

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

村山正樹*

Investigation of Group 14 Elements for Anode Active Materials of Lithium-Ion Secondary Batteries

Masaki MURAYAMA

For developing a high performance lithium-ion secondary battery, group 14 elements (Si, Ge, Sn, Pb) and those monoxides are investigated as a candidate of high-capacity anode active materials. Monoxide generally shows better cycle performance than that of simple body. For some elements and monoxides, the addition of vinylene carbonate or the limitation of charge capacity is effective to improve the cycle performance. It is suggested that a control of solid electrolyte interface is important for practical high-capacity lithium-ion secondary batteries.

Key words: Lithium-Ion Secondary Batteries (LIBs), Anode Active Materials, Group 14 Elements, High-Capacity, Cycle Performance

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (Lithium-Ion Secondary Battery: 以下 LIB と略す) は、その特長である高エネルギー密度のため、携帯電話などのモバイル機器や電気自動車 (EV) などの移動体に搭載され広く普及してきている。今後、より高容量な LIB によって航続距離が延びることで EV の普及が加速すると、新たに LIB の大きな市場が開拓されると期待できるため、より一層のエネルギー密度の向上が求められている。例えば、NEDO のロードマップでは EV 用 LIB として 2020 年に現行の 7 倍もの容量が目標として挙げられている¹⁾。

二次電池の容量は、活物質の種類と量によって決定される。現行の LIB に用いられる活物質は、現在でもほぼ理論容量近くまで使い切っている状態である。ここから更に 7 倍といった高容量化は、電池設計の改善 (活物質のパッキング等) の工夫だけでは不可能であり、活物質の種類を変える——理論容量の大きな活物質を使えるようにする——し

かない。

このような状況の中、特に負極に関して種々の活物質が探索されている (一般的に、正極活物質は高電位な層状酸化物が限定され、Li 過剰系などを除きその高容量化の余地は少ないと考えられる)。しかし、元素の種類だけでも 100 種類以上、これらの組み合わせとしては無限ともいえる材料系の中から、有望な物質を探索するのは容易ではない。そこで著者は、メンデレーエフの思想に立ち返り、周期律表に着目した。

現在は、負極活物質として、炭素系 (グラファイト系、ハードカーボン系) が主に使用されている。大容量が期待されるシリコン系負極も開発されつつあるが、充放電サイクル寿命などの点で更なる改善が必要である。これら炭素 (C) およびシリコン (Si) はそれぞれ、周期律表で 14 族の第一周期および第二周期に位置する。14 族元素では第四周期に位置するスズ (Sn) やそれらの酸化物も次世代高容量負極活物質として注目される材料系である²⁾。そこで今回、これらを含む 14 族元素とその酸

* プロジェクト研究課

化物について系統的に電池性能の評価を行った。

その結果、14 族元素間の共通性と差異を明らかにすることができ、他の元素系へも適用可能な知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2. 1 材料

各種活物質（14 族元素; Si, Ge, Sn, Pb およびその酸化物）は、(株)高純度化学研究所製のものを使用した。元素によって差がある中で、より高純度（99.9%以上）で、かつ数十 μm 級に粒度の揃ったものを用いた。

導電助剤はアセチレンブラック (AB)、バインダーはポリイミド (PI) を用い、電極スラリー調製時の溶媒には n-メチル-2-ピロリドン (NMP)、電解液には 1M $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC}$ (50:50vol%) を使用した。

2. 2 電極・電池の作製

各種活物質を導電助剤およびバインダーと混合し、銅箔上に塗布することで電極とした。まず活物質：導電助剤を 8：1 の割合（重量比）で秤量し、エタノール中で遊星ボールミル（フリッチェジャパン製、P-6）を用いて 150rpm で 5h 混合した。乾固し、粉碎して得られた粉末に対し、所定の割合でバインダーを添加し、NMP 溶媒で脱泡混練機（(株)シンキー製、AR-100（泡とり練太郎））を用いて 3 分間混合した。このように調製したスラリーを $\phi 14\text{mm}$ の銅箔上に塗布し、 240°C で 16h 真空乾燥して電極（負極）を作製した。

Ar 雰囲気置換したグローブボックス内で、負極と金属 Li をセパレータを挟んで対向させ、電解液とともに 2032 コイン型電池缶に密封することでハーフセルを作製した。

2. 3 評価

電極は、電池缶に入れる前の状態で SEM 観察を行った。ハーフセルの電池特性は、以下の充放電条件により試験し評価した。

上限電圧 1.5 V まで放電 \Leftrightarrow 下限電圧 0.03 V まで充電 $\times 20$ サイクル

放電と充電の間にはそれぞれ 30 分間の休止（開放状態）を設けた。試験は $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ の環境で行った。ここで、電極（負極）に Li が挿入され、ハーフ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）を充電と定義した。

3. 結果と考察

3. 1 Si 系による最適バインダー比率の見積もり

上述のように、Si は高容量であるが、その反面リチウムイオン挿入／脱離に伴う膨張収縮が大きく、サイクル特性が悪くなってしまうことが課題である^{2,3)}。この課題を克服するため、他の金属との合金化・複合化や、ナノ微粒子化などの改善方法が検討されている⁴⁾。その中で我々は、複合化の一種である部分酸化された形態である一酸化ケイ素 (SiO) に注目した。

このような膨張収縮の大きな活物質に対しては、強度の高いバインダーでその体積変化を抑えることが有効とされる⁵⁾。そこで、Si および SiO において、PI バインダー添加量を変えたときのサイクル特性（同一条件で 3 セルずつ作製して評価し、横軸にサイクル数、縦軸に放電容量[mAh/g]をプロットしたものを）を図 1 に示す。

全体的に、活物質に Si を用いたものより SiO を用いたものの方が、初期の容量は小さいもののサイクルに伴う容量維持率は良い傾向にある。このことは、Li の挿入／脱離に伴う Si の大きな体積変化を、アモルファス SiO_x 相が緩衝するというモデル⁶⁾と整合的である。

一方、充放電曲線（図 2）をみると、SiO 負極活物質を用いたハーフセルの初回不可逆容量は大きい。Huggins⁷⁾によると、この大きな不可逆容量は SiO と Li⁺ から Si と Li₂O が生成し、後者が以降の充放電に寄与しないというコンバージョン反応によるものとされる。しかし、源寄⁸⁾の研究によれば、ZnO などで見られるこのコンバージョン反応は、SiO では起こらないとされる。SiO については、アモルファスな材料であるため XRD での評価が難しい等、不明な部分が多く残されている。詳しいメカニズムについては今後の解析が待たれるものの、実際に本研究のようなシンプルな電池系においても良好なサイクル特性を示すことが明らかになった。

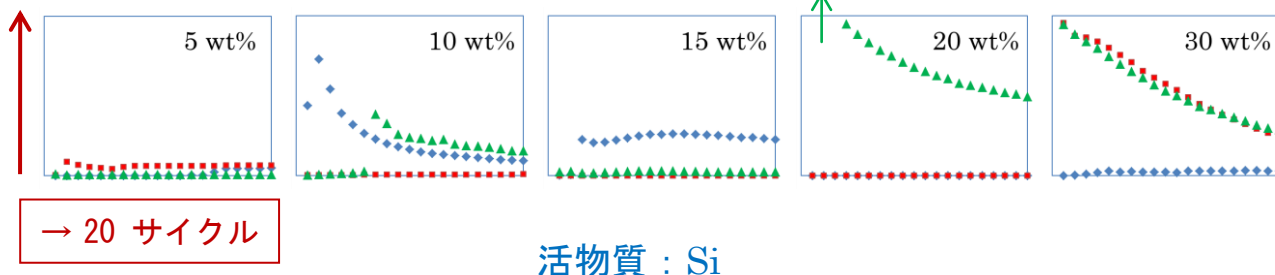
SiO において、バインダー添加量が 15～30 wt% と増加していくに従い、容量が低下する傾向がみられた（図 1）。バインダー添加量が増加すると相対的に活物質量が低下し、電極全体としての容量は低下するのは当然である。しかし、図 1 のように活物質の重量あたりで規格化した容量において低下

バインダー比率

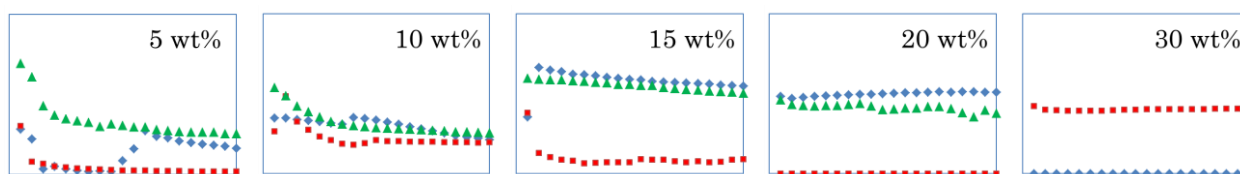
小 大

放電容量

2,000 mAh/g



活物質 : Si



活物質 : SiO

図1 バインダー量を変えたSi(O)負極ハーフセルのサイクル特性. 各グラフにおいて縦軸の最大値は2,000 mAh/gに, 横軸の最大値は20サイクルに統一. それぞれ3セルずつ作製したものについて記号を変えて(●, ▲, ■)プロットした.

がみられるという事は, 活物質の相対量の低下に加えて, それ以外の容量低下要因があることを示す.

図3に, バインダー添加量10 wt%および30 wt%のときのSiO電極のSEM像を示す. 10 wt%(図3a)では, 数 μm の活物質粒子が露出しており, バインダーはその谷間に存在して活物質粒子および導電助剤(より微細な粒子の集合体に見える)を結着していると考えられる. 一方, バインダー30 wt%の場合(図3b), 活物質および導電助剤がバインダーの被膜に埋没してしまっている. バインダーはイオン伝導性も導電性も持たないため, 電極内でLiイオンがアクセスできず, また電子が取り出せない部分が多くなることで, サイクル初期から容量が小さくなったと考えられる.

図1よりSiOの系ではバインダー添加量の最適値は15 wt%付近にある. しかし, 上述のようにバインダーが多いと相対的に活物質量が低下し, 更に

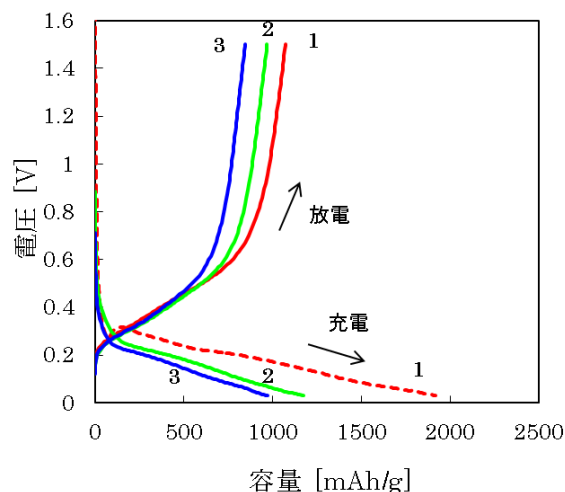
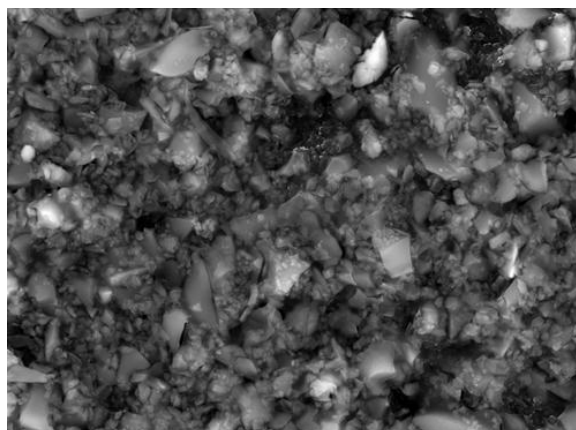
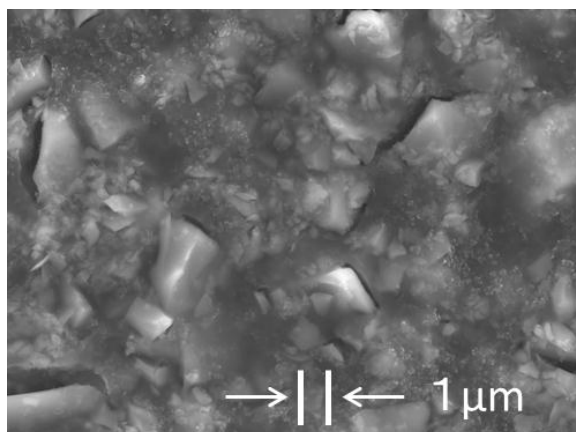


図2 SiO負極ハーフセル(バインダー10 wt%)の代表的な充放電曲線(数字はサイクル数)

バインダーに埋もれることでの容量低下の危険性も大きくなる. また, バインダー10 wt%のときに活物質SiとSiO間のサイクル特性に差がみられ



a)



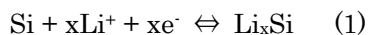
b)

図3 SiO 負極のSEM像(a: バインダー添加量 10 wt% / b: 同 30 wt%). スケールは a, b 共通

すなわち、バインダー比率が適度に小さいときに活物質を Si から SiO に変えることでサイクル特性の向上効果が顕著に現れた。以上のことから、本研究ではバインダー比率を 10 wt% に固定し、以降の他の元素系における実験を行った。

3. 2 各元素・一酸化物の実際の容量

負極活物質の理論容量は、次の反応式 (Si の例) によって算出される。



すなわち、Si 1mol (28g) あたり、x mol の Li イオンと同数の電子が反応することで、 $x \times 96,500\text{C}$

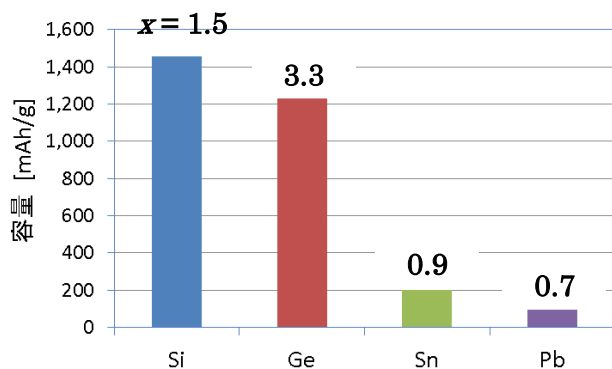
の電荷を充放電できると考え、単位を変換することで活物質 1g あたりの容量[mAh/g]を得る。Si の場合は、最大で $x=4.4$ まで反応するとされ⁹⁾、このときの理論容量は約 4,200 mAh/g と、黒鉛 ($x=1/6$) の 372 mAh/g の 10 倍以上にもなる。Sn の場合も $x=4.4$ まで反応した相が確認されているが、高温においても電気化学的に繰り返し反応しているのは $x=3.5$ の相までであり⁹⁾、Si や他の元素系を含め、実際の室温での二次電池系で x がいくつになるかは、実測するまで不明であった。そこで本研究では、仮に $x=4.4$ までの容量が出るとして、充放電レートが C/20 (20 時間で電池の全容量を完全放電する電流値) となるように定電流充放電を行った。

初回の充放電では上述のような不可逆な反応が起こっている可能性があるため、2 サイクル目の放電容量をその元素または一酸化物系における可逆容量とみなし、それぞれの系において 3 セル作製・評価した中の最大値を図 4 に示した。元素単体では、原子番号が大きくなるほど原子量 (1 モルあたりの質量) が大きくなるため、活物質 1g あたりの容量は小さくなるが、 x の値でみると Ge が最大の 3.3 を示し、他は 1 前後と理想的な値 ($x=4.4$) の 1/4 程度の小さなものとなった (図 4a)。

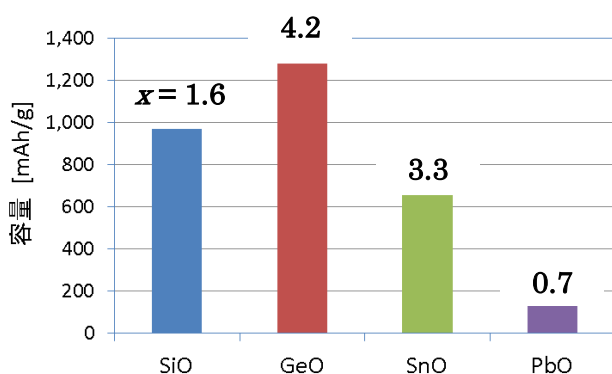
一方、一酸化物では、 x の値は GeO および SnO で高く、SiO と PbO はそれぞれ Si と Pb とあまり変わらなかった (図 4b)。GeO は不安定なため、保存中に、もしくはミリング等により Ge と GeO₂ に分解してしまう懸念があるが、それでも GeO 分の 4.2 倍もの Li を挿入/脱離していることになる。上述のように、SiO では Si に比べサイクル特性の改善がみられたが、Sn においては元素単体の状態でも (容量は小さいものの) サイクル特性は良好であった (図 5a)。このことから、SnO を用いた場合にサイクル特性の改善というよりはむしろ容量の改善がみられた。なお SnO においてもサイクル特性は良いことを確認している (図 5b)。

これに比べ、Pb (図 6a) および PbO (図 6b) においては、容量は小さく、かつサイクル特性も悪かった。

以上のように、同じ 14 族といっても元素により電池特性に違いがみられた。14 族は典型元素であるが、Ge, Sn, Pb は半金属元素でもあり、Si に比べより金属的な性質が強い。しかしその Ge, Sn, Pb の間でもこのような違いがみられた。



a)



b)

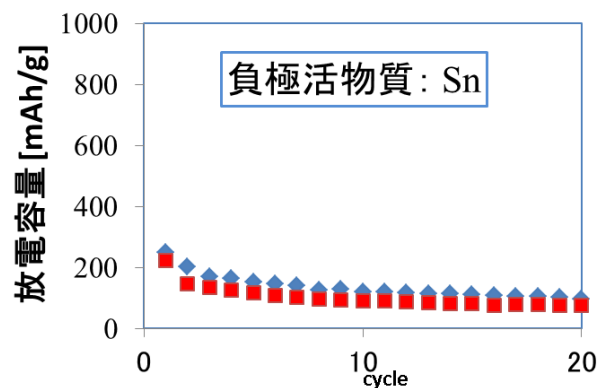
図4 各元素(a)および一酸化物(b)を活物質に用いた負極ハーフセル (バインダー: 10 wt%) の2サイクル目放電容量(それぞれの元素/一酸化物系において3セル作製した中の最大値). 棒グラフ上の数字は, 容量から計算した1原子あたりの反応電子数を示す

3.3 サイクル特性の改善

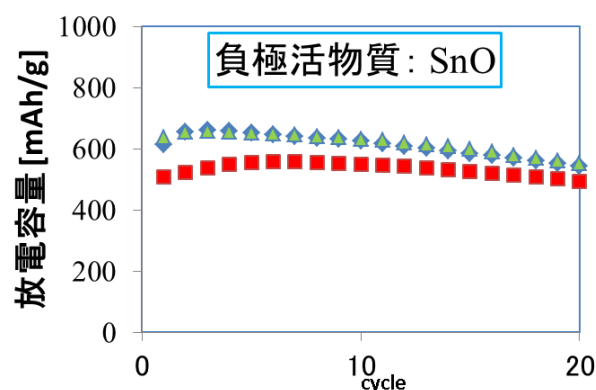
上記検討により容量が小さく,かつサイクル特性も悪かった Pb および PbO について,サイクル特性の改善を目指して検討を行った.

図 6b において, PbO 負極ハーフセルの初回放電容量は 340 mAh/g と高いセルもみられた. そこでサイクル特性が改善すれば,以降の容量も高く維持できる可能性はある.

ここで, Si 系などの高容量負極活物質においてサイクル特性を改善する方法として,大きく分けて3種類の方策が報告されている. 1つ目は,活物質をカーボンや酸化物等と複合化する手法である.一



a)

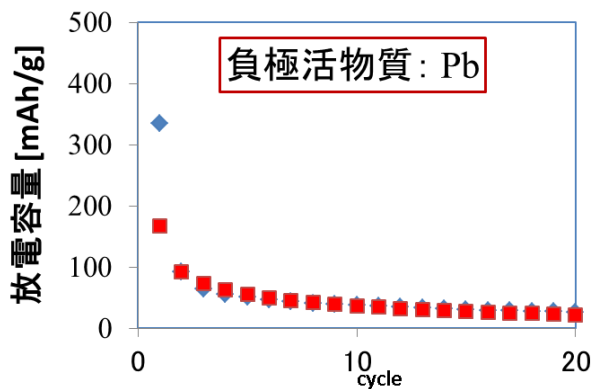


b)

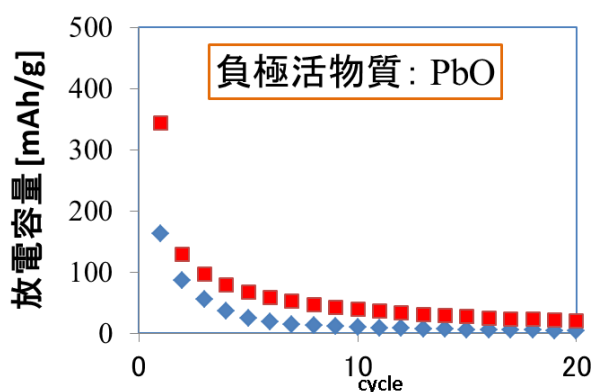
図5 (a) Sn および (b) SnO 負極ハーフセルのサイクル特性 (2~3セル分をプロット)

例として, Si 系負極活物質をカーボンコーティングする方法¹⁰⁾などが挙げられる. 2つ目は, VC (ビニレンカーボネート)^{11,12)}や FEC (フルオロエチレンカーボネート)¹³⁾などを添加することで,良い SEI (Solid Electrolyte Interface) を形成する方法である. 3つ目は,容量制限をする^{12,14)}方法である. 本研究では一酸化物を用いており,これは酸化物と複合化した形態であるともいえる. そこで以降では, 2つ目の添加剤のうち VC の効果と, 3つ目の容量制限を検証した.

図 7 に, PbO 負極ハーフセルにおいて電解液に VC を 5 vol% 添加した時のサイクル特性を示す. セル間のばらつきが大きいものの, 無添加のもの (図 6b から転記) に比べ, 全体としてサイクル特性が改善している. 上述のように LIB の負極では安定的な SEI を形成することがそのサイクル特性に重



a)



b)

図6 (a) Pb および (b) PbO 負極ハーフセルのサイクル特性 (2セル分をプロット)

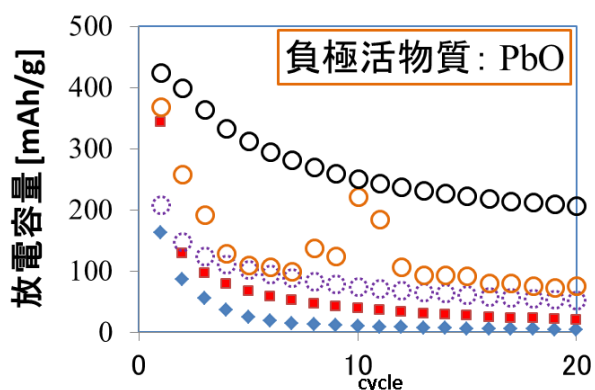


図7 PbO 負極ハーフセルのサイクル特性. 通常 (2セル分, 図6bの再掲) に加え, VCを添加した3セル分を白抜きの丸印でプロット

要と考えられている¹⁵⁾が, そのために VC を添加することは, これまでに研究されている黒鉛¹¹⁾や Si 系¹²⁾だけでなく PbO においても有効であると分かった.

一方, 元々容量が高く, かつ良好なサイクル特性を示す Ge 負極ハーフセルにおいては, 容量およびサイクル特性のそれ以上の改善効果は認められなかった (図8). これは, 既に良好な SEI が形成されていると考えられる系においては, VC 添加はそれ以上の効果を及ぼさないことを示している.

次に, やはり容量およびサイクル特性の低かった Sn 負極ハーフセルにおいて, 容量制限を試みた. Si 系においては, $x = 4.4$ で計算される理論容量の 50%程度に制限するとサイクル特性がよい¹⁴⁾とされている. そこで Sn においても, 理論容量の約半

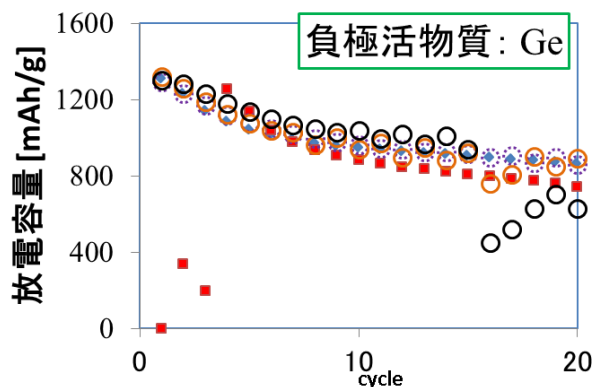


図8 Ge 負極ハーフセルのサイクル特性. 白抜きの丸印 (3セル分) が VC を添加したものの

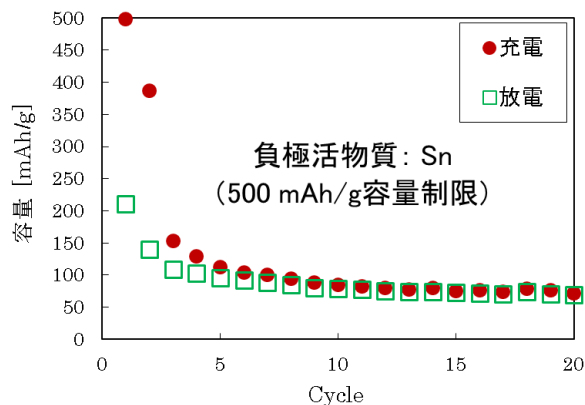


図9 充放電容量を 500 mAh/g に制限した時の Sn 負極ハーフセルの充放電サイクル特性

分である 500 mAh/g に容量を制限し、充電および放電ステージにおいてこの容量に達したら充電／放電を終了し、次の放電／充電に移るようにして 20 サイクル試験した結果を図 9 に示す。制限した量である 500 mAh/g には、初回の充電しか達せず、以降容量が低下していった。サイクルに伴う放電容量の変化は容量制限をしていないとき (図 5a) と同程度であり、容量制限の効果はみられなかった。

これに対し、同じく理論容量の約半分である 250 mAh/g に制限した Pb 負極ハーフセルでは、サイクル特性の改善がみられた (図 10)。初期の数サイクルでの充電容量が制限値に揃い、その間放電容量が増加している。この差の分は初期の不可逆容量に相当し、この間に負極表面に SEI が形成されていると考えられる。不可逆反応が収束すると、以降は充電と放電の容量が揃う。それ以降の容量低下は、容量制限をしていないとき (図 6a) と比較して抑えられている。

Sn と Pb における容量制限の効果の違いは SEI に起因している可能性がある。元素の性質として、上述の Ge 系などにみられるように良好な SEI が形成されやすいものと、そうでないものがある。1つの可能性として、Pb においては初期サイクルにおける容量制限により徐々に良好な SEI が形成されるものの、Sn ではそうはならなかったと考えるとこの違いを説明し得る。以上のように、同じ 14 族元素においても性質の違いが明らかになった。同時に、SEI の重要性が注目される結果となったといえる。

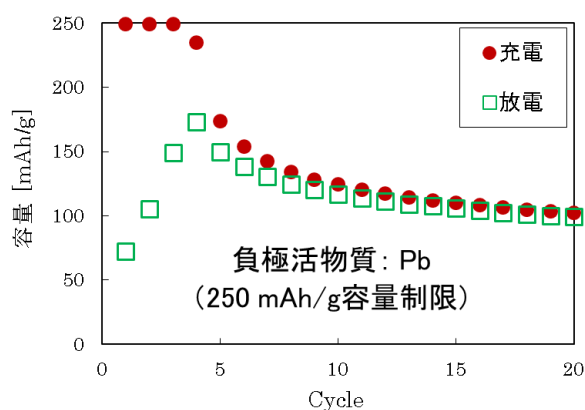


図 10 充放電容量を 250 mAh/g に制限した時の Pb 負極ハーフセルの充放電サイクル特性

4. 結論

14 族元素およびその一酸化物を活物質に用いたリチウムイオン二次電池 (ハーフセル) の特性を系統的に評価した。その結果、以下のことが明らかになった。

- 同じ 14 族でも元素の種類により、1 元素あたりの Li 挿入／脱離量に差があった。特に Ge/GeO で高かったものの、理想的な値とされる 4.4 に到達したものはなかった。
- 一酸化物を用いることにより、容量の改善がみられる元素が多かった。特に Ge と Sn が顕著であった。
- Si において良好な SEI を形成するとされる添加剤は、性能の低かった (容量が小さく、サイクル特性が悪い) PbO で顕著な効果がみられた。
- Si において有効とされる容量制限は、Sn では効果がみられなかったが、Pb に対しては効果がみられた。

以上のように改善効果には差があったが、全ての元素系において良好な SEI の形成が重要であると考えられる。

謝辞

本研究は、公益財団法人岡三加藤文化振興財団の助成の下で行われました。ここに記して関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：“NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013 (Battery RM2013)” (2013)
- 2) 西村健ほか：“シリサイド・ナノ・ハイブリッド (SNH) 負極材料の開発”，第 52 回電池討論会 講演要旨集，p23 (2011)
- 3) 長井龍ほか：“高容量・信頼性を追求したモバイル用電池開発と中小型産業用電池への展開”，日立評論，p38-41 (2010)
- 4) J. Yang et al., : "SiOx-based anodes for secondary lithium batteries". Solid State Ionics, 152-153, p125-129 (2002)
- 5) 源寄晃司ほか：“高容量なシリコン系負極用バインダの特性評価”。三重県工業研究所研究報告，36, p5-8 (2012)
- 6) 弓削亮太ほか：“次世代リチウムイオン電池用

- Si/SiO₂ 複合体電極の劣化解析”，第 53 回電池討論会 講演要旨集, p45 (2012)
- 7) R.A. Huggins : "Lithium alloy negative electrodes". J. Power Sources, 81-82, p13-19 (1999)
- 8) 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)
- 9) B.A. Boukamp et al., : "All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix.". J. Electrochem. Soc, 128, p725-729 (1981)
- 10) T. Okubo et al., : "Carbon Coating of Si Thin Flakes and Negative Electrode properties in Lithium-Ion Batteries". Electrochemistry, 80, p720-724 (2012)
- 11) D. Aurbach et al., : "On the use of Vinylene Carbonate (VC) as an Additive to Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries". Electrochem. Acta, 47, p1423-1439 (2002)
- 12) 薄井ほか : “リチウム二次電池用ケイ素系負極の性能におよぼす電解液添加剤の効果” , 2013 電気化学秋季大会 講演要旨集, p227 (2013)
- 13) N-S. Choi et al., : "Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive on Interfacial Properties of Silicon thin-film electrode". J. Power Sources, 161, p1254-1259 (2006)
- 14) 米澤ほか : “コンフォーカルシステムを用いたリチウム電池 Si 負極の In-situ 観察” , 第 54 回電池討論会 講演要旨集, p263 (2013)
- 15) 小久見善八 : “リチウムイオン電池のグラフアイト負極の表面被膜－SPMによる解析” , GS News Technical Report, 62, p2-9 (2003)