

全固体ポリマー二次電池のための黒鉛負極の研究

村山正樹*, 山本佳嗣*, 藤原基芳*

Research on Graphite Anodes for All-Solid-State Polymer Lithium-Ion Secondary Battery

Masaki MURAYAMA, Yoshitsugu YAMAMOTO and Motoyoshi FUJIWARA

Artificial graphite was used as an anode active material of the all-solid-state polymer lithium-ion secondary battery (LIB). In the case of using liquid electrolyte, the artificial graphite showed slightly lower capacity than the ideal value of natural graphite. In contrast, it showed further lower capacity when the polymer electrolyte was used. It could be caused by the higher impedance of the polymer cell. To improve the all-solid-state polymer LIB performance, various treatments (pre-cycling treatment, vinylene carbonate (VC) addition and undercoat of current collector) were investigated.

Key words: Lithium-Ion Secondary Battery (LIB), Graphite Anode, All-Solid-State Polymer Electrolyte, Pre-Cycling

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) は、鉛蓄電池やニッケル水素電池といった他の二次電池と比較して重量当たりのエネルギー密度が高いという特長を持つ。このためモバイル機器などの移動体によく使用され、特に'90年代からの携帯電話の普及に貢献した、まさにイノベーションと言える発明である。その用途は発展を遂げ、2009年からわが国でも電気自動車 (EV) への搭載が始まっている。

EV の課題として、一回の充電で走れる航続距離が短いことが挙げられる。例えば、日産リーフは2015年の最新モデルでも JC08 モードで最大 280 km となっており、従来のガソリン車に比べ大幅に短い。これに対し、同年に発表されたトヨタの燃料電池自動車 MIRAI は約 650 km となっている。EV においてもガソリン車並みの航続距離が確保できれば、その本格的な普及が進み、LIB の市場が一気に拡大すると期待されている。

EV の航続距離を伸ばすためには、LIB のエネルギー

密度を更に向上させることが必要である。そのため、高容量活物質に関する研究が多くなされている¹⁻³⁾他、電解液を固体化することで実際のエネルギー密度を向上させるべく、全固体二次電池が注目されてきている⁴⁾。

全固体二次電池は概ね以下の特長をもつ

- ・ 漏液の心配がなく、安全性が高い
- ・ セパレーターフリーで薄膜化に向く
- ・ 積層による高電圧化に向く

我々は、その中でも更に以下の特長を持つ全固体ポリマー二次電池に注目した。

- ・ Roll to Roll による低コスト生産に適する
- ・ フレキシブルな電池ができる

我々のグループでは、これまで、電位が平坦で扱いやすいチタン酸リチウム (LTO) を負極活物質に用いた全固体ポリマー二次電池を研究してきた⁵⁾。この LTO の代わりに、従来の LIB と同様の黒鉛負極活物質が使用できれば、二次電池電圧を高くすることができるため、そのための試験条件などを検討してきた⁶⁾。

* プロジェクト研究課

現在の LIB で負極活物質として広く使用されている黒鉛質材料は、その電位平坦性、高容量、高効率、価格および安全性の点から優れている。しかし、黒鉛とポリマー電解質の“適合性（相性）”が悪い⁷⁾ため、界面抵抗が非常に大きくなり大電流を通すことが難しい。それゆえこれらを負極に使った全固体ポリマー電池についての報告は数が少なく、Imanishi⁸⁾および Tsumura⁹⁾が表面改質した黒鉛負極を用いた例を報告しているに過ぎない。ここで、Imanishi⁸⁾らは表面処理したメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) を用い、良好な二次電池特性を得ている。MCMB は製造中止になり入手できないため、同様の人造球状黒鉛試料にて、各種検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 試験セルの作製

負極活物質とバインダーを混練したスラリーを、導電助剤層をアンダーコートした銅箔に塗布した後に乾燥し、極板を得た。また、この極板に全固体ポリマー電解質を含浸させ、更に上面を全固体ポリマー電解質でコーティングした複合極板を作製した。

複合極板を $\phi 16$ mm に抜き、 100°C で 16 h 真空乾燥した後ただちに Ar 雰囲気（露点温度 -60°C 以下）のグローブボックスに導入し、グローブボックス内で試験セルを作製した。複合極板は、端部での短絡防止のため $\phi 14$ mm の穴をあけたポリイミドフィルムでマスクして、Li 箔と張り合わせた。2032 サイズのコイン型に封入し、試験セル（全固体系）を得た。

また比較のため、全固体ポリマーを使用していない極板の状態で、（電解）液系セルも作製した。極板を $\phi 14$ mm に抜き、 100°C で 16 h 真空乾燥した後ただちに導入したグローブボックス内で試験セルを作製した。極板は PP セパレータを介し Li 金属箔と張り合わせた。コイン型に電解液（1M LiPF₆:EC:DEC(1:1vol 比)）とともに封入することで試験セル（液系）を得た。

2. 2 電池試験

作製した試験セル（全固体系、液系）は、負極が作用極であり、対極が金属 Li という負極ハーフセルとなっている。従って、負極に Li が入りセル全体の電位が下がる方向（＝フルセルにした時の充電

する方向）を充電と定義した。この定義に従い、以前の全固体ポリマーリチウム二次電池の研究において見出した以下の充放電試験条件⁶⁾にて充放電試験を行った。

- ・上限電圧 1.5 V まで CC 放電，下限電圧 0.05 V まで CCCV 充電 (1/25cut)，レート 0.05 C ×10 サイクル

なお、レートの基準には活物質が黒鉛と同じ理論容量 (372 mAh/g) を持つと仮定し、有効面積 1.54 cm² ($\leftarrow\phi 14$ mm) に塗布された活物質重量から求めた電流値を使用した。

また、周波数応答アナライザ (FRA) を用いてセルの交流インピーダンスを計測した。

一部の充放電サイクル試験および交流インピーダンス試験においては、同一条件で作製した 2~3 セルを計測し、その結果を併記（プロット）した。この場合、計測セル数を図註（キャプション）に n 数表記（例：n = 3）した。

3. 結果と考察

3. 1 全固体系セル

3. 1. 1 温度依存性

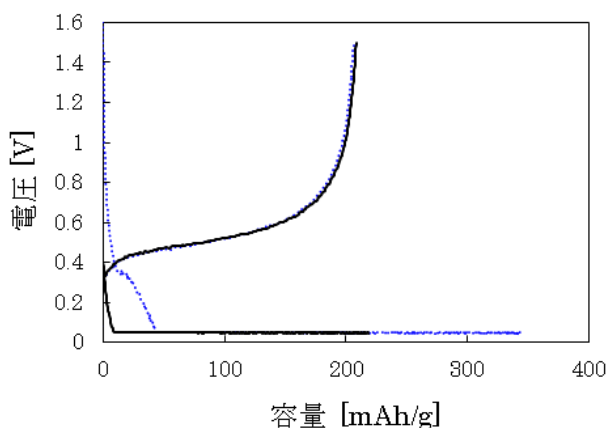
図 1 に、 23°C で試験した代表的な全固体系セルの充放電曲線（図 1a）と、放電容量サイクル特性（図 1b）を示す。天然黒鉛を用いた場合⁶⁾と同様の充放電曲線の形およびサイクル特性を示すが、一部のセルでサイクルに伴う容量低下がみられた。

試験温度を上げた場合、天然黒鉛の時とは異なり容量が上がり、サイクルに伴うセルの劣化が顕著になった（図 2）。特にセルの劣化は温度が高いほど大きかった。このことは、今回用いた人造球状黒鉛と全固体ポリマー電解質との界面は反応性が高く、温度により望まない副反応が起こり変質しやすい（相性が悪い）ことを示唆している。

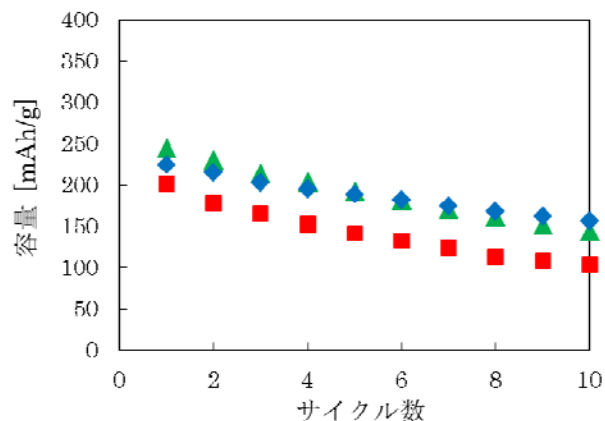
60°C における充放電曲線（図 3）をみると、黒鉛負極特有の 0.2 V 以下での多段の充電プラトーが観測されなかった。ただし今回は天然黒鉛を用いた前報⁶⁾と異なり、電極に導電助剤を用いていない。このことにより電極内部の抵抗（インピーダンス）が大きくなっており、 60°C 、0.002 C (0.05 C の 1/25cut) という条件においても十分な追随性を示せなかった可能性がある。

3. 1. 2 アンダーコート層依存性

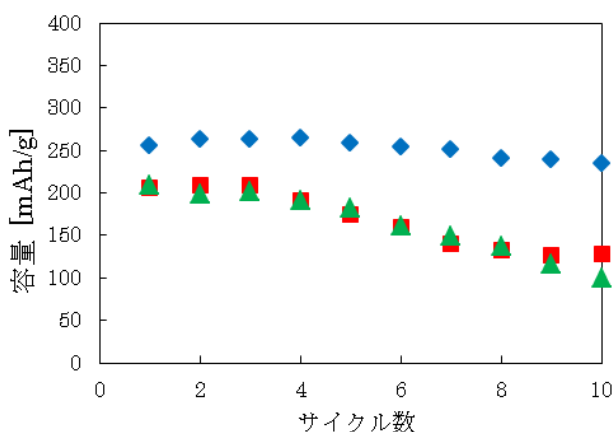
黒鉛+助剤を水系塗料で塗布しているアンダー



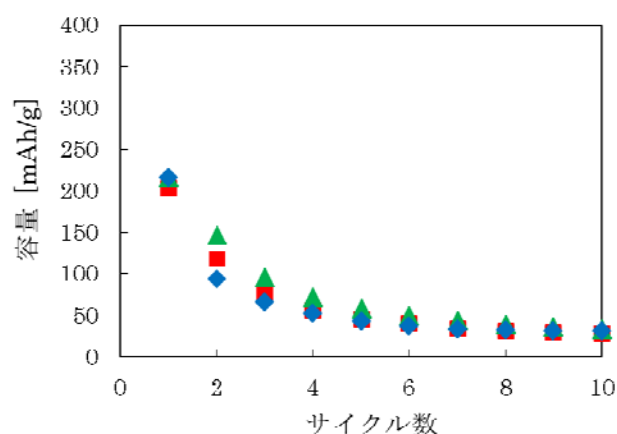
a)



a)



b)



b)

図 1 全固体系セルの 23 °C での試験における、
a) 代表的な充放電曲線 (点線：初回／実線：2 サイクル目) および、b) サイクル数－放電容量プロット (n = 3)

図 2 試験温度を 40 °C (a) および 60 °C (b) に上げたときの、全固体系セルのサイクル数－放電容量プロット (ともに n = 3)

コート層では、水分が残存する懸念が払拭できないこと、および黒鉛を含むと導電性が低下する(助剤のみの方が導電性が高い)ことから、助剤のみを有機溶媒で塗布した改良アンダーコート層を用いた追加実験を行った。図 4a に、通常のアンダーコート層を用いた複合極板から作製した全固体系セルと、改良アンダーコート層を用いて同様に作製した全固体系セルの、作製直後の FRA 試験結果を示す。全体的に抵抗値が大きいため両セル間で大きな違いがないようにみえるが、実軸切片 (R_0) の値をプロットすると、改良アンダーコート層を用いたセルの方が少し小さくなっており (図 4b)、アンダーコート層の改良により抵抗が低減していること

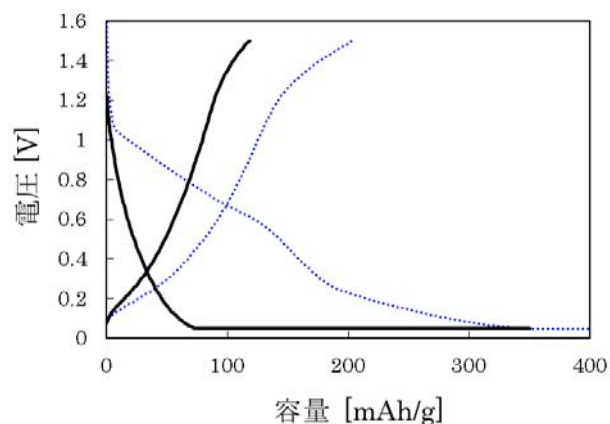


図 3 全固体系セルの 60 °C での試験における代表的な充放電曲線 (点線：初回／実線：2 サイクル目)

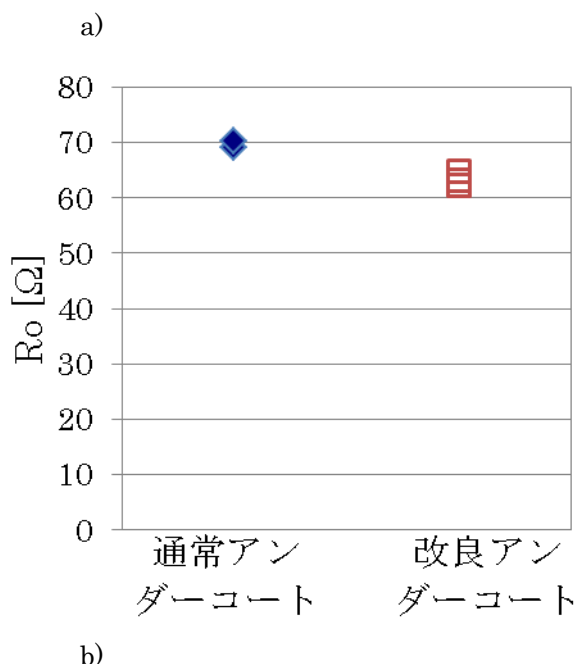
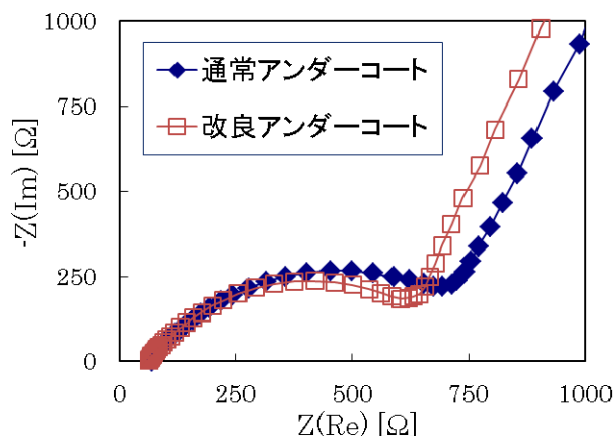


図 4 アンダーコート層を変えたときの全固体系セルの、a) 代表的な交流インピーダンス特性 (Cole-Cole プロット) および、b) その実軸切片 (R_o) ($n=2$ (通常アンダーコート), $n=3$ (改良アンダーコート))

が示唆された。

しかしながら、この改良アンダーコート層を用いて作製した全固体系セルは、 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ において通常アンダーコート層を用いたものと比べ容量が小さく、かつサイクル特性も悪かった (図 5)。また、試験温度を $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで上げて容量およびサイクル特性は改善せず、多段の充電プラトーも観測されなかった (図示せず)。

以上のことから、アンダーコート層の水分は電池

性能に影響するほど残存していないことが分かった。また、アンダーコート層の (オーミック) 抵抗が数 Ω 下がった程度 (図 4b) では、もともとセル全体のインピーダンスが $1\text{ k}\Omega$ を超える (図 4a) 全固体系においては特性改善につながらないことが示された。

このように、人造球状黒鉛を用いた全固体系セルでは試験温度を上げて容量は増加せず、最良でも 200 mAh/g 程度であった。これは黒鉛負極活性物質の理論容量 (372 mAh/g) に届かないばかりでなく、天然黒鉛での全固体系 ($\geq 250\text{ mAh/g}$) よりも小さい値である。

そこで次に、この容量の改善を目的に、pre-cycling 充放電を試みた。また、そもそも人造黒鉛では、天然黒鉛よりも容量が小さいとされる¹⁰⁾ことから、実際に本研究で用いた人造球状黒鉛がどこまでの可能性を持つものか、液系での評価も行った。

3. 1. 3 pre-cycling の効果

近年、Li 過剰正極活性物質¹¹⁾に対しては、初回は低い電位で始め、徐々に充電終了電圧を上げていく pre-cycling^{12,13)}の手法がサイクル特性の改善に有効と報告されている。黒鉛負極に対しても同様のことが有効か検証した。

初回充電を 0.07 V まで 0.02 C で CC 充電、2 回目充電を 0.05 V まで 0.02 C で CC 充電とし、3 回目以降は 0.03 V まで 0.02 C で CC 充電した。放電は常に 1.5 V まで 0.05 C で CC 放電を行った。その結果を図 6 に示す。

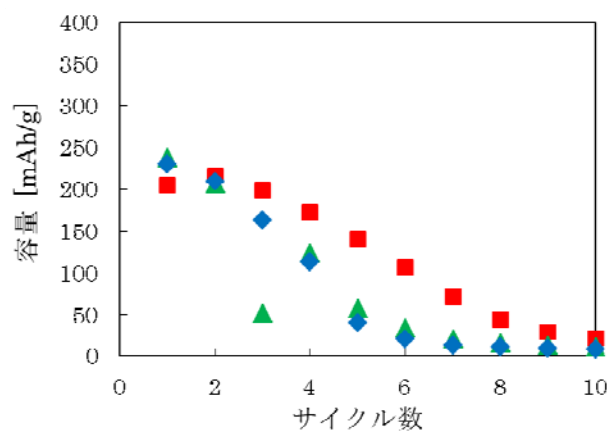
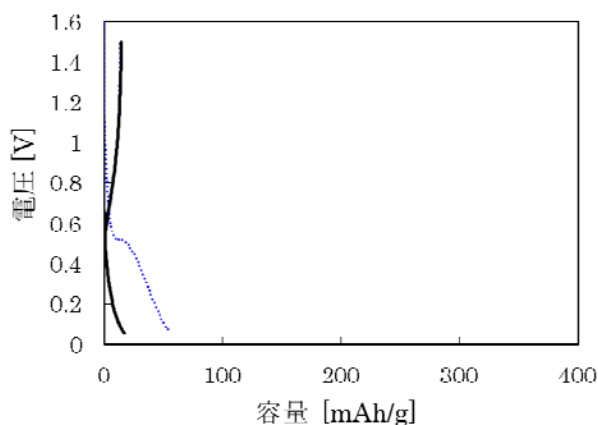
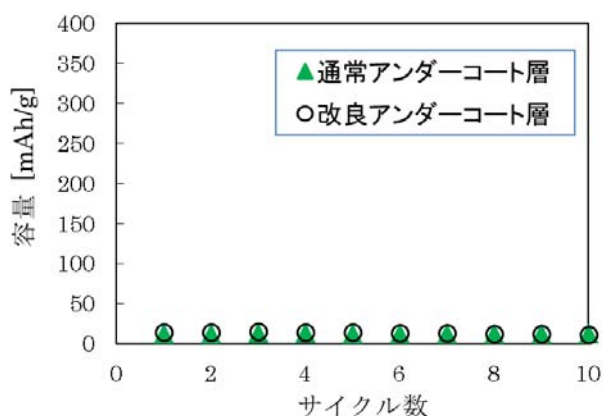


図 5 改良アンダーコート層を用いた全固体系ハーフセルの $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ におけるサイクル数-放電容量プロット ($n=3$)



a)



b)

図6 全固体系セルの23 °Cでの pre-cycling 試験における, a) 代表的な充放電曲線 (点線: 初回/実線: 2 サイクル目) および, b) サイクル特性

容量は 50 mAh/g 未満と、小さかった (図 6a) . これは、0.02 C とはいえ CC 充電のため十分な量の充電ができなかったためと考えられ、充電律速であることが示された。この容量が小さい傾向は 2, 3 サイクル目と順に充電下限電圧を下げてても変わらず、また改良アンダーコート層を用いても変わらなかった (図 6b) .

以上、上述のようにセル全体のインピーダンスが大きい全固体系セルに対しては、CC 充放電を基本とする pre-cycling の効果はみられなかった。

3. 2 液系セル

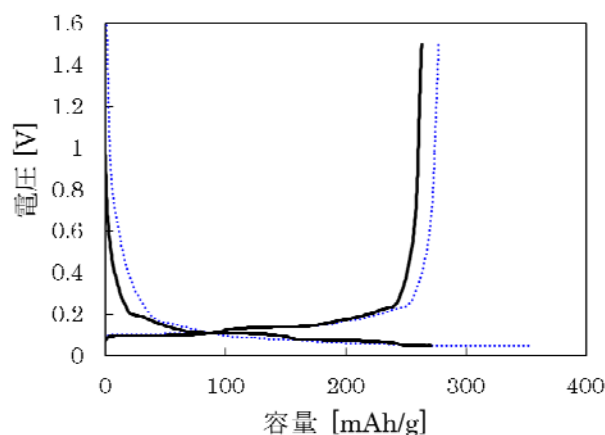
3. 2. 1 室温における電池性能

液系セルの室温 (23 °C) における充放電曲線お

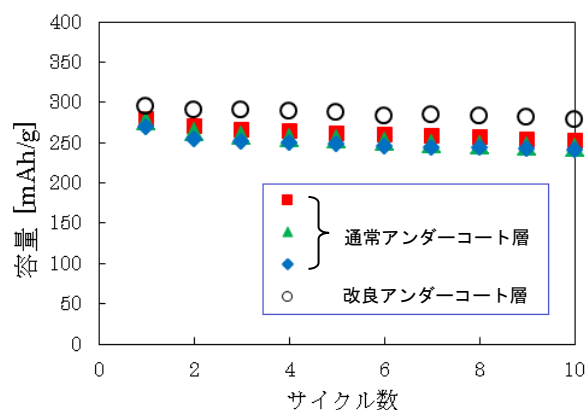
よびサイクル特性を図 7 に示す。充放電曲線 (図 7a) では 0.2 V 以下での多段の充電プラトーがみられ、黒鉛負極としての反応が起こっていることが示された。またその容量も 250 mAh/g を超えたことから、本研究で用いた人造球状黒鉛は、少なくともこれくらいの容量ポテンシャルを持つものであることが判明した。

改良アンダーコート層を用いたセルでは更に容量が向上した (図 7b) . これは全固体系に比べインピーダンスの低い液系セルでは、オーミック抵抗の低さが効いたためと考えられる。

またサイクル特性が良いことから、逆に全固体ポ



a)



b)

図7 液系セルの23 °Cでの試験における, a) 代表的な充放電曲線 (点線: 初回/実線: 2 サイクル目) および, b) サイクル数-放電容量プロット (n=3, および改良アンダーコート層を用いたセル)

リマー電解質と人造球状黒鉛との相性が上述のように、悪いことが示唆された。それでも、わずかながらサイクルに伴う容量の低下(=セルの劣化)がみられることから、その改善を試みた。

3. 2. 2 添加剤の効果

黒鉛負極に対しては、PC 溶媒は連続的に分解して劣化を引き起こすのに対し、EC 溶媒では安定な表面被膜 (Solid Electrode Interface :SEI) を形成して繰り返し充放電が可能になると言われている¹⁴⁾。より安定な SEI を形成させるため、電解液にビニレンカーボネート(VC)^{15,16)}やフルオロエチレンカーボネート(FEC)¹⁷⁾などの添加剤を加えると良いとされる。そこで、液系セルにおいて電解液に外分量で 5 vol% の VC を加えて作製したハーフセルを試験した。

その結果を図 8 に示す。サイクル特性が改善したと言えるか微妙であるが、VC 添加しても若干のサイクル劣化がみられることに変わりはない。このうち、劣化の大きい 2 セル (ひし形および白抜き丸印) においては、初回充電容量が 400 mAh/g を超えていた。放電容量は変わっていないため、不可逆容量が大きくなっているといえる。この不可逆容量分は VC が分解して SEI の生成に消費されたと考えられるが、これらのことによってサイクル特性は改善されず、低下している。

以上のように、本研究で用いた人造球状黒鉛では VC 添加は顕著な効果がみられなかった。

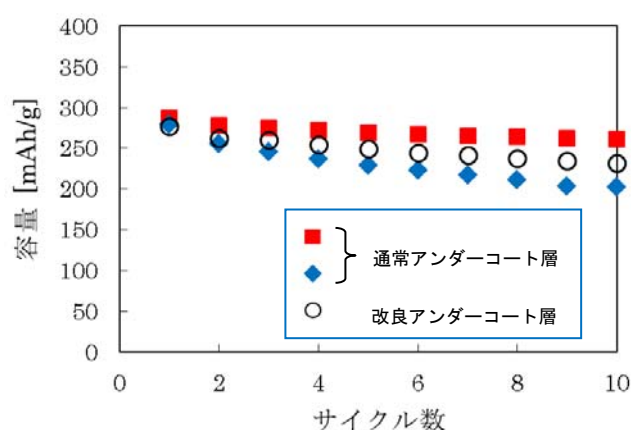


図 8 VC を添加した液系セルの 23 °C での試験におけるサイクル数-放電容量プロット (n = 2, および改良アンダーコート層を用いたセル)

4. まとめ

人造球状黒鉛を負極活物質に用いた全固体ポリマーリチウム二次電池を研究した。

比較対象とした液系では、天然黒鉛よりわずかに低い 250~300 mAh/g の容量で繰り返し充放電できた。ただし 10 サイクル程度でサイクルに伴う若干の容量低下がみられた。この劣化傾向は、電解液に VC を添加しても改善しなかった。

全固体系では、より低い 200 mAh/g 程度の容量を示した。セル全体のインピーダンスが高いことから、アンダーコート層の改良によりオーミック抵抗を低減しても、また CC 充電を基本とする pre-cycling を行っても容に改善効果はみられなかった。更に、液系と比較するとサイクル劣化傾向が強く、用いた人造球状黒鉛と全固体ポリマー電解質の相性が悪いことが示唆された。

今後は、極板に導電助剤を添加するなど材料系の面から、また複合極板の膜厚を最適化するなど電池設計の面からもインピーダンスの低減を図ることで、より液系に近い特性の出る全固体セルの作製を図っていきたい。

謝辞

本研究の一部は、(独)科学技術振興機構(JST)の研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP) (育成研究) 「新世代全固体フレキシブルリチウム二次電池の開発」プロジェクトとして取り組んだものであり、助成元の JST ならびに共同研究先の三重大学、(公財)三重県産業支援センターおよび企業 4 社に感謝します。

参考文献

- 1) Y. Idota et al.: "Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material". *Science*, 276, p1395-1397 (1997)
- 2) J. Yang et al.: "SiO_x-based anodes for secondary lithium batteries". *Solid State Ionics*, 152-153, p125-129 (2002)
- 3) M. Murayama et al.: "Systematic study on group 14 elements and their oxides for high-capacity anode active materials of lithium-ion secondary battery". *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 124(3), p203-207 (2016)
- 4) 野澤哲生: "全固体電池, 10 年飛び越し". *日経*

- エレクトロニクス 3月号. p49-62 (2015)
- 5) 村山正樹ほか：“新しい全固体ポリマーリチウム二次電池の安全性評価に関する研究”. 三重県工業研究所研究報告, 35, p8-14 (2011)
 - 6) 村山正樹ほか：“黒鉛負極ハーフセル対照試験による充放電条件の探索と, その全固体ポリマー二次電池への適用”. 三重県工業研究所研究報告, 37, p1-9 (2013)
 - 7) Y. Takeda et al.: “Development of the advanced all-solid-state polymer electrolyte lithium secondary battery”. *Electrochemistry*, 77, p784-797 (2009)
 - 8) N. Imanishi et al.: “Surface-modified meso-carbon microbeads anode for dry polymer lithium-ion batteries”. *J. Power Sources*, 178, p744-750 (2008)
 - 9) T. Tsumura et al.: “Surface modification of natural graphite particles for lithium ion batteries”. *Solid State Ionics*, 135, p209-212 (2000)
 - 10) 福田憲二ほか：“リチウムイオン二次電池負極材としての天然黒鉛/炭素複合材料”. *マテリアルインテグレーション*, 17, p45-50 (2004)
 - 11) Z. Lu et al.: “Understanding the anomalous capacity of $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_x \text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ cells using in situ X-ray diffraction and electrochemical studies”. *J. Electrochem. Soc.*, 149, A815-822 (2002)
 - 12) A. Ito et al.: “A new approach to improve the high-voltage cyclic performance of Li-rich layered cathode material by electrochemical pre-treatment”. *J. Power Sources*, 183, p344-346 (2008)
 - 13) K. Nakahara et al.: “Drastically improved performances of graphite/ $\text{Li}_{1.26}\text{Mn}_{0.52}\text{Fe}_{0.22}\text{O}_2$ cell with stepwise pre-cycling treatment that causes peroxide forming”. *J. Electrochem. Soc.*, 159, A1398-1404 (2012)
 - 14) 小久見善八：“リチウムイオン電池のグラファイト負極の表面被膜—SPM による解析”. *GS News Technical Report*, 62, p2-9 (2003)
 - 15) 藤本正久ほか：“種々カーボネート系電解液中での天然黒鉛の充放電特性”. *電気化学および工業物理化学*, 65, p949-953 (1997)
 - 16) D. Aurbach et al.: “On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries”. *Electrochim. Acta*, 47, p1423-1439 (2002)
 - 17) I. A. Profatilova et al.: “Enhanced thermal properties of the solid electrolyte interphase formed on graphite in an electrolyte with fluoroethylene carbonate”. *Electrochim. Acta*, 54, p4445-4450 (2009)