

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

Si Anodes for High-Capacity All-Solid-State Li Batteries

太田鳴海*

1. はじめに

可燃性の有機電解液に替えて不燃性の無機固体電解質を用いる全固体リチウムイオン二次電池は、小型で軽量、且つ高電圧といったリチウムイオン二次電池の優れた特徴はそのままに安全性の付与が見込める究極の二次電池として開発が行われてきた⁽¹⁾。今世紀に入ると、広い電位窓と有機電解液を凌駕する高いイオン伝導度を兼ね備えた固体電解質が数多く発見されるようになり^(2,3)、本電池系の実用化を視野に入れた実証も数多くなされるようになった。実際、非常に高いイオン伝導度を持つ無機固体電解質を用いることで、この電池系が液系リチウムイオン二次電池やスーパーキャパシタを凌駕する高い出力密度を獲得可能であることが実証されている⁽⁴⁾。ただしこの間、自動車業界に起こったダイナミックな変化 (EV (電気自動車) シフト) は、リチウムイオン二次電池産業を取り巻く環境にも急激な変化をもたらしている。つまり、伸びの止まった小型民生用に対し大型車載用の市場シェアが急速に高まり、逆転が目前に迫っている。従って全固体電池の開発ステージも液系電池同様、インターカレーション材料を正・負極活物質に用いたリチウムイオン二次電池からの脱却、つまり、高安全・高出力密度を有する電池の高エネルギー密度化実現に資する技術開発である全固体リチウム二次電池の実現へと切り替わり始めている。リチウムイオン二次電池と呼称されてきた電池は、リチウムを吸蔵する容量はやや少ないものの充放電 (Li の挿入・脱離) 時にほとんど体積変化を示さないインターカレーション材料を両電極活物質に用いることで長寿命化を実現した電池のことである。これに対し、合金や金属といった、充放電の際、顕著な体積変化を伴う電極活物質を用いた電池をリチウム二次電池とする。より高い

エネルギー密度を電池に求めると、後者の電池系を開発する以外に選択肢は無い。つまり、高容量化のためには必ず、活物質の体積変化に伴い生じてくる様々な課題を克服しなくてはならない。

Si 負極は Li 金属基準電位 (Li^+/Li) に対して + 0.4 V 以下という非常に卑な電位に 4,200 mAh/g と非常に大きな容量密度を示す⁽⁵⁾。この容量密度は市販電池で長らく一般的に利用されてきた黒鉛負極の約 11 倍にあたる。従って現在、一充電走行距離の延伸が最重要課題となっている電気自動車用リチウム二次電池の高容量化実現のため、その実効的な適用技術開発が全世界的に活発に行われている。しかしながら Si 負極は、大量の Li を吸蔵・放出することが可能なため、充放電に際し必然的に非常に大きな体積の膨張・収縮を経験する^(6,7)。変化率 320% の途轍もなく大きな体積変化は、僅か 12% しか変化しない黒鉛負極の利用で得られてきた豊富な知見が全く役に立たない領域にあり、この変化に伴って生じる急激な容量低下への対処には従来の技術概念を超えた大きなブレークスルーが待たれている。現在、再生可能エネルギーの活用を目的とした定置用二次電池は、発電システムそのものが巨大で重量もあるために、高容量であっても、車載用に強く求められる体積および重量あたりの高エネルギー密度化が、強く要求される段階に無い。むしろ、スマートフォンのような可搬の小型民生用と同程度かそれ以上の高い頻度で起こる充電イベントに対応する能力が電池に強く求められるため、大型であっても高い信頼性を示す電池系が優先され選択されている。しかしながら将来、発電システムの超高効率化が実現し、装置の小型・軽量化が進むと、当然、定置用

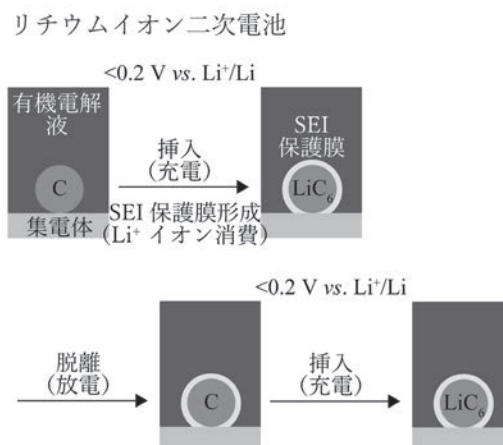
* 国立研究開発法人物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 全固体電池グループ 主幹研究員 (〒305-0044 つくば市並木 1-1)

電池にも車載用と同等の高エネルギー密度化が要求されるようになる。つまり、リチウム二次電池内で、高容量で且つ車載用よりもさらに長寿命な性能を示す電極活物質の開発が要求されるようになるだろう。本稿ではまず、負極活物質の体積変化が引き起こす主な2つの課題について紹介し、次に、これら高容量化と長寿命化を阻む課題を克服する技術として、我々の研究グループが検討した例を紹介する。もちろん、リチウム二次電池の高容量化に関しては正極側の課題がより深刻（例えば、高電位に大きな容量を示す材料の開発が遅れている等）ではある。実際に、重量容量密度に勝る負極（黒鉛：372 mAh/g）は、現行の市販電池内に正極（ LiCoO_2 ：137 mAh/g）の半分以下の重量しか詰め込まれてない⁽⁸⁾。しかしながら、重量から体積容量密度に尺度を変えて正極と負極のバランスを見つめ直すと、現行の市販電池内で負極の占める体積は正極とほぼ同等である。つまり、省スペース化の要求が高い車載用二次電池の高エネルギー密度化については、負極の高容量化も正極に対してと同等に考慮すべき課題なのである。

2. 体積変化に由来する負極活物質の課題

Si 負極の抱える、非常に大きな体積変化に関する課題は大きく分けて二つある⁽⁹⁾。二つとも、充放電サイクルに伴う急激な容量低下をもたらす重大な課題である。課題の一つ目は市販のリチウムイオン二次電池に一般的に利用されてきた有機電解液と活物質との界面で生じる「不安定な固体電解質界面相 (Solid Electrolyte Interphase, SEI) 保護膜」である。リチウムイオン二次電池は非常に大きな作動電圧（例えば、市販のリチウムイオン二次電池は 3.6 V）を示すのが特徴である。それゆえに、セパレーターの構成要素で両極間の Li^+ イオン伝導を担う電解質には、負極及び正極がそれぞれに示す強烈な還元及び酸化雰囲気への十分な耐性が求められる。しかしながら一般的に、有機電解液（液体電解質）は耐還元性に乏しいので、初回充電時に還元され分解生成物が活物質表面に堆積し被膜を形成してしまう。それでも電池が動作するのは、初回に形成した被膜が SEI 保護膜となり、2回目以降の充電時に電解液が還元分解して不可逆的に Li^+ イオンが消費され続けることを効果的に抑制しているためである⁽¹⁰⁾。ただし、体積変化がほとんどないインターカレーション材料と異なり、充放電時に大きな体積変化を伴う活物質表面では、充電時に一度活物質表面を覆いつく

・ 安定な SEI 保護膜



・ 不安定な SEI 保護膜

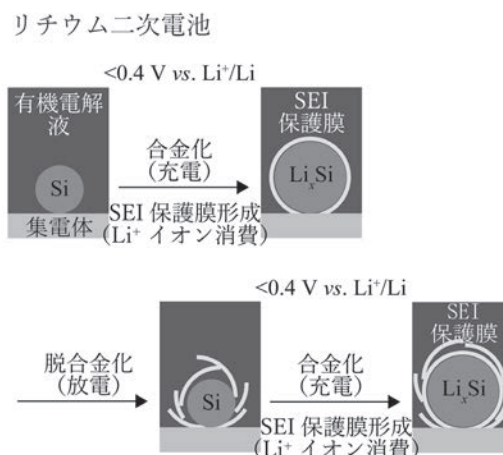
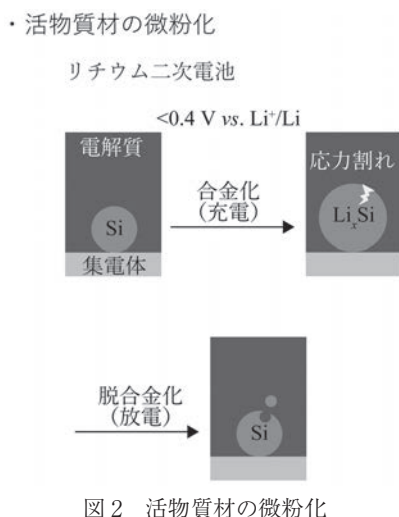


図1 安定な SEI 保護膜と不安定な SEI 保護膜

した SEI 保護膜がその後の放電に伴う活物質の体積収縮に追従できず剥離によって活物質表面が再度露出するので、結果として2回目以降の充電時も電解液の分解が引き続き起こり続けてしまいサイクルに伴う急激な容量低下につながる（図1）。有機電解液は充電時の活物質へ直接接触すると還元分解が必至であるので、この課題に対しては最近、炭素系の包装体で予め活物質を保護して解決を志向した報告が多くなっている。さらに包装体が内包する活物質の体積変化に追従せずに体積変化しない（つまり SEI 保護膜の不安定化を防ぐ）仕組みを設けることで容量低下を抑制できるということだが、容量を安定化しようとすればするほど活物質の充填密度が下がることとなり、Si 負極の持つ高容量という強みを十分に生かすことが可能な設計指針が得られているとは言い難い⁽¹¹⁾。

課題の二つ目は活物質材料に固有なもので、「活



物質材の微粉化」である。体積変化に伴い活物質内部に生じるひずみ応力が緩和されずに蓄積され続けると、応力割れが生じて活物質が微粉化してしまう(図2)。つまり、充放電サイクルの進行に伴って反応に関与できない活物質が増加していくことで急激な容量の低下が生じる。この課題に対しては最近、ナノ構造Si活物質を利用して解決を志向した報告が多くなっている⁽¹²⁾。ナノメートル級の大きさまで微細化された構造は、ひずみ応力の適切かつ迅速な緩和が行えるからである。実際に、微粉化に対するサイズ効果も報告されるようになり、粒子形状の結晶Siでは直径が150 nmを超えると充放電時の体積変化で活物質が破裂・微粉化するという⁽¹³⁾。ただし、ナノ構造の利用は同時に活物質の比表面積を増大させることから、有機電解液を用いた場合、一つ目の課題がさらに深刻化するというジレンマに陥る。つまり、SEI保護膜を生成するのに要するLi⁺イオンの不可逆な還元消費量の増大を招くことから、SEI保護膜が不安定で容量低下が著しいうえに初回の可逆な充放電容量も著しく低下する。従って有機電解液を用いた電池系では、これら二つの課題を切り分けて対策することが困難であり、一つ目の課題の対策として既出の炭素系包装体にナノ構造Si活物質を内包させた、活物質の充填密度を上げるのに限界を感じる立体構造をいかに安価に作製するかということで開発競争が繰り返されている。

3. 活物質・電解質界面の安定化

前節で紹介した有機電解液を用いての開発の状況を受けて、筆者らは、耐還元性に優れる無機固体電解質とナノ構造Si活物質の組み合わせで、Si負極の高容量化と安定性向上に取り組むこととした⁽¹⁴⁾。

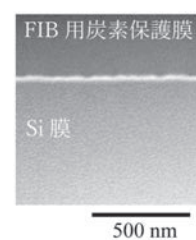


図3 緻密 *a*-Si 膜の断面環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (ADF-STEM) 像 (*a*-Si 膜と集束イオンビーム (FIB) 加工用炭素保護膜)

本節ではまず、スパッタ法を用い作製した膜厚50 nmの極薄アモルファスSi (*a*-Si)膜を用い確認を行ったSi負極と硫化物固体電解質界面の安定性に関する試験の結果⁽¹⁵⁾を紹介する。

a-Si膜は高周波スパッタ法によりArガス中で製膜した。ターゲットには純度99.999%のSiを用いた。図3に示す断面図からも分かる通り、この条件で得られた*a*-Si膜は2.3 g/cm³と結晶Siと同等の高い密度を有することから以降、緻密*a*-Si膜と呼ぶ。基板には片面に鏡面処理を施した直径10 mm、厚さ0.1 mmのSUS円板を用いた。製膜した*a*-Si膜を作用極とし、固体電解質層には高イオン伝導性硫化物固体電解質粉末の圧粉成型体を用い、対極としてInLi合金を用いて全固体半セルを作製し、電極特性の評価試験を実施した。

まず、膜厚50 nmと非常に薄い緻密*a*-Si膜を用い、有機電解液(1M LiPF₆ in EC/DEC (1/1 vol.))中及び固体電解質(70Li₂S・30P₂S₅ガラスセラミック)中で充放電試験を繰り返した(図4)。液系半セルの対極はLi金属を使用した。有機電解液中では、充放電の可逆性を示すクーロン効率が95%程度にとどまっており、充電の度に不可逆なLi⁺イオンの消費が明確に行っていることが分かった。また、これに伴いサイクルを繰り返すと容量低下が顕著に現れている。電極膜の面積に対し膜厚を極端に絞っていることから、体積の変化は疑似一次的に膜厚方向にのみ起こると仮定できる状況にある。充電深度から想定される膜厚変化⁽¹⁶⁾は約100 nmと非常に小さいが、有機電解液中ではSEI保護膜の不安定化がこの程度の体積変化でも起こることが分かる。これに対して固体電解質中では、ほぼ容量低下無くまた99%以上の非常に可逆な充放電サイクルが行えることが分かった。このことは活物質・固体電解質界面ではSEI生成のような不可逆なLi⁺イオンの消費が起らないことと、サイクルを繰り返しても、つまり活物質が体積変化を繰り返しても、安定な接

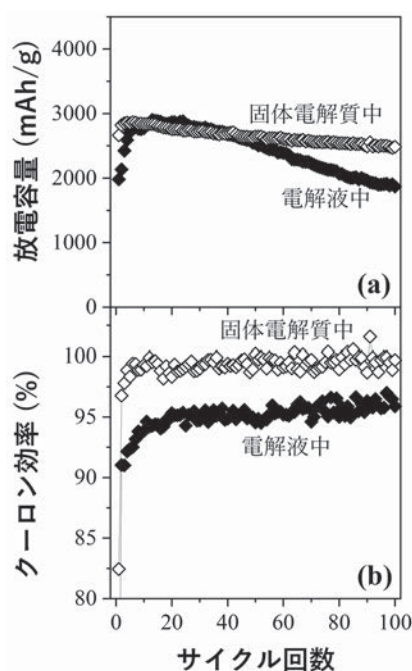


図4 電流密度 0.1 mA/cm^2 で測定した緻密 $a\text{-Si}$ 極薄膜 (膜厚 50 nm) の充放電特性: (a) サイクルに対する放電容量の推移 (b) サイクルに対するクーロン効率の推移

合を保持できていることを示唆している。直感的に、体積変化を繰り返す活物質と固体電解質の界面は接合が次第に破断し、界面の電荷移動抵抗が大きくなることで容量低下が引き起こされるのではないかと危惧していたが、 100 MPa ほどのネジの締め付けにより膜を固体電解質層へ押し付けながらサイクルを行っていること、加えて硫化物固体電解質の示す優れた機械特性 (比較的低い弾性率 (約 20 GPa) と高圧の圧縮に対して容易に変形することが可能)⁽¹⁷⁾ が安定界面の保持に効いているものと考えられる。この試験では、有機電解液の越えられない壁であった不安定な SEI 保護膜が生成する課題が、固体電解質との界面では起こらず、何ら問題にならないことが実証できた。従ってこの後我々は、 Si 負極を安定動作させようとする際に直面する二つ目の課題であり、活物質材固有の問題である微粉化の課題に集中して取り組むこととした。

緻密 $a\text{-Si}$ 膜での試験を継続していくと、 50 nm 、 300 nm 、 $1 \mu\text{m}$ と膜厚を増やすにつれ、次第にサイクルに伴う容量低下が大きくなる傾向は認められることが分かったのだが、急激な低下は見られないことが分かった。充電深度から想定される膜厚変化はそれぞれ約 100 nm 、約 600 nm 、約 $2 \mu\text{m}$ であり、これだけの大きな膜厚の変化が活物質膜へ繰り返し起こっても、活物質・固体電解質界面は安定に保持

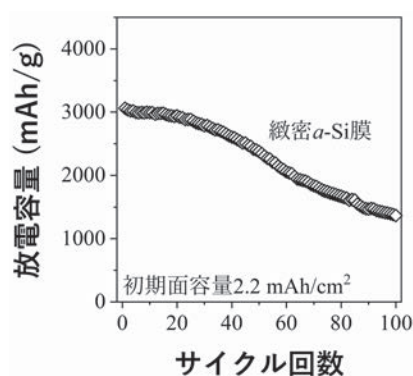


図5 電流密度 0.1 mA/cm^2 で測定した緻密 $a\text{-Si}$ 膜 (膜厚 $3.00 \mu\text{m}$ 、充填密度 0.70 mg/cm^2) の放電容量推移

できることが分かった。ただし、実用的な面容量を得ようと $3 \mu\text{m}$ へと膜厚を上げると途端に急激な容量低下が現れることが分かった (図5)。形状は異なるものの $a\text{-Si}$ 粒子について、直径が 870 nm を超えると充放電時の体積変化で活物質が破裂・微粉化するという報告⁽¹⁸⁾ と非常に良い相関が見られたことから、活物質材の微粉化を抑制するナノ構造を活物質材へ導入することで、容量低下の抑制を試みた。

4. 活物質材の微粉化回避

本節では、無機固体電解質の利用に加えて、ナノ多孔構造を導入することで、 2 mAh/cm^2 と実用化レベルの非常に高い面容量を示す $a\text{-Si}$ 負極膜が、高容量・高安定に動作可能なことを見出したのでその結果⁽¹⁰⁾ について紹介する。

ナノ多孔 $a\text{-Si}$ 膜は既報^(19,20) を参考に、高周波スパッタ法により He ガス中で製膜した。ターゲットには純度 99.999% の Si を用いた。基板には片面に鏡面処理を施した直径 10 mm 、厚さ 0.1 mm の SUS 円板を用いた。製膜した $a\text{-Si}$ 膜を作用極とし、固体電解質層には高イオン伝導性硫化物固体電解質粉末の圧粉成型体を用い、対極として InLi 合金を用いて全固体半セルを作製し、電極特性の評価試験を実施した。高イオン伝導性固体電解質 $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスの合成は既報⁽²¹⁾ を参考にした。

ナノ構造の中でもナノ多孔構造は、充放電の過程において微細構造単位でひずみ応力の緩和が効果的に行える⁽²²⁾ ことが予想されたので、微粉化への高い潜在能力が期待できるこの構造を、膜内に一様な分布で導入することを検討した。Ar ガスに替えて He ガスでスパッタ製膜を行うと、ボトムアップ的手法でありながら、ナノ細孔が膜厚方向へ一様に分布した $a\text{-Si}$ 膜を作製することが可能である^(19,20)。この手法により、直径 $10 - 50 \text{ nm}$ の細孔が厚み約

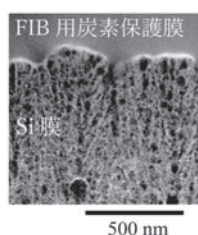


図6 ナノ多孔 α -Si膜の断面 ADF-STEM 像 (α -Si膜と FIB 加工用炭素保護膜)

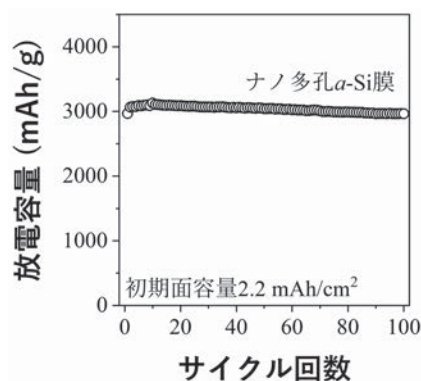


図7 電流密度 0.1 mA/cm^2 で測定した緻密 α -Si膜 (膜厚 $4.73 \mu\text{m}$, 充填密度 0.74 mg/cm^2) の放電容量推移

10 nm の細孔壁に隔てられ膜内に一様に分布するようなナノ多孔 α -Si膜を合成し (図6), 固体電解質中で充放電試験を繰り返した (図7). その結果, 初期に 2.2 mAh/cm^2 と実用的な面容量を示す α -Si膜について, 緻密膜 (膜厚 $3 \mu\text{m}$) では100サイクル後に53%の容量が失われたのに対して, ナノ多孔膜では93%の容量が維持できることが分かった. この結果は, ナノ構造の導入が活物質材の微粉化を抑制した効果を示すと同時に, 約 $11 \mu\text{m}$ という非常に大きな膜厚変化が活物質に繰り返されても固体電解質との界面が安定的に保持できることも示唆している. つまり, 全固体リチウム二次電池, 従って体積変化を伴う高容量電極活物質を用いた高エネルギー密度型全固体二次電池の開発が, 固体電解質の機械的特性次第では夢でなく現実的な対象となることを示唆している.

5. まとめ

本稿では, Li金属と並ぶ究極の高容量負極活物質材であるSi負極について, 直面している深刻な2つの課題と共にそれら課題の克服に向けた我々の取り組みを紹介した. 活物質材と空隙のみから成る理想的な高容量負極電極体において, 実用的な面容量で非常に安定な充放電サイクル特性が得られたことは, 全固体リチウム二次電池の高エネルギー密度化

に資する非常に大きな前進である. 本技術が我が国の次世代高性能二次電池の開発に際し, 僅かながらでも一助となり, 特に100年に一度と言われる大転換期を迎えた自動車業界において, さらには東日本大震災後, 再び脚光を浴びるようになった再生可能エネルギー業界においても, 我が国における革新的な基幹技術発展に寄与できれば幸いである.

6. 謝辞

本研究の一部は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 「リチウムイオン電池応用・実用化先端技術開発事業」の助成の下行われた. NEDO およびトヨタ自動車株式会社の関係各位に感謝する. また $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミックは, 出光興産株式会社よりご提供いただいた. ここに謝意を表す.

7. 参考文献

- 1) K. Takada, Progress and Prospective of Solid-State Lithium Batteries, *Acta Mater.*, **61** (3), 759–770 (2013).
- 2) R. Kanno and M. Murayama, Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ System, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (7), A742–A746 (2001).
- 3) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Glasses, *Adv. Mater.*, **17** (7), 918–921 (2005).
- 4) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno, High-Power All-Solid-State Batteries Using Sulfide Superionic Conductors, *Nat. Energy*, **1**, 16030 (2016).
- 5) R. A. Huggins, Lithium Alloy Negative Electrodes, *J. Power Sources*, **81–82**, 13–19 (1999).
- 6) B. Liang, Y. Liu and Y. Xu, Silicon-Based Materials as High Capacity Anodes for Next Generation Lithium Ion Batteries, *J. Power Sources*, **267**, 469–490 (2014).
- 7) D. Ma, Z. Cao and A. Hu, Si-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries: A Mini Review, *Nano-Micro Lett.*, **6** (4), 347–358 (2014).
- 8) A. W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitic, A.

- Thaler and V. Hacker, Thermal-Runaway Experiments on Consumer Li-Ion Batteries with Metal-Oxide and Olivin-Type Cathodes, *RSC Adv.*, **4**, 3633–3642 (2014).
- 9) H. Wu and Y. Cui, Designing Nanostructured Si Anodes for High Energy Lithium Ion Batteries, *Nano Today*, **7** (5), 414–429 (2012).
- 10) M. Gauthier, T. J. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, N. Pour, H.-H. Chang, D. P. Fenning, F. Simon S. F. Lux, O. Paschos, C. Bauer, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp and Y. Shao-Horn, Electrode – Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries: Current Understanding and New Insights, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6** (22), 4653–4672 (2015).
- 11) N. Liu, Z. Lu, J. Zhao, M. T. McDowell, H.-W. Lee, W. Zhao and Y. Cui, A Pomegranate-Inspired Nanoscale Design for Large-Volume-Change Lithium Battery Anodes, *Nat. Nanotechnol.*, **9**, 187–192 (2014).
- 12) X. X. Zuo, J. Zhu, P. Muller-Buschbaum and Y. J. Cheng, Silicon Based Lithium-Ion Battery Anodes: A Chronicle Perspective Review, *Nano Energy*, **31**, 113–143 (2017).
- 13) 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*, **6** (2), 1522–1531 (2012).
- 14) J. Sakabe, N. Ohta, T. Ohnishi, K. Mitsuishi and K. Takada, Porous Amorphous Silicon Film Anodes for High-Capacity and Stable All-Solid-State Lithium Batteries, *Commun. Chem.*, **1**, 24 (2018).
- 15) R. Miyazaki, N. Ohta, T. Ohnishi, I. Sakaguchi and K. Takada, An Amorphous Si Film Anode for All-Solid-State Lithium Batteries, *J. Power Sources*, **272**, 541–545 (2014).
- 16) Y. He, X. Yu, G. Li, R. Wang, H. Li, Y. Wang, H. Gao and X. Huang, Shape Evolution of Patterned Amorphous and Polycrystalline Silicon Microarray Thin Film Electrodes Caused by Lithium Insertion and Extraction, *J. Power Sources*, **216**, 131–138 (2012).
- 17) A. Sakuda, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Sulfide Solid Electrolyte with Favorable Mechanical Property for All-Solid-State Lithium Battery, *Sci. Rep.*, **3**, 2261 (2013).
- 18) M. T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix and Y. Cui, In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres, *Nano Lett.*, **13** (2), 758–764 (2013).
- 19) V. Godinho, J. Caballero-Hernández, D. Jamon, T. C. Rojas, R. Schierholz, J. García-López, F. J. Ferrer and A. Fernández, A New Bottom-Up Methodology to Produce Silicon Layers with A Closed Porosity Nanostructure and Reduced Refractive Index, *Nanotechnology*, **24** (27), 275604 (2013).
- 20) R. Schierholz, B. Lacroix, V. Godinho, J. Caballero-Hernández, M. Duchamp and A. Fernández, STEM-EELS Analysis Reveals Stable High-Density He in Nanopores of Amorphous Silicon Coatings Deposited by Magnetron Sputtering, *Nanotechnology*, **26** (7), 075703 (2015).
- 21) A. Hayashi, S. Hama, F. Mizuno, K. Tadanaga, T. Minami and M. Tatsumisago, Characterization of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Glass-Ceramics as A Solid Electrolyte for Lithium Secondary Batteries, *Solid State Ionics*, **175** (1), 683–686 (2004).
- 22) C. F. Shen, M. Ge, L. Luo, X. Fang, Y. Liu, A. Zhang, J. Rong, C. Wang and C. Zhou, In Situ and Ex Situ TEM Study of Lithiation Behaviours of Porous Silicon Nanostructures, *Sci. Rep.*, **6**, 31334 (2016).

著者略歴



太田 鳴海 (オオタ ナルミ)

2002年3月埼玉大学大学院理工学研究科博士後期課程物質科学専攻修了(学術博士)。同年4月物質・材料研究機構特別研究員。2006年4月産業技術総合研究所研究員。2010年5月技術研究組合FC-Cubic研究員。2012年6月物質・材料研究機構主任研究員。2020年4月より現職。