ホウ素を添加したメソフェーズピッチ系炭素繊維負極の リチウムイオン二次電池特性

西村嘉介*, **, 高橋哲哉*, 玉木敏夫**, 遠藤守信*, M. S. Dresselhaus***

(平成7年10月6日受理)

Anode Performance of B-doped Mesophase Pitch-based Carbon Fibers in Lithium Ion Secondary Batteries

Yoshiyuki Nishimura***, Tetsuya Takahashi*, Toshio Tamaki**, Morinobu Endo*, M.S.Dresselhaus***

* Faculty of Engineering, Shinshu University, 500 Wakasato, Nagano 380, Japan

** PETOCA. LTD., 4 Higashiwada, Kamisumachi, Kashima 341-02, Japan

*** Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, USA

Mesophase pitch-based carbon fibers (MPCF) have been prepared by a melt-brow method and applied to Li ion secondary battery. To improve the reversible capacity, B was doped to the fiber about 1 at % by adding B₄C to the pre-carbonized milled fibers and then heat-treated up to 3000 °C in Ar. The structure of B-doped fibers was characterized and compared with that of non-doped standard fibers, and also anode performances for Li ion battery were evaluated. The capacity of B-doped fibers was 340 mAh/g, while the non-doped fiber showed 300 mAh/g. The voltammograms of both fibers were different from each other. The mechanism of anode reaction is discussed based on the unique structure of B-doped fibers. It is suggested that B doping to the MPCF is very effective for the anode performance.

KEYWORDS : *Lithium ion Battery, Mesophase Pitch-based Carbon Fiber, B-doping*

1. まえがき

近年、電子機器は小型・軽量・高性能化を目指して急速な技術発展を遂げ、それによりセルラー、PHSあるいはビデオカメラやパソコンに代表される携帯用電子機器の普及が一段と進んだ。これは、エレクトロニクスの省電力化とLiイオン電池やニッケル水素電池等の二次電池の高容量化

が相乗的に寄与した結果でもある。すなわち、携帯用電子機器は性能強化と使用時間の拡大等がもたらされ、ポータブル電子機器の利便さをより享受できるようになり、今後さらに飛躍的に普及するものと予測されている。かかる状況を反映し、二次電池に対してなお一層の小型・軽量化と、大容量化が求められている。これまで主として用いられてきた鉛蓄電池やNi-Cd電池は、現在あるいは将来の新しい

* 信州大学工学部：〒380 長野市若里500

** (株)ベトカ、商品開発部：〒341-02 茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地

*** Massachusetts Institute of Technology : Cambridge, Massachusetts 02139, USA

ニーズに対して必ずしも十分ではなく、新たな二次電池として登場したLiイオン二次電池やニッケル水素二次電池が最近の二次電池市場において著しい発展を見せている。特にLiイオン二次電池は、エネルギー密度が高く長寿命であることから各種携帯用電子機器用の電源として最適であり、さらには将来の電気自動車用電源としても期待され、研究開発が進展している。

Li二次電池の性能と安全性の向上は、負極に金属リチウムに代わって炭素あるいは黒鉛材料を用いることによって実現した¹⁾。すなわち、炭素材料を負極に用いた場合、Liイオンは炭素構造中に取り込まれるため²⁾⁻⁴⁾ Liデンドライトは形成されない。これによりデンドライト析出による問題が解決して安全性が飛躍的に高められ、さらにクーロン効率やサイクル寿命も向上した。また正極材料としてはLiCoO₂やLiNiO₂等のLi含有金属酸化物が用いられ、Liイオンが負極-正極間を往復して充放電が取り行なわれるロッキングチェア型の二次電池が構成される。

LiCoO₂を用いた場合のLiイオン電池の反応は次式のように表される。

正極では、

負極では、

また、電池全体としては、

のような反応が起こる。このようにLiイオン電池は、Liイオンが正極と負極炭素の間を行き来して充放電が取り行なわれ、前述したようにクーロン効率やサイクル寿命に優れた電池を提供する。(2)の反応のベースとなる負極用炭素には実用電池では二つの系統があり、フルフリルアルコールを原料とした低結晶性炭素材料⁵⁾と、メソカーボンマイクロビーズ⁶⁾ (Mesocarbon Microbeads; 以下MCMBと略記)、天然黒鉛⁷⁾、メソフェーズピッチ系炭素繊維⁸⁾ (Mesophase Pitch-based Carbon Fibers; 以下MPCFと略記)などの黒鉛系材料が開発されている。

ここで特に重要な点は負極用炭素材料のミクロ、マクロな構造制御であり、Liイオン電池用負極材料として各種の炭素、黒鉛材料の開発研究が特に活発になされてきた。例えば、高温処理したMCMBのような高結晶性の炭素材料を用いると金属Li負極を用いた時と同様な電位が得られ、ま

Fig.1 Schematic illustration of intercalation and doping process for graphite and low crystalline carbon electrodes.

た放電時においても電圧安定性に優れた二次電池となる。これは、充放電がFig. 1 (a) に示すような明確なステージ構造を有する黒鉛層間化合物LiC₆⁹⁾⁻¹²⁾ 形成に基づく反応によるためである。理論容量の上限は第1ステージLiC₆に相当する372 mAh/gであり、Ohzukuらは電気化学的なLiの挿入によって第8 (LiC₇₂)、第4 (LiC₃₆)、第3 (LiC₂₇)、第2 (LiC₁₂, LiC₁₈) および第1 (LiC₆) ステージ構造の形成を見出し、ステージ構造の転移による電位 (vs. Li/Li⁺) の変化を明らかにしている¹²⁾。LiC₆以上の電気化学的なLiの挿入は黒鉛電極表面でのLi析出反応が進行するため不可能である。一方、低結晶性炭素材料を負極として用いると、放電量にしたがって電位が低下する二次電池となる。これは充放電反応が高結晶グラファイトの場合とは異なりステージ構造の形成を伴うインターカレーション反応ではなく、リチウムが乱層構造の炭素層間¹³⁾ やナノポアー¹⁴⁾ 等に連続的に出入りするドーピング反応 (Fig.1 (b)) によるためと考えられている¹³⁾。電位が変化することを利用して残存容量が把握できるメリットも評価される用途分野もある。ことに、この系ではpoly-p-phenylene等をベースとするある種の低結晶性炭素では、放電容量において黒鉛の理論容量をはるかに超える現象も見出されており¹⁵⁾⁻¹⁶⁾、そこでのLi貯蔵メカニズムがいくつか提案されている。

一方、かかる広範な研究の中で、いくつかの技術的ブレークスルーも望まれている。すなわち、黒鉛系負極ではいかに372 mAh/gの可逆容量を実現するか、換言すれば電気

化学的に形成されるGIC, LiC_6 の形成とその分解の効率を高める必要もある。一方、非黒鉛系では1000 mAh/gの高い充電容量も可能であるが、放電容量は700 mAh/g程度とその効率は著しく低く¹⁶⁾、この非可逆容量を大きく改善することが実用に際して不可欠である。これらの対策として、特に非黒鉛系を対象としてホウ素(B)やリン(P)等の異種分子をドーピングする事によって非可逆容量を改善する試みが活発になされている¹⁷⁾。同様な検討は黒鉛系負極材料ではあまりなされていないが、BやPのドーピングによって黒鉛系でもクーロン効率の向上が期待でき、さらに理論容量により近づけ得る可能性も考えられる。

以上の観点から本論文は、Li電池負極用の黒鉛系材料として大きな発展が期待されているメソフェーズピッチ系CFにBを添加した場合のミクロ、マクロな構造の変化と電池特性への効果について検討したものである。すなわちメソフェーズピッチ系高結晶性炭素繊維(MPCF)にBを約1 at %添加した試料について電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)および電子線マイクロアナライザ(EPMA)観察、X線回折と高分解能透過型電子顕微鏡(TEM)像の画像解析^{18), 19)}等によって構造解析を行い、また負極特性を充放電実験およびボルタンメトリーによって評価した。炭素やグラファイトへのBドーピングは種々の方法があるが、 B_4C を用いる本法によってMPCFへ均一にBがドーパされ、またBドーパが電池性能改善の上で興味深い可能性を有していることを明らかにした。

2. 実験方法

用いた炭素繊維負極は、メソフェーズピッチ系炭素繊維で、メルトブロー法によって紡糸されたものである^{20), 21)}。300℃で大気中で不融化し、650℃で一次炭化を行った後、長さ数10 μm に粉碎し、黒鉛抵抗加熱炉を用いてAr中3000℃で1時間黒鉛化処理を施した。また、Bをドーパした試料は、一次炭化の後に平均粒径10 μm の B_4C を4 wt %均一添加し、同様に3000℃で1時間熱処理生成した。この B_4C 添加量は、3000℃におけるグラファイトへのBの固溶度(3 at %) ²²⁾とほぼ一致するようにしたものである。これらのミルドサンプルは400メッシュのフィルターを用いて分級して、試料とした。

得られたB添加、未添加のサンプルについて、FE-SEMで形状を観察し、またEPMAによりBの定性分析を実施した。さらに学振法に基づいてX線回折によって層面間隔 d_{002} とc軸方向の結晶子の大きさ L_{c002} を評価して比較した。また、メノウ乳鉢で粉碎した試料について400 kVの加速電圧でTEM観察を行い、得られた002格子像を画像解析して層面構造について検討した。

両サンプルの定電流充放電特性ならびにボルタモグラム

を測定した。すなわち、上記サンプルに3 wt %のPTFEを添加してニッケルメッシュ上に圧着して作用極を形成し、Li金属を対極と参照極とした3電極セルで電池を構成した。電解液には1モルの LiClO_4 を溶解したLi電池用グレードのエチレンカーボネート(EC)およびジメチルカーボネート(DMC)の両者を体積比で1:1に混合した有機溶媒を使用し、実験はすべて半導体グレードの超高純度Arを満たしたグローブボックス中(25℃一定)で実施した。定電流充放電測定のカットオフ電位は0~2.0 V (vs. Li/Li^+)の範囲であり、電流密度は100 mA/gとした。サイクリックボルタモグラムは走査範囲0~0.3 Vとし、5 $\mu\text{V/sec}$ の走査速度で計測した。なお、本実験においては炭素極に対する充放電を表しているため実際の二次電池とは充放電が逆となる。

3. 結果および考察

Fig. 2はB添加および未添加のファイバのFE-SEM像である。断面(Fig. 2 a)と表面(Fig. 2 b)の外観は、両者でまったく変化は認められなかった。いずれのサンプルも良好にミルド化されており、またB添加サンプルでも電極用ファイバとしてMPCF本来の良好な形態^{20), 21)}を保持していることが知られる。

MPCF中のBの含有量はJISR7223にしたがって測定を行い、9400 ppmの値を得た。通常、炭素中のメタル部分の定量は、試料を燃焼灰化させた後に測定されるが、Bは軽元素であるためそのままで灰化することはできない。そのため、Bを添加する時点で炭素のアルカリ化合物を混入し、熱処理した後に吸光度法によって測定したものである。

EPMAによるBの分析結果をFig. 3に示す。EPMAスペクトルは、分光結晶 PbST (ステアリン酸鉛)を用いて行った。Fig. 3(a)でBを添加した試料では弱いながらもB $\text{K}\alpha$ 線の $\lambda = 67 \text{ \AA}$ 付近にピークが明確に認められるのに対し、未添加の試料ではB $\text{K}\alpha$ のピークは観測されなかった。Fig. 3(b)は67 $\text{\AA}$ 付近を拡大したものであり、Bを添加した試料では68.3 $\text{\AA}$ にピークが認められた。金属Bの $\text{K}\alpha$ 線は $\lambda = 67.6 \text{ \AA}$ であり、この差異はB-C結合によってピークがシフトしたものと考えられる。また、Bの $\text{K}\alpha$ 線と反射電子像の重畳したイメージをFig. 4に示す。B未添加のものに比べてB $\text{K}\alpha$ のスポットがより高密度に存在し、またそれらがファイバと重なって観察された。 B_4C の融点は2350℃であり、またBの炭素中への固溶度は最大3 at %であることから²²⁾、3000℃の熱処理によって B_4C からMPCFにBが効果的に移動し、繊維中に良好に拡散されたものと推定される。

両サンプルの学振法によるCu $\text{K}\alpha$ 線を用いたX線回折プロファイルをFig. 5に示す。B未添加のMPCFに対しBを

Fig.2 FE-SEM images for pristine and B-doped mesophase pitch-based carbon fibers.

Fig.3 XMA spectra of B-doped and pristine mesophase pitch-based carbon fibers.

添加したMPCFの002回折ピークはより高角側にシフトし、対応する層間距離 d_{002} はそれぞれ3.367 Åと3.358 Åであり、B添加によって d_{002} は若干小さくなった。また、結晶子の厚さ L_{c002} も未添加サンプルでは610 Åであるが、B添加によって890 Åと50 %も大きく成長している。つまり、Bを

添加することによりメソフェーズピッチ系炭素繊維の結晶性を大きく改善できる効果のあることがわかる。これは、Bの触媒効果によるものと判断される¹⁷⁾。なお、 B_4C に相当する回折ピークは観測されなかった。

Fig. 6は画像処理したTEM像であり、B添加と未添加のサンプルについて比較して示した。オリジナルの002格子像をパーソナルコンピュータによってイメージスキャナを用いてデータを取り込み、ワークステーションに転送した後、画像解析システムTOSPIX-s（東芝製）^{18), 19)}により画像処理を行った。Bを添加した炭素繊維は未添加の場合と比較してグラファイト層が長く、かつ平行な積層がより良好に発達していることが明らかである。この知見は前述のX線回折結果とも良く一致している。

Fig.7にB未添加 (a) およびB添加 (b) のMPCFを負極としたLi電池の充放電特性を示す。未添加およびB添加のMPCF負極ともに充放電曲線は高結晶性炭素特有の金属リチウムに似た平坦性の良好な充放電曲線を示した²⁰⁾。しかしながら、Bを添加したMPCFでは2サイクル目以降の放電容量が未添加の電極よりも約40 mAh/gも増加し、340 mAh/gという極めて高い放電容量が得られた。また、未添加の電極ではクーロン効率が約90 %であったのに対し²⁰⁾、B添加の電極では100 %と極めて良好な可逆的放電効率を有しており、負極材料としての性能が大きく向上したことが明らかである。またFig.8のボルタモグラムに示すように、Bを添加した電極と未添加の場合では充放電における反応電位が異なっており注目される。すなわち未添加の電極では通常、結晶性の良好なグラファイトで観測されるように100, 80 mVの電位において第2, 第1ステージLi-GIC形成に伴うと考えられる還元側のピークが認められ、また酸化側においても90, 140, 190 mV付近において低, 高ステージのGICの分解に伴うピークが現れた¹³⁾。これに対し、Bを添加した電極ではピークが明瞭に分離されておらず、またその反応電位も未添加の電極に比べて20 mVほど高電位側にシフトしている。酸化過程においてもピークは明瞭に分かれず、その電位は同様におよそ40 mVほど高くなっている。このことから、BをMPCFに添加することにより、Li二次電池の負極として反応電位が高くなることが明らかである。この電位上昇の現象は、低結晶性炭素電極の非可逆容量を改善する目的でBをドーピングした場合と同様の傾向である¹⁷⁾。しかし一方、還元、酸化過程のピークがブロードになり、明確に分離しなくなったことから、B添加のMPCFではステージ構造を有したLi-GICの形成が起こりにくくなっていると考えられる。これはX線回折およびTEM像の結果で示したように、Bを添加したMPCFは結晶性が向上する、すなわちLi-GICが形成されやすい理想黒鉛の結晶構造により近付くという結果とは矛盾する。一方、結晶性の向上は、

Fig.4 Superimposed picture of BK α beam and reflected electron picture.

Fig.5 X-ray diffraction profiles for pristine and B-doped fibers.

放電容量の増加を説明し得るものでもある¹³⁾。これらの現象を総合的に考えると、B添加の効果は、結晶性改善に伴うクーロン効率の向上と、Bドーピングによる新たなアクセプタレベルの形成に起因する容量の増加の、2つの電池特性の改善に寄与していると考えられる。すなわち、Bを添加するとLi-GICの形成および分解が高效率で進むのみならず、同時にLiを吸蔵、放出するメカニズムも純粋なグラファイトとは異なる機構も起きているためと推定される。かかる現象は、例えばBをドーピングしたグラファイトでNa-GICを形成する場合、Bによるアクセプタレベルの形成の影響でドナーとして寄与するNaの挿入量が純粋なグラファイトに比較して増加する現象にも見出されている²³⁾。ここでも同様に、BドーピングしたMPCFでのLi充放電は、BドーピングおよびLi挿入に伴って上下 π バンドにそれぞれBに

Fig.6 Image analysis pictures of TEM lattice images.
(a) pristine (b) B-doped.

Fig.7 Charge-discharge curves of MPCE electrodes.
(a) pristine (b) B-doped

よるアクセプタレベルとLiによるドナーレベルが共存して形成され、純粋なグラファイトとは異なる電子構造が確立されてLi導入量が増加したものと考えられる。また還元電位、酸化電位の上昇はより低エネルギーのLUMOの形成に対応するものであろう。さらに電流-電位曲線のブロード化は、かかる新しいLUMOの形成によるLi-GICの安定化のためLi⁺の拡散がグラファイトの場合よりも遅くなったためと推測される。なお、酸化、還元電位が20~40 mVほど上昇するが、実用上はこの変化は問題とはならず、むしろ充電時にデンドライトが発生しにくい方向に変化しており、B添加のメリットの一つとして評価することもできよう。

B添加サンプルにおける電荷移動の詳細なメカニズムの

Fig.8 Voltammograms of MPCF for pristine and B-doped fibers.

解明と実用電池系における電池性能の総合的評価をさらに詳細に進めることは、大変興味深いテーマである。

4. まとめ

Bを添加したMPCFと未添加の場合のミクロ、マクロな構造の違いと、Li二次電池の負極に用いた場合の電極特性について検討した。得られた知見は以下のようにまとめられる。

- (1) B_4C を一次炭化系に混ぜて3000℃で黒鉛化することによって約1 at %のBを含有するメソフェーズビッチ系炭素繊維が形成できた。FE-SEM像の観察によりMPCFにBを添加してもマクロな構造の変化は発生しない。
- (2) X線回折およびTEM像の画像解析の結果より、Bを添加すると3000℃の熱処理によってMPCFの結晶性が未添加の場合に比べて大きく改善される。
- (3) 充放電実験の結果よりMPCFにBを添加することにより放電容量が増加し、340 mAh/gの高容量が達成され、クーロン効率も良好であった。このことにより、B添加は実用のLi二次電池の負極材料としても極めて有望であると判断された。
- (4) Bを添加したMPCFは添加していないMPCFに比べLi反応電位が高くなり、またその充放電反応はLiのインターカレーションとBによって新たに形成されたアクセプタレベルが関与していると推定された。

以上により、黒鉛系の一つであるLiイオン電池用電極材料MPCFの性能向上にB添加は極めて有効な方策の一つであると結論できる。今後、B添加したMPCFにおける電子構造の詳細な解析と実用電池としての各種の性能評価を広範に進める予定である。

文 献

- 1) T. Nagaura and K. Tozawa, *Progress in Battery & Solar cells* **9** (1990) 209-217.
- 2) H. Zabel, S. A. Solin (Eds.), *Graphite Intercala-*

tion Compounds II, Springer-Verlag (1992).

- 3) 稲垣道夫, 他, 炭素材料学会編, 黒鉛層間化合物 (1990) 77-127, リアライズ社.
- 4) 渡辺信淳 編著, グラファイト層間化合物 (1986) 225-280, 近代編集社.
- 5) 小丸篤雄, CPC研究会 (1995) 106-115.
- 6) 星野謙一, 村上哲也, 大塚 敦, 尾崎義幸, 渡辺庄一郎, 高橋由衣, *National Technical Report* **40** (1994) 31-39.
- 7) 池町隆明, 藤原孝樹, 北岡和洋, *SANYO TECHNICAL REVIEW* **27** (1995) 117-122.
- 8) N. Tamaki, A. Satoh, M. Hara and T. Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2564.
- 9) G.G.Tibbets, M.Endo and C.P.Beetz, Jr., *SAMPE Journal*, Sept./Oct. **22-5** (1986) 30-35.
- 10) M. Endo, *CHEMTECH, American Chemical Society* **18** (1988) 568-576.
- 11) 遠藤守信, 中村順一, 東原秀和, 森本信吾, 電学論A **108** (1988) 81-88.
- 12) T. Ohzuku, Y. Iwakoshi and K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 2490.
- 13) 遠藤守信, 中村順一, 雀部 豊, 高橋哲哉, 稲垣道夫, 炭素 **1994** [No.165] 282-287.
- 14) 徳満勝久, 馬淵昭弘, 藤本宏之, 嘉数隆敬, 第35回電池討論会要旨集 (1994) 45-46.
- 15) 野口 実, 宮下公一, 遠藤守信, 炭素 **1992** [No.155] 315-319.
- 16) K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki and M. Endo, *SCIENCE* **264** (1994) 556.
- 17) J. R. Dahn, A. K. Sleight, Hang Shi, B. M. Way, W. J. Weydanz, J. N. Reimers, Q. Zhong and U. Von Sacken, edited by G.Pistioia, *Carbons and Graphite as Substitutes for the Lithium Anode, New Materials, New Perspectives*, North-Holland (1993).
- 18) K. Oshida, M. Endo, T. Nakajima, S. L. di Vittorio, M. S. Dresselhaus and G.Dresselhaus, *J. Mater. Res.* **8**, No.3 (1993) 512.
- 19) 遠藤守信, 中村順一, 雀部 豊, 高橋哲哉, 稲垣道夫, 電学論A **115** (1995) 349-356.
- 20) 玉木敏夫, 田巻 稔, 第36回電池討論会要旨集 (1995) 105.
- 21) T. Tamaki, Abstracts of Materials Research Society (1995) 412.
- 22) Andre Marchand, edited by P. L. Walker, Jr., *Chemistry and Physics of Carbon* **7** (1971) 155-191.
- 23) M. C. Robert and M. Oberlin, *J. Chim. Phys.* (Special issue, Apr.) (1969) 80.