

PS-PVD ナノ Si:Sn 粒子を用いた負極複合化による LIB 特性向上

Improvement in lithium-ion battery performance

by structured anode with PS-PVD Si:Sn nanoparticles

東大院工¹, 島根県産業技術センター²

○東原 智秋¹, 太田 遼至¹, 道垣内 将司², 神原 淳¹

The University of Tokyo¹, Shimane Institute for Industrial Technology²

○Tomoaki Tohara¹, Ryoshi Ohta¹, Masashi Dougakiuchi², Makoto Kambara¹

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

Li イオン二次電池の高性能化に向け、現行負極材料である C の約 10 倍の理想容量をもつ Si が注目されるが、Si は充放電時の Li との合金・脱合金化反応において最大 400% の体積膨張が生じ、微粉化や導電パスの断絶により急激に電池容量が低下する。そこで Sn や Cu との共凝縮を用いた複合化担持構造による導通確保および体積膨張緩和効果^{[1][2]}など、Si ナノ粒子の他元素複合構造化が効果的とされている。本研究では原理的に高処理量で Si ナノ粒子が作製可能なプラズマスプレーPVD(PS-PVD)を用いて作製された Cu 担持 Si ナノ粒子の、導通確保による高サイクル特性が確認され^[2]、担持構造が Li イオン二次電池の高性能化に有効であることが示された。そこで、活物質で不可逆容量とならない導電性を持つ Sn を用いることで、Sn が Si ナノ粒子上に直接担持構造を作り、さらに低融点(230 °C)を活かしたポストアニールにより、Si ナノ粒子同士を繋ぐリガメント三次元構造の形成、さらに酸化による負極の補強が期待される。本研究では、PS-PVD ナノ Si:Sn 粒子のポストアニールによる高特性発現の構造解明、および更なる特性向上への最適な負極構造に資する PS-PVD による Si:Sn テンプレート制御を検討した。

Si への Sn 添加による構造変化の比較を意図し、Si のみ及び Si+1 at.%Sn 粉末を原料に用い、各々 1 g/min で PS-PVD を行った。これらの粉末を用いて負極を作製し、温度と Ar 流量をパラメータとして、電気炉で負極のポストアニールを行った。作製した負極を XPS で解析したところ、アニール後の負極の表面に存在する Sn 系の粒子が酸化し SnO₂ となっていることが確認された。また、Si においても同様の結果が得られたことから、負極において内部は酸化せず、表面のみでの酸化が示唆された。また、Sn 添加粉末で作製した負極の SEM-EDS による断面観察においては、負極中に均質に Sn が分散している様子が確認されたことから、三次元ネットワーク構造形成の可能性も考えられる。

Fig に PS-PVD 作製粉末を用いた負極のアニール有無での充放電サイクル試験結果を示す通り Sn 添加負極のポストアニールによって顕著な容量増加が確認された。Si のみの粉末を使用した負極ではアニールによる大きな変化は見られなかったことから、バインダーのイミド化促進による補強効果は限定的といえる。一方で、添加 Sn ナノ粒子のアニールに伴う酸化(不均化)反応によって生成する SnO₂ が、良好な SEI 形成と共に特にサイクル初期の負極活物質の割れに対して導電性を確保するように働き高容量維持に寄与しているものと推察される。

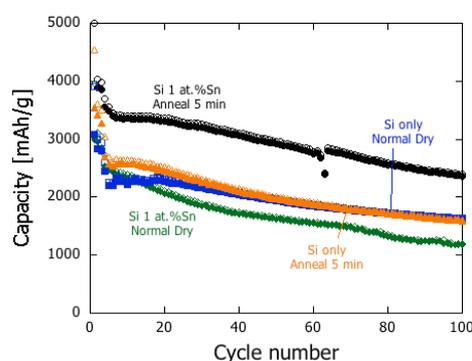


Fig. 各条件における PS-PVD Si ナノ複合粒子のサイクル試験結果

[1] L.Zhong et al.; *Sci. Rep.* **6**, 30952 (2016)

[2] M. Kambara et. al.; *Ency. Plasma Technol.* 1176-1190 (2017)