

# パルス CVI 法による炭素基多孔質体への熱分解炭素コーティングと電気化学的特性

[研究代表者] 大澤善美 (工学部応用化学科)

[共同研究者] 糸井弘行 (工学部応用化学科)

## 研究成果の概要

本研究では、天然素材である紙繊維（濾紙）や木材（ヒノキ）を炭素化することで得た炭素基多孔質体を基質に用いて、パルス CVI 法で熱分解炭素膜のコーティングを行った。BET 法による解析結果から、濾紙から得た多孔質炭素基質、及びヒノキから得た多孔質炭素基質の比表面積は、それぞれ平均 190、及び 100  $\text{m}^2/\text{g}$  であることが分かった。これら炭素質多孔質体に析出した熱分解炭素は、炭素の C 面が基質壁面に平行に配向した層状構造を有していた。また、コーティングにより、比表面積は、いずれの基質においても 1  $\text{m}^2/\text{g}$  以下まで減少し、これより析出した熱分解炭素膜は、ナノメータースケールで緻密であると推定された。コーティング試料の容量を 0.2  $\text{mA}/\text{cm}^2$  の定電流法で評価したところ、いずれの試料も電極全重量あたりで 290 - 300  $\text{mAhg}^{-1}$  であった。また、85%以上の高い初期クーロン効率を示すことを明らかにした。

研究分野：電気化学、無機材料合成

キーワード：リチウムイオン電池、難黒鉛化性炭素、熱分解炭素、CVD、パルス CVI、コーティング

## 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池の新規負極材料のうち、シリコンは非常に大きな理論容量を持つことから、大変魅力的な材料ではあるが、充放電に伴う体積変化が著しく、サイクルに伴う容量劣化が大きいため、実用には至っていない。この問題点の克服のため、国内外で精力的に検討が進められており、既存の炭素とシリコン微粒子あるいは薄膜を種々の手法で複合化した材料が有望な候補の一つとして考えられている。

本研究室では、CVD (Chemical Vapor Deposition、化学蒸着) 法やパルス CVD/CVI (Chemical Vapor Infiltration、化学気相含浸) 法を利用し、既存の負極材料として使用されている黒鉛や種々の低結晶性炭素、あるいは多孔質炭素をコア材料として用いて、シリコン薄膜、さらには熱分解炭素膜をコーティングすることで、現在の黒鉛負極より高容量、高効率で、サイクル劣化も小さい負極材料の創製を検討している。

## 2. 研究の目的

本年度の研究では、コア炭素/シリコン/熱分解炭素膜複合体のうち、コア用炭素、特に多孔性の炭素の検討を行った。木材（ヒノキ）と濾紙（セルロース繊維）を、1000  $^{\circ}\text{C}$  で炭素化を行うことで、それぞれヒノキ多孔質炭素基質、及び濾紙多孔質炭素基質を作製し、比表面積を評価した。さらに、パルス CVI 法にて基質炭素上へ熱分解炭素コーティングを行い、用いた基質の種類の違い、及び熱分解炭素コーティングによる影響について、構造解析と電気化学的特性評価を行い考察した。

## 3. 研究の方法

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 $^{\circ}\text{C}$ で、4 時間保持で炭素化し、10 mm $\times$ 15 mm の形状に切り出すことで作製した。作製したヒノキ多孔質炭素基質、及び濾紙多孔質炭素基質に、パルス CVI 法で、 $\text{C}_3\text{H}_8$  (30%) -  $\text{H}_2$  ガス系から熱分解炭素のコーティングを行った。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。熱分解炭素コーティングの保持時間は 1 秒、反応温度は 950 °C とした。

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<sup>2</sup>) での充放電試験を北斗電工 HJSM-8 を用いて行った。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 (LiClO<sub>4</sub>) を 1mol/l 溶解したもの (キンダ化学製) を用いた。

#### 4. 研究成果

BET 法による比表面積の解析結果 (Fig.1) から、炭素化を行った濾紙多孔質炭素基質およびヒノキ多孔質炭素基質の比表面積は、それぞれ平均 190、及び 100 m<sup>2</sup>/g であることが分かった。この値は、活性炭のような高比表面積炭素よりは低いが、現在、負極に用いられている黒鉛の約 5 m<sup>2</sup>/g の値に比較すると大きい。本研究の狙いの一つは、表面近傍にナノポアが存在し、比較的表面积が大きい炭素をコアとして用いることで、シリコンとの密着性を向上させることである。黒鉛より高い比表面積が得られたことは大きな成果と考えられる。また、得られた基質にプロパン(30%)-水素ガス系から 950°C で熱分解炭素をコーティングしたところ、比表面積は、いずれの基質においても 1 m<sup>2</sup>/g 以下まで減少することが分かった。これより析出した熱分解炭素膜は、ナノメートルスケールで緻密であると推定された。熱分解炭素をコーティングした試料の SEM 画像を解析した結果、熱分解炭素はオニオン状 (層状) に析出していることを明らかにした。XRD の結果からも、熱分解炭素の C 面 (ベーサル面) が基質表面に並行に配向していることがわか

った。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期待される。

**Table 2** BET surface area data of original carbon substrates prepared from paper and wood and pyrocarbon-coated substrates.

Sample	BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Original carbonized paper	170 - 210
Original carbonized wood	80 - 120
Carbonized paper/pyrocarbon	0.81
Carbonized wood/pyrocarbon	0.58

Number of pulses in PCVI treatment for pyrocarbon; 1000.

基質の多孔質体、及び CVI 処理後の各試料の初期充電 (Li<sup>+</sup>脱離) 容量と初期クーロン効率を 0.2 mA/cm<sup>2</sup> の定電流法で評価した。容量は、コーティング前の基質、いずれもコーティング後の試料いずれも大きな差はなく、電極全重量あたりで 290 - 320 mAhg<sup>-1</sup> であった。次に、初期クーロン効率を比較すると、基質の各多孔質炭素が 63-68% であるのに対し、コーティング後の試料は、85-87% とかなり高い値を示した。基質の表面に析出した熱分解炭素は、表面積が小さく、層状構造を有するためと考えられる。

以上の結果から、濾紙やヒノキから得た炭素は、比表面積が比較的高く、表面近傍にナノポアが存在することがわかった。これら多孔質炭素をシリコン析出のコア炭素として用いることで、シリコンとの密着性が向上し、充放電サイクルによるシリコンの剥離を抑制できるのではないかと考えられる。さらにシリコンコーティング後に、熱分解炭素をマルチコーティングすれば、不可逆反応を抑制し高効率な負極材料となるものと期待できる。