

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05949

研究課題名（和文）全固体電池に適した形態をもつシリコン粒子の創製

研究課題名（英文）Fabrication of silicon particles applicable for all-solid-state batteries

研究代表者

山本 真理（Yamamoto, Mari）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員

研究者番号：20416332

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,000,000円

研究成果の概要（和文）：全固体電池に適した形態をもつ高容量シリコン負極の開発を行った。シリコンの多孔質化、及び硫化物系固体電解質との複合化を検討した。得られた負極複合体を用いた全固体電池の充放電測定において、高い容量維持率を達成した（100th, 80%）。これは、充放電に伴うシリコンの体積変化において孔が収縮拡大することで、外側への体積変化が防止されたこと、及び、固体電解質が弾性変形することで、シリコンと固体電解質の界面の密着性が保持されたためと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機電解液を無機固体電解質に替えた全固体電池は、高い安全性・信頼性を有し、広い温度域での作動が可能であることから、自動車や航空機の蓄電池、定置用大型蓄電池への実用化が期待される。実用化に不可欠である高エネルギー密度化には、高容量負極であるシリコンの利用が望まれるが、全固体電池に適した形態は明らかになっていない。本研究では、多孔質シリコンと硫化物系固体電解質の負極複合体において高いサイクル安定性を実現した。

研究成果の概要（英文）：We have developed a high-capacity silicon anode with a morphology suitable for all-solid-state batteries. Fabrication of porous silicon and composites with sulfide-based solid electrolyte were investigated. The resulting anode composites were applied to all-solid-state batteries. As a result, the batteries exhibit high capacity retention in charge-discharge measurements (100th, 80%). This is due to the following effects. The outward volume change was prevented by the shrinkage and expansion of the pores in the volume change of silicon during charge and discharge. In addition, the solid electrolyte elastically deformed to avoid the stress originated from the volume change of silicon. Both effects retain the adhesion among silicon, solid electrolyte, and conductive additives, leading to the maintenance of ionic and electronic conduction path.

研究分野：エネルギー

キーワード：シリコン 多孔質 全固体電池 充放電測定 クーロン効率 硫化物系固体電解質

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機電解液を無機固体電解質 (SE) に替えた全固体リチウムイオン電池は、高い安全性・信頼性、広い温度域での作動、高いエネルギー密度が期待される。特に、硫化物系 SE は常温加圧で粒界抵抗の少ない SE 層を形成できるため、硫化物系 SE を用いた全固体電池は、自動車や航空機の蓄電池、定置用大型蓄電池への実用化の可能性が最も高い。

硫化物系全固体電池の正極活物質では、活物質 LiCoO_2 に LiNbO_3 を被覆することで、活物質/SE の界面抵抗が低減し、レート特性が向上する。一方、負極活物質として金属硫化物が検討されたが、初期放電において金属硫化物が Li^0 で還元されるコンバージョン反応 ($\text{MS} + 2\text{Li}^0 \rightarrow \text{M}^0 + \text{Li}_2\text{S}$) によって初期不可逆容量が大きく、平均電位が 1.5 V 程度と高い。我々は、黒鉛を適用したが、理論容量が 360 mAh g^{-1} であり、負極複合体当たりの体積エネルギー密度の向上が困難であった。一方、高い理論容量 (4200 mAh g^{-1}) をもつシリコン (Si) の適用例は、リチウムシリサイド ($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$)、Si-Ni-Si 三層構造の薄片、及びシリコン薄膜に限られる。

有機電解液を用いた液系電池では、Si 負極の課題に対して以下の対策が検討されている。

Li⁺挿入・脱離の体積変化 (>300%) による微粉化で電子伝導パスが寸断される 対策：応力緩和のため、ナノサイズ化、ポーラス化する。 SiO_x が残留した場合に初期不可逆容量が増大 対策：Li プレドープにより SiO_x を還元する。 体積膨張収縮による固体電解質界面 (SEI) の破壊で Si 表面が電解液に露出して SEI が形成し、これが繰り返され SEI が厚膜化する 対策：カーボン被覆により電解液との接触を防止する。一方、硫化物系全固体電池へ Si を適用した場合の課題と対策は、国内外において明らかでない。

2. 研究の目的

硫化物系全固体電池に市販 Si ナノ粒子を適用すると、10 サイクル後の放電容量維持率が 30% となり容量低下が激しいことが分かった。このことから、SE に流動性がないため Si の膨張収縮による SE の割れや Si/SE 層間剥離によるイオン伝導経路の寸断が想定された。そこで、Si の嵩密度が Li の挿入脱離で変化しない構造体として、中空・ポーラス構造の形態が全固体電池に適すると考えた。本研究では、中空・ポーラス構造を持つ Si 粒子の創製すること、及び硫化物系全固体電池へ適用した場合の Si 粒子の形態と充放電特性の相関を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

3-1. Si 粒子の合成と評価

中空・ポーラス Si 粒子の合成は 2 通りの方法 シリカ粒子の還元性溶融塩 Al- AlCl_3 中での熱還元、及び②マグネシウムシリサイドの熱還元を検討した。

中空状メソポーラスシリカ粒子は、1) Stöber 法で合成した SiO_2 粒子表面への界面活性剤 CTAB の吸着、2) アルカリによる SiO_2 の溶出、3) 溶出した SiO_2 が CTAB によりメソ構造を形成して粒子表面に再析出する過程を経て合成した。得られた中空状メソポーラスシリカ粒子を還元性溶融塩 Mg- AlCl_3 中、250 °C で 20 時間加熱することで、シリカをシリコンに還元した。得られた粒子は、粉末 X 線回折 (XRD)、ラマン分光分析、及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて評価した。

ケイ化マグネシウム Mg_2Si を大気雰囲気中で加熱することで、シリコンと酸化マグネシウムを生成させ ($\text{Mg}_2\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO} + \text{Si}$)、塩酸で酸化マグネシウムを溶出することで、

ポーラスシリコン粒子を得た。得られた粒子は、XRD、ラマン分光分析、SEM 及び TEM を用いて評価した。

3-2. 硫化物系全固体電池の作製と評価

活物質 Si、固体電解質 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%)ガラス(SE)(粒径 1-3 μm)、導電助剤アセチレンブラック(AB)を Si:SE:AB=40:60:10 (重量比)で混合した。混合方法として、乳鉢を用いた手混合、及びボールミルを用いた機械混合を検討した。得られた負極複合体粉末(1 mg)と SE(80 mg)を重ねて成型して 2 層ペレットを形成後、対極兼参照極として In-Li 箔を貼り付け、75 MPa で拘束した。充放電測定は電圧範囲 - 0.62 0.88 V(vs. In - Li)、30 °C で行った。また、交流インピーダンス測定は周波数範囲 1 MHz 0.002 Hz (Si)で行った。

4 . 研究成果

4-1. シリカの熱還元によるシリコン粒子の合成

シリカナノ粒子(粒子径 80nm)を熱還元したところ、TEM 観察より粒子径 100 nm 程度であり、一部は、一次粒子径が 10nm、二次粒子径が 100nm 程度の凝集体であることが分かった。また、XRD 及びラマン分光分析からシリコンへ還元されたことを確認した。一方、粒子径 400 nm、中空内径 300 nm の中空状シリカ粒子(Fig.1a)を熱還元すると、TEM 観察より中空形態を維持せず、ミクロンサイズの粒子、および一次粒子径が 10 nm の凝集体となったことが分かった(Fig.1b)。XRD より Si に由来する回折ピークが観測され、Scherrer's 式より結晶子サイズは 11.2 nm であった(Fig. 1c)。また、ラマン分光分析では、 503.1 cm^{-1} にブロードなピークが観測された(Fig. 1d)。バルク Si(520 cm^{-1})と比較して低波数側へシフトし、ブロード化したことから、微細化が示唆された。以上のように、シリカの熱還元によりシリコンに還元されたが、元の中空粒子が破碎されナノサイズ化することが分かった。

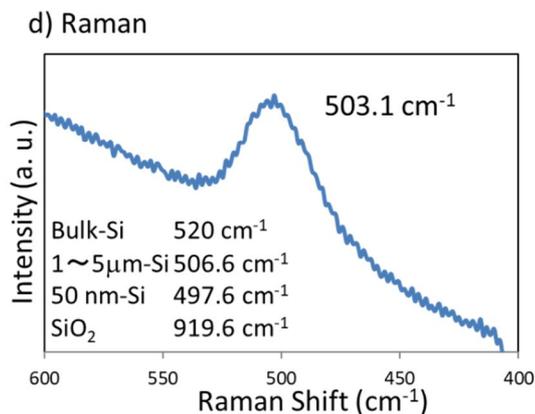
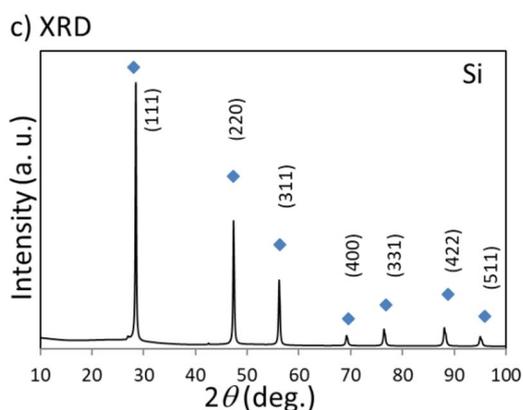
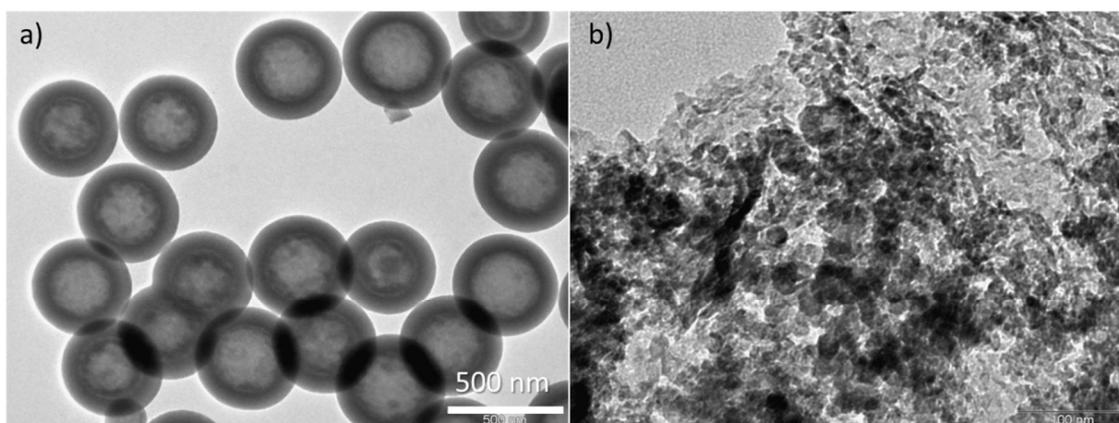


Fig. 1 a) 中空シリカ粒子の TEM 像、Mg 熱還元後のシリコン粒子の b) TEM 像、
c) XRD、d) ラマン分光分析

4 - 2. 熱還元シリコンの全固体電池用負極への応用

初回充放電曲線を Fig. 2a に示す。初回充電容量 3013 mAh g^{-1} 、初回放電容量 1888 mAh g^{-1} であり、初期クーロン効率 CE は 63% であった。これは、XRD やラマン分光分析では検出されなかったが、 SiO_x の残留によるものと考えられる。すなわち、初回充電時に、 SiO_x と Li が反応して Li_2O やリチウムシリケート ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Li_4SiO_4) が生成することにより Li イオンが消費されたことが原因と考えられる。初回充電後のインピーダンス測定によるナイキストプロットを Fig. 2b に示す。容量性半円が観測されないことから、Si/SE 界面における電荷移動抵抗が非常に小さいことが分かった。充放電サイクル特性を Fig. 2c に示す。100 サイクル目の容量維持率は 61%、350 サイクル目において 780 mAh g^{-1} であり、グラファイトの 2 倍以上の容量を維持していた。以上のようにナノサイズ化により良好なサイクル特性が得られた。

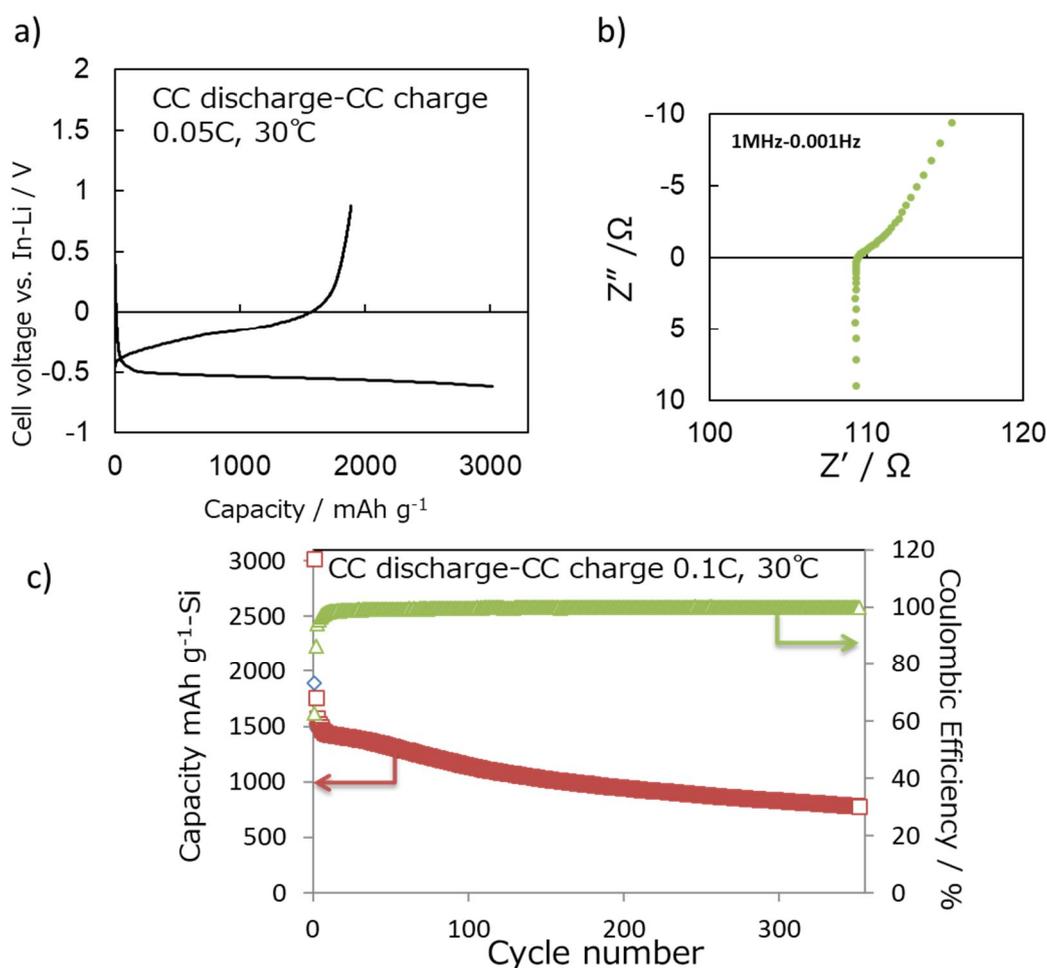


Fig. 2 Mg 熱還元後のシリコン粒子を用いたハーフセルの a) 初回充放電曲線、
b) 初回放電後のナイキストプロット、c) 充放電サイクル測定。

4-3. マグネシウムシリサイドの熱還元による多孔質シリコン粒子の合成

XRD よりケイ化マグネシウムを大気酸化後の試料ではシリコンに加えて酸化マグネシウム及び原料であるケイ化マグネシウムの回折ピークが検出された。一方、塩酸洗浄後には、シリコンのみの回折ピークとなり、Scherrer's 式より結晶子サイズは 55 nm であった。ま

た、ラマン分光分析より、ブロードなピークが 495 cm^{-1} に観測され、ナノサイズ化が示唆された。SEM 観察より、粒子表面に数 10 nm の孔が観察された。また、TEM より数 10 nm の多数の孔を有する像が観察された。以上より、得られた粒子は多孔質シリコンであることが示された。

4-4. 多孔質シリコン粒子の全固体電池用負極への応用

多孔質シリコン粒子を用い、電極複合体の作製条件（手混合・機械混合）の検討、及び全固体電池の特性評価を行った。比較として、市販のマイクロメートルサイズのシリコン粒子（非多孔質シリコン粒子）も用いた。手混合、及び機械混合で作製した電極複合体の断面 SEM 観察より、手混合では、シリコンの凝集体が存在していたが、機械混合ではシリコンと固体電解質が均一に分散していた。初回放電容量と初回クーロン効率(CE)は、手混合では 2300 mAh g^{-1} 、71%であり、機械混合では 1240 mAh g^{-1} 、49%であった。機械混合で容量低下及びCEの低下が見られた原因として、次の2点が推察できる。1点目は、ボールミルにより多孔質シリコンや固体電解質が微細化し均一分散したことで、シリコン/固体電解質界面の接触面積増加に伴い副反応が増加したためと考えられる。2点目は、ボールミルによる電子伝導経路の切断により、電子伝導経路が接続していないシリコンが存在したことが原因と推測される。これは、導電助剤の比率の最適化や繊維状の導電助剤の利用により改善できる。100サイクル目の容量維持率は、手混合で44%、機械混合で80%となり、特に機械混合で良好なサイクル安定性が示された。このことから、初回充放電における副反応は以降の充放電では起こらないことが示された。一方、非多孔質シリコン粒子は手混合と機械混合のどちらも初回放電容量や初回クーロン効率は比較的高かったが、100サイクル目の容量維持率は20%以下であった。多孔質化することで主に粒子内側への体積増加が起きることでシリコン/活物質界面の密着性が保持された。また、わずかに外側へ膨張したとしても、機械混合で多孔質シリコンの凝集体が解砕されて固体電解質中に均一分散したため、固体電解質の弾性変形によりシリコンの体積変化によるストレスが緩和された。以上のように、多孔質シリコンを用い、固体電解質マトリックス中に均一分散することで、高いサイクル安定性を実現した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mari Yamamoto, Yoshihiro Terauchi, Atsushi Sakuda, Masanari Takahashi	4. 巻 402
2. 論文標題 Slurry mixing for fabricating silicon-composite electrodes in all-solid-state	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 506-512
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2018.09.070	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ryota Okuno, Mari Yamamoto, Yoshihiro Terauchi, Masanari Takahashi	4. 巻 1
2. 論文標題 Stable cyclability of porous Si anode applied for sulfide-based all-solid-state batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Energy Procedia	6. 最初と最後の頁 183-186
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.egypro.2018.11.125	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mari Yamamoto, Yoshihiro Terauchi, Atsushi Sakuda & Masanari Takahashi	4. 巻 8
2. 論文標題 Binder-free sheet-type all-solid-state batteries with enhanced rate capabilities and high energy densities	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 No.1212
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-018-19398-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Sakuda, A. Kuratani, K. Yamamoto, M. Takahashi, M. Takeuchi, T. & Kobayashi, H.	4. 巻 164
2. 論文標題 All-Solid-State Battery Electrode Sheets Prepared by a Slurry Coating Process.	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Electrochem. Soc.	6. 最初と最後の頁 A2474-2478
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mari YAMAMOTO, Masanari TAKAHASHI, Yoshihiro TERAUCHI, Yasuyuki KOBAYASHI, Shingo IKEDA and Atsushi SAKUDA	4. 巻 125
2. 論文標題 Fabrication of composite positive electrode sheet with high active material content and effect of fabrication pressure for all-solid-state battery	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 391-395
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 山本 真理、寺内 義洋、作田 敦、加藤 敦隆、高橋 雅也
2. 発表標題 体積変化率の異なる活物質および正・負極の組み合わせによる
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本 真理、寺内 義洋、作田 敦、加藤 敦隆、高橋 雅也
2. 発表標題 硫化物全固体電池における正極・負極活物質の体積変化および拘束圧の影響
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥野 亮太、山本 真理、寺内 義洋、加藤 敦隆、高橋 雅也
2. 発表標題 Microstructures of nanoporous-Si composite anodes in sulfide-based all-solid-state lithium-ion batteries
3. 学会等名 2019 the 3rd International Conference on Materials Engineering and Nano Sciences (ICMENS 2019) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥野 亮太、山本 真理、寺内 義洋、加藤 敦隆、高橋 雅也
2. 発表標題 多孔質シリコン負極を有する硫化物系全固体電池のサイクル特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R.Okuno, M.Yamamoto, Y.Terauchi, M.Takahashi,
2. 発表標題 Stable cyclability of porous Si anode applied for sulfide-based all-solid-state batteries
3. 学会等名 5th International Conference on Power and Energy Systems Engineering (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋 雅也、山本 真理、寺内 義洋、加藤 敦隆
2. 発表標題 硫化物系全固体ハーフセルにおける黒鉛複合体負極のレート・サイクル特性
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋 雅也、山本 真理、加藤 敦隆、寺内 義洋、奥野 亮太、山根 拓磨
2. 発表標題 全固体リチウムイオン二次電池作製プロセスの開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本 真理、寺内 義弘、作田 敦、高橋 雅也
2. 発表標題 実用的なシリコン複合体シートの開発とバインダーレス・シート型硫化物全固体電池への応用
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2018年年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本 真理、寺内 義弘、作田 敦、池田 慎吾、小林 靖之、松田 厚範、高橋 雅也
2. 発表標題 各種ポリプロピレンカーボネートが正極シート強度およびバインダーレス・シート型硫化物全固体電池の性能に及ぼす影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高橋 雅也、山本 真理、寺内 義弘、池田 慎吾、小林 靖之、松田 厚範、作田 敦
2. 発表標題 液相振盪法による硫化物固体電解質を用いたバインダーレス・シート型全固体電池の高エネルギー密度化
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山本真理、寺内義洋、作田敦、加藤敦隆、高橋雅也
2. 発表標題 Fabrication of silicon-composite electrodes by slurry coating for all-solid-state batteries
3. 学会等名 環太平洋セラミックス国際会議（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本 真理、寺内 義洋、加藤 敦隆、高橋 雅也
2. 発表標題 硫化物系固体電解質を有するフルセルにおける活物質の体積変化と拘束圧の影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奥野亮太、山本真理、加藤敦隆、高橋雅也
2. 発表標題 多孔質シリコンを負極とする硫化物系全固体リチウムイオン電池の高容量維持率
3. 学会等名 第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋雅也、山本真理、加藤敦隆
2. 発表標題 Realization of high rate performance of sheet type all-solid-state batteries by slurry coating
3. 学会等名 環太平洋セラミックス国際会議（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋雅也、山本真理、寺内義洋、加藤敦隆
2. 発表標題 Binder-free sheet-type sulfide-based all-solid-state batteries for high rate performance
3. 学会等名 The 5th World Chemical Science Congress（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 全固体二次電池用の添加剤、全固体二次電池及びその製造方法	発明者 高橋、山本、小林、 池田、柏木、斉藤、 辛島、西岡、宮原	権利者 住友精化㈱、大 阪産業技術研究 所
産業財産権の種類、番号 特許、W0/2017/030127	出願年 2016年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 全固体二次電池用の添加剤、全固体二次電池及びその製造方法	発明者 高橋、山本、小林、 池田、柏木、斉藤	権利者 住友精化㈱、大 阪市立工業研究 所
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2016/073938	出願年 2016年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 全固体二次電池用の添加剤、全固体二次電池及びその製造方法	発明者 高橋、山本、小林、 池田、柏木、斉藤	権利者 住友精化㈱、大 阪市立工業研究 所
産業財産権の種類、番号 特許、台湾出願番号105128225	出願年 2016年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	高橋 雅也 (Takahashi Masanari) (90416363)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・総 括研究員 (84431)	