

技術論文



Technical Paper

固相堆積法を用いたリチウムイオン電池負極用活物質の作製および評価

多湖雄一郎*, 木村優太*, 尾崎公造*

Fabrication and Estimation of Electrode for Lithium Ion Battery Using Solid-State Deposition Method

Yuichiro Tago, Yuta Kimura, and Kozo Ozaki

Synopsis

A Li-ion battery has high potential for charge and discharge capacity, by replacing conventional graphite with silicon which has up to 10 times larger capacity as a negative electrode. However the volume of silicon expands to 4 times during the formation of Litiation, and the electrode collapses by breaking up binder which hold silicon to current collector.

The purpose of this study is to make clear the effect of cold-spray method as making a electrode in the cyclic property of charge and discharge capacity.

Results obtained are as follows.

1. Comparing to the conventional slurry method, the cyclic property of the capacity is improved by cold-spray method. We can obtain the promising data which show decrease for the initial capacity by a few percent after fifty cycles.
2. Copper metal as a binder works effectively to build up silicon powder on a current collector through cold-spray method, therefore we can get four to seven times capacity per unit area comparing that of silicon only by itself.
3. As copper can not react to lithium, silicon-copper composit in which silicon particles are surrounded with copper wholly can show only twenty to thirty percent of the potential capacity. It is necessary to reconsider the effective structure as the electrode to bring out the huge capacity of silicon.

1. 緒 言

携帯電話や PDA などの通信用モバイルツール、ノートパソコンやデジタルカメラなどの小型電子機器の大部分に使用されているリチウムイオン電池は、その旺盛な需要にけん引され、生産量は上昇の一途である。しかしリチウムイオン電池の容量はほぼ限界に達しており、より高容量な電池の開発が望まれている¹⁾。

電池容量を向上させるためには、充放電に直接的に関与する正極材料（正極活物質）・負極材料（負極活物質）を高容量化することが最も効果的である。正極活物質は LiCoO₂ などのセラミクス材料が使用されており、高容量化への研究が各種なされているが、飛躍的に容量を向上させる材料は見出されていない。一方負極活物質はグラファイトなどの炭素材料が使用されているが、高容量化が期待される材料として、グラファイトの理論容量

2011 年 6 月 16 日受付

* 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

372 mAh/g に対して3倍程度の Sn (993 mAh/g), 10倍以上の Si (4198 mAh/g) といった材料が提案されている^{2), 3)}.

しかし Si, Sn といった活物質は, 充電時に Li と合金化することで体積が4倍程度に膨張し, 放電時に収縮するため, その大きな体積変化に伴い崩壊が進行する. 通常, 負極シートは負極材料に導電助剤やバインダを混合したスラリを作製し, Cu 箔を電子の経路と電極の形状を保持する構造体(集電体)として, その集電体にスラリを塗工・乾燥したものを使用する. 充放電時に膨張・収縮を繰り返す活物質はしだいに微粉化して崩壊し, 集電体からはく離することで容量が低下し電池寿命(サイクル特性)が低下する⁴⁾. この膨張収縮応力を抑制するために Si を合金化する, 微細複合化するというアプローチで検討を進めているが, 非常に大きな応力を抑制することに苦慮している^{5), 6)}.

負極の作製方法としてはスラリ塗工法以外に, 負極材料をスパッタや蒸着, ガスデポジションなどの手法により直接集電体に堆積させる固相電極作製法がある. 樽井らはスパッタにより Si の薄膜を形成し, 3990 mAh/g で数10サイクルの寿命を報告している⁷⁾. また坂口らは, 高容量の Si と低容量の Mg₂Ge の複合体を作製しガスデポジション法により厚膜形成することにより, 200サイクル後も 600 mAh/g を超える高容量の電極を作製している^{8)~10)}. これらの手法はバインダによる結着力ではなく, 集電体上に化学的・物理的に堆積する力, ないしは集電体に埋め込まれるアンカー効果による密着力で負極活物質が集電体に強固に保持されているため, 比較的集電体からはく離が抑制できていると推測される.

そこで従来の電極作製方法であるスラリ法で用いるような, 導電助剤やバインダといった他の材料の影響因子が少なく, 比較的長寿命を示す固相電極作製法としてコールドスプレー法に着目した. コールドスプレー法とガスデポジション法は, 圧力差を利用して粉末を高速で基板に衝突させる方法であり, 堆積の機構は共通しているが, 前者は基板が大気圧, 後者は減圧状態に置かれているという差がある. そのため前者の方が装置の取り扱いが容易で量産に向いている.

固相電極の大きな問題点として, Si 単体粉末では①厚み方向への積層が不可能なため単位面積容量 [mAh/cm²] が小さい, ②集電体から活物質が崩落するためサイクル特性が低い, ③ Si の導電性が低いため電子の引き抜きが阻害される, といった点が存在する. そこで本論文では, 「活物質の崩壊防止」と「電気伝導性の向上」

を主眼とし電池特性を評価すると共に, Cu を Si 粉末間のバインダとして用いて積層させることで高容量化への可能性を検討した.

2. リチウムイオン電池

リチウムイオン電池は充電することで繰り返し使用できる二次電池に分類される. 二次電池には, 他に鉛電池, ニカド電池, ニッケル水素電池などが挙げられる. これらの電池のうち, リチウムイオン電池は現在使用されている二次電池の中で最も電池容量の大きな電池系である. リチウムイオン電池の反応機構モデルを Fig.1 に示す. 正極活物質は, 主にコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムなどのセラミクス材料が用いられており, 負極活物質はグラファイトやアモルファスカーボンなどの炭素系材料が用いられている. 正極と負極はセパレータ(ポリオレフィン系微多孔膜など)を挟み対向され, 電解液中に浸されている. 反応は正極と負極の間を Li⁺(リチウムイオン)が行き来するという単純な機構であり, 電池容量を決定する因子はこの正極, 負極を行き来する Li⁺の量である.

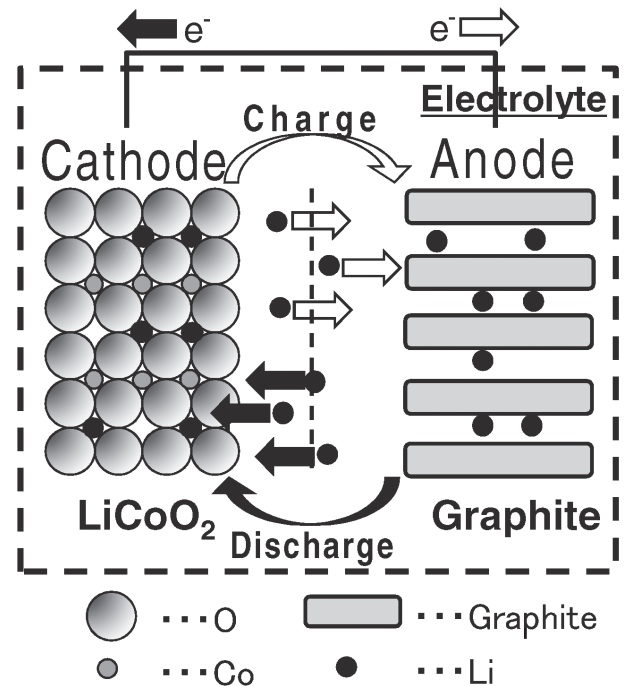


Fig.1. Schematic Diagram of Reaction about Lithium Ion Battery.

3. 実験方法

3. 1 供試材

検討に用いた供試材を Table 1 に示す.

①は, Si 原料に高純度 Si (SUMCO 製, 11N) を, また②③は電気伝導性の向上を目的として高純度 Si に B (H.C.Starck 製, Grade K1) を添加した. これらを所定の組成に計量し, 高周波誘導炉にて溶解して溶湯を作製し 45 kgf/cm² の Ar ガスを噴きつけることにより, 粉碎・急冷して粉末を作製した. ④は市販粉碎 Si を用いた.

⑤~⑥は Si 崩壊の抑制および粉末周囲の導電性向上を目的として, ①のアトマイズ Si 粉末に Cu を無電解メッキした. ⑤はメッキ厚み 0.01 μm の多孔質薄膜メッキ, ⑥はメッキ厚 0.1 μm の均質厚膜メッキとした.

また⑦~⑩は Si を Cu 中に微細分散することで電気伝導性と電解液浸透性を向上させる目的で④の粉碎 Si と市販水アトマイズ Cu とを所定量混合し, 乾式アトライタにてメカニカルミリングにより作製した Si-Cu 複合体を用いた.

3. 2 コールドスプレー法による電極作製

コールドスプレー (以下 CS) 装置概略図を Fig.2 に示す. CS 法は, 数 μm ~ 数十 μm の粉末をその材料の融点以下, つまり固体状態で音速以上の流速 (He の場合 1000 m/sec) に加速し, 堆積させたい基材の表面に高速で衝突させることで皮膜を形成する. CS 法での電極作製工程を以下に示す.

A. 試料供給部にあるフィーダに粉末をセットし, ホッパで切り出して He ガスにより搬送する.

Table 1. List of Materials under Test which Produce Electrode by Cold-Spray Method.

	Composition [wt%]	Process of Manufacture	Particle Size [μm]	Purpose			Remarks
				Improve Conductivity	Control Collapse	Improve Deposition	
①	Si	Atomizing	17	---	---	---	3.610 ⁻¹ Ω・cm
②	Si-0.1B	↑	17	○			6.5×10 ⁻⁴ Ω・cm
③	Si-0.4B	↑	17	○			3.4×10 ⁻⁴ Ω・cm
④	Si(Grinding)	Grinding	5		△	○	3.0×10 ⁻¹ Ω・cm
⑤	Cu Coated Si (0.01 μm)	Cu Coated	17	○	○	△	Cu Coated (0.01 μm)
⑥	Cu Coated Si (0.1 μm)	↑	17	○	○	△	Cu Coated (0.01 μm)
⑦	Si-25Cu	Mechanical Milling	<25	△	○	○	Composit (Si=0.90 μm)
⑧	Si-50Cu	↑	↑	△	○	○	Composit (Si=0.77 μm)
⑨	Si-75Cu	↑	↑	△	○	○	Composit (Si=0.77 μm)
⑩	Si-90Cu	↑	↑	△	○	○	Composit (Si=0.54 μm)

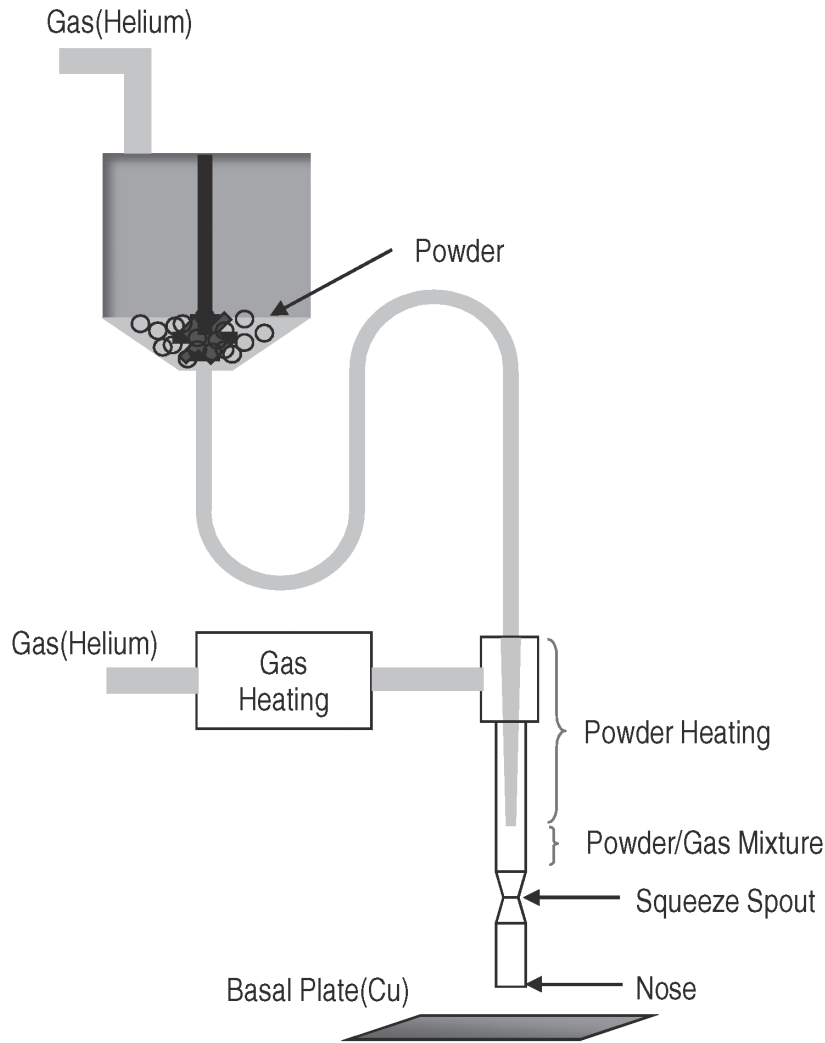


Fig.2. Schematic Diagram of Cold-Spray Apparatus.

B. 同時にガス加熱部で He ガスを所定の温度まで加熱する。

C. 粉末混合部にて粉末を加熱しつつ、ガスと混合して粉末を加速する。

D. 粉末を流速絞り部を通過させることで、さらに加速しノズルより基材に衝突させる。

ここで、基材に集電体の役割を兼ねさせるため Cu 箔（圧延銅箔，厚さ 18 μm ）を使用し SUS 板に固定した。CS 条件を Table 2 に示す。なお CS 法での堆積厚みは Table 2 の条件や粉末の性状により変化させることができる。

3. 3 電池作製

リチウムイオン電池の特性は、CS 法で作製した電

Table 2. Condition for Cold-Spray.

Target Distance	10 mm
Moving Velocity	50 mm/Sec
Spraying Pressure	345 kPa
Powder Temperature	116 °C
Sweeping Pitch	2 mm
Powder Feeding Rate	1.6 g/min

極でコインセルを作製することにより評価した。評価用コインセルの概念図を Fig.3 に示す。CS 法で作製した堆積膜を $\phi 12\text{ mm}$ に打ち抜いたものを電極とし、セパレータを介して対極に Li 箔を対向させた半電池を作製した。電解液はエチレンカーボネート

(EC) とジエチルカーボネート (DEC) を EC:DEC = 1:1 [vol%] に混合した溶媒中に6フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) を 1 mol/L 溶解させたものを使用した。コインセルサイズは φ 20 × 3.2 [mm] のいわゆる 2032 型とし, Fig.3 のように積層させた後かきしめることで評価用コインセルを作製した。

3. 4 電池評価

電池評価は, 充放電装置 (東洋システム製, TOSCAT 3000) により実施した。充放電試験条件を Table 3 に示す。充放電を繰り返すサイクル試験は 200 回まで実施した。

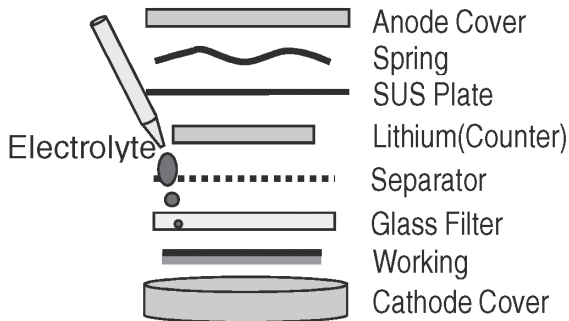


Fig.3. Schematic Diagram of Coin Cell for Electrochemical Test.

Table 3. Condition for Charge/Discharge test.

Range of Voltage	0.002~1 V(vs. Li/Li ⁺)
C Rate*	0.2 C
Open Circuit	5 min
Test method	Continuous Current

*C Rate : It defines 1C as amount of current when charge (or discharge) the electrode for one hour. For example, it needs 12 minutes to test under 5C.

4. 実験結果

4. 1 CS法で作製した電極

(1) 堆積状態の観察

供試材を用いて作製した電極の代表例として, 粉碎

Si (④) を用いて作製した電極表面写真を Fig.4 に, 断面二次電子像を Fig.5 ~ 7 に示す。Fig.5 は Si アトマイズ粉末 (①), Fig.6 は Si アトマイズ粉末に Cu を 0.1 μm メッキした粉末 (⑥), Fig.7 は Si-25 wt%Cu 複合体を用いて作製した電極の断面を示す。Fig.5 より, アトマイズ Si 粉末は原形を留めず, 基材に埋め込まれるように堆積していることがわかる。また Fig.6 よりメッキ自体の崩壊は少ないものの, メッキ層がバインダとなりさらに積層されている状態は観察できない。しかしアトマイズ Si 粉末を覆うように Cu メッキ層が残存していることが確認できる。Fig.7 より, Si-Cu 複合体は厚い堆積層が幾重にも積層されていることがわかる。

(2) 基板上的堆積量および理論容量

CS 法により基板上に堆積した粉末の単位面積粉末重量, 単位面積 Si 重量および CS 法での粉末歩留りを Table 4 に示す。CS ではノズルより噴射した粉末が 100% 基板上に堆積することはないため, 粉末供給量から電極の堆積量を算出することはできない。そこで CS 法により作製した電極を φ 16 mm に 2 枚打ち抜きその重量を測定し, 全量を酸にて溶解後溶液中の Cu 量を定量することで, その差分を堆積重量として算出した。各供試材で作製した電極上に堆積した粉末の堆積量およびそれから予測される単位面積容量を Fig.8 に示す。単位面積容量とは, 実際に充放電した電気量 [mAh] を電極の面積 [cm²] で除することにより, 電極の通過電流を計算し, 単位面積あたりの充放電容量を定義したものである。

現在市販されているリチウムイオン電池に使用されている正極と対向させるためには, 負極として単位面積容量 3 ~ 4 mAh/cm² が必要となる。Fig.8 より, 今回の供試材で CS 法を実施し, 堆積した Si 量から計算した, 想定上の単位面積容量で 3 mAh/cm² を超える電極が 4 種あることがわかる。また小粒径化による堆積量向上を目的とした粉碎 Si (④) は, 純 Si アトマイズ粉末 (①) に対し優位性を示さなかった。

4. 2 充放電サイクル特性

リチウムイオン電池の負極活物質の評価指標として, 充放電サイクル特性が挙げられる。これは, 活物質に対し充電と放電を繰り返した時の活物質重量当たりの充放電容量 [mAh/g] の推移を表したものである。今回は充放電容量のうち, 放電容量のみを示した。活物質単位重量あたりの容量は Si = 4198 mAh/g, グラファイト = 372 mAh/g と, 活物質に固有の理論容量を持つ。純物質

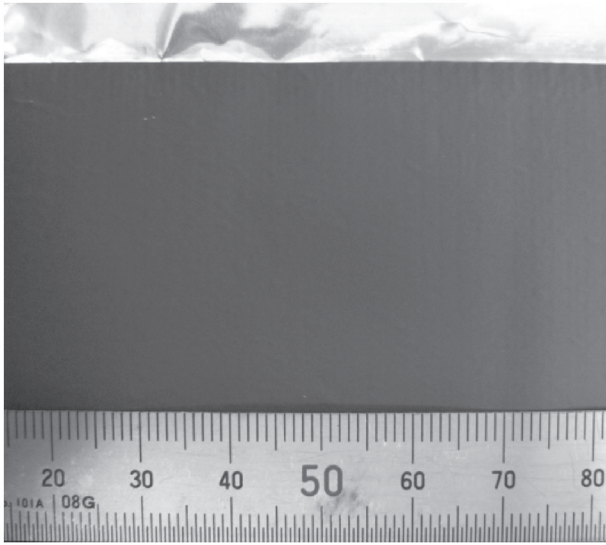


Fig.4. The Photo Image of Electrode Surface made by Cold-Spray.

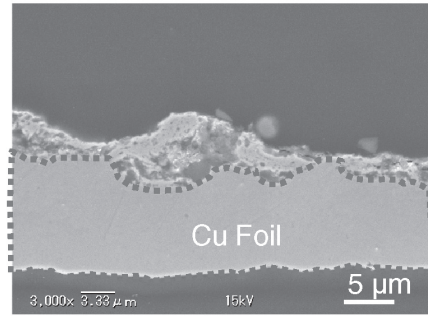


Fig.5. Cross-Section SEM Image of Electrode(Atomizing Silicon).

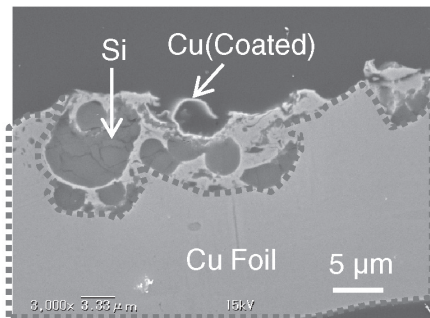


Fig.6. Cross-Section SEM Image of Electrode(Atomizing Silicon with Copper Thin Coated).

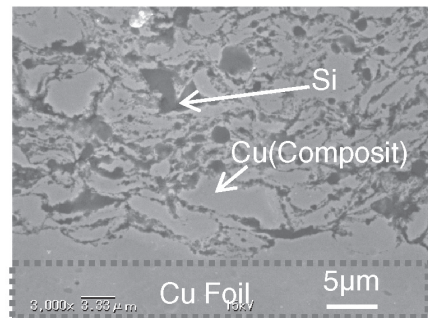


Fig.7. Cross-Section SEM Image of Electrode(Silicon-Copper Composite).

Table 4. List of Amount of Sediment and Si.

	Composition [wt%]	Amount of Sediment [mg/cm ²]	Amount of Si [mg/cm ²]	Yield Rate [%]
①	Si	0.51	0.51	1.9
②	Si-0.1B	0.39	0.39	1.7
③	Si-0.4B	0.51	0.51	1.7
④	Si(Grinding)	0.35	0.35	3.5
⑤	Cu coated Si(0.01 μm)	0.15	0.15	1.1
⑥	Cu coated Si(0.1 μm)	0.5	0.50	2.7
⑦	Si-25Cu	1.3	1.00	71
⑧	Si-50Cu	2.5	1.24	70
⑨	Si-75Cu	13.9	3.48	84
⑩	Si-90Cu	19.9	1.99	82

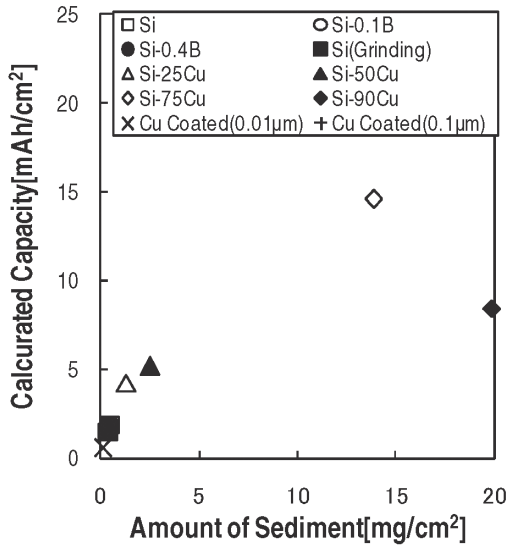


Fig.8. Calculated Capacity Estimated from Amount of Sediment.

の場合、理論容量にこれらの値を採用し、複合体では重量比で配分した数値を理論容量とする（例えば Si-75 wt%Cu 複合体の場合 1050 mAh/g）。またサイクル特性などで充放電容量を表記する場合、実際に充放電した電気量 [mAh] を電極に使用した活物質質量 [g] で除することにより単位重量あたりの充放電容量を定義した値を用いた。

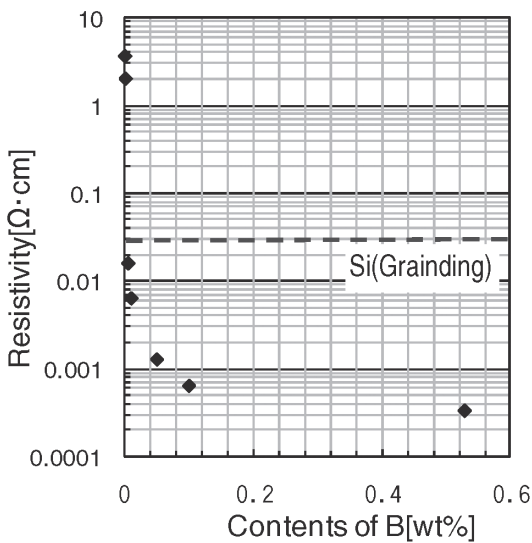


Fig.9. Effect of Resistivity Reduction by addition of Boron.

(1) Siの導電率向上

Siは半導体のため、その抵抗値が電池特性に影響を及ぼす可能性がある。そのためSiにBを添加することで、B量が抵抗値に及ぼす影響を検討した。抵抗値は粉末状態で測定することが困難であるため、溶解後固化したインゴットからブロック体 (10 × 10 × 30 mm) を切り出し、4端子法にて抵抗を測定した。結果を Fig.9 に示す。

Fig.9 から Si に B を 0.1 wt% 添加することで 1/10000 に抵抗値が下降することがわかる。

(2) Si系アトマイズ粉末(①~③) および粉碎 Si粉末(④)

抵抗値の異なる合金組成で作製した Si-B アトマイズ粉末と純 Si アトマイズ粉末および市販粉碎 Si 粉末を用い、CS 法により電極を作製した。サイクル特性を Fig.10 に示す。

純 Si アトマイズ粉末 (①) に対し、Si-0.1 wt%B アトマイズ粉末 (②)、Si-0.4 wt%B アトマイズ粉末の方が、100 サイクル程度まで優位性を示すことが分かる。また粉末粒径を小さくした粉碎 Si (④) が、200 サイクル後にも 1880 mAh/g と、高容量を発揮しながらサイクル特性も改善している。

(3) Siアトマイズ粉末への Cuメッキ(⑤~⑥)

Si および Si-B 粉末は展延性に乏しいため、基板上に厚膜に積層させることができない。従って単位面積当たりの容量を向上させることが困難である。そこで堆積時

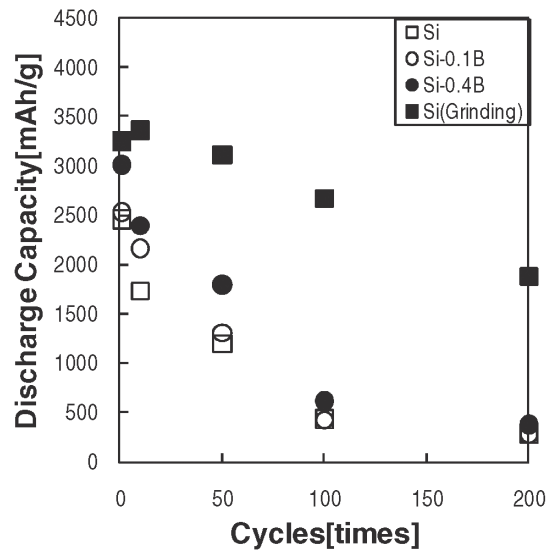


Fig.10. Cyclic Behavior of electrode(Atomizing and Grinding Silicon).

に Si 粉末間のバインダとしての役割と、崩壊する Si を脱落させず保持する役割を持たせることを目的として、Si アトマイズ粉末に Cu メッキした粉末を用いて CS 法を実施した。なお Cu メッキ厚みは 0.01 μm と 0.1 μm の 2 水準とした。サイクル特性を Fig.11 に示す。

Si に Cu メッキした粉末で電極を作製することにより、サイクル特性は向上した。特に 0.01 μm のメッキでは初期に Si の理論容量 4198 mAh/g に迫る 4090 mAh/g を発揮した。しかし Fig.8 に示すとおり単位面積容量を向上させることはできなかった。

(4) Si-Cu複合体(⑦~⑩)

Cu のバインダとしての効果をより発揮させ、かつ Si を微細粉砕することを目的として、粉砕 Si 粉末と Cu 粉末を混合し、乾式アトマイズにてメカニカルミリングすることで微細 Si-Cu 複合体を作製した。作製した Si-Cu 複合体を用い、CS 法により電極を作製した。サイクル特性を Fig.12 に示す。

充放電容量は純 Si の 2460 mAh/g に対し、最大値を示した Si-75 wt%Cu でも 1360 mAh/g と大きく下回った。またサイクル特性の大きな改善も見られなかった。しかし Fig.8 に示すように、Si-Cu 複合体で電極を作製することにより、アトマイズ Si と比較して単位面積当たりの Si 堆積量を 4~7 倍に向上させることができ、単位面積当たりの容量を向上させることができた。

(5) 各電極の比較

先に示した 10 種の供試材で作製した各電極のサイク

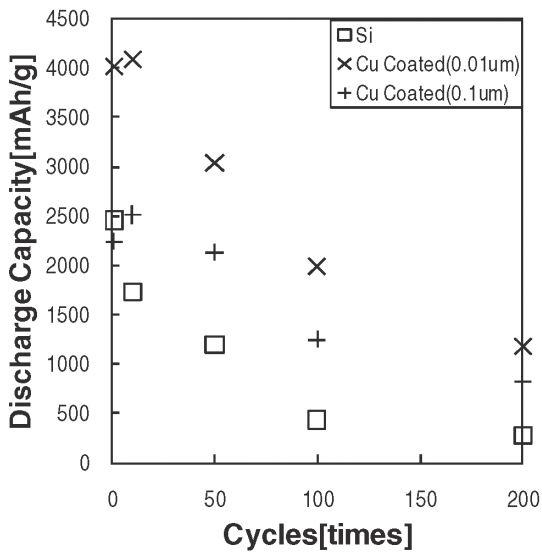


Fig.11. Cyclic Behavior of electrode(Atomizing Silicon with Copper Thin Coated).

ル特性を Fig.13 に示す。初期放電容量に対する 50 サイクル後の放電容量を比較した。結果を Fig.13 に示す。これより、Si アトマイズ粉末 (①) に対して、Si-Cu 複合体 (⑦~⑩) は放電サイクル特性が低下していることがわかる。他方 Si の導電性を向上させた Si-B アトマイズ粉末 (②~③) や粉砕 Si (④), Si アトマイズ粉末への Cu メッキ (⑤~⑥) は放電サイクル特性が向上していることがわかる。

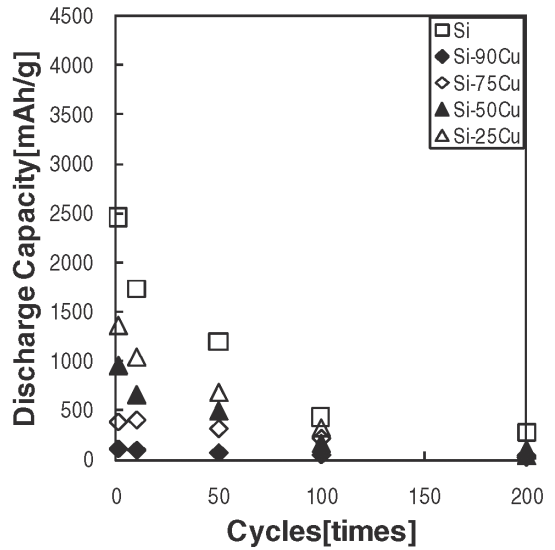


Fig.12. Cyclic Behavior of electrode(Silicon-Copper Composit).

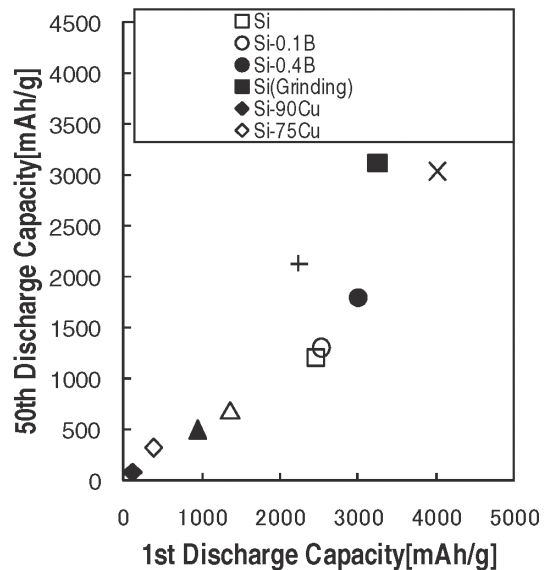


Fig.13. Relationship between Capacity after Fifty Cycles and Initial Capacity.

5. 考 察

(1) 活物質の集電体からの脱落防止

充放電に伴う膨張・収縮により崩壊する Si の集電体からの脱落防止として、Si アトマイズ粉末への Cu メッキ (⑤~⑥) および Si-Cu 複合体 (⑦~⑩) を用いて CS 法により電極を作製した。崩壊の推移を判断するため、各供試材で作製した電極の初期放電容量に対する 50 サイクル後の放電容量維持率を比較した。結果を Fig.14 に示す。ここで、放電容量維持率とは、初期放電容量を 100 % として各サイクルの放電容量を規格化した。

これより、いずれの電極も 50 サイクル経過後に初期放電容量の半分以上、つまり放電容量維持率 50 % 以上を示すことがわかる。特に粉碎 Si (④) や Si へ Cu を 0.1 μm メッキした材料で作製した CS 電極では、95 % 以上という高容量維持率を示した。これは CS 法で作製した電極は活物質が集電体に非常に強固に密着しており、活物質の崩壊を抑制できたためだと考えられる。

CS 法は、スラリー法のようにバインダを用いて活物質を基板に密着させる方法に比較して、活物質の基板への密着性が向上していると考えられる。Si を単体で堆積させた時には、Fig.5 に示したように Si 粉末が基板の Cu 箔に埋没するように侵入している。CS の条件によっては 18 μm の Cu 箔を貫通することも可能なほど非常に大きな衝撃力を持つ。それ故に Si の Cu メッキ粉末で

は、メッキ部分のみ残存し、内部の Si が消失するといった意図しない弊害も生じた。しかし Cu のような展延性に富んだ材料をバインダとして使用することで、Si-Cu 複合体の結果が示すように、粉末の堆積量を飛躍的に増大可能なことが判明した。活物質の対象を Si とした場合、Si 粉末単独での CS 法による堆積では非常に単位面積容量の小さな電極しか形成することができず、金属バインダのような緩衝材を用いて単位電極面積を向上させることが必要となる。

(2) 活物質の電気伝導性および Li 拡散性向上

活物質である Si の電気伝導性を向上させるため、Si へ B を添加した Si-B アトマイズ粉末 (②~③)、Si アトマイズ粉末への Cu メッキ (⑤~⑥)、および Si を Cu 中に微細分散させ Si-Cu 複合体 (⑦~⑩) を用いて CS 法により電極を作製した。Si と Li の反応性を判断するため、各供試材で作製した電極の初期活物質利用率に対する 50 サイクル後の活物質利用率を比較した。結果を Fig.15 に示す。ここで、活物質利用率とは、電極上に存在する堆積量に含まれる活物質質量に対し、活物質理論容量 (Si = 4198 mAh/g) を掛け合わせた容量を理論容量 [mAh] とし、充放電試験により理論容量に対し放電した容量の比率として定義する。

基板上に堆積した Si が活物質として機能するためには、「Si が Li と可逆的に反応する」「Si からの電子の授受が行われる」という工程が必要となる。前者の条件としては、Si に Li が接触すること、つまり周囲の電解

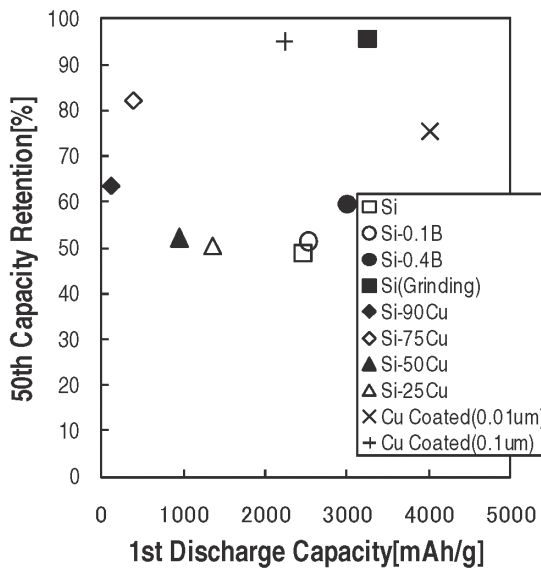


Fig.14. Relationship between Capacity Retention after Fifty Cycles and Initial Capacity.

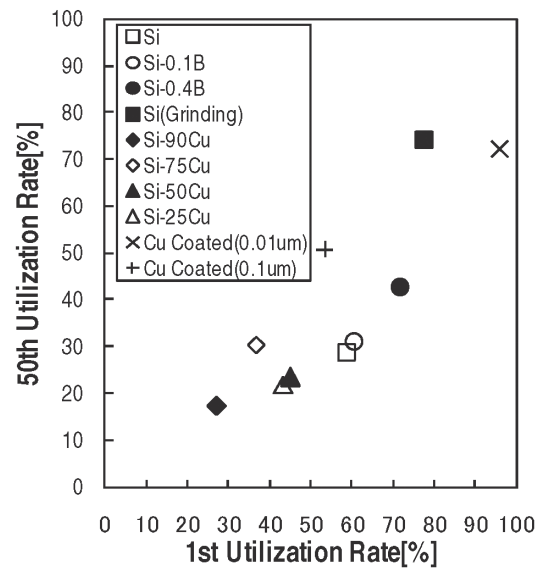


Fig.15. Comparison with Utilization Rate of Active Material between Initial and Fifty Cycles after.

液や物質から Li が供給されることが必要となる。また、後者の条件としては、Si と集電体とを電気伝導性のある物質がつながる導電パスが必要となる。

半導体である純 Si は、電子移動パスを極力短くし、かつ Si と周囲の導電体とのコンタクトを密に取ることが重要であると考えられる。この点では強制的に集電体である基板に堆積させている CS 法は有利であると考えられる。また、電子移動パスを短くする意味では Si の微粒子化は効果的であり、アトマイズ Si に対して粉碎 Si の利用率が向上していることもこの推論を支持している。活物質単体でいえば、アトマイズ Si 中に B をドーピングすることで導電性を向上し、活物質の反応性を向上させることもサイクル初期においては効果的であったといえる。しかし Si を微細分散し、かつ Cu とのコンタクトを密に取っていると考えられる Si-Cu 複合体の活物質利用率は低調な結果を示した。その理由は後述する。従って活物質利用率を向上させるためには、電気伝導性を改善するのみでは十分でないと推測される。

Si への Cu メッキでは、0.01 μm 厚のメッキが 0.1 μm 厚のメッキに対してサイクル特性、Si 利用率の点で高特性を示した。これは 0.01 μm のメッキが多孔質メッキであることや、メッキ層が薄いため、CS 法での基板衝突時にメッキ層に割れが入るなど、電解液が浸透し易く、より反応性の良い電極が形成された可能性がある。他方 0.1 μm 厚のメッキは Li 拡散性のない Cu が Si を完全に包囲してしまい、内部の Si まで反応が進行しないサイトが存在したと考えられる。そのため、バインダの効果により容量維持率の向上は見られたものの、他の特性は低下したと考えられる。

Si-Cu 複合体では初期の活物質利用率が低く、50 サイクル後の活物質利用率も低いことから、多くの活物質が利用されないまま電極上に存在するものと予想される。Si-Cu 複合体では Si を Cu と一緒に粉碎し、Si を Cu が包囲するような複合体を作製するため、堆積時には断面 SEM 画像からもわかるように、積層され、かつち密な膜を構成している。従って基板（集電体）に近い Si へ電解液が浸透するためには、膜内へのクラック発生などがない限り電解液の経路が確保されず、表面近傍の Si しか反応できなかったものと考えられる。これは当初 Si-Cu 複合体がポーラスであるため、この空隙を利用して電解液浸透性が向上できるのではないかと予想したが、実際には CS での堆積時の衝撃力により緻密な膜を形成したため、電解液浸透性が低下したのだと予想する。Fig.15 の Si 利用率は、堆積した Si のうち初期でも

30 ~ 50 % の利用率であり、50 サイクル後には 20 ~ 30 % しか使用できていないことを示している。サイクル経過後の利用率の低下は活物質の崩壊も原因として挙げられるが、初期の利用率はほぼ活物質の反応性を示しているといえ、これが低いということは堆積した活物質の一部しか利用できていないことが予想される。

(3) 高特性化への課題

CS 電極での高特性化は、大きく分けて 2 つの重要な因子があると考えられる。1 点めは単位面積容量を向上させることで、これは実用電池に耐えうる単位面積容量を確保できる手段が必要となる。純 Si で満足することは難しいと考えられ、何らかの方法を用いて活物質の堆積厚みを厚くする必要がある。今回の報告で用いた金属バインダもその手段のひとつとして挙げられるが、他にも CS 基板の形状の変更、電解液浸透性ないしは Li 拡散性のよい中間層の配置、Si 自体の合金化なども考えられる。

2 点めは活物質利用率を向上させることで、活物質の堆積方法を工夫して想定容量を大きくしても利用率が低調であれば見かけの電池容量は減少する。そのため、堆積層中に電解液の浸透性を向上させる役割の緩衝材を分散させることや堆積層の密度を低減すること、また Li イオンを電解液中で輸送するのではなく、固相内拡散現象を利用して輸送する方法などにより、活物質と Li を効率よく反応させることが重要だと考えられる。

6. 結 論

リチウムイオン電池用負極をコールドスプレー法により作製し評価することにより、以下のことが明らかになった。

- 1) 電極作製方法としてのコールドスプレー法は従来のスラリー法と比較してサイクル特性を向上させることができ、50 サイクル後でも容量維持率 100 % に近い電極を作製することができた。
- 2) Si-Cu 複合体では単位面積当たりの容量を 4 ~ 7 倍に増大することができた。しかしバインダとして利用した Cu は Li と反応しないため、Si を完全に包囲した Si-Cu 複合体では Si 利用率が 20 ~ 30 % と非常に低く、単位重量当たりの容量を低下させることとなった。
- 3) Si に Cu メッキすることで、初期容量とサイクル特性を向上させることができた。しかし単位面積当たりの容量を増大させることができなかった。
- 4) B 添加による電気伝導性の向上は、4.2 項(2)で高容量を発揮しながらサイクル特性改善がみられるものの、充

放電容量やサイクル特性に大きな影響を及ぼすことはなかった。以上より、実用化に際しては単位面積当たりの容量を向上させつつ、堆積層に十分な Li を供給できるような構造(例えば固相内拡散現象の利用など)で電極を作製する必要があると考えられる。

(文 献)

- 1)堀江英明：素形材，49(2008)，8，10.
- 2)境哲男：電気製鋼，77(206)，301.
- 3)J. O. Besenhard, J. yang and M. Winter：Journal of power source, 68(1997)，87.
- 4)境哲男：電池革新が拓く次世代電源，第6章，シーエムシー出版，2006. 483.
- 5)M. D. Fleischauer, M. N. Obrovac and J. R. Dahn, Journal of electrochemical society, 153(2006)，A1201
- 6)Moni Kanchan Datta and Prashant N. Kumta：SAE international, 01(2008)，686.
- 7)樽井久樹，藤谷伸：まてりあ，42(2003) 9.
- 8)Takahisa Iida, Tomoki Hirono, Natsumi Shibamura and Hiroki Sakaguchi：Electrochemistry, 76(2008)，644.
- 9)Takao Esaka, Hiroki Sakaguchi and Yoshitomo Miyashita：Electrochemistry, 78(2008)，611.
- 10)坂口裕樹，粉体と工業：39(2007)，61.