

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：53601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06004

研究課題名(和文) カーボンのマイクロ・ナノ空間を利用した超高容量リチウムイオン電池用電極材料の開発

研究課題名(英文) Development of electrode material for ultra high capacity lithium ion battery by using micro and nano spaces of carbon

研究代表者

押田 京一 (Oshida, Kyoichi)

長野工業高等専門学校・電子情報工学科・教授

研究者番号：90224229

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ポリアクリロニトリルなどを含んだ溶液を電界紡糸して作成したマイクロ孔(2nm以下)を有するナノファイバーから、マイクロ孔とメソ孔(2～50nm)が繋がった多次元構造の機能性多孔質炭素材料を作成した。

作成したカーボンナノファイバーの構造を解析するとともに、これらを電極として用いた電気二重層キャパシタ(EDLC)およびリチウム(Li)イオン電池(LIB)の負極を作成した。LIB負極容量の測定をした結果、グラファイトにLiを挿入した場合の理論容量(372[mAh/g])の2倍程度の充放電容量を第2サイクル以降で実現した。これらの研究により、高容量を実現する新ハイブリッド材料の作製が作成できた。

研究成果の概要(英文)：Functional carbon materials of multidimensional structure in which micro pores (2nm or less) and meso pores (2 to 50nm) were made by electrospinning from a solution containing polyacrylonitrile and etc.

The structures of the prepared carbon nanofibers were analyzed by microscopy, image processing, and etc. Anode electrodes of electric double layer capacitors (EDLC) and lithium (Li) ion batteries (LIB) using these as electrodes were prepared. As a result of measurement of the LIB anode electrode capacity, the charge / discharge capacities of the second cycle were achieved almost double of the theoretical capacity (372 [mAh / g]) when Li was inserted in graphite. Through these studies, new hybrid materials of high capacity were realized.

研究分野：炭素材料工学

キーワード：ナノコンポジット 電界紡糸 多孔質材料 カーボン 透過電子顕微鏡 画像処理 電極

1. 研究開始当初の背景

(1) モバイル機器、家電、ハイブリッド車や電気自動車等の普及に伴い、利用が拡大している蓄電デバイスは、更なる性能向上が求められている。これらの容量は用いられている電極材料の充放電容量に依存している。

(2) 蓄電デバイスとして近年飛躍的に利用が拡大しているリチウムイオン二次電池(LIB)は、その負極材料として粒子状グラファイトが多く用いられている。LIBは更なる容量の増大が求められているが、負極に用いるグラファイトの最大充放電容量は化学式 LiC_6 で示されるリチウム-グラファイト層間化合物(Li-GIC)の理論容量 372mAh/g であり、これを超えることはできない(図1参照)。現在すでに、この最大容量に近い電池特性が実現され、グラファイト負極によるLIBの容量の改善は限界にきており、新たなLi吸蔵理論による材料開発が求められている。

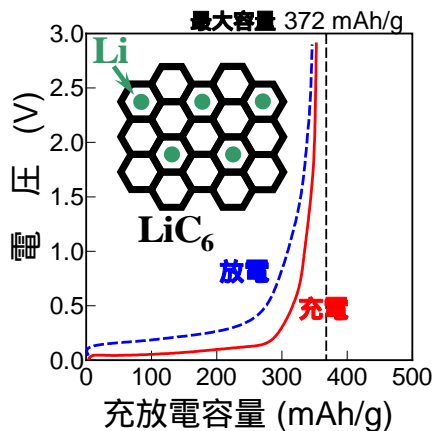


図1 グラファイトの充放電特性

(3) シリコン(Si)を用いた合金型負極材料は、これまで調べられた材料の中でリチウム(Li)金属を除き、充放電容量が最も大きく、グラファイトの10倍以上(電流容量 $4,200\text{mAh/g}$)であることが知られている。しかし、Liイオン挿入時のSiの体積膨張率が $300\sim 400\%$ と高く、Si電極が破壊されて剥離脱落したり、電池セル全体が大きく膨らんだりする現象が起こるため、サイクル特性が悪く、薄型の電池パッケージを作成できないなど、実用化において大きな問題がある。また、Siを使った電極は金属やグラファイトに比べて導電性が低く、内部抵抗が高くなるため、急速充放電ができないなどの欠点もある。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、現在利用されているLIBの2倍以上の容量を実現するための、高性能負極材料の開発を目的とする。

(2) 本研究目的を達成するために、電界紡糸により作製したナノファイバーを熱処理す

ることにより、微細空間を制御した機能性炭素材料を作成する。

(3) 創製したカーボンのミクロ・ナノ空間内を利用した電気二重層キャパシタ(EDLC)の電極を作成し、EDLCの特性を評価する。

(4) また、同空間内にグラファイトの10倍以上の充放電容量を持つシリコン結晶を形成する実験を行う。微細空間により充放電時におけるSiの体積変化を吸収することにより、サイクル特性の優れた革新的超高容量LIBの実現につなげる。

3. 研究の方法

(1) 電界紡糸には、溶媒のN,N-dimethylformamide(DMF、 $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$)にpolyacrylonitrile(PAN)、Siを含むTetraethoxysilane(TEOS、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)およびSi微粒子を混合した溶液を用いた。Si粒子は粒径分布が 100nm 程度が中心のものを用い、そのまま電界紡糸溶液に混入したもの、Si粉砕時に表面を 20nm 程度のカーボン皮膜でコーティングした粒子を用いた。なお、カーボン皮膜で覆った粒子は、凝集させ造粒している。

(2) 電界紡糸は、異種物質の混合による多孔性材料の調製とナノスケールによる効果を期待して用いた。すなわち、異なる物質を分子サイズレベルで組み合わせた異形分子の結合により、ナノ空間を創製する。図2(a)に電界紡糸装置の紡糸部分(スピナレットおよびコレクタ)とコレクタ上に作成されたナノファイバーの堆積物である。

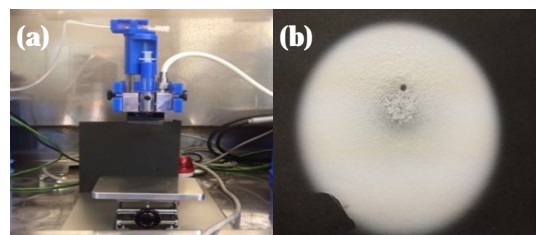


図2 電気紡糸装置の紡糸部分(スピナレットおよびコレクタ)とコレクタ上に作成されたナノファイバーの堆積物

(3) 電界紡糸により作製したナノファイバーを安定化するため、大気中で $240\sim 260^\circ\text{C}$ の温度で耐炭化を行った。耐炭化した試料を、電気管状炉により窒素雰囲気中で $700\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で熱処理して炭素化し、カーボンナノファイバー(CNF)を作成した。また、ナノファイバー間の空間を圧縮するため、京大生存圏研究所の通電焼結炉(プラズマン2型)により炭素化を行った。

(4) 作製した試料を、走査電子顕微鏡 (SEM) で形状を観察し、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) により、元素分析を行った。さらに、透過電子顕微鏡 (TEM)、ラマン分光により、CNF の構造を解析した。

(5) セルロース誘導体であるヒドロキシプロピルセルロース (Hydroxypropyl Cellulose, HPC) を含む PAN 系ナノファイバーを作製した。

(6) CNF および TEOS、Si を入れたハイブリッド CNF を、バインダーとあわせた後、銅箔に塗布し、乾燥させた。これを丸く打ち抜き、セパレータとリチウム (Li) 金属の対称電極とあわせて電極を構成し、コインセル内に封入して電極実験を行った。また、EDLC 用電極実験用のコインセルも作成し、電極実験を行った。

4. 研究成果

(1) 図 3 に PAN の DMF 溶液から電界紡糸したナノファイバーを示す。直径 400nm 程度の均一ナノファイバーが形成されている。

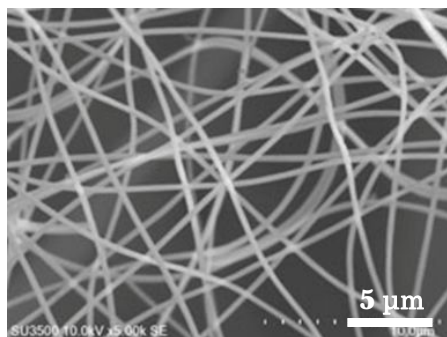


図 3 電界紡糸したナノファイバーの SEM 像

電界紡糸で作成したナノファイバーを耐炭化した後 800°C で炭素化した。CNF の透過電子顕微鏡 (TEM) 像と吸着測定から作成した CNF は、既にミクロ孔を含む比表面積 600 ~ 1000m²/g 程度の微細孔を有している。これは、PAN の長鎖状の分子が絡み合っ、ミクロ孔を形成しているものと考えられる。ラマン分光分析を行った結果、D バンドと G バンドの比 (ID/IG) は 1 程度の値となり、この CNF は乱雑な構造を持つハードカーボンであることが示された。

(2) PAN は水に溶解しないのに対し、HPC は水に溶解することから、得られた HPC 含有 PAN 系ファイバーから HPC を水に抽出除去し、さらに炭素化することにより、微細空間を有する炭素ナノファイバーを作製することができた。ナノセルロースとピッチを混合し、賦活処理を行わない炭素複合電極を用いた電気二重層キャパシタ (EDLC) の特性について評価し、容量を高めることができた。同カーボンファイバを電極とした電気二重

層キャパシタを試作して性能評価を行い、製造条件が求められた。

(3) PAN と TEOS を混ぜた溶液から電界紡糸によりナノファイバーを作製し、炭素化した CNF の SEM 像を図 4(a) に示す。図 4(b) は EDX による分析像で、Si 成分が一様に含まれたナノファイバーが作成できていることがわかる。

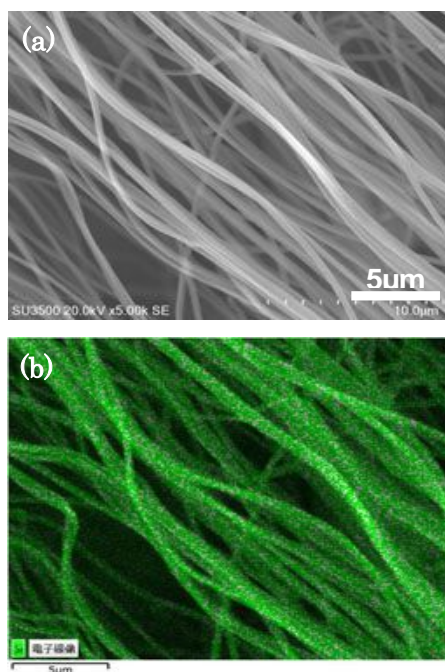


図 4 (a) 電界紡糸したカーボンナノファイバーの TEM 像、(b) EDX 分析像

(4) 図 5 に PAN、TEOS と Si 微粒子を混合して作成した CNF の EDX の分析像を示す。図 7(a) は Si とカーボンの元素マッピングで、カーボンナノファイバーと Si 微粒子のハイブリッド材料が形成されていることがわかる。図 5(a) は Si のみの元素マッピングで、Si 微粒子と TEOS 中に含まれていた Si が全体に分散している様子が観察される。

(5) 図 6(a) は PAN に TEOS のみを入れて作成した CNF の TEM 像である。図 4(b) に示すように EDX では Si を検出しているが、TEM 像中に Si の結晶を観ることができない。図 6(a) 左上に挿入している TEM 画像の 2 次元高速フーリエ変換 (2D-FFT) により得られたパワースペクトル () には、CNF の乱雑な炭素六画網面に対応するブロードなスペクトルが観られるだけである。このことから TEOS 中に含まれている Si は、コンポジットナノファイバーを炭素化しても結晶化せず、原子の状態で存在すると考えられる。一方、図 6(b) に示す TEOS、Si 粒子のコンポジット CNF の TEM 像では微小な Si 結晶が観察される。5 ~ 10nm 程度の大きさの Si 微粒

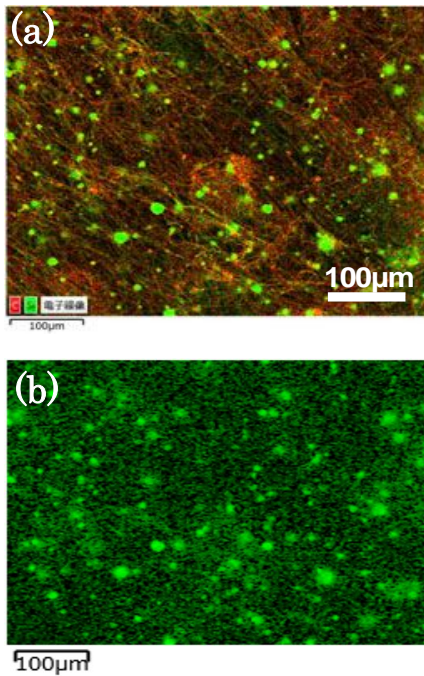


図5 PAN、TEOS と Si 微粒子を混合したカーボンナノファイバーのEDX分析
(a) Si とカーボンの元素マッピング、
(b) Si の元素マッピング

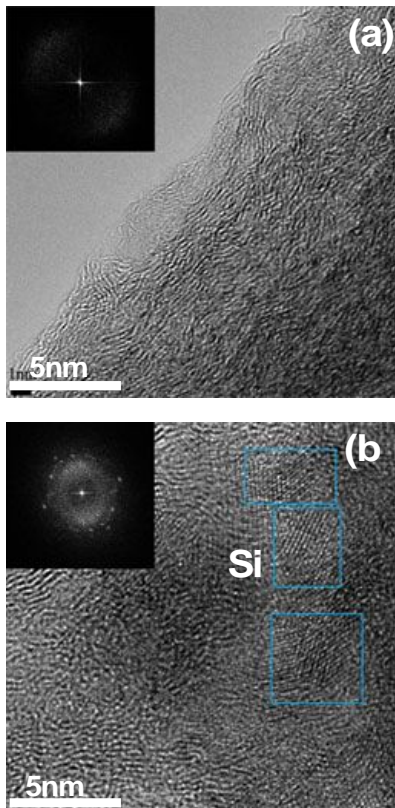


図6 (a) PAN と TEOS から作成したカーボンナノファイバーのTEM像、
(b) PAN、TEOS と Si 粒子を混合して作成したカーボンナノファイバーのTEM像

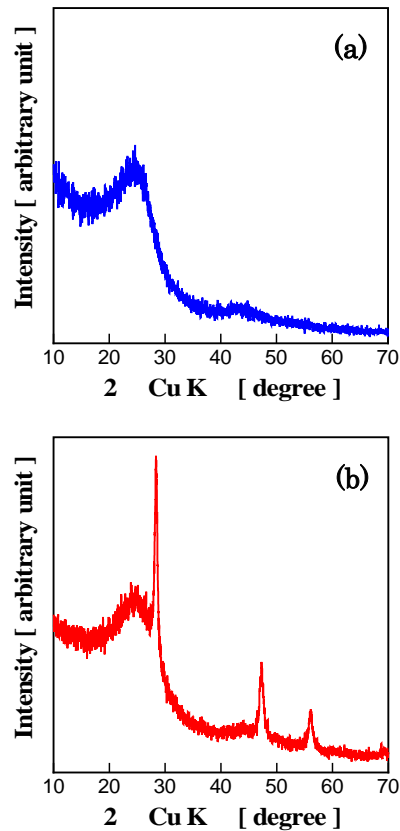


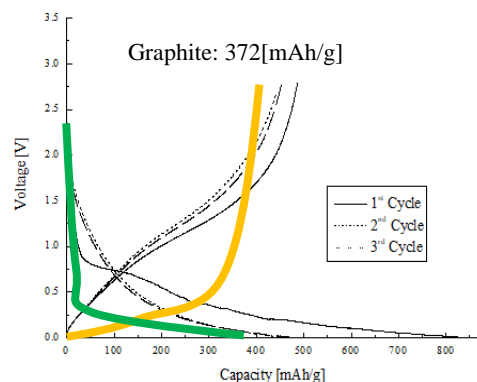
図7 X線回折分析 (a) PAN と TEOS から作成したカーボンナノファイバー、
(b) PAN、TEOS と Si 粒子を混合して作成したカーボンナノファイバー

子がナノファイバー中に取り込まれ、分散していることがわかる。図6(b)左上に挿入しているパワースペクトルには、Si結晶に対応するスポットが観られる。

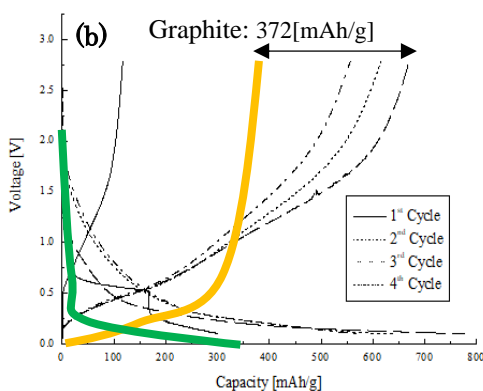
(6) 図7(a)はPANとTEOSから作成したCNFのX線回折(XRD)、図7(b)はPAN、TEOSとSi粒子を混合して作成したCNFのXRDの結果である。TEM観察結果と同様に、TEOSのみを含んだ試料では、ブロードな炭素の002回折スペクトルのみが現れている。Si粒子を含んだ試料では、これに加えてSi結晶の鋭い回折スペクトルが現れており、Si結晶の存在を示している。以上のことより、SiとCNFのコンポジット材料の合成に成功した。

(7) 作成したハイブリッドCNFを電極として使い、LIBの充放電実験を行った。図8(a)はTEOSを入れたCNFおよび図8(b)TEOSとSi粒子を含んだものの実験結果である。TEOSを入れた試料を電極に用いた場合、充放電の第3サイクルにおいても容量の減少は少なく、よいサイクル特性が得られた。一方、TEOSとSi粒子を入れた試料の実験では、第2サイクルにおいてグラファイト電極の最大容量を大きく超える768mAh/gの容量が

出ている。いずれの試料でも第1サイクルの容量は小さく、SEI被膜の形成などに使われたと考えられる、不可逆容量が大きい。これは実際の電池システムを構成する上で問題となり、不可逆容量を抑える必要がある。



Capacity of TEOS



Capacity of TEOS, Si

図8 LIB電極の充放電特性 (a) PANとTEOS混合カーボンナノファイバー、(b) PAN、TEOS、Si粒子混合カーボンナノファイバー

(8) 電界紡糸によりSiハイブリッドCNFを作製することができた。作成した試料を、SEM、EDX、TEM、XR、ラマン分光分析で特性評価作製した。同試料を用いてLIB電極を作成して充放電実験を行った結果、第2サイクル以降で、グラファイト電極の最高理論容量(372mAh/g)の2程度の容量を実現することができた。今後は、充放電の更なる高容量とサイクル特性を向上できるように、試料の合成、熱処理温度、電極の種類、電気化学実験の条件などを検討して行きたい。

<引用文献>

H. Wu, G. Zheng, N. Liu, T. J. Carney, Y. Yang, Y. Cui, Engineering Empty Space between Si Nanoparticles for Lithium-Ion Battery Anodes, Nano

Letter, 12 (2), 2012, 904-909

L. -F. Cui, L. Hu, J. W. Choi and Y. Cui, Light-weight free-standing carbon nanotube-silicon films for anodes of lithium ion batteries, ACS Nano, 4 (7), 2010, 3671-3678

N. Kobayashi, Y. Inden, M. Endo, Silicon/soft-carbon nanohybrid material with low expansion for high capacity and long cycle life lithium-ion battery, Journal of Power Sources, 326 (15), 2016, 235-241

K. Oshida, et al., Materials Science and Engineering of Carbon, Characterization, edited by Inagaki & Kang, Butterworth-Heinemann, chapter 6, 2016, 95-123

K. Oshida, M. Murata, K. Fujiwara, T. Itaya, T. Yanagisawa, K. Kimura, T. Nakazawa, Y.A. Kim, M. Endo, B.H. Kim, K.S. Yang, Applied Surface Science, Vol.275, 2013, 409-412

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Takunori Minamisawa, Kyoichi Oshida, Nozomi Kobayashi, Akinobu Ando, Daiki Misawa, Tomoyuki Itaya, Minoru Moriyama, Kozo Osawa, Toshimitsu Hata, Yuta Sugiyama, Hiroto Iguchi and Naoya Kobayashi: Development of Electrode Materials of Lithium-Ion Battery Utilizing Nanospaces. C Journal of Carbon Research, C 2018, 4(2), 23; <https://doi.org/10.3390/c4020023>

押田京一、顕微鏡観察と画像処理による炭素材料の組織・構造解析、炭素材料学会誌、査読有、No.278、2017、91-102

[学会発表](計10件)

南澤拓法、小林 希、三澤大貴、押田京一、板屋 智之、畑 俊充、杉山祐太、竹内健司、藤重雅嗣、遠藤守信「Development of Electrode Materials of Lithium Ion Batteries Utilizing Nano Spaces」第44回炭素材料学会年会、3B07(2017年12月6~8日、桐生)

藤澤孝幸、南澤拓法、小林 希、押田京一、板屋智之、村田雅彦、大澤幸造、畑 俊充、竹内健司、藤重雅嗣、遠藤守信「電解紡糸

を用いたナノコンポジットによる微細空間の創製とその応用」第44回炭素材料学会年会、PII15(2017年12月6~8日、桐生)

K. Oshida, T. Fujinawa, V. Tavanleuang, J. Takahara, T. Kimura, R. Sasaki. Analysis of three dimensional texture of carbon materials by optical microscopy and image processing, The World Conference on Carbon 2017, (July 23-28, Melbourne)

Kyoichi Oshida, Takayuki Fujisawa, Takunori Minamisawa, Tomoyuki Itaya, Kozo Osawa, Masahiko Murata, Toshimitsu Hata, Yoshiyuki Suda, Kenji Takeuchi, Masatsugu Fujishige, Morinobu Endo. Creation of micro and nano spaces for energy devices by electro spinning, 7th International Conference on Carbon for Energy Storage and Environment Protection, (October 23-26, Lyon, France)

Kyoichi Oshida, Hiroshi Suzuki, Akinobu Ando, Jun P. Takahara, Takahide Kimura, Ryo Sasaki. Analysis of three dimensional texture and structure of carbon materials by microscopy and image, Japanese-French Seminar on Carbon Materials, (October 26-27, Lyon, France)

中條翔太, 小山展輝¹, 依田隆佑, 村上琢哉, 大澤幸造, 村田雅彦, 板屋智之, 押田京一, 畑俊充, 藤重雅嗣, 竹内健司, 遠藤守信: PVA 混合物の熱処理方法と炭素体の特性. 第43回炭素材料学会年会要旨集, PI25, p.59, (2016年12月7~9日、千葉大学)

村上琢哉, 小山展輝, 依田隆佑, 中條翔太, 大澤幸造, 村田雅彦, 板屋智之, 押田京一, 畑俊充, 藤重雅嗣, 竹内健司, 遠藤守信: PAN/HPC 混合溶液から紡糸した炭素繊維の電気化学的特性. 第43回炭素材料学会年会要旨集, PII25, p.105, (2016年12月7~9日、千葉大学)

小山展輝, 中條翔太, 村上琢哉, 依田隆佑, 大澤幸造, 村田雅彦, 板屋智之, 押田京一, 畑俊充, 藤重雅嗣, 竹内健司, 遠藤守信: 豆類種皮から調製した活性炭の電気的特性. 第43回炭素材料学会年会要旨集, PII24, p.104, (2016年12月7~9日、千葉大学)

依田隆佑, 押田京一, 板屋智之, 村田雅

彦, 大澤幸造, 中條翔太, 村上琢哉, 溝口佐和子, 佃まりの, 畑俊充, 竹内健司, 藤重雅嗣, 遠藤守信: 電界紡糸を用いた異種物質混合によるミクロ・ナノ空間の創製. 第43回炭素材料学会年会要旨集, P14, p.94, (2016年12月7~9日、千葉大学)

Kyoichi Oshida, Koichi Kimura, Takashi Yanagisawa, Toshimitsu Hata, Kenji Takeuchi, Morinobu Endo: Structural analysis of nano structured carbons by transmission electron microscopy and image processing. 2016 Japanese - French Seminar on Carbon Materials, Keynote speaker, p.8, (2016年9月9~10日、大阪電気通信大学)

K. Oshida, K. Osawa, T. Itaya, M. Murata, T. Minamizawa, T. Fujisawa, T. Murakami, S. Nakajyo, K. Takeuchi, M. Fujishige, M. Endo, T. Hata, Y. Suda: Development of high performance nanocarbon composites by using agricultural products. The World Conference on Carbon (CARBON2016), State College, Pennsylvania, USA, P3-19 (July 10-15, 2016)

〔図書〕(計1件)

K. Oshida 他, Materials Science and Engineering of Carbon, Characterization, edited by Inagaki & Kang, Butterworth-Heinemann, chapter 6, 2016, 95-123

6. 研究組織

(1) 研究代表者

押田京一 (OSHIDA, Kyoichi)
長野工業高等学校・電子情報工学科・教授
研究者番号: 90224229

(2) 研究分担者

板屋智之 (ITAYA, Tomoyuki)
長野工業高等学校・一般科・教授
研究者番号: 80263961

(3) 連携研究者

竹内健司 (TAKEUCHI, Kenji)
信州大学カーボン科学研究所・准教授
研究者番号: 20504658

須田善行 (SUDA, Yoshiyuki)
豊橋技術科学大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 70301942

畑俊充 (HATA, Toshimitsu)
京都大学生存圏研究所・講師
研究者番号: 10243099