

リチウムイオン電池用 ホウ素ドーピングカーボン負極の開発

Development of Boron-Doped Carbon Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries

澤田 英 佑* 三宅 拓 実** 鎌田 安 奈***
吉川 航 暉*** 西井 克 弥*** 河本 真理子****
西川 平 祐** 山手 茂 樹*** 青木 卓**

Eisuke Sawada Takumi Miyake Anna Kamada
Koki Yoshikawa Katsuya Nishii Mariko Kohmoto
Heisuke Nishikawa Shigeki Yamate Takashi Aoki

Abstract

Firstly, boron-doped carbon (BdC) was developed as negative electrode materials showing higher specific capacity, higher operating potential, and better charge rate performance than graphite. As a result of experiments and first-principles calculations on BdC, it was suggested that boron in BdC is doped by substituting carbon in the graphene layer. First-principles calculations of BdC suggested that carbon neighboring boron has negative charge. It is considered that the reason why BdC shows higher potential and higher specific capacity than graphite is that the carbon with negative charge stabilized lithium ions inserted in BdC. In addition, it was clarified that the cell using BdC negative electrode is superior to that using graphite negative electrode in charge-discharge rate performance, low temperature charge performance, and charge-discharge cycle life performance. Secondly, in order to control the redox potential of BdC, another element co-doping of BdC was investigated. As a result of first-principles calculations, nitrogen was found as an element to be co-doped into BdC. In experiments, by optimizing the boron and nitrogen content, BNdC showing lower discharge potential than BdC, and the same capacity as BdC was obtained.

Key words : Lithium Ion Battery, Boron-doped carbon negative electrode

1 緒言

現在、リチウムイオン電池 (LIB) 用の負極には、主に黒鉛が用いられているが、黒鉛負極を用いた LIB は次の課題を有する。

- 電気自動車用途として高エネルギー密度化するた

* LIB 技術開発センター 第一開発部
** 研究開発センター 次世代電池開発部
*** 研究開発センター CAE・DX 推進部
**** 研究開発センター 先進固体電池開発部

めには、負極面積当たりの容量密度の向上が求められるが、理論容量が 372 mAh g^{-1} と小さいために負極が厚膜化し、充電受け入れ性能の改善に課題がある。

- 酸化還元電位がリチウム金属の析出電位に比較的近いため、リチウム金属析出を抑制するためには充電時の電流密度が制限され、充電時間の短縮に課題がある。
- 酸化還元電位が卑であるため、黒鉛負極上で電解液が還元分解されやすく、高温下における長寿命化に課題がある。

黒鉛負極に代わり、これらの課題を達成しうる負極活物質として、化学気相成長 (CVD) 法により合成されるホウ素を含有したカーボン材料に着目した¹。本報告では、この材料をホウ素ドーブカーボン (BdC) と呼称する。BdC はグラフェン層中の炭素 (C) の一部をホウ素 (B) で置換した材料であり、 450 mAh g^{-1} 程度の高容量を示す。さらに、 $0 \sim 2 \text{ V vs. Li/Li}^+$ の電位範囲で傾斜をもった充放電曲線を示し、黒鉛より貴な酸化還元電位を示すために、充電制御範囲の拡大が期待できることや、負極における電解液の還元分解が低減されることにより、LIB の長寿命化も期待できる。また、 $0.4 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 以上の充電電位で作動する場合、約 $0.3 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 以下の電位において、リチウムと合金化反応を起こすことが知られているアルミニウムを負極集電体に用いることが可能となる²。アルミニウムを負極集電体に適用すれば、一般的に用いられる銅の場合と比較して、「軽量化」、「低コスト化」、および「過放電時の集電体の溶出による劣化の抑制」が期待できる。なお、 $0.4 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 以上の充電電位で作動する負極活物質としては、チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が知られるが、その理論容量は 175 mAh g^{-1} と小さい。

以上のような適用効果を期待できる BdC 材料について、LIB 用の負極活物質として評価した報告はあるが、その充放電メカニズムの詳細な解明にはいたっていない^{1,3,4}。本報告では、BdC の物性、電気化学特性、および充放電メカニズムについて詳細に調べるとともに、BdC を負極に用いた LIB の性能を評価した。

さらに、BdC の酸化還元電位を制御することを目的として、第一原理計算により、BdC に共ドーブする元素 A を探査した。第一原理計算では、ホウ素 - 元素 A 共ドーブカーボンについて、リチウムイオン挿入時の構造安定性、および酸化還元電位を推定した。その結果、共ドーブ元素 A として窒素が有望で

あると示唆された。BdC に窒素を共ドーブしたホウ素 - 窒素共ドーブカーボン (BNdC) については、LIB 用の負極活物質として評価した結果が報告されているが、その物性および電気化学特性の関係についての理解は十分には進んでいない⁴⁻⁸。そこで、実際に BNdC を合成し、その物性および電気化学特性を評価した。

2 実験方法

2.1 BdC の合成

BdC およびホウ素ドーブなしのカーボン (non-doped carbon, 以下 ndC) を、常圧における熱 CVD 法により、次に示す方法で合成した。CVD 装置としては、石英ガラス製の炉心管を備えた管状炉を用いた。基材として黒鉛シートを炉心管内に設置した。キャリアガスとして窒素 (N_2) を炉心管内に流し、管状炉内の雰囲気温度を 1000°C まで昇温させた。 1000°C に到達してから、原料ガスであるエチレン (C_2H_4) および三塩化ホウ素 (BCl_3) を炉心管中に流し、5 時間かけてカーボン材料を基材上に析出させた。ここで、原料ガスの流量比は $\text{C}_2\text{H}_4/\text{BCl}_3 = 100/0, 86/14, 75/25$, または $50/50 \text{ vol.}\%$ とした。その後、原料ガスを止めて、 1000°C から常温まで放冷した後、炉心管から基材を取り出して、析出した BdC または ndC を回収した。さらに、回収後の材料について、 N_2 気流下の常圧にて 900 または 1300°C で、1 時間の熱処理を追加で施した。熱処理後に、乳鉢またはボールミルで粉砕して、粉末にすることにより、評価用の材料を得た。合成条件と得られた材料の名称は、それぞれ Table 1 に示した通りとした。

Table 1 Synthesis conditions of ndC and BdC samples.

Sample	CVD	Heat treatment
	Flow ratio $\text{C}_2\text{H}_4/\text{BCl}_3$ / vol.%	Temperature / $^\circ\text{C}$
ndC	100/0	900
BdC-1	86/14	900
BdC-2	75/25	900
BdC-3	50/50	900
BdC-4	50/50	1300

2.2 BdCの物性評価

得られたBdCおよびndCの結晶構造を調査するために、粉末X線回折(XRD)測定を実施した。測定範囲は $2\theta = 5 \sim 100^\circ$ 、ステップ幅は 0.01° 、スキャン速度は 5°min^{-1} とした。線源としてCuK α 線を用いた。

BdCに含まれる全ホウ素量(B_{Total})について、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)により定量した。

BdCおよびndC中のホウ素、炭素、および窒素の結合状態を調べるために、X線光電子分光(XPS)測定を実施した。B 1s, C 1s, およびN 1sのXPSスペクトルを得るために、それぞれエネルギー範囲172.9 ~ 200.0, 272.0 ~ 300.0, および390.0 ~ 410.0 eVにて、10回積算のナローズキャンを実施した。得られたスペクトルについて、C 1sピークの最大強度を示すエネルギー値を284.8 eVに補正し、その最大強度を基準として、強度を規格化した。さらに、B 1s XPSスペクトルから、186 ~ 196 eVの積分強度 I_{Total} に対する186 ~ 188 eVの積分強度 $I_{186-188 \text{ eV}}$ の比 $I_{186-188 \text{ eV}}/I_{\text{Total}}$ を算出した。この比に、ICP-AESで得られる B_{Total} を乗じることにより、XPSスペクトルで186 ~ 188 eVに観測されるホウ素の量($B_{186-188 \text{ eV}}$)を(1)式に従って算出した。

$$B_{186-188 \text{ eV}} = B_{\text{Total}} \times I_{186-188 \text{ eV}} / I_{\text{Total}} \dots\dots\dots (1)$$

2.3 BdC活物質の充放電性能評価

活物質としてBdCまたはndC、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を用いて、電極を製作した。合剤組成は活物質/PVdF = 88/12 mass%で、N-メチルピロリドン(PPy)を分散媒として、電極ペーストを調製し、銅箔上に塗布し、乾燥させることにより、電極を得た。この電極を作用極、リチウム金属を対極、ポリオレフィン製の微多孔膜をセパレータに用いてパウチセルを製作した。電解液として、 1 mol dm^{-3} のLiPF₆を含むエチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、およびエチルメチルカーボネート(EMC)を混合したものを用いた。

上記のセルについて、温度25℃にて、活物質質量当たりの電流密度 50 mA g^{-1} で電圧0.01または0.4 Vまで定電流-定電圧(CC-CV)充電をおこない、その終止条件をCV充電開始後12時間経過した時点とした。充電後に、電流密度 50 mA g^{-1} で2.0 Vの電圧まで定電流(CC)放電をおこなった。なお、単極試験においては、作用極で還元反応が起きる過程を充

電、酸化反応が起きる過程を放電とした。

2.4 BdCの充放電メカニズム調査

充電状態のBdCの結晶構造を次の方法で調べた。電圧範囲0.01 ~ 2.0 Vで繰り返し充放電を実施した後、0.01, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, および2.0 Vに調整した。なお、各電圧における充電状態(State of Charge, SOC)は、それぞれ100, 74, 60, 51, 44, 37, 31, 26, 17, 7, および0%であった。これらの各SOCの電極を、アルゴン雰囲気下でパウチセルから取り出し、DMCで洗浄して、乾燥した後に気密試料ホルダーを用いて、大気非暴露でXRD測定をおこなった。

固体核磁気共鳴(NMR)法により、充電状態におけるBdC中のリチウムの存在状態を調べた。電圧範囲0.01-2.0 Vで1サイクルの充放電を実施した後に1.2および0.01 Vに調整した状態の電極を、アルゴン雰囲気下でパウチセルから取り出し、それをDMCにて洗浄し、真空中で乾燥した。その電極から合剤を剥離し、固体NMR用のサンプル管に充填したのちに、測定を実施した。測定装置としてECA400WB(JEOL, 400 MHz)、プローブとして4 mm HXMASプローブを用い、10 kHzのマジック角回転(MAS)を施して、温度25℃、共鳴周波数155.37011 MHzにて⁷Li-NMRスペクトルを取得した。

2.5 第一原理計算を用いた充放電状態の推定

第一原理計算により、黒鉛およびBdCの酸化還元電位、および充電状態におけるBdCの酸化数変化や構造について推定した。本検討では、黒鉛の構造モデルとして、結晶構造データベースMaterials Projectに登録されているLiC₆(空間群:P6/mmm)の単位結晶格子(7原子)を、a軸方向に2倍、c軸方向に2倍にしたLiC₆のスーパーセルモデル(28原子)を使用した⁹。また、炭素原子の1つをホウ素原子に置換したBdC構造モデルLi_xC_{5.75}B_{0.25}も用意した。BdC構造のリチウム原子の配列を決定するために、遺伝的アルゴリズムを組み合わせた第一原理計算をおこなった。遺伝的アルゴリズムとは生物進化の過程を模倣した最適化アルゴリズムの一種であり、パラメーターを遺伝子で表した複数の個体から、全エネルギーが最も低い優秀な遺伝子を優先的に組み替える作業を繰り返すことで、最適な個体を短期間で探索することのできる手法である。この遺伝的アルゴリズムを用いてさまざまなリチウム原子配列を有する結晶構造を生成し、それらの全エネルギーを第一原理計算によって算出し、全エネルギーの最も低いものが材料合成や充放電の過程で

生成するとみなして、結晶構造を特定した。また、第一原理計算で得られたエネルギー値から、黒鉛および Bdc の酸化還元電位を算出した。遺伝的アルゴリズムを用いた結晶構造の最適化過程で実行されるエネルギー計算には、第一原理計算ソフトウェア VASP を使用した¹⁰。

2.6 Bdc 負極を適用した LIB の充放電性能評価

負極活物質として Bdc または黒鉛をそれぞれ用い、結着剤としてカルボキシメチルセルロースおよびスチレンブタジエンゴムを用いて、負極を製作した。また、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111) または LiFePO_4 (LFP) をそれぞれ用い、導電助剤としてアセチレンブラック、結着剤として PVdF を用いて、正極を製作した。それぞれ正極 / 負極として NCM523/Bdc, NCM523/黒鉛, NCM111/Bdc, および LFP/黒鉛を組み合わせ、ポリオレフィン製の微多孔膜をセパレータに用いてパウチセルを製作した。電解液には、リチウム塩を含む EC, DMC, および EMC を混合したものをを用いた。場合により、添加剤を加えた。

上記のセルについて、下記の充放電試験を実施した。なお、各セルの電圧範囲については、NCM523/Bdc セルの場合 1.0 ~ 4.2 V, NCM523/黒鉛セルの場合 2.5 ~ 4.2 V, NCM111/Bdc セルの場合 1.0 ~ 3.6 V, および LFP/黒鉛セルの場合 2.0 ~ 3.6 V とした。

・容量確認試験

充電：定電流 - 定電圧 (CC-CV) 充電, 電流 0.1 CA, 0.02 CA 収束時に終了, 温度 25°C。

放電：定電流 (CC) 放電, 電流 0.1 CA, 温度 25°C。

・各率放電試験

充電：CC-CV 充電, 電流 0.1 CA, 0.02 CA 収束時に終了, 温度 25°C。

放電：CC 放電, 電流 0.1, 1.0, 2.0 CA, 温度 25°C。

・各率充電試験

充電：CC 充電, 電流 0.1, 1.0, 2.0 CA, 温度 25°C。

放電：CC 放電, 電流 0.1 CA, 温度 25°C。

・各温度放電試験

充電：CC-CV 充電, 電流 0.5 CA, 0.02 CA 収束時に終了, 温度 25°C。

放電：CC 放電, 電流 1.0 CA, 温度 -20, 0, 25, 45°C。

・各温度充電試験

充電：CC 充電, 電流 1.0 CA, 温度 -20, 0, 25, 45°C。

放電：CC 放電, 電流 1.0, 0.1 CA, 温度 25°C (1.0 CA で放電後に 0.1 CA で放電)。

・充放電サイクル寿命試験

充電：CC-CV 充電, 電流 1.0 CA, 0.05 CA 収束時に終了, 温度 45, 65°C。

放電：CC 放電, 電流 1.0 CA, 温度 45, 65°C。

2.7 第一原理計算を用いた Bdc への共ドーブ元素の探査

第一原理計算により、ホウ素および共ドーブ元素 A (A = N, O, F) をドーブした BAdC の構造安定性、合成可能かどうか、および理論平均酸化還元電位について調査した。本検討では、BAdC におけるホウ素原子, A 原子, およびリチウム原子がとりうる原子配列の自由度が高いことを考慮し、2.5 項と異なり、 LiC_6 (空間群: P6/mmm) の単位結晶格子 (7 原子) を、a 軸方向に 2 倍、c 軸方向に 3 倍にすることで、原子数を増大させた LiC_6 のスーパーセルモデル (42 原子) を使用し、炭素原子の一部をホウ素原子, および A 原子に置換した BAdC の構造モデル $\text{Li}_z\text{C}_{6-x-y}\text{B}_x\text{A}_y$ (36 + 6z 原子) を用意した。また、BAdC 構造のホウ素原子, A 原子, およびリチウム原子の配列を決定するため、2.5 項と同様に、遺伝的アルゴリズム, および VASP によるエネルギー計算を組み合わせ、結晶構造を推定した。その後、リチウム挿入前後の BAdC の構造安定性を評価するために、 $\text{C}_{5.50}\text{B}_{0.33}\text{A}_{0.17}$ および $\text{Li}_{1.50}\text{C}_{5.50}\text{B}_{0.33}\text{A}_{0.17}$ の結晶構造を比較した。

ホウ素および窒素をドーブした BNdc が安定相として合成可能かどうかを評価するために、 $\text{C}_{6-x-y}\text{B}_x\text{N}_y$ の分解エネルギーを算出した。分解エネルギーは、結晶構造における全エネルギーを化学組成の関数とした際に、すべての座標を包含する最小の凸集合によって形成される超平面から、全エネルギー軸に沿った目的物までの距離と定義することができる¹¹。そのため、各結晶構造における全エネルギーを算出すれば、分解エネルギーを算出できる。さらに、 $\text{C}_{6-x-y}\text{B}_x\text{N}_y/\text{LiC}_{6-x-y}\text{B}_x\text{N}_y$ の酸化還元電位を予測するために、リチウムの脱挿入前後の全エネルギー変化と起電力の関係式 ($\Delta G = -nFE$) から、理論平均酸化還元電位を算出した。なお、各エネルギー計算には、VASP を用い、シミュレーションセルには、作成した $\text{C}_{6-x-y}\text{B}_x\text{N}_y$ および $\text{LiC}_{6-x-y}\text{B}_x\text{N}_y$ のスーパーセルモデルに加え、Materials Project に登録されている炭素, ホウ素, または窒素を構成元素とする全ての結晶構造, およびリチウム金属の単位結晶格子モデルを使用した。

2.8 BNdCの合成

2.1項と同様の常圧における熱CVD法により、BNdCまたはBdCを合成した。ただし、原料にはエチレンC₂H₄、アセトニトリルCH₃CNおよび三塩化ホウ素BCl₃を用いた。CVD合成後の追加の熱処理は、N₂気流下、常圧にて900℃、1時間で実施した。熱処理後に、乳鉢で粉碎して、粉末にしたものを以降の各評価に用いた。なお、CVD合成時の原料の流量比はC₂H₄ / CH₃CN / BCl₃ = 0 / 50 / 50, 13 / 37 / 50, 25 / 25 / 50, 38 / 12 / 50, および75 / 0 / 25 vol.%とした。合成条件と得られた材料の名称は、それぞれTable 2に示した通りとした。また、常温で液体のCH₃CNは、キャリアガスであるN₂でバブリングして気化させることで炉心管内に導入した。CH₃CNの流量は、式(2)に示すアントワン式により合成時の気温におけるCH₃CNの蒸気圧を算出し、バブリングするN₂の流量を制御することで、間接的に制御した。pは蒸気圧(mmHg)、tは温度(℃)、A、B、およびCはアントワン定数であり、CH₃CNのアントワン定数はA = 7.0735, B = 1279.2, C = 224.02とした⁴。

$$\log p = A - B / (C + t) \dots\dots\dots (2)$$

2.9 BNdCの物性評価

得られたBNdCおよびBdCの結晶構造を調査するために、2.2項と同様にして粉末XRD測定を実施した。

BNdCおよびBdCに含まれるホウ素およびケイ素量について、ICP-AESにより定量した。

BNdCに含まれる炭素、水素、および窒素量については、炭素・水素・窒素(CHN)分析により定量した。一方、BdCに含まれる酸素、窒素、および水素量について、酸素・窒素・水素(OHN)分析により定量した。なお、BNdCの水素、ホウ素、炭素、窒素、およびケイ素量の和の残差を酸素量、BdCの水素、ホウ素、窒素、酸素、およびケイ素量の和の残差を炭素量とした。

BNdCおよびBdC中のホウ素、炭素、窒素、および酸素の結合状態を調べるために、2.2項と同様にしてXPS測定を実施した。なお、O 1sのXPSスペクトルを得るためには、エネルギー範囲522.0～543.0 eVにて、10回積算のナローキャンを実施した。

2.10 BNdC負極の充放電性能評価

2.3項と同様にして、活物質としてBNdCまたはBdCを用いて評価用のパウチセルを製作し、容量確

Table 2 Synthesis conditions of BNdC and BdC samples.

Sample	CVD	Heat treatment
	Flow ratio C ₂ H ₄ /CH ₃ CN/BCl ₃ / vol.%	Temperature / °C
BNdC-1	0/50/50	900
BNdC-2	13/37/50	900
BNdC-3	25/25/50	900
BNdC-4	38/12/50	900
BdC-5	75/0/25	900

認試験を実施した。容量確認試験後に、各率放電試験を実施した。充電を、容量確認試験と同様にしておこなった後、電流値125および250 mA g⁻¹で電圧2.0 VまでのCC放電をおこなった。

3 結果と考察

3.1 BdCの物性評価

Fig. 1にndCおよびBdC-1～BdC-4のXRDパターンを示す。Fig. 1(a)から、ndCおよびBdCのXRDパターンには、黒鉛における002回折に帰属可能なピークが2θ = 25°付近に観測されることがわかる。一方、2θ = 42°付近には、非対称でブロードなピークが観測される。これは、黒鉛における100および101回折ピークの重複した10回折ピークと考えられる。したがって、BdCおよびndCはいずれも黒鉛と類似した層状構造を有するものの、その積層秩序は低く、乱層構造であると判断できる。Table 3にndCおよびBdCの002回折ピークの位置および半値全幅(FWHM)を示す。さらに、Fig. 2にndCおよびBdC-1～BdC-3における、原料ガス中の流量比BCl₃/(C₂H₄ + BCl₃)と002回折ピークの位置およびFWHMの関係を示す。Fig. 2から、原料ガス中におけるBCl₃流量比が0から50 vol.%に高まるほど、その回折ピークは高角度側にシフトし(25.26 → 26.11°)、そのFWHMは小さくなる(3.83 → 0.92°)ことがわかった。これは、CVD合成時にBCl₃が存在することによって、炭素化および黒鉛化が促進されていることによるものと考えられる。ただし、回折ピークの位置およびFWHMの変化は、原料ガス中におけるBCl₃流量比が0～25 vol.%の範囲で大きく、25～50 vol.%の範囲では小さいことから、25 vol.%程度で、BCl₃の黒鉛化促進の効果はほとんど飽和していると判断できる。Fig. 1(b)で熱処理温度違いのBdC-3およびBdC-4のXRDパターンを比較すると、1300℃

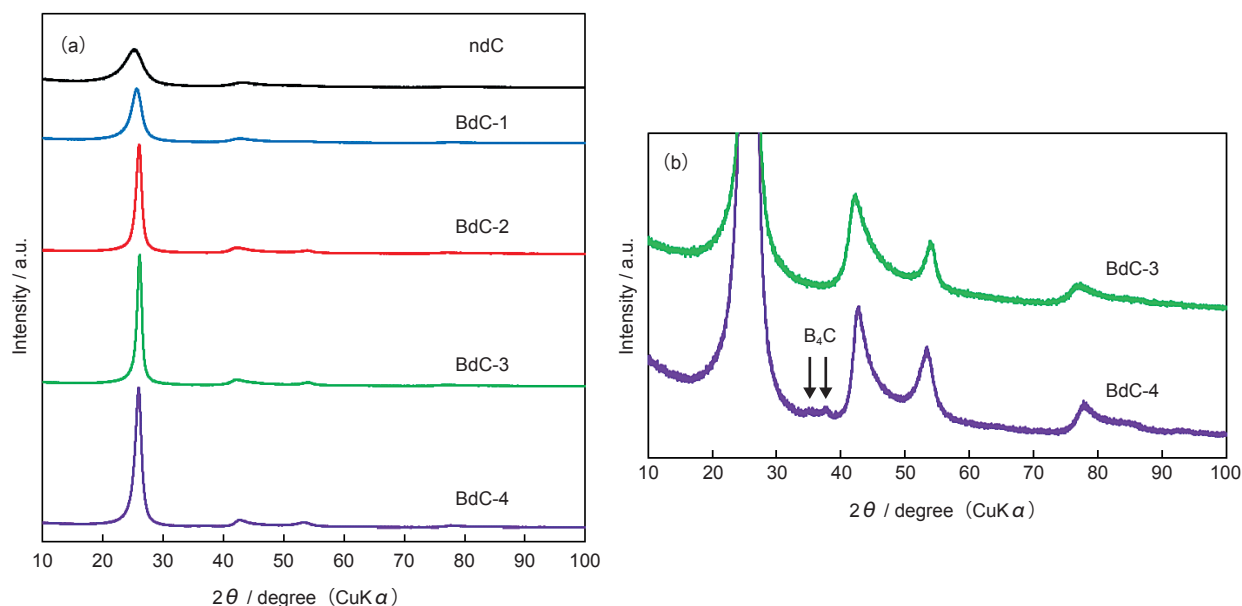


Fig. 1 (a) XRD patterns of ndC and BdC, and (b) the enlarged view of XRD patterns of BdC-3 and BdC-4.

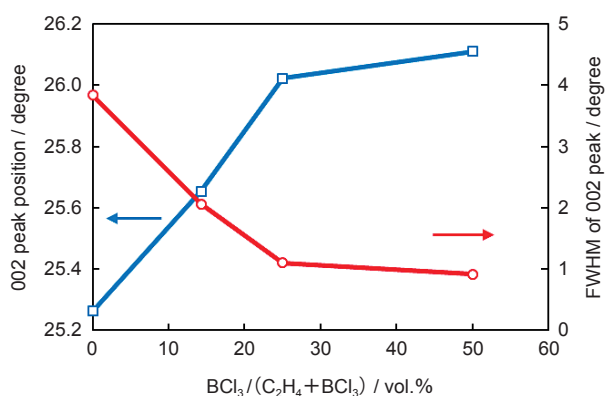


Fig. 2 The relationship between flow rate ratio of $\text{BCl}_3 / (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{BCl}_3)$ and peak position (blue squares), full width at half maximum (FWHM) (red circles) of 002 diffraction peak of BdC-1, BdC-2, BdC-3, and ndC.

で熱処理を施した BdC-4 の場合のみ、 $2\theta = 35^\circ$ 付近に炭化ホウ素 (B_4C) に帰属可能な回折ピークが観測される。1300°C で熱処理を施すことで、BdC 中のホウ素および炭素が反応して、 B_4C が生成したものと考えられる。Table 3 から、BdC-4 の 002 回折ピークの位置および FWHM は 25.94° および 1.26° であり、900°C で熱処理を施した BdC-3 の場合と比較してピーク位置は低角度で、FWHM は大きい。つまり、900°C から 1300°C に熱処理温度を高めたにも関わらず、黒鉛化度 (結晶性) が低くなる傾向が得られた。これは、 B_4C の生成など、BdC 中のホウ素の存在状態の変化により、積層秩序が低下したことによるものと

考えられる。

ICP-AES により定量した B_{Total} (全ホウ素) 量を Table 3 に示す。また、ndC および BdC-1 ~ BdC-3 の合成時の原料ガス中における BCl_3 流量比と、 B_{Total} 量との関係を Fig. 3 に示す。Fig. 3 から、 BCl_3 流量比が 0 から 50 vol.% で高まるほど、 B_{Total} 量は増加する (0.0 → 7.6 mass%) ことがわかる。ただし、 BCl_3 流量比が 25 から 50 vol.% の範囲では、 B_{Total} 量の増加幅は小さく、 B_{Total} 量は 7.6 mass% でほぼ飽和していると判断できる。

BdC および ndC の XPS C 1s スペクトルを Fig. 4 に、B 1s スペクトルを Fig. 5 に、N 1s スペクトルを Fig. 6 にそれぞれ示す。Fig. 4 から、BdC の C 1s スペクトルには、C-C および C-H 結合に帰属できる 284.8 eV のピークの低エネルギー側にショルダーピークが観測される。また、Fig. 5 から、BdC の XPS B 1s スペクトルには、188 eV より低エネルギー側にピークが存在することがわかる。それぞれのピークは、炭化物 (280.7 ~ 283.0 eV) およびホウ化物 (187.2 ~ 189.2 eV) に帰属可能であることから、いずれも B-C 結合に由来するものと考えられる。Fig. 1 より、BdC-1 ~ BdC-3 については、XRD パターンに、黒鉛類似の層状構造に帰属可能な回折ピークのみ観測されることから、ホウ素は主にグラフェン層中の炭素と置換して存在しているものと推測される。BdC-4 の B 1s スペクトルには、191 eV 付近に窒化ホウ素 (BN) に帰属可能なピークが観測される。さらに、Fig. 6 か

Table 3 Properties of ndC and BdC samples.

Sample	XRD		ICP-AES		XPS	Electrochemical Properties			
	002 peak		B_{Total} content / mass%	Integral intensity ratio $I_{186-188 \text{ eV}}/I_{\text{total}}$	$B_{186-188 \text{ eV}}$ content / mass%	0.4-2.0 V		0.01-2.0 V	
	Position / deg.	FWHM / deg.				Discharge capacity / mAh g ⁻¹	Coulombic efficiency / %	Discharge capacity / mAh g ⁻¹	Coulombic efficiency / %
ndC	25.26	3.83	0.0	-	0.0	121	87.6	286	86.5
BdC-1	25.65	2.06	4.7	0.29	1.4	197	82.6	376	86.4
BdC-2	26.02	1.10	7.0	0.30	2.1	271	85.1	465	87.0
BdC-3	26.11	0.92	7.6	0.28	2.1	240	84.9	417	86.4
BdC-4	25.94	1.26	9.1	0.06	0.6	88	66.7	243	79.1

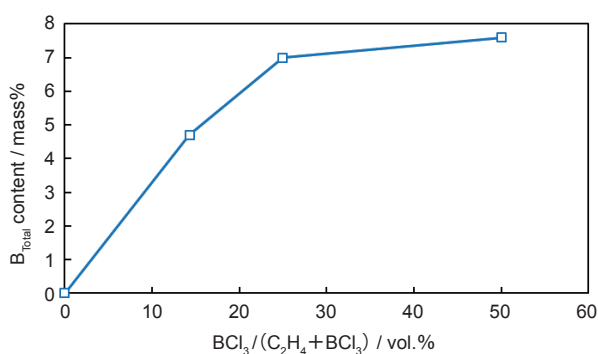
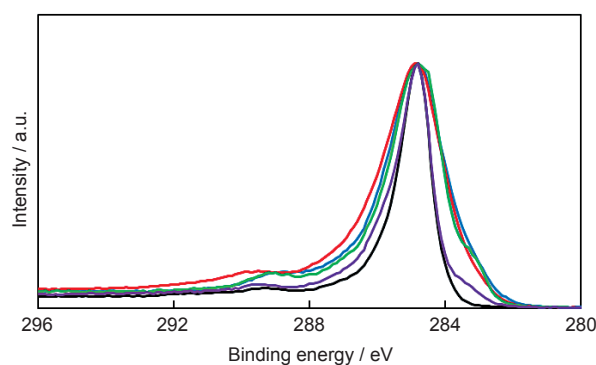
Fig. 3 The relationship between flow rate ratio of $\text{BCl}_3/(\text{C}_2\text{H}_4 + \text{BCl}_3)$ and B_{Total} content of BdC-1, BdC-2, BdC-3, and ndC.

Fig. 4 XPS C 1s spectra of ndC (black line), BdC-1 (blue line), BdC-2 (red line), BdC-3 (green line), and BdC-4 (purple line).

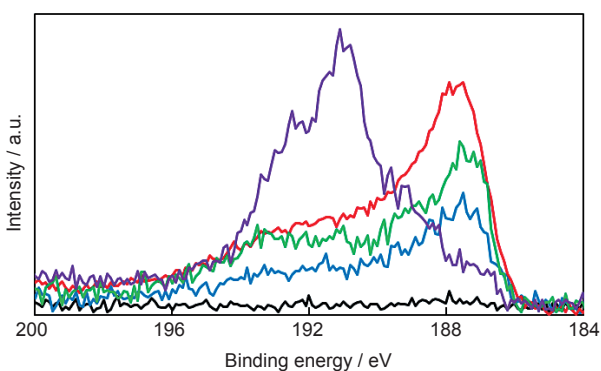


Fig. 5 XPS B 1s spectra of ndC (black line), BdC-1 (blue line), BdC-2 (red line), BdC-3 (green line), and BdC-4 (purple line).

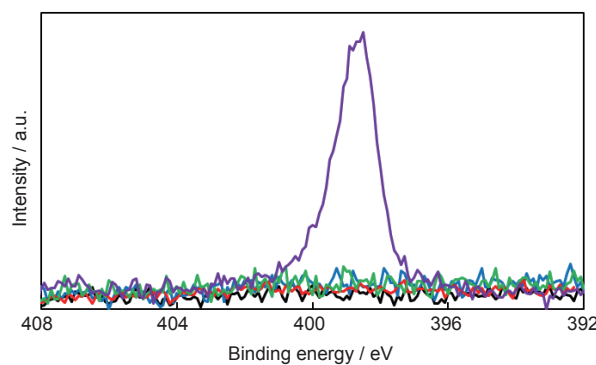


Fig. 6 XPS N 1s spectra of ndC (black line), BdC-1 (blue line), BdC-2 (red line), BdC-3 (green line), and BdC-4 (purple line).

ら, Bdc-4 の場合のみ, N 1s スペクトルに BN に帰属可能なピークが, 398 eV 付近に観測されることがわかった. N₂ 雰囲気下における 1300℃ の熱処理により, Bdc-4 表面のホウ素が窒化されていることがわかる. Fig. 1 の Bdc-4 の XRD パターンから, B₄C の生成が確認できることも考慮すると, ホウ素がグラフェン層中にドーブされた構造は準安定状態であるために, 1300℃ の熱処理で, B₄C や窒化物が生じたものと考えられる.

3.2 Bdc 単極の充放電性能

ndC および Bdc の 1 サイクル目充放電曲線を Fig. 7 に示す. Fig. 7 から, Bdc-1 ~ Bdc-3 の 1 サイクル目放電容量は 376 ~ 465 mAh g⁻¹ であり, ホウ素ドーブをしていない ndC の場合の 286 mAh g⁻¹ および黒鉛の理論容量である 372 mAh g⁻¹ を上回ることがわかった. ホウ素ドーブにより, 高容量化していることがわかる. 一方, 1300℃ で熱処理を施した Bdc-4 の放電容量は 243 mAh g⁻¹ であり, 900℃ の熱処理を施した Bdc-3 の場合の 417 mAh g⁻¹ より小さい. XRD や XPS の結果から, 1300℃ の熱処理で, ホウ素の存在状態が変化したためと考えられる.

Fig. 7 に示した充放電曲線の dQ/dV プロットを Fig. 8 に示す. Fig. 8 から, Bdc-1 ~ Bdc-3 の dQ/dV プロットには, 1.6 V 付近に酸化還元ピークが存在することがわかる. ndC の場合には, このピークは存在しないことから, ホウ素ドーブにより発現した酸化還元反応であり, これによって Bdc は高容量化したと判断できる.

充電電圧を 0.4 V とした場合の 1 サイクル目充放電曲線を Fig. 9 に示す. Bdc は 0.4 V 充電時に, 最大

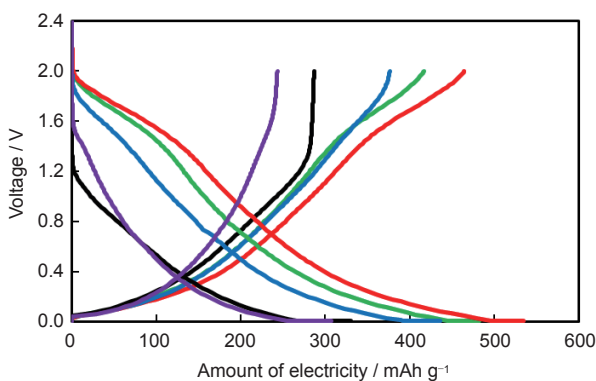


Fig. 7 Charge-discharge curves of ndC (black line), Bdc-1 (blue line), Bdc-2 (red line), Bdc-3 (green line), and Bdc-4 (purple line) in the voltage range of 0.01–2.00 V at 25°C.

271 mAh g⁻¹ の放電容量を発現した. これは, チタン酸リチウム Li₄Ti₅O₁₂ の理論容量 175 mAh g⁻¹ を上回る値である. Bdc は, 負極集電体にアルミニウムを適用可能な 0.4 V vs. Li/Li⁺ 以上の充電電位で作動させた場合にも, 高容量を示すことが明らかとなった.

3.3 Bdc の充放電メカニズム

3.1 および 3.2 の結果から, Bdc 中のホウ素は, 主にグラフェン層中の炭素と置換して存在しているものと考えられることから, このホウ素が高容量化に影響していることが予想される. そこで, B_{Total} 量と放電容量の関係, および, XPS B 1s スペクトルの 186 ~ 188 eV で観測される B_{186-188 eV} 量と放電容量の関係を調べた. その結果を Fig. 10 および Table 3 に示す. Fig. 10 から, B_{Total} 量と放電容量との間に相関は存在しないが, B_{186-188 eV} 量と放電容量との間に正の相関が存在することがわかる. つまり, 単にホウ素が含まれるだけでは高容量化せず, グラフェン層中にドーブされたホウ素の量の多いものほど, 高容量化するものと推察される.

0.01 ~ 2.0 V の異なる電圧で調整した Bdc 電極の XRD パターンを Fig. 11 に, 電圧と層間距離の関係を Fig. 12 にそれぞれ示す. Fig. 11 および 12 から, Bdc は層状構造を維持したままリチウムイオンを吸蔵し, SOC が大きくなるほど, その層間距離は大きくなる (3.40 → 3.83 Å) ことがわかる. したがって, リチウムイオンは, Bdc の層間に吸蔵されていることが示唆される. その層間距離の変化率は, 0.01 V 充電時に 12.6% であり, 黒鉛の場合 (3.35 → 3.71 Å) の 10.7% より大きい¹². これは, Bdc が黒鉛より多くのリチウムイオンを層間に吸蔵していることによる

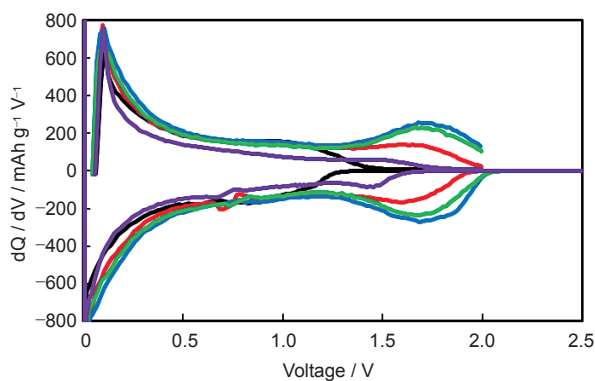


Fig. 8 dQ/dV plots of ndC (black line), Bdc-1 (blue line), Bdc-2 (red line), Bdc-3 (green line), and Bdc-4 (purple line) in the voltage range of 0.01–2.00 V at 25°C.

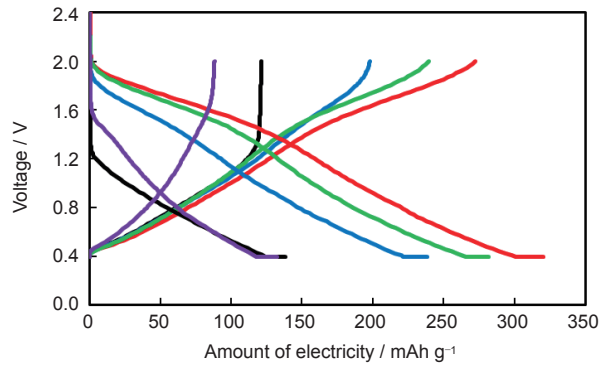


Fig. 9 Charge-discharge curves of ndC (black line), BdC-1 (blue line), BdC-2 (red line), BdC-3 (green line), and BdC-4 (purple line) in the voltage range of 0.40–2.00 V at 25°C.



Fig. 10 The relationship between B_{Total} content and discharge capacity (left), $B_{186-188\text{ eV}}$ content and discharge capacity (right) of ndC and BdC samples.

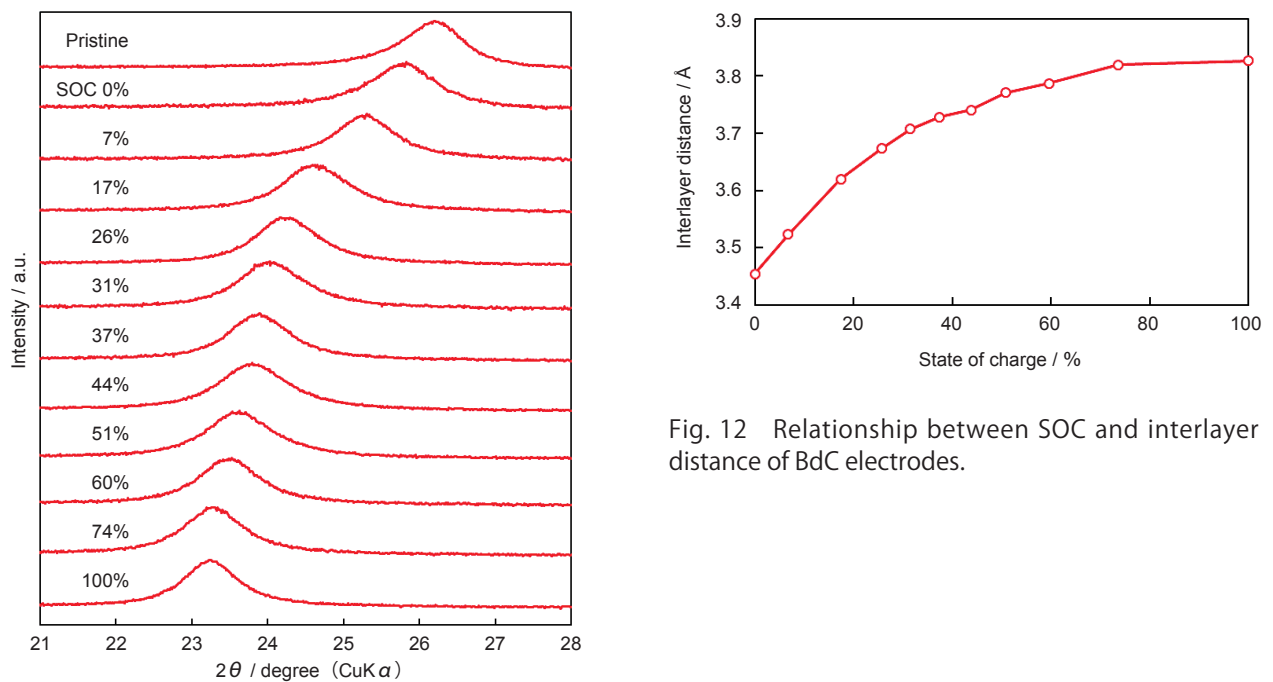


Fig. 11 XRD patterns of BdC electrodes with different SOC.

Fig. 12 Relationship between SOC and interlayer distance of BdC electrodes.

ものと考えられる。さらに、いずれの電圧においても、 $2\theta = 22 \sim 27^\circ$ の範囲に回折ピークは一つしか観測されず、電圧が低くなる程、その回折ピークは連続的に低角度側へシフトする。したがって、黒鉛の場合と異なり、BdCは充放電時に、二相共存ではなく、単一の相で反応が進行していることが示唆される。このことは、充放電曲線に明確な電位平坦部が存在しないことから支持される。黒鉛とは異なり、いずれの電圧においてもBdCは段階的なステージ構造を形成せず、stage 1 (または dilute stage 1) の状態であり、リチウムイオンの吸蔵量が増えるにしたがって、連続的に層間距離が増加するものと考えられる。これは、Shirasaki らの、化学的にリチウムを挿入したBdCが stage 2 や stage 3 のステージ構造を段階的に形成するという報告と異なる結果となった³。ただし、Shirasaki らは、BdCを400～500℃の高温でリチウム蒸気に暴露することで化学的に反応させており、本報告の25℃で電気化学的にリチウム挿入をおこなった場合と生成する相が異なるものと考えられる。

1.20 V、および0.01 Vの電圧に調整したBdCの ^7Li -NMRスペクトルをFig. 13に示す。Fig. 13から、MASの回転速度に応じて、約64 ppm (10 kHz) ごとにスピニングサイドバンドが観測されていることがわかる。スピニングサイドバンドを除くと、1.20 Vに調整したものには-6 ppmに一つのピークが、0.01 Vに調整したものには0および34 ppmに二つのピークがそれぞれ観測される。0 ppmのピークは、電解液の還元分解により生成する被膜成分由来のリチウムであると判断できる。この0 ppmのピーク (およびスピニングサイドバンド) を除くと、各電圧に調整したBdCの ^7Li -NMRスペクトル中に観測されるピーク

はそれぞれ一つである。これらのピークは、BdC中に吸蔵されたリチウムに由来するピークであると判断できる。つまり、BdCに吸蔵されたリチウムの化学的な状態は主に一種類であり、XRDの結果も考慮すると、吸蔵されたリチウムイオンは層間に存在するものと考えられる。すなわち、BdC中のリチウムイオンの吸蔵サイトは主に層間であると判断できる。

以上の分析結果に基づいて、黒鉛およびBdC (黒鉛構造中の一部の炭素をホウ素で置換) の構造モデルを作成し、第一原理計算により、BdCの高容量化のメカニズムを推定した。構造モデルをFig. 14に、酸化還元電位を計算した結果をFig. 15に示す。なお、計算の簡略化のため、リチウム挿入量に関わらず、AA積層の構造モデルを用いた。Fig. 15から、BdCはリチウム挿入量 x (in $\text{Li}_x\text{C}_{5.75}\text{B}_{0.25}$) = 0.00～0.50 および 1.00～1.25 の範囲において、黒鉛と比較して酸化還元電位が貴となることがわかる。特に $x = 1.00 \sim 1.25$ において、黒鉛の場合には、酸化還元電位は0 V vs. Li/Li^+ を下回ることから、 $x > 1.00$ では黒鉛

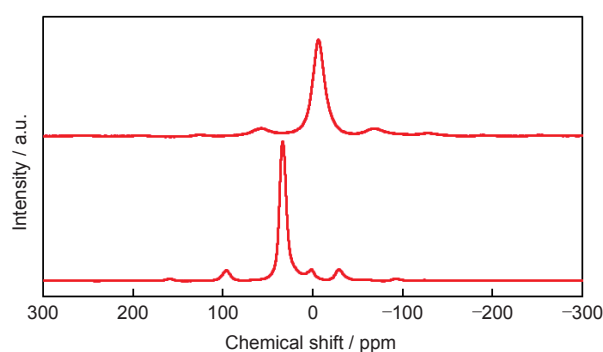


Fig. 13 ^7Li -NMR spectra of BdC with the charge voltage of (a) 1.20 V, and (b) 0.01 V.

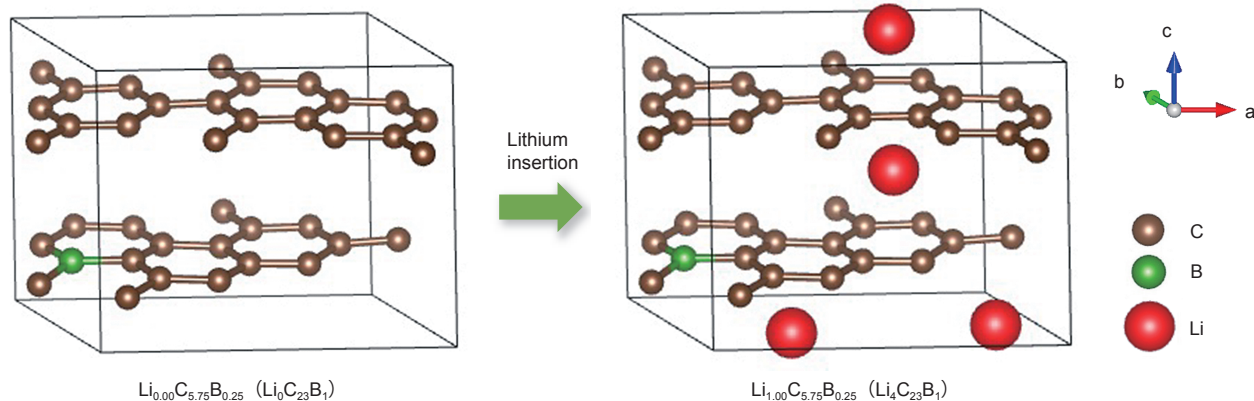


Fig. 14 Crystal structure models of $\text{Li}_{0.00}\text{C}_{5.75}\text{B}_{0.25}$ and $\text{Li}_{1.00}\text{C}_{5.75}\text{B}_{0.25}$.

へのリチウム挿入でなく、リチウム析出が生じ、電気化学的に $\text{Li}_{1.25}\text{C}_{6.00}$ は生成しないと推定される。一方、BdC の場合には、酸化還元電位が 0 V vs. Li/Li^+ を上回ることから、 $\text{Li}_{1.25}\text{C}_{5.75}\text{B}_{0.25}$ は生成しうることが示唆された。したがって、BdC は、黒鉛より貴な酸化還元電位、および高容量を示すことが第一原理計算によっても示唆され、実験結果と一致した。このことから、実際に合成した BdC においても、Fig. 14 の構造モデルに示したように、グラフェン層中にドーブされたホウ素が存在し、高容量化に寄与していること

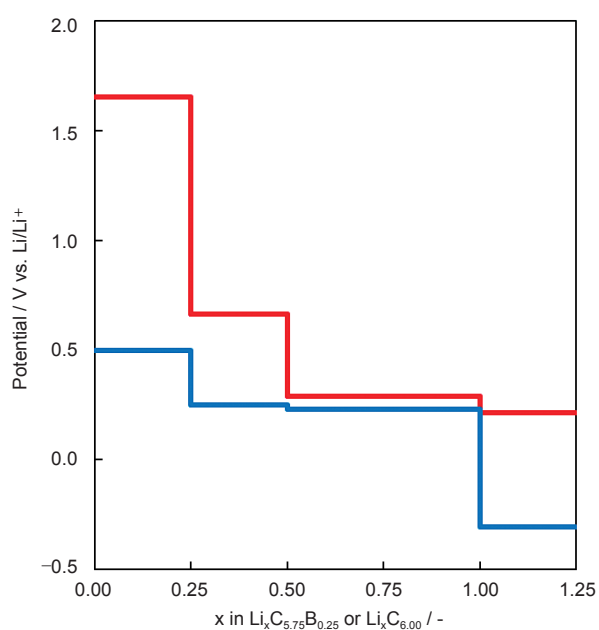


Fig. 15 Calculated redox potential of $\text{Li}_x\text{C}_{5.75}\text{B}_{0.25}$ (red line) and $\text{Li}_x\text{C}_{6.00}$ (blue line).

が強く示唆された。なお、計算した酸化還元電位が階段状となっているのは、リチウム挿入量 $x = 0.00, 0.25, 0.50, 1.00$, および 1.25 の構造のギブズエネルギーを算出し、そのエネルギー差から酸化還元電位を計算しているためである。さらに、遺伝的アルゴリズムを利用して、 $\text{Li}_{1.25}\text{C}_{5.75}\text{B}_{0.25}$ のエネルギー的に安定な構造を探索した。その結果、推定された安定な構造モデルを Fig. 16 に示す。ホウ素近傍のリチウムイオンの吸蔵サイト 6 つの内、3 つにリチウムが吸蔵された構造が最も安定な構造となることが示唆された。これは、黒鉛 (LiC_6) の炭素近傍に吸蔵される 2 つより多く、BdC 中のホウ素近傍により多くのリチウムイオンを吸蔵可能であることが示唆される。Fig. 17 にリチウム挿入量 $x = 0.00 \sim 1.25$ の時の BdC を構成する各原子の酸化数をプロットした図を示す。Fig. 17 から、リチウムおよびホウ素の酸化数は x の値に関わらず、それぞれ約 +1 および +3 の一定の値を示し、 x の値が大きくなる程炭素の酸化数が低下するという計算結果が得られた。したがって、BdC 中のホウ素は充放電時の電荷補償には寄与しないものと推察される。さらに、ホウ素と結合した炭素の酸化数は -1 前後で、ホウ素と結合していない炭素の場合の 0 前後と比較して小さい。ホウ素よりも炭素の方が電気陰性度が大きいことから、B-C 結合の共有電子対がホウ素と結合した炭素に吸引されているものと考えられる。この負の電荷を有する炭素の存在により、正の電荷を有するリチウムイオンが安定化され、ホウ素近傍に吸蔵可能なリチウムイオンの数が増加し、その酸化還元電位も貴にシフトしたものと推測される。

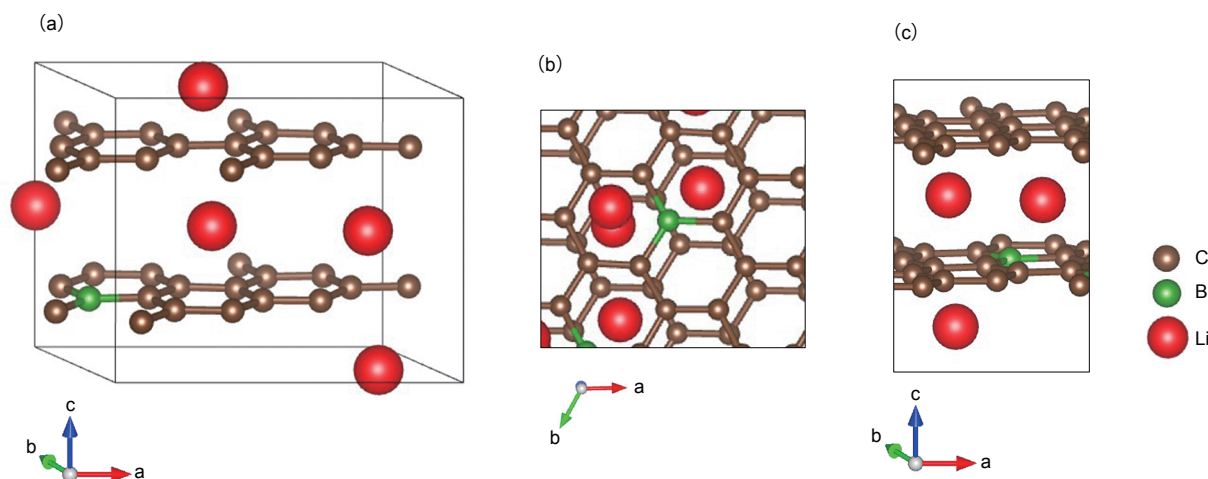


Fig. 16 (a) Crystal structure model of $\text{Li}_{1.25}\text{C}_{5.75}\text{B}_{0.25}$, and (b), (c) enlarged view of the model near boron atom.

以上の計算結果から、BdCの充放電メカニズムを考察し、そのイメージ図をFig. 18に示す。1.20 V vs. Li/Li⁺以上の電位においては、ホウ素近傍にリチウムイオンが吸蔵されると考えられる。この時、グラフェン層中にランダムにドーパされたホウ素近傍にリチウムイオンが優先的に吸蔵されるため、stage 2以上のステージ構造を形成しないと考えられる。さらに、

0.01 V vs. Li/Li⁺充電では、ホウ素近傍により多くのリチウムイオンが吸蔵されるため、黒鉛より高容量を示すものと結論付けられる。

3.4 BdCを適用したLIBの充放電性能

正極にNCM523を用い、負極にBdCまたは黒鉛を用いたNCM523/BdCセル、およびNCM523/黒鉛セルについて評価した。Fig. 19に、放電可能な容量を

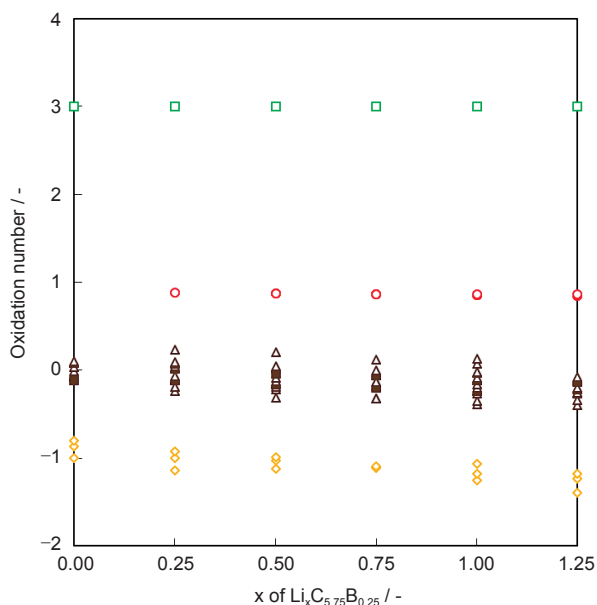


Fig. 17 Calculated oxidation number of Li atoms (red circles), B atom (green squares), C atoms not bonded to B atom (brown triangles), and C atoms bonded to B atom (orange diamonds) constituting $\text{Li}_x\text{C}_{5.75}\text{B}_{0.25}$ ($\text{Li}_4x\text{C}_{23}\text{B}_1$).

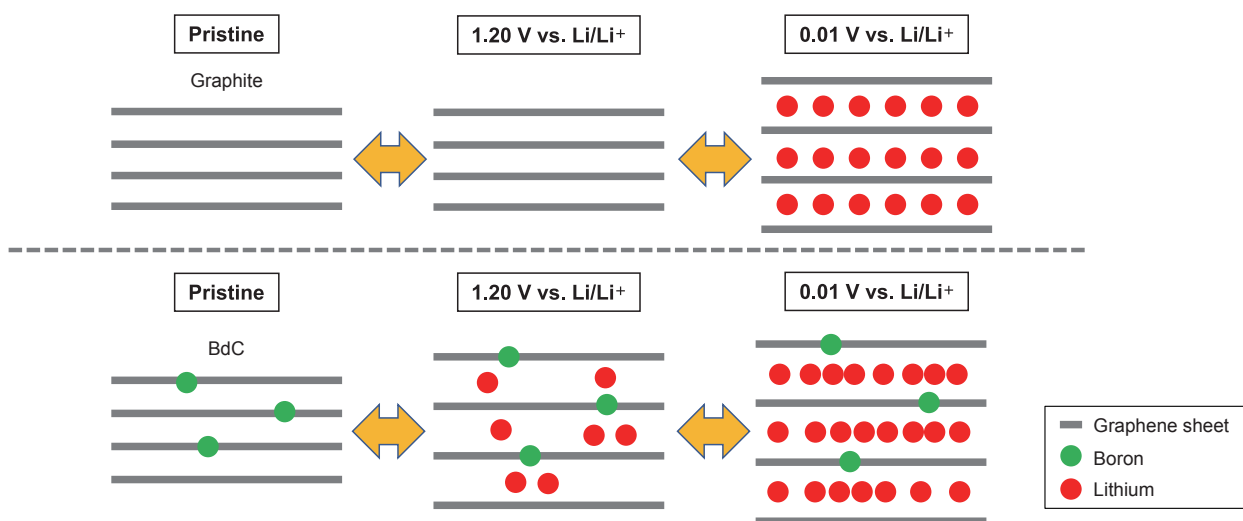


Fig. 18 Schematic images of charge-discharge mechanism of graphite and BdC.

100%と規格化した、容量確認試験2サイクル目の充放電曲線を示す。NCM523/BdCセルは、負極の電位挙動を反映して、NCM523/黒鉛セルと比較すると、傾斜の大きい充放電曲線を示した。Fig. 20 および

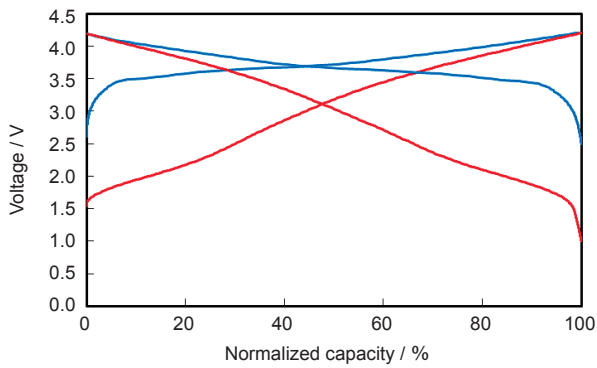


Fig. 19 Charge-discharge curves of NCM523/graphite cell (blue lines) and NCM523/BdC cell (red lines) at 25°C.

Fig. 21 に、各率充放電試験および各温度充電試験の結果をそれぞれ示す。Fig. 20 から、NCM523/BdCセルの電流 2 CA における充電電気量および放電容量の比 (vs. 0.1 CA) はいずれも、NCM523/黒鉛の場合と比較して高いことがわかる。NCM523/BdCセルは優れた高率充放電性能を有することがわかった。また、Fig. 21 の各温度充電試験の結果から、NCM523/BdCセルの -20°C における充電電気量の比 (vs. 25°C) は、NCM523/黒鉛の場合と比較して高いことが明らかとなった。NCM523/BdCセルは傾斜を持った充電曲線を示すことから、-20°Cの低温において分極が増大した際の CC 充電時にカット電圧に至りにくいために、充電電気量の低下が抑制されたものと判断できる。さらに、45°C 充放電サイクル寿命試験の結果を Fig. 22 に示す。Fig. 22 から、NCM523/BdCセルの 600 サイクル目容量維持率は 89% であり、NCM523/黒鉛の場合の 85% より高いことがわかった。さらに、充放電サイクル寿命試験後のセルを解体

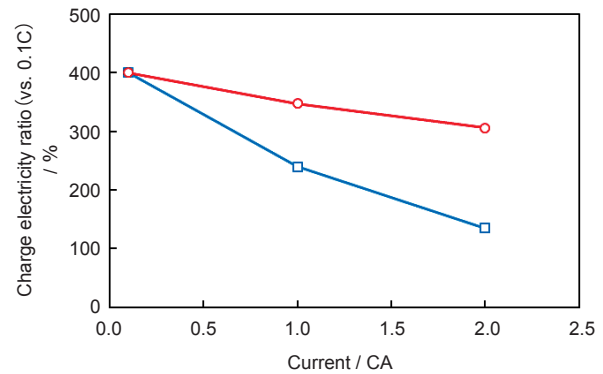
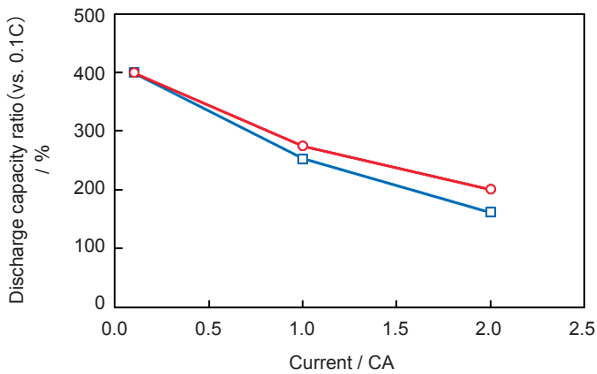


Fig. 20 Discharge and charge rate performances of NCM523/graphite cell (blue squares) and NCM523/BdC cell (red circles) at 25°C.

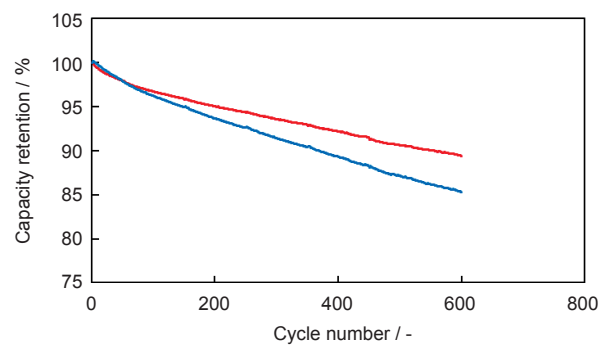
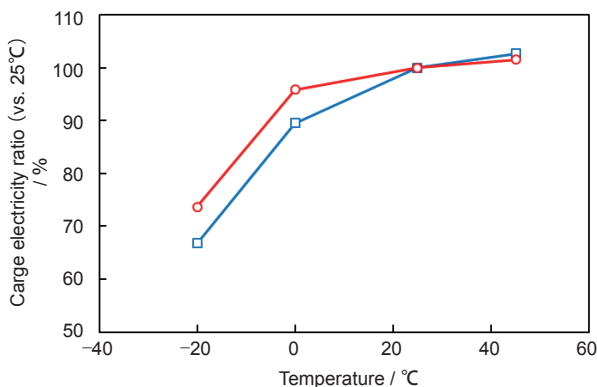


Fig. 21 Temperature dependence of charge electricity of NCM523/graphite cell (blue squares) and NCM523/BdC cell (red circles).

Fig. 22 Charge-discharge cycle life performances of NCM523/graphite cell (blue line) and NCM523/BdC cell (red line) at 45°C.

し、負極板の表面を観察したところ、黒鉛負極上には、析出したリチウムの痕跡とみられる銀白色の付着物が確認されたが、BdC負極上には存在しなかった。したがって、BdC負極の酸化還元電位は黒鉛負極の場合より貴であることから、リチウム析出や電解液の還元分解が抑制され、NCM523/BdCセルの容量維持率がNCM523/黒鉛セルの場合を上回る結果となったと考えられる。以上の結果より、BdC負極を適用したLIBは、黒鉛負極の場合より、優れた充電受け入れ性能および充放電サイクル寿命性能を示すことを明らかにした。

つづいて、正極にNCM111を用いたNCM111/BdCセルにおいて、BdC負極を0.4 V vs. Li/Li⁺以上の電位で利用する設計としたLIBへの適用を検討した。なお、比較としては、充電電圧が3.6 Vで同等であるLFP正極と黒鉛負極を組み合わせたLFP/黒鉛セルを用いた。Fig. 23に放電可能な容量を100%と規

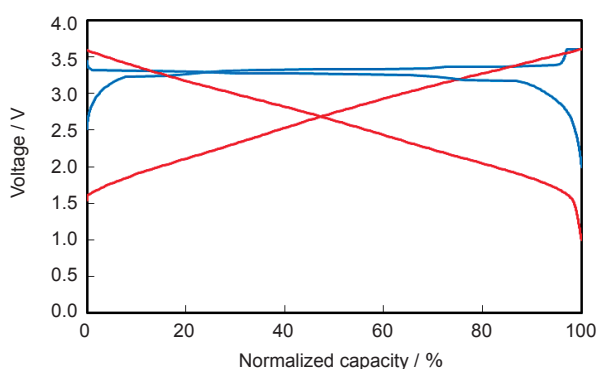
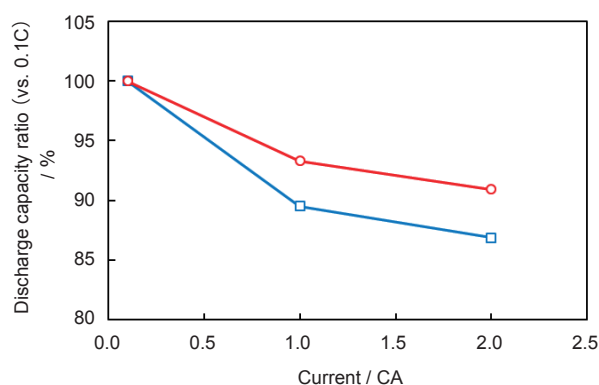


Fig. 23 Charge-discharge curves of LFP/graphite cell (blue lines) and NCM111/BdC cell (red lines) at 25°C.



格化した、容量確認試験2サイクル目の充放電曲線を示す。NCM111/BdCセルは、負極の電位挙動を反映して、LFP/黒鉛セルと比較すると、傾斜の大きい充放電曲線を示す。Fig. 24およびFig. 25に、各率充放電試験および各温度充電試験の結果をそれぞれ示す。Fig. 24から、NCM111/BdCセルの電流2CAにおける放電容量および充電電気量の比 (vs. 0.1CA) はいずれも、LFP/黒鉛の場合と比較して高く、NCM111/BdCセルは優れた高率充放電性能を有することがわかる。さらに、Fig. 25から、NCM111/BdCセルの-20°Cにおける放電容量および充電電気量の比 (vs. 25°C) は、LFP/黒鉛の場合と比較して高く、NCM111/BdCセルは優れた低温充放電性能を有すると言える。Fig. 26に、65°C充放電サイクル寿命試験時の容量維持率の推移を示す。Fig. 26から、NCM111/BdCセルは600サイクル後において容量維持率88%を示し、LFP/黒鉛の場合の77%を上回ることがわかった。BdC負極の酸化還元電位が、黒鉛負極の場合より貴であることにより、電解液の還元分解が抑制されたことが、容量維持率が上がった要因の一つと考えられる。さいごに、Fig. 27に80°C保存試験時の残存容量維持率 (vs. 充電電気量) および回復容量維持率の推移を示す。Fig. 27から、NCM111/BdCセルは90日の80°C保存試験後においても、85%の回復容量維持率を示し、LFP/黒鉛セルの場合を大きく上回ることがわかった。NCM111/BdCセルの残存容量維持率は75%以上で、LFP/黒鉛セルの場合の12%以下より大きいことから、80°C保存時の電解液/負極間の副反応が抑制された結果、回復容量維持率に差が生じたものと推測される。以上の結果から、NCM111/BdCセルは、LFP/黒鉛セルと比較し

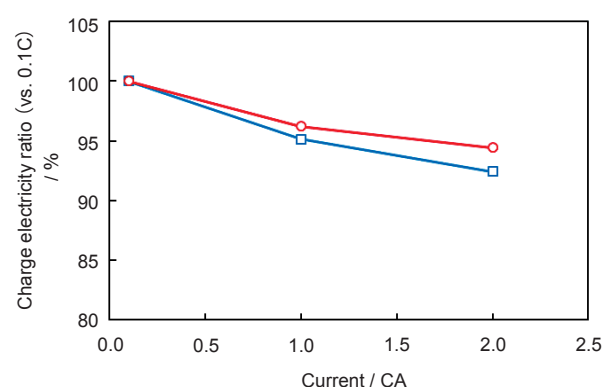


Fig. 24 Discharge and charge rate performances of LFP/graphite cell (blue squares) and NCM111/BdC cell (red circles) at 25°C.

て、低温から高温まで、より広い温度範囲で利用可能な LIB であることがわかった。

3.5 第一原理計算による Bdc への共ドーピング元素の探索

上述のとおり、BdC 負極は、0.4 V vs. Li/Li⁺ 充電時に 270 mAh g⁻¹ 程度の放電容量を示し、NCM111/BdC セルは、LFP/黒鉛セルより、良好な高率充放電

性能、低温充放電性能、充放電サイクル寿命性能、および高温耐久性能を示すことを明らかにした。しかしながら、BdC 負極は、0.4 - 2.0 V vs. Li/Li⁺ と広い酸化還元電位を示すために、BdC 負極を適用したセルは、低 SOC 範囲において、電圧（出力）が低下するという問題を有する。その解決のためには、0.4 V vs.

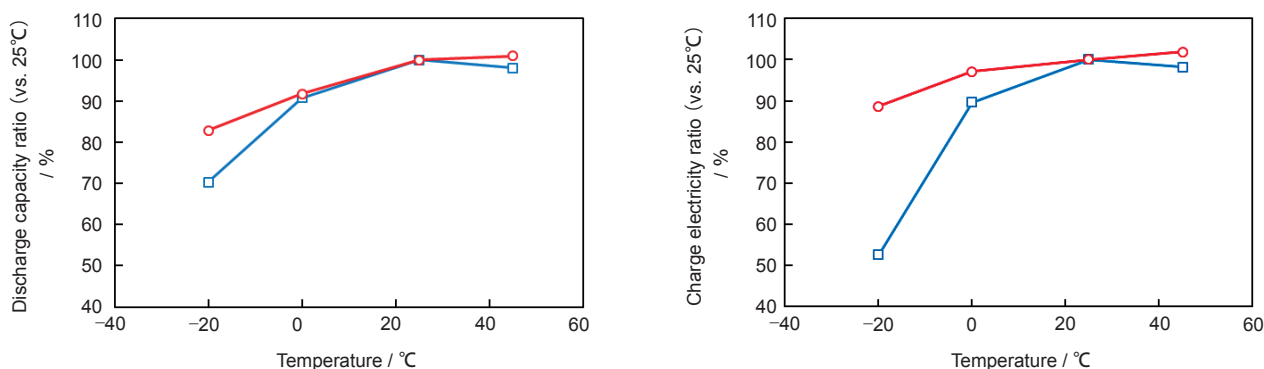


Fig. 25 Temperature dependence of discharge capacity and charge electricity of LFP/graphite cell (blue squares) and NCM111/BdC cell (red circles).

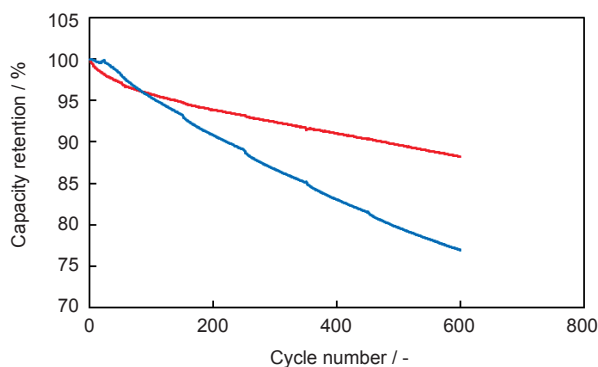


Fig. 26 Charge-discharge cycle life performances of LFP/graphite cell (blue line) and NCM111/BdC cell (red line) at 65°C .

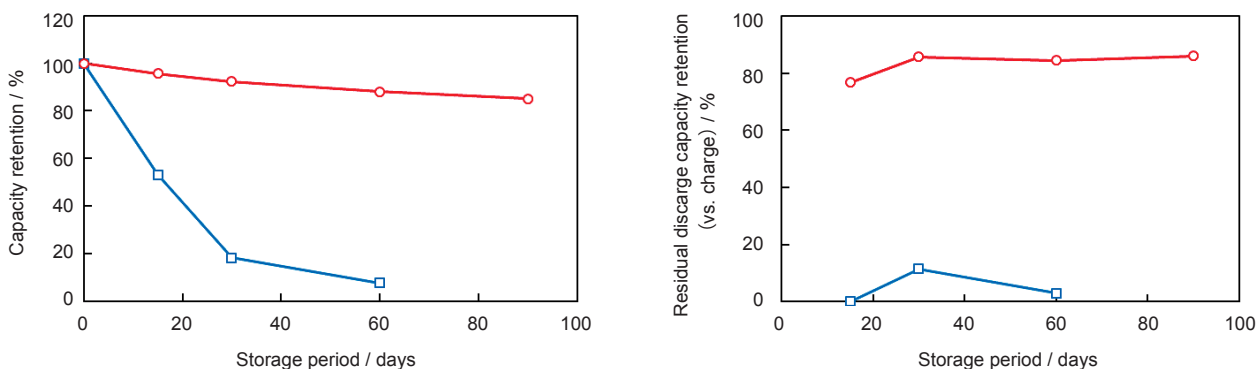


Fig. 27 Storage performances of LFP/graphite cell (blue squares) and NCM111/BdC cell (red circles) at 80°C .

Li/Li⁺充電時に、BdCと同等以上の高容量を維持しつつ、BdCより卑な酸化還元電位を示す負極活物質の開発が求められる。

3.3項の結果より、BdC中のホウ素は、グラフェン層中の炭素と置換して存在していることが示唆されている。さらに、3.3項の第一原理計算の結果から、そのドーパされたホウ素が、隣接した炭素に電子を供与することで、BdCの層間に吸蔵されるリチウムイオンを安定化し、BdCは黒鉛より貴な酸化還元電位を示すものと考えられる。したがって、ホウ素とは反対に炭素から電子を吸引する、すなわち、炭素よりも電気陰性度の高い元素をBdCにさらにドーパすることで、酸化還元電位を卑に制御可能であると期待される。そこで、第一原理計算により、BdCにさらに第三の元素を共ドーパした材料について、リチウムイオン吸蔵時の構造の安定性を評価し、酸化還元電位を算出した。

共ドーパさせる元素としては、炭素より電気陰性度が高く、炭素と共有結合半径の近い窒素、酸素およびフッ素を選定した。Fig. 28～30にLi_{0.00}C_{5.50}B_{0.33}A_{0.17}およびLi_{1.50}C_{5.50}B_{0.33}A_{0.17} (A = N, O, F)の結晶構造をそれぞれ示す。Fig. 29およびFig. 30から、A = OおよびFの場合、リチウムイオン吸蔵時に、図中にオレンジ色の矢印で示したC-A結合が切断され、C-B-A六角網面構造が崩壊することが示唆された。このことから、A = OおよびFの場合、充放電の可

逆性は低く、そのクーロン効率や充放電サイクル寿命性能は低いと推定される。一方、Fig. 28から、A = Nの場合は、リチウムイオン吸蔵時にもC-B-A六角網面構造は維持され、充放電の可逆性が高いことが示唆された。

上記の結果から、BdCへ共ドーパさせる元素として窒素を選定し、BNdCについて、より詳細に調べた。Table 4にC_{6-x-y}B_xN_yの分解エネルギーを計算した結果を示す。分解エネルギーの高い組成ほど、エネルギー的に不安定で、合成できる可能性が低いことが示唆される。Table 4から、ホウ素と窒素のドーパ量の差(ホウ素-窒素ドーパ量差)「x-y」の値が0に近い程、分解エネルギーは概ね低い傾向にあり、合成できる可能性の高い組成であると推定される。C-B-N六角網面中でホウ素および窒素はB-N結合を形成し、偏在することでエネルギー的に安定な構造となると考えられる。つぎに、C_{6-x-y}B_xN_y/LiC_{6-x-y}B_xN_yの理論平均酸化還元電位を計算した結果をTable 5に示す。Table 5から、ホウ素-窒素ドーパ量差「x-y」の値の同じ組成の理論平均酸化還元電位は同等であり、ホウ素-窒素ドーパ量差「x-y」の値の小さい組成ほど、卑な酸化還元電位を示すことが推察された。したがって、BdCに窒素を共ドーパし、ホウ素-窒素ドーパ量差を変更することで、その酸化還元電位を制御可能であることが示唆された。

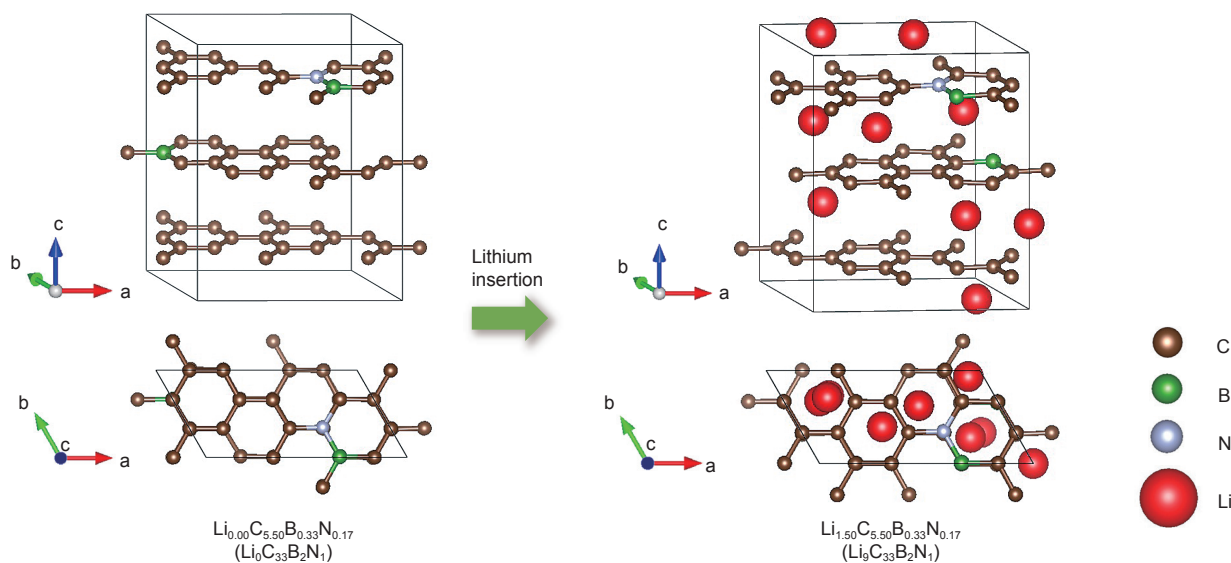


Fig. 28 Crystal structure models of Li_{0.00}C_{5.50}B_{0.33}N_{0.17} and Li_{1.50}C_{5.50}B_{0.33}N_{0.17}.

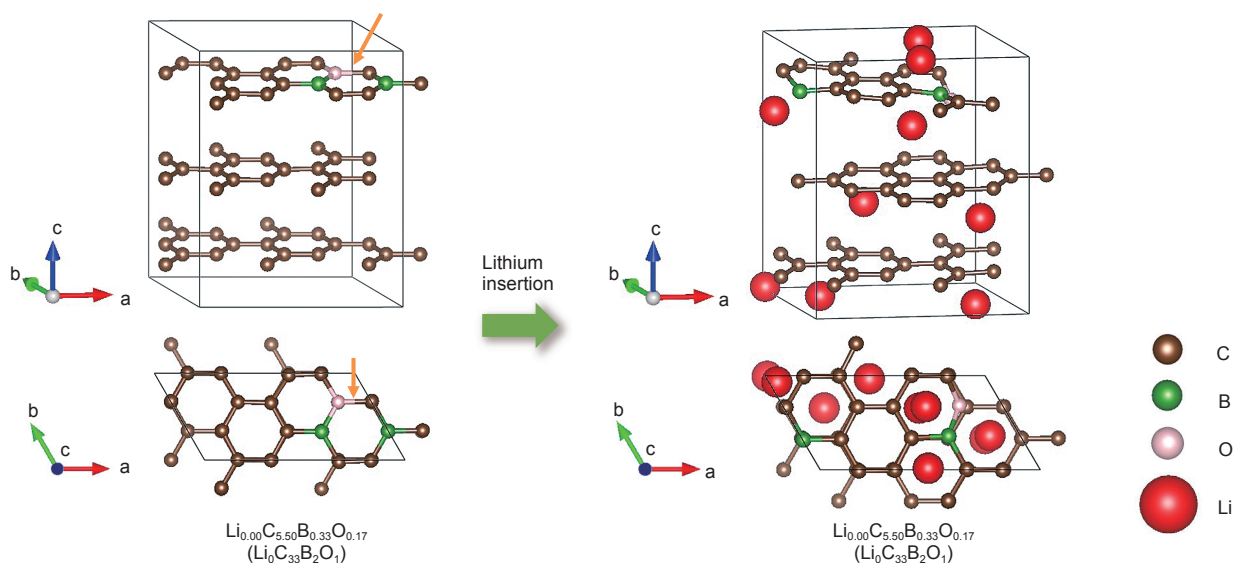


Fig. 29 Crystal structure models of $\text{Li}_{0.00}\text{C}_{5.50}\text{B}_{0.33}\text{O}_{0.17}$ and $\text{Li}_{1.50}\text{C}_{5.50}\text{B}_{0.33}\text{O}_{0.17}$. Orange arrows indicate C-O bonds that are broken after the lithium insertion.

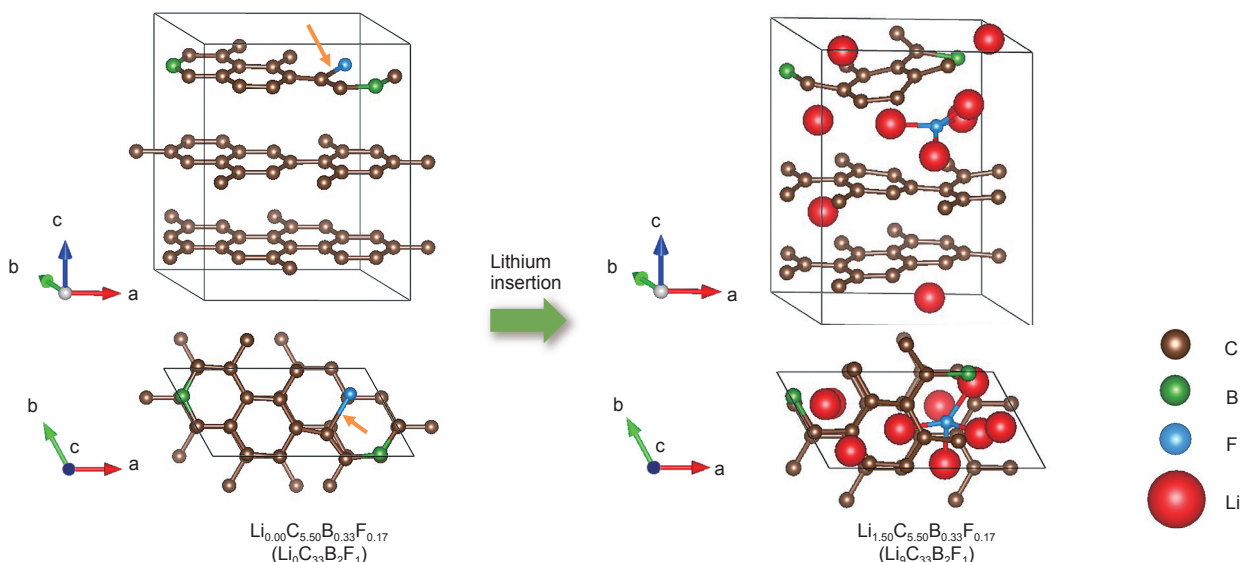


Fig. 30 Crystal structure models of $\text{Li}_{0.00}\text{C}_{5.50}\text{B}_{0.33}\text{F}_{0.17}$ and $\text{Li}_{1.50}\text{C}_{5.50}\text{B}_{0.33}\text{F}_{0.17}$. Orange arrows indicate C-F bonds that are broken after the lithium insertion.

Table 4 Calculated decomposition energy (meV atom⁻¹) of $\text{C}_{6-x}\text{B}_x\text{N}_y$.

x \ y	0.00	0.17	0.33	0.50
0.00	0	25	49	71
0.17	43	8	31	24
0.33	83	57	48	15
0.50	121	71	74	0
0.67	-	108	77	29
0.83	-	128	94	0
1.00	-	183	129	67
1.17	-	-	131	117
1.33	-	-	194	148
1.50	-	-	256	177
1.67	-	-	-	187

Table 5 Calculated redox potential (V vs. Li/Li^+) of $\text{C}_{6-x}\text{B}_x\text{N}_y/\text{LiC}_{6-x}\text{B}_x\text{N}_y$.

x \ y	0.00	0.17	0.33	0.50
0.00	0.25	-	-	-
0.17	0.55	0.21	-	-
0.33	0.96	0.52	0.29	-
0.50	1.22	0.85	0.68	0.25
0.67	-	1.27	0.89	0.57
0.83	-	1.52	1.22	0.87
1.00	-	-	1.56	1.21
1.17	-	-	1.89	1.36
1.33	-	-	-	1.71
1.50	-	-	-	-
1.67	-	-	-	-

3.6 BNdCの物性評価

Table 6にICP-AES, CHN分析およびONH分析にて得られたBNdC-1～BNdC-4およびBdC-5の組成を示す。BNdC-1～BNdC-4およびBdC-5のホウ素-窒素ドーピング量は、-2.6～8.5 mass%であった。合成時のCH₃CNの流量比が低いほど、得られるBNdC (BdC)のホウ素-窒素ドーピング量は増加する傾向にあることが分かった。つまり、合成時の原料ガスの流量比を変更することで、得られるBNdCのホウ素-窒素ドーピング量を制御できることが明らかになった。一方、石英ガラス製の炉心管に由来すると考えられるケイ素の含有量は微量であり、電気化学特性にはほぼ影響しないと判断できる。

Fig. 31～34にBNdC-1～BNdC-4およびBdC-5のXPSスペクトルを示す。Fig. 31に示したB 1sスペクトルより、合成時のCH₃CN流量比の低いBNdCほど、B 1sピークは低エネルギー側にシフトする傾向にあることがわかる。さらに、Fig. 33に示したN 1sスペクトルより、合成時のCH₃CN流量比の低いBNdCほど、N 1sピークも低エネルギー側にシフトする傾向が確認される。これらのピークのシフトから、合成時のCH₃CN流量比の低いものほど、ホウ素-窒素ドーピング量が大きくなり、B-C結合/B-N結合およびN-B結合/N-C結合の存在比率が高まることによって、B 1sおよびN 1sピークの低エネルギー側へのシフトが起きていると推測される。Fig. 34のO 1sスペクトルより、合成時のCH₃CN流量比の高いBNdCほど、O 1sピークの強度は大きいことがわかる。また、Fig. 32のC 1sスペクトルより、BNdCのスペクトルの289 eV付近に、カルボキシル基に帰属可能なピークが観測された。さらに、Fig. 31のB 1sスペクトルより、合成時のCH₃CN流量比の高いBNdCほど、B₂O₃やH₃BO₃に帰属可能な193 eV付近のピーク強度が大きいことがわかった。したがって、合成時のCH₃CN流量比が高く、ホウ素-窒素

ドーピング量の小さいBNdCほど、表面が酸化された状態にあることがわかる。ホウ素-窒素ドーピング量の小さい、つまり、過剰に窒素のドーピングされたBNdC中には、欠陥が多く導入され、その欠陥を起点にBNdCの表面が空気中で酸化される結果、含酸素官能基やホウ酸が形成されるものと推測される。

Fig. 35にBNdC-1～BNdC-4およびBdC-5のXRDパターンを示す。BNdCのXRDパターンはBdC

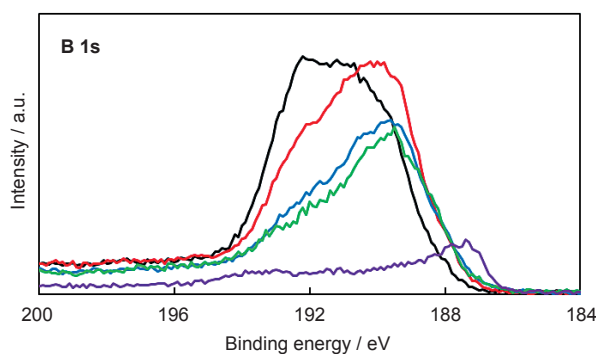


Fig. 31 XP B 1s spectra of BNdC-1 (black line), BNdC-2 (red line), BNdC-3 (blue line), BNdC-4 (green line), and BdC (purple line).

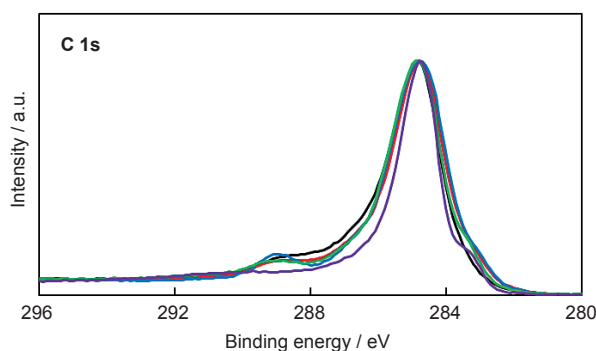


Fig. 32 XP C 1s spectra of BNdC-1 (black line), BNdC-2 (red line), BNdC-3 (blue line), BNdC-4 (green line), and BdC (purple line).

Table 6 Compositions and electrochemical properties of BNdC and BdC.

Sample	ICP-AES		CHN or ONH analysis				Boron-nitrogen content difference / mass%	Electrochemical properties		
	B / mass%	Si / mass%	H / mass%	C / mass%	N / mass%	O / mass%		Discharge capacity / mAh g ⁻¹	Initial coulombic efficiency / %	Average discharge voltage / V
BNdC-1	18.3	0.08	0.56	47.34	20.88	12.8	-2.6	110	53.5	0.807
BNdC-2	20.2	0.04	0.42	49.54	16.3	13.5	3.9	182	68.5	0.915
BNdC-3	16.7	0.02>	0.44	60.06	14.36	8.4	2.3	222	74.8	0.997
BNdC-4	16.8	0.02>	0.32	62.48	8.62	11.8	8.2	271	79.4	1.087
BdC-5	8.6	0.1	0.11	89.3	0.08	1.90	8.5	266	85.7	1.206

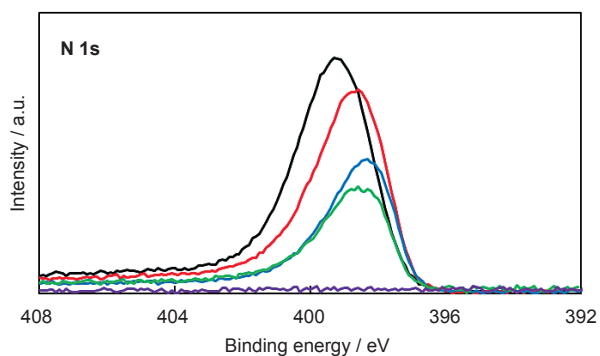


Fig. 33 XP N 1s spectra of BNdC-1 (black line), BNdC-2 (red line), BNdC-3 (blue line), BNdC-4 (green line), and BdC (purple line).

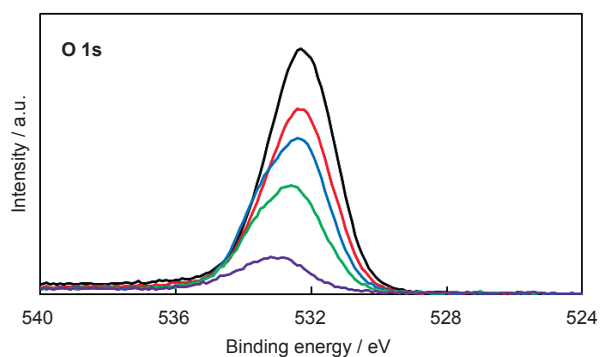


Fig. 34 XP O 1s spectra of BNdC-1 (black line), BNdC-2 (red line), BNdC-3 (blue line), BNdC-4 (green line), and BdC (purple line).

の場合と同様であり、 $2\theta = 42^\circ$ 付近には、10回折に帰属可能な非対称でブロードな回折ピークが観測される。BdCと同様に、黒鉛と類似した層状構造を有するものの、その積層秩序は低く、乱層構造であると判断できる。さらに、合成時の CH_3CN 流量比の高い（ Ni ホウ素-窒素ドーパ量差の小さい）BNdCほど、002回折ピークのFWHMは大きくなる傾向がある。ホウ素-窒素ドーパ量差の小さいBNdCの結晶性は低く、欠陥が多く導入されていることが示唆された。

3.7 BNdC 単極の充放電性能

Fig. 36に容量確認試験時の1サイクル目充放電曲線、Fig. 37にホウ素-窒素ドーパ量差、放電容量および平均放電電圧の関係を示す。さらに、Table 6に1サイクル目の電気化学特性を示す。Fig. 37およびTable 6より、 $\text{BNdC-1} < \text{BNdC-2} < \text{BNdC-3} < \text{BNdC-4} \approx \text{BdC-5}$ の順で大きな放電容量を示すことがわかった。さらに、 $\text{BNdC-1} < \text{BNdC-2} < \text{BNdC-}$

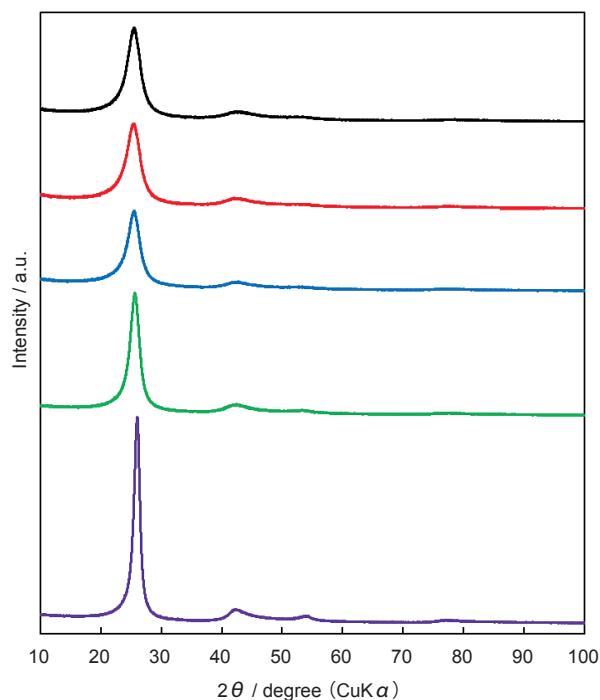


Fig. 35 Powder XRD patterns of BNdC-1 (black line), BNdC-2 (red line), BNdC-3 (blue line), BNdC-4 (green line), and BdC (purple line).

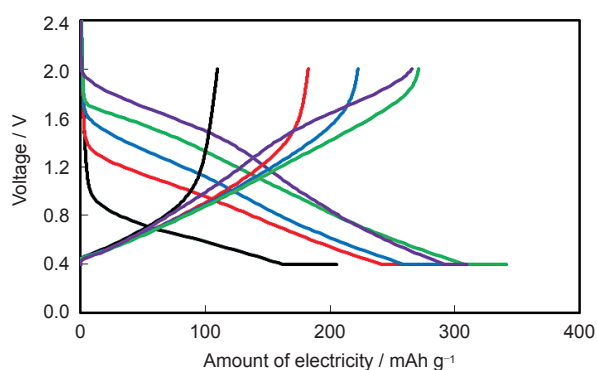


Fig. 36 Charge-discharge curves of BNdC-1 (black line), BNdC-2 (red line), BNdC-3 (blue line), BNdC-4 (green line), and BdC (purple line) at 25°C .

$3 < \text{BNdC-4} < \text{BdC-5}$ の順で高い平均放電電圧を示した。Fig. 37より、ホウ素-窒素ドーパ量差と放電容量、ならびに、ホウ素-窒素ドーパ量差と平均放電電圧は正の相関関係にあることがわかる。つまり、2.3.1項の「ホウ素-窒素ドーパ量差の小さい組成ほど、卑な酸化還元電位を示す」という第一原理計算の結果と一致する実験結果が得られた。今回検討したBNdCの内、特に原料比 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CH}_3\text{CN}/\text{BCl}_3 = 38/12/50$ vol.%で得られたBNdC-4は、BdC-5と同

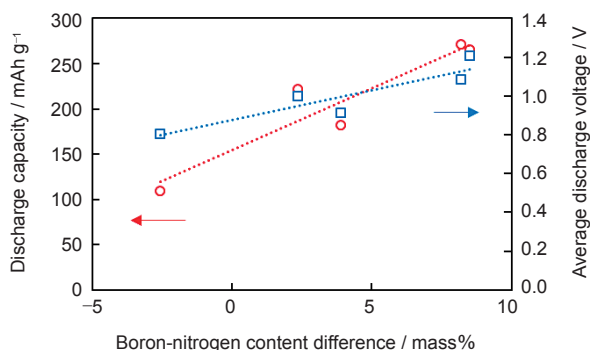


Fig. 37 Relationships between boron-nitrogen content difference and discharge capacity (red circles), boron-nitrogen content difference and average discharge voltage (blue squares) of BNdC and BdC.

等の放電容量 271 mAh g^{-1} 、および BdC-5 より低い平均放電電圧 1.087 V を示し、目的の BdC より卑な酸化還元電位を示す高容量負極活物質が得られた。しかしながら、BNdC の放電容量および平均放電電圧の間にも正の相関関係が存在するため、高容量を維持しつつ、BNdC-4 より卑な酸化還元電位を示す BNdC は得られなかった。このことから、窒素ドーピングは、「放電容量を減少させ、平均酸化還元電位を卑にシフトさせる」という、ホウ素ドーピングとは逆の効果を示すと判断できる。これは、グラフェン層中で隣接する炭素に電子を供与するホウ素とは逆に、窒素は電子を吸引することによるものと考えられる。一方、BNdC の初回クーロン効率は $53.5 \sim 79.2\%$ と、BdC の場合の 85.8% より低い。ONH 分析、XPS および XRD の結果より、BNdC の表面には BdC の場合より酸素や欠陥が多く含まれることが示唆されたことから、その酸素や欠陥との反応でリチウムがトラップされ、BNdC の初回クーロン効率は低くなったものと考えられる。

Fig. 38 に、それぞれ各率放電試験の結果を示す。合成時の CH_3CN 流量比の低い BNdC ほど、良好な高率放電性能を示す傾向が確認された。ONH 分析、XPS および XRD の結果より、合成時の $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ 流量比の高い BNdC では、表面の酸化が抑制され、欠陥が少ないと考えられることから、酸化物（含酸素官能基、ホウ酸）や欠陥によって、BNdC 粒子の表面または内部における電子伝導性やリチウムイオン伝導性が低下することが示唆される。また、BNdC は、導電性のカーボン材料、および絶縁性の窒化ホウ素を複合化した材料とみなすことができるが、Table 6 から、合成時の CH_3CN 流量比の高い BNdC ほど炭素の含有

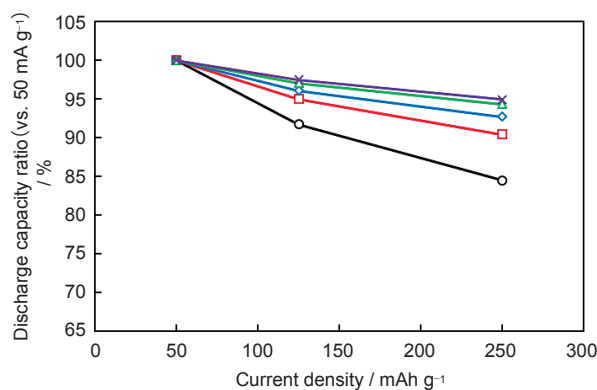


Fig. 38 Discharge rate performances of BNdC-1 (black circles), BNdC-2 (red squares), BNdC-3 (blue diamonds), BNdC-4 (green triangles), and BdC (purple X marks) at 25°C .

量が少ないために、その電子伝導性は低くなり、高率放電性能が低下したのと考えられる。

4 結論

黒鉛より高容量かつ貴な酸化還元電位を示す負極活物質として BdC の物性、電気化学特性、および充放電メカニズムについて調査した。さらに、BdC 負極を適用したセルの充放電性能を、黒鉛負極を適用した場合と比較した。その結果、BdC について主に次のことがわかった。

- (1) BdC は黒鉛類似の層状構造を有し、黒鉛と同様に主に層間にリチウムイオンを吸蔵するものの、stage 2 以上のステージ構造を形成せずに、stage 1 (または dilute stage 1) の単一の相で充放電の反応が進行する。
- (2) ホウ素はグラフェン層中の炭素と置換して存在しており、ホウ素との結合によって、負の電荷を帯びた炭素が、層間に吸蔵されたりリチウムイオンを安定化することで、高容量化および高電位化するものと考えられる。
- (3) NCM523/BdC セルは、NCM523/黒鉛セルと比較して、高率充放電性能、低温充電受け入れ性能および充放電サイクル寿命性能に優れる。さらに、負極を $0.4 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 以上の電位で作動させた NCM111/BdC セルは、充電電圧が同等である LFP/黒鉛セルと比較して、高率充放電性能、充放電サイクル寿命性能、低温充放電性能および高温耐久性に優れる。

しかしながら、特に低 SOC 範囲において、BdC 負

極適用セルの電圧は、黒鉛負極適用セルの場合とくらべて低い。そのため、BdC 負極適用セルは黒鉛負極適用セルより出力が劣ることが問題であることがわかった。

そこで、0.4 V vs. Li/Li⁺充電時に BdC より卑な酸化還元電位を示す新規高容量炭素負極活物質を探索することを目的として、第一原理計算により、BdC への共ドーパ元素 A を探索した。共ドーパ元素 A としては、窒素、酸素、およびフッ素について検討したが、リチウムイオン挿入時に C-B-A 六角網面構造が維持されるのは、窒素のみであると示唆された。そこで、BNdC についてより詳細に検討した。その結果、「ホウ素 - 窒素ドーパ量差の等しい BNdC は同等の酸化還元電位を示し、ホウ素 - 窒素ドーパ量差の小さいものほど、卑な酸化還元電位を示すこと」が示唆された。

つづいて、第一原理計算の結果をもとに、BNdC の合成および評価に取り組んだ結果、実験的にも、「ホウ素 - 窒素ドーパ量差の小さいものほど、卑な酸化還元電位を示すこと」が確認され、第一原理計算の結果と一致した。BNdC の内、特に CVD 合成時の原料の流量比 C₂H₄/CH₃CN/BCl₃ = 38/12/50 vol.% で得られた BNdC-4 は、放電容量 271 mAh g⁻¹、および平均放電電圧 1.087 V を示した。これは、流量比 75/0/25 vol.% で得られた BdC-5 の場合の 266 mAh g⁻¹ および 1.206 V と比較して、同等の放電容量および低い放電電圧であった。したがって、目的としていた BdC より卑な平均酸化還元電位を示す BNdC が得られた。

謝辞

充電状態の BdC の ⁷Li-NMR 測定は、大阪大学科学

機器リノベーションセンター・工作支援センターにて実施いただきました。

参考文献

1. B. M. Way and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 4 (1994).
2. Y. Hamon, T. Brousse, F. Jousse, P. Topart, P. Buvat, and D.M. Schleich, *J. Power Sources*, **97-98**, 185 (2001).
3. T. Shirasaki, A. Derre, K. Guerin, and S. Flandrois, *Carbon*, **37**, 1961 (1999).
4. 山田 薫, ヘテロ原子置換型炭素材料への電気化学インターカレーションと二次電池への応用, 博士論文 (工学), 大阪電気通信大学 (2016).
5. M. Morita, T. Harada, H. Tsutsumi, and Y. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1227 (1992).
6. M. Kawaguchi, *Tanso*, **267**, 84 (2015).
7. M. Kawaguchi, Y. Imai, and N. Kadowaki, *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, 1084 (2006).
8. M. Kawaguchi, K. Onishi, K. Yamada, and Y. Muramatsu, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, 13 (2010).
9. Materials Project ウェブサイト, <https://materialsproject.org/>.
10. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993).
11. A. Jain, G. Hautier, S. P. Ong, C. J. Moore, C. C. Fischer, K. A. Persson, and G. Ceder, *Phys. Rev. B*, **84**, 045115 (2011).
12. 辰巳 国昭, 電気化学および工業物理化学, **63**, 980 (1995).