Liイオン二次電池用炭素系負極材料開発へのコンピュータ利用

川崎晋司*

(平成15年1月20日受理, 平成15年2月28日採択)

Personal Computer Aided Development of Carbon Anode Materials for Li Ion Secondary Battery

Shinji Kawasaki*

This paper elaborates on an electrochemical measurement system using personal computer for development of carbon anode materials for Li ion secondary battery. Some analysis methods for the obtained data by the system are explained. Theoretical investigations on the electrochemical properties of carbon nanotubes are also reviewed.

KEYWORDS : Personal computer, Li ion battery, Carbon nanotube

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、いまや小型の情報通信機器に欠かせないデバイスとなった^{1), 2)}。その成功の要因の1つに、負極材料として炭素材料を採用したことが挙げられる。現在、黒鉛などが主に負極材として利用されているが、高容量化などリチウムイオン二次電池の改良のために新たな負極材料の開発にしのぎが削られている。なかでも、カーボンナノチューブは高い比表面積、空隙の多い構造から効率よくLiイオンを出し入れできる貯蔵庫としての性能が期待され、多くの研究者により研究されている³⁾。私たちの研究室でも、カーボンナノチューブをはじめとする新炭素材料の電池電極特性の評価を行ってきた⁴⁾⁻⁶⁾。

さて、電気化学測定実験は通常 (a) 測定セルの構築, (b) 電気化学測定, (c) 測定データの処理および解析, といった手順で進められる。このうち主に (b), (c) の段階でコンピュータが利用される。また、解析時にはデータの解析だけでなく適当なモデルを用いての理論計算が有効である。本稿では実際に私たちの研究室で使用している電気化学システム、およびカーボンナノチューブを電極に用いて測定したデータをもとに、どのようにコンピュータが利用されているかについて説明する。また、カーボンナノチューブの電気化学特性に関する理論的研究のいくつかを紹介する。

2. 電気化学測定へのコンピュータの利用

ここでは電気化学測定としてサイクリックボルタンメトリー (CV), および充放電測定 (クロノポテンシオメトリー (CP)) を取り上げる。CV法は作用電極の電位を一定速度で走査し、一定範囲で往復させる測定方法でリニアスイープボルタンメトリーの一種である。一方、CP法は作用電極と対極の間に一定電流を流したときの作用電極電位の時間変化を測定する。充放電測定が主に一定電圧範囲内での容量を測定するという実用性を調べることに重点をおくのに対し、CV法は被測定系で起こる電気化学反応を比較的短時間に簡便にとらえることができるという特徴をもっている。さて、CV測定にあたっては (1) 電位走査のためのファンクションジェネレータ, (2) 電位プロファイルを作用電極に加え、対極との間に流れる電流をとらえるためのポテンシostat, (3) 電位-電流データを記録するレコーダの3つあるいは同等の機能を有する装置が必要である (Fig.1 (a))。最近はこれらの機能を一体化した専用の装置があるが一般に数百万円と高価である。充放電測定装置も専用のものが市販されているがやはり高価である。これらの装置では測定データをデジタルデータとして保存でき、後の解析を行う上でプロッターによる印字に比べ格段に有利である。しかしながら、これらの専用の装置をいくつも購入することは、これから電気化学測定を始めようという方や、すでにFig.1 (a) のような装置を有している方には大きすぎる投資かもしれない。ところが、CV測定、充放電測定

* Corresponding Author, E-mail: skawasa@giptc.shinshu-u.ac.jp
信州大学繊維学部素材開発化学科: 〒386-8567 上田市常田3-15-1
Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University: 3-15-1 Tokida, Ueda 386-8567, Japan

の両方の測定にパーソナルコンピュータ (PC) をうまく活用することで**Fig.1 (b)** のように (1) ポテンショ／ガルバノスタット, (2) AD/DA (アナログ→デジタル／デジタル→アナログ) コンバータ, (3) PC, の組み合わせで対応でき, デジタルデータの保存が可能になる。PCは数世代前の中古品で十分でありAD/DAコンバータと合わせても10万円以下で入手可能である。ポテンショ／ガルバノスタットも安価なものは10万円程度であるので, 少しプログラムの手間はかかるものの小さな投資で実用的な電気化学測定システムを構築することができる。

Fig.1 Electrochemical measurement systems, (a) assembled with analogue machines, (b) using personal computer.

Fig.2 (a) analogue potential sweep, (b) digital potential sweep.

Fig.1 (a) と**Fig.1 (b)** を見比べてもらえばわかるように, パソコンはファンクションジェネレータとレコーダの両方の役割を果たしている。CV測定の場合はパソコンで設定した電位プロファイルを経由してポテンショスタットへ伝える。**Fig.2 (b)** に示すように電位プロファイルは厳密にはリニアスイープにならず, ステップ状になる。しかしながら, 16bit DAコンバータを使用し, -5V から 5V までを制御可能範囲に設定したとすると, 操作可能な電位間隔は $10\text{V}/2^{16} = 0.15\text{mV}$ と小さい。実験系に応じて制御範囲を絞り込んだり, DAコンバータの変換ビット数を増やせば, よりリニアスイープに近づけることが可能である。実際, 私たちの研究室で扱っている系では**Fig.1 (a)**, (b) の両方で測定したCV図には違いは見られない。**Fig.1 (b)** のシステムでは電位, 電流データはADコンバータを介してPCに取り込まれる。電流値はポテンショスタット側で電圧値に変換されるのが一般的であり, この出力を取り込むのは容易である。微小電流しか流れないような系ではリニアアンプを用いて電圧値を大きくすることもできるが16bit ADコンバータを用いればアンプがなくても十分精度よく測定できる場合が多いと考えられる。充放電測定の場合にはポテンショ／ガルバノスタットをガルバノモードにして利用する。ガルバノスタットでは外部からの印加電圧によりセルに流す電流を制御できるような端子を備えているのが一般的であり, ここにDAコンバータを介してパソコンから信号を送ることによりセルに定電流を流すことが可能になる。定電流電解を開始したら一定時間間隔でセル電位を読み取ればCP曲線を得ることができる。あらかじめ設定していたカットオフ電位に達したら, 逆向きに電流を流すことにより充放電を切り換えることが可能である。ここではCV, CP測定のみを取り上げたが, 容易に想像できるように印加する電位パターンは簡単に変更できるので, 種々のパルスボルタンメトリーなどへの応用も**Fig.1 (b)** の組み合わせで対応可能である。

3. 測定データ処理, 解析のためのコンピュータの利用

3.1 微分クロノポテンシオグラムの算出

クロノポテンシオグラム (CP曲線) から一定電位範囲での容量が求まるだけでなく, リチウムイオンの挿入・脱離が起こる電位など多くの情報が読み取れる。しかし, ノイズが大きかったりプラトーが明瞭でない場合には, そうした電位の決定が困難である場合が多い。こうした場合でもデータを平滑化し, CP曲線の微分値 (微分クロノポテンシオグラム) をとると解析が容易になることがある。私たちの研究室では, 平滑化を二次多項式適合を用いた移動平均法により行っている (Fig.3)。この方法は, まずデータから微小区間を取り出し, その区間を二次式にあてはめ平滑化点を求め, 次いで微小区間を順次移動させることで全体を平滑化するものである。単純平均に比べデータの変動が大きい場合にも平滑化による歪

Fig.3 Moving averaging method using curve fitting with quadratic function.

みを小さくできるメリットがある。また, Fig.3に示すあてはめ関数 (二次関数) の導関数は

$$y'(x) = 2a(x - x_i) + b \quad \dots\dots\dots (1)$$

となり, 点 x_i の微分値 $y'(x_i) = b$ は平滑化と同時に求まる。ここで, a, b は Fig.3 に示したあてはめ関数のそれぞれ二次, 一次の係数である。

Fig.4 (a) はレーザーアブレーション法で作成した単層カーボンナノチューブ (SWNT) を作用極, Li金属を対極とする試験セルを用いて測定された第一放電 (Liイオンの挿入) 曲線である。グラファイトの理論容量 372mAh/g をはるかに超え 2000mAh/g 近くまで放電曲線は伸び, 放電容量はきわめて大きい。残念ながら充電容量はそれほど大きくはならず実用化に向けては大きな不可逆容量が問題となる。この問題を解決するためには, どのようなメカニズムで充放電が起こっているのかを理解する必要がある。前述の方法で Fig.4 (a) から微分CP曲線を求めたものが Fig.4 (b) である。この微分CP曲線から Fig.4 (a) の放電曲線が (この場合は図からも明らかだが) 大きく分けて3段階のプロセスからなることがわかる。Fig.4 (b) の 1, 0.6, 0.05V 付近のピークはそれぞれ表面酸素化学種の還元, SEI (Solid Electrolyte Interphase) の形成, SWNT への Liイオンの挿入に対応すると考えられる。

3.2 CV図の解析

CV法は比較的簡単に測定を行うことができるにもかかわらず, 得られるCV図には多くの情報が含まれている。例えば酸化還元に伴うCV曲線のピーク位置, 高さなどから半波電位や反応の可逆性についての情報を知ることができる。もう少し, 細かな情報については測定や解析に工夫が必要である。以下に比較的簡単な解析法について紹介する。

Fig.4 (a) 1st discharge profile measured with a Li/EC+DEC/SWNT electrochemical cell. (b) Differential CP diagram derived from (a).

3.3 酸化還元電気量の算出

Fig.2 (b) に示すようにコンピュータを利用したCV測定では一定時間間隔でステップ電位をかけている。しかしながら、実際に取り込まれる作用極の電位はさまざまな要因により必ずしも一定間隔にはなっていない。そこで、まず区分ラグランジュ補間法などを用いて電流値の内挿データ ($y_1, y_2, \dots$) を一定電位ステップ間隔 (Δx) で求めておく。 Δx を十分小さくしておくことと次式のような簡単な計算で近似的に電気量を算出することができる。

$$\sum y_i \Delta x \times \frac{1}{v} \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 v は電位走査速度である。このようにして求めた電気量は酸化還元反応の反応電子数の決定などに利用できる。

Fig.5 はアーク放電法により合成したホウ素をドーピングした多層カーボンナノチューブ (MWNT) を作用極、Li 金属を対極とする試験セルを用いて測定された CV 図である。Fig.5 に示すように還元側には 1.3V 付近に表面酸素化学種の還元によるピーク、0.7V 付近には SEI 形成によるピーク、0.05V 付近には Li イオンの挿入によるピークが観測される。ホウ素ドーピングされた MWNT は、これまで報告されている MWNT や SWNT とは異なり、Li イオンの挿入・脱離過程に良好な可逆性が認められ良い電極特性を示すが、Fig.5 に示す SEI 形成に消費される電気量は無駄なエネルギーとなるのでこれを小さくする必要がある。

3.4 CV 図のシミュレーション

CV 曲線の形状は反応物 (酸化体, 還元体) の酸化還元電位、電極へ (あるいは電極から) の拡散速度、電極との電子授受の速度、先行・後行反応の有無、反応電子数などの非常に多くのパラメータが複雑に関わり決定される。したがって、CV 図に含まれている情報をすべて解析的に求めるのは困難であると考えられる。そこで、個々の被測定系に対し CV 図を支配する主要なパラメータだけを抜き出してモデル化し、これらのパラメータを最適化することで実測値の再現を試みるシミュレーションが行われる。シミュレーションの詳細は成書^{7), 8)} にゆずるが、基本的には拡散方程式をいかに解くかがかぎとなる。私たちのところでは Bard⁸⁾ の手法にならない差分法によりこれに対応している。パラメータの調整は試行錯誤的にならざるを得ないが、測定した CV 曲線の特徴づける支配的なパラメータを見出したりするには有用な方法と思われる。また、電極電位を変えたときの電極からの距離と酸化体・還元体の濃度の関係が可視化できるので、電気化学の初学者にはとても教育的である。

Fig.6 は酸化還元電位を -1.0, -1.2V に設定し、反応電子数をそれぞれ 2, 1 とした 2 段階の反応についてシミュレーションした CV 図である。この場合、酸化体、還元体の拡散速度を同じにするなど条件を単純化しているが、実際の系では複雑

Fig.5 Cyclic voltammogram measured with a Li/EC+DEC/MWNT (B-doped) electrochemical cell at a potential sweep rate $v=0.1$ mV/s.

Fig.6 Simulated cyclic voltammogram.

な条件設定が必要な場合が多い。

4. 電気化学特性に関わる理論計算

炭素材料に限らないが電気化学特性の評価が実験的研究だけでは十分でない場合に、理論計算から得られる情報が役立つことが多い。とりわけ非晶質材料については電気化学反応に伴う構造変化を実験的にとらえることが容易ではなく、反応メカニズムの理解が困難である場合が多く、理論的アプローチは重要である。ここでは一例としてカーボンナノチューブの電気化学特性評価に関わる理論研究のいくつかを紹介する。

カーボンナノチューブは発見以来その高い比表面積、空隙の多い構造から効率よくリチウムイオンを出し入れできる貯蔵庫としての性能が期待され、多くの研究者により研究されている。カーボンナノチューブは合成法によりさまざまな形状、形態をもつので充放電容量、サイクル効率など電極特性に

ついて報告されている数値には大きな幅がある。また、充放電メカニズムが理解されているものは少なく、どのような反応経路でどういうサイトにリチウムイオンが吸蔵されるかに大変興味もたれている。実験的にもさまざまな分光手段などを通してメカニズムの解明への取り組みがなされているが十分理解されているとは言い難い。特に興味もたれるのは果たして単層カーボンナノチューブのチューブ内にリチウムを吸蔵できるかどうかである。これに関連してKar⁹⁾とMeunier¹⁰⁾は第一原理計算により6員環中央からリチウムイオンがチューブ内部へ入る際のエネルギー障壁を計算したところ、いずれも大きな値となり6員環からの侵入、つまりチューブ側面からチューブ内部への拡散は困難であることを示した。一方、彼らの計算によれば開口部もしくは側面であっても9員環程度の大きさがあればその中央からリチウムイオンはほとんどエネルギーバリアを感じることなく挿入可能である。また、Meunierらはいったんリチウムがチューブ内部に入ってしまうと、内部ではほぼ自由に拡散できるという計算結果を得ている。このような計算結果は、物理・化学的処理により、チューブ端を開口し側面へ欠陥を導入すると充放電容量が増大するという実験結果と調和的である。このことは理論計算が電極材の設計に有効であることを示していると理解できる。一方、Zhao¹¹⁾らは第一原理計算により単層カーボンナノチューブ内部にリチウムがドーブされるとチューブ断面が円形から大きくひずむことを示している。このようなチューブ1本の構造変化について実験的研究はないが、理論計算で示されているように構造が大きく変化するのであれば充放電メカニズムとも関連すると考えられ、何らかの手法により実験的にも研究することが重要だと思われる。

これらのように、炭素材料の電気化学特性評価においても理論計算は今後ますます重要になってくることが期待される。

謝 辞

本稿で取り上げた測定データは信州大学繊維学部東原研究室(東原秀和教授、沖野不二雄助教授、川崎晋司助手)で測定したものである。データの測定ならびに本稿を書くにあたって議論いただいた信州大学大学院博士前期課程星野典子氏に厚く感謝します。

文 献

- 1) 芳尾真幸, 小沢昭弥, リチウムイオン二次電池(第二版)(2000) 日刊工業新聞社.
- 2) 小久見善八, 池田宏之助, はじめての二次電池技術(2001) 工業調査会.
- 3) 川崎晋司, 東原秀和, カーボンナノチューブの合成・評価, 実用化とナノ分散・配合制御技術(2003) pp.254-264, 技術情報協会.
- 4) N. Liu, H. Touhara, F. Okino and S. Kawasaki, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2267-2272.
- 5) H. Touhara, J. Inahara, T. Mizuno, Y. Yokoyama, S. Okano, K. Yanagiuchi, I. Mukhopadhyay, S. Kawasaki, F. Okino, H. Shirai, W. H. Xu, T. Kyotani and A. Tomita, *J. Fluorine Chem.* **114** (2002) 181-188.
- 6) I. Mukhopadhyay, N. Hoshino, S. Kawasaki, F. Okino, W. K. Hsu and H. Touhara, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A39-A44.
- 7) D. K. Gosser, *Cyclic voltammetry : simulation and analysis of reaction mechanisms* (1993) Wiley-VCH Verlag.
- 8) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods* (1980) John Wiley & Sons.
- 9) T. Kar, J. Pattanayak and S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 10397-10403.
- 10) V. Meunier, J. Kephart, C. Roland and J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 075506-1-4.
- 11) J. Zhao, A. Buldum, J. Han and P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 1706-1709.