

プラズマプレーPVDによるリチウムイオン電池用 SiO 系ナノ複合負極創製

Plasma spray PVD of SiO nanocomposite negative electrode for lithium ion batteries

本間 啓一郎¹、[○]神原 淳¹ (1. 東大工)

Keiichiro Homma¹, [○]Makoto Kambara¹ (1. Univ. Tokyo)

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

Si は現行 C 系の 10 倍近い理想電池容量から次世代リチウムイオン電池の新たな負極材料として期待が寄せられている。しかし充放電に伴う Li 合金化・脱合金化の過程で 400% 近くに達する体積変化に起因して、微粉化が進行、伝導パスが失われ、数回の充放電で電池容量が著しく低下する課題が指摘される。高い電池容量を安定性高く充放電サイクルを維持する効果的な対策として、負極材料のナノ複合化・構造化が提案されている。なかでも Si 原料として SiO も検討されるが、そのアモルファス構造に起因した高いサイクル安定性のために実用に近い材料と位置づけられる。更に SiO に特徴的な不均化反応を利用した Si/SiO₂ コアシェル構造化を利用する事で更なる電池容量の増加も期待される。しかし SiO 中の O の Li との反応によって電池初期効率が低く抑えられており、種々酸素除去も検討されるが十二分に効果的な還元に至っているとは言い難い。加えて、これら特性向上に関わる構造化プロセスも実際の産業応用移転が見通せる手法での検討が重要となる。以上を背景に、我々は、産業基盤プロセスでありナノ粒子製造の主要技術であるプラズマプレーPVD に注目して、SiO を原料に SiO ナノ粒子の高速製造と共に、CH₄ 添加による効果的な還元処理、更に不均化反応による複合構造化を狙い、Si/SiO_x 系ナノ複合材料によるサイクル特性の改善と高容量化の両立を試みた。

ナノ粒子製造にはハイブリッドプラズマプレーシステムを用いた。プラズマ条件は SiO 原料粉末 (平均粒径 15 μm) の完全蒸発が確認される条件を選定し、同時に CH₄ を所定の Si/C モル比となる流量でプラズマ内に投入した。プラズマフレーム直下に水冷式急速冷却兼ナノ粉末捕集器を配置し、高温 SiO ガスの急冷凝縮により捕集器側面に付着する粉末を回収した。得られた粉末は所定量の導電助剤、接合剤と混合の上、銅箔集電体上に塗布乾燥させることで負極を作製、対極 Li のハーフセルコイン電池を作製して充放電特性を評価した。代表的な結果として、基本的に SiO ナノ粒子形成と同時に不均化反応による Si/SiO_x コアシェル構造を同時に形成しうることを確認した。更に原料 SiO 粉末と共に CH₄ ガスを添加した場合、C/Si モル比が 1 以上では SiO が顕著に還元され SiC も形成されたことから、電池容量は増加するもののサイクル安定性が低下する傾向を示した。一方、C/Si が 0.25 の場合には SiO の還元は確認されるものの SiC 生成は確認されなかったことから、2670 mAh/g の高い初期容量と共に、少なくとも 50 サイクルまで 1000mAh/g を超える容量を維持率 99.7% で達成し、初期効率の向上と、高容量化、高サイクル安定性の両立が可能であることを示した。