PS-PVD による Si ナノ粒子の高次構造とその LiB 特性への影響

High-ordered structure of Si nanoparticles by PS-PVD and its effect on lithium ion battery performance

東大院工 [1]，竹内電機株式会社 [2]，島根県産業技術センター[3]

°太田 遼至 [1]，田中 暁巳 [2]，竹内 啓 [2]，道垣内 将司 [3]，福田 健一 [3]，神原 淳 [1]

The University of Tokyo[1], Takeuchi Electric Co. Ltd.[2], Shimane Institute for Industrial Technology[3]

°Ryoshi Ohta[1], Toshimi Tanaka[2], Akira Takeuchi[2],

Masashi Dougakiuchi[3], Kenichi Fukuda[3], Makoto Kambara[1]

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

次世代リチウムイオン電池(LiB)の高容量負極材の有力候補である Si は，Li との充放電反応で400%までの体積変化を伴うため, 数 μm の Si 粒子は粉砕し急激な電池容量低下を生じるが, 150nm 以下のナノ粒子では粉砕は抑制され充放電サイクルが安定すると報告されている[1]。しかし，ナノ粒子の大きな比表面に起因して，電極塗工時の導電助材やバインダーの均一混合やハンドリングが困難となるため，造粒体の形成が一般に検討される。特に，ナノ粒子を構成要素とする造粒体の複合構造に導入される，粒子間空隙の Si の膨張緩和としての機能にも期待が寄せられる。典型的なプラズマスプレーPVD(PS-PVD)によるナノ粒子では高次の凝集体構造が確認され，これを負極とした LiB の容量も向上している[2]。一般にナノ粒子の凝集は van der Waals による付着力と静電力やガス流の加速による反発のバランスで説明されるが，PS-PVD 時の凝集体形成環境は，特に高スループット条件では少量を対象とした実験とは異なると考えられる。そこで本研究では，PS-PVD 時の異なる粉末供給量で Si ナノ粒子を作製し，高次凝集構造の形成過程と電池特性への影響解明を目的とした。

冶金級 Si 粉末を原料に用い，0.6-25.4 g/min の 6 種類の粉末供給量で PS-PVD による Si ナノ粒子作製を行った。酸素量は粉末供給量の増加に伴い減少したが，全ての試料において SiO_x 換算で $x < 0.05$ であった。XRD 測定結果及び Rietveld 解析より，0.6 g/min 及び 1.3 g/min 作製試料における Si 結晶子サイズは 50 nm 前後であり，4.9 g/min 以上の試料については，結晶子サイズがおよそ 150 nm 前後と見積もられた。また，レーザー散乱法による粒度分布測定から，結晶子サイズが 50 nm 以下の試料は 10 μm 以上に粗大な凝集に起因するピークが確認された。一方，100 nm を超える試料は 0.1-1 μm の範囲に主要なピークが確認され，高速粉末供給による粒径の増大が凝集体の形成を抑制することが示唆された。Fig には代表的な試料を用いて所定の方法で作製した電池の初回充放電特性を示す[2]。酸素量及び粒径に起因すると見られる特性の違いは見られるものの，凝集体による顕著な変化は見られなかった。講演では凝集体の解砕による影響などをサイクル特性含めて報告する。

謝辞　本研究の一部は NEDO 先進・革新電池材料評価技術開発(JPNP18003)及び戦略的基盤技術高度化支援事業(201963210004)の支援を受けて実施した。

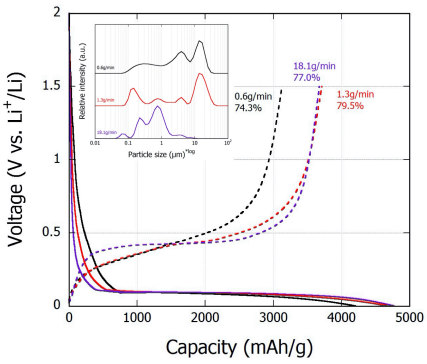

Fig. Change in the initial capacity with voltage for the Si nanoparticles produced with different powder feeding rates (inset: particle size distribution for the Si nanoparticles).

参考文献

[1] X.H. Liu, et al., ACS Nano **6** (2012) 1522.

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