

プラズマプレーPVDによるLiイオン二次電池用 Si-Ni複合ナノ負極の特性向上

Improvement of performance of Silicon-Nickel composites nano negative electrode for Li ion battery by plasma spraying PVD

東大院工¹ ○深田 航平¹, 太田 遼至¹, 神原 淳¹

The University of Tokyo¹

○Kohei Fukada¹, Ryoshi Ohta¹, Makoto Kambara¹

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

次世代Liイオン二次電池負極材料として、現行グラファイト負極の10倍の理論容量を持つSiが注目されている。しかしSiは充放電反応に伴い400%もの体積変化を生じ、粒子が応力に耐えきれず微粉化してしまうため、導電パスを失い数サイクルで急激な容量低下を引き起こす。この解決策として負極活物質のナノ粒子化^[1]及び複合構造化が効果的であると報告されている。種々のナノ粒子製造技術の中でも高スループットが期待できるプラズマプレーPVD (PS-PVD)により、廉価な冶金級Si粉末の完全蒸発及び水冷捕集器での急冷凝縮を経て、Siナノ(20-80 nm)複合粒子生成と電池のサイクル特性向上が確認されている^[2]。またPS-PVD原料をSi-Ni混合粉末とすることで、急冷共凝縮によりSi一次粒子上へNiが不均質核生成し、Si/NiSi₂{111}エピタキシャル界面を有する”エピ担持粒子”となり、更なるサイクル特性向上が確認された^[3]。産業展開性と電池特性を兼ね備えた製造プロセスの素地が報告された。更なる特性向上を目指し、本研究では、①ナノ粒子の更なる微細化による容量維持性の向上と、②Niエピ担持粒子の効果解明を目指した。

①既往のPS-PVD条件と対比して、半球式急冷捕集器による急冷凝縮を利用した粒子微細化を試みた。急冷捕集器内における熱流体計算の結果、従来条件では、Si核生成(2187 K)直後の2200-1200 K範囲での冷却速度は $2\text{-}8\times 10^4$ K/secである。一方、急冷条件では、核生成温度:2167 K、冷却速度: $2\text{-}8\times 10^5$ K/secと、冷却速度が1桁増加するという環境が予測され、粒成長が効果的に抑制されるものと考えられた。実際、各条件でのPS-PVDで得られた粒子のXRD測定及びRietveld解析の結果、平均結晶子サイズは従来条件:45 nm、急冷条件:25 nmと、予測通り粒成長が抑制された。各粒子から作製した電池の充放電サイクル試験の結果、急冷条件は従来条件より高特性を示した。以上より、ナノ粒子の更なる微細化による容量維持性の向上が実現された。

②Niエピ担持粒子のインピーダンス測定から、導電性向上が確認されている。充放電サイクル試験後の電池を分解し取り出した負極のXRD測定の結果、Siのみの粒子では初回充放電でc-Siピークが消失していた。一方、Niエピ担持粒子では50サイクルまでの充放電でc-Siピークが維持されたことから、NiSi₂が核となり、エピ面上でc-Si生成を促進すると考えられる。活物質Siと金属化合物NiSi₂が常に面で接触するため導電性が大きく向上し、電池反応に寄与できる活物質質量が増加した可能性が高い。以上より、Niエピ担持粒子の効果が推察された。

①②から、急冷速度向上とNiエピタキシャル担持の両立により、更なる高特性化が期待できる。

[1] J. Graetz et al.: *ElectroChem. Lett.* **6** (2003) A194

[2] M. Kambara: *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 143302

[3] Narengerile et al.: *JPS Conf. Proc.* **1** (2014) 015057

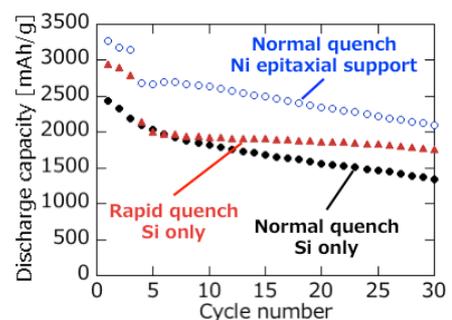


Fig. 1. 充放電サイクル試験結果