

熱分解炭素をコーティングした難黒鉛化性炭素繊維の リチウムイオン電池負極特性 Anode performance of non-graphitizing carbon fiber coated with pyrocarbon for lithium ion battery

大澤善美[†], 伊藤 啓[†], 近藤裕保[†], 糸井弘行[†], 中島 剛[†]
Yoshimi Ohzawa[†], Hiroshi Ito[†], Hiroyasu Kondo, Hiroyuki Itoi[†], Tsuyoshi Nakajima[†]

Abstract Pyrolytic carbon (pyrocarbon) was coated on the low crystalline non-graphitizing carbon fiber for the anode material of lithium-ion battery at 950°C from C₃H₈(30%)-H₂ gas system using pressure-pulsed chemical vapor infiltration. Carbon fiber was coated with the dense pyrocarbon film having the laminar texture and the low surface area of 1.9 m²g⁻¹. It was revealed from XRD and Raman spectroscopy that the crystallinity of pyrocarbon is higher than that of the core carbon. Irreversible capacity was reduced by coating with 8 mass% pyrocarbon. Under the condition of high current density in charge-discharge cycles, the pyrocarbon-coated sample showed the excellent anode performance compared with the original carbon fiber.

1. 緒言

リチウムイオン二次電池は、電気自動車やハイブリッドカーなどの車載用電源としての応用が期待されているが、容量増加や高速充放電特性の改善などさらなる性能向上が求められている。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)}。本研究では、紙繊維の炭素化で得た難黒鉛化性炭素繊維に、均一成膜に優れたパルス CVD/CVI 法を用いてプロパン-水素ガス系から熱分解炭素をコーティングし、炭素繊維の表面性状が、高速充放電特性などの負極特性に及ぼす影響について検討した結果を報告する。

2. 実験

コアとなる難黒鉛化性炭素繊維は、市販の濾紙 (アドバンテック東洋 No.590) を、Ar 気流中、1000°C で、4 時間保持することで炭素化し、15mm×10mm×0.6mm にカットすることで作製した。炭素化処理による炭素の収率は、14-17% であった。板状の難黒鉛化性炭素繊維基質の初期空隙率は 92-94% である。この多孔性基質内部に、典型的なパルス CVI 装置⁸⁾を用いて、C₃H₈(30%)-H₂ 原料ガスから熱分解炭素を析出させた。0.7 kPa 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 950 °C とした。

炭素試料の結晶性は、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。板状試料を Ni メッシュ製ホル

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

ダーに挟み込むことで作用極を作製し, 120°C, 真空下で一晩乾燥して評価に供した。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-LiClO₄ EC/DEC(1:1 volume) もしくは 1M-LiClO₄ PC を用いた。放電(Li 挿入)は, 定電流 30 mA g⁻¹ の後, 3mV 定電圧保持, トータル放電時間 48 時間とし, 充電(Li 脱離)は, 定電流 30 - 1500 mA g⁻¹, 終止電圧 3V とした。電気化学的インピーダンス特性は, 充放電測定で用いた電池セルと同様のものを用い, 交流インピーダンス法によって評価した。2 回の充放電サイクルの後, 30 mV になるまで Li⁺ を再度挿入し, その電位で電流がほとんど流れなくなるまで定電位で保持した (約 24 時間)。その後, Solartron 製モデル 1287 を用いて, 測定周波数範囲 100 kHz - 10 mHz, 印加交流電圧 5 mV にて測定した。

3. 結果と考察

Table 1 に, 試料中の熱分解炭素の重量分率, SEM 観察から測定した平均膜厚, XRD の (002) 回折ピークから計算した d_{002} 値, ラマンピークから計算した R 値, BET 比表面積の値を示した。熱分解炭素の割合は, 500 パルスの処理で約 8%, 10000 パルスで 66% である。また, 膜厚は, 1000 パルスの処理で約 0.11 μm であり, 本実験の範囲では, パルス数にほぼ比例して増加した。なお, 500 パルスの試料では膜厚が薄く, 使用した SEM では測定が困難であったが, 50 nm 程度の膜厚と推定される。CVI 処理前の難黒鉛化性炭素繊維では, 層間隔 d_{002} は 0.386 nm と黒鉛の値 (0.3354 nm) よりかなり大きく, 用いた炭素繊維の結晶性は低い。熱分解炭素をコーティングすると, $d_{002} = 0.353$ nm と減少することから, 熱分解炭素膜の結晶性は, コアの難黒鉛化性炭素繊維より高いと考えられる。ラマンスペクトルから求めた R 値は, 処理前の難黒鉛化性炭素繊維では 1.7-1.8 であったが, 500 パルス処理し熱分解炭素をコーティングすることで 1.4 程度まで急激に減少した。一般に, R 値が大きいほど, 炭素表面近傍の構造の乱れが大きいと言われている。従って, 析出した熱分解炭素の方がコア炭素より構造の乱れが小さいと考えられる。また, 500 パルスからパルス数を増加しても, R 値の変化は小さい。従って, 熱分解炭素の結晶性は膜厚が増加しても, それほど変化はしないものと思わ

れる。以上, XRD およびラマン分光からの結果より, 熱分解炭素の結晶性は, コアの炭素化繊維より高いことがわかった。また, 処理前の難黒鉛化性炭素繊維の BET 比表面積は, 210 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ であったが, 500 パルスの CVI 処理により著しく減少していることがわかる。BJH 法によるメソポア分布の解析より, 処理前の炭素化物には, 2-10 nm のメソポアが多く存在していたが, 熱分解炭素のコーティングにより, 著しい減少が見られた。これら結果は, ナノスケールで緻密な熱分解炭素の膜 (500 パルスで厚み 50 nm 程度) が, 炭素化繊維の表面に一様に被覆されたことを示している。また, パルス数を増加し熱分解炭素の析出量 (膜厚) を増加させると, 比表面積は徐々に減少した。500 パルスの処理では充填が未完了であるサイズの大きいポアが, 順次, 充填されていくためと考えられる。

Table 2 には, 電解液に EC/DEC, 及び PC を用いた場合の可逆, 不可逆容量を示し, **Fig. 1** に, 電解液に EC/DEC を用いた場合の, コーティング処理前後での充放電 (Li 脱離/挿入) 曲線の変化を示した。処理前の炭素化物は, 難黒鉛化性炭素において一般的に見られるように, 0.1V 以下での長い電位平坦領域と電位が徐々に変化する領域を有する挙動を示した。可逆 (充電) 容量は, 電流密度 30 mA g⁻¹ で 480 - 498 mA h g⁻¹ と黒鉛の理論容量 (372 mA h g⁻¹) よりも高容量であるが, 不可逆容量も 180 mA h g⁻¹ と大きい。処理前の炭素化物は, 結晶性が低く, また比表面積が比較的大きいので, 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 8 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, 容量も 489 - 502 mA h g⁻¹ と処理前と同程度であった。しかし, 不可逆容量は, 100 mA h g⁻¹ 程度まで大きく減少した。10000 パルス処理し熱分解炭素の析出量を増加させると, 電位の平坦域が大きく減少した。析出した熱分解炭素は層状組織を有した易黒鉛化性炭素と考えられ, 熱分解炭素の重量分率の大きい試料では, 易黒鉛化性炭素が示す充放電挙動に近づいたものと思われる。石油ピッチから得られた擬似等方性炭素, フルフリルアルコール樹脂焼成炭素, フェノール系樹脂焼成炭素など難黒鉛化性炭素の可逆容量として 400-700 mA h g⁻¹ の値が報告されており, 今回の紙繊維炭素化物の可逆容量も, その範囲内にある。一方, 不可逆容量は, 今回用いた難黒鉛化性炭素繊維では, 100-150 mA h g⁻¹ 程度を示すものが多くやや

Table 1
Structural properties of original carbon fiber substrate and pyrolytic carbon (pyro-C) coated samples.

Number of pulses	Mass fraction of pyro-C / %	Average thickness of pyro-C / μm	XRD d_{002} / nm	Raman R value	BET surface area / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Original	0	0	0.386	1.8	223
500	8.3	-	0.358	1.4	1.89
1000	19.8	0.11	0.355	1.4	1.46
5000	59.7	0.52	0.353	1.3	0.81

Table 2
Reversible and irreversible capacity date of original carbon fiber substrate and pyrolytic carbon (pyro-C) coated samples.

Sample	Electrolyte	Mass fraction of pyrocarbon / %	Current density / mA g^{-1}	Reversible capacity / mAh g^{-1}	Irreversible capacity / mAh g^{-1}
(a) original	EC/DEC	0	30	480	180
(b)	EC/DEC	18	30	489	96
(c) original	PC	0	60	465	132
(d)	PC	19	60	475	72
(e) original	EC/DEC	0	1500	425	-
(f)	EC/DEC	18	1500	465	-

Cycle number: (a)-(d), first cycle; (e) and (f), 10th cycle.

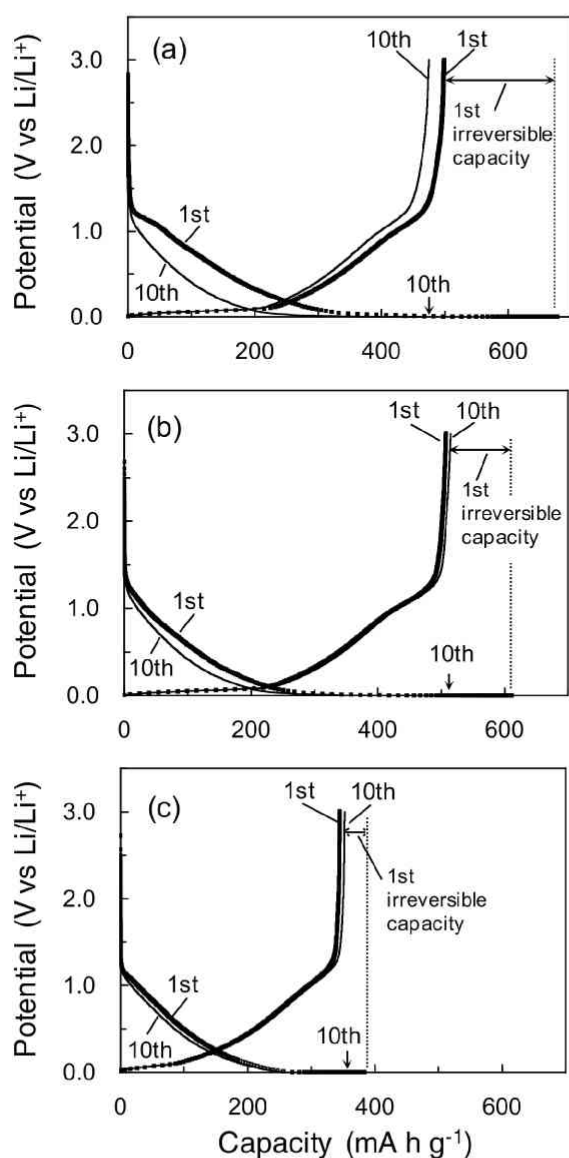


Fig. 1 Charge-discharge curves of original carbon fiber substrate (a) and samples coated with 8 mass% (b) and 65 mass% (c) pyrolytic carbon.

大きい。比表面積が比較的大きいことが要因の一つであろう。前述のように、500パルスのCVI処理を行い、8 mass%

の熱分解炭素をコーティングすることで、不可逆容量を 100 mA h g^{-1} 程度まで減らすことが可能であった。しかし、黒鉛が示す不可逆容量である $30\text{-}70 \text{ mA h g}^{-1}$ 程度と比較すると高い値であり、さらなる減少が望まれる。図1より、CVI処理前の難黒鉛化性炭素繊維では10回の充放電サイクル後で容量の低下が見られるが、処理後の試料では、このサイクルでの容量の低下は見られない。これより、熱分解炭素のコーティングによるサイクル特性の向上の可能性が示唆された。SEM観察から、熱分解炭素の析出により炭素化繊維どうしが所々強固に接着されていることがわかった。このことから、充放電サイクルによる導電ネットワークの破壊が抑制されたものと推定される。

Table 2において、処理前の炭素化物の不可逆容量は、EC/DEC中で約 180 mA h g^{-1} 、PC中で約 130 mA h g^{-1} であるが、8 - 20 mass%の熱分解炭素のコーティングで、不可逆容量はEC/DEC中で 100 mA h g^{-1} 程度、PC中で 70 mA h g^{-1} 程度まで急激に減少した。不可逆容量の急激な減少は、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、及び比表面積が大きく減少したこと、これらの相乗効果により電解液の分解等の不可逆反応が大きく抑制されたため考えられる。コーティング量が少ない場合、EC/DEC中に比べPC中の方が不可逆容量は小さいことが分かる。この理由は現状では明らかではないが、一因としてEC分子とPC分子の大きさが関係しているものと推察される。PC分子はEC分子より嵩高いため、PC分子が進入できる炭素内細孔のサイズは大きくなる。従って、PCが接触できる炭素の有効表面積は、ECに対する場合より小さくなると考えられ、表面被膜(SEI, surface electrolyte interphase)が形成される部分は狭くなり、結果として不可逆容量も小さくなると考えられる。しかし、詳細の解明にはさらなる検討が必要である。

Fig. 2には、電流密度を変化させた場合の、充電(Li^+ 脱離)曲線の変化を示した。熱分解炭素を被覆した試料の方が、高電流密度下での容量の低下が低く、また、 Li^+ 脱離過程での電位の上昇も低く抑えられており、レート特性に優れることが分かる。**Fig. 3**に示した電気化学的インピーダ

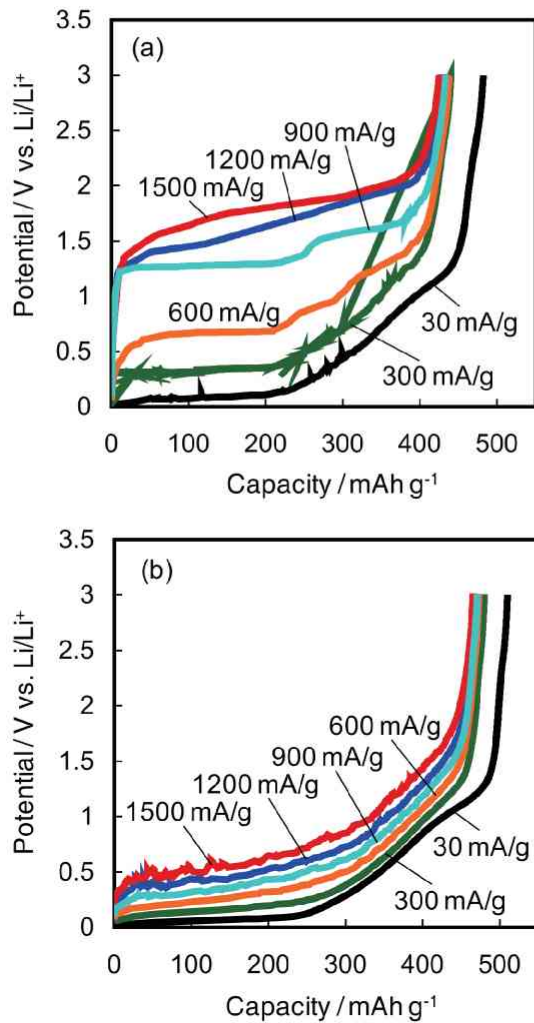


Fig. 2 Charge (Li^+ deintercalation) curves of original carbon fiber substrate (a) and 8 mass% pyrolytic carbon coated sample (b) at several current densities.

ンスの測定結果から分かるように、高結晶性炭素をコーティングしたことで表面の抵抗値、電荷移動抵抗が減少し、電極としての内部抵抗が減少したことが示唆される。

4. 結論

本研究では、濾紙から得た難黒鉛化性炭素繊維をコア炭素として用い、パルス CVI 法により、950°C で、 $\text{C}_3\text{H}_8(30\%)\text{-H}_2$ 原料ガス系からの熱分解炭素のコーティングを試み、表面構造の変化と、リチウムイオン二次電池負極特性との関係について検討した。析出した熱分解炭素の膜は緻密で、繊維表面に平行に配向した層状組織を有していた。XRD およびラマン分光から、熱分解炭素の結晶性は、基質の炭素化繊維より高いことがわかった。また、BET 比表面積は CVI 処理前の $210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ から、コーティング後では $1.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に

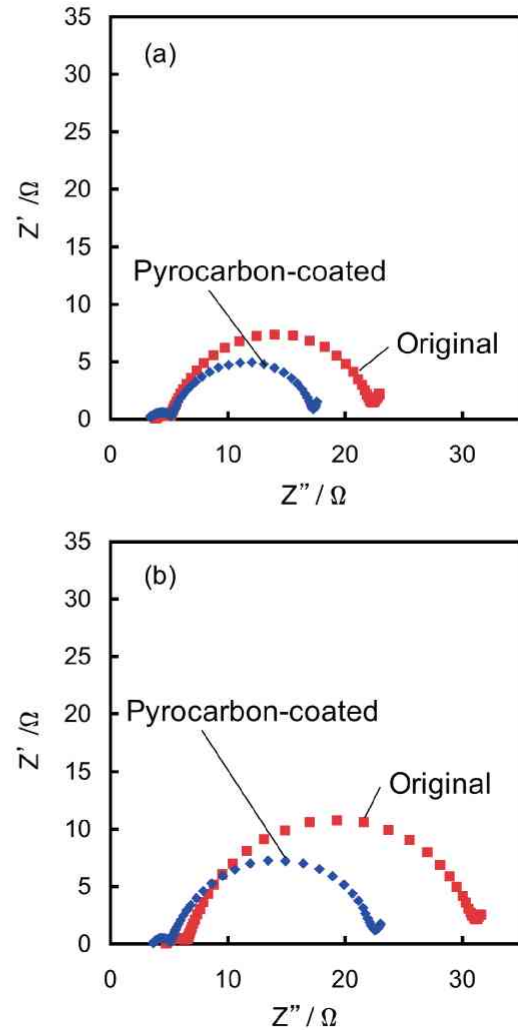


Fig. 3 Nyquist plots of original carbon fiber substrate and 8 mass% pyrolytic carbon coated sample in EC/DEC (a) and PC (b) based electrolytes.

減少した。CVI 処理前の炭素化物は、約 500 mA h g^{-1} の高い可逆容量を有していたが、不可逆容量も 180 mA h g^{-1} と高い値を示した。コアの炭素繊維は結晶性が低く、比表面積が大きいためと考えられた。8 mass% の熱分解炭素のコーティング (膜厚 50 nm 程度) で、可逆容量が低下することなく、不可逆容量が 100 mA h g^{-1} まで減少した。熱分解炭素の高い結晶性、層状構造、低い比表面積という構造を反映した結果と考えられた。また、コーティング処理を行った試料は、処理前の炭素繊維より、高電流密度下でも優れた充放電特性を示すことが分かった。

謝辞

本研究の一部は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 #S1001033, ならびに JSPS 科研費 24550238 の助

成を受けたものである。

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. Ntarajan, H. Fujimoto, K. Tokumitsu, A. Mabuchi, T. Kasuh, Carbon, 39, pp. 1409-1413, 2001.
- 3) 大澤善美, 「パルス CVI 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, 炭素, 2006 [No. 222], (2006) 130.