

CVD 法によるリチウムイオン電池用天然黒鉛/シリコン/熱分解炭素

複合負極の作成

愛知工大院工 ○伊藤 啓・糸井 弘行・大澤 善美

1. 緒言

リチウムイオン二次電池の負極活物質には、一般的に黒鉛が用いられるが容量に限界がある。シリコンを負極に用いると容量を増加させることができるが、体積変化が大きいためサイクル特性が悪い。しかし炭素をコア材料として薄膜状のシリコンをコーティングすれば、粒子全体での体積変化の影響は小さくなると思われる。またカーボンコーティングを行うことで不可逆容量を軽減させることができると考えられる。本研究では、CVD 法を用いて、四塩化ケイ素からシリコン、プロパンから熱分解炭素を黒鉛粒子上に蒸着させ、電気化学測定、構造評価を行い負極特性と構造との関係について評価を行った。

2. 実験方法

基質には、天然黒鉛 (SEC カーボン社製、平均径 $10 \mu\text{m}$) を用いた。CVD 処理条件として、温度を 900 、 850°C とし、Si 蒸着の原料ガスに、四塩化ケイ素(6%)水素(94%) 総流量 5 cc/sec 、熱分解炭素の原料ガスにプロパン(30%)窒素(70%) 総流量 10 cc/sec を用いた。構造評価として、X 線回折測定、TEM 等を行い、電気化学的特性評価としては、電解液 $1\text{M LiPF}_6(\text{EC}:\text{DMC}=1:1 \text{ v/v}\%)$ を使用し、三極式セルを用いて対極および参照極に金属リチウム、作用極に試料、電流密度 60mA/g 、電圧範囲を $0\text{-}3\text{V}$ (vs. Li/Li^+) で 10 サイクルの充放電測定を行なった。

3. 結果及び考察

XRD 及びラマン分光法による結果から、結晶性の高いシリコンが主に析出していると考えられた。また、XRD では SiC 等の析出はみられなかった。Fig.1 にシリコンを $23.9 \text{ mass}\%$ 析出させた黒鉛の TEM 画像を示す。画像からシリコンはコブ状に析出したのではないかと考えられる。Fig.2 の定電流充放電測定の結果において、充電カーブの 0.4V 付近にシリコン特有のプラトーが見られた。シリコンをコーティングすると初期充電容量が増加した。これらのことから、熱分解シリコンは、天然黒鉛よりも容量が高く、容量を増加させる効果があったと考えられる。また、カーボンを蒸着させることにより、初期サイクルにおける充電容量が増加したと推察される。なお詳しい結果等については、当日、発表する予定である。

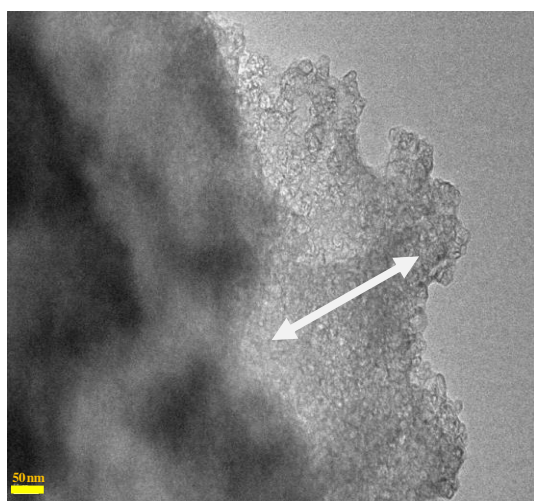


Fig.1 TEM image of silicon-coated NG-10 (23.9 mass%).

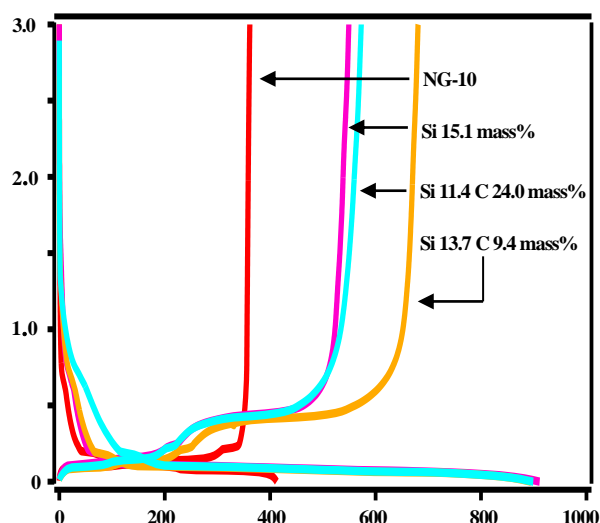


Fig.2 First charge/discharge curve of NG-10, silicon-coated NG, pyrocarbon and silicon-coated NG.