高容量で劣化しないリチウムイオン２次電池用負極
－酸化ケイ素ナノ薄膜を用いることで負極の容量が黒鉛電極の 5 倍に－

産業技術総合研究所は、導電性基板上に蒸着でナノメートルスケールの一酸化ケイ素（SiO）薄膜を形成し、その上に導電助剤を積層させた構造のリチウムイオン２次電池用電極（負極）を開発した。この積層構造を有する電極の充放電特性は、容量が現在主流である黒鉛負極(372 mAh/g)の約 5 倍に相当し、一酸化ケイ素の理論容量 2007 mAh/g とほぼ一致した。また、開発した電極は充放電を 200 サイクル以上繰り返しても容量は維持され、高容量で長寿命な特性を持つことが明らかとなった。今回開発した電極により、負極のエネルギー密度が向上し、リチウムイオン２次電池の高容量化や小型化が促進されると期待される。

なお、この技術の詳細は、2018 年 11 月 27～29 日に大阪府立国際会議場（大阪市）で開催される第 59 回電池討論会で発表された。

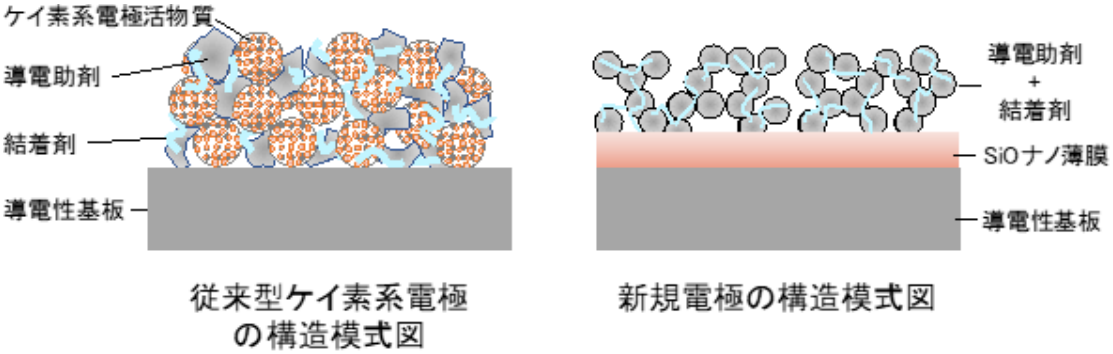

図１　従来型電極と今回開発した電極の構造の模式図

リチウムイオン２次電池は正極と負極の間をリチウムイオンが移動することで充放電できる（図２）。電池の高容量化には一酸化ケイ素を負極活物質に用いることが有望であるが、ケイ素は充放電に伴うリチウムイオンの取り込みと放出で 300 %以上の体積変化が生じるため、活物質、導電助剤、結着剤からなる電極構造が維持できなくなり劣化してしまう。粒径を 300-500 nm 以下まで微細化すれば劣化の抑制効果が見られるため、一酸化ケイ素の薄膜を作製し、劣化の改善を目指した。

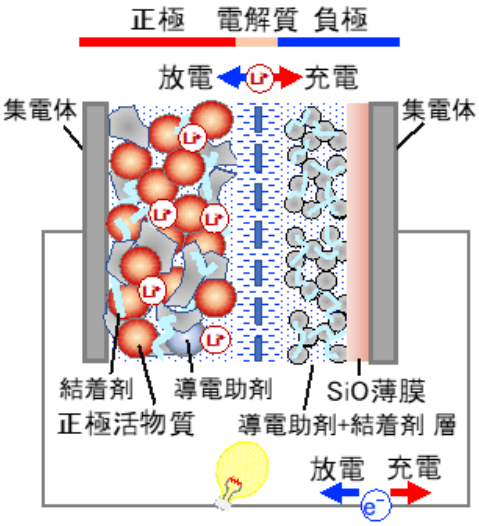

図 2　今回開発の負極を用いるリチウムイオン 2 次電池の概略図

集電体であるステンレス上に一酸化ケイ素を蒸着した。導電性を付与するため、導電助剤としてカーボンブラックに結着剤を加え分散させた混合液を、蒸着した一酸化ケイ素膜の上か

ら塗布・乾燥させて導電助剤層を作製した。この電極は一酸化ケイ素薄膜上に導電助剤層を積層させた構造となる。

作製した電極の断面電子顕微鏡写真を図３に示す。蒸着で得られた一酸化ケイ素は、ステンレス基板上に膜厚 80 nm 程度の薄膜を形成していた。導電助剤のカーボンブラックは 50 nm 程度の粒子が結着して鎖状となり、その端部はこの一酸化ケイ素薄膜に接していた。一酸化ケイ素の膜厚は、充放電による劣化の抑制効果があるとされる 300 nm よりも薄く、微細化された組織であることが確認できた。

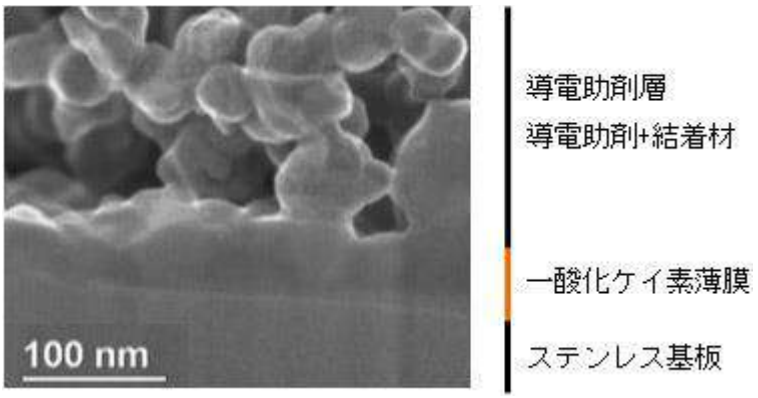

図 3 新規積層電極の断面電子顕微鏡写真

この電極を負極とし、正極としてリチウム（Li）を用いた電池の充放電容量のサイクルごとの変化を図４に示す。また、比較のために以前からある粒径 10 µm の一酸化ケイ素粉末で作製した電極と、現行の材料である黒鉛を用いた電極を用いた電池の特性を合わせて示す。粉末を用いた電極ではサイクルに伴う容量劣化が顕著であり、一方、黒鉛電極ではサイクル劣化は見られないが、容量は 372 mAh/g と小さかった。

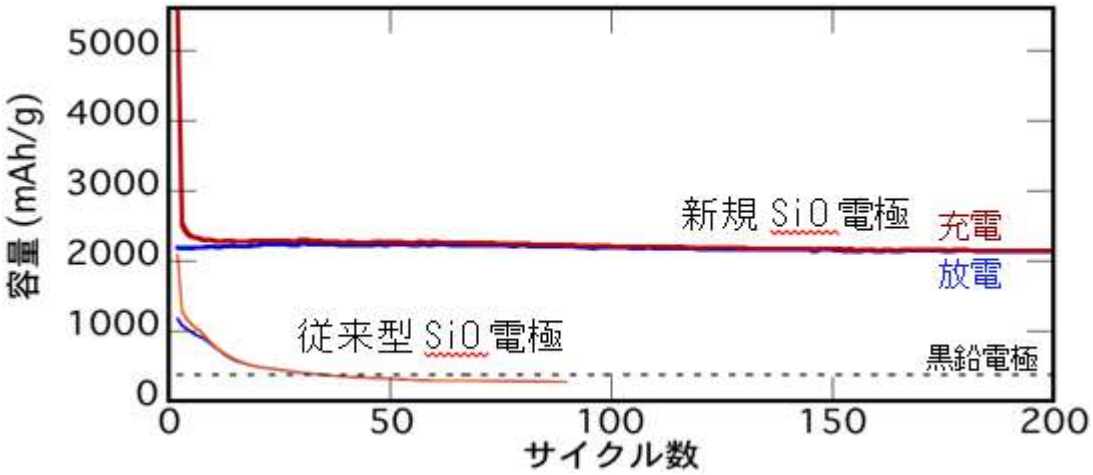

図 4 今回開発した電極と従来型電極を用いて作製した電池の充放電サイクル特性
2032 型コインセルを作製し対極 リチウム、電流値 0.1 C、温度 25 ˚C、 電圧範囲 0-2.0 V で評価。従来型電極は粒径 10 µm の粉末 SiO を電極に使用した時の結果。

これに対して、今回の電極は、１サイクル目から大きな容量が得られると共に、その後の充放電でも安定した容量を保ち、200 サイクルを経ても 2000 mAh/g 以上の容量を示した。2 サイクルから 200 サイクル目まで容量維持率は 97.8 %を示し、200 サイクルでのクーロン効率は 99.4 %と、充放電におけるリチウムの取り込みと放出が可逆的に行われていることがわかる。今回得られた 2000 mAh/g を超える容量は一酸化ケイ素の理論容量 2007 mAh/g とほぼ一致し、電極を構成する一酸化ケイ素のほぼ全てを電池の活物質として利用できていることを示している。

今回開発した電極は、導電性の低い一酸化ケイ素の膜厚をナノメートルサイズまで薄くし、その上に導電助剤層を積層して導電性を確保するという新しい発想で作製されたもので、膜厚の薄さによりサイクル劣化の問題が克服されると同時に、効率的に電極活物質を利用できる。

日文发布全文
https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2018/pr20181121_2/pr20181121_2.html