

戦略的創造研究推進事業 (ALCA)
技術領域(プロジェクト名)「蓄電デバイス」
課題名「高入出力・高容量なりチウムイオン電池用
炭素負極材の開発」

終了報告書

研究開発期間 平成26年 10月～令和 2年 3月

研究開発代表者: 松尾 吉晃
(兵庫県立大学大学院工学研究科、
教授)

○報告書要約 (和文)

研究開発代表研究者 : 兵庫県立大学 教授 松尾 吉晃

研究開発課題名 : 高入出力・高容量なリチウムイオン電池用炭素負極材の開発

1. 研究開発の目的

高容量で急速充放電性の高いグラフェンと、低コストで副反応が少ない黒鉛の特長を併せ持つ、グラフェンライクグラファイト (GLG) というリチウムイオン電池負極用炭素材料の電気化学特性と材料物性との関係およびリチウムイオン貯蔵メカニズムを明らかにするとともに、この GLG を低コストで得る技術を創出することを目指す。これにより、放電状態から満充電の 80% までの充電を 10 分で完了でき、 200 Wh kg^{-1} のエネルギー密度をもつリチウムイオン電池を実現することを目的とした。開発された炭素負極材を用いた急速充電性を備えるリチウムイオン電池が社会導入されることで、太陽光発電の導入と電気自動車 (EV) 及びプラグインハイブリッド車 (PHEV) の普及が加速し、日本の温室効果ガス (二酸化炭素) 排出量を 2030 年には約 5,000 万トン削減できることが期待される。

2. 研究開発の概要

(1) 内容:

本研究では、GLG の蓄電デバイスにおける応用の可能性について、急速充電性 (フルセルにおいて高レートでの容量維持率 80%)、大きな放電容量 (平均電位 0.8V 以下で 600 mAh g^{-1})、高い初期効率 (80%) を達成すること、さらに GLG の充放電特性と相関性のある構造パラメータの抽出、定量化とリチウムイオン貯蔵原理を明らかにすることを目標とした。また、GLG の実用化のための大量合成法の確立に関する検討も行った。

(2) 成果:

種々の分光測定や顕微鏡観察および理論計算より、GLG の炭素層には 1-5nm のナノ孔とともに、酸素が C-O-C の形で対になって導入されていること、その炭素層は原料黒鉛と同様の三次元規則積層構造を保っていることを明らかにした (兵庫県立大/NEC/産総研)。この GLG へのリチウムイオン貯蔵量は GLG 中の酸素量に依存していることを見出し、部分酸化黒鉛より得た試料でほぼ目標値の平均電位 0.73 V で 600 mAh g^{-1} の高容量、フルセルでの容量維持率 81% を達成した (兵庫県立大/NEC/産総研)。この材料は 6C レートで充放電を繰り返した場合 1000 サイクル後も初期の 85% の容量を維持した (NEC)。また、リチウム金属によるプレドープを行うことで、性能を低下させることなく初期効率を 90% 以上に改善できることを示した (兵庫県立大)。 ^7Li NMR 測定により GLG 中にはリチウムイオンがイオンの状態で貯蔵されていることを示す (NEC) とともに、X 線回折測定と第一原理計算により、リチウム挿入過程とリチウム貯蔵時の構造変化を可視化できた (兵庫県立大/NEC)。さらに、急速に充電を行った際にもデンドライトの生成が起らず、非常に安全性の高い材料であることも明らかにできた (産総研)。さらに、GLG は還元性もしくは不活性雰囲気下における酸化黒鉛の熱分解によって得られるが、その際の昇温速度を低くすることで、1 バッチ 30g の GLG の合成が可能となった (兵庫県立大/日本黒鉛工業)。

(3) 今後の展開:

急速充電可能なリチウムイオン電池へ GLG を搭載するために、平均放電電位のさらなる低下や、プレドープによらない初期効率の改善方法およびさらに大量の GLG を合成する方法の確立を目指して検討を進める。

○Report summary (English)

Principal investigator: University of Hyogo, professor Yoshiaki Matsuo

R & D title: Development of a novel carbon based anode material for lithium ion battery

1. Purpose of R & D

Among energy-storage technologies, lithium ion batteries have become critical for a variety of applications from portable electronics to electric vehicles because of their relative high energy density, power density, and long cycle life. For widespread use of these technologies, however, batteries with only high energy density are not sufficient as power sources for these applications since fast charging capability, long cycle life, and low cost are also essential. A further increase in both energy density and power performance has become very limited in the last two decades since there has been little progress in commercializing new chemistry for significantly higher capacity, fast-charging, and discharging capability. Silicon and transition metal oxides have been considered as anode materials of Li-ion batteries due to their high theoretical capacity. They suffer from large volume change during cycling. Graphene has been recently introduced as the high energy density and rate performance anode, however, the low coulombic efficiency due to the large surface area prevent the practical use of it.

In this study, we have proposed graphene-like graphite which is obtained by thermal decomposition of graphite oxide as an anode of lithium ion battery. It is expected that this material shows superior performance as the anode of lithium ion battery, because the morphology of it is very similar to that of graphite and the surface area of it is small enough, while it contains oxygen atoms within carbon layers and possesses slightly larger interlayer spacing.

2. Outline of R & D

(1) Contents:

We have investigated the structure of GLG, electrochemical performance and reaction of it, and mass production methods of it in detail. The goal of our study is to prepare GLG which shows a large capacity of 600 mAh/g with a low average potential of 0.8 V or lower vs Li/Li⁺, capacity retention at high current density of 80 % and coulombic efficiency of 80 %.

(2) Achievements:

Based on the data obtained by various spectroscopic analyses, microscopic observations and theoretical calculation, we have found that GLG is consist of regularly stacked graphene layers containing nanopores of 1-5 nm and oxygen atoms in the form of C-O-C. The amount of lithium ions stored in GLG increased with the increase in the oxygen content in it and the reversible capacity reached 670 mAh g⁻¹. Lithium ions were inserted between the layer of GLG in the ionic state even when it was fully charged and the interlayer spacing of fully charged GLG was much larger than that of fully charged graphite. When GLG was prepared from graphite oxide with a small amount of residual graphite, it delivered high capacity of 600 mAh g⁻¹ with an average discharge voltage of 0.73 V and the capacity retention of 81 % at 6C was achieved when it was used in the lithium ion battery using Li nickel manganese cobalt oxide cathode. The first coulombic efficiency greatly improved by pre-doping of lithium and reached 91 %. No lithium dendrite formation was recognized even when GLG was charge at 0 V, indicating that it is a very safe anode material.

(3) Future developments:

At this moment, the first coulombic efficiency and cycling performance of GLG are not enough high for practical use of it, which should be improved. In addition, it would be necessary to develop mass production method of GLG.