

化学気相蒸着法を用いたリチウムイオン二次電池用負極材料 SiO-各種導電助剤複合材料への熱分解炭素コーティング

藤原大輔・糸井弘行・大澤善美（愛知工業大学工学部応用化学科）

目的

現在、リチウムイオン二次電池の負極活物質には、一般的に黒鉛材料が主に利用されているが理論容量が 372 mAh/g と限界がありこれ以上の高容量化が期待できない。そこで SiO(理論容量: 約 2600 mAh/g)を負極活物質に用いることで容量の増加が期待できる。しかし、SiO を電極材料に用いると、充放電時に著しい体積変化を伴い、電極から剥離する事からサイクル特性が悪い。更に、乏しい導電性のために初期クーロン効率が悪い。本研究では、化学気相蒸着法を用いて熱分解炭素を SiO-各種導電助剤複合材料の表面に蒸着させ、構造評価と電気化学的特性評価を行い負極特性と構造との関係性を評価した。

実験 本文 10t 1 頁で可だが、最大 2 頁以内

SiO(大阪チタニウムテクノロジーズ、平均粒径 5 μm)に、CVD 法を用いて原料ガス C₃H₈(30 %)-N₂にて熱分解炭素を 5 mass%蒸着させた。CVD 処理した SiO(CVD SiO)とアセチレンブラック (AB)もしくはケッチェンブラック (KB)を重量比 9:1 で混合した粉体(9CVD SiO+1AB, 9CVD SiO+1KB)を調整し、濾紙容器を作成して封入したのちに、Ar 雰囲気中にて 900 °C で 4 時間、容器の炭素化を行った。パルス CVD 法にて、反応温度 900 °C 原料ガスとして C₃H₈(30 %)-N₂を用いて熱分解炭素を蒸着させた。処理前粉体とパルス CVD 処理後の試料について、構造評価と電気化学的特性評価を行った。構造評価としては SEM, TEM 観察、比表面積測定、XPS 測定、XRD 測定を行った。電気化学的特性評価としては、電解液には 1M LiPF₆(EC:DMC=1:1 v/v%) を使用し、典型的な三極式セルを用いて、電流密度 60 mAh/g で充放電試験を行った。

結果

XRD 測定結果より、パルス CVD 処理前の 9CVD SiO+1AB では C(002)、Si(111)ピークは観察されなかった。この理由として、試料中に含まれる炭素の割合が少量であり、又、熱を与えた時間が短かったため SiO が Si と SiO₂に変化する不均化反応が十分に進行せず、Si の形成量が少なかったためと考えられる。パルス CVD 処理を行うと、黒鉛層間に由来する C(002)ピークとシリコンの Si(111)ピークが観測できた。これは、パルス CVD 法により蒸着した炭素量が多くなったためである。Si(111)ピークが観察されたことより、熱を与える時間が長くなり不均化反応が進行したことが示唆される。Si が形成されたことより、容量の増加が期待できる。

Fig. 1 に SiO, CVD SiO, 9CVD SiO+1AB, 9CVD SiO+1KB の初期充放電曲線を示した。CVD SiO は AB や KB などの導電助剤を用いなくても 1080 mAh/g の初期容量を示し、初期クーロン効率は 62.5 %であった。この理由として、CVD 法で SiO の表面に導電性の良い炭素が蒸着したため導電助剤なしでも高い容量と初期クーロン効率を示したと考えた。導電助剤を混合した 9CVD SiO+1AB と 9CVD SiO+1KB は CVD SiO より高容量を示した。この理由として、各導電助剤が良好な導電パスを形成したためと考えられる。なお、9CVD SiO+1AB と 9CVD SiO+1KB の初期クーロン効率はそれぞれ 58.8 %と 58.0 %であった。Fig2 に CVD SiO, 9CVD SiO+1KB の 10 サイクルの容量維持率を示した。サイクル特性の点では、CVD SiO は 10 サイクル後の容量維持率が 9.9 %と低い値であった。KB を混ぜた 9CVD SiO+1KB は 10 サイクル後の容量維持率が 60.2 %と大幅に改善することができた。この理由として、KB が良好な導電パスを形成したためだと考えられる。今後は AB または KB を混合した CVD SiO にさらにパルス CVD 法で熱分解炭素をコーティングした場合の電気化学的特性等について検討する予定である。

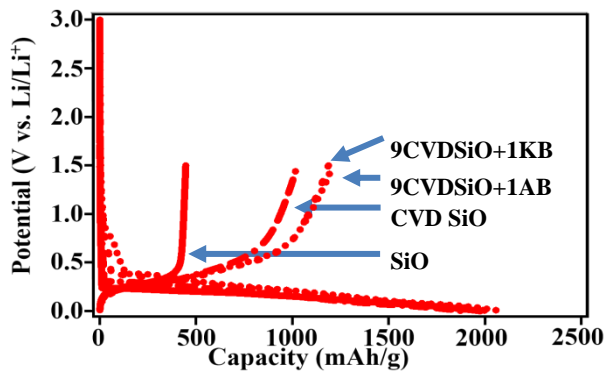


Fig.1 First charge/discharge curves of each sample.

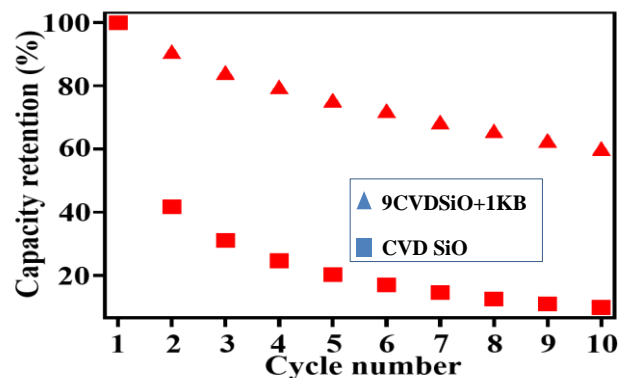


Fig.2 Capacity retention of each sample.