ポリマーブレンド紡糸法によって調製したカーボンナノファイバの電気化学リチウムイオン挿入脱離によるラマンスペクトル変化

Raman spectral change during electrochemical lithium-ion doping/dedoping for carbon nanofiber prepared by polymer blend spinning technique

白石壮志*, 井田百合子, 周藤 茂, 大谷朝男

Soshi Shiraisi*, Yuriko Ida, Shigeru Syutou and Asao Oya

We have investigated the correlation of the Raman spectrum change and the electrochemical lithium ion doping/dedoping properties for the carbon nanofiber (phenolic resin based, 100 ~ 500 nm in fiber diameter) prepared by the polymer blend spinning technique. The Raman spectra of the carbon nanofiber electrode depended on the electrode potential, while any spectra change were not observed at the lithium ion dedoping process for the conventional carbon fiber (phenolic resin based, ~ 10 μm in fiber diameter). These results suggest that the nano-sizing of active carbon material is effective in uniform charge-discharge for lithium ion battery negative electrode.

KEYWORDS : Carbon nanofibers, Electrodes, Doping, Raman spectroscopy, Electrochemical properties

1. 緒 言

リチウムイオン電池の炭素負極の特性は、そのナノ構造に強く依存することはよく知られている¹⁾。近年注目されているナノカーボンは、その特異な構造からリチウムイオン電池用負極材として興味をもたれ、数多くの報告がある^{2)~4)}。一方、著者らは、ポリマーブレンド紡糸法により、フェノールホルムアルデヒド樹脂をベースとした極細の炭素繊維を開発した^{5)~7)}。この材料は、繊維径が約100~200nmの難黒鉛化性カーボンナノファイバである。このカーボンナノファイバは、約10 μm の繊維径を有する従来のフェノール樹脂系炭素繊維と比較して、優れたリチウムイオン挿入脱離容量を示した⁸⁾。窒素吸脱着測定・CO₂吸着測定・X線回折・ラマン分光分析の結果、これらのカーボンナノファイバと炭素繊維には、細孔構造ならびに結晶構造に差異が認められず、電池活物質としてのナノサイズ効果が示唆された。

本研究では、電気化学リチウムイオン挿入脱離に伴うラマンスペクトル変化から、フェノール樹脂系カーボンナノファイバのリチウムイオン電池負極特性に関するナノサイズ効果について考察した。

2. 実験方法

既報に従い、ノボラック型フェノール樹脂とポリエチレンのポリマーブレンドから紡糸・硬化・炭素化を経て、カーボンナノファイ

バ(CNF)を調製した^{5)~7)}。比較のための炭素繊維(Ref-CF)は、同じくノボラック型フェノール樹脂から調製された。両試料とも800℃で炭素化した。両試料の細孔構造については既報に報告されている⁸⁾。これらの試料を乳鉢で粉碎後、ポリビニリデンフロライド(PVdF)系結着材(KF#1700, 呉羽化学工業(株))と適量のN-メチルピロリドンを加えて混合し、スラリーを調製した。活物質とPVdFの混合比は9:1とした。スラリーをニッケル箔の片面(1cm×1cm)に塗布し乾燥させることで、試験極を作製した。塗布された活物質層の重量は、CNFが4.4mg、Ref-CFが2.1mgであった。本研究では、作製した試験極をプレスせず、そのまま電気化学測定に供した。電解液には、1.0mol dm⁻³濃度のLiClO₄を含むエチレンカーボネート・ジエチルカーボネート混合溶液(LiClO₄/EC+DEC, キシダ化学製)を用いた。電気化学的リチウムイオンの挿入脱離は三極式セルを用いた定電流法により行った。充電終端電位は0V vs. Li/Li⁺、放電終端電位は2V vs. Li/Li⁺とした。所定の電位に達した試験極は高純度アルゴン雰囲気中でセルから取り出して石英ガラスを窓材とする密閉ホルダに固定し、ラマン分光測定(日本分光(株)製NRS-1000F, 励起レーザー: 532nm)を行った。

3. 結果と考察

Fig.1に試験極の表面ならびに断面のSEM像を示す。CNF電極では、約100nmから500nmの繊維径の短繊維が塗布されてい

* Corresponding Author, E-mail: ssiraisi@chem.gunma-u.ac.jp

(平成17年9月1日受理, 平成17年9月30日採択)

群馬大学大学院工学研究科ナノ材料システム工学専攻: 〒376-8515 群馬県桐生市天神町1-5-1

Department of Nano-Material Systems, Graduate School of Engineering, Gunma University: 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

Fig.1 Field-emission electron micrographs (FE-SEM) for surface of (a) carbon nanofiber (CNF) and (b) carbon fiber (Ref-CF) electrodes. Scanning electron micrographs (SEM) for cross section of (c) CNF or (d) Ref-CF electrodes.

Fig.2 Chronopotentiograms (charge-discharge curves) of carbon nanofiber (CNF) and carbon fiber (Ref-CF) electrodes in 1.0 mol dm⁻³ LiClO₄/EC + DEC by galvanostatic method (37.2 mA g⁻¹, cut-off potential; 0 V or 2 Vvs. Li/Li⁺). Electrode is composed of carbon (90 wt %) and PVdF (10 wt %) as binder on nickel foil current collector.

るのがわかる。一方、Ref-CF電極では繊維径約10μmの炭素繊維が種々の大きさに粉碎されて塗布されていた。Ref-CFは、CNFと比較して繊維間の空隙が大きく、電極活物質層が粗であることが確認された。活物質層の厚みはCNF電極ならびにRef-CF電極ともに約20～30μmとほぼ等しかった。

Fig.2にCNFならびにRef-CFの初回充放電曲線を示す。ここでは、リチウムイオンが挿入する過程を充電、放出する過程を放

電とする。CNFは、充電ならびに放電過程において難黒鉛化性炭素に特徴的ななだらかな電位変化を示した。初回不可逆容量は600mAhg⁻¹以上ではあるが、放電容量は550mAhg⁻¹と比較的が大きかった。一方、Ref-CFについては、充電容量は650mAhg⁻¹であったが、放電容量はわずか200mAhg⁻¹程度であった。Ref-CFとCNFは、同じフェノール樹脂由来の炭素であるが充放電容量が異なり、これは活物質のディメンジョンの影響が現れたものと考えられる。

Fig.3に、CNFならびにRef-CFの初回充放電時のラマンスペクトルを示す。充電前のCNFのラマンスペクトル (Original) には、低結晶性炭素に典型的な1600cm⁻¹付近のGバンドと1350cm⁻¹付近のDバンドが現れている。充電を開始して電極電位が0.5 Vvs. Li/Li⁺に達したCNF電極のラマンスペクトルは、充電前とほとんど変化がなかった。しかし、電極電位が0Vvs. Li/Li⁺に達すると、DバンドとGバンドの明確なピークが消え、1400cm⁻¹付近を中心とするハローが観察された。同様なスペクトルの変化は、Wangらによっても報告されており⁹⁾、リチウムイオンが挿入されたフェノール樹脂系炭素に特有なものと考えられる。次に放電によりリチウムイオンを放出させ、電極電位が0.5Vvs. Li/Li⁺に達すると、スペクトルに再びDバンドとGバンドが観察された。このように、CNF電極のラマンスペクトルは電極電位とよく対応した。一方、Ref-CF電極の場合も、充電終端電位の0Vvs. Li/Li⁺までのスペクトル変化は、CNF電極とほとんど同じであった。しかし、放電を行い終端電位が2Vvs. Li/Li⁺に達してもスペクトルは電位が0Vvs. Li/Li⁺の場合からほとんど変化がなかった。このことは、Ref-CF電極では、少なくともラマン散乱が検出できる領域、すなわち電極表面から数百nm内部においては挿入されたま

Fig.3 Raman spectra change of (a) carbon nano fiber (CNF) and (b) carbon fiber (Ref-CF) electrodes in $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4/\text{EC} + \text{DEC}$ by the galvanostatic method. The spectra were obtained in sealed sample-holder with quartz glass window. Exciting laser : 532 nm, 7.5 mW, 2 μm spot size.

まで脱離されないリチウムイオンが存在することを示唆している。このことを確認するため、放電後に大気中に暴露し、蒸留水で洗浄し真空乾燥したRef-CF電極をラマン分析した。その結果、そのスペクトルには充電前と同様なDバンドとGバンドが観察された。これによって、リチウムが挿入されたRef-CF電極では、電極表面近傍のリチウムは脱離できず、不均一に放電が進行することが明らかになった。このような不均一な放電が、Ref-CF電極がCNF電極に比較して小さな放電容量を示す一因になっているものと推察される。Ref-CF電極が不均一に放電する機構について不明であるが、活物質繊維が電極上でお互いに粗に接着されているために導電ネットワークが切断された可能性がある。このことは、10 μm 径の炭素繊維を1 μm 以下まで粉碎し塗布後にプレスした電極が、CNFに近い放電容量を発現したことからも理解できる。一方、CNFの場合は密に電極上に塗布されているため、良好な電気化学応答をするものと推測される。活物質炭素の寸法をナノサイズ化することが、有効に作用する活物質の割合を増加させる手段になると考えられる。

4. 結 論

ポリマーブレンド紡糸法によって調製されたフェノール樹脂系カーボンナノファイバ（繊維径：100～500nm）の電気化学的リチウムイオン挿入脱離特性とラマンスペクトル変化との相関を調べた。カーボンナノファイバ電極の場合、ラマンスペクトルは電極電位に依存して変化した。一方、従来のフェノール樹脂系炭

素繊維（繊維径：10 μm ）の場合には、リチウムイオン脱離時にラマンスペクトルが変化せず、リチウムイオンの脱離が不均一に進むことがわかった。本研究により、炭素のナノサイズ化が、リチウムイオン電池用負極活物質として均一な充放電を実現する方法であることが示唆された。

謝 辞

本研究の一部は、稲森財団研究助成金による援助を受けた。関係各位に厚くお礼申し上げます。また、FE-SEM観察にご協力いただきました群馬大学工学部生物化学工学科宝田恭之教授、森下佳代子助手に深く感謝いたします。

文 献

- 1) T. Zheng and J. R. Dahn, *Carbon Materials for Advanced Technologies* (Ed. T. D. Burchell) (1999), pp.341-387, Pergamon, Oxford.
- 2) M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita and M. S. Dresselhaus, *Carbon* **39** (2001) 1287-1297.
- 3) E. Frackowiak and F. Beguin, *Carbon* **40** (2002) 1775-1787.
- 4) S. Komiyama, H. Miyawaki, F. Okino, H. Kataura and H. Touhara, *TANSO* **2005** [No.216] 25-33 [in Japanese].
- 5) A. Oya and N. Kasahara, *Carbon* **38** (2000) 1141-1144.
- 6) D. Hulicova and A. Oya, *Carbon* **41** (2003) 1443-1450.
- 7) N. Patel, K. Okabe and A. Oya, *Carbon* **40** (2002) 315-320.
- 8) S. Shiraishi, Y. Ida and A. Oya, *Electrochemistry* **71** (2003) 1157-1159.
- 9) Z. Wang and X. Huang and L. Chen, *J. Power Sources* **81-82** (1999) 328-334.