SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
Technical Magazine of Electron Microscope and Analytical Instruments.
2026 Vol.69 No.2 SEPTEMBER
研究報文
2026 Vol.69 No.2

酸化物型全固体電池の電極／電解質界面の構造設計



同志社大学　理工学部
教授
土井 貴之 博士(工学)

1. はじめに

リチウムイオン電池の有機電解液を固体に置き換えた全固体電池の開発が進んでいる。全固体電池は固体電解質の組成によって硫化物型と酸化物型に大別される。硫化物型の研究開発が先行しているが、大気中の水分と反応して有毒な硫化水素が発生する懸念があるため、安全性の高い酸化物型の開発が期待されている。しかし、酸化物固体電解質の多くは硬い材料であり、硫化物固体電解質よりも電極と接合させることが難しいため十分な充放電性能が得られない。リチウムイオン電池の充放電は、電極がリチウムイオンを吸蔵、放出する反応を利用する。その際に電極が膨張、収縮するが、固体電解質は体積が変化しない。従って、仮に電極と固体電解質をうまく界面接合できたとしても、充放電により電極のみが一方的に膨張、収縮するため、界面が剥がれてしまう。これが、全固体電池が抱える本質的な問題である。

シリコンは、現行の黒鉛よりもリチウムの吸蔵性能が高いため次世代負極材料として注目されているが、その分、体積変化が大きく、最大で数百パーセントも膨張する[1,2]。従って、シリコン電極の厚さが0.3 μmを超えると固体電解質から剥がれやすくなり、1 μm厚では充放電を繰り返し行うことが難しい[3,4]。市販のリチウムイオン電池の電極が厚さ数十μm以上であることを踏まえると、問題の深刻さがよくわかる。さらに、シリコンは充放電により膨張、収縮を繰り返すと割れて微粉化しやすい。微粉化して脱落したシリコンは充放電できなくなる。このような不可逆な形態変化を抑えるためにはシリコンを微粒子化し、また、充電時の体積膨張を受け入れるためスペースを確保することが有効と考えられる。つまり、シリコンの多孔質化である。空隙率が40%で膜厚が4.72 μmの多孔質シリコン薄膜を硫化物固体電解質と組み合わせた全固体電池が、充放電を100サイクル繰り返しても高い放電容量(2962 mAh g^{-1})とエネルギー密度(2.19 mAh cm^{-2})を維持することが報告されている[5]。薄膜ではなく粉末でも多孔質化することにより充放電性能が向上するが[6]、固体粒子同士を接合させるために、一般的に、電池セルに数十 ～ 100 MPa程度の非常に高い圧力を加える必要がある。このように加圧装置を使用すると、その分、重量や体積が増えるため、電池の実際のエネルギー密度が低下してしまうことが問題である。

酸化物固体電解質に対してもシリコンの多孔質化が有効と考えられるが報告例はない。酸化物固体電解質には様々な種類があるが、近年、オキシハライド系固体電解質が注目されており、新しい固体電解質材料の開発が進んでいる。しかし、シリコンが充放電する電位は黒鉛と同程度に低く、固体電解質が還元分解されやすいため、選択肢は極めて少ない。ガーネット型の結晶構造を持つ$Li_7La_3Zr_2O_{12}$は還元に対する安定性およびリチウムイオン伝導性が高いため、シリコンだけでなくリチウム金属も負極として使用することができる。

シリコンは結晶構造によって単結晶、多結晶、アモルファスに分類されるが、充放電性能が高いのはアモルファスシリコンである。また、液系リチウムイオン電池では純粋なシリコンよりも優れた充放電サイクル性能を示す酸化シリコン[7-12]やケイ化物[13,14]が開発されている。酸化シリコンの組成はSiO_x ($0<x\leqq2$)で表され、様々な酸素の比率の化合物が存在する。SiO_xは初回充電時に還元分解して、シリコン、酸化リチウム、ケイ酸リチウム等を生成する[15-17]。このうちシリコンは、その後の充放電でリチウムイオンを吸蔵、放出して活物質として機能するが、その際に酸化リチウムやケイ酸リチウムの分解生成物がシリコンの体積変化を緩和する緩衝材として機能する。また、これらの分解生成物はリチウムイオン伝導性を示すため、シリコン微粒子の周りにリチウムイオンの伝導パスが自己形成された状態であり、これによりリチウムイオンの吸蔵、放出反応が促進される。

本研究では酸化物型全固体電池のエネルギー密度向上を目指して、多孔質のアモルファス酸化シリコンに注目し、どのような多孔質構造が充放電性能向上に有効であるか調べた[18]。

© Hitachi High-Tech Corporation All rights reserved. 2026

2. 多孔質シリコンの三次元構造解析

高周波スパッタリング法によりシリコンと亜鉛を共蒸着して薄膜を形成し、これを真空中、550°Cで加熱して亜鉛を昇華、除去した。得られた薄膜の断面を、エネルギー分散型X線分析装置（EDX、Bruker AXS XFlash6|10）を備えた電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM、日立ハイテクSU8220）で分析した結果、多孔質であり、組成は$SiO_{0.2}$であることがわかった（図1a）。この多孔質$SiO_{0.2}$薄膜は、ラマン分光法によりアモルファス構造であった。多孔質構造をより詳細に解析するために、集束イオンビーム走査電子顕微鏡（FIB-SEM、日立ハイテクNX9000）を用いて観察した。2.5 μm四方の視野をZ方向に5 nm間隔でFIBを用いてエッチングした後、SEMによる断面観察を行った。このcut & see操作を繰り返し行って651枚の断面像を取得した。得られたSEM像を組み合わせて三次元像を作成した（図1b）。また、7枚の断面像内の$SiO_{0.2}$および空隙の領域を手動で特定して教師データを取得し、Dragonfly（Comet Technologies Canada）を用いてAI機能を活用した機械学習と手動による微調整により像全体のセグメンテーションを行った。さらに、Dragonflyを用いて二次元像から三次元像を再構築した（図1c）。空隙は互いに繋がっておりネットワーク構造を形成していた（図1d）。ただし、$SiO_{0.2}$のパスが細い部分や局所的に大きな空隙も認められ、$SiO_{0.2}$と空隙のサイズに分布があった。より定量的に理解するために、FIB-SEM像を機械学習により解析した。その結果、空隙サイズは5.5 ～ 612 nmの幅広い分布を持ち、その多くは24.5 nm前後の微細な空隙であったが、250 nmを超える粗大な空隙も存在した（図2a）。空隙率は53.6%と求められた。一方、$SiO_{0.2}$のサイズは5.5 ～ 326 nmの範囲であり、最大頻度径は約17.5 nmであったが、250 nmを超える粗大な$SiO_{0.2}$粒子も認められた（図2b）。連結していない$SiO_{0.2}$が0.06%存在するという解析結果が得られたが、実際にはFIB-SEMの分解能（5 nm/ピクセル）を下回る細い$SiO_{0.2}$を介して繋がっていると推測される。このような狭小部はリチウムが拡散しにくいので充放電反応には不利である。以上の結果より、多孔質薄膜を構成する空隙と$SiO_{0.2}$の大部分は20 nm前後でほぼ同じサイズであったが、粗大な$SiO_{0.2}$と空隙も含まれることがわかった。

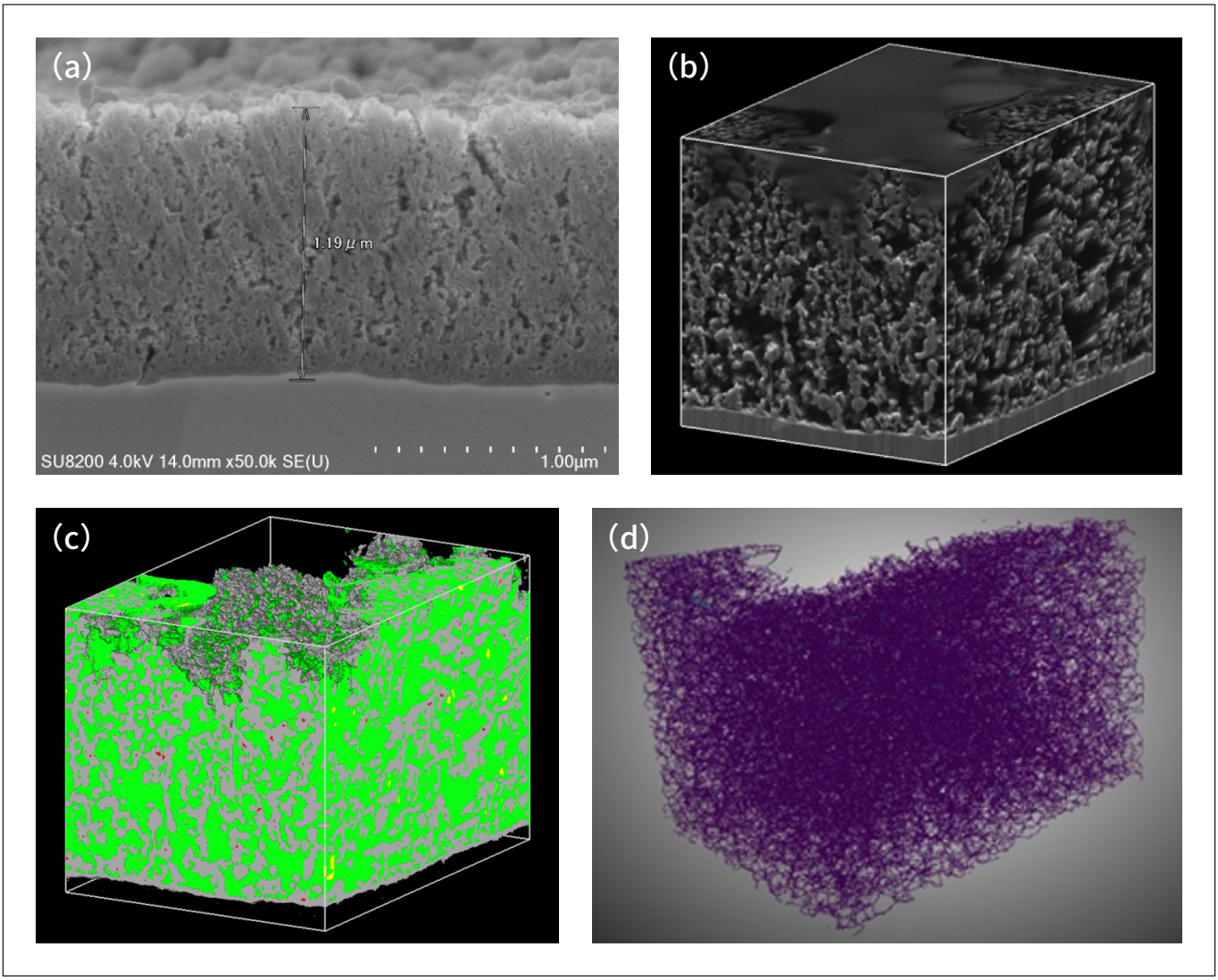

図1　多孔質$SiO_{0.2}$薄膜の（a）断面FE-SEM像、（b）FIB-SEM像、（c）再構築して得られた三次元像。緑色が空隙、灰色が$SiO_{0.2}$。（d）空隙のネットワーク像。

© Hitachi High-Tech Corporation All rights reserved. 2026

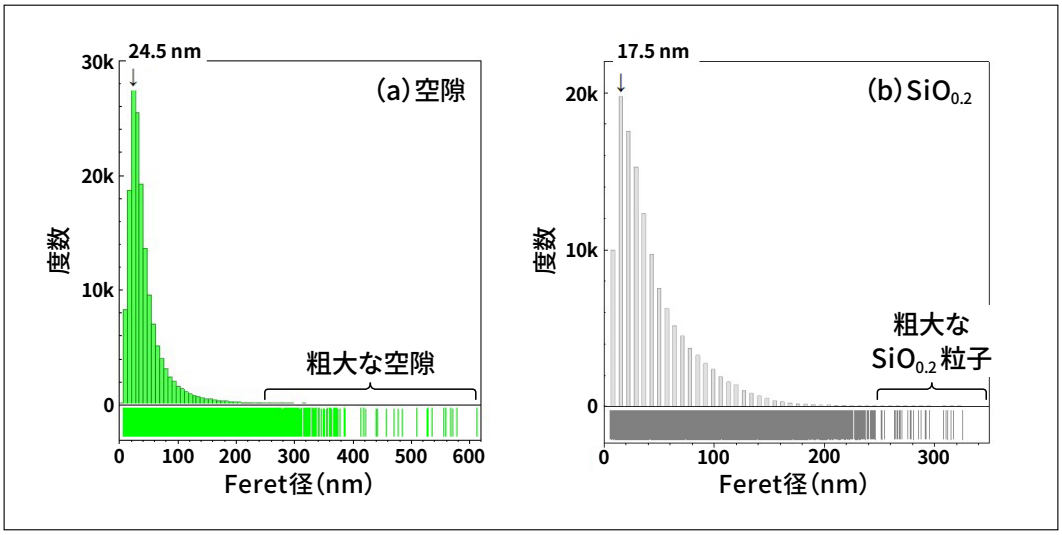

図2　多孔質$SiO_{0.2}$薄膜の(a)空隙と(b)$SiO_{0.2}$のFeret径。

3. 多孔質シリコン薄膜の充放電特性

膜厚1.2 μmのアモルファスな多孔質$SiO_{0.2}$薄膜を、Zrの一部をTaで置換した$Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$固体電解質板上に蒸着して電池セルを作製し(図 3a)、充放電試験を行った。典型的なアモルファスシリコンの充放電挙動を示し、C/10レート(シリコンの理論容量を4199 mAh g^{-1}と仮定し、各充放電プロセスを理論上10時間で完了できる電流)で 1349 mAh g^{-1} の初期放電容量を示した(図 3b)。充放電を100 サイクル繰り返した後もその 77.8 %の放電容量を維持することができた(図 3c)。比較のために、この多孔質薄膜と同じ活物質担持量を持つ膜厚約0.6 μmの緻密なSiO_x薄膜を作製して充放電試験した結果、初期放電容量は2041 mAh g^{-1}と高かったが、その後は急速に放電容量が低下し(図3c)、固体電解質から剥離した。これは、シリコンの一方的な体積変化によって固体電解質との間に過度の界面応力が生じたことが原因であろう。これらの結果より、多孔質化して界面応力を低減したことにより充放電性能が大幅に向上したと考えられる。

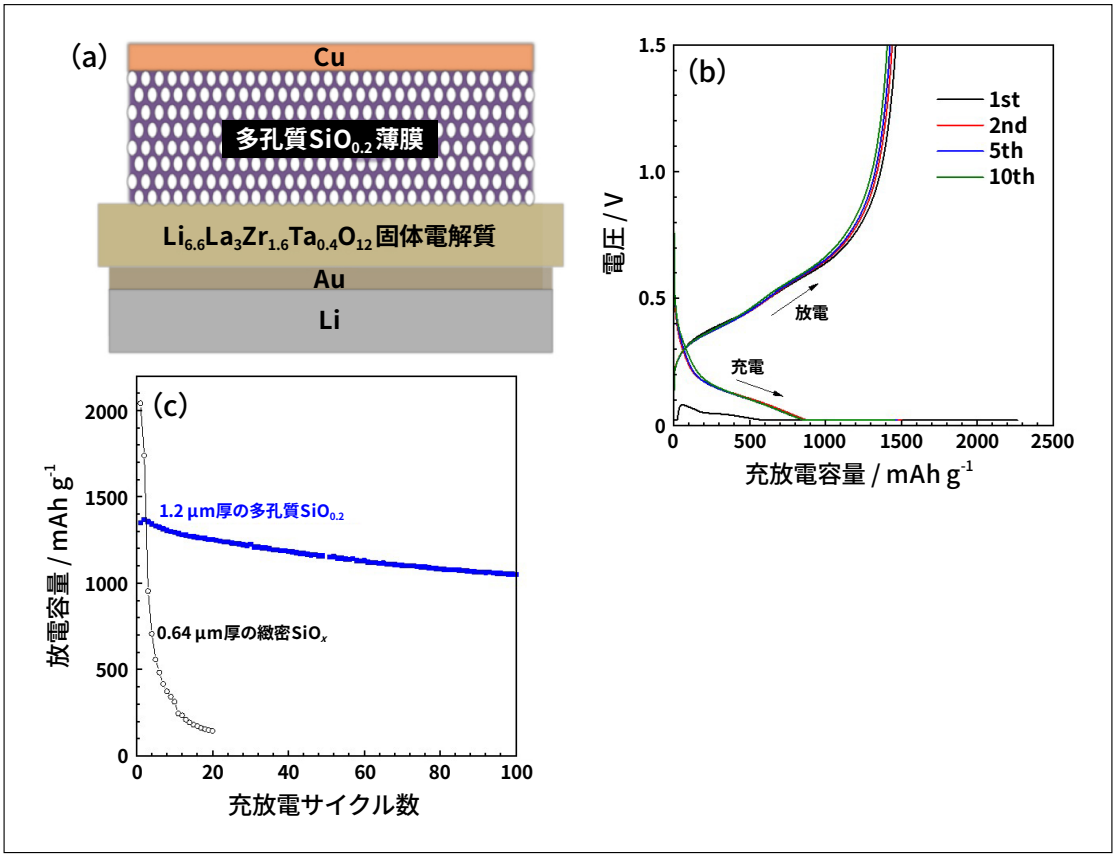

図3　(a)電池セルの模式図。膜厚1.2 μmの多孔質$SiO_{0.2}$電極の(b)充放電曲線と(c)充放電サイクルを繰り返した際の放電容量の変化。多孔質電極の方が緻密電極よりも優れた充放電サイクル特性を示した。

© Hitachi High-Tech Corporation All rights reserved. 2026

充放電を100サイクル繰り返した後、電池セルを解体して断面形態をFE-SEM観察した。多孔質 $SiO_{0.2}$ 電極は膜厚が約1.2 µm から約3.8 µmへ 3.2 倍も増加したが、驚くことに固体電解質との界面接合を維持していた（図 4）。100サイクル後も多孔質であったが、直径約200 nmの粒子が多孔体を形成し、また、電極の垂直方向に微小な亀裂が生じており、充放電前の多孔質構造とはかなり異なっていた。これは、おそらく充電時にシリコンがリチウムと合金化（膨張）して空隙が消失するが、その後の放電時にリチウムが垂直方向に拡散して脱離する際に面内方向に収縮応力が生じることにより垂直方向に亀裂が生じたためと推察される。今後、FIB-SEM観察やオペランドSEM観察により詳細な構造変化を解明できれば、シリコン負極の充放電にとって最適な多孔質構造を明らかにできると考えられる。

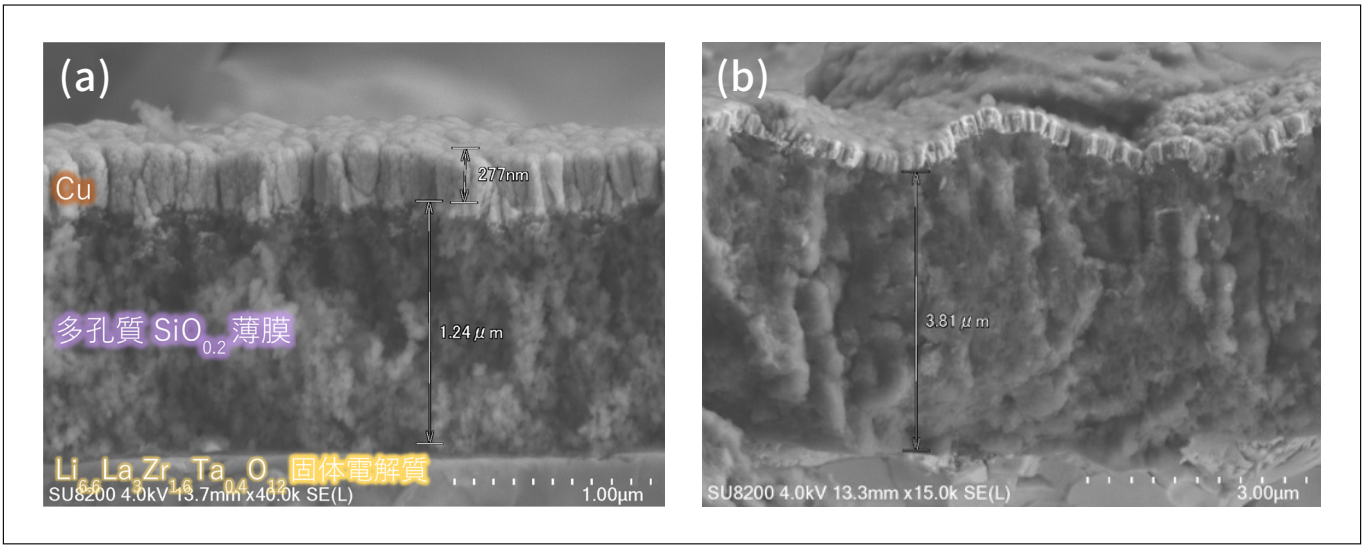

図4　膜厚1.2 µmの多孔質$SiO_{0.2}$電極の(a)充放電前と(b)100サイクル後の断面SEM像。

電池のエネルギー密度を高めるためにはシリコンを厚膜化する必要がある。そこで、膜厚が最大5.0 µmの多孔質$SiO_{0.2}$薄膜を作製して充放電試験した結果、100 サイクル後も初期放電容量の75.9%を維持することができ（図5a）、また、3 Cレート（各充放電プロセスを理論上1/3時間で完了できる電流）で高速放電しても800 mAh g^{-1} を超える高い放電容量を示した（図5b）。注目すべきことに、これらは膜厚1.2 µmの$SiO_{0.2}$薄膜とほぼ同等の充放電性能であった。このことは、多孔質$SiO_{0.2}$薄膜を厚膜化しても電池セルの内部抵抗がほぼ同じであったことからも裏付けられた（図 5c）。膜厚の増加に伴って電極内の電子やリチウムの伝導パスが長くなるため充放電反応が進行しにくくなるが、それよりもシリコンと固体電解質との界面をリチウムイオンが移動する反応の方が遅いことを意味している。今後、界面近傍のシリコンの多孔質構造を最適化して界面抵抗を低減することにより、更なる充放電性能の向上が期待される。

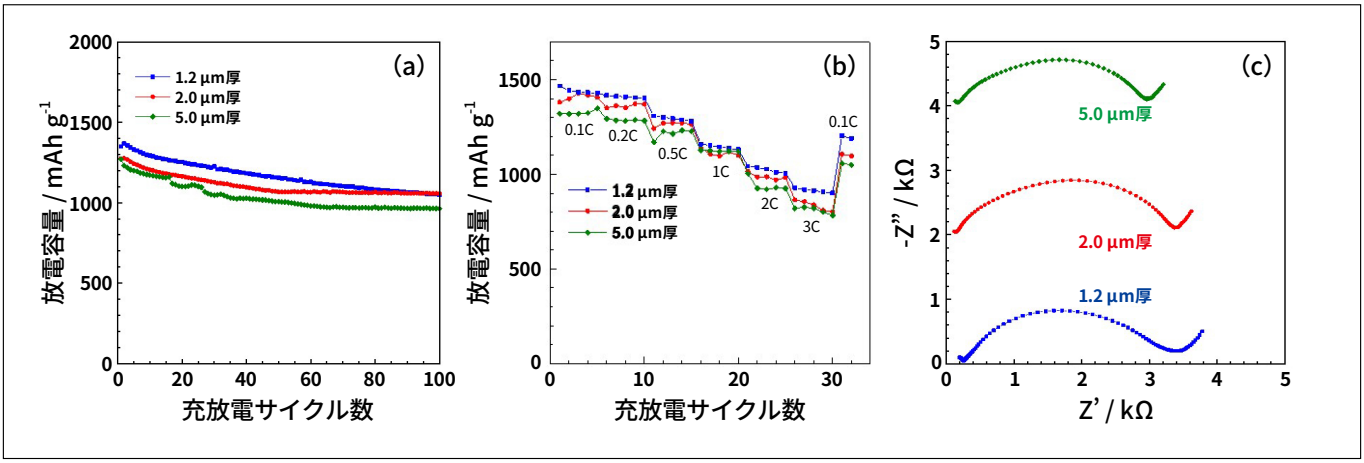

図5　膜厚1.2、2.0、5.0 µmの多孔質$SiO_{0.2}$電極の(a)充放電サイクル特性、(b)高速放電特性、および(c)交流インピーダンス法により得られたNyquistプロット。

© Hitachi High-Tech Corporation All rights reserved. 2026

成膜条件を検討して、より微細で均質な多孔質構造を持つ多孔質$SiO_{0.2}$薄膜を作製した（図6a）。前述の多孔質薄膜（図2）と比較して、250 nmを超える粗大な空隙が減少し、空隙の最大頻度径が約 17.5 nm に低減された（図 6b）。また、250 nm以上の粗大な $SiO_{0.2}$ が減り、最大頻度径が約 10.5 nmまで減少した（図 6c）。しかし、空隙率は53.6%から42.6 %に下がった。シリコンの担持量を0.12 ～ 0.13 mg cm^{-2}に揃えて充放電性能を公平に比較した結果、多孔質構造を微細化・均質化した$SiO_{0.2}$の方が高い充放電サイクル性能を示した（図 6d）。これは、より多くの$SiO_{0.2}$が均質に充放電反応できるようになったためと考えられる。また、100サイクル後の膜厚増加を1.7倍に抑えることができた。これらの結果は、空隙率を高めるよりも、より均一で微細な空隙を形成する方が効果的に充放電性能が向上することを示唆している。

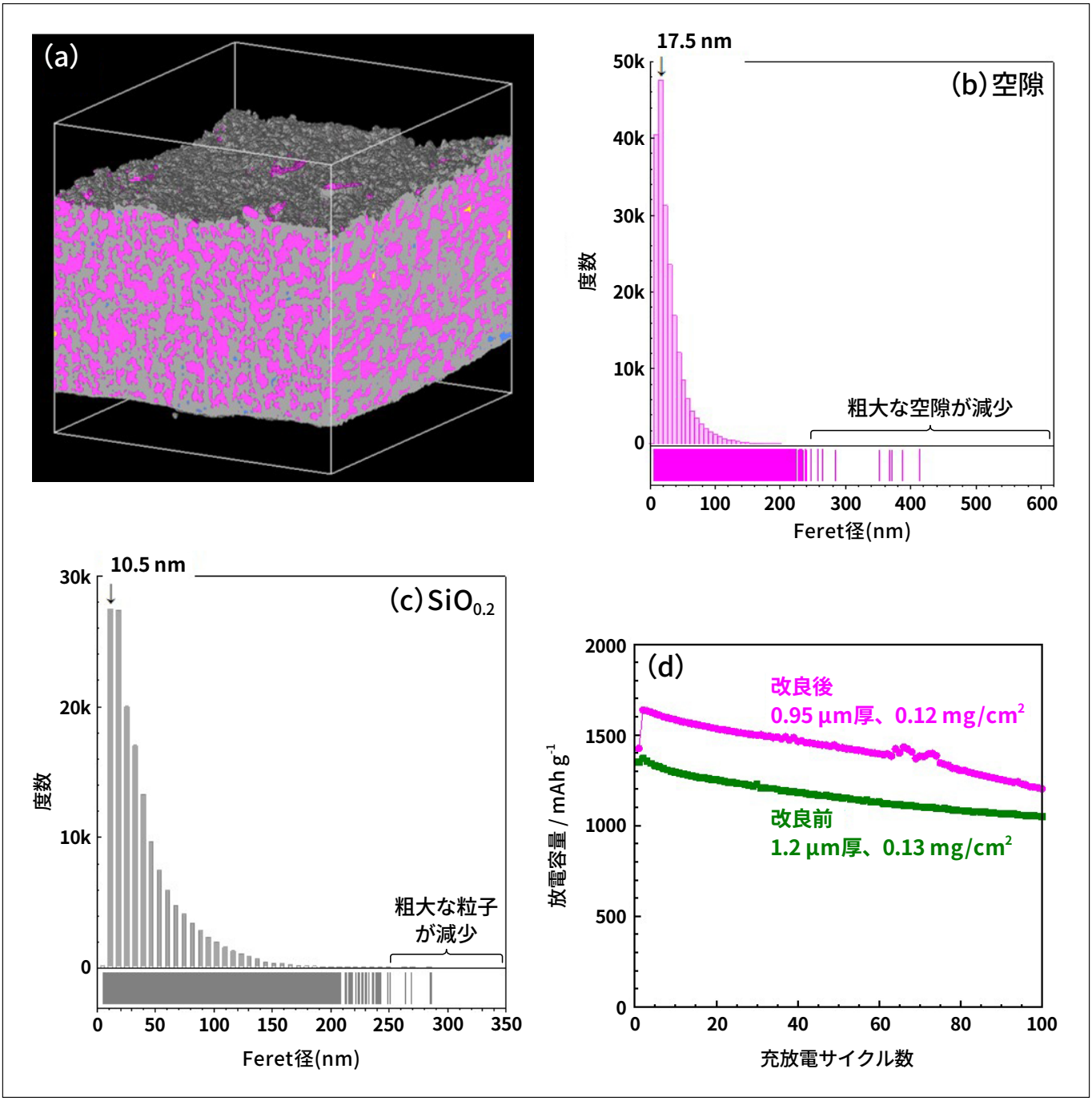

図6　改良後の$SiO_{0.2}$薄膜の（a）FIB-SEM観察像を再構築して得られた三次元像。桃色が空隙、灰色が$SiO_{0.2}$。（b）空隙と（c）$SiO_{0.2}$のFeret径。（d）改良前後の$SiO_{0.2}$薄膜の充放電サイクル特性。

© Hitachi High-Tech Corporation All rights reserved. 2026

4. おわりに

シリコンを多孔質化することにより硬い酸化物固体電解質上でも安定した充放電が可能であることを実証した。特に、界面近傍のシリコンの多孔質化により固体電解質との界面応力が低減されることが有効であった。多孔質シリコンをFIB-SEM観察して定量的に三次元構造解析を行うことにより、空隙径やシリコン径と充放電性能の相関を理解することができた。今後、多孔質構造の最適化を行う上で有効なアプローチと考えられる。本稿では膜厚が最大5 µmのシリコン薄膜を用いたが、実用化に向けて20 µm以上の厚膜化が求められる。製造コストを抑えて大量生産するためには真空プロセスではなく粉体プロセスへの応用展開も必要である。

参考文献

1) Liang, B., Liu, Y., & Xu, Y. Silicon-based Materials as High Capacity Anodes for Next Generation Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources*, **267**, 469-490 (2014).
2) Ma, D., Cao, Z., & Hu, A. Si-based Anode Materials for Li-ion Batteries: a mini review. *Nano-Micro Lett*., **6**, 347-358 (2014).
3) Miyazaki, R., Ohta, N., Ohnishi, T., Sakaguchi, I., & Takada, K. An Amorphous Si Film Anode for All-solid-state Lithium Batteries. *J. Power Sources*, **272**, 541-545 (2014).
4) Phan, V. P., Pecquenard, B., & Le Cras, F. High-performance All-solid-state Cells Fabricated with Silicon Electrodes. *Adv. Funct. Mater*., **22**, 2580-2584 (2012).
5) Sakabe, J., Ohta, N., Ohnishi, T., Mitsuishi, K., & Takada, K. Porous Amorphous Silicon Film Anodes for High-capacity and Stable All-solid-state Lithium Batteries. *Communications Chemistry*, **1** (1), 24 (2018).
6) Okuno, R., Yamamoto, M., Kato, A., & Takahashi, M. High Cycle Stability of Nanoporous Si Composites in All-solid-state Lithium-ion Batteries. *J. Electrochem. Soc*., **169**, 080502 (2022).
7) Yang, J., Takeda, Y., Imanishi, N., Capiglia, C., Xie, J. Y., & Yamamoto, O. SiO_x-based Anodes for Secondary Lithium Batteries. *Solid State Ionics*, **152**, 125-129 (2002).
8) Nguyen, C.C., Choi, H., & Song, S.W. Roles of Oxygen and Interfacial Stabilization in Enhancing the Cycling Ability of Silicon Oxide Anodes for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc*., **160**, 906-914 (2013).
9) Jung, S. C., Kim, H. J., Kim, J. H., & Han, Y. K. Atomic-Level Understanding Toward a High-capacity and High-power Silicon Oxide (SiO) Material. *J. Phys. Chem. C*, **120**, 886-892 (2016).
10) Chen, T., Wu, J., Zhang, Q., & Su, X. Recent Advancement of SiO_x Based Anodes for Lithium-ion Batteries. *J. Power Sources*, **363**, 126-144 (2017).
11) Takezawa, H., Ito, S., Yoshizawa, H., & Abe, T. Comparative Study of Approaches to Achieve Improved Cyclability and High Capacity in a Silicon Suboxide Film Anode for Lithium-ion Batteries. *Electrochim. Acta*, **245**, 1005-1009 (2017).
12) Haruta, M., Doi, T., & Inaba, M. Oxygen-content Dependence of Cycle Performance and Morphology Changes in Amorphous-SiO_x Thin-film Negative Electrodes for Lithium-ion Batteries. *J. Electrochem. Soc*., **166**, A258-A263 (2019).
13) Domi, Y., Usui, H., Takemoto, Y., Yamaguchi, K., & Sakaguchi, H. Improved Electrochemical Performance of Lanthanum Silicide/Silicon Composite Electrode with Nickel Substitution for Lithium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C*, **120**, 16333-16339 (2016).
14) Domi, Y., Usui, H., Takaishi, R., & Sakaguchi, H. Lithiation and Delithiation Reactions of Binary Silicide Electrodes in an Ionic Liquid Electrolyte as Novel Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, **6**, 581-589 (2019).
15) Hohl, A., Wieder, T., van Aken, P. A., Weirich, T. E., Denninger, G., Vidal, M., Oswald, S., Deneke, C., Mayer, J., & Fuess, H. An Interface Clusters Mixture Model for the Structure of Amorphous Silicon Monoxide (SiO). *J. Non-Cryst. Solids*, **320**, 255-280 (2003).
16) Zhang, W. L., Zhang, S., Yang, M., & Chen, T. P. Microstructure of Magnetron Sputtered Amorphous SiO_x Films: Formation of Amorphous Si Core-shell Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 2414-2420 (2010).
17) Takezawa, H., Iwamoto, K., Ito, S., & Yoshizawa, H. Electrochemical Behaviors of Nonstoichiometric Silicon Suboxides (SiO_x) Film Prepared by Reactive Evaporation for Lithium Rechargeable Batteries. *J. Power Sources*, **244**, 149-157 (2013).
18) Marumoto, K., Nakano, K., Kondo, Y., Inaba, M., & Doi, T. Tailored Design of a Nanoporous Structure Suitable for Thick Si Electrodes on a Stiff Oxide-Based Solid Electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**, 62274-62281 (2024).

会員制サイト“S.I.navi”では，S.I.NEWSのバックナンバーを含む全内容をご覧いただけます。https://biz.hitachi-hightech.com/sinavi/

© Hitachi High-Tech Corporation All rights reserved. 2026