

## 研究ノート

## カーボン-酸化鉄複合体の合成とLiイオン電池負極特性

梅田隼史\*<sup>1</sup>、松原秀樹\*<sup>2</sup>、竹中清人\*<sup>1</sup>、高橋勤子\*<sup>2</sup>、松本 望\*<sup>2</sup>、鈴木陽子\*<sup>3</sup>

## Synthesis and Anode Properties of Carbon-Iron Oxide Composites for Lithium-Ion Battery

Junji UMEDA\*<sup>1</sup>, Hideki MATSUBARA\*<sup>2</sup>, Kiyoto TAKENAKA\*<sup>1</sup>, Isoko TAKAHASHI\*<sup>2</sup>,  
Nozomi MATSUMOTO\*<sup>2</sup> and Yoko SUZUKI\*<sup>3</sup>Industrial Research Center\*<sup>1\*2</sup> Research Support Department\*<sup>3</sup>

界面活性剤、カーボン源および酸化鉄源を溶液中で同時に組織化し、窒素雰囲気において焼成することでメソポーラスカーボン-酸化鉄複合体の合成を試みた。合成した試料についてX線回折(XRD)測定による結晶相の同定と、ガス吸着法による比表面積測定を行った。XRD測定により、試料中にはスピネル型酸化鉄ナノ結晶の生成が認められ、その結晶子径は500°C、600°C、700°Cと焼成温度が上昇すると共に増大することがわかった。また、500°C、600°Cの焼成で得た試料は、450m<sup>2</sup>/g以上の大きな比表面積を有しており、細孔の形成を示唆していた。600°Cで焼成した試料を用いて電極を作製し、充放電サイクル試験を行ったところ、比較的良好的なサイクル特性を示した。

## 1. はじめに

リチウムイオン電池の更なる大容量化に向けて、従来の黒鉛系負極に代わる、より大容量の新規負極材料の開発が進められている。その中で、鉄系酸化物はコンバージョン反応による大きな理論容量を有し、また安価であることから次世代負極材料として注目されている。しかし、充放電サイクル特性が悪い等といった課題がある。

本研究では酸化鉄ナノ粒子とメソポーラスカーボンの複合化により、充放電サイクル特性の良好な酸化鉄系負極材料の合成を試みた。メソポーラスカーボンは、カーボン由来の電子伝導性を有することに加え、その細孔は電解液の侵入パスとして機能することから、活物質との複合化により高性能電極材料となることが期待できる。

そこで、カーボン-酸化鉄複合体を3成分共組織化法により合成した。3成分共組織化法は界面活性剤ミセルを鋳型とし、カーボン源と酸化鉄源を同時に組織化させる方法であり、簡便なプロセスでの合成が可能である。合成した試料についてXRD測定による構造解析と、窒素ガス吸着法による比表面積測定、リチウムイオン電池負極特性の評価を行った。

## 2. 実験方法

## 2.1 レゾールの合成

まず、カーボン-酸化鉄複合体のカーボン源となるレゾールの合成を行った。加温融解したフェノールをかくは

んしながら、20%水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。その後37%ホルマリンを滴下し、70°Cで60分かしくはんした。室温まで冷却した後、0.6M塩酸でpH7.0に調整した。得られた溶液中の溶媒を室温で減圧留去することでレゾールを得た。

## 2.2 カーボン-酸化鉄複合体の合成

アセチルアセトン鉄(III)をエタノールに溶解させ、1時間かしくはんすることで酸化鉄前駆体溶液を調製した。これと別に、エタノール-蒸留水混合溶媒に界面活性剤であるpoly(ethylene oxide)-*b*-poly(propylene oxide)-*b*-poly(ethylene oxide)トリブロック共重合体(Pluronic F127)を加えた後、超音波処理、かしくはんにより均一とした溶液を調製した。前者の酸化鉄前駆体溶液を後者のPluronic F127溶液に加え、室温で60分かしくはんした後、20%レゾール-エタノール溶液を加えた。10分かしくはんした後、シャーレにキャストし、40°Cで24時間の加熱乾燥を行った。続いて100°Cで24時間熱処理することでレゾールを硬化させた。シャーレから膜状の試料をはがし、乳鉢ですりつぶした後、窒素雰囲気下、1°C/分の速度で450°Cまで昇温し、2時間保持した後、500°C、600°C、または700°Cで各1時間(3条件)の熱処理を行い、黒色の粉末試料を得た。

合成した試料についてX線回折(XRD)測定により結晶相の同定を行い、熱重量分析により酸化鉄含有量を求めた。また、窒素ガス吸着法により比表面積測定を行った。

\*1 産業技術センター 自動車・機械技術室 \*2 産業技術センター 化学材料室

\*3 共同研究支援部 計測分析室

## 2.3 リチウムイオン電池負極特性の評価

600°C焼成により合成した試料、カーボンブラック、ポリフッ化ビニリデン(重量比 2:1:0.1)を N-メチルピロリドン中で混合し、銅箔上に塗布した後、130°Cで減圧乾燥した。乾燥 Ar 雰囲気中で対極にリチウム、電解液に 1M LiClO<sub>4</sub>/ EC:DEC(1:1)を用いて試験セルを組立て、充放電試験を行った。充放電試験の電流密度は複合体重量換算で 100mA/g、電位範囲は 0.05~3V とした。

## 3. 実験結果及び考察

合成した試料の結晶相の同定を XRD 測定により行った。図 1 (a), (b), (c)にそれぞれ 500°C、600°C、700°Cで熱処理して作製した試料の XRD パターンを示す。いずれの温度で焼成した試料についてもスピネル型酸化鉄の結晶が生成していることが明らかとなった。しかし、700°Cで焼成した試料では  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成も確認され、単相ではないことがわかる。各焼成温度の試料について XRD パターンから Scherrer 式を用いて結晶子径を推定し、表 1 に示した。ここから、試料中にはナノサイズの酸化鉄微結晶が生成しており、また、焼成温度が高いほど結晶子径が大きく、結晶成長が促進されていることがわかる。

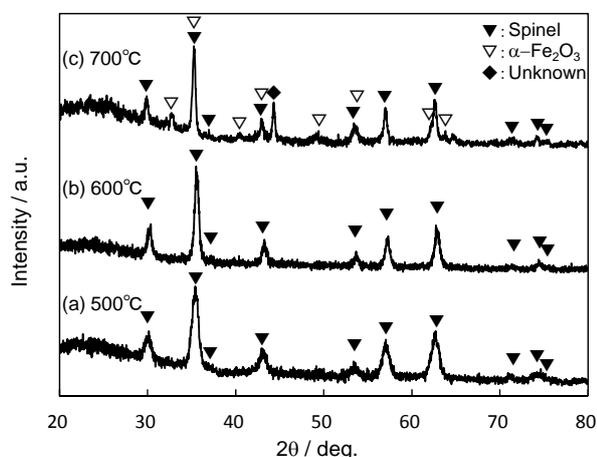


図 1 試料の XRD パターン

表 1 焼成温度による結晶子径、比表面積の変化

試料	焼成温度(°C)	結晶子径(nm)	比表面積(m <sup>2</sup> /g)
1	500	9.7	452
2	600	13.5	477
3	700	22.9	169

窒素ガス吸着法による比表面積測定の結果も表 1 に示した。比表面積は BET 法により算出した。500°Cおよび 600°Cで焼成した試料 1、2 は 450m<sup>2</sup>/g 以上の大きな比表面積を有しており、これは界面活性剤 Pluronic F127

の熱分解により形成した細孔によるものと示唆される。しかし、700°Cで焼成した試料 3 については比表面積が大きく減少した。これは焼成温度 700°Cのときの結晶子径の増大からもわかるように酸化鉄粒子が大きく成長しすぎたことにより細孔の形成を妨げたためであると考えられる。

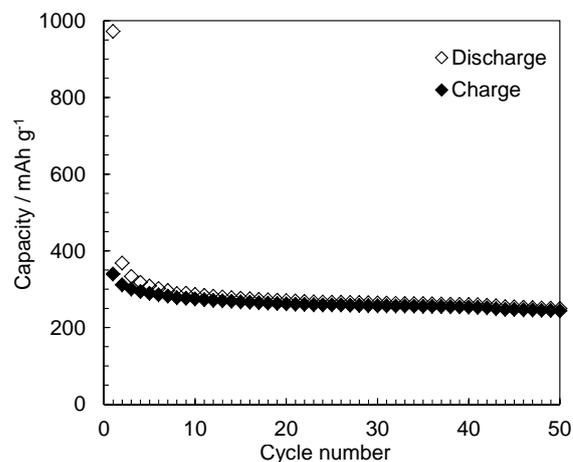


図 2 試料 2 を電極として用いたセルの充放電サイクル特性

600°C焼成により合成した試料 2 を電極として用いたセルの充放電サイクル特性を図 2 に示す。この結果から、合成した試料は充放電サイクル初期の不可逆容量が大きく、その低減が必要であるものの、その後は比較的良好なサイクル特性を有していた。しかし、初回充電容量は複合体単位重量当たり 340mAh/g であり、高容量負極としてはさらに容量を向上させることが必要である。今回合成した試料 2 に含まれる無機相の割合は熱重量分析によると 27wt%と少ないため、複合体に含まれる酸化鉄の割合を増やすことにより容量向上は可能と考えられる。

## 4. 結び

3成分共組織化法により組織化し、窒素雰囲気下 500°C、600°Cの熱処理により得た試料は、大きな比表面積を持つ、カーボンとスピネル型酸化鉄ナノ結晶の複合体であることがわかった。600°Cで合成した試料についてリチウムイオン電池負極として評価を行ったところ、良好なサイクル特性は有するものの、容量向上と不可逆容量の低減に課題があることも明らかとなった。

## 謝辞

本研究は、愛知ナノテクものづくりクラスター成果活用促進事業にて実施した内容の一部である。ご指導・ご協力をいただいた名古屋工業大学大学院工学研究科川崎晋司教授、石井陽祐氏に感謝致します。