

パルス CVD 法によるリチウムイオン電池負極用黒鉛 MCMB へのパイロカーボンコーティング

Pyrocarbon-coating on graphitized mesocarbon microbeads for anode of lithium ion batteries using pressure-pulsed chemical vapor deposition

大澤善美[†], 安倍 顕[†], 糸井弘行[†], 中島 剛[†]
Yoshimi Ohzawa[†], Akira Abe[†], Hiroyuki Itoi[†], Tsuyoshi Nakajima[†]

Abstract Pyrocarbon was coated on graphitized Mesocarbon Microbeads (MCMB) from 30 % C₃H₈-H₂ at 950 °C using pressure-pulsed chemical vapor deposition. It was revealed from TEM, XRD and Raman spectroscopy that the crystallinity of pyrocarbon films is lower than that of the graphitized MCMB as the core carbon. Large irreversible capacity was observed in the original MCMB in PC/EC/DEC (2:1:1 vol.%) electrolyte, however, irreversible capacity was reduced by coating with 3 mass% pyrocarbon, which would be attributed to the low crystallinity of pyrocarbon. Under the condition of high current density of 450 mA/g, the pyrocarbon-coated sample showed 1.3 times as high capacity as the original MCMB in PC-based electrolyte.

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、その低温作動性能に問題が残されている。リチウムイオン電池の低温性能の向上には、低凝固点の電解質溶液プロピレンカーボネート(PC)の使用が必須であるが、現在、電池負極に使用されている高結晶性の黒鉛材料では、PCは連続的に分解され、また黒鉛自体も相関剥離などの構造破壊を起こすため、PCの使用は困難である¹⁾。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^{2, 3)}。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きるため、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。本研究では、均一成膜に優れたパルス CVD/CVI 法⁴⁻⁹⁾を用いて、負極用黒鉛のうち、高結晶

性の球状人造黒鉛 MCMB (メソカーボンマイクロビーズ、Meso-carbon Micro-beads) の表面結晶性を、プロパン-水素ガス原料の熱分解炭素被膜による表面修飾により制御し、炭素表面の結晶性が PC の分解へ及ぼす影響について検討した結果を報告する。

2. 実験

コア炭素には、市販の人造黒鉛 MCMB (大阪ガスケミカル製、平均粒径 10 μm、2800°C 黒鉛化品) を用いた。CVD 処理中の粉体の飛散を防ぐため、MCMB 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て用いた。この MCMB を封入した基材に、典型的なパルス CVI 装置¹⁰⁾を用いて、C₃H₈-H₂(3:7)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 程度まで瞬間的 (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。

熱分解炭素被覆による表面結晶構造の変化は、XRD

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

(X-Ray Diffraction, Shimadzu, XD-610), およびラマン分光法 (RENISHAW, inVia Reflex 532St, レーザー源: Nd-YVO₄, 532nm) で評価し, 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。また, 表面形状を透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

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 を, 炭素 80 mass%, PVDF 20 mass%となるように混合し, 混練後 Cu 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 LiClO₄ (EC/DEC=1:1, もしくは PC/EC/DEC=2:1:1vol.%)を用いた。放電(Li 挿入), 充電(Li 脱離)は, 電位範囲: 0.0-3.0V、電流密度: 60-450mA/g において評価した。

3. 結果と考察

Fig.1 に, コーティング処理前の MCMB (写真 a) および

パルス CVD 処理を行い, 熱分解炭素をコーティングした試料 (写真 b-d) の SEM 画像を示した。熱分解炭素の析出量が 2.5 mass%と少ない場合は (写真 b), コーティング膜の膜厚が小さいため, 処理前後の MCMB で表面形態に大きな差は見られない。熱分解炭素の析出量が 26 mass%と大きくなると (写真 c), 表面にこぶ状の突起が観察される。また, 析出量が多い場合, 低倍率写真(d)から分かるように, 10 μ m 程度の粒子が結着し, 数百 μ m の大きな塊になっている。このような状態では, 電極への成形が困難であり好ましくない。Fig.2 には, パルス CVI 処理を行い, 13 mass%の熱分解炭素をコーティングした試料の TEM 写真を示した。表面に数十 nm の膜がコーティングされているのが分かる。SEM および TEM 観察において, 異なる位置から採取した試料について膜厚などを観察した結果, 比較的均一なコーティングがなされていることが分かった。本研究では, CVD 法のうち, パルス CVD/CVI (Chemical Vapor Infiltration) 法を用いた。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, 圧力を周期的に変動させる方法である。従来の流通型 CVD 法に比較して, フレッシュな原料ガスを瞬時に試料近傍に導入することができるため, 試料位置によらず均一にコーティングすることができたと推定される。

XRD 回折による結晶構造の評価から, 熱分解炭素の被

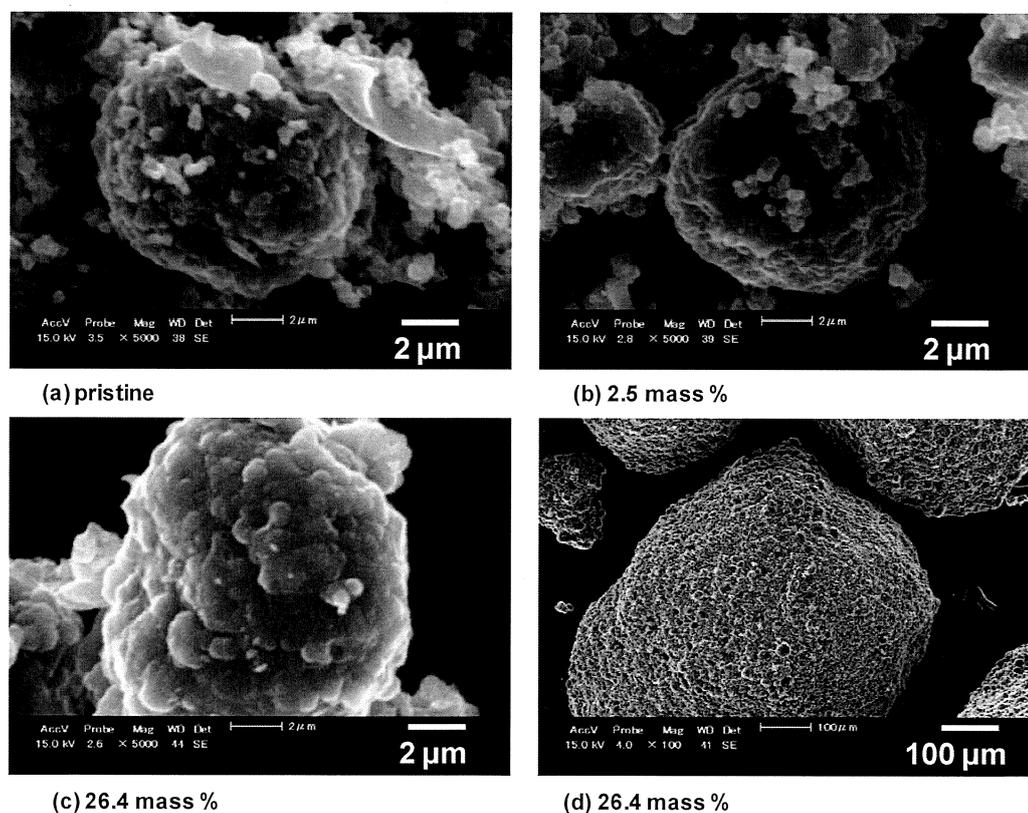


Fig. 1 SEM images of pristine (a) and pyrocarbon-coated MCMB (b-d)

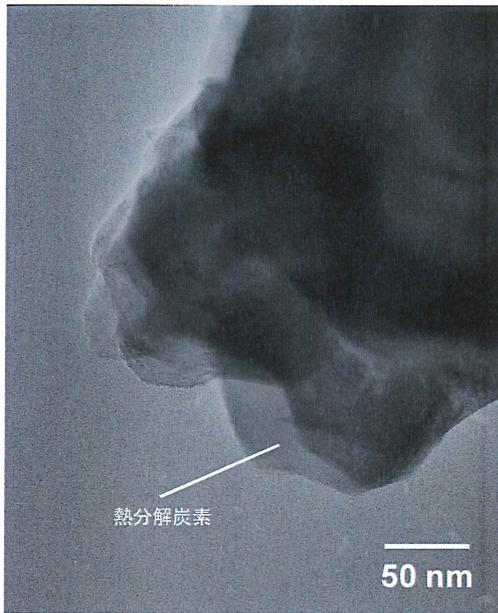


Fig. 2 TEM images of MCMB coated with 13.1 mass% pyrocarbon.

覆により、(002)回折のピーク強度が大きく減少したが、(002)回折ピークから計算した d_{002} 値には大きな変化が無いことが分かった。この結果は、コアの黒鉛内部の結晶構造をほとんど変化させることなく、表面修飾できたことを示している。**Table 1** には、コーティング処理前後の MCMB のラマンスペクトルから計算した R 値および BET 比表面積を示した。R 値は、0.19 から 0.67 まで増加した。この結果から、表面に基質よりも結晶性の低い熱分解炭素がコーティングされることがわかる。また、処理前の MCMB の BET 比表面積は、 $2.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であったが、10.3 mass%の熱分解炭素膜のコーティングにより、 $0.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ まで減少していることがわかる。この結果は、ナノスケールで緻密な熱分解炭素の膜が、炭素化繊維の表面に一様に被覆されたことを示唆している。

Table 1 Data of Mass fraction of pyrocarbon, R value calculated from Raman spectra and BET surface area of original and pyrocarbon-coated carbon papers.

Mass fraction of pyrocarbon / mass%	R value	BET surface area / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
0 (original)	0.19	2.3
4.0	0.46	0.7
10.3	0.67	0.4

Table 2 および **3** に、それぞれ、EC/DEC=1:1、および PC/EC/DEC=2:1:1 vol.%電解液溶媒を用いた場合の、パルス CVD 処理前後での MCMB の容量と初期クーロン効率を示す。2-15 mass%程度のコーティングにより初期クーロン効率が向上し、特に PC を含む電解液中で効果が高いことを示している。熱分解炭素被覆により、黒鉛のエッジ面が被覆され、PC 分解の活性サイトが減少することにより、結果として PC 初期不可逆反応が抑制されたためと推察している。又、PC 系では高電流密度 300, 450 mA g^{-1} において、2-15 mass%程度のコーティングにより容量増加が見られた。PC 分解生成物の抑制、黒鉛表面部分の構造劣化が抑えられ、リチウムイオンの挿入・脱離速度が増加したためと推定している。

4. 結論

本研究では、人造黒鉛 MCMB を基質炭素として用い、パルス CVD 法により、熱分解炭素のコーティングを行い、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、結晶性は基質の MCMB より低いことがわかった。2-15 mass%程度の熱分解炭素コーティングにより初期クーロン効率が向上し、特に PC を含む電解液中で高い効果が得られた。又、PC 系では高電流密度 300, 450 mA g^{-1} におい

Table 2 Capacities and Coulombic efficiencies data in EC/DEC (1:1 vol. %).

Current density / mA g^{-1}	Mass fraction of pyrocarbon / %	Discharge capacity / mAh g^{-1}	Charge capacity / mAh g^{-1}	First coulombic efficiency / %
60	0 (pristine)	322	294	91
60	2.9	324	301	93
60	8.1	321	298	93
450	0 (pristine)	165	142	86
450	2.5	175	161	92
450	13.1	165	151	91

Table 3 Capacities and Coulombic efficiencies data in PC/EC/DEC (2: 1:1 vol. %).

Current density / mA g^{-1}	Mass fraction of pyrocarbon / %	Discharge capacity / mAh g^{-1}	Charge capacity / mAh g^{-1}	First coulombic efficiency / %
60	0 (pristine)	427	302	71
60	3.2	344	303	88
60	12.2	343	295	86
450	0 (pristine)	244	121	49
450	1.7	216	154	72
450	8.7	217	158	73

て、2-15 mass%程度のコーティングにより、処理前より高い容量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) 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, J. Electrochem. Soc., 147, pp. 1245-1250, 2000.
- 3) C. Ntarajan, H. Fujimoto, K. Tokumitsu, A. Mabuchi, T. Kasuh, Carbon, 39, pp. 1409-1413, 2001.
- 4) K. Sugiyama, Y. Ohzawa, J. Mater. Sci., 25, pp. 4511-4517 1990.
- 5) 大澤善美，炭素，222, pp. 130-139, 2006.
- 6) Y. Ohzawa, M. Mitani, T. Suzuki, V. Gupta, T. Nakajima, J. Power Sources, 122, pp.153-161, 2003.
- 7) Y. Ohzawa, M. Mitani, J. Li, T. Nakajima, Mater. Sci. Eng, B 113, pp.91-98, 2004.
- 8) 大澤善美，水野広大，中島 剛，炭素，230, pp. 299-303, 2007.
- 9) 大澤善美，南川理恵子，岡部拓美，中島 剛，炭素，233, pp. 140-144, 2008.
- 10) 大澤善美，炭素，230, pp. 362-368, 2007.