

炭素及びシリコンからなるリチウムイオン電池負極材料の合成 Preparation of carbon/silicon/ pyrocarbon composite materials for anode of lithium-ion battery

大澤善美[†], 伊藤 啓[†], 近藤裕保[†], 小田和誠[†], 糸井弘行[†]
Yoshimi Ohzawa[†], Hiroshi Ito[†], Hiroyasu Kondo[†], Kazunari Oda[†], Hiroyuki Itoi[†]

Abstract 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 630 mAh/g by coating with 11 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.

1. 緒言

リチウムイオン二次電池の負極材料には、総合的性能に優れた黒鉛系材料が主に用いられている。しかし、黒鉛の容量には限界（理論容量：372mAhg⁻¹）があり、高い電流密度下での性能（レート特性）はそれほど良くない。又、低温での特性に優れたプロピレンカーボネート（PC）系の電解液を選択的に分解するため、PCを含む電解液中では黒鉛を用いることはできない。難黒鉛化性炭素や低温焼成炭素、スズ、シリコンなど黒鉛の理論容量を超える負極用活物質が見出されているが、容量ロスの要因である不可逆容量が大きい、サイクル特性が悪い、レート特性に劣るなどの問題点があり、総合的な性能ではまだ黒鉛を凌駕する負極用活物質が見出されたとは言いがたい。

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。そのため、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。

近年、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いる。例えば、黒鉛系負極材料の表面に熱分解炭素膜をコーティングすることによる、低温特性に優れた PC（Propylene carbonate）系電解液中での分解の抑制について検討が進められている¹⁻³⁾。また、一部の難黒鉛化性炭素のような低結晶性炭素の負極特性の向上のため、気相原料から高結晶性の熱分解炭素薄膜のコーティングによる表面修飾が検討されている⁴⁻⁷⁾。この手法を利用し、既存の負極材料として使用されている炭素をコア材料として用いて、シリコン薄膜をコーティングすることで、現在の黒鉛負極より高容量で、サイクル劣化も小さい負極材料が創製できると考え

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科（豊田市）

られる。Fig. 1 に、負極用炭素をコアに用いたシリコンとカーボンの複合負極材料の合成プロセスの模式図を示した。コア炭素に熱分解炭素をコーティングすると、初期クーロン効率の向上に効果が高いが、容量の増加は見込めない。コア炭素にシリコンのみを薄くコーティングすると容量の増加が期待できるが、気相から生成したシリコンの導電性は非常に低いので、電極材料としてそのまま用いるには、アセチレンブラックなどの導電助剤が必要と思われる。一方、シリコンコーティングの後、さらに熱分解炭素の薄膜をコーティングすれば、表面の導電性を増加させることができ、容量と初期クーロン効率の両特性を向上させることができると期待される。ここでは、コア炭素に難黒鉛化性炭素を用いたシリコンとカーボンの複合負極材料の合成と負極特性について紹介する。

2. 実験

コア炭素となる難黒鉛化性炭素繊維は、市販の濾紙（アドバンテック東洋 No.590）を、Ar 気流中、1000°C 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。この板状基材に、典型的なパルス CVI 装置^{8,9)}を用いて、C₃H₈(30%)-H₂ 原料ガスから熱分解炭素を、SiCl₄(4%)-H₂ 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 程度まで瞬時的 (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°C、シリコンの場合 900°C 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。

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°C 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°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 60 mA g⁻¹ の後、3mV 定電圧保持、トータル放電時間 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。

3. 結果と考察

Fig. 2 に、コーティング処理前の難黒鉛化性炭素繊維 (コア炭素)、熱分解炭素のみをコーティングした難黒鉛化性炭素繊維、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=0.395nm (コーティング前) から d=0.355nm (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

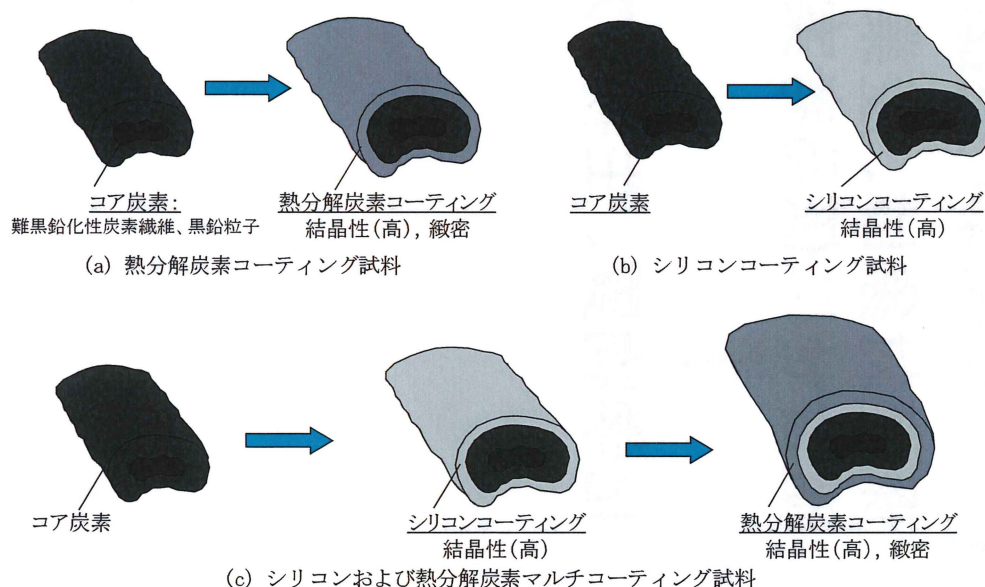


Fig. 1 Preparation steps of carbon/silicon/pyrocarbon composite materials for anode of lithium-ion battery

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。

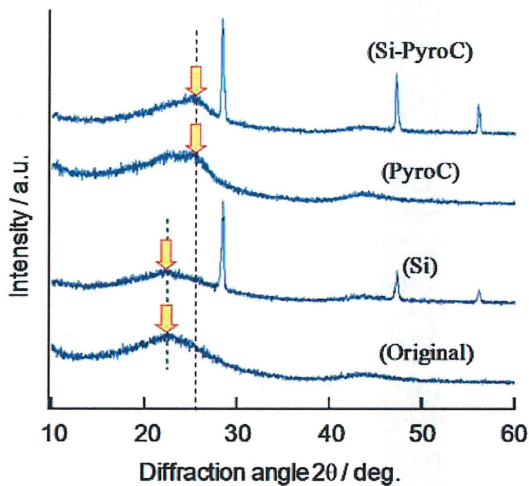


Fig. 2 XRD patterns of original carbon fiber substrate and pyrolytic carbon (pyro-C) and/or Si coated samples.

Fig. 3 から 5 に、それぞれコーティング処理前の難黒鉛化性炭素繊維、23 mass% の熱分解炭素のみをコーティングした試料、及び 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の初期充放電 (Li 脱離/挿入) 曲線を示した。処理前の炭素化合物は、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領域を有する挙動を示した。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が、不可逆容量は 186 mA h g^{-1} と大きく、初期クーロン効率は 66% と低い。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る。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。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

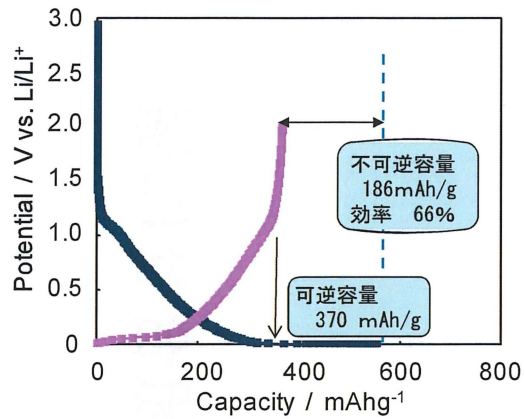


Fig. 3 Charge-discharge curves of original carbon fiber.

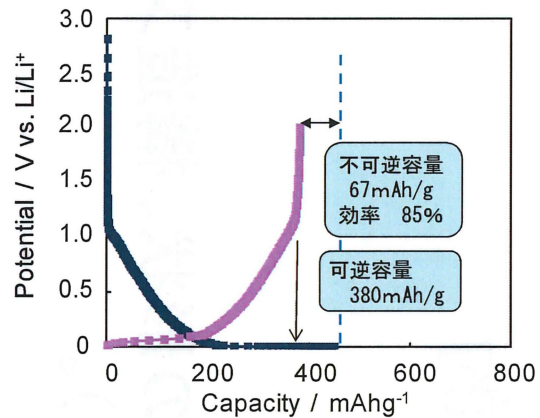


Fig. 4 Charge-discharge curves of carbon fiber coated with 23 mass% pyrocarbon.

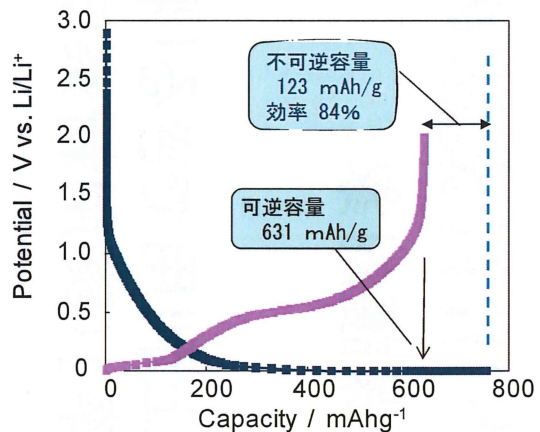


Fig. 5 Charge-discharge curves of carbon fiber coated with 11 mass% Si and 7 mass% pyrocarbon.

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考えられる。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、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 631mAh/g 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。

Fig. 6 に、難黒鉛化性炭素繊維 (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、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多くすると、初期の容量が 1150 mAh/g 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。

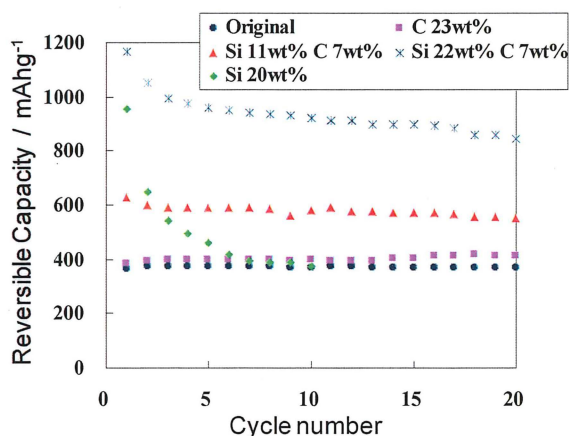


Fig. 6 Cycle ability of original carbon fiber and samples coated with pyrolytic carbon (pyro-C) and/or Si.

図 7 には、充放電測定を 10 サイクル行った後の難黒鉛化性炭素繊維 (コア炭素) にシリコンのみをコーティングした試料(a)、及び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(b)の SEM 写真を示した。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る。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る。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い。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。

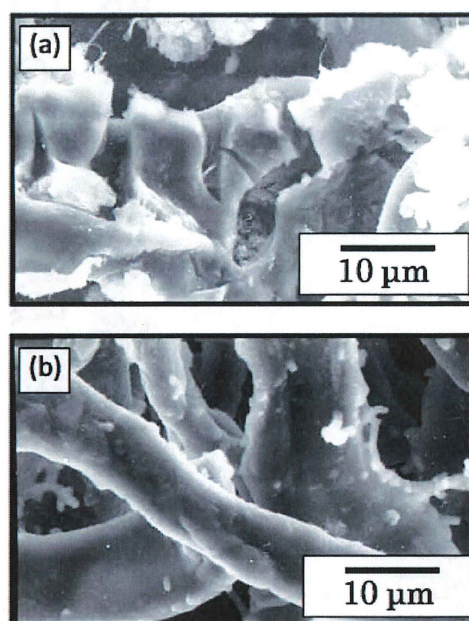


Fig. 6 SEM images after 10th charge/discharge cycles for samples coated with (a) 20 mass% Si and (b) 22 mass% Si and 7 mass% pyrocarbon.

4. 結論

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°C 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。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、初期容量 630 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。

参考文献

- 1) M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, Y. Hara, Y. Adachi, J. Electrochem. Soc., 147, pp. 1245-1250, 2000.
- 2) C. Natarajan, H. Fujimoto, K. Tokumitsu, A. Mabuchi, T. Kasuh, Carbon, 39, pp. 1409-1413, 2001.
- 3) 大澤善美, 「パルス CVI によるリチウムイオン二次電池負極用炭素の表面修飾[2]〜人造黒鉛粉体へのカーボンコーティング〜」, 技術情報協会編, 「工業用炭素材料、ナノカーボン材料の表面処理 -ノウハウ-」 (第 2 章 4 節[8]), 技術情報協会, (2011) pp. 194-197.
- 4) 大澤善美, 炭素, 230, pp. 362-368, 2007.
- 5) 大澤善美, 南川理恵子, 岡部拓美, 中島 剛, 炭素, 233, pp. 140-144, 2008.
- 6) Y. Ohzawa, Y. Yamanaka, K. Naga and T. Nakajima, *J. Power Sources*, 146 (2005) 125.
- 7) 大澤善美, 「リチウムイオン二次電池用電極材料のための負極活物質の改質・表面修飾」, 技術情報協会編, 「Li 二次電池電極材料のスラリー調製」 (第 1 章 1 節), 技術情報協会, (2009) pp. 5-24.
- 8) J. Li, T. Suzuki, K. Naga, Y. Ohzawa, T. Nakajima, *Mater. Sci. & Eng. B*, 142 (2007) 86.
- 9) 大澤善美, 炭素, 2006 [No. 222], (2006) 130.