

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19（共通）

科学研究費助成事業 研究成果報告書



令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04899

研究課題名（和文）黒鉛のボールミル粉碎によるキャパシタ用炭素電極の開発と容量発現メカニズムの解明

研究課題名（英文）Pulverization of graphite by ball milling for electrode materials of supercapacitors

研究代表者

加登 裕也（Kado, Yuya）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：10624348

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,500,000 円

研究成果の概要（和文）：遊星型ボールミルを用いた天然黒鉛の高エネルギー粉碎によって得られる粉碎黒鉛を、電気二重層キャパシタの電極材料として適用し、市販の活性炭に匹敵する体積比容量と耐久性を有する粉碎黒鉛の作製に成功した。さらに、優れた出力特性を有し、電気二重層キャパシタ用の新規電極材料として有望である。また、空気中での粉碎処理によって、酸素または窒素を含む官能基が粉碎黒鉛に導入されることを明らかにした。しかし、その表面官能基変化は微小であり、電極特性にはほぼ影響しないことも見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、天然黒鉛を原料に、粉碎処理のみによって現行の活性炭に匹敵する性能を持つ電極材料の開発に成功した。また、粉碎時間の調整のみで炭素の結晶性を制御できることを見だし、学術的に極めて興味深いものである。さらに、本研究で得られる成果は、電気二重層キャパシタのみならず高出力型リチウムイオン二次電池の負極材料など他の蓄電デバイスへの応用も期待されることから、今後ますます電化が進む社会において非常に有意義なものである。

研究成果の概要（英文）：This study focused on the mechanochemical processing of natural graphite using a planetary ball mill under different atmospheres and analyzing their influence on the electrochemical behaviors of the processed graphite materials in electric double-layer capacitors (EDLCs). The processed graphite materials exhibited high volumetric capacitance and excellent rate performance. In addition, their durability was comparable to that of conventional microporous activated carbon. Moreover, oxygen and/or nitrogen were incorporated in the carbon framework from the atmosphere used during milling. However, specific surface areas of these carbons did not significantly depend on the employed atmosphere, and the electrochemical behaviors were comparable in organic electrolytes.

研究分野：電気化学

キーワード：黒鉛 粉碎 キャパシタ 結晶構造 細孔構造

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

黒鉛を原料に用いて合成されるグラフェン系材料を、電気二重層キャパシタ（EDLC）の電極材料として応用する研究は、「炭素材料のエッジ面の容量がベークサルの容量に比べて大きい」、という報告[1]に端を発し、近年盛んに行われている[2-5]。このようなグラフェン系材料の最大の特徴は、活性炭に代表される従来の多孔質炭素に比べて比表面積あたりの容量（面積比容量）が大きいことである。この要因として、「グラフェン系材料は容量の大きいエッジ面を多く含むため」という推察がしばしばなされるが、詳細は未だ明らかにされていない。エッジ面が多いと仮定すると、電気化学的活性が高くなるため電解液の分解が起こりやすく、EDLCの耐久性が低下するはずである[6]。しかし、グラフェン系材料の一種である粉碎黒鉛を用いた初期的検討では、市販の活性炭に比べて大きな面積比容量と優れた耐久性が確認された。これは、エッジ面の特性だけでは説明できない現象である。また、粉碎による黒鉛の微粉化に伴って電極密度が大きくなるため、市販の活性炭を超える大きな体積比容量が得られた。従来の多孔質炭素の場合、電極密度が大きいほど、イオンが移動しづらくなり抵抗が増大するため、出力特性が悪化する。しかし、粉碎黒鉛は、電極密度が非常に大きいにもかかわらず、市販の活性炭よりも高い出力特性を示した。この結果は、従来の多孔質炭素とは異なる挙動であり、低抵抗の要因を明らかにすることが重要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、上述のように粉碎黒鉛が特異で卓越した性能を発揮する要因を明らかにすることである。これまでに、黒鉛のボールミル粉碎に関して、ボールサイズや回転数など基本的な粉碎条件と粉碎挙動を詳細に検討した報告はない。電気化学測定も初期特性評価のみがほとんどである。そこで本研究では、黒鉛の粉碎条件（ボールサイズ、回転数、時間、雰囲気など）と物性（結晶構造、細孔構造、表面官能基など）および電極特性（容量、出力特性、耐久性など）の関連性を系統的に評価した。

3. 研究の方法

粉碎処理手順の一例を述べる。1 g または 2 g の天然黒鉛（SN-100、>98%、メジアン径：100 μm ）と 75 g のジルコニアボール（直径：1 mm）を、空气中で容積 45 mL のジルコニア容器に封入した。その後、遊星型ボールミル（PLP-7、Fritsch）を用いて、500～900 rpm の回転数で粉碎処理を行った。ボールミル処理中の温度上昇を防ぐため、粉碎処理 15 分ごとに 3 分の休止を行った。特に、温度上昇が顕著になる 900 rpm では、5 分の粉碎処理ごとに 30 分の休止を行った。乾式粉碎処理後、10 mL の蒸留水を加え、10 分間の湿式処理を行った。湿式処理は粉碎黒鉛の分散処理と、ジルコニアボールと容器壁面に付着した試料を効率的に回収するために行った。その後、吸引ろ過により粉碎黒鉛を回収し、110℃で乾燥させた。また、粉碎処理時の雰囲気が粉碎黒鉛に及ぼす影響について検討を行うため、空気のほか、酸素、窒素、アルゴン雰囲気においても粉碎処理を行った。さらに、酸素官能基がキャパシタ特性に及ぼす影響を評価するため、後処理として、窒素気流中、1000℃または 1500℃で熱処理を行った。得られた粉碎黒鉛について、77 K での窒素吸着等温線をもとに細孔構造を評価した。結晶構造の評価として、X 線回折およびラマン分光分析を行った。また、走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いた組織観察を行った。さらに、X 線光電子分光法により表面官能基評価を行った。

電気化学測定は、コインセルを作製し、1 M の四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを含む炭酸プロピレン溶液（TEABF₄/PC）中で行った。まず、粉碎黒鉛と、デンカブラック、カルボキシメチルセルロース（CMC）とスチレンブタジエンゴム（SBR）を、重量比 85:5:5:5 で混合し、得られたスラリーをアルミニウム集電体上に塗布することで粉碎黒鉛電極を作製した。120℃で真空乾燥したのち、電極の重量と厚みを測定することで、電極密度を決定した。また、比較のため、市販のマイクロ孔性活性炭 YP50F（株式会社クラレ）も用いた。

4. 研究成果

（1）黒鉛のボールミル粉碎と粉碎黒鉛の物性評価

黒鉛の粉碎挙動を調べるため、700 rpm において、5～750 分の粉碎処理を行った。図 1 に、異なる処理時間で得られた粉碎黒鉛の XRD パターンを示す。粉碎時間の増加とともに、(002) 回折線はブロードになり、結晶性が低下した。一般に、黒鉛は六方晶と菱面体晶の結晶構造を有する。図 1B によると、粉碎初期において六方晶が部分的に菱面体晶へと変化する傾向が観察され、過去の研究報告と一致した[7,8]。さらに粉碎処理を進めると、非常にブロードな(10)回折線が観察され、六方晶と菱面体晶を区別することが困難となり、乱層構造であることが示唆された。図

2 にラマンスペクトルを示す。粉碎時間が増加するほど、G バンドがブロードになり、D バンドの強度が増大した。さらに、粉碎時間 15 分から D' バンドが出現し始め、G' バンドも非対称形から対称形に変化した。これらの結果から高結晶性の黒鉛が最終的に低結晶性炭素に変化したことが示された。図 3 には、BET 表面積の、700 rpm における粉碎時間依存性を示す。10 分後、表面積は急激に増大し、約 150 分で最大値 $770 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ を示した。150 分以上処理時間では、BET 表面積が減少する傾向が見られ、粉碎黒鉛粒子が凝集しやすくなったこと、ボールまたは容器由来ジルコニア微粉の混入などが起因していると考えられる。

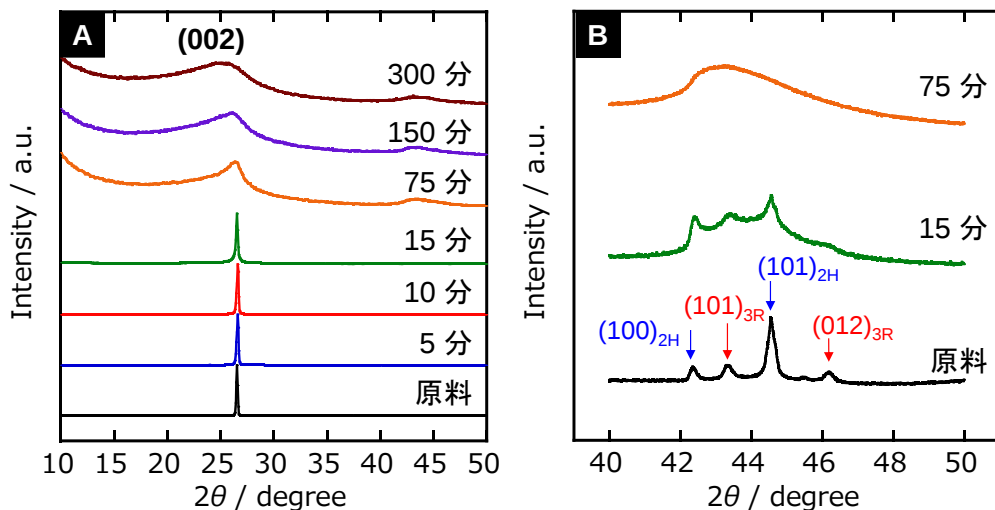


図1 (A) 700 rpm の処理で得た粉碎黒鉛のXRDパターンと(B) 40～50° の拡大図

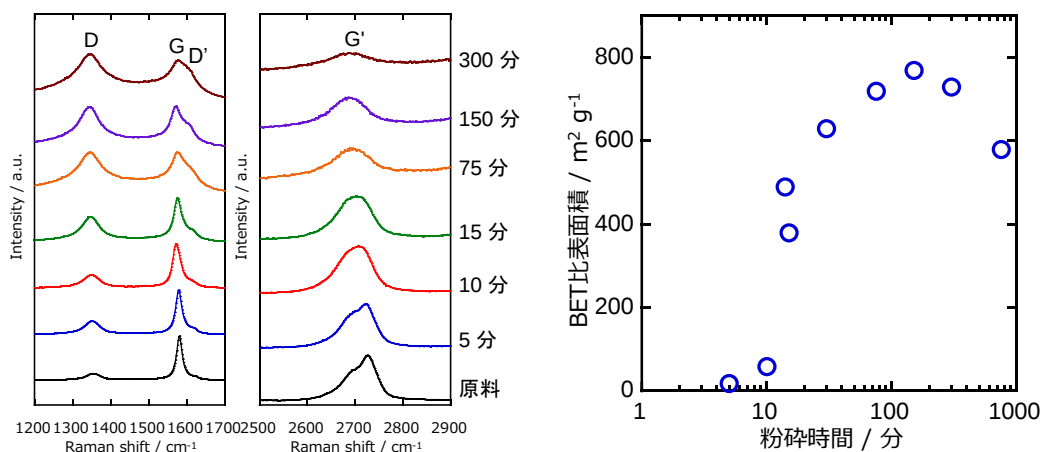


図2 700 rpm の粉碎処理で得た粉碎黒鉛のラマンスペクトル

図3 700 rpm の粉碎処理で得た粉碎黒鉛のBET表面積

(2) EDLC電極材料としての特性

図 4 に、回転数 700 rpm で 150 分の処理を施した粉碎黒鉛のサイクリックボルタモグラム（走査速度：1, 2, 5, 10 mV s^{-1} ）を示す。矩形のボルタモグラムが得られ、キャパシタの挙動が確認された。XPS スペクトルは、酸素と窒素が表面官能基に存在することを示唆したが、本測定条件では、疑似容量を引き起こすようなファラデー反応は観察されなかった。また、0.1 A g^{-1} における放電曲線から重量比容量は 12.5 F g^{-1} と見積もられ、市販の活性炭に比べて小さい値となった。重量比容量はおおむね BET 表面積に比例して増加することを考慮すると、粉碎黒鉛は活性炭に比べて BET 表面積が低いことに起因すると考えられる。一方で、粉碎黒鉛は出力特性に優れており、さらに電極密度が高いため、高い電流密度において高い体積比容量を示した。優れた出力特性は、粉碎黒鉛電極の電気伝導性が高いことと、メソ孔が存在することでイオンの拡散抵抗が小さいことに起因していると考えられる。これらの結果は、交流インピーダンス測定によっても示唆されている。次に、回転数 500～900 rpm、150 分の処理で得た粉碎黒鉛について、3.2V、70℃、100 時間の条件でフロート耐久試験を行った結果を図 5 に示す。回転数が高いほど容量保

持率は向上した。この結果は、炭素電極材料中のメソ孔が多いほど電解液の分解が起こりやすいことに関連があると推察される[9-11]。回転数が高いほど、メソ孔が小さくなりその容積が減少することで、電解液の分解が起きにくくなり、結果として耐久性が向上したと考えられる。また、特に 700 rpm 以上では市販の活性炭に匹敵する耐久性を示し、EDLC 電極材料として有望である。

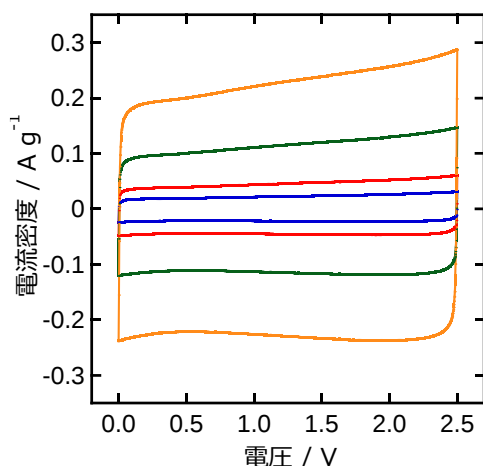


図4 700 rpm、150分の粉碎処理で得た粉碎黒鉛のサイクリックボルタモグラム (1, 2, 5, または10 mV s^{-1})

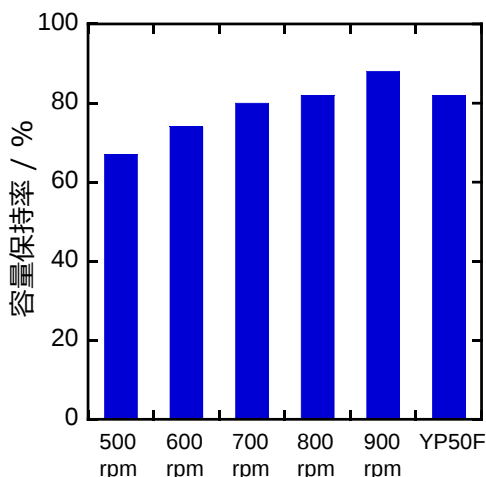


図5 150分の粉碎処理で得た粉碎黒鉛のフロート耐久試験における容量保持率

(3) まとめ

以上のように、天然黒鉛の高エネルギーボールミル粉碎処理による新規炭素電極材料の開発を行った。粉碎黒鉛は、容量、耐久性ともに現行の活性炭に匹敵する性能を発揮し、EDLC 電極材料として有望であることを見いだした。粉碎処理で生じる表面官能基の変化は、電極特性にはほとんど影響しないことも明らかにした。また、天然黒鉛の粉碎処理では、処理時間を制御するだけで炭素の結晶性を容易に制御できることは特筆すべきであり、今後 EDLC のみならず、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池の負極材料開発等にも応用できる可能性があると考えられる。

<引用文献>

- [1] J. Randin, E. Yeager, *Electroanal. Chem. Inter. Electrochem.*, **58**, 313-322 (1975).
- [2] S. Mitani, M. Sathish, D. Rangappa, A. Unemoto, T. Tomai, I. Honma, *Electrochim. Acta*, **68**, 146-152 (2012).
- [3] X. Du, P. Guo, H. Song, X. Chen, *Electrochim. Acta*, **55**, 4812-4819 (2010).
- [4] E. Gomibuchi, T. Ichikawa, K. Kimura, S. Isobe, K. Nabeta and H. Fujii, *Carbon*, **44** (2006) 983-988.
- [5] H.-Q. Li, Y. G. Wang, C. X. Wang, Y. Y. Xia, *J. Power Sources*, **185**, 1557-1562 (2008).
- [6] H. Nishihara, T. Simura, S. Kobayashi, K. Nomura, R. Berenguer, M. Ito, M. Uchimura, H. Iden, K. Arihara, A. Ohma, Y. Hayasaka, T. Kyotani, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 6418-6427 (2016).
- [7] M. Tidjani, J. Lachter, T. S. Kabre, R. H. Bragg, *Carbon*, **24**, 447 (1986).
- [8] M. Inagaki, H. Mugishima, K. Hosokawa, *TANSO*, **74**, 76 (1973).
- [9] Y. Kado, Y. Soneda, *J. Phys. Chem. Solids*, **99**, 167 (2016).
- [10] Y. Kado, Y. Soneda, *TANSO*, **280**, 182 (2017).
- [11] Y. Kado, Y. Soneda, *J. Electroanal. Chem.*, **833**, 33 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kado Yuya, Soneda Yasushi, Horii Daisuke, Okura Kazuma, Suematsu Shunzo	4. 巻 166
2. 論文標題 Pulverized Graphite by Ball Milling for Electric Double-Layer Capacitors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 A2471 ~ A2476
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/2.0421912jes	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 KADO Yuya, SONEDA Yasushi, HORII Daisuke, OKURA Kazuma, SUEMATSU Shunzo	4. 巻 88
2. 論文標題 Mechanochemical Processing of Natural Graphite under Different Atmospheres for Fabricating Electrodes Used in Electric Double-layer Capacitors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 94 ~ 98
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5796/electrochemistry.19-63079	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 6件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 加登裕也
2. 発表標題 黒鉛のボールミル処理による電気二重層キャパシタ用電極材料の開発
3. 学会等名 2020年度第2回CPC研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加登裕也
2. 発表標題 黒鉛の機械粉碎によるキャパシタ用炭素電極材料の開発
3. 学会等名 2020年度キャパシタフォーラム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1．発表者名 Yuya Kado, Yasushi Soneda, Daisuke Horii, Kazuma Okura, Shunzo Suematsu
2．発表標題 Capacitive behavior of the carbons produced by ball milling of natural graphite
3．学会等名 ICAC2019（招待講演）（国際学会）
4．発表年 2019年

1．発表者名 加登裕也
2．発表標題 黒鉛の機械粉碎によるグラフェン系材料の調製とキャパシタへの応用
3．学会等名 第12回酸化グラフェン研究会（招待講演）
4．発表年 2019年

1．発表者名 Yuya Kado, Yasushi Soneda, Daisuke Horii, Kazuma Okura, Shunzo Suematsu
2．発表標題 Ball milling of natural graphite for supercapacitor applications
3．学会等名 The fall meeting of the Korean Carbon Society（招待講演）（国際学会）
4．発表年 2019年

1．発表者名 加登裕也
2．発表標題 ボールミルによるメカノケミカル反応を利用したキャパシタ用炭素電極材料の開発
3．学会等名 キャパシタ技術委員会令和2年度第1回研究会（招待講演）
4．発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 電気化学キャパシタ電極用の黒鉛系多孔質炭素材料及びその製造方法、電気化学キャパシタ電極並びに電気化学キャパシタ	発明者 加登裕也、曽根田靖、堀井大輔、大倉数馬、末松俊造	権利者 産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-226766	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------