

令和 2 年 5 月 20 日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14312

研究課題名（和文）Li二次電池負極性能を最大化する黒鉛エッジ面の化学構造の解明

研究課題名（英文）Investigation of chemical structure of graphite edge sites maximizing its performance for Li secondary battery

研究代表者

石井 孝文（Ishii, Takafumi）

群馬大学・大学院理工学府・助教

研究者番号：50750155

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題で最も重要かつ困難と考えていた、黒鉛エッジ面の化学構造の精密分析手法を、本研究実施期間内に開発することができた。この手法は、重水素でエッジ面の官能基を標識し、フェノールとエーテル、エッジ水素を区別することを可能とするものである。本手法によって黒鉛エッジ面の実際の化学構造をはじめ評価可能であること確認し、今後の研究を大きく飛躍させる成果が得られたものと考えられる。これらの研究成果について、国際誌への論文発表、特許化を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、黒鉛表面の化学構造を精密分析する手法の開発を達成した。開発した手法は黒鉛に限らず、炭素材料全般の表面分析に適応可能である。これまで分析が困難であった炭素材料の表面化学構造を本開発手法によってその詳細を把握することが可能となり、この成果は炭素材料の表面化学の理解に大きく貢献するものであり、リチウムイオン二次電池をはじめ炭素材料を利用する多くのデバイス、産業分野の発展に有用な知見を与えるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：We have developed a precise analysis technique for understanding the chemical structure of the graphite edge sites, which was considered to be the most important and difficult in this research project, within the period of this research. This technique makes it possible to distinguish phenol from ether and edge hydrogen on the edge sites by using deuterium labeling. By using this technique, it is possible to evaluate the actual chemical structure of the graphite edge sites, which is expected to make a great leap forward in the future research. Regarding these results, we have published a paper in an international journal and made a patent.

研究分野：炭素材料

キーワード：炭素材料 表面分析 黒鉛 リチウムイオン二次電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまで、炭素材料の化学的性質、特に、エッジ面の状態について調査、研究を行ってきた。これは、エッジ面の状態が炭素材料の化学的性質を左右する重要な要素だからである。黒鉛はLiB 負極はじめ多くの電極材料として利用されており、その化学的性質、言い換えればエッジ面の状態を知ることは工業的に大きな価値がある。そこで、申請者は黒鉛の極微量エッジ面の精密分析手法を開発した[T. Ishii et al., *Carbon*, 125, 146 (2017)]。近年、黒鉛エッジ面の状態がLiB 負極特性に強く影響することが報告[S.J. An et al., *Carbon*, 105, 52 (2016)等]されており、黒鉛エッジ面の理解が求められていた。

2. 研究の目的

黒鉛負極性能は、黒鉛エッジ面の状態によって大きく左右されることが知られているが、そのメカニズムについては、未だ不明瞭な点が多い。極微量な黒鉛エッジ面の定量・定性手法はこれまで存在せず、黒鉛エッジ面とLiB 負極特性の関係は未だ明らかにされていない。本研究では、黒鉛極微量エッジ面の精密分析を基軸として、黒鉛エッジ面の量と化学構造がLiB 黒鉛負極性能へ与える影響を化学的観点から明らかにする。さらに、Li イオンの挿入脱離速度を最大化する黒鉛エッジ面の化学構造を明らかにし、黒鉛負極の高出力化・最適化に向けた知見を与えることを目的とする。

3. 研究の方法

3. 1. はじめに

本研究課題を達成するためには、黒鉛エッジ面の化学構造とLiB 黒鉛負極性能の関係性を明らかにすることが必要不可欠となる。そこで、黒鉛エッジ面の化学構造を精密分析する手法の開発を行った。

申請者はこれまで昇温脱離(TPD)分析による黒鉛エッジ面の分析・評価を実施してきたが、この手法では、黒鉛の極微量エッジ面の定量は可能であるが、その定性については以下の課題が残されていた。TPD 分析で定性不可な官能基に、フェノール(-OH)とエーテル(-O-)がある。この2種の官能基は、ともに600~700℃付近でCOとして熱分解することが知られているが、その分解温度、分解ガスが同一であるため、TPD 分析では区別ができないという課題がある。フェノールはその化学構造中に水素を含むため、Fig.1 に示すように、COとして熱分解した後、さらに昇温することで、H₂を生成すると考えられる。フェノールの水素を重水素で標識することで、フェノール由来の水素を分離検出でき、TPD 分析によるフェノール/エーテルの区別が可能となると考えた。本研究では、含酸素官能基を重水素標識し、昇温脱離分析することで、より精密にエッジ面の化学構造を定性する手法の開拓を行った。

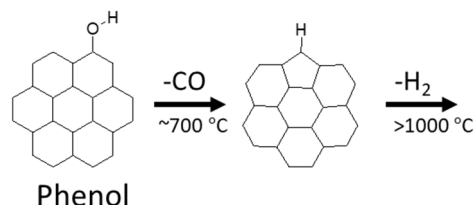


Figure 1. Schematic images of thermal decomposition of phenol.

3. 2. 試料調製

活性炭(MSC, MSC30, Kansai Coke & Chemicals Co., Ltd.)を試料として用いた。以下の操作によりO₂酸化試料(MSC-O₂)、H₂O₂酸化試料(MSC-H₂O₂)を調製した。O₂酸化試料は、空気(脱水)流通下、425℃で8h熱処理することで得た。H₂O₂酸化試料は、80℃の30 wt% H₂O₂水溶液で2h酸化処理することで得た。全ての試料について、Boehm法を用いて、酸性官能基を定量した。

3. 3. TPD 分析

これら試料を真空封止可能なバイアル瓶に入れ、真空乾燥した。バイアル瓶を真空封止した状態で、シリンジを用いてD₂Oをバイアル瓶に導入し、D₂O/試料の懸濁液を調製した。含酸素官能基のプロトン交換反応を促進するために、懸濁液を60℃に加熱し、24h保持した。懸濁液をTPD装置内の試料台に入れ、TPD装置内で凍結乾燥した後、TPD分析を行った。TPD分析後の試料残渣の重量を測定し、残渣重量と脱離ガス重量の和から、TPD分析に用いた試料の重量を算出した。重水素標識を行った試料を試料名(D₂O)と表記する。

4. 研究成果

Fig. 2 に各試料の TPD スペクトルを示す．また，同図に重水素標識前の MSC の TPD スペクトルを示す．MSC と MSC(D₂O)を比較すると，D₂O に浸漬した MSC(D₂O)では低温での CO₂ と D₂O/DHO の脱離が増加していることが分かる．これは官能基である酸無水物が D₂O によって加水分解したためと考えられる．D₂O によって重水素標識した試料から，D₂O, DHO, D₂, DH の脱離が確認されたが，H₂O の脱離は見られなかった．Table 1 に重水素化合物(D₂O, DHO, D₂, DH)の脱離量定量結果と Boehm 法で求められた酸性官能基量をまとめた．TPD より求まる D の総脱離量と酸性官能基量が一致しており，このことから，カルボキシル基，フェノール性水酸基の水素は，全て D₂O によって重水素置換されていると考えられる．さらに，TPD で検出された D₂O には吸着水の寄与は殆ど無いものと考えられる．

TPD スペクトルから，含酸素官能基の定性を行うにあたり，重水素化合物の脱離機構を考える必要がある．Fig. 3 に各重水素化合物の脱離機構をまとめた．ただし，酸無水物については，D₂O によって加水分解するものと考え，図に示した脱離機構には含めていない．D₂O と DHO の脱離は官能基の脱水反応によるものであるが，D₂O と DHO では，脱水反応に関与する官能基の種類が異なる．D₂O は 2つのカルボキシル基，カルボキシル基とフェノール性水酸基，2つのフェノール性水酸基の脱水反応によって生成する．DHO は フェノール性水酸基とエッジ水素，カルボキシル基とエッジ水素の脱水反応によって生成する．D₂ と DH は，脱水反応をせずに CO または CO₂ として熱分解したフェノール性水酸基とカルボキシル基によるものである．以上のことから分かるように，重水素化合物の脱離では，官能基とその周りの化学構造によって場合分けされる．例えば，フェノール性水酸基に隣接する官能基によって脱離するガス種が異なり，カルボキシル基が隣接していれば D₂O が生成し，エッジ水素が隣接していれば DHO が生成，それらの隣接する官能基が無い場合であれば CO 脱離の後，D₂/DH を脱離する．このように，重水素標識 TPD では，官能基の種類だけでなく，官能基の周りの化学構造に関する情報を得ることができる．

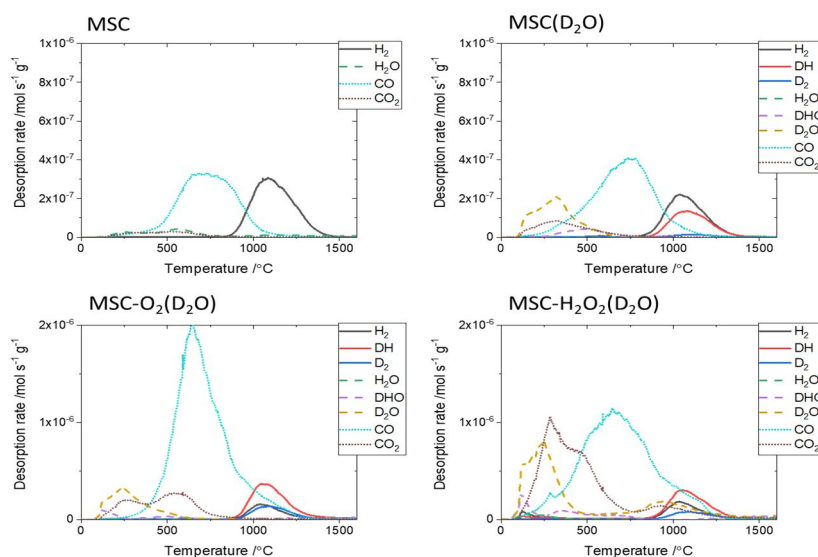


Figure 2. TPD spectrum of pristine and oxidized MSC samples.

Table 1. Desorbed deuterium species determined by TPD measurement and the amount of acidic functional groups on the surface of MSC samples determined by using Boehm titration method.

Sample	TPD measurement / mmol g ⁻¹					Titration (Boehm) H ⁺ uptake (Bas) / mmol g
	DHO	D ₂ O	DH	D ₂	Total amount of D	
MSC(D ₂ O)	0.12	0.34	0.23	0.02	1.1	0.8
MSC-O ₂ (D ₂ O)	0.14	0.5	0.57	0.22	2.1	2.6
MSC-H ₂ O ₂ (D ₂ O)	0.34	1.53	0.53	0.14	4.2	4.4

重水素化合物の他に、TPD では CO, CO₂, H₂ が脱離している。これらのガス種からも含酸素官能基に関する情報を得る。いくつかの制約はあるものの、CO, CO₂ の脱離温度によって含酸素官能基の定性が可能である。CO, CO₂ の TPD スペクトルをピーク分離することで、含酸素官能基を定性・定量した。その結果を Table 2 に示す。重水素標識 TPD では、含酸素官能基由来の水素は重水素であるため、H₂ の脱離は、エッジ水素に起因するものと考えることができる。

以上までの議論と、Fig.3 に示した含酸素官能基の熱分解機構から、Fig.4 に示す 11 種のエッジ面化学構造が試料に存在するものと仮定した。これら化学構造は、それぞれ異なる熱分解過程を辿る。例えば、D₂O として熱分解する化学構造は、C_x2, C_xPh, Ph₂ の三種存在するが、C_x2 は D₂O を生成した後、酸無水物となり、CO+CO₂ を生成する。C_xPh はラクトンとなり、Ph₂ はエーテルになるため、D₂O 生成は同様であっても、その後の脱離ガスが異なるため、区別することができる。それら 11 種の化学構造と脱離ガス種の間関係を Table3 にまとめる。この関係を連立方程式とし、各化学構造の定量を試みた。11 種の化学構造に対して、関係式の数 9 つであるため、いくつかの化学構造の量は一義的に求まらない。そのような化学構造の場合、最大値と最小値を見積もり、化学構造の量が取りうる範囲を求めた。Fig.5 に化学構造の定量結果を示す。試料によらず、エッジ水素、フェノール性水酸基、エーテルを区別して定量することができた。さらに、官能基の周りの化学構造によって、官能基を分類できていることが分かる。フェノール性水酸基をもつ Ph1, Ph2, C_xPh の存在量は試料によって異なり、H₂O₂ 酸化をした MSC-H₂O₂ のフェノール性水酸基の殆どは Ph2 として存在していることが分かる。このように、本手法を用いることで、官能基をその周りの化学構造によって細分化でき、これにより得られた知見は炭素エッジ面の理解に大きく役立つと考えられる。

以上の成果について、国際会議での基調講演(1)、査読付き国際論文誌での発表(2)を行った。

成果発表等

- (1) 「An analysis of chemical structure of carbon edge sites by using deuterium labeling temperature programmed desorption technique」, **T. Ishii**, J. Ozaki, 『Carbon 2019』, 2019.07.16, Lexington (USA).
- (2) **T. Ishii**, J. Ozaki, “Understanding the chemical structure of carbon edge sites by using deuterium-labeled temperature-programmed desorption technique”, *Carbon*, 2020, **161**, 343-349. (Impact factor: 7.5)

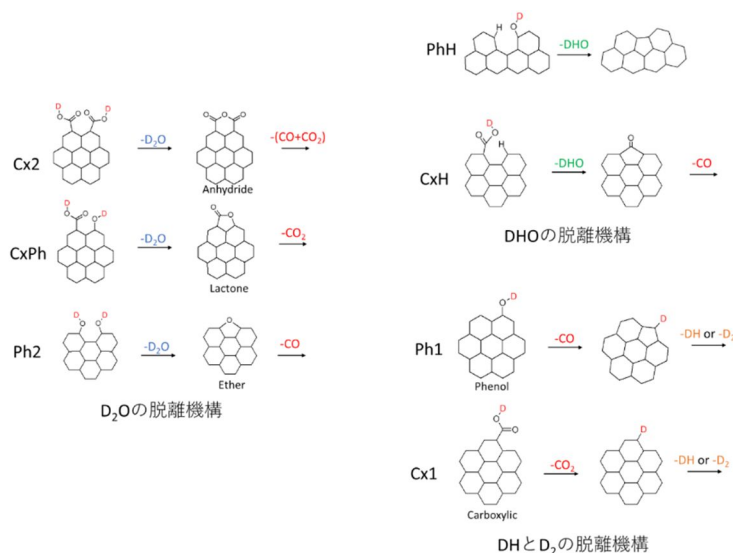


Figure 3. The expected mechanisms of D₂O, DHO, DH and D₂ formation reactions.

Table 2. The amounts of functional groups obtained from TPD patterns of CO and CO₂

Sample	Carboxylic / mmol g ⁻¹	Anhydride / mmol g ⁻¹	Lactone / mmol g ⁻¹	Phenol or Ether / mmol g ⁻¹	Carbonyl / mmol g ⁻¹
MSC(D ₂ O)	0.08	0.07	0.03	0.72	0.20
MSC-O ₂ (D ₂ O)	0.19	0.18	0.31	2.92	0.74
MSC-H ₂ O ₂ (D ₂ O)	0.88	0.48	0.50	2.11	0.71

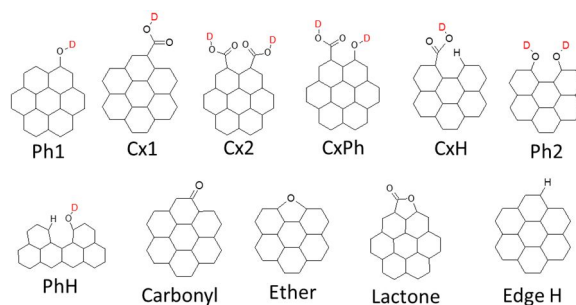


Figure 4. The expected chemical species formed on the carbon edge sites.

Table 3. Relationships between desorbed species determined by TPD measurement and chemical species formed on carbon edge sites.

Desorbed species	Chemical species
D(from D ₂ and DH)	Ph1 + Cx1
D ₂ O	Cx2 + CxPh + Ph2
DHO	PhH + CxH
CO ₂ (Carboxylic)	Cx1
CO ₂ (Lactone)	CxPh + Lactone
CO+CO ₂ (Anhydride)	Cx2
CO (Phenol/Ether)	Ph1 + Ph2 + Ether
CO (Carbonyl)	Carbonyl + CxH
H (from H ₂ and DH)	Edge H

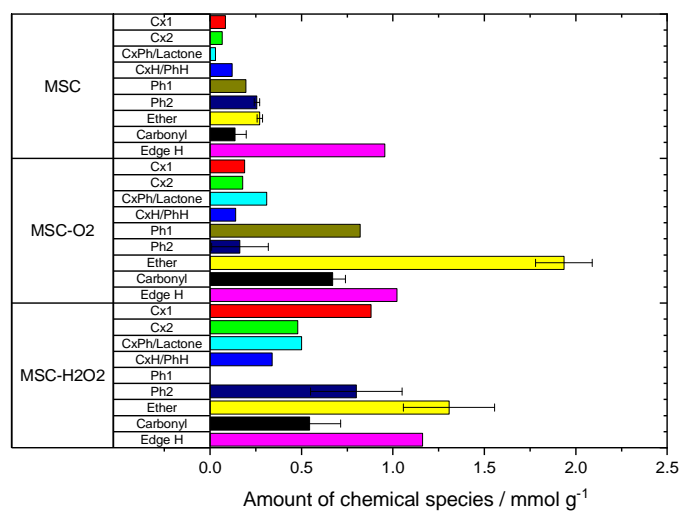


Figure 5. The amounts of chemical species formed in MSC samples obtained from deuterium-labeling TPD analysis.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takafumi Ishii, Jun-ichi Ozaki, Takashi Kyotani	4. 巻 285
2. 論文標題 An analysis of the molecular structure of graphite by estimating the small number of edge sites	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Tanso	6. 最初と最後の頁 222-226
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.7209/tanso.2018.222	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 Ishii Takafumi, Ozaki Jun-ichi	4. 巻 161
2. 論文標題 Understanding the chemical structure of carbon edge sites by using deuterium-labeled temperature-programmed desorption technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 343 ~ 349
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.carbon.2020.01.079	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 Ishii Takafumi, Horiuchi Akihiro, Ozaki Jun-ichi	4. 巻 6
2. 論文標題 An Ion-Sensitive Field Effect Transistor Using Metal-Coordinated Zeolite-Templated Carbons as a Three-Dimensional Graphene Nanoribbon Network	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Frontiers in Materials	6. 最初と最後の頁 129
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/fmats.2019.00129	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Takafumi Ishii
2. 発表標題 MOLECULAR UNDERSTANDING OF THE ACTIVE SITES ON BN-DOPED CARBON CATALYSTS FOR OXYGEN REDUCTION REACTION
3. 学会等名 Carbon 2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石井孝文
2. 発表標題 重水素標識昇温脱離分析によるエッジ面の化学構造解析
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 石井孝文
2. 発表標題 炭素酸化反応におけるエッジ面の化学構造変化
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 石井孝文
2. 発表標題 昇温脱離分析による炭素材料の化学構造解析
3. 学会等名 第11回酸化グラフェンシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takafumi Ishii
2. 発表標題 An analysis of chemical structure of carbon edge sites by using deuterium labeling temperature programmed desorption technique
3. 学会等名 Carbon 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019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
--	---------------------------	-----------------------	----