

シリコン系金属化合物を用いた高容量リチウムイオン二次電池材料の開発

配布日時：平成 28 年 5 月 17 日 14 時
国立研究開発法人 物質・材料研究機構

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構（以下 NIMS）国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点の深田直樹グループリーダーを中心とする研究グループとジョージア工科大のグループは、リチウムイオン二次電池用負極材料として、金属基板上にシリコン系金属化合物のナノ粒子を形成することで、従来の 2 倍近い高容量と、長いサイクル寿命を実現しました。この研究成果は、リチウムイオン二次電池用負極材料の高容量・長寿命化に繋がる研究成果です。
2. 現在、リチウムイオン二次電池の負極材料としては炭素系の材料が用いられており、容量は最大でも 370mAh/g です。もし、純粋なシリコンを負極材料として利用できれば、理論的には 4200mAh/g と現行の炭素系材料の 10 倍以上の高い容量を達成できます。しかし、リチウムイオン挿入時のシリコンの体積膨張は 300-400%と高いため、充放電サイクルを繰り返すごとに負極材料に大きな応力が発生して破壊が起こるといった問題がありました。したがって、シリコン元素のみからなるバルク材料を負極材料として使用するとサイクル寿命が極端に短くなるため、現在までシリコン材料が使用されることはありませんでした。
3. 本研究グループは、金属基板上にゲルマニウムで 1 次元のワイヤ状のナノ構造を形成し、それを下地にナノ構造のシリコン系金属化合物を形成しました。形成されたナノ構造材料の特徴としては、数十 nm から 100nm 程度のナノ粒子の集合体内部に空隙が多数存在し、ゲルマニウムナノ構造体との間には大きな空隙が存在します（図 1）。さらに、形成されたナノ構造体は純粋なシリコンのみで形成されるのではなく、下地のゲルマニウム構造体を介して基板から成長時に自動的に金属原子（主に鉄）が供給され、シリコン系の金属化合物となっている点です。

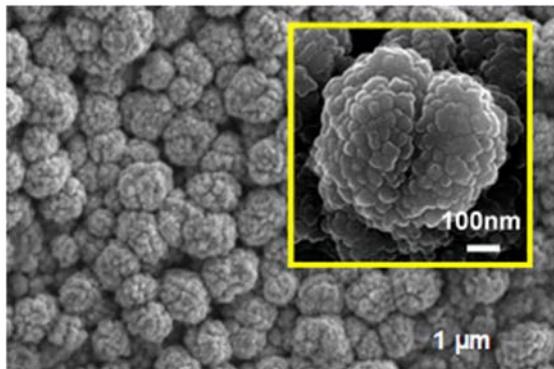


図1 新しいリチウムイオン二次電池用負極材料として開発したナノ構造からなるシリコン系金属化合物の電子顕微鏡像。

4. 作製した試料にて充放電特性を評価した結果、負極容量を現在の 2 倍程度に増大するとともに、サイクル寿命の増大にも成功しました。
5. 今回開発した材料は、内部に空隙を有することで体積膨張による応力を緩和し、シリコン系ナノ構造材料中のシリコンと金属元素の組成を制御することで、リチウムイオン二次電池負極材の高容量化と長寿命化の両立を行える点が特徴です。
6. 本研究成果は、NANO Energy 誌オンライン版にて 2016 年 5 月 6 日に掲載されました。

研究の背景

現在、炭素系の材料がリチウムイオン二次電池の負極材料として用いられており、その容量は最大でも 370mAh/g です。もし、リチウムイオン二次電池の負極材料としてシリコン材料を用いることができれば、理論的には 4200 mAh/g と現行材料の 10 倍以上の高い容量を達成することができます。しかしながら、実用化が実現できていない理由としては、リチウムイオンが挿入される充電時のシリコン材料の体積膨張は 300-400% と非常に高く、そのため充放電のサイクル寿命が極端に短くなるということが原因です。最近、シリコンナノ構造体の一つである一次元構造のナノワイヤを利用することで、高容量を維持しつつ、サイクル寿命がある程度改善されることが報告されています。それでも、シリコンの体積膨張の影響は大きく、実用化のレベルには程遠い状況にあります。

研究内容と成果

物質・材料研究機構の深田直樹グループリーダーを中心とする研究グループとジョージア工科大の研究グループは、高い容量と長いサイクル寿命を両立した新しいシリコン系金属化合物を開発しました。シリコン系材料を利用したリチウムイオン二次電池の負極材料として重要なことは、体積膨張を抑制するために構造と組成の両面で制御を行うことです。

今回の研究では、コインタイプセルでの充放電特性評価を容易にするために、ステンレス基板上へのシリコン系ナノ構造体の形成を化学気相堆積 (CVD) 法により行いました。ステンレス基板は導通を確保するため、シリコン系ナノ構造体へ金属を供給するための層として用いました。今回、ステンレス基板上にシリコン系ナノ構造体を直接形成する前に、ゲルマニウムナノ構造体を間に挿入しています。このゲルマニウムナノ構造体は、ステンレス基板からゲルマニウムナノ構造体上に形成したシリコンナノ構造体に金属を効率よく供給する働きをし、結果として、ナノ構造を有するシリコン系金属化合物を形成するために重要なものです。走査電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果、ステンレス基板上に直径数十ナノメートルのナノ粒子が多数集合し、最終的にボール状に集合した直径 200nm ほどの粒子が多数堆積した構造を形成することができました。高分解能透過電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果からは、直径 200nm ほどのナノ粒子が基板から数個堆積しており、ナノ粒子間には多数の空隙が存在することが分かりました。エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) 分析の結果から、この結晶が純粋な Si 結晶ではなく、鉄元素を含有した合金であることが分かりました (図 2)。以上の分析結果から、シリコン系ナノ構造体とステンレス基板の間に挿入したゲルマニウムナノ構造の層が、基板から金属成分を供給することで、最表面に形成されるシリコンナノ構造の組成を純粋なシリコンではなく金属との化合物に変換できていることを実証できました。

新しい材料をコインタイプセルに組み込み、充放電特性を評価した結果、従来の 2 倍近い容量に相当する 700 mAh/g の高い容量を実現することができました (図 3)。サイクル寿命を評価するために行った実験では、容量の低下は 110 回までの試験で 5% 以内に収まっています。一方、比較のために行なった単純なシリコンナノワイヤから成る材料では、最初、約 4000 mAh/g の高い容量を得ることができましたが、5 回のサイクル特性評価の間に半分以下の容量に低下しました。以上の結果から、純粋なシリコン材料からのみなるナノ構造体では、高容量と長サイクル寿命を両立できないことが分かりました。一方、今回開発された新しいシリコン系のナノ構造体では、高容量と長サイクル寿命の両立を実現できる可能性が高いといえます。

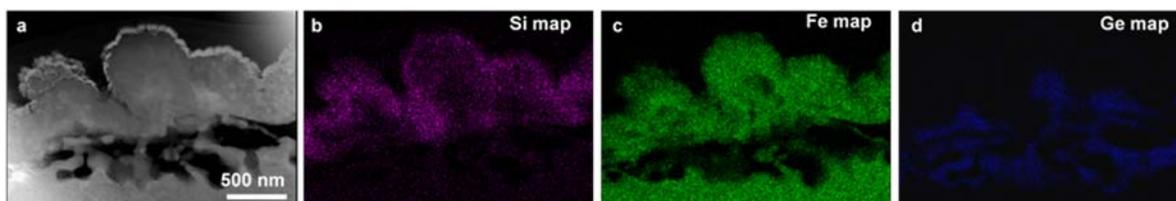


図 2. シリコン系ナノ構造材料断面の透過電子顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分光 (EDX) 法により観察された像。

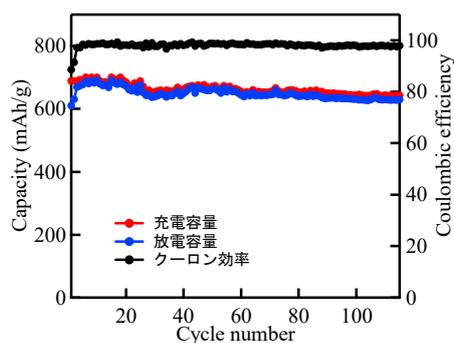


図3. シリコン系ナノ構造材料の充放電特性.

今後の展開と波及効果

今回開発した新しいリチウムイオン二次電池用の負極材料の特徴は、内部に多数の空隙を有し、シリコン系の金属化合物となっている点です。今後は、組成および構造を最適化することで更なる容量の増大とサイクル寿命の増大を目指します。新しく開発された材料中に含まれる主な元素はシリコンと鉄であり、資源的にも豊富であることからコストの削減を行ないやすい材料といえます。したがって、産業面での本成果の波及効果は高く、エネルギーの効率的な利用に寄与できるといった面で意義のある成果といえます。

掲載論文

題目：Lithium ion battery anodes using unique Si-Fe based nanocomposite structures

著者：Naoki Fukata, Masanori Mitome, Yoshio Bando, Wenzhuo Wu, and Zhong Lin Wang

雑誌：NANO Energy

掲載日時：2016年5月6日

用語解説

1) 化学気相堆積 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 法

基板物質上に目的とする薄膜の成分を含む原料ガスを供給し、基板表面あるいは気相での化学反応により膜を堆積する方法。

2) 走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscopy) 法

電子顕微鏡の一種で、加速された電子線を集束レンズ等で絞り、それを試料に照射掃引します。その際に、試料から放出される二次電子、反射電子等を検出し、像にする分析手法のことをいいます。したがって、試料表面の微細構造を観察することができます。

3) 透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy)

走査電子顕微鏡と同様に電子顕微鏡の一種で、走査電子顕微鏡は試料表面の観察に使用されますが、透過電子顕微鏡は試料内部の微細構造の観察に利用されます。

4) エネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析法

X 線や電子線を物質に照射した場合に発生する特性 X 線をエネルギー分散型検出器で検出し、検出された X 線のエネルギーと強度から物質中の元素組成を決定できる分析手法のことをいいます。

5) クーロン効率

クーロン効率とは充電電気量に対する放電電気量の割合であり、クーロン効率が高いほど、充放電繰り返しによるリチウムイオンの損失が少ないといえます。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点無機ナノ構造物質ユニット
ト半導体ナノ構造物質グループ

グループリーダー 深田直樹 (ふかたなおき)

TEL: 029-860-4769

E-mail: FUKATA.Naoki@nims.go.jp

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp