

切粉を原料としたシリコンナノ粒子を用いたリチウムイオン電池負極の FEC 添加およびカーボンコートによる特性改善のメカニズム解明

Mechanism of Property Improvement of Si Nanopowder Electrode

by Addition of FEC and C Coating, and Fabrication of Si Nanopowder from Si Swarf

阪大産研¹, 東北大多元研² ○松本 健俊¹, 喜村 勝矢¹, 小林 光¹,

西原 洋知², 粕壁 隆敏², 京谷 隆²

ISIR, Osaka Univ.¹, IMRAM, Tohoku Univ.², °Takatoshi Matsumoto¹, Katsuya Kimura¹,

Hikaru Kobayashi¹, Hirotomo Nishihara², Takatoshi Kasukabe², Takashi Kyotani²

E-mail: tmatsumo@sakanen.osaka-u.ac.jp

シリコン材料は、カーボンに代わる次世代のリチウムイオン電池の高容量負極活物質として注目されている。そこで、シリコンインゴットをスライスして太陽電池用シリコンウェーハを製造する工程でシリコンウェーハとほぼ同じ重量が生成して産業廃棄物となるシリコン切粉を粉砕し、安価なシリコンナノ粒子 (SiNP) を創製した。これをリチウムイオン電池の高容量負極に応用し、実用化することを目指している。

シリコン切粉をビーズミル粉砕し、エチレン中 1000°C でカーボンコートした SiNP (C-SiNP) を、C-SiNP: Ketjen Black: CMC: PVA=50:25:25:5 (wt%) で混合、Cu 箔上に塗布、真空乾燥し、電極を作製した。対極は Li 箔、電解液は FEC を添加した 1M LiPF₆ の EC/DEC=1:1 溶液とし、CR2032 コイン電池を作製した。充放電電流密度は、1~5 サイクルで 180 mA/g、6~100 サイクルで 1800 mA/g とした。Li を Si に挿入する過程を充電、Si から脱離させる過程を放電とする。

SiNP は数百 nm と 15 nm 以下のサイズの結晶 Si フレークの混合物であることが、透過電子顕微鏡 (TEM) 像から分かった。まず、C/Si=0.1 の C-SiNP を使用し、FEC 濃度を 0~25 wt% で変化させた。100 サイクル後の放電容量が、FEC を添加しないと 1000 mAh/g であったが、FEC を 5~25 wt% 添加すると 1510~1610 mAh/g に増加した。これらの電極表面の走査型電子顕微鏡像では、FEC を添加しないと大きなクラックの生成と Si の剥離が見られたが、FEC を 10 wt% 以上添加するとクラックの幅と数は大きく減少した。一方、FEC 添加量が 5 wt% では、40 サイクル目までは、放電容量が他よりも ~300 mAh/g 大きい、その後の減少量はより大きかった。充電曲線やナイキスト線図から、内部抵抗は 1 サイクル後では FEC を 5 wt% 添加した方が、10~15 wt% のときよりも低く、100 サイクル後 (Fig. 1) では逆に FEC を 5 wt% 添加した方が高いことが分かった。この結果は、FEC を 10~15 wt% 添加すると初期に安定で厚い SEI 層が形成されて SiNP 表面が保護されるのに対し、FEC の添加量が 5 wt% では初期に薄い SEI 層が形成されるが、それが不安定なため、サイクル数が増えるにつれて SEI 膜厚の増加、SiNP の体積変化による Si の剥離や導電パスの消失などが起こるためと考えられる。また、FEC を 25 wt% 添加した場合、1 サイクル目から内部抵抗が高いままであるが、これは初期の SiNP 表面上の SiO₂ 膜が厚く、SEI 膜が最も厚く安定なため、Si が十分に膨張せず、電荷移動抵抗 (R_{ct}) が高くなるためと考えられる。

次に、FEC 添加量を 10wt% とし、C コート量を C/Si=0~0.37 の範囲で変化させた。C/Si=0.10~0.21 では、5 nm 以下の均一なアモルファス C 層が SiNP 表面に形成された。しかし、C/Si=0.37 では SiNP が凝集し、C コート層の厚さが 50~90 nm に大きく増加した。100 サイクル目の放電容量は、C/Si=0 では 90 mAh/g にまで大きく減少した。一方、C/Si=0.10~0.21 のときは、100 サイクル目の放電容量が 1510~1470 mAh/g と高く、C コート層が Si の剥離防止に寄与していることが分かった。また、C/Si=0.37 では、100 サイクル目の放電容量は 1200 mAh/g まで減少した。この場合、TEM 像で、電極からの SiNP の剥離が見られることから、凝集した SiNP の表面近傍は中心部より Li が挿入されやすく体積変化が大きいので、応力により表面近傍の SiNP が剥離したためと考えられる。

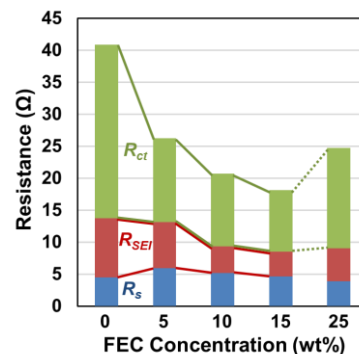


Fig. 1 Internal resistance (R_s : series resistance, R_{SEI} : SEI resistance, and R_{ct} : charge transfer resistance) after 100 cycles.