

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：34412

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23350103

研究課題名(和文) B/C/N系層状化合物に対するインターカレーションとエネルギー貯蔵への応用

研究課題名(英文) Intercalation of metals into B/C/N compounds and application to energy storage

研究代表者

川口 雅之 (KAWAGUCHI, Masayuki)

大阪電気通信大学・工学部・教授

研究者番号：10268295

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,400,000円

研究成果の概要(和文)：化学気相蒸着法で作製したBC₂N組成の化合物にナトリウム(Na)が電気化学的に挿入(インターカレート)され、その可逆容量が190 mAh/gであることを確認した。特に、ステージ構造を形成しながらインターカレートされる点が特徴的であり、この化合物がNaイオン二次電池の負極材料としての可能性を有することが確認できた。

マグネシウム(Mg)が気相法でBC₂Nにインターカレートされることを見いだした。これは、グラファイト様層状化合物にMgがインターカレートされた初めての例であり、特筆すべき成果と言える。この理由として、BC₂Nの電子親和力がグラファイトより大きいという測定結果から説明した。

研究成果の概要(英文)：The compound with a composition BC₂N has been prepared by chemical vapor deposition method. Sodium (Na) can be intercalated into BC₂N by electrochemical method. The reversible capacity was 190 mAh/g. The interesting point was that the intercalation proceeded with the formation of stage structures. From these results, B/C/N compound will be one of the candidates of anode of Na ion batteries.

Magnesium (Mg) has been intercalated into BC₂N by using a vapor phase method. This is the first example of the Mg intercalation into graphite-like layered compounds. The intercalation mechanism has been explained by the relation between the ionization potentials of metals and the electron affinities of host compounds.

研究分野：化学

キーワード：層状化合物 インターカレーション 1族・2族金属 エネルギー貯蔵 電池 光触媒

1. 研究開始当初の背景

電気良導体で優れたホスト材料であるグラファイトに、原子半径の類似したホウ素や窒素を導入した B/C/N 系層状化合物 (以下 B/C/N 化合物と呼ぶ) にはグラファイトとは異なる特性が期待できる。現在はリチウム (Li) イオン二次電池の負極ホスト材料としてグラファイトが使われている。ただ、Li は資源としては希少であり、今後、資源が豊富なナトリウム (Na) やマグネシウム (Mg) をホスト材料に挿入 (インターカレート) した負極材料の開発が期待される。しかしながら、グラファイトには Na や Mg がインターカレートされにくく、新しいホスト材料の開発が要望されており、その一つとして B/C/N 化合物が注目されている。

2. 研究の目的

本研究では、B/C/N 化合物に対する 1 族および 2 族金属のインターカレーションを検討し、新しいエネルギー貯蔵材料としての可能性を探索することを目的とした。また、B/C/N 化合物の電気特性評価および電子状態の評価を行ない、化合物の電子親和力と金属のイオン化エネルギーとの関連からインターカレーション機構の解明を実施した。

本研究で、グラファイトでは困難な 2 族金属のインターカレーションが可能になれば、Li イオン二次電池に替わる高容量二次電池などのエネルギー貯蔵や、高温で転移する超伝導材料への応用が期待できる。

3. 研究の方法

B/C/N 化合物の作製については、代表者の川口と大学院生が既存設備を用い、化学気相蒸着 (CVD) 法で行った。B/C/N 化合物の電気特性評価については、分担者の榎本、川口、および院生が実施した。また、電子構造については、分担者の村松、川口、および院生がアメリカ・カリフォルニアの Advanced Light Source (ALS) にて軟 X 線吸収分光分析を用いて評価した。

インターカレーションについては、川口と院生が気相法、あるいは本研究費で購入した電気化学装置を用いた電気化学法により行った。また、研究協力者の Hérolid と共同で、フランス・ナンシーの研究所 (CNRS) で液体合金法を用いたインターカレーションも実施した。

4. 研究成果

(1) CVD 法で作製した BC₂N 組成の材料に Na を電気化学的にインターカレート・デインターカレートさせることができ、その可逆容量が 190 mAh/g であることを確認した。また、ホウ素と炭素から成る層状化合物である B/C 化合物を作製し、その中の BC₈ 組成の材料が 130 mAh/g の可逆容量を示すことも確認した。これらの値はグラファイトの可逆容量 20 mAh/g より大きく、低結晶性カーボンと同程

度の容量であった。特に、B/C/N や B/C 化合物にはステージ構造を形成しながら Na がインターカレーションされる点が低結晶性カーボンと比較して特徴的であった。以上より、これらの材料が Na イオン二次電池の負極材料としての可能性を有することが確認できた。(5. 主な研究論文発表 など)

(2) Mg が化学的な方法で BC₂N にインターカレートされることを見いだした。Mg はイオン化エネルギーが大きいためグラファイトにはインターカレートされず、グラファイト様層状化合物にもインターカレートした例がない。その意味で、今回 BC₂N に Mg がインターカレートされたことは特筆すべき成果であった。この理由として、BC₂N の電子親和力がグラファイトより大きいという軟 X 線吸収分光測定の結果から説明した。

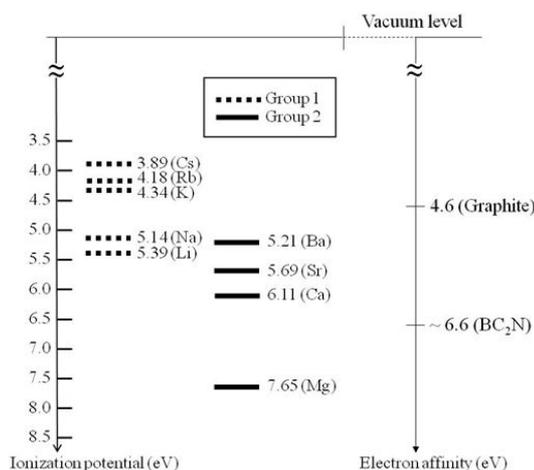


図1 1族および2族金属のイオン化エネルギーとホスト化合物の電子親和力の関係 (5. 主な研究論文発表 より)

この成果について、化学に関する権威ある国際雑誌 Chemical Communications に論文と共に、表紙として掲載された (下図)。



(3) BC₂N 組成の材料を Mg-Li 液体合金中に浸漬させる方法で Mg がインターカレートされた第一ステージ層間化合物を作製することに成功した。また、Ca-Li 合金を用いると Ca がインターカレートされた第二ステージ層間化合物も作製することができた。

(4) その他、当初予測していなかった成果として、炭素と窒素から成る低結晶性層状化合物である C/N 化合物が光触媒特性を示し、可視光照射下・低電圧で水分解が可能となることを見出した。これは、通常の炭素材料では現れない特性であり、C/N 化合物の小さなバンドギャップが関係していると考えられる。

以上のように、B/C/N 化合物に対する Na の電気化学インターカレーションに成功し Na イオン二次電池負極のホスト材料としての可能性を見出した。また、Mg については、電気化学法によるインターカレーションには成功していないものの、B/C/N 化合物に対し気相法で Mg のインターカレーションに成功したことは大きな成果であった。また、金属のイオン化エネルギーとホスト材料の電子親和力からインターカレーション機構を説明できたことは意義深かった。

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 12 件)

M.Kawaguchi, Heteroatom-substituted carbon alloys for use in energy conversion and storage systems, Tanso, 査読無、**No.267**、2015、84-93

K. Yamada, H. Ishikawa, C. Kamiwaki, M. Kawaguchi, The Role of Boron in B/C/N and B/C Materials as an Anode of Sodium Ion Batteries, Electrochemistry, 査読有、**83(6)**、2015、452-458

川口雅之、ヘテロ原子置換型カーボンアロイ薄膜および厚膜の作製と物性、FERI Activity Report(大学研究所紀要)、査読無、24、2014、69-73

榎本博行、佐々木高義、川口雅之、層状遷移金属カルコゲナイド単層コロイドを用いた新規軽量高伝導材料の開発、大阪電気通信大学研究論集(自然科学編)、査読有、**第 49 号**、2014、9-14

川口雅之、辻合賢記、平井智博、木本雄大、大野宣人、榎本博行、村松康司、ダイヤモンド類似構造を有するホウ素/炭素系薄膜の作製、大阪電気通信大学研究論集(自然科学編) 査読有、**第 49 号**、2014、1-7

川口雅之、ホウ素/炭素/窒素系グラファイト様層状化合物の作製と応用、ケミカルエンジニアリング、査読無、**58**、2013、685-691 (依頼解説)

川口雅之、自然エネルギー利用のための蓄電技術と材料、設計工学、査読無、**48**、2013、320-325 (依頼解説)

川口雅之、B/C/N 系および C/N 系ヘテロ原子置換型炭素材料の作製、物性と応用、炭素、査読無、**No. 258**、2013、165-170

榎本博行、吉田直樹、神田力哉、出口達樹、伊藤真央、川口雅之、省エネ志向型伝導性層状無機/有機ナノハイブリッドの合成と特性評価、FERI Activity Report(大学研究所紀要)、査読無、**23**、2012、53-57

川口雅之、グラファイト様層状化合物 BC₂N へのナトリウムおよびマグネシウムのインターカレーションとエネルギー貯蔵への応用、FERI Activity Report(大学研究所紀要)、査読無、**22**、2012、37-42

M. Kawaguchi, A. Kurasaki, Intercalation of magnesium into a graphite-like layered material of composition BC₂N, Chemical Communications, 査読有、**No. 48**、2012、6897-6899、DOI: 10.1039/c2cc31435e

山田薫、倉崎章弘、川口雅之、グラファイト様層状化合物 BC₂N へのナトリウムのインターカレーション、炭素、査読有、**No.249**、2011、161-167

[学会発表](計 48 件)

川口雅之、ヘテロ原子置換型カーボンアロイの作製とエネルギー分野への応用、北関東地区化学技術懇話会、2015.5.1、群馬大学(群馬県・桐生市)、(招待講演)

川口雅之、二次電池負極として期待されるヘテロ原子置換型炭素材料、大阪電気通信大学・エレクトロニクス基礎研究所・ワークショップ、2015. 2.13、大阪電気通信大学(大阪府・寝屋川市)

川口雅之、ヘテロ原子置換型カーボンアロイの作製と電子状態、およびエネルギー分野への応用、日本化学会東海支部 平成 26 年度名古屋コンファレンス「未来を動かす電子移動化学」、2014. 12.12、名古屋工業大学(愛知県・名古屋市)、(招待講演)

石川弘通、川口雅之、B/C/N 系層状化合物の作製条件が組成に与える影響、第 41 回炭素材料学会年会、2014.12.10、大野城まどかぴあ(福岡県・大野城市)

樋口春樹、神脇力、川口雅之、ホウ素/炭素系グラファイト様層状化合物の作製とアルカリ金属のインターカレーション、第41回炭素材料学会年会、2014. 12.8、大野城まどかぴあ(福岡県・大野城市)

川口雅之、CVD法によるB/C/N系およびC/N系ヘテロ原子置換型炭素材料の作製と応用、第59回CVD研究会、2014. 8.28、犬山館(愛知県・犬山市)、(招待講演)

樋口春樹、神脇力、川口雅之、ホウ素/炭素系グラファイト様層状化合物の作製とアルカリ金属のインターカレーション、第52回炭素材料夏季セミナー、2014. 8.25、仙台 秋保温泉 岩沼屋コンベンションホール「白鳳」(宮城県・仙台市)

M. Kawaguchi、Hetero-atom Substituted Carbon Alloys for Energy Conversion and Storage、The 4th German-Japanese Joint Symposium on Carbon materials、July 7、2014、Hokkaido、Japan、(招待講演)

H. Ishikawa、M. Kawaguchi、M. Fauchard、S. Cahen、C. Hérold、A. Nakasuga、S. Nozato、T. Wada、A. Fujiwara、Intercalation of Calcium into a Graphite-Like Layered Material of Composition BC_xN (2 < x < 4)、Carbon2014、July 3、2014、Jeju、Korea

C. Kamiwaki、T. Kaseda、M. Kawaguchi、Preparation and Electrochemical Properties of Boron/carbon Material as an Anode of Sodium Ion Batteries、Carbon2014、July 3、2014、Jeju、Korea

M. Kawaguchi、Y. Ishida、Photo Catalytic Properties of Carbonaceous Material Containing Nitrogen and Its Mechanism、Carbon 2014、July 1、2014、Jeju、Korea

神脇力、総田敬之、川口雅之、ホウ素/炭素系層状化合物の作製とナトリウムイオン二次電池負極特性、日本化学会第94回春季年会、2014.3.29、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

石川弘通、川口雅之、M.Fauchard、S. Cahen、C. Hérold、液体合金法を用いたBC_xN(2≤x≤4)に対する2族金属のインターカレーション、日本化学会第94回春季年会、2014.3.27、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

山田薫、川口雅之、グラファイト様層状化合物BC_xNおよびB_xCへのNaの電気化学インターカレーションと負極特性、日本化学会第94回春季年会、2014.3.27、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

川口雅之、B/C/N系およびC/N系ヘテロ原

子置換型炭素材料の作製と応用、第111回黒鉛化合物研究会および平成26年度第1回キヤバシタ技術委員会 合同講演会、2014. 1.29、関西大学100年記念館(大阪府・吹田市)、(招待講演)

M. Kawaguchi、H. Ishikawa、M. Fauchard、S. Cahen、C. Hérold、Intercalation of Ca and Mg into B/C/N Materials by Using Liquid Alloys、The 40th Ann. Meet. Carbon Soc. Jpn. Int. Session of Nano Carbon、December 5、2013、Kyoto、Japan

石田有紀、川口雅之、窒素含有炭素材料の光触媒特性を利用した水電解、第40回炭素材料学会年会、2013. 12. 4、京都教育文化センター(京都府・京都市)

石川弘通、川口雅之、M.Fauchard、S. Cahen、C. Hérold、液体合金法を用いたB/C/N材料へのMgとCaのインターカレーション、第40回炭素材料学会年会、2013. 12. 3、京都教育文化センター(京都府・京都市)

神脇力、総田敬之、川口雅之、ホウ素/炭素系層状化合物の作製とナトリウムイオン二次電池負極特性、第40回炭素材料学会年会、2013. 12. 3、京都教育文化センター(京都府・京都市)

神脇力、総田敬之、川口雅之、ホウ素/炭素系層状化合物の作製とLiの電気化学インターカレーション、炭素材料学会第51回夏季セミナー、2013. 8.26、メイプルイン幕張(千葉県・千葉市)

②石川弘通、川口雅之、Mgをインターカレートした層状化合物BC₂Nの電子状態、第26回DV-Xα研究会、2013. 8.6、龍谷大学(京都府・京都市)

②M. Kawaguchi、Y. Ishida、Photo Catalytic Behavior of Carbonaceous Material Containing Nitrogen、Carbon2013、July 17、2013、Rio de Janeiro、Brazil

③T. Kaseda、M. Kawaguchi、Preparation and Electrochemical Characterization of Boron/Carbon Material as an Anode of Sodium Ion Battery、Carbon2013、July 16、2013、Rio de Janeiro、Brazil

④Y. Ishida、M. Kawaguchi、Photo Catalytic Behavior of Carbonaceous Material Prepared from Chitin、Carbon2013、July 16、2013、Rio de Janeiro、Brazil

⑤K. Yamada、M. Kawaguchi、Intercalation of Sodium into Graphite-like Layered Material BC₂N by Electrochemical Method、ISIC17、May

14、2013、Sendai, Japan

②⑥ T. Kaseda, M. Kawaguchi, Intercalation of Lithium and Sodium into Boron/carbon Material by Electrochemical Method, ISIC17, May 14, 2013, Sendai, Japan

②⑦ M. Kawaguchi, H. Ishikawa, H. Enomoto, Y. Muramatsu, Preparation and Properties of Magnesium Intercalated BC₂N, ISIC17, May 13, 2013, Sendai, Japan

②⑧ 山田薫、川口雅之、グラファイト様層状化合物 BC₂N への Na の電気化学インターカレーションと負極特性、日本化学会第 93 春季年会、2013. 3.23、立命館大学(滋賀県・草津市)

②⑨ 石田有紀、川口雅之、炭素/窒素材料の作製と光触媒特性、日本化学会第 93 春季年会、2013. 3.23、立命館大学(滋賀県・草津市)

③⑩ 総田崇敬、川口雅之、ホウ素/炭素系グラファイト様層状化合物の作製、日本化学会第 93 春季年会、2013. 3.22、立命館大学(滋賀県・草津市)

③⑪ 山田薫、川口雅之、グラファイト様層状化合物 BC₂N へのナトリウムの電気化学インターカレーションと負極特性、第 39 回炭素材料学会年会、2012.11.30、長野市生涯学習センター TOiGO(長野県・長野市)

③⑫ 川口雅之、土岐和也、榎本博行、村松康司 Mg-BC₂N 層間化合物の化学結合状態と電気特性、第 39 回炭素材料学会年会、2012.11.30、長野市生涯学習センター TOiGO(長野県・長野市)

③⑬ 総田崇敬、川口雅之、ホウ素/炭素系グラファイト様層状化合物の作製、第 39 回炭素材料学会年会、2012.11.28、長野市生涯学習センター TOiGO(長野県・長野市)

③⑭ 石田有紀、川口雅之、炭素/窒素材料の作製と光触媒特性、第 39 回炭素材料学会年会、2012.11.28、長野市生涯学習センター TOiGO(長野県・長野市)

③⑮ Y.Nagase, M.Kawaguchi, Characterization of carbon/nitrogen materials as the electric double layer capacitor in an organic electrolyte, E-MRS 2012 Fall Meeting, September 18, 2012, Warsaw, Poland

③⑯ M.Kawaguchi, K.Yamada, Intercalations of sodium and magnesium into graphite-like layered material BC₂N, 3rd German-Japanese Joint Symposium, June 25, 2012, Berlin, Germany

③⑰ M.Kawaguchi, K.Yamada, Electrochemical properties of graphite-like layered material BC₂N as an anode of sodium ion batteries, Carbon 2012, June 21, 2012, Krakaw, Poland

③⑱ K.Yamada, M.Kawaguchi, Effect of electrolytes on intercalation of sodium into BC₂N by electrochemical method, Carbon 2012, June 19, 2012, Krakaw, Poland

③⑲ 山田薫、川口雅之、グラファイト様層状化合物 BC₂N へのナトリウムの電気化学インターカレーションに及ぼす電解質の影響、日本化学会第 92 春季年会、2012. 3.27、慶応大学(神奈川県・横浜市)

④⑩ 川口雅之、倉崎章弘、グラファイト様層状化合物 BC₂N へのマグネシウムのインターカレーションと層間化合物の比抵抗、日本化学会第 92 春季年会、2012. 3.25、慶応大学(神奈川県・横浜市)

④⑪ 川口雅之、ヘテロ原子置換型カーボンアロイの作製と環境・エネルギー分野への応用、第 16 回関西大学先端科学技術シンポジウム、2012.1.24、関西大学(大阪府・吹田市)、(招待講演)

④⑫ 川口雅之、自然エネルギー利用のための蓄電技術と材料、大阪電気通信大学・創立 50 周年記念公開講座、2011.12.3、大阪電気通信大学(大阪府・寝屋川市)

④⑬ 山田薫、川口雅之、グラファイト様層状化合物 BC₂N への Na の電気化学インターカレーションに及ぼす電解質の影響、第 38 回炭素材料学会年会、2011.12.1、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

④⑭ 川口雅之、倉崎章弘、グラファイト様層状化合物 BC₂N へのマグネシウムのインターカレーション、第 38 回炭素材料学会年会、2011.12.1、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

④⑮ 倉崎章弘、川口雅之、マグネシウムをインターカレートした BC₂N の空気中安定性と電気特性、第 38 回炭素材料学会年会、2011.11.29、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

④⑯ 川口雅之、B/C/N 系層状化合物の電子状態とエネルギー貯蔵への応用、第 19 回エレクトロニクス基礎研究所シンポジウム、2011.11.10、大阪電気通信大学(大阪府・寝屋川市)

④⑰ A. Kurasaki, M. Kawaguchi, Intercalation of Magnesium into Graphite-like Layered Material of Composition BC₂N by Vapor Phase Reaction, Carbon 2011, July 28, 2011, Shanghai, China

④8 M. Kawaguchi, K. Yamada, A. Kurasaki,
Intercalation of Magnesium into B/C/N materials
based on the graphite network, Carbon 2011, July
27, 2011, Shanghai, China

〔図書〕(計 1 件)

阿久沢昇、楠木祐、川口雅之、白石壮志、曾
根田靖、編(炭素材料学会「連載講座」編集
委員会)、国際文献社、カーボン材料実験技
術(製造・合成編)-クラシックカーボンから
ナノカーボンまで-、総 340 ページ、2013

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

研究室ホームページ：
<http://www.osakac.ac.jp/labs/kawaguti/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川口 雅之 (KAWAGUCHI, Masayuki)
大阪電気通信大学・工学部・教授
研究者番号：1 0 2 6 8 2 9 5

(2) 研究分担者

榎本 博行 (ENOMOTO, Hiroyuki)
大阪電気通信大学・工学部・教授
研究者番号：1 0 2 1 3 5 6 3

村松 康司 (MURAMATSU, Yasuji)
兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・
教授
研究者番号：5 0 3 4 3 9 1 8

(3) 研究協力者

HÉROLD Claire
CNRS, Nancy・Senior researcher