

リチウム二次電池用負極材料の開発

Development of Anode Materials for Lithium Secondary Battery

杉 浦 勉^{*(1)} 濱 田 健^{*(2)} 稲 田 幸 輝^{*(3)} 河 野 太 郎^{*(3)}
 Tsutomu SUGIURA Takeshi HAMADA Kouki INADA Taro KOHNO
 鈴 木 公 仁^{*(4)}
 Kimihito SUZUKI

抄 録

リチウム二次電池用負極活物質として、ピッチコークス系炭素材料を原料に用い、ホウ素化合物を添加して黒鉛化処理を行うことにより、高容量等の優れた特性を有する黒鉛系材料(Granode type-H)を開発した。その材料設計に至る基礎検討、及び開発した負極材料の基本特性及び従来知られている黒鉛系材料との性能比較を行った。従来材料との比較において、放電容量、負荷特性、プレス特性等に加え、従来材での特性劣化が大きい炭酸プロピレンを溶媒に含む電解液中でも高い性能が得られるなど、その優位性が明らかとなった。

Abstract

A new graphite material, Granode type-H, having a high capacity and other excellent properties as the anode material of lithium secondary battery was developed through graphitization of a raw material, i.e. pitch coke carbon added with a boron compound. Fundamental studies leading to the material design of the new graphite product were carried out and the basic characteristics and performance with those of conventional graphite materials were compared. Superior properties of the new material were confirmed in the comparison, such as high anodic performance in an electrolyte containing propylene carbonate in the solvent, which markedly deteriorates performance of conventional materials, besides excellent discharge capacity, load characteristics, press formability, etc.

1. 結 言

近年の携帯電話(セラー)、ノートPCの大きな市場成長等、小型携帯機器の急速な展開に伴い、これらの電源として用いられるリチウム二次電池(充電を繰り返し使用する電池)の生産も急激に伸びている。これは、リチウム二次電池が、ニッケルカドミウム(Ni-Cd)電池、ニッケル水素電池等従来用いられてきた二次電池に比べて、重量当たり及び体積当たりの電気容量(mAh)が大きく、かつ作動電圧が3.6Vと高いというメリットを有することによるもので、小型携帯機器向け電源に加えて、将来、自動車等大型向けの潜在的市場での応用も期待されている。図1にリチウム二次電池の動作原理を、図2に電池の模式図を示す。本報では、これまでに新日本製鐵で開発してきた、新規なりチウム二次電池用負極活物質の概要、特に材料設計と基本物性に関し報告する。

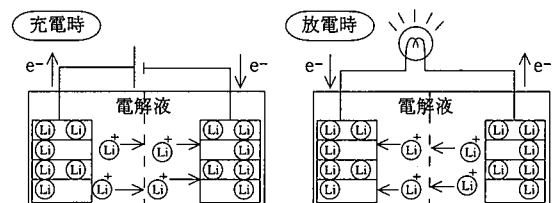
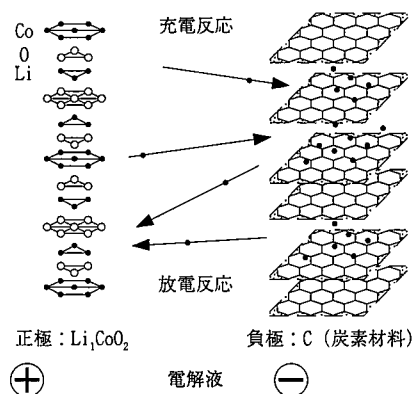
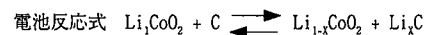


図1 リチウム二次電池の動作原理

*⁽¹⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 界面制御研究部 主任研究員
 千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎0439-80-2424

*⁽³⁾ 新素材事業部 炭素繊維商品部 マネージャー

*⁽⁴⁾ 人事・労政部 マネージャー 工博

*⁽²⁾ 技術開発本部 先端技術研究所 界面制御研究部 主任研究員 工博

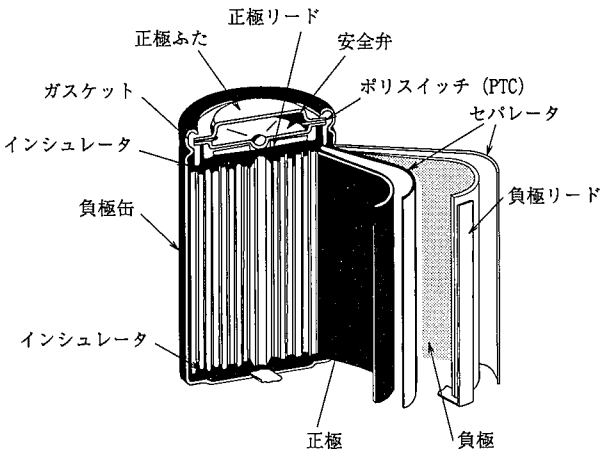
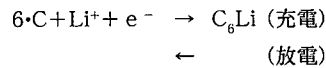


図2 リチウム二次電池の構造(円筒形)

表1 黒鉛系負極材料の構造と性能因子

	鱗片状黒鉛 (天然黒鉛)	人造黒鉛 (ファインカーボン)
黒鉛化度	高	低
組織(配向)	大	小
比表面積	大	小
表面構造	(黒鉛)	(乱層)
放電容量	◎	△
不可逆容量	△	◎
負荷特性	△	○
嵩密度依存性	△	○
(ハンドリング性)	△	◎

間位置と斉合(commensurate)し、黒鉛結晶の炭素原子数6に対し1の割合でリチウムイオン電子が挿入することが知られている。即ち、



の割合でリチウムイオンの挿入、脱離が起こり、上記反応式に基づく黒鉛の理論容量は372mAh/gとなる。従って、黒鉛系負極材料の高容量化は、(別な挿入脱離機構を考えなければ)この理論値が最終的な目標となる。

一方、現状用いられている材料は人造黒鉛が主流で、300～320mAh/g程度の黒鉛系材料が中心であり、今後の電池高容量化に向け、高い結晶性(高黒鉛化度)を有する材料の適用が必要となる。

負極材料の高容量化のためには、高い黒鉛化度が必須条件であるが、通常得られる天然黒鉛の様な高黒鉛化度材料は、初回充電時の不可逆容量が大きく、粒子内結晶の異方性に起因すると思われるサイクル劣化等の問題を内包するため使用が容易でない。

これまでに述べたように、負極材料の改善においては高放電容量を持ちかつ不可逆容量が少ない等、複数の性能因子のバランス最適化が必要である(表1)。この様な観点より、これまでに原料炭素の組織を最適化すると共に、ホウ素化合物を添加して黒鉛化処理を行うことにより、優れた特性を有する新規負極材料が得られることが明らかになった。以下の事項にてその概要を中心に報告する。

3. ホウ素添加黒鉛系負極材料(Granode type-H)の開発

これまでに、炭素材料をホウ素化合物の共存下で黒鉛化処理することにより、放電容量に優れたリチウムイオン二次電池用負極材料が得られることが報告されている²⁾。本研究では、構造制御したピッチコークス系炭素材料を、ホウ素化合物を用いて黒鉛化することにより得た負極材料の種々の特性を評価すると共に、各種の黒鉛系材料との比較、考察を行った。

ピッチコークスを熱処理(黒鉛化処理)し高黒鉛化度材料を得るためには、原料炭素の組織が大きく、一方向に揃っている方が黒鉛結晶の高度化の点では望ましい。この原料炭素の組織構造を示すパラメータとして、この材料から得た円筒状テストピースを黒鉛化した長軸方向の熱膨張係数(以下CTE: Coefficient of Thermal Expansion)を用いた。黒鉛の室温～500℃までのCTEは黒鉛層間面に垂直方向(c軸方向)では $2 \times 10^{-5}/T$ (T: 温度)と大きく、面内方向ではほぼ0となる。テストピースは、ピッチコークスをバインダーと混練して押し出し成型するため、発達した黒鉛層間面が長軸方

2. リチウム二次電池と負極材料の現状

リチウム二次電池の電気容量が高いことを述べたが、これまで約10年間のリチウム二次電池の歴史において、電池容量は1.7倍程度に上がっており、これは電池構造の改善及び負極材料の高容量化によるところが大きい。図1の反応模式図においてリチウムイオンの正極及び負極への可逆的挿入、脱離反応量が電池としての電気容量に相当する。電池製造技術の側からは、セル構造の改善即ちセル内容積での正負極活物質量を増やすことや、容器の薄肉化によって電池の容量向上が図られてきているが、これは既に一定の限界に達しつつあると思われ、本質的な電池の高容量化に向けては、正負極活物質量材料自身の高容量化が必須である。

正極材料に関しては、現在最も広く用いられるコバルト酸リチウムを、ニッケル酸リチウム、スピネル構造マンガン酸リチウムに置換しようとする検討が活発に行われているが、化合物系によりリチウムの挿入量がほぼ規定されるため、材料側からの電池高容量化の差別化は負極材料の高容量化に負うところが大きいと考えられる。

負極材料には現在各種の黒鉛系材料が用いられており、電池の充電の際にリチウムイオンが黒鉛層間に挿入して黒鉛層間化合物を生成し(図3)、放電の際にリチウムイオンが脱離して黒鉛に戻る。リチウムイオンの黒鉛層面への挿入は、黒鉛を構成する炭素原子の空

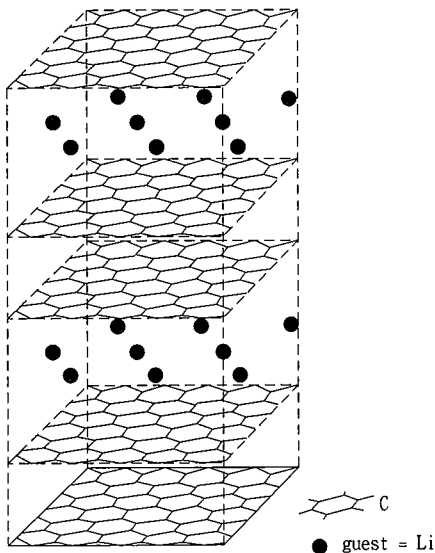
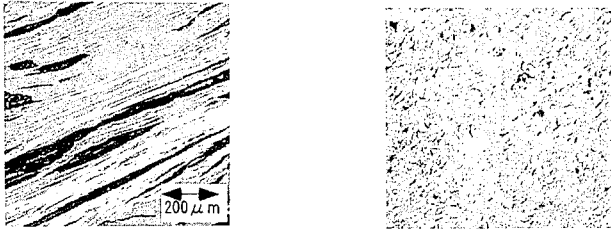


図3 黒鉛層間化合物(2nd stage, commensurate)

偏光顕微鏡写真



結晶配向モデル



図4 炭素組織(偏光顕微鏡観察)と熱膨張係数(CTE)

向に配向する。すなわち、高配向組織の材料程CTEが小さくなる。図4にその組織とCTEの関係を示した。

次にこのCTEと黒鉛化後材料の電極特性を評価した^{3,4)}。原料として、石炭ピッチ系コークス(組織制御によりCTE変化)を用い、黒鉛化はアルゴン雰囲気下2800°Cで熱処理を行った。電極作成は、負極活物質黒鉛に10wt%のPTFEとiプロパノール数滴をメノー乳鉢にて混練して約100μm厚のシートを得た後、これを10×10mmの大きさにカットして得た。電極性能評価には、対極及び参照極にリチウム金属を備えた3極式硝子セルを用い、電解液はEC(炭酸エチレン)/DEC(炭酸ジエチル)(1/1)溶媒に1molのLiClO₄を溶解させたものを用いた。また、充放電は、電流密度0.1または0.5mm/cm²の定電流で1.5V~0Vの範囲で測定した。

CTEと放電容量及び初期効率の関係をそれぞれ図5、6に示す。CTEが小さい程、即ち組織の配向が大きいかほど放電容量が大きく、

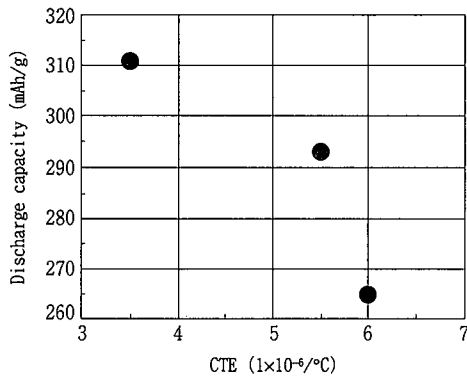


図5 熱膨張係数(CTE)と放電容量の関係

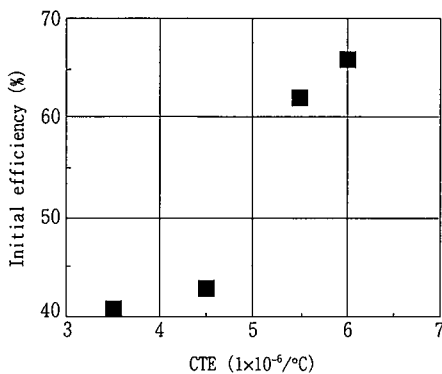


図6 熱膨張係数(CTE)と初期効率の関係

これは黒鉛化処理による結晶性の発達に有利であることを示している。一方、CTEが大きいかほど初期効率が高い、即ち不可逆容量が小さく、リチウム挿入に伴う副反応の低減のためには組織の配向が小さい方が望ましい。この他、負荷特性(高電流密度で充放電した場合の性能維持特性)の面からも高CTE即ち細分化されて配向の小さな組織の方が望ましいことが分かった。

このように、原料炭素の組織の大きさ及び配向は、黒鉛化後の負極材料の性能に大きな影響を及ぼすが、高放電容量と高初期効率(定不可逆容量)、高放電容量と高負荷特性はCTEの変化に対して相反することが分かる。但し、CTEをパラメータとしてこの様に相反する放電容量と初期効率の両者のバランスを取るとしても、絶対的性能レベルの点から、更なる容量改善と初期効率の向上が不可欠である。そこで、黒鉛化による黒鉛構造の発達を促進し放電容量を増大させること、及び副反応を低減して初期効率の改善を図ることを目的に、ホウ素化合物の共存下にて黒鉛化処理を実施した。

原料としてピッチコークス(組織制御によりCTE変化)を用い、金属ホウ素を2wt%添加し、アルゴン雰囲気下2800°Cで黒鉛化処理を行った。図7に材料設計の考え方と得られた材料の特性を示した。ホウ素を添加しない場合は、前述のように放電容量、初期効率ともに大きな値が得られないのに対し、放電容量、初期効率ともに340mAh/g、90%という値が得られ、初期特性として良好な負極材料が得られた。新日本製鐵にて開発された本材料は、既に量産機での試作も行い、Granode type-Hという商品名でサンプル提供を実施している。次に、本材料(以下type-H)の基本特性、他の負極材との特性比較に関し述べる。

type-H粉末のSEM観察の写真を示す(写真1参照)。形状は不定形炭素であり、天然黒鉛の様な鱗片形状とは異なる。これは、天然黒鉛で黒鉛結晶が一方方向に発達しているのに対し、本系では黒鉛結

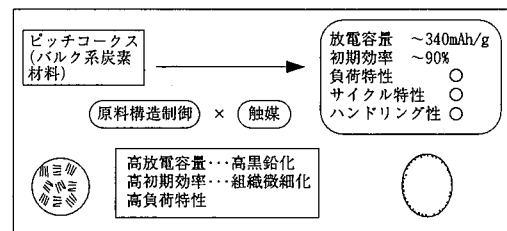


図7 材料設計の考え方と開発材料の特性

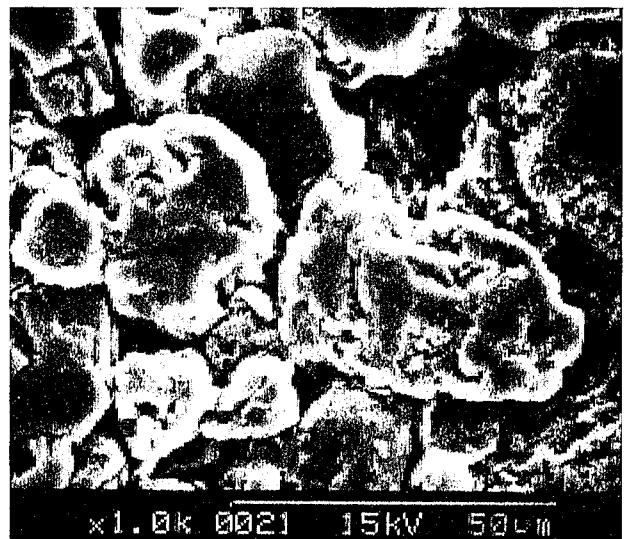


写真1 Granode type-H

晶が他方向に配向した粒子であることによる。

図8に初回の充放電曲線を示す。ここでの特徴としては、充電、放電容量が大きいことに加えて、充電曲線の初期(>1V)に不可逆容量成分が認められる点である。ホウ素添加を行って黒鉛化熱処理を行った材料中では、ホウ素原子が黒鉛の炭素原子と一部置換されており、この不可逆容量成分は、この様なホウ素原子近傍へのリチウムイオンの挿入であると推定される。

表2にtype-Hの基本特性を示す。X線回折により求めた黒鉛層面間の面間隔(d_{002})は、0.3349nmとなっており、黒鉛の理論値0.3354nmよりも小さくなっている。これは、前述の炭素と置換されて固溶状態で存在するホウ素原子の存在に起因している。また、層面に垂直方向の結晶子サイズ L_c 、層面方向の結晶子サイズ L_a は100nmを超え、ホウ素添加により発達した黒鉛結晶構造が得られていることから、放電容量の増大という効果を得られる。更に、真密度は黒鉛の理論値(2.26g/cm³)と同等である。すなわち、type-Hでは、高度に発達した黒鉛結晶に伴い、放電容量が増大する。

次に、type-Hと従来より負極材として用いられている各種黒鉛材料との比較を行った。図9に各種黒鉛負極材における放電負荷特性比較を示す。放電電流密度が0.5mA/cm²~4mA/cm²で得ら

れる放電容量の比較を行った。用いた比較材は、メソフェーズ小球体(MCMB：大阪ガスケミカル製、平均粒径8μm)、人造黒鉛(KS15：Lonza製)、天然黒鉛(NG-7：関西熱化学製)である。type-H及びMCMBにおいては、高電流密度での放電容量減少は小さく、ほぼフラットな良好な負荷特性を示している。これに対し、人造黒鉛及び天然黒鉛では、電流密度の増加に伴う顕著な放電容量の低下が認められる。これは、人造黒鉛、天然黒鉛において粒子内での結晶配向に異方性が大きく、有効な電流パスが少なくなっているものと推定される。

また、これら高配向粒子の形状自体が鱗片状、板状であり、負極電極銅箔への塗布の際に、粒子の黒鉛層面が塗工面方向に揃って電極箔に平行に配向、即ち電極箔と垂直方向の導電性が小さくなるという異方性が劣化原因になると推定される。逆にtype-H及びMCMBでは、この異方性が小さく、負荷特性が良好となる。図10には、各種負極材における動作温度と放電容量の関係を示した。type-HとMCMBに比べ、天然黒鉛、人造黒鉛では低温での容量減少が顕著である。これに関しても、粒子内の異方性と鱗片状粒子形状の配向によるものと理解される。

図11、12にそれぞれ、塗工膜を1軸プレスにて圧下した場合のプレス圧と放電容量の関係、プレス圧と初期効率の関係を示した。プレス圧下により負極材の密度上昇が起こるが、同荷重のプレスでの潰れ易さは異なり、天然黒鉛、人造黒鉛の様な鱗片状黒鉛では、加重0の状態での密度が小さく、かつプレスにより大きな密度変化が起こる。この際に鱗片状、板状粒子の配向は更に強まり、特性の

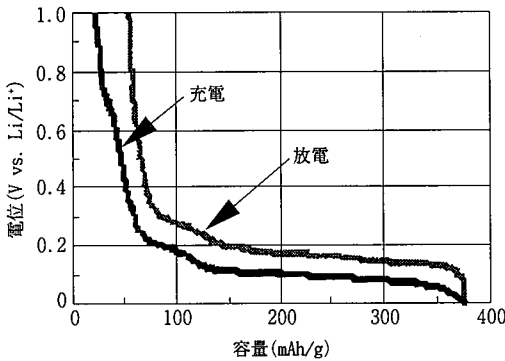


図8 初回充放電曲線

表2 生成物の基本特性

d_{002} 面間隔(XRD*1)	0.3349nm
L_c	~100nm
L_a	~100nm
平均粒径	30μm
比表面積(N_2 -BET*2)	~2.5m ² /g
真密度	2.25g/cm ³

*1: X線回折測定

*2: 比表面積測定法の名前。 N_2 は吸着に用いたガス。

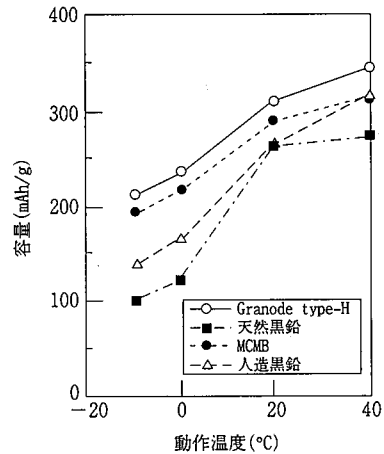


図10 動作温度と放電容量

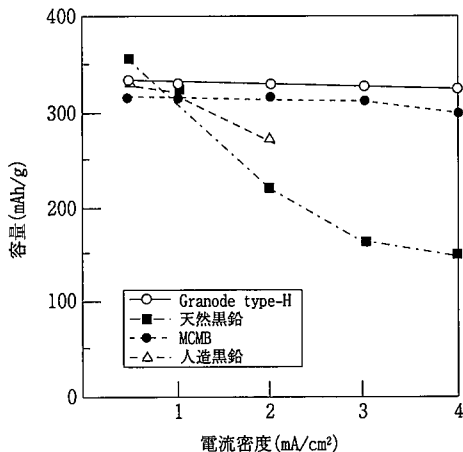


図9 各種黒鉛系負極材における負荷特性比較

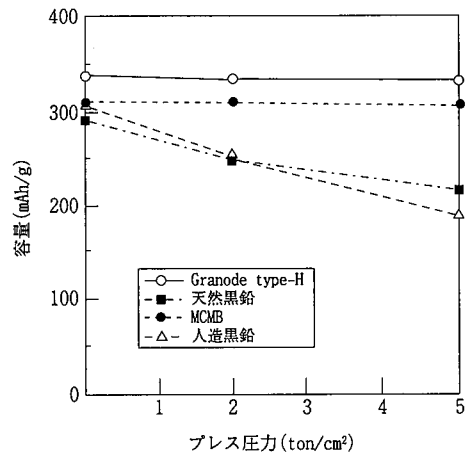


図11 プレス圧力と放電容量の関係

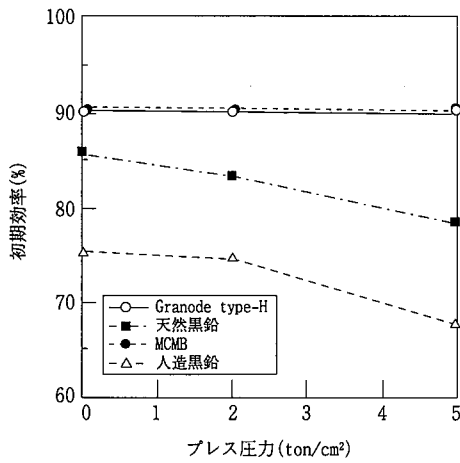


図12 プレス圧力と初期効率の関係

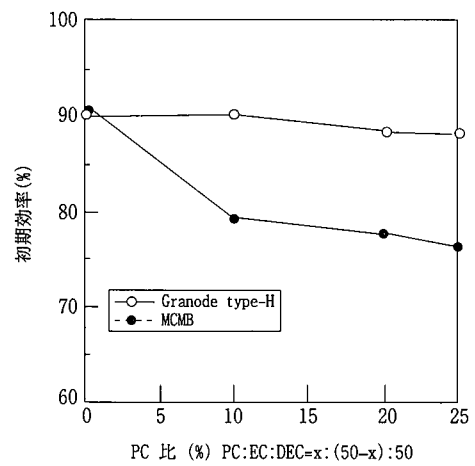


図14 炭酸プロピレン(PC)濃度と初期効率の関係

劣化が顕著となる。これに対してtype-H, MCMBにおいて測定領域での圧力依存(特性の劣化)は無く、一定の密度(荷重5 ton/cm²で1.5g/cm³程度)まで上げることができるという特性がある。このように、負極材料の特性因子として、黒鉛化度で表される黒鉛結晶の発達度合いに加えて、粉体としての形状や組織配向が重要な因子となり得ることが分かる。

図13は、粉末自身の電気抵抗を、type-H, MCMB, 天然黒鉛の三者で比較したものであり、粉末自身を円筒空間に入れて、これを円筒で加圧する際の加重と電気比抵抗の関係を示す。前述の塗工膜のプレス圧下と異なり、粉体の初期配向や、プレス後の再配向が起こりにくい条件での測定と考えられる。粉体のマクロ的電気比抵抗は、平均粒径や粒度分布に影響を受けることから、単純な比較は難しいものの、type-Hにおいては粉体同士の接触が良好に保たれていると解釈され、一方、球形かつ粒度分布の小さいMCMBでは粉体自身の電気抵抗が大きい。

更に、負極材料の要求特性として今後重要となるものとして、炭酸プロピレン(以下PC)含有溶媒での性能発現がある。これは、炭酸プロピレンが、自身の分解を起こさずにLiイオンを溶媒和して保持する機能に加えて、広い実用温度域(特に低温において低粘度が維持される)を持つといった、電解液成分としての優れた特性を持つものの、黒鉛系負極材で初回充電での不可逆的リチウムの消費、即ち副反応による初期効率の低下という問題を有するため、電解液

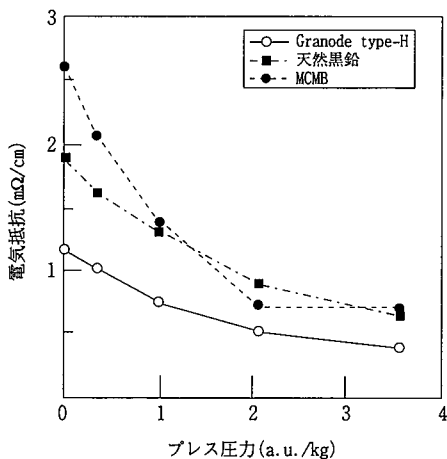


図13 プレス圧力と粉体電気抵抗

主要成分として用いたくてもできない状況にあることによる。

図14にtype-HとMCMBにおける、溶媒中のPC含有量と初期効率の関係を示す。PC含有率が25%までの領域で、type-Hはほぼ同等の初期性能を示すのに対し、MCMBでは10%程度のPC濃度から副反応増に起因する初期効率の低下が見られる。PCを用いた際の副反応増加は、溶媒がリチウムイオンと黒鉛層面に共挿入(cointercalation)し分解する反応であるとされているが、type-Hでは黒鉛化後に炭素原子として置換されて層内に存在するホウ素原子により副反応の抑制が起こっていると推定している。

以上のように、type-Hと従来材料との比較において、放電容量、負荷特性、プレス特性等に加え、従来材での特性劣化が大きい炭酸プロピレンを溶媒に含む電解液中でも高い性能が得られるなど、その優れた特性が明らかとなった。

4. 結言

構造を最適制御したピッチコークスに、ホウ素化合物を添加して黒鉛化処理を行うことにより、優れた特性を有する負極材料について述べたが、更なる高容量化や初期効率の改善等、改善の余地もまだあると考えており、製造プロセスの変更等により各種の改善を実施しているところである。各種材料にホウ素を添加して特性に優れた黒鉛系負極材料を得る試みは近年で広く見られるが^{5,6)}、ピッチコークスの構造制御と組み合わせる用いていること、実機設備での生産までスケールアップしたという点で、Granode type-Hに新日本製鐵独自材料としての大きな可能性が有ると考えている。

今後の携帯機器市場の発展と機器の小型化、高機能化に伴い、リチウムイオン電池の高容量化をはじめとした性能改善は益々重要な技術になると思われ、我々も負極材料技術の面からその進展に貢献していきたいと考えている。

参考文献

- 1) Croft, R.: Austral. J. Chem. a. 184(1956)
- 2) 西村 ほか: 炭素, 172, 89(1996)
- 3) Suzuki, K. et al.: J.Electrochem. Soc. 146, 890(1999)
- 4) Iijima, T. et al.: DENKI KAGAKU, 61, 1383(1993)
- 5) Dahn, J.R. et al: Phys. Rev. B. 45, 7,(1992)
- 6) Flandrois, S.: Proceed. International Symposium of Carbon. 1998, p.2