

コイン型リチウム二次電池の活物質および電極組成の評価に関する研究

リン酸鉄リチウム正極，黒鉛負極活物質および電極助剤について

村山正樹*，源寄晃司*，増田峰知*

Study on Active Materials and Electrode Compositions for Lithium-Ion Secondary Battery

Masaki MURAYAMA, Koji GENZAKI and Takanori MASUDA

Lithium-ion secondary battery (LIB) is expected as a powerful rechargeable energy device for realization of clean energy society. We studied on the cathode- and anode-materials and electrode compositions for the 2032 coin-type cells. The cells showed high capacity and long term stability. Moreover, it was shown that the charge-discharge test method and analysis technology are effective tools for research and development of LIBs.

Key words: Lithium-Ion Secondary Battery, Active Material, Lithium Iron Phosphate, Graphite, Electrode Composition

1. はじめに

近年，本格的な電気自動車（EV）の市販，東日本大震災に端を発する意識の高まり，また再生可能エネルギーの固定価格買取制度など，クリーンエネルギーに注目が集まっている。三重県工業研究所では，太陽電池や燃料電池などの「創エネ」，二次電池などの「蓄エネ」，およびそれらを効率良く活用する「活エネ」について研究している¹⁾。

蓄エネの代表的デバイスであるリチウムイオン二次電池（Lithium-Ion secondary Battery，以下 LIB と略す）は，電池重量あたりのエネルギー密度が高いことが特長である。すなわち，同じ量のエネルギーを蓄えるのに電池が軽くて済むことになり，デバイスの軽量化につながる。携帯電話がこれだけ爆発的に普及した一因として軽くなったことが挙げられるが，その根本は LIB の実用化にある，まさにイノベーションである²⁾。

しかし，LIB はより一層の技術開発が求められ，

* プロジェクト研究課

（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）ロードマップによると，用途により容積および重量エネルギー密度，出力密度の他，寿命やコストの改善が要求されている³⁾。

当所では，産学官連携による次世代二次電池開発の一環として，また企業での LIB 開発を支援するため，コイン型のハーフセルを試作し，各種電池材料の二次電池特性を評価できる体制を整備・技術を蓄積しつつある。本報ではそれらのうち，正極活物質リン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ），負極活物質黒鉛および導電助剤等の電極組成について評価した。

リチウム二次電池は，同種の活物質を使っても同じ性能が出るとは限らない。また電極組成や電解液などによっても電池性能は異なる。本研究では，製造元が違う同じ活物質試料間の容量の差を結晶性の観点から考察した。また実際に使用しようとする系において，高温でのサイクル特性が低下しないことを実証した。更に，活物質微細化の効果を，独自の内部抵抗評価法を用いて検証した。

2. 実験方法

2.1 電池作製

実験に供した電池電極は、以下のように作製した。活物質、導電助剤（アセチレンブラック:AB）およびバインダ（ポリフッ化ビニリデン:PVDF）を所定の割合（通常は重量比で 80 : 10 : 10）で混練し、14 mm の集電体上に塗布、120 °C で約 16 時間真空乾燥した。正極は活物質に LiFePO_4 、集電体にアルミ箔を用い、負極では活物質に人造黒鉛、集電体には銅箔を用いた。また負極の電極組成を変えた評価では、一部の組成で導電助剤として AB に加えカーボンナノチューブ(CNT)も用いた。

得られた電極を用い、Ar 雰囲気グローブボックス中で電池を作製した。ポリプロピレン製の多孔質セパレータを介して金属リチウムと対向させ、電解液 1M $\text{LiPF}_6\text{-EC}:\text{DEC}(1:1 \text{ vol})$ を満たし、2032 型コインセルに封入した。

2.2 材料評価

正極活物質 LiFePO_4 について、X 線回折 (XRD) 測定を行った。X 線源には Cu の K 線を用い、 2θ が 10° から 60° まで、 $0.15^\circ/\text{sec}$ の速度で走査した。

2.3 電池評価

作製した電池を、充放電試験装置を用いて所定の上限電圧になるまで一定のレートで定電流充電し、所定の下限電圧まで同じレートで定電流放電することを繰り返した。充電と放電の切換え時にはそれぞれ 30 分の休止時間をおいた。充放電試験環境は通常、室温とした。

正極評価用に作製した電池では、上限電圧は 4.1 V、下限電圧は 2.5 V とした。レートは 0.1C（10 時間で理論容量（正極活物質に対し 170 mAh/g）まで満充電または完全放電するときの電流値）とした。

負極評価用電池では、上限電圧は 1.5 V、下限電圧は 0.03 V とした。レートは黒鉛の理論容量を 372 mAh/g とし計算し、以下の試験を行った。

負極評価用電池について充電レートは 0.2C に固定し、3 サイクル毎に放電レートを (0.2C→0.5C→1C→2C→5C→10C) と上げることでレート特性を評価した。それぞれレートを段階的に上げていったときの 2 回目の放電容量を、そのレートを代表する放電容量とした。

サイクル特性ではレート 0.1C で 20 サイクルまでの放電容量の変化を測定した。

なお本報においては負極に Li イオンがインターカレートし、負極の電位が下がる方向を放電と定義した。

3. 結果と考察

3.1 正極活物質の研究

3.1.1 充放電・サイクル特性

正極活物質として用いた LiFePO_4 は、従来広く用いられてきた LiCoO_2 と比べ、資源量が豊富で低コスト、また安全性も高いことから近年注目されている^{4,5)}。ここでは、製造元の異なる試料 A と試料 B の 2 種類を用いた。

図 1 に、 LiFePO_4 試料 A を用いた電池の代表的な充放電曲線（1, 2, 3, 5, 10 回目の充電(C)および放電(D)曲線）を示す。充電・放電ともフラットでスムーズな曲線になり、初回を除き容量も揃っていることから、可逆的な電気化学反応が起こっており二次電池として機能しているといえる。

また、10 サイクル後でも容量は低下していないことから、サイクル特性は良いと考えられた。引き続き 20 サイクルまでのサイクル特性を評価した結果を図 2 に示す。試料 A および試料 B に対しそれぞれ 3~4 セルを作製し、そのサイクルに伴う容量変化を、それぞれの試料毎に平均値 $\pm 3\%$ でプロットした。サイクル特性は試料 A・試料 B とともに良く、20 サイクル程度では電池容量は低下しないこ

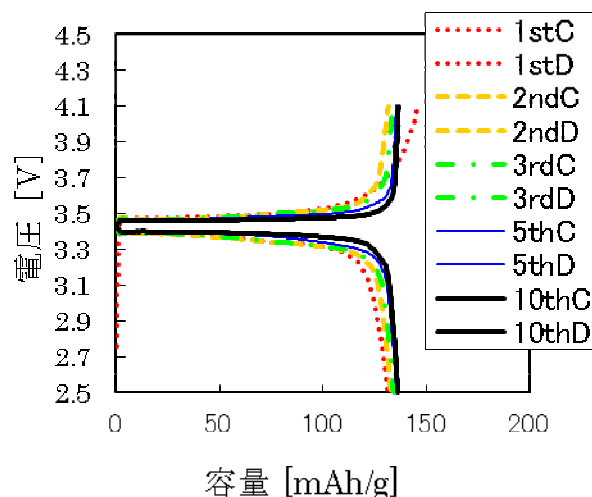


図 1 LiFePO_4 正極活物質を用いた電池の充放電曲線

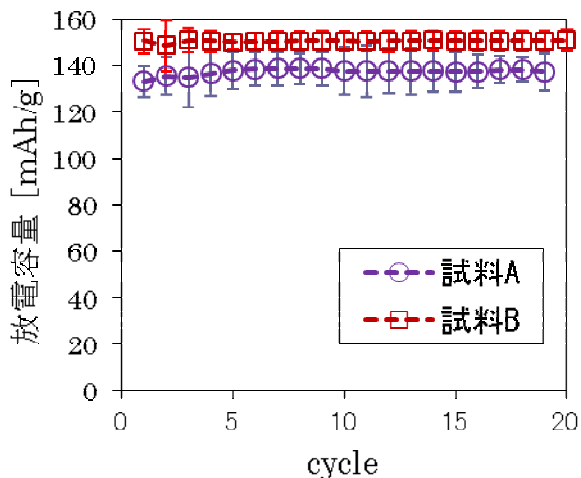


図2 LiFePO₄正極活物質を用いた電池のサイクル特性

とが分かる。また、試料Bの方が試料Aよりも放電できる容量が有意に大きいことも分かる。

このように、正極活物質 LiFePO₄を用いた二次電池を再現性よく作製し、高精度に評価できたことで、試料による差が明らかになった。

3.1.2 X線回折による解析

次に、試料A、B間の容量の差について考察する。LiFePO₄結晶中のLiイオン拡散経路は層状岩塩構造をもつLiCoO₂やスピネル構造をもつLiMn₂O₄と異なりb軸方向への1次元の経路のみである(図3)ため、ac面(= (020)面)が発達している方が電池性能には良いとされる⁶⁾。

試料Aおよび試料BのX線回折パターンを図4に示す。ここでピークI₁には(020)と(211)が重なっているが“実質的に(020)面に割り当てられたピーク”であり、(301)面を示すI₂との強度比I₁/I₂は、ac面の発達性を示す指標となる⁷⁾。

図4から各試料に対し強度比I₁/I₂を計算すると、試料Aでは2.48、試料Bでは2.75となり、試料Bの方が結晶のac面が発達していると言える。このことは試料Bで容量が大きかったことと矛盾せず、活物質の結晶面間の発達度合いの差が電池の容量に影響する可能性が示された。

3.1.3 温度の影響

正極活物質 LiFePO₄の課題として、高温下で出力容量の低下を引き起こす⁸⁾とされている。特に、高電圧かつ高温での使用によりFeが溶け出すことで不可逆容量が増加し、サイクル特性が低下す

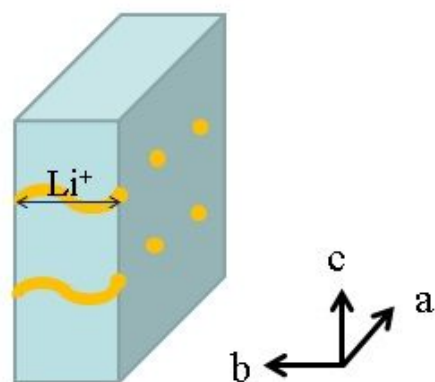


図3 LiFePO₄正極活物質中のLiイオン拡散経路の模式図

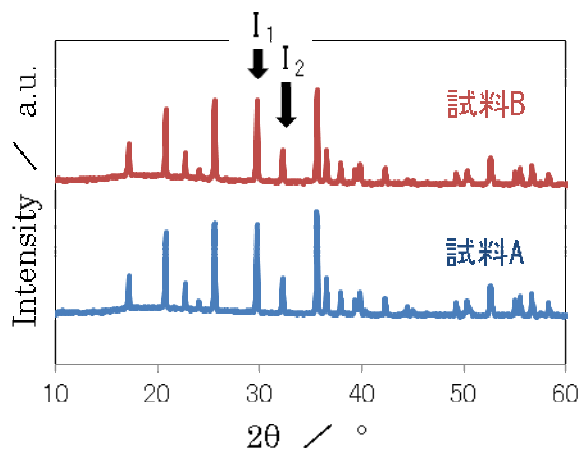


図4 LiFePO₄正極活物質のX線回折パターン

るとの報告⁹⁾もある。そこで、LiFePO₄試料Bを用いて作製した電池の室温および40における長期サイクル試験を行い、その容量の変化を比較した。

結果を図5に示す。特に40においてセル間に若干の容量のばらつきがみられるものの、温度の違いによる有意な容量の差はみられない。同一セル内でも若干の変動容量がみられ、サイクルの初期に容量が小さく20サイクル程度で最大容量に達するセルもある。しかし全般的に大きな容量の低下は起こっていない。どのセルも200サイクル後に最大容量の90%以上を維持しており、室温(23)と40でその低下傾向に差はみられない。

これらのことから、本正極活物質は少なくとも

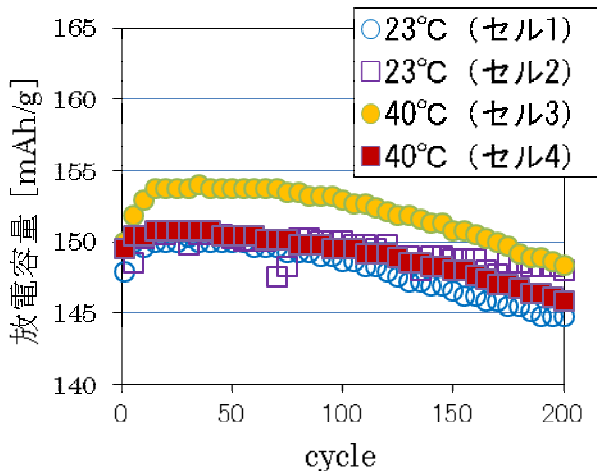


図5 LiFePO₄正極活物質を用いた電池の各温度におけるサイクル特性（縦軸が0ではなく140 mAh/gからプロットしてあることに注意）

40 °Cでは容量低下が促進されるものではなく、これを用いた電池はある程度的高温に対し耐久性があるとと言える。

3.2 負極活物質および電極組成の研究

3.2.1 導電助剤の影響（レート特性）

負極活物質として用いた黒鉛には導電性があるため、導電助剤を混練しなくても二次電池として動作する可能性が考えられる。一方でSi系などの発展的負極活物質の研究^{10,11)}にみられるように、カーボンナノチューブ（CNT）などのナノカーボン材料を黒鉛とともに混練することで電池性能の向上を図る事例がある。そこで、電極の組成を表1のように変化させて電池を作製した。

表1 黒鉛負極活物質を用いた電池の電極組成 (wt%)

| 組成名 | 黒鉛 | AB | CNT | バインダ |
|-------|----|----|-----|------|
| 黒鉛のみ | 90 | 0 | 0 | 10 |
| 助剤混練 | 80 | 10 | 0 | 10 |
| CNT添加 | 80 | 5 | 5 | 10 |

図6に、黒鉛負極活物質を用い、各組成で作製した電池のレート特性を示す。ABを混練すると、特に低いレートで放電容量が向上した。更にCNT

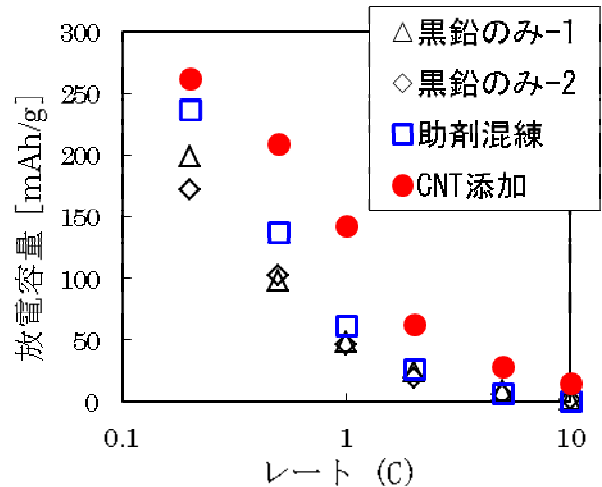


図6 黒鉛負極活物質を用い、電極組成を変えたときのレート特性

を添加すると、全てのレートにおいてレート特性改善効果が認められた。

AB導電助剤そのものには、導電性はあるがLiイオン吸蔵能はない。このような助剤を混練することで、Li吸蔵反応が起こる部位（黒鉛活物質）と導電パスを形成する部位（AB導電助剤）を分けることができる。そのため、特に反応律速が目立つような遅いレート（一般に電池反応速度は電子移動速度より遅いと考えられる）でレート特性が改善されたと考えられる。

ただし、上述のようにAB導電助剤にはLiイオン吸蔵能がないため、混練量を増やすと電極全体としての容量が低下してしまう。また電極内でのLiイオンの拡散を阻害する要因にもなる。

その点、CNTではその高いアスペクト比のためLiイオンの拡散を阻害しにくいと考えられる。従ってCNTの添加により電極全体としてイオン拡散性を高く保ったまま導電性を付与する効果があると考えられ、このことが拡散が律速するような高レートでのレート特性改善につながった可能性がある。しかしCNTはコストも高いため、イオン拡散を阻害しないとしても大量に添加することは電池の高価格化につながり現実的ではない。また、CNTについてはLiイオン吸蔵能があるとみなせるようなデータも得られており（図示せず）、レート特性改善機構に関してはより詳細な解明が必要である。

3.2.2 導電助剤の影響（サイクル特性）

次に、黒鉛活物質を用い電極の組成を表 1 のように変化させた電池のサイクル特性を図 7 に示す。どの電極組成においても、初回は理論容量 (372 mAh/g) を超えるほど放電するが、2 回目の放電容量は大きく低下した。このことは、充放電以外の不可逆な反応に電荷が消費されてしまったことを示唆している。電極の組成を変えても不可逆容量が変わらないことから、この不可逆な反応は電極組成に影響されないと言える。

助剤混練および CNT 添加の電極組成では 2 サイクル目以降、20 サイクルまで容量低下はみられず、サイクル特性は良好であった。一方黒鉛のみの組成では、20 サイクル近くになって容量が低下し始めているようにも見える。しかしその場合でも 20 サイクル目の放電容量は 2 サイクル目の容量の 90% 以上を維持しており、初回の不可逆な反応による容量低下に比べずっと小さい。サイクルによる容量低下をみるにはより長いサイクルでの試験が望まれるが、ここまでの評価から、サイクル特性の面からも導電助剤等の混練・添加は有効であると言える。

3. 2. 3 黒鉛微細化の影響

最後に、電極活物質の微細化により、電池内部の電子・イオンの伝導・拡散をスムーズにすることで内部抵抗を低減し、電池特性の更なる向上を検討した。

黒鉛活物質および AB 導電助剤を、遊星ボールミルにて粉碎混合し、表 1 の助剤混練の組成で電池を作製した。

得られた電池のサイクル特性を図 8 に示す。初

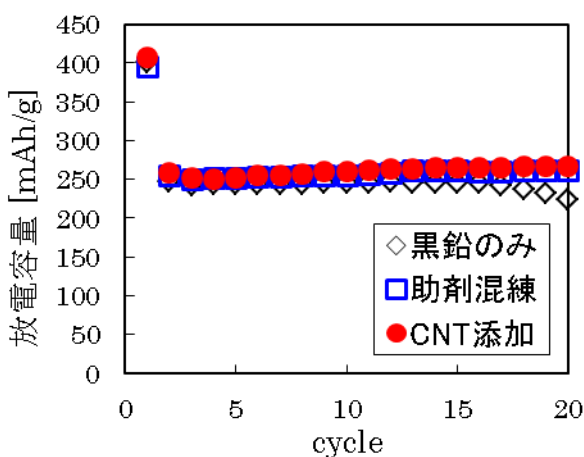


図 7 黒鉛負極活物質を用いた電池のサイクル特性

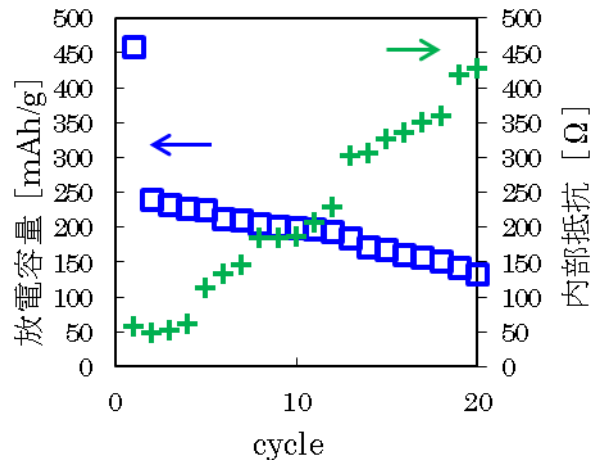


図 8 黒鉛負極活物質を微細化して作製した電池のサイクル特性

回の不可逆容量の分だけでなく、2 サイクル目以降も容量は低下し続けた。この原因を探るため、既報¹²⁾に従い充電終了 10 msec 後の電圧低下から内部抵抗の直列成分を見積もったところ、図 8 の右軸に示すように内部抵抗はサイクルに伴い上昇し続けた。このことから、この系では内部抵抗を上げるような不可逆な反応が連続して起こっていると考えられる。微細化により黒鉛の端面が多く露出し、そこが活性点となってこのような反応が起こった可能性もある。いずれにせよ、この手法での活物質の微細化は電池特性に悪い影響を与えることが判明した。

4. 結論

コイン型のハーフセルを用いることにより、正極活物質、および負極活物質・電極組成を変化させて試作したりチウム二次電池の充放電特性、サイクル特性、レート特性等を評価した。その結果、以下のことが明らかになった。

○ LiFePO₄ 正極活物質

- ・活物質の差が判別できるほど再現性よく電池を作製し評価することができた
- ・用いた活物質の差によって電池性能に差がみられ、X 線回折によりその性能の差は活物質の結晶特性の差に起因する可能性が示された
- ・40 においてもサイクル劣化は促進しない

○ 黒鉛負極活物質および電極組成

- ・導電助剤の添加はレート特性の改善に有効である

・黒鉛活物質の単純な粉碎による微細化は，電池性能の向上に寄与しない

以上のように，リチウム二次電池の試作セルを作製し，活物質や電極組成の影響を適切に評価できた．

三重県工業研究所ではこれらの成果を活かし，二次電池に関する評価・解析を通じ県内企業の支援につなげたい．

参考文献

- 1) 増田峰知ほか：“低炭素社会に向けたエネルギー技術開発促進事業報告”．三重県工業研究所報告，35，p99-102(2011)
- 2) 電気化学会 電池技術委員会 編：“電池ハンドブック”．オーム社，p370-374 (2010)
- 3) (独)新エネルギー・産業技術総合開発機構：“二次電池技術開発ロードマップ (Battery RM2010) ” (2010)
- 4) A.K.Padhi et al.: “Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries”, J. Electrochem. Soc., 144(4), p1188-1194 (1997)
- 5) A.Yamada et al.: “Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes”, J. Electrochem. Soc., 148(3), pA224-A229 (2001)
- 6) H.Nakano et al.: “Hydrothermal Synthesis of Carbon-Coated LiFePO₄ and Its Application to Lithium Polymer Battery”, J. Electrochem. Soc., 155(12), pA909-914 (2008)
- 7) 又スブル ゲハートほか：“リチウム二次電池及びそれに用いられる電極”．特表 2008-541364 (2008)
- 8) 小山昇：“リチウム二次電池の市場動向と性能に関する研究技術課題”．WEB Journal, 126, p14-17 (2012)
- 9) 北川高郎ほか：“水熱合成 LiFePO₄の電気化学安定性”第 51 回電池討論会予稿集，p198 (2010)
- 10) 小林陽ほか：“SiO 系負極の各種電解質系への適用”．第 48 回電池討論会予稿集，p230-231 (2007)
- 11) W.R. Liu et al.: “Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries: Si particle size and conductive additive”, J. Power Sources., 140, p139-144 (2005)
- 12) 村山正樹ほか：“リチウム二次電池の充放電における電圧降下に関する考察”．三重県工業研究所報告，34，p23-29(2010)