

Accounts of Materials & Surface Research

Enhancement of Li-ion battery electrode performance by the assistance of carbon nanopores

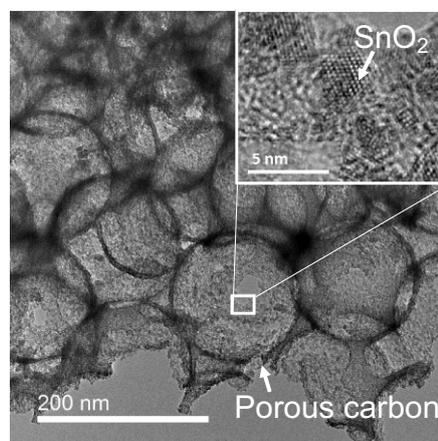
Hiroo Notohara, Koki Urita, Isamu Moriguchi*

Graduate School of Engineering, Nagasaki University

1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, Japan

mrgch@nagasaki-u.ac.jp

Due to the widespread of battery application, the high-capacity and stable secondary batteries are extensively developed. Alloy/dealloying reaction and conversion reaction-based active materials have a higher theoretical capacity than that of conventional Li-intercalation electrode materials, and it is expected the application to high-capacity batteries. However, due to structural changes such as volume expansion and phase separation associated with the reactions, the cycle performances are extremely low. To solve this problem, the confinement of the active material in nanoporous carbon is effective to improve the charge-discharge properties. We review herein preparation and electrochemical properties of active material-embedded porous carbon composites as well as structural optimization for the electrodes of Li, Na-ion batteries and all-solid-state batteries.



Keyword: nanoporous carbon, lithium-ion battery, all-solid-state battery

Hiroo Notohara is an assistant professor at Nagasaki University. He received his Ph.D. in Engineering from Nagasaki University under direction of Prof. Isamu Moriguchi in 2021. His recent research focuses on the nanocomposite materials for lithium-ion batteries.

Koki Urita earned his PhD in Chemistry in 2008 from Chiba University. He has studied TEM observation technique under Dr. Suenaga and Dr. Hashimoto at AIST (2004-2006). He joined in Prof. Moriguchi's group studying battery related materials at Nagasaki University as an Assistant Professor (2009-2013) and was promoted to Associate Professor (2019-). He has spent in Prof. Simon's group at Paul Sabatier University (France) as a visiting researcher (2013). One of his current projects is directly to clarify charge/discharge mechanisms in porous carbon materials. Find his works in more details at <https://researchmap.jp/read0150871>.

Isamu Moriguchi is a professor at Nagasaki University. He received B. Eng. and M. Eng. in 1986 and 1988, respectively, from Kyushu University. He also received Ph.D. from Nagasaki University in 1996. He worked at Nagasaki University as an assistant professor (1988-1999), an associate professor (1999-2006), and then a full professor (2006-present). His current major research interest is to develop innovative and refined materials taking advantage of nanospace and nanostructure for energy storage devices such as capacitor, lithium-ion battery, sodium-ion battery and all-solid-state battery.



カーボンナノ細孔を活用した Li イオン電池電極機能の向上

能登原 展穂, 瓜田 幸幾, 森口 勇

長崎大学大学院工学研究科

1. はじめに

電池を主電源とするデバイスは近年、小型電子機器や自動車のみならず、新幹線や航空機等の大型機器に至るまで展開されている。それに伴い、リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化に向けた研究が活発化している。エネルギー密度の大幅な向上には、既往のグラファイトや Li 遷移金属酸化物などのインターカレーションおよび Li イオン挿入・脱離反応系の電極材料に代わり、より高容量を発現できる新しい電極材料の開発が望まれている。

負極材料開発においては、黒鉛やハードカーボンなどのカーボン系材料に比べて格段に理論容量が大きい Si や Sn, P 等の合金系材料や SnO₂ 等の金属酸化物の応用が期待されている。しかしながら、これらの材料は充放電反応に伴う構造変化が激しいため、数サイクルの充放電でさえも容量が急激に低下し、充放電サイクル特性の向上が課題となっている。例えば、Sn は Li との合金・脱合金化反応に伴い 3.7 倍の体積膨張・収縮を生じ、電極材料の微粉化や集電体からの剥離により、急激な容量低下を引き起こす。SnO₂ の場合は、Li とのコンバージョン反応により Sn と Li₂O へと相分離する。この逆反応 ($\text{Sn} + 2\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^-$) は、固相間反応であるために室温では反応が遅く、一般的に不可逆反応であるため、サイクル特性の低下を引き起こす。

これらの課題に対し、活物質と導電性を有するカーボン材料との複合化により、反応可逆性を向上させる取り組みが行われている。しかしながら、単なるカーボン材料との複合化やカーボン被覆では、十分な性能を発現するには至らないことが多く、充放電に伴う構造変化が生じて電子とイオンを活物質に供給し続けることのできる電極構造設計が必要である。この様な観点より、充放電活物質の反応場として、多孔性カーボンのナノ細孔空間に着目した。本稿では、近年筆者らが取り組んで来たカーボンナノ細孔を活用した様々な電極材料について、その合成法と Li イオン、Na イオン二次電池としての充放電特性について概説する。

2. シリカオパールを鋳型とした多孔カーボン

筆者らは、シリカオパールを鋳型とした多孔カーボン^[1]をホスト材料として様々な充放電活物質/多孔カーボン複合電極材料を合成してきた。Figure 1 に多孔カーボン合成の概略図を示す。シリカコロイド分散液を遠心分離して得られるシリカオパールをフェノール・ホルムアルデヒド溶液に含浸し、シリカ粒子間隙に炭素源を導入する。樹脂化ののち、1000°C以上で焼成することで炭化を行う。さらにアルカリやフッ化水素酸により鋳型を除去することで得られる。鋳型の粒子サイズに応じて 10 nm ~ 500 nm の細孔を有するカーボン (多孔カーボンと示す)

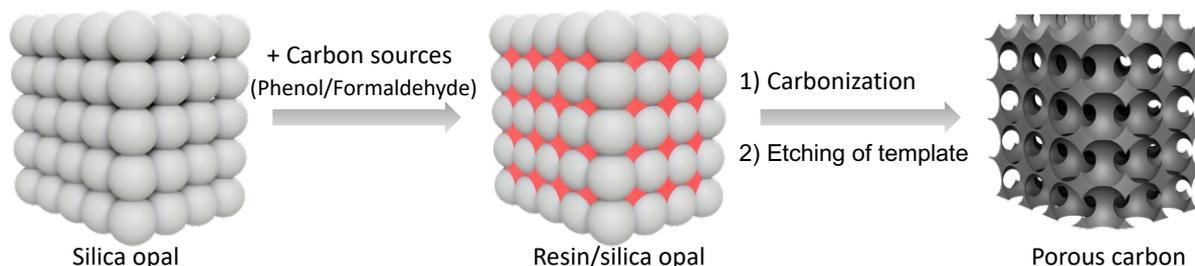


Figure 1. Schematic image of the synthesis of porous carbon.

の合成が可能である。以上より得られた多孔カーボンは細孔空間が三次元的に連結しているため、細孔内の充放電活物質には電子と Li イオンがスムーズに供給できる構造となる。

3. SnO₂/多孔性カーボン複合体の創製と充放電特性

多孔性カーボンの細孔を反応場として有効に利用するためには、カーボン細孔内に活物質が優先析出した複合体が必要である。カーボン細孔内への活物質の導入方法について、SnO₂を例に液相法と気相法の特徴について述べる。

液相法は多くの SnO₂を導入可能である。^{[2][3]}しかしながら、細孔内のみを選択的に SnO₂を導入することが困難である。また、粗大な SnO₂粒子や凝集体により細孔が閉塞し、多孔カーボンの内部空間を利用できない。Figure 2a は SnO₂・nH₂O ゴルをエタノールに分散させ、超音波分散後にろ過することで得た SnO₂/多孔カーボン複合体の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像である。SnO₂ ナノ粒子は、多孔カーボンの内部および表面に担持され、それらが凝集して存在していることがわかる。すなわち、液相法により細孔内へ SnO₂ ナノ粒子を均一に担持することは容易ではないといえる。

気相法は、活物質もしくは活物質前駆体をガス化させ、毛管凝縮を利用することで、細孔内へ試料を導入する。多孔カーボンとの複合化では、SnCl₂ と多孔カーボンの混合物をガラス管に真空封入後、SnCl₂ が蒸気化する 320°C で熱処理することで、細孔内に SnCl₂ を導入し、水洗処理、熱処理によって細孔内の SnCl₂ を加水分解し、SnO₂ へと変換することで得られる。以降、上記手法で合成された SnO₂/多孔カーボン複合体は多孔カーボンの細孔径を X nm として SnO₂/CX と表記する。X 線回折及び TEM 像 (Figure 2b) より、多孔カーボンの細孔内に粒子径 3~5 nm 程度の SnO₂ ナノ結晶が担持されていることを確認している。また、77 K における N₂ 吸着等温線は、SnO₂ の担持量の増加に伴っ

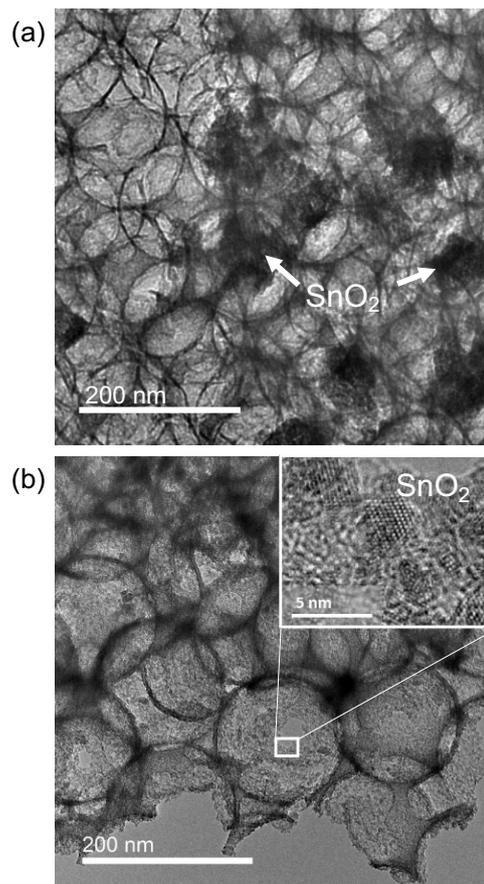


Figure 2. TEM image of SnO₂/porous carbon composite synthesized by a liquid-phase process (a) and a gas-phase process (b). The inset of (b) shows SnO₂ nanoparticles on the surface of macropores.

て、全細孔容積の減少を示した。細孔容積変化から見積もった SnO₂ の理論担持量は、TG 測定から見積もった値と一致しており、SnO₂ が多孔カーボンの細孔内に優先析出した構造であることを明らかにしている。このように、液相法と比較して気相法はカーボン細孔内への均一な活物質の導入に有効であるといえる。

リチウムイオン二次電池負極材料としての特性評価には 3 極式のビーカーセルを用いた。3 極式セルは、作用極と対極からなる 2 極式に対し、参照極の導入により正確な電位走査が可能である。作用極に SnO₂/CX と結着剤の混練物を Ni メッシュに塗布したもの、対極および参照極に金属 Li 箔を用い、電解液には 1 M LiPF₆ をエチレンカーボネートとジメチルカーボネート

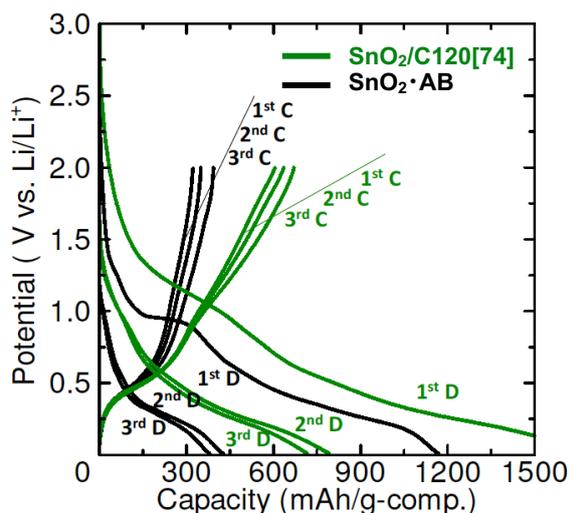


Figure 3. Charge-discharge curves during the initial three cycles of SnO₂/C120 with 74 wt% of SnO₂-loading and SnO₂·AB. The curves at the *n*th cycle are assigned as *n*th C and *n*th D for the charging and discharging processes, respectively. Reproduced with permission from ref. 5. Copyright 2016 American Chemical Society.

(EC:EMC = 1:1) 混合溶液に溶解させたものを用いた。Figure 3 に気相法で作製した SnO₂/CX と SnO₂ とアセチレンブラックの単純混合体 (SnO₂·AB) の充放電特性を示す。初回放電過程では複合体重量あたりで 1000 mAh/g 以上の放電容量を示した。これは SnO₂ や多孔カーボンと Li イオンの反応容量に加え、電解液が電極表面で還元分解されることによる分解層の形成であり、比表面積の大きな多孔カーボン複合体ではより顕著に現れる。充電過程において、0.5 V vs. Li/Li⁺ 付近の脱合金化反応 ($\text{Li}_x\text{Sn} \rightarrow \text{Sn} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$), 1.0 V vs. Li/Li⁺ 以上でのコンバージョン反応 ($\text{Sn} + 2\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^-$) による電位平坦領域が確認できる。特に SnO₂/CX ではコンバージョン反応が SnO₂ 単体と比較して顕著に現れており、一般的に不可逆とされるコンバージョン反応の可逆性が向上している。また、Figure 4 には液相法と気相法で作製した SnO₂/CX (液相法, 気相法をそれぞれ試料名の末の -l, -v で区別), SnO₂·AB の充放電容量とサイクル数の関係を示す。SnO₂/CX は

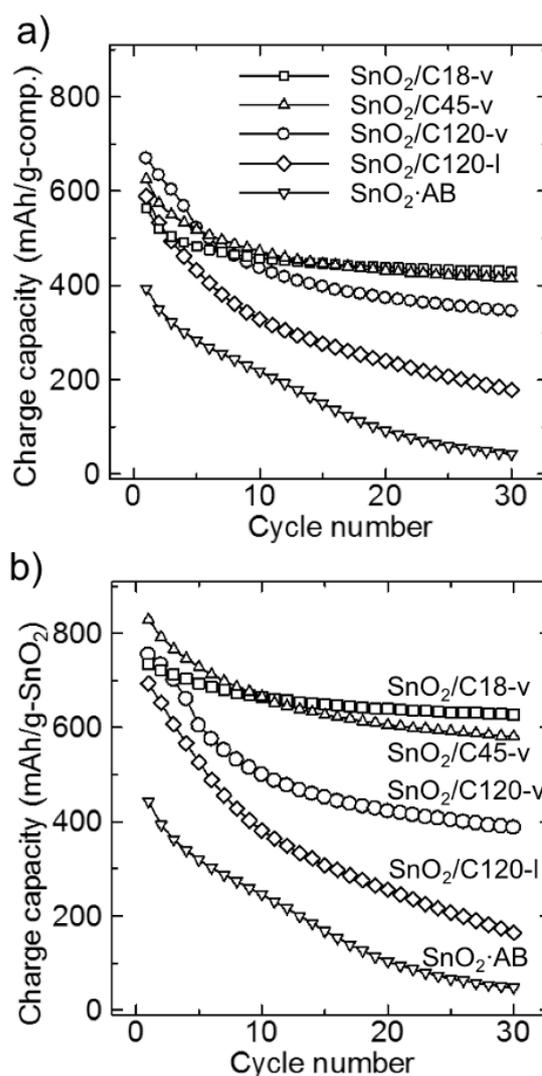


Figure 4. Cycle performance of SnO₂/CX and SnO₂·AB. The charge capacities are based on the weight of composite (SnO₂/C) materials (a) and SnO₂ (b). -v and -l indicate the sample synthesized by the gas phase method and the liquid phase method, respectively. ^[4]

SnO₂·AB と比較して、容量・サイクル特性が向上しており、複合化により SnO₂ の反応可逆性が向上していることがわかる。また、気相法で作製した複合体は液相法で作製したものよりも高容量・高サイクル特性を示し、SnO₂ のカーボン細孔内への高分散な担持が特性向上をもたらしている^[4]。

Figure 4 (b) には、複合体あたりの容量から多孔カーボンの容量を差し引いた SnO₂ あたりの充放電容量とサイクル数の関係を示す。電極性能は

複合体当りの容量を考えるが、反応物質（活物質）当りの容量評価は、電極内の活物質の反応効率を考察する上で重要である。SnO₂ 担持量や多孔カーボンの細孔サイズの充放電特性への影響として、①細孔サイズの小さい複合体ほど、②SnO₂ 体積と複合体中の細孔容積の比が 25 v/v%以下となる複合体ほど、高い充放電特性を発現することがわかった。細孔サイズが小さい場合、充放電による SnO₂ の粒子成長は抑制され、構造変化を生じても活物質を細孔内に留めることができるために電子伝導パスが維持され、高い充放電特性を示すと考えられる。また、細孔容積の影響は、SnO₂ の体積膨張が関係していると考えられる。SnO₂ は Li との反応により SnO₂ 基準で最大 4.05 倍に膨張するため、SnO₂ の体積膨張のための空間が確保できる複合体ほど高い特性を発現した。以上のように、活物質の体積膨張等の構造変化を考慮して複合体の構造を設計することで、高い充放電特性を発現可能であることが明らかとなった^[5]。同様のアプローチは Si/多孔カーボン複合材料やナトリウムイオン二次電池用電極材料としても有効であることを明らかにしている^{[6][7]}。

4. ナトリウムイオン二次電池電極材料としての P/多孔カーボン複合系電極材料

リチウムイオン電池の普及に伴い、Li 資源の価格高騰や枯渇が懸念されており、資源的に豊富なナトリウムイオン二次電池の研究が活発化している。リン (P) はリチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池の負極材料として 2596 mAh/g-P の高い理論容量を有する。しかしながら、一般的に知られる赤リンは絶縁体であり、SnO₂ や Si と同様に充放電反応に伴う体積膨張が大きく、十分な性能発現には至っていない。筆者らは、前述と同様に多孔カーボンとの複合会より P を電極材料として利用できるのではと考え、ナトリウムイオン二次電池用電極材料としての特性評価を行ってきた。

幸いなことに、P と多孔カーボンの複合化に

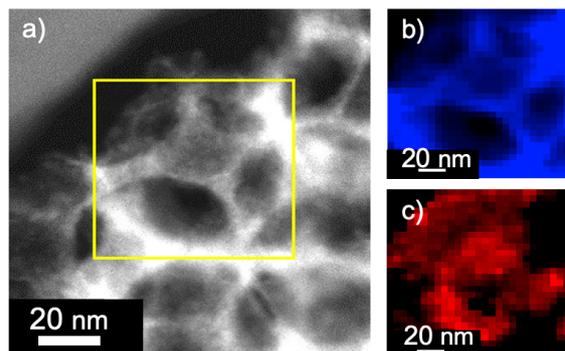


Figure 5. STEM and EELS elemental mapping images of P/C45 composite. (a) STEM image, (b) and (c) EELS elemental mapping images of carbon and phosphorous in the yellow area of (a). Reprinted with permission from Ref. 8. Copyright 2021 American Chemical Society.

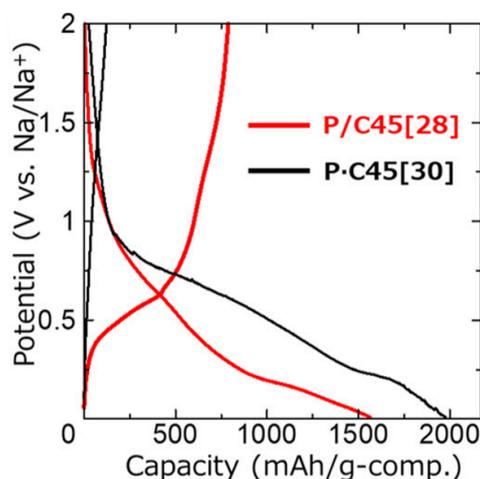


Figure 6. Initial charge-discharge curves of P/C45 (composite) and P · C45 (mixture). The numeral in the square brackets refers the wt% of phosphorous for each sample. Reprinted with permission from Ref. 8. Copyright 2021 American Chemical Society.

対しても気相法が有効であった。複合体はリンと多孔カーボンをガラス管に封入し、500°Cで熱処理することで得られる。電子エネルギー損失分光 (EELS) を併用した走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 観察 (Figure 5) や N₂ 吸着等温線測定等の構造評価から、多孔カーボンの細孔内にリンが高分散状態で担持されていることが確認できた。

ナトリウム電池の充放電特性は対極に金属ナ

トリウムを用いた2極式のハーフセルで行った。Figure 6 に充放電曲線を示す。赤リン粉末と多孔カーボンの単純混合体 (P・C45[30]) は、可逆容量が得られないのに対し、P/C45[28]複合体は、800 mAh/g 近くの可逆容量を発現した。絶縁体であるPがカーボンとの複合化により充放電反応の可逆性が向上した例である。Pのホスト材料としての細孔サイズの影響を調べるために、活性炭などのマイクロ～メソ細孔性のカーボンに対しても複合化を行ったが、可逆容量が得られない、もしくは10サイクル程度で容量が急激に低下した。一方、細孔径45, 140 nmの多孔カーボンを用いた場合には可逆容量が得られており、Pの反応場としては50 nm以上のマクロ細孔を有する材料が好ましいことが分かった。細孔サイズによる充放電特性の違いは、Pの担持状態が強く関係していると考えられる。マクロ細孔性のカーボンでは、ガス化したPが多孔カーボンの内部まで拡散し、細孔の隅々まで担持される。担持されたPの周囲には電解液がアクセスする空間が十分にあり、スムーズなNaイオンの供給やカーボン壁からの電子供給が可能となる。一方、マイクロ～メソ細孔性のカーボンでは、ガス化したPが細孔内部へ拡散しにくく、Pがカーボン細孔の入り口付近に担持されることでNaイオンの供給やカーボン壁からの電子供給が制限され、カーボン複合化の効果が十分に得られなかったと考えられる^[8]。

5. 全固体電池への展開

近年、二次電池の普及により電池の発火事故が増加している。このような観点から、不燃性の無機固体電解質を使用した全固体型電池が注目されている。電解質が液体である液系電池同様に、全固体電池においても高容量な電極活物質の利用が望まれている。全固体電池では、固体間の電子伝導パスを確保するために、固体電解質と電極活物質の緻密な界面設計が必要である。しかしながら、前述にある通り、高容量化が期待できる電極活物質は充放電過程に

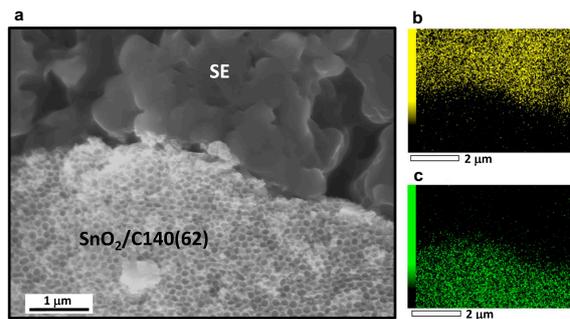


Figure 7. (a) SEM image of the interface between SE and SnO₂/C140 composite in the disassembled ASS half-cell. The half-cell was assembled by uniaxial pressing at 300 MPa. (b, c) EDS elementary mapping of sulfur (b) and tin (c) in (a).^[11]

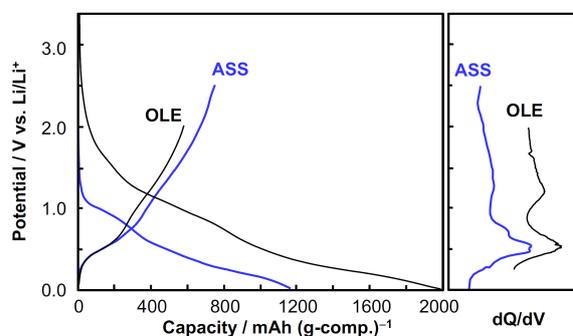


Figure 8. (a) Initial charge-discharge and dQ/dV curves of SnO₂/C140 composite in ASS and OLE systems.^[11]

において体積変化が大きく、活物質と固体電解質の緻密な接触界面をもつ電極では、活物質自体の体積膨張が制限される^[9]、もしくは固体電解質とのイオン伝導界面が崩壊する、ことで容量の低下が起こる^[10]。この課題に対して、活物質の周りに体積膨張可能な空間を確保できる活物質/CX複合電極に着目した。ここで、全固体電池は、液系と異なりカーボン細孔内に固体電解質が存在しないために、細孔内が反応空間として利用できるかが多孔カーボン利用における重要な点であった。

SnO₂/CX[w] (w: SnO₂の担持量 (wt%)) に対して、硫化物系の固体電解質 (SE) を用いた全固体ハーフセルを作製した。SE, SnO₂/CX[w]・SE混合層を300 MPaで一軸加圧成形してセルを作製した。Figure 7 に充放電前のセルを解体し

て得た作用極断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。加圧過程を伴う全固体セル作製後においても、多孔カーボンの規則的な細孔構造は保持されていることがわかる。また、同領域のエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) による元素マッピング像より、活物質由来の Sn 部に電解質由来の S が存在しないことから、SE は細孔内に存在しないことがわかった。

Figure 8 に有機電解液 (OLE) 系, 全固体電池 (ASS) 系でそれぞれ測定した充放電曲線を示す。細孔の内部にまで電解液が浸透できる有機電解液系と同様に全固体系でも SnO₂ と Li イオンの反応による電位平坦部が現れており、同程度の充電容量を示していることから、SnO₂/CX 複合体は細孔内に SE が存在しないにも関わらず、充放電可能であることを示唆している。また、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 系の正極材料と組み合わせた全固体電池プロトタイプは安定に作動し、負極材料ベースで 600 mAh/g 以上の充放電が可能であった^[11]。

電極構造と充放電特性の影響を調査すると、充放電容量は SnO₂ の担持量に強く依存することがわかった。Figure 9 に OLE 系, ASS 系で測定した初回充放電容量と複合体中の SnO₂ 担持量の関係を示す。OLE 系では、担持量 60 wt% 以下の複合体では一定の容量を発現している。一方, ASS 系では SnO₂ 担持量の増加に伴って、SnO₂ あたりの充放電容量, つまり、SnO₂ の利用率が向上した。本結果より、細孔内に電解質の存在しない ASS 系ではカーボン細孔内の Li イオンの移動が SnO₂ やその Li イオンとの反応物を介して行われていることが推察される。担持量が 70~80 wt% を超える複合体では, ASS 系, OLE 系ともに容量が低減している。N₂ 吸着測定から見積もった各複合体の空隙率は、高担持量の複合体では SnO₂ が体積膨張するための空間が十分に確保できていないことを示唆した。ASS 系・OLE 系に関わらず、容量制限が起こらない反応空間の確保が重要であるといえる。加えて、ASS 系では細孔内の Li イオンパス形成

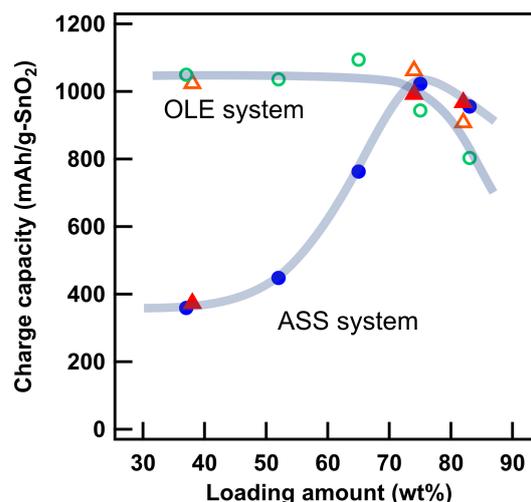


Figure 9. Relationship between initial charge capacity of SnO₂/CX[w] samples and loading amount of SnO₂ in ASS and OLE system measured in the potential range from 0.01 – 2.0 V vs. Li/Li⁺ and 50 mA/g-SnO₂. Circle and triangle symbol indicate SnO₂/C140[w] and SnO₂/C45[w], respectively. (Open: OLE system, Closed: ASS system)

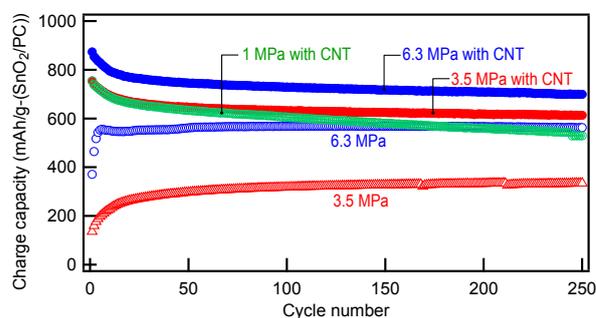


Figure 10. Cycle performance of SnO₂/C140[75] with and without mixing SWCNT in the working electrode layer. The inset values of X MPa indicate the external cell pressure during the cycling.^[14]

のための SnO₂ 担持量の制御により OLE 系を凌ぐ高い特性を発現できることが分かった^[12]。

活物質の周りに反応空間を確保した構造は、全固体電池の高容量化にとどまらず、機械的拘束圧低減にも有効であると考えられる。全固体電池では、電解質や活物質間の固体-固体接触を維持するために、電池全体の機械的な拘束を必要とする。全固体電池における拘束機構により、電池パッケージは重量化・大型化するため、

エネルギー密度の向上を妨げる要因となっている。特に、高容量な充放電活物質は体積変化による活物質・固体電解質界面の維持のために高い拘束圧が必要とされる傾向にある^[13]。一方、活物質/多孔性カーボン複合構造では、固体電解質と活物質（例えば、 SnO_2 ）間の直接的な界面が少なく、セル作製の段階でイオン伝導界面を構築すれば電池作動中の過度な機械的拘束は不要であると考えられる。導電性結着剤として単相カーボンナノチューブを導入した SnO_2/CX 電極では、市販のコインセル程度の機械的拘束下にも関わらず高容量・高サイクル特性を発現した^[14]。以上のことから、カーボン細孔空間を用いた電極設計は、従来の液系 LIB のみならず、全固体系 LIB 電極材料としても高い機能を発現することが分かった。

6. 電子顕微鏡観察によるカーボン細孔内充放電反応の観察

ナノ細孔空間への活物質の導入は充放電特性向上に有効であるが、細孔内での充放電活物質の反応については十分に調べられていない。筆者らは、多孔性カーボンとして規則的な細孔を有し、電子顕微鏡による細孔内の状態計測が容易なカーボンナノチューブ (CNT) をモデル担体とし、ナノ空間における活物質-電解質イオンの反応を追跡したのでここで紹介する。

充放電活物質としての硫黄は 1670 mAh/g-S の高い理論容量を持ち、Li イオンとの反応電位が $1.5\sim 3 \text{ V vs. Li/Li}^+$ であるため Li イオン電池の正極材料としての利用が期待されている。しかしながら、充放電の過程で生成する多硫化物が有機電解液に溶解するため、数サイクルの充放電で著しく容量が低下する。この問題の解決には、多孔カーボンの細孔内に硫黄を制約 (固定) することに効果があることが報告されている^[15]。その中でも、細孔壁からの安定化を受けやすいマイクロ細孔性カーボンとの複合化が有効とされているが^[16]、マイクロ細孔内の硫黄と Li イオンとの反応を確かめた例はない。ここでは、

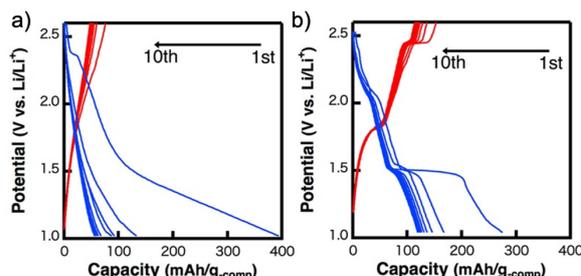


Figure 11 Charge-discharge curves of (a) $\text{S}@n\text{-CNT}$ and (b) $\text{S}@w\text{-CNT}$ from first to 10th cycles. The capacity was normalized the weight of $\text{S}@n\text{-CNT}$ on the working electrode. Reprinted with permission from Ref. 17. Copyright 2018 American Chemical Society.

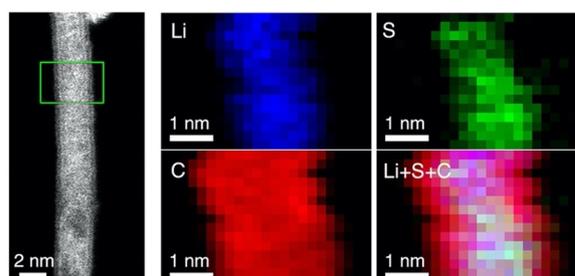


Figure 12 STEM-EELS elemental mapping images of $\text{S}@w\text{-CNT}$ after the galvanostatic initial lithiation process. The EELS elemental mapping images were acquired from the green area of the STEM image. Reprinted with permission from Ref. 17. Copyright 2018 American Chemical Society.

CNT に硫黄を導入した複合体を作製し、電気化学測定及電子顕微鏡計測により細孔内における充放電反応の進行を調べた。平均チューブ径が 0.5 nm ($n\text{-CNT}$) と 1.8 nm ($w\text{-CNT}$) の二種類の CNT に対して、硫黄を気相導入し、 CS_2 で CNT の外表面に付着したバルク状の硫黄を洗い流すことで、CNT の内部空間にのみ硫黄を導入した複合体 ($\text{S}@n\text{-CNT}$, $\text{S}@w\text{-CNT}$) を得た。構造評価より硫黄の構造は一般的なリング状の S_8 分子とは異なり、CNT の直径に応じて、一本鎖、二本鎖、または S_3 程度の少分子状・らせん状構造で存在していることがわかった。

充放電特性評価は、作用極として Ni メッシュに $\text{S}@n\text{-CNT}$ を圧着したもの、対極、参照極には金属 Li 箔を用いた 3 極式セルで行った。電

解液には 1M LiTFSI in DOL-DME を用いた。Figure 11 に充放電曲線を示す。チューブ径の細い複合体では、硫黄と Li イオンの反応に伴う電位平坦部は現れず、電気二重層容量のみを示した。チューブ径の太い複合体では、硫黄と Li イオン間の段階的な電位平坦部が確認され、S-Li の反応の進行が確認された。

CNT 内の S-Li の反応は、1 V vs. Li/Li⁺まで放電した複合体をグローブボックス内で解体し、STEM-EELS 計測を行うことで明らかとなった。チューブ径の細い S@n-CNT では放電後においても CNT の内部空間には硫黄が一本鎖、または 2 本鎖で存在しており、EELS 測定からも Li の存在は確認されなかった。一方で、チューブ径の太い S@w-CNT では放電後に Li が硫黄と同じ位置に分布しており、CNT の内部空間の硫黄が反応していることが確認された (Figure 12)。細孔空間への活物質の制約は充放電特性の向上をもたらすが、ホストとなる多孔カーボンの細孔サイズによっては充放電反応が制限されることが明らかとなった^[17]。

7. まとめと今後の展望

高容量な充放電活物質の可逆的な充放電のためのアプローチとして、カーボン細孔空間を反応場とした研究について述べた。高用量活物質と多孔性カーボンとの複合化は充放電特性の向上に有効である。しかしながら、複合体の充放電特性は多孔カーボンの細孔サイズ、活物質の担持量や担持状態に強く依存しており、材料や電解質の種類に応じて最適な電極構造を設計することが重要である。ナノ空間におけるバルクとは異なるユニークな特性発現の起源は十分に解明できておらず、充放電反応の追跡等によるナノ空間反応場の働きを解明していく。

8. 謝辞

本稿で紹介した研究は独立行政法人日本学術振興会(JSPS)「科学研究費助成事業」(基盤 B ;

18H02060), (特別研究員奨励費;20J12412), (若手研究 (A) ;16H05967) の支援を受けて実施することができました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] I. Moriguchi, F. Nakahara, H. Furukawa, H. Yamada, T. Kudo, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A221.
- [2] M. Dirican, Y. Lu, Y. Ge, O. Yildiz, X. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 18387.
- [3] J. Górka, L. Baggetto, J. K. Keum, S. M. Mahurin, R. T. Mayes, S. Dai, G. M. Veith, *J. Power Sources* **2015**, *284*, 1.
- [4] S. Oro, K. Urita, I. Moriguchi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7143.
- [5] S. Oro, K. Urita, I. Moriguchi, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 25717.
- [6] H. Tabuchi, T. Nakamura, K. Urita, I. Moriguchi, *Chem. Lett.* **2014**, *44*, 23.
- [7] H. Tabuchi, K. Urita, I. Moriguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1378.
- [8] Y. Komine, K. Urita, H. Notohara, I. Moriguchi, *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 13841.
- [9] G. Bucci, T. Swamy, S. Bishop, B. W. Sheldon, Y.-M. Chiang, W. C. Carter, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A645.
- [10] G. Bucci, T. Swamy, Y.-M. Chiang, W. C. Carter, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 19422.
- [11] H. Notohara, K. Urita, H. Yamamura, I. Moriguchi, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 8747.
- [12] H. Notohara, K. Urita, I. Moriguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 43042.
- [13] D. M. Piper, T. A. Yersak, S.-H. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A77.
- [14] H. Notohara, K. Urita, I. Moriguchi, *Nano Select*, **2021**, *2*, 2021.
- [15] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500.
- [16] D. S. Jung, T. H. Hwang, J. H. Lee, H. Y. Koo, R. A. Shalokor, R. Kahraman, Y. N. Jo, M.-S. Park, J. W. Choi, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4418.
- [17] K. Urita, T. Fujimori, H. Notohara, I. Moriguchi, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 807.