

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05255

研究課題名（和文）酸化黒鉛を用いた新規ハイブリッドキャパシタの開発

研究課題名（英文）Development of Novel Hybrid Capacitor Using Graphite-oxide

研究代表者

白石 壮志（Shiraishi, Soshi）

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：40292627

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：酸化黒鉛（GO）/Li電池は初回放電後にはハイブリッドキャパシタ（GO/Liキャパシタ）として機能するが、（1）内部抵抗が大きい、（2）更なる容量（エネルギー密度）の向上、（3）正極の充放電機構の解明という三つの課題があった。本研究では、GOと単層カーボンナノチューブ（SWCNT）との複合化、複合化率の最適化、電解液溶媒にエーテル系溶媒（テトラグライム）を選択することで、GO/Liキャパシタの低抵抗化と容量（エネルギー密度）の改善をおこなうことができた。また、オペランド厚み測定・X線吸収分析の結果、GO/Liキャパシタでは、正極における吸脱着種はアニオンであることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化黒鉛、酸化グラフェンといった共有結合性酸素系黒鉛層化合物は、電子伝導性が低いため、電極材料として電気化学的応用を指向する場合には還元処理が必要であった。しかし、本研究では、酸化黒鉛、酸化グラフェンの電極をそのまま二次的な処理をすることなく、充放電可能な蓄電デバイスの電極として利用できることを実証した。このことは、単に電気化学キャパシタの発展という観点だけでなく、酸化黒鉛、酸化グラフェンの応用の範囲を広げるという側面をもっていることが特徴である。

研究成果の概要（英文）：Graphite oxide (GO)/Li battery operates as hybrid electrochemical capacitor (GO/Li capacitor) after the first discharge, but there were three issues as follows: (1) high internal resistance, (2) further improvement of capacitance (energy density), and (3) clarification of the charging/discharging mechanism of the positive electrode. In this study, the authors succeeded in decreasing the resistance and improving the capacitance (energy density) of the GO/Li capacitor by combining GO with single-walled carbon nanotubes (SWCNT), optimizing the composite ratio, and utilizing an ether-based solvent (tetraglyme) for the electrolyte. In addition, the results of the operando thickness measurement and X-ray absorption analysis suggest that the adsorbed/desorbed ion for the positive electrode of the GO/Li capacitor is the anion of the electrolyte.

研究分野：炭素材料

キーワード：酸化黒鉛 ハイブリッドキャパシタ X線吸収分析

1. 研究開始当初の背景

ハイブリッドキャパシタは、電気二重層キャパシタ (EDLC) 型電極と蓄電池用電極を組み合わせた蓄電デバイスである。EDLC 型電極では電解質イオンの静電的な吸脱着、蓄電池用電極では化学反応によって充放電が行われる。一次電池の1つである酸化黒鉛リチウム電池は、完全放電後にハイブリッドキャパシタ (酸化黒鉛リチウム (GO/Li) キャパシタ) として充放電が可能である (Fig. 1)¹⁾。GO 電極をリチウム電池の正極として放電すると、電気化学的に還元されて炭素とリチウム酸化物のコンポジットとなり (例: $C_8H_5O_6 + 7Li^+ + 7e^- \rightarrow 8C + Li_2O + 5LiOH$)、活性炭電極のようなキャパシタ挙動を示すようになる。

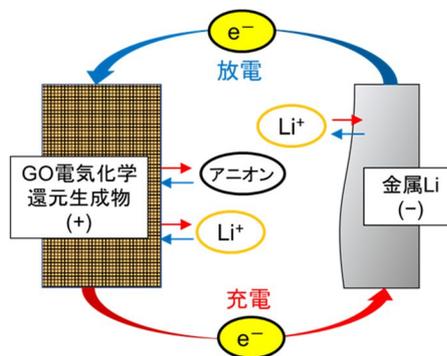


Fig. 1 GO/Li キャパシタの充放電概略図

研究代表者らは、本研究開始前までは GO/Li キャパシタの電解液溶媒にカーボネート類を用いてきたが、カーボネートは酸素ラジカルによって分解されやすい性質がある²⁾。一方で、GO/Li キャパシタでは、初回充電反応において正極から酸素が発生していると考えられる (例: $Li_2O \rightarrow 2Li^+ + 1/2 O_2 + 2e^-$) ため、カーボネート系溶媒の分解が充放電特性に悪影響を与えていると想像される。

2. 研究の目的

研究代表者らは GO/Li キャパシタの電解液溶媒として、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (テトラグライム、TG) (Fig. 2) に着目した。TG は電気化学的な還元や酸素ラジカルに対して非常に安定であるため、GO/Li キャパシタの性能を向上できると考えられる。

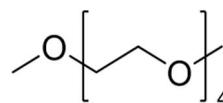


Fig. 2 テトラグライムの構造

このような背景により、本研究では、Hummers 製の GO 自立膜電極とともに、新規電解液としてグライム系溶媒を用いた GO/Li キャパシタの高性能化を一つ目の目的とした。さらに、各種オペランド測定によって、発生ガスの分析、吸脱着するイオン種の解明を二つ目の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 電極作製

Hummers 法で作製された GO 粉末 (Nishina Materials 製) をエタノール中に加え、超音波分散することで GO 分散液を調製した。この GO 分散液を減圧ろ過することで GO 自立膜を作製した。また、本研究では GO と単層カーボンナノチューブ (CNT) (ゼオンテクノロジー株式会社製 ZEONANO SG101) を 80 : 20 の重量比で混合して同様に GO/CNT 分散液を調製し、GO と CNT の複合自立膜 GO/CNT を作製した。CNT を添加して複合化したのは、電極内の電子伝導とイオン伝導の両方を促進することによって GO 電極の欠点である内部抵抗を低減させるためである。なお、80 : 20 の混合比率は、電極特性の混合比依存性を調べた結果の最適化値である。GO 自立膜ならびに GO/CNT 自立膜を直径 15.5 mm の円盤状に打ち抜き、エッチドアルミ箔集電体に接着して GO 試験極ならびに GO/CNT 試験極とした。

(2) 定電流充放電試験

1 M LiPF₆ を含むエチレンカーボネート・エチルメチルカーボネート混合溶液 (LiPF₆/(EC+EMC)) ならびに 1 M ビス (トリフルオロメタンスルホニル) アミドリチウム ((Li(CF₃SO₂)₂N, LiTFSA) を含む TG 溶液 (LiTFSA/TG) を電解液に用いて、正極に GO 試験極あるいは GO/CNT 試験極、負極に金属 Li を二極式密閉圧力セルに組み込み、GO/Li 電池を構築した。40 mA g⁻¹ の定電流で構築した GO/Li 電池を下限セル電圧 1.5 V まで初回放電させ、その後、作動電圧 2-4 V にてキャパシタとしての充放電試験を 50 cycle 行った。なお、測定温度は 40 °C、電流密度ならびに重量比容量は正極重量で規格化した。

(3) オペランドセル内部圧力測定並びにガスクロマトグラフィー (GC)

(2) と同様の手順で圧力測定用セルを用いて GO/Li 電池を構築し、同様の充放電試験を行った。ただし、キャパシタサイクルを 20 cycle とした。充放電試験中の内部圧力をセルに接続した圧力センサーにより測定した。充放電試験後にセル内部のガスをガス取り出し口から捕集瓶に採取し、GC によって発生ガスを分析した。GC には、ガスクロマトグラフ (GC-8A、島津製作所製)、カラムとして MS-5A (ジェルサイエンス製) および Porapak N (ジェルサイエンス製) を用いた。

(4) オペランド X 線吸収測定

直径 15.5 mm の GO 試験極を中心に直径 5 mm の穴を開けたエッチドアルミ箔集電体に貼り付けた (この穴を通して X 線吸収測定を行う)。その後、GO 試験極をオペランド測定用セルに組み込み、

GO/Li 電池を構築した。電解液には $1\text{M LiPF}_6/(\text{EC}+\text{EMC})$ を用いた。GO/Li 電池は下限セル電圧 1.4V まで初回放電させ、その後、作動電圧 $2\text{--}4\text{V}$ にて 160 mA g^{-1} の定電流でキャパシタとしての充放電試験を 50 cycle 行い、容量特性を安定化させた。オペランド X 線吸収率測定では、キャパシタとしての充放電試験を作動電圧 $2\text{--}4\text{V}$ にて 8 cycle 行った。測定は高エネルギー加速器研究機構のフオンファクトリー内の小角散乱ステーション BL-6A にて行った(課題番号: 2022G101)。X 線散乱測定用セルに温度調節装置を接続、充放電開始と同時に X 線吸収率測定を開始し、 20 s の測定を 40 s 間隔で行った。

4. 研究成果

(1) 充放電特性

Fig. 3 は、定電流で測定した GO/Li 電池の放充電曲線である。いずれの系においても最初の放電曲線は一次電池に典型的な平坦(プラトー)が見られた。その後の充放電におけるセル電圧の変化は、時間に対してほぼ直線的でキャパシタに典型的な形であった。

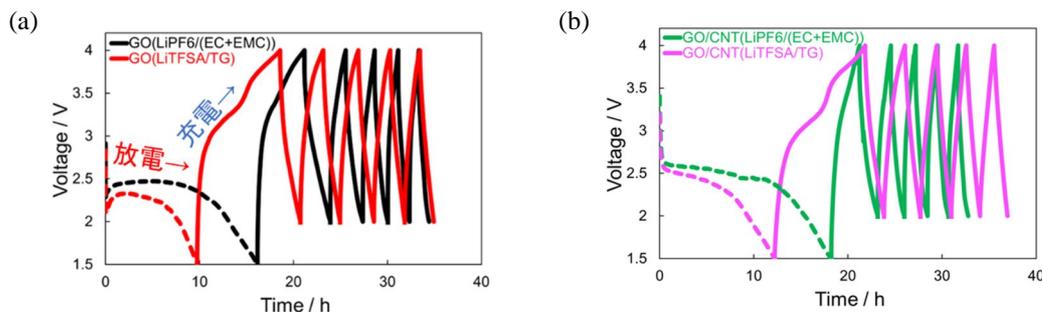


Fig. 3 GO/Li 電池の初回放電曲線(点線)とその後の充放電曲線(実線), (a) GO 自立膜正極, (b) GO/CNT 複合自立膜正極

GO/Li キャパシタの 5 cycle 目の充放電曲線を Fig. 4 に示した。TG 系電解液を用いた場合の充放電曲線は、EC+EMC 系電解液の場合の充放電曲線よりも良好であった。また、電気化学インピーダンス分析によって、TG 電解液ならびに CNT との複合化によって電極の内部抵抗の低減が確認された。

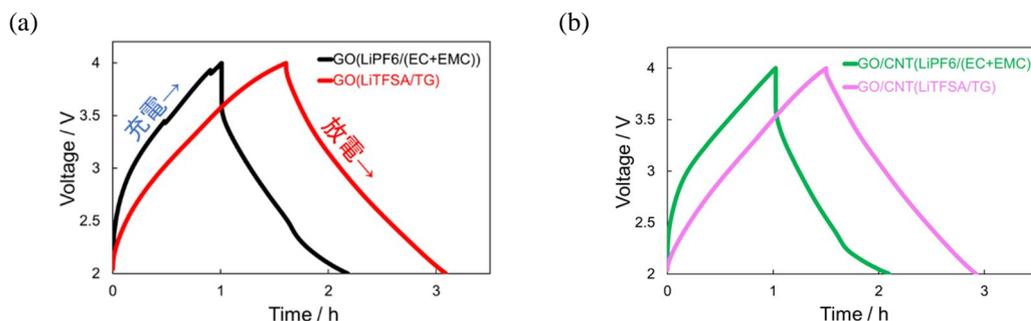


Fig. 4 GO/Li キャパシタの 5 cycle 目の充放電曲線, (a) GO 自立膜正極, (b) GO/CNT 複合自立膜正極

Fig. 5 には、GO/Li キャパシタのサイクルに伴う放電容量の推移を示した。TG 系電解液を使用することで、EC+EMC 系の電解液に比べて放電容量が大幅に改善されることが明らかになった。

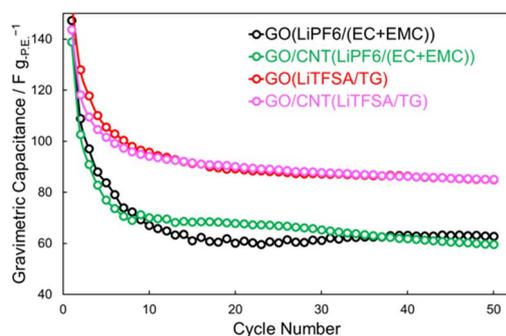


Fig. 5 GO/Li キャパシタのサイクルに伴う放電容量の推移

(2)発生ガス量

Fig. 6 に、充放電試験後の GO/Li セルから取り出した気体を GC で同定した結果を示した。ただし、ガスの全圧はセル内部圧力測定より特定した。

当初予想した O₂ ガスは検出されず、発生ガスの主成分は H₂ と CO₂ であった。CO₂ 量は EC+EMC 系の方が多く、充電に伴う分解はグライム溶媒よりもカーボネート溶媒の方が大きいことが確かめられた。この結果より、電解液の安定性が GO/Li キャパシタの性能向上に重要であることが示された。

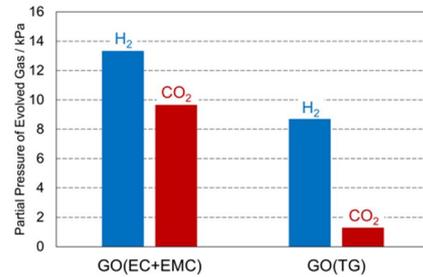


Fig. 6 GC より求めた発生ガスの分圧

(3)オペランド X 線吸収測定

Fig. 7 に GO/Li キャパシタの吸収率変化を充放電曲線と共に示した。X 線吸収率は充電時に増加し放電時には減少した。この吸収率変化には、電極の厚み変化が反映されている可能性がある(電極内のマクロ孔を通しての電解液成分の出入りによる影響)。しかし、別途測定した GO/Li キャパシタのオペランド電極厚み測定より、キャパシタとしての充放電時の厚み変化は小さく、吸収率に与える影響は小さいことが確認できた。したがって、GO/Li キャパシタの充放電に伴う吸収率の増減は、Li⁺カチオンに比べて質量吸収係数 (Table 1) の高い PF₆⁻アニオンが吸脱着によるものと考えられる。一方で、正極に共有結合型黒鉛層間化合物のフッ化黒鉛 (GF) を用いた GF/Li キャパシタでは、正極に吸脱着するイオン種はカチオンの Li⁺であることが既往の研究によって明らかにされている³⁾。したがって、GO/Li キャパシタと GF/Li キャパシタはいずれも正極に共有結合型黒鉛層間化合物を用いたハイブリッドキャパシタであるにも関わらず、正極に吸脱着するイオン種は異なることが本研究によって明らかとなった。

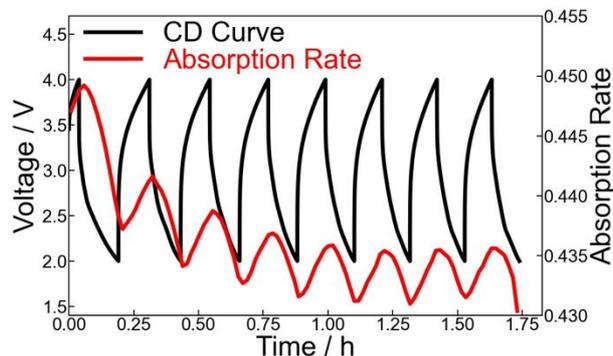


Fig. 7 GO/Li キャパシタの充放電時の X 線吸収率変化

Table 1 Ni Kβ₁ に対する質量吸収係数 μ_m

Element	Li	C	O	F	P
μ _m	0.473	4.15	10.5	14.5	69.8

(4)本研究のまとめ

- GO/Li キャパシタの電解液溶媒にグライムを用いると、(1M LiTFSA / TG など)、炭酸エステル系 (EC+EMC) に比べて、キャパシタとして安定した充放電がなされる (内部抵抗の低下と放電容量の向上)。
- GO と SWCNT との複合化は、1M LiTFSA / TG を使用した場合でも効果的であった。
- ガス分析によって、カーボネートに比べてグライムを電解液溶媒に用いた場合、充電に伴うガス発生が比較的抑制されることが明らかになった。
- X 線吸収分析によって、GO/Li キャパシタでは正極において PF₆⁻アニオンの吸脱着によって充放電が行われることが示唆された。

<引用文献>

- 1) I. Shimabukuro et al., *Tanso*, **2021**, No.297, 76–79 (2021).
- 2) S. A. Freunberger et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8040–8047 (2011).
- 3) I. Shimabukuro et al., *Electrochem.*, **89**, No.2, 87–93 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Soshi Shiraishi	4. 巻 89
2. 論文標題 Development of Novel Carbon Electrode for Electrochemical Energy Storage. Nano-sized Carbon and Classic Carbon Electrodes for Capacitors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 491 ~ 499
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5796/electrochemistry.21-00084	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8件（うち招待講演 4件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Ryu-ichi Seki, Yoshikiyo Hatakeyama, and Soshi Shiraishi
2. 発表標題 Effect of Glyme-based Electrolyte on Graphite-oxide Lithium Capacitor
3. 学会等名 7th International Conference on Advanced Capacitors (ICAC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 白石壮志, 関 龍一, 畠山義清
2. 発表標題 酸化黒鉛リチウムキャパシタにおけるグライム系電解液の効果
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 関 龍一, 白石壮志, 畠山義清
2. 発表標題 グライム系電解液を用いたGO/Li キャパシタの高性能化
3. 学会等名 令和4年度日本化学会関東支部 群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 白石 壮志
2. 発表標題 クラシックカーボンを駆使した革新的キャパシタの実現に向けて
3. 学会等名 中部化学関係学協会支部連合第53回秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 白石 壮志
2. 発表標題 脱フッ素化を利用したキャパシタ用炭素材料の開発
3. 学会等名 日本フッ素化学会第45回フッ素化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Soshi Shiraishi
2. 発表標題 New Developments in Electrochemical Capacitors Using Classic Carbon Materials
3. 学会等名 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 白石 壮志
2. 発表標題 クラシックカーボンを用いた電気化学キャパシタの新展開?活性炭ならびに黒鉛層間化合物を用いた研究開発
3. 学会等名 黒鉛化合物研究会 第133回研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鳥袋 出, 白石 壮志, 畠山 義清
2. 発表標題 単層カーボンナノチューブとの複合化による酸化黒鉛リチウムキャパシタの高性能化
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

本研究課題に関連して、院生が国際会議（ICAC2023）にてポスター賞を受賞した。
 "物質・生命理工学領域博士前期課程2年の関龍一さんがICAC2023にてPoster Awardを受賞"
<https://www.st.gunma-u.ac.jp/23547>

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
研究分担者	畠山 義清 (Hatakeyama Yoshikiyo) (90633313)	群馬大学・大学院理工学府・助教 (12301)	

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
---------	---------