19501

全固体リチウムイオン電池の Si 系負極に関する研究

Study on Si-based Anodes for All-solid-state Lithium-ion Batteries

援助対象者 Scholarship Student: 奥野 亮太 Ryota OKUNO

奈良先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科
博士課程後期 2 年

Graduate School of Science and Technology, Nara Institute of Science and
Technology, PhD Student (D2)

E-mail: okuno.ryota.om9@ms.naist.jp

奥野 亮太

研究指導者 Academic Leader: 高橋 雅也 Masanari TAKAHASHI

教授, Professor

E-mail: masataka@omtri.or.jp

抄 録

高い出力特性と安全性を有する全固体電池は、EV 向けバッテリーへの応用を目的に精力的な研究が進められている。理論比容量がグラファイトの 10 倍以上に達する Si は、その負極活物質として期待されているが、充放電にともなう体積変化によりサイクル特性が著しく低下する。本研究では、ナノポーラス Si 微粒子の細孔構造を体積変化の緩衝領域として作用させることでこの課題を解決し、150 サイクルで 80% を超える容量維持率を達成した。

ABSTRACT

All-solid-state lithium-ion batteries (ASSLIBs) have attracted considerable attention as a solution to the safety issues of LIBs using organic liquid electrolytes. Si is the most promising anode active material for increasing the energy density of such batteries because of its high theoretical capacity. However, the stress relaxation of Si with large structural fluctuations is a major challenge to the practical application. In the present study, nanoporous Si particles and sulfide-based solid electrolyte are composited to accommodate the volumetric expansion. ASSLIBs with nanoporous Si composite anodes exhibit the capacity retention of 80% at 150th cycles.

成果の概要

1. 研究背景

電子機器のさらなる高性能化、多機能化の流れの中で、リチウムイオン電池（Lithium-Ion Battery: LIB）の用途はますます広がりを見せている。再生可能エネルギーと組み合わせたスマートグリッドや電気自動車向け大型電源への展開も検討されており、高まるエネルギー需要を充たす次世代型 LIB に関する研究が精力的に進められている。ここで、LIB の負極活物質にはグラファイトが使用されているが、その理論容量はわずか 372 mAh g^{-1} である。そのため、エネルギー密度、サイクル特性を指標に多くの代替材料が提案されている。中でも、グラファイトと比較して 10 倍以上の理論容量 (4199 mAh g^{-1}) を持つ Si は、その実用化が最も期待されている。しかしながら、その実現に際しては 3 つの大きな課題を解決しなければならない。第一に、リチウムイオンの吸蔵と放出に伴い約 400% という大きな体積変化が発生する。その結果、Si 粒子内部と表面の応力差により徐々に微粉化し、最終的には電極としての機能を喪失する (Ashuri M. et al., 2016)。第二に、合金化／脱合金化プロセスにおける機械的破碎が、急激かつ不可逆的な容量減少とクーロン効率の低下を引き起こす。第三に、リチウムの放出によるナノ構造の収縮に伴い固体電解質界面 (Solid Electrolyte Interphase: SEI) が破損する (Zuoa X. et al., 2017)。そのため充放電を繰り返すごとに SEI が厚くなり、電解液の減少と可逆容量の低下が起こる。

そこで本研究では、Si の体積膨張を緩和することを目的に、多孔質構造を有する微粒子を適用した。細孔が体積変化の緩衝領域として作用すれば、優れたサイクル特性を示す高容量の LIB を開発できる。また、Si 粒子表面に形成される SEI については、有機電解液を固体電解質に置き換えることで抑制することとした。広い電位範囲で電気化学的に安定な硫化物系固体電解質を利用することにより固体粒子同士の接触

となるため、SEI の再生成反応は繰り返されないと考えられる。

2. 研究方法

ナノポーラス Si 微粒子は Mg_2Si の空気酸化－脱マグネシウム化プロセスにより調製した。その構造は X 線回折 (X-ray diffraction: XRD/Rigaku 社製 SmartLab) およびラマン散乱スペクトル (JASCO 社製 NRS-3100) を測定することにより解析した。また、ナノポーラス Si 微粒子からなるグレインの表面と内部の構造は、電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission-Scanning Electron Microscope: FE-SEM/JEOL 社製 JSM-7800F) と透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM/JEOL 社製 JEM-2100) を用いて観察した。

作製したハーフセルの電気化学特性は、充放電サイクル測定と交流インピーダンス測定から評価した。充放電サイクル測定にはナガノ社製 BTS-2004H を用い、初期 3 サイクルについては $0.127 \text{ mAh cm}^{-2}$ 、その後のサイクルについては 0.3 mA cm^{-2} の定電流モードを使用した。なお、Cut-off 電位は 0.88 V から -0.58 V とした (Li^+/Li に対して 1.50 V および 0.04 V に対応)。交流インピーダンスは東洋テクニカ社製 Solartron analytical 1470E Cell test system を用いて測定した。電圧および測定周波数領域はそれぞれ 10 mV 、 $100\text{--}0.002 \text{ MHz}$ とした。

3. 結果と考察

図 1(a) に原料の Mg_2Si と酸化後および HCl 処理後試料の XRD パターンを示す。酸化後試料については、MgO の回折とともに Si の鋭いピークが高次まで観測された。続く HCl 処理により MgO および未反応の Mg_2Si に起因する回折は消失し、単相のナノポーラス Si 微粒子が得られた。Si(111) 回折ピークから算出した格子定数 $a = 0.5443 \text{ nm}$ は、粉末回折データベースの値 $a = 0.5430 \text{ nm}$ (JPCDS 27-1402) と誤差範囲で一致した。また、Scherrer 式から求めたナノポーラス Si 微粒子の平均結晶子サイズは

Fig. 1 (a) XRD patterns of Mg₂Si (I), air-oxidized sample (II), and HCl-soaked sample (III); (b) Raman scattering of HCl-soaked sample.

55 nm であった。

ナノポーラス Si 微粒子および単結晶 Si (参照物質) のラマンスペクトルを図 1(b) に示す。それぞれについて、フォノンの伝播と直交方向の格子振動 (TO モード) に由来するピークが 495 cm⁻¹ と 520 cm⁻¹ に観測された。ここで、アモルファス Si は 480 cm⁻¹ にピークを持つ非常にブロードなスペクトルを示す。その結果、結晶 Si の一部がアモルファス化している場合には、ピークシフトとともに、非対称なショルダーの広がり低波数側にのみ存在する (Okada T. et al., 1984)。本研究で観測したナノポーラス Si 微粒子のスペクトルはほぼ対称にブロード化していることから、ピークシフトと半値幅の増大は粒径あるいは多孔質構造に起因していると考えられる。

図 2 にナノポーラス Si 微粒子からなるグレ

Fig. 2 (a) SEM and (b) TEM images of nanoporous Si particles.

インの FE-SEM 像と TEM 像を示す。グレインの表面および内部に数十 nm サイズの細孔が数多く不規則に存在していることが分かる。一般に微粒子の作製に用いられる気相、液相、固相プロセスではこうした構造は形成されないことから、Mg₂Si の空気酸化とそれに続く HCl による脱マグネシウム化により実現したことが示唆される。以上の実験結果は、下記の反応式に示すプロセスによりナノポーラス Si 微粒子が調整されたことを示している：

各種ハーフセルの充放電サイクル曲線を図 3 に示す。ナノポーラス Si 微粒子を含む複合負極のハーフセルにおいて、1240 mAh g⁻¹ の初期容量を観測した。この結果は、グラファイト比 3.6 倍の高容量化を達成したことを示している。また、150 サイクルでの容量維持率については、

80% という高い値を確認した。多孔質構造を持たない市販の Si 微粒子を活物質としたセルでは著しい容量低下が起こるのに対して、ナノポーラス Si 微粒子を活物質としたセルでは優れたサイクル安定性を実現したことになる。

図 4 はナノポーラス Si セルと非多孔質 Si セルについてのコール-コールプロットである。横軸と縦軸はそれぞれインピーダンス成分の実数と虚数を表す。電極の電子伝導率が十分高い

とき、2 kHz での実軸との交差は固体電解質のバルクおよび粒界抵抗に起因する。一方、2 kHz から 0.40 Hz, 0.16 Hz, 0.05 Hz までの円弧が示す抵抗 (R_f) は固体電解質 / Si 界面での電荷移動抵抗に相当する (Yamamoto M. et al., 2018)。ナノポーラス Si セルでは 1 サイクル目と 20 サイクル目の R_f 値にほとんど差はなかったが、非多孔質 Si セルの R_f 値は顕著に増加した。この結果は、非多孔質 Si セルの場合、充放電を繰り返すことにより Si と固体電解質の接触面積が急速に減少することを示唆している。

ナノポーラス Si セルと非多孔質 Si セルのサイクル性能の違いは、固体電解質と Si 粒子の接触状態に起因する。ナノポーラス Si セルの場合、体積膨張は細孔の収縮と固体電解質の弾性変形によって緩和される。一方、非多孔質 Si セルの場合には、Si 微粒子が外側へ大きく膨張するため、周囲の固体電解質に大きな応力を与え、塑性変形をもたらす。その結果、Si

Fig. 3 Cycle performances of half cells.

Fig. 4 Cole-Cole plots of half cells.

微粒子と塑性変形した固体電解質との間に空隙が形成され、容量維持率が低下する。空隙の発生はSiと固体電解質の接触面積の減少をもたらすが、このことはインピーダンス測定で確認した界面抵抗の増加と一致する。

4. まとめ

本研究では、ナノポーラスSi微粒子と硫化物系固体電解質からなる複合負極の電気化学的特性を系統的に調べた。我々の知る限り、全固体LIBにおける負極活物質としてナノポーラスSi微粒子を用いた最初の研究である。得られた知見を以下に示す。1) Siの大きな体積膨張は細孔の収縮によって緩衝される。2) 硫化物系固体電解質の弾性は膨張したSi粒子から生じる歪みを緩和する。提案アプローチはサイクル安定性を改善するための新規でユニークな方法であることから、全固体LIB用Si負極を設計するための貴重な情報を提供すると考える。

参考文献

- Ashuri M., He Q., Shaw L.L., Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter, *Nanoscale*, 8 (2016) 74–103.
<https://doi.org/10.1039/c5nr05116a>
- Okada T., Iwaki T., Yamamoto K., Kasahara H., Abe K., Raman scattering from gas-evaporated silicon small particles, *Solid State Communications*, 49 (1984) 809–812.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90086-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90086-3)
- Zuo X., Zhu J., Buschbaum P.M., Cheng Y.J., Silicon based lithium-ion battery anodes: a chronicle perspective review, *Nano Energy*, 31 (2017) 113–143.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.013>
- Yamamoto M., Terauchi Y., Sakuda A., Takahashi M., Slurry mixing for fabricating silicon-composite electrodes in all-solid-state batteries with high areal capacity and cycling stability, *Journal of Power Sources*, 402 (2018) 506–512.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.070>
- ies: II”, 237th ECS Meeting (Montreal, Canada, May 10–14, 2020) Z01-2841.
2. Okuno R., Yamamoto M., Kato A., Takahashi M., “Cycle stability of sulfide-based all-solid-state lithium-ion batteries with nanoporous-Si composite anodes”, PRiME2020 (Honolulu, USA, Oct. 4–9) Z01-35.

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. Okuno R., Yamamoto M., Kato A., Takahashi M., “Electrochemical study on porous silicon anodes in sulfide-based all-solid-state lithium-ion batter-