

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19550179  
 研究課題名 (和文) ガスデポジション法を用いたリチウム二次電池合金負極の創製  
 研究課題名 (英文) Synthesis of Alloy Anodes Using Gas-Deposition for Secondary Batteries  
 研究代表者  
 坂口 裕樹 (SAKAGUCHI HIROKI)  
 鳥取大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：00202086

研究成果の概要：ケイ素は実用化されている黒鉛よりも大きな充放電容量を持つ反面サイクル寿命に乏しい。一方、 $\text{LaGe}_2$  は容量は小さいものの非常に優れたサイクル安定性を示す。ガスデポジション法により作製した  $\text{LaGe}_2/\text{Si}$  コンポジット厚膜電極の放電容量のサイクル依存性をケイ素および  $\text{LaGe}_2$  の単独電極の結果と比較したところ、ケイ素由来の高容量に  $\text{LaGe}_2$  の優れたサイクル安定性が付与された非常に優れた電極であることがわかった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：電気化学，電池

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：リチウム二次電池，負極，合金，ガスデポジション

## 1. 研究開始当初の背景

車載用電源を意識したリチウム二次電池の革新的なエネルギー密度の向上をめざして、炭素材料に代わる新しい負極材料の探索と創製が活発化している。なかでも、金属系材料は物質によっては黒鉛の 10 倍もの理論容量を有するものもあるため大きな魅力がある。

リチウム貯蔵金属・合金の主体となる元素は Si, Ge および Sn の 14 属元素であるが、これらの元素を用いた電極は、充放電初期の不可逆容量が大きくサイクル安定性 (寿命) に乏しいことが大きな難点である。特に、リチウムが挿入-脱離する際の大きな体積変化により活物質層が集電体から容易に崩

壊・はく離してしまうため、サイクル特性の安定化が最大の課題である。これを克服するための一つの方法として膜化が挙げられる。従来からめっき法や種々の気相合成法による膜化が行われてきたが、一般にこれらの方法では、1  $\mu\text{m}$  程度以下の薄膜では良好な特性が示されるものの、実用性のある数  $\mu\text{m}$  を超える膜厚になると途端に性能が低下してしまう場合が多い。これは、膜が緻密過ぎるがゆえに膨張-収縮で膜内部に生じる応力を膜自身で緩和することができないことによると思われる。

これらに鑑み、代表者は金属系活物質に適した新しい電極作製法として「ガスデポジション(GD)法」を採用した。GD法では、原料固

体の物質の状態を変化させずに膜化できるため、活物質元来の性質が損なわれることが少ない。また、活物質粒子が高速並みの高速で集電体基板に衝突するため、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る。さらに、得られる膜は粉体が凝着したものであるため内部に適度に空隙を存在させることができることから、膨張-収縮に対する応力緩和機能を備えた電極となることが期待できる。

## 2. 研究の目的

負極の容量を飛躍的に増大させるには 14 属元素のなかでも特にケイ素に着目せざるを得ない。ケイ素は  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$  として見積もった場合、 $4200 \text{ mA h g}^{-1}$  という炭素の約 10 倍もの理論容量を有し、安価で環境や人体への影響を心配する必要もないことから、次世代負極材料の最有力候補である。しかしながら、(i) 硬度が大きいため膨張・収縮の際に微粉化する、(ii) 比抵抗が大きい、(iii) リチウムイオン拡散が遅いなどの理由から単体で用いるには取り扱いが難しい物質である。そこで代表者らは、ケイ素を単体として用いることを前提に、Si 粉末とサイクル安定性に優れた合金系活物質粉末との混合物を原料として GD 法を用いて厚膜電極化し、高容量と高いサイクル安定性を併せ持ったケイ素系コンポジット負極の創製を試みた。これらの欠点を補うため化合物化(シリサイド)する試みが多数なされているが、残念ながら、そうすることで容量が大きく減少してしまいケイ素元来の高容量を生かすことができない。一方で代表者らは、 $\text{LaGe}_2$  などのある種のシリサイドが、容量は小さいものの極めて優れた充放電サイクル安定性を示すことを見出してきた。

そこで本研究で代表者らは、ケイ素を単体として用いることを前提に、Si 粉末とサイクル安定性に優れた合金系活物質粉末との混合物を原料として GD 法を用いて厚膜電極化し、高容量と高いサイクル安定性を併せ持ったケイ素系コンポジット負極の創製を試みた。

## 3. 研究の方法

GD 法とは(エアロゾルデポジション法とも呼ばれる)、原料粉体とキャリアガスとでエアロゾルを発生させ、これを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製膜法である。この手法では、粉体粒子間および粒子-基板間の密着性を顕著に向上させることができる上、内部に適度な空隙を付与できるためリチウム挿入-脱離にともない生じる応力を緩和させ耐久性に優れた電極を創製することができる。

原料となる活物質粉末の粒子サイズはサ

ブミクロンから数十ミクロンの範囲である。導管内部にスパチュラ 1 杯程度の原料粉末をセットし装置内部を排気した後、バルブを開放し数気圧のアルゴンガス等のキャリアガスを導入する。原料粉末がキャリアガスと共に送り込まれる際にエアロゾル化し、音速程度の高速でノズルより噴出して基板上に吹き付けられ膜を形成する。なお、噴射ノズル径は $\phi 0.8$  もしくは $\phi 1.0$  のものを用い、ノズル-基板間距離は 10~30 mm としている。得られた膜の重量は 1 回の噴射で  $30 \mu\text{g}$  程度でありマイクロ天秤を用いて正確に秤量している。

ケイ素とコンポジット化させる合金の合成には、主にメカニカルアロイング (MA) 法を用いている。この手法には熔融過程がないため原料の仕込み組成と得られた合金の組成のずれが生じにくいことと、試料が粉体で得られるのでそれをそのまま GD 法の原料にできる点が好都合である。

$\text{LaGe}_2$  は、化学量論比となるように La と Ge を秤量し、ステンレス製容器にボールと共に入れ(試料:ボール=1:15 重量比)、300 rpm、5 h のミリング処理を施して得た。また、 $\text{LaGe}_2/\text{Si}$  混合粉末は、合成した  $\text{LaGe}_2$  粉末と市販の Si 粉末をそれぞれ重量比で 7:3、5:5、4:6 となるように秤量し、アルミナ乳鉢を用いて 10 分間混合して得た。 $\text{LaGe}_2$  粉末、Si 粉末および  $\text{LaGe}_2/\text{Si}$  混合粉末を原料として、GD 法により Cu 箔基板(厚さ 20  $\mu\text{m}$ )上に厚膜を形成させた。

得られた厚膜電極をそれぞれ試験極とし、対極・参照極にリチウム板を、電解液に 1 M  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  を用いて三極式セルを構築した。電気化学的測定として充放電測定(電流値 0.1 mA、電位幅 0.005 - 2.000 V)、サイクリックボルタンメトリー(CV: 電位掃引速度 1  $\text{mV s}^{-1}$ )および交流インピーダンス測定(印加交流電圧 0.01 V、測定周波数領域 100 kHz - 1 mHz)を行った。

## 4. 研究成果

Fig. 1 に GD 法により作製した  $\text{LaGe}_2/\text{Si}$  コンポジット厚膜電極の放電(Li 脱離)容量の充放電サイクル依存性を示す。比較として Si および  $\text{LaGe}_2$  の単独電極の結果も示す。コンポジット電極は所期の目的どおり、ケイ素由来の高容量に  $\text{LaGe}_2$  の優れたサイクル安定性が付与された電極となることがわかった。その放電容量は 1000 サイクルを経ても実用化されている黒鉛電極の理論容量を上回るものであり、この電極は次世代のリチウム二次電池の負極として極めて有望であることがわかった。

ここで、Si 電極に  $\text{LaGe}_2$  を複合化させることでサイクル寿命が延びた要因を明らかにするために始めに CV 測定を行った。Fig. 2

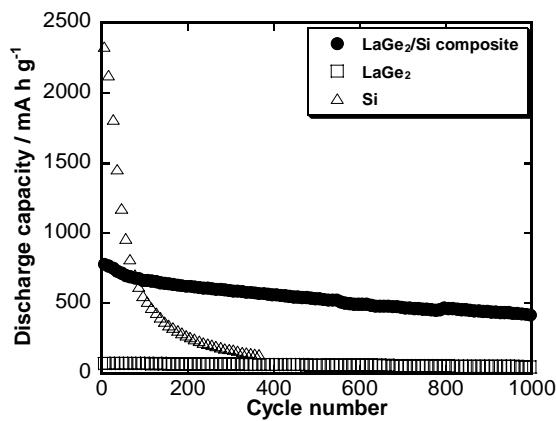


Fig. 1 Cycle life performances of LaGe<sub>2</sub>/Si composite(LaGe<sub>2</sub>:Si=5:5 in weight ratio), LaGe<sub>2</sub> and Si GD-film electrodes.

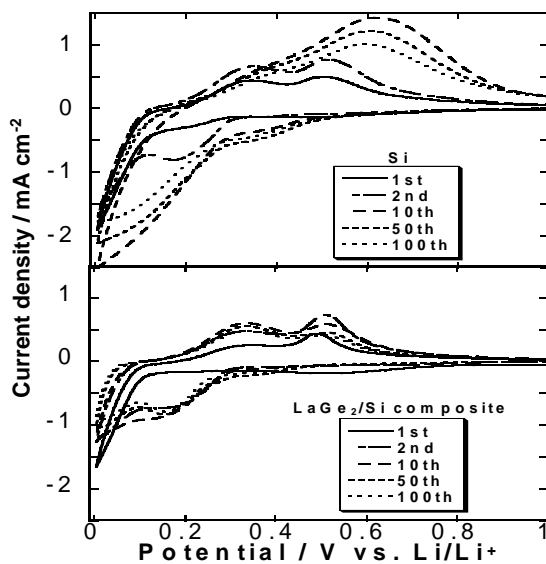


Fig. 2 Cyclic voltammograms of (a) Si and (b) LaGe<sub>2</sub>/Si composite(LaGe<sub>2</sub> : Si=5 : 5 in weight ratio) GD-film electrodes.

に Si 単独電極とコンポジット電極の各サイクルにおける CV 曲線を示す. サイクル数が少ない間は両電極ともにプロファイルの変化はほとんど見られないが, Si 単独電極においてはサイクルを重ねると(10 サイクル以上), Fig. 2(a)に見られるように大きな過電圧が生じることがわかった. コンポジット電極は 100 サイクルを経ても CV 曲線には大きな変化はあらわれなかったことからこの違いがサイクル寿命に関係しているものと推察した.

そこで, この過電圧発生の原因を追究するため交流インピーダンス測定を行った. その結果を Fig. 3 に示す. 最も低周波数側の円弧は電極の内部抵抗に由来するものと考えられるが, Si 単独電極(Fig. 3(a))では初

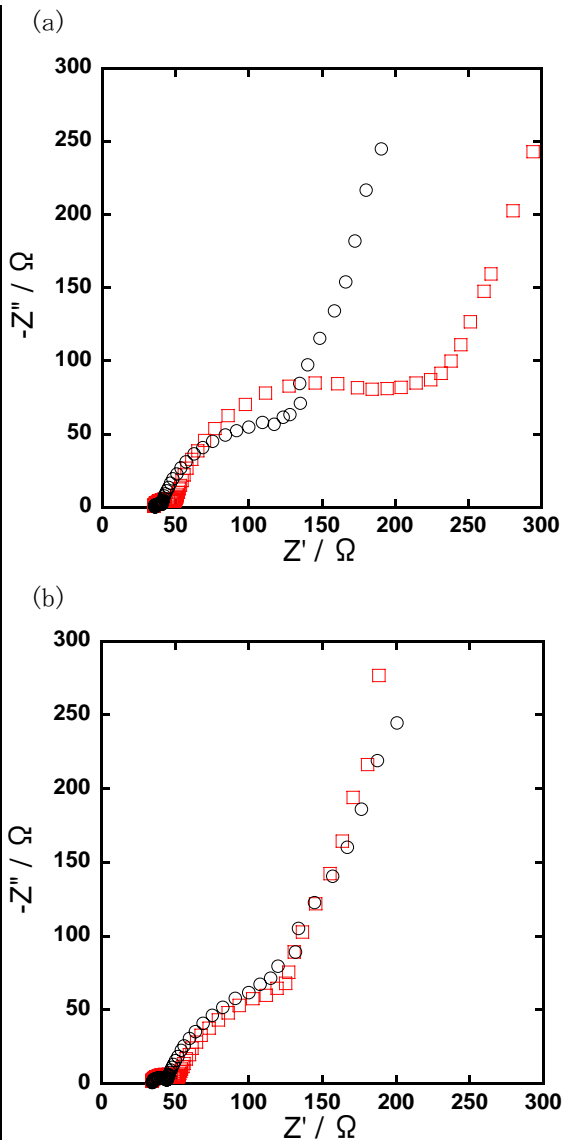


Fig. 3 AC impedance spectra of (a) Si and (b) LaGe<sub>2</sub>/Si composite(LaGe<sub>2</sub>:Si=5:5 in weight ratio) GD-film electrodes.

期サイクルと比較して 100 サイクル目では明らかに抵抗の増大が確認されたのに対し, コンポジット電極ではそれが全く観測されなかった. 内部抵抗の増大は Li 挿入 - 脱離にともなう膨張 - 収縮に起因する活物質層の崩壊が原因であると考えられるため, コンポジット電極ではこれが起きなかったことがサイクル特性が向上した理由であると考察した.

以上のことから, LaGe<sub>2</sub> は, 電気伝導性の乏しい Si に対して導電助剤の働きをするとともに, 硬度の高い Si 粒子の膨張 - 収縮で生じる応力を緩和する役目も果たしているものと推測した.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- ①H. Sakaguchi, T. Iida, et al., Mg<sub>2</sub>Ge/Si Composite Electrodes Prepared by Gas-Deposition as Anodes for Lithium Rechargeable Battery, *Electrochemistry*, **76**(9), 2008, 644-648. 査読有.
- ②S. Takai, H. Sakaguchi et al., Cathode Performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thick Films Prepared by Gas-Deposition for Lithium Rechargeable Battery, *Electrochemistry*, **76**(4), 2008, 293-296. 査読有.
- ③H. Sakaguchi et al., Anode Properties of Lithium Storage Alloy Electrodes Prepared by Gas-Deposition *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, 2007, J146-J149. 査読有.
- ④坂口裕樹, ガスデポジション法による次世代リチウム二次電池用合金負極の創製, *粉体と工業*, **39**, 2007, 61-73.

〔学会発表〕(計19件)

- ①坂口裕樹, 次世代リチウム電池用負極材料の開発状況と課題, 日本粉体工業技術協会2008年度第三回電池製造技術分科会, 平成21年3月13日, 鳥取大学工学部.
- ②坂口裕樹, プラグイン電気自動車用リチウム二次電池のための材料開発, 鳥取大学ビジネス交流会, 平成21年3月9日, キャンパス・イノベーションセンター東京.
- ③坂口裕樹, ガスデポジション法によるリチウム二次電池の電極作製とその電気化学的性質, 日本表面科学会第59回表面科学研究会, 平成20年12月19日, 島津製作所関西支社.
- ④坂口裕樹他, ガスデポジション法により作製したゲルマニウム系厚膜電極のリチウム二次電池負極特性, 第49回電池討論会, 平成20年11月7日, リーガロイヤル堺.
- ⑤坂口裕樹他, ガスデポジション法で作製した酸化物系正極および合金系負極を用いたリチウム二次電池の性質, 第49回電池討論会, 平成20年11月7日, リーガロイヤル堺.
- ⑥坂口裕樹他, Cu-Sn合金/Siコンポジット厚膜電極のリチウム二次電池負極特性, 第49回電池討論会, 平成20年11月7日, リーガロイヤル堺.
- ⑦坂口裕樹他, ガスデポジション法により作製したRu被覆Si厚膜電極のリチウム二次電池負極特性, 平成20年11月7日, リーガロイヤル堺.
- ⑧H. Sakaguchi, et al., Rechargeable Lithium Battery Consisting of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Electrodes Prepared by Gas-deposition, PRiME2008, 平成20年10月13日.
- ⑨H. Sakaguchi, et al., Performance of Lithium-Ion Battery Using LiNiO<sub>2</sub> and Mg<sub>2</sub>Ge

Electrodes Prepared by Gas-Deposition, PRiME2008, 平成20年10月13日.

- ⑩H. Sakaguchi, et al., Anode Properties of Ru-Coated Si Thick Film Electrodes Prepared by Gas-Deposition, PRiME2008, 平成20年10月13日.
- ⑪坂口裕樹他, ガスデポジション法により作製したゲルマニウム系厚膜電極のリチウム二次電池負極特性, 第25回希土類討論会, 平成20年5月29日, タワーホール船堀.
- ⑫坂口裕樹他, ガスデポジション法により作製したRu系厚膜電極のリチウム二次電池負極特性, 電気化学会第75回大会, 平成20年3月31日, 山梨大学工学部.
- ⑬坂口裕樹他, Cu-Sn/Siコンポジット厚膜電極のリチウム二次電池負極特性, 電気化学会第75回大会, 平成20年3月31日, 山梨大学工学部.
- ⑭坂口裕樹他, ガスデポジション法により作製したSn合金厚膜電極のリチウム二次電池負極特性, 第48回電池討論会, 平成19年11月14日, 福岡国際会議場.
- ⑮坂口裕樹他, ケイ素電極作製におけるガスデポジション法の有効性とそのリチウム二次電池負極特性, 第48回電池討論会, 平成19年11月14日, 福岡国際会議場.
- ⑯坂口裕樹他, ルテニウム系材料を用いたリチウム二次電池用負極の電気化学特性, 第48回電池討論会, 平成19年11月14日, 福岡国際会議場.
- ⑰H. Sakaguchi, et al., Anode Properties of Silicon Electrodes Prepared by Gas-deposition, 第212回米国電気化学会大会, 平成19年10月9日, ワシントンDC, ヒルトン・ワシントンホテル.
- ⑱坂口裕樹他, Mg<sub>2</sub>Ge/Siコンポジット厚膜電極のリチウム二次電池負極特性, 2007年電気化学秋季大会, 平成19年9月19日, 東京工業大学大岡山キャンパス.
- ⑲坂口裕樹他, ガスデポジション法で作製したLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>およびMg<sub>2</sub>Ge電極を用いたリチウム二次電池の性質, 2007年電気化学秋季大会, 平成19年9月19日, 東京工業大学大岡山キャンパス.

〔図書〕(計2件)

- ①坂口裕樹他, シーエムシー出版, 次世代自動車用リチウムイオン電池の材料開発, 2.2 金属・合金系, 2008, pp.31-49.
- ②坂口裕樹他, 技術情報協会, 2.1 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, 「リチウム二次電池部材の高容量・高出力化と安全性向上」2008, pp. 51-69.

〔その他〕

[http://www.chem.tottori-u.ac.jp/~sakaguchi/research\\_j.html](http://www.chem.tottori-u.ac.jp/~sakaguchi/research_j.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂口 裕樹 (SAKAGUCHI HIROKI)

鳥取大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00202086

(2) 研究分担者

飯田 貴久 (IIDA TAKAHISA)

鳥取大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10367138

(辞退：平成20年11月7日)