

全固体リチウムイオン電池用 黒鉛負極に関する研究



平成 18 年度

三重大学 大学院 工学研究科

博士課程前期 分子素材工学専攻

小野 喜央

目次

1章 序論	1
1-1 電池の需要	2
1-2 電池の歴史	3
1-3 電池の種類	6
1-4 リチウム電池の安全性	9
1-5 固体電解質	10
1-6 炭素材料の電気化学的特徴と反応機構	12
2章 実験	15
2-1 PEO 固体電解質の作製	16
2-2 黒鉛材料への表面処理	16
2-3 電極の作製	19
2-4 電池の組み立て	20
各種測定	
2-5 XRD 回折測定	21
2-6 走査電子顕微鏡解析	22
2-7 充放電測定	22
2-8 サイクリックボルタモグラム測定	23
2-9 ラマン測定	23
3章 結果と考察	25
3-1-1 MCMB の電気化学特性について	26
1-2 液体電解質における未処理 MCMB の挙動	27
3-2 PEO 固体電解質における未処理 MCMB の挙動	28
3-3 高速遊星ボールミル(HEMM)による MCMB 表面の非晶質化	
a.乾式高速遊星ボールミル処理(乾式 HEMM 処理)	31
b.ドデカンを用いた湿式高速遊星ボールミル処理(ドデカン HEMM 処理)	36
c.乾式と湿式の非晶質化の影響について	40
3-4 リチウムドデカン高速遊星ボールミル処理	42
a.圧着電極での性能	45
b.塗布電極での性能	49
c.塗布電極での性能改善の試み	53
d.リチウム処理のまとめ	60

3-5	LITFSI による表面処理	62
3-6	AgNO ₃ による電子導電性の向上	65
3-7	非晶質炭素による表面コート	67
3-8	PVC 処理と Li-dodecaneHEMM 処理との組み合わせ	72
4章	総括	77
	参考文献	80

1 章 序論

1-1 電池の需要

現在、人類は以前とは驚くほどの速度で進歩しており、人間生活は以前と比べればとてもバラエティに富んでいるように思う。どこかの原住民のように従来そのまま生活することも可能であるし、食品から衣服・雑貨までインターネットを通じて買い物をすることや、携帯電話を使って移動中でも話したりでき、場所にとらわれずいろいろなことができるようになった。これは IT 技術や電気機器性能の向上によるものであるが、移動中のようなコンセントのない環境での電気機器の使用には電池が必要不可欠である。箱型の 5 万円程度のブラウン管テレビから 20 万円程度の薄型液晶・プラズマテレビに代表されるように、人類はその利益や欲望、夢を満たすために様々な努力をし、多大なエネルギーを消費しながらも多くの成功を収めている。しかしながら環境・エネルギー問題が深刻化する現代においてはエネルギーの有効利用、温暖化対策が非常に重要となっている。

その中で自動車は、現在化石燃料を使用し、エネルギー・環境問題の両方に直面しながら、世界での需要は確実に増大している。特に経済の発展が著しい中国では販売台数が 700 万台を超え、世界第 2 位となり、ますます大きな市場となると予想させる。自動車会社はこれらのエネルギー・環境問題に対し、化石燃料を用いない燃料電池車・電気自動車の実用化に向け、日々精力的に研究を行っている。

しかし、これらはまだ時間がかかりそうであり、現在ではエンジンと二次電池を組み合わせたハイブリット自動車が実用化されている。ハイブリットカーは、化石燃料の高騰と人々の環境問題への関心の高さ、燃費のよさから非常に人気があり、その市場は今後さらに拡大すると考えられている。現在、ハイブリットカーにはニッケル水素電池が使用されているが、今年の秋に発売予定であるレクサス 600h にはリチウムイオン二次電池が搭載される予定である。

家庭用コンセントで充電して走るといった本格的なプラグイン HEV の実用化には「2 次電池の画期的な改良が必要」（トヨタ自動車）としており、完全な EV として 60 キロ走るだけでも、現行プリウスのバッテリー（ニッケル水素電池：容量 6.5Ah）では 12 台分が必要となる。

このようにあらゆる機器における電池の必要性は高く、用途により様々な特性が求められるが、現在では高エネルギー密度を有するものの需要が高まってきている。

ガソリン自動車



現行ハイブリット自動車

トヨタ プリウス



ホンダ シビックハイブリッド



燃料電池自動車

トヨタ FCHV



日産 エクストレイルFCV



電気自動車

通勤型電気自動車

三菱 コルトEV



スバル R1e



ホンダ FCX



1-2 電池の歴史

世界ではじめての電池は約 2000 年前のバクダット電池あるいはホーヤットラップア電池(Fig.1-2-1)と言われており、1932 年にドイツ人の考古学者ヴィルヘルム・ケーニッヒによって、バクダット東方のホーヤットラップア遺跡(紀元前 1 ～ 紀元後 1)で発見された。これは円筒容器内に鉄棒が固定された構造をしており、復元してワイン・ビネガーを入れたところ発電可能であった。しかしながらこの技術は後に発展することなく、近代の電池の歴史は 1791 年のガルバーニによって電池の原理が発見され、1800 年にボルタがボルタ電池(Fig.1-2-2)を作り出したことに始まる。その後の歴史を Fig.1-2-3 に示す。日本で初めて電池が作られたのは 1858 年(安政 5 年)、ペリー来航の折に、佐久間象山がダニエル電池(亜鉛/希硫酸/硫酸銅水溶液/銅)を見せられ、杉田玄白とともに電池を作製したといわれている。

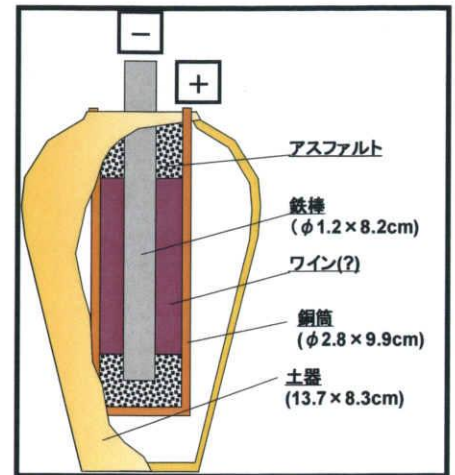


Fig.1-2-1 バクダット電池の構造

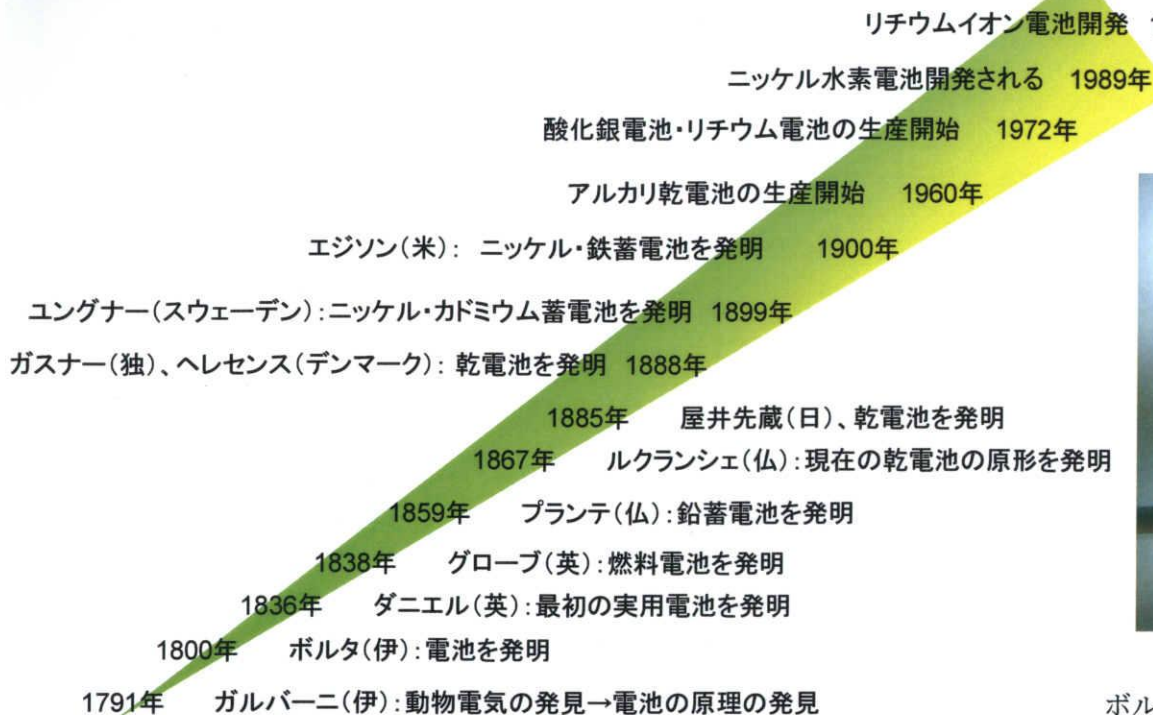


Fig.1-2-2

ボルタ電池の実物写真

Fig.1-2-3 電池の歴史

今日では、より高エネルギー密度を有するさまざまな電池の研究・開発が行われている。携帯電話、ノートパソコン、デジタルスチルカメラなどポータブルな情報機器製品電源にはリチウムイオン二次電池開発され、更なる長時間駆動、高容量化が要求されている。デジタルオーディオプレーヤー、携帯ゲームなどのポータブルAV機器製品もアルカリ系二次電池から、より軽量・薄型が可能であるリチウム系二次電池へシフトして

いる。輸送機器系製品では、鉛蓄電池が中心ではあるが、ハイブリッド自動車向けにはニッケル水素電池使用され、軽量化などから今後はリチウムイオン二次電池に代替されることが予測される。一次電池の主用途の一つである電動シェーバーなどヘルスケア・汎用品は、高機能機種を中心に二次電池搭載製品の増加が目立っている。業務用・産業用機器は充電式電動工具を中心にニカド電池からニッケル水素電池やリチウム系二次電池へのシフトが加速している。2005年の電池の市場と2010年の予想を以下（電池種別：Table.1-2-1、電池の種類：Table1-2-2）に示す。（㈱富士経済より）

電池種別	2005 年	2010 年予測	対 2005 年比
一次電池	10,345 億円	10,893 億円	105%
二次電池	20,024 億円	21,673 億円	108%
合計	30,368 億円	32,566 億円	107%

Table 1-2-1. 電池種別の 2005 年度の売上げと 2010 年の予測

電池の種類	2005 年	2010 年予測	対 2005 年比
ニッケル乾電池	110 億円	250 億円	227%
アルカリマンガン電池	6.960 億円	8,050 億円	116%
二酸化マンガンリチウム電池(コイン)	440 億円	510 億円	116%
リチウムイオン二次電池(シリンダ)	1,230 億円	1,690 億円	137%
電気二重層キャパシタ	260 億円	500 億円	192%

Table 1-2-2. 電池の種類による 2005 年度の売上げと 2010 年の予測

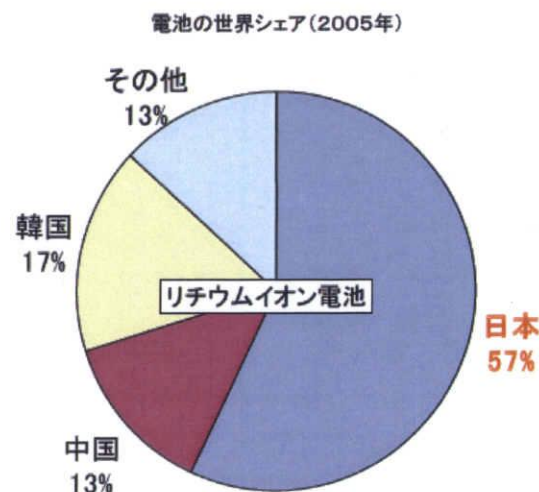
一次電池市場は、大容量を必要とする機器が増加しているため、長時間使用していくうちに電圧が低下するマンガン乾電池から電圧維持精度の高いアルカリマンガン乾電池への移行が進んでいる。アルカリマンガン乾電池は2005年には金額ベースで一次電池の67%を占めている。またニッケル乾電池では、2002年3月に東芝電池がオキシ水酸化ニッケルを正極に使った「ギガエナジー」、2004年4月に新型電池として松下電池工業が「オキシライド乾電池」を発売した。2006年4月には更に「新オキシライド乾電池」を発売開始しており市場の更なる拡大が見込まれる。

二次電池市場は、リチウムイオン二次電池の使用可能機器が増加したことや、海外での二次電池の需要・生産が拡大したことで、2005年に2兆24億円となった。密閉型ニカド電池、ニッケル水素電池からの代替が進行しているリチウムイオン二次電池、安全性に優れ、軽量・薄型が可能なリチウムイオンポリマー二次電池、小型・長寿命、安定電圧、高信頼性などの特徴を持つリチウム二次電池（コイン）が市場を拡大している。

リチウム電池の歴史

1960年代には既にリチウムを電池に適用するアイデアはあったが、1980年のグッドイナフ (J.B.Goodenough) らによるリチウム遷移金属酸化物正極の提案により現実味を増した。1990年以前のリチウム二次電池は負極に金属 Li を用い、最初に商品化されたのは正極材料に TiS_2 、 MoS_2 といった、金属チカルコゲナイドの相転移に伴い Li の挿入が起こる材料を用い、電圧は 1.8V (対 Li) であった。1980年代後半、負極に金属 Li を使用した電池は液系電解質が用いられていたが、電解液と金属 Li 界面で起こる反応の増加や、サイクルを重ねるごとにおきる電極表面での SEI 膜の形成、さらには電極材料の表面積増加によるデンドライドの生成などにより、内部短絡してしまうことがあった。80年代半ば、「ロッキングチェア」型の考案によって安全性の問題が解決する方法が見出された。この「ロッキングチェア」や「シャトルロック」と呼ばれる構造は金属 Li を用いず、Li 挿入化合物を使用して、正極・負極の両方で Li イオンが挿入・脱離するようなシステムである。この電池が開発されたことが Li 電池の飛躍的な安全性の向上を可能にした。このため金属リチウムを代替する材料の探索が進められ、初期段階では Li_xWO_2 のような Li 挿入電位が低い材料が使用されたが、後に負極にグラファイトと電解質溶媒として炭酸エチレンを用いた組み合わせにより、より安全でかつ金属リチウムを用いた電池に近い電圧を得られる電池が得られることがわかった。1991年 SONY によって負極には低密度の炭素を使用し、正極に LiCoO_2 を用いた電池が商品化され、リチウムイオン二次電池と命名された。1998年頃より、電解質にゲル状のポリマーを用いるリチウムイオンポリマー電池が商品化されている。この電池は、外装に従来の鉄やアルミの缶ではなくレトルト食品のパッケージに使用されるアルミラミネートフィルムを使用することを特徴としている。

2005年春には SONY より、負極にスズ系アモルファス材を採用し、従来品と比較して単位体積当たり約3割高容量化したハイブリッドリチウムイオン二次電池「Nexelion」(ネクセリオン) を業界に先駆けて“ハンディカム”向けバッテリーパックとして商品化した。Fig.1-2-4 に 2005 年現在の国別のリチウムイオン電池世界シェアを示す。依然として日本が半分以上のシェアを保っており、SONY、松下電池工業、三洋電機などが主なメーカーとして知られている。一方、韓国(三星 SDI、LG)、中国(BYD)、台湾なども次第に生産量を増やしてきており、国際競争が進んでいる。



(出典) インフォメーションテクノロジー総合研究所資料より経済産業省作成

Fig.1-2-4

電池の世界シェア(2005)

1-3 電池の種類

電池は二種類の異なる金属の電位差から生じる起電力を利用するが、理論上その中で金属 Li が最も高い起電力を発する。電池は大別すると以下のようなになる(Fig.1-3-1)

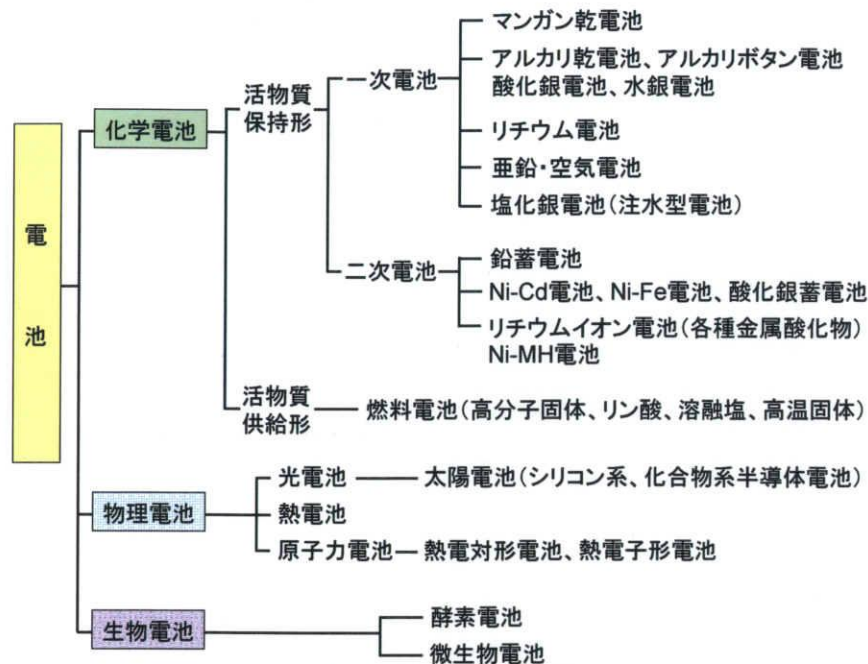


Fig.1-3-1 電池の種類

この中で現在用いられている一次電池、二次電池には以下のような電池がある。その容量・電圧グラフを Fig.1-3-2 に、それぞれの特徴を Table.1-3-3(a:一次電池 b:二次電池)に示す。(日立マクセル㈱ホームページ

http://www.maxell.co.jp/jpn/industrial/battery/knowledge/knowledge_01.html より)

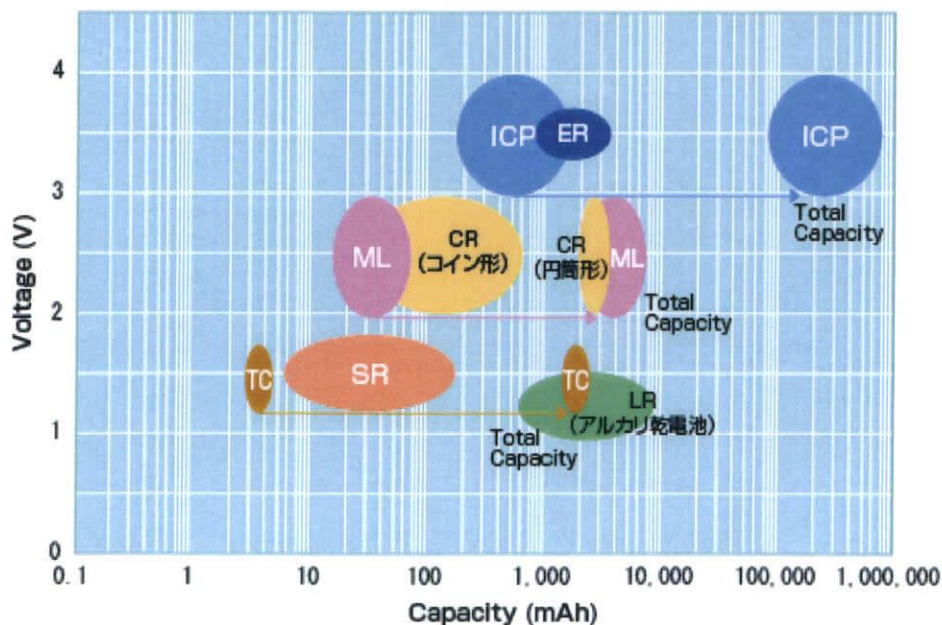


Fig.1-3-2 各電池における容量と電圧

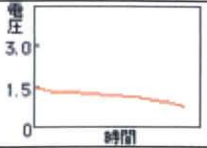
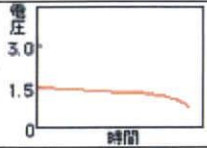
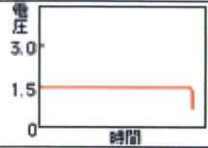
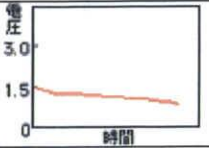
電池の種類	アルカリ乾電池	マンガン乾電池	酸化銀電池	アルカリボタン電池
記号	LR (円筒形)	R (円筒形)	SR	LR (ボタン形)
公称電圧	1.5V	1.5V	1.55V	1.5V
電池構成 (正極/電解質/負極)	二酸化マンガン/水酸化カリウム水溶液/亜鉛	二酸化マンガン/塩化亜鉛水溶液/亜鉛	酸化銀/水酸化カリウム水溶液/亜鉛	二酸化マンガン/水酸化カリウム水溶液/亜鉛
放電特性				
使用温度範囲	-20～60℃	-10～55℃	-10～60℃	-10～60℃
特長	・大電流、連続使用向き	・小電流、間欠使用向き	・安定した放電電圧	・廉価
主な用途	・デジタルカメラ・液晶TV・MDプレーヤー・強力ライト・玩具・PDA	・ラジオカセット・リモコン・電卓・時計・懐中電灯・玩具	・腕時計・電子ゲーム・計測機器	・電子玩具・体温計・小型ラジオ

Table 1-3-3a 一次電池の種類とその特徴

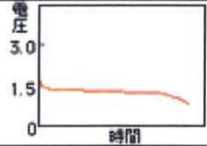
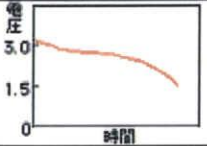
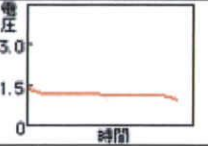
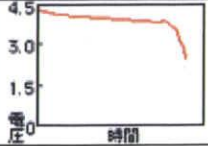
電池の種類	ボタン形チタン酸カーボンリチウム二次電池	コイン形二酸化マンガンリチウム二次電池	ニッケル水素電池	リチウムイオン電池
記号	TC	ML	HR(円筒形).HF(角形)	ICR(円筒形) ICP(角形)
公称電圧	1.5V	3V	1.2V	3.7V
電池構成 (正極/電解質/負極)	チタン酸リチウム/有機電解液/カーボン	二酸化マンガン/有機電解液/リチウム合金	オキシ水酸化ニッケル/水酸化カリウム水溶液/水素吸蔵合金	コバルト酸リチウム/有機電解液/カーボン
放電特性				
使用温度範囲	-20～60℃	-20～60℃	-20～60℃	-20～60℃
特長	・優れたサイクル特性 ・広い充電電圧範囲 ・優れた過充電特性	・低い自己放電率 ・優れたサイクル特性 ・優れた過充電特性	・ニカド電池と同じ1.2Vで約2倍のエネルギー密度 ・優れた放電温度特性	・高いエネルギー密度 ・優れた放電温度特性 ・低い自己放電率
主な用途	・腕時計・PDA ・携帯電話・RTCバックアップ	・パソコン・PDA・ノート型パソコン・デジカメ・携帯電話	・デジカメ・携帯電話・PDA・ノート型パソコン・ヘッドホンステレオ	・携帯電話・PDA・ノート型パソコン・デジカメ・カメラ一体型ビデオ

Table 1-3-3b 二次電池の種類とその特徴

リチウムイオン二次電池について

リチウムイオン二次電池に開発が盛んに行われているのはリチウムという物質が電池材料として優れた特性を持っているためである。すなわち、単体金属中最も軽い金属(原子量:6.94)であること、酸化還元反応が可逆な一電子反応であること、電気化学当量が最も小さいこと(0.26g/Ah)である。また比重も小さく、軟らかく、非水系溶媒の電解質に対して安定であること、資源的に豊富なため低コストかつそのイオンは環境適応性があることなどである。特にリチウム系電池負極の持つエネルギー密度の高さは、電池の長寿命化、軽量化を可能にする点で注目されている。リチウム金属は、標準酸化還元電位が最も卑(-3.045V vs. SHE)であるため、動作電圧の高い電池、すなわち高いエネルギー(Wh)の電池を得ることが可能であり、その理論容量は、3861Ah/kg である。よってリチウム二次電池は従来の二次電池に比べて大幅な大容量化が可能であり、携帯機器用だけでなく、電力貯蔵用、電気自動車用としても期待されている。

Fig.1-3-4 にリチウムイオンの構造図を示す。リチウム二次電池は充放電につれてリチウムイオンが両極間を行き来するだけの単純な電池反応であるが、その際金属リチウムは、放電時にはイオンとなって電解液中に溶出し、充電の際に再析出するという反応を繰り返す。充電時のリチウムの析出形態が安全性と深く関わってくるのが分かっている。再析出するリチウムはもとの平滑な箔に戻るのではなく、樹枝上ないしは針状の結晶(デンドライト結晶:Fig.1-3-5)や微細な粒子状結晶として析出する。この様な結晶は、表面積が大きいため反応活性度が非常に大きくショート状態になると急激なエネルギー放出が起こり、発火などの可能性が増す。

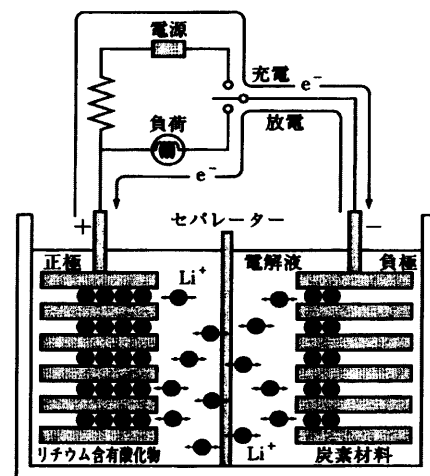


Fig.1-3-4 リチウム二次電池の構造図

活性の高い部分に集中して
Li が析出しやすい

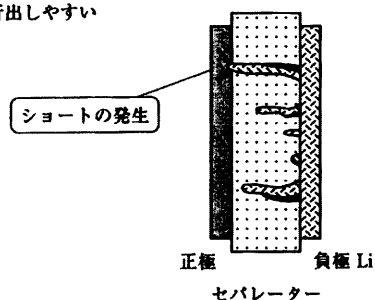


Fig.1-3-5 デンドライト結晶の生成

また、デンドライト析出物は折れて脱落しやすいため、容量劣化(サイクル劣化につながる)をもたらすとともに、セパレータを突き破って正極側に到達し、内部ショートの原因にもなる。そのために負極に金属リチウムを用いることは非常に困難であり、現在その代替材料としてLi⁺を層間にインターカレート、デインターカレート出来る層状化合物である黒鉛材料が使用されている。

1-4 リチウム電池の安全性の課題

リチウム電池は負極に金属リチウムを用いた場合、デンドライドによってショートする危険性は前項に述べた。現在では、主に正極側にコバルト酸リチウム、負極側に炭素材料を用いているが、電解質には可燃性の有機溶媒が用いられている。この有機溶媒を原因とした電池の不良、発火等の問題はリチウム電池が開発され 15 年がたった現在でも起きている。

2006 年 10 月、ソニーは製造したノート PC 用リチウムイオンバッテリーが原因でノート PC の発火事件が起きている問題に対して全世界的に 960 万個無償交換するという自主交換プログラムを実施することを明らかにした。この原因は製造時に金属粉末が混入(今回は Ni といわれている)、これが電解液に溶解し、負極側で固体化しデンドライドに至るということが原因であった。

また 2006 年 12 月 7 日、NTT ドコモと三菱電機は、三菱製の携帯電話「FOMA D902i」に使われているリチウムイオン電池パックの一部が製造工程の欠陥で過熱、破裂し、8 月以降全国で 18 件の事故が確認されたため、約 130 万個を回収すると発表した。

この原因は、電池内部の電極が製造工程の欠陥で変形し、絶縁シートに亀裂を生じていたためであり、使用中の電池に外部から力が加わると、充放電を繰り返すうちに亀裂が拡大し、内部ショートによって異常発熱(500℃)や破裂につながるというものだった。



11 月 16 日に大阪府で異常発熱が起きた
三菱電機の携帯電話の電池パック
(NTT ドコモ提供)

これらを受けて松下電池工業は 2006 年 12 月 19 日、ノートパソコン向けリチウムイオン 2 次電池の発火事故防止に向け、電池内部の正極と負極を分離するセパレーターの耐熱性を向上させる技術を開発し、容量の大きいリチウムイオン 2 次電池の一部で既に導入を始めていると発表した。

このようにリチウム二次電池の高容量化・高エネルギー密度化が進められるにあたって、現在のシステムのままでは安全性や信頼性に大きな不安を抱えている。特に可燃性の有機電解液の使用による危険性は大きく、より安全性に優れた電解質材料が求められている。この問題の改善策として、全固体電池の研究がなされている。

1-5 固体電解質

固体電解質には無機固体電解質(酸化物・窒化物・硫化物)と有機固体電解質がある。室温で 10^{-3}Scm^{-1} という高いイオン導電性を示すのは Alpen によって発見された Li_3N である [1]。しかし Li_3N は分解電圧が 0.44V と低く、リチウム電池の特長である電圧の高さを生かせない。酸化物は室温ではイオン導電率が低く、硫化物系ガラスは室温にて 10^{-3}Scm^{-1} と高いが、極めて吸湿性が高いことと、薄膜化が難しいことが欠点である。有機固体電解質の代表的存在であるポリマー系電解質は比較的高いイオン導電性と、薄膜化が可能であること、物理的・化学的に安定であるということで注目されている。Wright らが [2] PEO にアルカリ金属塩を添加することによって優れたイオン導電性を有することを見出し、Armond ら [3] によってリチウム電池用固体電解質としての研究へと至っている。20 年間経った今では、多くのポリマーシステムが研究されているが、ドライポリマー電解質ではイオン導電性、機械的強度、電極材料の体積緩和などの点から Wright によって提唱された PEO 系電解質が未だに最も有望視されている。

ポリマー電解質の特徴としては

- ・引火性および反応性が高い有機溶媒を含まないことによる電池の作動温度範囲の拡大
- ・堅牢で漏液がなく、信頼性が高い
- ・フレキシブルな形状が可能
- ・様々な外装材が使用可能であることによる電池の小型薄膜化、高エネルギー化
- ・セパレータおよび保護回路の削除による生産性の向上・低コスト化
- ・電極-電解質界面性能向上における金属リチウム負極使用の可能性

が挙げられる。

PEO- LiX の基本的構造は Li イオンの周囲をコイル状の PEO 鎖が取り巻いており、対アニオンは分離された状態で存在し、PEO の伸縮(熱振動)によってリチウムイオンは移動する (Fig.1-5) [4]。この輸送は PEO がアモルファス状態のときに起こる。

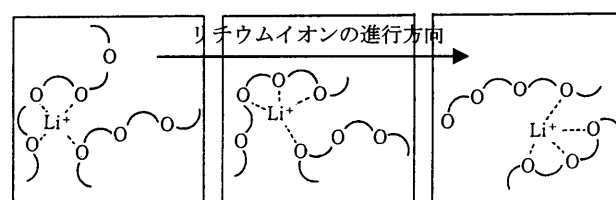


Fig.1-5 PEO のリチウムイオン輸送

したがってポリマー電解質に要求される性質としては

- 1) 高いイオン導電性
- 2) 小さい温度依存性
- 3) 熱的・化学的安定性

が挙げられ、低温で非晶質化する PEO と PMMA の共重合体などの高分子材料の探索・構築や、アルミナ(Al_2O_3)、酸化チタン(TiO_2)、チタン酸バリウム(BaTiO_3)などの無機充填剤の添加による機械的強度、低温でのイオン導電性の向上が行われている [5]。当大学では以前に BaTiO_3 添加による低温でのイオン導電性の向上が報告されている。

また PEO-LiX 系での電解質塩には固体中でリチウムイオン輸送を円滑にするためには次のような性質が要求される。

- ・ 格子エネルギーが小さい
- ・ アニオンが大きく、負電荷が非局在化しているもの

現在用いられている液系での電解質塩には LiBF_4 、 LiPF_6 が主に使われているが、 LiPF_6 は熱的安定性に問題があるため、安全性が懸念される。Sun ら、Appetecchi らによって PEO-LiX における Li 塩の界面抵抗依存性が示され、イミド塩が PEO-LiX 系で良いイオン導電率を示すことがわかった[6][7]。よって現在では PEO 系においてイミド塩系($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ など)がよく検討されており、これらの塩は他の塩に比べ T_g が低く、かつ高い耐酸化性を持つため安全性が高い。また $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ は正極材料の集電体である Al に対する耐腐食性が優れている。

ポリマー電解質は大別すると、系中に低分子量成分を含まない「ドライポリマー電解質」と構造材としてのポリマーを電解液で膨潤させた「ゲルポリマー電解質」がある。

ゲルポリマー電解質電池は現在実用化されている。これは従来の電解液にマトリックスとして機能するポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリビニルアルコール(PVA)等を添加したもので、液系電解質並みの高いイオン導電率($\geq 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$: 室温)を示すことが特徴である。ゲルであるために流動性はなく、電解質への不純物の混入や、活物質の流出は抑えられるため、多くの研究がなされている。しかしながら圧力などによって保持している電解液が漏れ出す可能性があり、さらには基本的に液体電解質を使用しているため、可燃性であることから、液系電解質に比べ安全性の向上は得られているものの、完全とはいえない。一方、ドライポリマー電解質は電解液を含んでいないため液系電解質、ゲルポリマー電解質に比べ安全性は飛躍的に向上している。しかしながら室温でのイオン導電率が低いことが欠点である。

本研究の目的

リチウム二次電池はこれから電気自動車用電源などのさらなる大型化が望まれており、安全性の向上は不可欠なため、ドライポリマー電解質の実用化が望まれる。

ドライポリマーが実用化されるにあたり、その電極材料も検討する必要がある。現在リチウム二次電池の負極には黒鉛材料が用いられている。既存の電解質に添加するだけでできるゲル電解質が実用化され、よく研究されているように、既存のシステムがそのまま用いられることは非常に有用である。

よって本研究では 60℃程度で十分にイオン導電性が確保された状態で、PEO- $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 電解質での黒鉛負極の電気化学特性を調査し、その実用化に向け黒鉛表面を処理することにより、PEO 電解質における黒鉛での電気化学性能の向上を目的とした。

1-6 炭素材料の電気化学的特徴と反応機構

リチウム二次電池の炭素材料には初期には無定形炭素が用いられていたが、現在では黒鉛材料が主流になっている。

無定形炭素材料

コールタールピッチ、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリビニルクロライド(PVC)、ポリフルフリルアルコール(PFA)などを比較的低温($\sim 2000^{\circ}\text{C}$)で焼成することによって炭化した材料のことを無定形炭素材料という。これらはさらに 1000°C 以上の熱処理で黒鉛化する易黒鉛化性炭素材料(ソフトカーボン)と、 2800°C 以上の熱処理によっても黒鉛化しない難黒鉛化性炭素材料(ハードカーボン)の大きく2種類に分類できる。ソフトカーボンになるものとしてコークスやメソフェーズピッチカーボン、PVC、PVDFなどが挙げられ、ハードカーボンになるものとして PFA(パーフロロアルキルビニールエーテル)樹脂炭や PAN(ポリアクリロニトリル)系炭素繊維、フェノール樹脂、ガラス状炭素などが挙げられる。

易黒鉛化炭素の電気性能

易黒鉛化炭素 1000°C 以上の温度で焼成されれば黒鉛化されるが、それ以下の焼成温度で焼成された低温焼成炭素は、しばしば黒鉛の理論容量を超える容量を持つことが知られている。これらの充放電挙動は $0.5\text{V}\sim 1.0\text{V}$ 付近に大きな容量を持つことが特徴である。この大きな容量は炭素中での空隙部吸蔵、リチウムナフタレニイオン錯体の生成によるものだと考えられている。この材料は非常に高い容量を示すが、充放電の間での電位のヒステリシスが大きいこと、電極電位が高いため電池全体としての電圧が低下すること、比重が約 1.2 と小さいことが課題である。

難黒鉛化炭素の電気性能

難黒鉛化炭素は強固な架橋結合により結晶子がランダムに配向した、等方的な構造をとっていると考えられている。その挙動は、 $0\text{V}\sim 1.3\text{V}$ 付近まで直線的なものであるが(Fig.1-6)、 500mAhg^{-1} という高い可逆容量を持つハードカーボンも報告されている。しかしながら比重(真比重 1.5 程度)が黒鉛の $3/4$ 以下のため、体積あたりの容量が 750AhL^{-1} (黒鉛は 840AhL^{-1})と小さい。また不可逆容量が黒鉛系炭素負極に対して大きいことが課題である。これらの容量は結晶子層間でのリチウム挿入・脱離に加え、プラトー容量に対応する部分は空隙へのクラスター状リチウムの生成・分解反応である。

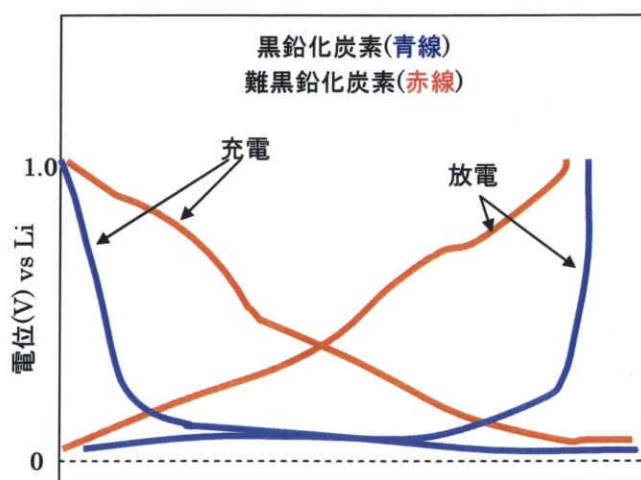


Fig.1-6 炭素負極の種類と充放電特性(概念図)

黒鉛

黒鉛は強固な共役 sp^2 結合によってできる六角形のグラフェン面 (C-C 間距離 0.142nm) が弱いファンデルワールス力で積層 (層間距離 0.335nm) した黒鉛結晶からなる他結晶材料である (Fig.1-6-2)。ABAB- という順序で形成される六方晶形と ABCABC- となっている菱面体晶形がある。さらに炭素原子は電気陰性度から見ても中性であるために、陽性・陰性両方の化学種を結晶層間に取り込むことができる。化学種の挿入・放出反応によってもグラフェン面の sp^2 共役結合ネットワークは基本的に変化せず、ファンデルワールス力で積層した層間でおこるため、挿入・放出過程での可逆性は高い。リチウムの挿入・脱離反応においても、結晶の可逆性が高く、黒鉛負極の充放電クーロン効率が高くサイクル寿命が長いのはそのためである。

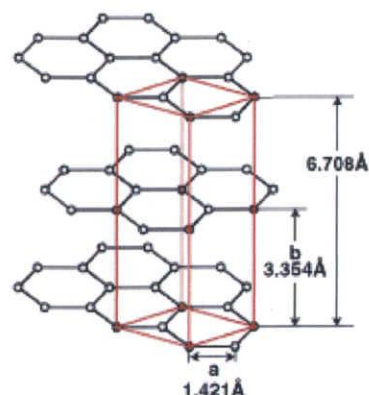


Fig.1-6-2 黒鉛の結晶構造

リチウム二次電池における黒鉛材料の特長として

- ・ Li 析出せずに充放電反応ができるため安全性が高いこと
- ・ Li 挿入における体積変化が 8% であり非常に小さいこと
- ・ 初期の数サイクルを除けば、充放電クーロン効率がほぼ 100% であること
- ・ 優れたサイクル特性、高速充放電性能
- ・ 電極電位が低いこと (0.07V~0.23V vs. Li/Li^+)
- ・ 安価であり、人体への影響も問題ないこと

が挙げられる。

黒鉛材料の理論容量 ($372mAhg^{-1}$, $840Ahl^{-1}$) がリチウム金属の理論容量 ($3861mAhg^{-1}$, $2066Ahl^{-1}$) に比べ小さいにもかかわらず多用されているのはこれらの特長によるものである。黒鉛へのリチウムの挿入は 1975 年に Guerard らによって報告された [8]。これは黒鉛とリチウム粉末を混ぜたものをペレット状に圧縮することによって実現できる。その反応は



であり、 LiC_6 となると金色となる。リチウムを挿入した際にリチウムが n 枚の黒鉛をはさんで規則的に挿入したステージ構造をとり、化学種は c 軸方向に対して n 層ごとに規則正しく挿入される。 LiC_6 となると、黒鉛の積層秩序は、黒鉛結晶が AB 層もしくは ABC 層であるのと異なり、六角網目が完全に重なる AA 積層秩序となる。これによりリチウムは上下の黒鉛六角網目の中央に配置される。黒鉛にリチウムが最大に挿入された状態は LiC_6 であるが、超高压化では LiC_3 構造や全ての六角網目にリチウムが配置した LiC_2 構造が現れ、これらは体積あたりでは金属リチウムよりも Li 量が多いが常圧下では不安定であるため、通常のリチウム挿入ではこの構造にはならない。通常、リチウムが挿入されるとその挿入状態によって、 LiC_6 、 LiC_{12} 、 LiC_{18} 、 LiC_{27} 、 LiC_{36} 、 LiC_{72} となり、積層秩序も LiC_6 、 LiC_{12} は AA 積層、 LiC_{18} はリチウムが挿入されていない層間で AB 積層と変化する。

また黒鉛の種類を Fig.1-6-3 に示す。

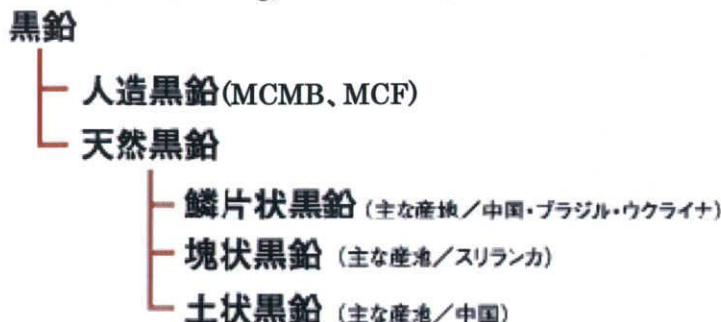


Fig.1-6-3 黒鉛の分類



Fig.1-6-4 人造黒鉛の構造(MCMB,MCF)

人造黒鉛

工業的に製造される黒鉛(：人造黒鉛)はソフトカーボンを不活性雰囲気下で焼成することにより得られ、焼成後の形は原料に依存するため好みの形に成型することができる。代表的なものに Meso Carbon Micro Beads (MCMB) や Meso Carbon Fiber (MCF) があり(Fig.1-6-4)、これらは結晶端面が外側を配向しているため、Li 挿入速度が速いため、大電流充放電など天然黒鉛より優れた性質を有するが、プロピレンカーボネート(PC)を電解液に使用するとグラフェン層が破壊されてしまう欠点がある。

また、焼成温度を変えると結晶性が変化し、電気化学性能が異なる。2000℃付近で容量の極小値を示し、これより焼成温度が低くても高くても増加する。しかしながら1000℃で焼成したものと、2800℃以上で焼成したものは容量はほぼ同じであるがその挙動は異なる。1000℃の焼成品では充放電曲線が 0～1.2V の電位領域で J 字型の挙動を示し、 $\text{Li}_{0.7}\text{C}_6$ 程度の容量(260mAhg^{-1})しか持たない。しかし、焼成温度を上げ、黒鉛化を進めることにより、0.25V 以上の領域の容量は減少するものの、黒鉛の電極電位である 0～0.3V の領域の容量が増加する。これによって充放電曲線は L 字型の挙動を示すようになり、 LiC_6 容量に近づく。この挙動の違いはリチウム挿入サイトの存在比率によるものであると考えられている。

天然黒鉛

鱗片状や塊状、土状など様々な形がある。土状は結晶性が少し低い、他は高い結晶性を示し、理論値に近い容量を有し、初期不可逆容量も小さく安価で高導電性、電位も低く優れた材料であるが、大電流充放電が困難であり、人造黒鉛同様、プロピレンカーボネート(PC)を電解液に使用できないという問題点を持つ素材である。

炭素材料には 1 サイクル目の充放電において電解液と負極材料との間に不可逆反応によって生じる SEI 膜 (Solid Electrolyte Interface) が不活性皮膜として堆積し、充放電が可能となるが、これによって初期不可逆容量 Initial Charge Irreversible Capacity (ICIC)が生じるため、これを最小限に抑えることが電池の性能を引き出すことにつながる。この研究として炭素材料の表面処理や電解質への VC 添加[9]などが行われている。

2 章 実験

2-1 ポリマー電解質の作製

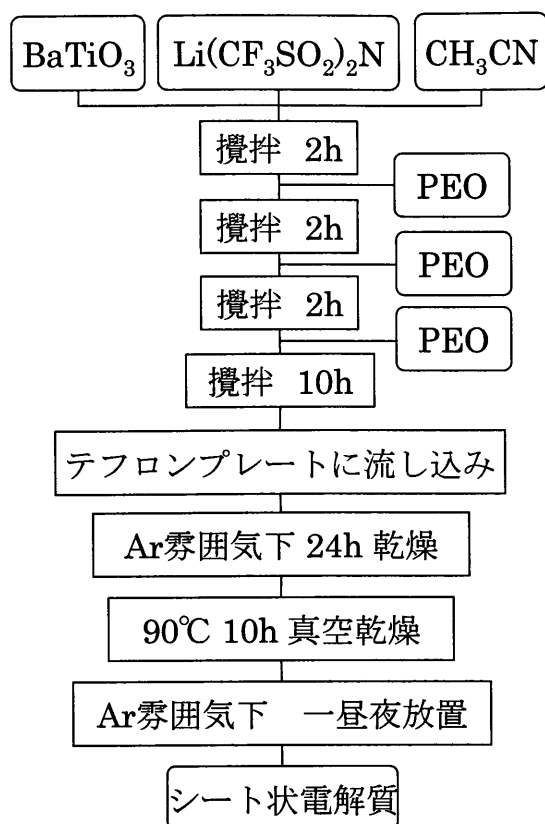


Fig.2-1 PEO-Li(CF₃SO₂)₂N 電解質の作製

ポリマー電解質作製のフローチャートを Fig.2-1 に示す。

アルゴン雰囲気下、0.331g チタン酸バリウム (BaTiO₃)、0.786g ビストリフルオロメタンスルホイミドリチウム塩(Fulka 製 LiN(CF₃SO₂)₂ditrisu lfoimidelithiumsolt Mr287.08、≧ 99 % 略称 LITFSI)をサンプル瓶の中に入れ、アセトニトリル(ナカライテスク(株)製 CH₃CN Mr=41.05、99.5%)を適量加え、二時間かくはんした(約 500rpm)。次にポリマーの溶解を円滑にするため PEO(Ardrich Chemical Company 製 poly ethylene oxide -(CH₂CH₂O)_n、MW=6×10⁵)を 0.1g 加えて 2 時間、1.0g を加えて 2 時間 1.2g を加えて一昼夜攪拌と三回に分けて加えた。その後テフロンシート状に電解質溶液を流し込み、グローブボックス中で乾燥させた後、グローブボックスの外に出し、90 度のオーブンに 10 時間入れ、真空乾燥を行った。真空乾燥後再び、グローブボックス内に入れ 1 日間放置した。その後できた PEO フィルム(膜厚 100~150 μm)を直径 15mm のポンチでかたどり、円形に切り、電解質とした。

2-2 MCMB への表面処理

2-2-1 高速遊星ボールミル(HEMM)処理

MCMB(大阪ガスケミカル(株) MCMB25-28(粒径 20~30 μm))の非晶質化を目的とし、高速遊星ボールミル機(独国 フリッチュ社製 P-7)による高速遊星ボールミル(HEMM)による表面処理を行った。そのフローチャートを Fig.2-2-1 に示す。アルゴン雰囲気下、黒鉛材料(大阪ガス製、粒径 20~30 μm) 1.5 g とアルミナボール 18 個をボールミル容器に入れ、回転速度 700rpm/min、1 時間混合、10 分間休止、逆回転 1 時間混合を 14 回繰り返した。ボールミル終了後、グローブボックス内にてふたを開け、デシケータに移した後、120℃で 6 時間真空乾燥し処理後の MCMB を得た。

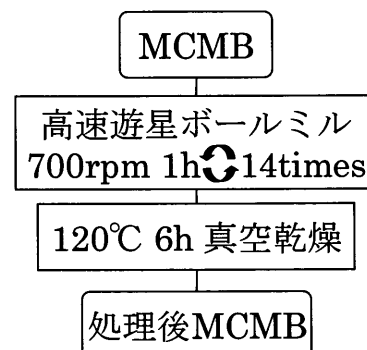


Fig.2-2-1
高速遊星ボールミル処理(乾式)

2-2-2 ドデカン-HEMM 処理

MCMB の全体の構造を維持しつつ、HEMM による表面のみの非晶質化を目的とし、ドデカン(和光製 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ 、 $\text{Mr}=170.33$ 、99%)を加えた湿式ボールミルに処理を行った。そのフローチャートを Fig.2-2-2 に示す。アルゴン雰囲気下 MCMB1.5 g とドデカン 0.3ml 程度を加え HEMM を行った。HEMM 条件は 2-2-1 のボールミル処理と同様に行った。ボールミル終了後も 2-2-1 と同様に真空乾燥させた。

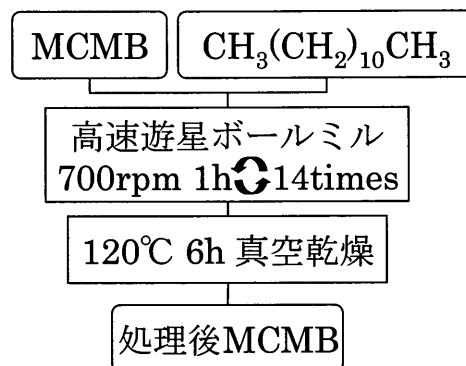


Fig.2-2-2 ドデカンによる
湿式高速遊星ボールミル処理

2-2-3 リチウム-ドデカン HEMM 処理

PEO と MCMB の表面反応を防ぐ目的でリチウム-ドデカン ボールミル処理を行った。そのフローチャートを Fig.2-2-3 に示す。
アルゴン雰囲気下、MCMB1.2 g と金属リチウム 0.029g($\text{C}:\text{Li}=24:1$)をボールミルの容器に入れ、ボール 18 個、ドデカン 0.3ml 程度加え、密閉し、HEMM を行った。HEMM 条件,真空乾燥条件は 2-2-1 と同様であった。

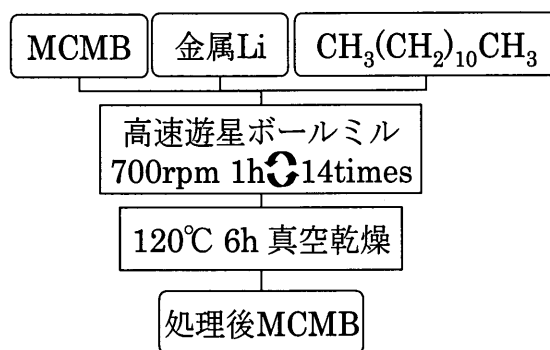


Fig.2-2-3 リチウム-ドデカン
湿式高速遊星ボールミル処理

2-2-4 LITFSI 処理

MCMB 表面のイオン導電性を向上させる目的で、LITFSI 処理を行った。そのフローチャートを Fig.2-2-4 に示す。アルゴン雰囲気下、MCMB1.0g、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 0.9965g(モル比 $\text{C}:\text{Li}=24:1$)、0.083g(重量比 $\text{C}:\text{Li}=24:1$) をそれぞれ加え THF(ナカライテスク(株)製 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ $\text{Mr}=72.11$ 、99.5%)を溶媒とし、湿式ボールミルを行った。HEMM 条件は 2-2-1 と同様に行った。ボールミル終了後、乾燥方法は 2-2-1 と同様にを行い、乾燥温度は 90°C とした。

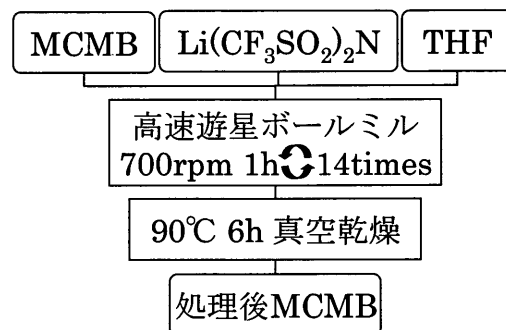


Fig.2-2-4
LITFSI-THF 高速遊星ボールミル処理

2-2-5 硝酸銀処理

MCMB 表面の電子伝導性を向上させる目的で硝酸銀処理を行った。そのフローチャートを Fig.2-2-5 に示す。空气中、50ml ビーカーに MCMB0.92g、硝酸銀(ナカライテスク(株)製 AgNO_3 Mr=169.87、99.8%)0.1260g、 H_2O を適量加え、スターラーで攪拌し溶解させた後、185℃で 2 時間乾燥させた後、ペレット成型し、窒素雰囲気下 600℃、3 時間焼成した。焼成後空气中で粉砕し、処理後の MCMB を得た。

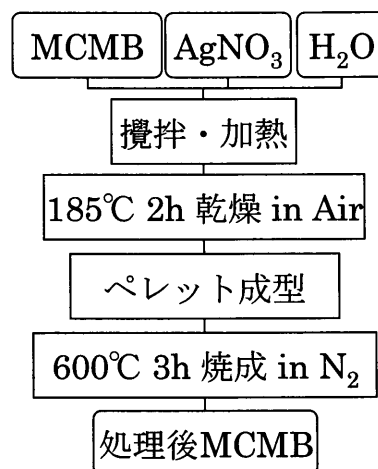


Fig.2-2-5 硝酸銀を用いた銀による MCMB 表面処理

2-2-6 スクロース処理

KRの粒子表面を非晶質炭素で覆う目的でスクロース処理を行った。そのフローチャートを Fig.2-2-6 に示す。空气中 50ml ビーカーに MCMB0.8g、スクロース 0.2g、 H_2O を適量加え、スターラーで攪拌し溶解させた後、185℃で 2 時間乾燥させた後、ペレット成型し、アルゴン雰囲気下において、1000℃、2 時間焼成した。焼成後空气中で粉砕し、処理後の KR を得た。

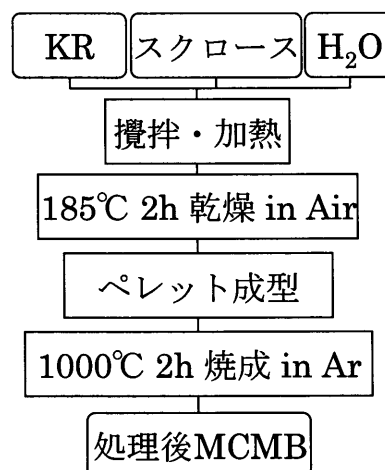


Fig.2-2-6 スクロースによる非晶質炭素処理

2-2-7 PVC 処理

スクロース処理と同様の目的で PVC 処理を行った。そのフローチャートを Fig.2-2-7 に示す。空气中、ドラフト内にて乳鉢に MCMB1.75g、PVC0.75g(重量比 7:3)、THF を適量加えて混合する。ある程度 THF が揮発した後、そのまま 60℃ 1 時間、空气中にて乾燥させた。その後ペレット成型し、アルゴン雰囲気下、700℃ 6 時間焼成した。その後空气中にて粉砕し、処理後 MCMB を得た。

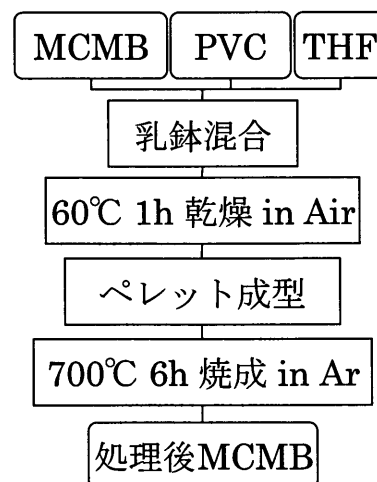


Fig.2-2-7 PVCによる非晶質炭素処理

2-3 電極作製法

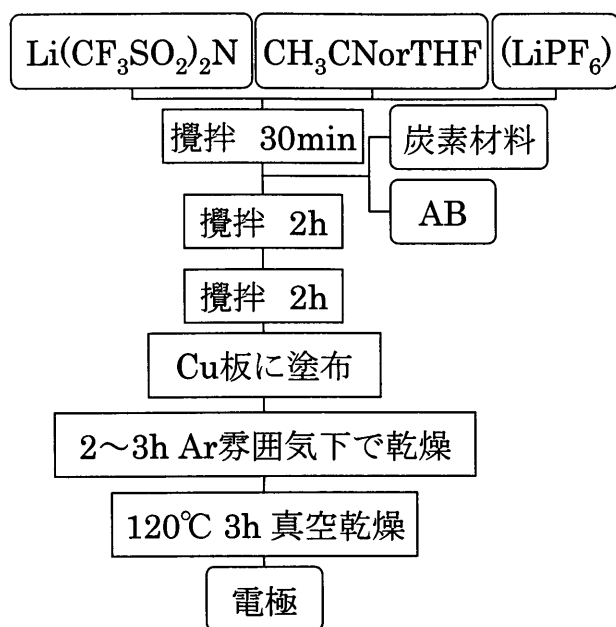
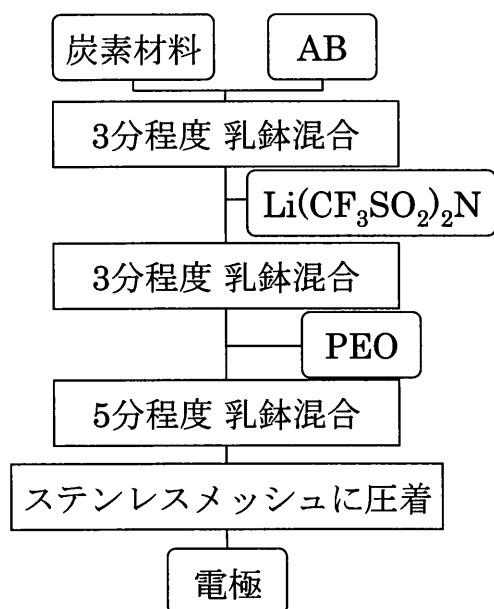


Fig2-3-a 塗布法による電極作製方法

2-3-a 塗布法

塗布電極作製のフローチャートをFig.2-3-aに示す。

ガラス瓶にビストリフルオロメタンスルホイミドリチウム塩 10wt%にアセトトリルを加え攪拌する。次に黒鉛材料 52wt%、アセチレンブラック 10wt%を乳鉢で 2~3 分間混合した。これをガラス瓶に加え、1 時間攪拌し、ポリエチレンオキシド 28wt% 加えさらに 3 時間攪拌した後、Cu 箔(20 μm)に塗布し、2~3 時間アルゴン雰囲気下で乾燥させた後、デシケーター中に移し 120°Cで 2 時間真空乾燥し電極とした。



2-3-b 圧着法

圧着電極作製のフローチャートをFig.2-3-bに示す。

アルゴン雰囲気下、乳鉢に黒鉛材料 52wt%、アセチレンブラック 10wt%を入れ、2~3 分間混合した後、ビストリフルオロメタンスルホイミドリチウム塩 10wt%加え 3 分間混合した後、さらにポリエチレンオキシド 28wt%を加え、5 分間混合した後、ステンレスメッシュ(ニラコ製 300mesh 厚さ 40 μm)に圧着して電極とした。

Fig2-3-b 圧着法による電極作製方法

2-4 電池の組み立て

Fig.2-4 に電池の構成図を示す。アルゴン雰囲気下コイン型リチウム電池(CR2025)を用いて図のようにセルを作製した。

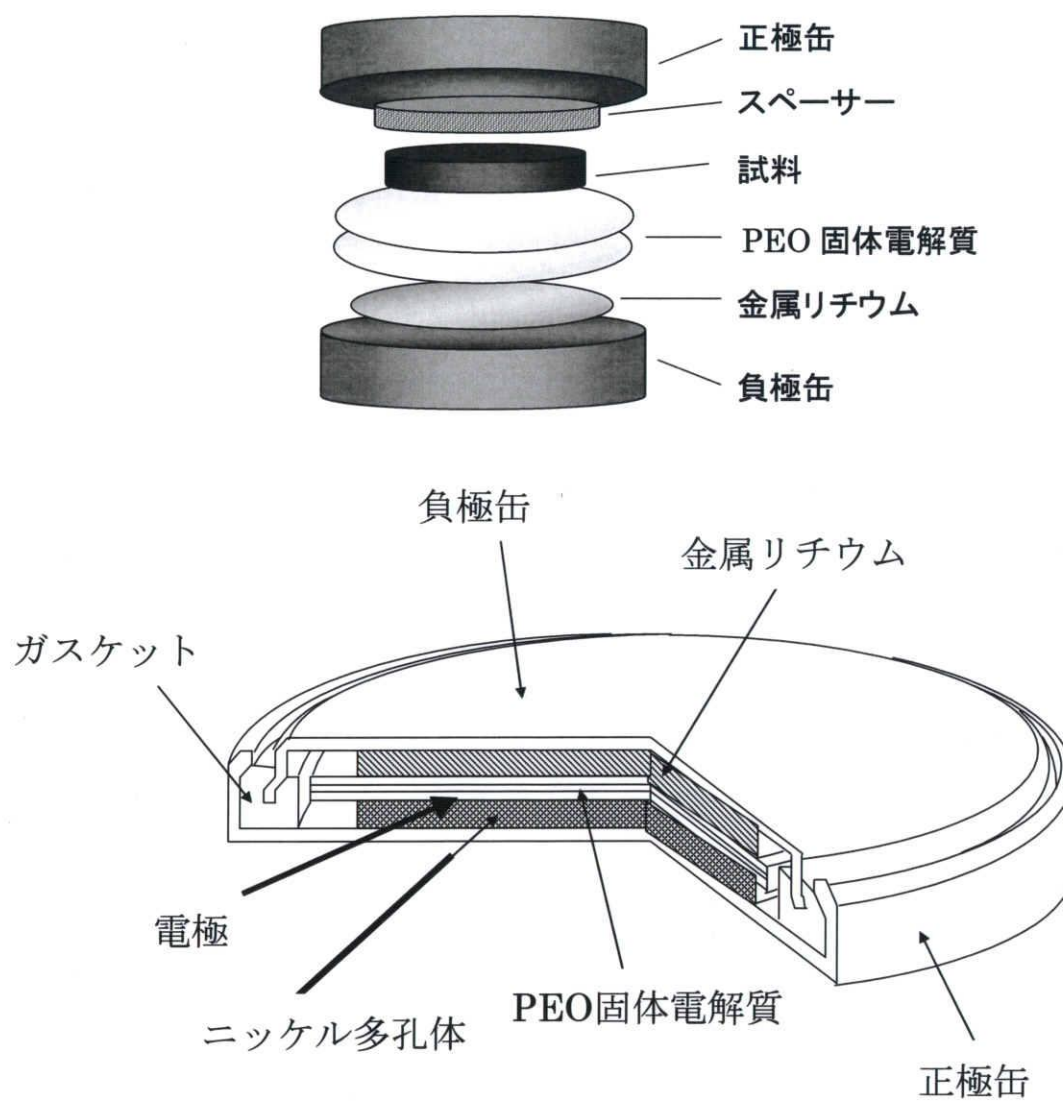


Fig.2-4 電池の構成図

各種測定

2-5 X線回折測定

X線回折法は、物質を構成している原子の種類とその配列の状態を解明する手段として非常に有用な方法であり、単結晶の試料を用いる単結晶法と、粉末試料を用いる粉末法がある。単結晶法では良い結晶が用意できれば、信頼性の高い結果が得られるが、一般的に良い単結晶を得ることは困難であり、実用的な粉末法が広く用いられている。

X線回折装置の構成は大きく分類して次のような4つの部分からなる。

1) X線発生装置 (X-ray generator) :

X線管球、高圧電源および制御回路からなる。

2) ゴニオメーター (測定器、goniometer) :

回折角 2θ を測定する装置で、歯車系および駆動部分からなる。

3) 計数記録回路 (electronic circuit panel) :

計数管、計数回路、記録計などからなる。

4) 制御・演算回路 (control / data processing unit) :

測定装置の制御と、測定データの演算を行うコンピューターからなる。

基本構造の図を Fig.2-5 に示す。X線源から放出されたX線は、平行スリットと散乱スリットを通して、垂直散乱と平行散乱を制御されて試料にあたる。そして、試料からの回折X線は受光側スリットである受光スリットRS、平行スリット、散乱スリットを通り計数管に到達する。

本研究で合成された試料の同定は、理学電気株式会社製の「ロータレックスRU-200B」回転対陰極形強力X線装置(最大出力 12kW、60kV-200mA)を使用した。X線元には、湾曲結晶(グラファイト(0002)224R)モノクロメーターにより単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。測定にはガラス製の試料ホルダーを用い、管電圧 40kV、管電流 150mA で作動させて測定を行った。

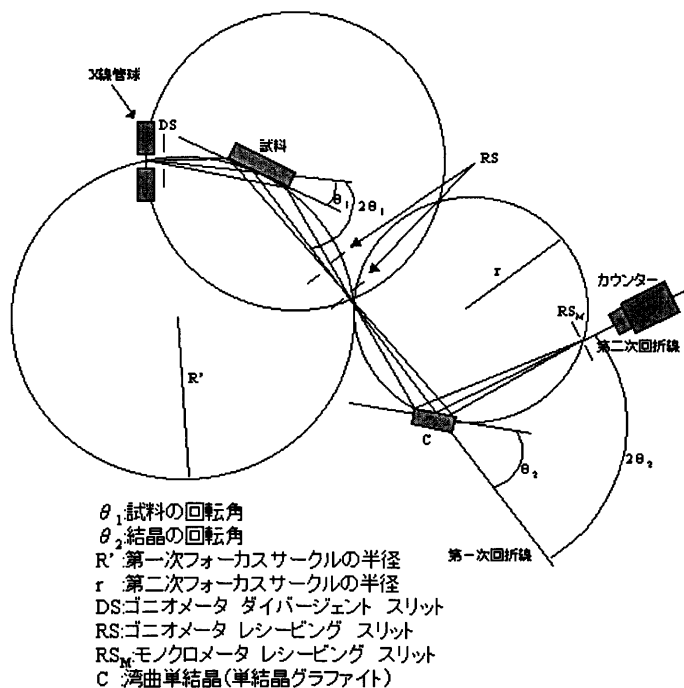


Fig.2-5 X線回折測定の基本構造

2-6 走査電子顕微鏡解析 (SEM)

走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) とは、試料の表面形態に関する情報を得るための装置であり、電子銃から放出される電子線を細かく絞り、偏向コイルを用いて試料表面上の微小領域に当て、走査する。SEM の基本構造を Fig.2-6 に示す。電子線が当たると 2 次電子などが放出されるので、それを検出器で検出する。この信号を TV モニターに表示する。試料は専用の台に両面テープで固定する。導電性のない試料をそのまま観察すると、試料表面上に電化が蓄積され、異常なコントラストを示す現象(チャージアップ)を起こすため、導電性を持たせるために、イオンスパッタリング装置で 3~5 分間ほど金蒸着し、試料表面を金でコーティングする。金は蒸着しやすく、2 次電子の放電効率がよく、像がきれいに見える。本研究では観察前にサンヨー電子(株)製 SC-701 型 QUICK COATER で金蒸着を行い、(株)日立製作所製走査型電子顕微鏡 S-2300(SEM:Scanning Electron Microscope:8)を用いて観察を行った。

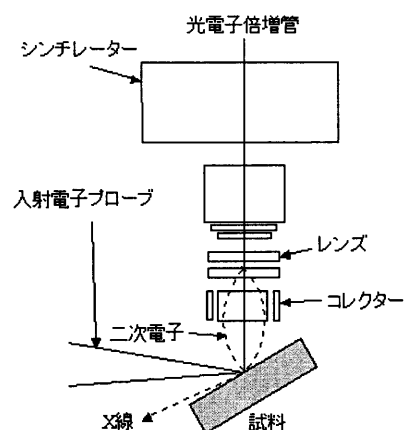


Fig.2-6 電子顕微鏡の原理図

2-7 充放電測定

電池の特性を調べるためコインセルを用い、定電流充放電測定を行った。これは一定値の電流を流して、そのときの電池の電圧を記録していく方法である。電池の内部などの他因子において酸化還元反応の電位は変化するので反応の起こるその材料が持つ正確な電位の決定は難しいが、電池としての性能を見る際にこの測定は最も一般的である。本研究ではナガノ BTS2004W(株式会社 ナガノ)を用いて測定を行った。

測定条件は、60℃にて1時間ほど予熱した後、測定温度 60℃、カットオフ電圧 10~2000mV、レスト 10min とした。

2-8 サイクリックボルタモグラム(CV)測定

作用電極の電位を時間とともに一定速度でゆっくり変化させれば、そのとき得られる電流－時間曲線はそのまま電流－電位曲線に対応する。このようにして電流－電位曲線を測定する方法は、一般には、ボルタンメトリー (voltammetry) とよばれる。時間に比例して電位を変化させ、そのときに流れる電流を電位－電流曲線として記録する方法を電位走査法 (potential sweep method) というが、繰り返して電位走査する場合はサイクリックボルタンメトリーと呼ばれる。これは、反応の起こる電位、反応の速さ、反応生成物の反応性など、電極表面で起こっている反応を定性的に把握することもできる最も手っ取り早い方法の一つであり、電気化学分野のみならず無機化学、分析化学、生化学、高分子化学など様々な分野でよく利用される。

物質によって反応する電位が異なるので電位は反応物の定性に利用できるし、電流は濃度に依存するのでその定量に利用できる。このように、ボルタンメトリーによって比較的簡単に物質の定性分析や定量分析を行うことが出来る。また、これは金属での電気化学反応の解析のために開発された経緯があり、今回のようなバルク系電極において、電極全体の反応解析は困難であるが、表面反応を見る場合、活物質内部での反応の影響が反映されにくいため、大変有用であるといえる。

本研究では定電流充放電と同様に、通常のコインセルを作製し、測定前に 60℃で1時間保温した後、スキャンスピード 0.3mV/sec、60℃で測定した。使用機器は東陽テクニカ Solar Toron1286、1260 を使用し測定を行った。

2-9 ラマン測定

黒鉛材料の表面での結晶性を調べるためにラマン測定を行った。通常炭素材料は 1585cm^{-1} 付近に結晶性のピークが見られ、 1355cm^{-1} 付近に非晶質性のピークが観測されることが一般的に知られている。

よって

$$R = \frac{\text{アモルファスのピーク}}{\text{結晶のピーク}}$$

によって結晶性を比較できる。

ラマンスペクトル (Raman Spectrum) とは固有振動数 ν_i の分子に振動数 ν_i の強い単色光を当てて入射光に対し直角方向から観察すると、入射光の大部分は振動数の変化無しに散乱するが、一部は振動数 $\nu_i \pm \nu_0$ の光となって散乱することが認められる。

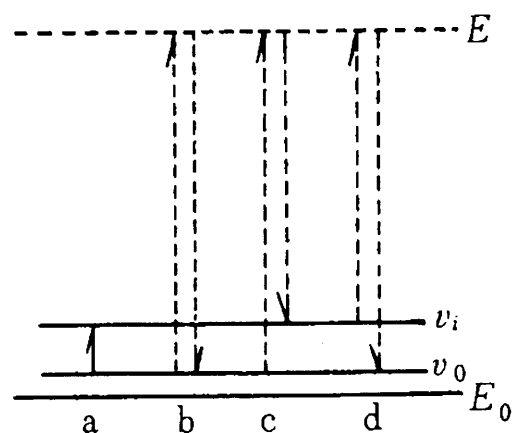


Fig.2-9 ラマン効果

この後者の現象をラマン効果といい、この測定値のことを言う。また前者は Rayleigh 散乱 (Rayleigh scattering) と呼ばれている。

ラマン効果を図で示したものを Fig.2-9 に示す。すなわち ν_i 、 ν_0 を電子の基底状態 E_0 における分子の二つの振動準位、 E を高エネルギーの励起準位とすれば a の遷移は赤外吸収であり、b は Rayleigh 散乱であるが、c,d の遷移はラマン効果となる。この際 c によるもの、すなわち $\nu_0 - \nu_i$ なるスペクトル線を Stokes 線 (Stokes line)、d によるもの、すなわち $\nu_0 + \nu_i$ なるスペクトル線を anti-Stokes 線 (anti-Stokes line) という。ボルツマンの分布則により、低いエネルギー状態 ν_0 にある分子の数は高いエネルギー状態 ν_i にある分子の数より多いから当然前者の遷移は後者よりも多く、常温付近では大部分の分子が最低振動状態にあるので、通常 Stokes 線の方が強度が大きく、ラマン効果の測定は入射光から低振動数の領域にかけて行われる。このようにラマン効果は、入射光との振動数の差が入射光の振動数と無関係な散乱光を測定するため、光源として任意の波長のものを選ぶことができる。さらに赤外法では 200 cm^{-1} 以下の低波数域のスペクトル測定には別の特殊装置を用意しなければならないが、ラマン法では原理的に同一装置でほぼ 0 cm^{-1} まで測定できることも利点の一つである。ラマンスペクトルは赤外吸収スペクトル同様、物質に固有である。また、赤外吸収スペクトルで全ての基準振動による吸収が現れなかったように、ラマン効果においても振動によって分極率が変化する場合にのみスペクトルが現れる。これがラマン効果のときの選択律である。

以上のように赤外吸収スペクトルもラマンスペクトルもともに分子の振動回転に基づくものであるから、簡単な問題にはどちらを使用しても解決できるし、また複雑なものでは互いに選択律が違うので相補的な知見が得られ、両者の併用によって初めて解決できる場合もある。

本研究では分散型レーザーラマン分光分析装置ラマノール T64000M1(仏国ジョバンイボン社製)を使用し、測定範囲は $1200\text{ cm}^{-1} \sim 1800\text{ cm}^{-1}$ とした。

3 章 結果と考察

3-1-1 MCMB の電気化学特性について

様々な黒鉛材料の中から、本研究では安定した表面を得るため、粒子表面の結晶性が同じ配向である MCMB を用いた。その XRD 測定結果を Fig.3-1-1 に、SEM 結果を Fig.3-1-2 に示す。Fig.3-1-1 より典型的な黒鉛のピークが得られた。

また SEM より MCMB は多少の歪みはあるものの球状であり、粒径は $20\mu\text{m}$ 程度であった。また表面には凹凸が見られ、小さな粒が付着しているものが見受けられるがこれは摩擦によって剥がれたり欠けたりしたものであると考えられる。

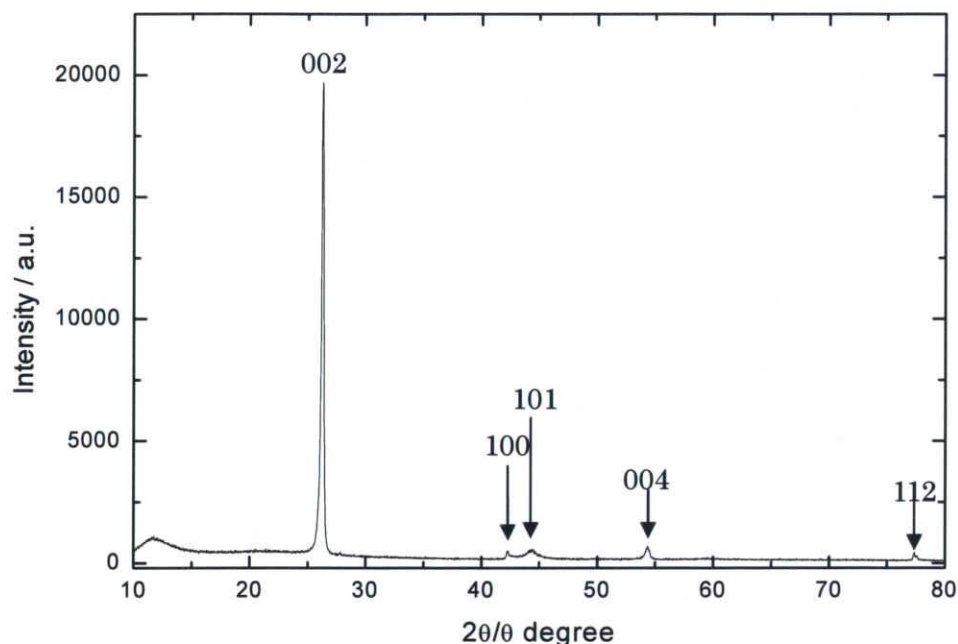


Fig. 3-1-1 MCMB の XRD 測定結果

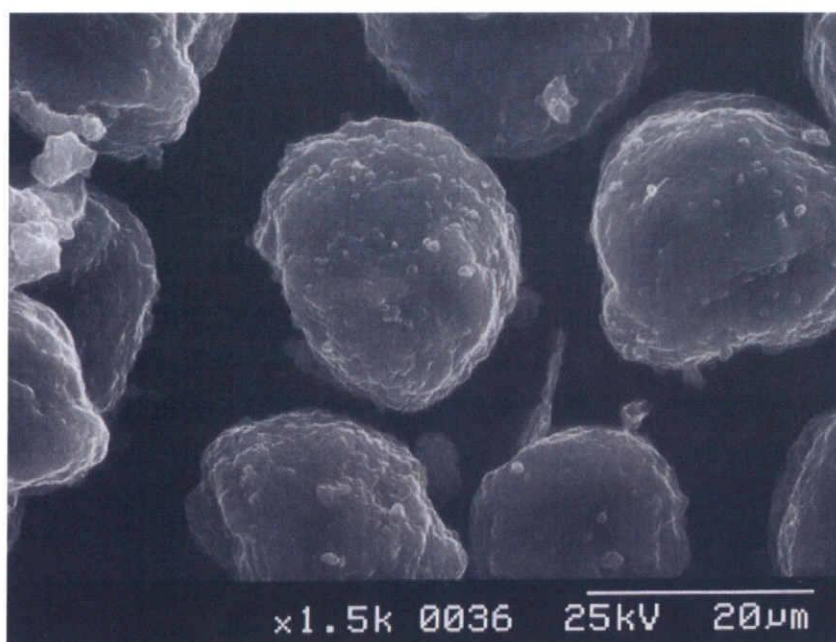


Fig. 3-1-2 MCMB の SEM 測定結果

3-1-2 液体電解質における未処理 MCMB の挙動

液体電解質(EC-DEC)におけるMCMBの挙動を Fig.3-1-3(充放電挙動)、Fig.3-1-4(サイクル特性)にそれぞれ示す。1 サイクル目の放電容量 370mAhg^{-1} 、充電容量 336mAhg^{-1} 、2 サイクル目以降は安定して 330mAhg^{-1} 程度の容量を示した。2 サイクル目以降における充放電効率がほぼ 100%であるのに対し、1 サイクル目における充放電効率は 90.7% となった。一般に、SEI 膜に消費されたリチウムはその後の充放電に参加することなく不活性化するため、初回充放電効率はこれに起因すると考えられる。また容量劣化は 30 サイクル後でも 97%(30 サイクル目の容量 / 2 サイクル目の容量)であり、優れたサイクル性を有していることがわかった。黒鉛材料における Li 挿入は 0.3V 以下であるので、1 サイクル目の放電過程における 0.8V での電解質の分解を含めた 0.3V 以上の約 40mAhg^{-1} の容量は SEI 膜の形成に消費されていると考えられる。

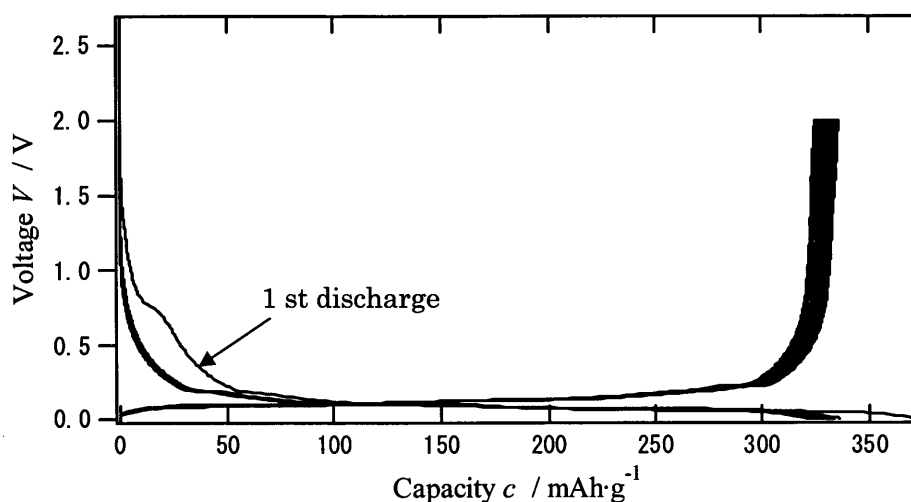


Fig. 3-1-3 未処理 MCMB の液体電解質(EC-DEC)における充放電挙動

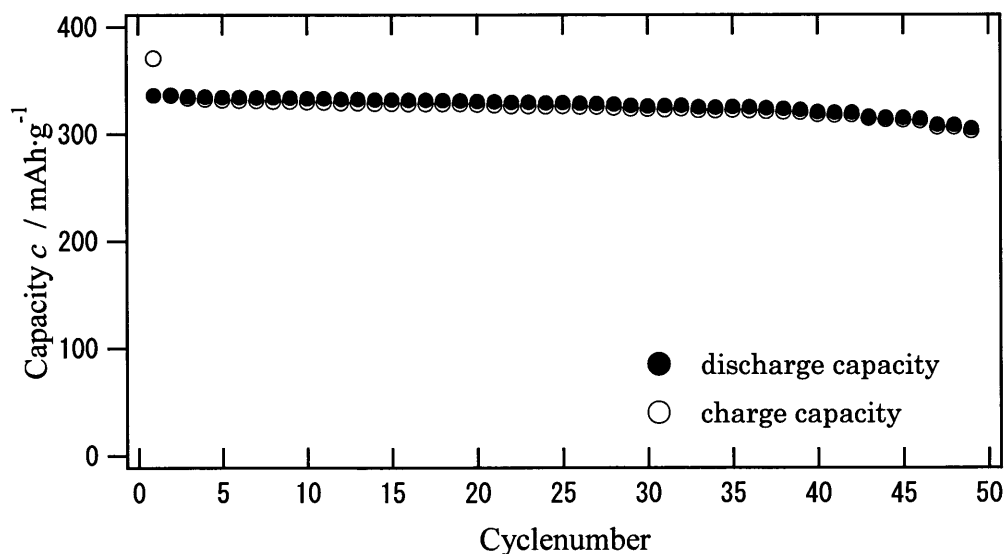


Fig.3-1-4 未処理 MCMB の液体電解質(EC-DEC)におけるサイクル特性

3-2 PEO 固体電解質における未処理 MCMB の性質

次に PEO 固体電解質における未処理 MCMB の充放電測定結果、サイクル特性結果を Fig.3-2-1、Fig.3-2-2 にそれぞれ示す。1 サイクル目における放電容量は全体としては 324mAhg^{-1} であり、先ほどの液系電解質の放電容量 370mAhg^{-1} と 14% ほど劣っており、これは界面抵抗、PEO のイオン導電率、接触の低下が原因と考えられる。また 2 サイクル目以降の容量は 130mAhg^{-1} 程度であり、初回充放電効率 は 37.6% と非常に劣っている。また 30 サイクル後の容量維持率(30 サイクル目の容量 / 2 サイクル目の容量)は 96.4%、2 サイクル目以降の充放電効率はほぼ 100% となり、サイクル性は良好であった。容量と初回充放電効率の低さは 1 サイクル目の放電における各電位での容量の違いによるものであると考えられる。液系電解質では 0.8V 付近に若干の容量を示し、黒鉛材料への Li 挿入電位である 0.3V までに約 40mAhg^{-1} 程度の容量であるのに対し、PEO 固体電解質では 2.1V、1.3V、0.7V 付近に容量を示し、0.3V に到達するまでに 120mAhg^{-1} の容量を示している。この容量は 2 サイクル目以降には見られないことから、おそらく電極-電解質界面で生成される SEI 膜に消費されていると考えられる。このことが 2 サイクル目以降の容量差に表れると考えられる。従って実際黒鉛中に Li がインターカレートされている容量は液系電解質で 330mAhg^{-1} 程度、PEO 系では 200mAhg^{-1} であるといえる。そして液系電解質では MCMB 中に挿入されたと考えられる容量 330mAhg^{-1} が充電においてほぼ 100% 脱離しているのに対し、PEO 固体電解質では Li 挿入容量 200mAhg^{-1} に対し、脱離容量 120mAhg^{-1} となり、SEI 反応の容量を除いた効率は 60% 程度となっている。この原因ははっきりわかってはいないが、おそらく電解質自体の抵抗値の違いか、電解質が固体であるために形成された SEI 膜が厚く、イオンの伝導かまたは電子伝導を妨げていること、電極と電解質の界面の相性の悪さなどに起因すると思われる。

よってこれらの問題を解決することが PEO 固体電解質での電気化学性能の向上につながると思われる。

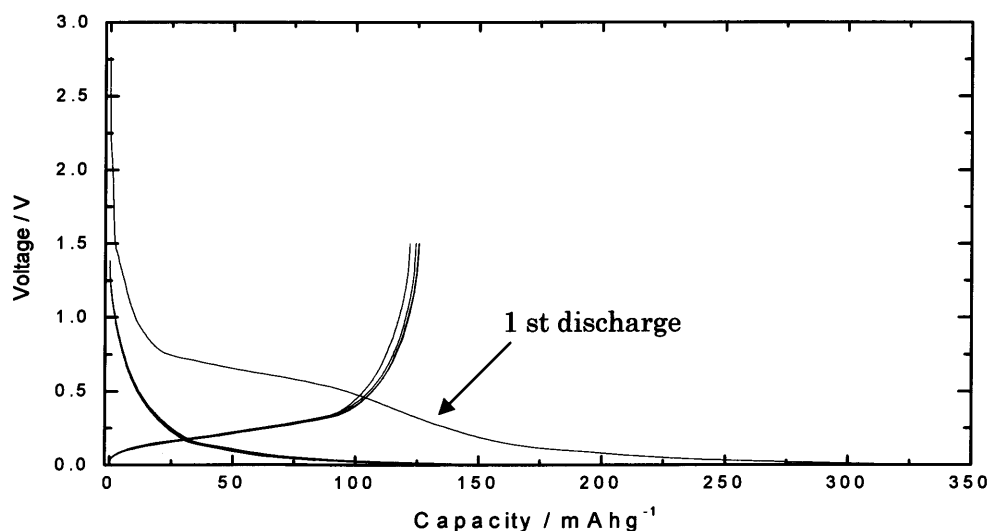


Fig.3-2-1 PEO 固体電解質における未処理 MCMB の充放電測定結果

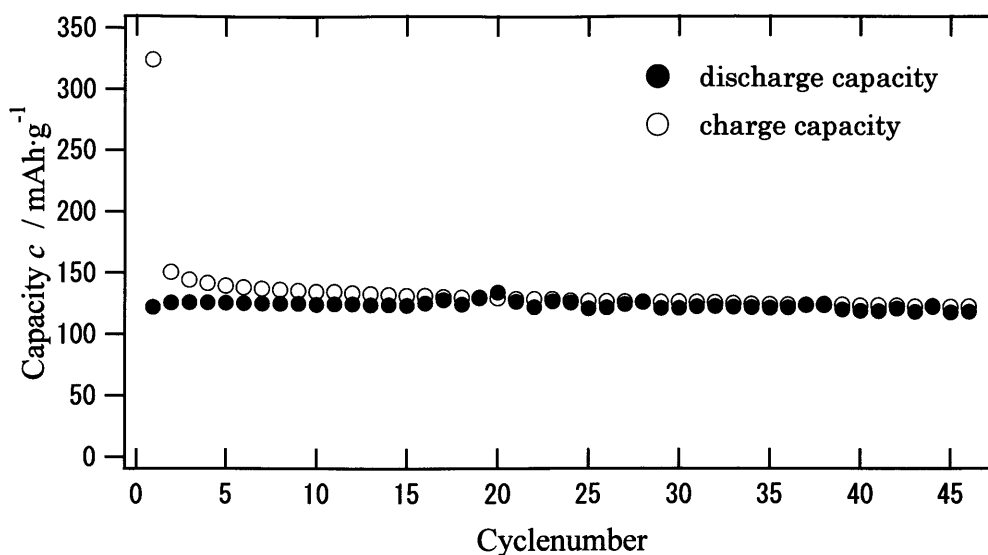


Fig.3-2-2 PEO 固体電解質における未処理 MCMB のサイクル特性結果

さらに詳しく反応を見るために CV 測定を行った。その結果を Fig.3-2-3 に示す。グラフより 1 サイクル目の酸化反応において 2.2V、1.4V、0.9V、0.3V 付近に反応ピークを持つもの、さらに 0V に向かったの反応が見られ、還元反応には 0～0.3V に反応が見られた。2 サイクル目は酸化反応、還元反応において 0～0.3V に反応が見られるのみでそれ以外は確認されなかった。

1 サイクル目の還元反応において、酸化反応で確認された 2.2V、1.4V、0.9V 付近で反応が見られないことから、これらの反応は不可逆反応であると言える。これらの反応は 2 サイクル目以降には酸化・還元反応のどちらにおいても確認されなかったことから SEI 膜形成反応であり、不可逆容量の原因であると考えられる。しかし還元反応の 0.3V の反応に関しては 2 サイクル目以降大きく減少しているものの、若干見られるのでこの反応は SEI 形成反応と黒鉛より高い電位でのリチウム挿入反応、いわゆる非晶質炭素か黒鉛中への間隙（ミクロポア）へのリチウム挿入が考えられる。このリチウム挿入に対する還元反応での脱離ははっきりと確認できないが存在していると考えられる。また一般に酸化・還元反応における 0.3V 以下は黒鉛材料中への Li 挿入・脱離であると言われており、これはグラフからも可逆反応として確認できる。また還元反応時には 0～0.3V 付近の反応においては 0.2V 付近に反応ピークを持つもの、0.3V に反応ピークをもつもの、0.5V 付近にピークを持つものの少なくとも 3 つが重なっており、前者 2 つは黒鉛からのリチウム脱離反応(黒鉛における各リチウム挿入段階の違いによって生じたと考えられる)、後者は非晶質炭素または黒鉛間隙からのリチウム脱離であると考えられる。

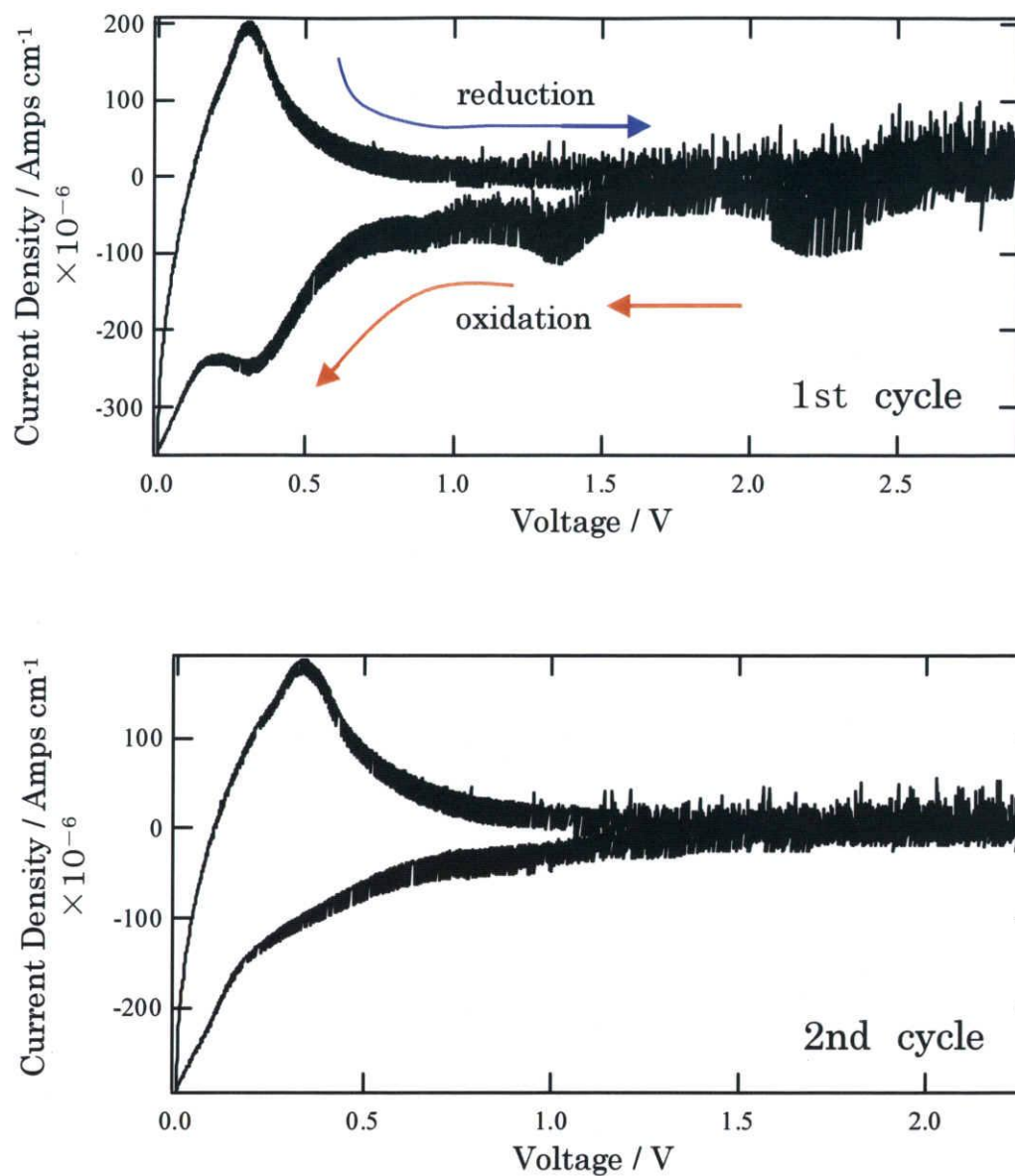


Fig.3-2-3 未処理 MCMB / PEO-LITFSI / Li の CV 測定結果
(上 : 1 サイクル目、下 : 2 サイクル目)

3-3 高速遊星ボールミル(HEMM)による MCMB 表面の非晶質化

a. 乾式 HEMM 処理

液体電解質では黒鉛を表面修飾することで性能を向上させている例が多く見受けられる[10][11][12]。PEO 固体電解質においても同様に表面修飾によっての良好な界面を構築できるのではないかと考え、非晶質炭素によって表面修飾する目的で、MCMB を HEMM にて処理し、黒鉛表面の非晶質化を試みた。その XRD 測定結果 Fig.3-3a-1、SEM 写真を Fig.3-3a-2 にそれぞれ示す。

XRD 測定結果より、明確に黒鉛のピークが確認でき、未処理のものと同位置に存在しているが、43 度付近に新たなピークが確認された。これは黒鉛の菱面体晶のピークである。このことから HEMM によってグラフェン面に歪みのある部分が新たに生成されたこととなる。最も大きな 26° 付近の 002 面ピークの半値幅は、未処理 0.124 に対し 0.129 とわずかに増加していることから結晶性の変化はさほど大きいものではないと考えられる。また SEM より MCMB の球状の構造が保たれているものと崩れているものが混在していることがわかった。崩れているものは MCMB の結晶性も破壊され、非晶質炭素ができていると考えられる。

以上の結果より HEMM によって MCMB は

- ① 球状が保たれて表面のみがアモルファス化したもの
- ② 球状が崩れて表面がアモルファス化したもの
- ③ 全体がアモルファス化したものが存在していると考えられる(Fig.3-3a-3)。

よって XRD と SEM の結果より MCMB の表面のみのアモルファス化が予想される。

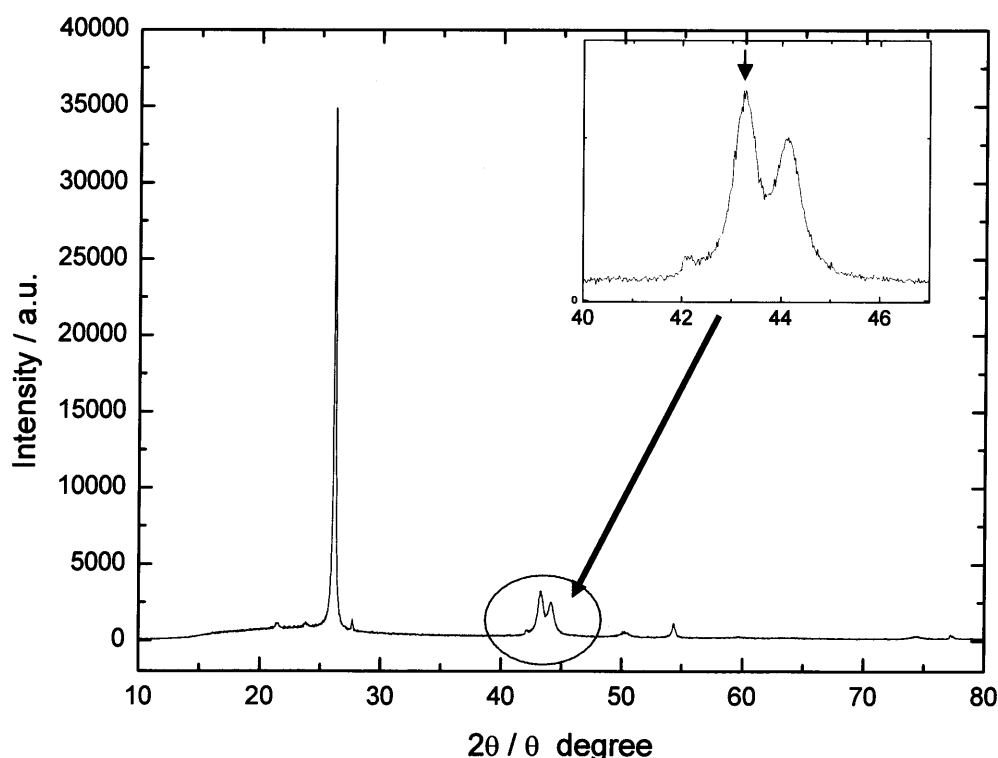


Fig.3-3a-1 乾式 HEMM 処理後 MCMB の XRD 測定結果

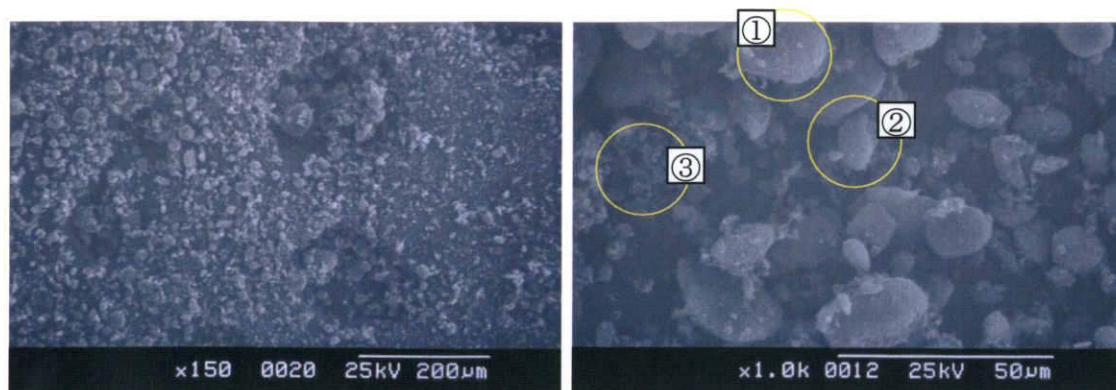
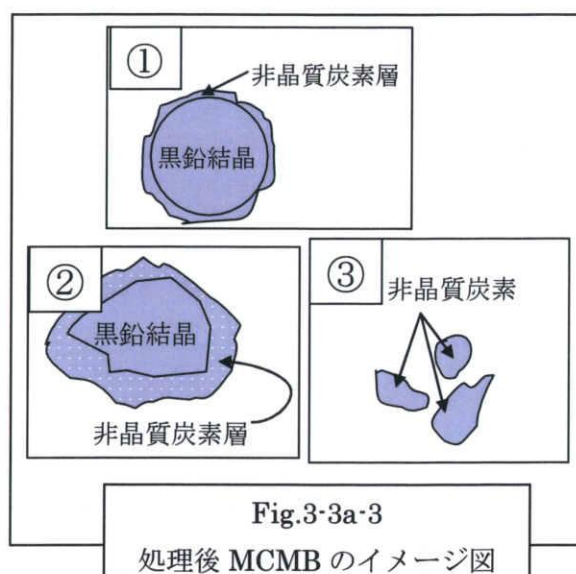


Fig.3-3a-2 乾式 HEMM 処理後 MCMB の SEM 測定結果

次に充放電結果、サイクル特性結果を Fig.3-3a-4、Fig.3-3a-5 にそれぞれ示す。充放電測定結果より 1 サイクル目の放電容量は 424mAhg^{-1} 、充放電効率は 20% となった。しかしながら 0.7V 付近での容量が約 100mAhg^{-1} を有し、黒鉛への Li 挿入電位である 0.3V 以下では 200mAhg^{-1} 程度の容量しか得られていない。1 サイクル目の充電容量 84mAhg^{-1} であるため黒鉛部分への Li 挿入量の半分以下しか脱離しない結果となった。この 0.7V 付近の容量は SEI に消費されたか、または増加した非晶質炭素への Li 挿入が考えられる。また、2 サイクル目以降は 0.3V 以下の黒鉛への容量が非常に少ないが、0.3V 付近から未処理 MCMB よりもなだらかに電圧が上昇していることから非晶質炭素が充放電測定に参加しており、容量は初回と変わらず 80mAhg^{-1} 程度であること、サイクル性が安定していることから非晶質炭素でできた膜は非常に安定していると考えられる。



これらの原因は、SEM 結果より、非晶質化した炭素の存在により表面積が増加しているため、その分生成される SEI 膜も増加し、黒鉛領域(0.3V 以下)での Li 挿入・脱離を妨げている可能性があるということ、非晶質炭素に挿入されたとはいえない Li が 2 サイクル目以降充放電に参加しなくなる部分があるということが考えられる。しかしながら XRD、SEM 結果より表面のみでの非晶質化であることが予想され非晶質炭素が含まれているのはごく少量であり、充電挙動において非晶質炭素の挙動が確認されていることから、これら充放電特性の変化は表面積の増加による SEI 膜増加の影響によるものだと考えられる。

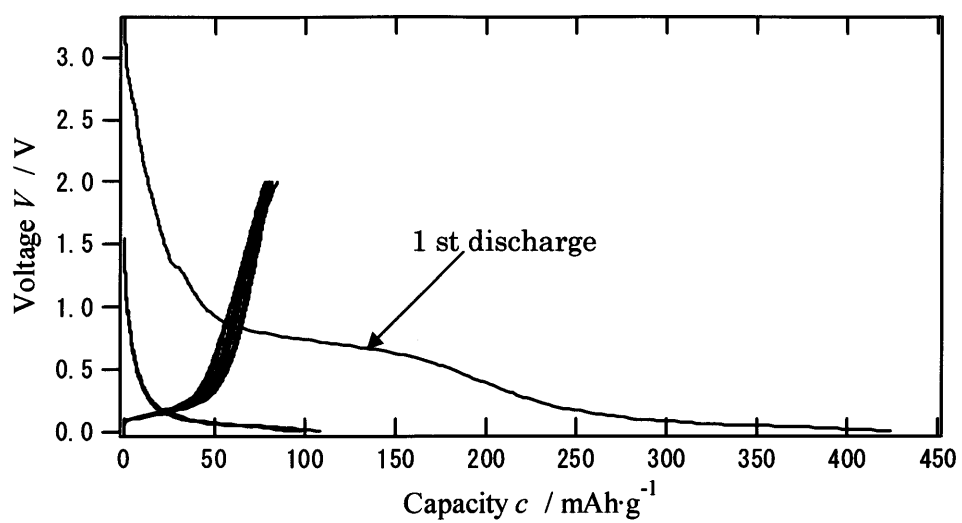


Fig.3-3a-4 乾式 HEMM 処理後 MCMB の充放電測定結果

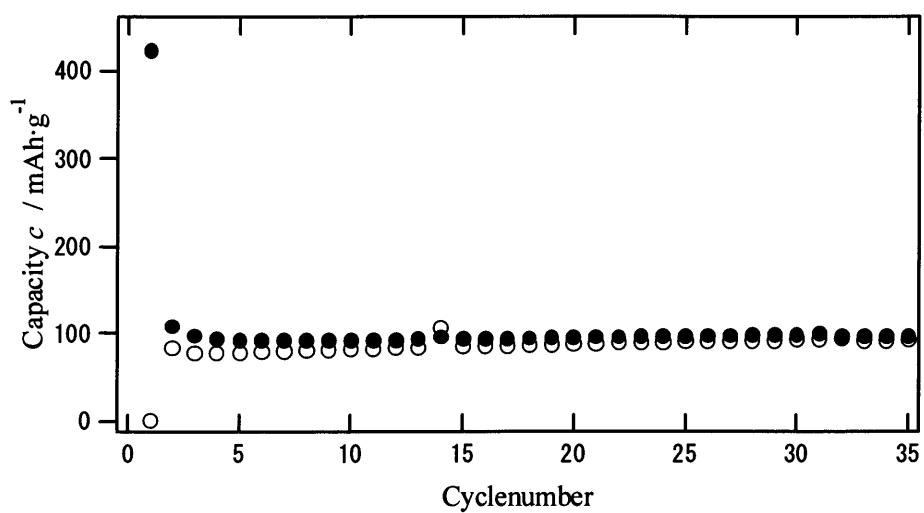


Fig.3-3a-5 乾式 HEMM 処理後 MCMB のサイクル特性結果

さらに反応を詳しく見るために、CV 測定を行った。その結果を Fig.3-3a-6 に示す。グラフより、1 サイクル目は酸化反応において 2.6V、1.3V、0.3V 付近に反応ピークがあり、還元反応において 0.6~1.1V 付近でのなだらかなピーク、1.5V、3V 付近に反応ピークが見られる。2 サイクル目は酸化反応において 0.3V 付近に反応ピーク、0.2V 付近から 0V に向かって Li 挿入ピークが見られ、還元反応では 0.2V 付近までの鋭い Li 脱離ピークと 0.6~1.1V 付近でのなだらかなピークが見られる。2 サイクル目においては 1 サイクル目に見られた酸化反応での 2.6V、1.3V 付近の反応、還元反応での 1.5V 付近の反応は見られないことからこれらは SEI 形成反応であると考えられ、酸化反応での 0.3V 付近は 2 サイクル目には減少していることから SEI 形成反応と非晶質炭素への Li 挿入が考えられる。

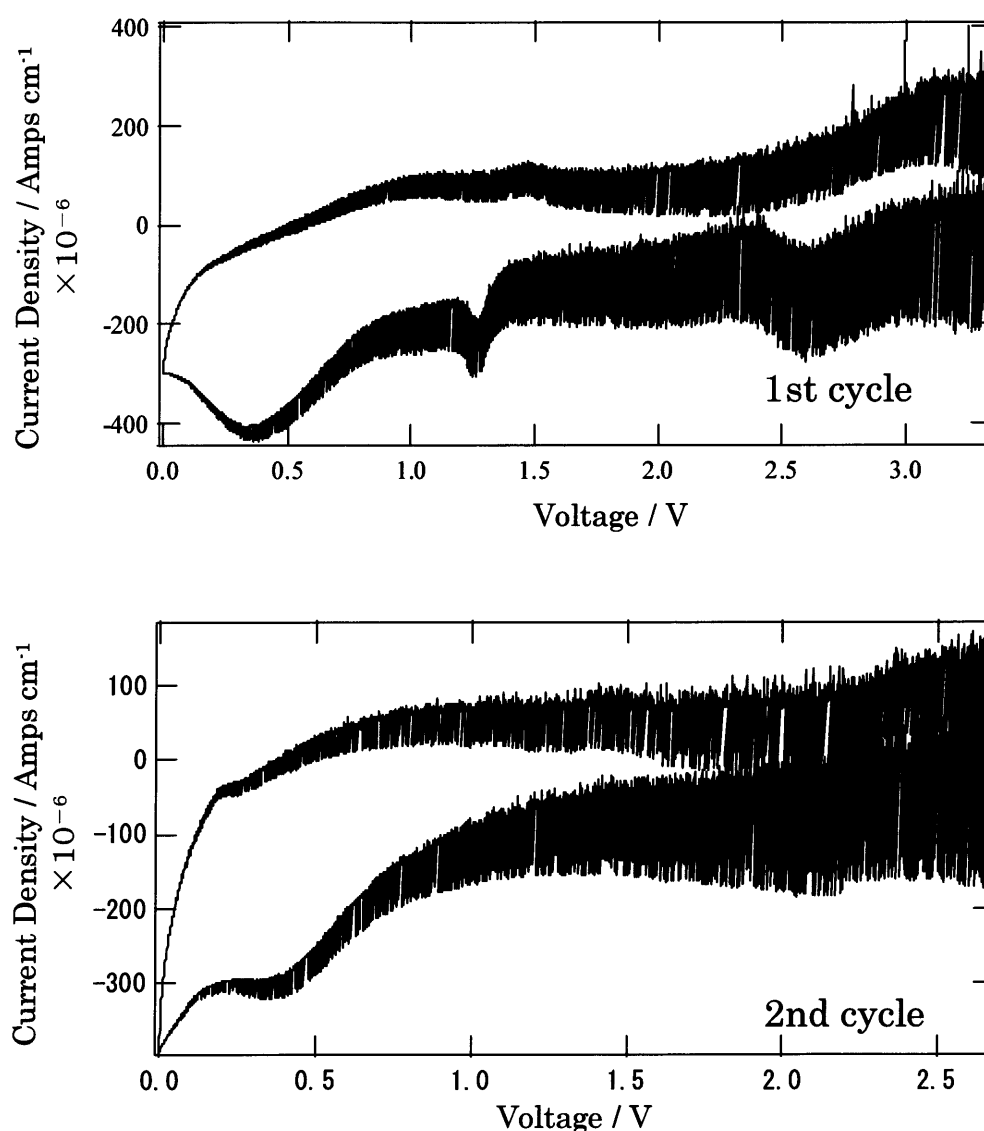


Fig.3-3a-6 乾式 HEMM 処理 MCMB の CV 測定結果
(上：1 サイクル目、下：2 サイクル目)

Fig.3-3a-7 に処理前後における比較を示す。酸化反応におけるピークは同様に存在するが、注目すべきは還元反応における 0~0.3V の Li 脱離ピークが大きく減少していること、1 サイクル目還元反応において未処理にはない 1.1V、1.5V の反応ピークが新たに現れていることである。脱離ピークの減少は、Fig.3-3a-1 の XRD 測定結果において黒鉛の結晶性がかなり保たれているにも関わらず、黒鉛があまり充放電に参加していないことを示している。また新たな反応ピークは 1.0V 付近のものは 2 サイクル目以降も見られることから非晶質炭素からの Li 脱離であり、1.5V 付近のものは、1 サイクル目のみに見られることから酸化反応における 1.3V 付近で反応したリチウムの一部であると考えられる。

以上のことから、この充放電性能の劣化は表面積の増加による SEI 膜生成量の増加が原因であると考えられる。

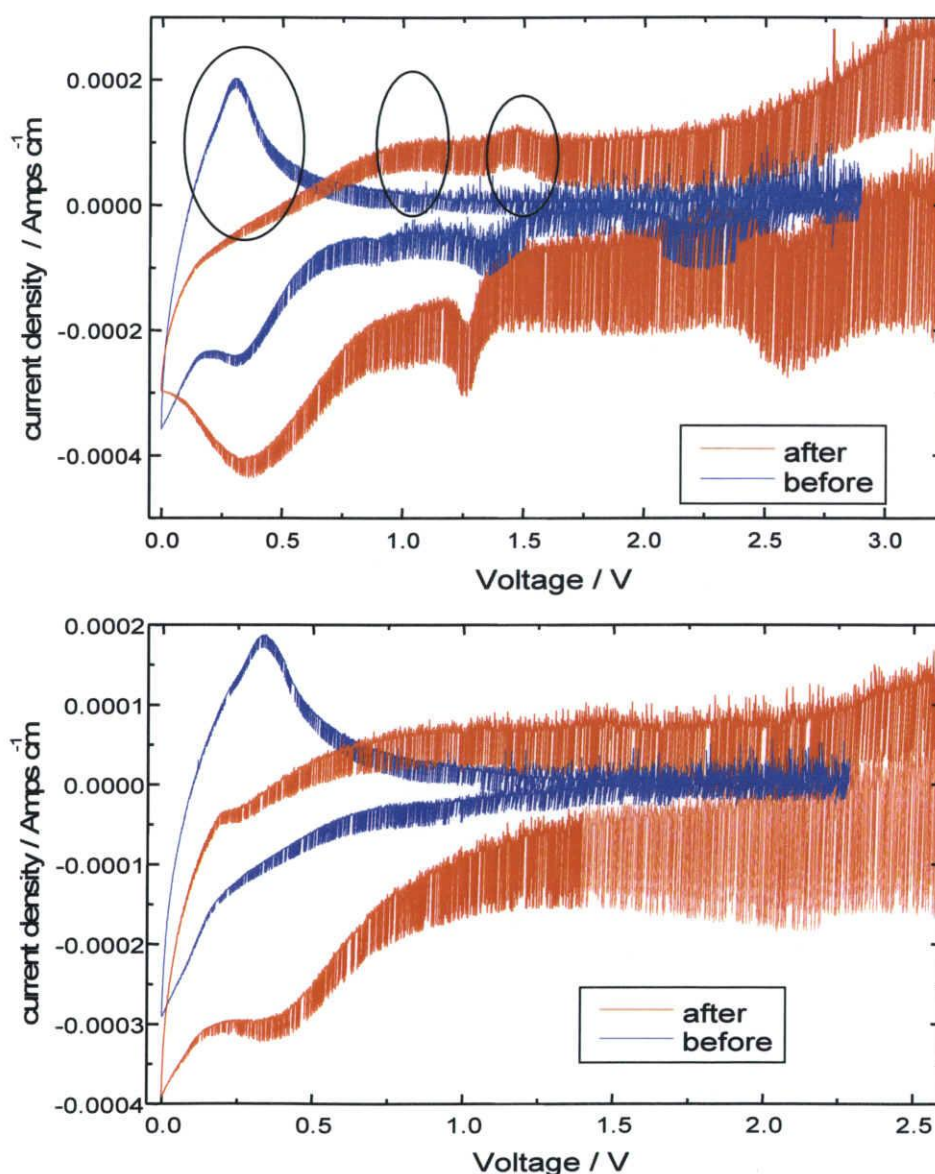


Fig.3-3a-7 処理前後における CV 測定結果の比較

(上 : 1 サイクル目、下 : 2 サイクル目)

三重大学大学院 工学研究科

b. ドデカンを用いた湿式高速遊星ボールミル処理(ドデカン-HEMM 処理)

先のページで HEMM によって MCMB の非晶質化が可能であることが分かったが、その度合いが強すぎるため、優れた電気化学性能が得られなかった。よってより表面のみを非晶質化するためにドデカンを用いて湿式ボールミルを行った。その XRD 測定結果を Fig.3-3b-1 に、SEM 結果を Fig.3-3b-2 に示す。XRD 測定結果より未処理のものとピーク位置に変化はなく、黒鉛結晶が保たれていることが分かり、乾式 HEMM 処理(3-3a)と同様 43 度に新たに黒鉛の菱面体のピークが確認された。また SEM 結果より MCMB の形状は割れているものもあるが、乾式に比べれば非晶質炭素のみで構成されていると考えられる細かな粒子がなく、黒鉛はかなり維持されていることから乾式 HEMM よりも穏やかに非晶質化が行われており、乾式ほどの表面積の増加もないと考えられ、表面のみのアモルファス化に成功したといえる。

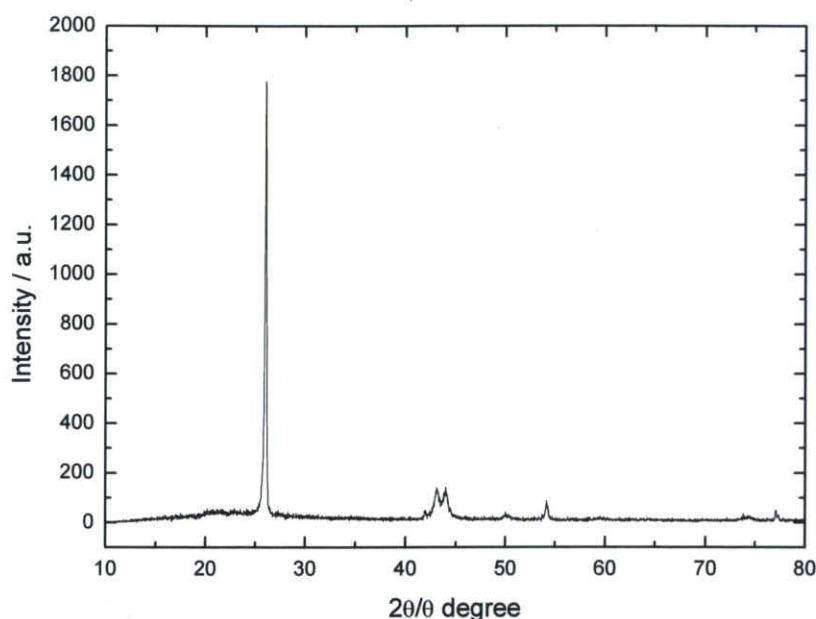


Fig.3-3b-1 湿式 HEMM 処理後 MCMB の XRD 測定結果

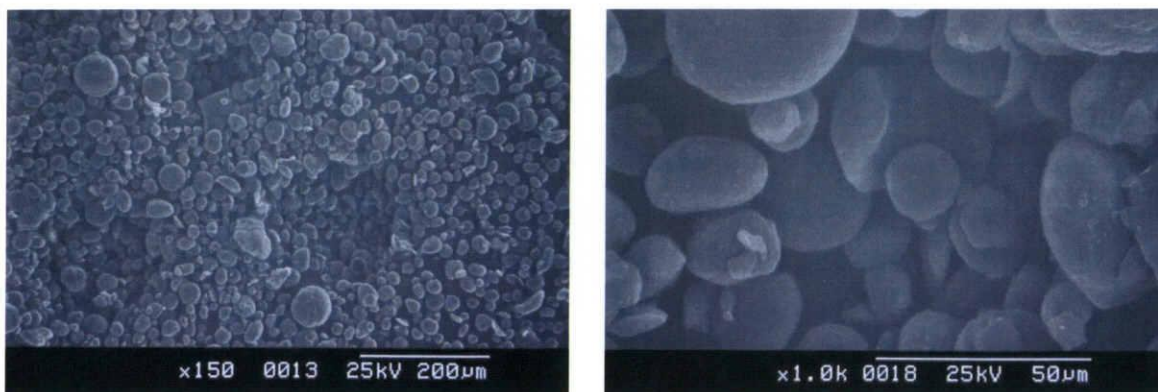


Fig.3-3b-2 湿式 HEMM 処理後 MCMB の SEM 測定結果

また充放電結果を Fig.3-3b-3 に示す。Fig.3-3b-4 より初回放電容量は 406mAhg^{-1} 、充電容量は 197mAhg^{-1} であり、初回充放電効率 48.5%、2 サイクル目以降も安定したサイクルを得た。初回放電時の挙動は処理前と同様に 2.5 V、1.3V、0.6 V 付近に計 130mAhg^{-1} 程度の容量を示している。これは処理前と同様に電極-電解質界面に SEI 形成反応が起こっていることを示しているが、2 サイクル目以降の容量が処理前以上に得られていることから、ドデカン-高速遊星ボールミルによって生成された非晶質炭素層が未処理に比べて良好な SEI 膜を構築したと考えられる。

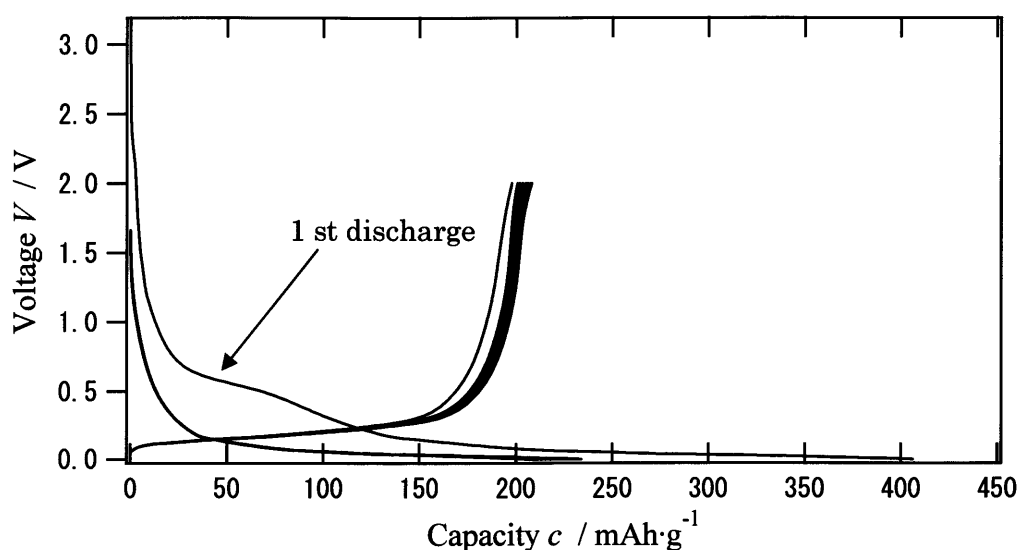


Fig.3-3b-3 湿式 HEMM 処理後 MCMB の充放電測定結果

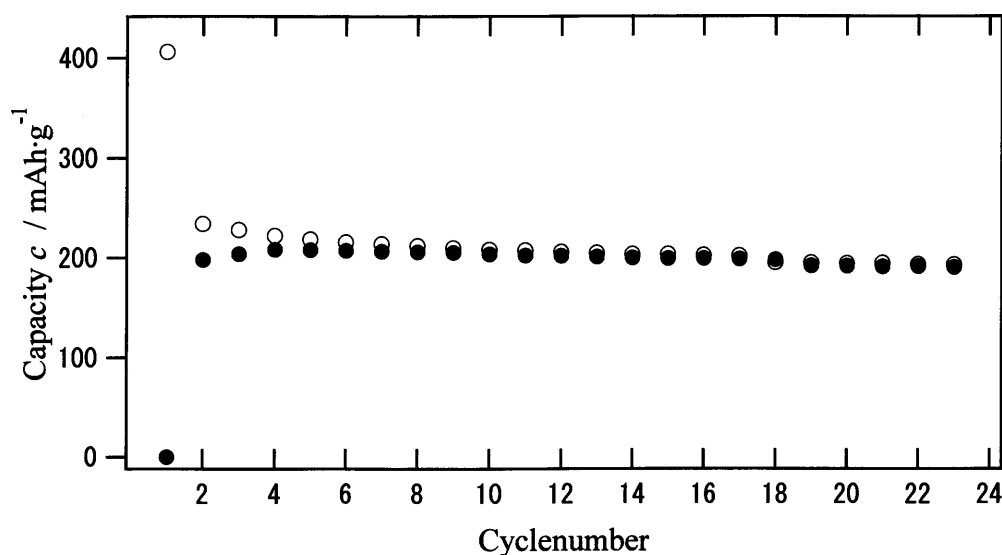


Fig.3-3b-4 湿式 HEMM 処理後 MCMB のサイクル特性結果

さらに反応を詳しく観察するために CV 測定結果を行った。その結果を Fig.3-3b-5 に示す。グラフより、酸化反応側では 2.4V、1.4V、0.3V に反応ピーク、0V に向かっ
ての Li 挿入反応ピークを示し、還元反応側では 0.3V まで Li 脱離ピークが見られる。2
サイクル目においても 0.3V における反応ピークが見られ、これは非晶質炭素への Li
挿入であると考えられるが、充放電測定において 2 サイクル目以降この反応は確認でき
ないため、充放電に参加する非晶質炭素量はごく少量存在するというを示している。

また処理前後における CV 測定結果の比較を Fig.3-3b-6 に示す。その結果、各反応に
おいては同様のピークが見られるが、還元反応においては 0.3V 付近の反応頂点以降の
傾きが、未処理に比べてなだらかである事が分かる。これは黒鉛からの 0V~3V での
Li 脱離反応に加え、それより少し高い電位での非晶質炭素からの Li 脱離反応が重なっ
ていると考えられる。これは先ほど述べた酸化反応における 0.3V 付近の反応であると
考えら、1 サイクル目では 0.3V での反応と重なっており確認できないが、2 サイクル
目においては確認できる。

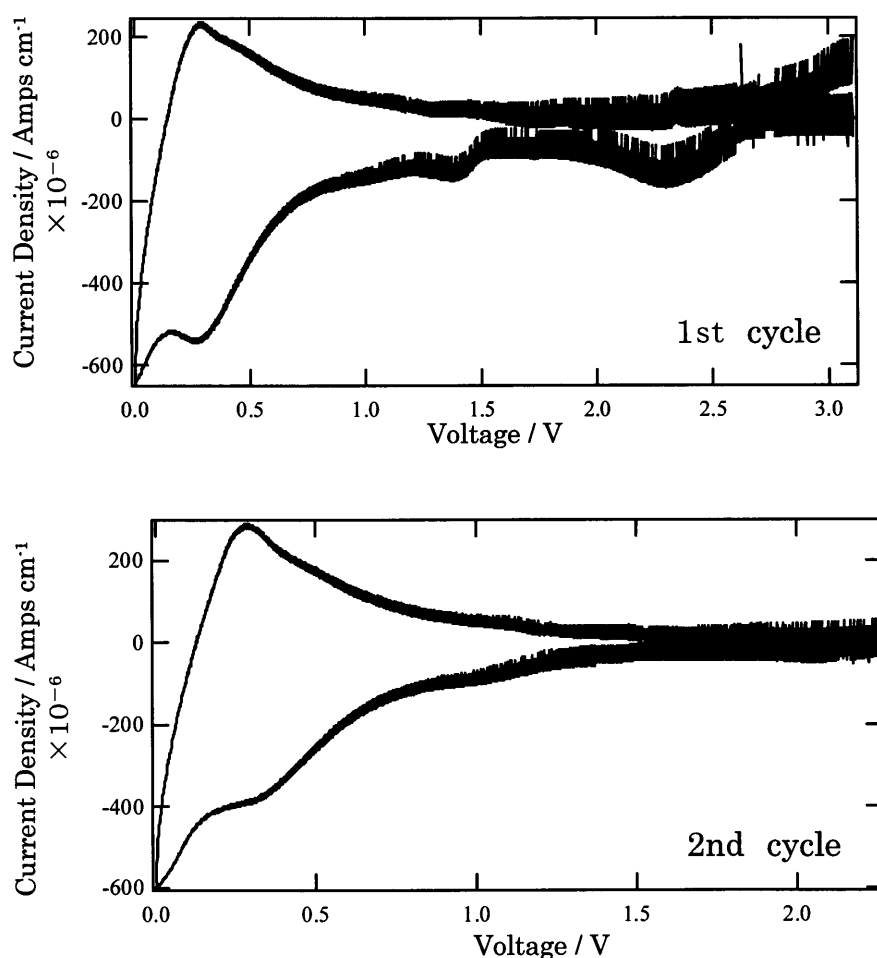


Fig.3-3b-5 湿式 HEMM 処理 MCMB の CV 測定結果
(上：1 サイクル目、下：2 サイクル目)

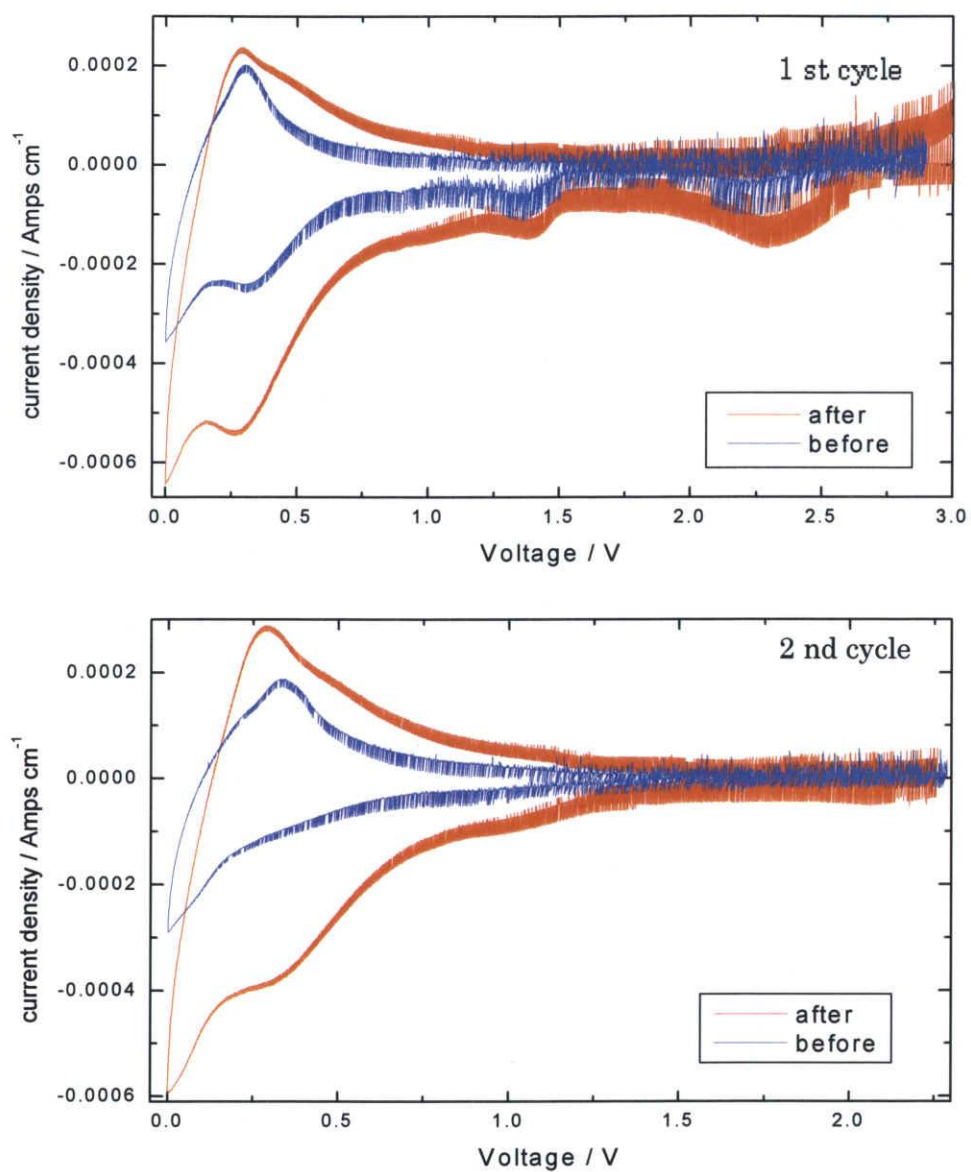


Fig.3-3b-6 処理前後における CV 測定結果の比較
(上：1 サイクル目、下：2 サイクル目)

3-C 乾式と湿式の非晶質化の影響について

高速遊星ボールミルについて溶媒を添加しない乾式とドデカンを加えた湿式で電気化学性能は大きく異なる結果が得られた。乾式と湿式の XRD 結果の比較を Fig.3-3c-1 に示す。

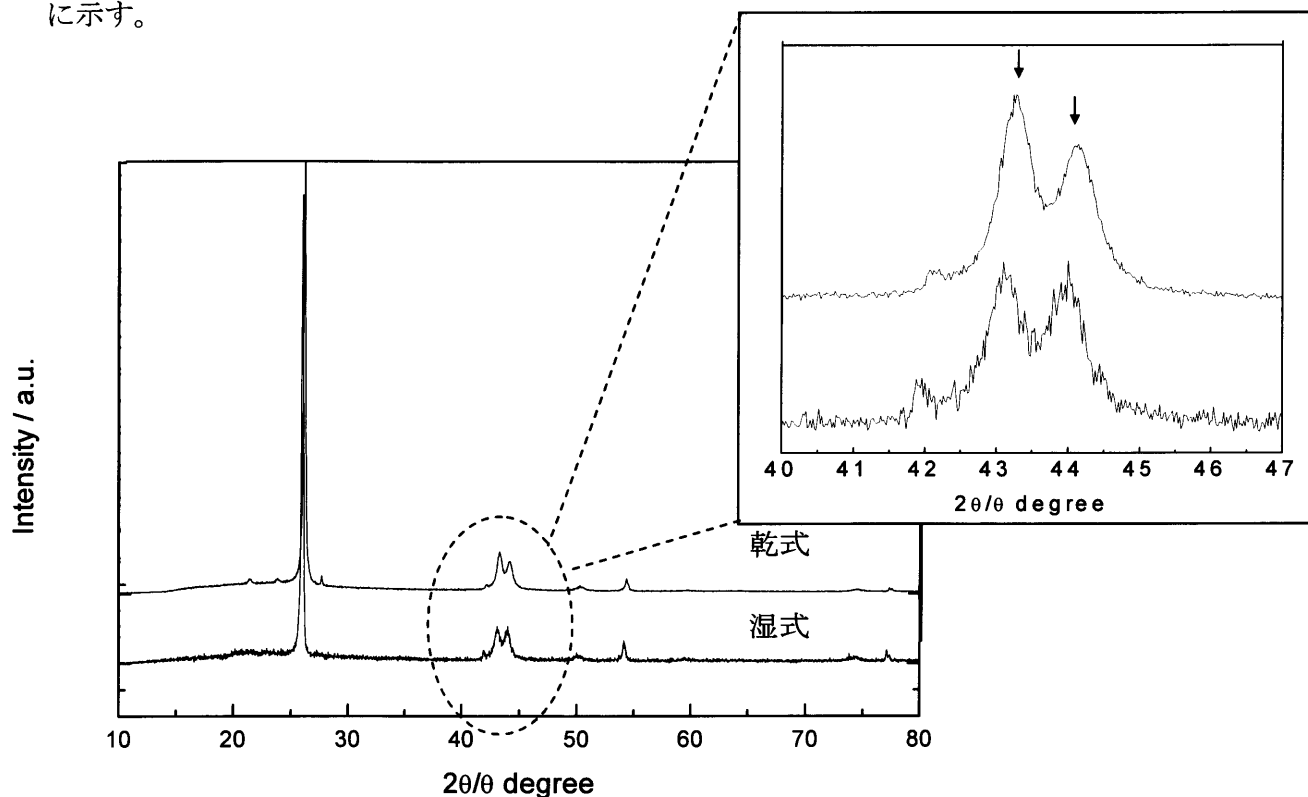


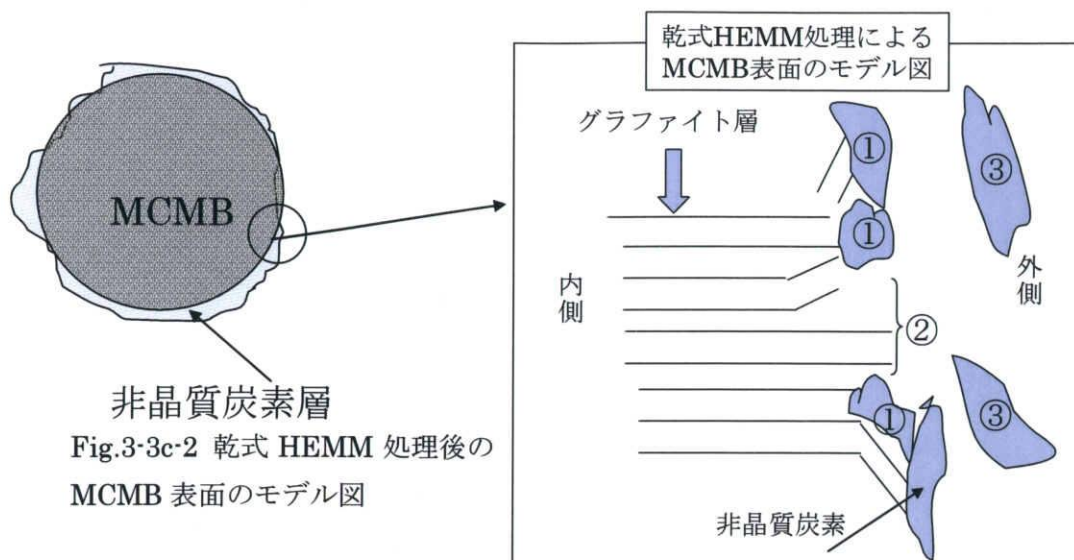
Fig.3-3c-1 乾式 HEMM 処理と湿式 HEMM 処理後 MCMB の XRD 測定結果

43.5 度と 44.4 度はどちらも黒鉛のピークであるが 43.5 度は黒鉛の菱面体晶であり、未処理 MCMB にはなかったピークのため、この二つのピークの大きさの度合いによって乾式と湿式による処理の強さが比べる手立てとなる。Fig. 3-3c-1 の拡大図より、乾式のほうが 43.5 度のピーク割合が大きいため、高速遊星ボールミル処理の度合いが強いといえる。したがって MCMB における非晶質化度合いも乾式のほうが大きいと予想され、これが電気化学性能に反映されたといえる。

ところで乾式ボールミルでは SEM 結果と充放電測定において 2 サイクル目以降黒鉛部分が充放電に参加しないこと、CV 結果より非晶質炭素は充放電に参加することから乾式 HEMM によって出来た MCMB 表面は

- ・非晶質炭素膜によって黒鉛端面を保護している部分(①)
- ・非晶質炭素が剥がれ落ちるなどして黒鉛がむき出しになっている部分(②)
- ・黒鉛から完全に単離して保護膜として機能していない非晶質炭素部分(③)

が存在していると考えられる(Fig.3-3c-2)。



非晶質炭素層
Fig.3-3c-2 乾式 HEMM 処理後の
MCMB 表面のモデル図

XRD 結果によると乾式 HEMM においても黒鉛のピークはかなりの強度で確認されていること、SEI 生成は電極表面ほぼ全てで起こっていることから②の部分が多ければ未処理程度の電気化学性能は得られるかもしれないが実際はそうならず、充放電に参加した黒鉛は非常に少なかった。従って MCMB 表面は良く非晶質化されていると考えられる。しかし MCMB 表面に保護膜として作り出したはずの非晶質炭素部分にかなりの隙間が存在し SEI 生成量が飛躍的に増加したことによってセル抵抗自体が上昇している可能性も考えられる。

また充放電測定において 1 サイクル目の放電挙動においての 0.3V 以上の反応を比べると、乾式では 230mAhg^{-1} 程度で、湿式では 120mAhg^{-1} 程度である。また乾式と湿式では充放電測定、CV 測定のどちらにも非晶質炭素の充放電挙動が見られた。2 サイクル目以降の充放電容量から判断すれば、確かに乾式の方が多いがその差は 20mAhg^{-1} 程度しかなく、1 サイクル目で見られるほどではない。したがって乾式 HEMM のほうが SEI に消費する容量が多く、より分厚い SEI 膜が出来ていると考えられる。これは 2 サイクル目以降の挙動に顕著に現れ、乾式では少しの黒鉛しか充放電に参加していないのに対し、湿式では良好な非晶質炭素膜(Fig.3-3c-3)により未処理よりも多くの容量が得られている。

以上から非晶質炭素が多すぎると黒鉛の電気化学特性が十分に発揮されないように考えられるが、今回は乾式のほうが湿式よりも非晶質炭素の表面積がかなり多いことが予想され、そのほぼ全ての表面に SEI 膜が出来ると考えられるため、そうは言えない。

よって乾式・湿式の両結果からは湿式高速遊星ボールミルによって構築されるある程度の非晶質炭素のコートが効果的であるといえる。

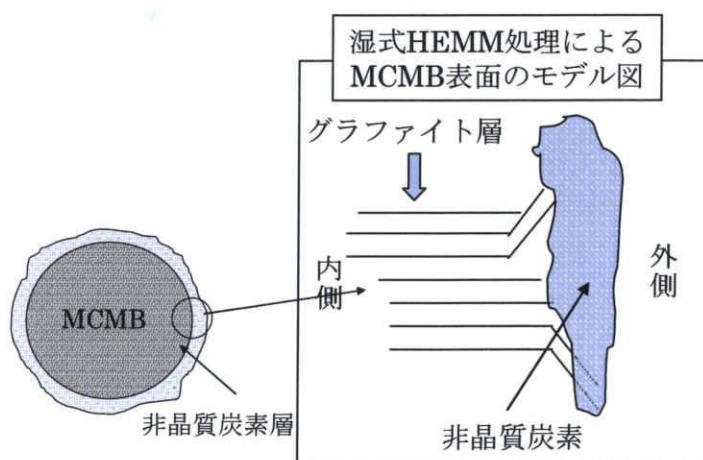


Fig.3-3c-3 湿式 HEMM 処理による MCMB 表面のモデル図

3-4 リチウムドデカン高速遊星ボールミル処理

ドデカンによる湿式ボールミルによって PEO 固体電解質における MCMB の電気化学性能の向上を得た。しかしながら SEI 膜生成による大きな容量損とそれに伴って起こる初回充放電効率の低下は依然として起こっており、これは実用化するにあたっての大きな問題となる。従ってこの SEI 膜生成による容量損を液系電解質並みに少なくするか、またはその反応自体を抑制してしまう処理を考案することが望ましい。そこで先のドデカンによる湿式 HEMM 処理段階で金属 Li を加えることで、MCMB の表面のみにあらかじめ金属 Li を挿入し、黒鉛中への Li 挿入に伴う SEI の生成を抑制することを試みた。高速遊星ボールミルによる黒鉛への Li 挿入は R.Janot らによって示されている[13][14]。処理後の XRD 測定結果、SEM 結果を Fig.3-4-1、Fig.3-4-2 にそれぞれ示す。XRD 測定より湿式ボールミルと同様のピークが確認された。半値幅は 0.12459 と未処理とさほど変わらない結果となった。

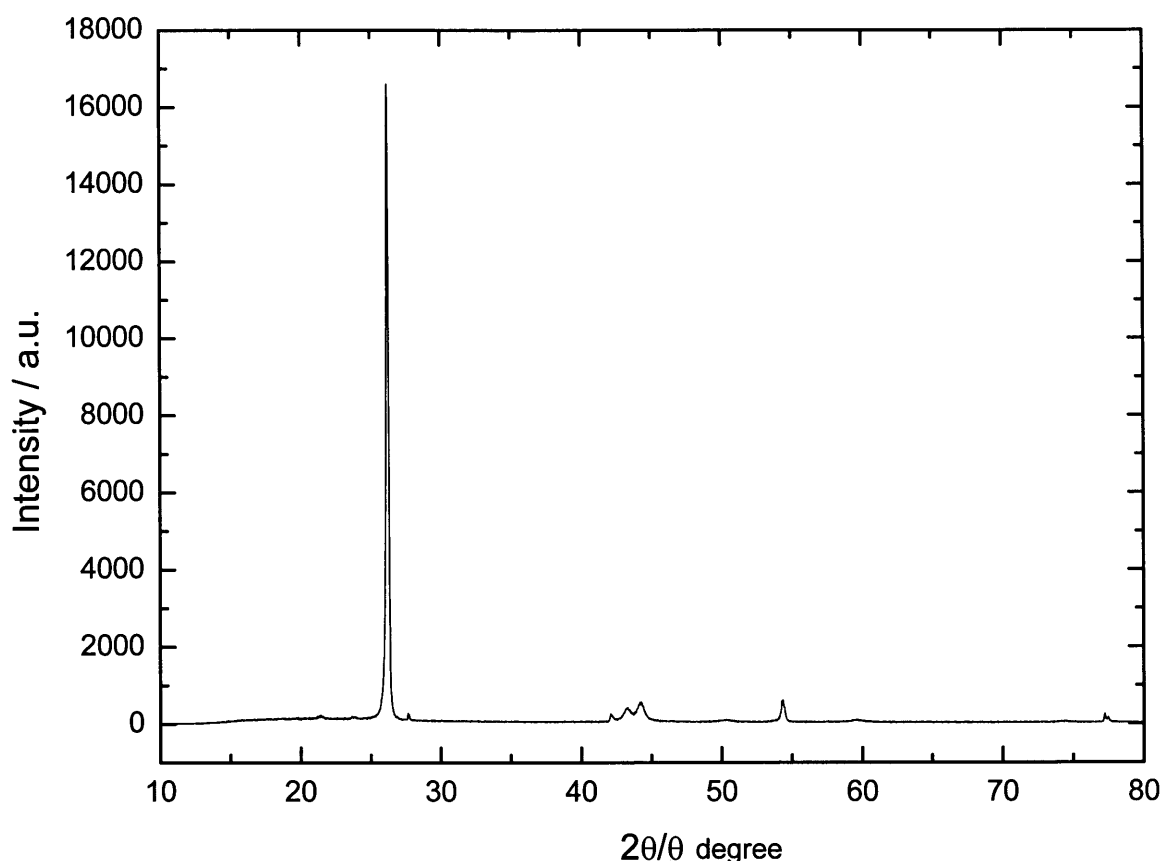


Fig.3-4-1 リチウムドデカン HEMM 処理後の XRD 測定結果

また Fig.3-4-2 より、MCMB の形状は崩れているものも少量見られたが、大半は保たれていた。Fig.3-4-3 からは残存した金属リチウムには多くの MCMB が付着した状態であることがわかる(①、②)。また③では層状のものも確認され、これはボールミルにより MCMB から削れた黒鉛か、金属リチウムであると考えられ、高速遊星ボールミル処理後の SEM との比較によっても(乾式 : Fig.3-3a-3、湿式 : Fig.3-3b-2)そのように考えられる。しかしながら XRD 結果において金属リチウムピークは非常に小さいものである、実際金属リチウムは少量しか含有されていないと考えられる。

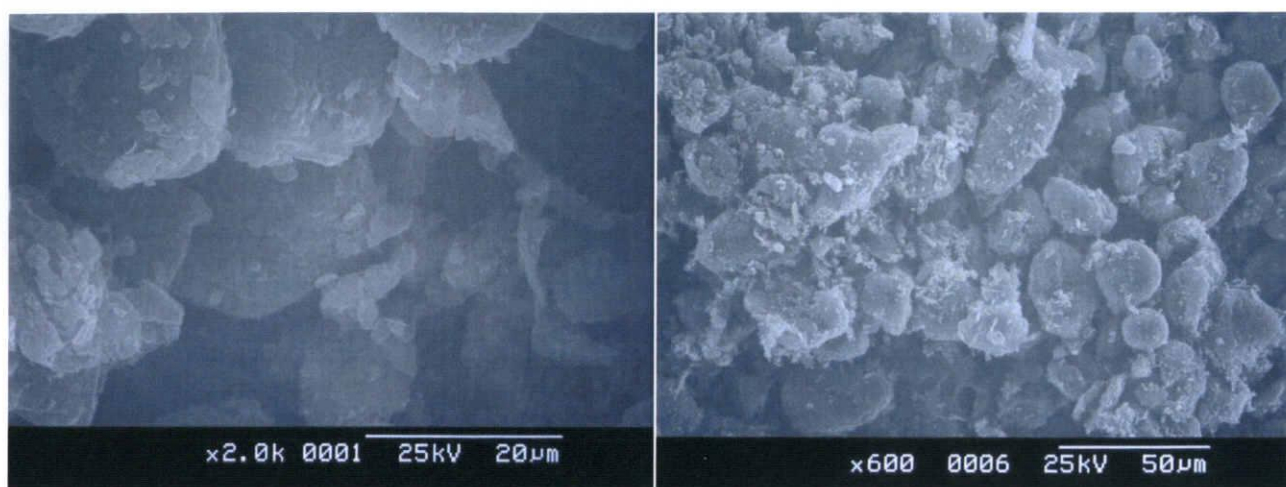


Fig.3-4-2 リチウムードデカン HEMM 処理後 MCMB の SEM 測定結果



Fig.3-4-3 リチウムードデカン HEMM 処理後 Li の通常写真(①)と SEM 結果(②、③)

またラマン測定結果を Fig.3-4-4 に示す。ラマン測定は局所的なので測定は複数回行なった。

未処理とリチウム処理の非晶質のピーク面積(1356cm^{-1} 付近) / 結晶でのピーク面積(1580cm^{-1} 付近)により表面の結晶度を調べたところ、リチウムドデカン HEMM 処理の方が高い値を示した。また XRD 測定結果よりそれぞれの半値幅は未処理 0.1242 、リチウム処理 0.12459 であり、MCMB 全体の結晶度はさほど違いがない。したがって HEMM における処理は MCMB の表面のみを非晶質化していることがいえる。

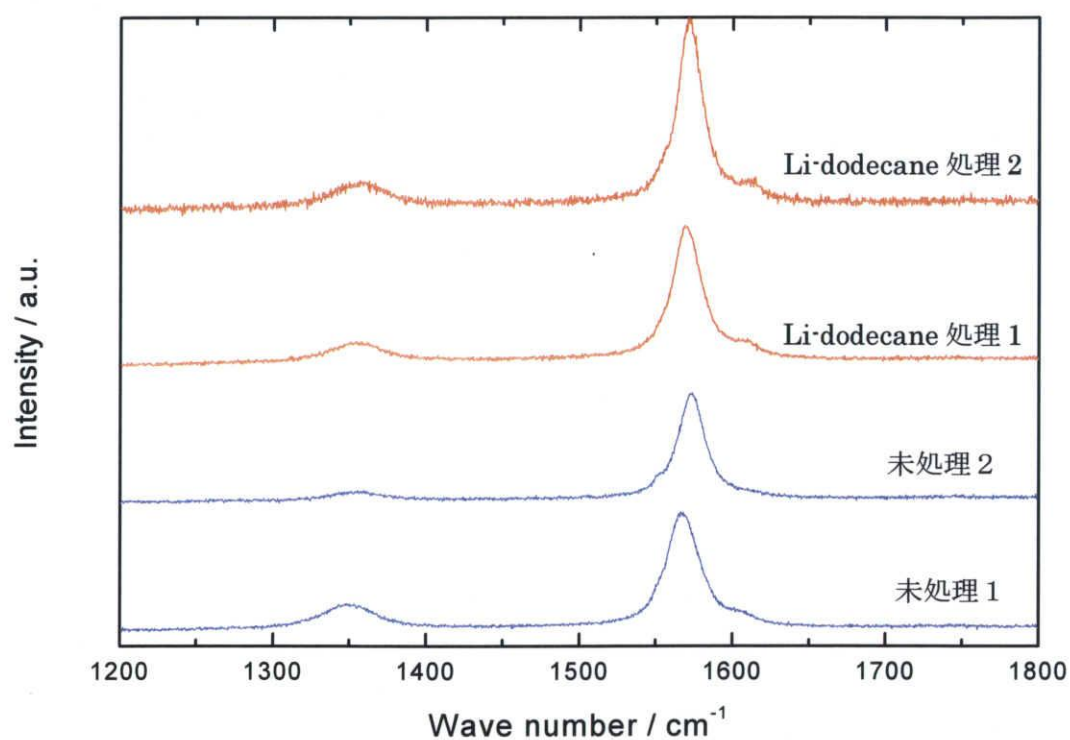


Fig.3-4-4 Li-dodecaneHEMM 処理前後におけるラマン測定結果比較

a. 圧着電極での性能

Fig.3-4-5 に処理後の充放電測定結果、Fig.3-4-6 にサイクル特性結果を示す。電極作製の際、従来のようなアセトニトリルによる塗布法(2-3-a) は困難であったため、乳鉢混合による圧着法により作製した(2-3-b)。グラフより 1 サイクル目における放電容量 $400\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、充電容量 $259\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、初回充放電効率 64.7% となった。放電開始電位が 2 V 程度と低いものの、0.3V 以上での容量損が解消され、SEI 形成に伴う容量損が減少した。2 サイクル目以降においても安定した容量を示し、30 サイクル目の充電容量も $253\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、容量維持率(30 サイクル目の容量 / 2 サイクル目の容量) は 96.7% であり、処理前と比べ優れた電気化学性能を得られたといえる。

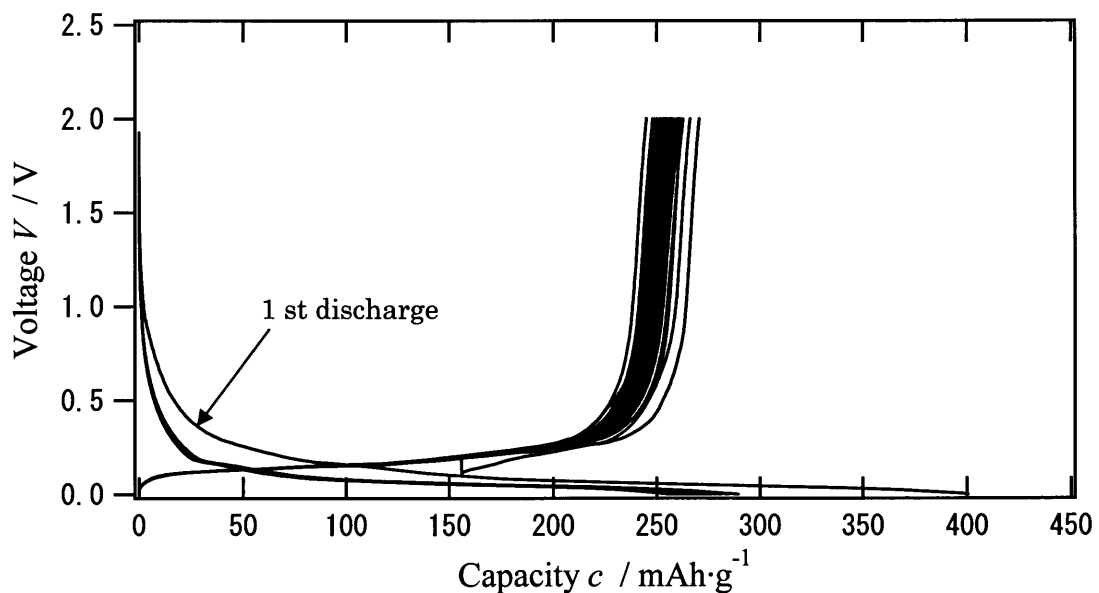


Fig.3-4-5 リチウムドデカン HEMM 処理後 MCMB の充放電測定結果

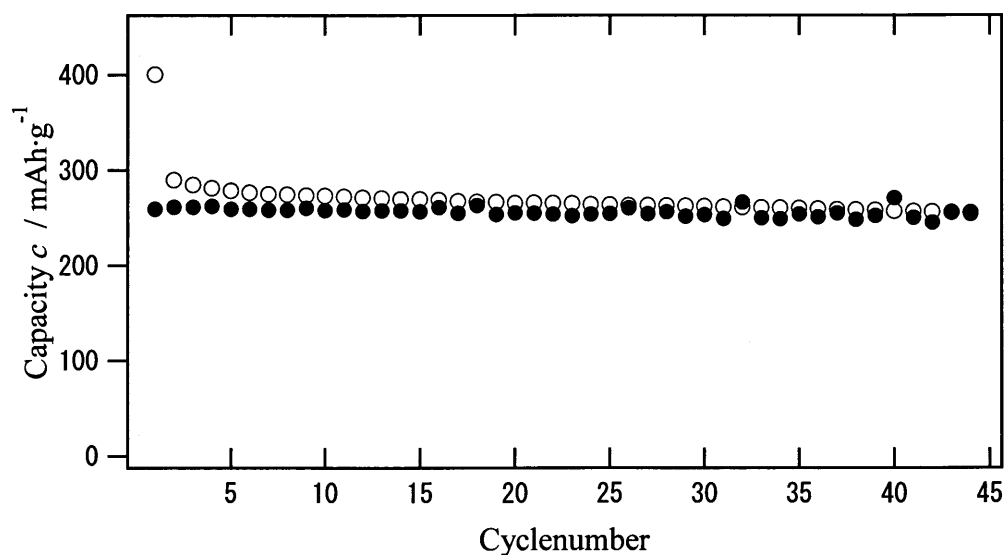


Fig.3-4-6 リチウムドデカン HEMM 処理後 MCMB のサイクル特性結果

さらに CV 測定結果を Fig.3-4-7 に示す。1 サイクル目における酸化反応では 2.3V、1.4V、0.3V~0V にかけて反応ピークが見られ、還元反応においては 0V~0.3V 付近にピークが見られた。2 サイクル目以降においても酸化・還元反応ともに 0.3V 以下での反応ピークは確認されるため、これは Li イオンの挿入・脱離と考えられる。また 2 サイクル目に 2.3V、1.4V の反応は見られないため、充放電測定においては確認できなかったが、SEI 形成反応が起きているといえる。

また未処理 MCMB との比較を Fig.3-4-8 に示す。電極面積等が異なるため、電流値の絶対値では比較できないが、1 サイクル目の酸化反応において 0.3V 付近のピークがなくなっている。このことは、黒鉛への Li 挿入が 0.3V から始まることから、黒鉛への Li 挿入に伴う副反(SEI 形成反応)が抑制されていると考えられる。また還元反応において 1・2 サイクルとも 0.3V からの傾きが緩やかになっていることから若干の非晶質炭素も充放電に参加していると考えられる。さらにリチウムを加えてないドデカン-高速遊星ボールミル処理(3-3b)した MCMB との比較を Fig.3-4-9 に示す。異なるのは 1 サイクル目・2 サイクル目ともに 0.3V 付近の反応がほとんど見られなくなったことである。他はほぼ同様の挙動を示していることから 0.3V 付近の反応はリチウムによる効果であると言える。

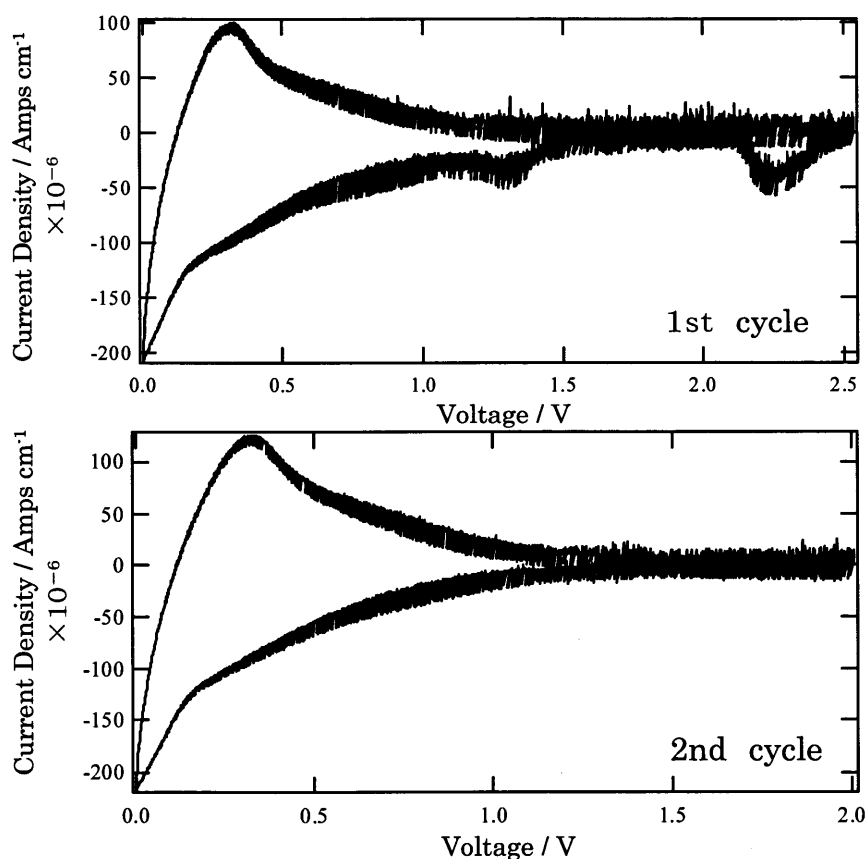


Fig.3-4-7 リチウムドデカン HEMM 処理後 MCMB の CV 測定結果
(上：1 サイクル目、下：2 サイクル目)

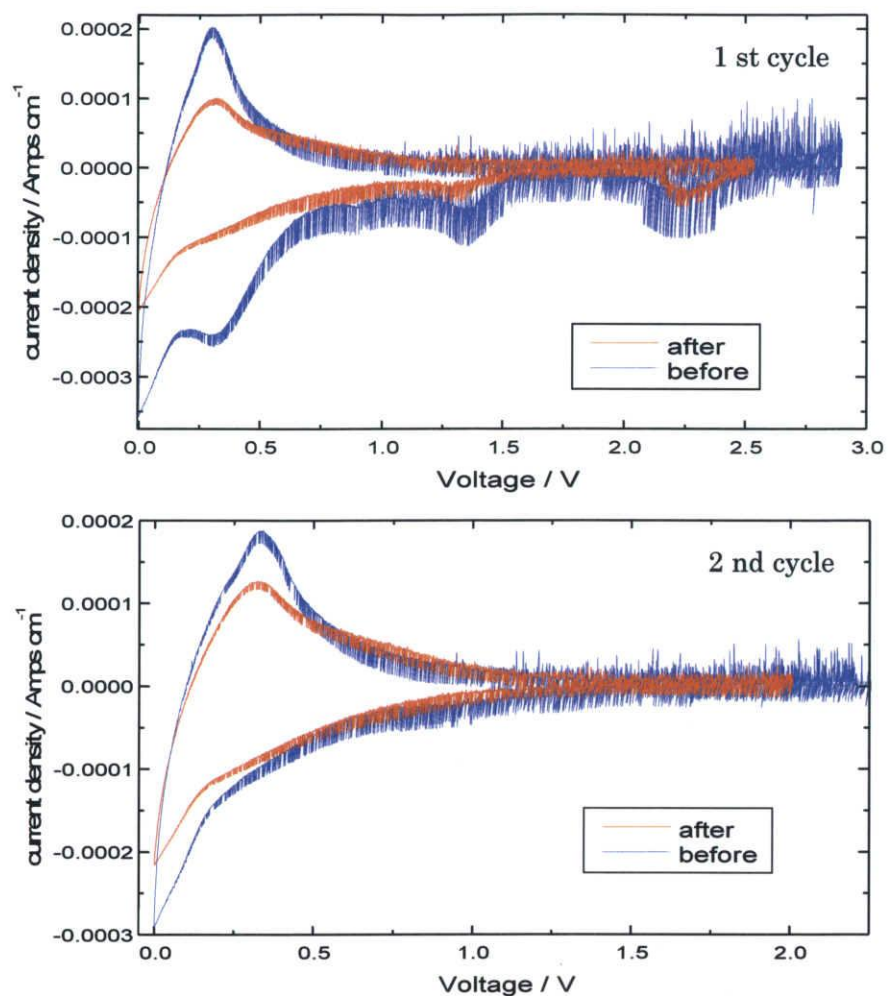


Fig.3-4-8 処理前後における CV 測定結果の比較
(上 : 1 サイクル目、下 : 2 サイクル目)

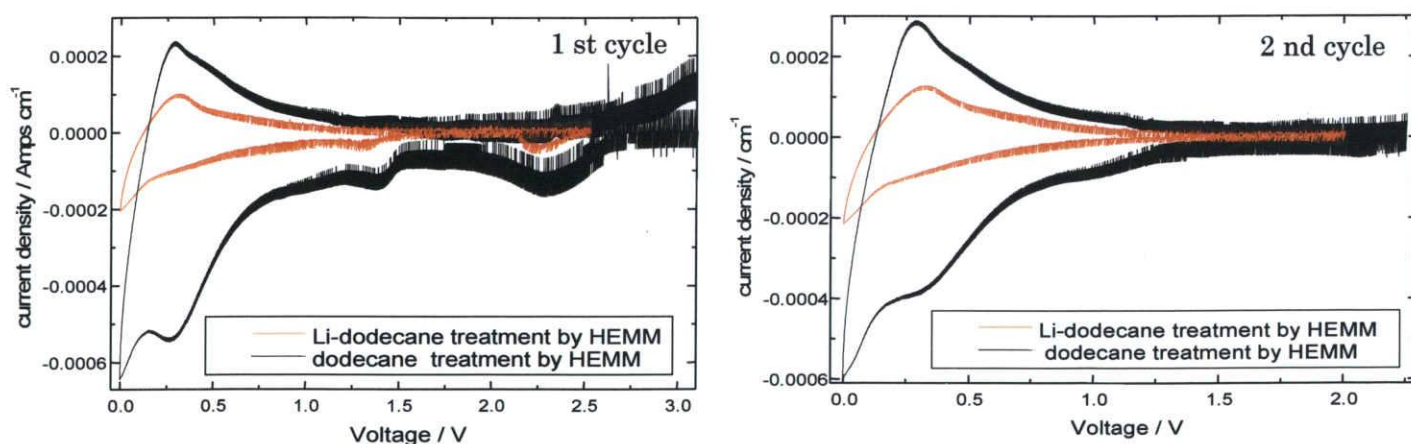


Fig.3-4-9 Li-dodecane HEMM 処理と dodecane 処理における CV 測定結果の比較

(左 : 1 サイクル目、右 : 2 サイクル目)

以上のことから Li-dodecane 高速遊星ボールミルによって次のことが予想される。

- ①HEMM によって形成された MCMB 表面の非晶質-Li 層が反応を抑制している
- ②HEMM によって本来充放電測定で起きるべき反応と同じようなものが行われている
- ③0.3V で反応を起こすべき反応物が Li-HEMM 処理によって完全に消費されてしまっている

①の効果は CV 測定結果において 2 サイクル目の酸化反応においての 0.3V の反応が減少していることから、リチウムを含まない湿式 HEMM 処理よりも非晶質炭素が充放電に参加していないと言える。したがって充放電測定前に非晶質炭素-Li 層が形成され、何らかの反応によって不活化し、それらによって 1 サイクル目の放電時に表面反応が起きなかったことが考えられる。0.3V で初めて黒鉛中への電気的な Li 挿入が行われることから、HEMM によって黒鉛中に若干の Li 挿入が行われているとすれば、②による効果が起きていると考えられる。

また③は未処理 MCMB にあったものが Li-HEMM 処理をすることにより消滅することなので、(考えられるのは MCMB 表面に吸着している O_2 、 CO_2 などが考えられるが)③が起こっているとは言えない。

しかしながら SEI 膜反応は見られないにもかかわらず、充放電効率は 64.7%と液系電解質に比べれば劣る結果となった。これは処理後の MCMB に Li の挿入・脱離を妨げるものが存在しているといえ、①か②の効果によって充放電上では SEI 反応による容量消費が抑制する効果を得ているが、充放電測定を行う前段階で SEI と同様な不活性膜ができている可能性がある。そしてそれが高速遊星ボールミルによるものであるために表面の非晶質化にばらつきが生じている場合、この不活性膜にも同様に均一出ないことがいえる。

不活性膜がいつ生成するのかを考えると、通常 SEI 膜は初回の充放電過程において見られるため、同様に考えれば高速遊星ボールミルの段階で SEI 膜形成を起こしていると判断するより、電極作製あるいは電池として組み立てた時点、すなわち PEO 固体電解質-活物質界面が存在した状態で起こると考えた方が自然である。

b. 塗布電極での性能

現在用いられている電池の電極作製は集電体に電極材料を結着材、電子導電材を混合し、塗布したものが一般的に用いられており、これは大型化が可能、取り扱いが簡単という利点がある。

リチウムドデカン処理は電極材料をステンレスメッシュで圧着する方法では優れた電気化学性能を示したが、これをより実用的な塗布電極で作製に電気化学性能を調査した。その充放電結果を Fig.3-4-10 に、サイクル特性を Fig.3-4-11 に示す。

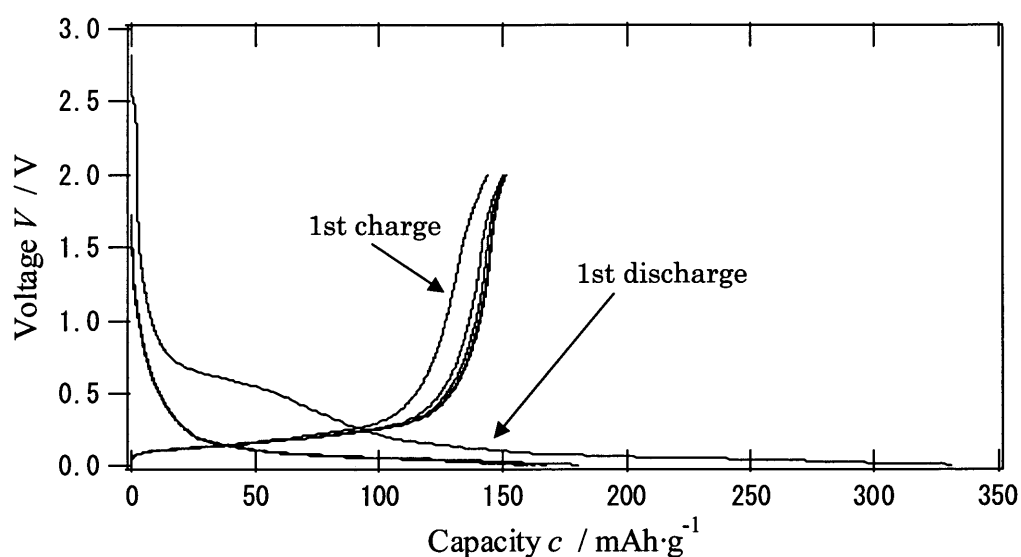


Fig.3-4-10 Li-dodecane HEMM 処理 MCMB の塗布電極における充放電測定結果

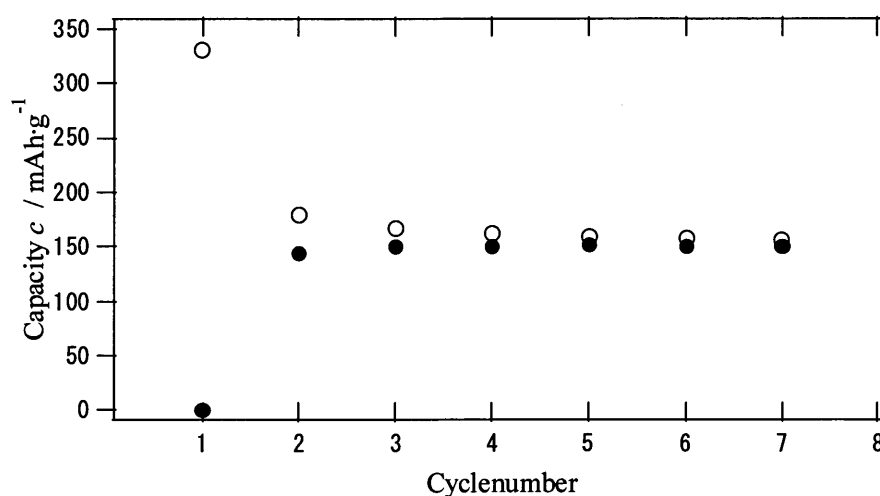


Fig.3-4-11 i-dodecane HEMM 処理 MCMB の塗布電極におけるサイクル特性結果

1 サイクル目の放電容量は 331mAhg^{-1} 、充電容量は 144mAhg^{-1} 、初回充放電効率 43.5% となり、良好な結果が得られなかった。1 サイクル目の放電挙動を見ると 0.7V での容量が 80mAhg^{-1} と圧着電極に比べ非常に大きいことが分かる。0.3V までの不可逆反応も、2.3V、1.4V、0.6V 付近に容量を示しており、圧着電極で見られたような不可逆反応の抑制効果が見られない。しかしながら 0.3V 以下の黒鉛材料への Li 挿入容量は 230mAhg^{-1} 程度示しており、充電容量は 144mAhg^{-1} であるため、この容量から判断すれば充放電効率 62.6% となり、リチウムードデカン HEMM 処理の結果と同じくらいの効率である。しかしながら得られている容量が低いことから十分な Li の挿入・脱離が妨げられた可能性がある。

また不可逆反応が起こることからリチウムードデカン処理により表面または黒鉛中に挿入された Li が塗布法での電極作製では有機媒中に流出してしまい、構築された界面の状態が変化してしまったと考えられる。これにより、Fig.3-3b-3 (ドデカンボールミル処理) と同様な状態であると考えられるが、実際に充放電挙動はかなり似通っている。しかし、ドデカンボールミル処理での初回充放電効率 48.5% に対し 5% 程度低く、全体の容量も低下している。これは電極作製段階において有機溶媒により非晶質炭素中の金属リチウムが流出した結果、MCMB の表面積が増加し SEI 膜が増加したか、黒鉛中に挿入された Li が充電の際に非晶質炭素によってトラップされ、その後不活化してしまった可能性が考えられる。よって、溶媒によって黒鉛表面の付着または挿入したリチウムが失われることは表面反応効果が失われてしまうということが分かった。

さらに反応を見るために CV 測定を行った。その結果を Fig.3-4-12 に示す。1 サイクル目の酸化反応において 2.4V、1.4V、0.3V に反応ピーク、0.15V 付近～0V 付近に Li 挿入反応、還元反応において 0.5V 付近に反応ピークが見られる。2 サイクル目においては酸化反応において 0.35V に非晶質炭素への Li 挿入反応ピーク、0.3V～0V に向かって Li 挿入反応、還元反応において 0.3V に黒鉛からの脱離反応ピーク、0.45V に非晶質炭素からの Li 脱離ピークが確認できる。尚、充放電挙動と照らし合わせて考えると、1 サイクル目における還元反応のピークは 0V～0.3V での黒鉛からの Li の脱離と、0.3V～0.5V 付近での非晶質炭素からの脱離が重なっていると考えられる。

また CV 測定により処理前後における反応の違いを比較した。その結果を Fig.3-4-13 に示す。1 サイクル目の還元反応においては未処理で 0.25V あたりで鋭いピークを示しているのに対し、処理後では 0.5V 付近に緩やかなピークを示している。2 サイクル目において酸化反応において 0.3V、還元反応において 0.6V に反応ピークが見られる。このことから非晶質炭素が 2 サイクル目以降も充放電に参加していることがいえる。

次に同じリチウムードデカン高速遊星ボールミル処理した MCMB の圧着電極によるものと塗布電極によるものの CV 測定結果の比較を Fig.3-4-14 に示す。1 サイクル目の酸化反応において圧着法では見られなかった 0.3V における反応が塗布法においては起きていることが分かる。さらに 2 サイクル目においては圧着法にはない、酸化反応上 0.3V、還元反応上 0.6V に反応ピークが確認でき、これは未処理との比較より、非晶質炭素へのリチウ

ムの挿入・脱離であると考えられる。電極作製段階において非晶質層が新たに形成されることはありえないため、圧着法、塗布法ともに非晶質炭素は存在していると考えられるが、圧着法ではそれが充放電に参加せず、塗布法では参加しているという結果となった。

さらにドデカンボールミルとの比較を Fig.3-4-15 に示す。充放電挙動はかなり似通っていたものの、CV 測定では異なる挙動が確認できる。まず、酸化反応において最大電流値がほぼ同値であるのに対し、1 サイクル目還元反応における 0.3V の反応ピークが Li-dodecane 処理の方が小さいということである。これはドデカンのみ HEMM よりも Li の脱離容量が小さいことを示しており、実際充放電挙動でもそのような結果が得られている。さらに2サイクル目還元反応においては Li-dodecane 処理のほうが 0.5V のピークが大きくなっている。これらのことからドデカンを加えた高速遊星ボールミルにおいて、金属リチウムを添加したほうが非晶質炭素を多く含んでおり、電極作製段階において溶媒によって何らかの影響を受けてしまい、添加しないものに比べ Li 脱離が困難になるということがいえる。

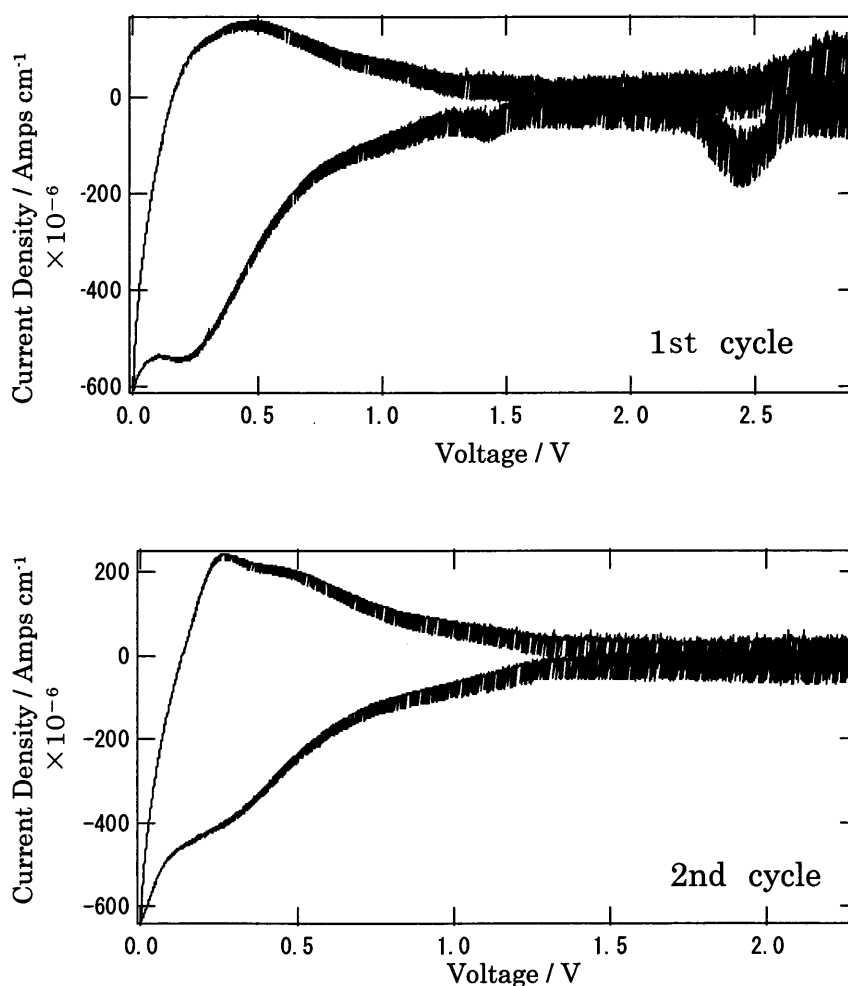


Fig.3-4-12 リチウムドデカン HEMM 処理(塗布電極)における CV 測定結果
(上：1 サイクル目、下：2 サイクル目)

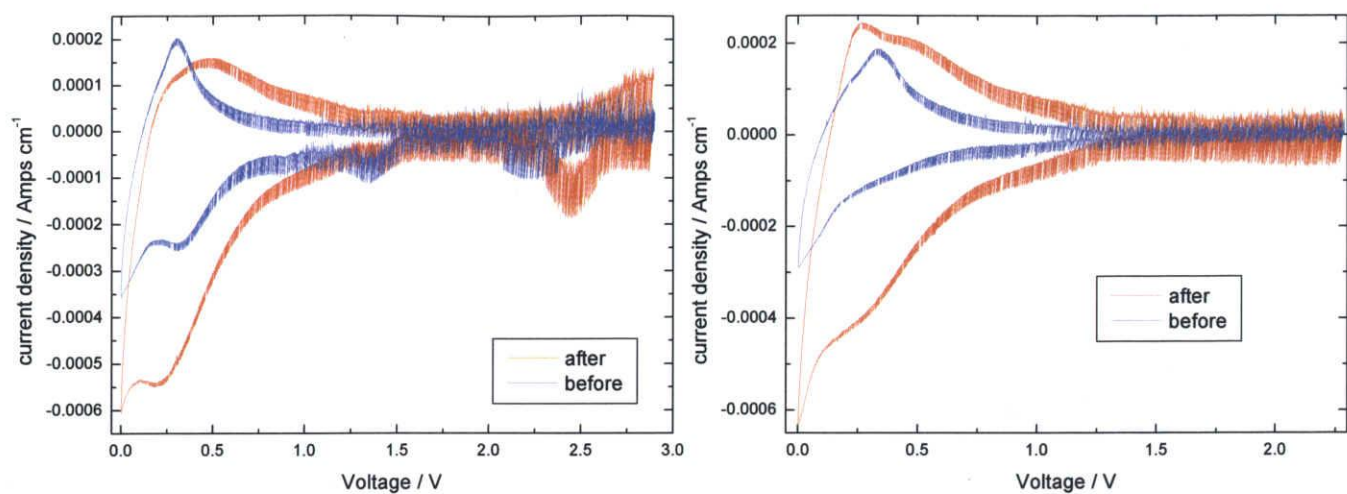


Fig.3-4-13 処理前後における CV 測定結果の比較

(左 : 1 サイクル目、右 : 2 サイクル目)

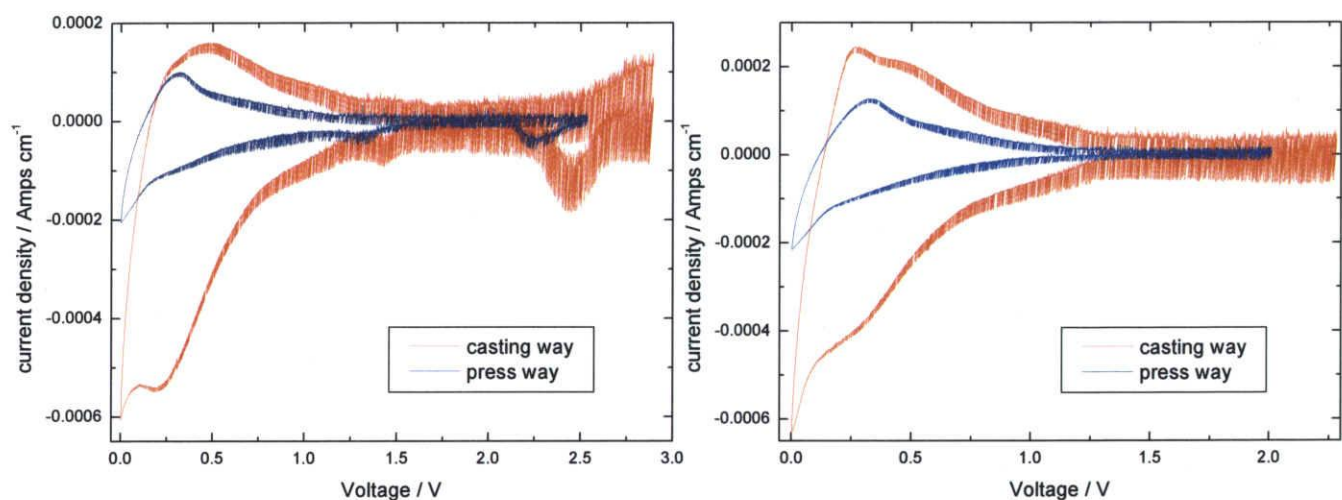


Fig.3-4-14 異なる電極作製における CV 測定結果の比較

(左 : 1 サイクル目、右 : 2 サイクル目)

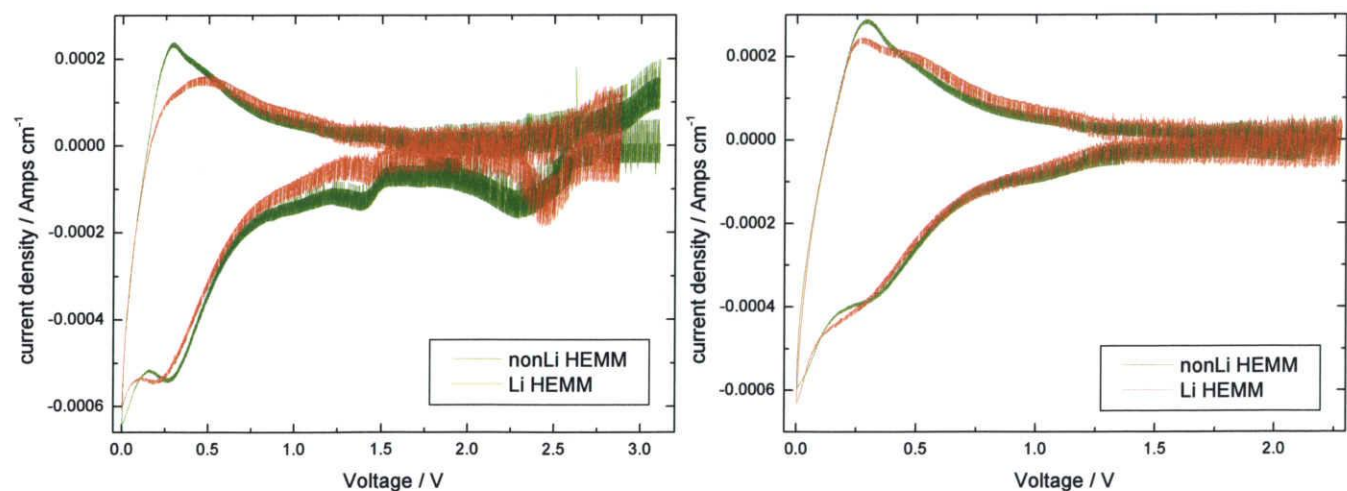


Fig.3-4-15 リチウムを含んだ HEMM 処理と含まない HEMM 処理における CV 測定結果の比較

(左 : 1 サイクル目、右 : 2 サイクル目)

c. 塗布電極での性能改善への試み

リチウムドデカン HEMM 処理したものは塗布法では性能が落ちてしまうことが分かった。当研究室ではこれまでに電解質作製段階においてイミド塩と共に LiPF_6 を少量添加することによって層状構造である $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ において良好な界面を形成し、サイクル性が向上したという報告がある[15]。そこで電極作製段階で LiPF_6 を微少量加え、同様に塗布法によって電気化学性能を調査した。

LiPF_6 を電極作製段階において LITFSI の 10% 程度加えた充放電結果 Fig.3-4-16、サイクル特性を Fig.3-4-17 に示す。この場合、 LiPF_6 添加によって電極中での Li イオンモル濃度はイミド塩のみの場合と比べ 20% 増加している。1 サイクル目の放電容量は 520mAhg^{-1} 、0.3V までの SEI 反応に消費される容量は 100mAhg^{-1} 未満であった。充電容量 294mAhg^{-1} 、初回充放電効率 56.6% であり、 LiPF_6 を少量加えたことにより、初回充放電効率の向上、2 サイクル目以降の容量増加が得られ、電気化学性能の改善が見られた。

LiPF_6 添加により考えられるのは MCMB 表面の Li イオンの増加によるイオン導電性の向上、 LiPF_6 による表面反応抑制効果、非晶質炭素 - PEO 固体電解質界面での新たな SEI 膜の生成であるが、Li イオンの増加は 20% 程度に留まっており、イミド処理(3-9:モル比 24:1 としたとき)において Li イオンが 3.6 倍に増加しても特性が改善しないことからこれによるものではないと考えられる。また表面反応は実際に起きており、 LiPF_6 による表面処理抑制効果は考え難い。よって LiPF_6 添加による界面での変化が考えられる。

また、充放電特性向上の要因として、充電過程において、0.3V 付近から 0.9V 付近に 70mAhg^{-1} 程度、1.2V 付近から 1.9V 付近に 15mAhg^{-1} 程度の容量を得ていることが挙げられ、仮にこれを無視すれば充電時の容量は 180mAhg^{-1} 程度となり、初回充放電効率は 35% と未処理よりも少し劣る結果となる。この 0.3V 以上における大きな容量は、電圧からすれば黒鉛からの Li の脱離ではなく非晶質炭素での Li 脱離によるものだと思うが、 LiPF_6 を添加しないリチウム処理塗布電極においてはこれほど大きくはなく、放電時においてもほぼ同等の電位に見られる。しかし LiPF_6 を添加した場合は放電過程における同電位でこの容量は見られない。したがって LiPF_6 を添加したときに得られた非晶質炭素-電解質界面は、挿入の際にはリチウムパスはスムーズに行われ、一度非晶質炭素中に入り、その後黒鉛に挿入されるが、脱離の際に黒鉛から非晶質炭素にスムーズに移動した後、非晶質炭素からの脱離の際、この界面が大きな障害となっているといえる。

また 2 サイクル目以降の充放電効率が 80% であり、8 サイクル目において 84% とサイクルを重ねるごとに改善しているものの、実際の容量として $100\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ も差が開いている。これでは黒鉛に挿入した Li の約 4/5 程度しか脱離せず、サイクルを重ねるたびに容量劣化が起こるはずであるが、実際安定したサイクルを得られている。この可能性としてリチウムが活物質内に挿入されず、表面に吸着し、不活化してしまっている可能性が考えられ、グラフには表記していないが、9 サイクル目で短絡してしまったのはそのためであると考えられる。また短絡するまで安定した挙動を得ていることから表面に吸着し、不活化したリチウムの析出形態はデンドライド状となっていると考えられる。

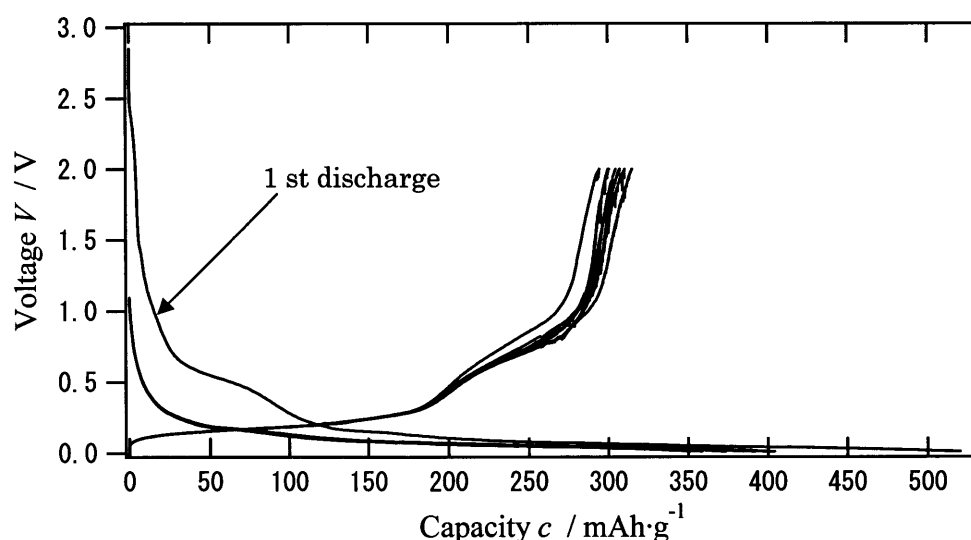


Fig.3-4-16 LiPF_6 を 10% 添加した塗布法での Li-dodecane HEMM 処理後 MCMB の充放電測定結果

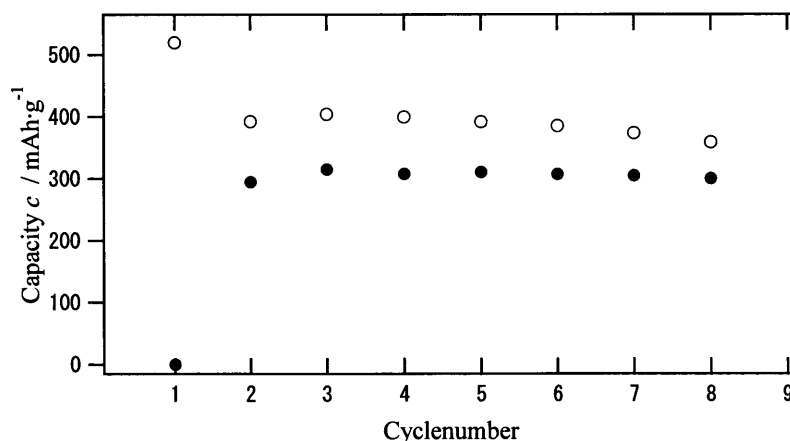


Fig.3-4-17 LiPF_6 を 10% 添加した塗布法での Li-dodecane HEMM 処理後 MCMB のサイクル特性結果

また LiPF_6 添加量を LITFSI の 50% 程度添加したものの充放電測定、サイクル特性結果を Fig.3-4-18、Fig.3-4-19 にそれぞれ示す。結果より初回放電容量 467mAhg^{-1} 、充電容量 296mAhg^{-1} 、初回充放電効率 63.3% となった。放電時の $0.3\text{V}\sim 0.7\text{V}$ 付近での非晶質炭素からの脱離、サイクル目以降の充放電効率 87% と Fig.3-4-16 の結果とほぼ同様の挙動を示している。

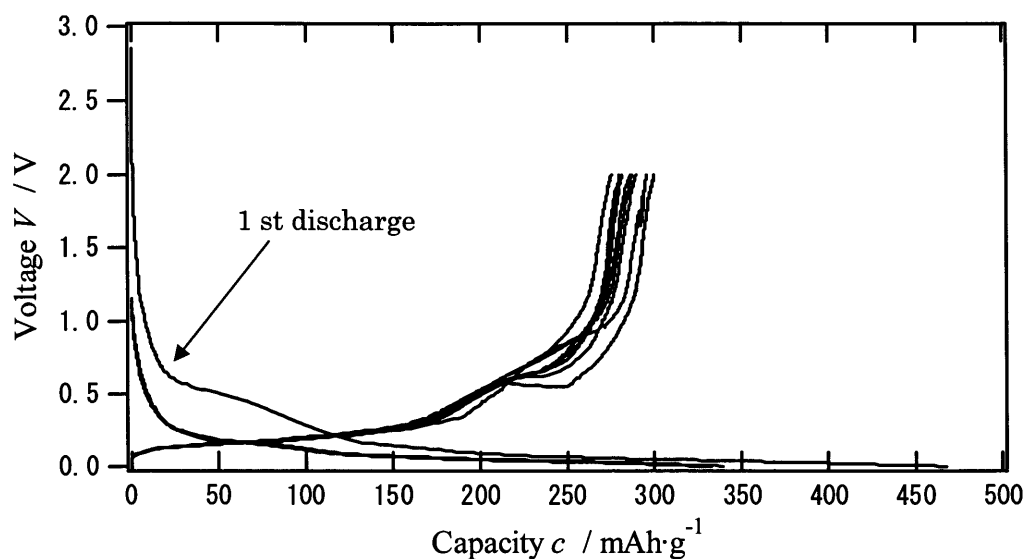


Fig.3-4-18 LiPF_6 を 50% (LITFSI に対して) 添加したときの充放電測定結果

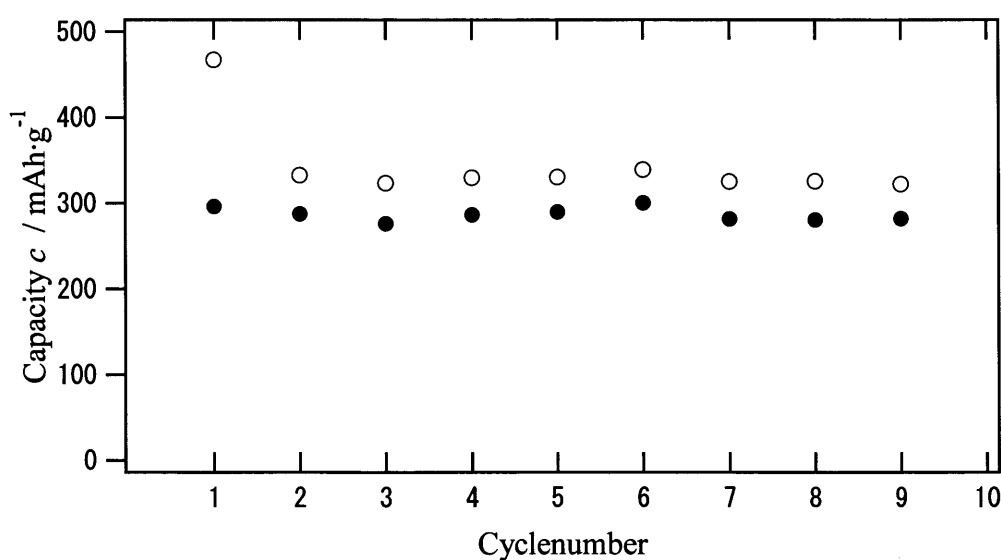


Fig.3-4-19 LiPF_6 を 50% (LITFSI に対して) 添加したときのサイクル特性結果

さらに詳しく各電位での反応を見るために、LITFSI に対して LiPF_6 を 10% 添加したものの CV 測定を行った。その結果を Fig.3-4-20 に示す。グラフより酸化反応において 2.3V、1.4V、0.3V 付近に表面反応、0.3~0V に Li 挿入反応、還元反応において 0~0.3V に黒鉛からの Li 脱離反応が見られる。充放電挙動で考えられた酸化反応におけるリチウムの析出らしき反応は観測されなかった。また還元反応において充放電測定で見られた 0.3V から 0.7V の非晶質炭素からのリチウムの脱離も観測されなかった。

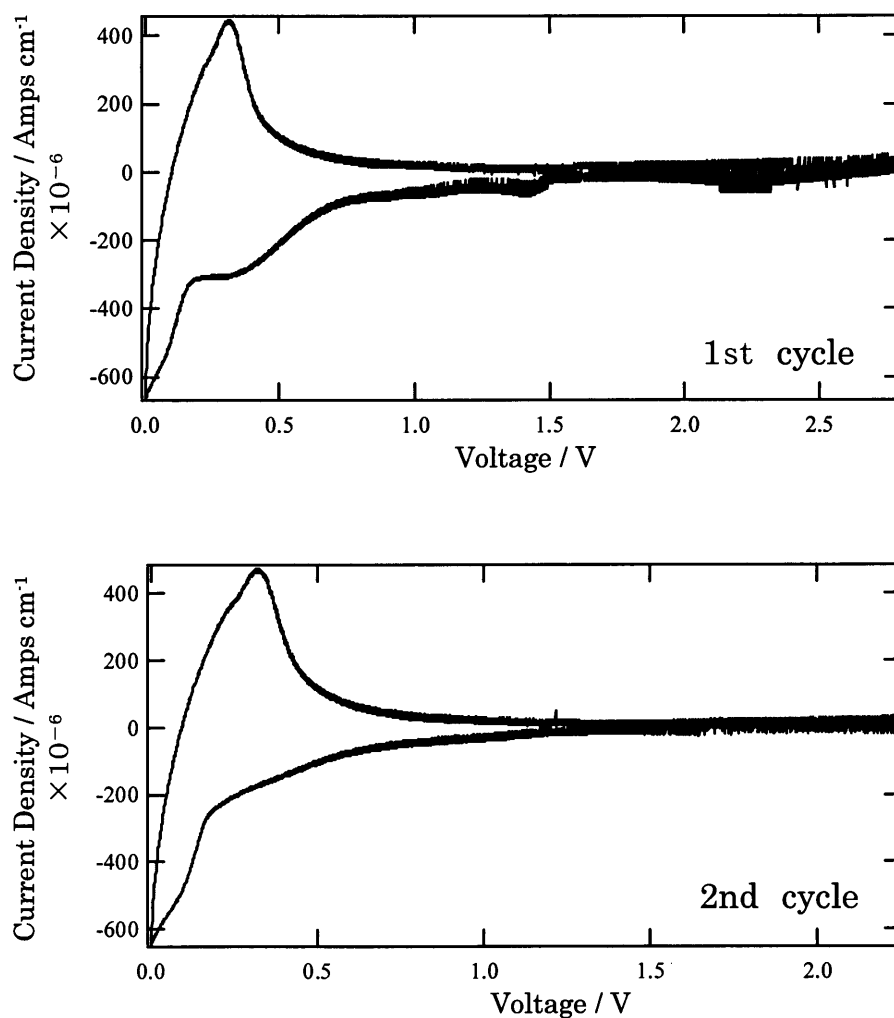


Fig.3-4-20 LiPF_6 10% 添加した塗布法での Li-dodecane HEMM 処理の CV 測定結果
(上：1 サイクル目、下：2 サイクル目)

また未処理 MCMB との比較を Fig.3-4-21 に示す。全ての反応ピークの電位はよく一致しており、新たなる反応は見られない。また Fig.3-4-22 に LiPF_6 添加前後における CV 測定の結果を示す。2 サイクル目を見れば添加前後において非晶質炭素へのリチウム挿入・脱離が減少しており、黒鉛への挿入・脱離が増えていことから、添加したものは表面反応のピークが抑制されているように見える。したがって添加すると黒鉛からの良好なリチウムの挿入・脱離がスムーズに行なわれていることになる。

よって LiPF_6 には表面による金属リチウムの析出とともに反応抑制効果が同時に起こっていると考えられる。

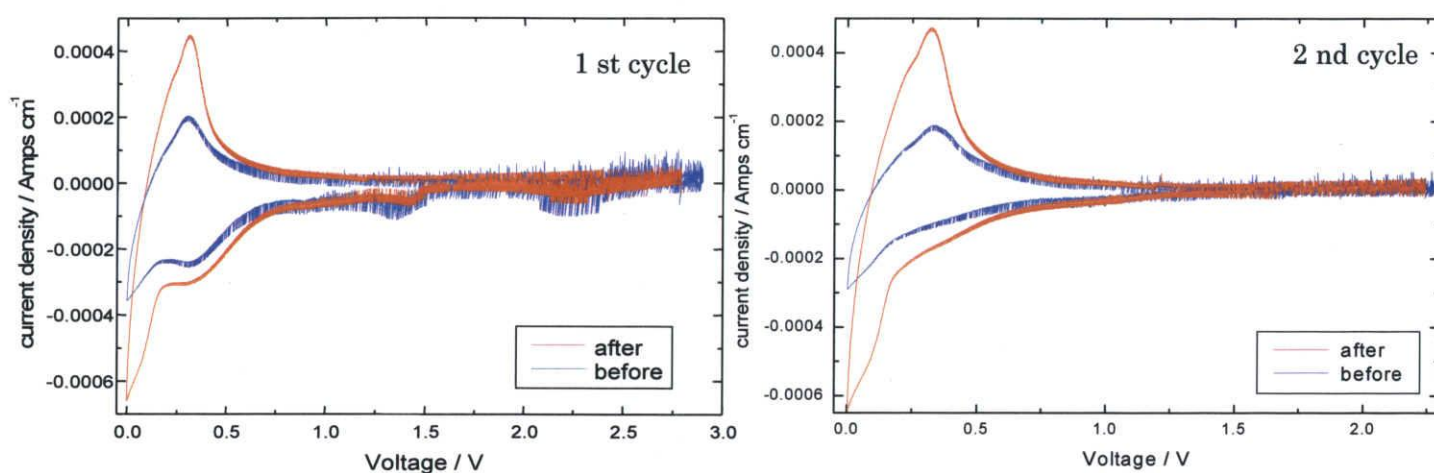


Fig.3-4-21 処理前後における CV 測定結果比較
(左：1 サイクル目、右：2 サイクル目)

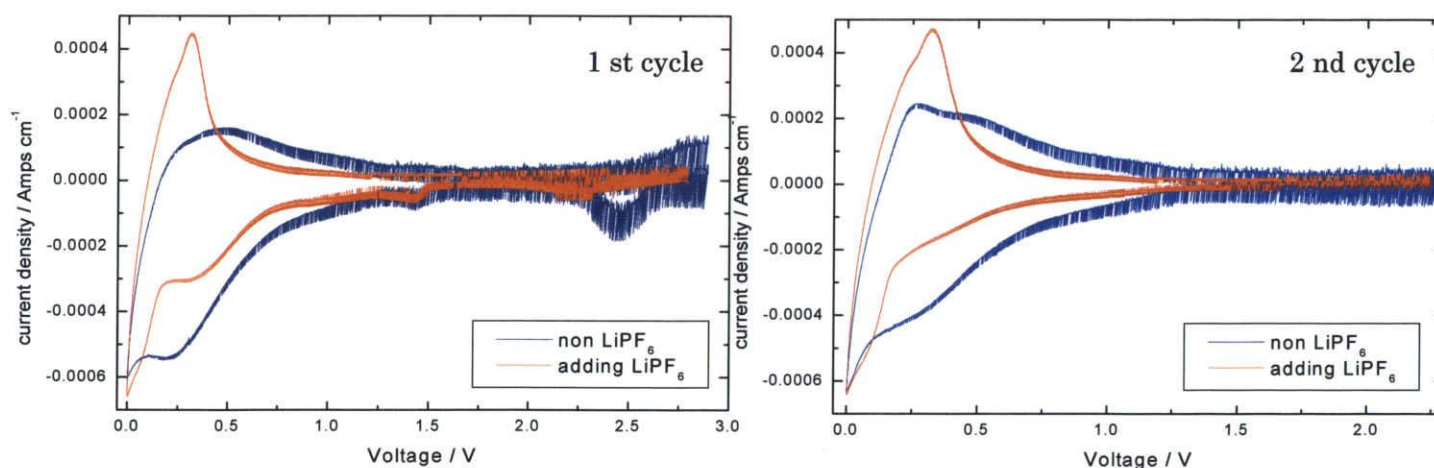


Fig.3-4-22 LiPF_6 有無による CV 測定結果比較
(左：1 サイクル目、右：2 サイクル目)

Fig.3-5-23 LiPF_6 添加量を種々変えた CV 測定結果を示す。先ほどの 10% 添加で述べたような黒鉛への良好な挿入・脱離は他の 50% 添加、100% 添加には見られない結果となった。

2 サイクル目の酸化反応において 0.3V の非晶質炭素への挿入反応は、添加量が 10%、50%、100% と増加するにつれて次第に大きくなっていることが分かる。100% 添加においては非晶質炭素からの挿入・脱離反応が黒鉛からの挿入・脱離と同じくらいにまで増加しているのが分かる。

このことから LiPF_6 はその添加量によって劇的に表面挙動を変える、すなわち電極電解質界面での不活性膜の生成量は LiPF_6 添加量の増加により極端に増大し、黒鉛へのリチウムの挿入・脱離を阻害すると考えられる。これは充放電結果での放電時に起こる多大な不活性リチウムの析出が、10% 添加のときはデンドライド状であることが予想されたが、 LiPF_6 添加量によって次第にその析出形態は劇的に変化し、活物質表面を防ぐように析出していくとすれば利にかなっている。しかしながら 10% 添加、50% 添加の充放電挙動にさほど差異が見られないことから、10% 添加のみ極端に黒鉛への挿入脱離が観測されたことは奇妙である。

以上のことから LiPF_6 添加によって、円滑なリチウム挿入を得るが、その際活物質側に多量の不活性リチウムを堆積させ、2 サイクル目以降の充放電効率の低下、10 サイクル程度での不活性物質による短絡を招く結果となった。

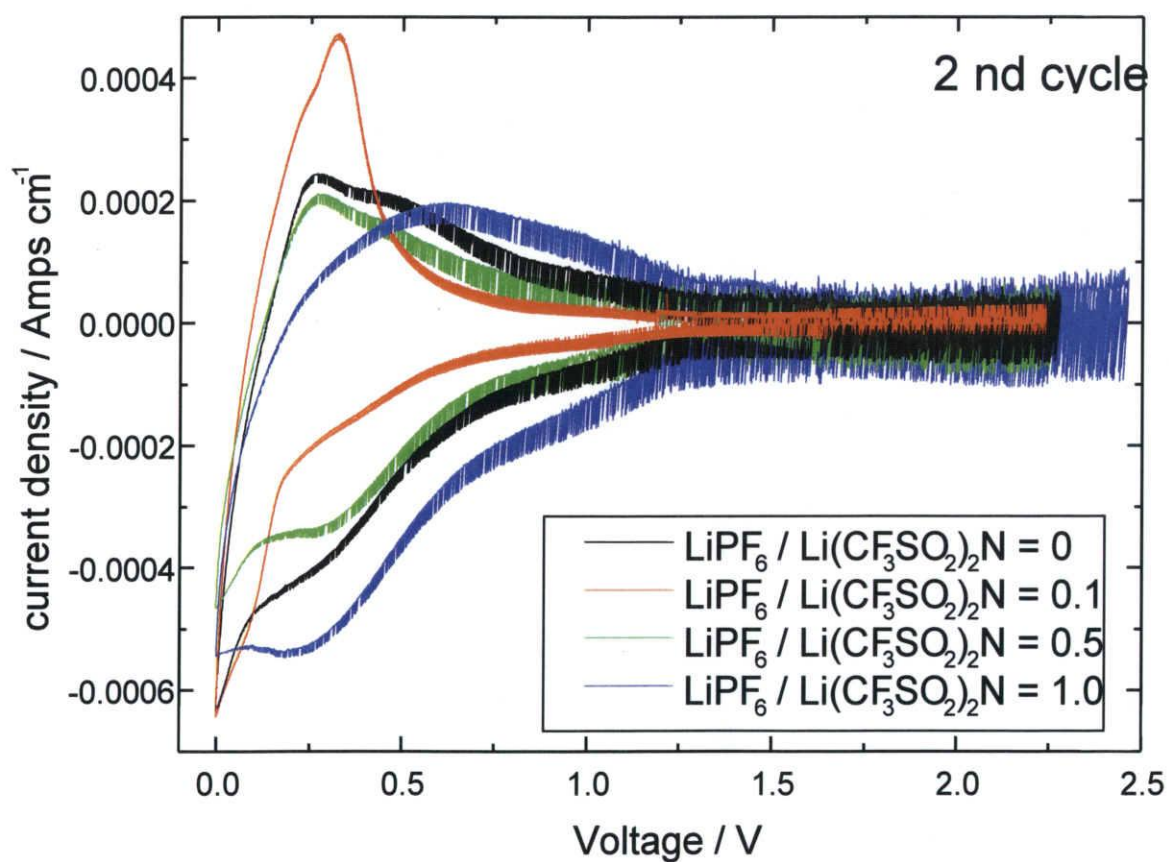
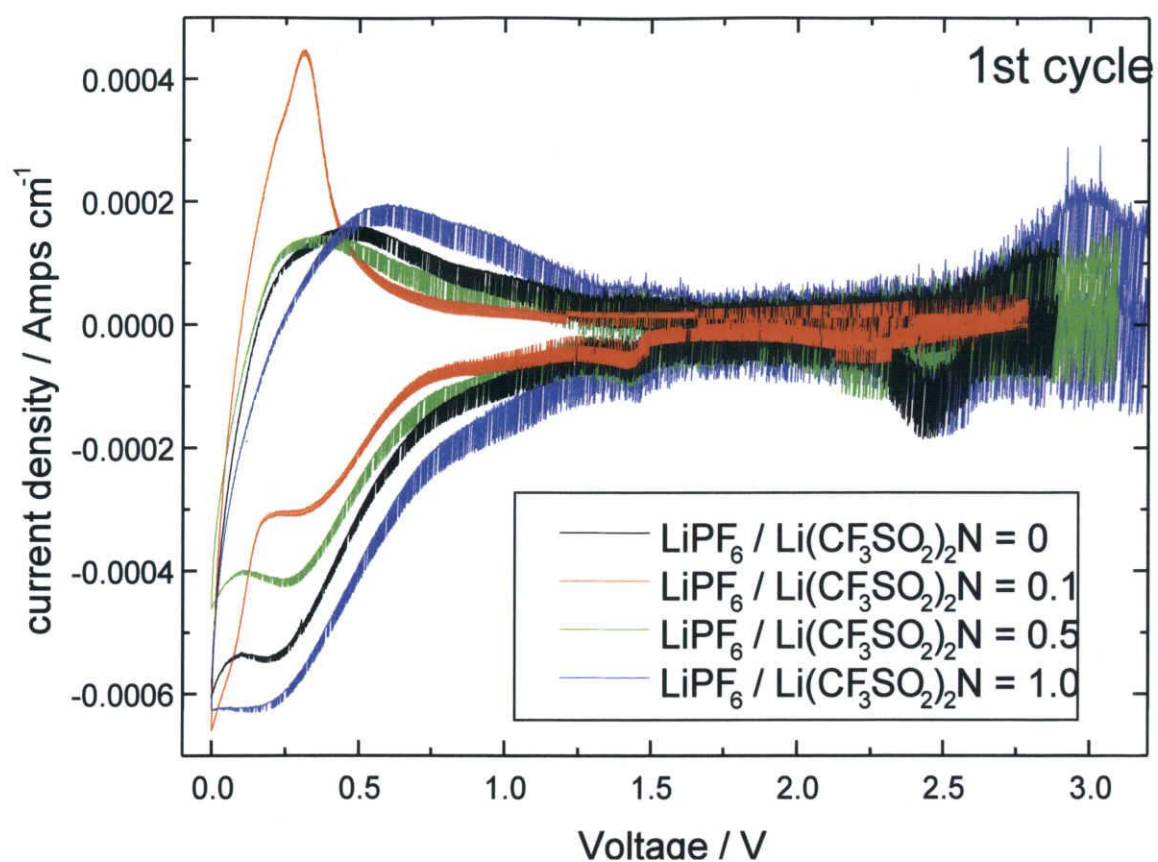


Fig.3-5-23 LiPF_6 添加量を種々変えたときの CV 測定結果

d. リチウムドデカン高速遊星ボールミル効果

リチウムドデカン処理において圧着電極と塗布電極において充放電測定、CV 測定によって挙動が異なる結果が得られたことから、リチウムドデカン処理の効果について検証する。

圧着と塗布での充放電挙動の違いは

- ①圧着では SEI 反応が観測されず、塗布電極では観測された。
- ②圧着では非晶質炭素が充放電に参加せず、塗布電極では参加する結果が得られた。

電気化学測定に至るまでの経緯を比較すると Fig.3-4-24 に示す。

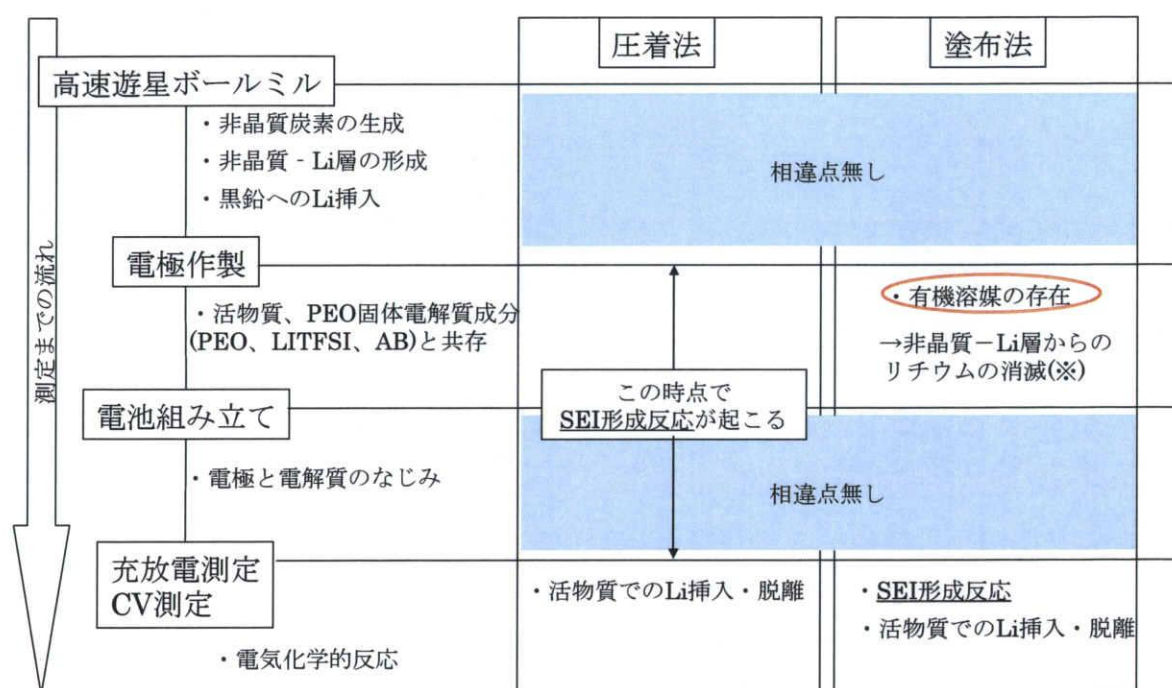


Fig. 3-4-24 測定に至るまでの各電極作製法の比較

Fig.3-4-24 より比較すれば、電極作製段階における有機溶媒の存在がその後の測定における違いとなって現れるといえる。通常、黒鉛とリチウムは電解質成分が存在する場合、比較的簡単に挿入することが知られているため、圧着法では電極作製段階から各種測定までの間に黒鉛中へのリチウム挿入が行われ SEI 反応が起こったことが考えられ、塗布法では電池として組み立てた際に既に活物質にリチウムが含まれていないことがいえる。したがって有機溶媒によってリチウムが溶出してしまったと考えられる。

有機溶媒によっても黒鉛へのリチウム挿入・脱離が考えられるかもしれないが、これを調べるため、塗布電極を用いて液体電解質において充放電測定を行った。その充放電結果を Fig.3-4-25 に示す。

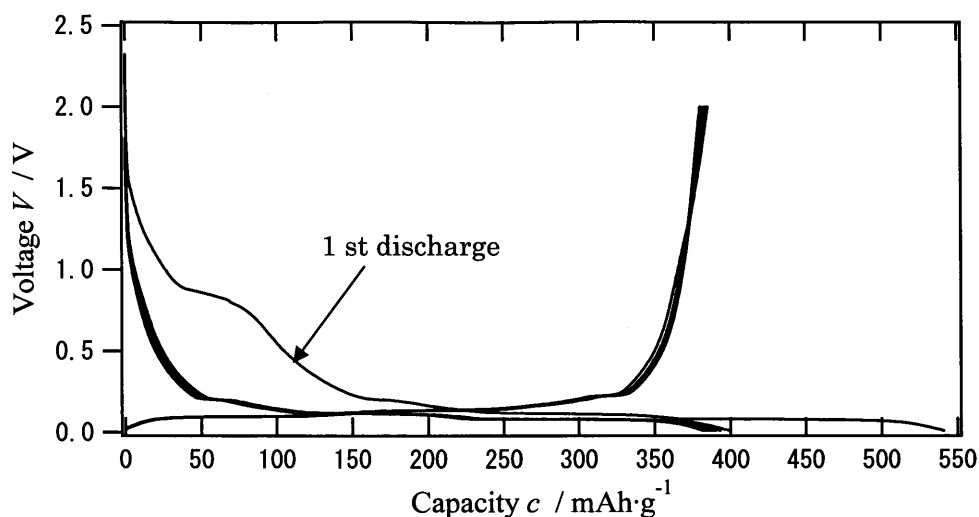


Fig.3-5-25 液体電解質(EC-DEC)における Li-dodecane HEMM 処理後 MCMB の充放電挙動

グラフより初回放電容量 540mAhg^{-1} 、充電容量 385mAhg^{-1} 、2 サイクル目以降 385mAhg^{-1} 程度の容量を維持し、優れたサイクル性・充放電効率を有した。もし有機溶媒による黒鉛へのリチウム挿入が行われていれば初回放電容量は減少するはずである。しかしながら黒鉛挿入に対する 0.3V 以下の容量も十分に得られ、全体容量も増加したため、挿入は行われていないこととなる。またグラフより、充電時に 0.3V 以上で緩やかに電位が上昇しているため、液体電解質においても非晶質炭素が充放電に参加していると考えられる。またこのことから、HEMM によって黒鉛中へ挿入されるリチウムは極めて少ないということが言える。したがって圧着法によって電極作製段階から測定までの間に SEI 形成反応を起こし、充放電測定で SEI 反応を起きなくさせているのは非晶質ーリチウム層であるといえる。

また②の結果より、塗布法では非晶質炭素の挙動が見られたことから、塗布法でのリチウムの溶出は非晶質炭素部位からであると考えられ、且つ圧着法によって SEI 反応が起きないようにしたのは非晶質ーリチウム層であるといえる。

以上のことからリチウムドデカン HEMM 処理の効果は

- 1、HEMM によって非晶質炭素を作り出すとともに、リチウムを MCMB 表面に満遍なく付着させることに成功し、電池として組み立てる前に SEI 反応を起こさせることが出来ること→これは SEI 膜制御への可能性を示している。
- 2、非晶質ーリチウム層の存在が PEO 界面で可逆的なリチウムの挿入・脱離を助けること

であるといえる。

3-5 LITFSI による表面処理

リチウムドデカン処理によって黒鉛材料の表面反応が抑制されたことが分かった。これは黒鉛表面に金属リチウムが少量存在しているか、または黒鉛材料中に若干のリチウムイオンがインターカレートした状態になっていることが原因である分かった。よって充放電測定において黒鉛表面にすばやく Li が接近し、挿入されることによって電気化学性能の向上が得られると考え、LITFSI とともに高速遊星ボールミルすることで MCMB 粒子表面でのイオン導電性を向上させることを試みた。MCMB:LITFSI 重量比 = 24 : 1 として行った。その充放電結果とサイクル性を Fig.3-5-1 と Fig.3-5-3 にそれぞれ示す。

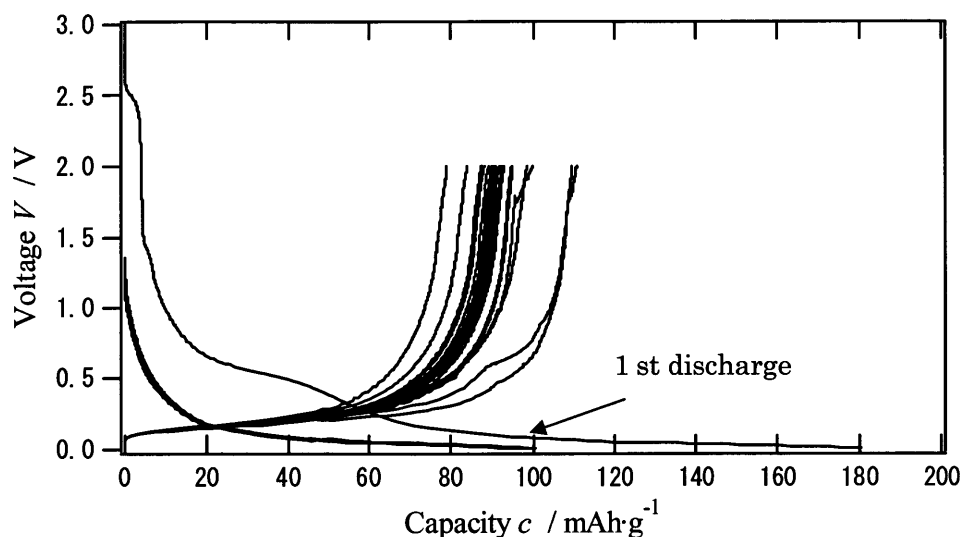


Fig.3-5-1 LITFSI 処理後 MCMB(重量比 24:1)の充放電測定結果

1 サイクル目の放電容量は 180mAhg^{-1} であり、優れた容量は得られなかった。1 サイクル目の放電挙動において 2.5V、1.3V、0.6V 付近に容量を示しており、大きな不可逆反応がおきていると考えられる。グラフよりこの不可逆反応の容量は 50mAhg^{-1} 程度であるため、実際に黒鉛に挿入された Li は 130mAhg^{-1} 程度であると考えられる。また 2 サイクル目以降の容量は 100mAhg^{-1} であり優れた電気化学性能は得られなかった。しかしながら重量比 24:1 で合成したものは炭素リチウム比が $\text{C/Li}=574/1$ であり、黒鉛表面にリチウムイオンがそれほど多く存在していなかった。このため、モル比 $\text{C/Li}=24/1$ となるように合成しなおし、充放電測定を行った。その結果を Fig.3-5-2 に示す。

重量比 24:1 のグラフと極めて類似したグラフとなった。1 サイクル目の放電容量は 0.3V 以上において 50mAhg^{-1} 程度であり、全体で 188mAhg^{-1} 、2 サイクル目以降は 100mAhg^{-1} 程度であった。

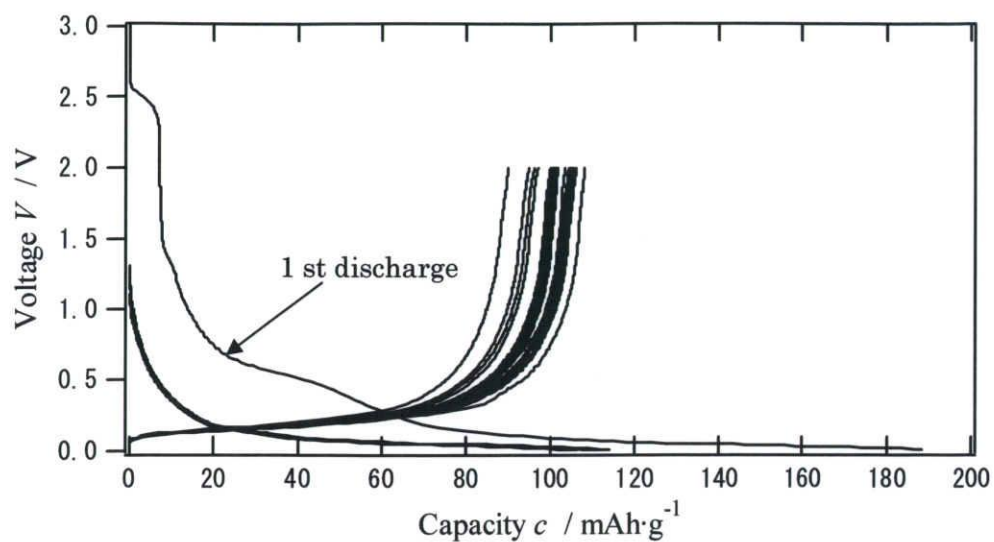


Fig.3-5-2 LITFSI 処理後 MCMB(モル比 24:1)の充放電測定結果

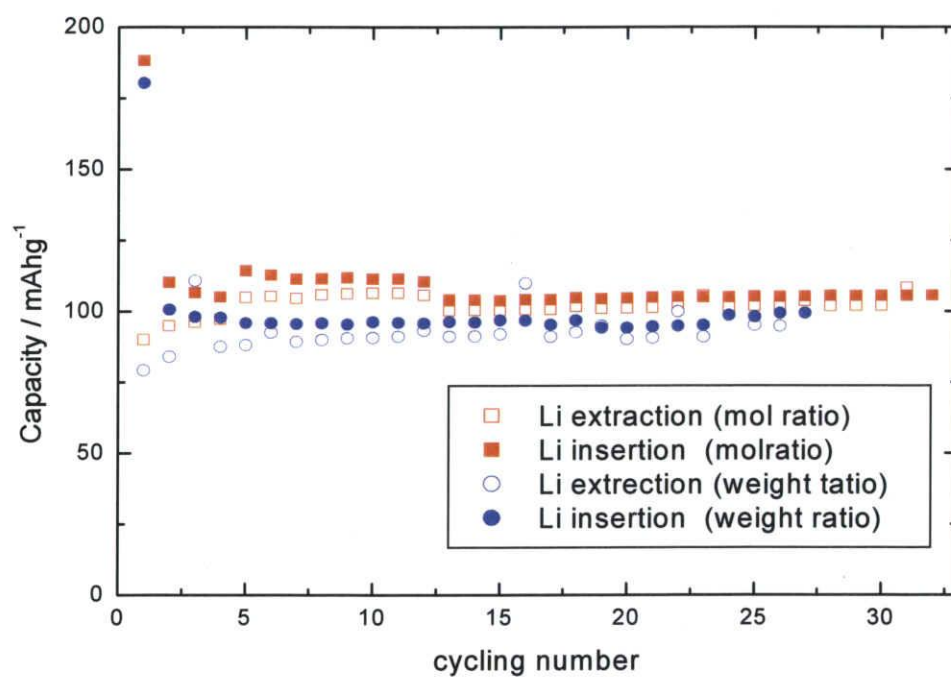


Fig.3-5-3 LITFSI 処理後 MCMB のサイクル特性結果

両者とも SEI 形成と考えられている 0.3V 以上での容量は全放電容量の 3 割程度に達しており、優れた充放電特性は得られなかった。前者においては LITFSI の影響は少なく湿式ボールミルをした状態と変わらない結果となりそうであるが、異なる結果となった。0.6V 付近に多くの容量を有していること、2 サイクル目以降黒鉛への Li 挿入が行われていることから、表面のみの非晶質化には成功している。従って LITFSI の存在が金属リチウムとは全く異なる働きをしているといえる。

リチウム処理は HEMM により黒鉛中に Li を挿入させていたが Li イミドの場合、Li イオンとともに大きな対アニオンが存在する。このため HEMM において黒鉛への若干の Li 挿入は行われることはきわめて困難である。PEO 固体電解質においてはリチウム塩が豊富なことでイオン伝導性は向上するが、高速遊星ボールミルによって形成された非晶質炭素膜中にも LITFSI が混合され、良好な界面が構築できなかったと考えられる。従ってイミド処理による効果はリチウム処理のような表面反応を抑制する効果は得られず、対アニオンの存在によって不活性な SEI 膜の形成を助長し、優れた電気化学特性が得られない結果となった(Fig.3-5-4)。

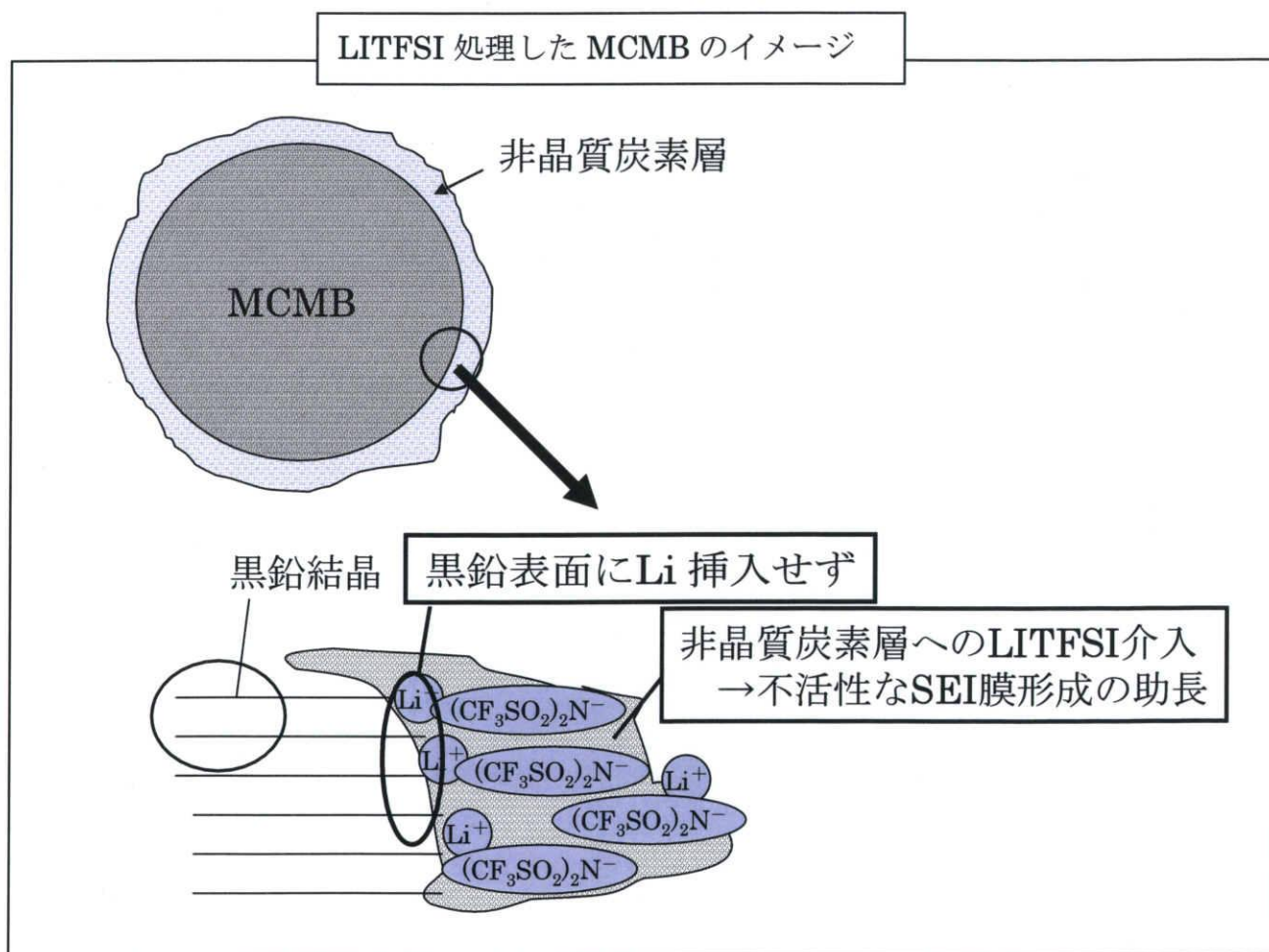


Fig.3-5-4 LITFSI 処理による効果のイメージ図

3-6 銀処理による電子伝導性の向上

非晶質炭素層によって良好な電極—電解質界面が構築できることが分かったが非晶質炭素自体が初回不可逆容量を有してしまうという欠点があるため、同様に炭素のような電子伝導性の良い材料で黒鉛表面をコートすることによって良好な電気化学性能が得られるよう、 AgNO_3 とともに焼成することによって MCMB 表面を Ag によってコートし、その電気化学性能を調査した。

その XRD 測定結果を Fig.3-6-1 に、モデル図を Fig.3-6-2 に、SEM 結果を Fig.3-6-3 に示す。XRD 測定結果より黒鉛のピークとともに Ag のピークが観察された(Fig.3-6-1 の下矢印)。また SEM より MCMB 表面に Ag が付着しているというより、MCMB と Ag がそれぞれ単独で存在しているよう見える。MCMB 表面に Ag による膜ができているかどうかは SEM からは判断できない。MCMB 粒子と Ag 粒子がいくつか固まっているものがあるが、これは焼成による影響だと考えられる。XRD 結果からも Ag のピークがかなりの強度で検出されており、Ag による充放電への影響が考えられる。

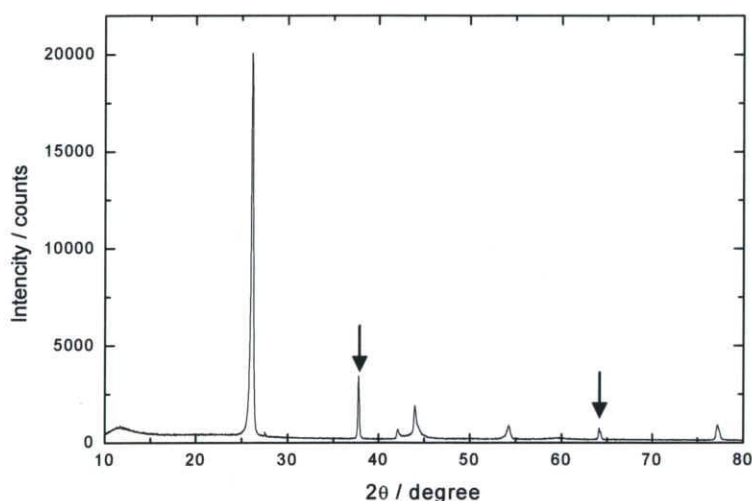


Fig.3-6-1 Ag 処理後 MCMB の XRD 測定結果

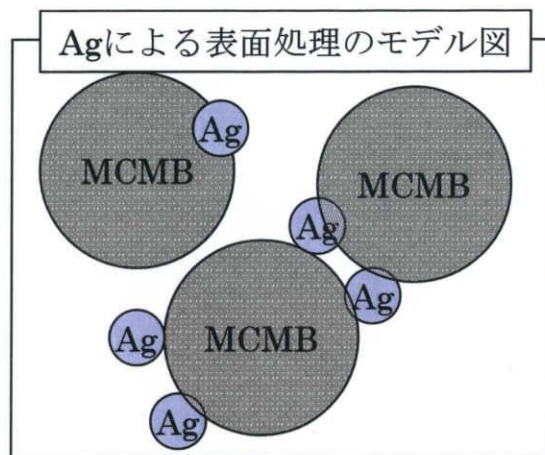


Fig.3-6-2 Ag 処理後 MCMB のイメージ図

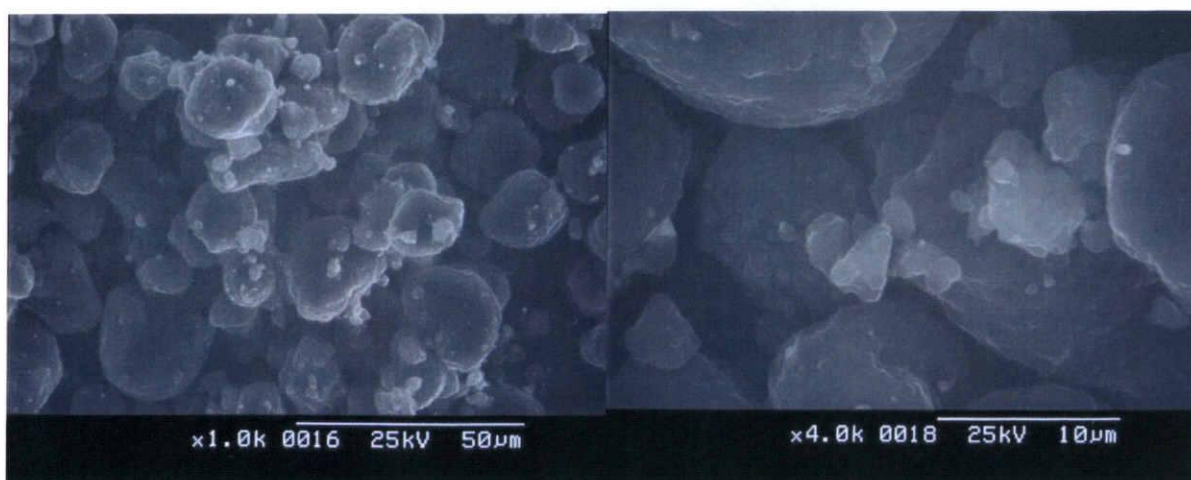


Fig.3-6-3 Ag 処理後 MCMB の SEM 測定結果

次に充放電測定結果、サイクル特性結果を Fig.3-6-4、Fig.3-6-5 にそれぞれ示す。初期放電容量、 232mAhg^{-1} 、 0.3V までに約 40mAhg^{-1} を有している。先の HEMM による非晶質炭素コート(→ドデカンボールミル処理)では全体の $1/4$ 程度この容量を有したが、この処理では全体の $1/8$ 程度である。これは 0.6V 付近の非晶質炭素への容量がないためであると考えられ、黒鉛—電解質における表面反応自体は抑制できていないと考えられる。高い容量が得られていないのは、焼成による銀を含んだ活物質全量を電極重量としており、活物質中にかなりの Ag を含んでいたためであると考えられる。初回充放電効率は 66.8% となりある程度良好な効率であるが、良好なサイクル性は得られなかった。これは銀粒子が黒鉛表面を覆うように被膜が形成されていないためによるものであると考えられる。よって Ag によって MCMB 全体を覆い、良好な界面を構築できれば効果があると考えられる。

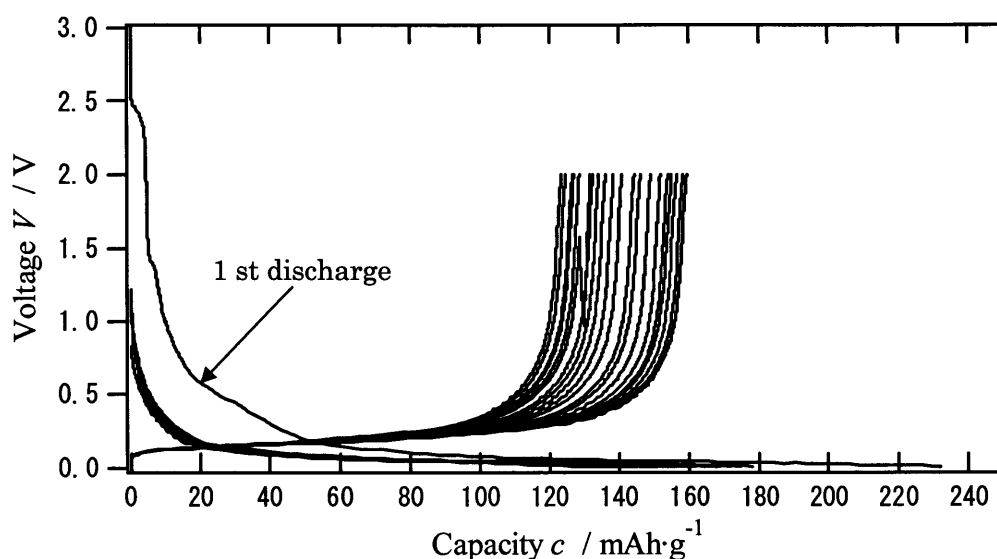


Fig.3-6-4 Ag 処理後 MCMB の充放電測定結果

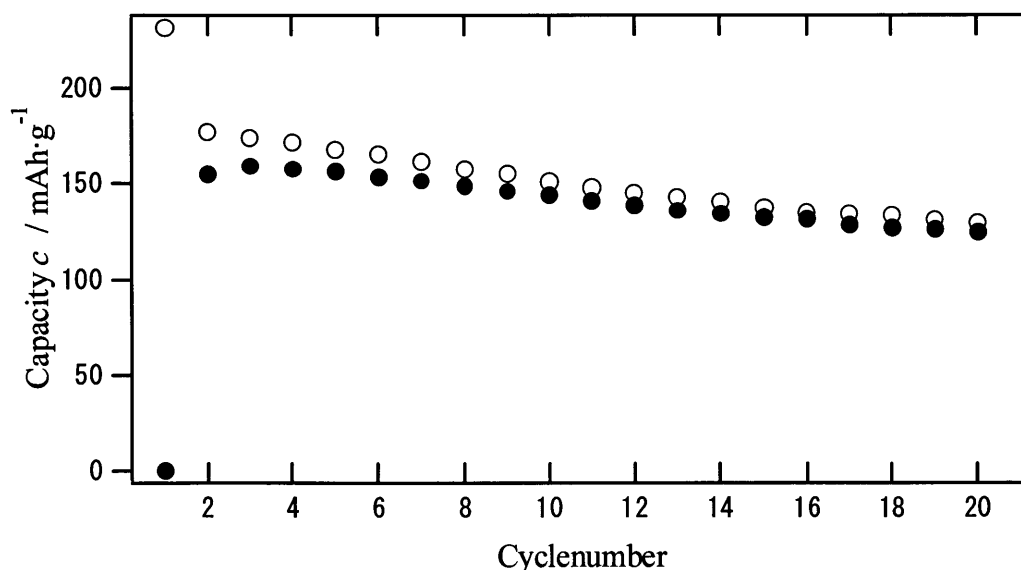


Fig.3-6-5 Ag 処理後 MCMB のサイクル特性結果

3-7 非晶質炭素による表面コート

ボールミルによる非晶質化は複雑であり、均質な非晶質膜を形成するのは困難である。ドデカンによる湿式ボールミルで性能向上が得られたが、0.3V に到達するまでに 100mAhg^{-1} 程度の容量損を有しており、まだ性能改善の余地があった。よって活物質由来でない別の非晶質炭素層によって黒鉛表面をコートすることを試みた。はじめにスクロースによって天然黒鉛(KR)を非晶質炭素コートしたので報告する。スクロースは比較的定温(1000°C 程度)で焼成することにより炭化することが知られている。処理後のKRのSEM結果をFig.3-7-1に示す。処理後も層状構造が保たれており、焼成による粒子そのものの形状の変化は見られなかった。しかしながら粒子が固まっているところがいくつか見られた。

次にその充放電測定結果を未処理KRと比較してFig.3-7-2に示す。グラフより、1サイクル目における0.3V以上のSEI形成による消費は、処理前後において 65mAhg^{-1} 程度減少した。そのなかでも0.5V付近にみられる容量消費はさほど差が見られないが、1.5Vから0.7Vにかけての容量消費が抑えられた。また充電挙動においても容量は増加した。これらのことはKR粒子の周囲に非晶質炭素がコーティングされていることと、その影響で良好なSEI膜の形成がなされたことを意味している。しかしながら充放電効率処理前30%→処理後43.1%と改善は見られたが、依然として低い値となった。

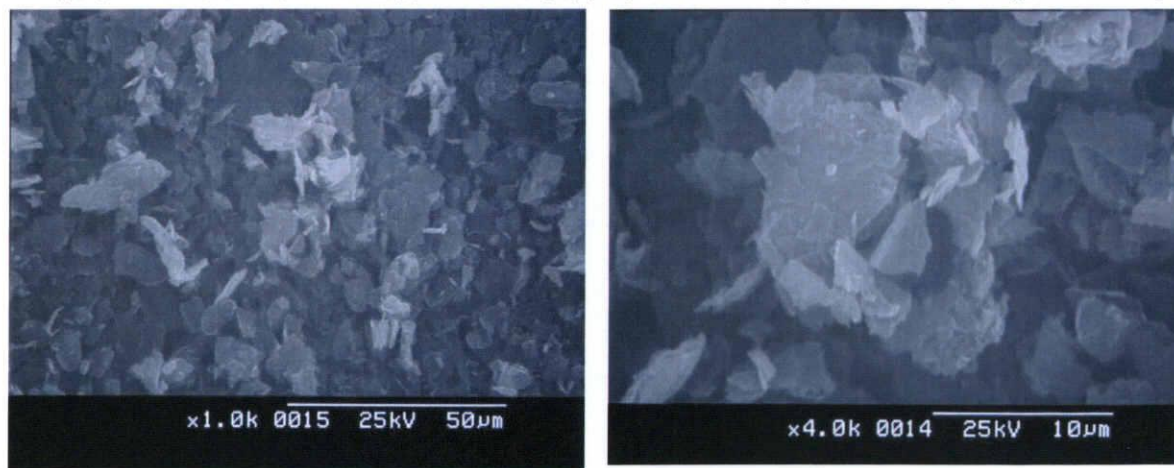


Fig.3-7-1 スクロースによる非晶質炭素処理後KRのSEM測定結果

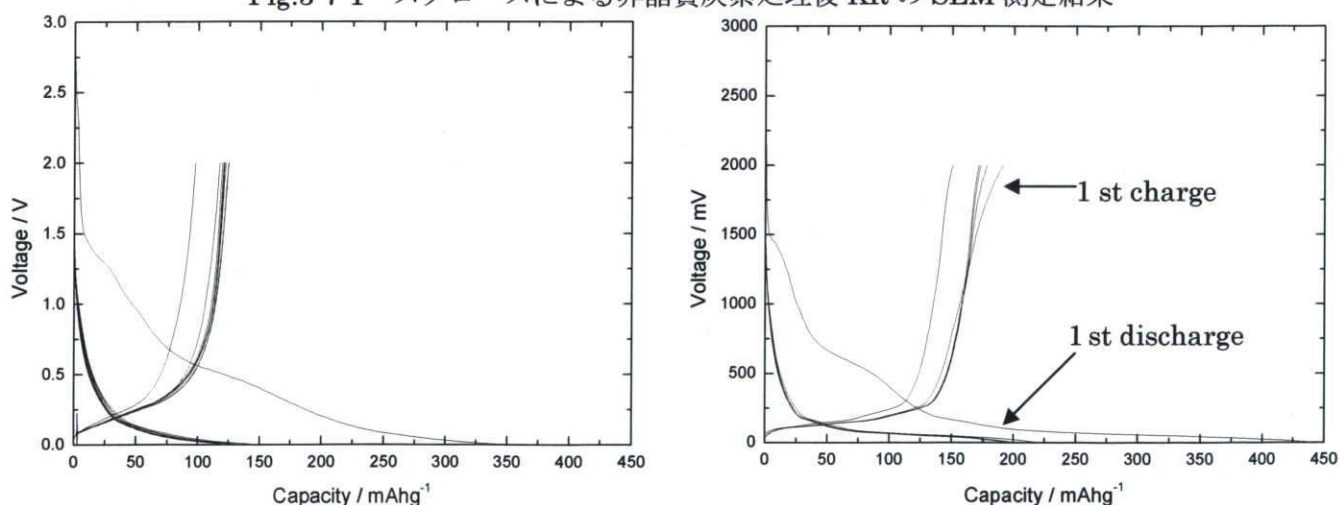


Fig.3-7-2 スクロースによる非晶質炭素処理後KRの充放電測定結果

当研究室ではポリビニリデンクロライド(PVC)で LiFePO_4 を非晶質炭素コートしており、良好な電気化学特性を得られている。この技術を黒鉛材料に用いて、MCMB を PVC で非晶質炭素コートをした。その XRD 測定結果を Fig.3-7-3 に、SEM 結果を Fig.3-7-4 に示す。XRD 結果より各ピークは処理前 MCMB と同位置であるが、 43° 付近に黒鉛の菱面体のピークが確認された。PVC は非晶質炭素となっていると考えられ、ピークには現れない。また SEM 結果より、粒子の周りに非晶質炭素と思われるものが見られた。また粒子同士が非晶質炭素によっていくつか固まっているものも確認できた。このことから非晶質炭素の存在、そしてそれが MCMB 表面にコーティングされていると考えられる。

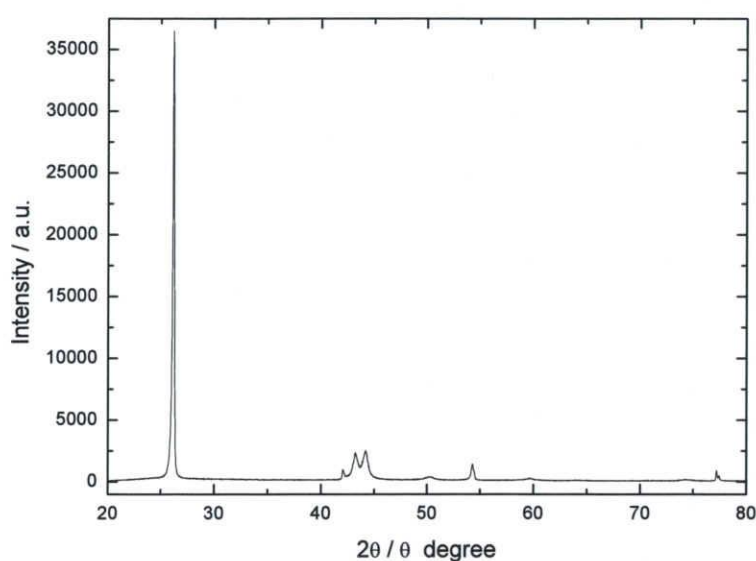


Fig.3-7-3 PVCによる非晶質炭素処理後 MCMB の XRD 測定結果

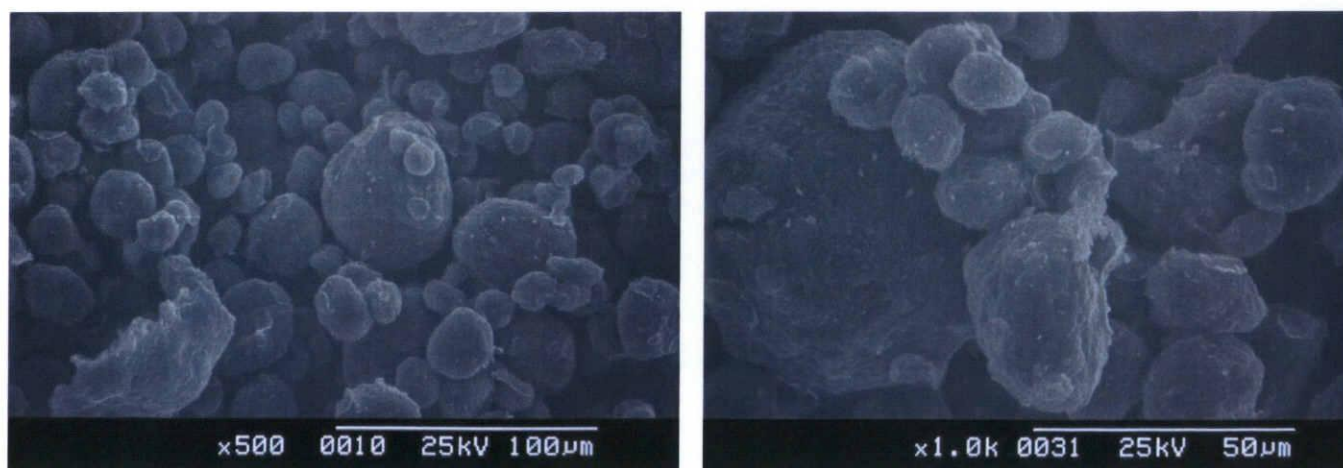


Fig.3-7-4 PVCによる非晶質炭素処理後 MCMB の SEM 測定結果

充放電測定結果、サイクル特性結果を Fig.3-7-5、Fig.3-7-6 にそれぞれ示す。
 グラフより 1 サイクル目の初回放電容量 484mAhg^{-1} 、 0.3V までに 2.4V 、 1.4V 、 0.7V で 100mAhg^{-1} 程度の容量損を有し、充電容量 307mAhg^{-1} 、充放電効率 63.4% であった。SEI による容量損を差し引いて考えれば、初回放電過程において実際 380mAhg^{-1} 程度 Li が挿入され、 300mAhg^{-1} 程度の脱離に成功したこととなる。2 サイクル目以降、充放電効率はほぼ 100% であり、優れた電気化学性能を得たといえる。HEMM に比べてより充放電特性が向上しているのは均一に出来た非晶質炭素の影響であると考えられる。

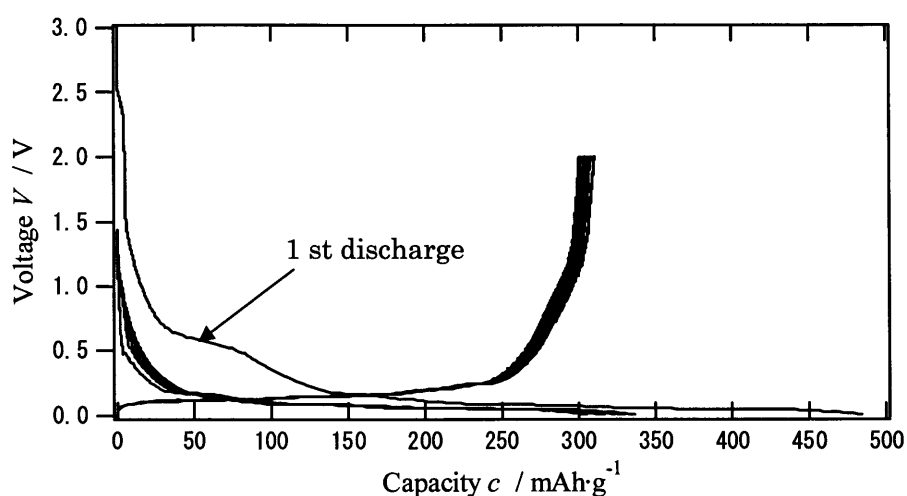


Fig.3-7-5 PVC による非晶質炭素処理後 MCMB の充放電測定結果

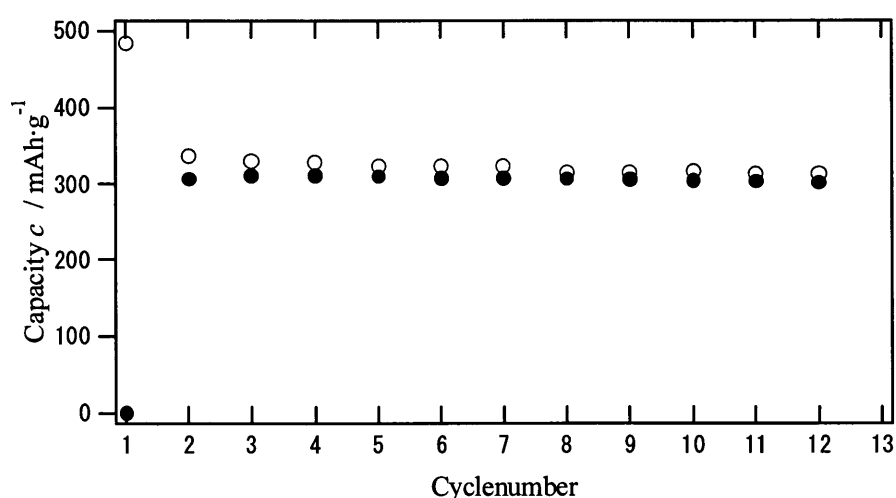


Fig.3-7-6 PVC による非晶質炭素処理後 MCMB のサイクル特性結果

さらに詳しく反応を調べるために CV 測定を行った。
その結果を Fig.3-7-7 に示す。1 サイクル目の酸化反応において 2.3V、1.4V、0.3V に反応ピークが見られ、これは充放電におけるピークと同様に SEI 膜形成反応であると考えられる。還元反応に関しては 0.3V 付近に Li 脱離ピークが存在する。
2 サイクル目以降は Li 挿入・脱離ピーク、酸化反応側において 0.35V 付近の小さな反応がみられ、それ以外の反応は起きていない。0.35V 付近の反応は非晶質炭素への Li 挿入であると考えられる。尚、この反応は大きさから判断すると非常に少量であると考えられる。

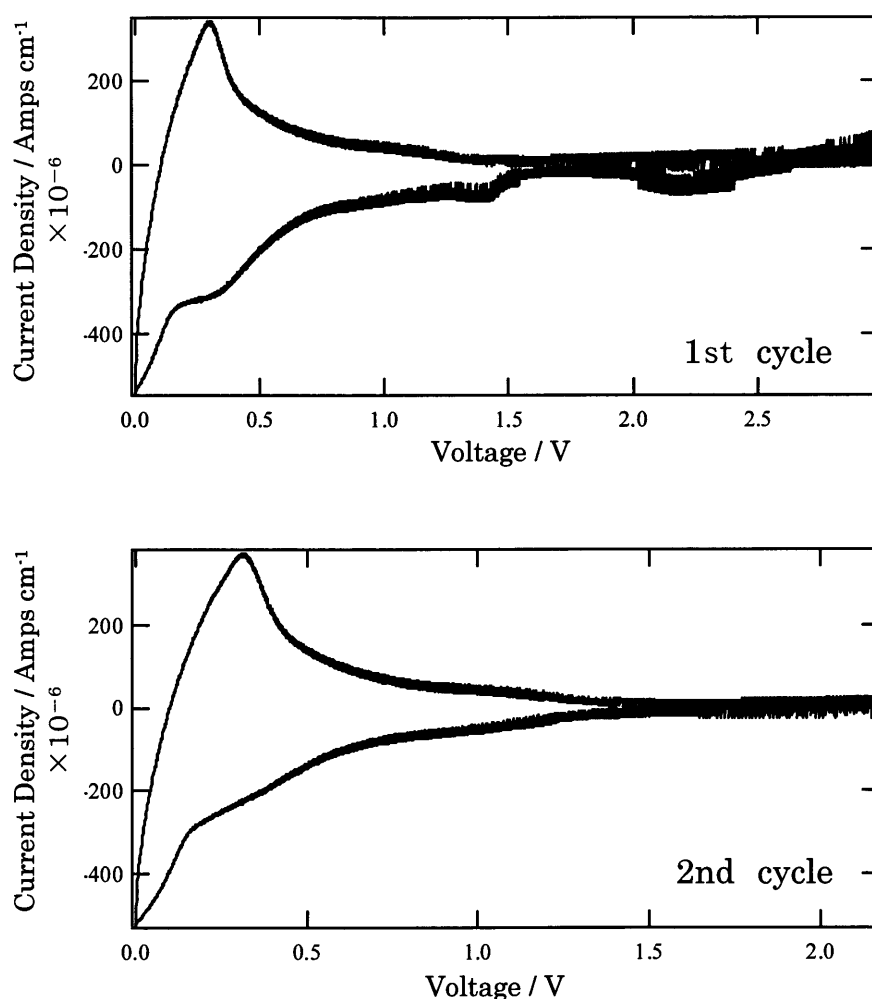


Fig.3-7-7 PVC による非晶質炭素処理後 MCMB の CV 測定結果

また未処理 MCMB との比較を Fig.3-7-8 に示す。比較すると、酸化反応における SEI 形成ピークの割合は減少しており、還元反応ではほぼ同様の挙動を示している。よってより良好な SEI 膜が形成された可能性がある。2 サイクル目以降は非晶質炭素への Li 挿入以外、酸化・還元反応ともに未処理とよく一致しており、同様の挙動を示している。

さらに非晶質炭素を作り出す処理方法の違いによる CV 測定の比較を Fig.3-7-9 に示す。グラフより 1 サイクル目、2 サイクル目における酸化反応での 0.3V 付近での反応と、還元反応での 0.6V 付近の反応、すなわち非晶質炭素へのリチウムの挿入・脱離がドデカン高速遊星ボールミル処理の方が大きいことが分かる。このことから非晶質炭素量が PVC による処理のほうが少ないということが考えられる。

よって充放電結果と CV 測定結果より PVC による表面処理で形成された非晶質炭素は高速遊星ボールミルのそれより薄く均一であるといえる。

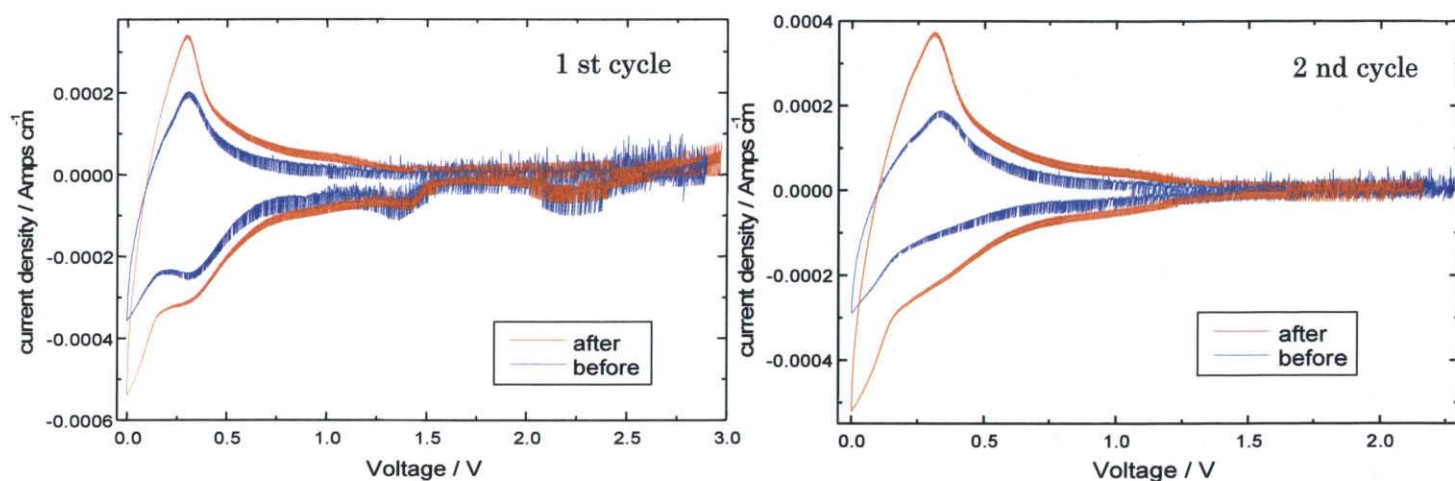


Fig.3-7-8 PVC による非晶質炭素処理前後での CV 測定結果の比較
(左：1 サイクル目、右：2 サイクル目)

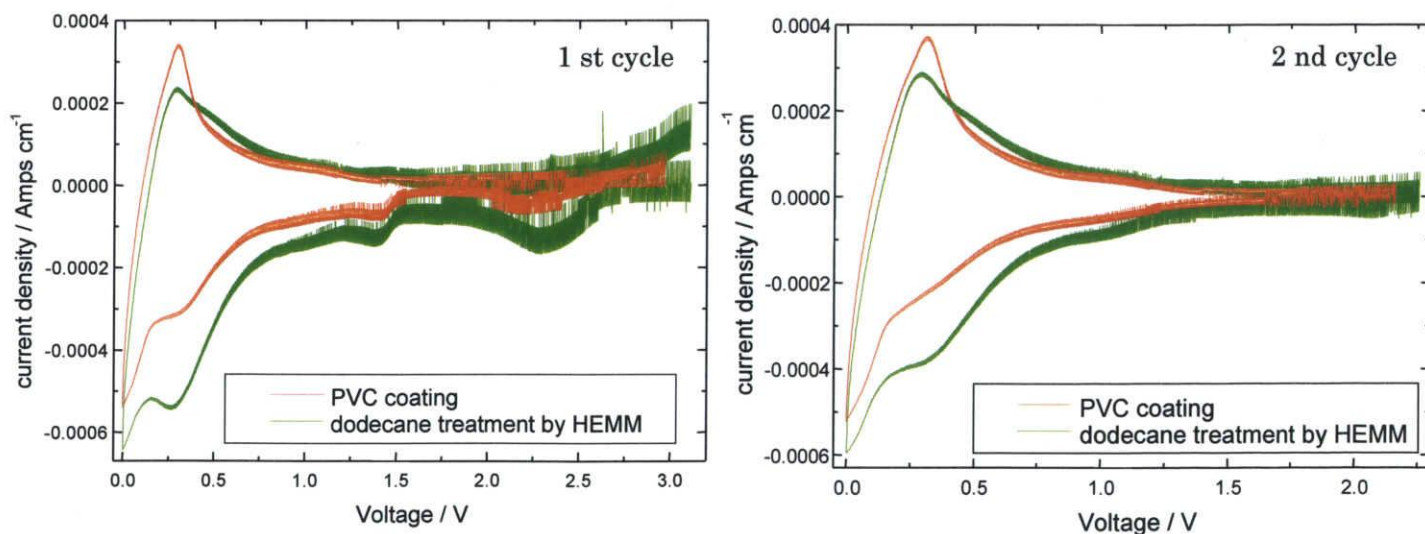


Fig.3-7-9 PVC による非晶質炭素処理とドデカン HEMM 処理の CV 測定結果の比較
(左：1 サイクル目、右：2 サイクル目)

3-8 PVC 処理と Li 処理との組み合わせ

PVC による良好な非晶質炭素の影響と、Li-ドデカン HEMM 処理による表面反応抑制効果を同時に得られるよう、PVC 処理したものをさらに Li-ドデカン HEMM 処理した。その XRD 測定結果を Fig.3-8-1 に、SEM 測定結果を Fig.3-8-2 に示す。

XRD 測定結果より、リチウム処理、PVC 処理と同位置にピークが見られ、黒鉛結晶を維持していることが分かる。また SEM 結果より球状の MCMB と細かな粒子が見られる。これは金属リチウム、非晶質炭素、MCMB から削れた黒鉛のいずれかであると考えられる。

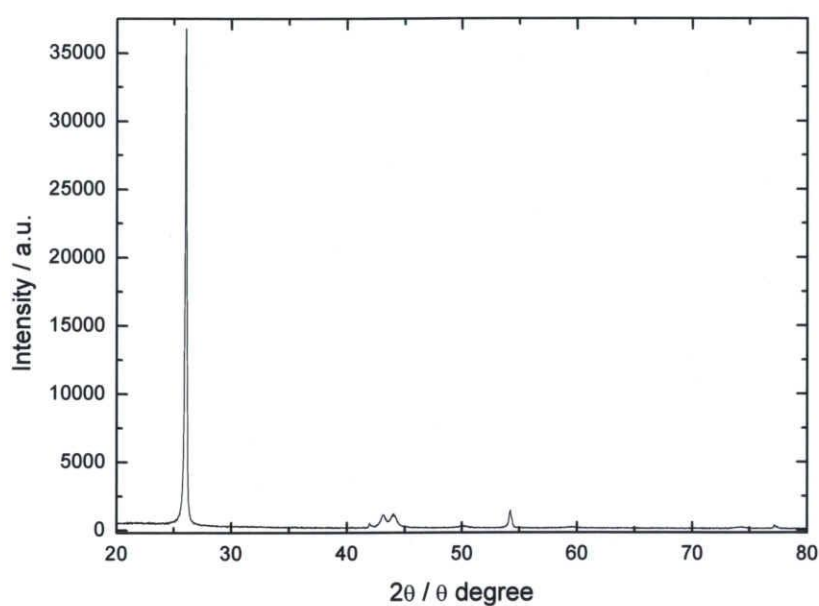


Fig.3-8-1 PVC 処理後 Li-dodecane 処理したものの XRD 測定結果

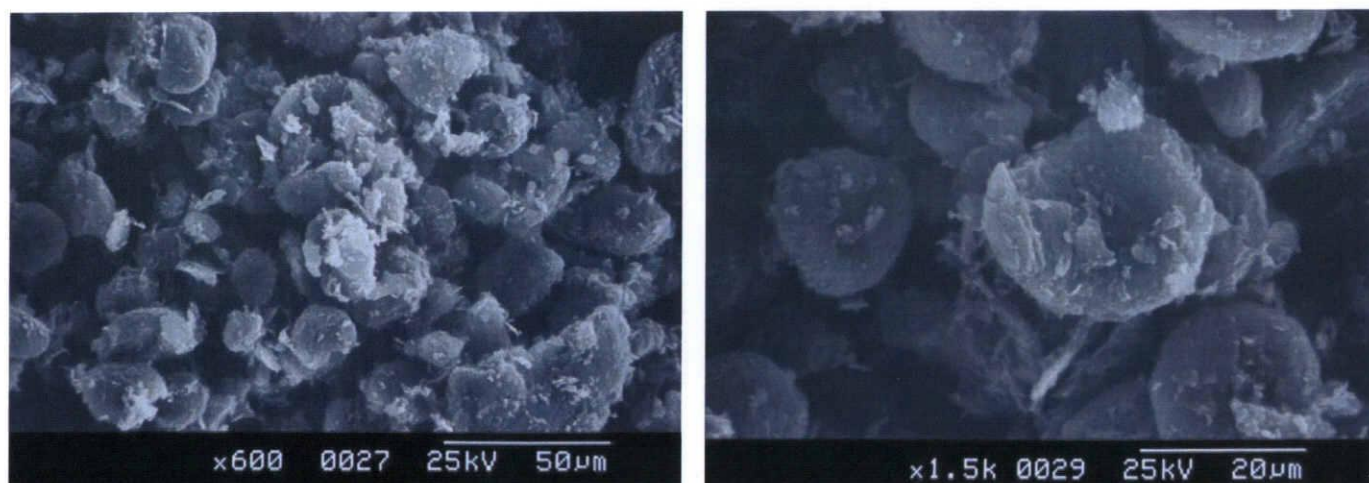


Fig.3-8-2 PVC 処理後 Li-dodecane 処理したものの SEM 測定結果

Fig.3-8-3 に充放電結果、Fig.3-8-4 にサイクル特性結果を示す。グラフより、初期放電容量 281mAhg^{-1} 、充電容量 142mAhg^{-1} 、初回充放電効率 50.5% を得た。1 サイクル目の放電時に、 2.4V 、 1.3V 、 0.6V 付近に SEI 膜形成による容量消費が確認された。 0.3V までの表面反応に約 70mAhg^{-1} を要し、黒鉛への挿入は 200mAhg^{-1} 程度にとどまった。表面反応をみると処理前と比べ 0.7V における容量損は減少しているが、 2.4V におけるそれは約 10mAhg^{-1} と増加しており、これは他の処理に比べて大きな容量である。この原因は PVC 処理によって構築された非晶質炭素膜がリチウムドデカン処理によって破壊され、表面積の増加によって SEI 膜形成面積が増加したためであると考えられる。しかしながら充電挙動を見るとなだらかな電位の上昇が見られ、未処理やリチウム処理では見られなかった非晶質炭素部分の充放電への参加が確認でき、この挙動は PVC 処理のときに見られたものと似通っている。

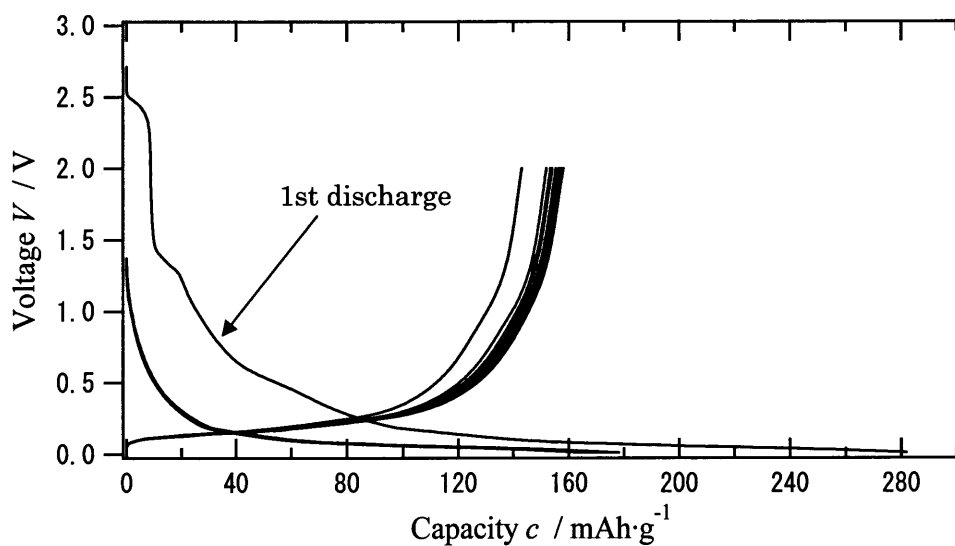


Fig.3-8-3 PVC 処理後 Li-dodecane 処理したものの充放電測定結果

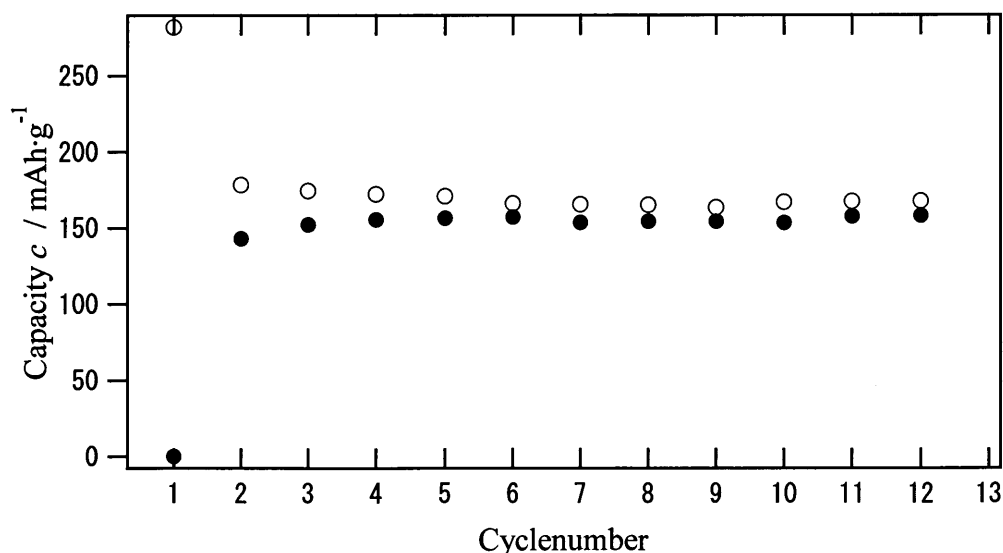


Fig.3-8-4 PVC 処理後 Li-dodecane 処理したもののサイクル特性結果

さらに反応を詳しく見るために CV 測定結果を Fig.3-8-5 に示す。グラフより、1 サイクル目の酸化反応において 2.3V、1.4V、0.9V、0.4V に SEI 形成に伴う反応、0.3V から 0V まで Li 挿入による反応、還元反応においては 0.3V まで Li 脱離反応のピークが確認できる。2.3V の表面反応は他の 1.4V、0.9V、0.4V と比べると極めて大きいことが分かる。2 サイクル目には表面反応によるピークは見られず、Li の挿入・脱離のみである。充放電結果から確認できる非晶質炭素の容量はあまり確認できないことからリチウムドデカン HEMM 処理の効果は起きていると考えられる。しかしながら 1 サイクル目の酸化反応では十分な表面反応抑制効果は得られなかった。これらのことは 2 つの処理の最適化によって解決することが出来ると考えられるが、ボールミルによる効果が制御できにくいため、極めて困難であると考えられる。

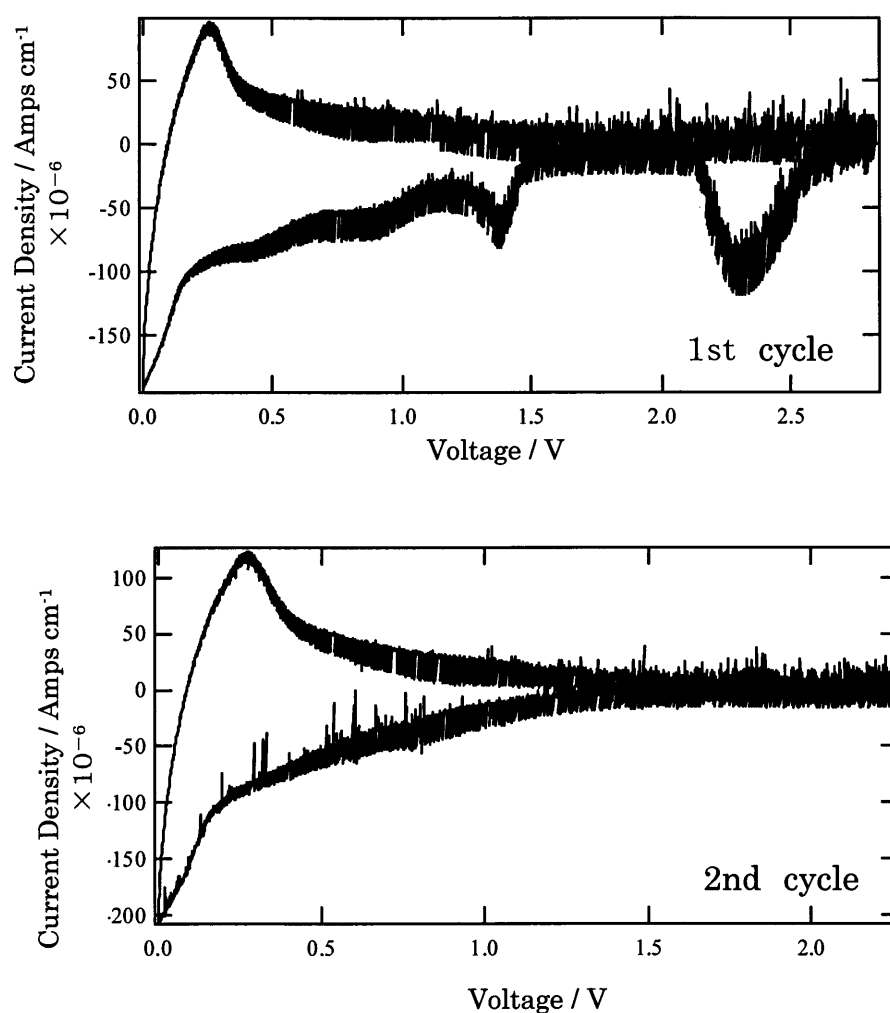


Fig.3-8-5 PVC 処理後リチウムドデカン HEMM 処理した MCMB の CV 測定結果
(上：1 サイクル目、下：2 サイクル目)

次に処理前後における CV 測定結果の比較を Fig.3-8-6 に示す。

比較すると 1 サイクル目の還元反応における 0.3 V の表面反応は減少し、逆に 2.4V は増加している。2 サイクル目には挙動に違いは見られない。これらは処理前後によって処理後 MCMB-PEO 固体電解質界面が増加していること、リチウム処理によって非晶質炭素-リチウム層が形成され、表面反応を抑制している部分があるということを示しており、充放電結果と一致している。また Fig.3-8-7 にリチウムドデカン HEMM 処理、PVC 処理との比較を示す。比較すると全体の挙動としてはリチウムドデカン HEMM 処理に近く、2.3V、1.4V、0.9V の反応が増加していることが言える。これは PVC 処理によって均一で薄い非晶質炭素膜ができた後、HEMM によって非晶質炭素-Li 層が形成されていることが言え、先に行った PVC 処理による効果が十分に発揮されていないといえる。

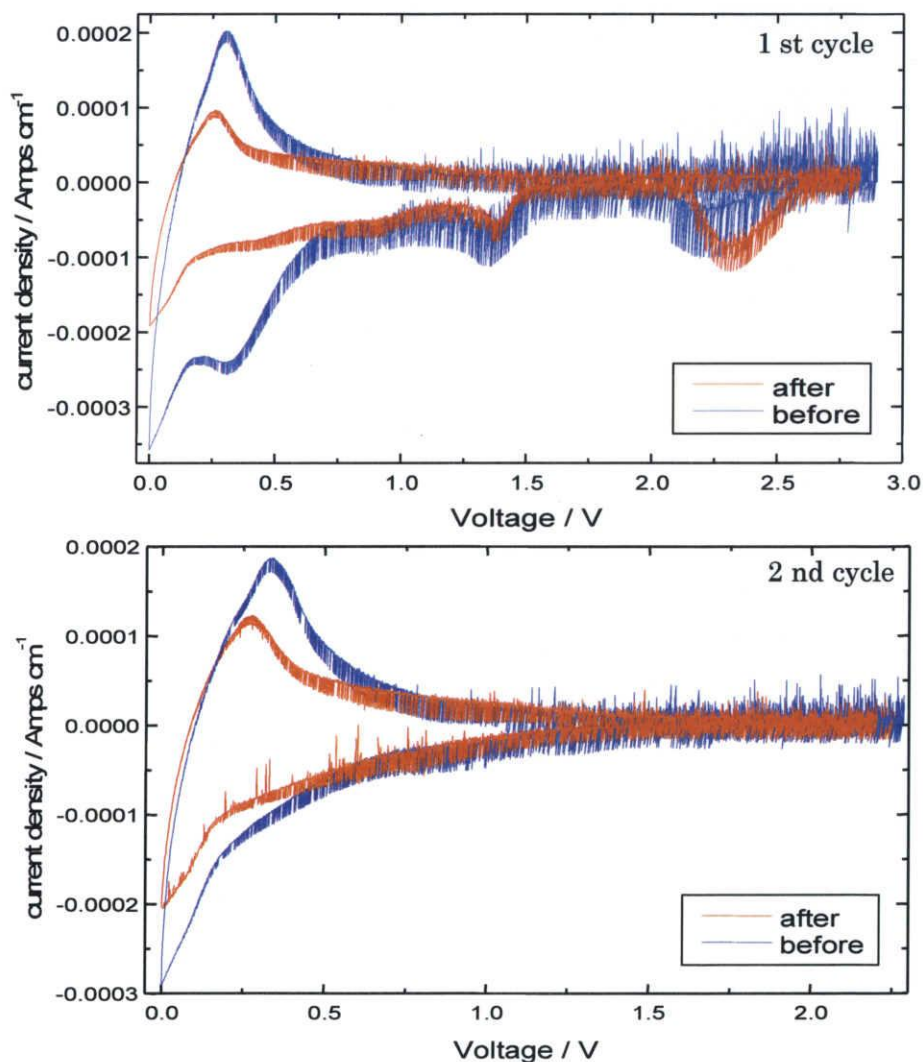


Fig.3-8-6 処理前後における CV 測定結果比較
(上：1 サイクル目、下：2 サイクル目)

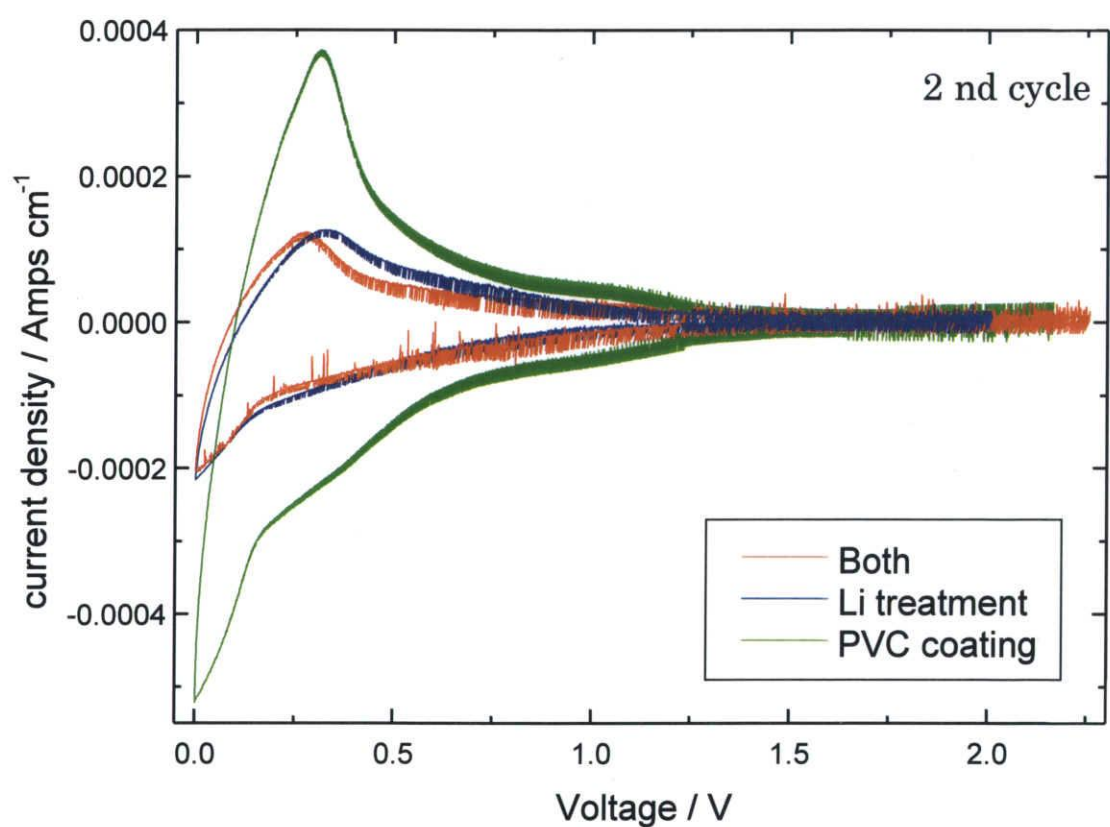
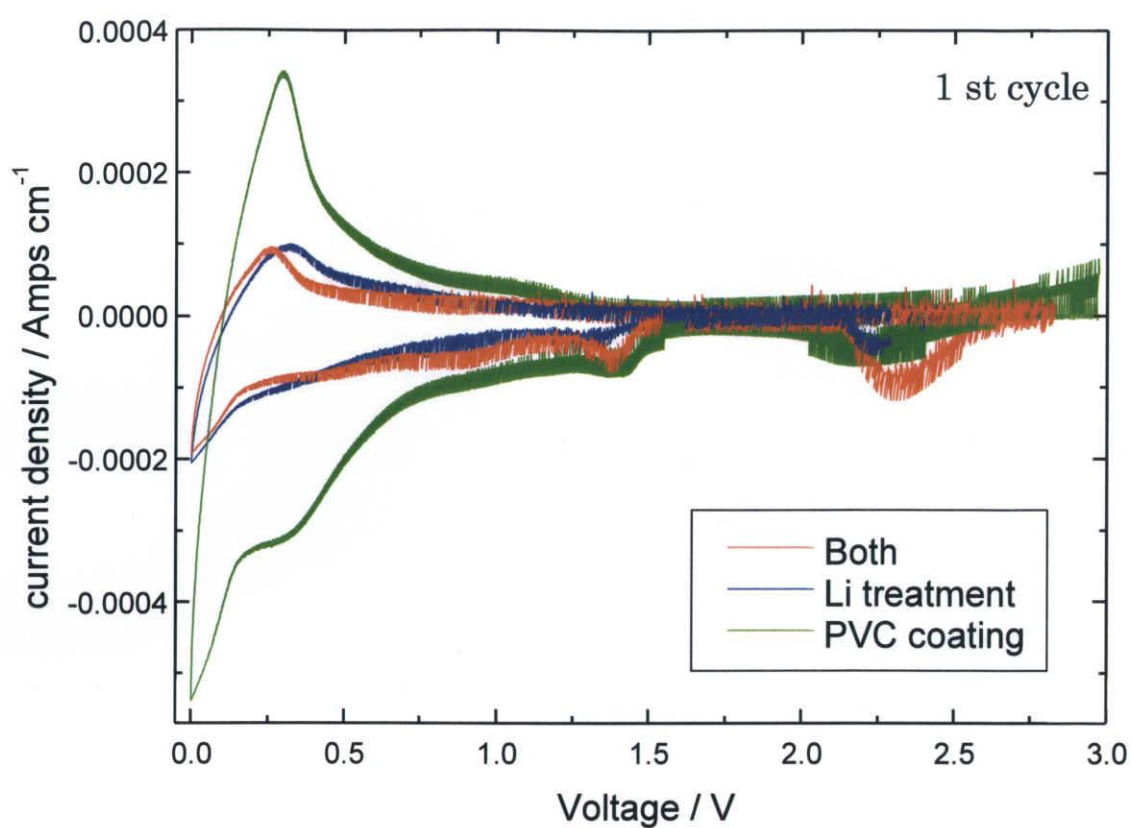


Fig.3-8-7 各処理との比較
(上：1サイクル目、下：2サイクル目)

4章 総括

PEO 固体電解質において黒鉛材料は液体電解質よりも SEI 形成反応が異なるため、黒鉛材料の性能を十分に得られない。

研究に当たり、①電解質側からのアプローチ、②電極材料からのアプローチ、③他物質による電極－電解質界面からのアプローチと 3 種類方法が考えられた。

本研究において電極材料を高速遊星ボールミルによって非晶質化することは②にあたり、リチウムドデカン HEMM、LITFSI は②と③の混合、スクロース、ポリビニリデンクロライド(PVC)、硝酸銀による表面処理は③に当たる。

実際、表面をドデカン HEMM 処理によって非晶質化したものは、電気化学性能が向上し、黒鉛－PEO 固体電解質界面よりも優れた界面を構築できたといえる。乾式では表面積が増加、MCMB の破碎によって SEI 反応も増加したが、ドデカンを加え湿式にすることによってそれらの問題を解決することに成功した。したがって極めて過酷な HEMM 条件の場合、ドデカン等の有機溶媒などを加えることによって黒鉛の破碎を最小限にとどめ、表面のみアモルファス化することが可能といえる。

しかしながら HEMM によるものはボールが高速で接触したところでのみの非晶質化が予想され、最初から MCMB の形状が完全な球状でなかった場合、非晶質化が均一でないことが予想された。したがって PVC によってより薄く均一な非晶質炭素膜を形成することによって更なる電気化学性能の向上を得た。

リチウムドデカン HEMM 処理によってリチウムなどの他物質を満遍なく黒鉛表面に付着させる技術を得た。リチウムドデカン HEMM 処理は黒鉛材料を PEO 固体電解質と触れさせる前に MCMB 表面に非晶質炭素－リチウム層を作り上げることによって、充放電する前段階で黒鉛へのリチウム挿入、それに伴う SEI 反応が既に行われ、初回放電時にこれらが観測されなくなることに成功した。これは黒鉛材料での SEI 生成反応過程を知る手がかりとなるし、SEI 反応の制御への知見として役立つかもしれない。

またこの処理により、HEMM という方法は黒鉛の表面の非晶質化と同時に他物質を混入させることで、非晶質炭素と他物質が極めてミクロに混合され、新たな界面を生み出す可能性があることがわかった。

HEMM 条件を極めて高く設定することで、R.Janet らが行った全ての黒鉛にリチウムを挿入するということではなく、ごく表面のみにリチウム－非晶質層を構築することに成功した。この HEMM 条件を高く設定することによるこの効果は、偶然得られたものであるが、内部の状態を変えず、表面のみの改質を行う際に有効であると考えられる。

LITFSI 処理はリチウムドデカン処理によって得た技術を用い、MCMB 表面でのイオン導電性の向上による効果を期待したが、性能の向上には至らなかった。しかし、リチウムドデカン HEMM 処理において黒鉛中へのリチウムの挿入が極めて少ないこと、PEO 固体電解質では電解質中のリチウム－酸素比(Li /O)の増加によってイオン導電性が向上することは広く知られていることなどから、他のリチウム塩を用いた場合に性能向上する可能性がある。

また硝酸銀を用いて Ag によって電子伝導性を向上させたものは HEMM で得られるような黒鉛表面にまわりつかせることは出来ず、表面に粒子として付着したものであったが、充放電効率の向上が見られた。黒鉛、銀ともに電子伝導性は良いため、この電気化学性能の向上は黒鉛－PEO 固体電解質界面よりも銀－PEO 固体電解質が優れた界面を構築できる可能性があることを示唆しているように思える。

また 2 つの処理を組み合わせた処理はそれぞれの良い効果を同時に得られるとして行ったものであるが、さほど向上は得られなかった。これらは良い効果・悪い効果両方ともが強調されてしまった。したがって 2 つの処理条件の最適化によって向上することは極めて難しいことが予想される。

これら様々な処理を行い多くの知見を得ることに成功したが、PEO 固体電解質における黒鉛の実用化はまだ時間がかかりそうである。現在液体電解質の初回充放電効率は 90%以上であり、今回優れた挙動であっても初回充放電効率 65%程度であったということがその理由である。

参考文献

- [1] U.V.Alpen , A.Rabenau , G.H.Talat , Appl.Phys.Lett. 30 (1977) 621
- [2] P.V.Wright , Br.Polym. J. 7 (1975) 319
- [3] M.B.Armond , J.M.Chabagno , M.Duclot , Extended Abstracts
Second International Conference on Solid Electrolytes , St.Andrews 1978
- [4] P.Lightfoot , M.Metha , P.G.Bruce , Science 362 (1993) 883
- [5] H.Y.Sun , Y.Takeda , N.Imanishi , O.Yamamoto , H.-J.Sohn ,
J.Electrochem.Soc. 147(2000)2462
- [6] Q.Li , H.Y.Sun , Y.Takeda , N.Imanishi , I.Yang , O.Yamamoto ,
J.Power Sources 94 (2001) 201
- [7] G.B.Appetecchi , F.Croce , G.Doutzenberg , M.Mastrogostino ,
E.Ronci , B.Scrosati , A.Zanelli , F.Alessandrini , P.P.Prosini ,
J.Electrochem.Soc 145 (1998) 4126
- [8] D.Guerard , A.Herold , Carbon 13 (1975) 337
- [9] D.Aurbach , K Gamolsky , B.Markovsky , Y.Gofer , M.Schmidt , U.Heider ,
Electrochem.Acta 47 (2002) 1423
- [10] F.Beguin , F.Cherallear , C.Vix-Guterl , S.Saadallah , V.Bertagna ,
J.N.Rouzand , E.Frackowiak , Carbon 43 (2005) 2160
- [11] H.L.Zhang , S.H.Liu , F.Li , S.Bai , C.Liu , J.Tan , H.M.Cheng ,
Carbon 44 (2006) 2212
- [12] R.Janot , D.Guerard , Carbon 40 (2002) 2887
- [13] R.Janot , J.conard , D.Guerard , Lett Carbon 39 (2001) 1929
- [14] R.Tossici , R.Janot , F.Nobili , D.Gurard , R.Marassi ,
Electrochim . Acta 48 (2003) 149
- [15] Qi Li,Takahito Itoh, Nobuyuki Imanishi , Atushi Hirano , Yasuo Takeda,
Osamu Yamamoto , Solid State Ionics 159 (2003) 97

(株)富士経済ホームページ

<https://www.fuji-keizai.co.jp/market/06057.html>

日立マクセル(株)ホームページ

http://www.maxell.co.jp/jpn/industrial/battery/knowledge/knowledge_01.html

田村 英雄 「次世代リチウム二次電池」(株)エヌ・ティー・エス

西 美緒 「リチウムイオン二次電池の話」裳華房

G.A.Nazri , G.Pistoia 「LITHIUM BATTERIES」 KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS