

パルス CVI 法を用いた黒鉛材料への 熱分解炭素コーティングと電気化学的特性評価

(愛知工大工) ○近藤 裕保・大澤 善美・中島 剛・糸井 弘行

1. 緒言

リチウムイオン二次電池の負極材料には現在、黒鉛材料が主に利用されている。天然黒鉛は人造黒鉛より安価ではあるが産地による品質差や不純物などにより性能が安定しないという点から本研究では人造黒鉛(MCMB)を用いた。低融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、PC を用いることで、PC の分解による不可逆容量の増加や黒鉛構造の破壊が起きるなどの問題点がある。本研究では、パルス CVI 法を用いて、コア材料である MCMB にプロパンガス原料から熱分解炭素をコーティングして、表面欠陥を減少させることによる、PC 分解の抑制を目的とした。

2. 実験操作

市販のろ紙 (アドバンテック東洋) を用いて容器を作成し、試料 (MCMB) を封入する。試料を封入した後、Ar 雰囲気中 1000°C で 4 時間保持することで炭素化した。炭素化した試料に、パルス CVI 処理装置を用いて、原料ガス:C₃H₈、キャリアー:H₂にて、熱分解炭素を蒸着させ、構造評価を走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、X線回折測定、ラマン分光測定、BET 比表面積測定、X線電子分光分析、電子スピン共鳴で行い、電気化学特性評価を各種電解液中の充放電測定で行った。

3. 結果

パルス CVI 処理をすると、熱分解炭素が MCMB のコア構造に影響を与えることなく、表面に析出した。熱分解炭素はコア材料に一樣にコーティングされ、MCMB より低結晶性であることが分かった。また、コーティングにより表面近傍の酸素含有基や構造欠陥、ダングリングボンドが減少した。Table1 より、熱分解炭素をコーティングすると、表面欠陥の減少により、SEI が良好に形成され、クーロン効率が改善された。電解液に PC を混合しても、ダングリングボンドなどの減少により、PC の分解が抑制された。

Table1 Capacities and Coulombic efficiencies data in PC/EC/DEC (2:1:1 vol. %).

Current density (mA/g)	60	300	450	60	300	450	60	300	450
Mass fraction of pyrocarbon	Discharge capacity (mAh/g)			Charge capacity (mAh/g)			Initial coulombic efficiency (%)		
pristine	427	280	244	302	157	121	70.9	56.1	49.4
1.5 - 4.0 mass %	344	234	216	303	169	154	87.9	72.0	71.5
6.5 - 15.5 mass %	343	239	217	295	201	158	86.0	84.0	72.9
16.0 - mass %	338	247	210	285	208	165	84.3	84.1	78.6