

CVI法により作製したリチウムイオン電池用熱分解炭素負極 Pyrocarbon-based Negative Electrode for Lithium-ion Battery prepared by Chemical Vapor Infiltration Technique

大澤善美†, 中島 剛†

Yoshimi Ohzawa, Tsuyoshi Nakajima

Abstract Using pressure-pulsed chemical vapor infiltration (PCVI) method, novel preparation process of negative electrode for the lithium-ion rechargeable battery was investigated. This process consisted of two steps of the partial infiltration of TiN into highly porous carbon preforms, and the infiltration of pyrolytic carbon as the active material. TiN was partially infiltrated into the highly porous carbon preforms at 850 °C from gas system of TiCl₄(1%)-N₂(20%)-H₂. The porous carbon preforms were prepared by the carbonization of commercial filter paper and wood at 1000 °C in Ar for 4 h. After 10000 pulses of PCVI, electro-conductive porous bodies were obtained, which had the porosity of 80 % and more, the resistivity of 0.1 mΩ cm, and the average pore sizes of 10 - 40 μm. The geometric surface area per unite volume showed highest value with the sample obtained from carbonized wood preform. When the TiN/wood porous bodies were used as current collector, therefore, it was expected that contacting resistance between active materials and current collector became the lowest value. The plate-type negative electrodes were prepared by PCVI of pyrolytic carbon into the TiN-based porous bodies at 950 °C from C₃H₈ (30%) - H₂. Three-dimensional current paths were formed in the active material layers of the negative electrodes obtained by present process. The electrode showed the excellent rate performance, and capacity of pyrolytic carbon maintained 90 % of initial value after the charge-discharge cycling of 50 times.

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、一般には負極に黒鉛に代表される炭素材料を、正極にコバルト酸リチウムのようなリチウムを含む金属酸化物を活物質として用い、充電時にはリチウムイオンが正極から脱離して負極炭素の層間に挿入される（放電時にはその逆）電極反応を原理として作動する電池である。リチウムイオン二次電池は、他の二次電池に比し、電池単位体積、及び重量当たりのエネルギー密度が高い等の特徴を有し、小型・軽量化が要求される携帯用機器の電源として実用化され、又、電気自動車の電源としての適用も期待されている¹⁾。電池の高容量化においては、より容量の大きい電極材料（活物質）を開発することが重要であるが²⁻³⁾、電極構造の改良という点からのアプローチも必要である。通常、電極は、金属箔集電体（厚み 20~30 μm）の両側に、バインダーと導電材を混練した活物質を塗布（厚み 70~80μm程度）し、セパレータを重ね巻き上げた構造となってい

る。このような二次元的構造体の場合、単位電極あたりに占める集電体やセパレータの割合が大きくなり、電池の高容量化には不利である。容量を大きくするために活物質層を厚くする方法が考えられるが、活物質粒子同士が point-to-point 的に接触しているため導電パスが長いとネットワークが切断されやすくなり、サイクル特性の低下の原因となる。また、厚肉化により、リチウムイオンの移動抵抗が大きくなり、内部抵抗の増大を招き、必要な電流をとることが困難になる、つまりレート特性が低くなる。活物質と導電助剤との組み合わせの観点からみると、三次元的に連続した多孔性の導電ネットワークを構築し、これを集電体と用いて、活物質、できれば粉体ではなくバルク的に連続した膜状の活物質を充填できれば、サイクル特性やレート特性の大幅な改善が可能と考えられる。

CVI法（chemical vapor infiltration：化学気相含浸法）は、炭素繊維や SiC 繊維等の多孔質繊維プリフォーム内の細孔に気相から SiC 等の耐熱マトリックスを充填し、耐熱複合材料を作製する手法として開発が進められている⁴⁾。CVI法のうちパルス 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

† 愛知工業大学 工学部 応用化学科（豊田市）

1パルスとした圧力パルスを用いる手法である^{5, 6)}。著者らは本手法を利用し、綿布や脱脂綿などの木質繊維の炭素化物にSiCを部分充填するプロセスにより、平均細孔径1~50 μm で、80%以上の空隙率を有する多孔質SiC成形体を得ている^{7, 8)}。本研究では、このプロセスを応用し、三次元的に導電ネットワークを含有した新規電極の作製を試みた。**Fig. 1**に、本研究で検討した負極の作製プロセスを模式的に示した。高い空隙率を持つ多孔質体、例えば繊維状基質の繊維表面に、TiNやTiCのような高い導電性を有する薄膜をコーティングし、導電性多孔質体を合成する⁹⁾。この多孔質体に、気相原料から熱分解炭素を充填することで負極を作製する。得られる負極は、三次元的に連続した導電パスを含有するため、電極の内部抵抗を低減できると考えられ、又、活物質が集電体に直接析出し密着するため、有機バインダーや導電助材を必要としない。これより、電極のレート特性、サイクル特性の向上が期待できる。

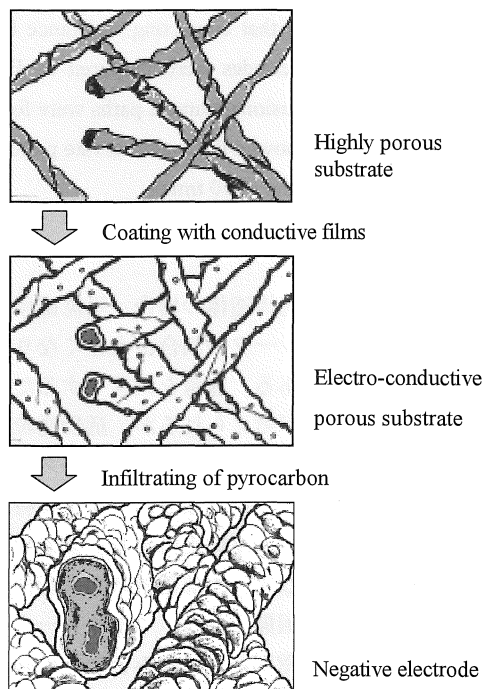


Fig. 1 Preparation steps of negative electrode with three-dimensional current paths.

2. 実験

炭素化物の原料には、市販ろ紙（東洋濾紙工業、No.590）、及び木材（杉）を用いた。これらを、炭素化の間に挟み、Ar中、1000 $^{\circ}\text{C}$ で、4時間保持で炭素化し、

10 mm \times 15 mmの形状に切り出して基質とした。これら基質に、**Fig.2**に示したパルスCVI装置を用いて、TiCl₄ (1%)-N₂ (10%)-H₂ガス系からTiNを充填し、導電性多孔質集電体を作製した¹⁰⁾。パルス法では、装置内の圧力変動を小さくするために設けたリザーバー内に充填した原料ガスを、0.7kPa程度以下まで真空引きした石英製反応管内に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）する。これを1パルスとしてサイクルを繰り返した。負極活物質の熱分解炭素の原料ガスとしては、C₃H₈ (30%) -H₂を用い、温度は950 $^{\circ}\text{C}$ とし、保持時間は1秒とした。

作製した電極を、150 $^{\circ}\text{C}$ で3時間、真空乾燥し定電流での充放電試験を行った。この際、参照極、及び対極にはリチウム箔を用い、又、電解液には、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の1:1混合溶媒に過塩素酸リチウム（LiClO₄）を1mol/l溶解したもの（キシダ化学製）を用いた。

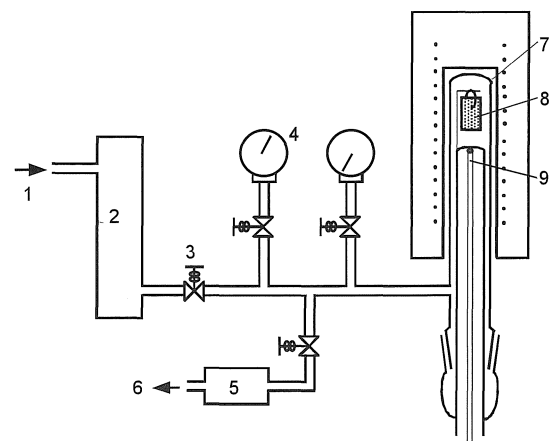


Fig. 2 Main part of apparatus for pressure-pulsed chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon.

1, source gas; 2, reservoir; 3, electromagnetic valve; 4, pressure gauge; 5, vacuum tank; 6, to vacuum pump; 7, furnace; 8, substrates; 9, thermocouple.

3. 結果と考察

3・1 TiN基導電性多孔質体の合成とリチウムイオン二次電池電極用集電体としての特性

Fig.3にろ紙、及び木材炭素化物に10000パルス処理しTiNを部分充填させた試料の微構造を示す。ろ紙から得られた試料では、直径5~10 μm 程度の繊維がお互いに絡み合った構造であることがわかる。木材炭素化物から得られた試料は、細胞壁部分が炭素化処理で残存し、矩形

断面の蜂の巣状貫通孔を有したハニカム構造となっていることがわかる。**Table 1**に、ろ紙、及び木材炭素化物から得られた集電体としてのTiN多孔質体の諸特性を示した。なお、作製した集電体の孔径は、バブルポイント法 (ASTM F316) によって測定した。又、幾何学的表面積は、コゼニー・カーマンの式を原理とした気体透過法によって求めた。抵抗率は四端子法によって測定した。本研究で得られた多孔質TiN集電体の空隙率、つまり活物質を充填可能な空間の割合を、従来の金属箔集電体を利用した電極と比較すると、綿布炭素化物を用いた場合は同程度(75%)であったが、脱脂綿、ろ紙及び木材炭素化物を用いた場合は大きくなった。これより、単位体積当たりの容量の増加が期待できる。なお、Ni-H₂、あるいはNi-Cd二次電池用の、高分子(ウレタン)フォームにニッケル粉体のペーストを含浸塗布し焼結して作製した発泡ニッケル集電体の空隙率は比較的大きい(98%程度)が、孔

径が200 μm 以上あり、活物質、及び電解液の導電性の低いリチウムイオン二次電池にそのまま適用することは困難と考えられる。TiN多孔質体の孔径は40 μm 以下であり、従来電池の活物質層の厚みより小さい。又、単位体積当たりの幾何学的表面積を比較すると、多孔質TiN集電体では、いずれも従来電極(1 $\times 10^4\text{ m}^2\text{m}^{-3}$)より大きくなり、活物質と集電体との電気的接触の点で有利となる。

3・2 TiN基導電性多孔質体への熱分解炭素の充填と負極特性

前述のTiN基多孔体を電池の集電体として用いて、更にCVI法で熱分解炭素を充填することで活物質層内に三次元的導電ネットワークを有した電極を合成した。40000パルスの処理により得られた電極に対して、集電体部分(TiN基多孔体)の体積分率は20%、活物質(熱分解炭

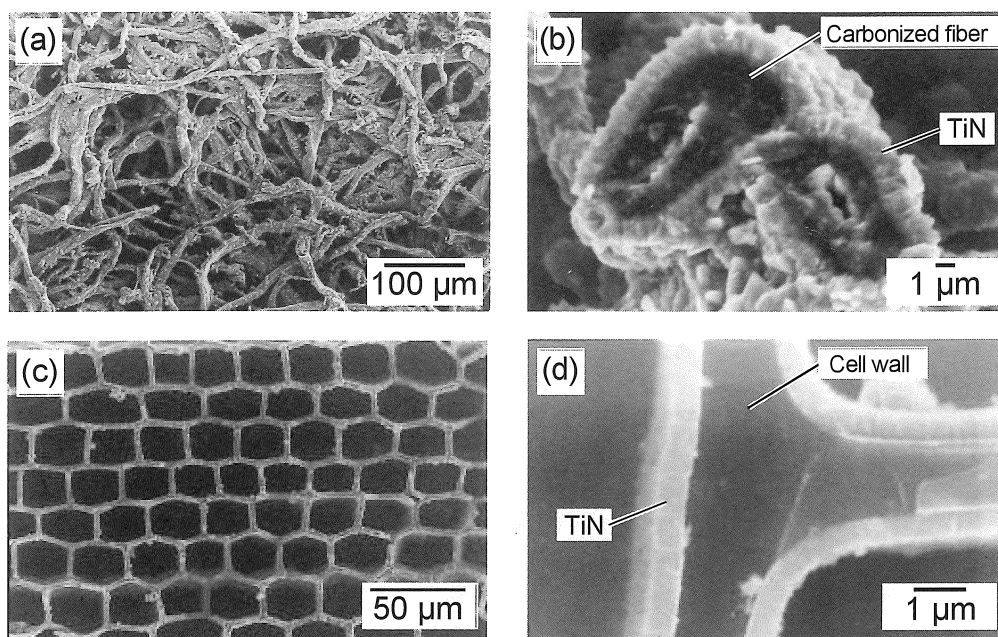


Fig. 3 SEM images of TiN-coated porous substrates prepared from carbonized paper (a, b) and wood (c, d) with 10000 pulses in PCVI of TiN.

Table 1 Specific properties of carbonized wood and TiN-coated wood substrates

Substrate	Porosity (%)	Resistivity (Ωm)	Average pore size (μm)	Geometric surface area (m^2m^{-3})	Charge capacity ^a (mAhg^{-1})
TiN-coated paper ^b	84 – 88	9×10^{-6}	18	0.8×10^5	<10
TiN-coated wood ^b	80 – 86	7×10^{-6}	15	1.8×10^5	<10

^a Measured at current density of 0.2 mA cm^{-1} .

^b Number of pulses in PCVI treatment; 10000.

素)は59%、残存する空隙は21%であった。電極単位体積あたりの熱分解炭素の重量は、 0.9 g cm^{-3} に達した。これは市販のリチウムイオン電池の負極と同等の値であった。Fig. 4 に各多孔体から得られた試料の表面・断面 SEM 写真を示した。低倍率表面写真から、繊維状基質を用いて得られた試料ではランダムに配向した繊維が互いに結合した微構造を有していることがわかる。木材から得た試料では、炭素化処理で残存した壁に囲まれたハニカム状貫通孔内部に熱分解炭素膜が析出している様子がわかる。また、TiN 薄膜と熱分解炭素との密着は良好であることがわかる。写真(d)は木材から得た試料の断面方向中心付近の様子を示したものである。中心部分に析出した熱分解炭素の膜厚は、基質表層部の膜厚と同程度であり、ほぼ均一な析出が起きていると思われる。これらの観察結果より、負極内部に三次元的に連続した導電ネットワークが形成できたことが示された。また、熱分解炭素の集電体との密着性が良好であることより、これらの間の接触抵抗は、有機質バインダーや導電助剤を用いていないにもかかわらず低く抑えられると考えられる。

Fig. 5 に TiN 基多孔質体に熱分解炭素を充填した試料の X 線回折図を示す。なお、比較のため、TiN をコーティングしていない木材炭素化物に直接、熱分解炭素を充填した試料を用いた結果も示した。どちらの多孔質基質を用いた場合も $2\theta = 25.4^\circ$ 付近に (002) 回折ピーク ($d=3.59\text{nm}$) が現れるが、炭素化物多孔質体に熱分解炭素を直接充填した試料(A)では比較的強い(10)回折ピーク

もみられる。本測定では X 線を炭素膜の断面に垂直に照射している。強い(10)回折ピークは、炭素膜の層状組織を反映した結果と考えられる。一方、TiN 基多孔質体に熱分解炭素を充填した試料(B)では、(10)回折ピークは格段に弱くなり、この結果は熱分解炭素の結晶子の配向が乱れていることを示唆している。なお、ラマン分光からも TiN 基多孔質体に析出した熱分解炭素の方が構造の乱れが大きいことがわかった。従来の流通型 CVD の場合、原料ガスが基質に到達する前に、ガスは充分加熱(予備加熱)されるため、気相中で活性な中間体を形成しやすく、これにより気相での均一核形成が起き、タールやススの形成を起す要因となる。タールやススが膜中に取り込まれると、膜の結晶性の低下が起きることになる。一方、パルス CVI 法では、予備加熱が少ないため、ガスが基材に到達する前に、ススやタールなどの副生成物の発生が少なく、また、真空排気の際に核成長が助長されるため、良質で結晶性が高い炭素膜を得ることができる。しかし、TiN 上に析出した炭素では、結晶子の配向が乱れていることが示された。炭素質基材に直接、炭素膜が形成する場合と、TiN 上に形成される場合で、C-C 結合の形成のしやすさや、核成長の程度に差があると思われる。又、TiN は炭素と反応し TiC を形成しやすいことも要因の一つとも考えられる。しかし、詳細なメカニズムの解明には更なる検討が必要である。

熱分解炭素の充填前後の各試料の BET 比表面積を Table 2 に示す。表から、炭素化物に直接熱分解炭素を充

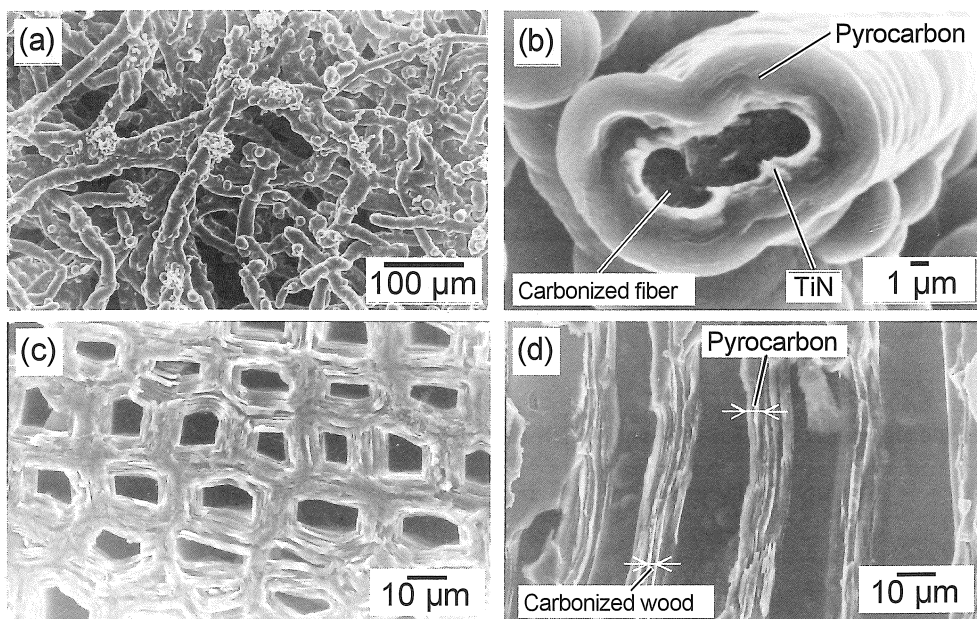


Fig. 4. SEM images of pyrocarbon-based electrodes. Substrates; (a) and (b) TiN-coated paper, (c) and (d) TiN-coated wood. Number of pulses in PCVI for pyrolytic carbon; (a) and (b) 32500, (c) and (d) 40000.

填すると急激に表面積が低下することがわかる。又、TiN 基多孔体に充填した熱分解炭素は TiN 無しの場合に比べて高い表面積を有していることがわかる。熱分解炭素を充填した試料のメソポア頻度分布を解析したところ、炭素化物に直接析出した炭素と比較し、TiN 上に析出した熱分解炭素では、10 nm 以下の細孔が比較的多く存在し、特に 3 nm 以下のメソポア細孔容積が、格段に大きいことがわかった。これらの結果より、TiN 上に析出した熱分解炭素は、ナノメートルスケールで多孔質であることがわかる。又、3 nm 以下のメソポアが多く存在することより、炭素の層間以外に挿入されるリチウムイオンの量が多くなり、容量の増加が期待できる。

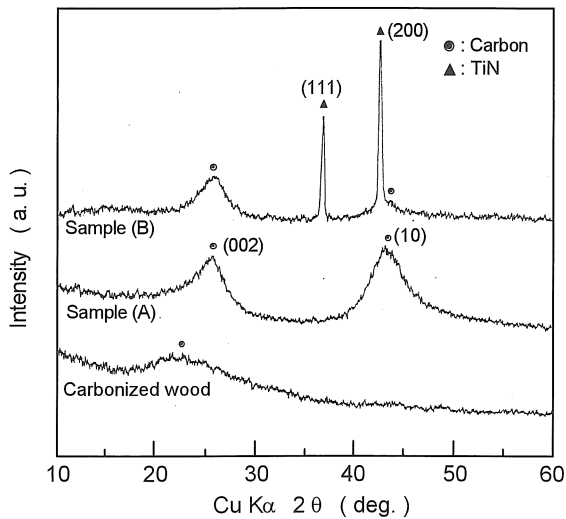


Fig. 5 X-ray diffraction patterns from the external surface of the carbonized wood/pyrocarbon sample (A), the carbonized wood/TiN/pyrocarbon sample (B) and the original carbonized wood substrate (C). Number of pulses in PCVI for pyrolytic carbon, 40000.

Fig. 6 に、TiN 上に析出した熱分解炭素の各電流密度下での充電曲線を示した。25 mA/g での曲線では、0.2 V 以下の電位で長い平坦域がみられ、その後、徐々に電位が上昇している。容量は熱分解炭素の重量あたりで計算すると 460 mAhg⁻¹ となり、黒鉛の理論容量 (372 mAhg⁻¹) より高い値であった。このような挙動は難黒鉛化性炭素で一般的に見られる結果とよく類似しており、熱分解炭素のナノ構造の乱れを反映していると考えられた。レート特性をみてみると、1000 mA g⁻¹ と高い電流密度においても Li⁺ の脱離が可能であり、容量は 25 mA g⁻¹ での容量の 80% を維持している。このような良好なレート特性は、電極内部に三次元的に連続した導電パスを構築し、内部抵抗が低減した効果であると考えられる。又、**Fig. 4** の

Table 2 BET surface area data of original carbon substrate prepared from paper and wood, pyrocarbons deposited directly on carbon substrates (A-1, 2) and pyrocarbons deposited on TiN-coated carbon substrates (B-1, 2)

Sample	BET surface area (m ² g ⁻¹)
Original carbonized paper	170 - 210
(A-1) Carbonized paper / pyrolytic carbon	0.81
(A-2) Carbonized wood / pyrolytic carbon ^a	0.58
(B-1) Carbonized paper / TiN / pyrolytic carbon	33
(B-1) Carbonized wood / TiN / pyrolytic carbon	42

Number of pulses in PCVI treatment for pyrolytic carbon; 1000.

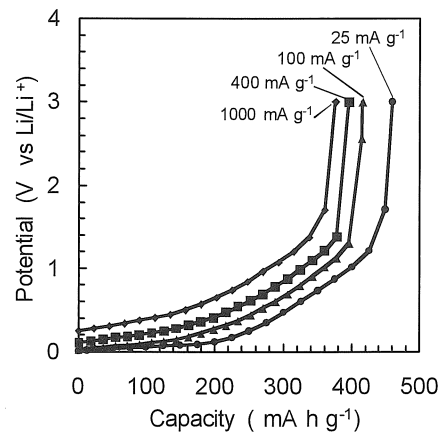


Fig. 5 Charge curves of carbonized wood / TiN / pyrolytic carbon sample at several current density of 0.2 mA cm⁻² (25 mA g⁻¹), 0.8 mA cm⁻² (100 mA g⁻¹), 3.2 mA cm⁻² (400 mA g⁻¹) and 8 mA cm⁻² (1000 mA g⁻¹). Capacity was calculated using the mass of pyrolytic carbon in the sample. Number of pulses in PCVI for pyrolytic carbon, 7000.

SEM 写真で示したように、TiN 薄膜と熱分解炭素との密着性が良好である点も、内部抵抗の低減に寄与しているものと推定される。**Fig. 7** には、充放電サイクルに対する充電容量、及びクーロン効率の変化を示した。容量は初期の段階でやや低下が見られたものの、60 サイクル後

92%を維持していた。通常の電極では、充放電サイクルによる容量低下の原因の一つに、バインダーによる活物質粒子同士の Point-to-point 的な接触が、サイクルを重ねることにより破壊される点が挙げられる。本研究で作製した電極は、集電体上に膜状の活物質（熱分解炭素）が直接析出し、その間の密着性も良好であるため、有機バインダーや粉体状導電助材の添加を必要としない。この点はサイクル特性に対し、優位に働いたものと思われる。

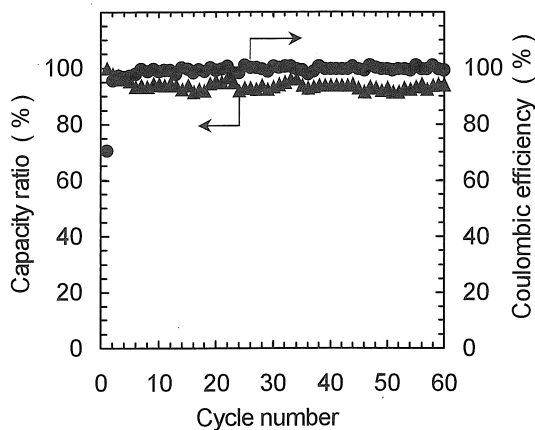


Fig. 6 Change of reversible capacity and coulombic efficiency with cycling. Capacity was calculated using the mass of pyrolytic carbon in the sample. Number of pulses in PCVI for pyrolytic carbon, 7000.

4. まとめ

各種木質炭化物を基質として用い、パルス CVI 法によって TiN を部分充填することにより高導電性多孔質体を作製し、これを集電体として利用して、気相原料から負極活物質として熱分解炭素を充填することにより、リチウムイオン二次電池電極を作製した。得られた電極は、活物質層内部に三次元的導電ネットワークを有しており、有機バインダーや導電助材を用いなくても、高い電流密度下での容量低下が小さく、レート特性に優れていることを明らかにした。また、良好な電気的接触を保持し、優れたサイクル特性を示すことがわかった。TiN

コーティング膜上に析出した熱分解炭素は、結晶性がやや低く、結晶子の配向が乱れ、数 nm 以下のメソ孔を含有することがわかった。このような微構造を反映し、得られた熱分解炭素は、黒鉛の理論容量より高い値を持つことを見出した。

参考文献

- 1) 西美緒:リチウムイオン二次電池の話, 裳華房, 東京, 1997.
- 2) 小久見善八:最新二次電池材料の技術, シーエムシー, 東京, 1999.
- 3) 芳尾真幸, 小沢昭弥:リチウムイオン二次電池, 日刊工業新聞社, 東京, 1996.
- 4) I. Golecki, "Rapid vapor-phase densification of refractory composites", *Mater. Sci. Eng.*, R 20, pp. 37-124, 1997.
- 5) K. Sugiyama, Y. Ohzawa, "Pulse chemical vapour infiltration of SiC in porous carbon or SiC particulate preform using an r.f. heating system", *J. Mater. Sci.*, 25, pp. 4511-4517 1990.
- 6) 大澤善美: CVI 法による炭素系複合材料の作製", *炭素*, 222, pp. 130-139, 2006.
- 7) Y. Ohzawa, T. Sakurai, K. Sugiyama, "Preparation of fibrous SiC shape using pressure-pulsed chemical vapour infiltration and its properties as high-temperature filter", *J. Mater. Proc. Tech.*, 96, pp. 151-156, 1999.
- 8) Y. Ohzawa, K. Nakane, V. Gupta, T. Nakajima, "Preparation of SiC-based cellular substrate by pressure-pulsed chemical vapour infiltration into honeycomb-shaped paper preforms" *J Mater. Sci.*, 37, pp. 2413-2419, 2002.
- 9) 大澤善美, 程 新群, 中島 剛:パルス CVI 法による導電性多孔質体の作製, 愛知工業大学研究報告, 42B, pp. 177-180, 2007.
- 10) Yoshimi Ohzawa, Xingun Cheng, Takashi Achiha, Tsuyoshi Nakajima, Henri Groult, "electro-conductive porous ceramics prepared by chemical vapor infiltration of TiN", *J. of Mater. Sci.*, 43, pp. 2812-2817, 2008.