



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 遠藤 頼夢

	主査	教授	村越 敬
	副査	教授	幅崎 浩樹
審査担当者	副査	客員教授	吉尾 正史
	副査	客員教授	白幡 直人
	副査	客員教授	増田 卓也

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)

蓄電池は低炭素社会を実現するためのキーテクノロジーであり、携帯電話をはじめとした小型電子機器はもとより、電気自動車・ドローンといった移動体の電源、太陽光・風力といった自然エネルギー発電の出力変動を平準化する定置型蓄電池等、さまざまな用途に向けて高性能化が進められている。近年、酸化物型全固体電池が注目を集めている。有機電解液に代わり不燃性の酸化物系固体電解質を利用するため、高い安全性が見込まれるほか、酸化物特有の優れた化学的安定性により高い出力密度での動作や充放電の繰り返しによる劣化が抑えられ、長寿命化が期待される。既に、積層セラミックコンデンサと類似の構造をした小型の酸化物型全固体電池が市販されているが、車載用途での利用を実現するためには高性能な電極材料の実装による大型化・高容量化が不可欠である。

シリコンは、従来のリチウムイオン電池の負極材料であるグラファイトよりはるかに大きな理論容量密度を有しており、酸化物型全固体電池での利用にも期待が集まっているが、リチウム挿入・脱離時の体積変化が大きく、これに伴う応力集中により内部の構造が破壊され、大幅な容量損失につながるという課題を抱えている。

以上の背景より、シリコンへのリチウム挿入・脱離の動的な挙動に加えて、副反応による不可逆相の生成なども含めた反応メカニズムを解明し、充放電サイクルにおける容量劣化と関連付けることは基礎・応用の両面で重要な課題である。そこで本論文では、固体電解質上に形成されたシリコン系薄膜負極へのリチウム挿入・脱離過程をその場観察して、容量劣化の背景となる事象を明らかにすることで、シリコン負極を酸化物型全固体電池に実装し、長寿命化・高容量化を実現するための指針の創出を目的とした。

本学位論文は 7 章から構成されている。

第 1 章では、社会におけるリチウムイオン電池および全固体電池の重要性や動作原理に加え、高性能な次世代負極材料の特徴や利点、社会実装に向けた課題について、本研究の目的とともに論じた。

第 2 章では、シリコン系薄膜負極およびこれを搭載した薄膜型全固体電池の作製法に加え、反応メカニズム解明のために独自に開発した X 線光電子分光装置 (XPS) の原理や理論的背景など、本学位論文における研究方法を総括した。

第 3 章では、独自に開発した XPS による深さ分解計測のデモンストレーションおよび将来的な液系電池への展開の予備検討という位置づけで、薄膜セルを用いた液体試料の観察を行った。

第4章では、シリコン系負極材料に特有の初期容量劣化の起源を解明することを目的として、酸化物系固体電解質上に成膜された非晶質シリコン薄膜を対象として初回リチウム挿入・脱離時における表面状態をXPS観察した。その結果、リチウムの挿入・脱離によって可逆に組成が変化するリチウムシリサイドが形成することに加えて、リチウムシリサイドと系内の残留ガスとの副反応によって酸化リチウム、炭酸リチウムといった不可逆相が形成されることが明らかになった。さらに、シリコン薄膜のみならず、表面上に形成された自然酸化膜にもリチウムが挿入され、不可逆なりチウムシリケート相が形成することを見出した。スペクトルにおける信号強度および物性パラメーターから各物質相の厚さを定量的に見積り、こうした不可逆相が初期容量劣化に及ぼす影響を明らかにした。

加えて、シリコン薄膜へのリチウム挿入・脱離過程を動的に追跡したところ、リチウムシリサイドの組成が「 $\text{Li}_{3.5}\text{Si}$ 」に至るまでリチウムを挿入した後、リチウム脱離によってリチウムシリサイドの組成が「 $\text{Li}_{(2.0\sim 1.6)}\text{Si}$ 」に至ると、結晶性の「 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 」が非晶質な構造に相転移することを見出した。一方、リチウムの挿入を「 $\text{Li}_{2.4}\text{Si}$ 」までとした場合、リチウム脱離時における相転移が起らず、一様な変化が観察された。

第5章では、こうした現象が非晶質シリコン薄膜の長期サイクル特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。サイクル数の増加に伴い、リチウムシリケート由来の信号が顕著に増加したことから、不活性な高抵抗成分の増加により分極が大きくなることが劣化要因のひとつであると結論された。こうした傾向は、リチウム脱離時に相転移が起こる「 $\text{Li}_{3.5}\text{Si}$ 」までリチウムを挿入した場合に顕著であり、リチウムの挿入を「 $\text{Li}_{2.4}\text{Si}$ 」程度に留めることによって容量劣化は抑制される。すなわち、リチウムの挿入・脱離に伴い相転移が起こると応力集中が起こり、シリコン薄膜内部に生成したクラックと系内の残留ガスが反応して、容量劣化の原因である不可逆相が生成するということを明らかにした。

第6章では、非晶質シリコンと比べてサイクル特性に優れた非晶質シリコン酸化物薄膜負極へのリチウム挿入・脱離反応の機構解明を目的とした。シリコン酸化物薄膜にリチウムを挿入することにより、シリコン酸化物を酸素源としてリチウムが酸化され酸化リチウムやリチウムシリケートが形成し、シリコン酸化物が還元されたことによって生じたリチウムシリサイドが活性な活物質として振る舞うということが明らかになった。また、酸化リチウムやリチウムシリケートは、本来、高抵抗な不活性種であり、エネルギー密度に貢献しないが、体積変化を緩和するバッファ層として機能し、優れたサイクル特性を生み出しているのではないかという知見が得られた。

最後に、第7章では本論文の内容を総括するとともに、電池の容量劣化の背景となる事象に基づいて、長寿命化・高容量化に向けた指針を提案した。

以上、著者は、電圧印加により動作する固体デバイスの表面状態を観察するための独自の手法を開発し、全固体電池におけるシリコン系負極材料へのリチウム挿入・脱離反応をその場観察することによってセルの動作・劣化メカニズムを明らかにした。こうした知見は、固体物理学、電気化学といった基礎専門分野への貢献に留まらず、シリコンをはじめとした革新材料が実装された高性能な酸化物型全固体電池の実現にも資する有用なものである。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。