

技術論文

Technical Paper

リチウムイオン二次電池負極用 3 元系 $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジットの電極特性の向上

木村優太*¹, 道見康弘*², 薄井洋行*², 坂口裕樹*²

Improved Cycling Performance of $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{Si}_2/\text{Si}$ Composite Electrode for Application in Lithium-Ion Battery Anodes

Yuta KIMURA, Yasuhiro DOMI, Hiroyuki USUI and Hiroki SAKAGUCHI

Synopsis

We evaluated the anode properties of silicide/Si composite electrodes for lithium-ion batteries and revealed that ternary silicide made by elemental substitution improved the electrochemical performance of the electrodes. In particular, a $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composite electrode exhibited good cycle stability. As detailed herein, we attempted mechanical grinding of the $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composite and addition of fluoroethylene carbonate (FEC) into the electrolyte to further improve the performance of the electrode. These attempts resulted in superior cycling performance of the electrode, as expected. The mechanical grinding should cause the formation of an amorphous Si phase and fine dispersion of $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ in the Si phase, which suppresses the pulverization of the $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composite particle during charge-discharge. It is considered that the addition of FEC suppresses the continuous reductive decomposition of the electrolyte, which contributes to the improvement in the cyclability.

1. 緒言

Si (シリコン) は現行のリチウムイオン電池 (以下、LIB という) 用負極活物質であるグラファイトの約 10 倍の理論容量を有する。そのため、Si を負極に使用することができれば LIB の大幅な高エネルギー密度化が可能である。しかしながら、Si は充電時に Li-Si 化合物を形成し、最大で約 3.8 倍まで体積が膨張する¹⁾。充放電を繰り返した場合には、大きな体積変化に伴って発生するひずみの蓄積により、Si の崩壊・微粉化が生じる。そのため、Si は非常に低いサイクル安定性しか示さない。

Si のサイクル安定性を改善するために、これまで筆

者らは遷移金属シリサイドを Si とコンポジット化し、シリサイド/Si コンポジットを評価してきた。そしてコンポジット化するシリサイドには下記の 4 つの物性が求められることを報告してきた^{2)~13)}。

- (1) 応力緩和に適した機械的性質
- (2) 優れた電子伝導性
- (3) 適度な Li 貯蔵能
- (4) 高い熱力学的安定性

シリサイドの 4 つの物性を調整することがコンポジットの特性改善には重要であるものの、二元系のシリサイドで 4 つの物性を一度に調整することは困難である。そこで筆者らはシリサイドを多元化することにより、その物性の改善を試みてきた。その結果、 LaSi_2 中の Si

2022年4月14日 受付

* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 工博(Dr. Eng., Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 鳥取大学大学院 工学研究科, 博士(Ph.D., Graduate School of Engineering, Tottori University)

の一部をNiで置換した $\text{LaNi}_x\text{Si}_{2-x}$ とSiをコンポジット化させた $\text{LaNi}_{0.1}\text{Si}_{1.9}/\text{Si}$ 電極が、 LaSi_2/Si 電極と比較して優れたサイクル安定性およびレート特性を示すことを報告した¹⁴⁾。さらに、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ 電極のサイクル安定性が、 CrSi_2/Si および VSi_2/Si 電極のそれと比較し、大幅に改善することも明らかにしてきた^{15), 16)}。 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2$ は VSi_2 由来の大きな結晶格子、および CrSi_2 由来の小さな静電反発の効果により、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2$ 中のLiイオン拡散がスムーズとなり、シリサイド相を介してのSi相へのLi移動が容易になり、Si相へLiが均質に吸蔵されたためと考えられる。また、 CrSi_2 や $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2$ は VSi_2 と比較して硬いため、シリサイド/ Si コンポジット内のSi相が膨張した場合でもシリサイドが変形しにくくなる。結果としてコンポジットの充放電時の崩壊が抑制され、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジット電極が二元系シリサイド/ Si 電極よりも優れたサイクル寿命を示したと結論づけた^{15), 16)}。

シリサイドとのコンポジット化以外にも、Siの特性改善の手法としてSiのサイズを微細化することで、充放電時の膨張によるSiの崩壊が抑制されることが報告されてきた。筆者らはSiに不均質にLiが挿入される場合、充電時の膨張が大きいLiリッチなLi-Si相が、局所的に形成されることを明らかにしてきた^{17), 18)}。Si粒子が小さい場合には、Si粒子内部まで短時間でLiイオンが拡散するため、粒子全体が均質にリチウム化される。そのため、粒子内部に応力が発生せずSiの割れが生じにくくなる。Siのサイズに関して、XiaoらはSiのサイズが150 nm以下であればSiがLiを吸蔵しても割れが生じないことを報告した¹⁹⁾。また、非晶質SiはLiを均一に吸蔵し、局所的なLiリッチ相の形成が抑制される。一方、結晶質Siは(110)方向に沿ってLiを吸蔵するため、膨張が異方的になる²⁰⁾。このため、非晶質Siは結晶質Siよりも崩壊しにくく、Siのサイズが870 nmであっても充放電時に割れが生じないことが報告されている²¹⁾。これらを利用し、Siのナノサイズ化、非晶質化によるサイクル安定性の改善も試みられてきた^{22)~24)}。

ビニレンカーボネート(VC)やフルオロエチレンカーボネート(以下、FECという)といった添加剤を電解液に添加することもSiのサイクル安定性改善に有効である。これは、充放電初期に添加剤が分解して安定な被膜を形成し、Si粒子表面での電解液の継続的な分解を抑制するためである^{25)~31)}。本研究では $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジットのさらなるサイクル安定性向上を目的として、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジットにメカニカルグライディング(以下、MGという)処理を実施し、Siおよびシリサイド相を微細化した。また、FECを添加した電

解液中において $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ 電極特性を評価した。加えて、サイクル試験後の電極の組織観察や電極表面に形成された被膜の分析を行い、MG処理やFEC添加の効果について考察した。

2. 実験方法

2. 1 ロール急冷法によるシリサイド/ Si コンポジットリボンの作製

$\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ (67/33 mass%)コンポジットはロール急冷法にて作製した。 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2$:Si=67:33 mass%となるよう、Cr、VおよびSiをそれぞれ8.1、7.9および34.0 g(合計50 g)秤量し、ボタンアーク炉にてインゴットを作製した。次にインゴットを1700℃まで加熱して溶解した後、溶湯を40 m/sで回転するCuロール上に滴下して急冷することにより厚みが約20 μm 程度のリボン状のシリサイド/ Si コンポジットを得た^{13), 16)}。

2. 2 コンポジットのメカニカルグライディング処理

まず、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジットのリボン状のサンプルを乳鉢粉砕し、篩を用いて100 μm 以下に分級した。SUS304製のポットにコンポジット粉末10 gをボール(SUJ2製、 $\phi 3/8$ inch)100 gとともに加え、ポット内の雰囲気はArガスで置換した。次に、遊星ボールミル(フリッチュ社製P-5)を用いて300 rpmで50 h処理した。処理後の粉末については粒度分布測定装置(MicrotracBELL Corp.社製MT-3000)を用いて水浴媒中で粒度分布を測定した。

2. 3 キャラクターゼーション

$\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジット粉末に対してX線回折測定(XRD, (株)リガク製SmartLabを使用)およびラマン分光分析(株東京インスツルメンツ製NanofinderFLEXを使用)を実施した。XRD測定は電圧40 kV、電流135 mAで線源にCo-K α 線を用いた。ラマンスペクトルは室温で50倍の対物レンズを通した励起波長532 nm(16.5 mW)のNd:YAGレーザを照射して得た。組織観察のためにサンプルをバークライト樹脂に埋め込み、機械研磨した。研磨剤には9, 3, 1 μm のダイヤモンドスプレおよび100 nmのアルミナ懸濁液(いずれも丸本ストルアス(株)製)を用いて研磨した。組織観察は走査型電子顕微鏡(SEM, (株)日立ハイテクノロジーズ製SU6600

を使用)を用いて加速電圧 15 kV で実施した。また、電界放射型電子線マイクロアナライザ (FE-EPMA, 日本電子(株)製 JXA-8500F を使用)により添加元素および Si の元素マッピングを実施した。FE-EPMA は加速電圧 10 kV, 照射電流値 5×10^{-8} A の測定条件で実施した。

2. 4 電極特性評価方法

篩を用いて 25 μm 以下に分級した $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ リボンの乳鉢粉碎粉 (MG 処理未実施) および MG 処理を施した粉末を活物質として使用した。ここで、活物質とは Li を吸蔵-放出する物質を指す。活物質、導電助剤 (ケッチェンブラック), バインダ (ポリアミック酸) をそれぞれ 80 : 5 : 15 (mass% 比) の割合で混合し, N-メチル 2-ピロリドン を希釈剤に使用してスラリーを作製した。電極用シートはドクターブレードを用いて SUS316L 箔 (厚み 20 μm) 上に塗工厚 50 μm で塗布し, 343 K で 30 min 以上大気中で乾燥した後, ロールプレスを掛け作製した。プレス後の電極シートより $\phi=11$ mm の形状に打ち抜き, ポリアミック酸をポリイミド化するために真空中で 573 K で 1 h 熱処理したものを電極とした。プレス後の活物質層の厚みは約 30 μm であった。作製した電極を露点 -70 $^{\circ}\text{C}$ 以上のオープンドライチャンバ (ダイキン工業(株)製 HWR-60AR) 内で 12 h 以上保持し, 電極表面に吸着している水分を除去した。作用極に作製した Si 合金電極を, 対極に Li 金属箔 ($\phi: 12$ mm, 厚さ: 1 mm), 電解液には 1 mol/l LiPF_6 EC (エチレンカーボネート) : DEC (ジエチルカーボネート) = 1 : 1 vol% を用いて 2032 型コインセルを構築した。MG 処理を実施したコンポジット合金については, FEC を 3 vol% 添加した電解液も併せて用いた。セル構築はオープンドライチャンバ内で実施した。作製したコインセルは充放電試験装置 (東洋システム(株)製 TOSCAT3100) を用いて, 充放電サイクル特性を評価した。コンポジット中の容量に寄与する Si の重量を基準として, 0.3 A g^{-1} (以降は $0.3 \text{ A g} (\text{Si})^{-1}$ と表記) の電流密度で定電流充放電試験を行った。電圧範囲は 0.002 から 1 V vs. Li^+/Li とし, 298 K で評価を実施した。

2. 5 サイクル試験後の電極に形成された被膜の分析

コンポジット粒子表面に形成された被膜の厚み, 構成成分を分析するためにオージェ電子分光分析 (AES, PHI 社製 Model-710 を使用) を行った。コンポジット内に残存した Li を放出するため, 50 cycle 充放電したコ

インセルを 2 V vs. Li^+/Li で 12 h 保持した後, グローブボックス内で分解し電極を取り出した。電極の表面から内部まで, 約 7 nm/min のレート (SiO_2 換算値) で Ar イオンスパッタしながら測定を実施した。電子線加速電圧は 3 ~ 5 kV, イオン銃加速電圧は 2 kV とした。分析は異なる 3 か所において実施した。

また, サイクル試験後の電極に形成された被膜に含まれる Li および Si 量を測定した。コインセルを分解して取り出した電極を, 超音波をかけながら水中に 30 分間浸漬させた。浸漬後の水をろ過し水中に含まれる活物質粉末を除去することにより, 水中に溶出した被膜成分のみを抽出した。高周波誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-OES, (株)日立ハイテクサイエンス製 SPS-3500 を使用) にて水に抽出された Li および Si 量を測定した。さらに, 水抽出した被膜成分を核磁気共鳴分光法 (NMR, Bruker 社製 AVANCE III 600 を使用) にて分析した。

3. 結果および考察

3. 1 キャラクターゼーション

MG 処理の有無が $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジットの粉末の各相の結晶性におよぼす影響を調べた (Fig. 1)。また, Fig. 2 にこれらの試料のラマンスペクトルを示す。XRD パターンにおいて, MG 処理の有無によらず Si およびシリサイドのピークが観測された (Fig. 1 (a))。Fig. 1 (b) に Si の (111) 面のピークを示す。MG 処理を行っていない場合, Si のピークを確認できた。シェラーの式を用いて計算したところ, Si 相の結晶子サイズは 450 nm であった。ラマンスペクトルの 520 cm^{-1} 付近において, 結晶性 Si (c-Si) 由来のピークが出現していたことから, Si は結晶質であることが確かめられた。一方, MG 処理を実施した場合は, XRD パターンにおける Si 相のピークはブロード化し, ピークが確認できなかった。ラマン分析において, 非晶質 Si (a-Si) のピーク (490 cm^{-1}) が見られていたことから, MG 処理により Si が非晶質化していることがわかる。これは, MG 処理によってコンポジット粉末に高いエネルギーが付与され, Si 結晶の規則性が低下したためだと考えられる。次に, Fig. 1 (c) は CrSi_2 , VSi_2 の (112) 面付近のピークを示す。 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジットのシリサイド相のピークは CrSi_2 と VSi_2 のピークの間位置していた。これは, V が CrSi_2 中の Cr と元素置換し 3 元系シリサイドを形成した結果, CrSi_2 よりも格子定数が増加したためである。筆者らは V の置換量と $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{Si}_2$ の格子定数の関係を参考文献

15) で報告した。また、MG 処理によってシリサイド相のピークがブロードになっていた。算出したシリサイド相の結晶子サイズは、MG 処理によって 796 nm から 13 nm に減少していた。さらに、シリサイド相のピークが MG 処理を施した場合は高角度側にシフトしていた。これは、MG 処理によってシリサイド相内に格子欠陥が導入され、格子定数が小さくなったためと考えられる。以上の結果から、作製した $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジットは Si 相および三元系シリサイド相から構成されており、MG 処理によって Si 相が非晶質化し、シリサイド相は微結晶化していることがわかった。

Fig. 3 は MG 処理未実施および MG 処理を実施した $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジット粉末の粒度分布測定結果を示す。また、それぞれの粉末の d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} の値を Table 1 に示す。MG 処理によって d_{50} が 14 μm から 1.9 μm ま

で小さくなっていった。Fig. 4 に $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジットの超急冷リボンの断面 SEM 観察結果を示す。また、MG 処理を実施していないサンプルの FE-EPMA 測定結果を Fig. 5 に示す。MG 処理未実施の場合は白色部と黒色部に分相している様子が確認できた (Fig. 4 (a))。Fig. 5 (a) の黒色部が Si 相である。また、白色部には Si の他に Cr、V が存在している (Fig. 5 (c), (d)) ことから、白色部がシリサイド相である。一方、Fig. 4 (c) にあるように MG 処理を実施した場合はシリサイド相と Si 相の判別ができなかった。これは、シリサイド相が Si 相中にナノサイズレベルで微細に分散しているためと考えられる。以上の結果から、MG 処理により Si 相は非晶質化したことを、また、シリサイド相は微結晶化かつ高分散化したことを確認した。

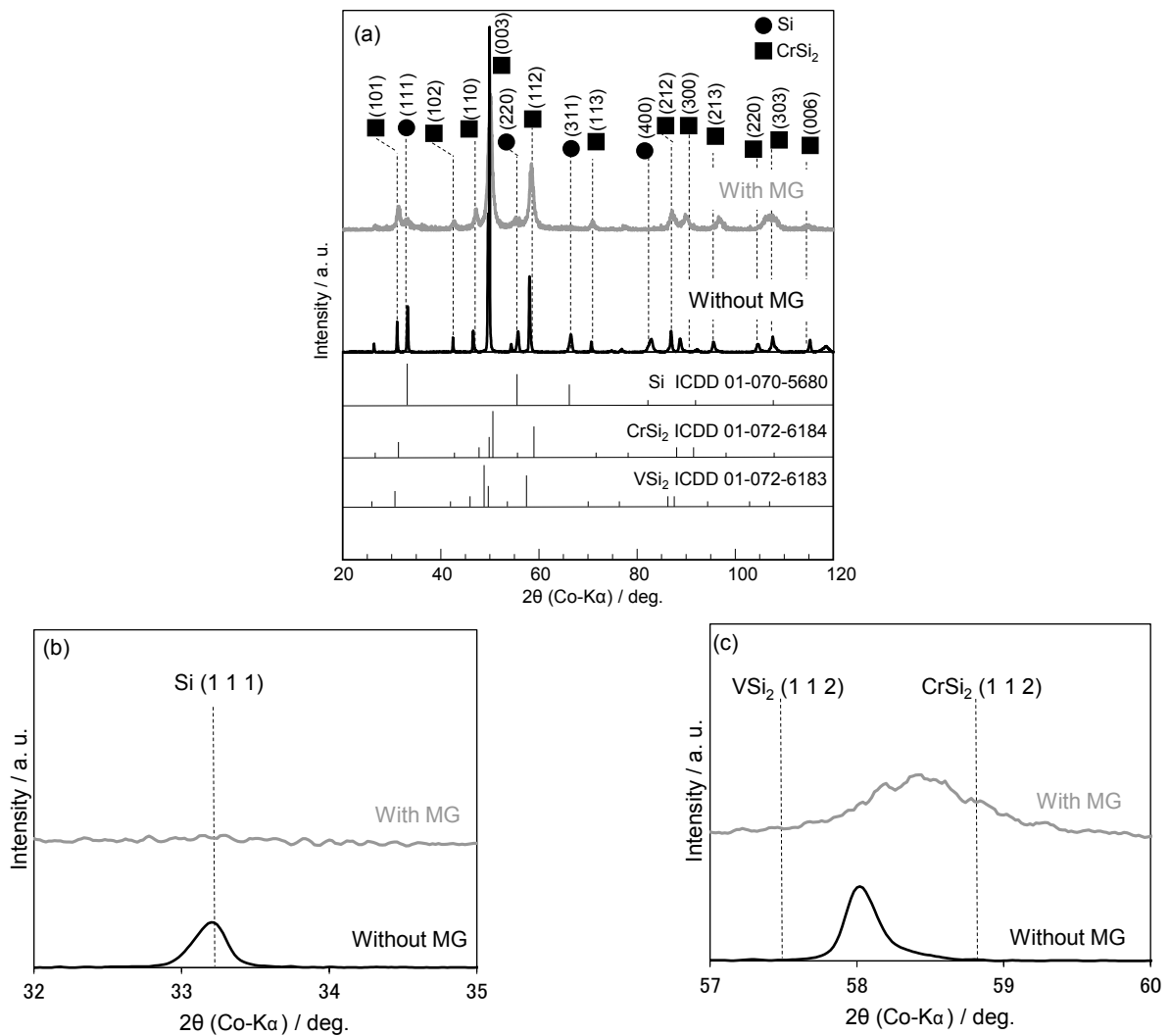


Fig. 1. (a) XRD patterns of $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composites with and without MG treatment and their enlarged view (b) between 32° and 35° and (c) between 57° and 60°.

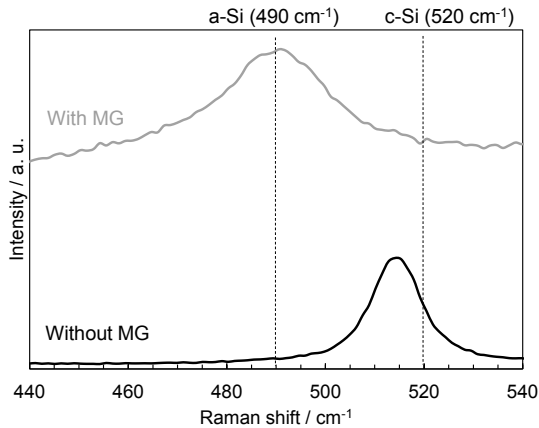


Fig. 2. Raman spectra of $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composite with and without MG process.

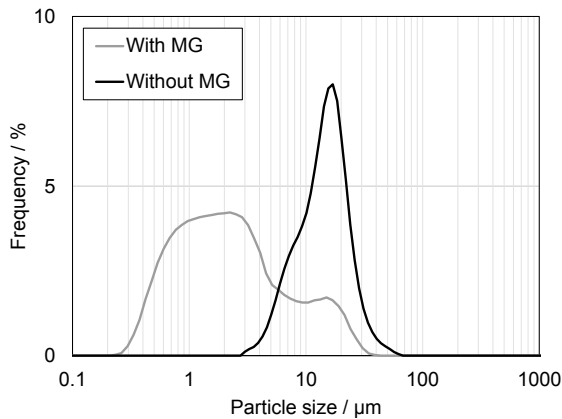


Fig. 3. Particle size distribution of $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composite with and without MG.

Table 1. Particle size of $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composite with and without MG.

	Particle size (μm)		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Without MG	6.6	14.0	23.6
With MG	0.6	1.9	11.2

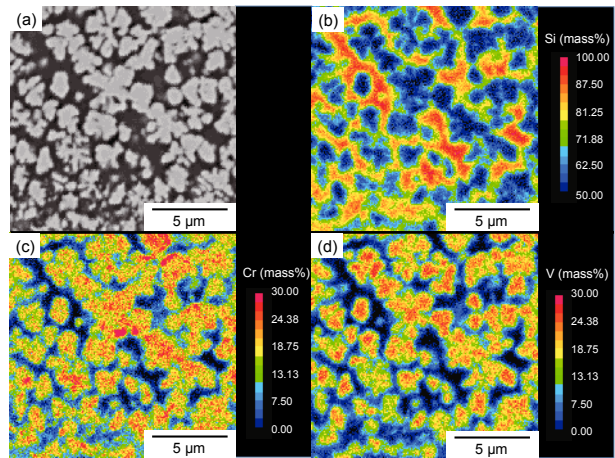


Fig. 5. (a) SEM image of $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composite ribbon without MG and the corresponding FE-EPMA maps of (b) Si, (c) Cr, and (d) V. Scale bar: 5 μm .

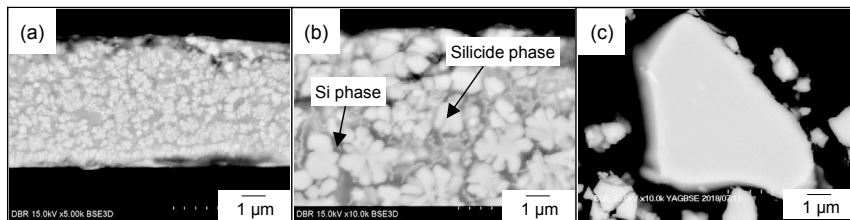


Fig. 4. Cross-sectional SEM images of (a and b) $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composite ribbon without MG and (c) the ribbon with MG. (a) presents entire image and (b and c) denote enlarged view. Scale bar: 1 μm .

3. 2 充放電サイクル試験結果

$\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジットに対する MG 処理が初期の充放電特性へおよぼす影響を調べた (Fig. 6). MG 処理未実施の電極は充電反応時に 0.1 V vs. Li^+/Li , 放電反応時には 0.45 V vs. Li^+/Li 付近にそれぞれプラトー電位が見られた. このプラトー電位は Si と Li の合金化/脱合金化反応によるものである. 一方, MG 処理を実施した場合は充電時のプラトー電位が 0.2 V vs. Li^+/Li まで上昇した. 放電時は MG 処理によってプラトー電位

が 0.2 V vs. Li^+/Li に下降し, ラマン分析 (Fig. 2) で確認された非晶質 Si 由来の充放電挙動を示した. Table 2 に $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジット電極の初期特性を示す. 初期クーロン効率率は MG 処理によって低下した. これは, MG 処理によって粒径が低下していたことから (Fig. 3), MG 未処理と比較して MG 処理を実施した場合は粒子の表面積が増加し, 粒子表面での不可逆反応が増加したためと推察される. 一方, FEC 添加による初期特性の変化は見られなかった. FEC の分解反応は不可逆な反応であるため, FEC 添加時は初期クーロン効率の低

下が懸念されたが、FEC分解に由来する不可逆容量は $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジットの不可逆容量よりもはるかに小さいために初期クーロン効率の変化は見られなかったと考えられる。

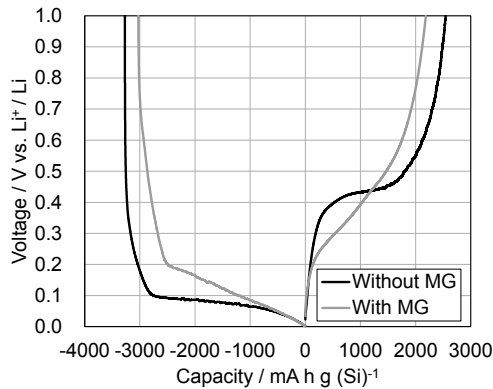


Fig. 6. Initial charge-discharge curve of $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composite with and without MG electrodes in 1 mol/L LiPF_6 EC/DEC (EC:DEC=1:1, vol%) in the absence of FEC.

Table 2. Initial discharge capacity and Coulombic efficiency of the $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composite electrodes.

	Initial discharge capacity (mA h g (Si)^{-1})	Initial columbic efficiency (%)
Without MG without FEC	2545	78
With MG without FEC	2186	72
Without MG with FEC	2598	78
With MG with FEC	2247	72

Fig. 7 (a) は $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジット電極の充放電サイクル試験結果を示す。比較として Si 単独電極の結果も併せて示す。Si 単独電極と MG 処理未実施の $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ 電極を比較すると、前者はサイクル初期に容量が急激に減衰するのに対して、後者の容量減衰は抑制された。これは参考文献 15) で報告したように、 VSi_2 由来の大きな結晶格子および CrSi_2 由来の小さな静電反発に起因し、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2$ 相中の Li イオンの拡散が容易になり、粒子内に均質に Li イオンが吸蔵されたため、Si 膨張時の局所的な応力発生が減少し、コンポジット粒子の崩壊が抑制されたためである¹⁵⁾。Table 3 は 100 cycle までに $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジットと反応した Li^+ の合計と、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジット電極の放電容量維持率を示す。FEC 無添加の場合において、MG 処理を実施した $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジットは、反応した Li^+ の量が MG 処理未実施と比較して多いにも関わらず、容量維持率は顕著に改善した。また、FEC 添加時にお

いても同様の傾向が確認できた。これは、MG 処理により Si 相の非晶質化およびシリサイド相の微分散化が生じたためと考えられる。すなわち、Si が結晶質であると活物質は異方的に成長するため粒子内にクラックが生じて電極崩壊が起こりやすいのに対し、非晶質の場合は Li 吸蔵が均質になり局所的な Li リッチ相の形成が抑制されるため、電極崩壊が抑制される²¹⁾。また、シリサイド相が Si 相にナノレベルで分散していると (Fig. 5), Si からの応力緩和、高い電子伝導性および優れた Li 拡散性などのコンポジット化の効果が電極層全体で得られると推察される。さらに、粉末粒径が小さい場合には Li 吸蔵時の体積膨張の絶対量が小さくなるため電極へかかる応力が小さくなる。MG 処理による粉末粒径微細化も、サイクル安定性改善に寄与したと考えられる^{19), 32)}。従って、MG 処理を実施した電極は優れたサイクル安定性を示したと考えられる。Fig. 7 (b) は $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ コンポジット電極のクーロン効率を示す。MG 処理未実施電極のクーロン効率に比べて MG 処理を実施した電極のそれは高かった。MG 処理を実施していないと前述のとおり活物質が割れ、生じた新生面で電解液の分解反応が不可逆的に起こってしまうのに対し、MG 処理を施すと新生面の生成が抑えられるために高いクーロン効率を得られたと考えられる。

FEC 添加電解液中においては、FEC 無添加電解液中と比較して MG 処理の有無を問わず、いずれの電極もサイクル安定性が改善した。ただし、MG 処理未実施電極の容量は FEC 添加時においてもサイクル経過に伴い低下したのに対し、MG 処理を実施した電極は FEC 添加電解液中においては 100 cycle 経過後も容量の低下はほとんど見られず、非常に良好なサイクル安定性を示した。また、FEC 無添加電解液中における MG 処理電極は 50 cycle 以降にクーロン効率が低下したのに対して、FEC 添加電解液中においては高いままであった。電解液への FEC 添加によるサイクル安定性改善のメカニズムとして、サイクル試験初期に FEC が分解し優先的に被膜を Si 活物質表面に形成することで、サイクル数増加に伴う継続的な被膜の成長を抑制することが報告されている^{33)~36)}。今回評価した電極においても、電解液への FEC 添加が同様の効果を発揮したと考えられる。以上の結果から、MG 処理を実施することによって、サイクル安定性が大幅に改善されることが明らかになった。また、電解液への FEC 添加によってさらにサイクル特性が改善された。サイクル安定性改善のメカニズムを調べるため、各サンプルのサイクル試験後の電極の断面 SEM 観察および被膜の分析を行った。

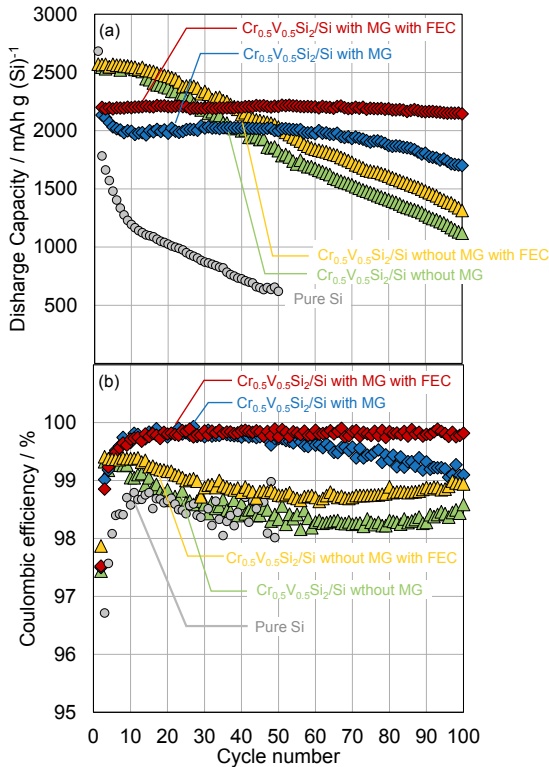


Fig. 7. (a) Cycling performance and (b) Coulombic efficiency of $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composite with and without MG and pure Si electrodes in 1 mol/l LiPF_6 EC/DEC (EC:DEC=1:1, vol%) without FEC and with 3 vol% FEC.

Table 3. Total amount of Li^+ alloyed with $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composite and capacity retention of the electrodes at the 100th cycle.

	Total amount of Li^+ (mmol g(Si) ⁻¹)	Capacity retention (%)
With MG without FEC	0.561	79
Without MG without FEC	0.530	43
With MG with FEC	0.631	98
Without MG with FEC	0.576	51

3. 3 サイクル試験後の電極の断面観察結果

Fig. 8 に 50 cycle 後における電極の断面 SEM 観察結果を示す。また、電極の活物質層の厚みを Table 4 に示す。Si 単独電極は充放電後に活物質粒子が微粉化し、活物質層厚みが約 3.5 倍に増大した。MG 処理未実施の $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ 電極の厚さは充放電サイクルにより 1.7 倍程度に増大したものの、Si 単独電極と比較すると厚みの増加が抑制された。50 cycle までに吸蔵した Li イオンの総量は Si 単独電

極よりも $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ (MG 処理未実施) 電極のほうが多いにも関わらず厚み変化が小さかった理由は、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2$ をコンポジット化することにより、膨張率の大きな Li リッチ相の形成が抑制されたためであると考えられる。他方、MG 処理を実施した電極の厚さは 50 cycle 後もほとんど変化していなかった。Si 単独電極では充放電前には 5-10 μm のサイズの粒子が観察されるが、50 cycle 後にはすべての粒子が 1 μm 以下程度まで微粉化しており、充放電によって粒子が崩壊していた (Fig. 8 (i))。MG 処理未実施電極については、50 cycle 後も粒子形状は維持しているものの (Fig. 8 (d))、活物質粒子を拡大して観察したところ粒子内に微細なクラックが発生していた (Fig. 8 (g))。Si 単独電極と比較すると活物質粒子を拡大して観察したところ、Si 単独電極では活物質粒子内にクラックが発生し、粒子が割れていた (Fig. 8 (i))。一方、MG 処理を実施した電極は 5 μm 程度の粒子内部においても顕著な割れは見られなかった (Fig. 8 (h))。Fig. 7 で示したように、MG 処理未実施電極はサイクル数増加に伴い容量が低下した。また、MG 処理を実施した電極のクーロン効率は 50 cycle 後においても 99.5 % であるのに対し、MG 処理未実施の電極は 98 % 程度まで低下していた。これらは、充放電時の粒子の割れによる導電性の低下や、クラック発生に伴い生じた新生面での電解液の分解反応が原因であると考えられる。MG 処理を実施した電極は、Si 相の非晶質化や $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2$ の微細な分散によって、Li 吸蔵の均質化や Si の応力緩和が生じた結果、充放電時の崩壊が抑制され、高いサイクル安定性、クーロン効率を示したと考えられる。

Table 4. Thickness of active material layer of $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composite and pure Si electrodes before and after the 50th cycle (delithiation state) cycled in 1 mol/l LiPF_6 EC/DEC (EC:DEC=1:1, vol%) without FEC.

	Thickness of active material layer (μm)		
	$\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ without MG	$\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ with MG	Pure Si
Before charging	22±3	22±2	21±3
After 50th cycle	40±2	22±2	60±5

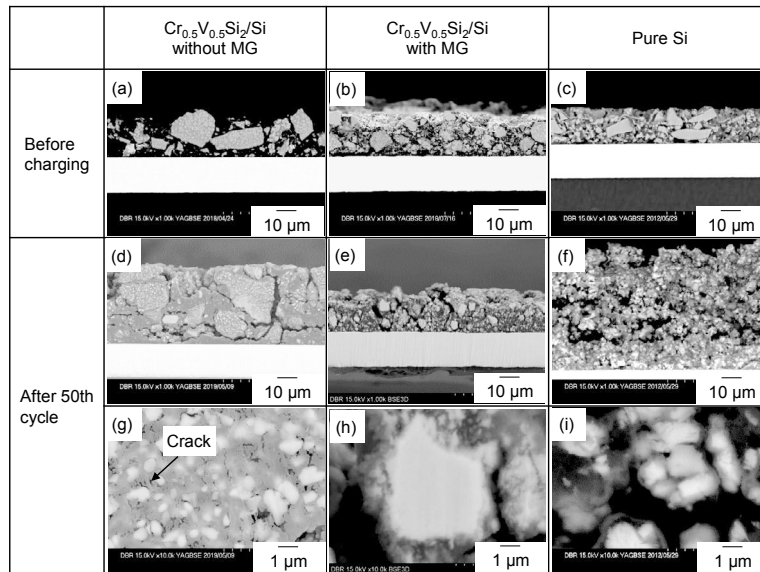


Fig. 8. Cross-sectional SEM images of various electrodes (a-c) before and (d-i) after the 50th cycle (delithiation state) cycled in 1 mol/l LiPF₆ EC/DEC (EC:DEC=1:1, vol%) without FEC. Parts (a, d, and g) and (b, e, and h) denote the images of Cr_{0.5}V_{0.5}Si₂/Si composite electrode without MG and with MG, respectively. Parts (c, f, and i) present the images of pure Si electrode. The g, h, and i are high magnification images of d, e, and f, respectively. The scale bar denotes 10 μm (a-f) and 1 μm (g-i).

3. 4 サイクル試験後の電極上に形成された被膜の厚さおよび成分分析結果

FEC 添加電解液中では MG 処理電極は 50 cycle 以降も容量低下は見られなかった (Fig. 7 (a)). 50 cycle 以降で FEC の有無によりサイクル安定性に差が見られた原因を調査するため、サイクル試験後の電極の被膜の厚さや成分分析を実施した。Fig. 9 は 50 cycle 経過後の電極深さ方向のオージェ分析結果を示す。最表面から分析深さが深くなるにつれて Si 量が増加し、一定の深さからは Si 量が安定化した。Si 量が安定化した領域はコンポジット粉末であるため、最表面から Si 量が安定になるまでの範囲が被膜であると考えられる。FEC 無添加電解液を使用した場合は被膜の厚みは約 110 nm 程度であるのに対して、FEC 添加時は被膜の厚みが約 60 nm であり被膜の成長が抑制されていた。なお、それぞれのサンプルで 3 か所ずつオージェ分析を実施したが、同一サンプル内における被膜厚みの差は最大で 5 nm 程度であり、大きなばらつきは見られなかった。また、FEC の有無によらず被膜部分には Li, C, O, Si が多く存在していた。C と O は電解液の溶媒由来であると考えられるため、Cr_{0.5}V_{0.5}Si₂/Si 粒子表面に形成された被膜は電解液の溶媒成分が分解し、Li や Si と化合物 (リチウムシリケート) を形成していると推察される。

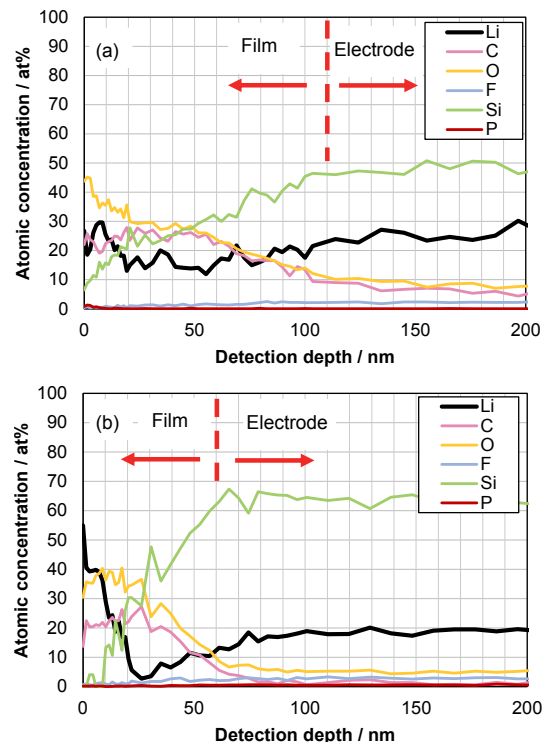


Fig. 9. Results of AES of the Cr_{0.5}V_{0.5}Si₂/Si composite electrode with MG after the 50th cycle in 1 mol/l LiPF₆ EC/DEC (EC:DEC=1:1, vol%) (a) without FEC, (b) with 3 vol% FEC.

ICP 分析の結果, 50 cycle 後の被膜中に含まれる Li 量, Si 量は FEC 添加時の方が多かった (Fig. 10). FEC 添加電解液中においては, サイクル試験初期に FEC が分解して被膜を形成するため, 50 cycle の時点では FEC 由来の被膜量が多く, Li, Si 量が多くなっていると考えられる. 他方, 形成された被膜の総量は FEC 添加時の方が多いいに関わらず, 電解液に FEC 無添加時の方が 50 cycle 後の被膜の厚みは厚くなっていた (Fig. 9). FEC 無添加電解液中において 50 から 100 cycle にかけての Li および Si の増加比率はそれぞれ 3 および 8 倍であり, 被膜がサイクル経過にともない成長していることがわかった. 他方, FEC 添加電解液の場合, Li 量は 1.5 に増加したものの Si 量は変化しておらず被膜の成長が抑制されていた.

また, 抽出された被膜成分の NMR 分析結果を Table 5 に示す. FEC 無添加電解液中においては 50 cycle 後と比較して 100 cycle 後は全 H 量が増加した. $\text{X-OCH}_2\text{HC}_2\text{O-Y}$ は EC, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ は DEC の分解生成物であると考えられる. そのため, 50 cycle から 100 cycle にかけて電解液の溶媒成分の分解が進行したことが確認された. 一方, FEC 添加電解液の場合はサイクル試験後も全 H 量の増加は見られず, サイクル試験による電解液の分解が抑制されていた. また, 無添加時と比較して LiF が大幅に増加していることから, これまでの報告と同様に, FEC が分解し LiF を含む被膜が $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ 粒子表面に形成されていると考えられる^{25)~32), 37)}. FEC 無添加電解液では電解液の溶媒分解反応が進行している傾向が見られたことから, 電解液の分解生成物が活物質粒子表面に継続的に堆積し, 活物質表面の被膜厚みが厚くなったと推測される. その結果, 電極抵抗の増加や Li シリケート形成に伴う容量に寄与する Si 量の減少が生じ, 容量が低下したと考えられる. 以上の結果から, FEC の添加によって活物質表面に形成される被膜を制御し, 電解液の分解反応を抑制することがさらなるサイクル安定性の改善に有効であることが確認された.

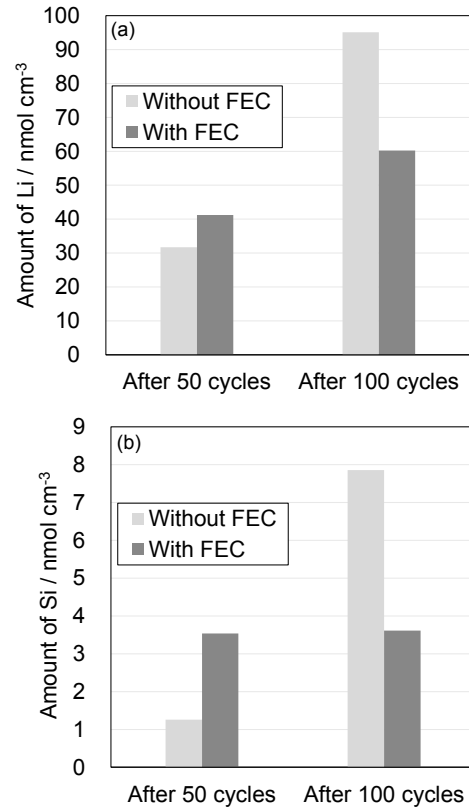


Fig. 10. Amount of Li (a) and Si (b) included on surface film of the $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composite electrode with MG after the 50th and the 100th cycles in 1 mol/LiPF₆ EC/DEC (EC:DEC=1:1, vol%) without FEC and with 3 vol% FEC. The amount was analyzed by ICP.

4. 結 言

$\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ の電極特性を評価した結果, MG 処理によってサイクル安定性が改善した. これは, MG 処理によって Si 相が非晶化した結果, Li の吸蔵が均一化し, Li リッチ相の局所的な形成が抑制され, Si 相の崩壊が抑制されたことと, $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2$ シリサイド相が Si 相に微

Table 5. NMR results of surface film on the $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ composite electrode with MG after the 50th and the 100th cycle in 1 mol/LiPF₆ EC/DEC (EC:DEC=1:1, vol%) without FEC and with 3 vol% FEC.

		H (nmol cm ⁻³)						LiF (nmol cm ⁻³)
		X-OCH ₂ HC ₂ O-Y	-OCH ₃ -	-OCH ₂ CH ₃	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	Total H	
50th cycle	Without FEC	9.02	0.13	4.4	0.11	0.95	22	0.25
	With FEC	4.4	0.01	1.32	0.31	0.66	11	2.04
100th cycle	Without FEC	28.6	0.2	12.98	0.44	0.58	55	0.3
	With FEC	2.42	0.15	0.84	0.29	0.31	7.92	2.21

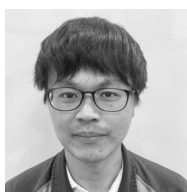
細に分散されたために Si からの応力緩和, 導電性や Li 拡散性の改善といったシリサイドコンポジット化の効果が得られたことによるものだと考えられる。加えて, 電解液へ FEC を添加することによってさらに $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Si}_2/\text{Si}$ 電極のサイクル安定性が改善された。FEC 添加によってサイクル試験後の電解液の溶媒分解反応が抑制されており, 被膜厚み増加や Li シリケートの形成が抑制されていることが示唆された。

(文 献)

- 1) M. N. Obrovac, L. J. Krause: *J. Electrochem. Soc.*, **154**(2007), A103.
- 2) T. Iida, T. Hirono, N. Shibamura and H. Sakaguchi: *Electrochem*, **76**(2008), 644.
- 3) H. Sakaguchi, T. Iida, M. Itoh, N. Shibamura and T. Hirono: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci.Eng.*, **1**(2009), 012030.
- 4) H. Usui, Y. Kashiwa, T. Iida and H. Sakaguchi: *J. Power Sources*, **195**(2010), 3649.
- 5) H. Usui, H. Nishinami, T. Iida and H. Sakaguchi: *Electrochemistry*, **78**(2010), 329.
- 6) H. Usui, M. Shibata, K. Nakai and H. Sakaguchi: *J. Power Sources*, **196**(2011), 2143.
- 7) H. Usui, K. Maebara, K. Nakai and H. Sakaguchi: *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**(2011), 2246.
- 8) H. Usui, T. Kono and H. Sakaguchi: *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**(2012), 4322.
- 9) H. Usui, N. Uchida and H. Sakaguchi: *Electrochemistry*, **80**(2012), 737.
- 10) H. Usui, K. Wasada, M. Shimizu and H. Sakaguchi: *Electrochem. Acta*, **111**(2013), 575.
- 11) H. Usui, K. Nouno, Y. Takemoto, K. Nakada, A. Ishii and H. Sakaguchi: *J. Power Sources*, **268**(2014), 848.
- 12) Y. Domi, H. Usui, H. Itoh and H. Sakaguchi: *J. Alloys Compd.*, **695**(2017), 2035.
- 13) Y. Kimura, Y. Domi, H. Usui and H. Sakaguchi: *Electrochemistry*, **88**(2020), 330.
- 14) Y. Domi, H. Usui, Y. Takemoto, K. Yamaguchi and H. Sakaguchi: *J. Phys. Chem. C*, **120**(2016), 16333.
- 15) Y. Domi, H. Usui, E. Nakabayashi, Y. Kimura and H. Sakaguchi: *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**(2020), 7438.
- 16) Y. Kimura, Y. Domi, H. Usui and H. Sakaguchi: *ACS Omega*, **6**(2021), 8862.
- 17) Y. Domi, H. Usui, A. Ando, K. Nishikawa and H. Sakaguchi: *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**(2020), 8619.
- 18) Y. Domi, H. Usui, K. Yamaguchi, S. Yodoya and H. Sakaguchi: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**(2019), 2950.
- 19) X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu and J. Y. Huang: *ACS Nano*, **6**(2012), 1522.
- 20) S. W. Lee, M. T. McDowell, J. W. Choi and Y. Cui: *Nano Lett.*, **11**(2011), 3034.
- 21) M. T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix and Y. Cui: *Nano Lett.*, **13**(2013), 758.
- 22) H. Wu and Y. Cui: *Nano Today*, **7**(2012), 414.
- 23) M. T. McDowell, I. Ryu, S. W. Lee, C. Wang, W. D. Nix and Y. Cui: *Adv. Mater.*, **24**(2012), 6034.
- 24) B. Liu, X. Wang, H. Chen, Z. Wang, D. Chen, Y.-B. Cheng, C. Zhou and G. Shen: *Sci. Rep.*, **3**(2013), 1622.
- 25) I. A. Profotilova, C. Stock, A. Schmitz, S. Passerini and M. Winter: *J. Power Sources*, **222**(2013), 140.
- 26) M.-Q. Li, M.-Z. Qu, X.-Y. He and Z.-L. Yu: *Electrochem. Acta*, **54**(2009), 4506.
- 27) F. Maroni, R. Raccichini, A. Birrozzini, G. Carbonari, R. Tossici, F. Crone, R. Marassi and F. Nobili: *J. Power Sources*, **269**(2014), 873.
- 28) Z. Jiang, C. Li, S. Hao, K. Zhu and P. Zhang: *Electrochem. Acta*, **115**(2014), 393.
- 29) A. Bordrs, K. Emom and T. F. Fuller: *J. Power Sources*, **257**(2014), 163.
- 30) V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching and D. Aurbach: *Langmuir*, **28**(2012), 965.
- 31) X. Wang, L. Sun, R. A. Susantyoko, Y. Fan and Q. Zhang: *Nano Energy*, **8**(2014), 71.
- 32) Y. Domi, H. Usui, K. Sugimoto and H. Sakaguchi: *Energy Technology*, **7**(2019), 1800946.
- 33) N.-S. Choi, K. H. Yew, K. Y. Lee, M. Sung, H. Kim and S.-S. Kim: *J. Power Sources*, **161**(2006), 1254.
- 34) T. Jaumann, J. Balach, U. Langklotz, V. Sauchuk, M. Fritsch, A. Michaelis, V. Telteviskiy, D. Mikhailova, S. Oswald, M. Klose, G. Stephani, R. Hauser, J. Eckert and L. Giebeler: *Energy Storage Materials*, **6**(2017), 26.

- 35) K. Schroder, J. Alvarado, T.A. Yersak, J. Li, N. Dudney, L. J. Webb, Y. S. Meng and K. Stevenson: *Chem. Mater.*, **27** (2015), 5531.
- 36) G. M. Veith, M. Doucet, R. L. Sacci, B. Vacaliuc, J. K. Baldwin and F. Browning: *Scientific Reports*, **7** (2017), 6326.
- 37) Y. Domi, H. Usui, M. Shimizu, K. Miwa and H. Sakaguchi: *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10** (2015), 9678.

本論文は、「*Journal of The Electrochemical Society*」169巻、010537に掲載された“Improved Cycling Performance of $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{Si}_2/\text{Si}$ Composite Electrode for Application to Lithium-Ion Battery Anodes” ©Yuta Kimura, Yasuhiro Domi, Hiroyuki Usui, Hiroki Sakaguchi (2022) (CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) [DOI: 10.1149/1945-7111/ac4c78]の内容を翻訳し、加筆修正したものである。



木村優太



道見康弘



薄井洋行



坂口裕樹