

イオン液体を用いたリチウムイオン電池における 黒鉛負極上の表面皮膜の役割

Role of the Solid Electrolyte Interface on Graphite Electrode for Lithium Ion Battery in Ionic Liquid

関西大学&HRC^{○(M1)}岸田 和久, 中川 清晴, 小田 廣和

Kansai Univ. & HRC^{○(M1)}Kazuhisa Kishida, Kiyoharu Nakagawa, Hirokazu Oda

E-mail: oda@kansai-u.ac.jp

【はじめに】

イオン液体は優れた電気化学的特性を有しており、リチウムイオン二次電池の電解液として注目を集めている。さらにこれまでの有機電解液にはなかった難揮発性、難燃性、かつ水分にも安定といった特徴も持つため、安全性の観点からも期待されている^{1,2)}。しかし、多くのイオン液体は負極に黒鉛系材料を用いた場合、電解液の分解が起こりやすい³⁾。これはリチウムイオンの充電の際に形成される黒鉛負極上の表面皮膜がイオン液体中では不安定なものであると考えられる。

本研究では、負極の黒鉛電極に熱処理を施し表面官能基量を減少させた電極を用いることで、イオン液体中での電解液の分解を抑え、電池性能を向上させることを目的とした。

【実験方法】

負極に球状化天然黒鉛 CGB-10(日本黒鉛工業)、正極にリチウム金属、セパレーターにセルロース製のセパレーター(TF4050)を用いた。電解液に調製した有機電解液(1 M LiPF₆/EC-DMC)、またはイオン液体([Li(G4)][TFSI])を用いて、Ar を封入したグローブボックス内で、フラットセルを組み立てた。なお、負極には重量比が活物質：バインダー(ポリフッ化ビニリデン)=9.5 : 0.5 となるようにメノウ乳鉢で混練し、銅箔に塗布した後、直径 12 mm に打ち抜いたペースト電極を用いた。

また、CGB-10 の熱処理には電気炉で窒素雰囲気下 700 °C で 2 時間保持することで焼成した。

【結果と考察】

Table 1 に未処理と熱処理後の CGB-10 の官能基量を XPS で測定した結果をそれぞれ示した。熱処理を行うことで官能基量の割合が減少し、特に OH 基が低下した。

Fig. 1 には有機電解液中における未処理と熱処理後の CGB-10 それぞれを用いたサイクリックボルタモメトリーの結果を示した。未処理の CGB-10 では、リチウムイオンの充放電に起因する低電位側のピークの他に、1 サイクル目に負極表面の皮膜形成に伴うピークが 1 V 前後から 0.3 V 付近に発現した。一方熱処理後の CGB-10 では、1 サイクル目にそのようなピークが見られなかった。これは官能基量が減少したことで電解液の分解が抑制されたためであると考えられる。

また、熱処理を行うことで 1 サイクル目の不可逆容量の低下と電極内部の抵抗値の減少も確認した。

これらの詳細な結果とイオン液体を用いた場合の結果は登壇当日に発表する。

【参考文献】

1. T. M. Pappenfus, W. A. Henderson, B. B. Owens, K. R. Mann, and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A209 (2004).
2. Z. Jin, H. Gao, C. Kong, H. Zhan, and Z. Li, *Electrochem. Lett.*, **2**, A66 (2013).
3. V. Baranchugov, E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, and M. A. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A217 (2008).

Table 1 Functional ratio of pristine and heat-treated CGB-10.

Sample	C=C [%]	OH [%]	C=O [%]	COOH [%]
Pristine CGB-10	58.4	23.6	13.8	4.2
Heat-treated CGB-10	72.7	14.3	9.6	3.4

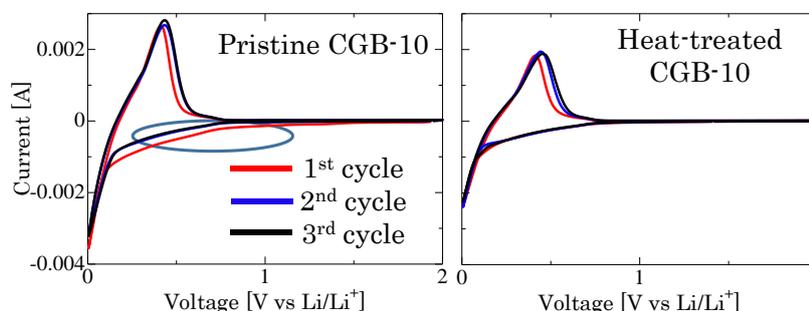


Fig. 1 Voltammetric cycles of pristine and heat-treated CGB-10 in 1 M LiPF₆/EC-DMC.