



Title	Fabrication of Si/Graphite Sheet Composites and Application as an Anode for Lithium Ion Batteries
Author(s)	Choi, Jaeyoung
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/82012
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (Choi Jaeyoung)

論文題名

Fabrication of Si/Graphite Sheet Composites and Application as an Anode for
Lithium Ion Batteries
(シリコン/黒鉛シート複合体の創製とリチウムイオン電池の負極への応用)

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Liイオン電池の負極材料として研究されている。しかし、SiはLiと反応する時、Siの体積が約4倍変化し、この時の応力でSiが破壊し、容量が低下するだけでなく、低いイオン伝導性と導電性の欠点もある。そこで、約150 nm以下のSi粒子を用い、特性劣化を緩和する研究が多くされている。しかし、従来のSiナノ粒子の作成方法にはシランガスを用いた化学気相堆積 (CVD) 法などがあるが、高コストで1グラム当たり数百円もする。さらに、導電性を改善するため、エチレン中で加熱しSi表面に約10 nmの厚さで炭素コート(CコートSi, Si:C=10:1)する方法も高価で凝集しやすい問題がある。本研究では、産業廃棄物であるSi切粉を粉碎し、安価なフレーク状のSiナノ粒子(5円以下/g)を、新たに3~50原子層から成るシート状の黒鉛で内包する構造をもつSi/黒鉛シート(GS)複合体を創製し、リチウムイオン電池の負極材料に利用した。

Si切粉を播潰機で粉碎し、フレーク状のSiナノ結晶粒子を作製した。このSiナノ粒子と膨張化黒鉛をエタノールやN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中で分散させ、ろ過し、重量比1:1または5:1のSi/GS複合体 (理論容量: 1980または3044 mAh/g) を作製した。Si/GSの複合体、導電助剤、CLPA (cross-linked poly-acrylic acid) とPVA (poly-vinyl alcohol) バインダーを6:2:1:1の比で混合し、Cu箔に塗工して乾燥した後、電極とした。対極にLi箔、電解液にFECを10 wt%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。

Si/GS電極の300サイクル目の放電容量は、1273 mAh/gで、高価なCコートSi電極よりも14%高かった。安価でもサイクル特性が良かったSi/GS電極の反応メカニズムを解明するために、電極構造を観察した。Fig. 1はSi/GS電極の断面のTEM像を示している。(a)の白線で囲んだ厚いGSの間に格子縞が観察された(b)。黄線内とその周りの格子縞間隔がそれぞれ、0.314 nmと0.335 nmであることから、SiとGSに帰属できる。この結果は、約5 nm厚の極薄GSがSiを内包し、さらにこれを厚いGSが内包する二重内包構造であることが分かった。この内包構造は300サイクル後も、厚いGSがframe workとして機能することで、Si粒子が分散された状態を維持し、電極表面積の減少が抑制され、Siの合金化反応での抵抗(R_{ct})の増加が抑制されたと考えられる。これに対して、CコートSi電極は300サイクル後、Siが融着したため、電極の表面積が大きく減少し、 R_{ct} が大きく増加したと考えられる。

Si/GS電極のSiの合金化反応とSEI中のLiイオンの拡散の活性化エネルギーのサイクル依存性を検討するため、6、100および300サイクル後に、0.01 Vまで十分に充電し、10~60℃でインピーダンスを測定し、等価回路を用いてフィッティングを行い、 R_s 、 R_{SEI} および R_{ct} を求めた。アレニウスプロットでは、各プロットが直線上にのり、この傾きから活性化エネルギー(E_a)を求めた。Fig. 2はSiの合金化反応の活性化エネルギー($E_{a,ct}$)とSEI中のLiイオンの拡散の活性化エネルギー($E_{a,SEI}$)のサイクル依存性を示す。緑色のプロットで示された $E_{a,ct}$ は充放電サイクルによって0.509 eVから0.423 eVまで低下し、この結果はサイクルによって結晶Siがアモルファス化したためと推測される[1]。これに対して、青色のプロットで示された $E_{a,SEI}$ は充放電サイクルによって0.404 eVから0.464 eVまで増加した。この結果は、充放電サイクルによって、Liイオンの拡散の活性化エネルギーが低いと報告 [2] されているLiF/Li₂CO₃界面が減少したためと考えられる。

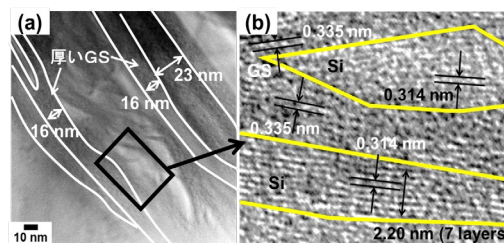


Fig. 1 TEM images for cross-section view of Si/GS electrode.

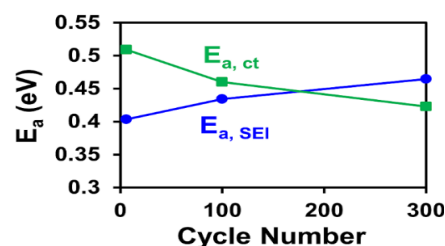


Fig. 2 Activation energy vs. cycle number for the charge transfer reaction and the diffusion of Li in SEI of the Si/GS composite electrode.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (CHOI JAEYOUNG)			
論文審査担当者	(職)		氏 名
	主 査	教授	小林 光
	副 査	教授	塚原 聡
	副 査	教授	奥村 光隆
	副 査	准教授	松本 健俊

論文審査の結果の要旨

シリコンは黒鉛 (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盛んに研究されている。しかし、シリコンの体積はリチウムが挿入・脱離することによって約 4 倍変化し、この時の応力でシリコンが破壊されて容量が低下する。また、イオン伝導率と導電性が低い欠点もある。これらを解決するために約 150 nm 以下のシリコン粒子を用い、特性劣化を緩和する研究が多く行われてきた。しかし、シリコンナノ粒子はシランガスを用いた化学気相堆積 (CVD) 法など、高コストな方法で作製されており、1 グラム当たり数百円と高価であった。さらに、導電性を改善するため、エチレン中で加熱しシリコン表面に約 10 nm の厚さの炭素をコートする方法も高価で、さらに凝集しやすい問題もある。

本研究では、シリコンウェーハの製造時に多量産出する産業廃棄物のシリコン切粉を粉砕し、安価なフレーク状のシリコンナノ粒子(5 円以下/g)を負極材料とした。形成したシリコンナノ粒子を、3～50 原子層から成る黒鉛シートで内包する構造をもつシリコン/黒鉛シート(GS)複合体を創製し、リチウムイオン電池の負極とした。このシリコン/GS 複合体の活物質を用い、シリコン電極のサイクル特性の向上に成功した。また、この電極反応のメカニズムの解明を行った。

シリコン切粉を擂潰機で粉砕することで、フレーク状のシリコンナノ結晶粒子を作製した。このシリコン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、ろ過し、重量比 5:1 のシリコン/GS 複合体 (理論容量 : 3044 mAh/g) を創製した。

安価なシリコン切粉を擂潰機で粉砕することで得られたフレーク状のシリコンナノ粒子を、黒鉛シートで内包化したシリコン/GS 複合体を創製し、リチウムイオン電池の負極とした。Si/GS 複合体電極は、高価な C コート Si 電極よりも充放電サイクル特性が良好であった。この原因として、①極薄 GS がシリコンナノ粒子を内包する構造を形成し、この微細構造を厚く大きな GS がさらに内包する二重内包構造によって、導電性が向上し、これに伴って直列抵抗が低減した、② シリコンの破壊・融着の抑制に伴って電荷移動抵抗の増加が抑制されたためと結論した。

シリコンの体積変化を抑制するために放電容量を制限した場合、高価な C コートシリコン電極よりもシリコン/GS 電極の方が良好なサイクル特性を示し、901 サイクル目まで放電容量を維持した。また、セパレータや集電体の枚数を減らすことのできる厚いシリコン/GS 電極の構造のサイクル特性を、向上させることにも成功した。

シリコン/GS 電極でのシリコンの合金化反応の活性化エネルギーは、充放電サイクルによって低下することを見出し、これは結晶シリコンのアモルファス化によると考えた。また、SEI 中の Li イオンの拡散の活性化エネルギーは、充放電サイクルによって増加することがわかり、この増加は低い活性化エネルギーを持つ LiF/Li₂CO₃ 界面が減少したためと結論した。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。