

平成 29 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25246009

研究課題名(和文) オープンセル型ナノポーラスシリコンの開発と長寿命大容量リチウムイオン電池への応用

研究課題名(英文) Development of open-cell type nanoporous silicon for long lifetime and high capacity lithium secondary battery electrode

研究代表者

加藤 秀実 (Hidemi, Kato)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：80323096

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,300,000円

研究成果の概要(和文)：マグネシウム-シリコン合金をビスマス金属溶湯中に浸漬することで、マグネシウムがビスマス浴に優先的に溶出し、残されたシリコン原子がナノポーラス構造を自己組織化する金属溶湯中脱成分現象を発見した。この現象を利用してオープンセル型ナノポーラスシリコンの粉末をトップダウン的に作製することに成功した。これを活物質に用いたリチウム二次電池負極が、現行の炭素系負極の約3倍の重量容量を有し、かつ、1500回以上の優れたサイクル寿命を有することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A dealloying in metallic melt, a novel top-down process for preparing nanoporous Si powder was developed. By immersing magnesium-silicon alloy precursor in bismuth metal melt, magnesium selectively dissolved into bismuth melt and the remaining silicon atoms self-organized into an open-cell type nanoporous structure. A lithium secondary battery anode made with the developed nanoporous Si exhibited about 3 times higher capacity than that of graphite anode and extremely long lifetime exceeding 1500 cycles.

研究分野：ポーラス金属

キーワード：ポーラス材料 リチウム二次電池 負極 シリコン デアロイニング

1. 研究開始当初の背景

省エネルギー促進の目的から、ハイブリッド自動車、搭載二次電池を外部電源から充電できるプラグイン・ハイブリッド自動車、および、電気自動車が活発に開発されている。これらの駆動用電源として、高出力・大容量の二次電池の開発が緊急の課題であり、現在、情報通信機器・家電機器用に留まる Li イオン電池の高性能化が求められている。また、太陽光や風力発電力の貯蔵や、大規模発電による電力生産と消費のタイムラグを解消する電力負荷平準の用途にも、Li イオン電池システムの適用が期待され、その社会的需要は多方面に急増している。Li イオン電池の性能は電極材料に大きく依存し、そのうち負極としてグラファイトが現在使用されているが、その容量 (~ 370 mAh/g) は理論限界値に到達している。これ以上の高容量化・高エネルギー密度化を目指すには、安定したサイクル特性を示す新たな高比容量負極材料の開発が急務である。

2. 研究の目的

理論容量がグラファイトの約 10 倍に達する Si が次世代型 Li イオン電池負極活物質として注目されている。しかし、Si は Li 挿入に伴う大きな体積膨張によって破壊するため、十分な電池サイクル特性が得られない。高容量、高充放電速度および高サイクル特性を実現するには、Si ナノ粒子を構造単位として、比表面積が大きく、かつ、体積増加分を緩和する適度な空間を有するオープンセル型ナノポーラス構造が理想形状である。ナノポーラス金属は、酸・アルカリ水溶液を用いた脱成分法によって作製されるが、卑な Si は酸化されポーラス化しない。我々は金属溶湯を用いた新しい脱成分法 (国際特許 PCT/2010/068761) を考案し、数々の卑金属オープンセル型ナノポーラス体の作製に成功した。本研究では、この新しい脱成分法によって初めてオープンセル型ナノポーラス Si 負極活物質を作製し、そのポーラス構造の最適化を図る基礎研究を通して、高容量、高充放電速度および高サイクル特性を有する次世代型 Li イオン電池を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) オープンセル型ナノポーラス Si 作製

平衡状態図や熱力学データを基に、金属溶湯中において脱成分反応を生じ、オープンセル型ナノポーラス Si を形成する元素の組合せ (Si と合金化して金属浴中で選択溶出する元素と、その金属浴成分元素) を検討した結果、Mg-Si を前駆合金として、これを Sn, Bi, Pb 金属浴に浸漬することで脱成分反応が起こる可能性があることが分かった。これらの前駆合金 / 金属浴の各組合せの脱成分反応過程を XRD、SEM、TEM を用いて材料組織学の観点から調査した。また、作製された Si ポ

ーラス構造 (リガメント・空孔サイズ、空孔体積率、比表面積や細孔分布) を電子顕微鏡、BET 細孔分布評価装置水銀圧入式ポロシメーターおよび、エックス線トモグラフィによって評価し、脱成分反応条件とこれらの関連性を調査した。

(2) セル作製と評価

開発したオープンセル型ナノポーラス Si と導電助剤、バインダーと混合し、スラリーとして、これを銅箔に塗布して真空炉で乾燥させた。Ar 雰囲気グローブボックス中で、塗布電極、金属 Li 箔、多孔 PTFE セパレータ、LiPF₆ を炭酸フルオロエチレンに溶解した電解液を用いて 2032 型ボタン電池を作製した。その性能 (酸化還元電位、充放電速度、サイクル特性、出力特性等) をマルチチャンネル充放電装置とポテンショスタットを用いて恒温槽中において評価した。

(3) セル劣化機構の解明

サイクル試験後のボタン電池を開封し、電極の形態を SEM により調べた。また Li の充放電時の電極の厚さ変化を接触変位計により測定した。Li 充放電後のセルをエックス線トモグラフィによってそれぞれ評価し、これらが電極反応等に及ぼす影響を調査した。

以上の実験を基に、高容量、高充放電速度および高サイクル特性を具備する Li イオン電池の開発を行った。

4. 研究成果

(1) ポーラス Si 作製の脱成分反応設計

混合熱に関する成分別および平衡状態図に基づいて、金属溶湯脱成分現象により、ナノポーラス Si を形成し得る組み合わせを考察し、その可否を実験的に確認した。その結果、Mg₂Si 前駆体を Bi, Pb および Sn 金属浴に浸漬することによって、前駆合金から Mg の金属浴への選択的溶出が予測された。実際にこれらの系において前駆合金の金属浴への浸漬実験を行ったところ、すべての金属浴においても脱成分反応が生じ、金属溶湯中でナノサイズの Si 単結晶が三次元的に互いに結びついたポーラス Si が生成した。次に、金属浴から回収した生成物を硝酸に浸漬することで、金属浴成分である Bi 等を除去してポーラス Si を得ることができた。作製された Si はその表面が数 nm 厚さの酸化物で覆われており、大気中で安定に取り扱うことがであった。Pb は毒性があること、Sn は浴成分除去の腐食工程が複雑であることを考慮し、その後の実験は Bi 金属浴を用いた研究を中心に進めることとした。

(2) 生成ポーラス Si 構造とその制御因子

Bi 金属浴を用いた脱成分反応について、Bi 温度および浸漬時間がポーラス Si の形態に及ぼす影響を調査した。Bi 温度は 500 ~ 800 (100 刻み) 浸漬時間は 15 分とした。図 1 に示すようすべての温度範囲でポーラス Si が生成しているが、ポアサイズなどは Bi 温

度によって変化していた。つまり Bi 温度が高いほど粗大になり、そのリガメントサイズは約 40~330 nm、ポアサイズは約 60~450 nm であり、ポロシティは温度にかかわらず概ね 67%となっていた。また、浸漬時間を長くすることでポア、リガメントサイズが大きくなる傾向があった。Bi 温度、浸漬時間を適宜制御することで目的とするポーラス構造の Si を得ることが可能である。

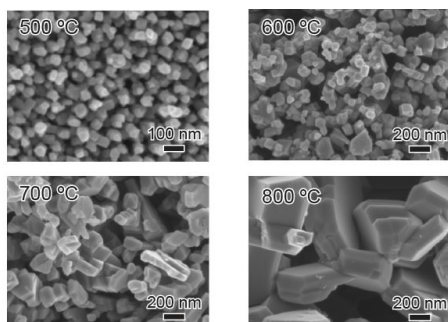


図 1. ナノポーラス Si の SEM 像

(3) Li イオン電池の作製とその評価

作製したナノポーラス Si とカーボンブラック(導電助剤)、ポリイミド(バインダー)、N-メチルピロリドン(分散材)と混ぜ合わせてスラリーを作り、ドクターブレード塗工機を用いて銅箔集電体に塗布した。これを真空炉に入れて加熱しバインダーを固化させた。作製した電極を正極、Li 金属箔を負極、PTFE 多孔膜をセパレータ、炭酸フルオロエチレンに LiPF_6 を 1mol/l で溶かした電解液を用いて、Ar 雰囲気グローブボックス中で 2032 型コインセルを作製した。

ポア、リガメントサイズの電池特性への影響を調べるために Bi 金属浴温度および浸漬時間を調整し、ポアサイズが 66, 81, 175, 447 nm と異なる Si を作製した。それぞれを活物質とした電極を作製し、定電流試験を行った。ポア・リガメントサイズが小さいものほど比表面積が大きく、Li の拡散距離を短くできるため電極容量が大きくなることが期待されたが、実験結果では電極容量はポアサイズが 175 nm のものが理論容量に近い初回容量 3500 mAh/g の最高容量を示し、ポアサイズがこれよりも小さい場合には容量が低下した。この理由を調べるために作製した電極の断面構造を観察したところ、ポアサイズがカーボンブラックのストラクチャサイズ(カーボン微粒子の凝集サイズ、100 nm 程度)よりも小さくなると、Si とカーボンブラックの接触が不十分となり、良好な通電パスが形成されず、Si の利用率が低下してしまうためと推察された。また、100 サイクル後の容量維持率は 80%程度であり、定電流条件では電極の劣化は完全に抑制することはできなかった。

ポーラス Si であっても、Si リガメントの膨張体積がポア体積を超えてしまう充電条件では電極にひずみが生じ、破壊に至ると考えられる。従って、電極の劣化を抑制するた

めにはポーラス Si のポロシティに応じた Li 挿入量を設定することである必要があると考えられる。Si に Li を挿入した際の Li 量と格子体積変化の関係から、67%のポアに体積変化を収容できる Li 化容量は 2000 mAh/g と見積もられる(但し、簡単のため導電助剤やバインダーの体積は考慮していない)。この考察を基に、Li 化容量上限を 1000 mAh/g および 2000 mAh/g に設定して充放電試験を行った。図 2 に示すように 2000 mAh/g では 200 サイクル以上、1000 mAh/g では 1500 サイクルを経ても電極の劣化は見られず、比較材料であるナノ粒子 Si 電極よりも寿命を大きく改善できた。なお、定容量試験における 1000 mAh/g の容量は 1 サイクルあたりの容量で考えれば定電流での容量(3500 mAh/g)に比べて小さいが、電極が寿命までに充放電した総 Li 量で考えると定容量が定電流の約 2 倍以上大きく、ポーラス構造に基づく適切な充放電条件の設定により電極の長寿命化を達成した。

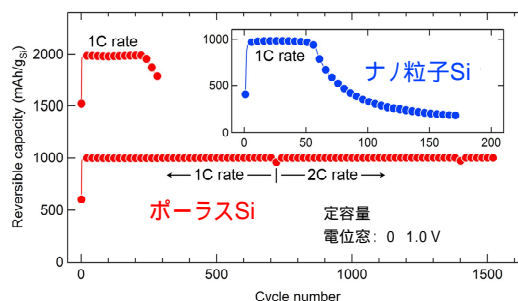


図 2. 定容量試験におけるポーラス Si 電極のサイクル特性

(4) Li 挿入脱離に伴う電極の体積変化

ポーラス Si 電極が長寿命を示す理由を明らかにするためにナノポーラス Si を用いた電極合材層の Li 挿入に伴う電極の厚さ変化を接触変位計と自作の電気化学セルを用いてその場測定した。その結果、Li 化容量が小さい領域では、電極の厚さ変化率は小さいが、Li 化容量が大きくなるにつれて電極の厚さ変化率が大きくなる非線形な体積変化が確認された。この結果は、Li 化に伴う Si の体積膨張はあるレベルまでは電極内部にあるポアに収容されて電極のひずみを低減させていることを示唆している。

ナノポーラス Si と市販のナノ粒子 Si を用いた電極を同一の組成および工程で作製してこの 2 つの電極を 1500 mAh/g 同一容量で 10 サイクル充放電し、その後の電極の形態を SEM で観察したところ、図 3 に示すようにナノポーラス Si 電極合材層に生じているクラック数はナノ粒子 Si 電極のそれに比べて小さいことがわかり、ナノポーラス Si 電極ではポアが体積変化を収容してひずみを低減しクラックの導入を抑制することでサイクル特性を向上させていることを明らかにした。

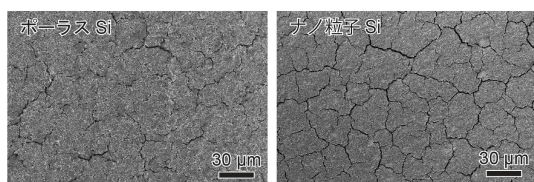


図3 . 同一容量の Li 挿入時の電極形態の比較 (左: ナノポーラス Si、右: ナノ粒子 Si)

(5) ポーラス Si の電気特性制御

ナノポーラス Si は粉体抵抗率が、ほぼ同等の比表面積を有する市販の Si ナノ粒子に比べて3~4桁小さいことが抵抗率測定により明らかとなった。熱起電力測定によるp-n判定結果から Si 中にはn型の不純物が存在していることが分かった。Mg-Si合金をBiの金属浴に浸漬して Si を製造する過程において、微量の Mg や Bi が Si 中に不純物として不可避免的に混入することによって、これらのn型不純物がキャリアとなってナノポーラス Si 活物質の電気抵抗を低下させているものと考えられる。電極のオーム損を低減させることで容量やレート特性を向上させていることを明らかにした。

(6) トモグラフィによるポーラス Si 観察の国際共同研究

フランス INSA Lyon との共同研究においては、本研究で作製したナノポーラス Si の構造を透過電子顕微鏡トモグラフィによって観察した。ナノポーラス Si のリガメントサイズ、ポアサイズ、ポロシティを3次元解析定量化することに成功した(図4)。また、Si リガメントが(111)面によって囲まれた結晶方位であることを明らかにした。

また、アメリカブルックヘブン国立研究所シンクロトンX線を用いて充放電を繰り返したナノポーラス Si ハーフセルの内部観察を行い、充放電に伴い Si 活物質が微粉化していく様子や過剰なSEIの成長によるポアの消失が観察され、活物質の劣化の過程を明らかにすることができた。

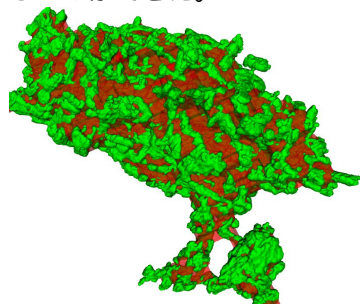


図4 . TEM トモグラフィにより得られたナノポーラス Si の三次元像(緑: Si リガメント、赤: ポア)

(7) 全固体 Li イオン電池用負極開発

本研究で開発されたナノポーラス Si と、リチウムイオン伝導固体である LiBH_4 および炭素系導電助剤を混合してペレットとし、これを金属 Li 対極と組み合わせて全固体ハ-

ーフセルを組み、その特性を評価した。その結果、1000 mAh/g の容量を安定して発揮することが分かり、ナノポーラス Si が全固体電池負極活物質としても有望であることを明らかにした。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計8件)

L. Roiban, S. Koneti, T. Wada, H. Kato, F. J. Cadet Santos Aires, S. Curelea, T. Epicier, E. Maire, Mater. Charact., 124 (2017) 165-170, 査読あり

DOI:10.1016/j.matchar.2016.12.013

加藤 秀実、和田 武、金属液体の中で形成する共連続型ポーラス金属、あたりあ、55, (2016) 519-527. 査読あり

DOI:10.2320/materia.55.519

T. Wada, K. Yubuta, H. Kato, Evolution of a bicontinuous nanostructure via a solid-state interfacial dealloying reaction, Scripta Mater., 118 (2016) 33-36, 査読あり

DOI:10.1016/j.scriptamat.2016.03.008

T. Wada, J. Yamada, H. Kato, Preparation of three-dimensional nanoporous Si using dealloying by metallic melt and application as a lithium-ion rechargeable battery negative electrode, J. Power Sources 306 (2016) 8-16, 査読あり

DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.11.079,

S.G. Yu, K. Yubuta, T. Wada, H. Kato, Three-dimensional bicontinuous porous graphite generated in low temperature metallic liquid, Carbon 96 (2016) 403-410, 査読あり

DOI:10.1016/j.carbon.2015.09.093

市坪 哲、和田 武、加藤 秀実、ひずみ解放機構を有するオープンセル型バルクナノポーラス材料のリチウム蓄電池負極特性、工業材料、3 (2015) 38-44、査読なし、URL 無し

J. W. Kim, M. Tsuda, T. Wada, K. Yubuta, S. G. Kim, H. Kato, Optimizing niobium dealloying with metallic melt to fabricate porous structure for electrolytic capacitors, Acta Mater., 84 (2015) 497-505, 査読あり

DOI:10.1016/j.actamat.2014.11.002

T. Wada, T. Ichitsubo, K. Yubuta, H. Segawa, H. Yoshida, H. Kato, Bulk-nanoporous-silicon negative electrode with extremely high cyclability for lithium-ion batteries prepared using a top-down process,

Nano Lett., 14 (2014) 4505-4510, 査読あり
DOI: 10.1021/nl501500g

〔学会発表〕(計9件)

加藤 秀実, 和田 武, 金属溶湯脱成分法を用いたポーラス卑・半金属の作製とそのエネルギーデバイスへの応用、日本金属学会秋期大会、2016年9月21~23日、大阪(招待講演)

加藤 秀実, 和田 武, 金属溶湯中での脱成分現象を利用した金属ガラス複合材料の作製とポーラス材料への展開、日本金属学会春期講演大会、2016年3月23~25日、東京(招待講演)

H. Kato, Nanoporous Metals by Dealloying in Metallic Melt and Their Application for Energy, ICFMFEI2015, Sept.29- Oct.6, 2015, Novosibirsk, Russia (Invited)

和田 武, 山田 純平, 加藤 秀実, 金属溶湯デアロイングにより作製したナノポーラスシリコンのリチウムイオン電池電極特性と電極体積変化の関係、日本金属学会秋期講演大会、2015年9月16~18日、福岡

T. Wada, T. Ichitsubo, K. Yubuta, H. Segawa, H. Yoshida, H. Kato, Preparation of nanoporous silicon by dealloying in metallic melt and its application to the negative electrode for lithium-ion batteries, ISMANAM2015, July 13-17, 2015, Paris, France (Invited)

和田 武, 加藤 秀実, 金属溶湯デアロイングによるナノポーラスシリコンの構造制御とそのリチウムイオン二次電池特性日本金属学会春期講演大会、2015年3月18~20日、東京

和田 武, 市坪 哲, 湯蓋 邦夫, 瀬川 春彦, 吉田 浩一, 加藤 秀実, 金属溶湯中脱成分法による三次元ナノポーラスシリコンの作製とそのリチウムイオン電池負極特性、第55回電池討論会、2014年11月19~21日、京都

和田 武, 市坪 哲, 湯蓋 邦夫, 瀬川 春彦, 吉田 浩一, 加藤 秀実, 金属溶湯デアロイングによるポーラスシリコンの作製とそのリチウムイオン電池負極特性、日本金属学会秋期講演大会、2014年09月24~26日、名古屋

和田 武, 市坪 哲, 湯蓋 邦夫, 加藤 秀実, 瀬川 春彦, 吉田 浩一, 金属溶湯デアロイング法によるナノポーラスシリコンの作製、日本金属学会秋期講演大会、2013年9月17~19日、金沢

〔図書〕(計1件)

和田 武, 加藤 秀実, 市坪 哲, ひずみ解放機構を有するオープンセル型バ

ルクナノポーラスシリコンの合成技術、全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発(第7章1節)、技術情報協会、(2017) 251-257

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

プレスリリース: リチウムイオン蓄電池負極用大比表面積オープンセル型ポーラスシリコン粉末の開発
<http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/info/results/2014.html>
新聞掲載: 日刊工業新聞 2014年7月15日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 秀実 (KATO, Hidemi)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号: 80323096

(2) 研究分担者

和田 武 (WADA, Takeshi)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 10431602

(2) 研究分担者

市坪 哲 (ICHITSUBO, Tetsu)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号: 40324826