

リチウムイオン2次電池へのナノテク応用研究

電子技術課 角田龍則 横山義之

1. 緒言

現在、社会全般において電力供給の多様化が求められている。その中でも自然エネルギーは安定な発電が難しく、システムの中で蓄電デバイスが必要不可欠な構成となっている。そのため、充放電可能な2次電池の需要は順調に拡大しており、特に導電物質にリチウムイオンを利用したものは高いエネルギー密度が得られることから、小型で高出力が要求されるデバイスにおいては、広く普及している。これらの電池材料の開発は、多くの大学や企業で進められており、高容量、高出力、高いエネルギー密度、サイクル特性の向上などを目標として研究がすすめられている。リン酸鉄リチウムは、オリビン構造をもつ正極活物質であり、電位においてコバルト酸リチウムなどに劣るが、結晶構造が強固で充放電によるリチウムの脱挿入によっておきる構造の損壊が小さく、高いサイクル特性をもつ活物質として知られている。この正極活物質を使用したリチウムイオン電池の導電助剤としては、主にアセチレンブラックが使用されており、添加量を増やすことで容量などの電池特性が改善されることがわかっている。

本研究では、このリン酸鉄リチウムを正極活物質として電池正極へ導電補助材としてアセチレンブラック(AB)、カーボンナノファイバー(CNF)およびカーボンナノチューブ(CNT)を添加し、それぞれの添加効果を充放電特性から確認した。また、電極膜断面を走査型電子顕微鏡(SEM)などで観察して、その充放電特性と構造観察の結果から評価をおこなった。

2. 電極の作製と断面観察

リン酸鉄リチウム(LFP)：導電助剤：結着剤 PVdF を所定の割合で混合攪拌した。得られたスラリーをコーターでアルミ電極上に塗布・乾燥し120°Cでプレスして正極を作製した。導電助剤としてAB、CNF、CNTを使用した。イオンミリング装置を用いて正極の断面試料を作製しSEM観察をおこなった。アルミ箔に形成した電極をガス吸着法によって比表面積測定をおこなった。

図1は使用した導電助剤であるCNF、CNT、ABおよび正極活物質のLFPのSEM画像を示す。

CNFは直径100~200nmで細長い棒状、CNTはより細く直径数十nmで繊維状、ABは直径100nmの粒状、LFP

は直径300nm程度の粒状であることがわかる。

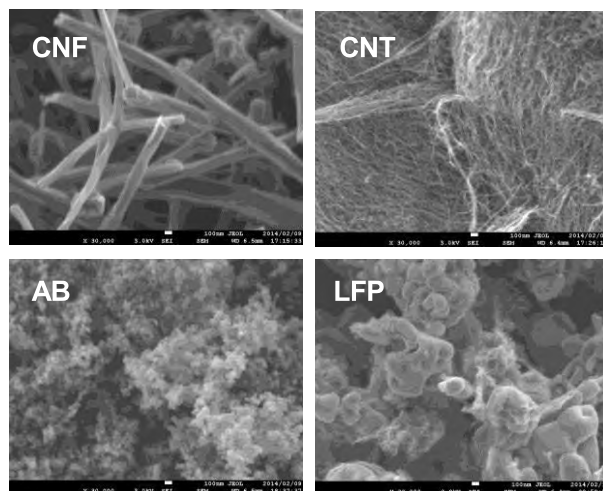


Fig.1 SEM micrograph of carbon nano fiber (CNF), carbon nano tube (CNT), acetylene black (AB) and LiFePO₄ (LFP).

図2はそれぞれの電極の断面SEM画像を示す。

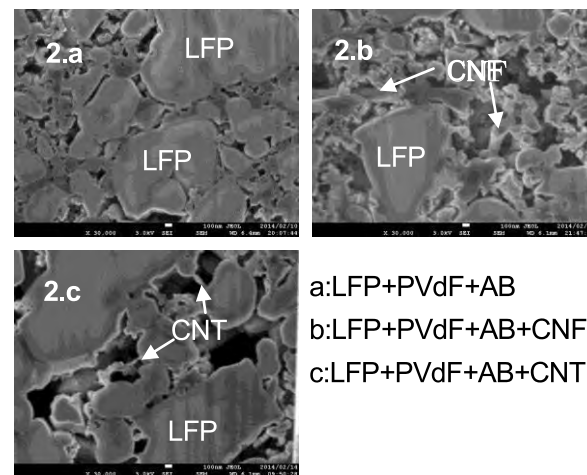


Fig.2 SEM image of cross sectional lithium ion battery cathode.

図2.aは導電助剤としてABのみを使用したもの、図2.bはABとCNF(5:1)、図2.cはABとCNT(30:1)を混合させて使用したものである。ABのみを添加した場合と比較して、CNFを加えた場合は導電路の形成とともに空隙部分を増加させている様子が確認できた。また、図2.cからCNTもCNF同様に活物質を接続する導電路を形成していることが確認できた。

表1は電極の比表面積測定結果をしめす。ABの添加量によって比表面積は増加し、ABを一定にしてCNFを添加していくと、0.7%の添加量でも比表面積は増加しそれ以降の増加量は減少した。また、CNTの添加によって比

表面積は減少し、断面画像から CNT と AB が凝集して比表面積が小さくなったと考えられた。

Table.1 Surface area of the lithium ion battery cathode under different conductive additive.

導電助剤	AB 0%	AB 5%	AB 7.5%	AB 10%
比表面積 m ² /g	3.3	6.5	7.2	8.3
導電助剤	AB 5%	AB 5%+ CNF0.7%	AB 5%+ CNF1.3%	AB5%+ CNF1.9%
比表面積 m ² /g	6.5	7.1	7.2	7.2
導電助剤	AB 7.5%	AB 7.5%+ CNT0.02%	AB7.5%+ CNT0.1%	
比表面積 m ² /g	7.2	6.6	6.7	

3. レート特性および充放電特性

負極にリチウム金属、電解液に 1mol/L LiPF₆ EC:DEC [1:1(v/v%)]を用いたテストセルを作製し、0.1,0.2,0.5,1,2,5C のレートで充放電をおこない容量の変化からそのレート特性を評価した。また、2C で充放電特性を評価した。充放電測定はそれぞれ 300 サイクルまで行った。図 3 はそれぞれの条件でのレート特性を示す。0.5C 以上のレート特性で導電助剤の影響が確認できた。AB のみの場合よりも CNF,CNT を添加した場合、放電容量が増加し、導電助剤の添加によってレート特性が改善されていることがわかる。

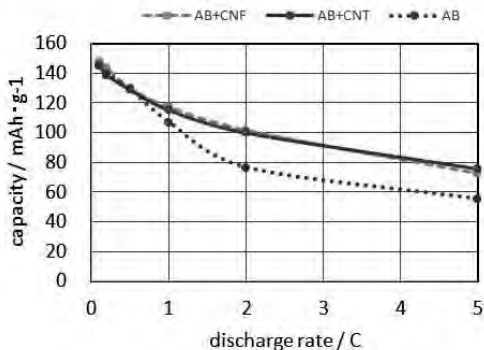


Fig.3 Discharge rate performance of LiFePO₄ with AB, AB+CNF and AB+CNT.

図4はそれぞれの条件での充放電サイクル特性を示す。

キーワード：リチウムイオン 2 次電池、カーボンナノチューブ、充放電特性、レート特性

Investigation of the addition of CNT for Lithium Ion Battery cathode

Electronic engineering section; Tatsunori KAKUDA, Yoshiyuki YOKOYAMA

In this study, we improved the cathode conductivity by addition of the carbon-nano-fiber and carbon-nano-tube. In addition, we improved the cathode porosity structure. In the result, the battery capacity and charge-discharge characteristic were improved. Compared to the AB conductive additives, AB+CNT and AB+CNF conductive additive showed better cycle performance in the high rate.

導電助剤として CNF を加えた場合、AB のみの場合と比較して電池容量が 2 割ほど大きい値をしめし、300 サイクル後も 80%の容量を維持できていることがわかった。

また、CNT を加えた場合、初期容量の増加は確認できたが、電池容量は 250 サイクル後に 40%まで低下した。

最後に 300 サイクル後の電極断面画像を観察した。図 5 はその断面 SEM 画像を示す。活物質内に多くの亀裂がみられ、電極活物質の抵抗が増加し容量が低下したと考えられる。

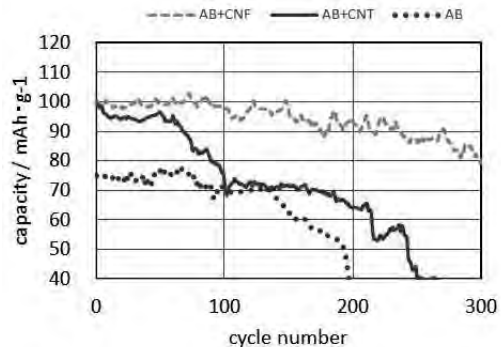


Fig.4 Relation between discharge capacity and cycle number.

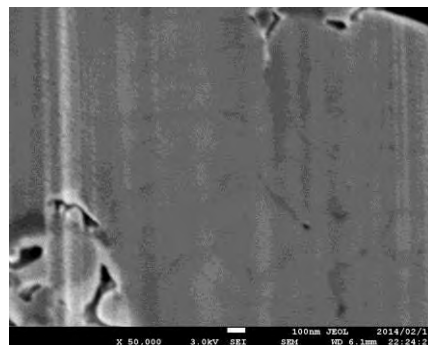


Fig.5 SEM image of the cross sectional LiFePO₄ after 300 cycle charge-discharge test.

4. 結言

CNF,CNT の添加によって導電性の向上および電極膜内の空孔を変化させることができた。その結果、電池容量およびサイクル特性を向上させることができた。特に高レートの充放電において特性の向上がみられた。