リチウムイオン二次電池負極材料としての表面修飾炭素—窒素化合物

中島 剛*, 高 明天

Surface-Modified Carbon-Nitrogen Compound as a Negative Electrode Material for Lithium Ion Secondary Battery

Tsuayoshi NAKAJIMA* and Meiten KOH

Received April 12, 1996; Accepted May 17, 1996

1 緒言

リチウムイオン二次電池の負極におけるデンドライト生成をさけるためリチウムの黒鉛層間化合物が負極としてももちいられており、結晶性、形態の異なる種々の炭素材料について数多くの研究結果が報告されている^{1,2)}。炭素材料の結晶性、表面積は負極特性を支配する重要な因子と考えられ、高結晶性黒鉛、低結晶性炭素が大きな容量を示すことがすでに知られている^{1,2)}。更に最近炭素構造中の炭素原子を一部ホウ素や窒素に置換した BC_xN , BC_x , C_xN の合成と電気化学的特性が報告された³⁻⁶⁾。これらの化合物は炭素の電子構造を変えることによってリチウムとの化学的相互作用を変化させる物質と考えることができる。これらの一群の化合物の中で炭素—窒素化合物 C_xN はかなりの窒素原子が炭素シートの周辺に存在し、不可逆容量を増大させる原因となっており、 C_xN は負極材料として不適と報告されている⁶⁾。しかしながら、金属ニッケル粉末を触媒とする CVD によって合成した C_xN は炭素シートの周辺に存在する窒素が著しく少なく、かつ結晶性も良好で、更に表面処理を施すことによって優れた負極特性を示すことが見いだされたのでここに報告する。

2 実験

C_xN は市販の金属ニッケル粉末 (純度 99%, 50mg) をアルミナ製ポートにうすく広げ、アルミナ製反応管に入れた後、市販のアセトニトリル (純度 99%) を窒素ガスをキャリアガスとしてニッケル上に流して熱分解することによって合成した。全流量は 55 ml min^{-1} 、アセトニトリルの分圧は 0.09 atm 、熱分解温度は $800\sim 1100^\circ\text{C}$ であり、12 時間の熱分解反応で $400\sim 500\text{ mg}$ の C_xN が得られる。得られた C_xN 試料の組成、結晶性、形状、窒素の存在状態をそれぞれ元素分析、X 線回折、SEM、TEM、XPS (黒鉛の $C1s$ ピーク、 284.3 eV を基準) で調べた。また比較のためにニッケル触媒

を用いないで 1000°C で合成した C_xN 、ニッケル存在下 900°C でベンゼンの熱分解によって得た炭素および天然黒鉛粉末 (平均粒径 $7\mu\text{m}$) を実験に用いた。 C_xN の酸化処理は 3 M , 6 M , 10 M ($M=\text{mol dm}^{-3}$) HNO_3 溶液を入れたビーカー中でスターラーでかきまぜながら 12 時間行い、その後超音波をかけて更に 1 時間酸化した。酸化した C_xN は 120°C で半日真空乾燥し、実験に供した。

C_xN 試料 (3.3 mg) にポリフッ化ビニリデンを $8\text{ wt}\%$ だけ加え、メノウの乳鉢でよく混合した後、直径 9 mm のろ紙上に広げる。これを KBr 錠剤成型器を用いて 300 kg cm^{-2} で厚さ $0.1\sim 0.2\text{ mm}$ のペレット状に加圧成型する。このペレットをステンレスメッシュにはさんで 300 kg cm^{-2} で加圧して作用極とした。 C_xN の充放電特性は金属リチウムを負極および参照極とする三極式セルを用いて三菱化学 (株) 製の $1\text{ M LiClO}_4\text{-EC/DEC}(1:1)$ 溶液中、 20 mA g^{-1} 、 $0\sim 3\text{ V}$ の条件下 20°C で測定した。

3 結果と考察

3.1 C_xN の組成、構造と結晶性

触媒の存在下、 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ におけるアセトニトリルの熱分解によって $C_{14}N\sim C_{60}N$ が生成し、とくに $900\sim 1000^\circ\text{C}$ で窒素含有量の多い $C_{14}N\sim C_{21}N$ が得られた。生成物には約 $7\text{ wt}\%$ のニッケルが混じっていた。SEM、TEM による形状観察より、生成物は 800°C では繊維状 C_xN (直径約 $3\mu\text{m}$ および約 $0.3\mu\text{m}$ の 2 種類)、 900°C では繊維状 C_xN (直径約 $0.5\mu\text{m}$) と粉末状 C_xN (粒径 $2\sim 3\mu\text{m}$) の混合物、 1000°C では粉末状 C_xN (粒径 $2\sim 3\mu\text{m}$) であった。

触媒存在下で得た C_xN の X 線回折測定では通常の炭素材料と同じ (002), (004), (100), (101), (110) 回折線が観察され、 C_xN が炭素と同じ層状構造を有すること、また $d(002)$ が $0.335\sim 0.337\text{ nm}$ 、(002) 回折線の半価幅が $1.25\sim 0.60^\circ$ 、とくに 900°C 以上で得られた C_xN の半価幅は 0.90° 以下で、ニッケル触媒を用いずに 1000°C で合成した $C_{14}N$ の $d(002)$ 0.340 nm 、半価幅 2.85° と比べていずれの値も小さく、ニッケル触媒を用いて合成した C_xN が良好な結晶性を有することがわかった。酸化処理によって C_xN の組成、 $d(002)$ 値およびその半価幅はほとんど変化しなかった。またベンゼンの熱分解生成物の $d(002)$ 値と (002) 回折線の半価幅はそれぞれ 0.337 nm 、 0.94° で結晶性は C_xN と類似している。

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

(〒 606-01 京都市左京区吉田本町)

Division of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

(Yoshida Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-01, Japan)

Key Words: Carbon-Nitrogen Compound, Lithium Secondary Battery, Surface Oxidation

ニッケル触媒を用いて合成した $C_{20}N$ と用いないで合成した $C_{14}N$ の $N1s$ XPS スペクトルは大きく異なっており、炭素シートの端に存在するピリジン型の窒素は 398.9eV にピークを有し、炭素シートの内部の炭素原子と置換した窒素を示すピークは 400.9eV に現れる⁷⁾。ニッケル触媒を用いて合成した $C_{20}N$ では不可逆容量に関係するとされているピリジン型の窒素が著しく少ないことが $N1s$ スペクトルより明らかとなった。酸化処理前後における炭素シート内部の窒素と周辺に存在するピリジン型窒素の比に大きな変化はみられないが、窒素の総量は酸化処理によって幾分減少するため、上記の $N1s$ ピークはそれぞれ 398.1eV , 400.7eV にシフトし、窒素に隣接した炭素に酸素が結合した結果生じたと思われる新しいピークが 399.1eV に現れた。同時に C_{1s} 表面に存在する酸素の量も増加していることがわかった。

3.2 酸化処理 C_xN の充放電特性

Fig.1, Fig.2 に 900°C で合成した $C_{21}N$ と酸化処理を施した $C_{21}N$ の充放電曲線とサイクル特性を示す。Fig.2 には天然黒鉛粉末とニッケル触媒下ベンゼンの熱分解によって得

Fig.1 Charge-discharge curves for $C_{21}N$ prepared by pyrolysis of acetonitrile at 900°C with Ni catalyst.
a) without treatment
b) treated by 6M HNO_3 solution
①: 1st cycle ②: 3rd cycle ③: 6th cycle
Current: 20mA g^{-1}
Electrolyte: $1\text{M LiClO}_4\text{-EC/DEC}(1:1)$

た炭素のサイクル特性も併せて示す。 $C_{21}N$ の充放電曲線は高結晶性黒鉛の場合と異なり、緩やかに電位が上昇、下降する曲線を描き、 1.5V 以上では充電曲線は急激な立ち上がりを見せた。また充放電をくり返すにつれて容量が低下した。これに対し、酸化処理 $C_{21}N$ では 1V から 3V まではほぼ直線的に電位が上昇し、2 サイクル目以降は容量低下がほとんどみられない。 1000°C での生成物でも同様の結果が得られた。比較のために触媒を用いないで 1000°C で得た $C_{14}N$ の容量はサイクル数の増加に伴って減少し、触媒を用いて 1000°C で合成した $C_{20}N$ の約 80% であった。触媒存在下で得たベンゼンの熱分解生成物と C_xN の結晶性は類似しているの、両者の充放電特性の違いは主に窒素の導入によるものと推測され、また酸化処理による充放電特性の改善は酸素種の増加によるリチウムイオンとの化学的相互作用や表面構造の変化などが考えられるが、今後より詳細な検討が必要である。

Fig.2 Discharge capacities of C_xN samples and carbons as a function of cycle number.

○: $C_{21}N$ prepared at 900°C with Ni catalyst
●: $C_{21}N$ treated by 6M HNO_3 solution
□: Carbon prepared by pyrolysis of benzene at 900°C with Ni catalyst
■: Natural graphite powder ($\approx 7\mu\text{m}$)
Current: 20mA g^{-1} , Potential: $0\sim 3.0\text{V}$

文献

- 1) A. Mabuchi, *Tanso*, **165**, 298 (1994).
- 2) 辰巳国昭, 電池技術, **7**, 68 (1995).
- 3) M. Morita, T. Hanada, H. Tsutsumi, Y. Matsuda and M. Kawaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1227 (1992).
- 4) M. Ishikawa, M. Morita, T. Hanada, Y. Matsuda and M. Kawaguchi, *Denki Kagaku*, **61**, 1395 (1993).
- 5) B. M. Way and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 907 (1994).
- 6) W. J. Weydanz, B. M. Way, T. van Buuren and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 900 (1994).
- 7) J. R. Pels, F. Kapteijin, J. A. Mouljin, Q. Zhu and K. M. Thomas, *Carbon*, **33**, 1641 (1995).