正極にグラファイトファイバを用いた 高起電力リチウム二次電池の研究

正 員 遠 藤 守 信 (信州大)

正 員 中 村 順 一 (信州大)

非会員 岡 田 幸 久 (信州大)

1. はじめに

コードレスやポータブル汎用電子機器の増大,あるいはメモリーバックアップ用電源の必要性の拡大など,高性能二次電池の重要性が民生,工業の両分野で高まっている。負極にリチウム,電解液に有機溶媒系を用いた一次電池は,正極にたとえばフッ化グラファイト $(CF)_n$ を用いたものなどがある。これらは優れた長期保存性や良好な温度特性を備えた高エネルギー密度の一次電池として,実用の実績を重ねてきた。近年のエレクトロニクス化の著しい進展のなかで,半導体メモリーやコンピュータ用の瞬断事故対策,また省エネルギー,省資源,廃棄物処理,長期繰返し使用などの観点から,これまでの一次電池に代わる高性能二次電池の必要性はますます拡大し,その研究開発が盛んに行われている。特に,従来よりも高い3~5 Vで駆動する集積回路が増加し,またより高い電圧で駆動する汎用ポータブル機器の要請の増大,自動車,航空機などをはじめとする各種輸送機用電源,各種電気機器の予備および非常用電源など,高起電力で良好な出力安定性を有する二次電源の必要性が極めて大きくなっている。このような状況を反映して,例えば導電性高分子⁽¹⁾⁽²⁾や,ニオブ硫化物⁽³⁾などを用いた新しい二次電池の研究も盛んに行われている。最近の目覚ましい新素材の開発に伴い,導電性高分子など二次電池用として期待できる興味深い物質も幾つか見いだされている。

Study on Lithium Secondary Battery with High Electrical Potential Using Graphite Fibers. By Morinobu Endo, Member, Jun-ichi Nakamura, Member & Yukihisa Okada, Non-member (Faculty of Engineering, Shinshu University).

遠藤守信:正員,信州大学工学部

中村順一:正員,信州大学工学部

岡田幸久:非会員,信州大学工学部

ところで,著者らは気相成長炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fibers; 以下 VGCF と略記) を用いてファイバ状の $(CF)_n$ 形フッ化カーボン⁽⁴⁾⁽⁵⁾, $(C_2F)_n$ 形フッ化グラファイト⁽⁶⁾⁽⁷⁾, また酸化グラファイトファイバ⁽⁸⁾を形成し,リチウム一次電池の正極に用いた。その結果,従来のフッ化グラファイト形一次電池に比べて放電電位,エネルギー密度,利用率など,繊維状正極活物質の採用によって,より優れた特性を示す一次電池系が可能となることを明らかにしてきた。ここで用いた VGCF^{(9)~(11)}は,超微粒金属の特殊な触媒効果により,炭化水素を 1,100°C 付近で気相熱分解することにより直接生成され,その断面は年輪構造になっている。これを高温で熱処理して得られるグラファイト繊維 (Heat Treated VGCF; 以下 HT-VGCF と略記)は,繊維軸方向にグラファイト層面が完全に配向した高度な完全結晶性を有する層状物質である。この HT-VGCF はグラファイト層面間にアルカリ金属やルイス酸,塩化物を導入して形成する超格子構造のグラファイト層間化合物 (Graphite Intercalation Compounds; 以下 GIC と略記)が良好に形成される唯一のグラファイトファイバである⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。このような GIC はリチウム二次電池の正極に期待される新物質の一つである。この GIC の充放電反応は電気化学的ドーブ,脱ドーブに伴う化学ポテンシャルの変化を利用するもので,GIC の形成 (Intercalation) と挿入物質の放出 (Deintercalation) の過程で電気的出力が取出せるとされている⁽¹²⁾。つまり,結晶性の高い HT-VGCF は,このリチウム二次電池の正極活物質に非常に有効であると期待された。すなわち,VGCF の結晶学的特徴と,リチウム一次電池において示された繊維状物質の巨視的形態の有効性から類推して,リチウム二次電池の電極への応用は極めて興味深い対象とみなされる。

本研究では、高起電力と高い出力安定性を有するエレクトロニクス機器用の新しい電池の開発を目的として、ここでは VGCF を 2,100°C から、2,740°C で熱処理黒鉛化して得られた、結晶性の異なる HT-VGCF をリチウム二次電池の正極活物質に用い、その電池性能を解析、評価する。すなわち、非水系の Li/LiClO₄-PC/HT-VGCF 電池系を構成し、放電容量や充放電サイクルを測定した。更に充電後、形成された GIC について X 線回折測定を行い、そのステージ構造と二次電池としての動作メカニズムについて検討を加えた。その結果、この電池系は従来にない高起電力と、放電電位の平坦性に優れた特徴ある二次電池系となり、応用上、極めて興味深いものであることが明らかとなった。特にカーボンファイバの軽量性や、電極形成においてシート状などの任意の形状が作りやすい特長は、実用上も有利と考えられた。

2. 実験

〈2・1〉 電池構成 VGCF は高温で熱処理することにより、高度な完全結晶性を有する繊維状グラファイトに転化することが知られている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。Van der Waals 力で結合したグラファイト層面間隔 d_{002} は結晶化度の指標であり、VGCF の熱処理温度を高めると単結晶の d_{002} である 3.354 Å に近づく。また、それに伴い c 軸方向の結晶子の厚さ L_c も大きくなり、1,000 Å 以上にも発達する。ここでは正極グラファイトに、2,100、2,500、2,700、2,740°C で熱処理した VGCF (HT-VGCF) を用い、以下それぞれ GF 2,100、GF 2,500、GF 2,700、GF 2,740 と略記する。表 1 に用いた HT-VGCF の熱処理温度、結晶学的パラメータを示す。また比較のために、同様の実験を行った PAN 系高弾性グラファイトファイバ (東レ製 M 46

表 1 用いたサンプルの熱処理温度と d_{002} , L_{c002} の関係

Table 1. Heat treatment temperature, interlayer spacing d_{002} and crystallite thickness L_c of the samples used.

	平均直径 (μm)	熱処理温度 (°C)	格子定数 d_{002} (Å)	結晶子の厚さ L_{c002} (Å)
GF 2,100	≒ 20	2,100	3.407	308
GF 2,500	≒ 20	2,500	3.357	383
GF 2,700	≒ 20	2,700	3.351	552
GF 2740	≒ 10	2,740	3.354	513
流動床法	a	~ 1	2,600	3.385
HT-VGCF	b	~ 1	2,650	3.375
PAN 系グラファイトファイバ M 46 J	7	—	3.4342	100

J) についても示している。更に、電池容量を評価する実験には流動床法による極細の VGCF⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ も参考に用いた。

リチウム二次電池の構成は、図 1 に示すようにガラス製の容器の中央に試験電極となる正極、その両端に一对のリチウム負極を配置した。この容器に電極が十分に浸るように後述の有機電解液を適量注入して実験に供した。電池特性の測定は、アルゴンガスを充満したグローブボックス内で行った。

図 2 (a) にグラファイトファイバ正極の概略図を示す。チタンメッシュ (Nilaco 製) を折り曲げて、この間に約 50 mg のグラファイトファイバを挟み込み袋状に閉じて 10×10 mm² の正極を形成した。電極端子はチタン線 (0.30 mm φ; Nilaco 製) を用い、ポ

図 1 実験用リチウム二次電池
Fig. 1. Experimental Li secondary battery.

図 2 用いた電極の形状
Fig. 2. Experimental electrode used.

ポリエチレンチューブで絶縁被膜した。これを 24 時間 60°C で真空乾燥して用いた。また、リチウム負極はブロック状の高純度金属リチウムを薄板状に切り出し、ニッケルメッシュでサンドイッチ状に挟み圧延加工して形成した。電極端子はニッケルメッシュにあらかじめ接続したニッケル線 (0.3 mmφ; Nilaco 製) を使用し、正極と同様にポリエチレンチューブで絶縁被膜した。圧延加工後のリチウム負極は図 2(b) のような形状になる。

電解液は溶媒にプロピレンカーボネート (PC)、電解質には過塩素酸リチウム (LiClO_4) を使用し、その濃度を 1 M とした。リチウムは、水との反応性が極めて高いため、電解液中の水分を十分に除去する必要がある。そこで、試薬特級のプロピレンカーボネートを 80°C、 10^{-3} mmHg で減圧蒸留して中間留分を取り、更に 5 Å モレキュラシーブにより脱水した。これに電解質として一昼夜加熱乾燥した過塩素酸リチウムを溶かして 1 M 電解液とした。この電解液の水分含有量は、カールフィッシャー法による分析によると、100 ppm 以下であった。

実験用電池の組立ては、アルゴンガスを充満させたグローブボックス内で行った。なお、このグローブボックス内は五酸化リン (P_2O_5) によって水分除去を極力行い、温度コントローラによって常時 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に保持した。

〈2・2〉 電池特性測定法 充放電サイクル実験は、ガルバノスタットによる 2 mA 定電流充放電を繰返して行った。充電時間は 15 分、放電終了電位は 3 V と定め、充放電電位を測定した。ここで、充電電気量は液晶駆動や IC などのメモリーバックアップ用を想定した場合に適当と考えられる約 36 C/g とした。測定電位はリチウム参照電極を基準とする正極の単極電位である。これら充放電の切換え制御および電位測定

は、図 3 にそのシステム概略図を示すように、独自のマイクロコンピュータを用いる二次電池特性自動測定システムによって行った。ここで、充放電切換えは D/A コンバータを介して、電磁リレーを駆動し、電池極性を反転させることによって行った。

放電容量を決定するために、充電電気量に対する放電電気量を測定した。これは〈3・1〉節で述べるように、充放電サイクル実験によって 20 サイクル前後でその特性が最も良好になることが確かめられたので、2 mA 定電流充放電を 20 サイクル行った後、充電電気量を変化させ、そのときの放電電気量 (C/g) を測定した。試料は充放電サイクル実験に用いたものと、流動床法による極細の VGCF⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ である。それらのグラファイトファイバ正極について 5 mA 定電流充放電を行い、放電終了電位を 3 V (対リチウム参照電極) と定めた。そして、ここでは電気量効率が 60% 以下になるか、また充電電位が急激に上昇した場合に、二次電池としての電極機能が失われたとして実験を終了した。これによって、最大放電容量 (C/g) は、ファイバの重量を基準として算定した。また、実験終了後の各電極サンプルについて走査型電子顕微鏡 (SEM) と、 $\text{CuK}\alpha$ 線による X 線回折でその構造変化を調べた。

3. 結果および考察

〈3・1〉 充放電サイクル特性 図 4～図 6 にそれぞれ GF 2,100, GF 2,500, GF 2,700 の 1, 20 サイクル、および最終サイクルにおける充放電曲線を示す。これらの最高効率サイクル (20 サイクル) 時、また最終サイクル時の放電電位は、熱処理温度の高いものほど高く安定で、その平たん性が非常に良好である。

図 3 マイクロコンピュータを用いた二次電池特性自動計測システム

Fig. 3. Automatic measurement system of Li secondary battery using microcomputer.

図 4 熱処理温度 2,100°C HT-VGCF を用いた電池の 2 mA 充放電サイクル特性

Fig. 4. Typical charge-discharge cycle characteristics for Li/LiClO₄-PC/VGCF (heat treated at 2,100°C) battery operated at current of 2 mA.

図 5 熱処理温度 2,500°C HT-VGCF を用いた電池の 2 mA 充放電サイクル特性

Fig. 5. Typical charge-discharge cycle characteristics for Li/LiClO₄-PC/VGCF (heat treated at 2,500°C) battery operated at 2 mA.

図 6 熱処理温度 2,700°C HT-VGCF を用いた電池の 2 mA 充放電サイクル特性

Fig. 6. Typical charge-discharge cycle characteristics for Li/LiClO₄-PC/VGCF (heat treated at 2,700°C) battery operated at 2 mA.

最高効率時に GF 2,500 は 4.4 V, GF 2,700 は 4.5 V であり平坦性も良好である。しかし、GF 2,100 は 4.2 V 前後で平坦性に欠ける。また、それぞれ充電から放電に変わる際の電位差（分極）は小さく、これが高い放電電位の要因の一つといえよう。最終サイクルでの充電電位は、GF 2,700 が他のサンプルと比較して低く、放電電位が高い。放電電位は約 4.35 V で平坦性も若干失われ、充電から放電に変わるときの電位差が大きくなるが、充放電電位にはほかのサンプルに認められるような雑音の変動がなく、非常に安定している。この試験終了後においても、電解液には気泡の発生や変色など分解、劣化を示す徴候は認められなかった。また、充電時間を変えずに充電電流量が小さい場合、例えば 0.2 mA で 15 分間充電すると、後述するようにグラファイト層間へのインタカレーションは緩やかに行われるため、グラファイト結晶子の破壊の進行は小さく、更に寿命は長くなると考えられる。このような実験結果より、本電池系は 400 サイ

図 7 PAN 系グラファイトファイバ M 46 J を用いた電池の 2 mA 充放電サイクル特性

Fig. 7. Typical charge-discharge cycles characteristics for Li/LiClO₄-PC/M 46 J - PAN based graphite fiber battery operated at 2 mA.

図 8 2,100, 2,500, 2,700°C HT-VGCF と PAN 系ファイバの電気量効率特性

Fig. 8. Charge-discharge coulombic efficiency of the batteries using VGCF heat treated at 2,100, 2,500, 2,700°C and PAN-based graphite fibers.

ル以上の寿命を有しているといえよう。一方、GF 2,100, GF 2,500 の場合、それぞれ 150, 200 サイクル程度で電位の雑音的変動が認められ、分極も大きくなり電極ファイバの破壊に至る。

図 7 は比較のために PAN 系グラファイトファイバ（東レ製 M 46 J）を正極に用い、同様に充放電試験を行ったものである。PAN 系ファイバは結晶性が低いいため、その二次電池特性は極めて悪い。充電電位が高く、また HT-VGCF 電極に認められるような 4.5 V 付近の平坦な部がなく、ほとんど放電しないことがわかる。

図 8 にサイクルに伴う電気量効率（充電電流量に対する放電電流量の割合）特性を示す。初めの数サイクルを除き 10 サイクル以降、約 100% を維持している。寿命は GF 2,100 は 150 サイクル、GF 2,500 では

図 9 出力電流をパラメータとした放電特性
Fig. 9. Discharge characteristics operated at different output current under same discharge conditions.

200 サイクル以下であるが、GF 2,700 は 400 サイクルの充放電が可能である。また、サイクル初期は熱処理温度が低く結晶性の悪いものほど電気量効率が高い。これは後に示すような充放電に伴う GIC の形成、および挿入されたインタカレート放出過程に起因するものであると考えられる。すなわち、充電時にグラファイト層間に過塩素酸イオン ClO_4^- が挿入されて GIC を形成し、グラファイトが c 軸方向に膨張する。これにより、結晶粒界の弱い結合が切離される。結晶性の低い HT-VGCF は結晶子が小さいため、これに費やされるエネルギーが小さく、そのためサイクル初期における放電電気量が大きくなり電気量効率も高くなると推定される。

エネルギー効率（充電エネルギー Wh/kg に対する放電エネルギーの割合）特性は電気量効率特性と似たような推移を示し、どのサンプルも 20 サイクルでほぼ最大値を示す。熱処理温度が高く、結晶性の高い GF 2,700 は、400 サイクルにおいても放電電位が高く平坦性も良好なため、効率の低下は顕著ではない。

図 9 は正極に GF 2,700 を用い、充電条件を同一にし、放電電流を変化させたときの放電特性である。充電は 5 mA 定電流により 165 C/g 充電し、1 分間回路を開いた。このときの開回路電位は 5 V である。その後、電流値を 0.002, 0.02, 0.2, 2, 5, 10, 15 mA に変え放電させた。それぞれの場合、電気量効率は 90% 前後でほぼ一定である。そして電流値が小さいほど放電電位は高く、平坦性も良好である。一方、電流値が高い 15 mA のときは分極が大きくなり、電位は低く平坦性も失われる。小形エレクトロニクス機器の動作電流が数十 μA 以下であるので、本電池はこのような機器への応用が適当であろう。

図 10 2,740°C HT-VGCF の 5 mA 定電流における充電電気量と放電電気量の関係
Fig. 10. The relationship between charge and discharge electricity of the battery using VGCF heat treated at 2,740°C operated at 5 mA output current.

〈3・2〉 放電容量 図 10 に GF 2,740 の充電電気量-放電電気量特性を電気量効率と共に示す。これは最も放電容量の大きいサンプルに関するものである。充電電気量が 238 C/g までは電気量効率は 95% 以上である。従って、充電電気量が 238 C/g まではこの電池は非常に安定していると評価される。また、この電池の充電電気量を 325 C/g としたときの放電電気量は 278 C/g であり、電気量効率も 85% と非常に高い。しかし充電電気量が 325 C/g に達する直前までは充電電位が緩やかに上昇していたのに対し、充電電気量 325 C/g 以後、急激な電位の上昇が始まった。またその後、充電から放電に切換えたときの電位差が大きくなり、放電電位も非常に不安定になる。すなわち、この正極活物質としてのグラファイトファイバの放電容量は 270 C/g (75 Ah/kg に相当する) とするのが妥当であろう。また、このとき平均放電電位を 4.5 V とすると、正極のグラファイトファイバを基準とすると、エネルギー密度は 310 Wh/kg である。

この時点では、後述するように、電池正極に充電されることにより形成される GIC のステージ構造に変化が起こったと考えられる。図中には、各ステージ構造の GIC に対応すると考えられる充電電気量を示した。充電電気量が 325 C/g 以下のときは各グラファイト層面ごとに ClO_4^- が挿入された第一ステージに近い、第一、第二ステージの中間的な混合ステージとみられる⁽¹¹⁾。しかし、それ以上の充電電気量では GIC は第一ステージに充電されたと考えられる。 ClO_4^- -GIC は第一ステージ構造では炭素原子 24 個に対し ClO_4^- イオ

ン1個が結合している⁽¹³⁾。すなわち、その組成は $C_{24} \cdot ClO_4$ で表される。このことから、算出される最大充電容量は330 C/gであり、それ以上の充電ではインタカレーションとは異なった別の反応が起こると考えられる。このために325 C/g以上の充電により電位の急激な上昇が生じたと考えられる。

図10で示した試験を各サンプルおよび流動床法HT-VGCF⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、PAN系グラファイトファイバM46Jについて行い、これにより各ファイバの放電容量を決定した。図11にグラファイトファイバの結晶子の c 軸方向の厚さ L_c に対する放電容量を示す。ここで、この電池系がインタカレーションを応用しているため、グラファイト結晶子の a - b 面の大きさ L_a をパラメータとすべきである。しかし、用いたサンプルが繊維状であり、HT-VGCFの特徴として結晶子は繊維軸方向に特に細長く発達している。そのため、X線回折より正確な L_a が算出できない。しかし L_c が大きければ L_a も大きいと考えられるため、ここで

図11 結晶子の c 軸方向の厚さ L_c に対する放電容量

Fig. 11. The relationship between the crystallite thickness L_c and discharge capacity.

表2 グラファイトファイバ二次電池と、各種導電性高分子を用いたリチウム二次電池および従来の二次電池との特性比較

Table 2. Comparison of the performances of the present battery with those of conducting polymer and conventional ones.

構成 正極/負極	セル電圧 (V)	サイクル寿命 (サイクル)	エネルギー 密度 (Wh/kg)
$t-(CH)_x/Li$	3.7	—	290
Li/PPP	0.7	—	90
PT/PT	3.1	—	75
鉛	2.1	100~400	167
Ni-Cd	1.2	500~5000	214
HT-VGCF/Li*	4.5	400~	310

* present work

は L_c をそのパラメータとした。図11から明らかのように、 L_c が大きくなると放電容量も大きくなる傾向がある。しかし上述したように、最大充電容量が330 C/gに限られているので、それ以上の放電容量は得られない。また、充電電気を大きくすると電気量効率が小さくなるので、過塩素酸リチウム $LiClO_4$ を電解質に用い、インタカレーションによるこの電池系は、放電容量270 C/g程度が最大放電容量と考えられる。一方、結晶性が低く L_c の小さいM46Jは放電容量が小さいことがわかる。また、表2⁽¹⁾⁽²⁾は導電性高分子を用いた代表的な二次電池の特性との比較である。本電池の比較的高い性能が評価される。

〈3・3〉 充放電反応機構 図12はグラファイト正極、リチウム負極、電解液に $LiClO_4$ -PCを用いたときの、充電時における反応のモデル図である。 $Li/LiClO_4$ -PC/グラファイト形電池の充放電は、電気化学的な酸化還元によるGICの形成およびインタカレート放出による⁽¹⁴⁾。すなわち、

(1)式は電解質である過塩素酸リチウム $LiClO_4$ が、電解液中で Li^+ イオンと ClO_4^- イオンに解離し、平衡状態にあることを表している。また電極反応は(2)、(3)式で表される。正極では充電時に、 ClO_4^- イオンがグラファイト層間に侵入、GICを形成し電子を放出する。(2)式の x は第一ステージで24であり、このときの反応は(4)式で表される。

図12 グラファイトファイバ二次電池の電池メカニズム

Fig. 12. Battery mechanism of the present Li battery used graphite fiber.

これはニッケル・カドミウム二次電池系の反応,

に対し, (4) ではインタカレーション, ディインタカレーションに伴う生成物が, いずれも高い導電性を有しているグラファイトと GIC であることにも特徴がある。また放電時には, 層間の ClO_4^- が電子を受取り ClO_4^- イオンになり電解液中に放出される。負極は (3) 式で表され, 充電時に Li^+ イオンが電子を受取りリチウム負極表面に析出し, 放電時には Li が電子を放出し Li^+ イオンになり電解液中に放出される。

これらの過程でグラファイトはその層面間にインタカレートを受入れ, あるいは放出して c 軸方向に伸縮を繰返すだけであり, グラファイト六角網平面の構造は基本的には変化しない。つまり, グラファイト層間に過塩素酸イオンが出入りするだけであり, 可逆性に非常に優れている電池プロセスといえる。ゆえに, 電解液の劣化を考慮しなければ, グラファイトの結晶子がイオンの出入りに伴い, 機械的に破壊されるまで充放電を繰返すことが可能となる。また電極母材, ならびに充電によって形成される GIC とも高い導電性を有しており, これらも本電池の出力の平たん性に大きく寄与しているものと推定される。

また, 充電時において電気化学的に形成される GIC を確認するために, 二次電池を充電し, 正極グラファイトの X 線回折測定を行った。用いた試料は GF 2,700 である。実験はまず 2 mA 定電流充放電を 20 サイクル行い, 電池特性が最も良好な状態において 5 mA 定電流充電を行った。充電電量は, グラファイト網面の一層ごとにあるいは二層ごとにインタカレート層の挿入された, いわゆる第一, 第二ステージ⁽¹³⁾に相当する 330, 165 C/g で, 二種類の GIC を形成した。これらサンプルについて X 線回折測定を大気中で行った。330 C/g 充電したサンプルの X 線回折結果は, $2\theta = 26.4^\circ$ 付近のグラファイトの 002 面の回折ピークは消失するものの, 第一ステージに帰属するピークは発生しなかった。また, 165 C/g 充電した GIC ではグラファイトの 002 面の回折ピークのほかに新たなピークが生じた。すなわち $2\theta = 4.3, 21.6^\circ$ 付近に第五ステージに帰属するピークが, 5° 付近に第四ステージに帰属するピークが生じた。これらから算出されるインタカレートを挟むグラファイトの面間隔は $7.31 \text{ \AA}$ である。この値は高田ら⁽¹⁴⁾とかなり近い。しかし, 第二ステージに帰属されるピークは認められない。この原因は, 正極グラファイトを電解液か

ら取出し実験に供するまでに, 層間のインタカレートが放出したためと考えられる⁽¹⁵⁾。

GF 2,700 の充放電サイクル実験後の走査形電子顕微鏡 (SEM) 観察では 10 サイクル後, 400 サイクル終了後ともにインタカレーションによる繊維軸方向の亀裂が認められる。また, 400 サイクル終了後において繊維の破壊はほとんど認められず, これが 400 サイクル程度の長寿命も可能となる要因の一つであろう⁽¹⁵⁾。

HT-VGCF において熱処理温度が高く, 黒鉛化性の高いもののほど結晶欠陥が少なく, a - b 面内での炭素原子どうしの結合力は強固なものとなる。そのため, インタカレートの出入りに伴うグラファイト結晶子の破壊は非常に少なく, インタカレーションによる二次電池の母材としての本ファイバの有効性や有利性が発現されたといえよう。

このインタカレーションによる電池は, 導電性高分子を用いる同系の電池におけるドーピングと脱ドーピングに基づく機構と比べて, 前述したようにより多くのイオンが反応に関与することができ, 結果として表 2 で述べたようなより大きな容量に反映されている。本電池は, 実用化の目安となる次の諸点, すなわち大きな放電容量 (75 Ah/kg), 高い電氣量効率 (85~100%), 大エネルギー密度 (310 Wh/kg), 長サイクル寿命 (400 サイクル程度) を満たすものである。従って, この電池系は表 2 で比較した導電性高分子と同様に大きな実用の可能性が期待できるものである。

4. 結 論

高起電力および高い出力安定性などの新しい特長を有するリチウム二次電池の開発を目的とし, ここでは熱処理温度の異なる HT-VGCF や PAN 系グラファイトファイバを正極活物質に用いて, $\text{Li/LiClO}_4\text{-PC/グラファイトファイバ}$ 電池系を構成し, 充放電サイクル性能, 放電容量など解析, 評価した。得られた結果は以下のように要約される。

(1) 2,700°C で熱処理した HT-VGCF を用いた電池では放電電位約 4.5 V vs. Li/Li^+ で平たん性に優れ, また非常に良好な安定性を有し, 400 サイクルの寿命が確認された。

(2) 充放電サイクルに伴う電氣量効率, エネルギー効率には大きな劣化は見られない。また, サイクル初期におけるそれら効率は, 熱処理温度が高く黒鉛化性の高いサンプルほど低い。

(3) 結晶子が大きいほど放電容量は大きく, この電池系の正極グラファイトの結晶性が二次電池特性に

大きく関与する。

(4) 最も放電容量の大きい、2,740°Cで熱処理したHT-VGCFでは、最大充電電気量330 C/gにおいて放電電気量が270 C/g(75 Ah/kg)で、エネルギー密度は310 Wh/kgである。このときのGICは第一ステージ構造であり、この反応は

で表される。

放電電位、サイクル寿命、エネルギー密度などの特性は、最近開発されている導電性高分子二次電池に比べても遜色なく、グラファイトファイバの軽量性、高い導電性などと相まって、特色ある二次電池として期待できる。今後、本電池のボタン形など実用形状での構成、温度特性、サイクル寿命の改善や電極形態の構成などについて更に検討し、実用軽量電池としての応用に向けて研究を展開する予定である。

日ごろGICや電池について広く御討論いただくMIT終身教授、電気工学・コンピュータ科学科M. S. Dresselhaus先生にお礼申し上げます。本研究は一部、日本学術振興会、日米科学共同研究(代表遠藤)の援助によった。記して謝意を表する。

(平成元年1月25日受付、同元年6月22日再受付)

文 献

- (1) 吉野・金藤:「導電性高分子と二次電池」, 電学誌, 106 783 (昭61-8)

- (2) 森下・阿部・野尻・篠崎:「導電性高分子材料の電池への応用の研究」, 電学論A, 107, 177 (昭62-4)
- (3) N. Kumagai, K. Tanno, T. Nakajima & N. Watanabe: "Electrode Reaction of Niobium Chalcogenides as Positive Electrodes for Secondary Lithium Batteries", *J. Electroanal. Chem.*, 184, 87 (1985)
- (4) 遠藤・四方・東原・角野・渡辺:「正極活物質としてフッ素化炭素成長カーボンファイバを用いたリチウム電池」, 電学論A, 105, 643 (昭60-12)
- (5) M. Endo, T. Momose, H. Touhara & N. Watanabe: "Discharge Characteristics of a Lithium Battery with Fibrous Carbon Fluoride", *J. Power Sources*, 20, 99 (1987)
- (6) H. Touhara, H. Fujimoto, K. Kadono, N. Watanabe & M. Endo: "Electrochemical Characteristics of Fluorine Intercalated Graphite Fiber-Lithium Cells", *Electrochimica Acta* 32, No. 2, 293 (1987)
- (7) 遠藤・中村・東原:「第2ステージ型フッ化グラファイトファイバーを用いたリチウム一次電池」, 電学論A (投稿中)
- (8) 遠藤・中村・東原・森本:「酸化グラファイトファイバを正極とするリチウム一次電池」, 同上A, 108, 81 (昭63-1)
- (9) M. Endo: "Grow Carbon Fibers in the Vapor Phase", *CHEMTECH*, 18, 568 (1988) American Chemical Society
- (10) G. G. Tibbetts, M. Endo & C. P. Beetz, Jr.: "Carbon Fibers Grown from the Vapor Phase", *SAMPE Journal*, Sept./Oct., 30 (1986)
- (11) M. S. Dresselhaus & M. Endo: "Graphite Intercalation Compounds; Transport and Electronic Properties", *Intercalation of Graphite Fibers (to be published)* Springer
- (12) 藤井:「黒鉛層間化合物二次電池」, 電気化学, 41, 52 (昭48-1)
- (13) 渡辺編著:「グラファイト層間化合物」(昭61) 近代編集社
- (14) Y. Takada, R. Fujii & K. Matsuo: "On the Graphite Intercalation Compound Prepared Electrochemically in LiClO₄-Propylene Carbonate Electrolyte", 炭素, No. 114, 120 (1983)
- (15) M. Endo, Y. Okada & H. Nakamura: "Lithium Secondary Battery and Electric Double Layer Capacitor Using Carbon Fibers Electrode", 5th International Conference on Graphite Intercalation Compounds(1989), Synthetic Metals