

博士学位論文

ヘテロ原子置換型炭素材料への  
電気化学インターカレーションと二次電池への応用

2017年3月

大阪電気通信大学大学院 工学研究科 総合電子工学専攻

山田 薫

## 目次

<b>第1章 緒論</b> .....	<b>1</b>
1.1 はじめに.....	1
1.2 ヘテロ原子置換型炭素材料：B/C/N および B/C 材料.....	5
1.2.1 グラファイトおよび非晶質炭素.....	5
1.2.2 B/C/N 材料.....	8
1.2.3 B/C 材料.....	10
1.2.4 その他の材料 .....	11
1.3 電気化学インターカレーションおよび層間化合物のステージ構造 .....	12
1.3.1 電気化学インターカレーション.....	12
1.3.2 層間化合物のステージ構造.....	14
1.3.3 B/C/N および B/C 材料の Li イオン二次電池負極特性.....	17
1.3.4 B/C/N および B/C 材料の Na イオン二次電池負極特性.....	19
1.3.5 デュアルカーボンセル.....	21
1.4 本研究の目的.....	23
1.5 本論文の概要.....	25
<b>第2章 実験(全般)</b> .....	<b>27</b>
2.1 CVD 装置.....	27
2.2 B/C/N および B/C 材料の作製.....	29
2.3 B/C/N 材料のフッ化水素(HF)処理 .....	32
2.4 元素分析.....	33
2.5 X線回折.....	35
2.6 X線光電子分光.....	44

2.7	電気化学特性評価 .....	45
2.8	デュアルカーボンアロイセルの電池特性評価 .....	49
<b>第3章 B/C/N および B/C 材料の組成および結晶構造 .....</b>		<b>53</b>
3.1	緒言.....	53
3.2	実験.....	54
3.2.1	B/C/N および B/C 材料の作製 .....	54
3.2.2	外観および組成評価 .....	55
3.2.3	X 線回折測定 .....	55
3.3	結果と考察.....	56
3.3.1	B/C/N および B/C 材料の合成と外観 .....	56
3.3.2	B/C/N および B/C 材料の組成 .....	57
3.3.3	B/C/N および B/C 材料の構造 .....	62
3.4	結論 .....	76
<b>第4章 B/C/N および B/C 材料の Li イオン二次電池負極特性.....</b>		<b>77</b>
4.1	緒言 .....	77
4.2	実験 .....	78
4.2.1	定電流充放電測定 .....	78
4.2.2	サイクリックボルタンメトリー .....	78
4.2.3	層間化合物の X 線回折 .....	78
4.3	結果と考察.....	79
4.3.1	B/C/N および B/C 材料への Li の電気化学インターカレーション.....	79
4.3.2	B/C/N および B/C 材料の可逆容量 .....	87
4.3.3	層間化合物 Li-B/C/N および Li-B/C のステージ構造 .....	95

4.3.4	フッ化水素で処理した B/C/N 材料への Li のインターカレーション.....	101
4.4	結論.....	106
<b>第 5 章</b>	<b>B/C/N および B/C 材料の Na イオン二次電池負極特性.....</b>	<b>108</b>
5.1	緒言.....	108
5.2	実験.....	109
5.2.1	定電流充放電測定.....	109
5.2.2	サイクリックボルタンメトリー.....	109
5.2.3	層間化合物の X 線回折.....	109
5.3	結果と考察.....	110
5.3.1	B/C/N および B/C 材料への Na の電気化学インターカレーション.....	110
5.3.2	B/C/N および B/C 材料の可逆容量.....	116
5.3.3	層間化合物 Na-B/C/N および Na-B/C のステージ構造.....	126
5.4	結論.....	131
<b>第 6 章</b>	<b>デュアルカーボンアロイセルの負極特性評価.....</b>	<b>133</b>
6.1	緒言.....	133
6.2	実験.....	134
6.2.1	定電流充放電測定.....	134
6.3	結果と考察.....	135
6.3.1	グラファイトへのアニオン(PF <sub>6</sub> )の電気化学インターカレーション.....	135
6.3.2	デュアルカーボンアロイセルの負極特性評価.....	139
6.3.2.1	Li 系デュアルカーボンアロイセル(グラファイト-B/C/N 材料).....	139
6.3.2.2	Li 系デュアルカーボンアロイセル(グラファイト-B/C 材料).....	144
6.3.2.3	Na 系デュアルカーボンアロイセル(グラファイト-B/C/N 材料).....	150

6.3.2.4 Na系デュアルカーボンアロイセル(グラファイト-B/C材料) .....	155
6.3.2.5 LiおよびNa系デュアルカーボンセル.....	159
6.3.2.6 デュアルカーボンアロイセルとデュアルカーボンセルの容量比較 .....	162
6.4 結論 .....	165
総括.....	167
謝辞.....	170
参考文献 .....	171
業績リスト.....	176

## 第1章 緒論

### 1.1 はじめに

電池には大きく分けて一次電池と二次電池の2種類がある。一次電池とは1度電池を使い切った場合は新しい電池を入手しなければならないものをいう。一方、二次電池とは使い切った電池を逆反応(充電)させて使用できる状態に戻して、何度も再利用できるものをいう。二次電池は主に市販されているものとして、鉛蓄電池を初めに、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、そしてリチウム(Li)イオン二次電池の4種類がある。上記4種類の二次電池の商品化された年とエネルギー密度を Table 1.1 に示す。その中でも Li イオン二次電池は性能がとても良い。Li イオン二次電池を使用することの主なメリットは、Table 1.1 に示されているようにエネルギー密度が高いこと、電圧が 3.6~3.7 V と高いため直列につながり電池の使用本数を減らすことができること、メモリー効果がなく継ぎ足し充電がいつでもできること、自己放電が少ないこと、全体的な性能のバランスが良いため汎用性が高いことである。

現在、Li イオン二次電池はノートパソコンやスマートフォン等を中心としたモバイル端末用の電源や電気自動車のバッテリーとして使用されるなど、ユビキタスネットワーク社会および自動車業界で重要な役割を果たし普及している。Li イオン二次電池の負極には、放電する電位が低いこと、単位重量ならびに体積あたりに取り出せるエネルギーが大きいことが要求される。現在市販されている Li イオン二次電池の負極には黒鉛(グラファイト)が使用されている。それは、Li を析出させずに充放電ができるため安全性が高いこと、初回のサイクルを除いた充放電効率がほぼ 100%であること、サイクル特性が良いことなど理由は多々ある[1, 2]。この負極では次式に示す Li イオンの挿入/脱離(インターカレーション/デインターカレーション)反応が利用されている[3, 4]。



Fig. 1.1 に、インターカレーション/デインターカレーション反応のモデルを示す。グラファイトの層間に種々の異種原子や分子が電荷移動を伴って挿入され、黒鉛層間化合物(Graphite intercalation compound, GIC)を形成する。Li イオンが最大に挿入された Li-GIC の組成は  $LiC_6$  となり、グラファイト負極の理論容量は  $372 \text{ mAh g}^{-1}$  となる[4]。最近、リチウムイオン二次電池の急速な普及に伴い、電池の高性能化にはホストとしての負極材料の性能向上が要求されている。この際、正極は電位が高く、負極は電位が低いことが好ましい。正極に関しては、現在コバルト酸リチウム( $LiCoO_2$ )が使用されている。それは、正極材の中で

も作動電位と可逆容量が高いためである[5]。現在負極として、Si 型[6-8]、Sn 型[9-12]あるいは窒化物[13]などが検討されている。現在はグラファイトが使用されているが、グラファイトでは  $372 \text{ mAh g}^{-1}$  と容量に限界がある。さらなる高容量化を目指すため、易黒鉛化性炭素(ソフトカーボン)[14-16]や難黒鉛化性炭素(ハードカーボン)[14, 17-19]等の非晶質炭素(またはアモルファスカーボンと呼ぶ)材料の研究開発も行なわれている。また、他のグラファイト類似構造を有する材料の開発も行なわれており、その候補の 1 つとしてホウ素や窒素のようなヘテロ元素を含む炭素材料の開発が行なわれている。グラファイトと同様の構造を有し、ホウ素/炭素/窒素から成る B/C/N 材料およびホウ素/炭素から成る B/C 材料は、炭素網面の一部の元素をホウ素あるいは窒素で置換した材料である[20-22]。このような材料をヘテロ原子置換型炭素材料と呼ぶ。グラファイト、非晶質炭素、ヘテロ原子置換型炭素材料である B/C/N および B/C 材料の特徴については、「1.2 ヘテロ原子置換型炭素材料：B/C/N および B/C 材料」の項に述べる。

前述したように、Li イオン二次電池はユビキタスネットワーク社会および自動車業界で重要な役割を果たし普及しているが、Li 金属は資源として主にチリやアルゼンチン等の南米に偏在しており、クラーク数(地殻の構成元素の重量比)が 0.004 と非常に低い。つまり、南米等から輸入しなくてはならないことから安定した供給が難しいことと資源として少ないため、コストが高いといった問題がある。Li の代わりになるものとして、同じ 1 価のカチオンになるナトリウム(Na)を使用した Na イオン二次電池[23, 24]の研究開発も最近行なわれている。この Na イオン二次電池は次世代の二次電池の候補の一つである。なぜなら、Na 資源は Li と比較して地球上に豊富で塩化ナトリウムとして海水から回収しやすく、なおかつ工業的に Na 金属を取り出すことができるからである。このように Na はクラーク数が 2.68 と Li(クラーク数 : 0.004)と比べ高く、資源が豊富である。さらに、低コスト可の可能性として二次電池の負極に使用した場合、Li と違いアルミと合金化反応が起こらないため、集電体に銅箔よりコストの低いアルミ箔を使用することができる。さらに Li イオン二次電池の製造法をそのままに使用する材料を変更するだけで Na イオン二次電池の作製が可能である。しかしながら、いくつかの問題がある。まず、Na は Li より反応性が高い金属のため、二次電池として使用する場合は安全性の面でより配慮しなければならない。次に、標準電極電位が  $-2.714 \text{ V}$  と Li の標準電極電位( $-3.045 \text{ V}$ )より約  $0.3 \text{ V}$  高いため、電池電圧が低くなる傾向にある。さらに、グラファイトに Na がほとんどインターカレートされないため[25-27]、Na イオン二次電池の負極はグラファイトに代わる材料が必要である。安全性と電池電圧に関しては、Na を含んだリン酸系材料を Na イオン二次電池の正極材として使用することで、Na イオンの挿入/脱離反応が  $4 \text{ V}$  以上の高電位領域で作動することが報告されており[28, 29]、

さらに負極の電位は少し高くても安全性が確保できるので安心である(Fig. 1.2 参照)[30]。

Table 1.1 Commercial secondary batteries[4].

Secondary battery	Commercialization	Energy density			
		Current value / Wh kg <sup>-1</sup>	Theoretical value / Wh kg <sup>-1</sup>	Current value / Wh L <sup>-1</sup>	Theoretical value / Wh L <sup>-1</sup>
Lead-acid storage battery	1859年	30 ~ 50	161	50 ~ 100	720
Nickel-cadmium battery	1899年	65 (31%)	209	210 (28%)	751
Nickel metal hydride battery	1990年	90 (41%)	217	340 (30%)	1134
Lithium ion battery	1991年	170 (47%)	360	460 (34%)	1365



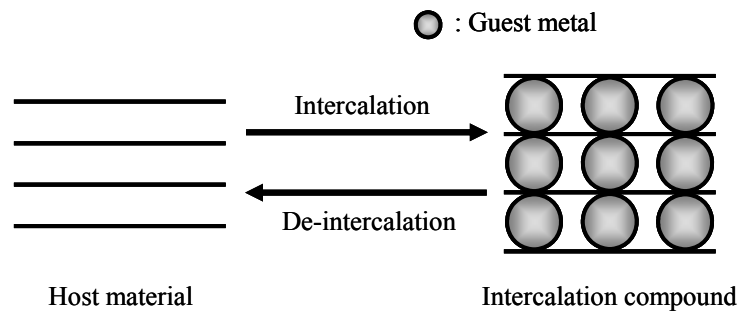


Fig. 1.1 Intercalation and de-intercalation reaction.

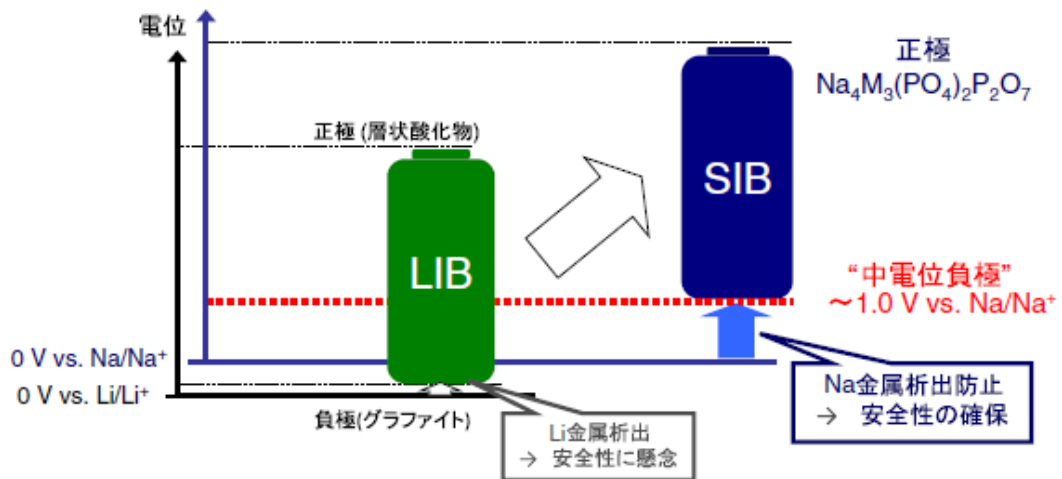


Fig. 1.2 Comparison between new Na ion batteries (SIB) and present Li ion batteries (LIB)[30].

## 1.2 ヘテロ原子置換型炭素材料：B/C/N および B/C 材料

### 1.2.1 グラファイトおよび非晶質炭素

グラファイトの結晶構造は、炭素の  $sp^2$  混成軌道が六角網目の基底面(ベール面)を形成し、このベール面がファンデルワールス(Van der Waals)力により Fig. 1.3 に示すように ABAB...の規則的配列で A の層に対して、B の層が  $60^\circ$ 回転した形で  $c$  軸方向に積層した構造である[4, 31]。粉末のグラファイトの X 線回折パターンは Fig. 1.4(a)の様に現れ、特徴として、積層方向の規則性が良好なため(00 $l$ )回折線が強くシャープに現れること、(hk0)回折線が左右対称にシャープに現れるため(hkl)回折線が明確に確認されることである[32]。グラファイトの他に結晶質が乱れた炭素材料もある。グラファイトのように明確に定義できる結晶質炭素に対して、結晶質が少しでも乱れた炭素材料のことを非晶質炭素[33]と呼ばれる。例として、Fig. 1.4(b)に示したような(00 $l$ )回折線の他に(hk0)と(hkl)回折線が分離されない[34]、すなわち積層方向に  $ab$  軸の配列がほぼランダムである乱層構造炭素(Fig. 1.5 参照)[35]がある。乱層構造炭素の特徴は、(00 $l$ )回折線がブロードでありグラファイトよりも低角度に現れること、(hk)回折線もブロードであり低角度側に立ち上がること、(hk)回折線が左右非対称でありブロードなため(hkl)回折線が確認されないことである。このような結晶性の低い炭素材料には、(100)と(101)回折線が分離されずブロードな(10)回折線が観察されるようになる[36]。このように、(100)と(101)回折線が現れる位置のブロードな回折線は、両方を含む(10)回折線と呼ばれる[35]。しかしながら、Fig. 1.4(b)に示したような結晶性の低い炭素材料は、高温で熱処理することで網面が成長するとともに、積層規則性が生じ高い結晶性が得られる黒鉛化[37, 38]が生じる材料もある。黒鉛化しやすい炭素はソフトカーボン、黒鉛化しにくい炭素はハードカーボンと呼ばれる。

本研究は化学気相蒸着(Chemical vapor deposition, CVD)を使用して、結晶性の低い炭素材料(低結晶性カーボンと呼ぶ)を作製した。低結晶性カーボンは、作製温度が高くなると黒鉛化が生じた。

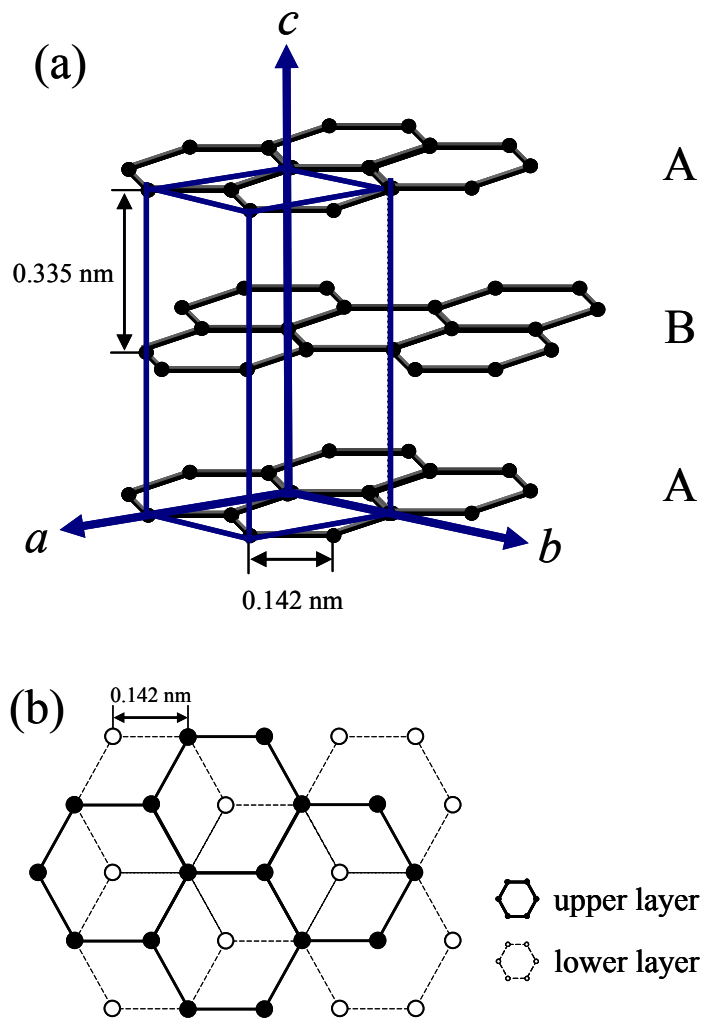


Fig. 1.3 Crystal structure of graphite, (a) quarter view and (b) top view.

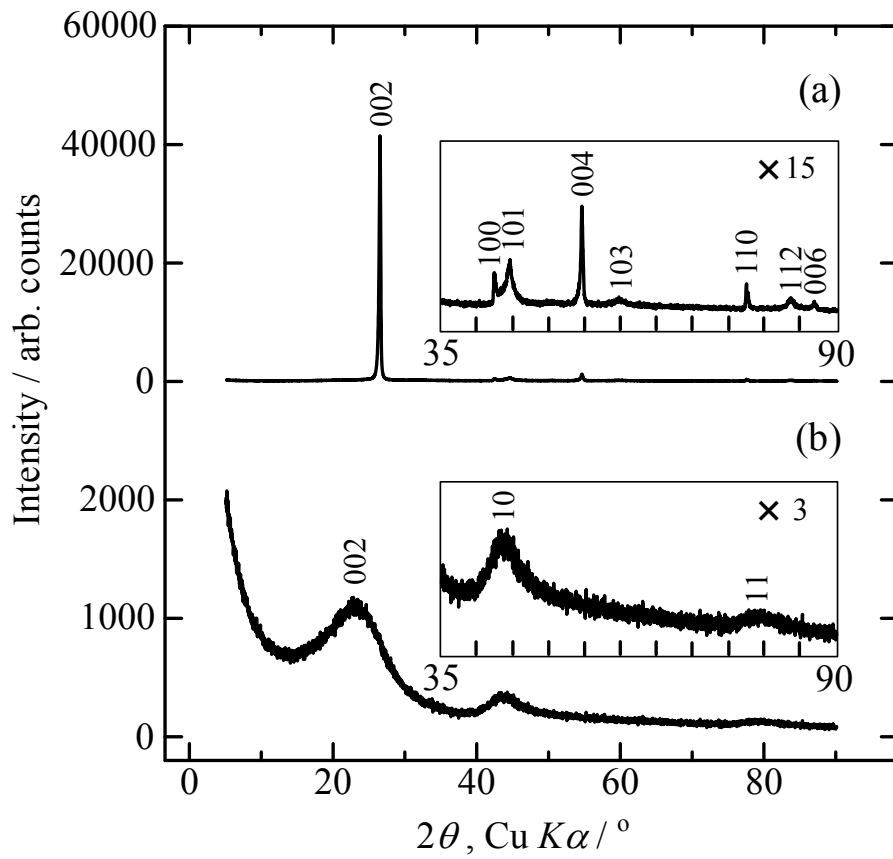


Fig. 1.4 X-ray diffraction patterns of (a) graphite and (b) amorphous carbon.

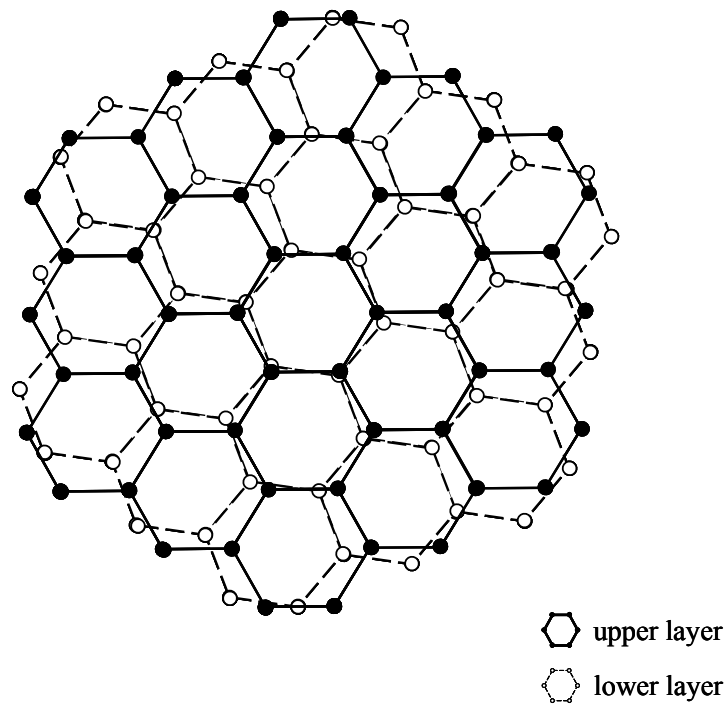


Fig. 1.5 Turbostratic carbon (top view).

## 1.2.2 B/C/N 材料

グラファイト様層状構造を有したホウ素/炭素/窒素(B/C/N)材料は、前述したようにヘテロ原子置換型炭素材料、あるいはカーボンアロイ[21]とも呼ばれる。別の言い方をすればグラファイトと六方晶窒化ホウ素(Hexagonal-boron nitride, h-BN)との混晶と言うこともできる。

h-BN を構成するホウ素と窒素の価電子の数を合わせると、グラファイトを構成する炭素 2つの価電子の数と同じであり、このため h-BN はグラファイトと類似した層状構造を有しているが、絶縁体である。また、積層構造がグラファイトと異なり、ホウ素と窒素から成る六角網面が Fig. 1.3 のように上の層と下の層がずれることなく積層している。しかしながら、*c* 軸方向に対して原子配列が B-N-B...となっており、上と下の層が区別できる ABAB...の規則的な配列構造を有している。

B/C/N 材料を Fig. 1.6 に示すように、グラファイトと h-BN の混晶という観点で見ると、電気的には両方の中間的な性質の半導体的特性あるいは組成によって電気伝導性を示し、それらの電気的特性を利用した応用や層状構造を使用したホスト材料としての応用が期待される[20, 39-41]。

B/C/N 材料は 1971 年 Kosolapova らによって最初に報告がされ[42]、それ以降様々なプロセスでのアプローチがなされている。その方法として、数種類の出発原料のガスを適当な温度で反応させ、化学反応を介して材料を作製する CVD 法がある。他にも、低温で数種類の原料を混合し反応させ前駆体を作製して熱分解する方法、ホウ素や炭素などの粉末を混合し、窒素ガス雰囲気下で反応させることによって窒化させる等の方法がある。これらの方法を使用して、BC<sub>2</sub>N[43-45]、BC<sub>3</sub>N[46]、BCN[46]、BC<sub>6</sub>N[40, 47]等の組成を有する材料が得られており、それらの材料は二次電池の新たな負極材や新しい半導体となることが期待されている。

Kouvetakis らは CVD 法を使用して、三塩化ホウ素(BCl<sub>3</sub>)とアセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)を出発原料として使用して、次式の反応で BC<sub>2</sub>N の組成を有する化合物を初めて作製した[43]。



B/C/N 材料の結晶構造は、基本的にはグラファイトや低結晶性カーボンに類似した積層構造を有している。X 線回折では主にグラファイトの(002)、(004)回折線に近い位置に回折線が観察され、全体の回折パターンはグラファイトに類似している。また、乱層構造炭素の(10)回折線が観察されるが、作製条件によっては(100)、(101)回折線が分離して観察されることもある。一例として 1770 K および 2070 K の温度で作製した BC<sub>6</sub>N 組成の材料は乱層構造炭素の(10)回折線が観察されるが、1470 K の温度で作製した BC<sub>6</sub>N 組成の材料は(100)、(101)

回折線が分離して観察される[40]。B/C/N 材料のバンド構造は、X 線光電子分光法から B-C、C-C、C-N、B-N 結合があると考えられているが[39]、面内原子配列については解析が難しい。しかしながら、 $\text{BC}_2\text{N}$  組成の材料に関しては Liu らによって、原料ガス同士の相互作用、B-N および C-C 結合の安定性、電子構造との関連からいくつかの種類の内面原子配列が予測されている[48]。さらに、電子構造については X 線吸収分光法から伝導帯の構造を調べると、B/C/N 材料の伝導帯がグラファイトや低結晶性カーボンよりも低い位置から立ち上がっていることが報告されている[45]。また伝導帯については、分子軌道計算によって炭素の 2p とホウ素の 2p 軌道の混成からなり、B/C/N 材料内のホウ素が電子構造を形成する際に重要な役割を担っていることが報告されている[49]。伝導帯の底がより低エネルギー側にあることは、電子親和力がグラファイトや低結晶性カーボンよりも大きいことにつながる。

本研究でも CVD 法を使用して、三塩化ホウ素とアセトニトリルを出発原料として使用し B/C/N 材料の作製を行ない、出発原料のモル比を変化させることで B/C/N の組成を調整できることが判明した。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$  で作製した B/C/N 材料は、 $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  で作製した B/C/N 材料よりホウ素と窒素の含有量が増加した[41]。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  で作製した B/C/N 材料は、作製時の反応温度を高くするとホウ素の含有量が増加する傾向にあった。

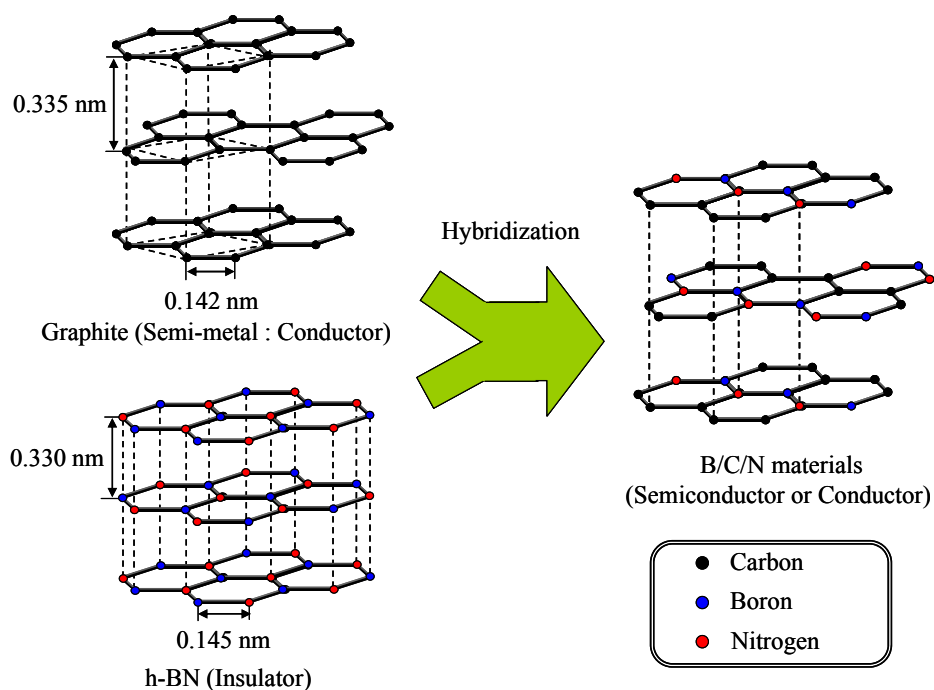


Fig. 1.6 B/C/N materials as hybrids of graphite and h-BN.

### 1.2.3 B/C 材料

ホウ素/炭素から成るグラファイト様層状構造を有したホウ素/炭素(B/C)材料も B/C/N 材料と同様に、ヘテロ原子置換型炭素材料の 1 種である。1967 年 Lowell によって最初に報告がされたが、固相法を使用した方法でありホウ素の含有量は 2.35 at%と非常に低い材料であった[50]。それ以降 B/C/N 材料と同様に、CVD 法やその他の方法でアプローチがなされている[51-53]。CVD 法で作製された例として、BC<sub>3</sub>[22]、BC<sub>5</sub>[51, 54]、BC<sub>8</sub>[41, 55]等の組成を有する材料が報告されている。

B/C 材料の結晶構造は、グラファイトや低結晶性カーボンと同様の積層構造であり、結晶性は材料内のホウ素の含有量によって変化する。基本的にホウ素の含有量が増加すると結晶性は向上していく傾向にあるが、過剰にあると逆に結晶性は低下していく。Ottaviani らは 1270 K の温度で作製したものは材料内のホウ素が 17 at%を越えると[56]、Shirasaki らは 1410 K の温度で作製したものは材料内のホウ素が 13 at%を越えると結晶性が低下して[55]、副生成物の炭化ホウ素(B<sub>4</sub>C)が 1495 K 以上の温度で作製すると生成される[57]ことを報告している。B/C 材料のバンド構造は、X 線光電子分光法から B-C、C-C 結合があると考えられている[57]。結合長に関しては、B-C 結合は 0.155 nm、C-C 結合は 0.142 nm であることが報告されているが[58]、面内原子配列については解析が難しい。しかしながら、BC<sub>3</sub>組成の材料に関しては Kouvetakis ら、BC<sub>5</sub>組成の材料に関しては Way らによって、面内原子配列が予測されている[22, 54]。B/C 材料は B/C/N 材料と同様に、ホウ素の影響でグラファイトや低結晶性カーボンよりも大きな電子親和力を有していると考えられる。

本研究では、三塩化ホウ素とエチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)を出発原料として使用して B/C 材料の作製を行なった。ここで得られた B/C 材料の組成は作製時の反応温度を 1570 K から低くしていくことによってホウ素の含有量が増加して、BC<sub>8</sub>の組成に近づいていった。さらに、B/C 材料は CVD 法を使用し同じ温度でエチレンのみを出発原料として使用して作製した低結晶性カーボンより高い結晶性を有していた[41]。これは、B/C 材料内のホウ素が炭素材料の結晶性を向上させる役割を持っていることを示唆している[51-59]。Lowell は、そのホウ素原子を黒鉛格子の中に溶解させ最大 2.35 at%固溶することを示し、格子定数  $a_0$  が溶解度内でホウ素の含有量とともに増加したことを示した[50]。

本研究では炭素源として二重結合を有し比較的反応性の高いエチレンを使用して、ホウ素源である三塩化ホウ素とのモル比や作製温度が得られる B/C 材料の組成や結晶性に及ぼす影響を調べた。

#### 1.2.4 その他の材料

前述した B/C/N および B/C 材料の他に、炭素/窒素から成る C/N 材料もあり、 $C_3N_4$ -type[60],  $C_xN(x = 14 \sim 62)$ [61]等の組成を有する材料の報告がされている。これらも CVD 法やその他の方法で作製できる。また、Kawaguchi らは、塩化シアヌル( $C_3N_3Cl_3$ )およびアンモニア( $NH_3$ )、あるいは塩化シアヌルおよびメラミン( $C_3N_3(NH_2)_3$ )との反応によって $[(C_3N_3)_2(NH)_3]_n$ の材料を作製して、得られた材料はグラファイト様層状構造を有することを報告している[62]。その他の例としては、Dahn らは CVD 法を使用して、アセチレン( $C_2H_2$ )とアンモニア、他にもアセトニトリル、ピリジン( $C_5H_5N$ )、ベンゼン( $C_6H_6$ )等を出発原料として使用して様々な温度で C/N 材料を作製した[63]。

C/N 材料の結晶構造は、グラファイトや低結晶性カーボンに類似した積層構造を有している。グラファイトのように(100)、(101)回折線と分離せず基本的にはこの2つを合わせた(10)回折線が現れる。結晶性は一般に低い、作製温度が高くなるほど(002)回折線がシャープになっていき結晶性も向上していくことが示唆されている[61, 64, 65]。Kawaguchi[64, 65]らは、テトラシアノテトラアザナフタレン(CAN)およびジアミノマレオニトリル(AMN)という有機分子結晶を出発原料として使用して、不活性雰囲気中で熱分解することによって、窒素の含有量が高い C/N 材料を作製した。得られた C/N 材料は、両方ともに非晶質炭素に類似した構造を有して、組成は CAN より作製した場合  $C_3N$  に、AMN より作製した場合  $C_2N$  になったことが報告されている。これらの材料は、キャパシタとしての応用が検討されている。基本的に C/N 材料は、材料内の窒素がグラファイト層の末端に付きやすいため、グラファイト、B/C/N および B/C 材料と比較して結晶性が低くなる。本研究で CVD 法を使用して作製した C/N 材料でも同様の結果が得られた。C/N 材料のバンド構造は結晶性や窒素の含有量と同様に出発原料や熱処理温度による依存度が非常に大きい。例えば 1070 K で熱処理した CAN と 1020 K で熱処理した AMN の場合、X 線光電子分光法からいずれも、端面に存在するピリジン型窒素と六角網目平面内に存在する第四級型窒素の両方を含んでいることが報告されている[64, 65]。

これらの B/C/N[40]および B/C 材料[51-53]は Li イオン二次電池の負極材として研究されており、良い性能を示している。これは材料内のホウ素の含有量や結晶性によって特性が大きく変化することがわかっている。詳しくは「1.3.3 B/C/N および B/C 材料の Li イオン二次電池負極特性」の項で述べる。Li イオン二次電池の負極として B/C/N および B/C 材料を使用する場合、良い性能を引き出すためのホウ素の含有量や結晶性を導き出し、良い条件を見つけることが必要であると考えられる。



### 1.3 電気化学インターカレーションおよび層間化合物のステージ構造

#### 1.3.1 電気化学インターカレーション

インターカレーションとは、ホストの層間にゲストとなる物質を挿入するプロセスのことで、形成された物質は層間化合物と呼ばれる。逆にこの層間からゲストが脱離するプロセスはデインターカレーションと呼ばれる。インターカレーションには、電気化学的にホスト材料の層間にゲストのイオンを挿入させる電気化学法、ゲストとなる金属を高温で蒸気化させてホスト材料に直接接触させることで層間に挿入させる気相法、2種類の金属を混合し合金にして、融点まで加熱・融解させた合金にホスト材料を浸漬させ層間に挿入させる液体合金法など様々な方法がある。本論文では、電気化学法によるインターカレーション反応について説明する。

Li イオン二次電池は、Fig. 1.7 のように電気化学的に Li イオンをインターカレート/デインターカレートさせることで電池の充放電が行なわれている。本研究では B/C/N および B/C 材料について、Li イオンあるいは Na イオン二次電池の負極としての特性を評価するので、Fig. 1.8 のようなテストセルを使用した[31]。この場合、Li あるいは Na 金属板を負極に、B/C/N および B/C 材料などのホスト材料を正極に使用して電気化学特性を評価するため、充電/放電という表現が Fig. 1.7 のような実用電池と異なる。放電時は、負極の Li あるいは Na 金属板から Li あるいは Na イオンとなって電解液中に溶解し、残された電子が外部回路の抵抗を通して正極に向かって移動する。電解液中に溶解した Li あるいは Na イオンが、セパレータを通して正極のホスト材料に向かって移動して層間にインターカレートされる。一方、充電時は、電子が正極から外部回路の電源を通して負極の Li あるいは Na 金属板に向かって移動して、正極のホスト材料の層間から Li あるいは Na イオンが電解液中にデインターカレートされ、セパレータを通して負極に向かって移動する。負極の Li あるいは Na 金属板に移動した Li あるいは Na イオンは、電子と結びついて Li あるいは Na 金属となって析出する[31]。Li あるいは Na イオン二次電池に使用されている電解液は、主に電解質と有機溶媒によって構成されている。セパレータは、正極と負極の直接的な接触を防ぐための絶縁的役割を持っている。

本研究では、作用極、参照極、対極から成る三極式セル(株式会社宝泉)を使用して電気化学に Li あるいは Na をインターカレートした。作用極にはホスト材料を、参照極と対極にはアルカリ金属を使用した。詳しい手順は、第2章で後述する。

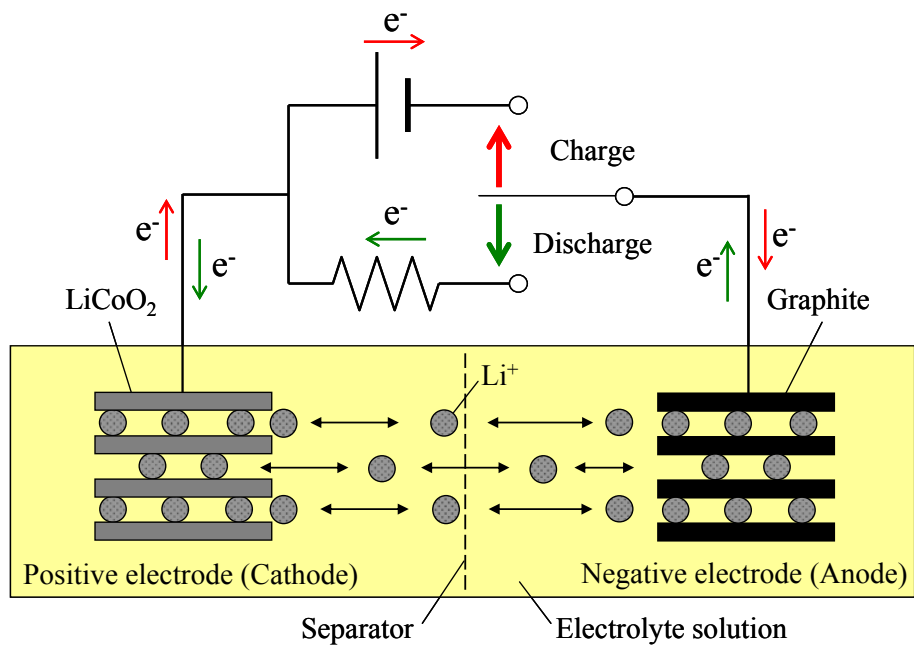


Fig. 1.7 Schematic diagram of the lithium-ion secondary battery.

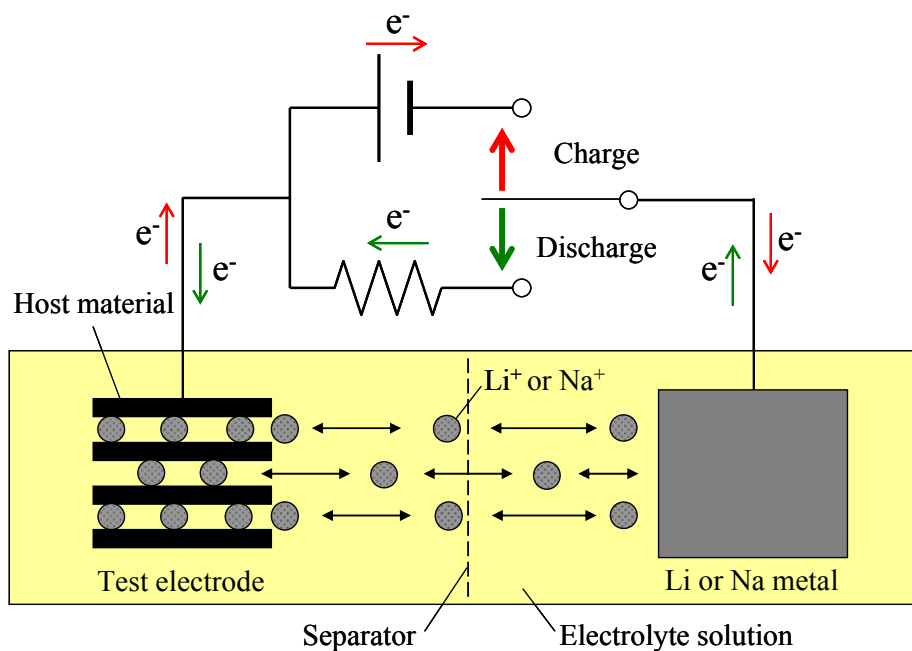


Fig. 1.8 Schematic diagram of a test cell for host material as an anode material of Li or Na ion batteries.

### 1.3.2 層間化合物のステージ構造

GIC の最も大きな構造的特徴として、ゲストが  $n$  枚のホストの層を挟んで規則的にインターカレートしたステージ構造をとることが挙げられる。インターカレートされた層によって挟まれたグラファイト層の枚数  $n$  によって第  $n$  ステージと指数づけされ、実際には X 線回折測定による(00 $l$ )回折線から求めた  $c$  軸方向の繰り返し周期(Identity period,  $I_c$ )の変化として観測される[66, 67]。すべての層間にゲストがインターカレートされた状態を第 1 ステージといい、1 層おきにゲストがインターカレートされた状態を第 2 ステージという。Fig. 1.9 に GIC のステージ構造の模式図、次式に層間化合物のステージ構造を求める式を示す。

$$I_c = d_i + (n - 1) \times d_{\text{host}} \quad (3)$$

ここで、 $I_c$  は  $c$  軸に沿った繰り返し周期、 $d_i$  はインターカレートされた層の面間隔、 $n$  はステージ数、そして  $d_{\text{host}}$  はホスト材料の面間隔である。この  $I_c$  は  $d_{(00l)} \times l$  として計算され、この  $d_{(00l)}$  は(00 $l$ )回折線の面間隔である。例えば Li-GIC の場合、Li がインターカレートされた時の面間隔( $d_i$ )は 0.370 nm であることが報告されている[66, 68, 69]。天然黒鉛の面間隔( $d_{\text{host}}$ )が 0.335 nm であることから各ステージの繰り返し周期( $I_c$ )は第 1 ステージで 0.370 nm、第 2 ステージで 0.705 nm、第 3 ステージで 1.040 nm となる。ステージの決定はこの繰り返し周期( $I_c$ )によって行なう。観測された回折線の角度から面間隔( $d_i$ )を求め、その値を 2 倍、3 倍...する。例えば、面間隔( $d_i$ )を 2 倍にして 0.705 nm に近い値であれば第 2 ステージの(002)、4 倍して 0.705 nm に近い値であれば第 2 ステージの(004)ということになる。ただし、ステージが複数混在する回折線が観測される場合もあり、必ずしも繰り返し周期( $I_c$ )が一致するとは限らない。さらに、第 1 ステージの層間化合物 Li-GIC は Fig. 1.10 のようにグラファイトの積層秩序が AB 層から六角網目が完全に重なる AA 積層秩序となり、リチウムは上下のグラファイト層の六角網目の中央に配置される[3, 4, 31, 70]。ゲストが挿入された層の面間隔( $d_i$ )は上に示した式で求める事ができる。

インターカレーションは、高次ステージから低次ステージに進行して、インターカレーションはホストの端面から進行していく。しかし、Fig. 1.9 の古典モデルでは第 3 ステージから第 2 ステージへのステージ構造の変化についての説明ができない。このステージ移行を説明するためにドーマス・エロルドモデル[71]が提案され、ホストが第 3 ステージから第 2 ステージへのステージ構造の変化を説明することが可能になる。Fig. 1.10 にドーマス・エロルドモデルによる第 3 ステージ、第 2 ステージ、第 1 ステージへの構造変化の図を示す。

本研究では B/C/N および B/C 材料に Li と Na がインターカレートされた場合、高次ステージから低次ステージへと明確なステージの進行が行なわれていることが第 4 章および第 5

章の層間化合物の X 線回折から得られた。

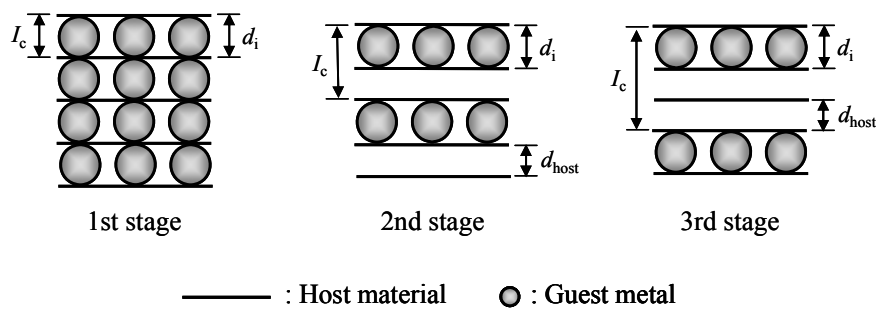


Fig. 1.9 Stage structure of the graphite intercalation compound (classical model).

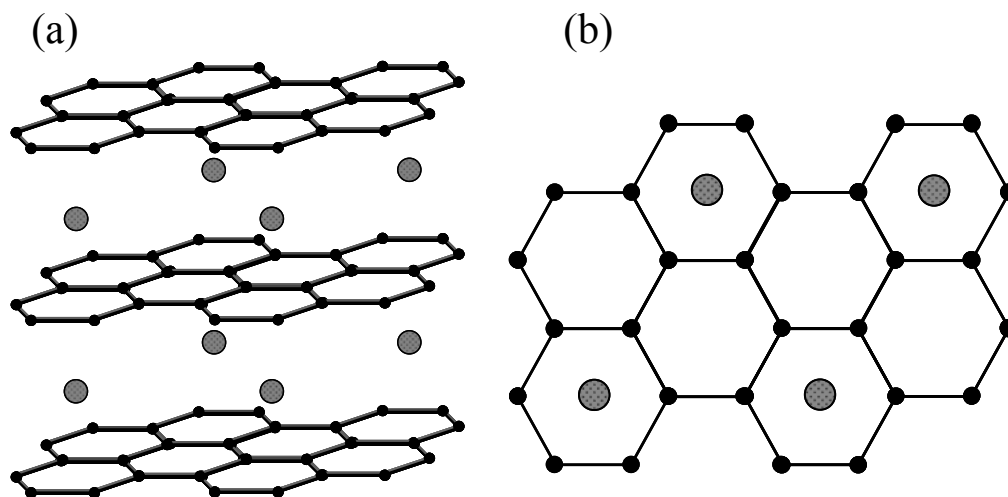


Fig. 1.10 The structure of lithium-graphite intercalation compound(Li-GIC),  
 (a) quarter view and (b) top view.

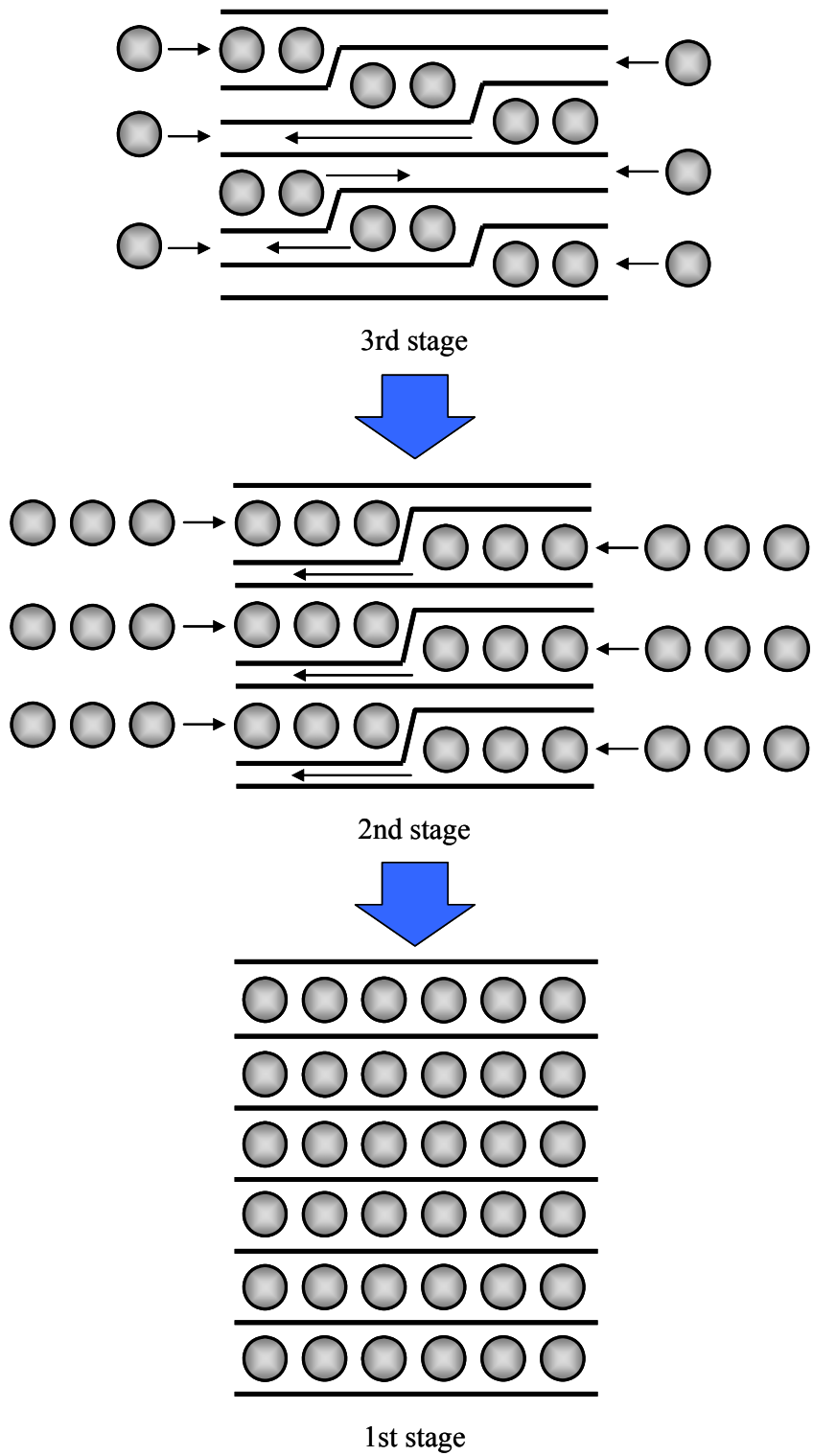


Fig. 1.11 Daumas-Herold model.

### 1.3.3 B/C/N および B/C 材料の Li イオン二次電池負極特性

現在市販されている Li イオン二次電池の負極にはグラファイトが使用されているが、グラファイトでは  $372 \text{ mAh g}^{-1}$  と容量に限界がある。さらなる高容量化を目指すため、ソフトカーボン[14-16]やハードカーボン[14, 17-19]等の非晶質炭素材料の研究開発が行なわれている。また、ヘテロ原子置換型炭素材料の一種である B/C/N および B/C 材料の研究も行なわれている。ソフトカーボンおよびハードカーボンを Li イオン二次電池の負極として使用した場合、ソフトカーボンは約  $400 \sim 900 \text{ mAh g}^{-1}$ 、ハードカーボンは約  $500 \sim 700 \text{ mAh g}^{-1}$  の高容量が得られる[14]。しかしながら、これらの材料にはいくつか欠点がある。ソフトカーボンは初回の充放電効率が  $50 \sim 70 \%$  と低く、サイクルの劣化が大きい。ハードカーボンは急速充電時に Li 金属の析出が起こりやすく、安全性の面で不安がある。

一方、B/C/N および B/C 材料は、これまで出発原料の異なるガスあるいはガスの流入量を変更して異なる組成の材料を作製して、Li イオン二次電池の新たな負極材としての研究がされてきた[20, 51-53, 72, 73]。BC<sub>6</sub>N 組成材料は  $303 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量を示し[40]、BC<sub>2</sub>N 組成材料は Li の挿入量が Li<sub>0.68</sub>(BC<sub>2</sub>N)であり、グラファイトに Li が最大に挿入された時の組成 (LiC<sub>6</sub>)に相当する[45]ことを報告している。また、Li がインターカレートされた層の面間隔は、BC<sub>6</sub>N 組成材料は  $0.365 \text{ nm}$ 、BC<sub>2</sub>N 組成材料は  $0.370 \text{ nm}$  となり、いずれも第 1 ステージの化合物が得られたことを報告している[40, 45]。B/C 材料はホウ素の含有量が増加するに従ってより高い電位から Li がインターカレートされて Li の挿入量が増加し[51]、 $13 \text{ at\%}$  までホウ素を置換させると約  $500 \text{ mAh g}^{-1}$  の高容量を示した[55]ことが報告されている。B/C 材料に対して、気相法によって Li をインターカレートさせると挿入層の面間隔は  $0.375 \text{ nm}$  となり、第 1 ステージの化合物が得られたことが報告されている[55]。B/C/N および B/C 材料は電子不足であるホウ素を多く含むことで高い電位から Li がインターカレートされて、その結果として容量が増加し、グラファイトと同様にステージ構造が形成され、安全性も高い。これは材料内のホウ素の含有量や結晶性によって特性が大きく変化する。

上述したように、B/C/N および B/C 材料は異なる原料ガスを使用することによって異なる組成の材料を作製して、Li イオン二次電池の新たな負極材としての研究がされている。しかしながら、原料ガスのモル比と温度を調整して作製した材料を負極に使用して Li を電気化学的にインターカレートさせ、B/C/N あるいは B/C 材料のホウ素の含有量と Li イオン二次電池の負極としての関連については詳細に評価されていない。Li イオン二次電池の負極として B/C/N および B/C 材料を使用する場合、良い性能を引き出すためのホウ素の含有量や結晶性を導き出し、良い条件を見つけることが必要であると考えられる。

本研究では、第 4 章でそれぞれ出発原料のモル比と温度を変更して作製した B/C/N およ

び B/C 材料に対して、Li を電気化学的にインターカレートさせた時の電位の変化、容量および層間化合物のステージ構造について評価し、Li イオン二次電池負極としての特性を考察した。

### 1.3.4 B/C/N および B/C 材料の Na イオン二次電池負極特性

Na イオン二次電池は次世代の二次電池の候補の 1 つであるが、グラファイトは負極として使用することができない。なぜなら、グラファイトに Na はインターカレートされにくいからである。グラファイトに Na をインターカレートさせると、第 8 ステージの化合物が得られ、Na がインターカレートされた層の面間隔は 0.45 nm であったことが報告されている[25-27]。グラファイトの代わりとして、ハードカーボン[74-76]、スズ[77, 78]およびゲルマニウム[79]等の金属や合金など他の材料が、Na イオン二次電池負極のための潜在的なホスト材料として研究されている。本研究でもハードカーボンの Na イオン二次電池負極特性を評価して、212 mAh g<sup>-1</sup> の容量が得られたことを第 5 章で述べる。しかしながら、ハードカーボンを負極材とした場合、明確なステージ構造が得られないため、層状構造内に Na がインターカレートされない可能性があり、炭素結晶子間のナノポアに Na が挿入(インサージョン)される[74-76]。これは、ハードカーボンを Na イオン二次電池の負極に使用した場合、充電時に Na 金属が析出される可能性が高く、安全性の面で不安がある。Na は反応性が高い金属のため、二次電池としての安全性の確保は非常に重要である[30, 80]。

グラファイトの層間に Na を容易にインターカレートすることはできないが、気相法によって B/C/N 材料は層間内に Na がインターカレートされ、Na がインターカレートされた層の面間隔が 0.430 nm であり、第 1 ステージの化合物を形成したことが報告されている[81, 82]。これはハードカーボンと異なり、明確なステージ化合物が得られるため、安全性の面で非常に優位であると考えられる。また、グラファイトに全くインターカレートされないマグネシウム(Mg)が、同じく気相法によって BC<sub>2</sub>N 組成材料にインターカレートすることが報告されている[83]。B/C/N 材料の伝導帯の底は、グラファイトや低結晶性カーボンより低エネルギー側である[41, 83]。「1.2.2 B/C/N 材料」の項でも述べたが、伝導帯は分子軌道計算によって炭素の 2p とホウ素の 2p 軌道の混成から成り、B/C/N 材料内のホウ素が電子構造を形成する際に重要な役割を担っている[49]。言い換えると、Fig. 1.12 に示されているように B/C/N 材料はグラファイトと比べて大きな電子親和力を有しているため、1 族あるいは 2 族の金属の中でイオン化ポテンシャルの大きい Na と Mg を容易にインターカレートできるのかもしれない。これは、ホウ素/炭素から成る B/C 材料でも同じことがいえると考えられる。現在、B/C/N および B/C 材料は Li イオン二次電池の負極材として研究されてきたが、Na イオン二次電池の負極材としては検討があまりされていない。

上述したように、グラファイトの層間に Na を容易にインターカレートすることはできないが、B/C/N および B/C 材料は電子不足であるホウ素の影響によって容易にインターカレートすることができる。これは、B/C/N および B/C 材料は Na イオン二次電池の負極材として



適用でき、高い容量を有することが期待できる。Na イオン二次電池の負極に使用するホスト材料は、Li イオン二次電池の負極に使用されているグラファイトのように、Na を多く含むことができるホスト材料が必要である。

本研究では、第 5 章で B/C/N および B/C 材料に対して、Na を電気化学的にインターカレートさせた時の電極反応が進む電位と挙動、可逆容量、層間化合物のステージ構造について評価し、Na イオン二次電池としての負極特性を考察した。

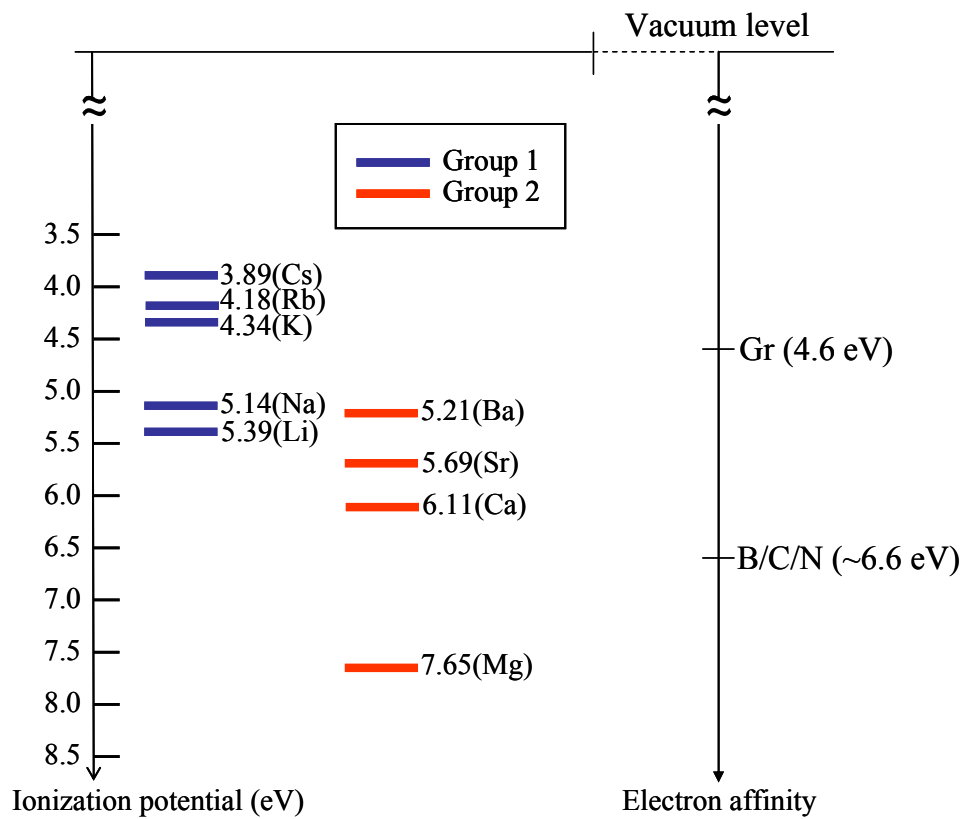
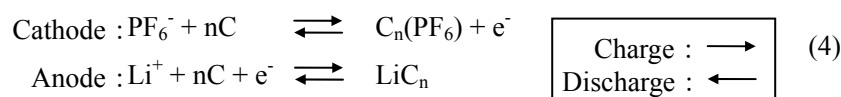


Fig. 1.12 Relationship between ionization potentials of group 1 and 2 metals and the electron affinities of the host materials[83].

### 1.3.5 デュアルカーボンセル

デュアルカーボンセルとは、正極および負極にグラファイトや活性炭等の炭素材料を使用して、充電時に電解質イオンが分かれて正極および負極に入り、放電時にそのイオンが溶液に戻る電池のことである。Li イオン二次電池は、電解液中のイオンが正極と負極を行き来して充放電が行なわれていることを「1.3.1 電気化学インターカレーション」の項で述べた。Li イオン二次電池では、放電時に負極にインターカレートされていた Li イオンがデインターカレートされ、正極にとり込まれる反応が起こり、充電時にその逆の反応が起こる。このデュアルカーボンセルは、カチオンとアニオンが分離した状態でそれぞれ正極と負極に挿入/脱離される。Fig. 1.13 のようなデュアルカーボンセルでは、充電時にはカチオンが負極に、アニオンが正極に挿入され、放電時はカチオンが負極、アニオンが正極から脱離される。次式にカチオンを  $\text{Li}^+$ 、アニオンを  $\text{PF}_6^-$  とした場合の正極および負極の挿入/脱離反応を示す。



デュアルカーボンセルの容量は、正極のアニオン挿入量および脱離可能量、負極のカチオン挿入量および脱離可能量で決定される。Li イオン二次電池は、充電時に負極活物質が正極活物質から Li イオンを受け取ることができるため、非水電解液の量が少なくても容量の大幅な減少が起こりにくく、充放電効率も高く、サイクル寿命も長い。しかしながら、問題として、デュアルカーボンセルは容量およびサイクル寿命の向上には正極と負極の活物質以外に、Li 塩を含んだ非水電解液の量を増やさなければならない[84]。そのため、電池の重量エネルギー密度を高めることが困難である。Li イオン二次電池に使用されている 1 mol/L 程度の Li 塩を溶解させた電解液をデュアルカーボンセルに使用すると、Li イオン二次電池と比較して多量の電解液が必要となる。

現在、デュアルカーボンセルは正極に活性炭、負極にグラファイトを使用して特性を評価し、Li イオン二次電池の正極に使用されているコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )とほとんど同じ容量( $140 \text{ mAh g}^{-1}$ )を示したことが報告されている[85]。アニオン( $\text{PF}_6^-$ )をグラファイトにインターカレートさせた時のステージ構造に関しては、現時点では明確に判明していないが、Dahn らによると炭素内での  $\text{PF}_6^-$  の大きさは約 0.45 nm であり、 $(\text{PF}_6)_\text{C}_6$  までインターカレートできるとなると、第 2 あるいは第 3 ステージまで  $\text{PF}_6^-$  のインターカレーションが生じると考えられることが報告されている[86]。 $\text{PF}_6^-$  の理論容量を考えると、第 2 ステージ構造まで挿入できると仮定した場合、理論容量は  $186 \text{ mAh g}^{-1}$  となり現在の Li イオン二次電池の正極

酸化物に匹敵する容量が得られる可能性があると考えられている[86, 87]。以上のように、正極と負極にグラファイトや活性炭を使用して、デュアルカーボンセルの特性評価がされている。しかしながら、B/C/N および B/C 材料を負極に使用したセルの特性を評価した例はない。B/C/N および B/C 材料に対して、Li および Na をインターカレートさせ Li および Na イオン二次電池の負極の特性を評価して、グラファイトより高い容量が得られた場合、負極としてグラファイトの代わりに使用してセルを作製することで正極と負極にグラファイトを使用したデュアルカーボンセルより高い容量を示す可能性がある。

本研究では、第 6 章でグラファイトを正極、B/C/N および B/C 材料を負極とし、これらを組み合わせたセルを作製して、負極特性の評価を行なった。さらに上述した問題の解決策として使用する非水電解液以外に Li あるいは Na 塩の粉末を評価するセル内に過剰に添加して評価を行なった。本論文ではグラファイトを正極に、B/C/N および B/C 材料を負極に使用したセルのことをデュアルカーボンアロイセルと呼ぶ。

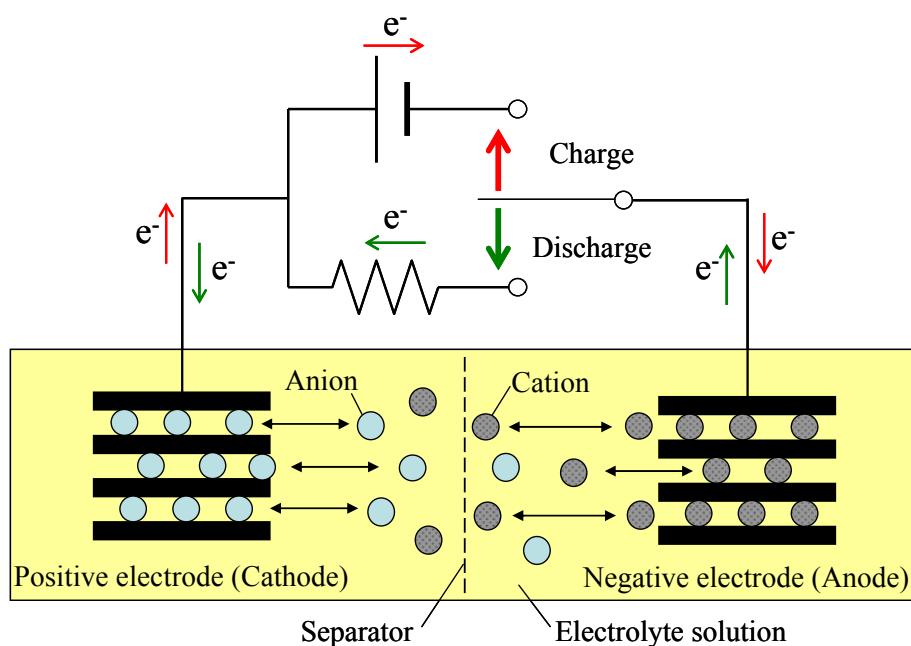


Fig. 1.13 Schematic diagram of the dual carbon cell.

## 1.4 本研究の目的

本研究では、ヘテロ原子置換型炭素材料の1種であるB/C/NおよびB/C材料をCVD法で作製して、LiおよびNaイオン二次電池の負極として使用して特性を評価し、負極として安全性が高く高容量でサイクル特性に優れた材料の開発を目指した。標準試料としてはLiイオン二次電池の負極に使用されているグラファイト、Naイオン二次電池の有力候補であるハードカーボンを使用して、B/C/NおよびB/C材料の特性とこれらの特性を比較した。さらに、B/C/NあるいはB/C材料を負極に、グラファイトを正極に使用したデュアルカーボンアロイセルを作製して、特性を評価して検討することを目的とした。また、これらの結果から、材料内のホウ素や窒素の役割についても考察した。

第3章では、CVD法を使用して原料ガスのモル比と作製温度を変更して様々な組成と結晶性を有するB/C/NおよびB/C材料を作製して、外観、組成、結晶構造について評価した。この際、CVD法で作製した低結晶性カーボンおよびC/N材料と比較して、材料内のホウ素や窒素がB/C/NおよびB/C材料の結晶性に及ぼす影響について考察した。

第4章では、Liイオン二次電池負極としてのB/C/NおよびB/C材料の高容量化を目指した。これまでB/C/NおよびB/C材料は、出発原料の異なるガスあるいはガスの流入量を変更して異なる組成の材料を作製してきた。しかし、B/C/NおよびB/C材料がLiイオン二次電池負極としてより高容量を引き出すためにはそれぞれ出発原料のモル比を変更させるだけでなく、作製する温度も考慮して良い条件を導き出すことが必要であると考えた。

第5章では、B/C/NおよびB/C材料に対して、電気化学的にNaをインターカレートさせることを目的とした。また、途中および最終段階までNaをインターカレートさせた時のステージ構造を評価して、安全性を確認した。B/C/NおよびB/C材料はNaイオン二次電池の負極としては検討があまりされていない。B/C/NおよびB/C材料はホウ素の影響で高い結晶性と大きな電子親和力を有することから、グラファイトや低結晶性カーボンより容易にNaをインターカレートして、その結果として高い可逆容量を有し、低次ステージの化合物が得られることが期待できる。

第6章では、グラファイトを正極、B/C/NおよびB/C材料を負極とし、これらを組み合わせたデュアルカーボンアロイセルを作製して、負極特性の評価を行なうことを目的とした。第4章と第5章でB/C/NおよびB/C材料を負極として使用して、LiおよびNaを電気化学的にインターカレートさせ、グラファイトより高い容量が得られた場合、負極としてグラファイトの代わりに使用してデュアルカーボンアロイセルを作製することで高い容量が得られる可能性がある。

以上のように、本研究は様々な組成と結晶性を有するB/C/NおよびB/C材料を作製して、

Li および Na イオン二次電池負極特性の評価および応用を目的とした。さらに、グラファイトを正極、B/C/N および B/C 材料を負極として、これらを組み合わせたデュアルカーボンアロイセルを作製して評価を行なった。本研究は、この中でも特に Na イオン二次電池負極として B/C/N および B/C 材料の特性評価を行ない、その可能性を探索した点に特徴を有する。

## 1.5 本論文の概要

本研究では、B/C/N および B/C 材料の Li および Na イオン二次電池負極特性の評価および応用を目的とした。本論文の内容の概略は以下のとおりである：B/C/N および B/C 材料を CVD 法で作製して、作製条件と得られた材料の組成や結晶性を比較した。これらの B/C/N および B/C 材料を電極として使用して、Li および Na イオン二次電池の負極材としての特性を評価した。この際、グラファイト、ハードカーボン、CVD 法で作製した低結晶性カーボンおよび C/N 材料の場合と比較した。さらに、グラファイトを正極、B/C/N および B/C 材料を負極とし、これらを組み合わせたデュアルカーボンアロイセルを作製して評価を行なった。

第 2 章では、B/C/N および B/C 材料の作製方法や条件、作製した B/C/N および B/C 材料のホウ素/炭素/窒素の含有量の評価と結晶構造の解析、B/C/N および B/C 材料の Li および Na イオン二次電池負極特性の評価方法、デュアルカーボンアロイセルの負極特性の評価方法を記載した。

第 3 章では、CVD 法で作製して得られた B/C/N および B/C 材料の外観、組成、構造について記載した。ここで判明したことは、材料内のホウ素が結晶性を向上させる働きを示したことである。また、第 4 章と第 5 章で詳述するが、B/C/N および B/C 材料内のホウ素が Li および Na イオン二次電池負極の特性に影響を及ぼした。この第 3 章には、業績リストの学術論文 3) に掲載された内容が含まれている。

第 4 章では、B/C/N 材料、B/C 材料およびフッ化水素(HF)によってホウ素を一部除去した B/C/N 材料の Li イオン二次電池負極特性の結果について記載した。B/C/N および B/C 材料はホウ素の影響でグラファイト、低結晶性カーボンおよび C/N 材料より高い電位から Li を電気化学的にインターカレートして、特にモル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3$  の 1170 K で作製された B/C 材料は  $516 \text{ mAh g}^{-1}$  の高い可逆容量を示した。このように大きな容量を示したことは、B/C/N および B/C 材料内のホウ素の影響で伝導帯の底がグラファイトなどより低エネルギー側にあることから、より高い電位から Li イオンと材料との間の電荷移動が起こり、より多くの Li がインターカレートされたことに起因していると推察した。さらに、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の 1770 K の温度で作製して HF 処理した B/C/N 材料の可逆容量は  $365 \text{ mAh g}^{-1}$  となり、同じ条件で作製した HF 処理前の B/C/N 材料の可逆容量( $333 \text{ mAh g}^{-1}$ )より高い値を示した。これについては、HF で B/C/N 材料の処理を行なった際、材料内のホウ素を一部除去してグラファイト層に穴ができ、B/C/N 層の基底面の穴を通して  $\text{Li}^+$  イオンの挿入が可能になったと推論した。以上のことから、B/C/N および B/C 材料は Li イオン二次電池の新たな負極の候補となり得ると判断される。この第 4 章には、業績リストの著書 1)、学術論文

1)に掲載および国際会議発表 8)で発表された内容が含まれている。

第 5 章では、B/C/N および B/C 材料の Na イオン二次電池負極特性の結果について記載した。B/C/N および B/C 材料は層間に Na を可逆的にインターカレートして、途中の段階では第 2 ステージ、最終段階では第 1 ステージ化合物を形成した。層間に Na をインターカレートすることから Na 金属の析出が起りにくく、比較材料となるハードカーボンや低結晶性カーボンより安全性の面で優位になると考えられる。B/C/N および B/C 材料に Na を電気化学的にインターカレートさせることに成功したのは本研究が初めてである。B/C/N および B/C 材料はグラファイトや低結晶性カーボンよりも大きな電子親和力を有して、イオン化ポテンシャルの大きい Na を容易にインターカレートできるためと推察した。ステージ構造を有する化合物が得られる B/C/N および B/C 材料は、Na 金属の析出が起りにくくハードカーボンや低結晶性カーボンより安全性の面で優位であることを示している。ハードカーボンの可逆容量( $212 \text{ mAh g}^{-1}$ )に対して、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の  $1770 \text{ K}$  の温度で作製された B/C/N 材料は  $190 \text{ mAh g}^{-1}$ 、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3$  の  $1270 \text{ K}$  の温度で作製された B/C 材料は  $238 \text{ mAh g}^{-1}$  の可逆容量が得られた。以上より、B/C/N および B/C 材料は Na イオン二次電池の新たな負極の候補となる可能性を見出した。この第 5 章には、業績リストの学術論文 2, 3)に掲載および国際会議発表 7)で発表された内容が含まれている。

第 6 章では、グラファイトを正極、負極に B/C/N 材料、B/C 材料あるいはグラファイトを使用して、これらを組み合わせたデュアルカーボンアロイセル、デュアルカーボンセルの負極特性を評価して比較した。正極のグラファイトには  $\text{PF}_6^-$  を、負極の B/C/N 材料、B/C 材料およびグラファイトには  $\text{Li}^+$  あるいは  $\text{Na}^+$  をインターカレートさせた。1 M- $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  電解液中で B/C 材料を使用してデュアルカーボンアロイセルの負極特性を評価すると  $487 \text{ mAh g}^{-1}$  (B/C 材料の重量に対する容量) という最も高い容量が得られた。一方、1 M- $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  電解液中でも B/C 材料は  $272 \text{ mAh g}^{-1}$  (B/C 材料の重量に対する容量) と最も高い容量を示した。これは、負極材としての B/C 材料に Li や Na が最も多く可逆的にインターカレートされたことと一致している。以上より、B/C/N および B/C 材料をグラファイトの代わりに負極に使用することで高い容量が得られることから、B/C/N および B/C 材料をデュアルカーボンアロイセルの負極として使用できると判断した。この第 6 章には、業績リストの著書 1)に掲載された内容が含まれている。

最後に総括では、B/C/N および B/C 材料の Li および Na イオン二次電池負極の電気化学特性、グラファイトを正極に、B/C/N あるいは B/C 材料を負極とし、これらを組み合わせたデュアルカーボンアロイセルの負極特性についての結果を整理して、材料内のホウ素と窒素の役割について総括を行なった。

## 第2章 実験(全般)

本章では、本研究で行なった実験手順や条件を記載する。第3～6章の各章では本章で記載した実験手順や条件を簡潔に記載する。

### 2.1 CVD 装置

本研究では、Fig. 2.1 に示された高温化学気相蒸着(CVD)装置を使用して B/C/N および B/C 材料の膜を作製した。本装置は、結晶性の良い材料を作製するため、特注で制作したものである。ここでは CVD 装置を使用した B/C/N および B/C 材料作製の概略を記述する。

B/C/N および B/C 膜を堆積させる基板には、カーボンサセプター(サイズ:φ30 mm×50 mm)を使用した。加熱は、高周波誘導加熱により加熱コイル内のカーボンサセプターにうず電流を流す関節加熱方式で最大 2270 K までカーボンサセプターを加熱することができる。さらには「急速加熱」、「温度制御」などに優れた機能を有する。温度はサセプターのささえ棒(中空)の下から放射温度計(株式会社チノー)でモニターした。その際、ポーラス(多孔質)なささえ棒からもれ入る生成物に測定を阻害されないように下部のガス流入口から N<sub>2</sub> ガスを流入した。石英管の内管と外管の間に水を流して循環させることによって、石英管の温度が上昇することを防いでいる。装置内の圧力は、上部から B/C/N および B/C 材料の原料ガスや搬送の N<sub>2</sub> ガスの流入に合わせて、アスピレーターで吸引してほぼ大気圧になるように調整した。BCl<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガスの流量はマスフローコントローラー(株式会社エステック : SEC-E440J)で調整を行なった。なお、搬送の N<sub>2</sub> ガスの流量はフローメーター(コフロック株式会社 : RK1400)で測定して、ニードルバルブで調整を行なった。装置の上部から B/C/N および B/C 材料の出発原料を流入して、カーボンサセプター上に B/C/N および B/C 膜を堆積させた。B/C/N および B/C 材料の作製時に CVD 装置から排気される副生ガスと未反応ガスは、金属製容器中の活性炭トラップに吸収させ、その後の冷却トラップで捕集した。冷却トラップは、時間が経過する事に容器内に液化した廃棄物が溜まっていくため、装置内の圧力を一定に保ったまま新しい冷却トラップと数回交換する必要がある。装置内を真空にする場合あるいは残留ガスを排気する場合は、活性炭トラップと冷却トラップを介してロータリーポンプ(佐藤真空株式会社 : TSW-50)を接続して真空引きした。CVD 装置を使用した B/C/N および B/C 材料の作製の詳細な手順については、「2.2 B/C/N および B/C 材料の作製」の項で述べる。



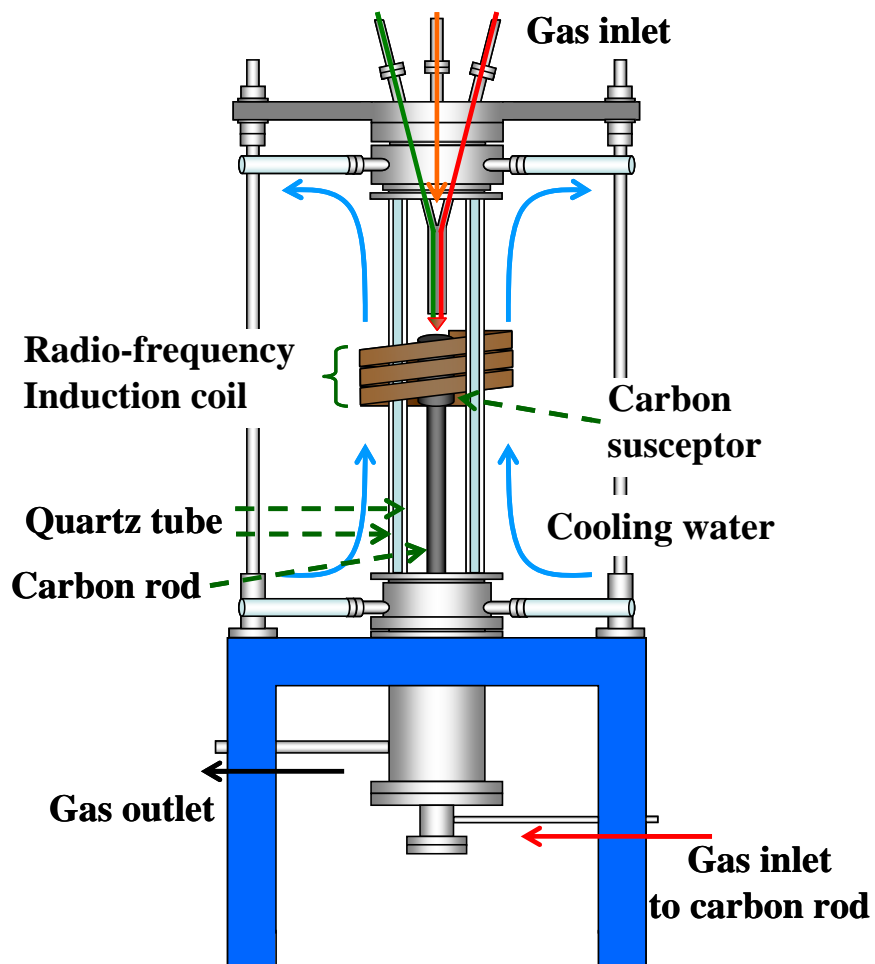


Fig. 2.1 Preparation apparatus for B/C/N and B/C materials.

## 2.2 B/C/N および B/C 材料の作製

前述したCVD装置で、B/C/NおよびB/C膜をカーボンサセプター上に堆積させ作製した。CVD装置とその周辺の機器、ガス流入ラインおよびガス排出ラインを Fig. 2.2 に示す。B/C/N および B/C 材料の作製手順を Fig. 2.3(反応時間 2 時間の場合)に示す。B/C/N および B/C 材料は出発原料が異なっているが、基本的に作製手順は同様である。

CVD装置の反応管内にN<sub>2</sub>ガス(純度99.99%)を上部と下部から流入することによりN<sub>2</sub>雰囲気にした。反応管内に流入されたN<sub>2</sub>ガスは、活性炭および冷却トラップを介してアスピレーターで吸引して、ニードルバルブによって反応管内の圧力をほぼ大気圧のまま、カーボンサセプターを高周波誘導加熱により2170 Kまで40分掛けて昇温して1時間保持し、サセプターに吸着していた有機物や水分を除去した。その後、作製温度まで20分かけて降温して、カーボンサセプターの温度を安定させるため1時間保持した。その後、反応管内の圧力を $1.05 \times 10^5$  Paにし、上部の反応ガス流入口から出発原料のガスを導入した。B/C/N材料の場合は、出発原料であるBCl<sub>3</sub>(住友精化株式会社；純度99.999%)とCH<sub>3</sub>CN(和光純薬工業株式会社；純度99.5%)の蒸気をモル比BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 1(40 sccm : 40 sccm)あるいは2 : 1(80 sccm : 40 sccm)で2~12時間導入してカーボンサセプター上に、1470 K、1770 K および2070 Kの3通りの温度でB/C/N膜を堆積させた。

一方、B/C材料の場合は、出発原料であるBCl<sub>3</sub>とC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(ジャパンファインプロダクツ株式会社；純度99.9%)をモル比BCl<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 3(46 sccm : 34 sccm)あるいは1 : 3(12 sccm : 34 sccm)で6時間導入してカーボンサセプター上に、1670 Kを除いた1170~1770 Kの範囲内でB/C膜を堆積させた。反応後は、出発原料のガスを止め、反応管内の圧力をほぼ大気圧のまま、未反応の出発原料のガスを取り除くためにN<sub>2</sub>ガスを15分間上部と下部から流入した。その後、反応管内の圧力はそのままでカーボンサセプターの温度を降温させた後、N<sub>2</sub>ガスを止め、装置を解体してB/C/N および B/C 膜を堆積させたカーボンサセプターを取り出した。

反応終了後、作製した膜を、サセプターから剥がし、乳鉢で粉碎し、ステンレスメッシュを使用して45 μm以下の粉末にして回収した。本論文では、B/C/N材料の場合、モル比BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 1 および 2 : 1 で作製した材料をそれぞれB/C/N(1470~2070 K, 1 : 1)およびB/C/N(1470~2070 K, 2 : 1)と呼ぶことがある。一方、B/C材料の場合、モル比BCl<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 3 および 1 : 3 で作製した材料をそれぞれB/C(1170~1770 K, 4 : 3)およびB/C(1170~1270 K, 1 : 3)と呼ぶことがある。

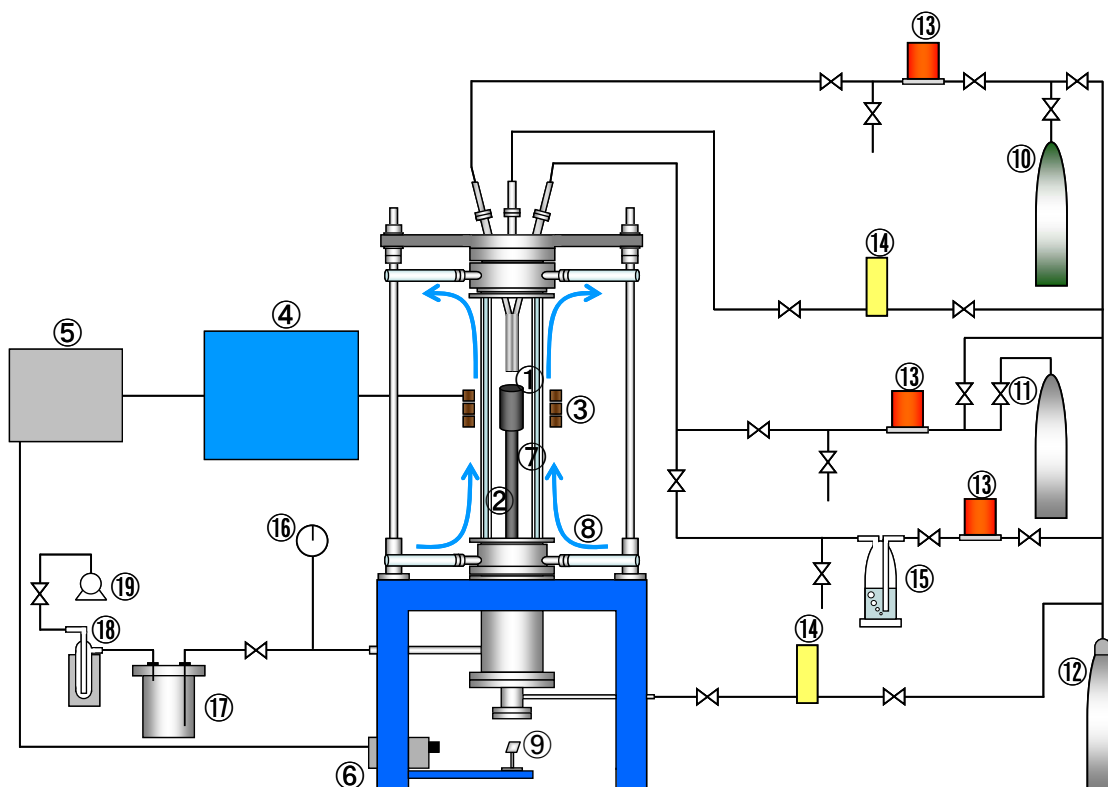


Fig. 2.2 CVD apparatus and gas line.

- |                                 |  |
|---------------------------------|--|
| ① Carbon susceptor              | ⑪ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> gas cylinder |
| ② Carbon rod                    | ⑫ N <sub>2</sub> gas cylinder                |
| ③ Radio-frequency coil          | ⑬ Mass flow controller                       |
| ④ High voltage inverter         | ⑭ Flow meter                                 |
| ⑤ Thermocontroller              | ⑮ Bubbler (CH <sub>3</sub> CN)               |
| ⑥ Radiation thermometer         | ⑯ Bourdon gauge                              |
| ⑦ Quartz tube                   | ⑰ Activated carbon trap                      |
| ⑧ Cooling water                 | ⑱ Oil-sealed rotary vacuum pump or Aspirator |
| ⑨ Mirror                        |  |
| ⑩ BCl <sub>3</sub> gas cylinder |  |

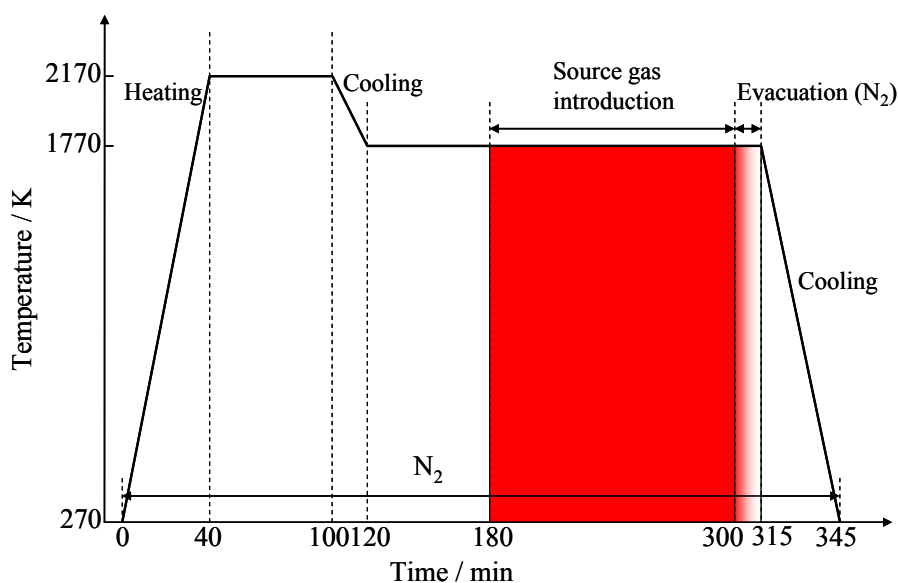


Fig. 2.3 Reaction process for preparation of B/C/N and B/C materials.

B/C/N 材料を作製する場合、 $\text{CH}_3\text{CN}$  の蒸気をカーボンサセプター上に堆積させたことを述べたが、常温では液体であるため、高純度  $\text{N}_2$  ガス(太陽日酸株式会社；純度 99.9995 %以上)でバブリングして気化させてから装置内へ流入する必要がある。その際、 $\text{CH}_3\text{CN}$  のバブリングに必要な  $\text{N}_2$  ガスの流量を決定するために、まず次式に示したアントワンの式で  $\text{CH}_3\text{CN}$  の蒸気圧を求めた。

$$\log(p / \text{mmHg}) = A - \frac{B}{C + (t / ^\circ\text{C})} \quad (5)$$

$$p = 10^{\left(\frac{A-B}{C+t}\right)}$$

ここで、 $p$  は蒸気圧[mmHg]、 $t$  は温度[ $^\circ\text{C}$ ]、 $A, B, C$  は物質によるアントワン定数である。 $\text{CH}_3\text{CN}$  のアントワン定数[88]を Table 2.1 に示す。

Table 2.1 Antoine constant

	Antoine constant		
	A	B	C
$\text{CH}_3\text{CN}$	7.0735	1279.2	224.02

次に上の(5)式で求めた蒸気圧を使用して、CH<sub>3</sub>CN のバブリングに必要な N<sub>2</sub> ガスの流量を次式に示した分圧の法則で求めた。なお、B/C/N 厚膜の作製は常圧(760 mmHg)で行なうものとして計算した。 $x$  は N<sub>2</sub> ガスの流量[cc/min]、 $p$  は蒸気圧[mmHg]、 $y$  は任意の反応ガス流量[cc/min]である。

$$x : y = (760 - p) : p \quad (6)$$

アントワンの式から CH<sub>3</sub>CN のバブリングに必要な N<sub>2</sub> ガスの流量を導き出すことができるが、本実験での CH<sub>3</sub>CN の減少量と誤差があったため、B/C/N 材料を作製した後の CH<sub>3</sub>CN の減少量からバブリングに必要な N<sub>2</sub> ガスの流量を導きだした。

BCl<sub>3</sub> ガスの流量の制御には、マスフローコントローラーを使用した。また、BCl<sub>3</sub> ガスは沸点が 282.5 K であることからガス流入時にライン内で液化するおそれがある。そのため、あらかじめラインに電熱線を巻いておき、スライダック(株式会社 YAMABISHI : V-130-5)を使用してラインを 320 K 程度に温めてから流入する必要がある。

### 2.3 B/C/N 材料のフッ化水素(HF)処理

CVD 法で作製した B/C/N 材料にフッ化水素(HF, 和光株式会社 ; 46 wt%)を使用して処理した。HF 水溶液はガラス製の器具を使用するとガラス自体が溶けてしまうため、ポリプロピレン製のビーカーと漏斗を使用して処理を行なった。

ポリプロピレン製のビーカーに HF 水溶液を注ぎ、B/C/N 材料と攪拌子を入れた。次にマグネットスターラーを使用して室温(約 290 K)で 24 h 攪拌を行なった。その後、漏斗にろ紙をセットしてろ過をし、B/C/N 材料が付着したろ紙に新たな HF 水溶液を使用して B/C/N 材料の洗浄を行なった。B/C/N 材料に付着している HF 水溶液を少量の純水によって除去して、370 K, 1 h で B/C/N 材料が付着したろ紙の真空乾燥を行なった。真空乾燥したろ紙から B/C/N 材料を取り出し、乳鉢で粉砕して粉末を回収した。回収した粉末は、速やかに X 線回折の評価および電極材にして電気化学特性評価を行なった。

## 2.4 元素分析

B/C/N および B/C 材料のホウ素/炭素/窒素の含有量は、外部委託(ホウ素は株式会社島津テクノリサーチ、炭素および窒素は京都大学元素分析センター)によって評価した。それぞれの分析手順は以下のとおりである。

B/C/N および B/C 材料内に含まれるホウ素は炭酸ナトリウムを加えて混合して、電気炉でアルカリ溶融させた。溶融物を純水および塩酸で溶解したものを試料溶液とし、試料溶液を希釈して測定溶液とした。測定溶液に対して、ICP 発光分析法で測定した。この ICP 発光分析法を使用するメリットとして、プラズマから光を観測するため高濃度で存在している元素でも安定した測定が可能であること、測定精度が高く材料内に共存する複数の元素の影響を受けにくいことである。デメリットとしては、分光干渉があるためバックグラウンドの補正や検量線による干渉補正が必要であること、試料量が約 0.05 g 程必要なことである。本研究では、 $BC_{2.2}N_{0.76}$  というようなホウ素の含有量が多い材料を使用しており、高濃度でも安定した測定が必要となる。また、B/C/N および B/C 材料は複数の元素が共存していることから ICP 発光分析法を使用した。ICP 発光分析のためにアルカリ溶融しているが、目視でほぼ完全に溶融が確認されたため、ホウ素の含有量は精度の高い方法であると考えられる。

一方、炭素、窒素および水素の分析は、燃焼法による有機微量分析を行なった。この分析法の特徴としては、微量の試料量で測定ができることである。しかし問題点として、本研究で作製した B/C/N および B/C 材料は難燃性であり、上記の ICP 発光分析法で測定したホウ素の含有量と燃焼法で測定した炭素、窒素の含有量を合計しても 100 wt%にはならない。この問題点の解決法に関しては本項目の後半に述べるが、100 wt%からホウ素の含有量を差し引いた値を燃焼法による炭素、窒素、水素の分析値として按分して、その値を炭素、窒素、水素の含有量とした。

ホウ素の場合、株式会社島津テクノリサーチでは以下のようにしている：試料を約 0.050 g 秤量し、白金るつぼに入れ、炭酸ナトリウムを 2.5 g 加えて混合して、1240 K に昇温した電気炉でアルカリ溶融させた。溶融物を純水および塩酸で溶解して、50 mL に定容し試料溶液とし、試料溶液を 10 倍に希釈して測定溶液とした。標準溶液(B : 0、5、25 mg/L)を測定して検量線を作成し、検量線法によって定量する。得られた測定値(mg/L)に希釈倍数および定容量を乗じ、試料採取量で除し、試料内の含有量に換算して分析結果とした。

炭素および窒素の場合、京都大学元素分析センターでは以下のようにしている：B/C/N あるいは B/C 材料を 1 mg 以下で秤量し、さらに触媒となる二酸化鉛を加え、るつぼに入れて燃焼させ発生した二酸化炭素、窒素、水を検出し、B/C/N および B/C 材料内の炭素、窒素、

水素の含有量を求めた。

B/C/N および B/C 材料は難燃性で上記の ICP 発光分析法で測定したホウ素の含有量(wt%)と燃焼法で測定した炭素、窒素の含有量を合計しても 100 wt%にはならない。上記のホウ素の含有量は正確であるとして、100 wt%からホウ素の含有量を差し引いた値を燃焼法による炭素、窒素、水素の分析値として次式を基に按分して、その値を炭素、窒素、水素の含有量とした。B/C 材料に関しては窒素がほとんど含まれないため、100 wt%からホウ素の含有量を差し引いた値を炭素、水素の分析値として按分して、その値を炭素、水素の含有量とした。

$$\begin{aligned} \frac{100 - B}{C + N (+H)} \times H &\longrightarrow H' \text{ (按分して求めた水素の含有量)} \\ \frac{100 - B}{C + N (+H)} \times C &\longrightarrow C' \text{ (按分して求めた炭素の含有量)} \\ \frac{100 - B}{C + N (+H)} \times N &\longrightarrow N' \text{ (按分して求めた窒素の含有量)} \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、上の式の H は水素、B はホウ素、C は炭素、N は窒素の含有量(分析値 : wt%)である。

以上のようにして求めた B/C/N および B/C 材料内の各元素の含有量 B、C'、N'、H'(wt%)を組成百分率(at%)に変換して、ホウ素を 1 とした場合の B/C/N および B/C 材料の組成を求めた。なお、水素は微量のため、組成に反映させていない。第 3 章の「3.3.2 B/C/N および B/C 材料の組成」の項でも述べるが、B/C/N および B/C 材料には主生成物としてグラファイト様層状構造を有する材料の形成とともに、副生成物として炭化ホウ素である  $B_4C$  の形成が確認されるものが存在する。この材料に関しては、主生成物と副生成物の両方が含まれたホウ素の含有量を本論文で述べており組成として入れると誤解を招くため、組成は表記していない。

## 2.5 X線回折

CVD法により作製したB/C/NおよびB/C材料に対して、X線回折(X-ray diffraction, XRD)測定を行ない、結晶構造を考察した。測定には試料水平型ゴニオメータX線回折装置(理学電気株式会社: RINT2000 シリーズ Ultima<sup>+</sup>)を使用した。得られたB/C/NおよびB/C膜を粉碎し、網目の開きが45 μm(330メッシュ)のステンレス製のふるいを使用して45 μm以下に粉末を分別した。この粉末をガラス製のホルダー(試料窓の大きさ16×20 mm、深さ0.2 mm)に充填してX線回折を行なった。走査モードはFT(Fixed time)法で測定した。FT法とは設定した時間のX線強度を計数し、次の角度にステップして再び同じ時間の強度を計数する操作を繰り返して記録する方法である。測定条件をTable 2.2に示す。また、回折角度既知の標準物質として45 μm以下に分別した純度99.999%のシリコン(Si)粉末を測定して、Si(111)回折線の文献値(28.44°)を外部標準として角度補正を行なった。

Table 2.2 XRD measurement conditions, without using the Gakushin method.

X-ray	CuKα / 40 kV / 20 mA
Goniometer	Theta-theta wide angle goniometer
Scanning mode	FT
Scanning axis	2θ / θ
Scanning range	5.00 ~ 90.00 °
Divergence slit	1 °
Receiving slit	0.60 mm
Scattering slit	1 °
Sampling time	0.60 sec
Step width	0.020 °

得られたX線回折パターンの回折線の角度から、次式に示したBraggの式を使用して結晶面の $d$ 値(nm)を求めた。

$$d = \lambda / 2\sin\theta \quad (8)$$

ここで、 $\theta$ は入射角(°)、 $\lambda$ はX線の波長(CuKα: 0.15418 nm)である。

材料の結晶性は、グラファイトの(002)回折線に相当する回折線の結晶子の大きさから判断することができる。半価幅(Full width at half maximum, FWHM)からScherrerの式を使用して材料内にある結晶のサイズ( $L_{c002}$ )を求めることができる。Scherrerの式を下の次式に示す



[89]。

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

ここで、 $\lambda$ はX線の波長、 $\beta$ は半価幅(rad)、 $\theta$ は入射角(°)である。結晶子サイズが小さくなると半価幅は反比例して広がり、ピークはブロードになる。反対に結晶子サイズが大きくなると半価幅は反比例して狭まり、ピークはシャープになる。本論文では、結晶子サイズが大きい材料は結晶性が高いと表現している。一方、結晶子サイズが小さい材料は結晶性が低いと表現している。 $2\theta$ の角度  $29^\circ$  付近をベースラインとし、そのベースラインから(002)回折線の高さ 1/2 の位置でそのピークの幅、つまり半価幅を角度単位[° (degree)]で測定して半価幅を求めた。上述したように、本研究で作製した B/C/N および B/C 材料の結晶性はグラファイトの(002)回折線に相当する回折線の半価幅の大きさから判断した。

グラファイトでは学振法[90]を使用することによって精度の高い回折線が得られるが、本研究では学振法を使用しなかった。その理由として、1回で作製できる B/C/N および B/C 材料の量が少なく、Si 粉末を加えるとその後の電気化学測定に使用できる量がほとんどなくなってしまうためである。

なお、念のため、本論文で掲載した材料作製とは異なった日に作製した B/C/N(2070 K, 1 : 1)について、学振法を使用して B/C/N 材料の X 線回折測定を行ない、学振法を使用しない上述の結果と比較して、両方の結晶子サイズにほとんど影響を及ぼさないことを確認した。学振法を使用した際の X 線回折測定の条件および方法は以下の通りである：

Si 粉末を内部標準物質として使用することによって、回折線の位置や半価幅の補正を行った。まず、 $45 \mu\text{m}$  以下の B/C/N(2070 K, 1 : 1)粉末に対して、Si 粉末を 20 mass%採取してメノウ乳鉢中で均一になるように混合したものを X 線回折測定用の試料とした。測定用の試料はガラス製のホルダー(試料窓の大きさ  $16 \times 20 \text{ mm}$ 、深さ  $0.2 \text{ mm}$ )にできるだけ均一に薄く、高密度に充填した。X 線回折測定の際、走査モードは FT 法で測定した。X 線源への印加電圧および電流は  $40 \text{ kV}$  および  $30 \text{ mA}$  とした。走査範囲は B/C/N(2070 K, 1 : 1)のグラファイトの(002)回折線に相当する回折線が確認される  $20 \sim 30^\circ$ 、Si(331)と(422)回折線が確認される  $70 \sim 90^\circ$ とした。学振法を使用した場合の測定条件を Table 2.3 に示す。

次に、X 線回折測定後、B/C/N(2070 K, 1 : 1)のグラファイトの(002)回折線に相当する回折線に対して、Table 2.4 に示した補正因子で回折強度を割って補正した。強度を補正した回折線から  $2\theta = 29^\circ$  にベースラインを引いた X 線回折パターンの図を Fig. 2.4 に示す。ベースラ

インから図形の高さ 2/3 の位置でベースラインに平行線を引き、その図形によって区切られる中点を回折角とした(Fig. 2.5 参照)。B/C/N(2070 K, 1 : 1)のグラファイトの(002)回折線に相当する回折線と Si(111)回折線との間隔  $\delta_{\text{Si-B/C/N}}$ (角度単位)を求めた。 $2\theta_{\text{Si}}$ (文献値 : 28.44 °)と  $\delta_{\text{Si-B/C/N}}$  を次式に代入して、B/C/N(2070 K, 1 : 1)のグラファイトの(002)回折線に相当する回折線の角度( $2\theta_{\text{B/C/N}}$ )を求めた。

$$2\theta_{\text{Si}} - \delta_{\text{Si-B/C/N}} = 2\theta_{\text{B/C/N}} \quad (10)$$

求めた回折角( $2\theta_{\text{B/C/N}}$ )を上 Bragg((8)式)に代入して、B/C/N(2070 K, 1 : 1)のグラファイトの(002)回折線に相当する回折線の  $d$  値(nm)を求めた。ここで、 $\theta$  は入射角(°)、 $\lambda$  は X 線の波長(CuK $\alpha$  : 0.15418 nm)である。

さらに、強度補正した回折線(Fig. 2.5)から B/C/N(2070 K, 1 : 1)のグラファイトの(002)回折線に相当する回折線の半価幅を測定して、結晶子サイズ( $L_{c002}$ )を求めた。Fig. 2.5 に示したようにベースラインから図形の高さ 1/2 の位置でピークの幅、つまり半価幅を角度単位[° (degree)]で測定して求めた。このとき、B/C/N(2070 K, 1 : 1)と混合した時の Si(111)回折線の半価幅が 0.20 °以下(Fig. 2.5 参照)であり、Si(331)と(422)のそれぞれの回折線が  $K\alpha_1$  と  $K\alpha_2$  の 2 つに分離されていることを確認した。Fig. 2.6 に B/C/N(2070 K, 1 : 1)と混合した時の Si(331)と(422)の X 線回折パターンを示す。求めた半価幅から以下の手法で補正を行なった。B/C/N(2070 K, 1 : 1)のグラファイトの(002)回折線に相当する回折線の半価幅を  $B_0$ 、Si(111)回折線の半価幅を  $b_0$  とする(Fig. 2.5 参照)。グラファイトの(002)回折線と Si の(111)回折線について Table 2.5 に示した  $\Delta$  値[90]から  $\Delta/B_0$  および  $\Delta/b_0$  を計算して、次式を使用して  $B/B_0$  および  $b/b_0$  を求めた。この  $B/B_0$  および  $b/b_0$  から半価幅  $B$  および  $b$  を計算した。ここで、 $u = \Delta/B_0$  あるいは  $\Delta/b_0$  である。また、B/C/N(2070 K, 1 : 1)の  $\Delta$  値は Table 2.5 に示したグラファイトの(002)回折線の  $\Delta$  値を使用して計算した。

$$\begin{aligned} B/B_0 \text{ or } b/b_0 = & 0.9994107 + 0.01437434 \cdot u - 1.2975834 \cdot u^2 \\ & + 2.96697536 \cdot u^3 - 9.4611055 \cdot u^4 \\ & + 8.1659185 \cdot u^5 \end{aligned} \quad (11)$$

次に、 $b/B$  から次式を使用して  $\beta/B$  を求めて、真の半価幅  $\beta$ (角度単位[° (degree)])を得た。ここで、 $v = b/B$  である。

$$\beta/B = 0.9981266 - 0.0681532 \cdot v - 2.592769 \cdot v^2 + 2.621163 \cdot v^3 - 0.9584715 \cdot v^4 \quad (12)$$

得られた真の半価幅  $\beta$  を上の Scherrer の式((9)式)に代入して、B/C/N(2070 K, 1 : 1)のグラフアイトの(002)回折線に相当する回折線の結晶子サイズ( $L_{c002}$ )を求めた。ここで、 $\lambda$ はX線の波長、 $\theta$ は入射角(°)である。

以上の条件と方法を使用してX線回折測定を計5回繰り返し行ない、B/C/N(2070 K, 1 : 1)のグラフアイトの(002)回折線に相当する回折線の $d$ 値(nm)、半価幅 $\beta$ (FWHM / ° in  $2\theta$ )、および結晶子サイズ( $L_{c002}$ )を求めた。ただし、2 ~ 5回目のX線回折測定は試料をガラス製のホルダーに充填する操作から行なった。Fig. 2.7 および Table 2.6 にそれぞれ5回繰り返し行なったB/C/N(2070 K, 1 : 1)のグラフアイトの(002)回折線に相当する回折線のX線回折パターン、 $d$ 値(nm)、半価幅 $\beta$ (FWHM / ° in  $2\theta$ )、および結晶子サイズ( $L_{c002}$ )を示す。5回繰り返し行なったX線回折結果の平均値を求めると、B/C/N(2070 K, 1 : 1)のグラフアイトの(002)回折線に相当する回折線の $d$ 値は0.340 nm、半価幅(FWHM / ° in  $2\theta$ )は0.66 °、結晶子サイズ( $L_{c002}$ )は25 nm(1 ~ 5回目 : 24.61 ~ 24.89 nmのバラつき)となった。一方、学振法を使用せずX線回折測定を行なった場合、B/C/N(2070 K, 1 : 1)のグラフアイトの(002)回折線に相当する回折線の $d$ 値は0.341 nm、半価幅(FWHM / ° in  $2\theta$ )は0.67 °、結晶子サイズ( $L_{c002}$ )は25 nmとなった。Fig. 2.8 および Table 2.7 にそれぞれ学振法を使用していないB/C/N(2070 K, 1 : 1)のグラフアイトの(002)回折線に相当する回折線のX線回折パターン、 $d$ 値(nm)、半価幅 $\beta$ (FWHM / ° in  $2\theta$ )、および結晶子のサイズ( $L_{c002}$ )を示す。以上の結果を比較すると、B/C/N(2070 K, 1 : 1)のグラフアイトの(002)回折線に相当する回折線の $d$ 値の差が0.001 nm、半価幅(FWHM / ° in  $2\theta$ )の差が0.01 °、結晶子サイズ( $L_{c002}$ )は有効数字2桁まで同じであることを確認した。炭素材料の結晶性を議論する際には学振法を使用して結晶子サイズを求めるのが一般的であるが、特に第3章の「3.3.3 B/C/N および B/C 材料の構造」の項では、上記のような理由で学振法を使用して評価していないため、結晶子の評価を半価幅で表している。

Table 2.3 XRD measurement conditions, with using the Gakushin method.

X-ray	CuK $\alpha$ / 40 kV / 30 mA	
Goniometer	Theta-theta wide angle goniometer	
Scanning mode	FT	
Scanning axis	$2\theta / \theta$	
Scanning range	20.00 ~ 30.00 °	70.00 ~ 90.00 °
Divergence slit	1/2 °	2 °
Receiving slit	0.15 mm	
Scattering slit	1/2 °	2 °
Sampling time	2.0 sec	
Step width	0.020 °	

Table 2.4 Correction factors for the (002) reflection (slit system : 1/2 °-0.15 mm-1/2 °, goniometer radius : 185 mm).

$2\theta$	Si (20 %)		$2\theta$	Si (20 %)		$2\theta$	Si (20 %)	
	Ni filter	Mono-chromator		Ni filter	Mono-chromator		Ni filter	Mono-chromator
20.0	3.52	3.49	24.2	2.01	2.00	28.2	1.23	1.23
20.2	3.42	3.39	24.4	1.96	1.95	28.4	1.20	1.20
20.4	3.32	3.30	24.6	1.91	1.90	28.6	1.17	1.17
20.6	3.21	3.21	24.8	1.86	1.85	28.8	1.15	1.15
20.8	3.15	3.12	25.0	1.81	1.81	29.0	1.12	1.12
21.0	3.06	3.04	25.2	1.77	1.76	29.2	1.10	1.10
21.2	2.98	2.95	25.4	1.73	1.72	29.4	1.07	1.07
21.4	2.90	2.88	25.6	1.68	1.68	29.6	1.05	1.05
21.6	2.82	2.80	25.8	1.64	1.64	29.8	1.02	1.02
21.8	2.75	2.73	26.0	1.60	1.60	30.0	1.00	1.00
22.0	2.67	2.65	26.2	1.56	1.56	30.2	0.98	0.98
22.2	2.60	2.58	26.4	1.53	1.52	30.4	0.96	0.96
22.4	2.53	2.52	26.6	1.49	1.49	30.6	0.93	0.93
22.6	2.47	2.45	26.8	1.45	1.45	30.8	0.91	0.91
22.8	2.40	2.39	27.0	1.42	1.42	31.0	0.89	0.89
23.0	2.34	2.33	27.2	1.39	1.39	31.2	0.87	0.87
23.2	2.28	2.27	27.4	1.35	1.35	31.4	0.85	0.85
23.4	2.22	2.21	27.6	1.32	1.42	31.6	0.84	0.84
23.6	2.17	2.15	27.8	1.29	1.29	31.8	0.82	0.82
23.8	2.11	2.10	28.0	1.26	1.26	32.0	0.80	0.80
24.0	2.06	2.05						

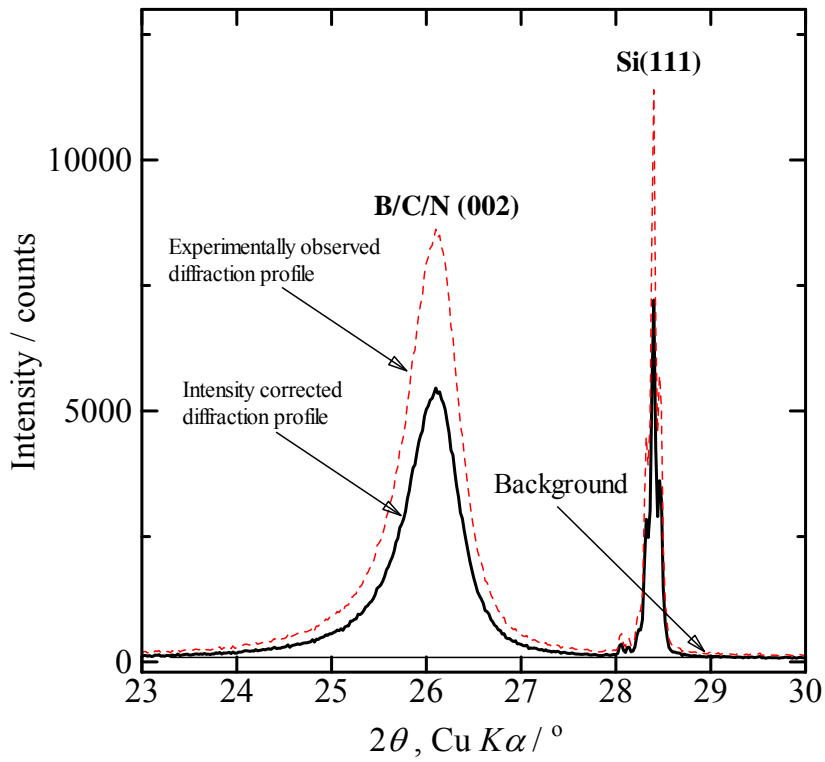


Fig. 2.4 Example of the intensity correction of the (002) diffraction and the determination of the background.

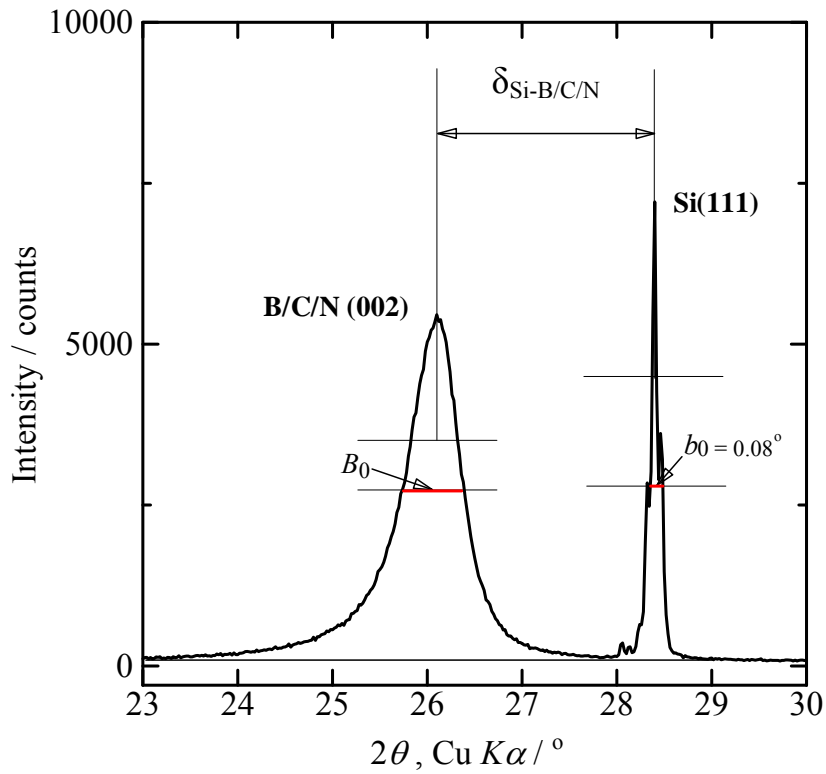


Fig. 2.5 Example of determination of  $B_0$  for carbon,  $b_0$  for silicon and diffraction angle shift  $\delta$  for the (002) diffraction.

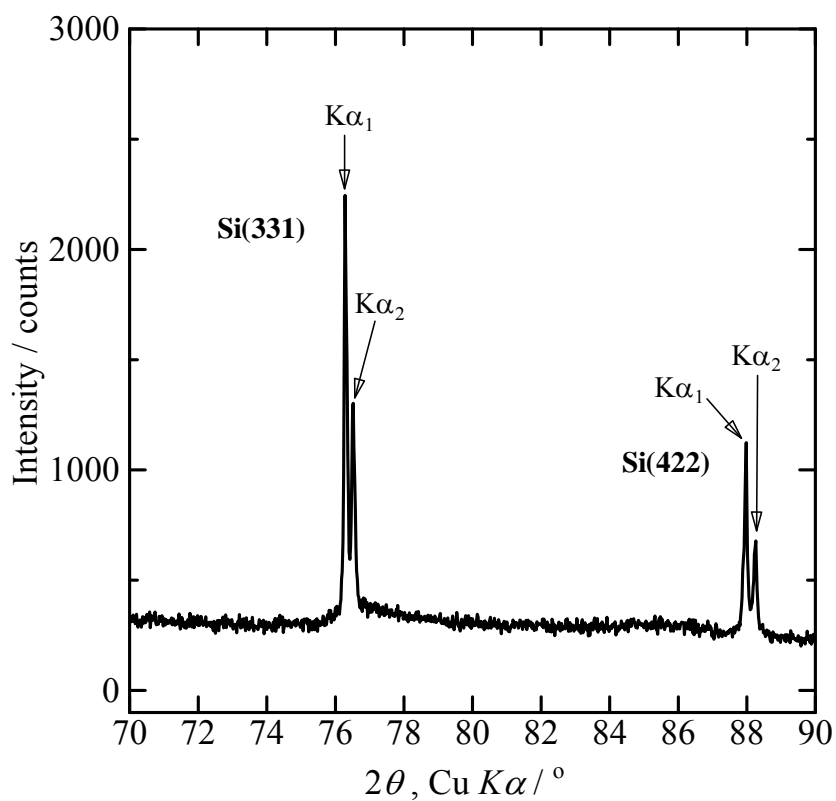


Fig. 2.6 X-ray diffraction pattern of mixture of B/C/N powder prepared at 2070 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  and silicon powder.

Table 2.5  $\Delta$  values for each reflection of carbon and silicon.

Carbon		Silicon	
$(hkl)$	$\Delta$ (°)	$(hkl)$	$\Delta$ (°)
(002)	0.067	(111)	0.072

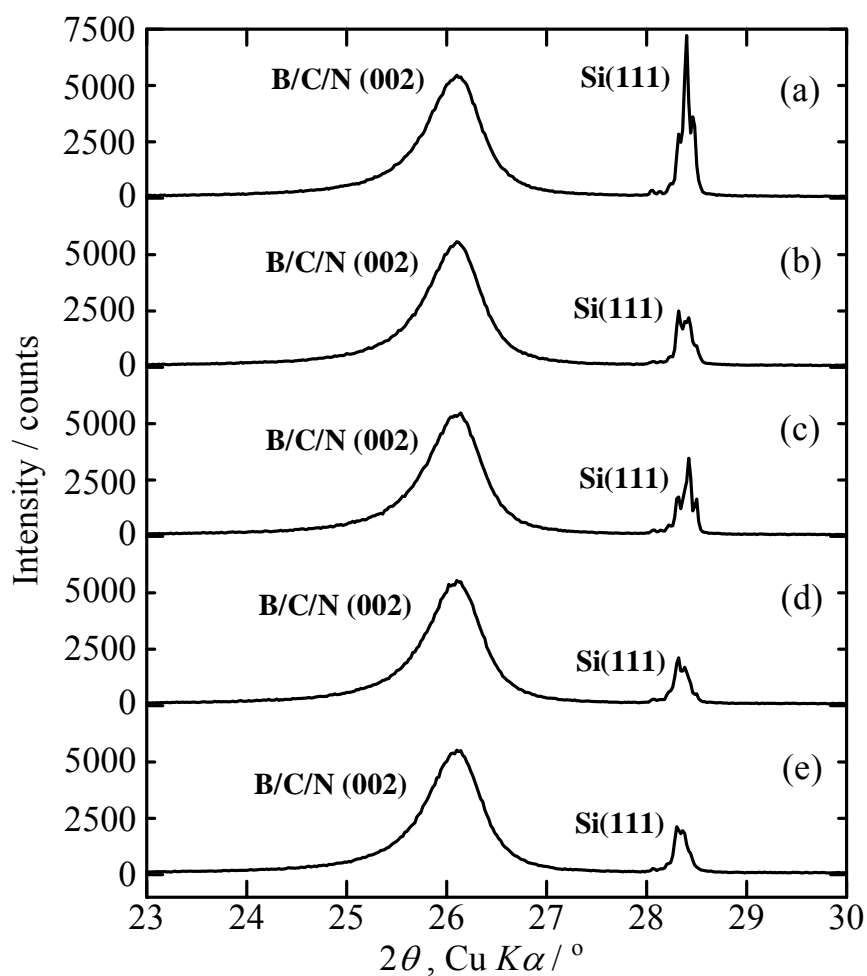


Fig. 2.7 X-ray diffraction patterns of B/C/N powder prepared at 2070 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ , with using the Gakushin method. (a) 1st, (b) 2nd, (c) 3rd, (d) 4th, (e) 5th times.

Table 2.6 Interlayer spacing, FWHM and crystallite size of (002) diffraction of B/C/N powders prepared at 2070 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ , with using the Gakushin method.

Times	$d(002) / \text{nm}$	FWHM of (002) peak	$L_c(002) / \text{nm}$
1st	0.341	$0.66^\circ$	25
2nd	0.340	$0.66^\circ$	25
3rd	0.341	$0.66^\circ$	25
4th	0.340	$0.66^\circ$	25
5th	0.340	$0.66^\circ$	25

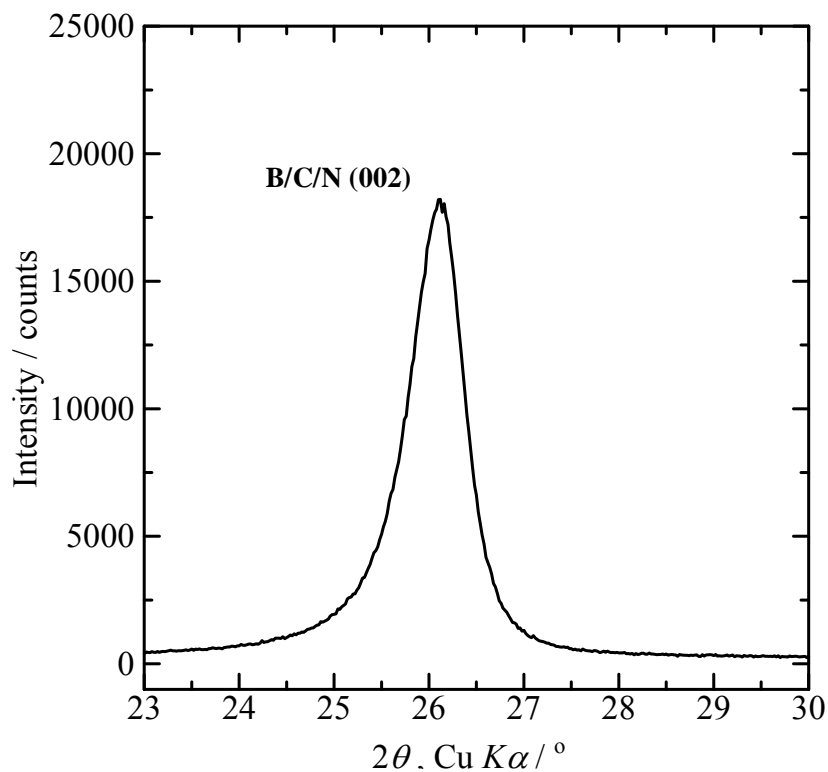


Fig. 2.8 X-ray diffraction pattern of B/C/N powder prepared at 2070 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ , without using the Gakushin method.

Table 2.7 Interlayer spacing, FWHM and crystallite size of (002) diffraction of B/C/N powders prepared at 2070 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ , without using the Gakushin method.

Sample	$d(002) / \text{nm}$	FWHM of (002) peak	$L_c(002) / \text{nm}$
without using the gakushin	0.341	0.67°	25



## 2.6 X線光電子分光

CVD法で作製したB/C/N材料およびHFによってホウ素を一部除去したB/C/N材料に対して、X線光電子分光(Electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)測定を行ない、化学結合状態を考察した。測定にはMgK $\alpha$ (1253.6eV)を特性X線としたX線光電子分光分析装置(株式会社島津製作所: ESCA3400)を使用した。HF処理前のB/C/N粉末およびHF処理したB/C/N粉末をカーボンシートに接着させて、X線光電子分光測定を行った。得られたスペクトルは試料表面に金蒸着を行ない、Au4f<sub>5/2</sub>(84.0 eV)を内部標準として補正を行なった。測定条件をTable 2.8に示す。

化学結合状態はHF処理前後のN1sおよびF1sのピークシフトおよび新たなピークの発生によって評価した。このESCA測定は、第4章の「4.3.4 フッ化水素で処理したB/C/N材料へのLiのインターカレーション」の項で述べるHF処理前後のB/C/N材料の容量の変化に関する考察のため行なったものである。

Table 2.8 ESCA measurement conditions

Element	Start [eV]	End [eV]	Step [eV]	Dwell time [ms]	Sweep [time]
Wide	1150	-10	0.1	300	1
Au 4f	97	77	0.1	458	10
B 1s	200	180	0.1	300	10
C 1s	294	274	0.1	300	10
N 1s	408	388	0.1	300	10
O 1s	542	522	0.1	300	10
F 1s	695	674.8	0.1	300	10

## 2.7 電気化学特性評価

### グローブボックス

B/C/N および B/C 材料の負極特性の評価では Li および Na などの金属、さらに有機溶媒を使用することから空気や水との反応を避けるため、不活性ガス雰囲気で作業することができるグローブボックスを使用した。本研究では、ガス循環精製装置(株式会社美和製作所：MM2-P15S)を組み込んだバキュームグローブボックス(株式会社美和製作所：MDB-1K)を使用した。バキューム型はあらかじめグローブボックス本体内部やサイドボックス内部を真空排気してからガス置換するので、迅速に低酸素・低水分の不活性ガス雰囲気を作り出すことができる。不活性ガスはアルゴン(Ar)を使用した。また、露点計(日本パナメトリクス株式会社)をグローブボックスに備え付けた。露点とは気体中の水分量を示す値で、水蒸気の飽和状態の温度で表される。これにより本体内部の Ar ガス中に含まれる水分量を監視した。露点はガス中に含まれる水分量が少ないほど低い値を示す(本研究で使用したグローブボックスの露点は 160 K であった)。

### 電解液

本研究では、Li および Na 金属と化学反応しない非水系の電解液を使用した。Li 塩にはヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>, キシダ化学株式会社)、Na 塩にはヘキサフルオロリン酸ナトリウム(NaPF<sub>6</sub>, キシダ化学株式会社)をそれぞれ使用して、溶媒に対して 1 mol/L になるように濃度を調整した。有機溶媒にはエチレンカーボネート(EC, 和光純薬工業株式会社；純度 98.0 %)およびジエチルカーボネート(DEC, 和光純薬工業株式会社；純度 98.0 %)を使用し、EC と DEC を体積比 1 : 1 に調製した混合溶媒として使用した。この溶媒に対して、Li イオン二次電池には Li 塩、Na イオン二次電池には Na 塩を溶解してイオン伝導性を与える必要があった。溶媒の条件としては、電池の作業温度範囲の点から、低い融点と高い沸点、および低い蒸気圧のものが好ましい。また、高いイオン伝導度を得るには、高い誘電率と低い粘度をもつ溶媒が望ましい。EC は高い誘電率をもつ反面、分子内の電荷の偏りが大きいので、溶媒分子間の相互作用が強く高い粘性を示し、融点も常温に近い。これに対し DEC は、誘電率が低下するものの溶媒粘度も低くなる。これらの性質により、Li および Na イオン二次電池の電解液には EC と DEC を混合した溶媒が主に使用されている。

## セパレータ

セパレータは、ポリオレフィン系微多孔膜であるポリプロピレンフィルムを使用した。あらかじめφ24 mmの型を作製しておき、それに沿ってポリプロピレンフィルムをハサミで切り取って使用した。LiおよびNaイオン二次電池用のセパレータは、正極と負極を分離して短絡を防止する役目を持つ。そして電池反応に必要な電解質を保持して、高いイオン導電性を確保することが重要である。そのため、セパレータは電気絶縁性であるとともに、電解液の保持のために多孔構造を有し、かつ電解液に対して濡れ性のよい材料が必要である。

## 電極材の作製

B/C/NおよびB/C粉末に対して、アセチレンブラック(電気化学工業株式会社)とポリフッ化ビニリデン(PVDF, 和光純薬工業株式会社)を20:2:1の比で使用して、乳鉢で混合した。アセチレンブラックは導電剤として粒子間の電子伝導性を良くするため、PVDFは集電体に試料を結着させるために使用した。この混合物を、1メチル-2ピロリドン(NMP, 和光純薬工業株式会社;純度99%)に分散しPVDFを溶解させてスラリー状にした。集電体として1 cm<sup>2</sup>に切った銅板に、スラリー状にした試料を塗布して、真空乾燥機(TABAI ESPEC CORP.: VACUUM OVEN LHV-112)を使用して470 Kで30分乾燥させた。その試料を負極として使用した。

## 電気化学評価セル

作製したB/C/NおよびB/C材料を負極とした時の特性は、三極式セル(宝泉株式会社:HS-3極セル)を使用して電気化学的に評価した。セルの組み立ては、作用極(Working electrode, WE)に試料、対極(Counter electrode, CE)と参照極(Reference electrode, RE)にLiあるいはNa金属を使用して、対極⇒セパレータ⇒参照極⇒セパレータ⇒作用極の順に組み立てた。ここからLi金属使用時を例に説明する。対極は作用極と同じ1 cm<sup>2</sup>、厚み1 mm程度のLi金属板、参照極は厚み1 mm程度のLi金属板4枚で電極を埋めた。これらのLi金属板をナイフで酸化部分を削って光沢を出して、電解液で4回洗浄して使用した。また、試料を電解液中に30分以上浸漬させ電解液を浸み込ませた。Li金属が水分と激しく反応することにより、不活性ガスであるArガスで満たされたグローブボックス内(露点温度:160 K)でセルを組み立て、電気化学測定を行なった。電気化学測定は、組み立てたセルと測定装置を接続して、最初に自然電位(Open circuit potential, OCP)を測定した。その後、定電流充放電(Galvanostatic, GS)測定あるいはサイクリックボルタンメトリー(Cyclic voltammetry, CV)で評価した。また、

定電流-定電圧(Constant current constant voltage, CCCV)法によって Li あるいは Na がインターカレートされた層間化合物をセル内で作製した後、セルを解体して層間化合物を取り出して X 線回折を行なった。

なお、「1.3.1 電気化学インターカレーション」の項で述べたように、本論文の第 4 章および第 5 章では対極にアルカリ金属を、作用極に炭素材料を使用しているため、インターカレーションプロセスを放電、デインターカレーションプロセスを充電と呼ぶ。

### 自然電位(Open circuit potential, OCP)測定

自然電位は、電気化学測定の前に必ず測定しなければならない。参照極を Li 金属とした場合の炭素材料の OCP は通常約 3.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>、Na 金属とした場合の OCP は約 2.7 V vs. Na/Na<sup>+</sup>である。しかし、アルカリ金属表面に酸化部分が残っていたり、電解液に水分等の不純物が存在する場合、低い OCP を示すことになる。また、上記の電位になるまで待って走査を開始することにより、急に大きな電流を流れるのを防ぐ役割も持っている。

### 定電流充放電(Galvanostatic, GS)測定

定電流充放電測定は、作用極に流す電流を一定としたときの作用極の電位を測定する方法である。この測定では、2 相共存(例えば第 2 ステージと第 1 ステージ化合物の共存)する電位を小さい傾斜(プラトー)として観測したり、試料重量あたりの充放電容量や充放電効率を評価することができる。充放電容量(mAh g<sup>-1</sup>)は、真空乾燥後に計量した試料重量からアセチレンブラックと PVDF 分を除いた重量で求めた。算出した充放電容量からサイクルごとの充放電効率(%)を求めることができる。本論文では OCP を開始電位に、設定電位間は Li 金属を使用した場合 0.003 ~ 3.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>、Na 金属を使用した場合 0.003 ~ 2.7 V vs. Na/Na<sup>+</sup>とした。

### サイクリックボルタンメトリー(Cyclic voltammetry, CV)

サイクリックボルタンメトリーは、あらかじめ設定した 2 つの電位間を一定速度で繰り返し走査して、酸化反応と還元反応の電流値を測定する方法である。この CV により得られた電流-電位の曲線をサイクリックボルタモグラム(Cyclic voltammogram)という。この測定では、電極反応が進む電位、反応速度、サイクル特性等に関する情報が得られる。電極反応は、電流値の上昇あるいは下降によって評価され、ピークとして観測される。このため、定電流充放電測定では反応電位を明確に観測するのが困難な場合、CV によって観測されるピークによって明確に反応電位を評価することができる。一般に走査速度を速くすると電

流密度が大きくなる。しかし、溶液中のイオンの拡散も速くなる必要があるため、電位の変化に拡散が追いつかなくなる場合が生じる。このことから、本実験では反応電位が判別できるように走査速度を 0.1 mV/sec とした。本論文では、OCP を開始電位に、設定電位間は定電流充放電測定と同様に、Li 金属は 0.003 ~ 3.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>、Na 金属は 0.003 ~ 2.7 V vs. Na/Na<sup>+</sup>とした。

#### 定電流-定電圧(Constant current constant voltage, CCCV)法

定電流-定電圧法は、スムーズにインターカレーションを行ない、あるいは一定電位で保持することによってその電位で安定な層間化合物を作製して、その構造を調べるための X 線回折を行なう場合によく使用される。1 cm<sup>2</sup>のサイズの銅板に電極材を塗布したものに対して、初めに 0.1 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で電位 0.01 V まで放電(インターカレート)させる。次に、0.003 V の定電圧(±0.002 V 程度の誤差が生じることを考慮した設定電位)で電流密度が 0.02 mA/cm<sup>2</sup>以下になるまで放電させ層間化合物を作製した。放電後、セルをグローブボックス内で解体して層間化合物を取り出し、EC+DEC(1 : 1)溶液で層間化合物を洗浄した。この層間化合物は X 線回折用のガラス製のホルダー(試料窓の大きさ 16×20 mm、深さ 0.2 mm)の試料を充填する部分よりも面積が小さくなるため、X 線が照射されるホルダーの中心に設置した。充填する部分を除いて周囲に高真空用グリース(東レ・ダウコーニング株式会社)を塗った。さらに、ポリ塩化ビニリデンフィルム(株式会社クレハ製)でサンプルホルダーを覆い、大気にさらさないようにした。Fig. 2.9 に EC+DEC(1 : 1)溶液で洗浄した層間化合物をサンプルホルダーの中心に設置して、フィルムで覆った図を示す。これをグローブボックスから取り出し、X 線回折測定を行なった。この際サンプルホルダーの上面とサンプルの上面が一致するように目視ではあるが観察した。測定中は層間化合物の上をポリ塩化ビニリデンフィルムで覆うことにより、大気との接触による分解を防いだ。しかし、この方法で X 線回折測定を行なうと集電体として使用している銅とポリ塩化ビニリデンフィルムに起因する回折線も観測されるため、あらかじめ電極材を塗布していない銅板あるいはポリ塩化ビニリデンフィルムのみで X 線回折測定を行ない、回折線が観測される角度を確認しておく必要がある。得られた X 線回折パターンより、層間化合物のステージ構造を導き出した。

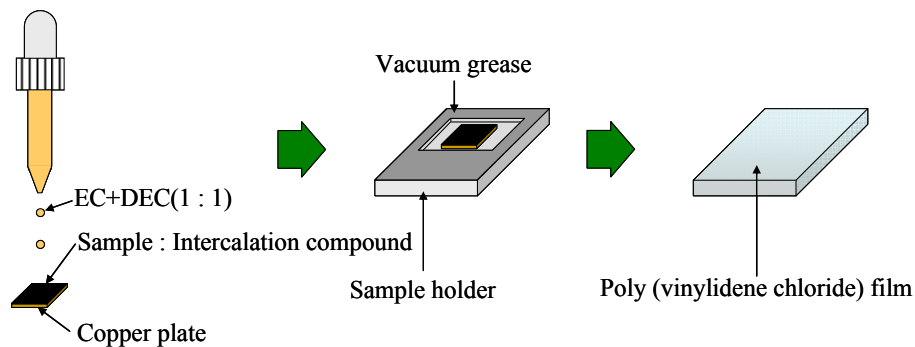


Fig. 2.9 Place the intercalation compound in the sample holder.

## 2.8 デュアルカーボンアロイセルの電池特性評価

グローブボックス、電解液、セパレータは、「2.7 電気化学特性評価」の項と同様のためここでは省略する。

### 電極材の作製

B/C/N 粉末、B/C 粉末およびグラファイトに対して、アセチレンブラックと PVDF を 20 : 2 : 1 の比で使用して、乳鉢で混合した。この混合物を、NMP を使用してスラリー状にした。集電体として  $1 \text{ cm}^2$  に切ったステンレスメッシュに、スラリー状にした試料を塗布し、真空乾燥機を使用して 470 K で 30 分乾燥させた。グラファイトを正極に、B/C/N および B/C 材料、あるいはグラファイトを負極に使用して電気化学特性の評価を行なった。集電体を銅板からステンレスメッシュに変更した理由については、測定時に高電位領域に達した際に過剰な電流が生じ銅板が溶け出してしまう可能性があるためである。

### 電気化学評価セル

デュアルカーボンアロイセルの電池特性は、三極式セルを使用して電気化学的に評価した。セルの組み立ては、作用極に負極材を、対極に正極材を、参照極に Li あるいは Na 金属を使用して、対極⇒セパレータ⇒参照極⇒セパレータ⇒作用極の順に組み立てた。ここでは Li 金属使用時の組み立てを示す。参照極は、厚み 1 mm 程度の Li 金属板 4 枚で電極を埋めた。4 枚の Li 金属板をナイフで酸化部分を削って光沢を出し、電解液で 4 回洗浄して使用した。また、正極材と負極材を電解液中に 30 分以上浸漬させ電解液をしみ込ませた。不

活性ガスである Ar ガスで満たされたグローブボックス内でセルを組み立て、電気化学測定を行なった。電気化学測定は、組み立てたセルと測定装置を接続して、最初に自然電位を測定し、定電流充放電測定で評価した。

ここでは、対極にアルカリ金属を使用していないため、インターカレーションプロセスを充電、デインターカレーションプロセスを放電と呼ぶ。

### 自然電位(Open circuit potential, OCP)測定

自然電位は、電気化学測定の前に必ず測定しなければならない。参照極を Li 金属とした場合の炭素材料の OCP は通常約 3.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>、Na 金属とした場合の OCP は約 2.7 V vs. Na/Na<sup>+</sup>である。しかし、アルカリ金属表面に酸化部分が残っていたり、電解液に水分等の不純物が存在する場合、作用極側は低い OCP を、対極側は高い OCP を示すことになる。OCP は平衡状態であるため、こちらも上記の電位になるまで待つて走査を開始することにより、急に大きな電流を流れるのを防ぐ役割を持っている。

### 定電流充放電(Galvanostatic, GS)測定

ここでの定電流充放電測定は、作用極および対極に流す電流を一定としたときの作用極および対極の電位を測定する。作用極および対極で 2 相共存(例えば第 2 ステージと第 1 ステージ化合物の共存)する電位をプラトーとして観測したり、試料重量辺りの充放電容量を評価することができる。本章では、OCP を開始電位に、設定電位間に関しては、参照極に Li 金属を使用する場合は 0.003 ~ 4.8 V vs. Li/Li<sup>+</sup>、Na 金属を使用する場合は 0.003 ~ 4.5 V vs. Na/Na<sup>+</sup>である。また、電流密度は 0.1 mA/cm<sup>2</sup>とした。

この定電流充放電測定によって、正極と負極の各々にアニオンとカチオンがインターカレート/デインターカレートされる。初めにアニオンとカチオンをインターカレート/デインターカレートさせた時の正極と負極の電位の変化を図として掲載する。例として、1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中で正極と負極共にグラファイトを使用したデュアルカーボンセルの横軸を走査時間(sec)、縦軸を電位とした定電流充放電曲線の図を Fig. 2.10 に示す。Fig. 2.10 にある破線は各サイクルの充放電開始から終了までの範囲を示している。各サイクルの反応時間から充放電容量(mAh g<sup>-1</sup>)を算出できるが、これは正極と負極にアニオンとカチオンのインターカレート/デインターカレートが行なわれた時の各々の容量であり、デュアルカーボンセルとしての充放電容量ではない。そこで Fig. 2.10 で得られた正極にアニオンをインターカレート/デインターカレートした時に得られる電位から負極にカチオンをインターカレート/デインターカレートした時に得られる電位を差し引き得られた値をデュアルカ

ーボンセルの電位(Voltage/ V)とし、各サイクルの時間からデュアルカーボンセルの充放電曲線を示して容量を算出した。デュアルカーボンセルの電位(Voltage/ V)の導き方を次式に示す。

$$V = V_1 - V_2 \quad (13)$$

ここで、 $V$  はデュアルカーボンセルの電位(Voltage/ V)、 $V_1$  は正極にアニオンをインターカレート/デインターカレートした時に得られる電位(V vs. Li/Li<sup>+</sup>あるいは V vs. Na/Na<sup>+</sup>)、 $V_2$  は負極にカチオンをインターカレート/デインターカレートした時に得られる電位(V vs. Li/Li<sup>+</sup>あるいは V vs. Na/Na<sup>+</sup>)である。Fig. 2.11 に縦軸を電位(Voltage/ V)、横軸を充放電容量(mAh g<sup>-1</sup>)としたデュアルカーボンセルの定電流充放電曲線を示す。第 6 章のデュアルカーボンアロイおよびデュアルカーボンセルの負極特性評価で得られた結果は、Fig. 2.11 に類似した充放電曲線が観測される。得られた充放電曲線から正極と負極へのアニオンとカチオンのインターカレーション/デインターカレーションが起こる電位、デュアルカーボンアロイおよびデュアルカーボンセルの充放電容量を導き出した。



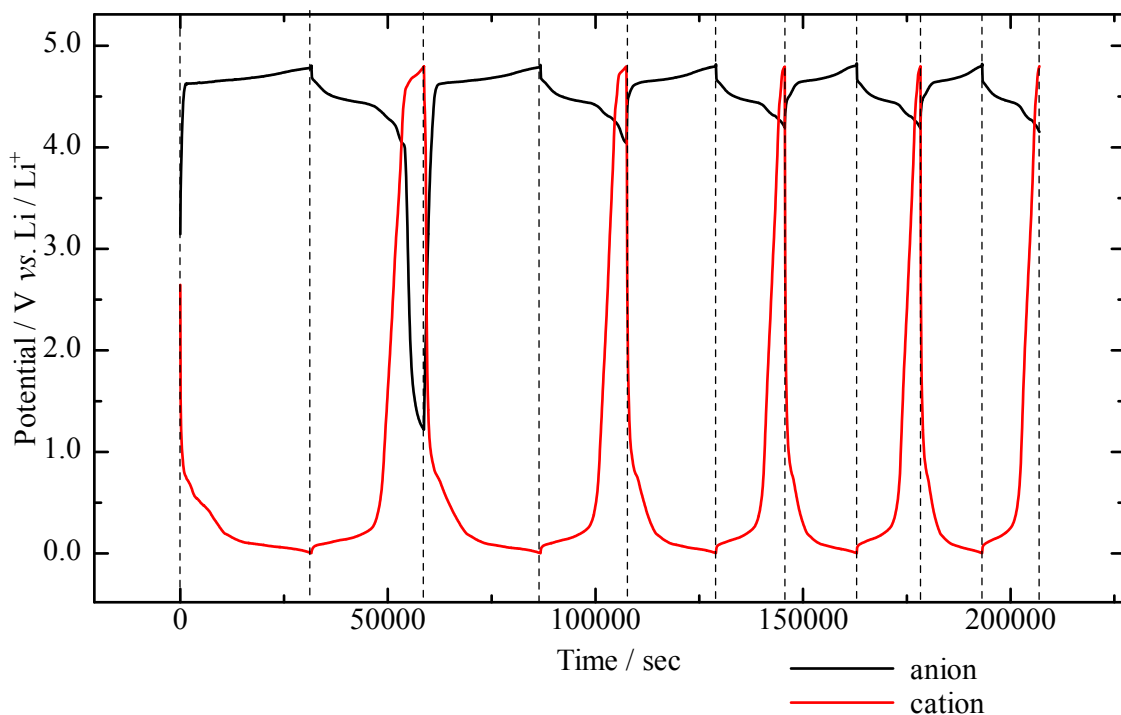


Fig. 2.10 Time dependence of potential change of dual carbon cell with a combination of graphite anode and cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Electrolyte solution :  $1 \text{ M-NaPF}_6/\text{EC+DEC}$ .

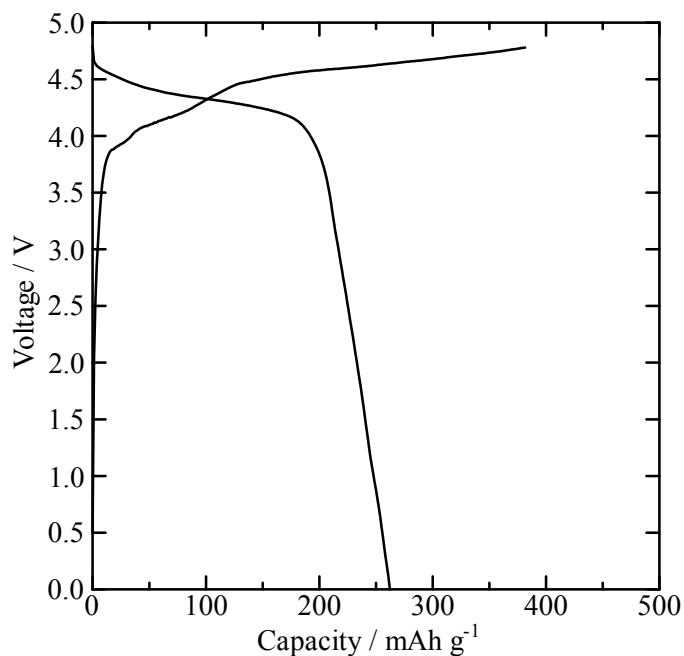


Fig. 2.11 First charge/discharge curves of dual carbon cell with a combination of graphite anode and cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Electrolyte solution :  $1 \text{ M-LiPF}_6/\text{EC+DEC}$ .

### 第3章 B/C/N および B/C 材料の組成および結晶構造

本章では、CVD 法で作製して得られた B/C/N および B/C 材料の外観、組成、結晶構造について記載した\*<sup>1</sup>。ここで判明した材料内のホウ素の役割については、材料の結晶性を向上させることに加えて、第4章と第5章で記述する Li および Na イオン二次電池の負極材としての材料の特性と関連する重要で基本的な事項である。

#### 3.1 緒言

第1章では、B/C/N および B/C 材料は、材料内のホウ素の影響によりそれぞれの材料が高い電子親和力を有することから、グラファイトや低結晶性カーボンよりも容易に Li や Na 等のアルカリ金属をインターカレートして、その結果として高い可逆容量を有すると予測したことを述べた。

B/C/N 材料はグラファイトに類似した結晶構造を有し、Li[40]および Na[45]を電気化学的にインターカレート/デインターカレートした。その理由として、B/C/N 材料の伝導帯の底はグラファイトよりも低エネルギー側であり[45, 83]、高い電子親和力を有している[83]ことが報告されている。B/C 材料も B/C/N 材料と同様に、グラファイトに類似した結晶構造を有し、Li が電気化学的にインターカレート/デインターカレートされ、良い性能を示していることが報告されている[51-53]。これまで B/C/N および B/C 材料は、出発原料の異なるガスあるいはガスの流入量を変更して作製することで材料内のホウ素、炭素、窒素の含有量の評価がされてきた[51, 53]。しかし、B/C/N および B/C 材料作製時の原料ガスのモル比と温度がホウ素、炭素、窒素の含有量に及ぼす影響については詳細に評価されていない。B/C/N および B/C 材料の作製時の原料ガスのモル比と温度を変更してホウ素、炭素、窒素の含有量を評価することで、B/C/N および B/C 材料の組成に影響をおよぼす可能性がある。Li および Na イオン二次電池の負極として B/C/N および B/C 材料を使用する場合、良い性能を引き出すためのホウ素の含有量や結晶性を導き出し、良い条件を見つけることが必要であると考えた。

本章では、CVD 法で作製して得られた原料ガスのモル比と作製温度が異なる B/C/N および B/C 材料の外観、組成、結晶構造について評価して、低結晶性カーボン、C/N 材料と比較し検討した。

\*<sup>1</sup> Electrochemistry, 83(6), 452-458, 2015 に掲載(業績リスト 学術論文 3))。

## 3.2 実験

### 3.2.1 B/C/N および B/C 材料の作製

B/C/N および B/C 膜を CVD 法で作製した。CVD 装置の反応管内に  $N_2$  ガスを上フランジと下フランジから流入することにより  $N_2$  雰囲気にした。反応管内の圧力をほぼ大気圧のまま、カーボンサセプターを高周波誘導加熱により 2170 K に昇温して有機物を完全に除去した。その後、反応管内の圧力を  $1.05 \times 10^5$  Pa にし、出発原料のガスを導入した。B/C/N 材料の場合は、出発原料である  $BCl_3$  と  $CH_3CN$  の蒸気をモル比  $BCl_3 : CH_3CN = 1 : 1$  (40 sccm : 40 sccm) あるいは  $2 : 1$  (80 sccm : 40 sccm) で 2 ~ 12 時間導入してカーボンサセプター上に、1470 K、1770 K および 2070 K の 3 通りの温度で B/C/N 膜を堆積させた。一方、B/C 材料の場合は、出発原料である  $BCl_3$  と  $C_2H_4$  をモル比  $BCl_3 : C_2H_4 = 4 : 3$  (46 sccm : 34 sccm) あるいは  $1 : 3$  (12 sccm : 34 sccm) で 6 時間導入してカーボンサセプター上に、1670 K を除いた 1170 ~ 1770 K の範囲内で B/C 膜を堆積させた。反応後は、出発原料のガスを止め、反応管内の圧力をほぼ大気圧のまま、未反応の出発原料ガスを取り除くために  $N_2$  ガスを 15 分間上部と下部から流入した。その後、反応管内の圧力はそのままでカーボンサセプターの温度を降温させた後、 $N_2$  ガスを止め、装置を解体して B/C/N および B/C 膜を堆積させたカーボンサセプターを取り出した。詳しい作製手順は第 2 章の「2.2 B/C/N および B/C 材料の作製」の項にて記述しているため省略する。

反応終了後、作製した膜を、サセプターから剥がし、乳鉢で粉碎し、ステンレスメッシュを使用して  $45 \mu\text{m}$  以下の粉末にして回収した。本論文では、B/C/N 材料の場合、モル比  $BCl_3 : CH_3CN = 1 : 1$  および  $2 : 1$  で作製した材料をそれぞれ B/C/N(1470 ~ 2070 K, 1 : 1) および B/C/N(1470 ~ 2070 K, 2 : 1) と呼ぶことがある。一方、B/C 材料の場合、モル比  $BCl_3 : C_2H_4 = 4 : 3$  および  $1 : 3$  で作製した材料をそれぞれ B/C(1170 ~ 1770 K, 4 : 3) および B/C(1270 K, 1 : 3) と呼ぶことがある。

低結晶性カーボン膜は、出発原料として  $C_2H_4$  を使用して、1770 および 2070 K の温度で作製した[41]。C/N 膜は、出発原料として  $CH_3CN$  を使用して、1770 K の温度で作製した。また、グラファイトと非晶質炭素の 1 種であるハードカーボンを用意した。これらの材料は、比較として使用され、本論文ではグラファイト(Graphite)、ハードカーボン(Hard carbon)、Carbon(1770 K)、Carbon(2070 K) および C/N(1770 K) と記述することがある。

### 3.2.2 外観および組成評価

CVD法により得られたB/C/NおよびB/C膜をサセプターから剥がし、乳鉢で膜を粉碎し、ステンレスメッシュを使用して45  $\mu\text{m}$ 以下に粉末を分別した。B/C/N および B/C 材料内に含まれるホウ素は炭酸ナトリウムを加えて混合して、電気炉でアルカリ熔融させた。熔融物を純水および塩酸で溶解したものを試料溶液とし、試料溶液を希釈して測定溶液とした。測定溶液に対して、ICP 発光分析法で測定した。炭素、窒素および水素は燃焼法による有機微量分析を行なった。B/C/N および B/C 材料内のホウ素、炭素、窒素の含有量(wt%)を評価した。これらの材料の含有量(wt%)を組成百分率(at%)に変換してホウ素(B)を 1 とした場合の B/C/N および B/C 材料の組成を求めた。

### 3.2.3 X 線回折測定

CVD 法により作製した B/C/N および B/C 材料に対して X 線回折測定を行ない、結晶構造を考察した。測定試料は網目の開きが 45  $\mu\text{m}$ (330 メッシュ)のステンレス製のふるいを使用して 45  $\mu\text{m}$  以下に粉末を分別した。回折角度既知の標準物質として Si 粉末を測定して、Si(111)の 28.44°を外部標準として角度補正を行なった。得られた XRD パターンの回折線の角度から、Bragg の式を使用して結晶面の  $d$  値(nm)を求めた。また、作製した B/C/N および B/C 材料の結晶性については、グラファイトの(002)回折線に相当する回折線の半価幅(Full width at half maximum, FWHM)より考察した。測定機器、測定条件、Bragg の式による結晶面の  $d$  値(nm)の求め方に関しては、第 2 章の「2.5 X 線回折」の項に記述しているため省略する。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 B/C/N および B/C 材料の合成と外観

カーボンサセプター上で得られた B/C/N 膜とその膜を粉砕した粉末の写真それぞれ Fig. 3.1 および 3.2 に示す。B/C/N 膜の外見は、カーボンサセプター上で光沢のある黒色をしていた。膜を 45  $\mu\text{m}$  以下の粒子サイズを有するまで粉砕した粉末の外見は、ほとんど黒色であった。次に、カーボンサセプター上で得られた B/C 膜とその膜を粉砕した粉末の写真それぞれ Fig. 3.3 および 3.4 に示す。サセプター上で得られた B/C 膜の外見は、B/C/N 膜のものとは異なり、金属光沢を放った銀色であった。粉砕した粉末の色は、ほぼ黒色であった。



Fig. 3.1 B/C/N flim



Fig. 3.2 B/C/N powder

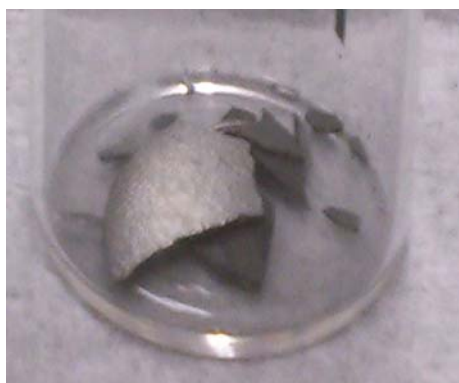


Fig. 3.3 B/C flim



Fig. 3.4 B/C powder

### 3.3.2 B/C/N および B/C 材料の組成

ICP 発光分析および燃焼法によってホウ素、炭素、窒素の含有量を分析した。B/C/N および B/C 材料内の水素、ホウ素、炭素、窒素の含有量を Table 3.1~3.5 に示す。B/C/N および B/C 材料内のホウ素、炭素、窒素、水素の含有量を合算して 100 wt%になるように按分した。B/C/N および B/C 材料内の各元素の含有量(wt%)を組成百分率(at%)に変換して、ホウ素(B)を 1 とした場合の B/C/N および B/C 材料の組成を求めた。Table 3.6~3.8 に、本研究で作製した B/C/N および B/C 材料の組成を示す。副生成物として炭化ホウ素( $B_4C$ )の形成が確認された B/C/N および B/C 材料の組成については、Table 3.6~3.8 に表記していない。

Table 3.1 および 3.2 に本研究で作製した B/C/N 材料の水素、ホウ素、炭素、窒素の含有量を、Table 3.6 に B/C/N 材料の組成を示す。モル比  $BCl_3 : CH_3CN = 1 : 1$  の場合、作製温度が高くなるにつれてホウ素と窒素の含有量が増加していく傾向にあった。B/C/N 材料の作製温度によるホウ素の含有量の関係を Fig. 3.5 に示す。これは、高温になると反応管内での対流が大きくなり  $BCl_3$  と  $CH_3CN$  の分子の衝突が多くなるため、反応する確率が高くなりホウ素の含有量が増加したと推察した。また、作製温度が高くなるにつれて得られる膜の重量も増加していく傾向にあった。一方、モル比  $BCl_3 : CH_3CN = 2 : 1$  の場合、作製温度による組成の変化はあまり見られなかった。これは、ホウ素源である  $BCl_3$  が大量にあり、炭素と窒素源である  $CH_3CN$  が単独で分解することが少なくなったため、作製温度による組成はあまり変化しなかったと推察した。B/C/N 材料のホウ素と窒素の含有量は、 $CH_3CN$  に対する  $BCl_3$  のモル比を増加させるとともに増加した[91]。これは、反応管内への  $BCl_3$  の導入量が増加したことで  $CH_3CN$  との分子の衝突が多くなり、反応しやすくなったためである。2070 K の温度で作製した B/C/N 材料は、モル比  $BCl_3 : CH_3CN = 1 : 1$  および  $2 : 1$  の両方共に主生成物としてグラファイト様層状構造を有する材料の形成とともに副生成物として  $B_4C$  の形成が確認された。これについては「3.3.3 B/C/N および B/C 材料の構造」の項で詳しく述べる。

Table 3.4 および 3.5 に本研究で作製した B/C 材料の水素、ホウ素、炭素の含有量を、Table 3.8 に B/C 材料の組成を示す。B/C 材料のホウ素の含有量はモル比  $BCl_3 : C_2H_4 = 4 : 3$  の場合、1170~1370 K の反応温度で作製したものは同じであり、1370~1570 K の範囲内で 1370 K の温度で作製した B/C 材料はホウ素の含有量が最も大きくなった。B/C 材料の作製温度によるホウ素の含有量の関係を Fig. 3.6 に示す。モル比  $BCl_3 : C_2H_4 = 4 : 3$  の場合に限って、1570 K よりも低い温度での B/C 材料内のホウ素の含有量の増加は、低温ほど層状構造内のホウ素原子が固溶しやすいためかもしれない[41]。しかしながら、1270~1570 K の温度で作製した B/C 材料は  $B_4C$  が含まれているため、主生成物のみのホウ素の含有量は不明である。B/C 材料内のホウ素の含有量は、主生成物としてグラファイト様層状構造を有する材料の形成と

ともに、副生成物として  $B_4C$  の形成が 1270 ~ 1770 K の温度で確認された。従って、1270 ~ 1770 K で作製された B/C 材料の主生成物のみのホウ素の含有量は Table 3.4 に示されたものよりも低いはずである。一方、モル比  $BCl_3 : C_2H_4 = 1 : 3$  の場合、 $C_2H_4$  に対する  $BCl_3$  のモル比を減少させると導入されるホウ素が減少するため、材料内のホウ素の含有量が低下した。

Table 3.3 にフッ化水素(HF)で処理した B/C/N 材料の水素、ホウ素、炭素、窒素の含有量を、Table 3.7 にフッ化水素(HF)で処理した B/C/N 材料の組成を示す。HF で処理した B/C/N 材料は、材料内のホウ素と窒素が一部除去されたためか、HF 処理する前の B/C/N 材料よりホウ素と窒素の含有量が若干減少した。

Table 3.1 Hydrogen, boron, carbon, and nitrogen contents of B/C/N materials prepared with the molar ratio of  $BCl_3 : CH_2CN = 1 : 1$ .

Temperature / K	B/C/N(1 : 1)			
	H / wt %	B / wt %	C / wt %	N wt %
1470	0.51	10.4	62.4	11.4
1770	0.23	13.8	55.3	10.2
2070	0.60	16.2	32.8	9.32

Table 3.2 Hydrogen, boron, carbon, and nitrogen contents of B/C/N materials prepared with the molar ratio of  $BCl_3 : CH_2CN = 2 : 1$ .

Temperature / K	B/C/N(2 : 1)			
	H / wt %	B / wt %	C / wt %	N wt %
1470	0.38	22.7	31.5	13.1
1770	0.31	22.4	36.0	14.5
2070	0.34	20.9	42.1	15.7

Table 3.3 Hydrogen, boron, carbon, and nitrogen contents of HF-treated-B/C/N material prepared with the molar ratio of  $BCl_3 : CH_2CN = 1 : 1$ .

Temperature / K	B/C/N(1 : 1)			
	H / wt %	B / wt %	C / wt %	N wt %
1770	1.2	13.1	67.5	12.1

Table 3.4 Hydrogen, boron, and carbon contents of B/C materials prepared with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$ .

Temperature / K	B/C(4 : 3)		
	H / wt %	B / wt %	C / wt %
1170	0	10.2	70.0
1270	0	10.2	65.9
1370	0	10.2	54.8
1470	0	9.74	64.8
1570	0.72	8.75	73.9
1770	0.23	11.5	62.9

Table 3.5 Hydrogen, boron, and carbon contents of B/C materials prepared with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3$ .

Temperature / K	B/C(1 : 3)		
	H / wt %	B / wt %	C / wt %
1170	0.43	7.12	86.0
1270	0.53	7.48	80.9



Table 3.6 Composition of B/C/N materials prepared with the molar ratios of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  and  $2 : 1$ .

Temperature / K	B/C/N(1 : 1)	B/C/N(2 : 1)
1470	$\text{BC}_{6.5}\text{N}_{1.0}$	$\text{BC}_{2.2}\text{N}_{0.77}$
1770	$\text{BC}_{4.7}\text{N}_{0.75}$	$\text{BC}_{2.2}\text{N}_{0.76}$

Table 3.7 Composition of HF-treated-B/C/N material prepared with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ .

Temperature / K	B/C/N(1 : 1)
1770	$\text{BC}_{5.0}\text{N}_{0.77}$

Table 3.8 Composition of B/C materials prepared with the molar ratios of  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  and  $1 : 3$ .

Temperature / K	B/C(4 : 3)	B/C(1 : 3)
1170	$\text{BC}_{7.9}$	$\text{BC}_{13}$
1270	-	$\text{BC}_{11}$

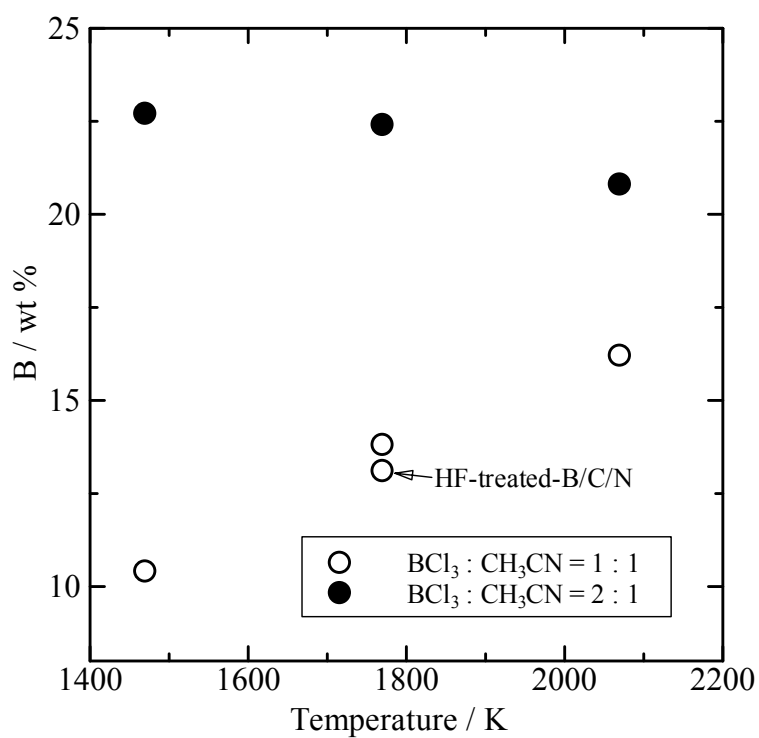


Fig. 3.5 Influence of preparation temperature on boron contents of B/C/N materials.

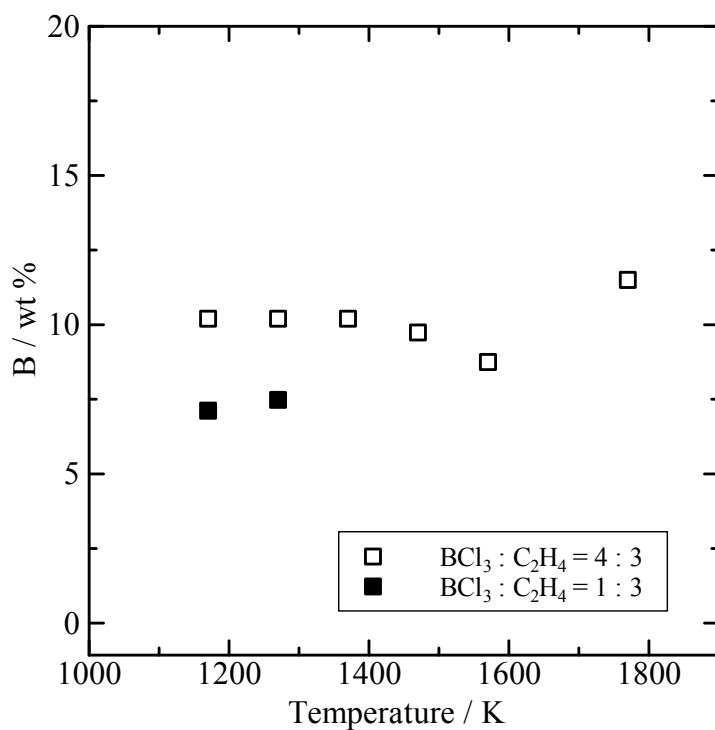


Fig. 3.6 Influence of preparation temperature on boron contents of B/C materials.

### 3.3.3 B/C/N および B/C 材料の構造

Fig. 3.7 に、出発原料  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} =$  モル比 1 : 1 の 1470 ~ 2070 K 間の温度で作製された B/C/N 膜の X 線回折パターンを示す。作製された全ての B/C/N 材料の膜の X 線回折パターンは、(00 $l$ )回折線のみが観察され、他の( $hkl$ )回折線は観察されなかった。この結果は、膜の構造における  $a$  軸は、基板の表面に平行に配向されていることを示唆している。また、B/C/N 膜は作製温度が高温になるにつれて(002)回折線の半価幅が小さくなり、高い結晶性を有することが確認された。結晶性については、Fig. 3.10 に示した B/C/N 材料の作製温度と結晶性の関係図にて後述する。

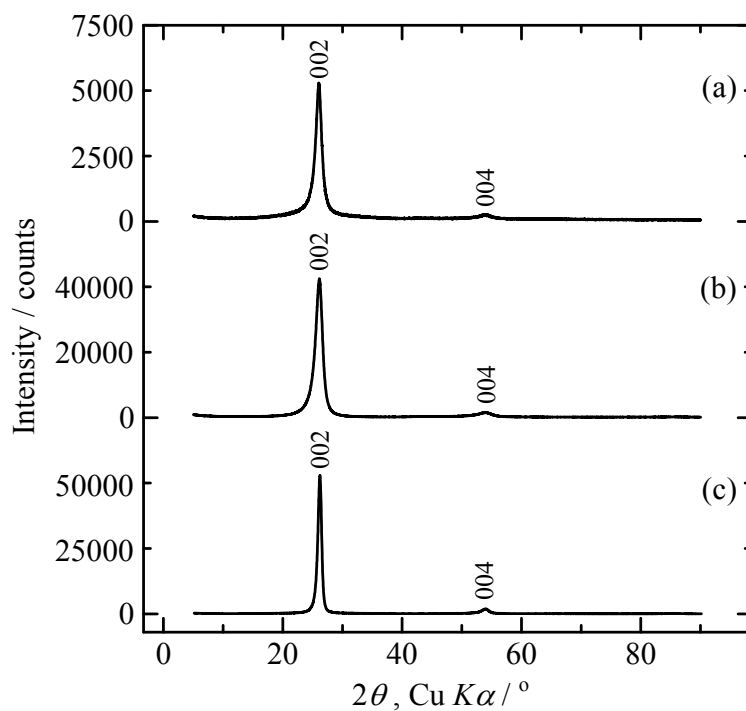


Fig. 3.7 X-ray diffraction patterns of B/C/N films prepared at (a) 1440 K, (b) 1770 K, and (c) 2070 K.

Fig. 3.8 に、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  で作製された B/C/N 粉末の X 線回折パターンを示す。鋭い(00 $l$ )の回折線を有した B/C/N 材料は、 $c$  軸方向にグラファイトと同様の層状構造を有したことを示す。しかしながら、ブロードな(10)回折線を有しており、積層配列がほぼランダムである乱層構造に類似していたことを示唆している[34]。乱層構造の場合、(100)と(101)回折線が分離されずブロードな(10)回折線が観察されるようになる[36]。1470~2070 K の範囲内で作製された B/C/N 材料は、 $c$  軸方向に高い結晶性を示していたにもかかわらず、乱層構造のものと同様の構造を有していた。Fig. 3.9 に示したモル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$  で作製された B/C/N 材料も同様に  $c$  軸方向に高い結晶性を示し、乱層構造のものと同様の構造を有している。2070 K の温度で作製した B/C/N 材料は、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ (Fig. 3.8(c))および  $2 : 1$ (Fig. 3.9(c))の両方共に炭化ホウ素( $\text{B}_4\text{C}$ )の(021)回折線に近い位置に回折線が確認された。2070 K の温度で作製した B/C/N 材料は主生成物としてグラファイト様層状構造を有する材料とともに副生成物として  $\text{B}_4\text{C}$  の形成が確認されたが、「3.3.2 B/C/N および B/C 材料の組成」の項にある Table 3.1 および 3.2 は主生成物と副生成物の  $\text{B}_4\text{C}$  の両方を含んだホウ素の含有量が示されている。

Table 3.9 および 3.10 に異なるモル比および温度で作製した B/C/N 材料のグラファイトの(002)回折線に相当する回折線の  $d$  値、半価幅および結晶子サイズを示す。また、B/C/N 材料の作製温度と半価幅の関係を Fig. 3.10 に示す。炭素材料の結晶性を議論する際には学振法を使用して結晶子サイズを求めるのが一般的であるが、第 2 章の「2.5 X 線回折」の項で述べたように、学振法を使用して評価していないため、本論文では結晶子の評価を半価幅で表している。Table 3.9、3.10、3.12 および 3.13 に示されている※は材料内に副生成物である  $\text{B}_4\text{C}$  が含まれている材料のことを示している。これらの材料は材料内の  $\text{B}_4\text{C}$  の影響で  $d$  値、半価幅および結晶子サイズが正確でない可能性があるため、作製温度あるいはホウ素含有量と半価幅との関連性を示す図(Fig. 3.10、3.15 および 3.17)には記載しなかった。B/C/N 材料は作製温度が高くなるとグラファイトの(002)回折線に相当する回折線の半価幅が狭くなり結晶性が高くなることが Table 3.9 から確認され、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の 1770 K の温度で作製された  $\text{BC}_{4.7}\text{N}_{0.75}$ (Fig. 3.8(b) : FWHM =  $0.98^\circ$  in  $2\theta$ )は、同じモル比の 1470 K で作製された  $\text{BC}_{6.5}\text{N}_{1.0}$ (Fig. 3.8(a) : FWHM =  $1.36^\circ$  in  $2\theta$ )よりも高い結晶性を有していた。これは、結晶性の低い炭素材料を高温で熱することによって網面が成長するとともに、積層規則性が生じ高い結晶性が得られる黒鉛化[37, 38]と類似した効果が B/C/N 材料に起こり結晶性が向上したと推察した。Table 3.10 より、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$  の 1770 K の温度で作製された  $\text{BC}_{2.2}\text{N}_{0.76}$ (Fig. 3.9(b) : FWHM =  $1.06^\circ$  in  $2\theta$ )の場合でも、1470 K の温度で作製した  $\text{BC}_{2.2}\text{N}_{0.75}$ (Fig. 3.9(a) : FWHM =  $1.94^\circ$  in  $2\theta$ )とほとんど同じ B/C/N 組成を有しているにも関わ

らず、高い結晶性を有していることから黒鉛化と類似した効果が得られたと言えるであろう。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$  の 1470 K の温度で作製した B/C/N 材料は、モル比 1 : 1 で同じ温度で作製したもの同士で比較すると、結晶性が低くなった。これは明確な原因は判明していないが、本研究で作製している B/C/N 材料は  $\text{CH}_3\text{CN}$  に対する  $\text{BCl}_3$  のモル比を増加させると膜の堆積速度が大きくなり結晶性が低下したためと考えられる。フッ化水素で処理した B/C/N 材料に関しては、結晶性に大きな変化が見られなかった。

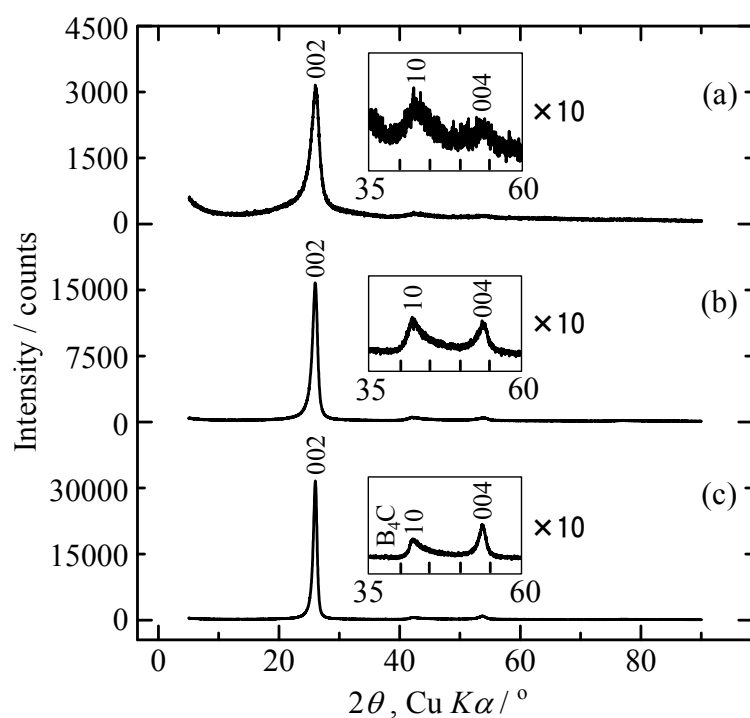


Fig. 3.8 X-ray diffraction patterns of B/C/N powders prepared at (a) 1470 K, (b) 1770 K, and (c) 2070 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ .

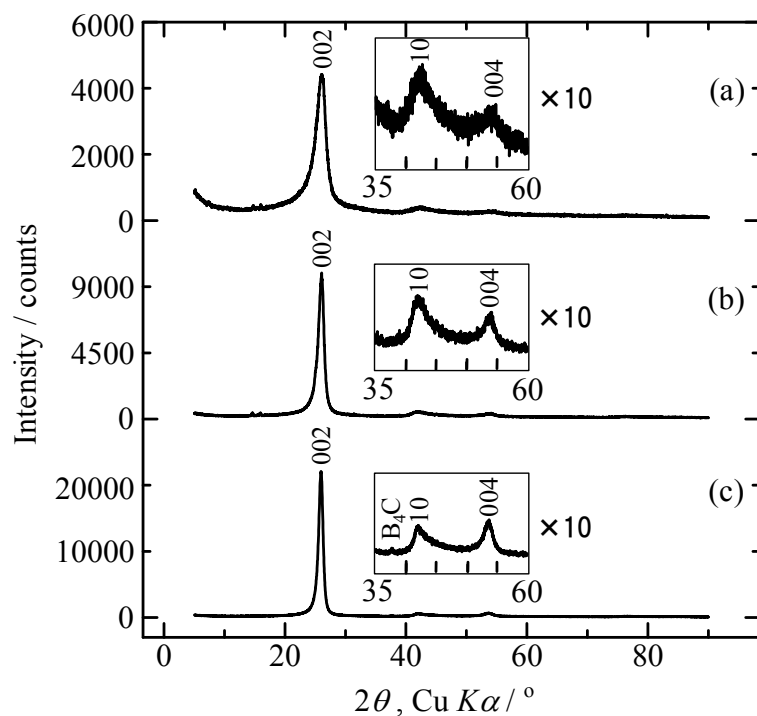


Fig. 3.9 X-ray diffraction patterns of B/C/N powders prepared at (a) 1470 K, (b) 1770 K, and (c) 2070 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$ .

Table 3.9 Interlayer spacing, FWHM and crystallite size of (002) diffraction of B/C/N powders prepared at 1470 K, 1770 K and 2070 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ .

Sample	$d_{(002)} / \text{nm}$	FWHM of (002) peak	$L_{c(002)} / \text{nm}$
B/C/N(1470 K, 1 : 1)	0.343	1.36 °	12
B/C/N(1770 K, 1 : 1)	0.343	0.98 °	17
B/C/N(2070 K, 1 : 1) <sup>✱</sup>	0.342	0.72 °	23

Table 3.10 Interlayer spacing, FWHM and crystallite size of (002) diffraction of B/C/N powders prepared at 1470 K, 1770 K and 2070 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$ .

sample	$d_{(002)} / \text{nm}$	FWHM of (002) peak	$L_{c(002)} / \text{nm}$
B/C/N(1470 K, 2 : 1)	0.343	1.94 °	8
B/C/N(1770 K, 2 : 1)	0.342	1.06 °	15
B/C/N(2070 K, 2 : 1) <sup>✱</sup>	0.343	0.88 °	19

Table 3.11 Interlayer spacing, FWHM and crystallite size of (002) diffraction of HF-treated-B/C/N powder prepared with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ .

sample	$d_{(002)} / \text{nm}$	FWHM of (002) peak	$L_{c(002)} / \text{nm}$
B/C/N(1770 K, 1 : 1)	0.342	1.10 °	15

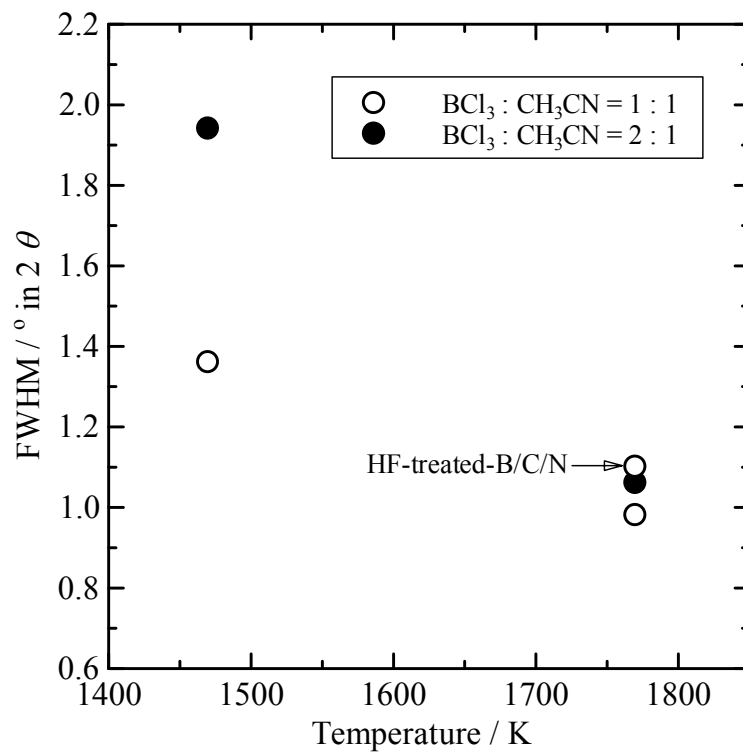


Fig. 3.10 Influence of preparation temperature on FWHM of B/C/N materials.



Fig. 3.11 に 1370 ~ 1770 K の範囲内、Fig. 3.12 に 1170 K、Fig. 3.13 に 1270 K の反応温度で得られた B/C 粉末の X 線回折パターンを示す。鋭い(00 $l$ )回折線が、1170 ~ 1770 K 間の温度で作製された材料で観察され、 $c$  軸方向に高い結晶性を有していることが Fig. 3.11 ~ 3.13 に示された。しかしながら、B/C 材料は作製温度による結晶性の変化は Table 3.12 および 3.13 に示されているようにあまり見られなかった。CVD 反応により 1770 K の温度で C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> のみを使用して得られた低結晶性カーボン(Fig. 3.14(a)および 3.15)と比較すると、B/C 材料は低結晶性カーボンよりも高い結晶性を有していた。この比較は、定量的に本項目の後半で説明する。これらの結果は、B/C 材料内のホウ素が材料の結晶化の役割を持っていることを示唆している。B/C 材料を 1370 ~ 1570 K の温度で作製した場合(Fig. 3.11(a ~ c))、(100)と(101)回折線が分離されずブロードな(10)回折線が観察され、鋭い(00 $l$ )の回折線が  $c$  軸方向に高い結晶性を示しているにもかかわらず、乱層構造を有していた。さらに B<sub>4</sub>C の(021)回折線に近い位置に回折線が確認された。B/C 材料を 1770 K の温度で作製した場合(Fig. 3.11(d))、グラファイトの(100)および(101)回折線に近い位置、および B<sub>4</sub>C の(021)回折線に近い位置に回折線が確認された。グラファイトの(100)および(101)回折線に近い位置に回折線が確認されたことに関しては、1770 K と 1770 K より高い温度で得られる B/C 材料は、その積層順序はグラファイト様層状構造を有していることを示す。1370 ~ 1770 K の温度で作製した B/C 材料は副生成物として B<sub>4</sub>C の形成が確認されたが、「3.3.2 B/C/N および B/C 材料の組成」の Table 3.4 は主生成物としてグラファイト様層状構造を有する材料と副生成物の B<sub>4</sub>C の両方を含んだホウ素の含有量が示されている。1170 K および 1270 K の温度で作製した Fig. 3.12 および 3.13 の B/C 材料のブロードな(10)回折線は、鋭い(00 $l$ )の回折線が  $c$  軸方向に高い結晶性を示しているにもかかわらず、乱層構造を有していた。Table 3.13 および 3.14 に示されているように、1170 K の温度で作製した B/C 材料はホウ素の含有量が大きいほど高い結晶性を有していた。さらにモル比 BCl<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 3 の 1270 K の温度で作製した B/C 材料(Fig. 3.13(a))は、B<sub>4</sub>C の(021)回折線に近い位置に回折線が観察され、副生成物として B<sub>4</sub>C の形成が確認された。結論としてモル比 BCl<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 3 の場合、不純物である B<sub>4</sub>C を含まない層状構造を有する B/C 材料は 1170 K でのみ得られたことになる。また、1170 K の温度で作製した B/C 材料の場合、ホウ素の含有量が大きくなると高い結晶性を有する材料が得られた。

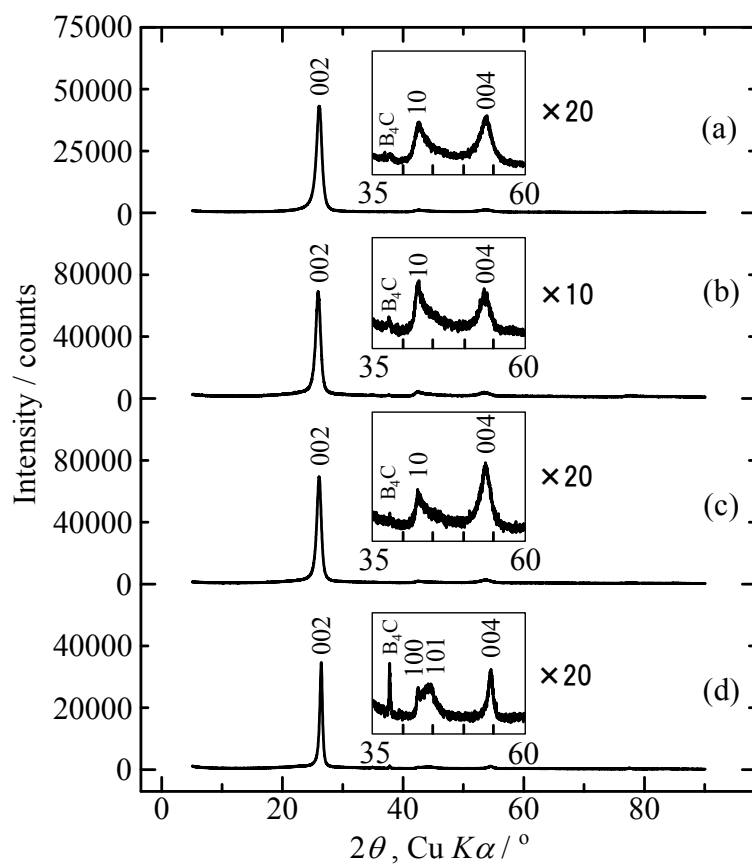


Fig. 3.11 X-ray diffraction patterns of B/C powders prepared at (a) 1370 K, (b) 1470 K, (c) 1570 K, and (d) 1770 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$ .

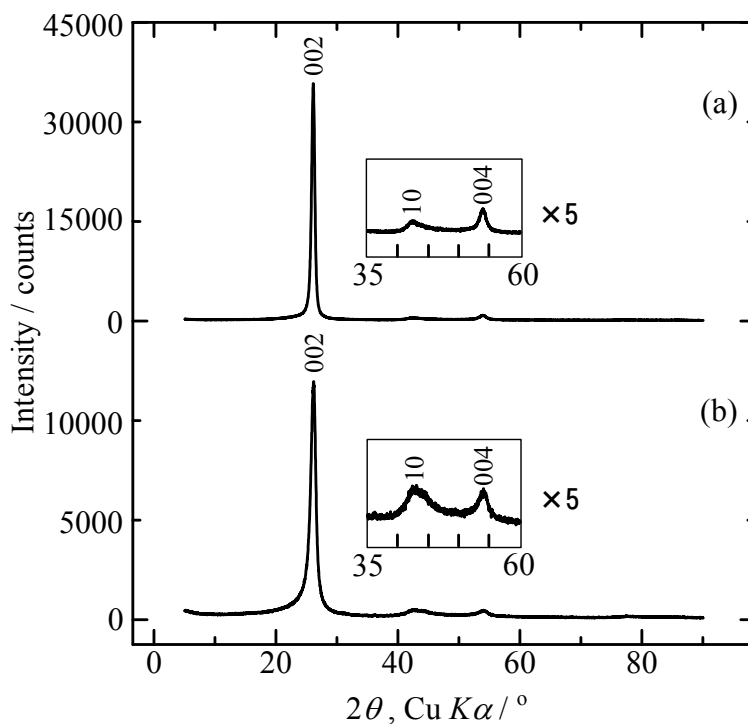


Fig. 3.12 X-ray diffraction patterns of B/C powders prepared at 1170 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 =$  (a) 4 : 3, and (b) 1 : 3.

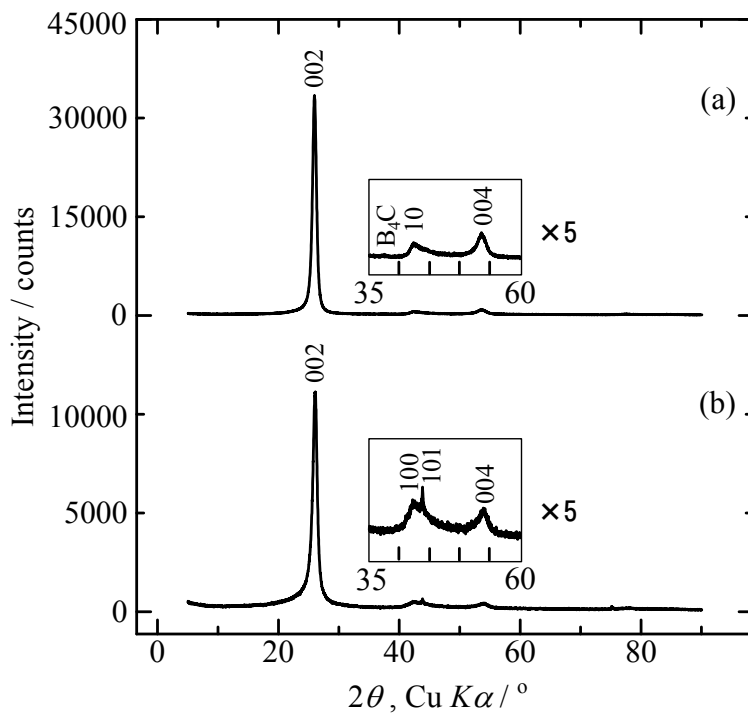


Fig. 3.13 X-ray diffraction patterns of B/C powders prepared at 1270 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 =$  (a) 4 : 3, and (b) 1 : 3.

Table 3.12 Interlayer spacing, FWHM and crystallite size of (002) diffraction of B/C powders prepared at 1370 K, 1470 K, 1570 K and 1770 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$ .

sample	$d_{(002)} / \text{nm}$	FWHM of (002) peak	$L_{c(002)} / \text{nm}$
B/C(1370 K, 4 : 3) <sup>**</sup>	0.341	1.06 °	16
B/C(1470 K, 4 : 3) <sup>**</sup>	0.342	0.82 °	20
B/C(1570 K, 4 : 3) <sup>**</sup>	0.341	0.84 °	19
B/C(1770 K, 4 : 3) <sup>**</sup>	0.337	0.50 °	33

Table 3.13 Interlayer spacing, FWHM and crystallite size of (002) diffraction of B/C powders prepared at 1170 K and 1270 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$ .

sample	$d_{(002)} / \text{nm}$	FWHM of (002) peak	$L_{c(002)} / \text{nm}$
B/C(1170 K, 4 : 3)	0.341	0.60 °	27
B/C(1270 K, 4 : 3) <sup>**</sup>	0.343	0.76 °	21

Table 3.14 Interlayer spacing, FWHM and crystallite size of (002) diffraction of B/C powders prepared at 1170 K and 1270 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3$ .

sample	$d_{(002)} / \text{nm}$	FWHM of (002) peak	$L_{c(002)} / \text{nm}$
B/C(1170 K, 1 : 3)	0.341	0.98 °	17
B/C(1270 K, 1 : 3)	0.342	0.70 °	23

Fig. 3.14 に、 $C_2H_4$  から (a) 1770 K の温度で作製した低結晶性カーボン粉末、(b) 2070 K の温度で作製した低結晶性カーボン粉末、そして (c)  $CH_3CN$  から 1770 K の温度で作製した C/N 粉末の X 線回折パターンを示す。B/C/N および B/C 材料の場合とは異なり、低結晶性カーボンおよび C/N 材料の結晶性は低くなるに従って (002) 回折線の  $d$  値が大きくなる傾向にあることが Table 3.15 から示された。1770 K の温度で作製した低結晶性カーボン粉末 (Fig. 3.14(a) : FWHM =  $1.9^\circ$  in  $2\theta$ ) の (002) 回折線の半価幅は、出発原料  $C_2H_4$  で 1170 K で作製した  $BC_{7.9}$  (Fig. 3.12(a) : FWHM =  $0.60^\circ$  in  $2\theta$ ) のそれよりも大きかった。この結果は、低結晶性カーボンが B/C 材料よりも低い結晶性を有していることを示し、B/C 材料内のホウ素が材料の結晶化に重要な役割を有していることを示唆している。Fig. 3.15 の B/C 材料および低結晶性カーボンの半価幅とホウ素の含有量の関係図からもそれがわかる。一方、2070 K の温度で作製した低結晶性カーボン粉末 (Fig. 3.14(b) : FWHM =  $1.14^\circ$  in  $2\theta$ ) の (002) 回折線の半価幅は、1770 K の温度で作製した低結晶性カーボン粉末のそれより小さく、比較的高い結晶性を有していることから、高温で作製することによって黒鉛化が生じていることが Fig. 3.16 からわかる。1770 K の温度で作製した C/N (Fig. 3.14(c) : FWHM =  $4.48^\circ$  in  $2\theta$ ) の (002) 回折線の半価幅は、本研究で作製した他の材料よりも大きい。この結果は、材料内のホウ素が結晶性を向上させる役割を持つ反面、窒素のみでは結晶性を低下させる役割を持っており、低結晶性カーボン、B/C/N および B/C 材料よりも結晶性が低くなる。Fig. 3.17 の B/C/N 材料、低結晶性カーボンおよび C/N 材料の半価幅とホウ素の含有量の関係図からもそれがわかる。Fig. 3.15 および 3.17 は材料内のホウ素が結晶性を向上させ、反対に窒素が材料の結晶性を低下させる役割を持っていることを簡潔に示した図である。ホウ素による材料の結晶化に関しては、ホウ素原子は電子を 3 つ有しており  $sp^2$  軌道をとっていることから、すべてが共有結合した時に平面構造を取りやすい性質がある。その結果として、 $c$  軸方向に積層して高い結晶性を有すると推察している。しかしながら、過剰な量のホウ素は材料の結晶化に悪影響を及ぼし逆に結晶性を低下させる [55-57] ことになるため、材料内のホウ素の含有量は適量である必要がある。また、B/C/N 材料のホウ素の含有量は B/C 材料より多くなったが、これは窒素が層状構造内のホウ素原子を捕捉する原子として機能しているためと推察している。

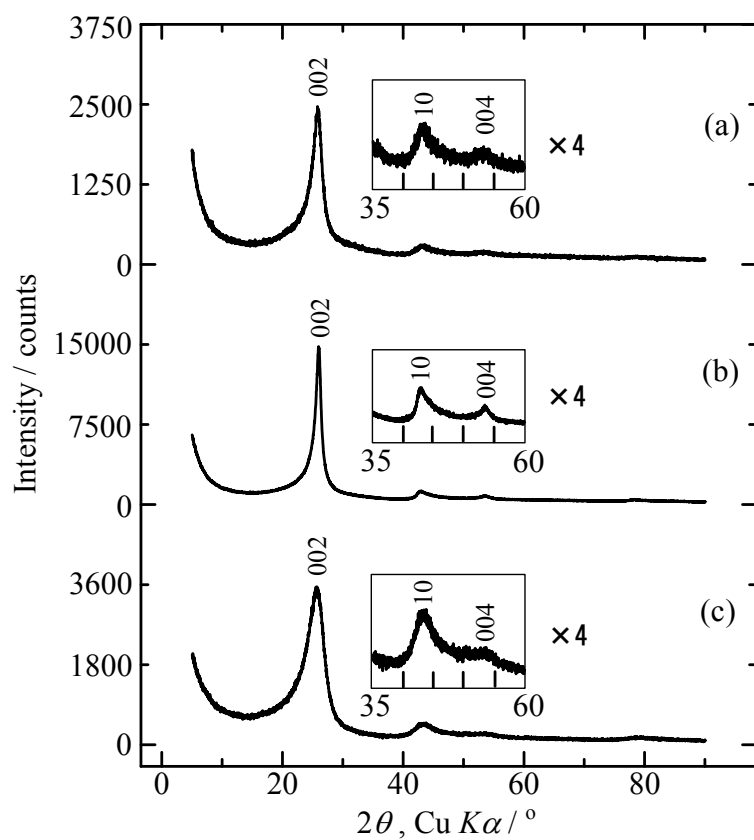


Fig. 3.14 X-ray diffraction patterns of (a) carbon powder prepared at 1770 K, (b) carbon powder prepared at 2070 K, and (c) C/N powder prepared at 1770 K.

Table 3.15 Interlayer spacing, FWHM and crystallite size of (002) diffraction of carbon powders prepared at 1770 K and 2070 K, and C/N powder prepared at 1770 K.

sample	$d(002)$ / nm	FWHM of (002) peak	$L_c(002)$ / nm
Carbon (1770 K)	0.345	1.90 °	9
Carbon (2070 K)	0.343	1.14 °	14
C/N(1770 K)	0.347	3.64 °	4

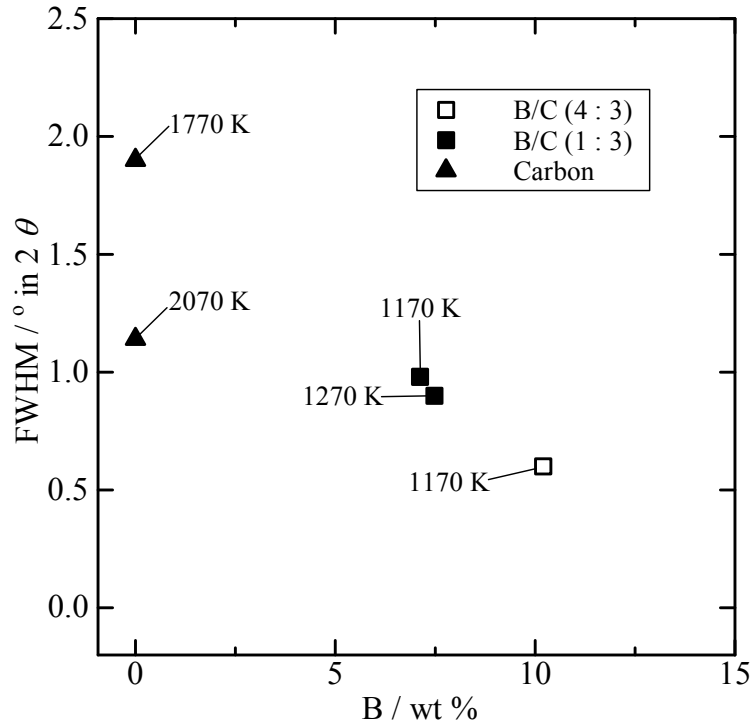


Fig. 3.15 Influence of boron content on FWHM of B/C materials and carbon.

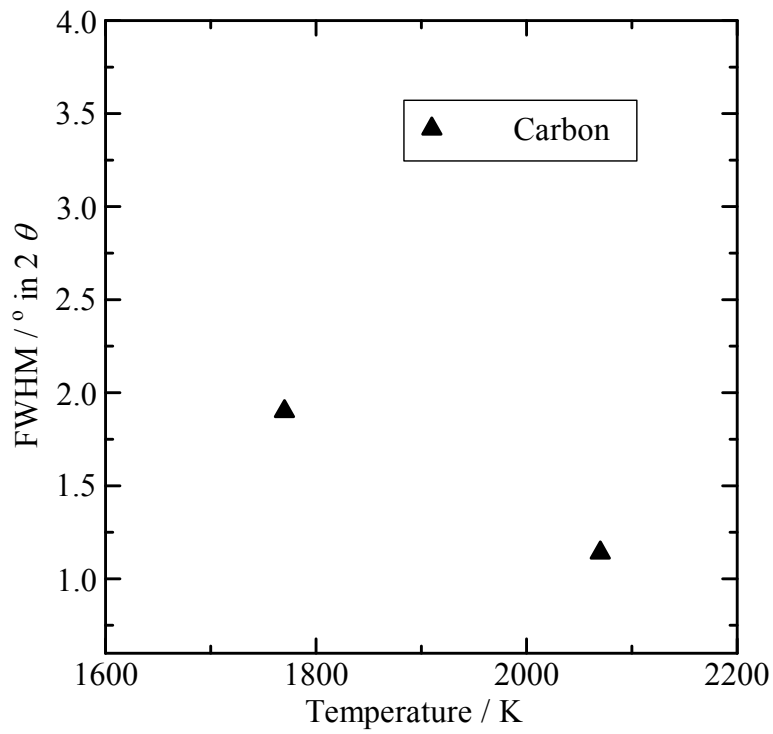


Fig. 3.16 Influence of preparation temperature on FWHM of carbon.

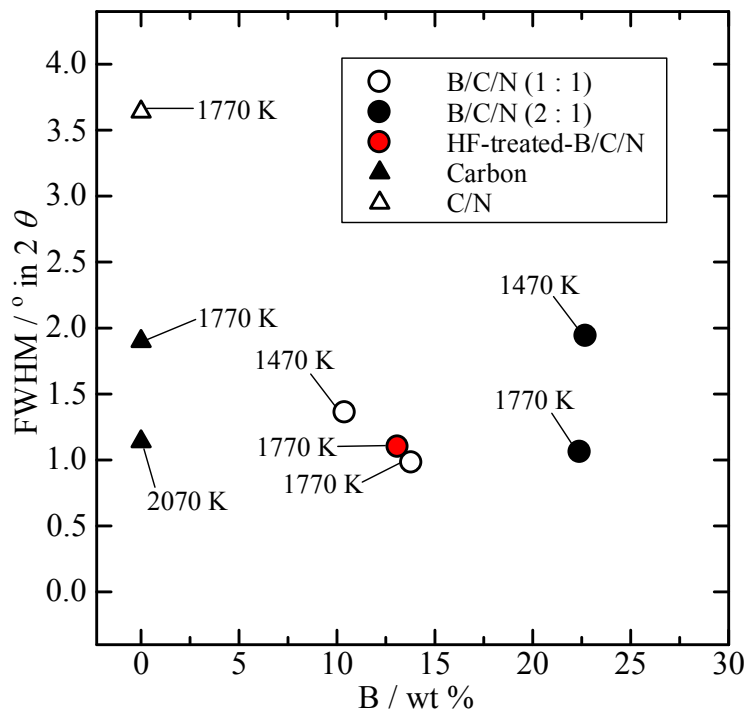


Fig. 3.17 Influence of boron content on FWHM of B/C/N materials, carbon, and C/N material.



### 3.4 結論

B/C/N 材料のホウ素と窒素の含有量は、 $\text{CH}_3\text{CN}$  に対する  $\text{BCl}_3$  のモル比を増加させるとともに増加した。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の場合、B/C/N 材料のホウ素と窒素の含有量は高いものから順に  $2070 \text{ K} > 1770 \text{ K} > 1470 \text{ K}$  となり、高温になると反応管内での対流が大きくなり  $\text{BCl}_3$  と  $\text{CH}_3\text{CN}$  の分子の衝突が多くなるため、ホウ素と窒素の含有量が増加したと推察した。また、B/C/N 材料の結晶性はモル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  と  $2 : 1$  共に  $1770 \text{ K} > 1470 \text{ K}$  となり、作製温度が高くなると結晶性が高くなる傾向にあることが確認された。

B/C 材料のホウ素の含有量はモル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の場合、 $1170 \text{ K}$  と  $1270 \text{ K}$  の反応温度で作製したものは同じで、 $1270 \sim 1570 \text{ K}$  の範囲内では反応温度の低下に伴って増加した。 $1270 \sim 1570 \text{ K}$  の範囲内での B/C 材料のホウ素含有量は、低温ほど層状構造内のホウ素原子が固溶しやすいために増加したと考えた。また、 $\text{B}_4\text{C}$  を含まない層状構造を有する B/C 材料は  $1170 \text{ K}$  でのみ得られた。一方、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3$  の場合、 $\text{C}_2\text{H}_4$  に対する  $\text{BCl}_3$  のモル比を減少させると導入されるホウ素が減少するため、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の場合よりホウ素の含有量が低下した。B/C 材料の結晶性については作製温度による大きな変化は見られなかった。

B/C/N および B/C 材料のホウ素の含有量は、B/C/N 材料の方が多い。この差については、B/C/N 材料の窒素が層状構造内のホウ素原子を捕捉する原子として機能しているためと推察している。本研究で作製した材料の結晶性は、良好なものから順に B/C 材料 > B/C/N 材料 > 低結晶性カーボン > C/N 材料となった。これはホウ素が材料の結晶性を向上させる役割を持つ反面、窒素のみでは材料の結晶性を低下させる役割を持っていることを示している。

第 4 章および第 5 章では、B/C/N および B/C 材料の Li および Na イオン二次電池の負極特性を評価して得られた電位の変化、可逆容量、層間化合物のステージ構造について、本章で得られた B/C/N および B/C 材料内のホウ素含有量と結晶性を基に考察した。

## 第4章 B/C/N および B/C 材料の Li イオン二次電池負極特性

本章では、B/C/N および B/C 材料を負極とし Li を電気化学的にインターカレートした時の電位の変化、可逆容量、層間化合物のステージ構造について記載した。ここで判明したことは、材料内のホウ素が Li のインターカレーションが起こる電位を高くし、可逆容量を増加させることであった。この結果については、業績リストの著書 1)<sup>\*2</sup> および学術論文 1)<sup>\*3</sup> に一部が掲載されており、Li イオン二次電池の新たな負極の候補として B/C/N および B/C 材料が使用できる可能性があることを見出した。

### 4.1 緒言

第3章では、B/C/N および B/C 材料内のホウ素が結晶性を向上させることに加えて、材料作製時の原料ガスのモル比と温度を変更することで、B/C/N および B/C 材料の組成を調整できることが判明した。

これまで B/C/N および B/C 材料は、出発原料の異なるガスあるいはガスの流入量を変更して異なる組成の材料を作製して、二次電池の新たな負極材としての研究がされてきた[20, 51-53, 72, 73]。BC<sub>6</sub>N 組成材料は 303 mAh g<sup>-1</sup>[40]、ホウ素を 13 at%置換させた B/C 材料は約 500 mAh g<sup>-1</sup>[55]の容量が得られたという報告がある。しかし、原料ガスのモル比と温度を調整して作製した材料を負極に使用して Li を電気化学的にインターカレートさせ、B/C/N あるいは B/C 材料のホウ素の含有量と Li イオン二次電池の負極としての関連については詳細に評価されていない。B/C/N および B/C 材料が Li イオン二次電池負極としてより高容量を引き出すためにはそれぞれ出発原料のモル比を変更させるだけでなく、作製する温度も考慮して良い条件を導き出すことが必要であると考えた。また、作製した B/C/N および B/C 材料について化学的手法で処理した材料の Li イオン二次電池の負極としての特性を評価した例はない。材料内のホウ素を一部除去してグラファイト層の底面に穴を作ることで、端面だけでなく穴からも Li が材料内に挿入できる部分が増え、その結果として容量を向上させることができるのではないかと考えた。

本章では B/C/N 材料、B/C 材料およびフッ化水素(HF)によってホウ素を一部除去した B/C/N 材料に対して、Li を電気化学的にインターカレートさせた時の電位の変化、可逆容量および層間化合物のステージ構造について評価して、Li イオン二次電池負極としての特性を考察した。この際、グラファイト、CVD 法で作製した低結晶性カーボンおよび C/N 材料の場合と比較した。

<sup>\*2</sup> New Fluorinated Carbons, Chap. 11(pp.261-282), 2016 に出版(業績リスト 著書 1))。

<sup>\*3</sup> J. Electrochem. Soc., 157, P13-17, 2010 に掲載(業績リスト 学術論文 1))。

## 4.2 実験

グローブボックス、電解液、セパレータ、電極材の作製、電気化学評価セルは第 2 章に記述している内容と同様のためここでは省略する。

### 4.2.1 定電流充放電測定

B/C/N および B/C 材料の充放電容量( $\text{mAh g}^{-1}$ )は、 $0.003 \sim 3.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 間での酸化還元反応の時間から算出した。充放電容量は、真空乾燥後に計量した試料重量からアセチレンブラックと PVDF 分を除いた重量を使用して求めた。なお、本論文では 2~5 サイクルで観測された充電容量を平均化した時の値を可逆容量とする。また、本論文では、OCP を開始電位とし、参照極に Li 金属を使用することによって、 $0.003 \sim 3.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ の間で充放電を行った。電流密度は  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  とした。

### 4.2.2 サイクリックボルタンメトリー

サイクリックボルタンメトリー(CV)で電極反応が進む電位を電流値の上昇あるいは下降によって評価し、ピークとして観測した。このため、定電流充放電測定では Li のインターカレーションが起こる電位を明確に観測するのが困難な場合、CV で観測されるピークによって明確に Li のインターカレーションが起こる電位を評価することができる。本論文では走査速度を  $0.1 \text{ mV/sec}$  とした。定電流充放電測定と同様に OCP を開始電位、設定電位間を定電流充放電測定と同様に、 $0.003 \sim 3.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ とした。

### 4.2.3 層間化合物の X 線回折

CCCV法を使用して B/C/N および B/C 材料に Li を電気化学的にインターカレートさせ層間化合物を作製して、X 線回折を行なった。まず、 $0.1 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で電位  $0.01 \text{ V}$  まで放電(インターカレート)させた。次に、 $0.003 \text{ V}$  の定電圧で電流密度が  $0.02 \text{ mA/cm}^2$  以下になるまで放電させて層間化合物を作製した。層間化合物を作製した後、セルをグローブボックス内で解体して層間化合物を取り出し、EC+DEC (1 : 1)溶液で層間化合物を洗浄した。この層間化合物を X 線回折用のサンプルホルダーの試料を充填する部分の中心に設置して、周囲に高真空用グリースを塗った。さらに、ポリ塩化ビニリデンフィルムで覆い、大気との接触による分解を防いだ。これをグローブボックスから取り出し、X 線回折測定を行なった。得られた X 線回折パターンより、層間化合物のステージ構造を導き出した。サンプルホルダーへの層間化合物の設置に関する図は第 2 章の「2.7 電気化学特性評価」の項に記載しているため、本章では省略する。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 B/C/N および B/C 材料への Li の電気化学インターカレーション

Fig. 4.1(a)に、出発原料のモル比が異なる 1770 K の温度で作製した B/C/N 材料の初回の充放電曲線を示す。「放電」および「充電」という用語は、本研究ではそれぞれに宿主材料への Li のインターカレーション(または還元)、デインターカレーション(または酸化)を意味する。初回の放電曲線は、比較的小さい傾斜(プラトー)を持っている 3 つの部分で構成されているが、傾斜の電位は Fig. 4.1(a)から容易に特定することができない。しかしながら、サイクリックボルタモグラム(Fig. 4.1(b))で容易に特定することができる。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の 1770 K の温度で作製された B/C/N 材料の初回と 2 回目のサイクリックボルタモグラムを Fig. 4.1(b)に示す。Fig. 4.1(b)中の還元反応時の 1.23、0.70 および 0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ に近い電位に初回の放電時に見かけ上大きな 3 つのピークが観察され、これが Fig. 4.1(a)に示している 3 つの小さな傾斜に対応している。Fig. 4.1(b)の 1.23 V のピークは、その後の 2 回目の放電でも観察され、層間化合物の形成によるものと考えられる。これに対する酸化反応時のピークは、B/C/N 材料からの Li のデインターカレーションに対応し、1.26 V に観察された。Fig. 4.1(b)中の 0.70 V のピークは、その後の 2 回目の放電では観察されず、固体電解質界面(SEI)の形成によるものと推察される[92-94]。Fig. 4.1(b)の還元反応時に観察される 0 V 付近のピークは毎サイクル観察され、低次ステージの層間化合物の形成によるものと考えられる。これに対する酸化反応時のピークは、B/C/N 材料からの Li のデインターカレーションに対応し、0.10 V に観察された。これらの結果は、B/C/N 材料への Li のインターカレーションは主に 2 段階で進行することを示唆している。1 つは 1.23 V の高電位に、もう 1 つは 0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ に近い電位で放電(インターカレーション)が行なわれた。つまり、B/C/N 材料への Li のインターカレーションは、グラファイトよりも高い電位で起こったと考えられる。通常、Li はグラファイト、低結晶性カーボンおよび C/N 材料には 1.23 V よりも低い電位で挿入される。詳しくは後述するが、グラファイトの場合、約 0.2 V 以下の電位からいくつかのプラトーがあり、低電位側から数段階に分けてインターカレーションが進行している[95]。

一方、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$  の 1770 K の温度で作製された B/C/N 材料は、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の同じ温度で作製された B/C/N 材料より高い電位で Li をインターカレートした。この結果は、B/C/N 材料のみに限って考えると電子不足であるホウ素を多く含む場合、高い電位から Li の電荷移動が起こったことに起因する可能性がある。詳しくは「4.3.3 層間化合物 Li-B/C/N および Li-B/C のステージ構造」の最後で述べる。Fig. 4.1 は異なるモル比によって放電が開始される電位に差があるため、代表例として掲載したものである。

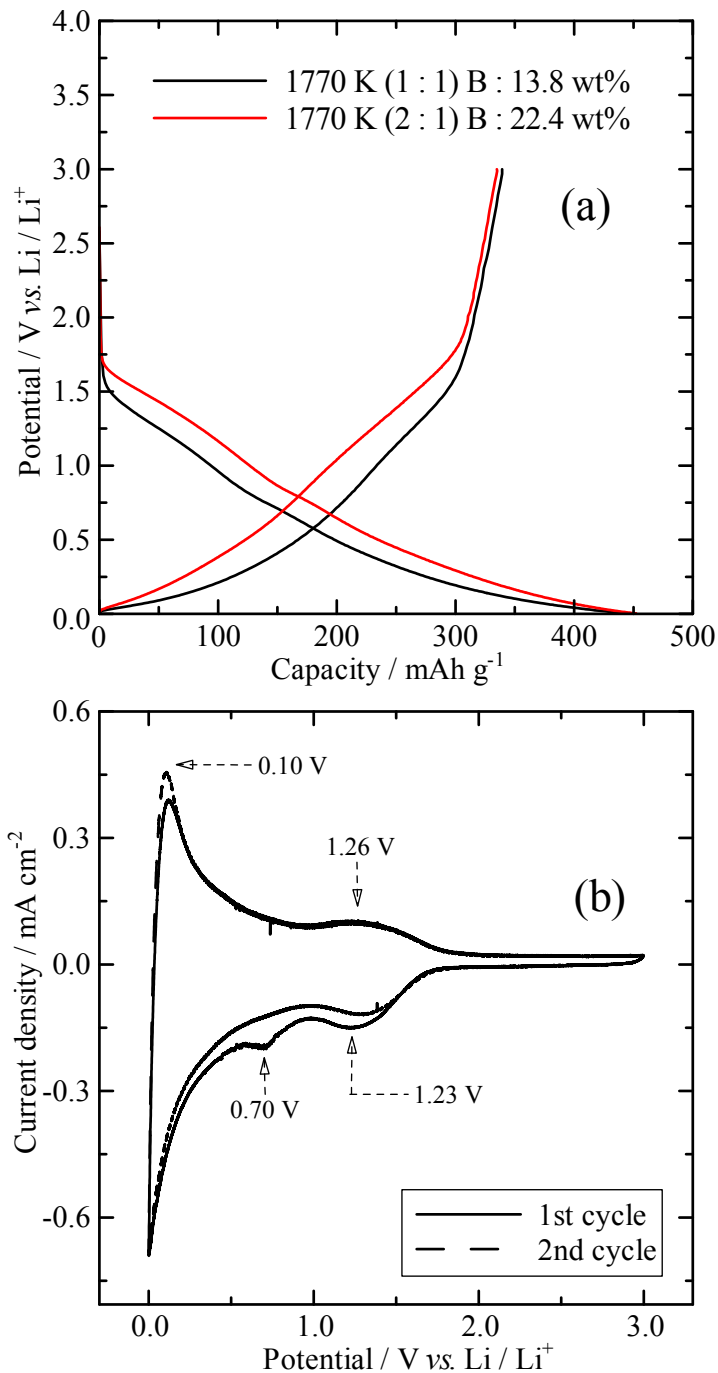


Fig. 4.1 First discharge / charge curves measured by (a) the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  for B/C/N materials prepared at 1770 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  and  $2 : 1$ , and (b) the cyclic voltammometry using a sweep rate  $0.1 \text{ mV/sec}$  for B/C/N material prepared at 1770 K with the molar ratio  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ , in  $1 \text{ M-LiPF}_6/\text{EC+DEC}$ .

Fig. 4.2 に 1170 K および 1270 K の温度で作製した B/C 材料の初回の充放電曲線を示す。また、出発原料のモル比が異なる 1170 K および 1270 K の温度で作製した B/C 材料の初回の充放電曲線もここに示す。出発原料のモル比が同じ B/C 材料は、1170 K の方が 1270 K 材料よりも放電(インターカレーション)の開始時が高いことを示した。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の低い温度で作製された B/C 材料は、その中にホウ素を多く含んでいることを示している。しかしながら、B/C 材料は B/C/N 材料の場合とは異なり、放電が開始される電位はホウ素の含有量が小さいほど高い電位から行なわれている傾向にある。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3$  で作製した B/C 材料の場合、1170 K の温度で作製した材料のホウ素の含有量は 1270 K の温度で作製したものより低いにも関わらず放電が開始される電位が高くなった。この結果から過剰なホウ素は、Li のインターカレーションに悪影響を及ぼして放電が開始される電位を低くすると考えられる。例外として、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  で作製した B/C 材料の場合、1270 K の温度で作製したものは主生成物のみのホウ素の含有量が 1170 K の温度で作製したものより小さいにも関わらず、放電が開始される電位が低い。これは 1270 K の温度で作製した B/C 材料は副生成物の  $\text{B}_4\text{C}$  が含まれているため、B/C 材料への Li のインターカレーションに悪影響を及ぼして放電が開始される電位が低くなった可能性がある。B/C 材料はホウ素の含有量が小さいほど高い電位から放電が行なわれていることを前述したが、グラファイトや CVD 反応によって 1770 K の温度で  $\text{C}_2\text{H}_4$  のみで得られた低結晶性カーボン(Fig. 4.3(a) および Fig. 4.4)と比較すると高い電位から放電が行われていることがわかった。B/C 材料内のホウ素が放電を開始させる電位を高くするが、この比較は本項目の後半で述べる。この Fig. 4.2 に示されている B/C 材料は、Li イオン二次電池負極特性に適した作製温度が 1170 K と 1270 K の 2 種類(一部の材料を除いて  $\text{B}_4\text{C}$  が形成されない)であったため、代表例として掲載したものである。

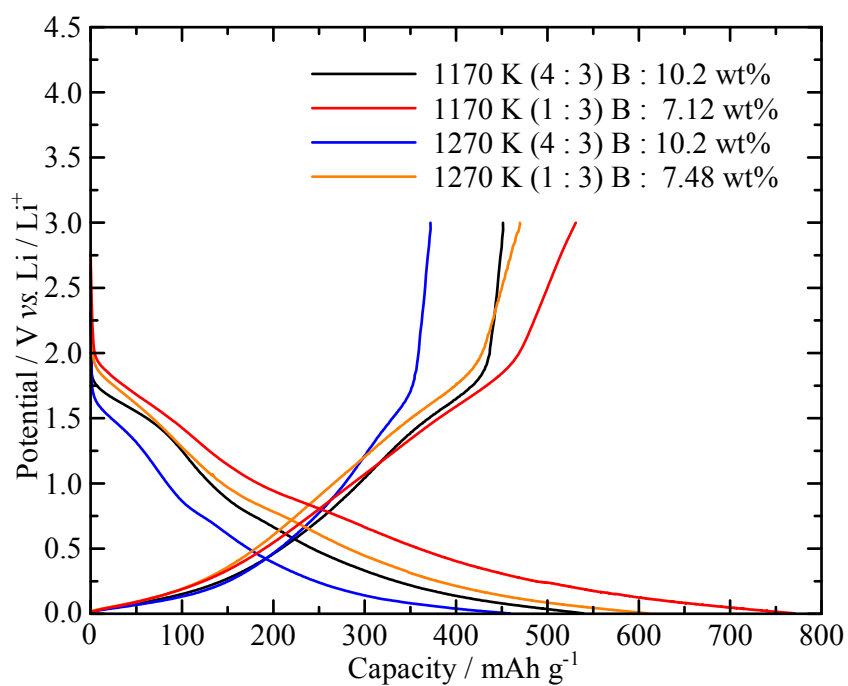


Fig. 4.2 First discharge/charge curves of B/C materials prepared at 1170 and 1270 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  and  $1 : 3$  by the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

Fig. 4.3(a)は、比較としてグラファイト、CVD法で1770 Kの温度で作製した低結晶性カーボンとC/N材料の初回の充放電曲線を示している。Fig. 4.3(a)のCarbon(1770 K)は、1770 Kの温度で作製した低結晶性カーボンを示している。1770 Kの温度で作製した低結晶性カーボンは還元反応時にB/C材料より低い電位にプラトーが観察された。これはB/C材料内のホウ素がLiのインターカレーションが起こる電位を高くし、その結果としてB/C材料は低結晶性カーボンより高い電位からLiのインターカレーションを起こすことを示している。Fig. 4.4のB/C材料、グラファイトおよび低結晶性カーボンのホウ素の含有量とLiのインターカレーションが起こる電位の関係図からもそれがわかる。B/C材料の場合、ホウ素の含有量が小さいほど高い電位から放電が行なわれているが、これは材料内のホウ素の含有量が適度な量であることがインターカレーションの起こる電位を高くする上で重要であることを示している。一方、C/N材料も低結晶性カーボンと同様にホウ素がないため、放電が開始される電位がB/C/N材料の電位と比較して低かった。また、ホウ素を多く含んだモル比 $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$ の1770 Kの温度で作製されたB/C/N材料は、モル比 $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ の同じ温度で作製されたB/C/N材料より高い電位でLiのインターカレーションが起こっていることが示唆された。Fig. 4.5のB/C/N材料、グラファイト、低結晶性カーボンおよびC/N材料のホウ素の含有量とLiのインターカレーションが起こる電位の関係図からもそれがわかる。Fig. 4.4および4.5に示したB/C/NおよびB/C材料、グラファイト、低結晶性カーボンおよびC/N材料へのLiのインターカレーションが起こる電位は、Fig. 4.1(a), 4.2および4.3(a)で観察された還元反応時のプラトーから接線を引いて出した値である。低結晶性カーボンおよびC/N材料は、グラファイトよりも放電が開始される電位が高くなった。これは、「4.3.3層間化合物Li-B/C/NおよびLi-B/Cのステージ構造」の最後にB/C/NおよびB/C材料のことも交えて述べるが、低結晶性カーボンおよびC/N材料はグラファイトより高い電位からLiの電荷移動が起こっていることを示している。

グラファイトの初回と2回目のサイクリックボルタモグラムのFig. 4.3(b)を示す。Fig. 4.3(b)の還元反応時の0.69および0 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ に近い電位に初回の放電時に見かけ上大きな2つのピークが観察され、これがFig. 4.3(a)に示している2つの小さなプラトーに対応している。Fig. 4.3(b)中の0.69 Vのピークは、その後の2回目の放電では観察されず、SEIの形成によるものである。Fig. 4.3(b)の還元反応時に観察される0 V付近のピークは毎サイクル観察され、低次ステージの層間化合物の形成によるものと考えられる。これに対する酸化反応時のピークは、グラファイトからのLiのデインターカレーションに対応している。還元反応時のグラファイトは、約0.2 V以下の低電位側にいくつかのプラトーがあり、約0.20 Vで第4ステージ、約0.16 Vで第3ステージ、約0.12 Vで第2ステージ、約0.090 Vで第1



ステージへと数段階に分けて進行していき、低次ステージの層間化合物を形成する[95-97]。0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>に近い電位で放電(インターカレーション)があった。つまり、グラファイトへのLiのインターカレーションは、B/C/N および B/C 材料よりも低い電位から起こることがわかる。

これらの結果から、グラファイト、低結晶性カーボンおよび C/N 材料と比較して、B/C/N および B/C 材料は Li のインターカレーションを起こす電位が高い傾向にあった。これは、B/C/N および B/C 材料内のホウ素が高い電位から Li の電荷移動が起こったことに起因すると推察している。この傾向は、放電/充電サイクル時の Li(Li 金属の析出)の酸化還元電位以上の電位で測定されることから、B/C/N および B/C 材料の容量増加につながったと考えられる。

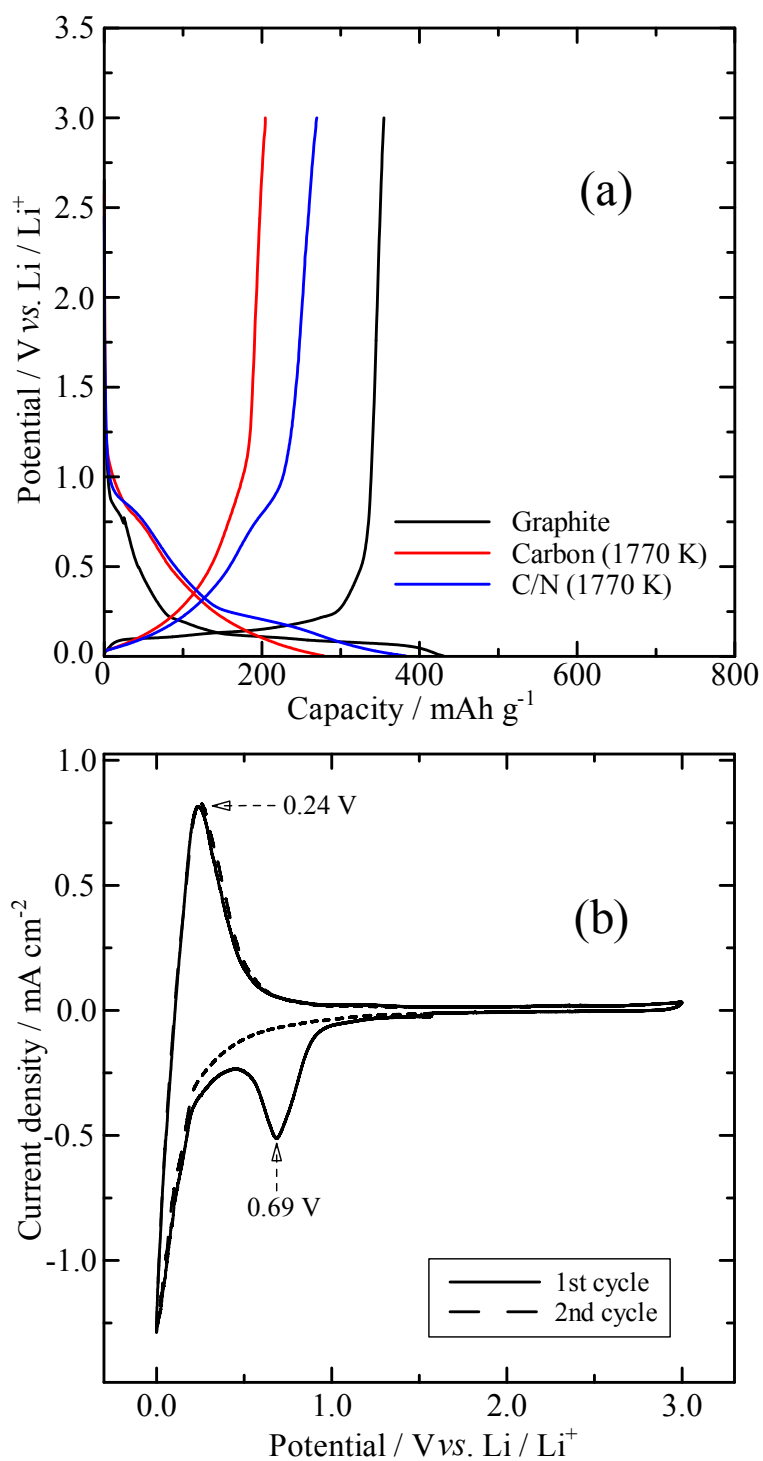


Fig. 4.3 First discharge/charge curves of graphite, carbon (1770 K), and C/N material (1770 K), by (a) the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ , and (b) the cyclic voltammetry using a sweep rate  $0.1 \text{ mV/sec}$  for graphite, in  $1 \text{ M-LiPF}_6/\text{EC+DEC}$ .

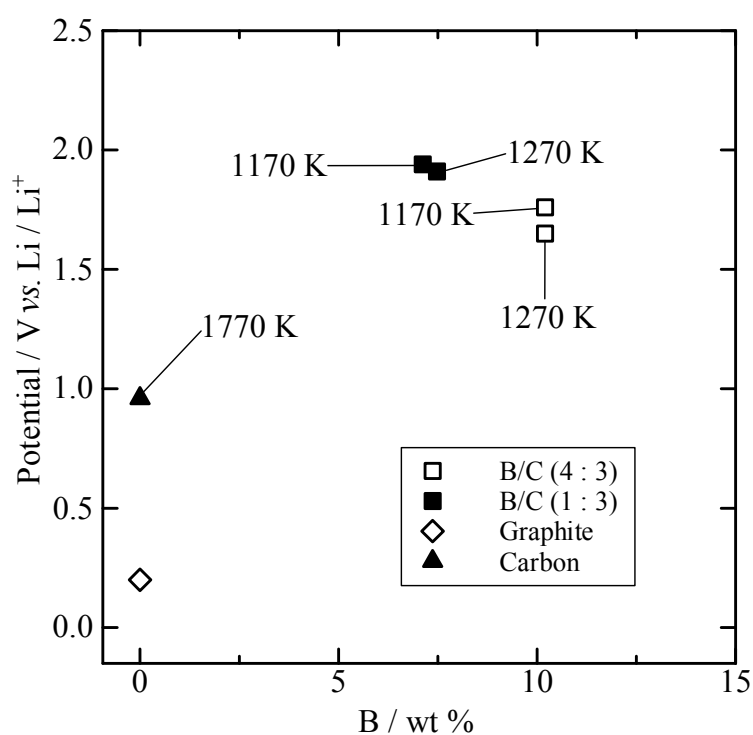


Fig. 4.4 Influence of boron content on beginning of Li-intercalation potential of B/C materials, graphite, and carbon.

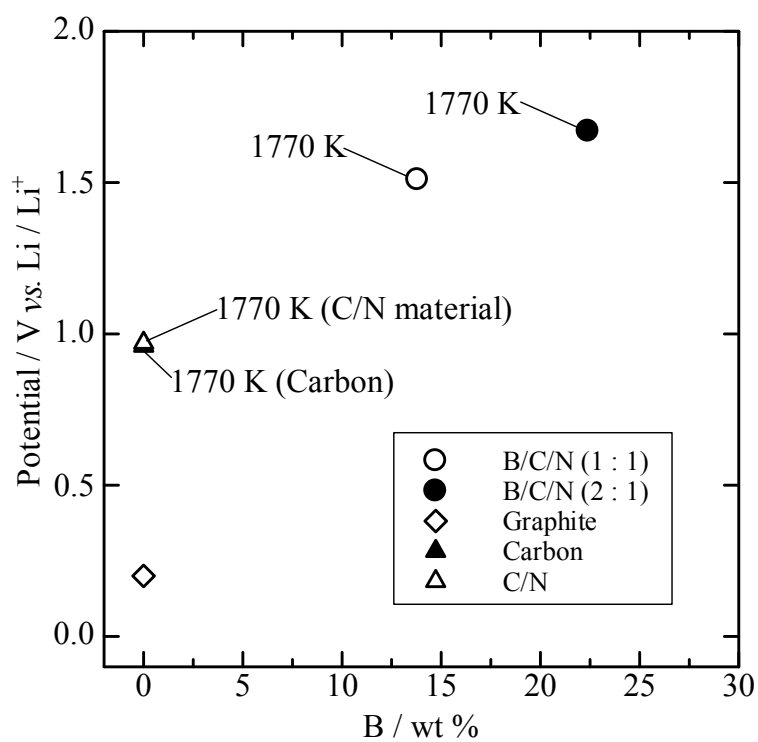


Fig. 4.5 Influence of boron content on beginning of Li-intercalation potential of B/C/N materials, graphite, carbon, and C/N material.

### 4.3.2 B/C/N および B/C 材料の可逆容量

Fig. 4.6 は B/C/N 材料、Fig. 4.7 は B/C 材料、Fig. 4.9 はグラファイト、低結晶性カーボン、C/N 材料の放電(インターカレーション)と充電(デインターカレーション)の容量の変化を示している。これらの容量は 0.003 ~ 3.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>間での時間から算出した。すべての材料の初回の放電/充電サイクルで観察された不可逆容量は、おそらく電極上への SEI の形成が主に対応している。Fig. 4.10 および 4.11 の B/C/N 材料、B/C 材料、グラファイト、低結晶性カーボンおよび C/N 材料の可逆容量の算出については、Fig. 4.6(b)、4.7(b)および 4.9(b)に示された 2~5 サイクルの充電容量の平均値である。

Fig. 4.6 の BC<sub>4.7</sub>N<sub>0.75</sub> と BC<sub>2.2</sub>N<sub>0.76</sub> の組成を有する B/C/N 材料は、それぞれモル比が異なる出発原料 BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 1 と 2 : 1 の 1770 K の温度で作製され、低結晶性カーボン、C/N 材料のそれらと比較して、333 mAh g<sup>-1</sup> と 331 mAh g<sup>-1</sup> という高い充電容量(デインターカレーション)を示した。2070 K の温度で作製された B/C/N 材料はモル比 BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 1 と 2 : 1 の場合、それぞれ 258 mAh g<sup>-1</sup> と 248 mAh g<sup>-1</sup> の充電容量が得られ、1770 K の温度で作製した材料より低くなった。2070 K の温度で作製した B/C/N 材料は副生成物の B<sub>4</sub>C が含まれており、Li のインターカレーションに B<sub>4</sub>C が悪影響を及ぼして容量が低くなったと考えられる。Fig. 4.6 に示した 2070 K の温度で作製した B/C/N 材料の充放電容量については、副生成物の B<sub>4</sub>C が Li のインターカレーションに悪影響を及ぼして容量が低くなることを示すために掲載した。

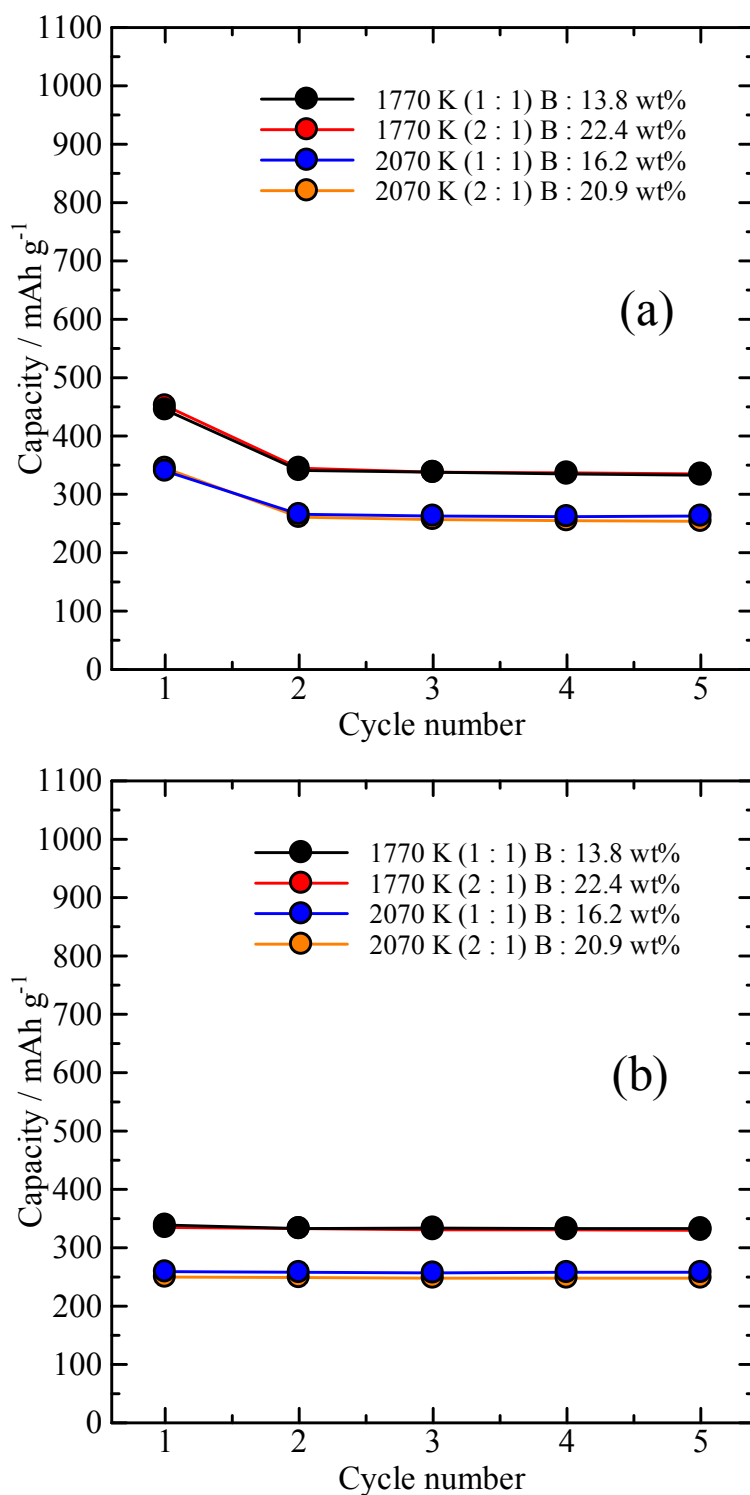


Fig. 4.6 (a) Discharge (intercalation) and (b) charge (de-intercalation) capacities of B/C/N materials measured by the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

Fig. 4.7 に示されている B/C 材料の充電容量は、B/C/N 材料、グラファイト、低結晶性カーボンおよび C/N 材料のそれらと比較して、モル比が異なる出発原料  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  と  $1 : 3$  の 1170 K の温度で作製されたものはそれぞれ  $447 \text{ mAh g}^{-1}$  と  $516 \text{ mAh g}^{-1}$  の、1270 K の温度で作製されたものはそれぞれ  $370 \text{ mAh g}^{-1}$  と  $457 \text{ mAh g}^{-1}$  の高い充電容量を示した。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の 1270 K の温度で作製した B/C 材料は副生成物の  $\text{B}_4\text{C}$  が含まれているため、B/C 材料の中で最も低くなったと考えられるが、この比較は本項目の後半で述べる。代表例として、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の 1170 K の温度で作製した B/C 材料の 100 サイクルまで繰り返し充放電を行なった場合の容量を Fig. 4.8 に示す。初回の放電容量は前述したように、電極上に SEI が形成されるため大きくなる。B/C 材料は 100 サイクル目までほとんど容量が減少することなく可逆的に放電(インターカレーション)/充電(デインターカレーション)が行なわれているため、グラファイトと同様にサイクル特性に優れた材料であることがわかった。

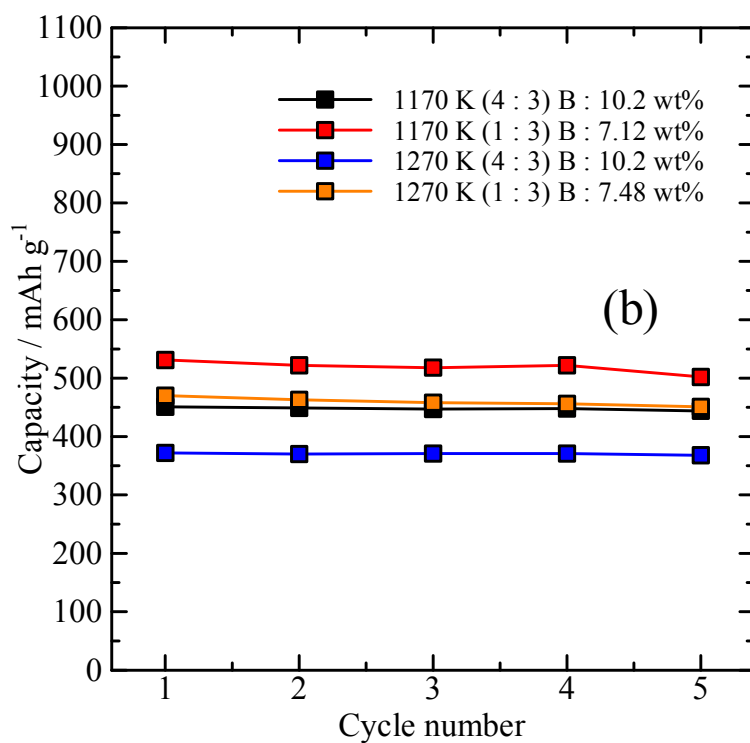
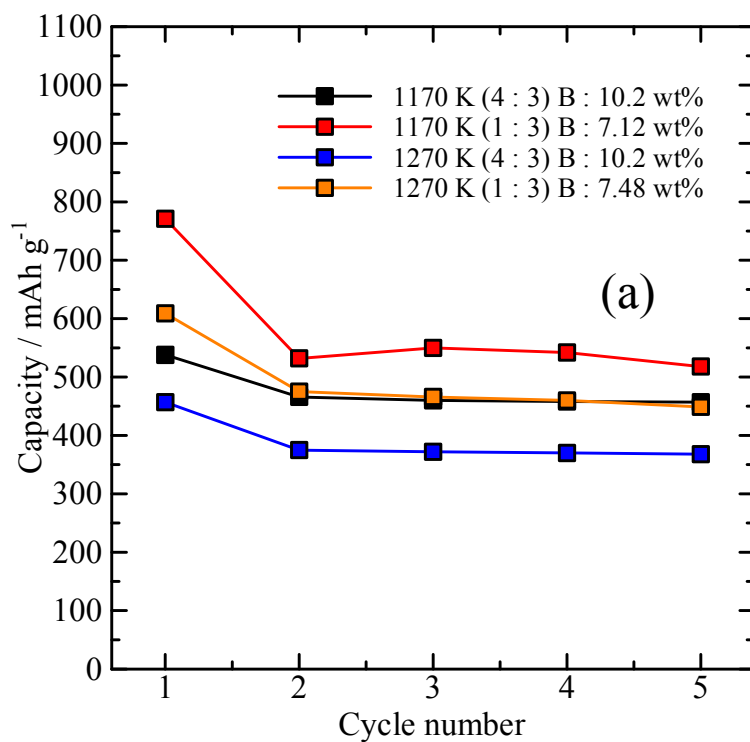


Fig. 4.7 (a) Discharge (intercalation) and (b) charge (de-intercalation) capacities of B/C materials measured by the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

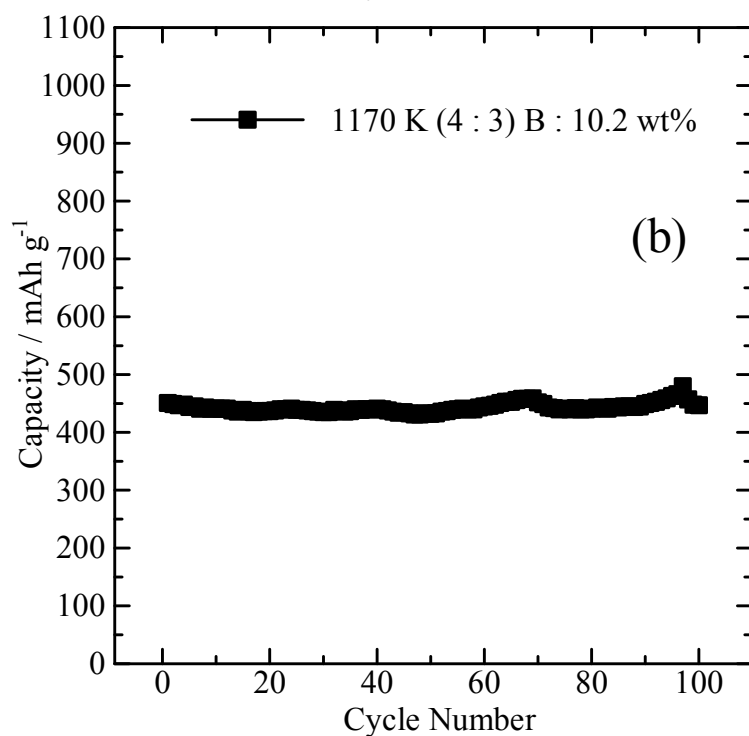
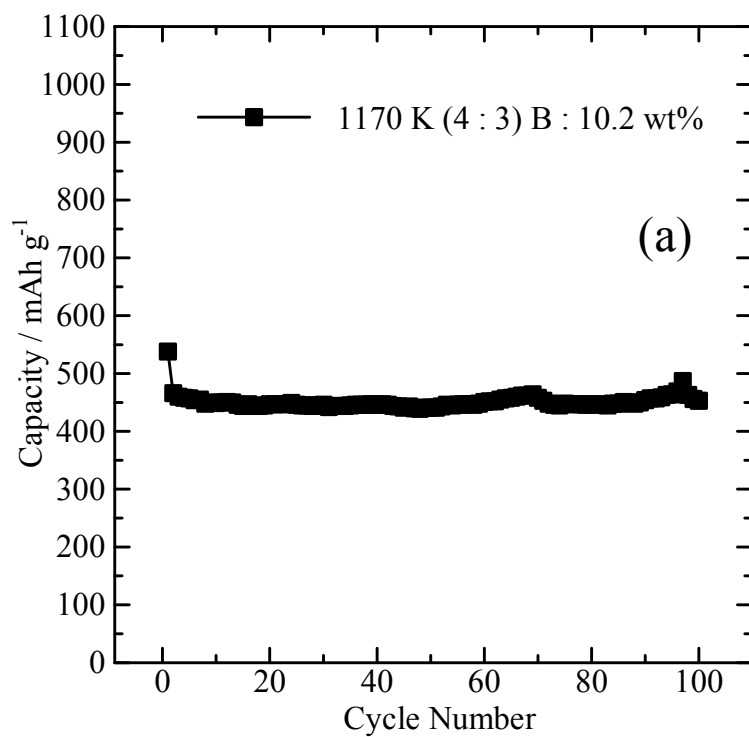


Fig. 4.8 (a) Discharge (intercalation) and (b) charge (de-intercalation) capacities of B/C material prepared at 1170 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  measured by the galvanostatic method (100 cycles) using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M- $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ .



Fig. 4.9 のグラファイトと低結晶性カーボンの充電容量はそれぞれ  $347 \text{ mAh g}^{-1}$  と  $207 \text{ mAh g}^{-1}$  得られ、本研究において B/C 材料より低くなった。この結果は、ホウ素の影響によって Li 金属が析出される酸化還元電位以上の電位で放電時に B/C 材料内に電気化学的にさらに Li がインターカレートされ、大きな容量が得られたことを示唆している。Fig. 4.10 の B/C 材料、グラファイトおよび低結晶性カーボンの可逆容量と Li のインターカレーションが起こる電位の関係図からもそれがわかる。また B/C 材料のみで比較した場合、Li のインターカレーションが起こる電位が高いものほど可逆容量が大きくなったことも Fig. 4.10 に示されている。B/C 材料の場合、材料内のホウ素の含有量が適度な量であることが Li のインターカレーションが起こる電位を高くし、その結果として可逆容量を増加させたと考えられる。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  で  $1170 \text{ K}$  および  $1270 \text{ K}$  の温度で作製した B/C 材料はホウ素の含有量が両方共に  $10.2 \text{ wt}\%$  であるが、 $1270 \text{ K}$  の温度で作製したものは副生成物の  $\text{B}_4\text{C}$  が含まれているため、それが Li のインターカレーションに悪影響を及ぼして放電が開始される電位が低くなり、可逆容量が B/C 材料の中で最も低くなったと考えられる。一方、Fig. 4.9 の C/N 材料は  $258 \text{ mAh g}^{-1}$  の充電容量を示し、本研究において B/C/N 材料より低くなった。B/C/N 材料も B/C 材料の場合と同様に、ホウ素の影響によって高い電位から Li がインターカレートされ、C/N 材料より可逆容量が大きくなったことが Fig. 4.11 にある B/C/N 材料、グラファイト、低結晶性カーボンおよび C/N 材料の可逆容量と Li のインターカレーションが起こる電位の関係図で示唆された。B/C/N 材料の場合、ホウ素の含有量が多いものほど Li のインターカレーションが起こる電位が高くなったが、可逆容量にあまり変化はなかった。また、B/C/N 材料はホウ素の含有量が多いにもかかわらず B/C 材料よりも低い可逆容量を示した。B/C/N 材料は材料内の窒素の役割の 1 つとして、層状構造内のホウ素原子を補足する原子として機能している。しかしながら、炭素系材料での電子が豊富な元素である窒素はホウ素の役割を一部打ち消している可能性がある。なぜなら窒素の含有量は、第 3 章の Table 3.1、3.2 および 3.6 に示されているように B/C/N 材料内のホウ素の含有量に比例して増加していた。グラファイト、低結晶性カーボンおよび C/N 材料の場合、主に結晶性が容量に影響を及ぼすことがわかった。従ってこれらのホウ素を含まない材料のみで容量を比較した場合、材料の結晶性が低くなるに従って減少していくが、材料の結晶性がさらに低くなると増加していく。これは、ナノポアへの Li の挿入(インサージョン)[14, 98]に基づいた電気化学的挙動が起こっていることを示唆している。

以上のことから、Li の電気化学インターカレーションにおいては B/C 材料が本研究で作製された材料の中で最も高い可逆容量( $516 \text{ mAh g}^{-1}$ )を示した。

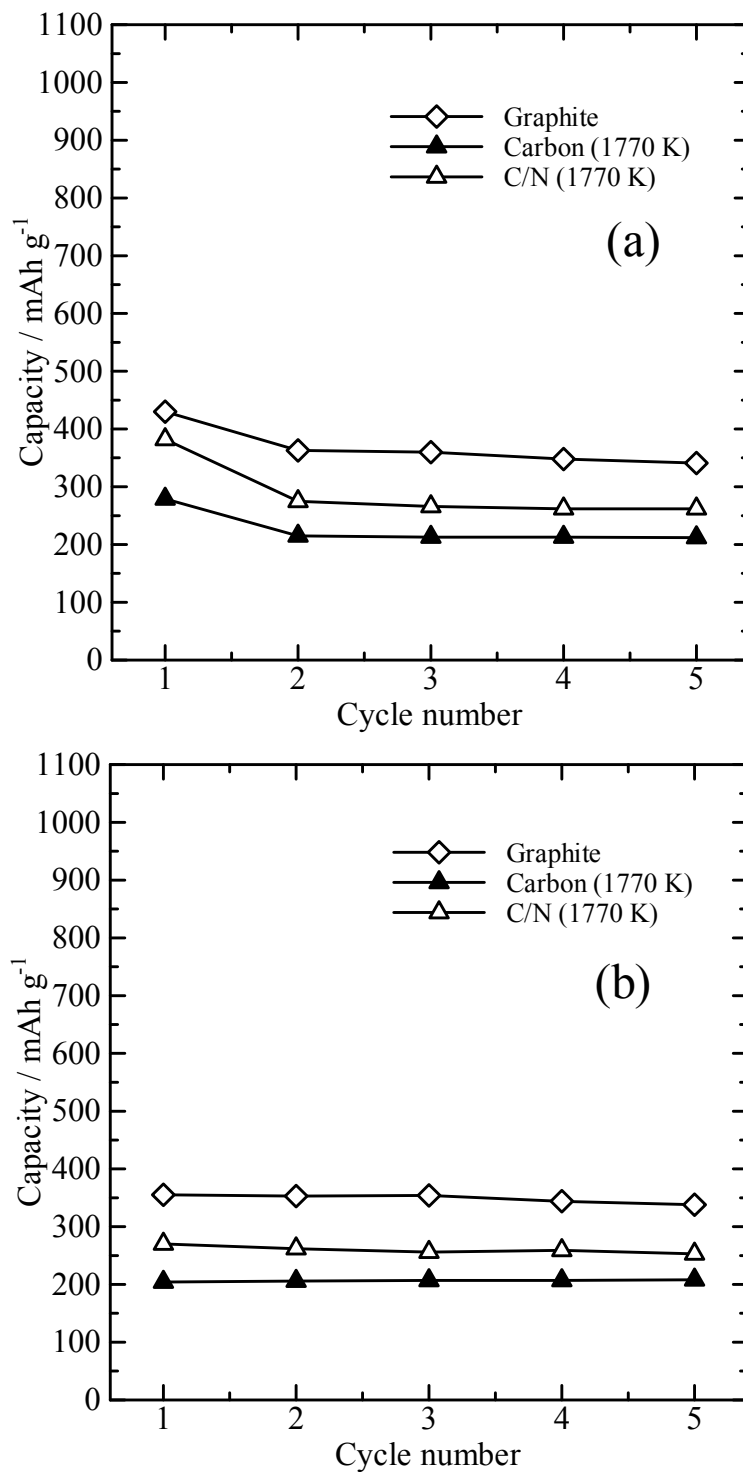


Fig. 4.9 (a) Discharge (intercalation) and (b) charge (de-intercalation) capacities of graphite, carbon and C/N material measured by the galvanostatic method using a current density 100  $\mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

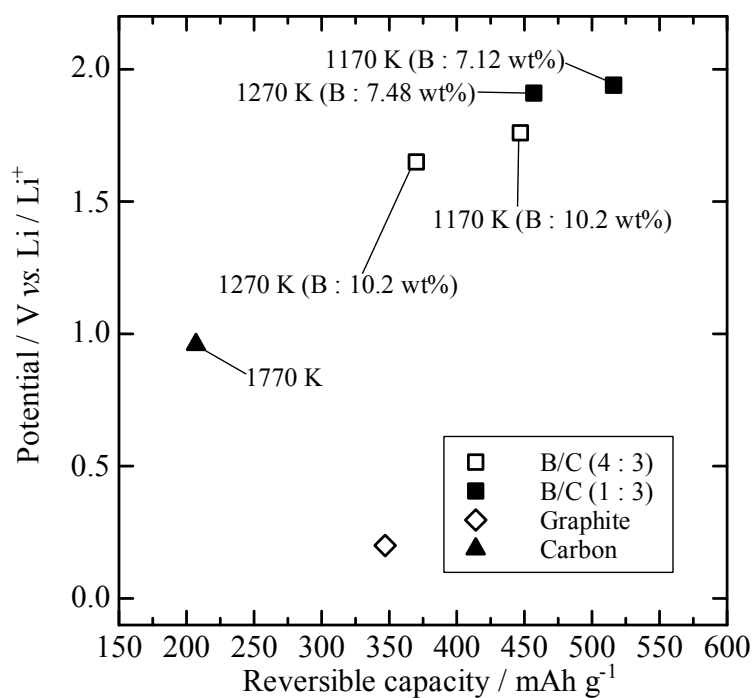


Fig. 4.10 Influence of beginning of Li-intercalation potential on reversible capacities of B/C materials prepared with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  and  $1 : 3$ , graphite, and carbon.

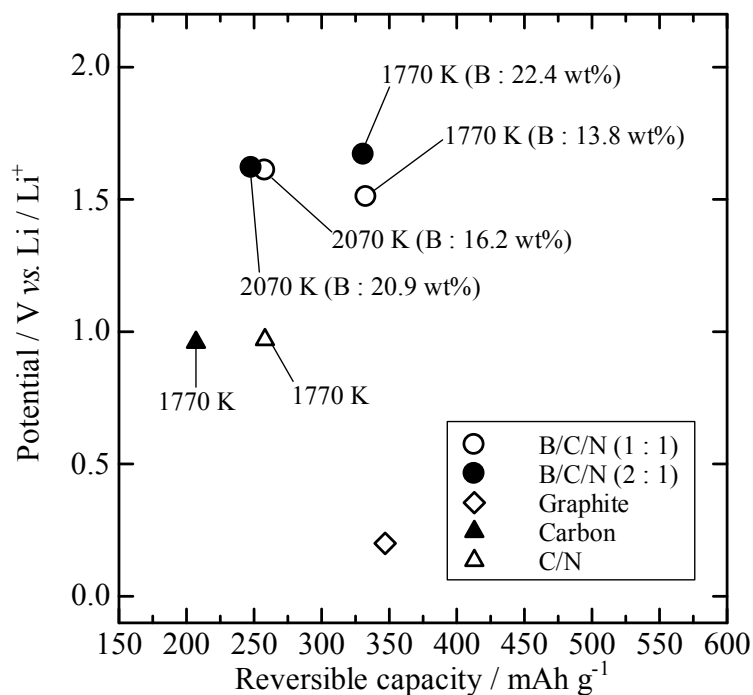


Fig. 4.11 Influence of beginning of Li-intercalation potential on reversible capacities of B/C/N materials prepared with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  and  $2 : 1$ , graphite, carbon, and C/N material.

### 4.3.3 層間化合物 Li-B/C/N および Li-B/C のステージ構造

Fig. 4.12 および 4.13 は CCCV 法で電位を 0.003 V および 1.10 V vs. Li/Li<sup>+</sup> に固定したときに得られた層間化合物について、それぞれ出発原料のモル比 BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 1 と 2 : 1 の場合の B/C/N 材料の X 線回折パターンを示す。Fig. 4.12(b) および 4.13(b) に関しては、Fig. 4.1(b) の還元時に観察される高電位側のピーク (1.23 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) がインターカレーションが起こる電位であるため、それに対応してそれより低い電位 (1.10 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで放電して作製した層間化合物の X 線回折パターンである。得られた層間化合物は、黒色を示しており、オリジナルである宿主材料のそれとほとんど同じであった。Li をグラファイトにインターカレートした第 1 ステージの化合物 (GIC) が、金または茶色を示すことはよく知られている [99, 100]。それらの間の色の变化の差は、層間化合物の電子構造の違いによるものである。Fig. 4.12 および 4.13 に示す Li-B/C/N は、Li を B/C/N 材料にインターカレートさせたものを示している。モル比 BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 1 で作製した B/C/N 材料の場合、電位を初回の放電時の 0.003 V に固定したとき、0.381 nm (23.34° in 2θ on Fig. 4.12(a)) の *d* 値を有する材料が得られた。グラファイトに Li がインターカレートされた第 1 ステージの化合物 (Li-GIC) の挿入層の層間距離 0.370 nm を基に、グラファイトにインターカレートして拡大した距離 0.035 nm (0.370 - 0.335 nm) を B/C/N 材料の層間距離 0.343 nm に加えると、第 1 ステージ (001) の層間距離 (*d*<sub>1</sub>) の推定値が 0.378 nm と計算される。23.34° で観察された Li-B/C/N の回折線の *d* 値 (0.381 nm) は Li-B/C/N の推定値 (0.378 nm) に近い値のため、第 1 ステージの (001) 回折線に相当するものと考えられる。なお、得られた Li の挿入量は Li<sub>1.47</sub>BC<sub>4.7</sub>N<sub>0.75</sub> (505 mAh g<sup>-1</sup> : SEI 形成の際に得られる挿入量も含める) とかなり多く、第 1 ステージの化合物が生成される量に相当している。また、47.84° に観察された Li-B/C/N の回折線は *d* 値が 0.190 nm であり、23.34° で観察された回折線の *d* 値 (0.381 nm) の約半分のため、第 1 ステージの (002) 回折線に相当するものと考えられる。1.10 V に電位を固定した材料は、サイクリックボルタモグラム (Fig. 4.1(b)) 上で観察された 1.23 V のピークよりもわずかに低い電位であり、*d* 値は 0.354 nm (25.14° in 2θ on Fig. 4.12(b)) であった。得られた材料は「1.3.2 層間化合物のステージ構造」に記述した次式の計算に基づいて、第 3 ステージの化合物と推察される：

$$I_c = d_i + (n - 1) \times d_{\text{host}} \quad (3)$$

ここで、*I*<sub>c</sub> は *c* 軸に沿った繰り返し周期、*d*<sub>i</sub> はインターカレートされた層の *d* 値、*n* はステージ数、そして *d*<sub>host</sub> はオリジナル宿主材料の *d* 値である。この *I*<sub>c</sub> は *d*<sub>(00*l*)</sub> × *l* として計算され、この *d*<sub>(00*l*)</sub> は (00*l*) 回折線の *d* 値である。具体的に式は以下の通りである：0.354 × 3 = 0.381 + (3 - 1) × 0.343。この時、*d* 値 0.354 nm の回折線は第 3 ステージ化合物の (003) 回折線である

と考えられる。一方、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$  で作製した B/C/N 材料の場合、電位を 0.003 V に固定したとき、0.383 nm と 0.191 nm (23.20 and 47.62 ° in  $2\theta$  on Fig. 4.13(a)) の  $d$  値を有し、推定値に近い値であるため、それぞれ第 1 ステージの(001)と(002)回折線に相当するものと考えられる。1.10 V に電位を固定した場合の  $d$  値は、0.364 nm (24.48 ° in  $2\theta$  on Fig. 4.13(b)) であり、上の(3)式に基づいてステージ数を求めると第 2 ステージの化合物であることが確認できた。電位を 1.10 V に固定した時、出発原料のモル比が異なる層間化合物 Li-B/C/N のステージ数の差異については、インターカレーションが起こる電位の高さによって 1.10 V までの放電反応の時点で得られる容量、いわゆる Li の挿入量が異なるためと推察した。それは Fig. 4.1(a) より、電位 1.10 V まで放電した時点で得られる放電容量が、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$  で作製した B/C/N 材料の方が大きいため、より低次ステージ側へ進行している。Fig. 4.12(b) および 4.13(b) の右側に示した層間化合物の繰り返し周期( $I_c$ )から計算して得られる各ステージの理論値となる  $d$  値 (Fig. 4.12(b) は 0.356 nm、4.13(b) は 0.363 nm とする)は、Fig. 4.12(b) および 4.13(b) に示した  $d$  値 (実測値) とは若干異なっている。しかしながら、これらの  $d$  値 (理論値と実測値) はほとんど差がないため、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  と  $2 : 1$  の 1770 K の温度で作製した B/C/N 材料は 1.10 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の電位に固定したとき、それぞれ第 3 および第 2 ステージの化合物が得られたと判断した。B/C/N 材料への Li の挿入量について、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  と  $2 : 1$  の 1770 K の温度で作製した B/C/N 材料は 1.10 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の電位に固定したとき、それぞれ  $\text{Li}_{0.24}\text{BC}_{4.7}\text{N}_{0.75}$  (Fig. 4.12(b) : 0.354 nm)、 $\text{Li}_{0.24}\text{BC}_{2.2}\text{N}_{0.76}$  (Fig. 4.13(b) : 0.364 nm) であった。0.003 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の電位に固定したときの Li の挿入量 (SEI 形成の際に得られる挿入量も含める) は、それぞれ  $\text{Li}_{0.96}\text{BC}_{4.7}\text{N}_{0.75}$  (Fig. 4.12(a) : 0.381 nm)、 $\text{Li}_{0.82}\text{BC}_{2.2}\text{N}_{0.76}$  (Fig. 4.13(a) : 0.383 nm) であった。以上のように、Li の挿入量が増加するに従って B/C/N 材料の層間距離が拡大して、高電位側ではそれぞれ第 3 ステージ(003)回折線および第 2 ステージ(002)回折線、低電位側では第 1 ステージ(001)回折線の  $d$  値の推定値に近い値となった。これは、B/C/N 材料の場合には、ハードカーボンのように Li がナノポアに挿入 (インターカレーション) [14, 98] されるのではなく、Li が層間内にインターカレートされることを示唆している。

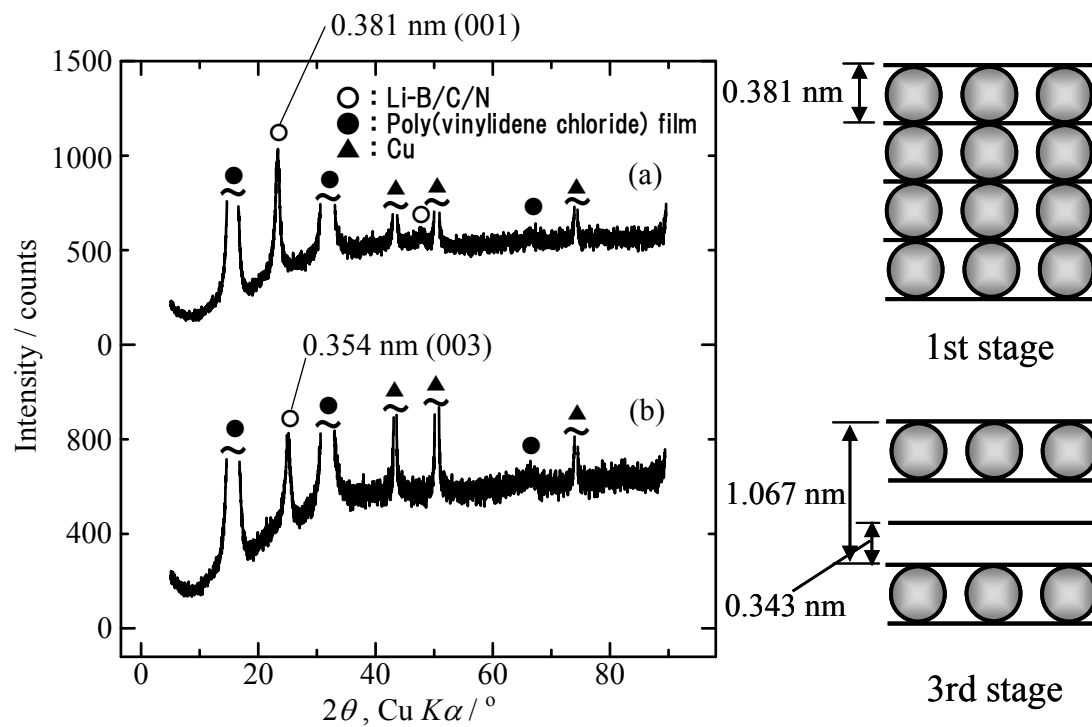


Fig. 4.12 X-ray diffraction patterns of Li-B/C/N material (1770 K ( $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ )) prepared by the CCCV method fixing potentials at (a) 0.003 V and (b) 1.10 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  in 1 M- $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ .

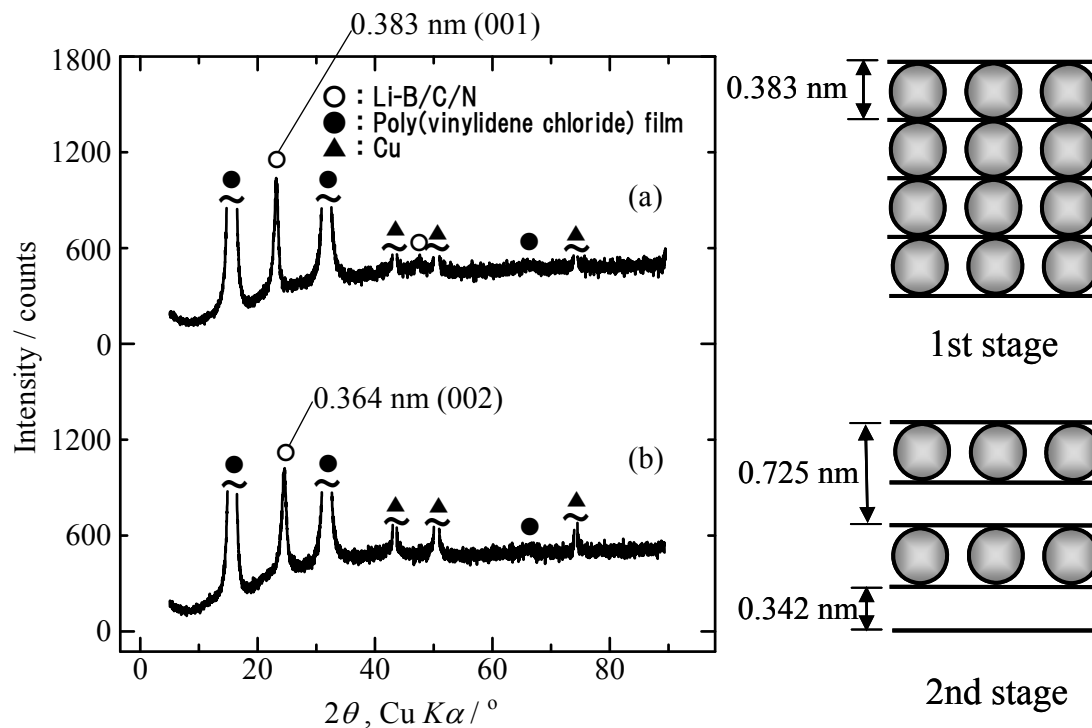


Fig. 4.13 X-ray diffraction patterns of Li-B/C/N material (1770 K ( $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$ )) prepared by the CCCV method fixing potentials at (a) 0.003 V and (b) 1.10 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  in 1 M- $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ .

B/C/N 材料の場合と同様に、CCCV 法で電位を 0.003 V あるいは 1.3 V vs. Li/Li<sup>+</sup>に固定したときに得られた層間化合物について、モル比 BCl<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 3 の 1170 K の温度で作製された B/C 材料の X 線回折パターンを Fig. 4.14 に示す。層間化合物 Li-B/C/N と場合と同様に、得られた層間化合物は黒色を示しており、オリジナルであるホスト材料のそれとほとんど同じであった。Fig. 4.14 に示す Li-B/C は、Li を B/C 材料にインターカレートさせたものを示している。電位を初回の放電時の 0.003 V に固定したとき、0.390 nm(22.82° in 2θ on Fig. 4.14(a))の *d* 値を示した。層間化合物 Li-B/C の第 1 ステージ(001)の層間距離(*d*<sub>1</sub>)の推定値を 0.376 nm(0.341 + 0.035 nm)とした場合、22.82°で観察された Li-B/C/N の回折線の *d* 値(0.390 nm)は推定値よりかなり大きい。しかしながら、得られた Li のインターカレーション量が Li<sub>2.17</sub>BC<sub>7.9</sub>(550 mAh g<sup>-1</sup>)とかなり多く、第 1 ステージの化合物が生成される量に相当しているため、第 1 ステージの(001)回折線であると考えられる。また、46.70°に観察された回折線は *d* 値が 0.195 nm であり、22.82°で観察された回折線の *d* 値(0.390 nm)の半分のため、第 1 ステージの(002)回折線に相当するものと考えられる。次に、1.30 V に電位を固定した材料の *d* 値は 0.357 nm(24.92° in 2θ on Fig. 4.14(b))であった。得られた材料は上の式の計算に基づいて、第 3 ステージの化合物である可能性がある。B/C/N 材料の場合とは異なり、B/C 材料の放電電位を 1.30 V に固定したのは、SEI の形成が還元反応 1.10 V 付近から始まっているためである。低次ステージの化合物が形成されたのは、Li がより高い電位から B/C 材料内にインターカレートされたからと考えられる。B/C 材料への Li の挿入量について、モル比 BCl<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 3 の 1170 K の温度で作製した B/C 材料は 1.3 V vs. Li/Li<sup>+</sup>の電位に固定したとき、Li<sub>0.40</sub>BC<sub>7.9</sub>(Fig. 4.14(b) : 0.357 nm)であった。0.003 V vs. Li/Li<sup>+</sup>の電位に固定したとき(SEI 形成の際に得られるインターカレーション量も含める)は Li<sub>2.17</sub>BC<sub>7.9</sub>(Fig. 4.14(a) : 0.390 nm)であった。以上のように、Li の挿入量が増加するに従って B/C 材料の層間距離が拡大して、高電位側では第 3 ステージ(003)回折線の *d* 値の推定値と一致し、低電位側では第 1 ステージ(001)回折線の *d* 値の推定値より大きな値となった。これは、B/C 材料は B/C/N 材料の場合と同様に、ハードカーボンのように Li がナノポアに挿入(インサージョン)[14, 98]されるのではなく、Li が層間内にインターカレートされることを示唆している。Li の挿入量が Li<sub>2.17</sub>BC<sub>7.9</sub>(550 mAh g<sup>-1</sup>)とかなり多いのは高密度に Li が挿入されているためと推察した。

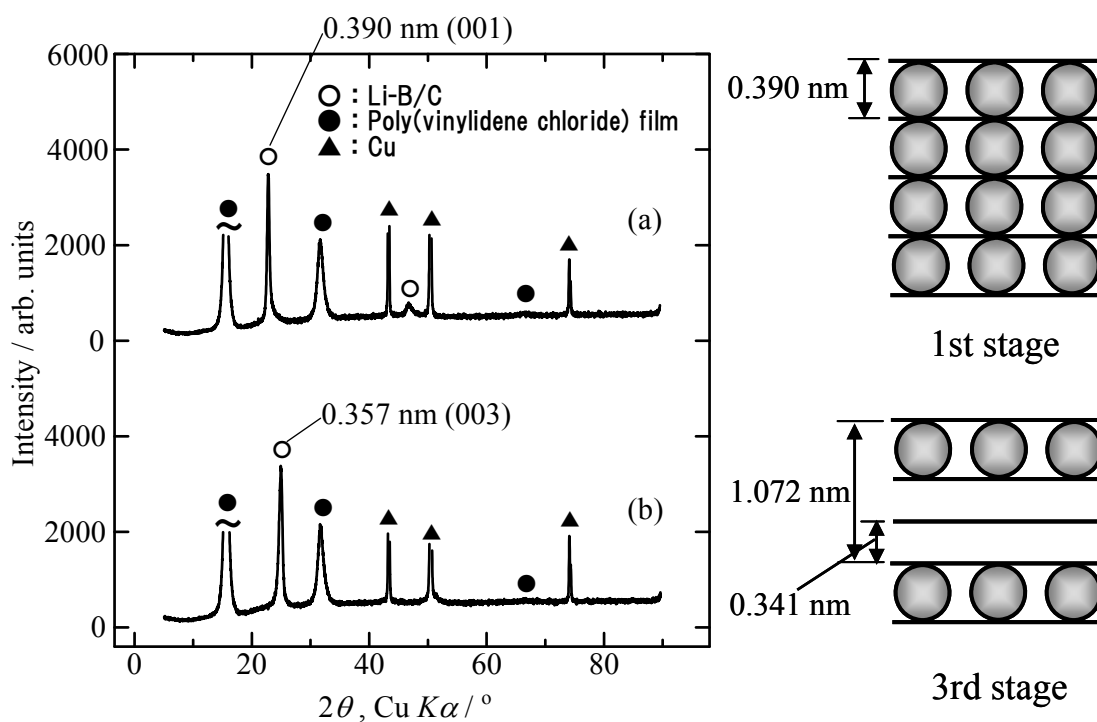


Fig. 4.14 X-ray diffraction patterns of Li-B/C material (1170 K ( $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$ )) prepared by the CCCV method fixing potentials at (a) 0.003 V and (b) 1.30 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  in 1 M- $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ .

これらの結果から、B/C/N および B/C 材料は、CCCV 法を使用してそれぞれ 1.10 V(B/C 材料の場合は、1.30 V)あるいは 0.003 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  の電位に固定すると、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の 1770 K の温度で作製した B/C/N 材料、およびモル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の 1170 K の温度で作製した B/C 材料の場合、それぞれの電位で第 1 および第 3 ステージの化合物が形成された。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$  の 1770 K の温度で作製した B/C/N 材料の場合は、それぞれの電位で第 1 および第 2 ステージの化合物が形成された。B/C/N および B/C 材料内のホウ素は、材料の電子親和力を増加させる役割を有しているため、B/C/N および B/C 材料は Li を容易にインターカレートさせ、その結果として容量を増加させる。B/C/N および B/C 材料は、非常に低い結晶性を有することで高い容量が得られるやハードカーボン等の非晶質炭素と Li の挿入メカニズムが異なっている。ハードカーボンの場合、ナノポアへの Li の挿入[14, 98]が起こるため、Li の挿入量が増加しても層間距離はほとんど拡大しない。一方、B/C/N および B/C 材料の場合、本項目の前半で述べたように Li の挿入量が増加すると低電位側では第 1 ステージ(001)回折線の  $d$  値の推定値に近い値となる。これは、層間内へのインターカレーションによってのみ Li の挿入が行なわれており、特に B/C 材料への Li



の挿入量がかなり多いのは層間内に高密度に Li が挿入されているためと推察した。

Fig. 4.12 ~ 4.14 は、B/C/N および B/C 材料への Li のインターカレーションが、ホウ素を含まない他の材料よりも高い電位で開始したことを示し、B/C/N および B/C 材料はホウ素の含有量が放電/充電サイクルの電位を決めた可能性がある。B/C/N および B/C 材料への Li のインターカレーションは、伝導帯が低エネルギー側にあることから高い電位から Li の電荷移動が発生したことに起因していることを概念図として Fig. 4.15 に示す。実際には、X 線吸収分光法で  $BC_2N$  の伝導帯の底の位置がグラファイトおよび低結晶性カーボンのそれよりも低エネルギー側であることが示された[45, 82]。分子軌道計算で、B/C/N 材料の伝導帯が主に炭素 2s と 2p およびホウ素 2s と 2p 軌道の混成で構成されていることを示唆した[49]。これらの実験と計算の結果に基づいて、我々は B/C/N および B/C 材料内のホウ素の電子欠損が、グラファイトのそれと比較して、伝導帯の底のエネルギー準位を低くしたことを説明した[45, 81-83]。言い換えると、B/C/N および B/C 材料はグラファイトや低結晶性カーボンよりも高い電子親和力を有する。これによって、大きなイオン化ポテンシャルを有するアルカリ金属をグラファイトや低結晶性カーボンと比べて、B/C/N および B/C 材料がより容易にインターカレートしたと考えられる。これは、B/C/N および B/C 材料内のホウ素の別の重要な役割である。また、低結晶性カーボンはグラファイトより電子親和力が大きく、高い電位から Li の電荷移動が発生していることも Fig. 4.15 に示している。

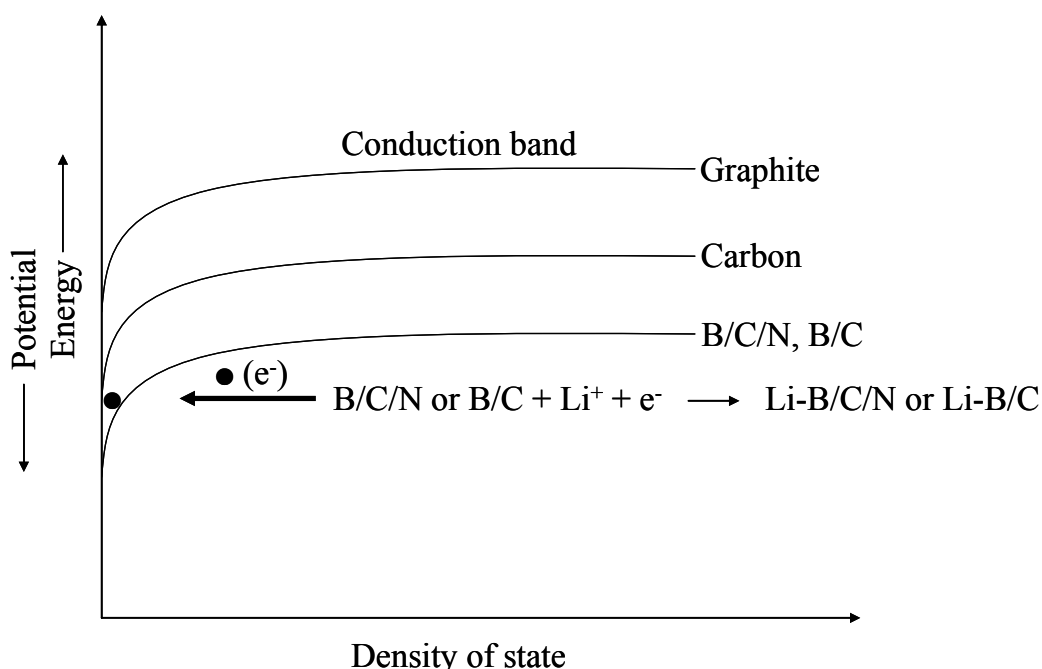


Fig. 4.15 Relation between the bottoms of conduction band and the electrochemical potentials for B/C/N and B/C materials, non-crystalline carbon, and graphite.

#### 4.3.4 フッ化水素で処理した B/C/N 材料への Li のインターカレーション

Fig. 4.16 に、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の 1770 K の温度で作製して、フッ化水素(HF)で処理した B/C/N 材料の初回の充放電曲線を示す。HF 処理した B/C/N 材料は、HF 処理する前の B/C/N 材料のインターカレーションの起こる電位とあまり変化がなく、比較的小さい傾斜を持っている 3 つの部分で構成されており、SEI の形成も確認された。この結果は、HF 処理した B/C/N 材料も同様に Li のインターカレーションが主に 2 段階で進行することを示唆している。

Fig. 4.17 は HF 処理した B/C/N 材料の放電(インターカレーション)と充放電(デインターカレーション)の容量の変化を示している。その容量は  $365 \text{ mAh g}^{-1}$  と HF 処理する前の B/C/N 材料の容量( $333 \text{ mAh g}^{-1}$ )より高い充電容量(デインターカレーション)を示した。容量の増加については、HF で B/C/N 材料の処理を行なうことで材料内のホウ素を一部除去してグラファイト層に穴ができ、B/C/N 層の基底面の穴を通して Li の挿入が行なうことができたのではないかと考えられる[101]。第 3 章で前述したが、HF 処理する前の B/C/N 材料の組成は  $\text{BC}_{4.7}\text{N}_{0.75}$  なのに対して、HF 処理を行なうと  $\text{BC}_{5.0}\text{N}_{0.77}$  となりホウ素が減少していることが確認された。また、Fig. 4.18 の ESCA より HF 処理をすると F1s に F のピークが確認され、N1s には処理前のピークの他に高エネルギー側に新たなピークが確認された[102]。これは N-F 結合ができたことを示唆する。このように HF 処理によって B/C/N 材料のホウ素の一部が除去されて N-F 結合が形成された模式図を Fig. 4.19 に示す。この図で示したように B に代わって N-F 結合と C-H 結合でき、結合長と結合角が変化したことで B/C/N 層の基底面に穴ができたと考えられる。以上のように、B/C/N 層の基底面にできた穴からイオン半径の小さい  $\text{Li}^+$  イオンが挿入され、その分容量が増加したと推論した。

Fig. 4.20(b)に、CCCV 法で電位を  $0.003 \text{ V vs. Li/Li}^+$  に固定したときに得られた HF 処理した B/C/N 材料の X 線回折パターンを示す。HF 処理する前の B/C/N 材料と同様に得られた層間化合物(Fig. 4.20(a))は、黒色を示しており、オリジナルであるホスト材料のそれとほとんど同じであった。1770 K の温度で作製して HF 処理を行なった B/C/N 材料の場合、電位を初回の放電時の  $0.003 \text{ V}$  に固定したとき、 $0.381 \text{ nm}$  ( $23.36^\circ$  in  $2\theta$  on Fig. 4.20(b))の  $d$  値を有する材料が得られた。この  $d$  値は、HF 処理する前の B/C/N 材料に Li を  $0.003 \text{ V vs. Li/Li}^+$  に固定したときに得られた層間化合物と同じ値であり、第 1 ステージの化合物が形成されたと考えられる。

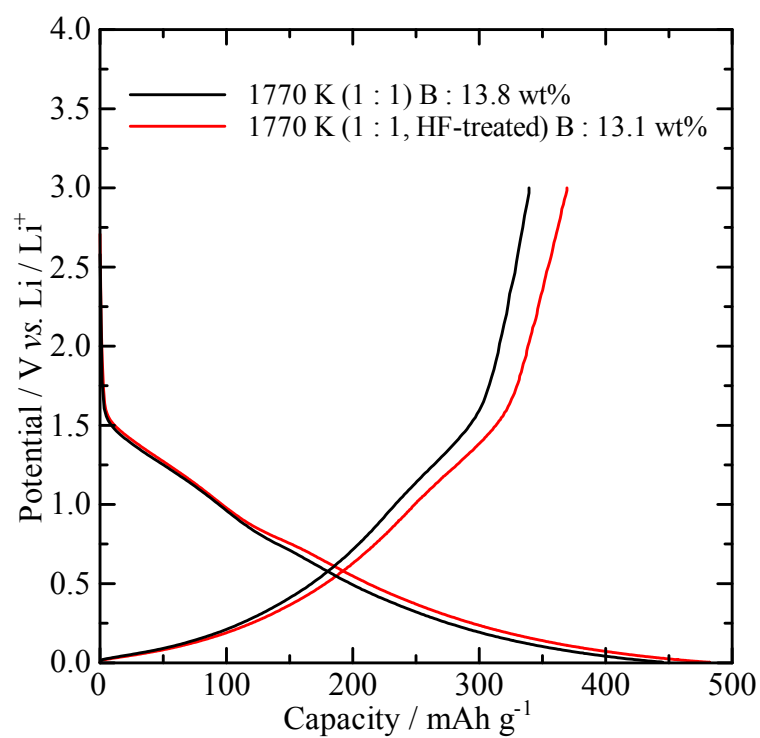


Fig. 4.16 First discharge / charge curves measured by the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  for B/C/N and HF-treated-B/C/N materials prepared at 1770 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ , in 1 M- $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ .

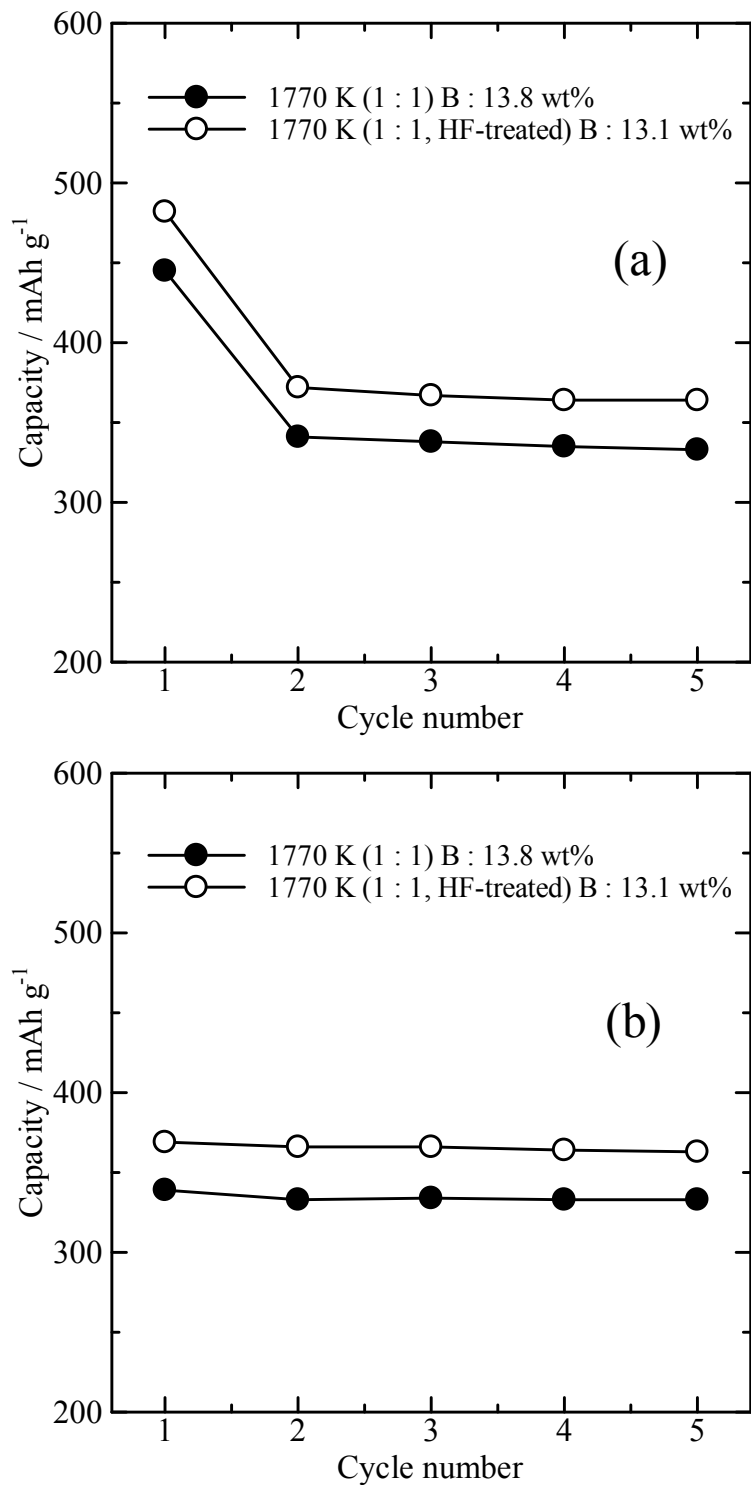


Fig. 4.17 (a) Discharge (intercalation) and (b) charge (de-intercalation) capacities of B/C/N and HF-treated-B/C/N materials measured by the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in  $1 \text{ M-LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ .

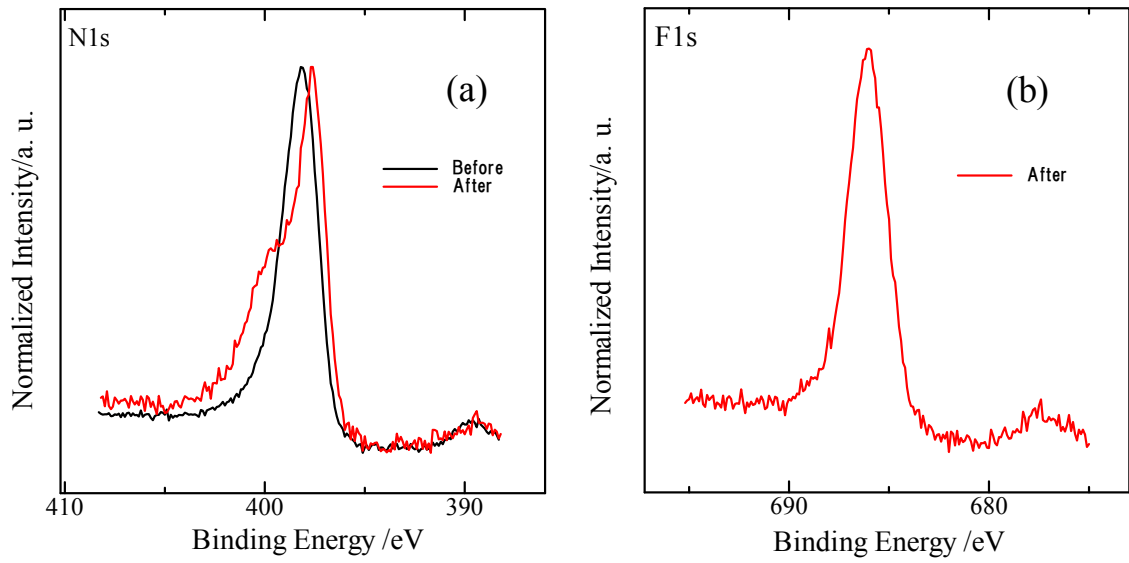


Fig. 4.18 (a) N1s, and (b) F1s ESCA spectra of B/C/N material before and after the HF-treatment[102].

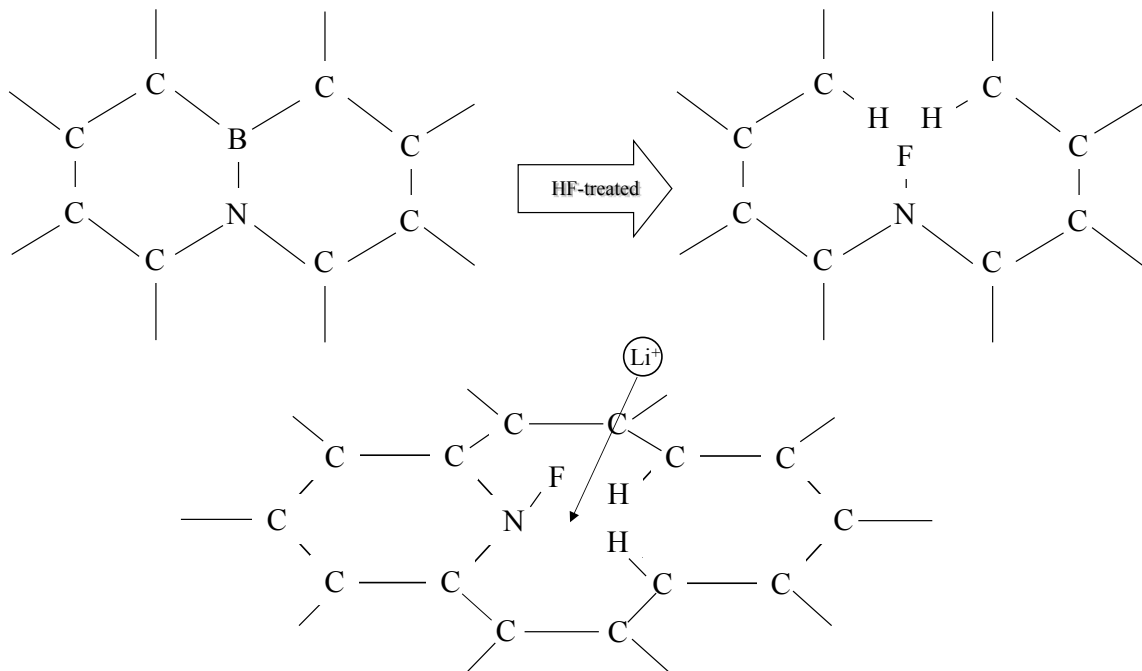


Fig. 4.19 Schematic diagram of B/C/N material after HF-treatment and Li ion insertion from the hole made by the treatment.

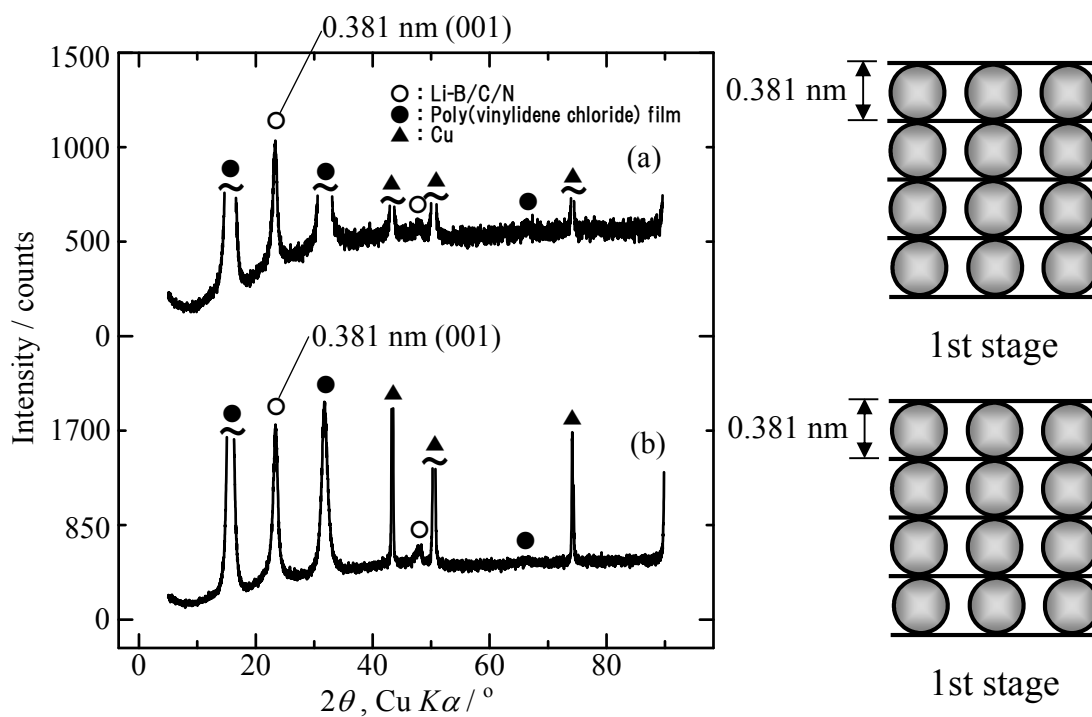


Fig. 4.20 X-ray diffraction patterns of (a) Li-B/C/N material and (b) Li-HF-treated B/C/N material (1770 K ( $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ )) prepared by the CCCV method fixing a potential at 0.003 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  in 1 M- $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ .

#### 4.4 結論

B/C/N 材料に対する電気化学的な Li のインターカレーション/デインターカレーションは、主に 2 段階で進行した。B/C/N 材料は材料内のホウ素の含有量が増加することでインターカレーションの起こる電位が高くなった。この結果は、B/C/N 材料の伝導帯の底が低エネルギー側にあることから電子不足であるホウ素がより高い電位から Li との電荷移動を起こしたことを示唆した。B/C/N 材料の可逆容量は、ホウ素の含有量による明確な差は見られなかったが、作製温度で比較すると  $1770\text{ K} > 2070\text{ K}$  となった。2070 K で作製した B/C/N 材料は副生成物の  $\text{B}_4\text{C}$  が含まれているため、Li のインターカレーションに  $\text{B}_4\text{C}$  が悪影響を及ぼして容量が低くなったと考えた。CCCV 法で、それぞれ 1.10 V あるいは 0.003 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の電位に固定して Li のインターカレーションを行なうと、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の場合は第 1 および第 3 ステージ、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$  の場合は第 1 および第 2 ステージの化合物が形成された。0.003 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の電位に固定して得られた化合物は、Li の挿入量が第 1 ステージの化合物が生成される量に相当していた。

B/C 材料は、B/C/N 材料と同様に Li のインターカレーション/デインターカレーションは、主に 2 段階で進行した。B/C 材料は、充放電容量が大きい材料ほどインターカレーションの起こる電位が高くなった。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3$  の 1170 K の温度で作製した B/C 材料が、 $516\text{ mAh g}^{-1}$  と最も高い可逆容量を示した。B/C 材料への Li の電気化学インターカレーションでは、ホウ素の含有量が適度な量であることが Li のインターカレーションが起こる電位を高くし、その結果として可逆容量を増加させたと考えられる。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の 1170 K の温度で作製した B/C 材料は 100 サイクルまで繰り返し充放電を行なった場合、全てのサイクルで約  $450\text{ mAh g}^{-1}$  の充放電容量が得られ、B/C 材料はサイクル特性に優れた材料であることがわかった。CCCV 法で、それぞれ 1.30 V あるいは 0.003 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の電位に固定して Li のインターカレーションを行なうと、B/C 材料に対して第 1 および第 3 ステージの化合物が形成された。0.003 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の電位に固定して得られた化合物は、Li の挿入量が第 1 ステージの化合物が生成される量に相当していた。

B/C/N および B/C 材料はグラファイト、低結晶性カーボンおよび C/N 材料より高い電位から Li を電気化学的にインターカレートした。この結果は、B/C/N および B/C 材料の伝導帯の底が低エネルギー側にあることから、電子不足であるホウ素がより高い電位から Li の電荷移動を起こしたことに起因すると推察した。この電荷移動の電位は、放電/充電サイクル時の Li(Li 金属の析出)の酸化還元電位より高い電位で起こり、その結果として可逆容量を増加させたと考えられる。可逆容量は高いものから順に B/C 材料 > グラファイト > B/C/N 材料 > C/N 材料 > 低結晶性カーボンとなった。

さらに、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の 1770 K の温度で作製して、HF 処理した B/C/N 材料の可逆容量は  $365 \text{ mAh g}^{-1}$  となり、HF で処理する前の B/C/N 材料の可逆容量 ( $333 \text{ mAh g}^{-1}$ ) より高い値を示した。この結果については、HF で B/C/N 材料の処理を行なうことで材料内のホウ素を一部除去してグラファイト層に穴ができ、B/C/N 層の基底面の穴を通して Li の挿入が可能になったと考えられる。

第 4 章で得られた結果から、B/C/N および B/C 材料はグラファイトと同等あるいはそれ以上の可逆容量を有し、サイクル特性も優れていることから Li イオン二次電池の新たな負極の候補となり得ると判断される。B/C/N 材料は作製温度によって組成と結晶性の調整ができるため、最適な作製温度を導き出すことが Li イオン二次電池の負極としてより良い性能を引き出すための条件であると考えられる。一方、B/C 材料は出発原料のモル比を変化させてホウ素の含有量の最適な量を導き出すことが Li イオン二次電池の負極としてより良い性能を引き出すための条件であると考えられる。



## 第5章 B/C/N および B/C 材料の Na イオン二次電池負極特性

本章では、B/C/N および B/C 材料を負極とし Na を電気化学的にインターカレートした時の電位の変化、充放電容量、層間化合物のステージ構造について記載した。ここで判明したことは、材料内のホウ素が Na を可逆的にインターカレートさせ、第1ステージの化合物が得られたことであった。この結果については、業績リストの学術論文 2)\*<sup>4</sup> および 3)\*<sup>1</sup> に一部が掲載されており、Na イオン二次電池の負極として B/C/N および B/C 材料が使用可能なことを示している。

### 5.1 緒言

第4章では、材料内のホウ素が B/C/N および B/C 材料に Li を高電位側からインターカレートさせ、その結果として可逆容量を増加させた。また、B/C/N および B/C 材料に Li を電気化学的にインターカレートさせると第1ステージの化合物が得られた。以上のことから、B/C/N および B/C 材料は Li イオン二次電池の新たな負極の候補となり得ると判断した。

Na イオン二次電池は次世代の二次電池の候補の1つであるが、グラファイトは Na を容易にインターカレートすることができないため、負極に使用することができない。グラファイトの代わりとして、これまでハードカーボンが主に Na イオン二次電池の負極材として研究され[74-76]、200 mAh g<sup>-1</sup> 以上の容量が得られていることが報告されている。「5.3.2 B/C/N および B/C 材料の可逆容量」の項でも述べるが、本研究でもハードカーボンの Na イオン二次電池負極特性を評価すると、212 mAh g<sup>-1</sup> の容量が得られた。しかし、ハードカーボンを Na イオン二次電池の負極材に使用した場合、明確なステージ構造が得られず炭素結晶間のナノポアに Na が挿入(インサート)されるため、場合によっては表面に Na が析出する可能性があり、安全性の面で不安がある。B/C/N および B/C 材料は高い結晶性と電子親和力を有することから、容易に Na をインターカレートして、その結果として高い可逆容量を有し、低次ステージの化合物が得られることが期待される。B/C/N および B/C 材料は Li イオン二次電池の負極材として研究されてきたが、Na イオン二次電池の負極材としては検討があまりされていない。

本章では、B/C/N および B/C 材料に対して、Na を電気化学的にインターカレートさせた時の電位の変化、可逆容量、層間化合物のステージ構造について評価して、Na イオン二次電池としての負極特性を考察した。この際、グラファイト、ハードカーボン、CVD 法で作製した低結晶性カーボンおよび C/N 材料の特性と比較した。

\*<sup>1</sup> Electrochemistry, 83(6), 452-458, 2015 に掲載(業績リスト 学術論文 3))。

\*<sup>4</sup> Tanso, No.249, 161-167, 2011 に掲載(業績リスト 学術論文 2))。

## 5.2 実験

グローブボックス、電解液、セパレータ、電極材の作製、電気化学評価セルは第 2 章に記述している内容と同様のためここでは省略する。

### 5.2.1 定電流充放電測定

B/C/N および B/C 材料の充放電容量( $\text{mAh g}^{-1}$ )は、 $0.003 \sim 2.7 \text{ V vs. Na/Na}^+$ 間での酸化還元反応の時間から算出した。充放電容量は、真空乾燥後に計量した試料重量からアセチレンブラックと PVDF 分を除いた重量を使用して求めた。なお、本論文では 2~5 サイクルで観測された充電容量を平均化した時の値を可逆容量とする。また、本論文では、OCP を開始電位とし、参照極に Na 金属を使用することによって、 $0.003 \sim 2.7 \text{ V vs. Na/Na}^+$ の間で充放電を行なった。電流密度は  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  とした。

### 5.2.2 サイクリックボルタンメトリー

サイクリックボルタンメトリー(CV)で電極反応が進む電位を電流値の上昇あるいは下降によって評価し、ピークとして観測した。このため、定電流充放電測定では Na のインターカレーションが起こる電位を明確に観測するのが困難な場合、CV で観測されるピークによって明確に Na のインターカレーションが起こる電位を評価することができる。本論文では走査速度を  $0.1 \text{ mV/sec}$  とした。定電流充放電測定と同様に OCP を開始電位、設定電位間を定電流充放電測定と同様に、 $0.003 \sim 2.7 \text{ V vs. Na/Na}^+$ とした。

### 5.2.3 層間化合物の X 線回折

CCCV法を使用して B/C/N および B/C 材料に Na を電気化学的にインターカレートさせ層間化合物を作製して、X 線回折を行なった。まず、 $0.1 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で電位  $0.01 \text{ V}$  まで放電(インターカレート)させた。次に、 $0.003 \text{ V}$  の定電圧で電流密度が  $0.02 \text{ mA/cm}^2$  以下になるまで放電させて層間化合物を作製した。層間化合物を作製した後、セルをグローブボックス内で解体して層間化合物を取り出し、EC+DEC (1 : 1)溶液で層間化合物を洗浄した。この層間化合物を X 線回折用のサンプルホルダーの試料を充填する部分の中心に設置して、周囲に高真空用グリースを塗った。さらに、ポリ塩化ビニリデンフィルムで覆い、大気との接触による分解を防いだ。これをグローブボックスから取り出し、X 線回折測定を行なった。得られた X 線回折パターンより、層間化合物のステージ構造を導き出した。サンプルホルダーへの層間化合物の設置に関する図は第 2 章の「2.7 電気化学特性評価」の項に記載しているため、本章では省略する。

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 B/C/N および B/C 材料への Na の電気化学インターカレーション

Fig. 5.1(a)に、出発原料のモル比が異なる 1770 K の温度で作製した B/C/N 材料の初回の充放電曲線を示す。初回の放電曲線は、比較的小さい傾斜(プラトー)を持っている 3 つの部分で構成されている。傾斜の電位を Fig. 5.1(a)から特定するのは困難なため、サイクリックボルタモグラム(Fig. 5.1(b))に観測されるピークから特定を行なった。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の 1770 K の温度で作製された B/C/N 材料の初回と 2 回目のサイクリックボルタモグラムを Fig. 5.1(b)に示す。初回還元反応時の 0.79、0.51、および 0 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ に近い電位に 3 つのピークが観察された。Fig. 5.1(b)中の 0.79 V と 0 V のピークは、その後の 2 回目の放電でも観察され、層間化合物の形成によるものと考えられる。これに対する酸化反応時のピークは、B/C/N 材料からの Na のデインターカレーションに対応し、0.92 V に観察された。Fig. 5.1(b)中の 0.51 V のピークは、その後の 2 回目の放電では観察されず、Li の電気化学インターカレーションでも観察される SEI の形成によるものと考えられる[92-94]。Fig. 5.1(b)の還元反応時に観察される 0 V 付近のピークは毎サイクル観察され、低次ステージの層間化合物の形成によるものと考えられる。これに対する酸化反応時のピークは、B/C/N 材料からの Na のデインターカレーションに対応し、0.12 V に観察された。これらの結果は、B/C/N 材料への Na のインターカレーションは主に 2 段階で進行することを示唆している。1 つは 0.79 V の高電位に、もう 1 つは 0 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ に近い電位で放電(インターカレーション)が行なわれた。前者に関しては、B/C/N 材料への Na のインターカレーションは、グラファイトよりも高い電位で起こったことを意味する。通常、Na はグラファイト、低結晶性カーボンおよび C/N 材料は 0.79 V よりも低い電位で挿入される[41, 74, 75, 103, 104]。

一方、Fig. 5.1(a)に示されるようにモル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$  の 1770 K の温度で作製した B/C/N 材料は、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の同じ温度で作製された B/C/N 材料より高い電位で Na のインターカレーションが起こったことがわかった。これは、第 4 章の「4.3.1 B/C/N および B/C 材料への Li の電気化学インターカレーション」で述べたように、B/C/N 材料のみに限って考えると電子不足であるホウ素を多く含む場合、高い電位から Na の電荷移動が起こったことに起因すると考えられる。

以上のように、B/C/N 材料の伝導帯の底がグラファイトや低結晶性カーボンより低エネルギー側にあることから、高い電位で Na との電荷移動が起こったと考えられる。言い換えると、B/C/N 材料はグラファイトや低結晶性カーボンよりも高い電子親和力を有するため、イオン化ポテンシャルの大きい Na をグラファイトと比べてより容易に B/C/N 材料にインターカレートできると推察した。Na 金属が析出される酸化還元電位以上の電位で放電時に

B/C/N 材料に対して、多くの Na がインターカレートされることが期待でき、次に示すように Na イオン二次電池の負極材として高い容量が得られたと考えられる。

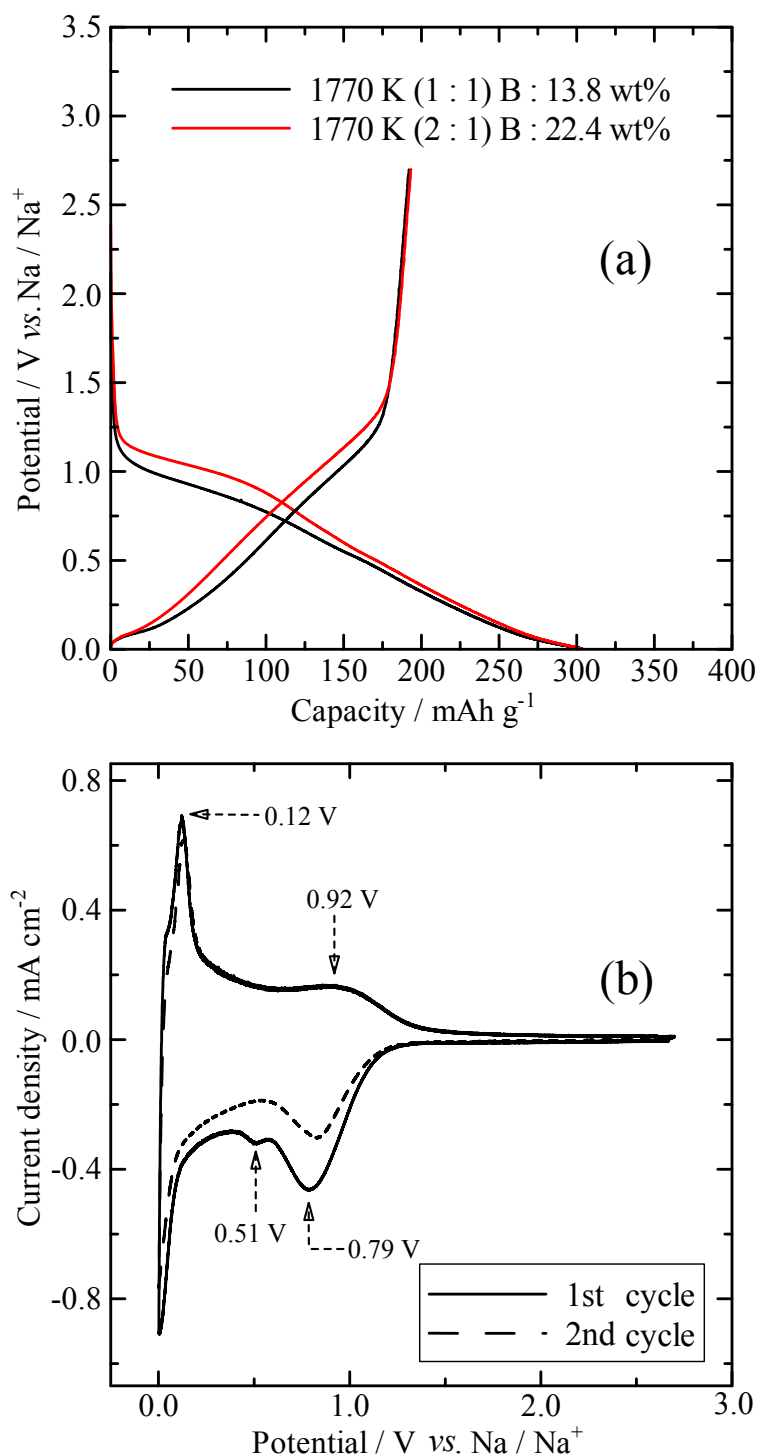


Fig. 5.1 First discharge / charge curves measured by (a) the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  for B/C/N materials prepared at molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  and  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$ , and (b) the cyclic voltammometry using a sweep rate  $0.1 \text{ mV/sec}$  for B/C/N material prepared at  $1770 \text{ K}$  ( $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ ), in  $1 \text{ M-NaPF}_6/\text{EC+DEC}$ .

Fig. 5.2 に、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の 1170 K および 1270 K、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3$  の 1270 K の温度で作製した B/C 材料の初回の充放電曲線を示す。第 4 章の場合と同様に、B/C 材料は放電が開始される電位はホウ素の含有量が小さいほど高い電位から行われていることが確認された。過剰なホウ素は、Na のインターカレーションに別の影響を及ぼして放電が開始される電位を低くすると考えられる。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の 1270 K の温度で作製した B/C 材料の場合、主生成物のみのホウ素の含有量が 1170 K の温度で作製したものより小さいにも関わらず、放電が開始される電位が低いことが確認された。これは、B/C 材料への Li のインターカレーションと同様に、材料内の  $\text{B}_4\text{C}$  が B/C 材料への Na のインターカレーションに悪影響を及ぼしているため、放電が開始される電位が低くなったと考えられる。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の 1270 K の温度で作製された B/C 材料の場合は  $\text{B}_4\text{C}$  が含まれているため、1770 K の温度で作製された B/C/N 材料より充放電容量が低くなった。これは、第 4 章の「4.3.2 B/C/N および B/C 材料の可逆容量」の項で得られた結果と比較すると異なっており、この比較は本章の「5.3.2 B/C/N および B/C 材料の可逆容量」の項で述べる。

以上のように、B/C 材料を Na イオン二次電池の負極に使用すると、Na 金属が析出される酸化還元電位以上の電位でインターカレーション/デインターカレーションが起こり大きな可逆容量が期待できる。

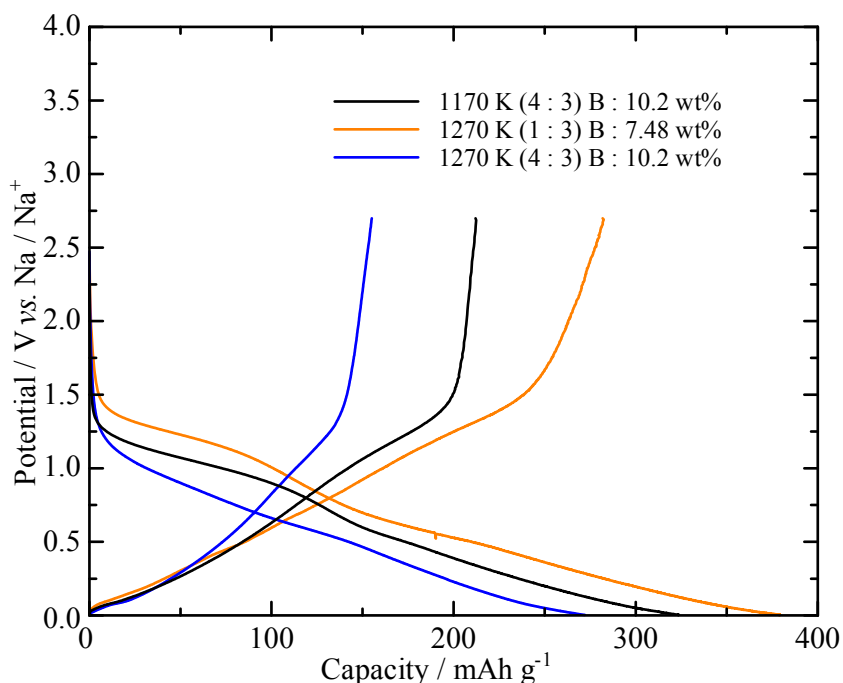


Fig. 5.2 First discharge/charge curves of B/C materials prepared at 1170 and 1270 K molar ratio of  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  and  $1 : 3$ , by the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M- $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ .

Fig. 5.3 は、比較としてグラファイト、ハードカーボン、CVD 法で 1770 K と 2070 K の温度で作製した低結晶性カーボンおよび 1770 K の温度で作製した C/N 材料の初回の充放電曲線を示す。Fig. 5.3 の Carbon(1770 K)と Carbon(2070 K)は、それぞれ 1770 K と 2070 K の温度で作製した低結晶性カーボンを示す。グラファイトおよび低結晶性カーボンは放電が開始される電位が B/C 材料の電位と比較してかなり低かった。また、ハードカーボンはモル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3$  の 1270 K の温度で作製した B/C 材料のものと比較してやや低かった。これらの結果は、B/C 材料内のホウ素が Na のインターカレーションが起こる電位を高くし、その結果として B/C 材料はグラファイト、ハードカーボンおよび低結晶性カーボンより高い電位から Na のインターカレーションを起こすことを示している。Fig. 5.4 の B/C 材料、グラファイト、ハードカーボンおよび低結晶性カーボンのホウ素の含有量と Na のインターカレーションが起こる電位の関係図からもそれがわかる。B/C 材料への Na のインターカレーションは第 4 章の「4.3.1 B/C/N および B/C 材料への Li の電気化学インターカレーション」の項で述べたが、材料内のホウ素の含有量が適度な量であることがインターカレーションの起こる電位を高くする上で重要であることを示している。一方、C/N 材料も材料にホウ素がないため、放電が開始される電位が B/C/N 材料のものと比較して低かった。Fig. 5.5 の B/C/N 材料、グラファイト、ハードカーボン、低結晶性カーボンおよび C/N 材料のホウ素の含有量と Na のインターカレーションが起こる電位の関係図からもそれがわかる。Fig. 5.4 および 5.5 に示した B/C/N 材料、B/C 材料、グラファイト、ハードカーボン、低結晶性カーボンおよび C/N 材料への Na のインターカレーションが起こる電位は、Fig. 5.1(a), 5.2 および 5.3 で観察された還元反応時のプラトーから接線を引いて出した値である。

これらの結果から、B/C/N および B/C 材料は電子不足であるホウ素の影響でグラファイト、ハードカーボン、低結晶性カーボンおよび C/N 材料と比較して Na のインターカレーションが起こる電位が高く、放電/充電サイクル時の Na(Na 金属の析出)の酸化還元電位以上の電位で充放電が起こり、その結果として可逆容量を増加させた。

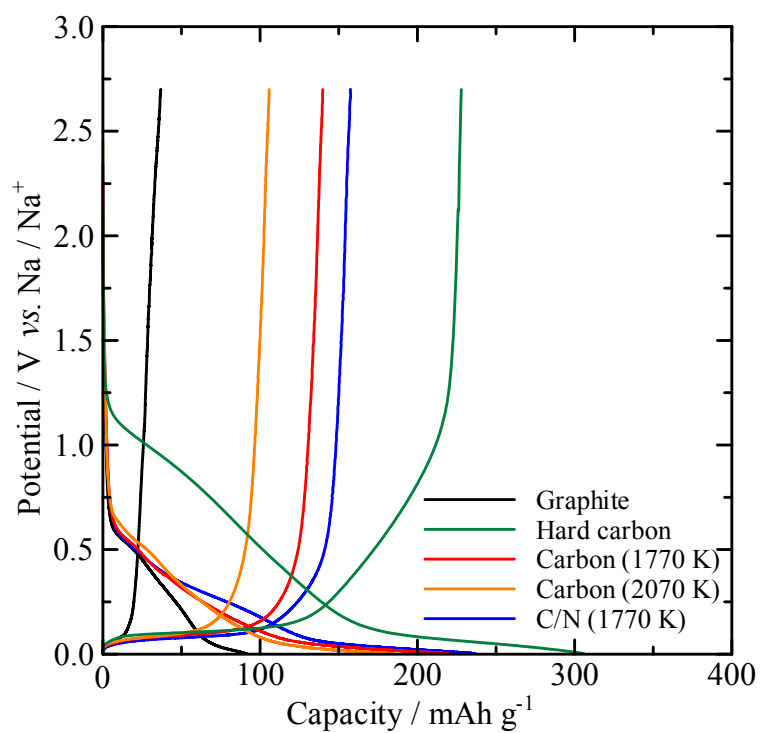


Fig. 5.3 First discharge/charge curves of graphite, hard carbon, carbon (1770 K), carbon (2070 K), and C/N material (1770 K) by the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

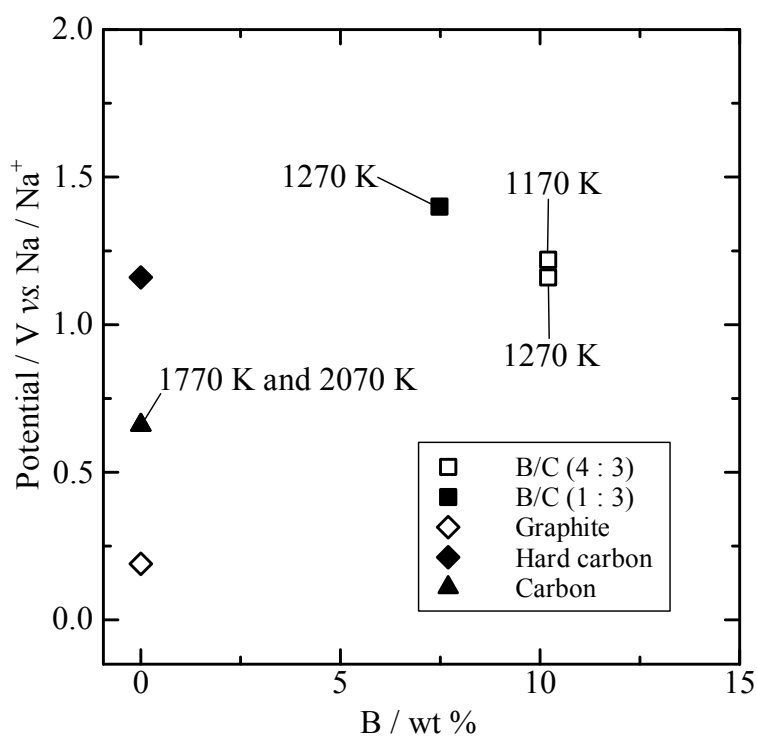


Fig. 5.4 Influence of boron content on beginning of Na-intercalation potential of B/C materials, graphite, hard carbon, and carbon.

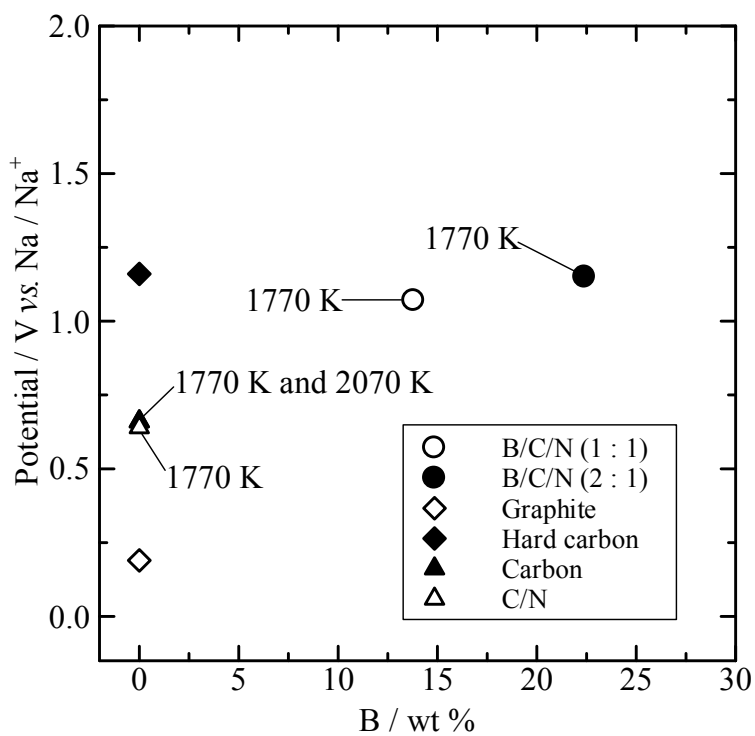


Fig. 5.5 Influence of boron content on beginning of Na-intercalation potential of B/C/N materials, graphite, hard carbon, carbon, and C/N material.



### 5.3.2 B/C/N および B/C 材料の可逆容量

Fig. 5.6 ~ 5.9 は、B/C/N 材料、B/C 材料、グラファイト、ハードカーボン、低結晶性カーボンおよび C/N 材料の放電(インターカレーション)と充電(デインターカレーション)の容量の変化を示している。これらの容量は 0.003 ~ 2.7 V vs. Na/Na<sup>+</sup>間での時間から算出した。すべての材料の初回の放電/充電サイクルで観察された不可逆容量は、おそらく Li イオン二次電池の負極と同様で、電極上への SEI の形成が主に関係していると考えられる。

Fig. 5.6 の BC<sub>4.7</sub>N<sub>0.75</sub> と BC<sub>2.2</sub>N<sub>0.76</sub> の組成を有する B/C/N 材料は、それぞれモル比が異なる出発原料 BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 1 と 2 : 1 の 1770 K の温度で作製され、B/C 材料、グラファイト、低結晶性カーボンおよび C/N 材料のそれらと比較して、190 mAh g<sup>-1</sup> と 187 mAh g<sup>-1</sup> という高い充電容量(デインターカレーション)を示した。2070 K の温度で作製された B/C/N 材料はモル比 BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 1 と 2 : 1 の場合、それぞれ 125 mAh g<sup>-1</sup> と 135 mAh g<sup>-1</sup> の充電容量を示し、1770 K の温度で作製したものより低くなった。これは、B/C/N 材料内の B<sub>4</sub>C が Na のインターカレーションに悪影響を及ぼしたため、容量が低くなったと考えられる。モル比 BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 2 : 1 の 1470 K の温度で作製した B/C/N 材料は初回で 196 mAh g<sup>-1</sup> の高い充電容量が得られたが、サイクルが進むごとに充電容量が大きく減少していった。モル比 BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 2 : 1 の 1470 K の温度で作製した B/C/N 材料の場合、作製した B/C/N 材料の中で最も結晶性が低く、サイクルが進むごとに層間から脱離されない不可逆な Na が増加したため、充電容量が大きく減少していったと考えられる。

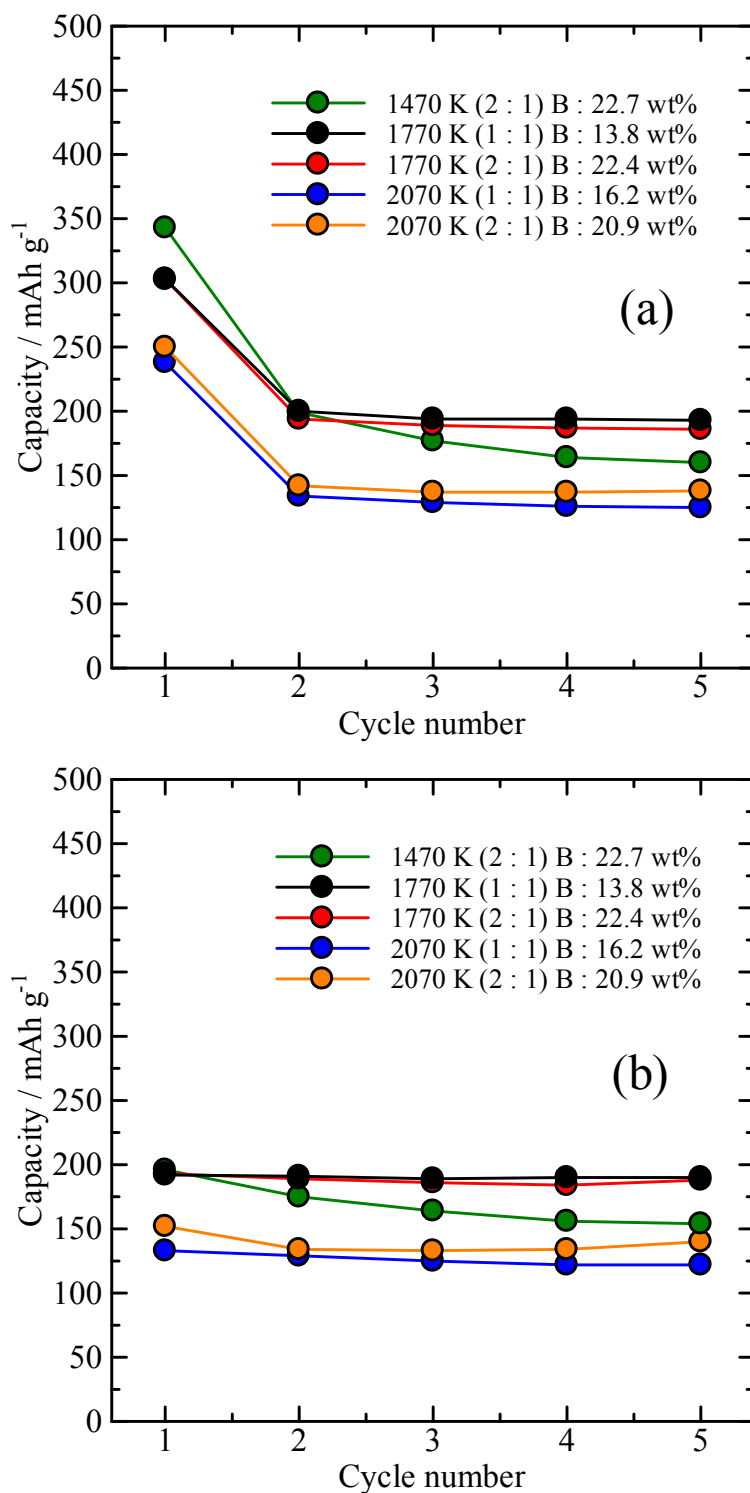


Fig. 5.6 (a) Discharge (intercalation) and (b) charge (de-intercalation) capacities of B/C/N materials measured by the galvanostatic method using a current density 100  $\mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

Fig. 5.7 に、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の 1170 K および 1270 K の温度で作製した B/C 材料とモル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3$  の 1270 K の温度で作製した B/C 材料の充放電容量の変化を示す。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の 1170 K の温度で作製された B/C 材料は  $206 \text{ mAh g}^{-1}$  の高い充電容量を示した。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3$  の 1270 K の温度で作製した B/C 材料は  $238 \text{ mAh g}^{-1}$  と本研究で作製した材料の中で最も高い充電容量を示した。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の 1270 K の温度で作製された B/C 材料の場合は  $\text{B}_4\text{C}$  が含まれているため、 $143 \text{ mAh g}^{-1}$  と 1770 K の温度で作製された B/C/N 材料より充電容量が低くなった。

これらの結果は、第 4 章の「4.3.2 B/C/N および B/C 材料の可逆容量」の項で得られた結果と比較すると異なっている。簡潔に整理すると、以下のようになる。第 4 章の Li イオン二次電池負極の充電容量は、B/C 材料( $370 \text{ mAh g}^{-1}$ ) > B/C/N 材料(約  $330 \text{ mAh g}^{-1}$ )であった。一方、本章の Na イオン二次電池負極の充電容量は B/C/N 材料(約  $190 \text{ mAh g}^{-1}$ ) > B/C 材料( $143 \text{ mAh g}^{-1}$ )である。これは、材料内の  $\text{B}_4\text{C}$  が B/C 材料への Na のインターカレーションにより大きな悪影響を及ぼしたためと考えられる。

Fig. 5.8 に、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の 1370 ~ 1570 K および 1770 K の温度で作製した B/C 材料の充放電容量の変化を示す。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の 1370 K 以上の温度で作製した B/C 材料は同じモル比で 1270 K の温度で作製したものと同様に材料内に  $\text{B}_4\text{C}$  が含まれているため、1270 K 以下の温度で作製した B/C 材料より充電容量が低くなった。

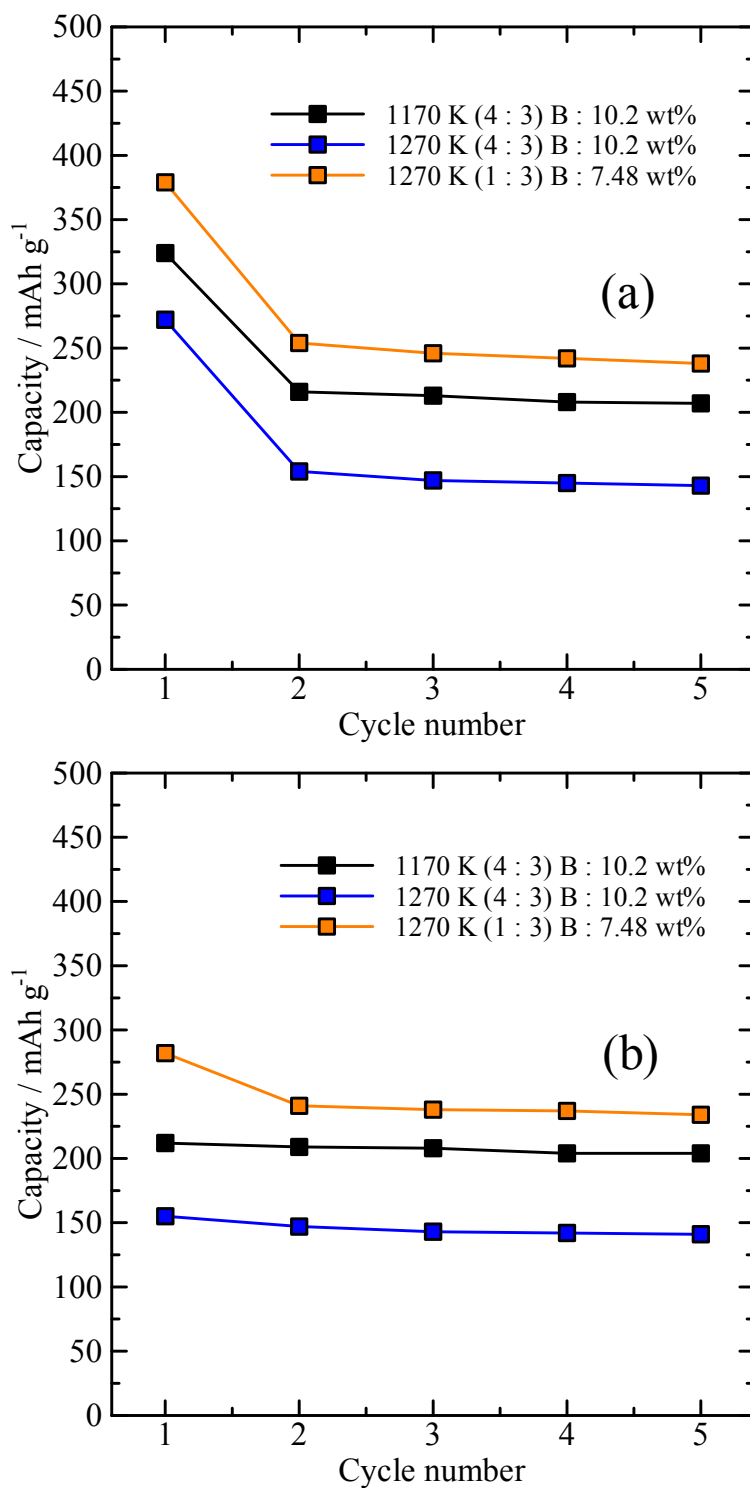


Fig. 5.7 (a) Discharge (intercalation) and (b) charge (de-intercalation) capacities of B/C materials prepared at 1170 K and 1270 K measured by the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

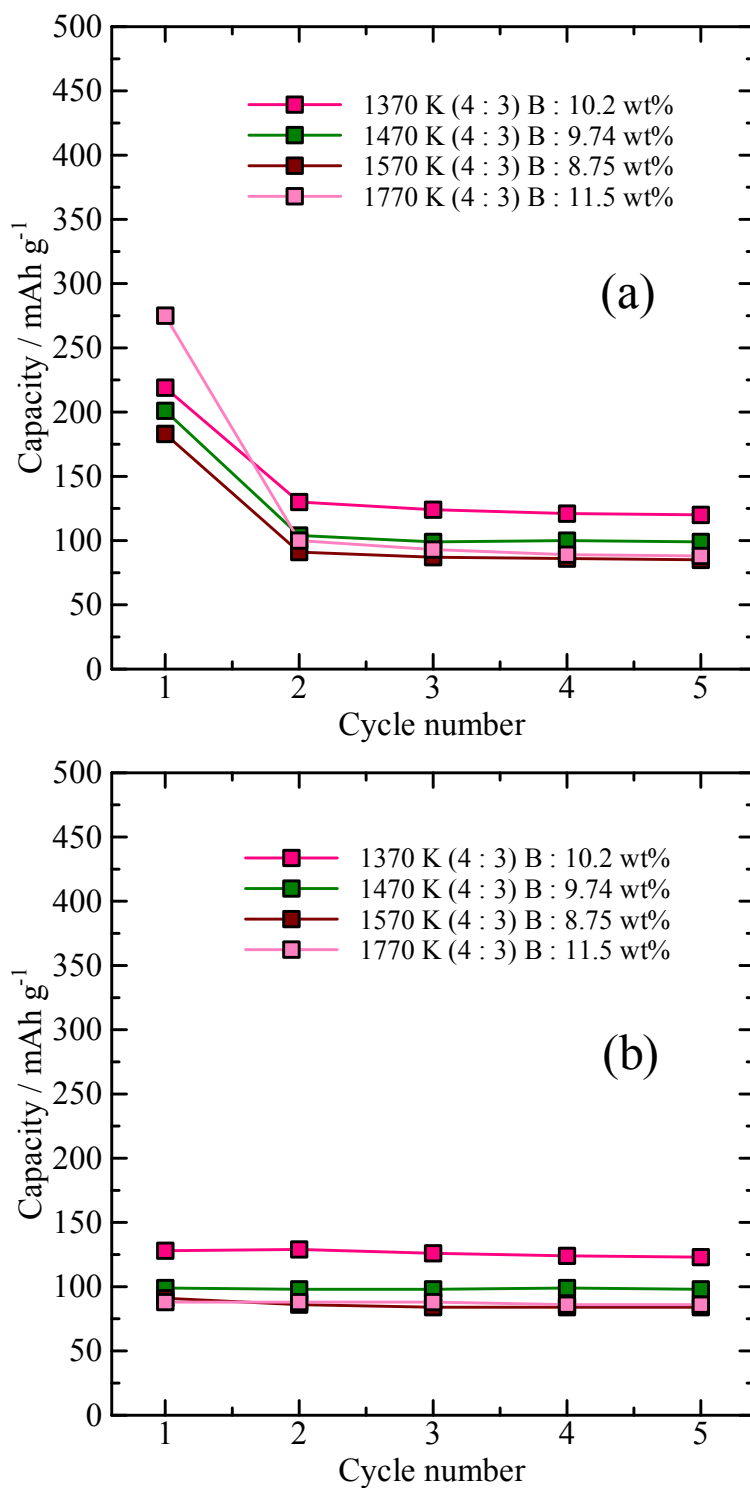


Fig. 5.8 (a) Discharge (intercalation) and (b) charge (de-intercalation) capacities of B/C materials prepared at 1370 K, 1470 K, 1570 K, and 1770 K measured by the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

Fig. 5.9 は、比較としてグラファイト、ハードカーボン、CVD 法で 1770 K と 2070 K の温度で作製した低結晶性カーボンおよび 1770 K の温度で作製した C/N 材料の充放電容量の変化を示している。ハードカーボンの充電容量( $212 \text{ mAh g}^{-1}$ )は、本研究において低結晶性カーボンや C/N 材料よりも高かったが、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3$  の 1270 K の温度で作製した B/C 材料より低かった。グラファイトには、Na がほとんどインターカレートされないため、可逆容量は  $33 \text{ mAh g}^{-1}$  と低かった。したがって、B/C 材料が本研究において作製された材料の中で最も高い可逆容量( $238 \text{ mAh g}^{-1}$ )を示した。この結果は、B/C 材料のホウ素の影響によって、Na 金属が析出される酸化還元電位以上の電位で充放電が行なわれ、大きな容量が得られたことを示唆している。B/C 材料はホウ素の含有量が適度な量であることが Na のインターカレーションが起こる電位を高くし、その結果として可逆容量を増加させたと考えられる。Fig. 5.10 の B/C 材料、グラファイト、ハードカーボンおよび低結晶性カーボンの可逆容量と Na のインターカレーションが起こる電位の関係図からもそれがわかる。

Fig. 5.11 に、グラファイト、ハードカーボン、低結晶性カーボンおよび C/N 材料の可逆容量と半価幅の関係図を示す。この図は、ハードカーボン、低結晶性カーボンおよび C/N 材料の場合、小さな結晶子間のナノポアへの Na の挿入(インサージョン)[74-76]に基づいた電気化学的挙動が起こっていることを示唆する。このように、負極材料の特性としてインターカレーション電位と結晶性という 2 つの因子が影響しているが、B/C/N および B/C 材料が大きな可逆容量を示すのは主にインターカレーション電位が大きく影響していることがわかった。

材料内にホウ素を含むことで、特に B/C 材料の可逆容量に影響を与えることになった。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の 1170 K の温度で作製した B/C 材料およびモル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3$  の 1270 K の温度で作製した B/C 材料は、ホウ素の含有量が少ないにもかかわらず B/C/N 材料よりも高容量を示した。B/C/N 材料の場合、B/C/N 材料内の窒素の役割の 1 つとして、層状構造内のホウ素原子を補足する原子として機能している。そのため、B/C/N 材料は B/C 材料よりも高いホウ素の含有量を有しているが、B/C/N 材料内の窒素がホウ素の役割を打ち消しているのかもしれない。

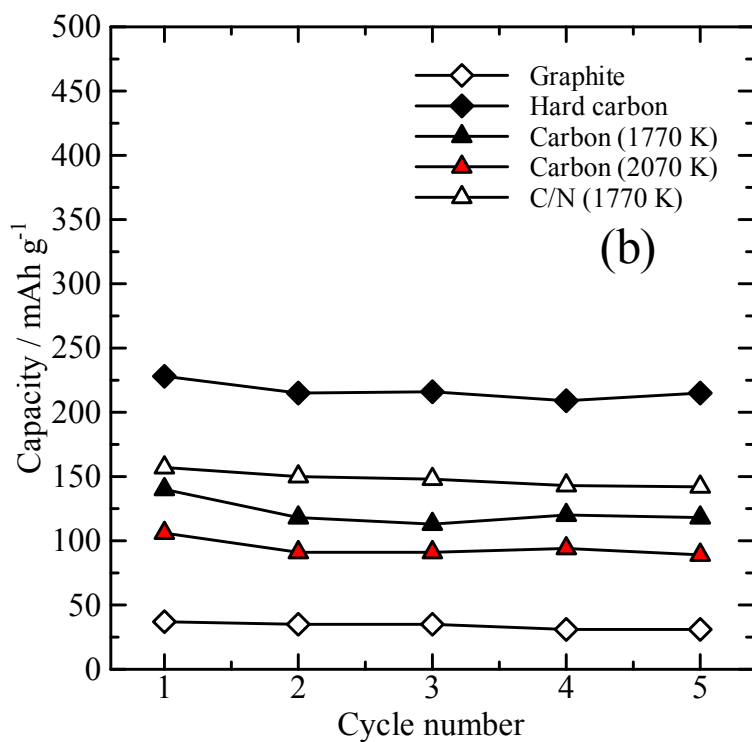
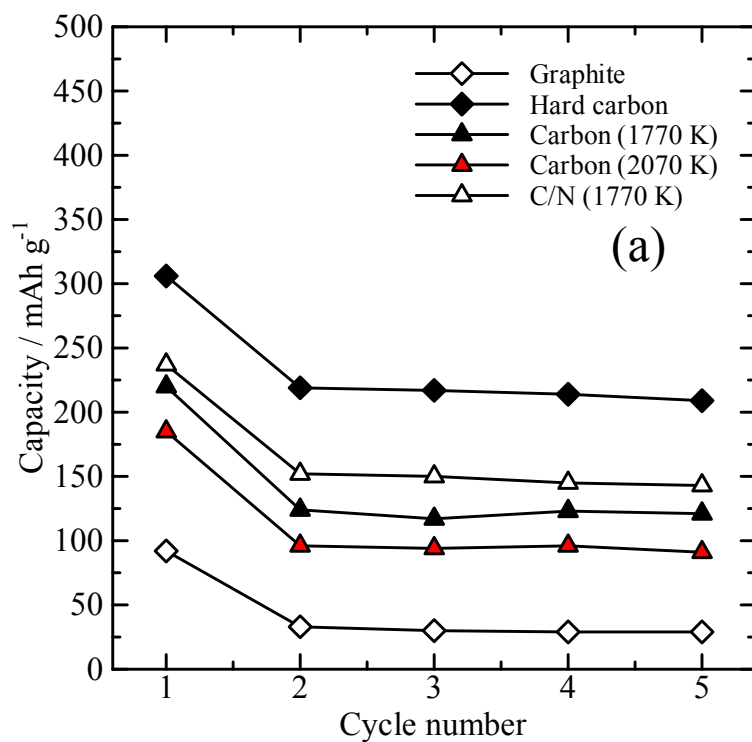


Fig. 5.9 (a) Discharge (intercalation) and (b) charge (de-intercalation) capacities of graphite, hard carbon, carbon(1770 K), carbon(2070 K), and C/N material measured by the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

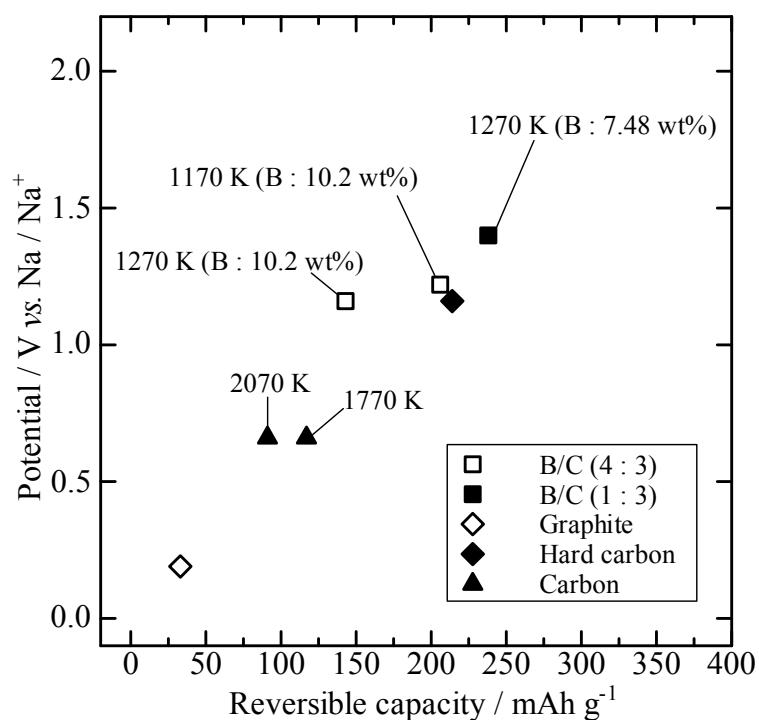


Fig. 5.10 Influence of beginning of Na-intercalation potential on reversible capacities of B/C materials with the molar ratio of BCl<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 3 and 1 : 3, graphite, hard carbon, and carbon.

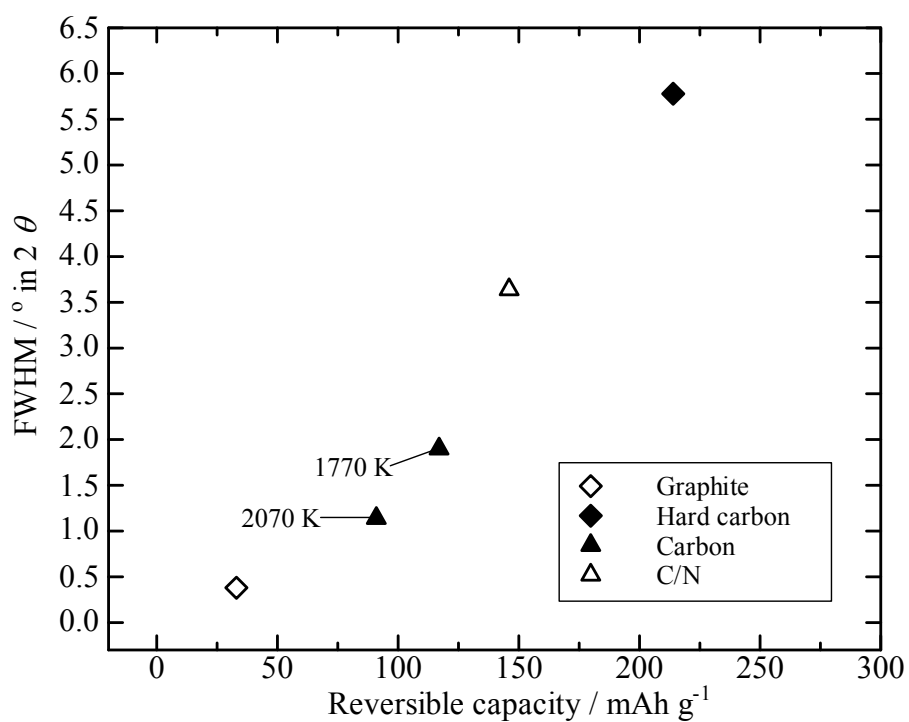


Fig. 5.11 Influence of FWHM on reversible capacities of graphite, hard carbon, carbon, and C/N material.



代表例として、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の 1770 K の温度で作製した B/C/N 材料とハードカーボンの 100 サイクルまで充放電を行なった場合の容量を Fig. 5.12 に示す。初回の放電容量は上述したように、電極上に SEI が形成されるため大きくなった。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の 1770 K の温度で作製した B/C/N 材料は、サイクルが進むごとに充放電容量が減少した。しかし、B/C/N 材料は可逆的に放電(インターカレーション)/充電(デインターカレーション)が行なわれているため、ハードカーボンより充放電容量の減少は緩和されており、サイクル特性に優れていることが確認された。ハードカーボンは、1~20 サイクルまでは B/C/N 材料より可逆容量が大きい、それ以降は大幅に容量が減少していくのが確認された。これは、サイクルが進むごとにハードカーボンの結晶間のナノポアから脱離されない不可逆な Na が増加して、ハードカーボンの電極表面上に Na 金属が析出したためであると考えられる。定電流充放電測定を行なった後に評価セルを解体して電極材の表面を観察すると、B/C/N および B/C 材料は Na 金属が析出されなかったことに対して、ハードカーボンは Na 金属が析出されていることを確認した。これは、B/C/N および B/C 材料が Na を可逆的にインターカレートしたことを示し、ハードカーボンよりサイクル特性と安全性の面で優位になると考えられる。

以上のことから、Na の電気化学インターカレーションにおいて B/C 材料が本研究で作製した材料の中で最も高い可逆容量( $238 \text{ mAh g}^{-1}$ )を示し、B/C/N 材料はハードカーボンよりサイクル特性が優れていた。

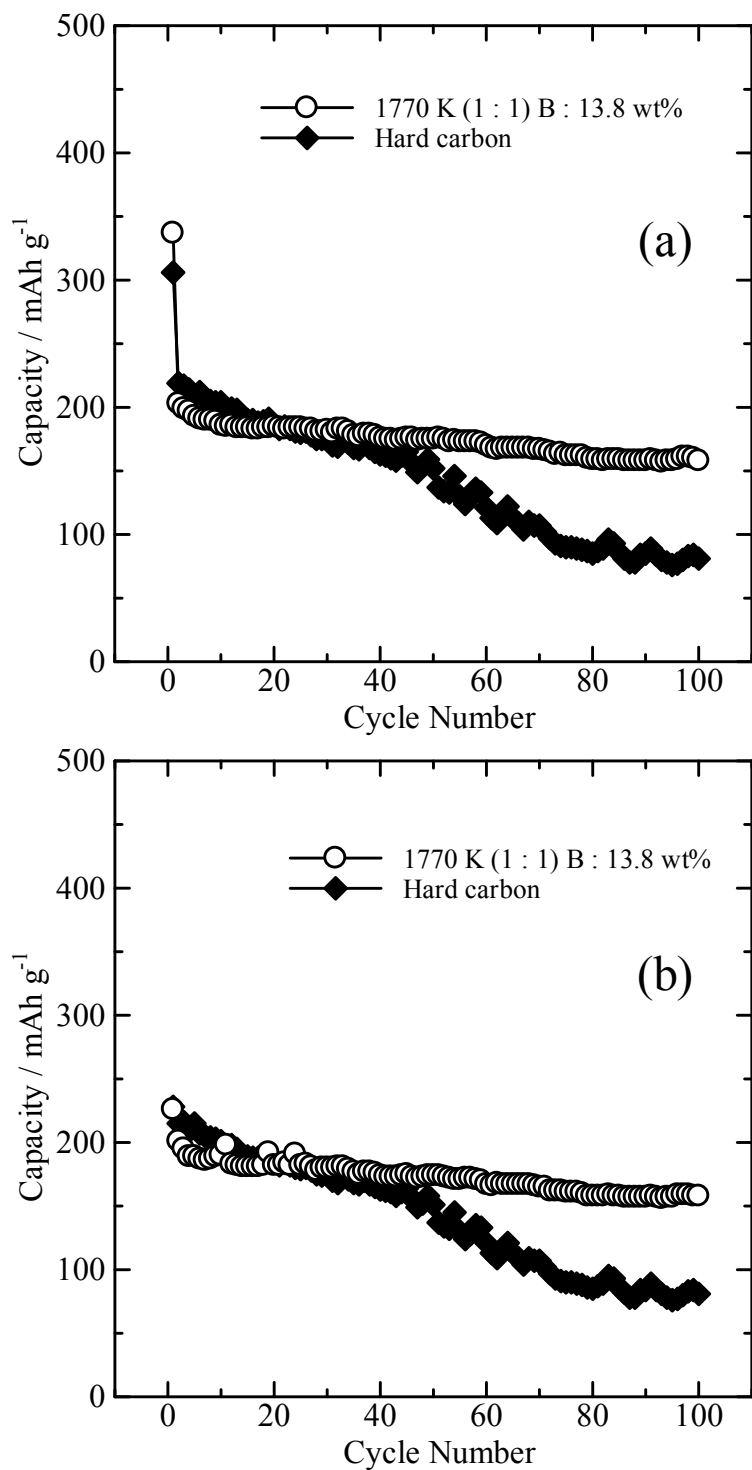


Fig. 5.12 (a) Discharge (intercalation) and (b) charge (de-intercalation) capacities of B/C/N material prepared at 1770 K with the molar ratio of  $\text{BCl}_3$  :  $\text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  and hard carbon measured by the galvanostatic method (100 cycles) using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M- $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ .

### 5.3.3 層間化合物 Na-B/C/N および Na-B/C のステージ構造

Fig. 5.13 および 5.14 は CCCV 法で電位を 0.003 V および 0.70 V vs. Na/Na<sup>+</sup> に固定したときに得られた B/C/N 材料の層間化合物の X 線回折パターンを示す。Fig. 5.13(b) および 5.14(b) に関しては、Fig. 5.1(b) の還元時に観察される高電位側のピーク (0.79 V vs. Na/Na<sup>+</sup>) がインターカレーションが起こる電位であり、それに対応してそれより低い電位 (0.70 V vs. Na/Na<sup>+</sup>) まで放電して作製した層間化合物の X 線回折パターンである。得られた層間化合物は、黒色を示しており、オリジナルである宿主材料のそれとほとんど同じであった。Fig. 5.13 に示す Na-B/C/N は、Na を B/C/N 材料にインターカレートさせたものを示している。モル比 BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 1 で作製した B/C/N 材料の場合、電位を初回の放電時の 0.003 V に固定したとき、0.440 nm (20.16° in 2θ on Fig. 5.13(a)) の *d* 値を有する材料が得られた。*d* 値 0.440 nm は、第 1 ステージ化合物の Na-B/C/N (0.430 nm) の Na がインターカレートされた層の *d* 値に近く [81, 82]、グラファイトの第 8 ステージの化合物 [25-27] の面間隔 (0.45 nm) の値にも近いことから、Fig. 5.13(a) に示す X 線回折パターンを持つ材料は、おそらく第 1 ステージの化合物であることを示している。0.70 V に電位を固定した材料の *d* 値は 0.403 nm (21.62° in 2θ on Fig. 5.13(b)) であった。得られた材料は第 1 章および第 4 章に記述された次式の計算に基づいて、第 2 ステージの化合物である可能性がある：

$$I_c = d_i + (n - 1) \times d_{\text{host}} \quad (3)$$

具体的に式は以下の通りである：0.403 × 2 = 0.463 + (2 - 1) × 0.343、*d* 値 0.403 nm の回折線は第 2 ステージ化合物の (002) 回折線であることを示唆している。*d*<sub>1</sub> の期待値は 0.463 nm と 0.440 nm より大きい、この推定は *l* - *d*<sub>1</sub> - *n* の計算による各種の組み合わせの中で最も可能性が高い。0.70 V まで放電した材料の容量は 120 mAh g<sup>-1</sup> あり、それは SEI 形成のための一部の容量を含むことができて、可逆容量 190 mAh g<sup>-1</sup> の半分よりも大きい。この結果は、第 2 ステージの化合物の形成を支持している。このため、Fig. 5.13(b) および 5.14(b) の右側に示した第 2 ステージの繰り返し周期 (*I*<sub>c</sub>) から計算して得られる第 2 ステージの理論値となる *d* 値 (Fig. 5.13(b) は 0.392 nm、5.14(b) は 0.401 nm となる) が、Fig. 5.13(b) および 5.14(b) に示した *d* 値 (実測値) と異なっている。一方、モル比 BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 2 : 1 で作製した B/C/N 材料の場合、電位を 0.003 V に固定したとき、0.460 nm と 0.230 nm (19.28° and 39.10° in 2θ on Fig. 5.14(a)) の *d* 値を有し、それぞれ第 1 ステージの (001) と (002) 回折線に相当するものと考えられる。0.70 V に電位を固定した場合の *d* 値は、0.420 nm (21.16° in 2θ on Fig. 5.14(b)) であり、上の式に基づいてステージ数を求めると第 2 ステージの化合物であると考えられる。

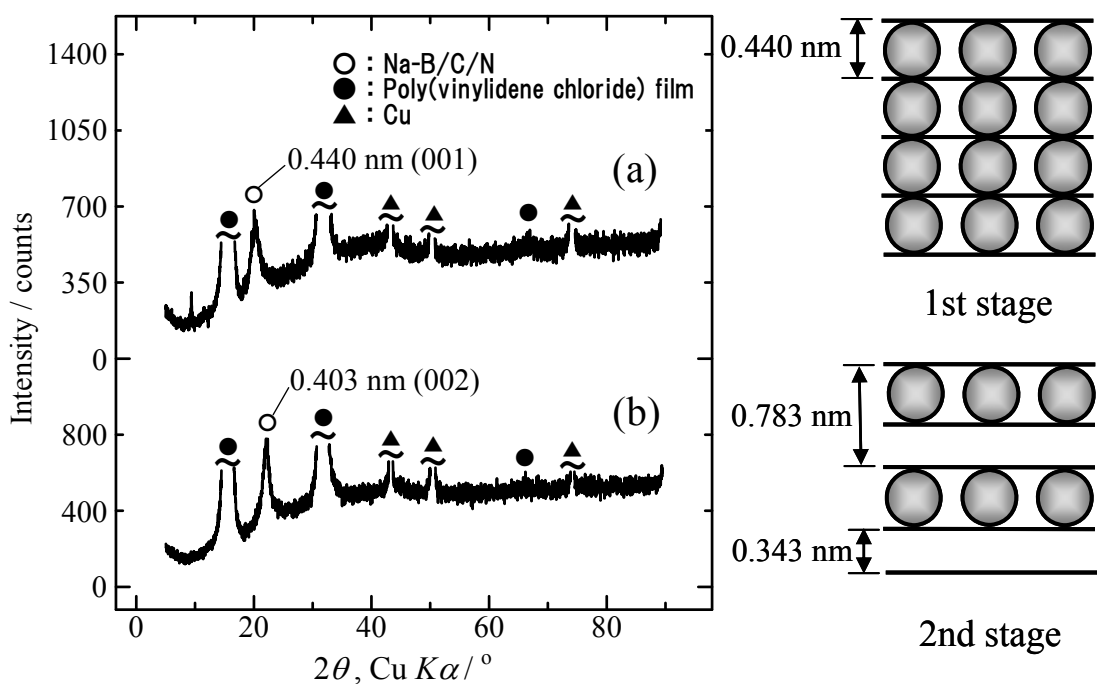


Fig. 5.13 X-ray diffraction patterns of Na-B/C/N material (1770 K ( $\text{BCl}_3$  :  $\text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ )) prepared by the CCCV method fixing potentials at (a) 0.003 V and (b) 0.70 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$  in 1 M- $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ .

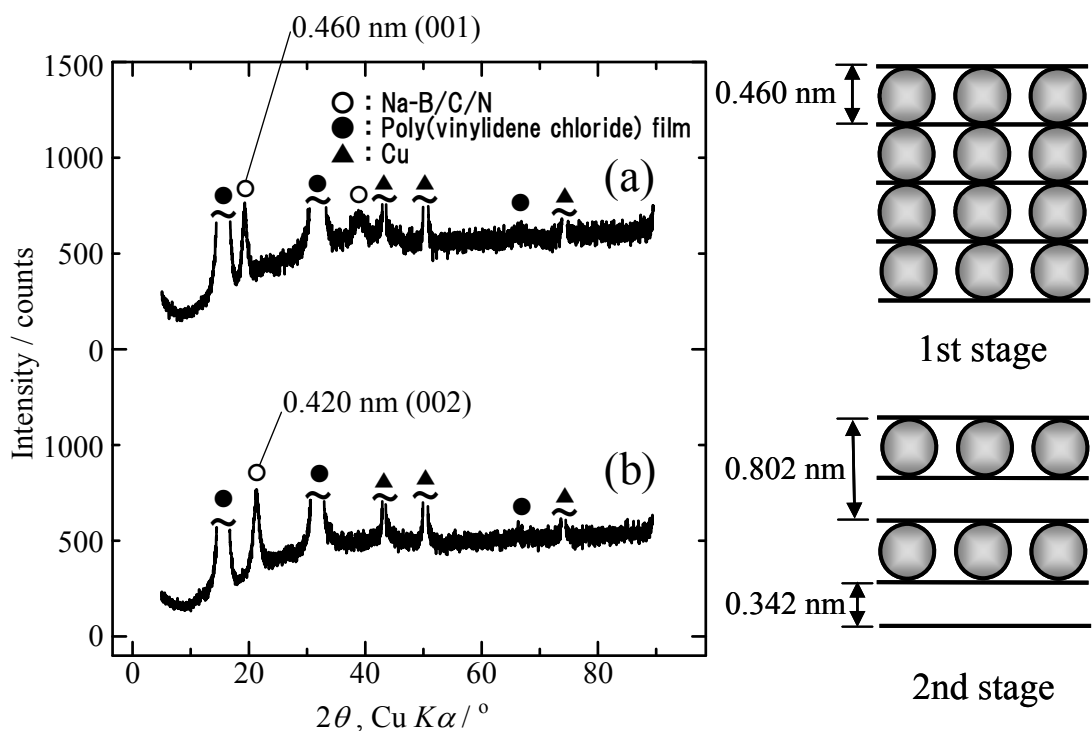


Fig. 5.14 X-ray diffraction patterns of Na-B/C/N material (1770 K ( $\text{BCl}_3$  :  $\text{CH}_3\text{CN} = 2 : 1$ )) prepared by the CCCV method fixing potentials at (a) 0.003 V and (b) 0.70 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$  in 1 M- $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ .

Fig. 5.15 に CCCV 法でそれぞれ電位を 0.003 V(Fig. 5.15(a))あるいは 0.70 V(Fig. 5.15(b)) vs. Na/Na<sup>+</sup>に固定して得られた層間化合物について、モル比 BCl<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 3 の場合の B/C 材料の X 線回折パターンを示す。得られた層間化合物は、B/C/N 材料に Na をインターカレートさせた場合と同様に黒色を示しており、オリジナルである宿主材料のそれとほとんど同じであった。電位を初回の放電時の 0.003 V に固定した時、0.451 nm と 0.231 nm(19.70° and 39.06° in 2θ on Fig. 5.15(a))の *d* 値を有する材料が得られた。19.70°に観察された回折線の *d* 値 0.451 nm は、グラファイトに Na がインターカレートされた第 8 ステージの化合物 (Na-GIC)の挿入層の層間距離 0.45 nm[25, 26]に非常に近く、第 1 ステージの(001)回折線に相当するものと考えられる。また、39.06°に観察された回折線の *d* 値 0.231 nm は、19.70°で観察された回折線の *d* 値(0.451 nm)の約半分のため、第 1 ステージの(002)回折線に相当するものと考えられる。一方 0.70 V に電位を固定した時、*d* 値は 0.396 nm(22.46° in 2θ on Fig. 5.15(b))であった。上の(3)式の計算に基づいて、第 2 ステージの化合物である可能性がある。低次ステージの化合物が形成されたのは、Na がより高い電位から B/C 材料内にインターカレートされ始める可能性があるからである。

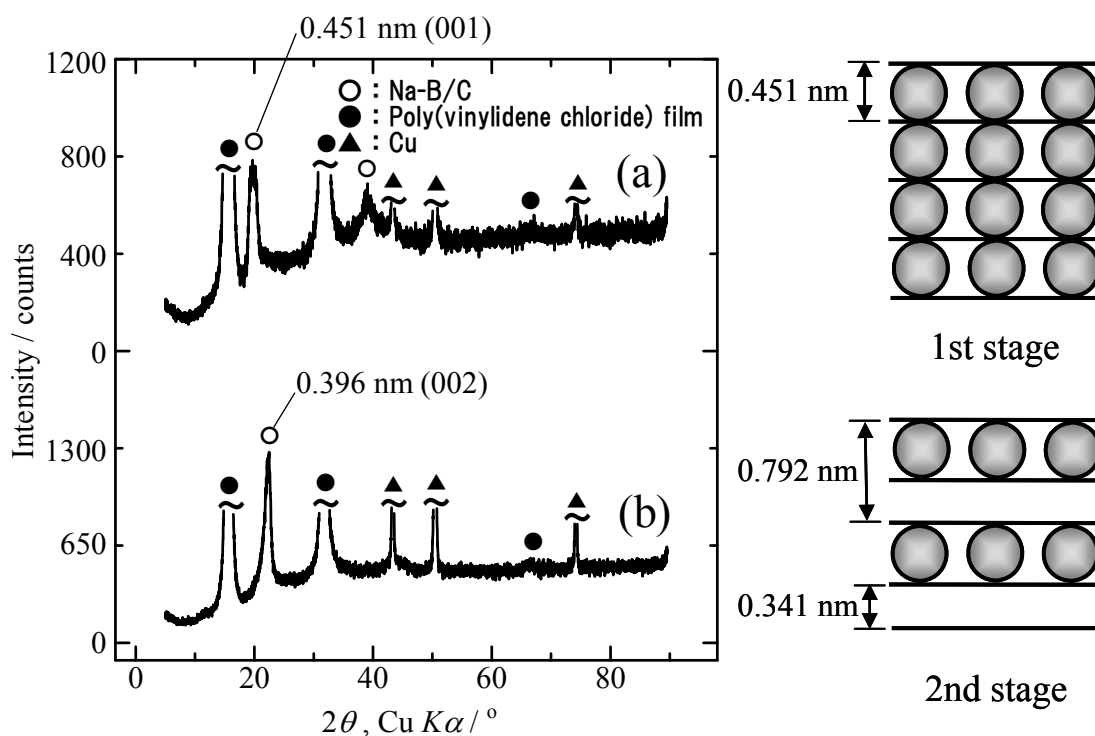


Fig. 5.15 X-ray diffraction patterns of Na-B/C material (1170 K (BCl<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 3)) prepared by the CCCV method fixing potentials at (a) 0.003 V and (b) 0.70 V vs. Na/Na<sup>+</sup> in 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

Fig. 5.16 に、CCCV 法でそれぞれ電位を 0.003 V (Fig. 5.16(a)) あるいは 0.70 V (Fig. 5.16(b)) vs. Na/Na<sup>+</sup> に固定して作製した低結晶性カーボン (Na-carbon) の X 線回折パターンを示す。電位を 0.003 V に固定した時、0.380 nm (23.40° in 2θ on Fig. 5.16(a)) の *d* 値を有する材料が得られた。得られた材料は上の(3)式より算出すると、第 3 ステージの化合物の(003)回折線に相当するものであった。ハードカーボンや低結晶性カーボンのような低い結晶性を有する材料は結晶子間のナノポアに Na が挿入される。ハードカーボンや Fig. 5.16(a) に示した低結晶性カーボンは 0.003 V vs. Na/Na<sup>+</sup> の電位に固定して Na を挿入しても層間距離がほとんど拡大しないため、第 3 ステージの化合物の(003)回折線に相当するものが得られる [41, 81]。一方、B/C/N および B/C 材料は、Na の挿入量が増加することで層間距離が大きく拡大する。モル比 BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 1 と 2 : 1 の 1770 K の温度で作製した B/C/N およびモル比 BCl<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 3 の 1170 K の温度で作製した B/C 材料は 0.70 V vs. Na/Na<sup>+</sup> の電位に固定したときの Na の挿入量が、それぞれ Na<sub>0.34</sub>BC<sub>4.7</sub>N<sub>0.75</sub> (Fig. 5.13(b) : 0.403 nm)、Na<sub>0.22</sub>BC<sub>2.2</sub>N<sub>0.76</sub> (Fig. 5.14(b) : 0.420 nm) および Na<sub>0.50</sub>BC<sub>7.9</sub> (Fig. 5.15(b) : 0.396 nm) であった。次に、0.003 V vs. Na/Na<sup>+</sup> の電位に固定したときの Na の挿入量 (SEI 形成の際に得られる挿入量も含める) が、それぞれ Na<sub>0.81</sub>BC<sub>4.7</sub>N<sub>0.75</sub> (Fig. 5.13(a) : 0.440 nm)、Na<sub>0.55</sub>BC<sub>2.2</sub>N<sub>0.76</sub> (Fig. 5.14(a) : 0.460 nm) および Na<sub>1.19</sub>BC<sub>7.9</sub> (Fig. 5.15(a) : 0.451 nm) であった。このように、Na の挿入量が増加するに従って、B/C/N および B/C 材料は層間距離が拡大して、第 1 ステージの化合物が得られると考えられる。また、低結晶性カーボンや C/N 材料からなる電極を 0.70 V vs. Na/Na<sup>+</sup> に固定したとき、全く挿入 (Fig. 5.16(b)) されなかった。これら結果は、B/C/N および B/C 材料の場合とは異なり、放電が開始される電位が低結晶性カーボンや C/N 材料の場合は、0.70 V vs. Na/Na<sup>+</sup> よりも低い電位であることによって説明できる。

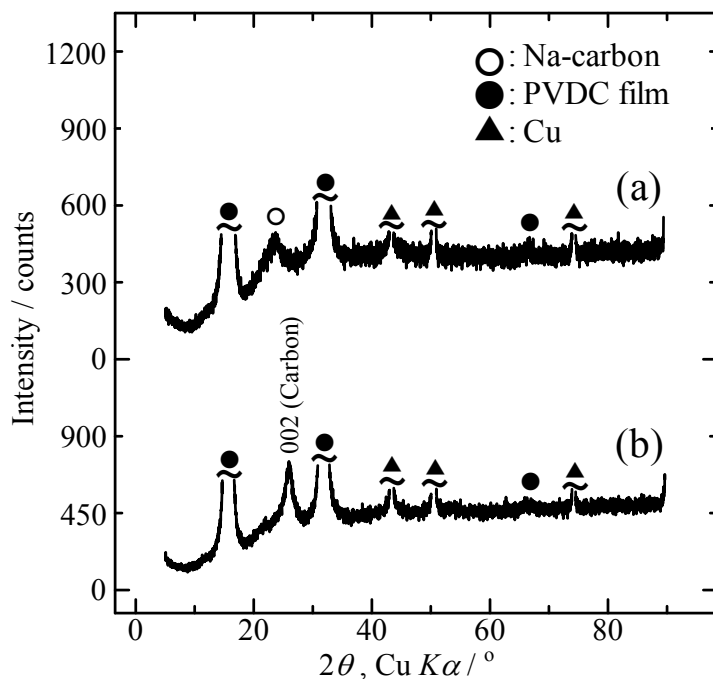


Fig. 5.16 X-ray diffraction patterns of Na-carbon (1770 K) prepared by the CCCV method fixing potentials at (a) 0.003 V and (b) 0.70 V vs. Na/Na<sup>+</sup> in 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

これらの結果から、B/C/N および B/C 材料は、CCCV 法でそれぞれ 0.003 V あるいは 0.70 V vs. Na/Na<sup>+</sup> の電位に固定すると、結晶子間に Na が挿入される低結晶性カーボンとは異なり、B/C/N および B/C 材料は層間に Na が可逆的にインターカレートされ、第 1 および第 2 ステージの化合物が形成されることが分かった。また、Na 金属の析出が起こりにくいことから安全性の面で優位であると考えられる。B/C/N および B/C 材料内のホウ素は、材料の電子親和力を増加させる役割を有しているため、B/C/N および B/C 材料は Na を容易にインターカレートさせ、その結果、これらの材料は高い可逆容量を示した。

フッ化水素(HF)で処理した B/C/N 材料に対して、Na を電気化学的にインターカレートさせ Na イオン二次電池の負極特性の評価も行なったが、可逆容量は増加しなかった。これは、Na イオンのサイズ(直径 0.232 nm)がホウ素原子のサイズ(直径 0.180 nm)より大きいため、B/C/N 材料内のホウ素を一部除去してホウ素原子のサイズの穴が材料内にできたとしても、Na イオンが通過できなかったと推論した。

## 5.4 結論

B/C/N材料に対する電気化学的なNaのインターカレーション/デインターカレーションは、主に2段階で進行した。B/C/N材料はホウ素の含有量が増加することでNaのインターカレーションの起こる電位が高くなった。この結果は、電子不足であるホウ素がより高い電位からNaの電荷移動が起こったことに起因していると考えられる。B/C/N材料は作製温度で可逆容量を比較すると高いものから順に1770 K > 1470 K > 2070 K となった。2070 Kの温度で作製したB/C/N材料は材料内のB<sub>4</sub>CがNaのインターカレーションに悪影響を及ぼしているため、容量が低くなった。CCCV法で、Naを電気化学的にインターカレーションさせると、途中の段階では第2、最終段階では第1ステージの化合物が形成された。

B/C材料は、B/C/N材料の場合と同様に、Naのインターカレーション/デインターカレーションが2段階で進行した。B/C材料について、充放電容量が大きい材料ほどインターカレーションの起こる電位が高くなった。モル比 BCl<sub>3</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 1 : 3 の1270 Kの温度で作製したB/C材料が238 mAh g<sup>-1</sup>と最も高い可逆容量が得られた。B/C材料へのNaの電気化学インターカレーションでは、ホウ素の含有量が適度な量であることがNaのインターカレーションが起こる電位を高くし、その結果として可逆容量を増加させたと考えられる。CCCV法で、それぞれNaを電気化学的にインターカレーションさせると、B/C/N材料と同様に途中の段階では第2、最終段階では第1ステージの化合物が形成された。

B/C/N および B/C 材料はグラファイト、ハードカーボン、低結晶性カーボンおよび C/N 材料より高い電位から Na を電気化学的にインターカレートした。この結果について、B/C/N および B/C 材料がグラファイトや低結晶性カーボンよりも高い電子親和力を有するため、大きなイオン化ポテンシャルを有する Na をグラファイトや低結晶性カーボンと比べてより容易にインターカレートしたと推察した。可逆容量は高いものから順に B/C 材料 > ハードカーボン > B/C/N 材料 > C/N 材料 > 低結晶性カーボン > グラファイトとなった。さらに、ハードカーボンとモル比 BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 1 の1770 Kの温度で作製した B/C/N 材料を1~100 サイクルを通して充放電を繰り返し行ない比較すると、1~20 サイクルまではハードカーボンの充放電容量が大きい、それ以降の20~100 サイクルでは B/C/N 材料の方が高い充放電容量が得られた。B/C/N 材料は層間に Na が可逆的にインターカレートされるため、サイクル特性に優れた材料であることが示された。CCCV法で Na を電気化学的にインターカレートさせると、結晶子間に Na が挿入され低次ステージに進行しない低結晶性カーボンと比較して、B/C/N および B/C 材料は層間に Na が可逆的にインターカレートされ、第1ステージの化合物が形成されることが分かり、Na 金属の析出が起こりにくいことから安全性の面で優位であると考えられる。



第5章で得られた結果から、B/C材料はハードカーボン以上の可逆容量を有し、B/C/N材料はハードカーボンよりサイクル特性が優れている。以上のことから、B/C/N および B/C材料はNaイオン二次電池の新たな負極の候補として適用できる可能性を見出した。B/C/N および B/C材料をNaイオン二次電池の負極として使用する場合、作製条件を通して材料の組成や結晶性を調整して、最適条件を見つけることによってNaを可逆的にインターカレート/デインターカレートさせ、より良い性能を引き出せると考えられる。

## 第6章 デュアルカーボンアロイセルの負極特性評価

本章では、正極のグラファイトにアニオンを、負極の B/C/N あるいは B/C 材料にカチオンを電気化学的にインターカレートした時のデュアルカーボンアロイセルの定電流充放電曲線、充放電容量について記載した。ここで判明したことは、正極と負極にアニオンとカチオンがそれぞれ可逆的にインターカレートされ、正極と負極にグラファイトを使用したデュアルカーボンセルより高い容量が得られたことである。これによって、B/C/N および B/C 材料をデュアルカーボンアロイセルの負極の候補となり得ることを示した。本章には、業績リストの著書 1)\*<sup>2</sup>に掲載された内容が含まれている。

### 6.1 緒言

第5章では、B/C/N および B/C 材料に Na が可逆的にインターカレートされ、第1ステージの化合物が形成されたことを述べた。B/C 材料は 238 mAh g<sup>-1</sup> の可逆容量を示し、ハードカーボンと同等以上の可逆容量を有した。一方、B/C/N 材料は 100 サイクルまで充放電を行なった結果、ハードカーボンよりサイクル特性が優れていた。以上のことから、Na イオン二次電池の新たな負極の候補として B/C/N および B/C 材料が使用できる可能性があることを見出した。

最近、正極と負極に炭素材料を使用したデュアルカーボンセルの研究がされている。現在、デュアルカーボンセルは正極に活性炭、負極にグラファイトを使用して特性を評価したことが報告されている[85]。しかしながら、B/C/N および B/C 材料を負極に使用したセルの特性評価はされていない。第4章と第5章で B/C/N および B/C 材料に対して、Li および Na をインターカレートさせて Li および Na イオン二次電池の負極としての特性を評価し、その結果としてグラファイトより高い容量が得られた。このため、B/C/N および B/C 材料をデュアルカーボンアロイセルの負極として使用することでグラファイトを負極に使用した場合よりも高い容量を得られる可能性があると考えた。

本章では、正極のグラファイトに対しアニオンを、負極の B/C/N あるいは B/C 材料に対しカチオンを電気化学的にインターカレートさせた時の電極反応が起こる電位、充放電容量について評価して、デュアルカーボンアロイセルとしての負極特性を考察した。この際、正極と負極の両方にグラファイトを使用したデュアルカーボンセルと比較した。

\*<sup>2</sup> New Fluorinated Carbons, Chap. 11(pp.261-282), 2016 に出版(業績リスト 著書 1)。

## 6.2 実験

グローブボックス、電解液、セパレータは第 2 章に記述している内容と同様のためここでは省略する。

### 6.2.1 定電流充放電測定

ここでの定電流充放電測定は、作用極および対極に流す電流を一定としたときの作用極および対極の電位を測定する。作用極および対極の電位をプラトーとして観測でき、試料重量あたりの充放電容量を評価することができる。本章では、OCP を開始電位に、設定電位間に関しては、参照極に Li 金属を使用する場合は  $0.003 \sim 4.8 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 、Na 金属を使用する場合は  $0.003 \sim 4.5 \text{ V vs. Na/Na}^+$  である。また、電流密度は  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  とした。

本章の定電流充放電測定によって、正極と負極の各々にアニオンとカチオンがインターカレート/デインターカレートされる。まず、アニオンとカチオンをインターカレート/デインターカレートさせた時の正極と負極の電位の変化を 5 サイクル評価した。次に、正極にアニオンをインターカレート/デインターカレートした時に得られる電位から負極にカチオンをインターカレート/デインターカレートした時に得られる電位を差し引き得られた値をデュアルカーボンアロイおよびデュアルカーボンセルの電位(Voltage/ V)とし、各サイクルの充放電時間からデュアルカーボンアロイおよびデュアルカーボンセルの充放電曲線を示して容量を算出した。

本章でのデュアルカーボンアロイおよびデュアルカーボンセルの評価では、対極にアルカリ金属を使用していないため、インターカレーションプロセスを充電、デインターカレーションプロセスを放電と呼ぶ。

## 6.3 結果と考察

### 6.3.1 グラファイトへのアニオン(PF<sub>6</sub>)の電気化学インターカレーション

本項の「充電」および「放電」という用語は、それぞれグラファイトへの PF<sub>6</sub> のインターカレーション(または酸化)、デインターカレーション(または還元)を意味する。

1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中の初回のグラファイトの定電流充放電曲線を Fig. 6.1 に示す。1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中の初回の充電時、酸化反応 4.7、5.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>に近い電位で 2 つのプラトーが観察された。一方、初回の放電時に還元反応 4.5、4.7 V vs. Li/Li<sup>+</sup>に近い電位で 2 つのプラトーが観察された。還元時に観察されるプラトーは、グラファイトからの PF<sub>6</sub> のデインターカレーションを示し、還元時 4.7 V に観察されたプラトーは酸化時 5.0 V のプラトーに、還元時 4.5 V に観察されたプラトーは酸化時 4.7 V のプラトーに対応している。これらの結果は、グラファイトに PF<sub>6</sub> が電気化学的にインターカレート/デインターカレートされていることを示唆している。

次に、1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中の初回のグラファイトの定電流充放電曲線を Fig. 6.2 に示す。1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中の初回の充電時、酸化反応 4.5、4.7 V vs. Na/Na<sup>+</sup>に近い電位でプラトーが 2 つ観察された。一方、初回の放電時の還元反応 4.3、4.5 V vs. Na/Na<sup>+</sup>に近い電位でプラトーが 2 つ観察された。電解液 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC を使用した場合と同様、酸化還元反応時に観察されるプラトーは、グラファイトへの PF<sub>6</sub> のインターカレーション/デインターカレーションを示している。酸化時 4.7 V に観察されたプラトーは還元時 4.5 V のプラトーに、酸化時 4.5 V に観察されたプラトーは還元時 4.3 V のプラトーに対応している。この結果は、グラファイトへの PF<sub>6</sub> のインターカレート/デインターカレートが 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中でも行なわれていることを示唆している。

グラファイトの充電(インターカレーション)と放電(デインターカレーション)の容量を Fig. 6.3 に示す。これらの容量は、3.5~5.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>、3.2~4.7 V vs. Na/Na<sup>+</sup>間での時間から算出できる。1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC あるいは 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液を使用した場合は、両方ともに 23 mAh g<sup>-1</sup> の放電容量(デインターカレーション)を示しほとんど同じであった。サイクルが進むにつれて 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液を使用した場合、1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液を使用した場合より若干低くなったが、これは、セルを組立てて測定した時のグローブボックスの露天などの環境による影響で生じたものであり、誤差の範囲であると判断した。グラファイトに PF<sub>6</sub> をインターカレートした際に第 2 ステージ構造まで挿入できると仮定した場合の理論容量(186 mAh g<sup>-1</sup>)[86, 87]に対して、容量が非常に低い。この理由に関しては、第 2 章の「2.8 デュアルカーボンアロイセルの電池特性評価」の項で述べた実験条件ではグラファイトに PF<sub>6</sub> がほとんどインターカレートされないことを示しているが、現時点では

詳細は不明である。本研究で得られた容量( $23 \text{ mAh g}^{-1}$ )から  $\text{PF}_6$  をグラファイトにインターカレートした時のステージ構造を仮定すると、第 2 ステージ化合物形成時の理論容量  $186 \text{ mAh g}^{-1}$  を本研究で得られた容量  $23 \text{ mAh g}^{-1}$  で割ると  $8.08(=186/23)$  となり、この数値をステージ数に掛けると高次ステージの化合物が得られることが容易に予想できる。両方の電解液で初回の放電容量が充電容量より減少したことについては、充電時にグラファイトにインターカレートされた  $\text{PF}_6$  が放電時に一部デインターカレートされなかった、つまり不可逆な  $\text{PF}_6$  がグラファイトの層間にあったためと推察した。このような初回の不可逆容量が大きかったことについては、カチオンをグラファイト、B/C/N および B/C 材料にインターカレートさせた場合と類似している。しかし、カチオンを材料にインターカレートさせた場合のように電極上に SEI が形成されたものであるかは不明である。

B/C/N および B/C 材料に対しても  $\text{PF}_6$  を電気化学的にインターカレートさせることを試みたが、充放電容量が全く得られなかったため、 $\text{PF}_6$  はインターカレートされなかった。そのため、本研究ではデュアルカーボンアロイセルの正極に B/C/N および B/C 材料を使用せず、グラファイトを使用した。

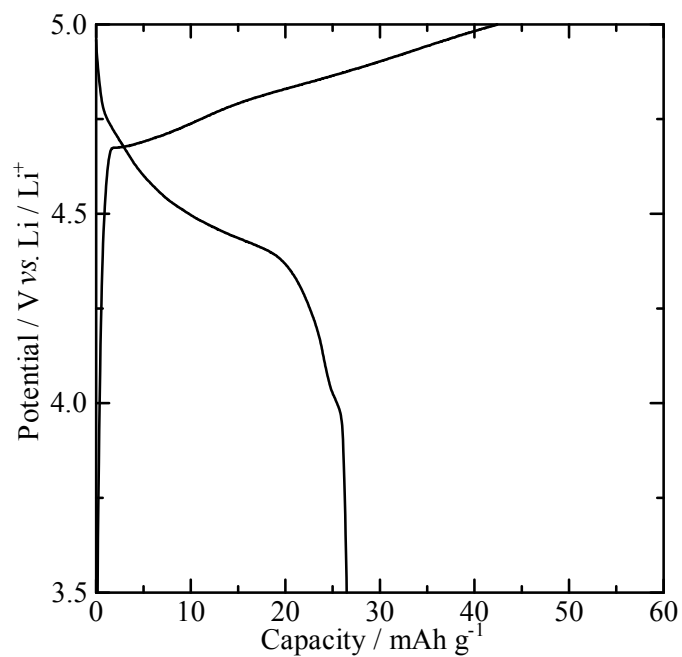


Fig. 6.1 First charge/discharge curves of graphite by the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

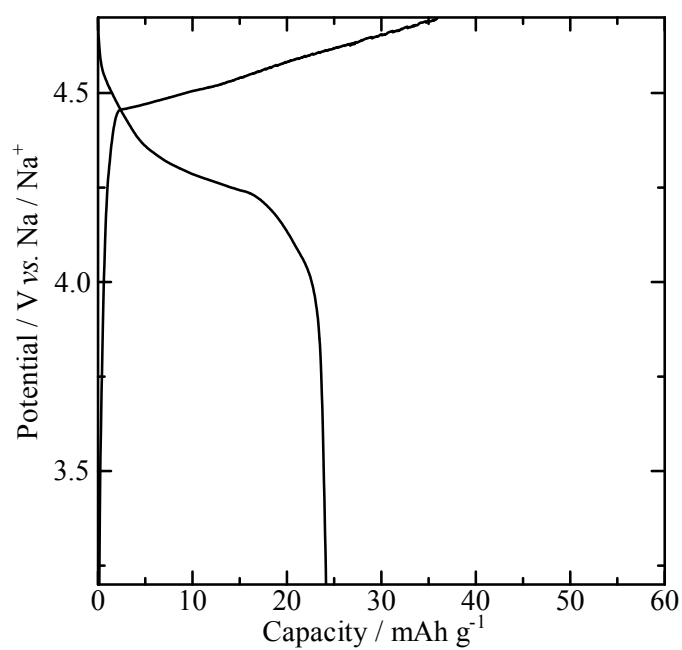


Fig. 6.2 First charge/discharge curves of graphite by the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

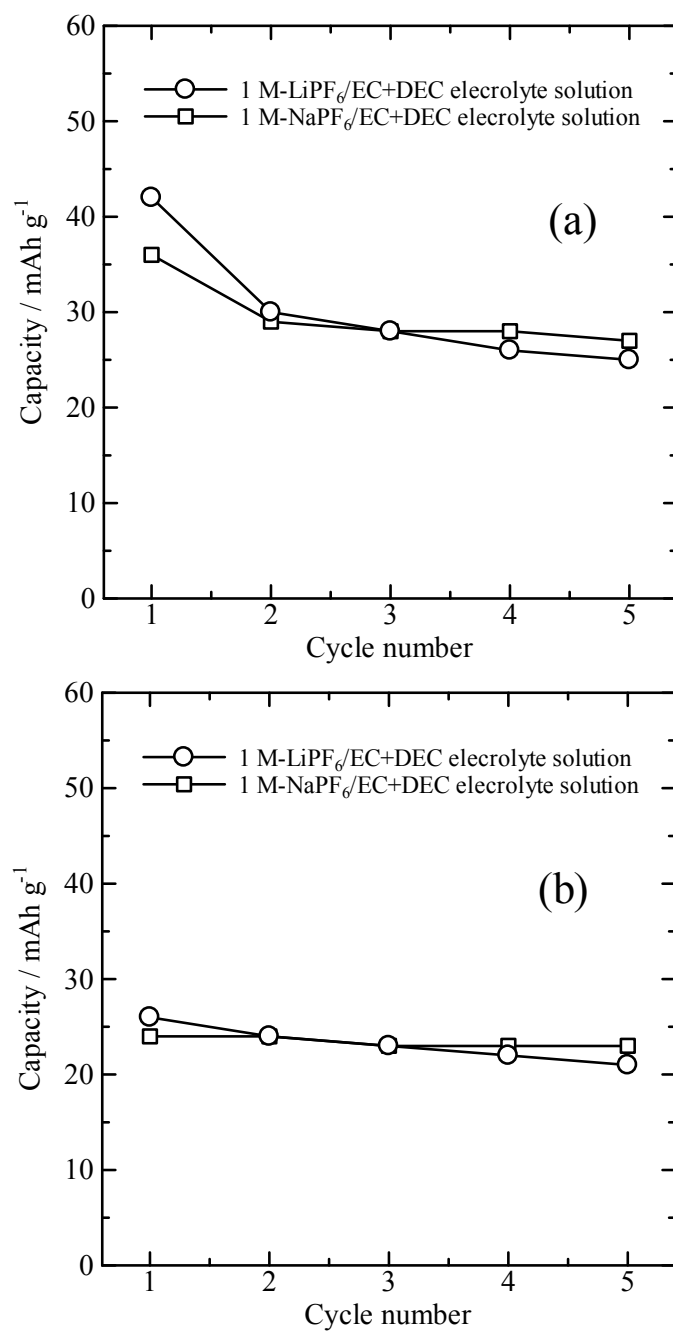


Fig. 6.3 (a) Charge (intercalation) and (b) discharge (de-intercalation) capacities of graphite measured by the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC and 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

## 6.3.2 デュアルカーボンアロイセルの負極特性評価

### 6.3.2.1 Li系デュアルカーボンアロイセル(グラファイト-B/C/N材料)

Fig. 6.4 に、設定電位を 0.003 ~ 4.8 V vs. Li/Li<sup>+</sup>(B/C/N 材料への Li のインターカレーション/デインターカレーションの電位に設定)にした場合の 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中でのモル比 BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 1 の 1770 K の温度で作製した B/C/N 材料(Li のインターカレーション) およびグラファイト(PF<sub>6</sub> のインターカレーション)の定電流充放電曲線を示す。この曲線は、B/C/N 材料およびグラファイトの電位の変化を走査時間(sec)で表したものである。

次に、Fig. 6.4 で得られたグラファイトに PF<sub>6</sub> をインターカレート/デインターカレートした時に得られる電位から B/C/N 材料に Li をインターカレート/デインターカレートした時に得られる電位を差し引き得られた値をデュアルカーボンアロイセルの電位(Voltage/ V)とした。デュアルカーボンアロイセルの初回の定電流充放電曲線を Fig. 6.5 に示す。Fig. 6.5 より初回のインターカレーション反応時の曲線は、比較的小さなプラトーを持っている 3 つの部分で構成されている。インターカレーション反応時の 3.4、4.0、そして 4.8 V に近い電位にプラトーが観察された。また、デインターカレーション反応時の 4.3、3.3 V に近い電位にプラトーが観察され、インターカレーション反応時の約 4.8、3.4 V のプラトーがデインターカレーション反応時の約 4.3、3.3 V のプラトーに対応していると考えられる。これらのプラトーは、グラファイトと B/C/N 材料にそれぞれアニオンとカチオンがインターカレート/デインターカレートされたことを示している。インターカレーション時の約 4.0 V に観察されるプラトーは、電極上への SEI の形成によるものかもしれない。



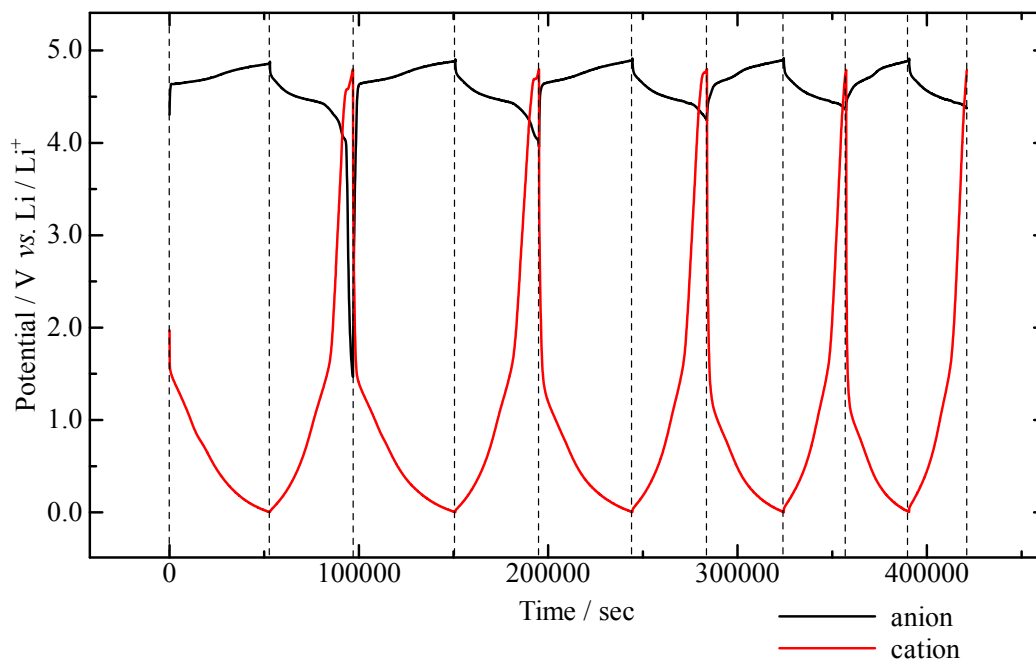


Fig. 6.4 Potential changes of dual carbon alloy cell using a combination of B/C/N material anode and graphite cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

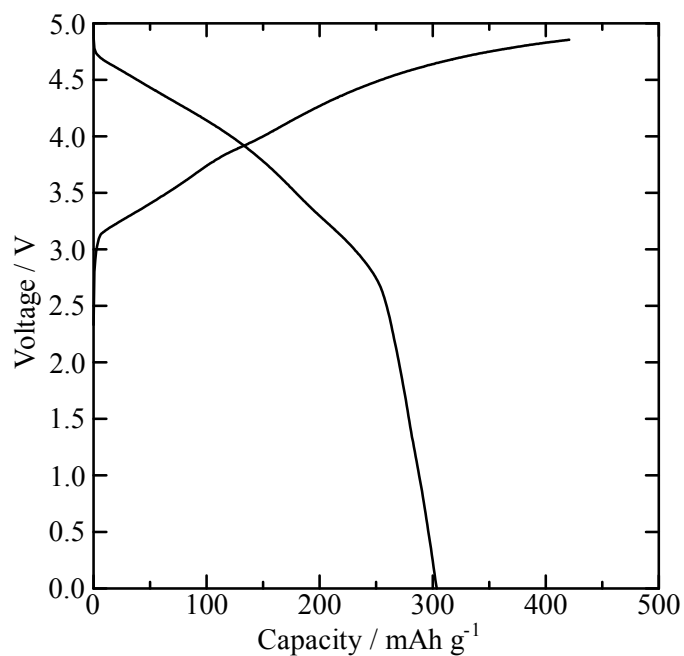


Fig. 6.5 First charge/discharge curves of dual carbon alloy cell using a combination of B/C/N material anode and graphite cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

デュアルカーボンアロイセルはデュアルカーボンセルと同様に、電解質のイオンが正極と負極にインターカレートされるため、電解質濃度が低下する。このため、予め過剰な電解質をセル内に加えた。Fig. 6.6 に上記と同様の設定電位および電解液を使用して、さらに電解液中に含まれるものとは別に  $\text{LiPF}_6$  粉末をセル内に溶解度以上に加え、 $\text{LiPF}_6$  粉末をセル内に加えていない場合のものと同条件で作製した B/C/N 材料(Li のインターカレーション)およびグラファイト( $\text{PF}_6$  のインターカレーション)を使用したデュアルカーボンアロイセルの初回の定電流充放電曲線を示す。初回のインターカレーション反応時の曲線は、3.4、4.0、4.8 V に近い電位に 3 つのプラトーが観察された。また、デインターカレーション反応時の 4.3、3.3 V に近い電位にプラトーが観察され、インターカレーション反応時の約 4.8、3.4 V のプラトーがデインターカレーション反応時の約 4.3、3.3 V のプラトーに対応していると考えられる。これらのプラトーは  $\text{LiPF}_6$  粉末をセル内に加えていない場合と同様に、グラファイトと B/C/N 材料にそれぞれアニオンとカチオンがインターカレートされたことを示している。インターカレーション時の約 4.0 V に観察されるプラトーは、電極上への SEI の形成によるものと考えられる。初回の充放電曲線については、前述の電解質の粉末をセル内に加えていない場合と同様にアニオンとカチオンのインターカレーション/デインターカレーションが行なわれていることが Fig. 6.6 で観測された。

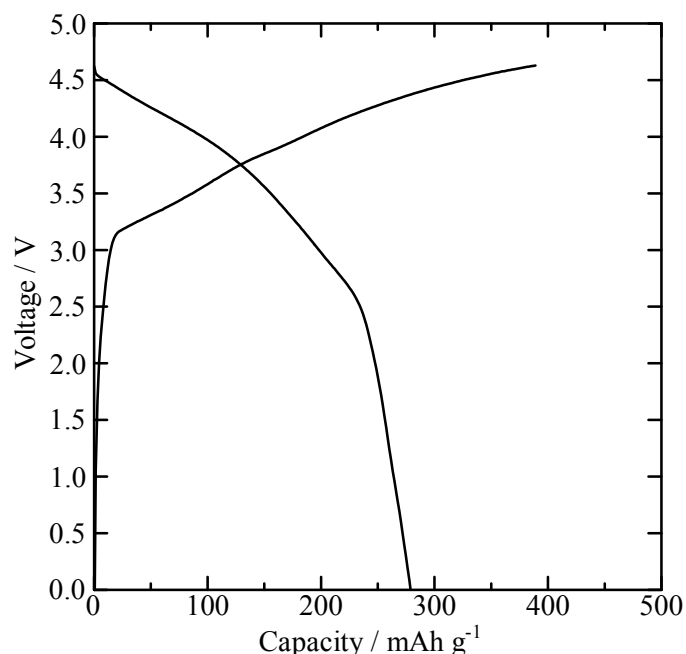


Fig. 6.6 First charge/discharge curves of dual carbon alloy cell using a combination of B/C/N material anode and graphite cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in electrolyte solution saturated  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  together with an additive of  $\text{LiPF}_6$  powder.

Fig. 6.7 は、B/C/N 材料(Li のインターカレーション)およびグラファイト(PF<sub>6</sub> のインターカレーション)を使用したデュアルカーボンアロイセルの充電(インターカレーション)と放電(デインターカレーション)容量の変化を示している。LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中の 0.003 ~ 4.8 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の範囲で、LiPF<sub>6</sub> 粉末をセル内に加えていない場合は 231 ~ 310 mAh g<sup>-1</sup>、予め過剰に加えている場合は 253 ~ 284 mAh g<sup>-1</sup> の放電容量(デインターカレーション)を示した。この結果を比較した場合、初回の充放電容量は LiPF<sub>6</sub> 粉末をセル内に加えていない場合の方が高くなる。もう一方の過剰に LiPF<sub>6</sub> 粉末をセル内に加えた場合、電解液中の電解質濃度が高くなることで粘度が増して、正極と負極へのアニオンとカチオンのインターカレーションがスムーズに行なわれないため、初回の放電容量が LiPF<sub>6</sub> 粉末を加えていない場合より低くなったと考えられる。しかしながら、充放電のサイクルが進むにつれて LiPF<sub>6</sub> 粉末をセル内に加えていない方に対して、加えている方は充放電容量の減少が緩和されることが確認された。この結果は、LiPF<sub>6</sub> 粉末をセル内に加えていない場合は、供給できる電解液中のアニオンとカチオンが LiPF<sub>6</sub> 粉末を過剰に加えている場合と比較して少ないため、容量が大幅に減少したことを示唆する。第 4 章のモル比 BCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>CN = 1 : 1 の 1770 K の温度で作製された B/C/N 材料への Li のインターカレーション時の各サイクルの容量(333 ~ 339 mAh g<sup>-1</sup>)と比較した場合、本章のデュアルカーボンアロイセルの容量が著しく減少していくのも Li 金属からカチオンが供給されないため同様の理由が考えられる。一方、LiPF<sub>6</sub> 粉末をセル内に加えた場合の充放電容量は、初回こそ電解液中の濃度が過剰なために低くなるが正極と負極に供給できるアニオンとカチオンの量が多いため、2 回目以降は充放電容量の減少が LiPF<sub>6</sub> 粉末を加えていないものと比較して緩和されたと考えられる。

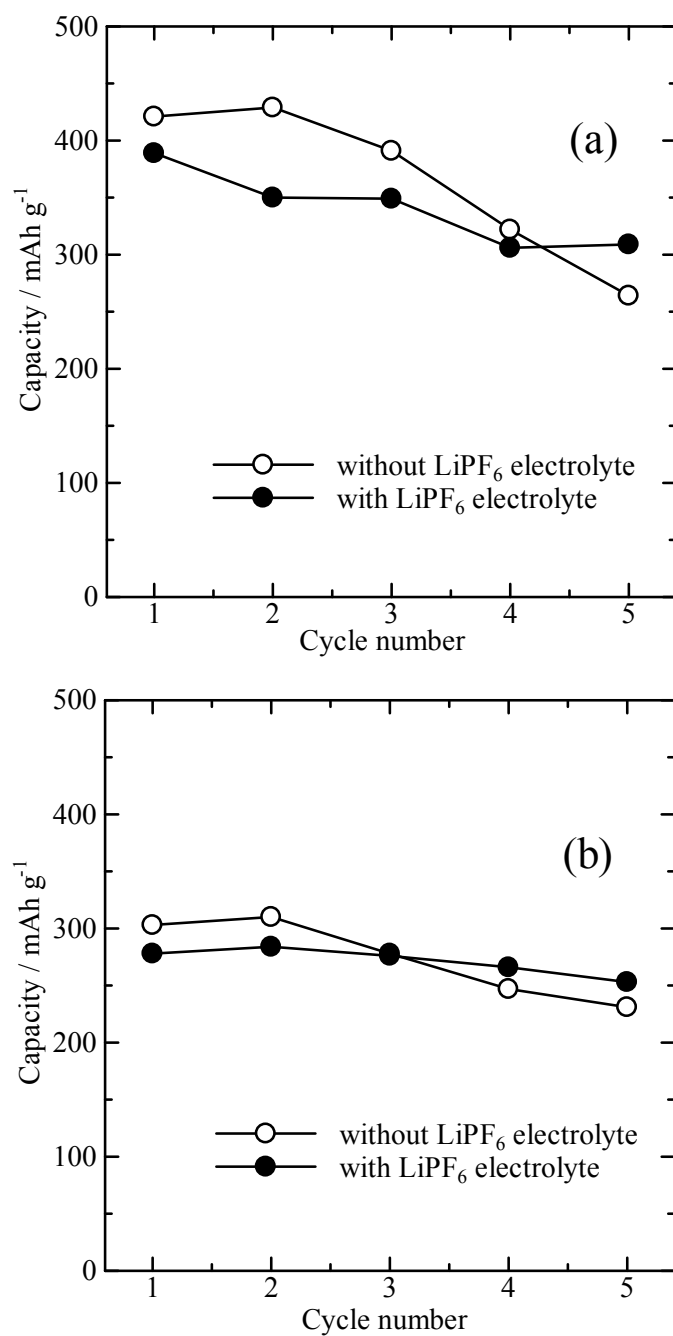


Fig. 6.7 (a) Charge (intercalation) and (b) discharge (de-intercalation) capacities of dual carbon alloy cells using a combination of B/C/N material anode and graphite cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

### 6.3.2.2 Li系デュアルカーボンアロイセル(グラファイト-B/C材料)

Fig. 6.8 に、設定電位を 0.003 ~ 4.8 V vs. Li/Li<sup>+</sup>にした 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中での B/C 材料(Li のインターカレーション)およびグラファイト(PF<sub>6</sub> のインターカレーション)の定電流充放電曲線を示す。この曲線は、B/C 材料およびグラファイトの電位の変化を走査時間(sec)で表したものである。

次に、Fig. 6.8 で得られたグラファイトに PF<sub>6</sub> をインターカレート/デインターカレートした時に得られる電位から B/C 材料に Li をインターカレート/デインターカレートした時に得られる電位を差し引き得られた値をデュアルカーボンアロイセルの電位(Voltage/ V)とした。デュアルカーボンアロイセルの定電流充放電曲線を Fig. 6.9 に示す。Fig. 6.9 より初回のインターカレーション反応時の曲線は、3つのプラトーで構成されている。インターカレーション反応時の 3.1、4.0、そして 4.9 V に近い電位にプラトーが観察された。また、デインターカレーション反応時の 4.5、3.2 V に近い電位にプラトーが観察され、インターカレーション反応時の約 4.9、3.1 V のプラトーがデインターカレーション反応時の約 4.5、3.2 V のプラトーに対応していると考えられる。これらのプラトーは、グラファイトと B/C 材料にそれぞれアニオンとカチオンがインターカレートされたことを示している。インターカレーション反応時の約 4.0 V に観察されるプラトーは、電極上への SEI の形成によるものと考えられる。

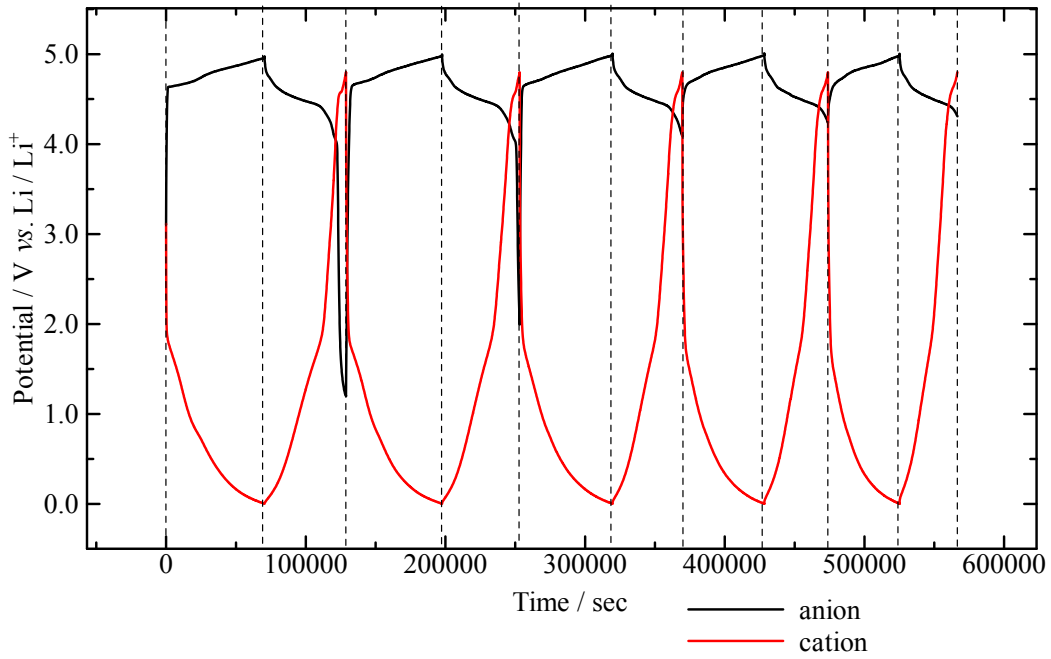


Fig. 6.8 Potential changes of dual carbon alloy cell using a combination of B/C material anode and graphite cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

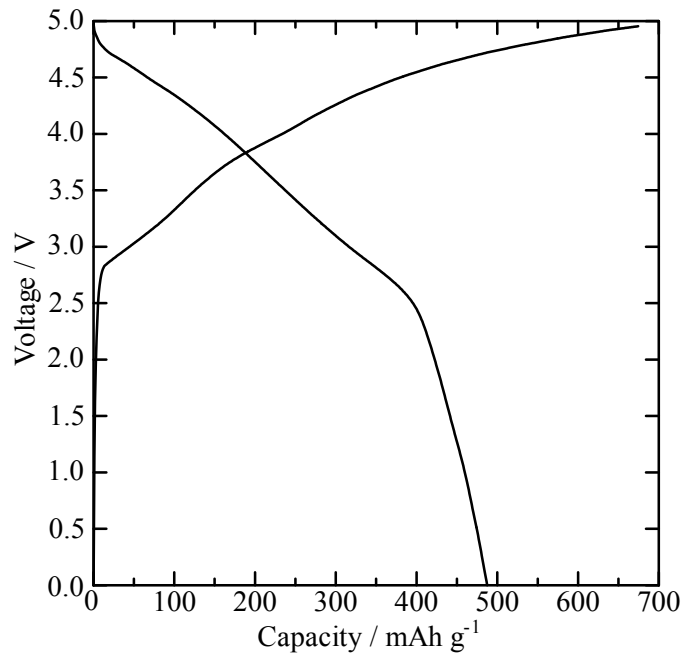


Fig. 6.9 First charge/discharge curves of dual carbon alloy cell using a combination of B/C material anode and graphite cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

Fig. 6.10 に、上記と同様の設定電位および電解液を使用して、さらに電解液中に含まれるものとは別に過剰な  $\text{LiPF}_6$  粉末をセル内に加えた B/C 材料およびグラファイトを使用したデュアルカーボンアロイセルの初回の定電流充放電曲線を示す。初回のインターカレーション反応時の曲線は、3.1、4.0、4.8 V に近い電位に 3 つのプラトーが観察された。また、デインターカレーション反応時の 4.3、3.0 V に近い電位にプラトーが観察され、インターカレーション反応時の約 4.8、3.1 V のプラトーがデインターカレーション反応時の約 4.3、3.0 V のプラトーに対応していると考えられる。これらのプラトーは  $\text{LiPF}_6$  粉末をセル内に加えていない場合と同様に、グラファイトと B/C 材料にそれぞれアニオンとカチオンがインターカレートされたことを示している。インターカレーション反応時の約 4.0 V に観察されるプラトーは、B/C/N 材料の場合と同様に SEI の形成によるものと考えられる。初回の充放電曲線については、前述の  $\text{LiPF}_6$  粉末をセル内に加えていない場合と同様、アニオンとカチオンのインターカレーション/デインターカレーションが行われていることが Fig. 6.10 で観測された。

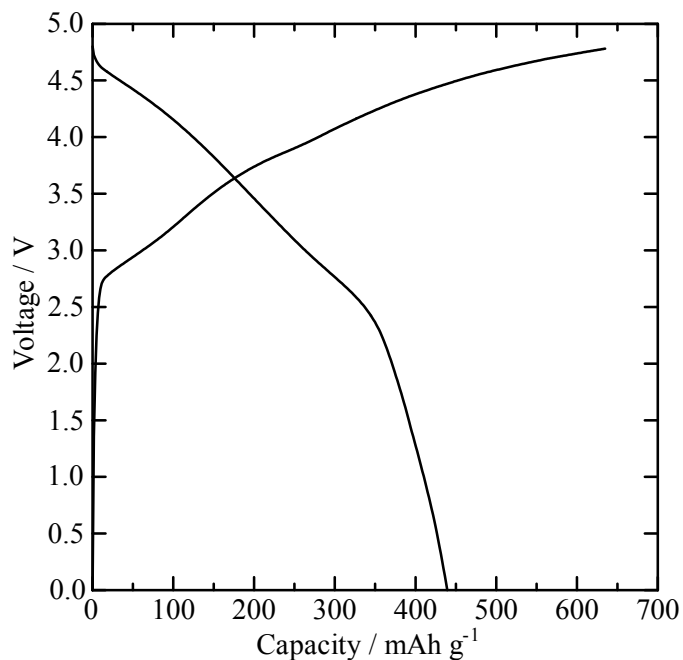


Fig. 6.10 First charge/discharge curves of dual carbon alloy cell using a combination of B/C material anode and graphite cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in electrolyte solution saturated  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  together with an additive of  $\text{LiPF}_6$  powder.

Fig. 6.11 に、1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中での B/C 材料(Li のインターカレーション)およびグラファイト(PF<sub>6</sub> のインターカレーション)を使用したデュアルカーボンアロイセルの定電流充放電容量の変化を示す。LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中の 0.003 ~ 4.8 V vs. Li/Li<sup>+</sup>の範囲で、LiPF<sub>6</sub> 粉末を加えていない場合は 336 ~ 487 mAh g<sup>-1</sup>、過剰に加えている場合は 335 ~ 438 mAh g<sup>-1</sup>の放電容量(デインターカレーション)を示した。この結果を比較した場合、充放電容量は LiPF<sub>6</sub> 粉末を加えていない場合の方が高くなる。LiPF<sub>6</sub> 粉末を過剰に加えた場合、B/C/N 材料の場合と同様に電解液中の濃度が高くなることで粘度が増して、正極と負極へのアニオンとカチオンのインターカレーションがスムーズに行なわれなため、放電容量が低くなったと考えられる。充放電のサイクルが初回から進むにつれて 5 サイクル目では LiPF<sub>6</sub> 粉末を加えていない場合の放電容量は 151 mAh g<sup>-1</sup>(= 487 - 336 mAh g<sup>-1</sup>)減少するのに対して、過剰に加えている場合は 103 mAh g<sup>-1</sup>(= 438 - 335 mAh g<sup>-1</sup>)と放電容量の減少が緩和されていることが確認できる。5 サイクル目までは LiPF<sub>6</sub> 粉末を加えていない場合の方が放電容量は比較的高いが、サイクル数を増加させて充放電を繰り返し行なった場合、LiPF<sub>6</sub> 粉末を過剰に加えている場合の方が高い充放電容量が得られると考えられる。

LiPF<sub>6</sub> 粉末を加えていない場合のデュアルカーボンアロイセルは初回および 2 サイクル目の放電容量(初回: 487 mAh g<sup>-1</sup>、2 サイクル目: 461 mAh g<sup>-1</sup>)が第 4 章の同条件で作製した B/C 材料の Li イオン二次電池負極特性の評価で得られた可逆容量(457 mAh g<sup>-1</sup>)より高い。これは設定した電位間を 0.003 ~ 3.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>から 0.003 ~ 4.8 V vs. Li/Li<sup>+</sup>へと拡大したためである。つまり 3.0 ~ 4.8 V の高電位間でも B/C 材料の層間から Li がデインターカレートされていることを示している。Fig. 6.12 および Fig. 6.13 に 0.003 ~ 4.8 V vs. Li/Li<sup>+</sup>に電位間を設定して、集電体をステンレスメッシュにした B/C 材料を作用極に、対極および参照極に Li 金属を使用した場合の定電流充放電曲線および充放電容量の変化を示す。0.003 ~ 4.8 V の広い電位間で B/C 材料の層間から Li がデインターカレートされ、631 mAh g<sup>-1</sup>と非常に高い容量が得られていることが確認された。酸化時 4.5 ~ 4.8 V 間で観測されたプラトーに関しては、電極上の SEI が分解されて生じたものではないかと推察した。還元反応時の全てのサイクルで 0.9 V 付近に電極上への SEI の形成を示すプラトーが観測されていることに加え、放電容量を充電容量で差し引いた値(約 25 mAh g<sup>-1</sup>)と酸化時 4.5 ~ 4.8 V 間で観測されたプラトーから得られた容量(約 96 mAh g<sup>-1</sup>)を足し合わせた値(25 + 96 = 121 mAh g<sup>-1</sup>)が、還元時 0.9 V 付近で観測されたプラトーから得られた容量(123 mAh g<sup>-1</sup>)とほとんど同等の値であった。



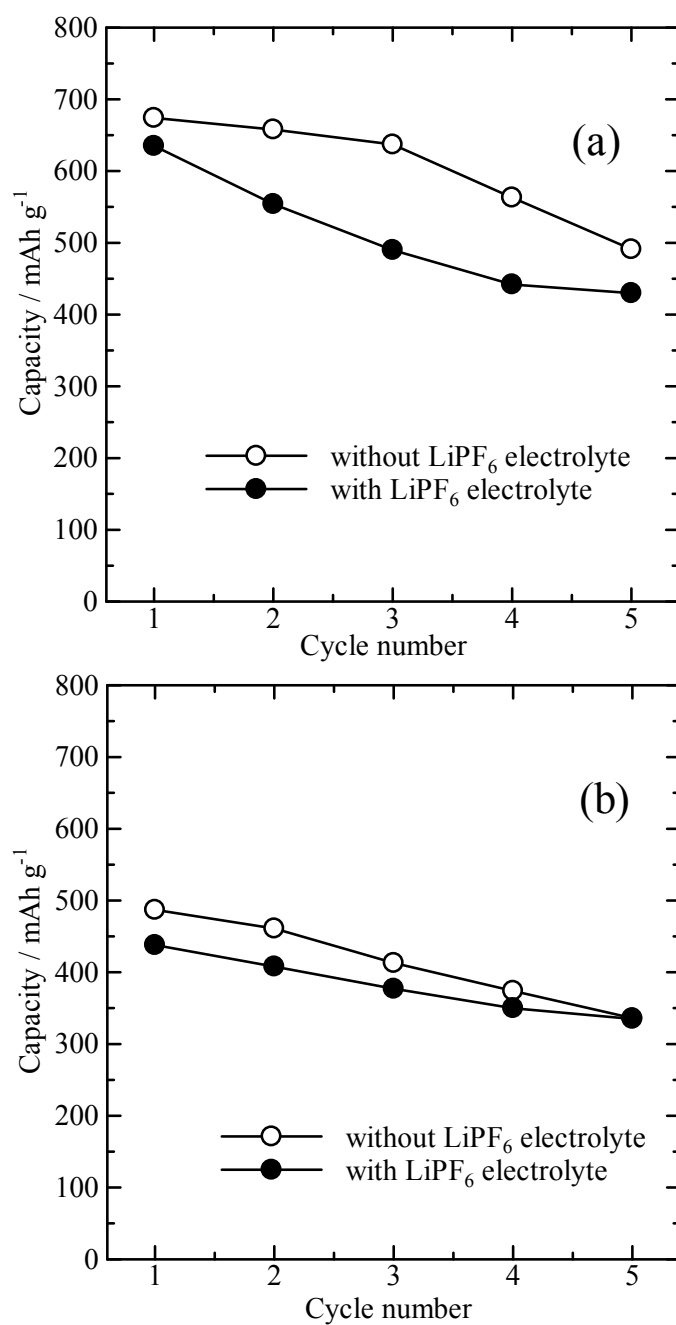


Fig. 6.11 (a) Charge (intercalation) and (b) discharge (de-intercalation) capacities of dual carbon alloy cells using a combination of B/C material anode and graphite cathode by the galvanostatic method. Current density : 100 μA cm<sup>-2</sup> in LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

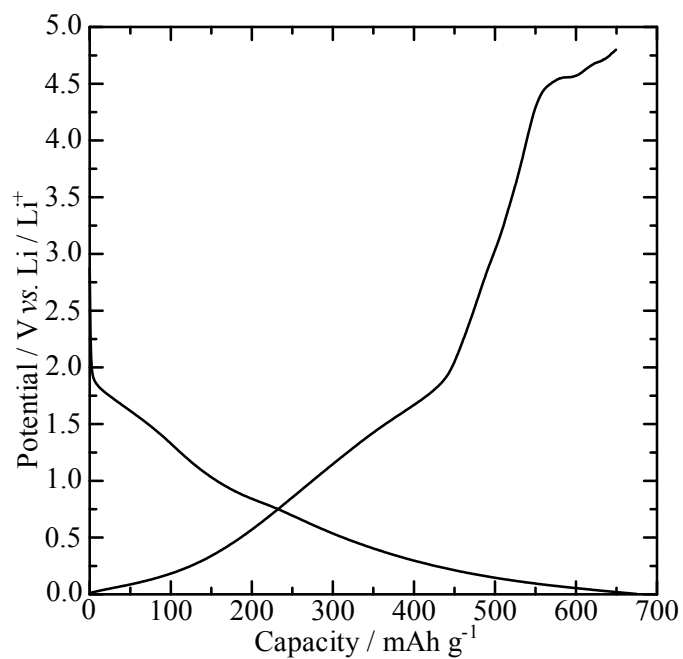


Fig. 6.12 First discharge/charge curves of B/C material by the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

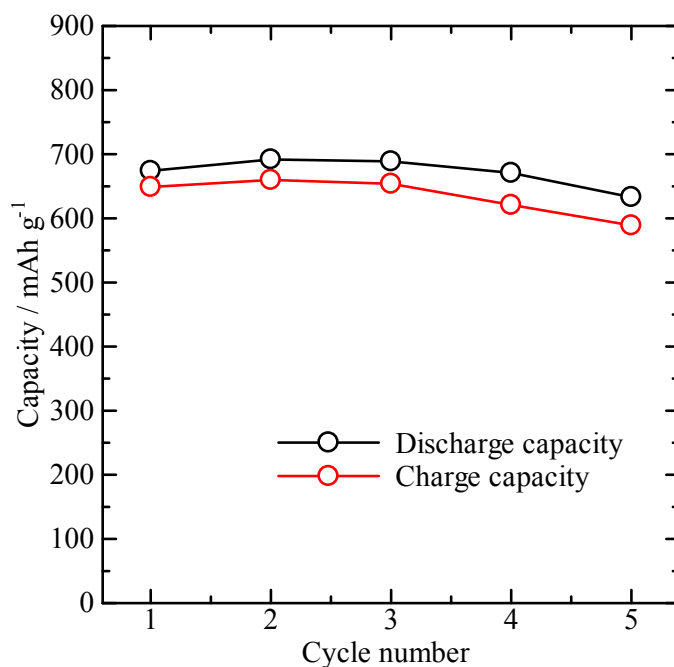


Fig. 6.13 Discharge (intercalation) and charge (de-intercalation) capacities of B/C material measured by the galvanostatic method using a current density  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

### 6.3.2.3 Na系デュアルカーボンアロイセル(グラファイト-B/C/N材料)

Fig. 6.14 に、設定電位を 0.003 ~ 4.5 V vs. Na/Na<sup>+</sup>(B/C/N 材料への Na のインターカレーション/デインターカレーションの電位に設定)にした 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中での B/C/N 材料(Na のインターカレーション)およびグラファイト(PF<sub>6</sub> のインターカレーション)の定電流充放電曲線を示す。この曲線は、B/C/N 材料およびグラファイトの電位の変化を走査時間(sec)で表したものである。

次に、Fig. 6.14 で得られたグラファイトに PF<sub>6</sub> をインターカレート/デインターカレートした時に得られる電位から B/C/N 材料に Na をインターカレート/デインターカレートした時に得られる電位を差し引き得られた値をデュアルカーボンアロイセルの電位(Voltage/ V)とした。デュアルカーボンアロイセルの定電流充放電曲線を Fig. 6.15 に示す。Fig. 6.15 より初回のインターカレーション反応時の曲線は、3つのプラトーで構成されている。インターカレーション反応時の 3.8、4.1、そして 4.7 V に近い電位にプラトーが観察された。また、デインターカレーション反応時の 4.2、3.5 V に近い電位にプラトーが観察され、これがインターカレーション反応時の約 4.7、3.8 V のプラトーがデインターカレーション時の約 4.2、3.5 V のプラトーに対応していると考えられる。これらのプラトーは、グラファイトと B/C/N 材料にそれぞれアニオンとカチオンがインターカレートされたことを示している。インターカレーション時の約 4.1 V に観察されるプラトーは、電極上への SEI の形成によるものと考えられる。

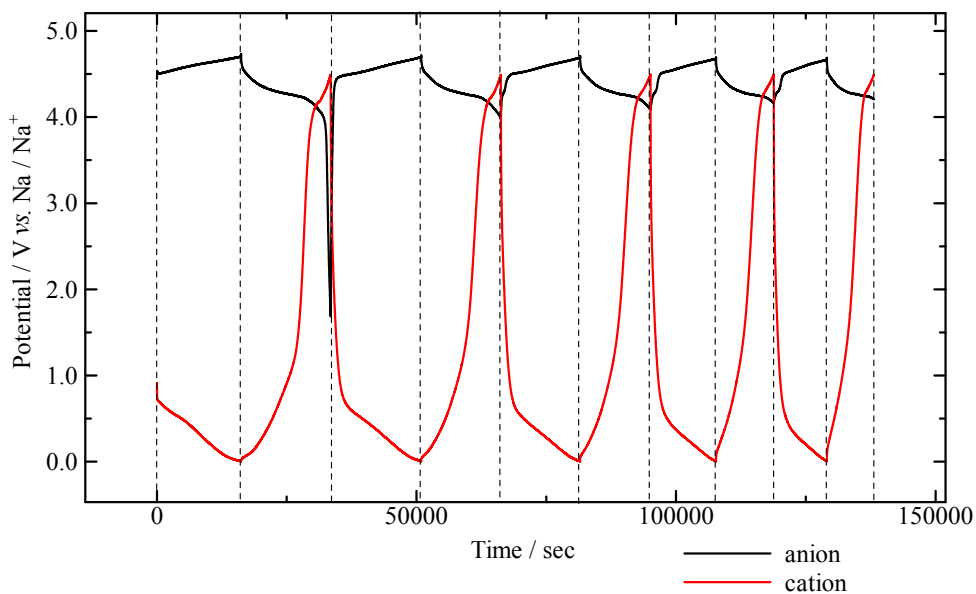


Fig. 6.14 Potential changes of dual carbon alloy cell using a combination of B/C/N material anode and graphite cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M- $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ .

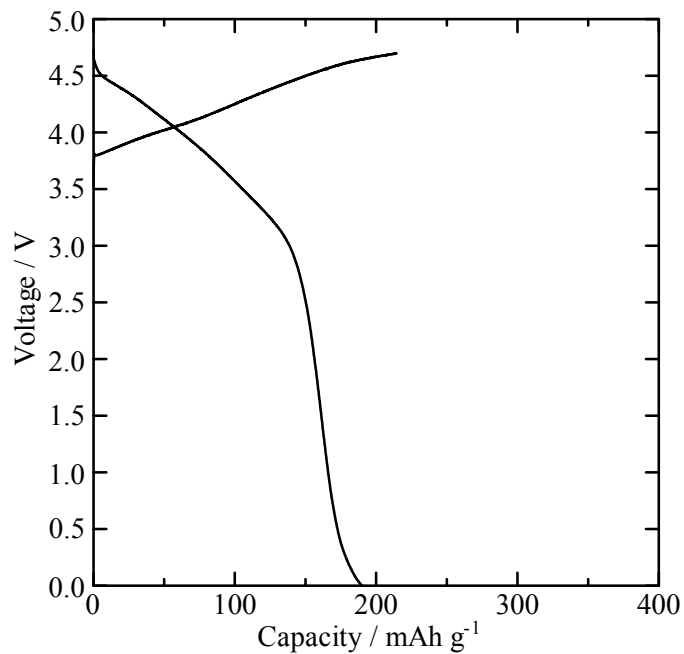


Fig. 6.15 First charge/discharge curves of dual carbon alloy cell using a combination of B/C/N material anode and graphite cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M- $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ .

Fig. 6.16 に、上記と同様の条件で、さらに電解液中に含まれるものとは別に  $\text{NaPF}_6$  粉末をセル内に溶解度以上に加えた B/C/N 材料(Na のインターカレーション)およびグラファイト ( $\text{PF}_6$  のインターカレーション)を使用したデュアルカーボンアロイセルの初回の定電流充放電曲線を示す。初回のインターカレーション反応時の曲線は、3.8、4.1、4.7 V に近い電位に 3 つのプラトーが観察された。また、デインターカレーション反応時の 4.2、3.4 V に近い電位にプラトーが観察され、これがインターカレーション反応時の約 4.7、3.8 V のプラトーがデインターカレーション時の約 4.2、3.4 V のプラトーに対応していると考えられる。これらのプラトーは、グラファイトと B/C/N 材料にそれぞれアニオンとカチオンがインターカレートされたことを示している。インターカレーション時の約 4.0 V に観察されるプラトーは、電極上への SEI の形成によるものと考えられる。初回の充放電曲線については、前述の電解質の粉末をセル内に加えていない場合と同様にアニオンとカチオンのインターカレーション/デインターカレーションが行なわれていることが Fig. 6.16 で観測された。

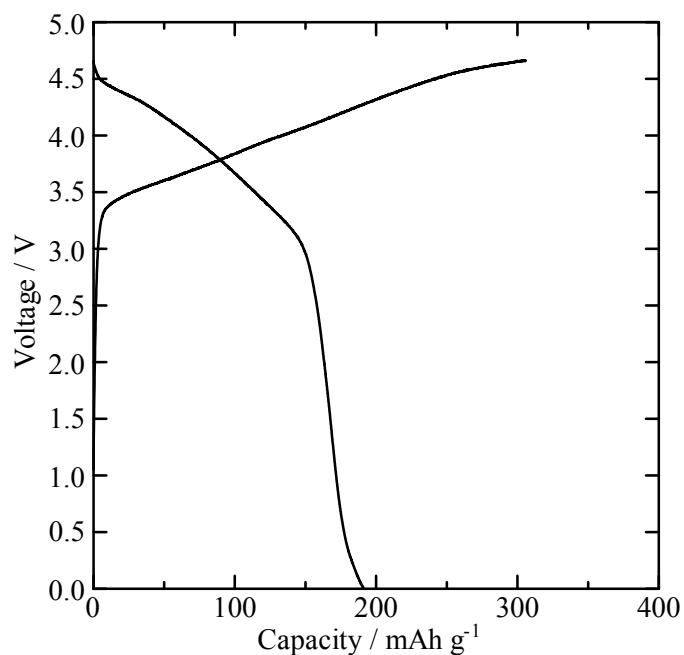


Fig. 6.16 First charge/discharge curves of dual carbon alloy cell using a combination of B/C/N material anode and graphite cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in electrolyte solution saturated  $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  together with an additive of  $\text{NaPF}_6$  powder.

Fig. 6.17 は、B/C/N 材料(Na のインターカレーション)およびグラファイト(PF<sub>6</sub> のインターカレーション)を使用したデュアルカーボンアロイセルの充電(インターカレーション)と放電(デインターカレーション)の容量の変化を示している。NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中の 0.003 ~ 4.5 V vs. Na/Na<sup>+</sup> の範囲で、NaPF<sub>6</sub> 粉末をセル内に加えていない場合は 96 ~ 190 mAh g<sup>-1</sup>、過剰に加えている場合は 102 ~ 191 mAh g<sup>-1</sup> の放電容量を(デインターカレーション)を示した。この結果を比較した場合、各サイクルの充放電容量および容量の変化は NaPF<sub>6</sub> 粉末有無に関わらずほとんど変化がなかった。これは供給するイオンが電解液中に含まれる電解質で十分であるため、ほとんど変化がなかった可能性がある。供給するイオンが電解液中に含まれる電解質で十分であるにも関わらず、サイクルが進むごとに容量が減少していくことについての詳細は不明であるが、Fig. 6.15 および Fig. 6.16 より 4.5 V 以上の電位で B/C/N 材料に Na がインターカレーションされていることが示されており、これは B/C/N 材料の表面に Na が一部析出したためと考えられる。定電流充放電測定を行なった後に評価セルを解体して電極材の表面を観察すると、B/C/N および B/C 材料は Na 金属が析出されていることを確認した。

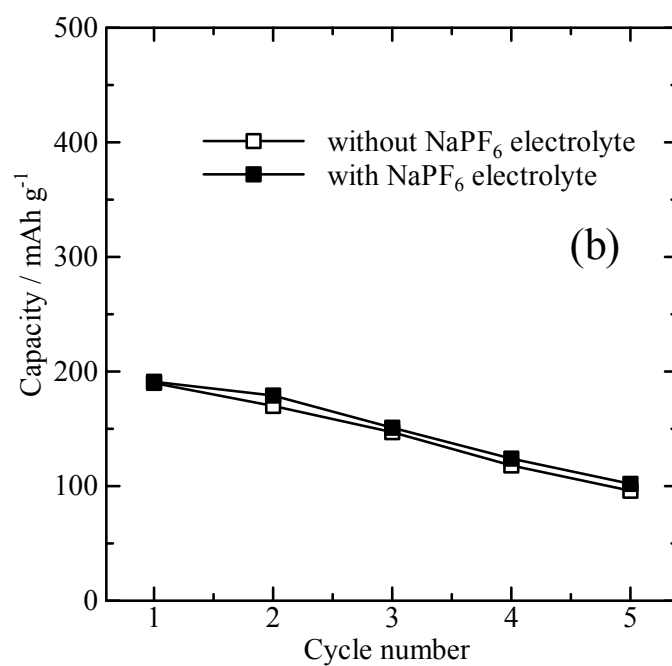
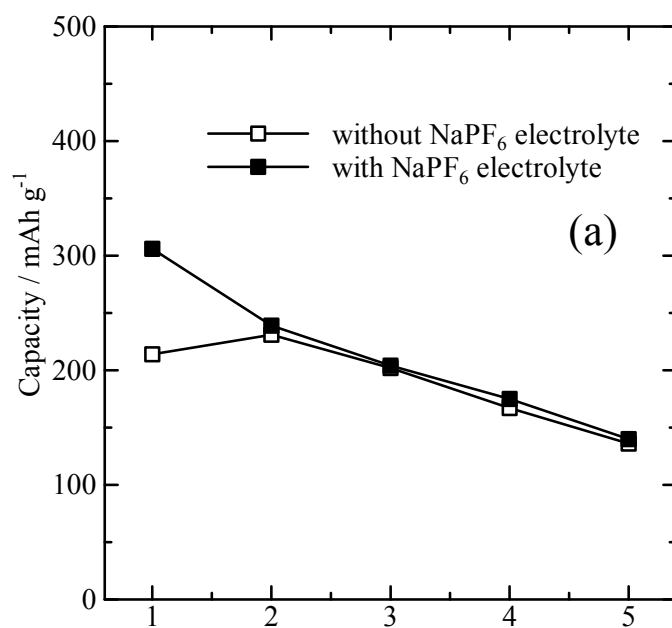


Fig. 6.17 (a) Charge (intercalation) and (b) discharge (de-intercalation) capacities of dual carbon alloy cells using a combination of B/C/N material anode and graphite cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

#### 6.3.2.4 Na系デュアルカーボンアロイセル(グラファイト-B/C材料)

Fig. 6.18 に、設定電位を 0.003 ~ 4.5 V vs. Na/Na<sup>+</sup>(B/C 材料への Na のインターカレーション/デインターカレーションの電位に設定)にした 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中での B/C 材料 (Na のインターカレーション)およびグラファイト(PF<sub>6</sub> のインターカレーション)の定電流充放電曲線を示す。この曲線は、B/C 材料およびグラファイトの電位の変化を走査時間(sec) で表したものである。

次に、Fig. 6.18 で得られたグラファイトに PF<sub>6</sub> をインターカレート/デインターカレートした時に得られる電位から B/C 材料に Na をインターカレート/デインターカレートした時に得られる電位を差し引き得られた値をデュアルカーボンアロイセルの電位(Voltage/ V)とした。デュアルカーボンアロイセルの定電流充放電曲線を Fig. 6.19 に示す。初回のインターカレーション反応時の曲線は、3 つのプラトーで構成されている。インターカレーション反応時の 3.2、4.1、そして 4.8 V に近い電位にプラトーが観察された。また、デインターカレーション反応時の 4.1、3.1、0.2 V に近い電位にプラトーが観察され、これがインターカレーション反応時の約 4.8、3.2 V のプラトーがデインターカレーション反応時の約 4.1、3.1 V のプラトーに対応していると考えられる。これらのプラトーは、グラファイトと B/C 材料にそれぞれアニオンとカチオンがインターカレートされたことを示している。B/C 材料への Na のインターカレーション反応時の電位が 4.5 V を大きく上回っていることが示されており、これは B/C 材料の表面に Na が一部析出されている可能性がある。インターカレーション反応時の約 4.1 V に観察されるプラトーは、電極上への SEI の形成によるものと考えられる。また、デインターカレーション反応時の約 0.2 V に観察されたプラトーは SEI の形成の際にインターカレートされた Na が B/C 材料の層間からデインターカレートされたためと考えた。



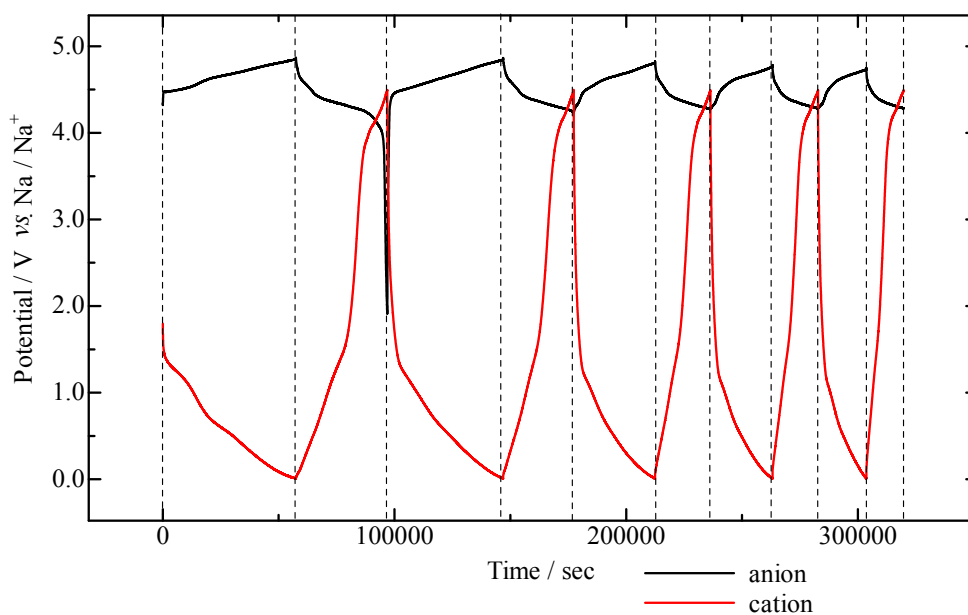


Fig. 6.18 Potential changes of dual carbon alloy cell using a combination of B/C material anode and graphite cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M- $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ .

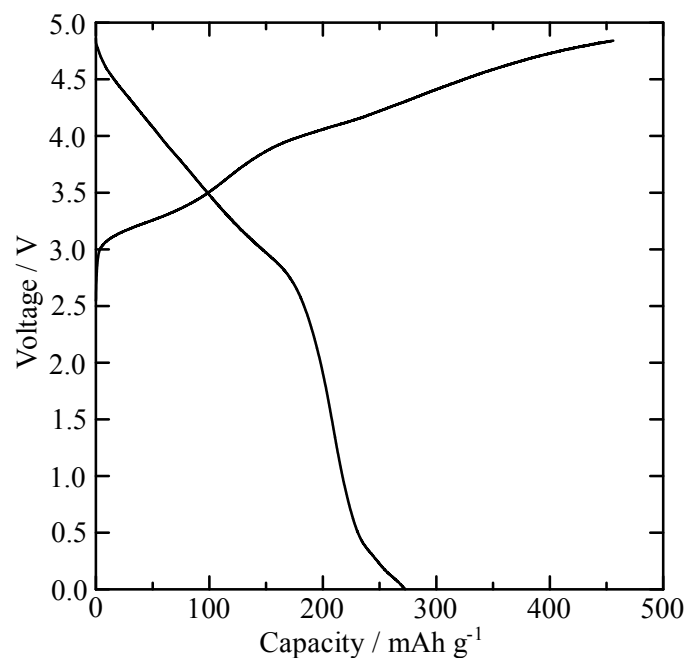


Fig. 6.19 First charge/discharge curves of dual carbon alloy cell using a combination of B/C material anode and graphite cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M- $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ .

Fig. 6.20 は、B/C 材料(Na のインターカレーション)およびグラファイト(PF<sub>6</sub> のインターカレーション)を使用したデュアルカーボンアロイセルの充電(インターカレーション)と放電(デインターカレーション)の容量の変化を示している。1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中の 0.003 ~ 4.5 V vs. Na/Na<sup>+</sup> の範囲で、106 ~ 272 mAh g<sup>-1</sup> の放電容量(デインターカレーション)を示した。B/C 材料も B/C/N 材料の場合と同様に充放電のサイクルが進むにつれて充放電容量の減少が大きかった。これは、Fig. 6.19 より B/C 材料への Na のインターカレーション反応時の電位が 4.5 V を大きく上回っていることが示されていることから、B/C 材料の表面に Na が一部析出したためと考えられる。定電流充放電測定を行なった後に評価セルを解体して電極材を観察すると、B/C 材料の表面に Na 金属が析出されていることを確認した。また、NaPF<sub>6</sub> 粉末を加えて B/C 材料およびグラファイトを使用したデュアルカーボンアロイセルの負極特性を評価しても大きな変化は見られなかった。

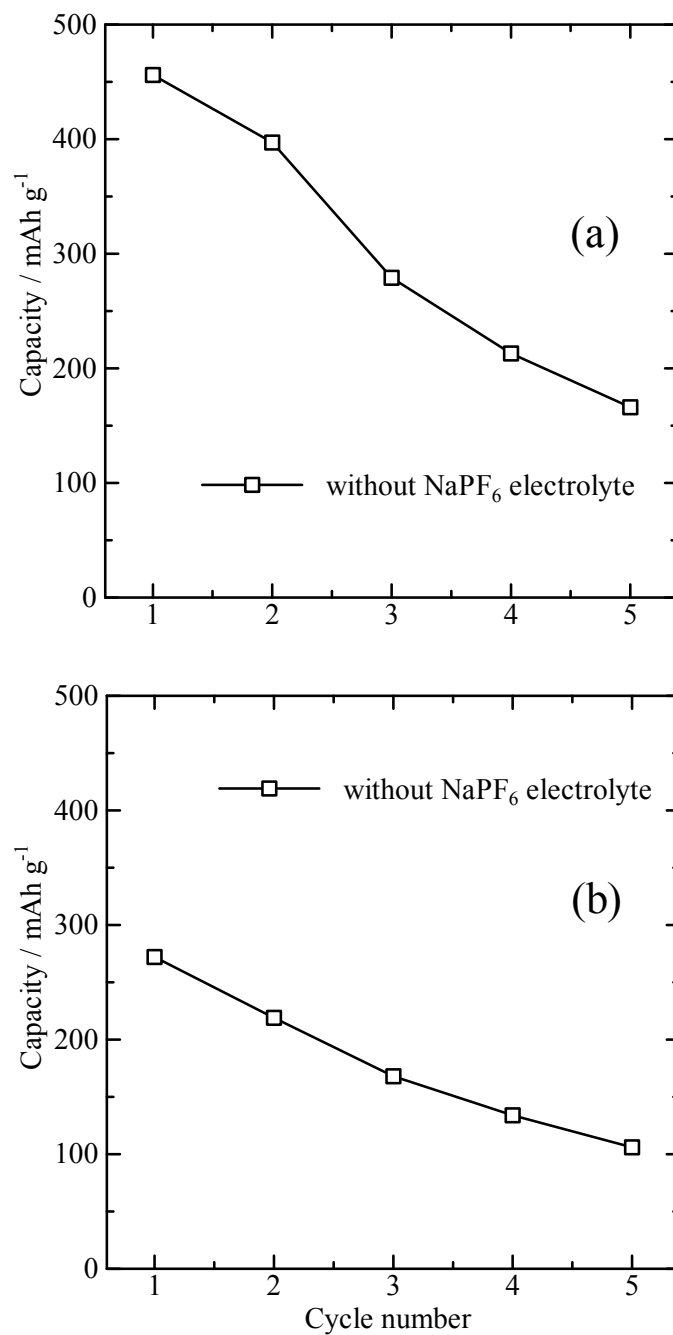


Fig. 6.20 (a) Charge (intercalation) and (b) discharge (de-intercalation) capacities of dual carbon alloy cell using a combination of B/C material anode and graphite cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

### 6.3.2.5 LiおよびNa系デュアルカーボンセル

比較として Fig. 6.21 に設定電位を 0.003 ~ 4.8 V vs. Li/Li<sup>+</sup>(グラファイトへの Li のインターカレーション/デインターカレーションの電位に設定)にした 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中での正極と負極にグラファイトを使用したデュアルカーボンセルの定電流充放電曲線を示す。初回のインターカレーション反応時の曲線は、比較的小さなプラトーを持っている 2 つの部分で構成されている。インターカレーション反応時の 4.1、そして 4.8 V に近い電位にプラトーが観察された。また、デインターカレーション反応時の 4.3 V に近い電位にプラトーが観察され、これがインターカレーション反応時の約 4.8 V のプラトーがデインターカレーション反応時の約 4.3 V のプラトーに対応していると考えられる。これらのプラトーが、グラファイトにそれぞれアニオンとカチオンがインターカレートされたことを示している。インターカレーション反応時の約 4.1 V に観察されるプラトーは、電極上への SEI の形成によるものと考えられる。

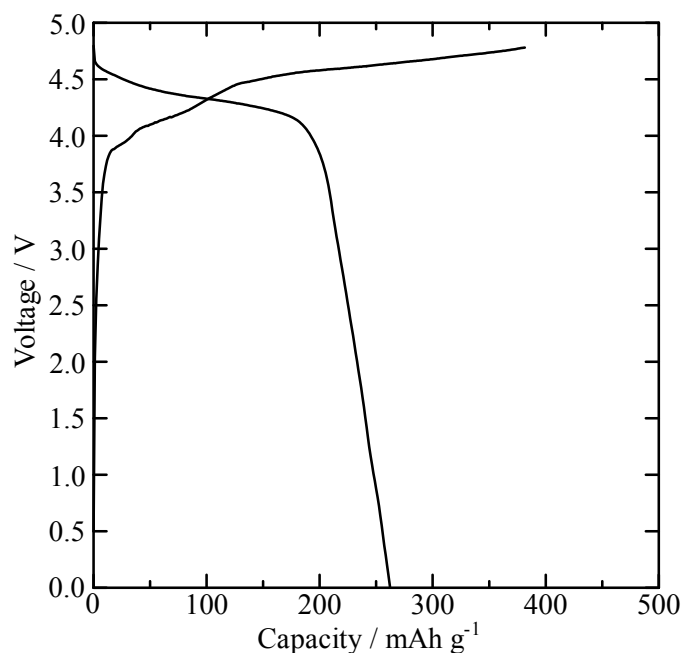


Fig. 6.21 First charge/discharge curves of dual carbon cell using a combination of graphite anode and cathode by the galvanostatic method. Current density : 100  $\mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

Fig. 6.22 に、上記と同様の設定電位および電解液を使用して、さらに電解液中に含まれるものとは別に過剰に  $\text{NaPF}_6$  粉末をセル内に加え、正極と負極にグラファイトを使用したデュアルカーボンセルの初回の定電流充放電曲線を示す。初回のインターカレーション反応時の曲線は、4.2、4.8 V に近い電位に 2 つのプラトーが観察された。また、デインターカレーション反応時の 4.2、2.5 V に近い電位にプラトーが観察され、これがインターカレーション反応時の約 4.8 V のプラトーがデインターカレーション反応時の約 4.2 V のプラトーに対応していると考えられる。これらのプラトーが、グラファイトにそれぞれアニオンとカチオンがインターカレートされたことを示している。インターカレーション反応時の約 4.2 V に観察されるプラトーは、電極上の SEI の形成によるものと考えられる。しかし、電解液の濃度が非常に高く、インターカレーション/デインターカレーションが安定して行なわれないためか不明瞭なプラトーがいくつかあるが詳細は不明である。

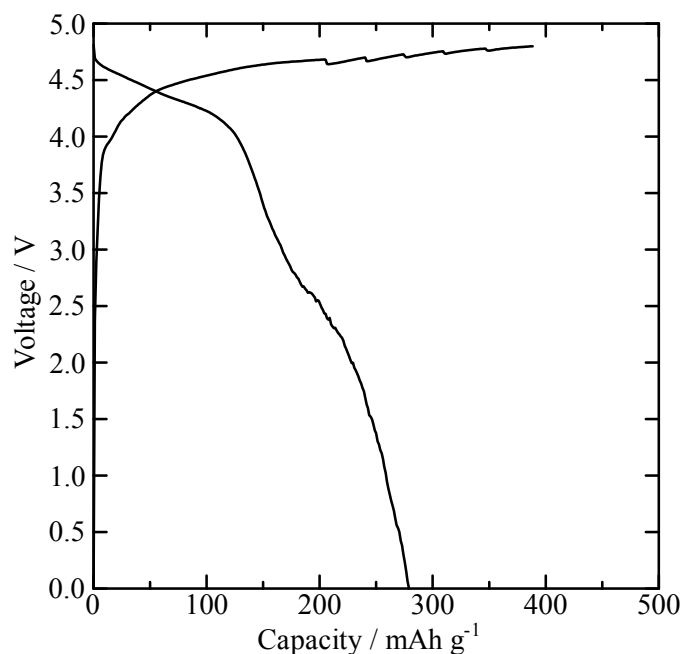


Fig. 6.22 First charge/discharge curves of dual carbon cell using a combination of graphite anode and cathode by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in electrolyte solution saturated  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  together with an additive of  $\text{LiPF}_6$  powder.

Fig. 6.23 に、設定電位を 0.003 ~ 4.5 V vs. Na/Na<sup>+</sup>(グラファイトへの Na のインターカレーション/デインターカレーションの電位に設定)にした 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中での正極と負極にグラファイトを使用したデュアルカーボンセルの定電流充放電曲線を示す。初回のインターカレーション反応時の曲線は、プラトーが確認されるがグラファイトに Na がほとんどインターカレートされないため容量が非常に低いことがこの充放電曲線からもわかる。

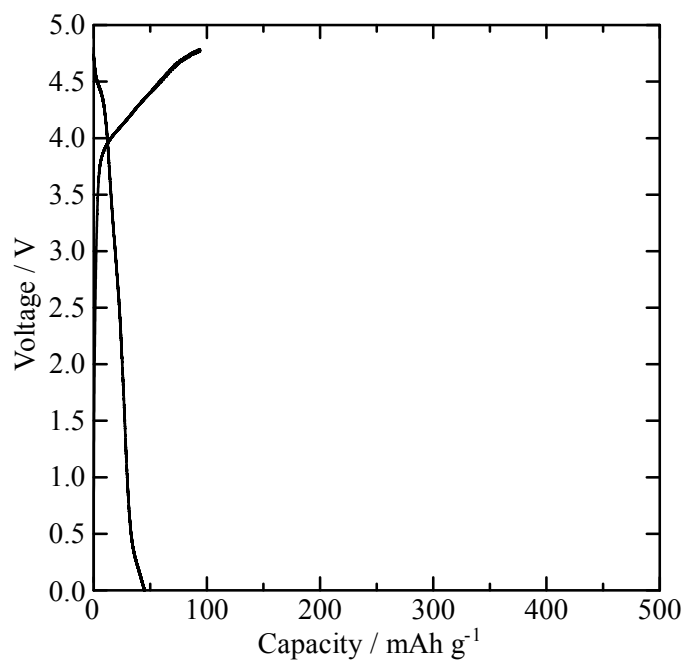


Fig. 6.23 First charge/discharge curves of dual carbon cell using a combination of graphite anode and cathode by the galvanostatic method. Current density : 100  $\mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC.

### 6.3.2.6 デュアルカーボンアロイセルとデュアルカーボンセルの容量比較

Fig. 6.24 に、1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中での B/C/N 材料、B/C 材料およびグラファイト (Li のインターカレーション) を負極、グラファイト (PF<sub>6</sub> のインターカレーション) を正極に使用したデュアルカーボンアロイおよびデュアルカーボンセルの定電流充放電容量の変化をまとめた図を示す。LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中の 0.003 ~ 4.8 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の範囲で、B/C/N 材料は 231 ~ 310 mAh g<sup>-1</sup>、B/C 材料は 336 ~ 487 mAh g<sup>-1</sup>、グラファイトは 152 ~ 262 mAh g<sup>-1</sup> の放電容量(デインターカレーション)を示した。これらの材料を比較した場合、充放電容量は高いものから順に B/C 材料 > B/C/N 材料 > グラファイトとなる。この場合、第 4 章の単極で比較した場合と充放電容量が異なっているのは、電位幅の違いが影響している。本章では、B/C/N 材料も B/C 材料と同様にインターカレート/デインターカレートさせる電位間を 0.003 ~ 4.8 V vs. Li/Li<sup>+</sup> と非常に広い範囲でとっている。3.0 ~ 4.8 V 間で B/C/N および B/C 材料は、グラファイトよりカチオンが多くインターカレート/デインターカレートされていると考えられる。これは第 4 章および第 5 章と同様に B/C/N および B/C 材料内の電子不足であるホウ素の影響によって容量を増加させる可能性がある。B/C/N 材料の場合は B/C 材料より容量が低いが、これは材料内の窒素がホウ素の役割を打ち消している可能性がある。組み合わせたデュアルカーボンアロイおよびデュアルカーボンセルは、電解液中のアニオンとカチオンがそれぞれ正と負でインターカレート/デインターカレートされているため、充放電を繰り返すと電解液中の濃度が減少して、充放電容量の減少が顕著に現れていることが観測される。

Fig. 6.25 は、1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中での B/C/N および B/C 材料、グラファイト (Na のインターカレーション) を負極、グラファイト (PF<sub>6</sub> のインターカレーション) を正極に使用したデュアルカーボンアロイおよびデュアルカーボンセルの定電流充放電容量の変化をまとめた図を示す。NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中の 0.003 ~ 4.5 V vs. Na/Na<sup>+</sup> の範囲で、B/C/N 材料は 96 ~ 190 mAh g<sup>-1</sup>、B/C 材料は 106 ~ 272 mAh g<sup>-1</sup>、グラファイトは 34 ~ 45 mAh g<sup>-1</sup> の放電容量(デインターカレーション)を示した。これらの材料を比較すると第 5 章の単極で比較した場合と同様に、充放電容量は高いものから順に B/C 材料 > B/C/N 材料 > グラファイトとなり、充放電を繰り返すと充放電容量の減少が顕著に現れていることが観測される。B/C/N および B/C 材料はグラファイトよりも高い充放電容量が得られた。この結果は、B/C/N および B/C 材料内のホウ素が Na<sup>+</sup> イオンのインターカレーションを可能にして、Li 以外のデュアルカーボンアロイセルの研究開発が可能であることを示唆している。

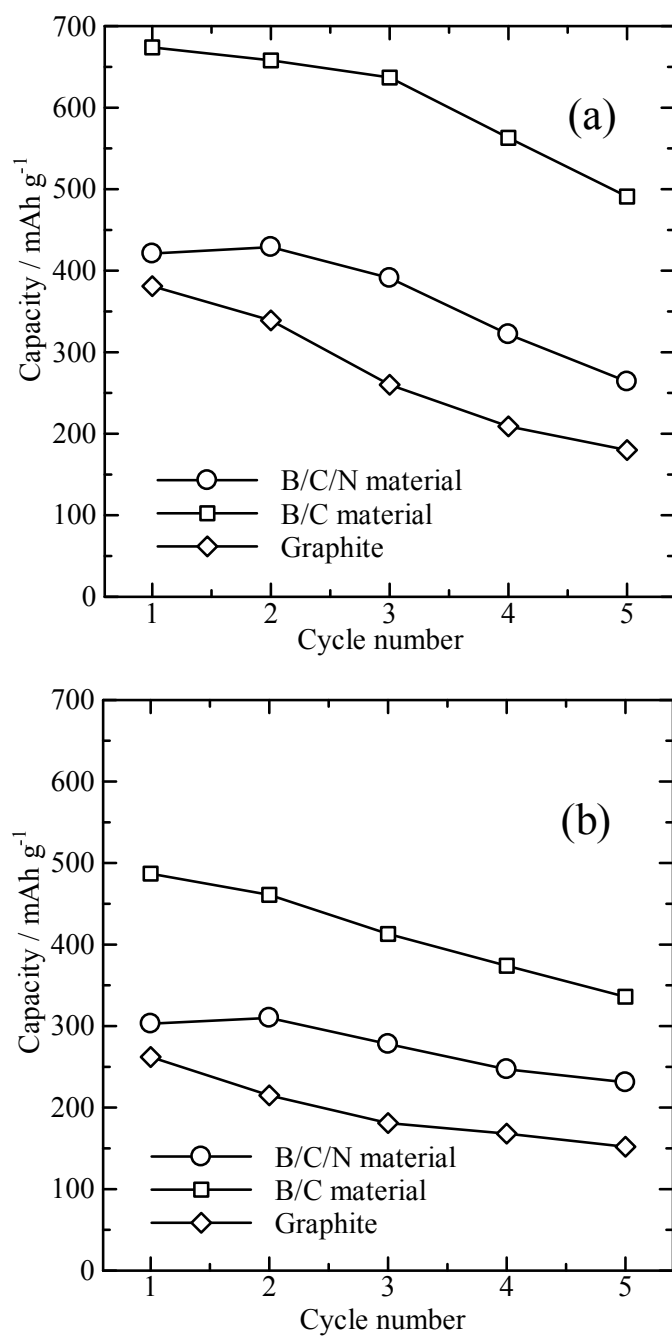


Fig. 6.24 (a) Charge (intercalation) and (b) discharge (de-intercalation) capacities of dual carbon alloy and dual carbon cells by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in 1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC.



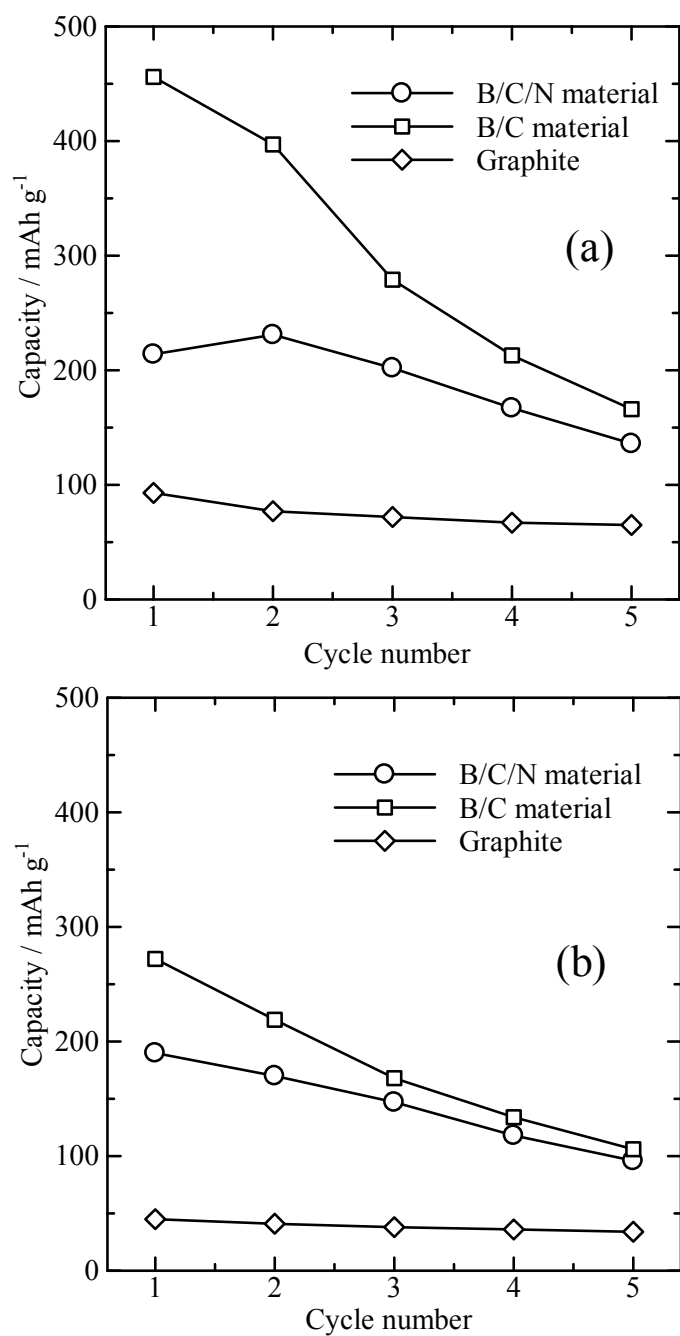


Fig. 6.25 (a) Charge (intercalation) and (b) discharge (de-intercalation) capacities of dual carbon alloy and dual carbon cells by the galvanostatic method. Current density :  $100 \mu\text{A cm}^{-2}$  in  $1 \text{ M-NaPF}_6/\text{EC+DEC}$ .

## 6.4 結論

グラファイトへの  $\text{PF}_6$  のインターカレーション/デインターカレーションについて、1 M- $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  および 1 M- $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  電解液中のそれぞれ 3.5 ~ 5.0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , 3.2 ~ 4.7 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$  の範囲で  $\text{PF}_6$  がグラファイトに電気化学的にインターカレート/デインターカレートされていることが示唆され、両方ともに  $23 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電容量が得られた。

正極にグラファイト、負極に B/C/N 材料を使用して、これら 2 つを組み合わせたデュアルカーボンアロイセルの負極特性を評価した結果、1 M- $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  電解液中の 0.003 ~ 4.8 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  の範囲で  $231 \sim 310 \text{ mAh g}^{-1}$  の、1 M- $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  電解液中の 0.003 ~ 4.5 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$  の範囲で  $96 \sim 190 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電容量を示した。組み合わせたデュアルカーボンアロイセルは電解液中のアニオンとカチオンがそれぞれ正と負でインターカレート/デインターカレートされているため、充放電を繰り返すと電解液中の濃度が減少して容量が減少していった。その解決策として、電解液とは別に  $\text{LiPF}_6$  あるいは  $\text{NaPF}_6$  の粉末をデュアルカーボンアロイセルの中に加えて特性評価を行なった結果、 $\text{LiPF}_6$  粉末をセル内に加えた  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  電解液中の 0.003 ~ 4.8 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  の範囲で充放電を繰り返し行なうと、充放電にともなう容量の減少が緩和された。

正極にグラファイト、負極に B/C 材料を使用して、これら 2 つを組み合わせたデュアルカーボンアロイセルの負極特性を評価した結果、1 M- $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  電解液中の 0.003 ~ 4.8 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  の範囲で  $336 \sim 487 \text{ mAh g}^{-1}$ 、1 M- $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  電解液中の 0.003 ~ 4.5 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$  の範囲で  $106 \sim 272 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電容量を示した。さらに、電解液とは別に  $\text{LiPF}_6$  あるいは  $\text{NaPF}_6$  の粉末をデュアルカーボンアロイセルの中に加えて特性評価を行なった結果、B/C/N 材料を負極に使用した場合と同様に、 $\text{LiPF}_6$  粉末をセル内に加えた  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  電解液中の 0.003 ~ 4.8 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  の範囲で充放電を繰り返し行なうと、充放電にともなう容量の減少が緩和された。

正極にグラファイト、負極に B/C/N 材料、B/C 材料あるいはグラファイトを使用して、これら 2 つを組み合わせたデュアルカーボンアロイセル、デュアルカーボンセルの負極特性を比較した。1 M- $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  電解液中の 0.003 ~ 4.8 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  の範囲で比較すると、定電流充放電結果から、容量の高いものから順に B/C 材料 > B/C/N 材料 > グラファイトとなった。この場合、第 4 章の単極で比較した場合と異なっているのは、電位幅の違いが影響している。一方、1 M- $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  電解液中の 0.003 ~ 4.5 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$  の範囲で比較すると第 5 章の単極で比較した場合と同じで B/C 材料 > B/C/N 材料 > グラファイトの順となった。これは、B/C/N および B/C 材料内のホウ素が  $\text{Na}^+$  イオンのインターカレーションを可能にしたことを明確に示している。

以上の結果から、B/C/N および B/C 材料をグラファイトの代わりに負極に使用することで高い容量が得られることから、B/C/N および B/C 材料がデュアルカーボンアロイセルの負極として使用できると判断した。B/C/N および B/C 材料をデュアルカーボンアロイセルの負極として使用する場合、作製条件を通して材料の組成や結晶性を調整することで良い性能を引き出せる可能性がある。

## 総括

CVD法で作製したB/C/NおよびB/C材料のLiおよびNaイオン二次電池負極特性の評価および応用を目的として、LiおよびNaのインターカレーションが起こる電位、可逆容量、層間化合物のステージ構造を評価して、グラファイト、ハードカーボン、低結晶性カーボンおよびC/N材料の場合と比較した。さらに、グラファイトを正極、B/C/NおよびB/C材料を負極とし、これらを組み合わせたデュアルカーボンアロイセルを作製して、正極と負極共にグラファイトを使用したデュアルカーボンセルの電気化学特性と比較した。

B/C/N材料のホウ素の含有量は高いものから順に作製温度  $2070\text{ K} > 1770\text{ K} > 1470\text{ K}$ 、B/C材料は  $1170\text{ K} = 1270\text{ K} > 1370\text{ K} > 1470\text{ K} > 1570\text{ K}$  となり、B/C/NおよびB/C材料を比較するとB/C/N材料 > B/C材料となった。B/C/NおよびB/C材料のホウ素の含有量の差については、B/C/N材料の窒素が層状構造内のホウ素原子を捕捉する原子として機能しているためであると推察した。B/C/N材料の結晶性は比較すると  $1770\text{ K} > 1470\text{ K}$  となり、一方B/C材料の結晶性は作製温度による大きな変化は見られなかった。しかしながら、B/C/N材料、B/C材料、低結晶性カーボンおよびC/N材料で比較すると結晶性の良好なものから順にB/C材料 > B/C/N材料 > 低結晶性カーボン > C/N材料となった。以上のことから、ホウ素が材料の結晶性を向上させる役割を示している反面、窒素が材料の結晶性を低下させる役割を示していると推察した。

B/C/NおよびB/C材料のLiイオン二次電池負極特性を評価した結果、これらの材料がグラファイト、低結晶性カーボンおよびC/N材料より高い電位からLiが電気化学的にインターカレートされたことが判明した。この結果は、B/C/NおよびB/C材料の伝導帯が低エネルギー側にあることから、電子不足であるホウ素がより高い電位からLiとの電荷移動を起こしたことに起因していると推察した。この結果、Li(Li金属の析出)の酸化還元電位以上の電位で充放電(インターカレーション/デインターカレーション)が起こり、可逆容量を増加させたと考えられる。

次に、 $1\text{ M-LiPF}_6/\text{EC+DEC}$  電解液中の  $0.003 \sim 3.0\text{ V vs. Li/Li}^+$  の範囲で定電流充放電測定を行なった。グラファイトの可逆容量( $347\text{ mAh g}^{-1}$ )に対して、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の  $1770\text{ K}$  の温度で作製されたB/C/N材料は  $333\text{ mAh g}^{-1}$ 、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3$  の  $1170\text{ K}$  の温度で作製されたB/C材料は  $516\text{ mAh g}^{-1}$  の高い可逆容量が得られた。モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 4 : 3$  の  $1170\text{ K}$  の温度で作製されたB/C材料は、充放電を100サイクル繰り返し行なうと全てのサイクルで約  $450\text{ mAh g}^{-1}$  の高い充放電容量が得られ、サイクル特性に優れた材料であることが示された。CCCV法で  $0.003\text{ V vs. Li/Li}^+$  の電位に固定してLiのインターカレーションを行なうと、B/C/NおよびB/C材料はグラファイトと同様に、第1ステージの化合物が

得られた。さらに、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の 1770 K の温度で作製して、HF 処理した B/C/N 材料の可逆容量は  $365 \text{ mAh g}^{-1}$  となり、HF で処理する前の B/C/N 材料の可逆容量 ( $333 \text{ mAh g}^{-1}$ ) より高い値を示した。この結果については、B/C/N 材料に対して、HF 処理したことで材料内のホウ素が一部除去されグラファイト層に穴ができ、B/C/N 層の基底面の穴を通して Li の挿入が可能になったと考えられる。以上のことから、B/C/N および B/C 材料は Li イオン二次電池の新たな負極の候補となり得ると判断される。

B/C/N および B/C 材料を負極とした Na の電気化学特性を評価した結果、これらの材料がグラファイト、ハードカーボン、低結晶性カーボンおよび C/N 材料より高い電位から Na が電気化学的にインターカレートされたことが判明した。この結果は、B/C/N および B/C 材料がグラファイトや低結晶性カーボンよりも高い電子親和力を有するため、大きなイオン化ポテンシャルを有する Na をグラファイトや低結晶性カーボンと比べてより容易に B/C/N および B/C 材料に可逆的にインターカレートできたためと推察した。B/C/N および B/C 材料に Na を電気化学的にインターカレートさせることに成功したのは本研究が初めてである。

次に、1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中の 0.003 ~ 2.7 V vs. Na/Na<sup>+</sup> の範囲で定電流充放電測定を行なった。ハードカーボンの可逆容量 ( $212 \text{ mAh g}^{-1}$ ) に対して、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の 1770 K の温度で作製された B/C/N 材料は  $190 \text{ mAh g}^{-1}$ 、モル比  $\text{BCl}_3 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 3$  の 1270 K の温度で作製された B/C 材料は  $238 \text{ mAh g}^{-1}$  の可逆容量が得られた。ハードカーボンとモル比  $\text{BCl}_3 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$  の 1770 K の温度で作製された B/C/N 材料の充放電容量を 1 ~ 100 サイクルを通して比較すると、1 ~ 20 サイクルまではハードカーボンの充放電容量が大きい、それ以降の 20 ~ 100 サイクルでは B/C/N 材料の方が高い充放電容量が得られ、B/C/N 材料がサイクル特性に優れた材料であることが示された。炭素結晶間のナノポアに Na が挿入されるハードカーボンと比較して、B/C/N および B/C 材料は層間に Na が可逆的にインターカレートされ、途中と最終段階でステージ構造を形成しながら進行して、途中の段階では第 2 ステージ、最終段階では第 1 ステージの層間化合物を形成することが分かり、Na 金属の析出が起こりにくいことから安全性の面で優位であると考えられる。以上より、B/C/N および B/C 材料は Na イオン二次電池の新たな負極の候補として適用できる可能性を見出した。

正極にグラファイト、負極に B/C/N 材料、B/C 材料あるいはグラファイトを使用して、これら 2 つを組み合わせたデュアルカーボンアロイセル、デュアルカーボンセルの負極特性評価を行なった結果、1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中の 0.003 ~ 4.8 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の範囲で比較すると定電流充放電測定より容量の高い順に B/C 材料 > B/C/N 材料 > グラファイトとなった。この場合、第 4 章の単極で比較した場合と異なっているのは、電位幅の違いが影響してい

る。一方、1 M-NaPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液中の 0.003 ~ 4.5 V vs. Na/Na<sup>+</sup>の範囲で比較すると、第 5 章の単極で比較した場合と同じになった。これは、材料内のホウ素が Na<sup>+</sup>イオンのインターカレーションを可能にしたことを明確に示している。しかしながら、組み合わせたデュアルカーボンアロイセルは電解液中のアニオンとカチオンがそれぞれ正と負でインターカレート/デインターカレートされているため、充放電を繰り返すと電解液中の濃度が低下して、容量が減少していく。その解決策として、1 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC 電解液とは別に LiPF<sub>6</sub> 粉末をデュアルカーボンアロイセルの中に加えて負極特性評価を行なった結果、デュアルカーボンアロイセルは充放電にともなう容量の減少が緩和された。以上の結果から、B/C/N および B/C 材料をグラファイトの代わりに負極に使用することで高い容量が得られることから、B/C/N および B/C 材料がデュアルカーボンアロイセルの負極として使用できると判断した。

以上のことから、材料内のホウ素が B/C/N および B/C 材料の Li および Na イオン二次電池負極としての電気化学特性を向上させ、Li および Na イオン二次電池の新たな負極として、およびデュアルカーボンアロイセルの負極の候補としてなり得ると結論づけた。

## 謝辞

本論文を作成するにあたり、本研究のご指導・ご鞭撻をいただきました大阪電気通信大学大学院工学研究科先端理工学専攻の川口雅之教授に深く感謝いたします。また、論文作成にあたり有益なご助言をいただきました、大阪電気通信大学大学院工学研究科先端理工学専攻の大野宣人教授と榎本博行教授、および京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻の安部武志教授に厚くお礼を申し上げます。

本研究を進めるにあたり、実験および結果についての討論にご参加、コメントをいただきました大阪電気通信大学大学院工学研究科先端理工学専攻の先生方に深く感謝いたします。さらに、本研究を進めるにあたり様々なご助言をいただきました同専攻の先生方に厚くお礼を申し上げます。併せて、これまでの9年間でXAS測定にご指導いただいた兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻の村松康司教授、共に研究を行なってきました川口研究室の卒業研究生、博士後期課程の石川弘通氏、当時の修士課程の学生であった大西克哉氏、倉崎章弘氏、神脇力氏、現在修士課程在学中の北井綱一氏、杉崎聖也氏をはじめとする沢山の方々のご助力をいただきました。厚くお礼を申し上げます。

## 参考文献

- [1] 金村聖志, 自動車用リチウムイオン電池, 日刊工業新聞社, 2010.
- [2] 白田昭司, リチウムイオン電池回路設計入門, 日刊工業新聞社, 2012.
- [3] 芳尾真幸, 小沢昭弥, リチウムイオン二次電池-材料と応用-, 日刊工業新聞社, 1996.
- [4] 小久見善八, リチウム二次電池, オーム社, 2008.
- [5] M. Broussely, P. Biensan and B. Simon, *Electrochim. Acta*, 45, 3-22, 1999.
- [6] J.-H. Kim, C.-M. Park, H. Kim, Y.-J. Kim and H.-J. Sohn, *J. Electroanal. Chem*, 661, 245-249, 2011.
- [7] H. Takezawa, K. Iwamoto, S. Ito and H. Yoshizawa, *J. Power Sources*, 244, 149-157, 2013.
- [8] K. Yasuda, Y. Kashitani, S. Kizaki, K. Takeshita, T. Fujita and S. Shimosaki, *J. Power Sources*, 329, 462-472, 2016.
- [9] M. Wachtler, M. Winter and J. O. Besenhard, *J. Power Sources*, 105, 151-160, 2002.
- [10] F. M. Hassan, Z. Chen, A. Yu, Z. Chen and X. Xiao, *Electrochim. Acta*, 87, 844-852, 2013.
- [11] J. S. Thorne, R. A. Dunlap and M. N. Obrovac, *Electrochim. Acta*, 112, 133-137, 2013.
- [12] J. Gorka, L. Baggetto, J. K. Keum, S. M. Mahurin, R. T. Mayes, S. Dai and G. M. Veith, *J. Power Sources*, 284, 1-9, 2015.
- [13] Y. Takeda, M. Nishijima, M. Yamahata, K. Takeda, N. Imanishi and O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 130(1), 61-69, 2000.
- [14] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu and J. S. Xue, *Science*, 270, 590-593, 1995.
- [15] T. Zheng, W. R. McKinnon and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 143(7), 2137-2145, 1996.
- [16] Z. Chen, Q. Wang and K. Amine, *Electrochim. Acta*, 51, 3890-3894, 2006.
- [17] J.-H. Lee, H.-Y. Lee, S.-M. Oh, S.-J. Lee, K.-Y. Lee and S.-M. Lee, *J. Power Sources*, 166, 250-254, 2007.
- [18] T. Utsunomiya, O. Hatozaki, N. Yoshimoto, M. Egashira and M. Morita, *J. Power Sources*, 196, 8598-8603, 2011.
- [19] H. Hori, M. Shikano, H. Kobayashi, S. Koike, H. Sakaebe, Y. Saito, K. Tatsumi, H. Yoshikawa and E. Ikenaga, *J. Power Sources*, 242, 844-847, 2013.
- [20] M. Kawaguchi, *Adv. Mater.*, 9, 615-625, 1997.
- [21] E. Yasuda, M. Inagaki, K. Kaneko, M. Endo, A. Oya and Y. Tanabe, *Carbon Alloys*, Elsevier, Oxford (2003).



- [22] J. Kouvetakis, R. B. Kaner, M. L. Sattler and N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 24, 1758-1759, 1986.
- [23] B. L. Ellis and L. F. Nazar, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*, 16, 168-177, 2012.
- [24] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi and S. Komaba, *Chem. Rev.*, 114, 11636-11682, 2014.
- [25] R. C. Asher, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 238-249, 1959.
- [26] A. Metrot, D. Guerard, D. Billaud and A. Herold, *Synth. Met.*, 1, 363-369, 1978/1980.
- [27] N. Akuzawa, R. Nakajima, M. Yamashita, Ch. Ozaki, K. Ohkura and Y. Soneda, *Light Metals 2003*, P. N. Crepeau, ed, TMS, 611-616, 2003.
- [28] M. Nose, S. Shiotani, H. Nakayama, K. Nobuhara, SNakanishi and H. Iba, *Electrochem. Commun.*, 34, 266-269, 2013.
- [29] M. Nose, H. Nakayama, K. Nobuhara, H. Yamaguchi, S. Nakanishi and H. Iba, *J. Power Sources*, 234, 175-179, 2013.
- [30] 中西真二, 野瀬雅文, 中山英樹, *Electrochemistry*, 83(3), 182-187, 2015.
- [31] 白石稔, 大谷朝男, 京谷隆, 山田能生, *C の科学と技術-炭素材料の不思議-*, コロナ社, 2002.
- [32] 炭素材料学会, *カーボン用語辞典*, アグネ承風社, 2000.
- [33] 田中一義, 東原秀和, 篠原久典. *炭素学-基礎物性から応用展開まで-*, 化学同人, 2011.
- [34] B. E. Warren, *J. Chem. Phys.*, 2, pp.551-555, 1934.
- [35] 伊与田正彦, 榎敏明, 玉浦裕. *炭素の事典*, 朝倉書店, 2007.
- [36] B. E. Warren, *Phys. Rev.* 59(9), 693-698, 1941.
- [37] 炭素材料学会編, *新・炭素材料入門*, 株式会社リアライズ社, 1996.
- [38] 大谷杉郎, *炭素・自問自答*, 株式会社裳華房, 1997.
- [39] M. Kawaguchi and N. Bartlett, in *Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon Materials*, T. Nakajima, ed, Marcel Dekker, New York, pp.187-238, 1995.
- [40] M. Kawaguchi, Y. Imai and N. Kadowaki, *J. Phys. Chem. Solids.*, 67, 1084-1090, 2006.
- [41] K. Yamada, H. Ishikawa, C. Kamiwaki and M. Kawaguchi, *Electrochemistry*, 83(6), 452-458, 2015.
- [42] T. Y. Kosolapova, G. N. Makarenko, T. I. Serebryakova, E. V. Prilutskii, O. T. Khorpyakov and O. I. Chernysheva, *Poroshk. Metall.* 1, 27-33, 1971.

- [43] J. Kouvetakis, T. Sasaki, C. Shen, R. Hagiwara, M. Lerner, K. M. Nrishnan and N. Bertlett, *Synth. Met.* 34, 1-7, 1989.
- [44] T. Sasaki, M. Akaishi, S. Yamaoka, Y. Fijiki and T. Oikawa, *Chem. Mater.* 5, 695-699, 1993.
- [45] M. Kawaguchi, K. Ohnishi, K. Yamada and Y. Muramatsu, *J. Electrochem. Soc.*, 157, P13-P17, 2010.
- [46] M. Kawaguchi, T. Kawashima and T. Nakajima, *Chem. Mater.* 8, 1197-1201, 1996.
- [47] M. Kawaguchi and Y. Wakukawa, *Carbon*, 37, 147-149, 1999.
- [48] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 39, 1760-1765, 1989.
- [49] Y. Muramatsu, *Adv. Quantum Chem.*, 42, 353-361, 2003.
- [50] C. E. Lowell, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 142-144, 1967.
- [51] B. M. Way and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 907-912, 1994.
- [52] M. Endo, C. Kim, T. Karaki, Y. Nishimura, M. J. Matthews, S. D. M. Brown and M. S. Dresselhaus, *Carbon*, 37, 561-568, 1999.
- [53] U. Tanaka, T. Sogabe, H. Sakagoshi, M. Ito and T. Tojo, *Carbon*, 39, 931-936, 2001.
- [54] B. M. Way, J. R. Dahn, T. Tiedje, K. Myrtle and M. Kasrai, *Phys. Rev. B.*, 46, 1697-1702, 1992.
- [55] T. Shirasaki, A. Derre, K. Guerin and S. Flandrois, *Carbon*, 37, 1961-1964, 1999.
- [56] B. Ottaviani, A. Derre, E. Grivei, O. A. M. Mahmoud, M-F. Guimon, S. Flandrois and P. Delhaes, *J. Mater. Chem.*, 8, 197-203, 1998.
- [57] T. Shirasaki, A. Derre, M. Menetrier, A. Tressaud and S. Flandrois, *Carbon*, 38, 1461-1467, 2000.
- [58] K. Nishimura, Y. A. Kim, T. Matushita, T. Hayashi, and M. Endo, *J. Mater. Res.*, 15, 1303-1313, 2000.
- [59] C. Kim, T. Fujino, K. Miyashita, T. Hayashi, M. Endo and M. S. Dresselhaus, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 1257-1264, 2000.
- [60] M. Kawaguchi, S. Yagi and H. Enomoto, *Carbon*, 42, 345-350, 2004.
- [61] T. Nakajima and M. Koh, *Carbon*, 35, 203-208, 1997.
- [62] M. Kawaguchi and K. Nozaki. *Chem. Mater.* 7(2), 257-264, 1995.
- [63] W. J. Weydanz, B. M Way, T. van Buuren and J .R. Dahn, *J Electrochem. Soc.*, 141(4), 900-907, 1994.

- [64] M. Kawaguchi, A. Itoh, S. Yagi and H. Oda, *J. Power Sources*, 172, 481-486, 2007.
- [65] M. Kawaguchi, T. Yamanaka, Y. Hayashi and H. Oda, *J. Electrochem. Soc.* 157, A35-A40, 2010.
- [66] 辰巳国昭, *電気化学および工業物理化学*, 63, No.11, 980-984, 1995.
- [67] 田村英雄, *電子とイオンの機能化学シリーズ Vol. 3 次世代型リチウム二次電池*, 株式会社エヌ・ティー・エス, 2003.
- [68] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi and K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2490-2498, 1993.
- [69] H. Azuma, H. Imoto, S. Yamada and K. Sekai, *J. Power Sources*, 81-82, 1-7, 1999.
- [70] 田沼静一, *Tanso*, No.145, 311-326, 1990.
- [71] N. Daumas and A. Herold, *C. R. Acad. Sci. C*, 268, 373-375, 1969.
- [72] M. Morita, T. Harada, H. Tsusumi, Y. Matsuda and M. Kawaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1227-1230, 1992.
- [73] M. Kawaguchi, *Tanso*, No.267, 84-93, 2015.
- [74] D. A. Stevens and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 147, 1271-1273, 2000.
- [75] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh and K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.*, 21, 3859-3867, 2011.
- [76] K. Gotoh, T. Ishikawa, S. Shimadzu, N. Yabuuchi, S. Komaba, K. Takeda, A. Goto, K. Deguchi, S. Ohki, K. Hashi, T. Shimizu and H. Ishida, *J. Power Sources*, 225, 137-140, 2013.
- [77] S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata and S. Kuze, *Electrochem. Commun.*, 21, 65-68, 2012.
- [78] Y. Cheng, J. Huang, J. Li, Z. Xu, L. Cao and H. Qi, *J. Power Sources*, 324, 447-454, 2016.
- [79] P. R. Abel, Y.-M. Lin, T. De Souza, T.-Y. Chou, A. Gupta, J. B. Goodenough, G. S. Hwang, A. Heller and C. B. Mullins, *J. Phys. Chem. C*, 117(37), 18885-18890, 2013.
- [80] 岡田重人, 朴選一, *Electrochemistry*, 79(6), 470-476, 2011.
- [81] 山田薫, 倉崎章弘, 川口雅之, *炭素*, No.249, 161-167, 2011.
- [82] 川口雅之, *炭素*, No.258, 165-170, 2013.
- [83] M. Kawaguchi and A. Kurasaki, *Chem. Commun.*, 48, 6897-6899, 2012.
- [84] J. A. Seel and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 147(3), 892-898, 2000.

- [85] T. Ishihara, Y. Yokoyama, F. Kozono and H. Hayashi, *J. Power Sources*, 196, 6956-6959, 2011.
- [86] J. R. Dahn and J. A. Seel, *J. Electrochem. Soc.*, 147(3), 899-901, 2000.
- [87] 石原達己, 芳尾真幸, *Electrochemistry*, 77(6), 474-477, 2009.
- [88] 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 2 改訂 5 版, 丸善株式会社, 2-184, 2004.
- [89] B. D. Cullity, 新版カリティ X 線回折要論, アグネ承風社, 1980.
- [90] 日本学術振興会第 117 委員会, 炭素, No.221, 52-60, 2006.
- [91] 石川弘通, 川口雅之, 第 41 回炭素材料学会年会要旨集, 3C04, 2014.
- [92] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, 126(12), 2047-2051, 1979.
- [93] J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang and W. Biberacher, *J. Power Sources*, 54, 228-231, 1995.
- [94] 小久見善八, 安部武志, 稲葉稔, 鄭淳基, 炭素, No.203, 136-140, 2002.
- [95] J. R. Dahn, *Phys Rev B*, 44(17), 9170-9177, 1991.
- [96] T. Zheng, J. N. Reimers and J. R. Dahn, *Phys Rev B*, 51(2), 734-741, 1995.
- [97] T. Zheng and J. R. Dahn, *Phys Rev B*, 53(6), 3061-3071, 1996.
- [98] M. Nagao, C. Pitteloud, T. Kamiyama, T. Otomo, K. Itoh, T. Fukunaga, K. Tatsumi and R. Kanno, *J. Electrochem. Soc.*, 153(5), A914-A919, 2006.
- [99] R. Yazami and D. Guerard, *J. Power Sources*, 43-44, 39-46, 1993.
- [100] P. Maire, A. Evans, H. Kaiser, W. Scheifele and P. Novak, *J. Electrochem. Soc.*, 155, A862-A865, 2008.
- [101] M. Kawaguchi, K. Yamada and H. Ishikawa, *New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications* (O. V. Boltalina and T. Nakajima, eds.), Chap. 11, pp.261-282, 2016.
- [102] 北井綱一, 山田薫, 川口雅之, 第 43 回炭素材料学会年会要旨集, P II 28, 2016.
- [103] R. Alcantara, P. Lavela, G. F. Ortiz and J. Tirado, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A222-A225, 2005.
- [104] P. Thomas and D. Billaud, *Electrochim. Acta*, 47, 3303-3307, 2002.

## 業績リスト

[著書(分担執筆) : 1 編]

- 1) M. Kawaguchi, K. Yamada, H. Ishikawa, “Intercalation Chemistry and Application of B/C/N Materials for Secondary Batteries”, New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications (O. V. Boltalina and T. Nakajima, eds.), **Chap. 11**(pp.261-282), 2016, Elsevier.

[学術論文 : 3 編]

- 1) M. Kawaguchi, K. Ohnishi, K. Yamada, Y. Muramatsu, “Intercalation Chemistry and Electronic Structure of Graphite-Like Layered Material BC<sub>2</sub>N”, J. Electrochem. Soc., **157**, P13-P17, 2010.
- 2) 山田薫、倉崎章弘、川口雅之 :  
「グラファイト様層状化合物 BC<sub>2</sub>N へのナトリウムのインターカレーション」 炭素,  
**No.249**, 161-167, 2011.
- 3) 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, **83**(6), 452-458, 2015.

[国際会議発表 : 8 件]

- 1) A. Kurasaki, K. Yamada, M. Kawaguchi, “Intercalation of Sodium into Graphite-like Layered Material of Composition BC<sub>2</sub>N”, 日本学術振興会炭素材料第 117 委員会特別講演会 The 2nd Japanese-German Symposium on Carbon Materials, AIST Tokyo Waterfront, Sep.21-23, 2010.
- 2) K. Yamada, M. Kawaguchi, “Intercalation of Sodium into Graphite-like Layered Material BC<sub>2</sub>N and Non-crystalline carbon by Electrochemical Method”, Pacifichem2010, Honolulu, Dec.15-20, 2010.
- 3) M. Kawaguchi, K. Yamada, A. Kurasaki, “Intercalation of Magnesium into B/C/N materials Based on the Graphite Network” Carbon2011, Shanghai, China, July.24-29, 2011.

- 4) K. Yamada, M. Kawaguchi, "Effect of Electrolytes on Intercalation of Sodium into  $BC_2N$  by Electrochemical Method", Carbon2012, Krakow, Poland, June.17-22, 2012.
- 5) M. Kawaguchi, K. Yamada, "Electrochemical Properties of Graphite-like Layered Material  $BC_2N$  as an Anode of Sodium Ion Battery" Carbon2012, Krakow, Poland, June.17-22, 2012.
- 6) K. Yamada, M. Kawaguchi, "Intercalation of Sodium into Graphite-like Layered Material  $BC_2N$  by Electrochemical Method", 17th International Symposium on Intercalation Compounds, Sendai, Japan, May.12-16, 2013.
- 7) M. Kawaguchi, K. Yamada, C. Kamiwaki, H. Ishikawa, "The Role of Boron in B/C Materials as Anodes of Lithium and Sodium Ion Batteries", Carbon2015, Dresden, Germany, July.12-17, 2015.
- 8) M. Kawaguchi, K. Yamada, T. Kitai, "Electrochemical Properties of HF-treated B/C/N Materials as the Anode of Lithium-Ion Batteries", Carbon2016, Philadelphia, State Colledge USA, July.10-15, 2016.

[国内学会発表：15件]

- 1) 山田薫、川口雅之 「グラファイト様層状化合物  $BC_2N$  への電気化学法によるアルカリ金属のインターカレーション」 第36回炭素材料学会年会（仙台市戦災復興記念館 12.1-3, 2009)
- 2) 川口雅之、山田薫 「グラファイト様層状化合物  $BC_2N$  へのナトリウムのインターカレーション」 第36回炭素材料学会年会（仙台市戦災復興記念館 12.1-3, 2009)
- 3) 山田薫、川口雅之 「グラファイト様層状化合物  $BC_2N$  への電気化学法によるナトリウムのインターカレーション」 日本化学会第90春季年会（近畿大学本部キャンパス 3.26-29, 2010)

- 4) 川口雅之、山田薫 「グラファイト様層状化合物  $BC_2N$  へのナトリウムのインターカレーション」 日本化学会第 90 春季年会 (近畿大学本部キャンパス 3.26-29, 2010)
- 5) 山田薫、川口雅之 「グラファイト様層状化合物  $BC_2N$  への電気化学法による Na のインターカレーション」 黒鉛化合物研究会第 100 回記念研究会 (京大会館 5.20-21, 2010)
- 6) 山田薫、川口雅之 「グラファイト様層状化合物  $BC_2N$  粉末及び膜への電気化学法によるナトリウムのインターカレーション」 第 37 回炭素材料学会年会 (姫路市民会館 12.1-3, 2010)
- 7) 川口雅之、山田薫 「グラファイト様層状化合物  $BC_2N$  膜へのナトリウムのインターカレーション」 第37回炭素材料学会年会 (姫路市民会館 12.1-3, 2010)
- 8) 川口雅之、山田薫、倉崎章弘 「グラファイト様層状化合物  $BC_2N$  へのマグネシウムのインターカレーション」 日本化学会第91回春季年会 (神奈川大学 3.26-29, 2011) 震災のため予稿のみ
- 9) 山田薫、川口雅之 「グラファイト様層状化合物  $BC_2N$  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 (名古屋大学 11.29-12.1, 2011)
- 10) 山田薫、川口雅之 「グラファイト様層状化合物  $BC_2N$  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回春季年会 (慶応大学 3.25-28, 2012)
- 11) 山田薫、川口雅之 「グラファイト様層状化合物  $BC_2N$  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 (長野市生涯学習センター 11.28-30, 2012)

- 12) 山田薫、川口雅之 「グラファイト様層状化合物 $BC_2N$ 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回春季年会 (立命館大学 3.22-25, 2013)
- 13) 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 (名古屋大学 3.27-30, 2014)
- 14) 山田薫、川口雅之 「ヘテロ原子置換型炭素材料への電気化学インターカレーションと二次電池への応用」 第119回黒鉛化合物研究会 (京都教育文化センター 10.28, 2016)
- 15) 北井綱一、山田薫、川口雅之 「フッ化水素酸処理したホウ素/炭素/窒素系材料のリチウムイオン二次電池の負極特性」 第43回炭素材料学会年会 (千葉大学 12.7-9, 2016)