

CVD 法を利用したリチウムイオン電池用負極炭素材料へのシリコ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・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材料に対して、さらなる高容量化が要望されており、本研究では大幅な容量増加が期待できるシリコンに着目した。しかし、シリコン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。炭素をコア材料としてシリコンを薄膜状にコーティングすることで負極全体での体積変化による影響が小さくできるのではないかと期待される。ここでは、ろ紙炭素化物/シリコン複合体について検討した結果を報告する。

2. 実験

基質には、ろ紙(東洋濾紙株式会社製)を 900 °C で炭素化させたものを用いた。シリコンコーティングの CVD 条件は温度を 800 °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。また、カーボンコーティングの CVD 条件は温度を 900 °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 5 cc/sec で行った。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て定電流定電圧法により充放電測定を行った。測定条件としては電流密度 60 mA/g、電位範囲 3 mV-3 V (vs. Li/Li^+)、保持時間を 24 h として、10 サイクルで行なった。

3. 結果および考察

Fig. 1 にシリコンをコーティングした試料の XRD パターンを示す。Fig. 1 より 28° 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結晶性の高い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。ラマン分光の結果からも、結晶性シリコンの析出が確認された。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。充放電後の試料ではシリコン由来のラマンスペクトルが低波数側にシフトしており、シリコンのアモルファス化が示唆された。なお詳しい結果等については当日発表する予定である。

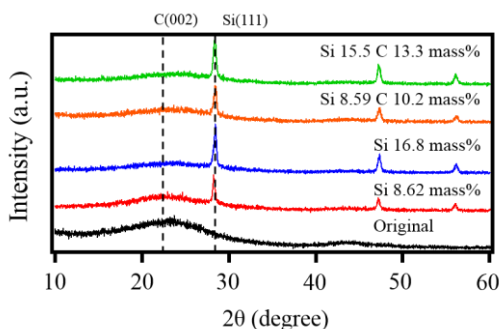


Fig. 1 XRD patterns at each sample.

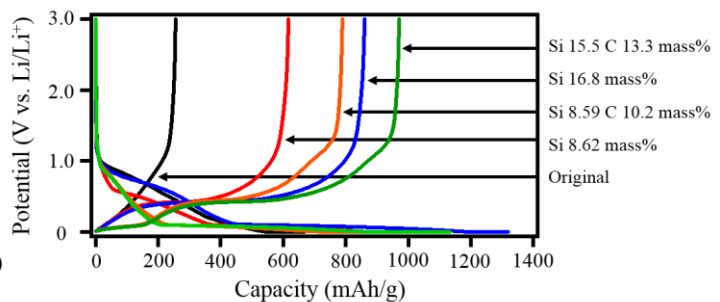


Fig. 2 First charge/discharge curves at each sample.