

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		シリコン廃棄物によるリチウムイオン電池負極の高容量化とサイクル特性の向上			
研究テーマ (欧文) AZ		Improvement of delithiation capacity and cyclability of Li ion battery anode with Si industrial waste			
研究氏 代 表 者	カナ CC	姓)マツモト	名)タクトシ	研究期間 B	2017 ~ 2019 年
	漢字 CB	松本	健俊	報告年度 YR	2019 年
	ローマ字 CZ	Matsumoto	Taketoshi	研究機関名	大阪大学産業科学研究所
研究代表者 CD 所属機関・職名		大阪大学産業科学研究所・准教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>リチウムイオン電池の次世代高容量負極として、シリコンが注目されているが、充放電中の体積変化が大きく、サイクル中に剥離し、充放電容量が低下する。この抑制のために用いる高価なシリコンナノ粒子を、産業廃棄物のシリコン切粉に置き換える研究を行っている。本研究では、有機電解液に匹敵するイオン伝導性をもつ固体電解質とシリコン切粉負極の組合せに注目した。</p> <p>固体電解質には、Goodenoughらが報告した$\text{Li}_{2.99}\text{Ba}_{0.005}\text{Cl}_{1-2x}\text{O}_{1+x}$ ($0 \leq x < 1$)を用い、ペレットや、薄葉紙と複合させた柔軟なフィルムを作製した。シリコン負極には、アモルファスカーボンまたは黒鉛シートで被覆したシリコン切粉を用いた。シリコン電極、固体電解質とリチウム箔でハーフセルを作製したが、過電圧が大きかった。極微量の電解液を加えると、粒子間接触が改善され、充放電できたが、放電容量は数サイクルで大きく低下した。</p> <p>固体電解質層の両面にリチウム箔を貼り付け、電圧の向きを変えながら電流密度を増加させると、7 mA/cm² の高電流密度(市販の 3 mAh/cm² のセルを 25 分でフル充電またはフル放電に相当)で 30 分間、つまり、17 μm のリチウム箔の厚さの変化に 1 回は追従した。固体電解質フィルムのインピーダンスは約 7 Ω で、液系リチウムイオン電池用セパレータの約 80 より大きく減少した。</p> <p>シリコン負極、固体電解質層と LiFePO₄ 正極でコインセルを作製し、充放電特性を評価した。初期開放電圧は 0.2~0.5 V で、液系リチウムイオン電池の約 0 V より大きく、シリコンと固体電解質の反応が示唆された。充電により電圧が 3.46 V まで上昇するはずが、約 1.6 V で止まり、印加電圧による固体電解質の分解も示唆された。Li₂O 層や LiCl 層の挿入でも改善されず、Nb₂O₃ や TiO₂ などの極薄絶縁膜の挿入が必要であると考えられる。</p>					
キーワード FA	リチウムイオン電池	シリコン	固体電解質	インピーダンス	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

Si has been studied as an active material with a high capacity in Li ion batteries. Si possesses the disadvantage that the delithiation capacity decreases with lithiation/delithiation cycles because of the large volume change. Expensive Si nanopowder can decrease the volume change, resulting in suppression of peeling-off of Si. We have replaced the current Si nanopowder to Si swarf that is treated as an industrial waste. In this study, I focused on the combination of Si swarf anode and a solid electrolyte with a high ion conductivity comparable to those for general electrolyte solutions.

$\text{Li}_{2.99}\text{Ba}_{0.005}\text{Cl}_{1-2x}\text{O}_{1+x}$ ($0 \leq x < 1$) reported by Goodenough et al. was used for solid electrolyte pellets or films with ultrathin paper. Si electrodes were fabricated with Si swarf covered by an amorphous C layer or graphite sheets. A few μL electrolyte solution enabled a few lithiation/delithiation cycles.

A symmetric cell composed of two Li electrodes and a solid electrolyte film was used to evaluate tolerance to Li dendrite formation. The current density increased stepwise with changing the voltage direction. The solid electrolyte film was broken at 7 mA/cm^2 , i.e. the current density during full lithiation or delithiation in 25 min for a typical commercial cell with 3 mAh/cm^2 or Li foil thickness change of $17 \mu\text{m}$. The impedance of the solid electrolyte film was $\sim 7 \Omega$ that was lower than 80Ω for a typical separator used in Li ion batteries with electrolyte solutions.

A full cell with a LiFePO_4 cathode, a Si anode and a solid electrolyte film was investigated. The open circuit voltage before charge/discharge cycles was $0.2 \sim 0.5 \text{ V}$, while that was $\sim 0 \text{ V}$ for the cell without a solid electrolyte. This indicates that Si can react with the solid electrolyte. During the first charge, the cell voltage for a cell with the solid electrolyte increased only to 1.6 V , while the cell voltage without a solid electrolyte generally increases to $\sim 3.46 \text{ V}$. This result indicates that the $\text{Li}_{2.99}\text{Ba}_{0.005}\text{Cl}_{1-2x}\text{O}_{1+x}$ solid electrolyte can decompose due to the high applied voltage. Insertion of a Li_2O or LiCl layer on the solid electrolyte did not suppress the degradation. It was suggested that the solid electrolyte should be protected by ultrathin dielectric insulating layers to decrease the voltage applied to the solid electrolyte.