

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05095

研究課題名（和文）ナノ粒子膜の多孔構造制御による全固体電池用Si負極の高性能化

研究課題名（英文）Development of Si particulate anode for all-solid-state batteries using the particles with porous structure

研究代表者

太田 鳴海（OHTA, Narumi）

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・主幹研究員

研究者番号：40443171

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、FIB-SEMによって内包するポアの形態観察、X線回折測定によってSiO₂からSiへの変換を確認しながら、多孔SiO₂粒子を多孔Si粒子に変換するMg還元処理法を研究室内で確立させ、作製した多孔Si粒子を電極層にし、硫化物固体電解質内にて電気化学特性を計測できるところまで研究が進展した。今後、同サイズの無孔粒子積層体との比較を通じ、サブμm径多孔粒子を積層した全固体電池用Si負極の電気化学応答を解析し、全固体電池用高容量Si負極の高性能化に引き続き取り組んでいく。

研究成果の学術的意義や社会的意義

全固体電池は安全性・出力特性に優れた電池として期待の高い次世代電池である。本研究では本電池の高エネルギー密度化に向けた取り組みとして高容量負極であるSi負極の安定動作に資する技術として多孔化を粒子積層体の粒子に施すことを試みた。多孔SiO₂粒子を多孔Si粒子へ変換し、全固体電池に用いた先行例はあるが、基本的に固体電解質との合材層での動作確認のみであり、高エネルギー密度化へ向け活物質であるSiのみで作製した粒子積層体のみで動作確認まで行った点で本研究の成果が持つ意義は大きい。今後さらなる解析により、粒子積層体負極での高容量化が実現することで全固体電池の高エネルギー密度化が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we established a Mg reduction treatment method that converts porous SiO₂ particles into porous Si particles while observing the morphology of the embedded pores by FIB-SEM and confirming the conversion from SiO₂ to Si by X-ray diffraction measurement. The research has progressed to the point where the electrochemical properties can be measured in a sulfide solid electrolyte by using the fabricated porous Si particles as an electrode layer. In the future, we will investigate the electrochemical response of Si particulate anodes for all-solid-state batteries using porous particles with sub-μm diameter through comparison with particulate anode using non-porous particles with the same size, and improve the performance of high-capacity Si anodes for all-solid-state batteries.

研究分野：電池

キーワード：高容量負極 全固体電池 多孔構造

1. 研究開始当初の背景

Si 粒子を用いた全固体電池用負極の開発は、負極合材、つまり活物質である Si 粒子と固体電解質粒子を混ぜて、塗工のための結着材や電子伝導性を補うための導電助剤を混合して作製した電極の高性能化が主流であった。これは、電解液を用いる従来のリチウムイオン電池の電極作製技術に発想を得るところが大きい。ところが、充放電に伴い非常に大きな体積変化を示す Si 粒子と体積変化の無いそれ以外の部材との間で3次元的に起こる部材間の乖離を回避することが困難であり、サイクルに伴い電極抵抗が高くなることにより、容量の著しい低下が起こる課題があった。一方で、Si 膜を用いた試験では、ナノ多孔構造を用いることで材料の破碎・微粉化を抑えた安定動作が実用レベルの電気量において可能であることが示されるようになり、Si 自体の持つ高い電子伝導性・イオン拡散性を用いれば、合材にせず Si のみで負極とすることが可能であることが報告されるようになってきた (*Commun. Chem.*, **2018**, 1, Art. No. 24)。つまり、全固体電池内では 4200mAh/g と従来の黒鉛負極の約 11 倍にあたる理論容量を持つ Si を合材にせずに使用できる可能性が示されるようになってきた。この流れを汲み、Si 粒子を積み上げただけの粒子積層体を固体電解質中で動作させることが可能であることも報告されるようになってきた (*ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, 2, 7005-7008) が、Si 粒子のみで作製した Si 負極で実用レベルの電気量を得ようとするとサイクルに伴う容量低下が大きく、Si 膜でも課題であったように材料の破碎・微粉化を抑える策を取り入れる必要性が生じていた。

2. 研究の目的

体積変化に伴い材料に蓄積する歪応力による材料の破碎・微粉化を抑えるには、材料の微細化により歪応力の緩和を迅速に行う必要がある。このために、Si 膜ではナノ多孔構造を導入し、破碎・微粉化を抑えてきた。Si 粒子のみを積み上げた Si 粒子積層体を固体電解質中で動作させると、Si 粒子同士が充電中の体積膨張の過程で繋がり、結果的に Si 膜になる現象が起こる。従って、本研究では、Si 粒子内に多孔構造を導入する方法を研究室で確立し、その粒子のみを用いて Si 負極を開発することを目的とする。Si 粒子を用いた負極においても、Si 膜同様に多孔構造を粒子にあらかじめ取り入れることが出来れば、実用レベルの電気量において安定動作をする全固体電池用 Si 負極を Si 粒子のみを用いて実現できるのではないかと考えられるが、多孔 Si 粒子は市販の試薬が無いことから、まずはその合成に取り組んだ。

3. 研究の方法

本研究では、市販の多孔 SiO₂ 粒子を Mg により還元することで多孔 Si 粒子を合成した。多孔構造が維持されていることは、FIB (集束イオンビーム) 加工を施し、内部を SEM (走査電子顕微鏡) で断面観察することで確認した。還元により Si 相が生成していることの確認は XRD (X 線回折) を用い、Si に特徴的な反射が得られることを確認することで行った。電極特性の評価は、多孔 Si 粒子の粒子積層体を作用極とし、固体電解質に高イオン伝導性ガラス 80Li₂S・20P₂S₅ を用い、対極として InLi 合金を用いて作製した全固体セルを用いて実施した。

4. 研究成果

Eq. 1 に示す反応式に従えば、Ar 中において Mg と多孔 SiO₂ 粒子を反応させると多孔 Si 粒子が得られることが予想される。



実際に、670 で 3 時間、Ar 雰囲気混合物を反応させ、副生成物である MgO と過剰に入れた Mg を除去するために一晩 1mol/L HCl に浸けると、白色の SiO₂ 粒子が薄茶色の粉末へと変化した (Fig. 1)。



Fig. 1. Mg 還元で得た多孔 Si 粒子

Mg 還元した粒子を FIB 加工することで粒子内部を露出させ、SEM で断面観察をすると、Mg 還元後も多孔 SiO₂ 粒子が有していた多孔構造を保持していることを確認することが出来た(Fig. 2)。

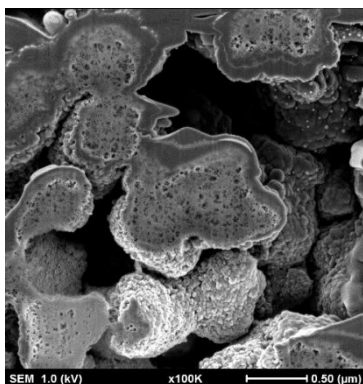


Fig. 2. Mg 還元で得た多孔 Si 粒子の断面 SEM 像

Mg 還元前の多孔 SiO₂ 粒子と Mg 還元後の多孔粒子の XRD パターンを比較すると、Mg 還元後の多孔粒子からは、28.4°と 47.3°に Si 結晶に特徴的な鋭いピークが観察され、Si 相を有する多孔粒子が生成できていることが分かった(Fig. 3)。

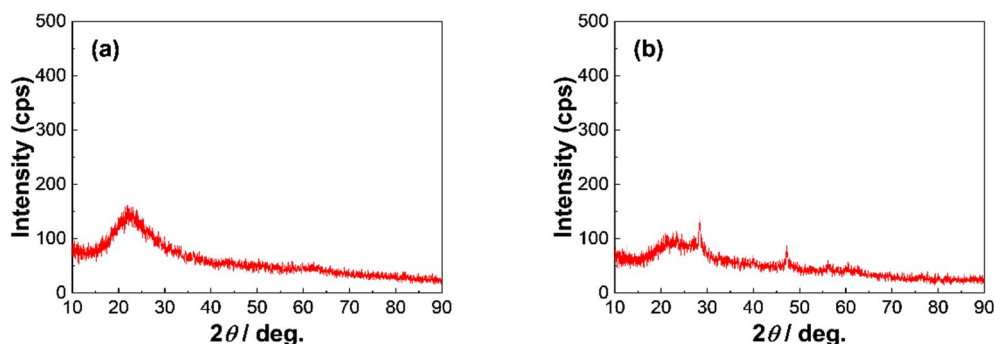


Fig. 3. (a)Mg 還元前の多孔 SiO₂ 粒子の XRD パターンと(b)Mg 還元で得た多孔 Si 粒子の XRD パターン

Mg 還元で Si 相を持つ多孔 Si 粒子を 0.85 mg、10 mm に敷き詰め、硫化物固体電解質内で充放電試験を行った。合金化にあたる充電は 1 μA/cm² と低レートで行い、100 mAh/g の容量を得ることが出来た。脱合金化にあたる放電は 0.1 mA/cm² と充電の 100 倍にあたる電流密度で行ったが、充電容量の 6 割にあたる 61 mAh/g の容量を得ることが出来た (Fig. 4)。

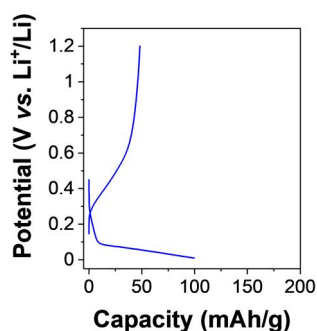


Fig. 4. Mg 還元後の多孔 Si 粒子を用いて硫化物固体電解質内で得られた充放電曲線

本研究では、上述のように多孔 SiO₂ 粒子を多孔 Si 粒子に変換する Mg 還元処理法を研究室内で確立させ、作製した多孔 Si 粒子を電極層にし、硫化物固体電解質内にて充放電特性を評価することに成功した。粒子積層体を持ちいた全固体電池用 Si 負極の高性能化につなげるには、同サイズの無孔 Si 粒子積層体との比較を通じ、サブ μm 径多孔粒子を積層した全固体電池用 Si 負極の電気化学応答を解析し、多孔構造が充放電特性に与える影響を精査することが必要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 太田 鳴海	4. 巻 51
2. 論文標題 全固体電池用大容量シリコン負極開発	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ファインケミカル	6. 最初と最後の頁 5-11
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 無
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 太田鳴海	4. 巻 68
2. 論文標題 全固体電池の高エネルギー密度化に向けた大容量Si負極の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CROSS T&T	6. 最初と最後の頁 18-21
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 無
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 太田鳴海	4. 巻 611
2. 論文標題 全固体電池とは何か	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 現代化学	6. 最初と最後の頁 30-35
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 無
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 太田鳴海	4. 巻 68
2. 論文標題 Siナノ粒子のみで高出力な全固体電池用負極電極体の開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 工業材料	6. 最初と最後の頁 58-62
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 無
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 太田鳴海	4. 巻 29
2. 論文標題 シリコンナノ粒子のみで高出力な負極を実現～全固体電池特有の環境がナノ粒子電極体を連続膜へその場変換～	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 クリーンエネルギー	6. 最初と最後の頁 1-5
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 無
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 太田鳴海	4. 巻 46
2. 論文標題 全固体電池の高エネルギー密度化に向けた高容量Si負極の開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Japan Solar Energy Society (太陽エネルギー)	6. 最初と最後の頁 29-34
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 無
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5件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 太田 鳴海
2. 発表標題 全固体電池用高容量Si負極としてのSiナノ粒子積層体の可能性
3. 学会等名 2022年度第1回粒子積層技術分科会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 太田 鳴海
2. 発表標題 高容量・高安定 Si 負極による 高エネルギー密度全固体電池の可能性
3. 学会等名 サイエンス & テクノロジー技術セミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 太田 鳴海
2. 発表標題 膨張抑制が期待できるナノ多孔シリコンの全固体電池への適用
3. 学会等名 技術情報協会セミナーNo.210414 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 太田鳴海
2. 発表標題 全固体リチウム二次電池高容量化に向けた高容量・高安定なSi負極の開発
3. 学会等名 ファインケミカルジャパン2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 太田鳴海
2. 発表標題 高容量シリコン負極の課題と全固体電池での利用
3. 学会等名 神奈川大学新型電池オープンラボ第29回講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>全固体電池の負極材料 https://www.nims.go.jp/publicity/nimsnow/vol20/202004.html</p> <p>次世代電池の鍵、シリコンの弱点を克服！視点を変えたことで新たな発見 https://www.nims.go.jp/publicity/nimsnow/vol22/202203.html</p> <p>【専門家向け】EV用次世代電池 “全固体電池” が更なる飛躍！低コスト化の新発想 https://www.youtube.com/watch?v=_TenLwHXDM</p>

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------