

細孔側面を有するカーボンナノチューブへのリンの充填と そのリチウムイオン電池負極としての電極性能評価

Phosphorus Encapsulation into Carbon Nanotubes with Porous Walls and
Electrochemical Characterization on their Samples for Lithium Ion Battery Anodes

H28助自49

代表研究者 東 城 友 都 豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 助教
Tomohiro Tojo Assistant Professor,
Department of Electrical and Electronic Information Engineering,
Toyohashi University of Technology

In recent years, lithium ion batteries (LIBs) are becoming a dominant energy source, however, higher capacity batteries beyond commercial LIBs are necessary for high-power applications. Up to now, Li-alloying materials such as elemental P and Si have been proposed as a negative electrode with a higher capacity due to a quite small atomic weight which delivers a higher theoretical capacity of 4200 mAh/g for $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ and 2600 mAh/g for Li_3P . However such anode materials suffer from rapid capacity fading because of their large volumetric changes and pulverization.

In this study, phosphorus-encapsulated carbon nanotubes with porous sidewalls (P@DMWCNTs) were prepared by introduction of gas-phase phosphorus into the inner space of carbon nanotubes under vacuum in order to circumvent the large volumetric changes/pulverization and achieve reversible reactions of lithium ions on the anode through the porous sidewalls with effective pathway of lithium ions. As anode materials for lithium ion batteries, a P@DMWCNT anode showed reversible charge-discharge profiles derived from phosphorus and excellent reversible capacities of about 1000 mAh/g with high Coulombic efficiencies of about 98% at the fifteenth charge-discharge cycle even though the obtained capacities were far from theoretical capacity of approximately 2600 mAh/g. During charge-discharge cycles, lithium metal was generated because of a low cutoff voltage (0.01 V vs Li/Li^+) close to the deposition. Moreover, an amount of lithium carbonates and lithium oxides increased with increment of cycle number, which is thought to be due to the formation of a solid electrolyte interphase (SEI) on the anode and irreversible reactions between a deposited lithium metal and oxygen atoms on the surface of phosphorus particles. In contrast, phosphorus particles were stably trapped into the inner tubes without residues of Li_xP after the fifteenth charge-discharge cycle. Therefore, a P@DMWCNT anode might achieve reversible reactions assuming $x\text{Li} + \text{P} \leftrightarrow \text{Li}_x\text{P}$ during charge-discharge cycles.

研究目的

本研究では、ナノ金属触媒の酸化・還元効果によりカーボンナノチューブ (CNT) の側面に細孔を形成し、昇華法によりCNTの内部空間に金属材料を高充填率で導入させることで、リチウムイオン二次電池 (LIB) の新規電極として電池容量の劇的向上を目指した。

現在のLIBの正極 (プラス極) にはリチウム含有酸化物セラミックス材料が主に用いられ、負極 (マイナス極) には黒鉛が主に用いられており、正極・負極共に電極容量の向上のための研究が世界的に行われている。中でも負極の電極容量の向上が目覚ましく、黒鉛の理論容量: 372 mAh/gに近い負極性能が得られている。しかしながら、負極に黒鉛を用いる限り、これ以上の負極性能の向上が困難である。したがって、今後の電池性能向上のためには黒鉛に替わる負極材料の開発が必要不可欠である。本申請者は、黒鉛の代替材料として、黒鉛の7倍以上の高理論容量を示す、リン (2600 mAh/g) やシリコン (4200 mAh/g) などのリチウム合金化材料に着目した。しかし、これらの材料はリチウムと合金化反応を生じると体積膨張率が約300%と大きく、充放電に伴う負極材料の亀裂・微粉化や負極材料の剥離により電池寿命が短くなるため、黒鉛の代替に至っていない。そこで本研究では、引張強度が1 TPa以上であるCNT内部にリチウム合金化材料、特にリンを導入し、リチウム合金化材料の体積膨張を緩和すると共に、充放電に伴うリンの亀裂・微粉化・剥離が生じた場合においてもCNTとリンの電気的接触を担保することで、高容量・長寿命のLIBの開発を目指した。この際、CNT側面に細孔を形成することにより、リチウムイオンの拡散経路を多く確保することができるため、CNT内部のリンとリチウ

ムイオンのリチウム合金・脱合金化反応速度の向上が期待された。これにより、高速充放電の必要な大電流電源用途への応用展開に繋がることを期待した。

概 要

近年の電子・電気機器の高性能化・多機能化・大出力化により、市販のリチウムイオン電池 (LIB) では電池容量の不足が懸念されている。本申請者は、LIB容量向上のため、特に研究進展が目覚ましい負極材料の開発に着目した。その材料として、現行負極である黒鉛の7倍以上の理論容量を示す、リン (P) やシリコン (Si) 等のリチウム合金化材料に着目した。しかし、これら単体の材料をLIB負極に使用した場合、充電時の合金化材料粒子の体積膨張率が~300%と大きく、放電時にリチウムイオンがその粒子から抜けることで急激な体積収縮を生じるため、電極材料の亀裂・微粉化・剥離が生じ、電池寿命が短くなるという問題点があった。そこで本研究では、引張強度が1 TPa以上であるカーボンナノチューブ (CNT) 内部にリチウム合金化材料 (例としてP粒子) を導入し、充放電時のP粒子の急激な体積伸縮を緩和すると共に、P粒子の亀裂・微粉化・剥離が生じた場合においても、CNT内部にP粒子をトラップすることで、電気化学反応時の電子伝導経路をCNTが担保できると考えた。一方で、P含有分子をCNT内部に導入した電極材料において、充放電時に Li_xP の形態でCNT内部に残存した場合には、リチウムイオンの拡散を阻害し、充放電反応速度を低下させることが示唆されている (Y. Ishii *et al.*, *AIP Adv.* **6** (2016) 035112)。これは、CNT両端のみが開口し、ここがリチウムイオンの挿入・脱離サイトであることが原因である。そこで本研究では、CNT側面にナノ細孔を形成することで、リチウムイオンの挿入・脱

離サイトを増加させ、CNT内部のP粒子とリチウムイオンの可逆的な充放電反応の達成および充放電反応速度の向上を目指した。

リチウムイオン拡散経路となるナノ細孔をCNT側面に形成するために、CNTの燃焼温度(〜600℃)よりも低温でカーボンエッチング可能なコバルトナノ粒子(H. S. Oktaviano *et al.*, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 25167)を溶液中でCNTに担持した。その後、大気中、300℃、45分間の熱処理を行うことで、CNT側面に〜5 nmの細孔が形成されたことを透過型電子顕微鏡(TEM)像観察から確認した。この際、コバルトナノ粒子は酸化コバルト(Co_3O_4)に構造が変化することがX線回折(XRD)パターンの測定から観測された。また、 Co_3O_4 はCNT中のカーボンと反応し還元されると共に、大気中の酸素と反応し酸化されるため、コバルトナノ粒子の担持面から細孔が形成されていくことが示唆された。この試料を濃硝酸中、110℃で還流することでコバルトナノ粒子および、コバルト酸化物が完全に除去されることが元素分析から観測された。洗浄後の試料に対し、気相法を用いてP粒子を導入した。その結果、Pとカーボンの仕込量がモル比で1:1であるのに対し、実際のP粒子の導入量は57.5 wt.%となった。TEM内における元素マッピング像からCNT軸に沿ってカーボンが分布し、その中核にリンが分布したため、P粒子はCNT内部に導入されていることが判明した。このマッピング測定前後のTEM像を比較したところ、マッピング測定後では電子線照射により、CNTの動径方向の膨張が観察されたことからP粒子がCNT内部に存在していることが判明した。この試料をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)と混合し電極化後、1 mol/L LiPF_6 /エチレンカーボネート:ジメチルカーボネート(1:1 v/v)中で充放電特性の評価を行なった。この際、コイン電池

(CR-2032)を用い、対極にはリチウム金属を用いた。その結果、1サイクル目の充電過程(リチウムイオン挿入過程)では、CNTに由来する電解液の還元分解反応による不可逆容量が生じたが、2サイクル目以降からは、その不可逆反応はほとんど観測されず、P粒子に由来する充放電曲線(電圧平坦部)が観測された。この時の可逆容量は1450 mAh/gとなり、P粒子の理論容量(2600 mAh/g)には及ばないが、黒鉛の4倍弱の容量を示した。また15サイクル目では950 mAh/gと容量低下は見られたが、充放電効率は98%と高く、可逆的な充放電反応が観測された。一方、10サイクル目の放電曲線にはリチウム金属析出による電極間のソフトショート的な電圧変動が観測された。この電池を解体し、電極表面の元素分析を行なったところ、リチウム金属の析出およびリチウム酸化物の生成が確認され、これが電池電圧の不安定性および電池容量の低下の原因であることが示唆された。しかし、 Li_xP の生成は観測されなかったため、これが充放電時の可逆性の向上につながっていることが示唆された。

— 以下割愛 —