

PS-PVD 法による次世代 Li イオン電池負極用 Si-Cu 系複合ナノ粒子の創製

Production of Si-Cu nanostructured particles by PS-PVD for negative electrode of lithium-ion-batteries

東大院工¹ ◯加賀 真城¹, 神原 淳¹

Univ. Tokyo¹, ◯Mashiro Kaga¹, Makoto Kambara¹

E-mail: kaga_m@plasma.t.u-tokyo.ac.jp

Si は Li イオン電池の高密度化を可能とする有力な負極材料として注目を集める。しかし本材料は、充放電時の Li 合金化・脱合金化の過程で 400%にも達する体積変化を生じることから、材料自身が微粉化し電導パスを失う結果、数サイクルで電池容量が著しく低下する課題を残す。その解決策として、材料のナノ構造化や他元素との複合化が極めて効果的である事が明らかとなってきたが、これらナノ複合構造粒子を、産業移転を想定しうる処理速度で製造する事も重要となる。これに対して、我々はプラズマスプレー-PVD (PS-PVD) 法によって Si ナノ粒子を高速で製造しうる事、また負極材料として電池サイクル特性を大幅に改善しうる可能性を見出した[1]。そこで、本研究では、更なる構造化と特性向上を意図して、プラズマスプレー-PVD 時の第 2 元素添加による補強導電層を導入したナノ粒子高次複合化の可能性について検討した。具体的には、高温合金蒸気の急速凝縮過程で、Si ナノ粒子上への第 2 相の不均質核生成を利用して、1 次 Si ナノ粒子に導電性粒子が直接担持した複合体形成による特性向上を期待した。

不均質核生成能へのナノ粒子の曲率効果を考慮した核生成論に基づき[2]、PS-PVD 条件における核生成温度を見積もった結果、Si の均質核生成・粒子成長後に、Cu 粒子が Si ナノ粒子上に不均質核生成する可能性が示唆され、実際、実験的に 20nm 程度の Si 粒子上に Cu 系粒子が直接担持する構造が STEM-EELS 観察により確認された。一方、PS-PVD により作製した粉末を負極とした電池のサイクル試験の結果、20%Cu 添加試料の場合、無添加試料に比べ高い容量維持率を示すものの、多量の電池反応に寄与しない Li 不活性な Si-Cu 合金相の生成のため重量比容量は低下した。しかし、1%Cu 添加では、Si のみの試料に比べて高い重量比容量と放電容量維持率を示すことが確認された。以上より、目標とした不均質核生成を利用した高速複合構造体形成が可能であり、ナノ粒子上へ高電導体が直接担持した複合構造体が容量維持率及び重量比容量の向上に寄与することが確認された。

[1] M. Kambara et al.: J. Appl. Phys. 115 (2014) 143302

[2] S. Kotake et al.: Prog. Aerospace Sc. 19 (1981) 129