Kyotani, “Synthesis of Novel Carbon Materials by Using Porous Inorganic Templates”, ICPMAT2015 (2015).

(1)研究分担者

研究分担者氏名：西原 洋知

ローマ字氏名：Nishihara, Hirotomo

所属研究機関名：東北大学

部局名：多元物質科学研究所

職名：准教授

研究者番号（8桁）：80400430