

研究成果報告書

研 究 題 目		次世代リチウム二次電池のための電極／電解液 界面の反応解析	実 施 年 度 平成 27-28 年度
代 表 研 究 者	所 属	鳥取大学 大学院工学研究科 化学・生物応用工学専攻	
	氏 名	道見 康弘	印

1. 研究の目的・背景

リチウム二次電池 (LIB) はエネルギー密度が高いことから電気自動車などの駆動用電源として期待されているが、ガソリン車と同等の航続距離を実現するためには、さらなる高エネルギー密度化・長寿命化が強く望まれている。その負極に着目した場合、ケイ素 (Si) は従来の黒鉛負極 (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大変魅力的である。しかしながら、Si とリチウム (Li) との合金化 (充電)－脱合金化 (放電) にともなう大きな体積変化が電極活物質層の崩壊を招くため、Si 負極は充放電サイクル寿命に乏しいという欠点を抱えている。室温において結晶質 Si (c-Si) が電気化学的に Li と合金化する場合、非晶質な Li-Si 合金 (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。また、c-Li₁₅Si₄ 相は放電にともない非晶質 Si (a-Si) へと変化する。当グループでは Si とその欠点を補う物質とを (i) 原料粉の単純混合、(ii) 機械的・冶金的合金化、(iii) 無電解析出による被覆、の 3 つのアプローチでコンポジット化させることにより Si 負極の性能が改善されることを報告してきた (*Electrochemistry*, **2012**, *80*, 737)。また、ある種のイオン液体電解液を適用すると有機電解液中と比較して負極性能が向上することも明らかにしてきた (*J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 2975)。さらに、不純物元素として極微量のリン (P) を Si にドーピングすると、a-Li_xSi 相から c-Li₁₅Si₄ 相への相転移を適度に抑制され過度な体積変化が抑えられるため、P 濃度とともにサイクル安定性が向上することも報告してきた (Fig. 1)。本研究ではコンポジット化やイオン液体電解液の適用による Si 系負極の性能向上メカニズムを明らかにするために、ラマン分光法により反応挙動の解析を進めた。本報告では、特に進捗したイオン液体電解液中における P をドーピングした Si からなる電極 (P-doped Si 電極) の解析結果について述べる。

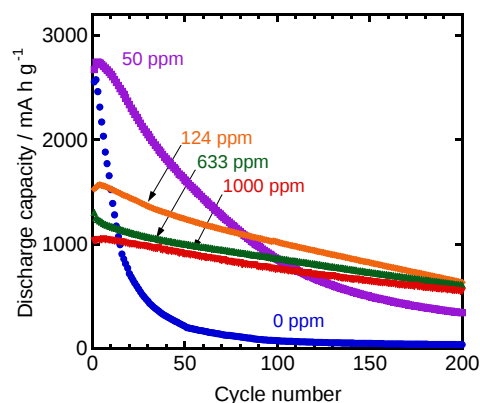


Fig. 1 Cycle performance of P-doped Si electrodes with each P concentration.

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

初めに電位変化にともなう α - Li_xSi 相および $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ 相の変化を追跡するため、有機電解液中において Si 単独電極のその場ラマン分光測定を行った (Fig. 2). ラマンスペクトルにおいて c-Si および α - Si はそれぞれ 520cm^{-1} および 490cm^{-1} にピークを示す. 電極電位の低下すなわち充電の進行にともない c-Si 由来のピークが減少したが, α - Li_xSi や $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ に由来する新たなピーク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い理由として, 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 つの可能性が考えられた. 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質量を増やすために電極をガスデポジションある膜電極から塗布電極に変更して検討を行ったが, 同様の結果しか得られなかった. したがって, c-Si 相から α - Li_xSi 相および $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ 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.

次に P-doped Si 電極表面と Li との反応分布を明らかにするため, $100\text{ }\mu\text{m}$ 四方における任意の点においてラマンスペクトルを測定した. Fig. 3 はサイクル数にともなう P-doped Si のラマンシフトの変化を示す. 有機電解液中ではラマンシフトの標準偏差が大きいことから Li と反応している箇所と反応していない箇所の偏りが大きいことがわかった. 他方, イオン液体電解液中では標準偏差が小さいことから Si への Li 吸蔵が電極表面全体で一様に進行することが明らかとなった. 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 は抵抗が低く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一な被膜が形成されるものと推察され, Li が電極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. 計画の変更はあったものの, 概ね順調に LIB 用 Si 系電極の反応解析が進んだ.

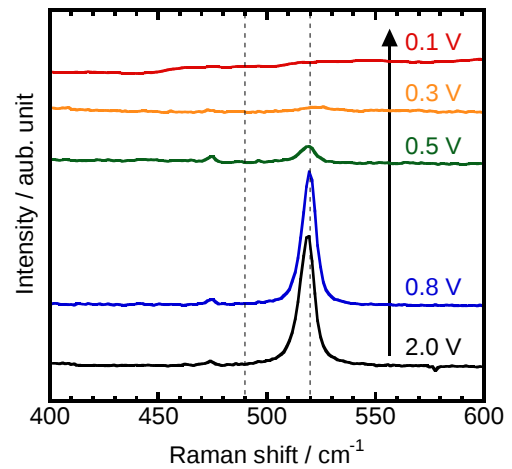


Fig. 2 Raman spectra of Si-alone electrode during the 1st charge process.

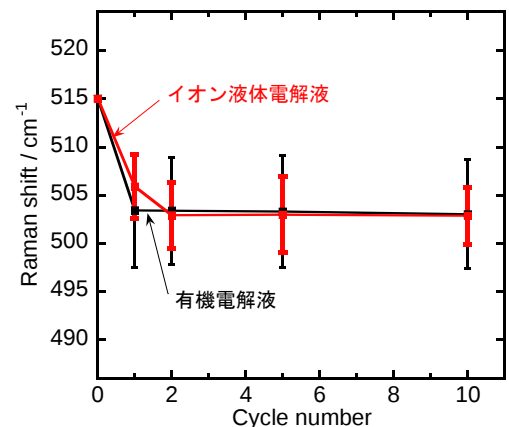


Fig. 3 Dependency of Raman shift of P-doped Si on cycle number.

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請額 200 万円に対して助成額は 145 万円であった。各項目の申請額と実績額は以下の通りである。

設備費（申請額：140 万円，実績額：69.9 万円）：卓上型除振台を本助成にて購入し横向き対物レンズアダプタおよび精密 XYZ ステージについては別予算で購入することにより，その場ラマン分光測定系を完成させた。また，研究の進捗にともない長焦点 100 倍対物レンズが必要となったためこれを購入した。

消耗品費（申請額：50 万円，実績額：49.9 万円）：概ね申請通りである。

借料損料（申請額：0 万円，実績額：0 万円）：変更無し。

資料費（申請額：0 万円，実績額：0 万円）：変更無し。

印刷費（申請額：0 万円，実績額：2.9 万円）：当初の予定には無かったが，論文投稿時の英文校正のために使用した。

旅費（申請額：10 万円，実績額：19.2 万円）：学会での成果報告のため増額した。

謝礼金（申請額：0 万円，実績額：0 万円）：変更無し

その他（申請額：0 万円，実績額：3.1 万円）：当初の予定には無かったが，書籍購入のため使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究ではラマン分光法によるSi系電極の反応挙動の解析を行い，Si電極表面とLiとの反応分布が電解液の種類により異なることを明らかにした。現在も種々の顕微鏡や分光法，回折法による多岐にわたる分析・解析を実施し定量的なメカニズム解明を推し進めている。得られた結果を活物質合成の設計にフィードバックすることにより実用化に資するSi系負極材料および電解液材料を創製できるものと確信している。優れた電池材料の開発は電気自動車の航続距離の飛躍的な向上あるいは太陽光や風力など再生可能エネルギーを貯蔵するための定置用大型電源の実現に寄与する。また，本研究ではその場ラマン分光測定により有益な情報は得られなかったが，その場測定では充放電中に同じ箇所を連続的に追跡でき，得られた結果と電位との関係性を考察できることから電池研究において大変重要である。今後はSi系材料のみならず酸化物系負極材料や正極材料のその場ラマン分光解析を行う予定である。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

（学会発表）

リンをドーブしたケイ素からなる負極の反応挙動解析（口頭発表）

道見康弘, 薄井洋行, 清水雅裕, 柿本裕太, 坂口裕樹, 第 57 回電池討論会, 幕張メッセ (千葉), 2B23

（学術論文）

“Electrochemical lithiation and delithiation properties of ceria-coated silicon electrodes”
Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Hodaka Itoh, and Hiroki Sakaguchi, *Journal of Alloys and Compounds*, **2016**, 695, 2035-2039.