

## リチウムイオン二次電池用負極炭素材の構造解析 Structure analysis of the anode carbon materials for lithium ion batteries

阪下 晋平<sup>a</sup>, 妹尾 政宣<sup>a</sup>, 権藤 聡<sup>b</sup>  
Shinpei Sakashita<sup>a</sup>, Kazunobu Senoo<sup>a</sup>, Satoshi Gondo<sup>b</sup>

<sup>a</sup>株住友ベークライト, <sup>b</sup>株住ベリサーチ  
<sup>a</sup>SUMITOMO BAKELITE CO.,LTD. , <sup>b</sup>S.B.RESEARCH CO.,LTD.

リチウムイオン二次電池用負極炭素材である難黒鉛の構造と電池特性との相関を得るべく、BL19B2にて粉末 X 線回折測定を行った。難黒鉛の微小炭素ユニット構造は、作製条件によって特定の結合距離のみ僅かに変化することが確認されたが、電池特性との相関は得られず、電池特性に与える影響が小さいことを示唆する結果となった。

キーワード： 粉末 X 線回折、アモルファス、炭素材

### 背景と研究目的：

リチウムイオン二次電池の性能を決定付ける部材として負極材が挙げられるが、現在主に黒鉛が用いられている。しかしながら、ハイブリッド自動車や電気自動車に代表される大電力用途において黒鉛では理論容量の限界やレート特性の問題等が指摘されている。そこで代替材料として難黒鉛が注目されている。難黒鉛は、黒鉛よりも重量あたりの理論容量やサイクル、レート特性等に優れているとされているが、充放電効率は劣っており、黒鉛との構造の違いが電池特性すなわち Li イオンの吸蔵・放出に影響を及ぼすと考えられている。難黒鉛の構造に関しては様々なモデルが提唱されているが (図 1)、構造と電池特性との関係性については明確になっていない。

今回、高精度な解析を行うため、高輝度 X 線を利用した粉末 X 線回折測定を行い、難黒鉛の詳細な構造解析を行い、電池特性に有利な構造を探索することを目的とした。

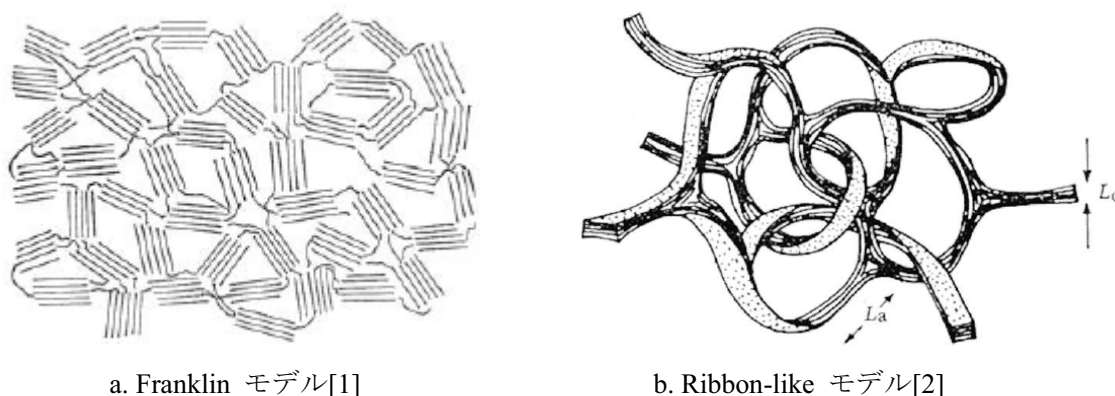


図 1. 難黒鉛の構造モデル

### 実験：

同一原料を用いて、難黒鉛の作製条件を変えることにより、電池特性の異なる 4 種類のサンプル (A~D) を作製した。この 4 サンプルに関して、ビームライン BL19B2 第 2 ハッチのイメージングプレートを検出器とする大型デバイセラーカメラを用いて、粉末 X 線回折測定を行った。サンプルはヒルゲンベルグ社製のリンデマンガラスキャピラリー (内径 : 0.3mm) に詰め、X 線波長 1 Å、IP 露光時間 5min および 50min での測定を行った。

### 結果および考察：

全てのサンプルにおいてアモルファス構造を示すブロードな回折パターンが得られ、SN 比が非常に高く、高精度の解析を行うにあたり十分なデータとなった。得られたデータから動径分布関数を導出し、近接原子間距離に関する検討を行った結果、難黒鉛中の微小炭素ユニット構造は、難黒鉛の作製条件によって特定の原子間距離のみが変化することが分かった。特定の原子間距離に関して、各サンプルにおける原子間距離と電池特性との関係性について調べた。結果の一例として、原子間距離と放電容量の関係性を図 2 に示す。

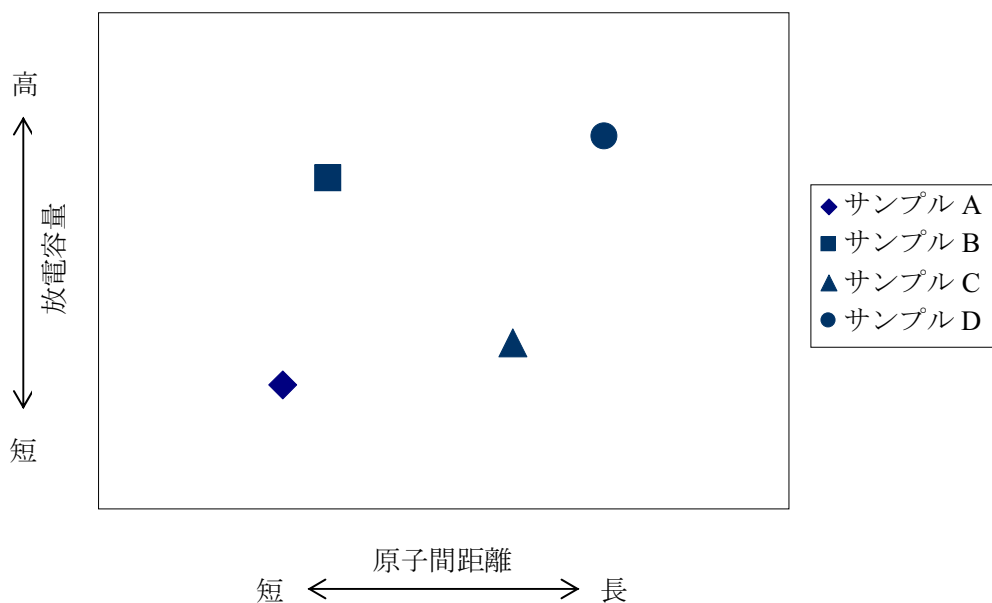


図 2. 原子間距離-放電容量グラフ

図 2 より、放電容量と原子間距離との相関は得られなかった。他電池特性に関しても同様の結果となった。このことから、難黒鉛の微小炭素構造は作製条件に依って僅かに変化するものの、電池特性に与える影響は他要因に比べ小さいことが分かった。電池特性に影響を与える難黒鉛の構造として Å オーダーの構造は影響が少なかったため、nm オーダーの構造についても検討が必要と考えられる。今回の粉末 X 線回折結果における小角側のプロファイルを見ると、サンプルによって傾きが異なっており、Å オーダーの構造よりも明確に nm オーダーの構造に差が生じていることが示唆された。

### 今後の課題：

今回の粉末 X 線回折測定の結果より、Å オーダーの微小炭素ユニットの構造は作製条件に依らずほぼ同一の構造を示しており、特定の原子間距離のみが変化することが分かった。しかし、この構造と負極材とした際の電池特性に相関は得られなかったため、今後の課題として nm オーダーの構造と電池特性との相関についての検討が挙げられる。nm オーダーの構造解析手法として、今回の回折プロファイルより、小角側に傾きの差が見られたことから、小角 X 線散乱測定が有効である可能性が示唆された。今後は小角 X 線散乱測定を行い難黒鉛の構造と電池特性との相関について検討を行う。

### 参考文献：

- [1] R.E.Franklin, *Proc. Roy. Soc.*, 196, A209 (1951).
- [2] G. M. Jenkins and K. Kawamura, *Nature*, Vol. 231, p175 (1971).