

高純度産業廃棄物を有効利用したリチウムイオン電池の創製

研究代表者 大阪大学産業科学研究所第2研究部門 (材料・ビーム科学系)

准教授 松本 健俊

1. 緒言

史上最大の二酸化炭素排出量を記録し、地球温暖化の問題解決の糸口が見つからない状況が続いている。これを打破する一つの方法として、自然エネルギーの利用の拡大と、リチウムイオン電池蓄電による自然エネルギー発電の出力の平滑化がある。例えば、太陽電池や風力発電の場合、発電量が日照時間や気象条件に左右されるため、各家庭における充電や電気自動車などの電動移動体による充電の推進が叫ばれている。しかし、コストや技術的な課題を解決する必要があり、さらなるリチウムイオン電池の研究・開発やインフラへの投資が必要とされている。

大量の自然エネルギーをリチウムイオン電池で充電する場合、この高容量化は不可欠である。そこで、我々は、現在、主に使用されている黒鉛の理論容量 (372 mAh/g) の約10倍の理論容量 (3,578 mAh/g) をもつ、シリコン負極の研究を行ってきた。シリコンは、リチウムの挿入・脱離に伴い、約4倍の体積変化があり、剥離しやすく、サイクル特性が悪いことが知られている[1]。ナノ粒子化すれば、剥離を抑制できることも明らかになっているが[2]、シリコンナノ粒子は高価であり、シリコン負極の汎用化には向かなかつた。そこで、シリコン切粉を活物質にした負極の研究を行ってきた[3-5]。シリコン切粉は、太陽電池用のウエハを製造する際に、ダイヤモンドを固定したワイヤーでシリコンインゴットをスライスする際に発生する削り屑である。世界で年間約10万トン発生するとされているが、水と容易に反応し、水素が発生するため、産業廃棄物として扱われてきた。シリコンの製造には、シリカの還元・精製反応で、大量のエネルギーを必要とすることもあり、シリコン切粉を水素発生材料、蛍光体およびリチウムイオン電池負極などに応用する研究を行ってきた。

製鉄の副産物である鉄鋼スラグは、生成量の99%は再資源化されていると言われており、セメント用材、道路用材、土木工事、港湾工事用材、コンクリート用骨材だけでなく、肥料や断熱・保温・吸音材などに幅広く利用されている[6]。鉄鋼スラグの特徴として、約1,500°Cの高温で処理されているために、蒸気圧の高い重金属や有機化合物、特にダイオキシンなどの有害有機化合物が含まれないことが挙げられる。近年、ゼオライト[7-9]やリチウムイオン電池の正極[10]など、機能性材料への応用も検討され始め、新しい用途探索が行われている。

本研究では、主に産業廃棄物として扱われているシリコン切粉を負極活物質に、さらに、製鉄の副産物である鉄鋼スラグを固体電解質層に用い、より安価で効率の良い物質循環を目指した二次電池の創製に挑戦した。

2. 実験方法

シリコン切粉は、これまでの研究で、約数百 nm と数十 nm の大きさを有するシリコン単結晶ナノフレークで、水洗後の乾燥過程で凝集し、約 1 μm のフレークとなることが分かっている[4]。シリコンナノフレークの厚さは、約 20~40 nm であった。シリコン切粉の乾燥後の凝集を解くため、ボールミルなどで粉砕し、シリコンナノ粒子を得た。このシリコン粒子を、エチレン中 1,000 $^{\circ}\text{C}$ で加熱し、表面を約 10 nm 程度のアモルファスカーボン層で被覆し、シリコン粒子の導電性を向上させた。

2種類の鉄鋼スラグを実験に用いた。高炉水砕スラグは、非常に硬く、遊星ボールミル粉砕により、粒径は小さくはなったが、粒径分布が大きく、少量のエタノールを加え、乳鉢で粉砕を行ったところ、乳鉢の摩耗が顕著であった。さらに、遊星ボールミルの回転数を増加させ、粉砕時間を長くすると、より小さな粉末を作製できたが、ステンレス容器とステンレスボールに高炉水砕スラグが食い込み、ステンレスが高炉水砕スラグ表面に付着する可能性がでてきたため、もう一つの高炉徐冷スラグを利用することにした。このスラグは、硬いが、脆く、スラグ粒子同士を摩擦するだけで、容易にスラグ粉末を得られることが分かった。これに少量のエタノールを加え、乳鉢で約 40 分粉砕すると、滑らかな分散液になり、薄葉紙に浸み込ませ、プレートヒーター上で乾燥させ、固体電解質層を作製した。

シリコン電極は、シリコン粒子、導電助剤としてケッチェン・ブラック、バインダーとして架橋型ポリアクリル酸とポリビニルアルコールを混合し、銅箔に塗工し、打ち抜き、真空加熱乾燥して、作製した。

セル特性評価は、アルゴン雰囲気グローブボックス中で組み立てた CR2032 型コインセルを用いて行った。シリコン・極薄黒鉛シート複合体に導電助剤とバインダーを加えたシリコン電極と、対極にリチウム箔を用い、コイン電池を作製した。

3. 結果と考察

3. 1. 鉄鋼スラグの粉末 X 線回折

2種類の鉄鋼スラグを粉砕し、粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。粉砕時に乳鉢が削れるほど硬い高炉水砕スラグの XRD パターンではピークが現れず、スラグがアモルファス状態であることが分かった。これは、急冷により、ガラス状の物質が生成しているものと考えられる。一方、残りのもう一つの高炉徐冷スラグは、図 1 に示すように結晶に由来するピークが観測された。XRD パターンのフィッティングにより、これらのピークは (a) Akermanite ($\text{Ca}_2(\text{Al}_{0.25}\text{Mg}_{0.75})(\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{1.75})\text{O}_7$) [11] が主で、その他に、(b) Akermanite ($\text{Ca}_2(\text{Al}_{0.46}\text{Mg}_{0.54})(\text{Al}_{0.23}\text{Si}_{0.77})_2\text{O}_7$)、(c) $\alpha\text{-CaSiCO}_3$ [12]、(d) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [13]、(e) $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [14]、(f) CaSiO_5 [15]、(g) Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$) [16] に帰属できる。これは、徐冷により、高炉徐冷スラグ内に結晶層が生成したためと考えられる。この鉄鋼スラグは、高炉水砕スラグと異なり、硬いが、粒子同士を摩擦するだ

けで容易に微粒子になった。XRD で少なくとも 7 種類の結晶層が形成されていることから、異なる構造をもつ結晶同士の粒界で、破壊されやすくなっている可能性が高い。そこで、この加工しやすい高炉徐冷スラグを用いて、固体電解質層を作製し、リチウムイオン電池の作製を試みた。

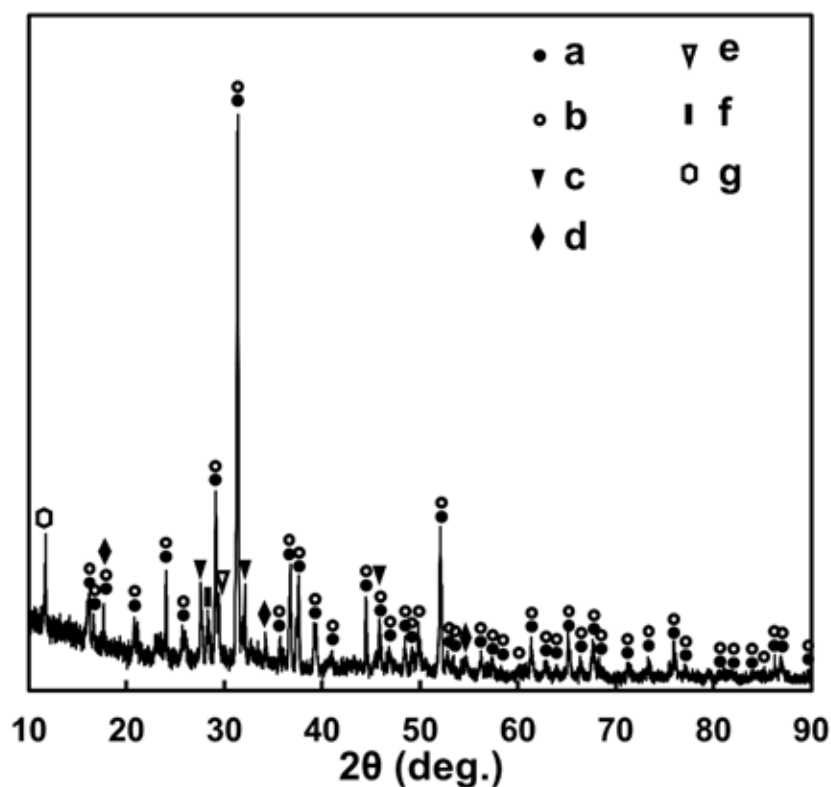


図1 高炉徐冷スラグ粉末のXRDパターン (a) Akermanite ($\text{Ca}_2(\text{Al}_{0.25}\text{Mg}_{0.75})(\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{1.75})\text{O}_7$)、(b) Akermanite ($\text{Ca}_2(\text{Al}_{0.46}\text{Mg}_{0.54})(\text{Al}_{0.23}\text{Si}_{0.77})_2\text{O}_7$)、(c) $\alpha\text{-CaSiCO}_3$ 、(d) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、(e) $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、(f) CaSiO_5 、(g) Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$)

3. 2. 高炉徐冷スラグを用いた固体電解質層の作製

エタノールを滴下した高炉徐冷スラグを乳鉢で粉砕し、このスラリーをアプリケーションで塗工し、ホットプレート上で 60°C にて乾燥させた。これを打抜き器で打抜こうとしたが、銅箔からすぐに剥がれ、粉末状になり、打抜けなかった。また、ステンレスの筒に入れて、 60MPa でプレスしても、筒から取り出す際に、容易に崩れてしまい、固体電解質のディスクを作成できなかった。そこで、固体電解質層の支持と薄膜化を目的とし、高炉徐冷スラグ粒子のエタノール分散液に担体を含浸して、約 $50\sim 100\ \mu\text{m}$ の厚さの固体電解質フィルムを作製した。この方法は、Goodenough らが、イオン伝導度の高い $\text{Li}_{2.99}\text{Ba}_{0.005}\text{Cl}_{1-2x}\text{O}_{1+x}$ ($0 \leq x < 1$) の固体電解質フィルムの評価で用いている[17]。これまでの我々の研究では、他の固体電解質を用いて、担体を検討した際には、薄く、空孔率が高く、安価で、入手が容易な、厚さ $20\ \mu\text{m}$ および $50\ \mu\text{m}$ の薄葉紙、厚さ $100\ \mu\text{m}$ の PET 不織布、厚さ $130\ \mu\text{m}$ セ

ルロースメンブレンフィルタを候補とした。その際、50 μm の薄葉紙が、最も安定した特性と低い抵抗値を示したため、この薄葉紙を用いた。また、乾燥させる時は、両面にシリコンが塗布されたクッキングシートを用いた。これは、耐熱性があり、水分も蒸発しやすい安価な剥離材である。しかし、高炉徐冷スラグ粉末のみでは、薄葉紙を担体に用いても、クッキングシートから持ち上げるだけですぐに崩れて剥離し、高炉徐冷スラグ粉末が落ちてしまい、固体電解質層として利用できなかった。

そこで、高炉徐冷スラグ粉末 0.6 g に対し、LiCl 粉末 0.4 g を加え、エタノール中で乳鉢を用いて混合した。このスラリーに、薄葉紙を浸漬し、ホットプレート上で 60°C にて乾燥させた。LiCl は、固体電解質として知られており、また、吸湿性が高く、乾燥させた場合に、他の粒子同士を強く結着する挙動が見られていた。そこで、Li の供給源として、かつ、結着剤として LiCl を添加して、固体電解質フィルムを作製した。この高炉徐冷スラグ-LiCl 固体電解質フィルムは、乾燥後に崩れることなく、剥離紙から剥離でき、これを固体電解質層として用いた。LiCl 粉末のみをエタノール中で乳鉢にて分散させ、薄葉紙に浸透させ、剥離紙上で乾燥させた固体電解質フィルムも作製したが、LiCl が剥離紙に入り込み、剥がす際に LiCl が崩れやすく、再現性が低かった。

3. 3. 固体電解質層のリチウム溶解・析出特性

高炉徐冷スラグ-LiCl 固体電解質フィルムのリチウム溶解・析出特性を評価した。固体電解質を 20MPa でプレスした後、リチウム箔ではさみ、セルを作製した。この対称セルを用い、定電流密度で、5 および 30 分おきに電圧の向きを変える実験を行おうとした。しかし、0.1 mA/cm² の低電流密度でも 5 V 以上の印加電圧が必要であり、動作しなかった。より高い圧力で、かつ、プレスによって粒子間接触を保持しながら、測定する必要があると考えられる。

そこで、高炉徐冷スラグ-LiCl 固体電解質フィルムに 1M LiPF₆ の EC:DEC=1:1 溶液に 10wt% の FEC を添加した電解液を極微量 (約 5 μl) 滴下し、セルの特性を評価した。この時の固体電解質フィルムを 2 枚用いた時の電圧変化を図 2 に示す。0.1 mA/cm² から徐々に電流密度を増加させ、12 mA/cm² (市販の 3 mAh/cm² 高容量型セルを 15 分でフル充電またはフル放電に相当) の 1 サイクル目の帰りで、ショートを起こした。これは、リチウムデンドライトが成長し、両 Li 極間に接触する形で短絡したものと考えられる。時々、不安定な電圧変化を示すこともあったが、リチウムの経路が新しくできる際に固体電解質層の構造が変化しているためと考えられる。エタノール中で 30 分間粉碎し、乾燥後、60MPa でプレスした Li_{2.99}Ba_{0.005}Cl_{1-2x}O_{1+x} (0 ≤ x < 1) 固体電解質フィルムでは、1M LiPF₆ の EC:DEC=1:1 溶液に 10wt% の FEC を添加した電解液を微量 (約 10 μl) 滴下し、同様の実験を行った時の電流密度は最大 7 mA/cm² で、高炉徐冷スラグ-LiCl 固体電解質フィルムを用いた時の方が大きい電流密度を達成した。また、固体電解質フィルムは、1 枚しか用いない場合よりも固体電解質フィルムを 2 枚用いた方が、ショートを起こしにくかった。

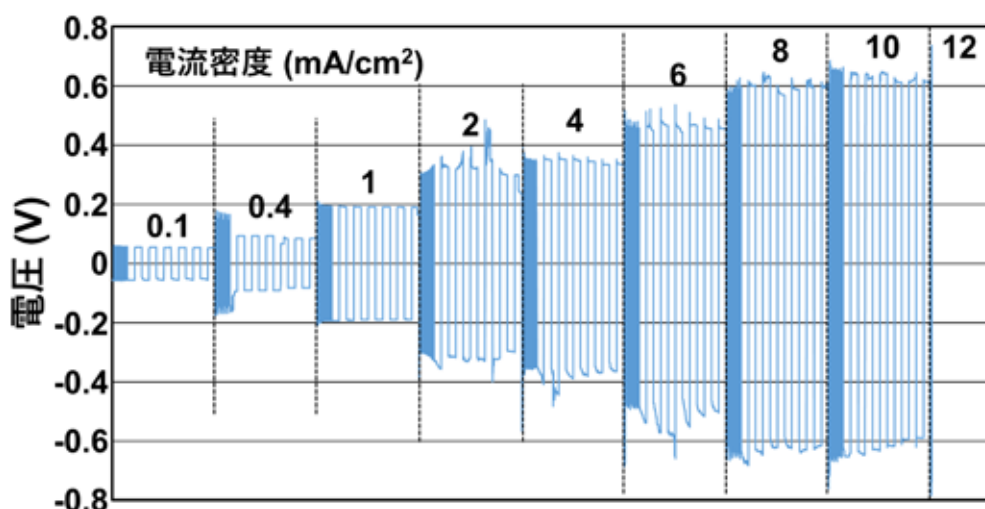


図2 Li-Li 対称セルのリチウム溶解析出特性

3. 4. 固体電解質層のインピーダンス測定

高炉徐冷スラグ-LiCl 固体電解質のインピーダンス測定を行った。高炉徐冷スラグ-LiCl 固体電解質フィルムを Li 箔で挟んだ、Li-Li 対称セルを用いた。図3にこのインピーダンススペクトルを示す。半円が実軸と $4.58\ \Omega$ および $5.29\ \Omega$ で交差した。高周波数側から、固体電解質粒子内のリチウムイオンの拡散抵抗 (1 MHz 以上) および粒子間のリチウムイオンの拡散抵抗 (1 MHz ~ 1 Hz) に帰属でき、それぞれ、円弧の直径から約 $4.6\ \Omega$ と $0.7\ \Omega$ と見積もられた。30 分粉碎し、60 MPa でプレスした $\text{Li}_{2.99}\text{Ba}_{0.005}\text{Cl}_{1-2x}\text{O}_{1+x}$ ($0 \leq x < 1$) 固体電解質フィルムでは、それぞれ約 $6\ \Omega$ および約 $1\ \Omega$ であり、高炉徐冷スラグ-LiCl 固体電解質フィルムは、これと同等かやや低い値を示した。固体電解質を含まない、有機電解液系リチウムイオン電池用のセパレータや厚さ $50\ \mu\text{m}$ の薄葉紙を2枚重ねたセパレータの場合は、いずれも約 $80\ \Omega$ を示した。これらの結果より、高炉徐冷スラグ-LiCl 固体電解質を用いることにより、セル特性が向上する可能性を見出した。

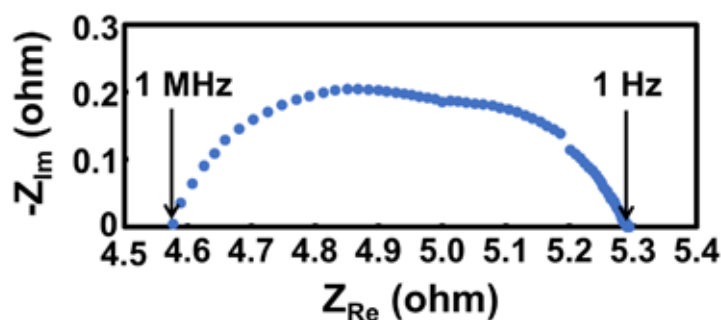


図3 Li-Li 対称セルのナイキストプロット (1 MHz ~ 1 Hz)

3. 5. 固体電解質とシリコン切粉電極を用いたセル特性

カーボンコートしたシリコン粒子を用いた電極と高炉徐冷スラグ-LiCl 固体電解質フィルムを 20MPa でプレスし、真空加熱乾燥後、電解液を固体電解質フィルムに極微量（約 5 μ l）滴下し、リチウム箔の対極を貼り合わせたハーフセルを、コインセルで作製し、サイクル特性を評価した。充放電電流密度を 0.2 C とした。これまでの研究[4]から、シリコンにリチウムを十分に挿入することにより、シリコン粒子の粒子間接触が改善し、放電容量を 1,500 mAh/g に制限することでシリコンの最外層の体積変化が抑制されると考えられる。そこで、0.01 V まで十分にシリコンにリチウムを挿入した後、1,000 mAh/g または 1.5 V までリチウム脱離（放電）を行った。この時のシリコン 1 g あたりの放電容量のサイクル数依存性を図 4 に示す。放電容量は、281 サイクル目まで 1,000 mAh/g を維持し、300 サイクル目ではセル電圧が 1.5 V に到達した 772 mAh/g まで低下した。電解液を用いたリチウムイオン電池や全固体電池では、よく、シリコンの大きな体積変化により、10 サイクル程度、容量が大きく減少する現象も見られる。しかし、シリコンにリチウムを十分に充電し、容量制限をして放電することにより、高炉徐冷スラグ-LiCl 固体電解質フィルムを用いた場合でも、サイクル特性を大きく改善できることが分かった。

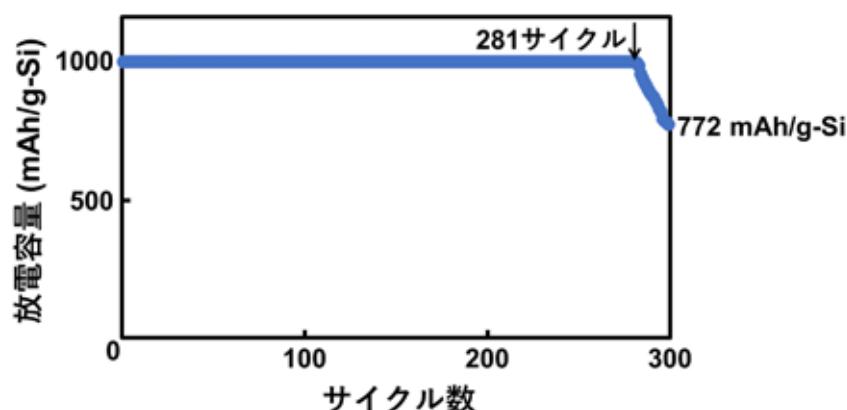


図 4 シリコン切粉電極と対極に Li 箔を用いたハーフセルのサイクル特性

次に、カーボンコートしたシリコン粒子を用いた負極と、高炉徐冷スラグ-LiCl 固体電解質フィルムを 20MPa でプレスし、真空加熱乾燥後、電解液を固体電解質フィルムに極微量（約 5 μ l）滴下し、LiFePO₄ 正極と貼り合わせたフルセルを、コインセルで作製し、サイクル特性を評価した。充放電電流密度を 0.2 C とした。この時のシリコン 1 g あたりの放電容量のサイクル数依存性を図 5 に示す。図 4 の実験と同様に、3.5 V まで十分に充電した後、シリコン重量基準で 1,000 mAh/g まで放電を行った。しかし、図 5 では、5 サイクル目までは、1,000 mAh/g を維持したが、6 サイクル目からは 1,000 mAh/g に達する前にセル電圧が 1.5 V に達すると、放電容量が急激に減少し 50 サイクル目では、10 mAh/g まで容量が低下した。

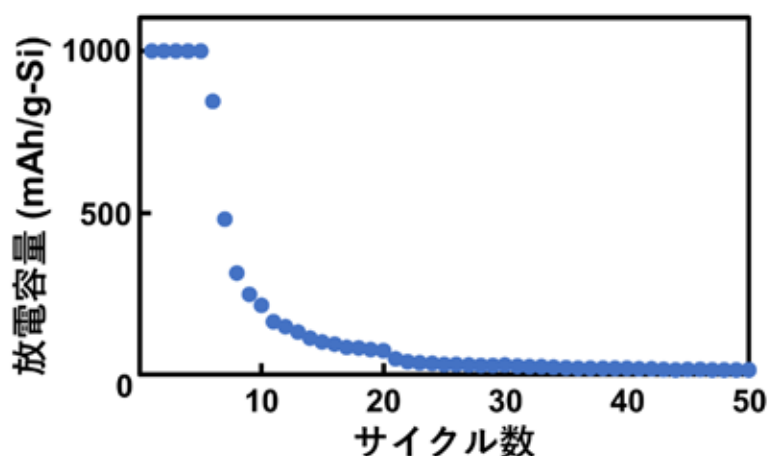


図5 シリコン負極、 LiFePO_4 正極と高炉徐冷スラグ-LiCl 固体電解質フィルムを用いたセルの放電容量のサイクル数依存性、3.5～2 V で充放電を行った

そこで、続けて、充電電圧を 3.5 V から 3.6 V へと高くし、放電容量を測定した (図 6)。1 サイクル目は、606 mAh/g の放電容量を示したが、2 サイクル目からすぐに低下し、50 サイクル目では 17 mAh/g になった。充電電圧を上げることにより、一時的に放電容量が増えたことから、粒子間接触が劣化し、過電圧が大きく増加したことが、放電容量の低下の原因と考えられる。

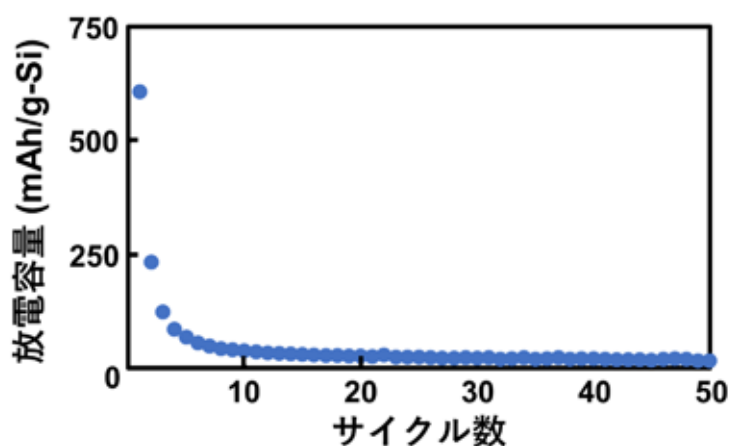


図6 シリコン負極、 LiFePO_4 正極と高炉徐冷スラグ-LiCl 固体電解質フィルムを用い、3.5～2 V で 50 回充放電を繰り返したセルを、3.6～2 V で 50 回充放電を繰り返した時の放電容量のサイクル数依存性

対極にリチウムを用いた時は、リチウム箔も固体電解質フィルムも柔軟性に富んでおり、さらに、コインセルの中のスプリングワッシャーが電極をプレスしている。そのため、対極にリチウム箔を用いた時は、充放電に伴うシリコン電極の大きな体積変化に追従できた

と考えられる。一方、正極は、負極と同様にリチウム箔や固体電解質フィルムほど柔軟性がないため、充放電時のシリコン電極の大きな体積変化に伴い、固体電解質層と電極間での密着性が低下し、顕著な放電容量の減少が見られたと考えられる。

4. まとめ

シリコン切粉を用いて負極を、高炉徐冷スラグを用いて固体電解質を作製し、これらをリチウムイオン電池に応用する研究を行った。特に、徐冷スラグは、脆く、微粒子化させるのが容易であった。ただ、エタノール中で粉碎し、薄葉紙にスラグ分散液を吸収させ、乾燥させると、持ち上げた時に自重で崩れてしまった。そこで、結着剤およびLiの供給材料となるLiClと混合し、薄葉紙にしみこませた複合体とすることにより、柔軟性のある固体電解質層として利用できた。この固体電解質層は、極微量の電解液の添加は必要であったが、インピーダンスが小さく、対極にLi箔を用いたハーフセルでは、シリコン負極の体積変化が小さい条件で充放電を行うことにより、281サイクルまで1,000 mAh/gの放電容量を維持した。しかし、LiFePO₄正極と組み合わせた場合は、1,000 mAh/gの放電容量が数サイクルしか維持されず、シリコンの充放電による大きな体積変化に追従させる構造や常に高圧で圧縮する構造が必要であることが分かった。

今後は、より高圧でのプレスを可能とするセル容器を作製することにより、固体電解質層の粒子間の接触を改善し、この固体電解質の本来の特性についても評価を行う。また、微粉化したアモルファス・ガラス状スラグを、固体電解質に用いたセル特性の評価を行う。溶液処理により多孔質化した材料を用いて作製した固体電解質のセル特性の評価も行う。

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人JFE21世紀財団の技術研究助成により遂行されたものであり、貴重なご支援を頂きましたことに心より御礼を申し上げます。また、大阪北部地震後に、ご配慮を頂きましたことに重ねて感謝申し上げます。

参考文献

- [1] S. Kuwabata et al., Sci. Rep. 6 (2016) 36153.
- [2] J.U. Huang et al., ACS NANO 6 (2012) 1522.
- [3] T. Matsumoto et. al. J. Alloys Compd. 720 (2017) 529.
- [4] K. Kimura et al., J. Electrochem. Soc. 164 (2017) A995.
- [5] T. Kasukabe et al., Sci. Rep. 7 (2017) 42734.
- [6] 鐵鋼スラグ協会, 環境資材鉄鋼スラグ.
- [7] 吉岡敏明ら, 廃棄物質循環学会論文誌, 27 (2016) 188.
- [8] H. Yamashita, J. Mater. Chem. 1 (2013) 7199.
- [9] H. Yamashita, J. Mater. Chem. 20 (2010) 5052.

- [10] H. Yamashita, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 7263.
- [11] 上原伸夫ら, *分析化学* 66 (2017) 809.
- [12] J. H. Jeong et al., *Mater. Res. Bull.* 65 (2015) 315.
- [13] H. Ismail et al., *Materials* 10 (2017) 1188.
- [14] Z. Linyi et al., *Heritage Sci.* 1 (2013) 27.
- [15] M. Autie-Perez et al., *Brazilian J. Chem. Eng.* 36 (2019) 531.
- [16] S. Bae et al. *Materials* 11 (2018) 11.
- [17] J.B. Goodenough et al., *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 6343.