

リチウムイオン二次電池負極材用 カーボンナノウォールの高速充放電特性

橘

勝*

1. はじめに

黒鉛系材料を負極に用いたリチウムイオン二次電池は、小型携帯用機器電源として広く使用されており、最近ではハイブリッド自動車や電気自動車用電源としても期待されている。車載用電源としてリチウムイオン二次電池を使用する場合には高速充放電と長寿命のサイクル特性を充たすことが要求される。充放電の反応速度を向上させるためには、リチウムイオンの電極中での拡散を速やかに進行させる必要がある。このためには、黒鉛結晶の微粒子化が有効であることは明らかである。しかし、微粒子化のために黒鉛結晶を機械的に粉碎すると結晶性が大幅に低減し、黒鉛の利点を生かすことができない。したがって、合成の段階で、最初から完全性の高い微小サイズの黒鉛を作ることが望まれる。

最近、プラズマ CVD 法によって、基板に垂直に配向したシート状の形状をもつカーボンナノウォール(CNW)と呼ばれる新たなナノ構造体が生成された⁽¹⁾⁻⁽³⁾。CNW は、**図 1**に示されているように、完全性の高い数十 nm の微小サイズの黒鉛のドメイン(Nano-graphite domain)から構成されている⁽⁴⁾。この構造は、まさに上述した高速充放電用リチウムイオン二次電池負極材の理想的な構造といえる。筆者らは、

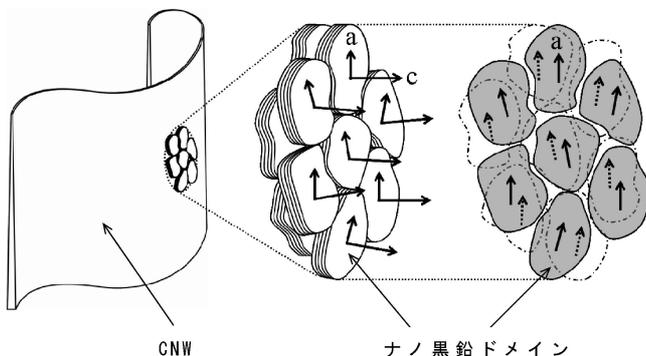


図 1 CNW の構造の模式図⁽⁴⁾。

実際に CNW を負極材に用いることによって高速充放電特性を観測した⁽⁵⁾。この CNW の構造やリチウムイオン二次電池負極特性についてはすでに解説記事⁽⁶⁾⁽⁷⁾もあるが、本稿では最新の結果も含めて CNW の生成と高速充放電特性について紹介する。

2. CNW の生成と電極作製

CNW はプラズマ CVD 法によって 773–973 K の比較的低温の基板に生成できる。炭素源としては、主にメタン(CH₄)やエチレン(C₂H₄)などの炭化水素が用いられる。基板の種類としては、Si、石英、Cu などの半導体、絶縁体、金属のいずれの基板にも生成できる。また、触媒金属は不要である。**図 2**に、石英基板上に生成された CNW の走査型電子顕微鏡(SEM)像と透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。SEM 像からわかるように、数 μm サイズのほぼ均一な CNW が成長しており、基板に対して垂直に配向した状態で得られる。また、CNW の断面 TEM 像からは、黒鉛の二次元の層状構造が明確に観察される。ガス流量比、放電電流密度、基板の種類や温度などの生成条件を変えることによって CNW のサイズやそれを構成している黒鉛のドメインサイズを制御することもできる。

CNW を基板から剥がし、1773 K で焼鈍処理したものをポリフッ化ビニリデン結着剤とともにニッケル箔に塗布した緻密な電極を作製して、負極特性を評価した。対極・参照極にはリチウム金属を用いた 3 極セル法によって測定を行い、電解液には LiBF₄ をエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートの混合溶液に溶かした市販電解液を用いた。比較対象には LONZA 社製の人造黒鉛 KS15(平均粒径 8 μm)で作製した電極を用いた。なお、容量および電流密度は活物質の質量を基準とした。

3. 充放電特性

図 3に CNW 電極の 50 mAh/g での定電流充放電曲線を

* 横浜市立大学教授；大学院生命ナノシステム科学研究科(〒236-0027 横浜市金沢区瀬戸22-2)
High Rate Property of Carbon Nanowalls as Negative Electrode in Lithium Ion Secondary Battery; Masaru Tachibana (Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Yokohama)
Keywords: carbon nanowall, graphene, graphite, plasma-enhanced chemical vapor deposition, lithium ion battery, negative electrode, rate capability
2010年2月26日受理

示す。1回目のリチウム挿入過程でのみ見られる0.8 V付近での黒鉛表面に生じる表面皮膜(SEI)形成による電流消費の平坦部と、0 V付近での可逆的リチウム挿入脱離の平坦部が

明確に確認でき、典型的な黒鉛系負極の充放電曲線の形をしている。

脱離過程の0 V付近の平坦部、すなわち黒鉛層間からリチウムが脱離される時に消費される電流量から計算した可逆容量は220 mAh/gである。この値は黒鉛の理論値372 mAh/gには及ばないものの、比較的高い値を示している。また、一定の電位で充放電ができ、繰り返し特性も良い。これらの結果は、CNWが完全性の高い均一な黒鉛のドメインから構成されていることと対応する。

4. ハイレート特性

図4にCNWの様々な電流密度でのリチウム脱離曲線(2回目サイクル)の拡大図を示す。最も小さな電流密度でゆっくりリチウムを脱離させると、ステップ状に電位が上がっていくのが見える。これは、リチウムの脱離に伴うリチウム黒鉛層間化合物のステージ構造変化に相当する⁽⁸⁾。

人造黒鉛(KS15)では電流密度が大きくなると、このステップがブロードとなって見えなくなり、かつ立ち上がりの電位上昇、いわゆるIRドロップが大きくなる。これに対しCNWでは、図4に見られるように比較的大電流密度でもステージ構造変化が確認でき、IRドロップも小さく、大電流

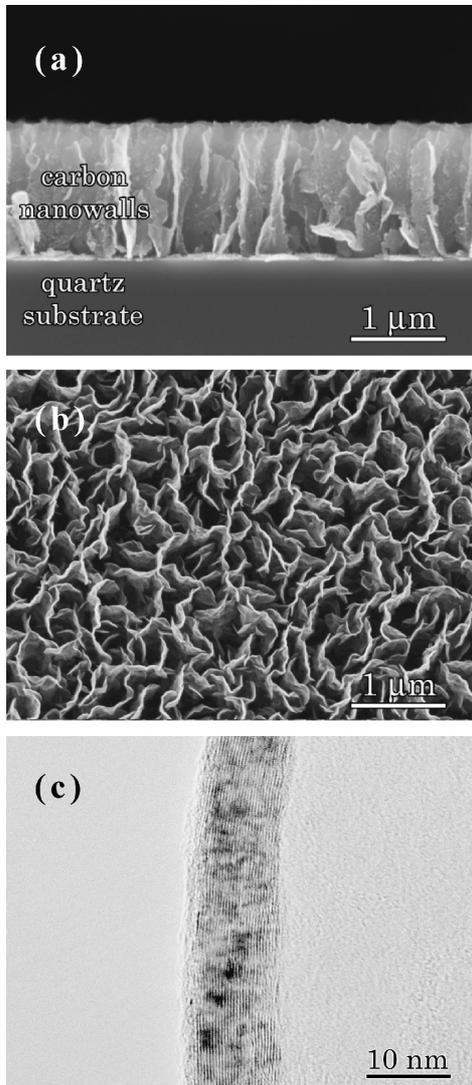


図2 基板に垂直に生成されたCNW。(a)と(b)はそれぞれCNWを横方向および上方から撮影したSEM像⁽⁴⁾。(c)はCNWの断面TEM像⁽⁵⁾。

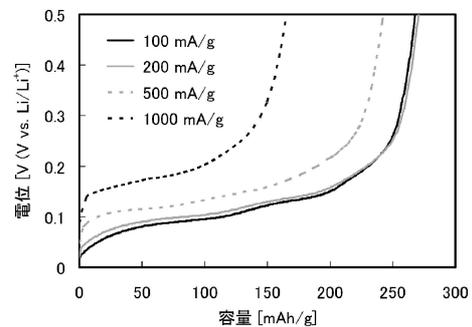


図4 CNWの様々な電流密度でのリチウム脱離曲線(2回目サイクル)⁽⁵⁾。

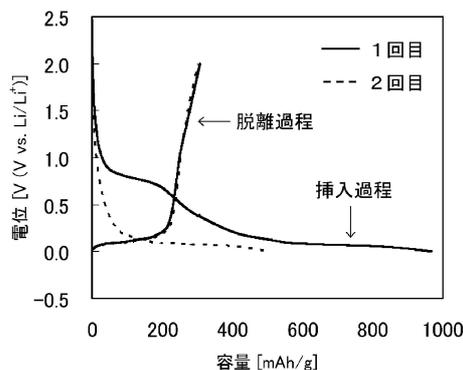


図3 CNWの定電流充放電曲線⁽⁵⁾。

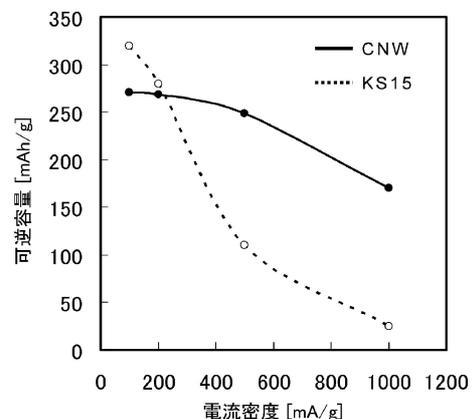


図5 CNWと人造黒鉛(KS15)のリチウム挿入脱離可逆容量の電流密度依存性の比較。

