

次世代リチウム二次電池用ケイ素系コンポジット厚膜負極の創製

坂口裕樹*, 薄井洋行

鳥取大学大学院工学研究科 化学・生物応用工学専攻

〒680-8552 鳥取市湖山町南 4-101

Silicon-based Composite Thick Film Anodes for Lithium Secondary Battery

Hiroki SAKAGUCHI* and Hiroyuki USUI

Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering,

Tottori University

4-101 Minami, Koyama-cho, Tottori 680-8552, Japan

1. はじめに

電気自動車やハイブリッド自動車用電源のみならず自然再生エネルギーの電力貯蔵用として、リチウム二次電池の重要性は高まる一方であり、その高エネルギー密度化への要求が一層強くなっている。負極においては、革新的な高容量が期待できる活物質として、近年、リチウムを可逆的に吸蔵・脱離できる金属あるいは合金に大きな関心が寄せられている。

注目される元素はSi, GeおよびSnの14族元素であるが、これらを用いた電極は、リチウムが挿入（本稿では充電）・脱離する際の大きな体積変化により活物質層が崩壊し集電体からはく離・脱落してしまうためサイクル安定性（寿命）に乏しい。また、充放電初期の不可逆容量が大きいという難点もある。その対応策として、従来からめっき法や種々の気相合成法による膜化が試みられてきた。しかしながら、サブマイクロメートルまでの膜厚では良好な電極性能を示す場合があるものの、それ以上になるとサイクル劣化が生じてしまうケースがほとんどである。これは、膜が緻密であると膨張・収縮で内部に生じる応力を膜自身で緩和することができないためである。

著者らは膨張－収縮をとまなうような活物質の電極化に初めてガスデポジション (GD) 法 (エアロゾルデポジション法) を適用した¹⁾。この手法は、減圧された装置内部とキャリアガス (アルゴン等) との差圧を利用して導管の入り口に配置した原料粉末を移動させ、ノズルから基板上に噴射することでセラミックスや金属の厚膜を形成させるものである。原料の物質の状態を変化させずに瞬時に 2 μm 以上の厚膜を形成できるところに特長がある。最大の利点は、GD 法で膜形成すると、活物質粒子－基板および粒子同士の密着性に極めて優れた電極となりうる点にある。さらに、得られる膜は粉体の凝集体であるので内部に適度に空隙を持たせることができ、これにより活物質の膨張－収縮に対し大きな耐久性を有する電極となることが予測できる。このことについては、著者らが長らく検討してきた Mg₂Ge を始めとする様々な活物質においてその有効性が証明されてきた¹⁻²⁵⁾。

負極の容量を飛躍的に高めるためには、黒鉛の 10 倍以上もの理論容量 (4200 mA h g⁻¹) を有するケイ素の活用が必定と目される。しかしながら、ケイ素は電子伝導性が低くリチウム拡散係数が小さいうえに、その硬度の高さゆえにリチウム挿入－脱離による体積変化により簡単に微粉化してしまい単体では大変扱いにくい²⁾。それらの欠点を改善するために化合物化や多元素化が行われているが、肝心の容量が激減してしまい現状では有効なものとはなっていない。様々な検討を行ってきた結果、ひとつの結論として著者らはケイ素を単体として用いることとした。そして、その欠点を補うことを念頭に置いて以下の 3 通りの考え方により、種々の物質と GD 法を駆使してケイ素系コンポジット厚膜負極の創製を行った^{2-13, 15-19, 21-25)}。

- ① ケイ素とサイクル安定性に優れた合金粉末との混合物を原料とした GD 厚膜電極化^{1, 2-4, 6, 15)}
- ② ケイ素とサイクル安定性に優れたケイ化物 (シリサイド) との共晶組成物質をメカニカルアロイングにより調製し、これを原料とした GD 厚膜電極化^{3, 5-7, 10-13, 16, 21)}
- ③ ケイ素粒子上に無電解析出法により金属・合金を被覆した試料粉末を原料とした GD 厚膜電極化^{3, 5-9, 11, 12, 17-19, 22-25)}

本稿では、これらのコンポジット電極のなかでも、特に、ケイ素とサイクル安定性に優れた遷移金属シリサイドとの共晶組成物質をメカニカルアロイングにより調製し、これを原料として作製した GD 厚膜電極の諸特性について詳述することとする。

2. 遷移金属シリサイド/ケイ素コンポジット粉体の合成とその厚膜電極化

このコンポジット電極において、シリサイドはマトリックスの働きを担っている。著者らが想定するそのマトリックスに必要な要素は、①ケイ素の膨張-収縮で生じる応力を緩和でき、②ケイ素より導電性が高く導電助剤として働き、③ある程度のリチウム貯蔵能を有しリチウムの拡散パスとして機能し、さらに④マトリックス自身が充放電中に分解されない安定な物質であることである。これらのことを踏まえてリチウム貯蔵能や熱力学的安定性の異なるいくつかの遷移金属シリサイドを選定し、マトリックスの性質が電極性能に与える影響を調査した。

シリサイドとする遷移金属には V, Fe, Ni および La を選択した。それらと Si とのコンポジット粉体は、La シリサイド/Si コンポジットを例にすると、La シリサイドの最も Si リッチな安定相である LaSi_2 の化学量論比よりも Si を過剰に、かつ LaSi_2 と Si の重量比が 70:30 となるように La チップと Si 粉末をボールミル容器に仕込み、メカニカルアロイング (MA) 処理を行うことにより調製した。 LaSi_2 と Si の重量比は、比率を変えた実験を行い最適化して決めたものである。

Fig. 1 に得られた試料粉末の X 線回折パターンを示す。Si と LaSi_2 に帰属されるピークが確認されており目的とするコンポジット試料が得られたと判断した。他の試料に関しては、遷移金属シリサイドの生成は確認できたがケイ素の回折ピークは消滅していた。これは、シリサイドの形成に長いミリング時間を要したことでケイ素の結晶子サイズが減少したためと考えられる。したがって、ケイ素の存在は直接的には観測されなかったものの、シリサイド/ケイ素のコンポジットが得られたものと考えている。

このようにして得られた試料粉末を原料として、GD 法により Cu 箔基板 (厚さ 20 μm) 上に厚膜を形成させた。製膜は基本的に、キャリアーガスに Ar (4 N), 圧

力差 7.0×10^5 Pa, ノズル径 0.8 mm, ノズルと基板との距離 10 mm の条件で行った。

3. 遷移金属シリサイド/ケイ素コンポジット厚膜電極の負極特性

3. 1 ケイ素単体厚膜電極の負極特性

前述のようにケイ素は単体で用いるには様々な欠点をもつ物質であるが, GD法で電極化すると比較的良好な電極特性を示す場合がある。しかしながら, その欠点のためか, Fig. 2 を見てわかるように第1サイクルの充放電特性は同じでもサイクル寿命については再現性が得られないことが多い^{3,5)}。

3. 2 シリサイド/ケイ素コンポジット電極

3. 2. 1 負極特性

Fig. 3 に種々のシリサイド/Si コンポジット電極の第1サイクル目の充放電曲線を示す。比較としてSi単独電極の結果も併せて示す。いずれのコンポジット電極においてもSi単独電極で見られる充電側0.1 V付近と放電側0.4 V付近の電位プラトーが観測されたことから, コンポジット電極における充放電容量は本質的に単体ケイ素の部分が担っていると考えられる。ただし, 結晶性の高いケイ素を含有する LaSi_2/Si 電極が電位プラトーの平坦性が高かったのに対し, ケイ素の結晶性が低い他のコンポジット電極のそれは傾いており, Si-Liの固溶領域が広がっていることが示唆された。

これらの電極の充放電サイクル数にともなう放電容量の推移をFig. 4に示す。Si単独電極の放電容量は, 第1サイクルでは 2000 mA h g^{-1} 程度と大きいものの100サイクルまでの間に大きく減衰してしまう。これは, 充放電時の体積変化によって生じる応力により電極が崩壊してしまうためである。他方, NiSi_2/Si を除くシリサイド/Siコンポジット電極は, Si単独電極で観測された容量減衰が見られずサイクル安定性が向上していることがわかった。特に, LaSi_2/Si 電極は, 300サイクルで約 600 mA h g^{-1} , 1000サイクル後でさえ 400 mA h g^{-1} 以上の高容量を維持する非常に優れたサイクル特性を示した。他のコンポジット電極については, VSi_2/Si 電極は LaSi_2/Si 電極に次ぐ性能を有しており, また, FeSi_2/Si 電極は初期の放電容量が小さくその性能は際立ったものではなかった

が、Si 単独電極よりは優れた性能を示すことがわかった。ただし、NiSi₂/Si 電極に関しては、初期放電容量こそ LaSi₂/Si 電極を上回るものの、サイクル安定性は Si 単独電極をしのぐものではなかった。

最も特性の良かった LaSi₂/Si 電極については、Fig. 5(a)に示すように、LaSi₂ と Si の混合比率を変化させて電極試験を行い、結果として LaSi₂ : Si = 70 : 30 辺りの重量比が最適であることを見出した¹⁶⁾。Fig. 5(b)のクーロン効率のサイクル依存性を見るとわかり易いが、LaSi₂の比率が高まるとクーロン効率の落ち込みが著しく抑制されていることが明らかになった。

このように、マトリックスとしてシリサイドを用いることでケイ素電極の性能を改善できること、またシリサイドの種類を変えることでコンポジット電極の性能に違いが生じることが明らかになった。これらの電極性能の向上や相違の要因についてシリサイドの様々な性質を基に以下に考察する。

3. 2. 2 電極性能向上の理由

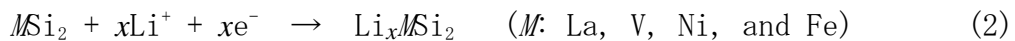
遷移金属シリサイドの負極特性と熱力学的安定性

始めに、コンポジット電極においてマトリックスとなるシリサイドの単独電極としての性能を調べた。Fig. 6に種々のシリサイド単独電極の初期充放電曲線を示す。いずれのシリサイド電極も、ケイ素単体電極と比べて化合物になると充放電容量が極端に小さくなることがわかった。そこにはシリサイドの化合物としての熱力学的安定性とリチウムとの反応性との相関がある。Table 1には、熱力学的安定性を示すパラメーターとして溶解エンタルピー変化の値を取り上げ²⁶⁾、種々の遷移金属シリサイドについてその値を示すとともに、各々の電極の初期放電容量の値を対比して示す。比較として Fe-Sn 合金の溶解エンタルピー変化と初期放電容量を示しているが²⁷⁾、Sn は Fe との親和性よりも Li との親和性の方が高いために、Li が挿入されると Fe-Sn 合金は分解し Li_xSn 合金が形成されることになる。これが式(1)で示されるような置換反応型の合金系電極が大きな充放電容量を示す理由である。



一方、シリサイドに関しては、Si は Li との親和性よりも遷移金属との親和性が高いので充放電中に分解されにくい、このことは裏返せばシリサイドの低い

リチウム貯蔵能を物語っている (式(2)).



なお、シリサイドの初期放電容量と熱力学的安定性との関係については、シリサイドの容量自体が小さいためか明確な相関は認められなかった。

これらの電極のサイクル数にともなう放電容量の推移を見てみると (Fig. 7), シリサイドのなかでは比較的初期放電容量の大きい NiSi₂ 電極については, 初期の 40 サイクルまでの間に急激な容量減衰が確認された. 一方, 初期放電容量の小さい V, Fe および La のシリサイド電極に関しては, そのような容量の減衰はなく極めて安定なサイクル特性を示した. これらの結果から, 適度なリチウム貯蔵能を有しサイクル安定性に優れたシリサイドを用いることが, ケイ素系コンポジット電極において高い容量と優れたサイクル安定性を両立させたひとつの要因であると考えた.

シリサイドの導電助剤としての機能

ケイ素は電子伝導性が低いため, マトリックスとなるシリサイドには導電助剤としての働きが期待される. 独自に作製した粉体用電気抵抗測定容器とプレス機を用いて得られたシリサイド圧縮粉体の抵抗率はいずれも 6.5 Ω cm 以下であり, 単体ケイ素の約 1.6×10^4 Ω cm と比べて極端に低い値を示した²¹⁾. したがって, 期待通りシリサイドは導電助剤として機能しているものと推察した.

このことを裏付けるものとして, LaSi₂/Si に対してサイクリックボルタンメトリー (CV) を行った結果を紹介する. Fig. 8 は Si 単独電極とコンポジット電極のサイクルにともなう CV 曲線の変化を示している. サイクル数が少ない間は両電極の間にプロファイルの違いはほとんど見られないが, Si 単独電極においては充放電を繰り返すにともないピークが高電位側へシフトし大きな過電圧が発生することがわかった. しかしながら, コンポジット電極は 500 サイクルを経てもプロファイルに大きな変化は現れないことから, シリサイドが良好な導電助剤としても作用していることが確認された.

シリサイドの応力緩和機能

コンポジット電極のサイクル寿命の向上は, マトリックスとしてのシリサイ

ドの機械的性質よるものと考えられるのでその定量的評価を行った。その測定には、微小圧縮試験機と超微小硬度計の2つの装置が一体となったダイナミック超微小硬度計を用いた。

微小圧縮試験機では、本研究で取り上げた種々のシリサイド粒子の変形のし易さを表す参考破壊強度が得られる。Fig. 9に示すように、すべてのシリサイドはケイ素よりも破壊強度が小さく、したがって変形し易いことがわかった。

次に、超微小硬度計を用いてケイ素単独電極や種々のコンポジット電極の押し込み弾性率の測定を行った(Fig. 10)。サイクル特性の乏しかったSi単独電極は弾性率が小さいが、コンポジット電極ではいずれもSi単独電極と比較して3倍～数倍の大きな弾性率を有することが示された。このことは、ケイ素はシリサイドとコンポジット化されることで壊れにくくなっていることを明瞭に示すものである。

これらの測定により、シリサイド相はSi相よりも軟らかく弾性的な性質を示すことがわかり、シリサイド相はSi相の体積変化によって生じる応力を効果的に緩和し、電極の崩壊を抑制していることが強く裏付けられた。

4. おわりに

次世代の電気自動車や電力貯蔵用のリチウム二次電池には革新的に高いエネルギー密度が求められている。そのためには正・負極両方の電極容量の増大が必要であるが、負極活物質においては理論容量の面で金属リチウムに次いで魅力的な14族元素に関心が集まっている。なかでも潜在的容量が最も大きいケイ素への期待は大きい。しかしながら、ケイ素はいくつもの欠点を有しているため、著者らが提案するGDによる電極作製法をもってしても、単体では安定した電極性能の再現が難しい。それにもかかわらず著者らは、高容量を活かすためにはケイ素を単体で用いることが必定と考え、その欠点を補うためのコンポジット化とGD法を駆使して高容量と長寿命をあわせ持つ負極の創製を行ってきた。本稿で紹介したようなアイデアが次世代の負極開発の礎石となることを願っている。

謝 辞

本稿で紹介した研究・開発の一部は、文部科学省科学研究費補助金および（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）Li-EAD プロジェクトの助成を受けて実施されたものである。関係各位に深く感謝する。

文 献

- 1) 坂口裕樹, 粉体と工業, 粉体と工業社, **39**, 61 (2007).
- 2) 坂口裕樹, 飯田貴久, 次世代自動車用リチウムイオン電池の材料開発, シーエムシー出版, 31-49 (2008). “第2章 第2節 [2] 金属・合金系”
- 3) 坂口裕樹, 飯田貴久, リチウム二次電池部材の高容量・高出力化と安全性向上, 技術情報協会, 51-69 (2008). “第2章 第1節 リチウム貯蔵金属・合金厚膜電極の創製と二次電池負極特性”
- 4) 坂口裕樹, 飯田貴久, 化学, 東京化学同人, **3**, 68-69 (2009). “リチウムイオン電池を高性能にする負極材料”
- 5) 坂口裕樹, 高性能蓄電池, エヌティーエス, 137-148 (2009). “第1章 第5節 [1] 電極作製にガスデポジション法を利用したリチウム二次電池の開発”
- 6) 薄井洋行, 坂口裕樹, Li 二次電池電極材料のスラリー調整, 技術情報協会, 339-351 (2009). “第3章 第3節 [1] 金属系負極活物質の創製とサイクル特性向上技術”
- 7) 薄井洋行, 坂口裕樹, リチウムイオン電池の開発と市場, シーエムシー出版, 28-45 (2010). “第3章 負極材料”
- 8) 薄井洋行, 坂口裕樹, 電子材料, 工業調査会, **4**, 24-28 (2010). “特集1 ビギナーのための「よくわかる2次電池」 リチウムイオン電池用負極材料の最新動向”
- 9) 坂口裕樹, 薄井洋行, リチウムイオン二次電池の電極・電池材料, 情報機構, 91-97 (2010). “第3章 第2節 ケイ素系コンポジット厚膜負極の新展開”
- 10) 薄井洋行, 坂口裕樹, 剥離対策と接着・密着性の向上, サイエンス&テクノロジー, 128-139 (2010). “第1章 第10節 リチウムイオン電池用電極活物質の集電体からの剥離対策”
- 11) 坂口裕樹, 飯田貴久, 薄井洋行, レアメタル便覧, 丸善, 293-300 (2011). “第

20 章 第 2 節 第 4 項 リチウムイオン二次電池”

- 12) 薄井洋行, 坂口裕樹, 粉体技術と次世代電池開発, シーエムシー出版, 186-192 (2011). “第 7 章 第 4 節 ガスデポジション法による金属・合金系/ケイ素コンポジット負極の開発”
- 13) 薄井洋行, 坂口裕樹, EV/HEV 用電池と周辺機器・給電システムの最適化・高効率化技術, 情報機構, 121-132 (2011). “第 2 章 第 4 節 第 2 項 負極材料の最新事例”
- 14) H. Sakaguchi, T. Toda, Y. Nagao, and T. Esaka, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, J146-J149 (2007).
- 15) T. Iida, T. Hirono, N. Shibamura, and H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, **76**, 644 (2008).
- 16) H. Sakaguchi, T. Iida, M. Itoh, N. Shibamura, and T. Hirono, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, **1**, 012030-1 (2009).
- 17) H. Usui, Y. Kashiwa, T. Iida, and H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **195**, 3649 (2010).
- 18) H. Usui, H. Nishinami, T. Iida, and H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, **78**, 329 (2010).
- 19) H. Usui, M. Shibata, K. Nakai, and H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **196**, 2143 (2011).
- 20) H. Usui, Y. Yamamoto, K. Yoshiyama, T. Itoh, and H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **196**, 3911 (2011).
- 21) H. Usui, K. Meabara, K. Nakai, and H. Sakaguchi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 2246 (2011).
- 22) H. Usui, N. Uchida, and H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, (2011) *in press*.
- 23) H. Usui, Y. Kashiwa, T. Iida, and H. Sakaguchi, “*Ruthenium: Properties, Production and Application*”, Nova Science Publishers, Inc., *in press*. (2010). Chapter 13: Thick-film electrodes of Ru and Ru-coated Si for anodes of Li-ion battery.
- 24) H. Usui, H. Nishinami, T. Iida, and H. Sakaguchi, “*Advances in Energy Research, Volume 8*”, Nova Science Publishers, Inc., *in press*. (2011).

Thick-film electrodes of Cu-coated Si for anodes of Li-ion rechargeable battery.

- 25) <https://app3.infoc.nedo.go.jp/informations/koubo/press/FA/nedopressplace.2009-02-18.9630692147/nedopress.2010-03-24.0507853800/> (NEDO プレス発表)
- 26) A. K. Niessen, F. R. de Boer, R. Boom, P. F. de Châtel, and W. C. M. Mattens, *Calphad*, **7**, 51 (1983).
- 27) C. Q. Zhang, J.P. Tu, X.H. Huang, Y.F. Yuan, S.F. Wang, and F. Mao, *J. Alloys Compd.*, **457**, 81 (2008).