

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：52301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560809

研究課題名(和文) リチウムイオン二次電池炭素負極材料用炭素小球体の作製

研究課題名(英文) Preparation of Carbon Microspheres as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries

研究代表者

太田 道也(Ota, Michiya)

群馬工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：40168951

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：ピレンを原料とした低重合度熱硬化性樹脂をポリエチレングリコールと酸触媒の存在下で加熱攪拌すると、表面から内部に向かって開孔が存在し、メソ孔からミクロ孔までの細孔を有し粒径が1～2μm程度の多孔質樹脂小球体が得られることを見出した。これを1000～2500℃で加熱処理して開孔と細孔、結晶構造の異なる炭素小球体を調製した後コイン型セルを作製して二次電池としての電気化学特性を評価した。その結果、100～2000 mA/gの電流密度で測定した比容量は、黒鉛では10%にまで急速に減少したのに対して、本試料47%までの低下にとどまり急速充電が可能であることと、高容量化が可能であるとの成果を得た。

研究成果の概要(英文)：Porous resin-based microspheres were prepared from the mixture of pyrene-based the rmosetting resin and polyethylene glycol in a presence of acid catalyst by heating and stirring. The low polymerization degree of the resin was much important and then the particle size of the microspheres were 1-2 micrometer. The microspheres seemed to be the aggregates with open cleft on the surfaces. The carbon microspheres heat-treated at 1000 to 2500 degree C were evaluated as anode materials for batteries, compared with the results of graphite. Specific discharge capacities of graphite anode rapidly decreased down to 10% at 100 to 2000 mA/g as a current density. On the other hand, those of carbon sphere anodes decreased only down to 47%. These results suggest that those carbon spheres have several possibilities such as rapid charging and high discharge capacitance.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：リチウムイオン二次電池用炭素負極材 炭素小球体 粒子径制御 急速充電 放電容量 細孔 比容量 レート特性

1. 研究開始当初の背景

1.1 国内・国外の研究動向及び位置づけ

二次電池は携帯電子機器や自動車などの高機能・高性能化、また、再生可能エネルギーへの転換によってエネルギー貯蔵デバイスとして期待されるようになり、高エネルギー密度、高出力、高寿命、小型・軽量化の条件を備えたりチウムイオン二次電池(LiB)が主流を占めるようになってきた。しかし、研究開始当時はLiBには大電流放電や高速充放電が不可、黒鉛系では372 mAh/gの理論容量に未到達、サイクル容量が低下、安全性に不安があるなどの問題が残されており、高性能化が強く求められていた。当時は対策として、新しい正極材・負極材の開発などが検討されていた。とくに、炭素負極材料はこれまでも結晶構造や組織構造について検討されており、難黒鉛化性炭素は放電容量が黒鉛系の1.5倍以上向上することが知られていた。また、電極形状も重要でメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)などの黒鉛類似の結晶構造をとる炭素小球体が使用されていた。しかし、MCMBでは球径が数~100 μmで比較的大きいことから、1 μm未満の炭素微小球体が注目されていた。

1.2 着想に至った経緯

我々は、これまで多環芳香族化合物を用いた熱硬化性樹脂とポリエチレングリコール(PEG: mp 60)との混合物を溶媒に溶解して基板上に塗布した後、200 で加熱処理した後に1000 で加熱処理をすることで、基板上に直径1 μm以下の炭素小球体が見出されて2005年に特許申請を行った。この炭素小球体は多孔質で、電気化学測定を行ったところ100 F/g前後の静電容量が見積もられた。また、基板を用いずに炭素小球体として調製したところ、表面に突起物がついたような直径約5 μmの小球体が見出された。粒子径をさらに小さくするために低重合度の樹脂の調製を試みたところ、直径3 μmの特異な形状の樹脂小球体が見出された。この表面は細かいテープの凝集体のようで、表面には内部に向かってトンネル型の開孔が観察された。

そこで、この形状を持つ樹脂小球体の粒子径を1 μm程度に小さくして炭素小球体とすることができれば、小さい粒子径と表面の空隙はリチウムイオンの拡散を容易にし、大電流での充電、すなわち急速充放電が可能という着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池用負極炭素電極の調製を目的として、多孔質構造を有する直径1~2 μmの炭素小球体を以下の方法で作製する。

(i)直径1 μm前後で表面にトンネル型の孔を持つ樹脂小球体を熱硬化性樹脂から調製す

る。

(ii)樹脂小球体を1000~2500 で加熱炭素化処理して、炭素ならびに黒鉛小球体を調製し、細孔径の制御条件を検討する。

(iii)電気化学測定を行い、負極電極としての評価と最適化を検討した後に、リチウムイオン二次電池セルを組み上げる。

具体的には平成23年度から平成25年度までに以下の課題を検討する。

1) 平成23年度の課題

樹脂小球体の調製にあたって、粒子径と表面形状を同時に制御するために、原料となる熱硬化性樹脂の重合度と添加剤の混合割合、処理温度と攪拌速度などから検討する。また、炭素化処理のために樹脂小球体の不融化工程の適切な条件を調べる。

2) 平成24年度の課題

樹脂小球体を加熱炭素化処理する。加熱処理では、昇温速度や最終到達温度などの影響を調べるために800~2500 の広範囲にわたって樹脂小球体を加熱処理し、X線回折によってその結晶性を調べるとともに電子顕微鏡で表面の形状変化やトンネル型孔の存在、組織変化を調べる。また、炭素小球体の細孔分布や比表面積を測定することで、結晶構造と炭素球内部の組織構造を予測する。

3) 平成25年度の課題

1000 以上の所定温度で加熱炭素化処理したそれぞれの炭素小球体について、コイン型セルを作製して電気化学測定を行う。電気化学測定の結果をもとに、平成24年度実施の結晶構造や細孔構造の結果と併せて電池としての評価を行う。そして、リチウムイオン二次電池用負極材料としての最適化条件を決定し、試料調製法との適合性について評価する。

3. 研究の方法

1) 平成23年度においては熱硬化性樹脂とPEGとの相溶性を考慮して樹脂の重合度を制御する。熱硬化性樹脂は、ピレンとp-キシリレングリコール(PXG)を酸触媒下で加熱することで図1のピレン-PXG結合の繰り返し結合とPXGの自己縮合が進行したエーテル結合が混在する。

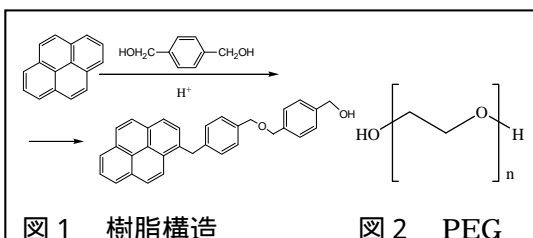


図1 樹脂構造

図2 PEG

そのために、PEGとの相溶性の良いと期待できる低重合度の樹脂を調製して、PEG融液中で小さい樹脂エマルションを形成しやすくする。予備実験を踏まえて、樹脂の重合度

をゲルパーメーションクロマトグラフィー（GPC）で測定しながら、触媒量、反応温度、攪拌速度などの調製条件を決定した。樹脂小球体は、加熱炭素化過程でも開孔と表面形状が変化しないような不融化条件を調べた。硬化の進行は熱重量分析とFT-IRにて行い、表面形状については走査型電子顕微鏡（SEM）で確認した。目的とする炭素小球体のSEM像を図3に示す。

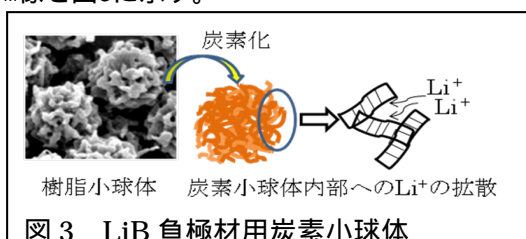


図3 LiB負極材用炭素小球体

2)平成24年度は、表面形状や孔の形・大きさを保ちながら樹脂小球体を800~2500の所定温度で加熱炭素化するために、その際の表面形状、細孔分布、結晶構造などを熱重量分析装置、SEM、ガス吸着測定、X線回折測定によって条件の最適化を図るとともに炭素負極材料として適切かどうかについて評価する。また、予備実験として電気化学測定装置を用いてサイクリックボルタモグラムを測定し、表面官能基の有無や酸化・還元挙動を調べ特性の測定も行う。具体的には次のように展開する計画である。

3)平成25年度は、各結晶構造の炭素小球体を用いてコイン型セルを作製し、充放電特性を測定し、作動電圧、放電容量、サイクル容量の変化大電流放電や高速充放電について調べる。結晶構造や細孔構造の結果と併せて電池としての評価を行う。電池としての性能について、結晶構造、細孔構造などもあわせて評価する。

4. 研究成果

1)平成23年度の成果

原料樹脂の重合度を低くするために原料混合物の攪拌速度を150rpmで一定として、反応時間を5分から10分の間で調べた。GPCで分子量分布を調べたところ図4に示すような変化が見られた。

すなわち、反応時間9分で調製した樹脂が8分と10分の樹脂のちょうど中間的な分子量を示し、SEM像でも図4に示すように反応時間9分の樹脂には本研究課題の形状を持つ樹脂球がほぼ粒径もそろそろようにして生成したことから、9分間を調製時間とした。

この条件下で、図5の形状の樹脂球は再現性良く調製できるようになった。また、硬化反応は空気酸化や酸触媒の種類と濃度を変えて調べたところ、濃硫酸浴中で3分間室温で浸すことで粒子形状を壊すことなく硬化し、1000で加熱処理しても融解や閉孔の

発生が観察されることなく炭素化することができることがわかった。

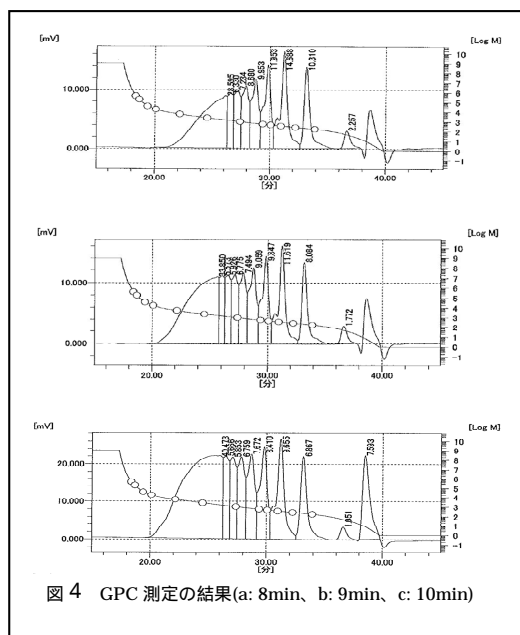


図4 GPC測定の結果(a: 8min, b: 9min, c: 10min)

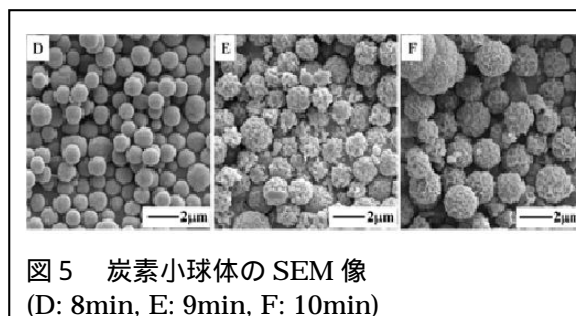


図5 炭素小球体のSEM像 (D: 8min, E: 9min, F: 10min)

2)平成24年度の成果

表面形状や孔の形・大きさを保ちながら炭素小球体を調製するために500までと1000までの加熱処理条件を変えて熱処理条件を調べたところ、昇温速度よりも500で1時間、1000で1時間の熱処理条件の方が重要であることがわかった。結晶構造の変化は無定形炭素であるが、1000の炭素収率は約50%で、直径方向に約30%ほど収縮した。2000付近から易黒鉛化性炭素として層構造の発達が観察された。ガス吸着測定では1000処理炭素小球体ではミクロ孔が支配的で活性炭類似のI型等温吸着曲線となり、BET比表面積は670m²/gであった。しかし、それ以上では次第に吸着等温曲線のガス吸着量が急激に減少して1500以上では球の結晶化に伴ってほぼ細孔が消失した。1000処理炭素小球体の電気二重層静電容量は1~2F/g前後でそれほど大きな値とならなかった。また、予備的にコイン型セルの作製を試みたが、粒度分布が均一ではない場合には、集電極から負極電極が剥離するという現象が発生して均一分布によってコイン型セルで正確な評価ができることがわかった。また、1500までの炭素小球体では、負極としては球の開孔からリチウムイオン

の拡散が期待できるが、それ以上では黒鉛型の吸着気候に依存するものと予想される。

3) 平成 25 年の成果度

各結晶構造の炭素小球体を用いて作製したコイン型セルの電気化学測定を行ったところ、800~1200 処理炭素小球体では充放電曲線が重ならないが、それ以上の温度で処理した小球体を用いると黒鉛類似の挙動を示しヒステリシスの改善が見られた。比容量は 800 処理炭素小球体が難黒鉛化性炭素類似の 580 mA/g を超える高い値を示した。

LiB では高エネルギー密度化と急速充電が大きな注目を集めており、急速充電は充電時に電流密度を大きくするとどれくらい容量の低下が起こるかで評価される。そこで、20 mA/g と 1000 mA/g の電流密度でその変化を C_{1000} / C_{20} の比として調べたところ、以下の表の結果が得られた。対照実験として黒鉛負極について測定したところ、 C_{1000} / C_{20} の値は 10 % 程度で文献値に一致した。

表 1 急速充電特性 C_{1000} / C_{20} 値の比較

試料	C_{20} mA/g [mAh/g]	C_{1000} mA/g [mAh/g]	C_{1000}/C_{20} [%]
CMS _{800°C}	583	49	8.4
CMS _{1000°C}	300	46	15.3
CMS _{1500°C}	172	44	25.6
CMS _{2500°C}	140	35	25

4) 成果のまとめ

本研究によって、粒径が 1 - 2 μm の表面にトンネル型の開孔を有する炭素小球体を得られた。その炭素化過程は図 6 に示すような構造、内部組織の変化を伴うことがわかった。また、比容量は 800 処理炭素小球体が高い値を示し、急速充電に関しては電流密度を 1000 mA/g で行っても黒鉛の場合に比べて効率は良いことがわかった。しかし、エネルギー密度をさらに大きくするためには炭素材だけでは限界値も見えることから、今後この手法を用いた新しい負極材の探索も必要と思われる。

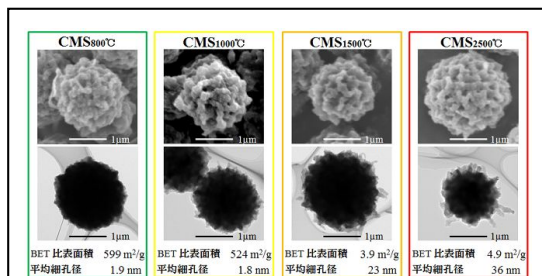


図 6 加熱処理に伴う表面形状と透過電子顕微鏡像

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Hideyuki Tomosaka, Hideaki Tamimoto, Yuki Tsukagoshi, Yasutsugu Suzuki, Hisako Ooka,

and Michiya Ota, Constituents of Twig Bark of Pear Cultivars (*Pyrus* species), *Natural Product Communications*, 査読有, Vol. 7, 2012, pp.987-988.

Michiya Ota, Daiki Sakurai, Maki Sato, Takahiro Shimizu, Yoshihiro Takizawa, Takeo Ote, Osamu Tanaike, Masaya Kodama, Preparation of Carbon Microspheres for Electric Double Layer Capacitor, *Polymeric Materials: Science & Engineering*, 査読無, vol. 160, 2012, pp.363-364.

Michiya Ota, Kazunari Teshima, Ryohei Miyamae, Kazuya Isomoto, Rika Matsumoto Thermoelectrical properties of CNT/C Composites, *Polymeric Materials: Science & Engineering*, 査読無, vol. 160, 2012, pp. 403-404.

〔学会発表〕(計 21 件)

Michiya Ota, Kenta Suzuki, Motoi Ikeda, Kazunari Teshima, Rika Matsumoto, Thermoelectric properties of metal-filled CNT/C composites, 247th American Chemical Society National Meeting & Exposition, Dallas, Texas, Result Content View, Poly 404, March 18, 2014.

Michiya Ota, Motoi Ikeda, Kisho Nakamura, Kenta Suzuki, Kazunari Teshima, Ryohei Miyamae, Preparation and thermoelectric properties of an oriented-CNT/polymer composite, 247th American Chemical Society National Meeting & Exposition, Dallas, Texas, Result Content View, Poly 405, March 18, 2014.

Michiya Ota, Takuma Ishibashi, Daiki Sakurai, Maki Sato, Yoshihiro Takizawa, Kiyooki Imoto, Noriko Yoshizawa, Osamu Tanaike, Particle size control of porous carbon microspheres with thermosetting resin, 247th American Chemical Society National Meeting & Exposition, Dallas, Texas, Result Content View, Poly 436, March 18, 2014.

石橋拓馬, 太田道也, 佐藤麻貴, 櫻井大輝, 吉澤徳子, 棚池 修, 井元清明, プレン系 COPNA樹脂を用いた多孔質炭素小球体のLiB特性、第40回炭素材料学会年会(京都教育文化センター)、年会要旨集 PI 02, p.50、2013年12月3日。

鈴木健汰, 池田 基, 手島一成, 太田道也, 松本里香, 尹 聖昊、金属充填CNTを用いたCNT/C複合体の熱電特性、第40回炭素材料学会年会(京都教育文化センター)、年会要旨集 PI 32, p.80、2013年12月3日。

中村稀星, 太田道也, 池田 基, 鈴木健汰, 松本里香、金属メッキCNTを用いた熱電変換材料の作製、第40回炭素材料学会年会(京都教育文化センター)、年会要旨集 PI 35, p.83、2013年12月3日。

池田 基, 宮前亮平, 手島一成, 鈴木健汰,

中村稀星,太田道也、ヘテロ元素ドーブCNTを用いた熱電変換材料の作製、第40回炭素材料学会年会(京都教育文化センター)年会要旨集 PI 36, p.84、2013年12月3日。

太田道也、池田 基、宮前亮平、手島一成、鈴木健汰、CNT 繊維を配向した熱電変換シート^①の作製、第39回炭素材料学会年会(長野市生涯学習センター)年会要旨集 PI 32, p.81、2012年11月28日。

太田道也、鈴木健汰、池田 基、手島一成、櫻井大輝、小林高臣、ポリエーテルスルホン中空系多孔質炭の調製と電気化学特性、第39回炭素材料学会年会(長野市生涯学習センター)講演予稿集 PI 20, p.67、2012年11月28日。

太田道也、石橋拓馬、櫻井大輝、佐藤麻貴、棚池 修、児玉昌也、井元清明、粒径の小さい粒度分布をもつ炭素小球体の作製、第39回炭素材料学会年会(長野市生涯学習センター)講演予稿集 PI 18, p.67、2012年11月28日。

太田道也、石橋拓馬、櫻井大輝、佐藤麻貴、棚池修、児玉昌也、ピレン系 COPNA 樹脂を用いた多孔質炭素小球体の静電容量、第50回の炭素材料夏季セミナー(千葉市幕張)2012年8月27日。

太田道也、鈴木健汰、池田基、手島一成、櫻井大輝、小林高臣、ポリエーテルスルホンを用いた中空系炭の静電容量、第50回の炭素材料夏季セミナー(千葉市幕張)2012年8月27日。

狩野貴史、清水孝浩、加藤正明、太田道也、大手丈夫、安田榮一、プラズマ処理圧力変化による微細針状構造のFE特性、第58回応用物理学会学関係連合講演会、第58回応用物理学会学関係連合講演会講演予稿集 DVD ROM(26p-BG-15) 2011年3月26日。鈴木淳史、狩野貴史、加藤正明、太田道也、大手丈夫、安田榮一、第58回応用物理学会学関係連合講演会、第58回応用物理学会学関係連合講演会講演予稿集 DVD ROM(27a-BG-3) 2011年3月27日。

太田道也、佐藤麻貴、清水孝浩、滝沢善洋、加藤正明、大手丈夫、棚池修、児玉昌也、炭素小球体のリチウムイオン二次電池負極への応用、第38回炭素材料学会年会(名古屋大学豊田講堂)、年会要旨集 1PI9、p.59、2011年11月29日。

太田道也、手島一成、宮前亮平、磯本和也、松本里香、鉄充填CNTを用いた複合材料の作製、第38回炭素材料学会年会(名古屋大学豊田講堂)、年会要旨集 1PI20、p.70、2011年11月29日。

太田道也、池田基、宮前亮平、磯本和也、

松本里香、CNTを用いた熱電変換材料の作製、第38回炭素材料学会年会(名古屋大学豊田講堂)、年会要旨集 1PI 28、p.78、2011年11月29日。

太田道也、櫻井大輝、佐藤麻貴、清水孝浩、滝沢善洋、加藤正明、大手丈夫、棚池修、児玉昌也、多孔質炭素小球体の作製、第38回炭素材料学会年会、年会要旨集 1PI19、p.93、2011年11月29日。

加藤正明、松本聖誠、太田道也、大手丈夫、安田榮一、低温プラズマ処理を施したガラス状炭素を用いた節電型電子源の開発、第38回炭素材料学会年会(名古屋大学豊田講堂)、年会要旨集 P38、2011年11月29日。

太田道也、池田 基、宮前 亮平、磯本和也、松本里香、CNTを用いた熱電変換材料の作製、第49回炭素材料夏季セミナー(岡山大学)、2011年8月29日。

②櫻井大輝、太田道也、佐藤麻貴、棚池修、児玉昌也、高分子小球体の硬化反応と炭素化、第49回炭素材料学会夏季セミナー(岡山大学)、2011年8月29日。

〔図書〕(計1件)

太田道也 他、S & T出版、フィラーの配向制御技術、2013、pp.61-79。

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計1件)

名称:電界放出用電子源電極の製造方法

発明者:大手丈夫、太田道也、加藤正明

権利者:独立行政法人 国立高等専門学校機構

種類:特許

番号:特許第5170666号

取得年月日:2013年1月11日

国内外の別:国内

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

太田道也 (OTA Michiya)

研究者番号:40168951

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者 ()

研究者番号：