

化学気相含浸法によるリチウムイオン二次電池導電助剤用炭素へのカーボンコーティングと電気化学的特性評価

[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、導電助材用炭素であるアセチレンブラック(AB)に、化学気相含浸法にてカーボンコーティングを行い、不可逆容量を低減し初期クーロン効率を向上させることが可能か検討を行った。カーボンコーティング前後の AB の充放電曲線を解析したところ、処理前の AB には 2.3 V 付近で平坦域が見られたが、カーボンコーティング後の AB では消失していることがわかった。コーティング前の AB には含酸素官能基が存在し電解液や Li イオンと反応するが、カーボンコーティング処理中に表面の官能基が減少し、電解液との反応が抑制されたものと推察された。また、コーティング後の試料では 0.9 V 付近の固体電解質界面(SEI)皮膜の生成に起因する平坦域が減少することも確認された。Si 粉末と AB との混合粉体の充放電特性を測定したところ、カーボンコーティングをおこなうことで、初期クーロン効率が 56.9 %から 62.9 %まで改善し、容量も 1030 mAhg⁻¹から 1359 mAhg⁻¹まで増加することがわかった。

研究分野：電気化学、無機材料合成、化学蒸着

キーワード：リチウムイオン電池、アセチレンブラック、熱分解炭素、シリコン、CVD、コーティング

1. 研究開始当初の背景

近年、リチウムイオン二次電池はスマートフォンや PC などの電子端末機器だけでなく、電気自動車や鉄道車両などの駆動用電源としても利用されはじめ、更なる高容量化が望まれている。現在、その負極として主に天然黒鉛などの黒鉛系材料が使われているが、すでに理論容量の 372 mAhg⁻¹という限界付近まで性能が達しており、黒鉛のみで高容量化は見込めない。そこで理論容量が 3600 mAhg⁻¹と天然黒鉛より高い Si 系材料を使用し、高容量化をはかる方法が注目されている。しかし Si は導電性が低いため、導電助材としてアセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック(KB)を用いる必要がある。これら導電助材用炭素は結晶性が低く、表面に酸素含有官能基やダングリングボンドなどの欠陥が多く存在する。そのため、放電時に吸蔵したリチウムイオンがトラップされ、充電時にすべて取り出すことができず、不可逆容量が大きく、初期クーロン効率が悪いという問題が指摘されていた。

2. 研究の目的

本研究室では、CVD (Chemical Vapor Deposition、化学蒸着) 法や圧力パルス CVD/CVI (Chemical Vapor Infiltration、化学気相含浸) 法を利用し、黒鉛や難黒鉛化性炭素、ナノシリコンなどの負極材料の表面修飾と電気化学的特性評価に関する検討を進め、気相からカーボン膜をコーティングすることで、効果的に不可逆容量を低減することができることを明らかにしてきた。本研究では、導電助材用炭素である AB にカーボンコーティングを行うことで不可逆容量を低減し、初期クーロン効率を向上させることが可能か検討を行った。また、活物質でもあり導電助剤としての機能も期待できる粒径の小さい天然黒鉛(NG-3)についても比較検討した。これら AB もしくは NG-3 と Si 粉末とを混合し、電気化学測定を行い、導電助剤としての性能の評価を行った。

3. 研究の方法

混合粉体は、所定の重量比(C : Si = 7 : 3)で量り取っ

た粉末にアセトンを加え、超音波分散後に乳鉢で軽く混練し、80 °C の乾燥庫で乾燥させ、さらに真空下 120 °C で 4 時間の乾燥を行うことで調製した。濾紙で作製した容器内部に AB 粉体、AB と Si 粉末の混合粉体、または NG-3 と Si 粉末の混合粉体をそれぞれ封入し、N₂ 雰囲気中、800 °C で 4 時間保持し容器を炭素化して基質とした。この際、Si 粉末はそのまま炭素化を行うと、濾紙の官能基と反応し容量の劣化につながるため、あらかじめ CVD 装置を用いて 5~10 mass%ほどカーボンコーティングを施した。作製した粉体封入基質にパルス CVI 処理を施しカーボンコーティングを行った。処理条件は、流量比 N₂ : C₃H₈ = 7 : 3、総流量 20 cc s⁻¹、処理温度 800 °C とした。また、パルス CVI 処理前後の試料を、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、X 線回折(XRD)測定、ラマン分光測定を用いて構造解析を行った。電気化学測定には三極式セルを使用し、測定条件は電流密度(60 mA g⁻¹)、電位範囲(0~3 V)とした。充放電測定の電解液には 1 mol/L LiPF₆ (EC : DMC = 1 : 1 v/v%)を用いた。

4. 研究成果

Fig. 1 に処理前のアセチレンブラック(AB)、および 800 °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。処理前の AB では比較的ブロードな C(002)のピークを確認することができた。パルス CVI 処理によりカーボンコーティングを行った試料では、C(002)ピークのシフトおよび d₀₀₂ 値には大きな変化は見られなかったが、ピーク強度は減少した。d 値に変化がないことより AB に近い結晶性の熱分解炭素が蒸着したのではないかと考えられる。

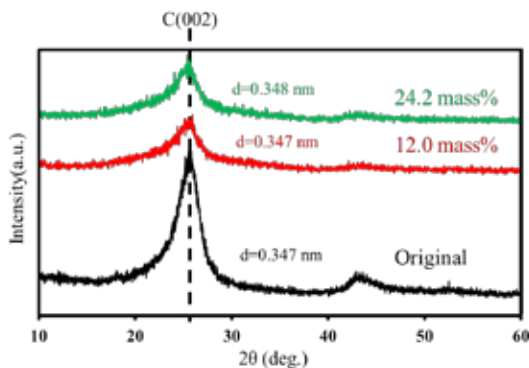


Fig. 1 XRD patterns of original AB and pyrocarbon-coated samples.

また、SEM 観察において、カーボン膜の析出量が小さいときは、コーティング前後で粉体表面に大きな差異は見られなかったが、TEM 観察では、数 nm 厚のカーボン膜が比較的均一に AB 表面にコーティングされていることが分かった。

Fig.2 に、カーボンコーティング前後の AB の充放電曲線を示した。処理前の AB には 2.3 V 付近で平坦域が見られるが、カーボンコーティング後の AB では、消失していることがわかる。コーティング前の AB には酸素官能基が存在し電解液や Li イオンと反応するが、カーボンコーティング処理中に表面の官能基が減少し、電解液との反応が抑制されたものと推察される。また、コーティング後の試料では 0.9 V 付近の固体電解質界面(SEI)皮膜の生成に起因する平坦域が減少していることも確認された。これはカーボンコーティングにより AB の表面積が減少し、AB 表面で生成する SEI が減少したためだと考えられる。

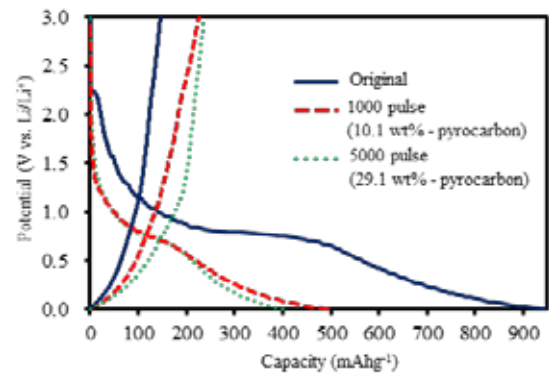


Fig.2 First charge/discharge curves of original AB and pyrocarbon-coated samples.

次に、Fig.3 に、Si 粉末とカーボンコーティング前の AB、及びカーボンをコーティングした AB との混合粉体の充放電測定結果を示す。カーボンコーティングを行っていない AB を用いた場合と比較して、カーボンコーティングを施した AB と Si の混合粉体では、初期クーロン効率が 56.9 %から 62.9 %までの改善がみられ、容量も 1030 mAhg⁻¹から 1359 mAhg⁻¹までの増加が確認できた。前述のとおり AB へのカーボンコーティングにより、表面での不可逆容量が抑制され、又、導電性が向上し、Li イオンの挿入脱離がスムーズに行われたためと考えられる。また、10 サイクル目での容量維持率は Si

単体が5%未満まで低下するのに対し、混合した試料では80%まで維持することが分かった。

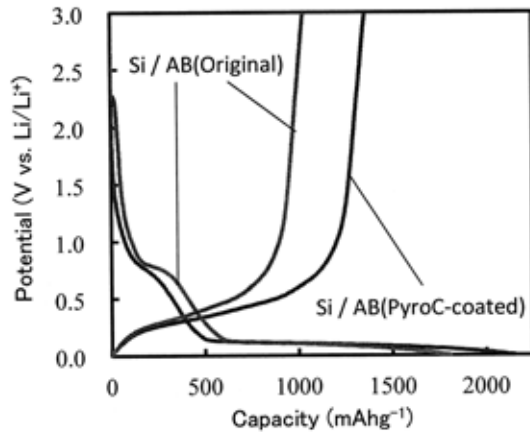


Fig.3 First charge/discharge curves of original mixed powder and the sample coated with 10mass% pyrocarbon.

5. 本研究に関する発表

- (1)長谷川達郎、糸井弘行、大澤善美、「パルス CVI 法により熱分解炭素皮膜をコーティングした負極部材炭素の構造及び電気化学特性評価」, 第 46 回炭素材料学会年会、11 月 28-30 日、岡山県岡山市 (国立大学法人岡山大学)、要旨集 P58, p.122, (2019.11).
- (2)大澤善美, 長谷川達郎, 近藤裕保, 横山翔大, 畑陽子, 安倍 顕, 糸井弘行, 「パルス CVI 法により表面修飾した炭素材料のリチウムイオン電池負極特性」, 愛知工業大学研究報告, 第 54 号, pp. 84-89 (2019).
- (3)大澤善美, 糸井弘行, 「CVD コーティングによる炭素表面での反応制御」, 川崎晋司 編, 「リチウムイオン二次電池用炭素系負極材の開発動向」, 第 3 編, 第 5 章, シーエムシー出版, 全 234 頁, pp. 201-217 (2019).