

〈一般研究課題〉 空孔内に新規活物質を充填した
高容量リチウムイオン電池負極材料の開発
助成研究者 豊橋技術科学大学 東城 友都



空孔内に新規活物質を充填した
高容量リチウムイオン電池負極材料の開発
東城 友都
(豊橋技術科学大学)

Fabrication of a New Active Material Encapsulated into Porous
Materials for Lithium Ion Batteries with High Capacity

Tomohiro Tojo
(Toyohashi University of Technology)

Abstract :

Lithium ion batteries (LIBs) have achieved a great success as power sources in laptop computers, cellular phones, and electric vehicles. Due to the increasing demands for such applications, new anode materials have been exploring to replace a commercial graphite anode in LIBs. Especially phosphorus has been proposed as a promising candidate due to quite small atomic weight which delivers a higher theoretical capacity of 2596 mAh/g for Li_3P . However, phosphorus suffers from rapid capacity fading and poor cyclability because of large volumetric changes and poor conductivity during lithiation-delithiation cycles. For circumventing those critical problems, carbon materials including porous/cylindrical carbon, graphenes, and other carbon materials are simply mixed with phosphorus powder, which leads to high structural flexibility and high conductivity. Therefore, the capacity retention and cyclability have been gradually improved compared with bare phosphorus. However, capacity fading was still observed with increasing the lithiation/delithiation cycles, which suggests phosphorus particles are not stable in carbon networks. In this study, phosphorus particles were encapsulated into the inner cavity of carbon nanotubes (CNTs) and the intra layer spacing of MXenes in order to trap the phosphorus particles in the networks, maintaining the electrical contact. Interestingly, phosphorus-encapsulated CNT anodes have achieved success in delivering a higher reversible capacity (850 mAh/g at the fiftieth cycle) than that (372 mAh/g for LiC_6) of a

commercial graphite anode in LIBs, whereas phosphorus-encapsulated MXene anodes showed a lower value (approximately 200 mAh/g at the second cycle) because a low amount of phosphorus was encapsulated into the intra layer spacing. Therefore, phosphorus-encapsulated CNTs might achieve reversible reactions without the formation of Li_xP alloying materials during charge-discharge cycles.

1. はじめに

地球資源の枯渇が問題視され始めてから、再生可能エネルギーの利用が注目を集めている。特に他国に比べてエネルギー自給率の低い日本では、エネルギー利用効率の向上が求められている。これを実現するための中核として、リチウムイオン電池(LIB)が候補として挙げられる。LIBは携帯電話、ノートパソコン、電気自動車等のエネルギー電源として必要不可欠な存在となっており、発電所やスマートグリッド等の大型システムの電源に用途が拡大してきている。

しかしながら、それらの用途における性能要求に対し、現在市販されているLIBでは、電池容量・エネルギー密度の不足が懸念されている。LIB電極材料の観点からは、電極材料の微粒子化による電気化学反応性の向上や、結晶構造の改質による電気化学特性の改善等が行われているが、現行の電極材料では電池性能が理論限界にほぼ達しており、更なる高容量化・高エネルギー密度化が困難な状況である。特に現行の負極材料である黒鉛の充放電容量・エネルギー密度の向上が困難であり、電池性能向上のためには、黒鉛に替わる負極材料の開発が不可欠であった。

黒鉛に替わる負極材料として、リンが注目されている[1]。リンは黒鉛の約7倍の理論容量を示し、リチウム吸蔵量・放出量が多い負極材料である。しかしながら、リンはリチウムを吸蔵すると、最大で3倍の体積膨張を生じ、リチウムを放出した際に急激な体積収縮によって、リン粒子の亀裂・剥離・脱落が生じる。これにより、充放電反応に寄与するリン粒子量が激減し、充放電容量の急激な低下と電池寿命の短縮につながる。充放電反応に伴うリン粒子の体積変化を緩和するために、カーボン粉末とリン粉末を混合することが一般的であり、カーボンネットワークが緩衝材として働くため、リン粒子の充放電容量低下を抑制できる[2]。しかし、均一な混合が困難であることや混合物内のカーボンネットワークの形成が不十分であることから、依然として充放電容量の低下が生じる。

そこで本研究では、強固なカーボンネットワークを形成するために、強靱性・柔軟性を有するカーボンナノチューブ(CNT)内部または、マキシム(MXene: チタンカーバイド)の層間にリン粒子を導入し、各電極の電気化学特性評価を行なった。ただし、リチウムイオンの拡散性を向上させ、CNT内部のリン粒子とリチウムイオンの電気化学反応性を向上させるために、CNT側壁にはナノ細孔を形成し、リン粒子の導入を行なった。

2. リン導入CNTの構造解析および電気化学特性評価

2.1 CNT側壁へのナノ細孔形成

CNT側壁にナノ細孔を形成するために[3]、CNTの燃焼温度(>450°C@大気中)よりも低温でカーボンを切削可能なコバルトナノ粒子を担持し、大気中で300°C、45分間の熱処理を行なった。この熱処理条件は、示差熱重量分析の結果から決定した。熱処理によって、コバルトナノ粒子の酸化・

還元反応が継続的に生じ[3]、CNT側壁には5 nm程度のナノ細孔が形成されることを確認した(図1)。また図2に示すように、ナノ細孔の形成有無にかかわらず、CNT由来のDバンド(炭素六角網面の構造の乱れ)とGバンド(炭素六角網面の構造の規則的配列)が観測された[4]。一方で、ナノ細孔の形成によって、エッジ構造に由来するD'バンドが明瞭に観測されたため[4]、粉末試料全体にナノ細孔が形成されたことが示唆された。

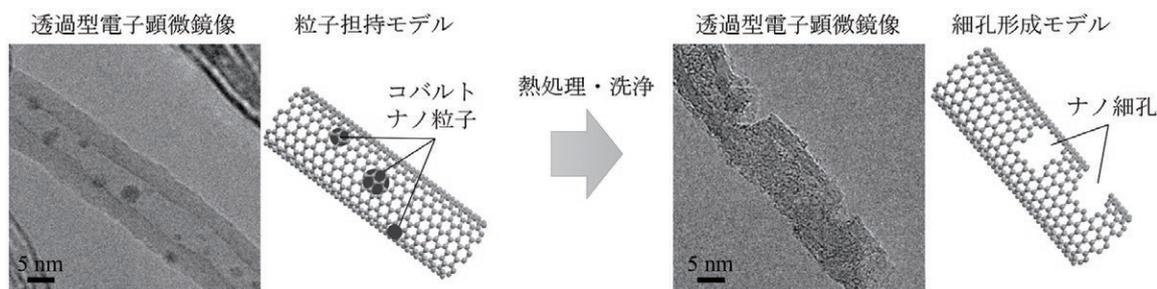


図1 コバルトナノ粒子の酸化・還元反応によるCNT側壁へのナノ細孔形成

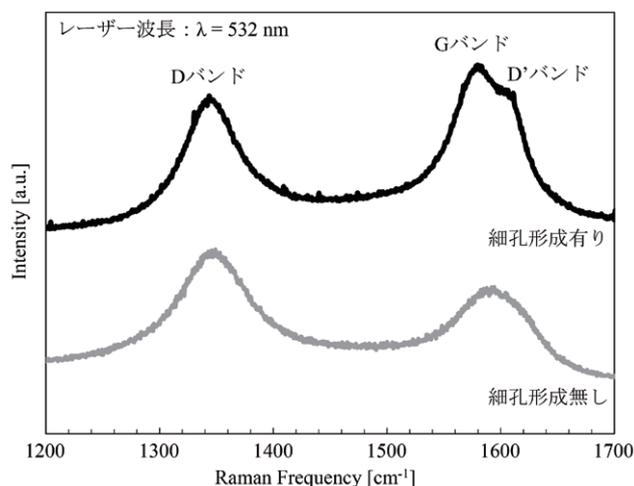


図2 CNT側壁へのナノ細孔形成に伴うラマンスペクトルの変化

2.2 ナノ細孔を形成したCNT内部へのリン粒子導入

図3に示す通り、リン粒子に減圧環境下にて熱を印加し、昇華させることでCNT内部にリン粒子の導入を行なった。図3の①の手順において、試料室を分けた石英管内に細孔形成CNT粉末とリン粉末をモル比で1:1となるように封入した。この試験管を②のように、550℃、10時間の条件で熱処理を行なった。自然冷却後、③のように、細孔形成CNT外壁面に付着した余剰リンを除去するために、細孔形成CNT側の石英管のみを300℃、30分間の条件で熱処理を行なった。

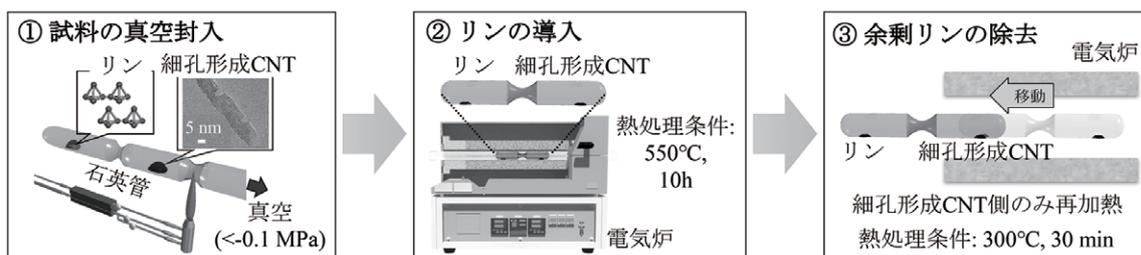


図3 細孔形成CNT内部へのリン粒子の導入手順

細孔形成CNT内部にリン粒子を導入することにより、CNT由来とリン由来のX線回折パターンが観測された(図4)。図5の透過型電子顕微鏡像より、CNT内部にリン粒子の導入が確認された。また炭素・リン元素分析画像より炭素元素は細孔形成CNTの長軸に沿って分布しており、炭素元素分布の中核部分にリン元素の分布が観察されていることから、多くのリン元素が細孔形成CNT内部に存在していることが判明した。

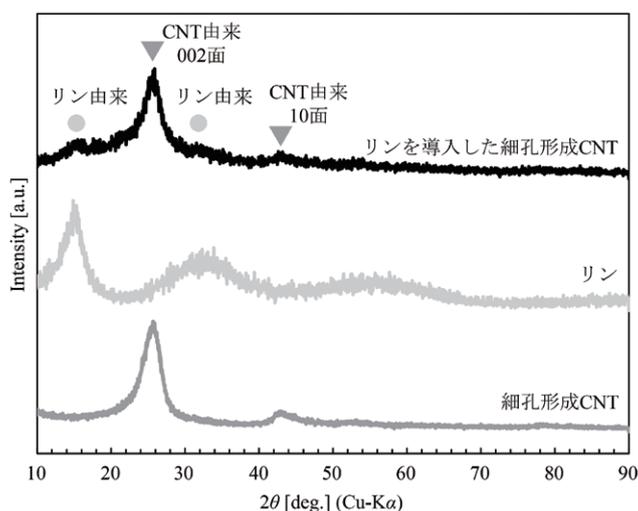


図4 細孔形成CNTにリン粒子を導入した際のX線回折パターンの変化

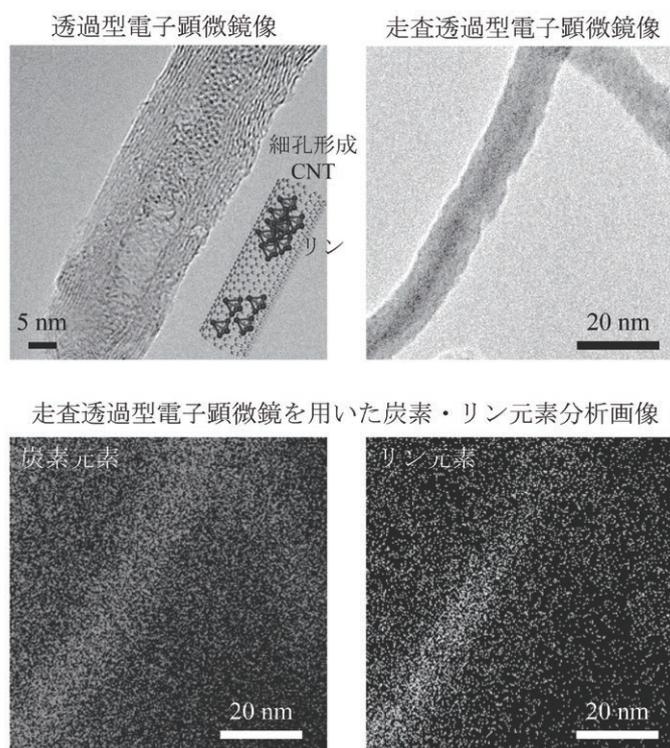


図5 細孔形成CNTにリン粒子を導入した際の透過型電子顕微鏡像・元素分析画像

2.3 リン粒子を導入したナノ細孔形成CNTの電気化学特性評価

リン粒子の導入が確認された試料とポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を90:10の重量比で混合シート状に成型した。これをφ8 mmのポンチで打抜き、負極(作用極)とした。電池外装には、

市販のコイン電池と同様のCR2032型を用いた。正極(対極)には金属リチウム箔を用い、電解液には汎用性の高い1 mol/L LiPF_6 in エチレンカーボネート:ジメチルカーボネート(1:1の体積比)を用いた。コイン電池の組み立ては全てアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行なった。充放電の電圧範囲は2.5 Vから0.01 Vとし、充放電電流密度は、25 mA/gとした。また測定環境温度は、室温の25℃:一定とした。

図6にリンを導入した細孔形成CNTの充放電特性を示す。ここで充電はリチウムイオン吸蔵反応、放電はリチウムイオン放出反応を表す。1サイクル目の充電容量はリン粒子の理論容量(約2600 mAh/g@ Li_3P)を超えて約2900 mAh/gとなり、放電容量は約1800 mAh/gとなった。これにより、実際に使用できる容量(可逆容量)は1800 mAh/gと算出でき、使用できない容量(不可逆容量)は1100 mAh/gとなった。1サイクル目の充電時に、CNTやリン粒子の表面で電解液の還元分解反応が生じることが知られており[2], [5]、これがリン粒子の理論容量を超え、大きな不可逆容量を生じさせた原因であると言える。リン粒子を導入していない細孔形成CNT負極の充放電試験を行なった際にも、同様の充電反応挙動が見られたため、充電容量の一部が電解液の還元分解反応に消費されたことが考えられる。図6の2サイクル目以降では、1800 ~ 850 mAh/gの可逆容量を示し、10サイクル目以降からは充放電効率(クーロン効率)が99%以上となった。これにより、リン粒子の電気化学反応が可逆的に生じていると言える。一方で、充放電反応を繰り返し行くと、市販LIBと同様に可逆容量が徐々に低下することが確認された。

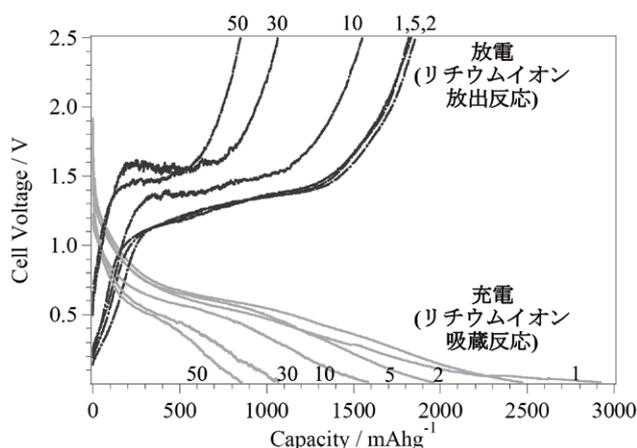


図6 細孔形成CNTにリン粒子を導入した負極の充放電曲線

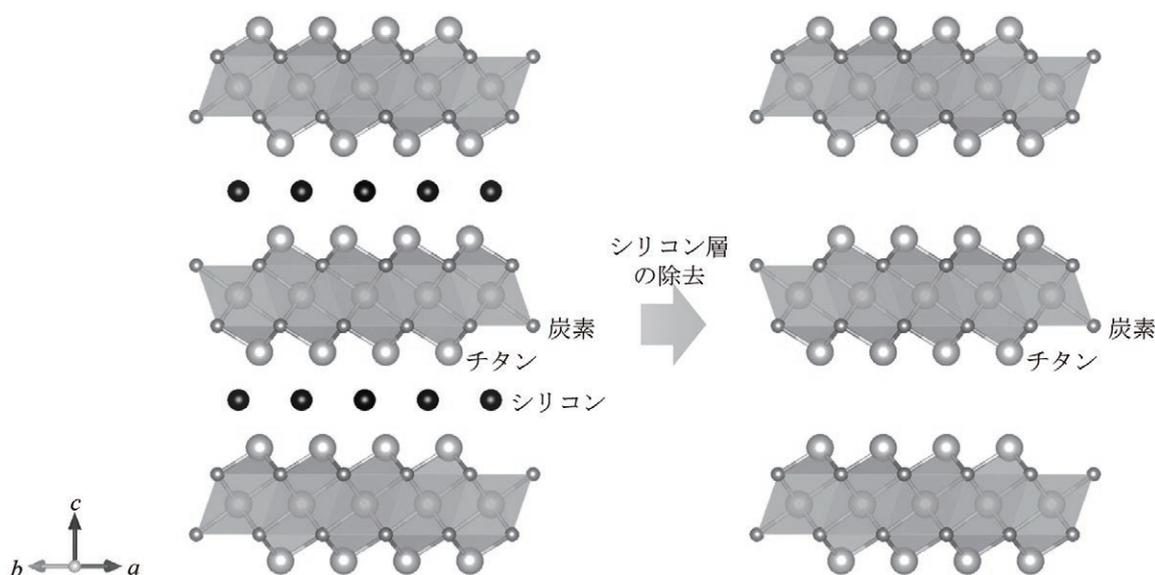
充放電後の電池を解体し、X線光電子分光スペクトルより負極上の元素分析を行なったところ、リチウム-リン化合物: Li_3P の残留は確認されず、リン粒子は可逆的に充放電反応を生じていることが判明した。一方、電解液の還元分解による生成物が確認された。したがって、充放電反応を繰り返し行なった際の可逆容量低下の原因は、継続的な電解液の分解と分解生成物の堆積に伴う電極反応の不活性化による可能性が示唆された。

細孔形成CNT内部のリン粒子の溶出について評価するために、透過型電子顕微鏡内で充放電後の負極の元素分析を行なったところ、リン粒子の分裂は観察されたものの、図5と同様にCNT軸に沿ってリン粒子が安定に存在していることが明らかとなった。そのため、充放電を繰り返し行なった場合においても、リン粒子の溶出は抑制されていることが示唆される。

3. リン導入MXeneの構造解析および電気化学特性評価

3.1 MXeneの作製

MAX相を有する層状チタンカーバイド系材料: Ti_3SiC_2 を使用し、図7に示すようにSi層を除去することによって、MXeneの合成を行なった。Si層の除去には、フッ化水素酸(濃度: 50%)を用いた。 Ti_3SiC_2 粉末をフッ化水素酸に投入し、500 rpmの回転数にて攪拌を行なった。ただし、Si層の溶出度合いを評価するために、攪拌日数を1日、3日、7日と変更した。攪拌後の溶液は2000 rpm、5分間の条件で遠心分離処理を行い、沈降物と溶液を分離させた。この溶液のみを取出した後、蒸留水を注入し、溶液のpHが中性になるまで、前述の遠心分離処理を繰り返し行なった。pHが中性になった後、親水性PTFEフィルターを用いて真空ろ過を行い、フィルターごと90℃、12時間の条件で乾燥させた。



Si層除去に伴う層間距離の変化を観測するために、図8にX線回折パターンの測定結果を示す。ただし、Si層除去に伴うピークシフトを把握するために、合成試料中に内部標準を混入させた。図8の1日間攪拌後の試料には、Si層除去に伴うピークパターンの低角度シフトが見られた。しかし、 Ti_3SiC_2 由来のピークパターンも観測され、1日間の攪拌ではSi層の除去が完了しなかった。3日間以上攪拌を行なった場合、 Ti_3SiC_2 由来のピークパターンは観測されず、Si層が除去されたことが示唆された。しかし、いずれの試料もTiC由来のピークパターンが観測され、不純物としてTiCを多く含有していることがわかる。MAX相を合成するための原料にチタンと炭素または、炭化チタン: TiCを用いており、TiCの結晶相がMAX相よりも低温で成長しやすいことがTiCの混入の原因であると考えられる[6]。

走査型電子顕微鏡を用いてSi層の除去前後の形態観察を行うと(図9)、いずれも層状構造であることが確認できたが、フッ化水素酸中で7日間攪拌を行うことで、層間距離が広がり、走査型電子顕微鏡像からもSi層の除去が示唆された。ただし、走査型電子顕微鏡像内の元素分析を行なったところ、シリコン元素が検出されたため、Si層の残存またはSiC等の化合物として試料中に含有されていることが示唆された。

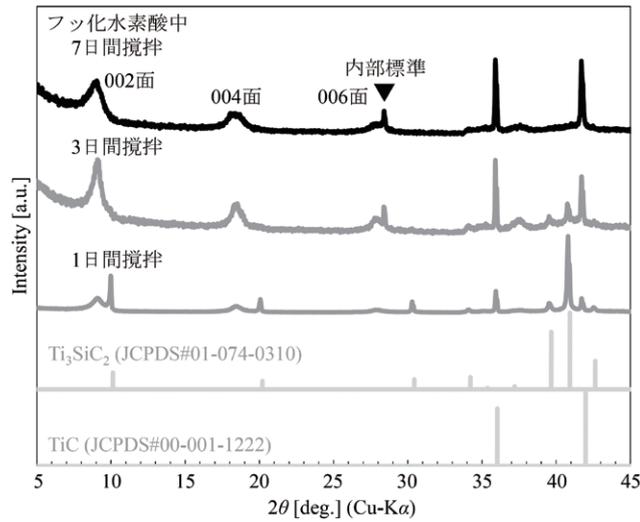


図8 Ti_3SiC_2 のSi層除去に伴うX線回折パターンの変化

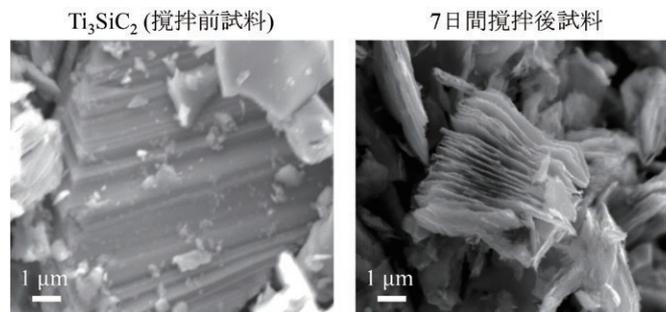


図9 Ti_3SiC_2 および7日間攪拌後試料の走査型電子顕微鏡像

3.2 MXene層間へのリン粒子導入

2.2節の図3と同手順によりMXene層間にリン粒子の導入を試みた。図10に示すように、リン粒子導入後では、リン元素に由来するスペクトルが検出されたため、粉末試料中にはリンが含有されていると言える。しかし、図11に示すように、X線回折パターンからは、リン粒子導入によってMXeneの層間距離変化に伴うピークシフトはほとんど観測されなかった。そのため、リン粒子はMXene層間よりもMXene外層に付着していることが示唆される。

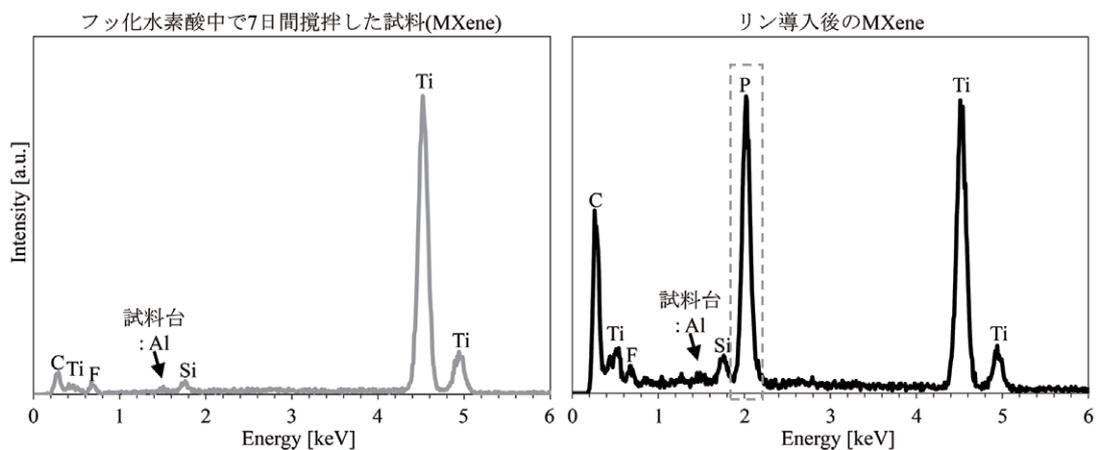


図10 リン粒子導入前後のMXeneの元素分析(走査型電子顕微鏡内での測定)

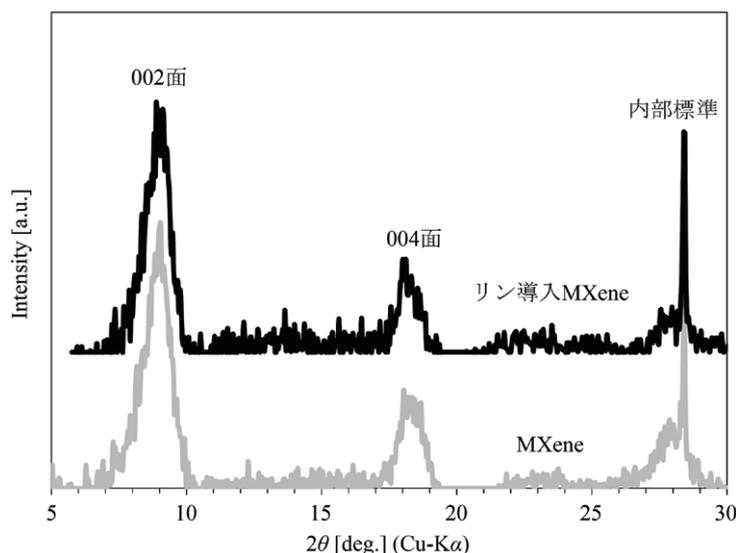


図11 リン粒子導入前後のMXeneのX線回折パターン

3.3 リン粒子を含有したMXeneの電気化学特性評価

2.3節と同手順によりコイン電池を作製し、その充放電試験を行なった。ただし、負極の作製条件のみ次のように変更した。リン粒子含有MXene：アセチレンブラック：PTFE = 80:10:10の重量比で混合し、負極に成型した。

図12において、リン粒子の導入有無にかかわらず、充放電曲線は類似の直線的な変化となり、MXene層間へのイオンの物理的吸脱着のような反応パターンとなった。また可逆容量は黒鉛の1/3以下となった。リン粒子を含有させたMXeneにおいて、リン粒子の充放電反応に由来する電圧の平坦部が観測されていないことから、リン粒子は電気化学反応に寄与できていないと言える。そのため、今回の実験手順ではMXeneの構造的優位性を活かせず、リン粒子の物理化学的性質を引き出すことは困難であることが示唆された。

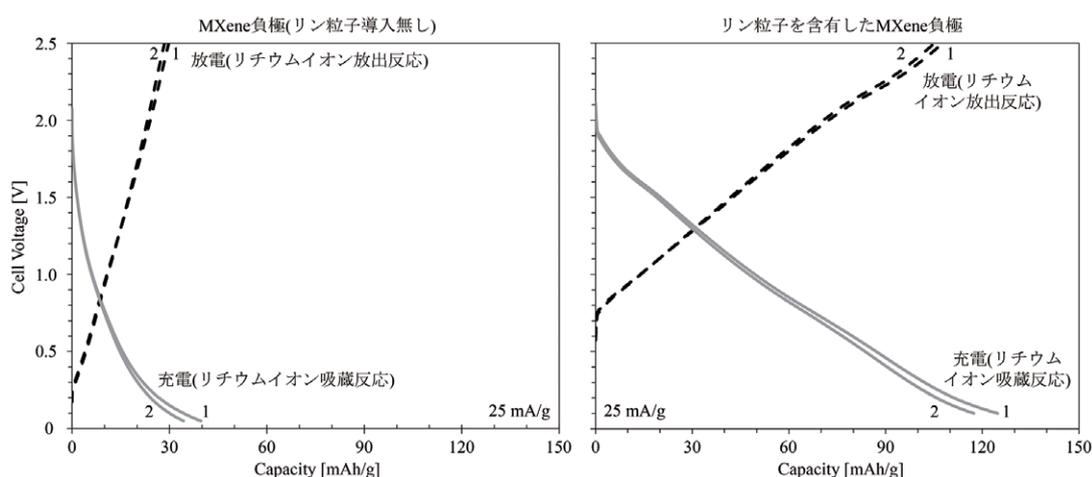


図12 リン粒子含有前後のMXeneの充放電特性

4. まとめ

本研究では、リチウムイオン電池(LIB)の高容量化を達成するために、市販LIB負極材料である黒鉛の約7倍の高容量を示す可能性があるリンに着目した。そして、充放電に伴うリン粒子の構造

不安定性を解決するため、カーボンナノチューブ(CNT)内部またはMXene層間にリン粒子の導入を行なった。CNT内部にはリン粒子が導入され、これをLIB負極に用いた場合、リン粒子の充放電性能を引き出すことに成功した。特に、50回の充放電後においても850 mAh/gの可逆容量を示し、充放電効率は99%以上と高い可逆反応性を示すことが判明した。MXene層間にはリン粒子がほとんど導入されず、その大半がMXene外層に吸着していることが示唆された。この場合、リン粒子導入前後で充放電曲線は酷似しており、リン粒子が充放電反応にほとんど寄与していないため、可逆容量としては200 mAh/g以下という低い値を示した。

以上の結果より、本研究手法では、CNT内部にリン粒子を導入することで黒鉛の電気化学性能を凌駕でき、今後の高容量LIBの実用検討につなげられる知見が得られた。

参考文献

- [1] Jie Sun, Guangyuan Zheng, Hyun-Wook Lee, Nian Liu, Haotian Wang, Hongbin Yao, Wensheng Yang, and Yi Cui, “Formation of Stable Phosphorus–Carbon Bond for Enhanced Performance in Black Phosphorus Nanoparticle–Graphite Composite Battery Anodes”, *Nano Lett.* **14**, pp. 4573–4580 (2014).
- [2] Demao Yuan, Jianli Cheng, Guoxing Qu, Xiaodong Li, Wei Ni, Bin Wang, and Heng Liu, “Amorphous Red Phosphorous Embedded in Carbon Nanotubes Scaffold as Promising Anode Materials for Lithium-ion Batteries”, *J. Power Sources* **301**, pp. 131–137 (2016).
- [3] Haryo S. Oktaviano, Koichi Yamada, and Keiko Waki, “Nano–drilled Multiwalled Carbon Nanotubes: Characterizations and Application for LIB Anode Materials”, *J. Mater. Chem.* **22**, pp. 25167–25173 (2012).
- [4] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, and R. Saito, “Studying Disorder in Graphite-based Systems by Raman Spectroscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, pp. 1276–1290 (2007).
- [5] B. J. Landi, M. J. Ganter, C. D. Cress, R. A. DiLeo, and R. P. Raffaele, “Carbon Nanotubes for Lithium Ion Batteries”, *Energy Environ. Sci.* **2**, pp. 638–654 (2009).
- [6] Z. Sun and Y. Zhou, “Fluctuation Synthesis and Characterization of Ti_3SiC_2 Powders”, *Mat. Res. Innovat.* **2**, pp. 227–231 (1999).