

その場ラマン分光解析に基づくアルカリ金属二次電池用負極材料の創製

Preparation of active material for negative electrode in alkali-metal secondary battery based on *in-situ* Raman spectroscopy

鳥取大学大学院工学研究科 化学・生物応用工学専攻 応用化学講座 助教 道見 康弘
Applied Chemistry Course, Department of Chemistry and Biotechnology,
Graduate School of Engineering, Tottori University, Yasuhiro Domi

要旨

チリウム二次電池およびナトリウムイオン電池などのアルカリ金属二次電池は電気自動車の駆動用電源および再生可能エネルギーを蓄えるための定置用大型電源として強い関心を集めている。ケイ素 (Si)は従来の黒鉛負極と比較して約 10 倍もの高い理論容量を有することから、次世代のリチウム二次電池用負極活物質として大変魅力的である。本研究では電解液の違いが Si の反応挙動におよぼす影響を解明すべく、Si 単独電極のラマン分光解析を試みた。その結果、イオン液体電解液中では有機電解液中と比較して Li 吸蔵-放出反応が均一に進行することを明らかにした。

1. はじめに

電気自動車の本格的普及に向けて、リチウム二次電池 (LIB)の高エネルギー密度化および長寿命化が求められている。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。この問題を解決するために Si を別の元素と化合物化させると、肝心の高容量の魅力を失ってしまう。したがって、Si の潜在的な高容量を引き出すためには、これを単体として用い、その欠点を補う工夫が必要である。これに対して、当グループでは Si とその欠点を補う物質とを以下に示す 3 つのアプローチで複合化させることにより Si 負極の性能の改善を試みてきた。

- i) 原料粉の単純混合 [1,2]
- ii) 機械的・冶金的合金化 [3,4]
- iii) 無電解析出による被覆 [5-7]

また、種々の電解液添加剤やイオン液体電解液を適用し電極-電解質界面の最適化を図ることにより、負極性能が向上することも明らかにしてきた [8,9]。

Li と同じアルカリ金属であるナトリウム (Na)は資源の偏在性が低く安価である。したがって、Na を用いたナトリウムイオン電池 (NIB)は再生可能エネルギーを蓄えるための定置用電源として強い関心が寄せられている。しかしながら、 Li^+ よりも 2.4 倍も大きな Na^+ を吸蔵-放出できる負極活物質は少なく、その探索が NIB 開発における喫緊の課題である。こうした中で当グループではルチル型 TiO_2 の異方的な Li^+ 拡散能の高さに着目し、その結晶子サイズおよび粒子サイズを制御することにより可逆的な Na^+ 吸蔵-放出反応が進むことを初めて明らかにした [10]。また、 SiO 中の Si が Na^+ を可逆的に吸蔵-放出すること [11]や、Sn-P 化合物系電極が優れた充放電特性を示すこと [12]を報告してきた。

本研究では既存のアルカリ金属二次電池 (LIB, NIB)用負極活物質の反応機構を主にラマン分光法により明らかにし、得られた知見に基

づいて新たな活物質を創製することを目的とした。本報告では、特に進捗したイオン液体電解液中における LIB 用 Si 系負極の解析結果について述べる。

2. 実験方法

Si 単独粉末を原料粉として用いて、当グループ独自の電極作製法であるガスデポジション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 (4N), 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 μm 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、対極に Li 金属箔を用いて二極式コインセルを構築した。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。

3. 実験結果

3.1 Si 単独電極のその場ラマン分光解析

Fig. 1 に PC 系有機電解液および 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性能を示す。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サイクル安定性が得られた。電解液の違い

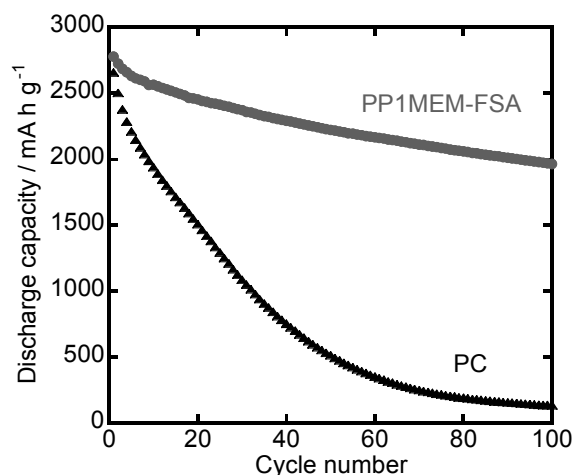


Fig. 1 Dependence of discharge capacity of a Si-alone thick-film electrode on cycle number in 1 M LiTFSA/PC and 1 M LiFSA/PP1MEM-FSA.

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。Fig. 2A は有機電解液中におけるその場ラマンスペクトルを示す。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 [13]。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、かつ活物質を増やすため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 (Fig. 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

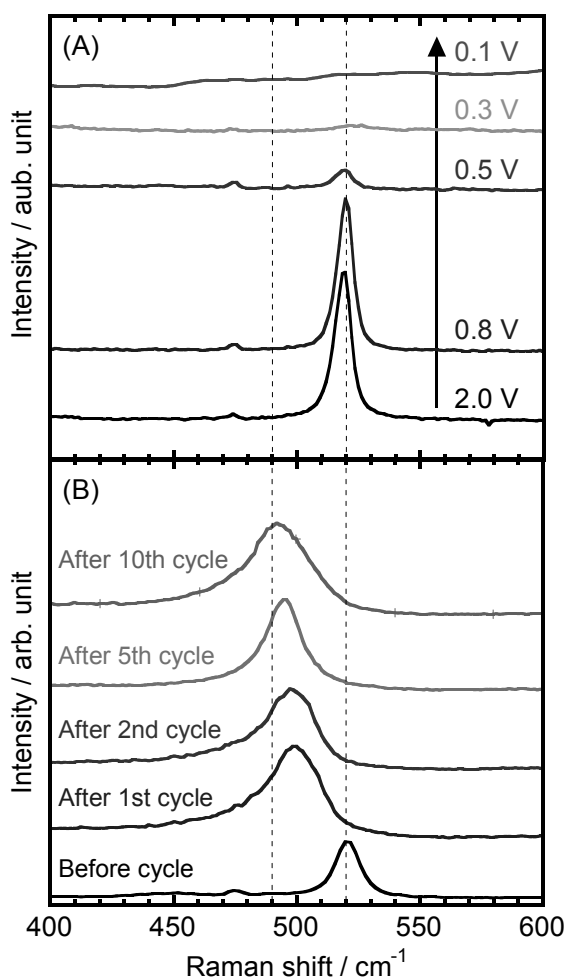


Fig. 2 Raman spectra of Si-alone electrode (A) during the 1st charge process and (B) after each discharge process in 1 M LiTFS/PC.

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。

3.2 Si 単独電極のラマンマッピング解析

Fig. 3 は Si 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

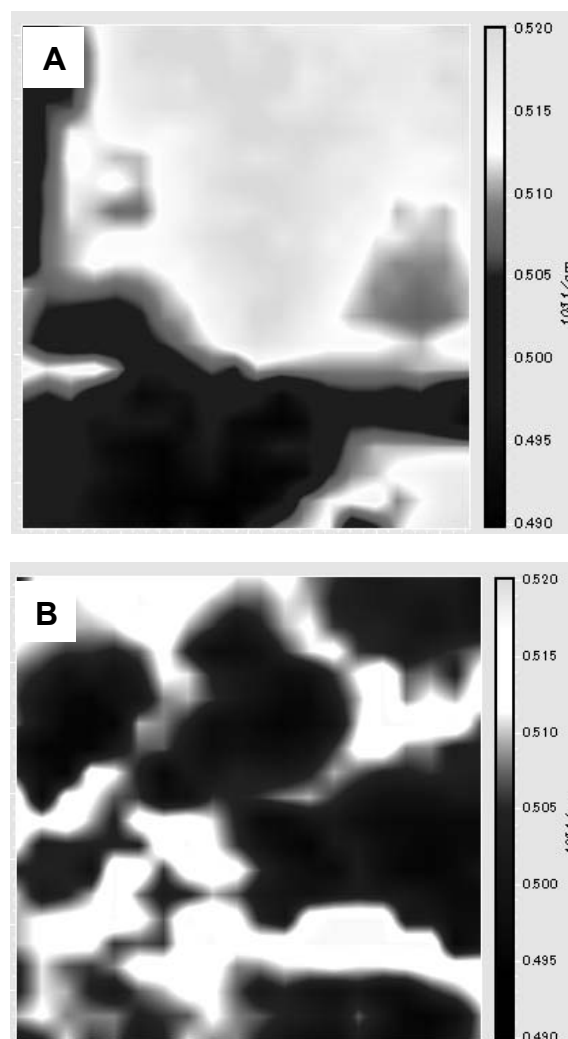


Fig. 3 Raman images of the Si electrode after the 10th cycle in (A) 1 M LiTFS/PC and (B) 1 M LiFSA/PP1MEM-FSA. The Raman mapping was made by plotting the band position with maximum intensity in the frequency range from 490 to 520 cm⁻¹. The mapping area was 7 x 7 μm².

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。Fig. 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される。電解液は初期サイクルの充電時に還元

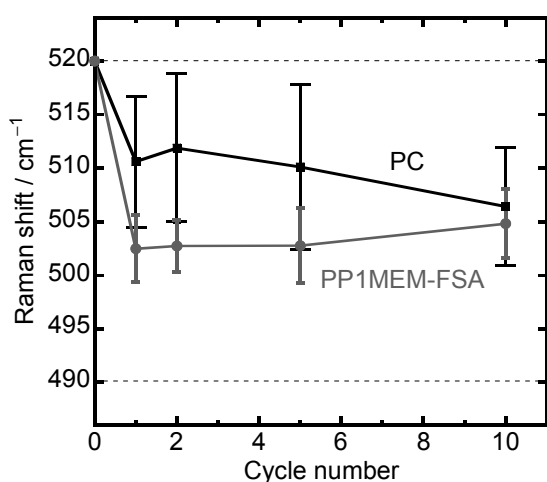


Fig. 4 Correlation between Raman shift and cycle number of Si-alone electrode.

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 μm 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 μm 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 μm 四方の広い範囲においてもラマンマッピングの結果が反映されることがわかった。

4. まとめ

本研究では新たなアルカリ金属二次電池用負極活物質の創製を目指して、Si 単独電極の反応挙動の解明を試みた。電解液の違いが Si 電極表面と Li との反応分布におよぼす影響を調べた結果、イオン液体電解液中では有機電解液中と比較して Li 吸蔵-放出反応が均一に進行することが明らかとなった。残念ながら、その場ラマン分光測定により充放電反応中の *c*-Si 相から *a*-Li_xSi 相および *c*-Li₁₅Si₄ 相への相変化は追跡できなかったが、今後も他の分析手法によりイオン液体の種類が Si 系コンジット電極の反応挙動におよぼす影響を調べていく予定である。

謝辞

本研究は鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻の坂口裕樹教授、薄井洋行准教授、山口和輝氏との共同研究である。また、研究の遂行にあたり貴重な助言をいただいた同専攻の伊藤敏幸教授および野上敏材准教授に御礼申し上げる。本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに謝意を表す。

参考文献

- [1] T. Iida, T. Hirono, N. Shibamura, and H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, **2008**, 76, 644.
- [2] H. Usui, Y. Kono, and H. Sakaguchi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, 7, 4322.
- [3] H. Sakaguchi, T. Iida, M. Itoh, N. Shibamura, and T. Hirono, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, **2009**, 1, 012030.
- [4] Y. Domi, H. Usui, Y. Takemoto, K. Yamaguchi, and H. Sakaguchi, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 16333.
- [5] H. Usui, M. Shibata, K. Nakai, and H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **2011**, 196, 2143.
- [6] H. Usui, N. Uchida, and H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **2011**, 196, 10244.
- [7] H. Usui, N. Uchida, and H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, **2012**, 80, 737.
- [8] H. Usui, Y. Yamamoto, K. Yoshiyama, T. Itoh and H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **2011**, 196,

3911.

[9] H. Usui, T. Masuda, and H. Sakaguchi, *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 521.

[10] H. Usui, S. Yoshioka, K. Wasada, M. Shimizu, and H. Sakaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 6567.

[11] M. Shimizu, H. Usui, K. Fujiwara, K. Yamane, and H. Sakaguchi, *J. Alloys Compd.*, **2015**, *640*, 440.

[12] H. Usui, T. Sakata, M. Shimizu, and H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, **2015**, *83*, 810.

[13] T. D. Hatchard and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*, A838.

研究成果発表

1) 道見康弘, 薄井洋行, 竹本悠哉, 坂口裕樹,
第 33 回希土類討論会, 2A04 (2017)

2) K. Yamaguchi, Y. Domi, H. Usui, and H. Sakaguchi, *preparation for publication*.