

高スループット PS-PVD 作製による Si ナノ粒子の 構造変調と Li イオン電池特性

Structural modification of Si nanoparticles by high throughput PS-PVD production
and its effect on lithium ion battery performance

東大院工¹, 島根県産業技術センター²

○太田 遼至¹, 道垣内 将司², 神原 淳¹

The University of Tokyo¹, Shimane Institute for Industrial Technology²

○Ryoshi Ohta¹, Masashi Dougakiuchi², Makoto Kambara¹

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

次世代 Li イオン電池用の負極材料として、現行負極の C と比較して約 10 倍の理論容量を示す Si が注目を集めている。しかし、Si は充放電に伴う Li との反応で 400%にも及ぶ体積変化を起こし、微粉化や導電パスの断絶に由来する急激な電池容量の低下を示す課題がある。その方策として、Si のナノサイズ化[1]、グラフェンなどの他元素との複合化[2]などが報告されているが、これらの製造プロセスは多段階で生産性が低く実用的ではない。一方、本研究室では安価な冶金級 Si 粉末の完全蒸発・急冷凝縮を経て原理的に高処理量でナノ粉末作製が可能なプラズマスプレー PVD (PS-PVD)を用いて、Si ナノ粒子の作製と電池特性向上を確認した[3]。また、Si に Ni を添加したところ Ni が Si ナノ粒子上に不均質核生成し、NiSi₂/Si エピタキシャル界面を有して直接担持したナノ複合粒子を形成し、高容量と高サイクル特性の両立が確認された。本研究では、応用化検討のベンチマークである 17 g/min (>1 kg/hr)という高スループットで Si ナノ粒子を作製し、複合構造の変調過程について検討を行った。

Si 及び Si-5 at.% Ni 粉末を原料に各々 1 g/min と 17 g/min で PS-PVD を行った。Ni 添加の有無によらず 17 g/min で作製した粉末では、1 次粒子サイズは 2 倍程度大きくなるが、数 μm 以上の凝集体形成は抑制された。一方、XRD 及び Rietveld 解析の結果より、Ni 添加原料の場合には、粉末供給量の増加に伴って NiSi₂ 相等の合金相が増加し、Si-Ni 間の反応促進が示唆された。核生成論より、Si 均質核生成温度は 1 g/min では ~ 2200 K、17 g/min では ~ 2550 K、Ni の Si ナノ粒子上への不均質核生成温度は 1 g/min で 1831 K、17 g/min で 2101 K と推算される通り、高スループット時には Si の均質、Ni の不均質核生成温度が上昇することで、捕集器内部での Si 粒成長時間が長くなり、Ni 不均質核生成後の Si-Ni 反応が高温で長時間進行することに起因した結果と説明される。

Fig に PS-PVD 作製粉末の充放電サイクル試験結果を示す。Si のみでは、1 次粒子径の増大にも拘わらず高スループット粉末でサイクル特性が向上しており、凝集体抑制が初期容量低下を抑える様に働くことが示唆された。他方、Ni 添加時の高スループット粉末は Li との反応にほぼ寄与しない Si-Ni 合金が過剰に生成した結果、サイクル特性は大きく低下した。

上述の構造変調を踏まえると、高速製造と高電池特性の両立には、特に一定プラズマ条件下では、高速冷却の導入による粒子粗大化と合金化反応の抑制が重要となることが示唆される。

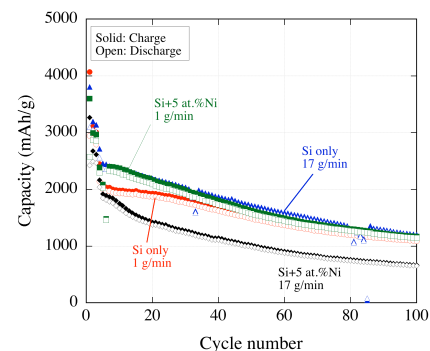


Fig. 各条件における PS-PVD Si ナノ複合粒子のサイクル試験結果

[1] J. Graetz et al. *Electrochem. Solid St. Lett.* **6**, A194 (2003)

[2] I. Son et al. *Nat. Comm.* **6**, 7393 (2015)

[3] M. Kambara et al. *J. Appl. Phys.* **115**, 143302 (2014)