

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2023年7月30日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 東京電機大学

職名 教授

氏名 佐藤 慶介



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版3枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

全固体電池の長サイクル寿命化に向けた体積膨張緩和を実現する革新的負極材料の創製

(2)本研究の期間

(西暦) 2022年4月～2023年3月

(3)本研究の目的

リチウムイオンバッテリーは、輸送機関用バッテリーとして必要不可欠であり、2050年のカーボンニュートラル社会の実現ならびにSDGsの達成へのキーテクノロジーとなっている。現在、リチウムイオンバッテリーの高容量化と長寿命化に向けた取り組みとして、従来より使用されている黒鉛負極材料に比べて11倍以上の高い理論容量密度(4200mAh/g)を示すシリコンナノ多孔体(細孔径:10~50nm程度)を用いたバッテリーが研究されている。このバッテリーは、50サイクルの充放電後に2500mAh/g以上の高容量を得ているが、100サイクル後には20%以上の容量低下が生じており、高容量化と長サイクル寿命化の両立が課題となっている。この繰り返しサイクル数の増加による容量低下は、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内への大量のリチウムイオンの取り込み/放出の際に、シリコンの体積膨張(300%以上)が徐々に進行することでシリコン内部と表面の応力差によりシリコンに亀裂や破砕が生じ、微粉化による電氣的接触の損失が影響している。この課題解決には、シリコン体積の膨張/収縮によるシリコンの破砕をいかに抑制させるかが最重要ポイントとなる。本研究では、表面に膨張空間である細孔構造を確保したシリコンナノ多孔粒子に対して、細孔表面を導電性の高いグラフェン片で被覆することで容量と充放電サイクル寿命を向上させたリチウムイオンバッテリー用の負極材料を開発する。本研究の構想の一つは、シリコンの体積膨張の緩和を図るために、シリコンナノ多孔粒子表面へのグラフェン片の様な被覆技術の構築を第一の目的とする。本研究のもう一つの構想は、シリコンナノ多孔粒子/集電体間の高い導電パスを確保するために、シリコンナノ多孔粒子層/集電体間にグラフェン層を有した負極材料の創製技術の構築を第二の目的とする。以上の構想により、シリコンの体積膨張を緩和させる技術を構築し、リチウムイオンバッテリーの高容量化と長サイクル寿命化の両立を目指す。

(4)本研究の概要

本研究では、リチウム化/脱リチウム化過程でのシリコン内への大量のリチウムイオンの取り込み/放出の際に生じるシリコンの体積膨張を緩和させる技術の構築を行った。具体的には、シリコンナノ多孔粒子表面に形成した空隙空間の過度な膨張を緩和させるために、空隙空間である細孔部分に導電性の高いグラフェン片を被覆し、さらにシリコンナノ多孔粒子/集電体間への単層グラフェン層の導入によりナノ多孔粒子/集電体間の高い導電パスを確保することで高容量を保持した状態で充放電サイクル寿命を向上させることに成功した。以上の取り組みにより、シリコンの体積膨張を緩和させる技術を構築し、リチウムイオンバッテリーの高容量化と長サイクル寿命化の両立を可能にする技術を構築できた。

本研究開発によりシリコン負極に対して充放電サイクル寿命に直結する容量保持率を向上させることは、2050年のカーボンニュートラル社会の実現ならびにSDGsの達成に貢献することができ、産業・経済的な意義が非常に大きく、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。本研究開発は、シリコン負極を用いたリチウムイオンバッテリーの高い壁となっている充放電サイクル寿命向上に貢献するものであり、政策目標の将来的な再生可能エネルギーに立脚した低炭素エネルギー社会構築への足掛かりとして必要不可欠な技術になる。そのため、本研究課題である高性能リチウムイオンバッテリーの実現に向けて、体積膨張緩和を可能にするグラフェン片を用いた革新的なシリコン負極の開発は、産官学等による共同研究開発を加速させ、実用化を目指すとともに、環境/エネルギー分野でのプラットフォームの創生にも貢献できると同時に自動車産業の活性化の一翼を担うことから必要性が高く、実社会へのプロダクトとして提案するものである。

(5) 本研究の内容及び成果

シリコンナノ多孔粒子は、シリコンスラッジナノ粒子を用いて作製した。産業廃棄物であるシリコンスラッジ粉末を有機溶媒、ピラニア溶媒、脱イオン水で洗浄した後、金属援用化学エッチング処理により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多孔粒子を形成した。細孔構造は、フッ化水素酸/硝酸銀からなるエッチング液と過酸化水素を用い、シリコンスラッジ粉末表面への銀ナノ粒子の形成と銀ナノ粒子によるシリコンの局所酸化層の形成ならびに局所酸化層の選択性エッチングにより形成した。最後に、濃硝酸溶液で細孔内部に存在する銀ナノ粒子の残留物を完全に除去した。作製したシリコンナノ多孔粒子は、グラフェン片を有した分散液に添加し、攪拌処理することで細孔部分にグラフェン片を被覆させた。グラフェン片被覆シリコンナノ多孔粒子は、リチウムイオンバッテリーの負極材料に使用した。負極電極は、ポリアクリル酸バインダー、黒鉛、グラフェン片被覆シリコンナノ多孔粒子を高速攪拌処理して作製したスラリーを単層グラフェン層有無の銅集電体上に塗工し、その後、加熱処理することで作製した。リチウムイオンバッテリーは、対極にリチウム金属箔、負極にグラフェン片被覆シリコンナノ多孔粒子を用い、ハーフセルとして作製した。

グラフェン片被覆シリコンナノ多孔粒子の形態について SEM 観察を行った。図 1 にグラフェン片被覆シリコンナノ多孔粒子の SEM 像を示す。シリコンナノ多孔粒子とグラフェン片のサイズはそれぞれ約 200nm と約 0.9 μm であった。複数のシリコンナノ多孔粒子は、グラフェン片内部に含有しており、粒子がグラフェン片で包囲されていることを確認することができた。次に、シリコンナノ多孔粒子表面の細孔構造について BET 窒素ガス吸着分析により調べたところ、細孔径が 50 nm 以下のメソ細孔に対して得られるタイプ IV の吸脱着等温線が観測されており、0.45 以上の相対圧力(P/P₀)で吸着線と脱着線の経路の差であるヒステリシスが確認された。このことから、図 1 の SEM 分析で確認したシリコンナノ多孔粒子表面にはメソサイズの細孔径が形成されていることが示唆された。また、シリコンナノ多孔粒子の平均細孔径と比表面積を算出したところ、それぞれ 16.6nm と 68.1m² g⁻¹ の値を得ることができた。

グラフェン片被覆シリコンナノ多孔粒子負極材料と単層グラフェン層を有した銅集電体を用いたハーフセルの電気化学的性能を評価するために、電気化学的試験を行った。比較のために、同様の試験は単層グラフェン層を有さない銅集電体を用いたハーフセルに対しても行った。図 2 に単層グラフェン層有無の銅集電体に対して、0.01~2.0 V vs Li/Li⁺の電圧範囲で C/5 のレートで行った 50 サイクル分の充電サイクル特性の保持率を示す。グラフェン片被覆シリコンナノ多孔粒子負極材料に対して、単層グラフェン層を有さない銅集電体を用いたハーフセルの場合、初期の比充電容量は 1611mAh g⁻¹ を示した。この比充電容量は、13 サイクル目まで 90%以上の保持率を保持していたが、それ以降の繰り返しサイクル数の増加により急激な減衰を示した。39 サイクル目において、比充電容量保持率は 0.06%の値を示した。一方、単層グラフェン層を有した銅集電体を用いたハーフセルの場合、初期の比充電容量は 2044mAh g⁻¹ の高い値を示した。この比充電容量は、26 サイクル目まで 90%以上の保持率を保持しており、それ以降の繰り返しサイクル数の増加においても緩やかな減衰を示した。50 サイクル目の比充電容量保持率は 46%の高い値を示した。これらの比充電容量と保持率は、単層グラフェン層を有さない銅集電体を用いたときよりも高い値を得ることができた。

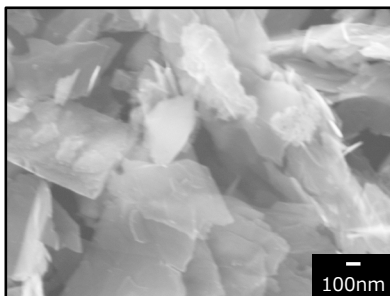


図 1 グラフェン片被覆シリコンナノ多孔粒子の SEM 像

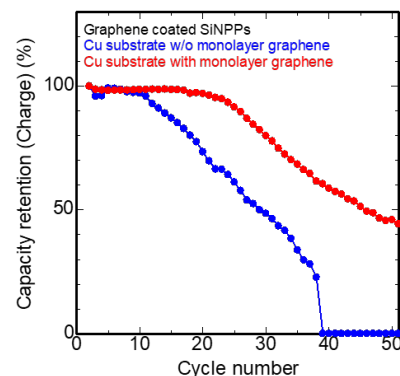


図 2 グラフェン片被覆シリコンナノ多孔粒子負極材料と単層グラフェン層有無の銅集電体を用いたハーフセルの 50 サイクル分の充電サイクル特性の保持率

(6)本研究の考察

本研究では、グラフェン片被覆シリコンナノ多孔粒子負極材料と単層グラフェン層を有した銅集電体を組み合わせたハーフセルに対して、 2044mAh g^{-1} の高い初期比充電容量を示し、50 サイクル目の比充電容量保持率も 46% の高い値を得ることができた。グラフェン片被覆シリコンナノ多孔粒子は、図 1 の SEM 観察により明らかにしたように、複数の粒子がグラフェン片に内包された状態になっていた。このような形態では、シリコンナノ多孔粒子表面の空隙空間である細孔構造をグラフェン片で保護させることができるため、リチウム化/脱リチウム化過程でのシリコン内への大量のリチウムイオンの取り込み/放出の際に生じるシリコンの体積膨張を細孔構造部分での膨張のみで作用させることで体積膨張の緩和を促進させることができた。また、このセルでは、グラフェン片被覆シリコンナノ多孔粒子と銅集電体間に単層グラフェン層を導入することでナノ多孔粒子/集電体間の高い導電パスを実現でき、良好な電子移動を確保することができた。以上の作用によって、グラフェン片被覆シリコンナノ多孔粒子負極材料と単層グラフェン層を有した銅集電体の組み合わせは、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すため、単層グラフェン層を有さない銅集電体を用いたハーフセルに比べて長期サイクル数でも高い比充電容量と保持率を保持させることができた。

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

該当なし

(8)本研究の成果の公表先

特許申請にあたり、今後、学会での発表ならびに学術論文誌への投稿を予定している。

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。