次世代リチウムイオン電池用ケイ素系負極の創製と 電極—電解質界面の最適化[†]

薄井洋行^{1,2}・成田匡邦^{1,2}・藤田佳宏^{1,2}・坂口裕樹^{1,2}

¹鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻 ☎ 680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101

²鳥取大学工学部附属グリーン・サステイナブル・☎ 680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101

ケミストリー研究センター

(2015 年 2 月 13 日受付；2015 年 4 月 7 日掲載決定)

Silicon-Based Anodes and Optimized Interface between Electrodes and Electrolytes for Next Generation Lithium-Ion Battery

Hiroyuki USUI^{1,2}, Masakuni NARITA^{1,2}, Yoshihiro FUJITA^{1,2} and Hiroki SAKAGUCHI^{1,2}

¹Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Tottori University,
4-101 Minami, Koyama-cho, Tottori 680-8552

²Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University,
4-101 Minami, Koyama-cho, Tottori 680-8552

(Received February 13, 2015 ; Accepted April 7, 2015)

We prepared Ni-P-coated Si particles by an electroless deposition method as an anode material of a high-performance Li-ion battery, and optimized the interface between electrode and electrolyte by using an ionic liquid electrolyte. For the improvement of an adhesion between Ni-P and Si, we carried out a surface roughening of uncoated Si by a chemical etching, and then a thermal treatment of Ni-P-coated Si particles. Galvanostatic charge-discharge tests were performed for Ni-P-coated Si composite electrodes prepared by a gas-deposition method using the resulting particles. The results showed that an enhanced anode performance was obtained for the electrode of annealed Ni-P/(etched Si) in a conventional organic electrolyte due to the improved adhesion. In addition, the electrode exhibited a significantly stable cyclability in the ionic liquid electrolyte : a high discharge capacity of 1000 mA h g⁻¹ was maintained with no capacity fading for 1100 cycles.

KEYWORDS : Si anodes, Li-ion battery, Ni-P, electroless deposition, ionic liquid electrolytes

1. は じ め に

電気自動車のみならず再生可能エネルギーの電力貯蔵用として、リチウムイオン電池の重要性は高まる一方であり、その高エネルギー密度化への要求が一層強くなっている。次世代の負極活物質として、ケイ素 (Si) は従来用いられてきた黒鉛の 10 倍以上もの高い理論容量を有することから非常に魅力的な材料ではある。しかしながら、充放電の際の Si と Li との合金化—脱合金化にと

もなう激しい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問題を有する。この乏しいサイクル安定性を改善させる意図で Si を他の元素と化合物化させるとその容量は著しく損なわれてしまう。したがって、Si が潜在的に有する高容量を活かすためにはこれを単体として活物質に用い、その欠点を補う工夫を図る必要がある。

われわれは Si とその欠点を補う活物質とを複合化させることこそがこの問題の解決法であると考え、独自の電極作製法であるガスデポジション (GD) 法^{1,2)}を用い種々の金属^{3~7)}・合金^{8~13)}・酸化物^{14,15)}系材料を Si とコンポジット化させた新規負極を報告してきた。特に、無

[†] 第 34 回表面科学学術講演会 (2014 年 11 月 6 日~8 日) にて発表

E-mail : sakaguch@chem.tottori-u.ac.jp

電解析出 (ELD) 法により Ni と Ni_3P からなる混合相 (Ni-P) を Si 粒子の表面に斑点状に被覆した Ni-P/Si を負極に用いることで、その電極性能が顕著に改善されることを見いだしている^{5,7)}。これは被覆層中の Ni_3P が Li と適度な反応性を示すこと、また、韌性を有する Ni と硬い Ni_3P が混在することで被覆層ひいては活物質層の機械的性質が改善され、電極の崩壊が起りにくくなったためと思われる。ただし、この電極においても依然として 150 サイクル程度までの容量衰退が見られる。この原因として充放電を繰り返すうちに、Si の激しい体積変化により Ni-P 粒子がその表面から剥離してしまった可能性がありこれへの対策が必要と考えた。

他方、電解液は電池の性能を左右する要素材料である。われわれは Si の性能を効果的に引き出す電解液としてイオン液体の可能性を検討しており、特定の構造を有するカチオン・アニオンからなるイオン液体を電解液に適用することで、従来の一般的な有機電解液を用いた場合よりも Si 系電極の負極特性が大きく向上することをこれまでに見いだしている^{16~20)}。

本研究では、被覆前の Si 粒子への表面粗化処理や被覆後の Ni-P/Si 粒子に対する熱処理によって被覆層と Si 粒子との密着性を向上させ、これらが Ni-P 被覆 Si コンポジット電極の負極性能に与える影響を調べた。また、この電極に対しイオン液体電解液を適用することでさらなる長寿命化を試みた。

2. 実験方法

表面粗化処理を行った Si 粒子に対して ELD 法を用いて Ni-P を被覆し、これに熱処理を行った試料 ((株) NEOMAX マテリアル提供) を負極活物質とした。Si 粒子の表面粗化はフッ酸を使用した化学エッチングにより行い、被覆後の熱処理は 800℃にて不活性ガス雰囲気下で実施した。調製した試料に対して行った誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) で得られた Si : Ni : P の重量比は 94.9 : 5.0 : 0.1 wt.% であり、このことから著者らが以前調製した試料^{5,7)}と同様に Ni-P 被覆層は Ni と Ni_3P からなる混合相であることを確認した。試料の結晶構造と表面形状を、それぞれ X 線回折 (XRD) と走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により調べた。

電極の作製は GD 法により行った。本手法は活物質粉末をキャリアガスを用いてエアロゾル化しノズルから噴射して基板に高速で衝突させ膜化するものである。従来法とは異なり副反応の原因となる導電助剤・結着剤を使用しないため、活物質本来の性質を直接調査できる特長を持つ。製膜はキャリアガスに Ar (4N) を用い、差圧 7.0×10^5 Pa、ノズル径 0.8 mm、ノズル-基板間距離 10

mm の条件で銅箔集電体上に行った。

得られた電極を試験極とし、対極に Li 箔、従来の有機溶媒系電解液として Propylene carbonate (PC) に対し Lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) amide (LiTFSa) を濃度 1 M となるように溶解させたものを用い試験セルを構築した。また、イオン液体電解液には、1 M LiTFSa/*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis (fluoro-sulfonyl) amide (Py13-FSA) を使用した。充放電試験は電位幅 0.005~2.000 V vs. Li/Li⁺、電流密度 1.4 A g^{-1} (0.4 C) の条件で行った。また、充電 (Li 挿入) 容量を 1000 mA h g^{-1} となるように規制した試験 (0.8 C) も実施した。

3. 結果と考察

3.1 Ni-P/Si 粒子の結晶構造と表面形状

Fig. 1 にエッチング処理を行っていない Si 粒子上に Ni-P を被覆した粉末の熱処理前後の XRD パターンの変化を示す。いずれの試料からも Si と Ni に帰属される回折ピークを確認した。 Ni_3P のピークが出現していないのはその含有量が少ないためである。700℃での熱処理により Ni のピーク強度は一旦増大し、800℃では大幅に減少した。これは 700℃までは温度の上昇にともない Ni の結晶化が進むが、800℃まで熱処理温度を上げると被覆層中の Ni が Si 粒子内に拡散したためと考えられる。同様の熱処理により Ni が Si に拡散し NiSi や NiSi_2 の界面相を形成する報告がある^{21,22)}。本研究においてもこのような界面相の形成が示唆され、これにより Ni-P 被覆

Fig. 1. (color online). XRD patterns of Ni-P/Si active material powders after annealing treatments at 700℃ and 800℃.

Fig. 2. (color online). Backscattered electron images of Ni-P/Si particles (a) as prepared, (b) with etched surface of Si, (c) annealed at 800°C, and (d) annealed at 800°C after the surface etching.

層と Si 粒子との密着性が向上しているものと期待される。

Fig. 2 は処理の内容が異なる四種類の Ni-P/Si 粒子の SEM 観察で得られた反射電子像を示す。元素分析の結果、白いコントラストの粒子が Ni-P であることを確認した。いずれの処理も行っていない粒子では数 10 nm の大きさの Ni-P 粒子が平滑な Si 表面上に斑点状に析出している様子が観察された (Fig. 2 (a))。エッチング処理を行った試料では、同様の Ni-P 粒子が凹凸の多い Si 粒子表面上に析出していることがわかった (Fig. 2 (b))。800°C での熱処理を行った試料では、Ni-P 粒子の析出がより疎になっていることと、300 nm 以上の大きな粒子が存在することが確認された (Fig. 2 (c))。これは熱エネルギーにより Ni が Si 粒子内に拡散するとともに隣接する Ni-P 粒子同士が凝集したためと推察される。これに対し、あらかじめ表面粗化処理を行ったうえで熱処理を実施した試料では、析出密度は多少低下しているように見受けられるものの粒子の凝集は見られなかった (Fig. 2 (d))。

3.2 熱処理と表面粗化処理が負極性能に与える影響

Fig. 3 は四種類の Ni-P/Si 粒子を用いて作製したコンポジット電極に対する、従来の有機溶媒電解液中での初回サイクルにおける充放電曲線を示す。比較として Si 単独電極の結果も併せて示す。いずれの電極においても、充電 (Li 挿入) 側 0.1 V と放電 (Li 脱離) 側 0.4 V 付近において、それぞれ Si の Li との合金化—脱合金化に起因する電位平坦部が観測された。Ni-P 被覆層中の Ni は Li 不活性な物質であるにもかかわらずコンポジット電極が可逆的な Li 吸蔵—放出反応を示したのは、被覆層中の Ni₃P が適度な Li 反応性を有することと⁵⁾、Ni-

Fig. 3. (color online). Initial charge-discharge curves and Coulombic efficiency of composite electrode consisting of various Ni-P/Si particles in conventional organic electrolyte.

Fig. 4. (color online). Cycling performances of thick-film electrode consisting of Ni-P/Si particles prepared by ELD of Ni-P on etched Si surface and by subsequent annealing at 800°C.

P の析出形状が斑点状であるため Si 粒子表面が露出した部位が多く存在することによるものと考えられる。充電容量に対する放電容量の割合 (クーロン効率) に関しては、熱処理のみを行ったコンポジット電極以外では改善が見られた。これは、電解液の分解等の副反応が起きやすい Si 表面の露出面積が Ni-P の被覆により減少したためと推測される。

Fig. 4 はこれらの電極の充放電サイクルにともなう放電容量の推移を示す。Si 単独電極では 100 サイクルに至るまでに急激な容量衰退が見られ、乏しいサイクル安定性しか得られなかった。この容量衰退の主要因は、Li 吸蔵—放出の際の大きな体積変化に起因する活物質層の崩壊と思われる。Si の体積変化により永久ひずみが活物質層内に蓄積され、これが限界値を超えた際に活物質

層が破壊されその一部が電氣的に孤立し Li を吸蔵・放出できなくなるため、サイクルが進むにつれ容量が徐々に減少するものと考えられる。Si 単独電極の結果に対し、未処理の Ni-P/Si 粒子を用いた電極では容量衰退に若干の改善が見られた。Si への Ni-P 被覆には活物質層の機械的性質を改善させるだけでなく、電子伝導性を約 80 倍向上させる効果があることが著者らの実験により確かめられている。これらの協奏効果のため、Si の体積変化による活物質層の崩壊と電氣的孤立を低減できたものと考えられる。これに熱処理を行うとさらなる改善が見られ、150 サイクル後においても 1350 mA h g^{-1} の放電容量を維持した。これは、熱処理により Ni-P 中の Ni の一部が Si 内へ拡散したことで界面の密着性が向上し、Si の激しい体積変化が起こってもその表面から Ni-P が剥離することなく長期サイクルにわたり被覆層として存在し活物質層の崩壊を抑制できたことが要因と推察される。これを確かめるため充放電後の活物質層の表面粗さを共焦点走査型レーザー顕微鏡により正確に測定した。その結果、100 サイクル後の表面粗さは熱処理なしの電極では $6.05 \pm 0.38 \mu\text{m}$ であったが、熱処理を行うことで $4.00 \pm 0.76 \mu\text{m}$ に低減されており活物質層の崩壊が抑制されていることを確認した。熱処理を行った電極で 123 サイクルと 147 サイクルに見られた不連続的な容量衰退は、それまでに蓄積された永久ひずみによって偶発的にこれらのサイクルにおいてより顕著に活物質層の崩壊が進んだことを示しているものと思われる。

エッチング処理だけを行った Ni-P/Si 粒子からなる電極は未処理のものと同程度のサイクル性能であり、表面粗さが負極性能に与える効果は見られなかった。ところが、これにさらに熱処理を行って見たところサイクル安定性が大幅に向上し、150 サイクル後でも 1730 mA h g^{-1} の高容量を保持する最も優れた負極性能を発揮することがわかった。他の電極とは異なり、150 サイクルの時点でもまだ本格的な容量衰退が見られないことは、活物質層の崩壊の進行を大幅に食い止められていることを示すものである。以上の結果より、凹凸の多い Si 表面に Ni-P を析出させただけでは密着性の向上には至らなかったが、これに対し熱処理を行うと Ni が荒れた Si 表面へ拡散することでアンカー効果が働き一層の密着性の向上とこれによる電極耐久性の改善が実現できたものと考えられる。

3.3 イオン液体電解液の適用による界面の最適化

電気化学的安定性に優れたイオン液体を電解液に適用すると、有機溶媒を用いた場合よりも均一な被膜が Si 表面上に形成されることで電極表面全体での均一な Li 挿入・脱離が起こり、電極崩壊が抑制されることを示す

Fig. 5. (color online). Cycling performances of electrodes consisting of annealed Ni-P/(etched Si) in ionic liquid electrolyte (LiTFSA/Py13-FSA) and conventional organic electrolyte (LiTFSA/PC). The charge capacities were limited to 1000 mA h g^{-1} .

結果を得ている²⁰⁾。そこで本研究において最も良好な性能を示した両処理を行った Ni-P/Si からなるコンポジット電極に対して、イオン液体電解液を適用しその負極性能を調べた。その結果、有機電解液中での 150 サイクル後における容量維持率は 80% であったのに対し、イオン液体電解液を適用した場合にはこれが 92% にまで改善されることがわかった。しかしながら、それでもなお各サイクルごとに容量が徐々に失われる現象は避けられない結果となった。還元分解に強いイオン液体を用い負極表面上に均一な被膜を形成してもこのような結果を招いたのは、負極表面全体で均質に Li との合金化・脱合金化反応が起きても Si の体積変化が大き過ぎる場合にはその効用を活かしきれないためと考えた。そこで、電解液にイオン液体を用いた効果がより強く現れることを期待して、Li 挿入量を 1000 mA h g^{-1} 以下に制限し Si の体積変化を抑えた条件下で充放電試験を行った。その結果を Fig. 5 に示す。有機電解液中では 500 サイクル目から容量の衰退が始まったのに対し、イオン液体電解液を適用した場合には 1100 サイクルもの非常に長いサイクルにわたり 1000 mA h g^{-1} の容量をまったく損なうことなく維持し、特筆すべき高いサイクル安定性を示した。現行の黒鉛負極の理論容量の 2.7 倍に相当する放電容量を長期間維持できたことは特筆すべき結果である。

4. ま と め

次世代リチウムイオン電池の開発には従来の黒鉛負極から高容量 Si 系負極への転換が必要である。著者らはその高容量を十分に発揮させるには、Si の欠点を補うための負極活物質のコンポジット化だけでなく、電極—

電解質界面の最適化も重要であると考えている。本研究では、これまでに著者らが見いだしてきたNi-P被覆Siコンポジット電極の活物質粉末に対し表面粗化処理と熱処理を行うことでNi-P被覆層とSi粒子との間の密着性を改善でき、これによりその負極性能が大きく向上することを見いだした。これに加え、イオン液体電解液を適用することで1000 mA h g⁻¹もの高容量を1100サイクルという長い期間維持することに成功した。

謝 辞

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費助成事業(課題番号24350094)の助成を受けて実施されたものである。関係各位に深く感謝する。

文 献

- 1) H. Sakaguchi, T. Toda, Y. Nagao and T. Esaka : *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, J146 (2007).
- 2) 坂口裕樹ら : 特許第4626966号 (2010).
- 3) H. Usui, Y. Kashiwa, T. Iida and H. Sakaguchi : *J. Power Sources* **195**, 3649 (2010).
- 4) H. Usui, H. Nishinami, T. Iida and H. Sakaguchi : *Electrochemistry* **78**, 329 (2010).
- 5) H. Usui, M. Shibata, K. Nakai and H. Sakaguchi : *J. Power Sources* **196**, 2143 (2011).
- 6) H. Usui, N. Uchida and H. Sakaguchi : *J. Power Sources* **196**, 10244 (2011).
- 7) H. Usui, N. Uchida and H. Sakaguchi : *Electrochemistry* **80**, 737 (2012).
- 8) T. Iida, T. Hirono, N. Shibamura and H. Sakaguchi : *Electrochemistry* **76**, 644 (2008).
- 9) H. Sakaguchi, T. Iida, M. Itoh, N. Shibamura and T. Hirono : *IOP Conf. Series : Mater. Sci. Eng.* **1**, 012030-1 (2009).
- 10) H. Usui, K. Maebara, K. Nakai and H. Sakaguchi : *Int. J. Electrochem. Sci.* **6**, 2246 (2011).
- 11) H. Sakaguchi and H. Usui : *Electrochemistry* **80**, 45 (2012).
- 12) H. Usui, M. Nomura, H. Nishino, M. Kusatsu, T. Murota and H. Sakaguchi : *Mater. Lett.* **130**, 61 (2014).
- 13) H. Usui, K. Nouno, Y. Takemoto, K. Nakada, A. Ishii and H. Sakaguchi : *J. Power Sources* **268**, 848 (2014).
- 14) H. Usui, T. Kono and H. Sakaguchi : *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, 4322 (2012).
- 15) H. Usui, K. Wasada, M. Shimizu and H. Sakaguchi : *Electrochim. Acta* **111**, 575 (2013).
- 16) H. Usui, Y. Yamamoto, K. Yoshiyama, T. Itoh and H. Sakaguchi : *J. Power Sources* **196**, 3911 (2011).
- 17) H. Usui, T. Masuda and H. Sakaguchi : *Chem. Lett.* **41**, 521 (2012).
- 18) H. Usui, M. Shimizu and H. Sakaguchi : *J. Power Sources* **235**, 29 (2013).
- 19) M. Shimizu, H. Usui, K. Matsumoto, T. Nokami, T. Itoh and H. Sakaguchi : *J. Electrochem. Soc.* **161**, A1765 (2014).
- 20) M. Shimizu, H. Usui, T. Suzumura and H. Sakaguchi : *J. Phys. Chem. C* **119**, 2975 (2015).
- 21) C.M. Liu, W.L. Liu, S.H. Hsieh, T.K. Tsai and W.J. Chen : *Appl. Surf. Sci.* **243**, 259 (2005).
- 22) H.F. Hsu, H.Y. Chan, T.H. Chen, H.Y. Wu, S.L. Cheng, F.B. Wu : *Appl. Surf. Sci.* **257**, 7422 (2011).