

令和 5 年 6 月 25 日現在

機関番号：32708

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05018

研究課題名（和文）多層グラフェンを利用した炭素材料へのナトリウムインターカレーションの再検討

研究課題名（英文）Revisiting of sodium intercalation into carbon materials using multi-layer graphene

研究代表者

松本 里香（Matsumoto, Rika）

東京工芸大学・工学部・教授

研究者番号：30338248

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：黒鉛層間へのナトリウムのインターカレーションが難しいことが知られており、これはナトリウムイオン電池等の開発の障害にもなっている。しかし、本現象に関しては必ずしもすべてが明らかとなっているわけでない。また、生成した化合物の特性評価も十分に行われていない。本研究では黒鉛～超薄層黒鉛とみなせる多層グラフェンを使用することでナトリウムのインターカレーションを再考察することを目的とした。その結果、ナトリウムインターカレーション実現につながるヒントを得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポストリチウムイオン電池として、ナトリウムイオン電池が注目されている。しかし、ナトリウムはリチウムと異なり黒鉛系材料へのインターカレーションが困難なことから、リチウムイオン電池で構築した黒鉛負極をナトリウムイオン電池に利用することができない。本研究で得られた知見は、黒鉛系材料へのナトリウムインターカレーションの可能性を示すものであり、負極材料の設計に役立つと考えている。また、ナトリウムのインターカレーションが難しい理由は必ずしも学術的に解明されているわけではない。本研究の成果はこれまでの研究成果を裏付け、可能性を示すものとなる。

研究成果の概要（英文）：It is known that intercalation of sodium between graphite layers is difficult, which has been an obstacle to developing sodium ion batteries and other devices. However, not all aspects of this phenomenon have been clarified. In this study, we aimed to reconsider sodium intercalation using some graphites and multilayer graphene which can be regarded as an ultra-thin layer graphite. As a result, we obtained hints for the realization of sodium intercalation.

研究分野：材料化学

キーワード：炭素材料 黒鉛 グラフェン インターカレーション

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

次世代二次電池として注目されるナトリウムイオン電池の負極は、炭素材料へのナトリウム (Na) のインターカレーションを利用している。炭素材料である黒鉛の層間にアルカリ金属などを挿入 (インターカレーション) させた層状化合物を黒鉛層間化合物 (GIC) という。炭素材料への Na インターカレーションは古くから知られているが、高結晶性の黒鉛にはインターカレーションしにくい等、リチウム (Li) やカリウム (K) などの他のアルカリ金属とは全く異なる傾向を示す。さらに、Na がどの程度インターカレーションするのか、さらに生成する Na-GIC の特性に関しては、詳しく分かっていない。

GIC の形成は規則的に進み、黒鉛層に n 層おきに挿入した GIC をステージ n 構造と呼ぶ。Li 等の Na 以外のアルカリ金属は高結晶性黒鉛とステージ 1 構造の GIC を容易に形成する。一方、Na はインターカレーションするものの、ステージ 8 程度までしか反応が進まない。さらに、飽和構造に関してはステージ 8 やステージ 6 と諸説あり、ステージ 4 構造が僅かに形成したという報告もある。さらに、石油コークスなどの低結晶性炭素をホストとした場合は、ステージ 2 やステージ 3 構造まで形成することが知られる (文献①②)。Na が高結晶黒鉛に対してステージ 1 構造を形成しない理由は、Na 金属と黒鉛結晶の不整合や、第一原理計算で求めた生成熱により説明されているが、Na-GIC の飽和構造に関する理論的説明はまだない。

以上のように、Na インターカレーションは古くから研究される一方、曖昧なままになっている部分も多い。今後、Na イオン電池の実用化研究に向け、黒鉛および炭素系材料への Na インターカレーションの詳細を明らかにすることは重要である。

2. 研究の目的

本研究では、さまざまな黒鉛・炭素材料を用いて、Na-GIC の飽和構造を明らかにし、また、生成した Na-GIC の特性評価を行う。特に、薄く小さな微結晶黒鉛である多層グラフェン (MLG) を用いることで、黒鉛シート等の従来のバルク黒鉛よりもインターカレーションが進行することを期待する。

3. 研究の方法

(1) Na-GIC の飽和構造の決定

ポリイミドフィルムの熱分解により製造される柔軟性黒鉛シートをホスト黒鉛に用い、気相法による Na のインターカレーションを行った。合成温度は標準的な $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ に加え、ステージ 4 構造の形成が報告されている 150°C 付近の低温を慎重に試みた。反応時間は 72 時間を基準とし、6 時間～1 週間以上を試した。生成物の構造解析は、X 線回折とラマン分光測定により行った。また、低結晶性炭素材料の Na インターカレーション挙動および生成物の特性評価を行うため、ポリイミドフィルムの低温熱処理で生成された低結晶性の炭素シートを用いた Na インターカレーションを行った。

さらに、MLG へのインターカレーションにおいては、化学蒸着法により生成された数種類の市販の MLG を用いた。生成物の構造解析はラマン分光測定で行った。特に、大気下での Na の脱着を防ぐために大気下非暴露でのラマン分光測定を可能とした。

(2) Na-GIC の特性評価

柔軟性黒鉛シートをホストとした Na-GIC に関しては、大気曝露後に、室温における電気伝導率、ゼーベック係数、ホール係数および磁気抵抗の測定を行った。

4. 研究成果

(1) Na-GIC の飽和構造

ポリイミドフィルムの熱分解により製造される柔軟性黒鉛シートをホスト黒鉛に用い、Na-GIC の飽和構造を X 線回折法により検討した。過去の論文では、ステージ 6 またはステージ 8 構造の報告例が多いが、今回 100 以上の試験を行った結果、生成物の X 線回折パターンより、生成物の飽和構造はステージ 6、ステージ 7 構造、ステージ 8 構造、または、より高ステージの構造であった (図 1)。生成物に目立った変色は見られず、ほぼホスト黒鉛と同じ色であった。また、大気下での安定性は低く、大気下で徐々に分解するが、高ステージへ移行するのではなく、飽和構造を維持したまま分解した (図 1)。また、反応条件との生成物のステージ構造に相関関係は認められず、生成物のステージ構造の制御はできなかった。Na は高温でガラスと反応するため、Na の仕込み量と実際に反応した Na 量が異なっていることが要因の 1 つであると考えている。

低温熱処理の石油コークス粉末ではステージ 2～3 構造の形成が確認されているが、今回用いた低温熱処理の低結晶性黒鉛シートでは、Na のインターカレーションを観測することはできなかった。よって、結晶化度の低さだけが Na の低ステージまでのインターカレーションの条件ではないことが明らかとなった。ちなみに、この低温熱処理炭素シートは K 等のインターカレ

ションは容易に生じた。

(2) Na-GIC の特性

ポリイミドフィルムの熱分解により製造される高結晶性柔軟性黒鉛シートを用いて合成した Na-GIC の電気伝導率、熱伝導率、ゼーベック係数、ホール係数および磁気抵抗を測定した。ステージ 8 またはそれ以上の高ステージ構造であっても、インターカレーションによる電気伝導率の向上が観測された。しかし、ステージ 8 構造の場合で、ホスト黒鉛の 2~3 倍の値であり、低ステージ構造の K-GIC の 1/3~1/4 程度であった。また、ゼーベック係数およびホール係数は負の値を示し、伝導キャリアが電子であることが示された。特に、ステージ 8 よりも高ステージ構造の Na-GIC のゼーベック係数は、低ステージ構造の K-GIC の 2~3 倍の大きい値を示した。また、ステージ 2 構造 K-GIC では、電子密度はインターカレーションによりホスト黒鉛の 300 倍に増加するが、ステージ 8 構造の Na-GIC では 15 倍であった。

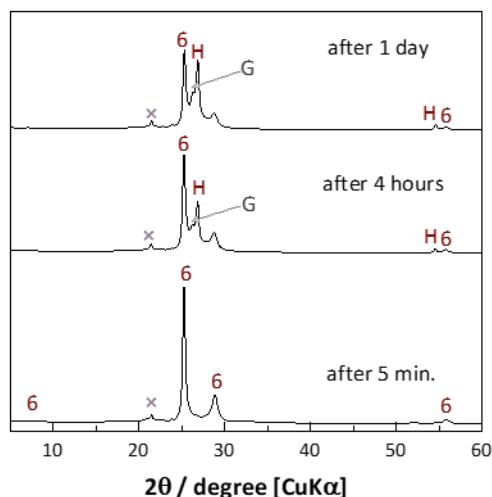


図 1 黒鉛シートを用いた Na-GIC の X 線回折図

(2) Na-O-GIC の形成

黒鉛シートを用いた検討を進める中で、これまでとは明らかに異なる低ステージ構造の GIC の形成を確認した。低ステージ構造を示す青色の着色が確認され、ラマン分光測定よりステージ 3 程度の構造であることを確認した (図 1)。当初は極めて部分的な形成であったが、最終的に均一な低ステージ構造を再現性高く合成する条件を見出した。

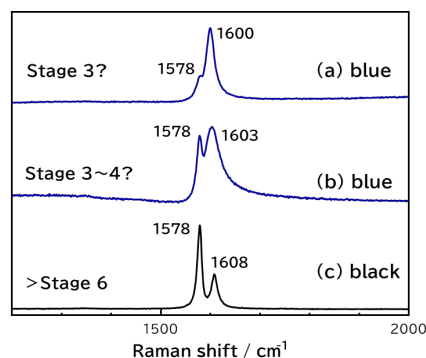
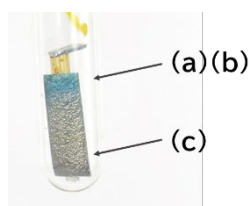


図 1 Na-O-GIC のラマンスペクトル

形成理由および反応条件を確定するために、合成条件を網羅的に検討した結果、Na の酸化物の混在の影響であることが判明した。よって、あらゆる Na 化合物を添加した合成実験を行ったところ、Na₂O の微量添加が最適であることが判明した。文献調査の結果、Na₂O 等の効果で新しい Na 三元系化合物が形成したことは僅かに報告があるが (文献③)、今回の実験で得られた結果とは構造が異なるため、今後、引き続き検討する。

(3) MLG を用いた Na インターカレーション

市販の MLG を用いて Na インターカレーションを行い、ラマンスペクトルを測定した。黒鉛シートをホストとした場合と異なり、分解がより早く、インターカレーションの形跡を見つけることは難しかった。よって、大気非暴露での測定方法を確立した。ガラス越しの測定になるためスペクトル強度は弱まるが、検出は可能である。その結果、従来のバルク黒鉛よりも低ステージ構造までインターカレーションしている兆候が得られた。ただし、同一サンプル内においても不均一であり、インターカレーションした部分としていない部分が認められた。また、反応の再現性は必ずしも高くない。引き続きの検討が必要である。また、上記の Na と O の共挿入の可能性も検討したが、同一反応管の黒鉛シートに O の挿入は認められないため、MLG も Na のみのインターカレーションが生じていると考えられる。

現在、MLG への Na インターカレーションを検出する手法がラマンスペクトルのみであるため、今後は他の手法も加えて、複眼的に検証する予定である。

<引用文献>

- ① L. Joncourt, M. Mermoux, P. H. Touzain, L. Bonnetain, D. Dumas and B. Allard, Journal of Physics and Chemistry of Solids 1996 Vol. 57 Issue 6 Pages 877-882.
- ② N. Akuzawa, R. Nakajima, M. Yamashita, M. Tokuda, C. Ozaki, K. Ohkura, et al., Light Metals 2003, TMS, 2003.
- ③ M. E. Gadi, A. Hérold, C. Hérold, P. Lagrange, M. Lelaurain and J.-F. Maréché, Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals 1994 Vol. 244 Issue 1 Pages 29-34.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Lin Yung-Chang, Motoyama Amane, Solís-Fernández Pablo, Matsumoto Rika, Ago Hiroki, Suenaga Kazu | 4. 巻 21 |
| 2. 論文標題 Coupling and Decoupling of Bilayer Graphene Monitored by Electron Energy Loss Spectroscopy | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Nano Letters | 6. 最初と最後の頁 10386 ~ 10391 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.nanolett.1c03689 | 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8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 松本里香、大嶋正人、山田勝実、行谷時男、實方真臣 |
| 2. 発表標題 黒鉛層間化合物の色標本の作製（2） |
| 3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会（オンライン） |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Rika Matsumoto, Masato Oshima, Katsumi Yamada, Tokio Yukiya, Masaomi Sanekata |
| 2. 発表標題 Characterization of colored graphite intercalation compounds under an inert atmosphere |
| 3. 学会等名 The 3rd International Symposium for Color Science and Art 2022（国際学会） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 松本里香 |
| 2. 発表標題 黒鉛層間化合物の色標本の作製 |
| 3. 学会等名 第135回黒鉛化合物研究会研究会（招待講演） |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 松本里香、大嶋正人、山田勝実、行谷時男、實方真臣 |
| 2. 発表標題 黒鉛層間化合物の色標本の作製 |
| 3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会（オンライン） |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Rika Matsumoto, Masato Oshima, Katsumi Yamada, Tokio Yukiya, Masaomi Sanekata |
| 2. 発表標題 Preparation of Color Samples of Graphite Intercalation Compounds: Analysis and Use of Colors |
| 3. 学会等名 The 2nd International Symposium for Color Science and Art 2020-2021 (online) (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年～2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 城所学，松本里香 |
| 2. 発表標題 Na-GIC合成条件の検討およびXRDとラマンスペクトルを用いた構造決定 |
| 3. 学会等名 第57回炭素材料学会夏季セミナー（九州大学） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Rika Matsumoto, Toshiaki Sakuraba, Gaku Kidokoro, Yasushi Nishikawa |
| 2. 発表標題 Characterization of carbon films prepared from polyimide films at different heat-treatment temperatures and their intercalation behavior |
| 3. 学会等名 Carbon 2019 (Lexington, USA) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 城所学, 松本里香 |
| 2. 発表標題 気相法によるナトリウム-黒鉛層間化合物の合成とキャラクタリゼーション |
| 3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会(岡山大学) |
| 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 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|