

CVD 法を利用したシリコンナノ粒子／熱分解炭素膜からなるリチウムイオン電池複合負極材料の合成と評価

[研究代表者] 大澤善美 (工学部応用化学科)

[共同研究者] 糸井弘行 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

本研究では、シリコンナノ粒子に CVD 法を用いて、熱分解炭素膜をコーティングし、構造を評価するとともに、容量や初期クーロン効率に及ぼす効果について検討した。TEM 観察から、40 nm 前後のシリコン粒子の周りに 10 nm 程度の厚みの熱分解炭素膜がコーティングされ、粒子間はお互いに連結されており、このことからシリコン微粒子間に強固な導電ネットワークが形成されていることがわかった。炭素膜のコーティング前後における充放電初回の容量を比較すると、17.8 mass%のカーボンコーティング後の容量は約 1500 mA h g⁻¹であり、コーティング前の試料の約 2 倍の高い値となることがわかった。また、初期クーロン効率は、コーティング前のシリコンでは 61.5%であったが、17.8 mass%の熱分解炭素コーティングにより 77.7%へ向上した。

研究分野：電気化学、無機材料合成

キーワード：リチウムイオン電池、負極、熱分解炭素、シリコン、CVD、コーティング

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池の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とされている。また、シリコン粒子の表面の導電性は低く、電極材料として利用するには、表面の導電性を高くする手法が必要である。

2. 研究の目的

本研究室では、CVD (Chemical Vapor Deposition, 化学蒸着) 法や圧力パルス CVD/CVI (Chemical Vapor Infiltration, 化学気相含浸) 法を利用し、黒鉛や難黒鉛化性炭素などの負極材料の表面修飾と電気化学的特性評価に関する検討を進め、気相から熱分解炭素膜をコー

ティングすることで、効果的に不可逆容量を低減することができることを明らかにしてきた。本研究では、シリコンナノ粒子に CVD 法を用いて、熱分解炭素膜をコーティングし、構造を評価するとともに、容量や初期クーロン効率に及ぼす効果について検討した。

3. 研究の方法

ナノシリコンには、ALDRICH 製シリコン粉末 (平均粒径 50 nm) を用いた。原料ガスに、CH₄ (50%), キャリアーガスに N₂ を用い、総流量 5 cc/sec として、処理温度 1000 °C において、流通式 CVD 法により、シリコン粉末の表面に熱分解炭素をコーティングした。試料の形態は、走査型電子顕微鏡 SEM (Scanning Electron Microscope, Shimadzu, SUPER SCAN SS-550) と透過型電子顕微鏡 TEM (Transmission Electron Microscope, JEOL, JME-2010) にて観察した。電気化学特性評価として、試料：導電助剤：PVdF = 6 : 2 : 2 (w/w) で混合したスラリーを集電体 (発泡 Ni) 上に塗布し、120 °C で 6 時間、真空乾燥したものを電極とした。導電助剤には、ケッチ

エンブラック (KB) を、電解質溶液には、 LiClO_4 EC : DEC = 1 : 1 (v/v)を用いて、定電流 (CC) 法により充放電測定を行った。

4. 研究成果

Fig. 1 に、シリコン微粒子に熱分解炭素を 17.8 mass% コーティングした複合負極粒子の SEM 写真(a), 及び TEM 写真(b)を示した。SEM 写真では、粒径 5~20 μm 程度の粒子が観察されている。この粒子は、熱分解炭素がコーティングされたシリコン微粒子の集合体であるシリコン/炭素複合二次粒子である。この二次粒子の内部を拡大したものが(b)の TEM 写真となる。40 nm 前後のシリコン粒子の周りに 10 nm 程度の厚みの熱分解炭素膜がコーティングされている様子が分かる。この熱分解炭素膜はお互いに連結されており、このことからシリコン微粒子間に強固な導電ネットワークが形成されていることがわかる。また、シリコン微粒子間には 20 nm 程度の大きさの空隙が存在している。シリコンは、リチウムイオンの挿入脱離の際に、300%程度の大きな体積膨張と収縮を繰り返すといわれている。20 nm 程度の大きさの空隙では、40 nm 前後のシリコン粒子の膨張を全て吸収することは困難と推察されるが、部分的にはシリコンの一次粒子の膨張によるシリコン/炭素複合二次粒子の破壊を緩和できるのではないかと期待される。

Fig. 2 には、シリコン微粒子への熱分解炭素のコーティング前後における初期充放電曲線を示す。炭素膜のコーティング前後における充放電初回の容量を比較すると、17.8 mass%のカーボンコーティング後の容量は約 1500 mA h g^{-1} となっており、コーティング前の試料よりかなり大きくなっていることがわかる。これは、シリコン微粒子表面に熱分解炭素をコーティングしたことで、シリコン微粒子の低い電気伝導度が改善され、良質な導電性ネットワークを形成したことで、リチウムイオンの吸蔵・脱離効率が向上したためと推測される。しかし、熱分解炭素の重量割合が 23.0 mass%の時は、17.8 mass%の時より容量が低くなっている。これは、コーティングされた熱分解炭素膜が厚くなり過ぎたことにより、内部のシリコンへのリチウムイオン吸蔵量が減少したため

であると考えられる。又、初期クーロン効率は、コーティング前のシリコンでは 61.5%であったが、17.8 mass%の熱分解炭素コーティングにより 77.7%へ向上した。これは、シリコン微粒子表面が熱分解炭素膜で覆われたことにより、活性なシリコン微粒子表面と電解質溶液の接触がなくなったことによる副反応の抑制が主な要因であると考えられる。

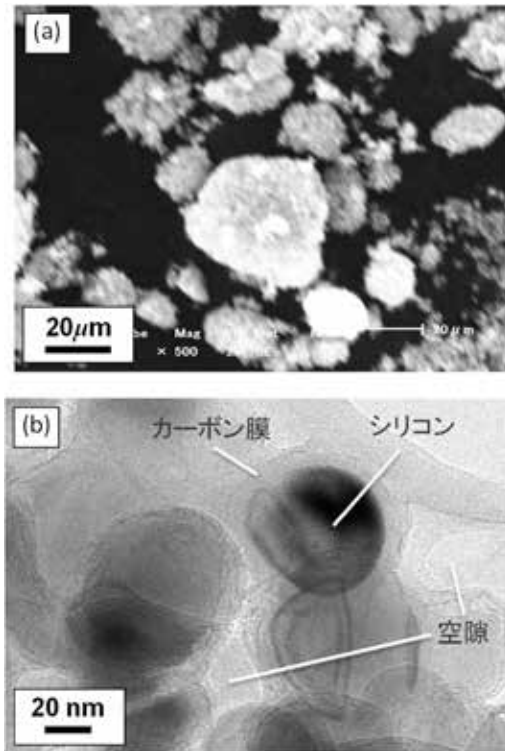


Fig.1 SEM (a) and TEM images of silicon particles coated with 17.8 mass% pyrocarbon.

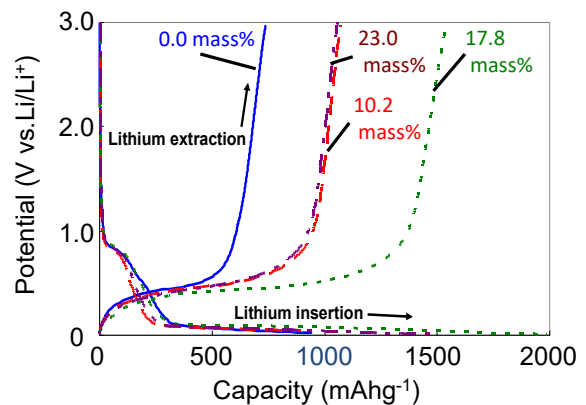


Fig.2 First charge-discharge curves of original silicon powder and pyrocarbon coated samples.