

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288110

研究課題名(和文) 活物質/カーボンナノ複合構造の精密制御と充放電機能の向上

研究課題名(英文) Enhancement of charge-discharge functions via precise control of active material/carbon nanocomposite structure

研究代表者

森口 勇 (MORIGUCHI, Isamu)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：40210158

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：細孔サイズが電解質イオン溶媒和サイズと同程度あるいは小さいにも関わらず、あるマイクロ多孔カーボンは異常に大きな電気二重層比容量を示した。細孔内におけるイオンの溶媒和状態を分析し、マイクロ細孔内にはバルク溶液中に比べて溶媒和数が低いLiイオンが存在し、そのLiイオンの割合が高いマイクロ多孔カーボンほど、電気二重層容量が大きくなることを明らかにした。

また、新しいLi₂MnSiO₄ナノ結晶・カーボンナノ複合材料やSi/多孔カーボンナノ複合材料を開発し、高容量発現やサイクル安定性の向上に成功するとともに、充放電特性とナノ複合構造の関連性を詳細に調べた。

研究成果の概要(英文)：Some microporous carbons showed extremely high specific capacitance although the pore size was close to or smaller than the size of solvated ions in bulk solution. We have demonstrated that the enhancement of EDLC performance was caused by an accumulation of partially desolvated ions to form a compressed electric double-layer in the micropores.

We have also successfully developed novel nanocomposites of Li₂MnSiO₄/carbon and Si/nanoporous carbon, which show high capacity and good cycleability. The relationship between the charge-discharge properties and nanocomposite structure was investigated in detail.

研究分野：電気化学，コロイド界面化学

キーワード：ナノ活物質 ナノ多孔体 電気二重層キャパシタ Liイオン電池

1. 研究開始当初の背景

近年、電気自動車用動力源や自然エネルギー負荷平準システム等へ応用可能な高性能蓄電デバイスの開発が望まれているが、そのためにはエネルギー密度や出力密度等の性能を既往デバイスより格段に向上させる必要がある。しかしながら、資源量や安定性、安全性などの制約により現実的に利用できる活物質材料は限られ、デバイス高性能化には限界が見えつつある。元素戦略を考慮した材料開発のためには、物質そのものが有する機能をデバイスにおいて如何にして最大限に発揮させるかが重要な課題の一つである。Li イオン二次電池開発に関する既往研究では、主としてバルクの活物質開発および導電助材や結着材との機械混合による電極作製を通してデバイス開発が行われてきた。活物質固体内の Li 化学拡散係数 (D) は通常 $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ オーダと小さく、また一般の合成法(高温焼成など)で得られるバルク活物質は粒子径も大きいと、短時間で活物質全体に亘る Li の挿入/脱離は困難である。高容量・高出力化のためには、 D が特に大きな活物質が開発されない限り拡散距離 $L (=Dt)^{1/2}$ を短くする、つまり活物質サイズを小さくすることが要求される。このような観点より、ナノ活物質合成に関する研究が近年活発化してきているが、一般に活物質は電子抵抗が高く電極に応用するためにはカーボン等の導電助材との複合化が必要であり、ナノ粒子の強い凝集などにより十分な導電パスを確保できないなど、ナノ活物質の特徴を生かしたデバイス性能の向上には至っていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、電子および Li イオンが共に効率よくナノ活物質とアクセスできるナノ複合構造を創製し、構造と充放電特性との相関性を明らかにし、高容量や高速充放電特性の発現に向けた設計指針を提示することを目的とした。その際、カーボンナノ細孔空間での電解液構造の特異性や Li 挿入脱離特性のナノサイズ効果を明らかにし、これらの特長を活かした高性能な新規活物質/カーボンナノ複合材料の創出を目指した。

3. 研究の方法

ナノ多孔カーボンを電子伝導フレームワークやイオン拡散経路とした活物質/ナノ多孔カーボン複合材料や新規ナノ活物質・カーボン二次構造体の創製を通して高性能充放電材料の開発を検討した。特に下記の観点からナノ構造と機能に関する特長や特異性の解明を行い、高容量や高速充放電特性の発現へ関連づけた。

(1) ミクロ～マクロ領域の細孔を有するナノ多孔カーボンを合成し、電気二重層容量特性の評価より細孔構造と Li イオンの細孔内拡散の相関性を明らかにし、さらに細孔内イオン

溶媒和構造を核磁気共鳴分光測定 (NMR) やラマン分光測定により調べた。

(2) $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ について、ナノサイズ化ならびにカーボンとのナノ複合化、さらにはナノ粒子単独ではなく、二次構造体として得る新しい合成法の開発を行った。また、充放電特性とナノ構造制御の関連性を調べ、高容量化やサイクル安定性の向上の可能性を検討した。

(3) ナノ多孔カーボン細孔内に Si ナノ結晶を析出する方法の開発を行い、高容量発現、サイクル安定性向上とナノ複合構造の関連性を調べた。

4. 研究成果

(1) ナノ多孔カーボンの電気二重層 (EDL) 容量特性と細孔内電解質イオン状態の関連性解明

有機-無機ハイブリッドポリマー (図 1) を原料とした合成法によりミクロ多孔カーボン (C_{acid} , C_{base}) を、シリカ鋳型合成法によりメソ多孔カーボン (MPC17) を合成し、さらには市販の活性炭繊維 (ACF1, ACF2) を用意した。これらについて、 1.0 M LiClO_4 in PC を電解液に用いて定電流充放電測定を行ったところ、Li イオンの溶媒和サイズである 0.82 nm より小さいミクロ細孔からなる C_{acid} や C_{base} (図 2) は、重量当たりおよび面積当たりの比容量が他の試料より大きいことがわかった。溶媒和イオンサイズより大きな細孔が EDL 容量特性向上に有効であると既往研究では考えられてきたが、これに反する結果が得られており、ミクロ細孔空間の特異性が示唆された。

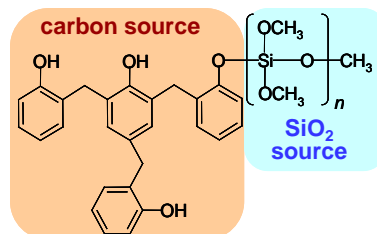


図 1 有機-無機ハイブリッドポリマーの化学構造

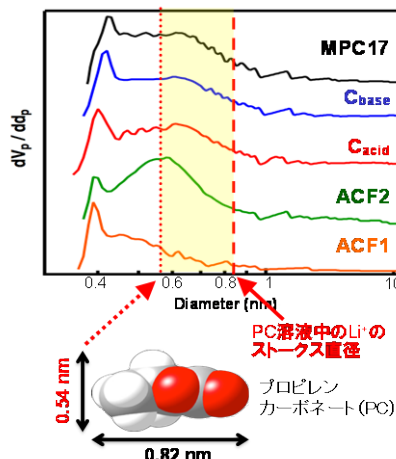


図 2 多孔カーボン試料のマイクロ細孔分布

そこで、同電解液を含浸させた多孔カーボンについて ^7Li -NMR 測定を行ったところ、図 3 に示すように、細孔サイズが小さくなると Li イオンの NMR ピークが高磁場シフトすることがわかった。さらに、ラマンスペクトル測定より Li イオンへの PC 分子の平均溶媒和数を分析したところ、マイクロ細孔内では溶媒和数が大きく減少していることがわかった。これらの結果より、EDL 容量と NMR より求めたマイクロ細孔内の Li イオンの存在割合、ならびにラマン分光より求めた溶媒和数の相関性を調べたところ、図 4 に示すように、溶媒和数が小さい Li イオンの割合が高いマイクロ多孔カーボンほど、EDL 容量が大きくなることがわかった。

Chmiola らによっても、マイクロ多孔カーボンの異常な EDL 容量増大の現象が確認され、脱溶媒和イオンの寄与による仮説^①が報告されている。本研究成果は、その仮説を世界で初めて実験的に証明し、電気二重層キャパシタ材料の新しい開発指針を提示するものである。

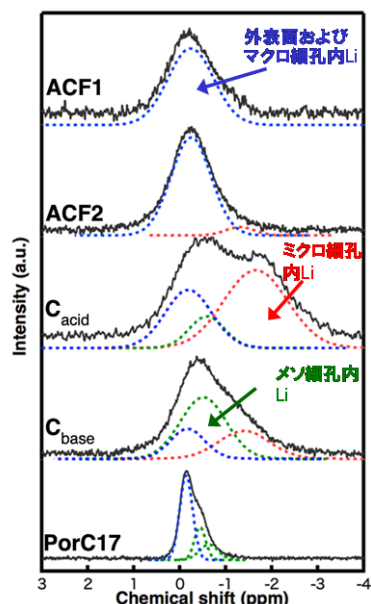


図 3 電解液含浸試料の NMR スペクトル

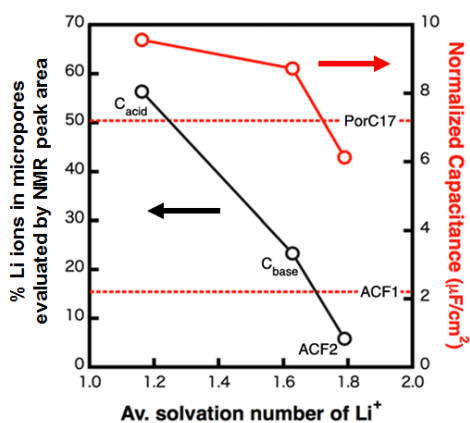


図 4 Li イオンの状態と EDL 比容量の関係

(2)新規 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ・カーボンナノ複合材料の創製と充放電特性の評価

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ は、組成式当たり 2 つの Li が充放電に関与できれば理論的には 330 mAh/g 程度の高容量が期待できる正極材料である。しかし、電気伝導性が極端に低く、また Li 脱離過程におけるアモルファス化等により、既往研究では 1 つ以上の Li が反応に関与することが困難であり、また、サイクル安定性にも乏しい状況にある。本研究では、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ナノ結晶を合成し、かつ電子伝導性を付与するためにカーボンとの新規なナノ複合体の合成を行った。図 1 に示す有機-無機ハイブリッドポリマーを Si 源およびカーボン源として用い、Mn および Li 源と溶液中混合し、焼成することにより、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ナノ結晶を生成させ、しかもカーボンとの均一な複合体を一段で合成する方法の開発に成功した。図 5 に示すように、サイズ分布がシャープな $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ナノ結晶とカーボンがナノレベルで均一に混合した 2 次構造体を得た。また、同複合体中にカーボンナノチューブ (CNT) を導入することも可能にした。さらに、有機-無機ハイブリッドポリマーの組成や焼成温度の条件によって、結晶サイズをナノレベルで厳密に制御し、カーボン含有量についても精密に制御することができた。

得られた材料について、室温条件における定電流充放電測定結果を図 6 に示す。バルク試料は、多くの導電助剤を加えているにも関わらず数十 mAh/g 程度の容量しか発現しないが、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ナノ結晶・カーボンナノ複合体 (LMS-C) は、室温において 200 mAh/g 以上の初期放電容量を示した。CNT 複合系は、226 mAh/g (組成式当たり 1.36 Li に相当) の高容量を発現するに至った。既往研究において、 40°C 以上の条件で 200 mAh/g 以上の容量を発現させた報告例が幾つかあるが、いずれも 25~30wt%のカーボン量を電極中に含み、中には放電電位が大幅に低下しているケースもある。これに対し、本研究では、電極中のカーボン含有量が 13~24.3wt%というより少ない量において高容量を発現し、し

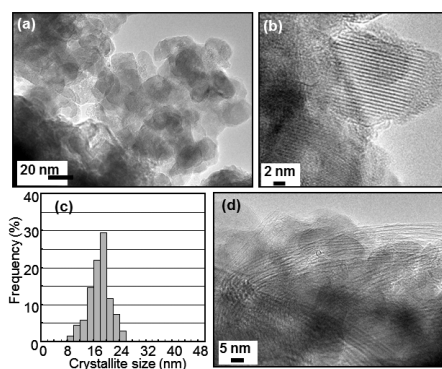


図 5 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ・カーボンナノ複合体の TEM 像;(a) LMS-C, (b)ナノ結晶の拡大像, (c) LMS の結晶サイズ分布, (d)CNT 複合体

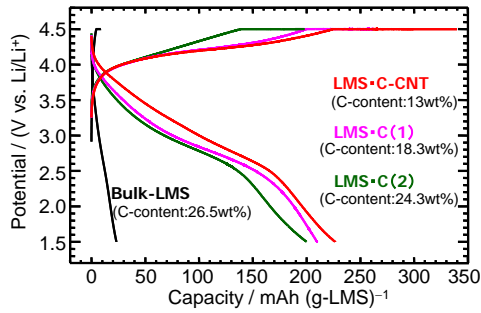


図 6 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ・カーボンナノ複合体(LMS・C), CNT 複合体(LMS・C-CNT)およびバルク体(Bulk-LMS)の定電流充放電カーブ

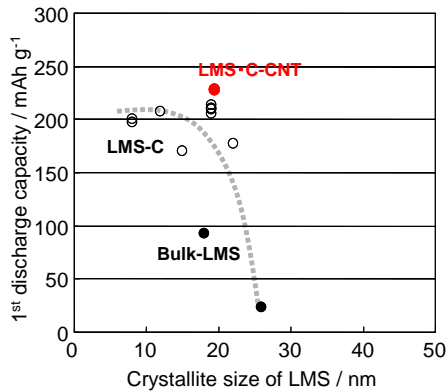


図 7 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ・カーボンナノ複合体の放電容量の LMS 結晶サイズ依存性

かも $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ で予想される平均放電電位を維持している。特に, CNT 複合系は, 関連研究の中で世界的に最高性能を示し, 階層的な電子伝導パス形成が有効であることを示している。また, 放電容量の LMS 結晶サイズ依存性を図 7 に示すが, 20 nm 以下の LMS 結晶サイズが高容量発現に有効であることも明らかとなった。

さらに, LMS・C の充放電特性向上を目指して, Cr や B のドーパ試料を合成した。Cr ドーパ試料は, 未ドーパ試料と比べて容量は同程度か減少する傾向があるものの, サイクル安定性が向上することがわかった。また Cr と B を同時にドーパした試料では, 未ドーパ試料に比べて容量が大幅に増大した。一方, サイクル特性はむしろ低下した。そこで, 未ドーパ試料において容量増大やサイクル特性向上に有効であったカーボンナノチューブを Cr・B 同時ドーパ試料に複合化させたところ, さらに容量が増大し, またサイクル特性を向上させることがわかった。結果的に, CNT 複合 Cr&B ドーパ LMS・C において, 264 mAh/g まで容量を向上させることに成功した。

(3)新規 Si/多孔カーボン複合材料の創製と充放電特性の評価

Si と Li イオンの合金・脱合金化反応は理論的に 4200 mAh/g の非常に高い容量が期待

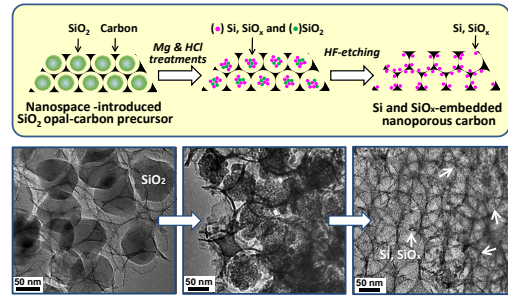


図 8 Si/多孔カーボンナノ複合体の合成スキームと各過程での生成物の TEM 像

されることより, Si 負極材料の開発が活発に研究されている。しかしながら, 同反応で生じる大きな体積変化に伴う電極構造崩壊(微粉化, 欠落など)により, 充放電サイクル安定性に乏しく, 未だ十分な解決がなされていない。本研究では, ナノ多孔カーボン細孔内への Si ナノ結晶を析出させ, ナノ空間反応場を利用することにより, サイクル安定性の向上を検討した。

図 8 に合成スキームおよび各過程での生成物の TEM 像を示す。ナノ多孔カーボンの前駆体である SiO_2 コロイド結晶・カーボン複合体中の SiO_2 を予め NaOH エッチングして, 反応スペースを用意して Mg にて熱還元したところ, Si 生成が認められ, HCl および HF による後処理により副生成物や未反応の SiO_2 を除去することにより, Si+SiO₂/多孔カーボンナノ複合体を得ることに成功した。

得られたナノ複合体は, NaOH エッチング時間や後処理条件に依存して充放電特性が大きく影響されるが, 高容量発現ならびにサイクル安定性が大きく向上することを明らかにした(図 9)。さらに, Si+SiO₂/多孔カーボンナノ複合体(Mg 還元後 HCl 処理した試

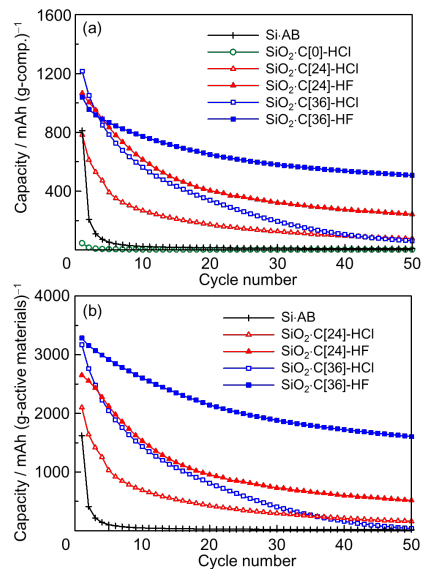


図 9 Si/多孔カーボンナノ複合体の充放電サイクル特性;(a)複合体重量当たり, (b)活物質重量当たりの特性

料: Mg-HCl, Mg 還元後 HCl 処理ついで HF 処理した試料: Mg-HCl-HF) について, 各種構造パラメータとの関係を検討した。SiO + 2Li⁺ + 2e⁻ ↔ Si + Li₂O および Si + xLi⁺ + xe⁻ ↔ Li_xSi のコンバージョン反応および合金・脱合金化反応において大きな体積変化を伴うものであるが, バッファ空間が大きいものほど高い容量やサイクル繰り返しに伴う高い容量維持率を示すことがわかった。さらに, 本系では前駆体中の SiO₂ が残存しており, 例え十分なバッファ空間を確保しても SiO や Si が反応しやすい高分散状態で担持されることが必要であることがわかった。

<引用文献>

① J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P.L. Taberna and P. Simon, *Science*, **313**, 1760 (2006)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① H. Tabuchi, K. Urita, I. Moriguchi, Effect of carbon nanospace on charge-discharge properties of Si and SiO_x nanoparticles-embedded nanoporous carbons, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **88**, pp.1378-1384 (2015). 査読有
DOI: 10.1246/bcsj.20150228
- ② X. Zhang, K. Urita, I. Moriguchi, D. M. Tartakovsky, Design of Nanoporous Materials with Optimal Sorption Capacity, *Journal of Applied Physics*, **117** (24), pp.244304-1 - 244304-8 (2015). 査読有
DOI: 10.1063/1.4923057
- ③ 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**(1), pp.23-25 (2015). 査読有
DOI: 10.1246/cl.140862
- ④ I. Moriguchi, Nanostructure-controlled Materials for Electrochemical Charging-discharging, *Chem. Lett. Highlight Review*, **43**(6), pp.740-745 (2014). 査読有
DOI: 10.1246/cl.140173
- ⑤ 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** (4), pp.3614-3619 (2014). 査読有
DOI: 10.1021/nn500169k
- ⑥ 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** (28), pp. 2939-2941 (2013). 査読有
DOI: 10.1039/c3cc40673c

[学会発表] (計 18 件)

- ① 森口 勇, リチウムイオン電池からナトリウムイオン電池へ, NPO サンスイ特別講演会, 2016 年 2 月 25 日, 「ホテルセントヒル長崎 (長崎県・長崎市)」, 招待講演
- ② 森口 勇, 蓄電デバイスの高性能化に向けた電極材料ナノ構造制御, 第 54 回セラミックス基礎科学討論会, 2016 年 1 月 8 日, 「アバンセ (佐賀県・佐賀市)」, 招待講演
- ③ I. Moriguchi, NANOSCALE STRUCTURE CONTROL OF ELECTRODE MATERIALS FOR ENERGY STORAGE DEVICES, Chikushi Forum of Environmental and Energy Science, 2015 年 10 月 9 日, 「九州大学 (福岡県・春日市)」, 招待講演
- ④ 森口 勇, 尾郷 航, 柴田一平, 瓜田幸幾, Li₂MnSiO₄ ナノ結晶・カーボン複合体への異種元素ドーピング効果, 2015 年電気化学秋季大会, 2015 年 9 月 11 日, 「埼玉工業大学 (埼玉県・深谷市)」
- ⑤ 藤田浩介, 瓜田幸幾, 森口 勇, EDLC 特性を向上させる炭素電極細孔の提案, 2015 年電気化学秋季大会, 2015 年 9 月 11 日, 「埼玉工業大学 (埼玉県・深谷市)」
- ⑥ 森口 勇, ナノ物質空間制御と電気化学機能, 触媒学会西日本支部第 53 回触媒研究懇談会, 2015 年 7 月 25 日, 「ANA グランドホテル長崎グラバーヒル (長崎県・長崎市)」, 招待講演
- ⑦ 森口 勇, ナノ物質空間制御による充放電機能の向上, 第 52 回化学関連支部合同九州大会, 2015 年 6 月 27 日, 「北九州国際会議場 (福岡県・北九州市)」, 招待講演
- ⑧ 藤田浩介, 瓜田幸幾, 森口 勇, EDLC 特性向上に向けたカーボン電極細孔構造の解明, 第 52 回化学関連支部合同九州大会, 2015 年 6 月 27 日, 「北九州国際会議場 (福岡県・北九州市)」
- ⑨ 尾郷 航, 鶴戸泰介, 青野慎太郎, 瓜田幸幾, 森口 勇, Mn シリケート系正極材料の異種元素ドーピングによる特性向上, 第 55 回電池討論会, 2014 年 11 月 21 日, 「国立京都国際会館 (京都府・京都左京区)」
- ⑩ 瓜田幸幾, 井手望水, 磯部晃輔, 小西優子, 吉田将之, 森口 勇, 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 年 9 月 27 日,

- 「北海道大学（北海道・札幌北区）」
- ⑪ 田渕 光, 中村剛史, 瓜田幸幾, 森口 勇, Si 系活物質の充放電特性へのカーボン細孔構造の影響, 2014 年電気化学秋季大会, 2014 年 9 月 27 日, 「北海道大学（北海道・札幌北区）」
 - ⑫ I. Moriguchi, W. Ogo, T. Tsurudo, S. Aono, K. Urita, Charge-Discharge Properties of Homogeneous Nanocomposites of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and Carbon, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2014 年 9 月 2 日, 「Lausanne (Switzerland)」
 - ⑬ 森口 勇, ナノ多孔カーボンの創製と電気化学特性, 黒鉛化合物研究会, 2014 年 6 月 16 日, 「グランドホテル長崎グラバーヒル（長崎県・長崎市）」, 招待講演
 - ⑭ 鶴戸泰介, 青野慎太郎, 瓜田幸幾, 森口 勇, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ・カーボン均一ナノ複合体の充放電特性, 第 54 回電池討論会, 2013 年 10 月 8 日, 「大阪国際会議場（大阪府・北区）」
 - ⑮ 尾郷 航, 青野慎太郎, 鶴戸泰介, 瓜田幸幾, 森口 勇, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ・カーボンナノ複合体の充放電特性の向上, 2013 年電気化学秋季大会, 2013 年 9 月 27 日, 「東京工業大学（東京都・目黒区）」
 - ⑯ I. Moriguchi, Anomalous EDLC Property of Microporous Carbons, 11th International Conference on the Fundamentals of Adsorption (FOA11), 2013 年 5 月 22 日, 「Baltimore (USA)」 Plenary Lecture
 - ⑰ I. Moriguchi, Nanostructured Electrode Materials for Energy Storage Devices, Joint Seminar of KB-CSJ and BB-KCS, 2013 年 5 月 13 日, 「Pukyong (Korea)」 招待講演
 - ⑱ I. Moriguchi, Homogeneous Nanocomposites of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and Carbons as a Potential Li-ion Battery Cathode Material, 固体イオニクス国際会議 SSI-19, 2013 年 5 月 6 日, 「国立京都国際会館（京都府・京都左京区）」

〔その他〕

長崎大学学術研究リポジトリ
<http://naosite.lb.nagasaki-u.ac.jp/dspace/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森口 勇 (MORIGUCHI, Isamu)
長崎大学・工学研究科・教授
研究者番号：40210158

(2) 研究分担者

瓜田 幸幾 (URITA, Koki)
長崎大学・工学研究科・助教
研究者番号：40567666