

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 15 日現在

機関番号：15101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810141

研究課題名(和文)次世代ケイ素系負極を活かすためのイオン液体電解液との界面構築

研究課題名(英文)Electrode-electrolyte interface enhancing Si-based anode performances in ionic liquid electrolyte for Li-ion battery

研究代表者

薄井 洋行 (Usui, Hiroyuki)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60423240

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体は、従来の有機溶媒には無い優れた難燃性を示すため、高いエネルギー密度を有する次世代蓄電池に相応しい安全な電解液となり得る。そこで、本研究では脱溶媒和しやすいアニオンと、Li⁺の界面移動を促すカチオンからなるイオン液体をリチウムイオン電池の電解液に適用した。負極には、研究代表者が開発した高速Li拡散が可能なルチル型TiO₂を、Si粒子上に被覆した活物質からなる電極を用いた。その結果、実用に耐え得る電流密度において、従来の有機電解液の結果をしのぐ高速充放電性能を達成した。この負極は、300サイクル後においても黒鉛の2倍以上の可逆容量を維持できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Ionic liquids are promising candidate of safe electrolyte for next-generation rechargeable batteries with high energy densities because those have excellent non-flammability unlike conventional organic solvent. In this study, we applied ionic liquid electrolytes comprised of amide-based anions showing easier desolvation and cations promoting smoother interfacial Li transfer. The anode properties were studied for electrodes consisted of Si particles coated with rutile TiO₂, which enables fast Li diffusion and has been developed by the principal investigator of this project. The TiO₂-coated Si electrode in the ionic liquid electrolyte exhibited better high-rate performances compared with that in the conventional organic electrolyte. The electrode showed excellent cycling performance with twice as large reversible capacity as the theoretical capacity of conventional graphite anode.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウムイオン電池 ケイ素系負極 イオン液体電解液 ナトリウムイオン電池 電極 - 電解質界面
ルチル型酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

リチウム二次電池の研究開発において、電気自動車や定置電源へこれを適用するために従来品よりも飛躍的な性能向上(高エネルギー密度化・高出力密度化)を進めることが急務となっている。例えば、電気自動車の電池のエネルギー密度は一回の充電あたりに走行できる距離を決定する最も重要な値である。これを高めるための方策の一つに高容量電極材料の選択がある。次世代負極には従来の黒鉛に代わり、これの約 10 倍もの理論容量を有するケイ素(Si)の利用が切望されている。一方、出力密度については、その性能向上により急加速や登坂性能が向上するだけでなく充電時間を短縮することができる。これは、電池の内部抵抗を減らしつつ、電極と電解液との Li イオンの移動を大量かつスムーズに行わせることで実現できる。しかしながら、電極 - 電解液の界面が適切に構築されていない場合には、これが電子の授受および Li イオンの輸送をスムーズに行う妨げとなる。したがって、Li イオンがスムーズに移動しやすい界面を如何に構築するかは、電池の高性能化において本質的な課題となる。従来の黒鉛負極に対しては、Li イオンの脱溶媒和と黒鉛層間への挿入を促進するような最適な界面をカーボネート系有機溶媒が形成することが既にわかっている。他方、Si に代表される次世代金属系負極に最適な電解液はまだ見つかっていない。なぜなら、Si は Li との合金化によりこれを蓄え黒鉛とは全く異なる Li 吸蔵メカニズムを持つため、要求される界面の性質も大きく異なってくるからである。ところで、次世代リチウム二次電池は可燃性の有機溶媒系電解液を用い膨大なエネルギーをその小さい体積に詰め込むため、潜在的に高い発火事故の危険性を有する。もし、電気自動車の発火事故が 1 件でも起きれば本国の電池および自動車産業は甚大な被害を受けることになる。そこで、安全性に優れ、かつ、Si 系負極に対し最適な界面を構築する電解液が次世代電池には求められる。

イオン液体は塩でありながら常温付近で液体である。その不揮発性・難燃性の特性は電解液として高い安全性を提供する。これに加え、種々の官能基をその分子構造に導入することで、従来の有機溶媒電解液に比べ遥かに多彩な電気化学的機能を任意に設計し持たせることができる。

関西大の石川らはアミド系アニオンのフッ素の数を減らすとこのイオン液体が Si 系負極に適応すると報告している。これに対し、研究代表者は『なぜアニオンのフッ素原子数が少ないと性能が向上するのか?』という素朴な疑問を抱いていたが詳細なメカニズムは不明であった。一方、カチオンについては韓国忠南大の Song らを含む幾つかのグループがピロリジニウム系イオン液体を検討している。彼等らは主にイオン液体の粘度、導

電率、およびカチオンの還元分解耐性に注目している。このような背景のもと、研究代表者らのグループは負極 - 電解液界面に形成されるカチオン層に着目し、『Li イオンの界面移動を促進する官能基をカチオンに導入することで、より多くの Li イオンがスムーズに吸蔵 - 放出されるのでは?』と考えた。

2. 研究の目的

この考えが正しいかを検証するため、基礎研究に適した系において様々なイオン液体と Si 負極の界面を解析した結果、極めて重要な知見が得られた。すなわち、フッ素数の少ないアニオンは Li イオンとの静電的相互作用が弱く脱溶媒和しやすいため Li イオンが界面に移動しやすくなったことと、カチオンに新たにエーテル基を導入するとイオン中の正電荷が分散し界面のカチオン層中を Li イオンが移動しやすくなったことである。同じ Si 負極に対して電解液の違いだけでこれほど大きな性能の差異が現れたことは、電池の高性能化において界面の制御がいかに重要かを如実に示すものである。そこで、当該研究課題では、種々の官能基を導入したイオン液体電解液と高容量を示す Si 系負極との間においてこれまでに無い機能性界面を構築し、これによる次世代蓄電デバイスの高性能化を試みた。

3. 研究の方法

Si 電極の作製はガスデポジション(GD)法により行った。市販の Si 粉末(和光, 99.9%)を活物質原料とし、チャンバー内に銅箔基板を設置して減圧した後、差圧 0.7 MPa の Ar ガスによりエアロゾル化させた活物質粉末をノズルから瞬間的に噴出させ、厚さ約 2 μm の Si 厚膜を基板上に形成させた。これを試験極とし、Li 対極とポリプロピレン系セパレータを用いた二極式コインセルを構築した。電解液には、N-methyl-N-propylpyrrolidinium(Py13)と bis(trifluoromethylsulfonyl)amide(TFSA)からなるイオン液体(Py13-TFSA)に対し、LiFSA 塩もしくは LiTFSA 塩をそれぞれ濃度 1 M となるように溶解させたものを使用した。また、一般的な有機溶媒系の電解液として 1 M LiClO₄/propylene carbonate(PC)を用いた実験も行った。定電流充放電試験は、電位範囲 0.005-2.000 V vs. Li/Li⁺、電流密度 0.42 A g⁻¹ (0.12C) の条件で実施した。

さらなる高性能化を目指し、Si をルチル型 TiO₂ と複合化させた活物質からなる電極の作製も行った。市販の Si 粒子の表面にゾル-ゲル法によりルチル型 TiO₂ を一様に被覆し、これを GD 法により銅箔基板上に製膜した。ルチル型 TiO₂ は c 軸方向に沿って格段に高い Li⁺拡散能を有する。この被覆により、Li⁺拡散が遅い Si の欠点を改善できると期待した。イオン液体電解液には、上記イオン液体のカチオンの側鎖にエーテル基を導入した 1-(2-methoxyethoxy)methyl-1-methylpyrrolidin

ium (Py1MEM) を使用した。

4. 研究成果

Fig.1 は塩の異なる Py13-TFSA 系イオン液体電解液中における Si 電極の初回充放電曲線を示す。LiFSA 塩を用いた場合において、LiTFSA 塩を用いた系や従来の有機溶媒電解液と比較して高い放電 (Li 脱離) 容量が得られた。LiFSA が溶解した電解液では、 Li^+ に対し TFSA アニオンだけでなく FSA アニオンも溶媒和していると考えられる。FSA は TFSA に比べ、 Li^+ との相互作用が弱く脱溶媒和しやすいアニオンであるため、これが電極 - 電解液界面での Li^+ 移動をよりスムーズにさせることで充放電容量が増加したものと推測した。

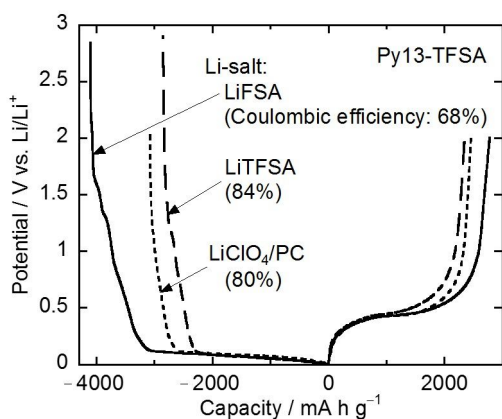


Fig. 1 The first charge-discharge curves of Si electrodes in Li-salt/Py13-TFSA with the polypropylene-based separator.

Fig.2 はこれらの電解液中での Si 電極の充放電サイクル特性を示す。有機溶媒電解液では 100 サイクルまでに急激な容量衰退が見られたのに対し、イオン液体電解液ではいずれの場合もこの容量衰退が改善されることがわかった。これは、イオン液体の分解により負極表面に形成される被膜は有機溶媒の分解で生じるものよりも均一で薄いため、活物質層への Li^+ 挿入 - 脱離が負極表面の全体で均一に起こることによってその崩壊が抑制された。

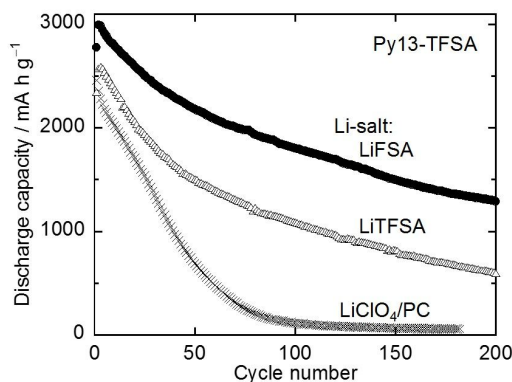


Fig. 2 Dependence of discharge capacity on cycle number of Si electrodes in Li-salt/Py13-TFSA with the polypropylene-based separator.

ためであると考えられる。また、LiFSA 塩を含む電解液では、LiTFSA 塩を用いた電解液よりもさらに優れた性能が得られ、200 サイクル後において 1290 mA h g^{-1} もの高い放電容量が達成された。アニオンが TFSA のみの場合は主に Py13 カチオン由来の被膜が形成されるのに対し、電解液に FSA アニオンが存在するとこれが先に分解し、サイクル安定性の向上に効果があるとされる LiF 等を含む被膜が形成したものと推察される。

電池の高容量化 (高エネルギー密度化) はその発火の危険性を高めるため、従来の可燃性カーボネート系有機電解液に替わり、超難燃性のイオン液体電解液の使用が期待されている。ただし、その高い粘性のため高速充放電性能が犠牲になってしまう。そこで研究代表者は、これまで得た知見の集大成として、(i) 脱溶媒和しやすいアニオンと、(ii) Li^+ の界面移動を促すカチオンからなるイオン液体を、(iii) 高速での Li^+ 拡散が可能な TiO_2/Si 複合負極に適用した。その結果、実用に耐え得る電流密度 (1.6C) において、従来の有機電解液の結果をしのぐ高速充放電性能を達成した。この複合負極は、300 サイクル後においても黒鉛の 2 倍以上の可逆容量を維持できることがわかった (Fig. 3)。

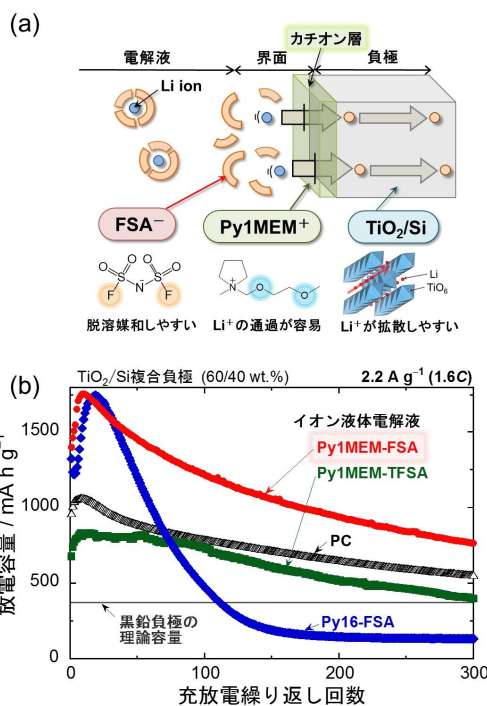


Fig. 3 (a) Enhanced high-rate performance by interface between TiO_2/Si composite anode and ionic liquid electrolyte. (b) Cycling performance of the TiO_2/Si anode.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

M. Shimizu, H. Usui, and H. Sakaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (2016) 18 (2016) 5139–5147. 査読有, Functional ionic liquid for enhancement of Li-ion transfer: Effect of cation structure on charge-discharge

performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode
DOI: 10.1039/C5CP05008A
M. Shimizu, H. Usui, K. Yamane, T. Sakata, T. Nokami, T. Itoh, and H. Sakaguchi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10** (2015) 10132–10144. 査読有, Electrochemical Na-insertion/extraction properties of phosphorus electrodes in ionic liquid electrolytes
Y. Domi, H. Usui, M. Shimizu, K. Miwa, and H. Sakaguchi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10** (2015) 9678–9686. 査読有, Effect of Film-forming Additive on Electrochemical Performance of Silicon Negative-Electrode in Lithium-Ion Batteries
H. Usui, T. Sakata, M. Shimizu, and H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, **83** (2015) 810–812. 査読有, Electrochemical Na-insertion/extraction properties of Sn-P anodes
DOI: 10.5796/electrochemistry.83.810
H. Usui, M. Narita, Y. Fujita, and H. Sakaguchi, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **36** (7) (2015) 334–338. 査読有, Silicon-based Anodes and Optimized Interface between Electrodes and Electrolytes for Next Generation Lithium-Ion Battery
DOI: 10.1380/jsssj.36.334
M. Shimizu, H. Usui, K. Fujiwara, K. Yamane, and H. Sakaguchi, *J. Alloys Compd.*, **640** (2015) 440–443. 査読有, Electrochemical behavior of SiO as an anode material for Na-ion battery
DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.03.171
H. Usui, S. Yoshioka, K. Wasada, M. Shimizu, and H. Sakaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (12) (2015) 6567–6573. 査読有, Nb-Doped Rutile TiO_2 : a Potential Anode Material for Na-Ion Battery
DOI: 10.1021/am508670z
M. Shimizu, H. Usui, T. Suzumura, and H. Sakaguchi, *J. Phys. Chem. C*, **119** (6) (2015) 2975–2982. 査読有, Analysis of the Deterioration Mechanism of Si Electrode as a Li-Ion Battery Anode Using Raman Microspectroscopy
DOI: 10.1021/jp5121965
M. Shimizu, H. Usui, K. Matsumoto, T. Nokami, T. Itoh, and H. Sakaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **161** (12) (2014) A1765–A1771. 査読有, Effect of Cation Structure of Ionic Liquids on Anode Properties of Si Electrodes for LIB
DOI: 10.1149/2.0021412jes
H. Usui, K. Nouno, Y. Takemoto, K. Nakada, A. Ishii, and H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **268** (2014) 848–852. 査読有, Influence of mechanical grinding on lithium insertion and extraction properties of iron silicide/silicon composites
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.105

H. Usui, M. Nomura, H. Nishino, M. Kusatsu, T. Murota, and H. Sakaguchi, *Mater. Lett.*, **130** (2014) 61–64. 査読有, Gadolinium silicide/silicon composite with excellent high-rate performance as lithium-ion battery anode
DOI: 10.1016/j.matlet.2014.05.065
M. Shimizu, H. Usui, and H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **248** (2014) 378–382. 査読有, Electrochemical Na-insertion/extraction properties of SnO thick-film electrodes prepared by gas-deposition
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.046
H. Usui, K. Wasada, M. Shimizu, and H. Sakaguchi, *Electrochim. Acta*, **111** (2013) 575–580. 査読有, TiO_2/Si composites synthesized by sol-gel method and their improved electrode performance as Li-ion battery anodes
DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.015
H. Usui and H. Sakaguchi, *J. Nanoeng. Nanomanuf.*, **3** (4) (2013) 311–316. 査読有, Morphology Control of ZnO for Li-Ion Battery Anode
DOI: 10.1166/jnan.2013.1148
H. Usui T. Kono, and H. Sakaguchi, *J. Nanoeng. Nanomanuf.*, **3** (4) (2013) 326–330. 査読有, Electrochemical Properties of Metal/ZnO Composites Synthesized by Co-Precipitation Method for Li-Ion Battery Anode
DOI: 10.1166/jnan.2013.1151

[学会発表](計15件)

薄井洋行, 坂口裕樹, 第1回ポストリチウムイオン電池研究会, ナトリウム貯蔵性無機化合物の創製とその二次電池負極への応用, 2015年12月7日, 九州大学(福岡県・春日市)

Hiroyuki Usui, Hiroki Nishino, Masatoshi Kusatsu, Tadatashi Murota, Hiroki Sakaguchi, The 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Gadolinium silicide/silicon composite anode for next-generation lithium-ion battery, 2015年10月8日, Taipei International Convention Center (Taipei, Taiwan)

吉岡翔, 薄井洋行, 道見康弘, 坂口裕樹, 第56回電池討論会, 2E02, Nbをドーブしたルチル型 TiO_2 に対するNaの挿入-脱離特性, 2015年11月12日, 愛知県産業労働センター(愛知県・名古屋市)

山口和輝, 薄井洋行, 清水雅裕, 道見康弘, 松本訓伸, 野上敏材, 伊藤敏幸, 坂口裕樹, 第56回電池討論会, 2D14, イオン液体のアニオン構造がSi系電極のリチウム二次電池負極特性におよぼす効果, 2015年11月12日, 愛知県産業労働センター(愛知県・名古屋市)

薄井洋行, 2015 年度第 2 回関西電気化学研究会, ナトリウム二次電池用酸化物系負極活物質の開発, 2015 年 9 月 27 日, 鳥取大学 (鳥取県・鳥取市)

Hiroyuki Usui, Kuniaki Wasada, Masahiro Shimizu, and Hiroki Sakaguchi, 7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (GSC-7) and 4th JACI/GSC Symposium, D-1-03, TiO₂/Si composite electrodes for Li-ion battery anodes, 2015 年 7 月 7 日, Hitotsubashi University (Tokyo, Japan)

薄井洋行, 伊藤帆高, 坂口裕樹, 第 32 回希土類討論会, 2B-01, リチウム二次電池用セリア被覆ケイ素負極の電気化学的特性, 2015 年 5 月 22 日, かがしま県民交流センター (鹿児島県・鹿児島市)

坂田拓馬, 薄井洋行, 清水雅裕, 坂口裕樹, 2015 年電気化学会第 82 回大会, 3J21, Sn-P 化合物からなる電極のナトリウム二次電池負極特性, 2015 年 3 月 17 日, 横浜国立大学 (神奈川県・横浜市)

薄井洋行, 和佐田国聖, 清水雅裕, 坂口裕樹, 第 55 回電池討論会, 2D25, ナトリウム二次電池用酸化チタン負極の電気化学的特性, 2014 年 11 月 21 日, 国立京都国際会館 (京都府・京都市)

薄井洋行, 山根和也, 清水雅裕, 野上敏材, 伊藤敏幸, 坂口裕樹, 第 5 回イオン液体討論会, 1O09, イオン液体電解液中におけるリン負極のナトリウム二次電池負極特性, 2014 年 10 月 28 日, 横浜シンポジア (神奈川県・横浜市)

清水雅裕, 薄井洋行, 野上敏材, 伊藤敏幸, 坂口裕樹, 第 5 回イオン液体討論会, 1P13, イオン液体のカチオン構造が Li₄Ti₅O₁₂ 電極のリチウム二次電池負極性能におよぼす効果, 2014 年 10 月 28 日, 横浜シンポジア (神奈川県・横浜市)

清水雅裕, 薄井洋行, 坂口裕樹, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, P2-102, イオン液体のカチオン構造がケイ素負極のリチウム二次電池負極特性におよぼす効果, 2014 年 10 月 14 日, タワーホール船堀 (東京都・江戸川区)

山口和輝, 薄井洋行, 清水雅裕, 坂口裕樹, 2014 年電気化学秋季大会, 1Q06, リチウム塩種の違いがリチウム二次電池用ケイ素電極の負極特性に与える影響, 2014 年 9 月 27 日, 北海道大学 (北海道・札幌市)

Hiroyuki Usui, Kuniaki Wasada, Masahiro Shimizu, and Hiroki Sakaguchi, The 17th International Meeting on Lithium Battery (IMLB2014), P209, Binder-Free Thick-Film Anodes of Si Coated with Rutile-Type TiO₂, 2014 年 6 月 10 日, Cernobbio Wing (Villa Erba), (Como, Italy)

薄井洋行, 西野博貴, 草津将年, 室田忠俊, 坂口裕樹, 第 31 回希土類討論会, 1A-12, 希土類シリサイドを用いたリチウム二次

電池用ケイ素系コンポジット負極の性能, 2014 年 5 月 22 日, タワーホール船堀 (東京都・江戸川区)

〔図書〕(計 8 件)

薄井洋行, 坂口裕樹, 技術教育出版社, ナトリウムイオン二次電池の開発と最新技術; 第 1 編第 6 章 酸化物系負極材料の研究開発”, (2015) pp. 86–98.

薄井洋行, 坂口裕樹, 古河電池, FB テクニカルニュース, “ナトリウム貯蔵性化合物の創製とその二次電池負極への応用”, 71 (2015) pp.1–8.

薄井洋行, 坂口裕樹, 化学工業社, 化学工業 10 月号; 次世代リチウム二次電池用ケイ素系負極の創製”, 65 (10) (2014) pp.20–24.

薄井洋行, 坂口裕樹, 技術情報協会, 電子機器・部品における故障・発火原因解析と対策技術, 第 7 章第 4 節 車載用電源を意識したリチウム二次電池用ケイ素負極に適應する電解液, (2014) pp.527–532.

薄井洋行, 坂口裕樹, 工業通信, 化学装置 3 月号, “ナトリウムイオン電池用負極創製のための活物質合成・電極作製システム”, 56 (3) (2014) pp.58–61.

薄井洋行, 坂口裕樹, 技術情報協会, 次世代蓄電池の【最新】材料技術と性能評価, “第 2 章第 19 節 金属・合金・酸化物系活物質を用いた次世代負極材料”, (2013) pp. 182–196.

薄井洋行, 坂口裕樹, 技術情報協会, コンポジット材料の混練・コンパウンド技術の分散・界面制御, “第 6 章第 13 節 次世代蓄電池用ケイ素系コンポジット負極材料の作製とその評価”, (2013) pp.516–521.

薄井洋行, 坂口裕樹, 工業通信, 化学装置 3 月号, “次世代蓄電池用負極創製のための活物質合成・電極作製システム”, 55 (3) (2013) pp.25–28.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 6 件)

名称: ナトリウムイオン二次電池
発明者: 坂口裕樹 (6 番目), 薄井洋行 (7 番目), 他 7 名

権利者: 国立大学法人京都大学, 国立大学法人鳥取大学, 他 2 社

種類: 特許

番号: 特許願 2016–036420

出願年月日: 2016 年 2 月 26 日

国内外の別: 国内

名称: 非水電解液系二次電池用負極および非水電解液系二次電池

発明者: 坂口裕樹, 薄井洋行

権利者: 国立大学法人鳥取大学, 他 1 社

種類: 特許

番号：特許願 2014-231423
出願年月日：2014 年 11 月 14 日
国内外の別：国内

名称：ナトリウムイオン二次電池用負極およびその製造方法並びにナトリウムイオン二次電池
発明者：坂口裕樹（1 番目），薄井洋行（2 番目），他 1 名
権利者：国立大学法人鳥取大学，他 1 社
種類：特許
番号：特許願 2014-223391
出願年月日：2014 年 10 月 31 日
国内外の別：国内

名称：ナトリウムイオン電池用電解液およびナトリウムイオン電池
発明者：坂口裕樹，伊藤敏幸，野上敏材，薄井洋行
権利者：国立大学法人鳥取大学，他 1 社
種類：特許
番号：特許願 2013-257073
出願年月日：2013 年 12 月 12 日
国内外の別：国内

名称：リンをドーブしたリチウム二次電池用ケイ素電極
発明者：坂口裕樹，薄井洋行
権利者：国立大学法人鳥取大学，他 1 社
種類：特許
番号：PCT/JP2013/82214
出願年月日：2013 年 11 月 29 日
国内外の別：国外

名称：ナトリウムイオン二次電池用負極およびその製造方法並びにナトリウムイオン二次電池
発明者：坂口裕樹（1 番目），薄井洋行（3 番目），他 2 名
権利者：国立大学法人鳥取大学，他 1 社
種類：特許
番号：特許願 2013-133933
出願年月日：2013 年 6 月 26 日
国内外の別：国内

○取得状況（計 1 件）

名称：二次電池用負極材、二次電池用負極、二次電池用負極材の製造方法および二次電池用負極の製造方法
発明者：坂口裕樹，薄井洋行，井上良二，安藤節夫，浅田賢
権利者：株式会社日立金属，国立大学法人鳥取大学
種類：特許
番号：特許第 5755246 号
出願年月日：2010 年 11 月 29 日
取得年月日：2015 年 6 月 5 日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

薄井 洋行（USUI, Hiroyuki）
鳥取大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60423240