

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24710122

研究課題名(和文)原子分解能を有するHR-TEMによるカーボン及び金属複合体の充放電機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of charge-discharge mechanism of graphite and metal/carbon composite electrodes by HR-TEM

研究代表者

瓜田 幸幾 (URITA, Koki)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：40567666

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：理想的な電極構造を設計するために、充放電状態にあるリチウムイオン二次電池の電極内での変化を明らかにすることを目的とした。充放電過程は、グラファイトではLiイオンのグラファイト層間への挿入脱離、高性能化が期待出来る合金系負極材料では、金属とLiの合金化反応によるものである。そこで、電極反応に寄与するグラファイトの層数を制御した電極、金属粒子を炭素に固定した電極の作製法を検討し、充放電状態にある電極を電子顕微鏡により構造評価を行った。グラファイトでは数10層に制御できたが、更なる薄層化が必要である。合金系材料では電極作製法を確立し、高容量化には粒子サイズを数nmにする事が必要であることを示した。

研究成果の概要(英文)：It was intended to reveal a behavior in the anode materials of lithium ion secondary battery under the charge-discharge state to design ideal electrode structures. The charge-discharge process are derived from an intercalation-deintercalation of Li ions into graphite layers for the graphite anode and alloying-dealloying reaction between Li ions and the metal for the alloy anode expected to provide a higher performance. In this study examined a method of preparing thin-layer graphite electrodes and metal/carbon composite electrodes, and then the metal/carbon composites in charged state were observed in nm-order level by high-resolution transmission electron microscope. The graphite could be controlled to several ten layers, but requires further thinning. For the alloy anode, the optimal electrode production method was established and it was suggested that the metal particle with the size of a few nm is a key point for designing high performance electrodes.

研究分野：ナノ構造解析

キーワード：リチウムイオン二次電池 薄層グラファイト 合金系(Sn)負極材料 電子顕微鏡観察

1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題解決の糸口として、電池やキャパシタなどの蓄電デバイスの高性能化への期待が高まっている。その様な社会的要請に応えるべく、既往の蓄電デバイスと比較して高出力・大容量・高サイクル特性を発現する電極材の開発が活発に行われている。しかしながら、電極内を効率良く電子やイオンが移動出来る構造を有する電極材料を創製する為には、電極材そのものの性能評価だけではなく、充放電に伴う電極内部における現象を明確化しなくてはならない。本研究はこの様な発想の下で行った。

2. 研究の目的

高性能蓄電デバイスの設計・創製の鍵となる充放電機構の極めて重要な知見を与えるべく、元素分析機能を付随した高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM)による充放電過程における多孔性カーボン電極ナノ構造及び合金系電極におけるLiイオンとの反応機構を直接視覚的に解明することを目的とした。実際には、電極材料としての利用性及び TEM 観察の観点から、カーボン材料はグラファイト、カーボンナノチューブ(CNTs)、マイクロマクロ細孔性カーボン(PorC)を選定した。さらに、金属ナノ粒子との複合体を作製し、充放電状態の各電極における活物質一つ一つの情報を明らかにすることを旨とした。以下に要点を示す。

(1) 電極材料の創製

①薄層グラファイトの創製:グラファイト負極材の充放電特性に対する積層数の寄与を明らかにすべく、積層数を制御したグラファイトの新規作製方法の確立。

②金属ナノ粒子/カーボン複合体: 高容量化が見込まれる Sn ナノ粒子の CNTs, PorC への効果的な担持方法の確立。

(2) 充電状態にある電極の状態解明

任意の電位状態にある薄層グラファイト及び金属ナノ粒子/カーボン複合体の HR-TEM 観察を行い、充放電機構の解明を目指す。

3. 研究の方法

カーボン電極材料としてグラファイト、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)、PorC の利用を検討した(図1)。SWCNTやMWCNTは、電気化学測定や HR-TEM 観察における不純物の影響を低減するため高純度の市販品を用いた。グラファイトについては、層状粘度鉱物を鋳型としてカーボン源、混合比、焼成温度等の条件を検討し、グラフェンの積層数を制御した薄層グラファイトの創製を試みた。PorC については、本申請者らのグループによって開発されたコロイド結晶テンプレート法を用いて作製した(ESSL, 7, A221 (2004))。これらのカーボン材料に対して、ナノ細孔構造のキャラクタリゼーション、電気化学特性を評価した。

Sn ナノ粒子のカーボン材料への担持は以下の方法で行った。CNTs に対しては、細孔内へナノ粒子を担持するために開口化に最適な酸化処理温度を TG/DTA の結果を元に決定した。実際の酸化処理条件は、断片化し

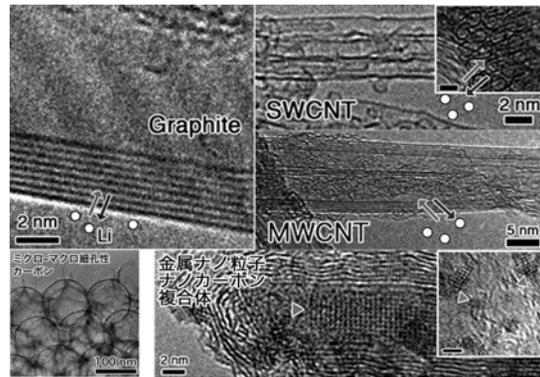


図1. LIB の負極材となり得る炭素材料及び複合体の HR-TEM 像 (△は金属ナノ結晶を示す)

たカーボンが細孔内に取り込まれ Sn ナノ粒子の担持を阻害しないように、slow combustion 法(JPCB, 110, 1587 (2006))を参考に行った。Sn 源(塩化スズ)のナノ空間への導入は、液相法と気相法を試みた。液相法では、溶媒中に溶解したイオン結合性の SnCl₂ 分子をカーボンナノ空間中へ高分散させる方法である。気相法は、KI をナノ細孔へ導入した手法(JACS, 133, 10344 (2011))を参考に、塩化スズとカーボン源を入れたガラス容器を真空封管し、加熱によって塩化スズ(飽和蒸気圧:1 Torr (573 K))を気化させることでカーボン細孔内へのナノ粒子を担持する方法である。その後、担持した SnCl₂ を NaBH₄ により還元して Sn を得る。得られた種々の複合体に対してナノ構造評価を行い、担持粒子のサイズ、量、状態を複合体作製の最適条件を決定した。得られた複合体に対して、定電流充放電測定 of 任意の電位で止めた電極活物質の HR-TEM 観察を行い、充放電中にある活物質の状態、ナノ粒子化の効果を確認した。

4. 研究成果

(1) 薄層グラファイトの創製

①層状粘土鉱物:ケイ酸塩が2次元方向に結合したシートが積層した鉱物であり、層間には陽イオンや水酸基などが存在することから、容易に層間へ有機分子などを取り込むことが出来る。そこで、シリカコロイド結晶テンプレート法(ESSL, 7, A221 (2004))の手法を応用して、薄層グラファイトの創製を試みた。鋳型となる層状粘土鉱物はモンモリロナイト(Mont)、カネマイト(Kn)、カオリナイト(Kol)を用いた(表1)。

表1 粘土鉱物の基本構造

粘土鉱物	単位層	層間 /nm
Mont	ケイ酸 4 面体	0.24
	2 層	
	アルミナ 8 面体	
Kol	1 層	0.29
	ケイ酸 4 面体	
	アルミナ 8 面体	
Kn	1 層	0.59
	ケイ酸 4 面体	
	1 層	

②構造評価: 3 種類の粘土鉱物に対して、フ

エノール・ホルムアルデヒド溶液(触媒：塩酸)を導入し複合体を作製した。複合体作製の各段階において、Mont ではカーボン源の導入により層間長の広がり確認されたが、Kn,Kol では層間長が減少した。また、粘土鉱物を除去した後のカーボンは、Mont と Kol において層状構造が確認出来たが、Kn ではアモルファス構造のみが確認でき、いずれにおいても構造欠陥が多く存在していた(図 2)。これは、層間長や層電荷の違いによるものと推測されるが、正確な理解の為に更なる検討が必要である。しかしながら、平面構造が発達した薄層グラファイトの創製には Mont を鋳型とすることが良いことが分かった。Mont とカーボン源の割合を調整することで、数十層のグラファイトを合成する手法を開発した。しかしながら、層数の電気化学特性への影響を考察するためには、今後、さらに薄い数層からなる薄層グラファイトを創製する必要がある。

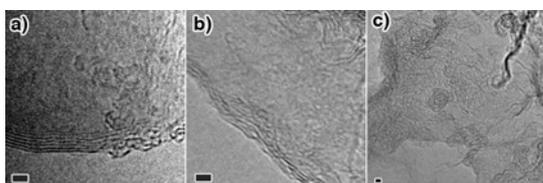


図 2. (a) Mont 由来グラファイト, (b) Kol 由来グラファイト, (c) Kn 由来カーボンの TEM 像 (Scale bar: 2 nm)

(2) Sn/Carbon 複合体の作製

①液相法と気相法の比較: N_2 吸着等温線測定 (77 K)より比表面積、細孔容量が既知の PorC をカーボン材料として用い、液相法と気相法による $SnCl_2$ ナノ結晶の細孔内への担持方法を検討した。液相法では、PorC の外表面に数十 nm の結晶が担持されており、細孔内への担持も不十分であった。担持状態は、電気化学特性にも反映されており、最終的な複合体におけるサイクル安定性は非常に低いものであった。一方、気相法では数 nm の $SnCl_2$ を細孔内へ選択的に担持する事が出来た。つまり、液相法では溶媒分子の影響により細孔のブロッキング効果が働き十分に細孔内へ担持することが出来ず、気相法では気体の拡散により $SnCl_2$ が容易に細孔内へ侵入しナノ結晶の担持が出来たと考えられる

② $SnCl_2$ 反応活性へのナノサイズ化の影響: $SnCl_2$ は式 1 で示すように $NaBH_4$ の還元反応により Sn となることが知られている。

$SnCl_2 + NaBH_4 \rightarrow Sn + 2NaCl + B_2H_6 + H_2$ (1)
 そこで、気相法により得られた $SnCl_2$ /Carbon 複合体を $NaBH_4$ /Ethanol 溶液中で還元を行った。しかしながら、 $SnCl_2$ /Porc 複合体においては、目的とする Sn が得られず数 nm の SnO_2 ナノ結晶が得られ、 $SnCl_2$ /MWCNT では Sn と SnO_2 結晶が得られる事が分かった。図 3 に各複合体の TEM 像を示す。PorC においては 2-5 nm 程度の結晶が、MWCNT ではチューブの内側と外側に結晶ができていくことが分かる。そこで、 SnO_2 結晶の由来を検討したところ、担持した $SnCl_2$ 結晶が数 nm サイズである場合、大気暴露するだけで容易に SnO_2 となる事が分かった。一方、負極材料を考えた場合、 SnO_2 はコンバージョン反応

の可逆性を上げることで、金属 Sn よりも高容量を得ることが出来る。そこで、PorC の複合体に関しては、ターゲットを SnO_2 として SnO_2 /PorC 複合体の作製条件を精査した。ここで、既存の手法に比べて簡便に複合体を作製する新規手法を確立し、サイクル特性の向上を図ることが出来た[発表論文③]。

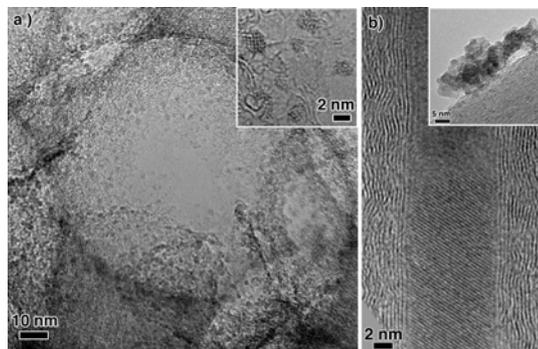


図 3. (a) SnO_2 /PorC 複合体(挿入図：拡大像)及び(b)Sn, SnO_2 /MWNT 複合体(挿入図：MWCNT 外側に生成した SnO_2)の TEM 像

③ナノ空間による自己ブロッキング効果:

$SnCl_2$ /SWCNT 複合体では、不活性ガス雰囲気及び大気雰囲気の両条件において $SnCl_2$ と SnO_2 の存在が確認された。図 4 に HR-TEM 像を示す。SWCNT も MWCNT と同様にチューブの内側と外側に結晶が生成していることが分かる。さらに、元素分析機能を搭載した HR-TEM により大気暴露した複合体のチューブの内側と外側の Sn の状態確認から、チューブの外側に存在するナノ結晶は SnO_2 であり、内側では外部の雰囲気の影響を受けずに $SnCl_2$ を維持している可能性が示唆された(図 4b)。ここから、SWCNT が有する様な数 nm の空間は、反応活性の高い分子を外部雰囲気から保護する(self-blocking effect)機能を有していることが分かった。

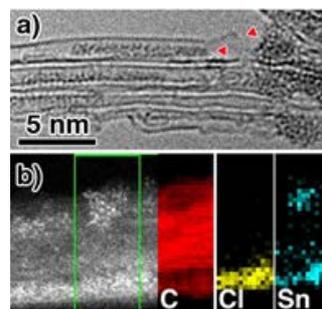


図 4. 大気暴露した $SnCl_2$ /SWCNT の(a) HR-TEM 像 (Δ :チューブ内及び外側の結晶を示す)及び異なる場所の(b)HR-TEM/EELS マッピング像

(3) 充放電状態にある電極の HR-TEM 観察

SnO_2 /MWCNT 複合体の定電流充放電測定を行い、2nd サイクルの任意の電位状態における HR-TEM/EELS 測定を行った。ここで、通常の電気化学特性評価で使用する結着剤(PVDF)では、TEM 観察において障害となるため、SWCNT を用いた。図 4 に充放電曲線と各電位(0.4 V, 0.01 V)における EELS マッピング像を示す。MWCNT の外壁にある 20 nm 程度の SnO_2 結晶に着目すると、0.4 V におい

ては Sn-Li の合金化反応が結晶表面のみで起こり、内部まで進行していないことが分かる。0.01 V で定電位状態を保持したものは、結晶内部においても Li が存在していることから、Sn-Li 合金化反応が結晶表面だけ打破無く、結晶内部にまで十分進行していると考えられる。ここで、バルク体の合金系活物質が容量へ十分に寄与していない事は定電流充放電測定、XRD 測定からも示唆されていた。しかしながら、HR-TEM 観察によって活物質 1 つに着目することで、容量が発現しない原因を鮮明に示すことが出来た。本結果より、合金系負極材量の性能を十分に発揮させるためには、活物質のナノ粒子化の必要性を明示することが出来た。今後、数 nm 程度の結晶に対しても同様な観察を行い、性能発現に有利な結晶サイズ、空間構造の最適化を図ると同時に *in-situ* による観察へと発展させていく。

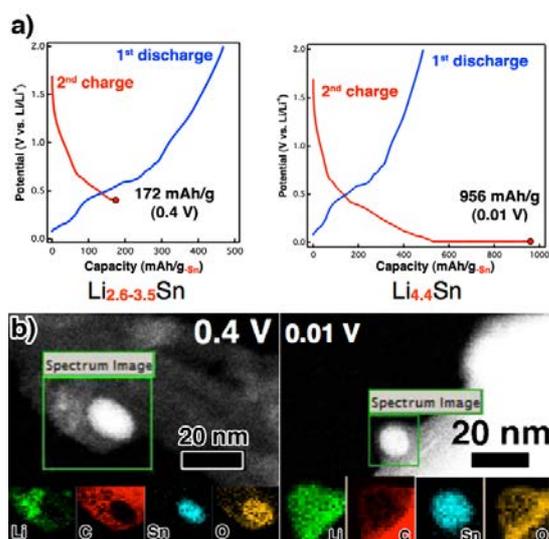


図 5. 2nd サイクルの 0.4 V と 0.01 V までの (a) 充放電曲線と (b) EELS マッピング像

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① H. Tabuchi, T. Nakamura, K. Urita, I. Moriguchi, “Charge-Discharge Property of Si and SiO_x Nanoparticles Produced in Regulated Carbon Nanospace.” *Chem. Lett.*, 44, 23 (2015) [査読有] DOI: 10.1246/cl.140862.
- ② M. Kobylko, M. Kociak, Y. Sato, K. Urita, A. M. Bonnot, A. Kasumov, Y. Kasumov, K. Suenaga, C. Colliex, “Ballistic-and Quantum-Conductor Carbon Nanotubes: A Reference Experiment Put to the Test.” *Phys. Rev. B*, 90, 195431 (2014) [査読有] DOI: 10.1103/PhysRevB.90.195431.
- ③ S. Oro, K. Urita, I. Moriguchi, “Enhanced Charge-Discharge Properties of SnO₂ Nanocrystallites in Confined Carbon Nanospace.” *Chem. Commun.*, 50, 7143 (2014) [査読有] DOI: 10.1039/C4CC02716G.
- ④ K. B. Hatzell, E. Iwama, A. Ferris, B. Daffos, K. Urita, T. Tzedakis, F. Chauvet, P. -L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, “Capacitive Deionization Concept Based on Suspension Electrodes without Ion Exchange Membranes.” *Electrochem. Commun.*, 43, 18 (2014) [査読有] DOI: 10.1016/j.elecom.2014.03.003.
- ⑤ T. Ohkubo, M. Ushio, K. Urita, I. Moriguchi, B. Ahmmad, A. Itadani, Y. Kuroda, “Nanospace-Enhanced Photoreduction for the Synthesis of Copper (I) Oxide Nanoparticles under Visible-Light Irradiation.” *J. Colloid Interface Sci.*, 421, 165 (2014) [査読有] DOI: 10.1016/j.jcis.2014.01.035.
- ⑥ *K. Urita, N. Ide, K. Isobe, H. Furukawa, I. Moriguchi, “Enhanced Electric Double-Layer Capacitance by Desolvation of Lithium Ions in Confined Nanospaces of Microporous Carbon.” *ACS Nano*, 8, 3614 (2014) [査読有] DOI: 10.1021/nn500169k.
- ⑦ T. Fujimori, A. M. Gómez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S. Y. Hong, Y. C. Choi, D. Tománek, K. Kaneko, “Conducting Linear Chains of Sulphur Inside Carbon Nanotubes.” *Nat. Commun.*, 4, 2162 (2013) [査読有] DOI: 10.1038/ncomms3162.
- ⑧ S. Aono, T. Tsurudo, K. Urita, I. Moriguchi, “Direct Synthesis of Novel Homogeneous Nanocomposites of Li₂MnSiO₄ and Carbon as a Potential Li-Ion Battery Cathode

- Material.” *Chem. Commun.*, 49, 2939 (2013)
[査読有] DOI: 10.1039/C3CC40673C.
- ⑨ M. Nishi, T. Ohkubo, K. Tsurusaki, A. Itadani, B. Ahmmad, K. Urita, I. Moriguchi, S. Kitta, Y. Kuroda, “Highly Compressed Nanosolution Restricted in Cylindrical Carbon Nanospaces.” *Nanoscale*, 5, 2080 (2013) [査 読 有] DOI: 10.1039/C2NR33681B.
- ⑩ T. Kubo, H. Sakamoto, T. Fujimori, T. Itoh, T. Ohba, H. Kanoh, M. M. Escandell, J. M. R. Fernández, M. Casco, F. R. Reinoso, K. Urita, I. Moriguchi, M. Endo, K. Kaneko, “Diffusion-Barrier-Free Porous Carbon Monoliths as a New Form of Activated Carbon.” *ChemSusChem*, 5, 2271 (2012) [査読有] DOI: 10.1002/cssc.201200234.
- ⑪ S. Aono, K. Urita, H. Yamada, I. Moriguchi, Electrochemical Property of LiMnPO₄ Nanocrystallite-embedded Porous Carbons as a Cathode Material of Li-Ion Battery.” *Solid State Ionics*, 225, 556 (2012) [査読有] DOI: 10.1016/j.ssi.2012.02.057.
- ⑫ F. Khoerunnisa, T. Fujimori, T. Itoh, K. Urita, T. Hayashi, H. Kanoh, T. Ohba, S. Y. Hong, Y. C. Choi, S. J. Santosa, M. Endo, K. Kaneko, “Enhanced CO₂ Adsorptivity of Partially Charged Single Walled Carbon Nanotubes by Methylene Blue Encapsulation.” *J. Phys. Chem. C*, 116, 11216 (2012) [査 読 有] DOI: 10.1021/jp303630m.
- [学会発表] (計 9 件)
- ① 瓜田幸幾, Porous structures of carbon electrodes to enhance the EDL capacitance, 4th CBNM 2015/3/16-18, ホテルメトロポリタン (長野県長野市).
- ② 瓜田幸幾, EDLC 特性を向上させる多孔性炭素電極のナノ空間構造, 第 28 回日本吸着学会研究発表会, 2014/10/23-2, 北海道大学 (北海道札幌市).
- ③ 瓜田幸幾, 制約されたナノ空間の EDLC 特性への影響, 2014 年電気化学秋季大会, 2014/9/27-28, 北海道大学 (北海道札幌市).
- ④ 瓜田幸幾, 電子顕微鏡を用いた多孔性カーボン材料の局所構造解析, 第 4 回九州若手セラミックフォーラム, 2014/9/24-25, 長崎ブルースカイホテル (長崎県長崎市).
- ⑤ 瓜田幸幾, Advantage to Specific Carbon Microporous Structures for Electric Double-layer Capacitance, The 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2014/8/31-9/5, ローザンヌ (スイス).
- ⑥ 瓜田幸幾, 多孔性カーボン材料の細孔内電解質状態と EDLC 特性, 第 53 回電池討論会, 2012/11/14-16, ヒルトン福岡シーホーク (福岡県福岡市).
- ⑦ 瓜田幸幾, Distortion of Solvated Structures by Microporous Structures of Carbon Materilas, PRiME2012, 2012/10/7-12, ホノルル(ハワイ).
- ⑧ 瓜田幸幾, Structural analysis of Sn nanoparticles doped on carbon nanotubes electrodes on Li alloying-dealloying process, CARBON2012, 2012/7/18-24, クラック (ポーランド).
- ⑨ 瓜田幸幾, Protection effect of single-walled carbon nanotube to introduced nanoparticles against external environment, 3rd CBNM, 2012/5/26-29, 信州大学・白馬ハイランドホテル(長野県長野市及び長野県北安曇郡).
- [図書] (計 0 件)
[産業財産権] (計 0 件)
6. 研究組織
(1)研究代表者
瓜田 幸幾 (URITA, Koki)
長崎大学・工学研究科・助教
研究者番号: 40567666