

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：特別研究促進費  
 研究期間：2008  
 課題番号：20900129  
 研究課題名（和文） パノスコピック形態制御された希土類系リチウム貯蔵合金電極の創製と二次電池への応用  
 研究課題名（英文） Synthesis of Panoscopically Morphology Controlled Lithium Storage Rare Earth Alloys and Their Application 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：Si 電極は黒鉛電極の 10 倍もの高い理論容量を持つことが知られているが、金属系材料の中でも特にサイクル安定性に劣る。我々は、極めて優れた充放電サイクル安定性を有する希土類シリサイド（例えば  $\text{LaSi}_2$ ）と単体ケイ素とをガスデポジション(GD)法を用いてコンポジット厚膜化することにより、1000 サイクル後においてもグラファイトの理論容量を超える大きな放電容量を保つ高容量と優れたサイクル安定性を併せ持つ電極の創製を実現した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	0	1,600,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	1,600,000	0	1,600,000

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，希土類金属，合金，ガスデポジション

## 1. 研究開始当初の背景

リチウム二次電池は、依然としてもっとも有用な二次電池と考えられている。この電池の容量をさらに増大させるためには電極容量の増大が不可欠であるが、負極材料として最大のエネルギーを有する金属リチウムは安全性の観点から当分使用できそうになく、一方、実用化されている炭素系材料には電極容量の飛躍的な増大は望めそうもない。このような背景のもとで、次世代の負極材料の候補として「リチウム貯蔵合金」に大きな関心が寄せられている。この種の合金は、炭素材料よりエネルギー密度が大きく金属リチウムほど不安定ではないため有望な材料であ

るが、初回の充放電の不可逆容量が大きく、リチウム挿入-脱離時の体積変化が原因でサイクル寿命にも劣ることが実用化の障害となっている。代表者らは、リチウムとの反応性に富んだ 14 属元素を含む種々の合金をメカニカルアロイング(MA)法で合成し、それらがリチウム二次電池の負極として機能することを示してきた。また、初めて希土類金属を用いた  $\text{CeSn}_3$  等のリチウム貯蔵合金を創製し、極めて大きな体積当り充放電容量を示すことを見出した。さらに、これらの合金にあらかじめリチウムを含有させると初期不可逆容量を低減できることもわかった。これは、リチウムと反応不活性化化合物のマトリ

ックス中に活物質である  $\text{CeSn}_3$  をマイクロ（あるいはナノ）に分散させた状態が得られたことが要因と考えられる。しかしながら、金属系電極特有のサイクル特性の乏しさは依然として解消されていない。代表者は最近、電極の作製にガスデポジション(GD)法を適用することでこの問題を解消する可能性を示した。

## 2. 研究の目的

本研究は、MA 法を用いて構造・組織がマイクロ制御された希土類系合金を合成し、さらに、電極の作製に GD 法を適用しマクロに形態制御された電極とすることで、充放電サイクル効率と寿命に優れた次世代リチウム二次電池用負極を得ることを目的とする。

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)比抵抗が大きいの、(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。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、希土類シリサイド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。

そこで本研究において代表者らは、ケイ素を単体として用いることを前提に、Si 相とサイクル安定性に優れた希土類系合金（シリサイド）相との共晶粉末を原料として GD 法を用いて厚膜電極化することでケイ素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）、原料粉末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ら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。

$\text{LaSi}_2/\text{Si}$  コンポジットのようなサイクル安定性に優れたケイ化物と Si との共晶組成物質の合成においては、MA 法を用いたケイ化物合成の際に、Si を化学量論比以上となるように仕込むことで得た。

## 4. 研究成果

図 1 は、 $\text{LaSi}_2$  ならびに  $\text{LaSi}_2/\text{Si}$  コンポジットにおける GD 厚膜電極の充放電サイクルにともなう放電容量の変化をそれぞれ示す。比較のために、Si 単体、 $\text{FeSi}_2$  および  $\text{FeSi}_2/\text{Si}$  コンポジットの各 GD 厚膜電極の結果も併せて示している。 $\text{LaSi}_2$  電極は、放電容量が  $40 \text{ mA h g}^{-1}$  程度でしかなく Si の容量が期待したようには活かされていなかったが、容量維持率は 1000 サイクル後でも 74 % ありサイクル安定性には極めて優れていることがわか

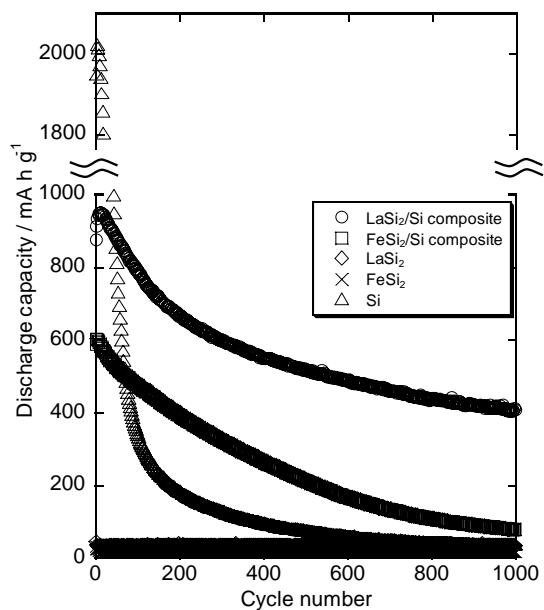


図 1  $\text{LaSi}_2/\text{Si}$  コンポジット GD 厚膜電極のサイクル特性 ( $\text{LaSi}_2$  (or  $\text{FeSi}_2$ )/Si=7/3 重量比)

った。これと比較して Si とコンポジット化させた電極においては、1000 サイクル後においても 400 mA h g<sup>-1</sup>以上の放電容量を示し、高容量と高いサイクル安定性を兼ね備えた非常に優れた電極性能を有していることがわかった。

一方、FeSi<sub>2</sub>/Si コンポジット電極については、Si 単体電極および FeSi<sub>2</sub> 電極に比べると若干の優位性はあるものの、LaSi<sub>2</sub>/Si コンポジット電極の性能には及ばないことが明らかになった。

これらの電極のクーロン効率をしてみると(図2)、コンポジット電極は Si 単体電極で見られる 40 サイクル付近での落ち込みが顕著に抑制されていることがわかった。クーロン効率の落ち込みは基板からの活物質のはく離や脱落による集電性の低下が原因と考えられるので、コンポジット電極ではそれらが抑止された結果として優れたサイクル安定性を示したものと判断した。また、走査型電子顕微鏡によりコンポジット電極を観察すると、Si 粒子を取り囲むようにシリサイド相が存在していることがわかった。このことから、シリサイド相が Si 粒子の体積膨張による応力を緩和し電極の崩壊を抑制した結果、サイクル安定性の向上が達成できたものと考えられる。

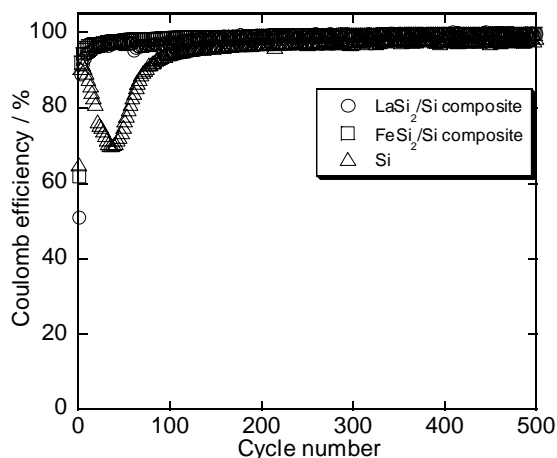


図2 LaSi<sub>2</sub>/Si コンポジット GD 厚膜電極におけるクーロン効率のサイクル依存性

これらのことを裏付けるためにさらにサイクリックボルタンメトリー(CV) (図3) ならびに交流インピーダンス測定を行った。コンポジット電極は 500 サイクルを経ても CV 曲線には大きな変化は現れず、また 100 サイクル以降においても電極内部抵抗の増大は全く観測されなかった。

鉄シリサイドと比べて希土類シリサイドとのコンポジットの方が優れた電極性能を示したのは、希土類シリサイドが熱力学的に安定であり充放電に伴う分解が起きにくい

ことがその理由と推察できる。

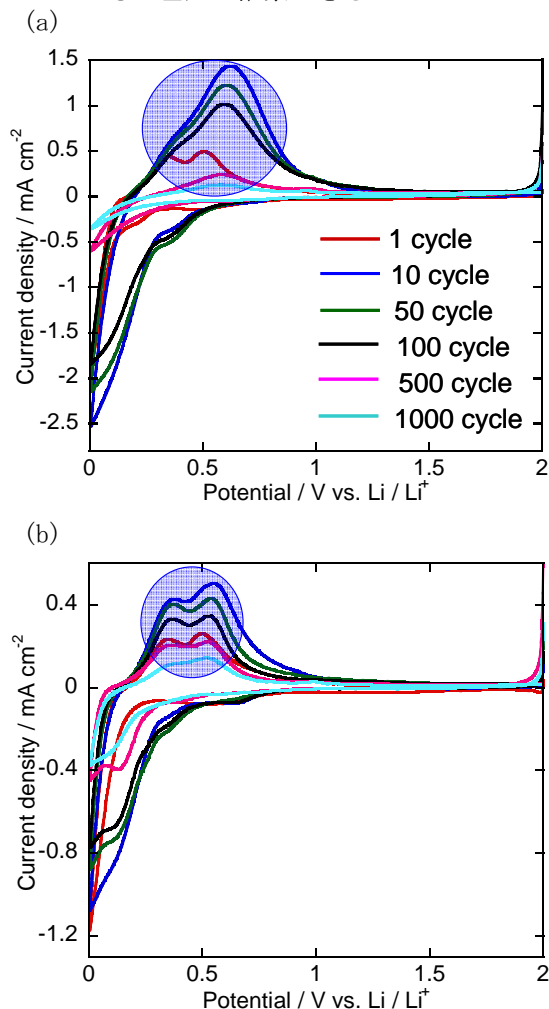


図3 Si 単独(a)および LaSi<sub>2</sub>/Si コンポジット(b)GD 厚膜電極におけるサイクリックボルタモグラム

また、走査型電子顕微鏡(SEM)によりコンポジット電極を観察すると、Si 単体電極の表面形状とは異なり、Si 粒子を取り囲むようにシリサイド相が存在していることがわかった。この表面 SEM 観察とクーロン効率、CV 測定から、シリサイド相が Si 粒子の体積膨張による応力を緩和し電極の崩壊を抑制した結果、サイクル安定性の向上が達成できたものと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

①H. Sakaguchi, T. Iida, et al. (他2名), Anode Properties of LaSi<sub>2</sub>/Si Composite Thick-Film Electrodes for Lithium Secondary Batteries, IUMRS AA Proceedings, in press, 査読有.

〔学会発表〕(計6件)

①坂口裕樹他, 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坂口裕樹他, 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.

③H. Sakaguchi et al., Anode Properties of  $\text{LaSi}_2/\text{Si}$  Composite Thick Film Electrodes for Lithium Secondary Batteries, IUMRS2008, 平成20年12月11日, 名古屋国際会議場.

④坂口裕樹他, リチウム二次電池用遷移金属シリサイド/Si コンポジット厚膜電極の負極特性, 第49回電池討論会, 平成20年11月7日, リーガロイヤル塚.

⑤H. Sakaguchi, et al., Anode Properties of  $\text{LaSi}_2/\text{Si}$  Composite Thick Film Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries, PRIME2008, 平成20年10月13日.

⑥坂口裕樹他, ガスデポジション法により作製したLa-14族元素合金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.

〔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)