

# Selective Modifications of Surface and Structure of Carbon Anode for Enhancing Rate Performance in Li-ion Batteries

韓, 有進

<https://doi.org/10.15017/1654917>

---

出版情報：九州大学, 2015, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名： 韓 有進

論文題名： Selective Modifications of Surface and Structure of Carbon Anode for Enhancing Rate Performance in Li-ion Batteries  
(表面および構造改質によるリチウムイオン電池負極用炭素材の出力特性の改善)

区 分：甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

リチウムイオン二次電池 (LIB) は携帯電話、ノートパソコンなどの小型・軽量機器の電源として大きな市場を形成しており、現在もその成長は続いている。一方、2010 年頃から EV・HEV・PHEV などの動力源として実用化が進んでおり、電力の貯蔵システムやスマートグリッドのための蓄電装置としても検討されている。現在市販されている LIB 負極材には主に黒鉛材料が利用されているが、これらの新用途用電源としては放電容量や急速充放電特性 (レート特性) が不十分である。したがって、LIB の高容量化・高出力化のため、その特性に強い影響を与える負極材、特に負極用炭素材料の改善が求められている。

本研究では、LIB 用負極材の放電容量及びレート特性の向上を目的とし、負極用炭素材料の表面改質と構造制御に関する以下の研究を行った。(1) コールタールピッチをコーティングした黒鉛の放電容量とレート特性の向上、(2) 炭素ナノ繊維 (CNF) をモデル物質とした炭素表面への semi-ionic 結合を持つ  $C_nF_m$  官能基導入の影響、(3) 市販黒鉛表面への semi-ionic 結合を持つ  $C_nF_m$  官能基導入による初期効率の維持とレート特性の向上、(4) マングローブ生木を原料とした木炭調製条件の最適化とその木炭から調製したハードカーボンの放電容量及び初期効率への影響、の 4 つを行った。本研究における知見は、以下のように纏められる。

第 1 章では、LIB の原理、負極材料の重要性と種類、負極材料の研究動向、そして本研究の目的について述べた。

第 2 章では、黒鉛の表面に軟化点および構成成分組成を変化させたコールタールピッチをコーティングした LIB 負極用炭素材料を作製し、電池性能を評価した。また、コールタールピッチの構成成分がレート特性に与える影響を明らかにした。軟化点が高いコールタールピッチをコーティングした黒鉛は、未処理の黒鉛に比べて優れた放電容量 (363 mAh/g) とレート特性 (5C で 278 mAh/g) を示すことを見出した。ヘキサン可溶分 (低分子量の成分) 量が少なく揮発分が少ない高軟化点コールタールピッチは炭素化時の収縮率が小さく、そのためコールタールピッ

チ由来炭素化物被覆層が黒鉛表面へ均一にコーティングできて電気伝導率が向上し、優れたレート特性を示したと結論付けた。

第 3 章では、黒鉛のモデル物質として理想的な表面をもつ CNF（主に端面を有するプレートレット型 CNF (PCNF) 及び主に基底面からなる黒鉛化 PCNF (GPCNF) )を用い、炭素材料表面へ高い電気陰性度を持つ  $C_nF_m$  官能基を導入した際のレート特性への影響を明らかにした。プラズマ処理による  $C_nF_m$  官能基導入を行った結果、semi-ionic 結合の  $C_nF_m$  官能基が炭素材料の表面のみに導入され、未処理 CNF に比べてレート特性が改善された。また、 $C_nF_m$  官能基を導入した PCNF は  $C_nF_m$  官能基を導入した GPCNF に比べて官能基導入量が多く、レート特性が大幅に向上した。高い電気陰性度を持つ  $C_nF_m$  官能基のサイトは Li-ion 出入りのゲートとして作用し、これにより拡散速度が向上し、レート特性が向上したと結論付けた。

第 4 章では、第 3 章での結果に基づいて、市販の人造黒鉛及び天然黒鉛材料に対して  $C_nF_m$  官能基の導入を行った。 $C_nF_m$  官能基を導入した 2 種類の黒鉛いずれにおいても、黒鉛の理論容量 (372 mAh/g) よりも高い放電容量が得られ、また、未処理黒鉛に比べて高いレート特性を示した。さらに、人造黒鉛よりも多くの端面を有する天然黒鉛は  $C_nF_m$  官能基導入の影響が大きいことを明らかにした。

第 5 章では、マングローブ生木を原料とした木炭調製条件の最適化と、その木炭から調製したハードカーボンの構造が放電容量及び初期効率へ与える影響の解明を試みた。また、調製条件の違いによる細孔容量の変化と電池特性との相関性について検討した。最適化された条件で作製したハードカーボンは、効率特性を持ちながら 417 mAh/g の高放電容量と 80.8% の初期効率を示した。放電容量及び初期効率の改善には、ハードカーボン表面に存在する水素及び酸素含有表面官能基の量、及び細孔構造が重要な因子であることを明らかにした。

第 6 章では、本研究で得られた主な成果について総括した。