シリコンナノ粒子のみで高出力な全固体電池用負極電極体を実現

～従来は課題とされて来た体積変化を利用し、膜電極に迫る高い出力特性を実現～

配布日時：2019 年 11 月 7 日 14 時

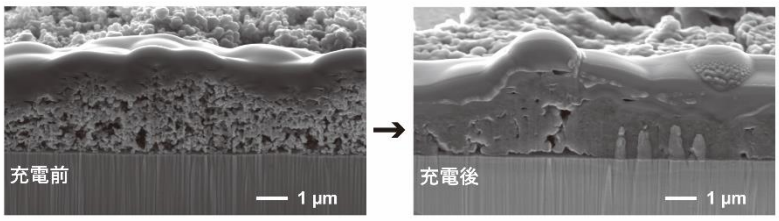
国立研究開発法人　物質・材料研究機構

概要

1．物質・材料研究機構（以下、NIMS）は、市販のシリコンナノ粒子を用い、スプレー塗工法で作製したシリコンナノ粒子電極体が、全固体電池中で高い出力特性及びサイクル特性を示すことを見出しました。高価で大面積化の困難な気相法で作製するシリコン蒸着膜ではなく、安価で大面積化が比較的容易なスプレー塗工法で作製したシリコンナノ粒子電極体で高い電極特性が確認されたことは画期的で、安全で高い信頼性を有する全固体リチウム二次電池の高容量化への貢献が期待されます。

2．Si は負極材としての理論容量(1)密度が 4200 mAh/g であり、この値は現行の黒鉛と比較すると約 11 倍と非常に大きいため、例えば電気自動車用電池の負極として使用されれば、一充電あたりの走行距離が大幅に伸長するものと期待されています。ところが Si は充放電時に変化率 3 倍の非常に大きな体積変化を示すため、電解液中に浸かる活物質(2)粒子を結着材(3)を用いて集電体へと繋ぎとめておく必要のある従来の液系電池(4)中では、電極体から脱落しやすく、安定に充放電を繰り返すことが困難であるという大きな課題を抱えていました。これに対して、全固体電池中では、集電体と固体電解質という二つの固体の間に活物質粒子が挟み込まれた状態となるため、この課題を回避することが可能です。実際に NIMS はこれまでに、気相法で作製した純シリコンの蒸着膜が全固体電池中で実用的な面容量 2.2 mAh/cm^2 においても高い出力特性及びサイクル特性を示すことを明らかにしてきました(5)。しかしながら、気相法(6)は高真空を必要とする手法であるため大面積化・連続生産が難しく、実用電池に採用するには、低コストで生産性に優れた電極作製法の開発が不可欠となっていました。

3．今回 NIMS は、気相法による Si 負極作製法に代わる技術として、スプレー塗工(7)法によりシリコンナノ粒子電極体を作製し、間接的に蒸着膜に似た連続膜を合成する技術を開発しました。これは充電時、限られた空間で各粒子に起こる非常に大きな体積膨張を上手く利用することで、電極体を構成する粒子同士が強固に接合され、その場にて連続膜へと形態が変化する現象の発見に基づいたものです。つまり、全固体電池中ならではの環境を活かし、液系電池では課題となっていた体積変化を逆手に取って上手く活用した成果になります。また、この方法は大気下でシリコンナノ粒子の分散液を集電体上へスプレー塗布するだけの簡便なものであり、大面積化が可能で、高生産性を有するものです。



写真：電子顕微鏡で観察したシリコンナノ粒子電極体の、充電前後の断面像

4．今後、今回開発したその場で連続膜へ生まれ変わるシリコンナノ粒子電極体の充填量を増やし、この成果を、電気自動車用全固体電池の高容量化などにつなげられるよう開発を進めます。

5．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（P12003）」の支援を受けて行われました。

6．本研究成果は、ACS Applied Energy Materials 誌にて 2019 年 9 月 24 日にオンライン掲載されました。

研究の背景

Si は負極材としての理論容量密度が 4200 mAh/g であり、この値は現行の黒鉛負極と比較すると約 11 倍と非常に大きなものであるため、例えば電気自動車用電池の負極として使用されれば、一充電あたりの走行距離が大幅に伸長するものと期待されています。

しかしながら、Si 負極は黒鉛負極とは異なり、充放電時に変化率 3 倍の非常に大きな体積変化を示すため、容量低下[8]無く安定に充放電を繰り返すことが困難であるという大きな課題を抱えていました。実際に市販の液系電池においても、その使用はいまだに限定的なものとなっています。負極の体積変化が電池の容量低下を引き起こす機構の一つに、活物質粒子の電極体からの脱落が挙げられます。液系電池中では、電解液中に浸かるシリコン粒子を集電体へ結着材を用いて繋ぎとめておくことが必須ですが、Si の大きな体積変化は次第にその結着性を悪化させ電極体からシリコン粒子の脱落を生じさせてしまいます（図１）。

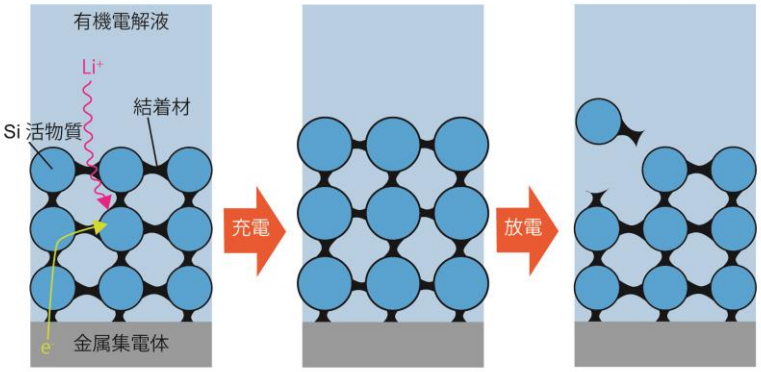


図１　液系電池中、シリコン活物質粒子の体積変化に起因して起こる結着材の結着性悪化が引き起こす電極体からの粒子脱落の模式図。

これに対し、全固体電池中では集電体と固体電解質という二つの固体の間に活物質材のみを詰め込むことで電極体として機能する（図２）ため、上記のような活物質の脱落による電池の容量低下を回避することが可能です。さらには、NIMS がこれまで気相法で作製したシリコン蒸着膜を用いて報告してきた通り、ナノ多孔構造を取り入れ活物質材の機械的脆化や微粉化を回避できれば、活物質の体積変化が電池の容量低下につながることはありません。実際に、高周波マグネトロンスパッタリング法で合成したナノ多孔構造を取り入れたシリコン蒸着膜が全固体電池中で実用的な面容量 2.2 mAh/cm^2 を示し、かつ高いサイクル特性を示します。しかしながら、気相法は高真空を必要とする手法であるため大面積化・連続生産が難しく、シリコン負極の実用電池への採用には、低コストで生産性に優れた電極作製法の開発が不可欠となっていました。

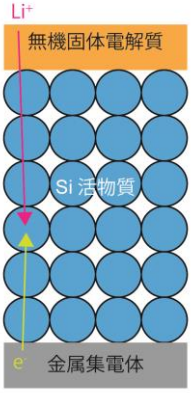


図２　原理的に可能な全固体電池用電極体の模式図。

研究内容と成果

本開発では、市販のナノ粒子を用い、これまで NIMS が気相法で合成したシリコン蒸着膜で実現してきた性能と同等の高い電極特性を示す全固体電池用高容量負極電極体の作製に取り組みました。

リチウムと合金化したシリコン粒子は電子とイオンを通す混合伝導体ですので、図２に示す通り原理的には集電体上へシリコン粒子のみを積層し、無機固体電解質と接点を持つことで、全固体電池用電極体とすることが可能です。そこで、対象とする電極体は、集電体とする SUS 円板上へ直径 50 nm の市販シリコンナノ粒子のみを積層したものとし、硫化物固体電解質中にてその電極特性を試験しました。シリコンナノ粒子の積層は、粒子のエタノール分散液をスプレー塗工法にて SUS 円板上へ噴霧することで行いました。図３に示す通り、シリコンナノ粒子はムラなく一様に積層され、比較的平滑な表面をもつ電極体となることが確認できました。

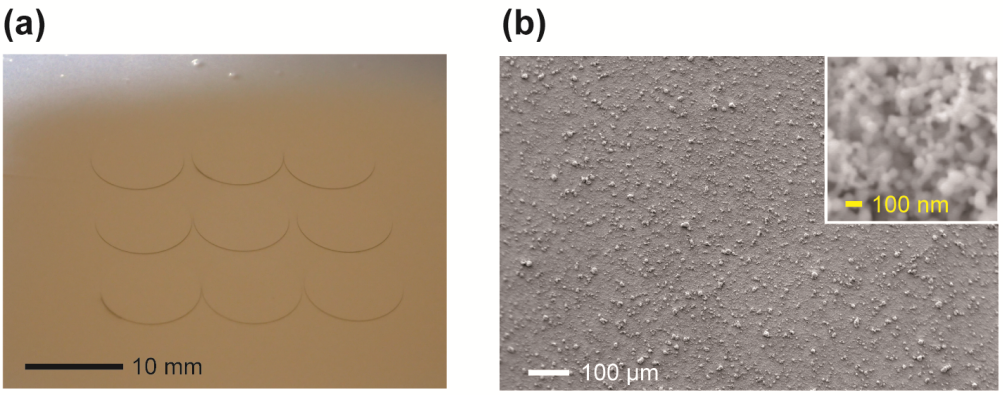


図３ スプレー塗工法で SUS 円板上へ合成したシリコンナノ粒子電極体の表面を(a)デジタルカメラで撮影した画像（9 枚の SUS 円板上へ塗布）と(b)電子顕微鏡で観察した像（差し込み図：高倍観察像）。

このシリコンナノ粒子電極体の示す高率放電特性を、同等の重さを持つシリコン蒸着膜の示すものと比較する（図４）と、ナノ粒子電極体の出力特性は蒸着膜のそれに非常に近いことがわかります。3000 mAh/g 前後の非常に高い容量が得られていることから、結着材を含まない活物質ナノ粒子のみから成る電極体であっても全固体電池中ではそのほぼ全ての活物質が充放電反応に関与していることが分かります。このことは、電極体内における粒界が障壁とならず、リチウムが高速に拡散できていることを示しています。この結果は、この方法によると、気相法のような高価な手法を用いずとも、比較的安価に入手可能な市販ナノ粒子から高い電極性能を示すシリコン負極が作製可能であることを示しています。

ナノ粒子電極体の示すこの優れた高率放電特性の起源を探るべく、サイクル前後の電極体の示す形態変化について観察を行う（図５）と、ナノ粒子電極体が充電後に粒界の存在が認められない、つまりあたかも蒸着膜で作製したような連続膜へと変化していることを確認しました。このことは、各像の下に示す模式図に示す通り、固体電解質と集電体という二つの固体に挟まれた限られた空間へ閉じ込められた電極体内で充電時に各ナノ粒子に 3 倍の体積膨張が起こることで、隣り合う粒子同士が強固に接合され、その場で連続膜へと変化することを示しています。つまり、これまでは Si 負極の性能低下を引き起こすものとしてとらえられていた非常に大きな体積変化が、ナノ粒子で構成される電極体に連続性を与え、高率放電に耐えうる高いリチウム拡散性を付与することを明らかにしました。

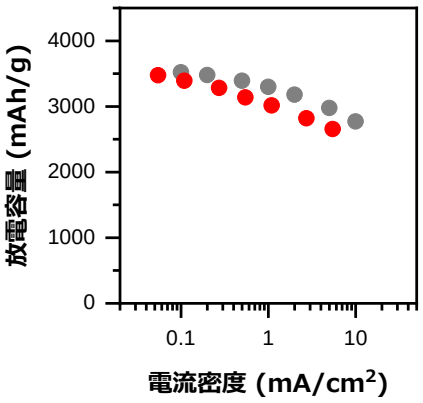


図４ シリコンナノ粒子電極体とシリコン蒸着膜の高率放電特性。赤色の丸がナノ粒子電極体、灰色の丸が蒸着膜の特性を表しています。ナノ粒子電極体及び蒸着膜の充填密度はそれぞれ 55 μg/cm² と 62 μg/cm² です。

今後の展開

今回作製したその場で連続膜へ生まれ変わるシリコンナノ粒子電極体の充填量は、実用的な値より一桁以上低いものです。これまでのシリコン負極の開発で培ってきた知見を基にこの充填量を増やし、この成果を電気自動車用全固体電池の高容量化などにつなげられるよう開発を進めます。

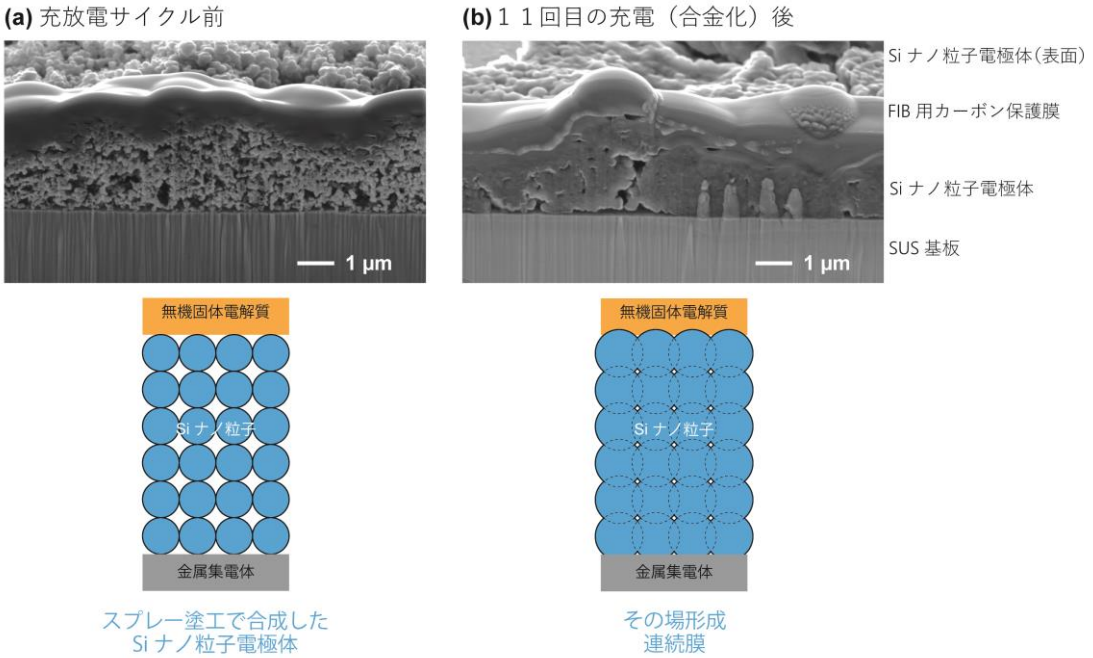


図５ 電子顕微鏡で観察したシリコンナノ粒子電極体の断面像。(a)充放電サイクル前と(b)11 回目の充電（合金化）後に観察した像。

掲載論文

題目：Anode Properties of Si Nanoparticles in All-Solid-State Li Batteries
著者：太田鳴海、木村伸、坂部淳一、三石和貴、大西剛、高田和典
雑誌：ACS Applied Energy Materials
掲載日時：2019 年 9 月 24 日
DOI：10.1021/acsaem.9b01517

用語解説

(1) 容量
正負の活物質材中に出入り可能なリチウムイオン（つまり電気的に等価の電子）の電荷量。例えば、シリコンには $Li_{4.4}Si$ 合金になるまでリチウムを吸収・脱離する能力があるので、電子 1 モルが持つ電荷にあたるファラデー定数 96485 C/mol（26801 mAh/mol）の 4.4 倍にあたる電荷が物質量 28.09 g/mol のシリコンに出入りし、理論（重量）容量密度 4200 mAh/g が求まります。

(2) 活物質
電極体の主要な構成要素の一つで、実際に電気化学反応によりエネルギーを貯蔵する材料のこと。液系電池の電極体は、この材料の他に活物質粒子を集電体へ繋ぎとめるための結着材や電子伝導性を高めるための導電助剤から構成されています。

(3) 結着材
集電体から電極活物質が剥がれ落ちないように留め置くために用いられる材料。特に液体の電解質を用いる際には必須の電極体構成要素。バインダーともいう。ほとんどの場合、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）などの高分子材料が使用される。

(4) 液系電池
無機固体電解質を用いた全固体電池に対し、有機電解液を用いたリチウム（イオン）二次電池などを指すときの呼称。
(5) 2018 年 5 月 14 日付 NIMS プレスリリース「全固体電池向けシリコン負極の高安定動作に成功～ナノ多孔構造の導入により実現 高容量化による電気自動車の航続距離大幅延伸へ期待～」
https://www.nims.go.jp/news/press/2018/05/201805141.html
(6)気相法
様々な材料の薄膜を合成する手法で、高い真空度の製膜室中に原料となるガスを供給し、基板表面へ堆積させる方法の総称。主に原料となるガスの供給方法によって分類され、真空蒸着、化学蒸着、スパッタリング等様々な種類の手法が存在します。
(7)スプレー塗工
スプレーガンによって塗液を霧状にし、基材へ塗布する手法。塗装ロボットを利用することで、大面積かつ複雑な形状の基材へも塗工が可能です。スプレー方式の違いによりエアスプレー塗工、エアーレススプレー塗工、超音波スプレー塗工、静電スプレー塗工などの種類があります。
(8) 容量低下
外部回路に電流を流すためには、正負の活物質材中に電池内の電解質（有機電解液、無機固体電解質の何れでも）を移動してきたリチウムイオンが出入りすることが必要で、この出入りするリチウムイオンの数が、活物質材の表面で起こる副反応や活物質内部の崩壊等による電気的な断絶などによって少なくなること。このリチウムイオンの数の減少は、放電で外部回路に流れる電子の数の減少と等価なので、電子機器の駆動時間が低下していくことになり、身近な例でスマートフォン等の民生機器利用者には電池の劣化として認識されています。

本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）
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
主任研究員　太田鳴海（おおたなるみ）
E-mail: OHTA.Narumi@nims.go.jp
TEL: 029-860-4802
URL: https://www.nims.go.jp/group/battery/index-jpn.html

（報道・広報に関すること）
国立研究開発法人 物質・材料研究機構　経営企画部門　広報室
〒305-0047　茨城県つくば市千現 1-2-1
TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017
E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp