

補助事業番号 2022M-194

補助事業名 2022年度 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 補助事業

補助事業者名 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

1 研究の概要

温室効果ガスの削減は地球規模の課題であり、2015年にパリ協定が締結されている。その中で、日本は中期目標として2030年の温室効果ガスを2013年度の水準から26%削減することが目標と定められている。この目標を達成するためには、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バッテリー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となる。経済と環境を両立させて実現するには、単独技術では達成不可能であり、複数の技術を組み合わせ、産業や生活様式を転換する必要がある。

本事業は、リチウムイオン二次電池の性能向上に有益であるシリコン負極材料の開発に関するものであり、容量と充放電サイクル寿命という性能の向上と負極材料の簡易製造方法による低コスト化の両立を目指す実用化に向けた要素研究という位置づけとなる。具体的には、負極用材料として二段階ボールミル処理とウェットプロセスを用いて産廃シリコンスラッジ粉末表面に細孔構造を有したシリコンナノ粒子を開発することで上記のリチウムイオンバッテリーの普及拡大に貢献するものである。本事業では、これまでにない全く新たな発想に基づくリチウムイオン二次電池用のリン添加および金属被覆したシリコンナノ多孔粒子負極材料を提案するものである。上記のシリコンナノ多孔粒子の創製技術は、本事業の実施により構築することができ、「細孔構造へのリン添加技術(特願 2022-093405)」については特許を出願した。

本事業以降に実用化開発へ進めば、2030年のパリ協定における温室効果ガスの26%削減の目標の実現に加え、2050年のカーボンニュートラル社会の実現ならびにSDGsの達成に向けて大きな貢献が可能と考える。さらに、本事業におけるリン添加および金属被覆したシリコンナノ多孔粒子の要素技術は、高性能リチウムイオンバッテリー開発の基幹技術となるばかりでなく、自動車産業界において重要な次世代電池の一つである全固体電池の負極材料としても応用できる技術であり、我が国の環境/エネルギー分野への将来的貢献度は極めて高いといえる。

2 研究の目的と背景

本事業では、負極用材料として二段階ボールミル処理および価格低減可能なウェットプロセスを用いて産廃シリコンスラッジ粉末表面に細孔構造を有したシリコンナノ粒子を創製する技術を構築するとともに、細孔構造へのリン添加による導電性付与ならびに金属被覆によるシリコン/電解液間の電気化学反応の安定化を図ったシリコン負極材料を用いたリチウムイオン二次電池の開発を目指すものである。

本事業で開発するリチウムイオン二次電池用のシリコン負極材料は、容量と充放電サイクル寿

命の向上の両立化に貢献するだけでなく、我が国が取り組んでいる環境/エネルギー問題の解決に向けた高性能バッテリーの開発にも大きく貢献する重要な取り組みである。

3 研究内容

(1)機能性ナノ多孔粒子負極材料の創製技術の開発(上半期)

ナノ多孔粒子表面のナノ空隙へのリン添加濃度と金属被覆濃度の最適化

(ナノエネルギー研究室のホームページ:<http://www.eee.dendai.ac.jp/eee/labo/sato/sato.html>)

産廃シリコンスラッジ粉末を遊星型湿式による二段階ボールミル処理することで形状の改質(球形状化)および粒径の縮小と均一化(平均粒径:93.9nm)を行った。その後、フッ化水素酸(HF)/硝酸銀(AgNO₃ (3は下付け))/純水混合溶液と過酸化水素酸(H₂O₂ (2は下付け)) O₂ (2は下付け)溶液を用いた金属援用化学エッチング処理により粒径の揃ったシリコンスラッジ粉末表面に細孔構造を形成することでシリコンナノ多孔粒子を形成した。

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走査型

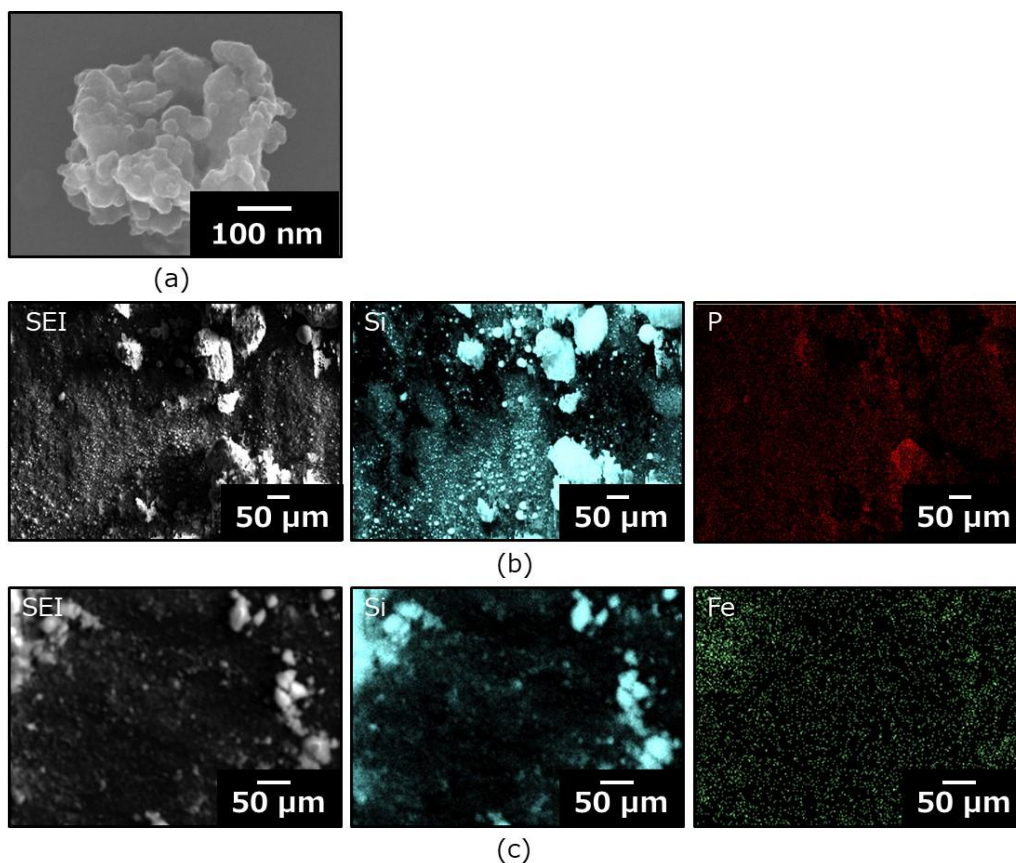


図 1 (a)二段階ボールミル処理後のシリコンスラッジ粉末から作製したシリコンナノ多孔粒子の走査型電子顕微鏡写真。細孔構造に(b)リン添加および(c)鉄被覆したシリコンナノ多孔粒子の元素マッピング画像。(b)と(c)の左図:SEI 像、中央図:シリコン元素、右図:リン元素と鉄元素

電子顕微鏡写真を図1(a)に示す。シリコンナノ多孔粒子の平均粒径は74.3nmであり、粒子表面に無数の細孔構造が形成されていることを確認できた。また、細孔構造の平均細孔径は30.4nmであり、比表面積が60.5m² (2は上付け) g⁻¹ (-1は上付け) であったことで68.1%の高い多孔度の細孔構造を形成することができた。

次に、細孔構造へのリン添加および金属被覆を行った。リン添加に関しては、シリコンナノ多孔粒子分散溶液中にリン拡散剤(P-59210)を滴下し、攪拌処理後、1100°Cで加熱処理することで細孔構造へのリン添加を行った。一方、金属被覆に関しては、鉄材料を用いて行った。シリコンナノ多孔粒子分散溶液中に硝酸鉄を加え、二段階による加熱処理により細孔構造への鉄被覆を行った。

細孔構造にリン添加および鉄被覆したシリコンナノ多孔粒子の元素マッピング画像を図1(b)と図1(c)にそれぞれ示す。リン添加の場合、リン元素マッピング画像(図1(b)右図参照)は、シリコン元素マッピング画像(図1(b)中央図参照)に完全に対応しており、シリコン元素とリン元素は相分離することなく、個々のシリコンナノ多孔粒子の全体にわたりリン元素が一様に分布していることが確認できた。これより、リン添加したシリコンナノ多孔粒子は細孔構造においてリンの均質なドーピングが示唆された。また、シリコンとリンの元素濃度はそれぞれ99.8at%と0.2at%の組成であった。

一方、鉄被覆の場合、鉄元素マッピング画像(図1(c)右図参照)は、シリコン元素マッピング画像(図1(c)中央図参照)に完全に対応しており、鉄元素はシリコン元素と相分離しておらず、個々のシリコンナノ多孔粒子の全体にわたり鉄元素が一様に分布していることが確認できた。これより、鉄被覆したシリコンナノ多孔粒子は細孔構造に対して一様に鉄被覆されていることが示唆された。また、シリコンと鉄の元素濃度はそれぞれ99.8at%と0.2at%の組成であった。

(2)機能性ナノ多孔粒子負極材料の創製技術の開発(下半期)

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

(ナノエネルギー研究室のホームページ:<http://www.eee.dendai.ac.jp/eee/labo/sato/sato.html>)

リチウムイオン二次電池は、作用極として銅集電体上に塗工したシリコンナノ多孔粒子負極材料、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、セパレータとしてポリエチレンメンブレン、対極としてLi金属箔を用いた2032コイン型ハーフセルとして作製した。電解質には、1.0M LiPF₆ (6は下付け) を溶解させた1:2の体積比のエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート混合溶液に、添加剤として2.0wt%のフルオロエチレンカーボネートを混合させたものを用いた。

図2に、シリコンナノ多孔粒子負極材料、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て作製したハーフセルの電気化学的特性として、C/20 (1サイクル目) と C/5 (2サイクル目以降) のレートで行った充放電サイクル性能を示す。シリコンナノ多孔粒

子負極材料を用いたハーフセルの場合、1サイクル目の比充電容量と比放電容量は、それぞれ3138mAhg⁻¹と2447mAhg⁻¹の値を示し、2サイクル目においてもそれぞれ2434mAhg⁻¹と2174mAhg⁻¹の値を示した。シリコンナノ多孔粒子負極材料からは初期において2500mAhg⁻¹以上の容量を得ることができ、15サイクルまでの充放電において90%以上の容量維持率を得ることができた。

一方、リン添加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場合、1サイクル目の比充電容量と比放電容量は、それぞれ3122mAhg⁻¹と

2741mAhg⁻¹の値を示し、2サイクル目においてもそれぞれ2753mAhg⁻¹と2613mAhg⁻¹の値を示しており、シリコンナノ多孔粒子負極材料よりも向上させることができた。リン添加したシリコンナノ多孔粒子負極材料からは9サイクルまでの充放電において2500mAhg⁻¹以上の容量を得ることができ、シリコンナノ多孔粒子負極材料に比べて向上させることができたが、90%以上の容量維持率を示したサイクル数が11サイクルとなり、シリコンナノ多孔粒子負極材料に比べて低下していた。このセルでは、ナノ多孔粒子の粒径の均一化と細孔構造へのリン添加により粒子同士の一様な配列ならびに導電性を高めた粒子と電極間の良好な接触を可能にすることで充放電時におけるリチウム化/脱リチウム化過程でのリチウムイオンの安定した取り込み/放出ならびにそれらのアクセスの著しい向上をもたらした結果、高容量を長サイクル数でも保持できることがわかった。

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場合、1サイクル目の比充電容量と比放電容量は、それぞれ3420mAhg⁻¹と2852mAhg⁻¹の高い値を示し、2サイクル目においてもそれぞれ2846mAhg⁻¹と3061mAhg⁻¹の高い値を保持しており、シリコンナノ多孔粒子負極材料やリン添加したシリコンナノ多孔粒子負極材料よりも劇的に向上させることができた。鉄被覆したシリコンナノ多孔粒子負極材料からは11サイクルまでの充放電において2500mAhg⁻¹以上の容量を得ることができ、シリコンナノ多孔粒子負極材料やリン添加したシリコンナノ多孔粒子負極材料に比べて向上させることができたが、90%以上の容量維持率を示したサイクル数が11サイクルとなり、シリコンナノ多孔粒子負極材料に比べて低下していた。このセルでは、細孔構造への一様な鉄被覆により鉄と電解液間の最適な電気化学還元の原因により安定した保護被覆層（Solid Electrolyte Interface : SEI、電解質液の還元分離生成物）をシリコン表面に形成することで充放電時におけるリチウム化/脱リチウム化過程でのシリコンの体積膨張の進行に伴うSEI層の崩壊を抑制できた結果、リチウムイオンの安

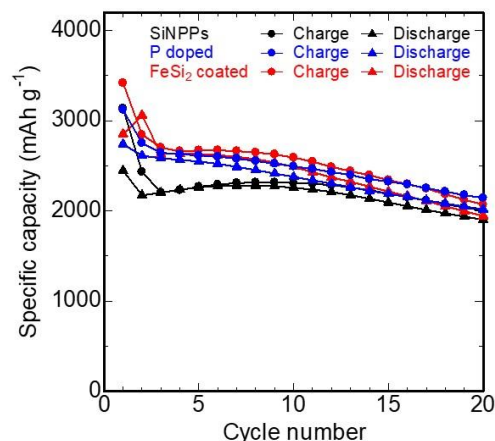


図 2 シリコンナノ多孔粒子、リン添加および鉄被覆したシリコンナノ多孔粒子負極材料を用いたハーフセルの充放電サイクル性能

定した取り込み/放出ならびにそれらのアクセスの著しい向上をもたらした。これにより、最も長いサイクル数において高い容量を確保できることがわかった。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

日本は中期目標として2030年の温室効果ガスを2013年度の水準から26%削減することが目標と定められている。この目標を達成するためには、各種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バッテリーの需要拡大が見込まれている中で世界規模で推進されている電気自動車の普及に向けた重要な取り組みとなる。本事業では、シリコン負極材料を用いたリチウムイオン二次電池に対して容量と充放電サイクル寿命の向上の両立化を目指す実用化に向けた要素研究を実施した。本事業以降に実用化開発へ進めば、2030年のパリ協定における温室効果ガスの26%削減の目標の実現に加え、2050年のカーボンニュートラル社会の実現ならびにSDGsの達成に向けて大きな貢献が可能と考える。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本事業で開発したシリコンナノ多孔粒子負極材料は、一様な粒径、大きい細孔径、高い多孔度を有しており、粒子表面の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金属の一様な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、リチウムイオン二次電池の容量値を約3500mAhg⁻¹（-1は上付け）程度まで向上させることができた。また、充放電サイクル寿命に関しては、現状で90%以上の容量維持率を示したサイクル数を15サイクルまで向上させることができている。本研究室では、2050年のカーボンニュートラル社会の実現ならびにSDGsの達成に向けて必須となるバッテリーの性能向上を目指した研究を実施しており、今回得た結果は今後の研究の進展につながる成果として位置づけている。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

特許出願

- ① 佐藤慶介、岩本和樹、リチウムイオン二次電池用負極材料、それを用いた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、並びにリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法、特願2022-093405、出願日2022年6月9日

産業技術専門誌

- ① 佐藤慶介、岩本和樹、リチウムイオンバッテリーの蓄電容量を向上させるシリコン負極：産廃シリコンスラッジ粉末への表面加工技術と不純物添加技術、日本工業出版 クリーンエネルギー、Vol.32、No.4、pp.63-69、2023年
- ② 佐藤慶介、岩本和樹、シリコン負極への金属被覆でリチウムイオンバッテリーのサイクル寿命を劇的に改善：産廃シリコンスラッジ粉末への表面加工と金属被覆技術、日本工業出版 クリーンテクノロジー、2023年6月号に掲載予定

7 補助事業に係る成果物 (1)補助事業により作成したもの

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

リチウムイオン二次電池で活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/高容量合金材料に対して、シリコン含有量を85%にする事で...

- 高いシリコン含有量による高容量・エネルギー密度の向上
- 充放電サイクル寿命が低下
- リチウムイオン脱挿入時の膨張/収縮の繰り返しによるシリコンの粉砕/微細化/剥離
- シリコンの膨張と剥離による表面に形成された保護層の剥離
- SEI層の形成の繰り返しによる電解液の還元分解 (SEI層は電解液の還元分解により形成)

本研究アプローチ

シリコンの特性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
- ナノ空隙領域へのリン添加誘致と金属積層量の最適化

高容量シリコンナノ多孔粒子の創製プロセス

高容量シリコンラッシュ粉末を用いたシリコンナノ多孔粒子の創製プロセス

- ポルメシール処理により表面シリコンラッシュ粉末の形状制御(球形状化)と粒径の揃い、均一化
- 金属製粉工学エッジングにより表面シリコンラッシュ粉末表面に多孔構造の形成

多孔構造へのリン添加と金属積層の製造プロセス

多孔構造によるシリコンナノ多孔粒子内へのリン添加

- 多孔構造へのリン添加
- シリコンナノ多孔粒子への金属積層

図3 シリコンナノ多孔粒子および多孔構造へのリン添加と金属積層の製造プロセス

図4 シリコンナノ多孔粒子の粒径分布

試料	平均粒径 (nm)	標準偏差 (nm)	モード (nm)
1	95.8	13.1	100
2	96.5	12.5	100
3	96.2	12.5	100
4	95.9	12.5	100

図5 ポルメシール処理、エッジング処理、およびポルメシール処理後のシリコンラッシュ粉末の平均粒径とシリコンナノ多孔粒子の平均粒径

試料番号	平均粒径 (nm)
1	95.8
2	96.5
3	96.2
4	95.9

表3 試料番号1-4のシリコンナノ多孔粒子の平均粒径

試料番号	平均粒径 (nm)	標準偏差 (nm)	モード (nm)
1	95.8	13.1	100
2	96.5	12.5	100
3	96.2	12.5	100
4	95.9	12.5	100

表4 試料番号1-4のシリコンナノ多孔粒子の平均粒径

試料番号	平均粒径 (nm)	標準偏差 (nm)	モード (nm)
1	95.8	13.1	100
2	96.5	12.5	100
3	96.2	12.5	100
4	95.9	12.5	100

リン添加したシリコンナノ多孔粒子の特性

リン添加量の違い: 1.5mL, 5.0mL

図3 1.5mLと5.0mLのリン添加量を用いた試料番号3のシリコンナノ多孔粒子の断面SEM画像

● 多孔構造への均一なリン添加を確認し、10¹⁹cm⁻³以下の低濃度を示すリン添加量を選択

● 金属積層したシリコンナノ多孔粒子の特性

● 銅酸鉄と塩化ニッケルのモル濃度: 0.002M, 0.2M

図4 試料番号3のリン添加量の違いによる断面SEM画像

● 多孔構造への均一な鉄、ニッケル、塩化ニッケル複合体の積層を確認し、30at%以下で形成した鉄/ニッケルの積層構造を選択

式: $\rho = \frac{Vdw}{ll}$

ρ: 電極中の電圧
V: 電極中の電圧
I: 電極中の電流
d: 電極の長さ
l: 電極の長さ

1.5mLのリン添加量での低抵抗率: 2.8×10¹⁹cm⁻³

図4 試料番号3のリン添加量の違いによる断面SEM画像

試料番号	平均粒径 (nm)	標準偏差 (nm)	モード (nm)
3	95.8	13.1	100
4	96.5	12.5	100
5	96.2	12.5	100
6	95.9	12.5	100

高容量シリコンナノ多孔粒子を用いたリチウムイオン二次電池

表4 高容量シリコン負極材料を用いたセルの性能比較

試料番号	容量 (mAh/g)	サイクル寿命 (回)
1	2000	500
2	2000	500
3	2000	500
4	2000	500

図6 シリコンラッシュ粉末負極材料、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のリン添加誘致したシリコンナノ多孔粒子負極材料を用いたセルの充放電サイクル特性

● 高容量シリコンラッシュ粉末から作成したシリコンナノ多孔粒子の創製技術、多孔構造制御技術、リン添加技術、金属積層技術を確立

● 高容量・長期安定リチウムイオン二次電池を実現

〒120-8551
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/lab/sato/sato.html>

事業内容の成果資料

(ナノエネルギー研究室のホームページ: <http://www.eee.dendai.ac.jp/eee/lab/sato/sato.html>)

(2)(1)以外で当事業において作成したもの
該当なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 東京電機大学 工学部(トウキョウデンキダイガク コウガクブ)
住 所: 〒120-8551
東京都足立区千住旭町5番
担 当 者: 教授 佐藤 慶介(サトウ ケイスケ)
担 当 部 署: 電気電子工学科(デンキデンシコウガクカ)
E-mail: satok@mail.dendai.ac.jp
U R L: <http://www.eee.dendai.ac.jp/eee/lab/sato/sato.html>