

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 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：2015～2016

課題番号：15K21166

研究課題名(和文) その場ラマン分光法による次世代リチウム二次電池用ケイ素負極の反応機構の解明

研究課題名(英文) Elucidation of Reaction Mechanism of Silicon Negative-Electrodes for Lithium-Ion Batteries by In-Situ Raman Spectroscopy

研究代表者

道見 康弘 (Domi, Yasuhiro)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50576717

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：Siは黒鉛負極の10倍もの理論容量を有することから次世代リチウム二次電池用負極として魅力的である。本研究ではラマン分光法によりSiの反応機構の解明を試みた。結晶質Siは充放電後に非晶質化してa-Siを形成し、それぞれ520, 490 cm⁻¹にラマンバンドを示す。これを利用してSiとLiとの反応分布を調べたところ、有機電解液中ではLiと未反応のSiが偏在しておりSiへのLi吸蔵が均一に進行しないことがわかった。他方、イオン液体電解液中ではa-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ることが明らかとなった。この結果は100 μm四方の広い範囲において定量的に確認できた。

研究成果の概要(英文)：Silicon (Si) is an attractive material for use as a negative electrode in next-generation LIBs due to its high theoretical capacity compared to that of graphite, which is used currently. In this study, a reaction mechanism of Si is elucidated using Raman spectroscopy. Crystalline Si (c-Si) has a triply degenerated Raman active mode at 520 cm⁻¹. c-Si transforms into amorphous Si (a-Si) after charge-discharge cycles, and a-Si shows Raman peak at 490 cm⁻¹. Utilizing this phenomena, a distribution of lithiation-delithiation reaction with Si was investigated. In organic electrolytes, c-Si that has not reacted with Li was unevenly distributed on the electrode; Li storage into the Si electrode proceeded locally in limited area. In ionic liquid electrolytes, on the other hand, the domain of a-Si was homogeneously distributed on the surface, which indicates that Li ion was uniformly stored into the entire Si electrode surface. These results were quantitatively confirmed at large area.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウム二次電池 ケイ素負極 ラマン分光 その場測定 相変化

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かつ長寿命のリチウム二次電池 (LIB) 開発が急務である。その負極に着目した場合、ケイ素 (Si) は現行の黒鉛負極の 10 倍もの高い理論容量を有することに加えて、資源量が豊富かつ安価であることから次世代 LIB の負極活物質として極めて有望である。しかしながら、Si は Li 挿入 (充電) - 脱離 (放電) に伴う大きな体積変化により活物質層が崩壊し集電体から剥落してしまう。このため、Si 負極は初回充放電時の不可逆容量が大きくサイクル安定性に乏しい。他方、研究協力者 (鳥取大学大学院工学研究科・坂口裕樹教授および薄井洋行准教授) はこのような電極崩壊を防ぐためにガスデポジション (GD) 法を初めて電極作製に適用し、Si の潜在的な高容量を最大限に引き出すべくイオン液体電解液を用いて電極 / 電解質界面の最適化を試みてきた [1]。その結果、イオン液体電解液中における Si 単独電極のサイクル安定性は有機電解液中と比較して著しく向上することを見出した。このように電解液を適切に選択することにより Si 負極は良好な性能を示すが、そのメカニズムは未だ解明されていない。

2. 研究の目的

本研究ではその場 (*in-situ*) ラマン分光法により充放電反応中の Si 単独電極の相変化に関する基礎的知見を得ることを目的とした。Si 負極の充電反応は結晶質 Si (*c*-Si) 相が Li と反応し非晶質 Si-Li (*a*-Li_xSi) 相を形成した後に結晶性の高い *c*-Li₁₅Si₄ 相を形成するとされているが、詳細なメカニズムは解明されていない。Si の相変化 (結晶性変化) の評価方法として粉末 X 線回折法およびラマン分光法が挙げられる。前者では結晶質 Si に対してシャープなピークが観測されるが、非晶質 Si に対しては非常にブロードなピークを示すため相変化の追跡は困難である。他方、後者では結晶質相・非晶質相に応じてそれぞれシャープなピークが観測されることから、相変化の評価にはラマン分光法が極めて有効である。

電池内部の反応を正確に理解するためには充放電反応中に起こる現象を正確に捉えることが重要であり、そのためにはその場 (*in-situ*) 測定が極めて有効である。電極や電解液などの電池材料は空気中の酸素や水蒸気と反応してしまう。これを防ぐために通常は充放電試験を行った後に不活性なアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス内で電池を解体し、電池材料が大気暴露されないように封止した状態で各種測定を行う (*ex-situ* 測定)。 *ex-situ* 測定からも重要な情報は得られるが、測定箇所が電解液に浸かっておらず電位も制御されていないことから動作状態における電池の真の情報を得られている確証は無い。他方、*in-situ* 測定で

は充放電反応中に同じ箇所を連続的に追跡することが可能であり、得られた測定結果と電位との関係性を考察し動作状態における電池の真の情報を得ることができる。

3. 研究の方法

Si 単独粉末を原料粉として用いて、GD 法により電極を作製した。本手法は原料粉とキャリアガスとで構成されるエアロゾルを高速で集電体基板に噴射させることにより、活物質のみから成る厚膜を得るものである。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剤を用いないため、活物質本来の性質を評価することができる。成膜条件はキャリアガス Ar、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 とし、厚さ約 2 μ m の厚膜を Cu 箔基板上に形成させた。この電極を試験極とし、3 極式 *in-situ* ラマンまたはセル二極式コインセルを構築した。対極および参照極には Li 金属箔を用いた。イオン液体電解液には 1-((2-methoxyethoxy)methyl)-1-methylpiperidinium (PP1MEM) カチオンと bis-(fluorosulfonyl)amide (FSA) アニオンからなるイオン液体に対して Lithium bis(fluorosulfonyl)-amide (LiFSA) を濃度 1 mol dm⁻³ (M) となるように溶解させたものを用いた。また、比較として Propylene carbonate (PC) に Lithium bis(trifluoro-methanesulfonyl)amide (LiTFSa) を濃度 1 M となるように溶解させた有機電解液も使用した。ラマン分光測定は 50 倍あるいは 100 倍の対物レンズを用いてレーザー波長 532 nm、グレーティング 1800 G mm⁻¹ の条件で実施した。また、*in-situ* ラマン分光測定系は既存のラマン分光装置に「横向き対物レンズアダプタ」や「3 極式 *in-situ* ラマンセル」などを導入して構築した。

4. 研究成果

(1) *in-situ* ラマン分光法による Si 単独電極の反応解析

図 1 は PC 系有機電解液中および PP1MEM 系イオン液体電解液中における Si 単独電極のサイクル安定性を示す。有機電解液中では乏しいサイクル寿命しか得られなかったのに対して、イオン液体電解液中では 100 サイクル後において約 2000 mA h g⁻¹ の高い容量を維持する極めて優れた性能が得られた。電解液の違いがサイクル安定性におよぼす影響を明らかにするために、ラマン分光法による解析を試みた。図 2A は有機電解液中における *in-situ* ラマンスペクトルを示す。電極電位の低下すなわち充電の進行にともない *c*-Si の格子振動に由来する 520 cm⁻¹ 付近のピークが減少したが、*a*-Li_xSi や *c*-Li₁₅Si₄ に由来する新たなピークの出現は確認できなかった。Li-Si 合金相由来のピークが検出されなかった要因として、これらの相のピーク強度が低いことおよび生成量が少ないことの 2

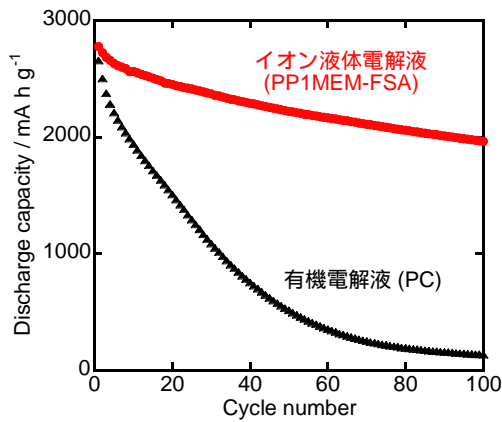


図 1. Si 単独電極のサイクル性能 .

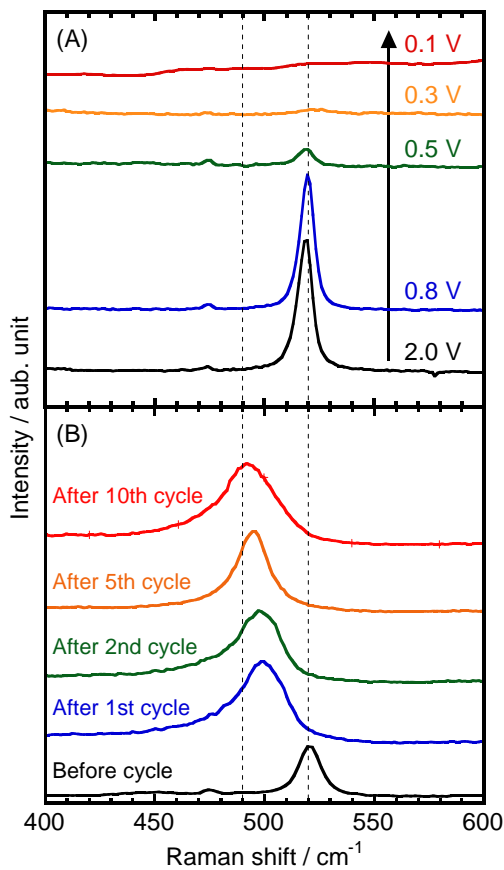


図 2. Si 単独電極の (A) 1 サイクル目の充電過程における *in-situ* ラマンスペクトル (B) 各サイクル後の放電状態における *ex-situ* ラマンスペクトル

つが考えられた . そこで対物レンズの倍率を 50 倍から 100 倍に変更し , かつ活物質を増やすために GD 電極の代わりに塗布電極を用いて検討を行ったが , 同様の結果しか得られなかった . したがって , *c*-Si 相から *a*-Li_xSi 相および *c*-Li₁₅Si₄ 相への相変化をその場ラマン分光測定により追跡するのは困難であると結論した .

電極電位を初期電位で保持すると低波数側にピークが観測された (図 2B) . *c*-Si は充放電後にアモルファス化して 490 cm⁻¹ に非晶

質 Si (*a*-Si) に由来するピークが観測される . 1 サイクル後では 500 cm⁻¹ 付近にピークが観測されており , これは完全にはアモルファス化せず一部において *c*-Si が残存しているためであると考えられる . また , サイクルを重ねていくとピーク位置は徐々に低波数側へとシフトし , 10 サイクル後において完全にアモルファス化した . そこで , この現象を利用して Si 電極表面と Li との反応分布を調べた .

(2) Si 単独電極の二次元ラマンイメージング解析

図 3 は Si 電極表面 7 μm 四方の領域においてラマンシフト 520 ~ 490 cm⁻¹ の範囲でピーク強度の最も高い点をマッピングしたものを示す . 白色で示した箇所は *c*-Si すなわち Li と未反応の Si を表しており , それ以外の箇所は Li と反応した *a*-Si を表している . 図 3A に示すように有機電解液中では Li と未反応の *c*-Si が偏在していたことから , 電極活物質層への Li 吸蔵が均一に進行しなかったと考えられる . 他方 , イオン液体を用いた場合には *a*-Si つまり Li と反応した Si が比較的均一に分布していたことから , Si への Li 吸蔵が電極表面全体で一様に起きたと推察

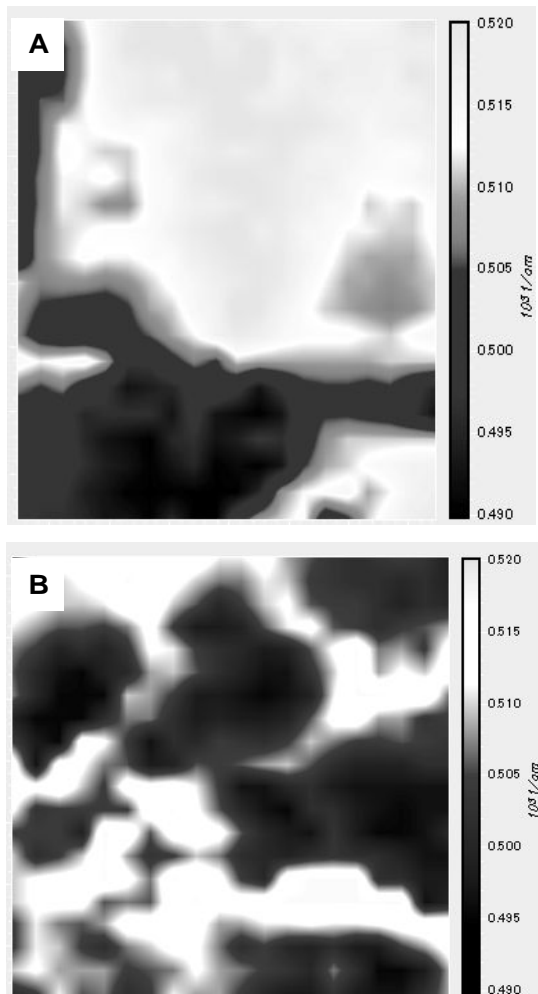


図 3. (A) 有機電解液中および (B) イオン液体電解液中で 10 サイクル充放電させた後の Si 電極表面のラマンイメージ .

される。電解液は初期サイクルの充電時に還元分解され Si 負極表面に被膜を形成する。有機電解液の場合、成分や膜厚が不均一な被膜が形成し Li は低抵抗の薄い箇所から優先的に吸蔵されると考えられる。これにより活物質層内部で局所的な体積膨張 - 収縮が起こり、これが電極崩壊すなわち急激な容量衰退を招いたと推察される。他方、イオン液体電解液中では薄くて均質な被膜が形成されるものと推察され、Li が電極表面全体で一様に吸蔵されることにより電極へのダメージが抑制されたと考えられる。

上述のマッピング結果は $7\mu\text{m}$ 四方の局所的な情報である。この知見がより広い範囲でも定量的に反映されるかを確認するため、 $100\mu\text{m}$ 四方の領域で約 40 点ランダムにラマン分光測定を行った。Fig. 4 はラマンシフトの平均値および標準偏差とサイクル数との関係を示す。有機電解液中ではラマンシフトの標準偏差が大きく Li と反応した箇所と反応していない箇所の偏りが大きかったのに対し、イオン液体電解液中では標準偏差が小さかった。したがって、有機電解液中では Si と Li との合金化 - 脱合金化反応が不均一に、イオン液体電解液中では均一に進行していると考えられる。以上の結果から、 $100\mu\text{m}$ 四方の広い範囲においてもラマンイメージングの結果が反映されることがわかった。

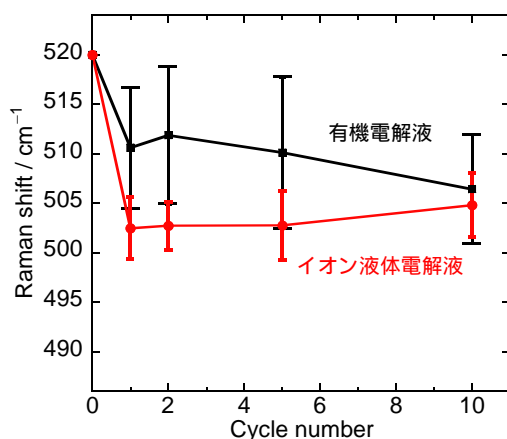


図 4. ラマンシフトのサイクル依存性。

<引用文献>

- Masahiro Shimizu, Hiroyuki Usui, Kuninobu Matsumoto, Toshiki Nokami, Toshiyuki Itoh, Hiroki Sakaguchi, Effects of Cation Structure of Ionic Liquids on Anode Properties of Si Electrodes for LIB, J. Electrochem. Soc., Vol. 161, 2014, A1765-A1771.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Hodaka Itoh, Hiroki Sakaguchi, Electrochemical Lithiation and delithiation Properties of a Ceria-coated Silicon Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries, J. Alloys Compd., 査読有, Vol. 695, 2017, 2035-2039, DOI:10.1016/j.jallcom.2016.11.041

Kazuki Yamaguchi, Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Masahiro Shimizu, Kuninobu Matsumoto, Toshiki Nokami, Toshiyuki Itoh, Hiroki Sakaguchi, Influence of the Structure of the Anion in an Ionic Liquid Electrolyte on the Electrochemical Performance of a Silicon Negative Electrode for a Lithium-Ion Battery, J. Power Sources, 査読有, Vol. 338, 2017, 103-107, DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.10.111

Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Yuya Takemoto, Kazuki Yamaguchi, Hiroki Sakaguchi, Improved Electrochemical Performance of a GexSi1-x Alloy Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries, Chem. Lett., 査読有, Vol. 45, 2016, 1198-1200, DOI:10.1246/cl.160592
Selected as Editor's Choice Article

Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Yuya Takemoto, Kazuki Yamaguchi, Hiroki Sakaguchi, Improved Negative Electrode Performance of Lanthanum Silicide/Silicon Composite with Nickel Substitution for Lithium-Ion Batteries, J. Phys. Chem. C, 査読有, Vol. 120, 2016, 16333-16339, DOI:10.1021/acs.jpcc.6b03717

Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Masahiro Shimizu, Yuta, Kakimoto, Hiroki Sakaguchi, Effects of Phosphorous-Doping on Electrochemical Performance of Silicon Negative Electrodes in Lithium-Ion Batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces, 査読有, Vol. 8, 2016, 7125-7132, DOI:10.1021/acsami.6b00386

[学会発表](計5件)

道見康弘, 種々の解析手法で評価した次世代リチウム二次電池用 Si 系負極 ~ 鳥取大学坂口研究室の取組み ~, 2016 年度第 5 回 GSC セミナー, 2017 年 1 月 31 日 (鳥取大学, 鳥取県鳥取市)

淀谷周平, 道見康弘, 清水雅裕, 柿本裕太, 薄井洋行, 坂口裕樹, リンをドーピングしたケイ素からなる電極のリチウム二次電池負極特性, 2016 年度第 3 回関西電気化学研究会, P85,

2016年12月10日(大阪府立大学中百舌鳥キャンパス,大阪府堺市)

道見康弘,薄井洋行,清水雅裕,柿本裕太,青木菜々,近藤敏啓,坂口裕樹,リンをドーピングしたケイ素からなる負極の反応挙動解析,第57回電池討論会,2B23,2016年11月30日(幕張メッセ,千葉県千葉市)

Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Masahiro Shimizu, Yuta Kakimoto, and Hiroki Sakaguchi, Elucidation of Reaction Behavior of Phosphorus-Doped Si Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries, PRiME2016, A03-0278, October 4, 2016 (Hawaii convention center, Honolulu, U.S.A)

道見康弘,柿本裕太,清水雅裕,薄井洋行,青木菜々,近藤敏啓,坂口裕樹,リンをドーピングしたケイ素からなる負極の反応挙動の解明,2016年電気化学会第83回大会,1T27,2016年3月29日(大阪大学吹田キャンパス,大阪府吹田市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

道見 康弘(DOMI Yasuhiro)
鳥取大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号:50576717

(4)研究協力者

坂口 裕樹(SAKAGUCHI Hiroki)
薄井 洋行(USUI Hiroyuki)