

解説

浸漬熱測定による リチウム電池負極材料の評価

荒金 淳

(受取日：2002年9月20日，受理日：2003年1月10日)

Evaluation of a Negative Electrode Material for a Lithium Ion Battery Using an Immersion Heat Analysis

Jun Aragane

(Received September 20, 2002; Accepted January 10, 2003)

For the evaluation of the chemical properties of the anode active materials for the lithium ion battery, the immersion heat analysis method was studied. The immersion heat is detected when the anode active material like graphite is immersed in organic solvent. The heat value depends on the graphite structure. It was found that the anode active materials were separated in the point of immersion heat.

1. はじめに

リチウム2次電池に用いられるカーボン負極の電極反応は、層状構造の層間へのリチウムイオンの挿入（インターカレーション）、脱離（デインターカレーション）ととらえられており、充放電容量と相関するカーボンのキャラクターとして、結晶面間隔（ d_{002} ）、結晶子サイズ（ L_c ）などが従来考えられている。このカーボン材料の評価手法としては、上記結晶面間隔等を含めて、構造、組織、表面性状、電気的特性等について検討されている。¹⁾ 一方でこれらの諸特性を評価する中で、リチウムの吸蔵作用を持つ材料がカーボン材料以外にも見つけられ、Si、Snなどが研究されている。²⁾ また、実用になっている負極材料としても、用途によって、グラファイト系カーボン、難黒鉛系カーボンや熱処理温度に応じてそれらの中間に位置づけられるもの

があるが²⁻⁴⁾メカニズムとして、グラファイト層間へのリチウムイオンの挿入脱離を考えた場合、グラファイトの形状が、充放電容量に関与する可能性がある。特に、グラファイト固有の構造である、エッジ面、底面などの割合が充放電容量に影響を与えることも考えられる。電池の充放電特性を考えた場合、初回の充電時に充電容量が大きくなっても、不可逆性が大きいと、放電容量が小さくなってしまふ。この不可逆容量はカーボン表面における電解液との反応によるものと考えられており^{4,5)}この電解液とカーボン材料との化学的な反応性に着目した評価法は重要である。そこで、本報では、従来多用されるX線回折法などの物理的評価法と異なる化学的なキャラクターゼーションという視点も含め、マイクロカロリーメータを用いた浸漬熱測定によるカーボン材料の評価法を検討した。

2. マイクロカロリーメータによる 浸漬熱評価法

今回、Fig.1に示すようなポリエチレン袋を用いる測定セルを作成した。まず、薄いポリエチレン袋(20×20 mm)にカーボン材料(200 mg程度)を入れ、ヒートシールする。環境の影響を除外するために、ヒートシールは、露点-60度のドライルーム中で実施した。次に厚さ100 μm程度のポリエチレン袋にそれを入れ、ヒートシールする。このシール幅は5 mm以上あり、一晩有機溶媒中にこの袋を浸漬しておいてもリークしない。用いる溶媒中にこの袋

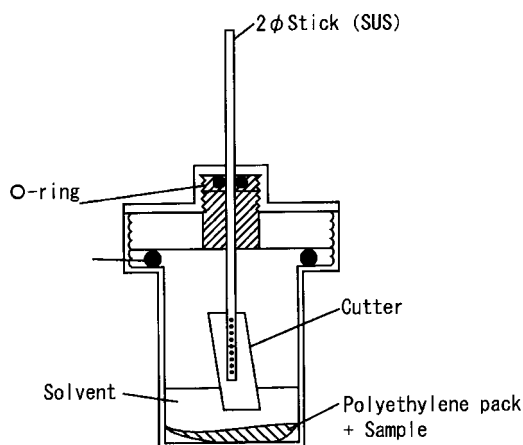


Fig.1 New cell for immersion heat analysis.

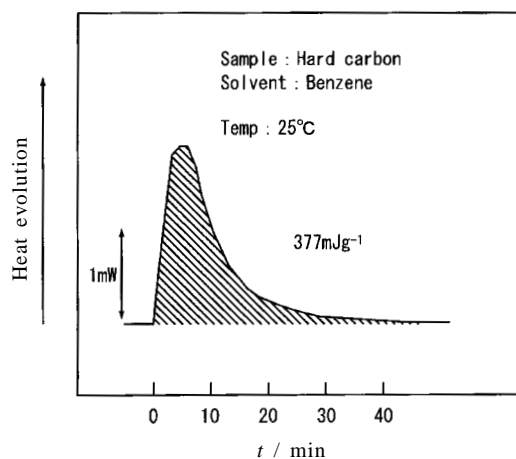


Fig.2 Typical evolution trend of immersion heat of hard carbon and benzene.

を沈めておく。袋の密封を破るのに、ステンレス棒の先端にスポット溶接したカッター刃を用いた。刃は通常は上側に上がっており等温状態になってベースラインが安定したら、刃を下げることににより、ポリエチレン袋に容易に切り目が入り、直ちに溶媒と接触し、熱変化が得られる。実際の測定では、双子型カロリーメータのサンプル側、リファレンス側ともに同じ容器をセットしておき、サンプル側の測定を終えてから、リファレンス側の測定に移るようにした。マイクロカロリーメータは東京理工(株)のMMC-5111を用いた。カーボン材料は200 mgを用い、溶媒は3 mlとした。溶媒量は3 mlより少ないとカーボン材料全体に接触しないことが心配されたためである。なお、3 ml以上について10 mlまで検討したが、把握熱量値に差異は無かったので、3 mlに統一して以後の実験を行なった。

3. 結果と考察

今回の実験で測定される浸漬熱挙動をFig.2に示す。有機溶媒との接触の時間変化により、発熱挙動はテールを持ったピークとなる。各種溶媒とカーボンの浸漬熱の量は、カーボンの表面積のうち、測定に使用した溶媒が選択的に接触する面積に比例すると考えられる。ベンゼンはグラファイト構造の底面に吸着するという報告⁶⁾がある。一方、ヘキサンはベンゼンとは逆の傾向を示し、浸漬熱の大きい材料の方が不可逆容量は小さくなったことから、模式図(Fig.3)に示したようにグラファイト構造のエッジ面を評価していると考えた。そして、ベンゼンの熱量と、ベンゼンとヘキサン両者の熱量合計との比を求めて横軸に、縦軸に電池の不可逆容量をとるとFig.4に示す結果を得た。すなわち、カーボン材料の全表面積中で、グラファイトの底面積の占める割合が増加すると不可逆容量が増えることを

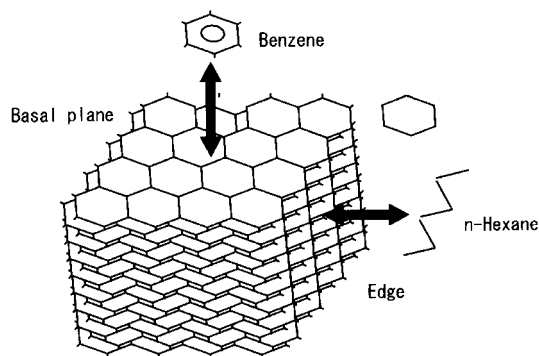


Fig.3 Structure of carbon materials and specific adsorption of benzene and n-hexane.

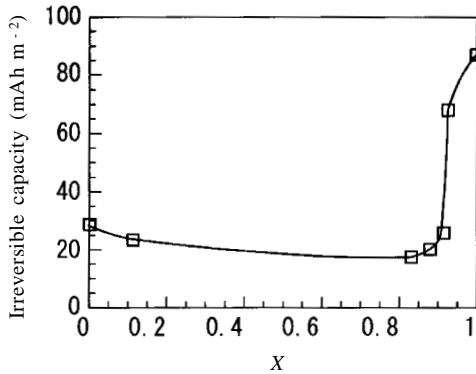


Fig. 4 Relationship of irreversible discharge capacity and immersion heat ratio (X). $X = (\text{immersion heat of benzene}) / (\text{immersion heat of benzene} + \text{immersion heat of } n\text{-hexane})$.

示している。

電池性能として、充電容量（定電流定電圧充電，上限電圧 4.2 V），放電容量（0.5 mA cm⁻² 放電，放電下限電圧 2.7 V）と各種溶媒との相関性を検討し，その相関係数をまとめた。充放電により，相関係数がどう変化するかを見ると，次の三つのグループに分けられる。

- 相関係数が低下傾向のもの
- 相関係数が増加傾向のもの
- 相関係数がほぼ一定値を示すもの。

の傾向を示す溶媒は，ヘキサン，トリフルオロエタノール， の傾向を示す溶媒は，ベンゼン，*n*-ブタノール，ジメチルスルフォキシド， の傾向を示す溶媒は，三級ブタノール，ドトリアコンタン，である。 のグループに属する溶媒は，トリフルオロエタノールが水素結合ドナーであることから，カーボン材料の水素結合アクセプタ部分を評価していると考ええると，カーボン材料自体が持っているエッジ面等の不安定部分を含めた形で評価していると推測される。 のグループに属する溶媒は， のグループとは逆で，電池の充放電サイクルに必要で，かつ変化しない安定的な部分の評価をすと考えられる。このグループの中では，ベンゼンの相関性は良く，ベンゼンは先に示したように，グラファイトの底面にぴったりと張りつくのではないかと考えられる。すると，グラファイトの底面のほぼ中心に位置するパイ電子に対してベンゼン環のCH部分は三箇所で接することになり，この部分ではCH-パイ電子相互作用が機能すると考えられる。

のグループに属する溶媒のうち，三級ブタノールの相関係数はベンゼンのそれとは逆で，正の相関性を示すことから，リチウムの出入りに絡む部分，たとえば，エッジ面

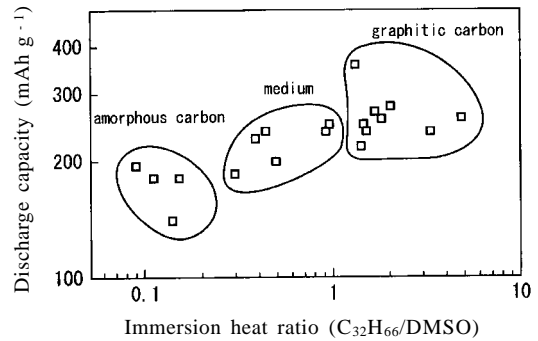


Fig. 5 Relationship between the discharge capacity of various carbons and the immersion heat ratio of dotriacontane to dimethyl sulfoxide.

などを評価している可能性が高い。分子構造の立体配座から考えて，メチル基の3本の足を持つ三級ブタノールは，ターボストラチックな乱層構造部分のようなエッジ面に対してより大きなフィット性を持っていると考えられる。ヘキサンも同様の結果を示したが，本実験結果は確立されたものではなく，種々の溶媒種を用いて，種々のカーボン材料への適用性を総合的に判断する必要がある。

以上，カーボンと各種溶媒を接触させたときの浸漬熱変化と電極特性との間の相関を調べ，カーボン性能評価に使える溶媒種を探索した。その結果，ベンゼンでグラファイト構造の底面部分を，また，ヘキサン，三級ブタノールで，そのエッジ部分を評価できることを示した。

次に，黒鉛系カーボン，非晶質系カーボンとそれらの中間に位置づけられるカーボンについて，放電容量に対する，ドトリアコンタン (C₃₂H₆₆) 浸漬熱とジメチルスルフォキシド浸漬熱比との関係を調べた。その結果，Fig. 5 に示すように，上記浸漬熱比と放電容量との間には相関があることが明らかとなった。この結果は，両溶媒が，先に述べたベンゼンの吸着特性と同じように，グラファイト構造に対する特異性があり，ドトリアコンタンの長鎖分子はグラファイト構造の底面への適合性がよいと考えられる。

以上述べてきたように，リチウム二次電池のカーボン負極材料の特性改善のためには，不可逆容量の評価とその因子解析が重要と考えられるが，その不可逆容量の原因となる電解液とカーボン表面との反応性に直接関与すると思われる事象，すなわち，カーボン表面と溶媒との反応性（浸漬熱）を直接解析することができることを示した。

今回の化学的評価法を基に，物理化学的手法を用いた評価の裏づけを実施し，さらには電池充放電特性（急速充放電特性，サイクル特性など）との関係を解析することが重要と考える。

なお、本研究は通商産業省（現経済産業省）工業技術院のニューサンシャイン計画の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）より委託を受けて実施した。

文 献

- 1) 鈴木義雄, "炭素材料のキャラクタリゼーション", 電池技術 8, 30 (1996).
- 2) 高村 勉, "21世紀のリチウム二次電池技術", シーエムシー出版, 59 (2002).
- 3) 小久見善八, "新規二次電池材料の最新技術", シーエムシー出版, 54 (1997).
- 4) D. Linden, "Handbook of Batteries" [Second Edition], 朝倉書店, 787 (1996).
- 5) D. Linden, "Handbook of Batteries" [Second Edition], 朝倉書店, 611 (1996).
- 6) P. Meehan, T. Rayment, R. K. Thomas, G. Bomchil, and J. W. White, *J. Chem. Soc., Faraday I* 76, 2011 (1980).

要 旨

リチウム二次電池の負極材料に用いられるカーボン材料の化学的なキャラクタリゼーションとして、有機溶媒との浸漬熱による評価を試みた。カーボンの種類により、グラファイト構造のエッジ面などの構造的特性と、有機溶媒の吸着特性との関係を考慮し、相関性を見出した。非晶質系カーボンとグラファイト系カーボンなどが浸漬熱で分類できることを示した。



荒金 淳 Jun Aragane
三菱電機（株）先端技術総合研究所 エネルギー変換技術部, Energy Technology Dept., Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corp., TEL. 06-6497-7184, FAX. 06-6497-7292, e-mail: Aragane. Jun@wrc.melco. co.jp
研究テーマ：電気化学デバイス，電池
趣味：ガーデニング