

黒鉛シートによるシリコンナノ粒子内包化と リチウムイオン電池のシリコン負極のサイクル特性向上

Wrapping Si Nanopowder in Graphite Sheets

And Improvement in Cyclability of Si Anode in Li-ion Batteries

阪大産研 [○](M2)大里 太一, 松本 健俊, 小林 光

ISIR Osaka Univ., [○]Taichi Osato, Taketoshi Matsumoto, Hikaru Kobayashi

E-mail: osato42@sanken.osaka-u.ac.jp

【序論】電気自動車や携帯電話の利用拡大に伴うリチウムイオン電池の需要の高まりから、現在使用されている黒鉛負極の約10倍の理論容量を持つSi負極が注目されている。しかし、充電中のLiの挿入によってSiの体積が約4倍に膨張し、放電過程でもととの体積の約2倍まで収縮するため、電極から電解液中にSiの一部が剥離して容量が減少してしまう。本研究では、シリコンウェハ製造時の産業廃棄物であるSi切粉を粉砕して作製したSiナノ粒子 (SiNP) を黒鉛シートに内包化することによって、セル特性の改善を試みた。

【実験】Si切粉をビーズミル粉砕してSiNPを形成した。また、黒鉛を硫酸・加熱処理後に粉砕・超音波処理して黒鉛シートを得た。SiNPと黒鉛シートを質量比 1:1 でベッセル中で攪拌し、1000°Cで水素中アニール後、エチレン中でカーボン (C) コートし、Si-C 複合材料を作製した。このSi-C 複合材料、導電助剤とバインダーを質量比 50:25:25 で混合し、銅箔上に塗布・乾燥したものを作用極とし、Li箔を対極とした。ポリエチレンセパレータと 1M LiPF₆ を含む有機電解液を用い、セルを作製した。充放電は 0.01~1.5 V で行った。Li の Si への挿入を充電、脱離を放電と定義する。

【結果と考察】図 1 に、Si-C 複合材料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。黒鉛シートの下側に存在する SiNP が観察され、黒鉛シート間に SiNP が内包化されていることが分かった。また、X 線回折と SEM 像から見積もられる黒鉛シートの厚さは、約 15 nm であった。

図 2 に、1 および 5 サイクル目の放電曲線を示す。C コートした Si-C 複合材料を用いた場合、5 サイクル目で容量がわずかに増加した。さらに、放電曲線は低い電位を保っており、過電圧が低いことを示している。一方、C コートしなかった場合、放電容量は低く、過電圧も高かった。さらに、5 サイクル目で放電容量が~200 mAh/g も減少しており、繰返し充放電によってシリコンが剥離したと考えられる。図 3 に、放電容量とサイクル数の関係を示す。C コートした場合、放電容量は 40 サイクルから緩やかに減少するが、200 サイクル目でも 780 mAh/g で 30 サイクル目に対する容量保持率は 74% であった。一方、C コートしなかった場合、1~5 サイクル目で大きく放電容量が減少し、100 サイクル目で 110 mAh/g であった。これらの結果から、C コートにより導電パスが保持され、SiNP の剥離も抑制できたと結論した。また、C コートした SiNP のみで作製した電極で充放電を行った場合、放電容量が~2200 mAh/g から減少し、その減少量は 200 サイクル目で~950 mAh/g に達し、30 サイクル目に対する容量保持率は 53% であった[1]。したがって、黒鉛シートでの SiNP の内包化が、充放電サイクル中のシリコンの剥離を抑制できたと考えられる。

[1] H. Kobayashi et al., J. Alloys Compd. 720 (2017) 529, and J. Electrochem. Soc. 164 (2017) A995.

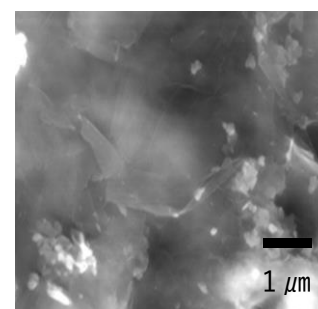


図 1. Si-C 複合材料の SEM 像

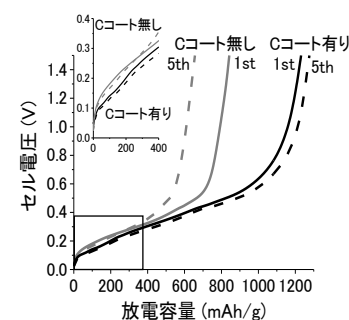


図 2. C コートした場合としない場合の Si-C 複合材料電極の放電曲線

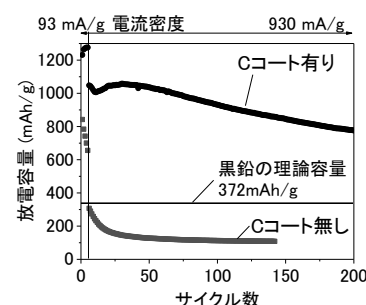


図 3. C コートした場合としない場合の Si-C 複合材料電極の放電容量のサイクル特性