

切粉由来のシリコンナノ粒子を用いたリチウムイオン電池負極の 放電容量制限によるサイクル特性の向上と内部抵抗の低減

Improvement of Cyclability and A Decrease in Internal Resistance

with The Delithiation Capacity Limitation for Si Nanopowder Electrode with Si Swarf

阪大産研¹, 東北大多元研² °松本 健俊¹, 喜村 勝矢¹, 西原 洋知²,

粕壁 隆敏², 京谷 隆², 小林 光¹

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

Hiroto Nishihara², Takatoshi Kasukabe², Takashi Kyotani², Hikaru Kobayashi¹

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

シリコン材料は、黒鉛の約 10 倍の理論容量を持つリチウムイオン電池の負極活物質として注目されている。そこで、太陽電池用シリコンウェハを製造する工程で、大量に生成する産業廃棄物であるシリコン切粉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。

シリコン切粉を洗浄し、エチレン中 1000℃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%)の比で混合した後、Cu 箔上に塗布し、真空乾燥し、電極とした。対極は Li 箔、電解液は FEC を 10wt%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。充放電電流密度を 1~5 サイクルでは 180 mA/g、6 サイクル以降では 1800 mA/g とした。1~5 サイクルでは 0.01~1.5 V で充放電し、6 サイクル以降では 1500 mAh/g で容量制限して充放電を行った。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。

0.01 V まで充電後、放電容量制限すると、290 サイクル目まで 1500 mAh/g の放電容量を維持してサイクル特性が最良であった。これに対し、充放電容量を制限しない場合は、130 サイクル目で放電容量が 1500 mAh/g 未満になった。また、1.5 V まで放電後、充電容量制限しても、139 サイクル目で放電容量が 1470 mAh/g 未満になり充電容量制限の効果は見られなかった。

Fig. 1 に、容量制限しない時の 100 サイクル後の充放電曲線と、曲線の傾きにより分割した領域を示す。また、過去の文献で報告されている(I)~(V)の領域で起こる反応をまとめた [1]。Fig. 2 に、(I), (III)および(IV)領域の終わりのセル電圧のサイクル数依存性を示した。放電容量制限した場合、充電時はセル電圧が最も高く、放電時はほとんどのサイクルでセル電圧が最も低く、過電圧を最も抑制できることが分かった。容量制限しない場合も、放電時は過電圧が抑制された。これらの過電圧の挙動は、容量制限せずに充電、放電する場合、それぞれ内部抵抗が減少、増加するが、放電容量制限する場合は、内部抵抗が常に抑制されることを示す。この結果は、シリコンナノ粒子中のリチウム濃度が高い範囲で充放電することにより、最外層に安定な結晶 Li₁₅Si₄層が存在し、シリコンナノ粒子のサイズ変化が抑制され、粒子間接触がより保持されることで説明でき、放電容量制限はサイクル特性向上に有効であると考えられる。

[1] J. Li et al., J. Electrochem. Soc. 154 (2007) A156, and M. R. Zamfir et al., J. Mater. Chem. A1 (2013) 9566.

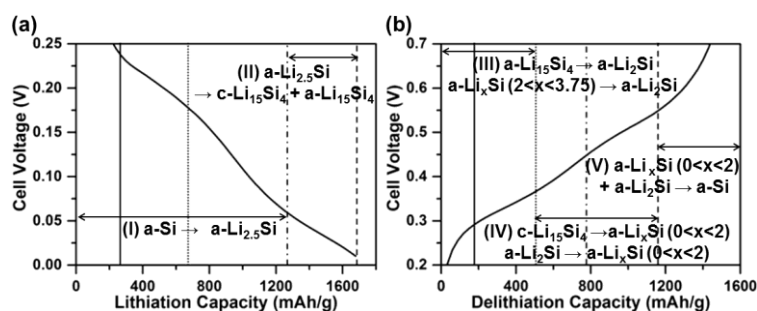


Fig. 1 Lithiation (a) and delithiation (b) curves without limitation of lithiation and delithiation capacity, and reactions reported in previous reports [1].

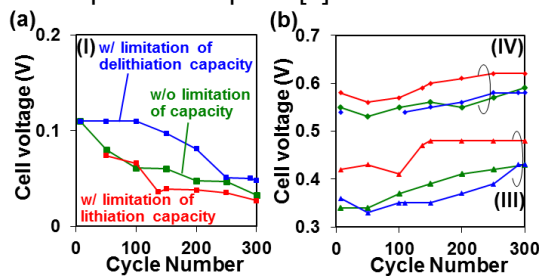


Fig. 2 Cell voltage at the end of the (I), (III) and (IV) regions with limitation of the delithiation capacity, with limitation of the lithiation capacity, and without capacity limitation vs. the cycle number.