

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月12日現在

機関番号：15101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17888

研究課題名(和文)次世代リチウム二次電池用ケイ素系負極の反応メカニズムの解明

研究課題名(英文)Elucidation of Reaction Mechanism of Silicon-Based Negative Electrode for Next-Generation Lithium-Ion Batteries

研究代表者

道見 康弘(DOMI, Yasuhiro)

鳥取大学・工学研究科・助教

研究者番号：50576717

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：電解液の違いSi系電極の体積変化におよぼす影響を調べた結果、有機電解液中と比較してイオン液体電解液中においてサイクルに伴うSiの体積膨張が抑えられることを明らかにした。このような膨張抑制メカニズムを調べる中で軟X線発光分光法による新たな分析手法を確立した。また、シリサイド単独電極がイオン液体電解液中において比較的高容量を安定して維持する優れたサイクル性能を示すことも見出し、シリサイド電極が新たなリチウム二次電池用負極活物質となり得る可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究においてリチウム二次電池用Si系負極の大きな課題であった体積膨張の抑制方法を見出し、そのメカニズムを明らかにした点は学術的に大変意義深いことである。このような研究成果によりSi系負極を実装した高エネルギー密度、長寿命および高安全性を兼ね備えたリチウム二次電池の実用化が近づいた。高性能な蓄電池は電気自動車の駆動用電源や再生可能エネルギーを貯蔵するための定地用電源として利用されることから、持続可能な社会の構築に向けて大きく貢献する。

研究成果の概要(英文)：Elemental Si has a high theoretical capacity and has attracted attention as an anode material for high energy density lithium-ion batteries. Rapid capacity fading is the main problem with Si-based electrodes; this is mainly because of a massive volume change in Si during lithiation-delithiation. Here, we report that combining an ionic-liquid electrolyte with a charge capacity limit significantly suppresses Si volume expansion, improving the cycle life. We also establish a method of analysis to Li concentration in Si phase using soft-X-ray emission spectroscopy.

Some silicide electrodes maintain a high discharge capacity in an ionic-liquid electrolyte, whereas they show poor cycling performance in an organic electrolyte. The superior performance results from the high affinity for the transition metal that composes the silicide with Li. The obtained results will provide significant insights into novel alloy-based active materials for negative-electrode in lithium-ion batteries.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウム二次電池 ケイ素系負極 電極-電解質界面 反応挙動 イオン液体電解液 ガスデポジション法

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電気自動車の本格的普及に向けて、高エネルギー密度、長寿命および高安全性を兼ね備えたリチウム二次電池 (LIB) の開発が切望されている。Si は従来の黒鉛 (372 mA h g^{-1}) の約 10 倍もの高い理論容量 (3580 mA h g^{-1}) を有することから、次世代 LIB 用負極活物質として強い関心が寄せられている。しかしながら、Si は Li と合金化 (充電) すると $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 相を形成し、Si の体積は元の約 4 倍にまで膨張し甚大な応力が発生する。このような Si の過度な体積膨張を抑制するために、ある種のイオン液体電解液中において充電容量を 1000 mA h g^{-1} (Si 利用率: 約 28%) に規制して Si 単独電極の充放電試験を実施したところ、有機電解液中と比較して優れたサイクル寿命が得られることをこれまでに見出してきた。しかしながら、体積変化の詳細は未だ調べられておらず、性能向上のメカニズムは不明であった。

2. 研究の目的

当該研究では Si 系電極の充放電反応に伴う体積変化挙動を明らかにし、サイクル安定性向上のメカニズムに関する基礎的知見を得ることを目的とする。種々の顕微鏡、分光法および回折法など多岐にわたる分析・解析を実施することにより、定量的な反応メカニズムの解明を推し進める。得られた知見に基づき新たな高容量かつ長寿命の負極活物質の設計指針を示す。

3. 研究の方法

活物質粉末を原料粉としてガスデポジション法により電極を作製した。本手法では電極が活物質粉末のみから構成され、従来の塗布電極とは異なり副反応の要因となる導電助剤や結着材を用いないため、活物質本来の性質および電極-電解質界面における反応挙動を評価できる。この電極を試験極とし、対極に Li 金属箔を用いて二極式コインセルを構築した。イオン液体電解液には *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (Py13-FSA) に Lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA) を、有機電解液には Propylene carbonate (PC) に Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTfSA) を濃度 1 mol dm^{-3} (M) となるように溶解させたものを使用した。定電流充放電試験は電流密度 50 mA g^{-1} 、電位範囲 $0.005\text{--}2.000 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ 、 30°C の条件で実施した。電極の断面加工および電解放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察は物質・材料研究機構の蓄電池基盤プラットフォームにおいて行った。

4. 研究成果

(1) 電解液の違いおよび Si への不純物元素ドーピングが Si 系電極の体積変化におよぼす影響

Fig. 1 は充電容量を 1000 mA h g^{-1} に規制した場合の各電解液中における Si 系電極のサイクル寿命を示す。有機電解液中の Si 単独電極の場合、100 サイクル程で容量が減衰してしまったのに対して、イオン液体電解液中では 6 倍以上も長いサイクル寿命が得られた。また、イオン液体電解液中の P-doped Si 電極はさらに長い 1400 サイクル以上にわたり高い可逆容量を維持する優れたサイクル寿命を示した。このような性能向上の一因として充電時の Si の過度な体積膨張の抑制が考えられる。そこで、充放電サイクルにともなう活物質層の膜厚変化を断面 SEM により追跡した (Fig. 2)。有機電解液中の Si 単独電極の場合、サイクルとともに活物質層の厚さが徐々に増加し 100 サイクル後には元の 15 倍以上にまで達してしまっていた。他方、イオン液体電解液中の Si 単独電極では 300 サイクルという長期サイクルにわたり元の 1.7 倍の厚さが保たれており Si の過度な膨張が起こっていない。また、イオン液体電解液中の P-doped Si 電極の場合も同様の傾向が確認されたことに加えて 300 サイクル以降も膜厚の増加が Si 単独電極と比較して緩やかであった。以上の結果から、活物質層の膜厚増加が抑えられている程、Si 系電極のサイクル寿命が向上することが明らかとなった。Fig. 2 の多くは収束イオンビームにより加工された電極断面のものであるが、この場合、加工可能な範囲が比較的狭いため局所的な情報しか捉えられていない可能性が残されている。そこで比較定広い範囲を加工できるクロスセクションポリッシャにより電極断面を加工した。その結果、広い範囲においてもイオン液体電解液中では Si の過度な膨張が起きていないことが明らかとなった。

次に Si に Li が吸蔵されていないために Si が膨張していない可能性を疑い、顕微ラマン分光

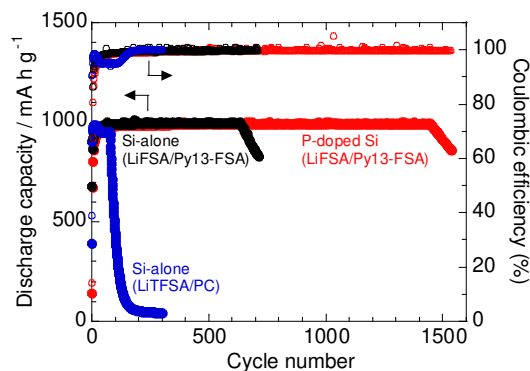


Fig. 1 Cycle life of Si-alone and P-doped Si electrodes in 1 M LiTfSA/PC (organic electrolyte) or 1 M LiFSA/Py13-FSA (ionic-liquid electrolyte) with a charge capacity limit of 1000 mA h g^{-1} at 0.4 C (first cycle: 0.1 C). The corresponding Coulombic efficiency is also shown.

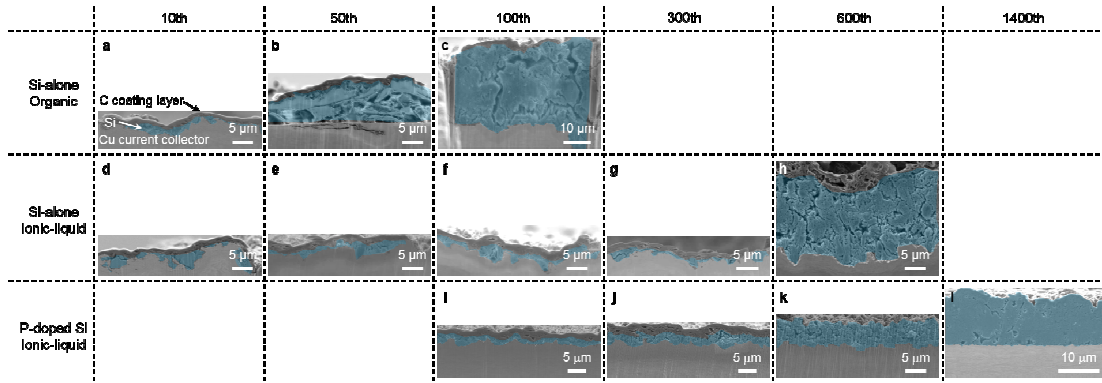


Fig. 2 Cross-sectional SEM images of lithiated Si active material layers with a charge capacity limit of 1000 mA h g⁻¹. Each blue-colored area indicates a Si layer. Each image was observed after (a and d) 10, (b and e) 50, (c, f, and i) 100, (g and h) 300, (h and k) 600, and (l) 1400 cycles. (a–h) Si-alone and (i–l) P-doped Si electrodes were cycled in (a–c) organic and (d–l) ionic-liquid electrolytes.

法により、電極表面における Si と Li との反応部位の分布を確認した。有機電解液中では Li と未反応の結晶質 Si が偏在していたことから Si への Li 吸蔵が不均質に進行したことが明らかとなった。他方、イオン液体電解液中では Li と反応してアモルファス化した Si が均一に分布しており、Si への Li 吸蔵が電極表面全体で一様に起きたことがわかった。また、軟 X 線発光分光法により電極内部の Li 吸蔵分布についても調べたところ、電極表面と同様にイオン液体電解液中では Li が均質に吸蔵されていたのに対し、有機電解液中では局所に Li が吸蔵されていることが明らかとなった。

これまでに Si への P ドープにより Si 相から Li₁₅Si₄ 相への相転移を抑制されることを明らかにしてきた¹。しかしながら、Fig. 1 の測定条件では Li₁₅Si₄ 相が形成されにくいいため、相転移抑制だけでは P-doped Si 電極の優れたサイクル寿命を説明することが出来ない。そこで、定電流間欠滴定法により P-doped Si 電極の Li 拡散係数を調べたところ、Si 単独電極のそれと比較して約 1 桁向上することがわかった。したがって、P ドープにより Si と Li との合金化反応がより均一に進行するようになり局所に応力が集中することなく電極崩壊が抑えられたため P-doped Si 電極のサイクル寿命が向上したと推察される。

(2) 軟 X 線発光分光法による Li-Si 合金相の相転移挙動の解析

イオン液体電解液中において Si 電極は有機電解液中と比較して 6 倍以上も長いサイクル寿命を示した (Fig. 1)。それでも数百サイクル程であるため、電気自動車をこれまで以上に普及させていくためには、さらに長寿命とすることが極めて重要である。Si 系負極のさらなる性能向上を目指して、イオン液体電解液中における Si 活物質層中の Li 濃度分布を調べることでより電極反応挙動の解明を試みた。

Fig. 3 は容量衰退直前の Si 活物質層の断面

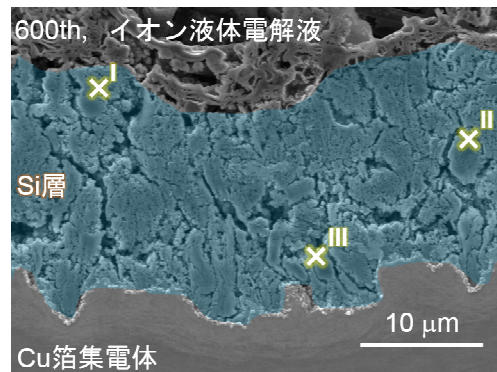


Fig. 3 Cross-sectional FE-SEM image of lithiated Si-alone electrode after the 600th cycle in an ionic liquid electrolyte.

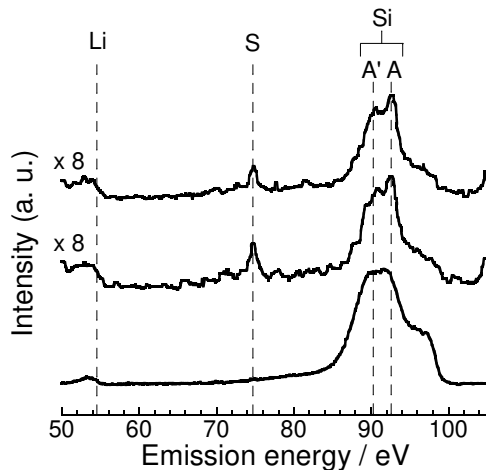


Fig. 4 SXE spectra at measurement points of I-III.

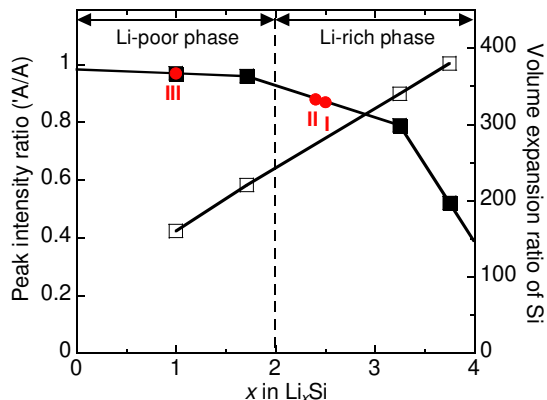


Fig. 5 Correlation between peak intensity ratio (A'/A) or volume expansion ratio of Si and Li concentration.

SEM像を示す。また、各×印は軟X線発光分光法 (SXES)の測定箇所を表す。SXESはLiの存在を確認しながらその分布も知ることが出来るため、Si負極のLiとの反応挙動を分析するうえで極めて有効な手法である。Fig. 2は各測定点において得られたSXEスペクトルおよびその拡大図を示す。54 eV付近において測定箇所によらずLi由来のピークが観測されたことから、全ての測定点においてSiとLiとの反応が進行していることが明らかとなった。90および92 eV付近のピークの強度比 (A'/A)はSi相中のLi濃度の増加とともに減少することが報告されている² (Fig. 4およびFig. 5中の■)。IからIIIの各測定点で得られたSXEスペクトルから求めたピーク強度比をプロットしたところ (Fig. 5中の●)、Fig. 3中のSi活物質層内の上部、すなわち電解液側のIおよび層の中間のIIではLi比率の高いLi-Si合金相 (Li-rich相)が形成されていることが明らかとなった。他方、集電体側のIIIではLi比率の低いLi-Si合金相 (Li-poor相)が形成されていた。Li-rich相が形成されるとSi層は大きく膨張してしまうため、Si系電極のさらなる性能向上のためにはLi-rich相の形成を抑制し、過度な体積膨張を低減させることが重要であると考えられる。これまでに無かったこのような解析手法を用いることにより、当グループが開発してきた優れたリチウム二次電池負極特性を有するSi系電極の性能向上メカニズムを解明できるものと期待している。

(3) シリサイド単独電極のLIB負極特性

シリサイド/Siコンポジット電極のLIB負極特性を評価しているなかで、ある種のイオン液体電解液中においてシリサイド単独電極が有機電解液中と比較して比較的高容量を安定して維持する優れたサイクル性能を示すことを見出した。シリサイド単独電極の反応挙動の解明はシリサイド/Siコンポジット電極の性能を向上させるうえで貴重な情報となる。そこで、ある種のイオン液体電解液中において種々のシリサイド単独電極のLi吸蔵-放出特性を調べた。Fig. 6はサイクル数ともなう各シリサイド電極の体積あたりの放電容量の推移を示す。通常、体積あたりの容量はリチウム化した活物質の体積を用いて算出するが、シリサイドに吸蔵される正確なLi量が不明なためここではリチウム化していない活物質の密度を用いて各容量を算出した。Siと化合物化させる遷移金属の種類により可逆容量が異なり、特に、 Cu_3Si 電極はSi単独電極に匹敵する初期容量に加え50サイクル後にはSi電極の容量を上回る優れたサイクル性能を示した。また、 $FeSi_2$ 電極は初期容量こそSi電極の半分程度であったものの、250サイクル後にはその容量を超える優れた性能が得られた。さらに、 $LaSi_2$ 電極は金属・合金系電極に特有の初期の容量衰退が全く起こらず、500サイクルにわたり容量を維持する優れたサイクル安定性を示した。

Siと化合物化させる遷移金属の種類により可逆容量が異なる理由を明らかにするためにLiを吸蔵させたシリサイドの電荷密度解析を第一原理計算により行った。ここでは初期容量が比較的高かった $NiSi_2$ 、中程度であった $FeSi_2$ 、および比較的低かった $LaSi_2$ について調べた (Table 1)。 $LaSi_2$ においてLiはSiと高い親和性を示したのに対して、 $NiSi_2$ および $FeSi_2$ ではLiはSiよりもむしろ遷移金属と高い親和性を示すことがわかった。特に高い容量を示した $NiSi_2$ ではNiが最も負に帯電していた。以上のことから、シリサイドの構成遷移金属とLiとの親和性が高いほど高い放電容量が得られることが示唆された。

<引用文献>

1. Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Masahiro Shimizu, Yuta Kakimoto and Hiroki Sakaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, 7125-7132.
2. A. Lyalin, V.G. Kuznetsov, A. Nakayama, I. V. Abarenkov, I. I. Tupitsyn, I. E. Gabis, K. Uosaki, T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 11096-11108.

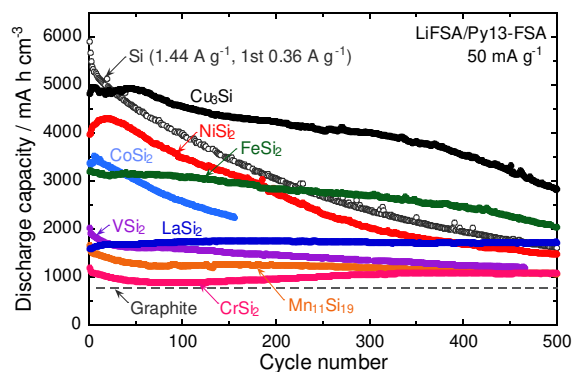


Fig. 6 Dependence of volumetric discharge capacity of various silicide electrodes under the current rate of 50 mA g⁻¹ on the cycle number in 1 M LiFSA/Py13-FSA.

Table 1 Charge density in $Li_{0.25}MSi_2$ ($M = Ni, Fe, \text{ and } La$).

	Li	Si	M
$Li_{0.25}NiSi_2$	+0.78	+0.40	-1.00
$Li_{0.25}FeSi_2$	+0.57	+0.04	-0.38
$Li_{0.25}LaSi_2$	+0.75	-0.70	+1.21

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

① Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Kai Sugimoto, and Hiroki Sakaguchi, Effect of Silicon Crystallite Size on its Electrochemical Performance in Lithium-Ion Batteries, Energy Technology, 査読有, 2019, 7, 1800946.

DOI: 10.1002/ente.201800946

② Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Kazuki Yamaguchi, Shuhei Yodoya, and Hiroki Sakaguchi, Silicon-Based Anodes with Long Cycle Life for Lithium-Ion Batteries Achieved by Significant Suppression of their Volume Expansion in Ionic-Liquid Electrolyte, ACS Appl. Mater. Interfaces, 査読有, 2019, 11, 2950-2960.

DOI: 10.1021/acsami.8b17123

③ Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Rena Takaishi, and Hiroki Sakaguchi, Lithiation and Delithiation Reactions of Binary Silicide Electrodes in an Ionic Liquid Electrolyte as Novel Anodes for Lithium-Ion Batteries, ChemElectroChem, 査読有, 2019, 6, 581-589.

DOI: 10.1002/celec.201801088

④ Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Masakuni Narita, Yoshihiro Fujita, Kazuki Yamaguchi, and Hiroki Sakaguchi, Advanced Performance of Annealed Ni-P/(Etched Si) Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries, J. Electrochem. Soc., 査読有, 2017, 164, A3208-A3213.

DOI: 10.1149/2.1211713jes

⑤ Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Daichi Iwanari, and Hiroki Sakaguchi, Effect of Mechanical Pre-Lithiation on Electrochemical Performance of Silicon Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries, J. Electrochem. Soc., 査読有, 2017, 164, A1651-A1654.

DOI: 10.1149/2.1361707jes

[学会発表] (計10件)

① 道見康弘, 薄井洋行, 高石玲奈, 坂口裕樹, イオン液体電解液中における遷移金属シリサイド電極のリチウム二次電池負極特性, 2019年電気化学会第86回大会, 1P08, 2019年(京都大学吉田キャンパス, 京都府)

② Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, and Hiroki Sakaguchi, Suppression of Si Volume Expansion Following Lithiation after Cycling in an Ionic-Liquid Electrolyte, 第19回GREENシンポジウム, 29, 2019年(一橋講堂, 東京都)

③ 道見康弘, 薄井洋行, 山口和輝, 淀谷周平, 坂口裕樹, 電解液の違いがリチウム二次電池用Si負極の体積変化におよぼす影響, 第59回電池討論会, 3E01, 2018年(大阪国際会議場, 大阪府)

④ 道見康弘, 薄井洋行, 坂口裕樹, 電解液の違いがリチウム二次電池用Si負極の反応挙動におよぼす影響, 第5回電池材料解析ワークショップ, 2018年(物質・材料研究機構, 茨城県) [招待講演]

⑤ Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Kohei Fujiwara, Ryota Yamagami, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara, and Hiroki Sakaguchi, Study on Development of Compound-Based Anode for Alkali-Metal-Ion Batteries and on Compatibility with Molten Salt Electrolyte, 京都大学エネルギー理工学研究所第9回国際シンポジウム, 2018年(京都大学宇治キャンパス, 京都府) [招待講演・国際学会]

⑥ Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Shuhei Yodoya, and Hiroki Sakaguchi, Improved Electrochemical Performance of Phosphorous-Doped Silicon Anode in Ionic liquid Electrolyte for Lithium-Ion Battery, IMLB2018, P058, 2018年(京都国際会議場, 京都府) [国際学会]

⑦ 道見康弘, 薄井洋行, 上野歩, 水口勇人, 坂口裕樹, Ni-P被覆Si粒子を用いて作製したりチウム二次電池負極の性能, 2018年電気化学会第85回大会, 2E05, 2018年(東京理科大学葛飾キャンパス, 東京都)

⑧道見康弘, 薄井洋行, 成田匡邦, 藤田佳宏, 山口和輝, 坂口裕樹, Ni-P 被覆 Si 粒子を用いて作製した電極のリチウム二次電池負極特性, 第 58 回電池討論会, 2B03, 2017 年 (福岡国際会議場, 福岡県)

⑨Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Masahiro Shimizu, Yuta Kakimoto, and Hiroki Sakaguchi, Electrochemical Performance of Phosphorus-Doped Silicon Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries, ACEPS-9, TuA1-2, 2017 年 (HICO, Korea) [招待講演・国際学会]

⑩道見康弘, 薄井洋行, 竹本裕哉, 坂口裕樹, 希土類含有三元系シリサイドーケイ素コンポジット電極のリチウム二次電池負極特性, 第 33 回希土類討論会, 2A04, 2017 年 (とりぎん文化会館, 鳥取県)

[図書] (計 2 件)

①道見康弘, 薄井洋行, 坂口裕樹, 技術情報協会, 次世代電池用電極材料の高エネルギー密度、高出力化 [第7章第2節 シリコン系コンポジット負極の創製と電極-電解質界面の最適化], 2017 年, 602ページ (pp. 253-264).

②道見康弘, 薄井洋行, 坂口裕樹, エヌ・ティー・エス, ポストリチウムに向けた革新的二次電池の材料開発 [第3章第3節 シリコン系負極の開発とイオン液体の適用], 2018年, 372ページ (pp. 133-144).

[その他]

鳥取大学大学院工学研究科坂口研究室のホームページアドレス
<http://www.chem.tottori-u.ac.jp/~sakaguchi/>

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：坂口 裕樹

ローマ字氏名：SAKAGUCHI Hiroki

研究協力者氏名：薄井 洋行

ローマ字氏名：USUI Hiroyuki

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。