

パルス CVI 法による木質炭素材料へのカーボンコーティング

(愛工大院工) ○澤野 晃輝・糸井 弘行・大澤 善美

1. 緒言

リチウムイオン二次電池はパソコンなどのバッテリーに使われており、その負極材料には主に天然黒鉛などの黒鉛系材料が用いられている。しかし、すでに天然黒鉛は限界である理論容量 372 mAhg^{-1} 付近まで利用されているため高容量化が期待できない。そこで、木材などを炭素化させることで得られる難黒鉛化性炭素（特に $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下の低温で熱処理した低温焼成炭素）に着目した。この低温焼成炭素は天然黒鉛を上回る可逆容量を示す。しかし、欠点の一つとして表面にエッジ面が多く露出しており、活性な官能基も多いことがあげられる。

本研究では炭素化したスギに $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ でパルス CVI 法を用いてカーボンコーティングを行い、構造解析および充放電測定を行った。

2. 実験方法

市販されている木材のスギを厚さ 0.3 cm 、縦 3.0 cm 、横 1.2 cm のサイズにカットしたものを N_2 雰囲気中にて $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ で 4 時間保持して炭素化を行った。炭素化したスギにパルス CVI 装置(処理温度： $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 、原料ガス流量比： $\text{N}_2:\text{C}_3\text{H}_8=7:3$ 、総流量： 20 ccsec^{-1} 、1 パルス： 2.50 sec)を用いて、カーボンコーティングを行った。充放電測定には三極式セルを用い電解液には $1 \text{ molL}^{-1} \text{ LiPF}_6 \text{ EC:DMC}(1:1 \text{ vol.}\%)$ を用いた。測定条件は定電流($30 \text{ mA}\text{g}^{-1}$)-定電圧(3 mV)で 48 時間で Li を挿入し、定電流($30 \text{ mA}\text{g}^{-1}$)で Li を脱離する CCCV 法にて評価を行った。

3. 結果及び考察

Fig.1 の XRD 測定の結果から、低結晶性炭素特有のブロードな C(002)、C(10)のピークが確認できた。パルス CVI 処理を行うと C(002)のピークが高角度側にシフトした。このことから、スギ表面に熱分解炭素が蒸着し、スギよりも蒸着した熱分解炭素の方が結晶性が高いと考えられる。又、C(10)の高いピークが観察され熱分解炭素膜の C 面が木材の細胞壁に平行に配向していることが示された。

Fig.2 の $900 \text{ }^\circ\text{C}$ における充放電測定の結果から、Original のスギは天然黒鉛の理論容量と同等の容量を得た。又、熱分解炭素をコーティングした試料は、可逆容量が 500 mAhg^{-1} と天然黒鉛以上を示し、不可逆容量が約 400 mAhg^{-1} から最大で 150 mAhg^{-1} 程度まで減少し、初期クーロン効率が 48% から最大で 80% まで向上した。これはスギ表面の活性な官能基が熱分解炭素の蒸着によって覆われ又、膜の配向からベーサル面が主に表面に現れたことにより SEI の生成が抑えられたためだと考えられる。

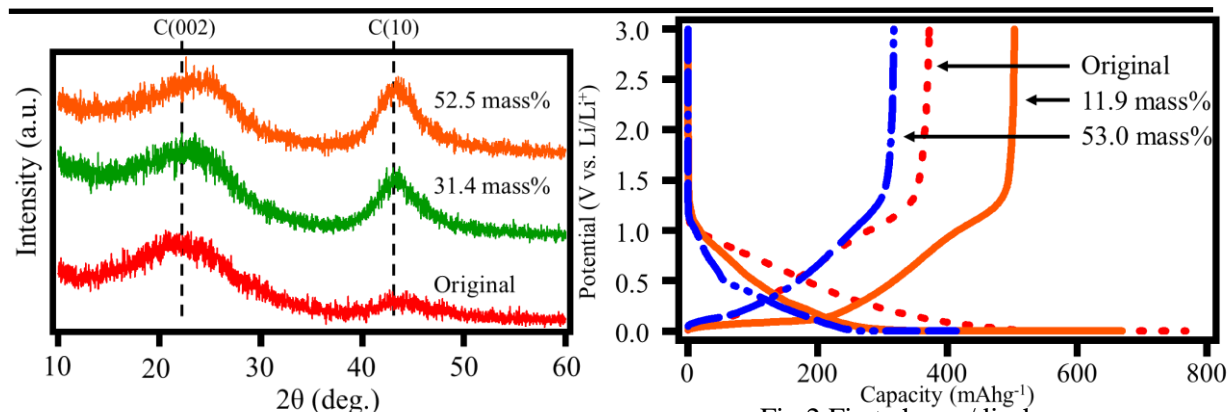


Fig.1 XRD patterns of each sample at $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fig.2 First charge/discharge curves of each sample at $900 \text{ }^\circ\text{C}$.