

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：17301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20560

研究課題名（和文）Liイオンとの副反応を抑制した多孔性カーボン材料の創製

研究課題名（英文）Synthesis of porous carbon electrode material with low side reaction with Li-ions

研究代表者

能登原 展穂 (Notohara, Hiroo)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：20908595

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：全固体電池の高容量化に有効な多孔性カーボン電極材料は充放電の初回サイクルで不可逆容量を発現し、初回充放電効率が低いことが課題である。本研究では、不可逆容量発現の原因を特定し、その抑制を目的とした。不可逆容量の発現は電池セル内に微量存在する酸素等の活性ガスや多孔性カーボンの表面に存在する酸素含有官能基がLiイオンと反応し、カーボン表面に析出することが主な原因であることがわかった。電池セル内の雰囲気制御や多孔性カーボンの表面官能基を水素終端することにより不可逆容量を大幅に低減することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多孔性カーボン材料はSnO₂などの高容量活物質のホスト材料として有効であり、全固体電池電極として高い充放電特性を発現することが明らかとされている。しかしながら、初回充放電サイクルにおける不可逆容量が大きく、充放電効率の低さが課題である。本研究では、この不可逆容量の要因を特定し、初回充放電の効率を向上させることに成功した。これにより、多孔カーボン電極を用いた高容量でサイクル特性に優れた全固体電池の創製が期待される。

研究成果の概要（英文）：Porous carbon is an effective host material for high-capacity active materials in all-solid-state batteries. However, irreversible capacity due to side reactions during the initial lithiation process is a severe problem for electrode materials. We investigated the cause of the irreversible reactions through structural observations of the porous carbon electrode during the lithiation-delithiation process. The main cause of the irreversible capacity is that active gases such as oxygen in the battery cell and oxygen-containing functional groups on the porous carbon surface react with Li ions and precipitate on the carbon surface. We succeeded in significantly reducing the irreversible capacity by controlling the atmosphere inside the battery cell and hydrogen-terminating the surface functional groups of the porous carbon.

研究分野：電気化学，ナノ構造解析

キーワード：多孔性カーボン 不可逆容量 全固体電池 Liイオン電池

1. 研究開始当初の背景

高い安全性を有する全固体電池は、電気自動車の動力源等への応用が期待される一方、高エネルギー密度化が喫緊な課題である。エネルギー密度の向上には、新規高容量活物質(SnO_2 や Si) を利用する必要がある。しかしながら、高容量活物質は充放電反応に伴い、約 400% も体積膨張・収縮するため、活物質の周囲を固体電解質が取り囲む全固体電池電極では、活物質の体積膨張が物理的に制限される、または Li^+ 伝達経路である活物質/固体電解質界面が剥離するため、十分な容量、サイクル特性の発現には至っていない。本課題に対し、多孔性カーボンの細孔空間を、活物質(SnO_2) が体積膨張するための“場”として利用した全固体電池(図 1) が、高い充放電特性(高容量かつ高サイクル特性)を発現できることが報告されている。しかしながら、多孔性カーボン自体の初回充電(負極への Li^+ の挿入)容量が非常に大きく、かつ不可逆であることが課題となっている。 Li^+ を電荷キャリアとするリチウムイオン電池において、過剰な充電容量を示す負極材料を用いる場合、 Li 源となる正極材料を多く積載する必要があり、エネルギー密度の向上を妨げる。そこで、過剰な充電容量を発現しない多孔性カーボンを作製できれば、高容量活物質を安定に充放電でき、かつエネルギー密度を格段に高めた全固体電池の創製に繋がるが、そのためには不可逆容量の原因を解明した上で、その抑制をおこなう必要がある。

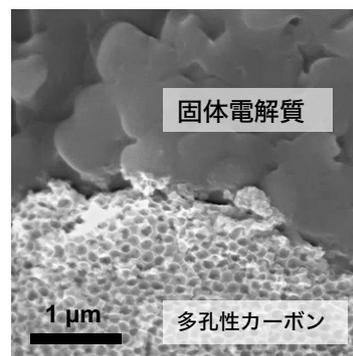


図 1 多孔性カーボン・硫化物電解質界面の SEM 像

2. 研究の目的

申請者はこれまでの検討の中で、(1)初回充電(Li^+ 挿入)容量はナノ細孔を有するカーボンや、黒鉛化度の低いカーボンで特に大きいこと、(2)多孔性カーボンへの Li^+ 挿入容量(1500 mAh/g 以上)が一般的なカーボン骨格への Li 挿入容量(-400 mAh/g)を大きく上回っていることから、過剰な充電容量発現の原因はカーボンと Li^+ の副反応であり、それらはカーボンのナノ構造(カーボン表面状態、黒鉛化度等)に起因していると予想した。本研究では、具体的な副反応のメカニズムや、原因となっている構造因子を明らかにし、 Li^+ との副反応を起こさない多孔性カーボンの構造を明確化することを目的とした。

3. 研究の方法

(1)不可逆容量の原因を調べるために、多孔カーボン電極の充放電前後の構造評価を行った。シリカオパールを鋳型にしたコロイド結晶テンプレート法により、140 nm の細孔サイズを有するナノ多孔カーボン(C140)を合成した。これをドクターブレード法により金属箔に塗工、乾燥することで多孔カーボン電極シートを作製した。一般的なバルク型全固体電池では、電極層に固体電解質を混合する必要があるが、本研究では、カーボン構造のみの変化に着目するために、上記塗工電極を作用極層として用いた。硫化物電解質を使用した全固体電池を作製し、充放電測定を行った。上記セルにおいて、充放電前、 Li^+ 挿入過程後、 Li^+ 脱離過程後にセルを解体し、多孔カーボン電極層の SEM 観察を行い、不可逆容量発現の原因解明を試みた。さらに、走査透過型電子顕微鏡(STEM)観察による充放電前後のカーボン構造変化を観察した。SEM 観察では表面に析出

する Li 化合物の化学状態を分析することが困難である。また、充放電セルを解体し分析する ex situ 分析では、試料の搬送や準備の過程で電極構造が変化している可能性がある。このため、電子エネルギー損失分光(EELS)測定による化学状態分析を併用したその場電子顕微鏡観察を行い、Li 挿入前後でのカーボン表面の構造変化を追跡した。

(2)上記検討から考えられる不可逆容量の発現メカニズムから、充放電セル内の雰囲気、多孔カーボン表面の酸素含有官能基が充放電特性に与える影響を調べた。ガス雰囲気の影響の調査には、真空下での測定やセル内のガス種の影響を調査するために、気密性の高い高気密セルを新たに作製し、充放電測定を行った。酸素含有官能基の影響については、カーボン表面の酸素含有官能基を水素置換した多孔カーボンを作製し、充放電特性を評価した。水素終端多孔カーボンは多孔カーボンを水素気流下で 800°C まで昇温し、室温まで降温して作製した。

4. 研究成果

(1) 充放電測定より、作用極に多孔カーボン(C140)のみを使用した電極においても、作用極に SE を混合した電極と同様に 1000 mAh/g 以上の不可逆容量を発現することがわかった。つまり、不可逆容量の要因は固体電解質の還元分解よりも、多孔カーボン上で何らかの反応が生じることで Li⁺が消費されたためと示唆された。電極の状態を調べるために、Li⁺挿入後、Li⁺脱離後のセルを解体し、多孔カーボン層の SEM-EDS 観察を行った。図 2 に SE/多孔カーボン界面付近の SEM 像を示す。反応前に確認される多孔カーボン由来の多孔構造は Li 挿入過程後には、確認できず、細孔内に物質が析出していることが分かった。また、EDS 測定より、充放電前と比較して酸素/炭素比が増加していることが分かった。Li⁺脱離過程後の電極においても同様の構造が確認されたことから、充放電のための電位操作により、Li-酸素化合物がカーボン細孔内に析出し、脱離過程では分解されないことが不可逆容量を発現している要因であることがわかった。より詳細に現象を調べるために、電子顕微鏡内における炭素材料の Li 化を行い、炭素表面の構造を in situ 観察した。多孔カーボンは壁面が厚く、透過電子を利用する EELS 測定の感度を低下させるため、薄いカーボンナノチューブを電極に用いた。図 3 に in situ 観察の結果を示す。電子顕微鏡内で Li

化させたカーボンナノチューブの表面には、Li 酸化物が析出し、脱 Li 化過程の後でも存在することを確認した。電子顕微鏡内は 10⁻⁵ Pa オーダーの高真空であるが、微量の空気が存在し、カーボンナノチューブ表面には欠陥が存在し、末端部には酸子含有官能基が存在していると考えられる。以上のことから、電池セル内の酸素や炭素表面に存在する酸素含有官能基と Li⁺の反応が不可逆容量の要因であることが示唆された。

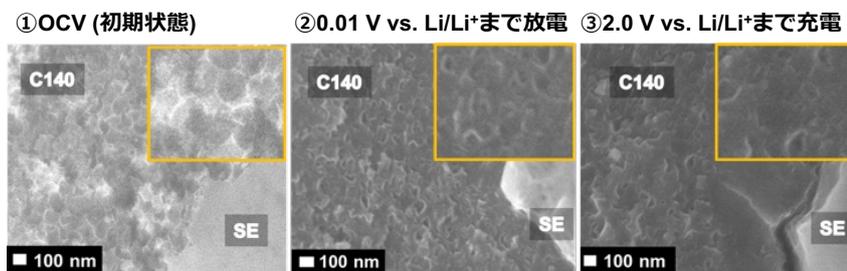


図 2 SE/多孔カーボン界面付近の①充放電前、②Li 挿入過程後、③Li 脱離過程後の SEM 像で黄色枠内は各状態における多孔カーボン領域の拡大像を示す。

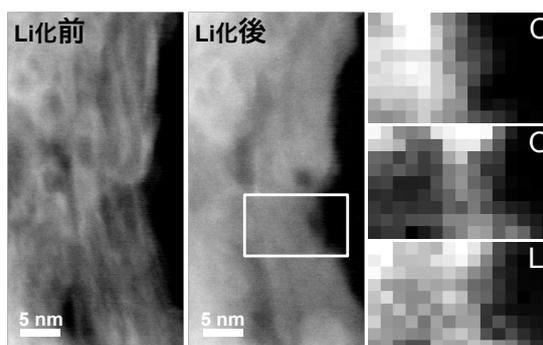


図 3 Li 化前後における CNT の STEM 像と Li 化後の C, O, Li の EELS 元素マッピング像

(2) 充放電により多孔カーボン細孔内に析出する Li 酸化物の析出原因を調べるために、電池セル内の雰囲気、炭素表面の酸素含有官能基の影響を調べた。真空下での充放電測定を行ったところ、不可逆容量が大幅に抑制されることがわかった。また、Li 挿入状態のセルに、グローブボックス内を循環する Ar ガスを導入したところ、多孔カーボンからの Li 脱離を示唆する電位上昇が見られた。つまり、セル内に存在する酸素や窒素が多孔カーボン上で Li^+ と反応し、カーボン中から Li^+ が脱離したと考えられる。(1)の結果も踏まえると、電池セル内に存在する活性ガスが Li^+ と反応し、カーボン細孔内に析出することが不可逆容量の要因の一つであることがわかった。従来の充放電セルをより気密性の高いセルに変更し、セル内のガスを充放電前に Ar ガスで置換して充放電測定を行うと、不可逆容量は多孔カーボン重量あたり 2800 mAh/g から 507 mAh/g まで抑制させることに成功した。上記検討から、高比表面積を有する多孔性カーボンはセル内の雰囲気中にシビアであり、雰囲気の制御が不可逆容量抑制に重要な因子の一つであることを明らかにした。含酸素表面官能基の不可逆容量への影響は、セル雰囲気の影響を除くために高気密セルを用いて評価した。表面官能基を除去した多孔カーボン(C140-H)は、未処理の多孔カーボン(C140-H)に比べて、初回の放電及び充電容量が同程度であったが、初期不可逆容量は C140H の方が 36 mAh/g 小さかった。これより、酸素含有表面官能基が炭素材料そのものの不可逆容量へ及ぼす影響は大きくないと考えられる。一方、C140/SE の接触界面を増加させた複合電極(C140+SE, C140H+SE) では、C140 表面の官能基の有無が不可逆容量に大きく影響し、C140H+SE は、C140+SE よりも 361 mAh/g 小さな不可逆容量を示した(図 4)。複合電極では、多孔カーボンと SE 界面の反応による影響を強く反映することから、炭素表面の酸素含有官能基の水素置換は SE 還元分解によって生じる不可逆容量の抑制に有効であることがわかった。一方、本研究で検討した炭素構造の制御のみでは不可逆容量を完全に抑制することは困難であることもわかった。別のアプローチとして Li のプレドーピングによる不可逆容量抑制を検討したところ、初回の不可逆容量が大幅に減少し、その後のサイクルにおいても充放電が可能であることを明らかとした。今後、本研究で検討できていない多孔性カーボンの炭素化度等の影響の解明や、活物質/多孔性カーボン複合体への Li プレドーピングによる材料開発を行っていく。

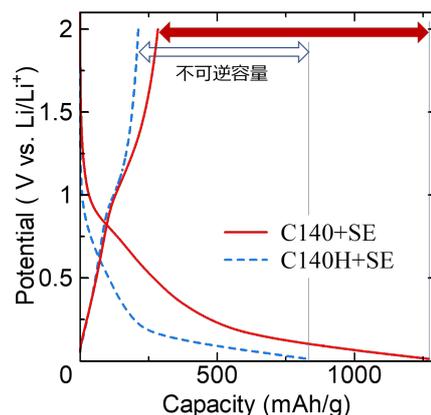


図 4 C140+SE 及び C140H+SE 電極の充放電曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Notohara Hiroo, Urita Koki, Moriguchi Isamu	4. 巻 2
2. 論文標題 Reduction of external pressure on all solid state battery using SnO2 embedded porous carbon by CNT assistance	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Select	6. 最初と最後の頁 2121 ~ 2125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/nano.202100042	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 -
1. 著者名 Komine Yuki, Urita Koki, Notohara Hiroo, Moriguchi Isamu	4. 巻 4
2. 論文標題 Effective Carbon Pores to Improve the Electrochemical Performance of Phosphorus as an Anode for Sodium Ion Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 13841 ~ 13846
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c02605	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 Wang Jianbiao, Huang Jiajia, Huang Shuping, Komine Yuki, Notohara Hiroo, Urita Koki, Moriguchi Isamu, Wei Mingdeng	4. 巻 429
2. 論文標題 Regulating the effects of SnS shrinkage in all-solid-state lithium-ion batteries with excellent electrochemical performance	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 132424 ~ 132424
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2021.132424	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 該当する
1. 著者名 Komine Yuki, Urita Koki, Notohara Hiroo, Moriguchi Isamu	4. 巻 51
2. 論文標題 Direct Evidence of Black Phosphorus Formation in Carbon Nanospaces by Quasi-high Pressure Effect	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 118 ~ 120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210644	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 Notohara Hiroo, Urita Koki, Moriguchi Isamu	4. 巻 xxx
2. 論文標題 Direct Evidence of Reversible SnO ₂ -Li Reactions in Carbon Nanospaces	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 xxx
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscami.3c02805	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 H. Notohara, K. Urita, I. Moriguchi	4. 巻 7
2. 論文標題 Enhancement of Li-ion battery electrode performance by the assistance of carbon nanopores	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Accounts of Materials & Surface Research	6. 最初と最後の頁 128 ~ 136
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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6件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 能登原 展穂, 瓜田 幸幾, 森口 勇
2. 発表標題 SnO ₂ 内包CNTの充放電過程のその場TEM観察
3. 学会等名 第 49回炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 江口 稜汰, 能登原 展穂, 瓜田 幸幾, 森口 勇
2. 発表標題 多孔カーボン/酸化物系固体電解質の緻密な界面構築の検討
3. 学会等名 第59回 化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 能登原 展穂, 瓜田 幸幾, 森口 勇
2. 発表標題 SnO ₂ /カーボン複合材料における Li イオン伝搬挙動の追跡
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 能登原 展穂
2. 発表標題 カーボン細孔空間を利用した高容量電極材料の設計と全固体電池への応用
3. 学会等名 2021年度電気化学会九州支部シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡部 柔吾, 能登原 展穂, 瓜田 幸幾, 森口 勇
2. 発表標題 ナノ多孔カーボンの Li 吸蔵状態の解明及び Li イオンキャパシタ電極特性
3. 学会等名 第 48 回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西中 彰基, 能 登原 展穂, 瓜田 幸幾, 森口 勇
2. 発表標題 Li/表面修飾多孔カーボンの細孔構造が与える 全固体電池電極特性
3. 学会等名 第 48 回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021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
---------	---------