

パルス CVI 法により多孔質基質内に析出した熱分解炭素の構造と電気化学的特性

Structural and electrochemical characteristics of pyrolytic carbons deposited in porous substrates using pressure-pulsed chemical vapor infiltration technique

大澤善美[†], 恩徳拓哉[†], 澤野晃輝[†], 糸井弘行[†]

Yoshimi Ohzawa[†], Takuya Ontoku[†], Kouki Sawano[†], Hiroyuki Itoi[†]

Abstract Pyrolytic carbon (pyrocarbon) was infiltrated into the porous carbon substrate {sample (A)} and the TiN-coated porous carbon substrate {sample (B)} using pressure-pulsed chemical vapor infiltration technique. The sort of substrates affected the nano-structure of pyrocarbon. Pyrocarbon in sample (A) had the relatively high crystallinity and laminar structure, whereas pyrocarbon in sample (B) was disordered. The capacity of pyrocarbon in sample (B) was higher than that of sample (A), reflecting the disordered structure of pyrocarbon film (B). However, sample (A) showed higher Coulombic efficiency at first cycle (i.e. 87 %) than that of sample (B), which would result from the high crystallinity, laminar structure and low surface area of pyrocarbon in sample (A).

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、電気自動車やハイブリッドカーなどの車載用電源としての応用が期待されているが、容量増加や高速充放電特性の改善などさらなる性能向上が求められている。リチウムイオン電池の性能向上のためのキーポイントの一つに負極活物質材料の高機能化が挙げられる。その研究例の一つとして、CVD (Chemical Vapor Deposition、化学蒸着) 法やパルス CVD/CVI (Chemical Vapor Infiltration、化学気相含浸) 法により、既存の負極用炭素材料の表面修飾を行うことによる、表面ナノ構造の最適化が検討されている¹⁻⁷⁾。

CVD 法で析出した熱分解炭素の容量は、結晶性や内部構造、異種元素の存在に依存して、250~700 mAhg⁻¹ の値を示す⁸⁾。CVD/CVI 法で析出する熱分解炭素の結晶性や構造は、温度や圧力、ガスの種類などの合成条件に依存して変化する⁹⁾。また、炭素の核形成と結晶成長は基材の表面上で起きるので、用いる基質表面の性状にも依存すると考えられる。本研究では、木材や紙繊維を炭素化することで得た炭素基多孔質基質と、炭素基質の表面に TiN をコーティングした TiN 基多孔質基質の 2 種類の基

質を用い、パルス CVI 法で熱分解炭素を充填し、析出した熱分解炭素のナノ構造に及ぼす基質表面性状の影響と、電気化学的挙動との関係について検討した。

2. 実験方法

炭素基多孔質基質は、市販木材 (ヒノキ)、もしくは濾紙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 の形状に切り出すことで作製した。この基質に、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、TiN 基多孔質基質を作製した¹⁰⁾。作製した 2 種類の基質に、同じくパルス CVI 法で、C₃H₈ (30%)-H₂ ガス系から熱分解炭素を充填した。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。TiN の充填の保持時間は 0.5 秒、反応温度は 850 °C とし、負極活物質の熱分解炭素の保持時間は 1 秒、反応温度は 950 °C とした。

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

炭素試料の結晶性は, XRD (X-Ray Diffraction, Shimadzu, XD-610) で評価した。また, 比表面積は, 窒素吸着装置 (Shimadzu, Tristar3000) を用いて BET (Brunauer- Emmett-Teller) 法で評価した。

作製した試料を, 150°C で 3 時間, 真空乾燥して作用極とし, 定電流 (0.2 mA cm⁻¹) 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 1 mol/l 溶解したもの (キシダ化学製) を用いた。

3. 結果と考察

3・1 炭素基多孔質体、及び TiN 基多孔質体内に析出した熱分解炭素の構造

Fig. 1 には, 木材から得た各多孔質基質に C₃H₈(30%) - H₂ から 950°C で熱分解炭素を充填した試料の断面 SEM 写真を示した。炭素基多孔質体に熱分解炭素を直接充填した試料では, TiN 基多孔質体に析出した炭素膜に比較し, オニオン状の層状組織が発達していることがわかる。不可逆容量の低減の点からみると, オニオン状の層状組織をとる方が好ましいと考えられる。層状構造では, 炭素のベーサル面が基質表面と並行に配向しており, 活性な炭素のエッジ面が電解液と触れる程度が小さくなる。このことから不可逆容量の要因となる電解液の分解などの反応が抑制されると推察される。

Fig. 2 に炭素基多孔質体、及び 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。どちらの多孔質基質を用いた場合も 2θ = 25.4° 付近に (002) 回折ピーク (d=3.59nm) が現れるが, 炭素基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, Fig. 1 に示した炭素膜の層状組織を反映した結果である。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

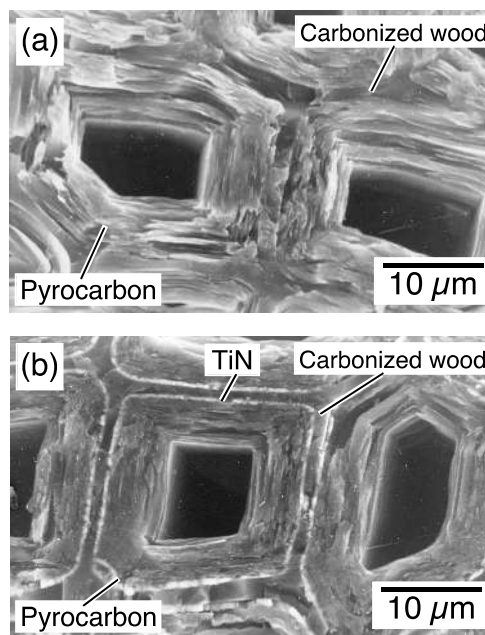


Fig. 1. SEM images of pyrocarbon film deposited directly on the carbonized wood substrate (a) and pyrocarbon on the TiN-coated wood substrate (b). Number of pulses in PCVI for pyrolytic carbon, 40000.

になる。一方, パルス CVI 法では, 予備加熱が少ないため, ガスが基質に到達する前に, 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。炭素上に直接, 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 1 に示す。表から, 炭素基多孔質体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 基多孔質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, 炭素上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。

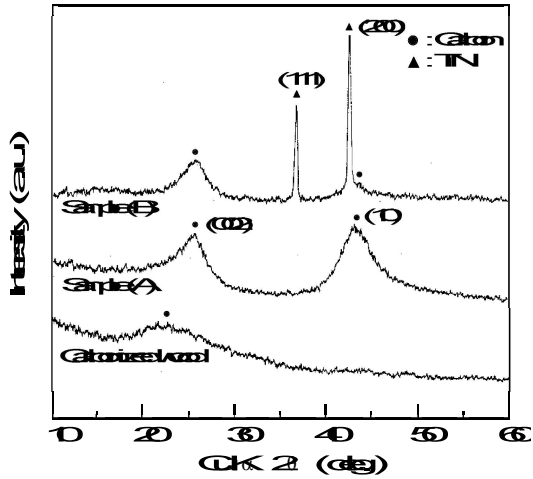


Fig. 2. X-ray diffraction patterns from the external surface of the carbonized wood / pyrocarbon sample (A), the carbonized wood / TiN / pyrocarbon sample (B) and the original carbonized wood substrate (C). Number of pulses in PCVI for pyrolytic carbon, 40000.

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 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
Original carbonized paper	170 - 210
Original carbonized wood	80 - 120
(A-1) Carbonized paper/pyrolytic carbon	0.81
(A-2) Carbonized wood/pyrolytic carbon	0.58
(B-1) Carbonized paper/TiN/pyrolytic carbon	33
(B-2) Carbonized wood/TiN/pyrolytic carbon	42

Number of pulses in PCVI treatment for pyrocarbon; 1000.

3・2 炭素基多孔質体、及び TiN 基多孔質体内に析出した熱分解炭素の充放電特性

Fig. 3 に木材から得た炭素基多孔質基質、及び TiN 基

多孔質基質に熱分解炭素を充填した各試料の放電 (Li^+ 挿入)、充電 (Li^+ 脱離) 曲線を示した。炭素基多孔質基質に直接に熱分解炭素を充填した TiN が存在しない試料 (a) の場合、 Li^+ 挿入、及び脱離に伴い、それぞれ電位は徐々に減少、及び増加する挙動を示した。このような挙動は、層状構造を有した低結晶性炭素 (易黒鉛化性炭素) に、一般的にみられる変化とよく一致していた。TiN が存在しない場合、析出した熱分解炭素は、前述のように層状構造を有しており、このような熱分解炭素の構造を反映した結果と見なすことができる。充電容量は、電極全重量あたりで 296 mAhg^{-1} であった。基質の炭素化物の容量も同程度であったため、加成性を仮定すれば、析出した熱分解炭素の容量も同程度と見なされる。注目すべき結果として、初期クーロン効率が 85% と高い値を示した点を挙げるができる。高いクーロン効率が得られた

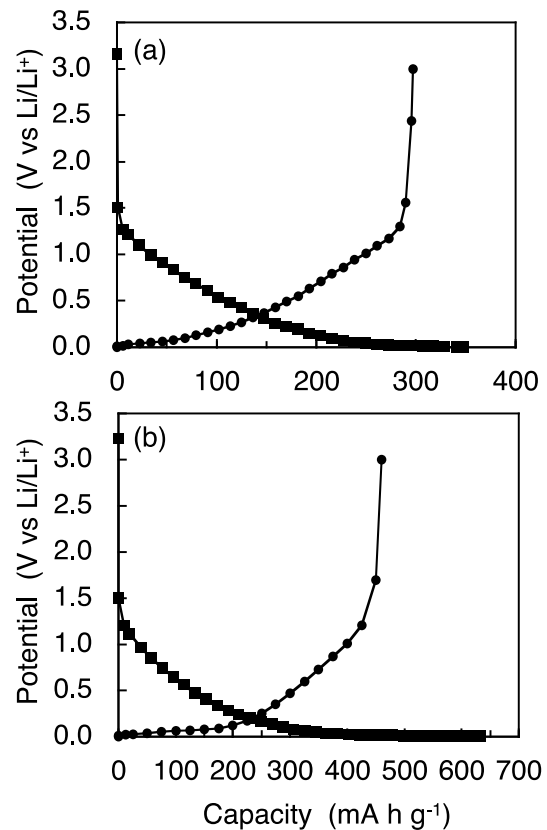


Fig. 3. First charge-discharge curves of carbonized wood / pyrocarbon sample (a) and carbonized wood / TiN / pyrocarbon sample (b) obtained after 7000 pulses of PCVI treatment. Current density was 0.2 mA cm^{-2} . Capacity of sample (a) and (b) were calculated using total mass of the sample and mass of pyrolytic carbon in the sample, respectively.

のは、表面積の低下と、比較的結晶性の高い層状組織の熱分解炭素がコーティングされたことで、活性なエッジ面や官能基が電解液と接触する程度が小さくなり、電解液の反応等の不可逆反応が抑制されたためと推定される。

一方、TiN が存在する試料(b)の場合、Li⁺挿入時には、電位は徐々に低下し、その後長い平坦域が現れる。Li⁺脱離時には、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。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。一般に、CVD 法で析出する炭素は、層状構造を有した易黒鉛化性炭素となる。本研究でも炭素基多孔質基質に直接析出した熱分解炭素は層状構造をもち、電位の平坦域は示さない。これに対し、TiN 上に析出した炭素は、前述のように、結晶子の配向が乱れており、その構造は難黒鉛化性炭素に近いと推定される。TiN 上に析出した炭素の充放電挙動は、熱分解炭素の構造の乱れを反映した結果と推定された。また、充電容量は 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。前述のように、過剰のリチウムイオンを吸蔵するポアが存在し、高い容量を示したと考えられる。ただしこの容量は、TiN 基多孔質体がほとんど容量を示さない点を考慮した、TiN 上に充填した熱分解炭素の重量当たりの数値である。

Table 3 には、基質の多孔質体、及び CVI 処理後の各試料の初期充電 (Li⁺脱離) 容量と初期クーロン効率を示した。なお、TiN を含む試料の容量は、析出した熱分解炭素の重量あたりの値と、電極全重量あたりの値を示した。TiN 上に析出した熱分解炭素の容量は 460 mAhg⁻¹ を

示し、TiN のない炭素基多孔質体に析出した熱分解炭素の 300 mAhg⁻¹ 程度より高い値であった。しかし、電極重量あたりの容量に換算すると、TiN のない電極では、300 mAhg⁻¹ 程度であったのに対し、TiN を含む電極ではかなり小さい値 (約 1/2) となる。これは、TiN をコーティングした多孔質基質は、Li⁺挿入、及び脱離反応に対し不活性で容量を示さず、集電体としての機能しか持たないが、TiN をコーティングしていない炭素化物は集電体として働くのみならず、Li⁺挿入、及び脱離に対するホスト材料としても働くためである。さらに、初期クーロン効率を比較すると、TiN 上に析出した熱分解炭素が 68-73% であるのに対し、TiN がいない試料の場合は、85-87% とかなり高い値を示した。炭素化物上に析出した熱分解炭素の方が、表面積が小さく、結晶性が高いためと考えられる。TiN 上に析出した熱分解炭素の場合は、460 mAhg⁻¹ と黒鉛の理論容量を超える値を示す点で注目されるが、不可逆容量が大きい点が問題となり、例えば TiN 膜厚の最適化や熱分解炭素の表面修飾などさらなる検討が必要である。一方、TiN がいない試料は、内部に低結晶性の炭素を含有しているにもかかわらず高い初期クーロン効率を示したことより、表面に結晶性の高い炭素をコーティングし表面修飾を行うことで、低結晶性炭素のもつ問題点の一つである不可逆容量の低減が達成できるものと期待できる。

6. 結論

天然素材である紙繊維や木材を炭素化することで得た

Table 3. Capacity and first coulombic efficiency 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	Capacity ^a (mAhg ⁻¹)	Capacity ^b (mAhg ⁻¹)	Coulombic efficiency (%)
Original carbonized paper	—	320	68
Original carbonized wood	—	302	63
(A-1) Carbonized paper/pyrolytic carbon	—	298	85
(A-2) Carbonized wood/pyrolytic carbon	—	290	87
(B-1) Carbonized paper/TiN/pyrolytic carbon	460	120	73
(B-2) Carbonized wood/TiN/pyrolytic carbon	442	115	68

Number of pulses in PCVI treatment for pyrocarbon, 5000; current density, 0.2 mAcm⁻².

^a capacity per mass of pyrocarbon. ^b capacity per total mass of sample

炭素基多孔質体、及びその多孔質体に TiN をコーティングすることで得た TiN 基多孔質体を基質に用いて、パルス CVI 法で熱分解炭素を充填した。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。一方、TiN 膜をコーティングしていない炭素基多孔質体を基質に用いた場合、析出した熱分解炭素は、層状構造を有し、ナノメータースケールで緻密であった。容量は TiN 上に析出した炭素より低いが、高い初期クーロン効率を示すことを明らかにした。

参考文献

- 1) M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, Y. Hara, Y. Adachi, "Effect of carbon coating on electrochemical performance of treated natural graphite as lithium-ion battery anode material", *J. Electrochem. Soc.*, 147, pp. 1245-1250, 2000.
- 2) C. Natarajan, H. Fujimoto, K. Tokumitsu, A. Mabuchi, T. Kasuh, "Reduction of irreversible capacity of a graphite anode by the CVD process", *Carbon*, 39, pp. 1409-1413, 2001.
- 3) 大澤善美, 「パルス CVI によるリチウムイオン二次電池負極用炭素の表面修飾[2]～人造黒鉛粉体へのカーボンコーティング～」, 技術情報協会編, 「工業用炭素材料、ナノカーボン材料の表面処理 -ノウハウ-」(第 2 章 4 節[8]), 技術情報協会, pp. 194-197, 2011.
- 4) 大澤善美, 「CVD/CVI 法によるリチウムイオン電池負極用炭素の表面修飾」, *炭素*, 230, pp. 362-368, 2007.
- 5) 大澤善美, 南川理恵子, 岡部拓美, 中島 剛, 「熱分解炭素で被覆した紙繊維炭素化物の構造とリチウムイオン電池負極特性」, *炭素*, 233, pp. 140-144, 2008.
- 6) Y. Ohzawa, Y. Yamanaka, K. Naga and T. Nakajima, "Pyrocarbon-coating on powdery hard-carbon using chemical vapor infiltration and its electrochemical characteristics", *J. Power Sources*, 146, pp.124-128, 2005.
- 7) 大澤善美, 「リチウムイオン二次電池用電極材料のための負極活物質の改質・表面修飾」, 技術情報協会編, 「Li 二次電池電極材料のスラリー調製」(第 1 章 1 節), 技術情報協会, pp. 5-24, 2009.
- 8) 大澤善美, 中島 剛, 「パルス CVI 法によるリチウムイオン電池負極用炭素の合成と表面修飾」, *表面*, 46, pp. 116-131, 2008.
- 9) 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.
- 10) Y. Ohzawa, X. Cheng, T. Achiha, T. Nakajima, H. Groult, "Electro-conductive porous ceramics prepared by chemical vapor infiltration of TiN", *J. Mater. Sci.*, 43, pp. 2812-2817, 2008.

(受理 平成 30 年 3 月 10 日)