

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550238

研究課題名(和文)炭素及びシリコンからなるコアシェル構造を有したリチウムイオン電池負極材料の合成

研究課題名(英文)Preparation of pyrocarbon/silicon/carbon-fiber 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) 3,700,000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、不可逆容量、サイクル特性などの電気化学的特性向上を目的に、1000℃以下で熱処理された低結晶性炭素をコア材料として用い、CVD法を利用して、高結晶性熱分解炭素、ならびにシリコンをシェル材料として多層被覆した新規負極材料の合成について検討した結果、初期容量1150 mAh/gと現在の負極材料である黒鉛の理論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。

研究成果の概要(英文)：In present study, silicon and pyrocarbon was coated on the low crystalline carbon fibers as core carbon using chemical vapor deposition technique, and effect of the thin film silicon / pyrocarbon coating 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 1150 mAh/g by coating with 22 mass% silicon and 7 mass% pyrocarbon. Capacity fade was occurred during the charge-discharge cycling for the sample of carbon fiber coated with silicon only. Cycle ability was improved for the sample coated with both silicon and pyrocarbon. It is considered that thin pyrocarbon film is preferable for preventing the particle fracturing.

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 炭素 シリコン CVD コーティング

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池の負極材料には、総合的に優れた黒鉛系材料が主に用いられていますが、黒鉛の容量には限界(理論容量: 372mAhg^{-1})がある。新規負極材料のうち、シリコン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はあるが、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薄膜をコーティングなどにより複合化した材料と思われる。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おり¹⁻³⁾、この手法を適用することで前述の新規複合負極材料が創製できると考えられた。

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た低結晶性炭素をコアに、気相法である化学蒸着法(CVD)を利用して、高結晶性熱分解炭素、ならびにシリコン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、炭素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、黒鉛を凌ぐ容量を有し、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用炭素を開発する。

3. 研究の方法

コア炭素となる低結晶性炭素は、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 x 10mm x 0.6mm にカットすることで作製した。この板状基材に、パルス CVI 装置³⁾を用いて、 $\text{C}_3\text{H}_8(30\%)\text{-H}_2$ 原料ガスから熱分解炭素を、 $\text{SiCl}_4(4\%)\text{-H}_2$ 原料ガスからシリコンを析出させた。0.7 kPa 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、熱分解炭素の場合 820、シリコンの場合 900 とした。試料の結晶性は、XRD (X-Ray Diffraction, Shimadzu, XD-610)、およびラマン分光法 (RENISHAW, inVia Reflex 532St, レーザ源: 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。

充放電試験は、北斗電工 HJSM-8 を用いて、ガラス製 3 極式セル中、25 で行った。板状試料を Ni メッシュ製ホルダーに挟み込むことで作用極を作製し、120、真空下で一晩乾燥して評価に供した。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 volume)を用いた。放電(Li 挿入)は、定電流 60 mA g⁻¹の後、3mV 定電圧保持、トータル放電時間はそれぞれ 24 時間とし、充電(Li 脱離)は、定電流 60 mA g⁻¹、終止電圧 2V とした。

4. 研究成果

(1) 複合負極材料の構造解析

図. 1 に、コア炭素として紙から 1000 で炭素化することで作製したセルローズ繊維炭素化物について、コーティング処理前の繊維、熱分解炭素のみをコーティングした繊維、及びシリコンと熱分解炭素をマルチコーティングした試料の XRD パターンを示した。未処理のコア炭素と比較して、熱分解炭素のみをコーティングした試料は、C002 回折ピークの現れる角度が高角度側にシフトしているのが確認できる。このピーク角度から d 値を計算してみたところ、 $d = 0.395\text{ nm}$ (コーティング前) から $d = 0.355\text{ nm}$ (コーティング後) に変化していた。これはコアである難黒鉛化性炭素繊維の面間隔より黒鉛に近い面間隔を持つ結晶性の高い熱分解炭素が析出したことを示している。また、シリコンと熱分解炭素をマルチコーティングした試料は、 28.4° にシャープなピークが確認でき、結晶性のシリコンが析出したことが確認された。又、熱分解炭素のみをコーティングした時と同様に、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もコアの難黒鉛化性炭素繊維より高いことがわかる。また、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。

(2) コア炭素材料の電気化学的特性評価

コーティング処理前のコア炭素の充放電挙動を解析したところ、難黒鉛化性炭素において一般的に見られるように、0.1V 以下の長い電位平坦領域と電位が徐々に変化する

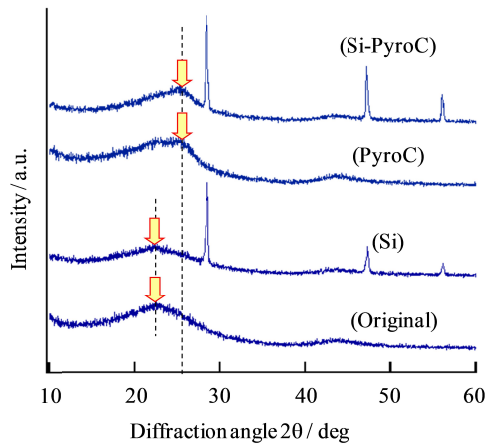


図1. 熱分解炭素 (PyroC) 及び Si をコーティングした難黒鉛化性炭素繊維の XRD パターン

領域を有する挙動を示した。ろ紙から 1000 で得られたコア炭素の可逆 (充電、Li 脱離) 容量は、 370 mA h g^{-1} と黒鉛の理論容量 (372 mA h g^{-1}) に近い高い容量を示した。可逆容量は炭素化温度を低くすることで大きくなることが分かった。800 で炭素化したセルロース繊維炭素化物は、 524 mA h g^{-1} と大きな容量が得られた。さらに、杉を、700 から 1000 で、アルゴン雰囲気中、4 時間炭素化することでも、 372 mA h g^{-1} 以上の容量が見出された。このように、セルロース繊維、及び木材において、黒鉛を超える高容量炭素の合成条件を見出すことができ、充分な研究の進展が得られたと考えられる。しかし、コーティング処理を行っていないコア炭素の不可逆容量は、例えば 1000 で炭素化したセルロース繊維で、 186 mA h g^{-1} と大きく、初期クーロン効率は 66% と低い値であった。コーティング処理前のコア炭素は、結晶性が低く、また比表面積が比較的大きいので、電解液の分解などの不可逆反応が著しいためと考えられた。

(2) 熱分解炭素をコーティングしたコア炭素材料の電気化学的特性評価

1000 で得られたセルロース繊維炭素化物に 23 mass% の熱分解炭素のみをコーティングした試料では、電位の変化の挙動には大きな差は見られず、容量も 380 mA h g^{-1} と処理前と同程度であった。しかし、不可逆容量は、 67 mA h g^{-1} 程度まで大きく減少し、クーロン効率は 85% に向上した。同様の効果は、木質炭素化物でも見られた。この結果は、結晶性が高く層状構造の熱分解炭素がコーティングされ、活性なエッジ面や官能基が電解液と接触する程度が小さくなったこと、及び比表面積が大きく減少したこと、これらの相乗効果により電解液の分解等の不可逆反応が大きく抑制されたためと考えられる。このように、

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。

(3) シリコン、および熱分解炭素をコーティングしたコア炭素材料の電気化学的特性評価

1000 で炭素化したセルロース繊維に、11 mass% のシリコンと 7 mass% の熱分解炭素をマルチコーティングした試料初期充放電曲線を図 2 に示した。充電 (Li 脱離) 曲線の 0.5 V 近傍に新しいプラトーが現れ、1st サイクルの可逆容量が 631 mA h g^{-1} と処理前のコア炭素より高い容量を示した。シリコンによる容量増加を反映した結果と思われる。又、初期クーロン効率は 84% と比較的高く、シリコンの上にさらに熱分解炭素薄膜をコーティングした効果と考えられる。

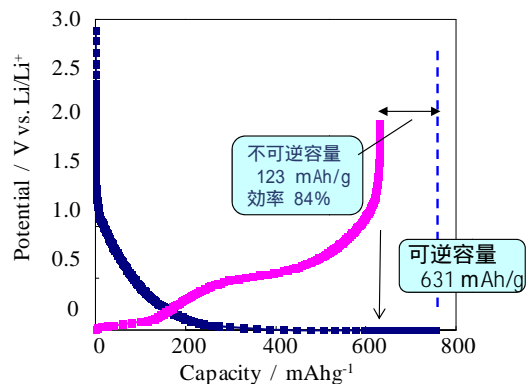


図2. セルロース繊維炭素化物 (コア炭素) にシリコンおよび熱分解炭素をマルチコーティングした試料の初期充放電曲線

試料中の重量割合: シリコン 11%、熱分解炭素 7%

図 3 に、1000 で得られたセルロース繊維繊維コア炭素に、シリコンもしくは熱分解炭素のみをコーティングした試料、及びその両方をマルチコーティングした試料の充放電サイクル特性を示した。熱分解炭素のみをコーティングした試料は、充放電サイクルによる容量低下はほとんど見られず、良好なサイクル特性を示した。しかし、シリコンのみをコーティングした試料は、容量の初期値は 950 mA h g^{-1} と大きいですが、5 サイクル程度で、コア炭素と同程度の容量まで低下した。シリコン膜の剥離などが要因と考えられる。一方、11 mass% のシリコンと 7 mass% の熱分解炭素をマルチコーティングした試料では、サイクルによる大きな容量低下は見られない。これはシリコン膜上の熱分解炭素膜がシリコンの剥離を抑制したためではないかと推定している。マルチコーティングを行った試料で、シリコンのコーティング量を 22 mass% と多くすると、初期の容量が 1150 mA h g^{-1}

と大きく増加していることが分かる。しかし、容量低下の割合がやや大きくなった。熱分解炭素のコーティング量の最適化を検討する必要がある。しかし、シリコンのみをコーティングした試料と比較するとサイクル特性の改善が見られた。充放電測定を 10 サイクル行った後のコア炭素にシリコンのみをコーティングした試料と、シリコンと熱分解炭素の両方をマルチコーティングした試料の SEM 観察を行ったところ、シリコンのみをコーティングした試料では、表面に析出している Si に、Li との合金化における体積膨張によりクラックが生じているのが確認できた。一部のシリコンは、コア炭素から剥離したものと思われ、容量の低下を引き起こしたと推察された。一方、シリコンと熱分解炭素の両方をマルチコーティングした試料では、クラックの発生は見られなかった。シリコンコーティングの後、さらに表面を熱分解炭素でコーティングすることにより Si の体積膨張によるクラック等の発生を抑制することができると考えられた。

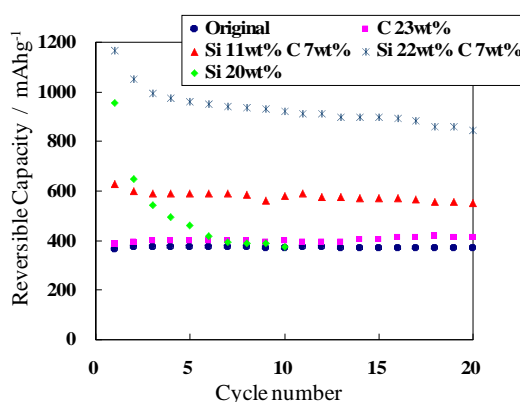


図 3. セルローズ繊維コア炭素にシリコン、もしくは熱分解炭素のみをコーティングした試料、及びその両方をマルチコーティングした試料のサイクル特性

以上、本研究により、シリコン膜で大容量化を、熱分解炭素膜で電解液分解の抑制による高効率・安全性向上とサイクル特性向上の機能の複合化が可能であることを明らかにし、リチウムイオン電池負極材料の性能向上に役立つ成果が得られたと思われる。

<引用文献>

- 1) M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, Y. Hara, Y. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, 147, pp. 1245-1250, 2000.
- 2) Y. Ohzawa, Y. Yamanaka, K. Naga and T. Nakajima, *J. Power Sources*, 146 (2005) 125.
- 3) 大澤善美, 炭素, 2006 [No. 222], (2006) 130.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

大澤善美, 伊藤啓, 近藤裕保, 糸井弘行, 中島 剛, 「熱分解炭素をコーティングした難黒鉛化性炭素繊維のリチウムイオン電池負極特性」, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 査読無, 第 16 号, pp. 37-42 (2014).

大澤善美, 春日井喬尋, 岡部拓美, 中島 剛, 「パルス CVI 法による低温焼成炭素紙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」, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 査読無, 第 14 号, pp. 35-40 (2012).

〔学会発表〕(計 20 件)

伊藤 啓, 糸井弘行, 大澤善美, 「CVD 法を利用した天然黒鉛へのシリコンおよびカーボンコーティングとリチウムイオン電池負極特性評価」, 第 41 回炭素材料学会年会, 2014 年 12 月 8-10 日, 大野城まどかぴあ (福岡県・大野城市)

近藤裕保, 糸井弘行, 大澤善美, 「リチウムイオン電池負極用球状炭素粉体へのパルス CVI 法を用いた熱分解炭素コーティングと電気化学的特性評価」, 第 41 回炭素材料学会年会, 2014 年 12 月 8-10 日, 大野城まどかぴあ (福岡県・大野城市)

Hiroyasu Kondo, Akira Abe, Yoshimi Ohzawa, Tsuyoshi Nakajima, Alain Tressaud, "Pyrocarbon-coating on mesocarbon microbeads and their anode properties for lithium ion batteries", 17th International Symposium on Intercalation compounds, May 12-16, 2013, Sendai (Japan).

Hiroshi Ito, Shunsuke Yamada, Yoshimi Ohzawa, Tsuyoshi Nakajima, Henri Groult, "Silicon-coating on natural graphite for anode of lithium-ion battery using chemical vapor deposition method", 17th International Symposium on Intercalation compounds, May 12-16, 2013, Sendai (Japan).

大澤善美, 近藤裕保, 糸井弘行, 中島 剛, 「パルス CVI 法による各種温度で焼成した炭素材料への熱分解炭素コーティングと電気化学的特性評価」, 第 40 回炭素材料学会年会, 2013 年 12 月 3-5 日, 京都教育文化センター (京都府・京都市)

小川祐平, 大澤善美, 中島 剛, 「セルローズ粉末から得た低温焼成炭素へのカーボンコーティングと電気化学的特性評価」, 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2012 年 11 月 10-11 日, 名古屋工業大学 (愛知県・名古屋市)

〔図書〕(計 5 件)

大澤善美, 糸井弘行, 技術情報協会, 「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（金属・合金系負極材料のコーティング技術とリチウムイオン電池負極体積膨張劣化改善 ～シリコン、熱分解炭素マルチコーティング～）」, pp.50-54 (2015).

大澤善美, 炭素材料学会、「カーボン材料実験技術[製造・合成編](CVI法による炭素系複合材料の作製)」, pp.318-327 (2013).

大澤善美, 技術情報協会、「電気化学/インピーダンス測定ノウハウと正しいデータ解釈(難黒鉛化性炭素負極材料の電気化学的特性とその測定法)」, pp.254-257 (2013).

〔その他〕

ホームページ

<http://aitech.ac.jp/~ohzawa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大澤 善美 (OHZAWA, Yoshimi)

愛知工業大学・工学部応用化学科・教授

研究者番号：80278225