

薄層化黒鉛の LIB 導電助剤としての適用可能性の検討

丸林良嗣*, 富村哲也*

Study on the Applicability of Thin-Layered Graphite to a Lithium Ion Battery Conductive Additive

Ryoji MARUBAYASHI and Tetsuya TOMIMURA

The thin-layered graphite (TLG) as well as the artificial graphite (AG) and the acetylene black (AB) were employed as conductive additives for improving the conductivity of the LiCoO_2 (LCO) positive electrode material of lithium ion battery (LIB). A small amount of multi-wall carbon nanotubes (CNTs) were also added to the additives, i.e., TLG and AB, for further improvement of the conductivity, were called TLG+CNT, and AB+CNT, respectively. Under the condition that the percentage of conductive additive was fixed at 8 %, the rate characteristics of batteries were measured at the various discharge rate from 1/10C to 3C and at the temperatures of 25 °C together with 0 °C and 45 °C . As a result, the followings were confirmed on the battery capacity.

- (1)Effect of CNT: the capacity retention ratio of the TLG+CNT and AB+CNT showed a significantly high performance of 67.8 % and 75.3 %, compared to TLG and AB, respectively.
- (2)Effect of temperature: after a rate test, the capacity retained high in the low temperature of 0 °C, while it deteriorated in the high temperature of 45 °C.
- (3)Cause of capacity loss: the AC impedance measurements suggests that the electron mobility is a rate-controlling factor, and that the rapid decrease of the electron mobility causes the capacity loss.

Key words: Lithium Ion Battery, Thin-Layered Graphite, Conductive Additive, Rate Characteristics, CNTs

1. はじめに

薄層化黒鉛は、層状の黒鉛を剥離することで得られる 4 層から 30 層程度の積層構造を有するものであり、単層から数層であるグラフェンと 100 層以上からなる黒鉛の中間に位置付けされる機能性材料の一つである。その特徴としては、高熱伝導性、導電性、光透過性などの優れた特性を有しており、近年注目されている。また、その用途は透明導電フィルム、電池の導電性添加剤、高熱伝導性部材、導電性インクなどが考えられ、その用

途開発が盛んに行われている^{1,2)}。

一方、リチウムイオン二次電池 (LIB) の高エネルギー密度化の流れの中でセルの高電圧化や高容量化が求められている。正極としては、三元系正極や Li 過剰系正極などが検討されているが、これらはすべて酸化物であり、その導電率は負極のカーボン系材料と比べて著しく低い。電池性能を改善するためには正極の導電率を向上する必要がある^{3,4)}。これに対して、 LiCoO_2 (導電率 10^{-4} S/cm 以下、LCO と記す) もまた酸化物であることから導電率は低く、改善が望まれているが、LIB の正極材料として実績があり、安定した材料であるこ

* エネルギー技術研究課

とから、本研究ではこれを正極の活物質として用いた。

本研究では、正極としての導電性を高め、電池性能、具体的には放電容量のレート特性を向上することを目的として、 LiCoO_2 の導電助剤として、近年注目を集めている薄層化黒鉛単体、および多層カーボンナノチューブ (multi-wall carbon nanotube, CNT) を添加した薄層化黒鉛の適用可能性を検討した結果について報告する。なお、導電助剤の比較対象として、一般黒鉛、アセチレンブラック (AB) を用いた実験結果についても報告する。

2. 実験方法

2. 1 導電助剤の種類

評価対象の導電助剤として、水に3%の重量で分散させた薄層化黒鉛 (伊藤黒鉛工業 (株)) を用いた。また、比較対象として、同じく3%の重量で水に分散させた一般黒鉛、粉体のアセチレンブラック (AB) を用いた。薄層化黒鉛と AB には更なる導電性向上を目的に、薄層化黒鉛と AB、それぞれにおいて重量比 1/6 の多層カーボンナノチューブ (CNT) を添加した。表1に評価を行った導電助剤の種類及び添加量を示す。

表1 導電助剤の種類

導電助剤種類	添加量(wt %)
一般黒鉛	4, 8, 12
薄層化黒鉛	4, 8, 12
薄層化黒鉛+CNT	4, 8, 12
AB	4, 8, 12
AB+CNT	4, 8, 12

2. 2 電極作製

容積 10 mL のポリプロピレン (PP) 製容器中に水系バインダーと水に分散させた薄層化黒鉛または一般黒鉛を所定量計りとり必要に応じて溶媒として純水を数滴添加し、脱泡混練機 (AR-100, (株) シンキー) にて混練した。そこに乳鉢にて混練した正極活物質である LCO (豊島製作所)、増粘剤の混合物を一定量計りとり上述の PP 製容器に移し入れた。その後、攪拌、脱泡、攪拌を繰り返してスラリー状の電極材料を得た。また、AB を使用する際には、LCO と増粘剤を混練する際に添

加した。また、CNT は水分散されたものを用い、薄層化黒鉛、または AB を計りとった際に同時に計りとり、一緒に混練を行った。得られたスラリーを直径 12 mm、厚さ 20 μm のアルミ箔上に塗布して 130 $^{\circ}\text{C}$ で 5 hr 以上真空乾燥を行い電極とした。なお、活物質、導電助剤、バインダーなどの混合割合は表2に示す組成にて試験を行った。

表2 電極材料の組成

導電助剤	活物質	バインダー	増粘剤
4	90	3	3
8	86	3	3
12	82	3	3

(単位: wt %)

2. 3 電極の表面観察

作製した電極の評価には、FE 型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-7001F, 日本電子 (株)) を用いて白金 (Pt) 蒸着をした試料の表面観察を行い、表面特性を評価した。

2. 4 電池の作製

試験は、SUS316L 製の正・負極缶、スペーサー、スプリングからなる 2032 型コインセルにて行った。コインセルの正極には、2.2 節で作製した電極を用い、負極には金属リチウムシートからポンチにて 14 mm ϕ に打ち抜いたものを用いた。セパレーターには、ポリプロピレン製のセルガード #2400 を 1 枚用いた。電解液には 1.0 M LiPF_6 の電解質を含むエチレンカーボネート (EC) とジエチレンカーボネート (DEC) の体積比 1:1 のものを使用した。なお、コインセルの組立はアルゴンガスを循環させて露点を -70°C 以下に保ったグローブボックス中で行った。

2. 5 充放電試験

充放電試験は、全てカットオフ電圧を 3.0 V ~ 4.2 V として定電流条件により充放電試験機 (HJ1001SD8, 北斗電工) にて充放電を行った。充電と放電の間にはそれぞれ 30 分の休止時間を設けた。レート特性の評価においては、25 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽内にてレートを 5 サイクルごとに 1/10C, 1/2C, 1C, 2C, 3C, 1/10C と変化させ、合計 30 サイクルの充放電を行った。なお、例えば、1C は 1 時間で完全放電する電流、1/10C はその 1/10 の電流を表す。また、温度特性の評価のために、25 $^{\circ}\text{C}$ のほかに低温の 0 $^{\circ}\text{C}$ 、高温の 45 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽内に

て同様にレートを変えて 30 サイクルの充放電を行った。

2. 6 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定は、周波数応答アナライザー (VersaSTAT, Princeton 社) を用いて、電池を組み立てた後のコインセルについて 1 MHz~0.1 Hz の範囲にて、振幅 10 mV として走査した。

3. 結果と考察

3. 1 電極の観察

薄層化黒鉛+CNT サンプルの低倍率及び高倍率での SEM 写真をそれぞれ図 1, 2 に示す。図 1 の低倍率では、鱗片状の薄層化黒鉛が分散していることが確認できる。図 2 の高倍率では、CNT の存在が確認でき活物質と接触しているのが見てとれる。LCO の粒径はおおよそ 100 nm から数 100 nm であり、薄層化黒鉛の広がり数は数 μm から 10 μm 程度 (LCO の粒形に比べれば、2 桁サイズが異なる) である。また、低倍率にてエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) で確認したところ活物質に由来する Co は広く均一に分散していることが確

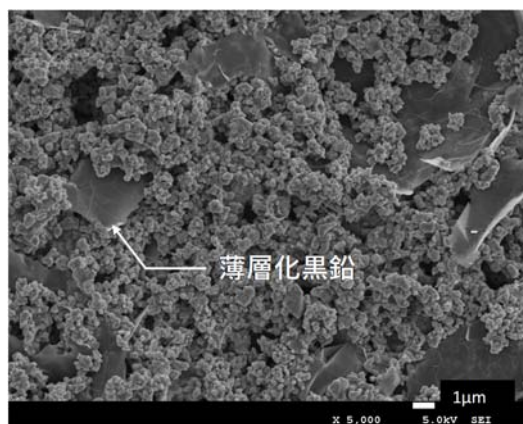


図 1 薄層化黒鉛+CNT (低倍率)

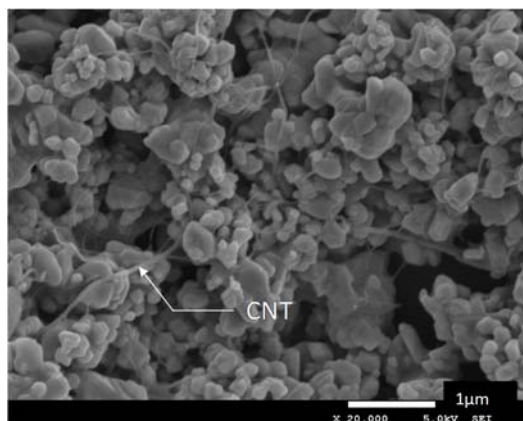


図 2 薄層化黒鉛+CNT (高倍率)

認できた。

3. 2 充放電試験

3. 2. 1 レート特性

導電助剤の添加量を 4, 8, 12 %としたときのレート特性をそれぞれ図 3~5 に示す。導電助剤 4 %の図 3 では、1/10C での初期容量は概ね 130 mAh/g であるがレートの上昇に伴って容量が減少している。3C のハイレートで比較すると一般黒鉛、薄層化黒鉛、薄層化黒鉛+CNT ではほとんど放電ができていないが、AB や AB+CNT では 25 サイクル目においてそれぞれ 76.1 mAh/g, 80.6 mAh/g を維持している。再度 1/10C に戻した 26 サイクル以降はすべてのサンプルで再び容量が 120 mAh/g 程度に回復しているのが分かる。そのため、3C で放電ができていないものは電池として劣化が進んだものではなく、ハイレートでの放電時に導電性が低いことから電池内部での電子の移動に基づく反応が律速になっていることが考えられる。

導電助剤が 8 %の図 4 の 3C のハイレート部分を比較すると薄層化黒鉛+CNT と一般黒鉛は、25 サイクル目においてそれぞれ 84.2 mAh/g, 49.3 mAh/g を示しており、導電助剤 4 %から 8 %に増加させることによりハイレートでの性能の向上が見られている。

同様に導電助剤 12 %の図 5 の 3C ハイレート部分で比較すると、AB, AB+CNT, 薄層化黒鉛+CNT は、25 サイクル目でそれぞれ 94.5 mAh/g, 89.1 mAh/g, 77.4 mAh/g と容量が増大したが、その一方で、一般黒鉛は 1.6 mAh/g と容量が低下した。各助剤における CNT の効果という観点では、薄層化黒鉛は単体だとレート特性が悪いが CNT を添加すると劇的に性能が向上する。他方、AB は、CNT を添加すると性能は向上するものの大きくは変わらない。ここで、初期容量にバラツキがあることから、導電助剤を 4, 8, 12 %としたときのそれぞれの 5 サイクル目 (1/10C) を基準として 25 サイクル目 (3C) の容量維持率を規格化した結果を表 3 に示す。導電助剤の添加量の増加に伴って容量維持率が単純に増加するわけではなく、それぞれの活物質との量的なバランスなどにより適切な添加量があるものと思われる。

以上の結果から、導電助剤として薄層化黒鉛を用いた場合、単体での添加では効果がなかったが

CNTを共存させることにより、特に8%と12%にて効果が見られることが判明した。導電助剤は電池の高容量化を考えた際には添加量が少ない方が有利であることから、より少ない量で効果が見られた8%の薄層化黒鉛+CNTについて、次項にて温度を変えたときのレート特性を評価した結果を述べる。なお、比較のため、薄層化黒鉛+CNTにおける8%条件によるAB, AB+CNTなど、5種、すべての助剤についても試験対象とした。

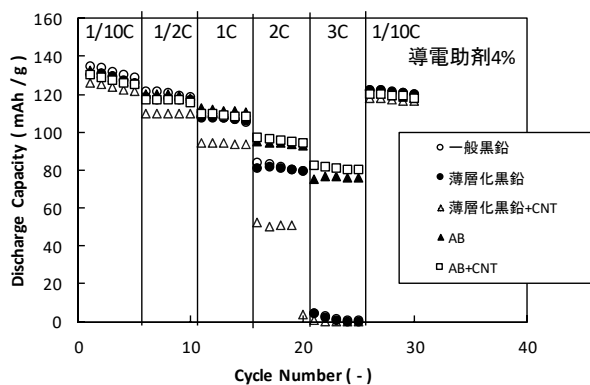


図3 レート特性 (導電助剤 4%)

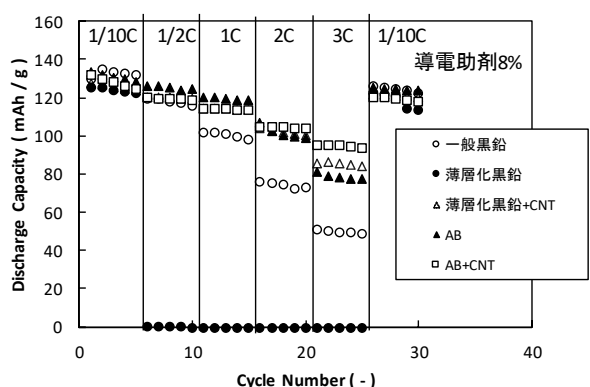


図4 レート特性 (導電助剤 8%)

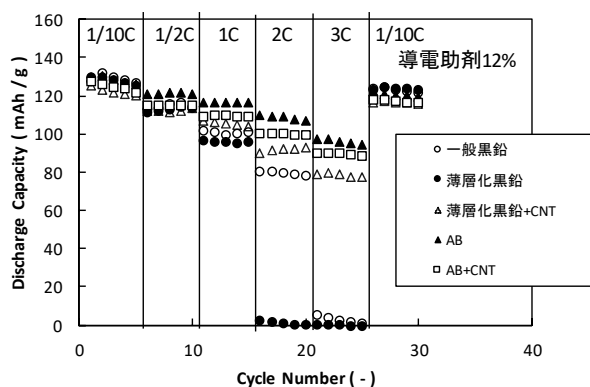


図5 レート特性 (導電助剤 12%)

表3 3Cでの容量維持率

導電助剤種類	導電助剤添加量		
	4%	8%	12%
一般黒鉛	0.75	37.3	1.24
薄層化黒鉛	0.29	0.003	0.08
薄層化黒鉛+CNT	0.16	67.8	64.4
AB	60.4	60.2	75.1
AB+CNT	64.4	75.3	73.1

(単位: %)

3. 2. 2 各温度でのレート特性

導電助剤を8%にした時の薄層化黒鉛+CNTなど5種類のサンプルの0, 25, 45℃でのレート特性を図6~8に示す(図7は、図4を再掲した)。

図6の0℃の低温試験では、1/10Cでの初期容量は概ね120mAh/gであるが、レートの上昇に伴って容量が減少しており、1Cで比較すると一般黒鉛、薄層化黒鉛、AB+CNTではほとんど放電ができていないが、AB、薄層化黒鉛+CNTでは15サイクル目においてそれぞれ89.8mAh/g、14.8mAh/gで放電できている。2C、3Cでは、すべてのサンプルで放電ができないことが確認された。ハイレートでのサイクル後、再度1/10Cに戻した26サイクル以降は一般黒鉛を除き再び容量が120mAh/g程度に回復していることが分かる。そのため、一般黒鉛を除き2Cや3Cで放電ができていないものは電池として劣化が進んだものではなく、ハイレートでの放電時に導電性が低いことから電池内部での電子の移動に基づく反応が律速になっていることが考えられる。

図8の45℃の高温試験では、1/10Cでの初期容量は概ね130mAh/gであるが、5サイクル後には20mAh/g程度の容量減少が見られ、特にABやAB+CNTの0℃や25℃に比べて容量劣化が大きいことが確認された。しかしながら6サイクル以降にレートを上げていくと、0℃のような急激な容量減少は見られず薄層化黒鉛を除きすべてのサンプルで2C、3Cで放電が可能であった。3Cのハイレート部分で比較すると25サイクル目で容量の高い順にAB+CNT, AB, 薄層化黒鉛+CNT, 一般黒鉛でありそれぞれの放電容量は68.9mAh/g, 52.3mAh/g, 43.6mAh/g, 43.1mAh/gであった。ハイレートでのサイクル後、再度1/10Cに戻した26サイクル以降はすべてのサンプルで100mAh/g近くまで回復しているものの初期容量

に比べれば 30 mAh/g 程度低下していることから 45 °C の高温で保持することで電池性能が若干低下していると考えられる。

また、5 サイクル目 (1/10C) を基準として 25 サイクル目 (3C) の容量維持率を規格化した結果を表 4 に示す。0 °C では容量維持率がすべてのサンプルで 1 % を下回っている。45 °C では、容量維持率が 1 % を切ったものは薄層化黒鉛のみであったが、その他のサンプルでは 25 °C に比べて容量が同等またはいくらか低下していることが確認できた。なお、表 4 から 25 °C, 45 °C では AB+CNT が最もレート特性が優れていることが確認できた。

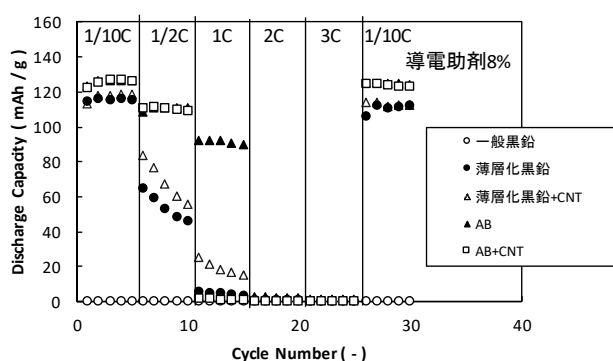


図 6 レート特性 (0 °C)

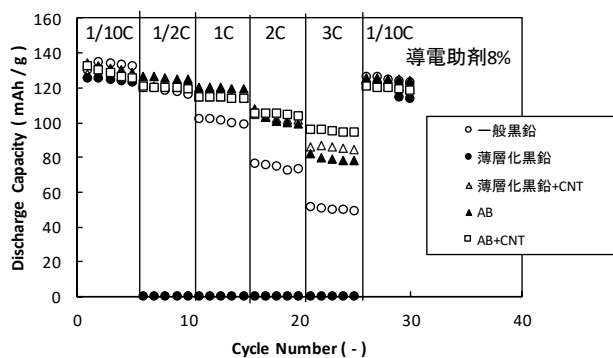


図 7 レート特性 (25 °C) (再掲)

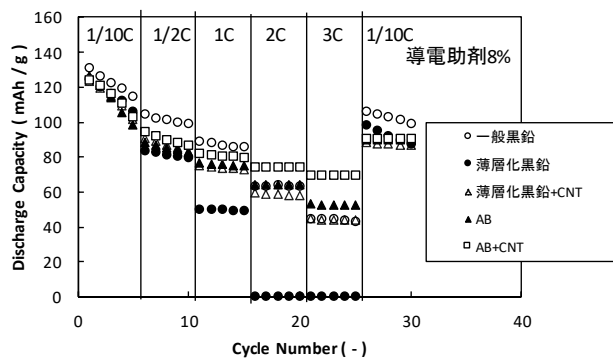


図 8 レート特性 (45 °C)

表 4 各温度での容量維持率 (助剤 8 %)

導電助剤種類	温度		
	0 °C	25 °C	45 °C
一般黒鉛	-	37.3	37.6
薄層化黒鉛	0.32	0.003	0.02
薄層化黒鉛+CNT	0.51	67.8	43.1
AB	0.45	60.2	53.2
AB+CNT	0.12	75.3	67.1

(単位: %)

3. 3 交流インピーダンス測定

導電助剤 8 % の時の 5 種類のサンプルの電池組立後の室温での交流インピーダンス測定結果を図 9 に示す。薄層化黒鉛+CNT, AB, AB+CNT はほぼ同じような波形を示し、一般黒鉛や薄層化黒鉛に比べて小さい半円弧が確認できた。この半円弧の直径は抵抗の大きさを表しており、薄層化黒鉛+CNT, AB, AB+CNT は、一般黒鉛や薄層化黒鉛に比べて相対的に抵抗値が低くなっている。これらのことから、3.2 節のハイレートでの放電時に一般黒鉛や薄層化黒鉛の導電性が低く、電池内部での電子の移動に基づく反応が律速になっていたことが確認された。

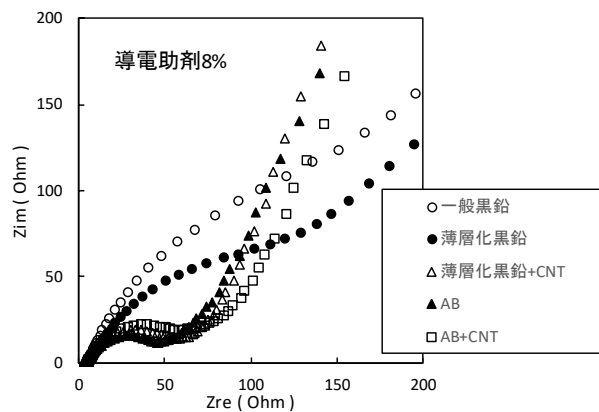


図 9 セル組立後の交流インピーダンス測定結果

4. まとめ

薄層化黒鉛の用途として、LiCoO₂ の導電助剤としての一般黒鉛、薄層化黒鉛、薄層化黒鉛+CNT, AB, AB+CNT の性能を評価し、以下の事項が判明した。

- (1) 常温 (25 °C) では、一般黒鉛、薄層化黒鉛は導電助剤としての機能を発揮することができなかった。その一方で、薄層化黒鉛に CNT を添加するとレート試験における 3C 放電において容量維持率は 67.8 % と大幅に改善した。

アセチレンブラックは、単独でも 60.2%であったが、CNT を添加すると 75.3%とさらに改善した。

- (2) 低温 (0°C) では、6~25 サイクル間のハイレートで著しく低下したものの、26 サイクル目以降の 1/10C での放電容量はサイクル初期からの低下がほとんど見られなかったことから電池性能自体は低下しなかったと考えられる。その一方で、高温 (45 °C) では 26 サイクル目以降の容量が初期容量に比べて低下していたことから電池性能が低下したと考えられる。
- (3) レート試験でのハイレート放電時に容量が低かったサンプルでは、交流インピーダンス測定において抵抗が相対的に大きかったことから、電池内部での電子の移動に基づく反応が律速となっていたと考えられる。

SEM 観察結果から薄層化黒鉛の活物質中への分散性は良好であるものの、薄層化黒鉛のサイズと活物質粒径には大きな差がみられたが、薄層化黒鉛の粒径を活物質の粒径と揃えることで、少量添加での導電助剤の効果が得られ、薄層化黒鉛の特徴が活かされる可能性があると考えられる。今後、薄層化黒鉛の粒径を小さくして、常温、低高

温でのハイレート放電特性実験を行う予定である。

参考文献

- 1) カーボン材料実験技術 (製造・合成編) - クラシックカーボンからナノカーボンまで - 炭素材料学会編, p143-149(2013)
- 2) R. Raccichini et al.: "The role of graphene for electrochemical energy storage". *Nature Materials*, 14, p271-279(2015)
- 3) L. Hu et al.: "Graphene-modified LiFePO₄ cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity". *Nature Communications*, 4:1687 doi:10.1038/ncomms2705(2013)
- 4) Q. Cheng: "Porous Graphene Sponge Additives for Lithium Ion Batteries with Excellent Rate Capability". *Scientific Reports*, 7:925 doi:10.1038/s41598-017-01025-7(2017)
- 5) G. Kucinskis: "Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review". *Journal of Power Sources*, 240, p66-79(2013)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源として
います。)