

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 【2023年度 2023M-266 JKA補助事業の紹介】

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



JKA Social Action
競輪とオートレースの補助事業

リチウムイオン二次電池で使用されるシリコン負極材料の現状と課題

シリコンナノ多孔粒子負極材料を用いたリチウムイオン二次電池

負極を構成するシリコン/導電助剤混合比に対して、シリコン含有量を88%にすると...

高いシリコン含有量による容量・エネルギー密度の向上

充放電サイクル寿命が低下

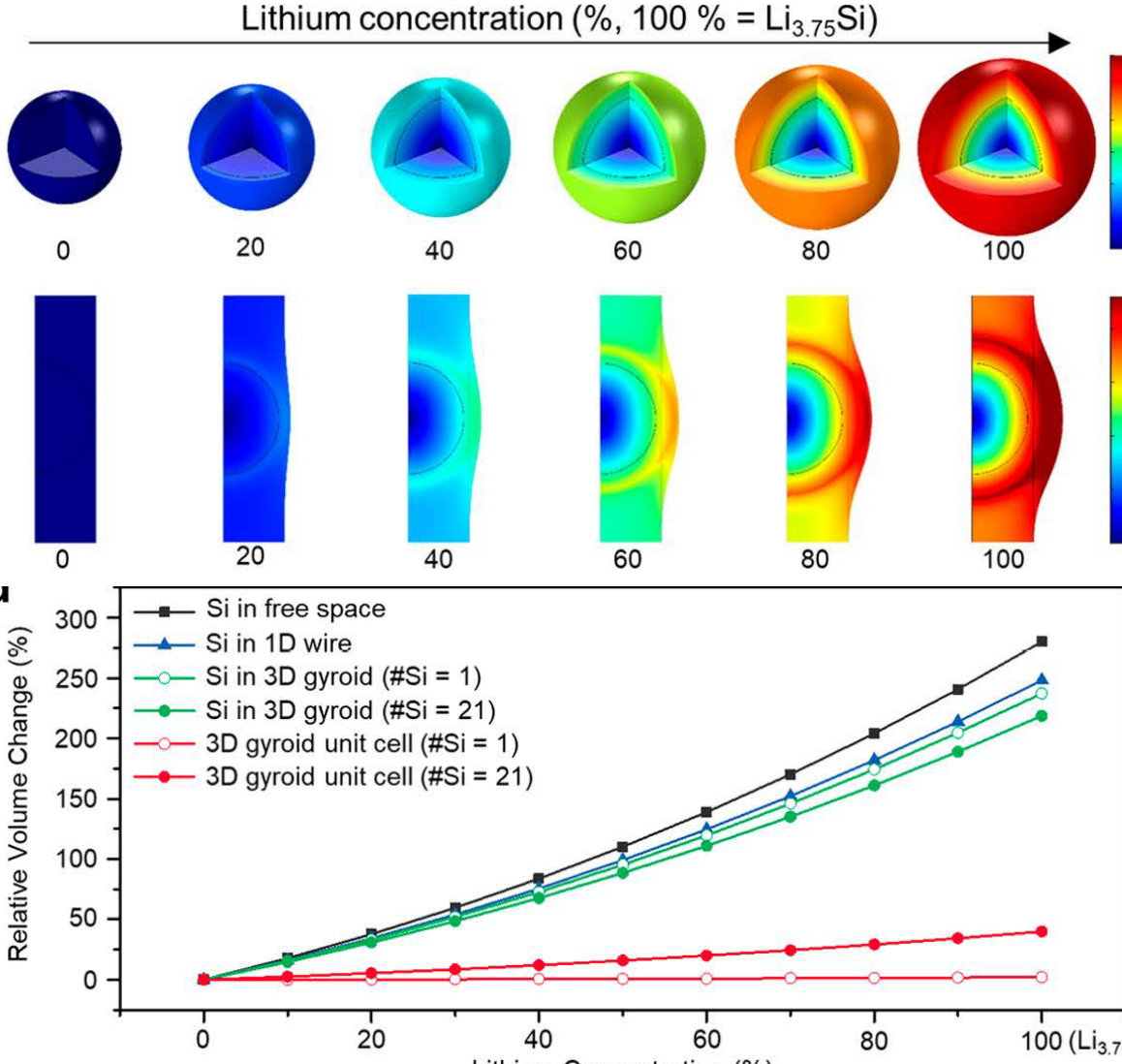
⇒充放電時でのリチウム化/脱リチウム化におけるシリコンの膨張/収縮の繰り返しによる亀裂と破壊

膨張率：Si (Li_{4.4}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



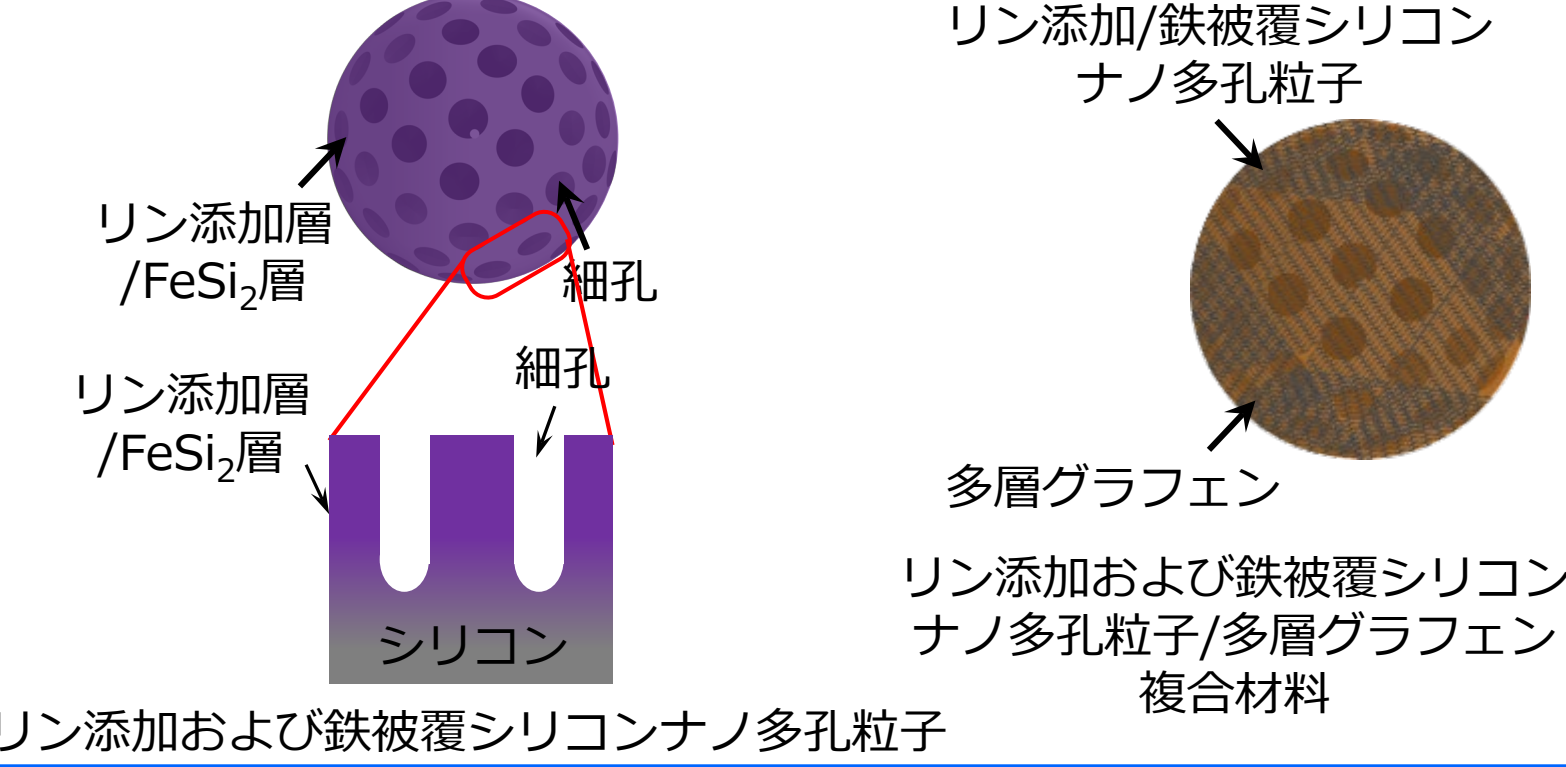
J. Lee, Y. Yamauchi, et al.; ACS Nano, 13, 9607-9619, 2019

本研究アプローチ

シリコンの利点である高容量化に加え、充放電サイクルの長寿命化の両立を目指したシリコン負極の開発

シリコンナノ多孔粒子の粒径の縮小と均一化の最適化

粒子へのリン添加、鉄被覆と多層グラフェン被覆の最適化

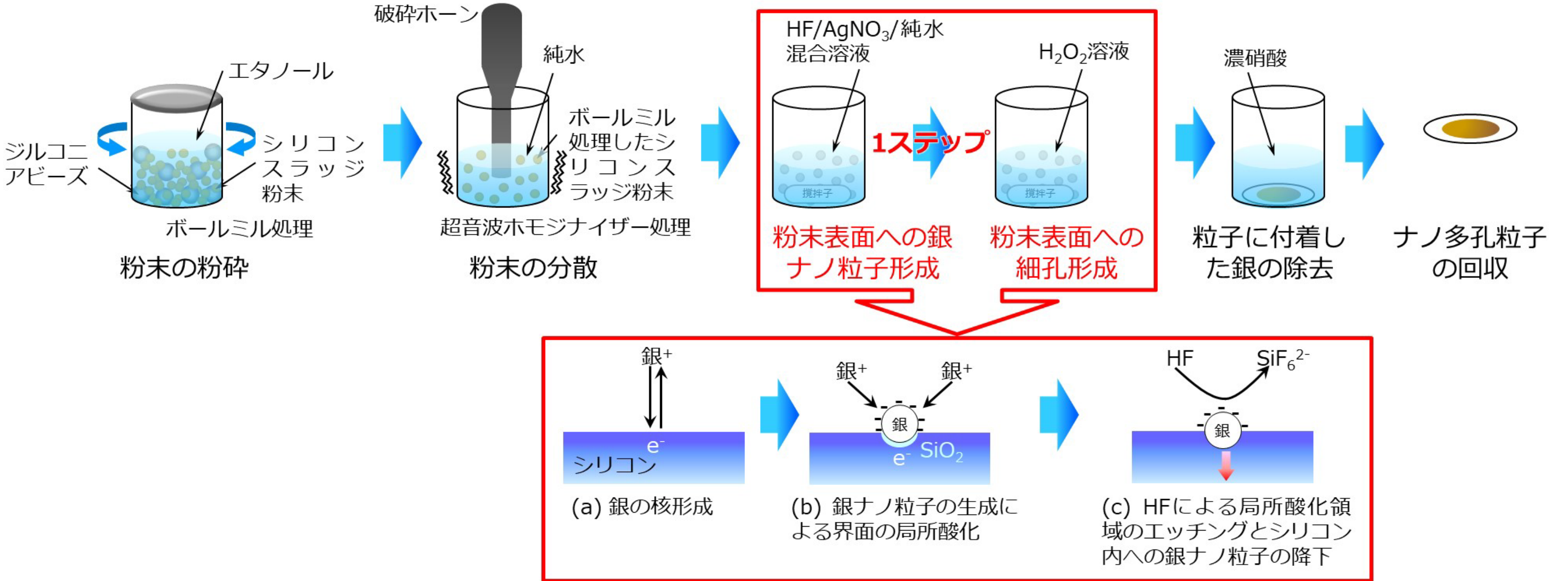


成果 1: 各種シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン複合材料の創製技術と諸特性

産廃シリコンスラッジ粉末を用いたシリコンナノ多孔粒子の製造プロセス

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



粒子へのリン添加と鉄被覆の製造プロセス

熱拡散によるシリコンナノ多孔粒子内へのリン添加



リン添加/鉄被覆の製造は粒子へのリン添加を行った後、鉄被覆を行った

粒子への多層グラフェン被覆の製造プロセス

高速攪拌処理によるシリコンナノ多孔粒子への多層グラフェン被覆

シリコンナノ多孔粒子への金属被覆

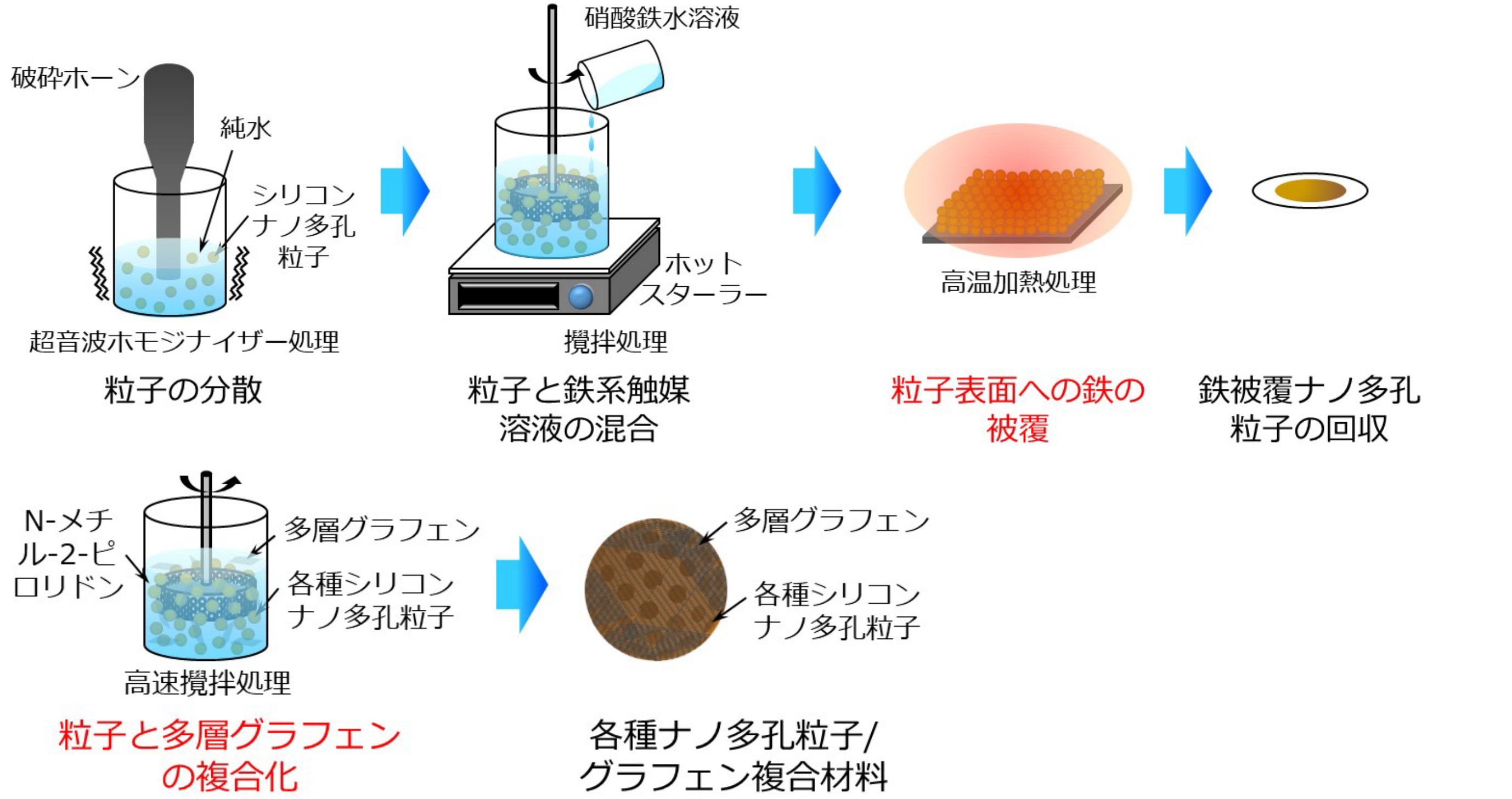


図1 シリコンナノ多孔粒子および細孔構造へのリン添加と金属被覆の製造プロセス

各種シリコンナノ多孔粒子の表面形態と粒径分布

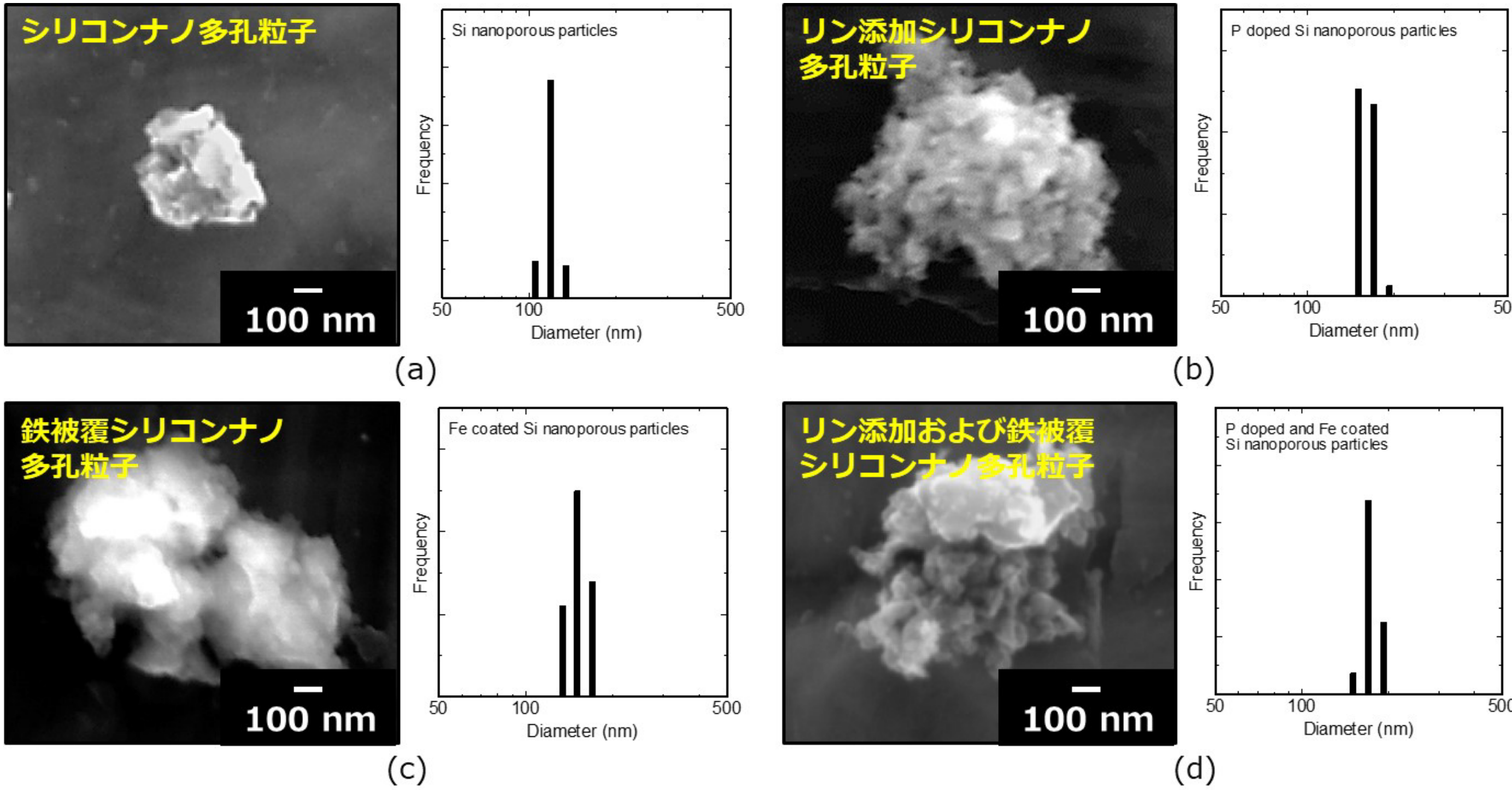


表1 三段階ボール処理後のシリコンスラッジ粉末から作製したシリコンナノ多孔粒子、リン添加シリコンナノ多孔粒子、鉄被覆シリコンナノ多孔粒子、リン添加および鉄被覆シリコンナノ多孔粒子の粒径分布の平均粒径と標準偏差

材料	平均粒径 (nm)	標準偏差 (nm)
シリコンナノ多孔粒子	111.6	6.7
リン添加シリコンナノ多孔粒子	151.3	10.3
鉄被覆シリコンナノ多孔粒子	143.6	12.4
リン添加/鉄被覆シリコンナノ多孔粒子	163.7	10.9

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

図2 三段階ボール処理後の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、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

各種シリコンナノ多孔粒子への多層グラフェンの被覆状態

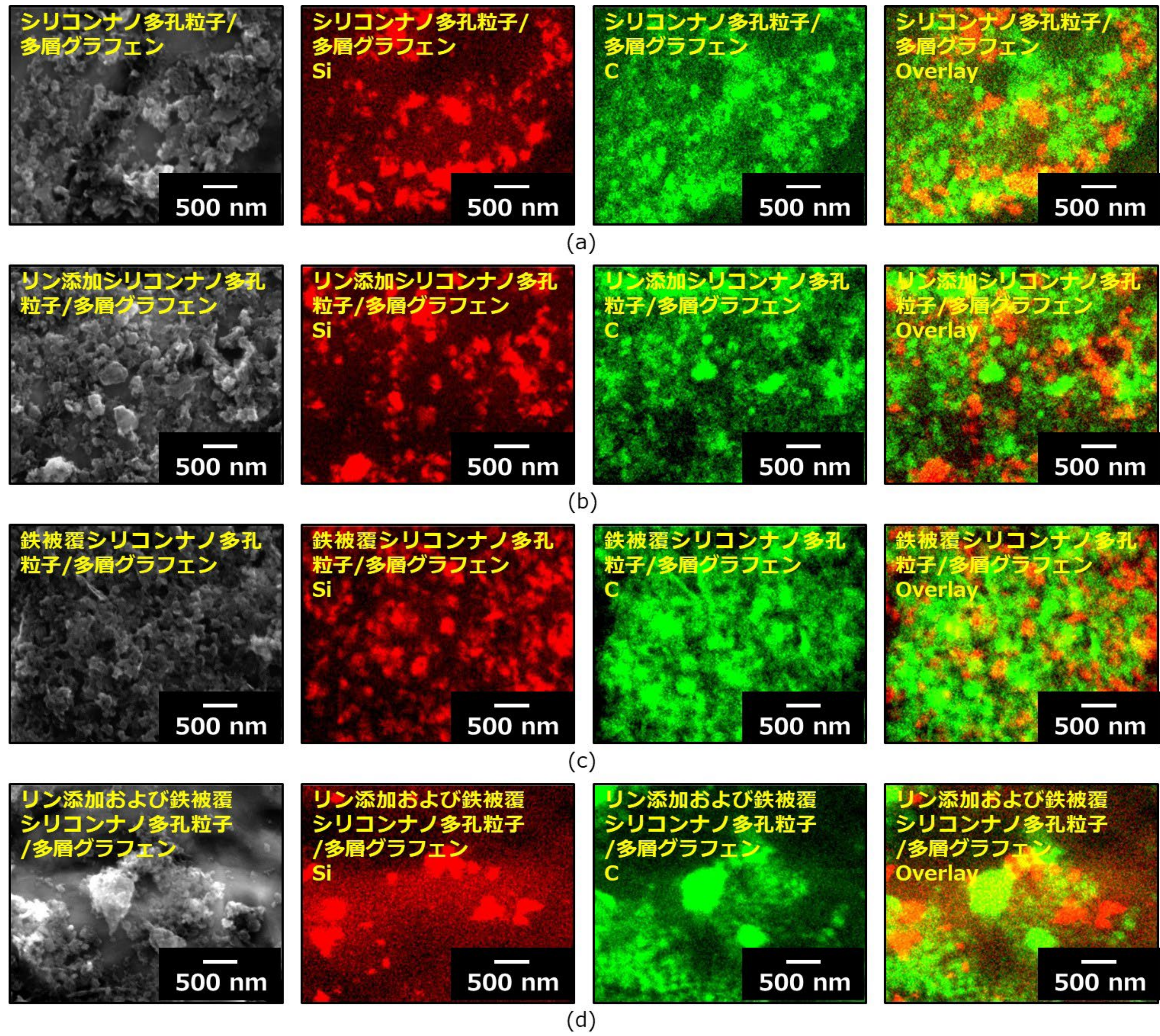


図3 シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン複合材料、リン添加シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン複合材料、リン添加/鉄被覆シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン複合材料のEDX元素マッピング画像

😊 粒子表面への**一様な多層グラフェンの被覆**を達成

成果 2: シリコンナノ多孔粒子負極材料を用いたリチウムイオン二次電池性能



図5 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ハーフセルの構造図と導電助剤有無の各種シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン負極を用いたハーフセルのサイクル数に対する充電容量保持率の変化

表2 導電助剤有無の各種シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン負極を用いたハーフセルの性能比較

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

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、多層グラフェン被覆技術、シリコンナノ多孔粒子/グラフェン複合材料の創製技術、シリコンナノ多孔粒子/集電体間ならびに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、リン添加と鉄/多層グラフェン被覆の最適化による**長サイクル数での高容量保持率**を実現

各種シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン複合材料の電気伝導

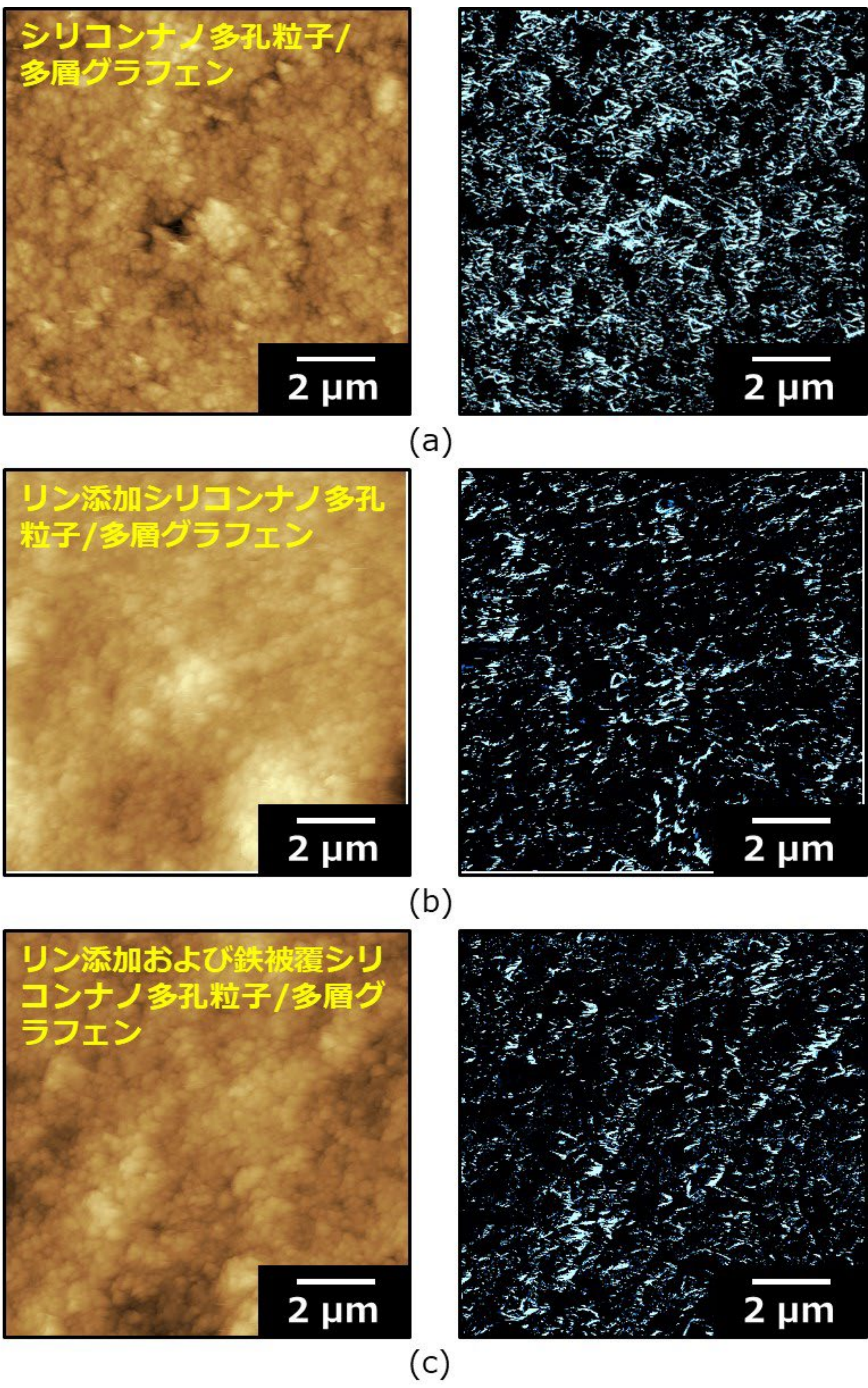


図4 シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン複合材料、リン添加シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン複合材料、リン添加/鉄被覆シリコンナノ多孔粒子/多層グラフェン複合材料のSPM像と電流像

😊 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

お問い合わせ先

〒120-8551
東京都足立区千住旭町5番
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
E-mail: satok@mail.dendai.ac.jp
Web site: <http://www.eee.dendai.ac.jp/eee/labo/sato/sato.html>