

平成22年 5月31日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2009
 課題番号：18380107
 研究課題名（和文） 多層カーボンナノチューブを有する木質系炭素材料からの新規リチウムイオン電池の開発
 研究課題名（英文） Development of new lithium-ion batteries from wood-based carbon materials with carbon nanotubes
 研究代表者
 畑 俊充（HATA TOSHIMITSU）
 京都大学・生存圏研究所・講師
 研究者番号：10243099

研究成果の概要（和文）：本研究では、木質廃棄物を含む、木質から直パルス式急速熱分解装置により焼結した炭素複合材料を作製後その電気化学的性質を評価し、優れた充放電特性をもつリチウムイオン二次電池用炭素負極材料を開発した。木質炭素と Si、カーボンナノチューブ・フィラメントをバランス良く複合化することにより、充・放電に伴う Si の膨張・収縮によるひびの発生を防ぎ、高性能なリチウムイオン二次電池用炭素負極材料開発が可能である。

研究成果の概要（英文）：In this study, lithium ion secondary battery with excellent charge and discharge characteristics was developed by direct pulse current sintering from carbon anode materials from wood or waste wood, of which electrochemical properties were evaluated. It is possible to make lithium ion secondary batteries with high performance by balancing the concentration of carbonized wood, Si, carbon nanotubes or filaments and to prevent cracks caused by expansion and shrinkage Si.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,500,000	0	7,500,000
2007年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	14,900,000	2,220,000	17,120,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：林学・木質科学

キーワード：木質炭素化物、木質廃棄物、カーボンナノチューブ、リチウムイオン電池、透過電子顕微鏡、アルミニウムトリイソプロポキシド、焼結、電気化学的性質

1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーによる新材料開発は、世界的に関心を集めている。しかし木質バイオマスなど生物材料を出発原料としたナノテクノロジーは遅れており、環境面からも産業界において早急にこの研究に取り組む必要性が求められている。豊かな森林資源をもつ日本ではなおさらのことである。申請者らはこれまで、2500℃での高温焼結炭で黒

鉛構造に近いカーボンミセルの格子像を、また、通常の700℃での炭化木炭でタマネギ状炭素粒体（フラーレンの一種）の直接観察に成功した。申請者らはさらに、空隙構造を検討する過程でナノダイヤモンド構造を木炭中に発見し、1μmもの大きさのダイヤモンド薄膜を有する木質系黒鉛複合材料を開発した。これらの知見をベースにして650℃という温度の触媒炭化を施すことによ

り、表面に多層カーボンナノチューブを有する木質系炭素複合材料を開発することに、世界で初めて成功した。

一方、1990年に日本でリチウムイオン二次電池が開発されて以来瞬く間に世界の電気系企業に受け入れられ1994年には1400万セルのリチウムイオン二次電池が生産され、その後も需要が急速に伸びつつある。より容量が大きく、低廉なカーボン負極の開発、大型化技術による電気自動車用、電力貯蔵用電池の開発など、21世紀に向けての技術的課題が山積している。また、原料は依然として化石資源からのものであり、製造時のエネルギーコストも高く、需要の伸びから考えても廉価で再生可能な木材から優れた性能をもつリチウムイオン二次電池用負極の開発が望まれる。木材から「21世紀の電池」といっても過言ではない高付加価値材料に変換する技術を今ここで確立することは、化石資源の枯渇に対応するためにも、また環境調和型の持続性社会を築く上でも極めて必要性が高い。

多層カーボンナノチューブを有する木質系炭素材料 (着想) :

炭素素材はリチウムイオン二次電池負極の主力材料としてますます期待されている。現在実用されているか、これから実用されると思われる炭素材料に、黒鉛、難黒鉛化炭素材料、ナノチューブ・フラーレンなどが上げられる。負極材料としてみた場合、いずれの炭素材料にもそれぞれ一長一短がある。ではなぜこれら炭素材料の混合によって長所を併せ持つ材料が開発されなかったのであろうか? 申請者らが、多層カーボンナノチューブを有する木質系炭素材料に着目した理由を以下に示す。

黒鉛材料は石油ピッチから、難黒鉛化材料はフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂から、フラーレン・ナノチューブは炭化水素ガスからと、製造原料が異なり工程も複雑で各材料の構造設計も困難である。

複合化は単なる混合によって行われ、隣り合う炭素結晶同士の方位があっておらず、充放電時のLiイオンの自由な移動が阻害される。

本研究の特色は、(1)カーボンナノチューブ・フィラメントが木質系炭素化物表面に直接成長するため、界面での結晶構造が連続しており、炭素化物中でのLiイオンの流れが界面において阻害されない、(2)ナノチューブ、ナノフィラメント及び基板材料が活性に富む木質系カーボンから作製されるので材料設計の自由度が高い、というもので高い充放電効率をもつカーボンナノチューブ複合材料がつくられる可能性がきわめて大きい。本研究は、古くからの伝統をもつ我が国独自の木炭利用方法の発展形として、新規リ

チウムイオン二次電池負極材料の開発につながるポテンシャルを持った、有望な基盤研究課題となる。

2. 研究の目的

本研究はウッドバイオマス(木質廃棄物などを含む木質バイオマス)とカーボンナノチューブとの複合材料から、リチウムイオン二次電池の負極用炭素材料の開発を目指す。リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノートパソコンなど、現在あらゆる所で用いられているモバイルツールに必要な不可欠の駆動用電源であるが、軽量化と大容量化がますます求められている。申請者等が世界に先駆けて開発した木質系多層カーボンナノチューブ・ナノフィラメントは、多量のLiを吸蔵できしかも高い負の一定電位を与えられるので、リチウムイオン二次電池の負極として理想的な材料である。また、木質系炭素はリチウムが結晶子の層間にドーブされても面間隔の増大が起こらず負極変形がないためサイクル特性が非常に優れている。

本研究は、乱層炭素とカーボンナノチューブ・ナノフィラメントの両者の長所を併せ持ち、廉価で高効率な充放電特性をもつリチウムイオン二次電池用炭素負極材料を木質バイオマスから開発し、木材の高付加価値化をめざすことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) ハイブリッドマルチスケール木質炭素材料の作製

窒素ガス気流下で700°C、1時間ですギチップの炭素化を行ってから、木質系炭素にアルミニウムトリイソプロポキシド溶液を処理した。乾燥後、パルス通電加熱法によって1300°C、5分間の条件で焼結して木質系炭素基板材料を焼結した。触媒CVD装置を用いて650°C、N₂/H₂、N₂/C₂H₄の条件で、直径50nmの多層カーボンナノチューブが基板材料表面に成長させたハイブリッドマルチスケール木質炭素材料を調製し、多層カーボンナノチューブ複合炭素材料の走査電子顕微鏡および高解像度電子顕微鏡による分析を行った。

(2) 木質炭素化物の充・放電特性

スギ小片を電気炉内で加熱温度500°Cと700°C、アルゴンガス雰囲気下で炭素化を行った。得られた木質炭素化物に2wt%の多層カーボンナノチューブを加えた処理試験体と無処理試験体に対して、1050°CのHTTで反応時間15min、50MPa、真空下で炭素化を行った。電解液1mol/LiPF₆、EC/DEC=1:1の組み合わせで2電極セル・金属リチウムセルを作製し、0.1Cレート・測定

電位幅 5mV-2V の条件で炭素化された試験体の充放電試験を実施した。

(3) 木質廃棄物の浄化と木質炭素化物の粒度が充・放電特性に及ぼす影響

低価格化と大容量化の目標をかかげ木質炭素からの電極材料の開発を試みた。木質廃棄物のうち安全廃棄がきわめて難しい CCA(銅・クロム・ヒ素)処理廃棄木材でも、申請者等が開発した方法を用いることによって、銅、クロム、ヒ素を回収しつつ、毒性元素を含まない木質材料を準備するエコシステムを開発できることがわかった。

浄化処理に伴い、炭素化物の粒度が変化することが予測されるため、炭素化物の粒度を変化させたりリチウムイオン二次電池の負極用木質炭素材料の充・放電曲線に及ぼす影響を調べた。スギ小片を電気炉内で加熱温度 500 °C と 700 °C、アルゴンガス雰囲気下で炭素化を行い HTT で反応時間 15min、50MPa、真空下で炭素化を行った。電解液 1mol/LiPF₆, EC/DEC=1:1 の組み合わせで 2 電極セル-金属リチウムセルを作製し、0.1C レート・測定電位幅 5mV-2V の条件で炭素化された試験体の充放電試験を実施した。

(4) Si のドーピングによる高容量化とサイクル特性の向上

Si と木材より分離されたオルガノソルブリグニンの混合粉末から、通電加熱法を用いて高圧下で Si/木質炭素負極用材料合成し、Li のドーピングによる Si の変形を抑えつつ、木質からメタルフリーの大容量 LIB 負極材料を作製し電気化学的性質を評価した。オルガノソルブリグニンを炭素化し、ケイ素と混合したあと焼結、ケイ素/炭素材料を作成し耐酸化特性を評価した。さらに、オルガノソルブリグニンから木質炭素化物(昇温速度 4°C/min で、反応温度 700°C、反応時間 1 時間)にグラファイトと 10wt% の Si を加えた混合粉末にパルス通電加熱処理を施し、1050 °C、反応時間 15min、50MPa の条件で焼結を行って直径 10mm、厚さ 0.01mm の試験体を得、分析を行った。最後に、電解液 1mol/LiPF₆, EC/DEC=1:1 の組み合わせで 2 電極セル-金属リチウムセルを作製し、0.1C レート・測定電位幅 5mV-2V の条件で充放電試験を実施した。

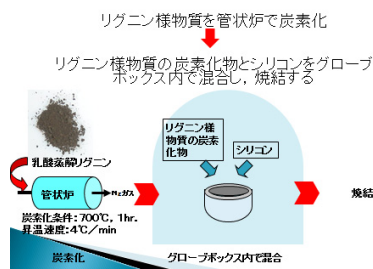


図 1. Si とオルガノソルブリグニンの混合粉末試料からの作成方法

4. 研究成果

(1) ハイブリッドマルチスケール木質炭素材料の作製

カーボンナノチューブの形成には、それに適した表面化学構造をもつ木質炭素化物の設計が重要であることがわかった。アルミナによる触媒黒鉛化によって得られたサンプルでは適切な温度・圧力下におけるプレート状 Al₄C₃ の分解により、配向性の良好な黒鉛化炭素が形成された。特に 1300°C 下での部分黒鉛化が生じたサンプルにおいて MWNT の形成が見られた。MWNT は木質炭素化物上でランダムに分布していることを電子顕微鏡によって観察した。Li イオンバッテリー用電極材料への応用を考え、多層カーボンナノチューブを含まない木質炭素化物を Li イオン電池の負極に用いて充放電特性を調べたところ、良好なヒステリシスと可逆容量が得られた。電気化学的用途への展開が期待される。

(2) 木質炭素化物の充・放電特性

700 °C で予備加熱した焼結炭は不可逆・可逆容量が向上した。原料木炭粉末の粒度を (1) 25 μm 以下, (2) 25-32 μm, (3) 45-63 μm に変化させて 700°C で予備炭化の後 1050°C で焼結させて作製した作用電極ガルバノスタティック充放電試験を行ったところ、32 μm までの大きさの粒度で高い可逆容量が得られたのに対し、45 μm から 63 μm の大きさのパーティクルでサイクル特性が向上した。同じ処理条件で MWNT を加えたところ、可逆容量とサイクル特性は向上したものの、不可逆性容量の増加が見られた。これらの事より、材料の構造解析から材料調製の最適化を行う必要性が示唆された。

(3) 木質廃棄物の浄化と木質炭素化物の粒度が充・放電特性に及ぼす影響

有毒元素を含む木質廃棄物を簡易な方法で浄化することを示した。このようにして得られる毒性元素を含まない 700 °C で予備加熱した焼結炭 45-63 μm という比較的大きな粒子からなる炭素電極で作用電極ガルバノスタティック充放電試験を行ったところ、優れた電気化学特性を得ることができた。これらの事より、他元素を含む液体を含まれることにより、高性能の炭素負極材料を調製できる可能性を示唆した。

(4) Si のドーピングによる高容量化とサイクル特性の向上

従来の方法では充放電が繰り返されるたびに Si の膨張・分解が生じ電気容量が低下するが、本研究の手法では、木質炭素の保護膜により Si の分解を防ぎ、Gr により電子イオンの移動がスムーズになりサイクル寿命

も向上する。X線回折から本合成方法ではサンプル内にSiのピークが現れた。Si10%、木質炭素90%含むLIB負極材料を作製して充放電特性を調べた結果、グラファイトを含まない条件で420mAh/gの可逆容量を得ることができた。木質炭素とSi、カーボンナノチューブ・ナノフィラメントの最適な組み合わせにより、より高性能なリチウムイオン二次電池用炭素負極材料の開発が可能となるであろう。

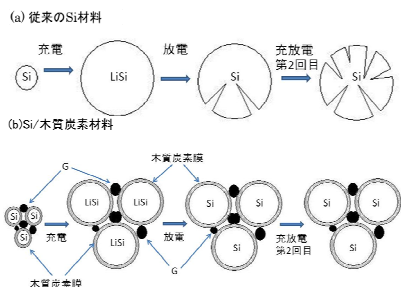


図2. 充放電中のSi/木質炭素LIB負極材料の反応モデル図

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7件)

① Fumio Kurosaki, Hideki Koyanaka, Toshimitsu Hata and Yuji Imamura, Macroporous carbon prepared by flash heating of sawdust, CARBON, 査読有, 45, 2007年 pp671-673

② Tomo Kakitani, Toshimitsu Hata, Norisuke Katsumata, Takeshi Kajimoto, Hideki Koyanaka, Yuji Imamura, Chelating Extraction for Removal of Chromium, Copper, and Arsenic from Treated Wood with Bioxalate, Environmental Engineering Science, 査読有, 24(8), 2007 pp1026-1037

③ Kengo Ishimaru, Toshimitsu Hata, Paul Bronsveld, Yuji Imamura, Spectroscopic analysis of carbonization behavior of wood, cellulose, and lignin, J Mater Sci, 査読有 42(1) 2007 pp122-129

[学会発表] (計21件)

① 畑 俊充, 梶本武志, Yasin Eker, Sylvie Bonnamy, Francois Beguin, 高压下で焼結したリチウムイオン電池用Si/乳酸蒸解リグニン炭素材料の特性, 電気化学会第77回大会, 2010.3.29, 富山市

② Toshimitsu Hata, Yasin Eker, Sylvie Bonnamy, Francois Beguin, Lithium insertion characteristics of carbonized Sugi wood sintered under high pressure, CARBON2010, 2009.6.15, Biarritz, France

③ Toshimitsu Hata, Yasin Eker, Sylvie

Bonnamy, Francois Beguin, Characterization of lithium-ion cell based carbonized wood sintered under high pressure, CARBON 2008, 2008.7.16, Nagano Japan

④ 畑 俊充, Yasin Eker, Sylvie Bonnamy, Francois Beguin, 木質炭素化物からのリチウムイオン電池電極の開発, 第58回日本木材学会大会(つくば)日本木材学会年次大会, 2008年3月19日, 茨城県, つくば市

⑤ Toshimitsu Hata, Yasin Eker, Sylvie Bonnamy, Francois Beguin, Lithium-ion Cell Based on Carbonized Wood Sintered under High Pressure, The 2nd International Conference (CESEP'07), Carbon for Energy Storage and Environmental Protection Krakow, 2007年9月2-6日, Krakow, Poland

[図書] (計1件)

① 畑 俊充, 産調出版株式会社, 森林と木材を活かす事典(炭化と生成物の利用), 2007年, p527

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

水溶液中のヒ素とクロムとを分離する方法, 古屋仲 秀樹, 畑 俊充, 黄 元重, 国立大学法人京都大学, 特許出願2007-39791, 2007年2月20日, 国内・国外

6. 研究組織

(1) 研究代表者

畑 俊充 (TOSHIMITSU HATA)
京都大学・生存圏研究所・講師
研究者番号: 10243099

(2) 研究分担者

今村 祐嗣 (IMAMURA YUJI)
京都大学・生存圏研究所・教授
研究者番号: 70151686
小嶋 祐嗣 (KOJIMA HIROTSUGU)
京都大学・生存圏研究所・准教授
研究者番号: 10215254
上田 義勝 (UEDA YOSHIKATSU)
京都大学・生存圏研究所・助教
研究者番号: 90362417
大澤 幸造 (OHSAWA KOZO)
長野工業高等専門学校・電気電子工学科・教授
研究者番号: 10176860

(3) 研究協力者

Sylvie Bonnamy
CNRS, CRMD-Orleans, France
Francois Beguin
CNRS, CRMD-Orleans, France