

# 高容量かつ劣化しないリチウム 2次電池用酸化ケイ素負極

産業技術総合研究所  
省エネルギー技術研究部門  
エネルギー応用材料研究チーム  
間宮 幹人

# ・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

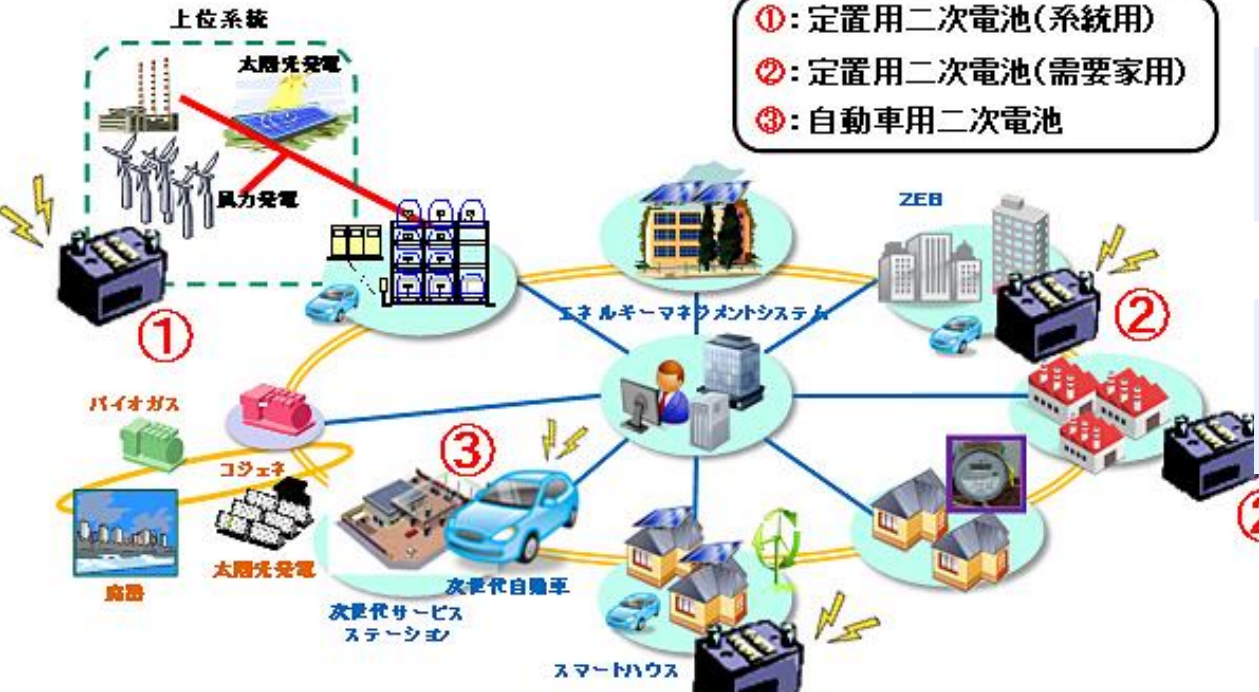
2021年には4兆円の  
市場規模に

## 課題

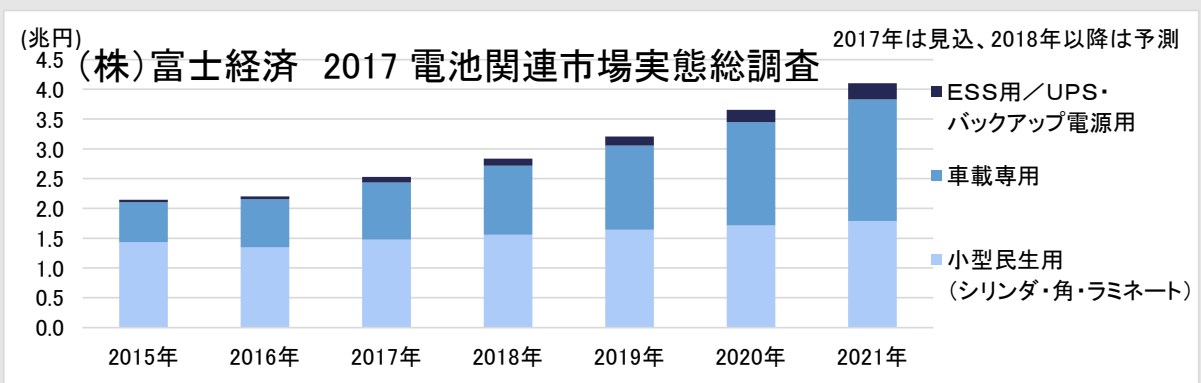
容量・出力特性の向上  
寿命・安全性の向上

次世代リチウム2次電池  
のニーズは拡大

- ①: 定置用二次電池(系統用)
- ②: 定置用二次電池(需要家用)
- ③: 自動車用二次電池



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 ←  $\text{Li}^+$  → 充電

集電体

集電体

正極活物質

負極活物質

導電助剤 結着剤

### 負極

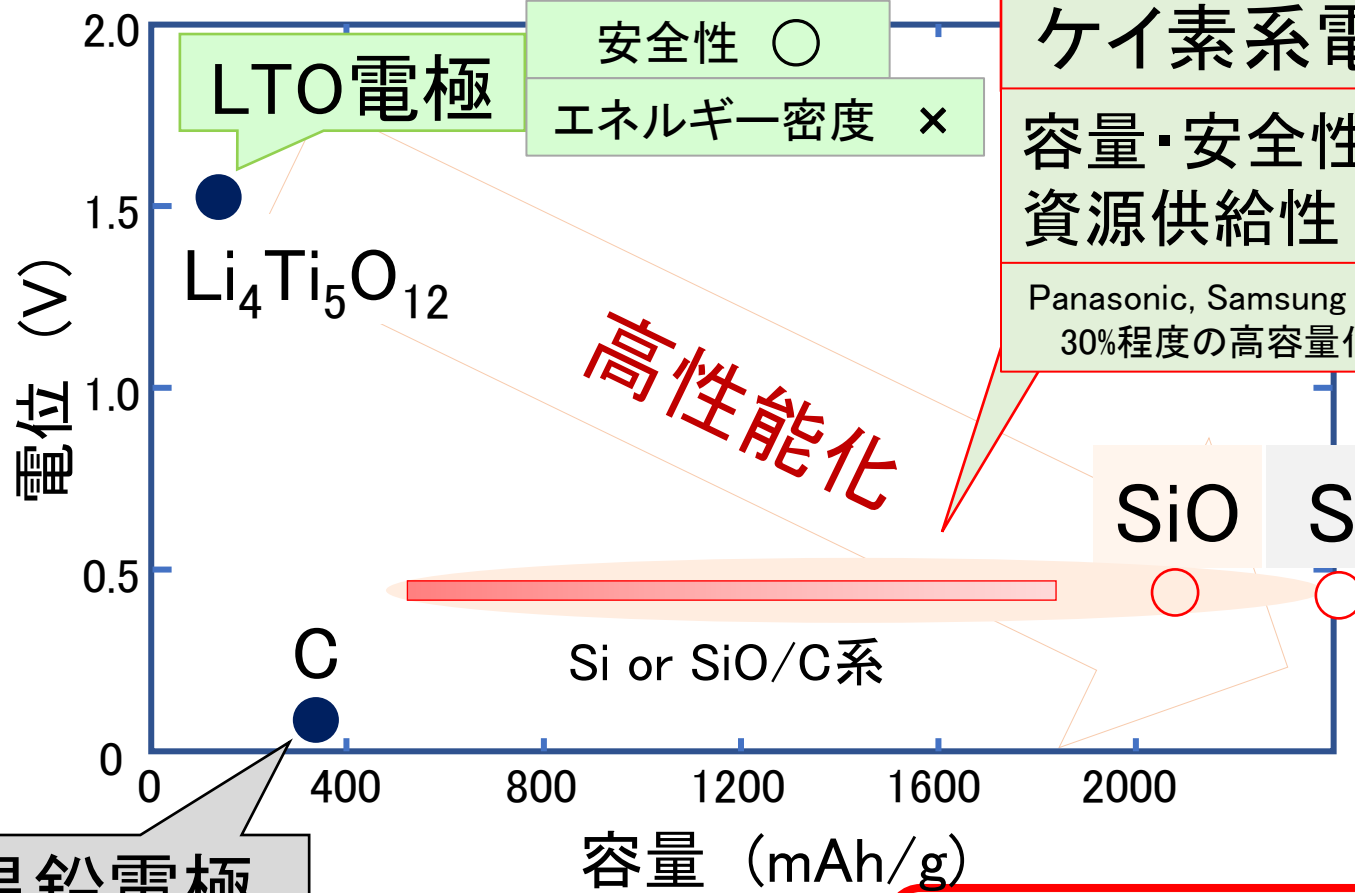
チタン酸化物  
ケイ素系

容量向上

放電 充電

$e^-$

# 負極材料の特徴



**ケイ素系電極**

容量・安全性・資源供給性 ○

Panasonic, Samsung SDI, LG Chem.など  
30%程度の高容量化した電池を提供

**黒鉛電極**

現在の汎用材料

安定供給 ○

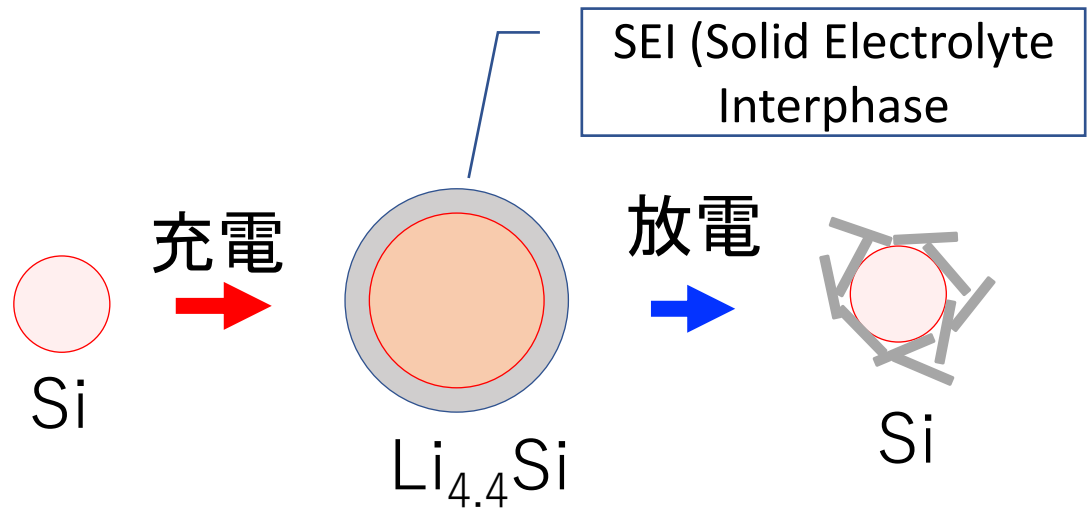
容量 ×

**ケイ素系電極の問題**

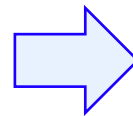
高性能は持続せず、  
繰り返し利用できない。

## 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。

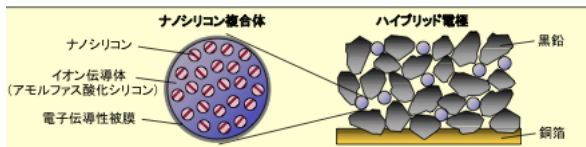
### 改善法

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

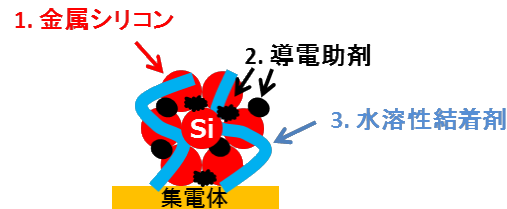
アモルファス中にSiナノ結晶を分散させた複合体をグラファイトと混ぜて電極に。  
(商品名: ULSiON)



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)

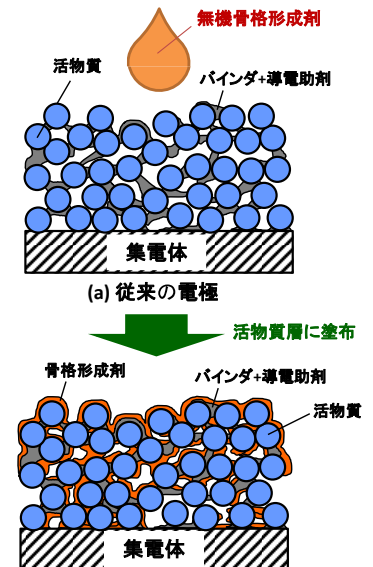


Siの粒径や導電助剤の最適化により黒鉛の3倍のエネルギー密度を達成。

### 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。

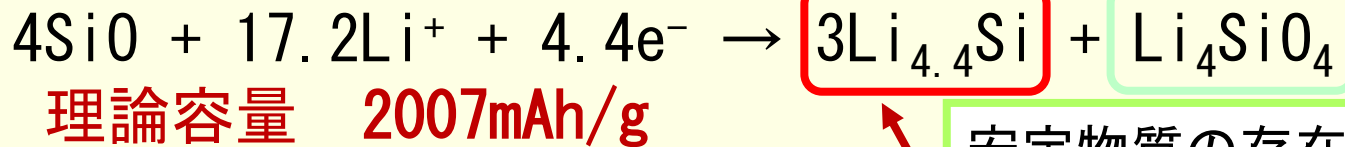


Si系電極で100cycle後でも78%の容量維持率を達成。  
(2200→1700 mAh/g @0.25C)

## ・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



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

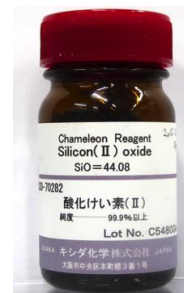
	Si	SiO
理論容量 (取り出せる可能性のある容量)	4300 mAh/g	2007 mAh/g
充放電時の体積膨張率 (サイクル劣化の要因)	320 %	230 %
特徴	高容量は初回のみ 繰り返し使えない	既存電極より高容量 繰り返し使える可能性
電極としての適正	×	× → ○

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。



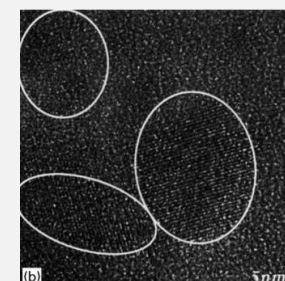
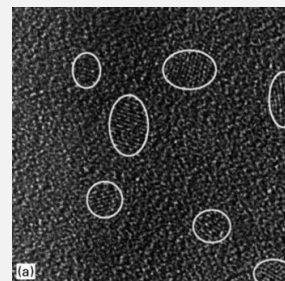
市販試薬の一酸化ケイ素

約800°C以上で不均化反応を起こし、SiとSiO<sub>2</sub>に。  
 $2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$

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°

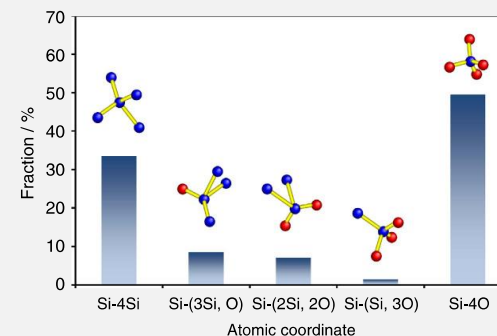


m.mamiya at al. J.Cryst.Growth 229(2001)457

構造はSi<sup>2+</sup>とO<sup>2-</sup>で構成とは説明できない。  
 (SiとSiO<sub>2</sub>の混合物にも無理がある。)

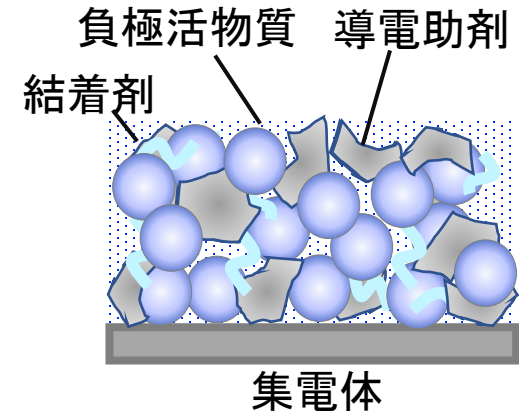
SiO構造研究例  
 様々な価数のSiで骨格が形成？

NATURE COMMUNICATIONS  
 | DOI: 10.1038/ncomms11591

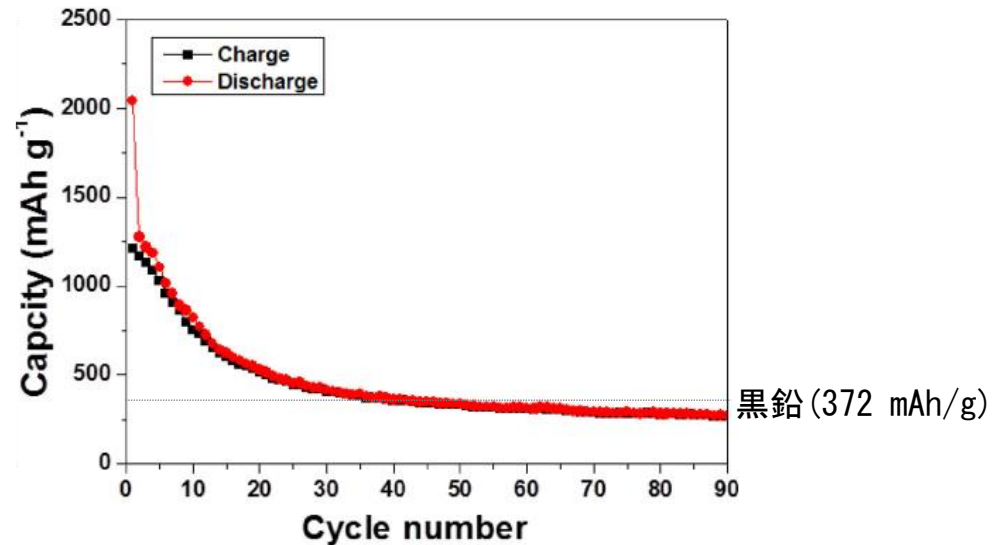
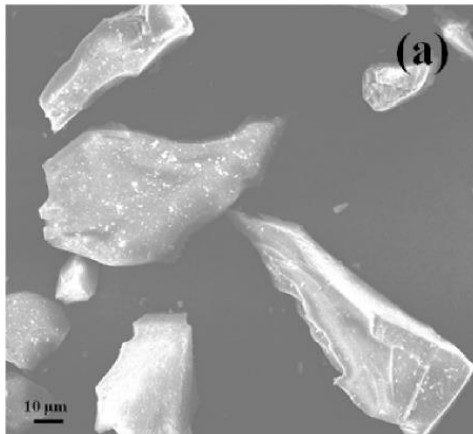


## 従来法でのSiO電極の挙動例

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 $\mu$ mサイズのSiO粒子

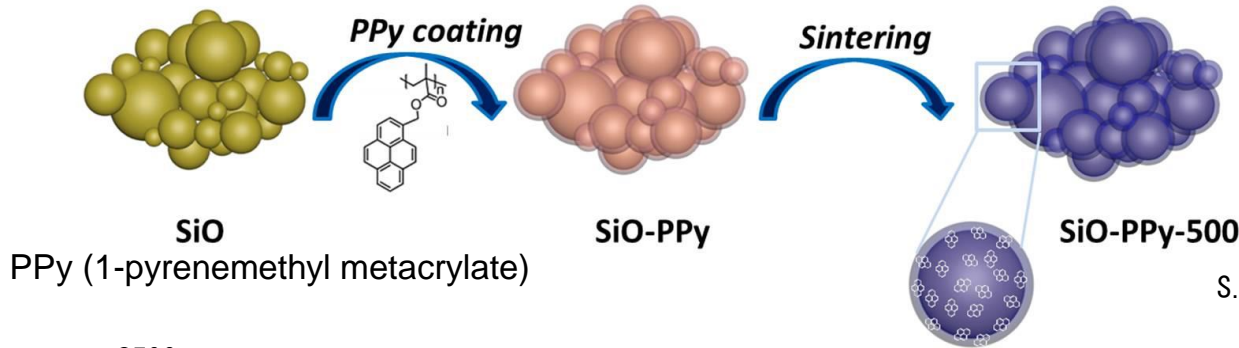


初期に高容量を発揮するが  
サイクル劣化が顕著

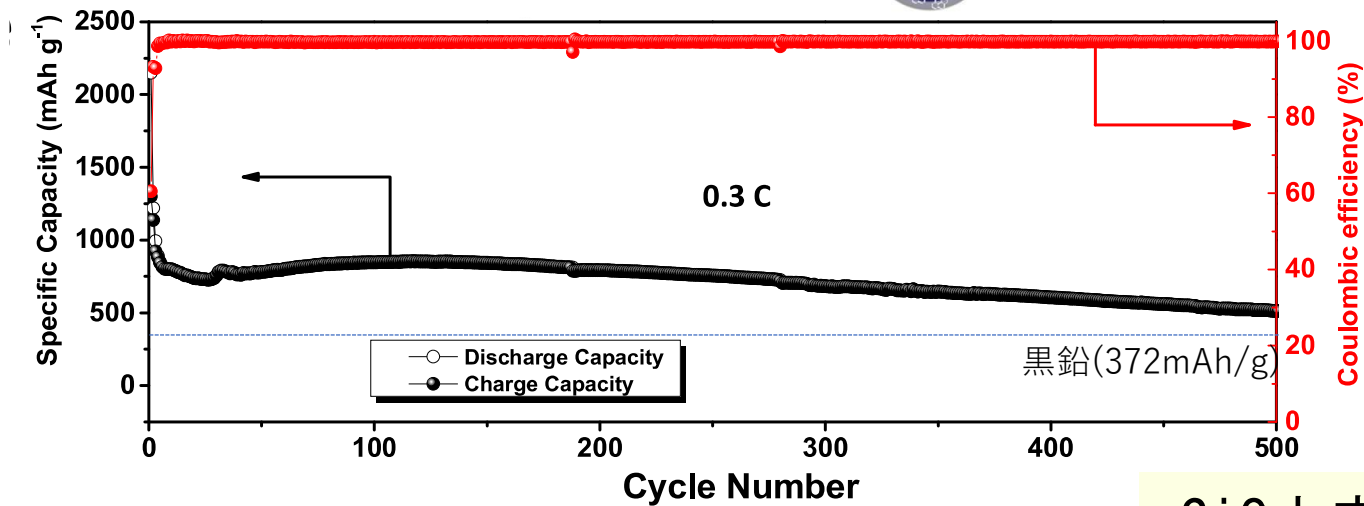
H. Fan, S. Okada et. al.  
*Electrochemistry*, **84(8)**, 574–577 (2016)

## ・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)

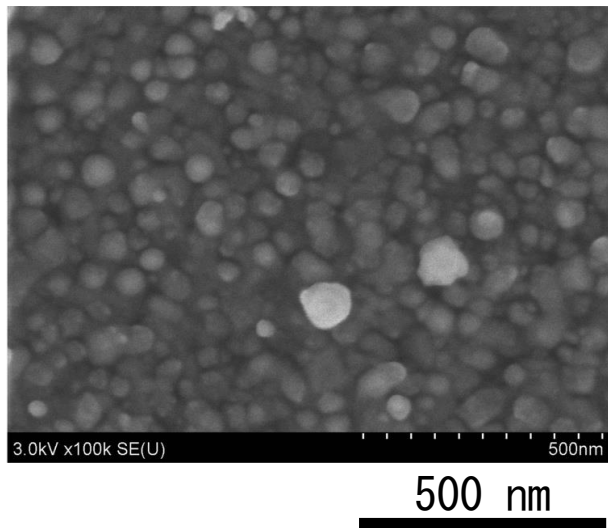
課題

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

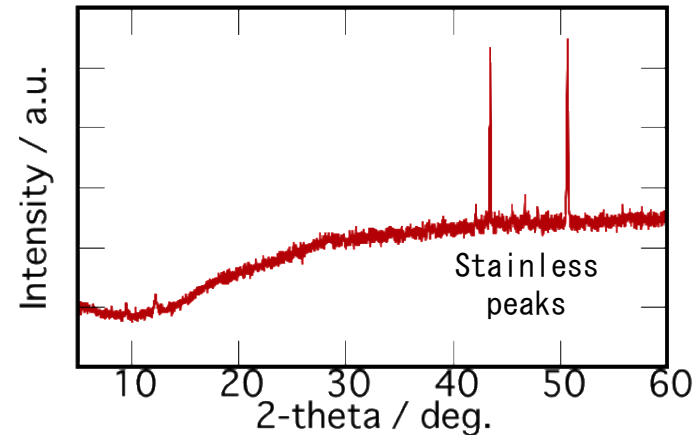
# 一酸化ケイ素電極の断面・表面SEM写真

蒸着SiO<sub>2</sub> 表面SEM写真



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

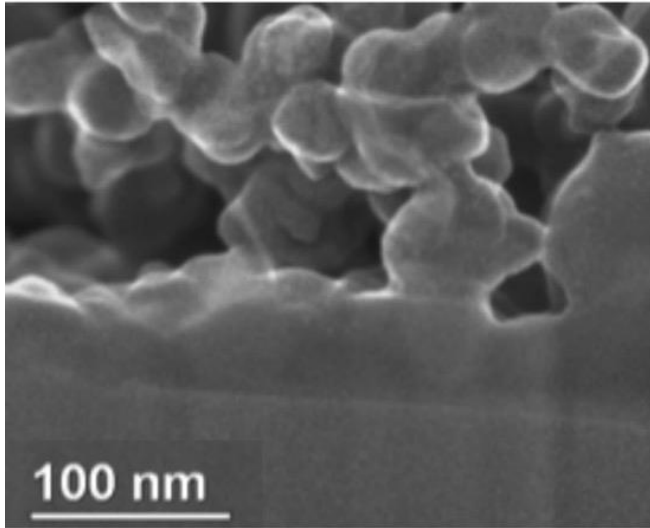
蒸着表面XRD測定



蒸着表面には結晶相(Si)なし  
→非晶質のSiO<sub>2</sub>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



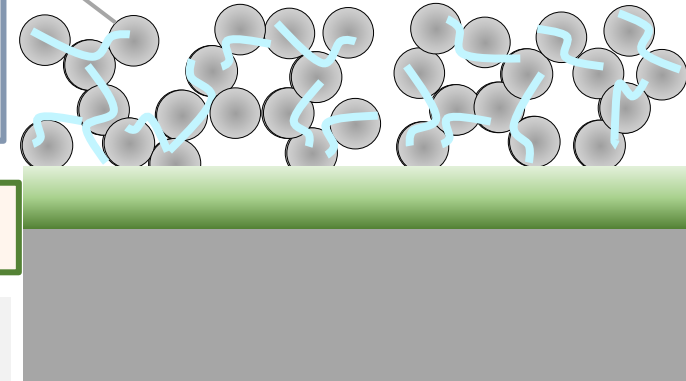
カーボンブラック

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

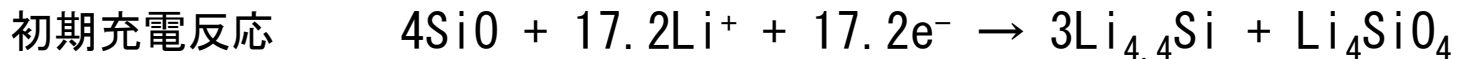


ステンレス基板上に約50 nm厚の一酸化ケイ素ナノ薄膜を形成

導電助剤が一酸化ケイ素膜に接触

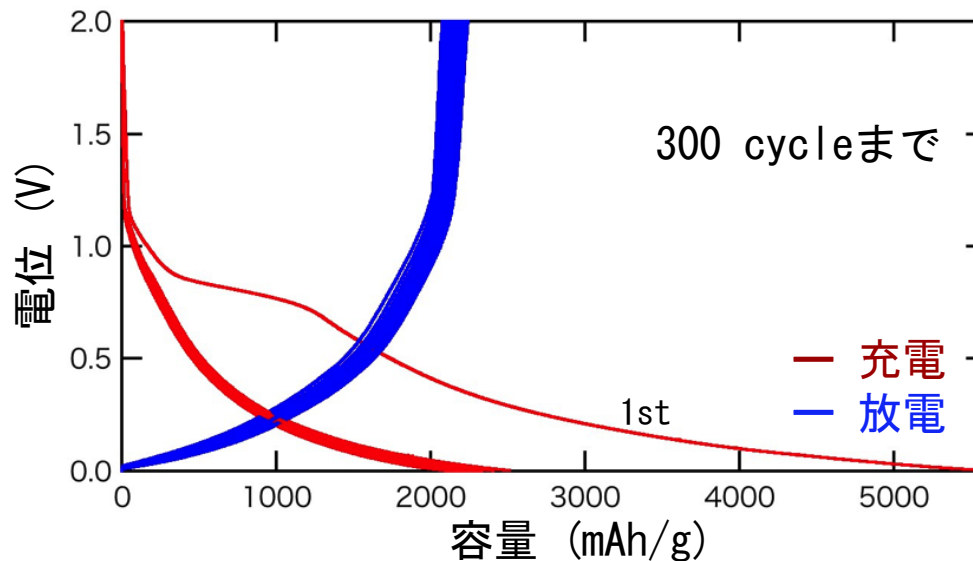
# 新規積層膜電極の充放電特性 0.1C (400 mA/g)

測定条件 2032型コインセル, 対極 Li, 電解液 1M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC=1:1, レート 0.1C,  
 温度 25°C



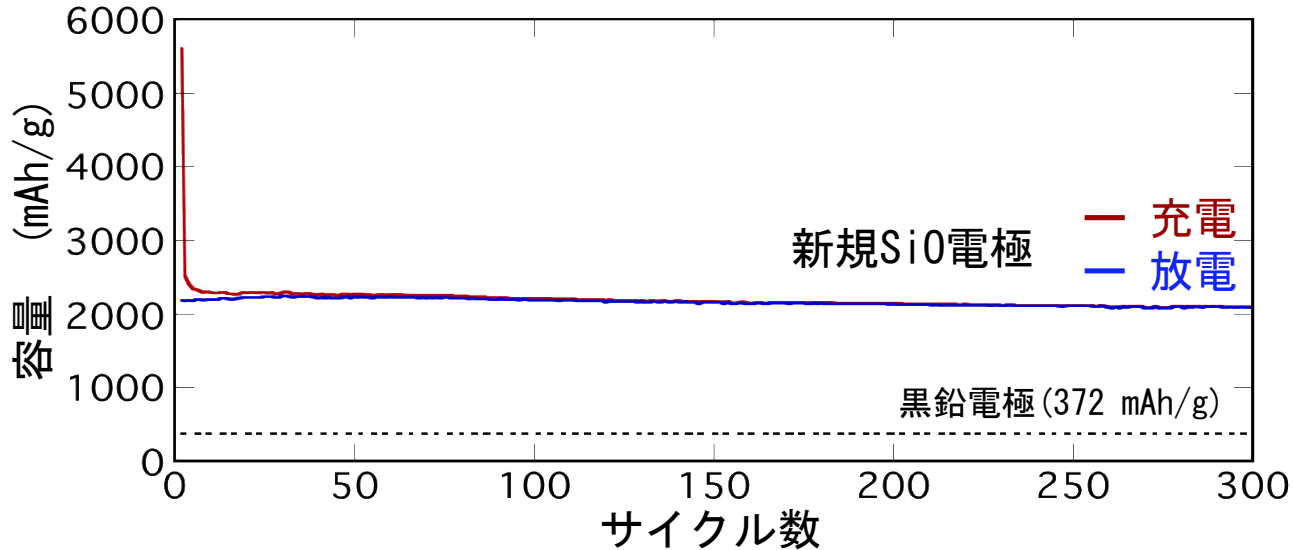
理論容量 2007mAh/g

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 LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC=1:1, レート 0.1C, 温度 25°C



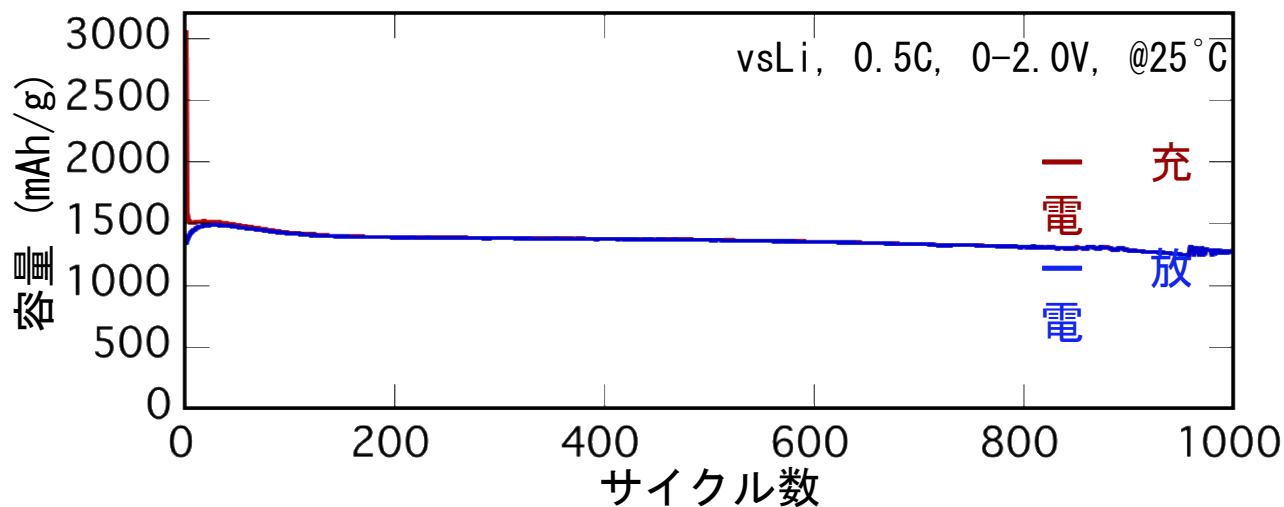
サイクル数	2	100	300
容量 (mAh/g)	2188.8	2184.7	2098.9

⇒ 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

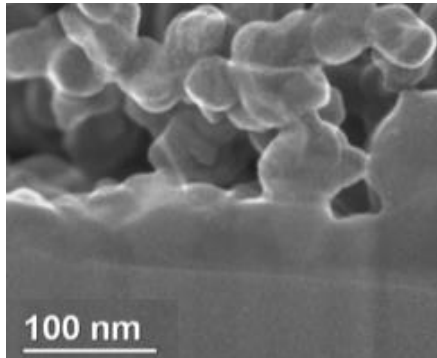
測定条件 2032型コインセル, 対極 Li, 電解液 1M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC=1:1, レート 0.5C, 温度 25°C



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<sup>3</sup>)

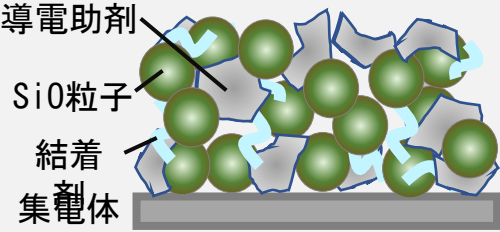
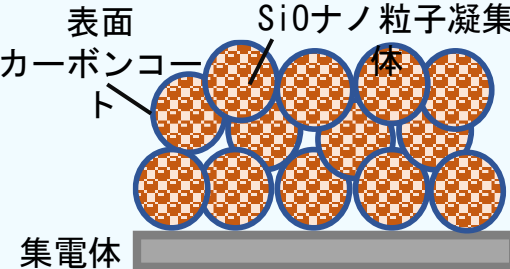
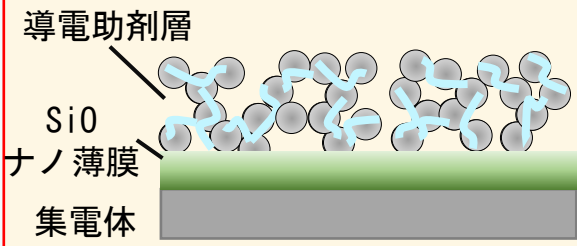
70 nmのSiO<sub>2</sub>薄膜で単位面積当たり  
0.3 mAh/cm<sup>2</sup> の容量に相当。

市販の正極シート電極 数mAh/cm<sup>2</sup> の容量。

→ 2 mAh/cm<sup>2</sup> の容量はSiO<sub>2</sub>の厚さ 468 nmに相当。

SiO<sub>2</sub> 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	 <p>導電助剤 SiO粒子 結着 集電体</p>	 <p>表面 カーボンコーティング SiOナノ粒子凝集体 集電体</p>	 <p>導電助剤層 SiOナノ薄膜 集電体</p>
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

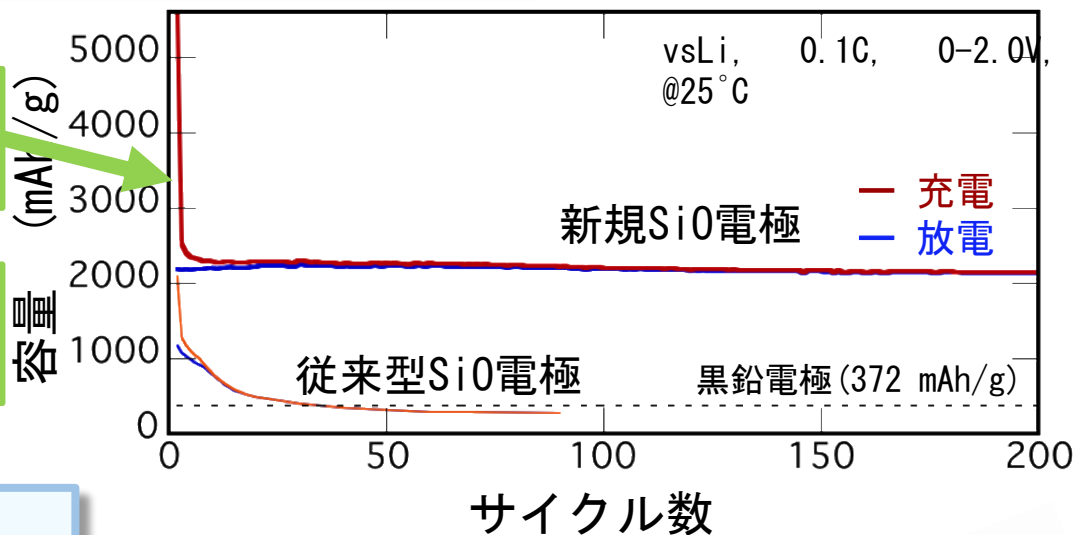
エネルギー密度向上で、実用電池の高性能化・小型化に貢献

# ・ 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

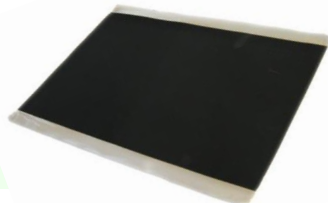
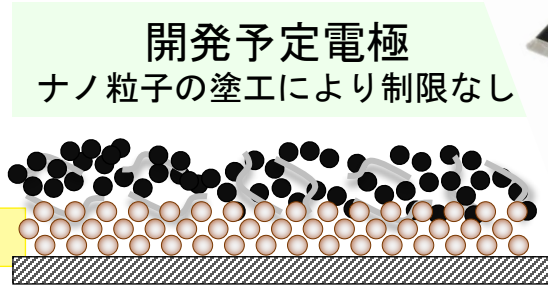
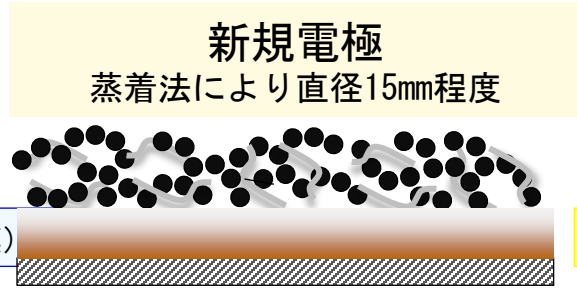
プレドープ：初期の充電で必要となるリチウムを予め与える処置

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



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 : 積層体とその製造方法
- 番号 : 特許 第7071732号
- 出願人 : 産業技術総合研究所
- 発明者 : 間宮幹人、秋本順二