

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

Research on Group 14 Elements for High-Capacity Anode Active Materials of Lithium Ion Secondary Battery

三重県工研 ○村山 正樹

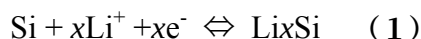
Mie Pref. Industrial Research Inst., ○Masaki Murayama

E-mail: muraym02@pref.mie.jp

【はじめに】リチウムイオン二次電池(LIB)の高容量化のため、従来の黒鉛に代わる各種の負極活物質が研究されている。ここでは周期律表の 14 族に注目し、それら元素の単体や一酸化物を系統的に探索したので報告する。

【実験】活物質：導電助剤：バインダーを 80:10:10[wt%]で混合し、銅箔上に塗布したものを真空乾燥させて電極を得た。電極と金属 Li をセパレータを介して対向させ、電解液 (1M $\text{LiPF}_6\text{-EC:DEC}(1:1\text{vol 比})$)を充填して 2032 コイン型のハーフセルを作製した。充放電試験条件は、1.5 V $\Leftrightarrow$ 0.03 V CC 充放電, レート 0.05C (後述の理論容量に対し), 充放電間の休止時間 30 分, $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ で 20 サイクル試験した。

【結果と考察】式 (1) に Si の場合の充放電反応式を示す。



ここで, $x = 4.4$ のとき Si の理論容量 4,200 mAh/g が算出される。Ge に対しても 1,600 mAh/g 程度の理論容量が提示されており[1,2], 逆算するとやはり $x = 4.3$ 程度となる。そこで他の元素ならびに一酸化物に対しても $x = 4.4$ を適用して求めた理論容量に対し、実際に作製した LIB の 2 サイクル目の放電容量の比率を図 1 に示す。

元素単体においては, Ge の容量 (理論容量に対する充足率) が大きかった。この系に関しては, 良い電極界面(SEI: Solid Electrolyte Interface)が形成されたと考えられ, SEI を安定化するとされる炭酸ビニレン(VC)を電解液に添加しても, それ以上のサイクル特性改善効果はみられなかった。一方, 一酸化物においては SnO が容量充足率が大きかった。容量の小さい PbO に対し電解液に 5vol%の VC を添加したところ, その容量は図 1 に点線で示す充足率まで

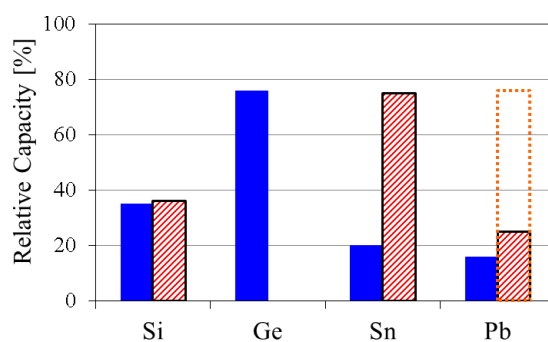


図 1 各元素の単体(左:塗りつぶし)および一酸化物(右:斜線)を負極活物質に用いた LIB の容量充足率 ($x = 4.4$ の時の理論容量を 100%とする)

向上した。以上より, 高容量 LIB のためには界面の制御が重要であるとともに, 同じ 14 族元素の間でも LIB 特性が異なる場合があることが分かった。

[1] 兵頭ほか「リチウムイオン二次電池アノードに利用可能な酸化スズ系材料の開発」, 長崎大学工学部研究報告, 36 (2006) 58-63. / [2] 石川正司「次世代型リチウム二次電池/負極材料」, 田村英雄監修, エヌ・ティー・エス, (2003) 193-208.

本研究は, (公財) 岡三加藤文化振興財団の助成の元で行われた。ここに記して感謝する