

高エネルギー密度バッテリーを実現するナノ構造電極材料

Nanostructural Electrode Materials for High-Energy-Density Batteries

高見 則雄
TAKAMI Norio山田 修司
YAMADA Shuji河野 龍興
KOHNO Tatsuoki

携帯機器の駆動電源として使用されているリチウムイオン電池(LIB)やニッケル水素電池(Ni-MH)は、更なる高エネルギー密度化が求められている。これにこたえるため、電池のキー材料である負極と正極のナノ構造を設計・制御することにより電極材料の高容量化を進めている。当社はLIBの負極材料として、ナノレベルでリチウム(Li)イオンの吸蔵放出に有利な放射状の結晶配列をした炭素繊維にホウ素(B)原子をドーピングすることにより、高容量炭素繊維負極を開発した。正極材料においては高容量なニッケル酸リチウム(LiNiO₂)を、コバルト(Co)とアルミニウム(Al)で元素置換したLiNi_{0.8-x}Co_{0.2}Al_xO₂を開発、充放電サイクル寿命と熱安定性に優れた高容量正極材料を実現した。Ni-MHの水素吸蔵合金負極としてランタン(La)-マグネシウム(Mg)-Ni系合金負極を開発、ナノレベルでの積層構造を制御することによって、負極容量とサイクル寿命の向上を実現した。

Higher energy density is required for lithium-ion batteries (LIBs) and nickel-metal hydride (Ni-MH) batteries used in portable electronic equipment.

Toshiba has developed new electrode materials using nanotechnology to enhance the capacities of these batteries. Boron-doped carbon fiber with a radial texture was developed to enhance the capacity of the negative electrode in LIBs. A lithium nickel-based oxide material (LiNi_{0.8-x}Co_{0.2}Al_xO₂) developed as a new positive electrode material for LIBs was synthesized by cobalt and aluminum substitution of nickel sites. Positive electrodes fabricated with LiNi_{0.8-x}Co_{0.2}Al_xO₂ showed a long cycle life and good thermal stability. Furthermore, by optimizing nanostacked layers in an La-Mg-Ni-based alloy for the negative electrode of Ni-MH batteries, a negative electrode with high capacity and a long cycle life was realized.

1 まえがき

近年、携帯機器は、小型・軽量で長時間駆動の要求がますます強くなっている。このため、携帯機器の駆動電源として用いられている充電可能な小型二次電池の高エネルギー密度化が期待されている。なかでも小型二次電池として、LIBとNi-MHの高エネルギー密度化が積極的に進められている。

これら電池の高エネルギー密度化のかぎを握っているのが基本構成材料の負極(マイナス極)と正極(プラス極)の電極材料である。Ni-MHでは水素(H)、LIBではLiイオンの吸蔵量が大きく、サイクル寿命の長い電極材料の開発がポイントである。Liイオンを格納する吸蔵サイトが多く、急速に電極内部へ吸蔵できるようなナノレベルの材料構造の設計・制御が高容量化技術において不可欠となってきた。

ここでは、LIBとNi-MHの電極材料のナノ構造と性能向上の関係を紹介する。

2 LIBの負極炭素材料の高容量化技術

LIBの負極には炭素(C)材料が用いられており、これまでにコークスや天然黒鉛などが用いられてきた。例えば天然

黒鉛を用いた場合、電池の充放電時において、黒鉛結晶子の層間(0.335 nmのすき間)へLiイオンが吸蔵(充電時)され、放出(放電時)されることにより二次電池として機能することができる。したがって、LIBの高エネルギー密度化のために、Liイオンの吸蔵放出反応に有利な炭素構造の研究開発が進められてきた。

当社は、まず負極炭素材料内部へLiイオンをスムーズに吸蔵できるような黒鉛結晶子の配列を、ナノレベルで制御した炭素繊維負極を開発した⁽¹⁾。

図1(a)に従来の黒鉛(b)に開発した炭素繊維のマクロ構造とミクロ構造のモデルを示す。これまで使用されていた黒鉛は、原料のコークスやピッチなどを3,000℃で熱処理を施すことにより黒鉛結晶子が100 nm以上に大きく成長し、面状に配列した鱗(りん)片状の粒子となる。このため、Liイオンの炭素内部への吸蔵面は、鱗片状粒子のエッジ部の端面となり大電流と高容量を引き出すのに不向きな構造となる。一方、開発した炭素繊維粒子は、繊維断面において黒鉛結晶子の放射状に近い配列の微細構造のため、繊維粒子全方向からLiイオンを吸蔵することができる。この黒鉛結晶子の大きさは約50~100 nmで、直径8 μmの繊維断面において放射状に配列している。ナノサイズの黒鉛結晶子の配列制御は、炭素繊維の原料として芳香族縮合環分子が選

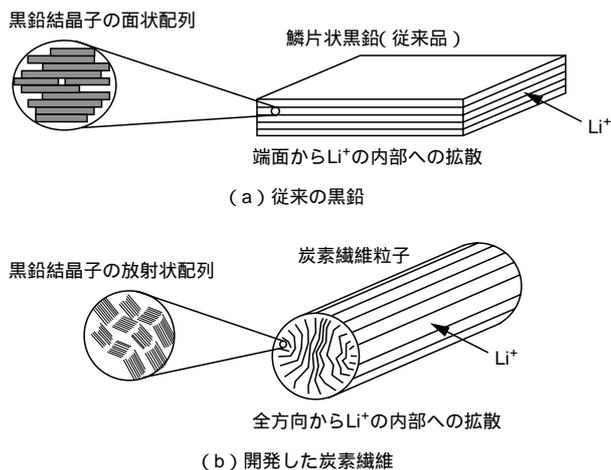


図1. 従来の黒鉛(a)と開発した炭素繊維(b)へのLiイオン(Li⁺)の吸蔵イメージ。開発した炭素繊維は放射状の黒鉛結晶子の配列構造により繊維表面の全方向からLi⁺を繊維内部に拡散、急速にLiを吸蔵放出できる。

Image of lithium ion intercalation into graphite and carbon fiber

択的に配列したピッチ(メソフェーズピッチ)を選択し、繊維状にする紡糸工程の条件制御によって可能となった。

炭素内部へのLiイオンの移動の速さは、Liイオンの化学拡散係数から比較することができる。従来のコークスや天然黒鉛に比べ、放射状に黒鉛結晶子が配列した炭素繊維のLi拡散係数は約10倍大きい値を示した⁽²⁾。炭素中の拡散係数は、黒鉛結晶子の大きさ(結晶性)、結晶子の配列(微細構造)、炭素表面における結晶子端面の露出面積(有効反応面)に依存する。図1(b)のような微細構造を持つ炭素繊維は、Liイオンを吸蔵する有効反応面積が大きく、黒鉛結晶子の放射状配列に沿って繊維内部まで迅速にLiイオンを拡散するものと考えられる。当社は、このようなナノレベルで結晶配列を制御した負極炭素材料を用いることにより、高容量、高出力なLIBを製品化した。

一方、負極を更に高容量化するために炭素材料を高黒鉛化(黒鉛結晶性を高くする)することが必要である。そこで、炭素構造内に異種元素をドーブし、黒鉛化を一段と高めることを試みた。一般的に、黒鉛材料にドーブできる元素としてBが知られている。

まず、炭素繊維に炭化ホウ素(B₄C)を数パーセント添加し、アルゴン雰囲気下で約3,000の熱処理を施した。これにより、B原子は炭素内部へ一部固溶拡散し、黒鉛結晶子の炭素六角網面の炭素原子と置換した。

炭素六角網面にBをドーブしたモデルを図2に示す。C-C間距離は0.141 nmであるが、C-B間距離は0.148 nmに拡大するため網面構造が歪(ひず)む。しかしながら、Bの触媒作用から黒鉛結晶子の層間距離は0.337 nmが0.3357 nmまで小さくなり、炭素六角網面構造は発達する。その結果、炭素六角網面の積層数が多くなり、Liイオンの吸蔵サイ

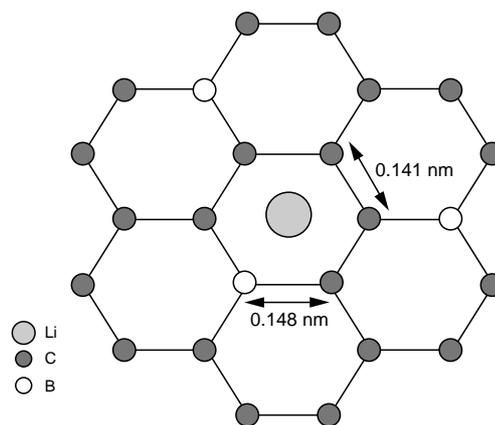


図2. Bをドーブした炭素六角網面構造。B原子がC原子と置換して六角網面構造を形成する。

Structure of boron-doped graphite layer

トは増大し、負極容量は10%以上増大した。

一般的に黒鉛結晶性が高くなると、電解液が還元分解しやすくなるため、初期のクーロン効率低下し電池容量は低下する。ところが、Bをドーブした炭素繊維は、炭素表面の黒鉛結晶構造が適度に乱れている。そのため、電解液と接する炭素原子の活性度が低下し、初期充電時の電解液の還元分解が抑制され、高いクーロン効率(93%)が得られるようになった。

Bによる異種元素ドーブは、炭素内部の黒鉛結晶子の発達を促す。一方で炭素表面のB原子は、炭素構造の乱れを引き起こし、炭素原子の活性を抑制する効果を持つと考えられる。これにより、電池の高容量化に大きく寄与することができた。現在、このBをドーブした炭素繊維は、当社のLIBやアドバンスリチウムイオン電池の負極炭素材料として使用されている。

3 LIBの正極材料の高容量化技術

正極活物質には、Liインターカレーション(挿入)材料として通常コバルト酸リチウム(LiCoO₂)が用いられている。この材料の放電容量は140 mAh/gであり、これ以上の高容量化が難しく、またCoのコストが高いことから、電池を更に高エネルギー密度にするためには、Coに代わる充放電容量の大きな正極活物質が求められている。LiCoO₂と同じ結晶構造を持つニッケル酸リチウム(LiNiO₂)は、200 mAh/gの放電容量を持ちLiCoO₂に代わる材料として期待されてきた。しかし、この材料は充放電過程での結晶構造変化が大きく、充放電サイクル寿命が短いことと、充電状態において熱分解しやすく、電池が乱用された場合に安全を十分に確保することができないため実用化には至っていない。そこで、元素置換によるLiNiO₂の結晶構造の安定化を行い、これら特性

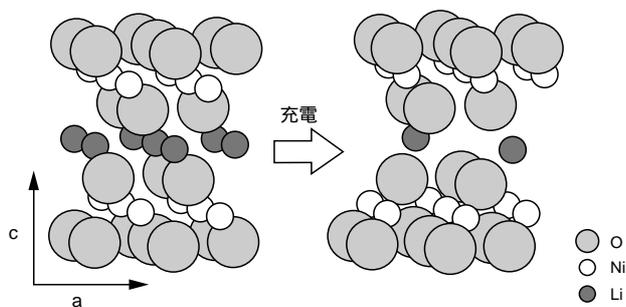


図3 . LiNiO₂の結晶構造 酸素イオン層間にLi, Niが交互に挿入された構造になっている。
Crystal structure of LiNiO₂

の改善を進めている。

LiNiO₂は図3に示すように酸素(O)イオン層の間にLi, Niが交互に入った構造(六方晶系: a=0.288 nm, c=1.418 nm)をしており, 充電によりLiがデインターカレート(脱離)し, Li_{1-x}NiO₂ (X: 充電率)となる。これに伴いc軸長が伸びて(c=1.45 nm)酸素イオン層がずれた構造に変化する。この状態では, 高温において180 付近から熱分解が始まり, 酸素を放出して最終的に岩塩型のLi_yNi_{1-y}O(Y: Li組成率)に変化する。Niの一部(15~30%)をCoで置換した材料, 例えばLiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂は185 mAh/gの容量を持ち, 充放電サイクル寿命もLiCoO₂に匹敵する特性が得られる。しかし, 安全性に関しては釘(くぎ)刺し試験などの過酷な条件下では満足する結果を得ることができない。

そこで, 酸素イオンとの結合力を高めるために典型元素のAlを更に添加することにより熱安定性向上を図った。この材料は, 固相法による合成では添加元素が均一に分布した材料を得ることが難しく, Ni, Co, Alを含む溶液からの共沈法あるいはスプレードライ法などによりプリカーサー(前駆体)を合成し, その後の焼成により目的の正極活物質が得られる。LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂をAlで置換した正極活物質を4.4Vまで充電した後の熱分析の結果を図4に示している。

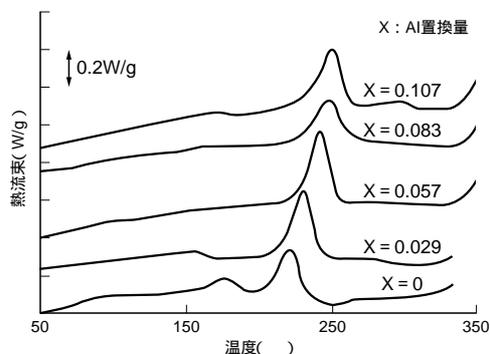


図4 . LiNi_{0.8-x}Co_{0.2}Al_xO₂正極の熱分析結果 Al置換量の増大に伴い, 熱分解のピーク温度が上昇している。
Differential scanning calorimeter (DSC) curves of LiNi_{0.8-x}Co_{0.2}Al_xO₂

熱分解のピーク温度はAl置換量の増大により, X=0での220 からX=0.107での250 に高くなっており, 熱安定性が向上している。Al置換していない正極活物質を用いた電池では釘刺し試験で発火したのに対して, Al置換量0.083の正極活物質を用いた電池では, 温度上昇が100 程度に抑えられ安全性が向上している。

当社は, このように元素置換したナノ構造の制御により, 高容量を維持しつつ, 充放電サイクル寿命, 熱安定性を向上したNi系正極活物質の実用化を目指している。

4 Ni-MH電池の新規水素吸蔵合金(La-Mg-Ni系)負極

Ni-MH電池の負極材料には水素吸蔵合金が用いられており, 現在LaNi₅系合金が実用化されている。しかし, LaNi₅系合金の理論的な容量(LaNi₅H₆: 372 mAh/g)に対して既に85%以上が利用されており, この合金系では今後の高容量化は望めない状況である。

そこで当社は, 更なる高容量化を実現するため, 理論的に容量が大きいMg₂Ni系合金の研究を行った。その結果, 合金の結晶構造を変化させることによって750 mAh/gと現行の2倍近い容量を示すことを見いだした⁽³⁾が, サイクル寿命に大きな問題点を持っていた。そこで, “長寿命のLaNi₅系と高容量を示すMg₂Ni系の長所を兼ね備えた合金ができるのではないかと”との観点から, La-Mg-Ni_x系の3元系合金に着手した。Ni量について検討した結果, X^(注1)の値が3~3.5の領域において, 化学量論組成で存在するまったく新しい3種の水素吸蔵合金La₂MgNi₉, La₅Mg₂Ni₂₃, La₃MgNi₁₄を発見した⁽⁴⁾。これらの合金での最大放電容量は, 現行合金のLaNi₅系を大きく上回る値を示す(La₂MgNi₉: 365 mAh/g, La₅Mg₂Ni₂₃: 375 mAh/g, La₃MgNi₁₄: 360 mAh/g)。特に, La₅Mg₂Ni₂₃系においてNiサイトをCoで置換したLa_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.8}Co_{0.5}は, 放電容量410 mAh/gを示し, 現行の容量をはるかに超えるだけでなく, サイクル特性も良好である。このLa₅Mg₂Ni₂₃系合金は, 透過型電子顕微鏡(TEM)像の結果から単相によって成り立っていることがわかった。更に, ナノレベルでの構造を調べるため, 高分解能TEMを用いて格子像を観察した。

格子像から白色層と黒色層が2.05 nmのある規則性を持って配列していることがわかった。結晶構造解析を行った結果, 黒色層はLaサイトにMgが置換したLaMgNi₄のAB₂ (X=2)ユニット(L)で, 白色層はLaNi₅のAB₅ (X=5)ユニット(C)であることが判明した。これよりLa₅Mg₂Ni₂₃系合金の結晶構造は, 図5に示すようにLとCのユニットがLCLCCの規則性を持って積層している超格子構造であることが明らかとなった。また同様にして, La₂MgNi₉系合金ではLC, La₃MgNi₁₄系合金ではLCCの規則性を持つ積層構造から

(注1) Ni以外の原子の量を1としたときのNiの量。

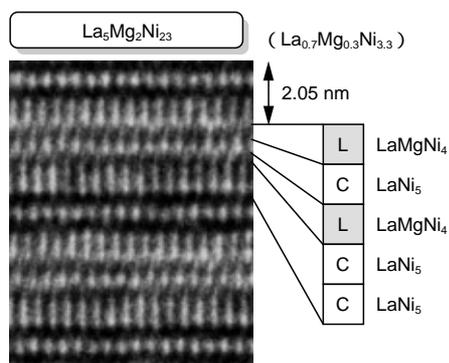


図5 . $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ 合金の構造 LaMgNi_4 ユニット(L)と LaNi_5 ユニット(C)との積層LCLCCによって構成されている。
Structure of $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$ alloy

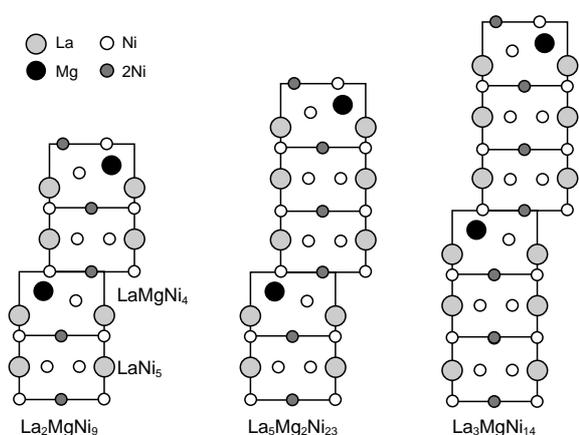


図6 . La-Mg-Ni系合金の結晶構造 LとCとの積層による超格子構造を形成している。
Crystal structures of La-Mg-Ni system alloys

成り立っており(図6),合金のナノスケールでの積層を制御することによって,水素吸蔵特性の向上を実現した。

5 あとがき

電池の最大命題は,いかに大きなエネルギーを供給できるかである。それを決めているのは基本的に正極物質と負極物質である。しかし,実際に電極材料として使用できる物質は多くはないし,また,これまでの開発努力によって電池の到達エネルギーも限界に近づいていると言われている。

このような状況では,従来手法を超えた新たな武器をもってその限界を打ち破ることが必要であり,残された有力な手法がナノ構造制御である,と言えよう。

電極物質は基本的にバルク材料であるから,構造制御を物質内部に施すこと,及び大量に合成する必要があるので,現実的な合成方法と結び付いたナノ制御が重要になる。この論文ではその具体的な結果の一端を紹介したが,更に望まれるのは物質表面のナノ構造制御を同時に行うことである。これにより,接触する物質(電池では主として電解液)との相互作用を自在にコントロールすることが可能になり,高い電圧を持った電池,長寿命を持つ電池,大電流駆動が可能な電池など,極めて魅力的な電池を造り上げる道を開くことになる。

まだ,電池におけるナノ制御技術開発は緒についたばかりである。今後の発展がおおいに期待される。

文献

- (1) Takami, N., et al. Rechargeable Lithium-Ion Cells Using Graphitized Mesophase-Pitch-Based Carbon Fiber Anodes. J. Electrochem. Soc., 142, 8, 1995, p.2564 - 2571.
- (2) Takami, N., et al. Structural and Kinetic Characterization of Lithium Intercalation into Carbon Anodes for Secondary Lithium Batteries. J. Electrochem. Soc., 142, 2, 1995, p.371 - 379.
- (3) Kohno, T., et al. Effect of Partial Substitution on Hydrogen Storage Properties of Mg,Ni Alloy. J. Electrochem. Soc., 144, 1997, p.2384 - 2388.
- (4) Kohno, T., et al. Hydrogen Storage Properties of New Ternary System Alloys: La_2MgNi_9 , $\text{La}_5\text{Mg}_2\text{Ni}_{23}$, $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$. J. Alloys Comp. 311, 2000, L5 - L7.



高見 則雄 TAKAMI Norio, D.Eng.

研究開発センター 給電材料・デバイスラボラトリー主任
研究員, 工博。高エネルギー電池材料の開発に従事。電気化学会, ECS会員。
Power Supply Materials & Devices Lab.



山田 修司 YAMADA Shuji

研究開発センター 給電材料・デバイスラボラトリー主任
研究員。リチウム二次電池の電極材料の開発に従事。電気化学会, ECS会員。
Power Supply Materials & Devices Lab.



河野 龍興 KOHNO Tatsuoki

研究開発センター 給電材料・デバイスラボラトリー研究
主務。高エネルギー二次電池の電極材料開発に従事。金属学会, ECS会員。
Power Supply Materials & Devices Lab.