

パルス CVI 法によるスギ炭素化物への熱分解炭素コーティングと リチウムイオン電池負極特性

[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、天然素材である木材（スギ）を 700°C~900°C で熱処理することで得たスギ炭素化物を基質に用いて、パルス CVI 法で熱分解炭素膜のコーティングを行った。XRD 法による結果から、析出した熱分解炭素は、基質炭素より高い結晶性を有し、炭素膜の C 面が基質壁面に平行に配向した層状構造を有していることがわかった。また、XPS 測定の結果からは、コーティング処理により、表面の酸素含有量の減少が認められた。試料の容量を電流密度 30 mA/g の電流密度で評価したところ、熱分解炭素をコーティングした試料では、可逆容量が 900 °C では 500 mAh/g、700 °C では 590 mAh/g と天然黒鉛以上を示すことを見出した。初回クーロン効率に関しては、コーティング前の基質では 40~50 %であったが、コーティング後の試料では、処理温度が 900 °C では約 80 %まで向上し、700 °C では約 70 %まで向上することを明らかにした。又、Li 脱離の電流密度を大きくした場合の容量維持率を評価したところ、コーティングした試料の方が高い維持率を示すことがわかった。

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、難黒鉛化性炭素、熱分解炭素、CVD、パルス CVI、コーティング

1. 研究開始当初の背景

現在、リチウムイオン二次電池負極材料の研究動向として、さらなる大容量化、大電流時の出力(レート特性)向上、充放電サイクル劣化抑制、安全性向上を指向した材料研究が一つの柱となっている。新規負極の研究動向として、①既存炭素の改質、②炭素以外の材料の開発、の2つの方向が検討されている。この場合、コストや安全性なども加味し総合的に判断すると、まずは、既存炭素をコアに修飾・改質したり、シリコンなど大容量化が期待できる異種材料を炭素に複合化したりすることが現実的であり、国内外で精力的に検討が進められている。本研究室では、CVD (Chemical Vapor Deposition、化学蒸着)法やパルス CVD/CVI (Chemical Vapor Infiltration、化学気相含浸)法を利用し、大容量化が期待できるシリコンの複合化、電解液の分解を抑制し安全性の高い高結晶性熱分解炭素の被覆による表面修飾を行う材料研究を進めている。

2. 研究の目的

本研究では、リチウムイオン電池負極用炭素の特性向上を目的に、現在実用化されている黒鉛の容量を凌駕する高容量炭素材料の合成条件の検討、及び新規負極材料に高結晶性熱分解炭素をコーティングする条件を検討した。特に本年度は、高容量炭素の候補として、木材（スギ）を選定し、高容量が得られる炭素化条件を吟味し、さらにパルス CVI 法にて基質炭素上へ熱分解炭素コーティングを行い、初期クーロン効率やレート特性に及ぼす影響について、構造解析と電気化学的特性評価を行い考察した。

3. 研究の方法

市販されている木材のスギを N₂ 雰囲気中にて目的温度(700, 800, 900 °C)で4時間保持して炭素化を行い、厚さ 0.7 mm、縦横 1.0 cm のサイズに成形した。その後、アセトンで超音波洗浄機を用いて洗浄を行った。洗浄の後、80 °C の乾燥庫で乾燥させ、1 M 塩酸に12時間以

上浸して不純物を除去した。塩酸処理の後、蒸留水に浸し超音波洗浄を行い、80 °C の乾燥庫で乾燥させた後、120 °C の真空加熱乾燥機で 12 時間以上乾燥させた。これを処理前の基質として用いた。

基質のスギ炭素化物にパルス CVI 装置(処理温度:700, 800, 900 °C、原料ガス流量比: N₂: C₃H₈ = 7: 3、総流量: 20 cc/sec、1 パルス: 2.50 sec)を用いて、熱分解炭素コーティングを行い構造評価および充放電測定を行った。

充放電測定には北斗電工の HJ1001SM8 を使用し、三極式セルを用い電解液には 1 mol/L LiPF₆ (EC: DMC = 1: 1 v/v%)を用いた。測定手法として、定電流(30 mA/g)-定電圧(3 mV)で 48 時間保持して Li を挿入し、定電流(30 mA/g)で Li を脱離する CCCV 法にて評価を行った。900 °C の試料にて電流密度による容量変化で表したレート(出力)特性を評価した。Li 挿入は前記と同条件で行い、脱離の電流密度を 30, 60, 120, 300, 600, 30 mA/g と変化させた。この際、各電流密度にて 3 サイクル測定を行った。

試料の結晶性は、XRD (X-Ray Diffraction, Shimadzu, XD-610) で評価した。また、表面形状を透過型電子顕微鏡 (TEM, 日本電子、JSM-2100Plus)、走査型電子顕微鏡 (SEM, Shimadzu, SS550) により観察した。さらに、試料の表面組成を、X 線光電子分光法 (XPS, Shimadzu, ESCA3400) で評価した。

4. 研究成果

Fig. 1 に 900 °C にてカーボンコーティングを行った試料の XRD 測定結果を示す。XRD 測定の結果から、低結晶性炭素であることを示すブロードな C(002)及び、C(100)と C(101)がオーバーラップした C(10)のピークをそれぞれ確認することができた。パルス CVI 処理を行うと C(002)のピークが高角度側にシフトして現れた。さらにカーボンコーティング量を増やすことで熱分解炭素の検出がされやすくなり、その傾向が顕著に確認できるようになった。この結果は、析出した熱分解炭素が基質の木材炭素化物より結晶性が高いことを示している。又、コーティング前の基質炭素に比べて、コーティング後の試料では C(10)の高いピークが観察されたことから熱分解炭素膜の C 面(ベールサル面)が木材の細胞壁に平行に配向した層状組織をとることが示された。層状

組織は SEM によっても観察されている。不可逆容量の低減の点からみると、層状組織をとる方が好ましいと考えられる。層状構造では、炭素のベールサル面が基質表面と並行に配向しており、活性な炭素のエッジ面が電解液と触れる程度が小さくなる。このことから不可逆容量の要因となる電解液の分解などの反応が抑制されると期待される。

XPS 測定の結果からは、コーティング処理により、表面の酸素含有量の減少が認められた。含酸素官能基は、Li⁺イオンのトラップサイトとなるため、不可逆容量の原因になる。コーティングによる含酸素官能基の減少は、不可逆容量を減少させ初期クーロン効率の向上に効果があると考えられる。

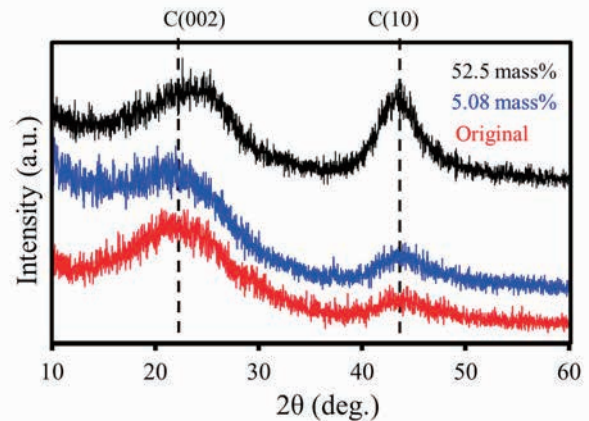


Fig. 1. XRD patterns of original carbon and samples coated with pyrocarbon at CVI temperature of 900 °C.

Fig.2 と Fig.3 に、それぞれ 700 °C、及び 900 °C にてカーボンコーティングを行った試料の充放電測定結果を示す。充放電測定の結果から、熱分解炭素をコーティングした試料では、可逆容量が 900 °C では 500 mAh/g、700 °C では 590 mAh/g と天然黒鉛以上を示すことがわかる。また、炭素化温度の低下に伴って容量が増加する傾向があることが確認できた。

初回クーロン効率に関しては、コーティング前の基質では 40 ~ 50 %であったが、コーティング後の試料では、処理温度が 900 °C では約 80 %まで向上し、700 °C では約 70 %まで向上した。これはスギ表面のエッジ面が熱分解炭素膜のコーティングによって被覆され、膜の配向からベールサル面が主に表面に現れたことにより、不可逆

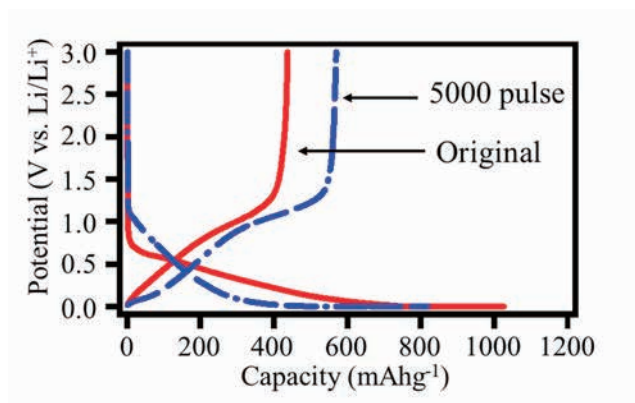


Fig.2. First charge/discharge curves of original carbon and sample coated at 700 °C (mass fraction of pyrocarbon : <1 mass%).

容量の要因となる SEI の生成が抑えられたためだと考えられる。又、Li 脱離の電流密度を大きくした場合の容量維持率を評価したところ、コーティングした試料の

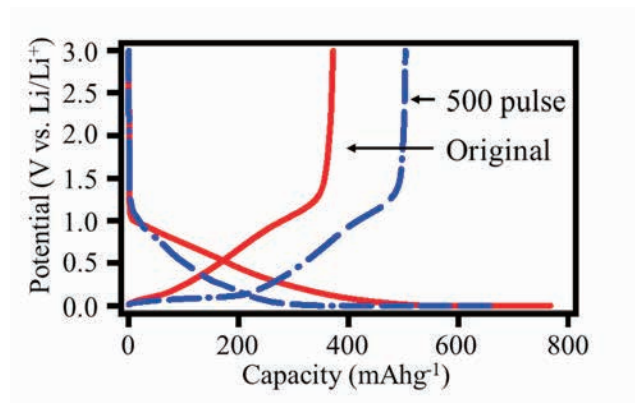


Fig.3. First charge/discharge curves of original carbon and sample coated at 900 °C (mass fraction of pyrocarbon : 5.6 mass%).

方が高い維持率を示した。これよりコーティングによりレート特性が改善されることが示唆された。