

リチウムイオン二次電池用 Si-金属系合金負極の開発

平成22年度

三重大学 大学院工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

エネルギー変換化学講座

中森 俊行

目次

1章	はじめに	
	・ 二次電池の必要性	・・・ 1
	・ リチウムイオン二次電池の利点	・・・ 1
	・ リチウムイオン二次電池の課題	・・・ 2
	・ 本研究の目的	・・・ 2
2章	実験項	
	使用試薬	・・・ 5
2-1	金属合金試料の合成(自然放冷)	・・・ 5
2-2	PVC を炭素源に用いた炭素複合体の作製	・・・ 5
2-3	コインセルの作製、充放電試験	・・・ 5
2-4	金属合金試料の合成(急速冷却)	・・・ 6
2-5	遊星ボールミルによる微粒子化	・・・ 6
2-6	粉末 XRD 測定による試料の同定	・・・ 7
2-7	SEM 観察	・・・ 7
2-8	EDX による元素分布マッピング	・・・ 7
3章	結果と考察	
3-1	加熱溶融法による、金属-Si 合金の合成と評価	・・・ 8
3-2	水での急速冷却処理による効果の検証	・・・ 25
3-3	粉末の粒径や構造の変化に対する効果の検証	・・・ 33
4章	総括	・・・ 42
	参考文献	・・・ 43

1章 はじめに

二次電池の必要性

近年では、環境問題やエネルギー問題に対する関心が高まっている。現状主に発電に使用している化石燃料は言うまでも無く枯渇資源であり、また、地球温暖化の一つの要因となっている CO_2 の排出量の多くを占めている。エネルギー問題、環境問題の双方から見てもこのまま化石燃料を使用し続けることは難しい。そこで、再生可能なクリーンエネルギーを利用する事が望ましいが、太陽光発電、風力発電などは、自然環境によって発電量が大きく左右され、それ単体では安定した電力供給が困難である。そこで、発電した電力を一度二次電池に蓄え、必要に応じて電池から電力を取り出すというシステムが必要である。

また、科学技術の発達によって、電子機器は日々目覚ましい速度で発達をつけている。特に近年、携帯機器の発達は目覚しく、これらの電源として、二次電池の存在は必要不可欠である。

クリーンエネルギーの安定供給システムとしても、携帯機器用の電源としても、ますます発展する技術に合わせて電池に対する要求も高まっており、より高エネルギー密度で、より安全な電池の開発は必要不可欠である。

リチウムイオン二次電池の利点

現在実用されている二次電池には、自動車に使用されている鉛蓄電池、非常灯用のバッテリー等として使用されているニッケル・カドミウム電池、デジタルカメラ等携帯機器に使用されているニッケル・水素電池など様々なものがある。しかし、現在携帯電話やノートパソコンを初め、電子機器にバッテリーの主流はリチウムイオン二次電池である。ニッケル・カドミウム電池やニッケル・水素電池が抱えるメモリー効果は、充電前に完全に放電しきる専用の回路によってほぼ克服されているが、それでもリチウムイオン二次電池が使用される理由は、その高いエネルギー密度にある。

上記に挙げた二次電池の中でもリチウムイオン二次電池は

- ・ 非水系の電解液を使用しているため、水の電気分解電圧を超える、高い電圧を得る事ができる。
- ・ ニッケル・カドミウム二次電池やニッケル・水素二次電池よりも高いエネルギー密度を有する。

(Fig.1)

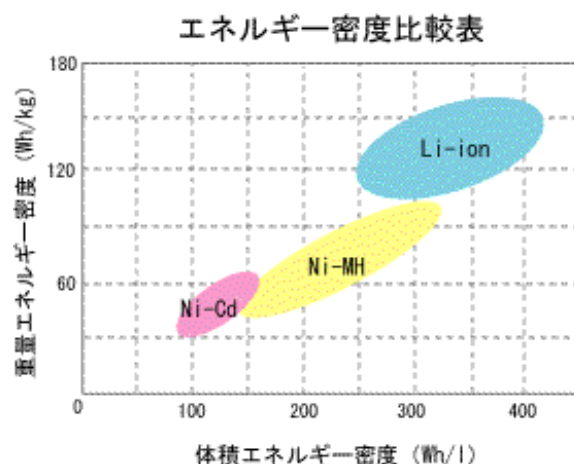


Fig.1 二次電池のエネルギー密度

- ・ 電極反応が Li^+ の挿入脱離のみである為、電解液はほとんど反応に関与しない。この為、繰り返し充放電に対する劣化耐性に優れている。
- ・ メモリー効果が小さい。
- ・ 自己放電が少ない為、エネルギー保存に向いている。

以上の様な特徴から、現代社会において幅広く用いられている。

また、環境に有害な重金属イオンなどの含有量が少ない為、廃棄による地球環境への影響が少ないという利点もある。

リチウムイオン二次電池の課題

しかし、上記の用途に対し、今後セルの大型化や、よりいっそうの電池の高容量化が求められているが、セルの大型化は単にセルの規模を拡大すればよいというものではなく、安全性の問題もまだ解決されていない。現行のリチウムイオン二次電池は、過放電や過充電による異常発熱を防止するために、保護回路が必要であり、万が一発火した場合、液体系有機電解質を使用している為非常に危険である。大型化の場合にはエネルギー規模が大きくなる為、より一層の安全対策が必要である。具体的には、液体系有機電解質の代わりに、ポリマー系有機固体電解質を使用し、難燃性のイオン伝導性固体電解質の研究などが行われている。電池の高容量化に関しては、現在市場に出回っているリチウムイオン二次電池は負極にグラファイトを使用しており、このグラファイトは理論容量に近い状態で使用されている。このため、現行材料でこれ以上の高容量化は困難である。

本研究の目的

そこで、電極の高容量化の為には、新たな電極材料の探索が必要不可欠である。数ある負極材料の中でも高容量負極材料として研究されている代表的な材料は、 Si や Sn などの金属材料である。特に Si は 1mol 当り 4.2mol の Li を吸収することができ、 6mol で 1mol の Li を吸収するグラファイトに対し容量において非常に有利であり、理論容量は約 4000mAh/g に達する(Fig.2)。しかし Si には実用化において致命的な欠陥がいくつかある、まず Si に Li が挿入脱離に伴って生じる体積変化である。初期の Li-Si 合金化において Si はその結晶構造が破壊される為、最大で元の体積の約 4 倍にまで膨張する。また Li 脱離において、元の体積には戻らないものの体積の収縮が生じる。以後 Li の挿入脱離に伴い、 Si の体積は膨張収縮する。これにより、電極構造に亀裂が生じ、集電体又は Si 同士の電気伝導パスの欠損が生じる。これは、充放電において容量劣化の大き

な原因となる。

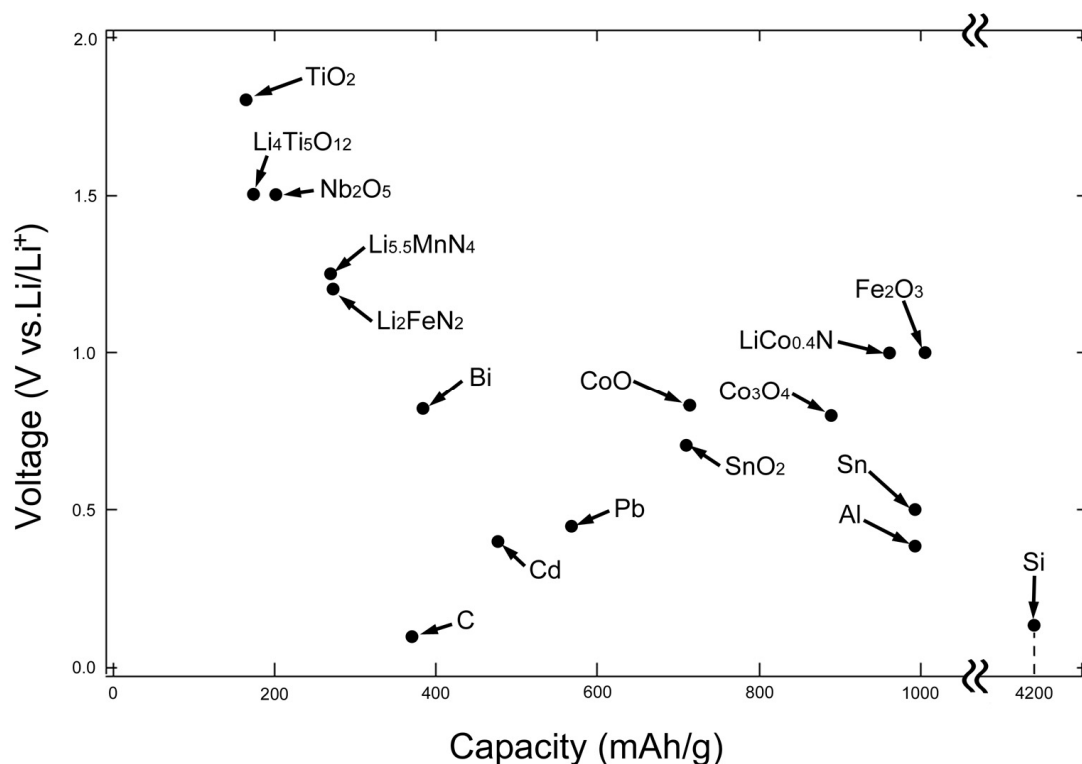


Fig.2 負極材料の電位と容量

次に、半導体材料である為、電気伝導性に乏しいということである。電気伝導性の確保は、電極材料として使用する上で必要不可欠である。これらの問題に対し、Si を炭素材料と複合化することや Si 粒子を微細化することで解決がはかられている。つまり Fig.3 の様に、電気伝導性を持つ炭素材料で Si 粒子をコーティングすることで電気伝導パスを確保し、同時に体積膨張に対する緩衝材とすることで電気化学特性が大きく改善されている。

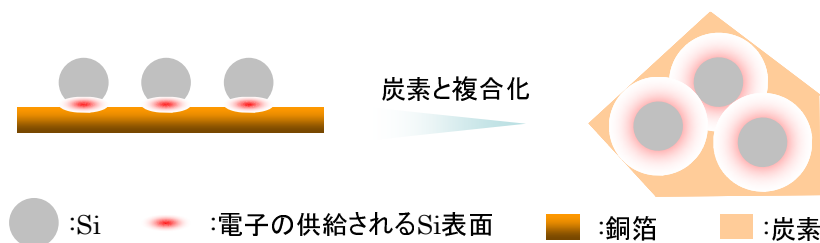


Fig.3 炭素複合化による電子伝導性改善のイメージ図

また、炭素マトリックス内に分散されている Si 粒子をより微細化し、均一に分散することで、体積膨張の際に生じる歪みを、局所的で大きな歪みから、全体的に小さい歪みとすることができる。これにより、電極構造の破壊を抑制するこ

とができ、サイクル劣化の抑制につながっている。

そこで、電極の構造安定化と、電子伝導性の向上を図って、金属元素と Si の合金負極が研究されている。例えば、Mn や Ni、Al、Ti などの金属元素と Si の合金試料が研究され、合金方法もメカニカルアロイングを用いて微細に合金化したものや、アーク溶融炉を用いて Si と金属を溶融させて合金を作製するなど、様々な報告がある。中でも、地中に大量に存在し、安価に手に入る Fe との合金は、高エネルギーの遊星型ボールミルを用いたメカニカルアロイングを用いて多数研究されている。しかし、高い回転数が必要となるメカニカルアロイングは、装置の消耗が激しく、工業的に大量生産を行うのは非常に困難である。

そこで本研究では、加熱溶融法を用いて、Si と金属元素の合金試料を作成し、工業的に大量生産可能な、金属-Si 複合電極の開発を目指す。合金化対象としては、上記の理由から Fe を選択した。また、Fig.4 より Si 結晶と Si-金属合金が共存する、Si の元素割合が 66.6%以上の領域において、Fe と似た組成の合金を作る、Co と Ni についても検討を行った。

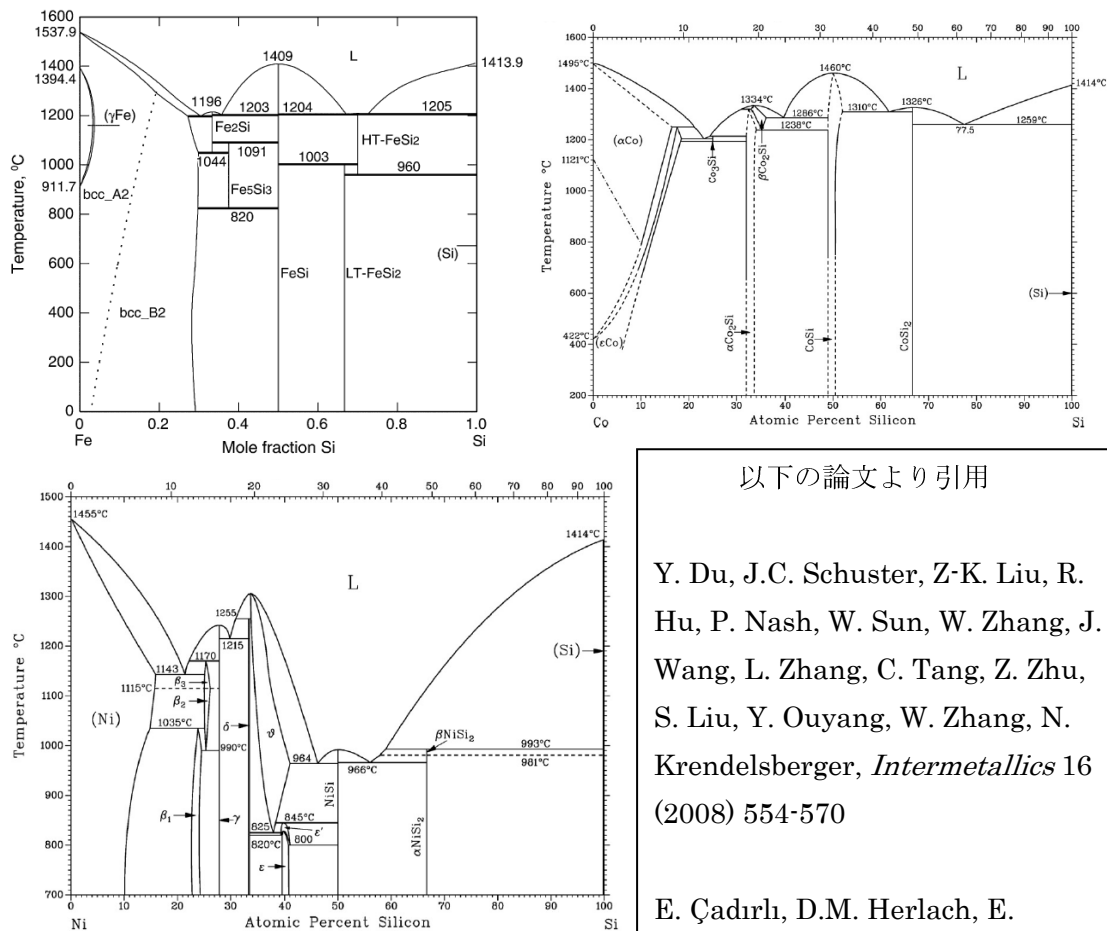


Fig.4 Si と Fe,Co,Ni の二相状態図

以下の論文より引用

Y. Du, J.C. Schuster, Z-K. Liu, R. Hu, P. Nash, W. Sun, W. Zhang, J. Wang, L. Zhang, C. Tang, Z. Zhu, S. Liu, Y. Ouyang, W. Zhang, N. Krendelsberger, *Intermetallics* 16 (2008) 554-570

E. Çadırlı, D.M. Herlach, E. Davydov, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 1735-1741

2章 実験項

使用試薬

Si 粉末(粒径 4 μ m)	高純度化学
Fe 粉末(粒径 4 μ m)	高純度化学
Co 粉末	ナカライテスク
Ni 粉末	Aldrich chemical
PVC(ポリ塩化ビニル) ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) _n	Aldrich chemical
THF(テトラヒドロフラン) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	ナカライテスク
NMP(N-メチル-2-ピロリドン) $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)\text{O}$	ナカライテスク
PVDF(ポリフッ化ビニリデン) (CH_2CF_2) _n	KYNAR
AB(アセチレンブラック)	電気化学工業
Ni 多孔体(厚さ:300 μ m)	Nilaco
Li 箔	本城金属株式会社

実験操作

2-1. 金属合金試料の合成(自然放冷)

Si 粉末と Fe、Co、Ni 粉末を任意の元素比で、乳鉢混合を行い、ペレット状に成形し、 ZrO_2 ボートに乗せたものを加熱し、自然降温にて冷却した。

加熱条件は、5°C/min で 1400°Cまで加熱し、3 時間温度を保持した後、自然冷却を行った。合成雰囲気は不活性雰囲気(Ar)であり、加熱前に 200ml/min 以上で 1 時間 Ar に置換し、その後 80ml/min の流量を流し続けて合成した。

管状炉には、1400°C以上で加熱可能で雰囲気制御の可能なシリコニット管状炉を用いた。

2-2. PVC を炭素源に用いた炭素複合体の作製

粉末状の金属-Si 合金試料を 1.5g と THF(テトラヒドロフラン)分散媒を乳鉢中でかき混ぜながら、PVC(ポリ塩化ビニル)1.35g を加え、THF 中に溶かしながらかき混ぜた。その後 THF を揮発させながら混練し、金属-Si 粉末と PVC の複合物質を得た。これを、アルミナボートに乗せ、不活性雰囲気下(Ar/H₂-2%)で加熱して熱分解し、金属-Si 合金と炭素との複合試料を得た。

加熱条件は、5°C/min で 900°Cまで加熱し、2 時間温度を保持した後、自然放冷にて冷却した。加熱前に流量 200ml/min で 30 分不活性ガス置換を行い、60ml/min の流量を流しながら合成を行った。

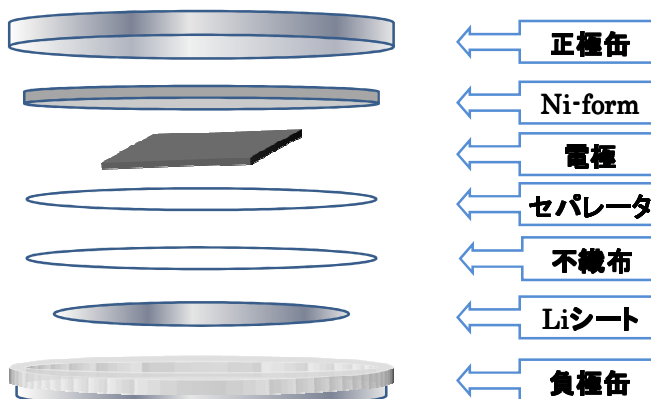
得られた試料を乳鉢で粉砕し、炭素複合試料を得た。

2-3. コインセルの作製、充放電試験

活物質 0.09g、AB(アセチレンブラック) 0.03g を乳鉢で混合した、これと

PVDF(NMP に 10wt%溶解させたもの) 0.3g と NMP(N-メチル-2-ピロリドン) 分散媒を自転公転ミキサーにて攪拌してスラリー状の物質を得た。このスラリーを塗布厚さ 4mil の塗布棒を用い、手動で銅箔に塗布し、80℃で乾燥させて 1cm×1cm の正方形に切り出した物を電極とした。

上記で作製した電極と、不織布セパレータ 2 枚、Ni 多孔体スパーサーを 110℃で 2 時間減圧乾燥し、ドライボックス内で試験用のコインセルを作製した。電池構成は、下から、負極缶、Li 泊不織布セパレータ 2 枚、高分子セパレータ、電極、Ni 多孔体、正極缶となっている。電解液には EC/DEC(1:1-v/v)1M LiClO₄ 溶液を使用した。



充放電は 10-1500mV の間で行い、電流量は理論容量を 2800mAh/g と仮定し、1/40C の電流量で充放電を繰り返した。

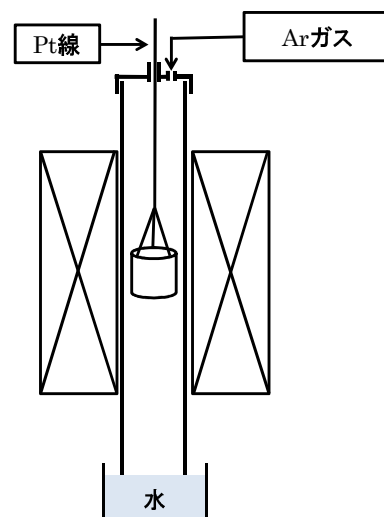
なお、充放電試験機には NAGANO 製充放電試験装置 BTS2004H を使用した。

2-4. 金属合金試料の合成(急速冷却)

Si 粉末と Fe、Co、Ni 粉末を任意の元素比で、乳鉢混合を行い、ペレット状に成形し、ZrO₂ るつぽに入れたものを加熱し、その後、水中に落下させ急速に冷却した。

加熱条件は、5℃/min で 1400℃まで加熱し、3 時間温度を保持した後、吊り下げている白金線ごと水中に落下させ急速冷却した。合成雰囲気は不活性化(Ar)であり、加熱前に 200ml/min 以上の流量で 1 時間 Ar に置換し、その後 160ml/min の流量を流し続けて合成した。

管状炉には、1400℃以上で加熱可能で雰囲気制御可能なシリコニット縦型管状炉を用いた。



2-5. 遊星ボールミルによる微粒子化

金属-Si 合金試料 1g と直径 5mm のアルミナボール 26 個を容積 12ml のジルコニアポットにいれ、ドデカン溶媒にて湿式ボールミル処理を行った。空気に

よる酸化を防ぐ為、ジルコニアポットへの封入はドライボックス内で行った。

装置は Fritsch 社製遊星型高速ボールミルを用いた。条件は回転速度 400rpm で 30min×6 回(計 3 時間)とした。ボールミル処理の後、減圧乾燥機でドデカン を蒸発させ試料を得た。なお、400rpm としたのは、回転速度が高すぎると、新たな合金化等、ボールミル処理による反応が起こる恐れがある為である。

2－6．粉末 X 線回折測定(XRD 測定)による試料の同定

XRD 測定による試料の同定には、株式会社リガク社製 RINT2500 を使用した。試料をガラスホルダーに詰め、管電圧 40kV、管電流 150mA で作動させ、 $2\theta = 10\sim 90^\circ$ スキャンスピード 0.5sec/step、サンプリング幅 0.02° にて測定を行った。

2－7．SEM 観察

試料の SEM 観察には、日立製作所製 S-4800 形電界放出形操作電子顕微鏡、および N-3400N 形走査電子顕微鏡を用いて観察を行った。

2－8．EDX による元素分布マッピング

試料の元素分布マッピングには、堀場製作所製エネルギー分散型 X 線分析装置を用いた。

3章 結果と考察

3-1 加熱溶融法による、金属-Si合金の合成と評価

まずは、地中に大量に存在し、安価に手に入る金属材料である Fe を用いて Fe-Si 合金材料を作製した。実験操作(2-1)の手順に従い、Fe:Si=3:7、2:8、1:9 の元素比となるように試料を計り取り合成を行った。試料は Fig.3-1-1 の様に塊状に得られる。乳鉢で粉状に粉砕した試料に対して、XRD 測定を行い、断片状の試料に対して、EDX による元素マッピングを行った。



Fig.3-1-1 得られた合金試料の様子

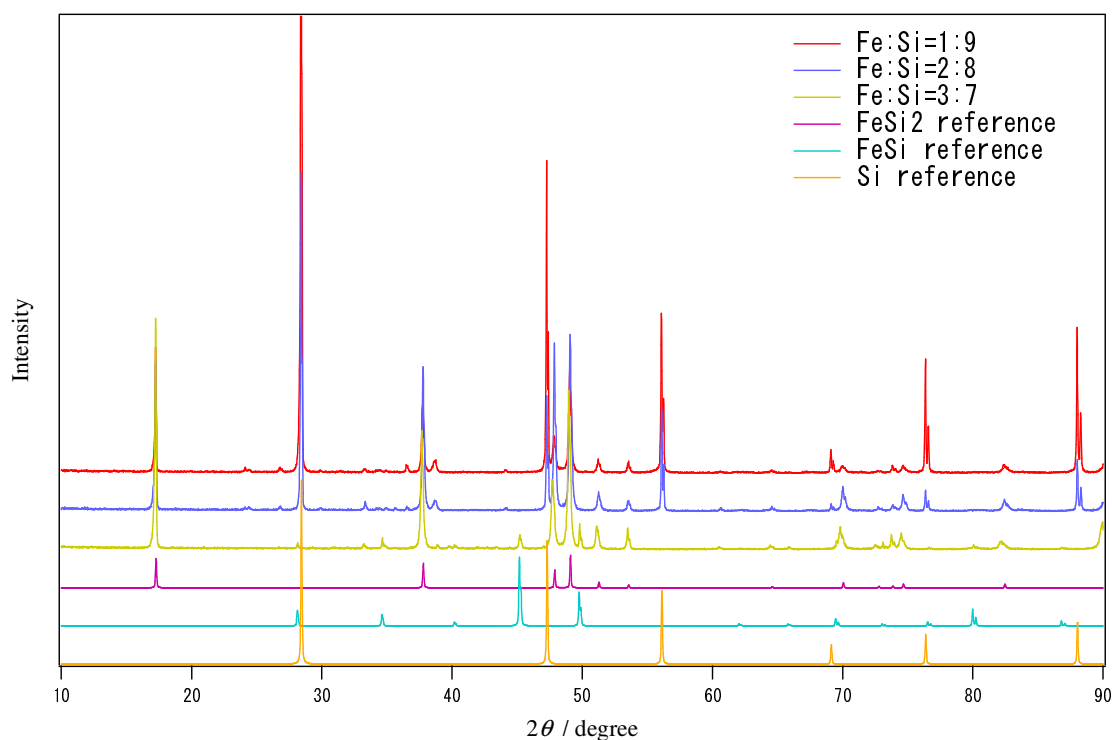


Fig.3-1-2 Fe-Si 合金試料の XRD 測定結果
1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

XRD 測定結果より、Fe:Si=2:8,1:9 の仕込み比で合成した材料は、主に Si 結晶と FeSi₂ 結晶の二相からなる試料であった。Fe:Si=3:7 の試料は、Si の結晶ピークが非常に小さく、Fe_{0.8}Si₂ と FeSi の主に二相から成る試料であることが確認できた。Fe:Si=3:7 の試料については、活物質である Si 結晶が非常に少ない為、充放電容量が小さいと予想した。次に、元素マッピング画像を示す。

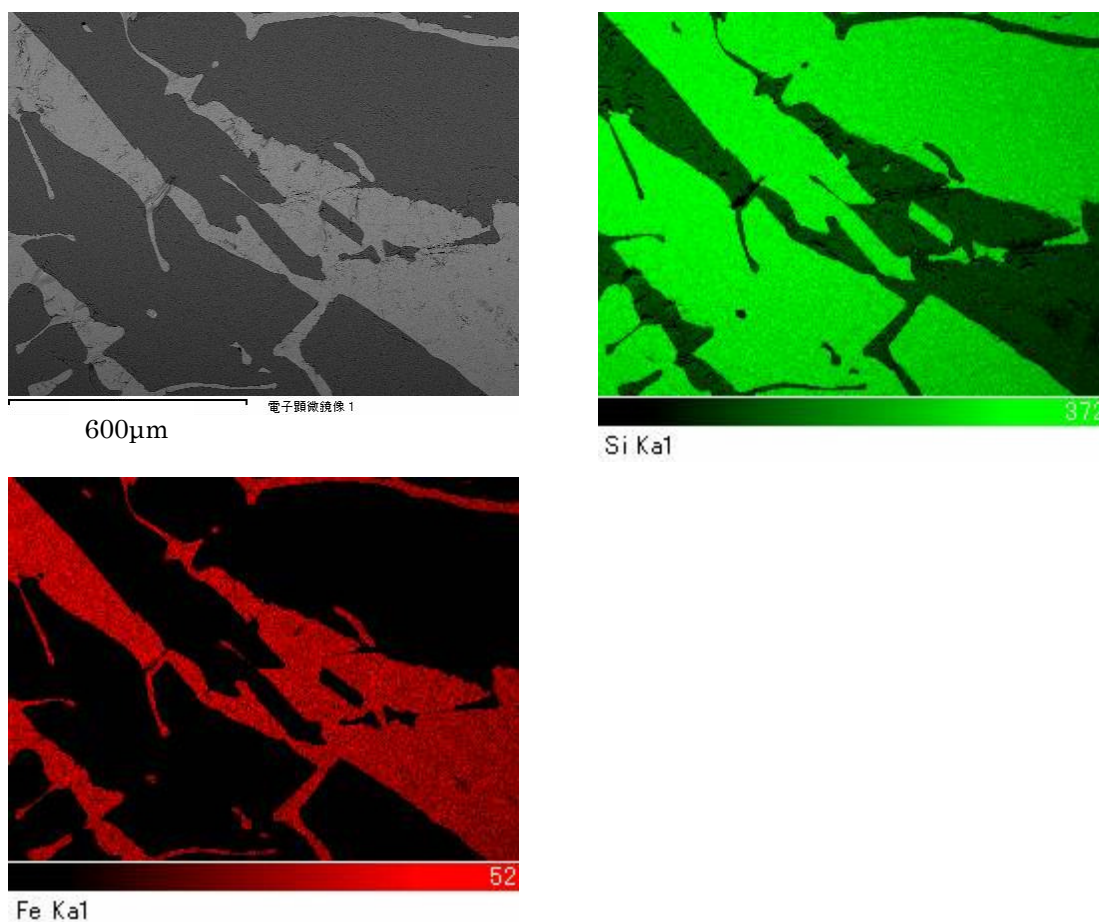


Fig.3-1-3 Fe:Si=1:9 合金試料の元素マッピング結果

左上:反射電子像 右上:Si 元素分布

左下:Fe 元素分布

1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

EDX の元素マッピング画像から、Si 結晶は 600μm を超える細長い大きな結晶として存在している事が判明した。Fe が存在している部分には、同時に Si も存在しており、この部分が FeSi_2 であると考えられる。

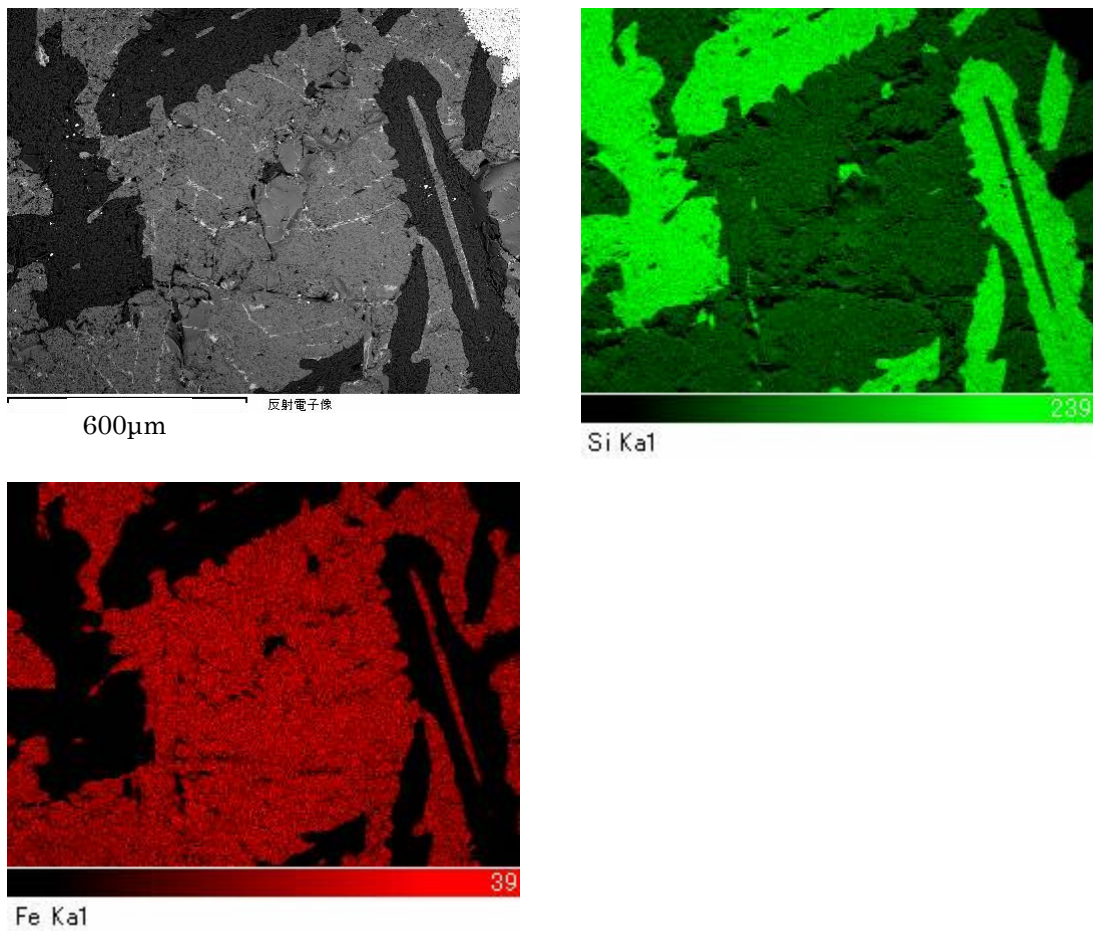


Fig.3-1-4 Fe:Si=2:8 合金試料の元素マッピング結果

左上:反射電子像 右上:Si 元素分布

左下:Fe 元素分布

1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

Fe:Si=2:8 の組成では、1:9 の組成の試料よりも、Si 結晶部分が少なくなり、Si 結晶の長さはほぼ変わらないものの、結晶の幅は狭くなっていた。

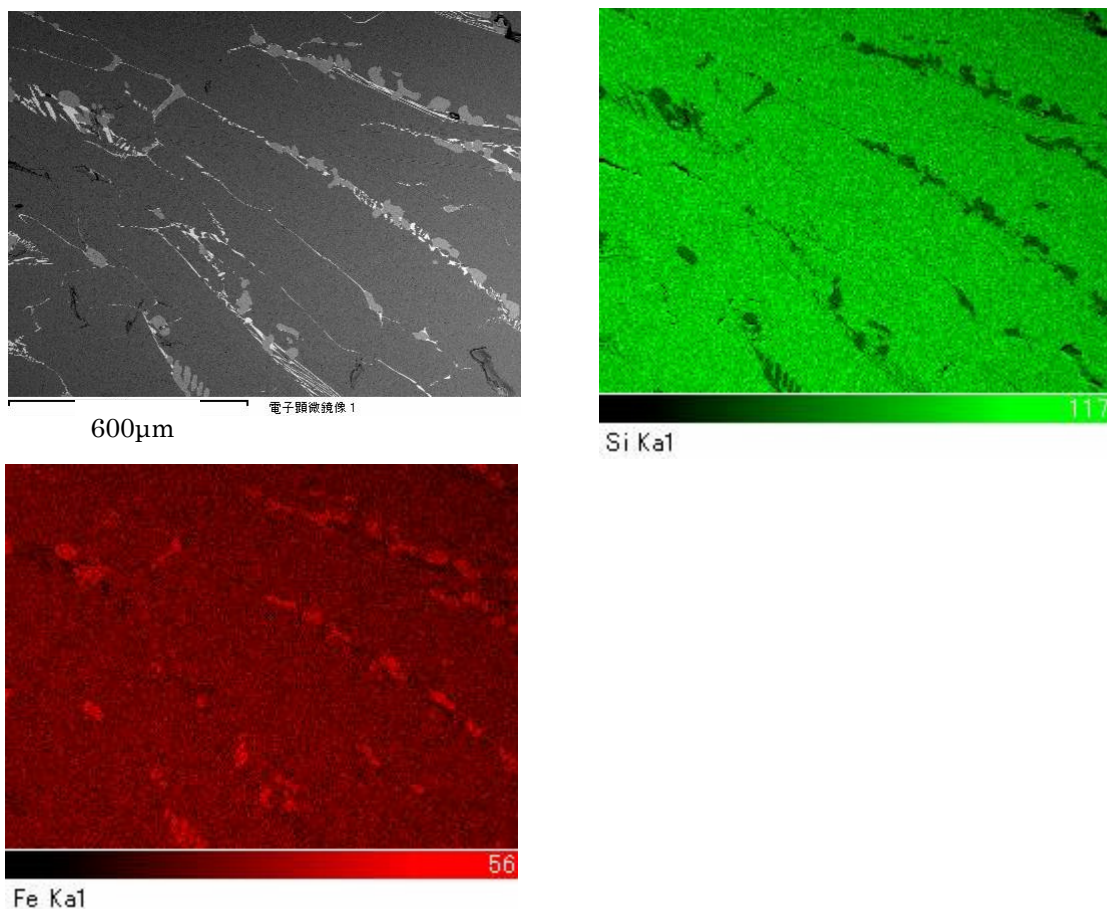


Fig.3-1-5 Fe:Si=3:7 合金試料の元素マッピング結果

左上:反射電子像 右上:Si 元素分布

左下:Fe 元素分布

1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

Fe:Si=3:7 の試料では、Si の結晶部分がほぼ確認できなかった。Fe と Si は共に試料の全体に存在している。

Fig.3-1-3、3-1-4、3-1-5 より、Si 含有量の高い試料の方が、Si 結晶がより大きく成長している事が確認できた。Fe:Si=3:7 の試料では、XRD 測定結果を同様に、Si 結晶がほぼ確認できず、Fe と Si が全体に分布していた。

次に、これらの試料を実験操作(2-2)に従い、PVC を用いて炭素との複合化試料を作製し XRD 測定を行った。また、得られた試料を活物質として用い実験操作(2-3)にしたがってコインセルを作製し、充放電試験にて評価を行った。結果を以下に示す。

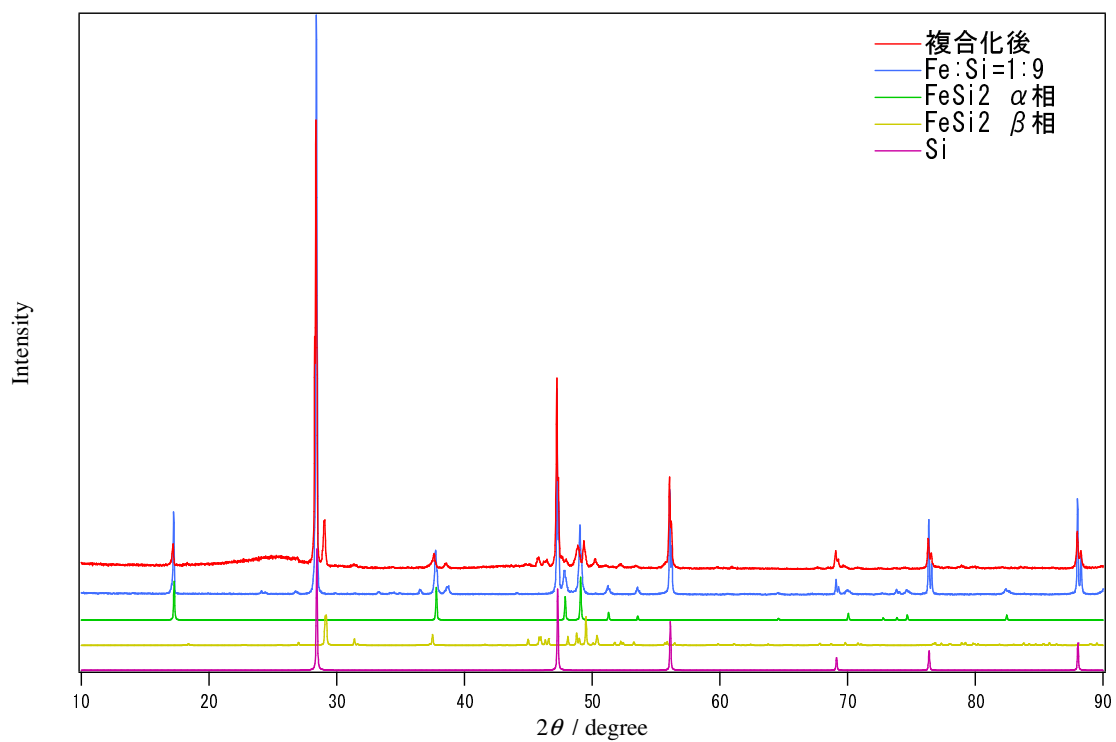


Fig.3-1-6 Fe:Si=1:9 合成試料の XRD 測定結果
1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

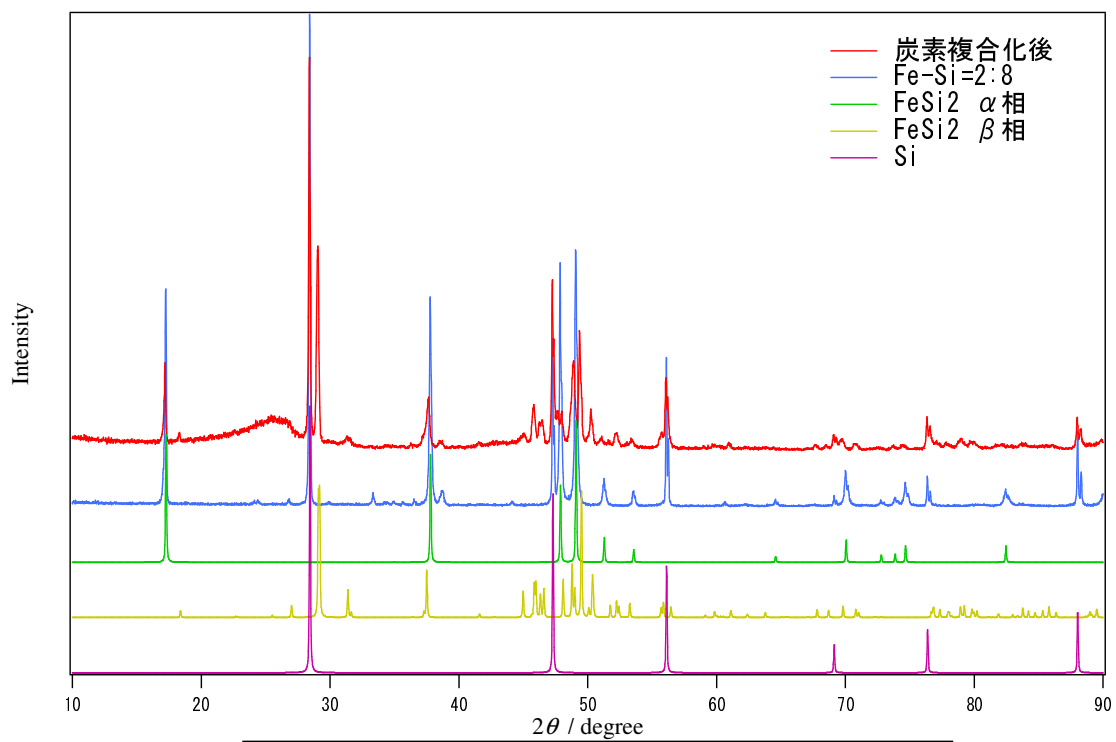


Fig.3-1-7 Fe:Si=2:8 合成試料の XRD 測定結果
1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

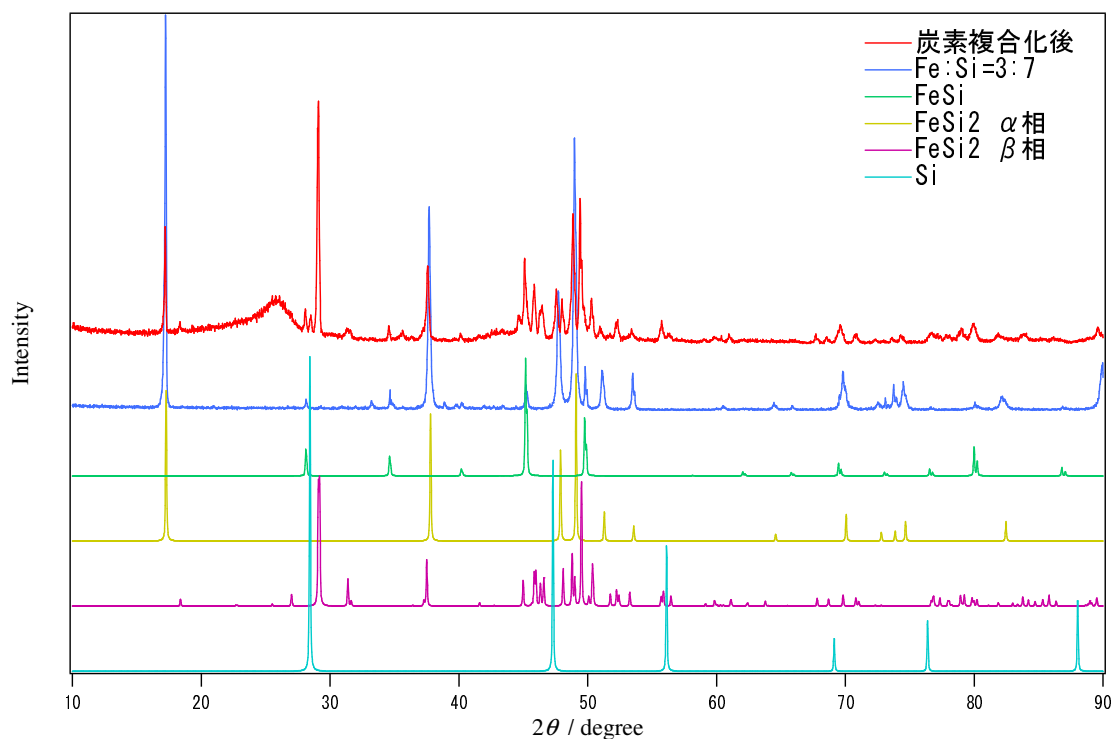


Fig.3-1-8 Fe:Si=3:7 合成試料の XRD 測定結果
1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

XRD 測定結果より、炭素複合化処理の過程で FeSi_2 において高温相の α 相から、低温相の β 相への転移が見られたが、特に PVC に含まれる塩素や炭素等と反応している様子が確認できなかったため、そのまま試料として使用する事とした。以下に充放電結果を示す。

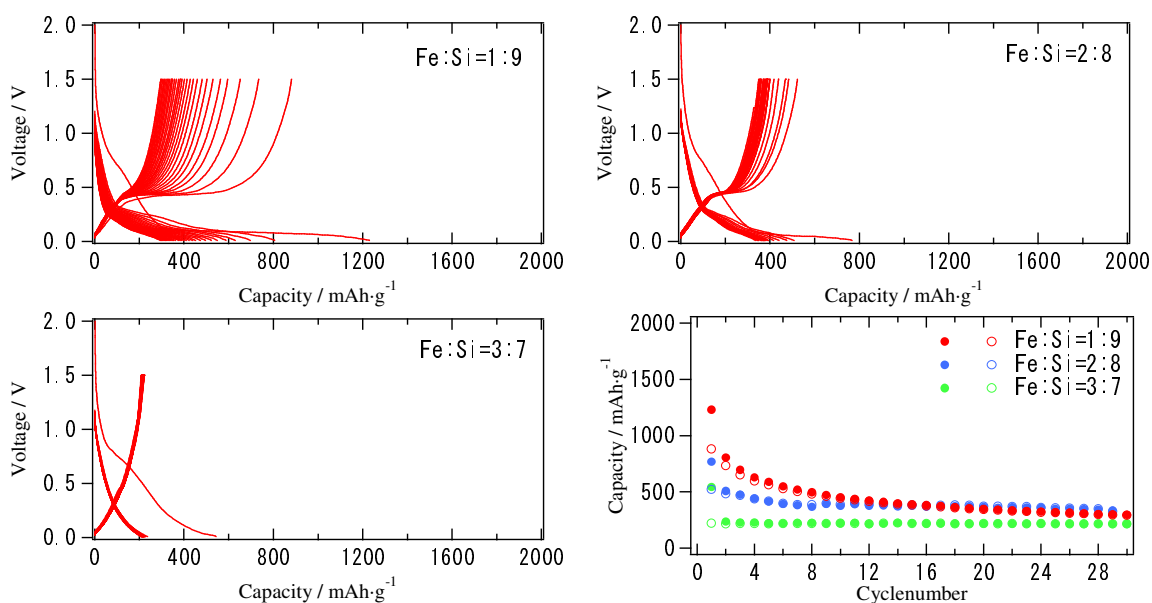
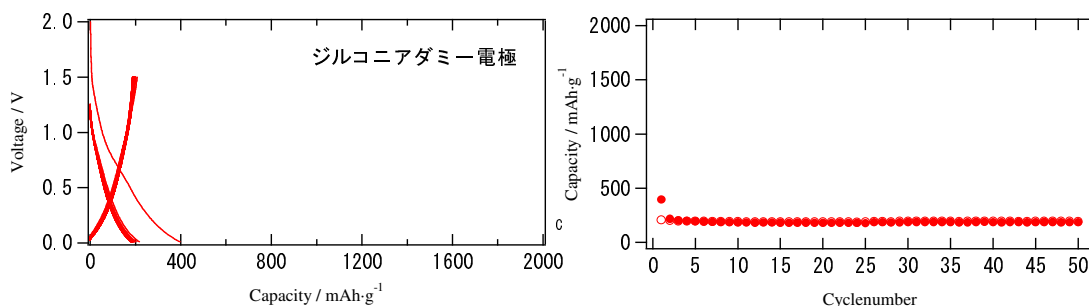


Fig.3-1-9 Fe:Si 合成試料の充放電結果
電流密度 1/40C、CutOff 10-1500mV

充放電結果より、Si の含有量が高いほど初期の充放電容量は大きくなるが、Fe の含有量が多いほど、充放電によるサイクル劣化の度合いが小さくなるという結果となった。これは、粉末状に砕いた際に、 FeSi_2 合金と Si 結晶が共存している粒子が多くなることで、電極構造の安定性が増しているからであると考えられる。また、最も Fe の含有量が高い、Fe:Si=3:7 の試料においては、サイクルの安定性は優れているが充放電容量が非常に小さく、充放電容量が約 $200\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ と既存材料である黒鉛電極を下回る結果となった。これは、XRD や EDX の結果より、Si 結晶の存在量が非常に少ない為であると考えられる。よって、充放電容量を確保するためには、Fe:Si=3:7 以上の Si 含有量が必要であると考えられる。

ここで、電気化学的に不活性である、 ZrO_2 をダミーの活物質として用い、電極に含まれる、炭素成分の持つ充放電容量を測定した。結果を以下に示す。



結果として、電気化学的に不活性である、 ZrO_2 を用いているにもかかわらず、

約 $200\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ の充放電容量が確認できた。この充放電結果より、 $\text{Fe}:\text{Si}=3:7$ で確認できる充放電容量は、炭素由来であることが判明した。

以上の結果を踏まえて、 $\text{Fe}:\text{Si}=2:8$ 、 $1:9$ に対して、Co と Ni 合金を作製し、その違いを比較する事とした。

以下に合成した Co-Si 合金試料と Ni-Si 合金試料の XRD 測定結果と EDX による元素マッピング結果を示す。

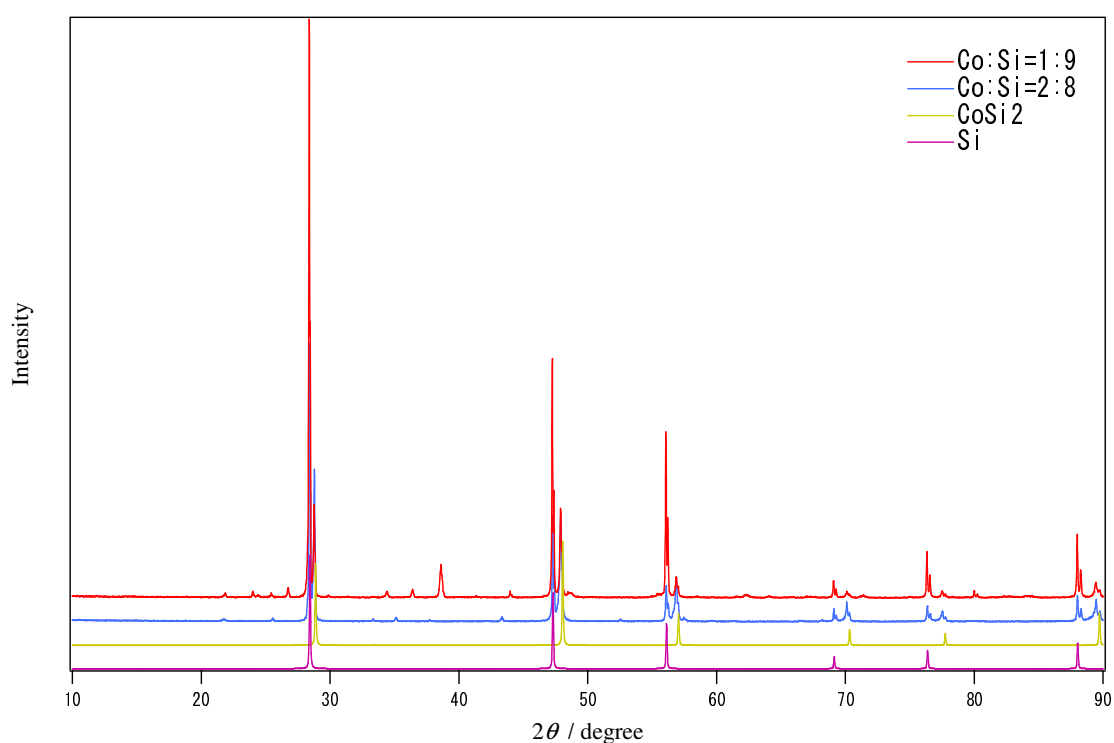


Fig.3-1-10 Co-Si 合金試料の XRD 測定結果
1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

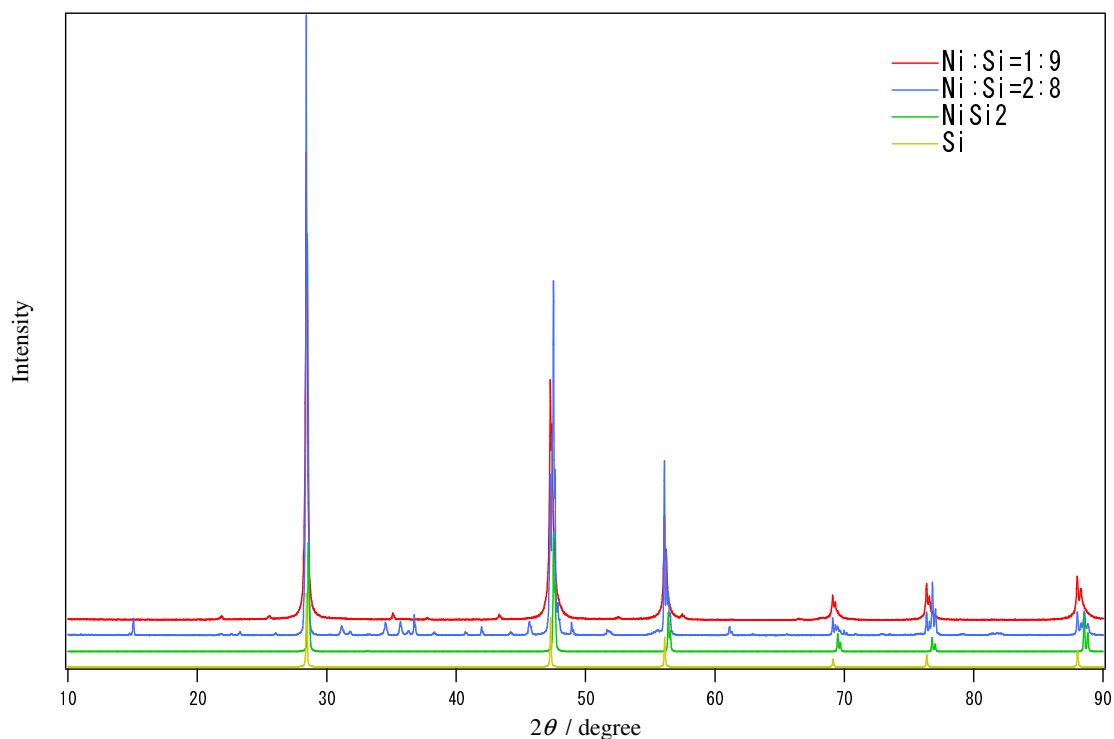


Fig.3-1-11 Ni-Si 合金試料の XRD 測定結果
1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

XRD 測定結果から、Co 合金試料は、主に Si と CoSi_2 の二相から、Ni 合金試料は Si と NiSi_2 の二相から成っている試料であることが確認できた。若干の不純物が確認できるが、これは、ジルコニアボートから入り込んだ成分が原因であると考えられる。しかし、主として Si と金属-Si 合金試料が得られたので、試料としては問題無いと判断した。

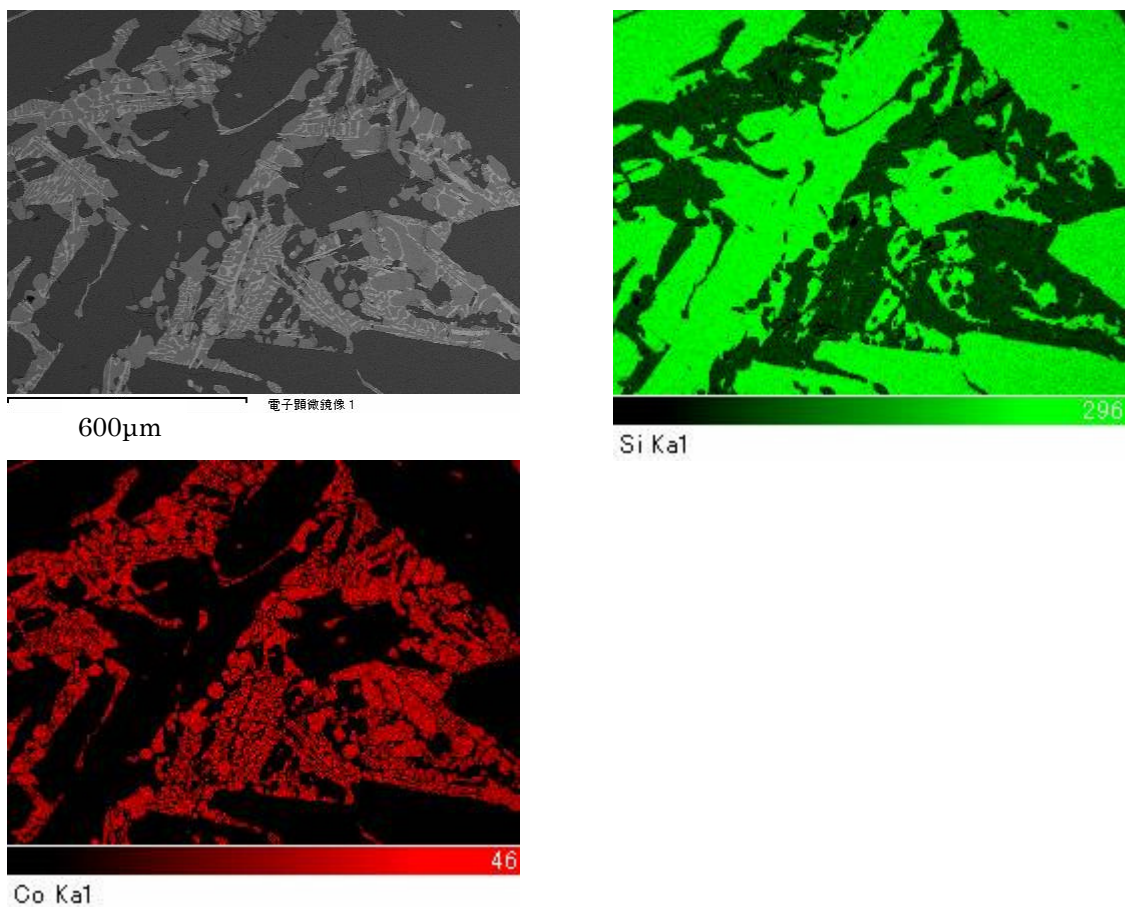


Fig.3-1-12 Co:Si=1:9 合金試料の元素マッピング結果

左上:反射電子像 右上:Si 元素分布

左下:Co 元素分布

1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

Co:Si=1:9 の試料に於いて、Si 結晶が大きく成長した部分では、Fe-Si 合金と同じく、600μm を超える大きな結晶が成長している。しかし、部分的に Si 結晶と Co 合金部分が細かく混ざり合った部分が存在している事が確認できた。Co が分布している部分には同時に Si も存在しているので、この部分が CoSi_2 であると考えられる。

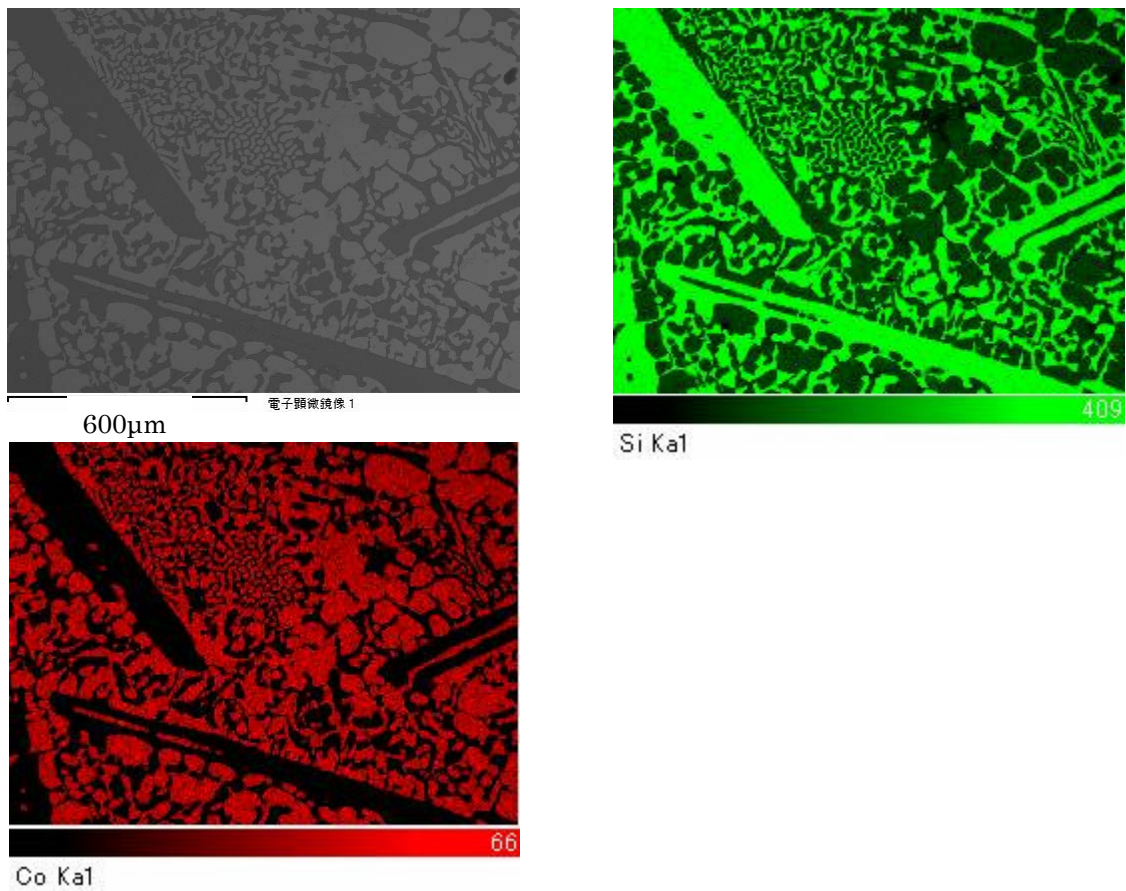


Fig.3-1-13 Co:Si=2:8 合金試料の元素マッピング結果

左上:反射電子像 右上:Si 元素分布

左下:Co 元素分布

1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

Co:Si=2:8 の試料では、Si 結晶は、細長く成長していたが、大きな結晶部分は少なくなり、 CoSi_2 と Si 結晶部分が細かく混ざり合った領域が増えことが確認できた。

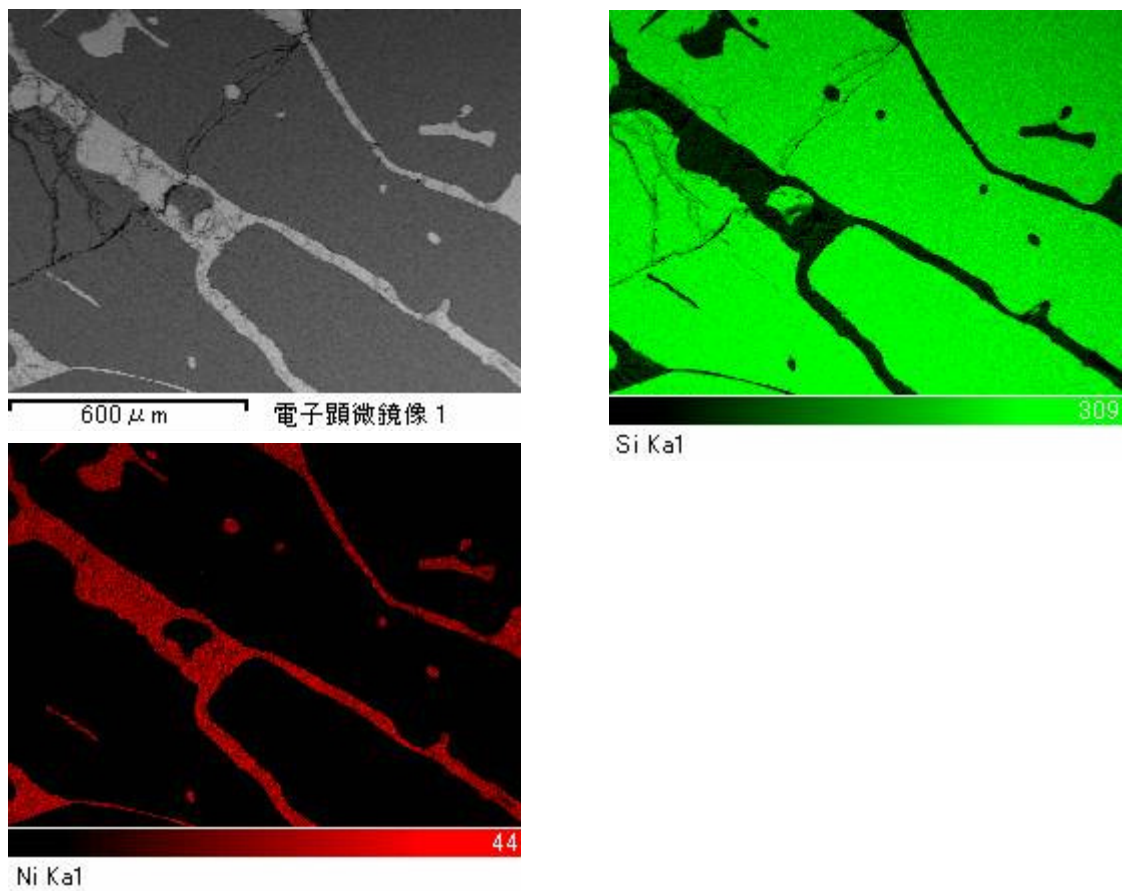


Fig.3-1-14 Ni:Si=1:9 合金試料の元素マッピング結果

左上:反射電子像 右上:Si 元素分布

左下:Ni 元素分布

1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

Ni:Si=1:9 の合金では、大きく Si 結晶が析出し、その隙間に NiSi_2 合金が析出しているような構造となっていた。

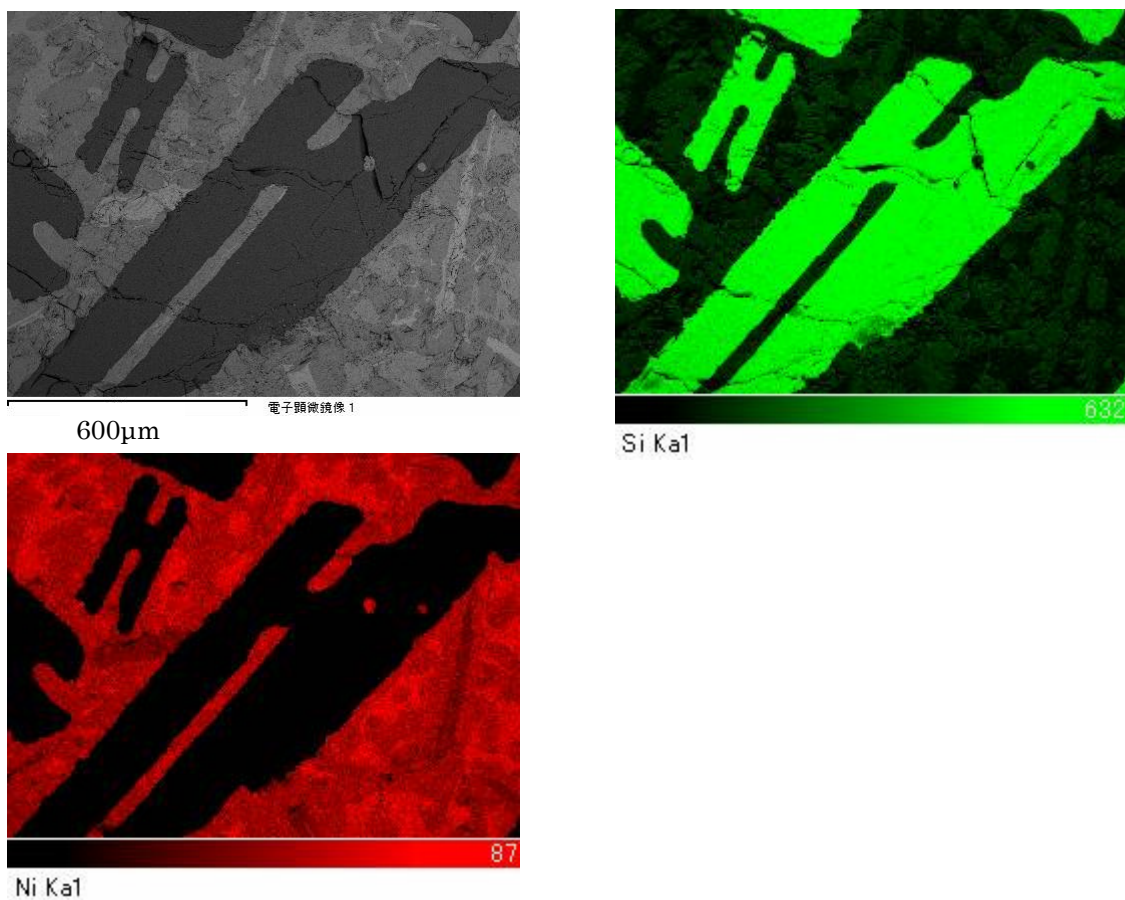


Fig.3-1-15 Ni:Si=2:8 合金試料の元素マッピング結果

左上:反射電子像 右上:Si 元素分布

左下:Ni 元素分布

1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

Ni:Si=2:8 の組成でも、依然として大きな Si 結晶が析出していた。

EDX による元素マッピング結果より、Co に関しては、Co-Si 合金中に Si 結晶が Fe よりも細かく析出していることが確認できた。また、Ni に於いては、Fe よりも Si や Ni-Si 合金部分の各結晶粒子のサイズが大きくなるという結果となった。

次に、得られた試料に対して実験操作(2-2)に従い炭素との複合材料を作製し、XRD 測定を行った後、実験操作(2-3)に従い、充放電測定にて性能評価を行った。

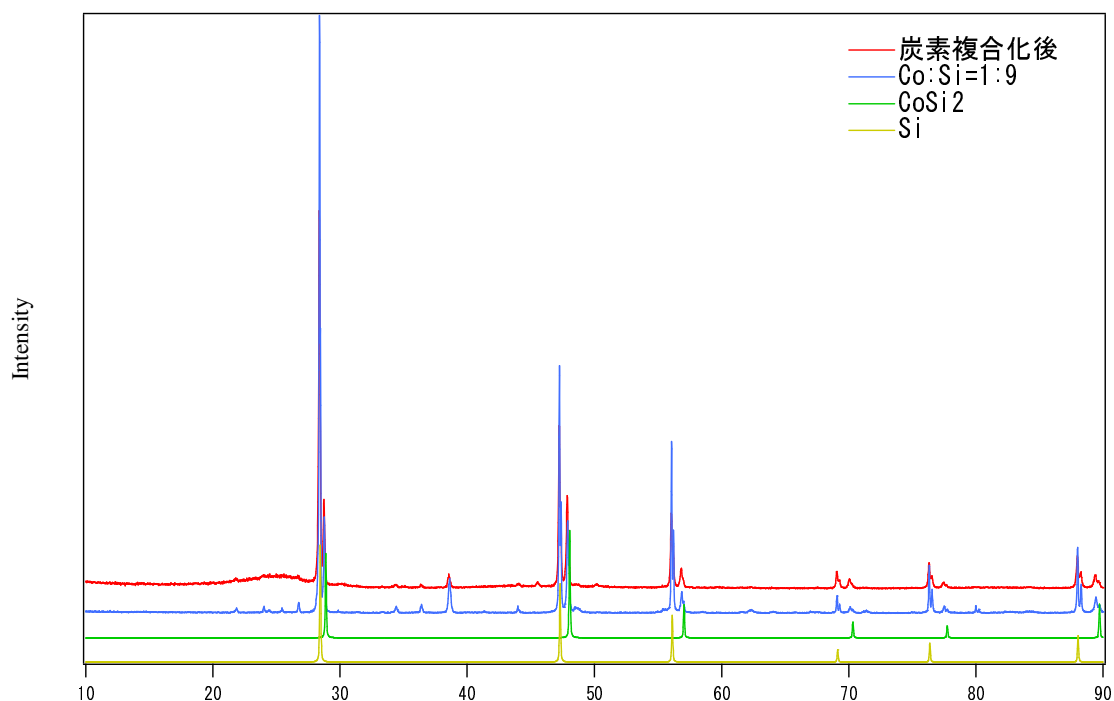


Fig.3-1-16 Co-Si=1:9 合金炭素複合化試料の XRD 測定結果
1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

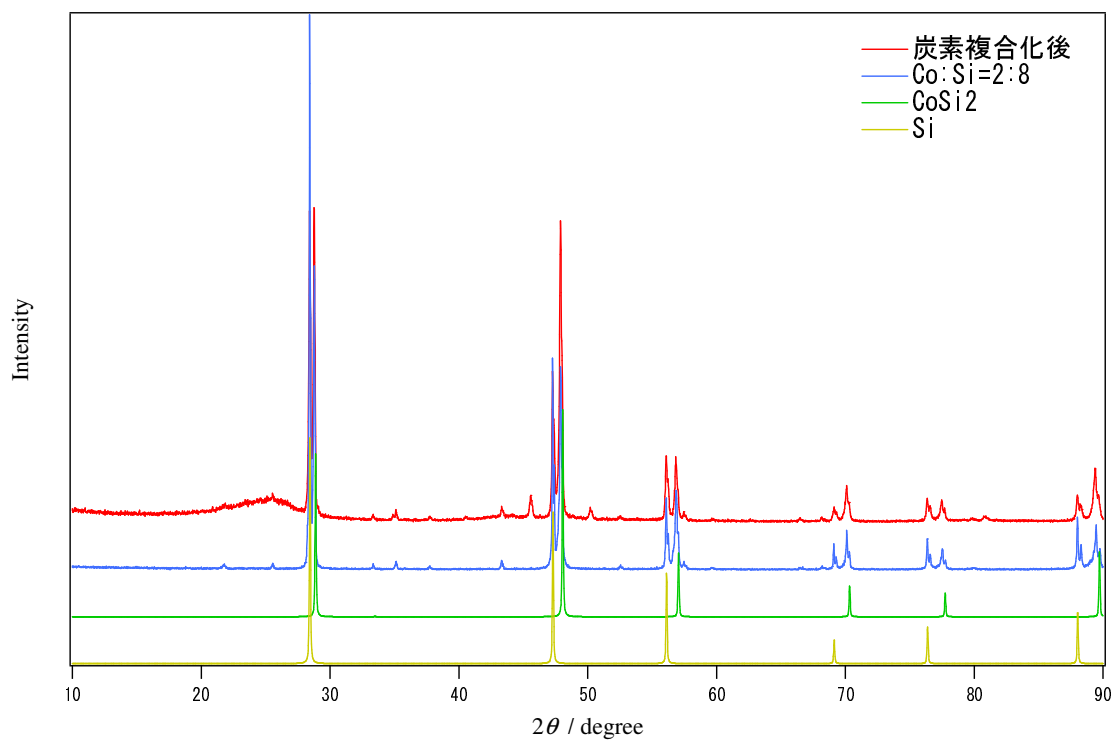


Fig.3-1-17 Co-Si=2:8 合金炭素複合化試料の XRD 測定結果
1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

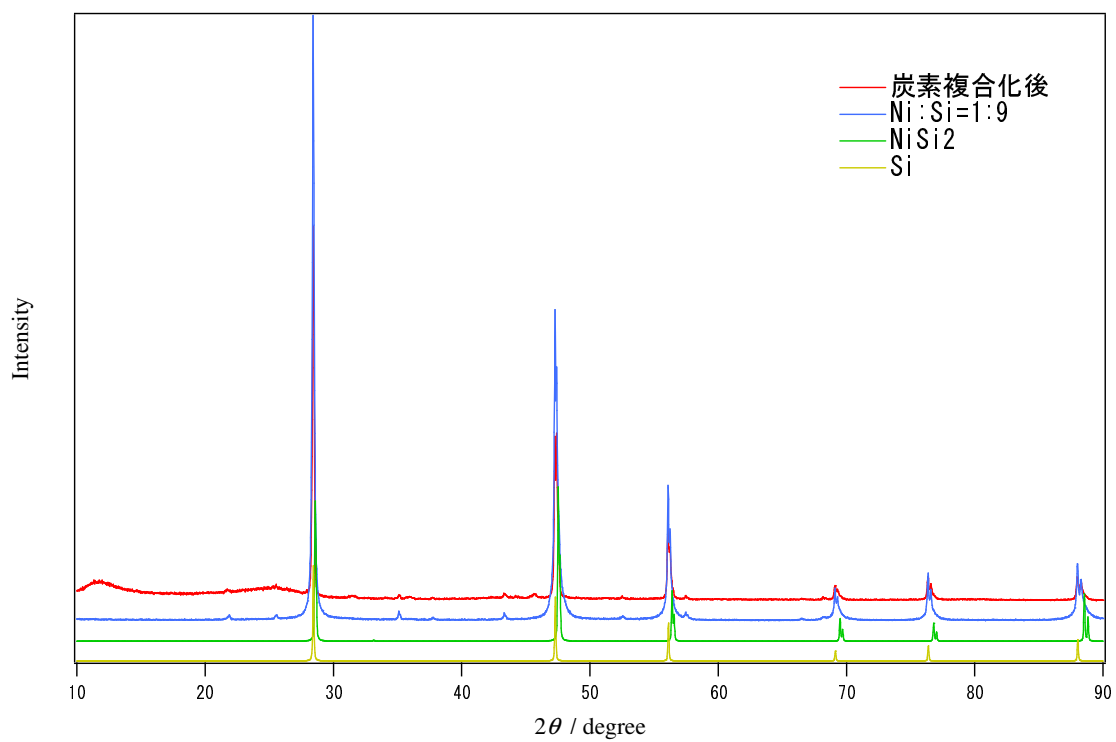


Fig.3-1-18 Ni-Si=1:9 合金炭素複合化試料の XRD 測定結果
1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

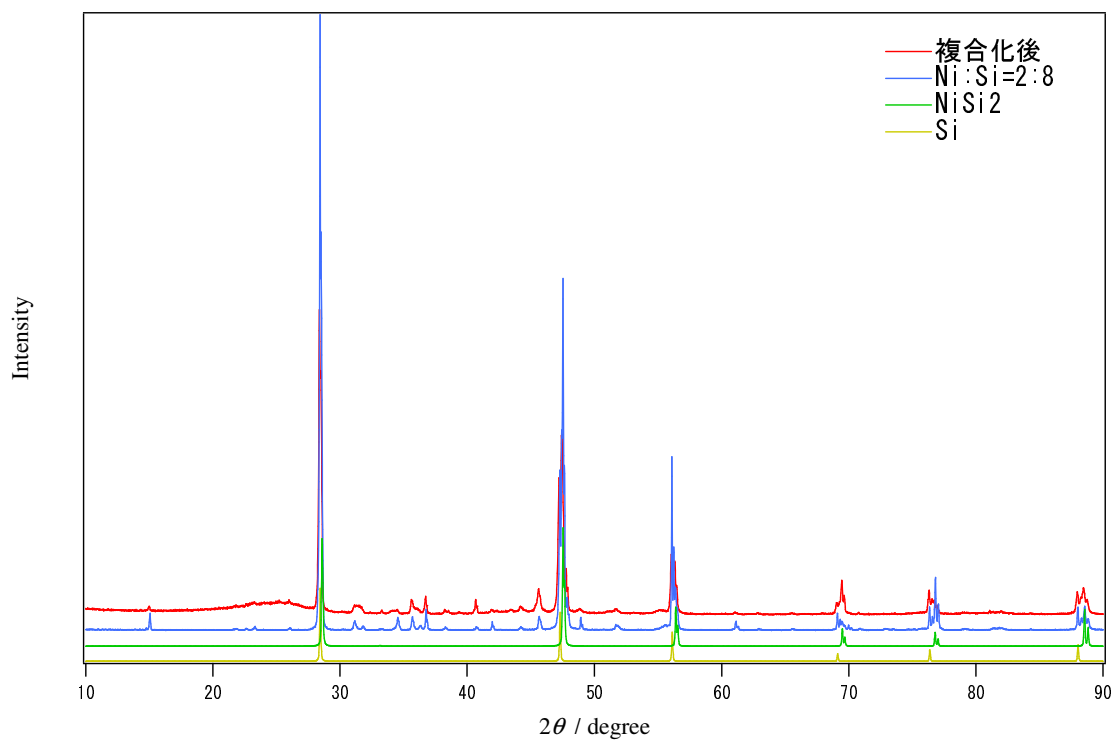


Fig.3-1-19 Ni-Si=2:8 合金炭素複合化試料の XRD 測定結果
1400℃で 3h 加熱後、自然放冷した。仕込み量は 2g

XRD 測定結果より、Co、Ni の両合金試料でも炭素複合化処理によって、目立った副反応は起きていないと考えられる。また、20℃から 30℃付近にかけて熱分解炭素由来のブロードが確認できた為、問題無く複合化処理が行えたと判断した。

次に充放電結果を示す。

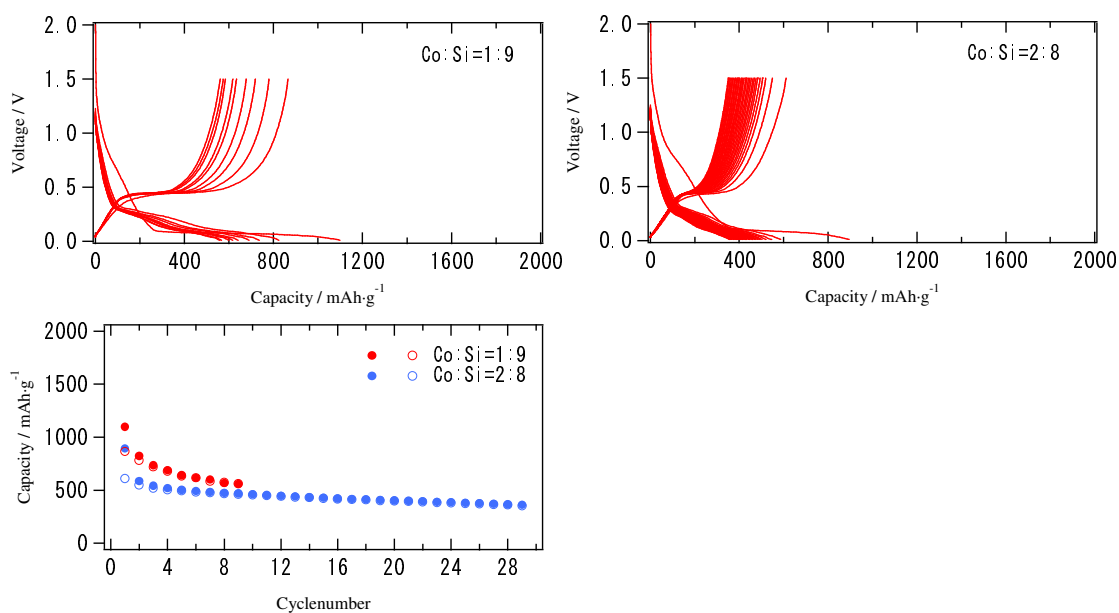


Fig.3-1-20 Co-Si 合金試料の充放電結果
電流密度 1/40C、CutOff 10-1500mV

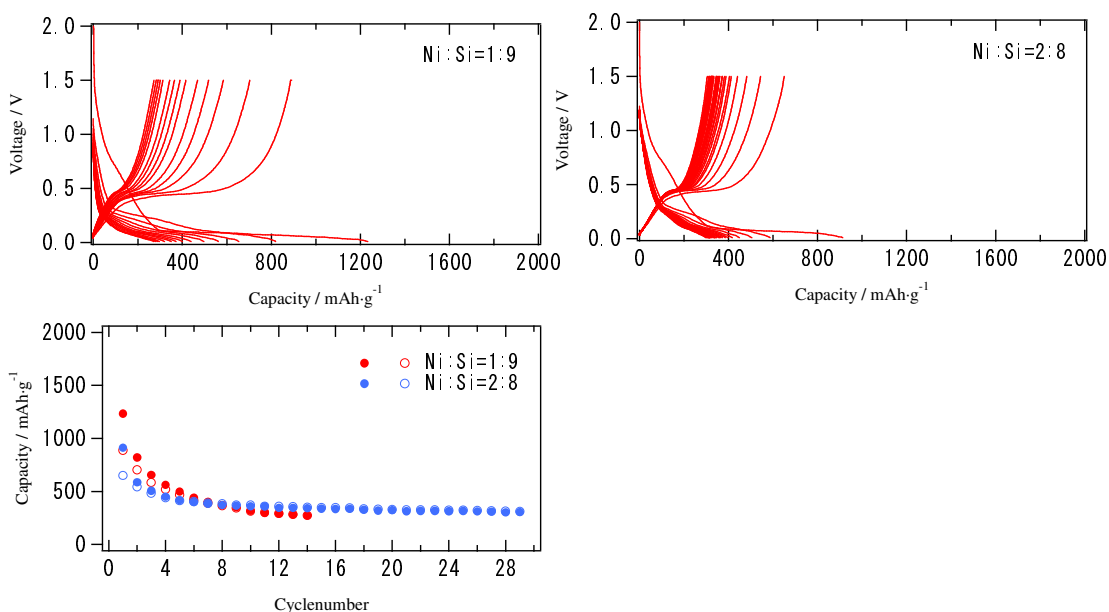


Fig.3-1-21 Ni-Si 合金試料の充放電結果
電流密度 1/40C、CutOff 10-1500mV

充放電測定結果より、Fe、Co、Ni のどの金属に於いても、金属:Si=1:9 よりも 2:8 の組成のほうが、サイクル維持率は向上した。1:9 の試料については、Si 部分が多すぎる為、初期容量は大きいがその後の劣化が激しいと考えられる。

これは、Si 粒子表面に合金成分が存在すると、電気化学的に不活性になり、その部分は充放電できず、Li⁺が挿入されない。よって、Li⁺挿入による Si 粒子の膨張が制限される為、電極構造が安定化し、サイクル維持率が向上するものと考えられる。ここでは、合金成分が多いほど粒子表面に合金成分が分布する頻度が多くなり、サイクル安定性が向上したと考えられる。

つまり、より微細に Si 結晶と合金成分が混ざり合った試料では、粉末状に粉碎した際に、粒子表面に Si と合金部分が共存している可能性が高い為、サイクル維持率が安定すると思った。

3-2 水での急速冷却処理による効果の検証

3-1 より、Si 結晶が少ないほどサイクルの安定性が向上した。そこで、金属-Si 結晶がより微細に混ざり合った組織を作製できれば、表面に適度に不活性領域を持つ粒子を作製でき、サイクルの安定性を向上できるのではないかと考えた。

そこで加熱溶融した試料を水中に投入し、急速冷却させることで、Si の結晶成長を抑え、合金組織中に Si 結晶がより微細に混ざり合った試料が作製できるのではないかと考え、実験を試みた。

実験操作(2-4)に従い Fe、Co、Ni について、金属:Si=2:8、1:9 の試料を合成し各試料について、XRD 測定と EDX による元素マッピングを行った。以下に結果を示す。

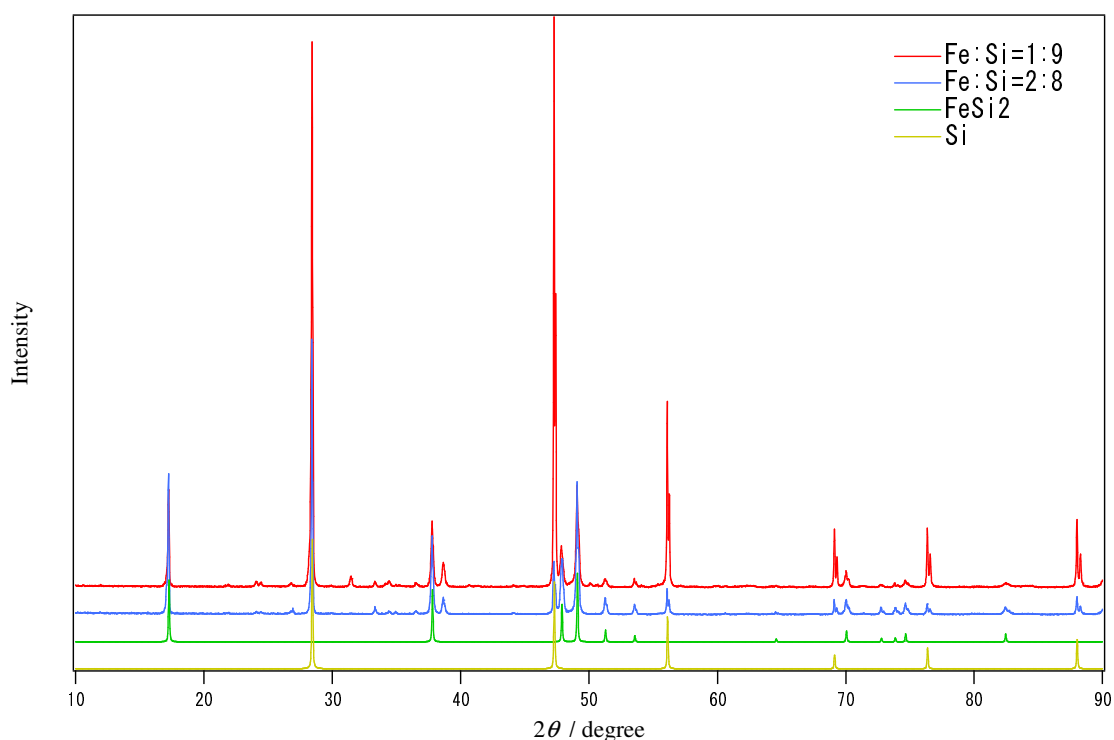


Fig.3-2-1 Fe-Si 合金急速冷却試料の XRD 結果
1400℃で 3h 加熱後、水冷して作製した。仕込み量は 2g

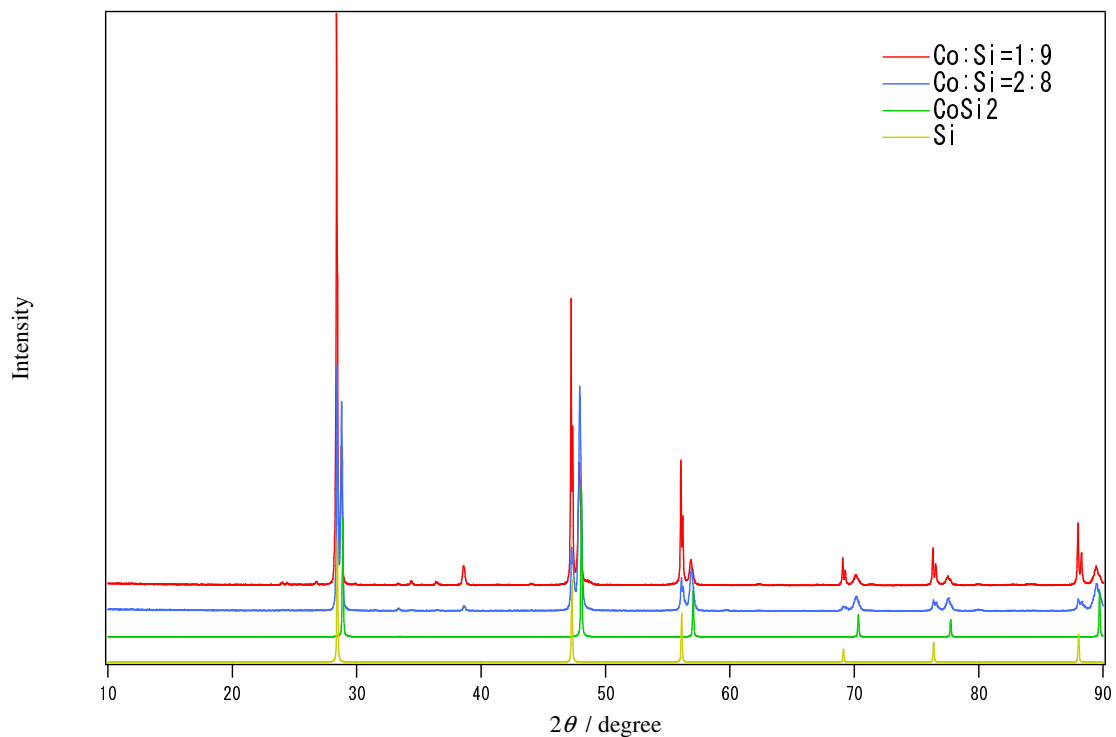


Fig.3-2-2 Co-Si 合金急速冷却試料の XRD 結果
1400℃で 3h 加熱後、水冷して作製した。仕込み量は 2g

ここで、Ni-Si 合金に於いては、急速冷却の過程で試料が破裂し、粉々に砕けてしまった。試料の回収が困難である為、ここでは Fe と Co のみについて議論する。

XRD 測定結果から、水で急速冷却を行っても Fe については Si と FeSi₂、Co については Si と CoSi₂ の二相から成る試料を合成する事ができた。特に酸化物は確認されないの、熔融金属を水中に落下させても水との反応は無いことが確認できた。次に元素マッピング画像を示す。

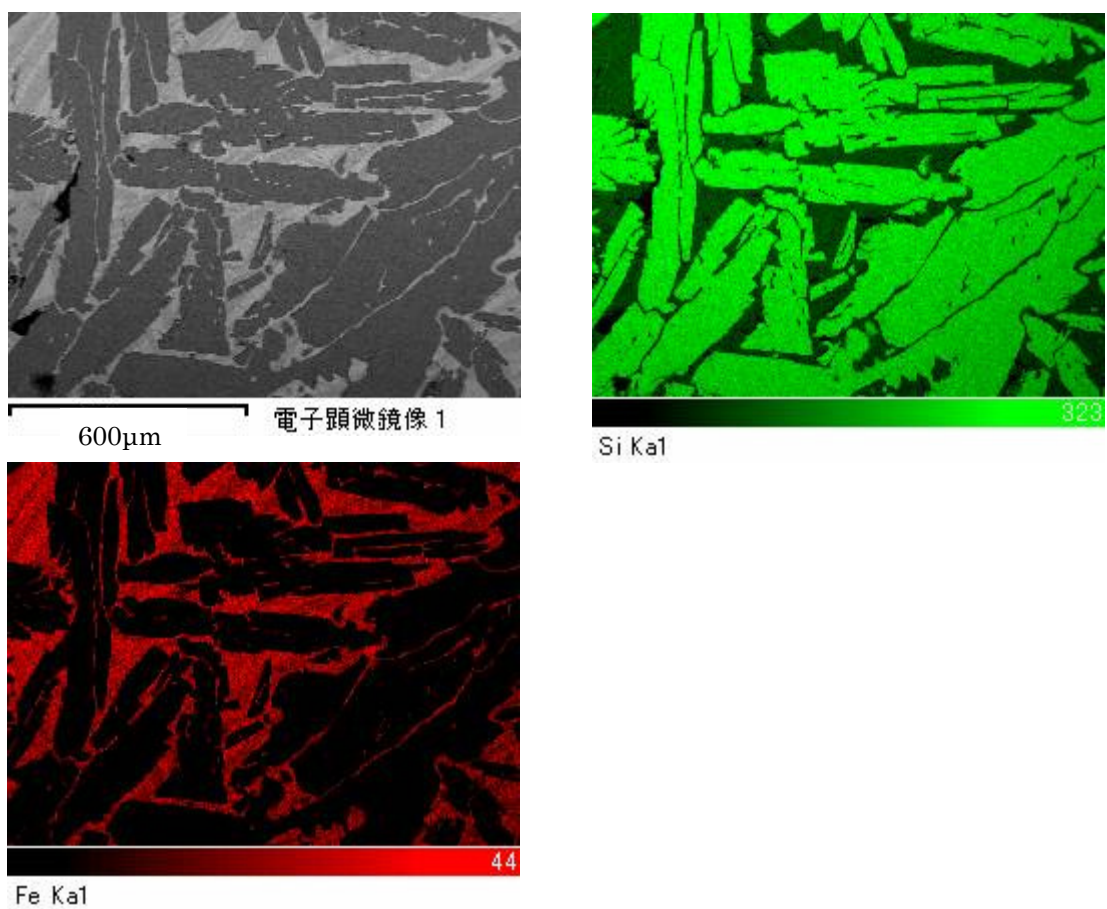


Fig.3-2-3 Fe:Si=1:9 合金試料の元素マッピング結果

左上:反射電子像 右上:Si 元素分布

左下:Fe 元素分布

1400℃で 3h 加熱後、水冷して作製した。仕込み量は 2g

自然放冷にて作製した試料は、600μm を超えるサイズの Si 結晶が確認できたが、水に落下させ、急速冷却して作製した試料は、600μm よりも小さい Si 結晶が多数確認できた。

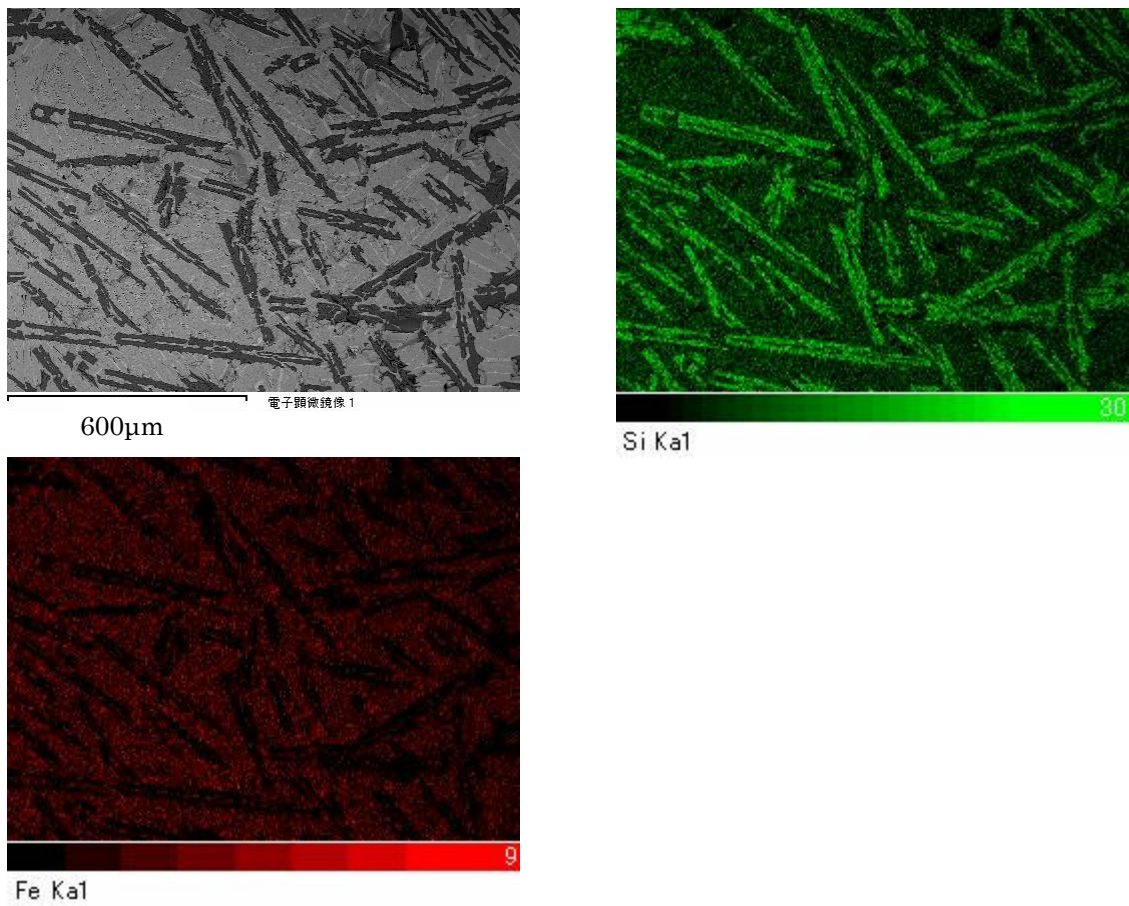


Fig.3-2-4 Fe:Si=2:8 合金試料の元素マッピング結果

左上:反射電子像 右上:Si 元素分布

左下:Fe 元素分布

1400℃で 3h 加熱後、水冷して作製した。仕込み量は 2g

Fe:Si=2:8 の試料では 1:9 の試料よりも更に、Si 結晶サイズが細く、小さくなったことが確認できた。

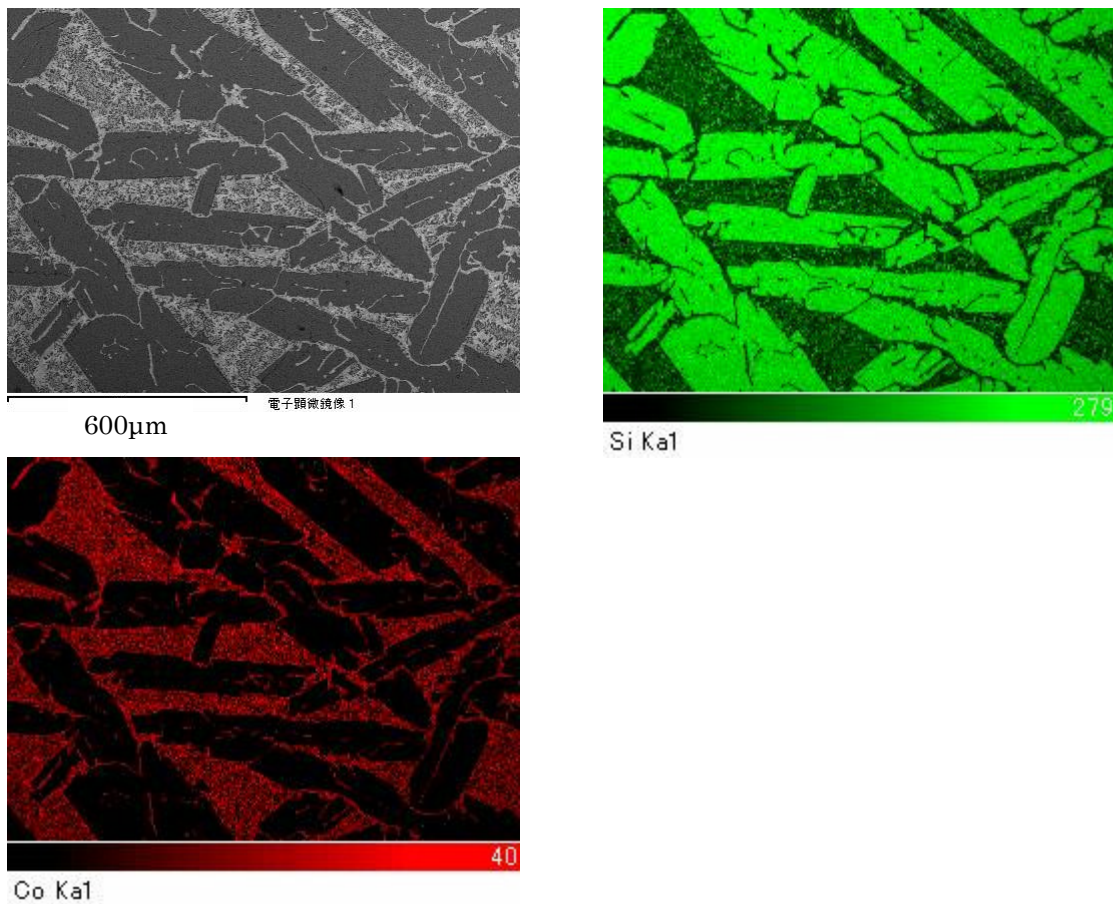


Fig.3-2-5 Co:Si=1:9 合金試料の元素マッピング結果

左上:反射電子像 右上:Si 元素分布

左下:Co 元素分布

1400℃で 3h 加熱後、水冷して作製した。仕込み量は 2g

Co:Si=1:9 を急速冷却した試料では、Fe:Si=1:9 の試料と同様に、600μm 程度の Si 結晶が存在し、また、Si と CoSi₂ 合金が細かく混ざり合った部分も存在していた。

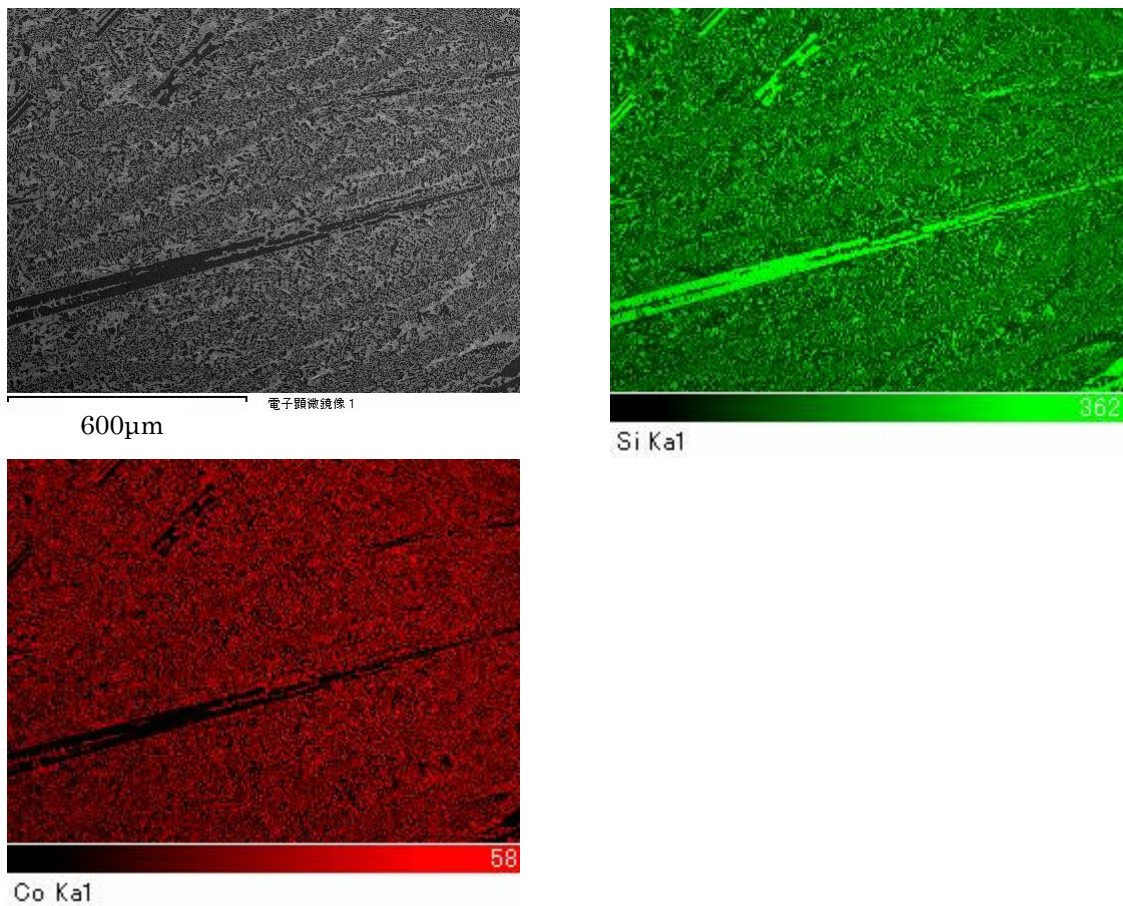


Fig.3-2-6 Co:Si=2:8 合金試料の元素マッピング結果

左上:反射電子像 右上:Si 元素分布

左下:Co 元素分布

1400℃で 3h 加熱後、水冷して作製した。仕込み量は 2g

Co:Si=2:8 の合金試料では、細長い Si 結晶が確認できたが、全体として、Si 結晶と CoSi_2 合金が細かく混ざり合った試料を得ることができた。

水中に落下させ、熔融した金属試料を急速冷却することで、全ての組成の試料において、自然放冷して作製した試料よりも、Si 結晶と合金成分がより細かに混ざり合った試料を作製することができた。

次に得られた試料を実験操作(2-2)に従い、PVC を用いて炭素との複合物資を作製し、実験操作(2-3)に従いコインセルを作製して、充放電試験を行った。結果を以下に示す。

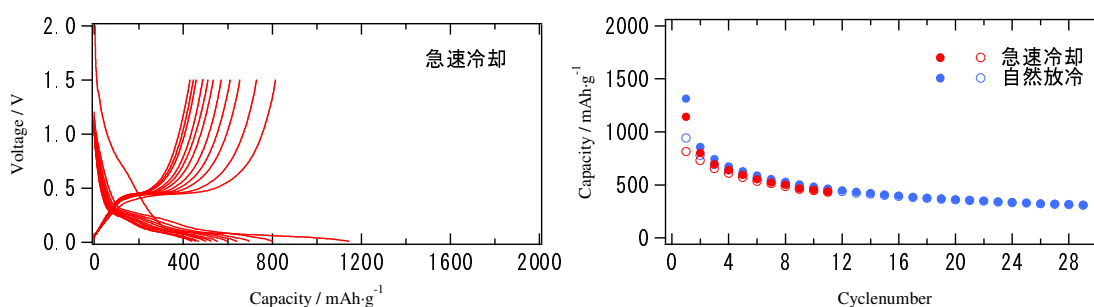


Fig.3-2-7 Fe:Si=1:9 急速冷却試料 充放電結果
電流密度 1/40C、CutOff 10-1500mV

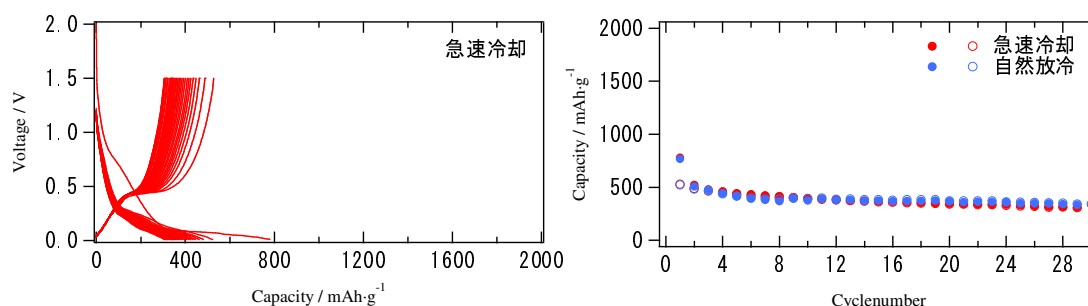


Fig.3-2-8 Fe:Si=2:8 急速冷却試料 充放電結果
電流密度 1/40C、CutOff 10-1500mV

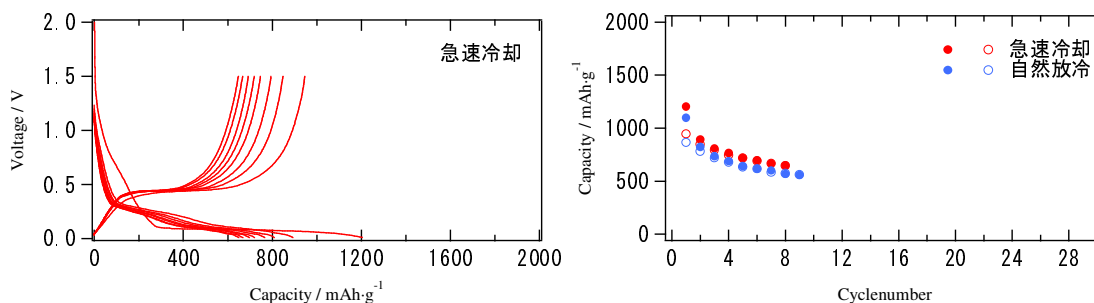


Fig.3-2-9 Co:Si=1:9 急速冷却試料 充放電結果
電流密度 1/40C、CutOff 10-1500mV

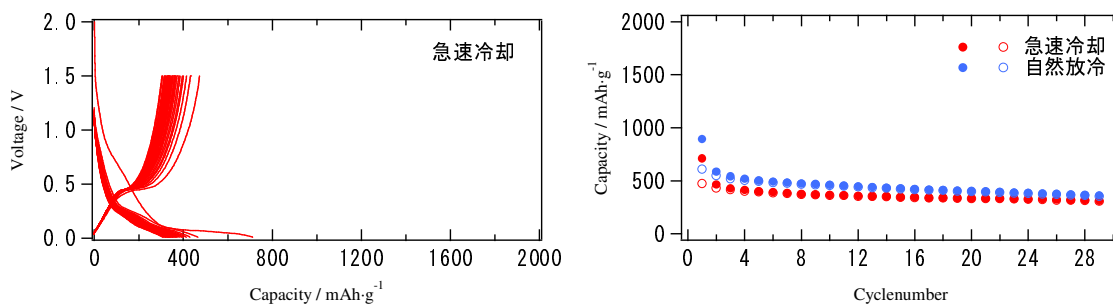


Fig.3-2-10 Co:Si=2:8 急速冷却試料 充放電結果
電流密度 1/40C、CutOff 10-1500mV

EDXの結果から、自然放冷によって作製した試料よりも、Si結晶と合金成分がより微細に混ざり合った試料を作製することができたので、サイクル安定性の向上を期待したが、充放電の結果は、自然放冷したサンプルも急速冷却したサンプルも、充放電性能はほとんど変化が無いという結果となった。前項の結果と合わせると、サイクル維持率には、Si結晶と合金成分の混ざり具合よりも、Siの含有量の影響のほうが顕著に影響を与える可能性が考えられる。

3-3 粉末の粒径や構造の変化に対する効果の検証

前項では、急速冷却処理を施してもサイクル維持率の向上は確認されなかった。

そこで、Si 粒子は、より細かい粒子であるほど安定性が向上する事に着目し、遊星ボールミルにより、試料の粒子サイズを変化させ、その効果を検証することとした。

実験操作(2-5)に従い、急速冷却にて作製した試料 Fe:Si=1:9、2:8、Co:Si=1:9、2:8 に加え、急速冷却では試料を作製できなかった、Ni:Si=1:9、2:8 のそれぞれの試料に対して、ボールミル処理を行った。

以下にボールミル処理後の SEM 画像及び EDX による元素マッピング画像、また、XRD 測定結果を示す。SEM、EDX 画像に関しては、金属-Si=1:9 の画像のみ示す。

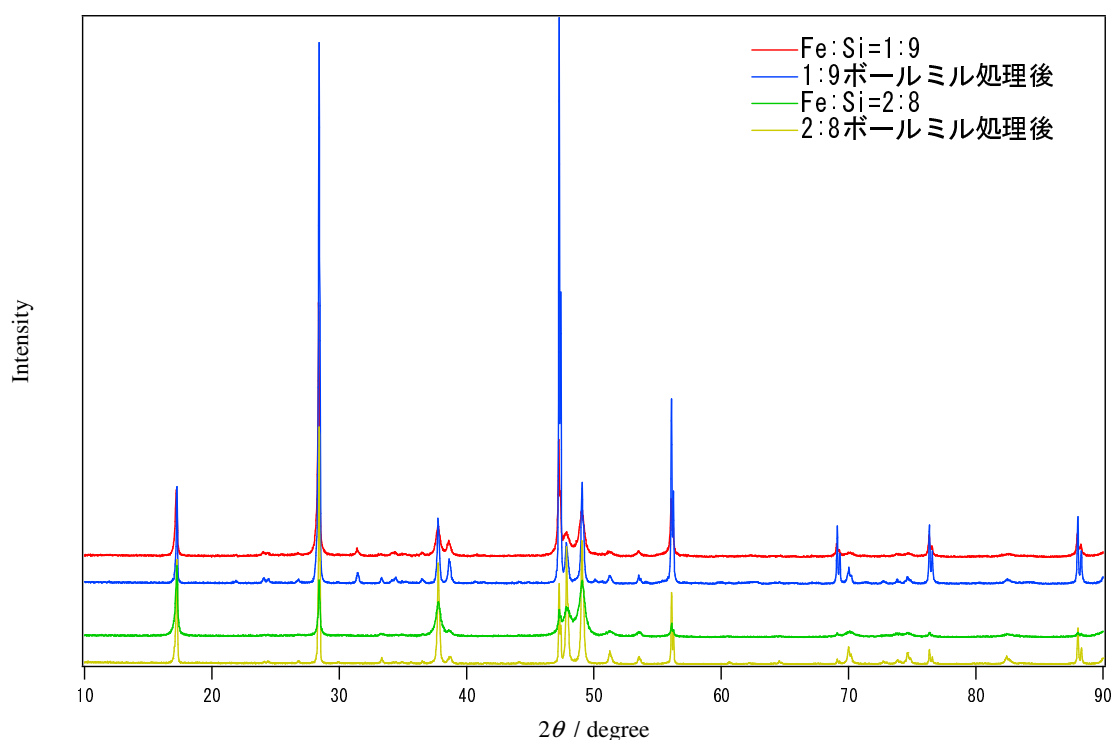


Fig.3-3-1 Fe-Si 合金ボールミル処理の XRD 結果
ボールミル処理は 400rpm で計 6h 処理を行った

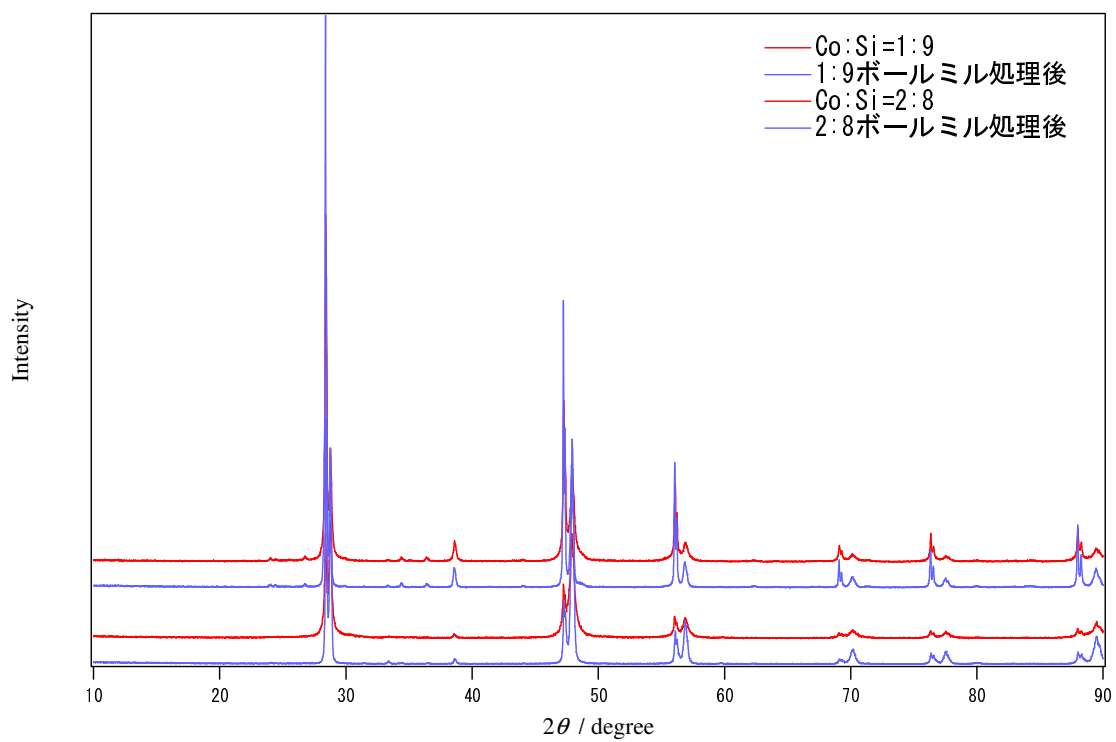


Fig.3-3-2 Co-Si 合金ボールミル処理の XRD 結果
ボールミル処理は 400rpm で計 6h 処理を行った

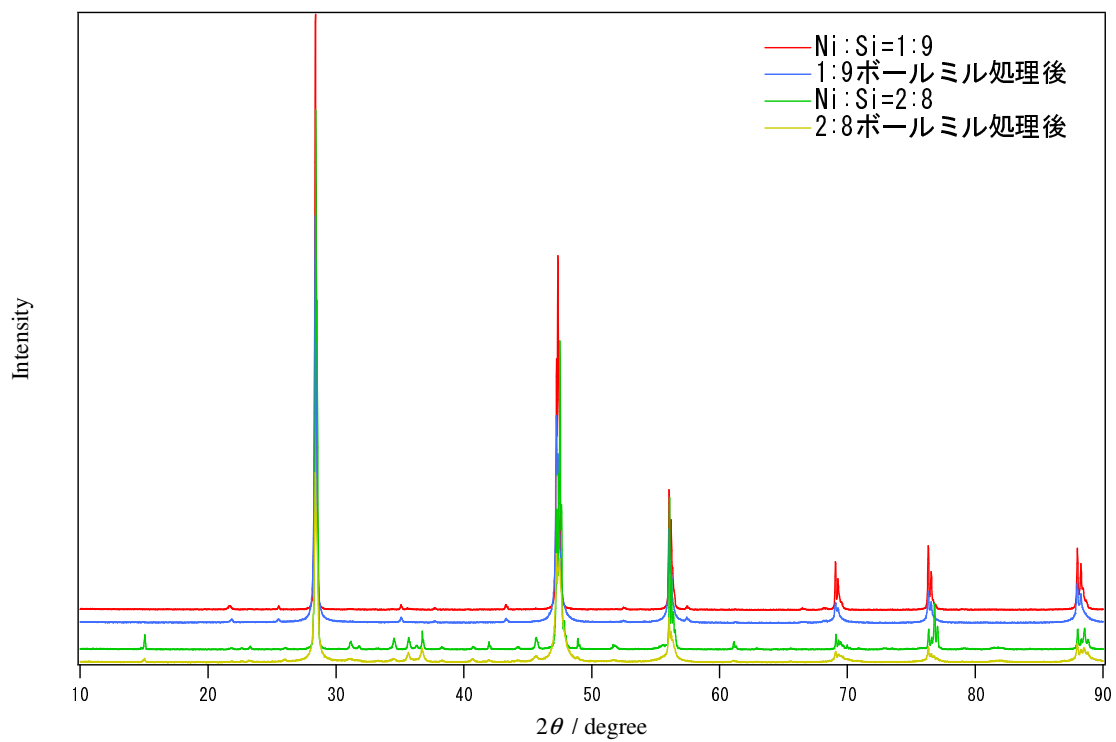


Fig.3-3-3 Ni-Si 合金ボールミル処理の XRD 結果
ボールミル処理は 400rpm で計 6h 処理を行った

XRD 測定結果より、ボールミル処理によって、XRD 強度が現象したが、これは、粉末の粒子サイズが小さくなった為であると考えた。特に新たなピークの出現等は見られなかった為粒子サイズのみ小さくできたと考えた。次に SEM,EDX 画像を示す。

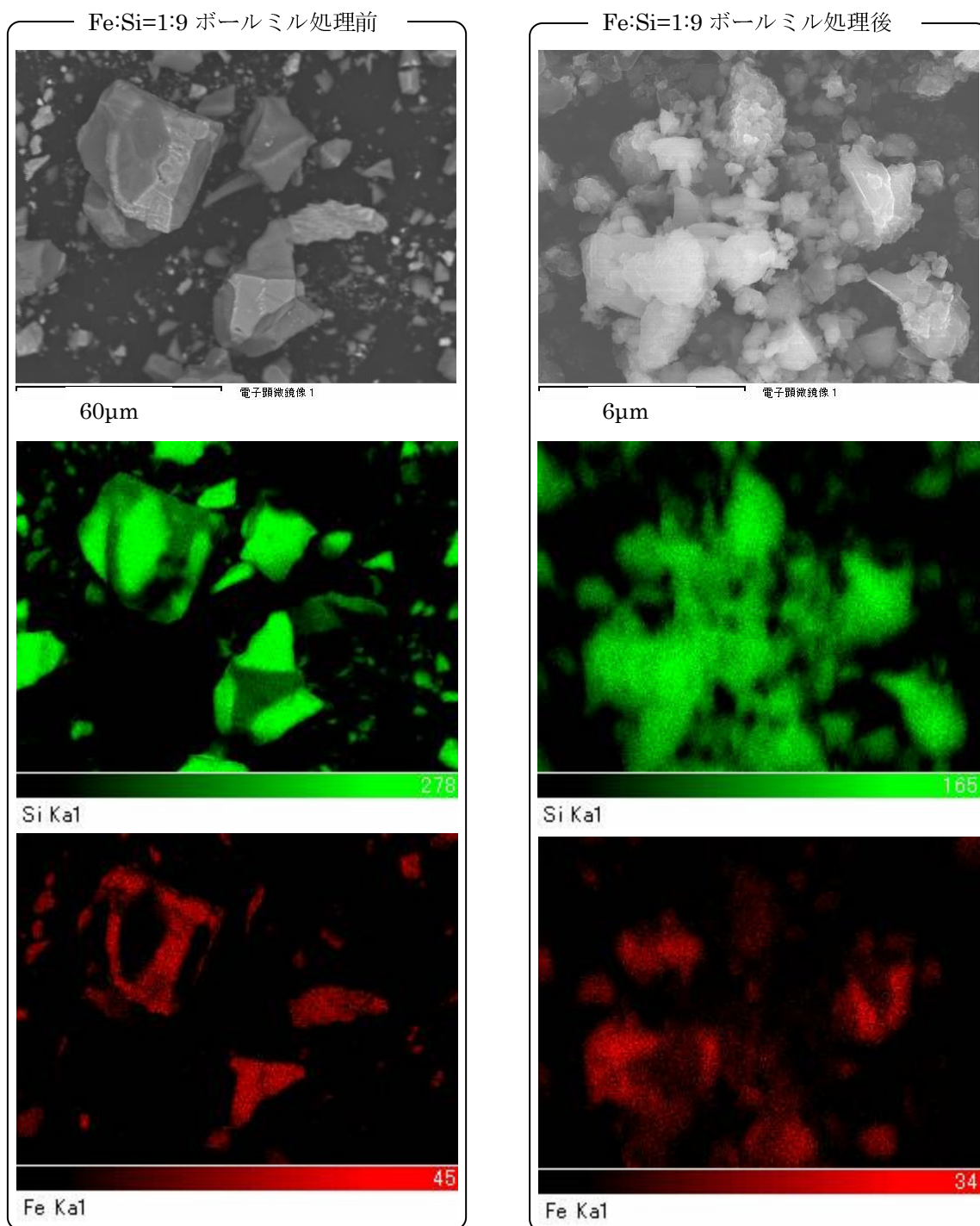


Fig.3-3-4 Fe-Si 合金ボールミル処理の EDX 結果
ボールミル処理は 400rpm で計 6h 処理を行った

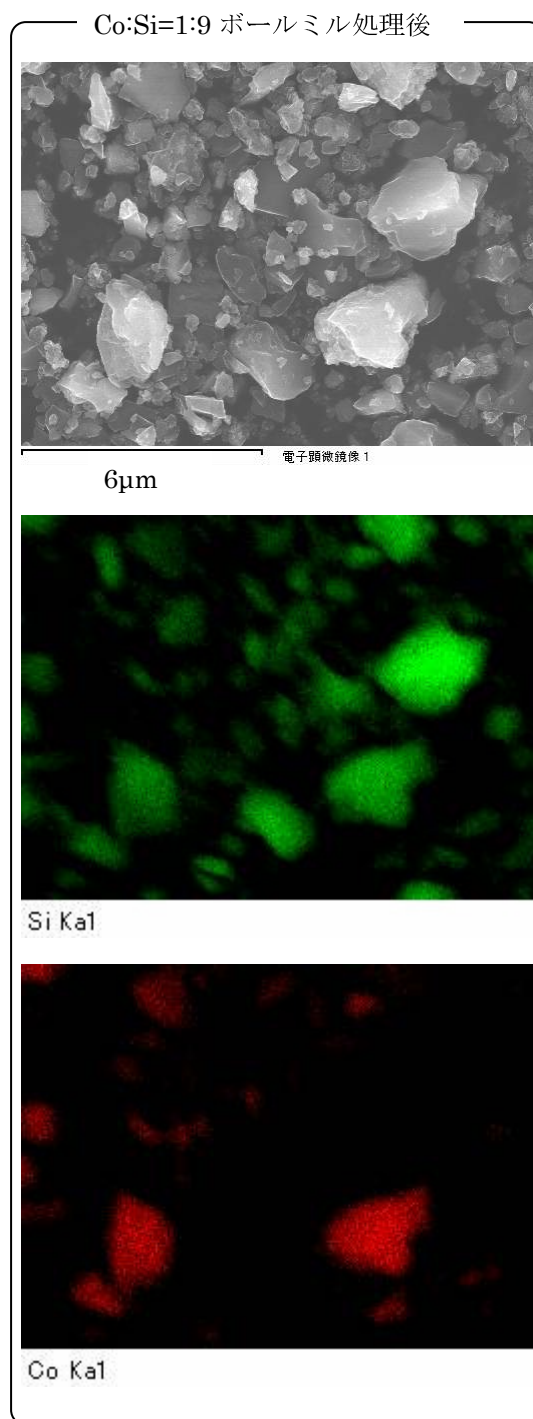
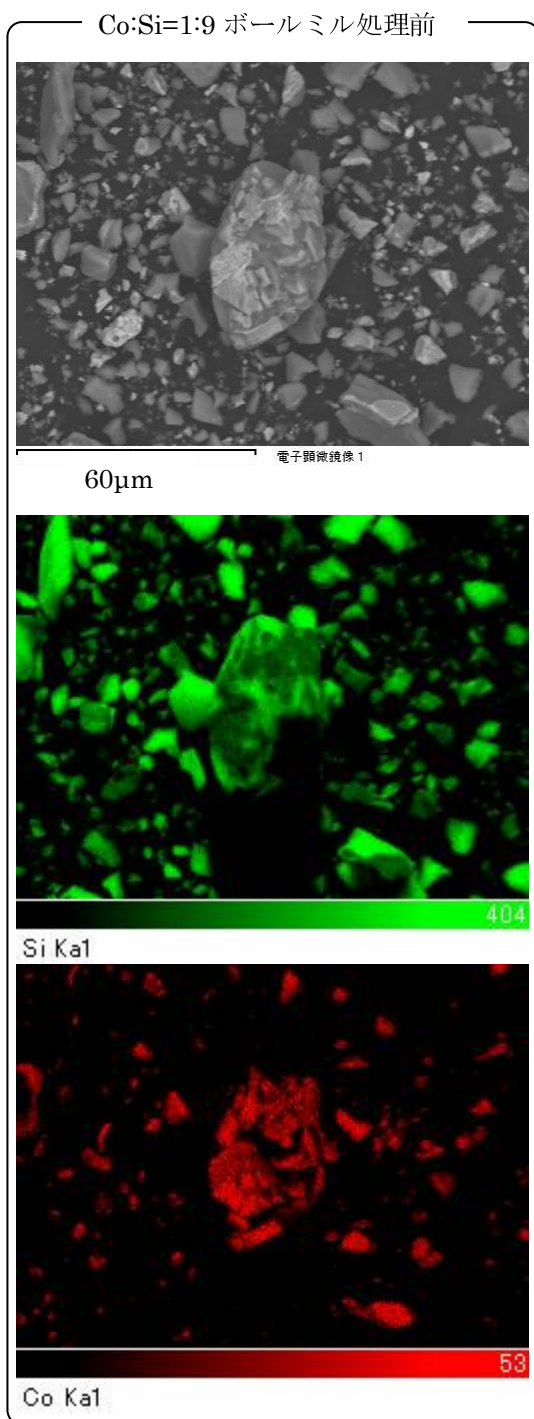


Fig.3-3-5 Fe-Si 合金ボールミル処理の EDX 結果
ボールミル処理は 400rpm で計 6h 処理を行った

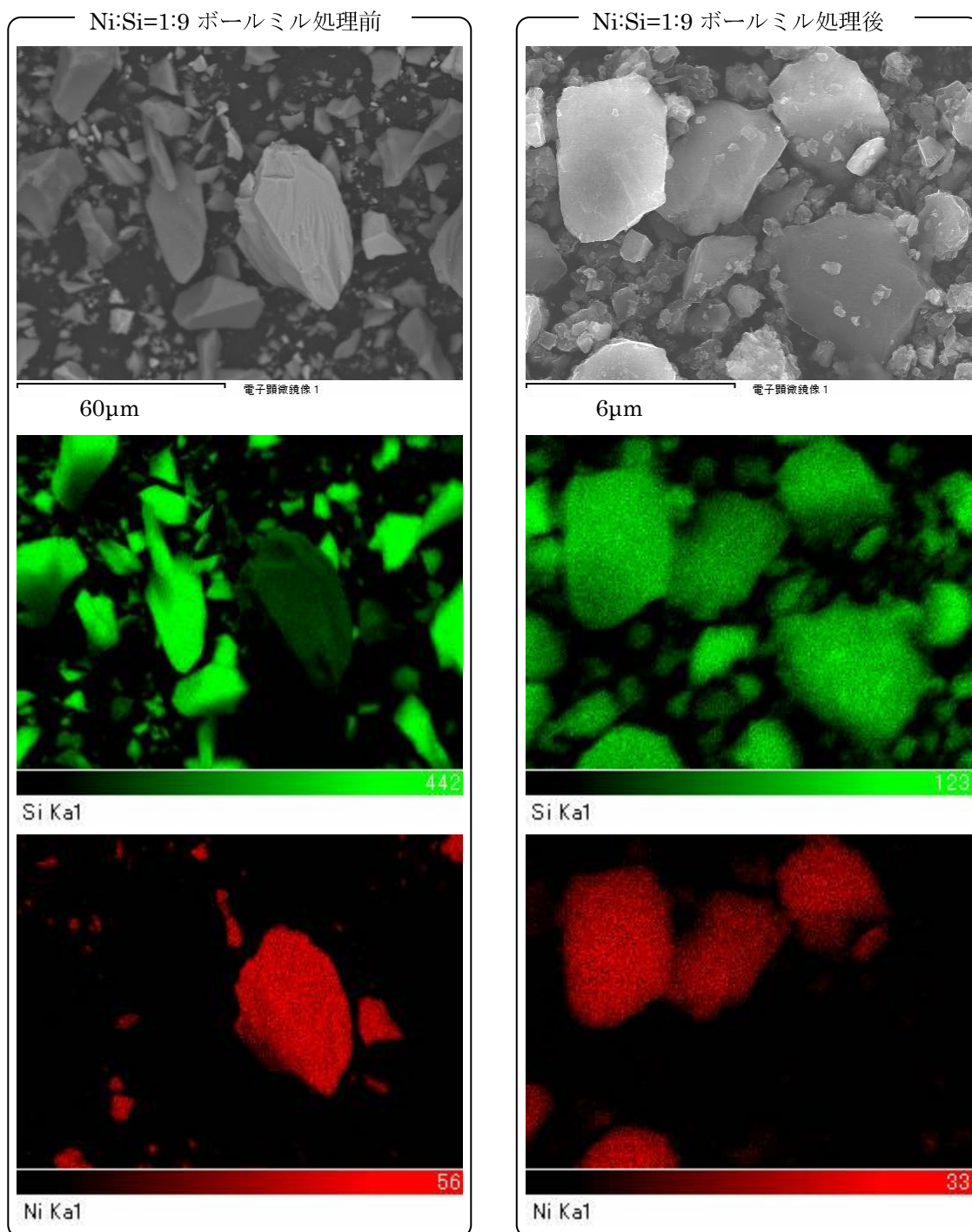


Fig.3-3-6 Fe-Si 合金ボールミル処理の EDX 結果
ボールミル処理は 400rpm で計 6h 処理を行った

SEM,EDX の観察結果から、ボールミル処理によって、数十 μm の粒子を数 μm 程度の粒子まで粉砕できた事が確認できた。

ボールミル処理した試料を、用いて、実験操作(2-2)に従い PVC を用いて炭素との複合試料を作成し、実験操作(2-3)に従いコインセルにて充放電試験を行った。

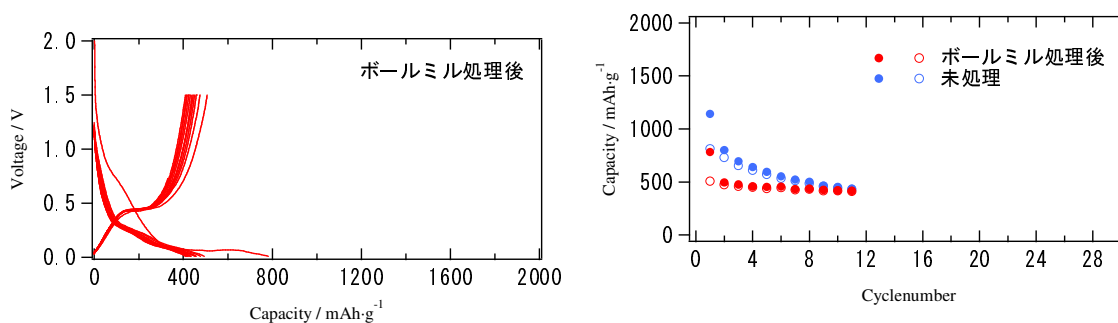


Fig.3-3-7 Fe-Si=1:9 合金ボールミル処理後の充放電結果
電流密度 1/40C、CutOff 10-1500mV

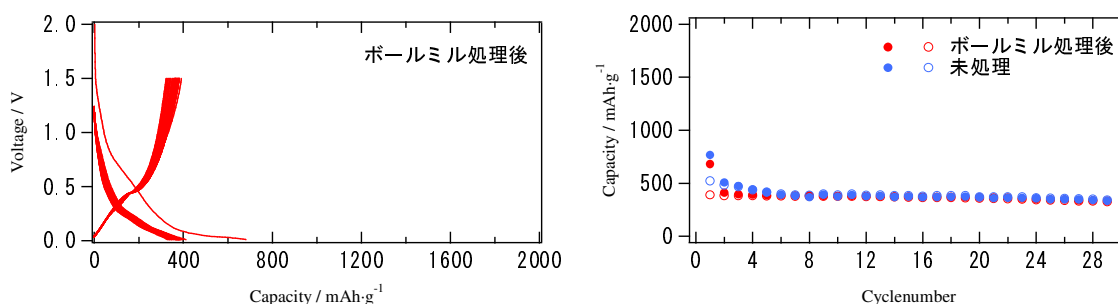


Fig.3-3-8 Fe-Si=2:8 合金ボールミル処理後の充放電結果
電流密度 1/40C、CutOff 10-1500mV

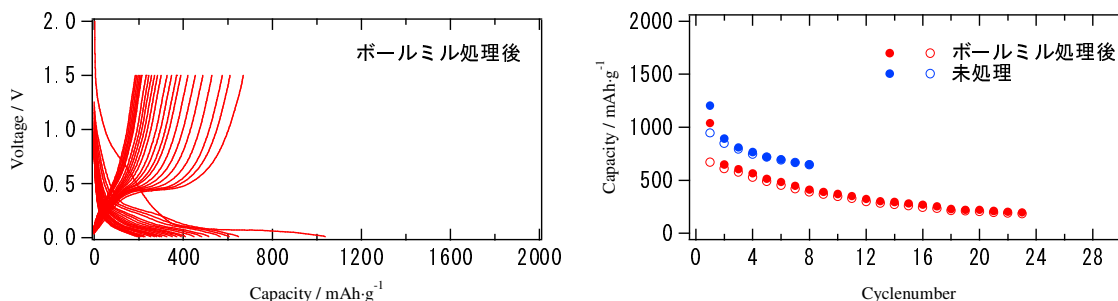


Fig.3-3-9 Co-Si=1:9 合金ボールミル処理後の充放電結果
電流密度 1/40C、CutOff 10-1500mV

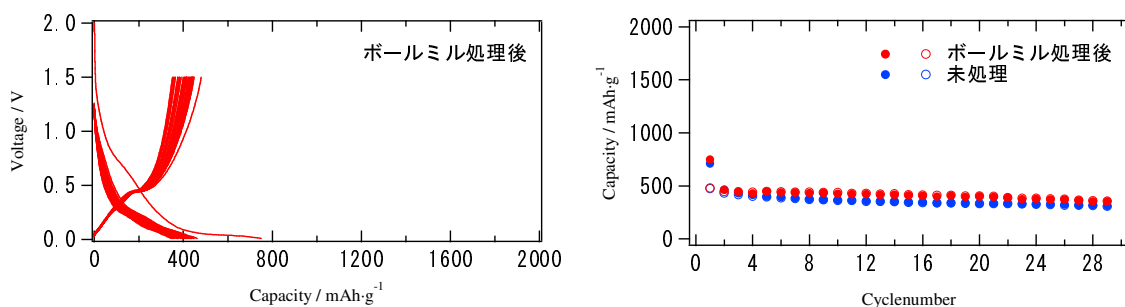


Fig.3-3-10 Co-Si=2:8 合金ボールミル処理後の充放電結果
電流密度 1/40C、CutOff 10-1500mV

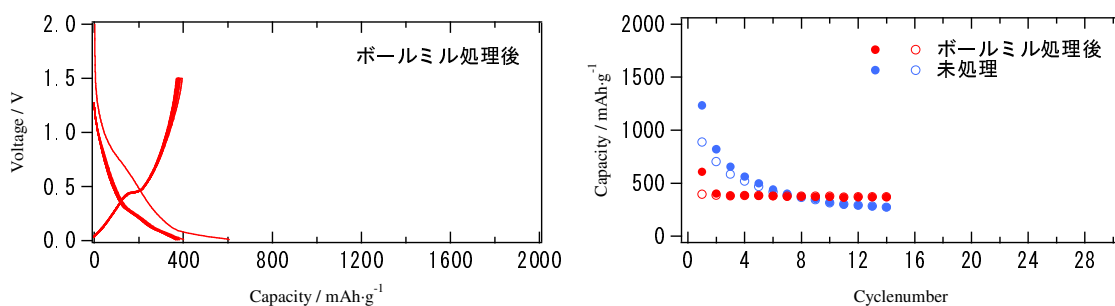


Fig.3-3-11 Ni-Si=1:9 合金ボールミル処理後の充放電結果
電流密度 1/40C、CutOff 10-1500mV

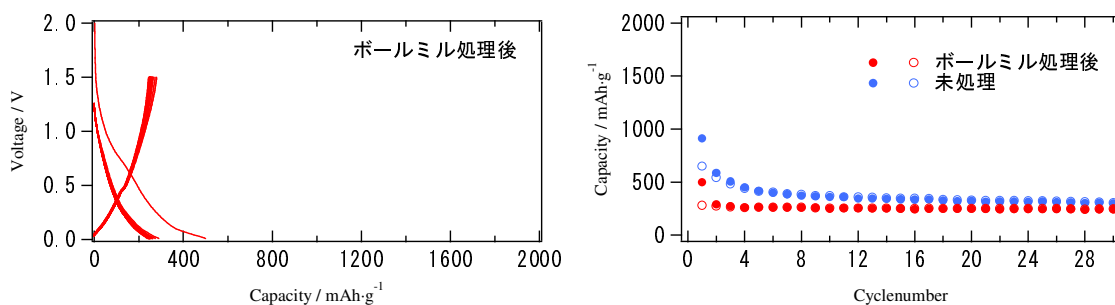


Fig.3-3-12 Ni-Si=2:8 合金ボールミル処理後の充放電結果
電流密度 1/40C、CutOff 10-1500mV

充放電結果より、ボールミル処理すると、サイクル維持率は向上するが、容量は低下するという結果となった。通常、粒子サイズを小さくすると、充放電反応に酸化できる表面積が増加する為、充放電容量は向上する傾向にあるが、今回は逆の結果となったので、複合化過程で何か反応が起きているのではないかと考え、ボールミル処理した後、炭素と複合化した試料の XRD 測定を行った。

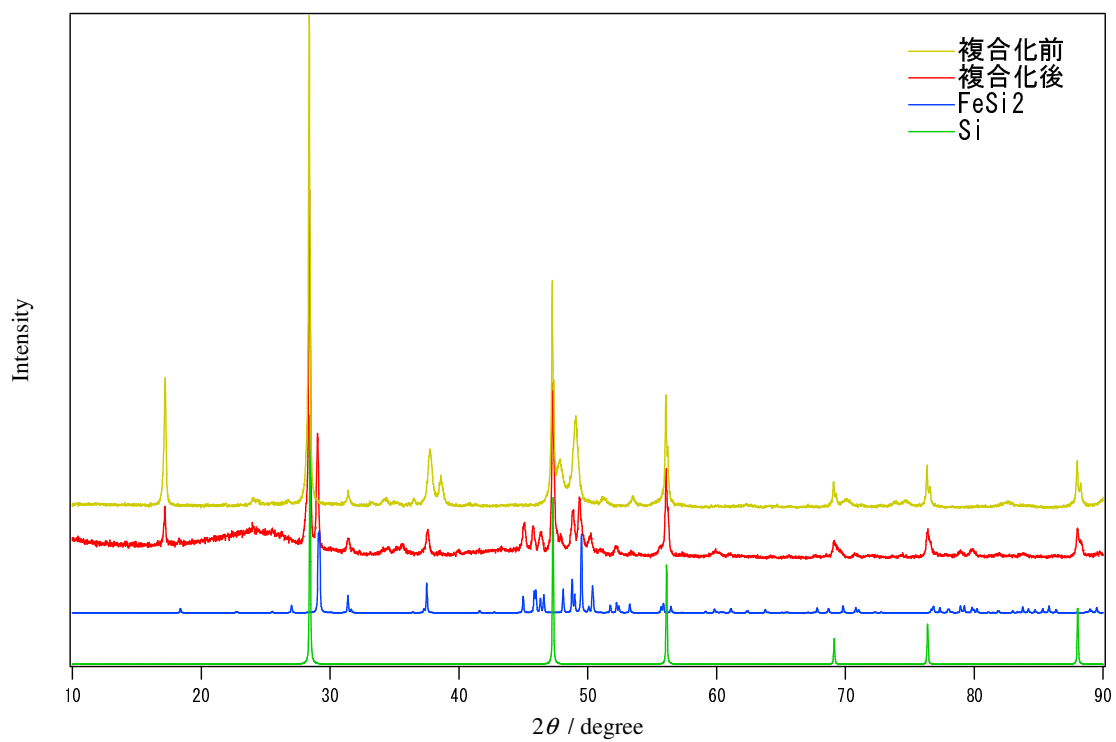


Fig.3-3-13 Fe-Si 合金ボールミル処理+炭素複合化処理 XRD 結果

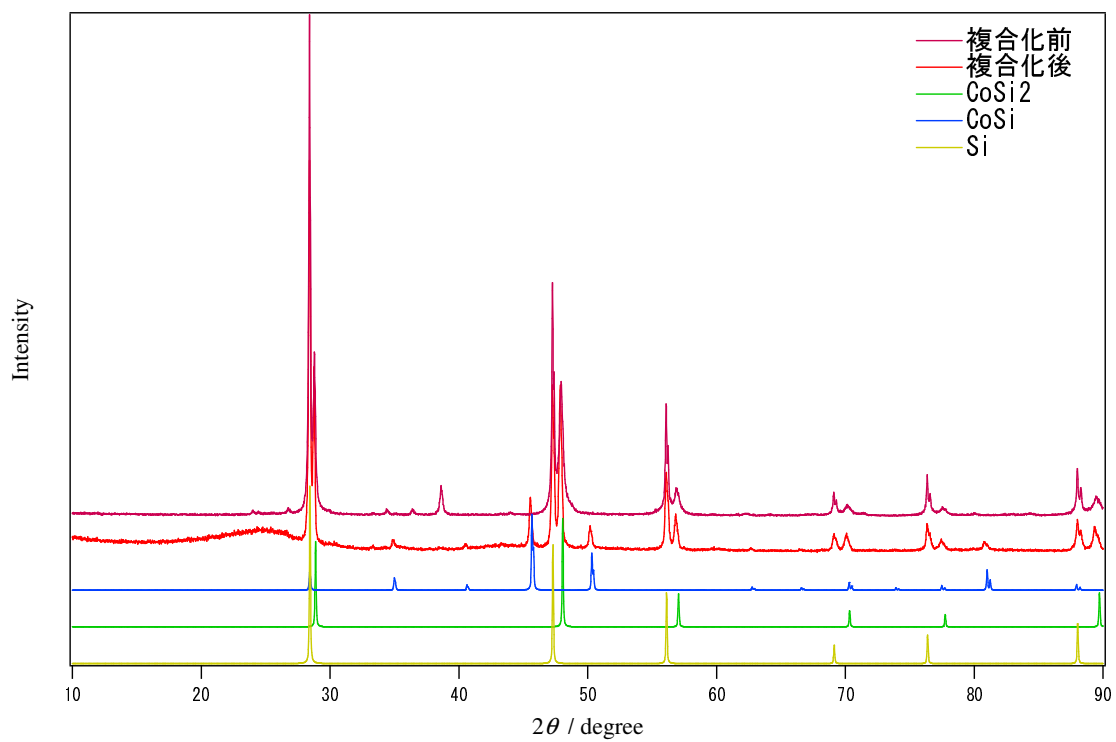


Fig.3-3-14 Co-Si 合金ボールミル処理+炭素複合化処理 XRD 結果

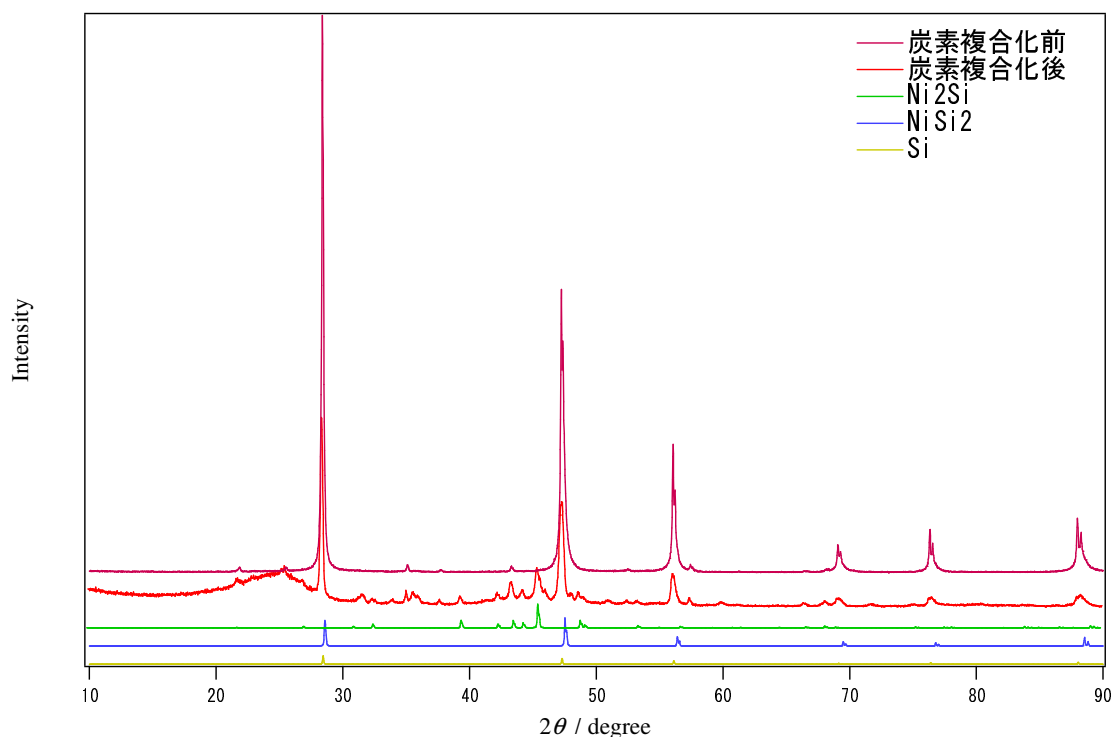


Fig.3-3-15 Co-Si 合金ボールミル処理+炭素複合化処理 XRD 結果

XRD 結果より、ボールミル処理後に炭素と複合化することで新たな合金相である Ni_2Si 相が確認できた。これは、粒子が微粒子化され、 Si 粒子と合金粒子が密着したまま複合化炭素の構造内に閉じ込められ、熱処理を受けた為であると考えられる。その為、 Si と金属- Si 合金の間で再び合金化反応が起こり、結果として Si 結晶が少なくなった為、充放電容量がボールミル処理しない試料より低くなったと考えられる。しかし、 Si 結晶と合金成分がより均一に分布することで、サイクルの安定性は向上しており、 Si の含有量が多いほど維持している容量が大きいことから、 Si の含有量が 90%以上で同様の処理を行えば、充放電容量とサイクル安定性を両立した試料を得ることができる可能性がある。

4章 総括

本研究では、**Si** と **Fe**、**Co**、**Ni** を用いて、安価に合成できる **Si**-金属合金系負極材料の開発を目指し、**Si** と金属の仕込み比、冷却方法、粒径の影響などの検討を行った。

- ・ **Si** と金属の合金試料に於いて、合成時の仕込み比に対して、**Fe** の割合が多いほど合金部分が多くなり、サイクル維持率が安定した。しかし、**Fe** では元素比で 30%を超えると **Si** の結晶がほぼ無くなり、充放電容量が低下することが確認された。

- ・ **Si** と合金化する金属種を変更すると、合成した試料の **Si** 結晶を合金部分の分布度合いが変化することが確認された。また、金属の仕込み比を大きくすると、より細かな構造を作製することができた。

- ・ 加熱溶融した試料を水中に落下させ、急速冷却することで、自然放冷して作製した試料よりも、**Si** 結晶と金属合金が細かく混ざり合った試料を作成することができた。しかし、期待したサイクル安定性の向上は確認できず、冷却方法による、充放電性能の変化はほぼ確認できなかった。

- ・ 合金化した試料をボールミル処理により、粒子径をより小さくすることで、サイクル安定性を向上させることができた。これは、粒子径と小さくして **Si** 成分と合金成分を細かに混ぜ合わせ、炭素と複合化する過程で新たな合金化反応進行し、**Si** 結晶と合金成分が細かに混ざり合った組織を形成できたことによると考えられる。

今回は、**Si90%**において実験を行った結果、充放電容量は、不十分であったが、サイクルの安定性の良い試料を作成できた。更に、**Si** の仕込み比を大きくして同様の操作を行うことで、容量が高く、サイクル安定性の高い負極材料を作製できる可能性が示された。

参考文献

Uday Kasavajjula, Chunsheng Wang, A.John Appleby, *J of Power Sources* 163 (2007) 1003-1039

Xiuyan Wang, Zhaoyin Wen, Yu Liu, Lezhi Huang, Meifen Wu, *J of alloys and Compounds* 506 (2010) 317-322

Yoo-Sung Lee, Jong-Hyuk Lee, Yeon-Wook Kim, Yang-Kook Sun, Sung-Man Lee, *Elecerochimica Acta* 52 (2006) 1523-1526

Z.Wang, W.H. Tian, X.H. Liu, Y. Li, X.G. Li, *Materials Chemistry and Physics* 100 (2006) 92-97

Z.B. Sun, X.D. Wang, X.P. Li, M.S. Zhao, Y. Li, Y. Li, Y.M. Zhu, X.P. Song, *J of Power Sources* 182 (2008) 353-358

Pengjian Zuo, Geping Yin, *J of Alloys and Compounds* 414 (2006) 265-268

Heon-Young Lee, Sung-Man Lee, *J. of Power Sources* 112 (2002) 649-654

H. Dong, X.P. Ai, H.X. Yang. *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 952-957

Y. Du, J.C. Schuster, Z-K. Liu, R. Hu, P. Nash, W. Sun, W. Zhang, J. Wang, L. Zhang, C. Tang, Z. Zhu, S. Liu, Y. Ouyang, W. Zhang, N. Krendelsberger, *Intermetallics* 16 (2008) 554-570

E. Çadırılı, D.M. Herlach, E. Davydov, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 1735-1741

平成十六年度 花井一真 修士論文

平成二十年度 斯 琴 修士論文

電池ハンドブック 電気化学会 電池技術委員会【編】