

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18550169

研究課題名（和文） 気相法による化学電池用導電性多孔質体の合成に関する研究

研究課題名（英文） Synthesis of electro-conductive porous materials for chemical battery by chemical vapor deposition

研究代表者

大澤 善美（OHZAWA YOSHIMI）

愛知工業大学・工学部応用化学科・准教授

研究者番号：80278225

研究成果の概要：本研究では、化学電池の高速充放電、サイクル特性などの向上を目的に、化学蒸着法の一つである化学気相含浸法（CVI）により、高導電性機能を有した多孔質体を合成し、二次電池の高性能集電フィラーとして適用して、三次元的構造を有する新しい電極構成の構築を行った。各種木質炭化物を基質として用い、CVI法によってTiNを部分充填することにより多孔質体を作製した。脱脂綿、ろ紙、木材炭素化物から得られたTiN多孔質体は、高い空隙率と低い抵抗率を示し、内部に三次元的導電ネットワークをもつ構造を有していた。合成したTiN多孔質体をリチウムイオン二次電池集電体として利用し、内部に活物質を充填することで、良好な電気的接触を保持しながら電極を厚肉化することができた。本電極は、高速放電特性、サイクル特性に優れていることを見出した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,100,000	0	1,100,000
2007年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	600,000	3,700,000

研究分野：電気化学、無機材料合成

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：電池、多孔質体、CVD、CVI、窒化チタン、電極、集電体

1. 研究開始当初の背景

ニッケル水素、あるいはリチウムイオンに代表される二次電池は、携帯機器や家電製品の電源として実用化されており、又、電気自動車の電源としての適用も期待されている。自動車用電源として応用するには、さらに電池性能の向上、特に高容量化と高い電流密度（高レート）での性能向上、サイクル寿命の延長が必須である。これらの特性向上には、電極活物質材料の研究は重要であり、従来か

ら数多く行われていた。しかし電極性能向上には、電極構成部材である導電助剤（集電フィラー）の特性と活物質との適合性における観点からの研究アプローチも重要と考えられるが、このような研究例の報告は多くは見られなかった。

2. 研究の目的

本研究では、化学蒸着法の一つである化学気相含浸法により、高導電性機能を有した多

孔質体を合成し、二次電池の高性能集電フィラーとして適用、三次元的構造を有する新しい電極構成の構築を目的とする。具体的には、安価な天然素材（綿布、脱脂綿、木材、紙）の炭素化物に窒化チタンをコーティングすることで得る高導電性多孔体の合成条件と多孔質体物性、導電性特性との関係を明らかにする。さらに、新規電極構成の二次電池としての電気化学的特性向上への効果を明らかにする。特に本研究では、モデル的にリチウムイオン電池を取り上げ、その活物質を合成した多孔質体に充填し、主に高い電流密度下での充放電容量向上への効果を明らかにする。

3. 研究の方法

炭素化物の原料には、綿布、脱脂綿、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、炭素板の間に挟み、Ar中、1000℃で、4時間保持で炭素化し、10 mm × 15 mm の形状に切り出して基質とした。

これら基質に、典型的パルス 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。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）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℃とし、保持時間は 1 秒とした。

作製した集電体の空隙率は、試料の体積と重量変化から計算した。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。

作製した電極を、150℃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。電流密度を適宜変化させ、レート特性を評価した。充放電を繰り返すことによる容量の変化を測定しサイクル特性を評価した。

4. 研究成果

(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

図 1 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。

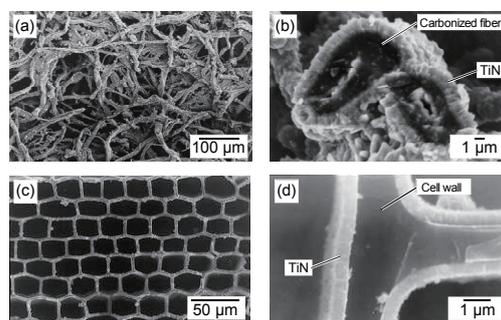


図 1 ろ紙、及び木材炭素化物に 10000 パルス処理し TiN を部分充填させた試料の SEM 写真

表 2 に、各炭素化物から得られた TiN 集電体の諸特性を、従来の金属箔集電体、及び Ni-H₂電池正極または Ni-Cd 電池正極用の発泡ニッケル集電体と比較して示した。なお、金属箔集電体の特性は、前述の電極構造を仮定して求めた概算値である⁶⁾。又、発泡ニッケル集電体は高分子（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ものである⁷⁾。また、作製した TiN 集電体の空隙率は、基質の初期空隙体積から、充填した析出物の体積を差し引くことで求めた。析出物の体積は析出重量から計算で求め、この際、TiN および炭素の密度は、それぞれ 5.4 および 1.8 g/cm³とした。さて、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であるが、脱脂綿、及び木材炭素化物を用いた場合は大きくなる。この結果は、脱脂綿、及び木材炭素化物から得た多孔質 TiN 集電体を用いた方が、従来の金属箔集電体より単位体積当たりの容量の増加が期待できることを示している。発泡ニッケル集電体の空隙率は比較的大きいが、孔径が 200 μm 以上あり、活物質（特に正極）や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。多孔質 TiN 集電体の孔径は 40 μm 以下であり、前述の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、いずれも従来電極より大きくなる。この結果は活物質と集電体の接触面積が大きくなることを示しており、電気的接触の点で有利となり、電池の内部抵抗の低下が期待できる。

表2 各炭素化物基質から作製した TiN 多孔質体、および実用集電体の諸特性

	空隙率 (%)	抵抗率 (Ωm)	平均孔径 (μm)	幾何学的表面積 (m^2/m^3)
TiN 基多孔質体				
綿布/TiN	70-77	2×10^{-6}	12	12×10^4
脱脂綿/TiN	93-95	90×10^{-6}	37	3×10^4
ろ紙/TiN	84-88	9×10^{-6}	18	8×10^4
木材/TiN	80-86	7×10^{-6}	15	18×10^4

金属箔集電体	(75)	$< 10^{-6}$		(1×10^4)
発泡ニッケル集電体	92-96	$< 10^{-6}$	200 μm 程度	(3×10^4)

(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。図 2 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。

図 3 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

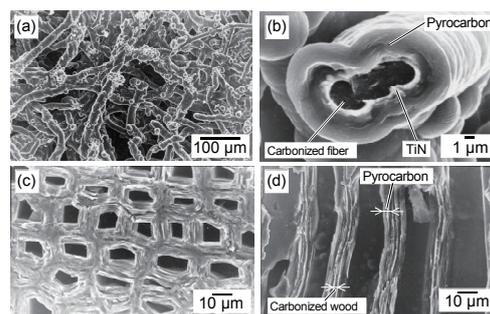


図 2 ろ紙、及び木材炭素化物/TiN 多孔質体に熱分解炭素を充填させた試料の SEM 写真。パルス数：(a) および (b) 32500, (c) および (d) 40000

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こす要因となる。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、真空排気の間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。

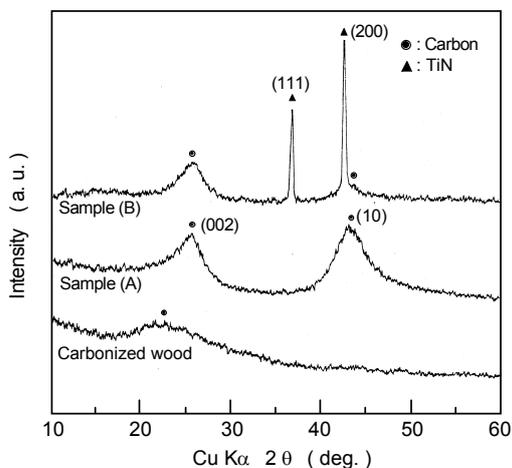


図 3 処理前木材炭素化物、木材炭素化物/熱分解炭素(A)および木材炭素化物/TiN/熱分解炭素(B)の X 線回折図
パルス数：40000

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

図 4 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

表 2 熱分解炭素の充填前後の各試料の BET 比表面積

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.

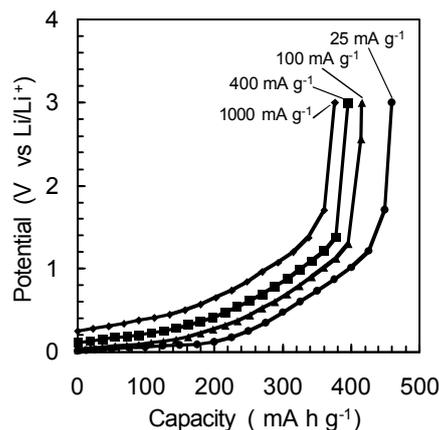


図 4 TiN をコートした木材炭素化物上に析出した熱分解炭素の各電流密度下での充電曲線
充電 (Li 脱離) 電流密度：0.2 mA cm⁻² (25 mA g⁻¹), 0.8 mA cm⁻² (100 mA g⁻¹), 3.2 mA cm⁻² (400 mA g⁻¹) and 8 mA cm⁻² (1000 mA g⁻¹).
放電 (Li 挿入) 電流密度：0.2 mA cm⁻² (25 mA g⁻¹).
パルス数：7000

構築し、内部抵抗が低減した効果であると考えられる。又、図 2 の 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。図 5 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。

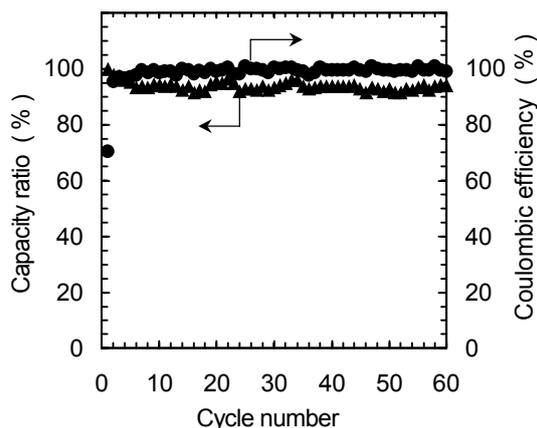


図 5 TiN をコートした木材炭素化物上に析出した熱分解炭素の充放電サイクルに対する充電容量、及びクーロン効率の変化
 充電 (Li 脱離) 電流密度: 0.2 mA cm^{-2} (25 mA g^{-1}).
 放電 (Li 挿入) 電流密度: 0.2 mA cm^{-2} (25 mA g^{-1}).
 パルス数: 7000

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① 大澤善美、中島 剛、「パルス CVI 法によるリチウムイオン電池用電極の作製」、愛知工業大学研究報告、査読無、第 43 号 B、2008、85-90.
- ② 大澤善美、中島 剛、「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」、愛知工業大学総合技術研究所報告、査読無、第 10 号、2008、33-38.
- ③ Yoshimi Ohzawa (他 4 名), "Electro-conductive porous ceramics prepared by chemical vapor infiltration of TiN", Journal of Materials Science, 査読有, 43, 2008, 2812-2817.

④ 大澤善美、「CVI 法による炭素系複合材料の作製」、炭素、査読無、第 2006 (222) 号、2006、130-139.

⑤ 大澤善美、「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、査読無、第 42 号 B、2007、177-180.

[学会発表] (計 7 件)

① Y. Ohzawa, T. Suzuki, T. Nakajima, "Pyrocarbon coating on carbonized paper for anode of lithium-ion secondary battery and its electrochemical properties in propylene carbonate base electrolyte", 2008 International Conference on Carbon, 13-18, July, 2008, Nagano, Japan.

② 大澤善美 (他 2 名)、「熱分解炭素をコーティングしたろ紙と木質炭素化物の構造と電気化学的特性評価」、日本セラミックス協会東海支部第 36 回東海若手セラミスト懇話会、2008 年 7 月 10-11 日、岐阜。

③ 大澤善美 (他 2 名)、「各種低結晶性炭素の表面修飾とリチウムイオン電池負極特性評価」、第 39 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2008 年 11 月 8-9 日、名古屋。

④ 大澤善美 (他 2 名)、「CVI 法によるろ紙および木材炭素化物への熱分解炭素コーティングと充放電特性」、第 35 回炭素材料学会年会、2008 年 12 月 3-6 日、つくば。

⑤ 大澤善美 (他 2 名)、「CVI 法による低温炭素化する紙へのカーボンコーティングと電気化学的特性評価」、日本セラミックス協会東海支部第 34 回東海若手セラミスト懇話会、2007 年 6 月 28 日、浜松。

⑥ 大澤善美 (他 2 名)、「CVI 法による熱硬化性樹脂炭素化物へのカーボンコーティングと電気化学的特性評価」、第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2007 年 11 月 11 日、津。

⑦ 大澤善美 (他 2 名)、「CVI 法で表面修飾した低温炭素化する紙の構造とリチウムイオン電池負極特性」、第 34 回炭素材料学会年会、2007 年 11 月 28 日、別府。

[その他]

ホームページ

<http://aitech.ac.jp/~ohzawa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大澤 善美 (OHZAWA YOSHIMI)
 愛知工業大学・工学部・准教授
 研究者番号: 80278225