



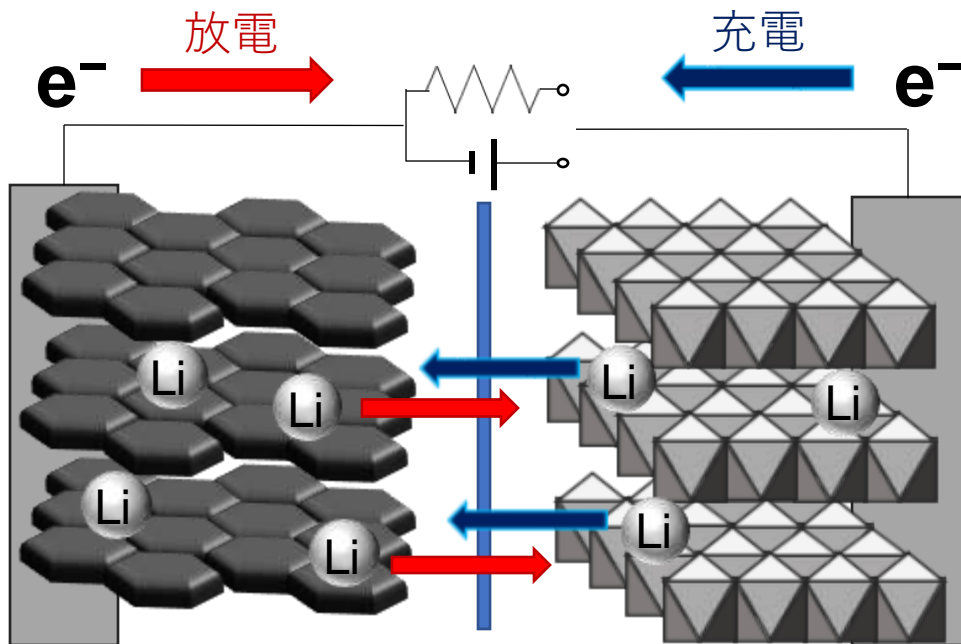
マイクロ SiO 粒子に基づく 負極の Li 充放電特性を向上させる 材料技術の開発

Development of material technology to improve the Li charging and discharging properties of the anode based on micro-SiO particles

○福井智治, 松井由紀子, 石川正司 (関西大学)

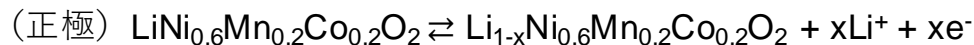
Tomoji Fukui, Yukiko Matsui, Masashi Ishikawa

リチウムイオン電池 (LIB)



負極
(例)黒鉛

正極
(例) $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$



〈用途〉

- ・ 小型：スマートフォン など
- ・ 大型：電気自動車 など

携帯電子機器や電気自動車などの機器への利用が拡大



さらなる電池の高エネルギー密度化が求められる

負極に使用される黒鉛の理論容量は 372 mAh g^{-1} のため
これ以上の高容量化は不可能

SiO 負極の利点

- 高容量

黒鉛の約 5 倍相当の 1500 mAh g^{-1} の理論容量

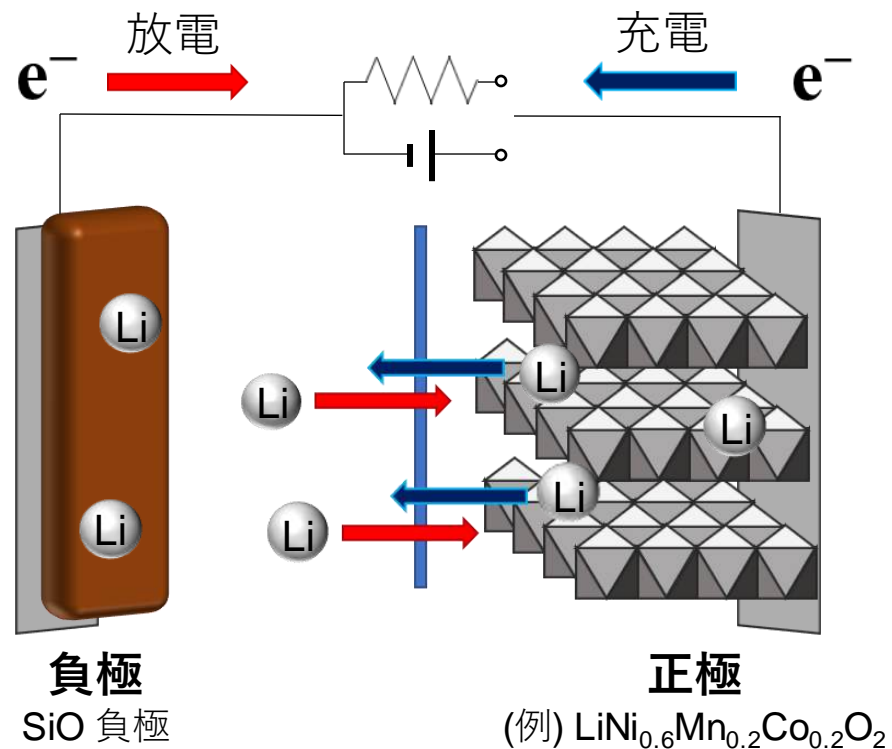
- 低反応電位

$0.4 \text{ V vs. Li / Li}^+$

- 豊富な資源量

SiO 負極の問題点

- 低い電子伝導性による利用率の低下
- 体積膨張 (約 150%) による微粉化や孤立化



SiO の問題点へのアプローチ

導電性を持つ炭素材料と SiO の複合

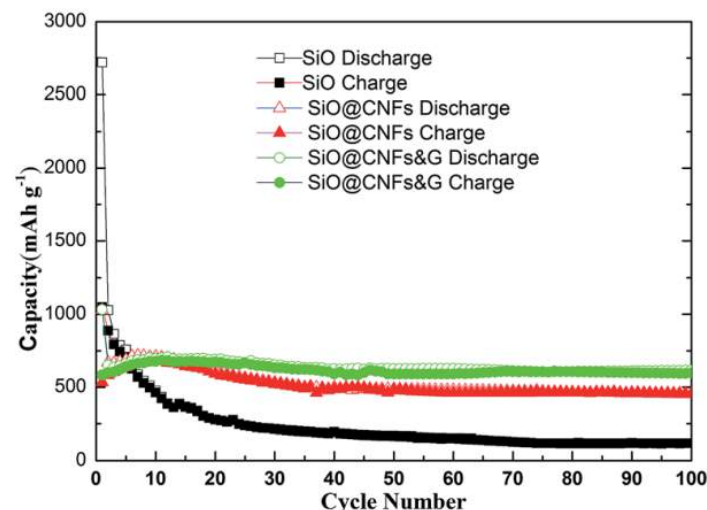
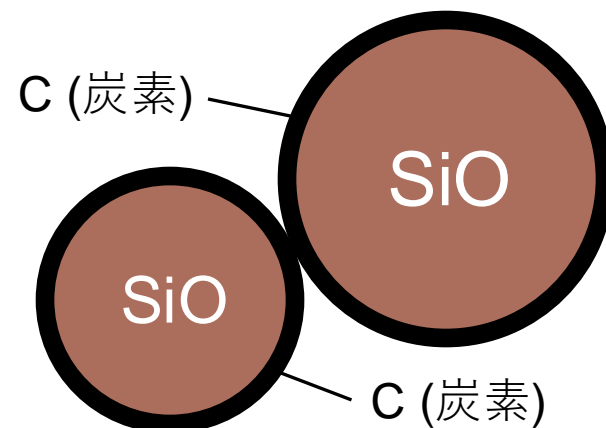
- ・ 導電性を付与し、効率よく利用率を向上
- ・ 体積膨張による影響を緩和

カーボンコーティングの手法

- ・ メカニカルミリング法
- ・ CVD 法
- ・ スプレードライ法 (噴霧乾燥法)

右図はスプレードライを用いた報告

高い容量とサイクル特性を示す



X. Hou et al., *RSC Adv.*, 4, 34615-34622 (2014).

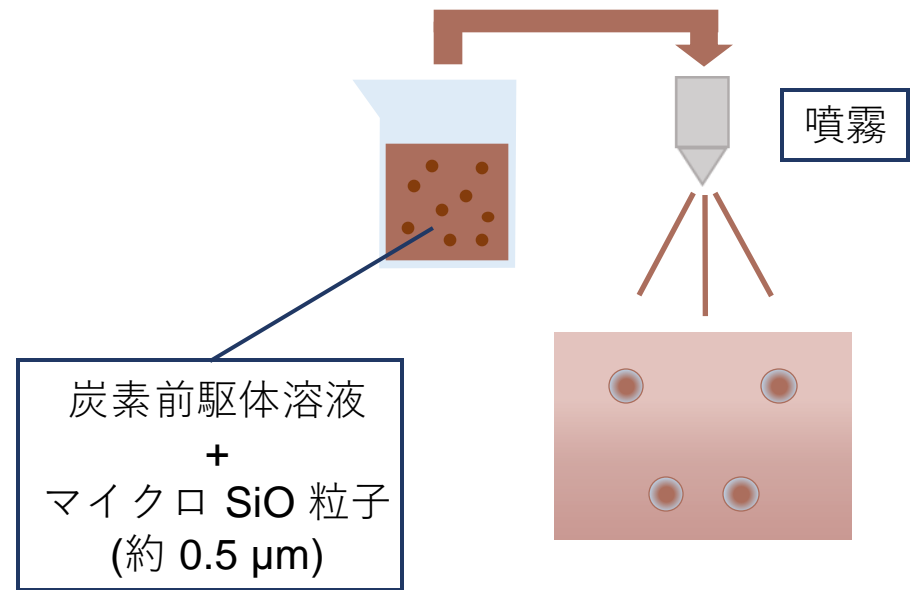
スプレードライ法（噴霧乾燥法）

炭素の前駆体を溶かした溶液に
マイクロ SiO を分散



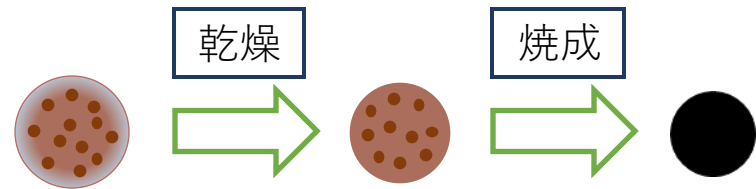
熱風の中で噴霧し瞬時に
乾燥させて球状の粒子にする

乾燥させた粒子を焼成し
複合粒子を作製



利点

- ・ 大量生産に向けた手法
- ・ 均一なコーティングが可能



スプレードライを施したマイクロ SiO が高容量を
発現する電極調製の方法を調査

① **SiO** のボールミル処理

② CMC の添加

本研究で用いた SiO

スプレードライを施したマイクロ SiO (C- μ SiO)

約 0.6 – 100 μ m の幅広い粒径分布

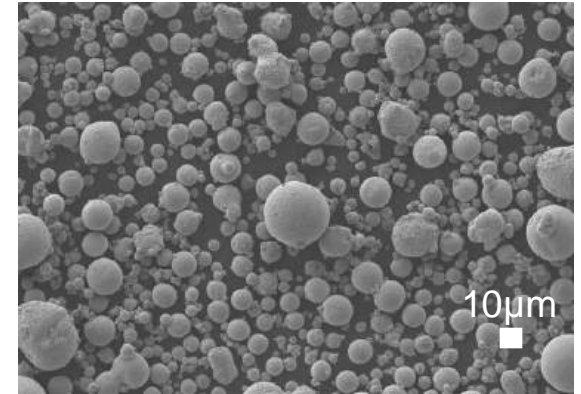


電極作製時

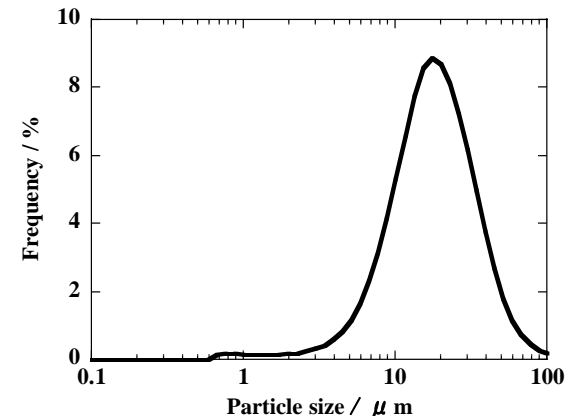
- ・凝集が発生
- ・活物質、導電助剤が一部に固まる



活物質、導電助剤、集電箔の接点が
上手く取れず、導電パスの確保が困難



SEM



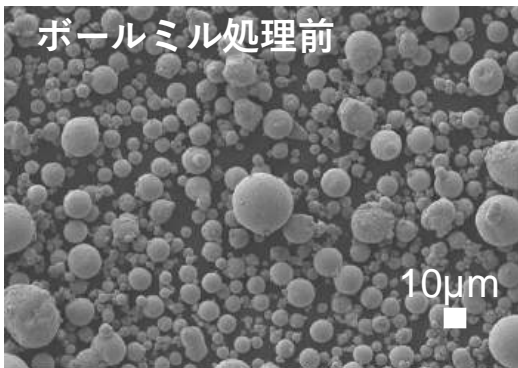
粒度分布

活物質をボールミル処理することで粒径分布を狭くする

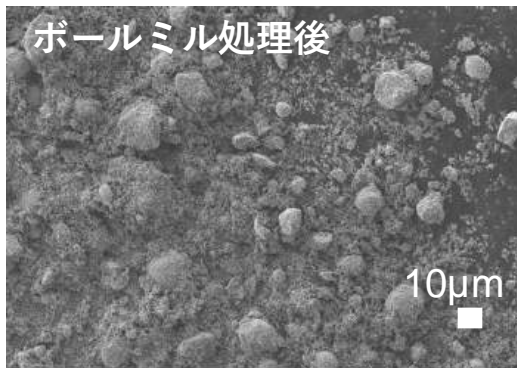
ボールミル処理前後の粒子

遊星型ボールミル、乾式
ジルコニアボール使用

ボールミル処理前



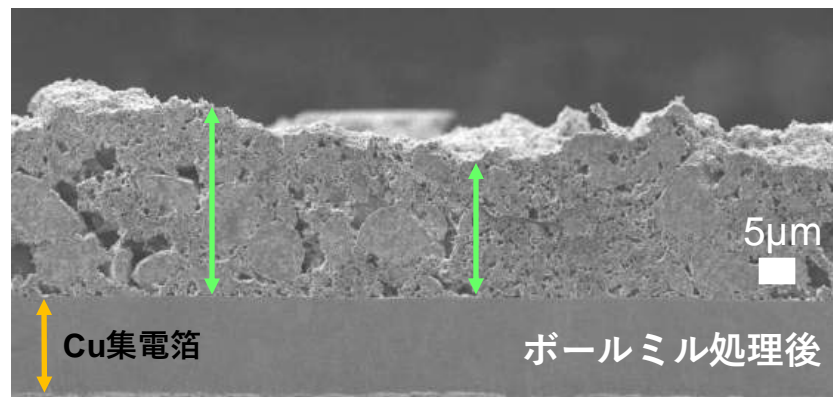
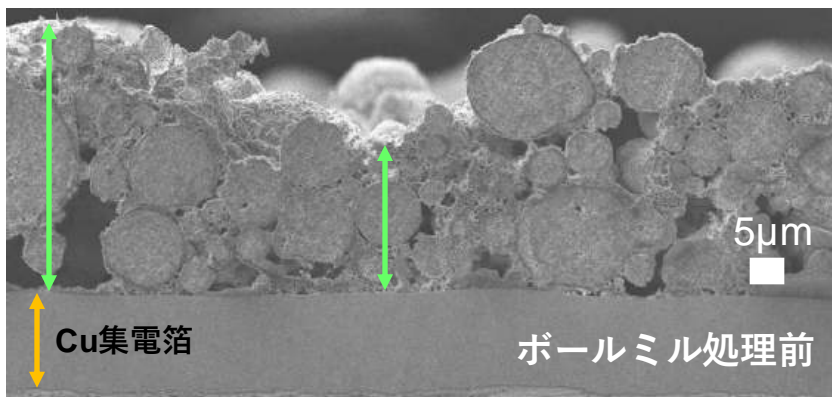
ボールミル処理後



ボールミル処理前：球状の粒子

ボールミル処理後：球状が崩れ、細かい粒子が多数存在

ボールミル処理前後の粒子を用いて作製した電極の断面



ボールミル処理前：数カ所に大きな空隙があり、不均一な電極厚み

ボールミル処理後：数カ所に小さな空隙があり、ほぼ均一な電極厚み

・セル構成

二極式フラットセル

負極	: 活物質	ボールミル処理前後の C- μ SiO
	導電助剤	アセチレンブラック (AB)、カーボンナノチューブ (CNT)
	バインダー	Alha バインダー 1) (Sodium Alginate : Polyglutamic acid : Polyacrylic acid = 1 : 1 : 1 (by wt.))
	組成比	活物質 : 導電助剤 : バインダー = 75 : (14.9 : 0.1) : 10 (by wt.)
	集電箔	銅箔
対極	: 金属 Li	
セパレーター	: ポリプロピレン微多孔膜	
電解液	: 1M LiPF ₆ / EC : DMC = 1 : 1 (by vol.) + 10 wt.% FEC	

1) 亀井冬弥他, 第 58 回電池討論会要旨集, 1B14 (2017)

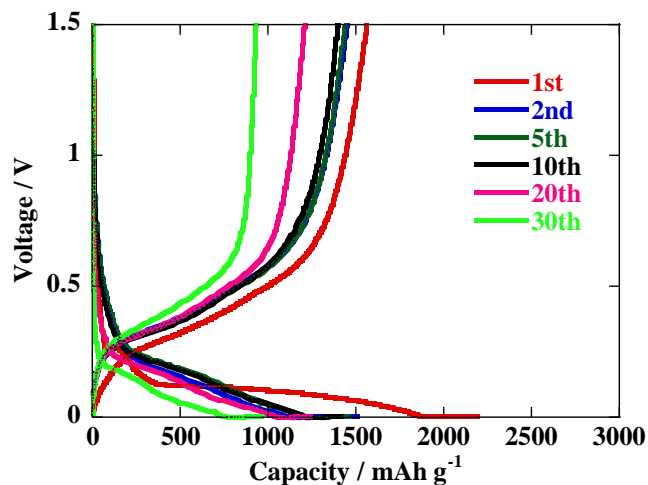
定電流充放電試験

電圧範囲：0.005 – 1.5 V

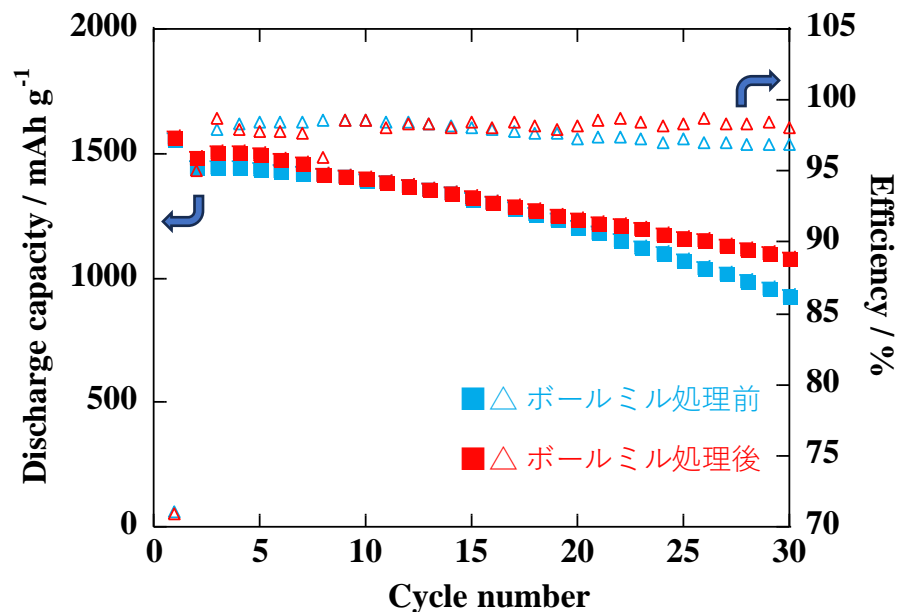
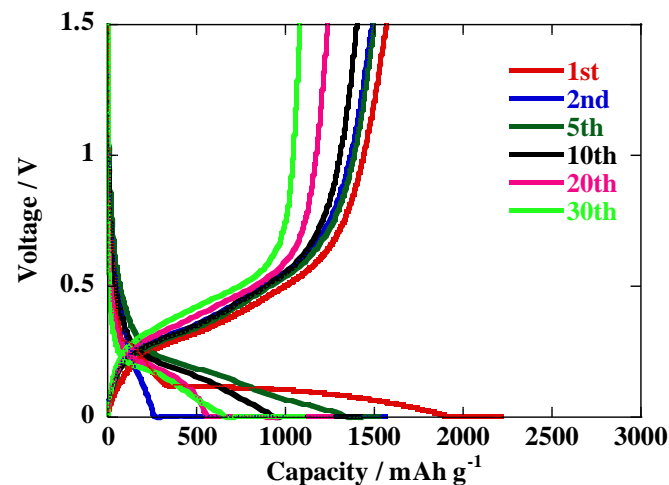
電流密度：初回 0.1C (150 mAh g⁻¹)
以降 1C (1500 mAh g⁻¹)

10

ボールミル処理前



ボールミル処理後



30 th 放電容量

ボールミル処理前：930 mAh g⁻¹

ボールミル処理後：1078 mAh g⁻¹

活物質、導電助剤の分散が不十分



CMC の添加によりスラリーの分散性を向上させる

① SiO のボールミル処理

② CMC の添加

Alha バインダー

- ・ アルギン酸ナトリウム (Alg-Na)
- ・ ポリグルタミン酸 (PGA)
- ・ ポリアクリル酸 (PAA)



三成分を混合させた
バインダーを開発



Si 系負極に対して優れた
電気化学性能を示す

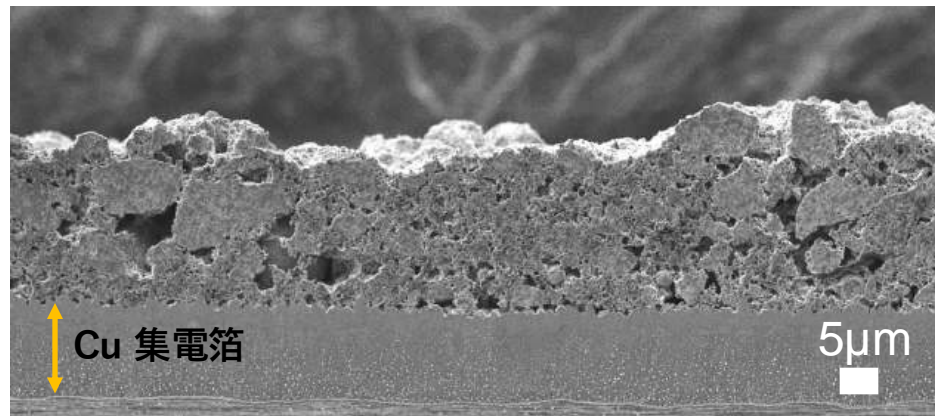
亀井冬弥他, 第 58 回電池討論会要旨集, 1B14 (2017)

Alha バインダーを C- μ SiO に適用 → スラリー品質さらに向上を
CMC の併用で可能にする

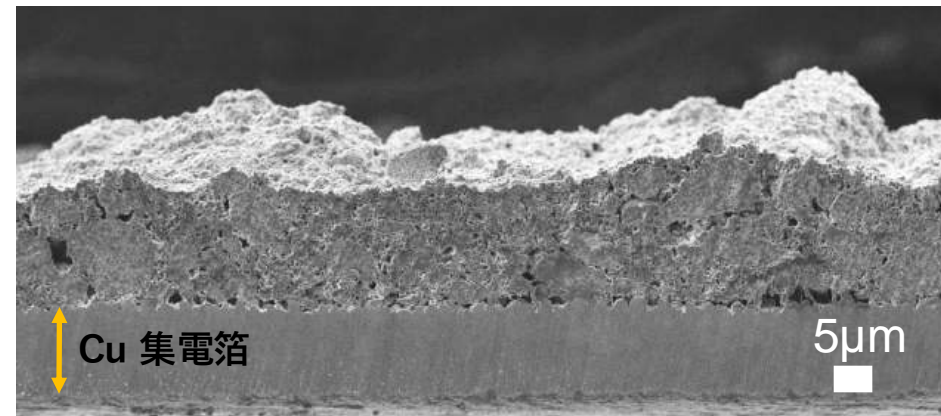
CMC を添加せずに作製した電極 : C- μ SiO-0

CMC を 4 wt.% 添加して作製した電極 : C- μ SiO-4

C- μ SiO-0



C- μ SiO-4



C- μ SiO-0 : 数カ所に大きな空隙が存在

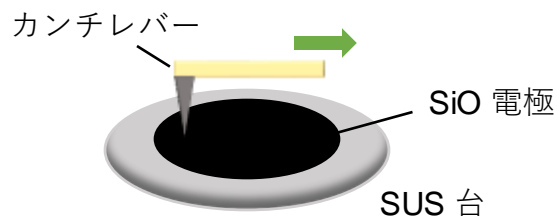
C- μ SiO-4 : 空隙が少なく、密である

CMC の添加により他のバインダーも含めてスラリーが均一に分散



活物質、導電助剤、集電箔の接点が向上

測定方法



- ① 下部から電流を流す
- ② コンタクトモードでカンチレバーから試料表面の凹凸と電流値を測定

C- μ SiO-0

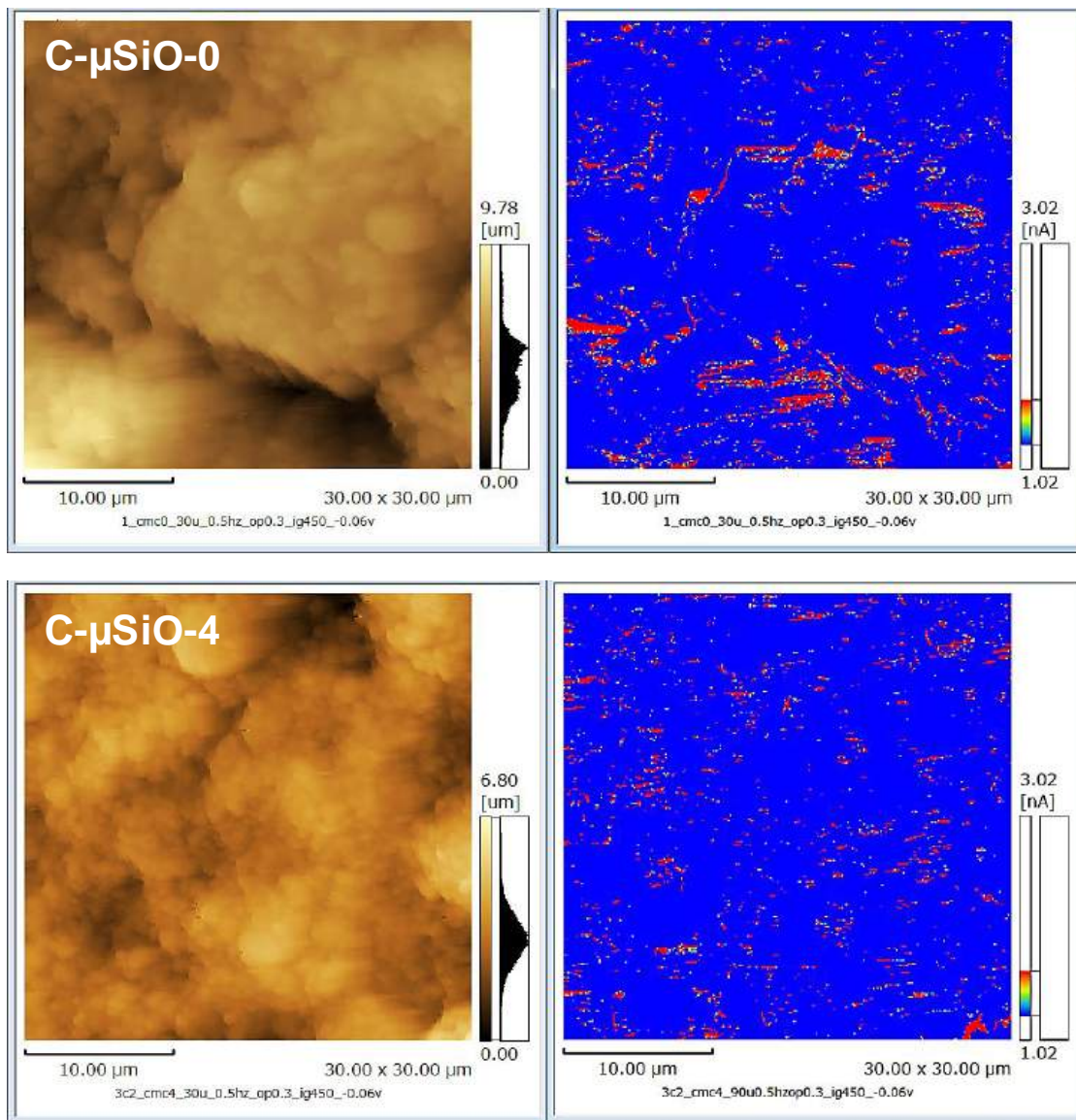
電流分布が局所的に固まっている

⇒ 活物質、導電助剤が上手く分散されていない

C- μ SiO-4

電流分布が分散している

⇒ 活物質、導電助剤が均一に分散されている



・セル構成

二極式フラットセル

負極	: 活物質	C- μ SiO (ボールミル処理後)
	導電助剤	アセチレンブラック (AB)、カーボンナノチューブ (CNT)
	バインダー (分散剤)	Alha バインダー ¹⁾ 、CMC (Sodium Alginate : Polyglutamic acid : Polyacrylic acid = 1 : 1 : 1 (by wt.))
	組成比	活物質 : 導電助剤 : バインダー = 75 : (14.9 : 0.1) : 10 (by wt.) \rightarrow C- μ SiO-0 = 71 : (14.9 : 0.1) : (10 : 4) (by wt.) \rightarrow C- μ SiO-4
	集電箔	銅箔
対極	: 金属 Li	
セパレーター	: ポリプロピレン微多孔膜	
電解液	: 1M LiPF ₆ / EC : DMC = 1 : 1 (by vol.) + 10 wt.% FEC	

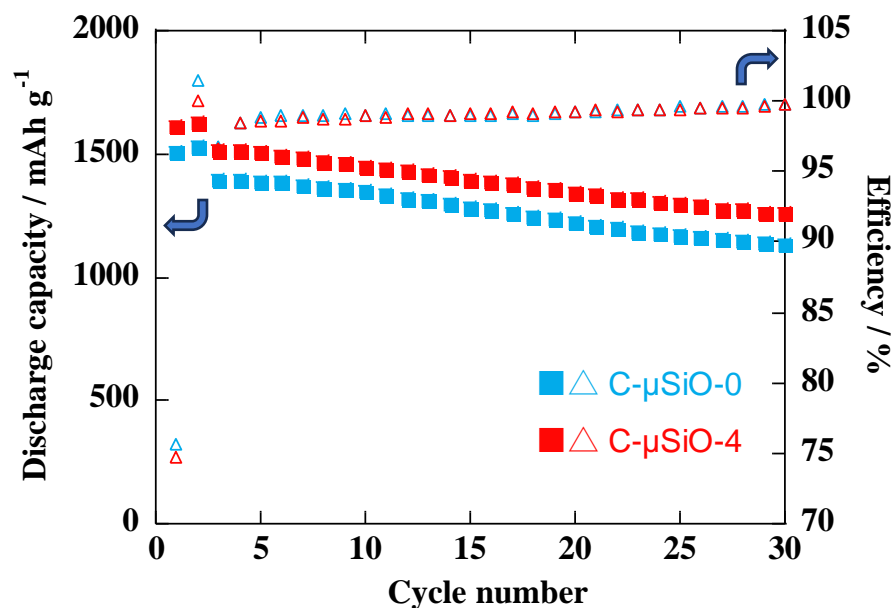
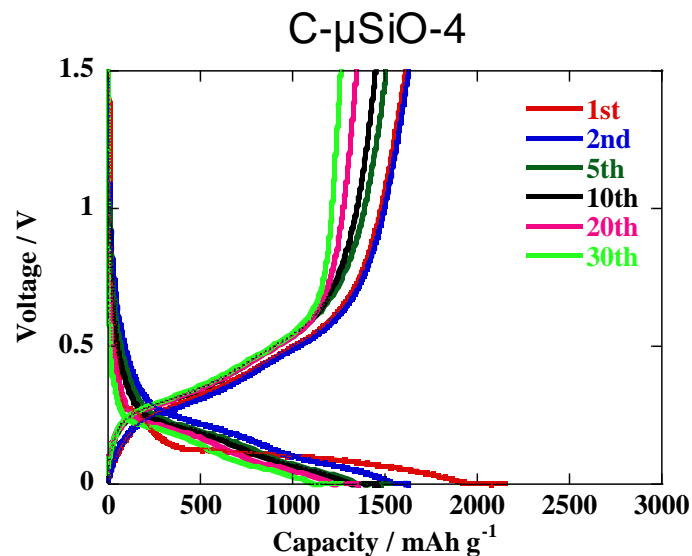
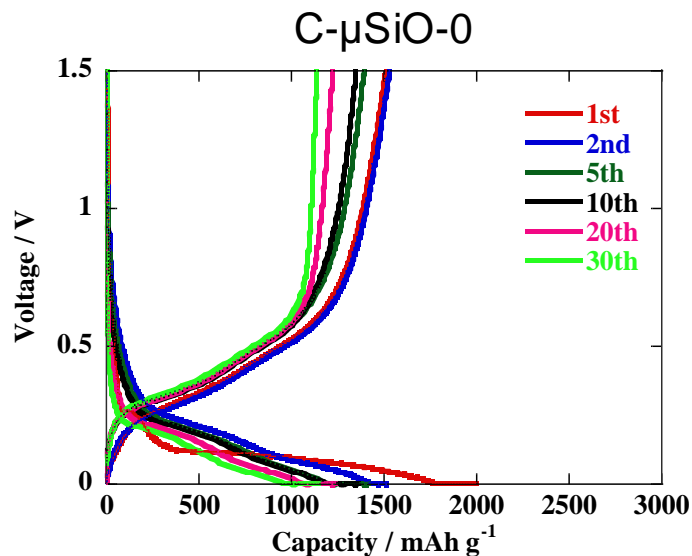
1) 亀井冬弥他, 第 58 回電池討論会要旨集, 1B14 (2017)

定電流充放電試験

電圧範囲：0.005 – 1.5 V

電流密度：1 – 2 サイクル 0.1C (150 mAh g⁻¹)
以降 1C (1500 mAh g⁻¹)

16



30 th 放電容量

C- μ SiO-0 : 1135 mAh g⁻¹

C- μ SiO-4 : 1256 mAh g⁻¹

活物質、導電助剤が均一に分散し、
良好な導電パスが確保



1200 mAh g⁻¹ を超える高放電容量を示した

インピーダンス試験

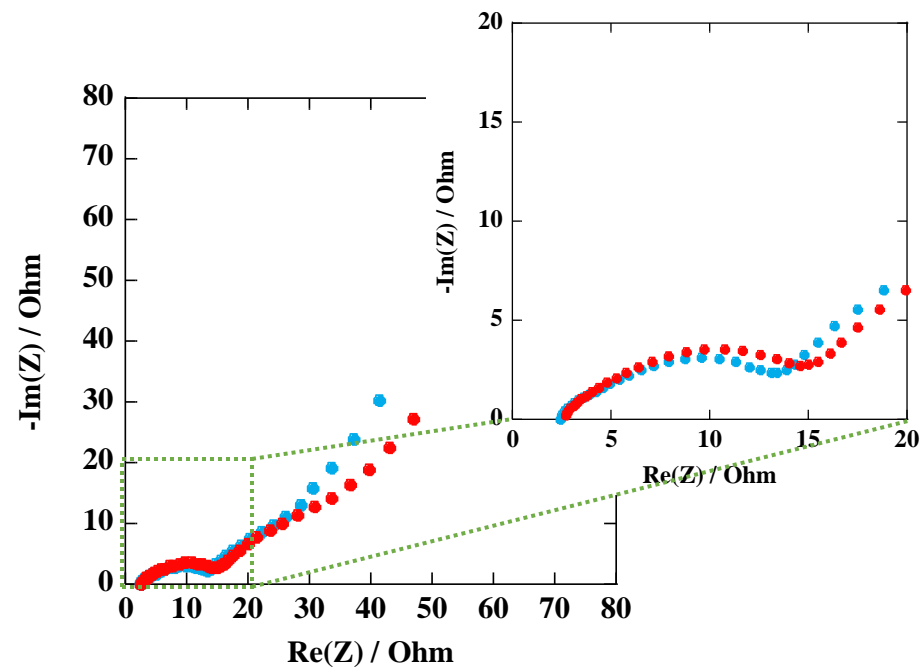
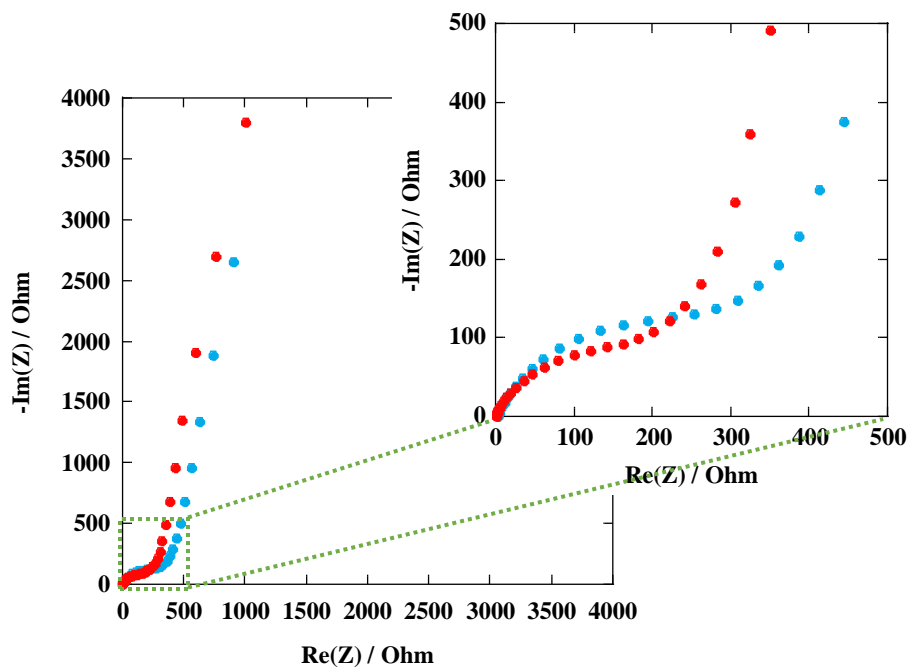
● C- μ SiO-0

● C- μ SiO-4

17

充放電前

30 サイクル後



充放電前

30 サイクル後

周波数範囲
7 MHz – 100 mHz
交流振幅
10 mV

C- μ SiO-4 の電荷抵抗が小さい

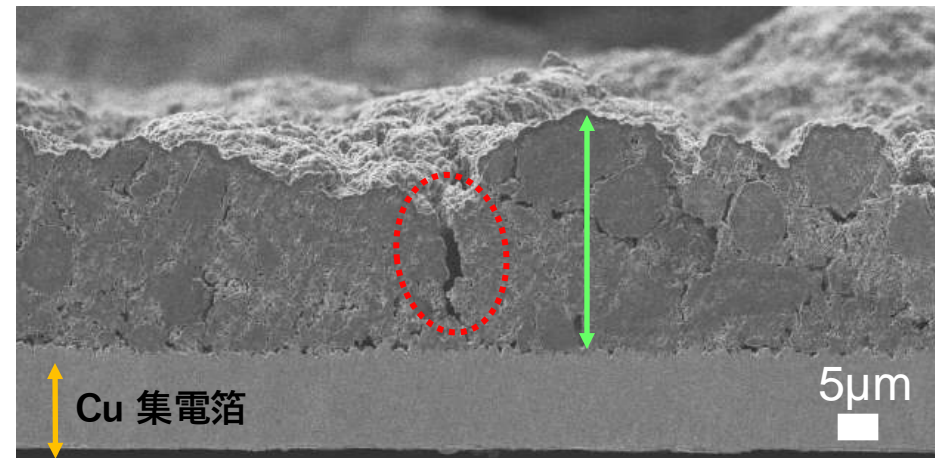
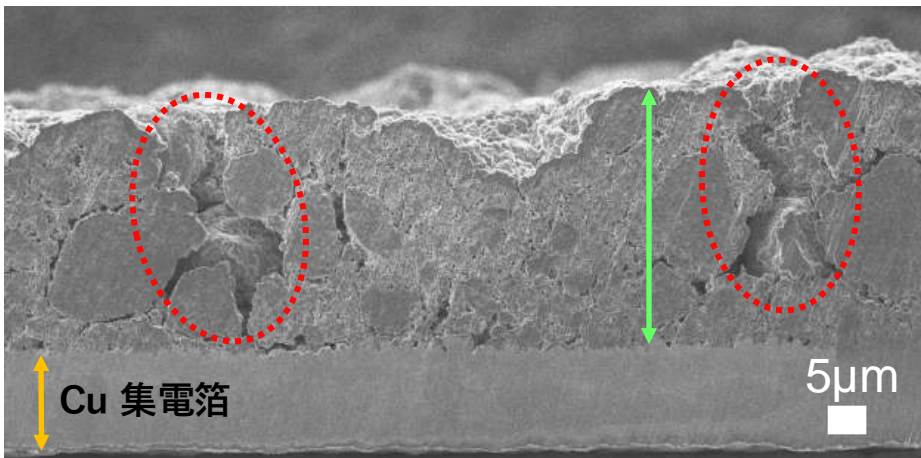


導電パスが確保

電荷移動抵抗に大きな差
は見られない



被膜形成が同じである

C- μ SiO-0C- μ SiO-4

C- μ SiO-0：縦方向に大きな割れ目が数カ所に存在

C- μ SiO-4：縦方向に小さな割れ目が存在

電極厚み：C- μ SiO-0 > C- μ SiO-4

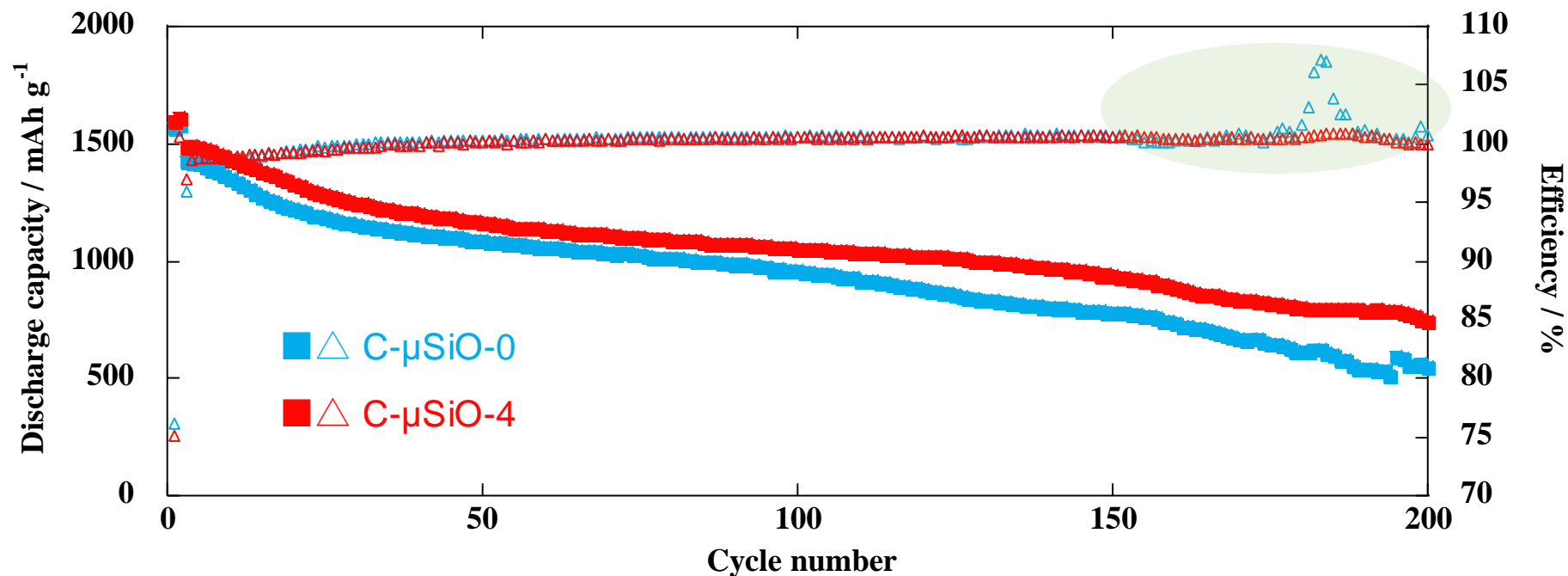
CMC の添加により SiO の膨張を緩和 \Rightarrow 高容量を示す

長期サイクル試験

電圧範囲：0.005 – 1.5 V

電流密度：1 – 2 サイクル 0.1C (150 mAh g⁻¹)
以降 1C (1500 mAh g⁻¹)

19



C-μSiO-0

- ・ 200 th の放電容量： **549** mAh g⁻¹
- ・ 150 – 200 th のクーロン効率が不安定

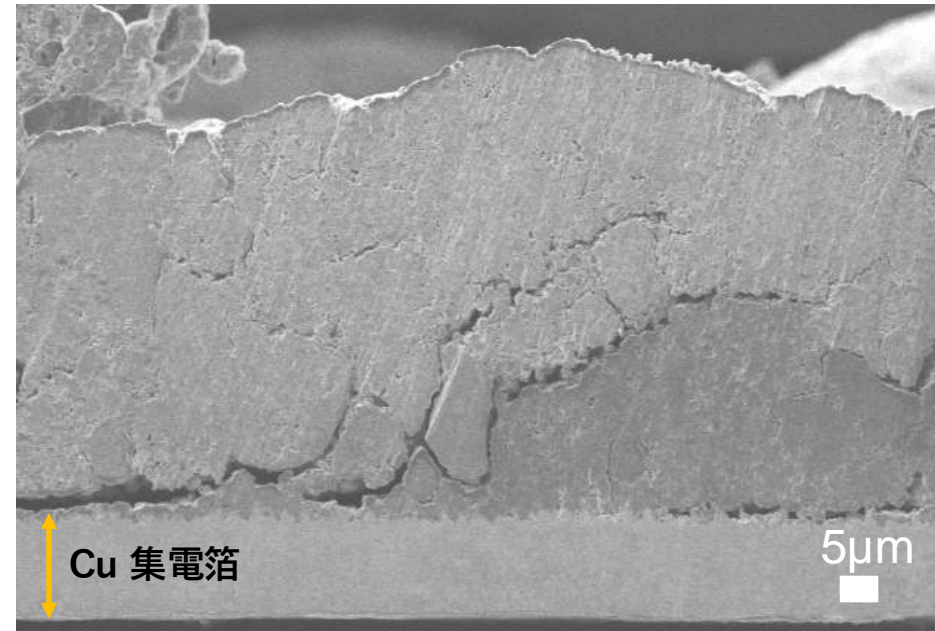
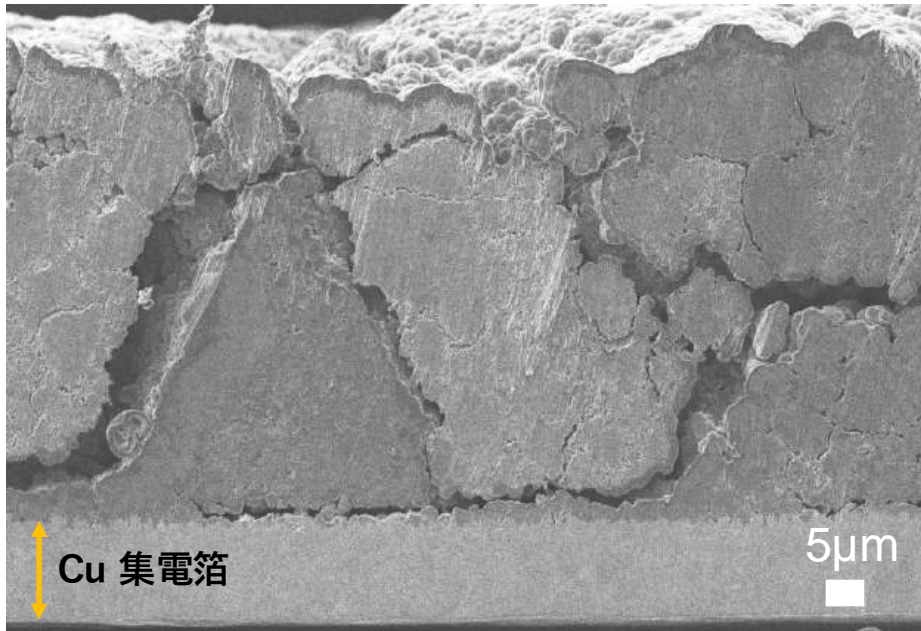
C-μSiO-4

- ・ 200 th の放電容量： **745** mAh g⁻¹
- ・ 200 th までクーロン効率が安定

C-μSiO-4 は長期サイクルでも優れた電気化学性能を示す

C- μ SiO-0

C- μ SiO-4



C- μ SiO-0：縦方向や合剤の内部に大きな割れ目が存在

C- μ SiO-4：合剤の内部に小さな割れ目が存在

**CMC の添加による分散性と剥離強度の低下が
優れた電気化学性能を示す**

総括

- **SiO** をボールミル処理することにより、空隙が少なくなり電極厚みをほぼ均一にすることができた
- 先に **CMC** を添加して活物質、導電助剤を分散させてから **Alha** バインダーを添加することにより
 - ①スラリーが均一に分散され、活物質、導電助剤、集電箔の接点が向上した
 - ②合剤の剥離強度が低下し、充放電過程での **SiO** の体積膨張を緩和した
- 先に **CMC** を添加して活物質、導電助剤を分散させてから **Alha** バインダーを添加した電極は **200** サイクル後に **745 mAh g⁻¹** の高放電容量を示し、優れた電気化学性能を示した

謝辞

本研究で用いた **SiO** 材料は「株式会社アルメディオ」様ならびに「ノイアファング株式会社」様より提供していただきました
関係各位に深く感謝申し上げます