



軟 X 線吸収分光法を用いたカーボンコーティング膜の構造解析

石井陽祐¹, 恩田潔², 伊達怜実¹, 川崎晋司¹

1 名古屋工業大学, 2 株式会社 TYK 明智工場炭素材料研究所

キーワード：カーボンコーティング膜, リチウムイオン電池, リチウムイオンキャパシタ, XANES

1. 背景と研究目的

電気自動車の普及にむけて、リチウムイオン電池やリチウムイオンキャパシタなどの蓄電池の低価格化が望まれている。これらのデバイスは、いずれも黒鉛層間にリチウムイオンを挿入・脱離することで充放電を行う機構で動作するが、長期間にわたって安定に動作させるためには、黒鉛粒子表面を安定化させるためのコーティング層（アモルファスカーボン膜）の付与が必須である。現在のカーボンコーティングは、高価な真空装置を使用したバッチプロセスが主流であり、製造コストが高いのが問題である。この問題の解決に向けて、我々の研究グループでは、より安価なコーティング法（パイロカーボンコーティング法）の開発を産学共同で進めている。

電極としての性能を向上させるためには、コーティング膜の構造と電気化学特性の機能相関を理解する必要がある。コーティング条件を変えることによって、電池電極特性（寿命・クーロン効率）が大きく変化することを実験的に確認したが、コーティング膜の構造についての分析が未だ不十分な状態にある。そこで本実験では C-Kedge 吸収端を対象とした XAFS 測定を行い、コーティング膜の化学構造の解明を試みた。

2. 実験内容

天然黒鉛および人造黒鉛の粉末を対象に、パイロカーボンコーティングを実施した。得られた試料をインジウム箔に圧着し、Aichi SR BL7U で C-K edge XAFS スペクトルの測定を行った。本実験では、270～390 eV のエネルギー範囲で全電子収量法（TEY）、全蛍光収量法（TFY）、およびオージェ電子収量法（AEY）による同時観測をおこない、スペクトル形状の比較から粒子表面にコーティングされたカーボン膜の構造情報の抽出を試みた。

3. 結果および考察

人造黒鉛について、C-K edge XANES スペクトルをコーティング前後で比較したものを Fig. 1 に示す。TEY 法で測定したスペクトル（Fig. 1 (a) と (b)）からはコーティング前後の変化はほとんど確認できなかった。その一方、AEY 法では、スペクトル形状がコーティング前後で明瞭に変化していることがわかる（Fig. 1 (c) と (d)）。AEY 法は TEY 法に比べて表面敏感な測定法であるため、黒鉛粒子表面に生成したアモルファスカーボン膜の構造情報を選択的に抽出できた結果だと考えられる。

今回の試料は、下地（黒鉛）、コーティング層（アモルファスカーボン膜）ともに炭素で構成させるため、ラマン分光法や X 線回折法など、表面選択性に乏しい測定法による評価が困難なものであった。今回の実験により、AEY 法による XAFS 測定がコーティング膜の構造評価に有効であることが確認できたのは、コーティング技術の改良に向けた大きな成果である。今後、コーティング膜の構造と電池電極特性の相関について解析し、処理条件の最適化を進めていきたい。

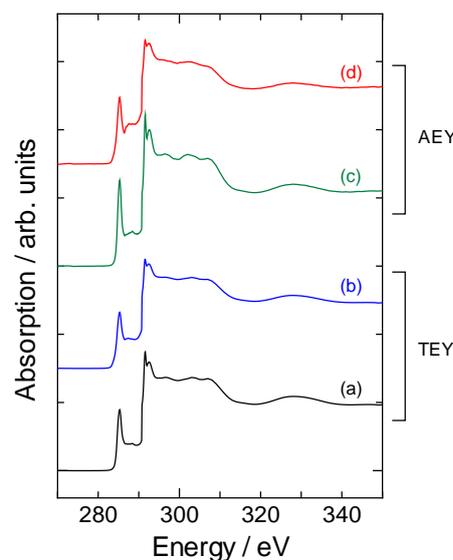


Fig. 1 天然黒鉛の C-K edge XANES スペクトルのコーティング前 (a, c) とコーティング後 (b, d) の比較。(a)と(b)は TEY 法, (c)と(d)は AEY 法で測定した。