

リン添加シリコンナノ粒子負極を用いた リチウムイオンバッテリーのサイクル寿命改善

Cycle Life Improvement of Lithium-Ion Batteries Using Phosphorus-Doped Silicon Nanoparticle Anode

東京電機大¹ ○(M1)野村 英生¹, 佐藤 慶介¹

Tokyo Denki Univ.¹, [○]Hidetaka Nomura¹, Keisuke Sato¹

E-mail: 24kmj29@ms.dendai.ac.jp

1 目 的

近年、リチウムイオンバッテリーの負極活物質としてシリコンが検討されている。負極材料として主に用いられているグラファイトをシリコンに置き換えることで質量当たりの容量を理論的には10倍以上拡張できる。しかし、シリコンには2つの課題がある。1つ目は、充放電時に生じる大きな体積変化及び内部応力差によってシリコンに亀裂、破壊が生じ、充放電サイクル寿命が低下してしまうことである。2つ目は、シリコンの導電性が低いことである。この2つの課題解決に取り組む必要がある。粒径の小さなシリコン粒子を用いることで、充放電時に生じる内部応力差を抑制でき、長寿命化に成功したが、初期容量の低下を招いた。そのシリコン粒子に不純物としてリンを添加することで導電性が向上し、初期容量の向上が確認されたが、充放電サイクル寿命の低下が確認された。そこで本研究では、そのリン添加条件を検討することで容量と充放電サイクル寿命の向上を図った。

2 実験方法

加熱処理した産廃シリコンスラッジに対して直径5 mm、1 mm、0.65 mmの3種類のジルコニアビーズで粉碎する3段階ボールミル処理を行った。その粒子を含んだリン化合物溶液/エタノール混合溶液が均一に混ざった懸濁液を蒸発させた後、アニール装置を用いて、アルゴン雰囲気中1100℃で2時間処理する熱拡散法を用いてシリコン結晶核にリン原子を取り込ませることでリン添加シリコンナノ粒子を形成させた。リン添加シリコンナノ粒子は、導電助剤、バインダーと混合させ、銅集電体上に塗工することで負極を作製した。リチウムイオン二次電池は、対極にリチウム金属箔、セパレータにポリエチレンメンブレン、電解質液にヘキサフルオロリン酸リチウム/炭酸エチレンと炭酸エチルメチル/炭酸フルオロエチレンの混合液を用い、2032コイン型ハーフセルとして作製した。充放電測定は1サイクルは1/20Cで2~50サイクルは1/5Cで行った。

3 結果・考察

Fig.1に、それぞれのシリコンナノ粒子を負極活物質として用いて作製した電池の充放電サイクル特性を示す。Fig.1でリンを添加した場合の充放電サイクル特性は、リン添加条件を比較していく中で容量と容量保持率が最も良かった結果を示している。それぞれの充放電サイクル特性を比較すると、産業廃棄物であるシリコンスラッジは不純物が含まれており、その中に導電性を持ったものが含まれていたため、初期容量が高かったのだと考える。続いて、そのシリコンスラッジを3段階ボールミル処理した場合、容量保持率の向上が確認された。これは、粒径縮小したことで充放電時に生じる内部応力差を抑制できたため、シリコン粒子に亀裂が生じなかったからだと考える。しかし、初期容量が1番低いことが確認された。これは、シリコンスラッジに含まれていた不純物を除去したこととシリコン自体の導電性が低いからだと考える。この3段階ボールミル処理後のシリコン粒子にリンを添加した場合、初期容量の向上が確認され、100サイクル時でも1000 mAh/gを超えて容量を保持していることが確認された。これは、リンを添加することで導電性が上がったことが理由として考えられる。

したがって、粒径縮小したシリコンにリンを添加することは大容量かつ長サイクル寿命のバッテリー製造に必要であると示唆された。

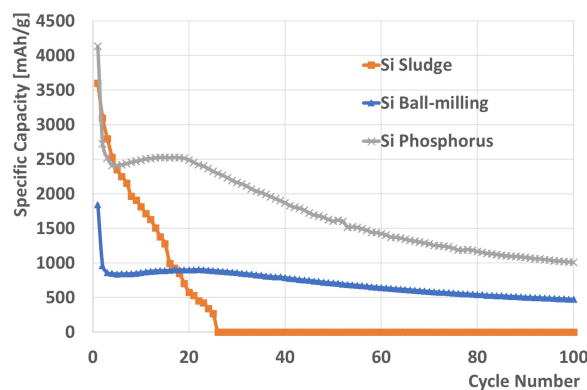


Fig.1 Cycle performance of half cells with three types of silicon particle anodes.