

全固体電池の高容量化と長寿命化を シリコン負極で実現

東京電機大学 工学部 電気電子工学科

教授 佐藤慶介

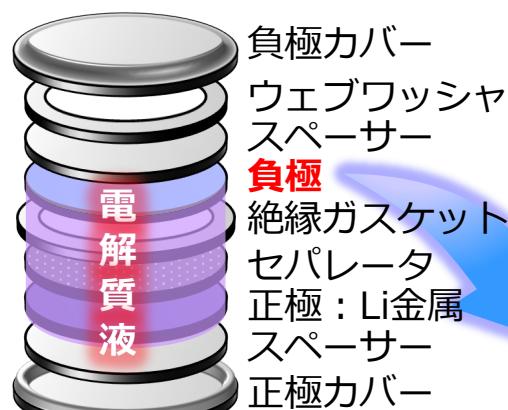
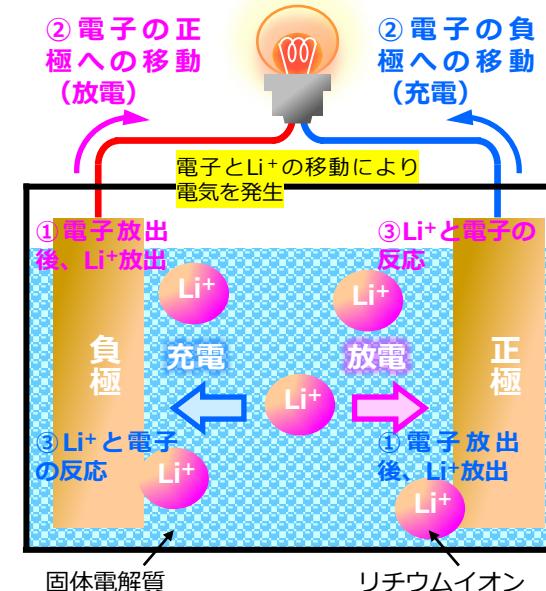
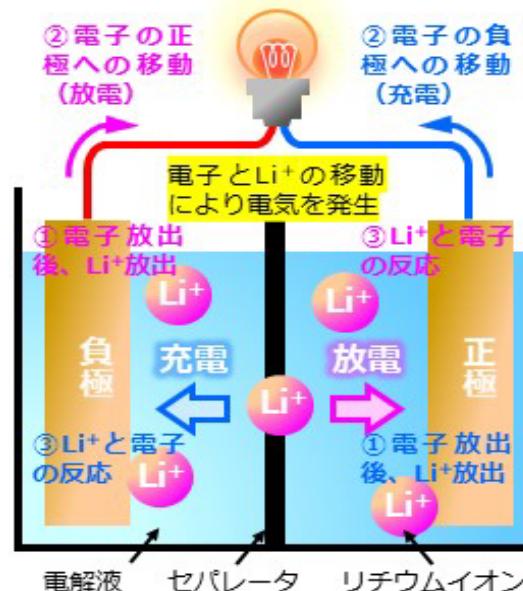


競輪の補助事業
本研究は、競輪の補助を受けて実施しました。

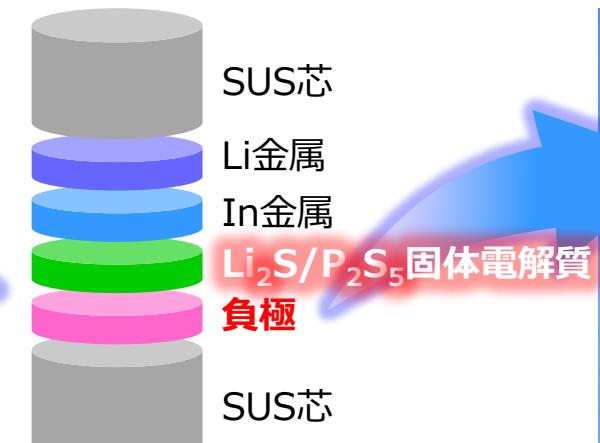
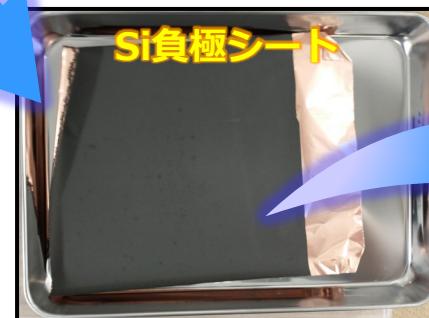
2025年11月4日

全固体電池

電解質液を固体電解質に代え、全材料を固体で構成



電解質液を用いたLIB



固体電解質を用いた全固体電池



LIBの重要性

蓄電池は**2050年カーボンニュートラル社会実現へのキーデバイス**であり、**電動車等のモビリティの電動化や民生機器においてバッテリーの性能向上は必須**である

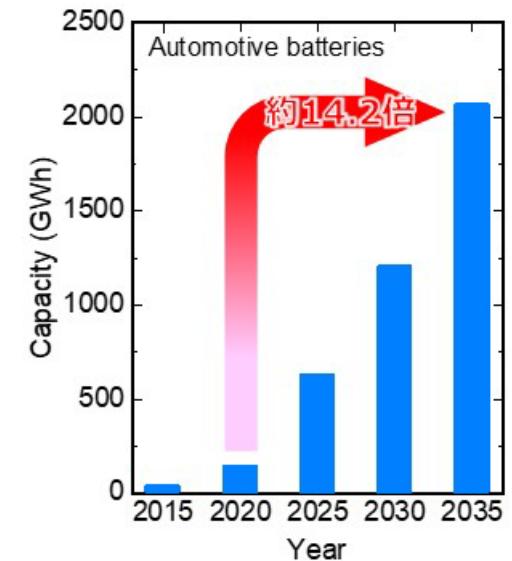
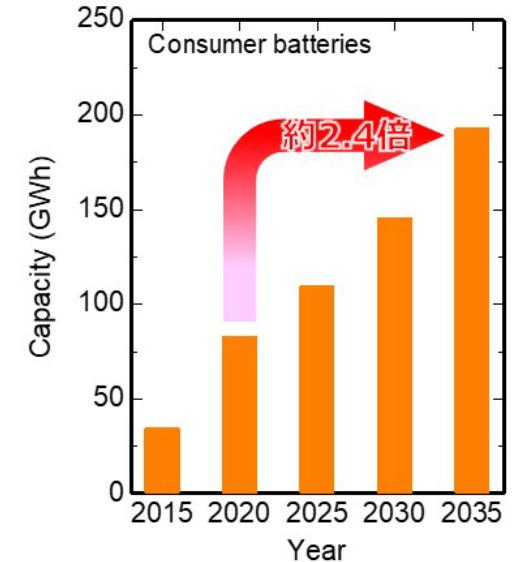
例えば、**小型民生用バッテリーの現状**

高容量（1821mAh）を確保するために、大きなスペースが必要となり、端末の高機能化に影響

例えば、**EV用バッテリーの現状**

高容量（66kAh）を確保するために、大きなスペースが必要であり、重量（450kg）も重くなり、航続距離に影響

⇒**小型化、軽量化、高性能化を可能にするバッテリー開発が必須**



LIBで使用する負極材料

LIBは、正極、負極、セパレーター、電解液で構成

近年、LIBの性能向上に向けた**負極材料開発が活発化**

⇒高性能負極材料として**シリコン**が有望視

負極材料	理論容量 (mAh/g)
チタン酸リチウム	175
黒鉛	372
シリコン	4212

高理論容量の利点

iPhone SE2の容量：1821mAh

負極：黒鉛使用時 $1821\text{mAh} \div 372\text{mAh/g} = \text{約}4.9\text{g}$ を使用

負極：シリコン使用時 $1821\text{mAh} \div 4200\text{mAh/g} = \text{約}0.4\text{g}$ に削減

アリアの容量：66kAh

負極：黒鉛使用時 $66\text{kAh} \div 372\text{mAh/g} = \text{約}177.5\text{g}$ を使用

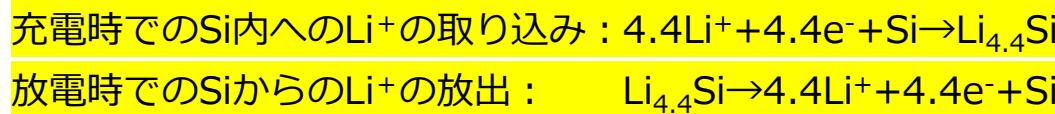
負極：シリコン使用時 $66\text{kAh} \div 4200\text{mAh/g} = \text{約}15.7\text{g}$ に削減



シリコン負極は

バッテリーの小型化、軽量化を実現、あとは高性能化が急務

シリコン負極材料の利点と課題



➤ コスト削減

⇒シリコン粉末 (99%、100nm、50g) **21万円**

⇒産廃物である**シリコンスラッジ粉末による低減**

シリコンスラッジ粉末 (99.99%、438.5nm、1kg) **2.4万円**

➤ 低容量が課題

⇒シリコン/導電助剤混合負極を使用し、**シリコン含有率を調整**

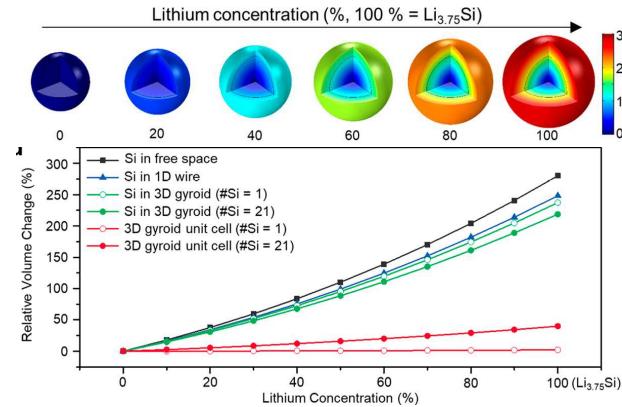
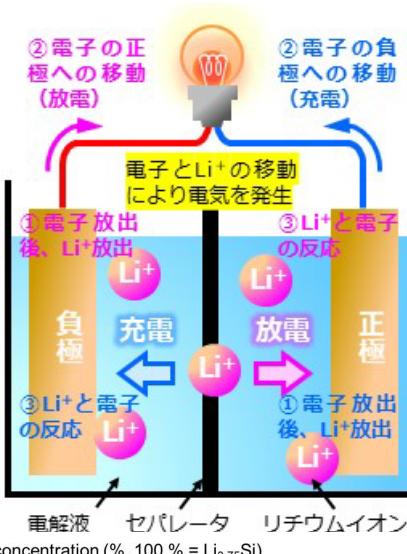
シリコン含有率 : **20%** 容量 : **694mAh/g**

エネルギー密度 : **347Wh/kg**

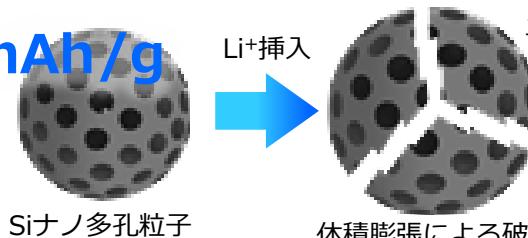
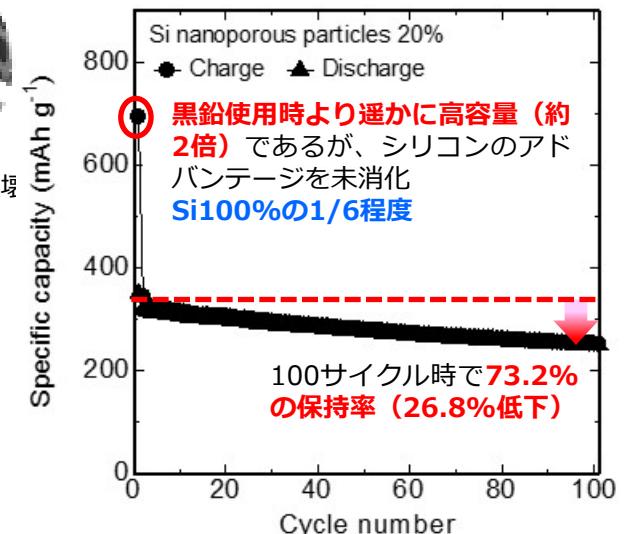
90%以上の保持率 : **16サイクル**

⇒充放電時 (シリコン内へのLi⁺の挿入・放出) での
シリコンの膨張・収縮の繰り返しによる亀裂・破壊の抑制

膨張率 : C (LiC₆) 12%、Si (Li_{4.4}Si) **320%**



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



Li⁺挿入

膨張率 : C (LiC₆) 12%、Si (Li_{4.4}Si) **320%**

シリコン負極材料での高容量化

▶ 高容量を実現

⇒シリコン含有率の増大による**容量の向上**

**我々はシリコン（87.5%）/導電助剤（12.5%）混合
負極を作製**

高容量：3869mAh/g、高エネルギー密度：1.9kWh/kg

▶ サイクル寿命が犠牲

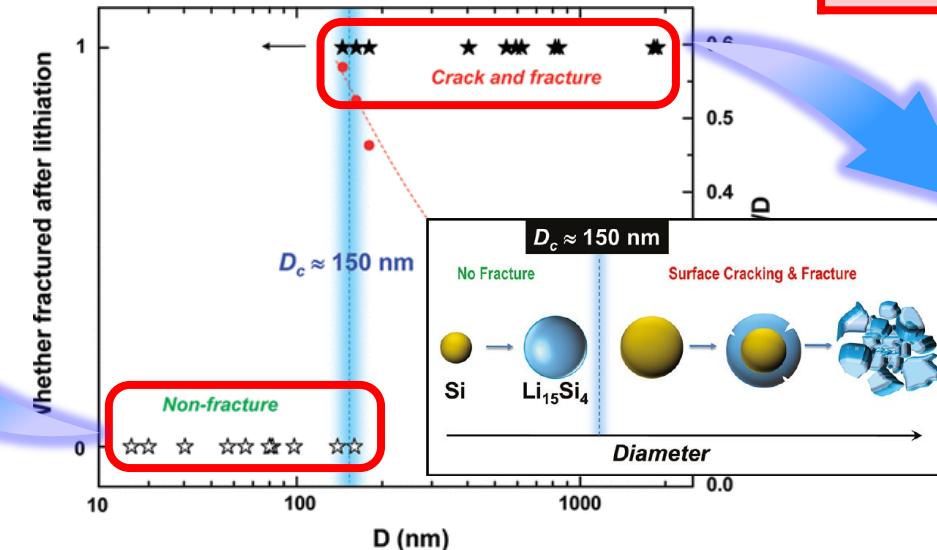
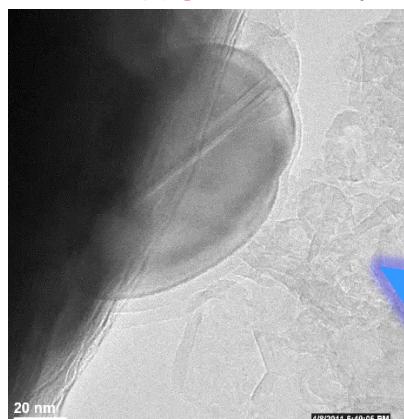
⇒90%以上の保持率：**17サイクル**

⇒シリコンのリチウム化/脱リチウム化過程時の**シリコンの膨張・収縮の繰り返しによる亀裂**

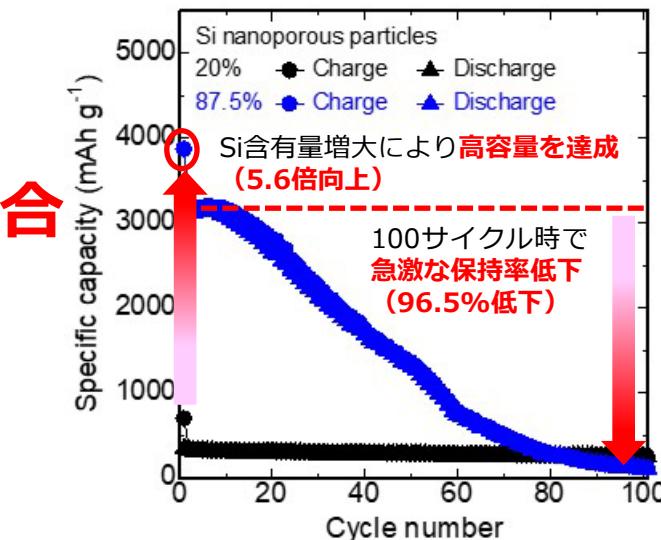
・**破壊の発生**

⇒粒径が**150nm**を境に**膨張挙動が異なる**

150nm以下のSiナノ粒子

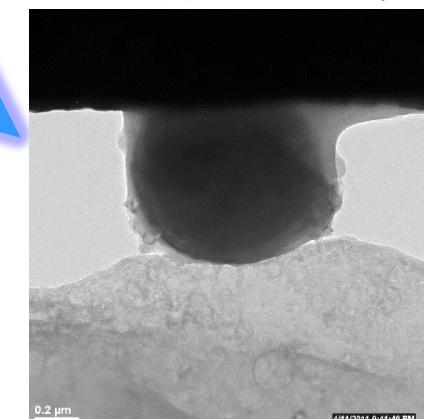


シリコンの亀裂・破壊を抑制



Siナノ多孔 粒子含有量 (%)	初期充電 容量 (mAh/g)	100サイクル後	
		充電容量保 持率 (%)	クーロン効 率 (%)
20	694	73.2	99.2
87.5	3869	3.5	98.8

150nm以上のSiナノ粒子



X. H. Liu, T. Zhu,
J. Y. Huang, et al.; ACS Nano, 6,
1522-1531, 2012

シリコンの亀裂・破壊発生

本技術内容

固体電解質を用いたLIB（全固体電池）

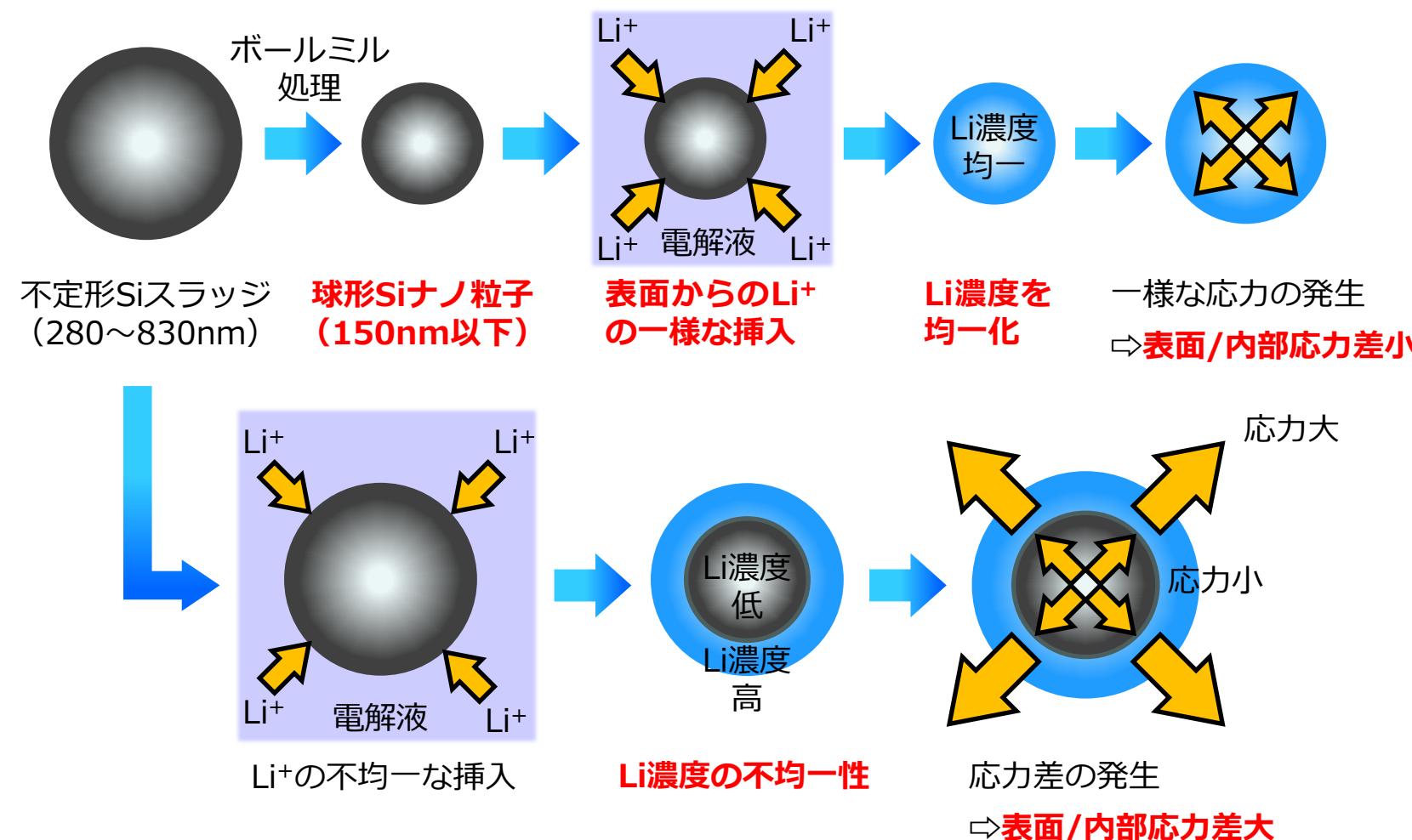
- 長サイクル数において高容量を保持するために…
シリコンの亀裂・破壊の抑制
- 高容量を保持した状態で寿命をさらに高めるために…
シリコン/集電体間の電気伝導の向上
バインダーの硬度の向上

亀裂・破壊解決アプローチ

シリコン (87.5%) /導電助剤 (12.5%) 混合負極を使用

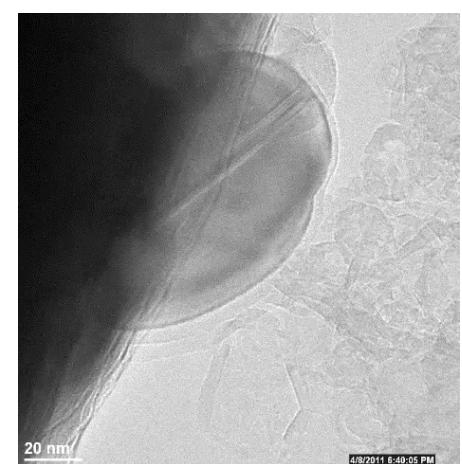
150nm以下の粒径制御したシリコンナノ粒子の作製

⇒ボールミル処理による粒径制御と均一化



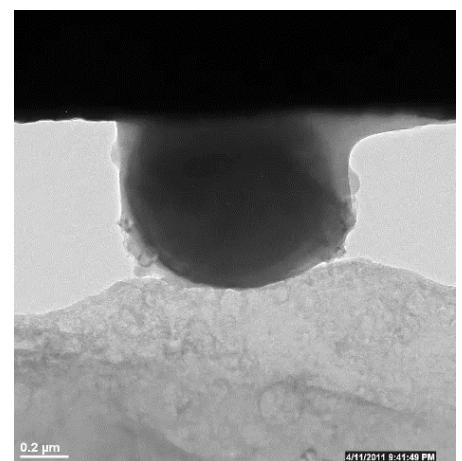
Li濃度差の緩和による粒子の亀裂・破壊の抑制

150nm以下のSiナノ粒子



シリコンの亀裂・破壊を抑制

150nm以上のSiナノ粒子



シリコンの亀裂・破壊発生

亀裂・破壊抑制したシリコン負極材料

➤ 高容量を維持、サイクル寿命を向上

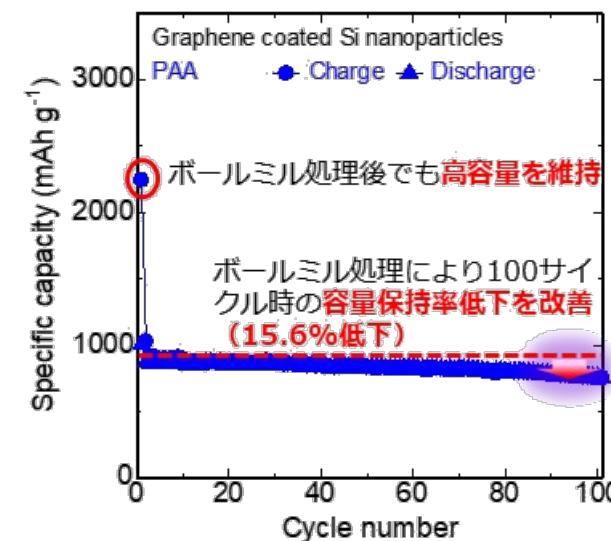
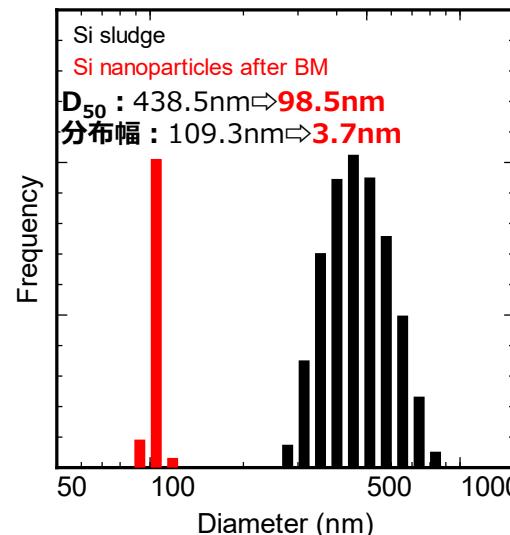
⇒ 95%以上の保持率：30サイクル

⇒ ボールミル処理による粒径縮小と均一化
(平均粒径98.5nm、分布幅3.7nm)

⇒ 150nm以下の粒径制御によるシリコンのリチウム化/脱リチウム化過程時の細孔収縮に伴う一様な膨張による亀裂・破壊の抑制

石垣に例えると、崩壊抑制には150nm以下の粒径が必要

⇒ 粒径・分布幅の更なる縮小を検討



材料 (Si含有量87.5%、 Si/G比 = 5:5)	バインダー	初期充電容量 (mAh/g)	100サイクル後		95%以上保持率 (サイクル)
			充電容量保持率 (%)	クーロン効率 (%)	
グラフェン被覆 Siナノ粒子	PAA + PAANa	2246	84.4	99.5	30

高容量保持で寿命を高めたシリコン負極材料

▶ 高容量を実現

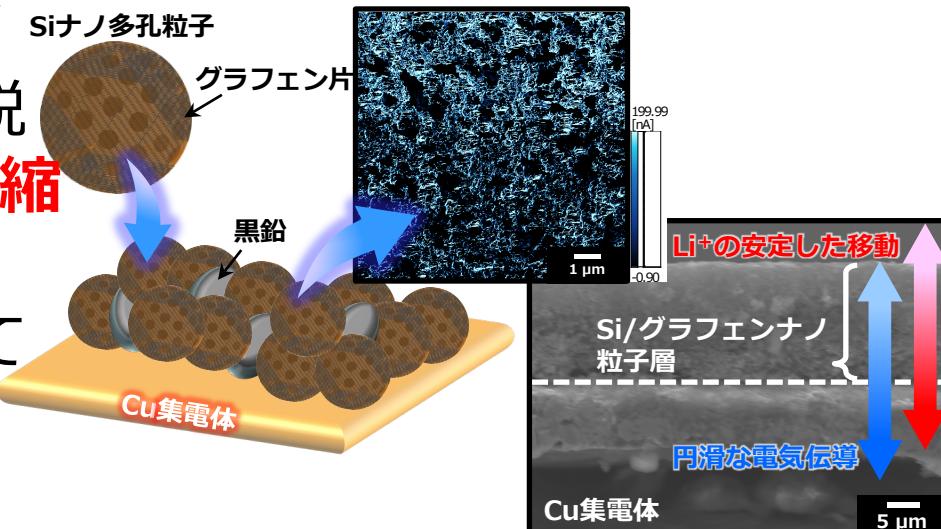
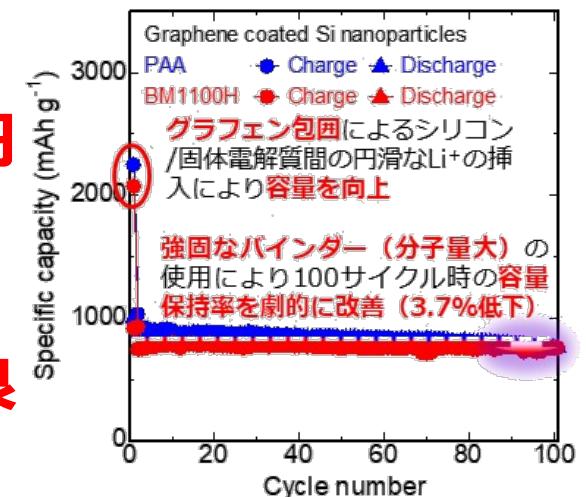
⇒ グラフェン片包囲によるシリコン/固体電解質間の円滑なLi⁺の挿入に伴う容量の向上

▶ 長サイクル寿命を実現

⇒ グラフェン片包囲によるシリコンから集電体への良好な電子移動に伴う安定したLi⁺の移動の確保

⇒ グラフェン片包囲とPAAより強固なバインダー(分子量大)によるリチウム化/脱リチウム化過程時でのシリコンの膨張収縮(亀裂・破壊)の抑制

⇒ 負極/固体電解質界面での密着性においてシリコンの膨張収縮の抑制に伴う固体電解質層の剥離・崩壊の緩和



材料 (Si含有量87.5%、 Si/G比 = 5:5)	バインダー	初期充電容量 (mAh/g)	100サイクル後		95%以上保持率 (サイクル)
			充電容量保持率 (%)	クーロン効率 (%)	
グラフェン被覆 Siナノ粒子	PAA + PAANa	2246	84.4	99.5	30
	BM-1100H	2072	96.3	99.6	100

従来技術とその問題点

リチウムイオンバッテリー開発において現在検討されている**シリコン負極材料**は従来の黒鉛負極材料に比べて**高い理論容量密度**を有しているが、以下の課題によりまだ研究段階となっている

- ⇒リチウム化/脱リチウム化過程時の**シリコンの膨張/収縮の繰り返しによる亀裂と破壊**
- ⇒**充放電サイクル寿命の劣化**

そこで、**シリコン/導電助剤混合負極**の使用

- ⇒シリコンや固体電解質層の**破壊をある程度抑制可能**
- ⇒シリコンの高理論容量密度を**活かせない**

シリコンの利点である高容量化に加え長寿命化の両立ができる
いない

新技術の特徴・従来技術との比較

- 産廃シリコンスラッジから創製したシリコンナノ粒子に対して**100nm以下の粒径制御および均一化技術**を確立
- 安価な原料と手法の採用による**低製造コスト（1/6程度削減）**を提案
- 固体電解質を用いた全固体電池において、100nm以下の粒径制御、グラフェン包囲による電気伝導の向上、強固なバインダーによるシリコンの膨張抑制に伴う**高容量化とサイクル寿命の向上**を実現
- 高いシリコン含有量（**87.5%**）で**高容量化と長サイクル寿命化を実現**
- 電池用途における**シリコンナノ多孔粒子負極の高い潜在能力**を示唆

想定される用途

- 本技術は自動車産業で研究開発が進められている**全固体電池の負極材料以外にも民生用小型バッテリー（LIB）**としても活用できる
- 蓄電池等の**エネルギー・電気化学分野の市場**で開拓できる
- カーボンニュートラル社会やSDGsの実現に向けた**電気自動車の普及**に貢献できる
- 本技術で開発した表面加工したシリコンナノ粒子は抗原抗体反応による**ウィルス検知・診断および感染歴確認用材料**として用途展開できる
- ウィルス感染における抗原抗体の定量検査等の**検査医学分野の市場**で開拓できる
- ウィルスを**高感度かつ簡易に検出**でき、いつでも、どこでも診断ができる

実用化に向けた課題

LIB（全固体電池）の性能として、**高容量化を達成**しているが、実用化には以下の課題解決が求められる

- サイクル寿命の容量保持率が現状95%台であり、実用化レベルの**99.5%以上**への**容量保持率の向上**が必要
- シリコンナノ粒子の**粒径の縮小化**が必要
- シリコンの体積膨張に延伸追従できる**バインダー技術**が必要
- 高いシリコン含有量での**長寿命化**が必要
- シリコンの利点を活かすために、**導電助剤を使用しないでシリコンのみで構成した負極材料の開発**が必要

企業への期待

- 既存の全固体電池の負極への導入により充放電時の高容量化や長サイクル寿命化が期待できる
- 産官学による研究開発により高性能バッテリーへの実用化ならびにそれを可能にする要素技術として期待できる
 - ⇒シリコンナノ粒子を**微粉碎（100nm以下）**できる
 - ⇒シリコンナノ粒子を**量産化**できる
 - ⇒**バインダー技術を保有**している
 - ⇒**バッテリーを製造ならびに性能検証**できる
 - ⇒**既存材料をバッテリー用途に展開**したい

企業との共同研究、連携を希望する

企業への貢献、PRポイント

本技術の導入にあたり、以下のことが可能である

検証内容について

- ⇒シリコン負極を提供し、バッテリー性能を検証
- ⇒シリコン負極を提供し、何らかの処理をした後、本学でバッテリー性能を検証
- ⇒負極材料やバッテリー製造に関する**技術指導**
- ⇒本技術はバッテリー用途以外にウィルス検査等の**診断および感染歴確認用材料**にも使用可能なため、材料提供による性能の検証

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：リチウムイオン二次電池用負極材料、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池、並びにこれらの製造方法
- 出願番号：特願2023-123194
- 出願人：学校法人東京電機大学
- 発明者：佐藤 慶介、山口 富治

产学連携の経歴

- 2007年～2008年 大手電機メーカーと研究を実施
- 2008年～2009年 大手電機メーカーと研究を実施
- 2013年～2014年 大手電機メーカーと共同研究を実施
- 2016年～2017年 製造メーカーと共同研究を実施
(JST研究成果展開事業 マッチング
プランナープログラムに採択)
- 2020年～2021年 大手電機メーカーと研究を実施
- 2020年～2022年 製造メーカーと研究を実施
- 2023年～2024年 大手電機メーカーと共同研究、素材メー
カーと研究を実施

お問い合わせ先

東京電機大学

研究推進社会連携センター 産官学連携担当

TEL 03-5284-5225

e-mail crc@jim.dendai.ac.jp

ご清聴ありがとうございました