

2022年度 JKA補助事業【2022M-194】

研究成果報告資料

# 高容量・長期安定リチウムイオン二次電池を 実現する負極用機能性ナノ多孔粒子の 創製技術の開発



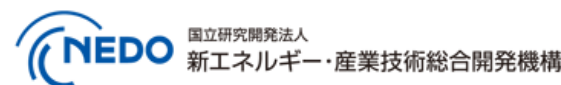
JKA Social Action  
競輪とオートレースの補助事業

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)

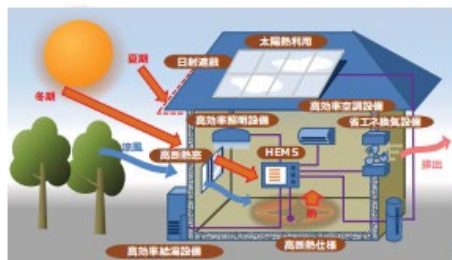
出典：資源エネルギー庁にて作成

#### 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

#### 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)



(イメージ図)

ZEH・ZEB：年間の一次エネルギー消費量がネットでゼロになる住宅・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/>



### 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...

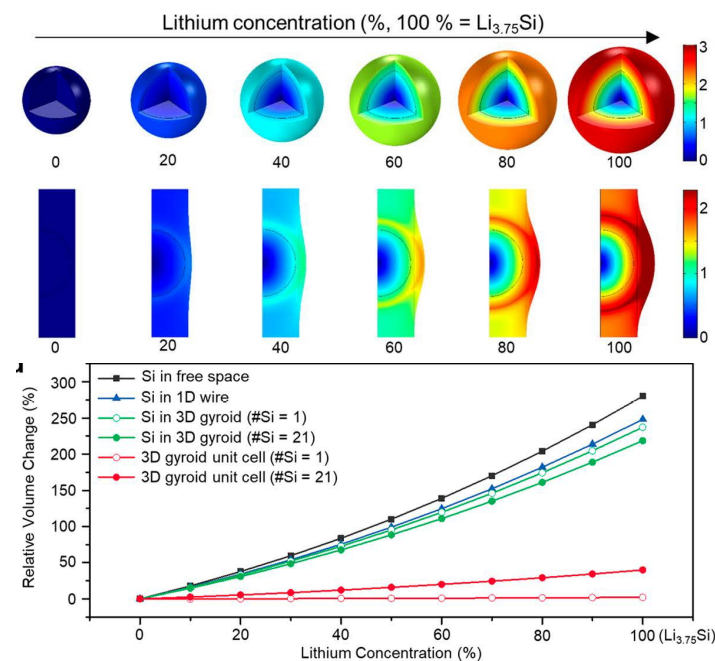
🤔 充放電サイクル寿命が低下

⇒ 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 ナノ多孔粒子の粒径分布の最適化
- ② ナノ多孔粒子の空隙分布の最適化
- ③ ナノ空隙表面へのリン添加濃度と金属被覆濃度の最適化

### 下半期

- ④ 金属被覆およびリン添加した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の容量と充放電サイクル寿命の最適化

## 上半期

① ナノ多孔粒子の粒径分布の最適化

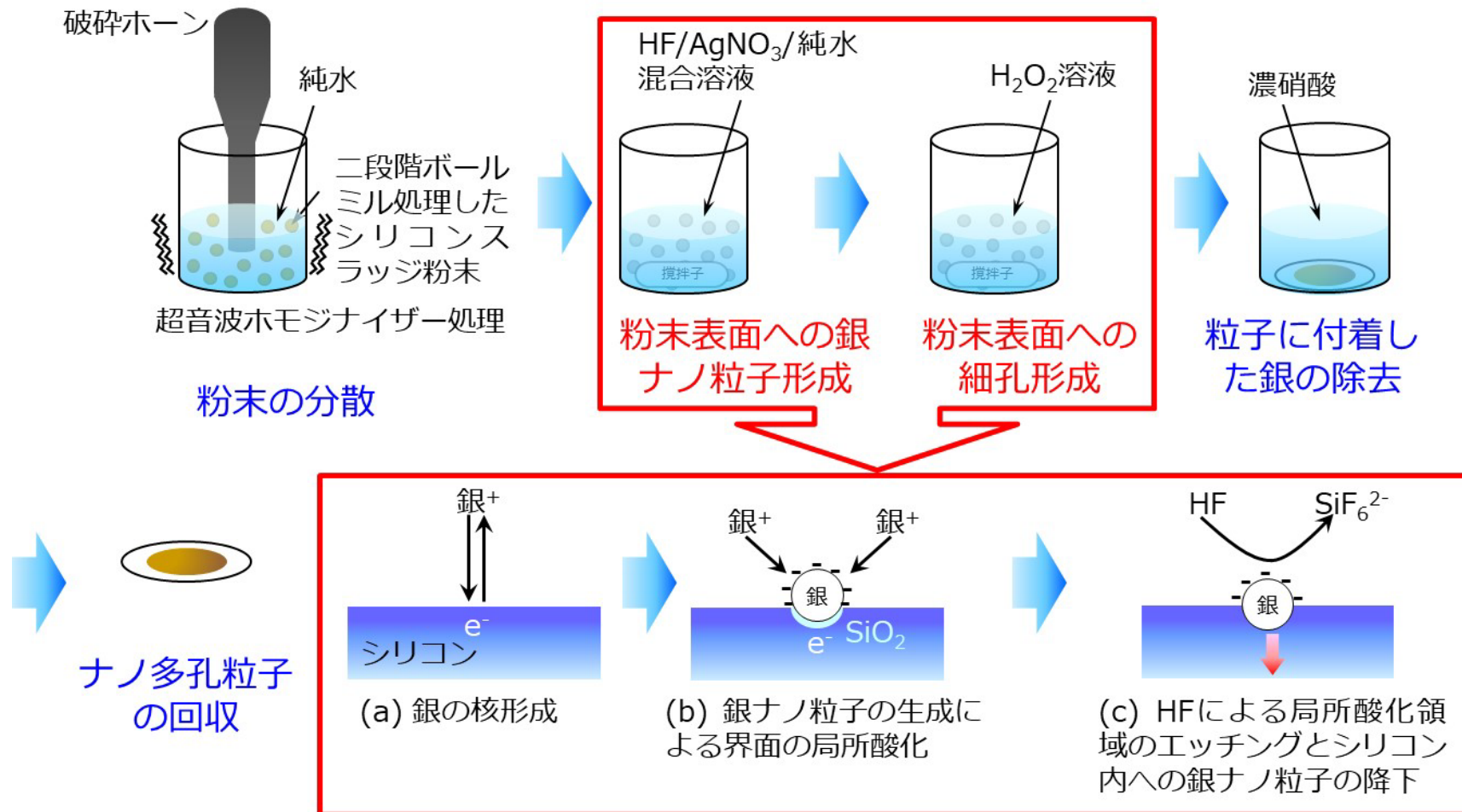
✓ ナノ多孔粒子の平均粒径、平均分布幅の評価



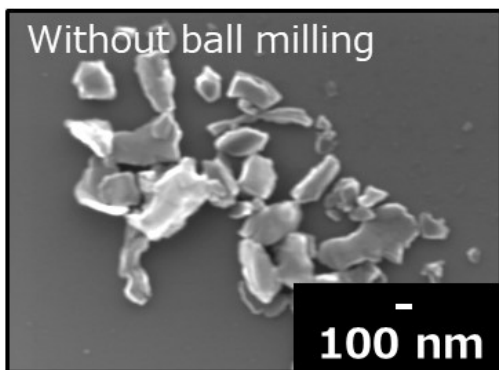
# 細孔構造の創製プロセス

ボールミル処理により産廃シリコンスラッジ粉末の形状の改質（球形状化）と粒径の縮小・均一化

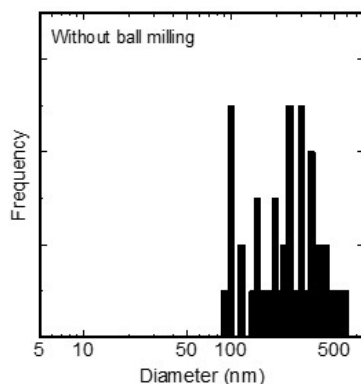
金属援用化学エッチングにより産廃シリコンスラッジ粉末表面に細孔構造の形成



# SEMによる粒径分布の評価



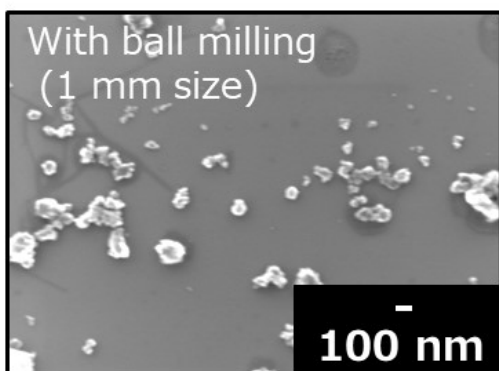
(a)



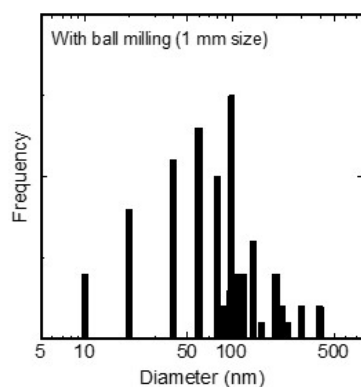
ボールミル処理前のシリコンスラッジ  
形状：球形状とフレーク形状の混在した不定形状

平均粒径：303.4nm

標準偏差：93.1nm



(b)

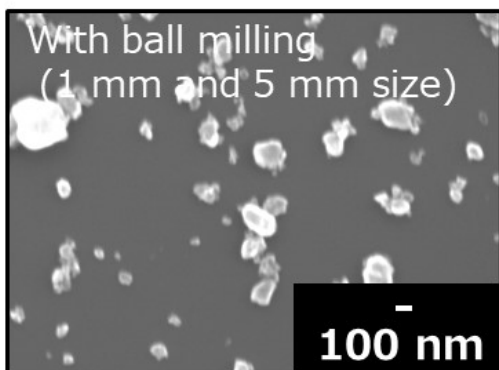


1mmの粉砕ビーズによる一段階ボールミル処理したシリコンスラッジ

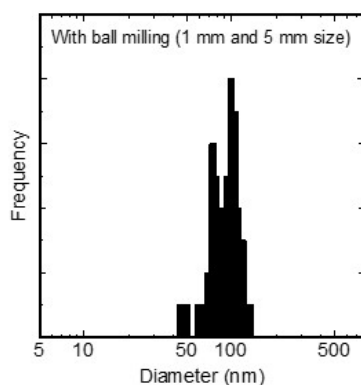
形状：球形状

平均粒径：104.7nm

標準偏差：62.2nm



(c)



1mmと5mmの粉砕ビーズによる二段階ボールミル処理したシリコンスラッジ

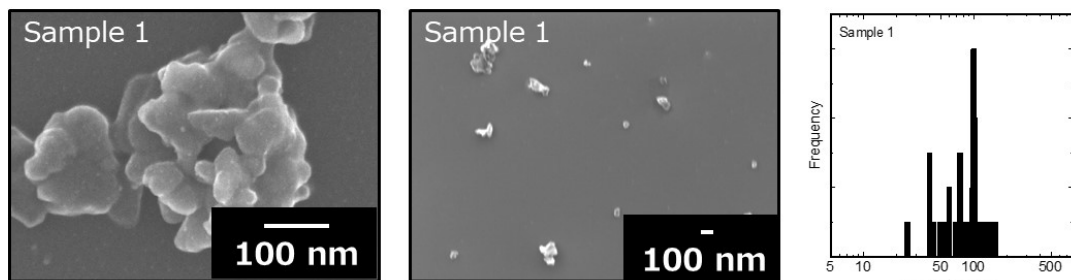
形状：球形状

平均粒径：93.9nm

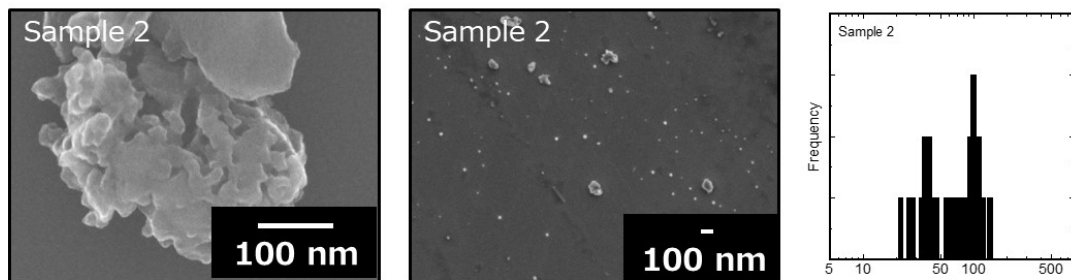
標準偏差：19.0nm

# SEMによる粒径分布の評価

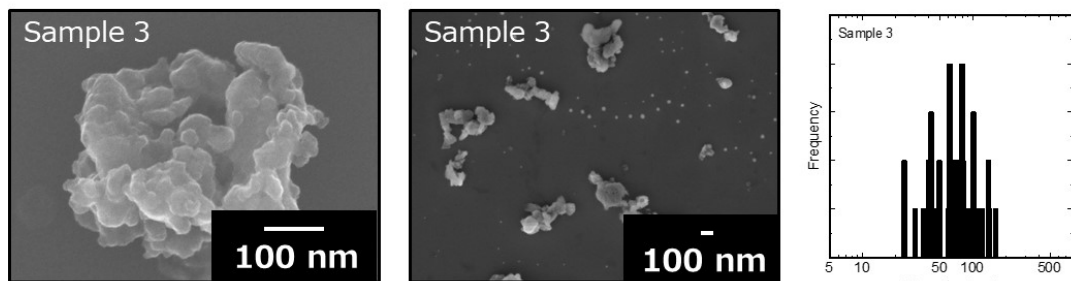
二段階ボールミル処理後のシリコンスラッジから作製したシリコンナノ多孔粒子



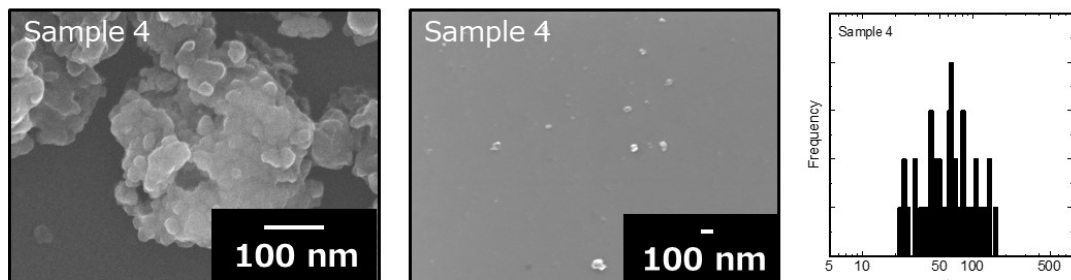
(a)



(b)



(c)



(d)

試料番号	AgNO <sub>3</sub> モル濃度 (M)	HF モル濃度 (M)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> モル濃度 (M)	攪拌時間 (min)
1	0.0025	10	0.03	5
2	0.0025	10	0.03	10
3	0.005	10	0.03	10
4	0.01	10	0.03	10

試料番号	平均粒径(nm)	標準偏差(nm)
1	<b>94.4</b>	<b>16.2</b>
2	<b>96.4</b>	<b>16.5</b>
3	<b>74.3</b>	<b>18.9</b>
4	<b>69.3</b>	<b>18.3</b>



**約 100nm の平均粒径** で **20%以下の分布幅** を有する 粒径分布を達成



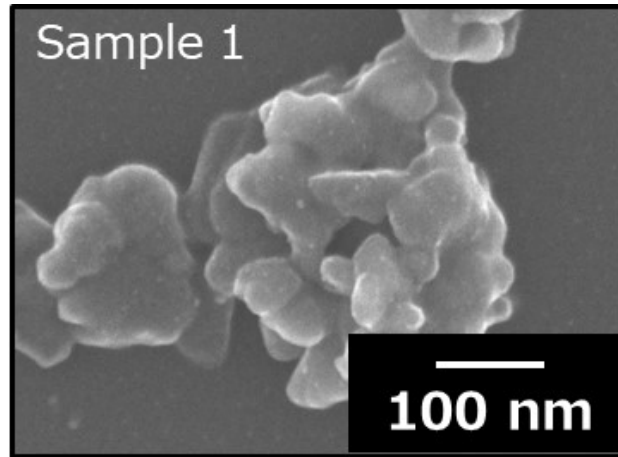
## 上半期

### ② ナノ多孔粒子の空隙分布の最適化

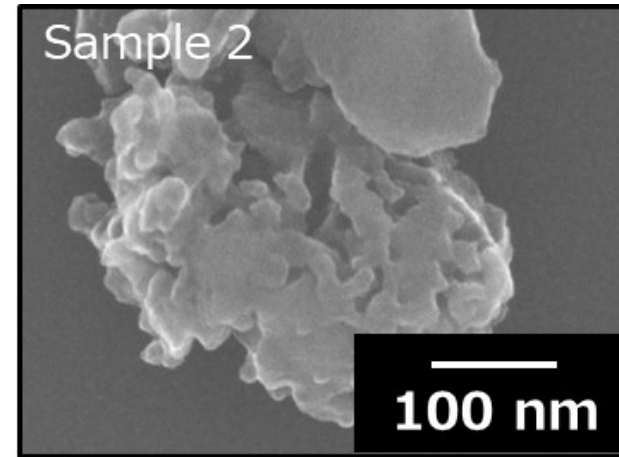
- ✓ ナノ多孔粒子の細孔径、比表面積、多孔度の評価

# SEMによる細孔構造の評価

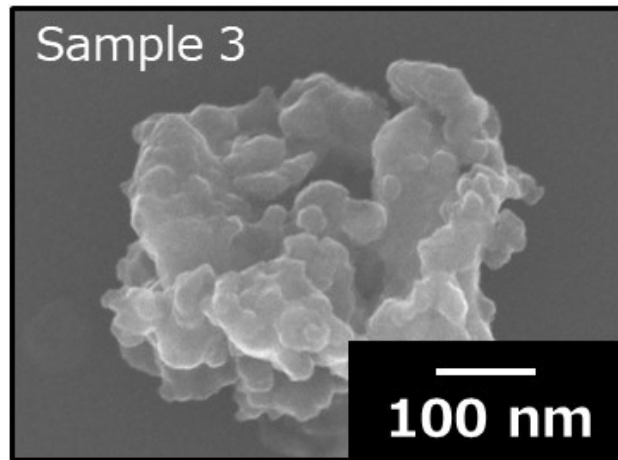
二段階ボールミル処理後のシリコンスラッジから作製したシリコンナノ多孔粒子



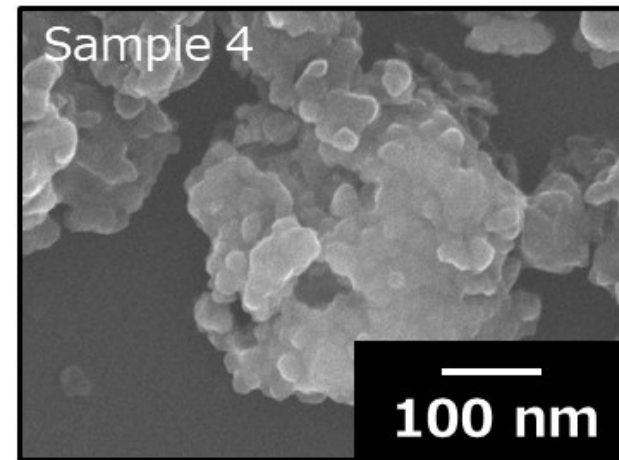
(a)



(b)



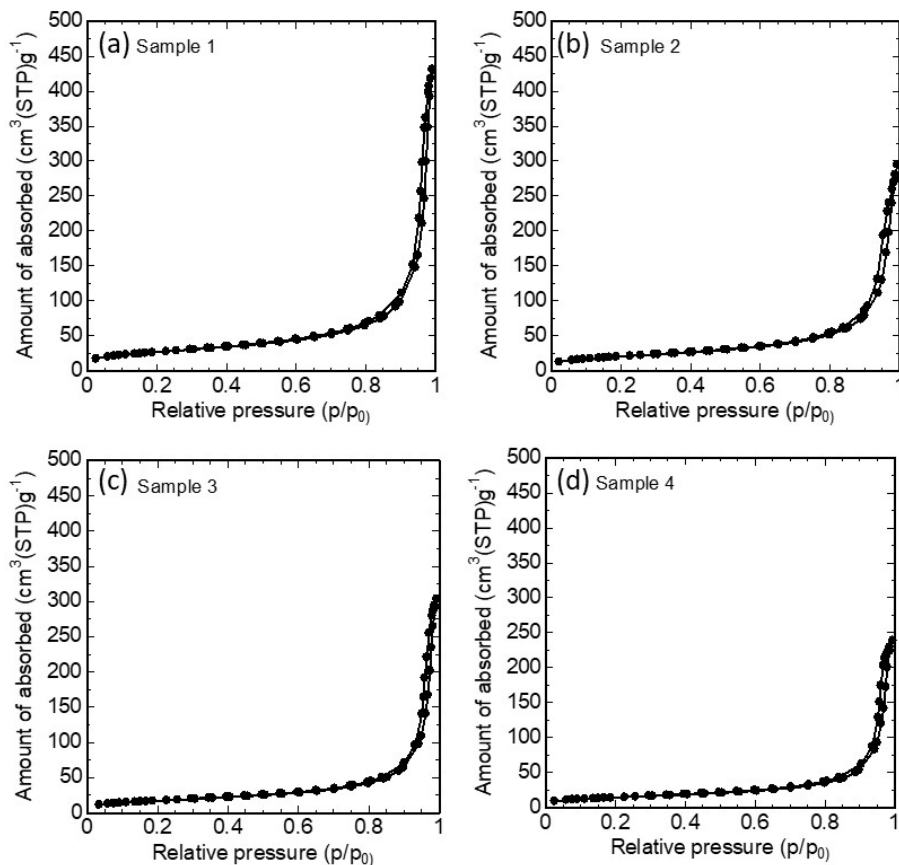
(c)



(d)

😊👉 ナノ粒子の表面全体に**細孔構造**を確認

# BETによる細孔構造の評価



二段階ボールミル処理後のシリコンスラッジから作製したシリコンナノ多孔粒子

試料番号	平均細孔径 (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	多孔度 (%)
1	27.5	97.0	71.7
2	24.1	73.4	57.4
3	30.4	60.5	68.1
4	28.6	50.3	56.2

メソ細孔（50nm以下の細孔サイズ）の存在を示すタイプIVの特性を観測

👉 20nm以上の細孔径、90m<sup>2</sup>/g以上の比表面積、60%以上の多孔度を達成

## 上半期

- ③ ナノ空隙表面へのリン添加濃度と金属被覆濃度の最適化
- ✓ 細孔構造におけるリン添加濃度と抵抗率の評価



# リン添加ナノ多孔粒子の創製プロセス

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より、90%以上の容量維持率を示すサイクル数が最も高い値を示した試料番号3の粒子を使用

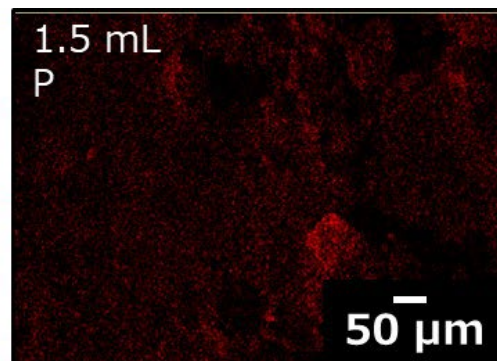
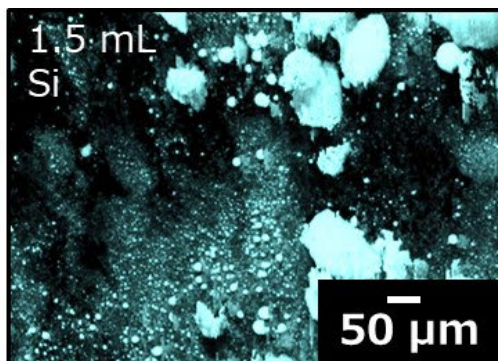
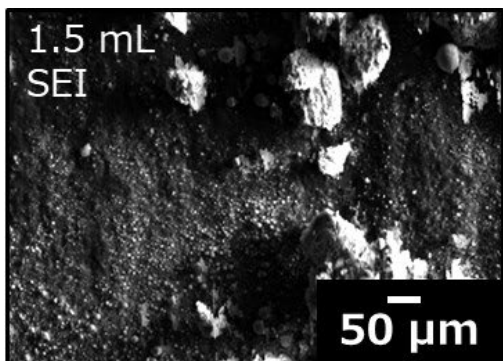
熱拡散によるシリコンナノ多孔粒子内へのリン添加

リン拡散剤の量を1.5mLと5.0mLで検討



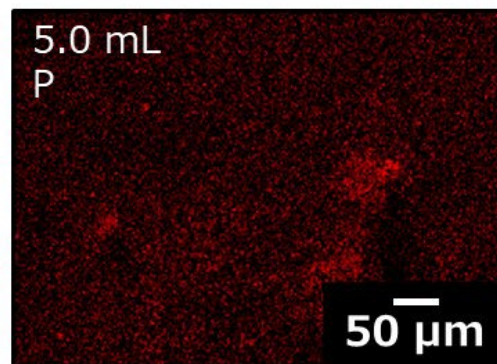
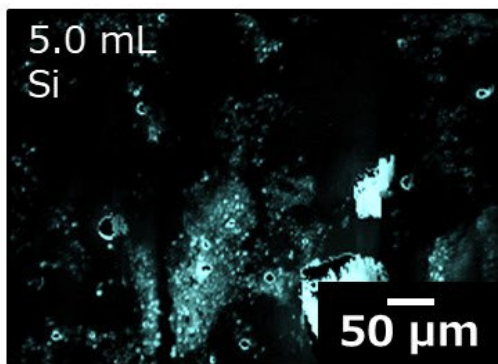
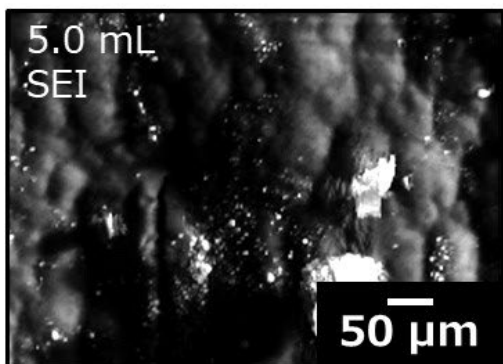
# EPMAによるリン濃度の評価

二段階ボールミル処理後のシリコンスラッジから作製したシリコンナノ多孔粒子



原子濃度  
Si:99.8at%  
P:**0.2at%**

(a)



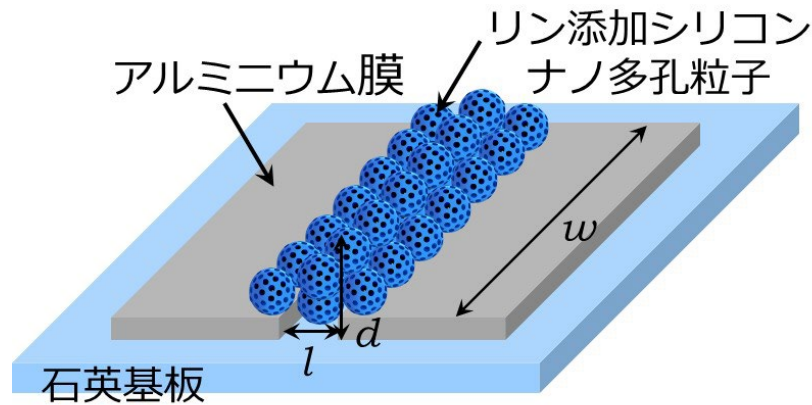
原子濃度  
Si:99.4at%  
P:**0.6at%**

(b)

😊👉 細孔構造への**一様なリン添加**を確認

# 電流 – 電圧測定による抵抗率の評価

二段階ボールミル処理後のシリコンスラッジから作製したシリコンナノ多孔粒子に対して、1.5mLのリン添加剤によるリン添加を実施



抵抗率 $\rho$ の算出

$$\rho = \frac{Vdw}{Il}$$

$V$ : 電極間の電圧  
 $I$ : 電極間の電流  
 $d$ : 粒子層の厚さ  
 $w$ : 電極の長さ  
 $l$ : 電極間隔

シリコンナノ多孔粒子の粒径および形状に強く依存

⇒二段階ボールミル処理無のシリコンナノ多孔粒子にリン添加した場合、スリット間で電流がほとんど流れない

⇒二段階ボールミル処理有のシリコンナノ多孔粒子にリン添加した場合、スリット間で粒子間を介した電流が発生（抵抗率： **$2.8 \times 10^4 \Omega \text{cm}$** ）

👉  **$10^4 \Omega \text{cm}$ 以下の抵抗率を示すリン添加濃度**を達成

## 上半期

- ③ ナノ空隙表面へのリン添加濃度と金属被覆濃度の最適化
- ✓ 細孔構造における金属材料の原子濃度の評価



# 金属被覆ナノ多孔粒子の創製プロセス

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より、90%以上の容量維持率を示すサイクル数が最も高い値を示した試料番号3の粒子を使用

シリコンナノ多孔粒子への金属被覆

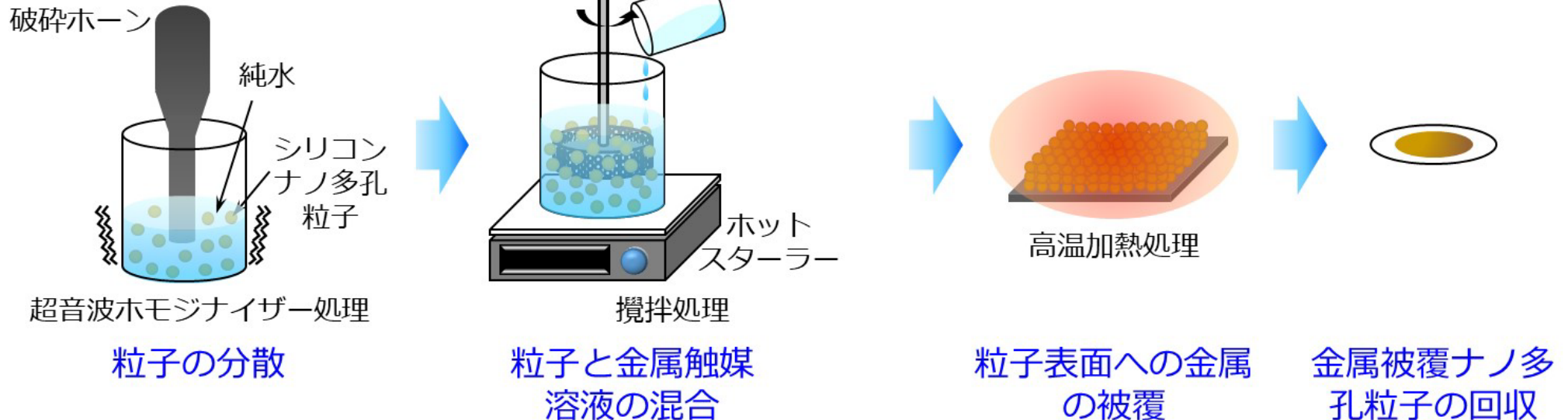
金属被覆材料として鉄、ニッケル、鉄/ニッケル複合体を使用

硝酸鉄と塩化ニッケルのモル濃度を0.002Mと0.2Mで検討

鉄被覆：硝酸鉄水溶液

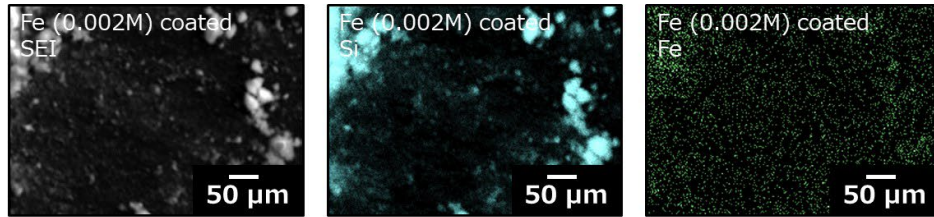
ニッケル被覆：塩化ニッケル/水酸化アンモニウム

鉄/ニッケル被覆：上記試薬を使用



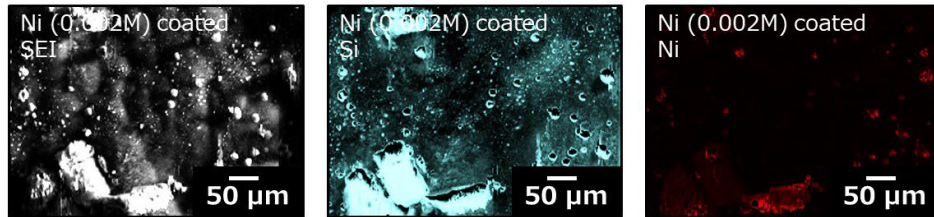
# EPMAによる金属濃度の評価

二段階ボールミル処理後のシリコンスラッジから作製したシリコンナノ多孔粒子



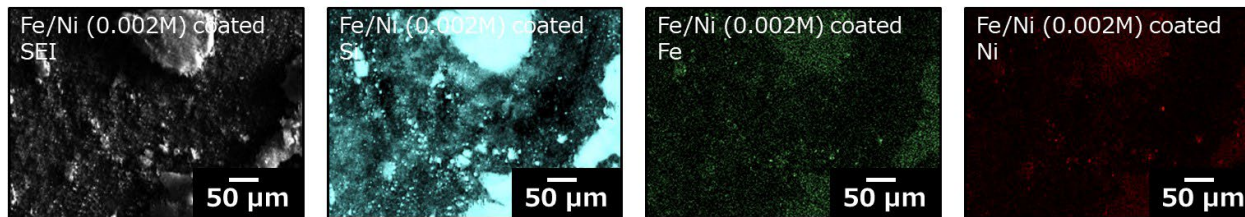
(a)

原子濃度  
Si:99.8at%  
Fe:**0.2at%**



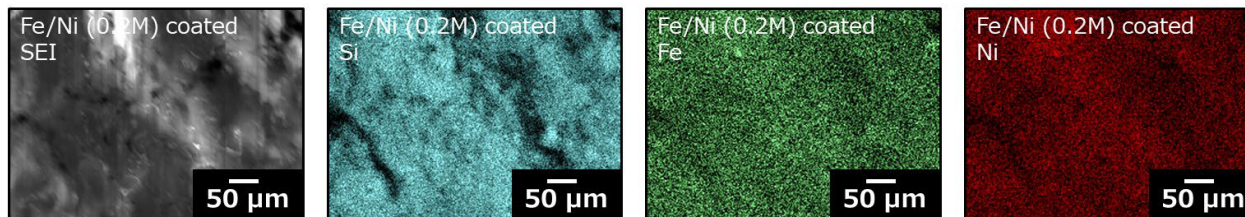
(b)

原子濃度  
Si:99.9at%  
Ni:**0.1at%**



(c)

原子濃度  
Si:99.83at%  
Fe:**0.07at%**、Ni:**0.1at%**



原子濃度  
Si:84.1at%  
Fe:**4.2at%**、Ni:**11.7at%**

😊 細孔構造への**一様な鉄、ニッケル、鉄/ニッケル複合体の被覆**を確認し、**30at%以下で制御した鉄/ニッケルの原子濃度**を達成

## 下半期

- ④ 金属被覆およびリン添加した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の容量と充放電サイクル寿命の最適化
- ✓ 充放電特性における容量と容量維持率の評価



# リチウムイオン二次電池の創製プロセス

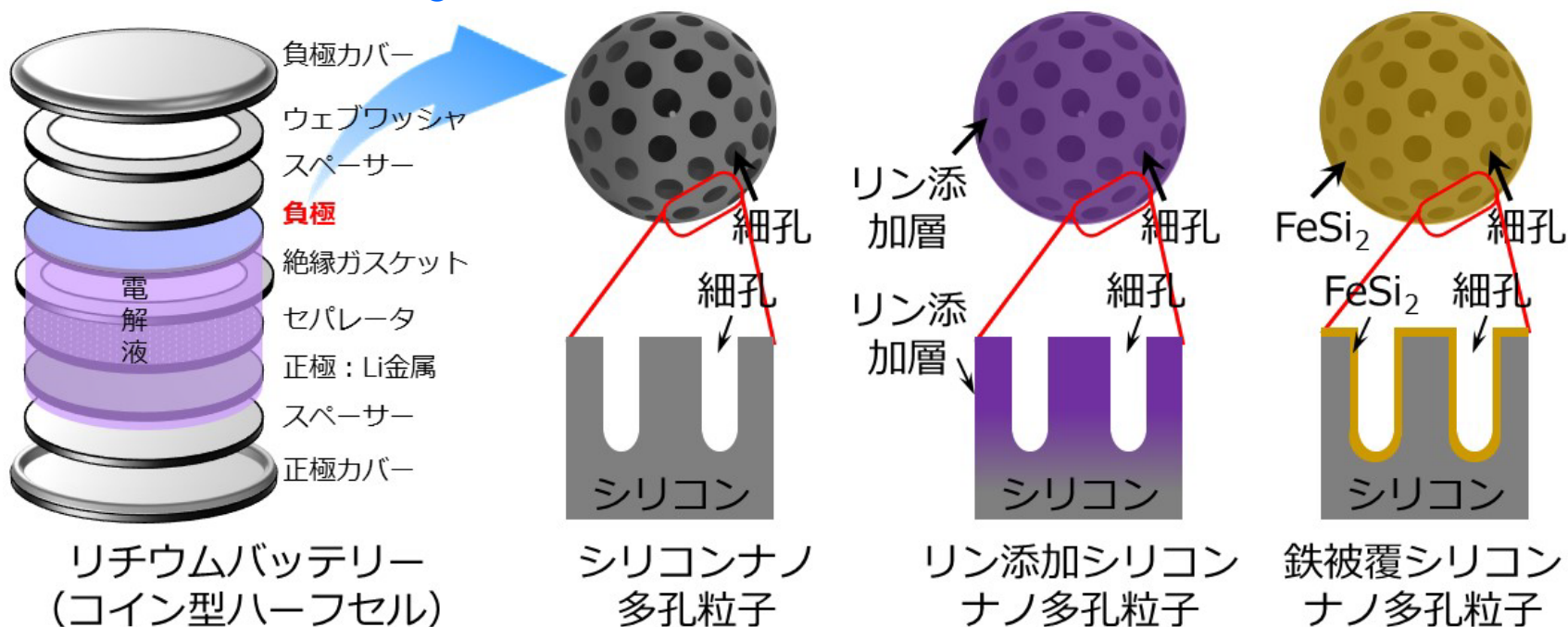
70wt%シリコン負極材料/10wt%導電助剤/20wt%PAAバインダーを用いた2032コイン型ハーフセルを作製

シリコン負極材料：二段階ボールミル処理したシリコンスラッジ粉末、試料番号1~4のシリコンナノ多孔粒子、試料番号3のリン添加および鉄被覆したシリコンナノ多孔粒子

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

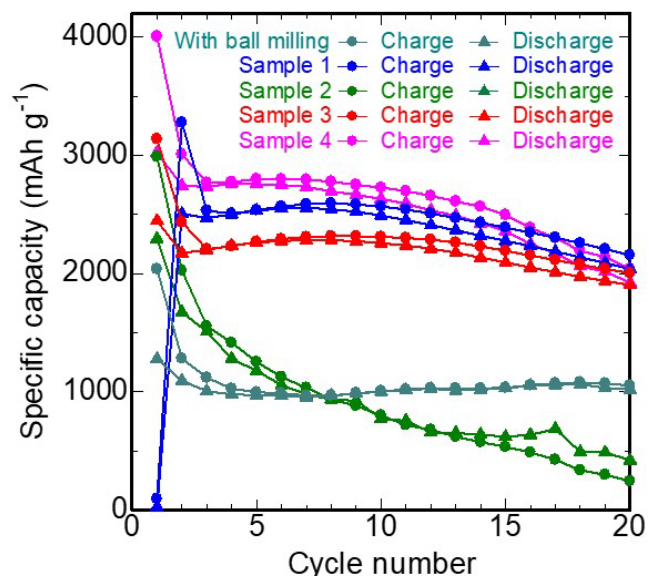
電解液：1.0M  $\text{LiPF}_6$ /EC/EMC/2.0wt%FEC





# 充放電サイクル特性の評価

二段階ボールミル処理後のシリコンスラッジから作製した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



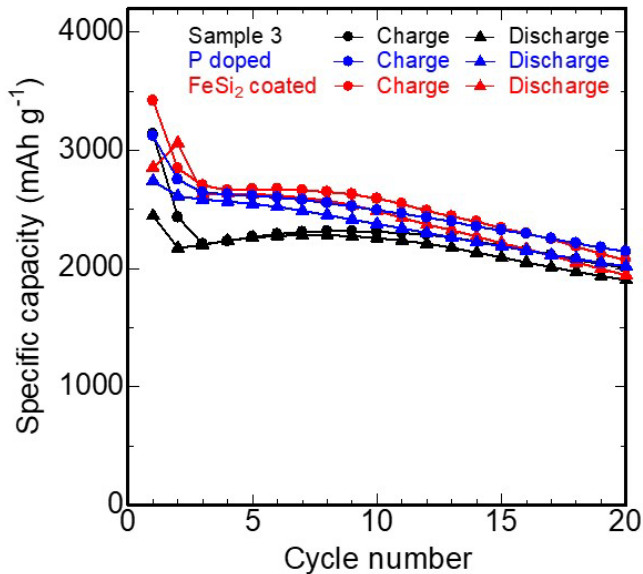
容量と容量維持率はシリコンナノ多孔粒子表面の平均細孔径に強く依存

⇒最も大きい平均細孔径（30.4nm）を有した**試料番号3のシリコンナノ多孔粒子において優れたサイクル性能**を示した

負極材料 試料番号	1サイクル時の容量		2サイクル時の容量		90%以上の容量 維持率を示した サイクル数
	比充電容量 (mAh/g)	比放電容量 (mAh/g)	比充電容量 (mAh/g)	比放電容量 (mAh/g)	
Siスラッジ	2038	1277	1282	1094	-
1	94.7	24.6	3278	2506	-
2	2990	2294	2027	1673	-
3	<b>3138</b>	<b>2447</b>	<b>2434</b>	<b>2174</b>	<b>15</b>
4	4006	3023	3010	2744	11

# 充放電サイクル特性の評価

リン添加および鉄被覆したシリコンナノ多孔粒子（試料番号3）負極材料を用いたリチウムイオン二次電池



**リン添加**：細孔構造へのリン添加による高い導電性の確保

**鉄被覆**：細孔構造への一様な鉄被覆によりシリコン/電解液間の最適な電気化学還元による安定したSEI層の形成

上記の効果により、**高い容量を長サイクル数で保持**できたが、90%以上の容量維持率を示すサイクル数は低下

😊👉 リン添加および鉄被覆により**長いサイクル数において高容量**を達成

負極材料	1サイクル時の容量		2サイクル時の容量		90%以上の容量維持率を示したサイクル数
	比充電容量 (mAh/g)	比放電容量 (mAh/g)	比充電容量 (mAh/g)	比放電容量 (mAh/g)	
試料番号3	3138	2447	2434	2174	<b>15</b>
リン添加	<b>3122</b>	<b>2741</b>	<b>2753</b>	<b>2613</b>	11
鉄被覆	<b>3420</b>	<b>2852</b>	<b>2846</b>	<b>3061</b>	11

# 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**と**細孔構造創製技術**を確立
- シリコンナノ多孔粒子の**空隙分布制御技術**と**多孔度制御技術**を確立
- シリコンナノ多孔粒子の細孔構造への**リン添加技術**と**金属被覆技術**を確立
- 一様な粒径、大きい細孔径を有し、細孔構造へのリン添加による高い導電性の確保ならびに一様な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により**長サイクル数での高い容量の持続**を達成