

MCF を負極材とする高容量リチウムイオン二次電池

High-Capacity Lithium-Ion Rechargeable Batteries Using MCF Negative Electrodes

高見 則雄
N. Takami

大崎 隆久
T. Ohsaki

ノート型パソコンや携帯電話の電源として最近注目されているリチウムイオン二次電池は、需要の拡大とともにいっそうの高容量化が求められている。これにこたえるため、電池高容量化のキー材料である負極炭素材料の高性能化が重要となっている。当社は、負極炭素材料としてリチウムの吸蔵放出反応に適した黒鉛結晶配列をもっているメソフェーズピッチ系炭素繊維 (MCF) を開発し、従来電池に比べ 30% 高容量化したリチウムイオン二次電池を実現した。さらに、この電池は 500 回以上の長寿命を示すとともに従来電池で課題であった大電流性能と -20°C の低温性能も大幅に向上した。

Lithium-ion rechargeable batteries using carbon negative electrodes have been commercialized for portable electronic equipment such as notebook computers, cellular phones, and so on. We have now successfully developed high-capacity lithium-ion rechargeable batteries using graphitized mesophase-pitch-based carbon fiber (MCF) negative electrodes, and applied these batteries on a practical basis as a main power supply.

The MCF negative electrode showed large capacity and high rate performance capabilities. The 863448 size (8.6 × 34 × 48 mm) prismatic battery exhibited a large capacity of 1,000 mA·h with a long cycle life exceeding 500 times. The battery also exhibited high capacity at -20°C and had excellent rate performance between 0.5 and 3 A discharge.

1 まえがき

リチウムイオン二次電池は高電圧、軽量でエネルギー密度が高いという特長から、携帯電話、ノート型パソコン、カメラ一体型ビデオなどの機器電源として需要が急拡大している。一方、携帯機器の小型・軽量化に伴いリチウムイオン二次電池のいっそうの高容量化が要求される。しかし、負極にコークスや黒鉛材など従来の炭素材を用いたリチウムイオン二次電池は、容量が十分高いとはいえず、また大電流放電時や低温での作動時に容量が低下する問題点があった⁽¹⁾。

当社ではリチウムイオン二次電池高容量化のキーポイントとなる負極材に、微細構造を制御した新材料 (MCF) を開発し電池容量の 30% アップと諸特性の大幅向上を実現した。

以下、MCF の特長と電池特性を紹介する。

2 MCF 負極の特長

リチウムイオン二次電池は、負極にリチウムイオンを吸蔵放出する炭素材を使用している。このため電池性能は、この負極炭素材へのリチウム吸蔵放出性能に左右される。

当社開発の MCF は、負極炭素中へのリチウムイオンの吸蔵放出に対して有利な黒鉛結晶の配列とマクロ構造をもつ炭素繊維で、負極炭素材のすべての方向からリチウムイオンを大量かつスムーズに吸蔵放出することができる。

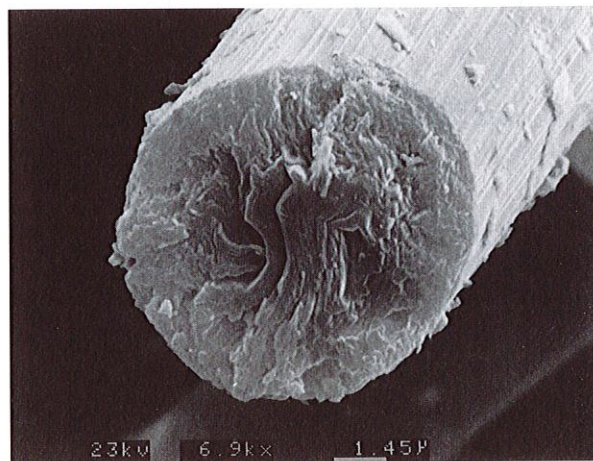


図1. MCF 断面の電子顕微鏡写真 黒鉛結晶性の高い MCF 断面で筋状に見えるのは結晶の配列方向を示している。

SEM photograph of cross section of graphitized MCF

メソフェーズとは重質油を加熱処理して得られる液晶状の物質で、これを紡糸、熱処理するプロセスをコントロールすることにより黒鉛結晶配列を制御した炭素繊維が得られる。図1に黒鉛結晶性の高い MCF 断面の電子顕微鏡写真を示す。

筋状に見えるのが MCF 断面での黒鉛結晶の配列方向を示している。MCF 粒子表面のすべての面でリチウムイオンが吸蔵放出できるように黒鉛結晶が放射状に配列しているこ

とを示している。

このような結晶配列をもつ炭素繊維であるため、リチウムイオンは繊維全表面から黒鉛結晶層間を通してMCF内部へスムーズに進入し、リチウムイオンの拡散係数は従来の炭素材に比べて約一けた大きな値 ($10^{-7} \sim 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$) を示した⁽²⁾。また、このMCFは3,000°Cの高温で熱処理をしているため高い黒鉛結晶性もち電気伝導性においても優れている。

図2に1,000~3,000°Cの各温度で熱処理されたMCFの充放電1サイクル目の電圧曲線を示す。3,000°Cで熱処理された黒鉛結晶性の高いMCFは、電圧の平坦(たん)性に優れ、もっとも高い負極容量とクーロン効率(放電電流量/充電電流量)が得られた。充放電可能容量, 放電電圧特性, クーロン効率の観点から、黒鉛結晶性の高いMCFが負極性能に優れていることが明らかとなった。

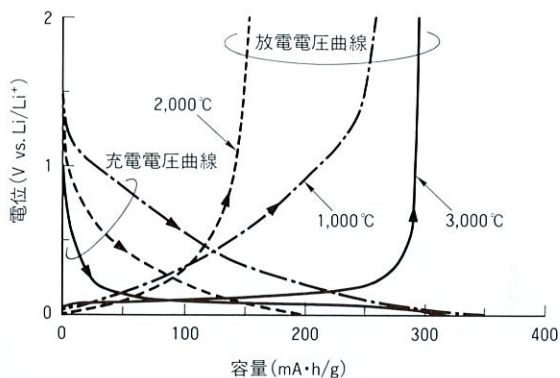


図2. 各温度で熱処理したMCFの充放電電圧曲線 3,000°Cで熱処理されたMCFは、容量が大きく電圧の平坦性に優れている。

Charge-discharge curves of MCF heat-treated from 1,000 to 3,000°C

図3に急速充放電サイクル時の各種炭素材の負極容量を示す。

3,000°C熱処理のMCFは300 mA·h/g以上の容量が得られ、他の炭素材に比べ高容量を維持する。また、1サイクル目のクーロン効率は94%が得られ、他の炭素材に比べ約20%高い値が得られた。これらのMCFの高容量と高効率の負極特性は、電池容量を大幅にアップすることができる。さらに、MCFは電流密度が5 mA/cm²以上の大電流放電時でも他の炭素材に比べ高容量を維持しており、これにより電池性能の放電負荷性能を向上させることが可能になった。

以上の優れた負極充放電性能は、繊維状というマクロ構造と黒鉛結晶の放射状配列というミクロ構造を兼ね備えたことに起因しており、この結果、リチウムイオンを大量かつ急速に吸蔵放出できるためと考えられる⁽³⁾。

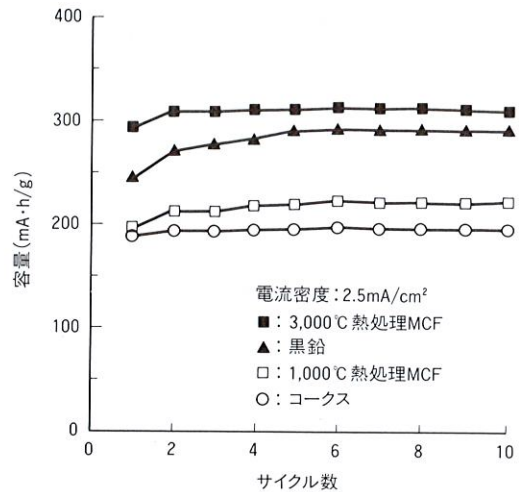


図3. 各種負極炭素材の急速充放電サイクル特性 3,000°Cで熱処理されたMCFは、1サイクル目から高容量を維持する。

Variation in capacity with cycle number for various carbons during rapid charge-discharge cycling

3 リチウムイオン二次電池の特性

この黒鉛結晶性の高いMCFを負極に、正極にリチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)、電解液に有機電解液を用いた各サイズのリチウムイオン二次電池の外観を示す(図4)。円筒形と薄形の電池形状があり、前者は主にノート型パソコン、後者は携帯電話用の駆動電源として使用されている。

この電池は、従来のリチウム一次電池と同様に、正極板と負極板とをポリエチレン製の多孔膜セパレータを介して重ね合わせたものを巻き込み、これを金属製の外装缶に挿入し電解液を入れ、封口密閉化している。

正極材に4V以上の高電圧を示すLiCoO₂と低電圧で平坦性のよいMCF負極を組み合わせるため、電池電圧は高電圧



図4. 高容量リチウムイオン二次電池 各サイズの薄形と円筒形リチウムイオン二次電池の外観を示す。

Lithium-ion rechargeable batteries

で平坦性が良好となる。このとき、電解液は高電圧にも低電圧にも分解しにくい有機電解液を使用する必要がある。われわれは、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を溶質とするエチレンカーボネート (EC) とメチルエチルカーボネート (MEC) を混合した溶媒を用いることにより、分解反応が少なく良好な特性を示す電解液を開発した。

以下、863448 サイズ (厚さ 8.6 mm × 幅 34 mm × 高さ 48 mm) の薄形電池について具体的な電池特性を述べる。

図 5 に放電曲線を示す。コークス負極を用いた従来電池に比べ電圧の平坦性に優れ、平均電圧は 3.7 V を示した。電池容量は約 30% アップし、1,000 mA·h の高容量を得ている。

一方、18650 サイズの円筒形電池 (直径 18 mm, 高さ 65 mm) では、実効容量 1,400 mA·h, 体積エネルギー密度 310 W·h/dm³, 重量エネルギー密度 120 W·h/kg と高いエネルギー密度を実現している。

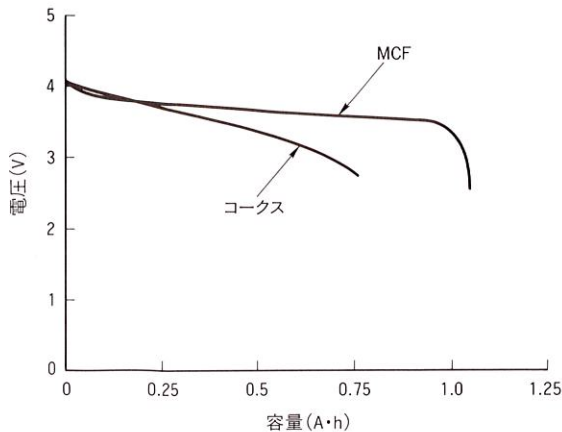


図 5. 薄形電池の放電曲線 MCF 負極を用いた電池は、コークス負極を用いた従来電池に比べ高容量で電圧の平坦性に優れている。
Discharge curves of 863448 size prismatic lithium-ion rechargeable batteries

図 6 に薄形電池を 0.5 A から 3 A の電流で放電したときの放電特性を示す。3 A という大きな電流を放電しても電圧平坦性に優れ、0.5 A 放電時の 93% の高容量を取り出すことができた。これは従来のリチウムイオン二次電池に比べて大幅に出力性能が向上し、高出力と高エネルギー密度を必要とするデジタル携帯電話やパソコン用の小型・軽量の駆動電源として期待される。

さらに、急速充電性能は 1 時間の急速充電 (1.5 A 充電) で満充電の 95%, 2 時間の充電 (1 A 充電) で満充電となり、約 1~2 時間の急速充電が可能である。

一方、通常ポータブル機器では低温での放電特性も重要である。図 7 に種々の低温環境下での放電特性を示す。こ

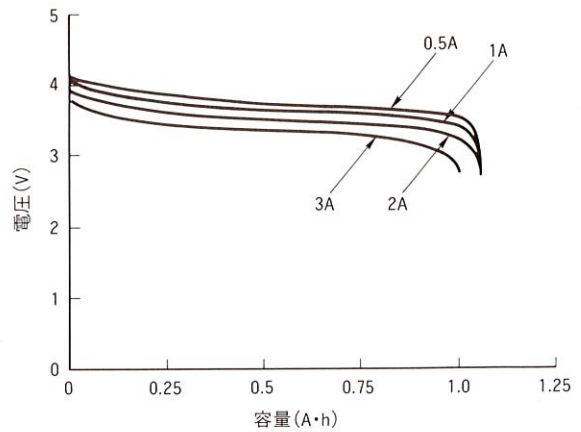


図 6. 薄形電池の放電負荷特性 3A の大電流放電でも高容量を維持し負荷特性に優れている。
Discharge characteristics (load characteristics) of prismatic battery

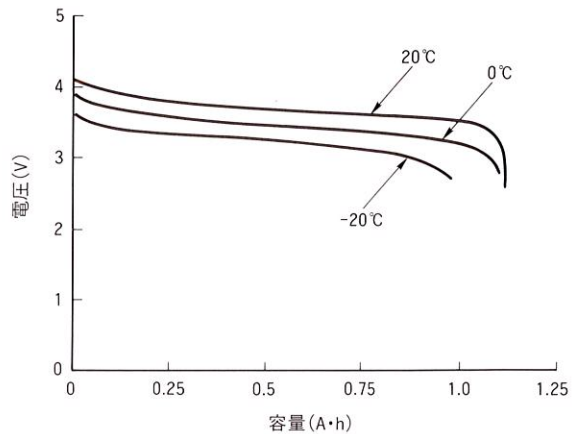


図 7. 薄形電池の低温放電特性 -20°C でも高容量を維持し低温性能に優れている。
Low-temperature discharge characteristics of prismatic battery

のような -20°C の低温環境下でも 0.9 A 放電で室温の 87% の高容量を取り出すことが可能である。-20°C でも高容量を維持できることは、リチウムイオン二次電池の用途をさらに大きく広げるものと期待される。

以上のリチウムイオン二次電池の性能向上は MCF 負極材を用いることで、大電流放電時、急速充電時、低温作動時の負極性能が大幅に向上したためである。

図 8 に薄形電池のサイクル寿命特性の例を示す。充電条件は 1 A で 4.2 V の定電圧定電流方式で 3 時間充電し、放電条件は 1 A で、2.7 V まで放電した。500 サイクルを経過しても初期容量の 85% を維持しサイクル性能に優れていることがわかる。このような優れたサイクル特性は充放電時の MCF 負極のクーロン効率の高さと、負極のインピーダ

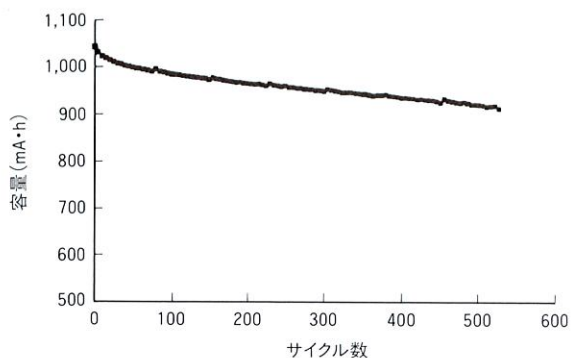


図8. 薄形電池のサイクル特性 500 サイクル以上のサイクル寿命を示す。

Cycle life of prismatic battery

ス増加が比較的小さいためと考えられる⁽³⁾。

4 あとがき

黒鉛結晶性の高い MCF 負極を用いた高容量リチウムイオン二次電池について、負極の特長および電池特性の概要を述べた。

このようなリチウムイオン二次電池の性能向上は、これからの移動通信機器、ポータブル OA 機器、ポータブル AV 商品などの携帯電源の小型・軽量化に大きく寄与するものと期待される。

文 献

- (1) 山下勝巳, 日経エレクトロニクス, 649, pp.100-117 (1995)
- (2) N. Takami, et al: Structural and Kinetic Characterization of Lithium Intercalation into Carbon Anodes for Secondary Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc., 142, pp.371-379 (1995)
- (3) N. Takami, et al: Rechargeable Lithium-Ion Cells Using Graphitized Mesophase-Pitch-Based Carbon Fiber Anodes, J. Electrochem. Soc., 142, pp.2564-2571 (1995)



高見 則雄 Norio Takami, D.Eng.

研究開発センター 材料・デバイス研究所研究主務, 工博。
リチウム二次電池の開発に従事。電気化学会会員。
Materials & Devices Research Labs.



大崎 隆久 Takahisa Ohsaki

研究開発センター 材料・デバイス研究所研究主幹。
リチウム二次電池の開発に従事。電気化学会会員。
Materials & Devices Research Labs.