

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06022

研究課題名(和文) リチウムイオン電池負極用ナノ炭素/シリコン/熱分解炭素複合材料の合成

研究課題名(英文) Preparation of pyrocarbon/silicon/nano-carbon composite materials for anode of lithium-ion battery

研究代表者

大澤 善美 (Ohzawa, Yoshimi)

愛知工業大学・工学部・教授

研究者番号：80278225

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、リチウムイオン電池負極用炭素の可逆容量、効率、サイクル特性などの電気化学的特性向上を目的に、表面にナノサイズの細孔を持つ多孔質炭素繊維をコア材料として用い、気相法によって、シリコン、続いて高結晶性熱分解炭素を多層被覆した新規負極材料の合成について検討した。得られた負極は、初期容量970 mAh/gと現在の負極材料である黒鉛の最大の容量より高い値を持つことを見出した。また、初期クーロン効率は黒鉛と同程度であり、良好なサイクル特性を有していることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リチウムイオン電池は、電気自動車等の電源として期待されており、更なる性能向上を目指した研究開発が盛んである。電池の性能向上のキーポイントの一つは電極材料の高機能化である。本研究で創製したリチウムイオン電池用の新規負極材料は、現行の負極材料である黒鉛が持つことができる最大の容量を凌駕する大きな容量を持ち、充放電を繰り返しても容量低下が小さいという特徴を持つ点で注目される。一回の充電でより長く使用でき寿命も長い次世代型リチウムイオン電池の開発に繋がると期待できる点で社会的意義を見出すことができる成果である。

研究成果の概要(英文)：In present study, silicon and pyrocarbon was coated on the porous carbon fibers with nanometer-sized pores as core carbon using chemical vapor deposition technique, and effect of the silicon / pyrocarbon deposition on electrochemical properties was examined. Crystalline silicon was deposited on core carbon without the formation of SiC that was inert with lithium. Charge capacity (Li de-intercalation) of the pristine carbon fiber was successfully increased up to 970 mAh/g by coating with 16 mass% silicon and 10 mass% pyrocarbon. Cycle ability was improved for the sample coated with both silicon and pyrocarbon. It is considered that the deposited silicon tightly adhered to the porous core carbon with so-called anchor effect. Pyrocarbon-coated sample showed the high first coulombic efficiency. It is supposed that high crystalline pyrocarbon films prevented the irreversible reaction with the electrolyte solvents.

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 炭素 熱分解炭素 シリコン 化学蒸着法 コーティング

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

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、大電流時の出力向上、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、シリコンや酸化シリコンに代表されるシリコン系材料など大容量化が期待できる異種材料を複合化したりすることが現実的である。

シリコン系材料は非常に大きな理論容量を持つことから、大変魅力的な材料であり精力的に研究が進められている^{①、②}。しかし、充放電に伴う体積変化が著しく、サイクルに伴う容量劣化が大きいと、実用には至っていない。体積変化の影響を緩和するため、シリコン粒子の微粒化(ナノサイズ化)が検討されているが、比表面積が大きくなり、電解液の分解などによる初期クーロン効率の低下や安全性の低下を引き起こすのが問題である。また、ニッケルや銅箔上に数十nm程度以下の薄膜状シリコンを形成すると充放電サイクルによる容量低下が抑制されるが、薄膜電極の場合、負極全体としての容量を稼ぐことは困難である。全容量を犠牲にすること無く、サイクル劣化も小さい材料として有望なものは、既存の炭素の表面にシリコンを複合化した材料と思われる。

改質や複合化の手法としては、主に固相法、湿式法や機械的ミリングなどが検討されているが、これらは精密構造制御が容易でなく、現状では、顕著な成果が得られていない。本研究では、高い容量(400~500mAh/g)を有し、充放電サイクル特性、大電流下での特性も良好なセルロース繊維炭素化合物をコアにして、気相法(CVD法)を用いて、比較的結晶性の高い熱分解炭素と大容量が期待できるシリコンをコーティングすることで、大容量で容量ロスが小さい炭素/シリコン複合体を合成できることを見出していた^③。しかし、更なる大容量化を狙い、シリコンの膜厚を増やすと、充放電サイクルによる容量劣化が大きくなるのが問題点となった。この場合、コア炭素の表面にナノポアを形成し比表面積を増やせば、結果として同じ重量のシリコンをコーティングしても膜厚は減少することになる。従って、ナノポアを有し高比表面積である炭素をコアとして選定し、CVD法を用いて、シリコンならびに高結晶性熱分解炭素膜をシェルとして表面に析出させることで、さらなる大容量化とサイクル特性の向上が両立した新規負極の開発が可能ではないかと考え、本研究の着想に至った。

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、1000℃前後以下で熱処理されナノスケールのポアを有する高比表面積で大容量のナノ炭素の炭素化条件を明らかにし、作製した炭素をコアに、気相法である化学蒸着法(CVD)を利用して、シリコン、続いて高結晶性熱分解炭素をシェルとして多層被覆した新規炭素を合成する。表面のナノスケールでの構造が、負極材料の電気化学的特性にどのように影響するかを解明し、最大の性能を引き出すための最適構造を構築する。最終的には、現在の負極である黒鉛を凌ぐ容量を有し充放電サイクル劣化も小さく、また、電解液の分解が抑制され、容量ロスが小さく安全性に優れるという特性を持った負極材料を開発する。

3. 研究の方法

コア炭素となる高表面積炭素は、市販の濾紙(アドバンテック東洋 No. 590)もしくは木材(市販のスギ材)を、Ar気流中、700~1000℃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。

シリコンコーティングのCVD条件として、温度は800℃とし、原料ガスには6 vol.% テトラクロロシラン(SiCl₄)-水素(H₂)を用い、総流量5 cc/secとした。また、カーボンコーティングのCVD条件として、温度は900℃とし、原料ガスには30 vol.%プロパン(C₃H₈)-窒素(N₂)を用い、総流量5 cc/secとした。

試料の結晶性は、XRD(X-Ray Diffraction, Shimadzu, XD-610)、及びラマン分光法(RENISHAW, inVia Reflex 532St, レーザ光源: 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。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。

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。

4. 研究成果

(1) コア炭素材料の構造と電気化学的特性評価

木材（スギ）と濾紙（セルロース繊維）を、800～1000℃で炭素化を行うことで、それぞれ木質多孔質コア炭素、及びセルロース多孔質コア炭素を作製し、比表面積を評価した。BET法による比表面積の解析結果から、1000℃で炭素化を行ったセルロース多孔質コア炭素および木質多孔質コア炭素の比表面積は、それぞれ平均 190、及び 100 m²/g であった。900℃で炭素化した試料も同程度の比表面積であることが分かった。しかし、800℃での値はいずれのコア炭素も低くなった。本研究では基質のコア炭素の表面近傍にナノポアが存在し、表面積を上げることで、シリコンとの密着性を向上させることが目的であるので、黒鉛（5 m²/g）より高い比表面積が得られたことは大きな成果と考えられる。

電気化学的特性評価として、各温度で炭素化した多孔質コア炭素の充放電容量を測定したが、初期クーロン効率が低く、表面に厚い SEI 膜が形成され、コア炭素の有する容量を適切に評価することが困難であった。そこでコア炭素に熱分解炭素を 2 mass% 程度と少量だけコーティングしてから、初期充放電曲線を解析したところ、低温で炭素化したコア炭素ほど高い初期容量を示すことを明らかにした。木質、セルロース繊維いずれのコア炭素を用いた場合も、1000℃で 450 mAh/g 程度、900℃で 500 mAh/g 程度、800℃で 550 mAh/g 程度と、現行負極の黒鉛を超える容量が得られることを見出した。なお、熱分解炭素をコーティングした試料の SEM 画像と TEM 画像を解析した結果、熱分解炭素は層状に析出していることを明らかにした。熱分解炭素のコーティングは、不可逆容量の減少にも効果が高い。これは、層状の熱分解炭素を析出させることで活性なエッジ面や表面あるいは末端の官能基と電解液との接触を防ぎ、また、比表面積の減少で、不可逆容量の原因となる電解液の分解等を抑制したためと推察している。この結果は、後述のシリコンコーティング後に熱分解炭素をマルチコーティングすることは、負極表面での電解液の分解などの不可逆反応を抑制し、高効率化と安全性の向上に効果が高いことを示している。このことから、表面構造と電気化学的特性との関係について、重要な解明を行うことができたと思われる。

以上の検討より、コア炭素としては、黒鉛より高い比表面積と容量を持った 900℃で炭素化したセルロース多孔質炭素が適していると判断した。

（2）シリコン、熱分解炭素をコーティングしたコア炭素材料の構造と電気化学的特性評価

900℃で炭素化したセルロース多孔質コア炭素に、シリコンのみをコーティングした試料、及びシリコン、続いて熱分解炭素をマルチコーティングした試料を作製した。XRD の結果より、 $2\theta = 28.4^\circ$ にシャープなピークが確認でき、結晶性の高いシリコンが析出したことが確認された。又、炭素の C002 回折ピークが高角度側にシフトしたことから、シリコン上に析出した熱分解炭素の結晶性はコアのセルロース由来の難黒鉛化性炭素繊維より高いことがわかった。SiC のピークは観察されなかった。SiC はリチウムと電気化学的に不活性であり、絶縁物であるため、SiC の生成は好ましくないが、XRD からのみの判断ではあるが、SiC の生成は認められなかった。SEM および TEM 像から、作製した負極は、ランダムに配向した炭素繊維間に数ミクロン程度の間隙を有しており、炭素繊維の表面にコーティングによって数ミクロン程度の大きさのこぶ状のシリコンが蒸着していることを観察した。当初は薄膜上のシリコン蒸着を想定しており想定外であったが、この結果は、数ミクロンサイズの粒子状のシリコンの混合でも、後述の負極性能において同じ効果が得られる可能性を秘めており、電極作製の工業的幅を広げる意味で、今後の展開が期待される成果と考えられる。

図 1 に、コーティングを行った試料の初期充放電曲線を示した。初期充放電曲線を解析した結果から、シリコンのみをコーティングさせた試料では、初期容量が 613 mAh/g (Si 8.9 mass%)、807 mAh/g (Si 16.4 mass%) となり、現行のリチウムイオン電池の負極に用いられている天然黒鉛 (372 mAh/g) よりも高い容量が得られることを見出した。また、シリコンのコーティング後、熱分解炭素をマルチコーティングした試料では、さらに初期容量が増加し、例えば、シリコンを 16 mass% 蒸着後、カーボン 10 mass% 蒸着させた試料は、974 mAh/g の容量となり、シリコンのみを 16.4 mass% 蒸着しただけの試料より高い容量であった。さらに、マルチコーティング試料では、初期クーロン効率 80% 以上を示し、シリコンのみをコーティングした試料の約 70% よりも改善されることを明らかにした。これらの結果は、シリコン表面に蒸着した熱分解炭素が導電性を向上させシリコン利用率を向上させたこと、及び SEI の生成を抑制したためであると推察している。

次に、図 2 に、コーティングを行った試料の容量維持率を示した。シリコンのみを蒸着させた試料では、8.9% のシリコン蒸着量の時は、30 サイクル後の容量維持率は、約 90% と高い値を示すことを明らかにした。この結果は、基質のコア炭素の表面近傍にナノポアを形成し、表面積を上げることで、シリコンとの密着性を向上させ、サイクル特性を向上させるという本研究の狙いの妥当性を支持する成果である。また、炭素繊維に蒸着させたシリコンが繊維間の空隙内で体積変化を起こし、負極全体としての膨張を緩和し電極体の破壊を抑制した効果も考えられる。シリコンの蒸着量をさらに増加させた試料 (Si 16.4 mass%) では、30 サイクル後の容量維持率は約 80% となり、シリコンの蒸着量の増加により容量維持率が低下する傾向が観察された。しかし、シリコンを 16 mass% 蒸着後、熱分解炭素を 10 mass% 蒸着させることで、容量維持率は 87% 程度となり、シリコンのみの試料の容量維持率より高くなることを見出した。これは炭素繊維上に析出したシリコンと基材の炭素繊維との間の結着が、カーボンコーティングによりさらに強固になり、充放電によるシリコンの剥離を抑制したためと考察した。

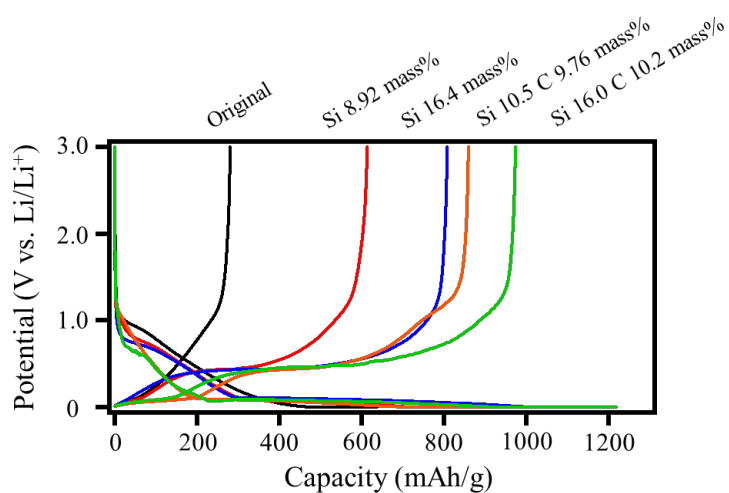


図1. セルローズ多孔質コア炭素、及びコア炭素にシリコン／熱分解炭素を析出させた試料の初期充放電曲線

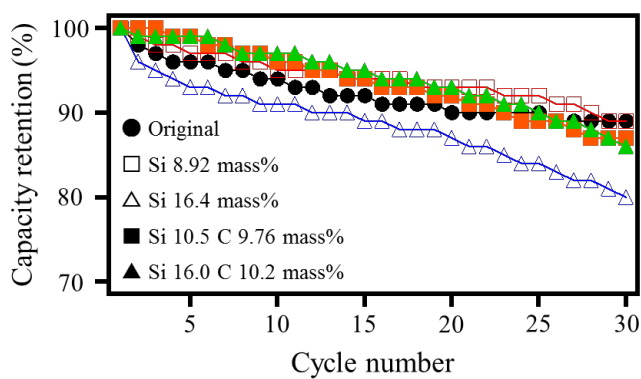


図2. セルローズ多孔質コア炭素、及びコア炭素にシリコン／熱分解炭素を析出させた試料の容量維持率

<引用文献>

- ① 松本健俊、「リチウムイオン二次電池用シリコン系負極剤の開発動向」、第1編(第2章)、シーエムシー出版、pp. 11-19 (2019).
- ② 道見康弘、薄井洋行、坂口裕樹、「リチウムイオン二次電池用シリコン系負極剤の開発動向」、第2編(第5章)、シーエムシー出版、pp. 200-214 (2019).
- ③ 大澤善美、糸井弘行、「LIBの高容量・高耐久化のための電極-電解液(質)の界面制御技術と解析・評価法」、技術情報協会、pp. 50-54 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 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	4. 巻 54
2. 論文標題 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	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 愛知工業大学研究報告	6. 最初と最後の頁 84-89
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) http://hdl.handle.net/11133/3498	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 大澤善美, 恩徳拓哉, 澤野晃輝, 糸井弘行	4. 巻 53
2. 論文標題 パルスCVI法により多孔質基質内に析出した熱分解炭素の構造と電気化学的特性	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 愛知工業大学研究報告	6. 最初と最後の頁 70-74
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 長谷川達郎, 糸井弘行, 大澤善美
2. 発表標題 パルスCVI法を用いた導電助剤炭素への熱分解炭素コーティングと電気化学的特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部第56回東海若手セラミスト懇話会 (2018年夏期セミナー)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 澤野晃輝, 糸井弘行, 大澤善美
2. 発表標題 パルスCVI法を用いて熱分解炭素コーティングしたスギ炭素化物のリチウムイオン電池負極特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部第56回東海若手セラミスト懇話会 (2018年夏期セミナー)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷川達郎、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 パルスCVI法による導電助剤炭素へのカーボンコーティングと電気化学的特性評価
3. 学会等名 炭素材料学会第56回炭素材料夏期セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 澤野晃輝、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 パルスCVI法を用いて熱分解炭素コーティングしたスギ炭素化物の構造評価及びリチウムイオン電池負極特性
3. 学会等名 炭素材料学会第56回炭素材料夏期セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 澤野晃輝、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 化学気相含浸法を用いたスギ炭素化物への熱分解炭素コーティングと構造評価及びリチウムイオン電池用負極特性
3. 学会等名 第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷川達郎、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 パルスCVI法によるリチウムイオン二次電池の電極部材用炭素へのカーボンコーティング
3. 学会等名 第44回炭素材料学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 澤野晃輝、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 スギ炭素化物への化学気相含浸法を用いた熱分解炭素コーティングと構造評価及びリチウムイオン電池負極特性
3. 学会等名 第44回炭素材料学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 恩徳拓哉、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 CVD法を利用したリチウムイオン電池用負極炭素材料へのシリコンコーティングと電気化学特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部第54回東海若手セラミスト懇話会（2017年夏期セミナー）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 澤野晃輝、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 パルスCVI法による木質炭素材料へのカーボンコーティング
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部第54回東海若手セラミスト懇話会（2017年夏期セミナー）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 恩徳拓哉、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 CVD法を利用したリチウムイオン電池用負極炭素材料へのシリコンコーティングと構造評価および電気化学特性評価
3. 学会等名 炭素材料学会第55回炭素材料夏期セミナー
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 澤野晃輝、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 パルスCVI法を用いた木質炭素材料への熱分解炭素コーティングと電気化学特性評価
3. 学会等名 炭素材料学会第55回炭素材料夏期セミナー
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 恩徳拓哉、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 化学蒸着法によるリチウムイオン電池用負極炭素材料へのシリコンコーティングと電気化学特性評価
3. 学会等名 第44回炭素材料学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 澤野晃輝、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 パルスCVI法を用いた木質炭素材料への熱分解炭素コーティングと構造評価及び電気化学特性評価
3. 学会等名 第44回炭素材料学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 谷川達郎、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤風雅、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 流通式CVD法を用いて熱分解炭素をコーティングしたSi - 黒鉛混合粉体の構造解析及び電気化学特性評価
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuga Sato, Hiroyuki Itoi, Yoshimi Ohzawa
2. 発表標題 Structural and electrochemical properties of Si/graphite mixed powder coated with pyrocarbon using CVD method
3. 学会等名 2nd International Workshop on Green Energy System and Devices (IWGESD2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tatsuro Hasegawa, Hiroyuki Itoi, Yoshimi Ohzawa
2. 発表標題 pyrocarbon coating on carbon for negative electrode of the Lithium-ion battery by pressure-pulsed chemical vapor infiltration method
3. 学会等名 2nd International Workshop on Green Energy System and Devices (IWGESD2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長谷川達郎、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 パルスCVI法を用いた負極部材炭素へのカーボンコーティングと構造及び電気化学特性評価
3. 学会等名 炭素材料学会第57回炭素材料夏期セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤風雅、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 流通式CVD法を用いて熱分解炭素をコーティングしたSi - 黒鉛混合粉体の構造解析
3. 学会等名 炭素材料学会第57回炭素材料夏期セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長谷川達郎、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 パルスCVI法を用いて表面修飾を施した負極部材炭素の構造及び電気化学的特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部第58回東海若手セラミスト懇話会（2019年夏期セミナー）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤風雅、糸井弘行、大澤善美
2. 発表標題 流通式CVD法を用いたSi - 炭素混合粉体へのカーボンコーティング
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部第58回東海若手セラミスト懇話会（2019年夏期セミナー）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計5件

1. 著者名 大澤善美、糸井弘行	4. 発行年 2018年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 522
3. 書名 電気化学・インピーダンス測定の実験手法と事例集	

1. 著者名 大澤善美、糸井弘行	4. 発行年 2017年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 602
3. 書名 次世代電池用電極材料の高エネルギー密度、高出力化	

1. 著者名 大澤善美、糸井弘行	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 251
3. 書名 リチウムイオン二次電池用シリコン系負極材の開発動向	

1. 著者名 大澤善美、糸井弘行	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 522
3. 書名 リチウムイオン電池の分析、解析と評価技術 事例集	

1. 著者名 大澤善美、糸井弘行	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 234
3. 書名 リチウムイオン二次電池用炭素系負極材の開発動向	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----