

# ナノ材料電極を用いた新型電池

New Batteries Using Nanomaterial Electrodes

高見 則雄

■ TAKAMI Norio

稲垣 浩貴

■ INAGAKI Hiroki

森田 朋和

■ MORITA Tomokazu

携帯機器からハイブリッド自動車などまで様々な応用機器に合わせて、高容量、高出力、長寿命、及び急速充電など多彩な性能を持つリチウムイオン電池の技術開発が進められている。これに応えるため、新しい電極材料の研究開発が重要となっている。

東芝は、従来の炭素に代わる材料としてナノ技術を利用した新負極材料の研究開発を進め、これまでにない新しい性能を持つリチウムイオン電池を開発した。まず、数ナノサイズに微粒子化したシリコンと炭素を複合化したナノ複合材料を合成することにより、従来の炭素負極の2倍の容量でサイクル性能に優れた負極を開発し、リチウムイオン電池のいっそうの高容量化の可能性を示した。更に、ナノ粒子からなる新非炭素系負極を開発することにより、リチウムイオンを高速に吸蔵しても電解液の分解がなく、従来の60倍のスピードで充電可能な新型急速充電電池を実現した。この新型急速充電電池によって、従来の二次電池の充電の煩わしさから開放されるばかりでなく、再生エネルギーを効率良く蓄電、再利用することができる。

Lithium-ion batteries have been developed to enhance capacity, power, cycle life, and fast-charging performance for many applications such as mobile devices, automobiles, and various industrial sectors. New materials for lithium-ion batteries have been researched to achieve the high performance required for new applications.

Toshiba has developed new types of lithium-ion batteries using nanomaterials as the negative electrode. The use of nano silicon and carbon composites as a high-capacity negative electrode resulted in double the discharge capacity compared to conventional carbon electrodes and good cyclability, indicating the possibility of realizing lithium-ion batteries with higher capacity. For the development of fast-charging batteries, a new negative electrode consisting of a nanoparticle material exhibited the rapid insertion of lithium ions without decomposition of the electrolyte. A prototype fast-charging battery demonstrated 60 times faster charging than conventional lithium-ion batteries. This fast-charging battery technology not only offers the advantage of rapid charging, but also effective saving and reuse of energy.

## 1 まえがき

現在、携帯機器用の小型電池からハイブリッド自動車や電気自動車などの大型電池まで、仕様に合わせて様々な性能を持つリチウムイオン電池の研究開発が進められている<sup>(1)</sup>。特に、携帯電話、デジタルカメラ、デジタルオーディオなどの携帯機器では、電池の更なる高容量化や小型化などが求められている。一方、アシスト自転車、電動バイク、ハイブリッド自動車、電気自動車などの電源は、高出力、長寿命、急速充電など高い性能が求められている。このため、現在のリチウムイオン電池の材料に代わる新しい材料の開発が重要となっている。

東芝は、現在のリチウムイオン電池に使用されている炭素(C)負極に代わる新電極材料として、ナノ複合電極とナノ粒子電極を開発した。これにより、リチウムイオン電池の限界容量を大幅に超える新型高容量電池の可能性を確認するとともに、従来の60倍のスピードで充電可能な新型急速充電電池を試作開発した。

以下に、新型電池のナノ材料技術と電池性能について述べる。

## 2 ナノ複合電極を用いた新型高容量電池

### 2.1 ナノ複合化技術の応用

携帯機器の高機能化に伴い消費電力がますます増え、電源であるリチウムイオン電池は一段と高容量化が求められている。しかし、従来の正・負極材料では、容量がほぼ限界となっており、従来にない新しい電極材料の開発が必要となっている。

古くから、リチウム(Li)と合金化し高容量を発現する負極材料としてアルミニウム、スズ、シリコン(Si)などの金属材料が注目されてきた。これらの金属材料はリチウム合金相を形成し、低電位領域において多量のリチウムを吸蔵・放出するが、充放電の繰返しに伴う体積変化が大きいため、活物質の微粉化が進行する。このためサイクル数の進行により、活物質の利用率低下と電解液との反応によるサイクル寿命劣化が大きく、実用化されていない。

当社は、このような金属材料の高容量とサイクル性能を両立させるため、リチウムと合金化する材料のなかでも容量の大きいシリコンに着目し、炭素のマトリックス中にナノサイズのシリコン相を含む酸化シリコン (SiO<sub>2</sub>) を分散した複合材料を検討した<sup>(2)</sup>。

このような構造は、リチウムイオン (Li<sup>+</sup>) の吸蔵・放出に伴うシリコンの体積変化を緩和し、シリコン微粒子はマトリックス中に均一に分散されて強く固定され、充放電サイクルに伴う割れや脱落を防ぐことが理想的である。マトリックス構造は、活物質粒子としての骨格を保ち、かつシリコン粒子の膨張・収縮に耐える必要があるため、欠陥や空隙 (くうげき) を含むものが適している。更に、電子伝導性の高いことも不可欠であるため、炭素が適当である。

一般的に、炭素に金属を分散すると、炭素と金属の相互作用は比較的弱いので、数 nm のレベルで分散を行ったとしても容易に移動、脱落、凝集といった現象が生じてしまう。そこで、一酸化シリコン (SiO) の不均化反応を利用し、シリコンのナノ粒子が酸化シリコン相に固定化された状態として炭素マトリックス中に分散させることを試みた。

一酸化シリコンを 800℃ 以上で熱処理すると次のような反応が起こり、シリコンと酸化シリコンが生成する。



この際、相対的に酸化シリコンの体積が大きく、また、一酸化シリコンの一部は未反応のまま残留することから、生成物は酸化シリコン相中にシリコン微結晶が析出した構造となる。この構造により、シリコンナノ微粒子が酸化シリコン相に強く結合した状態を得ることができる。ただし、酸化シリコン相は絶縁体であるため、複合体として導電性を高める必要がある。そこで、複合体を合成する際、初めに一酸化シリコンを黒鉛と共に細かく粉碎混合し、次に、マトリックスとなるポリマーで複合化して、800℃ 以上の熱処理を加えてシリコン微粒子の析出及びポリマーの炭化を行った。酸化シリコン相が細かく粉碎された構造により、シリコン微粒子への導電性を良好に保つことができる。

透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察 (図 1) 及び X 線回折の結果から、酸化シリコン相が 0.1 ~ 1 μm 程度の大きさで分散し、2 ~ 10 nm サイズのシリコン微結晶が確認できた。これらの結果から、図 2 に示すような、数 nm のシリコンが析出したサブミクロンのシリコン酸化物 (SiO<sub>x</sub>, x < 2) 相が炭素のマトリックス中に分散した微細構造からなる、ナノ Si-SiO<sub>x</sub>-C 複合体が形成したものと考えられる。

## 2.2 充放電特性の評価

次に、このナノ Si-SiO<sub>x</sub>-C 複合体を負極化して充放電特性を評価した。その負極充放電曲線を図 3 に示す。放電容量は約 700 mAh/g と従来の黒鉛負極の約 2 倍の容量を示した。シリコンの合金化反応を利用しているため、放電電位は

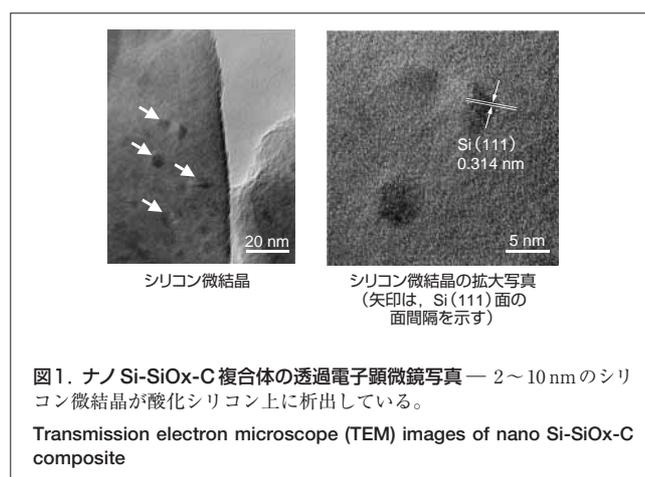


図 1. ナノ Si-SiO<sub>x</sub>-C 複合体の透過電子顕微鏡写真 — 2 ~ 10 nm のシリコン微結晶が酸化シリコン上に析出している。

Transmission electron microscope (TEM) images of nano Si-SiO<sub>x</sub>-C composite

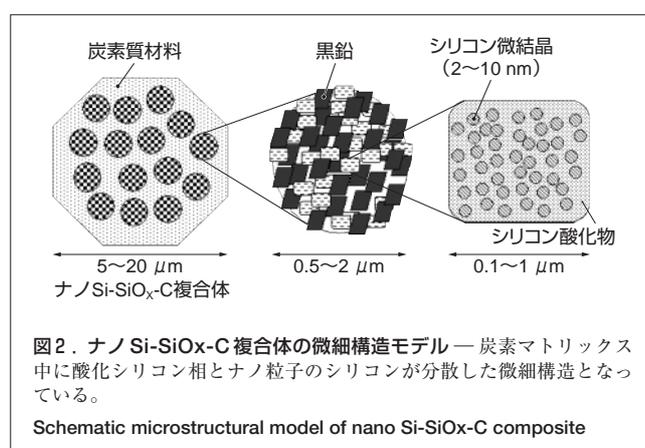


図 2. ナノ Si-SiO<sub>x</sub>-C 複合体の微細構造モデル — 炭素マトリックス中に酸化シリコン相とナノ粒子のシリコンが分散した微細構造となっている。

Schematic microstructural model of nano Si-SiO<sub>x</sub>-C composite

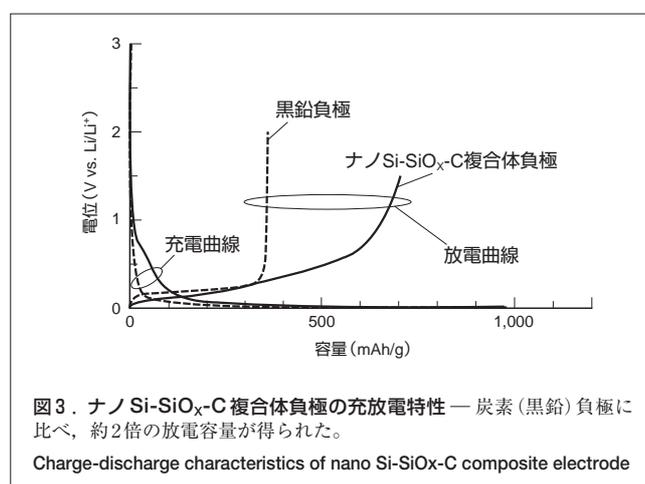
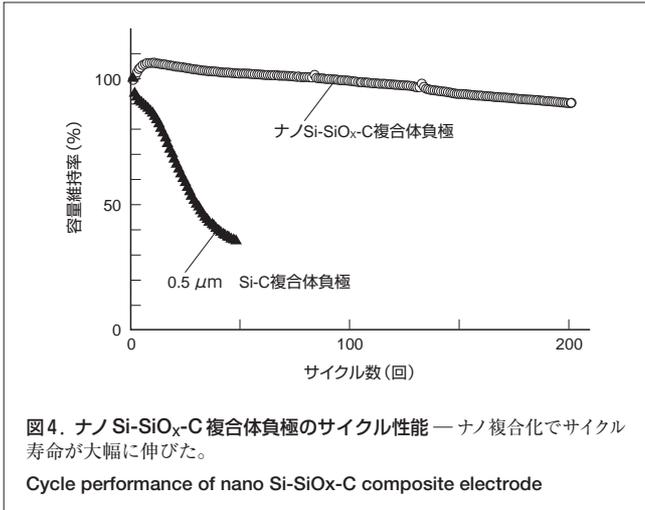


図 3. ナノ Si-SiO<sub>x</sub>-C 複合体負極の充放電特性 — 炭素 (黒鉛) 負極に比べ、約 2 倍の放電容量が得られた。

Charge-discharge characteristics of nano Si-SiO<sub>x</sub>-C composite electrode

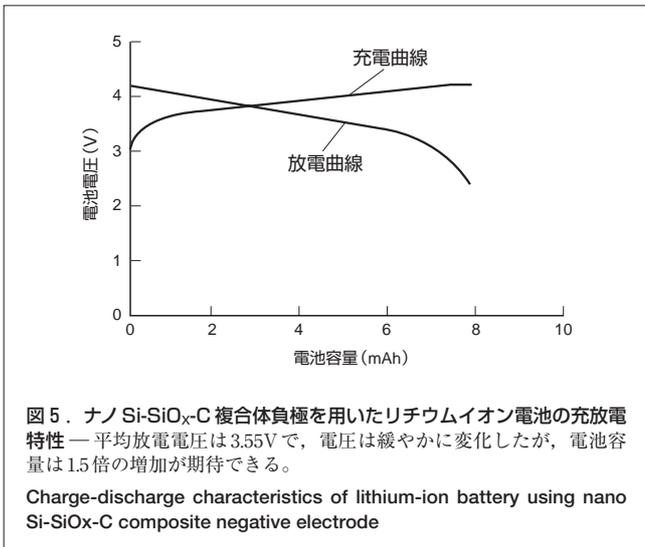
平均で約 0.45 V と黒鉛より高くなっている。リチウム吸蔵の終止電位は黒鉛と同じく 0.01 V としていることから、充放電反応においては、マトリックスの炭素質材料及び黒鉛もリチウムイオンの吸蔵・放出に関与している。

負極の充放電サイクル性能を図 4 に示す。ナノ Si-SiO<sub>x</sub>-C 複合体負極は 200 サイクルまで良好なサイクル性能を示すことを確認した。一方、従来のシリコン粒子と炭素の複合体



(平均粒径0.5 μmのシリコン粒子を原料として同じプロセスで合成したもの)からなる負極は急激に容量低下していることから、図2に示すSi-SiO<sub>x</sub>-C複合体のナノ構造が高容量とサイクル性能向上に大きく寄与することがわかった。

実際にナノ Si-SiO<sub>x</sub>-C 複合体を負極として用いたリチウムイオン電池を試作し、4.2 V ~ 2.5 Vの間で充放電サイクルを繰り返し評価した結果、図5に示すように緩やかに傾斜する充放電曲線が得られ、平均電圧は3.55 Vとなった。従来のリチウムイオン電池より平均電圧は0.15 V低下するが、今後、初期クーロン効率を改善することにより、現在のリチウムイオン電池の限界容量の1.5倍に容量アップすることが期待できる。



### 3 ナノ粒子電極を用いた新型急速充電電池

携帯機器に広く使用されているリチウムイオン電池の充電時間は、1~3時間必要である。このため突然の電池切れにおいては、充電時間の長さは大きな問題となる。一方、将来、

電力回生の用途に二次電池を適用して瞬時に電力を蓄えることができれば、電気をむだにすることなく利用できるため環境面への貢献が期待される。そこで、もし二次電池で短時間に効率良く電力を蓄える急速充電性能を実現することができれば、私たちの身近なところから、社会や環境の広範囲にわたって快適で安心な生活を提供することができる。

#### 3.1 急速充電の背景

これまでの二次電池は、急速充電すると電極材料や電解液が分解してサイクル性能が大幅に低下するため、数分間で急速充電することは困難であった。高出力化、急速充電化するために、例えばリチウムイオン電池においては、電極の薄膜化や炭素負極の微粒子化の検討が進められてきた。しかし、電極を薄膜化すると電池重量の増加と容量の低下をきたし、炭素負極の微粒子化は電解液の分解を引き起こし、電池寿命を大幅に低下させる。このため、急速充電を繰り返し行うことは技術的に困難であった。一方、ほかの蓄電デバイスであるキャパシタは、原理的に瞬時に電力を蓄えることができるが、二次電池に比べてエネルギー密度が非常に小さく、機器の主電源として使用することは難しい。このため、“高いエネルギー密度”と“急速充電性能”を併せ持つ理想的な二次電池は、実現していなかった。

当社は、リチウムイオン電池を構成する電極にナノ粒子材料を加えることで、従来のリチウムイオン電池では実現できなかった、1分間で電池容量の80%まで充電することができるキャパシタ並みの急速充電性能と、リチウムイオン電池の特長である高いエネルギー密度を併せ持つ、新型急速充電電池を開発した(図6)<sup>(1)</sup>。



新型電池では、負極活物質として、リチウムイオンをスムーズに吸蔵・放出することが可能で、急速に充電しても有機電解液を分解せずサイクル寿命性能に優れた、ナノサイズの粒子材料を開発した。このナノ粒子材料を負極基板に均一に分散し固定することにより、急速充電可能な新電極を開発することができた。これは、負極活物質をナノサイズ

まで小さくすると、活物質粒子表面から内部へのリチウムイオンの拡散時間が短縮でき、急速充電することが原理的に可能になる。しかし、実際にはリチウムイオン電池の負極活物質である炭素を微粒子化すると、有機電解液が還元分解を起こして炭素粒子表面に分解物である絶縁性皮膜を形成し、リチウムイオンの吸蔵反応を阻害して電池性能を大幅に低下させてしまう。

そこで、負極活物質をナノサイズまで微粒子化しても有機電解液を分解せず、絶縁性皮膜を形成しないナノ粒子材料の開発がポイントとなる。

### 3.2 新型急速充電電池の性能

今回、開発したナノ粒子材料は、従来の炭素と異なる非炭素材料をナノメートルサイズに微粒子化しつつ、有機電解液中においても化学的に安定に保つことができた。このため、有機電解液の分解を起こさず従来の60倍のスピードで充電可能となり、1分間で80%の急速充電性能を実現することができた(図7)。

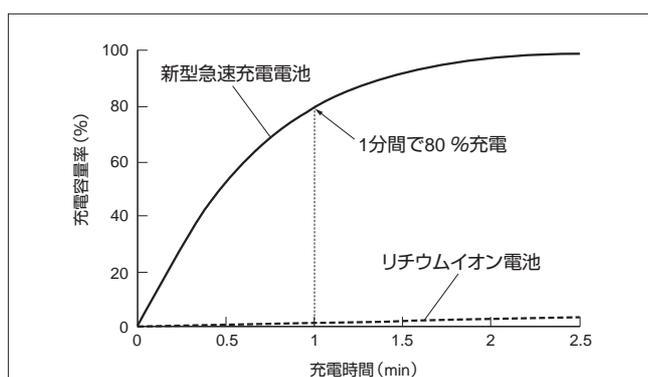


図7. 急速充電性能 — 1分間で80%充電を実現、従来の60倍のスピードで充電することができる。  
Fast-charging performance

更に、急速充電の繰返し寿命性能を評価すると、6分間の急速充電を1,000回繰返した後も容量低下を1%に抑えることができ、従来のリチウムイオン電池に比べ格段に優れたサイクル性能を持っていた(図8)。これは、負極活物質にナノ粒子材料を用いることにより、急速充電を繰返しても有機電解液の還元分解による皮膜成長がなく、高い効率でリチウムイオンを吸蔵することができるためと考えられる。このような優れた急速充電サイクル性能は、将来、長期間の使用でも電池交換が不要、あるいはメンテナンスを軽減する可能性を秘めており、省資源・省エネルギーの観点からも期待される電池である。

また、低温環境下(-40~0℃)で充放電サイクルを繰返してもサイクル性能劣化は少ない。例えば、-40℃で放電しても室温(25℃)での放電容量の80%を取り出すことが可能

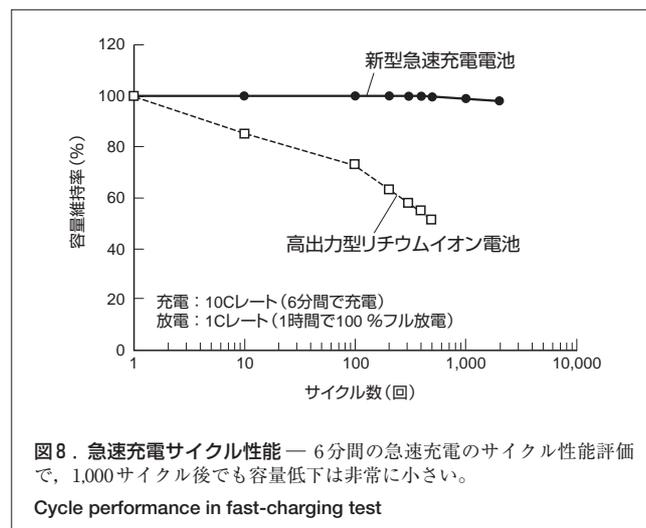


図8. 急速充電サイクル性能 — 6分間の急速充電のサイクル性能評価で、1,000サイクル後も容量低下は非常に小さい。  
Cycle performance in fast-charging test

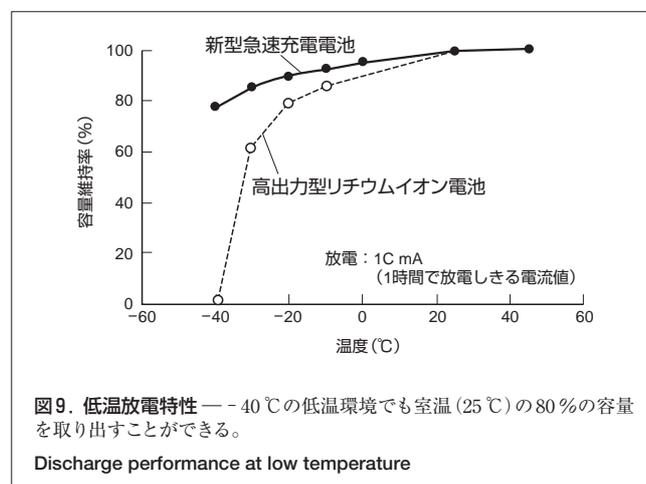
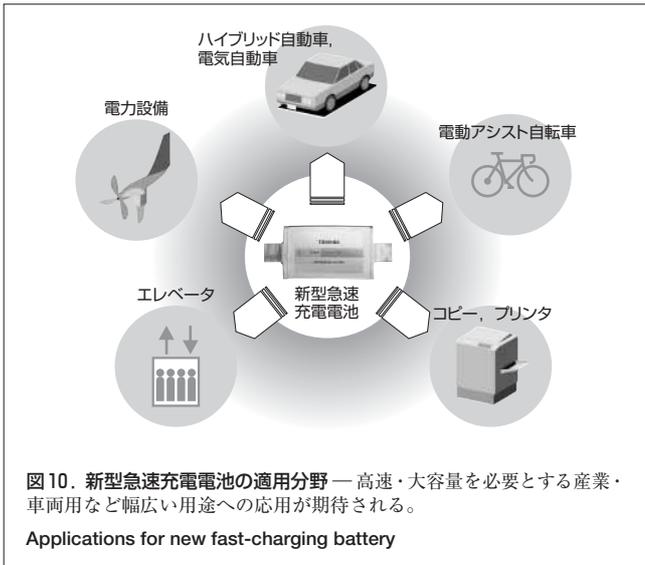


図9. 低温放電特性 — -40℃の低温環境でも室温(25℃)の80%の容量を取り出すことができる。  
Discharge performance at low temperature

である(図9)。従来のリチウムイオン電池では、低温環境下で充放電サイクルを繰返すと、負極表面に金属リチウムが析出する。このため、サイクル性能劣化を引き起こす低温環境下での充放電サイクルは不得意であった。開発したナノ粒子負極では、低温環境下でもリチウムイオンを効率良く吸蔵できるため、幅広い温度環境下での使用に耐えることができる。

したがって、このような急速充電性能、長寿命性能、及び広い使用温度範囲を持つ新型急速充電電池は、これまで二次電池では困難であった、高速・大容量の充放電が必要となる産業や車両などの分野にも応用が期待される(図10)。

今回、産業や車両など高出力用途向けに開発した新型急速充電電池の試作品(図11)は、例えば充電深度50%で、3,400 W/kgのパルス入力密度(5秒間)と3,000 W/kgのパルス出力密度(5秒間)の高い入出力性能、及び80 Wh/kgの高い重量エネルギー密度を実現した。このため、ブレーキで発生するエネルギーを電力回生して効率良く蓄え、加速時に高出力を瞬時に取り出すハイブリッド自動車や、数分で充電



完了する電気自動車などの用途にも適用することができる。今後、電力、産業、車両などへの応用に向けた製品開発を行い、2006年中の製品化を目指す。

#### 4 あとがき

応用機器の高機能化に合わせて多様な性能を持つリチウムイオン電池を実現するため、ナノ材料技術を応用した。負極材料にナノ材料を用いることで、これまでの限界を越える高容量、長寿命、及び急速充電性能を実現した。

今後、このナノ材料技術を用いた新型電池を実用化することにより、快適で安心なユビキタス社会と環境調和型社会に大きく貢献できるものと期待される。

#### 文献

- (1) 日経エレクトロニクス. “機器の仕様に合わせてLiイオン電池の材料を変える”. 2005-4-25, p.51-58.
- (2) Morita, T., et al. “Nano Si cluster-SiO<sub>2</sub>-C Composite Material as High Capacity Anode Material for Lithium Batteries”. 206<sup>th</sup> The Electrochemical Society Meeting, Honolulu, 2004, Abstract 312.



高見 則雄 TAKAMI Norio, D. Eng.

研究開発センター 先端機能材料ラボラトリー研究主幹、工博。新型電池開発に従事。電気化学会、米国電気化学会会員。

Advanced Functional Materials Lab.



稲垣 浩貴 INAGAKI Hiroki

研究開発センター 先端機能材料ラボラトリー研究主務。新型電池の材料開発に従事。電気化学会会員。

Advanced Functional Materials Lab.



森田 朋和 MORITA Tomokazu

研究開発センター 先端機能材料ラボラトリー。新型電池の材料開発に従事。電気化学会会員。

Advanced Functional Materials Lab.