

リチウムイオン2次電池へのカーボンナノチューブ応用研究

電子技術課 角田龍則

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脱挿入によっておきる構造の劣化が小さく、高いサイクル特性をもつ活物質として知られている。また、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(8:1:1)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℃一定圧力でプレスして正極を作製した。導電助剤として AB と CNT を使用した。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。ポリイミドフィルムにも膜を形成し、抵抗率を測定した。

図1は使用した導電助剤である CNT と正極活物質の LFP の SEM 画像を示す。

CNT は直径数十 nm で繊維状、LFP は直径 300nm 程度の粒状であることがわかる。

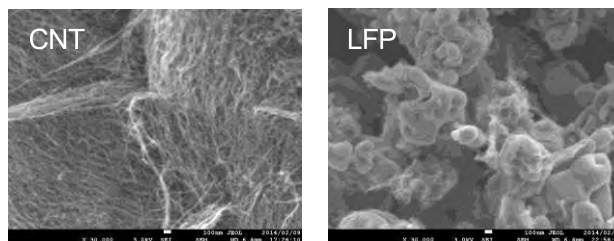


Fig.1 SEM image of carbon nano tube (CNT), and LiFePO₄ (LFP).

図2は電極の断面 SEM 画像とその模式図を示す。

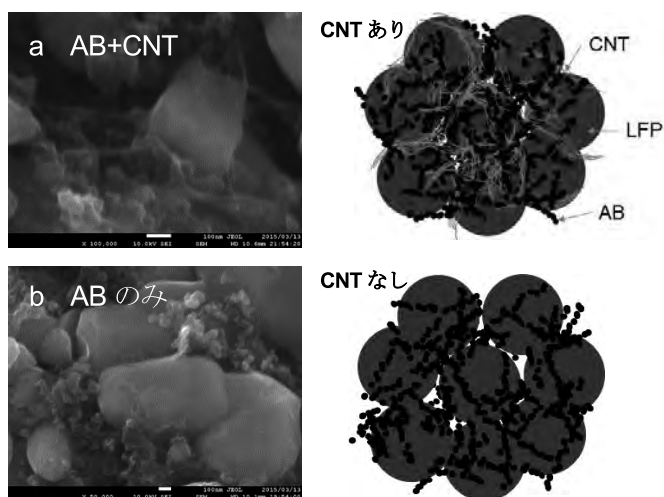


Fig.2 SEM image of cross sectional lithium ion battery cathode and schematic illustration.

図2.aは導電助剤としてABとCNT(100:1)を混合させて、図2.bはABのみを使用したものである。断面SEM画像から、CNTが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はプレス圧を変更して作製した電極の密度、体積抵抗率、比表面積と電流5Cにおける充放電サイクル試験での80%容量維持サイクル数の結果をしめす。プレス圧により電極密度を制御することが可能で、プレス圧を上げると密度が上がり、電極の抵抗率は減少した。また、CNTの添加によって、密度はほとんど変化しなかったが、体積抵抗率は大きく減少し、比表面積もわずかに減少した。このことから、CNTを分散させて混合することにより、CNTは導電性をもった結着剤のような働きをして、初期抵抗率がさがり、結着力が向上し、充放電による膨張収縮によるABの断線を緩和して、サイクル特性が大きく改善したと考えられる。

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

○AB+CNT

プレス圧 (kg/cm ²)	200	500	900
密度 (g/cm ³)	1.6	1.8	2.0
体積抵抗率 (Ω・cm)	2.4	2.2	1.9
比表面積 (m ² /g)	6.1	6.0	5.5
容量維持率 80% サイクル数 5C	350	420	390
○ABのみ			
プレス圧 (kg/cm ²)	200	500	900
密度 (g/cm ³)	1.5	1.8	2.1
体積抵抗率 (Ω・cm)	6.0	5.4	3.0
比表面積 (m ² /g)	6.2	6.3	6.0
容量維持率 80% サイクル数 5C	220	250	100

3. レート特性、充放電特性およびインピーダンス解析

負極にリチウム金属、電解液に 1mol/L LiPF₆ EC:DEC [1:1v/v%]を用いたテストセルを作製しそれぞれのレートで充放電をおこない容量の変化を評価した。また、5C でサイクル特性を評価した。充放電測定は初期容量の 80% になるまで行った。図 3 はそのレート特性を示す。

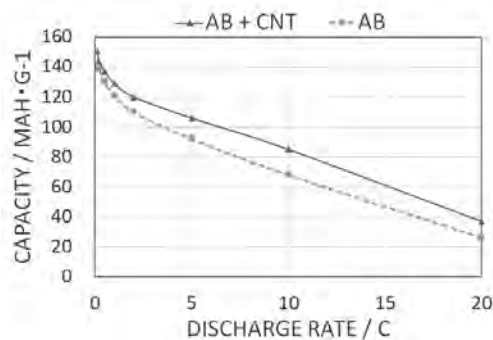


Fig.3 Discharge rate performance of LiFePO₄ with AB+CNT and AB.

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 CNT を添加した場合、初期放電容量が増加しレート特性が改善された。

図 4 は充放電サイクル特性を示す。導電助剤として CNT を加えた場合、AB のみの場合と比較して電池容量が 1 割ほど大きい値をしめし、350 サイクルまで 80% の容量を維持できていることがわかった。

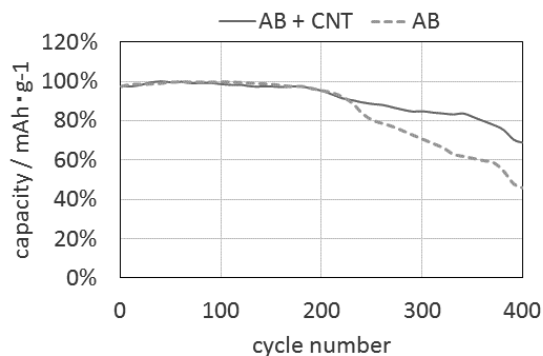


Fig.4 Relation between discharge capacity and cycle number.

最後にサイクル試験後のインピーダンス測定解析をおこなった。図 5 は 2 極式セルのインピーダンス解析結果を示す。CNT の添加によって抵抗値の増加率が抑制されており、特に電極の抵抗成分と考えられる R₃,R₄ で抵抗増加が小さいことが確認できた。

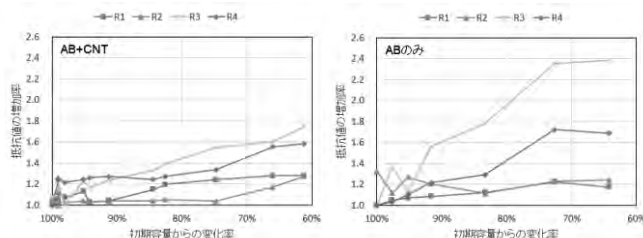


Fig.5 Change of resistance obtained by equivalent circuit modeling.

4. 結言

CNT の添加によって電極の導電性の向上および比表面積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。

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

Investigation of the addition of CNT for Lithium Ion Battery cathode

Electronic engineering section; Tatsunori KAKUDA

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 conductive additive showed better cycle performance in the high rate.