

リチウムイオン二次電池の高容量化と 長寿命化を実現するナノ構造複合負極材料の 創製技術の開発



JKA Social Action
競輪とオートレースの補助事業

東京電機大学 工学部 電気電子工学科
ナノエネルギー研究室
佐藤 慶介

2050年カーボンニュートラル社会の実現



ZEH、ZEB政策を推進

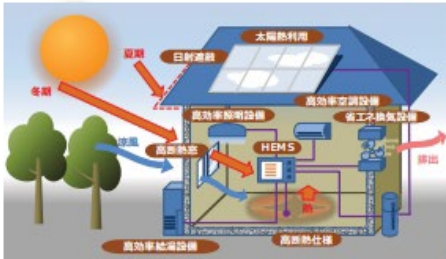
図16 ゼロエネ住宅 (ZEH) ・ゼロエネビル (ZEB)

出典：資源エネルギー庁にて作成

ZEH (ゼロ・エネルギー・ハウス)

目標

2020年…標準的な新築住宅でZEH実現
2030年…新築住宅全体の平均でZEH実現

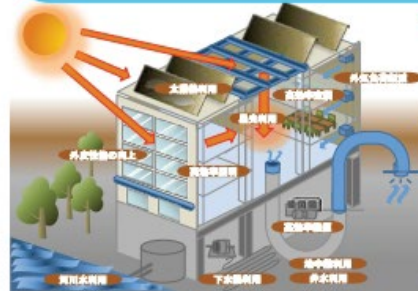


(イメージ図)

ZEB (ゼロ・エネルギー・ビル)

目標

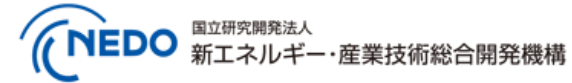
2020年…新築公共建築物等でZEB実現
2030年…新築建築物全体の平均でZEB実現



(イメージ図)

ZEH・ZEB：年間の一次エネルギー消費量がネットゼロになる住宅・ビル。ZEHは「ゼロ・エネルギー・ハウス」、ZEBは「ゼロ・エネルギー・ビル」の略称です。

<http://satokomuten.com/president/974/>



Panasonic



リチウムイオン電池



<https://news.goo.ne.jp/article/clicccar/trend/clicccar-20170310-451620.html>

実現には、様々な用途で広く利用されているバッテリーの高性能化が急務であり、2030年にかけてリチウムイオン電池の需要拡大が見込まれている状況下において世界規模で推進されている電気自動車の普及に向けたバッテリー開発が必要

リチウムイオン二次電池で使用する シリコン負極材料の課題

負極を構成するシリコン含有量を増加させると...

🧐 充放電サイクル寿命が低下

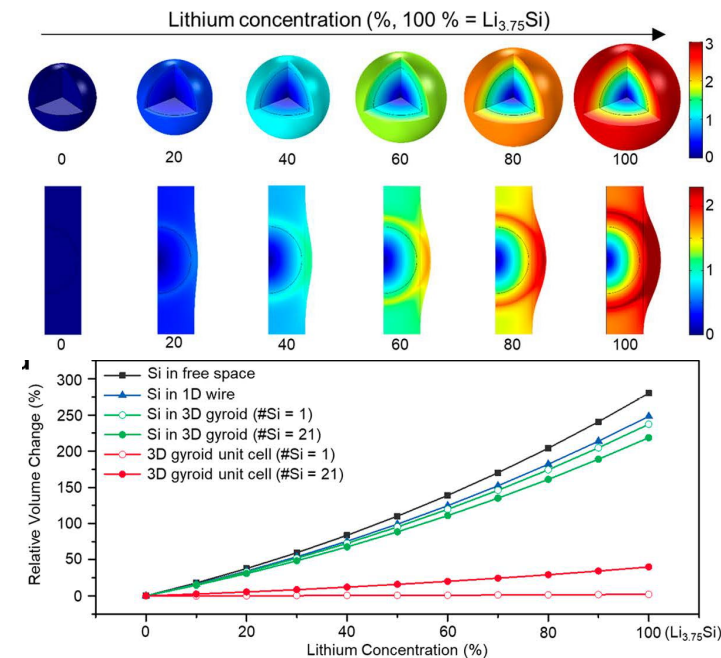
⇒ 充放電時でのリチウム化/脱リチウム化における**シリコン**の膨張/収縮の繰り返しによる亀裂と破壊

膨張率：Si ($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$) **320%**

⇒ シリコンの亀裂と破壊による表面に形成された**保護被覆層 (SEI) の崩壊**

⇒ SEI層の形成の繰り返しによる**電解液の劣化**

※ SEI層は電解液の還元分離により形成



J. Lee, Y. Yamauchi, et al.; ACS Nano, 13, 9607-9619, 2019

補助事業の目的

表面に細孔構造を有した**シリコンナノ多孔粒子負極材料**による**リチウムイオン二次電池**の開発を目指す

本研究アプローチ

上半期

- ①リン添加および金属被覆したナノ多孔粒子の粒径分布の最適化
- ②リン添加および金属被覆したナノ多孔粒子表面への多層グラフェン被覆率の最適化

下半期

- ③リン添加及び金属被覆したナノ多孔粒子/グラフェン複合負極材料を用いたリチウムイオン二次電池の容量と充放電サイクル寿命の最適化

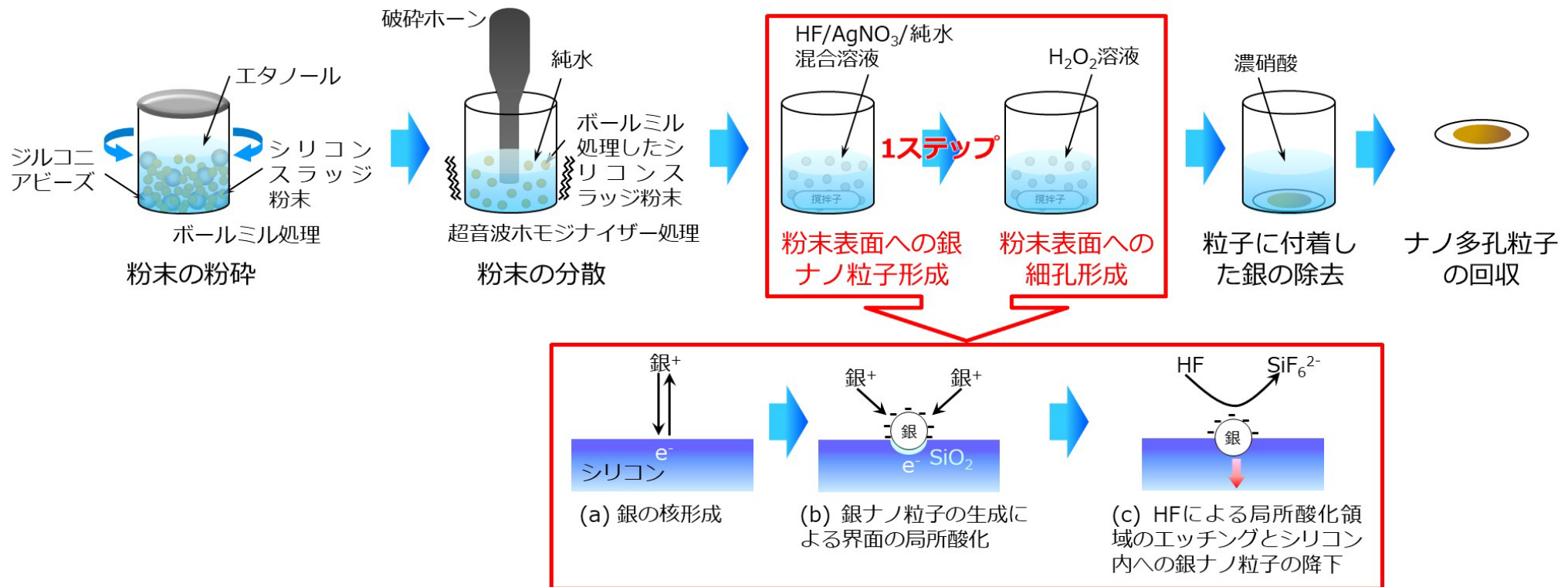
上半期

- ① リン添加および金属被覆したナノ多孔粒子の
粒径分布の最適化
- ✓ ナノ多孔粒子の平均粒径と粒径分布幅の評価

シリコンナノ多孔粒子の創製プロセス

二段階および三段階ボールミル処理により産廃シリコンスラッジ粉末の粒径の縮小と均一化

金属援用化学エッチングにより産廃シリコンスラッジ粉末表面に細孔構造の形成



リン添加ナノ多孔粒子の創製プロセス

ボールミル処理と金属援用化学エッチング処理により作製したシリコンナノ多孔粒子を使用

熱拡散によるシリコンナノ多孔粒子内へのリン添加



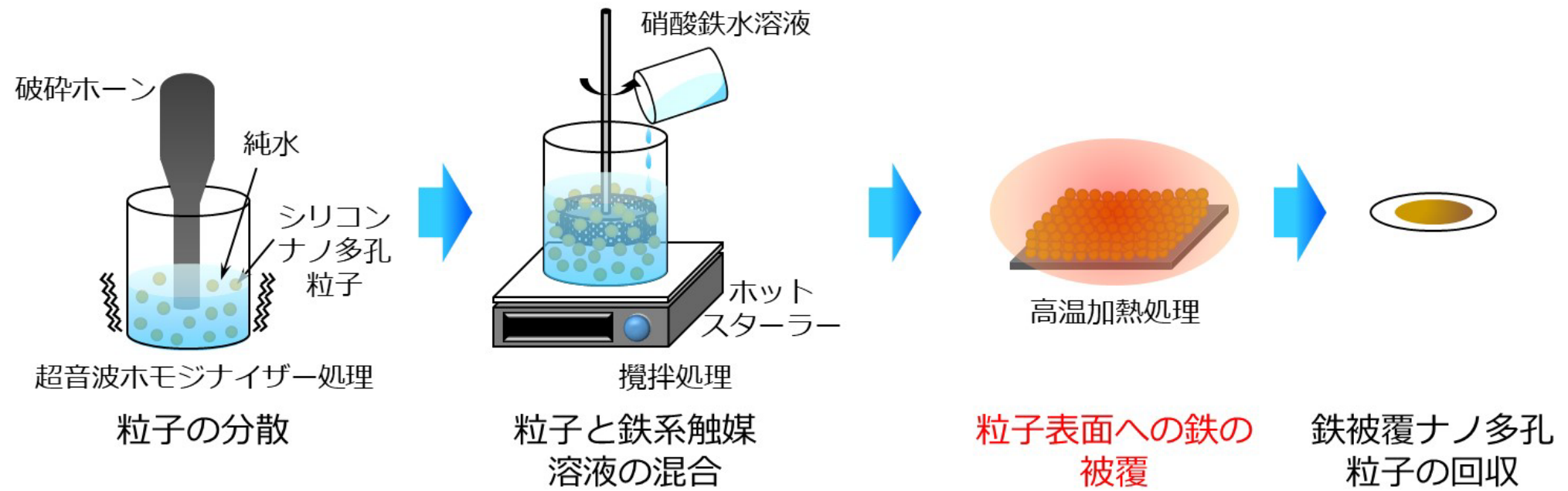
金属被覆ナノ多孔粒子の創製プロセス

ボールミル処理と金属援用化学エッチング処理により作製したシリコンナノ多孔粒子を使用

シリコンナノ多孔粒子への金属被覆

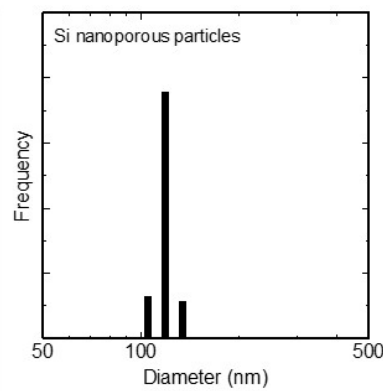
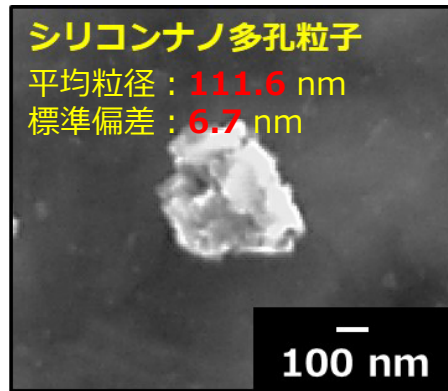
金属被覆材料として鉄を使用

リン添加/鉄被覆ナノ多孔粒子の製造はナノ多孔粒子へのリン添加を行った後、鉄被覆を行った

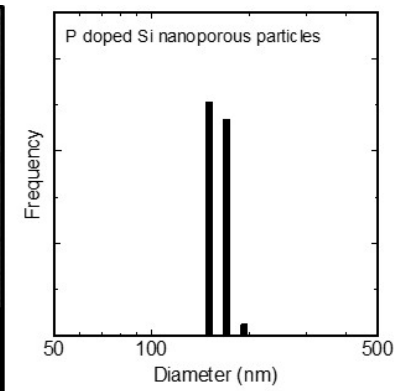
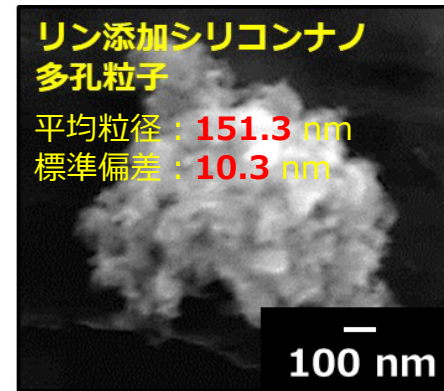


SEMとDLSによる粒径分布の評価

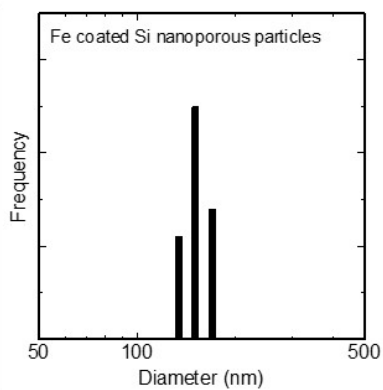
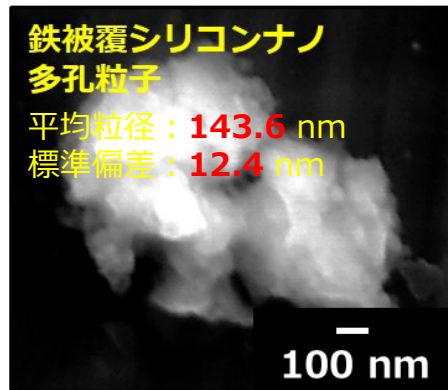
三段階ボールミル処理により作製したシリコンナノ多孔粒子、リン添加シリコンナノ多孔粒子、鉄被覆シリコンナノ多孔粒子、リン添加および鉄被覆シリコンナノ多孔粒子のSEM像と粒径分布



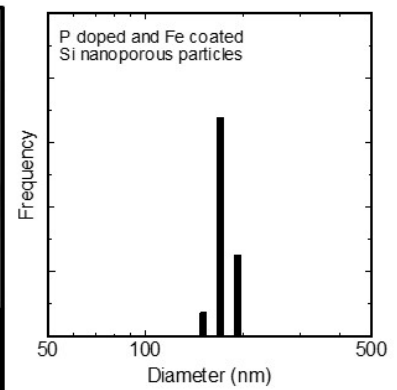
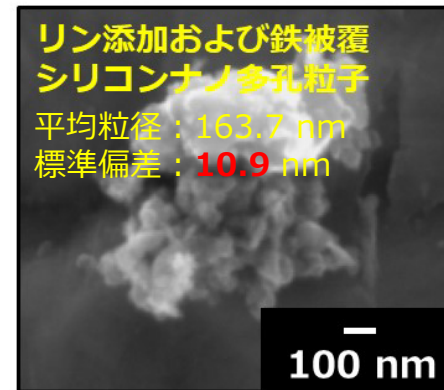
(a)



(b)



(c)



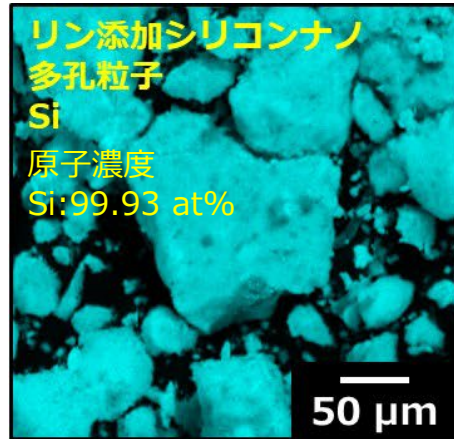
(d)



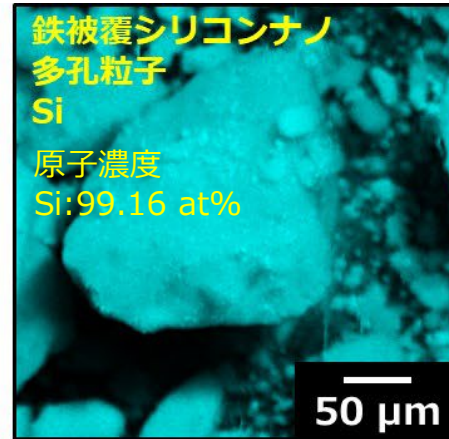
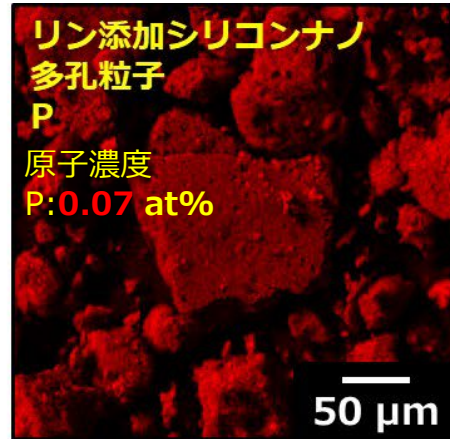
約150nm以下の平均粒径で20%以下の分布幅を有する粒径分布を達成

EPMAによるリン/鉄濃度の評価

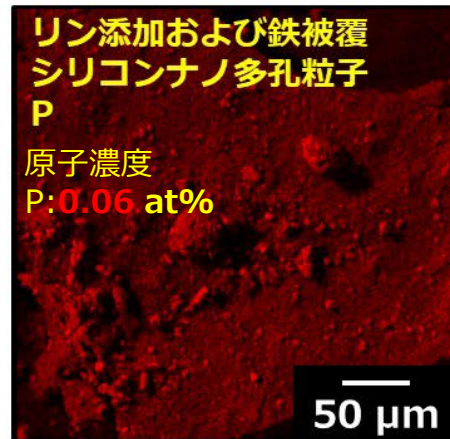
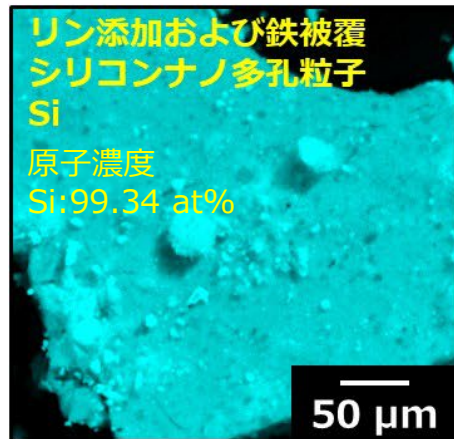
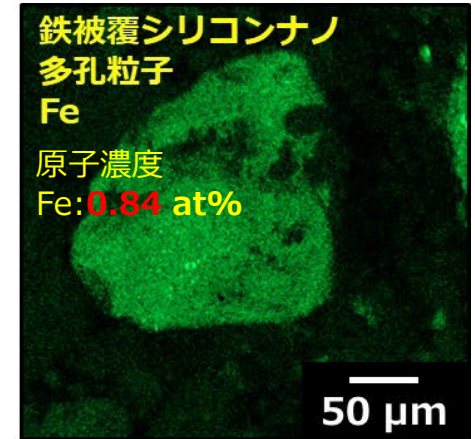
リン添加シリコンナノ多孔粒子、鉄被覆シリコンナノ多孔粒子、リン添加および鉄被覆シリコンナノ多孔粒子の元素マッピング像



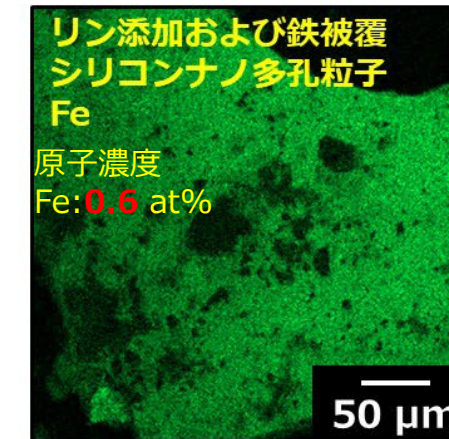
(a)



(b)



(c)



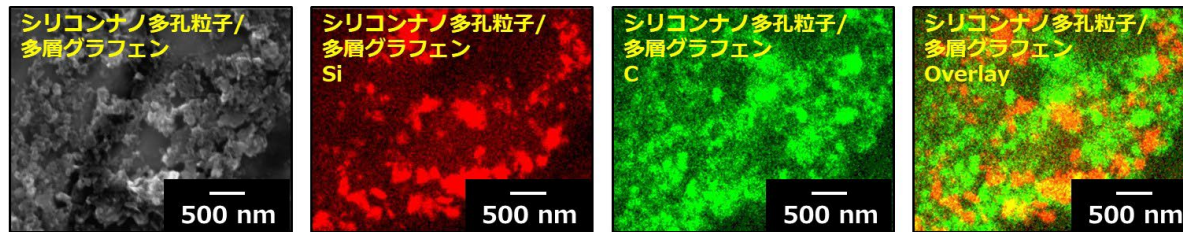
👉 粒子内への一様なリン添加、粒子表面への一様な鉄被覆を達成

上半期

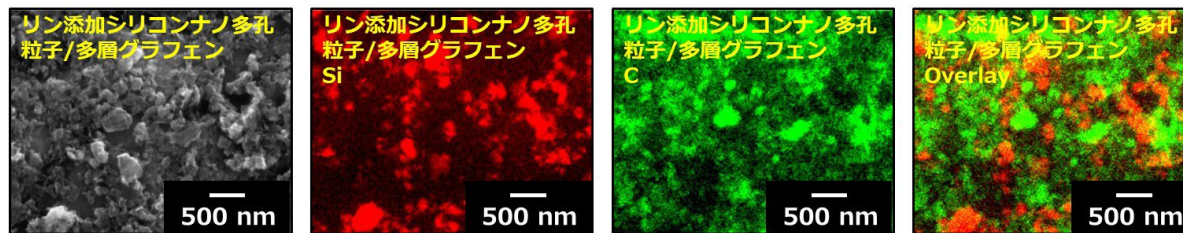
- ②リン添加および金属被覆したナノ多孔粒子表面への多層グラフェン被覆率の最適化
- ✓ ナノ多孔粒子への多層グラフェン被覆状態の評価

EDXによる多層グラフェン被覆状態の評価

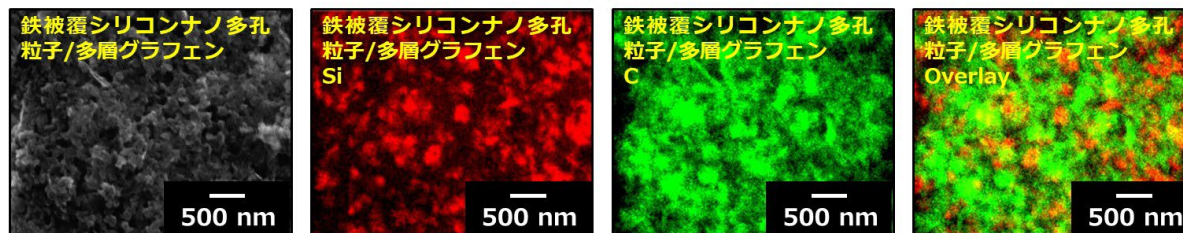
多層グラフェン被覆したシリコンナノ多孔粒子、リン添加シリコンナノ多孔粒子、鉄被覆シリコンナノ多孔粒子、リン添加および鉄被覆シリコンナノ多孔粒子の元素マッピング像



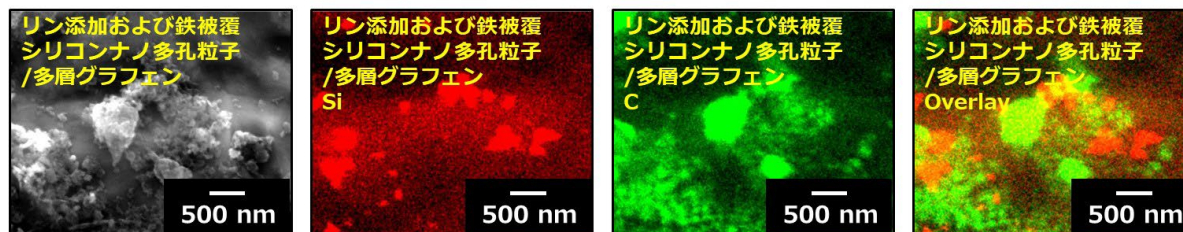
(a)



(b)



(c)



(d)



グラフェン由来の炭素元素がシリコン元素領域表面に分布



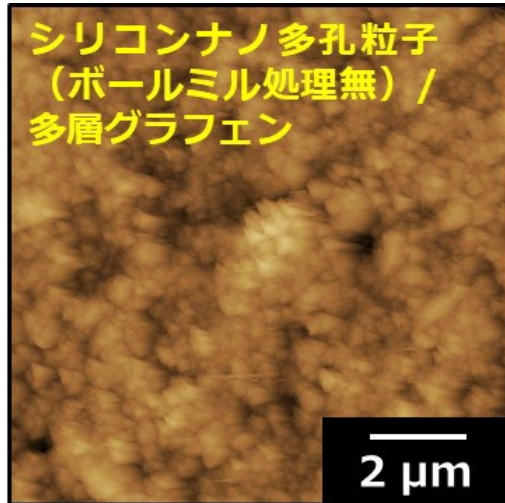
各種粒子表面への一様な多層グラフェンの被覆を達成

下半期

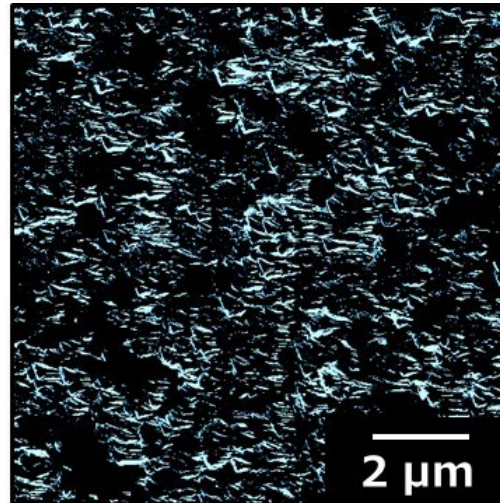
- ③ リン添加及び金属被覆したナノ多孔粒子/グラフェン複合負極材料を用いたリチウムイオン二次電池の容量と充放電サイクル寿命の最適化
- ✓ ナノ多孔粒子/グラフェン複合材料と集電体間の電気伝導機構の解明

SPMによる電気伝導の評価

ボールミル処理有無のシリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン複合材料のSPM像と電流像



(a)



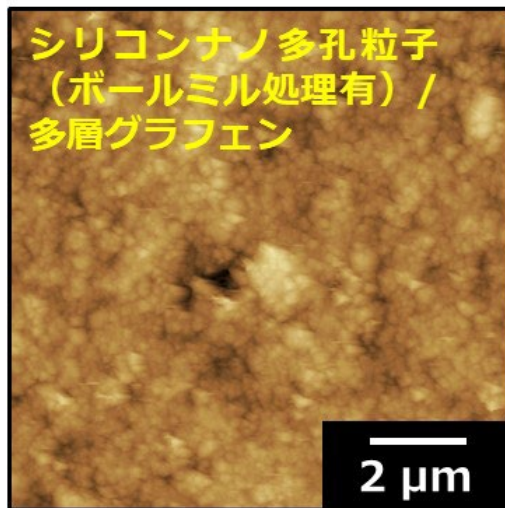
ボールミル処理による粒径の均一化により**集電体の全域で均一な粒子配列**を達成



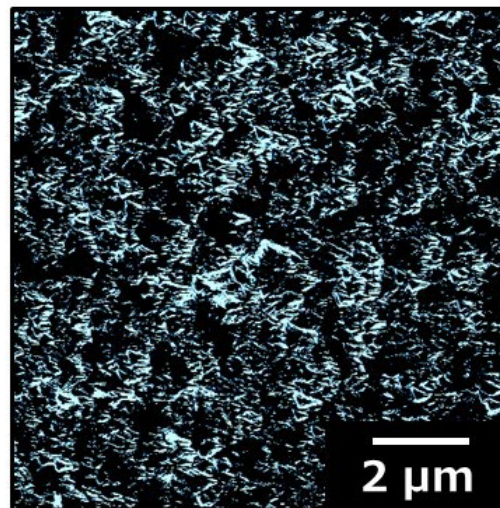
集電体上の粒子の粒径の均一化により**全域で一様な電流**が発生



粒子/集電体間および粒子間での**伝導パスの確保**ならびに**一様な電気伝導**を達成

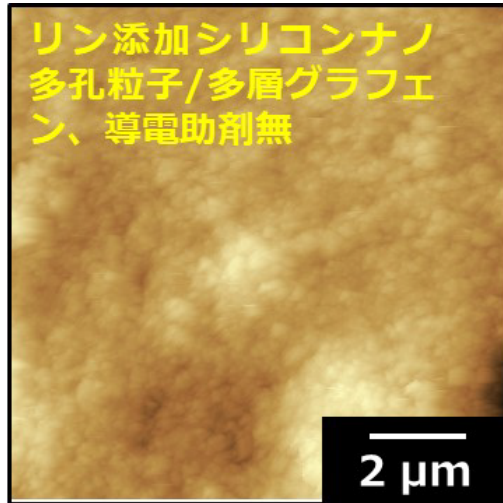


(b)

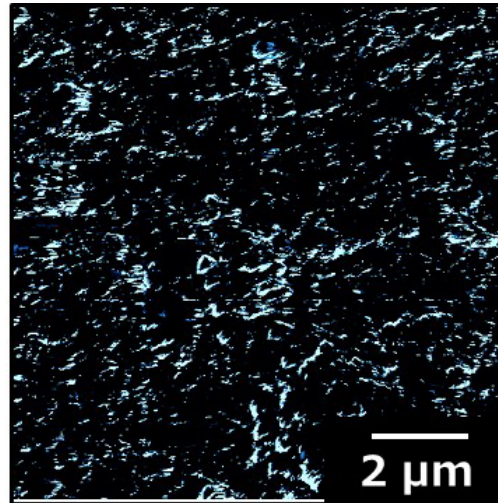


SPMによる電気伝導の評価

導電助剤有無のリン添加シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン複合材料のSPM像と電流像



(a)



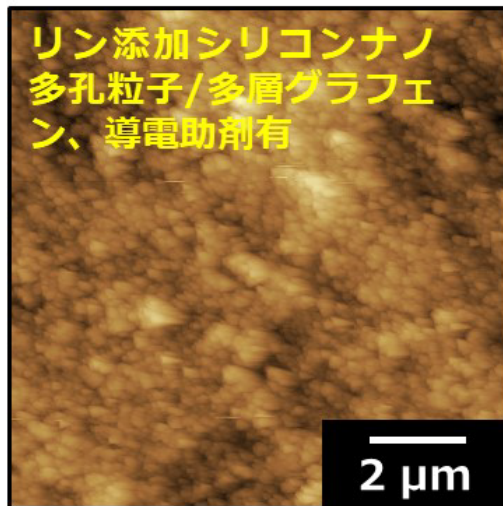
リン添加粒子/多層グラフェン間への導電助剤の混入により**集電体の全域で一様な粒子/導電助剤配列**を達成



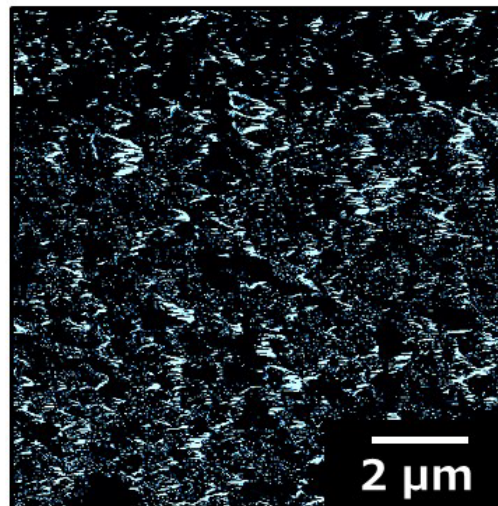
リン添加粒子/多層グラフェンの導電性確保ならびに導電助剤導入により**全域で一様な電流**が発生



粒子/集電体間および粒子間での**伝導パスの確保**ならびに**一様な電気伝導**を達成

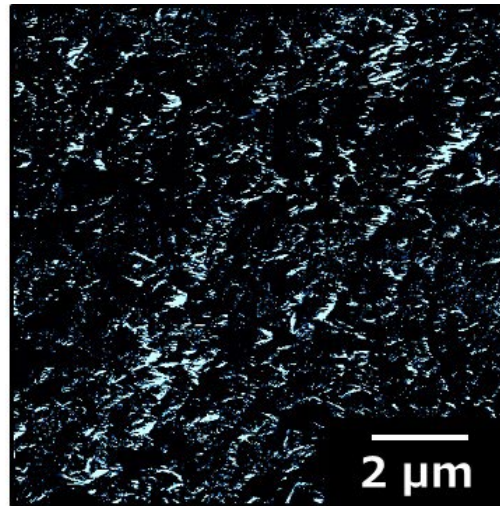
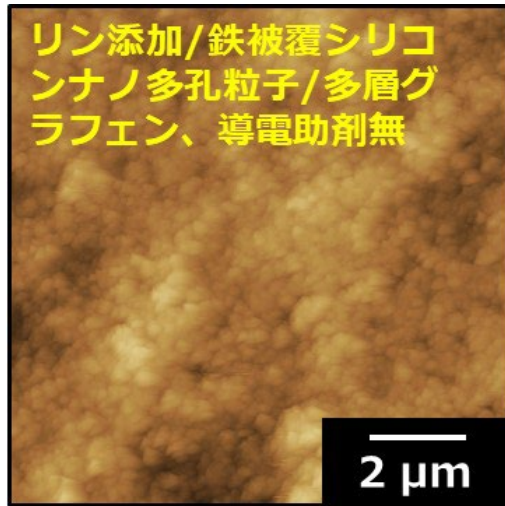


(b)



SPMによる電気伝導の評価

導電助剤無のリン添加/鉄被覆シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン複合材料のSPM像と電流像



😊 リン添加/鉄被覆粒子表面に多層グラフェンを被覆することで**集電体の全域で一様な粒子配列**を達成

😊 リン添加粒子の導電性を鉄シリサイド層被覆後でも保持され、粒子表面への多層グラフェン被覆により**全域で一様な電流**が発生

😊 粒子/集電体間および粒子間での**伝導パスの確保**ならびに**一様な電気伝導**を達成

下半期

- ③ リン添加及び金属被覆したナノ多孔粒子/グラフェン複合負極材料を用いたリチウムイオン二次電池の容量と充放電サイクル寿命の最適化
- ✓ ナノ多孔粒子/グラフェン複合材料に対する容量と容量保持率の評価

リチウムイオン二次電池の創製プロセス

80wt%シリコン負極材料/20wt%ポリアクリル酸/ポリアクリル酸ナトリウム混合バインダーを用いた2032コイン型ハーフセルを作製

シリコン負極材料：二段階ボールミル処理したシリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン負極、リン添加シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン負極、リン添加/鉄被覆シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン負極

対極：リチウム金属箔

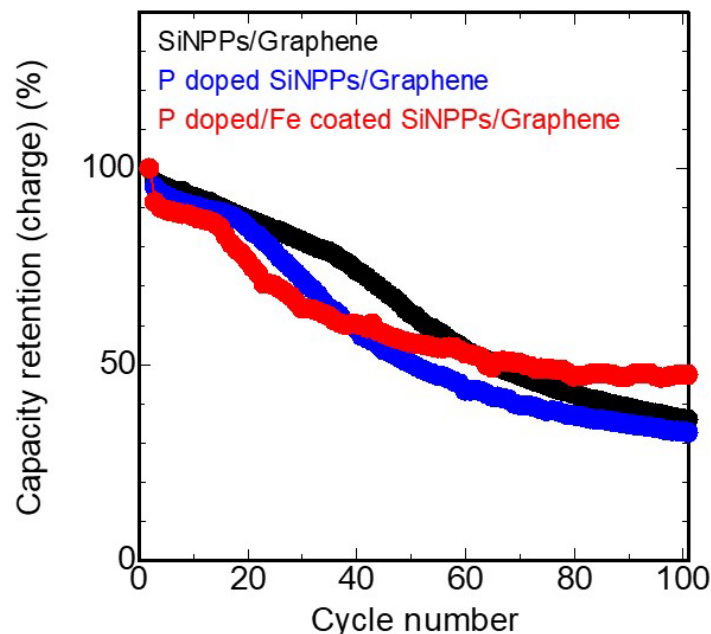
セパレータ：ポリエチレンメンブレン

電解液：1.0M LiPF_6 /EC/EMC/2.0wt%FEC



充放電サイクル特性の評価

導電助剤無のシリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン負極、**リン添加**シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン負極、**リン添加/鉄被覆**シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン負極を用いたリチウムイオン二次電池



リン添加ナノ多孔粒子/多層グラフェン負極において、リン添加による粒子の導電性向上と粒子表面での導電性グラフェン被覆により**高い充電容量**を達成



リン添加/鉄被覆ナノ多孔粒子/多層グラフェン負極において、粒子/多層グラフェンの高導電性と粒子表面の鉄シリサイド層による安定した保護被覆層（SEI）の形成により**100サイクル時に高い充電容量保持率**を達成

負極材料	1サイクル時の充電容量 (mAh/g)	100サイクル時の充電容量保持率 (%)	2500mAh/g以上の充電容量を得たサイクル数 (サイクル)	90%以上の充電容量保持率を得たサイクル数 (サイクル)
シリコンナノ多孔粒子/ 多層グラフェン負極	1957.2	35.9	11	15
リン添加シリコンナノ多孔粒子/ 多層グラフェン負極	2181.7	32.5	3	11
リン添加/鉄被覆シリコンナノ 多孔粒子/多層グラフェン負極	1048.5	47.3	0	3

下半期

- ③ リン添加及び金属被覆したナノ多孔粒子/グラフェン複合負極材料を用いたリチウムイオン二次電池の容量と充放電サイクル寿命の最適化
- ✓ ナノ多孔粒子/グラフェン複合材料と導電助剤の比率に対する容量と容量保持率の評価

リチウムイオン二次電池の創製プロセス

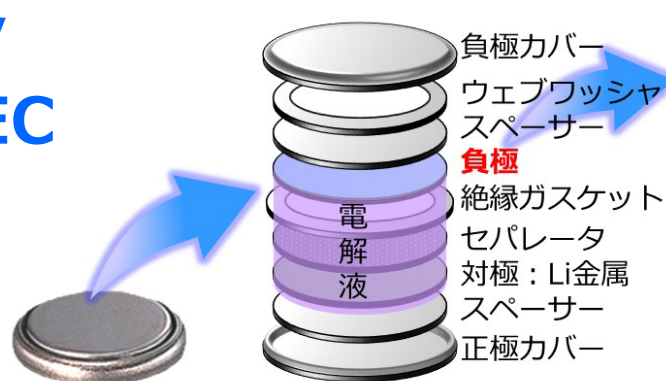
70wt%シリコン負極材料/10wt%導電助剤/20wt%ポリアクリル酸/ポリアクリル酸ナトリウム混合バインダーを用いた2032コイン型ハーフセルを作製

シリコン負極材料：二段階ボールミル処理したシリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン負極、リン添加シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン負極

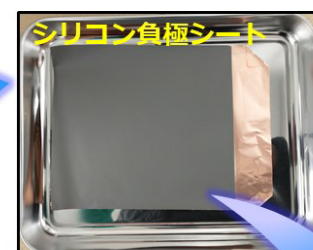
対極：リチウム金属箔

セパレータ：ポリエチレン膜

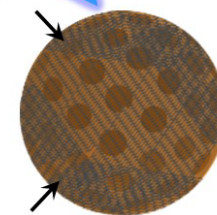
電解液：1.0M LiPF_6 / EC/EMC/2.0wt%FEC



2032コイン型ハーフセルの概略図



シリコンナノ多孔粒子、リン添加シリコンナノ多孔粒子

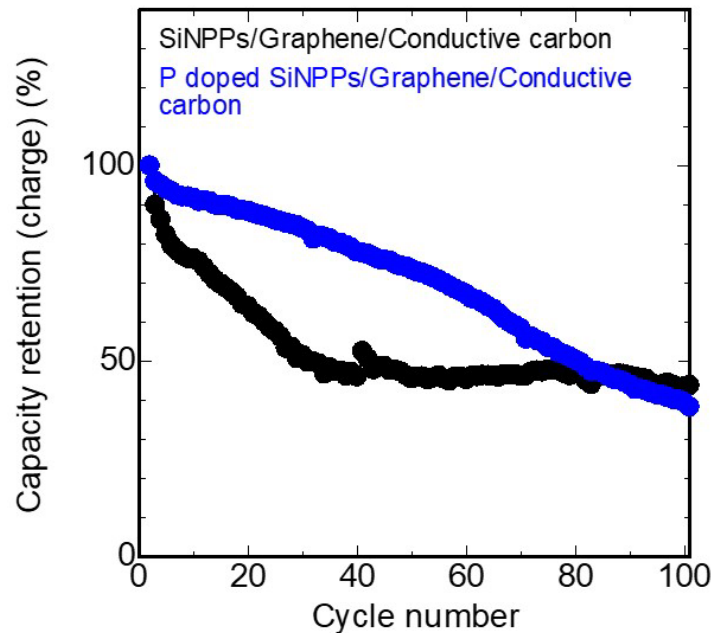


多層グラフェン

シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン複合材料、リン添加シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン複合材料

充放電サイクル特性の評価

導電助剤有のシリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン負極、**リン添加**シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン負極を用いたリチウムイオン二次電池



リン添加シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン負極において、リン添加粒子/多層グラフェンの高導電性と導電助剤の混合による電気伝導の向上により**高いサイクル数において90%以上の充電容量保持率**を達成

負極材料	1サイクル時の充電容量 (mAh/g)	100サイクル時の充電 容量保持率 (%)	2500mAh/g以上の充電 容量を得たサイクル数 (サイクル)	90%以上の充電容量 保持率を得たサイクル数 (サイクル)
シリコンナノ多孔粒子/ 多層グラフェン/導電助剤負極	1759.0	43.8	0	2
リン添加シリコンナノ多孔粒子/ 多層グラフェン/導電助剤負極	1689.0	38.4	0	16

得られた成果

- 産廃シリコンスラッジ粉末から作製したシリコンナノ多孔粒子の**粒径制御技術**を確立
- 各種シリコンナノ多孔粒子への**多層グラフェン被覆技術**と**シリコンナノ多孔粒子/グラフェン複合材料の創製技術**を確立
- シリコンナノ多孔粒子/集電体間およびシリコンナノ多孔粒子間の**電気伝導を向上させる技術**を確立
- シリコンナノ多孔粒子の粒径の縮小と均一化、粒子内へのリン添加による高導電性の確保、粒子表面への鉄被覆によるシリコン/電解液間の電気化学反応の安定化および高導電性多層グラフェン被覆による粒子/集電体間および粒子間の電気伝導の向上により**長サイクル数での高容量保持率**を達成