アコースティックエミッション法を用いたリチウムイオン二次電池用アモルファスシリコン負極の初期劣化損傷評価に関する研究[†]

吉田 尚生* 佐藤 一永** 桑田 直明***
河村 純一**** 坂本 正* 橋田 俊之*****

Evaluation of Initial Mechanical and Electrochemical Degradations in Amorphous Silicon Anode for Lithium-Ion Secondary Battery Using AE Method

by

Naoki YOSHIDA*, Kazuhisa SATO**, Naoaki KUWATA***,

Junichi KAWAMURA****, Tadashi SAKAMOTO* and Toshiyuki HASHIDA*****

Silicon is a promising anode material for lithium-ion battery applications because of its high specific capacity. When silicon is lithiated, it undergoes a volume expansion, which may lead to extensive damage. This is thought to be a primary cause of the rapid decay in the cell capacity. Amorphous silicon (a-Si) has been recently suggested to possess a higher resistance to the lithiation-induced cracking compared with crystalline silicon (c-Si). This paper presents some experimental results of charge-discharge tests conducted on a cell composed of a-Si negative electrode and Li metal. An acoustic emission (AE) technique was employed to carry out in-situ monitoring of the mechanical damage during the tests. A number of AE signals were detected on the first lithiation in the a-Si negative electrode and the AE activity decreased drastically on the subsequent cycles. Examination of frequency components of the AE signals obtained in the tests identified two types of events: one type from silicon cracking, and the other type from the gas generation. The AE results suggested that the mechanical damage due to the lithiation and delithiation took place primarily on the first cycle.

Key words:

Li-ion battery, Silicon electrode, Acoustic emission, Mechanical damage, Battery capacity

1 緒 言

リチウムイオン電池は高い電圧と高いエネルギー密度を持つことから、パソコンやスマートホン等の携帯型電子機器の電源として広く利用されている。また、最近では電気自動車 (EV) や災害時のバックアップ電源としても使用されはじめている。特に、近年注目が集まっている EV は高出力かつ大容量の電池が必要であることから、リチウムイオン電池のさらなる高容量化が求められている。電池容量の向上には、充放電に関わる正極活物質、負極活物質の高エネルギー密度化が必要不可欠である。高容量化が期待される負極材料として、従来用いられている黒鉛 (LiC_6 の化学組成における容量密度: 370 mAh/g)¹⁾ に代わり、シリコン (Si) 負極 ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ の化学組成における容量密度: 4200 mAh/g)^{2), 3)} が注目されている。しかしながら、Si 負極は充放電時に Li の挿入・脱離により大きな体積変化が生じ、微粉化することによりサイクル寿命が短くなることが報告されている^{4), 5)}。特に、初期

充電時にはリチウム (Li) イオンが結晶性 Si (以降、c-Si と略称) の内部に拡散する過程でアモルファス化しながら膨張していくことが知られており、不可逆容量が大きく劣化することが報告されている⁶⁾。現在、この問題を解決するために、あらかじめアモルファス化したアモルファスシリコン (以降、a-Si と略称) の活用が考えられており、a-Si で構成される電池の負極、a-Si ナノワイヤーやナノチューブの使用が有効な対策として提案されている^{3), 7)~9)}。a-Si は、合金化の際に、結晶相とアモルファス相の 2 相界面の形成を抑制できることや、結晶面に依存しない均一な膨張が生じることから初期充放電過程における容量劣化を抑制できることが報告されている^{3), 7)~9)}。このように、a-Si の有効性については示唆されているものの、充放電過程における劣化挙動の詳細については未解明の課題となっている。Si 負極の劣化に対して、有効な対策を検討するためには充放電中に電池内部で起きる Si 負極の損傷挙動を解明する必要がある。しかしながら、

[†] 原稿受理 令和 元年 7 月 24 日 Received July 24, 2019 ©2020 The Society of Materials Science, Japan

* 東北大学 工学研究科 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻
Tohoku University, Aobaku-ku, Sendai, 980-8579.

** 東北大学 工学研究科附属先端材料強度科学研究センター 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻
Fracture and Reliability Research Institute, Tohoku University, Aobaku-ku, Sendai 980-8579.

*** 東北大学 研究推進・支援機構 〒980-8577 仙台市青葉区片平
Organization for Research Promotion, Tohoku University, Aobaku-ku, Sendai 980-8579.

**** 国立研究開発法人物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 全固体電池グループ 〒305-0044 つくば市並木
National Institute for Materials Science, Namiki, Tsukuba 305-0044.

***** 正 会 員 東北大学 工学研究科附属先端材料強度科学研究センター 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻
Fracture and Reliability Research Institute, Tohoku University, Aobaku-ku, Sendai 980-8579.

Li は水と極めて高い反応性を有することから、大気中に開放できず、充放電中のリチウムイオン電池内部の損傷挙動を大気中で評価することが容易ではない。そのため、従来の電気化学的評価のみならず、充放電中にその場で電池内部に発生する機械的損傷を検出できる評価手法が求められている。そのために、AE 法^{4), 5), 10) ~ 13)}、MOSS 法¹⁴⁾、TEM 観察^{8), 15), 16)}、SEM 観察¹⁷⁾、光学顕微鏡観察、AFM 観察¹⁸⁾ などを用いた研究が活発に行われてきている。これらの手法の中でも、AE 法は機械的損傷のモニタリング手法として、ニッケルマンガン電池やリチウムイオン電池の MnO_2 、グラファイト、 NiSb_2 、Al、Si などの電極材料の評価に利用され始めている。c-Si 負極を有するリチウムイオン電池の評価に AE 法が適用された報告例があるものの^{4), 5)}、a-Si 負極を対象とした検討は未だ実施されていない。本研究では、上述の背景を基に、a-Si 負極の充放電サイクルに伴う劣化挙動を詳細に解明することを目的に、非破壊評価手法として AE 法を併用したセルの充放電試験を行い、電気容量の充放電サイクルによる劣化挙動を機械的損傷との関係の観点から検討する。

2 試験片作製方法および実験方法

2・1 ハーフ電池セルの試作と分析

本研究では、充放電試験用に a-Si を負極、Li を正極、ならびに有機電解液を用いたハーフ電池セルを試作した。また、負極の集電体として Cu 基板を用いた。

まず、パルスレーザーデポジション (PLD) 法を用いて、Cu 基板上に負極としての a-Si 薄膜をコーティングした。コーティングした a-Si 薄膜は見かけ嵩密度 98 % 以上であることを確認した。PLD には、第 3 高調波の Nd:YAG レーザー発振装置 (波長 355 nm; Quanta-Ray INDI Pulsed Nd:YAG Laser, Spectra-Physics) を用いた。a-Si 膜材の原料として Si ターゲット (純度 99.9 %, (株) 豊島製作所) を使用した。基板として用いた Cu は $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 0.02 \text{ mm}$ 寸法の正方形銅箔 (純度 99.9 %, (株) ニラコ社) である。銅箔は、a-Si 膜との密着性を高めるために、#400 のエメリー紙を用いて表面研磨したものを用いた。成膜は表面研磨を行った銅箔を真空チャンバーの中に設置し、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の真空環境下で行った。作製した試料の結晶構造を調べるために、X 線回折装置 (銅管球, MAXima X XRD-7000, (株) 島津製作所) を用いて X 線回折による定性分析を行った。また作製した試料の表面形状を観察するために走査型電子顕微鏡 (JSM-6610, 日本電子 (株), 以降、SEM と略称) を用いた。

正極には円形状で寸法が $\phi 10 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ の Li (純度 99.9 %, Sigma-Aldrich) を用いた。電解質は、ガラスセパレータ (PP-2400, Celgard LLC) に 1 mol/L LiPF_6 を添加したエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート混合溶液 (混合比 1:1) を含浸させることにより形成した。用いた Li と有機電解液は、水分と容易に反応するため、大気中においては電池セルを組立てることはできない。そこで、

電池セルの組立ては、以下に記載するセルホルダーをグローブボックス内部に設置することにより行った。

2・2 充放電試験と AE 測定

本試験で用いたセルホルダーならびに充放電評価装置の模式図を Fig. 1 に示す。セルホルダーは、内径 30 mm、外径 48 mm の SUS304 製の円筒容器 2 つを円筒形状の PTFE で連結させた構造を有する。電池セルは下部円筒容器の底部に設置される。セルホルダー内に電池セルを組立てるために、まず、セルホルダーを分解し、エタノールで洗浄した各部品を SUS306 製の真空デシケーターに入れ、 80°C の恒温槽内で少なくとも 6 時間以上の真空乾燥を行い、セルホルダー内の水分を除去した。室温まで冷却した後、グローブボックス内で上述した真空デシケーターから部品を取り出し、セルホルダーの下部円筒容器を用いて、電池セルを組立てた。集電体である Cu 基板上にコーティングした負極である a-Si を Cu 基板側が容器底部に接するように設置し、a-Si の上に有機電解液を含浸させたガラスセパレータ、さらに正極としての Li 箔を積層することにより電池セルを構成する。その後、円筒型 PTFE を挿入し、上部ならびに下部円筒容器を組合わせた。なお、この時、電池セルは、ホルダー内上部の SUS304 製のスペーサーを介してコイルばねにより下部円筒容器の底部に密着される。これにより、Li と上部円筒容器が導通し、a-Si/Cu と下部円筒容器が導通する。一方、上部および下部円筒容器は O リングを介することにより完全に絶縁した。以上の電池セルならびにセルホルダーの組立ては、すべての過程において湿度を制御したグローブボックス内で行った。グローブボックス内には Ar ガス (純度 99.9999 %) を流動させることにより露点温度 -80°C 以下の条件を保持した。グローブボックス内の露点温度は露点計を用いて観測した。

電池セルの充放電特性を評価するために、セルホルダーとポテンショスタット (VMP-3, Bio-Logic Science Instruments) を接続した。上部円筒容器は対極と、下部円筒容器は作用極と接続した。本研究では充放電試験の実施にあたり CCCV (Constant Current-Constant Voltage) 試験法を用いた。

充電時には $90 \mu\text{A}$ で定電流充電を行い、電圧を開放端電圧すなわち初期電圧である 2 V から 1 mV まで降下させた。その後、電圧 1 mV において 3 時間の定電圧充電を行った。放電時には $90 \mu\text{A}$ で定電流放電を行い、セル電圧を 2 V まで上昇させた後、2 V で 3 時間の定電圧放電を行った。定電流充放電過程で採用した電流 $90 \mu\text{A}$ は、本研究で試作した電池セルの理論容量を 10 時間で充放電完了できる電流値に相当し、C レートとの関係で示すと 0.1 C に対応する。ここで、C レートとは所定の電池セルに対して 1 時間で充放電が完了する電流値を 1 C と定義するものである。1 mV での定電圧充電と 2 V での定電圧放電を 3 時間実施することで、電流はほぼ零になることを観察しており、これらの定電圧充電・放電を行うことにより、

Li と Si の反応が完了していることを確かめている．本研究においては，5 サイクルまでの充放電サイクル試験を実施している．

また充放電サイクル試験と同時に AE 測定を実施した．電池セル上に設置した SUS304 製スペーサーおよびコイルばねは，電池セルと下部円筒容器との導通を図っていると同時に，AE 信号の減衰を低減させている．AE センサー（AE-900S-WB，エヌエフ回路設計ブロック）は，電池セル直下の下部円筒容器壁にシリコングリスを介して設置し，コイルばねにより密着させている．検出された AE 信号はプリアンプ（40 dB）で増幅した後，ハイパスフィルター（遮断周波数 20 kHz）とローパスフィルター（遮断周波数 500 kHz）を介して，さらにメインアンプ（40 dB）で増幅した後，オシロスコープに記録した．したがって，AE 測定の総合検出利得は 80 dB である．サンプリング周波数は 100 MHz とした．充放電に伴う現象解明を目的として，記録された AE 信号の周波数解析を行った．また充放電試験前後の電池セルを SEM を用いて観察し，AE 信号の周波数解析結果と合わせて比較検討を行った．

Fig.1 Schematic diagram of an experimental setup.

3 実験結果と考察

3・1 試作した Si 負極の膜構造

本研究で試作した Si 負極の X 線回折結果と SEM 観察結果について記述する．Si 負極について，X 線回折で得られた回折角と強度の関係を Fig. 2 に示す．X 線回折で検出されたピークは Cu 基板由来のピークのみである．これらのことから，成膜された Si 負極はアモルファスであることを確認することができる．PLD で作製した a-Si 膜の厚さは，表面粗さ計を用いて基板と膜表面との段差を計測することにより，2 μm 程度であることがわかっている．また，a-Si 成膜の前後における重量測定の結果と計測された a-Si 膜の厚みに基づく評価により，作製された a-Si 膜はほぼ緻密なものであることが示されている．

Fig. 2 XRD pattern of the amorphous silicon thin film prepared by pulse laser deposition.

3・2 電位履歴と累積 AE エネルギー

電池セルの充放電サイクル試験の結果について記述する．Fig. 3 に，初期の充放電 3 サイクルにおけるセル電圧ならびに，検出された AE 信号の累積 AE エネルギーの時間変化を示す．AE 信号はサンプルからセルを経由して検出されるが，セルから AE センサの距離や AE センサの接触部の影響をうけて AE 信号が減衰することから，AE エネルギーの算出にはいくつかの方法がある．本研究では持続時間よりも，振幅の違いが大きく影響を及ぼすため，一般的に多く用いられる， V^2s を採用した¹⁹⁾．1 サイクル目は 0~21 時間，2 サイクル目は 21~41.5 時間，3 サイクル目は 41.5~62 時間の時間帯にそれぞれ対応している．また 1 サイクル目のみに着目した充電過程と放電過程のセル電圧ならびに累積 AE エネルギーの時間変化をそれぞれ Fig. 4(a) と (b) に示す．Fig. 4(a) が充電過程，Fig. 4(b) が放電過程を示している．充放電過程の電圧・電流条件について，1 サイクル目を例として記載すると，Fig. 4(a) において 0~10.5 時間が充電過程で，その中の 0~7.5 時間は定電流条件であり，それ以降の 3 時間は定電圧条件である．また，Fig. 4(b) は放電過程を示す．10.5~17.5 時間までは定電流条件であり，それ以降の 3 時間においては定電圧放電で行った．実験方法に記載したように，各サイクルの充放電過程で，定電流過程に加えて 3 時間の定電圧過程を行うことで電池反応を完全に生じさせた．充電過程において，充電開始時の電圧はおおよそ 2.0V 程度であり，そこから 0.4 V までは急激にセル電圧が減少し，0.4 V 以下では緩やかな電圧低下が起きる領域が生じた．また放電過程においても，おおよそ 0.5 V 以下でセル電圧の変化が緩やかな領域が観察された後，急激なセル電圧の増加が観察される．したがって，充電過程と放電過程の両方の過程において 0.4 V 以下で電圧の変化が緩やかな領域が生じている．この領域は，a-Si 負極と Li イオンとの合金化反応が発生している段階である^{20)~22)}．大部分の AE 信号が 1 サイクル目の定電流充電過程で検出されている．2 サイクル目および 3 サイクル目においても AE 信号は検出されたが，1 サイクル目と比べてその AE 活性は極めて低いことがわかる．Fig. 4(a) と (b) に詳細が示されている 1 サイクル目の充放電過程における電圧変化と AE 挙動を比較

する。充電に伴いセル電圧が低下し、約 0.4V になった時点から AE 信号が検出されていることがわかる。およそ充電開始から 1 時間後にはほぼ AE 信号のエネルギーは飽和する傾向にある。それに対して放電過程においては、セル電圧が急激に増加する以前の段階において再度 AE 活性度が高くなっていることが観察される。初期の充放電過程において、Si 負極と電解液界面において極めて薄い反応層 (Solid Electrolyte Interface Layer; 以降 SEI 層と略称) が形成されること、さらに、この反応過程において炭化水素系のガスが発生することが知られている^{3), 23)}。さらに SEI 層の形成とガス発生はセル電圧の変化が緩やかな領域の初期段階、すなわち約 0.4 V で生じることがわかっている。事実、同じセルを対象として、レーザー顕微鏡を組み込んだ電池性能評価装置を用いた著者らの研究²³⁾において、セル電圧が約 0.4 V の段階において Si 負極表面でガス発生を観察している。したがって、Fig. 4(a)に示される約 0.4 V の段階で放電が開始される AE 信号は、上述の SEI 層形成に伴うガス発生に起因する AE 信号を含むものと推察される。

Fig. 5 に 1 サイクル目の充放電サイクル試験前後における Si 負極表面の SEM 像を示している。充放電サイクル試験以前の初期の Si 負極表面の SEM 像を Fig. 5(a)に、充放電サイクル試験後のものを Fig. 5(b)に示している。Fig. 5(b)より、Si 負極は 1 サイクル目において顕著に損傷し、脱落破壊が生じていることがわかる。しかしながら、Si 負極は全面的に Cu 基板から脱落しているのではなく、寸法がおおよそ 10 μm 程度の島状の Si 負極層が数多く Cu 基板に残存していることが観察される。Si 負極に Li イオンが合金化反応によって挿入され、Si 負極層が膨張するため面内に圧縮負荷を受け、座屈破壊に起因した脱落破壊が発生しているものと考えられる。このことから、Fig. 3 で観察された AE 信号は先に述べたガス発生だけではなく、Si 負極の機械的損傷に由来する AE 信号も検出しており、2 つの AE 信号が混在して検出されていると推察される。

Fig. 3 Typical evolution of electrode potential and accumulated AE energy in the first 3 cycles.

Fig. 4 Typical evolution of electrode potential and accumulated AE energy during the first cycle for (a) charge process and (b) discharge process.

Fig. 5 SEM images of the amorphous silicon thin film (a) as deposited using pulse laser deposition, and (b) after charge-discharge cycling test.

3・3 AE 信号と周波数解析

本研究で検出された AE 信号は、それらの周波数スペクトルに基づき、2 種類に分類されることがわかった。2 種類の信号をそれぞれ Type A ならびに Type B と呼ぶこととする。Type A と Type B の代表的な波形と周波数スペクトルを Fig. 6 と Fig. 7 に示す。20~40 kHz 領域の最大強度が他の領域に比べ 10 倍以上の信号を Type A とし、190~200 kHz 領域の最大強度が 20~40 kHz 領域の最大強度の 3 割以上検出された信号を Type B として分類した。なお、AE 信号の振幅においては、Type A と Type B との間に明確な差異は認められていない。前述したように、1 サイクル目の充放電過程においては Si 負極の機械的損傷とガス発生が確認されていることに対して、レーザー顕微鏡を用いた観察²⁴⁾に基づけば、2 サイクル目以降には Si 負極の割れが進行するもののガス発生は生じていない。c-Si 負極を対象とした、AE 法を用いた既存の研究において、ガスが発生する際の AE 信号は 100 kHz 以下にピークを持ち、Si 負極の割れに対応する AE 信号は 100 kHz 以上のピークを持つと報告されている^{4)・5)}。現状ではガスの発生と Si の損傷のそれぞれの周波数スペクトルを決定する要因は明らかにはなっていないものの、当グループが過去に報告した AE 法と顕微鏡観察を併用した試験において、本研究と同様の電解液のガスの発生時に 100 kHz 以下の信号が検出される実験的事実を確認している²⁵⁾。以上の知見に基づくと、Type A の AE 信号は電解液の分解によるガス発生に起因するものであり、Type B の AE 信号は Si 負極の機械的損傷によるものであると考えられる。リチウムイオン電池において、ガス発生は電解液と電極の接触を阻害することにより内部抵抗の増加をもたらすことが知られており、上述の AE 信号の周波数解析結果から、電池セルの劣化メカニズムを解明する上で重要な知見が得られることを示唆している。

Fig. 8 に 1 サイクル目の初期充放電サイクルにおける、Type A および Type B の AE 活性度の電圧に対する変化挙動を示している。充電時の結果を Fig. 8 (a) に放電時の結果を Fig. 8 (b) に示している。1 サイクル目では充電時と放電時のいずれにおいてもガス発生と Si 負極損傷が同時に起きていることが観察される。特に充電時の初期には大きなエネルギーを有する AE 信号が検出されている。Fig. 3 では、充電時における電圧変化が緩やかな領域の初期で AE 信号の活性度が增大することが示されている。Fig. 8 (a) で観察される大きなエネルギーの AE 信号の発生はその領域に対応している。また 1 サイクル目の放電時においても、ガス発生に起因する Type A の AE 信号と Si 負極の機械的損傷に起因する Type B の AE 信号が検出されている。通常、リチウムイオン電池の電極材料における SEI 層の形成は主に充電過程で行われる。しかしながら、Fig. 8(b)の結果から放電中にもガスの発生が起きていることから、Si 負極においては充電過程のみではなく放電過程でも SEI 層の形成反応が起こっているものと考えられる。

これは 1 サイクル目の放電時にガスの発生と同時に Si 負極の損傷が発生していることから、リチウムイオンの脱離に伴い Si 負極が損傷することで新しく Si 負極と電解液の接触面が形成されるためであると推察される。

Fig. 6 Typical example of Type A AE signals (a) waveform and (b) fast Fourier transform spectra.

Fig. 7 Typical example of Type B AE signals (a) waveform and (b) fast Fourier transform spectra.

Fig. 8 AE energy plotted against the cell voltage for Type A and B signals in the first cycle. (a) charge process, and (b) discharge process.

3・4 AE 活性度と電池容量

充放電サイクルに伴う a-Si の容量と AE 活性度との関係を Fig. 9 に示す。横軸のサイクル数の記載においては、充放電サイクル試験の開始以前を 0.0 サイクルとし、初回の充電過程を 0.5 サイクル、初回の放電過程を 1.0 サイクルと表現している。1 サイクル目における初期充電容量は c-Si 負極の初期充電容量が $3200 \text{ mAh/g}^{2), 3)}$ 程度であるのに対し本研究で用いた a-Si は 3900 mAh/g とほぼ理論値通りの高い値を示した。このことから Si 負極をアモルファスにすることで初期充電時において、Li と Si の反応をより促進させることがわかる。これは Li イオンの a-Si への拡散係数が大きいことに起因する結果であると推察される²⁶⁾。

また 1 サイクル目における放電後の容量は 3600 mAh/g の容量を示しており、その減少率は 8 % 程度であった。この容量の減少率は Fig. 5 で示した Si 負極の脱離量におおむね一致しており、この容量の減少は Si 負極の脱離により起きていると考えられる。

ここで AE 活性度パラメータに注目する。AE 活性度は 1 サイクル目の充放電過程に卓越し、2 サイクル目以降には 1 サイクル目と比較して急激に低下することが観察される。これは充放電サイクルに伴う容量変化と類似しており、電気的容量劣化は Si 負極の機械的損傷ならびにガス発生に起因しているものと考えられることができる。さ

らに、2 サイクル目以降の充放電過程においては、AE 信号の活性度はきわめて低いものとなっている。上記の AE 活性度の変化傾向は、1 サイクル目にほぼ完全な反応が生じているため 2 サイクル目以降において AE 活性度が極めて小さかったためと推察される。

Fig. 10 に、2 サイクル目と 3 サイクル目におけるセル電圧ならびに、検出された AE 信号の累積 AE エネルギーの時間変化を示す。2 サイクル目以降になると、AE 活性度は初期サイクル目に対して小さくなるものの、充電過程ではなく放電過程で主体的に AE 信号が検出されるようになった。同様に、容量の減少も 2 サイクル目以降になると充電過程よりも放電過程で大きくなった。これは初期サイクルに膨張により座屈破壊が十分に進行したことで、2 サイクル目以降では充電過程で生成された SEI 層の破壊が放電過程の収縮時に起きることで Si 負極が微粉化しながら損傷するためであると考えられる。この現象は当グループが過去に行ったレーザー顕微鏡観察の結果によって確認している²⁴⁾。

電池の充放電サイクルに伴う容量劣化挙動を特徴付けるためにしばしばクーロン効率が用いられる。ここで、クーロン効率は各サイクルに対して、放電容量を充電容量で除したものである。Fig. 9 を基に、クーロン効率とサイクル数との関係図を Fig. 11 に示す。1 サイクル目においてクーロン効率は 92 % だったのに対して、2 サイクル目以降は 1 サイクル目に比べ極めて大きくなった。本研究では、AE 法を併用することにより、Li イオン電池の充放電サイクルに伴う容量劣化を機械的損傷の観点から検討し、1 サイクル目と 2 サイクル目以降の劣化過程の差異を明らかにした。また AE 法を活用することで Si 負極での長期的な容量の減少が電極部の機械的損傷による生じることを明らかにした。このことから AE 法が Si 負極のサイクル特性を改善する上で有用な測定手法であることを示した。また今回用いた AE 法は電解液を用いた電池にだけでなく、現在注目されている全固体電池の評価にも有用なものである。

Fig. 9 Evolution of the cell capacity and AE activity for amorphous silicon and crystalline silicon.

Fig. 10 Typical evolution of electrode potential and accumulated AE energy in 2nd and 3rd cycles.

Fig. 11 Evolution of coulombic efficiency for amorphous silicon and crystalline silicon.

4 結 言

本研究では、アモルファス Si 負極の充放電に伴う劣化挙動を詳細に観察することを目的に、非破壊手法として AE 法を併用した電池セルの 5 サイクルまでの充放電サイクル試験を行い、電気容量の劣化挙動を機械的損傷との関係の観点から検討した。得られた主な結果を以下に列記する。

- 1) AE 法を用いることで Si 負極の体積変化による機械的損傷とそれが電池特性に与える影響をリアルタイムで評価可能であることを示した。特に 1 サイクル目の充放電過程で多くの AE 信号が検出され、特に層間反応層の形成が始まるとされる 0.4 V 付近で急激に増加した。
- 2) 発生した AE 信号は周波数特性の観点から 2 つの種類のタイプに分類された。一つのタイプは充放電時に生成されるガスの発生に起因し、もう一つのタイプは Si 負極の機械的損傷によるものであることを明らかにした。また周波数解析の結果か

らガスの発生と Si 負極の損傷は同時に起きていることが確認された。

- 3) AE 活性度は初期充放電時に卓越し、それ以降は急激に安定することが観察された。この傾向は充放電サイクルに伴う容量劣化の傾向と類似しており、電気的容量劣化は Si 負極の機械的損傷ならびにガス発生により生じることがわかった。

本研究の一部は、科研費基盤研究 (B) (No. 16H04228, 16H04229) の支援により行われました。

参 考 文 献

- 1) D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi and Y. Ein-Eli, "On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries", *Electrochimica Acta*, Vol.45, No.1, pp.67-86 (1999).
- 2) M. N. Obrovac and L. Christensen, "Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 7, No.5, pp.A93-A96 (2004).
- 3) J. P. Maranchi, A. F. Hepp and P. N. Kumta, "High capacity reversible silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol.6, No.9, pp.A198-A201 (2003).
- 4) K. Rhodes, N. Dudney, E. Lara-Curzio and C. Daniel, "Understanding the degradation of silicon electrodes for lithium-ion batteries using acoustic emission", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.157, No.12, pp.A1354-A1360 (2010).
- 5) A. Tranchot, A. Etienne, P. X. Thivel, H. Idrissi and L. Roue, "In-situ acoustic emission study of Si-based electrodes for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol.279, pp.259-266 (2015).
- 6) X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu and J. Y. Huang, "Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation", *ACS Nano*, Vol.6, No.2, pp.1522-1531 (2012).
- 7) H. Wu, G. Chan, J. W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M. T. McDowell, S. W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu and Y. Cui, "Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control", *Nature Nanotechnology*, Vol.7, No.5, pp.310-315 (2012).
- 8) C. K. Chan, H. Peng, G. Liu K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins and Y. Cui, "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires", *Nature nanotechnology*, Vol.3, No.1, pp.31-35 (2008).
- 9) L. Cui, Y. Yang, C. Hsu and Y. Cui, "Carbon - silicon core - shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries", *Nano letters*, Vol.9, No.9, pp.3370-3374 (2009).
- 10) K. Rhodes, M. Kirkham, R. Meisner, C. M. Parish, N. Dudney and C. Daniel, "Novel cell design for combined in situ acoustic emission and x-ray diffraction study during electrochemical cycling of batteries", *Review of*

- Scientific Instruments, Vol.82, No.7, pp.075107-1-075107-7 (2011).
- 11) T. Ohzuku, H. Tomura and K. Sawai, "Monitoring of particle fracture by acoustic emission during charge and discharge of Li / MnO₂ cells", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.144, No.10, pp.3496-3500 (1997).
 - 12) N. Kircheva, S. Genies, C. Chabrol and P. X. Thivel, "Evaluation of acoustic emission as a suitable tool for aging characterization of LiAl/LiMnO₂ cell", *Electrochimica Acta*, Vol.88, No.18, pp.488-494 (2013).
 - 13) C. Villevieille, M. Boinet and L. Monconduit, "Direct evidence of morphological changes in conversion type electrodes in Li-ion battery by acoustic emission", *Electrochemistry Communications*, Vol.12, No.10, pp.1336-1339 (2010).
 - 14) S. K. Soni, B. W. Sheldon, X. Xiao and A. Tokranov, "Thickness effects on the lithiation of amorphous silicon thin films", *Scripta Materialia*, Vol.64, No.4, pp.307-310 (2011).
 - 15) M. T. McDowell, S. W. Lee, S. W. Harris, B. A. Korgel and Y. Cui, "In situ TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres", *Nano Letters*, Vol.13, No.2, pp.758-764 (2013).
 - 16) S. W. Lee, M. T. McDowell, J. W. Choi and Y. Cui, "Anomalous shape changes of silicon nanopillars by electrochemical lithiation", *Nano Letters*, Vol.11, No.7, pp.3034-3039 (2011).
 - 17) P. R. Raimann, N. S. Hochgatterer, C. Korepp, K. C. Möller, M. Winter, H. Schröttner and J. O. Besenhard, "Monitoring dynamics of electrode reactions in Li-ion batteries by in situ ESEM", *Ionics*, Vol.12, No.4-5, pp.253-255 (2006).
 - 18) L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause and J. R. Dahn, "Colossal reversible volume changes in lithium alloys", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol.4, No.9, pp.A137-A140 (2001).
 - 19) H. Nakasa, "Theoretical bases and practical applications of acoustic emission", Chijin Shokan Co., Ltd., (1994).
 - 20) K. Ogata, E. Salager, C. J. Kerr, A. E. Fraser, C. Ducati, A. J. Morris and C. P. Grey, "Revealing lithium-silicide phase transformations in nano-structured silicon-based lithium ion batteries via in situ NMR spectroscopy", *Nature Communications*, Vol.5, pp.3217 (2014).
 - 21) H. Ghassemi, M. Au, N. Chen, P. A. Heiden and R. S. Yassar, "In situ electrochemical lithiation/delithiation observation of individual amorphous Si nanorods", *ACS Nano*, Vol.5, No.10 pp.7805-7811 (2011).
 - 22) B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznec, J. M. Tarascon and C. P. Grey, "Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries", *Journal of the American Chemical Society*, Vol.13, No.26 pp.9239-9249 (2009).
 - 23) T. D. Hatchard and J. R. Dahn, "In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.151, No.6 pp.A838-A842 (2004).
 - 24) N. Yoshida, T. Sakamoto, N. Kuwata, J. Kawamura, K. Sato and T. Hashida, "In situ evaluation of mechanical and electrochemical degradation in silicon negative electrode for lithium-ion secondary batteries", 16th International Conference on Nanotechnology - IEEE NANO 2016, pp.974-977 (2016).
 - 25) T. Fukushima, S. Kato, N. Kuwata and J. Kawamura, "In-situ acoustic emission study of Sn anode in Li ion battery", *ECS Transactions*, Vol 62 pp.215-222 (2014).
 - 26) J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda and O. Yamamoto, "Li-ion diffusion in amorphous Si films prepared by RF magnetron sputtering: A comparison of using liquid and polymer electrolytes", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.120, No.2-3 pp.421-425 (2010).