

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	リチウム電池Si系負極/電解質モデル界面の合成, 構造と電気化学特性
Title(English)	
著者(和文)	浅野翔
Author(English)	Sho Asano
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12669号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 雅章,鈴木 耕太,荒井 創,伊原 学,谷口 泉
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12669号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

# リチウム電池 Si 系負極/電解質モデル界面の合成, 構造と電気化学特性

作成時期: 2024 年 2 月 15 日

氏名: 浅野翔

本論文では, アークプラズマ堆積 (APD) 法で合成した Si 系モデル電極を用いて電解液及び固体電解質界面の充放電に伴う化学構造・形態変化を実測することで, 電気化学特性に与える影響及び界面の設計指針を示した. 第 1 章では序章, 第 2 章では実験手法について記述した.

第 3 章では, APD 法で合成した Si 膜について結晶性, 形態, 組成といった構造を評価し, 電気化学活性を測定し, モデル電極としての適用可能性について記述した. 製膜時の電圧波形の解析及び形態を観察し, ドロップレットによる膜質及び過剰なエネルギー負荷の観点から, APD 法での Si 膜の製膜条件を決定した. 作製した Si 膜の構造について, 1 nm 以下の平滑性を有し, 膜内部にアモルファス Si (a-Si) が均一かつ緻密に主相として形成していることが明らかになった. また, 結晶性 Si からなる 5 nm 以下の粒子高さを持つドロップレットや不純物として SiC, SiO<sub>x</sub> ( $x \leq 2$ ) がわずかに含まれることもわかった. サイクリックボルタメトリー測定から既報と同様の Si への Li 合金化・脱合金化ピークを観測し, 電気化学活性を有することが示された. 以上から, APD 法により界面における構造変化及び電気化学特性の測定に資する a-Si モデル電極が合成できた.

第 4 章では, APD 法で合成した a-Si モデル電極を用いて, 有機電解液との界面における初期充放電時の電気化学反応を調べた. 定電流充放電試験及び *ex situ* XPS 測定から, 初回サイクルでは界面における Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> や Li-Si-O, LiF, Li-P-O-F, リチウムアルキルカーボネートからなる被膜 (Solid electrolyte interphase, SEI) 形成に起因する不可逆容量を観測した. *Ex situ* SEM/EDX 及び TEM 測定から, 電極表面の a-Si ナノドメインの微細化・剥離によって充放電容量が単調に減少したことが明らかになった. この微細化及び剥離は Li 合金化・脱合金化時の体積膨張・収縮による応力に加えて, SEI 中の成分変化の内, 剛性の高い Li<sub>2</sub>O の形成による a-Si ナノドメイン表面への応力蓄積に起因すると考えられる. a-Si モデル電極/電解液界面の構造変化から, 機械的要因による電気化学特性の低下が示唆され, 構造制御による機械特性向上の必要性が示された.

第 5 章では, a-Si よりも優れた機械特性を有するとされる Li-Si 合金に着目し, APD 法でモデル薄膜を作製することで, 構造, 機械特性および電気化学特性を調べた. 種々の構造測定から APD 法で Li-Si 合金緻密膜の形成を確認し, Li<sub>x</sub>Si ( $0 \leq x \leq 4.34$ ) の範囲で組成制御に成功した. ナノインデンテーション法から Li<sub>x</sub>Si 膜のヤング率と硬さは Li 比の増加と共に減少した. したがって, Li-Si 合金化によって変形性が向上し, 降伏応力が低減することを実証した. 定電流充放電試験から Li<sub>2.02</sub>Si 合金電極は Si 電極よりも, 5 サイクル後の充放電容量及び容量維持率に優れ, サイクル特性が向上した. Li<sub>x</sub>Si 合金中の弱い Si-Si 結合や副生成物である Li 含有酸化物が体積膨張・収縮時の変形性向上や緩衝作用に寄与することで界面

での活物質の微細化や剥離が抑制されたと推察された。

第6章では、イオン導電性と変形性に優れる硫化物固体電解質と a-Si 負極の界面現象を、 $\text{Cu/Si/Li}_3\text{PS}_4/\text{Li}_{(1+x+y)}\text{Al}_x(\text{Ti,Ge})_{(2-x)}\text{Si}_y\text{P}_{(3-y)}\text{O}_{12}/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}$  薄膜セルを作製して調べた。定電流充放電試験及び構造測定から初回サイクルではセル作製時に形成する  $\text{SiS}_2$  界面相及び  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  固体電解質に由来する電気化学的な酸化還元反応が起き、a-Si 電極への電気化学的な Li 合金化・脱合金化は起きないことが明らかになった。初回サイクルでの酸化還元反応によって Li イオン導電性・電子絶縁性を有する  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$  ガラス電解質が SEI として生成することで、2 サイクル目以降では安定した Li 合金化・脱合金化反応が起きることがわかった。以上から、a-Si/ $\text{Li}_3\text{PS}_4$  界面の安定した充放電のためには界面における Li イオン・電子導電性を最適化する必要があることを見出した。

本論文は、APD 法で作製した緻密で平滑なモデル電極を用いて体積変化の影響を極力排除することで、電解液と固体電解質のいずれにおいても重要な知見が得られた。電解液界面では機械的要因に由来する電極剥離が、固体電解質界面では化学組成由来する Li イオン・電子導電性が電気化学特性に影響を及ぼすことが示された。したがって、電解液界面では機械的応力が低減できるような材料設計によって活物質の微細化・剥離を抑制、固体電解質界面では電子絶縁・イオン導電性をもつ緩衝層を導入することで低電圧での副反応を抑制する必要があるとわかった。これらの知見は Si 負極と同様に体積変化が課題となる Li 金属負極だけでなく、S 電極やフッ化物電池系においても重要な価値があると期待される。