

パルス CVI 法による黒鉛微粒子の低温合成 Low-temperature Synthesis of Fine Graphite Particles Using Pressure-pulsed Chemical Vapor Infiltration

大澤善美†, 中島 剛†

Yoshimi Ohzawa, Tsuyoshi Nakajima

Abstract Using the pressure-pulsed chemical vapor infiltration technique, pyrocarbon particles was deposited at low temperature below 1100 °C from the source gases of C₆H₆ (6%)-H₂ into Ni-foam as catalyst. It was found by XRD and Raman spectroscopy that high crystalline pyrocarbon particles having mainly graphite phase were deposited at 800~900 °C. For the samples obtained at 900 °C or lower, the charge-discharge behaviors were similar to that of high crystalline natural graphite. The sample obtained at 850 °C showed the highest reversible capacity of 352mAhg⁻¹ at a current density of 30mA/g, and 87% of the capacity was maintained even at 3000mAhg⁻¹.

1. はじめに

リチウムイオン二次電池の負極用黒鉛の容量は、一般に結晶性が高いほど理論容量に近づくことが知られている^{1), 2)}。しかし人工的に高結晶性の黒鉛を得るには2800 °C以上の高温熱処理が必要であり、Ni, Fe等の金属触媒を用いることによる低温での生成炭素の結晶性の向上が検討されている^{3), 4)}。触媒を利用することで高い結晶性を持ちながら、低温で成長させることで、粒径、結晶子サイズは小さくした黒鉛粒子が得られれば、高容量でレート特性に優れた負極特性を示すのではないかと期待できる。

CVD法のうち、パルスCVD/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⁾。従来の流通型CVD法に比較して、パルスCVD/CVI法では、予熱されていない原料ガスが瞬間的に導入された後、反応が起きるため、最適条件下では、反応炉内の位置や基材の厚み方向に依らず、均一な膜をコーティングすることが可能である^{6, 7)}。また、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、さらに、副生成ガスが反応部に留まることなく周期的に排気されるため、良質で結晶性が高い炭素膜を得ることが比較的容易である^{8, 9)}。

本研究ではパルス CVI 法を用いて、1100°C以下の低温域での多孔質状の Ni 触媒内部への気相原料からの熱分解炭素の析出を試み、析出温度と構造との関係及びリチウムイオン二次電池負極特性について検討した。

2. 実験

炭素析出の基質は、市販の発泡 Ni 多孔質体とし、この基質を触媒として、典型的なパルス CVI 装置¹⁰⁾を用いて、C₆H₆(6%)-H₂ 原料ガスから熱分解炭素を析出させた。0.7kPa 程度以下まで真空引きした石英製反応管内に、原料ガスを 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) した。これを 1 パルスとしてサイクルを繰り返した。本研究では、保持時間は 1 秒とし、反応温度は 600~1100 °C とした。

得られた試料の結晶性は、XRD (X-Ray Diffraction, Shimadzu, XD-610), およびラマン分光法 (Jasco, RMP200, レーザー源: Nd-YVO₄, 532nm) で評価した。また、比表面積は、窒素吸着装置 (Shimadzu, Micromeritics, Gemini2375) を用いて BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法で評価した。

充放電試験は、北斗電工 HJSM-8 を用いて、ガラス製三極式セル中、25°Cで行った。作用電極は、炭素粉末と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (呉羽化学工業製, PVDF) を溶解した N-メチル-2 ピロリドン、炭素

† 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

80 mass%, PVDF 20 mass%となるように混合し, 混練後 Ni 集電体に塗布し, 120°C・真空下で一晩乾燥して作製した。電池セルは Ar を満たしたグローブボックス内で組み立てた。対極, 参照極には Li 箔を, 電解液には 1M-LiClO₄ EC/DEC(1:1volume)を用いた。放電(Li 挿入)は, 定電流密度 30 mA g⁻¹, 終止電圧 0V とし, 充電(Li 脱離)は, 定電流 30-1500 mA g⁻¹, 終止電圧 3V とした。

3. 結果と考察

熱分解炭素の析出は, 600°Cより高温で認められた。1000°Cより低温では鱗片状の粉末炭素が析出し, 温度の低下に伴い, 析出した炭素の粒子径が小さくなるのがわかった。粒径は 1000°Cで 3μm 程度, 850°Cでは約 1μm 程度であった。一方, 1100°Cでは, 薄膜状の炭素が Ni 触媒を取り囲むように析出している様子が観察された。薄膜の形態は, 触媒作用を示さない基質上に析出した低結晶性の層状熱分解炭素の形態とよく類似していた。

Fig. 1 に各温度で得られた炭素の XRD パターンを示し, また, **Table 1** に XRD から求めた格子定数と結晶子サイズの値を, ラマンスペクトルから求めた R 値 (I_{1360}/I_{1580})と G バンドピークの半値値, および BET 比表面積の値と併せて示した。XRD の結果から, 700~1100°C の温度域にわたり, d_{002} が 0.3363nm 以下と黒鉛の値 (0.3354 nm)にかなり近く, (112)回折ピークが明瞭に見られることがわかり, 少なくとも部分的には黒鉛相が生成していると考えられる。又, 析出温度の上昇とともに, d_{002} が小さくなる傾向があり, 結晶性の向上が示唆される。さらに, 温度増加につれて, (002)及び(110)回折ピークが鋭くなり半値値が小さくなっていることから, 黒鉛相の結晶子の大きさ L_c , L_a が大きくなっていることがわかる。析出温度の上昇による結晶成長速度の増加を反映した結果と考えられる。

Fig. 2 には各温度で得られた試料のラマンスペクトルを示した。650~750°Cで析出した炭素のラマンスペクトルでは, 黒鉛構造に起因する 1580cm⁻¹付近の G バンドピークに加え, 構造の乱れに起因した強い D バンドピーク (1360cm⁻¹ 近傍)が見られる。析出温度が高くなり 800~900°Cになると, D バンドの強度は小さくなり, **Table 1** にも示したように, 相対的に R 値 (I_{1360}/I_{1580})が減少する。G バンドピークの半値値 $FWGM_G$ も小さくなっている。この結果は, 900°Cまでは析出温度の上昇とともに, 析出した熱分解炭素の結晶性が高くなっていることを示している。一方, 温度が 900°Cより高くなると, ラマンスペクトルにおいては, 再び, D バンドの強度が強くなり, G バンドはブロードになり, 低結晶性の炭素から得られ

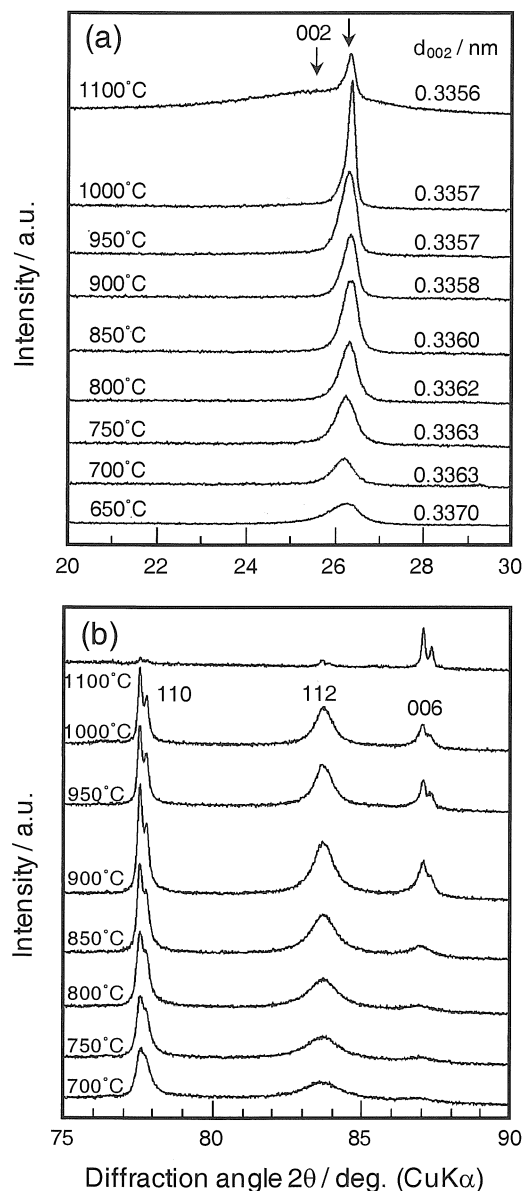
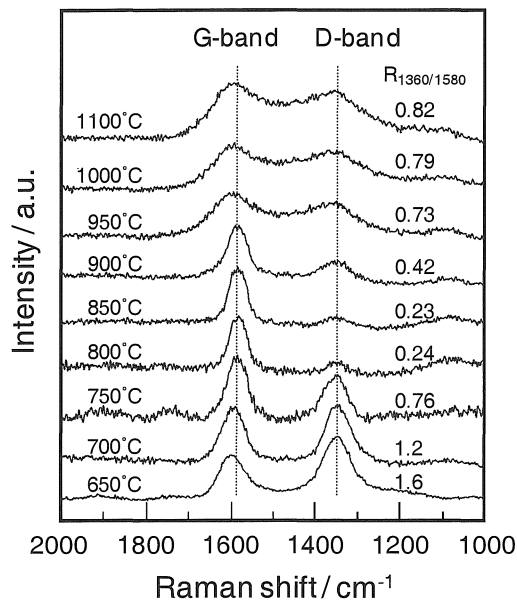


Fig. 1 XRD patterns of pyrolytic carbons. Patterns in (a) were measured using as-infiltrated bulky samples with Ni catalyst, and patterns in (b) were measured using carbon powders after removing Ni.

るスペクトルと類似した結果が得られている。この結果は XRD から得られた結果と矛盾しているように思われるが, ラマン分光法では試料の表面近傍の情報が得られるので表面構造の乱れに敏感なこと, XRD は低結晶性の炭素に対する感度は高結晶性の炭素に比べ低いことを考慮すると, 900°Cより高温では, 高結晶性の炭素とともに, 低結晶性の炭素が共析出しているものと考えられる。反応温度が 950°C以上では, Ni 触媒による黒鉛結晶の成長とともに C₆H₆ の気相中での核生成の速度が速くなり, 低結晶性の炭素の共析出が増加すると考えられる。一方,

Table 1 Structural data of natural graphite (NG7) and pyrolytic carbons.

| CVI temp. / °C | XRD | | | | Raman spectroscopy | | BET surface area /m ² g ⁻¹ |
|-------------------|----------------------|--------------------|------------------|------------|-----------------------------------|-------------------|---|
| | Lattice constant | | Crystallite size | | R values | FWHM _G | |
| | d ₀₀₂ /nm | a ₀ /nm | Lc(002)/nm | La(110)/nm | (I _D /I _G) | /cm ⁻¹ | |
| 1100 | 0.3356 | 0.2462 | 150 | 350 | 0.82 | 95 | 2.2 |
| 1000 | 0.3357 | 0.2461 | 100 | 160 | 0.79 | 82 | 4.5 |
| 950 | 0.3357 | 0.2461 | 95 | 130 | 0.73 | 85 | 4.9 |
| 900 | 0.3358 | 0.2461 | 72 | 110 | 0.32 | 57 | 9.0 |
| 850 | 0.3360 | 0.2462 | 50 | 69 | 0.23 | 50 | 11 |
| 800 | 0.3362 | 0.2461 | 37 | 53 | 0.24 | 49 | 13 |
| 750 | 0.3363 | 0.2460 | 34 | 39 | 0.76 | 54 | 16 |
| 700 | 0.3363 | 0.2460 | 26 | 33 | 1.17 | 66 | 32 |
| 650 | — | — | — | — | 1.64 | 73 | — |
| NG7 | 0.3354 | 0.2461 | 180 | 510 | 0.21 | 40 | 4.8 |

**Fig. 2** Raman spectra of pyrolytic carbons deposited into foamed Ni.

850~900°C付近では、気相中における核生成速度は小さく、特にパルス CVI 法では反応ガスが間欠的に排気されるため、低結晶性炭素の析出が抑制され、結晶性の高い熱分解炭素が主に析出すると考えられる。

Fig. 3 の充放電曲線に示したように、850°Cで析出した熱分解炭素の曲線はその高い結晶性を反映して0.2 V以下に長い平坦域を持った黒鉛負極に似た特徴を示した。初期可逆容量とクーロン効率それぞれ 352 mAhg⁻¹、85%であった。一方、1100°Cで得られた炭素は、0.25 V以下の平坦域に加え、約0.25から1.5 Vの間で電位が徐々に変化する挙動を示した。このような挙動を示したのは、この温度域で、黒鉛とともに低結晶性の炭素が共析出し

ているためと考えられる。また、充電容量も850°Cで得られた炭素より低い値である。しかし、初期クーロン効率には大きな差はみられなかった。低結晶性炭素が共析出しているが、その炭素は薄膜状であり、**Table 1** に示したように比表面積が小さいためと推定される。

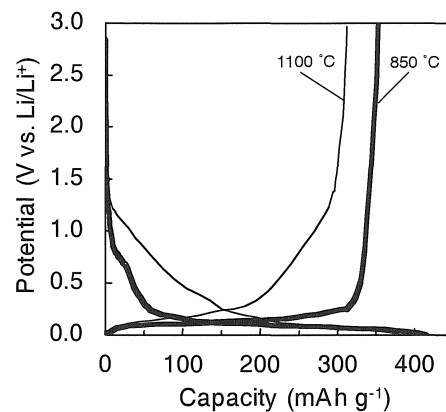
**Fig. 3** Charge-discharge curves of pyrocarbon deposited at 850°C and 1100°C under current density of 30mAhg⁻¹.

Fig. 4 には、850°Cで得られた熱分解炭素と、比較試料である粒径7μmの天然黒鉛について、種々の電流密度下で測定した充電容量(Li脱離時)を示した。なお、放電(Li挿入)時の電流密度は30mAhg⁻¹で一定とした。天然黒鉛の場合、30mAhg⁻¹(約0.08C)と遅いレートでの充電容量に比較し、1500mAhg⁻¹(約4C)と速いレートでの容量は約58%となり、かなり低下していることがわかる。一方、850°Cで得られた炭素では、1500mAhg⁻¹の電流密度下でも、30mAhg⁻¹での容量の92%を維持していた。

850°Cで析出した炭素は,天然黒鉛より粒径や結晶子サイズ(特にLa)がかなり小さくLi拡散パスが短いこと, BET比表面積が約2倍と大きいことLiの出入りがスムーズであることなどが,高い電流密度下での良好な充放電特性(レート特性)を示した理由と推定している。

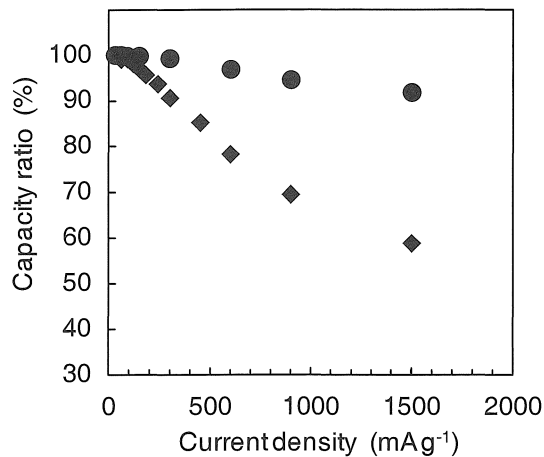


Fig. 3 Capacity of pyrocarbon deposited at 850 °C (●) and natural graphite (◆) as a function of current density in charging (Li de-intercalation). Current density in discharging is kept at 30 mA g⁻¹.

4. まとめ

Ni 発泡体を触媒として用い,パルス CVI 法により, 1100°C以下の低温域で,ベンゼン-水素ガス系からの黒鉛の析出を試み,生成した炭素の結晶構造と,リチウムイオン二次電池負極としての充放電挙動やレート特性との関係について検討した。Niの触媒作用により,650°C付近から熱分解炭素の析出が可能であった。析出温度が800~900°Cでは,結晶性の高い熱分解炭素が主に析出し,その構造は黒鉛に近いことがわかった。一方,950°C以上では,低結晶性炭素の共析出がみられた。気相での中間体,核生成の速度が大きくなったためと考えられた。850°Cで析出した炭素は,天然黒鉛に類似した充放電挙動を示し,電流密度 30 mA g⁻¹での容量は 352 mA h g⁻¹,初期クーロン効率は 85%であった。1500 mA g⁻¹(約 4C)の電流密度下でも,30 mA g⁻¹での容量の 92%を維持しており,比較として用いた粒径 7 μm の天然黒鉛より優れたレート特性を示すことを見出した。850°Cで析出した炭素は,天然黒鉛より粒径や結晶子サイズ(特にLa)がかなり小さくLi拡散パスが短いこと,比表面積が大きいことLi

の出入りがスムーズであることなどが,良好なレート特性を示した理由と考えられた。

参考文献

- 1) 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.
- 2) 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,東京,2000.
- 3) M. Yudasaka and R. Kikuchi, "Preparation of graphite thin films and carbon nanotubes by chemical vapor deposition", *Surface Science* 17 (1996) 208-213 [in Japanese].
- 4) M. Inagaki, T. Imase, H. Iwata, K. Fujita and H. Konno, "Role of iron and nickel for the formation of graphite crystals at low temperature", *TANSO* 2002 [No.201] 12-15 [in Japanese].
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) Y. Ohzawa, M. Mitani, T. Suzuki, V. Gupta, T. Nakajima, "Preparation of negative electrode for lithium-ion rechargeable battery by pressure-pulsed chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon into electro-conductive forms", *J. Power Sources*, 122, pp.153-161, 2003.
- 9) Y. Ohzawa, M. Mitani, J. Li, T. Nakajima, "Structures and electrochemical properties of pyrolytic carbon films infiltrated from gas phase into electro-conductive substrates derived from wood", *Mater. Sci. Eng, B* 113, pp.91-98, 2004.
- 10) Y. Ohzawa, K. Watabe, K. Sugiyama, "Pressure-pulsed chemical vapour infiltration of pyrolytic carbon into porous carbon or two-dimensional-carbon/SiC particulate preforms from C₆H₆-H₂-N₂", *J. Mater. Sci.*, 33, pp. 435-439, 1998.