

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月11日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550169

研究課題名（和文） リチウムイオン電池用黒鉛負極の表面被覆による高性能化とその電極反応機構の解析

研究課題名（英文） Enhanced performance of graphite negative electrode for lithium-ion batteries by surface coating and analysis of electrode reaction mechanism

研究代表者

宇井 幸一（UI KOICHI）

岩手大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60360161

研究成果の概要（和文）：本研究では、リチウムイオン電池用黒鉛負極の水溶性高分子を用いた表面被覆による高性能化とその電極反応機構の解析を目的とした。水溶性高分子としてポリアクリル酸（PAA）を用いることで、天然黒鉛のエッジ部に効果的な被覆を生じ、PAAの重量平均分子量が固体電解質界面（SEI）の生成機構、特にSEI被膜の生成量や成分に影響を及ぼすことが明らかとなった。また、PAAの強度がサイクル特性の安定化に寄与することが示唆された。これらの結果に基づき、PAA被覆天然黒鉛負極の電極特性が高性能化されたと考察した。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study is to enhance the graphite negative electrode for lithium-ion batteries by surface coating of a water-soluble polymer and then clarify the electrode reaction mechanism. By employing polyacrylic acid (PAA) as a water-soluble polymer, it was found that the edge of the natural graphite was effectively covered; the weight-average molecular weight of PAA had an influence on the formation mechanism of a solid electrolyte interface (SEI), especially, the formation amount and the component of SEI. It was further suggested that the strength of PAA attributed to the stability of cycle performance. Based on these results, it was considered that the electrode characteristics of the natural graphite negative electrode coated with PAA was enhanced effectively.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：電池

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究に関連する国内・国外の研究動向及び位置づけ

高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池は、次世代自動車用蓄電システムや系統

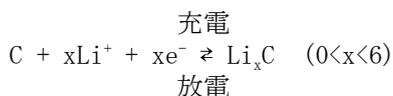
連系用蓄電技術として大きな魅力がある<sup>1)</sup>。電池の構成上、負極がこの電池の特徴を産んでいるが、近年、炭素・黒鉛系負極の高性能化のみならず、酸化物負極も念頭において、安全性、寿命、およびコストなどを含めた総

合的な見直しが行われている。

炭素・黒鉛系負極はサイクル寿命やコストなどの点で、一般的に大きな欠点がない。さらに、10年以上にわたり民生小形用途とはいえ、実利用での実績があるので、大容量用途においても実用に最も近い位置に存在する。そのため、他の負極候補系と比べ、炭素・黒鉛系負極の課題は明確となっている。即ち、1)さらなる長寿命化のため、電解質との反応性制御等の手法確立、2)格段の低コスト化のため、低コスト原料(天然黒鉛や廃材等)の利用技術の確立が挙げられている<sup>2)</sup>。

一方、電解質も電池の出入力特性、寿命、安全性、および電圧に直接関わるキーマテリアルといえる。有機溶媒系電解質も炭素・黒鉛系負極と同様の実績が積み重ねられているが、例えば、系統連系用途の課題として、1)長寿命化のための耐酸化性向上、2)品質を維持しつつ、低コスト化することが挙げられている<sup>3)</sup>。しかし、炭素・黒鉛系負極並びに電解質の開発は、体系的な取り組みが行われていないのが現状である。

黒鉛系負極では次式のように、黒鉛層間へのLi<sup>+</sup>イオンの挿入反応に対応するカソード分極(還元)反応を充電反応、黒鉛層間からLi<sup>+</sup>イオンの脱離反応に対応するアノード分極(酸化)反応を放電反応と定義する。



現在、リチウムイオン二次電池用電解質として、炭酸エチレン(EC)を主体とする溶媒が用いられている。初回充電時に1.0V vs. Li/Li<sup>+</sup>付近で、このECを主溶媒とする電解質の還元分解により、固体電解質界面(SEI)が形成される。このSEIが2サイクル目以降の充放電反応を安定化させる役割を担っていると考えられている。一方、炭酸プロピレン(PC)を主溶媒とする電解質の場合、このSEIが形成されないため、PC分子の共挿入による分解反応が起こる。したがって、グラファイト層構造を破壊するので、充放電反応が発現しない。しかし、低温特性(ECの融点37°C、PCの融点-49°C)や導電率の高さから、電池特性向上の点で魅力的である。そこで、この問題を改善するため、添加剤を用いることが提案されている。例えば、PC電解質にクラウンエーテル<sup>4)</sup>やビニレンカーボネート(VC)<sup>5)</sup>を添加し、充放電反応を発現させている。これらの報告では電解質に添加剤を直接加えるため、電解質の耐酸化性や正極の充放電反応にも影響を与える可能性がある。そのため、添加剤を用いず、PC電解質中にて黒鉛負極の充放電反応を発現することが望ましい。黒鉛負極の特性改善の別なアプローチとして、黒

鉛粒子の被覆(コーティング)が提案されている。例えば、天然黒鉛粒子にZrO<sub>2</sub>を被覆するとPCベースの電解質中で充放電反応が発現している<sup>6)</sup>。しかし、黒鉛粒子の表面被覆に関する特性改善の報告例は少なく、体系的な取り組みも行われていない。

(2) これまでの研究成果を踏まえ着想に至った経緯

黒鉛粒子の被覆に関して、ECベースの電解質中にて、黒鉛粒子表面に水溶性高分子を被覆することにより、初期不可逆容量の減少が報告されている。例えば、ゼラチン<sup>7)</sup>やカルボキシメチルセルロース<sup>8)</sup>を用いて人造黒鉛粒子の表面を被覆し、いずれも電極特性が改善されている。これらの要因としては、黒鉛粒子表面にポリアクリル酸(PAA)を被覆することで、初期充電時における電解質の分解反応を抑制できたためと考察されているが、詳細なメカニズムは不明である。

上記の研究報告例と黒鉛負極の課題を鑑みて、研究代表者は添加剤を使用せず、予め、水溶性高分子をバインダーとして用い、黒鉛粒子に被覆することでグラファイト層間を保護し、溶媒和分子の共挿入を抑制することを目的とし、PC電解質中における黒鉛負極の充放電反応の発現を試みた。研究代表者は水溶性高分子としてPAAを選定し、それを天然黒鉛粒子の表面に被覆した電極を作製した。その結果、PC電解質中でPAA被覆天然黒鉛負極が充放電挙動を示すことを見出した。また、ECベース電解質中でも、原稿のバインダーであるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を用いた天然黒鉛負極と比較しても、PAA被覆天然黒鉛負極の電極特性は良好であった<sup>9)</sup>。

・引用文献

- 1), 2), 3) 「リチウム二次電池構成材料開発の現状と課題」, NEDO 燃料電池・水素技術開発部, 2007年3月, pp.1~2, 9~11, 20~21.
- 4) Z. X. Shu et al, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 922 (1993).
- 5) S.-K. Jeong et al, *Langmuir*, 17, 881 (2001).
- 6) I. R. M. Kottegoda et al, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A1595 (2005).
- 7) M. Gaberscek et al, *Electrochem. Solid State Lett.*, 3, 171 (2000).
- 8) J. Drofenik, *Electrochim. Acta.*, 48, 883 (2003).
- 9) K. Ui et al, *J. Power Sources*, 173, 518 (2007).

## 2. 研究の目的

これまで研究代表者は、リチウムイオン二次電池の黒鉛粒子表面に水溶性高分子であるPAAを被覆した負極を用いて、電極特性のさらなる高性能化を導く知見を見出してき

た。特に、PC 電解質中にて、現行のバインダーである PVdF を用いた黒鉛負極は充放電反応を示さないが、バインダーを PAA に置き換えて、黒鉛粒子表面を被覆することにより、充放電反応を発現することを見出した。これは黒鉛粒子表面を PAA で被覆することにより、初期充電時における電解質の分解反応を抑制できたためと考察しているが、詳細なメカニズムは不明である。

そこで本研究では、未だに未解明な部分が多い PAA 被覆黒鉛負極／電解質の反応性制御を明らかにし、水溶性高分子被覆黒鉛負極の設計に関する知見を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究課題の研究方法を以下に示す。なお、全ての実験において、活物質として天然黒鉛 (NG-3、関西熱化学、平均粒径  $3\mu\text{m}$ ) を、バインダーとしてポリアクリル酸 (PAA、和光純薬工業、重量平均分子量 (Mw) 5,000、25,000、250,000、1,000,000) およびポリアクリルアミド (PAAc、和光純薬工業、重量平均分子量 600,000-1,000,000) を用いた。また、比較のため、現行のバインダーとして、ポリフッ化ビニリデン (PVdF、クレハ、#9130) を用いた。図 1 にこれらバインダーの構造式を示す。電極作製時の分散媒として、PVdF には NMP (関東化学、分子量 99.13、純度 99.0%) を、PAA および PAAc には一次蒸留水を用いた。

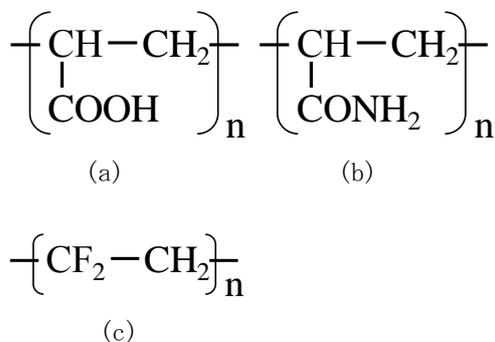


図 1 バインダーの構造式

(a) ポリアクリル酸、(b) ポリアクリルアミド、(c) ポリフッ化ビニリデン

(1) PAA 膜の物性評価および黒鉛粒子の被覆に及ぼす影響の検討

PAA 膜の引張強度を引張試験機 (島津製作所、Shimazu auto graph AGS-D) を用いて、引っ張り速度  $10\text{mm min}^{-1}$  および測定温度  $25^\circ\text{C}$  の条件で測定した。エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX、OXFORD、INCA X-act) を用いて、加速電圧  $10\text{kV}$  および作動距離  $10\text{mm}$  の条件で電極表面の元素分布を分析した。自動比表面積／細孔分布測定装置 (日本ベル、

BELSORP-mini) を用いて、液体窒素温度 ( $77\text{K}$ ) 下で窒素吸着測定を行い、B. E. T. 比表面積を測定し、黒鉛粒子の被覆状態を評価した。

(2) リチウムイオン二次電池系での PAA 被覆黒鉛電極の特性評価

活物質とバインダーとの混合率を  $90 : 10$  (wt.%) とし、各々の分散媒に混合して室温にて一昼夜攪拌し、懸濁液を調製した。これを集電体である Ni メッシュ (奥谷金網製作所、 $100$  メッシュ、平織) に塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で  $1$  時間予備乾燥し、プレス機で  $10\text{t}$ 、 $10$  分プレスした。その後、 $200^\circ\text{C}$  で  $3$  時間減圧乾燥したものを、作用極とした。

試験セルは作製した天然黒鉛電極を作用極、金属リチウム箔 (本荘ケミカル、厚さ  $170\mu\text{m}$ ) を対極および参照極とした。電解液として、 $1\text{mol dm}^{-3}$   $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$  ( $50:50$  vol.%) (キシダ化学、水分量  $20\text{ppm}$  以下) もしくは  $1\text{mol dm}^{-3}$   $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  (キシダ化学、水分量  $20\text{ppm}$  以下) を用いて、電気化学的測定用試験セルには 3 極式ビーカーセルを作製した。みのむしクリップをはんだ付けした銅線  $3$  本をゴム栓に通し、作用極と対極の間に参照極を置き、各クリップで電極を固定して作用極と対極を対面させ、電解液の入ったサンプル瓶へ差し込み、パラフィルムで密閉した。試験セルは、アルゴンガスを充填したグローブボックス内で作製された。

電池充放電計測システム (北斗電工、HJR-1010mSM8A) を用いて、電流密度  $175\text{mA g}^{-1}$  ( $1\text{C} = 350\text{mA g}^{-1}$ )、電位範囲  $5\text{mV}-2.0\text{V vs. Li/Li}^+$ 、充電完了後および放電完了後の休止時間  $5$  分、および測定温度  $25^\circ\text{C}$  で定電流法による充放電作動試験を実施し、PAA 被覆黒鉛電極の容量、充放電効率、およびサイクル特性を測定した。

なお、 $\text{Li}^+$  イオンの挿入に相当するカソード反応を充電反応、 $\text{Li}^+$  イオンの脱離に相当するアノード反応を放電反応と定義した。

(3) PAA 被覆黒鉛電極の電極反応機構の解析

1 サイクル目 (初回) の充電時の固体電解質界面 (SEI) の形成過程を調べるため、X 線光電子分光型複合表面分析装置 (XPS、Perkin-Elmer、PHI 5600 CIM) を用いて、X 線源として単色 Al K $\alpha$  線 ( $h\nu = 1486.6\text{eV}$ )、およびスポット径を  $800\mu\text{m}$  とし、大気非暴露下にて測定し、各充電電位での電極表面を分析した。また、周波数特性分析装置 (エヌエフ回路設計ブロック、FRA5087) および電気化学測定システム (北斗電工、HZ-5000) を用い、周波数範囲  $100\text{kHz}-10\text{mHz}$  および AC 振幅を  $\pm 10\text{mV}$  の条件で、交流インピーダンスを測定し、電極抵抗の変化と電極／電解液での界面挙動とを合わせて、PAA 被覆黒鉛負極の電極反応機構を解析した。

(4) 新規ナリチウムイオン二次電池用負極の開発

PAA 被覆黒鉛負極より得られた基礎的な PAA のバインダーとしての知見をもとに、新規バインダーの設計の検証としてポリアクリルアミド (PAA<sub>d</sub>) を用いた黒鉛負極の特性を上述と同様の条件で評価した。

4. 研究成果

(1) 炭酸エチレン (EC) 電解液中における PAA 被覆が天然黒鉛負極に及ぼす影響

PAA を被覆した天然黒鉛負極における被膜生成メカニズムの基礎的知見を得るため、EC を主溶媒とした電解液を用い、初回充電時の各電位における黒鉛電極の表面状態の変化を解析した。また、バインダーが被膜生成に及ぼす影響を調べるため、比較として現行のバインダーである PVdF を用いた。

1 サイクル目 (初回) にて、PVdF バインダー電極は放電容量  $348\text{mAh g}^{-1}$  および充放電効率 75.7%、PAA バインダー電極は放電容量  $356\text{mAh g}^{-1}$  および充放電効率 82.7% を示した。図 2 にこれらの天然黒鉛電極の初回充放電曲線を示す。

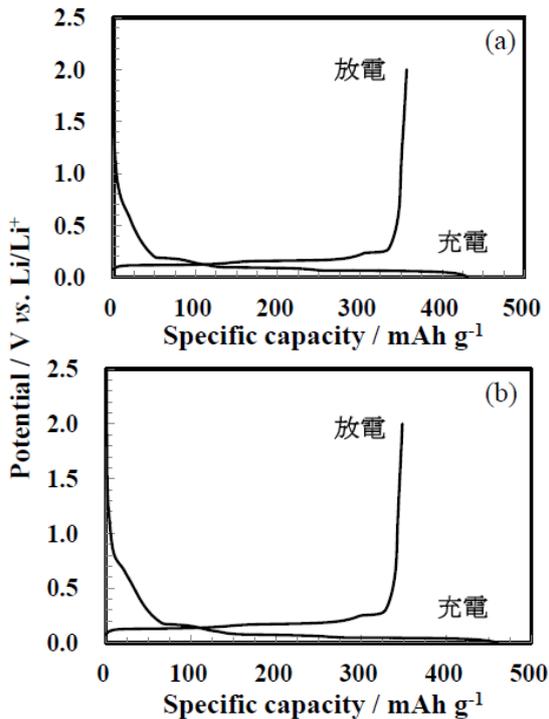


図 2 各種バインダーを用いた天然黒鉛電極の初回充放電曲線。

(a) PAA、(b) PVdF

窒素吸着測定の結果より、試験前の PAA バインダー電極の B. E. T 比表面積の方が小さかったため、PAA がエッジ部を効果的に被覆していると考えられた。XPS の結果、0.8V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) まで充電した電極表面は、バインダー

に関わらず SEI に覆われており、主成分は無機成分の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  および  $\text{LiCl}$ 、有機成分のアルキルリチウムカーボネート、即ち、従来から提案されている EC の還元分解生成物に同定された。しかし、PAA バインダー電極の場合、PVdF とは逆に、無機成分の割合が小さかった。また、0.8V までの充電容量は PAA バインダー電極の方が小さいので、0.8V よりも貴な電位では、主に無機成分が生成することを考慮すると、充放電特性および表面分析の結果は合致した。0.8V における交流インピーダンス測定の結果も前述の考察を支持するものであった。被膜形成がほぼ終了する 0.2V でも、PAA バインダー電極の被膜抵抗の方が小さかった。これらの結果は、被膜中で絶縁性の無機成分が少ないことが一因と考えられる。

以上の結果、電極作製の段階で PAA が黒鉛のエッジ面を効果的に被覆したことで、0.8V よりも貴な電位にて EC 成分の還元分解を抑制し、電極特性の改善に寄与したと考察した。

(2) PAA の重量平均分子量 (Mw) が天然黒鉛負極の電極特性に及ぼす影響

PAA の Mw が増加すると、初回放電容量、初回充放電効率、およびサイクル特性が良好となるのが分かった。EDX 分析の結果は、PAA の Mw の増加に伴い、黒鉛粒子表面の広範囲で PAA が被覆していることを示したので、これは電解液の還元分解を効果的に抑制したと考察した。また、PAA の Mw の増加に伴い、PAA の引張強度が増加したことから、これがサイクル特性の安定化に寄与した一因と考察した。

初回充電時の微分容量曲線を用いて、初回充電反応を解析した。初回充電時、Mw の大きい PAA を用いた電極では、特に低電位領域で電解液の還元分解反応を効果的に抑制されていたので、PAA の Mw が初回充電反応に影響を及ぼすことが分かった。0.2V における交流インピーダンス測定の結果より、Mw の大きい PAA を用いた電極では、被膜抵抗が小さかった。この電位では、被膜形成はほぼ終了していると考えられるので、Mw により被膜の抵抗成分に差異が生じたことが示唆された。さらに、この電位における電荷移動抵抗が温度依存性を有することから、アレニウスプロットを用い、 $\text{Li}^+$  イオン挿入反応に伴う脱溶媒和反応における活性化エネルギー ( $E_a$ ) を求めた。その結果、PAA の Mw の増加に伴い、脱溶媒和反応における  $E_a$  が減少する傾向を示し、PAA の Mw が脱溶媒和反応に影響を及ぼすことが示唆された。さらに、初回充電時 0.2V における XPS の結果、Mw の差異に関わらず、SEI 被膜の無機成分である  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の C-O に由来すると考えられるピーク、有機成分であるアルキルカーボネートに含まれる炭化水素の C-H および C-O に由来すると考えられるピークが検

出された。さらに、Mwの差異によりSEI被膜に含まれる有機成分と無機成分に由来すると考えられる各々のピーク面積比に差異を生じることが分かった。

以上の結果、PAAのMwが大きくなると、充電時の電解液の還元分解を効果的に抑制し、電極特性を改善したと考察した。さらに、PAAのMwがSEI被膜生成メカニズム、特にSEI被膜の生成量や成分に影響を及ぼすこと、さらに、電極/電解液での界面挙動としてMwの増加に伴い、被膜抵抗および脱溶媒反応におけるEaの減少にも影響を及ぼすと考察した。

#### (3) 炭酸プロピレン(PC)を主溶媒とした電解液中におけるPAA被覆天然黒鉛負極の反応機構の解析

初回充電時のXPSの結果は、0.8Vまで充電した電極表面は被膜に覆われ、その主成分が無機成分の $\text{Li}_2\text{CO}_3$ およびLiCl、有機成分のアルキルリチウムカーボネート、即ち、EC系電解液と同様の結果を示した。しかし、EDX分析結果は、EC系電解液で生成した被膜の生成量もしくは成分と異なることを示した。さらに、交流インピーダンス測定の結果は、PC系電解液中での被膜抵抗の方が大きいことを示したので、電解液の主溶媒が被膜生成メカニズムに影響を及ぼしたと考察した。

以上の結果、PC系電解液中では、PAAが擬似的なSEI被膜の役割をすることで、黒鉛電極の充放電反応が発現し、その結果、SEI被膜生成メカニズムにも影響を及ぼしたと考察した。

#### (4) 新規バインダーの開発

これまでの研究で得られた知見を基に、新規バインダーとしてPAAdを用いた天然黒鉛電極の特性を評価した。定電流充放電試験の結果、PAA被覆黒鉛電極と比較し、初回充放電効率の向上が見られた。以上より、新規バインダーの設計指針の1つとして、PAAdをバインダーに用いることで充放電効率の向上に寄与することが示唆された。

#### (5) 総括

以上の結果、バインダーにポリアクリル酸(PAA)を用いることで、天然黒鉛のエッジ部に効果的な被覆を生じ、PAAの重量平均分子量(Mw)が固体電解質界面(SEI)の生成機構、特にSEI被膜の生成量や成分に影響を及ぼすことが明らかとなった。また、PAAの強度はサイクル特性の安定化に寄与することが示唆された。これらの結果により、天然黒鉛負極の電極特性が改善されたと考察した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計11件)

- ① 宇井幸一、庭田祐樹、門磨義浩、熊谷直昭、ポリアクリル酸表面被覆が天然黒鉛電極の電気化学的反応に及ぼす影響、電気化学会第79回大会、2012.3.29、アクトシティ浜松(浜松)。
- ② 宇井幸一、庭田祐樹、門磨義浩、熊谷直昭、バインダーとしてポリアクリル酸を用いたリチウムイオン電池用黒鉛負極の電気化学的反応の解析、日本化学会第92春季年会、2012.3.25、慶応義塾大学(横浜)。
- ③ 宇井幸一、バインダーとして水溶性高分子を用いたリチウム二次電池用負極の研究開発、平成23年度表面技術協会東北支部第2回(25回)講演会、2012.1.30、秋田大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー大セミナー室(秋田)。
- ④ 宇井幸一、庭田祐樹、富士井大輔、門磨義浩、熊谷直昭、ポリアクリル酸被覆黒鉛電極の電気化学的挙動の考察、第52回電池討論会、2011.10.17、タワーホール船堀(東京)。
- ⑤ 宇井幸一、庭田祐樹、富士井大輔、門磨義浩、熊谷直昭、PC系電解液中におけるポリアクリル酸被覆黒鉛負極の電気化学的反応の解析、平成23年度化学系学協会東北大会、2011.9.17、東北大学川内北(仙台)。
- ⑥ Koichi Ui, Yuki Niwata, Daisuke Fujii, Yoshihiro Kadoma, and Naoaki Kumagai, Analysis of Electrochemical Reaction on Graphite Negative Electrode Coated with Polyacryl Acid, The 62th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 12, 2011, TOKI MESSE (Niigata)。
- ⑦ 宇井幸一、富士井大輔、庭田祐樹、門磨義浩、熊谷直昭、ポリアクリル酸被覆天然黒鉛電極の電気化学的挙動の解析、電気化学会第78回大会、2011.3.29、横浜国立大学(横浜)。
- ⑧ 宇井幸一、富士井大輔、門磨義浩、熊谷直昭、ポリアクリル酸表面被覆が黒鉛電極の電気化学的特性に及ぼす影響、第51回電池討論会、2010.11.10、愛知県産業労働センター(名古屋)。
- ⑨ 宇井幸一、富士井大輔、門磨義浩、熊谷直昭、ポリアクリル酸被覆黒鉛負極の充放電反応の考察、平成22年度化学系学協会東北大会、2010.9.25、岩手大学(盛岡)。
- ⑩ 宇井幸一、富士井大輔、門磨義浩、熊谷直昭、ポリアクリル酸被覆黒鉛負極における被膜生成メカニズムの解析、電気化学会第77回大会、2010.3.29、富山大学(富山)。
- ⑪ 宇井幸一、富士井大輔、門磨義浩、熊谷直昭、ポリアクリル酸による黒鉛電極表面被覆の電気化学的特性への影響、平成21年

度化学系学協会東北大会、2009.9.20、日本大工学部(郡山).

[その他]

ホームページ等

① 工学部研究シーズ集

<http://www.eng.iwate-u.ac.jp/jp/seeds/>

② 岩手大学リポジトリ

<http://ir.iwate-u.ac.jp/dspace/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

宇井 幸一 (UI KOICHI)

岩手大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60360161

### (2) 連携研究者

熊谷 直昭 (KUMAGAI NAOAKI)

岩手大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30003875

門磨 義浩 (KADOMA YOSHIHIRO)

岩手大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90431460