

パルス CVI 法を利用した粒径の異なる天然黒鉛粉末への 低結晶性炭素コーティングと負極特性

[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、リチウムイオン二次電池の負極として利用されている黒鉛が低温特性に優れたプロピレンカーボネート (PC) 系電解液を分解し使用できないという問題点を解決することを目的に、黒鉛の表面にパルス CVD/CVI 法を用いて熱分解炭素膜をコーティングした。粒径の異なる黒鉛を用いて、コーティングによる PC 分解抑制への効果を充放電における電流密度を変化させながら評価した。

XRD 解析、ラマン分光測定の結果から、高結晶性の黒鉛の表面に、黒鉛よりは結晶性の低い熱分解炭素が被覆されていることがわかった。結晶性の低い炭素は PC の分解を起こさないことが知られており、熱分解炭素のコーティングにより PC 分解が抑制されることが期待された。

PC を含んだ電解液を用いて充放電特性を評価したところ、熱分解炭素のコーティング前の黒鉛負極では、初回の Li 挿入時に PC が分解され、初期クーロン効率は低い値を示した。特に粒径の大きな黒鉛ほど、効率は低い値を示した。熱分解炭素をコーティングした黒鉛では、初期クーロン効率の大幅な向上が見られた。低結晶性の炭素膜により PC の分解反応が抑制されたためと思われる。また、コーティング試料では、電流密度を大きくしたときの容量の低下が抑制されることがわかり、高速充放電特性の向上が期待された。

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、負極、熱分解炭素、黒鉛、CVD、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の負極材料として、総合的に優れた黒鉛材料が主に利用されている。低凝固点のプロピレンカーボネート (PC) を電解液として用いると、電池の使用可能温度範囲を低温側へ広げることができる。しかし、黒鉛電極では、PC を用いると、PC の連続的な分解や黒鉛構造の破壊が起きるなどの問題点がある。低結晶性熱分解炭素のコーティングは、PC 分解の抑制に効果があることが知られており、黒鉛と低結晶性炭素を混合する、液相のコールタールピッチに黒鉛粒子を浸漬し焼成する等の手法で黒鉛表面を低結晶性炭素で被覆する試みがなされているが、コーティング膜の均一性に難があり、PC 分解の抑制への効果は高くない。

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ている。気相から熱分解炭素膜をコーティングすることで、粒子に均一にコーティングを施すことが可能であることを明らかにしてきた。本研究では、粒径の異なる黒鉛を用いて、特に均一コーティングに優れたパルス CVD/CVI を利用して、熱分解炭素をコーティングし、PC 分解抑制への効果を充放電における電流密度を変化させながら評価した。

3. 研究の方法

黒鉛粉体として、SEC Carbon 社製、天然黒鉛 SNO-5 および 15 (平均粒径 5 および 15 μm) を用いた。以後、NG-5 および 15 と呼ぶ。ろ紙容器を作成し、その中へ粉体を封入し、Ar 雰囲気中 1000 $^{\circ}\text{C}$ 、4 時間保持することでろ紙容器を炭素化した。パルス CVI 法により、反応温度 950 $^{\circ}\text{C}$ 、原料ガスは C_3H_8 (30%) - H_2 として、低結晶性炭素をコーティングした。パルス CVI 処理前後の NG を用いて、BET 比表面積測定、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、ラマン分光測定、X 線回折測定により構造評価を行なった。電気化学特性は、定電流充放電測定により評価した。作用極には、NG と 12 wt.% PVdF を、NG : PVdF = 4 : 1 の重量比率で混合し、Cu 集電体に塗布して作製した。対極、参照極には、金属リチウムを用いた。電解液には、1 M LiClO_4 EC : DEC : PC (1 : 1 : 1 vol.)を用いた。測定条件は、電流密度 60、300、600 mA g^{-1} 、電位範囲 0~1.5 V (vs. Li/Li^+)、10 サイクルで行なった。

4. 研究成果

TEM 観察から、パルス CVI 処理により 15 mass%析出すると、NG 表面のコーティング炭素の膜厚は 60~80 nm であることが分かった。コーティング処理前後の NG-5 と 15 のラマンスペクトルを比較した。処理前の NG-5 と 15 においては、1580 cm^{-1} 付近に黒鉛構造に起因する G-band が大きく現れ、1360 cm^{-1} 付近の炭素構造の乱れに起因する D-band が弱いことから、表面近傍の構造の乱れは小さいことがわかった。処理後の NG-5 と 15 では、G-band のピーク強度が減少し、D-band のピーク強度が増加していることから、表面近傍の構造の乱れが大きくなっていることが分かり、黒鉛より結晶性の低い炭素膜がコーティングされたことが明になった。

Table1 に、電流密度 60 mA g^{-1} で充放電測定を行なった際の、パルス CVI 処理前後の NG の初期充放電容量と初期クーロン効率を示した。処理前の NG-5 と 15 では、ともに PC の分解による大きな不可逆容量が観測された。処理後の低結晶性炭素を 5 mass%コーティングさせた NG-5 と 15 では、不可逆容量が減少し、それぞれ、約 86 と 92 % の高い初期クーロン効率を得られた。これは、低結晶性炭素コーティングにより、電解液に用いた

PC の分解が抑制されて、表面保護被膜 (SEI) が良好に形成されたためだと考えられる。また、NG-5 と 15 の比較において、処理前では、NG-5 の方が、初期クーロン効率が高くなった。NG-5 の方が、エッジ面が多いため、電解液がより早く分解し、SEI 形成が早かったためであると考えられる。

Table1 Capacities and coulombic efficiencies of original and low crystalline coated NG ; 1 mol/L LiClO_4 EC:DEC:PC (1:1:1 vol.), current density : 60 mA g^{-1} .

Sample	Mass fraction (mass%)	Discharge capacity (mAhg^{-1})	Charge capacity (mAhg^{-1})	Coulombic efficiency (%)
NG-5	0	442	352	79.5
	5	414	359	86.8
NG-15	0	814	342	42.0
	5	382	353	92.4

Fig.2 に、電流密度を 60、300、600 mA g^{-1} に変えた際の充電 (Li 脱離) 容量の変化を示した。どの粒径の NG でも、電流密度が高くなるに従い容量は減少したが、NG-5 と 15 とともに、コーティング後の試料の方が、処理前より高い電流密度下で大きな容量を示した。熱分解炭素の結晶子の大きさは黒鉛よりかなり小さく、リチウムイオンの出入りがスムーズなためと推定される。この結果から、コーティング試料では、電流密度を大きくしたときの容量の低下が抑制されることがわかり、高速充放電特性の向上が期待された。

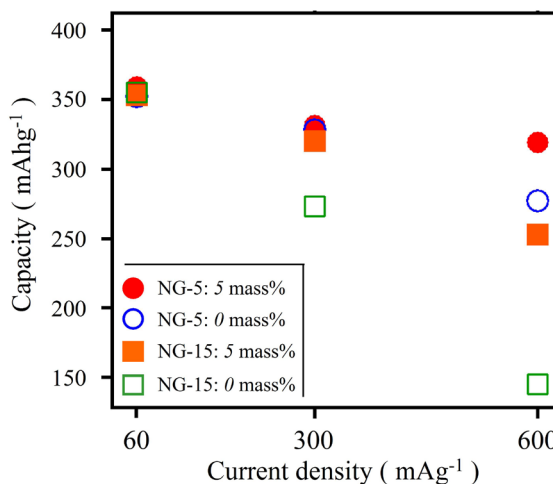


Fig.2 Dependence of capacity on current density for original and low crystalline carbon coated NG