

# パルス CVI 法を用いて熱分解炭素をコーティングしたリチウムイオン二次電池用負極材料 SiO の構造解析と電気化学特性評価

愛知工大院工 ○藤原 大輔・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、黒鉛材料が主に用いられているが、理論容量が 372 mAh/g と限界ありこれ以上の高容量化は期待できない。そこで理論容量が約 2600 mAh/g と大きな可逆容量を示す SiO を用いることで容量の増加が期待できる。しかし問題点として、充放電時に SiO は著しい体積変化を伴い、微粉化して電極から剥離する事からサイクル特性が悪いことが挙げられる。本研究では、パルス CVI 法を用いて原料ガスのプロパンガスから熱分解炭素を SiO の表面にコーティングを行い、電気化学的特性への影響を評価した。

## 2. 実験方法

濾紙容器を作成し、SiO(株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ平均粒径 5  $\mu\text{m}$ )をその中へ封入したのちに、Ar 雰囲気中にて 900  $^{\circ}\text{C}$  と 800  $^{\circ}\text{C}$  で 4 時間炭素化を行った。パルス CVI 法にて、反応温度 900  $^{\circ}\text{C}$  と 800  $^{\circ}\text{C}$  原料ガスとして  $\text{C}_3\text{H}_8(30\%)\text{-N}_2$  を用いて熱分解炭素を蒸着させた。構造評価は透過型電子顕微鏡、X 線回折測定、X 線電子分光分析で行った。電気化学特性評価は、電解液 1M  $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DMC}=1:1 \text{ v/v}\%)$  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 0-3V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )で 10 サイクルの充放電測定を行なった。

## 3. 結果・考察

SiO を用いることで、天然黒鉛の理論容量 372 mAh/g より大きな可逆容量を示した。Fig.1 と Fig.2 は、パルス CVI 処理温度がそれぞれ 900  $^{\circ}\text{C}$  と 800  $^{\circ}\text{C}$  の条件で SiO の表面に熱分解炭素をコーティングした試料の初期充放電曲線と初期クーロン効率の変化を示した。初期クーロン効率は 900  $^{\circ}\text{C}$  で熱分解炭素をコーティングした試料(Fig.1)は、最大で 27.0 %から 50.3 %、800  $^{\circ}\text{C}$  で熱分解炭素をコーティングした試料(Fig.2)は最大で 27.0 %から 50.2 %まで改善することができた。この理由としては、導電性の良い炭素を SiO の表面にコーティングしたため導電性が向上したためであると考えられる。Fig.1 と Fig.2 を比較すると 800  $^{\circ}\text{C}$  で熱分解炭素をコーティングした試料は、900  $^{\circ}\text{C}$  で熱分解炭素をコーティングした試料より初期容量は大きくなった。この理由として、パルス CVI 処理を行う際の温度が低いため不均化反応が進行しづらく SiO の表面に不導体の  $\text{SiO}_2$  の析出が抑制されたためであると考えられる。

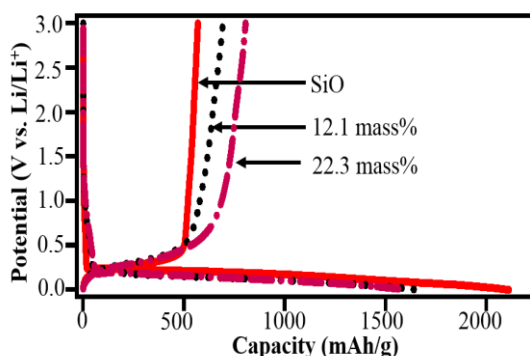


Fig.1 First charge/discharge curves of original SiO and samples coated with pyrocarbon by 900  $^{\circ}\text{C}$ .

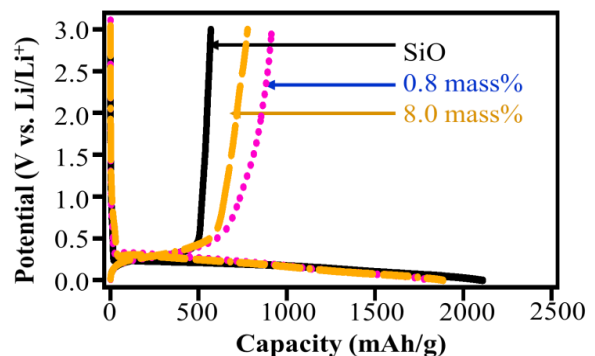


Fig.2 First charge/discharge curves of original SiO and samples coated with pyrocarbon by 800  $^{\circ}\text{C}$ .