

炭素材料が電池負極になるまで

吉野 彰

(平成10年11月10日受理, 平成11年2月16日採択)

Carbonaceous Material for Negative Electrode of Lithium Ion Battery

Akira Yoshino

Development of lithium ion battery is reviewed. Lithium ion battery has been used widely for note book personal computers, cellular phones and other applications. Annual sales amounts have reached to about 200 billion yens in 1997.

This new battery system was found in 1984 by Asahi Chemical Co. Extensive work has been carried out to improve carbonaceous material for negative electrode.

By this improvement, discharge capacity of lithium ion battery (Cylindrical Type 18650) has been increased from 920mAh to 1600mAh in these 5 years. Future trend of technology is also reviewed.

KEYWORDS : Lithium ion battery, Carbonaceous material, Negative Electrode, Lithium ion containing metal oxide, Polyacetylene.

1. 緒言

リチウムイオン二次電池は世に出て早や6年が経った。Fig.1に示すように1997年度には売り上げ規模は2,000億円に達し、本年度1998年は2,600億円を突破する見込みであり、ニッカド電池、ニッケル水素電池に代わり文字通り小型民生用二次電池の中心的存在となってきた。このリチウムイオン二次電池の開発経緯と今後の動向について負極の炭素材料を中心に述べてみたい。

2. リチウムイオン二次電池の定義

リチウムイオン二次電池の定義としては「リチウムイオンを吸蔵・脱離し得る炭素質材料を負極活物質として用い、リ

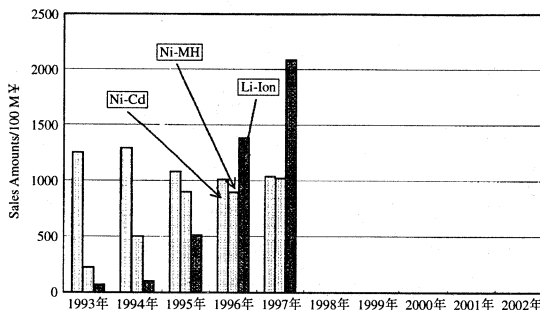


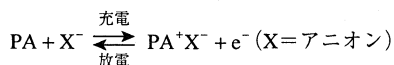
Fig.1 Sales Amounts of Secondary Battery.

チウムイオンを吸蔵・脱離し得るリチウムイオン含有金属酸化物を正極活物質として用いたトポケミカル反応原理に基づく非水系二次電池。」というのが一般的である。したがって、リチウムイオン二次電池の開発経緯を考えるには、この炭素質材料とリチウムイオン含有金属酸化物という二つの材料が正負極の組み合わせとしていかなる経緯で見出されたのかを振り返ることが必要である。

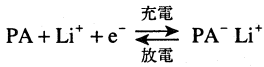
3. リチウムイオン二次電池の開発経緯

まず負極の炭素質材料について振り返ってみたい。1980年の初めアセチレンの重合体であり、共役二重結合を主鎖とするポリアセチレンが世の中を大騒ぎさせた。ポリマーでありながら電気を通し、またその外観も金属そのものを思わせる物質であった。「金属に代わる導電材料、超電導体、太陽電池」等と一大研究ブームが起こった。更に輪をかけるようにこのポリアセチレンが二次電池の電極、しかも正極にも負極にもなるという事が見出され「夢のプラスチック二次電池」ができると更に騒ぎが大きくなった²⁾。その電気化学的反應機構は以下の通りである。

正極として働く場合：



負極として働く場合：

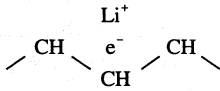


すなわち、このポリアセチレンは電気化学的酸化還元電位を貴電位側および卑電位側に二つ有しており、電位図で示せばFig.2の通りである。このポリアセチレンの二つの酸化還元電位を利用して下記3通りの二次電池系が研究された。

- ① 正極：ポリアセチレン 負極：他負極材料
- ② 正極：他正極材料 負極：ポリアセチレン
- ③ 正極：ポリアセチレン 負極：ポリアセチレン

こうした機構に基づく現象を当時はドーピングという言葉で表現され、正極の場合をp-ドーピング、負極の場合をn-ドーピングと称された。p-ドーピングの場合ポリアセチレンの炭素約15原子に一個のアニオンのドーピングが限界であったのに対し、n-ドーピングの場合、事実電解液を工夫すれば電気化学的な可逆反応として炭素約3個に一個のカチオンのドーピングが可能であった。ポリアセチレンの単位ユニットはCHであるのでその化学当量13g×3で1ファラデー（26.8Ah）の容量を有することになる。これは今風に言うところ「放電容量687mAh/g」の負極材であった。当然負極材として当時でも画期的な材料として注目されたが残念ながら物にはならなかった。その理由として大きく二つが挙げられ、① 化学的な安定性に欠けること。② 比重が1.2と小さく軽くはなるけど逆に嵩張って小型化にはならないこと。この理由により実用化には至らず、最終的にはポリアセチレン全体のブームもいつの間にか去っていった。

しかしポリアセチレンは大きな二つの遺産を残していった。その一つは炭素3個に一個のカチオンが入る機構であり、πアリアル錯体的な下記の機構が考えられた。



二つ目はその当時の非水系電池で良く言われていた負極表面の保護膜（Passivation Layer）の存在が生きた形でIRスペ

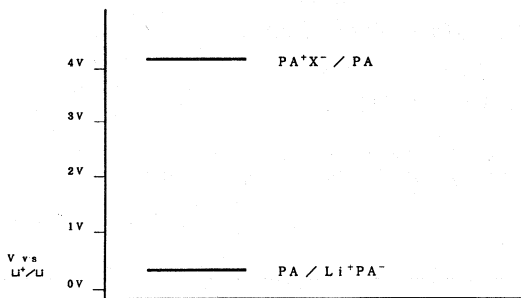


Fig.2 Redox Potential of Polyacetylene.

クトルで観察されたことである³⁾。

負極表面に形成される保護膜がリチウムイオン二次電池の電池特性に大きな影響を及ぼすことは良く知られている。しかしながらこの保護膜を形成している物質は水に対し極めて反応性が高くその解析は今でも非常に困難である。ポリアセチレンのフィルムは微細なフィブリル構造を有しており、フィルム状のまま透過型IRスペクトルを簡単に測定することが可能である。Fig.3の保護膜のIRスペクトルは次のようにして測定された。

ポリアセチレンをフィルム状のまま過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液を電解液として電気化学的にn-ドーピングを行った後、脱ドーピングし、ドライボックス内でポ

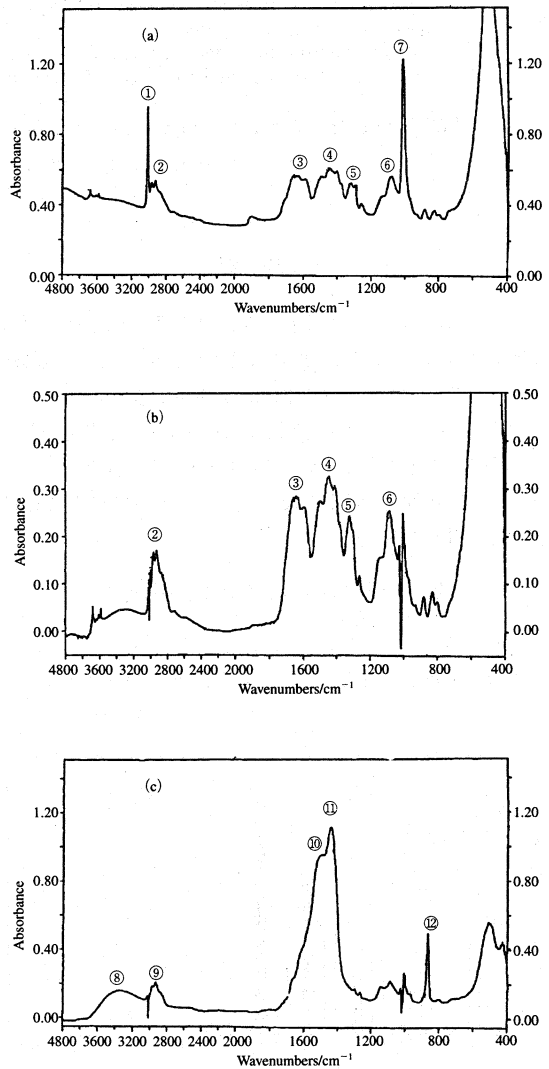


Fig.3 IR spectrum of SEI and decomposed compounds
 (a) The IR spectrum of SEI on Polyacetylene.
 (b) The differential IR spectrum of SEI.
 (c) The IR spectrum of SEI after exposure to atmosphere.

リアセチレンフィルムを取り出し、テトラヒドロフランで洗浄、乾燥を行った。このフィルムをドライ状態に保ったまま透過型IRスペクトルを測定したものがFig.3 (a)である。3000cm⁻¹付近 (ピーク①) および1000cm⁻¹付近 (ピーク⑦)の強い吸収はポリアセチレンに基づくものであり、それ以外の吸収 (ピーク②, ③, ④, ⑤, ⑥) がポリアセチレンの表面に形成された保護膜に基づくものである。参考までにポリアセチレンの吸収を除いた差スペクトルをFig.3 (b) に示す。これが保護膜そのもののIRスペクトルである。このスペクトルよりこの保護膜には官能基-R-O⁻Li⁺, RO-CO⁻Li⁺を有していると推察された。この物質は水分に対して極めて敏感で大気中に出すと瞬時に反応し、Fig.3 (c) に示すようなスペクトルに変化した。このスペクトルはプロピレングリコール (ピーク⑧, ⑨, ⑩, ⑪) と炭酸リチウム (ピーク⑫) の混合物のスペクトルと一致した。このことより保護膜が電解液溶媒に用いたプロピレンカーボネートと電解質のLiイオンとの反応により形成された物質であることと、保護膜を形成している物質は水分と反応してプロピレングリコールと炭酸リチウムに分解していくものであることが明らかとなった。

この物質の一連の変化過程を模式図で示すとFig.4の通りである。尚、Fig.4中「SEI」とはSolid Electrolyte Insulatorの略で保護膜を示す。

リチウムイオン二次電池の特性は用いる電解液により大きく影響を受けるが、特に負極においてその影響が大きい。電解液の種類が異なれば、当然形成される保護膜の構造、性質、安定性等が異なることが予想される。同様の保護膜がリチウムイオン二次電池の負極表面に形成され、電池特性に極めて重要な役割を果たしていることは間違いない。

以上述べたいくつかの大きな成果を残しながらも、ポリアセチレンブームが去り研究が下火になる一方、一部の人は同じπ電子の塊である炭素材にその活路を求めようとした。それまで炭素材がインターカレーションという現象を起こし電池になる原理は知られていたが実用的観点からはあまり注目されていなかった。事実、通常の炭素材を負極に用いても大

した性能は出なかった。しかしπ電子ケミストリーという観点から種々の炭素材が検討され、その中からいくつか性能的に優れた炭素材が見出されるようになった。これが炭素材がリチウムイオン二次電池の負極になる出発点であった。

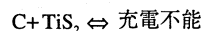
炭素材は極めて安定な化合物であり、また比重も2以上有り、ポリアセチレンが実用にならなかった前記の理由をクリアーしていくものであった。

唯、単純にポリアセチレンから炭素材にシフトしたのではなく、その背景には当時のカーボンケミストリーの革新という技術的バックグラウンドがあった。1980年当時は炭素繊維、特にピッチ系炭素繊維の開発商品化に伴いニューカーボンケミストリーとも言うべき技術的・学問的基盤ができ上がった時期でもあった。すなわち、目的に応じたカーボンをデザイン、開発することが可能な時代になっていたことがカーボン負極にシフトできた大きなポイントである。その後現在に至るまでの炭素材の開発改良の状況はご存知の通りであり、研究レベルでは容量が500mAh/g、更にはポリアセチレンをはるかに凌ぐ1000mAh/gを超すものも報告されてきている。

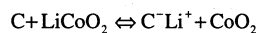
一方、正極材料についてはどうであったであろうか。現在のLiCoO₂、LiNiO₂等のリチウムイオン含有金属酸化物は数十年以上も前から知られていた物質であったが、この物質が電池の活物質として機能することが初めて報告されたのは、やはり1980年の初めであった⁴⁾。金属リチウムを負極とし、これらの物質を正極として用いると4V以上の起電力を有する電池となる興味深いものであったが、あまりに起電力が高く電解液の分解等の問題により実用的な電池としては機能せず、しばらくは注目されずそのままになっていた。

その後、このリチウムイオン含有金属酸化物は前記の炭素質材料と組み合わせられ今日のリチウムイオン二次電池となった⁵⁾。この組み合わせになった最大の理由は正極にリチウムイオンが含有されていることであり、炭素質材料を負極に用いた場合に下記の通り大きな意味がある。

リチウムイオンを含有しない正極の場合



リチウムイオンを含有する正極の場合



すなわち、炭素質材料はリチウムイオン含有金属酸化物と組み合わせられて初めて電池として機能するようになったのである。

以上がリチウムイオン二次電池の起源と開発経緯である。

4. 炭素材が電池負極になるまで

4.1 負極炭素材の電池反応機構

負極炭素材の電池反応機構は基本的には炭素材の有する炭素六角網面にリチウムイオンがインターカレーション・デイ

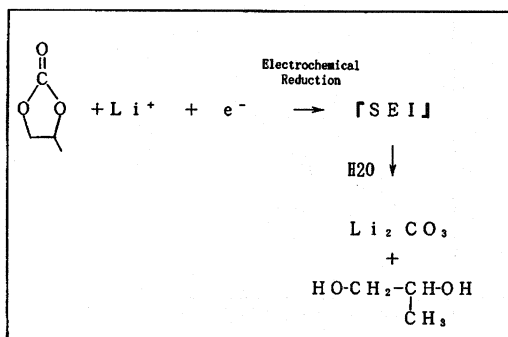


Fig.4 Reaction Scheme of SEI.

ンターカレーションすることによる電気化学的な酸化還元反応に基づくものである。しかしながら最近では単純なこの考え方では理解できない現象が多々見だされてきている。特に従来の考え方では炭素材の理論容量とされる372mAh/gを越す充放電容量を有する炭素材が次々に見出されてきており、新しい考え方で見直す必要があるように思われる。ここでは詳細については触れないが最近の研究例が多数発表されておりこれらを紹介するに留める⁶⁾⁻¹⁶⁾。

新しい考え方としてこの炭素負極材の電池反応を量子化学的に捉えようとするものがある。

炭素材料が二次電池負極として働いている原理的機構を量子化学的に言うと「充電により炭素材料が有しているπ電子軌道の内の最低非占有電子軌道（以下LUMO=Lowest Unoccupied Molecular Orbitalと称す）に電子が入り、放電によりLUMOにいた電子が放出される。」という現象である。すなわち、カーボンそのものが電池としての基本機能を有している訳ではなく、実際に働いているのはπ電子とπ電子軌道である。

このLUMOとその下の準位の電子軌道である最高占有電子軌道（以下HOMO=Highest Occupied Molecular Orbitalと称す。）はまさにノーベル化学賞の受賞対象となった福井謙一先生提唱の「フロンティア電子軌道」である。「フロンティア電子」そのものが基本機能として働く商品第一号が「イオン二次電池」であるとよく言われる理由がここにある。この考え方でイオン二次電池の充電・放電反応を模式的に示せばFig.5の通りである。

Fig.5はあくまで炭素材の電子軌道を模式的に示した図であるが、この電子軌道的な考え方の基本は、従来の考え方のようにリチウムイオンが炭素材のどの位置に存在するかを議論するのではなく、炭素材の電子軌道に注入された電子がどの位置に存在するのがエネルギー的に最も安定であるかが議論される。その電子に対し対イオンとしてのリチウムイオンがどこに位置するのが合理的かが議論される。

このリチウムイオン二次電池負極用の炭素材の構造設計に

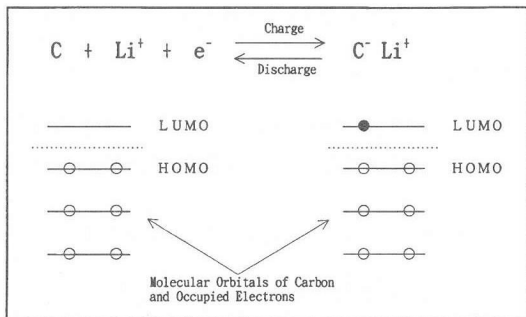


Fig.5 Quantum Chemistry of Charge/Discharge Reaction.

際としてはフロンティア電子論の理論的バックボーンが重要な役割を果たすとともに、新しいカーボンケミストリーを生み引き金となり¹⁵⁾、その後の負極炭素材の改良に大いに貢献していくことになる。

4.2 負極炭素材の改良経緯と今後の動向

現在イオン二次電池の負極として用いられている炭素材はハードカーボン系、グラファイト系、ソフトカーボン系の3種が使分けられており、主流は前2者となっている。少し古い統計であるが、1996年度における使用比率（重量ベース）はFig.6の通りである。現在ではもう少しグラファイト系が多くなっている。

イオン二次電池が世に出てからすでに6年の歳月が経った。リチウムイオン二次電池の現在の主たる用途は移動体通信とポータブルパソコンである。移動体通信について言えば国内こそリチウムイオン二次電池の搭載率は100%であるが、全世界レベルで見るとまだ約1/5程度であり、今後欧州等を中心に更に用途が広がっていくものと思われる。また、ポータブル

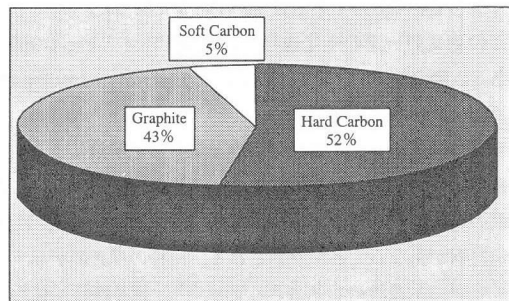


Fig.6 Carbon Used for Ion Battery.

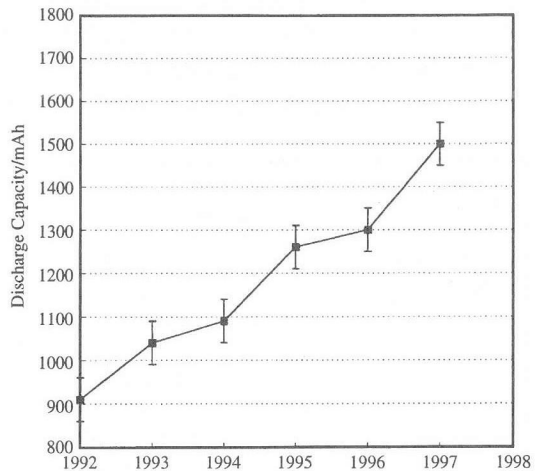


Fig.7 Improvement of Discharge Capacity.

Table 1 Capacity Improvement of Carbon.

Hard Carbon			
	current	near future	future
Capacity	400 mAh/g	500 mAh/g	650 mAh/g
1st coulomb eff.	~80%	~85%	~85%
Graphite			
	current	near future	future
Capacity	310 mAh/g	350 mAh/g	450 mAh/g
1st coulomb eff.	~90%	~92%	~92%

パソコンも全世界レベルで見るとこれから広がっていくであろうし、更に電気自動車 (EV) 用は別格としてもミニUPS (無停電電源システム)、携帯端末等新しい用途に向けてリチウムイオン二次電池は伸びていくものと思われる。

一方、技術的に見た場合も今後種々の改良がなされていくであろう。その中でも負極炭素材の性能改善、特に負極の容量アップはリチウムイオン二次電池の特性改善にとって重要なポイントとなっている。

Fig.7はリチウムイオン二次電池が世に出て以降の円筒型18650サイズの容量アップの推移を示したものである。この5年間で約70%の容量アップがなされている。

この間の容量アップを実現してきたのは主として負極炭素材の容量改善であった。

負極カーボンが電池容量アップに寄与する基本的な要素としては、

- ① 負極の放電容量
- ② 負極の初充電効率
- ③ 負極の真密度と許容空隙率

の三つのパラメータで決定される。現在のレベルと今後の負極炭素材の特性向上の動向はTable 1の通りである。

これらの負極カーボンの容量向上が前記Fig.7に示すように今後のイオン二次電池の容量向上にこれからも貢献していくものと思われる。

5. 終わりに

Fig.1に示した二次電池市場のこの数年間の推移からわかる通り、リチウムイオン二次電池は急速に伸びてきており、すでにニッカド電池、ニッケル水素電池に代わり文字通り小型民生用二次電池の中心的存在になっている。1998年度は2600億円を越すものと予想され、今後も更に伸びていくものと思われる。

リチウムイオン二次電池は単に市場的に大きな商品として育ったという観点だけでなく、学問的な観点からも大きな意義がある。

炭素材の分野では前記のごとく「 π 電子ケミカルズ」という観点からのニューカーボンケミストリーともいべき新しい学問分野を生み出しつつある。また正極材のLiCoO₂等のリチウムイオン含有金属酸化物がリチウムイオン二次電池に大量に用いられるようになり、それに刺激を受けてニューセラミックスの分野でも注目を集め学問領域での発展が期待される。

その他にも電解液、セパレータ、バインダー等の部材についても新しい技術が次々に開発されてきており、今後のリチウムイオン二次電池の発展に大いに貢献していくものと思われる。

文 献

- 1) 吉野 彰, 化学工業 **146** (1995) 870-877.
- 2) C.K. Chiang, *J. Chem. Physics* **69** (1978) 5098-5104.
- 3) 吉野 彰, 日本化学会第65春季年会, 東京, 1993. 547.
- 4) 吉野 彰, 中島孝之, 実近健一 特開昭62-90863.
- 5) K. Mizusima, J. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **15** (1980) 783-789.
- 6) J.R. Dahn, A.K. Sleight, H. Shi, J.N. Reimers, and B.M. Way, *Electrochim. Acta* **38** (1993) 1179-1191.
- 7) S. Yata, H. Kinoshita, M. Komori, N. Ando, T. Kashiwamura, T. Harada, K. Tanaka, and T. Ymabe, *Synth. Met.* **62** (1994) 153-158.
- 8) K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, *Science* **264** (1994) 556.
- 9) R. Yazami and M. Deschamps, Rechargeable Lithium and Lithium-ion Batteries (1994) 183, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ.
- 10) A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto and K. Ksuh, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1041-1046.
- 11) M. Inaba, H. Yoshida, Z. Ogumi, T. Abe, Y. Mizutani and M. Asano, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 20-26.
- 12) K. Tatsumi, N. Iwashita, H. Shinoyama, S. Higuchi, A. Mabuchi and H. hujimoto, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 716-720.
- 13) A. Nagai, M. Ishikawa, J. Masuko, N. Sonobe, H. Chuman and T. Iwasaki, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **393** (1995) 339.
- 14) M. Hara, A. Satoh, N. Takami and T. Osaki, *J. Phy. Chem.* **143** (1995) 16338-16343.
- 15) T. Zheng, W.R. McKinnon and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2137-2145.
- 16) 山邊時男, 炭素材料学会, 1994年度炭素材料セミナー 要旨集, 9-14.