

# 機能付与シートに関する研究 —電極用炭素材料の開発—

## リチウムイオン二次電池負極用炭素材料の開発

関 範雄<sup>1</sup>、神山真一<sup>1</sup>、河瀬 剛<sup>1</sup>、上辻美緒<sup>1</sup>、斯琴<sup>2</sup>、今西誠之<sup>2</sup>

Study on a Functional Sheet

— Development of the Carbon Material using for the Negative Electrode in Lithium-ion Secondary Batteries —

Norio SEKI, Shinichi KOYAMA, Takeshi KAWASE, Mio KAMITSUJI, Si Qin and Nobuyuki IMANISHI

紙とSiを基にSi複合炭素紙を作製した。Si複合炭素紙は炭化された繊維の三次元網目構造にSiが格納、充填された複合化形態で、バインダー、導電助剤を付加することなく、LiB負極としてそのまま使用することができた。Si複合炭素紙のLiB負極特性は非常に高く、Si塗布形電極は高い初期クーロン効率と高いサイクル安定性を示した。Si粒子の炭素紙の網目構造への格納が充放電反応に伴うSi粒子の体積膨張収縮変化の吸収に寄与し、結果としてSiの損傷が緩和され、電極の容量劣化が抑制されたためと思われる。

### 1. はじめに

次世代自動車分野、電力貯蔵分野などで二次電池搭載製品の市場は拡大しており、今後ますます二次電池市場の成長が期待されている。技術面で昨今開発されている電池の製造に係るものづくりのコア技術としては、電池材料のシート化技術とそれらの積層技術がキーテクノロジーと思われる。

これらシート化技術は、紙需要が飽和状態に達し斜陽傾向にある製紙産業が得意とする技術であり、二次電池分野での紙製品およびその技術の需要拡大が期待される。しかし、典型的なシート材料である紙は以前から各種電池などのセパレータとして活用されているものの、電池の安全性等の問題から固体電解質や難燃性微多孔フィルムなど他のシート材料と競合する状況にある。

二次電池分野における紙需要の拡大、紙が電池部材として活用されるためには、これまでとは異なる機能を紙に付与することが重要と思われる。つまり、セパレータ機能とは異なる電極や集電体などとして機能を紙に付与することが二次電池分野で紙用途拡大につながると考えている。

さて二次電池の中で最も注目されているリチウムイオン二次電池(LiB)は、広くモバイル機器に使用されたり、ハイブリット自動車や電気自動車に搭載されたりするため、軽量・コンパクト化が進んでいる。特に、一回充電で長時間の使用(電気自動車では長距離走行)が求められ、そのために電池材料には更なる高容量化対策が必要となっている。その中で現行の負極に用いられている炭素材料は、既に限界とされる理論容量に近づいていることから新たな材料の開発が望まれている。新たなLiB負極材料としては炭素の約2.5倍から10倍の理論容量を有するスズやケイ素など、またはこれらを主成分とする金属化合物が注目されている。しかし、このような化合物を負極材料に使用した場合、充・放電に伴う

膨張・収縮を繰り返すことで材料自体の構造が破壊され、サイクル特性が低く短寿命という欠点があり、この克服が課題となっている。また、負極には一般的に負極材料と導電助剤とが複合化されて用いられるため、この課題克服には負極材料の改質だけでなく負極の複合化形態について、様々な検討が行われている。

ところで、近年、炭化処理に適した有機繊維・パルプから成る紙が開発され、この紙を炭化処理することによって薄厚で導電性の優れた炭素紙を容易に作製することが可能になった<sup>1)</sup>。本報では、紙から作製するシート状の導電性炭素紙をLiB用負極炭素材料として用いることを目的に、高容量化と高いサイクル特性の両立を目指して、導電性炭素紙と高容量LiB負極材料との複合化形態を検討した。

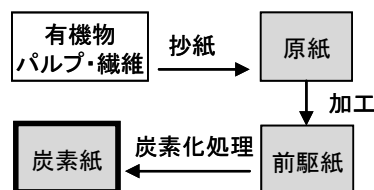


図1 炭素紙の調製スキーム

### 2. 実験

#### 2.1 炭素紙の調製

##### 2.1.1 原紙・前駆紙の調製

パルプや繊維を所定量配合し、原紙を抄紙した。その後、樹脂加工を行い、前駆紙を得た。

##### 2.1.2 炭素化処理

調製した前駆紙を窒素雰囲気下にて所定温度、所定時間で加熱、炭素化処理を行い、炭素紙を得た。これをSタイプ炭素紙とした。

<sup>1</sup> 岐阜県産業技術センター 紙業部、<sup>2</sup> 三重大学工学部

## 2. 2 Si複合炭素紙の調製

### 2. 2. 1 Si塗布形

所定量のSi(平均粒径:5 $\mu$ m、高純度化学研究所)を含む分散水溶液を調製した。この分散水溶液にポリビニルアルコール(PVA)を溶解し、Si分散PVAスラリーを調製した。Sタイプ炭素紙に対して、このSi分散PVAスラリーを塗布し、乾燥後、窒素下900 $^{\circ}$ Cにて2時間加熱し、Si複合炭素紙を作製した。これをSi塗布形電極とした。

### 2. 2. 2 Si内添形

所定量のパルプ、繊維およびSi(平均粒径:5 $\mu$ m、高純度化学研究所)を含むSi内添紙を抄紙した。PVA樹脂加工後、前駆紙を得た。前駆紙を窒素雰囲気下、1200 $^{\circ}$ Cおよび900 $^{\circ}$ Cにて2時間加熱、炭素化処理を行い、低密度(Aタイプ)および高密度(Dタイプ)のSi複合炭素紙を作製した。これらをSi内添形電極とした。

### 2. 2. 2 Si内添/塗布形

Si内添紙にSi分散PVAスラリーを塗布し、乾燥後、窒素下1200 $^{\circ}$ Cおよび900 $^{\circ}$ Cにて2時間加熱し、Si複合炭素紙を作製した。これをSi内添/塗布形電極とした。

## 2. 3 Si複合炭素紙の評価

### 2. 3. 1 導電性評価

Si複合炭素紙の表裏を金メッキした電極で挟み(圧力:1MPa)、1Aの電流を通電した時の電圧を測定して、炭素紙の厚さ方向のバルク抵抗( $m\Omega \cdot cm^2$ )を評価した。

### 2. 3. 2 LiB負極評価

Si複合炭素紙を12mmの円形に切り出し、120 $^{\circ}$ C、2時間減圧乾燥し、LiB負極とした。その後、Ar雰囲気下で1M LiClO<sub>4</sub> EC-DEC(1:1体積比)の電解液を用い、Liシートを対極にして、ポリオレフィンセパレータを介して、2025型コインセルを作製し、定電流(C/10、C/20)で充放電試験(充放電電圧範囲:20-1500mV、測定温度:室温)を行い、負極の特性を評価した。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 Si複合炭素紙の特性

各種Si複合炭素紙のSEM像を図2に示す。Si複合炭素紙に含まれるSiは、樹脂炭化物がSiと繊維のバインダーとして機能して、炭化された繊維を担体としてその表面に付着し、繊維間空隙内部まで分布している。Sタイプ塗布形、Aタイプ内添形、Dタイプ内添形およびDタイプ内添/塗布形のSi複合炭素紙におけるSi含量は、それぞれ4wt%、34wt%、38wt%、45wt%であり、塗布形に比べて内添形のSi含量は高く、内添/塗布形はさらに高い。また高密度に設計したDタイプSi内添形の空隙は、低密度Aタイプに比べて狭く、DタイプにはSiが高充填されていた。

Si内添形、Si内添/塗布形のSi複合炭素紙は、その炭素化処理温度および密度によって導電性は大きく異なった。900 $^{\circ}$ C、1200 $^{\circ}$ Cの炭化処理温度でそれぞれAタイプSi内添形のバルク抵抗は34 $m\Omega \cdot cm^2$ 、20 $m\Omega \cdot cm^2$ 、DタイプSi内添形の抵抗は24  $m\Omega \cdot cm^2$ 、16  $m\Omega \cdot cm^2$ であり、高密度のDタイ

プがより高い導電性を示し、いずれも1200 $^{\circ}$ C処理が1.5倍以上高い導電性を示した。また、Si内添形、Si内添/塗布形の導電性の違いは認められなかった。さらにXRD測定結果、1200 $^{\circ}$ C処理のSi複合炭素紙にはSiCが検出された。

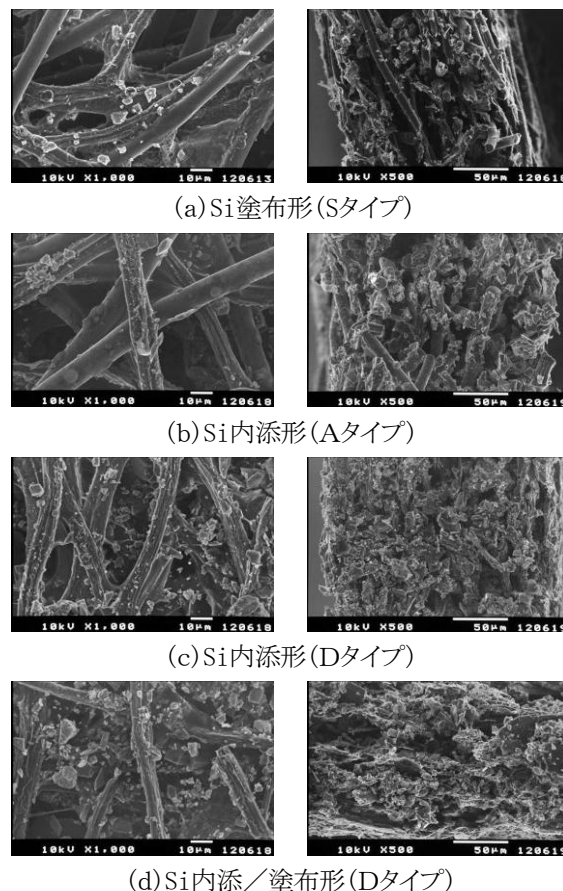


図2 Si複合炭素紙のSEM像(左:表面、右:断面)

### 3. 1 Si複合炭素紙のLiB負極特性

Si複合炭素紙はバインダー、導電助剤を付加することなく、LiB負極としてそのまま使用することができた。

SタイプSi塗布形電極は、約93%の高い初期クーロン効率を示し、50サイクルで750mA/g以上の高いサイクル安定性を示した。これは三次元網目構造を形成する炭素紙の繊維間空隙内部にSiが格納されたことにより、充放電時に生じるSi粒子の体積膨張が吸収され、電極の容量劣化が抑制されたためと考えられる。

Si含量がより高い内添形、内添/塗布形電極は、Sタイプ塗布形に比べて初期容量が高い傾向にあったが、Si塗布形に比べて、内添形およびSi内添/塗布形電極の初期クーロン効率は低く、サイクル安定性(図3)は低くなった。Si高含有のAタイプとDタイプの内添形電極を比較すると、ともに10サイクル目までの容量が大きく劣化し、高Si含量のDタイプ電極では容量維持率がより低下する傾向にあった。このことから、炭素紙内部へのSiの高充填により、充放電時のSi粒子の膨張・収縮による劣化抑制効果が十分に発揮されず、限定的になったと考えられる。

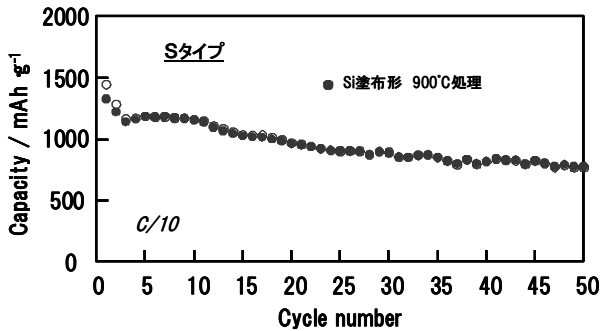


図3 Si塗布形電極の充放電サイクル特性

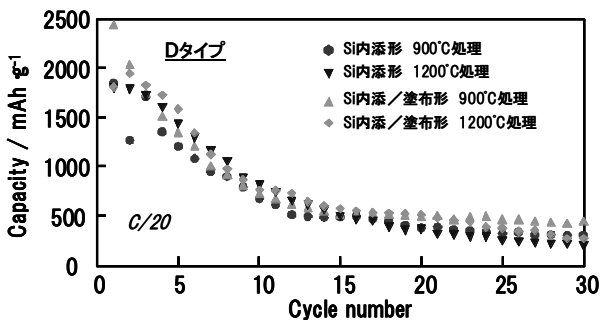
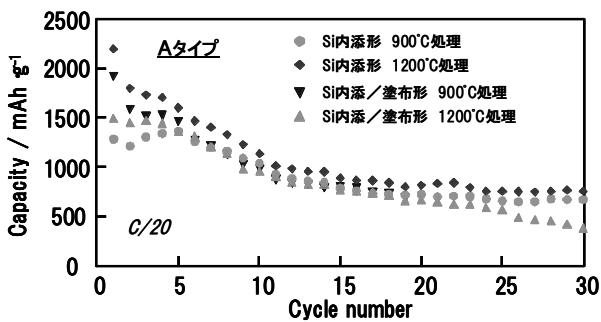


図4 Si内添形およびSi内添/塗布形電極の充放電サイクル特性

#### 4. まとめ

紙を炭化した炭素紙とLiB高容量負極材であるSiとのSi複合炭素紙を作製した。Si複合炭素紙は、炭素紙の繊維にSiが付着し、繊維間空隙にSiが格納、充填された複合化形態であった。また、塗工樹脂の炭化物がSiと繊維のバインダーとして機能するため、Si複合炭素紙はバインダー、導電助剤を付加することなく、LiB負極としてそのまま使用することができた。

Si複合炭素紙のLiB負極特性は非常に高く、炭化紙にSiを塗布し焼成したSi塗布形電極は約93%の高い初期クーロン効率と50サイクルで750mA/g以上の高いサイクル安定性を

示した。Si塗布形電極は4wt%程度のSi含量で、現行LiB負極(黒鉛の理論容量(LiC6):372mAh/g)に比べて、2倍以上の容量を達成した。

Si複合炭素紙による負極のさらなる高容量化を検討するため、Siを内添した紙を炭化することにより、塗布形よりも高含量、高密度のSi複合炭素紙を作製した。Si内添形およびSi内添/塗布形複合炭素紙のLiB負極特性は、初期容量が高いが、初期クーロン効率やサイクル安定性が低い。また、Si複合炭素紙のSi含量が高くなるにつれ、電極の安定性は低下した。炭素紙の三次元網目構造にSiが格納されることにより、LiBの充放電反応に生じるSi粒子の体積膨張が吸収され、電極の容量劣化は抑制される。しかしSiの高充填、高密度化は、Siと電解液との接触が阻害され、かつSi粒子の膨張・収縮に対するアブソーバー効果が低減するため、Si粒子が部分的に破壊されると考えられる。

次世代LiBは高エネルギー密度化を指向しているため、高効率で安定した高容量電極材料をより高密度に充填することが求められる。Si複合炭素紙の高容量型LiB負極としてその特性は非常に魅力的であることから、今後は容量劣化を抑制しつつ、Siを高密度化することが重要となる。

#### 【参考文献】

- 1) 関範雄ら, 岐阜県産業技術センター研究報告4, pp.42-44, 2010.

#### Abstract

Organic or carbonized papers coated with microsized silicon were treated at high temperature, and carbon composites which consisted of carbonized fiber and silicon were prepared. Silicon particles were put away in three-dimensional network of carbonized paper. The Si-carbonized paper composites were able to be used as they were as silicon-based negative electrode for Lithium-ion secondary batteries, which made the traditional electrode additives such as the binding polymer and conducting carbon unnecessary. The composites had high performance as a high-capacity anode in a Lithium-ion battery, with larger specific charge capacities at higher initial coulombic efficiency and cyclic stabilities.