

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 23 年 4 月 28 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350117

研究課題名（和文） ナノ細孔内イオン移動ダイナミクスの解明と高速充放電機能材料の創製

研究課題名（英文） Investigation of Ion-transfer Dynamics in Nanopores and Development of High-rate Charging-discharging Materials

研究代表者

森口 勇 (MORIGUCHI ISAMU)

長崎大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40210158

研究成果の概要（和文）：マイクロからマクロ領域の特定の細孔サイズを優先的に有するナノ多孔カーボンやグラファイトナノ多孔体，オリビン/多孔カーボンナノ複合体の合成に成功した。ナノ多孔カーボンの EDLC 特性を評価し，一般には寄与しないとされてきたマイクロ細孔において特異的な二重層容量発現を見出した。グラファイトナノ多孔体やオリビン/多孔カーボンナノ複合体は，Li 挿入・脱離において優れたレート特性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We have successfully synthesized nanoporous carbons with specific pore size ranges in micropore to macropore regions, graphitized nanoporous materials and nanocomposites of olivine/porous carbon. It was found that microporous carbons show unique electric double layer capacitive properties although micropores are used to be thought not to contribute to the capacitance. Graphitized nanoporous materials and nanocomposites of olivine/porous carbon exhibited good rate-capability in LI-insertion/extraction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2010 年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2011 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：ナノ細孔，多孔体，カーボン，グラファイト，オリビン，電気二重層，Li 挿入脱離，充放電

1. 研究開始当初の背景

(1) エネルギー資源有効利用，環境負荷低減のための技術として，電池やキャパシタなどの電気化学エネルギー貯蔵デバイスが注目されている。特に，次世代電気自動車用動力源等への応用も視野に入れた高出力・大容量のデバイス開発が望まれている。しかしながら，既往のデバイスは，キャパシタにおい

てはエネルギー密度が，Li イオン二次電池では出力密度が極端に低く，これらを解決するためには，ナノレベルからの材料構造の設計・創製により電極素材の容量を高速充放電条件で最大限に引き出す工夫が必要である。

(2) 電気二重層容量は原理的には表面積に比例して増加するが，マイクロ細孔（IUPAC 定義で 2 nm 以下）が発達した高比表面積カ

ーボンでは、必ずしも比表面積には依存した高比容量を示さないのが一般的である。

(3) 我々がこれまでに開発したメゾ・マクロ多孔カーボン（マイクロ細孔がメゾ・マクロ細孔壁中に形成）は、有機電解液中において、マイクロ細孔も電気二重層容量に寄与することを見出しており、また一方で、水溶液系ではあるが、ナノ細孔空間ではイオンの水和数がバルク中より減少することが報告されており、ナノ細孔空間、特にマイクロ細孔空間におけるイオン溶媒和状態の特異性が電気二重層形成に影響している可能性がある。

(4) Li イオン二次電池電極は、一般に活物質と導電助材、結着材の機械的混合により作製され、高容量・高速充放電に必要なイオン拡散や電子伝導を十分に達成できる構造になっていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究は、ナノ細孔界面・空間における電解質やイオン移動の特異性を明らかにし、高速イオン移動が可能なナノ多孔構造を設計し、高速充放電電極材料の創製を行うものである。特に以下の項目について検討を行い、高機能材料の開発を目指した。

(1) 細孔のサイズや形状等を系統的に変化させたナノ多孔体を用意し、細孔構造とイオン溶媒和構造との関連性を解明する。

(2) 電気二重層形成や Li 挿入・脱離等の電気化学特性（容量やレート特性）と細孔構造の関連性を解明する。

(3) バルクから電極材料内部までスムーズなイオン移動が可能なナノ多孔電極材料を設計・作製し、高速充放電機能の発現を明らかにする。

(4) ナノ多孔構造を Li ホスト材料と電子伝導性材料の複合系で構築し、高出力 Li イオン二次電池電極材料の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) コロイド結晶テンプレート法によるメゾ・マクロ多孔カーボンの合成に加え、マイクロ多孔カーボンを有機-無機前駆体を利用する新しい方法により合成した。

(2) さまざまなナノ多孔カーボンについて、EDLC 特性を評価し、ナノ多孔構造との相関性を調べた。

(3) ナノ多孔カーボン細孔内におけるイオン溶媒和構造を核磁気共鳴法（NMR）により調べ、多孔構造および EDLC 特性との関連性を検討した。

(4) ナノ多孔カーボンからナノグラファイト多孔体へ変換する簡便な合成法を開発し、Li インターカレーション特性を評価した。

(5) 正極活物質であるLiMnPO₄のナノ結晶をナノ多孔カーボン細孔内に生成させた新しい複合体を合成し、Li挿入・脱離特性を評

価してナノ複合構造の特長を明らかにした。

4. 研究成果

(1) ナノ多孔カーボンの合成とEDLC特性および細孔構造、電解質との関連性

SiO₂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 800~1000°C 熱処理, HFエッチング）により、8~110 nm のメゾ・マクロ細孔を有する多孔カーボンの合成した。N₂吸脱着測定および等温線の解析より、細孔サイズに応じて 450~1060 m² g⁻¹のメゾ・マクロ細孔比表面積と 770~300 m² 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がわかった。また、TEM観察より、SiO₂粒子サイズに相当するメゾあるいはマクロ細孔からなる規則的な多孔構造が生成していることを確認した。

一方、フェノール系コポリマー部位とシロキサン部位を合わせ持つ有機-無機複合前駆体（試料表記P1~P5, SiO₂源の含有量等による違いで分類）のゾル-ゲル反応を利用して多孔カーボンを合成した。前駆体を酸あるいは塩基触媒で重合させ、得られたゲルを炭化、HFエッチングすることにより、0.6~0.8 nm付近にマイクロ細孔分布を有し、1200 m²g⁻¹以上の大きな比表面積を有するマイクロ多孔カーボンを得ることに成功した。TEM観察より、酸触媒で得た多孔カーボンは、直線的なシリカ重合を反映した連続したスリット状あるいは管状のマイクロ細孔形状を有するのに対し、塩基触媒では急速な三次元重合により不連続なマイクロ細孔が生成していることがわかった（図1）。

得られた多孔カーボンについて、1.0 M Et₄N·BF₄ in PCおよび 1.0 M LiClO₄ in PC+DME(1:1)溶液を電解液に用い、三極セルにて充放電測定を行い、単位表面積当りの電気二重層容量（比容量）を評価した。得られた比容量の比表面積に対するプロットを図2に示す。Et₄N·BF₄系において、酸触媒により得たマイクロ多孔カーボンは、コロイド結晶テンプレート法で得たメゾ・マクロ多孔カーボンおよび塩基触媒により得たマイクロ多孔カーボンより大きな比容量を示し、マイクロ細孔表面が電気二重層容量に大きく寄与

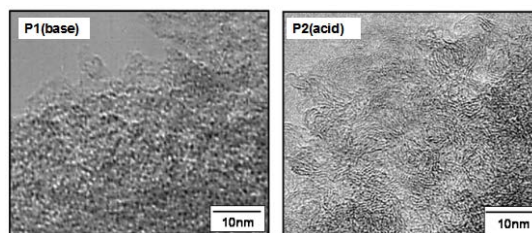


図1 ミクロ多孔カーボンのTEM像：(左)塩基触媒で合成、(右)酸触媒で合成

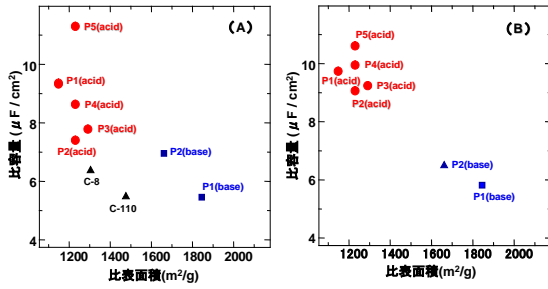


図2 ミクロ多孔カーボンのEDLC比容量と比表面積の関係:(A)電解質 $\text{Et}_4\text{N}\cdot\text{BF}_4$, (B)電解質 LiClO_4 , 赤プロットは酸触媒で得たミクロ多孔カーボン, 青プロットは塩基触媒で得たミクロ多孔カーボン, 黒プロットはメゾ・マクロ多孔カーボン。

すること, しかしミクロ細孔の形状も容量に影響する重要な因子であることが明らかとなった。同様の傾向は, LiClO_4 系においても観測された。 Li イオンの溶媒和サイズは0.8nm程度であり, ミクロ細孔サイズはそれと同等あるいはそれ以下であるにも係らず大きな比容量を示しており, ミクロ細孔空間における電気二重層構造の特異的が示唆される。

そこで, LiClO_4 系についてNMR測定を行ったところ, 酸触媒で得たミクロ多孔カーボン中では, Li の溶媒和数がバルク電解液中やメゾ・マクロ多孔カーボン中よりも減少していることが明らかとなった。すなわち, ミクロ細孔内には脱溶媒和した Li^+ イオンが進入し, 特異的な電気二重層を形成していると予想される。例えば, 電気二重層容量は基本的に表面積に比例し, 厚みに反比例することより, 脱溶媒和イオンによる二重層厚みの減少が比容量増加をもたらしている可能性が考えられる。

以上の研究成果は, 既往研究の通説を覆し, ナノ空間の特異性を利用した新しい展開を期待させるものである。

(2) グラファイトナノ多孔体の合成と充放電特性

我々は, コロイド結晶テンプレート法によるナノ多孔カーボン合成において, ピッチ原料をカーボン源に利用し, 一旦低温でカーボン化, シリカ除去後に, 2500°C 程度の高温で熱処理することにより, グラファイト性ナノ多孔カーボンを得ることに既に成功している。しかしながら, グラファイト化が十分には進行したナノ多孔体を得るためには, より高温での熱処理が要求され, ナノ細孔が焼結により消失するなどの問題点が危惧された。

本研究では, ナノ多孔構造を維持しつつ高グラファイト化した材料を簡便に得るための新しい合成法を開発した。具体的には, SiO_2 コロイド結晶テンプレート法において,

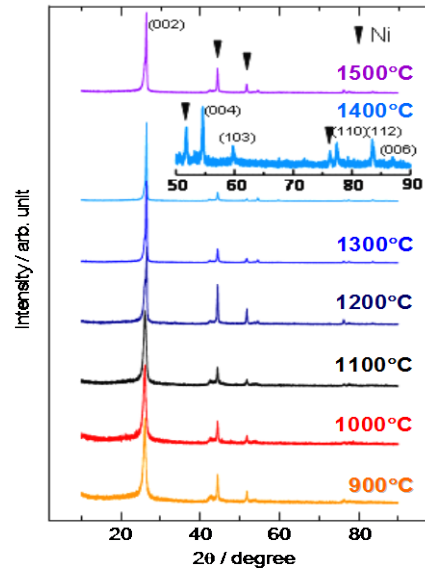


図3 450nmの細孔サイズを有する多孔カーボンに触媒を担持し, 種々の熱処理温度で得た試料のXRDパターン

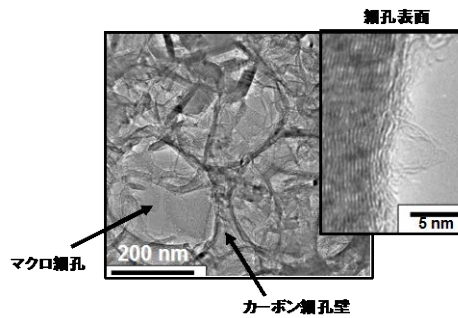


図4 触媒法 1400°C の熱処理温度で得た試料のTEM像

フェノール樹脂系のハードカーボン源からマクロ多孔カーボンを合成し, これに Ni 触媒を担持し, 900°C ~ 1500°C で熱処理を施した。 900°C の低温からグラファイト相が生成し, 熱処理温度の上昇とともに回折ピークがシャープになるとともに, 1200°C 以上では(00L)面以外の高次回折ピークも観測された(図3)。 1200°C 以上では(002)面間隔は0.337nmであり, 天然黒鉛の値(0.335nm)と同程度の高グラファイト結晶相が得られた。TEM観察より, グラファイト化後もマクロ多孔構造は維持されており, マクロ細孔壁表面にグラファイト相が生成している様子が確認された(図4)。本合成法は, 触媒との接触界面でグラファイト相が生成・成長するため, 細孔壁表面に優先的にグラファイト相が生成するという特徴を有している。

得られたグラファイトナノ多孔体について定電流充放電測定を行ったところ, グラファイト化率の向上を反映して, 特に低電位領域(0~0.3V vs. Li/Li^+)における Li 挿入脱離

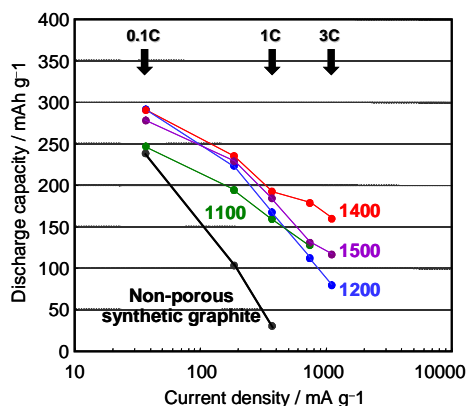


図 5 各試料のレート特性 (数字は熱処理温度)

容量が増大した。例えば 450 nm のマクロ細孔を有する多孔カーボンから得たグラファイトナノ多孔体では、1400°C 熱処理試料においてグラファイト相への Li 挿入脱離に伴う段階的なステージ構造変化が明確に見られ、0~0.3 V 電位領域の放電容量の最大値を示した。これはソフトカーボン源から 2500°C 熱処理して得たグラファイト性マクロ多孔体より高容量でもある。さらに、一般的に人造黒鉛は電流密度が高くなるにつれ容量が大きく減少するのに対し、本グラファイト系多孔カーボンは 3C (=1116 mA/g) という高レートにおいても 150 mAh/g 以上の放電容量を維持し、高出力グラファイト材料として期待できる (図 5)。さらに、交流インピーダンス測定より、グラファイト化の進行により、バルク抵抗が低下し、また SEI 抵抗を含む界面の反応抵抗が大きく減少することを突き止めた。

以上の研究成果は、ナノ多孔構造の構築が高速 Li インターカレーション機能の創出に有効であることを示すものである。

(3) LiMnPO_4 /ナノ多孔カーボン複合体の合成と充放電特性

LiMnPO_4 は、比較的酸化還元電位が高く、高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池の正極材料として注目されている。しかし、電子伝導性やリチウムの拡散性が極めて低いため、ナノ粒子化やカーボンコーティングを施しても LiFePO_4 ほど良好な充放電特性を発現出来ないでいるのが現状である。本研究では、 LiMnPO_4 のナノサイズ化とともに効率的な電子伝導パスを確保するために、ナノ多孔カーボンの細孔内に LiMnPO_4 ナノ結晶を析出させた LiMnPO_4 /多孔カーボン複合体を合成し、充放電特性を評価した。

ナノ多孔カーボンに Li, Mn, P 源溶液を含浸し、マイクロ波を照射することにより、 LiMnPO_4 (斜方晶, 空間群 Pnma) ナノ結晶が

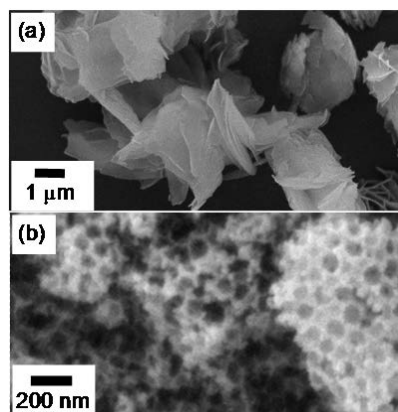


図 6 LiMnPO_4 試料の SEM 像: (a) バルク結晶, (b) LiMnPO_4 /多孔カーボン複合体

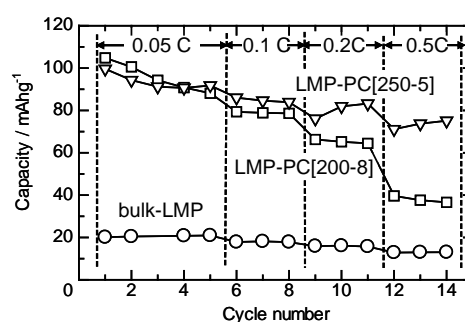


図 7 LiMnPO_4 試料の充放電特性: bulk-LMP はバルク結晶, LMP-PC[x-y] は、温度 x°C で y 分のマイクロウェーブ照射条件で得た LiMnPO_4 /多孔カーボン複合体。

数分で生成することが XRD より確認された。また、ナノ結晶は *ac* 面が成長し、Li の拡散方向である *b* 軸が短くなった配向結晶であった。SEM 観察より、多孔カーボンの細孔内に 20~30 nm の微結晶が優先的に生成していることがわかった (図 6)。今回開発した合成法は、最短 2 分の短時間で合成が可能な簡便な方法であり、カーボン細孔内に優先的にナノ結晶を析出できる特徴を有している。

得られた LiMnPO_4 /多孔カーボン複合体について定電流充放電測定 (1 M LiPF_6 / [EC:DMC=1:1 (v/v)], 対極と参照極は金属 Li) を行ったところ、バルク LiMnPO_4 結晶 (多孔カーボンと同量のアセチレンブラックと機械混合) より大幅に高い放電容量を示した。また、レート依存性においても、より優れた特性を示すことがわかった (図 7)。インピーダンス測定や GITT 測定より、ナノ複合体では界面反応抵抗が低下していること、ナノ結晶内は $\text{LiMnPO}_4/\text{MnPO}_4$ の 2 相共存ではなく固溶相となり Li 拡散がよりスムーズになっていること、を見出した。

以上の研究成果は、ナノ多孔カーボンを導電フレームワークおよび担体に利用することで、ナノ結晶の特長を生かした新しい充放

電極材料の設計・構築を期待させるものである。

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 6 件)

- (1) S. Aono, Ko. Urita, H. Yamada, and I. Moriguchi, Electrochemical property of LiMnPO_4 nanocrystallite-embedded porous carbons as a cathode material of Li-ion battery, *Solid State Ionics.*, in press. 査読有
- (2) S. Aono, K. Urita, H. Yamada, and I. Moriguchi, Rapid Synthesis and Charge-Discharge Properties of LiMnPO_4 Nanocrystallite-embedded Porous Carbons, *Chem. Lett.*, **41**(2), pp.162-164 (2012). 査読有
- (3) H. Yamada, Y. Oga, I. Saruwatari, I. Moriguchi, Local Structure and Ionic Conduction at Interfaces of Electrode and Solid Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **159**(4), pp.A380-385 (2012). 査読有
- (4) K. Urita, Y. Shiga, T. Fujimori, T. Iiyama, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Ohba, H. Tanaka, M. Yudasaka, S. Iijima, I. Moriguchi, F. Okino, M. Endo, K. Kaneko, Confinement in Carbon Nanospace-Induced Production of KI Nanocrystals of High-Pressure Phase, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, pp.10344-10347 (2011). 査読有
- (5) 森口 勇, 山田博俊, 高出力Liイオン二次電池電極材料の開発, 工業材料, 第 57 巻, 第 11 号, pp.69-72 (2009) 査読無
- (6) 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, 第 21 巻, pp.17-23 (2009) 査読無

[学会発表] (計 18 件)

- (1) 井手望水, 瓜田幸幾, 山田博俊, 森口 勇, “制約されたカーボンナノ空間における電解質イオンの状態”, P-34, 第 25 回日本吸着学会研究発表会, 沖縄 (2011 年 11 月 12 日)
- (2) 瓜田幸幾, 山口祐良, 権藤 舞, 山田博俊, 森口 勇, “Sn系/ナノカーボン複合体電極としてのカーボン空間の有用性”, P-33, 第 25 回日本吸着学会研究発表会, 沖縄 (2011 年 11 月 12 日)
- (3) 山田博俊, 井手望水, 瓜田幸幾, 森口 勇, 上村重明, 飯原順次, “多孔カーボン電極内における電解質イオンの局所構造”, 第 52 回電池討論会, 東京 (2011 年 10 月 20 日)
- (4) 青野慎太郎, 瓜田幸幾, 山田博俊, 森口

勇, “ LiMnPO_4 ナノ結晶/カーボン複合体の充放電特性”, 第 52 回電池討論会, 東京 (2011 年 10 月 19 日)

- (5) S. Aono, K. Urita, H. Yamada, I. Moriguchi, “ LiMnPO_4 nanoparticles-embedded porous carbons as a cathode materials of rechargeable Li-ion battery”, 18th International Conference on Solid State Ionics, Warsaw, Poland (2011 年 7 月 7 日)
- (6) I. Moriguchi, Y. Yamamura, K. Urita, H. Yamada, “Nanoporous graphitized carbons as an anode materials of rechargeable Li-ion battery”, 18th International Conference on Solid State Ionics, Warsaw, Poland (2011 年 7 月 7 日)
- (7) 井手望水, 瓜田幸幾, 山田博俊, 森口 勇, “多孔カーボンの細孔構造制御と電気二重層容量特性”, 電気化学会第 78 回大会, 横浜 (2011 年 3 月 29 日)
- (8) 青野慎太郎, 瓜田幸幾, 山田博俊, 森口 勇, “ LiMnPO_4 ナノ結晶/多孔カーボン複合体の合成と充放電特性”, 電気化学会第 78 回大会, 横浜 (2011 年 3 月 29 日)
- (9) 山村保明, 瓜田幸幾, 山田博俊, 森口 勇, “グラファイト性ナノ多孔体の作製と負極特性”, 第 51 回電池討論会, 愛知 (2010 年 11 月 10 日)
- (10) 青野慎太郎, 瓜田幸幾, 山田博俊, 森口 勇, “ LiMnPO_4 /カーボン複合体の作製と電気化学特性”, 2010 年日本化学会西日本大会, 熊本 (2010 年 11 月 7 日)
- (11) 井手望水, 瓜田幸幾, 山田博俊, 森口 勇, “カーボンナノ空間における電解液構造の特異性”, 2010 年日本化学会西日本大会, 熊本 (2010 年 11 月 6 日)
- (12) 森口 勇, 山村保明, 山田博俊, “グラファイト性多孔カーボンの充放電特性”, 2010 年電気化学会秋季大会, 神奈川 (2010 年 9 月 3 日)
- (13) I. Moriguchi, H. Yamada, “Nanostructured Electrode Materials with High-Rate Charging-Discharging Capability”, 7th Asian Conference on Electrochemistry, Kumamoto (2010 年 5 月 20 日) **Special Invited Lecture**
- (14) 森口 勇, “高出力・大容量Liイオン二次電池の開発と今後の展望”, 第 2 回グリーンピークルセミナー, 名古屋 (2010 年 2 月 1 日) **招待講演**
- (15) I. Moriguchi, “Nanostructured Electrode Materials for High Power Li-ion Battery”, Nagasaki University and National Taiwan University Joint Seminar on Nano Material Science, Taiwan (2009 年 12 月 8 日) **Invited Lecture**
- (16) I. Moriguchi, “Nanostructured Electrode Materials for High Power Li-ion Battery”, Nagasaki University and National Tsing Hua

University Joint Seminar on Nano Material Science, Taiwan (2009年12月9日) **Invited Lecture**

- (17) 森口 勇, 井手望水, 西岡純一, 山田博俊, “有機-無機複合ポリマーより得た多孔カーボンの有機電解液中でのキャパシタ特性”, 第23回日本吸着学会研究発表会, 豊橋 (2009年11月28日)
- (18) 森口 勇, “ナノ構造制御による電気化学エネルギーデバイス材料の開発”, 日本ゾルゲル学会第7回討論会, 京都 (2009年7月3日) **招待講演**

[図書] (計6件)

- (1) 森口 勇, キャパシタおよびLiイオン二次電池の材料創製, 「新しい局面を迎えた界面の分子科学-機能デザインと計測技術の展開-」, 日本化学会編, 化学同人, 第17章, pp.167-172 (2011)
- (2) 山田 博俊, 森口 勇, 低次元からの電極材料 構造制御と性能, 自動車用途へ向けたリチウムイオン二次電池/材料の発熱挙動・劣化評価と試験方法, 第3章第7節, pp. 140-146, 技術情報協会 (2011)
- (3) 森口 勇, 山田博俊, キャパシタおよびLiイオン二次電池電極材料の開発, 「ゾルゲル法技術の最新動向」, (株) シーエムシー出版, 第38章, pp.233-240 (2010)
- (4) 山田博俊, 森口 勇, 「電極活物質のナノ多孔化と挿入・脱離特性, 反応解析」, 「Li二次電池電極材料のスラリー調整」, 技術情報協会, 第1章 第3節, (2009)
- (5) 山田博俊, 森口 勇, 電気化学吸着, 「吸着技術の産業応用ハンドブック」, (株) リアライズ理工センター, 第3章3節, pp.326-338 (2009)
- (6) 森口 勇, 機能性分子集合体, 「超分子サイエンス&テクノロジー-基礎からイノベーションまで-」, エヌ・ティー・エス (株), 第1章第3節, pp.160-168 (2009)

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

- (1) 名称: 特許権
発明者: 森口 勇, 山田博俊
権利者: 長崎大学
種類, 番号: PCT/JP2010/060782
出願年月日: 平成22年6月24日
国内外の別: 外国
- (2) 名称: 特許権
発明者: 森口 勇, 山田博俊
権利者: 長崎大学
種類, 番号: PCT/JP2010/060784
出願年月日: 平成22年6月24日
国内外の別: 外国

6. 研究組織

(1)研究代表者

森口 勇 (MORIGUCHI ISAMU)
長崎大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 40210158

(2)研究分担者

山田 博俊 (YAMADA HIROTOSHI)
長崎大学・大学院後学研究科・准教授
研究者番号: 10359961