

令和元年6月17日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04523

研究課題名(和文) コロネン熱分解による炭素ナノ薄膜の形成及びそのリチウムイオン電池への応用

研究課題名(英文) Formation of nano-meter carbon layer by direct pyrolysis of coronene and its application to lithium-ion battery

研究代表者

熊倉 浩明 (Kumakura, Hiroaki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・NIMS特別研究員

研究者番号：90354307

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：Liイオン電池(LIB)に用いられるLiFePO₄(LFP)電極材は、電気伝導度が低いという問題点があるが、炭素コートすることによってLFPの電気伝導度を大きく改善することができ、これは充・放電容量の向上に非常に有効である。このため、低コストで、かつ効率の良い簡便な炭素コート法の開発が非常に重要となる。我々はこのLFP電極粉末に、芳香族炭化水素の一種であるコロネン(C₂₄H₁₂)の熱分解を適用して炭素コートを行う新しい方法を開発した。本方法はLFP電極材に簡便に炭素コートできるプロセスであり、将来高性能なLIBを低コストで作製する実用的な手法になると期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的に新しい炭素コート法の提案であり、a)導電性のあるsp²バンドがsp³バンドより多く生成、b)不純物が少なく均一な炭素コート層が可能、c)炭素コート厚の制御が可能、などの利点がある。他の炭素コート方法に比べて、簡便で低コストであり、さらに研究を進めて実用化できればリチウムイオン電池の低コスト化が実現して社会に役立つと期待できる。

研究成果の概要(英文)：LiFePO₄(LFP) as a cathode material for lithium-ion batteries(LIBs) requires the application of carbon composite to compensate its poor electrical conductivity. Thus, it is important to develop an efficient and cost-effective carbon composite process. We demonstrate a new carbon coating(CC) method involving the direct solventless pyrolysis of the polycyclic aromatic hydrocarbon coronene(C₂₄H₁₂) as a means of coating LFP powder. The electrochemical properties of the resulting LIB cathodes were examined to find that the carbon coated LFP(CLFP) cathode exhibited a high specific capacity of LFP(154mAh/g), and LIB cells with the CLFP cathode showed rate capabilities and cycling performance comparable to those of commercial LIB cells. Due to the simple CC process and the associated formation mechanism, we anticipate that this method will have practical applications in the large-scale manufacture of LFP for LIB cathodes with low cost.

研究分野：工学

キーワード：熱分解 炭素コート 放電容量 エネルギー効率 サイクル特性

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池 (LIB) は携帯電話やノートパソコンを始め、幅広い電子・電気機器に搭載される。また、エコカーなどの動力源として実用化が進んでおり、自動車メーカーでも精力的に研究がなされている。LIB の正電極材料としては LiFePO_4 (LFP) が優れているが電気伝導性に乏しく、導電性を高めるためにアモルファスの炭素コートが必須となっており、ナノレベルのアモルファス炭素コーティングが、充・放電容量、充・放電レート、及びサイクル寿命などの性能を向上させるための最も重要な技術といえる。LFP 電極材料への炭素コーティングは、高密度、低不純物、均一かつ数 nm で制御可能な層厚、などが要求されるが、電極の表面電子伝導特性を向上させるため、コートした炭素の導電性を示す sp^2 ボンドの比率が絶縁性の sp^3 ボンドに比べて出来るだけ高いことが最も重要である。これまで、炭素コートの方法としては CVD、スパッタリング、有機物の分解など、数多くの方法が適用されてきた。しかしながら、 sp^2/sp^3 存在比率、膜の均一性、不純物の混入、層厚制御などの面で優れた方法は数多くはない。また、これらの方法では高価な原料や高価な設備などが必要であり、製造コストが高い、という問題もあり、より簡便で低コストの炭素コート法の開発が待たれていた。

2. 研究の目的

最近、申請者らはコロネン ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$) の簡便な無溶媒熱分解で LIB の正電極材である LFP 粉末にナノレベルのアモルファス炭素コートができることを発見し、この炭素コート LFP 粉末を使って作製した LIB では充・放電特性が約 2 倍に向上することを見出した。ただし、用いた LFP 粉末の粒径や炭素コートの諸条件は最適化されておらず、これらの最適化によって一層の特性向上が期待できる。本研究ではこれまでの成果をさらに発展させて LFP 粉末に対して $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ などの芳香族炭化水素を用いて炭素コートを実施し、コート層の構造を解析するとともに、炭素コート LFP (CLFP と表記) を用いて LIB を試作し、各種の電池特性を評価する。このような研究によって炭素コート法の最適化を行って高性能 LIB を簡便に実現させる基盤を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

以下の方法により、電極材料ならびに電池の試作、および評価を実施した。

(1) 電極材料の炭素コーティング

市販の LFP 電極材料粉末は一般的に粒径が大きいので、初めにボールミルにより粉末を粉砕して微細化を図り、平均粒径を $1\mu\text{m}$ 以下とした。ボールミルした電極材料粉末と粉末状の $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ を良く混合し、ガラス管に真空封入した。 $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ の添加量は LFP に対して 1wt%, 2wt%, 3wt% および 4wt% とした (それぞれ、C1LFP, C2LFP, C3LFP, C4LFP と表記)。封入したガラス管は種々の温度で 1 時間熱処理した。

(2) 炭素コート電極粉末の構造解析、評価

炭素コートした電極粉末の粒度分布を評価した後、微細構造を透過電顕 (TEM) ならびに X 線回折によって炭素コートしない電極粉末と比較して評価した。透過電顕観察では、特に炭素コートの層厚とその均一性ならびにコート層の構造を調べた。またラマン分光測定により、コート層の炭素結合状態を調べた。

(3) LIB の試作と評価

(1) で得られた種々の炭素コート電極粉末を用いて LIB (ハーフセルならびにフルセル) を作製し、充・放電容量、ならびにその充・放電レート依存性、及びサイクル寿命などの性能を評価し、電池特性と $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ 添加量との相関について考察した。フルセルの負極にはグラファイトを用いた。

4. 研究成果

粒度分布測定の結果、炭素コート後の CLFP の粒度は数十 μm と、用いた LFP の粒度よりもかなり大きく、炭素コートの時に LFP の凝集が起こっていることが判った。熱処理後の混合粉末の X 線回折から、 700°C 以上の熱処理温度では、LFP の結晶構造を保ったまま $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ は完全に熱分解されていることが判明した。またラマン分光測定の結果から、炭素由来の $G(1580\text{cm}^{-1})$ ならびに $D(1310\text{cm}^{-1})$ ピークが観測され、その比 (G/D) は約 1.3 であった。これより主として導電性を示す sp^2 結合を持った炭素層が形成されているのが判る。

熱処理後の混合粉末の TEM-EELS 測定した結果を図 1 に示す。LFP 粒子が厚さ数 nm の炭素層でほぼ均一にコートされている様子が判る。炭素コート層厚は $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ 添加量とともに $\sim 1\text{nm}$ から $\sim 4\text{nm}$ と増大する傾向を示し、仕込み組成によって炭素コート層厚をある程度制御出来ることが判った。また、高分解能 TEM 観察の結果、生成した炭素コート層は全ての仕込み組成でアモルファス状であることが判明し、これは以前の $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ を用いたボロン粉末への炭素コートと類似している。ただし、上述のように炭素コート時に LFP 粉末のある程度の凝集が起こる。また、LFP を覆っている炭素以外にも、単独で存在している炭素も認められた。

この電極粉末を使って作製した電池においては、放電容量は炭素コート無しの電極材を使った場合の約 10 倍の大きな値が得られた。また、導入した炭素コートは厚みによらず正極抵抗を大幅に低減することが確認された。

図2には、得られた CLFP を用いて作製したハーフセルの充・放電特性を示す。LFP を用いた場合は放電容量 26mAh/g、充放電エネルギー効率は 83%であったのに対し、CLFP を用いた場合は、LFP の理論容量(170mAh/g)に近い 145-154mAh/g、エネルギー効率も 97%超と大きく改善した。また、LFP への $C_{24}H_{12}$ 添加量とともに充・放電容量が増大し、3wt% 添加で最大の容量が得られた。その放電容量は 154mAh/g で理論値の 91%である。このように、我々の簡便な炭素コート法が実用的に有望であることが判った。ただし、154mAh/g の放電容量は商用 LFP($C_{ref}LFP$)を用いた電池の値 159mAh/g よりも若干小さいが、これはわれわれが用いた LFP 粉末の粒径が大きいこと、ならびに炭素コート時の LFP 粉末の凝集が影響していると考えられる。今後より粒径の小さい電極粉末を用いること、ならびに炭素コート時の LFP 粉末の凝集を抑制することで、更なる放電容量の向上が期待でき、理論容量に近い容量が得られると考えられる。

LIB (フルセル) においては、LFP を用いた LIB の容量が 15mAh/g、エネルギー効率が 70%であるのに対して、CLFP を用いて作製した LIB では、容量が 123-126mAh/g と大きく改善し、またエネルギー効率は 93%で、この値は通常の商用 LIB と同レベルであることがわかった。フルセルの放電容量がハーフセルの容量よりも小さい理由は、グラファイト負極での容量のロスによる。LIB の放電容量の放電レート依存性については、5C の高い放電レートでも 0.05C の低い放電レートの時の 70-75%の容量を維持しており、これは LFP を用いた市販の LIB と同レベルである。フルセルの放電容量の充・放電サイクル依存性を図3に示す。C4LFP を除いて、200 サイクルの充・放電の後でも 90% 以上の良好な容量を保持していることがわかった。C4LFP が劣るのは、厚い炭素層が形成されて炭素と LFP とのコンタクトが他の炭素コートほど良好でないことが考えられる。

以上のように $C_{24}H_{12}$ の熱分解による CLFP は優れた電気化学特性を示すことが判ったが、上述したように $C_{24}H_{12}$ の熱分解中に LFP の凝集が起こり、これが市販の LFP よりも電気化学特性が低い原因の一つであると考えられる。炭素コートを行う熱分解温度を下げる事が出来れば、LFP の凝集をある程度は抑制できると考えられる。そこで、 $C_{24}H_{12}$ よりも融点が低く、 $C_{24}H_{12}$ より低い分解温度が期待できるアントラセン($C_{14}H_{10}$)を用いて CLFP 作製ならびにそれを用いた LIB の作製を行った。熱処理温度を変化させて炭素コートを試みた結果、 $C_{14}H_{10}$ を用いた場合は 600°C の熱処理温度でも $C_{14}H_{10}$ の分解によって LFP の表面に炭素コートされることが判明した。透過電顕で炭素コート層を観察したところ、 $C_{24}H_{12}$ の場合と同様に、数 nm のアモルファス炭素層が形成されているのが認められた。また粒度分布を計測した結果、 $C_{24}H_{12}$ の場合よりも CLFP の粒径が若干小さいことが判った。この CLFP を用いてハーフセルを作製して放電容量を評価したところ、放電容量は $C_{24}H_{12}$ による炭素コートの場合とほぼ同等で、残念

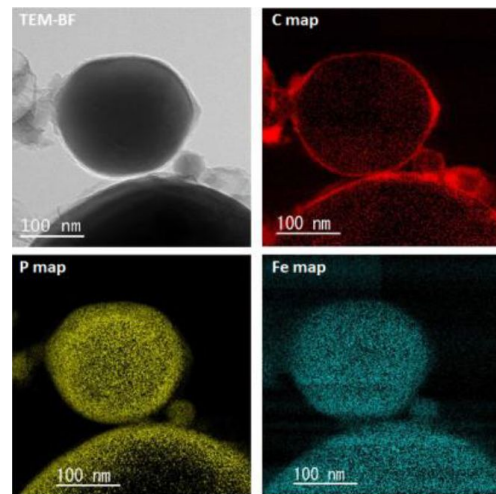


図1 炭素コートした電極粉末 (C2LFP) の TEM 像ならびに元素(C, P ならびに Fe)のマッピング

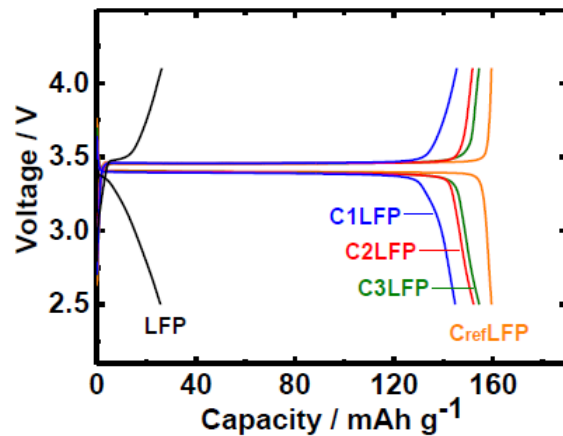


図2 LFPとCLFPを用いて作製したハーフセルの充電特性(上)と放電特性(下)

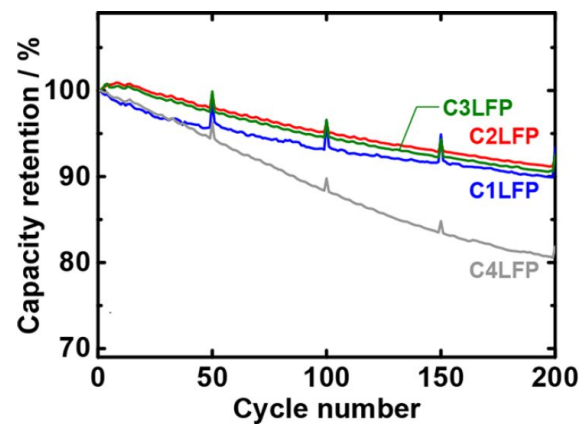


図3 LIB (フルセル) の充・放電サイクル依存性。放電レートは 1C とした。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

ながら放電容量の向上は認められなかった。

<引用文献>

W-J. Zhang, Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials, *Journal of power sources* **196**(2011) 2962.

J-J. Wang and X.L. Sun, Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO₄ cathode materials for Lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144(1997) 1188.

S-J. Ye, M.H. Song and H. Kumakura, Novel nanometer-level uniform amorphous carbon coating for boron powders by direct pyrolysis of coronene without solvent, *Nanotechnology* 26(2015) 045602.

M. Gaberscek, R. Dominiko, J. Jamnik, Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiPO₄ cathodes, *Electrochem. Commun.* 9(2007) 2778.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

Shujun Ye, Eiki Yasukawa, Minghui Song(Akira Hasegawa), Akihiro Nomura, Hiroaki Kumakura and Yoshimi Kubo, Solventless synthesis of core-shell LiFePO₄/carbon composite for lithium-ion battery cathodes by direct pyrolysis of coronene, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 査読有, 57(2018) 13753-13758.

〔学会発表〕(計 1件)

野村晃敬、葉術軍、長谷川明、熊倉浩明、安川栄起、久保佳実、コロネン熱分解による LiFePO₄ カーボンコートとリチウムイオン電池正極材料への応用、第 59 回電池討論会 2018 年

〔図書〕(計 0件)

〔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：

国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：長谷川 明

ローマ字氏名： Hasegawa Akira

所属研究機関名：物質・材料研究機構

部局名：技術開発・共用部門

職名：研究業務員

研究者番号(8桁): 20354326

研究分担者氏名：野村 晃敬

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

ローマ字氏名： Nomura Akihiro

所属研究機関名：物質・材料研究機構

部局名：エネルギー・環境材料研究拠点

職名：主任研究員

研究者番号(8桁)：30746160

研究分担者氏名：北口 仁

ローマ字氏名： Kitaguchi Hitoshi

所属研究機関名：物質・材料研究機構

部局名：機能性材料研究拠点

職名：副拠点長

研究者番号(8桁)：60354304

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。