

# 研 究 報 告 書

## 「遷移金属フリーのアニオン二次電池の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研 究 者: 中野 秀之

### 1. 研究のねらい

多様なエネルギーでかつ低環境で走行することができる燃料電池自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車などの次世代クリーンエネルギー自動車の開発が精力的に行われている。現状のハイブリッド自動車では、Ni-MH が二次電池として広くに普及しているが、更なる高エネルギー密度が得られるリチウムイオン二次電池が次期プラグインハイブリッド自動車用の電源として候補に挙がっている。しかし、これらの電池は、前者では、正極、負極ともにニッケルが主成分であり、後者では、正極活物質がリチウムとコバルト、ニッケル、マンガンなどの遷移金属の複合酸化物である。いずれも希小元素であり、これらの材料の埋蔵量が少ない日本では、将来的に車載用電池として用いた場合、資源的な問題が生じるのは明らかである。

本研究では、上記の遷移金属を用いることなく、クラーク数2位のシリコンと炭素を基本構成元素とする車載可能な二次電池の構築が狙いである。リチウムイオン電池は、正極活物質に用いられるリチウム遷移複合酸化物を電気化学的な酸化・還元に伴う価数変化（例えば  $\text{LiCo(III)O}_2 \rightleftharpoons \text{Co(IV)O}_2$ ）を利用してエネルギーを貯蔵している。しかし、黒鉛の層間に  $\text{LiCoO}_2$  に匹敵する電位(4.5V vs.  $\text{Li/Li}^+$ )で  $\text{BF}_4$  などのイオンが電気化学的に挿入・脱離可能なことが報告され、正極活物質への応用研究が行われ始めた。そこで、アニオンを卑な電位で可逆的に脱離・挿入可能な物質を合成すれば、アニオンを電荷担体とする二次電池が提供できると考えた。更に、アニオンが電荷担体であれば、電極間のショートが本質的に発生することがない、極めて安全な電池系と成りえるはずである。

そこで、電気化学的に大容量のアニオンを貯蔵できる電極材料を創製し、アニオン二次電池システムの基盤技術の確立を目的とした。具体的には、シリコンをリチウムイオン電池用負極へ応用する研究が、アニオン担持材料創製の足掛かりになると考え、層状シリコン化合物の表面修飾、およびシリコン層の物性評価を第一の目標とした。次いで、アニオン担持シリコン化合物を負極活物質とした電池システムの構築を目指し、更に出力向上のためにシリコン化合物への導電性発現に取り組んだ。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では、層状シリコン化合物を基軸とした材料創製を精力的に行い、アニオン二次電池の基盤技術の確立をめざした。その結果、主に以下に示す3つの研究成果を得た。

研究A「層状シリコン化合物単結晶の育成とシリコン層の物性解明」

研究B「アニオン二次電池システムの創製」

研究C「高出力化を目指した導電性二次元シリコン材料の探索」

以下に各研究成果について具体的に説明する。

## (2) 詳細

### 研究テーマA「二次元シリコン化合物単結晶の育成と物性解明」(論文発表1、2)

本研究において負極活物質創製は、層状ポリシラン( $\text{Si}_6\text{H}_6$ )を単層剥離することで得られる有機化シリコンナノシートをベース材料として展開した。 $\text{Si}_6\text{H}_6$ はZintl相 $\text{CaSi}_2$ を $-30^\circ\text{C}$ の塩酸水溶液中で酸化し、脱カルシウム反応を行うことで得られる。そこで高品位の負極活物質を得るために、 $\text{CaSi}_2$ 単結晶の育成に取り組んだ。 $\text{Ca-Si}$ の相図を再考した結果、包晶とされていた $\text{CaSi}_2$ は、一致熔融反応であることが明らかになり相図の修正を行った。更に、ミリサイズの単結晶育成に成功し(図1b-e)、以降はこの結晶を用いた負極活物質合成を行った。

また、 $\text{CaSi}_2$ はシリセンの層間にカルシウムが挿入した化合物を見て取れる(図1a)。そこで、劈開面の角度分解光電子分光測定により、カルシウム上に成長しているシリコン層からディラックコーンの直接観察に成功した(図1f)。この知見は、マイクロメートルサイズのシリセン合成手法として注目される。

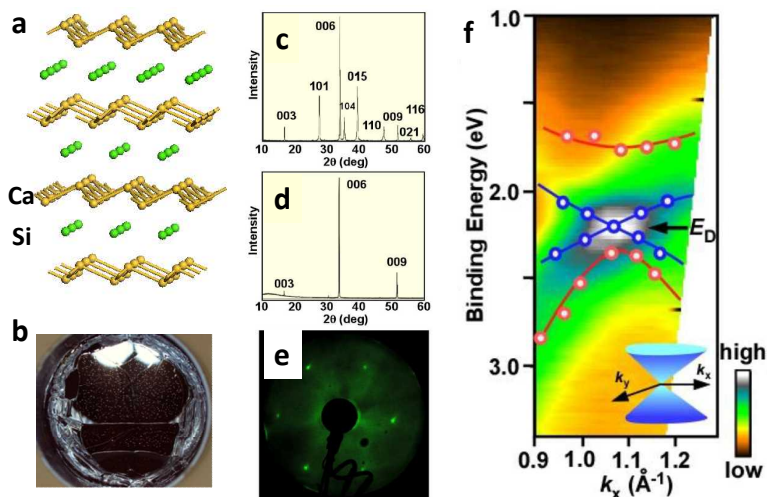


図1  $\text{CaSi}_2$ の物性 a)結晶構造, b)単結晶外観, c)多結晶のXRDパターン, d)育成した単結晶のXRDパターン, e)(111)面からのLEEDパターン, f)ARPESスペクトル

### 研究テーマB「アニオン二次電池システムの創製」(論文発表4、5)

層状ポリシラン $\text{Si}_6\text{H}_6$ の $\text{Si-H}$ 結合を反応の起点として種々の表面修飾法を開発した。負極活物質に適応する場合には $\text{BF}_4^-$ をカウンターアニオンとするイオン液体と層状ポリシランの脱水反応により試料を合成した。正極活物質に黒鉛を用いた電池系を構成した結果、一電子反応が進行し、充電時には負極活物質上の $\text{BF}_4^-$ が正極の黒鉛層間に挿入し、放電時には再び $\text{BF}_4^-$ が負極に戻る可逆性を確認した(図2a, b)。この際には負極活物質当たり $80\text{mAh/g}$ の容量が得られ、この値はリチウムイオン電池とキャパシタの間である事を実験的に明らかにした。その際の電荷補償はシリコン骨格のみではなく、シリコン表面に修飾されている有機基も関与している事も明らかにした。室温でのエネルギー密度はリチウムイオン二次電池の $1/10$ 程度

に留まるが、 $-30^{\circ}\text{C}$ の極低温でも動作することはアニオン電池の特徴である(図 2c)。更に、この電池に用いている電極は、熱安定性に優れており、一般的なリチウムイオン電池に対する発熱量は 1/5 以下であることを確認し、超安全な電池系である提案を実証した(図 2d)。

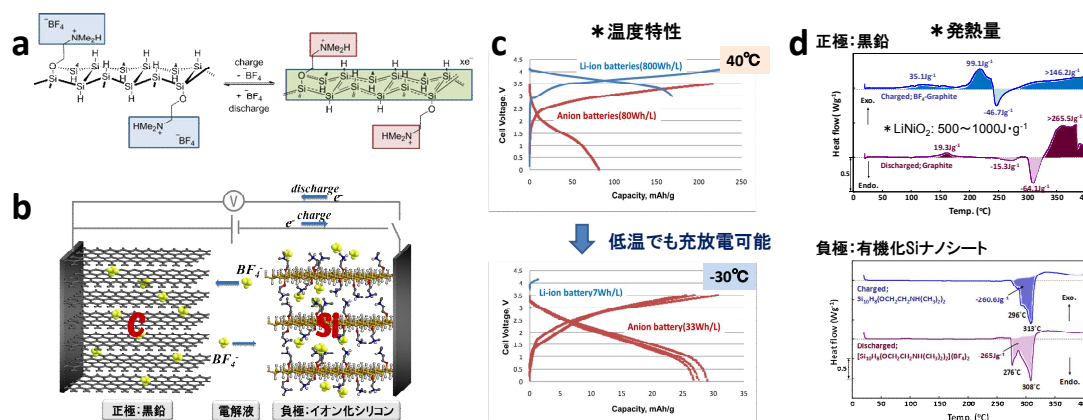


図2 アニオン二次電池の構成と特性。a) 負極活物質の反応機構, b) アニオン二次電池の構成, c) 温度特性。アニオン二次電池は $-30^{\circ}\text{C}$ でも動作可能, d) 発熱特性。黒鉛正極は酸化物系の 1/5 以下、負極活物質は発熱しない。

#### 研究テーマC「新規な導電性二次元シリコン材料の発見」(論文発表3)

電池の出力は電極の導電性に影響を受ける。アニオン電池では負極にシリコン化合物を用いるため導電性が低い。そこで、出力向上を目指して導電性シリコン材料の開発を実施した。まず、シリコン骨格への不純物ドーピングを試みたが、シリコン層が二次元であることに起因して欠陥導入には成功しなかった。そこで、 $\text{Si-H}$ の水素をより電子供与性の強いリチウムに変更する試みを行った。リチウムは融点が低く、濡れ性が悪いため加熱溶融反応は進行しなかったが、アルゴン雰囲気下で  $\text{Si}_6\text{H}_6$  とリチウムを乳鉢内で擦り合わせるだけでリチウム化できることを見出した(図 3)。得られた試料は電子伝導性の発現を確認でき、新しい負極材料として展開している。

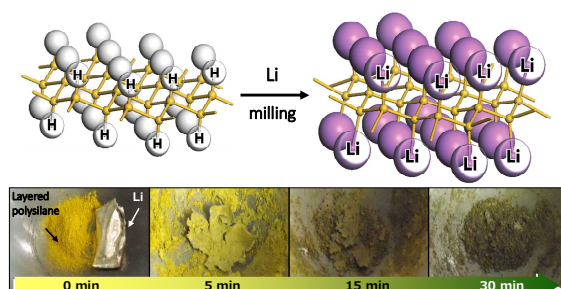


図3  $\text{Si}_6\text{H}_6$ とリチウム金属の反応の様子

一方、シリコン二次元層の表面にダングリングボンドを保持できれば、導電性が発現する事が理論的に予測されている。そこで、 $\text{CaSi}_2$ に含まれるカルシウム層の化学的にフッ素化を試み、シリコン層と $\text{CaF}_2$ 層が入れ子になった構造の合成に成功した。シリコンと $\text{CaF}_2$ の格子定数のミスマッチは 0.5%であり、格子整合性は良好である。この方法で合成した構造では、シリコン

とフッ素が対峙しており、シリコン層はダングリングボンドを保持していることが示唆された。このダングリングボンドを反応起点として電気化学的な手法で  $\text{BF}_4^-$  を可逆的に吸蔵・脱離することを確認した。

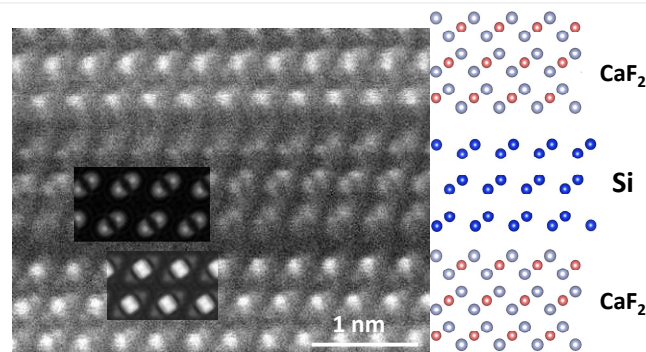


図4  $\text{CaF}_2$  に挟まれて成長した3原子層 Si の STEM 像  
(図中はシミュレーション像)

### 3. 今後の展開

本研究では遷移金属を用いない炭素とケイ素から構成される「アニオン二次電池」の提案を行い、上記の研究成果を得る事ができた。特に、本系では酸化物活物質を用いないため、電極の発熱量が従来のリチウムイオン電池と比較して極めて低く安全な電池系である事を確認した。また、エネルギー密度こそリチウムイオン電池に劣るが、この安全性は大型電池化にとって最重要課題であるため、実用的な電池系として今後、提案していく。

一方、更なる高出力化を目指した負極材料創製を実施し、新しいシリコン構造を発見するに至った。この材料はシリコン単独組成で金属電導を示す事が期待できるため、負極活物質としてのみではなく、薄膜化による半導体への展開を次のステップとして展開する。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

本研究では、既存のリチウムイオン電池とは全く逆の発想で、アニオンを電荷担体とする二次電池を、炭素とシリコンを構成成分として構築する事を目標に掲げた。その結果、シリコン二次元骨格を基本とした負極活物質の創製に成功し、黒鉛正極と組み合わせる事で、アニオン二次電池の動作を始めて実証した。更には、得られた系が安全、かつ低温特性に優れた特徴を併せ持つ事も明らかにした。

デバイス作製にだけに留まらず、単結晶を育成し二次元シリコンの基礎的な物性評価を確実に実施し、 $\text{CaSi}_2$  に含まれる Si 副格子(シリセン)の電子物性評価にも成功した。この結果は、シリセンの合成方法に広がりを与え、今後の物性研究にインパクトを与えていると考えている。

更なる出力向上を目的とした、バンド伝導を有する新しいシリコン材料の創製に取り組み、新しいシリコン構造の発見に至った。この結果は、電池材料に留まることなく、半導体材料への展開も視野に入れた成果を得る事ができた。



(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

遷移金属を使わずに、クラーク数2位のシリコンと炭素を基本構成元素とする車載可能な2次電池の構築を目的とした、元素戦略の趣旨が明確な研究の1つ。特に既存のLi電池とは逆の発想で、 $\text{BF}_4^-$ というアニオンを電荷担体、炭素とシリコンを電極として用いた2次電池の構成に研究をフォーカスした。その結果、層状ポリシランのSi-H結合を起点にしたいろいろな表面修飾法を開発し、 $\text{BF}_4^-$ を電荷担体とした2次電池を開発した。室温でのエネルギー密度はリチウム電池の1/10程度だが、 $-30^\circ\text{C}$ という低温でも動作し、且つ熱的安定性に優れていることから安全な電池系であることを見出した。また、層状シリコンと $\text{CaF}_2$ 層が入れ子になった新奇な導電性物質を見出し、その界面の存在するシリコンのダングリングボンドが電気化学的な $\text{BF}_4^-$ の出入りによりイオン化して2次電池特性を生じることを明らかにした。また、基礎的成果として $\text{CaSi}_2$ の多層シリセンにディラックコーンが存在することを角度分解光電子分光での直接観測に成功している。

これらの成果はユニークであり、リチウム電池と組み合わせると実用的な2次電池となりうる。学術的にも興味深い発見も多く、適切に論文化と特許出願がおこなわれている。応用的にはこれからが最も重要な時期に差し掛かると思われるので、今後も確りと研究を推進して頂きたい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. E. Noguchi, K. Sugawara, R. Yaokawa, T. Hitosugi, H. Nakano, T. Takahashi  
Direct observation of Dirac cone in multilayer silicene intercalation compound  $\text{CaSi}_2$   
Adv. Mater., 2014, in press.
2. R. Yaokawa, H. Nakano, M. Ohashi  
Growth of  $\text{CaSi}_2$  single-phase polycrystalline ingots using the phase relationship between  $\text{CaSi}_2$  and associated phases  
Acta Materialia, 2014, 81, 41–49.
3. M. Ohashi, T. Morishita, Michelle J. S. Spencer, T. Yogi, T. Ohta, Y. Ikemoto, H. Nakano  
“Mechanochemical lithiation of layered polysilane”  
Chem. Commun., 2014, 50(68), 9761–9764.
4. H. Nakano, Y. Sugiyama, T. Morishita, M. J. S. Spencer, I. K. Snook, Y. Kumai, H. Okamoto  
“Anion secondary batteries utilizing reversible  $\text{BF}_4^-$  insertion/extraction two-dimensional Si material”  
J. Mater. Chem. A, 2014, 2(20), 7588–7592.
5. H. Nakano, M. Nakano, K. Nakanishi, D. Tanaka, Y. Sugiyama, T. Ikuno, H. Okamoto, T. Ohta  
“Preparation of alkyl-modified silicon nanosheets by hydrosilylation of layered polysilane ( $\text{Si}_6\text{H}_6$ )”

J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 5452–5455.

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件

1.

発明者: 中野 秀之、大橋 雅卓

発明の名称: リチウム内包層状シリコン化合物、および炭素化合物、およびその製造方法

出願人: 豊田中央研究所

出願日: 2012/8/31

出願番号: 特願 2012-192120

2.

発明者: 八百川 律子、中野 秀之、大橋 雅卓

発明の名称:  $\text{CaSi}_2$  結晶粒の製造方法

出願人: 豊田中央研究所

出願日: 2013/3/8

出願番号: 特願 2013-46872

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演】

- ・中野秀之、シリコンナノシートの創製と機能賦与に関する研究、日本セラミックス協会 2014 年度学術賞受賞講演、2014 年 3 月
- ・中野秀之、シリコン単原子膜の合成と機能、日本物理学会、2012 年 9 月
- ・Hideyuki Nakano, Silicon Nanosheets Derived from Layered Silicon Compounds and their Properties, Keynote Speaker, 45th Silicon Symposium, 2013 年 5 月.
- ・Hideyuki Nakano, Synthesis of Functional Silicon Nanosheets and Their Properties, International Symposium on Functional Materials Based on Silicon-Oxygen Systems, 2012 年 9 月.

【受賞】

- ・日本セラミックス協会 学術賞 平成 25 年 11 月