

CVD 法による各種炭素材料へのシリコンおよびカーボン コーティングと電気化学特性評価

(愛工大院工) ○恩徳拓哉・伊藤啓・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用いられているが、理論容量が 372 mAh/g と限界がある。そこで約 4200 mAh/g と黒鉛の約 10 倍もの理論容量を示す Si に注目した。しかし、Si は充放電時における著しい体積変化に伴い微粉化し、電極から剥離してしまうことからサイクル特性が悪いという問題点を有する。そこで炭素を基質として薄膜状にシリコンをコーティングさせる事で粒子全体での体積変化による影響が小さくなるのではないかと考えた。さらに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。

2. 実験方法

基質には、天然黒鉛 (SEC カーボン社製、平均径 10 μm) を用いた。シリコンコーティングの CVD 条件は、温度を 900 $^{\circ}\text{C}$ とし、原料ガスにはテトラクロロシラン(SiCl_4):水素(H_2)(6:94 vol.%)として総流量 5 cc/sec で行った。カーボンコーティングの CVD 条件は、温度を 850 $^{\circ}\text{C}$ とし、原料ガスにはプロパン(C_3H_8):窒素(N_2)(30:70 vol.%)として総流量 10 cc/sec で行った。構造評価として X 線回折(XRD)測定、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行い、電気化学特性評価として三極式セルにて電解液に 1 mol/L LiPF_6 EC:DMC(1:1 vol.%)、対極および参照極には金属リチウム、作用極に試料を用い充放電測定を行った。測定条件としては電流密度 60 mA/g、電圧範囲を 0-3V (vs. Li/Li^+)で 10 サイクルで行なった。

3. 結果

Fig. 1 に天然黒鉛にシリコンおよび熱分解炭素をコーティングさせた試料の XRD パターンを示す。Fig. 1 より 28 $^{\circ}$ 付近に Si(111)面に由来するピークが観察された。この結果からコーティングによってシリコンが蒸着していると考えられる。また、SiC 等の析出は見られなかった。Fig. 2 にコーティングを行った試料の充放電曲線を示す。この結果からシリコンをコーティングさせた試料では初期充電容量が増加し、天然黒鉛よりも高い容量を示した。シリコンをコーティングした試料の充電カーブには 0.4 V 付近にシリコン特有のプラトーが観察された。また、熱分解炭素をさらにコーティングさせることで初期サイクルでの充電容量が増加したと推察される。

また、板状のろ紙を炭素化させた試料を基質として用いることでバインダーを必要としない電極が作製できるため蒸着させたシリコンのみの性能を評価する事ができるのではないかと考えた。今後は基質に板状のろ紙を炭素化させた試料を用いて充放電測定などを行って行きたいと考えている。

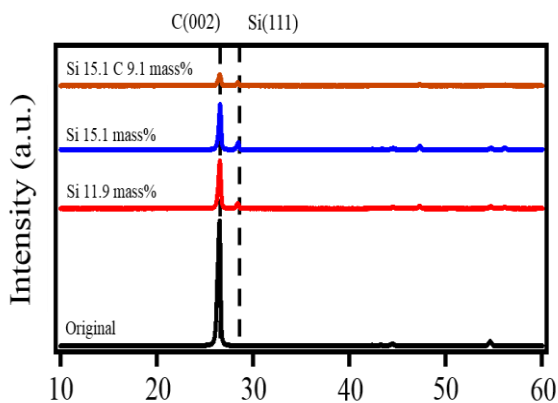


Fig. 1 XRD patterns of Original, silicon coated samples and silicon/pyrocarbon coated sample.

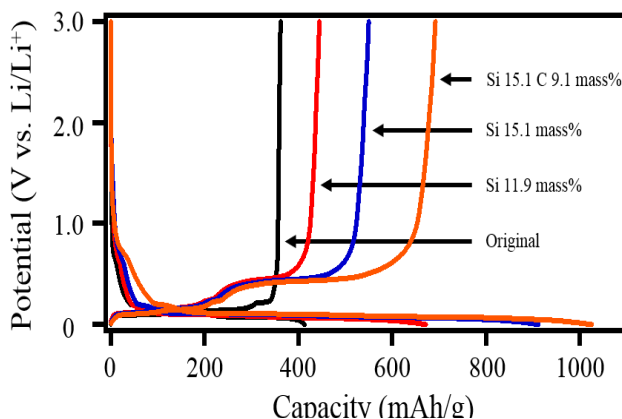


Fig. 2 First charge/discharge curves of Original, silicon coated samples and silicon/pyrocarbon coated sample.