

CVD法を用いた天然黒鉛/ナノシリコン混合粉体への カーボンコーティング及び電気化学的特性評価

愛知工大院工 ○小田和誠・糸井弘行・大澤善美

1. 緒言

現在、リチウムイオン二次電池の負極材料には、炭素材料である黒鉛材料が使用されているが、黒鉛は最大理論容量が 372 mAhg^{-1} と限界がある。シリコンを用いると最大理論容量は約 4200 mAhg^{-1} と大きく、容量の増加が期待できる。しかし、シリコンのみの負極では充放電を行うと体積膨張や剥離が起きサイクル特性が悪い。天然黒鉛にシリコンを少量混合する事で良好なサイクル特性を維持しながら容量の増加をはかれると考えられ、さらに、熱分解炭素をコーティングすることで初期クーロン効率の向上も期待できる。本研究では、天然黒鉛とシリコンの混合粉体に流通式CVD法を用いて熱分解炭素のコーティングを行い、構造解析と電気化学的特性評価を行った。

2. 実験方法・実験条件

天然黒鉛(平均粒径 $10 \mu\text{m}$ NG-10)とシリコン(平均粒径 $20 \sim 30 \text{ nm}$)を7:3の重量比で混合したものを基質とし、流通式CVD法を用いてプロパンガスから 800°C で熱分解炭素のコーティングを行った。処理した試料を走査型電子顕微鏡(SEM)観察、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、X線回折(XRD)測定、X線光電子分光分析(XPS)を用いて構造解析を行った。電気化学測定評価では、三極式セルを用いて測定を行った。

3. 結果及び考察

熱分解炭素をコーティングした黒鉛/シリコン混合粉体のXRD回折図をFig.1に示した。表面に熱分解炭素が蒸着したため黒鉛の(002)面とシリコンの(111)面の両方のピーク強度は低下をしている。しかし、ピークのシフトやSiCのピークは確認できず、コーティングを行っても基質に影響は無いと考えられる。Fig.2にコーティングした試料の初期充放電曲線を示した。混合粉体にする事で黒鉛の理論容量 372 mAhg^{-1} より高い約 1100 mAhg^{-1} を示している。また、初期クーロン効率はコーティング前80%からコーティング後85%に改善された。これは、初回の Li^+ 脱離時のシリコンの構造破壊や電極からの粒子脱離が抑制されたためと推測している。

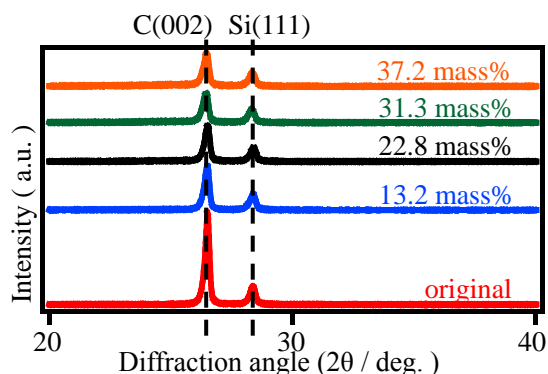


Fig.1 XRD patterns of original and pyrocarbon coated graphite/silicon powders.

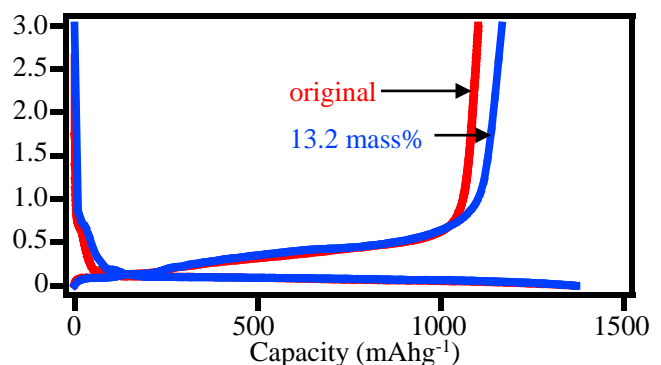


Fig.2 First charge/discharge curves of original and pyrocarbon coated graphite/silicon powders.