

リチウムイオン電池負極用黒鉛へのシリコンコーティング Silicon coating on graphite powders for anode of lithium-ion battery

大澤善美[†]、山田峻資[†]、伊藤 啓[†]、藤原大輔[†]、恩徳拓哉[†]、糸井弘行[†]
Yoshimi Ohzawa[†], Syunsuke Yamada[†], Hiroshi Ito[†], Daisuke Fujiwara[†],
Takuya Ontoku[†], Hiroyuki Itoi[†]

Abstract In present study, silicon was coated on the high crystalline graphite particles as core carbon using chemical vapor deposition technique, and effect of the thin film silicon coating on electrochemical properties was examined. Crystalline silicon was deposited on core graphite particles without the formation of SiC that was inert with lithium. Charge capacity (Li de-intercalation) of the pristine carbon was successfully increased up to 650 and 1120 mAh/g by coating with 12.1 and 29.6 mass% silicon, respectively. Capacity was significantly decreased during the charge-discharge cycling for the sample of the graphite coated with 29.6 mass% silicon. Cycle ability was improved by decrease of the thickness of silicon film.

1. 緒言

リチウムイオン二次電池の負極材料には、総合的性能に優れた黒鉛系材料が主に用いられている。しかし、黒鉛の容量には限界(理論容量: 372mAhg^{-1})があり、高い電流密度下での性能(レート特性)はそれほど良くない。又、低温での特性に優れたプロピレンカーボネート(PC)系の電解液を選択的に分解するため、PCを含む電解液中では黒鉛を用いることはできない。難黒鉛化性炭素や低温焼成炭素、スズ、シリコンなど黒鉛の理論容量を超える負極用活物質が見出されているが、容量ロスの要因である不可逆容量が大きい、サイクル特性が悪い、レート特性に劣るなどの問題点があり、総合的な性能ではまだ黒鉛を凌駕する負極用活物質が見出されたとは言いがたい。

新規負極材料のうち、シリコンは非常に大きな理論容量を持つことから、大変魅力的な材料ではあるが、充放電に伴う体積変化が著しく、サイクルに伴う容量劣化が大きい。そのため、実用には至っていない。体積変化の影響を緩和するため、シリコン粒子の微粒化(ナノサイズ化)が検討されているが、比表面積が大きくなり、電解液の分解などによる初期クーロン効率の低下や安全性の低下を引き起こすことが問題である。また、ニッケルや銅箔上に数十nm程度

以下の薄膜状シリコンを形成すると充放電サイクルによる容量低下が抑制されるが、薄膜電極の場合、負極全体としての容量を稼ぐことは困難である。全容量を犠牲にすること無く、サイクル劣化も小さい材料として有望なものは、既存の炭素の表面にシリコン薄膜をコーティングなどにより複合化した材料と思われる。

近年、CVD (Chemical Vapor Deposition、化学蒸着)法やパルス CVD/CVI (Chemical Vapor Infiltration、化学気相含浸)法により、既存の負極用炭素材料の表面修飾を行うことによる、表面ナノ構造の最適化が検討されている。例えば、黒鉛系負極材料の表面に熱分解炭素膜をコーティングすることによる、低温特性に優れた PC (Propylene carbonate) 系電解液中での分解の抑制について検討が進められている¹⁻³⁾。また、一部の難黒鉛化性炭素のような低結晶性炭素の負極特性の向上のため、気相原料から高結晶性の熱分解炭素薄膜のコーティングによる表面修飾が検討されている⁴⁻⁷⁾。本研究室では、この手法を利用し、既存の負極材料として使用されている炭素をコア材料として用いて、シリコン薄膜をコーティングすることで、現在の黒鉛負極より高容量で、サイクル劣化も小さい負極材料が創製について検討を進めている。Fig. 1 に、負極用炭素をコアに用いたシリコンとカーボンの複合負極材料の合成プロセスの模式図を示した。コア炭素に熱分解炭素をコーティン

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

グすると、初期クーロン効率の向上に効果が高いが、容量の増加は見込めない。コア炭素にシリコンのみを薄くコーティングすると容量の増加が期待できるが、気相から生成したシリコンの導電性は非常に低いので、電極材料としてそのまま用いるには、アセチレンブラックなどの導電助剤が必要と思われる。一方、シリコンコーティングの後、さらに熱分解炭素の薄膜をコーティングすれば、表面の導電性を増加させることができ、容量と初期クーロン効率の両特性を向上させることができると期待される。本研究では、これまでに、コア炭素として、セルロース繊維を炭素化することで得た難黒鉛化性炭素を用いたシリコンとカーボンの複合負極材料の合成と負極特性について検討し、11 mass%のシリコンと 7 mass%の熱分解炭素をマルチコーティングした試料では、初期容量 630 mAh/g と現在の負極材料である黒鉛の理論容量より高い値を持つことを見出し、また、初期クーロン効率は黒鉛と同程度であり、良好なサイクル特性を有していることを明らかにした⁸⁾。しかし、用いたコア炭素は板状試料であり、このままリチウムイオン電池の負極として利用することは困難である。本研究では、市販のリチウムイオン電池に使われている黒鉛粉体をコア炭素として用いて、シリコン薄膜をコーティングし、電気化学特性と構造との関係について検討した結果を報告する。

2. 実験

コアの黒鉛には、天然黒鉛 NG-10 (SEC カーボン社製、平均径 10 μm) および NG-5 (同、平均径 5 μm) を用いた。

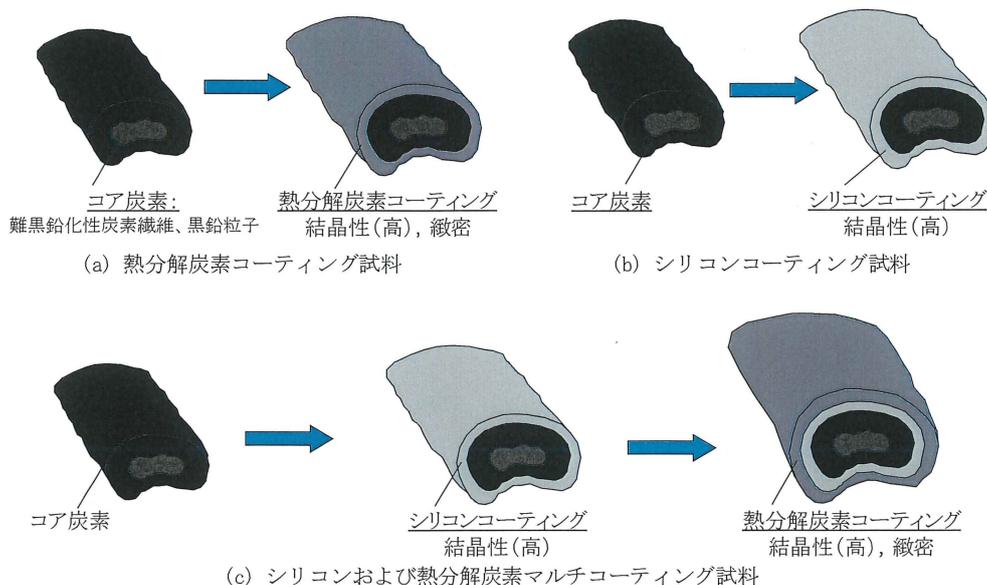


Fig. 1 Preparation steps of carbon/silicon/ pyrocarbon composite materials for anode of lithium-ion battery

CVD 処理条件として、温度を 900°C とし、Si 蒸着の原料ガスに、四塩化ケイ素(6%)、水素(94%)を用いた。また、総流量は 5 cc/sec とした。

試料の結晶性は、XRD (X-Ray Diffraction、Shimadzu、XD-610)、およびラマン分光法 (RENISHAW、inVia Reflex 532St、レーザー源: Nd:YVO₄、532nm) で評価した。また、比表面積は、窒素吸着装置 (Shimadzu、Micromeritics、ASAP2020) を用いて BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法で評価した。

充放電試験は、北斗電工 HJSM-8 を用いて、ガラス製 3 極式セル中、25°C で行った。作用電極は、試料粉末と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (呉羽化学工業製、PVDF) を溶解した N-メチル-2 ピロリドン、を、試料 80 mass%、PVDF 20 mass% となるように混合し、混練後 Ni メッシュ集電体に塗布し、120 \square ・真空下で一晩乾燥して作製した。電池セルは Ar を満たしたグローブボックス内で組み立てた。対極、参照極には Li 箔を、電解液には 1M LIPF₆ (EC:DMC=1:1 v/v%) を使用し、電流密度 60 mA/g、電圧範囲を 0-3、もしくは 0-1.5 V (vs. Li/Li⁺) で 10 サイクルの充放電測定を行なった。

3. 結果と考察

Fig. 2 に、コーティング処理前の平均粒径 10 μm の黒鉛粉体 (コア炭素)、及びシリコンをコーティングした試料の XRD パターンを示した。SiCl₄ を用いた CVD 処理を行うとシリコンに由来する (111) 回折ピークが $2\theta = 28.4^\circ$ 付近 ($d_{111} = 0.314\text{nm}$) に現れ、その形状はシャープであり、結晶

性の高いシリコンが析出したことが分かる。また、シリコンを蒸着させた後も黒鉛の d_{002} 面間隔に影響がないことから CVD 処理した後もコアの天然黒鉛に影響なくコーティングできることが示唆された。シリコンや熱分解炭素をコーティングした際、 $2\theta = 35^\circ$ 付近に SiC に由来するピークは観察されなかった。SiC はリチウムと電気化学的に不活性であり、絶縁物であるため、SiC の生成は好ましくないが、XRD からのみの判断ではあるが、SiC の生成は認められなかった。なお、XPS 測定からは、同じく絶縁物である SiO_2 に起因するピークが観察されたが、ラマン分光からは SiO_2 に起因するピークは観察されなかった。 SiO_2 の生成は、コーティング試料の表面近傍のみであると推定された。

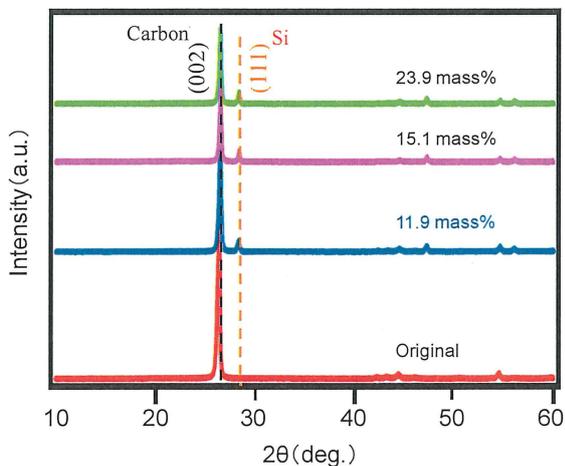


Fig. 2 XRD patterns of original graphite particles with diameter of $10\ \mu\text{m}$ and Si coated samples.

Fig. 3 に、コーティング処理前の平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の黒鉛 (a)、及びシリコンをコーティングした試料 (b、c) の TEM 写真を示した。シリコンコーティング前の黒鉛の表面は比較的平滑であるのに対し、コーティング処理後は、こぶ状の析出物により被覆されている様子が観察される。約 24 mass% のシリコンが析出した試料において、こぶ状シリコンの膜厚は、数十 nm であった。

NG-10 黒鉛にシリコンコーティングを行った試料の充放電測定結果から、コアの黒鉛の容量は、 $360\ \text{mAhg}^{-1}$ であったが、シリコンを 10 mass% コーティングした試料の容量は、 $600\ \text{mAhg}^{-1}$ 程度になり、シリコンコーティングは高容量化に有効な手法であることを明らかにした。Fig. 4 には、NG-5 黒鉛を用いてシリコンをコーティングした試料の初期充放電曲線を示した。初期充放電曲線において、 $0.4\ \text{V}$ 付近にシリコンに起因するプラトーが現れることを確

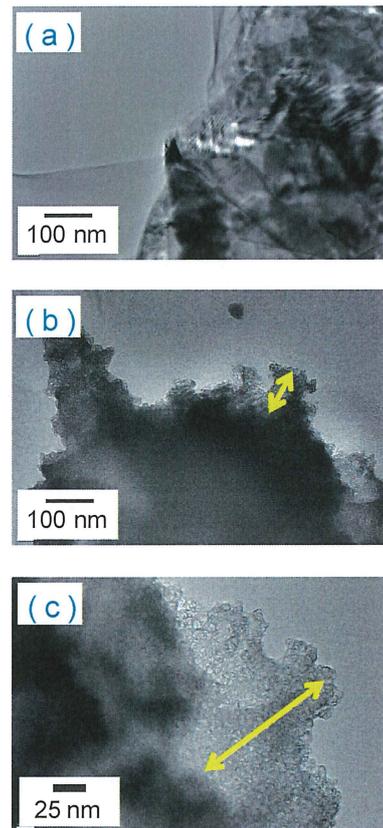


Fig. 3 TEM images of original graphite particles with diameter of $10\ \mu\text{m}$ (a) and Si coated samples (b、c).

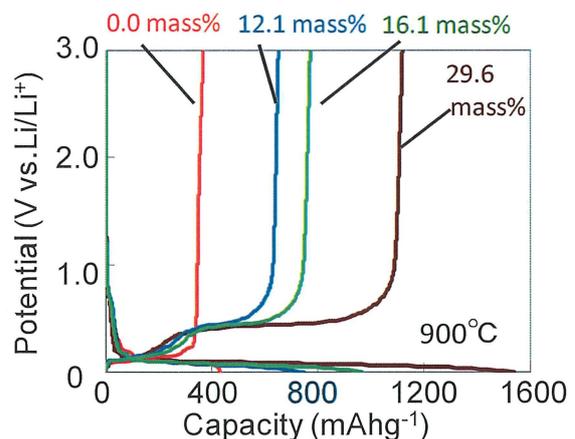


Fig. 4 First charge / discharge curves of original graphite (NG-5) and silicon-coated samples.

認した。このプラトーはシリコンとリチウムの脱合金化に伴うシリコン特有のものである。

Fig. 5 には、NG-5 にシリコンをコーティングした試料の 10 サイクルまでの容量の変化を示した。シリコンを 12.1

wt%コーティングした試料は初期容量が 650 mAhg^{-1} 程度であり、初期クーロン効率が 87%であった。又、比較的良好なサイクル特性を示すことが分かった。一方、シリコンのコーティング量を 29.6%と大きくすると、初期容量は 1120 mAhg^{-1} と増加するものの、充放電サイクルによる容量低下が大きくなった。コーティングしたシリコンの膜厚が大きくなり、充放電に伴うシリコンの膨張、収縮によりシリコン膜の破壊や黒鉛コアからの剥離が起きたためと考えられる。

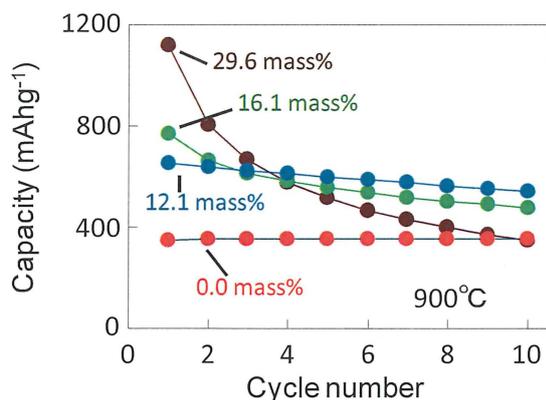


Fig. 5 Change of charge capacities of original and silicon-coated NG-5 with charge/discharge cycles.

Fig. 6 に、コア炭素として NG-5 と NG-10 を用いた場合のシリコンコーティング試料のサイクル特性を比較して示した。NG-5 を用いた方が、充放電サイクルによる劣化が小さいことが分かった。比表面積は、NG-5 が $12.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、NG-10 が $5.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であるため、同じ重量のシリコンをコーティングした場合、NG-5 を用いた方がシリコン膜厚は小さくなり、充放電に伴う体積膨張の影響が小さくなったためと思われる。

4. 結論

本研究では、リチウムイオン電池負極用黒鉛粒子をコア材料として使い、CVD 法を利用して、シリコンをシェル材料として被覆した新規負極材料を合成し、電気化学特性と構造との関係について検討した。粒径 $5 \mu\text{m}$ の黒鉛 (容量 350 mAhg^{-1}) にシリコンを 12.1 wt%コーティングした試料は、初期容量が 650 mAhg^{-1} 程度と増加し、シリコンコーティングは高容量化に有効な手法であることを明らかに

した。また、コア炭素に粒径 $5 \mu\text{m}$ の黒鉛を用いた方が、粒径 $10 \mu\text{m}$ の黒鉛を用いるより、シリコンコーティング後の充放電サイクルに対する容量の維持率が高いことを見出した。

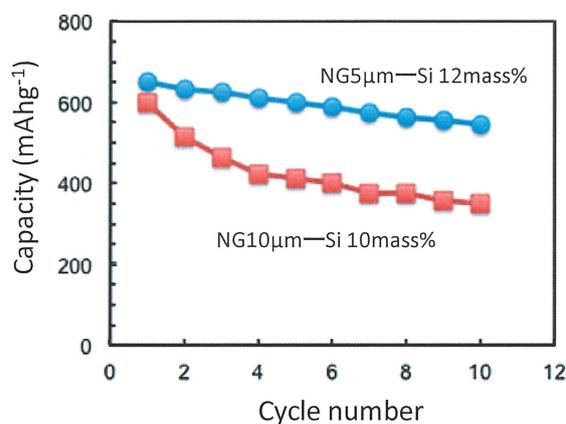


Fig. 6 Cycle ability of the samples coated with Si on the graphite particles of NG-5 and NG-10.

参考文献

- 1) M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, Y. Hara, Y. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 147, pp. 1245-1250, 2000.
- 2) C. Natarajan, H. Fujimoto, K. Tokumitsu, A. Mabuchi, T. Kasuh, *Carbon*, 39, pp. 1409-1413, 2001.
- 3) 大澤善美, 「パルス CVD によるリチウムイオン二次電池負極用炭素の表面修飾[2]〜人造黒鉛粉体へのカーボンコーティング〜」、技術情報協会編、「工業用炭素材料、ナノカーボン材料の表面処理 -ノウハウ-」(第 2 章 4 節[8])、技術情報協会、(2011) pp. 194-197.
- 4) 大澤善美, 炭素、230, pp. 362-368, 2007.
- 5) 大澤善美、南川理恵子、岡部拓美、中島 剛、炭素、233, pp. 140-144, 2008.
- 6) Y. Ohzawa, Y. Yamanaka, K. Naga and T. Nakajima, *J. Power Sources*, 146 (2005) 125.
- 7) 大澤善美, 「リチウムイオン二次電池用電極材料のための負極活物質の改質・表面修飾」、技術情報協会編、「Li 二次電池電極材料のスラリー調製」(第 1 章 1 節)、技術情報協会、(2009) pp. 5-24.
- 8) 大澤善美、伊藤 啓、近藤裕保、小田和誠、糸井弘行、愛知工業大学総合技術研究所研究報告、17, pp. 55-60, 2016.