

電界紡糸を用いた異種物質混合とリチウムイオン電池電極材料

第 45, 46 回炭素材料学会, 2019MRS Fall Meeting 等で発表

長野工業高等専門学校

小林希・三澤大貴・押田京一・村田雅彦・板屋智之・滝沢善洋・大澤幸造

1. はじめに

近年、リチウムイオン電池 (LIB) はモバイル機器やハイブリッド自動車など、様々な工業分野において重要な役割を担っており、今後さらに利用が広がると考えられる。本研究は、LIB の負極材料に注目し、現在用いられているグラファイトの最大理論容量 (372mAh/g) を超える材料の開発を目指すものである。シリコン (Si) は、グラファイトの 10 倍以上の充放電容量がある一方、リチウム (Li) 挿入時の Si の体積膨張による負極材料の電極からの剥離剥奪などの欠点がある。ここでは、電界紡糸を用いて Si 微粒子を混入してカーボンナノファイバー (CNF) を生成し^{1,2)}、Li 挿入時の Si の体積膨張を CNF 内外の空間で吸収しようと試みた。また、Si を含むオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) もあわせて混合した³⁾。このようにして高容量でサイクル特性の良い LIB 負極材料の開発を目指して実験を行った結果を報告する。

2. 実験

CNF の前駆体としてポリアクリロニトリル (PAN) を用い、溶媒を N,N ジメチルホルムアミド (DMF)、添加物として TEOS および Si を混合させた溶液を準備した。作成した 3 種類の溶液の混合割合を **Table.1** に示す。この溶液から電界紡糸によりナノファイバー (NF) を作成した。NF は 280°C で耐炭化処理を施し、800°C で炭素化し Si/TEOS ハイブリッド CNF を作成した。作成した試料と、ポリイミド (PI)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、カーボンブラック (CB) を混練して銅箔上に塗り、焼成して電極材料を作成した。この材料で負極を形成し、対極に Li 箔を用いてコインセルに収め、充放電実験を行った。

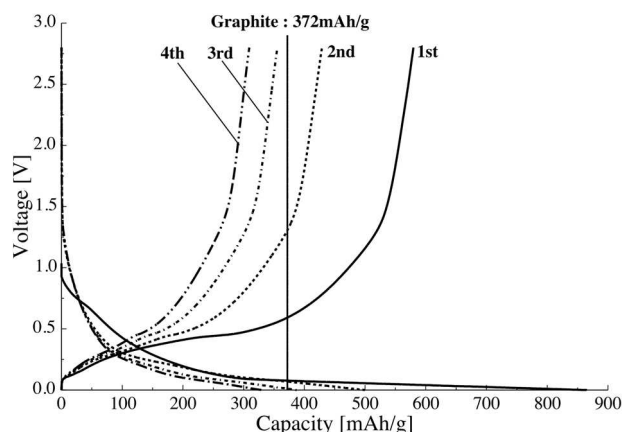
Sample	DMF [wt%]	PAN [wt%]	TEOS [wt%]	Si [wt%]
PAN+TEOS	90	7	3	-
PAN+TEOS+Si	90	7	3	1
PAN+TEOS + C-coated Si	90	7	3	1

3. 結果と考察

複数の材料を混合し電界紡糸することができた。

Fig.1 に実験結果の一つである PAN に TEOS と Si を添加して CNF を作成し負極材料に用いた充放電結果を示す。第 1 サイクルの放電容量は約 600mAh/g でグラファイトの最大理論容量の 1.6 倍となった。第 2 サイクルの放電容量は第 1 サイクルに対し、大きく減少しており、サイクルを重ねるごとに、充放電容量が減少した。この原因は、Si 粒子がファイバーの中に十分取り込まれずにファイバー表面にある Si 粒子が、Li の充放電による体積変化を繰り返す間にファイバーから剥離するなどして、電極の破壊が起きたためと考えられる。

今回の実験では、混入した Si 粒子の粒径は数 100nm に達するものもあり、CNF 内に十分取り込まれていなかった。今後は Si の粒子径の小さいものを用い、表面をカーボンコーティングするなどして CNF に取り込まれやすいようにして電極からの離脱を無くし、Si の特性を十分発揮できる電極材料の作製を行いたい。



参考文献

- 1) Michio Inagaki, Ying Yang, Feiyu Kang, *Advanced Materials*, **24**, 2547-2566 (2012).
- 2) Bo-Hye Kim, Kap Seung Yang, Hee-Gweon Woo, Kyoichi Oshida, *Synthetic Metals*, **161**, 1211-1216 (2011).
- 3) So Yeun Kim, Bo-Hye Kim, Kap Seung Yang, Kyoichi Oshida, *Materials Letters*, **87**, 157-161 (2012).

Fig.1 Charge/Discharge curves of electrode of PAN, TEOS and Si hybrid materials.