

# 熱分解炭素を被覆したカーボンビーズのリチウムイオン電池負極特性 Carbon beads Coated with pyrolytic Carbon and Their Anode Properties for Lithium-ion Battery

大澤善美†, 中島 剛†

Yoshimi Ohzawa, Tsuyoshi Nakajima

**Abstract** Using the pressure-pulsed chemical vapor infiltration technique, thin pyrocarbon films were coated on the surface of the hard-carbon particles. The crystallinity of pyrocarbon shell was higher than that of the core carbon. The BET surface area and the pores with the diameter of 1.5 - 5 nm were extremely decreased after coating with 7 wt% pyrocarbon. These changes in the nano-scaled structure of carbon surface could lead to the reduction of irreversible capacity. The cycleability was improved by pyrocarbon-coating, which would be attributed to the increase of the surface roughness on sub-micron scale by coating with the pebble-like pyrocarbon film to increase the adhesion among the particles by the organic binders.

## 1. はじめに

リチウムイオン二次電池の負極用炭素のうち、一部の難黒鉛化性炭素のような低結晶性炭素は、黒鉛の理論容量 (372 mAh/g) を超える負極用活物質として注目されている<sup>1)</sup>。しかし不可逆容量も大きく初期クーロン効率が低い、サイクル特性が悪い等の問題点がある。近年、CVD (Chemical Vapor Deposition、化学蒸着) 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、CVD 法で熱分解炭素膜をコーティングし、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<sup>2, 3)</sup>。この場合、PC の分解は、黒鉛のような結晶性の非常に高い炭素でおさるので、黒鉛コアへ結晶性の低い炭素をコーティングすることが目的となる。一方、現在、リチウムイオン電池で使われている EC (Ethylene carbonate) 系電解液において、難黒鉛化性炭素のような低結晶性炭素の不可逆容量を抑制するには、適度に表面結晶性を上げることが有効である。従って、PC 中での黒鉛利用の場合とは逆に、コア炭素に比べ、より高い結晶性を持つ熱分解炭素のコーティングが必要である。従来の流通式 CVD 法では、基質を設置した高温部に原料ガスが到達する前に、ガスは充分に加熱 (予備加熱) され

るため、タールやススを形成しやすくなり、これが生成炭素に取り込まれることで、結晶性の低下が起きやすくなる。

一方、CVD 法のうち、パルス CVD/CVI 法は、反応系の真空引き、原料ガスの瞬間充填、微細孔内での析出のための保持を 1 パルスとした圧力パルスを用いる手法である<sup>4, 5)</sup>。従来の流通型 CVD 法に比較して、パルス CVD/CVI 法では、予熱されていない原料ガスが瞬間的に導入された後、反応が起きるため、最適条件下では、反応炉内の位置や基材の厚み方向に依らず、均一な膜をコーティングすることが可能である<sup>6, 7)</sup>。また、予備加熱が少ないため、ガスが基材に到達する前に、ススやタールなどの副生成物の発生が少なく、さらに、副生成ガスが反応部に留まることなく周期的に排気されるため、良質で結晶性が高い炭素膜を得ることが比較的容易である<sup>8, 9)</sup>。本研究では、パルス CVD/CVI 法を用いて、低結晶性炭素のうち高容量負極炭素として開発が進められているカーボンビーズへの高結晶性熱分解炭素のコーティングについて検討した。

## 2. 実験

コア炭素には、市販のカーボンビーズ (三井鉱山製、平均粒径 3 μm) を用いた。CVD 処理中の粉体の飛散を防ぐため、カーボンビーズを濾紙製容器に封入し、これを Ar 気流中、1000°C で、4 時間保持したものを基材とし

† 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

て用いた。このカーボンビーズを封入した基材に、典型的なパルス CVI 装置<sup>12)</sup>を用いて、 $\text{CH}_4(50\%)\text{-H}_2$ 原料ガスから熱分解炭素を析出させた。0.7kPa 程度以下まで真空引きした石英製反応管内に、原料ガスを 0.1MPa 程度まで瞬時的 (0.1 秒) に導入し、ここで所定時間保持 (保持時間) の後、再度、反応管内を真空引き (1 秒) した。これを 1 パルスとしてサイクルを繰り返した。本研究では、保持時間は 1 秒とし、反応温度は 1100 °C とした。

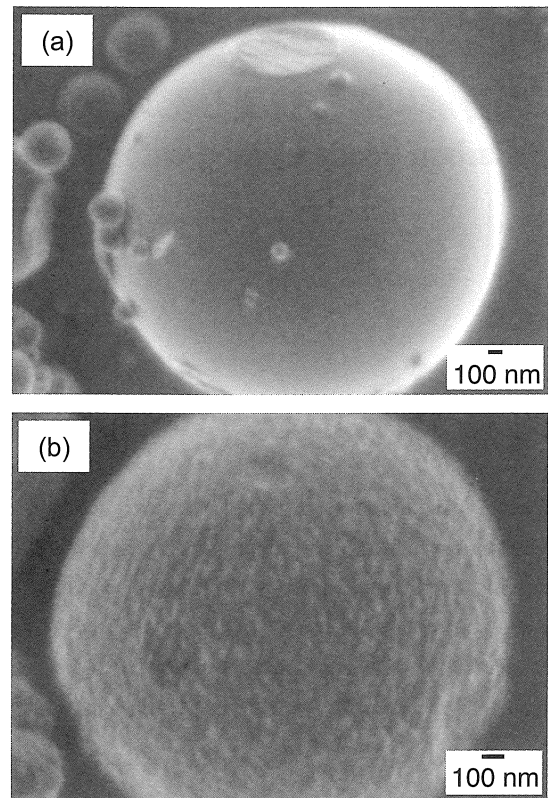
パルス CVI 処理した試料の形態は、SEM (Scanning Electron Microscopy, JEOL, JSM820) により観察した。試料の結晶性は、XRD (X-Ray Diffraction, Shimadzu, XD-610), およびラマン分光法 (Jasco, RMP200, レーザー源: Nd-YVO<sub>4</sub>, 532nm) で評価した。また、比表面積は、窒素吸着装置 (Shimadzu, Micromeritics, Gemini2375) を用いて BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法で評価した。

充放電試験は、北斗電工 HJSM-8 を用いて、ガラス製三極式セル中、25°C で行った。作用電極は、炭素粉末と、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、炭素 80 mass%、PVDF 20 mass% となるように混合し、混練後 Ni 集電体に塗布し、120°C・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-LiClO<sub>4</sub> EC/DEC(1:1volume) を用いた。放電 (Li 挿入) は、定電流 60 mA g<sup>-1</sup> の後、3mV 定電圧保持、トータル放電時間 24 時間とし、充電 (Li 脱離) は、定電流 60 mA g<sup>-1</sup>、終止電圧 3V とした。

### 3. 結果と考察

**Fig. 1** に、コーティング前のカーボンビーズと、この粉体に原料ガス  $\text{CH}_4(50\%)\text{-H}_2$ 、500 パルスのパルス CVI 処理を行い、7 mass% の熱分解炭素をコーティングした試料の SEM (Scanning electron microscope、走査型電子顕微鏡) 写真を示した。未処理の試料の表面はサブミクロンオーダーでは非常に滑らかである。一方コーティング試料では、表面に数十～数百 nm のこぶ状の隆起が見られる。したがって、サブミクロンオーダーでは表面の粗さが増大したと考えられる。

**Table 1** には、コーティング処理前後のカーボンビーズの諸特性を示した。XRD の結果では、処理前の試料ではブロードな (002) 回折ピークが  $2\theta=23.8^\circ$  に現れ、これより計算した  $d_{002}$  は 0.373 nm でかなり大きく結晶性が低いことがわかる。5000 パルス処理し熱分解炭素を析出させた試料では、高角度側の  $2\theta=25.7^\circ$  ( $d_{002}=0.348$  nm) に、シャープな (002) 回折ピークが現れた。このことは



**Fig. 1** SEM images of original carbon beads (a) and sample coated with 7wt% pyrocarbon (b) after 500 pulses in PCVI.

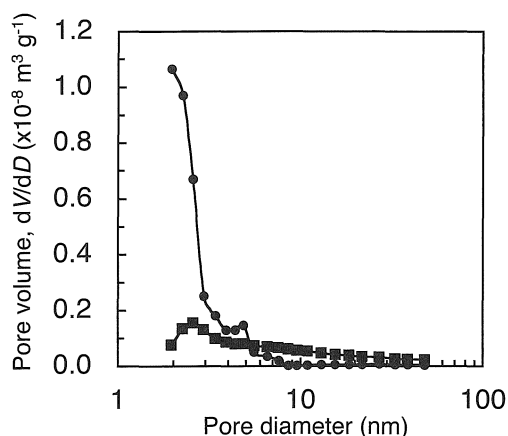
パルス処理を行うことにより、コア炭素であるカーボンビーズより高い結晶性を有する熱分解炭素膜が析出したことを示している。ラマン分光法で検出された G バンドピーク強度に対する D バンドピーク強度の比 (R 値) は、熱分解炭素のコーティングにより減少していることがわかる。一般に、R 値が低いほど炭素の表面近傍での構造の乱れが小さいとされており、従って、ラマン分光の結果からも、析出した熱分解炭素膜の結晶性は、基質のカーボンビーズより高いとみなすことができる。BET 比表面積は、コーティング処理により 25m<sup>2</sup>/g から 8.5m<sup>2</sup>/g に減少した。また、**Fig. 2** に示したように、5 nm 以下のメソポアは著しく減少したが、10 nm 以上のポアは処理により増加が認められた。5 nm 以下のポアが減少したことは、カーボンビーズの表面が、ナノスケールで緻密な熱分解炭素薄膜で被覆された結果を反映したものと考えられる。このような、比表面積や小さな表面ポアの減少は、電解液の分解などの抑制に効果的と考えられ、コーティング試料では不可逆容量の減少が期待できる。一方、10 nm 以上のポアの増加は、**Fig. 1** の SEM 像に示したように、数十～数百 nm 程度のこぶを有する熱分解炭素膜のサブミクロンスケールでの構造を反映した結果と考えられる。

**Table 1** Structural properties of original carbon beads and sample coated with pyrocarbon.

Sample	$d_{002}$ by XRD <sup>a</sup> / nm	R ( $I_D/I_G$ ) value by Raman Spectroscopy <sup>a</sup>	BET Surface area <sup>b</sup> / $m^2 g^{-1}$
Original carbon beads	0.373	1.42	25
carbon beads / pyrocarbon	0.348	1.22	8.5

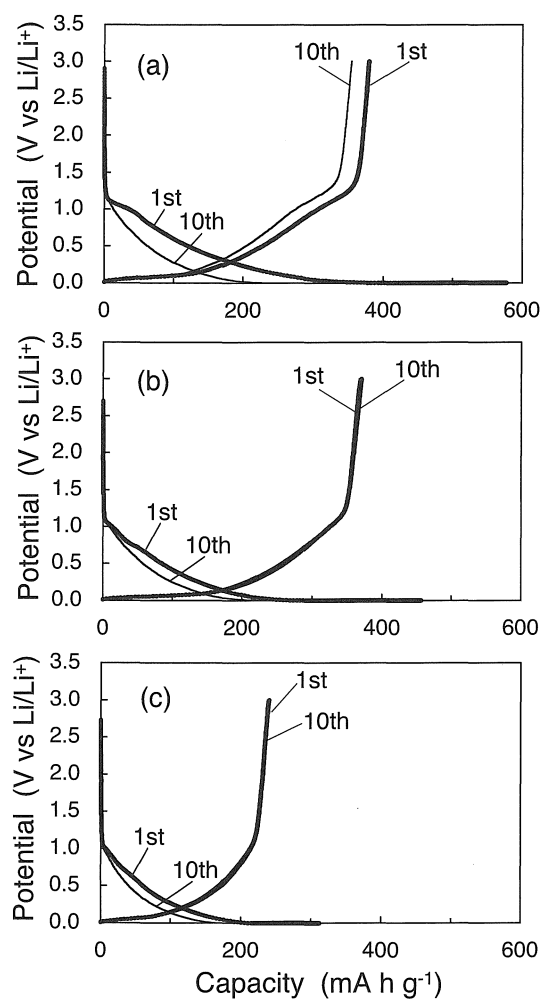
<sup>a</sup> Measured for the sample with 47 % pyrocarbon after 5000 pulses in PCVI treatment.

<sup>b</sup> Measured for the sample with 7 % pyrocarbon after 500 pulses in PCVI treatment



**Fig. 2** Pore volume distributions of original carbon beads (●) and sample coated with 7wt% pyrocarbon (■) after 500 pulses in PCVI.

**Fig. 3** に、CVI 処理前後でのカーボンビーズの初期充放電曲線を示す。処理前のカーボンビーズは、難黒鉛化性炭素において一般的に見られる挙動を示した。可逆容量は 380 mAh/g 程度で、初期不可逆容量は 200 mAh/g 程度と大きい値を示した。処理前のカーボンビーズは、表面構造が乱れており、比表面積がやや大きく、電解液の分解などの不可逆反応が著しいためと考えられる。500 パルス処理し 7 mass% の熱分解炭素をコーティングした試料では、電位の変化の挙動には大きな差は見られず、可逆容量も処理前と大きな変化はみられなかった。しかし、初期不可逆容量は、100 mAh/g 程度まで減少した。不可逆容量の減少は、カーボンビーズ表面のナノメータースケールでの構造変化が強く影響していると考えられる。CVI 処理により、結晶性が高く層状構造の熱分解炭素がコーティングされ、活性なエッジ面や官能基が電解液と接触する程度が小さくなったこと、及び表面近傍の 5 nm 以下のポアが大きく減少し比表面積も減少したことにより、電解液の分解等の不可逆反応が抑制されたためと考えられる。**Fig. 3 (c)** に示したように、熱分解炭素の被覆量を多くすると、不可逆容量をさらに減少させる



**Fig. 5** X-ray diffraction patterns from the external surface of the carbonized wood/pyrocarbon sample (A), the carbonized wood/TiN/pyrocarbon sample (B) and the original carbonized wood substrate (C). Number of pulses in PCVI for pyrolytic carbon, 40000.

ことが可能であったが、同時に、可逆容量の減少が見られた。熱分解炭素が易黒鉛化性炭素であり、基質炭素より容量が低いと思われること<sup>10)</sup>、又、層状組織のため、膜厚が厚いと Li 拡散の抵抗が大きくなることが原因で

はないかと推察される。可逆容量を減少させることなく、不可逆容量のみを減少させるには、膜厚の薄い熱分解炭素を均一にコーティングすることが重要である。又、Fig. 3 (a) から、処理前のカーボンビーズは10回の充放電サイクルで可逆容量の低下が起きていることがわかる。容量の低下は、CVI処理後の試料では抑制されており、熱分解炭素のコーティングにより、サイクル特性の向上が可能であることがわかった。サイクル特性の向上のメカニズムは現時点では明白ではないが、一つの理由としてカーボンビーズ表面のサブミクロンスケールでの構造変化が影響しているのではないかと推定している。Fig. 1 に示したSEM写真、及びFig. 2 に示したメソポア分布から、こぶ状の熱分解炭素膜のコーティングにより、数十nmからサブミクロンスケールでは、むしろ表面粗さが大きくなっていることがわかった。リチウムイオン電池の負極においては、活物質（炭素）粉体どうしを有機質バインダーにより結着させて、導電ネットワークを形成している。粉体とバインダーの結着力が弱いと、充放電サイクルにより粉体が欠落し、容量の低下の原因となる。熱分解炭素をコーティングした試料は、数十nmからサブミクロンスケールの凹凸が表面に形成されているため、いわゆるアンカー効果によりバインダーとの結着力が大きくなり、結果としてサイクル特性が向上したものと推察される。

#### 4. まとめ

難黒鉛化性炭素の一種であるカーボンビーズに、パルスCVI/CVI法で熱分解炭素をコーティングしたところ、析出した炭素膜はコア炭素粉体より高い結晶性を持ち、又、ナノメートルスケールで緻密であった。このようなコーティング膜の構造を反映し、コアのカーボンビーズの不可逆容量を著しく低下させることが可能であった。又、コーティング試料ではサイクル特性も向上していることを見出した。こぶ状の熱分解炭素の被覆により、数十nmからサブミクロンスケールでは、むしろ表面粗さが大きくなり、アンカー効果で炭素粉体どうしのバインダーによる結着力が大きくなったためと推察された。

#### 参考文献

- 1) 小久見善八：最新二次電池材料の技術，シーエムシー，東京，1999.
- 2) M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, Y. Hara, Y. Adachi, "Effect of carbon coating on electrochemical performance of treated natural graphite as lithium-ion battery anode material", *J. Electrochem. Soc.*, 147, pp. 1245-1250, 2000.
- 3) C. Natarajan, H. Fujimoto, K. Tokumitsu, A. Mabuchi, T. Kasuh, "Reduction of the irreversible capacity of a graphite anode by the CVD process", *Carbon*, 39, pp. 1409-1413, 2001.
- 4) K. Sugiyama, Y. Ohzawa, "Pulse chemical vapour infiltration of SiC in porous carbon or SiC particulate preform using an r.f. heating system", *J. Mater. Sci.*, 25, pp. 4511-4517 1990.
- 5) 大澤善美：CVI法による炭素系複合材料の作製，炭素，222, pp. 130-139, 2006.
- 6) Y. Ohzawa, M. Mitani, T. Suzuki, V. Gupta, T. Nakajima, "Preparation of negative electrode for lithium-ion rechargeable battery by pressure-pulsed chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon into electro-conductive forms", *J. Power Sources*, 122, pp.153-161, 2003.
- 7) Y. Ohzawa, M. Mitani, J. Li, T. Nakajima, "Structures and electrochemical properties of pyrolytic carbon films infiltrated from gas phase into electro-conductive substrates derived from wood", *Mater. Sci. Eng, B* 113, pp.91-98, 2004.
- 8) 大澤善美, 水野広大, 中島 剛：CVI法による黒鉛粒子の低温合成とリチウムイオン電池負極特性，炭素，230, pp. 299-303, 2007.
- 9) 大澤善美, 南川理恵子, 岡部拓美, 中島 剛：熱分解炭素で被覆した紙繊維炭素化物の構造とリチウムイオン電池負極特性，炭素，233, pp. 140-144, 2008.
- 10) M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mitate, S. Nakajima, M. Yoshida, Y. Yoshimoto, T. Suzuki, H. Wada, "Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode", *J. Power Sources*, 26, pp.545-551, 1989.