

# E3-07 リチウムイオン電池用メソポーラス材料の設計

稲垣怜史 (横浜国大院工・横浜国大 ACERC)

規則性メソポーラスカーボンは規則性メソポーラスシリカを鋳型として調製されるため、シリカ鑄型の周期細孔構造の多様性に対応してカーボン体も構造のバリエーションに富む。またカーボンレプリカの調製過程で炭素源を変えることにより、得られる多孔質炭素体の電気化学的特性を大きく変えることができる<sup>1)</sup>。さらに炭素化過程に金属触媒 (Fe, Ni, Co など) を作用させることにより、炭素化の低温化および partial graphitization を進めることができることも見出している<sup>2-4)</sup>。

●電気二重層キャパシタ (EDLC) は電解質イオンの吸脱着を利用した充放電デバイスであり、充放電速度が大きく優れたパワー密度をもつ。近年、EDLC の用途の拡大に伴い、EDLC 電極の高エネルギー密度化が求められている。グラファイトの edge plane は basal plane と比較して高い EDLC 面積比容量を発現することが報告されており、前述の partial graphitization による容量向上が見込まれる。

ここでは EDLC での電極の面積比充放電容量に注目する。フルフリルアルコール (FA) を炭素源として得た CMK-1\_FA (1671 m<sup>2</sup>/g) では重量当たりの充放電容量は高いものの、面積比容量に換算すると 6.8 μF/cm<sup>2</sup> となった。これと比べて、アセナフテン (AN) を炭素源として得た CMK-1\_AN (736 m<sup>2</sup>/g) の面積比容量は 10.2 μF/cm<sup>2</sup> となり、より高密度に電解質イオンの吸脱着を実現できることがわかった。さらに Ni を触媒として炭素化して得た CMK-1\_AN\_Ni (630 m<sup>2</sup>/g) では、13.6 μF/cm<sup>2</sup> という非常に高い面積比容量が得られた。これは Ni の触媒作用により、グラファイトドメインの edge plane がメソ孔表面に露出する構造となったためと考えられる。

●リチウムイオン二次電池 (負極 (グラファイト) の理論容量 = 372 mAh/g) に代わる次世代型の蓄電デバイスとして、最近、リチウム-硫黄 (Li-S) 二次電池 (正極 (硫黄) の理論容量 = 1672 mAh/g) の開発が進められている。この Li-S 電池の問題点は、放電反応時に硫黄が硫化リチウム (Li<sub>2</sub>S) となるとときに約 1.83 倍体積膨張するため、充放電を繰り返すと炭素電極から硫黄がはがれてしまう点にある。充放電サイクル特性を向上させるには、硫黄と Li<sub>2</sub>S との間での体積膨張・収縮を行うことのできる制限された空間をもつ規則性メソポーラスカーボンが炭素電極として高い能力を発揮する。

ここではカーボン体 CMK-1 のマイクロ孔・メソ孔への硫黄の浸透度合についての検討を述べる。CMK-1 ではメソ孔容積 0.51 cm<sup>3</sup>/g, マイクロ孔容積 0.46 cm<sup>3</sup>/g であった。一方、1.03S/CMK-1 では、メソ孔容積 0.10 cm<sup>3</sup>/g, マイクロ孔容積 0.01 cm<sup>3</sup>/g, 硫黄の体積 0.49 cm<sup>3</sup>/g となり、これらの総和が CMK-1 そのものの細孔容積の総和よりも小さい値となった。これは細孔に硫黄が密に詰まっている箇所とは別に、細孔入り口が硫黄でフタをされており、その奥の細孔空間に吸着測定のプロブ分子である N<sub>2</sub> がアクセスできない構造になっていると考えられる。特に担持されている硫黄はメソ孔内に多く残っていることが示唆される結果となった。この S/CMK-1 複合電極を Li-S 電池として動作させると、硫黄の担持量が少なくなると充放電容量は増えていくことがわかった。最大で 0.72S/CMK-1 では 1500 mAh/g-S, 0.50S/CMK-1 では 1600 mAh/g-S となった。これは硫黄担持量が少なくなるとともに、硫黄の表面が多く露出したため、より多くの Li<sup>+</sup> と反応できるようになったと考えられる。

- 1) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Lett.*, **2009**, 38, 918. 2) S. Inagaki *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2013**, 179, 136.  
3) S. Inagaki *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2017**, 241, 123. 4) Y. Hirano *et al.*, *Chem. Lett.*, **2019**, 48, 521.

## PROFILE

稲垣怜史 (横浜国立大学工学研究院機能の創生部門 准教授・先進化学エネルギー研究センター 准教授)

①略歴：早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻 博士後期課程修了：博士 (工学), 科学技術振興機構・博士研究員, 東京工業大学資源化学研究所・助教, 横浜国立大学 学際プロジェクト研究センター・特任教員 (助教) を経て 2012 年より現職：2016 年—2020 年 JST さきがけ研究員を兼任 ②専門分野：無機合成化学, 電気化学, 触媒化学 ③受賞歴：平成 23 年度 石油学会奨励賞, 平成 27 年度 触媒学会奨励賞, 2020 年度 日本吸着学会奨励賞 ④主な著書：ポーラスカーボン材料の合成と応用 (分担執筆) ⑤所属学会：触媒学会, 電気化学会, 石油学会, 日本吸着学会など