

ポリアクリル酸と金属酸化物の反応物からなるリチウム電池用非晶質高分子負極活物質の合成とその電気化学的特性

Amorphous Polymeric Anode Materials from Poly(acrylic acid)
and Metal Oxide for Lithium Ion Batteries

平成26年度

三重大学 大学院 工学研究科

博士後期課程 材料科学専攻

分子設計化学講座

山口 裕之

目次

第1章 序論.....	1
1-1 諸言.....	1
1-2 リチウムイオン二次電池.....	2
1-3 合金系リチウムイオン二次電池用負極活物質.....	3
1-3-1 スズ系負極活物質.....	4
1-3-2 ケイ素系負極活物質.....	7
1-3-3 ビスマス系負極活物質.....	8
1-4 リチウムイオン二次電池用高分子材料.....	8
1-4-1 カルボキシル基を有するバインダー.....	9
1-4-2 ポリイミド系バインダー.....	9
1-4-3 高分子と負極活物質のコンポジット.....	9
1-5 本研究の目的と概要.....	10
1-6 参考文献.....	12
第2章 ポリイミドバインダーを用いたビスマス負極の電気化学特性評価.....	16
2-1 諸言.....	16
2-2 材料.....	16
2-3 電池特性評価用電極の作製.....	16
2-4 Bi 電極の電池特性評価.....	17
2-5 結果と考察.....	17
2-5-1 初回充放電特性.....	17
2-5-2 サイクル特性.....	19
2-6 まとめ.....	21
2-7 参考文献.....	22
第3章 ポリアクリル酸と酸化ビスマス(Bi_2O_3)の反応および反応物の負極活物質としての特性.....	23
3-1 諸言.....	23
3-2 合成.....	23
3-2-1 薬品.....	23
3-2-2 合成.....	23
3-3 反応物の分析.....	24
3-3-1 IR 測定.....	24
3-3-2 元素分析.....	24

3-3-3	TG 測定	24
3-3-4	TG-MS 測定	25
3-3-5	粉末 X 線回折 (XRD) 測定	25
3-3-6	XPS 測定	25
3-3-7	SEM 測定	25
3-4	電池特性評価用電極および電池の作製	25
3-5	結果と考察	25
3-5-1	PAA と Bi_2O_3 の反応物 (PBiA)	26
3-5-2	電池特性評価	34
3-6	充放電メカニズム	41
3-6	まとめ	42
3-7	参考文献	43
第 4 章	ポリアクリル酸と酸化スズ (SnO) の反応および反応物の負極活物質としての特性	44
4-1	諸言	44
4-2	合成	44
4-2-1	薬品	44
4-2-2	合成	44
4-2-3	電池特性評価用電極の作製	45
4-2-4	反応物の熱処理	46
4-3	反応物の分析	46
4-3-1	SEM 測定	46
4-3-2	IR 測定	46
4-3-3	元素分析	46
4-3-4	粉末 X 線回折 (XRD) 測定	47
4-3-5	TG 測定	47
4-3-6	メスバウアー測定	47
4-3-7	TEM 測定	47
4-3-8	密度測定	47
4-4	反応生成物の電池特性評価	47
4-5	結果と考察	48
4-5-1	PAA と SnO の反応生成物 (PSnA)	48
4-5-2	電池特性評価	58
4-6	充放電メカニズム	61
4-7	電極の抵抗	63

4-8	まとめ	67
4-9	参考文献.....	67
第5章	ポリアクリル酸とビスマスおよびスズ以外の金属酸化物との反応検討	69
5-1	諸言	69
5-2	合成.....	70
5-2-1	薬品	70
5-2-2	反応条件検討.....	70
5-3	反応生成物の粉末 X 線回折 (XRD)測定	70
5-4	電池特性評価用電極および電池の作製	71
5-5	結果と考察	71
5-6	まとめ	78
5-7	参考文献.....	78
第6章	総括.....	80
	謝辞.....	83

第1章 序論

1-1 諸言

世界の人口増加や発展途上国の経済発展とともにエネルギー消費量は増大しており、その効率的な利用が必要となっている。そのために、新しいエネルギーデバイスを利用した効率的なエネルギー消費方法が検討され、ハイブリッドカー (HV)、電気自動車 (EV)、定置型電源等が実用化されている。エネルギーデバイスの中で電気化学反応を利用した蓄電デバイスは、効率が高いことから大きな期待が寄せられており、その応用に多大な努力が払われている。

近年になって発達した新しい蓄電デバイスの例として、ニッケル水素二次電池、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタが挙げられ、種々の機器において利用されてきた。図 1.1 に示すように蓄電デバイスの中でリチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高いために注目されており、これまでに多くの検討がなされている。リチウムイオン電池はソニー・エナジー・テックにより 1991年に初めて量産化された。それ以降、高容量化、高安全性化、低コスト化等のための研究開発が進められ、電池特性の向上が図られてきた。当初はハンディカム、携帯電話等のポータブル機器用に用いられていたが、最近では EV や HV 等の自動車用大型電池の開発が進められ、2009年に三菱自動車の EV である i-MiEV 用としてリチウムエナジー・ジャパンにより量産化された。

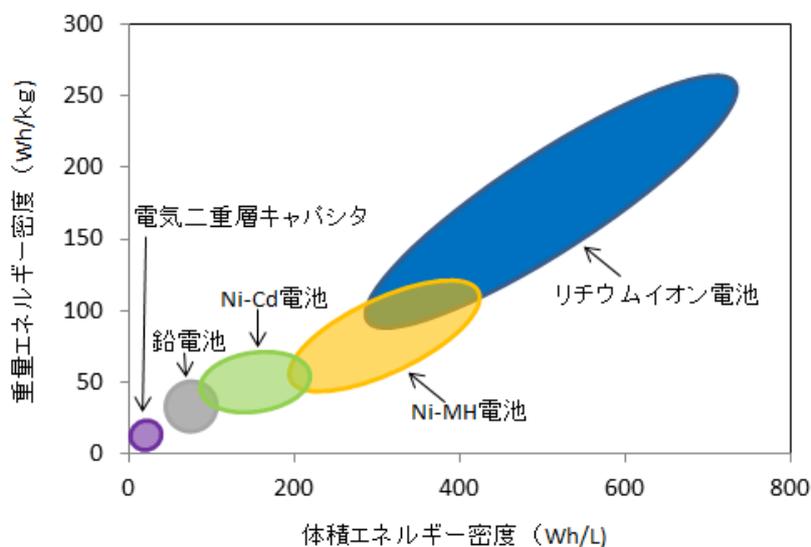


図 1.1 蓄電デバイスのエネルギー密度

しかしながら、リチウムイオン二次電池でもまだ十分なエネルギー密度とは言えず、走行距離が短いことが課題となっている。そのため、更なる高容量化が求められており、新材料による高エネルギー密度化の研究が活発に行われている。

1-2 リチウムイオン二次電池

一般的ナリチウムイオン二次電池の概略図を図 1.2 に示す。

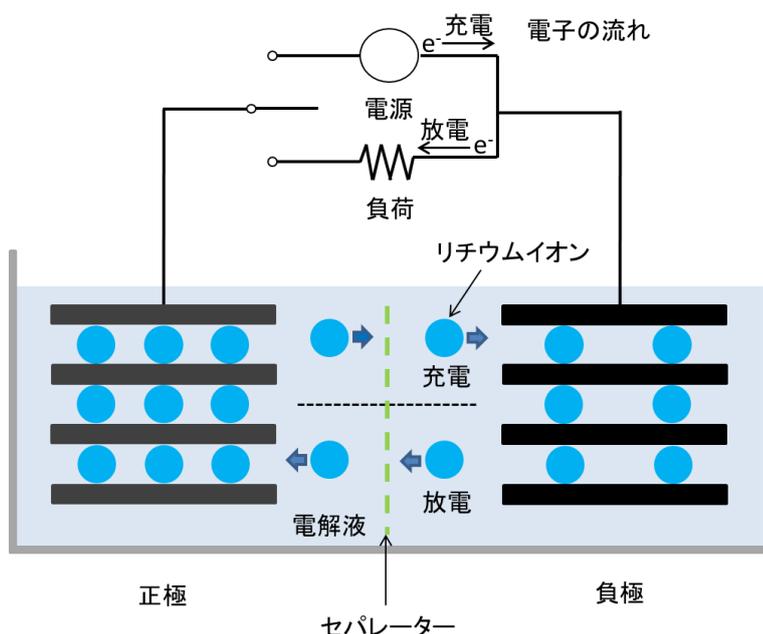


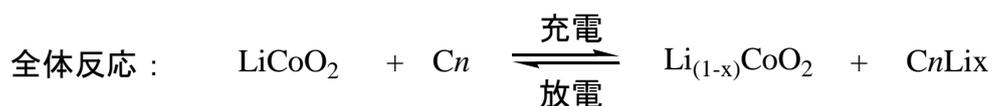
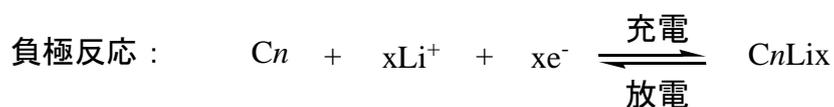
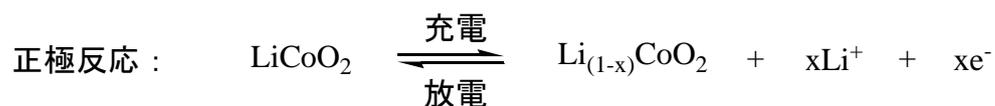
図 1.2 リチウムイオン二次電池の構造と原理

正極と負極にはリチウムイオンがインターカレーション反応できる材料が用いられており、リチウムイオンが可逆的に挿入・脱離することによって充放電反応を行っている。正負極間は有機溶媒から成る電解液で満たされ、リチウムイオンの伝導を担っている。そして、正極と負極が接触しないように高分子からなる微多孔質セパレーターが電極間に配置され、電極間の短絡を防いでいる。これらの素子をアルミニウムの容器やラミネート中に収めて封止して電池としている。

正極活物質にはリチウムを含む遷移金属化合物が用いられ、層状岩塩構造を有する LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ やスピネル構造を有する LiMn_2O_4 、オリビン構造を

有する LiFePO_4 等が実用化されている。一方、負極活物質には主に炭素材料が用いられており、代表的な材料として黒鉛やハードカーボンが用いられている [1,2]。最近ではスズやケイ素を用いた合金系負極活物質が実用化された。スズを含む負極はソニーにより、ケイ素を含む負極は日立マクセルにより製品化され、電池の高容量化が進められてきた。

LiCoO_2 と黒鉛を用いたリチウムイオン二次電池の充放電反応は次のように示すことができる。



LiCoO_2 はリチウムをすべて挿入脱離すると想定した場合には 274mAhg^{-1} の理論容量となるが、リチウムが約半分以上脱離すると構造が不安定になるため実際には 140mAhg^{-1} 前後の容量で利用されている。一方、負極の炭素材料の 1 つとして黒鉛が用いられており、 372mAhg^{-1} の理論容量を有している。

リチウムイオン二次電池は用途に応じて、電極設計は大きく異なる。携帯電話やノートパソコン等の電源として用いられている民生用では、体積または重量当たりのエネルギー密度が高いことが求められる場合が多いが、HV 用では入出力密度が高いことが求められる。そのため、用途に応じて電極の単位面積当たりの活物質質量や厚みを変更している。具体的には、高エネルギー密度用途では活物質層を厚くして電池内に充填できる活物質質量を増やしており、高入出力密度用途では活物質層を薄くして抵抗を抑制し大きな電流量に対応している。

1-3 合金系リチウムイオン二次電池用負極活物質

炭素材料負極は黒鉛や難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）が用いられている。炭素材料負極はリチウム金属に近い動作電位を示すことからエネルギー密度が高く、サイクル特性

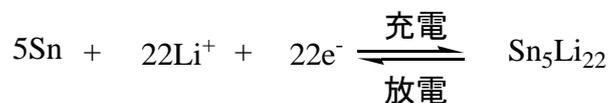
も良い。しかし、電池の高容量化の要求から、炭素材料よりも高い容量を示す材料の検討が行われている。代表的な材料として、合金系負極と呼ばれるリチウムと合金を形成する元素の検討が行われている。合金系負極は Dey によってある種の金属がリチウムと電気化学的に合金を形成することを見出してから [3]、多くの研究がおこなわれてきた。

合金系負極として利用可能な材料としてはリチウムと合金を形成できる元素が該当し、アルミニウム、スズ、ケイ素等が検討された。そして、初期にアルミニウムが検討され、コインセルが実用化されている。さらに最近に、前述したようにスズおよびケイ素を含んだ材料が実用化に至っている。

負極活物質として求められる特性は、①リチウムイオンの挿入および脱離が可逆的にできる、②動作電位が卑で電池の電圧を高くできる、③抵抗が小さくてエネルギー効率を高くできる④密度が高く、体積当たりのエネルギー密度を高くできる、⑤安全性が高い、等が挙げられる。

1-3-1 スズ系負極活物質

スズ単体は次に示す反応式で表される反応を行い、 994mAhg^{-1} の理論容量を有する。



スズ単体の理論容量は黒鉛などの炭素材料の値に比べて大きい。しかし、スズとリチウムの合金になる際の体積変化が大きく、充放電時に電極体の膨張収縮が起きて電極構造の破壊が起きることや活物質の微細化、それに伴う電解液との分解反応の課題が明らかとなっている。そのため、膨張収縮を緩和するために活物質を微細化させ緩和層中に分散させる試みがなされている。微細化することにより個々の活物質の体積変化が小さくなり、緩和層による体積変化の吸収効率が向上することや活物質に発生する亀裂を抑制することが期待できる (図 1.3)。

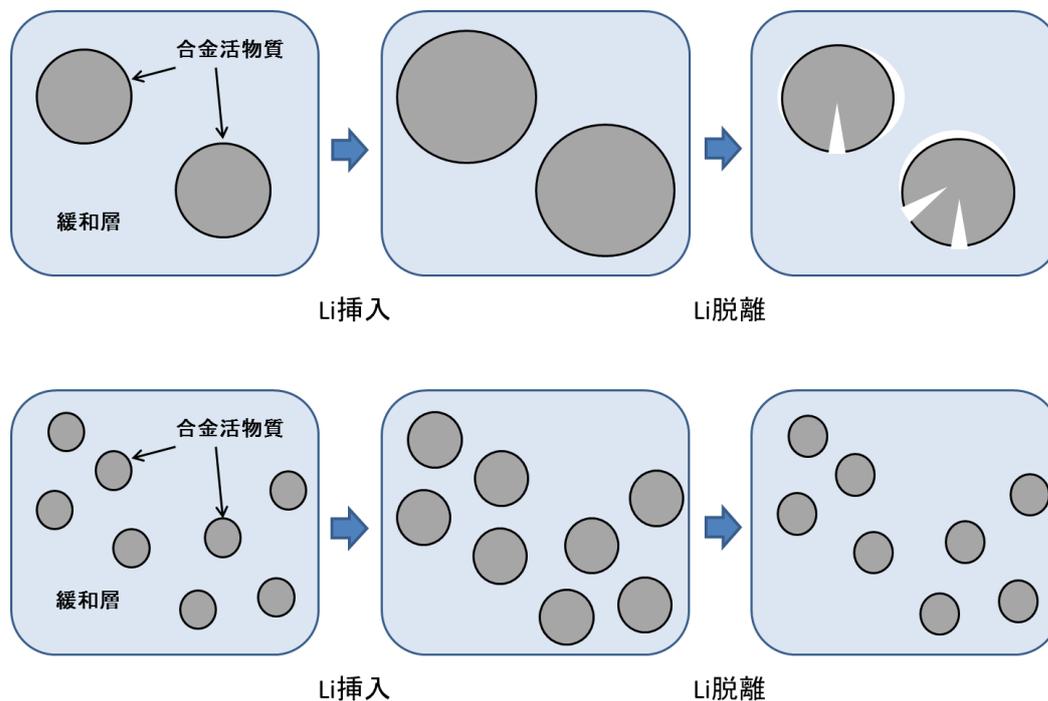


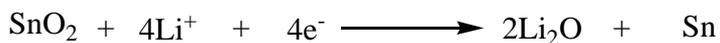
図 1.3 活物質の微細化による合金系負極活物質の形状安定化の模式図

Idota らによりスズ酸化物を用いたアモルファス材料が検討され、酸化物を緩和層に利用する試みがなされた [4]。SnO、B₂O₃、Sn₂P₂O₇ と Al₂O₃ をモル比が Sn:B:P:Al = 1.0:(0.4-0.6):(0.4-0.5):(0.1-0.4)になるように混合して粉碎し、1100℃で 10 時間以上加熱して SnO を含むアモルファス材料を作製している。この材料の放電容量は 600mAhg⁻¹ 以上であり、サイクル特性が SnO を活物質とした場合に比べて優れている。この材料は初回充電時に Li-Sn 合金を形成し、それが残りの酸化物アモルファスマトリックス中に分散した構造を有していると考えられている。そして、酸化物アモルファスマトリックスが体積変化を吸収し、粒子の再凝集を防いでいるためにサイクル特性が向上したと考えられている。

高容量な合金系負極が緩和層を用いることによりサイクル特性を向上できる可能性を示したこの報告に刺激を受けて多くの Sn を含む酸化物の検討が進められた。しかしながら、初期に起きる Li₂O 生成は電池容量となるリチウムイオンを消費してしまうため、初期効率が低下して電池容量が減少する課題がある。

スズの酸化物がリチウムを挿入脱離できることは知られていたが [5]、Idota らの特許

や報告から研究が活発化し、非常に多くの検討がなされている [6,7]。スズの酸化物を活物質とした場合の反応式を以下に示す。



初めのリチウム挿入反応で酸化リチウム (Li_2O) と Sn が生成し、 Li_2O が緩和層となる効果を有していると考えられている。続いて微細な Sn が Li と合金を形成して負極活物質としての役割を担う。スズ酸化物はスズ金属に比べて緩衝層を有するために、 SnO や SnO_2 のほうが Sn 金属に比べてサイクル特性が優れている [8]。

また、酸化物の他に硫化物 [9] やリン化物 [10] も同様な充放電挙動を示していると考えられている。

ソニーは緩和層として炭素材料とコバルトを用いたアモルファス状材料を負極活物質とした電池（商標名：ネクセリオン）を 2005 年に製品化した [11]。この電池はスズを含む負極活物質を用いた世界初の電池である。この材料は炭素材料マトリックス中に微小なスズ-コバルト合金が分散している状態と報告されている。また、この材料系については類似している材料系を既に検討していた Dahn らによって、遷移金属の中でコバルトが優れている理由としてスズとアモルファスを形成し、かつコバルトカーバイドを形成できると報告されている [12]。

ソニーのアモルファス状負極活物質にもコバルトが使用されているが、緩和層として金属を用いる検討が多くなされている [13-27]。

金属は電子伝導性を有することや塑性変形しやすい特徴を有するため、導電助剤やバインダーの役割を果たすことが期待できる。種々の金属と Sn との合金が検討されているが、鉄、銅、ニッケル、コバルトとの合金についての報告が多い。これらの金属は緩衝層となるために Li と合金を形成して Li を挿入脱離しないことが求められる。合金の製法については熔融法やメカニカルアロイング法、電解めっき等が用いられている。また、電極内に空

隙を存在させることによって膨張収縮を緩和させることを狙ってめっき法を利用した 3 次元多孔構造体形成の検討がなされている [28, 29]。Kanamura らはテンプレート法を用いて Ni-Sn 合金の 3 次元多孔体を形成させている。

ソニーのアモルファス状負極活物質には炭素材料も緩和層として用いられている。種々の炭素材料やコンポジット化の手法が検討されており、炭素材料としては黒鉛や非晶質炭素、カーボンナノチューブ、グラフェンシートなどの報告がある。コンポジット化の手法としては炭素材料と Sn をボールミルで処理するもの [30] や化学的な反応を利用してナノスケールでコンポジット化するものなど [31] 多岐にわたる。

炭素材料の前駆体としてスクロース [32] や高分子 [33] を用いて Sn 化合物と混合したものを熱処理して Sn とのコンポジット化を行い、サイクル特性が優れていると報告している

緩和層として酸のリチウム塩を利用することを狙ったスズ塩を活物質とした検討が報告されている。酸としては硫酸 [34]、シュウ酸 [35]、ピロリン酸 [36] が報告されている。これらの材料においてはそれぞれの酸のリチウム塩が初期充電に生成し、緩和層になっている。

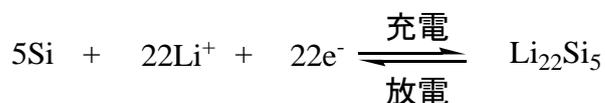
近年の研究においてナノオーダーで Sn を分散させた場合にその周辺の Li_2O が可逆的な反応を起こして容量が増加することが報告されている [37-39]。



コンポジット材料の構造によって可逆容量が影響を受けることからコンポジット化の技術が重要であると考えられている。

1-3-2 ケイ素系負極活物質

ケイ素単体は次に示す反応式で表される反応を行い、 4200mAhg^{-1} の理論容量を有する。

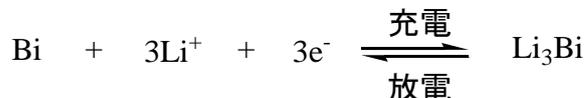


ケイ素はスズに比べて原子量が小さいこともあり、非常に高い理論容量を示す。しかし、リチウム合金化による体積変化が約 4 倍となるため、スズと同様に体積変化を緩和する方法が検討されている。

ケイ素系負極材料の緩和方法としては、①炭素材料との複合化、②酸化物 (SiO) を利用、③シリサイド (ケイ素、金属合金) を利用することが検討されている。日立マクセルの製品では①の炭素材料とケイ素または②の酸化物を複合化させていると推測される。

1-3-3 ビスマス系負極活物質

炭素負極では劣化が起きた電池では電池内の過電圧のために負極電位が Li の析出電位に到達し、負極上に Li 金属が析出して劣化がさらに進む問題がある。ビスマスは負極活物質として実用化されていないが、Li の挿入脱離の動作電位が約 0.8V (vs. Li/Li⁺)と Li の析出電位に比べて高いため、充電時の負極上におけるリチウム金属の析出による劣化が起りづらいことが考えられる [40,41]。ビスマス金属は次に示す反応が可能であり、理論容量が 384mAhg⁻¹となる。



また、密度が 9.78gcm⁻³と高いため、体積当たりのエネルギー密度を高くできる。ビスマスもリチウムの挿入脱離時に体積変化が起きるため、マトリックス中にビスマスを微細にして分散し、形状変化の影響を抑制する検討がなされている [41-45]。

1-4 リチウムイオン二次電池用高分子材料

リチウムイオン電池のセパレーター、バインダー (結着材)、ガスケット、インシュレーター、電解質、外装材等に高分子材料が用いられている。高分子材料は形状の自由度が高く、化学的安定性も比較的良好であり、かつ熔融や溶剤に溶解または分散させることができるため生産性に優れている。さらに接着性や、融点を利用したシャットダウン機能などを付加させることができる。特に電極を捲回して使用するリチウムイオン電池には柔軟性がある高分子材料が適しているといえる。

バインダーとしてはポリフッ化ビニリデン (PVdF)、スチレンブタジエン系ゴム (SBR)、

カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリアクリロニトリル、ポリイミド (PI)、ポリアクリル酸 (PAA) 等が知られており、電池特性に影響を与えることが報告されている [46-51]。

バインダーに求められる特性としては結着性、電気化学的な安定性、化学的な安定性、耐電解液膨潤性、機械的強度、加工性、イオン伝導性等が挙げられる。

1-4-1 カルボキシル基を有するバインダー

CMC はカルボキシル基を有し、スチレンブタジエンゴムとの組み合わせで塗工時に水を溶媒とすることが可能な負極用バインダーとして用いられている。そして、CMC 中のカルボキシル基が Si 負極表面において表面の SiO_2 と化学的な結合を形成するために PVdF に比べてサイクル特性が優れていることが報告されている [52]。

ポリアクリル酸はカルボキシル基を有するポリマーであり、反応性の高いカルボキシル基は種々の誘導体を形成可能なため、多くのポリアクリル酸誘導体が検討されてきた。リチウムイオン二次電池においてはバインダーまたは電解質として多くの検討がなされている。そして、近年、ポリアクリル酸が合金系負極で有用であるとの報告がなされている [53、54]。

1-4-2 ポリイミド系バインダー

合金系負極において特に注目されているのはポリイミド系バインダーである。ポリイミドバインダーは、前駆体としてカルボキシル基を有するポリアミック酸を用いて活物質層の塗工を行って電極体を作製し、その電極体を熱処理してポリアミック酸をイミド化させ硬化させることによりバインダーとして機能させる。また、類似のポリマーとして一部にアミド結合を含み溶媒に対する溶解性を向上させたポリアミドイミドの検討も行われている。機械的な強度が高く、耐薬品性も良好であり、膨張収縮が大きい合金系活物質に対して PVdF や CMC に比べて優れていると報告されている [55]。

1-4-3 高分子と負極活物質のコンポジット

合金系負極活物質の体積変化を導電性高分子によって緩和する試みがなされている。Sirakawaらによって見出された電子伝導性を有する高分子材料 [56] は、様々な応用が検討されている。リチウムイオン電池の基本特許を出願している旭化成の吉野彰氏もポリア

セチレンを負極材料に用いることを検討していた。また、ポリアニリンを正極活物質として用いた電池がブリヂストンとセイコー電子工業により実用化された実績がある。そして、合金系活物質と導電性高分子のコンポジット [57] が検討されており、負極活物質とのコンポジットでは合金系活物質をポリアセチレンやポリ-p-フェニレン中に分散させることによりサイクル特性が向上すると報告されている。しかし、コンポジット材料は実用化には至っていない。

1-5 本研究の目的と概要

合金系負極は高容量が期待できるが、リチウムイオンを挿入脱離する際の膨張収縮（体積変化）による劣化が課題となっている。そのため、緩衝層を導入して体積変化を緩和する試みがなされてきた。そして、緩衝層は金属、リチウム化合物などの無機物が主に用いられており、それらを複合化させる工夫が多くなされている。しかし、一部では実用化に至ったものの、さらなる効率的な緩衝層による電池の寿命向上が求められている。一方、電極内の高分子材料はバインダーとして活物質の結着を主な機能として利用されており、そのものの機械的強度や活物質との結着性向上に主眼が置かれてきた。

本研究では高分子と合金系負極となりうる金属の酸化物が反応して、新たなアモルファスの化合物が生成することを見出した。そして、その化合物中はリチウムを挿入脱離することが可能であり、化合物中の高分子は緩衝層となって合金系負極活物質の体積変化を緩和していると考えられた。そこで、種々の高分子と合金系負極材料となる金属酸化物の反応を検討し、反応が進行する元素を調べた。今までの高分子を緩衝層として用いる方法は高分子中に活物質を分散させる方法であったが、本研究で見出した材料は高分子と活物質となる金属が反応して生成した化合物であり、原子レベルで高分子中に活物質金属が存在する材料である。そして、得られた化合物の構造を解析し、その負極活物質としての電池特性を評価した。

合金系負極の元素としてはビスマスおよびスズを用いた材料を報告する。ビスマスは比重 ($d = 9.78 \text{g/cm}^3$) が大きく体積当たりのエネルギー密度が高くなることが期待され、かつ、リチウムの挿入脱離電位が 0.8V 前後であるためリチウム析出の危険性の少ない負極材料となりうることが考えられる。スズは前述したように高容量が期待できる。これらの金属元素を含んだ酸化物とポリアクリル酸との反応を行った。一方、有力な合金系負極の元

素としてはケイ素があるが、ケイ素酸化物はポリアクリル酸とは反応しなかった。以上の研究成果を以下の各章にまとめた。

第 1 章 序論

世界のエネルギー消費量が増大しており、持続可能な社会とするためには効率的なエネルギーの利用が必要となっている。このような状況の中、エネルギー密度の高い蓄電デバイスであるリチウムイオン二次電池に大きな期待が寄せられ、さらなる高エネルギー密度化、高効率化が求められている。本章では最近のリチウムイオン二次電池の研究動向、課題を紹介し、本論文の目的を示す。すなわち、高容量の新規負極活物質を目的としたポリアクリル酸と金属酸化物の反応物の電池への応用検討の意義を示す。

第 2 章 ポリイミドバインダーを用いたビスマス負極の電気化学特性評価

粒子径 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ のビスマスをバインダーに PVdF を用いて充放電特性を調べたところ、表面に形成された酸化ビスマス (Bi_2O_3) による充放電カーブが確認できた。一方、バインダーにポリイミドを用いたところ、 Bi_2O_3 に起因する充放電カーブが消失した。このことからバインダーと Bi_2O_3 が反応していることが示唆された。

第 3 章 ポリアクリル酸と酸化ビスマス (Bi_2O_3) の反応および反応物の負極活物質としての特性

第 2 章で見られた Bi_2O_3 の消失がポリアミック酸のカルボキシル基との反応によると推測し、カルボキシル基を多く含むポリアクリル酸との反応を行った。アモルファスの反応物が得られたので、その解析を行い、構造を推定した。そして、その反応物の電気化学的特性を評価し、 Bi_2O_3 よりサイクル特性の優れた負極活物質となることを見出した。

第 4 章 ポリアクリル酸と酸化スズ (SnO) の反応および反応物の負極活物質としての特性

Bi より高容量が期待できる Sn について検討を行い、SnO からサイクル特性の優れたアモルファス負極活物質が得られることを確認した。その構造や充放電後の構造を解析し、反応メカニズムを推定した。

第5章 ポリアクリル酸と金属酸化物の反応

ポリアクリル酸と Bi と Sn 以外の金属酸化物について検討を行った。より高容量が期待できる一酸化ケイ素 (SiO) はポリアクリル酸と反応しなかった。

第6章 総括

本研究の総括し、本研究の成果と今後の課題について述べる。

1-6 参考文献

- [1] 芳尾真幸, 小沢昭弥 他, リチウムイオン二次電池-材料と応用 日刊工業新聞社 (1996)
- [2] 小久見善八 他, リチウム二次電池 オーム社 (2008)
- [3] A. N. Dey, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1547
- [4] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, Science 276 (1997) 1395
- [5] T. Ohzuku, Z. Takehara, S. Yoshizawa, Electrochemistry 46 (1978) 407
- [6] T. Brousse, D. Defives, L. Pasquereau, S. M. Lee, U. Herterich, D. M. Schleich, Ionics 3 (1997) 332
- [7] I. A. Courtney, and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2943]
- [8] J. Xie, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, X. B. Zhao, G. S. Cao, Solid State Ionics 181 (2010) 1611]
- [9] H. Mukaibo, A. Yoshizawa, T. Momma, T. Osaka, J. Power Sources 119-121 (2003) 60
- [10] Y. U. Kim, C. K. Lee, H. J. Sohn, T. Kanga, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A933
- [11] H. Inoue, T. Takata, Y. Kudo, Electrochemistry 76 (2008) 358
- [12] A. D. W. Todd, R. E. Mar, and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) A597
- [13] O. Mao, R. A. Dunlap, I. A. Courtney, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 4195
- [14] O. Mao, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 414
- [15] M. Winter, J. O. Besenhard, Electrochimica Acta 45 (1999) 31

- [16] K. D. Kepler, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (1999) 307
- [17] N. Tamura, R. Ohshita, M. Fujimoto, S. Fujitani, M. Kamino and I. Yonezu: *J. Power Sources* 107 (2002) 48
- [18] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 4009
- [19] D. Larcher, L. Y. Beaulieu, O. Mao, A. E. George, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1703
- [20] M. Valvo, U. Lafont, L. Simonin, E. M. Kelder, *J. Power Sources* 174 (2007) 1091
- [21] R. Alcántara, P. Lavela, G. Ortiz, I. Rodríguez, J. L. Tirado, *Hyperfine Interact.* 187 (2008) 13
- [22] G. M. Ehrlich, C. Durand, X. Chen, T. A. Hugener, F. Spiess and S. L. Suib, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 886
- [23] J. Yin, M. Wada, S. Tanase, T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A583
- [24] H. Kim, Y. J. Kim, D. G. Kim, H. J. Sohn, T. Kang, *Solid State Ionics* 144 (2001) 41
- [25] J. W. O'Brien, R. A. Dunlap, J. R. Dahn, *J. Alloys Compd.* 353 (2003) 11
- [26] H. Yoshinaga, A. Kawabata, Y. Xia, T. Sakai, *J. Jpn. Soc. Power Metall.* 49 (2002) 37
- [27] J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, D. Shin, C. Wolverton, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A536
- [28] K. Kanamura, A. Ban, K. Dokko, *Battery Technology (Denchi Gijutsu)* 17 (2005) 98
- [29] K. Nishikawa, K. Dokko, K. Kinoshita, S. -W. Woo, and K. Kanamura, *J. Power Sources* 189 (2009) 726
- [30] G. X. Wang, J. -H. Ahn, M. J. Lindsay, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, H. K. Liu, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 211
- [31] H. Liu, D. Long, X. Liu, W. Qiao, L. Zhan, L. Ling, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5782
- [32] Read, J.; Foster, D.; Wolfenstine, J.; Behl, W., *Journal of Power Sources* 96 (2001)

- [33] P. Patel, I. -S. Kim, J. Maranchi, P. Kumta, J. Power Sources 135 (2004) 273
- [34] M. Nagayama, T. Morita, H. Ikuta, M. Wakihara, M. Takano, S. Kawasaki, Solid State Ionics 106 (1998) 33
- [35] R. Alcántara, F. J. Fernández-Madrigal, P. Lavela, C. Pérez-Vicente, J. L. Tirado, J. Solid State Electrochem. 6 (2001) 55
- [36] Y. W. Xiao, J. Y. Lee, A. S. Yu, Z. L. Liu, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 3623、 Q. -Q. Ren, Y. -N. Zhou, Q. Sun, Z. -W. Fu, J Power Sources 199 (2012) 336
- [37] C. Wang, G. Du, K. Stahl, H. Huang, Y. Zhong, and J. Z. Jiang, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 4000
- [38] X. W. Guo, X. P. Fang, Y. Sun, L. Y. Shen, Z. X. Wang, L. Q. Chen, J Power Sources 226 (2013) 75
- [39] Q. Tian, Z. Zhang, J. Chen, L. Yang, S. Hirano, J. Power Sources 246 (2014) 587
- [40] W. Weppner, R.A. Huggins, Journal of Solid State Chemistry 22 (1977) 297
- [41] W. Xianming, T. Nishina, and I. Uchida, J. Power sources 104 (2002) 90
- [42] C. Julien, I. Sararas, and A. Chevy, Solid State Ionics, 36 (1989) 113
- [43] O. Crosniera, T. Brousseau, X. Devauxb, P. Fragnauda, and D.M. Schleich, J. Power sources, 94 (2001) 169
- [44] C.-M. Park, S. Yoon, S.-I. Lee, and H.-J.Sohn, J. Power Sources, 186 (2009) 206
- [45] A. Guerfi, P. Charest, M. Dontigny, J. Trottier, M. Lagacé, P. Hovington, A. Vijn, K. Zaghib, J. Power Sources, 196 (2009) 5667
- [46] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, T. Ichikawa, and O. Yamamoto, J. Power sources 79 (1999) 220
- [47] M. N. Richard, J. R. Dahn, J. Power sources 83 (1999) 71
- [48] L. Fransson, T. Eriksson, K. Edström, T. Gustafsson, and J. O. Thomas, J. Power sources 101 (2001) 1
- [49] M. Wachtler, M. R. Wagner, M. Schmied, M. Winter, and J. O. Besenhard, J. Electroanal. Chem. 510 (2001) 12
- [50] J. -H. Lee, U. Paik, V. A. Hackley, Y. -M. Choi, J. Power Sources 161 (2006) 612

- [51] K. Ui, S. Kikuchi, F. Mikami, Y. Kadoma, and N. Kumagai, *J. Power sources* 173 (2007) 518
- [52] N. S. Hochgatterer, M. R. Schweiger, S. Koller, P. R. Raimann, T. Wöhrle, C. Wurm, M. Winter, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11 (2008) A76
- [53] A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov, G. Yushin, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2 (2010) 3004
- [54] S. Komaba, K. Shimomura, N. Yabuuchi, T. Ozeki, H. Yui, K. Konno, *J. Physic. Chem. C* 115 (2011) 13487
- [55] N. -S. Choi, K. H. Yew, W. -U. Choi, and S. -S. Kim, *J. Power Sources* 177 (2008) 590
- [56] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977) 578.
- [57] M. Maxfield, T. R. Jow, S. Gould, M. G. Sewchok, L. W. Shacklette, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 299

第2章 ポリイミドバインダーを用いたビスマス負極の電気化学特性評価

2-1 諸言

本論文はカルボキシル基を有するポリアクリル酸と金属酸化物の反応物がリチウムイオン電池の負極活物質となることを見出して詳細を研究したものであるが、第2章ではこの反応を見出すきっかけとなったポリイミドバインダーを用いた酸化ビスマスを含む電極の挙動について述べる。

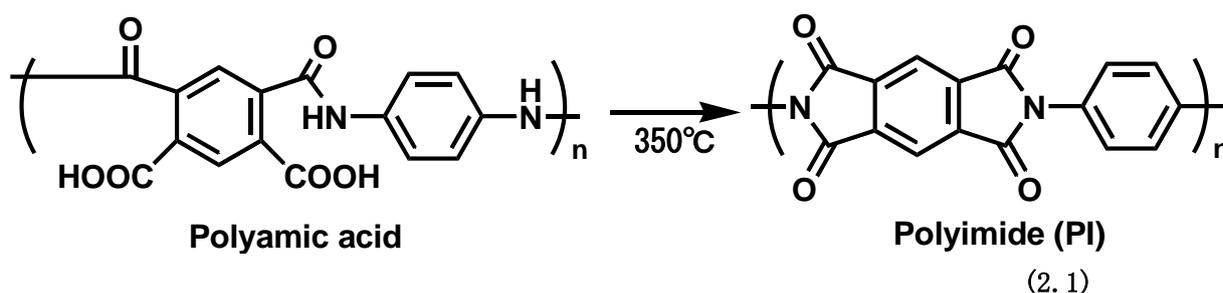
なお、ビスマスは比重が大きく体積あたりの容量が高いこと（黒鉛の理論容量 855 mAh cm^{-3} に対し Li_3Bi としての理論容量 1769 mAh cm^{-3} ）、Li 挿入脱離電位が 0.8V 付近であるため、Li の析出が起きづらくなることを期待して検討を行った。

2-2 材料

本研究では合成原料としてビスマス（高純度化学 $1\sim 2 \mu\text{m}$ ）を用いた。電池特性評価のための材料としてアセチレンブラック（電気化学工業 HS-100）、気相成長カーボンファイバー（昭和電工 VGCF-H）、ポリイミドバインダー前駆体（東レ LV-042）、PVdF バインダー（クラレ KF ポリマー#1120）、N-メチル-2-ピロリドン（キシダ化学 特級）を精製せずにそのまま用いた。

2-3 電池特性評価用電極の作製

ビスマス (Bi) とアセチレンブラック (AB)、気相成長カーボンファイバー (VGCF)、ポリイミドバインダー前駆体または PVdF バインダーを組成比 $85:3:2:10\text{wt.}\%$ になるように加え、N-メチル-2-ピロリドンを溶媒として加えて塗工用スラリーを作製した。集電体に銅箔（厚さ $10\mu\text{m}$ ）を用い、スラリーを 4.3mg cm^{-2} になるように塗布し、乾燥後、 $\phi 16\text{mm}$ に打ち抜いてからプレスした。これをアルゴン気流下で 350°C 、2 時間熱処理を行ってポリイミドバインダー前駆体をポリイミド化させて評価用電極を得た。ポリイミドバインダー前駆体は式(2.1)に示すようにポリアミック酸であり、熱処理によって環化してポリイミドになる。



2-4 Bi 電極の電池特性評価

電池特性は CR2032 タイプのコインセルをアルゴンガスで置換したグローブボックス内で作製して評価した。電解液には 1M の LiPF_6 をエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とエチルメチルカーボネート (EMC) を 30:30:40vol.% に溶解させた電池グレード (三菱化学) のものを用いた。対極には $\phi 19\text{mm}$ に打ち抜いたリチウム金属 (本城金属) を用いた。

充放電試験は充放電試験機 (日鉄エレックス) を用い、電圧範囲 0.2~1.5 V で、電流値が 0.07mA cm^{-2} 、 25°C で測定した。充放電効率はリチウム脱離容量 (終止電圧 1.5V) のリチウム挿入容量 (終止電圧 0.2V) に対する比で求めた。

2-5 結果と考察

2-5-1 初回充放電特性

図 2.1 に PVdF をバインダーとした Bi および Bi_2O_3 の初回充放電カーブを示す。PVdF をバインダーとした Bi 電極は Li 挿入容量が 380mAhg^{-1} 、Li 脱離容量が 200mAhg^{-1} 、初回充放電効率が 52% であった。一方、 Bi_2O_3 は Li 挿入容量が 590mAhg^{-1} 、Li 脱離容量が 180mAhg^{-1} 、初回充放電効率が 30% であった。Bi は約 0.8V で Li の挿入脱離反応が起きることが報告されている [1]。しかし、高純度化学製の $1\sim 2\mu\text{m}$ のビスマス粉を PVdF バインダーで電極作製した場合には Li 挿入時に 1.8、1.4、0.7V 付近に Bi (0.75V) とは異なるプラトーが見られた。このプラトー部は Bi_2O_3 電極の評価結果と一致することから、Bi 表面に酸化被膜 (Bi_2O_3) が形成されているためと考えられる。

Bi の初回充放電効率が低い原因としては表面に存在する Bi_2O_3 によるためと考えられる。そこで、酸素の含有量を不活性ガス融解・非分散型赤外線吸収法 [2-5] で測定すると酸素含有量は 1.9wt% であった。したがって、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 12\text{Li} + 12\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li}_3\text{Bi} + 3\text{Li}_2\text{O}$ で表される

反応が起きている可能性が考えられる。

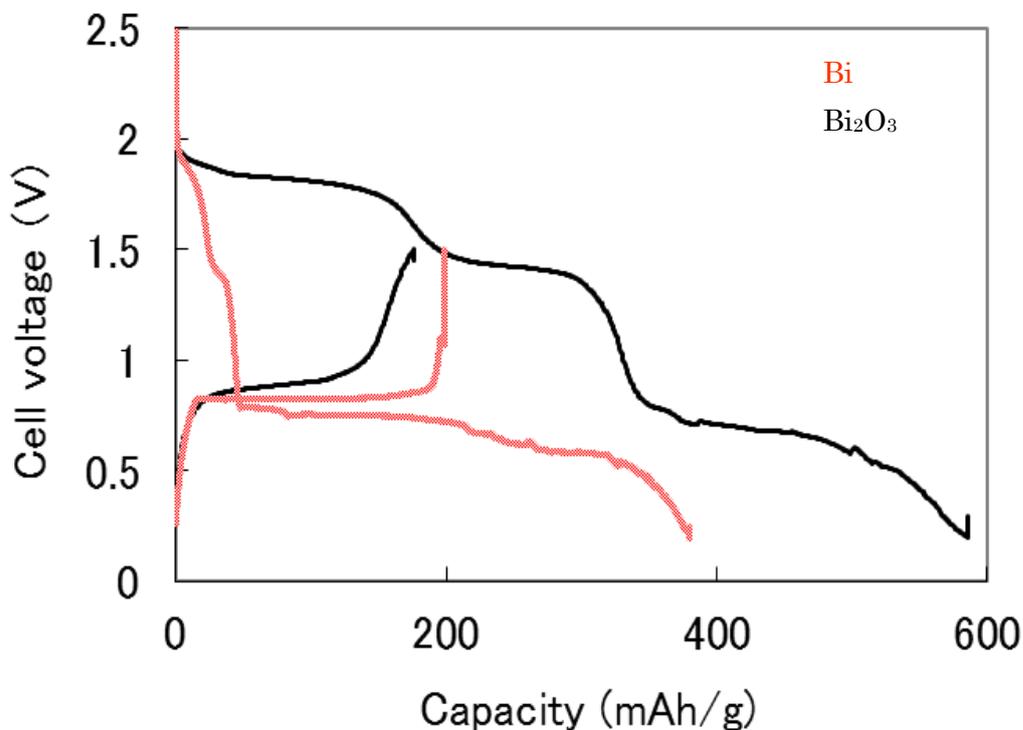


図 2.1 PVdF をバインダーとして用いた Bi 粉と Bi_2O_3 粉電極の初回充放電カーブ

PVdF の代わりにポリイミド (PI) バインダーを用いた Bi と Bi_2O_3 の初回充放電カーブを図 2.2 に示す。PVdF バインダーを使用した時に観察した Bi_2O_3 によるプラトーが消失し、充放電効率が 52% から 85% に向上した (図 2.2)。変化が起きた理由を調査中で明確ではないが、PI バインダーは前駆体のポリアミック酸の状態での混練、塗工、プレス後に加熱処理 (350°C 2 時間) してイミド化させるため、ポリアミック酸が Bi 表面の酸化物を改質させている可能性が考えられる。容量は理論容量 (384mAhg^{-1}) を超える 440mAhg^{-1} の Li が挿入し、 340mAhg^{-1} の Li が脱離した。Li 挿入量が理論量より多いのは Bi_2O_3 の不可逆反応分の容量が Bi の充放電容量に上乗せされているためと推測される。

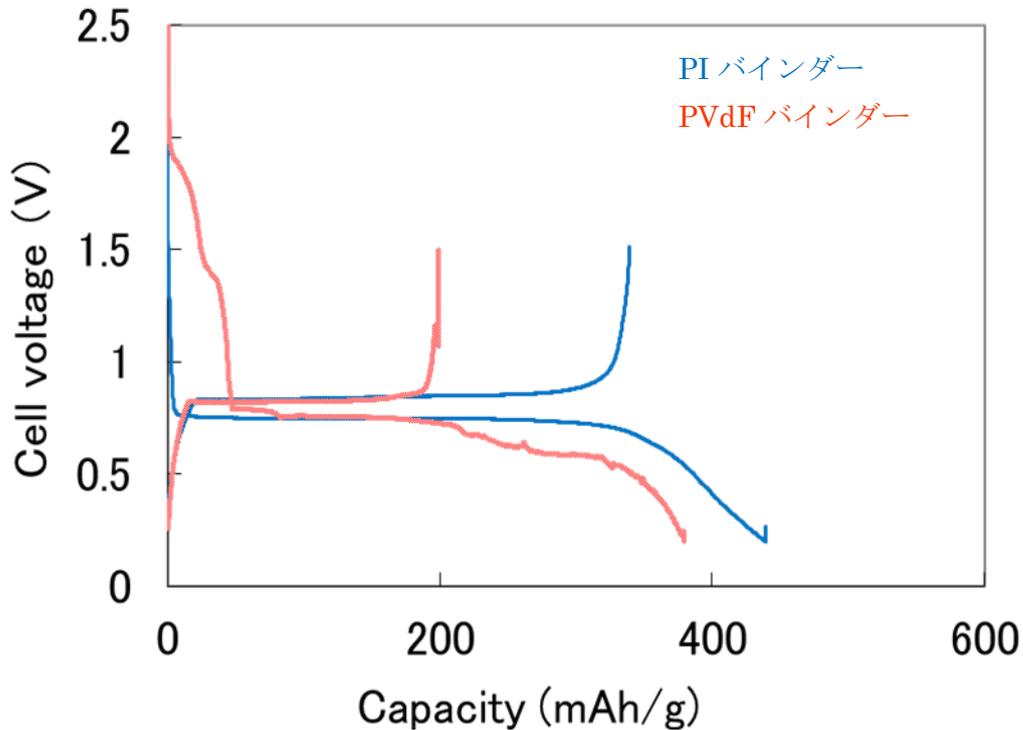


図 2.2 バインダーに PI または PVdF を用いた Bi 粉電極の初回充放電カーブ

2-5-2 サイクル特性

バインダーに PVdF および PI を用いた Bi 電極のサイクル特性の比較を図 2.3 に示す。PI バインダーを用いた場合の初回放電容量 (Li 脱離容量) は 340mAhg^{-1} 、10 サイクル後の放電容量は 200mAhg^{-1} であるのに対し、PVdF バインダーを用いた場合には初回放電容量が 199mAhg^{-1} 、10 サイクル後の放電容量は 42mAhg^{-1} であった。したがって、PI のほうが PVdF よりサイクル特性が優れていることを示している。この理由は合金系負極とポリアミドイミドバインダーの組み合わせについて報告されているように PI バインダーの強度が高く、Bi の体積変化による劣化を受けづらいためと考えられる [6]。

ポリアミドイミドバインダーを用いた電極のサイクル試験前の形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果を図 2.4 に示す。薄い灰色に見えるのが Bi 活物質であり、濃い灰色に見えるのが導電助剤である AB や VGCF である。そして、サイクル試験後の形状を図 2.5 に示す。サイクル試験を行うことによって Bi が微細化していることがわかった。サイクルを重ねると容量の低下が観察された。これは、Li 挿入時に Bi 活物質が膨張、Li 脱離時に Bi 活物質が収縮するにしたがって、活物質が微細化して電子伝導パスがとれなくなり容量の低

下が起きると考えられる。

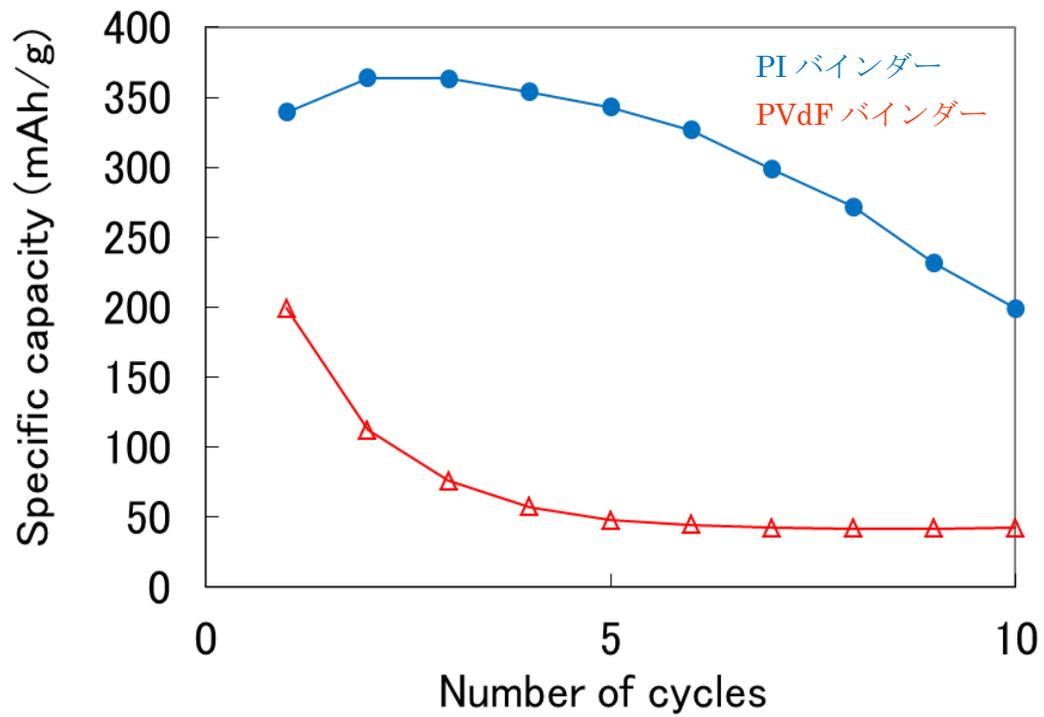


図 2.3 バインダーに PI または PVdF を用いた Bi 粉電極のサイクル特性

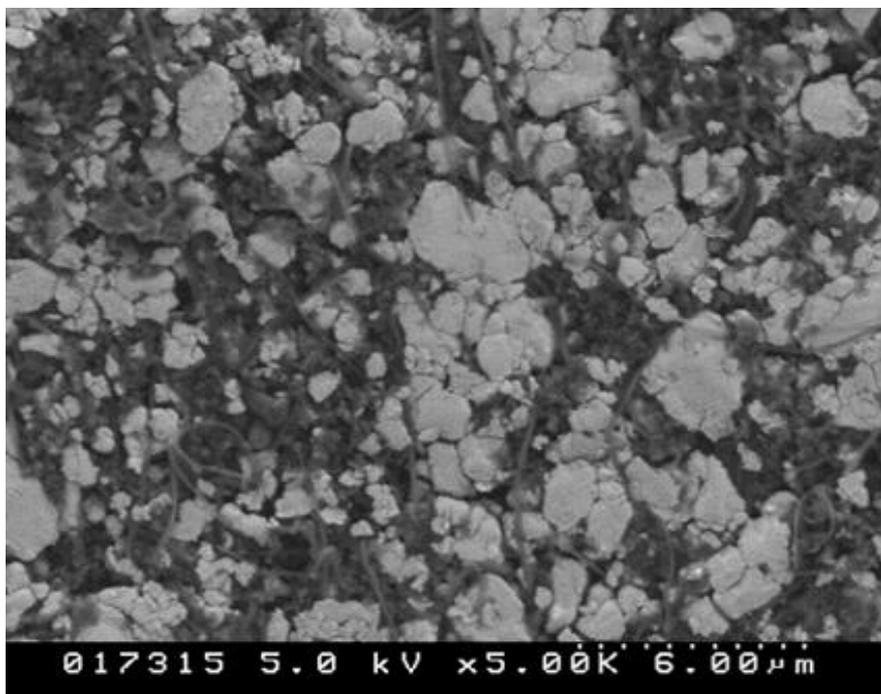


図 2.4 サイクル試験前の Bi 電極 (ポリイミドバインダー)

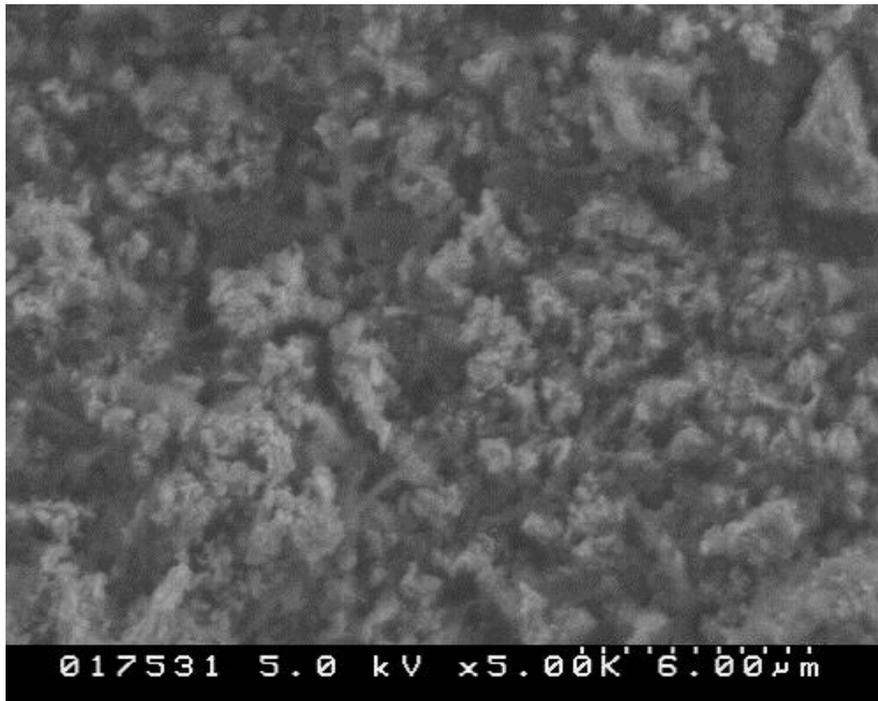


図 2.5 サイクル試験後の Bi 電極 (ポリイミドバインダー)

2-6 まとめ

以上をまとめると、表面に酸化被膜 (Bi_2O_3) を形成している Bi は PI バインダーを用いると Bi_2O_3 の充放電挙動が変化することがわかった。この理由の 1 つとして Bi_2O_3 が PI バインダーの前駆体であるポリアミック酸と反応したことが考えられる。 Bi_2O_3 は酸と反応することが知られており、ポリアミック酸中に含まれるカルボキシル基と反応することが予想された。そこで、ポリマー中のカルボキシル基と Bi_2O_3 が反応するかを検証するために、カルボキシル基を多く含むポリアクリル酸を用いて Bi_2O_3 はとの反応性を調べた。その結果を第 3 章で述べる。

また、サイクル試験を行うと PI バインダーは PVdF バインダーより程度が小さいものの、容量低下が起きた。電極の形状を観察するとサイクル試験により活物質の微細化が起きており、そのため電子伝導パスがとれなくなって容量低下が起きたと考えられた。

2-7 参考文献

- [1] W. Xianming, T. Nishina, and I. Uchida, *J. Power sources* 104 (2002) 90
- [2] G. Stingeder, S. Gara, S. Pahlke, H. Schwenk, E. Guerrero, M. Grasserbauer,
Fresenius Z. Anal. Chem. 333 (1989) 576
- [3] R. W. Shaw, R. Bredeweg, P. Rossetto, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 582
- [4] T. J. Shaffner, and D. K. Schroder, *Semiconductors and semimetals*, 42 (1994) 53
- [5] W. M. Bullis, *Semiconductors and semimetals*, 42 (1994) 95
- [6] N. -S. Choi, K. H. Yew, W. -U. Choi, and S. -S. Kim, *J. Power Sources* 177 (2008) 590

第 3 章 ポリアクリル酸と酸化ビスマス (Bi_2O_3) の反応および反応物の負極活物質としての特性

3-1 諸言

第 2 章での検討においてポリイミド (PI) バインダーを用いると充放電カーブにおいて Bi_2O_3 による Li 挿入時のプラトーの消失が見られた。一つの原因としてカルボキシル基やアミノ基が Bi_2O_3 と反応して Bi_2O_3 が消失していることを推測した。そこでカルボキシル基と Bi_2O_3 の反応の有無を確認する検討を行った。PI バインダーの前駆体であるポリアミク酸ではアミノ基や芳香族を含み、系が複雑になるため、主鎖が炭素-炭素結合のみからなり側鎖に単位ユニットあたりに 1 つのカルボキシル基を有するポリアクリル酸と Bi_2O_3 の反応を検討した。

Bi_2O_3 はカルボキシル基と反応し、オキシカルボン酸塩が生成することが報告されている [1]。 Bi_2O_3 とポリアクリル酸の反応は報告されていないが、カルボン酸類と同様な生成物が得られることが予想される。さらに、得られる Bi 化合物はポリマーと Bi が原子レベルで混在した状態になることが期待でき、充放電した場合にはポリマー鎖が活物質の膨張収縮を緩和する役目を果たすことができるのではないかと考えられる。

3-2 合成

3-2-1 薬品

本研究では合成原料として重量平均分子量 250,000 のポリアクリル酸 (PAA) (和光純薬)、酸化ビスマス (Bi_2O_3) (シーアイ化成 NanoTek 平均粒子径 51nm) を用いた。電池特性評価のための材料としてアセチレンブラック、気相成長カーボンファイバー (VGCF)、ポリイミドバインダー前駆体、ポリビニリデンフルオリド (PVdF) バインダー、N-メチル-2-ピロリドン (NMP、後で「NMP」での使用あり) は第 2 章で記載した材料と同じものを用いた。

3-2-2 合成

ポリアクリル酸 (PAA) (5.68g, 80mmol) とイオン交換水 400mL を 500mL フラスコに取

り、十分に攪拌して均一な溶液とした。この溶液に酸化ビスマス (Bi_2O_3) (9.31g, 20mmol, 0.25等量)を加えて攪拌し、十分に分散させた後、攪拌しながら加熱還流し、2日間反応した。反応開始時は Bi_2O_3 による黄色の懸濁液であったが、反応終了時は白色の懸濁液に変化した。得られた反応液を減圧下で濃縮して白色個体を得た。得られた白色固体は120°Cで10時間、減圧乾燥し、ジルコニア製のボールミルを用いて300rpmで2時間粉碎した後、ステンレス製メッシュ (40 μm)に通して負極活物質を調製した。この方法で得られた材料をPBiAと表記する。PBiAの合成はPAAの繰り返し単位に対し0.25等量の Bi_2O_3 を反応したものを標準条件とした。 Bi_2O_3 が0.25等量より多いと未反応の Bi_2O_3 が残存し、不均一となった。また、 Bi_2O_3 量を2/3に減らした0.17等量と逆に増加させた0.50等量を比較のために同様の条件で合成した。

PIバインダーでは前駆体であるポリアミック酸を用いて電極を形成後、アルゴン下で350°C、2時間熱処理をして環状のイミド構造へ分子内反応させることにより硬化させてバインダーとしての機能を発現させている。そこで、熱処理の影響を調べるために比較としてPBiAをアルゴン下で350°C、2時間熱処理し、黒茶色の粉末 (PBiA-HTと表記する)を得て物性を評価した。

3-3 反応物の分析

3-3-1 IR 測定

反応物の構造をFT-IRにより調べた。測定はATR法で行い、Nicolet 6700 (サーモフィッシャーサイエンティフィック)を用いた。

3-3-2 元素分析

Biの元素分析は試料を酸で溶解後、ICP-AES法でIRIS Advantage (日本ジャーレルアシユ)を用いて定量した。炭素および水素の元素分析はNCH-22F (住化分析センター)を用いて定量した。酸素の元素分析はEMGA-920 (堀場製作所)を用いて定量した。

3-3-3 TG測定

TG測定は、示差熱天秤Thermo Plus EVO II (リガク)を用いて、リファレンスに α -アルミナを使用し、窒素雰囲気下で室温から1000°Cまで10°Cmin⁻¹で加熱して重量変化を調べ

た。

3-3-4 TG-MS測定

示差熱天秤MB-2 (理学電機) と四重極質量分析計6890/5973A (ヒューレットパッカー) とを結合した装置で測定した。試料を加熱した時に発生したガスを直接質量分析計に導入して発生ガスを調べた。

3-3-5 粉末X線回折 (XRD) 測定

XRD測定はX線回折装置 Ultima IV (リガク)、検出器にD/teX ultraを用いて、走査速度 10deg/min、サンプリング幅0.01° で測定を行った。管電圧40kV、管電流40mAとしてCuK α 線を用いて測定を行った。

3-3-6 XPS測定

XPSは ESCA1600 (アルバック・ファイ) を用いて AlK α 線 (モノクロメーター使用)、出力 350W、分析サイズ 800 μ m ϕ で測定を行った。

3-3-7 SEM測定

SEMはFE-SEM S4500 (日立製作所) を用いて加速電圧20kV、作動距離20mmで測定を行った。

3-4 電池特性評価用電極および電池の作製

電極は活物質、アセチレンブラック、VGCF、バインダーとして PVdF または PI 前駆体をそれぞれ 85 : 3 : 2 : 10 重量%で混合し、溶媒として NMP を加えてスラリーとし、銅箔上に乾燥後の重量が 4.4mg/cm²になるように塗工し、乾燥後にプレスした。PI バインダーを用いた場合はアルゴン下、350°C、2 時間熱処理した。PVdF バインダーを用いた場合はセルを作製する前に 120°Cで 10 時間、減圧乾燥してから用いた。

評価セルは第2章と同じコインセルを用いて評価した。

3-5 結果と考察

3-5-1 PAAと Bi_2O_3 の反応物(PBiA)

PAAの水溶液に Bi_2O_3 を加え、加熱攪拌することにより反応が起きて生成物が得られることがわかった。これは両性酸化物である Bi_2O_3 が酸と反応したためと考えられた。以下に詳細を記す。

PBiAのFT-IRスペクトルを図3. 1a、および拡大図を図3. 1bに示す。比較のためPAAおよび Bi_2O_3 のそれらも示す。PAAと Bi_2O_3 の反応生成物のPBiA [図3. 1(c)] ではPAAで見られるカルボン酸二量体の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮に帰属される 1700cm^{-1} の吸収が小さくなり、カルボン酸アニオンに帰属される 1530cm^{-1} の吸収が大きくなっている [2]。これは反応物としてポリアクリル酸塩が生成していることを示唆している。

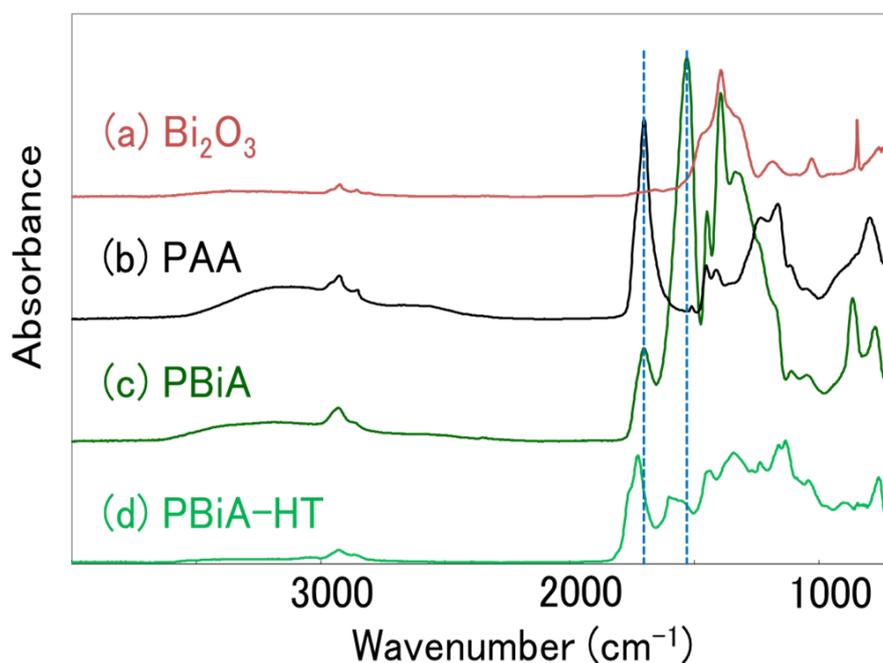


図 3. 1a (a) Bi_2O_3 、(b) PAA、(c) PBiA と (d) PBiA-HT の IR スペクトル

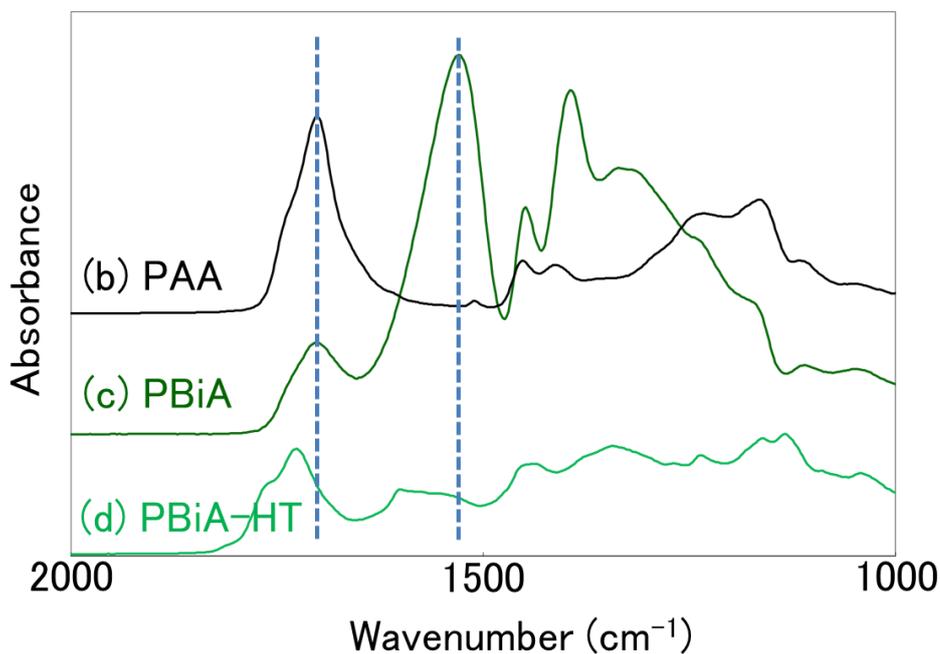


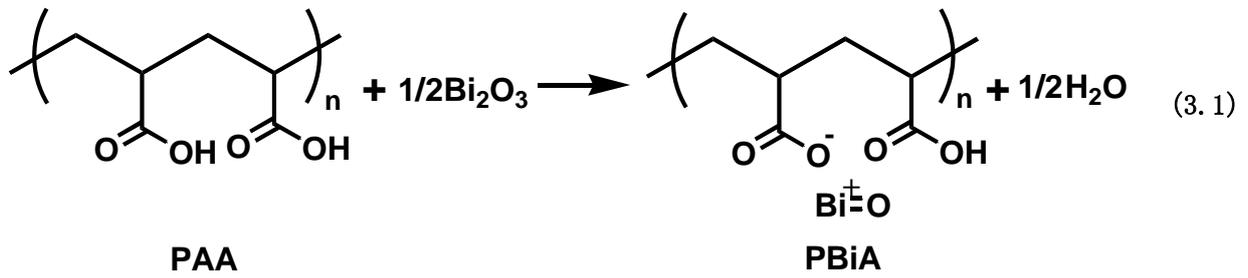
図 3.1b (a) Bi_2O_3 、(b) PAA、(c) PBiA と (d) PBiA-HT の IR スペクトル
(拡大図)

120°Cで十分に減圧乾燥したPBiAの元素分析を行った結果および生成する可能性のあるポリアクリル酸酸化ビスマスとポリアクリル酸ビスマスの理論値を表3.1に示す。実験誤差が大きいため確定はできないが、全体に占める酸素量の割合からPBiAはポリアクリル酸酸化ビスマスを主成分としている可能性が高いと推測される。その推定反応式を式(3.1)に示す。

PIバインダーを用いた電極の熱処理時にはPBiAは約20%の重量減少が起きていることが電極の重量測定によりわかった。

表 3.1 PBiA の元素分析結果

	Bi(wt%)	C(wt%)	H(wt%)	O(wt%)
PBiA (found)	54.6	19.2	1.76	22.2
2PAA+BiO (calculated)	56.8	19.6	1.92	21.7
2PAA+Bi (calculated)	59.5	20.5	1.72	18.2



そこで、この変化を調査するためにPBiAのTG-DTA測定を行った。PBiAは310～320℃付近から重量減少が確認された（図3.2）。

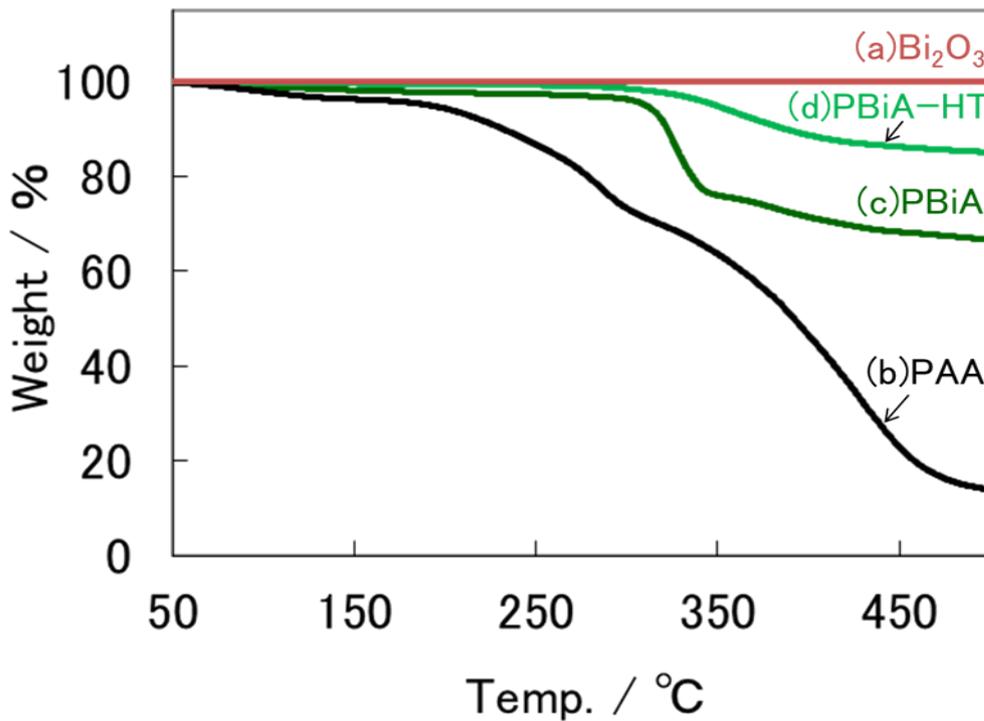


図 3.2 (a) Bi₂O₃、(b) PAA、(c) PBiA と (d) PBiA-HT の TG

ポリアクリル酸塩の熱分解挙動については多くの検討がなされており [3-11]、分解生成物として二酸化炭素やケトン類が生成することが報告されている。PBiAの500℃までのTG-MS測定を行った。イオンクロマトグラムとマスクロマトグラムを夫々図3.3と図3.4に示す。これらの図3.3から異なる2つの熱分解反応（290℃付近と390℃付近）が起きている

ことが観察される。図3.4から350℃より低い温度での重量減少における主生成物として二酸化炭素が検出された。370℃付近における重量減少では複数のエステル類などによると考えられる炭化水素類が検出され、二酸化炭素の比率は大きく低下した。しかし、どちらの重量減少時においてもアクリル酸モノマーは検出されなかった。電極の熱処理温度は350℃であることから観察される重量減少は主にPBiA中のカルボン酸アニオンからの脱炭酸によると考えられる。これはPBiA-HTのIRスペクトル[図3.1(d)]において1530cm⁻¹の吸収がPBiAより大きく減少していることと一致している。

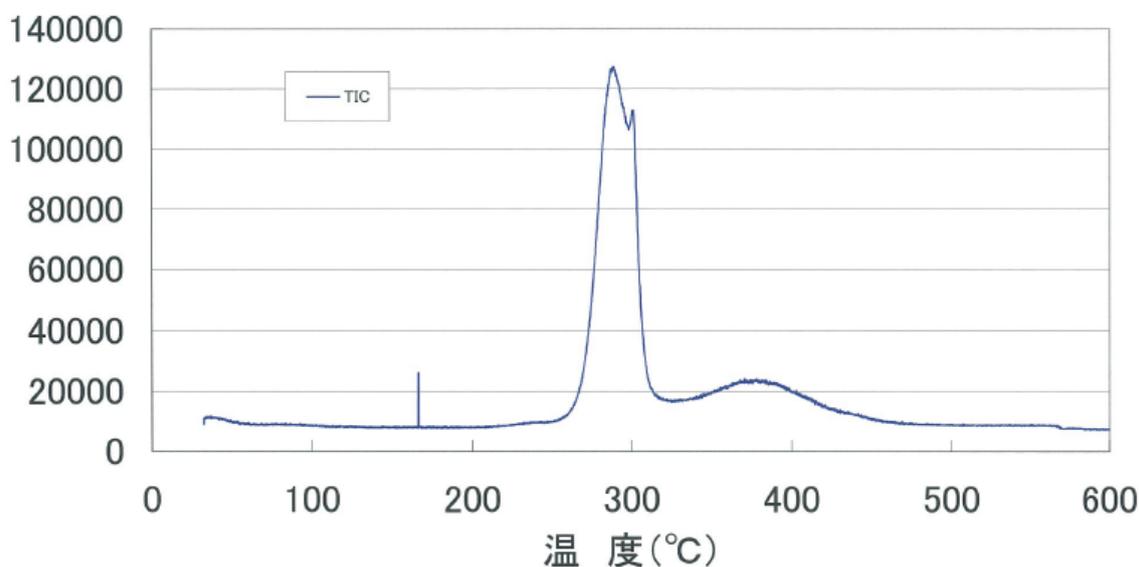


図 3.3 PBiA のトータルイオンクロマトグラム

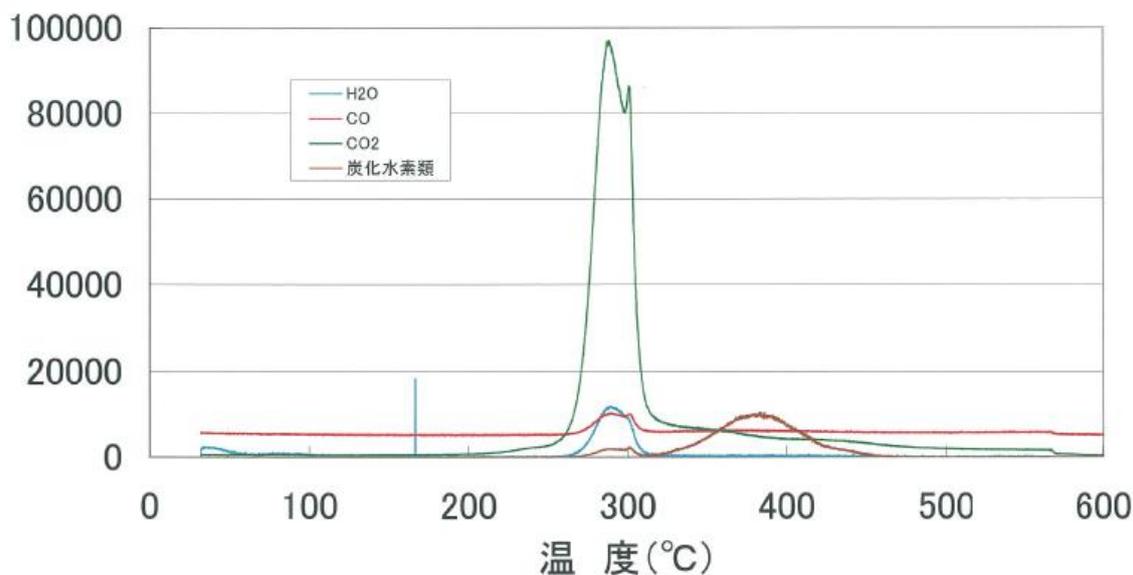


図 3.4 PBiA のマスククロマトグラム

比較のため、PAAのTG-MS測定を行った。イオンクロマトグラムとマスクロマトグラムを夫々図3.5と図3.6aに示す。またマスクロマトグラムの拡大図を図3.6bに示す。これらの図3.5から2つの熱分解反応（290°C付近と500°C付近）が起きていることが観察される。図3.6aと図3.6bから分解ガスには二酸化炭素のほかにアクリル酸モノマーも検出された。また、350°C以上の分解において炭化水素類からなる分解物の発生量が多く、重量減少量が大きかった（図3.2）。PBiAにおいてはBiカチオンの存在によりアクリル酸ユニットが分解ガスとして脱離しづらいことによると考えられる。また、IRにおいてPBiA-HTには2900 cm^{-1} 付近にC-H結合が残存していることが確認できることから[図3.1(d)], 熱処理したのちにも高分子の主鎖成分が残存していることを示している。

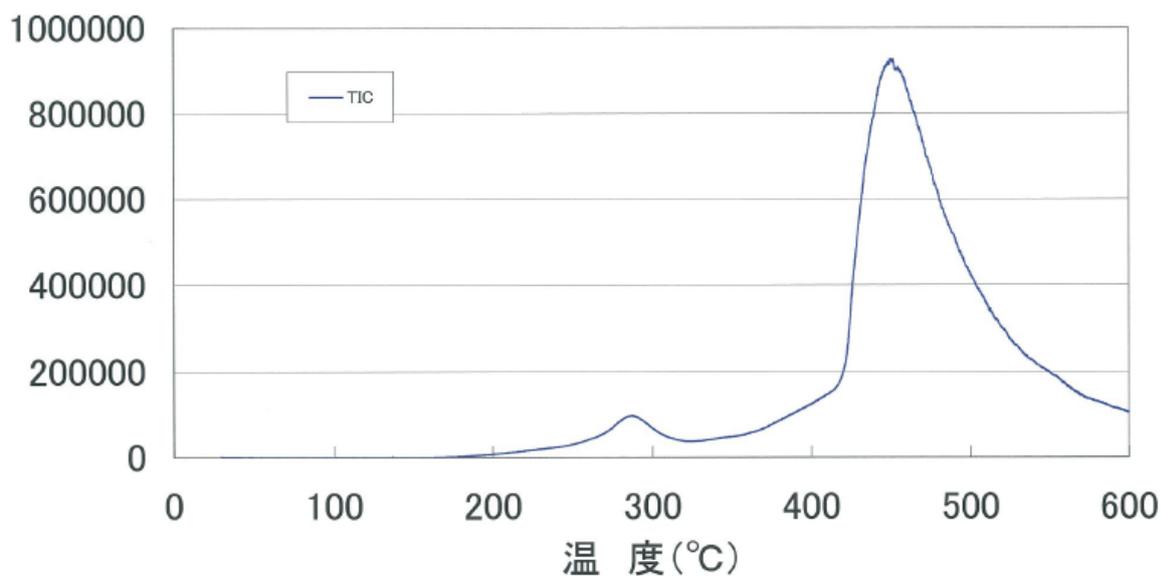


図3.5 PAAのトータルイオンクロマトグラム

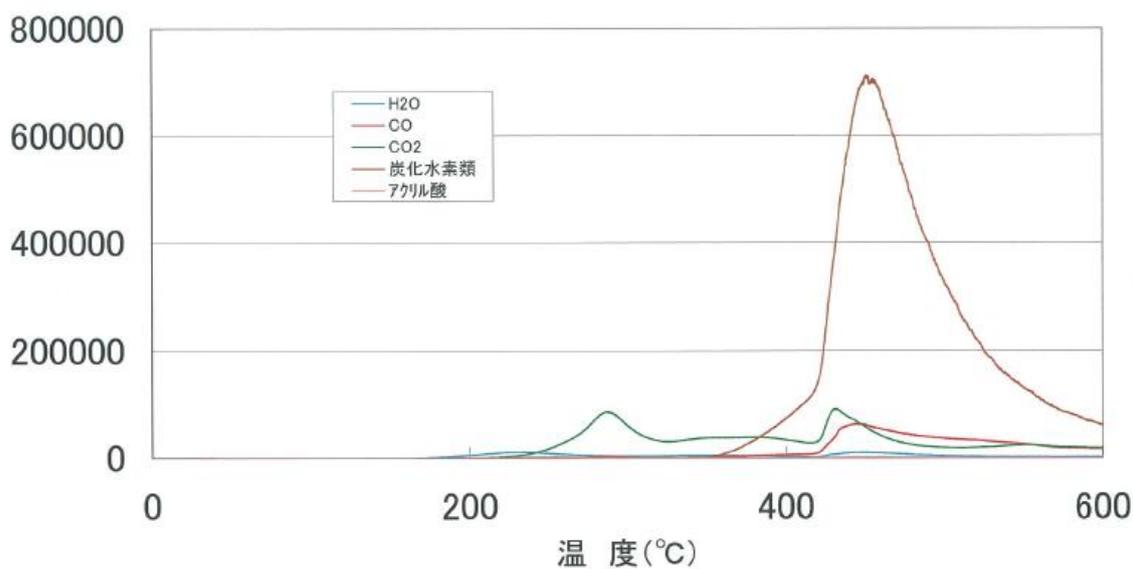


図3. 6a PAAのマスキロマトグラム

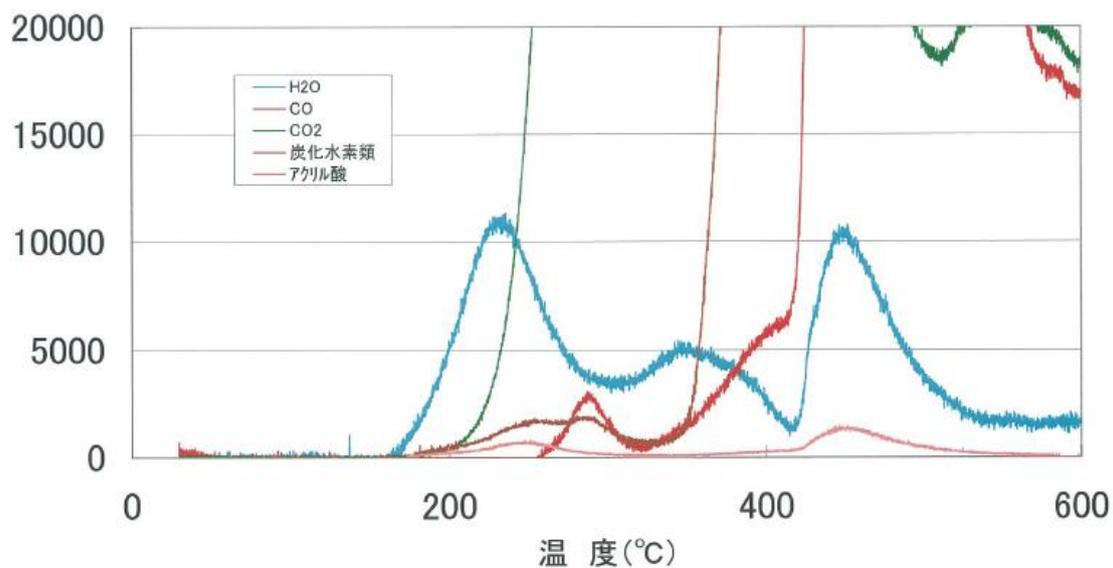


図3. 6b PAAのマスキロマトグラム(拡大図)

PBiAと Bi_2O_3 のBiのXPSを図3. 7に示す。PBiAは Bi_2O_3 に比べて結合エネルギーが低エネルギー側にシフトしており、 Bi_2O_3 とは化学結合状態の異なる新たな化合物になっていることを示唆している。

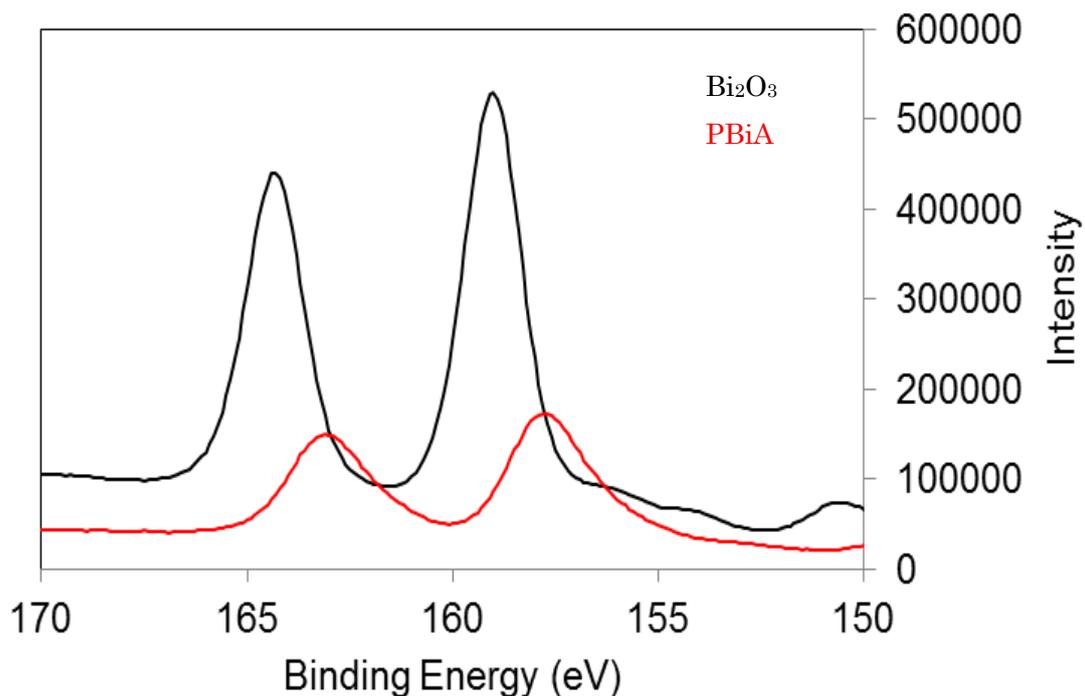


図3.7 PBiAおよびBi₂O₃のXPS (Bi4f)

次に、反応物PBiAとPBiA-HTのXRD測定を行った。その結果を図3.8に示す。また、比較のためPAAのそれを図3.8の(b)とBi₂O₃のそれを図3.8の(c)にあわせて示す。PBiAのXRDパターンには原料であるBi₂O₃結晶によるピークは観察されず、ハローピークのみが見られることからPBiAはアモルファスで原料とは異なる化合物であることを示している[図3.8(c)]。一方、図3.8の(d)で示されるようにPBiA-HTのXRDパターンには少量のBi₂O₃結晶の生成が観察されているが、そのピークは小さいことから熱処理生成物の大部分はアモルファスであることを示している。

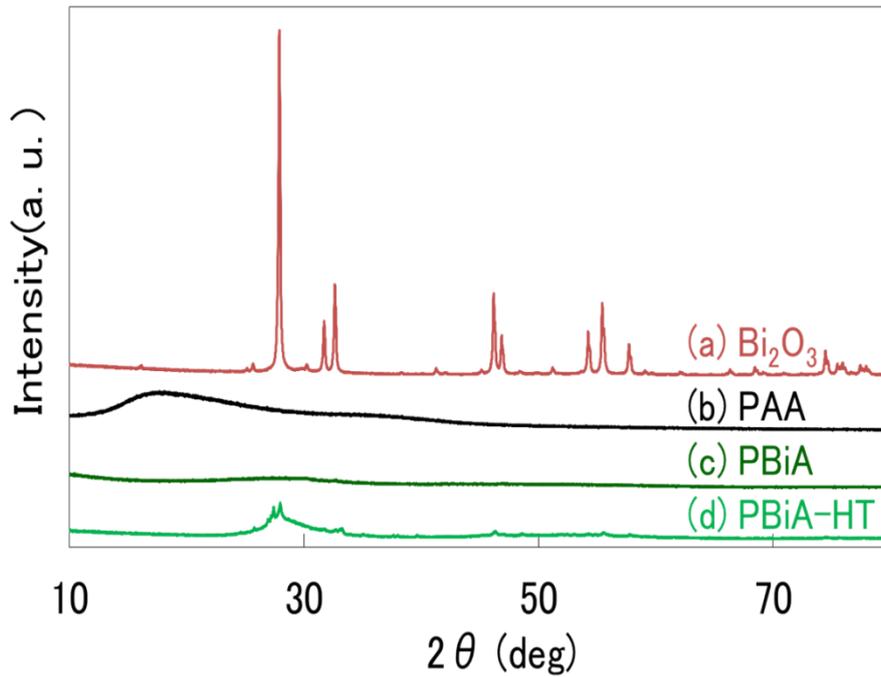


図 3.8 (a) Bi_2O_3 、(b) PAA、(c) PBiA と (d) PBiA-HT の XRD

PBiAのボールミル粉碎後のSEM像を図3.9に示す。SEM像の観察から粒子径はサブミクロンから数 μm であることが分かった。また、PBiAのSEM-EDX測定(図3.10)からBi(Bi La1)、C(C Ka1,2)、O(O Ka1)が均一に分布しており、局在化は観察されなかった。

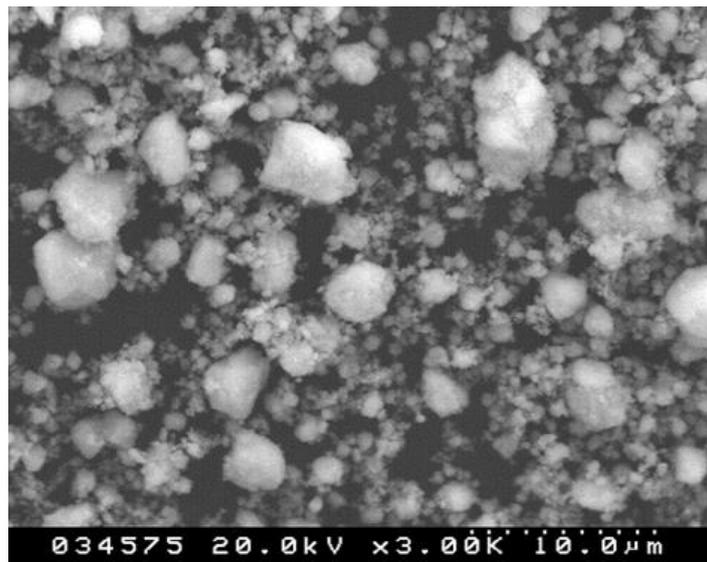


図 3.9 PBiA (ボールミルで粉碎後) の SEM 像

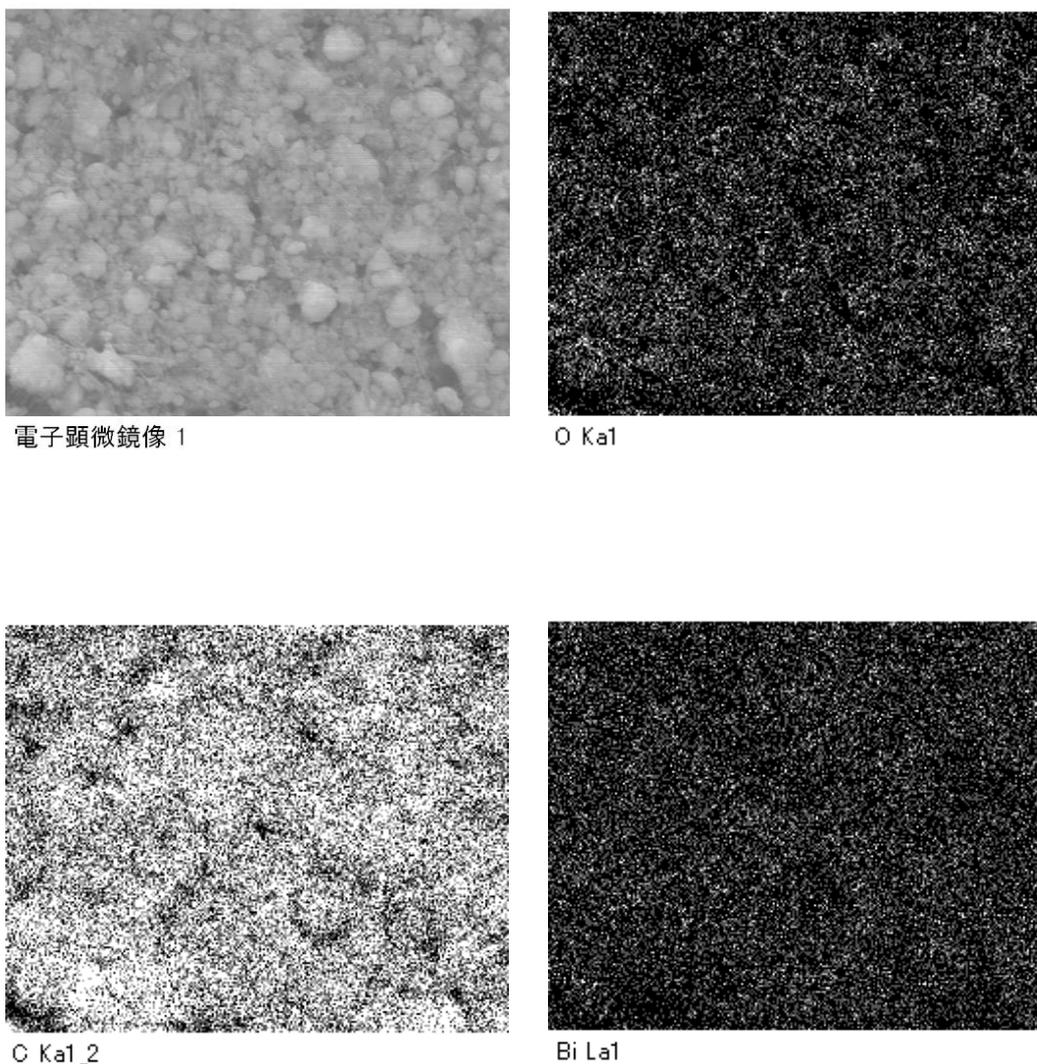


図 3.10 PBiA の EDX 元素マッピング

3-5-2 電池特性評価

PBiA, PBiA-HT, Biおよび Bi_2O_3 を負極活物質としてバインダーにPVdFおよびPIを用いた電極を作製し、対極にLiを用いたコインセルで充放電試験を行った。電池作製に用いたバインダーの化学構造を図3.11に示す。なお、ここで示した構造は典型的な基本構造である。PIバインダーの場合には活物質との結着性向上等の目的で官能基の導入が行われていることがあるので、電極作製に用いたPIバインダーの構造とは異なる可能性がある。

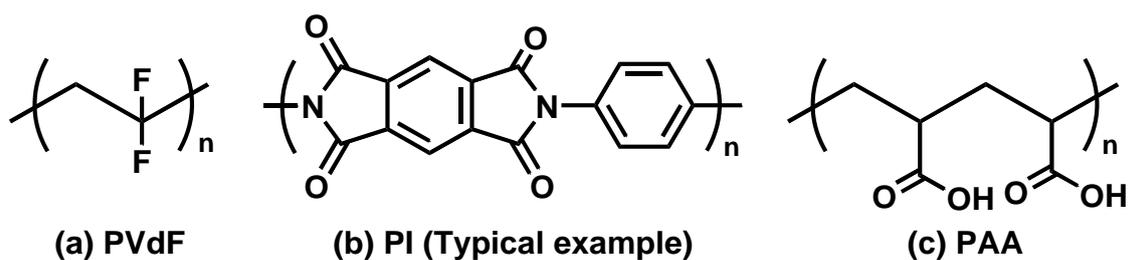


図 3.11 バインダーの構造

PVdFをバインダーとして用いたPBiA、PBiA-HT、BiおよびBi₂O₃の初回の充放電曲線を図3.12に示す。PBiAおよびPBiA-HTは原料のBi₂O₃とは類似した電圧にプラトーを有しているが、全体の形状は異なっている。PBiAの初回の放電容量 (Li脱離容量) は163mAhg⁻¹であり、PBiA-HTは初回のLi脱離容量が290 mAhg⁻¹であった (図3.12)。PBiA-HTの放電容量が大きい理由は、脱炭酸が起きて放電容量に寄与するBi量が増加しているため容量が大きくなっていることが考えられる。

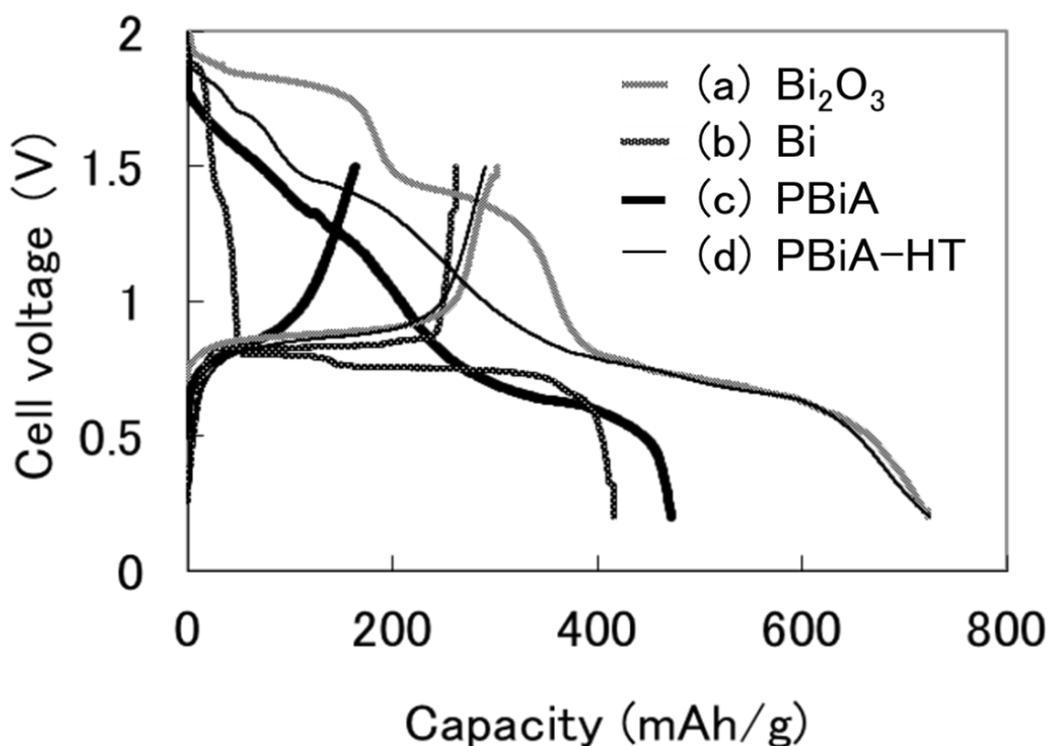


図 3.12 PVdF バインダーを用いた(a) Bi₂O₃, (b) Bi, (c) PBiA, と (d) PBiA-HT 電極の初回充放電曲線

PBiAやPBiA-HTが充放電容量を有することは、高分子からなるこれらの化合物が負極活物質として有効に動作することを示している。しかし、初回充放電効率はPBiAが35%、PBiA-HTが40%と低く、多くのLiは挿入できるものの半分以上が脱離できないことがわかった。

次にPBiAとPBiA-HTのサイクル特性を検討した。その結果を図3.13に示す。PBiAおよびPBiA-HTのサイクル特性では初期の劣化がBiやBi₂O₃に比べて抑制されていることがわかった。しかし、サイクルを重ねると容量低下が大きくなった (図3.13)。

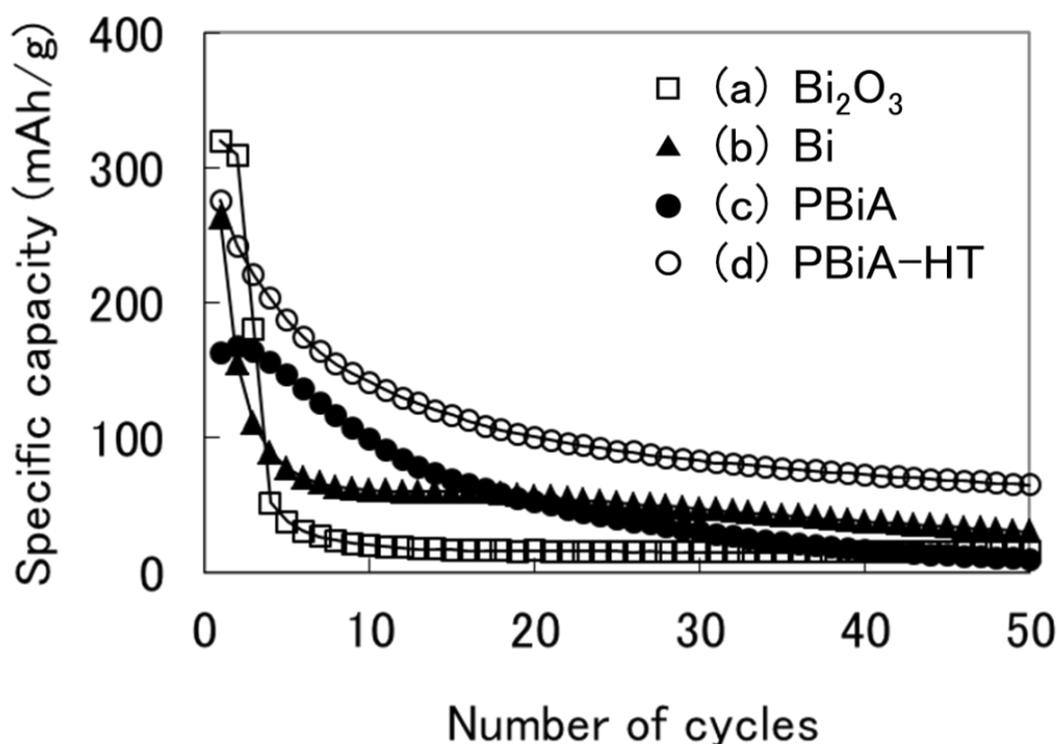


図 3.13 PVdF バインダーを用いた(a) Bi₂O₃, (b) Bi, (c) PBiA, と (d) PBiA-HT 電極のサイクル特性

PVdFをバインダーとして用いた場合のサイクル試験において容量低下が見られたことから、合金系負極においてサイクル特性の向上効果が見られるPIバインダー [12] を用いて評価を行った。PIバインダーを用いてPBiA、BiおよびBi₂O₃を負極活物質とした電極の初回の充放電曲線を図3.14に示す。PBiA電極では初回Li挿入容量が594mAhg⁻¹、初回Li脱離容量が265mAhg⁻¹、効率が44.6%であった。効率が低い理由としては、緩和層として含まれるポリマー成分がリチウム化合物を形成して充放電時に可逆な反応を起こさないためと考えられる。この問題はIdotaらが報告しているスズ酸化物 [13] を用いた無機のアモルフ

アス材料と同様であり、実用化のためには解決すべき課題である。PIバインダーはポリアミック酸を熱処理によるイミド化を行い強固なポリイミドとしている。今回用いたPIバインダーの詳細な構造は不明であるが、式 (3.2) に示す典型的なイミド化反応を利用した材料を用いている。PBiAは電極の熱処理時にPBiA-HTに変化していると考えられる。バインダーの変更によって初回のLi挿入時の曲線形状が処理前に比べ大きく変化した [図3.14 (c)]。これはPBiAとPIバインダーの前駆体であるポリアミド酸のカルボキシル基との間で反応が起きたためと推測される。

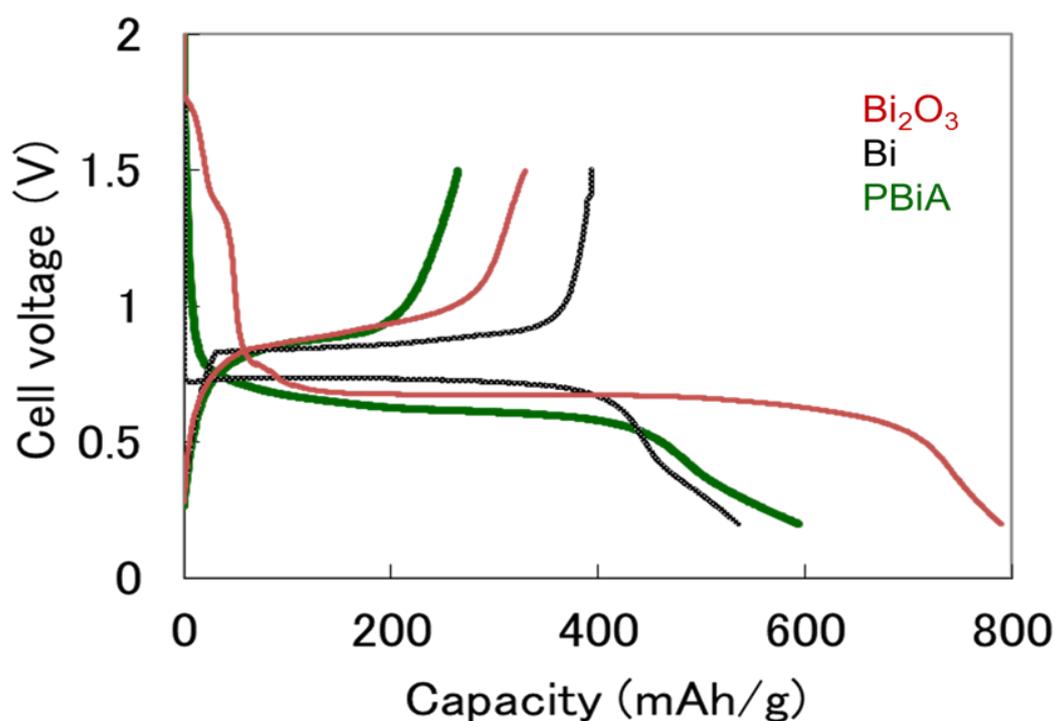
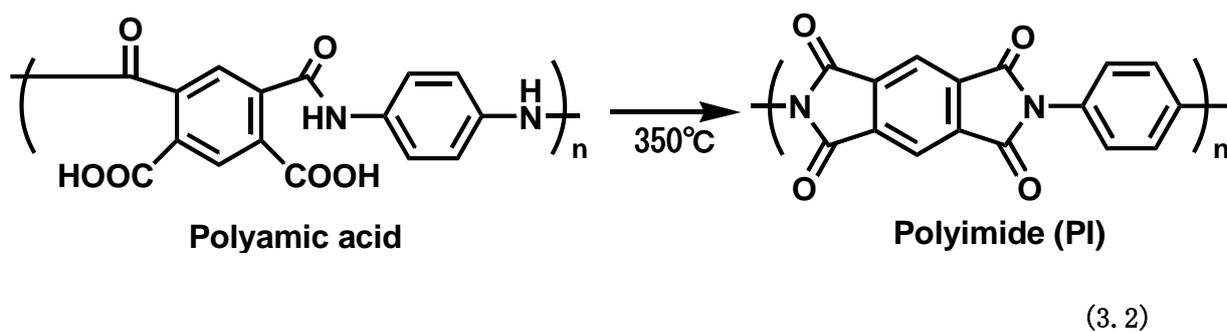


図 3.14 PI バインダーを用いた(a) Bi_2O_3 , (b) Bi, (c) PBiA 電極の初回充放電曲線



バインダーによる充放電曲線への影響は Bi_2O_3 やBi負極でも見られた。第2章でも述べたようにPIバインダーを用いた Bi_2O_3 負極ではPVdFバインダーを用いた場合に比べるとLi挿入時の1.8Vや1.4Vのプラトローの容量が減少し、0.8~0.6Vのプラトローの容量が増加し、Li脱離容量が増加した [図3.14(a)]。

PIバインダーを用いたPBiA電極ではサイクル特性が大きく向上した [図3.15(c)]。活物質とPIバインダーが反応して体積変化に伴う活物質の脱落を抑制していることやPIバインダーの強度がPVdFに比べて優れていることによると考えられる。一方、Biや Bi_2O_3 にPIバインダーを用いた場合では容量が低下している [図3.15(a)、3.15(b)]。

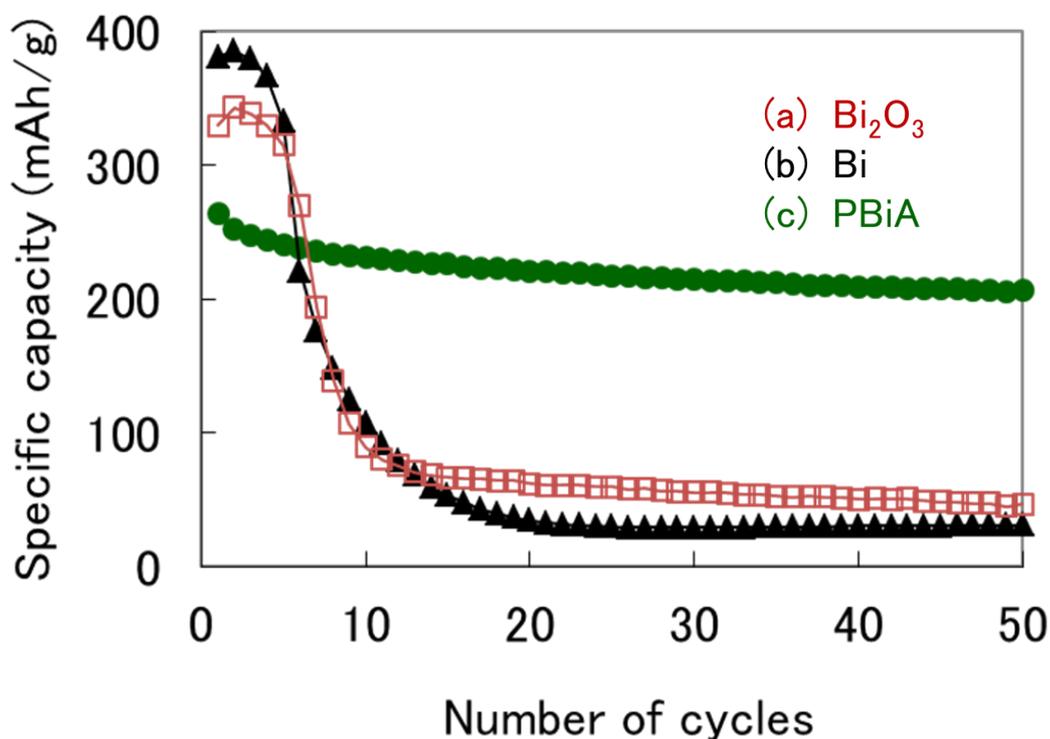


図 3.15 PI バインダーを用いた(a) Bi_2O_3 , (b) Bi, (c) PBiA 電極のサイクル特性

Biや Bi_2O_3 は充放電時の体積変化が大きく、Li挿入および脱離時の形状変化にPIバインダーが追従できないためと考えられる。比較のためPAAバインダーを用いてPBiA電極の作製を試みたが、活物質とバインダーを水溶液中で混合しようとする凝集が起きてしまい塗工することができなかった。PBiA中のビスマスカチオンがPAAバインダーのカルボン酸と塩を形成することが一つの要因と考えられる。

PAAに対する Bi_2O_3 量を2/3にした0.17等量と2倍にした0.50等量で反応を行い、高分子活物質中のBi量による影響を調べた。初回の充放電曲線を図3.16に、初回Li挿入容量と脱離容量および充放電効率を表3.2に示す。 Bi_2O_3 量が多いほどLi脱離容量（放電容量）が増加し、充放電効率が良くなった。容量が増加するのは活物質となるBiが増えるためと考えられる。そして、効率が良くなるのは緩和層となるポリマー成分が相対的に低下するためと考えられる。ポリマー成分はLi挿入時にLi化合物となるが、Li脱離時には可逆的にLi脱離することができず、Li化合物として緩和層になるためと考えられる。

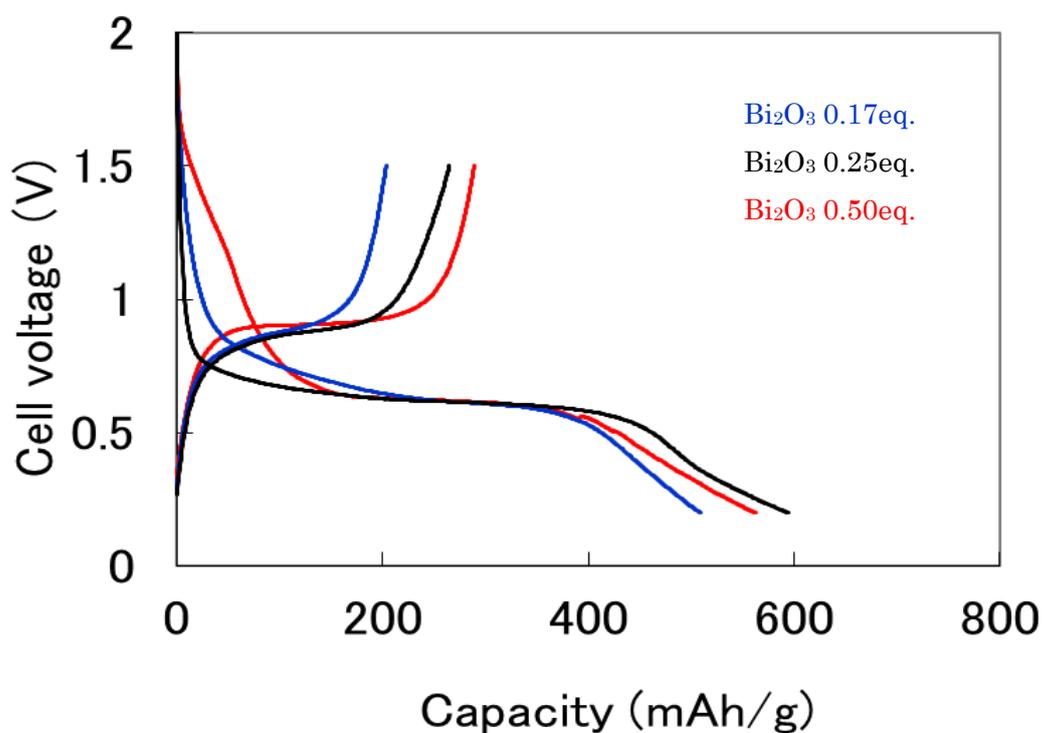


図 3.16 Bi_2O_3 仕込み量による初回充放電曲線

表 3.2 Bi₂O₃ 仕込み量による初回充放電容量と効率

Bi ₂ O ₃ 量 / 等量	初回 Li 挿入容量 (初回充電容量) / mAh g ⁻¹	初回 Li 脱離容量 (初回放電容量) / mAh g ⁻¹	充放電効率 / %
0.17	578	230	40
0.25	594	265	45
0.50	562	289	51

一方、サイクル特性はBi₂O₃量が少ないほどサイクル特性が向上することがわかった (図 3.17)。Bi₂O₃量が少ないほど緩和層となるポリマー成分が増加するため、活物質の体積変化が緩和されたためと考えられる。0.50等量を用いた反応物はBiやBi₂O₃電極と同様にサイクル途中で急に容量低下が見られた。ポリマー成分が少ないため、体積変化の影響を十分に緩和することができず、電極の構造が壊れて活物質間のコンタクトが十分に取れなくなったためと考えられた。

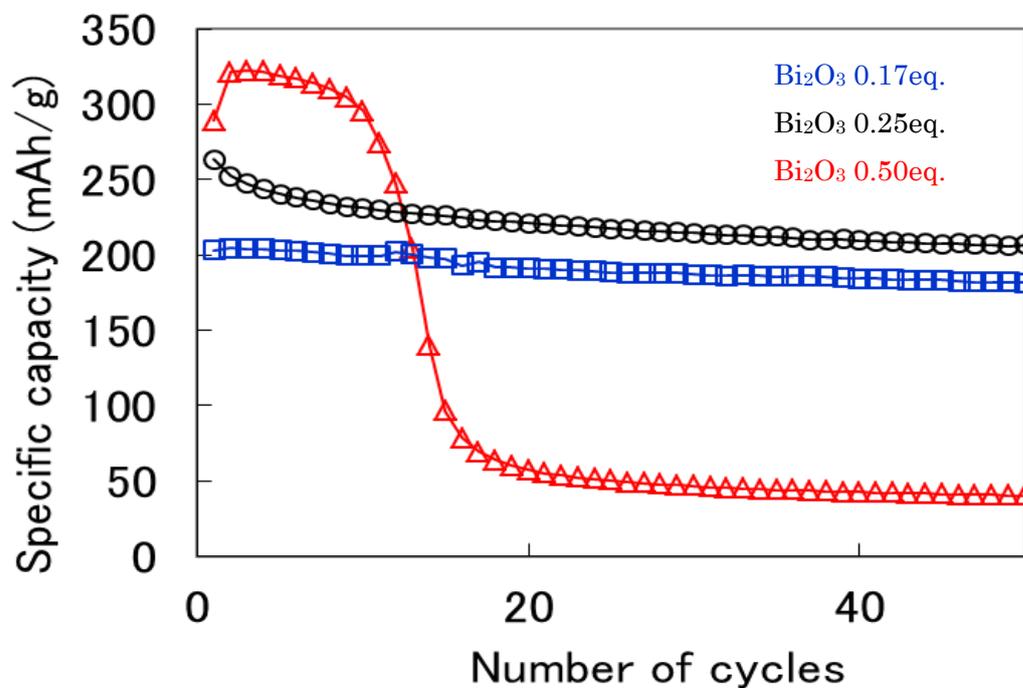


図 3.17 Bi₂O₃ 仕込み量によるサイクル特性 (Li 脱離容量)

3-6 充放電メカニズム

PIバインダーを用いて作製したPBiA電極の50サイクルでのLi挿入後、Li挿入脱離後、およびサイクル前電極のXRD測定結果を図3.17に示す。Li挿入後では Li_3Bi の結晶によるピーク [図3.17(b)]、Li脱離後ではBiの結晶によるピークが観察される [図3.17(c)]。それらのピークはブロードで、Halder-Wagner法から求めた結晶子サイズは双方とも10nm前後であることがわかった (表3.3)。PBiAのPIバインダー電極にLiが挿入すると、分解反応が起きてBi金属が生成し、生成したBiがLi挿入時には Li_3Bi になり、Li脱離時にはBiに戻ることによって可逆な負極活物質として動作していると考えられる。BiへのLi挿入脱離においては大きな形状変化が起きるが、PBiAにおいては高分子鎖が分子構造レベルでBiを分散させる形となり、活物質の膨張収縮の影響を緩和していると推測される。そのためBiや Bi_2O_3 に比べサイクル特性が向上していると考えられる。

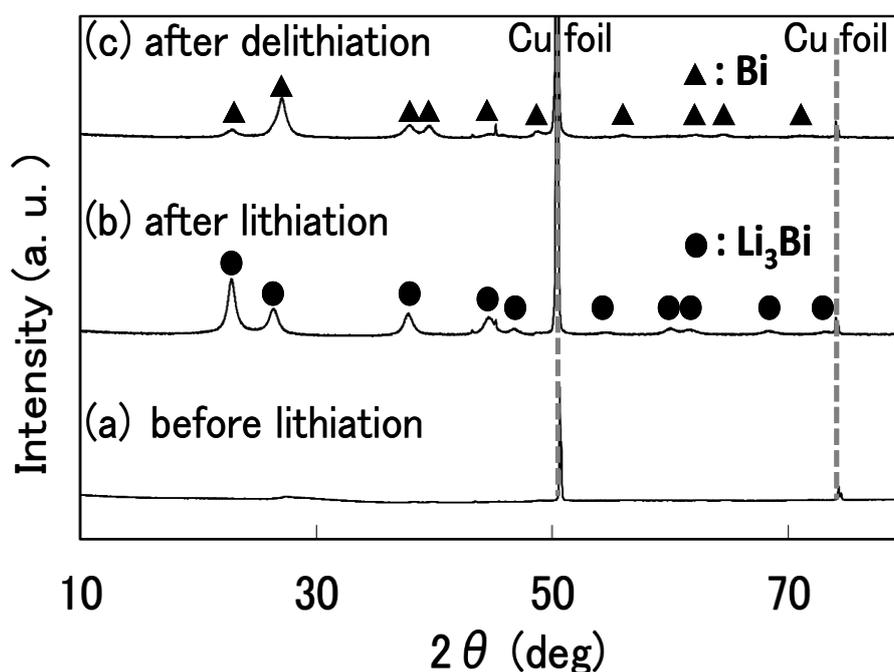


図 3.18 (a)充放電試験前、(b)Li 挿入後、(c)Li 挿入脱離後の PBiA 電極の XRD

表 3.3 Halder-Wagner 法から求めた Li 挿入後、Li 挿入脱離後の PBiA 電極および Li 挿入後の Bi 電極中の結晶子サイズ

	結晶	結晶子サイズ(Å)
PBiA 電極 Li 挿入後	Li_3Bi	67.9
PBiA 電極 Li 脱離後	Bi	38.4
Bi 電極 Li 挿入後	Li_3Bi	597.1

3-6 まとめ

PAAと Bi_2O_3 を反応させることによってアモルファスの高分子負極活物質 (PBiA) を得た。 Bi_2O_3 は酸と反応することが知られており、カルボキシル基と反応しポリアクリル酸塩を生成したと考えられる。この化合物を 350°C 付近で熱処理することにより、分解反応が起きてアモルファスの新たな化合物 (PBiA-HT) が得られた。これらを用いた電極では、Bi や Bi_2O_3 に比べてサイクル特性が向上することがわかった。これはPBiA負極では高分子鎖が活物質の膨張収縮の影響を緩和しているためと考えられる。特にPIバインダーを用いるとサイクル特性が大きく向上した。また、XRDの測定結果からナノスケールのBi金属の合金化反応によってLiの挿入脱離が起きていることが示唆された。

カルボキシル基を含んだ高分子バインダーにおいてはバインダーと両性酸化物の活物質が反応物を形成し、それが新たな活物質として電池の充放電に関与し、電池特性の向上が可能であることが明らかとなった。

ただし、Biは単体の理論容量が 384mAhg^{-1} と黒鉛の理論容量に近く、緩和層としてポリマー成分を含むと重量当たりの容量が低下し、 $200\sim 250\text{mAhg}^{-1}$ となるため、黒鉛に比べてエネルギー密度で不利になる。一方、負極電位が高い $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と比べるとPBiAは負極電位が低く、重量当たりのエネルギー密度が高いため、有利となる。しかし、課題として初回の充放電効率が低いことが挙げられ、正極活物質と組み合わせた場合には容量低下が大きくなる。対策としてリチウムをプレドープする方法等が考えられ、今後の検討課題となった。

さらなる高容量が期待できる合金系負極活物質の元素を用いて高分子負極活物質が得ら

れるか検討を行った。その結果、酸化スズ (SnO) をBi₂O₃の代わりに用いると同様のアモルファス化合物が得られたので、第4章にて詳細を述べる。

3-7 参考文献

- [1] C. Coin, T. Zevaco, E. Dunach, M. Postel, *Bulletin de la Societe Chimique de France* 133 (1996) 913
- [2] *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London (1975)
- [3] S. Furukawa, S. Miyazawa, and K. Naruchi, *Chiba Daigaku Kogakubu Kenkyu Kokoku* 14 (1963) 39
- [4] S. Furukawa, K. Naruchi, *Chiba Daigaku Kogakubu Kenkyu Kokoku*, 14 (1963) 116
- [5] S. Furukawa, K. Naruchi, and N. Kumakawa, *Chiba Daigaku Kogakubu Kenkyu Kokoku* 17 (1966) 33
- [6] J. Hetper, W. Balcerowiak, and J. Beres, *J. Thermal Anal.*, 20 (1981) 345
- [7] A. Gronowski, Z. Wojtczak, *J. Thermal Anal.* 26 (1983) 233
- [8] J. Skupinska, H. Wilczura and H. Boniuk, *J. Thermal Anal.* 31 (1986) 1017
- [9] J. W. Nicholson, E. A. Wasson, and A. D. Wilson, *Br. Polym. J.* 20 (1988) 97
- [10] I. C. McNeill, S. M. T. Sadeghi, *Poly. Deg. and Stab.* 30 (1990) 213
- [11] I. C. McNeill, S. M. T. Sadeghi, *Poly. Deg. and Stab.* 30 (1990) 267
- [12] T. Miyuki, Y. Okuyama, T. Sakamoto, Y. Eda, T. Kojima, and T. Sakai, *Electrochemistry* 80 (2012) 401
- [13] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, *Science* 276 (1997) 1395

第4章 ポリアクリル酸と酸化スズ (SnO) の反応および反応物の負極活物質としての特性

4-1 諸言

第3章での検討において PAA が Bi_2O_3 と反応してアモルファスの高分子負極活物質となることがわかった。そこで、さらなる高容量な負極活物質となり、かつカルボン酸と反応することが可能な酸化物として酸化スズを選択し、検討を行った。第1章で述べたが、スズ (Sn) を含む活物質として Sn-Co-C から成るコンポジット材料を利用した電池が既に市販されている [1]。Sn は容量が高い利点があるが、活物質の膨張収縮による劣化が課題となっており、高分子からなる緩和層による特性向上を期待した。

4-2 合成

4-2-1 薬品

本研究では酸化スズ(II) (SnO) (和光純薬) を用いた。その他の薬品は第3章で示したものと同一のものを用いた。

4-2-2 合成

アルゴン下でポリアクリル酸(PAA) 12.9gを400mlの水に加えて攪拌し、溶解させた。続いてポリアクリル酸のモノマーユニットに対して0.4当量となる酸化スズ(SnO) 9.81gを加え、80°Cで3日間攪拌した。反応開始時は黒色の懸濁液であったが(図4.1)、反応後は白色の懸濁液に変色した(図4.2)。なお、SnOを0.4当量より多く加えた場合では、未反応のSnOが残存した。反応液を減圧濃縮して水を除き、得られた残渣を120°Cで減圧乾燥し、反応生成物(P_{Sn}A)を得た。原料のSnOと反応生成物P_{Sn}AのSEM像をそれぞれ図4.3と図4.4に示す。



図 4.1 PAA と SnO との反応開始時の
フラスコの様子



図 4.2 PAA と SnO との 3 日間反応後の
フラスコの様子

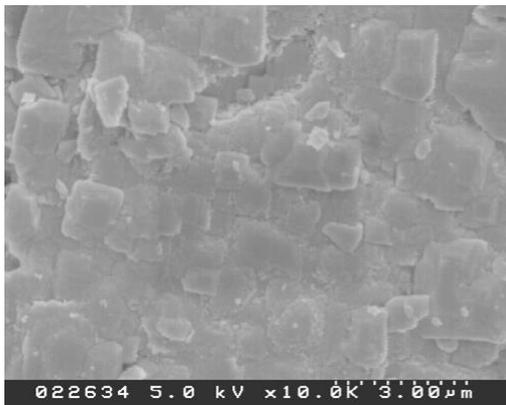


図 4.3 SnO の SEM 像

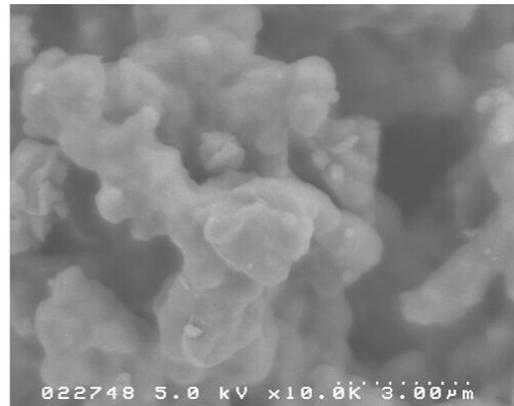


図 4.4 反応生成物 P(SnA) の SEM 像

4-2-3 電池特性評価用電極の作製

反応生成物 (P(SnA)) にアセチレンブラックを、反応生成物 : アセチレンブラックの重量比が9:1になるように加え、ジルコニアボールを用いた遊星ボールミル (フリッチェ プレミアムラインP7) を用いて300rpmで1時間、粉碎混合した。

次に得られた混合物、アセチレンブラック、気相成長カーボンファイバー、ポリイミド

バインダー前駆体を組成比が重量百分率 (w t %) で85:3:2:10になるように加え、N-メチル-2-ピロリドン[®]を溶媒として加えて塗工用スラリーを作製した。集電体に銅箔 (厚さ10 μ m) を用い、スラリーを3.6~3.7mgcm⁻²になるように塗布し、乾燥後、 ϕ 16mmに打ち抜いてからプレスした。これをアルゴン気流下で350 $^{\circ}$ C、2時間熱処理を行ってポリイミドバインダー前駆体をポリイミド化させて評価用電極を作製した。

4-2-4 反応物の熱処理

3-1-3で述べたようにポリイミドバインダーを用いる場合はポリイミド化のために熱処理を行う必要がある。第3章で示したようにポリアクリル酸やPBiAは熱分解が起きることが分かっているため、電極の熱処理時における反応物の熱処理時に起きる挙動を調べた。そのため、反応物のみで熱処理を行い、熱処理後の生成物を調べた。

反応物の熱処理は以下のように行った。所定量の反応物をアルミナ製のるつぼに秤取りしアルゴン気流下で350 $^{\circ}$ C、2時間熱処理を行なった。茶色の熱処理生成物 (PSnA-HT) が得られた。

4-3 反応物の分析

4-3-1 SEM測定

SEMはFE-SEM S4500 (日立製作所) を用いて加速電圧20kV、作動距離20mmで測定を行った。

4-3-2 IR測定

反応物の構造をFT-IRにより調べた。測定はATR法で行い、Nicolet 6700 (サーモフィッシャーサイエンティフィック) を用いた。

4-3-3 元素分析

Snの元素分析は試料を酸で溶解後、ICP-AES法でIRIS Advantage (日本ジャーレルアッシュ) を用いて定量した。炭素および水素の元素分析はNCH-22F (住化分析センター) を用いて定量した。酸素の元素分析はEMGA-920 (堀場製作所) を用いて定量した。

4-3-4 粉末X線回折 (XRD)測定

XRD測定はX線回折装置 Ultima IV (リガク)、検出器にD/teX ultraを用いて、走査速度10deg/min、サンプリング幅0.01° で測定を行った。管電圧40kV、管電流40mAとしてCuK α 線を用いて測定を行った。

4-3-5 TG測定

TG測定は、示差熱天秤Thermo Plus EVO II (リガク) を用いて、リファレンスに α -アルミナを使用し、窒素雰囲気下で室温から1000°Cまで10°Cmin⁻¹で加熱して重量変化を調べた。

4-3-6 メスバウアー測定

¹¹⁹Sn メスバウアー測定をコベルコ科研へ依頼した。線源は Ca¹¹⁹SnO₃を用い、測定開始時の線量は 227MBq (=6.1mCi) であった。速度校正は α -Fe 標準試料のスペクトルで行い、CaSnO₃ 標準試料のスペクトルピーク位置を速度 0mms⁻¹の基準に設定した。

PSnA-HTを約100mg用い、16mgcm⁻²程度に拓げて純アルミニウム箔に挟み込み、室温でメスバウアー分光法を用いて6日間スペクトルを積算した。

4-3-7 TEM測定

反応物の断面観察をJEM-2010F(日本電子)を用いて行い、制限視野電子線回折(SAED)により反応物の詳細部分の構造解析を行った。断面の試料作製は集束イオンビーム加工装置FB-2100(日立製作所)を用いて、通常加工では加速電圧を30kVで行い、仕上げ加工を5kVで行った。

4-3-8 密度測定

密度は AccuPyc II 1340(マイクロメリティックス)を用いて He ガス置換法で測定した。

4-4 反応生成物の電池特性評価

電池特性は CR2032 タイプのコインセルをアルゴンガスで置換したグローブボックス内で作製して評価した。電解液には 1M の LiPF₆をエチレンカーボネート (EC) とジメチル

カーボネート (DMC) とエチルメチルカーボネート (EMC) を 30:30:40vol.% に溶解させたものを用いた。対極にはφ19mm に打ち抜いたリチウム金属 (本城金属) を用いた。

充放電試験は充放電試験機 (日鉄エレクトックス製) を用い、電圧範囲 0.01~1.5 V で、電流値が 0.07mA cm^{-2} 、 25°C で測定した。充放電効率はリチウム脱離容量 (終止電圧 1.5V) のリチウム挿入容量 (終止電圧 0.01V) に対する比で求めた。

4-5 結果と考察

4-5-1 PAA と SnO の反応生成物 (PSnA)

図 4.5 に PSnA, PSnA-HT, と PAA の IR スペクトルを示す。PAA の C=O によるピークは 1700 cm^{-1} 、C-O によるピークは 1220 cm^{-1} に観察される。PAA と SnO が反応した PSnA の IR スペクトルには 1540 cm^{-1} に新たにピークが現れた。このピークはカルボン酸アニオンによるピークと考えられ、カルボキシル基と酸化スズと反応していることを示唆している。一方、PSnA 中の 1700 cm^{-1} のピークの大きさは原料の PAA より小さくなっている。

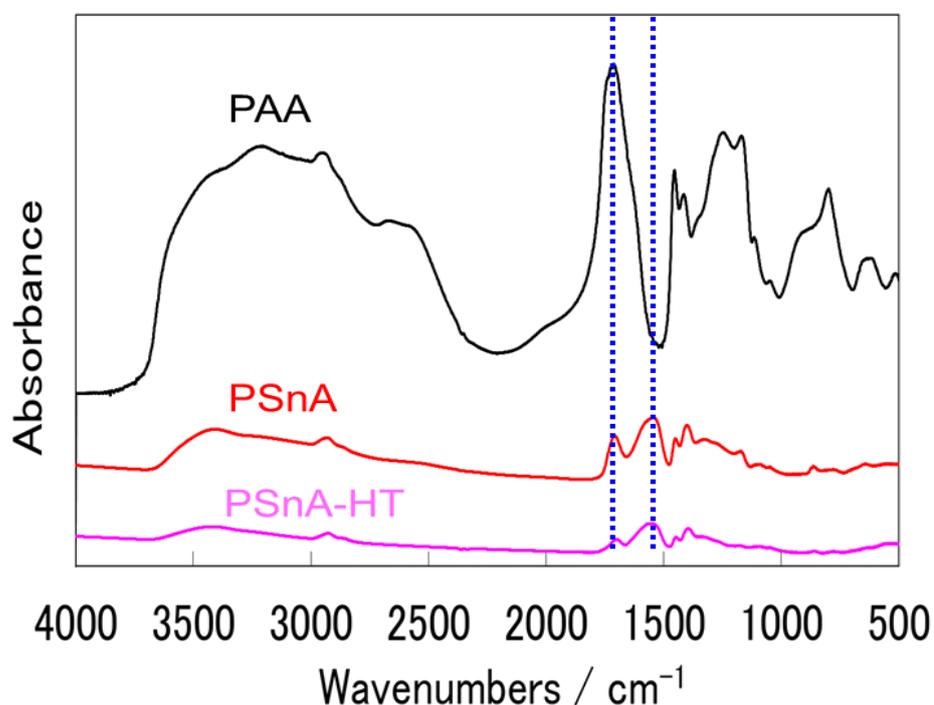


図 4.5 PAA、PSnA、及び PSnA-HT の IR スペクトル

PSnA を 350°C で 2 時間熱処理した PSnA-HT について IR スペクトルを測定すると、熱

処理により PSnA に比べてピークシフトは見られず、強度が低下するだけであった。PSnA と PSnA-HT は共に 2930cm^{-1} に CH や CH_2 によると考えられるピークが見られることから、熱処理後もポリマー鎖は残存していると考えられた。

PSnA と PSnA-HT の C,H,O および Sn の元素分析結果を表 4.1 に示す。1 行目に PSnA の測定値、2 行目に PAA と SnO が反応せずに混合したのみとした場合の計算値、3 行目に PAA と SnO が中和反応を起こした場合の計算値、4 行目に PSnA を熱処理した PSnA-HT の測定値を示す。PSnA の Sn/O 比は 1.44 であり、原料を単純に混合した場合の値 (1.24) とは異なり反応により酸素が減少していることを示している。PSnA における酸素の減少は中和反応により生成した水が系外に除かれたためと考えられる。事実、中和反応が起きたと仮定した場合の理論値 (1.48) と近い値を示した。このことから、スズは反応生成物中で単に分散しているのではなく、式 (4.1) に示すような反応が起きていると考えられる。第 3 章で述べた PBiA ではポリアクリル酸アニオンと酸素アニオンを含むオキシ塩が得られていると考えられたが、PSnA はポリアクリル酸アニオンのみを含む塩と考えられ、生成物構造が異なっていた。これは金属カチオンの性質によるためと考えられる。また、熱処理によって得た PSnA-HT 中のスズ含量は 44.3wt% であり、PSnA の 39.7 wt% より増加した。このことから、熱処理によって Sn 以外の元素が脱離している可能性が考えられる。

表 4.1 PSnA および PSnA-HT の元素分析結果

	Sn (wt.%)	C (wt.%)	H (wt.%)	O (wt.%)	Sn/O (wt.)
PSnA (found)	39.7	29.1	2.92	27.5	1.44
Mixture of PAA+SnO(0.4eq.) (calculated)	37.7	28.6	2.88	30.5	1.24
Product of neutralization of PAA+SnO(0.4eq.) (calculated)	40.0	30.4	2.72	27.0	1.48
PSnA-HT (found)	44.3	29.4	2.68	22.9	1.93

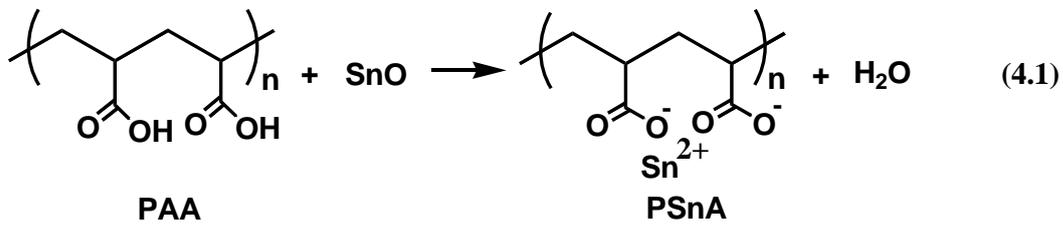


図 4.6 に PSnA, PSnA-HT, PAA と SnO の XRD 測定結果を示す。PSnA において約 21° にアモルファスを示すハローピークが見られ、原料の SnO によるピークが消失していることがわかった。また、原料の PAA もハローピーク (約 18° と 35°) を示したが、ピーク位置は PSnA (約 21°) とは異なっていた。これらの結果からも反応によって新たな生成物が得られたことが示唆された。

PSnA-HT の回折パターンは PSnA のそれと類似しており、電極とした場合においてもアモルファス状であることがわかった。

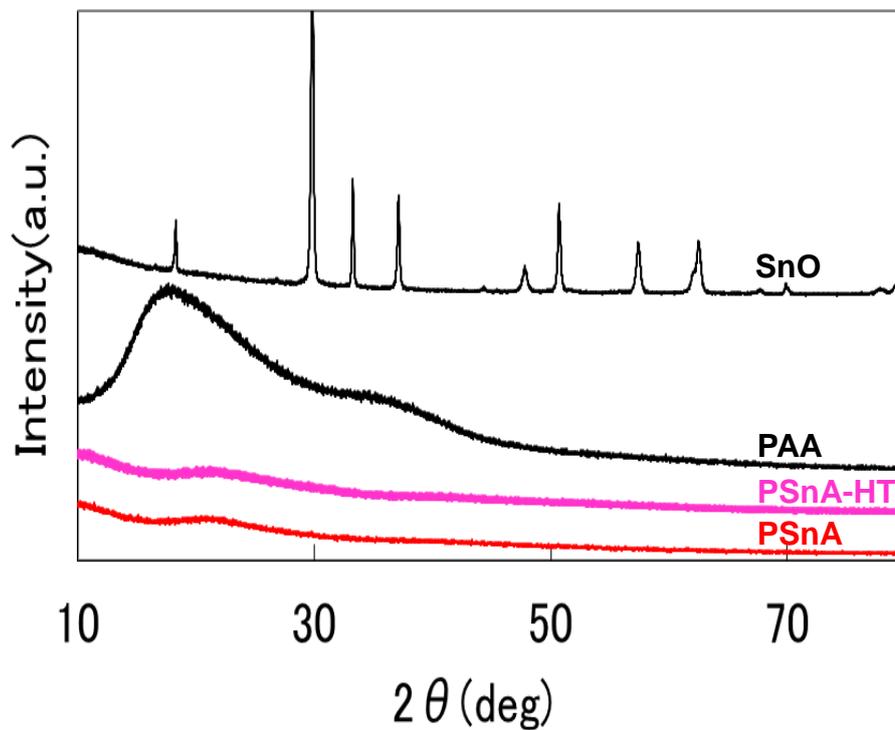


図 4.6 PSnA、PSnA-HT、PAA、及び SnO の XRD

図 4.7 に窒素気流下における PSnA と PAA の TG の測定結果を示す。PAA と Bi_2O_3 の反応生成物(PBiA)が 310~320°Cにおいて脱炭酸による重量減少を起こすことを第 3 章で述べたが [2]、同様な重量減少が PSnA でも見られた。PSnA の加熱による重量減少は 340°Cで起きており、PBiA と同様に脱炭酸が起きていると考えられる。

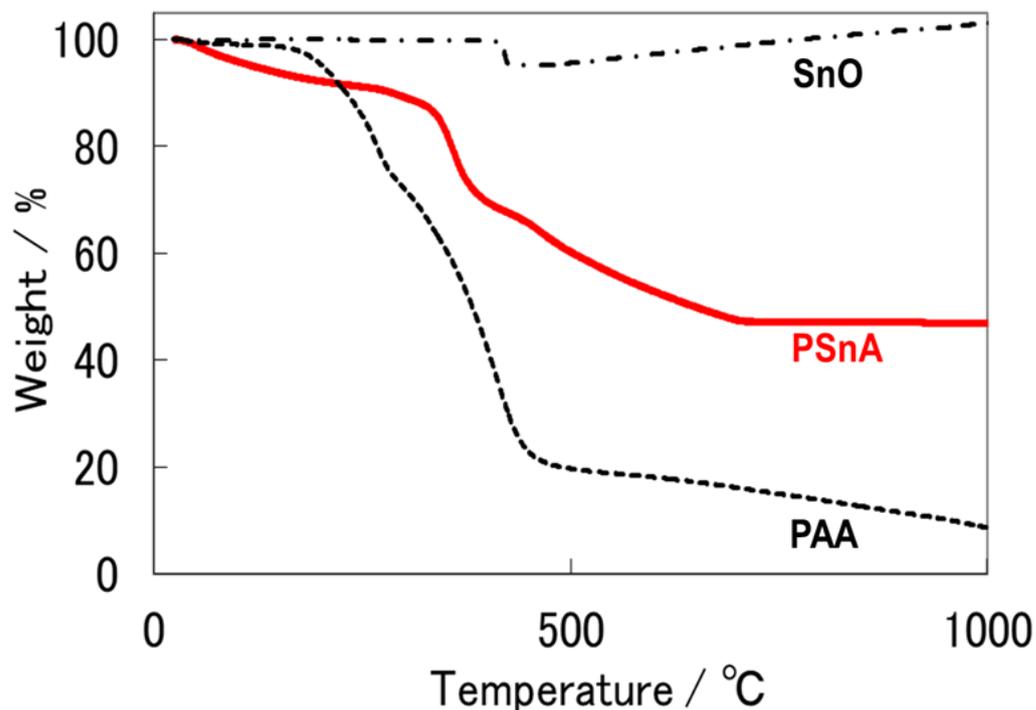


図 4.7 PSnA、SnO、及び PAA の TG (窒素中)

さらに 350°Cまたは 400°Cに加熱した場合における熱分解物の XRD スペクトルを図 4.8 に示す。400°Cに加熱した PSnA (PSnA-400°C) では SnO に帰属されるピークが観察され、PSnA が SnO に変化することがわかった。熱分解物の SEM 像を図 4.9 に示す。350°Cに加熱した PSnA-HT では形状に大きな変化が見られないのに対し、PSnA-400°Cは不均一になっていることが観察された。熱分解によって脱炭酸が進むことや炭化水素類の脱離によって Sn の分子レベルでの分散が難しくなり、SnO として凝集し、結晶が成長するためと考えられる。

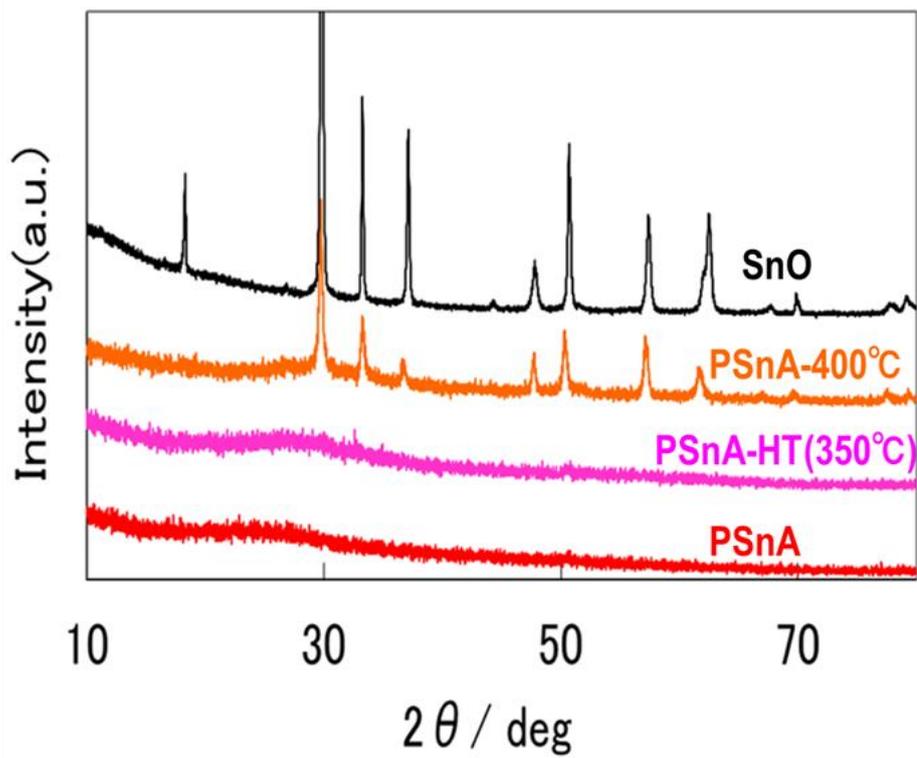


図 4.8 PSnA の熱処理温度による XRD 及び SnO の XRD

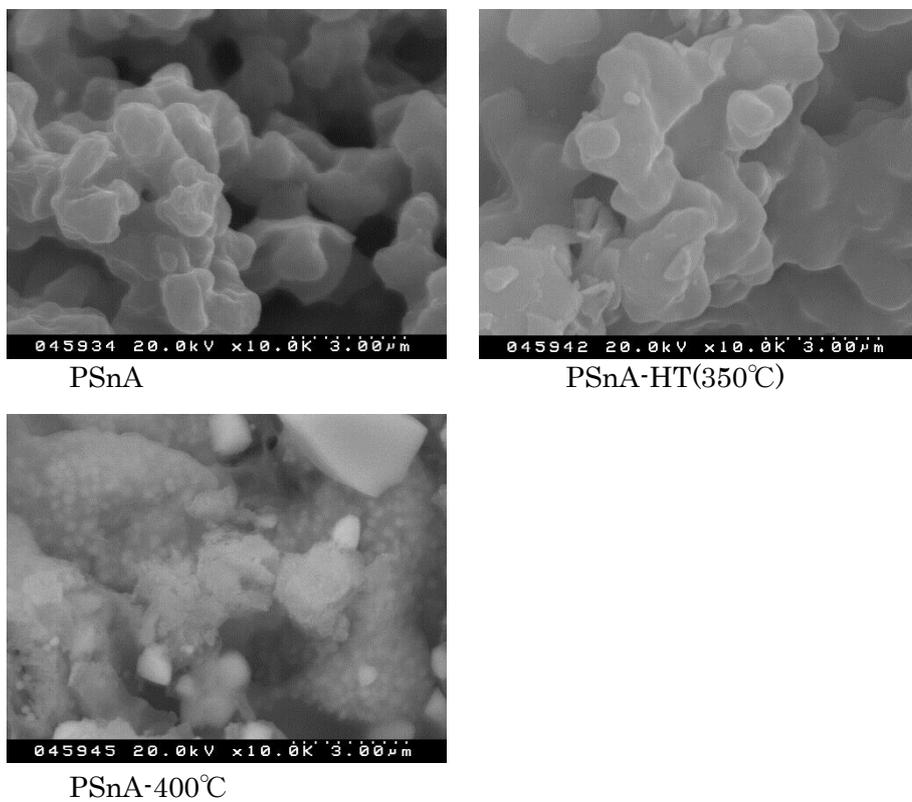


図 4.9 PSnA と熱処理した PSnA の SEM 像

電極中の活物質に相当すると考えられる PSnA-HT のメスバウアースペクトルを図 4.10 に、またその解析結果を表 4.2 に示す。比較参照用に測定した SnO₂ 値 (図 4.11) は異性体シフトが 0 mm s⁻¹であり、これまでの報告と一致していることから (表 4.3、[3]) 測定条件に問題がないことを確認した。PSnA-HT は異性体シフト値から 2 価の Sn が主成分であり、少量の 4 価の Sn が含まれていると考えられる (表 4.2)。そして、原料の SnO の異性体シフト値は 2.6~2.7 であるのに対し、反応物は 3 以上を示していることから反応物は原料と異なった化合物で Sn の原子価は Sn²⁺よりも還元された状態であることを示唆している。Dahn らが報告しているガラス系の SnO:0.25 B₂O₃:0.25 P₂O₅ 負極活物質も SnO に比べて異性体シフト値が大きくなっている傾向を示しており、PSnA-HT は類似した挙動を示している [4]。また、PSnA-HT は測定時間に対しスペクトルの強度が大変低いことからデバイ温度が低い化合物であることが示唆された (経験的に 1/5 の強度)。これは Sn の周辺に空孔が存在した不定形材料であるためと考えられる。

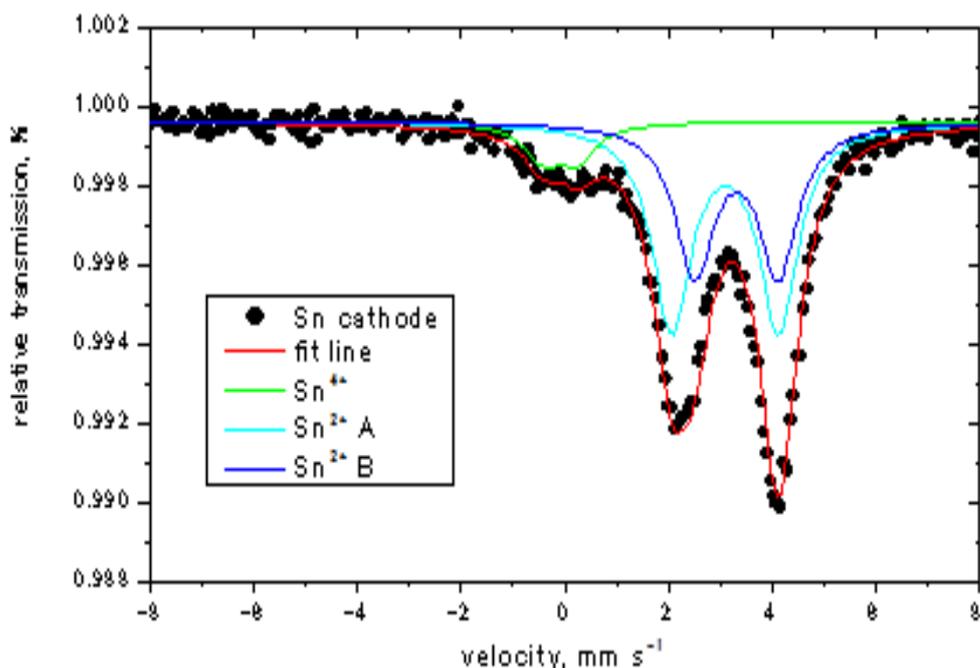


図 4.10 PSnA-HT のメスバウアースペクトル

表 4.2 P₂SnA-HT のメスバウアースペクトルの解析結果

Site No.	異性体シフト (mm/s)	四極分裂 (mm/s)	線幅 (mm/s)	Area (%)
Doublet-1(Sn ⁴⁺)	-0.09	0.67	* 0.90	8.9
Doublet-2(Sn ²⁺ A)	3.09	2.06	* 0.90	52.6
Doublet-3(Sn ²⁺ B)	3.31	1.62	* 0.90	38.5

*線幅は固定してフィッティング

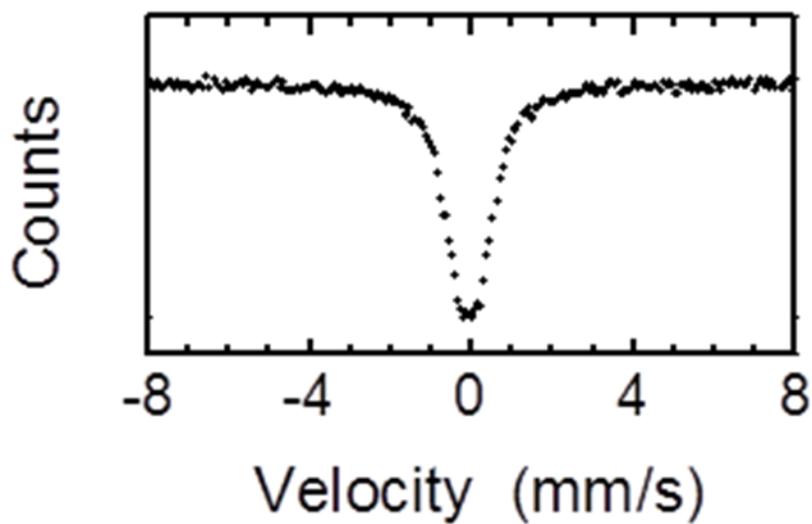


図 4.11 SnO₂ のメスバウアースペクトル

表 4.3 酸化スズのメスbauerパラメーター

化合物	異性体シフト ^{a)} (mm/s)	四極分裂 (mm/s)	線幅 (mm/s)
SnO(正方晶)	2.63	1.36	0.86
	2.641	1.308	
	2.63 ^{b)}	1.36	1.13
	2.64	1.33	
SnO(斜方晶)	2.7	2.2	
	2.68	1.99	
Sn ₂ O ₃ Sn(II)	2.59	1.96	1.13
	Sn(IV)	0.02	0.56
Sn ₃ O ₄ Sn(II)	2.56	2.00	0.90
	Sn(IV)	0.07	0.52
SnO ₂	0.00	0.44	0.82
	0.08 ^{b)}	0.55	1.22
5SnO·2H ₂ O	2.74	2.19	

a) BaSnO₃基準 b) 77K

出典 [4]

PSnA の詳細な微細構造を確認するために TEM の測定を行った。試料は電極中の活物質に相当すると考えられる PSnA-HT を用いた。TEM 試料の作製のために断面の作製を行う際に PSnA-HT 中には空隙が多く存在していることが観察される(図 4.12)。この空隙は 350℃での熱処理による脱炭酸や合成時の溶媒である水を除く際に生成すると推測される。空隙の多くは電極作成時のボールミルによる粉砕工程で消失するが、一部は活物質中に残存して活物質の膨張収縮を緩和する働きをする可能性がある。一方、この空隙のために活物質の密度が低下し、エネルギー密度が低下する課題も考えられる。PSnA-HT の密度についての議論は後述する。

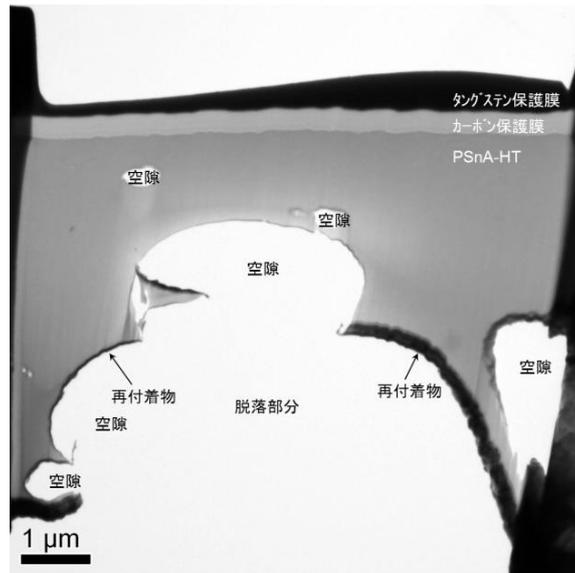


図 4.12 PSnA の TEM 試料全体像

PSnA の SEM 像及び PSnA-HT の TEM 測定結果をそれぞれ図 4.13 および図 4.14 に示す。いずれの TEM 像にも結晶格子は観察されず、また SAED においては不鮮明なリングやスポットが観察されるのみである。したがって PSnA-HT がアモルファスであることを示している。

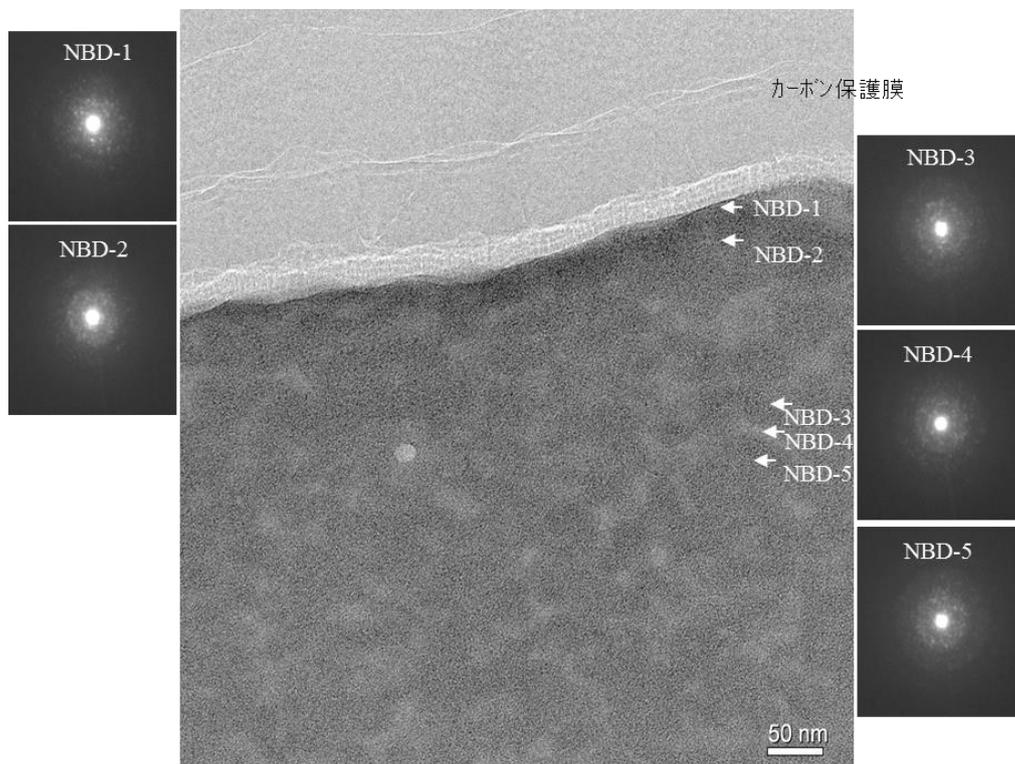


図 4.13 PSnA の TEM 像および SAED 像

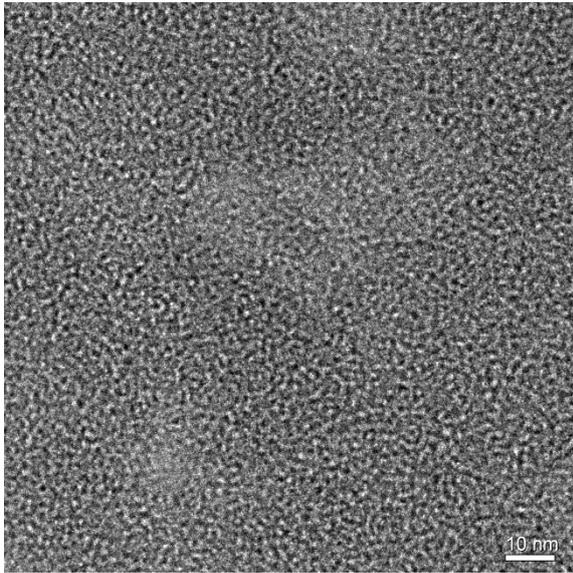


図 4.14 PSnA-HT の TEM 像 (拡大)

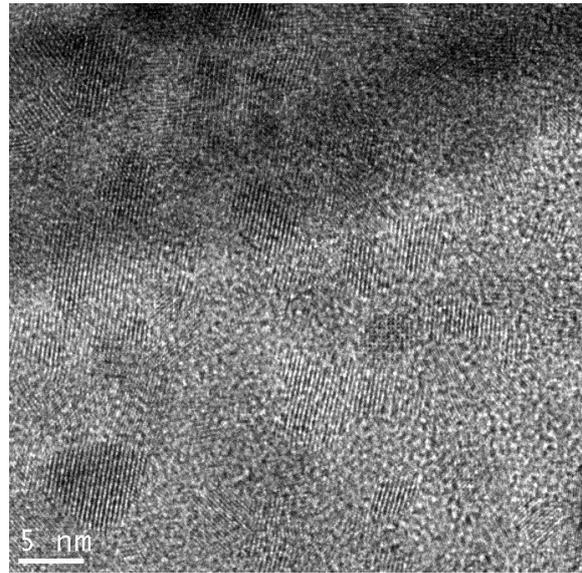


図 4.15 電子線を照射し続けた後の TEM 像

電子線を長時間照射すると図 4.15 に示すように結晶格子が現れ、電子線のダメージにより分解が起きていることがわかった。熱処理によって PSnA が SnO に変化することがわかっており (図 4.8、図 4.9)、同様な現象が起きている可能性がある。

PSnA-HT の HAADF 像を見てみると組成は数十 nm のオーダーでむらが見られ、不均一であることが確認された (図 4.16)。EDX の元素マッピングと HAADF 像を照らし合わせてみると、白く見えている部分は Sn や C が多く、暗く見えているところでは O や Si (反応容器から混入したと考えられる) が他の部分に比べて多く見られた。HAADF 像は原子量が大きい元素ほど白く見えることから、白く見える部分は Sn 量が多いためと考えられる。ただし、暗い部分でも Sn が存在しており、組成変動によって不均一に見えていると考えられる。

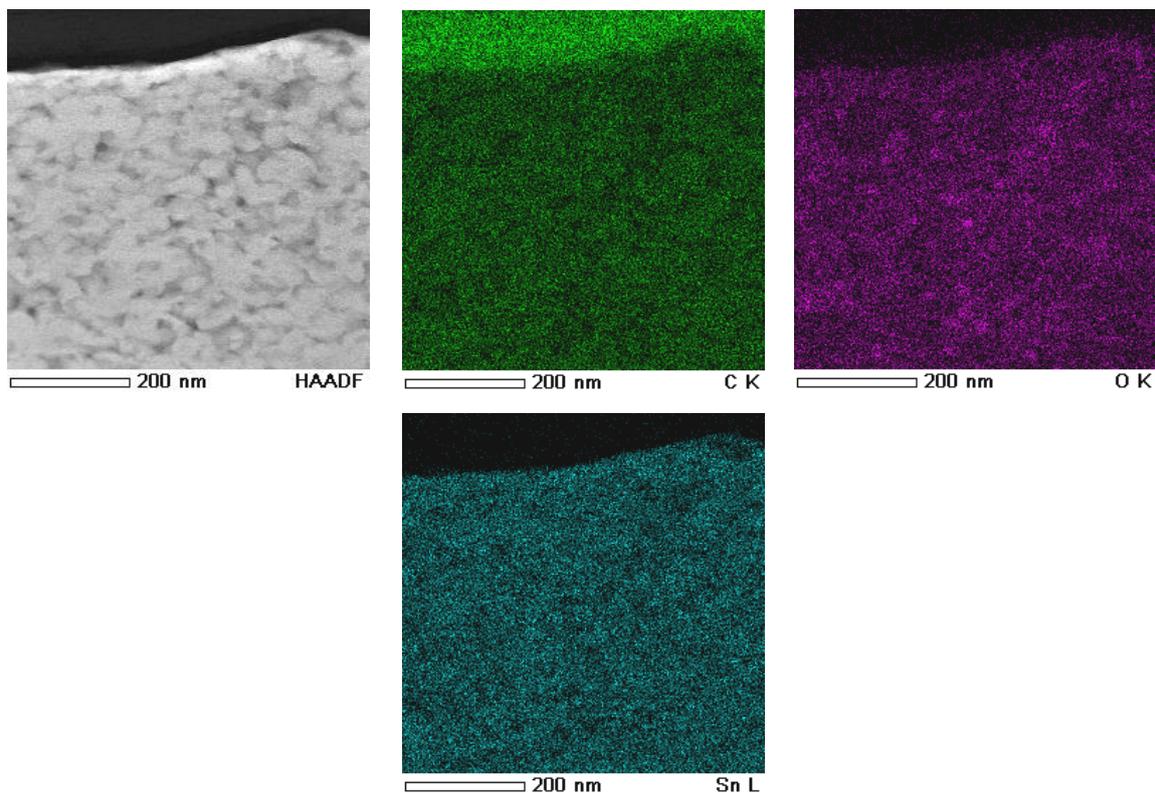


図 4.16 PSnA-HT の HAADF 像および EDX 元素マッピング

PSnA-HT の密度を測定すると 0.678 g cm^{-3} と低い値であった。これは空隙を含むために実際の物質の密度より低い値と考えられる。黒鉛の結晶構造から算出される理論密度は 2.26 g cm^{-3} であり、実際の黒鉛材料は空隙も含むために 2 g cm^{-3} 前後の密度を有している [5]。電池のエネルギー密度の観点からはこの活物質は不利となる。PSnA の密度は黒鉛の 30% しかないため、電極として同等のエネルギー密度をだすためには重量当たりのエネルギー密度が 3.3 倍必要となる（電極の組成、空隙量は同じと仮定した場合）。

4-5-2 電池特性評価

PSnA と PSnA-400°C、SnO の電極容量をコインセルで調べた。初回のリチウム挿入と脱離における充放電カーブを図 4.17 に示す。PSnA と SnO は類似したカーブを示したが、リチウム挿入時において 0.9V 付近で異なる挙動が見られた。PSnA は初回充電容量が

1082mAhg⁻¹, 初回放電容量が 641mAhg⁻¹ となり、充放電効率は 59%であった。初回の放電容量は黒鉛の理論容量に比べて約 1.7 倍となった。ただし、PSnA の密度は黒鉛に比べて 30%であるため体積当たりのエネルギー密度は黒鉛に比べて小さくなることがわかった。初回の大きな容量のロスには高分子成分が反応して不可逆なリチウム化合物を生成するためと考えられた。一方、SnO は初回充電容量が 1177mAhg⁻¹, 初回放電容量が 784mAhg⁻¹ となり、充放電効率は 67%であった。PSnA に比べて容量が大きく、効率が良かった。SnO の容量が大きい理由は SnO のほうが PSnA に比べ Sn の含有量が多いためと考えられる。PSnA-400°C は初回充電容量が 677mAhg⁻¹, 初回放電容量が 244mAhg⁻¹ となり、充放電効率は 36%であった。PSnA-400°C の容量が小さく、効率が悪いのは熱分解時に電気化学的に不活性な部分が生成し、リチウムイオンの挿入と脱離を阻害しているためと推測している。

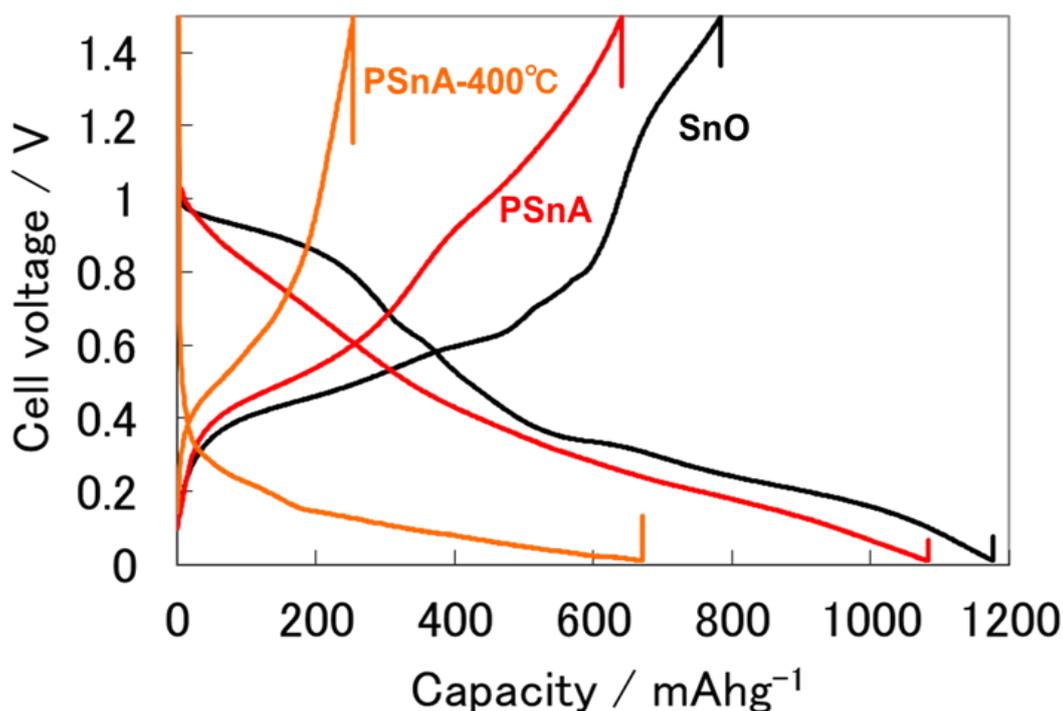


図 4.17 PSnA と SnO の初回充放電曲線

図 4.18 に PSnA と SnO の Li 脱離容量のサイクル特性を示す。SnO 電極は 8 サイクルまでは PSnA 電極より容量が高いがそれ以降のサイクルでは大きく低下し、50 サイクルでは容量がほぼゼロとなった。一方、PSnA 電極では 50 サイクルまで比較的高い容量 (300mAh/g)

が維持される。したがって、PSnA 電極は SnO のそれよりもサイクル特性が優れている。おそらくこれは活物質の高分子成分が電極の大きな体積変化を緩和しているためと推測される。PSnA-400°Cは初期の容量が低いですが、サイクルによる容量低下率は低かった。熱分解によって生成した電気化学的に不活性な部分が体積変化の緩和層として働き、容量の低下を抑制していることが考えられた。

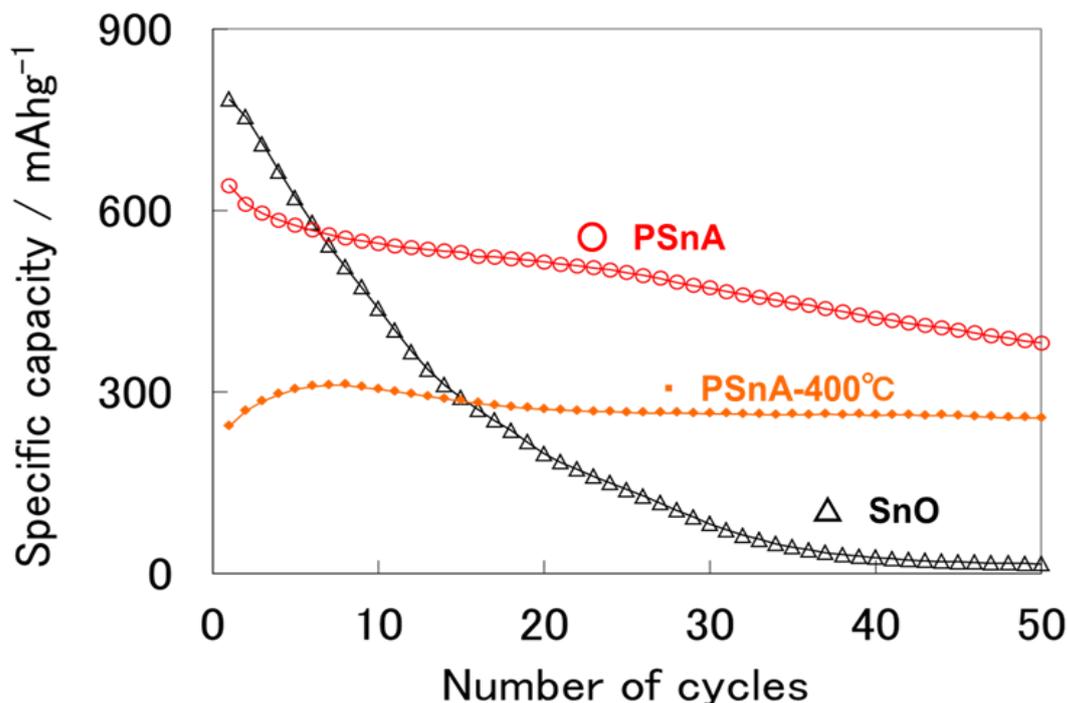


図 4.18 PSnA と SnO のサイクル特性 (Li 脱離容量)

第 3 章で述べた PBiA 電極において、Bi 量を少なくするとサイクル性が向上することを見出している [2]。そこで SnO 量を 0.25 等量倍と低下させたところ PBiA 電極と同様にサイクル特性が向上することがわかった (図 4.19)。Sn 量が少ないほど緩和層となる高分子成分が相対的に増加するため、より有効に活物質の体積変化が緩和されたことに起因すると考えられる。

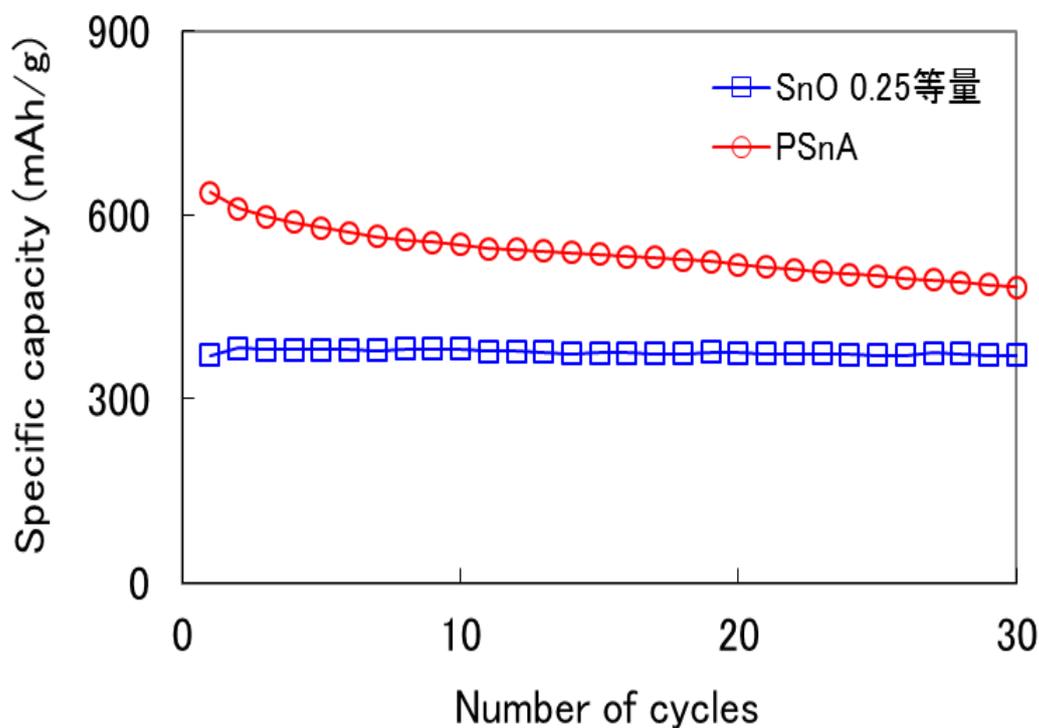


図 4.19 SnO 仕込み量によるサイクル特性 (Li 脱離容量)

4-6 充放電メカニズム

図 4.20 にサイクル試験後の PSnA と SnO 電極の XRD スペクトルを示す。3 サイクル後の PSnA 電極ではほとんどピークが見られず、アモルファス状であることを示している。一方、SnO 電極では正方晶のスズ (β -Sn) に帰属されるピークが観察される。60 サイクル後の PSnA ではブロードな立方晶のスズ (α -Sn) と β -Sn のピークが見られた。 α -Sn は低温相であり 13°C 以下で安定に存在することが知られており、熱力学的な性質が調べられている [6]。ナノ粒子状の硫化スズ (II) や酸化スズ (IV) を初期にリチウム挿入した際の反応において β -Sn が生成し、リチウム挿入と脱離を繰り返すことによって α -Sn が生成することが報告されている [7]。PSnA もナノ粒子のスズ化合物と同様の挙動であることが考えられる。

充放電サイクル後 (放電後) の PSnA 電極の TEM 像を図 4.21 に示す。ナノオーダーの Sn 金属と考えられる粒子が分散して存在していることが観察された。

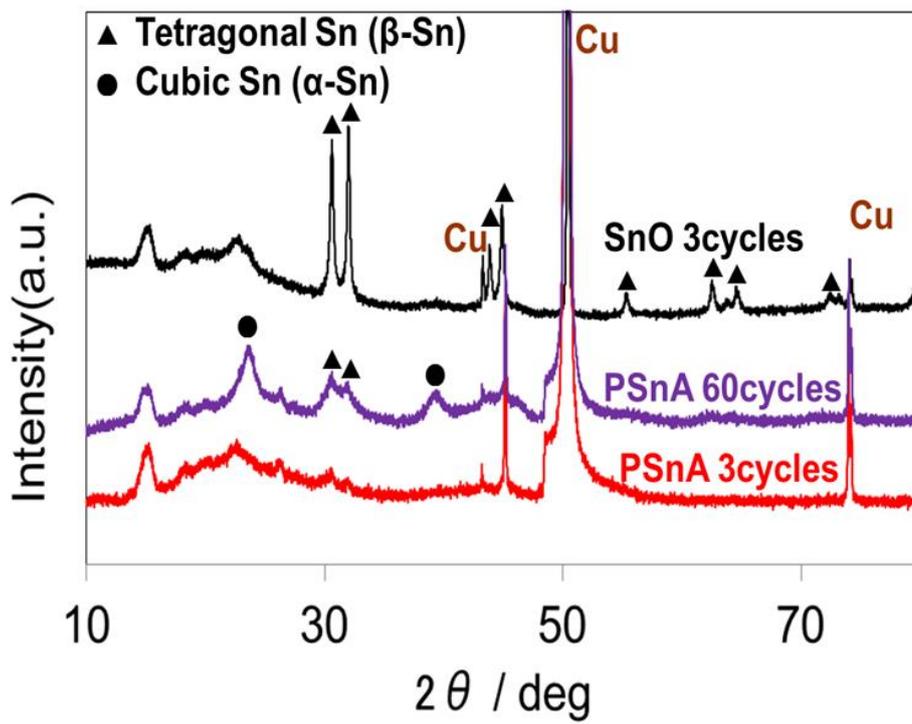


図 4.20 3 および 60 サイクル後（放電後）の PSnA 電極と 3 サイクル後（放電後）の SnO 電極の XRD

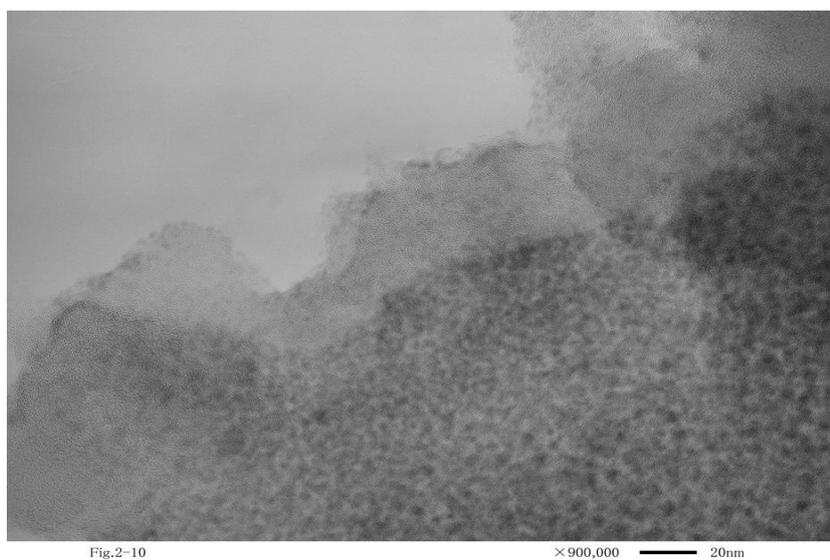
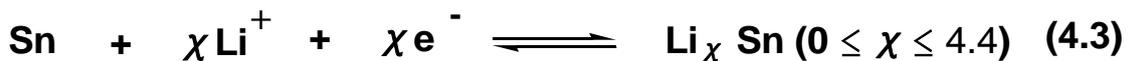


図 4.21 サイクル試験後 PSnA 電極の TEM 像

さらにナノサイズの SnO₂ と炭素材料を組み合わせた活物質において式(4.2)に示すような可逆的なコンバージョン反応が起きることが報告されている [8-10]。PSnA への最初の Li 挿入でナノサイズの Sn とポリアクリル酸リチウムのような高分子から成るリチウム化合物が生成すると考えられる。続いて、さらに Li 挿入が進み式(4.3)に示すようにリチウムスズ合金が形成されると考えられる。PSnA の初回 Li 脱離容量は 624 mAhg⁻¹ であり、含有する Sn 量から算出される理論容量 440 mAhg⁻¹ に比べて大きい。この結果は Sn と Li の合金化による充放電反応の他に高分子から成るリチウム化合物による可逆的なコンバージョン反応が起きていることを示唆している。つまり、高分子から成るリチウム化合物はナノサイズの Sn とナノコンポジットを形成して PSnA 電極の高容量化に寄与していると考えられる。さらにそのナノサイズの Sn が高分子化合物中で効率よくリチウムの吸蔵と放出を繰り返すと考えられた。



4-7 電極の抵抗

PSnA は Li の挿入脱離が可能な活物質となることが判ったが、リチウムイオン電池に用いる場合には低抵抗が要求される。そこで、PSnA 電極の抵抗を Yata らによって報告されている電流休止法を使用し検討した [11, 12]。Yata らの方法では電流を休止して最初の 1 秒後の電圧変化をオーミック成分、1 秒後から 60 秒までの電圧変化を緩和成分として分離しているが、60 秒間では電圧が十分に収束しなかったため 3 時間まで時間を延長して電圧変化を調べた。このことにより、測定値は電極内活物質間の緩和などの電極全体での緩和も含んだ抵抗を含む値となると考えられる (図 4.22)。

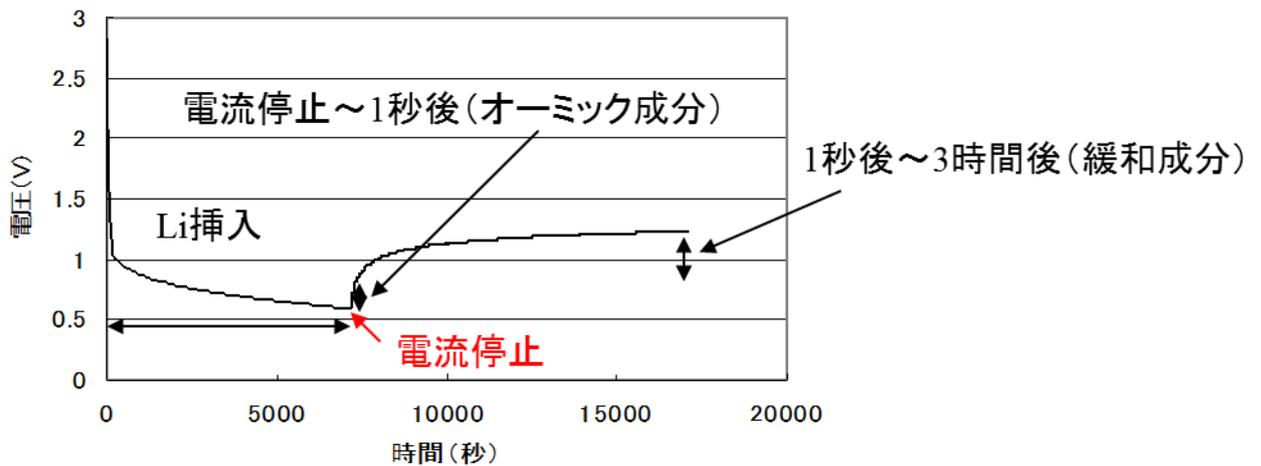


図 4.22 電流休止法による抵抗の分離

黒鉛を使用した場合と PSnA を使用した場合の充電状態に対する抵抗変化を図 4.23 および 4.24 に示す。このグラフにおいて横軸には電池の充電率を表す SOC (State of charge、満充電で 100%) を、縦軸には緩和時の電圧変化を電池で除したもの (抵抗) を示す。Li 挿入時は低 SOC から挿入量が増加するにつれ SOC が大きくなり、Li 脱離時は 100% の SOC からスタートして脱離量が増えるにつれ SOC が低下する。なお、電流停止は容量の 10% 弱ごとに行って、緩和成分とオーミック成分の抵抗を調べた。

図 4.23 に示す緩和成分の抵抗において、黒鉛の Li 挿入時は SOC が 0% および 100% 付近で緩和成分の抵抗が高くなる傾向が見られ、Li 脱離時の末期 (放電終了付近) において大きく増加している。これは Li 脱離時の末期には脱離する Li がほとんどなくなるため、緩和成分の抵抗が増加すると考えられる。一方、PSnA の Li 挿入時の緩和成分の抵抗は SOC10% において PSnA は黒鉛に比べ約 13 倍、SOC10% において約 2 倍となっている。黒鉛では SOC が 20% から 90% の間で緩和成分の抵抗は一定の値を示しているのに対し、PSnA では SOC50% まで徐々に低下した。Li 脱離において、PSnA は初回の充放電効率が低いため、低い SOC まで Li が脱離できない。そして、Li 脱離容量に対して約 40% 以上の Li が脱離する付近から抵抗が徐々に増加している。

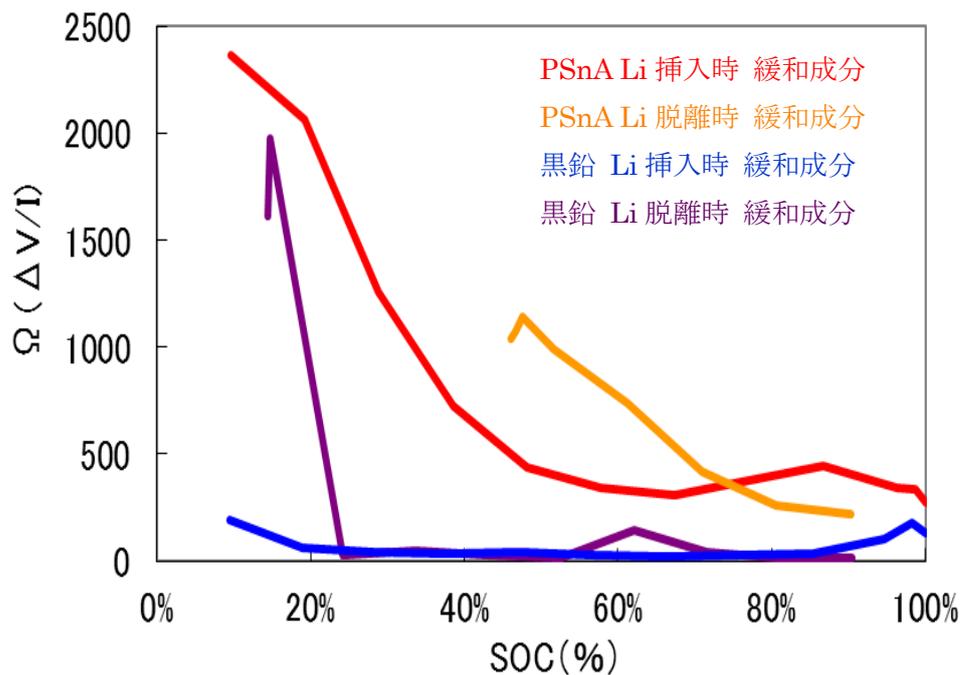


図 4.23 PSnA と黒鉛電極の電流休止法による抵抗成分の分離（初回充放電時、緩和成分）

オーミック成分の抵抗を図 4.24 に示す。オーミック成分のほうが値の差は小さくなっている。これは PSnA 電極には導電助剤として炭素材料を混合して電子伝導性が付与されているためと考えられる。Li 挿入量が多い領域では PSnA は黒鉛と同等のオーミック成分を示すが、Li 含有量が少ない領域では徐々に抵抗が増加し黒鉛より抵抗が大きくなった。SOC と抵抗増加の関係は緩和成分と同様な傾向を示し、Li 挿入量が半分以下では Li 量が少ないほど抵抗が増加している。

PSnA 電極は Li 挿入量が少ない領域 (低 SOC 領域) で抵抗が高い課題があることが判った。特に緩和成分において黒鉛に比べて抵抗が高い。抵抗が高い理由として、ポリマー成分は電子伝導性を有しないこと、ポリマー鎖が Li イオンの移動を阻害していることが考えられる。挿入する Li イオン量が少ないと活物質中のリチウムイオンパスが連続的に形成できず、抵抗が増加すると推測している。

抵抗が高い課題に対する対策としては、活物質の粒径を小さくすることや電子伝導性やイオン伝導性を有する材料とのコンポジット作製が考えられるが、それらは今後の課題である。

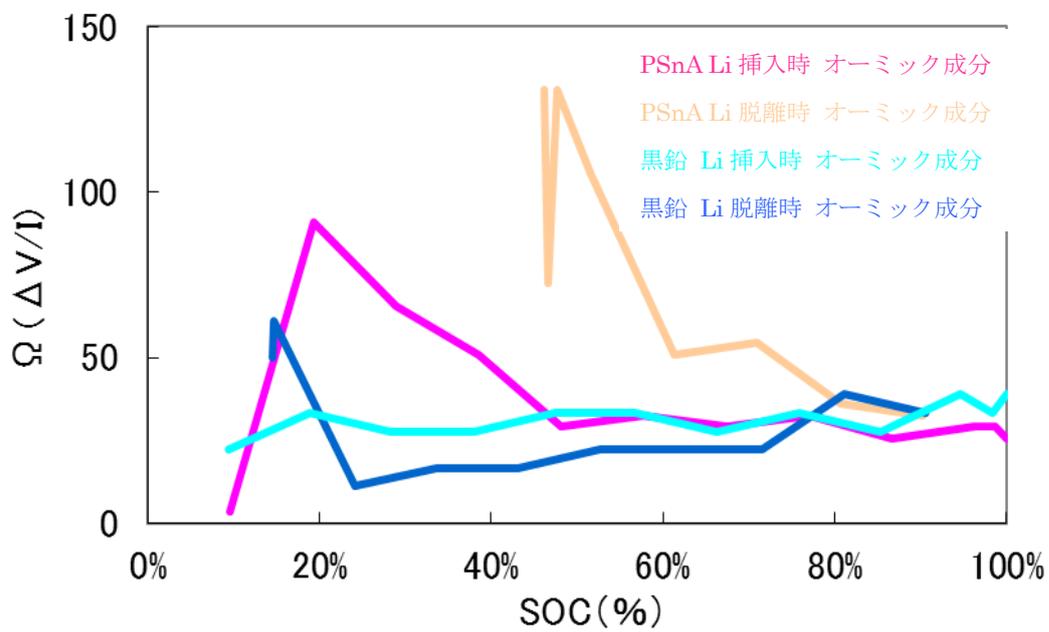


図 4.24 PSnA と黒鉛電極の電流休止法による抵抗成分の分離（初回充放電時、オーミック成分）

4-8 まとめ

PAAとSnOを反応させることによってアモルファスの高分子負極活物質 (PSnA) を得た。第3章で説明したPBiAと比べて異なる点は、Biは酸素アニオンを含むオキシ塩を形成するのに対し、PSnAはポリアクリル酸アニオンのみを含む塩であることであった。PSnAはナノスケールで組成にむらがあるが、Snが原料と異なる状態で存在しており、局在化していないことがTEMやメスバウアー分光からわかった。

PSnAを用いた電極では、SnOに比べてサイクル特性が向上した。これはPBiA負極と同様に高分子鎖が活物質の膨張収縮の影響を緩和しているためと考えられる。そして、PSnAは含有するSnがLiと合金化することから算出される理論容量よりも大きな放電容量を示すことがわかった。この結果はSnとLiの合金化による充放電反応の他に高分子から成るリチウム化合物による可逆的なコンバージョン反応が起きているためと考えられる。サイクル試験後の電極のXRDやTEMから、充放電によってナノスケールのSn金属が生成しており13°C以下で安定となる α -Snと室温で安定である β -Snが共存していることがわかった。

PSnAの課題として密度が低く体積当たりの電池のエネルギー密度で黒鉛に比べて不利であること、初回の充放電効率が低いこと、抵抗が高いことが明らかになった。これらの課題からPSnAを、現在使用している黒鉛や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と置き換えることは困難と考えられる。そのため、電池材料としては高分子材料である形状自由度を生かした他の活物質との組み合わせ等が考えられるが、今後の検討課題である。

4-9 参考文献

- [1] H. Inoue, T. Takada, Y. Kudo, *Electrochemistry* 76 (2008) 358
- [2] H. Yamaguchi, S. Nakanishi, H. Iba, and T. Itoh, *Kobunshi Ronbunshu* 70 (2013) 87
- [3] 佐野博敏・片田元己, *メスバウアー分光学 基礎と応用*, 日本分光学会測定法シリーズ 31, 1996年初版
- [4] I. A. Courtney, R. A. Dunlap, and J. R. Dahn, *Electrochimica Acta* 45 (1999) 51
- [5] G. -A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer Science & Business Media (2009)
- [6] R. Ravelo and M Baskes, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 2482
- [7] H. S. Im, Y. J. Cho, Y. R. Lim, C. S. Jung, D. M. Jang, J. Park, F. Shojaei, H. S. Kang, *ACS Nano* 7 (2013) 11103

- [8] C. Wang, G. Du, K. Stahl, H. Huang, Y. Zhong, and J. Z. Jiang, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 4000
- [9] X. W. Guo, X. P. Fang, Y. Sun, L. Y. Shen, Z. X. Wang, L. Q. Chen, *J. Power Sources* 226 (2013) 75
- [10] Q. Tian, Z. Zhang, J. Chen, L. Yang, S. Hirano, *J. Power Sources* 246 (2014) 587
- [11] S. Yata, H. Satake, M. Kuriyama, T. Endo, H. Kinoshita, *Electrochemistry* 78 (2010) 400
- [12] 矢田静邦, リチウムイオン電池・キャパシタの実践評価技術 技術情報協会(2006)

第5章 ポリアクリル酸とビスマスおよびスズ以外の金属酸化物との反応検討

5-1 諸言

第3章および第4章にてビスマスまたはスズの酸化物がPAAと反応し、アモルファスの高分子負極活物質となることがわかった。そこで他の元素でも高分子負極活物質となるものがあるかを調べるため、その他元素の酸化物もしくは水酸化物とPAAの反応を検討した。

スズよりもさらに高容量が期待できる元素としてケイ素が挙げられる。ケイ素単体の理論容量は 4200mAhg^{-1} に達する。そこで、一酸化ケイ素(SiO)とPAAの反応を検討し、 SiO とPAAが反応するかを調べた。 SiO も活物質としての検討が精力的に行われており、 2000mAhg^{-1} 前後の容量を有している。[1,2]

実用化されている負極材料として黒鉛、 Sn 、 Si の他に Ti を含む化合物がある。具体的にはスピネル構造を有する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いている[3,4]。作動電位は約 1.55V であり、 Li 挿入による構造変化量が少ないことや充電時の負極電位が Li の析出電位に到達しづらいこと、電解液の還元分解電位より電位が高いためにサイクル特性に優れている特徴を有する。東芝により製品され、電気自動車などに使用されている。そこで、一酸化チタン(TiO)とPAAの反応を検討し、 TiO とPAAが反応するかを調べた。

バナジウムを用いた負極活物質も活発に検討がされている。 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ はサムスンによって検討が行われ、詳細が報告されている[5,6]。この活物質は初回の放電容量が 260mAhg^{-1} であり、充電電位が約 0.1V である。そこで、酸化バナジウム(V_2O_3)とPAAの反応を検討し、 V_2O_3 とPAAが反応するかを調べた。

アルミニウム金属を用いた電池はリチウム電池初期に実用化されており、合金系負極としての検討が行われてきた[7,8]。アルミニウムの理論容量は 993mAhg^{-1} であり、充電電位は約 0.4V である。そこで、酸との反応性が高いと考えられる水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)とPAAの反応を検討し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ とPAAが反応するかを調べた。

酸との反応性が期待された水酸化物である $\text{Al}(\text{OH})_3$ がPAAと反応しなかったため、塩基性の酸化物である酸化マグネシウムとPAAが反応するかを検討し、得られた負極活物質の電池特性を調べた。

5-2 合成

5-2-1 薬品

負極活物質作製には酸化物として一酸化ケイ素 (SiO) (大阪チタニウムテクノロジーズ)、酸化チタニウム (TiO) (アルドリッチ)、酸化バナジウム (V₂O₃) (アルドリッチ)、酸化マグネシウム (ナカライテスク) を水酸化物として水酸化アルミニウム (Al(OH)₃) (関東化学) を用いた。電池特性評価のための材料としてアセチレンブラック、気相成長カーボンファイバー (VGCF)、ポリイミドバインダー前駆体、ポリビニリデンフルオリド (PVdF) バインダー、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) は第 2 章で記載した材料と同じものを用いた。

5-2-2 反応条件検討

アルゴン下でポリアクリル酸 (PAA) 2.84g を 280ml の水に加えて攪拌し、溶解させた。続いてポリアクリル酸のモノマーユニットに対して金属酸化物もしくは金属水酸化物を表 5.1 に示すように金属の価数に応じて加え、80°C で 3 日間攪拌した。攪拌後に減圧濃縮して水を除き、得られた残渣を 120°C で減圧乾燥し XRD で分析を行った。

表 5.1 PAA との反応検討時に加えた金属化合物の仕込み量 (PAA 2.84g に対して)

金属化合物	仕込量
SiO	0.88g (20mmol, 0.5eq.)
TiO	1.80g (20mmol, 0.5eq.)
V ₂ O ₃	1.00g (6.7mmol, 0.17eq.)
Al(OH) ₃	1.04g (13mmol, 0.33eq.)
MgO	0.81 g(20mmol, 0.5eq.)

5-3 反応生成物の粉末 X 線回折 (XRD) 測定

XRD 測定は X 線回折装置 Ultima IV (リガク)、検出器に D/teX ultra を用いて、走査速度 10deg/min、サンプリング幅 0.01° で測定を行った。管電圧 40kV、管電流 40mA として CuK α 線を用いて測定を行った。

5-4 電池特性評価用電極および電池の作製

それぞれ条件下で得られた反応生成物にアセチレンブラックを、反応生成物：アセチレンブラックの重量比が9:1になるように加え、ジルコニアボールを用いた遊星ボールミル（フリッチェ製 製品名 プレミアムラインP7）を用いて300rpmで1時間、粉碎混合した。

次に得られた混合物、アセチレンブラック、気相成長カーボンファイバー、ポリイミドバインダー前駆体を組成比が重量百分率（wt%）で 85:3:2:10 になるように加え、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を溶媒として加えて塗工用スラリーを作製した。集電体に銅箔（厚さ 10 μ m）を用い、スラリーを 3.6~3.7mgcm⁻²になるように塗布し、乾燥後、 ϕ 16mm に打ち抜いてからプレスした。これをアルゴン気流下で 350 $^{\circ}$ C、2 時間熱処理を行ってポリイミドバインダー前駆体をポリイミド化させて評価用電極を作製した。

電池特性は CR2032 タイプのコインセルをアルゴンガスで置換したグローブボックス内で作製して評価した。電解液には 1M の LiPF₆ をエチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とエチルメチルカーボネート（EMC）を 30:30:40vol.% に溶解させたものを用いた。対極には ϕ 19mm に打ち抜いたリチウム金属（本城金属）を用いた。

充放電試験は充放電試験機（日鉄エレックス）を用い、電圧範囲 0.01~1.5 V で、電流値が 0.07mA cm⁻²、25 $^{\circ}$ C で測定した。充放電効率はリチウム脱離容量（終止電圧 1.5V）のリチウム挿入容量（終止電圧 0.01V）に対する比で求めた。

5-5 結果と考察

PBiA や PSnA と同様な合成方法によって PAA と SiO の反応を試みた。原料の SiO は茶色の粉末であるが、PAA 水溶液と加熱攪拌しても色に変化はなかった。得られた物質の XRD 結果を図 5.1 に示す。XRD において原料の SiO は明確なピークを有しておらずハローピークが見られた。そして反応検討物も明確なピークは見られなかった。ハローピークの形状と反応時の様子から PAA と SiO の混合物である可能性が高く、反応は起きていないと考えられる。PAA と SiO の反応生成物の初回の Li 挿入と脱離における充放電カーブを図 5.2 に示す。図のプロファイルではリチウムはほとんど挿入することができず、脱離も全く起きないことを示している。SiO は Li 挿入脱離反応が可能で 1500~2500mAhg⁻¹ 程度の容量を示すことが報告されている [1, 2]。しかし、今回の反応生成物において Li の挿

入脱離ができなかったのはSiOの周りに存在するPAAが電子伝導やイオン伝導を阻害したためと推測される。

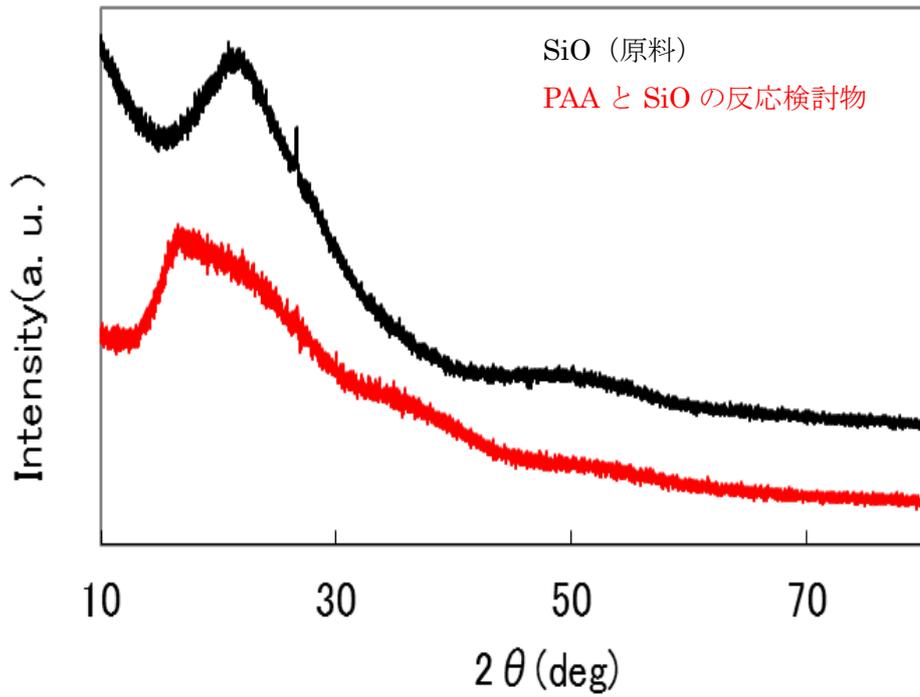


図 5.1 PAA と SiO の反応検討物および SiO の XRD

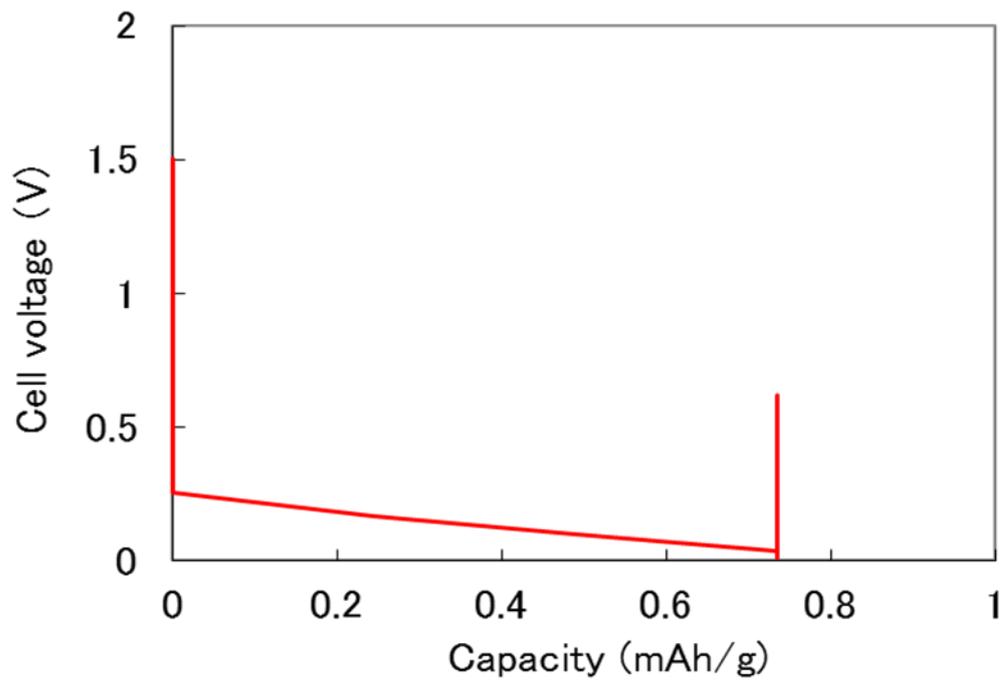


図 5.2 PAA と SiO の反応検討物の初回充放電カーブ

次に PAA と TiO の反応を試みた。原料の TiO は黒色の粉末であるが、PAA 水溶液と加熱攪拌しても黒い懸濁液のままで色に変化はなかった。得られた物質の XRD 結果を図 5.3 に示す。XRD において原料の TiO と加熱攪拌後に得られた反応物の XRD パターンに大きな差は見られなかった。このことから PAA と TiO は反応しておらず、PAA と TiO の混合物となっていると考えられる。

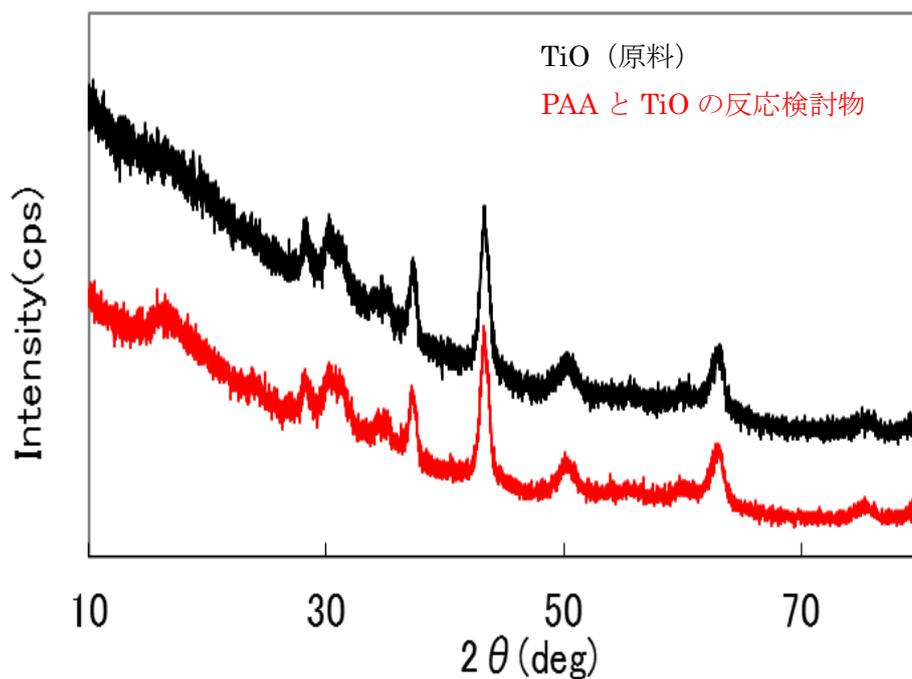


図 5.3 PAA と TiO の反応検討物の XRD

PAA と TiO の反応物の初回の Li 挿入と脱離における充放電カーブを図 5.4 に示す。Li 挿入容量は約 1mAhg^{-1} 、Li 脱離容量は約 0.5mAhg^{-1} であり、ほとんど充放電できなかった。

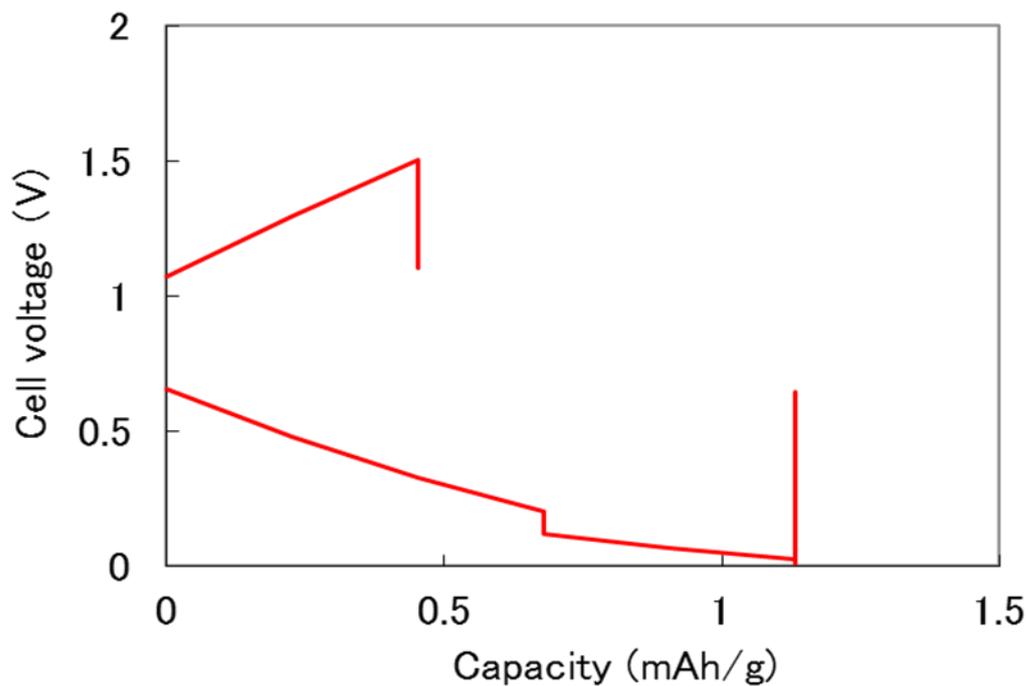


図 5.4 PAA と TiO の反応検討物の初回充放電カーブ

次に PAA と V_2O_3 の反応を試みた。得られた物質の XRD 結果を図 5.5 に示す。XRD において原料の V_2O_3 に帰属されるピークが消失し、新たな結晶性の低い生成物が観察される。

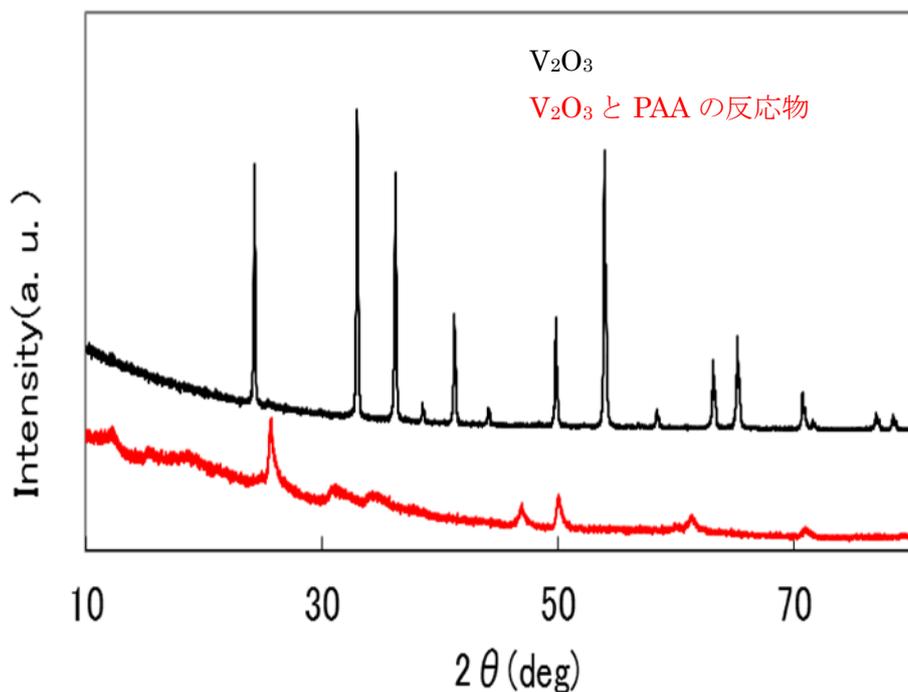


図 5.5 PAA と V_2O_3 の反応物の XRD

PAA と V_2O_3 の反応生成物の初回の Li 挿入と脱離における充放電カーブを図 5.6 に示す。Li 挿入容量は約 1 mAhg^{-1} 、Li 脱離をほとんどできなかった。反応生成物は電気化学的に不活性であると考えられる。

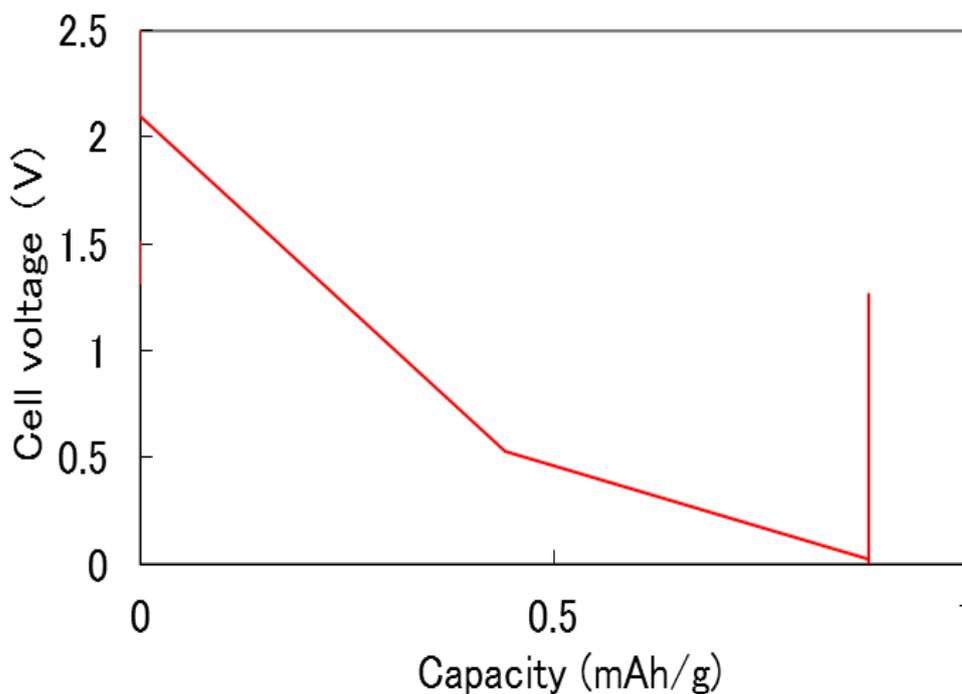


図 5.6 PAA と V_2O_3 の反応物の初回充放電カーブ

次に PAA と $Al(OH)_3$ の反応を試みた。得られた物質の XRD 結果を図 5.7 に示す。原料の $Al(OH)_3$ に帰属されるピークが観察され、未反応の $Al(OH)_3$ が残存していることが確認される。このことから、反応が進行していないことが考えられる。PAA と $Al(OH)_3$ の反応生成物の初回の Li 挿入と脱離における充放電カーブを図 5.8 に示す。Li 挿入容量は約 1 mAhg^{-1} 、Li 脱離をほとんどできなかった。今回の反応物においても Li の挿入脱離ができなかったのは活物質の周りに存在する PAA が電子伝導やイオン伝導を阻害したためと推測される。

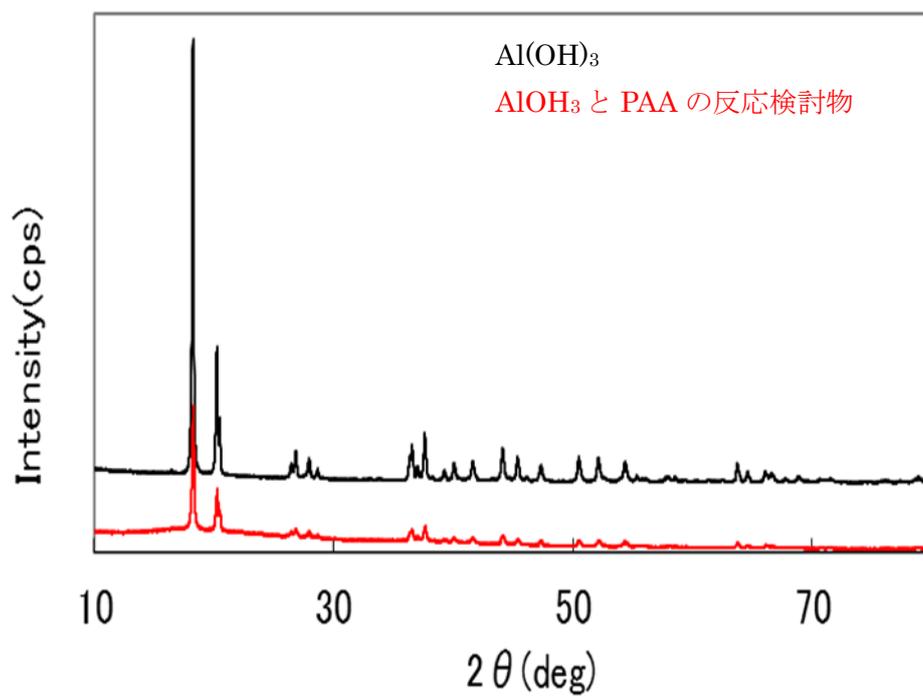


図 5.7 PAA と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の反応検討物の XRD

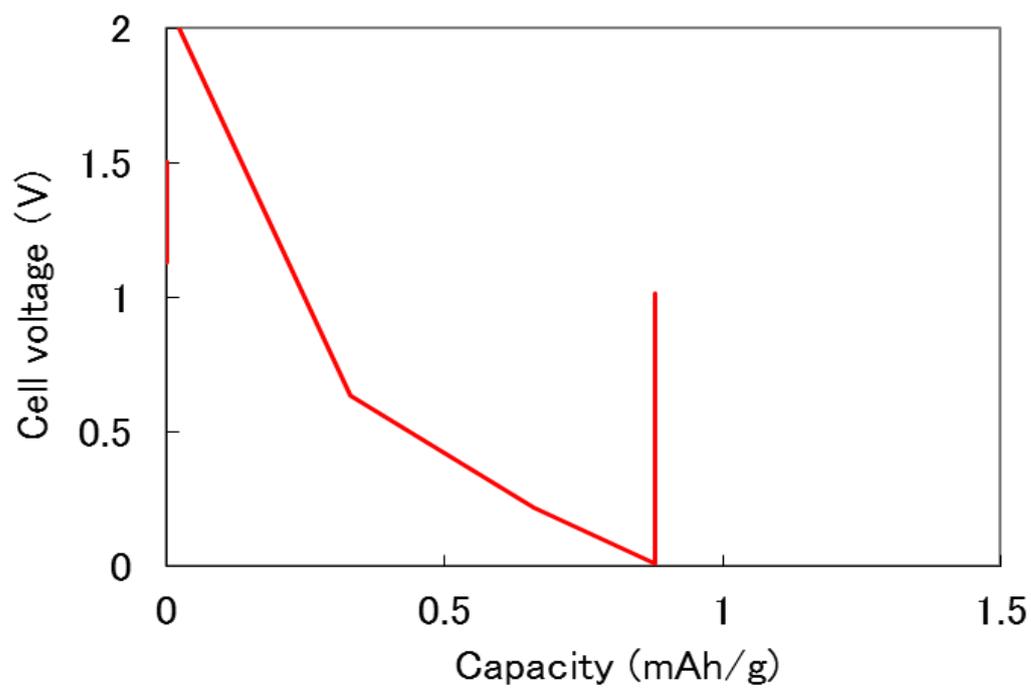


図 5.8 PAA と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の反応検討物の初回充放電カーブ

次に PAA と MgO の反応を試みた。得られた物質の XRD 結果を図 5.9 に示す。原料の MgO に帰属されるピークが消失しており、反応が進行した。PAA と MgO の反応生成物の初回の Li 挿入と脱離における充放電カーブを図 5.10 に示す。Li 挿入容量は 135mAhg^{-1} 、Li 脱離容量は 48mAhg^{-1} 、初回充放電効率は 35% であった。容量が低いため既存の負極活物質を代替することは難しいが、活物質として動作可能であることがわかった。

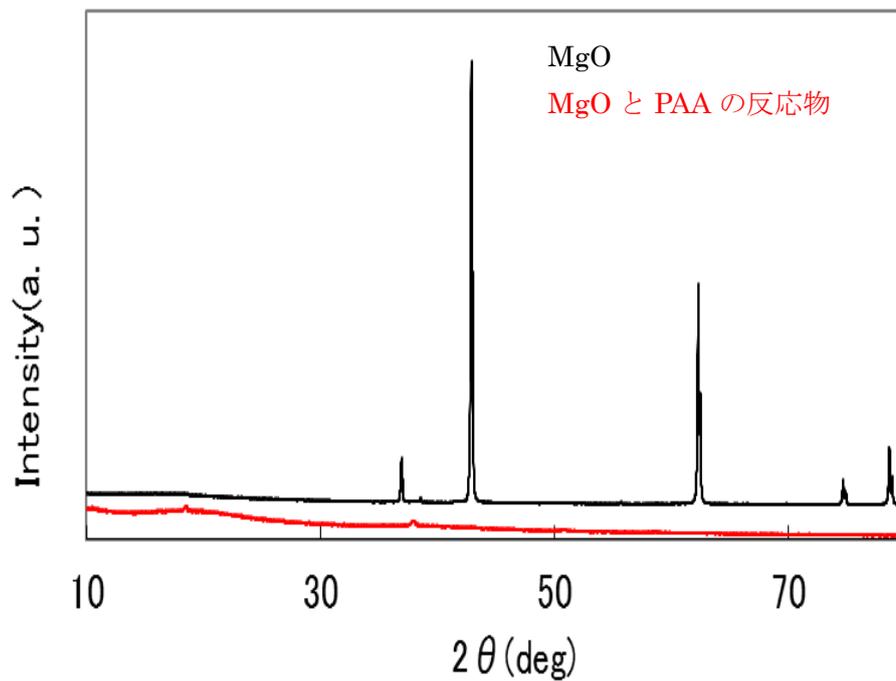


図 5.9 PAA と MgO の反応物の XRD

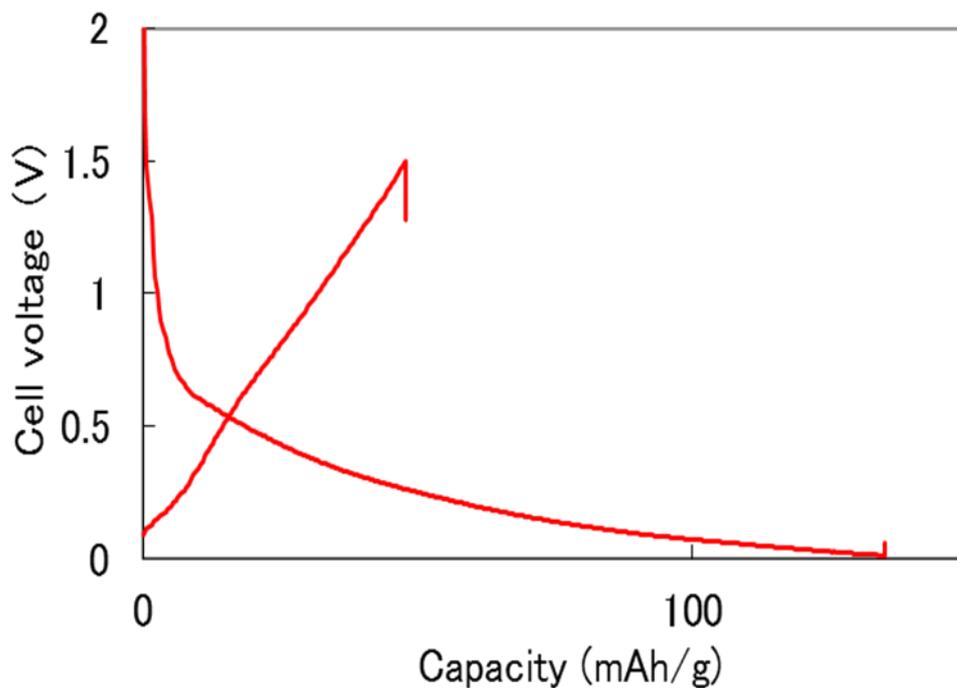


図 5.10 PAA と MgO の反応物の初回充放電カーブ

5-6 まとめ

PAAと反応して新たな負極活物質となる物質を探索する目的で、Si、Ti、V、Al、Mgについて反応性および反応物の電池特性を調査したが、容量が大きい材料を見出すことはできず、充放電反応が見られたのはMgだけであった。PAAは必ずしも酸化物や水酸化物と反応するわけではなく、塩基性を有する化合物と反応すると考えられる。しかし、塩基性を有している $\text{Al}(\text{OH})_3$ とは反応が進まない結果が得られた。さらなる反応条件検討が必要と考えられる。

5-7 参考文献

- [1] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, C. Capiglia, J. Y. Xie, and O. Yamamoto, *Solid State Ionics* 152-153 (2002) 125
- [2] T. Morita and N. Takami, *J. Electrochem. Soc.*, 153(2) (2006) A425
- [3] T. Ohzuku, A. Ueda and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1431.

- [4] A. N. Jansen, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, P. A. Nelson, K. Amine, D. W. Dees, D. R. Vissers and M. M. Thackeray, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 902
- [5] H. S. Kim and B. W. Cho, *Bull. Korean Chem. Soc.* 31 (2010) 1267
- [6] H. S. Kim, H. Song, J. K. Jung, B.-K. Na, B. W. Cho, Y.-T. Kim, *Journal of Alloys and Compounds* 526 (2012) 135
- [7] J. R. van Beek and P. J. Rommers, *J. Power Sources* 7 (1979) 595
- [8] I. Epelboin, M. Froment, M. Garreau, J. Thevenin, D. Warin, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2100

第6章 総括

本論文では合金系負極活物質のサイクル特性低下の原因として挙げられる充放電時の体積変化の影響を緩和するための緩衝層として有機高分子成分を用いることを考え、カルボン酸を有する高分子と金属酸化物の反応から得られる新しいアモルファス材料を検討した。この化合物は原子レベルで活物質原子が分散しているといえる。そして、この化合物は原料の金属酸化物よりサイクル特性が向上することがわかった。

ビスマス金属表面に存在するビスマス酸化物は、ポリイミドバインダーを用いた際にその充放電挙動が消失することがわかった。この結果を考察する中で金属酸化物が有機高分子と反応することによって、新たな充放電挙動を示す材料となりうる仮説を立てて検証を行った。具体的には第3章において酸化ビスマスとポリアクリル酸の反応物について、第4章において酸化スズとポリアクリル酸の反応物について検討を行い、反応物およびその熱処理物が高分子鎖を有するアモルファス材料であることを明らかにした。そして、メカニズムを解明して高分子鎖が充放電時の活物質の体積変化を緩和することによってサイクル特性が向上することを示した。

以下に各章における具体的な研究成果をまとめる。

第1章 序論

本研究の背景と目的について述べた。

第2章 ポリイミドバインダーを用いたビスマス負極の電気化学特性評価

表面に酸化被膜 (Bi_2O_3) を形成している Bi 粉末から成る活物質は PI バインダーを用いると酸化物の充放電挙動が消失することがわかった。この理由として Bi_2O_3 がポリアミック酸中に含まれるカルボキシル基と反応していることが一つの可能性として考えられた。これが事実であれば、金属酸化物と有機高分子が反応して新たな活物質となりうることを示唆している。なお、サイクル試験を行うと PI バインダーは PVdF バインダーより程度が小さいものの、容量低下が起きた。電極の形状を観察するとサイクル試験により活物質の微細化が起きており、そのため電子伝導パスがとれなくなって容量低下が起きたと考えられる。

第 3 章 ポリアクリル酸と酸化ビスマス(Bi_2O_3)の反応および反応物の負極活物質としての特性

PAAと Bi_2O_3 を反応させることによってアモルファスの高分子負極活物質 (PBiA) を得た。 Bi_2O_3 は酸と反応することが知られており、PAAのカルボキシル基と反応しポリアクリル酸塩を生成したと考えられる。この化合物を 350°C 付近で熱処理することにより、脱炭酸反応が起きてアモルファスの新たな化合物 (PBiA-HT) が得られた。これらを用いた電極では、Biや Bi_2O_3 に比べてサイクル特性が向上することがわかった。これはPBiA負極では高分子鎖が活物質の膨張収縮の影響を緩和しているためと考えられた。特にPIバインダーを用いるとサイクル特性が大きく向上した。また、XRDの測定結果からナノスケールのBi金属の合金化反応によってLiの挿入脱離が起きていることが示唆された。

カルボキシル基を含んだ高分子バインダーにおいてはバインダーと金属酸化物が反応物を形成し、それが新たな活物質として電池の充放電に関与し、電池特性の向上が可能であると考えられる。

ただし、Biは単体の理論容量が 384mAhg^{-1} と黒鉛の理論容量に近く、緩和層としてポリマー成分を含むと重量当たりの容量が低下し、 $200\sim 250\text{mAhg}^{-1}$ となるため、黒鉛に比べてエネルギー密度で不利になる。また、課題として初回の充放電効率が低いことが挙げられ、正極活物質と組み合わせた場合には容量低下が大きくなる。対策としてリチウムをプレドープする方法等が考えられ、今後の検討課題となった。

第 4 章 ポリアクリル酸と酸化スズ (SnO) の反応および反応物の負極活物質としての特性

PAAと SnO を反応させることによってアモルファスの高分子負極活物質 (PSnA) を得た。第3章で説明したPBiAと比べて異なる点は、Biは酸素アニオンを含むオキシ塩を形成するのに対し、PSnAはポリアクリル酸塩であることであった。PSnAはナノスケールで組成濃度にむらがあるが、Snが原料と異なる状態で存在しており、局在化していないことがTEMやメスbauer分光からわかった。

PSnAを用いた電極では、 SnO に比べてサイクル特性が向上した。これはPBiA負極と同様に高分子鎖が活物質の膨張収縮の影響を緩和しているためと考えられる。そして、PSnA

は含有するSnがLiと合金化する放電容量よりも大きな放電容量を示すことがわかった(初回放電容量が624mAhg⁻¹)。この結果はSnとLiの合金化による充放電反応の他に高分子から成るリチウム化合物による可逆的なコンバージョン反応が起きているためと考えられた。XRDやTEMから、充放電によってナノスケールのSn金属が生成しており低温相である α -Snと室温で安定な β -Snが共存していることがわかった。

PSnA の課題として密度が低く電池のエネルギー密度に対して不利であること、初回の充放電効率が低いこと、抵抗が高いことが明らかになった。

第5章 ポリアクリル酸と金属酸化物の反応

PAA と反応する酸化物や水酸化物を探索するために Si、Ti、V、Al、Mg の化合物について検討を行った。しかし、Mg 以外は充放電できず、容量の大きい有用な材料を見出すことはできなかった。

以上より、本研究ではリチウムイオン二次電池の合金系負極活物質において、充放電時の体積変化に対する緩衝層として有機高分子から成る新しい化合物を用いることによりサイクル特性が向上可能であることを明らかにした。一方で用いた有機高分子は電子伝導性やイオン伝導性が低いために、抵抗が高い課題も明らかになった。この材料は単独で活物質材料として用いることは難しいが、他の活物質等の材料との組み合わせで実電池へ応用できる可能性があると考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたって懇切なるご指導ご鞭撻を賜りました伊藤敬人 教授に謹んで御礼申し上げます。

本研究をまとめるにあたり、ご助言いただいた静岡大学 藤波達雄 名誉教授に心より御礼申し上げます。

私に研究の場を与えていただき、社会人博士課程の貴重な機会を与えていただいたトヨタ自動車電池研究部 射場英紀 部長に感謝申し上げます。また、研究を進めるにあたりご助言いただくことや、分析等でご協力いただいた電池研究部および先端材料技術部の部員の皆様にも改めて感謝申し上げます。