

平成21年 4月 20日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18350109  
 研究課題名 (和文) イオン・電子移動ナノ経路構造制御による高速インターカレーション電極の開発  
 研究課題名 (英文) Development of High-rate Intercalation Electrode by Nano-structural Control of Ion and Electron Transfer Paths  
 研究代表者  
 森口 勇 (MORIGUCHI ISAMU)  
 長崎大学・工学部・教授  
 研究者番号：40210158

研究成果の概要：メゾ・マクロ細孔を有するナノ多孔カーボンを合成し、同構造が電解質イオンの高速移動に有効であることを明らかにした。また、グラファイトや  $\text{TiO}_2$ /カーボンナノチューブ複合系の規則ナノ多孔体を新規に合成し、優れた高速充放電特性を示すことを明らかにした。また、 $\text{V}_2\text{O}_5$ /多孔カーボン複合系において、3次元に連続した規則多孔構造の高速充放電特性をシミュレーションするとともに、そのモデル構造体を実際に合成し、超高速充放電特性の発現を実証した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2007年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：多孔体, ナノコンポジット電極

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 環境負荷低減およびエネルギー高効率利用の観点から、電気化学エネルギーデバイスの開発が注目を集めている。中でも、燃料電池等を駆動電源とする電気自動車の開発・普及が望まれているが、自動車は走行負荷変動がきわめて大きいため、一般に瞬発力が比較的小さい燃料電池のみでは十分な加速・登板性能を得ることが難しく、高出力・大容量の補助電源を必要とする。また、高出力・大容量の電源は減速時のエネルギー回収にも利用でき、ハイブリッド車等の高燃費化にも有効であるとともに、風力発電等の時間変動する電力の負荷平準化や電力系統の瞬

時電圧低下対策への貢献も期待される。

(2) 既存の主な電気化学蓄電デバイスとして電気二重層キャパシタ (EDLC) や Li イオン二次電池等が挙げられるが、一般的に EDLC は高出力であるが、蓄電可能な電気容量が小さく、一方 Li イオン二次電池は高いエネルギー密度を有するが、出力密度が極端に低いという特徴を有する。

(3) 近年、EDLC にファラデー擬似容量を賦与して高エネルギー密度化を図る試みが活発に研究されているが、出力密度・エネルギー密度の両方において十分な性能を満足する蓄電デバイスはまだ得られていないのが現状である。

## 2. 研究の目的

高出力・大容量の蓄電デバイスの開発に対し、本研究は EDLC の高容量化を図る既往研究とは異なる機軸からアプローチを行った。すなわち、高エネルギー密度が期待される Li イオン二次電池に高速充放電機能を賦与することにより、高性能蓄電デバイス材料の開発を目指すものである。具体的には、イオン移動パスと電子伝導パスを併せ持つナノ多孔構造材料を創製し、ナノ構造と充放電機能の関連性を明らかにすることにより、高速充放電電極材料の設計指針を提示するとともに、材料構造の最適化を図ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

- (1) ナノ多孔カーボンの有機電解液中での EDLC 特性を調べ、高速イオン移動へのナノ多孔構造の影響を検討した。
- (2) グラファイトナノ多孔体の合成を試み、Li インターカレーション特性を評価した。
- (3) Li インターカレーションホストとカーボンのナノ複合多孔体を合成し、ナノ構造と充放電特性の関連性を検討した。
- (4) 規則ナノ多孔導電フレームワークの表面上に Li インターカレーションホストのナノレイヤー有する理想構造を想定し、 $V_2O_5$ /多孔カーボン複合ナノ多孔構造における充放電特性のシミュレーションを行い、高出力・大容量特性発現の可能性を確認した。
- (5) 上記シミュレーション結果を受けて、実際に  $V_2O_5$ /多孔カーボン系のナノ複合材料を作製し、高速充放電特性を実証した。

## 4. 研究成果

(1) ナノ多孔カーボンの有機電解液中での EDLC 特性:  $SiO_2$  粒子を鋳型とするコロイド結晶テンプレート法 (アルゴン雰囲気中  $800\sim 1000^\circ C$  熱処理, HF エッチング) により、 $8\sim 110\text{ nm}$  のメゾ・マクロ細孔を有する多孔カーボンの合成に成功した。 $N_2$  吸脱着等温線の解析より、細孔サイズに応じて  $450\sim 1060\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  のメゾ・マクロ細孔比表面積と  $770\sim 300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  のマイクロ細孔比表面積とを有する二元系多孔構造が形成されていることを確認した (表 1)。得られた多孔カーボンについて、 $1.0\text{ M LiClO}_4$  in PC+DME(1:1) 溶液中、三電極セルを用いて充放電測定を行ったところ、比表面積の増大とともに単位重量当たりの電気二重層容量が増加し、高い電流密度においても高容量を示した (表 1)。同多孔構造が、有機電解液においても高速イオン移動に有効であることがわかった。また、単位面積当たりの電気二重層容量は、マイクロ細孔表面が  $8.1\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$ 、メゾ・マクロ細孔表面が  $8.4\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$  であり、水系電解液では電気二重層容量へのマイクロ細孔表面の寄与が殆

どないのに対し、有機電解液中ではマイクロ細孔の寄与も大きいという特異な新しい知見を得た。マイクロ細孔サイズは、溶媒和された Li イオンサイズに近い大きさであり、細孔空間における特異的なイオン溶媒和構造の形成や脱溶媒和等の可能性が示唆される。

表 1 合成したナノ多孔カーボンの比表面積および電気二重層容量

	$S_a / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$			$C_{DL} / \text{F g}^{-1}$	
	$S_{total}$	$S_{meso}$	$S_{micro}$	$0.05 \text{ Ag}^{-1}$	$5 \text{ Ag}^{-1} *$
C[110]	1230	456	774	107	105
C[45]	1409	1060	349	116	117
C[17]	1302	801	501	104	94
C[8]	1153	806	347	95	91

[ ] 内数値は  $SiO_2$  粒子サイズ (nm);  $S_{total}$ ,  $S_{meso}$ ,  $S_{micro}$  は全比表面積, メゾ・マクロ細孔比表面積, ミクロ細孔比表面積;  $C_{DL}$  は電気二重層容量, \*測定時の電流密度

(2) グラファイトナノ多孔体の Li インターカレーション特性: コロイド結晶テンプレート法において、ピッチ原料をカーボン源として用いてナノ多孔体を合成し、HF エッチング後に  $1500\sim 2500^\circ C$  熱処理することで、多孔体カーボン壁のグラファイト化を行った。XRD, ラマン測定より、熱処理温度の上昇とともにグラファイト化が進行していること、TEM 観察において、多孔構造が幾分不規則化しているが細孔壁がグラファイト相からなっていることを確認した (図 1)。 $1.0\text{ M LiPF}_6$  in EC+DMC 中、三電極セルを用いて充放電測定を行ったところ、グラファイト化率が低い試料は充放電のヒステリシスが大きく、放電に伴う電位変化が大きい。熱処理温度が高い試料では、ヒステリシスが抑制され、グラファイト層への Li インターカレーションによる  $0.2\text{ V vs. Li/Li}^+$  以下のプラトー領域が現れるようになるとともに、バルク黒鉛よりもレート特性に優れることが明らかとなった。

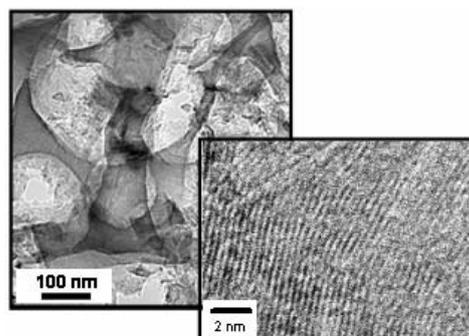


図 1 粒径  $450\text{ nm}$  の  $SiO_2$  をテンプレートにし、 $2500^\circ C$  でグラファイト化した多孔体の TEM 像  
(3)  $TiO_2$ /カーボンナノチューブ複合多孔薄膜

の創製と充放電特性： ポリスチレン(PS)粒子 (粒子径 250 nm) からなるコロイド結晶を鋳型として、切断したカーボンナノチューブ、ついでTi源をPS粒子間隙に充填し、不活性雰囲気中で熱処理することにより、図2に示すナノ多孔体薄膜を得ることに成功した。SEM, TEM観察, XRD, ラマン測定より、細孔壁はアナターゼTiO<sub>2</sub>とカーボンナノチューブからなる複合体であることを明らかにした。1.0 M LiClO<sub>4</sub> in PC+DME(1:1)溶液中、三電極セルを用いて充放電測定を行った (カットオフ: 3.6–1.4 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) ところ、図3に示すようにTiO<sub>2</sub>のみの多孔薄膜よりも高電流密度でのLi挿入脱離容量が大幅に向上することが明らかとなった。同複合ナノ多孔構造の細孔壁厚とカーボンナノチューブ多孔体の細孔壁厚の差を平均のTiO<sub>2</sub>相厚みと仮定し、Li拡散律速のもとLi挿入脱離容量のレート依存性をシミュレーションした結果ともよく一致し、ナノ多孔構造中に効率的なイオン移動および電子伝導パスが形成されていることが予想された。

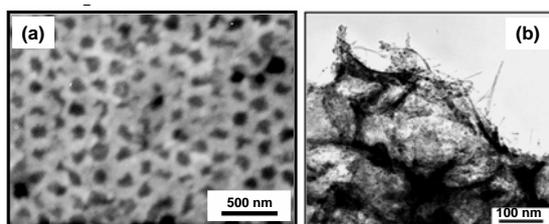


図2 TiO<sub>2</sub>/カーボンナノチューブ複合多孔薄膜のSEM像(a)とTEM像(b)：TEM像は薄膜を削り取って観察

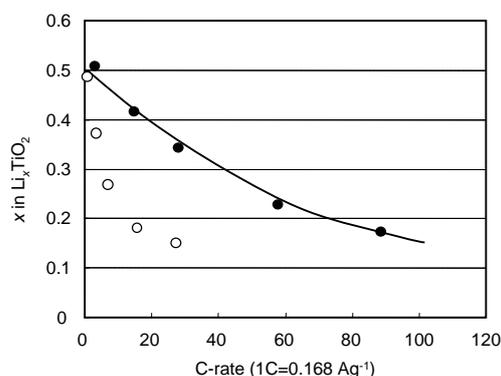


図3 TiO<sub>2</sub>およびTiO<sub>2</sub>/カーボンナノチューブ複合多孔膜のLi挿入脱離特性  
○ TiO<sub>2</sub>多孔膜, ● TiO<sub>2</sub>/カーボンナノチューブ複合多孔膜, 実線はシミュレーション結果

(4) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/カーボン複合系規則多孔構造における充放電特性のシミュレーション： 図4に示すような規則的かつ三次元的に連続した複合ナノ多孔構造を想定し、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相内のLi拡散過程が律速であると仮定して、種々の電流密度において細孔表面へのV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の担持

量あるいは膜厚と複合体重量当たりの放電容量の関係をシミュレーションした。図5に120 nm細孔サイズにおけるシミュレーション結果の一例を示す (Li化学拡散係数: 10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, カーボンおよびアモルファスV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)の比重: 2 g cm<sup>-3</sup>, a-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の最大放電容量 294 mAh g<sup>-1</sup>)。一定電流密度では、a-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の担持量の増加とともに容量は増加するが、ある程度の担持量 (厚み) 以上ではLi拡散が十分には行き渡らず容量は減少する。当然、電流密度が高くなると取り出せる容量は減少するが、電流密度と拡散係数の兼ね合いで最適値が存在する。例えば、コンポジット重量基準で100 A (g-comp.)<sup>-1</sup> (560 C相当)の大きな電流密度においても、担持率62 wt% (膜厚 12 nm)で最大値 135 mAh (g-comp.)<sup>-1</sup>が理論的には可能であることがわかった。また、細孔サイズが小さくなると比表面積が増大するので、電流密度に対応する一定の最適膜厚では単位重量あたりのV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>担持量が増大するため、さらに比容量は大きくなる。例えば40 nm細孔サイズでは、100 A (g-comp.)<sup>-1</sup>で200 mAh (g-comp.)<sup>-1</sup>の大容量が期待できる。

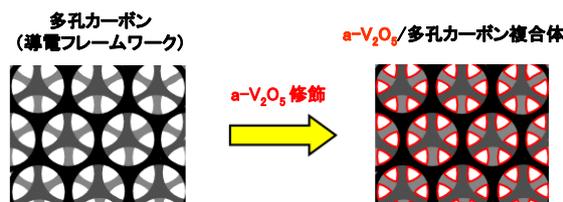


図4 3次元規則複合ナノ多孔構造

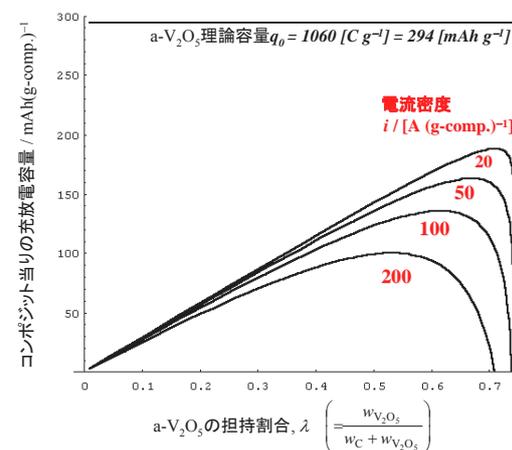


図5 多孔カーボン(d=120 nm)/a-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系におけるコンポジット当りの充放電容量とa-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>担持割合、電流密度依存性のシミュレーション結果

(5) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/多孔カーボン複合材料の作製と充放電特性評価： 上記(4)の結果を受けて、実際にナノ複合構造材料の作製を行い、シミュレーション結果の検証を試みた。(1)で合成し

た多孔カーボンを $V_2O_5$  ゼル希薄溶液と混合し、乾燥する処理を繰り返すことにより段階的な $\alpha$ - $V_2O_5$ 修飾を行った。合成した複合体試料の $\alpha$ - $V_2O_5$ の担持量および比表面積を図6に示すが、上記処理の繰り返しにより、多孔カーボン表面上に段階的に $\alpha$ - $V_2O_5$ 担持量を増加させることが可能であった。また、 $\alpha$ - $V_2O_5$ 担持量の増加とともに比表面積は減少するが、特にマイクロ細孔比表面積が大きく減少しており、 $\alpha$ - $V_2O_5$ がマクロ細孔表面を修飾し、細孔壁内のマイクロ細孔を塞いだ状態で担持されていると考えられる。TEM観察において、 $\alpha$ - $V_2O_5$ 修飾によりカーボン多孔体の細孔壁厚が増加している様子が確認された(図7)。

得られた複合体について 1.0 M  $LiClO_4$  in PC+DME(1:1)溶液中、三電極セルを用いて充放電測定を行った(カットオフ: 4.0–2.0V vs.  $Li/Li^+$ )と、図8に示すように修飾回数(担持量)の増加とともに充放電容量が増大し、また高い電流密度においても容量はほとんど低下せず保持されることがわかった。さらに、充放電容量から電気二重層容量を差し引いて $\alpha$ - $V_2O_5$ 相への $Li$ インターカレーション容量を求めたところ、 $\alpha$ - $V_2O_5$ の最大放電容量  $294 \text{ mAh g}^{-1}$ に近い容量が修飾量や電流密度に殆ど依存せずに発現していることが明らかとなった。すなわち、上記(4)のシミュレーション結果を支持する結果が得られ、理想的な電子伝導およびイオン移動パスを有する新しいナノ多孔構造材料の設計指針となることが期待される。

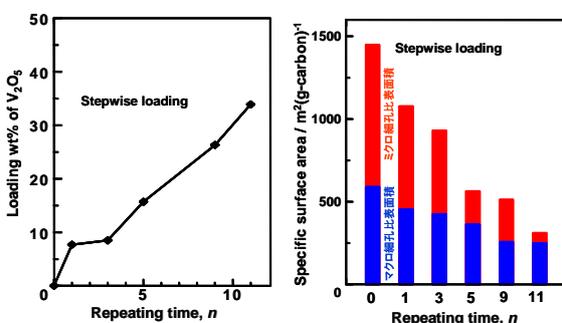


図6 修飾処理繰り返し回数  $n$  と  $\alpha$ - $V_2O_5$  の担持量および比表面積の関係

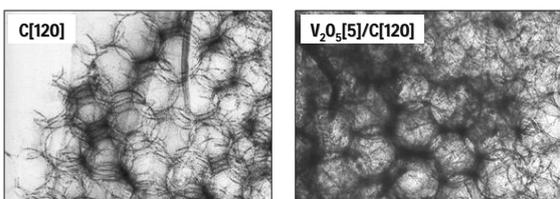


図7 多孔カーボン $C[120]$ と $\alpha$ - $V_2O_5$ /多孔カーボン複合体 ( $V_2O_5[5]/C[120]$ , 5回修飾処理試料)のTEM像

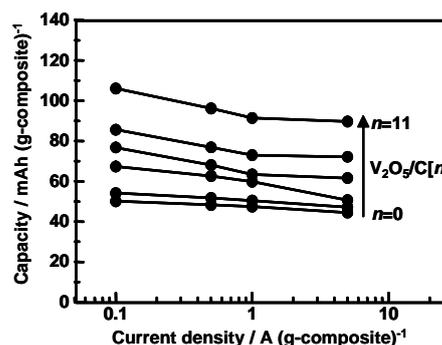


図8  $\alpha$ - $V_2O_5$ /多孔カーボン複合体( $V_2O_5/C[n]$ ,  $n$ は修飾処理回数)の充放電特性

## 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 8 件)

- ① I. Moriguchi, Y. Shono, H. Yamada, T. Kudo, Colloidal Crystal-derived Nanoporous Electrode Materials of Cut SWNTs-assembly and  $TiO_2$ /SWNTs Nanocomposite, *J. Phys. Chem. B*, **112** (46), pp 14560-14565 (2008), 査読有
- ② H. Yamada, Y. Watanabe, I. Moriguchi, T. Kudo, Rate capability of lithium intercalation into nano-porous graphitized carbons, *Solid State Ionics*, **179**, pp.1706-1709 (2008), 査読有
- ③ H. Yamada, I. Moriguchi, T. Kudo, Electric Double Layer Capacitance on Hierarchical Porous Carbons in an Organic Electrolyte, *J. Power Sources*, **175**, pp.651-656 (2008), 査読有
- ④ 森口 勇, 山田博俊, Li イオン二次電池の高出力・大容量化に向けた電極材料ナノ構造制御, 電池技術委員会 20-07, pp.1-7 (2008), 査読なし
- ⑤ H. Yamada, K. Tagawa, M. Komatsu, I. Moriguchi, T. Kudo, High Power Battery Electrodes Using Nanoporous  $V_2O_5$ /Carbon Composites, *J. Phys. Chem. C*, **111**, pp.8397-8402 (2007), 査読有
- ⑥ H. Yamada, T. Hirai, I. Moriguchi, T. Kudo, Highly active Pt catalyst fabricated on 3-D porous carbon, *J. Power Sources*, **164**(2), pp.538-543 (2007), 査読有
- ⑦ H. Yamada, H. Nakamura, F. Nakahara, I. Moriguchi, T. Kudo, Electrochemical Study on High Electrochemical Double Layer Capacitance of Ordered Porous Carbons with both Meso/Macropores and Micropores, *J. Phys. Chem. C*, **111**(1), pp.227-233 (2007), 査

読有

- ⑧ 森口 勇, キャパシタ用カーボンナノ多孔構造制御と充放電特性, 炭素素原料科学と材料設計 IX, CPC 研究会, 第 2 編 2.1, pp.41-48 (2007), 査読なし

[学会発表] (計 20 件)

- ① 松尾佳祐, 山田博俊, 森口 勇, “ナノ構造を有する  $V_2O_5/C$  の Li インターカレーション特性”, 第 34 回固体イオニクス討論会, 3A03, 東京 (2008.12)
- ② 森口 勇, “ナノ多孔構造制御と高速充放電機能”, 第 29 回日本化学会九州支部シンポジウム「ナノ材料・構造が創り出す新しい機能」, 福岡 (2008.11)
- ③ 森口 勇, “高出力・大容量な電気化学エネルギーデバイスを目指して”, 2008 未来エネルギー研究協会講演会, 京都 (2008.11)
- ④ 山田博俊, 山村保明, 渡辺裕子, 森口 勇, 工藤徹一, “グラファイト化多孔カーボン電極の構造とリチウムインターカレーション特性”, 第 49 回電池討論会, 1F28, 堺 (大阪) (2008.11)
- ⑤ 森口 勇, 山田博俊, “Li イオン二次電池の高出力・大容量化に向けた電極材料ナノ構造制御”, 第 342 回電池技術委員会講演会, 福岡 (2008.09)
- ⑥ I. Moriguchi, “Development of nanoporous electrode materials by the assistance of colloid chemistry”, The 236<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting & Exposition, Philadelphia, USA, (2008.08)
- ⑦ I. Moriguchi, H. Yamada, “High-rate Ion-transportable Nanoporous Carbons as a High Performance Electric Double-layer Capacitor Material”, 5<sup>th</sup> International Conference Interfaces Against Pollution 2008, Keynote(4A11), Kyoto (2008.06)
- ⑧ 山田博俊, 田川和樹, 松尾圭祐, 森口 勇, 工藤徹一, “ナノ多孔性  $V_2O_5/C$  ナノ複合体の作製と高速 Li インターカレーション特性”, 第 33 回固体イオニクス討論会, 1B011, 名古屋 (2007.12)
- ⑨ 山田博俊, 渡辺裕子, 森口 勇, 工藤徹一, “グラファイト化した多孔カーボン電極のリチウムインターカレーション特性”, 第 48 回電池討論会, 2B05, 福岡 (2007.11)
- ⑩ 田川和樹, 松尾佳祐, 小松真治, 山田博俊, 森口 勇, 工藤徹一, “高出力大容量  $V_2O_5/C$  多孔複合電極の創製”, 第 48 回電池討論会, 2A23, 福岡 (2007.11)
- ⑪ 森口 勇, 山田博俊, “ナノ細孔構造と電気二重層キャパシタ特性”, 第 60 回コロイドおよび界面化学討論会, 松本 (2007.09)
- ⑫ Isamu Moriguchi, Hirotochi Yamada, “Development of Carbon/Metal Oxide

Nanocomposite Electrode Materials”, 第 33 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 福岡 (2007.07)

- ⑬ H. Yamada, Y. Watanabe, I. Moriguchi, T. Kudo, “Fabrication and lithium insertion properties of nano-porous graphitized carbons”, 16<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics (SSI-16), Shanghai, China, 124(2007.07)
- ⑭ H. Yamada, I. Moriguchi, T. Kudo, “High Electrochemical Double Layer Capacitance of Ordered Porous Carbons with both Meso - / Macropores and Micropores”, 2007 International Conference on Advanced Capacitors (ICAC2007), Kyoto, 211(2007.05)
- ⑮ I. Moriguchi, M. Komatsu, K. Tagawa, H. Yamada, T. Kudo, “Porous  $V_2O_5$  / Carbon Nano-compositers with High Capacity and High Power”, 2007 International Conference on Advanced Capacitors (ICAC2007), Kyoto, P28(2007.05)
- ⑯ 山田博俊, 森口 勇, 工藤徹一, “コロイド結晶テンプレート法により作製したメゾ・マクロ多孔カーボンの有機電解液中での EDLC 特性”, 電気化学会第 74 回大会, 2P06, 千葉 (2007.03)
- ⑰ “積層構造を有する多孔性  $V_2O_5/C$  電極の出力特性”, 田川和樹, 小松真治, 山田博俊, 森口 勇, 工藤徹一, 2006 電気化学秋季大会, 1G28, 京都 (2006.09)
- ⑱ “多孔性グラファイト化カーボンの作製とリチウムイオン二次電池負極特性”, 渡邊裕子, 山田博俊, 森口 勇, 工藤徹一, 2006 年電気化学秋季大会, 2G07, 京都 (2006.09)
- ⑲ I. Moriguchi, Y. Shono, H. Yamada, T. Kudo, “Porous Nanocomposite of  $TiO_2$  / SWNTs as a High Rate Li-insertion / extraction Electrode Material”, 209<sup>th</sup> ECS Meeting - Denver, Colorado, USA, 108 (2006.05)
- ⑳ H. Yamada, Y. Matsumoto, I. Moriguchi, T. Kudo, “High Rate Performance of Li-insertion/extraction Electrode of Porous  $V_2O_5$  / carbon Nanocomposites”, 209<sup>th</sup> ECS Meeting - Denver, Colorado, USA, 115 (2006.05)

[図書] (計 4 件)

- ① I. Moriguchi, “Self-Assembly-Assisted Fabrication of Inorganic Nanoporous Electrode Materials”, *In Bottom-up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films*, Chapter 17, pp.435-445, Eds. American Scientific Publishers (2009).
- ② 山田博俊, 森口 勇: 電極ナノ多孔構造のインピーダンス解析例, 「インピーダンス

の測定ノウハウとデータ解析の進め方」,  
技術情報協会, 第4章第3節, pp.102-109  
(2009)

- ③ 山田博俊, 森口 勇:「擬似容量キャパシタ—金属酸化物:構造規制酸化物」, キャパシタ便覧, 第8章第4節第2項 b, 丸善, (2009).
- ④ 森口 勇, 山田博俊:ナノ構造を用いたLiイオン2次電池の開発動向, 「2008 最新電池技術大全」, (株)電子ジャーナル, 第1編第2章第6節, pp.40-43 (2008)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森口 勇 (MORIGUCHI ISAMU)  
長崎大学・工学部・教授  
研究者番: 40210158

### (2) 研究分担者

山田博俊 (YAMADA HIROTOSHI)  
長崎大学・工学部・准教授  
研究者番: 10359961