

## インターカレーション反応を利用したリチウム電池用カーボン負極の研究

Study on carbon anode for lithium secondary cells using intercalation reaction

代表研究者 神戸大学理学部化学科助教授 菅野了次  
Assoc. Prof., Dept. of Chemistry, Fac. of Sci., Kobe Univ.  
Ryoji KANNO

Carbon anodes were studied in order to improve the cyclic properties of the lithium secondary cells. Various carbon materials were examined; the thermal decomposition products of poly(2-chloro-1-phenylacetylene) and the carbon fiber M46 were found to be a promising candidate for the anode. The lithium storage mechanism was examined by XPS, X-ray diffraction and DTA-TG measurements. Solvated lithium intercalates into the carbon fiber and participates in the highly reversible cell reaction. Size of the intercalated lithium molecules varies with a PC/DME ratio, which might be related to the structure of solvated lithium in the PC/DME solvent. The lithium-carbon fiber composite anode was examined for the cell, Li-carbon fiber/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  couple, and found to improve significantly the charge and discharge properties; the composite anode reduces the lithium dendrite formation during the charge and discharge cycle test.

### 研究目的

リチウム電池はエネルギー密度が高いため、新しいソフトエネルギー源として近年特に注目され、開発が進んでいる。CF,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ などを正極とする一次電池はすでに市販されているが、充電が可能で繰り返し使用できる二次電池は、エネルギーの有限利用の観点から切望されているものの、未だ要求を満たす電池は開発されていない。リチウム二次電池に用いる正極活物質は幅広く探索されているが、充放電可逆性の最大の障害は正極ではなく、充電時に負極で起こるデンドライト生成やリチウムと溶媒との反応である。充放電特性の向上や大型化のためには、リチウム金属負極に替わる負極活物質が求められている。当研究では全く新しいタイプのリチウム負極として、カーボンを用いようと試みて、以下のように研究を行った。

(1) 充放電可逆性に優れた特性を持つカーボン材料を探索し、カーボン負極の構造を明らかにして、インターカレーション反応が可逆的に進行するカーボン材料を設計する。

(2) カーボンとリチウムとのインターカレーション反応機構を解明する。インターカレートした溶媒和リチウム分子の構造を明らかにし、反応の可逆性に優れた溶媒を見いだす。溶液中の溶媒和リチウム分子の構造解析を試みる。

(3) カーボン-リチウム複合電極を作成し、充放電特性などを明らかにする。

カーボンへのリチウムインターカレーション反応について基礎的な知見を得ると同時に、カーボン・リチウム複合電極をリチウム二次電池の負極として確立しようとした。

### 研究経過

実験は、充放電特性に優れたカーボン材料を探索した後、リチウム・カーボン複合電極を作り、リチウム電池特性の向上をめざす研究と、インターカレーション反応機構を詳しく調べる研究とに分けて行った。それぞれの項目について研究経過を記す。

#### 1. カーボン材料の探索

リチウムイオンが可逆的に出入りする構造を持つカーボン材料を探索した。さまざまなカーボン

材料を用いてリチウム/カーボン電池を作り、リチウム吸蔵量、放出量を測定して特性の優れた材料を探索した。用いたカーボン材料は次のようなものである。(i) 各種ポリマーを熱分解して生成したカーボン：ポリマーの熱分解温度を変化させることにより異なった比表面積、伝導度、黒鉛化度などを持つカーボンを合成した。(ii) 各種カーボンファイバー：表面処理を施した後に反応を調べた。(iii) 高配向性グラファイト：結晶性がよいためインターカレーションに伴う構造変化をX線回折法で調べることが容易にできる。(iv) 各種活性炭：リチウム吸蔵量と比表面積との関係に重点をおいて反応を調べた。

## 2. インターカレーション反応機構

高配向性グラファイトに、リチウムが電気化学的にインターカレートすると報告があるが、反応機構についての詳しい報告はない。ここでは、1.で見いだしたカーボン材料を用いて、リチウム/カーボン電池や、リチウム・カーボン/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 電池などを作り、X線回折、XPS測定、DTA、TG測定などの測定手段を用いてインターカレーション反応機構の解明しようとした。

## 3. 溶媒和リチウム分子の構造

カーボンにインターカレートしたリチウムイオンは、これまで直接的に構造が決定できなかった溶液中の溶媒和雰囲気を反映しているため、インターカレート分子の構造を明らかにできれば、溶液中の分子構造を調べる新しい手段となる。溶媒和リチウムがカーボンに可逆的にインターカレ-

ートするのか、インターカレートすればどのような構造を持つのかを、X線回折やDTA-TG測定などにより解明しようとした。

## 4. カーボン・リチウム複合電極

電極材は機能性材料としてとらえることができる。当研究ではよりいっそうの高機能化をめざして、カーボン・リチウム複合電極を考案した。リチウム/電解液界面での反応の可逆性を向上させるために、リチウム供給源と固液界面での電極反応とを分離しようと試みた。すなわち、リチウム源にはリチウム金属を、界面での充放電反応には可逆性に富んだカーボンを用いる。リチウム・カーボン複合電極の試みが成功すれば、従来のリチウム二次電池の負極にカーボンを加えて複合化するだけで特性の向上がはかれるという利点がある。

実験は次のように行った。カーボン極の特性を評価するために、リチウムとのセルを作り、充放電特性などを調べた。カーボン極は活物質(50 mg)と結着剤のテフロンを混合し、直径11.5 mmのタブレットに加圧成型した。電解液にはプロピレンカーボネート(PC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)の混合溶媒に $\text{LiClO}_4$ を1 Mに溶解したものをを用いた。セパレーターはポリプロピレンの不織布を用いた。リチウム極には金属リチウムを用いた。

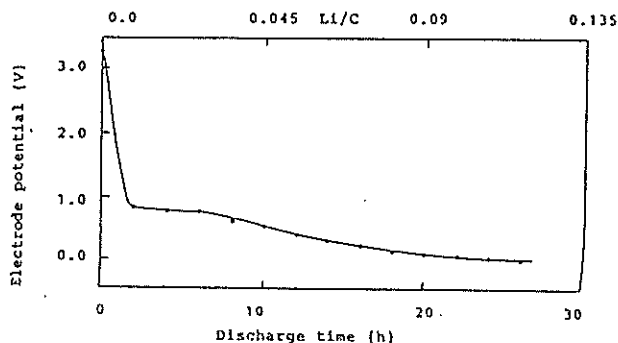


Fig. 1. Open circuit voltage (OCV) curve of the carbon fiber (M46) electrodes.

**Table 1.** Lithium storage capacities of thermal decomposition products of polymers and carbon fibers

| Polymer or carbon fiber                                  |                                           | Charge capacity<br>(mAh/100 mg) |      | Discharge capacity<br>(mAh/100 mg) |      | Surface<br>area<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------|------|------------------------------------|------|----------------------------------------|
|                                                          |                                           | cycle number                    |      | cycle number                       |      |                                        |
|                                                          |                                           | 1                               | 5    | 1                                  | 5    |                                        |
| Thermal<br>decompo-<br>sition<br>products of<br>polymers | PPCA                                      | 59.6                            | 14.6 | 15.7                               | 13.6 | 430                                    |
|                                                          | PVDF                                      | 67.8                            | 4.3  | 8.2                                | 3.8  | 880                                    |
|                                                          | PVDC                                      | 57.7                            | 2.4  | 5.5                                | 2.2  | 510                                    |
|                                                          | POB                                       | 58.0                            | 1.4  | 5.8                                | 1.6  | 280                                    |
|                                                          | PS                                        | 36.8                            | 1.6  | 5.0                                | 1.5  | 100                                    |
|                                                          | PEPY                                      | 10.8                            | 0.8  | 1.0                                | 0.6  | 6                                      |
|                                                          | PVC                                       | 27.0                            | 0.6  | 5.0                                | 0.6  | 4                                      |
| Carbon<br>fiber                                          | Graphite                                  | 14.0                            | 0.5  | 0.8                                | 0.4  | 4                                      |
|                                                          | M46                                       | 18.5                            | 8.4  | 8.3                                | 8.1  | 1.3                                    |
|                                                          | T300<br>(Toray Industries, Inc.)          | 21.8                            | 1.1  | 2.3                                | 0.5  | 1.6                                    |
|                                                          | GM 60019                                  | 22.4                            | 3.5  | 6.2                                | 3.1  | 1.3                                    |
|                                                          | HTA-7                                     | 43.9                            | 4.7  | 15.9                               | 4.0  | 3.6                                    |
|                                                          | GM6060ST<br>(Toa Nenryo Kogyo, KK.)       | 13.8                            | 3.1  | 6.6                                | 2.8  | 0.7                                    |
|                                                          | GF8<br>(Nippon Carbon Co. Ltd.)           | 24.2                            | 1.2  | 4.9                                | 0.8  | 0.4                                    |
|                                                          | A 6000<br>(Asahi Nippon Carbon Co., Ltd.) | 33.8                            | 0.3  | 7.4                                | 0.4  | 4.9                                    |
|                                                          | HTA-7                                     | 28.4                            | 3.1  | 10.5                               | 2.8  | 3.6                                    |
|                                                          | BP 1034 AES<br>(Toho Rayon Co., Ltd.)     | 13.6                            | 0.2  | 11.0                               | 0.1  | 1.1                                    |

PVDF, poly(vinylidene fluoride); PVDC, poly(vinylidene chloride); POB, poly(oxybenzoate); PS, poly(sulfon); PEPY, poly(ether imide); PVC, poly(vinyl chloride); PPCA, poly(2-chloro-1-phenylacetylene).

## 研究成果

### 1) 充放電反応の可逆性に優れたカーボン材料の探索

Li/カーボンセルの OCV 曲線の一例を Fig. 1 に示す。充電開始後 3 V から 0~1 V に電位は低下し、0 V 付近で充電が進行する。この領域をリチウム電池では負極として用いることができる。電流密度 0.3 mA/cm<sup>2</sup>, cut-off 電圧を -0.03 V (充電時) と 2.5 V (放電時) として求めたさまざまなカーボン電極の充放電容量を Table 1 に示す。ポリマーの熱分解生成物では、1, 5 回目のサイクルの放電容量は表面積に比例するが、PPCA の 5 回目サイクルの容量は他のカーボンに比べ大きい。カーボンファイバーでは、ポリマーの熱分解生成物に比べ表面積は小さいものの、1 回目

のサイクルの放電容量は表面積に比例する。サイクル数が増加するにつれ容量は急激に減少するが、M 46 のみ、5 回目においても高い効率を示した。

### 2) カーボン中でのリチウム可逆反応機構の解明

効率のよい PPCA と M 46 について、詳しい充放電機構を調べることにした。

a) OCV とサイクル特性 負極として使用可能な領域での反応の可逆性をみるため、充放電サイクルテストをさまざまな放電深度で、0.005 Li/C という狭い領域で行った。さまざまな放電深度におけるサイクルテスト数を Fig. 2 に示す。0.45 Li/C までの浅い深度及び、0.135 Li/C 以上の深い深度では、低いサイクル特性しか示さず、

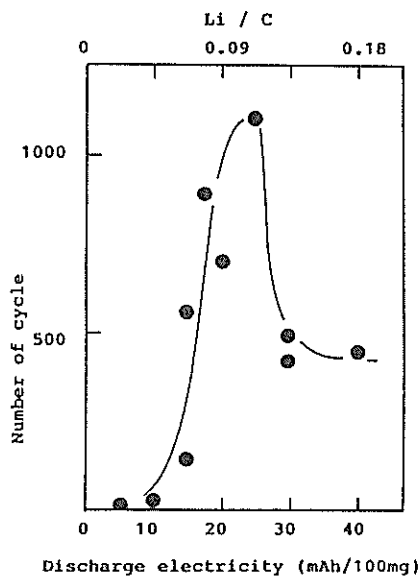


Fig. 2. Number of charge and discharge cycles as a function of lithium storage level.

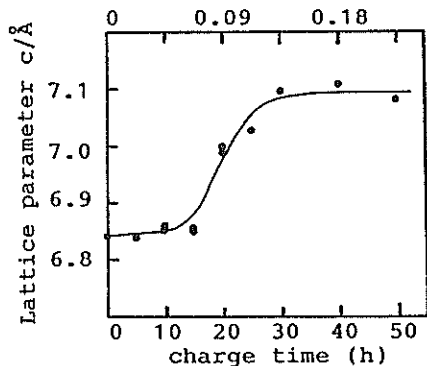


Fig. 3. *c*-axis parameter of the carbon fiber M46 electrode as a function of lithium storage level.

0.09 Li/C 付近でのみ高い特性が得られた。

b) XPS  $\text{Li}_{1s1/2}$  と  $\text{C}_{1s1/2}$  の XPS 測定を行った。浅い放電深度 (0.022 Li/C) の  $\text{Li}_{1s}$  の結合エネルギーは、54.80 eV と Li 金属の 54.69 eV に近い。リチウム吸蔵が進むにつれ高エネルギー側にシフトし、0.067 Li/C で 55.48 eV と最も高くなる。さらに深い放電深度では低エネルギー側に再びシフトする。最も高エネルギーのシフトを示した 0.067 Li/C は、充放電サイクル特性の優れた領域と対応する。

c) XRD Fig. 3 にカーボンファイバー M 46 の格子定数の変化を示す。放電深度が 0.045 Li/C までは *c* 軸は変化しないのに対し、0.045~0.135 Li/C では大きく増加する。これは、充放電サイクル特性の優れた領域と一致し、リチウムイオンまたは溶媒和したリチウムイオンがこの領域では可逆的にカーボン中にインターカレートすることを示している。

d) DTA-TG 各放電深度まで放電した後、電極を分解し、DTA-TG 測定を行った。0.0675 Li/C まで放電した試料では、吸着した溶媒の蒸発による一段階の重量減少が 100°C 付近で認められた。0.0675 Li/C 以上で放電した試料では 100°C と 150°C 付近の二段階で重量減少が進行した。これはインターカレートしたリチウムの分解に伴う重量減少と考えられる。

e) 結論 カーボンファイバー M 46 では、0.045 Li/C までの領域でリチウムはカーボン表面と反応し、Li の結合エネルギーも変化するが、この反応は可逆的ではない。0.0450~0.135 Li/C では、 $\text{Li}^+$  または溶媒和したリチウムイオンによるインターカレートが進行し、セル反応の可逆性は極めてよい。さらに深い放電深度では金属リチウムが析出し、可逆性も低下する。PPCA の熱分解生成物も同様の反応機構を示した。

3) 溶媒中の溶媒和リチウム分子の構造の解明 インターカレーション反応には溶媒和したリチウム分子が関与し、反応の可逆性は溶媒和分子の構造に左右されると考えられる。その構造は i) インターカレート反応過程 (反応速度) や ii) 溶媒の種類によって変化すると考えられることから、放電電流密度や印加電圧、溶媒の組成などを変えて反応を行った。溶媒として PC/DME 比を 0/100 から 100/0 に変化させて反応を調べた結果を述べる。PC/DME 比を変えた場合、インターカレートするリチウム量、およびインターカレートの開始する電位が異なる。すなわち、50/50, 75/25, 100/0 の溶媒比の場合、インターカレートする電位は Li に対してそれぞれ 0, 0.8, 0 V で、インターカレート量もそれぞれ 0.0675, 0.135, 0.0675 Li/C であった。インターカレート量、開始電圧が

溶媒組成によって異なることは、溶液中の溶媒和分子、もしくはインターカレートする分子の大きさの違いによるものと考えられる。格子の増大からインターカレートする分子の見掛けの大きさを求めると、それぞれ  $7, 3, 8 \cdot 10^2 \text{ \AA/mol}$  となり、インターカレートする分子が小さければ開始電圧が下がり、インターカレート量も多いことが明らかになった。

#### 4) リチウム・カーボン複合電極の特性評価

リチウム二次電池にリチウム・カーボン複合電極を使用したときの特性を評価した。評価には Li/Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 電池と Li·M 46/Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 電池を用いた。電極には Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub> を 4 mg, カーボンファイバーを 50 mg, PC/DME=50/50 で、電流密度 0.5 mA/cm<sup>2</sup>, 4 hr の充放電時間でサイクル試験を行った。その結果、Li/Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 電池では、80 回程度の特性であったのに対し、Li·M46/Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 電池では、二倍以上のサイクルが可能になり、著しい特性の向上が見られた。

#### 今後の課題と発展

当研究では以下の事実を明らかにした。(1) カーボンファイバー M46 やポリマー (PPCA) の熱分解生成物で、可逆性に富んだリチウムインターカレート反応が行われる。(2) リチウム・カーボンファイバー (M46) 複合電極を用いたリチウム/Cr<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 二次電池は、特性が著しく向上する。(3) 溶媒和したリチウムがインターカレートし、反応の可逆性は溶媒和分子の構造に左右される。しかしながら、ここで明らかにした反応機構は、あくまでカーボンファイバー M46 のものであって、カーボンが異なれば反応機構も異なって当然

である。カーボンの構造と反応機構との関連については、現在のところ調べることができなかったが、両者は密接に関連していると考えられる。さまざまな構造を持ったカーボンを合成し、特性を調べる必要がある。また、C<sub>60</sub> のような新しいカーボン材料にも注目する必要がある。

この研究を開始した時点では、カーボンをリチウム電池の負極に用いる試みはほとんどなされていなかったが、いまや、多くの電池メーカーが研究開発に携わり、実用電池も現れるまでになっている。しかしながら、カーボンとリチウムの反応機構や、特性の優れたカーボンの設計手法などはまだ全く理解できていないに等しい。リチウム二次電池に替わるコンパクトで高密度のエネルギー源は、現在のところ見あたらないため、この電池の開発のキーポイントである負極の問題はますます重要になる。カーボンはこの問題を解決する唯一の材料である本研究者は信じると同時に、日産科学振興財団のご援助で行うことのできた当研究が、この分野の進展に貢献できたことを願う。

最後に、この研究に助成をしていただきました日産科学振興財団に深く感謝いたします。

#### 発表論文

- 1) N. Imanishi, S. Ohashi, Y. Takeda, O. Yamamoto and R. Kanno, Carbon Lithium Anodes for Lithium Secondary Batteries, Proceedings of 5th international meeting on Lithium Batteries, Beijing, China, May 27~June 1, p. 154~161 (1990).
- 2) R. Kanno, Y. Takeda, S. Ohashi, H. Imanishi, Y. Kawamoto and O. Yamamoto, Carbon fiber as negative electrodes in lithium secondary cells, *J. Electrochem. Soc.*, submitted.