

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 【2022年度 2022M-194 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/黒鉛複合材料に対して、**シリコン含有量を85%**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**

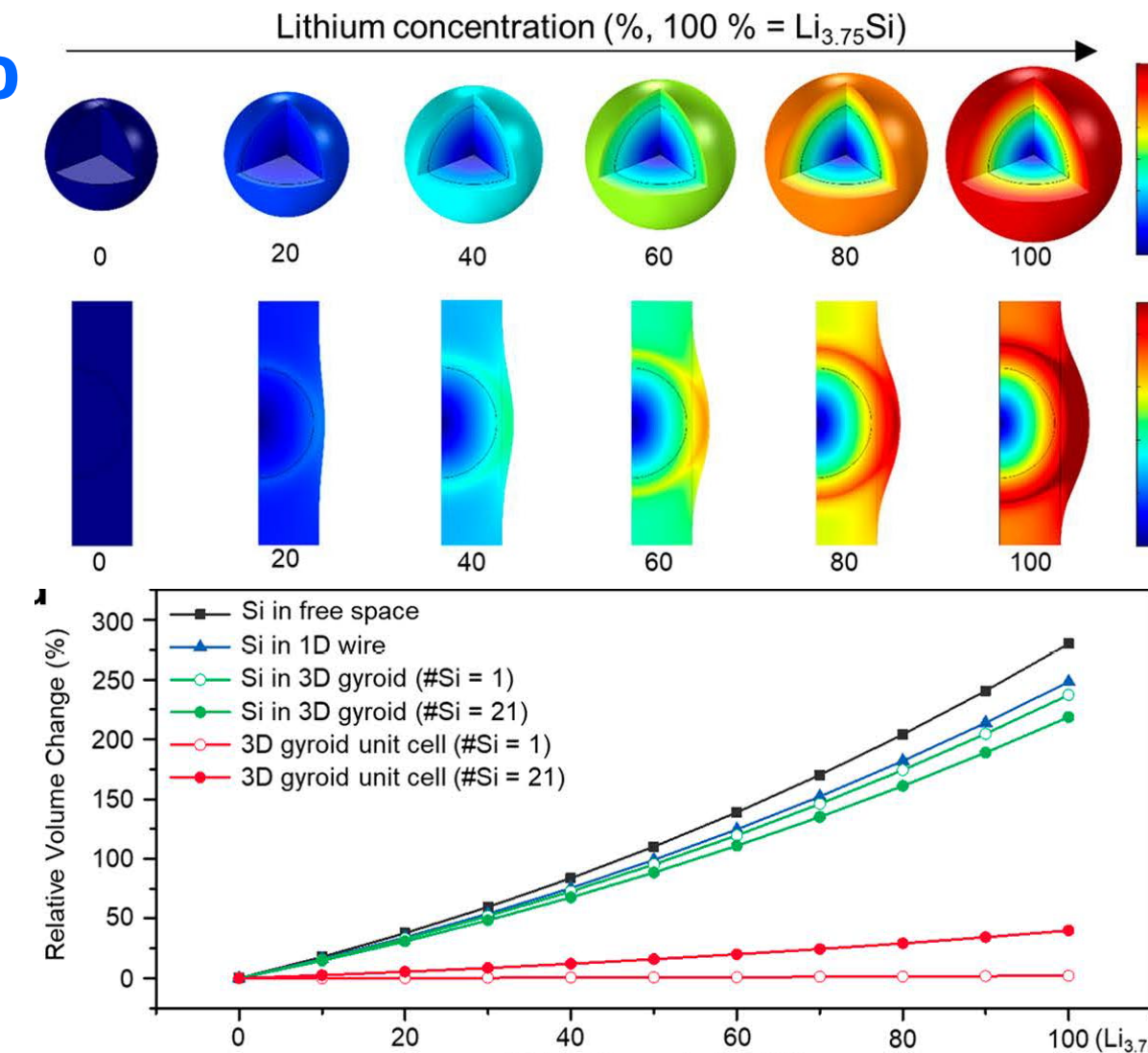
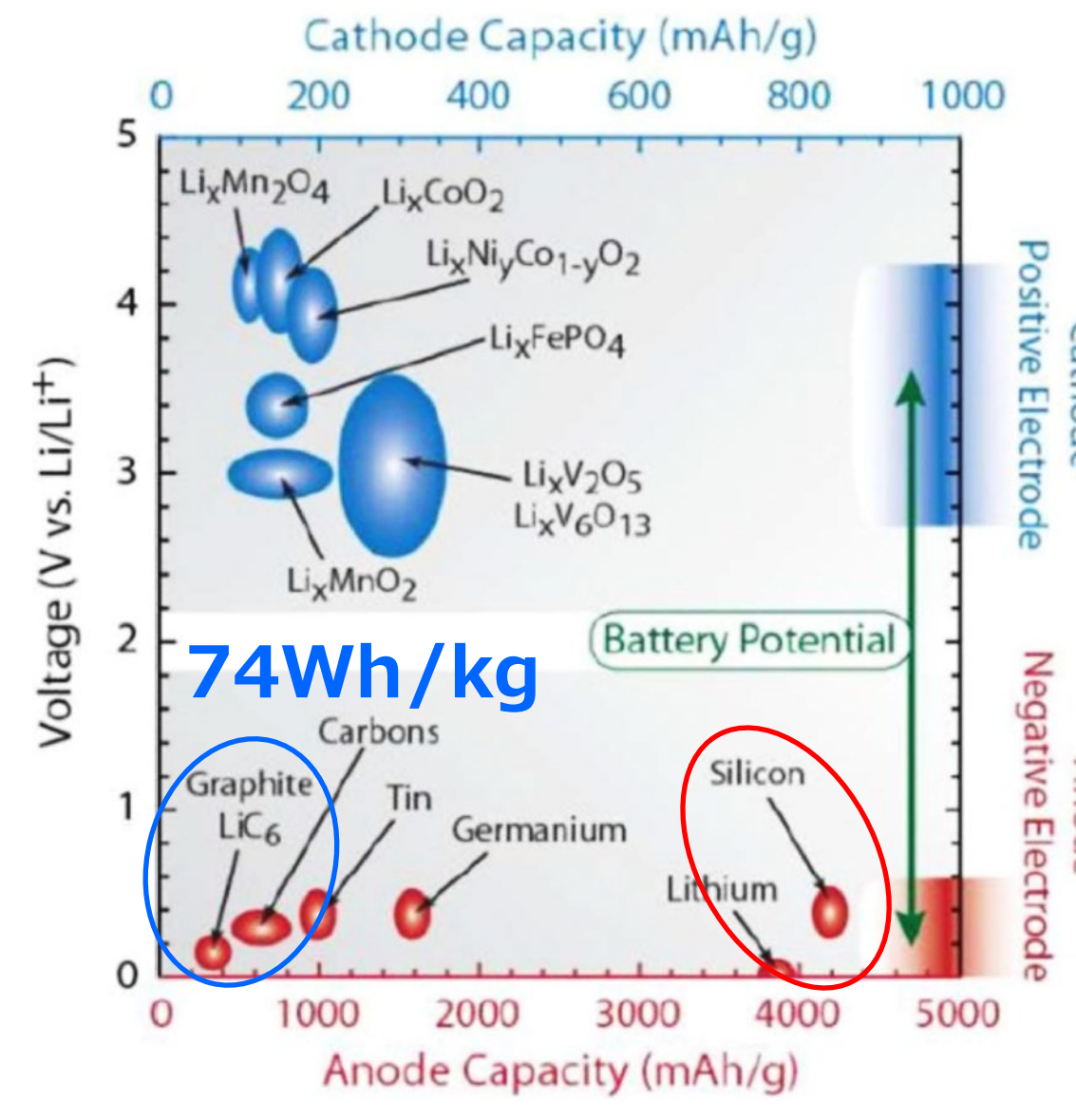
😞 **充放電サイクル寿命が低下**

⇒ 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)**



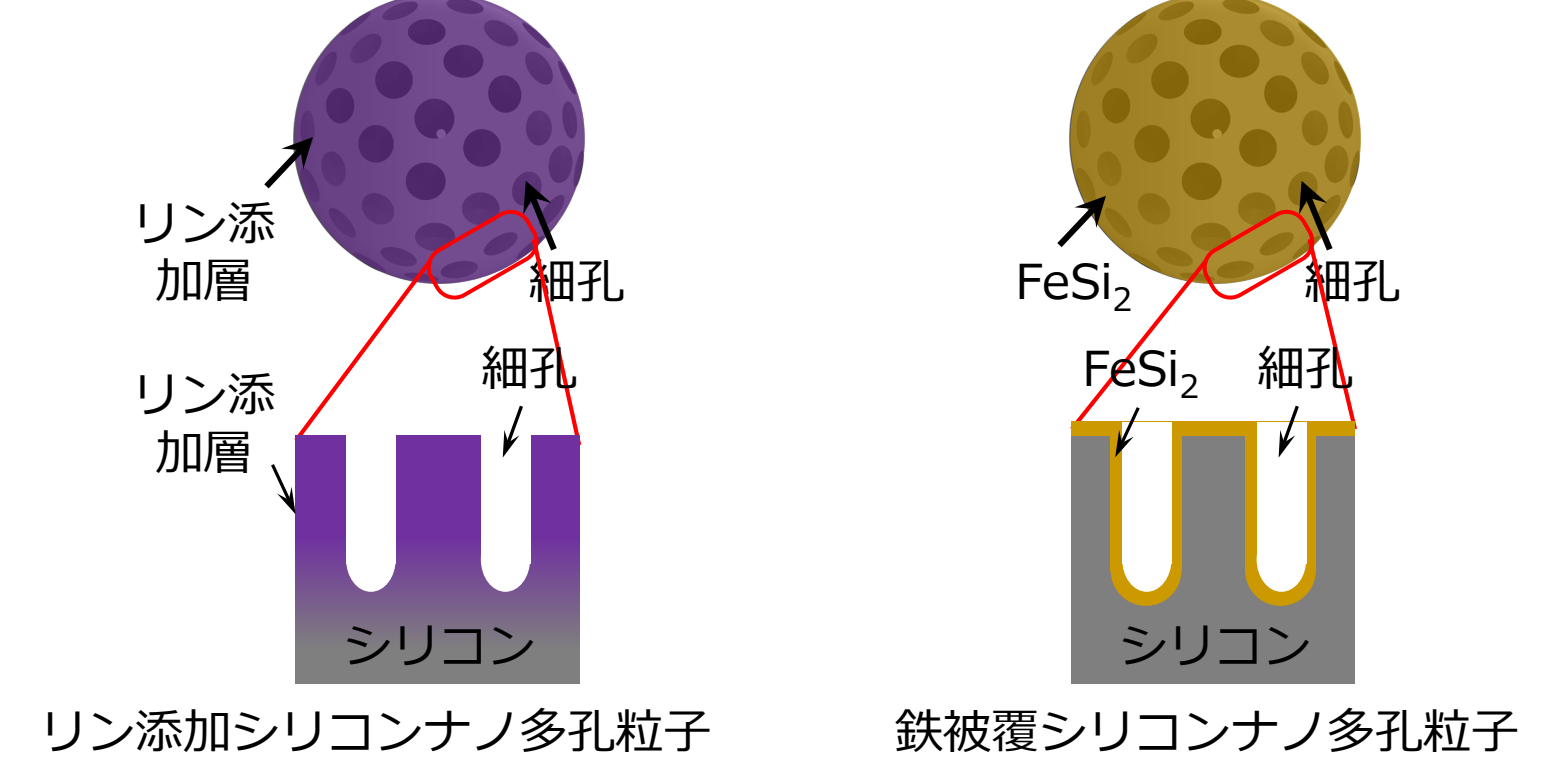
J. Lee, Y. Yamauchi, et al.; ACS Nano, 13, 9607-9619, 2019

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分布と空隙分布の最適化**

😊 **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**



成果 1: シリコンナノ多孔粒子の合成技術と諸特性

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

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**

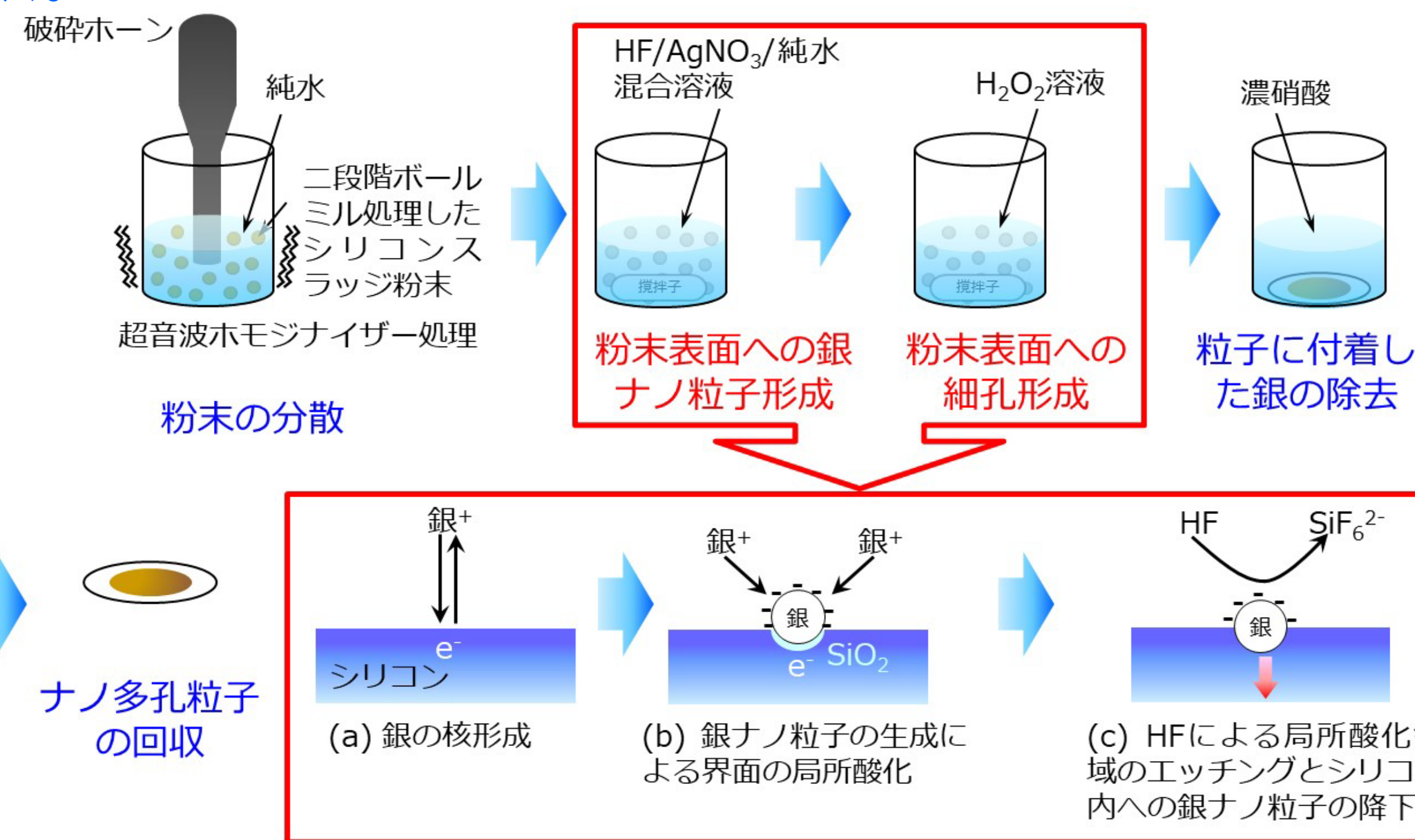


図1 シリコンナノ多孔粒子および細孔構造へのリン添加と金属被覆の製造プロセス

細孔構造へのリン添加と金属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



シリコンナノ多孔粒子への**金属被覆**

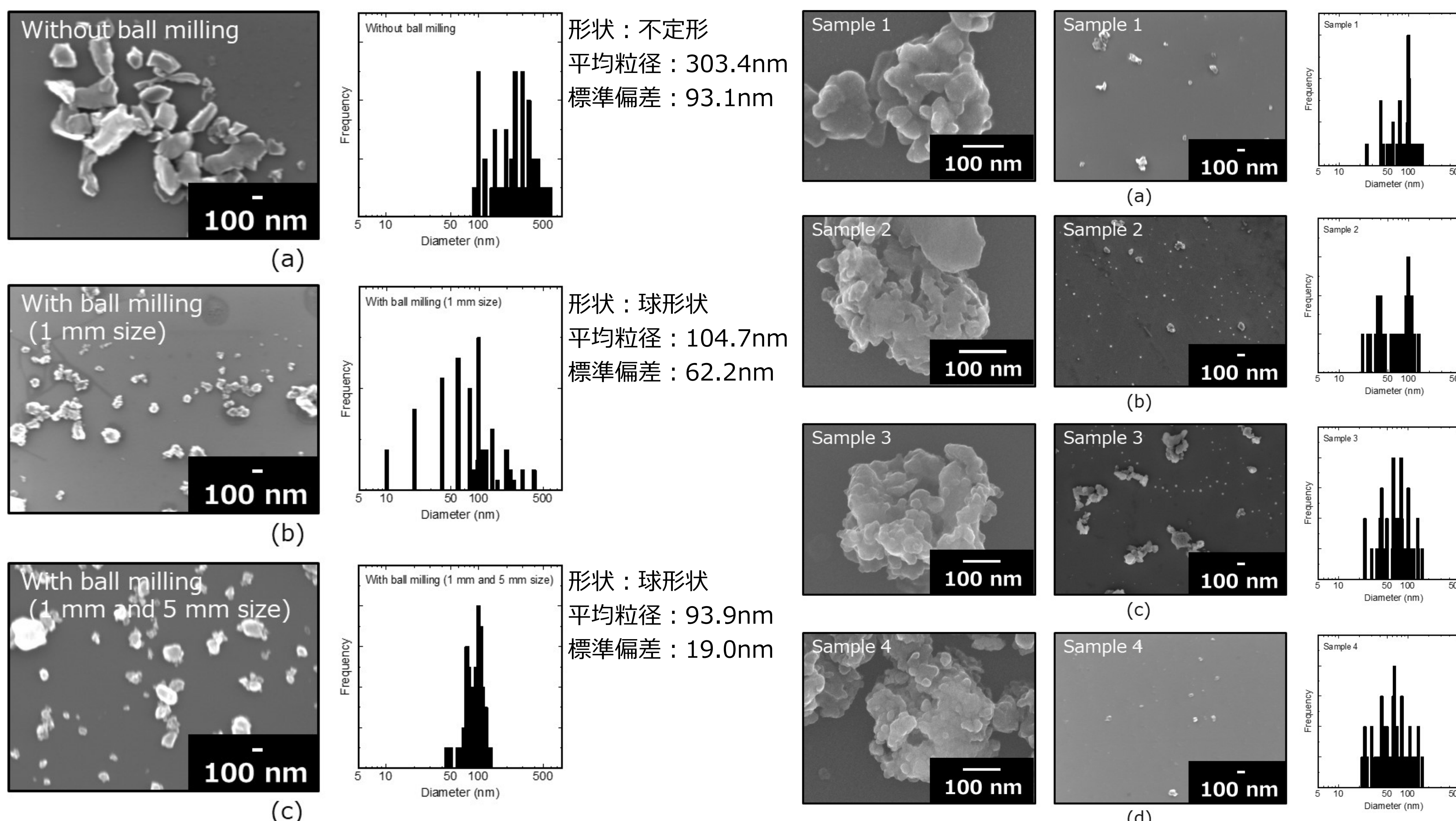
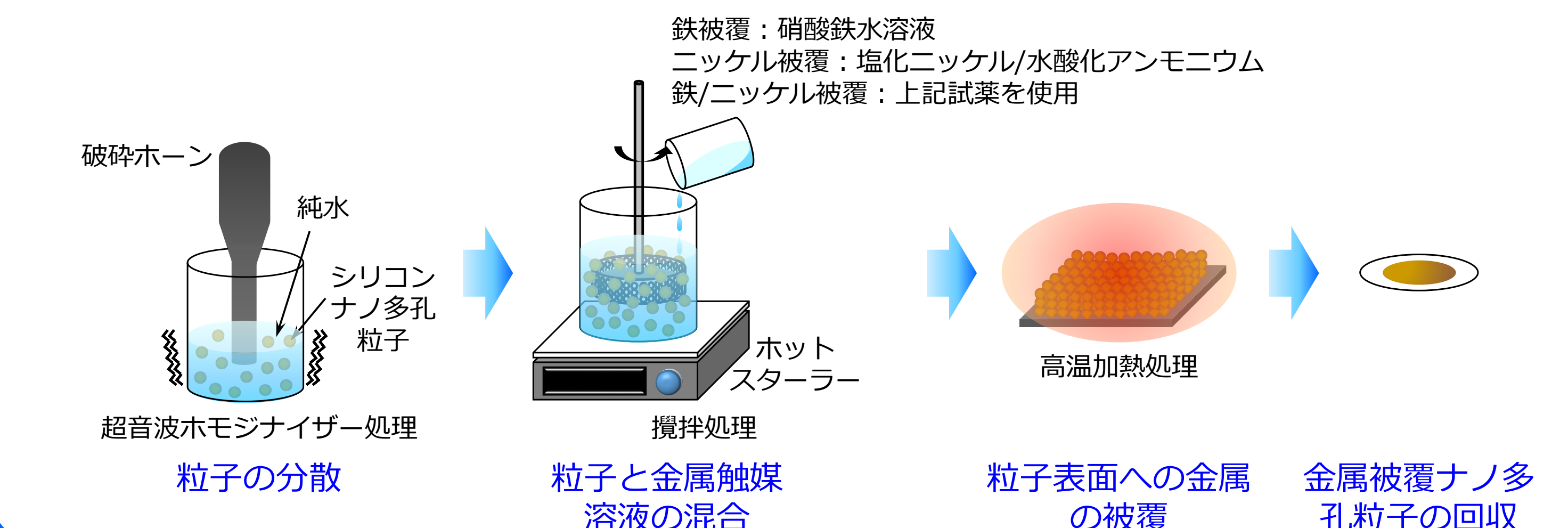


図2 ボールミル処理前、一段階と二段階ボールミル処理後のシリコンスラッジ粉末と二段階ボールミル処理後のシリコンスラッジ粉末から作製したシリコンナノ多孔粒子のSEM像

😊 **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**

表1 シリコンナノ多孔粒子の作製条件

試料番号	AgNO ₃ モル濃度 (M)	HF モル濃度 (M)	H ₂ O ₂ 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

表2 試料番号1~4のシリコンナノ多孔粒子の平均粒径、標準偏差

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

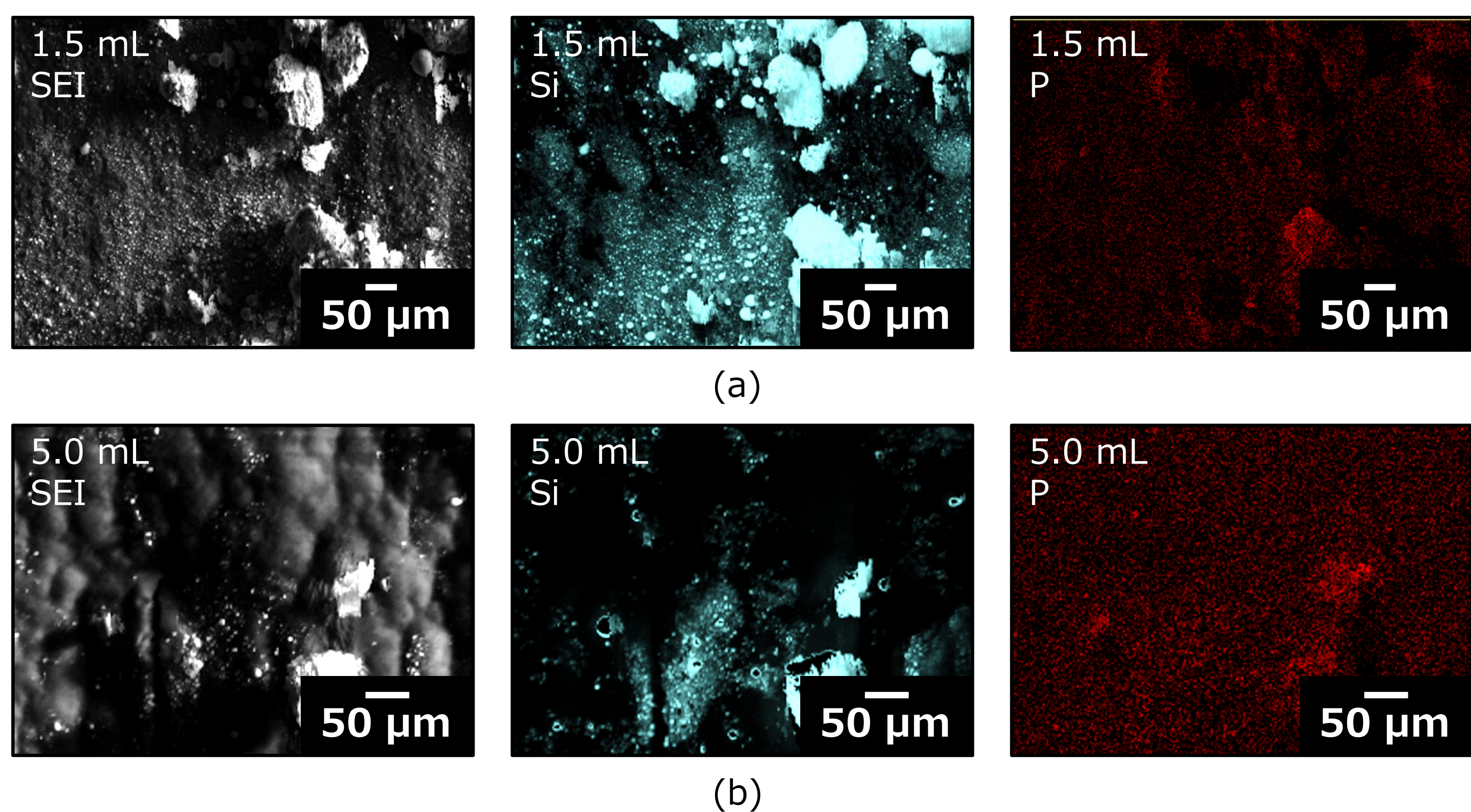
表3 試料番号1~4のシリコンナノ多孔粒子の平均細孔径、比表面積、多孔度

試料番号	平均細孔径 (nm)	比表面積 (m ² /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

😊 **20nm以上の細孔径、90m²/g以上の比表面積、60%以上の多孔度を達成**

リン添加したシリコンナノ多孔粒子の諸特性

リン拡散剤の量：1.5mL、5.0mL



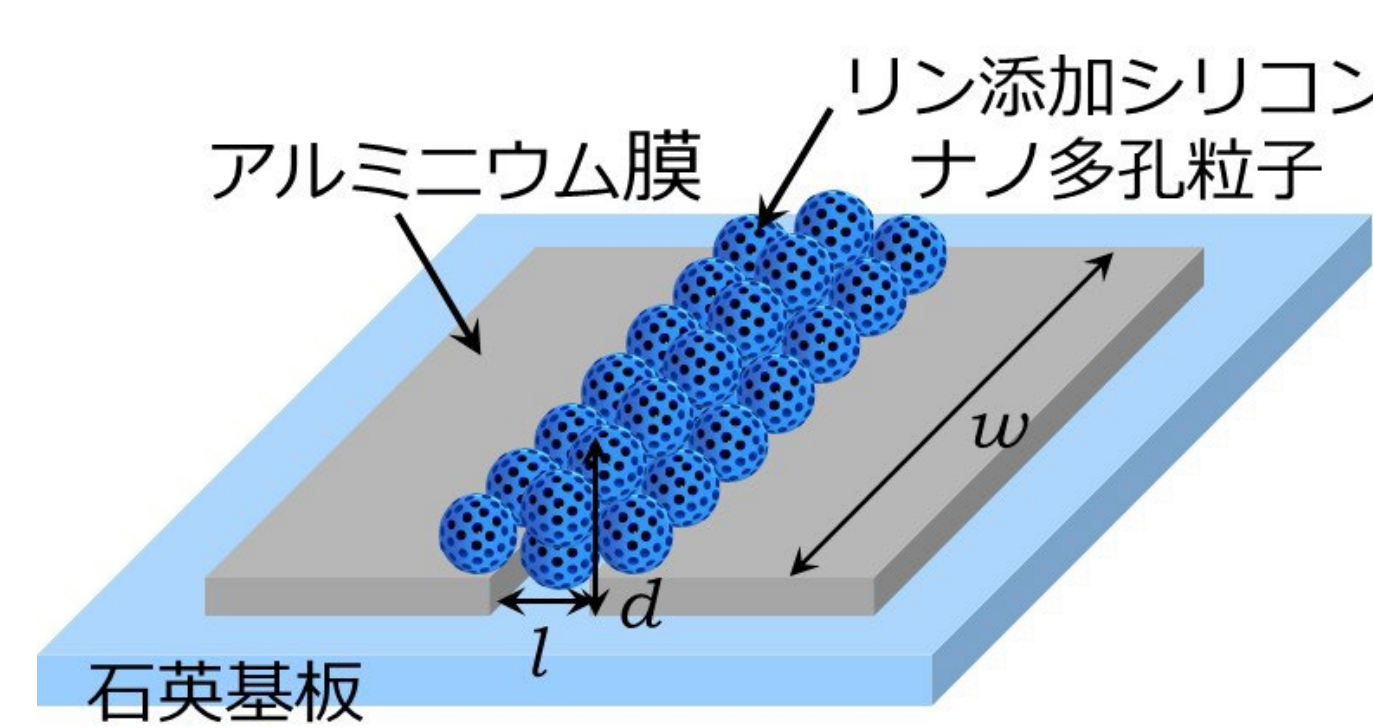
原子濃度
Si:99.8at%
P:**0.2at%**

原子濃度
Si:99.4at%
P:**0.6at%**

抵抗率 ρ 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



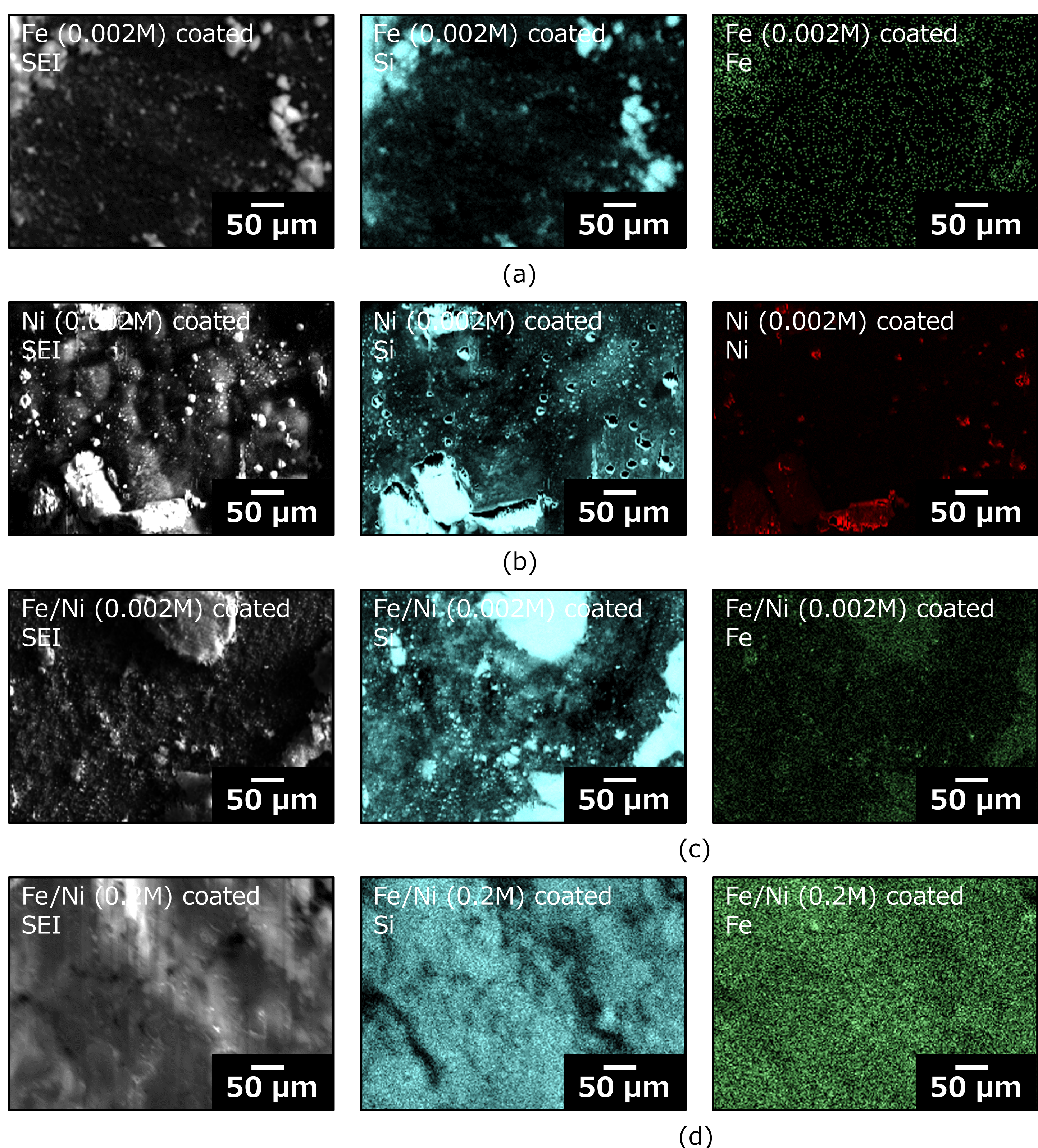
1.5mLのリン添加剤での抵抗率： **$2.8 \times 10^4 \Omega \text{cm}$**

図3 1.5mLと5.0mLのリン添加剤を用いた作製した試料番号3のシリコンナノ多孔粒子の元素マッピング画像

😊 細孔構造への**一様なリン添加**を確認し、 **$10^4 \Omega \text{cm}$ 以下の抵抗率を示すリン添加濃度**を達成

金属被覆したシリコンナノ多孔粒子の諸特性

硝酸鉄と塩化ニッケルのモル濃度：0.002M、0.2M



原子濃度
Si:99.8at%
Fe:**0.2at%**

原子濃度
Si:99.9at%
Ni:**0.1at%**

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

図4 鉄 (0.002M)、ニッケル (0.002M)、鉄/ニッケル複合体 (0.002M、0.2M) で被覆した試料番号3のシリコンナノ多孔粒子の元素マッピング画像

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

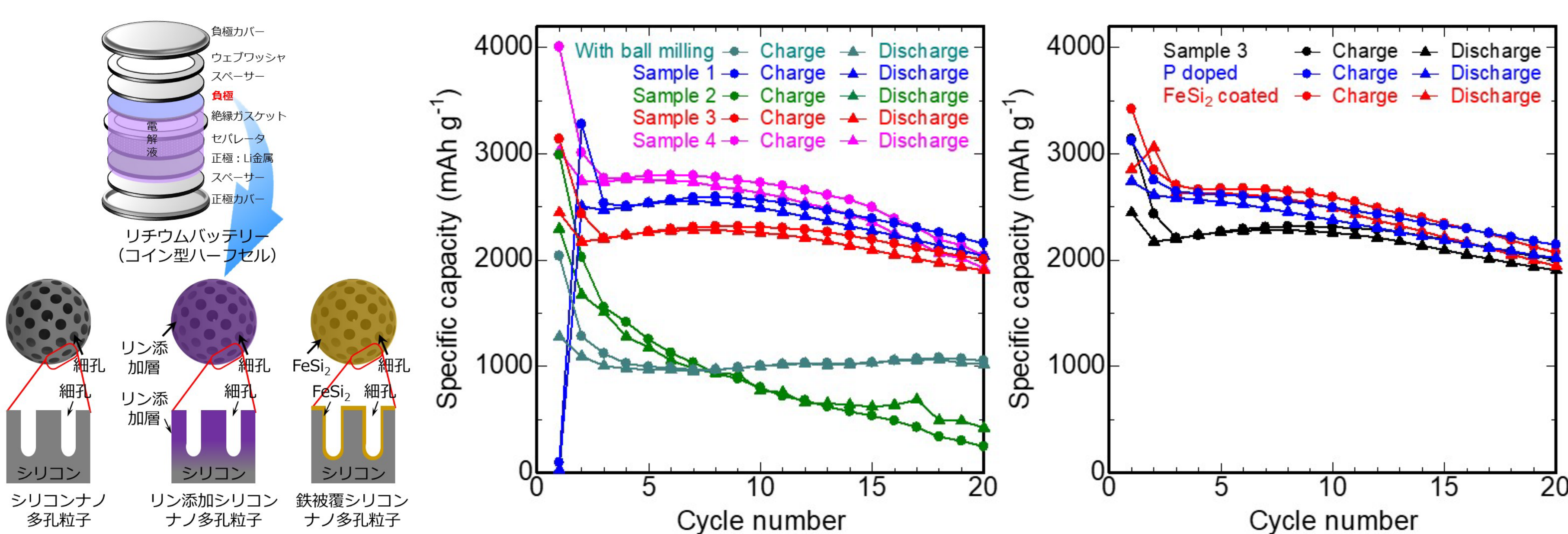


図5 シリコンスラッジ粉末負極材料、試料番号1~4のシリコンナノ多孔粒子負極材料、試料番号3のリン添加および鉄被覆したシリコンナノ多孔粒子負極材料を用いたハーフセルの構造図と充放電サイクル性能

表4 各シリコン負極材料を用いたハーフセルの性能比較

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	3138	2447	2434	2174	15
4	4006	3023	3010	2744	11

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	15
リン添加	3122	2741	2753	2613	11
鉄被覆	3420	2852	2846	3061	11

😊 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

得られた成果

お問い合わせ先

- 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、細孔構造創製技術、空隙分布制御技術、多孔度制御技術、リン添加技術、金属被覆技術**を確立
- 細孔構造、リン添加、金属被覆の最適化による**長サイクル数での高容量の持続**を実現

〒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>