

表面修飾炭素負極の利用によるリチウムイオン電池の高機能化

大澤善美、糸井弘行、中島 剛 (愛知工業大学工学部応用化学科)

1. 目的

リチウムイオン二次電池は、軽量で高エネルギー密度な電池であり、携帯用機器の電源として既に応用されているが、さらなる高機能化、安全性の向上を達成することにより、例えば、新規有機光・エレクトロニクス等を利用した高機能 IT 機器、小型携帯機器に搭載可能な高性能小型電池として適用でき、さらには、太陽電池に代表される自然エネルギー系統連携大型蓄電デバイス、ハイブリッドカーや電気自動車の電源として利用可能になるものと期待される。本プロジェクト、第3グループでは、「高機能蓄電池の開発と実用化」をテーマに、上述の分野に応用可能な安全・高容量リチウムイオン電池用の電極材料開発を目的として、電解液への不燃性フッ素含有有機化合物添加、表面修飾による電極材料の表面ナノ構造制御について検討を行った。本プロジェクト研究で得られた主な成果と今後の展望について以下に報告する。

2. 主な成果

2.1 リチウムイオン電池電解液へのフッ素含有有機化合物添加効果

リチウムイオン電池の安全性向上を目的として、含フッ素カーボネートを混合した電解液の電気化学的特性を評価した。電解液に使用されるエチレンカーボネートは金属リチウムと反応して容易に有機リチウム塩を生成するが、低融点のプロピレンカーボネートは有機リチウム塩を生成しにくく、金属リチウムとの反応性が低いことが明らかとなった。耐酸化性を調べたところ、含フッ素カーボネート、含フッ素エーテルを 22 ~ 33vol.% 混合した電解液が耐酸化性に優れることを明らかにした。さらに、含フッ素カーボネートおよび含フッ素エーテルは電解液の高温耐熱性の向上に効果的な溶媒であることを見出した。これは含フッ素カーボネートおよび含フッ素エーテルと金属リチウムとの反応性が低いことに由来することが明らかとなった。また、既存の黒鉛負極を用いて、これら含フッ素有機化合物を添加した電解液中で電気化学的特性を評価したところ、含フッ素カーボネートと含フッ素エーテルは黒鉛負極上に表面保護被膜を形成し不可逆容量も小さく、無添加の電解液と同等の性能を示すことを確認した。これより、実用化が可能であると結論された。

2.2 電極導電助剤としての気相成長炭素繊維の添加効果

リチウムイオン電池負極の高容量化、レート（高速充放電）特性の向上を目的として、導電剤に繊維状の気相成長炭素繊維とアセチレンブラックの混合物を用いたところ、高電流密度における負極容量が増加すること、また、NF₃ でチタン酸リチウムの表面フッ素化を行うと高電流密度における負極容量が増加することを見いだした。また、新規なリチウムイオン電池正極材料であるリン酸鉄リチウム正極にカーボンコーティングと導電助剤として気相成長炭素繊維を添加することで、高い電流密度下での高速放電特性が向上し、充放電サイクルに伴う容量低下を抑制できることを明らかにした。

2.3 既存負極である黒鉛の表面修飾による高機能化

現在のリチウムイオン電池負極に利用されている黒鉛材料の表面を種々の手法で表面修飾することによる負極特性の向上を検討した。

黒鉛負極の Cl₂ による表面塩素化を行うと表面格子欠陥が減少することを見だし、これにより黒鉛電極上では分解しやすい低融点のプロピレンカーボネート (PC) を電池溶媒として使用できることを明らかにした。

また、粒径 10 μm の天然黒鉛を基質に用いて、パルス CVI 法によって 950℃ でプロパンガス原料から

熱分解炭素をコーティングし、表面結晶性を低下させることによる、低温特性に優れた PC 系電解液の分解抑制について検討した。コーティングした熱分解炭素は、コアの黒鉛より結晶性の低い膜であったが、BET 比表面積は減少したことより、緻密な膜が表面近傍のメソ孔を覆うようにコーティングされていることを見出した。充放電測定を行った結果、熱分解炭素を約 3 mass % と少量コーティングさせるだけで、不可逆容量が減少し、PC を含有する電解液中でも約 87 % の高い初期クーロン効率を得られることを明らかにした。さらに、粒径の異なる天然黒鉛 (NG5: 粒径 5 μ m, NG15: 粒径 15 μ m) を基質に用いて、同様に 950°C でプロパンガス原料から熱分解炭素をコーティングし表面修飾を行い、主に用いる黒鉛の粒径、コーティングの有無や充放電時の電流密度が電気化学的特性に及ぼす影響について検討した。コーティング処理により低結晶性炭素を 5 mass% コーティングさせた NG-5, 15 では、低温特性に優れたプロピレンカーボネート含有電解液を用いても不可逆容量が減少し、それぞれ、約 86, 92 % の高い初期クーロン効率を得られ、特に粒径の大きな黒鉛において効果が大きいことを見出した。また、NG-5, 15 とともに、コーティング後の試料の方が、処理前より、高い電流密度下でも大きな容量を維持することを明らかにした。

以上の手法により電池の低温作動の可能性が見られた。今後、 -10°C を狙った低温化を探る。

2. 4 低結晶性炭素の表面修飾によるクーロン効率、容量の向上

黒鉛に代わる高容量負極材料として期待される低温焼成難黒鉛化性炭素の負極特性向上を目的としてカーボン薄膜のコーティングによる表面修飾を行った。セルロース繊維を 800°C で炭素化した難黒鉛化性炭素にカーボン薄膜をコーティングし表面結晶性を向上させることで、既存の黒鉛負極の約 1.7 倍の 600 mAh/g の容量を有し、容量ロスの少ない炭素を得ることができると見出した。

2. 5 次世代シリコン系負極材料への表面カーボンコーティングによる負極特性向上

黒鉛に代わる次世代高容量負極材料として期待されるシリコンのサイクル特性などの負極特性向上を目的として CVD 法を用いたカーボン薄膜のコーティングによる表面修飾を行い、その構造解析、及び電気化学特性を評価した。XRD 回折パターン、及びラマンスペクトルの解析から、カーボンコーティング前後においてシリコン微粒子の結晶構造には、ほとんど影響を与えることなく、シリコン表面に、比較的low結晶性で緻密な熱分解炭素が、コーティングされたことを観察した。カーボンコーティング前後における初期充放電容量を測定、比較し、カーボンコーティング後の容量がかなり大きくなり、初期クーロン効率も増加することを見出し、また、カーボンコーティング後のサイクル特性は、カーボンコーティング前と比較して大幅に改善されており、カーボンコーティングは、シリコンへのリチウムイオン吸蔵・脱離時の体積変化を抑制し、微粉化による電極構造の崩壊を防ぐのに効果が高いことを明らかにした。粒径 20-30 nm のナノシリコンを用いてカーボン薄膜をコーティングすることで、既存の黒鉛負極の約 4 倍の 1,500 mAh/g の容量を有する負極材料を創製し、この容量はプロジェクト開始時の目標の 1,000 mAh/g を超える値であった。しかし、充放電サイクル特性の改善は認められたものの、実用化にはさらなるサイクル劣化抑制が必要であった。

2. 6 炭素系負極材料へのシリコン膜、炭素膜のマルチコーティングによる容量向上

リチウムイオン電池負極材料の高容量化を目的として、既存の負極用黒鉛粒子、あるいは炭素繊維表面に数十 nm 厚のシリコン薄膜層を形成し、さらにカーボン薄膜をコーティングすることで、既存の黒鉛負極の約 1.8 倍の 630 mAh/g の容量を有し、良好な充放電サイクルを示す負極材料を創製した。シリコン層の厚みを増加させることで、1,000 mAh/g を超える容量の増加が可能であることを見出したが、充放電サイクル特性はやや低下した。高容量負極の適用にはさらなるサイクル劣化抑制が必要であった。

2. 7 電気二重層キャパシタ用電極材料の高容量化

電気二重層キャパシタの電極材料となる活性炭をはじめとする多孔質炭素に、酸化還元反応を示すフェロセンなどの有機金属錯体を吸着させるだけで、イオンの吸脱着による二重層容量に加えて錯体の酸化還元反応に由来する疑似容量が加わり、高容量化することを見出した。多孔質炭素に吸着した有機金属錯体の酸化還元電位は、錯体本来の酸化還元電位を異なることを見出した。錯体の酸化還元電位は測定する溶媒によって変化することはないため、多孔質炭素のマイクロ孔に強く吸着することで錯体の電子状態に変化が起こることが示唆された。

3. 今後の展望

上述のとおり、本プロジェクト研究により、電解液への不燃性フッ素含有有機化合物添加はリチウムイオン電池の安全性向上の方策として有望であり、また、表面修飾による電極材料の表面ナノ構造を制御することによって、電気化学的特性が向上し、高機能電極、高性能電池が構築できる可能性を見出すことができた。今後以下の点について詳細に検討を進めることで、太陽電池に代表される自然エネルギー系統連携蓄電デバイス、ハイブリッドカーや電気自動車の電源として利用可能な高性能蓄電デバイス用エネルギー変換・貯蔵材料の創製を目指す。

(1) 高容量低結晶性炭素の合成条件、熱分解炭素コーティングと負極特性の検討

既存の負極用黒鉛より高容量化が期待できる難黒鉛化性炭素や低温焼成炭素の合成条件を詳細に吟味する。気相法である CVD/CVI 法を利用して、難黒鉛化性炭素、低温焼成炭素の表面構造を、ナノレベルで修飾し最適化することで電気化学的特性の向上を行う。

(2) 各種炭素系負極材料とシリコン系材料との複合化による高容量・高寿命電極材料の合成

気相反応プロセスを利用して炭素と異種元素であるシリコン（容量 3800mAh/g）などとの複合化を行い、新規高容量材料を開発する。指標として、1000mAh 以上の容量を持ち充放電サイクルでの劣化が小さい材料を開発する。例えば、各種炭素粒子 / シリコンナノ粒子あるいは酸化シリコン粒子 / 熱分解炭素薄膜複合体の合成と電気化学的特性との関係の解明、既存黒鉛粒子あるいはナノカーボンへのシリコン薄膜、炭素薄膜の多層コーティングによる容量向上と構造破壊の抑制メカニズム解明によるサイクル特性向上について検討する。

(3) 新規電極材料の安全性評価と電池性能評価

これまでのプロジェクトで開発した不燃性の各種有機系電解液中での熱的特性を評価し、安全性の評価を行う。また、得られた電極材料を用いてコイン型セルを組み立て電池特性を評価し、高性能電池への応用可能性を判断する。