

## パルス CVI 法による導電性多孔質体の作製

## Preparation of Electro-conductive Porous Materials using Pressure-pulsed Chemical Vapor Infiltration

大澤善美†, 程 新群†, 中島 剛†

Yoshimi Ohzawa, Xingun Cheng, Tsuyoshi Nakajima

**Abstract** Using pressure-pulsed chemical vapor infiltration (PCVI) method, TiN was partially infiltrated at 850 °C from gas system of TiCl<sub>4</sub>(1%)-N<sub>2</sub>(20%)-H<sub>2</sub> into the highly porous carbon preforms prepared by the carbonization of commercial cotton-cloth, cotton-wool, 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 the highest value with the sample obtained from carbonized wood preform.

## 1. はじめに

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。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、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。代表的なリチウムイオン二次電池の電極は、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、セパレータを重ね固く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、活物質そのものの導電性がそれほど高くなく、リチウムイオンの移動抵抗も大きくなるため、内部抵抗が大きくなり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<sup>1)</sup>。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<sup>2, 3)</sup>。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<sup>4, 5)</sup>。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できると考えられ、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。

本研究では、綿布、脱脂綿などから得た炭素化繊維、及び杉、桧等の木材炭素化物を基質として使い、パルス CVI 法によって TiN を部分充填することによる三次元構造多孔質集電体の作製について検討した。

## 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。おのおの炭素化物基質の厚みと空隙率を表 1 に示す。

図 2 に、パルス CVI 装置の主要部分の概略図を示す。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)

† 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

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）した。これを 1 パルスとしてサイクルを繰り返した。TiN 析出の原料ガスには  $\text{TiCl}_4$  (1%)- $\text{N}_2$  (10%)- $\text{H}_2$  を用い、温度、保持時間は、それぞれ、 $850^\circ\text{C}$ 、0.5 秒とした。

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。

表 1 基質の形状、および空隙率

| 基質原料 | 厚み (mm) | 空隙率 (%) |
|------|---------|---------|
| 綿布   | 0.12    | 85-87   |
| 脱脂綿  | 1.0     | 95-98   |
| 木材   | 0.5     | 88-90   |

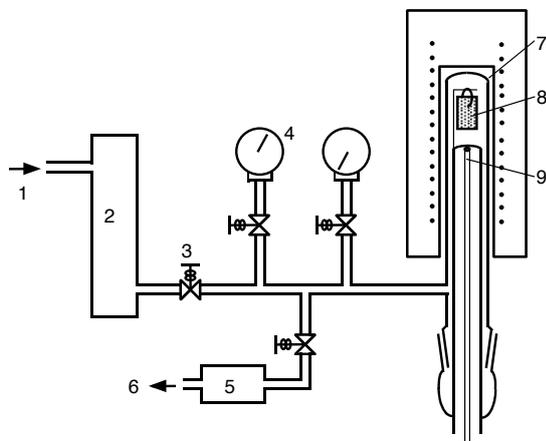


図 1 パルス CVD 装置の概略図

1. 原料ガス、2. リザーバー、3. 電磁弁、4. 圧力計、5. 排気タンク、6. 排気系、7. 反応管、8. 基質、9. 熱電対

### 3. 結果と考察

各炭化物基質に 10 000 パルス処理し、TiN を部分充填させた試料の構造を図 3 に示す。綿布、及び脱脂綿炭化物から得られた試料では、直径  $5\sim 10\ \mu\text{m}$  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。綿布の場合では、繊維束が織ってあるため繊維の配向に規則性が見られるが、脱脂綿の場合は、繊維の配向はランダムである。木材炭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。高倍率写真から、膜厚  $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$  程度の TiN が炭素繊維もしくは炭素壁上に均一に析出していることがわかる。炭素基質と TiN 薄膜との間にはクラックなどは観察されず、密着性

はよいものと考えられる。

表 2 に、各炭化物から得られた TiN 集電体の諸特性を、従来の金属箔集電体、及び Ni- $\text{H}_2$  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<sup>6)</sup>。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<sup>7)</sup>。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  $1.8\ \text{g/cm}^3$  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、綿布炭化物を用いた場合は同程度であるが、脱脂綿、及び木材炭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  $200\ \mu\text{m}$  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  $40\ \mu\text{m}$  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。

作製した集電体を、 $150^\circ\text{C}$  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（ $\text{LiClO}_4$ ）を  $1\ \text{mol/L}$  溶解したものを用いた。充放電の結果、作製した試料はほとんど容量を示さないことがわかった。TiN を被覆することで、基質炭素への Li の挿入が妨げられたことを示している。また、 $0\sim 3\text{V}$  の電位間の充放電サイクルを繰り返したが、TiN による電解液の分解、および TiN そのものの溶解や破壊は認められなかった。これら結果は、本系に対し TiN は不活性であり、耐食性の観点で優れていることを示している。

### 4. おわりに

各種木質炭化物を基質として用い、パルス CVD 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

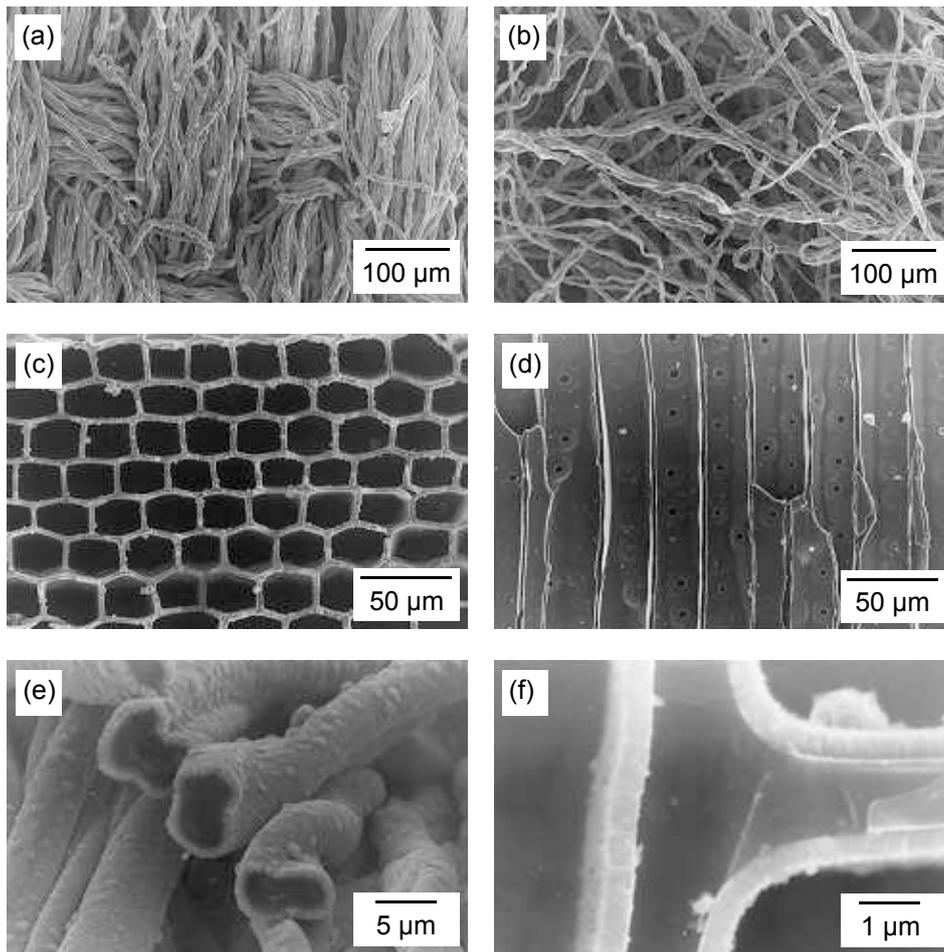


図2 各炭素化物基質から作製した TiN 多孔質体の SEM 写真  
基質：(a)綿布、(b)および(e)：脱脂綿、(c)、(d)および(f)：木材

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 ( $\Omega\text{m}$ ) | 平均孔径 ( $\mu\text{m}$ ) | 幾何学的表面積 ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) |
|-------------|---------|--------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| TiN 基多孔質体   |         |                          |                        |                                     |
| 綿布炭素化物/TiN  | 70-77   | $2 \times 10^{-6}$       | 12                     | $12 \times 10^4$                    |
| 脱脂綿炭素化物/TiN | 93-95   | $90 \times 10^{-6}$      | 37                     | $3 \times 10^4$                     |
| ろ紙炭素化物/TiN  | 84-88   | $9 \times 10^{-6}$       | 18                     | $8 \times 10^4$                     |
| 木材炭素化物/TiN  | 80-86   | $7 \times 10^{-6}$       | 15                     | $18 \times 10^4$                    |
| 金属箔集電体      | (75)    | $< 10^{-6}$              |                        | $(1 \times 10^4)$                   |
| 発泡ニッケル集電体   | 92-96   | $< 10^{-6}$              | 200 $\mu\text{m}$ 程度   | $(3 \times 10^4)$                   |

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する。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。

#### 参考文献

- 1) I. Golecki, "Rapid vapor-phase densification of refractory composites", Mater. Sci. Eng. R 20 (1997) 37-124.
- 2) 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

- (1990) 4511-4517.
- 3) 大澤善美, “CVI 法による炭素系複合材料の作製”, 炭素, 222 (2006) 130-139.
  - 4) 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 (1999) 151-156.
  - 5) 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 (2002) 2413-2419.
  - 6) 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.
  - 7) 田村英雄, 池田宏之助, 岩倉千秋, 松田好晴, “電子とイオンの機能科学シリーズ Vol.1 いま注目されているニッケル-水素二次電池のすべて”, エヌ・ティー・エス, 東京, 2001.
- (受理 平成19年3月19日)