

各種金属酸化物のリチウムイオン二次電池負極への適用可能性

村山正樹*, 山本佳嗣*, 藤原基芳*

Investigation on Metal Oxides as Anode Active Materials of Lithium-Ion Secondary Battery

Masaki MURAYAMA, Yoshitsugu YAMAMOTO and Motoyoshi FUJIWARA

Various metal oxides were tested as anode active materials of lithium-ion secondary batteries. Lead oxides showed higher summation value of irreversible capacity with increase of oxide number. It could be caused by the conversion reaction to make Li_2O . Fe_3O_4 showed a large irreversible capacity at the first charging stage, and lower cycling capacity around 150 mAh/g. Powder derived from wasted pocket warmer, considered to mainly consist of iron oxide, showed the behavior similar to the Fe_3O_4 anode, although it has less crystallinity and much more impurities. In the case of wide voltage range charge-discharge test, this powder showed high cycling capacity about 500 mAh/g.

Key words: Anode Active Material, Lithium-ion Secondary Battery, Lead Oxides, Iron Oxides, Irreversible Capacity

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (Lithium Ion secondary Battery :LIB) は、重量当たりのエネルギー密度が高く、ビデオカメラや携帯電話、ノート PC といったモバイル機器に搭載されてきた。その利点を更に向上させ、電気自動車等への搭載も始まっている中で、より一層の高エネルギー密度化が求められている。

そのため、特に負極活物質の候補となる材料の探索が進められている。我々は、高容量活物質候補の効果的な探索のため、14 族元素に着目し、その単体および酸化物について系統的な研究を進めてきた¹⁻⁵⁾。その研究の一環として、累積不可逆容量 (summation of irreversible capacity) という指標を導入した。これにより、同一の PbO_2 の系においては、サイクル特性を向上させる各種処理 (炭酸ビニレン (VC) 添加, 容量制限) を行っても、1~20 サイクルまでの不可逆容量の累積値は殆ど変化し

ないことを示した⁶⁾。不可逆容量の大半は、コンバージョン反応に消費される分と、SEI (Solid Electrolyte Interface: 固体-電解質界面) 形成に使われる分に分かれることから、この事実は各種処理によっても SEI の形成量は変わらず、その性質が変化することによってサイクル特性が変化 (向上) することを示している。

鉛酸化物の負極利用に関しては、 PbO_2 以外にも酸化数の異なる各種の PbO_x 系が研究されている⁷⁻⁹⁾。そこで本研究では、これら PbO_x 系に対し酸化数を系統的に変化させた場合の累積不可逆容量について考察した。また、併せて他元素の酸化物系の LIB 応用可能性についても探索したので、それらの結果を報告する。

2. PbO_x 系における累積不可逆容量の考察

図 1 に、活物質 PbO_x を用いたときの累積不可逆容量を示す。ここで累積不可逆容量とは、1~20 サ

* プロジェクト研究課

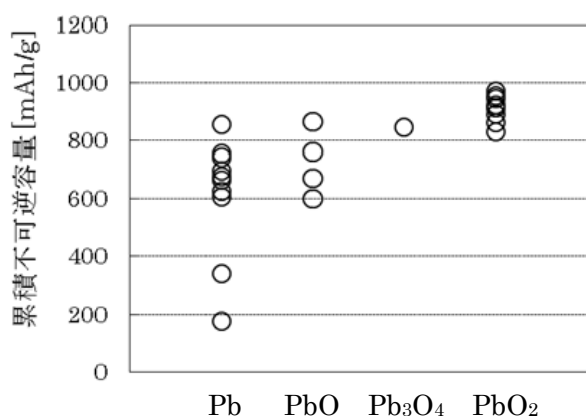


図 1 各種 PbO_x を負極に用いたセルの累積不可逆容量

イクルまでの充放電における不可逆容量(充電容量と放電容量との差)の総和と定義した⁶⁾。また、既報³⁾と同様に、充放電電位は 0.03 V ~ 1.5 V, レートは 0.05 C とした。

ばらつきも大きい、概ね酸化数が増ると累積不可逆容量も増加する傾向にあった。このことは、コンバージョン反応の量が酸化数に伴い増加していることを示している。電池特性(2 サイクル目の放電容量)は、表 1 のとおり Pb₃O₄ 以上の酸化数で高いものとなっている。これは、ある程度コンバージョン反応が起こり、Li の吸蔵・脱着に伴う Pb の体積変化を緩衝する充分な量の Li₂O 相ができれば、2 サイクル目以降も高容量が出せることを示している。しかし、酸化数が大きくなり過ぎると、Li 吸蔵・脱着に直接関与しない成分が多くなることになり、重量エネルギー密度的には不利となる

表 1 PbO_x 系負極活物質の実際の容量(2 サイクル目放電容量)および反応モル数(活物質 1 mol と反応する Li イオンの mol 数)

活物質	容量 [mAh/g]	反応モル数
Pb	92	0.7
PbO	130	1.1
Pb ₃ O ₄	310	2.6
PbO ₂	212	1.9

(表 1). Pb₃O₄ は 2 価と 3 価のバランスのとれた、良い負極活物質と言える。

一方、累積不可逆容量の変動が大きい Pb は、酸素を持たないことから、コンバージョン反応は起こり得ない。Li₂O が Pb の膨張収縮を緩衝しないため、充放電の度にクラックが入り、新たな SEI の形成に Li (と、それに伴う不可逆容量) が消費され、大きな累積値になったものもあると考えられる。このように、ある程度はコンバージョン反応も起こる必要があることが確認できた。

14 族元素の酸化物においては、SiO_x はコンバージョン反応を示さないことが分かっている¹⁰⁾。他の 14 族元素の酸化物ではコンバージョン反応が観測されたことから、LIB 応用の面では、Si と Ge の間に境界があると言える。14 族元素のうち、Sn と Pb は両性元素であり、また Si や Ge は半金属とも言われ、単体で半導体としての性質を有するなど、周期律表において 14 族は興味深い列である。一方で、Zintl 境界は Si と Ge の間を通り、この境界は上記電池特性の境界と一致する。このように、類似した性質を持つとされる周期律表の同じ族内でもいくつもの境界が引けるが、確かなことは下に行くほど金属的な性質が強くなることである。

以上から、14 族の探求結果をもとに他へ適用できる知見として、金属的な性質の強い元素で、適度な酸化数を持つものが LIB 応用には適していると考えられる。

3. 酸化鉄(Fe₃O₄)の LIB 応用への可能性

金属的な性質が強く、適度な酸化数を持つものとして、Fe₃O₄ が考えられる。これは Pb₃O₄ と同じく 2 価と 3 価の金属元素を含む酸化物である。本研究では、Fe₃O₄ 試薬((株)高純度化学研究所製、純度 99%) を活物質として用い、電極を作製した。

電極は、活物質:導電助剤:バインダーを 80:10:10 wt% となるように混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えて脱泡混練機((株)シンキー製、AR-100(泡とり練太郎))にて調製したスラリーをφ14 mm の洗浄済み銅箔上に塗布し、240 °C で 16 h 真空乾燥して得た。この電極(負極)を、PP セパレーターを介し対極(金属 Li)と対向させ、電解液注入後 2032 コイン型にかしめることで試験セルを作製した。セルの作製は Ar

雰囲気置換したグローブボックス中で行い、電解液には 1M LiPF₆-EC:DEC(1:1vol.比)を用いた。

このようにして作製した試験セルを、下限電圧 0.03 V まで充電し、上限電圧 1.5 V まで放電する充放電サイクルを、20 回繰り返すことで評価した。ここで、試験セルは負極特性を評価するための負極ハーフセルであるため、負極に Li が入りセルの電圧が下がる方向 (=フルセルにした時の充電の方向) を“充電”とし、その逆を“放電”としている。充放電レートは 0.05 C とした。

その時の、充放電曲線 (容量-電圧プロット) を図 2 に、サイクル特性 (サイクル数-放電容量) を図 3 に示す。充放電曲線では、初回 (1 サイクル目) 充電時に 0.8 V 付近に大きなプラトーが出るが、それ以降はプラトーもなく容量もおおよそ 200 mAh/g と急減し、以降サイクル数の増加に伴い漸減していく。この、<1 V のプラトーは、Fe₂O₃ の系でも観測されている^{11,12)}。ただし、Fe₂O₃ ではその後もプラトーが出て、容量は漸減していく¹¹⁾のに対し、本研究では初回放電以降はプラトーがみられず、容量も急減した。Kijima らの報告¹²⁾によると、Fe₂O₃ においても初回おおよそ 1,200 mAh/g 充電するのに対し、電圧範囲を絞ってサイクル試験をすると、充電・放電とも容量が 150 mAh/g 程度に低下している。この容量の変化はちょうど本研究の初回充電と以降の充放電サイクル容量に整合する。しかしながら本研究では電圧範囲を絞ったわけでもなく、この初回の大きなプラトーは不可逆容量となってしまう。Larcher らは、負極活物質と

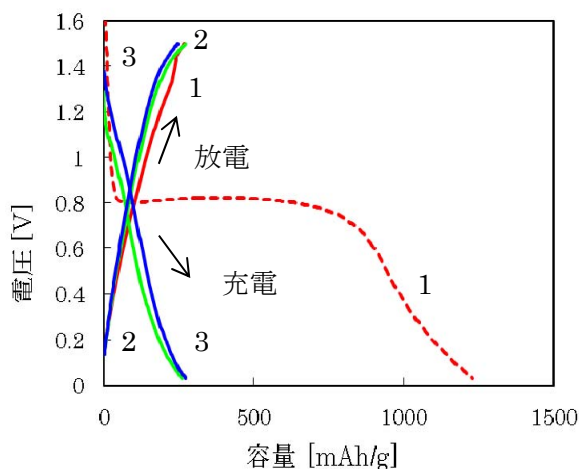


図 2 Fe₃O₄ を負極に用いたセルの充放電曲線 (1-3 サイクル. 数字はサイクル数)

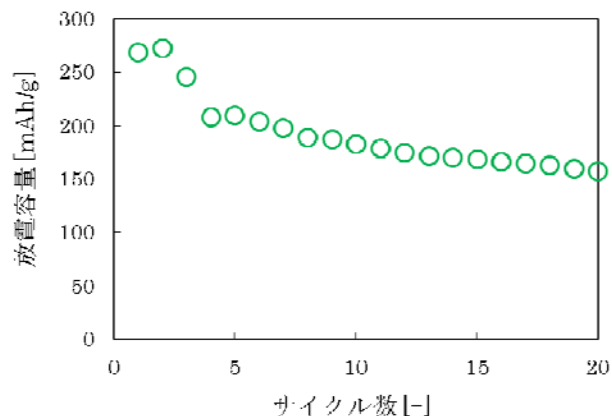
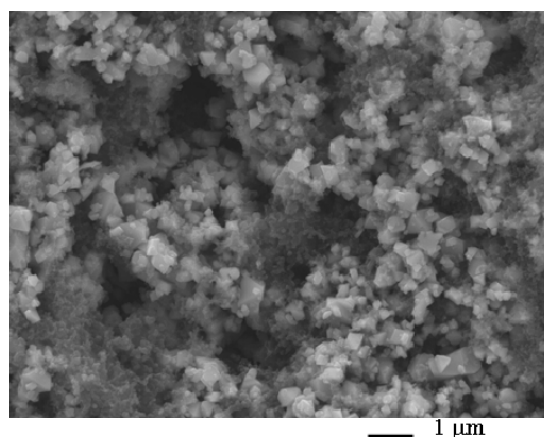
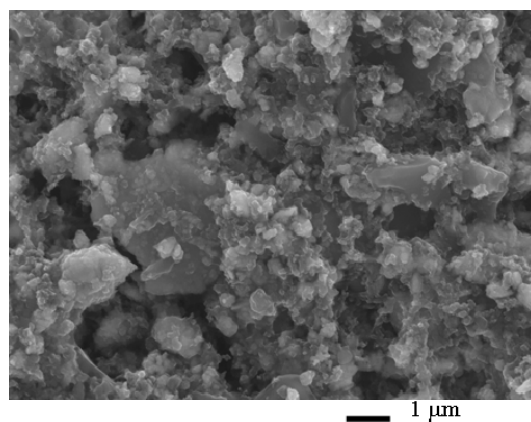


図 3 Fe₃O₄ を負極に用いたセルのサイクル特性

して利用する場合、酸化鉄の粒径を 100 nm 程度以下にするとよく動作するという研究がある¹³⁾。本研究で用いた Fe₃O₄ の粒径は SEM で見るとちょうど 100 nm 程度である (図 4a) が、Fe₂O₃ と Fe₃O₄



a)



b)

図 4 a) Fe₃O₄ および、b) 廃カイロ鉄粉を用いて作製した電極の SEM 像

の違い,あるいは結晶系等の違いにより,このような大きな不可逆容量となったのかもしれない. また, 図 2 および図 3 に示した試験セルは 1 つであり,他に 3 セル作製したものはいずれも電池として動作しなかったことから, Fe_3O_4 はそのまま電池に応用することは難しいのかもしれない.

4. 廃カイロ鉄粉の可能性試験

次に我々は, 廃カイロに注目した. 使い捨てカイロは鉄粉の酸化による発熱を利用しており, その廃棄物は酸化された状態の鉄を十分に含むと考えられる. 家庭からゴミとして排出される廃カイロを利用でき, 高容量二次電池ができれば, 非常に有用である.

本研究では, 廃カイロ由来の鉄粉を, 上記 Fe_3O_4 と同条件で電極にし, 電池特性を評価した. 図 4b に, 得られた電極の SEM 像を示す. 廃カイロから取り出した鉄粉を用いた電極では, 大きな粒子も散見されるが, 大部分は細粒が連結したような構造が見られた. 細粒の大きさは, $0.1 \mu\text{m}$ のオーダーであり, Fe_3O_4 を用いた電極と同程度であった. また, 上述の, Larcher らの推奨する 100 nm 以下の微粒子という条件¹³⁾にも当てはまり, 大きなサイクル容量が期待できるものである. SEM 付属の EDX 分析により, 廃カイロ由来鉄粉の構成元素として, C, O, Cl, Si が検出された. このうち, Cl は発熱速度調整に用いられている食塩に, Si はパーミキュライト等に由来するものと思われる. XRD (図示せず) によると, Fe_3O_4 に帰属されない小ピークが多くみられたことから, 結晶性の低い種々の化合物からなる複雑な混合物であることが示唆される.

廃カイロを用いた試験セルの充放電特性を評価した結果として, 図 5 に代表的なセルの充放電曲線を, 図 6 に 4 セル分のサイクル特性を示す. 細粒であり, 結晶性や組成も異なるものの, Fe_3O_4 と同様の充放電曲線を示した. 初回および以降の容量もほぼ同じである. ただし, 廃カイロ鉄粉を用いた試験セルは作製した 4 セル中, 3 セルが動作し, 残る 1 セルも 20 サイクル目に少し容量が出始めている (図 6). このように, 夾雑物の多い系にもかかわらず, 再現性良く繰り返し充放電できることが確認できた.

また, Fe_2O_3 では電圧範囲が広いと容量も大き

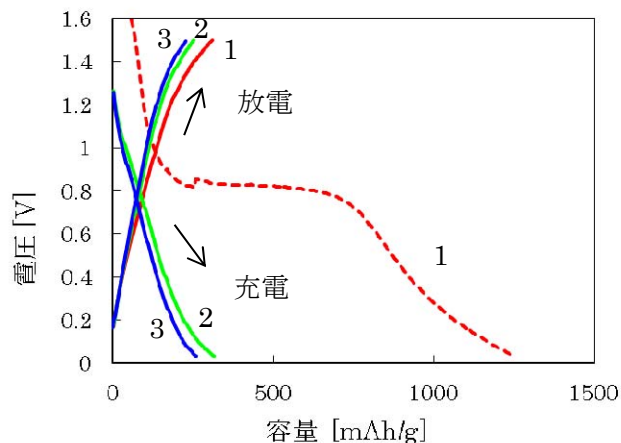


図 5 廃カイロ鉄粉を用いたセルの充放電曲線 (1-3 サイクル. 数字はサイクル数)

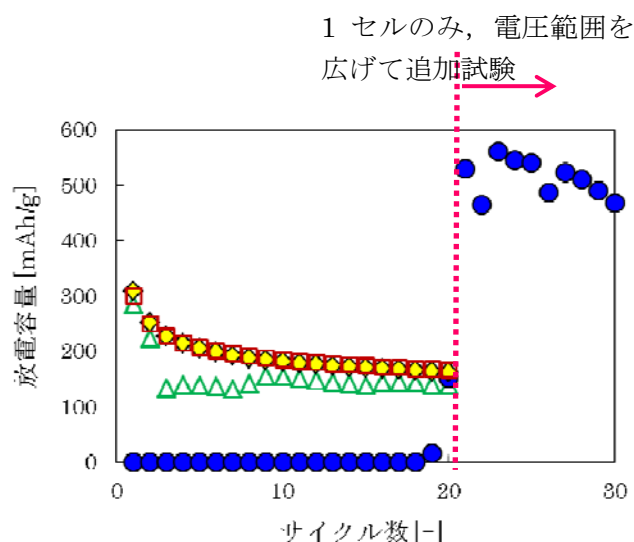


図 6 廃カイロ鉄粉を用いたセルのサイクル特性 (4 セル分を併記)

くなる¹²⁾ことを参考に, この残る 1 セルに対し, 電圧範囲を $3.0 \Leftrightarrow 0.03 \text{ V}$ に広げて充放電サイクル試験を繰り返した. その結果, 図 6 に見られるように 500 mAh/g もの高容量を示した. この値は, 従来の LIB で用いられている黒鉛 (372 mAh/g) を超えるものである. 廃棄物のような不純物が多い系においても, これだけの容量が出たことは特筆すべきである. ただし図 6 ではサイクルに伴い容量が低下していくような傾向もみられ, 今後はより長期の試験が必要と考えられる.

また, 電圧範囲を広げると, 実際の電池 (フルセル) にしたときの電池電圧が下がってしまう. そもそも酸化鉄は Li 吸蔵・脱離の電位が中途半端

に高く、 Fe_3O_4 を正極に利用しようといった試み¹⁴⁾もなされているが、その場合でも、フルセルの電圧は低い。

このような課題はあるが、本研究により廃カIRO鉄粉のLIB負極としての可能性が示されたといえる。

5. まとめ

酸化鉛系および酸化鉄系(廃カIRO鉄粉を含む)のリチウムイオン二次電池負極(LIB)活物質への適用可能性について研究した。累積不可逆容量を指標に用いて酸化鉛系を系統的に評価した結果、適度な酸化数をもつ Pb_3O_4 がLIBに向くことが分かった。次に同様に金属元素の適度な酸化物である Fe_3O_4 を検討したところ、初期不可逆容量が大きく、繰り返し充放電できる容量がおよそ150 mAh/gと小さかった。同じく鉄酸化物を主成分とする廃カIRO鉄粉においても、不純物を多く含むにも関わらず繰り返し充放電が可能であった。これら鉄系酸化物については、粒径や充放電電位などの最適化の余地が残されており、今後のリチウムイオン二次電池への応用が期待される。

参考文献

- 1) 村山正樹：“14族元素およびその酸化物の、リチウムイオン二次電池における高容量負極活物質としての可能性試験”。第44回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 講演予稿集, p128 (2013)
- 2) 村山正樹：“高容量リチウムイオン二次電池の負極活物質のための14族元素の系統的な探索”。第61回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集, 01-076 (2014)
- 3) 村山正樹ほか：“リチウムイオン二次電池負極活物質としての14族元素およびその酸化物の系統的な評価”。2014年電気化学秋季大会 講演要旨集, p261 (2014)
- 4) 村山正樹ほか：“高容量リチウムイオン二次電池のための負極活物質としての14族元素およびその酸化物の系統的な研究”。日本化学会第95春季年会 講演予稿集, 1PB-090 (2015)
- 5) 村山正樹：“リチウムイオン二次電池負極活物質としての14族元素の系統的評価”。三重県工業研究所研究報告, 38, p1-8 (2014)
- 6) M. Murayama et al.: “Systematic study on group 14 elements and their oxides for high-capacity anode active materials of lithium-ion secondary battery”. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 124(3), p203-207 (2016)
- 7) M. Martos et al.: “Electrochemical properties of lead oxide films obtained by spray pyrolysis as negative electrodes for lithium secondary batteries”. *Electrochim. Acta*, 46, p2939-2948 (2001)
- 8) S. H. Ng et al.: “Spray pyrolyzed PbO-carbon nanocomposites as anode for lithium-ion batteries”. *J. Electrochem. Soc.*, 153, A787-793 (2006)
- 9) 菊池政博：“リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法及びリチウム二次電池”。特開2011-113792 (2011)
- 10) 源寄晃司：“ZnO/SiO₂ コンポジット電極の負極特性評価”。三重県工業研究所研究報告, 36, p28-31 (2012)
- 11) H. Morimoto et al.: “Lithium intercalation into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtained by mechanical milling of $\alpha\text{-FeOOH}$ ”. *J. Power Sources*, 146, p315-318 (2005)
- 12) N. Kijima et al.: “Microwave synthesis, characterization, and electrochemical properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles”. *Solid State Ionics*, 192, p293-297 (2011)
- 13) D. Larcher et al.: “Effect of particle size on lithium intercalation into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ”. *J. Electrochem. Soc.*, 150, A133-139 (2003)
- 14) S. Ito et al.: “Lithium battery having a large capacity using Fe_3O_4 as a cathode material”. *J. Power Sources*, 146, p319-322 (2005)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源としています。)