HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Lithiation and Delithiation Processes of Amorphous Silicon-Based Thin-Film Anodes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	遠藤, 頼夢
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14455号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/81587
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	ENDO_Raimu_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　遠藤　頼夢

学 位 論 文 題 名

Study on Lithiation and Delithiation Processes of Amorphous Silicon-Based Thin-Film Anodes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries

（全固体リチウムイオン電池に向けた非晶質 Si 系薄膜負極の Li 挿入・脱離過程に関する研究）

リチウムイオン電池は、現代社会において必要不可欠な蓄電デバイスであり、電気自動車、モバイル電子機器の電源としてはもとより、再生可能エネルギーの出力平準化や余剰電力貯蔵のための定置用蓄電池といった様々な用途に向けて、更なるエネルギー密度、耐久性、安全性の向上が求められている。特に、酸化物型全固体電池は有機電解液などの可燃性物質を含まない事により、優れた安全性が期待されることに加え、電位窓が広く分解しにくい固体電解質を使用していることで高い出力密度と長寿命が見込まれているため、次世代電気自動車実現のキーテクノロジーとして研究開発が進められている。

シリコン（Si）は従来の負極材料であるグラファイトの約 10 倍の理論容量密度を有することから、電池の高エネルギー密度化を実現する負極材料候補として注目を集めてきた。しかし、Si 負極の実用的な電池への搭載は、Li 挿入・脱離時の体積変化（約 300%）や、これに伴う内部応力の変化に起因した微粉化およびクラック形成といった劣化を引き起こすほか、初回サイクル時における容量損失が大きいといった課題がある。そのため、Si への Li 挿入によって生じるリチウムシリサイド（Li-Si）中の Li 濃度と体積変化率や、相構造の変化に関する情報、副反応生成物の形成機構を明らかにすることは重要である。

本論文では酸化物型全固体電池への応用を主眼に、気相プロセスによって固体電解質シート上に形成された非晶質 Si および SiO_x 負極における Li 挿入・脱離過程のメカニズム解明を目的とした。上記の Si 系負極における Li-Si 組成や、副反応生成物、相構造、体積変化率を定量的に計測し、これらが電極性能に及ぼす影響を考察することで、基礎的立場から、Si 系負極を搭載した全固体電池の社会実装性について検討した。

本学位論文は 7 章から構成されている。

第 1 章では、リチウムイオン電池および全固体電池の重要性や Si を含む新負極材料に関する知見を本研究の目的とともにまとめ、緒言とした。

第 2 章では、Si 系負極を有する全固体薄膜セルの作製方法と、その特性評価に用いた実験手法について記載した。また、本研究のために開発した独自のその場 X 線光電子分光法（XPS）について、得られたスペクトルから試料の深さ情報を抽出するための理論的背景を詳述した。

第 3 章では、全固体電池において多層構造を有する反応生成物の定量的な解析に先立ち、深い位置に存在する化学種の定量的な XPS 観察のデモンストレーションとして、薄膜セルを用いた液体試料の観察を行った。

第 4 章では、Si 負極の Li 挿入・脱離サイクルの反応初期過程に加え、電池容量の低下に関わる不可逆的な反応生成物とその生成メカニズムの解明を目的とした。まず、上述のその場電気化学 XPS 法によって、Si 負極への初回の Li 挿入後、挿入・脱離サイクルに可逆に応答する Li-Si に加えて、Li-Si と系内の残留ガス等と

の副反応によって生じる酸化リチウム（Li_2O）、炭酸リチウム（Li_2CO_3）、さらには自然酸化膜への Li 挿入により生じる Li シリケート層（Li_xSiO_y）といった不可逆相の形成が見出された（Figure 1）。異なる X 線源を用いた深さ分解測定や、光電子の減衰率、各層の物性値などから、膜厚および層構造の変化を見積もった結果、これら表面層の形成による不可逆的な Li 消費量は、電気化学的に観測された不可逆容量の 1/4 程度を占めるということが明らかになった。また、Si 負極に Li を $Li_{3.5}Si$ まで挿入した後、$Li_{(2.0\sim1.6)}Si$ まで Li を脱離させると、急激な化学状態の変化を示すことが見出された。$Li_{2.4}Si$ 程度の組成で Li 挿入を中断した場合、Li 脱離過程においてこのような大きな化学状態の変化が観察されなかったことや、容量微分曲線による反応解析により、この変化は結晶性 $Li_{15}Si_4$ の非晶質化に起因するものであるということが示唆された。すなわち、Li を $Li_{3.5}Si$ まで挿入する過程において結晶性の $Li_{15}Si_4$ が形成され、Li 脱離過程において組成が $Li_{(2.0\sim1.6)}Si$ に達すると結晶から非晶質への相転移が生じ、劇的な化学状態の変化が起こるという反応機構が明らかになった。さらに、Li 挿入過程における Si 薄膜負極の体積およびナノ力学物性変化を定量的に分析するため、原子間力顕微鏡（AFM）を用いたその場観察を行った。AFM 探針の高さに対応するピエゾ素子の制御電圧値をモニターしながら Li の脱挿入を行うことで、Si 薄膜負極への Li 挿入量と膜厚の変化量の相関やナノ物性への影響を明らかにすることを試みた。測定中の熱ドリフトによる影響や、固体電解質の裏面に対極として成膜された Li 層の膜厚変化によって Si 薄膜の膜厚変化を定量解析することはできなかったが、ナノ力学特性の変化を検知することに成功した。

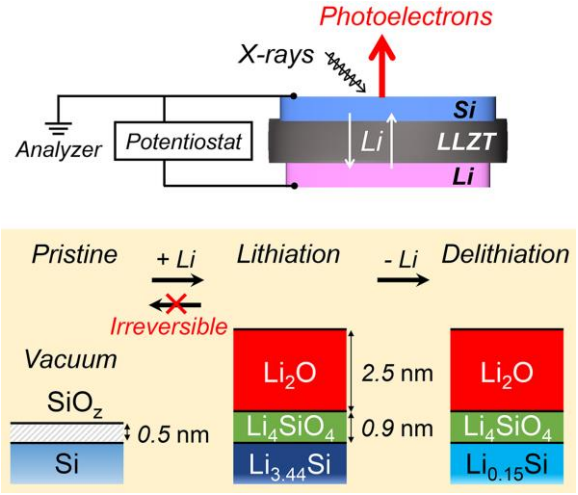

Figure 1. その場 XPS 法によって観測された Si 薄膜負極の初回 Li 挿入・脱離反応による変化

第 5 章では、非晶質 Si 薄膜負極の長期サイクル特性の評価と、その劣化機構を明らかにすることを目的とした。Si 薄膜セルについて、100 サイクルにわたる Li 挿入・脱離反応を行い、その過程における負極表面をその場 XPS 測定することによって、Li 挿入・脱離量の変化に伴う相転移現象や、表面層の膜厚変化を追跡した。光電子スペクトルの変化が連続的に推移したことから、Si 薄膜の大きな剥離や落下は起きていないと考えられるが、サイクルの進行に伴い容量の低下と過電圧の増加が起こり、同時に Li シリケートが増加した。このことは、絶縁相である Li シリケートの増加により試料内部での抵抗が増加し、分極が大きくなることによって Li 挿入量が減少し、劣化が進行したものとして考えられる。

第 6 章では、Si と比べて高いサイクル特性を持つことが報告されている非晶質 SiO_x 負極における Li 挿入・脱離反応機構の解明を行った。SiO_x 負極では、副反応生成物である Li_2O や Li シリケートが、体積変化を緩和するバッファー層として機能することでサイクル特性が向上するという提案がなされているが、SiO_x 負極の基礎的な電気化学特性に加えて、これら副反応生成物の形成過程について十分な知見はこれまで得られていない。気相プロセスによって成膜した非晶質 SiO_x 薄膜負極について、前章の Si 負極と同条件で Li 挿入・脱離反応を行いながら XPS 観察を行った結果、初回サイクルにおいて Si 負極より大きな不可逆容量損失が確認されたほか、SiO_x、Li シリケート、系内の残留ガスとの副反応により Li_2O および Li_2CO_3 が形成された。また、Li_2O については Li 挿入過程だけでなく Li 脱離過程においても形成されることを見出し、その形成過程を初めて動的に観察することに成功した。

最後に、第 7 章では本論文の内容を総括した。