

Mg₂Si の空気酸化による多孔質 Si の作製と硫化物系全固体電池への応用

Porous Silicon Prepared by Air-oxidation of Mg₂Si and Application to Sulfide-based All-solid-state Batteries

奈良先端大¹, 大阪技術研² ○(M1)奥野 亮太¹, 山本 真理², 寺内 義洋², 高橋 雅也^{1,2}
NAIST¹, ORIST², °R. Okuno¹, M. Yamamoto², Y. Terauchi², M. Takahashi^{1,2}

E-mail: masataka@omtri.or.jp

【はじめに】近年、電気自動車等に搭載される大型バッテリーへの応用に向けて、リチウムイオン電池 (LIBs) の高エネルギー密度化が求められている。Si (理論容量 4200 mAh/g) は高容量の負極活物質の一つであるが、充放電の体積変化に伴う集電箔からの剥離や SEI の過剰形成によるサイクル特性の低下が起こる¹⁾。一方、硫化物系固体電解質 (SE) を用いた全固体電池では、SE が広い電位範囲で安定であり、拘束圧下でも充放電が行えるため、LIBs の課題を解決できると期待されている。しかし、初期クーロン効率の低下が著しく²⁾、ここでも Si の体積変化が影響していると考えられる。本研究では、全固体電池の負極活物質として多孔質構造を有する Si を合成し、気孔を利用した膨張緩和によるクーロン効率の向上に取り組んだ。

【実験方法】Mg₂Si (過酸化防止のため Mg を 5% 多く含む) を保持温度: 700 °C, 保持時間: 12 h, 昇温速度: 10 °C/min, 雰囲気: Air で空気酸化した³⁾。得られた粉末を 1M HCl で処理することにより MgO を除去し、多孔質 Si を合成した。SE 80 mg と負極合剤 (多孔質 Si : SE : Acetylene Black = 4 : 6 : 1) を 333 MPa で加圧成型し、対極に Li-In 箔を貼ることで全固体電池を構築した。サイクル特性は定電流充放電 (Cut-off: -0.58~0.88 V, CC: 0.01 mA) により評価した。

【結果と考察】原料 (Mg₂Si)、空気酸化後試料 (MgO/Si) および HCl 処理後試料 (Si) の XRD パターンを Fig. 1 に示す。HCl 処理を施すことにより MgO のピークが消失し、Si に起因する鋭い回折のみが確認された。Fig. 2 に MgO/Si 粉末と Si 粉末の SEM 像を示す。両者の比較から Si 表面には気孔が存在していることが分かる。以上の結果から、空気酸化プロセスによる多孔質 Si 粉末の合成に成功したと考えられる。充放電結果については当日報告する。

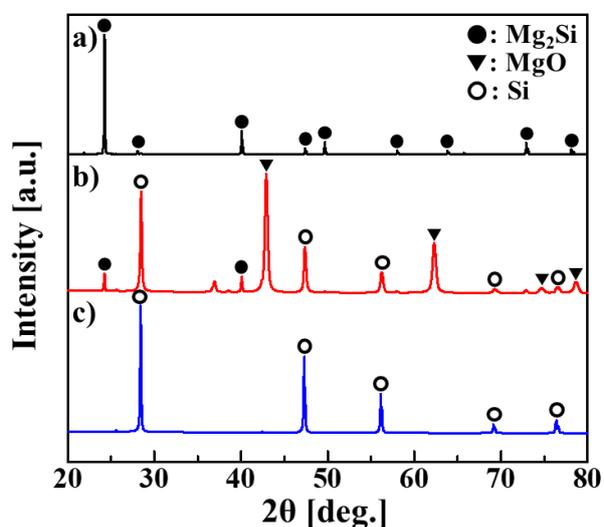


Fig. 1 XRD patterns of (a) Mg₂Si, (b) MgO/Si after air-oxidation, and (c) Si after HCl treatment.

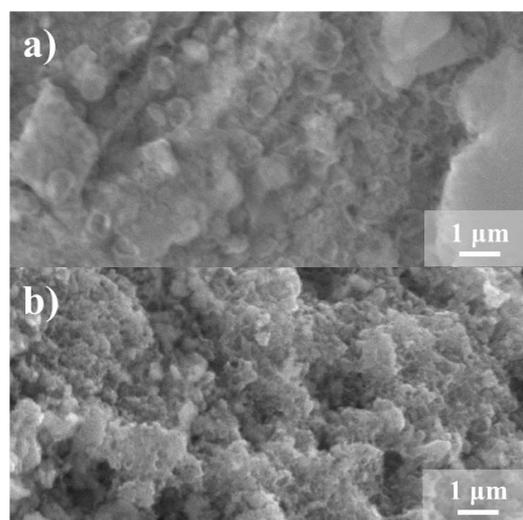


Fig. 2 SEM images of (a) MgO/Si after air-oxidation and (b) Si after HCl treatment.

【参考文献】

- 1) H. Wu *et al.*, *J. Elsevier Nano Today*, **7**, 414-429 (2012)
- 2) D. Molina-Piper *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A77-A81 (2013)
- 3) J. Liang *et al.*, *Chem. Commun.*, **51**, 7230-7233 (2015)

【謝辞】

本研究の遂行にあたり、奈良先端科学技術大学院大学藤原裕客員教授ならびに上利泰幸客員教授に多くの御指導を頂きました。