

# ナノオープンポラス Si を用いた リチウムイオン二次電池負極特性と電極体積変化

和田 武<sup>1)</sup> 加藤 秀 実<sup>2)</sup>

## 1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) は他の二次電池に比べてエネルギー密度が大きいことから電池を小型化・軽量化できる利点があり、スマートフォン、ノート PC、家庭用蓄電池などに広く利用されている。最近のエネルギー需要の増加や電気自動車・プラグインハイブリッド自動車の普及により、LIB には大容量、長寿命、高レート動作などの高性能化が求められている。現行の LIB 負極活物質である黒鉛は、ほぼ理論容量で利用されており、これ以上の高容量化を達成するためには、黒鉛に換わる新しい負極活物質の開発が必要となっている。Si は重量当たりの理論 Li 挿入容量が 3579 mAh/g と現行の黒鉛の 372 mAh/g に比べて約 10 倍大きいことから、Si を LIB 負極活物質として応用できれば LIB の容量の大幅な増加が期待できる<sup>(1)</sup>。しかし、黒鉛に Li を挿入して  $\text{LiC}_6$  が生成する際には c 軸方向に体積がわずかに 10% 程度しか増加しないのに対し、Si に Li を挿入して、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  が生成する際には、Si 1 原子あたりの体積は元の約 280% にも増加してしまう<sup>(1)</sup>。この大きな体積膨張が原因となり、Si に Li を挿入すると Si 活物質が自壊して集電体から剥離してしまうため、サイクル数に伴って容量が著しく減少してしまう。従って、Si を LIB 負極活物質として利用するためには、Li 挿入に伴って体積変化が生じて、電極が破壊しない活物質の形態制御が必要である。

この問題の解決のためにこれまで薄膜、ナノ粒子、ナノワイヤ、ナノポーラス体等の Si ナノ構造体が検討されてきた<sup>(2)-(4)</sup>。これらのナノ構造体はバルク体やマクロ構造体に比べて破壊耐性が高く、加えてナノポーラス体ならば、内包する気孔 (ポア) によって Li 挿入に伴う体積膨張を効率的に吸収できると考えられている。このような着想のもとで、ナノポーラス Si の合成と LIB 電極への応用に関する研究が進められてきた。例えば、ナノポーラステンプレート上に Si を堆積させる方法や、 $\text{SiO}$  の不均化反応によるポーラス Si 作製が報告されている<sup>(5)(6)</sup>。最近ではナノポーラス Si を単

純工程で大量に作製できるトップダウン型の手法が注目され、Si のエッチング<sup>(7)(8)</sup>、二酸化ケイ素の還元<sup>(9)</sup>、Si 合金の凝固組織からの Si の抽出<sup>(10)(11)</sup>などが考案されている。

最近、我々のグループでは金属溶湯中脱合金化法という独自技術を用いて Si を含む多種多様なナノオープンポラス材料の作製を報告してきた<sup>(12)(13)</sup>。ナノオープンポラス材料とはナノ粒子やナノワイヤなどの孤立したナノ構造物の凝集体とは異なり、ナノ粒子同士が焼結材料のように化学的に結合し、ナノポア同士も連結して連通孔を形成したスケルトン構造のポーラス材料を指す。材料内部に孤立したナノポアを有するナノクロードポーラス材料と対照的な材料であり、比表面積が大きく、液体や気体などの流体を透過できることから、触媒などとして利用されている。ナノオープンポラス構造は LIB 電極活物質の形態としても理想的であると考えられる。なぜならば、この構造によって、Li 挿入時に大きな体積変化が生じて導電パスを維持できるとともに、その体積変化を活物質内部のポアに収容することで電極に生じるひずみを低減してサイクル特性を改善でき、更には、活物質のポアに電解液が浸透できるために Li 挿入脱離反応が生じる面積を拡大でき、レート特性を改善できるためである。

本稿では金属溶湯脱合金化法を用いたナノオープンポラス Si を作製と、これを活物質として応用した LIB 負極の特性および体積変化挙動を紹介する。

## 2. 金属溶湯中脱合金化法

ナノオープンポラス金属をトップダウン的に作製できる技術として、脱合金化法 (この他、「脱成分腐食」、「デアロイニング」とも呼ばれる) が古くから知られている<sup>(14)</sup>。この方法では、水溶液中の腐食を利用して多元合金から卑な成分を取り除き、残存する貴な成分のポーラス金属を作製する。しかしながら、この原理故に得られるナノオープンポラス金属は主に貴金属に限られており、LIB 負極活物質となる卑・半金属群 (Al, Zn, Li, C, Si, Ge 等) のナノオープンポラス化

\* 東北大学金属材料研究所; 1) 准教授 2) 教授 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)  
Electrochemical Performance and Volume Change of Lithium Ion Secondary Battery Negative Electrode Made with Bicontinuous Nanoporous Si; Takeshi Wada and Hidemi Kato (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: nanoporous material, dealloying, silicon, lithium ion battery, anode  
2017年2月28日受理 [doi:10.2320/materia.56.438]

は困難であった。

我々の研究グループでは、この脱合金化法の概念を大幅に拡張し、従来法の課題のブレイクスルーとなる、金属溶湯中脱合金化法を開発した<sup>(15)</sup>。この方法は、前駆合金固体を金属溶湯に浸漬した際に生じる成分元素の優先的溶出現象を利用する。その原理を、*A* 金属元素と *B* 金属元素からなる均一な *A-B* 合金を *C* 金属溶湯に浸漬する反応を例として説明する。ここで、*A* 元素は *C* 金属溶湯に溶出しにくい(混合しにくい)性質を有し、*B* 成分は *C* 溶湯に溶出しやすい(混合しやすい)性質を有するものとする。*A-B* 合金を *C* 金属溶湯に浸漬すれば、*B* 元素のみが *C* 金属溶湯に選択的に溶出し、残留した *A* 元素が *C* 金属溶湯中でナノオープンポラス構造を自発的に組織する。この反応は、多元合金から可溶成分を取り除き、不溶成分のナノオープンポラス材料を得るという点では水溶液腐食による脱合金化法に類似しているが、成分の溶出が原子同士の混合によって進行する点が水溶液中の場合と大きく異なる。これ故、金属溶湯中脱合金化法では、残留成分 *A* は貴金属である必要はなく、LIB 電極活物質である Si や *C* のナノオープンポラス体のトップダウン的の作製を可能とした<sup>(16)-(18)</sup>。

### 3. 金属溶湯脱合金化法によるナノオープンポラス Si の作製

金属溶湯中脱合金化法によってナノオープンポラス Si を作製するための前駆合金と金属溶湯に用いる元素(=前節において説明した *A-B* 前駆合金と *C* 金属溶湯に適合する各元素)を検討する。*B* 元素は Si と混合して均一な前駆合金を形成できる必要がある。また、*C* 金属溶湯は Si とは混合せず、*B* 元素とは混合する性質を持つ必要がある。平衡状態図<sup>(19)</sup>を参考にしてこの条件を満足する前駆合金と金属溶湯の組み合わせを検討する。Bi と Si は分離型の状態図であり、互いの溶解度が小さいが、Mg と Bi は共晶の混合型の状態図であり、混合して合金を形成しやすいことが分かる。また、Si と Mg の状態図も共晶型であり均一な合金相である  $Mg_2Si$  を形成することが分かる。このことから、Mg-Si 前駆合金を Bi 金属溶湯に浸漬すると、前駆合金から Mg が Bi 金属溶湯中に優先的に溶出する脱合金化反応が生じて、ナノオープンポラス Si が生成すると考えられる。この設計を基に、 $Mg_{72}Si_{28}$  合金(数字は原子%, 以下同じ)を作製し、これを Bi 金属溶湯に様々な温度で浸漬する実験を行った。

図 1 は Bi 金属溶湯に浸漬する前の  $Mg_{72}Si_{28}$  合金前駆合金のエクス線回折パターン、およびそれを 773~1073 K の各温度の Bi 金属溶湯に 15 分間浸漬し、その後、硝酸水溶液に浸漬して Bi 成分を取り除いた試料のエクス線回折パターンである。 $Mg_{72}Si_{28}$  前駆合金は主相が  $Mg_2Si$  金属間化合物であり、Mg が少量分散した二相構造であることが分かる。一方でこの前駆合金を Bi 金属溶湯に浸漬して脱合金化処理を施した試料は、処理温度にかかわらず全てダイヤモンド

ド構造の Si であると同定された。更には、高温で処理された試料ほど、回折ピークの半値幅が狭くなる傾向が見られ、高温で生成した Si ほど、Si の結晶子が大きくなっていることを示唆している。

図 2 は  $Mg_{72}Si_{28}$  前駆合金を 773~1073 K の Bi 金属溶湯に 15 分間浸漬して得られた Si の SEM 像である。全ての試料においてナノ粒子が三次元的に結びついたナノオープンポラス構造が確認された(以後、ポラス体を構成する粒子部分をリガメントと呼ぶ)が、そのポアサイズやリガメントサイズは作製温度によって大きく異なっていることが分かる。画像解析によって算出したポアサイズ、リガメントサイズ、

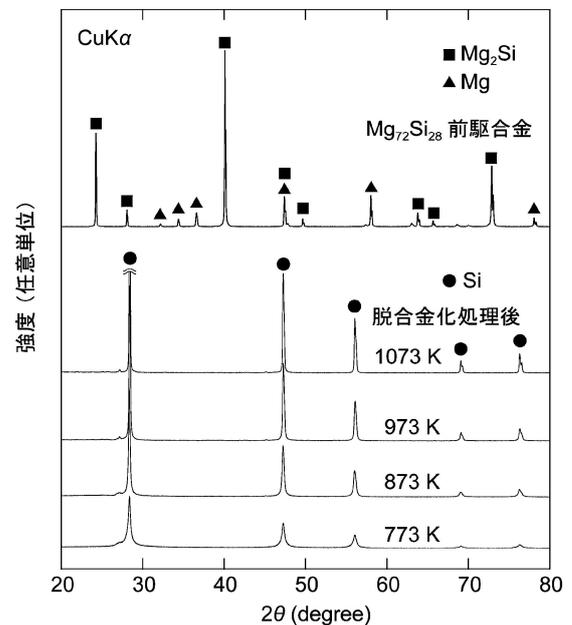


図 1  $Mg_{72}Si_{28}$  合金前駆合金およびそれを 773~1073 K の各温度の Bi 金属溶湯に 15 分間浸漬し、その後、硝酸水溶液に浸漬して Bi 成分を取り除いた試料のエクス線回折パターン。

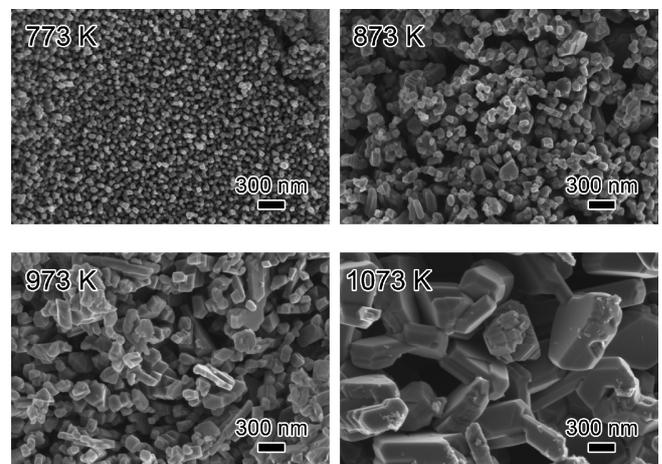


図 2  $Mg_{72}Si_{28}$  前駆合金を 773~1073 K の Bi 金属溶湯に 15 分間浸漬後、硝酸水溶液に浸漬して Bi 成分を取り除いた Si の SEM 像。

ポロシティを脱合金化処理温度に対して図示したものが図3である。例えば、773 Kで作製されたSiのポアサイズは70 nm程度であるのに対し、1073 Kで作製されたものは450 nm程度となっており、リガメントサイズも同様の傾向を示し、脱合金化処理温度が高いものほどポアサイズおよびリガメントサイズが粗大になっていることが分かる。透過電子顕微鏡トモグラフィによれば、これらのナノオープンポーラスSiはロッド状のSi単結晶が互いに連結して構成されており、それぞれのリガメントの表面は{111}面のファセットであることが明らかになっている<sup>(20)</sup>。Mg-Si前駆合金をBi金属浴湯に浸漬すると、前駆合金表面からMgがBiに溶出し、残留したSiが未反応前駆合金やすでに生成したSiのリガメントとの固液界面に蓄積される。この蓄積したSiが初期段階では微細なSiのリガメントを形成するが、表面積が大きい状態が不安定であるため、これを減少するためにリガメントを粗大なものへと成長させる。この成長機構は固液界面におけるSi原子の拡散であることが示唆されている<sup>(21)</sup>。高温ほど表面拡散が活性化されるため、高温のBi金属浴湯中で作製されるSiほど、脱合金化反応やリガメントの成長速度が速く、得られるポーラス構造が粗大になったと推察される。一方でポロシティは脱合金化処理温度にかかわらず60~70%のほぼ一定値を取っている。ポロシティはMg-Si前駆合金からBi浴湯にMgが溶出することで生じる結晶構造の変化によって決まると考えられる。図1に示す通り、 $Mg_{72}Si_{28}$ 前駆合金の主相は蛍石構造の $Mg_2Si$ であり、MgをBi浴湯中に放出して、最終的にはダイヤモンド構造のSiに結晶構造を変化させる。 $Mg_2Si$ がSiに結晶構造を変化させる際には、Si 1原子当たりの体積は約68.7%減少することが格子定数などを基に計算できる。この体積減少率は、実際に形成したSiのポロシティとよく一致していることから、本プロセスにおいて導入されるポアの起源はMgの溶出であり、その量は前駆合金中のMgの濃度によりほぼ一意に定まっていることが分かる。

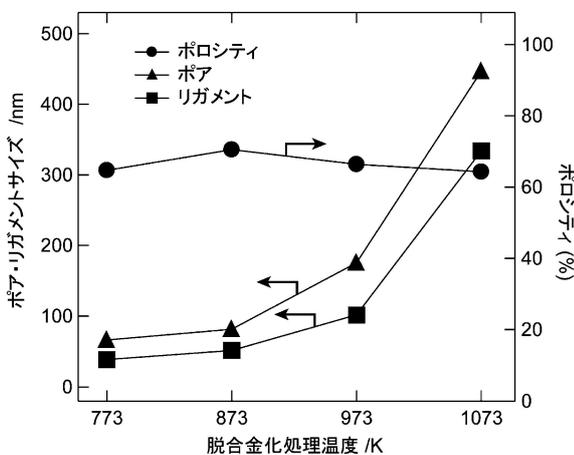


図3 各脱合金化処理温度で作製したナノオープンポーラスSiのポアサイズ、リガメントサイズ、ポロシティ。

#### 4. ナノオープンポーラスSiを活物質としたLIB負極特性と電極体積変化

図2に示した様々なポア・リガメントサイズを有するナノオープンポーラスSiを活物質としてLIB電極を作製した。ナノオープンポーラスSiとカーボンブラック(電気化学工業社製)とポリイミドバイнда(宇部興産株式会社製)を重量比60:25:15で混合し、N-メチルピロリドンに少量添加してスラリーの粘度を調節し、塗工機を用いてCu集電体に均一に塗布した。また、ナノオープンポーラス構造の電極特性への影響を調査するために、比較試料としてのナノ粒子Si(粒径約100 nm, シグマアルドリッチ社製)を活物質としてナノポーラスSiの場合と同一の工程で塗布電極を作製した。作製したSi電極を作用極として、対極に純Li箔を用い、電解液には1 mol/lの濃度で $LiPF_6$ を炭酸フルオロエチレン(FEC)溶媒に溶かしたものを使用して評価セルを組んだ。FECはSi負極に対して薄く均一なSEI被膜を形成する溶媒であることが知られている。図4(a)は作製したLIB電極の定電流試験における容量-サイクル数曲線である。電流密度は1Cであり、電位窓は0.005~1 Vとした。ナノオープンポーラスSi電極の初回容量は2500~3500 mAh/gと、ナノ粒子Si電極の1500 mAh/gに比べてかなり高い値を示しており、ナノオープンポーラス構造が孤立ナノ粒子構造に比べてLiの挿入脱離の促進に効果的であることが分かる。一方で、ナノオープンポーラスSiの初回容量はSi作製温度、すなわちポアサイズやリガメントサイズによって明確な違いが生じている。例えば973 Kで作製したSiの初回容量はおよそ3500 mAh/gで室温におけるSiの理論重量容量( $Li_{15}Si_4$ 時)に近い値を示している。一方で、773 Kで作製されたナノオープンポーラスSiでは2800 mAh/gに留まっている。この理由を調査するために、作製した塗布電極の合剤層の構造を収束イオンビーム加工装置を用いて観察した。図4(b)は973 Kおよび773 Kで作製されたナノオープンポーラスSi電極合剤層の充放電試験前の断面SEM画像である。このSEM像は反射電子像であり、原子番号がより高いSiが明る

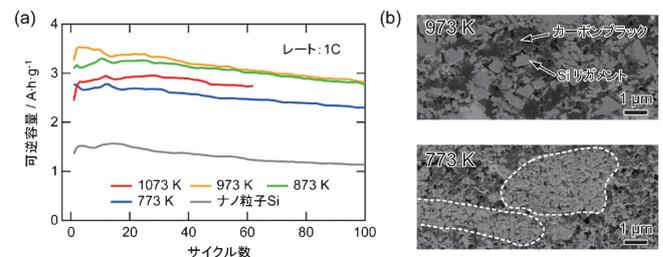


図4 (a)ナノオープンポーラスSiを用いて作製したLIB電極の定電流試験における容量-サイクル数曲線。(b)973 Kおよび773 Kで作製されたナノオープンポーラスSi電極の合剤層断面SEM像。(文献(17)より許可を得て転載)(オンラインカラー)

いコントラストとなり、導電助剤やバインダーなどの炭素を主成分とする部分は暗いコントラストとなっている。この合剤層断面の観察結果からわかるように、973 Kで作製したSiは導電助剤であるカーボンブラックと均一に混合され、両者の接触は良好であるが、773 Kで作製されたそれは図中に点線で囲んだようにナノオープンポーラスSiの塊が不均一に分散し、その塊の内部にはカーボンブラックは確認できない。図3に示した通り、973 Kおよび773 Kで作製されたナノオープンポーラスSiのポアサイズはそれぞれ180, 70 nm程度であるが、カーボンブラックのストラクチャサイズは100 nm以上であり、773 KのナノオープンポーラスSiのポアサイズよりも大きいため、両者が均一に混合できず不均一構造が生じてしまったと考えられる。導電助剤と接触できていないSiは電気抵抗が大きいためLi挿入脱離が困難となって充放電に関与できず、結果として電極中のSiの利用率が低下して容量が小さくなったと考えられる。773 Kで作製されたナノオープンポーラスSiはポア・リガメントサイズが小さく、表面積が大きいため、Liの挿入脱離が容易になり、破壊に対する耐性も高いと予測され、容量やサイクル特性が高くなることが期待されたが、実際にはポア・リガメントサイズは導電助剤等の他の電池材料とスケールを一致させることが性能を改善するために重要であることが明らかとなった。

次に、Si活物質の形態とリチウム挿入脱離時の電極の体積変化の関係を調べるために、Li挿入脱離反応に伴う電極の厚さ変化を接触変位計でその場測定した。図5(a)はナノ粒子Siを用いて作製した電極を0.1Cの定電流において0~1Vの範囲でLi挿入脱離させた際の電極厚さの変化率を示している。グラフの上段にはこのとき計測されたセル電圧-容量曲線を示した。ナノ粒子Si電極は電極厚み測定用セル中では0.1Cにおいて約1500 mAh/gの容量を10サイクル維持していることが分かる。その際に、電極厚さは初サイクル

のLi挿入において約40%膨張し、2サイクル目以降では約20%程度の振幅で膨張と収縮を繰り返していることが読み取れる。図5(b)はナノオープンポーラスSi電極にLi挿入量が1500 mAh/gとなるように放電時間を定めてLiの挿入脱離を繰り返した試験で得られた電極厚さの変化である。ナノ粒子Siと同じ容量とすることで、同一Li挿入量における、電極の体積変化を比較することを目的としている。ナノオープンポーラスSi電極はナノ粒子Si電極と同一容量で繰り返しLiを挿入脱離しているにもかかわらず、その厚さ変化はナノ粒子Si電極のそれよりも小さい約10%程度の振幅で膨張と収縮を繰り返していることが読み取れる。この結果からもわかるように、ナノオープンポーラスSi電極では、Li挿入に伴う体積膨張を活物質内部のポアに收容することで、電極の巨視的な膨張を抑制していると考えられる。図5(c)および(d)にLi挿入脱離を10サイクル繰り返したそれぞれの電極表面形態のSEM像を示す。ナノ粒子Si電極は多数のクラックが認められたが、ナノオープンポーラスSi電極のクラックは比較的少ないことが分かる。これらの結果からもわかるように、ナノオープンポーラスSiはナノ粒子Si電極と比較して、活物質の体積変化を電極内部に收容して電極に生じるひずみを低減させ、電極の破壊や劣化を抑制しているものと考えられる。

## 5. おわりに

本研究では冶金学の知見に基づいて開発された金属溶湯中脱合金化法を利用してナノオープンポーラスSiの作製に成功し、それをリチウムイオン二次電池負極として応用することに成功した。ポア・リガメントサイズを適切に制御することで理論容量に匹敵する高い容量が得られることを明らかにした。また、ナノオープンポーラスSiは活物質内部に存在するポアを利用して、Li挿入に伴う体積膨張を收容する機能を有しており、これが、電極の破壊を抑制していることが分かった。このようにナノオープンポーラスSiは高容量と高サイクル特性を両立できる負極活物質として有望であることを確認した。一方で、本プロセスは多量のBi金属溶湯を必要とするため現状ではコストが高いことが課題となっており、金属溶湯を精製しリサイクルを行うプロセスも同時に確立してコストを低下させる必要があると考えている。

## 文 献

- (1) M. N. Obrovac, L. Christensen, D. B. Le and J. R. Dahn: *J. Electrochem. Soc.*, **154**(2007), A849-A855.
- (2) L. B. Chen, J. Y. Xie, H. C. Yu and T. H. Wang: *J. Appl. Electrochem.*, **39**(2009), 1157-1162.
- (3) C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins and Y. Cui: *Nat. Nanotechnol.*, **3**(2008), 31-35.
- (4) H. Kim, B. Han, J. Choo and J. Cho: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**(2008), 10151-10154.
- (5) A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala and G. Yushin: *Nat. Mater.*, **9**(2010), 353-358.

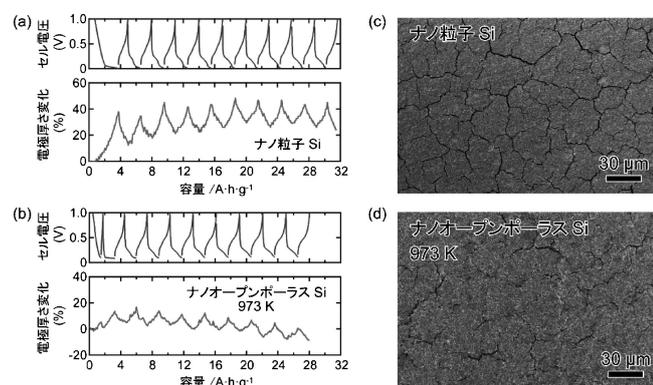


図5 (a)ナノ粒子Siおよび(b)ナノオープンポーラスSi(973 K)を用いて作製した電極の1500 mAh/gのLi挿入脱離時の電極厚さの変化。1500 mAh/gのLi挿入脱離を10サイクル繰り返した後の(c)ナノ粒子および(d)ナノオープンポーラスSi電極の表面形態SEM像。(文献(17)より許可を得て転載)

(6) R. Yi, F. Dai, M. L. Gordin, S. Chen and D. Wang: Adv. Energy Mater., **3**(2013), 295-300.

(7) M. Ge, Y. Lu, P. Ercius, J. Rong, X. Fang, M. Mecklenburg and C. Zhou: Nano Lett., **14**(2014), 261-268.

(8) X. Li, M. Gu, S. Hu, R. Kennard, P. Yan, X. Chen, C. Wang, M. J. Sailor, J. G. Zhang and J. Liu: Nat. Commun., **5**(2014), 4105.

(9) J. Liang, X. Li, Z. Hou, C. Guo, Y. Zhu and Y. Qian: Chem. Commun., **51**(2015), 7230-7233.

(10) Z. Jiang, C. Li, S. Hao, K. Zhu and P. Zhang: Electrochim. Acta, **115**(2014), 393-398.

(11) W. He, H. Tian, F. Xin and W. Han: J. Mater. Chem. A, **3**(2015), 17956-17962.

(12) 加藤秀実, 和田 武, 津田雅史: までりあ, **52**(2013), 395-403.

(13) 加藤秀実, 和田 武: までりあ, **55**(2016), 519-527.

(14) J. Erlebacher and R. Seshadri: MRS Bull., **34**(2009), 561-568.

(15) T. Wada, K. Yubuta, A. Inoue and H. Kato: Mater. Lett., **65**(2011), 1076-1078.

(16) T. Wada, T. Ichitsubo, K. Yubuta, H. Segawa, H. Yoshida and H. Kato: Nano Lett., **14**(2014), 4505-4510.

(17) T. Wada, J. Yamada and H. Kato: J. Power Sources, **306**(2016), 8-16.

(18) S. G. Yu, K. Yubuta, T. Wada and H. Kato: Carbon, **96**(2016), 403-410.

(19) H. Okamoto: Desk Handbook, Phase Diagrams for Binary Al-

loys, ASM International, Materials Park, Ohio, (2000).

(20) L. Roiban, S. Koneti, T. Wada, H. Kato, F. J. C. S. Aires, S. Curelea, T. Epicier and E. Maire: Mater. Charact., **124**(2017), 165-170.

(21) M. Tsuda, T. Wada and H. Kato: J. Appl. Phys., **114**(2013), 113503.

★★

和田 武

2006年3月 東北大学大学院工学研究科博士課程後期3年の課程修了

2006年4月 東北大学金属材料研究所・助手

2016年5月 東北大学金属材料研究所・准教授-現職

専門分野: 非平衡金属材料・ポーラス金属

◎金属ガラスを中心とする非平衡材料の開発と応用に従事。

最近では金属ガラス合金開発の知見を応用した新規ポーラス金属作製技術の開発に取り組んでいる。

★★



和田 武



加藤秀実