

Si 系負極材料のナノ構造制御と高性能化

長崎大学大学院工学研究科
田渕 光

電気自動車用動力源や自然エネルギー負荷平準用の蓄電システム等に利用可能な高出力・大容量な蓄電デバイスの開発が急がれており、特に Li イオン二次電池 (LIB) の高性能化が活発化している。現在、LIB 負極材料には、主にグラファイトやカーボン系活物質が利用されているが、たとえば電気自動車において長距離走行を可能にするためには、新たな高容量 (高エネルギー密度) 負極活物質の開発が必要不可欠である。このような背景において、シリコン (Si) は、Li⁺イオンと電気化学的に反応し、合金化・脱合金化反応により多くの Li 貯蔵が可能であり、それはグラファイトの 10 倍以上の高い理論容量に相当することより、次世代の高エネルギー密度電極材料として期待されている。しかしながら、Si と Li⁺が合金・脱合金化反応する際に、大きな体積変化による微粉化や亀裂が生じるため、集電体からの欠落や電極内の導電パスの欠如が原因で充放電サイクル安定性が極端に低いという課題を有している。

本課題に対し、Si 活物質の構造崩壊が生じても電気伝導性を有するカーボンマトリックス中で保持することで電極構造を安定化する観点から、Si とカーボンの複合材料等の開発が近年活発に研究されている。これまでの研究において、Si・カーボン複合材料が充放電サイクル安定性の改善に有効であることが報告されているが、実用に供するレベルの安定性発現までには至っておらず、また充放電特性向上に向けた複合構造の設計指針は未だ不明瞭なままである。

本論文では、ナノレベルで構造制御した新しい Si・カーボンナノ複合材料の開発を通して、充放電特性のさらなる向上を図った。さらに、ナノ複合構造と充放電特性の相関性を詳細に調べ、充放電サイクル安定性向上のための構造設計指針を提示した。

本論文は、全 5 章から構成される。

第 1 章では、本研究の目的、既往の研究、および本論文の構成について述べた。

第 2 章では、有機溶媒中に Si ナノ粒子を分散させた溶液に超音波を照射することによ

り、Si ナノ粒子の凝集を防ぎつつ、粒子表面や粒子間隙にナノメートル厚のカーボン層をコートする新しい手法を開発した。また、カーボンコート Si ナノ粒子の充放電特性を調べ、未修飾の Si ナノ粒子よりも高い放電容量やサイクル容量維持率を示すことを明らかにし、本カーボンコーティング法が Si ナノ粒子の充放電特性の向上に有効であることを示した。しかしながら、高サイクル領域までの安定性を得るには至らず、Si と Li の反応に伴う体積変化を考慮した構造設計が必要であることが示唆された。

第3章では、Si と Li の反応に伴う体積変化のためのバッファ空間を有する Si/多孔カーボンナノ複合体の創製を目指して、ナノ多孔カーボンの Si ナノ粒子によるポスト修飾を検討した。Si ナノ粒子を分散させた水溶液の含浸により得た Si ナノ粒子/多孔カーボンナノ複合体は、Si ナノ粒子がカーボン細孔内および細孔外に担持され、Si 担持量が多いほど細孔外の割合が高くなることを明らかにした。充放電測定より、Si ナノ粒子/多孔カーボン複合体は、未修飾 Si ナノ粒子に比べて高いサイクル容量維持率を示し、細孔内への担持割合が高い試料ほど維持率は向上する傾向を見出した。

第4章では、ナノ多孔カーボン細孔内に優先的に Si を担持した Si/多孔カーボンナノ複合体の創製を目指して、カーボン細孔内での Si の *in situ* 合成を検討した。ナノ多孔カーボンの合成に用いる前駆体のカーボン・SiO₂ オパール複合体を出発物質として、Mg 混合-熱処理により SiO₂ の還元、および MgO 副生成物や残存 SiO₂ 除去処理により、ナノ多孔カーボン細孔内への優先的な Si 析出に成功した。また、カーボン・SiO₂ オパール複合体を NaOH エッチングして予めナノ空間を導入し、同様の *in situ* Si 合成を行うことにより、ナノ空間体積や Si 分散状態を制御した Si/多孔カーボンナノ複合体の合成も可能にした。充放電測定より、ナノ空間を確保した Si/多孔カーボンナノ複合体は、Si ナノ粒子と比較して、高い放電容量とサイクル容量維持率を示し、また、複合体中の空隙体積当たりの活物質担持量が低いほど、発現容量およびサイクル容量維持率が高くなることを見出した。さらに、高容量化およびサイクル安定性の向上のためには、カーボンナノ空間の制御とともに、カーボンナノ細孔内での Si ナノ粒子の高分散化が必要であることも明らかにした。

第5章では、上記内容を総括し、将来の展望を述べた。

Development of High Performance Si-based Anode Materials by Nanolevel Structure Control

Graduate School of Engineering, Nagasaki University
Hikaru Tabuchi

Recently there has been intensive interest in the development of high performance energy storage devices with both high energy and high power densities due to expected demand for power-grid applications as well as power sources of electric and/or hybrid electric vehicle. Lithium-ion secondary batteries (LIBs) are attractive power storage devices, but they need to be further improved for the power use. Silicon is expected to be a candidate negative electrode material for high-energy LIBs because of the extremely high theoretical capacity (ca. 4200mAh g⁻¹) based on Si-Li alloying and dealloying reactions, which is ca. 10 times higher than that of conventional graphite negative electrodes. However, severe capacity fading with charge-discharge cycling is generally observed because of cracking and crumbling in Si-integrated electrodes, which is caused by the large volume change between Li_xSi and original Si.

To overcome the problem, Si dispersed in carbon matrices (Si-C composites) has been actively studied from the viewpoint of suppressing the loss of interparticle electronic contact with the pulverization of Si during Si-Li alloying and dealloying reactions. Although the composites were effective in improving the cycle performance to some extent, it is still unclear how to design the composite structure to yield superior performance.

In the present study, charge-discharge properties of Si-based negative electrode materials were improved via a development of novel Si-C nanocomposite materials. In addition, the relationship between the charge-discharge properties and nanocomposite structure was investigated in detail and a guideline of structural design was proposed for enhancing the charge-discharge cycling property.

This thesis is composed of 5 chapters.

Chapter 1 describes the purpose, scientific background and the construction of present study.

Chapter 2 focuses on a newly developed sonochemical carbon nanocoating process.

Nanothick carbon coating of Si nanoparticles was successfully carried out by ultrasonic irradiation of Si nanoparticle-dispersed organic solution. It was found that the carbon-coated Si nanoparticle shows higher discharge capacity and capacity retention than the pristine Si, suggesting the effectiveness of the sonochemical carbon nanocoating. However, stable cycling performance upto high cycle number was not achieved on the Si-C nanocomposite materials.

Chapter 3 describes a post modification of porous carbon with Si nanoparticles from the viewpoint of developing Si/porous carbon nanocomposites with buffer space for volume change associated with Si-Li reactions. Si/porous carbon nanocomposites, in which Si nanoparticles were loaded both in carbon nanopores and on the outer surface, were prepared by vacuum impregnation of a Si nanoparticle-dispersed solution into silica opal-derived porous carbons. The charge-discharge performance of Si/porous carbon nanocomposites was found to be enhanced by increasing the Si-loading amount in carbon nanopores.

Chapter 4 focuses on a new process for production of Si and SiO_x nanoparticles in carbon nanopores while tuning the interstitial nanospace between the nanoparticles and surrounding carbon wall. Si and SiO_x nanoparticles-embedded nanoporous carbons were successfully synthesized by reducing a SiO₂ opal/carbon composite precursor with Mg and their interstitial nanospace in carbon pores was tunable by etching partly the SiO₂ particles in precursor. The relationship between the charge-discharge properties and nanocomposite structure was investigated in detail. It was revealed that dispersive loading of Si and SiO_x nanoparticles in carbon nanospace are necessary to enhance the charge-discharge performance in addition to providing the interstitial nanospace as a buffer space for the volume change with Si-Li reactions.

Chapter 5 summarizes the present study with perspective of the development of high performance of LIBs.