

Si/黒鉛シート複合体電極についての活性化エネルギーのサイクル依存性

Cycle Dependence of Activation Energy for Si/Graphite Sheet Composite Electrode

阪大産研 ○崔 載英, *松本 健俊

ISIR, Osaka University, Jaeyoung Choi, Taketoshi Matsumoto

*Email: tmatsumo@osaka-u.ac.jp

Si は黒鉛 (372 mAh/g) の約 10 倍 (3578 mAh/g) の理論容量をもち、次世代高容量リチウムイオン電池の負極材料として研究されている。我々は、産業廃棄物である Si 切粉由来のフレーク状 Si ナノ粒子と黒鉛シートの複合体によるサイクル特性の向上を目指している[1]。本研究では、Si/黒鉛シート複合体電極のインピーダンス測定を行い、直列抵抗 (R_s)、SEI (Solid-Electrolyte Interphase) 抵抗 (R_{SEI}) および電荷移動抵抗 (R_{ct}) を分離し、各抵抗成分の温度・サイクル依存性を観測した。さらに、アレニウスプロットで得られた直線の傾きを用い、Li イオンの SEI 中での移動およびシリコンの合金化について活性化エネルギーを評価した。

Si 切粉由来の Si ナノ粒子と膨張化黒鉛を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中で分散させ、重量比 5:1 の Si/黒鉛シート複合体 (理論容量: 3040 mAh/g) を作製し、導電助剤、架橋ポリアクリル酸 (CLPA) バインダーおよびポリビニルアルコール (PVA) バインダーと 6:2:1:1 の重量比で混合し、電極を作製した。対極に Li 箔、電解液としてフルオロエチレンカーボネート (FEC) を 10wt% 添加した 1M LiPF₆ の EC/DEC=1:1 溶液を用いて、CR2032 コイン電池を作製した。

Fig. 1 に、30°C で 6 サイクル充放電した後に 10~60°C で測定したナイキストプロットを示す。インピーダンスは温度が低いほど増加した。同様に 100 および 300 サイクル目でのインピーダンスも測定した結果、サイクル数の増加にともない、30°C での R_{SEI} は 1.2 Ω から 4.1 Ω まで、 R_{ct} は 5.3 Ω から 14.1 Ω まで増加することを見出した。

Fig. 2 に、 R_{SEI} と R_{ct} に対するアレニウスプロットを示す。6、100 および 300 サイクル目で、各温度におけるプロットが、ほぼ直線上に乗ることが分かり、この傾きから各過程の活性化エネルギーを求めた。サイクル数の増加にともない、SEI 中での Li イオンの移動の活性化エネルギーは、0.404 eV から 0.464 eV まで増加した。また、Si の合金化の活性化エネルギーは 0.509 eV から 0.423 eV まで低下し、黒鉛電極で報告されている ~0.6 eV [2] よりも低かった。

[1] 12p-D411-7, 春季応用物理学会(2020).

[2] Y. Yamada et al., Langmuir, 25 (2009) 12766, and J. Electrochem. Soc. 157 (2010) A26.

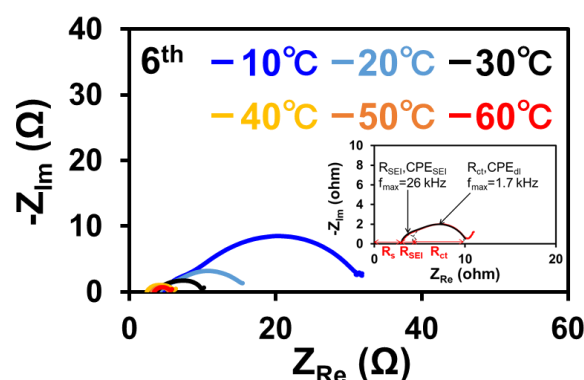


Fig. 1 Nyquist plots of the Si/graphite sheet composite electrode at the 6th cycle.

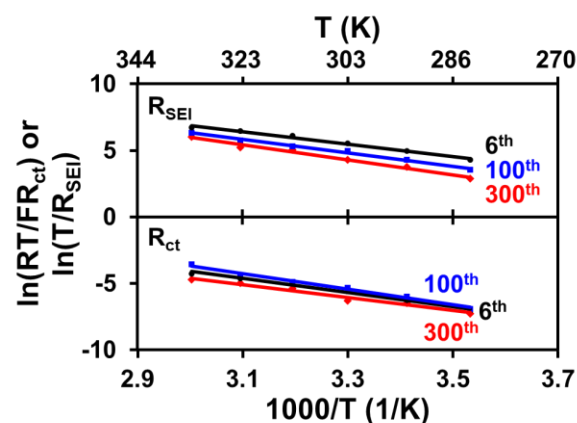


Fig. 2 Arrhenius plots for R_{SEI} and R_{ct} of the Si/graphite sheet composite electrode at the 6th, 100th and 300th cycles.