

# リチウムイオン電池用高容量ケイ素系負極材料の創製と電解液との界面最適化

坂口応用電気化学研究室 (工学部 化学バイオ系学科)



坂口裕樹 教授  
(無機材料化学・電気化学)  
研究統括・材料設計



薄井洋行 准教授  
(電気化学・電気電子工学)  
材料合成・材料評価

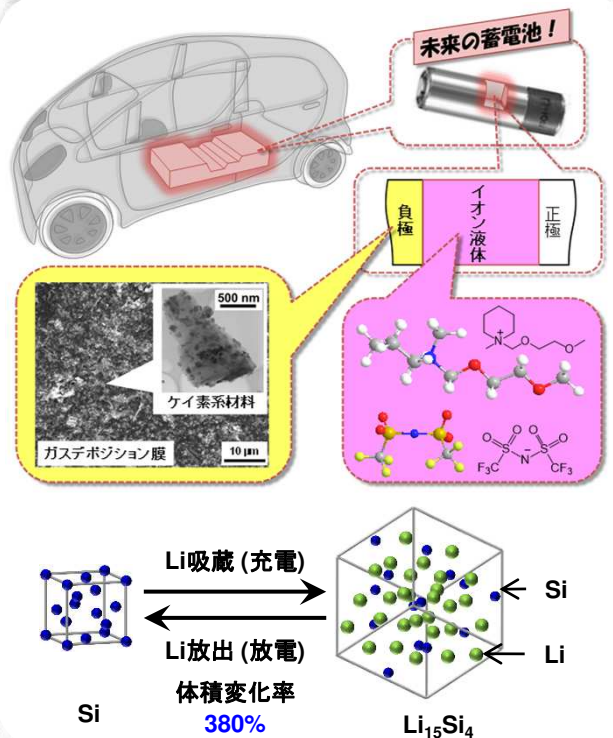


道見康弘 助教  
(表面分析化学・電気化学)  
電池評価・反応解析

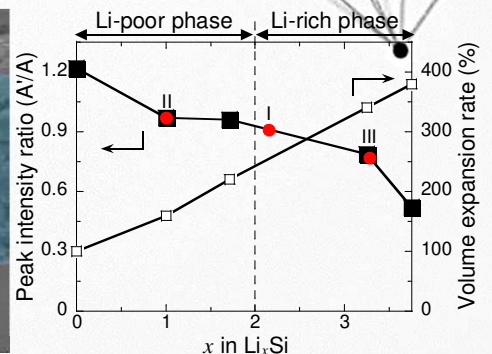
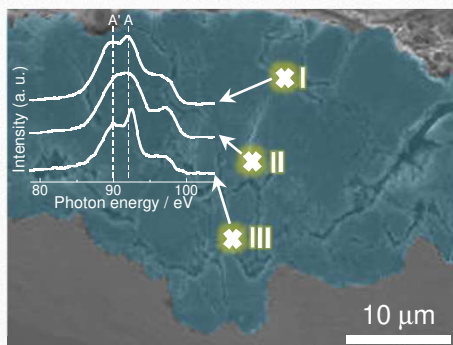
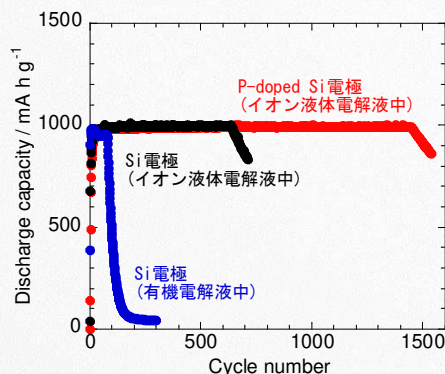
アルカリ金属を用いた蓄電池の材料開発を通して、持続可能な社会の構築に貢献できるエネルギー利用の在り方を電気化学・無機材料化学の視点から探究しています。リチウムイオン電池 (LIB) はスマートフォン等の小型電子機器だけでなく、二酸化炭素を全く排出せずに走る電気自動車の電源にも利用されています。ケイ素 (Si) は現行の炭素系負極の約10倍もの理論容量を持つため有望な次世代負極材料ですが、Liを吸蔵する際にその体積が著しく増大し、電極としての構造を保てなくなるため充放電を繰り返すごとに容量が急減する問題を抱えています。当グループではSiが持つ高容量の魅力を最大限に引き出すべく、独創的な負極を創製しています。

## 不純物元素をドーピングしたSi

市販のLIBには可燃性有機電解液が使用されていますが燃えにくいある種のイオン液体電解液をSi電極に適用すると安全性だけでなく負極性能も大幅に向上することを見出してきました。また、Siに不純物元素としてリン (P) を原子レベルで添加することによりSiの欠点が改善され、さらなる性能向上につながることも明らかになりました。



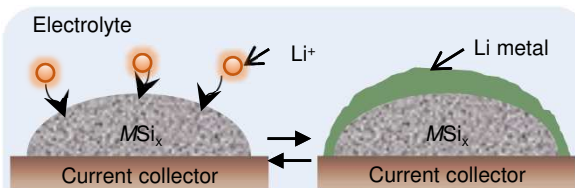
このような性能向上は長期サイクルにわたりLi比率の低いLi-Si合金相が均質に分布していることに起因していることを物質・材料研究機構における高度な分析により解明してきました。これらの成果をまとめた論文 (ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11, 2950-2960.) はTop10%論文として高く評価されています。



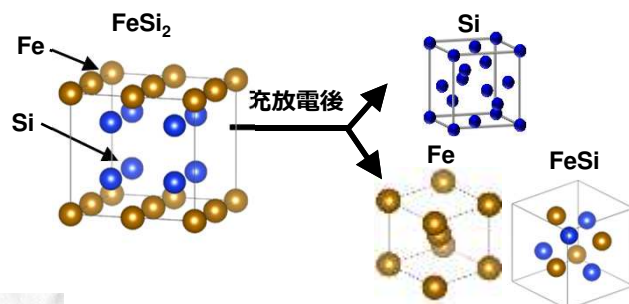
## 金属ケイ化物

金属ケイ化物 ( $MSi_x$ ) は従来の有機液体電解質中において乏しいサイクル安定性しか示さないことから、これまでLIB用負極活物質として全く脚光を浴びてきませんでした。これに対して当グループはある種のイオン液体電解質を適用させたところ、高容量を安定して維持できる優れたサイクル性能が得られることを見出してきました。他方、金属ケイ化物とLiとの詳細な反応メカニズムは不明でしたが、様々な可能性を一つずつ検証し金属ケイ化物自身がLiと合金化-脱合金化反応していることを明らかにしてきました。

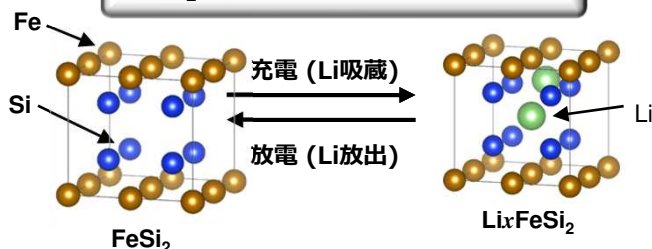
### Li金属の析出-溶解反応



### 分相により生じたSiがLiと反応



### FeSi<sub>2</sub>自身がLiと合金化-脱合金化反応

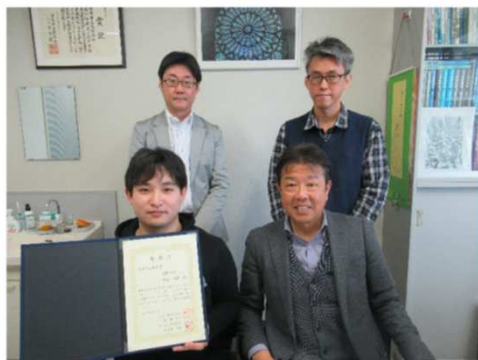
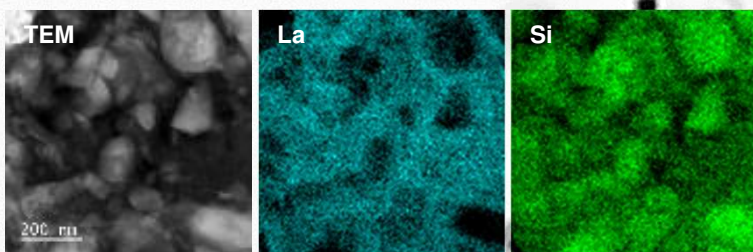
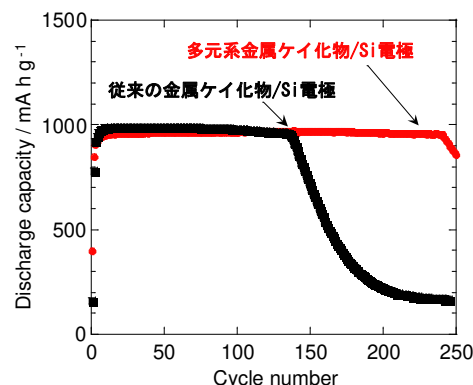


## 金属ケイ化物/Siコンポジット

Siの種々の欠点を補うために金属ケイ化物と複合化（コンポジット化）したところ、Si単独電極よりも優れた性能が得られることをこれまでに明らかにしてきました。コンポジット化させる材料には右に示した4つの性質が必要ですが、これらをバランスよく備えた材料はこれまでに得られていませんでした。当グループは金属ケイ化物を多元化することにより負極特性を改善できることを見出してきました。

### コンポジット材料に求められる性質

1. Siの応力緩和に適した機械的性質
2. 高い電子伝導性
3. 適度なLi貯蔵能
4. 高い熱力学的安定性



これらの業績により日本希土類学会賞（塩川賞）を受賞するとともに、界面の最適化の功績に対しても日本材料学会中国支部学術奨励賞が授与されました。素材メーカーと共同出願を行い特許の知財化にも成功しています。また、学会等での基調講演や招待講演を多数行い、著書も発刊しています。

学生の教育にも熱心に取り組んでおり、その結果として学内はもとより全国レベルの研究発表会でも多くの学生が受賞の栄誉に浴しています。

(<http://www.chem.tottori-u.ac.jp/~sakaguchi/>)

- (1) Yasuhiro Domi; Hiroyuki Usui; Kazuki Yamaguchi; Shuhei Yodoya; Hiroki Sakaguchi, Silicon-Based Anodes with Long Cycle Life for Lithium-Ion Batteries Achieved by Significant Suppression of their Volume Expansion in Ionic-Liquid Electrolyte, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 2950–2960. [IF: 8.7, Top10%論文]
- (2) Yasuhiro Domi; Hiroyuki Usui; Rena Takaishi; Hiroki Sakaguchi, Lithiation and Delithiation Reactions of Binary Silicide Electrodes in an Ionic Liquid Electrolyte as Novel Anodes for Lithium-Ion Batteries, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 581–589. [IF: 4.2]
- (3) Yasuhiro Domi; Hiroyuki Usui; Masahiro Shimizu; Yuta Kakimoto; Hiroki Sakaguchi, Effect of Phosphorus-Doping on Electrochemical Performance of Silicon Negative-Electrodes in Lithium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 7125–7132. [IF: 8.7]