



高容量リチウムイオンニ次電池用 シリコン系負極活物質の創出

北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科

教授 松見紀佳

2022年5月13日





リチウムイオンニ次電池におけるシリコン負極の重要性



・従来型負極材料を大幅に
 上回る放電容量

・元素としての豊富さ、 元素戦略的な利点

・低コストなアプローチに よる高性能化







制御不能な固体電解質界面 (SEI)





厚いSEI



1. β-SiC/N-ドープカーボン複合活物質



電極特性改善のメカニズム







負極活物質としての β -シリコンカーバイド/窒素ドープカーボンの合成

1st step - (Si nanoparticles in polydopamine matrix)







β-シリコンカーバイド/窒素ドープカーボンのTEM観察の結果

MAD1050





(a-d) 合成したMAD1050のTEM像、Inset; MAD1050のHAADF-STEM像 (a) HAADF-STEM HRTEM 像, (b,c) 赤枠
 内のFT 及びIFT (d) (c)より算出した
 層間距離 (e,f) 黄色枠内のFT 及び IFT
 (g,h) 緑色枠内のFT 及びIFT





β-シリコンカーバイド/窒素ドープカーボンのXPSスペクトル



(a) MAD600 及びMAD1050のXPSスペクトル
MAD1050 の各元素のXPSスペクトル(b) Si2p, (c) C1s, (d) N1s and (e) O1s





ラマン分光法による構造解析及び熱重量分析





2025型コインセルを用いた電気化学測定 新技術説明





2025 Coin cell

活物質 バインダー 増粘剤 導電助剤	負極の構成 : N-doped C/SiC (70 wt.%) : PAA (7.5 wt.%) : CMC (7.5 wt.%) : Acetylene black (10 wt.%) Graphite (5 wt.%)
膜厚	: 0.10 mm
乾燥温度	: 80 °C
試料評価	
ラマン分光測定 X線光電子分光法(XPS) 透過型電子顕微鏡(TEM)	
電極評価	
サイクリック 電気化学イ 定電流充放	フボルタンメトリー(CV測定) 、ンピーダンス測定 な電試験





負極型ハーフセルの電気化学的特性



(a) Si30nm 系及び (b) NCSiC 系をそれぞれ負極としたハーフセルのサイクリッ クボルタモグラム(c) サイクリックボルタンメトリー後のナイキストプロット (d) 使用した等価回路(e) 等価回路のフィッティングパラメータ





β-シリコンカーバイド/窒素ドープカーボンを負極としたアノード型ハーフセルの特性



(a) MAD600、MAD1050を負極活物質としたハーフセルのレート特性及び(b)
 50 mA/gにおける長期サイクル特性(c) Si30 nm (in inset on Si100 nm)を負極
 とした比較データ(d) 100 mA/gにおけるMAD600系の長期サイクル特性





高レート下における充放電サイクル特性



500 mA/g 条件におけるNC600 NCSiC-1、NCSiC-2負極を用いた ハーフセルの充放電サイクル特性





β-SiC/N-ドープカーボン複合活物質の開発





Nandan, R.; Takamori, N.; Higashimine, K.; Badam, R.; Matsumi, N* *J. Mater. Chem. A.* **2022**, *10*, 5230. (IF 12.7)

"Zinc Blende Inspired Rational Designing of β -SiC Based Resilient Anode Material for Lithium-Ion Batteries"

(Highlighted as Outside Back Cover)

化学工業日報、北國新聞ほか国内外約20件のWEBニュース掲載

高容量、高耐久性を備えた負極活物質であり、レート特性においても優れる





2. マイクロシリコンへのシリコンオキシカーバイドのコーティング



マイクロシリコンへのシリコンオキシカーバイドのコーティング法







◆中間カーボン層の役割

✓リチウム脱挿入に伴う体積変化のクッション
 ✓厚みの制御
 ✓内部の導電性を担う





16

シリコンオキシカーバイドをコートしたマイクロシリコン(Si/C/ABG)のTEM像







シリコンオキシカーバイドをコートしたマイクロシリコン(Si/C/ABG) を負極としたハーフセルの充放電サイクル特性







シリコンオキシカーバイドをコートしたマイクロシリコン(Si/C/ABG) を負極としたハーフセルの充放電レート特性







充放電後の負極のSEM評価



充放電後のSEM像 (a,b) Si/C/ABG 負極 (top view) 断面像 (c) Si/C/ABG 及び (d,e) SiMP 負極





従来技術とその問題点

リチウムイオンニ次電池におけるシリコン系負 極は従来型グラファイト系負極等と比較して極 めて高い理論容量を有しているが、充放電にお ける大幅な体積膨張、収縮に伴う粒子や界面の 破壊、集電体からの剥離の問題により急速な劣 化が観測され、広く利用されるまでには至って いない。





新技術の特徴・従来技術との比較

- ・従来技術の問題点であった、Liイオン二次電 池用シリコン系負極の不安定性を大幅に改善 することに成功した。
- 従来は、実用的にはグラファイトに対して極めて限定的な量のシリコンの添加に留まっていたが、シリコン組成を大幅に増加した系においても安定化が可能となった。
- ・特殊なバインダーの使用を必要としない。





想定される用途

- 大きな放電容量という本技術の特徴を生かす ためには、自動車をはじめとする様々なビー クルに適用することで航続距離を改善するメ リットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、ドローン等の新世代デバイスの 高性能化において効果が得られることも期待 される。
- コロナ後の社会構造変化におけるロボティク
 ス需要対応のための高容量動力源





実用化に向けた課題

- 現在、コインセル評価において有効性が実証
 可能なところまで開発済み。しかし、スケール
 アップ系における実証が未解決である。
- 今後、徐々にスケールアップした実験データを 取得し、実用系に適用していく場合の条件設 定を行っていく。
- 実用化に向けて、材料合成のスケールアップ
 法を確立する必要もあり。





企業への期待

- リチウムイオン二次電池用高容量負極の実
 用研究に積極的な企業との共同研究を希望。
- よりスケールアップされた電池の設計を通した 本技術の検証、生産技術的立場からの検証 を期待する。
- 炭素/ケイ素系焼成物の生産技術を有する企業との関わりも必要になると考えられる。





本技術に関する知的財産権

- 発明の名称:リチウムイオンニ次電池用負極活物質
- 出願番号 : 特願2020-145209
- 出願人 :北陸先端科学技術大学院大学
- 発明者 :松見紀佳、Badam Rajashekar、Ravi Nandan、 東嶺孝一、高森紀行
- 発明の名称:リチウムイオンニ次電池用負極材料、リチウムイオンニ次電池およびリチウムイオンニ次電池用負極材料の製造方法
- 出願番号 :特願2021-189479
- 出願人 :北陸先端科学技術大学院大学
- 発明者 : 松見紀佳、Rajashekar Badam、Ravi Nandan





お問い合わせ先

北陸先端科学技術大学院大学 産学官連携本部

TEL 0761-51-1070 **FAX** 0761-51-1427 **e-mail** ricenter@jaist.ac.jp