

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

Pyrocarbon-coating on carbon paper carbonized at low temperature and its anode property for lithium-ion battery

大澤善美†, 春日井喬尋†, 岡部拓美†, 中島 剛†
Yoshimi Ohzawa, Takahiro Kasugai, Takumi Okabe, Tsuyoshi Nakajima

Abstract Using pressure-pulsed chemical vapor deposition (PCVD) technique, pyrolytic carbon (pyrocarbon) was coated at 800°C from C₃H₈(30%)-N₂ gas system on the carbon paper substrate carbonized at 800 °C. It was revealed from XRD that the crystallinity of pyrocarbon was higher than that of carbon paper. BET surface area was decreased from 361 m² g⁻¹ of the original substrate to 2.3 m² g⁻¹ of the pyrocarbon-coated sample. High irreversible capacity of 550 mA h g⁻¹ was observed in the original carbonized paper, reflecting the disordered structure and high surface area. Irreversible capacity was reduced to 150 mA h g⁻¹ by coating with 8 mass% pyrocarbon, which would be attributed to high crystallinity and low surface area of pyrocarbon. Reversible capacity of the sample coated with 8 mass% pyrocarbon was 597 mA h g⁻¹, which was higher than that of the original carbon paper.

1. 緒言

黒鉛は総合的に優れたリチウムイオン二次電池負極用材料であるが、容量には限界（理論容量 372 mAhg⁻¹）があり、又、低温での特性に優れたプロピレンカーボネート（PC）系の電解液を分解するため、PC を含む電解液中では黒鉛を用いることはできない。1000-1300°C程度で得られた一部の難黒鉛化性炭素のような低結晶性炭素は、黒鉛の理論容量を超える負極用活物質として検討され、その一部は実用化されたことがある^{1),2)}。1000°Cより低温で得られた炭素（低温焼成炭素）も高い容量を持つものがあり注目されたが³⁾、不可逆容量が、黒鉛の 30-70 mAhg⁻¹と比較してかなり大きく初期クーロン効率が低い、サイクル特性が悪い、電位変化においてヒステリシスが現れる等の問題点がある。

負極用炭素材料の特性の向上のため、いくつかの表面修飾法が試みられており⁴⁾⁻⁸⁾、これらのうち、CVD (chemical vapor deposition、化学気相成長) 法を利用した、コアとなる炭素の表面への熱分解炭素のコーティングも効果的な

手法である。例えば、コアとなる高結晶性黒鉛粒子の表面へ、CVD 法により結晶性の低い熱分解炭素をコーティングすることで、PC 系電解液の分解と黒鉛の剥離を抑制することが可能である^{9),10)}。また、1000-1300°C程度で得られた難黒鉛化性炭素に、CVD 法の一種であるパルス CVD/CVI (Chemical Vapor Infiltration) 法を用いて、緻密で結晶性の高い炭素をコーティングすることで、不可逆容量を低減できることが報告されている¹¹⁾。この結果から、低温焼成炭素へ熱分解炭素をコーティングすることで、低結晶性炭素の持つ問題点のうち少なくとも大きな不可逆容量については低減できるものと期待される。

本研究では、濾紙を 800°Cで炭素化することで得た低温焼成炭素紙をモデル的に基質として使い、気相から熱分解炭素をコーティングし、処理前後での表面構造とリチウムイオン二次電池負極特性の変化について比較検討した。

2. 実験

基質となる低温焼成炭素紙は、市販の濾紙（アドバンテック東洋 No.590）を、Ar 気流中、800°Cで、4 時間保持す

† 愛知工業大学 工学部 応用化学科（豊田市）

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。濾紙を用いることで、不純物の含有量を少なくでき、また、板状のためそのまま電極として使用でき、バインダーなどを必要としない。従って、不純物やバインダーの影響を排除した負極特性評価が可能である。熱分解炭素コーティングには、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^{12),13)}。従来の流通型 CVD 法に比較して、条件を適切に設定することで、良質で結晶性が高い炭素を均一にコーティングすることが容易である^{14),15)}。本研究では、典型的なパルス CVD/CVI 装置¹³⁾を用いて、C₃H₈(30%)-N₂ 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 800 °C とした。

パルス CVD 処理した試料の結晶性は、XRD (X-Ray Diffraction, Shimadzu, XD-610) で評価した。また、比表面積は、窒素吸着装置 (Shimadzu, Micromeritics, Gemini2375) を用いて BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法で評価した。試料の表面形態は、SEM (Scanning Electron Microscopy, JEOL, JSM820) 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、板状試料を Ni メッシュ製ホルダーに挟み込むことで作製し、120°C、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(1:1volume)を用いた。放電(Li 挿入)は、定電流 30 mA g⁻¹ の後、3mV 定電圧保持、トータル放電時間 48 時間とし、充電(Li 脱離)は、定電流 30 mA g⁻¹、終止電圧 3V とした。なお、本実験では、充放電試験の試料サイズを 15mm×10mm×0.6mm で一定としたため、パルス CVD の処理時間が長い試料ほど、評価試料の重量は大きくなり、電流値は大きくなる。

3. 結果と考察

3.1 熱分解炭素のコーティングによる構造変化

Table 1 には、パルス CVD 処理におけるパルス数 (流通 CVD 法における処理時間に相当) に対する、試料中の熱分解炭素の重量分率と BET 比表面積の変化を示した。処理前の炭素紙の BET 比表面積は、361 m² g⁻¹ であったが、500 パルスの CVD 処理により著しく減少していることがわかる。BJH 法によるメソポア分布の解析では、処理前の

炭素化物には、2-10 nm のメソポアが多く存在していたが、熱分解炭素のコーティングにより、著しい減少が見られた。これらの結果は、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樣に被覆されたことを示唆している。また、パルス数を増加し熱分解炭素の析出量を増加させると、比表面積は徐々に減少した。500 パルスの処理では充填が未完了であるサイズの大きいポアが、順次、充填されていくためと考えられる。

Table 1 Mass fraction of pyrocarbon and BET surface area of original and pyrocarbon-coated carbon papers.

Pulse number	Mass fraction of pyrocarbon / mass%	BET surface area / m ² g ⁻¹
0 (original)		361
500	1.3	2.3
2000	4.9	2.0
3000	7.3	1.9
5000	13.9	1.4
10000	24.8	1.2

Fig. 1 に、パルス CVD 処理前の紙繊維炭素化物 (a)、および熱分解炭素をコーティングした試料 (b) の SEM 写真を示した。熱分解炭素のコーティング前の写真(a)において、直径数 μm 程度の繊維が観察されるが、その表面には、かなり細かいひげ状の繊維も見られ、サブミクロンスケールではやや粗い形態を示していることがわかる。パルス CVD 処理後の試料 (b) では、直径 5μm ほどの繊維の表面に、膜厚 500 nm 程度の薄い膜が被覆されていることがわかる。かなり細かいひげ状の繊維は薄膜に覆われたと考えられ、サブミクロンスケールでは表面は平滑化している。また、写真中太い矢印で示したように、熱分解炭素の析出で繊維どうしが所々強固に接着されている様子が観察される。

Fig. 2 に、得られた試料の XRD パターンを示した。CVD 処理前の炭素紙では、(002) 回折ピークは 2θ = 22.5° 付近に現れ、その形状は非常にブロードである。層間隔 d₀₀₂ は 0.395 nm と黒鉛の値 (0.3354 nm) よりかなり大きく、用いた炭素紙の結晶性は低い。熱分解炭素をコーティングすると、2θ = 25.3° 付近 (d₀₀₂ = 0.352 nm) に、(002) 回折ピークが新たに現れることがわかる。これは析出した熱分解炭素からのピークと推定され、d 値の減少から、熱分解炭素膜の結晶性は、基質の炭素紙より高いと考えられる。以上のように、ナノスケールでち密で、基質の炭素繊維より結晶性の高い膜がコーティングされたことが分かった。

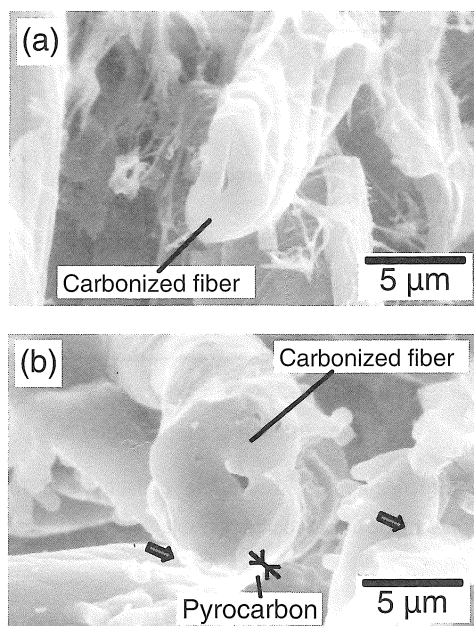


Fig. 1 SEM images of original (a) and pyrocarbon-coated carbon paper (b). Mass fraction of pyrolytic carbon; (a) 0, (b) 28.7 %.

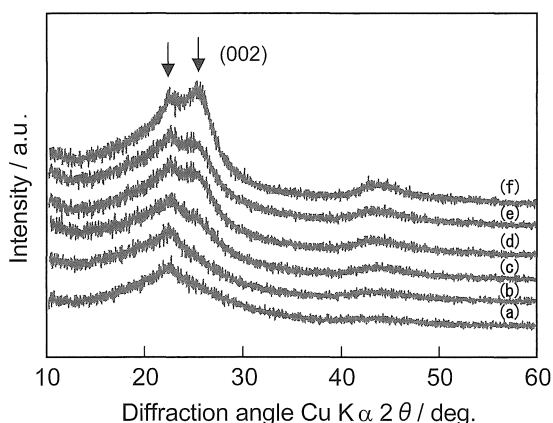


Fig. 2 XRD patterns of original (a) and pyrocarbon-coated carbon papers (b-f). Mass fraction of pyrocarbon; (a) 0, (b) 1.7, (c) 4.0, (d) 10.2, (e) 19.2, (f) 28.7 mass%.

3.2 充放電特性

Fig.3 に、CVD 処理前後での、充放電(Li 脱離/挿入)曲線の変化を示す。処理前の炭素紙 (**Fig.3 a**) では、放電 (Li 挿入) 時に、0.8V 近傍で電位の平坦域が現れている。これは、電解液の分解によるものと考えられる。充電 (Li 脱離) 時では、0-1V の間では電位が徐々に増加し、1-1.2V 近傍で一旦電位の増加が緩やかになる平坦域が現れ、その後、急激に増加する電位変化が見られる。このような挙動は、低温焼成炭素において報告されている変化に類似している^{3),16)}。可逆 (充電) 容量は 410 mA h g^{-1} と黒鉛の理論容

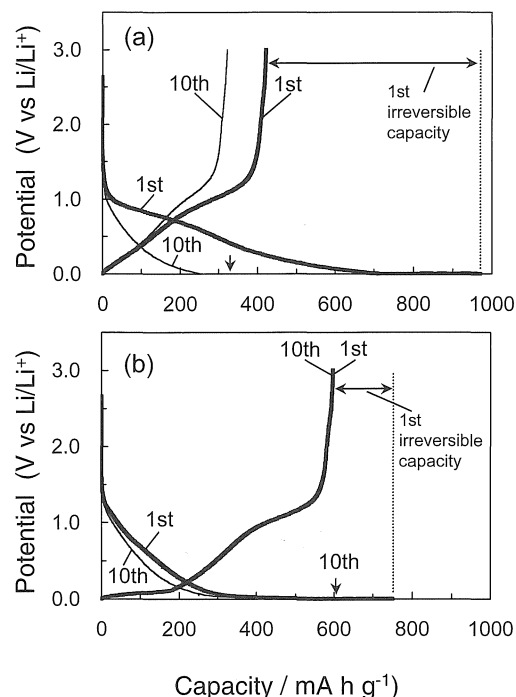


Fig. 3 Charge-discharge curves at first and 10th cycles of original carbon paper (a) and sample coated with 7.8 mass% pyrocarbon (b) after 3000 pulses in PCVI.

量 (372 mA h g^{-1}) よりも高容量であるが、不可逆容量も 550 mA h g^{-1} と著しく大きい。コーティング処理前の炭素紙は、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る。次に 3000 パルス処理し 7.8 mass% の熱分解炭素をコーティングした試料(**Fig.3 b**)では、処理前炭素紙で見られた、放電時の 0.8V 近傍での電位平坦域が小さくなっていることがわかる。このことから、電解液の分解が抑制されたことが唆される。充電時においては、0-0.12V において平坦域が現れていることがわかる。これは、処理前の炭素紙ではみられない。その後の電位変化の挙動は、処理前の炭素紙と大きな差はない。可逆容量は、0-0.12V の平坦域の容量に相当する量が増加し、 597 mA h g^{-1} を示した。不可逆容量は、処理前に比し、 150 mA h g^{-1} 程度まで大きく減少した。この平坦域の出現、および容量の増加の理由として、まず考えられるのは、析出した熱分解炭素の特性を反映しているという点である。しかし、熱分解炭素の析出量は約 8 mass% であり、0-0.12V の平坦域、および容量増加分である約 190 mA h g^{-1} を説明するには、熱分解炭素が単純計算で 2800 mA h g^{-1} の容量を持つ必要があり、これは考えにくい。別の考え方として、現時点では、コーティング処理によって基質が本質的に持っている性能が発現されたのではないかと推定している。コーティングされた熱分解炭素は、基質の炭素紙より結晶性が高く導電性が高い

と推測され、また、不可逆容量が著しく減少していることから、炭素表面に形成された SEI(solid electrolyte interphase)の量はかなり少ないものと予想される。このことから炭素表面でのリチウムイオンの挿入・脱離が行いやすくなり、速度論的な観点から、ある一定の時間でより多くのリチウムイオンが挿入(あるいは脱離)されたのではないかと推察した。しかし、容量の増加に対する理由の詳細は、現時点では推論の域を出ていない。今後、例えば、より低電流密度下での充放電を含め容量の電流密度依存性(レート特性)を評価する、電気化学的インピーダンス測定などにより電荷移動抵抗を解析するなど、さらなる検討が必要である。なお、0-0.12Vの平坦域は、一般に1000-1300°C程度で得られた難黒鉛化性炭素で出現し、700-900°Cで得られた低温焼成炭素では現れず、大変興味深い点である。用いた紙繊維のようなセルロースを1000°C程度で炭素化すると、難黒鉛化性炭素で現れる0-0.12Vの平坦域が見られることが報告されている¹⁷⁾。800°Cで炭素化した炭素紙は、低温焼成炭素と難黒鉛化性炭素の両者の特徴を持つ可能性がある。

Fig.3において、パルス CVD 処理前の炭素紙では10回の充放電サイクル後で容量の低下が見られるが、処理後の試料では、このサイクルでの容量の低下は見られない。これより、熱分解炭素のコーティングによるサイクル特性の向上の可能性が示唆された。熱分解炭素の析出により炭素化繊維どうしが所々強固に接着され、充放電サイクルによる導電ネットワークの破壊が抑制されたものと推定される。

Fig.4には、熱分解炭素の重量分率と、初期不可逆容量、および可逆容量との関係を示した。処理前の炭素化物の不可逆容量は500 mA h g⁻¹前後であり、クーロン効率は45%程度と低い値であった。5 mass% (2000パルス処理に相当)の熱分解炭素のコーティングで、不可逆容量は170 mA h g⁻¹程度まで急激に減少し、クーロン効率は約78%に向上した。不可逆容量の急激な減少は、結晶性が高い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。熱分解炭素の被覆量が増加すると、不可逆容量は徐々に減少した。熱分解炭素の膜厚の増加により結晶性には大きな変化は見られなかったが、比表面積は徐々に減少したためと推定される。次に、可逆容量は5-8 mass%の熱分解炭素のコーティングで、処理前の炭素化物と比較し、大きく増加していることがわかる。この増加の理由に対する推論は、前のFig.3の節で述べたとおりである。熱分解炭素の析出量がさらに増加すると、容量の緩やかな減少が見られた。これは、熱分解炭素が易黒鉛化性炭素であり¹⁸⁾、基質炭素より容量が低いことが原因ではないかと推察している。可逆

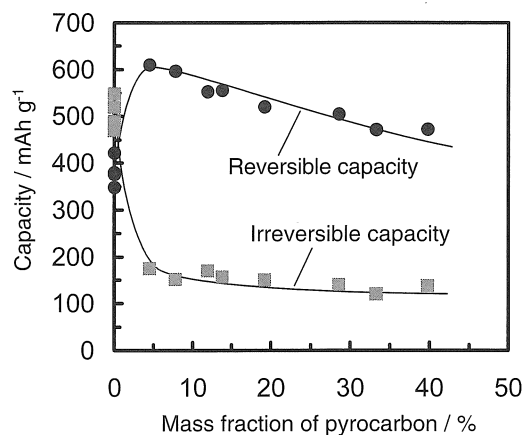


Fig. 4 Dependence of irreversible capacity and reversible capacity of pyrocarbon-coated sample on mass fraction of pyrocarbon.

容量を減少させることなく、不可逆容量のみを減少させるには、膜厚の薄い熱分解炭素を均一にコーティングすることが重要である。

5. 結言

本研究では、濾紙を800°Cで熱処理することで得た低温焼成炭素紙を基質として用い、パルス CVD 法により、800°Cで、C₃H₈(30%)-N₂原料ガス系からの熱分解炭素の析出を試み、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、結晶性は基質の炭素化繊維より高いことがわかった。また、BET比表面積はCVI処理前の361 m² g⁻¹から、コーティング後では2.3 m² g⁻¹に減少した。

CVI処理前の炭素紙の可逆容量は400 mA h g⁻¹前後で、不可逆容量は550 mA h g⁻¹程度と高い値を示した。基質の炭素は結晶性が低く、比表面積が大きいためと考えられた。8 mass%の熱分解炭素のコーティングで、不可逆容量が150 mA h g⁻¹程度まで減少した。熱分解炭素の高い結晶性、低い比表面積という構造を反映した結果と考えられた。また、熱分解炭素のコーティングにより、充電(Li脱離)時に0-0.12Vに新しく電位の平坦域が現れ、可逆容量が180-200 mA h g⁻¹程度増加することがわかった。

参考文献

- 1) 小久見善八、最新二次電池材料の技術(1999) pp.54-72, シーエムシー。

- 2) S. Yamada, H. Kajiura, K. Sekai, H. Ooki, H. Imoto, M. Nagamine, *Proc. Sony Research forum* **8** (1998) 328-332.
- 3) A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto, T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1041-1046.
- 4) M. Hara, A. Satoh, N. Tamaki, T. Ohsaki, *TANSO* **1994** [No.165] 261-267 [in Japanese].
- 5) T. Nakajima, M. Koh, R.N. Singh, M. Shimada, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 2879-2888.
- 6) T. Nakajima, S. Shibata, K. Naga, Y. Ohzawa, A. Tressaud, E. Durand, H. Groult, F. Warmont, *J. Power Sources* **168** (2007) 265-271.
- 7) S.S. Kim, Y. Kadoma, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** (2001) A109-112.
- 8) Y.Sato, Y. Kikuchi, T. Nakano, G. Okuno, K. Kobayakawa, T. Kawai, A. Yokoyama, *J. Power Sources*, **81-82** (1999) 182-186.
- 9) M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, Y. Hara, Y. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 1245-1250.
- 10) C. Ntarajan, H. Fujimoto, K. Tokumitsu, A. Mabuchi, T. Kasuh, *Carbon* **39** (2001) 1409-1413.
- 11) Y. Ohzawa, Y. Yamanaka, K. Naga, T. Nakajima, *J. Power Sources*, **146** (2005) 125-128.
- 12) K. Sugiyama and Y. Ohzawa, *J. Mater. Sci.*, **6** (1990) 4511-4517.
- 13) Y. Ohzawa, *TANSO* **2006** [No.222] 130-139 [in Japanese].
- 14) Y. Ohzawa, M. Mitani, T. Suzuki, V. Gupta, T. Nakajima, *J. Power Sources* **122** (2003) 153-161.
- 15) Y. Ohzawa, M. Mitani, J. Li, T. Nakajima, *Mater. Sci. Eng B* **113** (2004) 91-98.
- 16) K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, M. Endo, *Science* **264** (1994) 556.
- 17) Y. Ohzawa, R. Minamikawa, T. Okabe, T. Nakajima, *TANSO* **2008** [No.233] 140-144 [in Japanese].
- 18) M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mitate, S. Nakajima, M. Yoshida, Y. Yoshimoto, T. Suzuki, H. Wada, *J. Power Sources* **26** (1989) 545-551.