

高容量かつ劣化しないリチウム2次電池用 ケイ素系負極

産業技術総合研究所
先進コーティング技術研究センター
エネルギー応用材料研究チーム
主任研究員 間宮 幹人

2019年7月2日

・リチウムイオン2次電池の重要性

応用産業

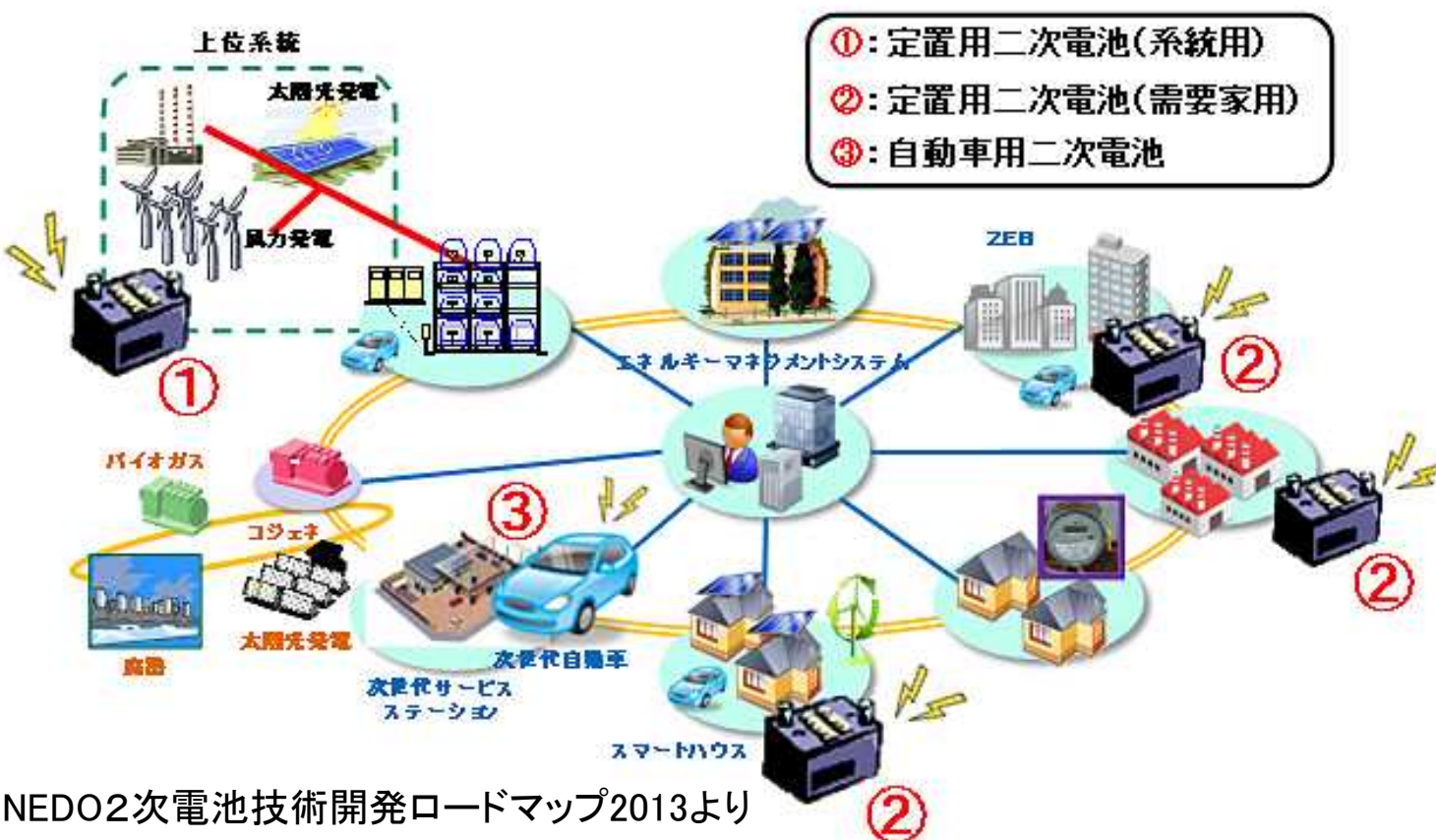
車載用・定置用など
用途拡大

2021年には4兆円の
市場規模に

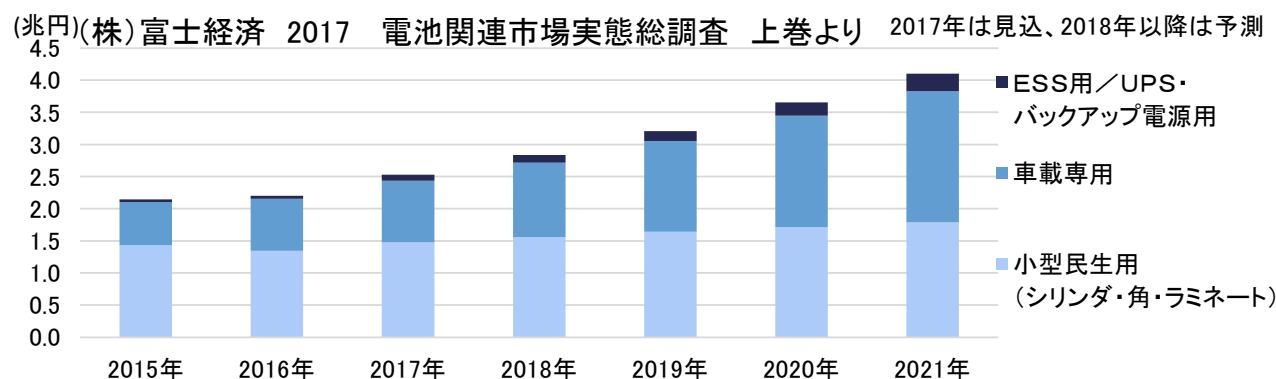
課題

容量・出力特性の向上
寿命・安全性の向上

次世代リチウム2次電池
のニーズは拡大



NEDO2次電池技術開発ロードマップ2013より



・リチウムイオン2次電池の原理・構成

電池全般の材料開発で次世代電池の提供へ

電解質

酸化物固体
電解質単結晶

安全性向上

正極

リチウムマンガン
酸化物

電位向上

正極 電解質 負極

放電 充電

集電体

集電体

正極活物質

導電助剤 結着剤

負極活物質

負極

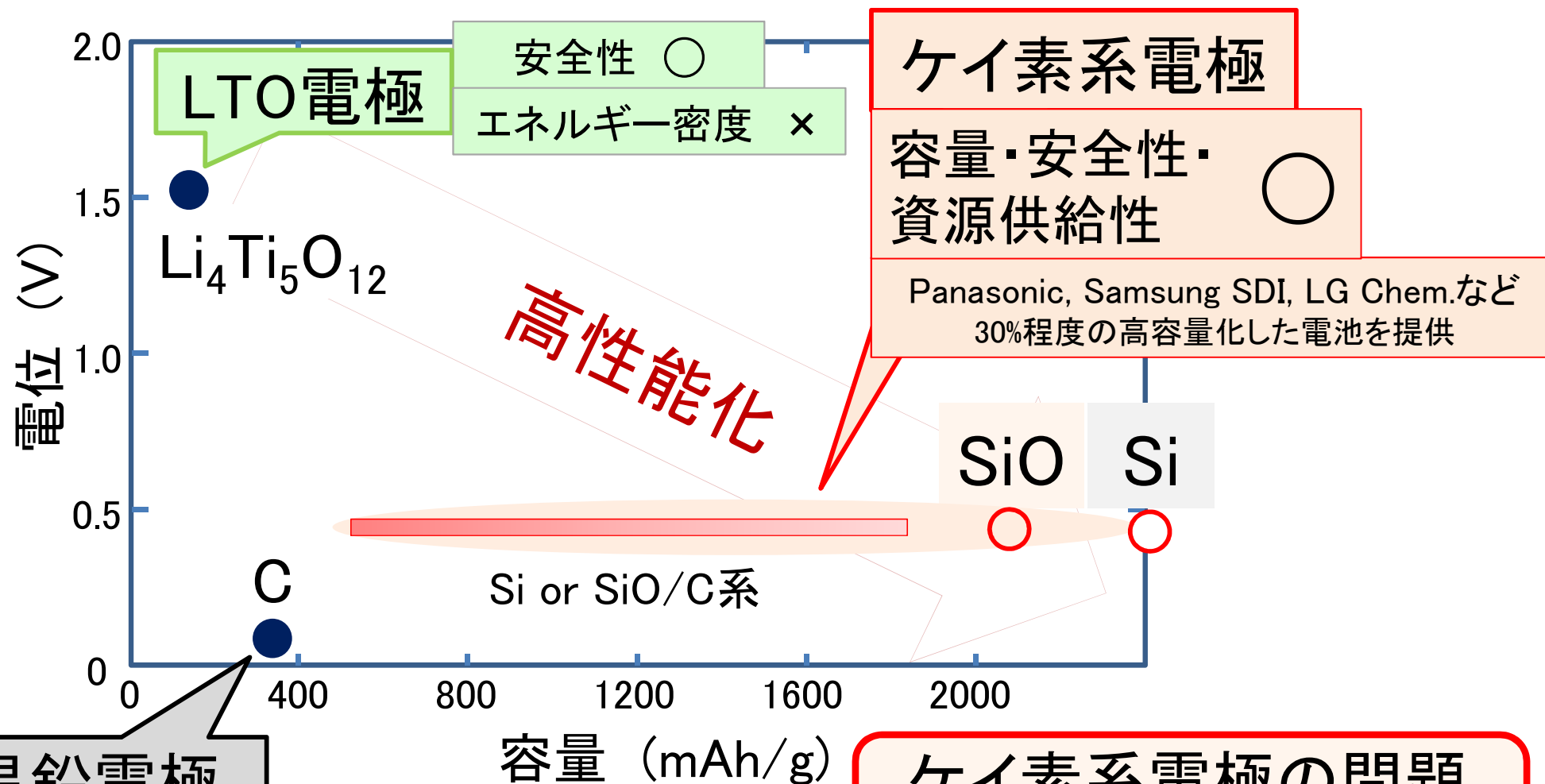
チタン酸化物
ケイ素系

容量向上

放電 充電

 e^-

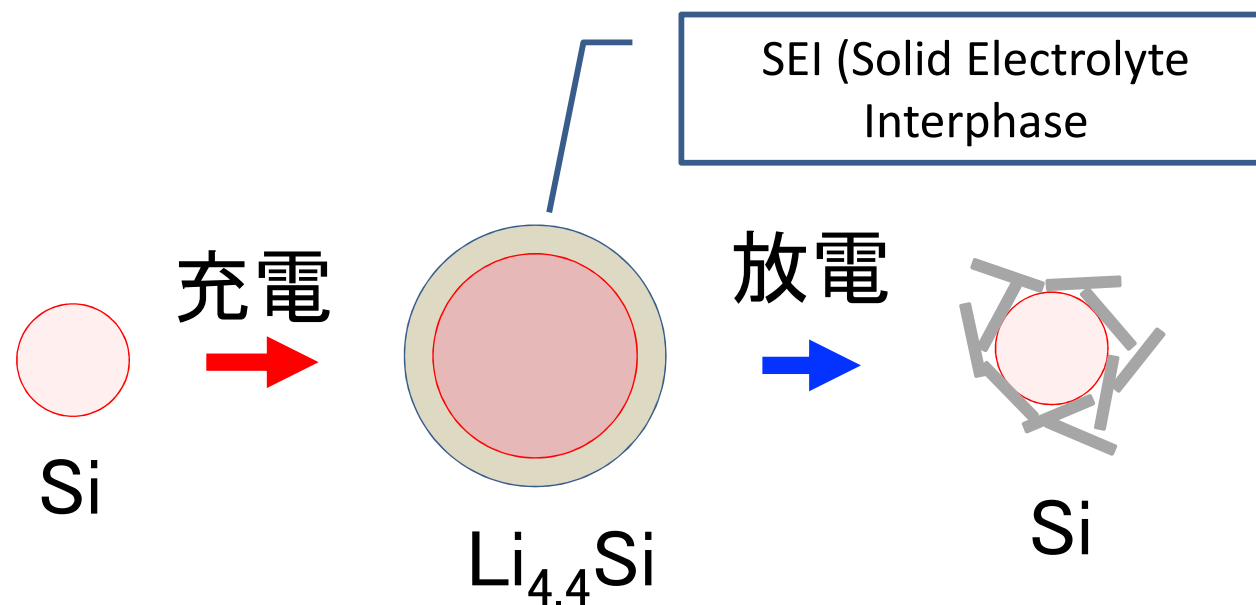
負極材料の特徴



ケイ素系電極の問題
高性能は持続せず、
繰り返し利用できない。

・ケイ素負極の問題点

ケイ素の充放電反応



体積膨張・収縮が300%以上にも達する。

2次電池として繰り返し利用することができない。

SEIが形成しても剥離してしまうため。

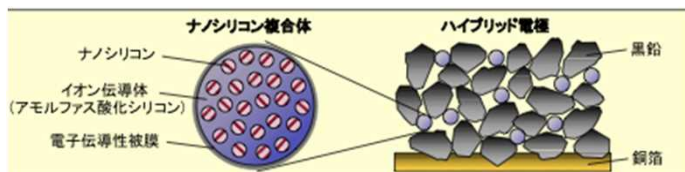
改善法

ケイ素の粒径を300–500 nm 以下に微細化が有効

・ケイ素系負極の開発状況

日立Maxwell

アモルファス中にSiナノ結晶を分散させた複合体をグラファイトと混ぜて電極に。
(商品名: ULSiON)



SiO-Cの含有量を増やし、黒鉛電極の2倍のエネルギー密度を達成。

GSユアサ

水系結着剤でSi微粒子と複数の導電助剤を結着させて電極を作成。
(試作中)

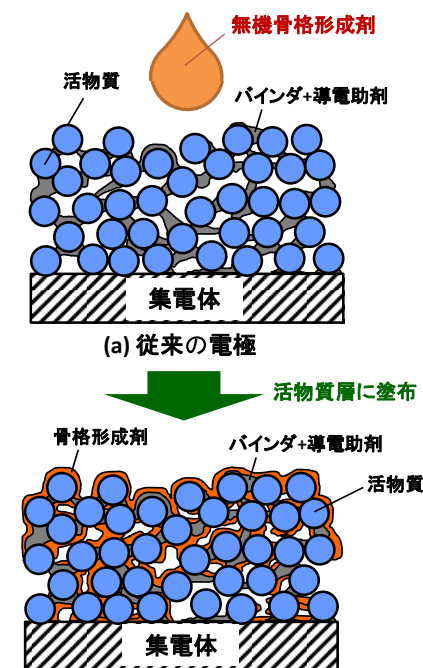


Siの粒径や導電助剤の最適化により黒鉛の3倍のエネルギー密度を達成。

ATTACCATO

(関西センター発ベンチャー)

従来型Si電極に無機系結着剤を塗布することでサイクル特性改善。

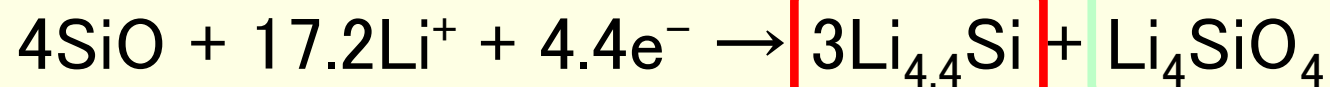


Si系電極で100cycle後でも78%の容量維持率を達成。
(2200→1700 mAh/g @0.25C)

・新規ケイ素系負極としての一酸化ケイ素

・一酸化ケイ素(SiO)

非晶質で生成し、常温で安定な物質
蒸気圧が高く、減圧下高温で揮発
電気を通さない(絶縁体)
初期に充放電に関与しない物質を生成



理論容量 2007mAh/g

安定物質の存在に緩衝効果

ケイ素と同じ充放電反応

・ケイ素系電極の特徴と比較

理論容量

(取り出せる可能性のある容量)

Si

4300 mAh/g

SiO

2007 mAh/g

充放電時の体積膨張率

(サイクル劣化の要因)

320 %

230 %

特徴

高容量は初回のみ
繰り返し使えない既存電極より高容量
繰り返し使える可能性

電極としての適正

×

× → ○

Si系で問題となるサイクル
劣化の抑制へ

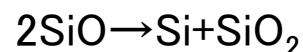
・一酸化ケイ素とは？

Si:O=1:1 の組成を持つ非晶質物質。



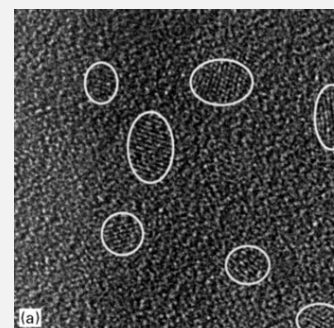
市販試薬の一酸化ケイ素

約800℃以上で不均化反応を起こし、SiとSiO₂に。

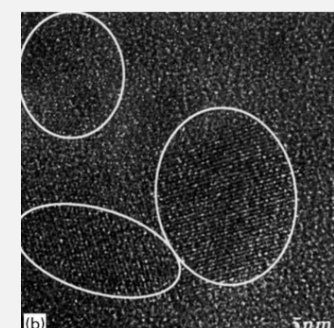


不均化反応を利用すると、加熱温度のみで粒径を制御したSiナノ粒子が得られる。

1000℃



1300℃

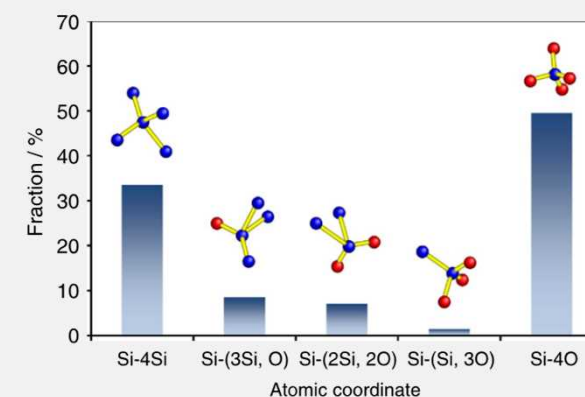


m.mamiya et al. J.Cryst.Growth 229(2001)457

構造はSi²⁺とO²⁻で構成とは説明できない。
(SiとSiO₂の混合物にも無理がある。)

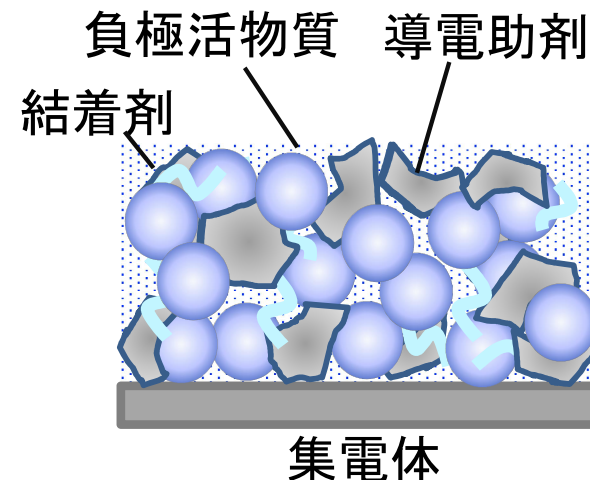
SiO構造研究例
様々な価数のSiで
骨格が形成？

NATURE COMMUNICATIONS
| DOI: 10.1038/ncomms11591

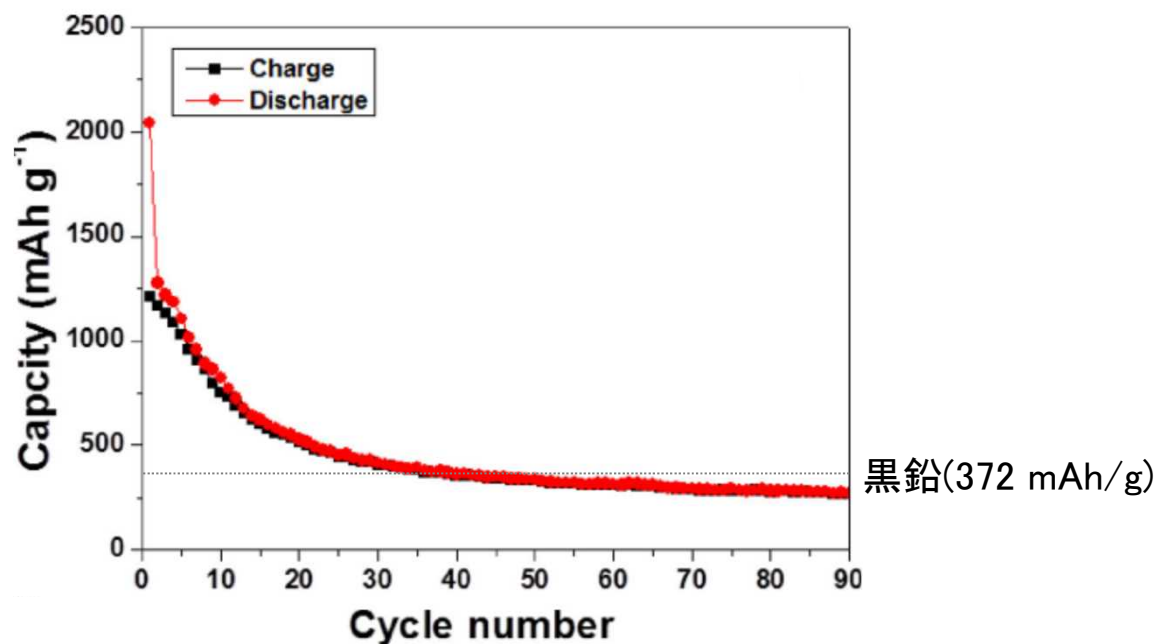
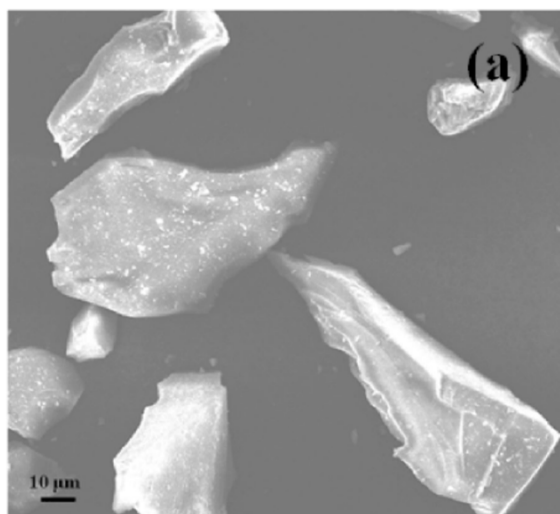


・従来法でのSiO電極の挙動例

微粉末SiOに導電助剤(カーボン)と結着剤を事前に混合して電極を作製



10 μ mサイズのSiO粒子

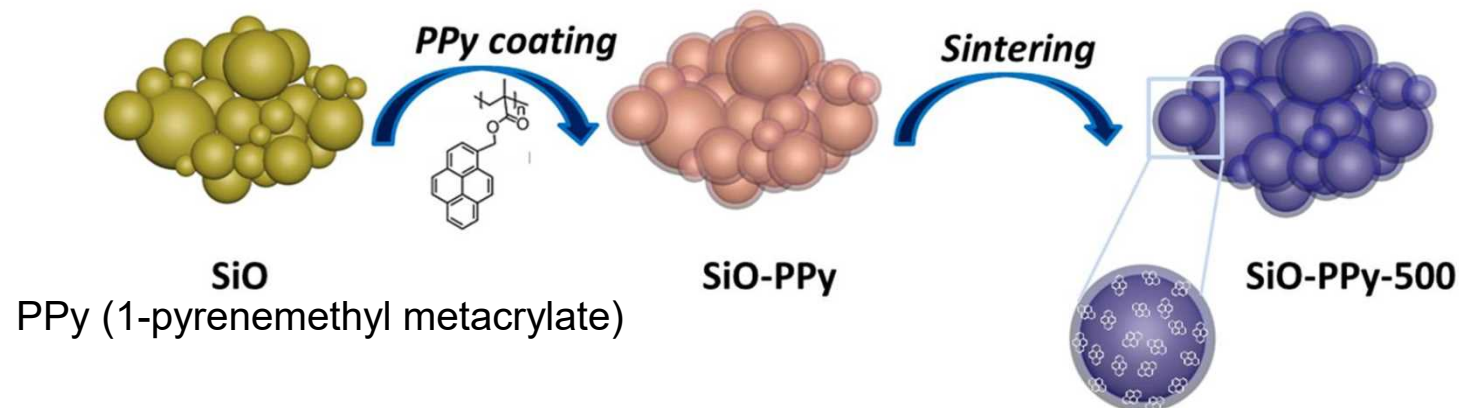


初期に高容量を発揮するが
サイクル劣化が顕著

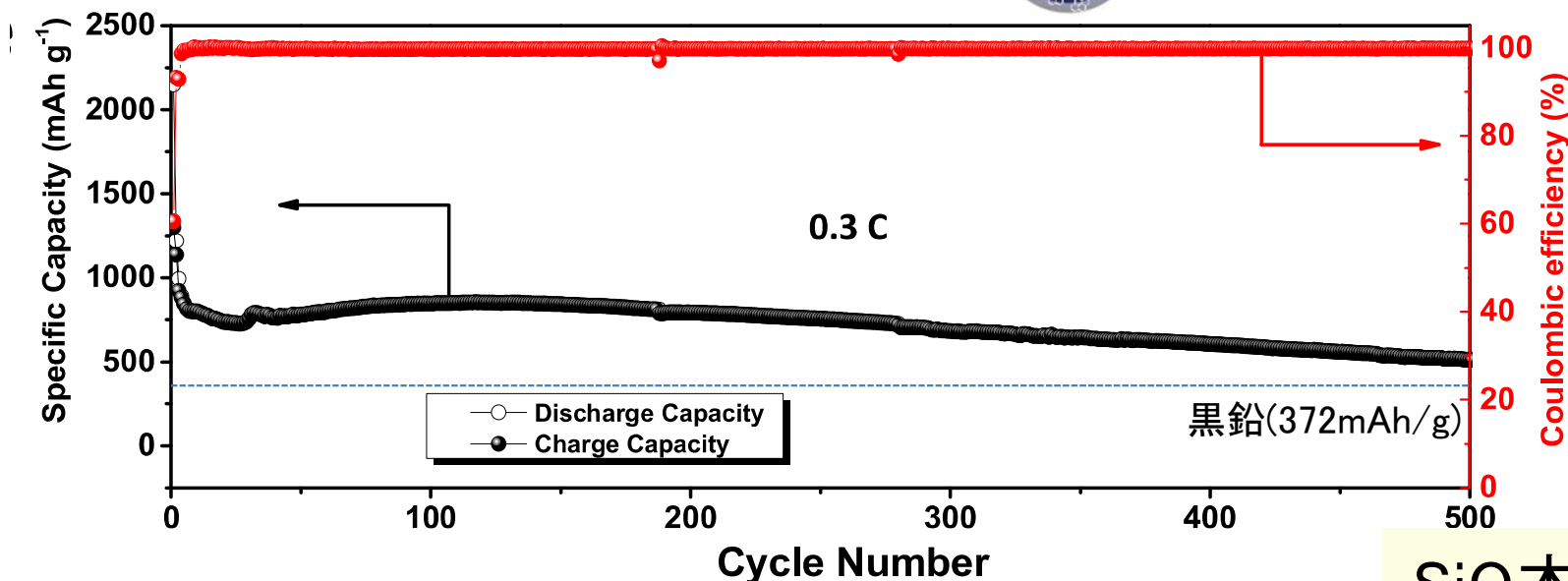
H.Fan, S.Okada et. al.
Electrochemistry, **84**(8), 574–577 (2016)

・カーボンコートしたSiO電極の挙動例

SiOが分解しない温度でコーティングできるポリマーを使い、カーボンコートした電極を作製



S.Fan. et. al. *Polymers* 2018, 10, 610



黒鉛を上回る容量を500サイクル以上維持

SiO本来の性能からは
高容量化の余地あり

一酸化ケイ素電極の課題解決に向けたアプローチ

従来法: バルクのSiOを機械的に粉砕して電極に用いる

新規法: 蒸着によるSiO膜をそのまま利用して電極に用いる

利点

極めて薄い蒸着膜を利用
(サイクル特性改善に効果のある微細化を達成)

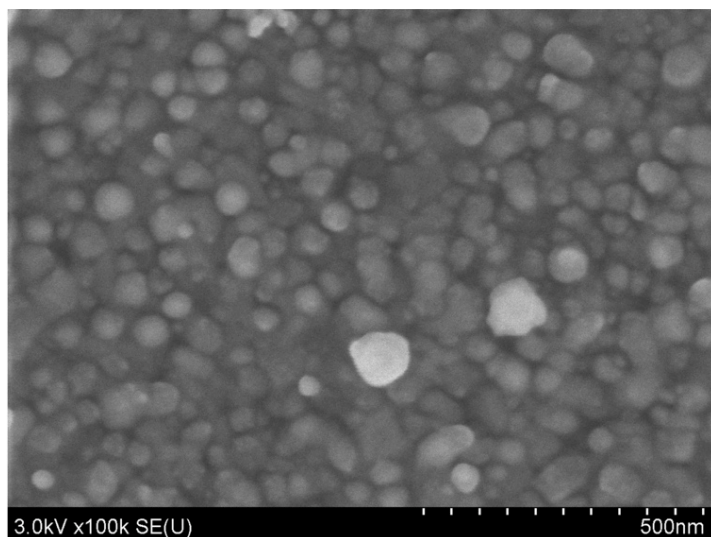
課題

事前の導電助剤との混合ができない
(SiOは絶縁性のため、導電性付与が必要)

成膜後に導電助剤を付与することで対応

一酸化ケイ素電極の断面・表面SEM写真

蒸着SiO 表面SEM写真

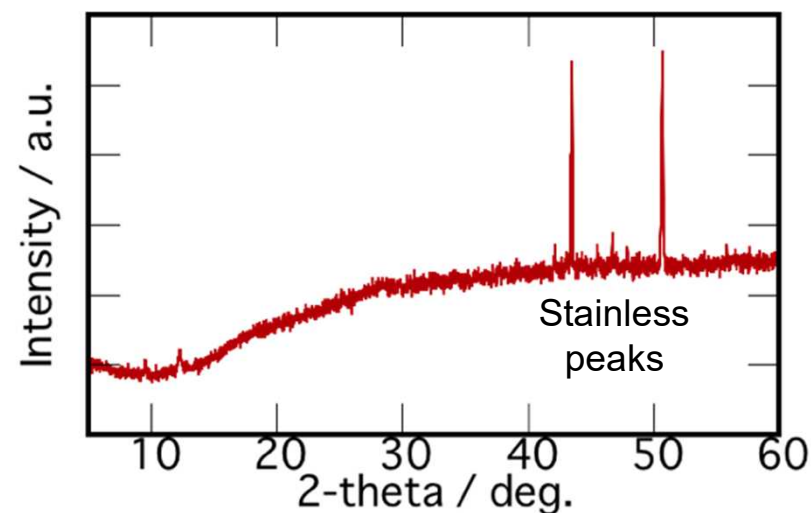


500 nm

50–100 nmの微細構造

体積変化に伴う横方向の伸縮
は微細構造で緩和

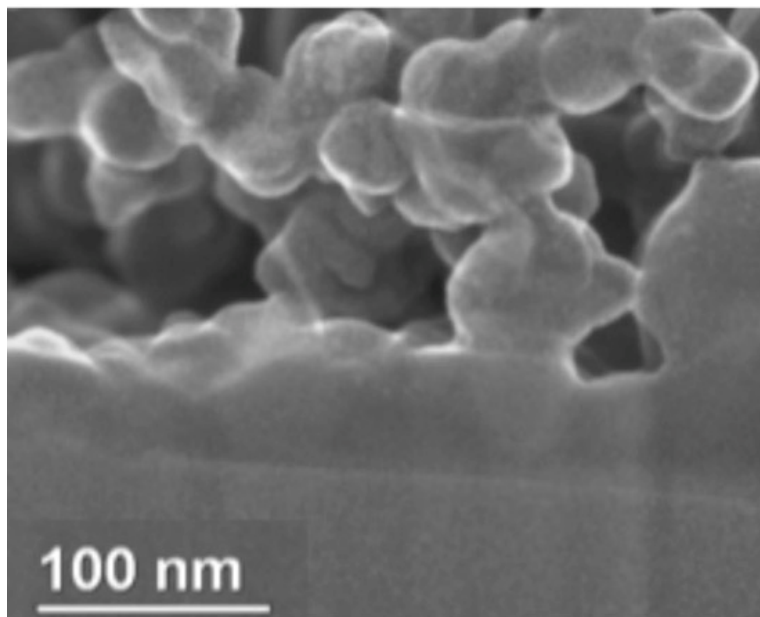
蒸着表面XRD測定



蒸着表面には結晶相(Si)なし
→非晶質のSiOが蒸着

今回の積層膜電極の作製と特徴

断面電子顕微鏡写真



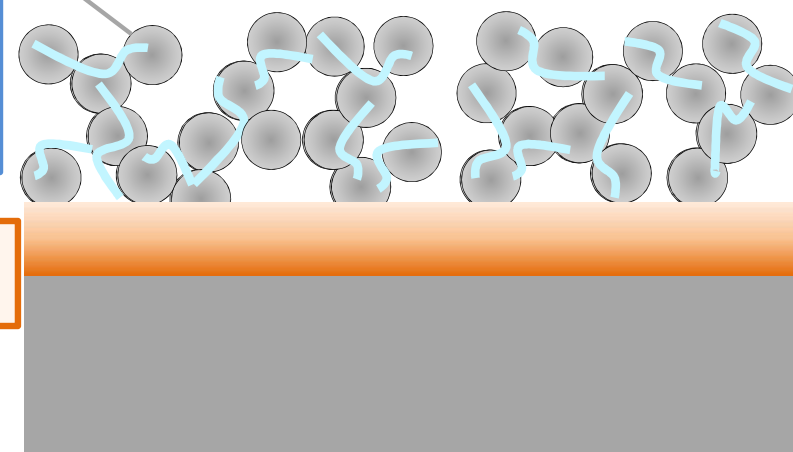
カーボンブラック

導電助剤層
導電助剤+結着材

一酸化ケイ素薄膜

ステンレス基板

構造概略図



ステンレス基板上に約50 nm厚の一酸化ケイ素ナノ薄膜を形成

導電助剤が一酸化ケイ素膜に接触

新規積層膜電極の充放電特性 0.1C (400 mA/g)

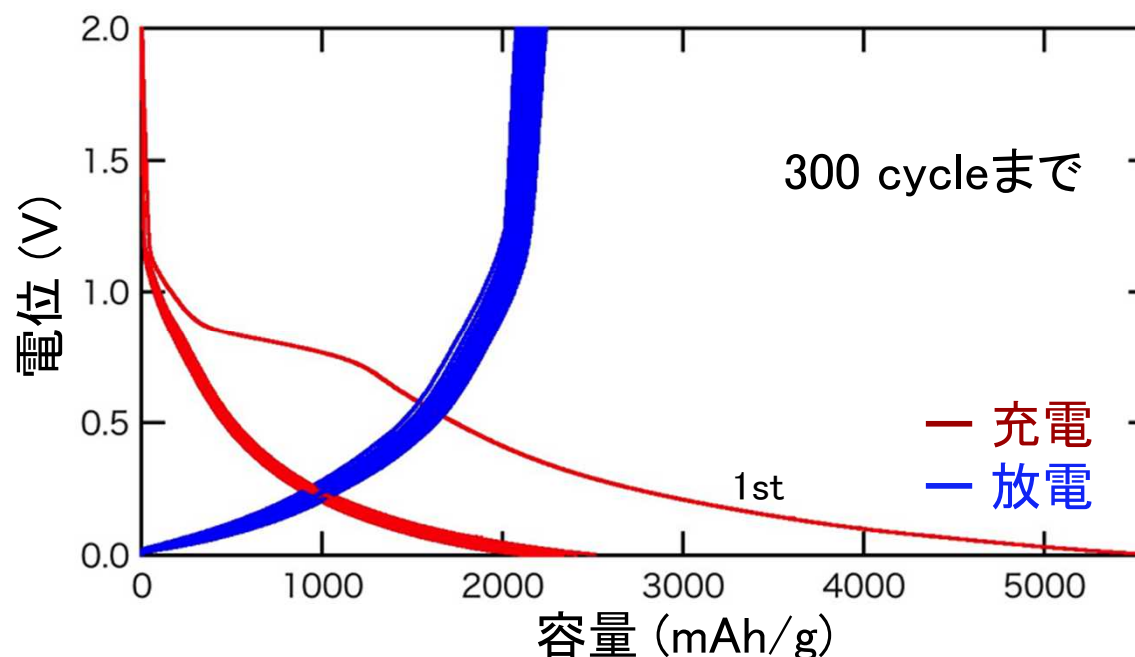
測定条件 2032型コインセル, 対極 Li, 電解液 1M LiPF₆ in EC:DMC=1:1, レート 0.1C, 温度 25°C

初期充電反応 $4\text{SiO} + 17.2\text{Li}^+ + 17.2\text{e}^- \rightarrow 3\text{Li}_{4.4}\text{Si} + \text{Li}_4\text{SiO}_4$

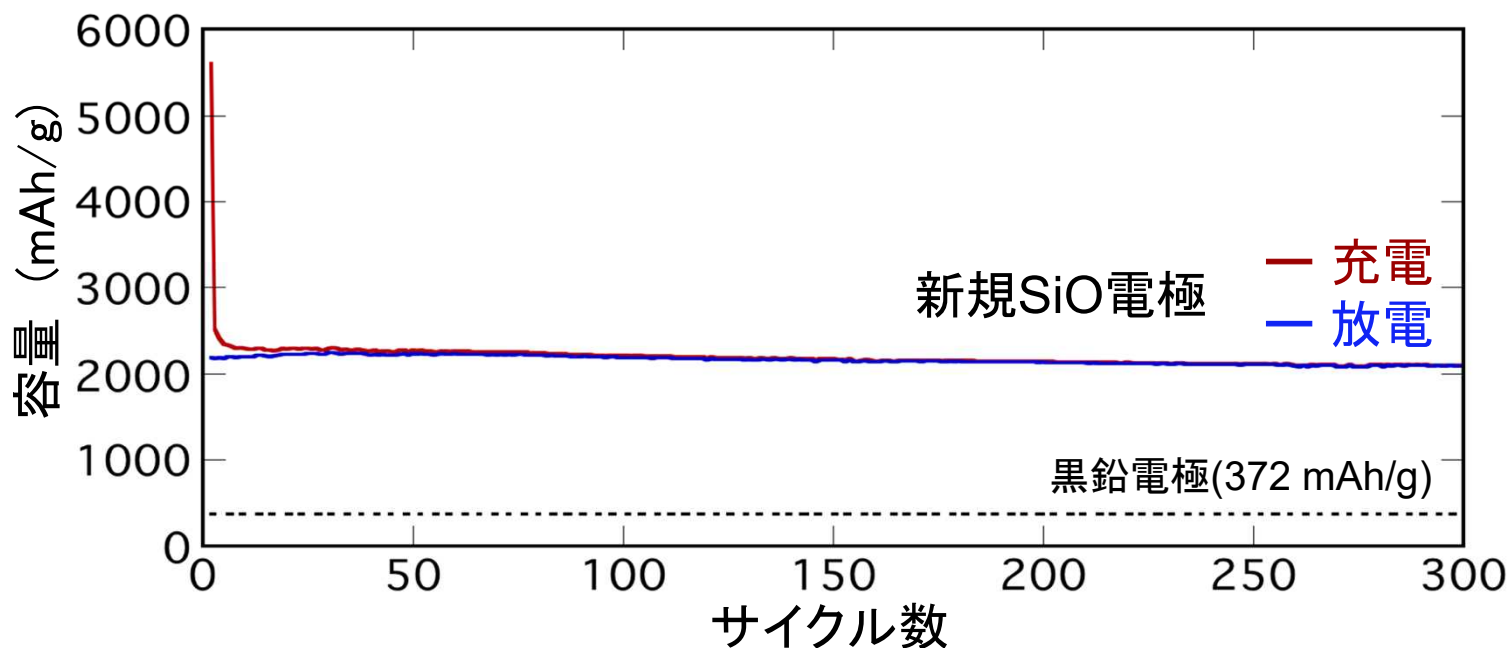
2サイクル目以降充放電反応 $\text{Li}_{4.4}\text{Si} \rightleftharpoons \text{Si} + 4.4\text{Li}^+ + 4.4\text{e}^-$

理論容量 2007mAh/g

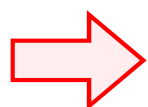
平均出力 : 0.37V



新規積層膜電極の充放電特性 0.1C (400 mA/g)

測定条件 2032型コインセル, 対極 Li, 電解液 1M LiPF₆ in EC:DMC=1:1, レート 0.1C, 温度 25°C

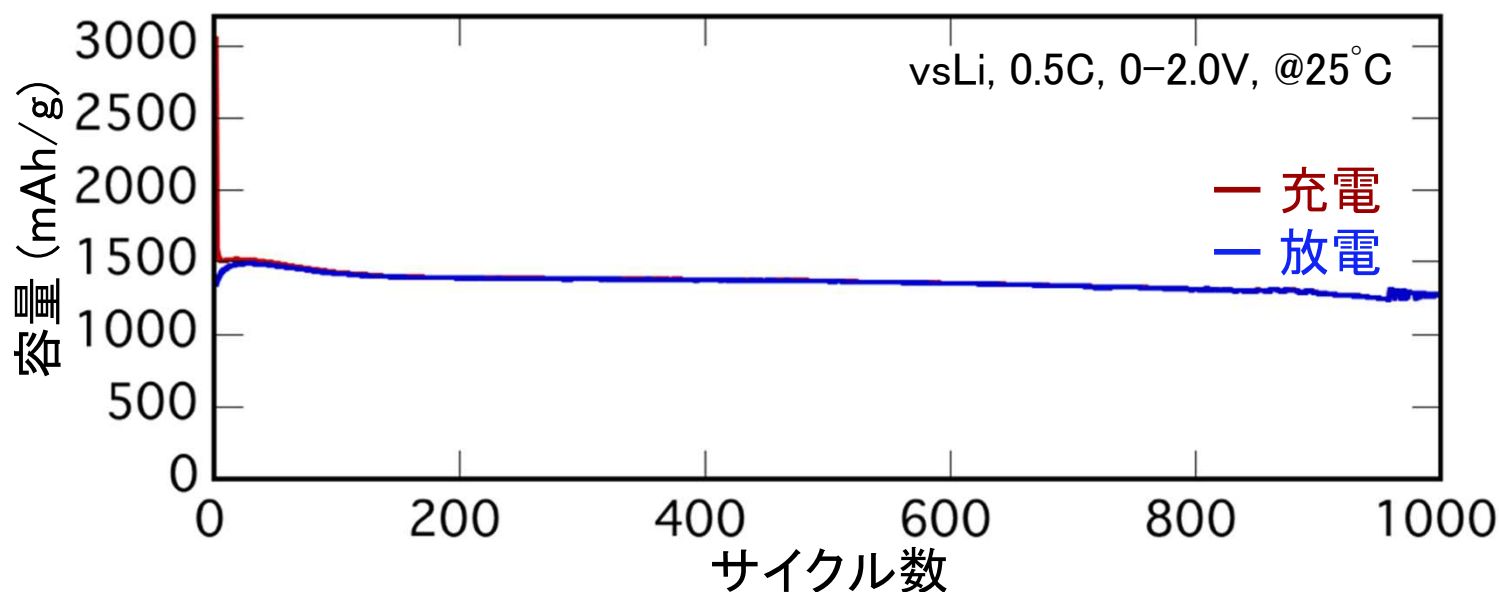
サイクル数	2	100	300
容量(mAh/g)	2188.8	2184.7	2098.9



300cycle後でも95.9 %の容量維持率

新規積層膜電極の充放電特性 0.5C 1000 mAh/g

測定条件 2032型コインセル, 対極 Li, 電解液 1M LiPF₆ in EC:DMC=1:1, レート 0.5C, 温度 25°C

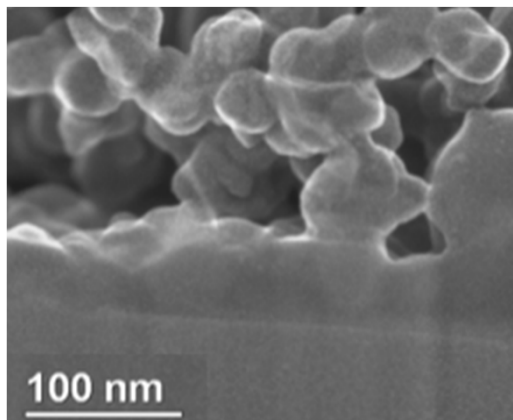


サイクル数	1	10	100	500	1000
容量 (mAh/g)	1342.4	1454.5	1415.0	1362.4	1268.6



1000cycle後でもピークの87.2 %の容量維持率

・効果の検証・実用性



一酸化ケイ素薄膜 密度(2.13 g/cm^3)

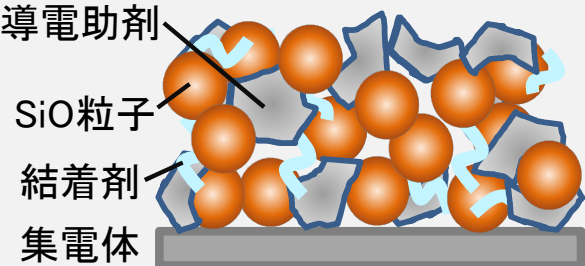
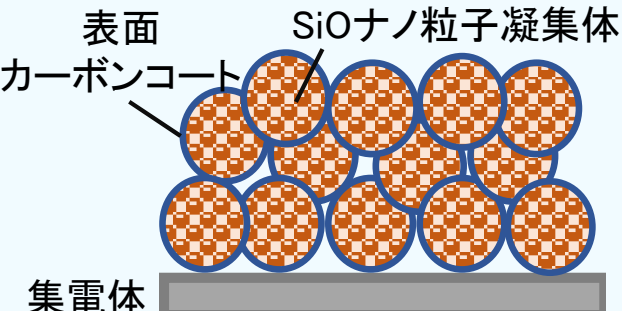
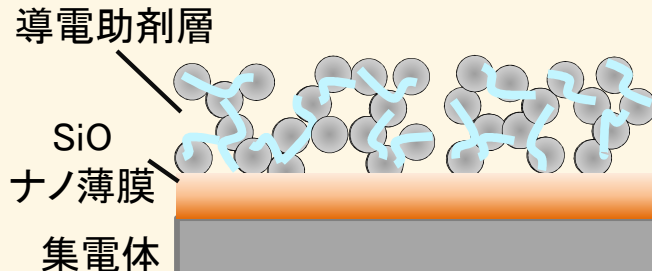
70nmのSiO薄膜で単位面積当たり
 0.3 mAh/cm^2 の容量に相当。

市販の正極シート電極 数 mAh/cm^2 の容量。

→ 2 mAh/cm^2 の容量はSiOの厚さ 468nmに相当。

SiO ナノ薄膜であっても既存正極とのマッチングは可能

一酸化ケイ素(SiO)電極の従来法との比較

	従来法 1	従来法 2	新規開発手法
製造法	粒子と導電助剤を事前に混合	微粒子凝集体をカーボンのコーティング	ナノ薄膜に導電助剤層を積層
構造	 導電助剤 SiO粒子 結着剤 集電体	 表面 カーボンコート SiOナノ粒子凝集体 集電体	 導電助剤層 SiO ナノ薄膜 集電体
特徴	汎用法	SiO微粒子へ効率的に導電性を付与	SiOナノ薄膜で粒子より更に微細化
サイクル特性	1200 mAh/g 10サイクルで約50%	1000 mAh/g 500サイクルで60%	2000 mAh/g 200サイクルで97%

・まとめ

導電基板に一酸化ケイ素、導電助剤を積層させた新規負極を開発

ナノスケール薄膜で、充放電の繰り返しによる容量低下を克服

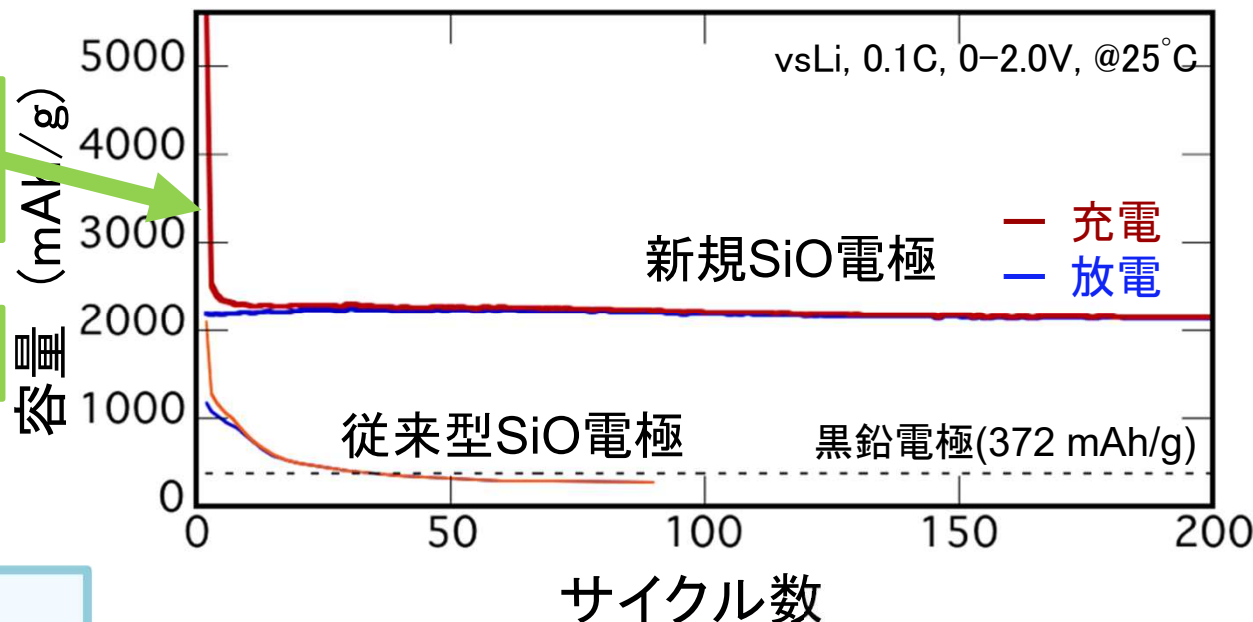
エネルギー密度向上で、実用電池の高性能化・小型化に貢献

・今後の開発予定

Liをプレドープした電極を準備し、実用電池へ

プレドープ: 初期の充電で必要となるリチウムを予め与える処置

安定した出力を提供する負極の提供



非蒸着法でのスケールアップへ

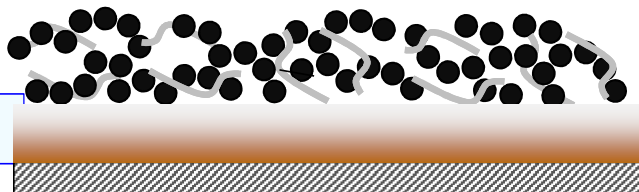
ナノスケールのSiO薄膜で高容量発揮 ◀ 成膜法には制限なし

新規電極

蒸着法により直径15mm程度

導電助剤層

SiO (蒸着薄膜)

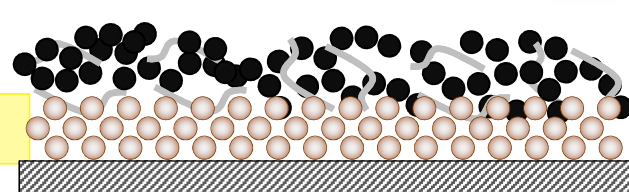


開発予定電極

ナノ粒子の塗工により制限なし

導電助剤層

SiO (塗工膜)

シート状電極
として提供に

本技術に関する知的財産権

発明の名称 : 積層膜とその製造方法

出願番号 : 特願2018-031293、PCT/JP2019/006898、
台湾108106126

出願人 : 産業技術総合研究所

発明者 : 間宮幹人、秋本順二

お問い合わせ先

産業技術総合研究所
イノベーション推進本部
ベンチャー開発・技術移転センター
技術移転マネージャー 仲間 健一

TEL 029-861-6690

e-mail k-nakama@aist.go.jp