

次世代 Li イオン電池用 PS-PVD Si 系ナノ複合負極材料特性の Cu 添加による変化

Effect of Cu addition on the property of PS-PVD Si-Cu binary nanostructured materials
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 は次世代 Li イオン電池(LiB)の高容量化に向けた新たな負極材料として注目を集めている。しかし本材料は充放電に伴う 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、その結果、微粉化が進行して伝導パスを失うという点で充放電特性に大きな課題を残す。その課題の解決策として、他元素とのナノ複合化・構造化が盛んに提案されている。我々はこれまでの研究において、プラズマスプレーPVD(PS-PVD)技術を利用した Si 系ナノ構造化負極材料の高スループット創製に関する可能性を見出したが、本研究ではこのプロセスをベースとし、補強導電層の導入を狙った第二元素の添加の可能性について検討を行った。具体的には、PS-PVD プロセス中の冷却過程において、Si 上への第二元素由来の相の不均質核生成により、複合構造が形成され、電池特性の向上につながることを期待した。

Fig. 1 には、Si のみで作製した粉末及び Cu 添加条件で作製した粉末を用いてハーフセルを構成し、サイクル容量試験を行った結果を示す。Cu1%添加条件で作製した試料は Si のみの試料に比べ、高い重量比容量および放電容量維持率を示した。一方で更に添加量を多くした 20%の試料では、容量自体は低いものの、Si のみの粒子に比べ高い容量維持率を示した。Cu 核生成温度の計算に因れば、1%添加の試料では、Si の融点以下で核生成を起こし、他方 20%添加の試料では Si 融点以上で核生成するという結果が得られた。この結果から、1%添加の試料では、固体 Si 上に Cu を担持し、Si と Cu が相互に拡散して強固な結合界面を形成した一次粒子が形成されていることが予想され、このことは TEM による粉末一次粒子構造の観察結果からも支持された。この結果、容量の維持率が高められ、重量比容量も改善したものと考えることができる。他方 20%添加の試料では、液体状の Si と Cu が混合して合金化した粒子が多く形成されるため、Si 単体粒子の割合が下がるために重量比容量が低下するものの、Li 不活性な物質を多く含有するために容量の維持率は高くなったものと思われる。以上のように、添加量に基づいた核生成温度のコントロールによって粉末の構造や組成を制御できる可能性が示され、これが電池負極としての特性を改良し得る結果を得ることができた。

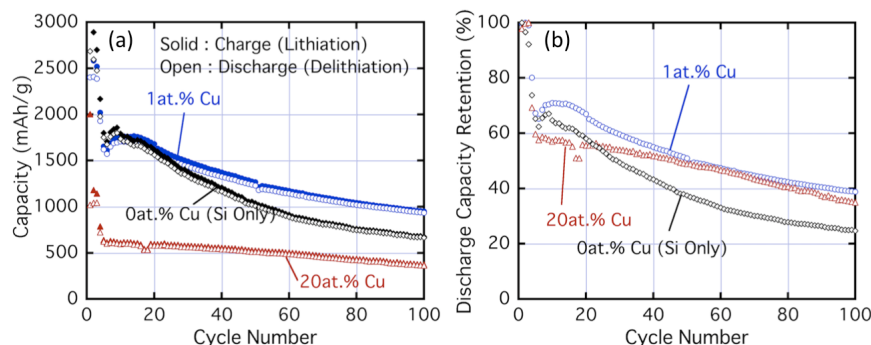


Fig. 1 PS-PVD Si-Cu 系ナノ複合粉末の電池試験結果. (a) 重量比容量, (b) 放電容量維持率