

## リチウムイオン電池用シリコン電極の1粒子の充電による膨張の観察に成功

ーリチウムイオン電池新規負極材料の電極設計の再考ー

平成25年3月27日

独立行政法人物質・材料研究機構

公立大学法人首都大学東京

### 概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）ナノ材料科学環境拠点の金村 聖志特別研究員、西川 慶博士研究員らの研究グループは、首都大学東京（学長：原島 文雄）との共同研究として、リチウムイオン電池<sup>1)</sup>用負極材料であるシリコンの1粒子の充電反応に伴う体積膨張を実測することに成功し、その知見に基づいた体積エネルギー密度<sup>2)</sup>という観点からの電極設計の重要性を示した。
2. リチウムイオン電池は、正極にリチウム含有金属酸化物、負極にグラファイトを用いた二次電池であり、ニッケル水素電池<sup>3)</sup>などの他の二次電池に比べ、高いエネルギー密度を有するため、モバイル電子機器の電源として広く普及しており、自動車用途や定置型蓄電装置として大きな期待を集めている。現在、負極電極材料としてグラファイトが使用されているが、更なる高エネルギー密度化のために、シリコンに代表されるリチウムとの合金化反応を利用した材料が次世代材料として注目されている。その実用化に向けて、充放電反応に伴う大きな体積変化のメカニズムの解明、およびそのコントロールが最重要課題である。
3. 首都大学東京の研究グループは、リチウムイオン電池用電極材料の1粒子に対し、電気化学測定を行う、いわゆる単粒子測定システムの技術を確立した。本研究では、同システムを物質・材料研究機構ナノ材料科学環境拠点の超乾燥実験室に導入し、次世代負極材料と目されるシリコンの1粒子(10~20 $\mu\text{m}$ )に対し、電気化学測定を行った。これまで充放電反応に伴う体積変化の定量評価は行われておらず、理論的な結晶サイズからその膨張率などが推定されてきたが、本研究結果はシリコン粒子の充電反応に伴う膨張の実測に成功した世界で初めての例である。
4. 実験の結果、充電反応に伴うシリコンの体積膨張は、理論的に推定されてきた値より大きな膨張を示すことが明らかとなった。これは、リチウムとシリコンの合金化反応がアモルファス相などを形成しながら進むためと考えられるが、その詳細なメカニズムについては、更なる検討が必要である。現在、自動車用途や携帯電話用途でのリチウムイオン電池の規格が定められ、従来、評価の中心であった質量あたりのエネルギー密度から、体積あたりのエネルギー密度がより重要視されつつある。本研究結果に示されたような、想定されていた値より大きな体積膨張を示すシリコンにおいては、実エネルギー密度の低下につながり、次世代の電池材料候補を探索するうえで、体積膨張の実測というものの重要性が示された。
5. 以上のように、充放電体積変化を伴う材料をリチウムイオン電池の電極に採用する際には、実際の体積エネルギー密度を測定することの重要性が示されたことから、リチウムイオン電池の次世代材料探索の研究開発には、体積変化をも考慮した電極設計指針が必要である。
6. 本研究成果は、3月29日、東北大学で開催される電気化学会第80回大会において発表される。

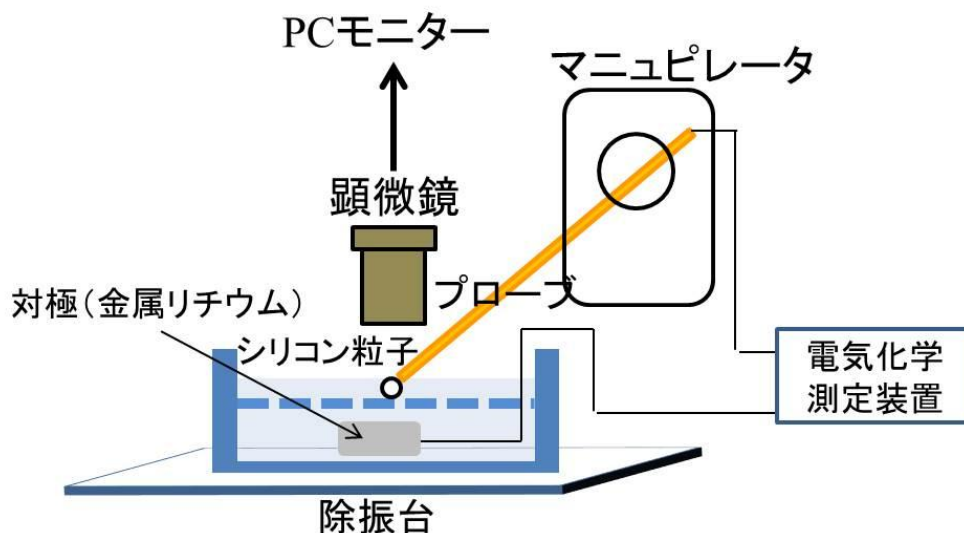
## 研究の背景

リチウムイオン二次電池は正極にリチウム含有金属酸化物、負極にグラファイト、電解液として有機溶媒にリチウム塩を溶解させて使用する二次電池である。作動電圧が高く、高エネルギー密度を有するという点から、携帯電話やモバイル機器を中心に幅広い用途で使用されている。また、電気自動車などの移動媒体用主電源として、大きな期待を集めており、更なる利用拡大が見込まれている。しかしながら、電気自動車用途においては、一回の充電での走行距離を伸ばす必要性から、より高エネルギー密度化が強く望まれている。従来のグラファイト負極と比較するとシリコン負極は、非常に大きな理論容量を示すことで、有力な次世代電極材料候補の一つであるが、充放電に伴う体積変化が著しい。この体積変化を抑制するために、カーボンとの複合化など、いろいろな手法がとられているもの、その体積変化のメカニズムははまだ解明されていない。

最近、首都大学東京の研究グループにおいて、電極活物質<sup>4)</sup>粒子1つの電気化学測定が可能である単粒子測定技術を確認し、当機構が有する超乾燥実験室に単粒子測定システムの導入を行い、電極活物質1粒子の電気化学測定を開始した。本研究においては、シリコンの充放電に伴う真の体積変化量の把握、および体積変化メカニズムについて検討するため、マイクロメートルサイズのシリコン1粒子に対し充放電測定を行いつつ、体積変化のその場観察を行った。

## 成果の内容

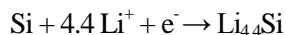
単粒子測定システムはガラスに白金線を封入したマイクロプローブを使用し、対象となる電極活物質1粒子に直接接触させることで、電流を印加し、その電気化学的応答を測定するシステムである。本研究では、測定対象が負極材料であるシリコンであるため、白金マイクロプローブの先端に銅を電気化学的に析出させてプローブとして使用した。実験に使用した単粒子測定システムの模式図を図1に示す。



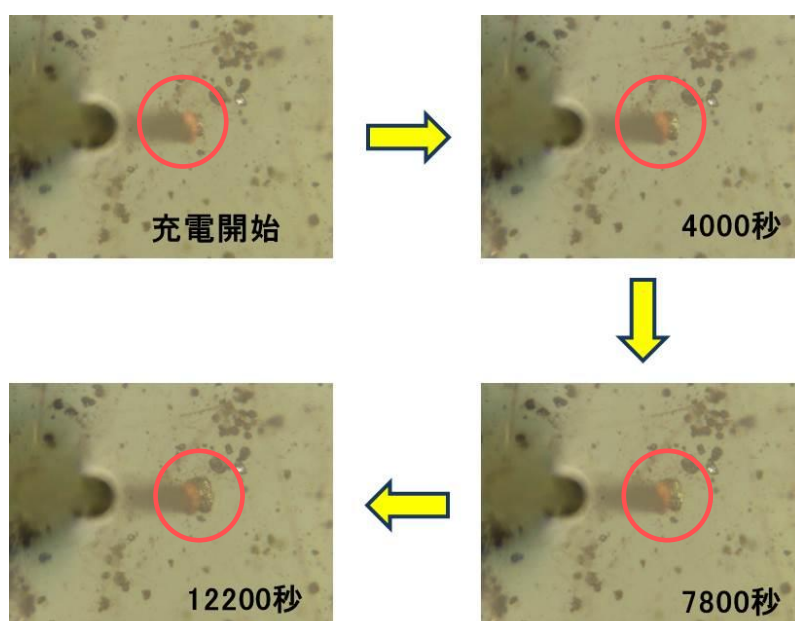
**図1 単粒子測定システムの模式図。** プローブをマニピレータによって操作し、顕微鏡で観察しながら、シリコン粒子に接触させ、粒子1つの電気化学測定を行うことが可能。

マイクロプローブを、マイクロマニピレータによって操作し、光学顕微鏡観察下において、電気化学セル内に静置したシリコン粒子1つ(直径10~20 $\mu\text{m}$ )に静かに接触させ、電気化学測定を行った。尚、対極には金属リチウムを、電解液にはエチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)を1:1で混合した有機溶媒に過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )を溶解させたものを使用した。

シリコンの充電反応は以下で示される。

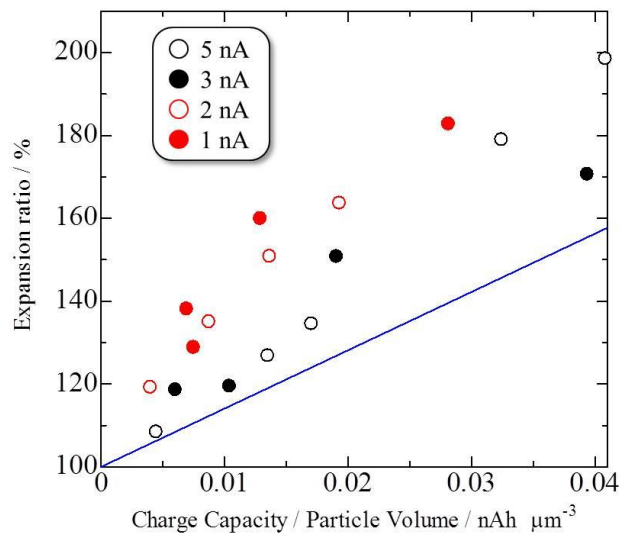


反応式からわかるように、1個のシリコンに対し、4.4個のリチウムが反応し、リチウムシリコン合金を形成する。この時の体積膨張がSiおよび $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ のそれぞれの結晶サイズから約400%と考えられてきた。しかしながら、その実測例はなく、シリコンへの充電によって実際にどの程度の体積膨張が生じるかはわかっていないのが現状であった。本研究では1個のシリコン粒子の充電に伴う体積変化を実測し、その真の体積膨張率を求めることに成功した。図2に測定中の経時変化を示す。



**図2 充電に伴うシリコン粒子の膨張。** 3 nAの電流を印加しながら、シリコン粒子の膨張過程を観察した様子。プローブ先端には銅メッキを施しており、先端が銅褐色になっている。プローブと接触した黒色のシリコン粒子(一部金属光沢を有する)が、充電に伴い膨張する。(赤丸中)

プローブ先端に接触している一部金属光沢をもつ黒色のシリコン粒子が充電と共に膨張する様子をはっきりと示されている。このようにシリコンの充電量とその体積変化をその場観察した例は世界で初めてである。本測定を基に体積当たりの充電量と、体積膨張率とを示したものが図3である。体積は半径の3乗に比例することから、理論的な体積膨張が生じた場合、シリコンの径は約1.59倍となるはずである。図中の直線がそれを示している。いくつものシリコン粒子への充電試験を行った結果、測定を行ったすべてのシリコン粒子の体積膨張率が、理論的に予測された値より大きくなり、大きなものでは、約800%もの体積膨張を示した粒子も存在した。このことは、体積膨張を示すような電極材料の系においては、その実測が必要不可欠であることを示している。



**図3 シリコン粒子の体積当たりの充電量と半径方向の膨張率との関係。**満充電で400%の体積膨張をすると仮定した理論的膨張率を青線で示している。充電電流を変えて充電を行った結果、すべての測定結果において理論値を超えて膨張していることが示されている。

### 波及効果と今後の展開

以上のように、リチウムイオン電池負極材料候補であるシリコン粒子の充電に伴う体積膨張の実測に成功し、真の体積膨張率が理論的膨張率より大きいものであることを見出した。このことは、電池電極を設計するうえで、非常に重要である。なぜなら、最近、自動車用途や携帯電話用途でのリチウムイオン電池の規格が定められ、一定体積の中で、如何に容量を増やすことができるかという点が、検討課題となっている。つまり、シリコンのように体積膨張が生じる系においては、真の体積膨張がどの程度であるかを把握することなしに、電極設計が不可能であるからである。特に、このように体積ベースでエネルギー密度を論じると、シリコンの体積エネルギー密度は従来の理論的体積膨張を基に考えた際には約  $2400 \text{ mAh/cm}^3$  であるものが、本研究で最も膨張を示した例を基にすると、半分程度になってしまう。このことは、次世代負極材料開発競争において、シリコンの優位性が下がることを示しており、その指針の再考の必要性をも示唆するものである。

### 備考

本研究は、文部科学省の委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」を請け、独立行政法人物質・材料研究機構と首都大学東京との共同研究として行われた。

## 用語解説

### 1) リチウムイオン電池

主に正極にはリチウム含有金属酸化物、負極にはグラファイトを使用した非水系二次電池。ノートパソコンや携帯電話などに広く使用され、電気自動車用電池として研究開発が盛ん。

### 2) 体積エネルギー密度

一定体積当たりどれだけのエネルギー（電気量）を有することができるかを示す単位。

### 3) ニッケル水素電池

正極に水酸化ニッケル、負極に水素吸蔵合金を使用した水系二次電池。ハイブリッド自動車用電池や乾電池型充電電池として普及している。

### 4) 電極活物質

電池用電極の中で、充放電反応に寄与する物質。電極の充放電容量を決定する物質。

## 本件に関するお問い合わせ先

### (研究内容に関すること)

独立行政法人物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点

電池分野 界面制御電池材料創製グループ

博士研究員 西川 慶 (にしかわ けい)

E-mail: [NISHIKAWA.Kei@nims.go.jp](mailto:NISHIKAWA.Kei@nims.go.jp)

TEL: 029-851-3354 内線 4167

首都大学東京大学院都市環境科学研究科

教授 金村 聖志 (かなむら きよし)

独立行政法人物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点

特別研究員 (兼任)

E-mail: [kanamuta@tmu.ac.jp](mailto:kanamuta@tmu.ac.jp)

TEL: 042-677-2828

URL: <http://inorg777.apchem.ues.tmu.ac.jp/new/kanamuralab/Japanese/top.html>

URL: <http://www.nims.go.jp/GREEN/index.html>

独立行政法人物質・材料研究機構

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