リチウム二次電池用黒鉛類縁化合物 C_xN 負極

伊藤 修二*, 村田 年秀, 長谷川正樹, 美藤 靖彦, 豊口 吉徳

Anode Materials C_xN with Graphite-like Structure for Secondary Lithium BatteriesShuji ITO*, Toshihide MURATA, Masaki HASEGAWA, Yasuhiko BITO
and Yoshinori TOYOGUCHI

Received February 28, 1996; Accepted August 19, 1996

C_xN ($X=7.3, 11.7, 12.5$) with graphite-like structure have been synthesized by chemical vapor deposition (CVD) from pyridine or pyridine with chlorine at 800°C . The composition and structure of these materials have been investigated by chemical analysis, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. The electrochemical behavior of C_xN have been investigated in organic electrolyte solutions. Cyclic voltammetric curves and charge(Li insertion)/discharge(Li extraction) curves of C_xN showed cathodic and anodic currents. In addition, C_xN had larger capacity than pyrolytic carbon synthesized by CVD from benzene at 800°C . The capacity of C_xN increased with nitrogen contents. Especially $C_{7.3}N$ had a discharge capacity of 507mAh/g in the potential range of $0-3\text{V}$ vs. Li/Li^+ which exceeds the theoretical capacity of graphite (372mAh/g). The average layer spacing of C_xN increased during charging and decreased during discharging as well as pyrolytic carbon. C_xN rich in nitrogen are regarded as interesting anode materials for high energy density secondary lithium batteries.

1 緒 言

近年、電子機器の小型化、ポータブル化の急速な進展に伴い、駆動用電源としての電池に対しても小型軽量化、高信頼性が求められている。このような中、高エネルギー密度化が可能なリチウム二次電池の研究開発が活発に行われ、すでに正極に LiCoO_2 、負極に金属 Li に代えて Li をインターカレート・デインターカレートすることが可能な炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池が実用化されている。

しかし、リチウム二次電池にはより一層の高エネルギー密度化が要望されており、正負極材料の高容量化が期待されている。

負極に関しては、 1000°C 前後で焼成した黒鉛化度の低い低結晶炭素材料が、黒鉛の理論容量 (372mAh/g) を上

回る高容量な負極であることが相次いで報告されている¹⁻⁶⁾。

一方で、我々、松田ら、Dahnらによって、新規化合物である炭素材料と類似の層状構造を有する BC_x ^{7, 8)}、 C_xN ^{9, 10)}、 BC_xN ^{11, 12)}などの黒鉛類縁化合物の負極特性についても検討されている。

本報では、ピリジンを加熱することで従来よりも特に窒素含有量の多い C_xN を合成し、負極特性におよぼす窒素の効果を検討したので報告する。

2 実 験

C_xN は、Bartlettら¹³⁾の提案にしたがって、以下の方法で合成した。

反応管に石英管を用い、窒素ガスを用いてピリジン ($0.033\text{M}/\text{時間}$ 関東化学製試薬特級)、あるいはピリジン ($0.033\text{M}/\text{時間}$) と塩素ガス ($0.080\text{M}/\text{時間}$ あるいは $0.144\text{M}/\text{時間}$) を反応部に導入し、化学蒸着法 (CVD) により 800°C 、8時間で反応部中央にフレイクあるいは粉末として堆積させた。その後堆積物を窒素フロー雰囲気ですらに 800°C 、30分間加熱した。また窒素を含まない熱分解炭素も以下の方法で合成した。窒素ガスを用いてベンゼン ($0.033\text{M}/\text{時間}$ 関東化学社製試

松下電器産業(株) 中央研究所 (〒570 大阪府守口市八雲中町3丁目1番1号)

Central Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial CO., LTD (3-1-1 Yagumo-Nakamachi, Moriguchi, Osaka 570 Japan)

Keywords: Lithium Battery, Anode Material, Carbon, Graphite-like Structure

Table 1 Elemental compositions of materials synthesized by CVD from benzene, pyridine and pyridine with chlorine at 800 °C .

Sample	C (wt%)	N (wt%)	H (wt%)	C / N (wt%)	Formula C / N
Benzene (0.033M/h)	97.7	—	0.81	—	—
Pyridine (0.033M/h)	89.7	8.40	0.40	—	12.5
Pyridine (0.033M/h)+Chlorine (0.080M/h)	88.1	8.80	0.37	0.15	11.7
Pyridine (0.033M/h)+Chlorine (0.144M/h)	81.2	13.0	0.14	2.82	7.3

薬特級)を反応部に導入し、その後は上記条件で合成した。

各種元素の定量は以下の方法で行った。窒素、水素は、燃焼後熱伝導度検出器で N_2 、 H_2 として、また炭素は燃焼後赤外線検出器にて CO_2 として検出分析した。塩素は燃焼後イオンクロマトグラフ法より分析した。

構造同定はX線回折測定(XRD)とX線光電子分光分析(XPS)により行った。X線回折測定(理学電機製 RU-200)には、線源に $CuK\alpha$ 線を用いた。またX線光電子分光分析(アルバック・ファイ社製 ESCA 5400MC)には、線源に $MgK\alpha$ 線を用いた。

電気化学的測定にはコイン形電池を用いた。電極は、 $45\mu m$ 以下に粉碎した C_xN 粉末あるいは熱分解炭素粉末と結着剤のポリフッ化ビニリデン粉末を重量比10:1の割合で混合、さらにジメチルホルムアミドを加えてペースト化し、ナイフコートを用いて銅箔集電板上に塗布し、 $110^\circ C$ で乾燥後、 $12\times 12mm$ 角に裁断し、圧延して作製した。対極には、金属 Li を、電解液には体積比1:1のエチレンカーボネート(EC 富山薬品製リチウムバッテリーグレード)とジエチルカーボネート(DEC 富山薬品製リチウムバッテリーグレード)の混合溶媒に1Mの六フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$ 橋本化成製リチウムバッテリーグレード)を溶解したものを用いた。なお評価電池の作製ならびに Li を挿入したサンプルのX線回折測定は、露点 $-40^\circ C$ の乾燥空気中で行った。

サイクリックボルタンメトリ(CV)測定は、掃引速度 $2mV/分$ 、電圧範囲 $0\sim 3V$ ($v.s. Li/Li^+$)で行った。定電流充放電測定は、電流密度 $0.28mA/cm^2$ で、充電(Li 挿入)は $0V$ ($v.s. Li/Li^+$)まで、放電(Li 脱離)は $3V$ ($v.s. Li$)までで行った。なお測定は、すべて $20^\circ C$ で行った。

3 結果および考察

Table 1に今回合成した C_xN と熱分解炭素の組成分析結果を示す。窒素含有量は、ピリジンと塩素からの合成

物が13.0wt%と8.8wt%、ピリジンのみからの合成物が8.4wt%と、塩素の導入量が多いほど増加した。炭素(C)と窒素(N)の組成比(C/N)で表わすと、それぞれ7.3, 11.7, 12.5であった。また塩素の導入量が多いほど水素含有量は低下した。これは塩素と水素が選択的に反応し塩化水素として脱離するため、炭素化過程での塩素の導入が水素の脱離を促進するとともに、アミンやシアンガスとしての窒素の脱離を抑制したためと考えている。

Fig. 1に C_xN と熱分解炭素のXRDパターンを示す。 C_xN のXRDパターンは、ベンゼンの熱分解炭素と類似しており、 25° 付近に黒鉛結晶の(002)面に対応するブロードな回折ピークが認められ、構造は結晶性の低い乱層構造グラファイトであった。

Fig.1 XRD patterns of C_xN ($X=12.5, 11.7, 7.3$) and pyrolytic carbon powders.

Fig. 2に、 $C_{7.3}N$ のXPSスペクトルを示す。 C_{1s} ピークは天然黒鉛と同様の $284.5eV$ にピークが認められるが、高エネルギー側に幅広くなっている。これは、炭

素の周りに窒素が存在することで一部炭素の1Sエネルギーが増加したことを示唆している。またN1sピークは、398 eVと400 eVに二つのピークが認められた。これらは、すでに中島ら¹⁴⁾によって報告されている、アセトニトリルの加熱により合成したC_xNの結果とよい一致をみた。

Fig.2 XPS spectra of (a) C 1s and (b) N 1s for C_{7.3}N.

Fig. 3にC_{7.3}Nと熱分解炭素の2サイクル目のサイクリックボルタモグラムを示す。C_{7.3}Nは、熱分解炭素同様、カソード・アノード掃引することで還元酸化電流が流れ電気化学的に活性であることがわかった。また極板重量が等しいにもかかわらず、熱分解炭素よりも酸化還元電気量は大きかった。

Fig. 4にC_xNと熱分解炭素の1サイクル目の定電流充放電曲線を示す。またTable 2に、1サイクルの充放電容量ならびに充電容量と放電容量の差である不可逆容量を示す。熱分解炭素は、0 Vまでの充電 (Li挿入) で376mAh/g、次の3 Vまでの放電 (Li脱離) で249mAh/g

Fig.3 Cyclic voltammograms of (a)pyrolytic carbon and (b) C_{7.3}N electrodes in EC/DEC containing 1M LiPF₆. Scan rate : 2mV/min. Electrode weight : 6.6mg

であった。一方、ピリジンから合成したC_xN (X=12.5, 11.7, 7.3) は、熱分解炭素に比べて充放電容量が大きく増加した。特に窒素含有量の最も多いC_{7.3}Nは、充電で725mAh/g、放電で黒鉛の理論容量を上回る507mAh/gの容量が得られた。また窒素含有量が多いほど、放電容量が増加し、放電電位も高くなった。一方、不可逆容量も窒素含有量が多いほど増加した。

すでにDahnら⁹⁾によって、ピリジンから合成した窒素含有量が少ない (2.54~5.65wt%) C_xNの放電容量が300mAh/g程度であることは報告されている。窒素含有量が多いほど不可逆容量が増加する点は、Dahnらの結果とよい一致をみた。しかし、今回の検討で窒素をより多く含有することでC_xNの容量が飛躍的に増加することが新たに明らかになった。

なお矢田ら⁵⁾によって、ポリアセン中の水素 (H) と炭素 (C) の組成比 (H/C) が増加するほど、充放電容量が増加し、H/C=0.27で530mAh/gの放電容量が得られたとの報告がある。一方、今回合成したC_xNは、

Table 2 Charge, discharge and irreversible capacities of C_xN ($X=7.3, 11.7, 12.5$) and pyrolytic carbon electrodes in EC/DEC containing 1M LiPF₆.

Formula C/N	1st Charge capacity (mAh/g)	1st Discharge capacity (mAh/g)	Irreversible capacity (mAh/g)
Pyrolytic carbon	376	249	127
$C_{12.5}N$	516	335	181
$C_{11.7}N$	581	392	189
$C_{7.3}N$	725	507	218

Fig.4 Charge and discharge curves of C_xN ($X=12.5, 11.7, 7.3$) and pyrolytic carbon electrodes in EC/DEC containing 1M LiPF₆.

Current density : $0.28\text{mA}/\text{cm}^2$

水素含有量が少ないにもかかわらず、窒素含有量が多いほど容量が増加した。

以上の結果から、 C_xN の容量に窒素含有量が大きく影響することがわかった。

Fig. 5に各種充放電状態の熱分解炭素と $C_{7.3}N$ のXRD測定から求めた平均面間隔を示す。なお両者とも充電時に、高結晶炭素で認められるようなステージ構造を形成せず、 25° 付近のピークが充電で低角側にシフトし、逆に次の放電で高角側に戻った。

熱分解炭素は充電過程（充電容量380mAh/g）で面間隔が単調に増加し、次の放電過程（放電容量250mAh/g）では逆に単調に減少し、充電前の面間隔までほぼ戻った。一方、 $C_{7.3}N$ は充電過程（充電容量700mAh/g）で面間隔がほぼ単調に増加し、熱分解炭素同様、層間内にLiを挿入することがわかった。次の放電過程（放電容量500mAh/g）では400mAh/g程度までは容量に対して面間隔はほぼ直線的に低下した。しかし放電末期には面間隔はほとんど変化しなかった。この結果から、 $C_{7.3}N$ は400mAh/gの放電は主に層間から、残りの100mAh/gの放電は、これまでに報告のあるような空隙あるいは炭素網面のエッジ部分¹⁵⁻¹⁷⁾などの層間以外から主にLiが脱離しているものと考えられる。また500mAh/g放電し、3Vの電位に達した状態でも、充電前の面間隔には戻らないことから、不可逆なLi化合物が層間内に生成している可能性がある。

以上、窒素含有量が多いほど容量が増加すること、また $C_{7.3}N$ の放電容量の400mAh/gが層間の収縮を伴ったLiの脱離反応であることから、窒素の一部は乱層構造グラファイト骨格内に存在し高容量化に寄与しているものと考え、詳細な構造ならびに反応メカニズムについてはさらに検討していく予定である。

4 結 論

ピリジンからCVD法により C_xN を合成し、これまで報告のなかった窒素含有量の多い C_xN の負極特性を検討し、以下の結果を得た。

Fig.5 Changes of average layer spacing of (a)pyrolytic carbon and (b) C_{7.3}N at various charge-discharge states.

(1) C_xN (X=7.3, 11.7, 12.5) は、窒素を含まない熱分解炭素に比べて充放電容量が大きい。

(2) C_xNは窒素含有量が多いほど充放電容量が増加し、特にC_{7.3}Nは、放電で507mAh/gと黒鉛の理論容量を上回った。

(3) C_xNも炭素材料同様、充放電過程で層間の膨張、収縮が認められ、層間へのLiの挿入、脱離反応が起きていることがわかった。

(4) C_{7.3}Nは、放電容量の400mAh/gまでは層間の直線的な収縮が認められ、放電反応は層間からのLiの脱

離反応が支配的であると考えられる。

(5) C_xNは放電後も充電前の面間隔に戻らないことから、不可逆なLi化合物が層間内に生成している可能性がある。

文 献

- 1) Y. Matsumura, S. Wang, T. Kasuh and T. Maeda, *Synth. Met.*, 71, 1775 (1995).
- 2) S. Wang, Y. Matsumura, and T. Maeda, *Synth. Met.*, 71, 1759 (1995).
- 3) 高橋 譲, 大石実雄, 三樹 泰, 吉村昌寿, 芝原恭子, 坂本 斉, 第35回電池討論会要旨集, 2B05 (1994).
- 4) 石川 実, 園部直弘, 中馬 寛, 岩崎隆夫, 第35回電池討論会要旨集, 2B10 (1994).
- 5) S. Yata, H. Kinoshita, M. Komori, N. Ando, T. Kashiwamura, T. Harada, K. Tanaka and T. Yamabe, *Synth. Met.*, 62, 153 (1994).
- 6) S. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki and M. Endo, *Science*, 264, 556 (1994).
- 7) 伊藤修二, 長谷川正樹, 村井祐之, 豊口吉徳, 日本化学会第66秋季年会講演予稿集, F205 (1993).
- 8) B.M. Way and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 907 (1994).
- 9) W.J. Weydanz, B.M. Way, T. van Buuren and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 900 (1994).
- 10) 伊藤修二, 村田年秀, 長谷川正樹, 豊口吉徳, 日本化学会第68秋季年会講演予稿集, G215 (1994).
- 11) M. Morita, T. Hanada, H. Tsutsumi, Y. Matsuda and M. Kawaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1227 (1992).
- 12) M. Ishikawa, M. Morita, T. Hanada, Y. Matsuda and M. Kawaguchi, *Denki Kagaku*, 61, 1395 (1993).
- 13) J. Kouvatakis, T. Sasaki, C. Shen, R. Hagiwara, M. Lerner, K.M. Krishnan and N. Bartlett, *Synth. Met.*, 34, 1 (1989).
- 14) 中島 剛, 高 明天, 第27回溶融塩化学討論会 2A01 (1995) .
- 15) 橋本知孝, 入山恭彦, 山崎 悟, 森 吉彦, 白木弘之, 第36回電池討論会要旨集, 1B06 (1995).
- 16) 津端敏男, 川上文明, 白木弘之, 第36回電池討論会要旨集, 1B07 (1995).
- 17) 高見則雄, 佐藤麻子, 原 亨和, 大崎隆久, 第36回電池討論会要旨集, 2B05 (1995).