

パルス CVI 法によるリチウムイオン電池用電極の作製

Preparation of Electrodes for Lithium-ion Battery Using Pressure-pulsed Chemical Vapor Infiltration

大澤善美†, 中島 剛†

Yoshimi Ohzawa, Tsuyoshi Nakajima

Abstract Using pressure-pulsed chemical vapor infiltration (PCVI) technique, TiN was partially infiltrated at 850 °C from gas system of TiCl₄(1%)-N₂(20%)-H₂ into the highly porous carbon preforms prepared by the carbonization of commercial cotton-cloth, cotton-wool and wood at 1000 °C in Ar for 4 h. After 10000 pulses of PCVI, electro-conductive porous substrates 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 positive and negative electrodes were prepared by PCVI of titanium sulfide and pyrolytic carbon into the electro-conductive porous substrates, respectively. The electrodes possessed the three-dimensionally continuous current paths without the organic binders and the additional conductive fillers. Pyrocarbon or titanium sulfide films adhered tightly to the substrate TiN as current collector. It is expected that these macro-structures of electrodes are effective in improving the charge/discharge performance at high rate.

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。図1に、代表的なリチウムイオン二次電池の電極構造を示す¹⁾。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 70~80 μm 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、また、正極で

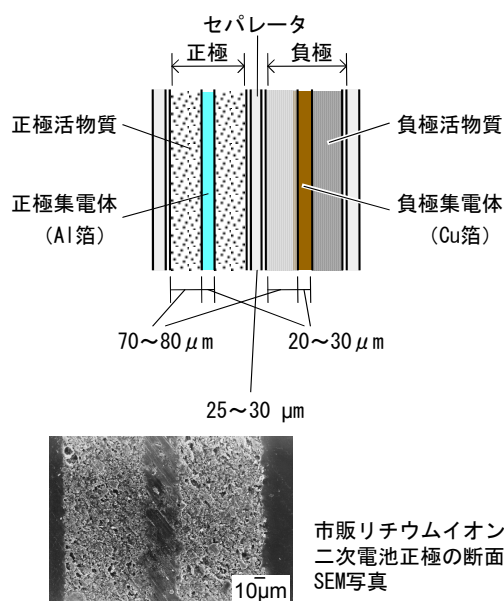


図1 リチウムイオン二次電池電極断面の構造模式図と SEM 写真

† 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

は活物質そのものの導電性がそれほど高くなく、さらには、リチウムイオンの移動抵抗も大きくなる。以上より厚肉化は、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。

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 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)}。この際、SiC の代わりに導電性の物質、例えば TiN を部分充填させれば、三次元的導電ネットワークを有した高空隙率の集電体を形成することが可能である⁹⁾。

この集電体に活物質を充填することで、良好な電氣的接触を保持しながら電極を厚肉化し、容量を向上させることが可能になるものと期待される。集電体内の空隙への活物質の充填方法としては、直接、活物質スラリーを圧入する方法や、気相原料から活物質を充填する方法が可能であるが、本研究では、パルス CVI 法によって負極活物質として熱分解炭素、正極活物質として硫化チタンを充填するプロセスについて検討した。

2. 実験

炭素化物の原料には、市販綿布 (ブロード)、シート状脱脂綿、及び木材 (杉) を用いた。これらを、炭素板の間に挟み、Ar 中、1000°C 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、典型的なパルス 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⁹⁾。用いた集電体の諸特性を表 1 に示した。なお、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り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。正極活物質として検討した硫化チタンの原料ガスは、TiCl₄ (1%) -H₂S (0.5%) -H₂ とし、保持時間は 0.5 秒とした。又、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、保持時間は 1 秒とした。

多孔質基質への析出物の充填率は、基質の初期空孔体積 V_0 に対する充填した析出物の体積 V_{depo} の割合 (V_{depo}/V_0) として定義し、析出物の重量から計算で求めた。この際、TiN、TiS₂、及び炭素の密度は、それぞれ 5.4、3.2 及び 1.8g/cm³ とした。なお、 V_{depo} は、基質の外表面に析出した膜の体積を差し引いた値であり、膜の体積は、SEM による断面写真から求めた膜厚から概算した。

作製した電極を、150°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 (キンダ化学製) を用いた。

3. 結果と考察

3・1 正極活物質 (硫化チタン) の充填

現在、実用化されているリチウムイオン二次電池の負極には、初期状態でリチウムを含有していない炭素材料が使用されており、そのため、正極には、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が使われている。しかし、エネルギー密度の点からは、負極に金属リチウムあるいはリチウム合金を利用する方が有利であり、サイクル特性の改善等の研究が進められている¹⁰⁾。このような負極材料が開発された場合、正極には、初期状態でリチウムを含まず、電気化学的にリチウムを吸蔵・放出できる材料を選択する必要がある、酸化マンガンや硫化チタンはその候補の一つとなりうる。熱 CVD やプラズマ CVD を利用し気相から硫化チタン (TiS₂ 相) を析出させ正極特性を評価した報告例もみられる^{11,12)}。本研究では、パルス CVI 法により、多孔質 TiN 集電体内への硫化チタンの充填を試みた。

図 2 に、各温度で析出した硫化チタンの X 線回折パターンを示した。700°C 以上では、TiS₂ と Ti₃S₄ のピーク

表 1 各炭素化物基質から作製した TiN 多孔質集電体の諸特性

	空隙率 (%)	抵抗率 (Ωm)	平均孔径 (μm)	幾何学的表面積 (m^2/m^3)
綿布炭素化物/TiN	70-77	2×10^{-6}	12	12×10^4
脱脂綿炭素化物/TiN	93-95	90×10^{-6}	37	3×10^4
木材炭素化物/TiN	80-86	7×10^{-6}	15	18×10^4

が観察され、600°C以下では、 TiS_2 のピークのみであった。高温域での Ti_3S_4 の析出は、S. Motojima らの結果と一致している¹³⁾。 TiS_2 の析出は 200°C以上からみられたが、200°Cでの回折ピークは 450°Cでのピークに比較しブロードであり、200°Cでの析出物の結晶性は低いことが示唆される。

図 3 に、綿布炭化物/TiN 集電体に硫化チタンを析出させた試料の SEM 写真を示した。写真(a)は、300°Cで CVI 処理を行った試料の断面写真であり、綿布の繊維間、お

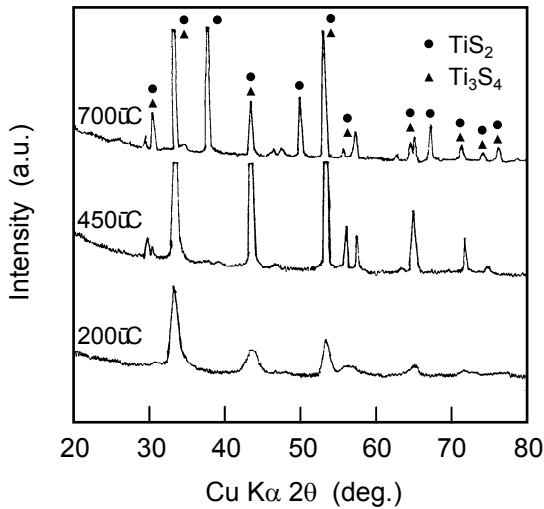


図 2 析出温度と硫化チタンの結晶相との関係

よび繊維束間の空隙に硫化チタンが充填されている様子を示したものである。なお、500°C以下では、硫化チタンの集電体内部への充填の進行がみられたが、600°C以上では、基質外表面での膜生成が優先し、内部充填の程度は低くなった。写真(b)は 450°Cで析出した硫化チタン (TiS_2) の微構造を示したものである。非常に薄い板状結晶がカードハウス状に成長していることがわかる。気相法により成長した TiS_2 の結晶は、C 面が基質表面に対し垂直に優先配向することが知られているが¹³⁾、本研究で得られた結晶も同様の配向をしていることがわかる。リチウムイオンは、 TiS_2 の結晶の層間に結晶のエッジ部分からインターカレーションするとされており、リチウムイオンの吸蔵・放出をスムーズに進行させるのに観察されたような配向は有利であると考えられる。次に、写真(c)は 200°Cで得られた硫化チタンの SEM 像であるが、板状結晶の成長はみられず、X 線回折ピークもブロードであることから、析出物の結晶性は低いものと推定される。700°C (写真 d) では、 Ti_3S_4 が共析出する温度域となり、析出する結晶の形態は 450°Cでの TiS_2 の結晶と同じく板状であり、配向も同様であるが、プレート面のサイズは小さくなり、c 軸方向の厚さは大きくなっていることがわかる。

図 6 に、綿布炭化物/TiN 集電体に、450°C(a)、及び 700°C (b)で硫化チタンを充填させた試料の充放電曲線を示す。(a)では、放電 (リチウムイオンの吸蔵) 時に 2.1 V 付近で電位の平坦部が現れているのがわかる。この温度で析

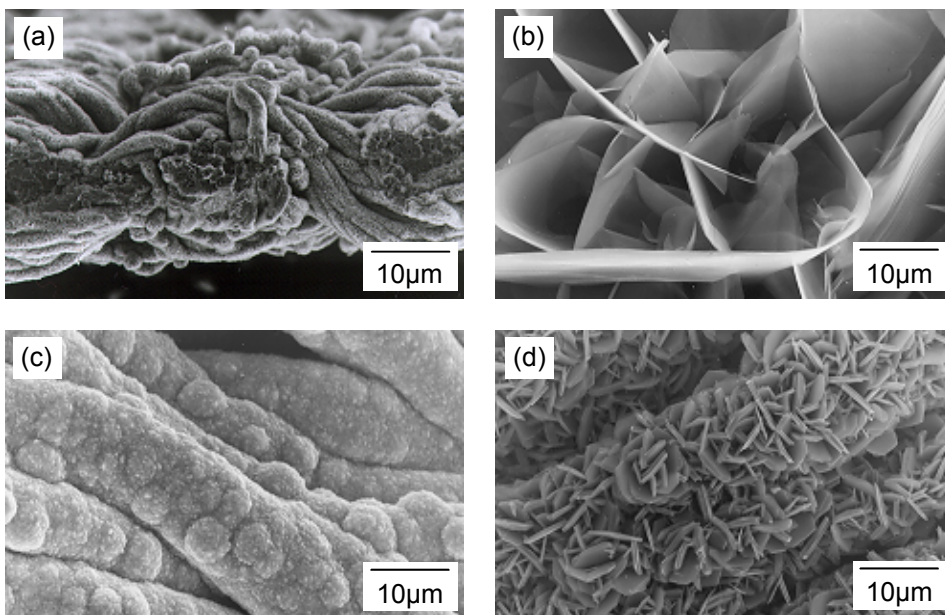


図 3 各温度で析出した硫化チタンの SEM 写真
温度 : (a) 300°C (断面写真)、(b) 450°C (表面)、(c) 200°C (表面)、(d) 700°C (表面)

出した硫化チタンは、X 線回折の結果からは TiS_2 の単一相と考えられる。放電曲線の平坦部の電位は、化学量論比の TiS_2 の報告値とほぼ一致している¹²⁾。又、1.8V までの放電容量は約 240mAh/g であり、 TiS_2 に $LiTiS_2$ までリチウムイオンが吸蔵したとして計算される理論容量値とほぼ一致している。一方、(b)では Ti_3S_4 が析出する温度域となるが、この温度で析出した硫化チタンの放電挙動は、450°C で得られた TiS_2 の挙動とは大きく異なり、2.1V 付近での電位の平坦部は現れず、0.1V 程度まで連続的に電位が低下し、その後 0.05V 以下で長い電位の平坦部が現れている。充電時は 0~2V で連続的に電位が上昇していることがわかる。 TiS_2 とは異なるメカニズムでリチウムイオンの吸蔵・放出が起きていると考えられるが、現時点では詳細は明らかでない。

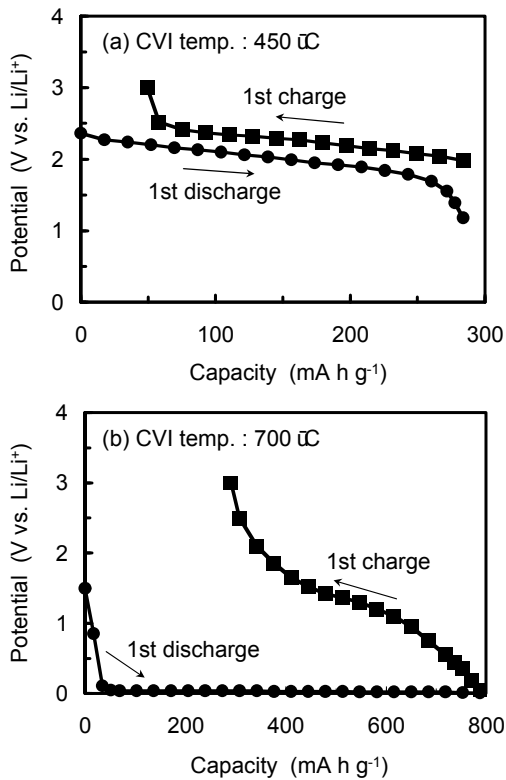


図 4 各温度で析出した硫化チタンの充放電曲線
電流密度：0.5 mA cm⁻² (35 mA g⁻¹)

3・2 負極活物質（熱分解炭素）の充填

現在までに研究対象となっている負極炭素材料は、各種黒鉛、コークス、樹脂焼成炭素など多岐にわたっている¹⁻³⁾。CVD 法によって得られた膜状の熱分解炭素についても検討がなされており、M. Mohri らは、 C_6H_6 -Ar ガス系から石英基板上に蒸着させた熱分解炭素が優れた充放電特性を示すことを報告している¹⁴⁾。熱分解炭素の成

長においては、原料ガス種や濃度、蒸着温度、触媒の有無などの条件により、ウィスカーのように黒鉛質のものから、黒鉛化度は低い基質面に対し炭素網面が平行に配向した層状構造を有するもの、あるいは配向が無秩序な等方性構造を持つものなど、異なった結晶性や微細組織を有するものを得ることができる¹⁵⁾。本研究では、 C_3H_8 - H_2 ガス系から多孔質 TiN 集電体内へ、負極活物質として熱分解炭素の充填を検討した。

図 5 は、原料ガスに C_3H_8 (30%)- H_2 を用いた場合の、木材炭化物/TiN 集電体内に析出した熱分解炭素の充填率とパルス数の関係を示したものである。CVI 温度 1000°C では、25 000 パルスの処理で充填率約 80%に達し、その後飽和した。1100°C では、析出速度が速く、5000 パルス程度で飽和に達したが、得られる充填率は、1000°C の場合より若干低く約 70%であった。一方、900°C では 20 000 パルスで充填率 10%程度であり、高い充填率を得るためには長時間の処理を必要とする。

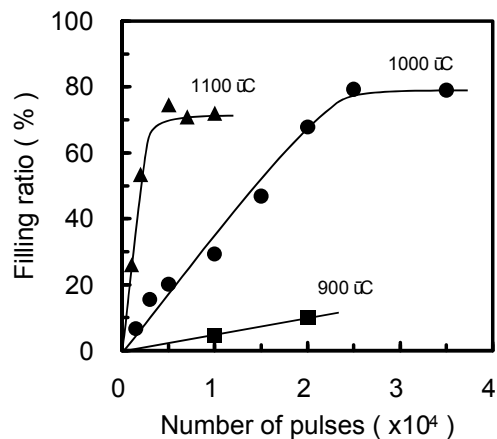


図 5 木材炭化物/TiN 集電体内に析出した熱分解炭素の充填率とパルス数との関係

図 6 には、木材炭化物/TiN 集電体内に熱分解炭素を充填率 79%程度充填させた（パルス数 25000）試料の断面 SEM 写真を示した。炭化処理で残存した木材の細胞壁の壁面に、膜厚 0.5~1 μ m 程度の TiN 薄膜が均一に析出しており、その壁に囲まれたハニカム状貫通孔内部に熱分解炭素が充填されていることがわかる。負極活物質としての熱分解炭素層の内部に、集電機能をもつ高導電性 TiN のネットワークが三次元的に連続して形成されたことを示している。熱分解炭素と TiN との間にはクラックなどは観察されず、密着性は良好である。以上の結果より、本試料を電極とすることで内部抵抗の低減が期待できる。表 2 には、木材炭化物/TiN/熱分解炭素負極の各部

分の構成比（体積分率）と、電極の単位体積、及び単位重量当たりの活物質重量を、市販のリチウムイオン二次電池と比較して示した。なお、市販電池の数値は、実際に分解し測定した値である。本研究で作製した負極の集電体部分（炭化物+TiN）の体積分率は18%程度であり、活物質である熱分解炭素が65%を占め、空隙が17%程度残存している。又、電極あたりでの比較となるが、活物質の割合は、市販電池のそれより40%程度大きく高容量化が期待できる。

図6は、1000℃で析出した熱分解炭素の1サイクル目の充放電曲線を示したものである。充電（リチウムイオンの吸蔵）において電位は0.1V程度まで連続的に変化し、その後、0.1V以下で長い平坦域がみられる。放電時には、0.1V以下で平坦域を示した後、連続的に増加して

いる。0-1.5Vでの放電容量は560mAh/gであり、又、初期クーロン効率は73%であった。以上のような充放電挙動、及び容量は、フルフリルアルコール樹脂焼成炭素やフェノール系樹脂焼成炭素、石油ピッチを原料とする擬似等方性炭素のような難黒鉛化炭素の挙動とよく類似している²⁾。

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、正極活物質として硫化チタン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、良好な電気的接触を保持しながら電極を厚肉化し、容量を向上させることが可能になるものと期待された。

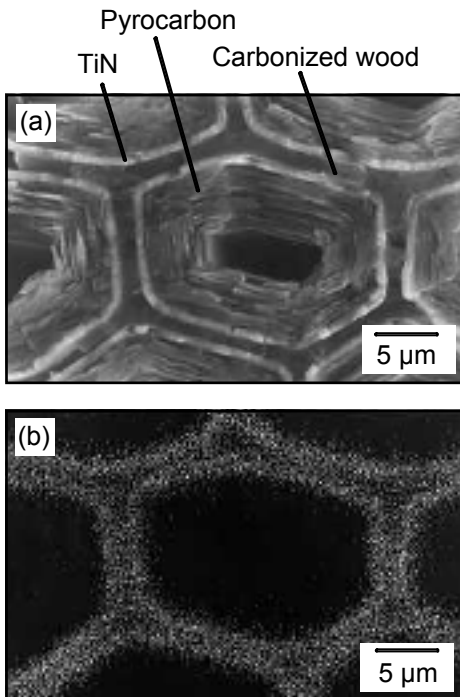


図6 木材炭素化物 / TiN 集電体に熱分解炭素を充填した試料の断面 SEM 写真(a)およびその EPMA Ti 像(b) 熱分解炭素の CVI 条件 ; C₃H₈(30%)-H₂、1000℃、25 000 パルス

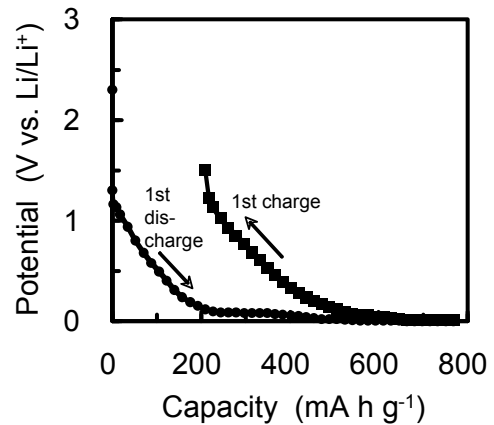


図6 C₃H₈(30%)-H₂ から 1000℃で析出した熱分解炭素の初期充放電曲線 基質：木材炭素化物 / TiN、パルス数：2500 パルス、電流密度：0.3 mA cm⁻² (18 mA g⁻¹)

表2 木材炭素化物/TiN/熱分解炭素負極の構成比

	構成比 (vol%)				電極単位体積あたりの活物質重量 (g/cm ³)	電極単位重量あたりの活物質重量 (g/g)
	炭化物	TiN	熱分解炭素	残存空隙		
木材炭素化物 / TiN / 熱分解炭素 ¹⁾	12	6	65	17	1.2	0.68
市販電池負極	-	-	-	-	0.85	0.48

1) 熱分解炭素の CVI 条件 ; C₃H₈(30%)-H₂、1000℃、25 000 パルス

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) 山本準一, 林克也, 斉藤景一, 根本康恵, 荒川正泰, 鷹島真一: リチウム金属負極の最近の話題, *電池技術*, 9, pp. 90-98, 1997.
- 11) C. Guangli, B.J. Kshama, R.F. Ellen, R.M. Charles, H. Yoneyama, "Chemical vapor deposition based template synthesis of microtubular TiS₂ battery electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, 144, pp. 4296-4302, 1997.
- 12) S. Kikkawa, "Titanium disulphide thin film prepared by plasma-CVD for lithium secondary battery", *Ceram. Int.*, 23, pp. 7-11, 1996.
- 13) S. Motojima, K. Itho, Y. Takahashi, K. Sugiyama, "Chemical vapor deposition of titanium disulfide", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, pp. 3240-3244, 1978.
- 14) M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mitate, S. Nakajima, M. Yoshida, Y. Yoshimoto, T. Suzuki, H. Wada, "Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode", *J. Power Sources*, 26, pp. 545-551, 1989.
- 15) 稲垣道夫: 炭素材料工学, 日刊工業新聞社, 東京, 1985. (受理日 平成 20 年 3 月 19 日)