

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870385

研究課題名(和文)ナトリウムの炭素ナノ細孔への吸蔵機構の解明

研究課題名(英文)Study of intercalation mechanism and state of sodium into nanopores in carbon materials

研究代表者

後藤 和馬 (GOTOH, KAZUMA)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：20385975

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナトリウムイオン電池負極炭素に導入されたナトリウムの吸蔵状態や吸蔵サイトについて固体核磁気共鳴(NMR)を用いて明らかにした。リチウムでは容量(吸蔵量)の得られない1600以上の温度で焼成した無定形炭素でもナトリウムでは高容量が得られる理由について、ナトリウムの炭素内でのクラスターモデルを用いて説明できた。また、黒鉛層間にナトリウムと共挿入された有機分子の動的挙動を解明した。

研究成果の概要(英文)：The state of sodium and the structure of adsorption sites in carbon electrode of sodium ion battery were studied using solid state nuclear magnetic resonance. Our new model of sodium storage can explain why many sodium ions are doped into non-graphitizable carbon produced by heat treatment over 1600 degree C. The dynamic behavior of organic molecules co-intercalated with sodium in graphite was also revealed.

研究分野：物理化学，無機工業材料，ナノ材料化学

キーワード：固体NMR 炭素材料 ハードカーボン ナトリウムイオン電池 リチウムイオン電池 黒鉛層間化合物
ナトリウムクラスター 分子ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

炭素材料の一種である黒鉛は炭素の六角網面からなるシート(グラフェン)が積層した層状構造を持つ。この黒鉛の層間には電気化学的にリチウムを挿入できるため、黒鉛はリチウムイオン電池の負極物質として広く用いられている。一方で、ナトリウムはリチウムと異なり黒鉛に直接は挿入されないため、ナトリウムイオン電池負極に炭素を利用する場合にはハードカーボンと呼ばれる無定形炭素や溶媒との共挿入現象を用いる必要がある。2011年にハードカーボンを負極に用いた高容量かつ優れた繰り返し充放電特性を持つナトリウムイオン電池を本研究申請者とその共同研究グループが報告して以来、ポストリチウムイオン電池としてのナトリウムイオン電池の実用化が現実化してきている。しかし、本研究開始前(2013年)時点では、ナトリウムのハードカーボンへの吸蔵様式がリチウムとは異なることは理解されていたものの、ナトリウムの挿入状態についてはほとんどわかっていなかった。本研究実施者は、ナトリウム電池が実用化されるためにはナトリウムの状態把握が不可欠であるにもかかわらず、各種ハードカーボンをはじめとする炭素材料へのナトリウムの吸蔵メカニズムの理解や吸蔵状態の分析がいまだ不十分であるという当時の現状に堪がみ、多量子遷移磁気共鳴(NMR)法を用いたナトリウムの状態研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では、多量子遷移マジック角回転(Multiple Quantum Magic Angle Spinning; MQMAS) NMRなどの高度な固体NMR解析手法を用いることで、無定形炭素にドーブされたナトリウムの吸蔵状態や吸蔵サイトを明らかにし、電池としての充放電挙動や可逆容量との関係を解明することを目的とした。また、各種アルカリ金属が導入された炭

素化合物の状態分析を行い、炭素内のグラフェン層とアルカリ金属、および有機分子間の相互作用を考察し、新規な磁性や電気的物性の変化を引き起こす化合物を探索することをもう一つの目的とした。

3. 研究の方法

ナトリウムの安定核種 ^{23}Na (天然存在比100%) はスピン $3/2$ であり核四極子をもつため、通常の固体高分解能 NMR 測定ではスペクトルの尖鋭化が十分になされないだけでなく、ピークの位置も磁場により大きくずれる。MQMAS 法は、多成分が重なった複雑なスペクトルについて、二次元スペクトルから各成分の等方的な化学シフト値を明らかにすることができる。本研究では MQMAS 法をはじめとする固体高分解能 NMR を用いて、ハードカーボンにおけるナトリウムの状態を詳細に観測し、充放電挙動との関係を考察した。さらに計算化学の専門家と連携し、ハードカーボンの内部細孔におけるリチウムおよびナトリウムの吸蔵状態についての計算を行い、NMR の結果と合わせて新たなアルカリ金属イオンの吸蔵モデルを構築した。

ナトリウムは単独では黒鉛に導入されないが、特定の有機分子(アミン, エーテル等)とは共挿入され三元系(金属-有機物-炭素)黒鉛層間化合物(GIC)を形成する。本研究では、このような三元系GICでのNa, Li, Kなどの金属、および共挿入している有機溶媒(一部重水素置換)を、 ^{23}Na や ^7Li , および ^1H , ^2H 核の固体NMR測定により調べた。

4. 研究成果

ハードカーボンのナトリウム吸蔵量が最も多くなるのは1600程度の高温で焼成した場合であり、リチウムクラスターが生じて(リチウムの)吸蔵量が最大となる1100~1300の熱処理炭素と異なることを示した。

1500 以上で熱処理されたハードカーボンではリチウムの吸蔵は少なくその吸蔵状態の変化もあまり見られないが、ナトリウムの場合には吸蔵様式が大きく変化し、1600 から 2000 の間でナトリウムの吸蔵量が急減した。²³Na MQMAS NMR で Na 導入ハードカーボンの測定を行ったところ、1600 で熱処理されたハードカーボンでは複数のナトリウム吸蔵サイトが確認できたが、2000 熱処理ハードカーボンでは吸蔵サイトはほぼ単一となった。これは、炭素の高温熱処理による格子欠損の減少の効果と説明づけられた。

今まで、1500 以上で熱処理されたハードカーボンにリチウムがあまり吸蔵されないのは、内部細孔につながる通路が高温での熱処理で塞がれるからであると解釈されてきたが、1600 以上で熱処理されたハードカーボンで Na がリチウムよりも多く吸蔵されることから、この解釈は成り立たない。本研究で密度汎関数法による計算により炭素膜上でのリチウムおよびナトリウムの安定構造を求めたところ、リチウムは炭素膜上に 2 量体もしくは 4 量体として存在するが、ナトリウムの多くは 3 量体の三角形クラスターとして炭素膜に垂直に存在することが明らかとなった。リチウムは小さな細孔では凝集し容易に半金属クラスターを形成できるが、1500 以上で生成されるような大きな細孔では金属クラスターのサイズが大きくなりすぎるため、電位的に 0 V 以下の状態であると考えられる金属粒子を形成しにくく、内部細孔表面に沿う形で存在する。これに対し、ナトリウムは小さな細孔では三角形クラスターが安定に存在できるだけの空間がないため吸蔵量が増えないが、1600 程度で形成される大きな細孔では三角形クラスターが存在できるようになり、吸蔵量が増えるものと考えられる。炭素が高温で熱処理された場合は、大きな細孔の数自体の減少が起こるため、ナトリウムの容量の縮小が生じるものと

解釈された。これらの結果について、論文として報告した(発表論文)

また、ナトリウムが各種有機分子の重水素化物(エチレンジアミン・テトラヒドロフラン・ジグライム等)と黒鉛層間に共挿入された三元系 GIC を溶液法にて作製した。このサンプルの²³Na および²H 固体 NMR 測定から、アルカリ金属イオンや有機分子の層内での構造および動的挙動を明らかにし、論文として報告した(発表論文)。ジグライムなどの分子は 200 K 以下の低温では分子全体がほぼ固定された状態で Na に配位しているが、室温では弱くナトリウムに配位しながら、かなり自由な回転運動をしていることがわかった。

以上の研究から、ナトリウムイオン電池負極として利用可能な無定形炭素および黒鉛層間化合物におけるナトリウムの状態を明らかにするという目的を十分に達成することができた。本研究は 2017 年度以降もさらに進展し、新規科研費採択課題(基盤研究 C: 高容量 / 高速充放電ナトリウムイオン電池を実現する負極炭素構造の解明、代表: 後藤和馬)として研究が続けられている。新たな研究では、本研究で明らかになった吸蔵モデルに基づき、ナトリウムイオン電池負極炭素の容量向上の鍵を握る内部ディフェクト空間やヘテロ原子導入サイト近傍でのナトリウムイオンの挙動を明らかにし、高容量を実現する吸蔵サイトの解明・高速充放電を実現するメカニズムの提唱を行うことを目的としている。電池電極材料についての磁気共鳴測定技術についても飛躍的な高度化を図り、今後も日本の電池の開発研究に基礎化学的視野および電池評価技術の視点から大きく貢献していく。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

Show stabilization of Si-Li alloys formed during charge and discharge of a Si-C

mixed electrode studied by in situ solid-state ^7Li nuclear magnetic resonance spectroscopy

J. Arai, K. Gotoh, R. Sayama and K. Takeda
J. Electrochem. Soc., **164**, A6334-A6340 (2017).
10.1149/2.0541701jes
査読有

Enhanced Li-ion accessibility in MXene titanium carbide by steric chloride termination

S. Kajiyama, L. Szabova, H. Iinuma, A. Sugahara, K. Gotoh, K. Sodeyama, Y. Tateyama, M. Okubo and A. Yamada
Adv. Energy Mater., 1601873_1-8 (2017).
10.1002/aenm.201601873
査読有

Structure and dynamic behavior of Na-diglyme complex in the graphite anode of sodium ion battery by ^2H nuclear magnetic resonance

K. Gotoh, H. Maruyama, T. Miyatou, M. Mizuno, K. Urita, and H. Ishida
J. Phys. Chem. C, **120**(49), 28152-28156 (2016).
10.1021/acs.jpcc.6b10962
査読有

Combination of solid state NMR and DFT calculation to elucidate the state of sodium in hard carbon electrodes

R. Morita, K. Gotoh, M. Fukunishi, K. Kubota, S. Komaba, T. Yumura, N. Nishimura, K. Deguchi, S. Ohki, T. Shimizu and H. Ishida
J. Mater. Chem. A, **4**, 13183-13193 (2016).
10.1039/C6TA04273B
査読有

Sodium-ion intercalation mechanism in MXene nanosheets

S. Kajiyama, L. Szabova, K. Sodeyama, H. Iinuma, R. Morita, K. Gotoh, Y. Tateyama, M. Okubo and A. Yamada
ACS Nano, **10**, 3334-3341 (2016).
10.1021/acsnano.5b06958
査読有

Arrangement and dynamics of diamine, etheric, and tetraalkylammonium intercalates within graphene or graphite oxide galleries by ^2H NMR

K. Gotoh, C. Sugimoto, R. Morita, T. Miyatou, M. Mizuno, W. Sirisaksoontorn, M. M. Lerner, and H. Ishida
J. Phys. Chem. C, **119**, 11763-11770 (2015).
10.1021/acs.jpcc.5b03016
査読有

In situ solid state ^7Li NMR observations of lithium metal deposition during overcharge in lithium ion batteries

J. Arai, Y. Okada, T. Sugiyama, M. Izuka, K. Gotoh, and K. Takeda
J. Electrochem. Soc., **162**, A952-A958 (2015).
10.1149/2.0411506jes
査読有

In situ ^7Li nuclear magnetic resonance study of the relaxation effect in practical lithium ion batteries

K. Gotoh, M. Izuka, J. Arai, Y. Okada, T. Sugiyama, K. Takeda, and H. Ishida
Carbon, **79**, 380-387 (2014).
10.1016/j.carbon.2014.07.080
査読有

〔学会発表〕(計 33 件)

招待講演・依頼講演

1. 固体 NMR による酸化グラフェン及び関連物質の研究

2016 年 12 月 16 日, 第 7 回酸化グラフェン研究会, 姫路 (姫路商工会議所)

2. NMR を用いた電気化学系材料の評価

2016 年 11 月 15 日, 電気化学セミナー4「研究・開発のための電気化学測定法」, 東京 (東京理科大)

3. ナトリウム電池負極に挿入された Na イオンの状態研究

2016 年 10 月 20 日, 固体 NMR・材料フォーラム, 金沢 (金沢商工会議所会館)

4. 炭素材料の固体多核 NMR による分析

2016 年 5 月 13 日, 高分子学会 NMR 研究会, 鶴見 (理研)

5. NMR によるリチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池材料の分析

2015 年 11 月 26 日, 平成 27 年度東海化学工業会セミナー「二次電池の現状と将来」, 名古屋 (今池)

6. 炭素・電池材料の固体 NMR

2015 年 11 月 15 日, 2015 日本化学会中国四国支部大会 若手セッション依頼講演, 15EX07, 岡山 (岡山大)

7. 磁気共鳴法でみる二次電池負極用炭素材料の内部構造

2015 年 2 月 13 日, 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「エネルギー分野で期待される炭素材料」, 寝屋川 (大阪電通大)

8. <Keynote Lecture> Li storage and Na storage in carbon materials analyzed by solid state NMR
Kazuma Gotoh
2014年12月10日, 第41回炭素材料学会年会, 3B01 (英語セッション), 福岡 (大野城まどかぴあ)

一般講演発表

9. *in situ* Li NMR による Si 含有黒鉛負極の構造変化の観察
佐山瞭, 後藤和馬, 新井寿一, 中東里英, 武田和行, 石田祐之
2016年12月8日, 第43回炭素材料学会年会, 2A03, 千葉 (千葉大)

10. ^2H NMR による黒鉛層間エーテル分子の構造および動的挙動の解析
後藤和馬, 丸山寿史, 森田凌平, 水野元博, 宮東達也, 瓜田幸幾, 石田祐之
2016年11月16日, 第55回 NMR 討論会, P-66, 広島 (広島国際会議場)

11. 固体 NMR および DFT 計算による二次電池負極炭素中のリチウムおよびナトリウムの状態分析
森田凌平, 後藤和馬, 福西美香, 久保田圭, 駒場慎一, 西村直人, 湯村尚史, 出口健三, 大木忍, 清水禎, 石田祐之
2016年11月16日, 第55回 NMR 討論会, P-64, 広島 (広島国際会議場)

12. ジグライムが挿入された三元系黒鉛層間化合物の固体 NMR を用いた解析
丸山寿史, 後藤和馬, 水野元博, 宮東達也, 瓜田幸幾, 石田祐之
2016年11月10日, 第30回日本吸着学会研究発表会, P-04, 長崎 (長崎大)

13. *in situ* Li NMR を用いた Si - 炭素負極の過充電状態の精密分析
佐山瞭, 後藤和馬, 新井寿一, 中東里英, 武田和行, 石田祐之
2016年10月21日, 第60回固体 NMR・材料フォーラム, P5, 金沢 (金沢商工会議所会館)

14. Structure and dynamics of diglyme molecules in graphene layers with sodium ion studied by ^2H NMR
K. Gotoh, H. Maruyama, T. Takizawa, R. Morita, T. Miyatou, M. Mizuno, K. Urita and H. Ishida
12, July 2016, Carbon 2016, O6-2, State College, USA.

15. A study of quasi-metallic lithium/sodium cluster in negative electrode materials for secondary battery using solid state NMR and DFT calculation

R. Morita, K. Gotoh, M. Fukunishi, M. Dahbi, K. Kubota, S. Komaba, N. Nishimura, T. Yumura, K. Deguchi, S. Ohki, T. Shimizu and H. Ishida
13, July 2016, Carbon 2016, P3-17, State College, USA.

16. リチウムイオン電池の負極表面における電解液の分解の評価
佐山瞭, 後藤和馬, 仁科勇太, 石田祐之
2015年12月14日, 第5回酸化グラフェンシンポジウム, 岡山 (岡山大)

17. 炭素平面上におけるアルカリ金属原子の安定配置に関する密度汎関数法計算
西村直人, 湯村尚史, 後藤和馬, 若杉隆
2015年12月2日, 第42回炭素材料学会年会, 1A14, 大阪 (関西大)

18. 高温・低温焼成スクロース由来炭素へのナトリウム吸蔵と固体 NMR による分析
森田凌平, 後藤和馬, 久保田圭, 福西美香, 駒場慎一, 湯村尚史, 石田祐之
2015年12月2日, 第42回炭素材料学会年会, 1A13, 大阪 (関西大)

19. 黒鉛層間にアルカリ金属と共挿入された有機分子の運動状態解析
後藤和馬, 杉本千佳, 丸山寿史, 瀧澤智昭, 宮東達也, 水野元博, 石田祐之
2015年11月19日, 第29回日本吸着学会研究発表会, 1-02, 徳島 (徳島大)

20. 有機溶媒中での反応を利用した新規黒鉛層間化合物の合成と構造研究
丸山寿史, 瀧澤智昭, 後藤和馬, 石田祐之
2015年11月14日, 2015年日本化学会中国四国支部大会, 15P01, 岡山 (岡山大)

21. リチウムイオン電池の負極表面における電解液の分解の評価
佐山瞭, 後藤和馬, 仁科勇太, 定井麻子, 三根生晋, 石田祐之
2015年11月14日, 2015年日本化学会中国四国支部大会, 15EG01, 岡山 (岡山大)

22. スクロース由来ハードカーボン中のナトリウムの NMR による状態分析
森田凌平, 後藤和馬, 久保田圭, 福西美香, 駒場慎一, 出口健三, 大木忍, 清水禎, 石田祐之
2015年11月14日, 2015年日本化学会中国四国支部大会, 14SC02, 岡山 (岡山大)

23. *in situ* Li NMR による Si 含有炭素負極および電解質の精密分析
佐山瞭, 後藤和馬, 新井寿一, 中東里英, 武田和行, 石田祐之

2015年10月22日,第58回固体NMR・材料フォーラム,P5,高知(高知大)

24. リチウムイオン電池の負極表面における電解液の分解の評価

佐山瞭,後藤和馬,仁科勇太,定井麻子,三根生晋,石田祐之

2015年8月10日,第53回炭素材料夏季セミナー,東京(千葉工大ソラマチキャンパス)

25. Observations of adsorbed ions or molecules in carbon materials using solid state NMR

K. Gotoh

19-21 July 2015, 5th German-Japanese Joint Symposium on Carbon Materials, Freiberg, Germany.

26. Analysis of sodium ion stored in hard carbon using solid state Na NMR

K. Gotoh

12-17, July 2015, Carbon 2015, Dresden, Germany.

27. 高温熱処理炭素に吸蔵されたナトリウムの固体NMRによる状態分析

森田凌平,後藤和馬,久保田圭,福西美香,駒場慎一,出口健三,大木忍,清水禎,石田祐之

2015年5月22日,第57回固体NMR・材料フォーラム,P1,鶴見(理研)

28. 黒鉛層間にインターカレートされた重水素化有機分子の ^2H NMRによる運動状態解析

杉本千佳,後藤和馬,宮東達也,水野元博,石田祐之

2015年5月22日,第57回固体NMR・材料フォーラム,P2,鶴見(理研)

29. 高温熱処理炭素に吸蔵されたナトリウムの固体NMRによる状態分析

森田凌平,後藤和馬,久保田圭,福西美香,駒場慎一,出口健三,大木忍,清水禎,石田祐之

2015年3月26日,日本化学会第95春季年会,1A6-55,船橋(日本大学)

30. 層状化合物MXene Ti_3C_2 のナトリウムイオン電極特性

梶山智司,飯沼広基,森田凌平,後藤和馬,大久保将史,山田淳夫

2015年3月17日,電気化学会第82回大会(横浜国立大),3J22,横浜(横浜国立大)

31. 三元系黒鉛層間化合物の ^2H NMRによる状態分析

杉本千佳,後藤和馬,宮東達也,水野元博,石田祐之

2014年12月8日,第41回炭素材料学会年会,PI33,福岡(大野城まどかぴあ)

32. *in situ* Li NMRを用いたリチウムイオン実電池の負極内リチウムの観察

後藤和馬,伊塚美里,杉山照泰,中東里英,新井寿一,武田和行,石田祐之

2014年11月21日,第55回電池討論会,3F24,京都(京都国際会館)

33. *in situ* Li NMRによるリチウムイオン電池の過充電状態の解析

伊塚美里,後藤和馬,杉山照泰,中東里英,新井寿一,武田和行,石田祐之

2014年11月6日,第53回NMR討論会,P69,大阪(大阪大学)

〔図書〕(計2件)

1) 後藤和馬

『NMR分光法』(阿久津秀雄,嶋田一夫,鈴木榮一郎,西村善文編)

講談社サイエンティフィック

第6章“物質科学への展開”(p199~p210)執筆担当

(2016年4月発刊)

2) 後藤和馬

『ナトリウムイオン2次電池の開発と最新技術』(岡田重人,駒場慎一,山田淳夫編)

技術教育出版社

第5章第2編“NMRによる2次電池の計測”(p263~p299)執筆担当

(2015年11月発刊)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

後藤 和馬 (GOTOH, Kazuma)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号: 20385975

(4) 研究協力者

・駒場 慎一 (KOMABA, Shinichi)

東京理科大学・理学部・教授

・清水 禎 (SHIMIZU, Tadashi)

物質材料研究機構・強磁場ステーション長

・湯村 尚史 (YUMURA, Tadashi)

京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授

・Michael M. Lerner

オレゴン州立大学(米国)・化学科・教授