

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 30 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410250

研究課題名(和文) 使用済みフッ化黒鉛一次電池を用いた新規電気化学キャパシタの構築

研究課題名(英文) Development of Novel Electrochemical Capacitor Using Discharged Graphite-fluoride Lithium Primary Battery

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、使用済みフッ化黒鉛リチウム一次電池を充電することでキャパシタとして再生した「フッ化黒鉛リチウムキャパシタ」について以下の成果が得られた。

(1) 電極調製条件を最適化することで、正負極での正負極規格化体積容量が20 F cc⁻¹以上、約40Wh⁻¹(セル電圧：4-2V)の正負極規格化体積エネルギー密度、1000サイクル以上の安定した充放電サイクル特性を実現できた。

(2) フッ化黒鉛の電気化学的脱フッ素化物(フッ化黒鉛リチウムキャパシタの正極)のキャパシタ電極として充放電は、カチオンであるリチウムイオンの吸脱着により主に進行することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Graphite fluoride is a graphite intercalation compounds and used as lubricate and cathode material of primary battery. The graphite fluoride-lithium primary (GF-Li) battery has been commercially used because of its high energy density, excellent discharge performance, and low self-discharge property.

The research representative found that the discharged GF-Li battery can be re-charged as new hybrid electrochemical capacitor (Graphite-fluoride Lithium Capacitor: GF-Li Cap.) In this project, the research representative succeeds in realizing the GF-Li Cap. with about 40 Wh L⁻¹ volumetric energy density (normalized by the volume of negative and positive electrodes) and more than 1000 charge-discharge cycle-ability. Additionally, it has been revealed that the positive electrode (discharged graphite-fluoride electrode of GF-Li battery) is charge-discharged as capacitor electrode mainly by electrochemical desorption/adsorption of Li⁺ cation.

研究分野：炭素材料化学・工業電気化学

キーワード：電気化学キャパシタ リチウム一次電池 フッ化黒鉛

1. 研究開始当初の背景

近年、化石燃料の有効利用、大気中への排出二酸化炭素の削減といった観点だけでなく、太陽光・風力発電といった再生可能エネルギーの普及拡大のため、小型で軽量の蓄電源の開発が望まれている。リチウムイオン電池を代表とする二次電池は高いエネルギー密度を有するが、大電流での繰り返し充放電による劣化が激しく、充放電が激しく行われるような厳しい使用条件では信頼性に問題がある。一方、電気二重層キャパシタ(EDLC)は二次電池類似の蓄電デバイスではあるが、活性炭電極と電解液界面に形成される電気二重層を誘電体として利用するため、繰り返しの充放電に強く出力密度に優れるという特徴がある。しかしながら、EDLCは二次電池と比較するとエネルギー密度(体積で規格化した貯蔵エネルギー量)が低いため(セルベースで最大約 10 Wh L^{-1})、電力貯蔵を目的とするにはエネルギー密度の改善が必要であった。そこで、二次電池とEDLCの電極を組み合わせたハイブリッドキャパシタが提唱されるようになり、2005年に正極に活性炭電極、負極にリチウムイオン電池の炭素負極を用いた電池とEDLCのハイブリッドキャパシタが本格的に実用化され、リチウムイオンキャパシタ(LIC)と呼ばれるようになった(図1)。

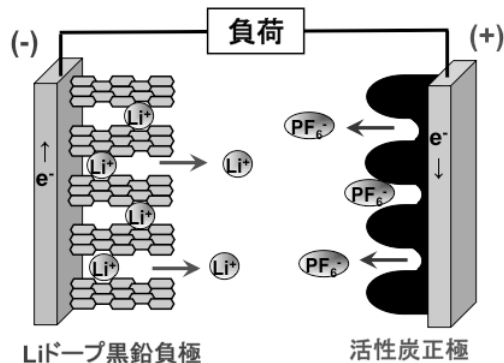
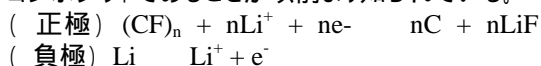


図1 LICの放電過程

LICは、EDLCの約2~3倍のエネルギー密度を有し、充放電サイクル特性、出力密度はEDLCと比べて遜色ない画期的な蓄電デバイスである。しかし、LICはその作動原理上、負極をあらかじめ充電状態で作製せねばならないといった製造プロセス(Li⁺プレドープ)上の手間があり、コストの面での課題が残されている。このような理由から、本研究代表者は新たなハイブリッドキャパシタの構築を考えるようになり、フッ化黒鉛リチウム一次電池に注目した。

フッ化黒鉛はフッ素による共有結合性の黒鉛層間化合物であり(図2)、ステージ1のフッ化黒鉛(CF_n)は電池用途以外にも潤滑剤として工業化されている。フッ化黒鉛リチウム電池は、以下で示される放電反応を利用した一次電池である。正極生成物はフッ化リチウムと炭素のナノコンポジットであることが以前より知られている。



研究代表者はこれとは別にフッ素化有機物の

アルカリ金属を用いた還元脱フッ素化から調製される炭素材料の研究をこれまで行ってきた[1]。

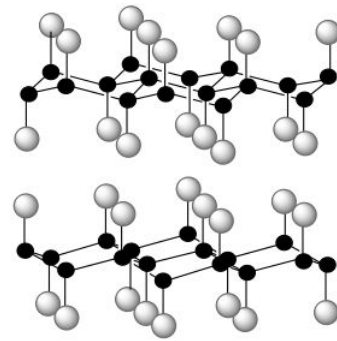
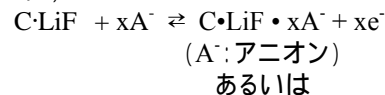


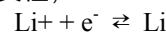
図2 ステージIのフッ化黒鉛の構造 (●:炭素原子, ○:フッ素原子)

例えば、ポリテトラフルオロエチレンの脱フッ素化物はメソ孔が発達した炭素ナノ細孔体であり、高い電気二重層容量と優れた充放電応答性を示す。これと関連してフッ化黒鉛の脱フッ素化を行ったところ、その生成物は炭素六角網面の面間隔が広い(約0.37nm)炭素であり(黒鉛の場合には0.3355nm)、いわばグラフェンが緩やかに積層した構造体であった。このフッ化黒鉛の脱フッ素化物は細孔構造が未発達であるにも関わらず高い電気二重層容量を示す。フッ化黒鉛の脱フッ素化物炭素と先述のフッ化黒鉛リチウム一次電池の正極生成物を比較したところ、フッ化黒鉛の有無を除けば類似の構造であることに研究代表者は着目し、フッ化黒鉛リチウム一次電池の完全放電後に充電したところ、電気二重層キャパシタ類似の電気化学的特性が発現することを見出すに至った(図3, [2,3])。充放電機構については、例えば以下のように考えられる。

正極)



負極)



しかしながら、正極の充放電機構の妥当性については検証が必要であった。

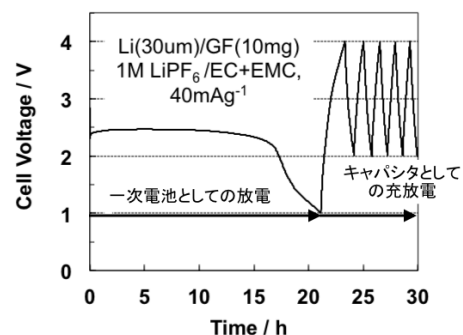


図3 フッ化黒鉛リチウム一次電池の初回放電曲線とその後のキャパシタとしての充放電曲線

2. 研究の目的

フッ化黒鉛リチウム電池は高エネルギー密度・長期信頼性を有し、ガスメーター・時計・浮きなどの電源として広く使われている。フッ化黒鉛リチウム電池は一次電池であるためこれまでは使い捨てされてきたが、研究代表者は完全放電して残存容量がなくなったフッ化黒鉛リチウム一次電池は電気化学キャパシタとして再生できることを見出した。本研究では、使用済みフッ化黒鉛リチウム一次電池を充電することでキャパシタとして再生した電気化学キャパシタ(フッ化黒鉛リチウムキャパシタ)の基礎特性を把握し、充放電機構を明らかにするとともに、欠点であるサイクル特性の改善とエネルギー密度の更なる向上を目指す。

3. 研究の方法

(1)フッ化黒鉛リチウムキャパシタの作製と充放電特性評価について

フッ化黒鉛(セフボン CMC, セントラル硝子製)粉末に、アセチレンブラック(デンカブラック, 電気化学工業製)、5 wt%ポリフッ化ビニリデン(PVdF)のN-メチル-2ピロリドン溶液(KFポリマー-L#9305, 呉羽化学工業製)を加えて合材層(重量比で8:1:1)を調製し、正極とした。

フッ化黒鉛リチウムキャパシタの充放電サイクル特性が低下する理由はリチウム金属負極における dendritic 状 Li 金属[4]の析出である。負極に Li 金属箔のみを用いる場合に加えて、充放電サイクル特性を改善する目的で Li 金属と黒鉛の二層からなる負極も用いた(図4)。



図4 黒鉛合材層と Li 金属による二層構造負極

二層構造負極は、黒鉛粉末(KS44, Timcal製)とPVdFからなる合材層(重量比で9:1)に、Li金属(30 μm厚み, 本城金属製)を圧着することで作製した。二層構造負極では、充放電可逆性の高いリチウム黒鉛層間化合物(Li-GIC)が充放電中に生成することで優れたサイクル特性を期待できる[5]。

これらの正負極、セパレータ、電解液の1Mの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を二極式密閉フラットセルに組み込んだ。正極の重量に対して40 mA g⁻¹の定電流にて二極式セルを電圧1.5 Vまで放電した。続いて、放電後のセルを40 mA g⁻¹の定電流にてキャパシタとして充放電(電圧: 4-2 V)させた。また、上記と同様に放電後、400 mA g⁻¹の定電流での充放電サイクル試験(電圧: 4-2 V)を行った。また、比較のためにEDLCの二極式セルを、EDLC用活性炭粉末(BET比表面積: 約1600 m²g⁻¹)から作製したコンポジット電極(直径13 mm)と1.0 Mのトリエチルメチ

ルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート溶液を用いて組み立てた。

(2)フッ化黒鉛リチウムキャパシタの充放電機構の解明について

電極厚み変化測定

厚み測定機能を持つ二極式密閉フラットセルを用いて充放電試験を行った。正極にはフッ化黒鉛粉末、アセチレンブラック、PTFEバインダー(テフロン6J)からなる合材層(重量比で6:3:1)、負極にはリチウム金属箔(400 μm厚)を用いて、セルを正極の重量に対して20 mA g⁻¹での定電流充放電試験を行い、その間の電極厚み変化(正負極合わせたの厚み変化)を記録した。

電極組成分析

充放電前後の正極中のLi含有量、P含有量を誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析によって定量した。正極を所定の蒸留水に浸漬して内部のリチウム(Li⁺カチオン)とリン(PF₆⁻アニオン)の成分を溶解させた。この溶液を超純水により希釈することで測定溶液を調製した。また、同様に充放電前後の正極中のF含有量をイオンクロマトグラフィーによって定量した。

4. 研究成果

(1)フッ化黒鉛リチウムキャパシタの体積比容量・体積エネルギー密度ならびに充放電サイクル特性の改善

負極にLi金属ならびに二層構造負極を用いたフッ化黒鉛リチウム一次電池の初回放電曲線ならびにその後の充放電曲線を図5に示した。いずれのセルもほぼ同様の充放電曲線を示した。初回放電曲線は、フッ化黒鉛リチウム一次電池に特有の平坦な形状であり、放電末期にセル電圧の急激な低下が観測された。また、初回放電後の充放電曲線は、EDLCに類似した容量性の挙動であった。このことから、いずれの負極を用いた場合も完全放電後のフッ化黒鉛リチウム一次電池はキャパシタとして機能することが明らかとなった。

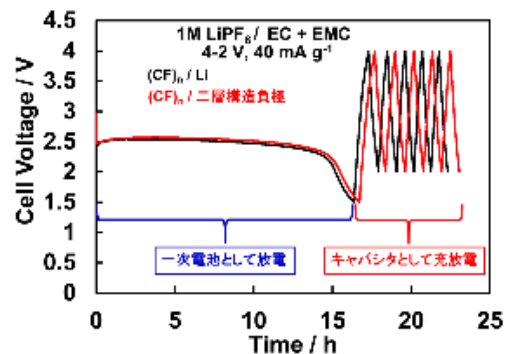


図5 黒鉛合材層と Li 金属による二層構造負極

Li金属負極あるいは二層構造負極を用いたフッ化黒鉛リチウムキャパシタのサイクル特性を図6に示した。負極にLi金属を用いたフッ化黒鉛リチウムキャパシタは100サイクル付近からサイク

ル特性の著しい低下が観測された。これは、Li 金属負極における(デンドライト)樹枝状析出が原因である。

一方、負極に二層構造負極を用いた場合には、サイクル特性の低下は観測されなかった。これは、充放電中に負極の Li 金属が黒鉛にインターカレーションし、優れた充放電可逆性を示す Li-GIC が形成したためである。体積比容量(両極体積規格)については、本研究開始前は約 15 Fcc^{-1} 程度であったが、電極プレスの条件等を最適化した結果、電極板密度が向上したため 20 Fcc^{-1} を越える体積比容量を実現できた。

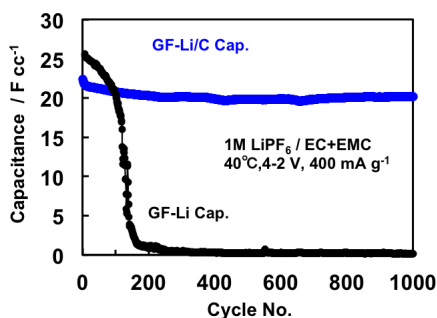


図 6 Li 金属負極あるいは二層構造負極を用いたフッ化黒鉛リチウムキャパシタの充放電サイクル特性

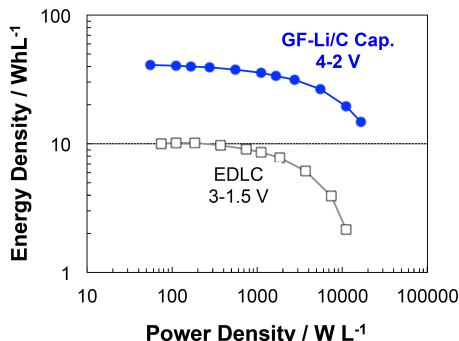


図 7 二層構造負極を用いたフッ化黒鉛リチウムキャパシタならびに EDLC のラゴンプロット(両極体積規格)

図 7 にラゴンプロットを示す。二層構造負極を用いたフッ化黒鉛リチウムキャパシタ(電圧範囲:4-2V)の最大エネルギー密度は約 40 Wh L^{-1} であり、EDLC に比べて約 4 倍高いことが明らかになった。これは、LiC と比べても遜色のない特性である。

(2) フッ化黒鉛リチウムキャパシタの充放電機構の解明について

図 8 には一次電池としての初回放電とその後のキャパシタとしての充放電曲線ならびに充放電試験間の電極厚み変化を示す。初回放電中においては正負極の電極の合計厚みが増加することが確認された。これは、リチウム金属の消費による負極の厚み減少よりも正極の脱フッ素化に伴う電極膨張が上回っていることを示している。一方、キャパシタとしての充放電中は、正

負極の電極の合計厚み変化は非常に小さいことが明らかになった。電解質アニオンの電気化学的ドーブ・脱ドーブが生じている場合には充放電に伴い電極の膨張収縮することが一般的である。このことから、フッ化黒鉛リチウムキャパシタの正極の充放電は PF_6^- アニオンのドーブ・脱ドーブによってなされているとは説明しにくいことが示唆された。

図 9 に所定の電圧で充電の後の正極中に含まれる Li^+ カチオンと F^- アニオンの物質比 (Li/F) ならびにリン成分と F^- アニオンの物質比 (P/F) をまとめた。セル電圧の上昇によって Li/F 比が低下した。なお、充放電には Li^+ カチオンのみが関与すると仮定し ($\text{C} \cdot \text{LiF} \rightarrow \text{C} \cdot \text{Li}_{1-x}\text{F} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$)、充放電に要した電量から算出した Li/F 比の予想変化は実測値と比較的良好一致している。一方、P/F 比はほとんどセル電圧と関係なく一定値を示した。

これらの結果により、フッ化黒鉛リチウムキャパシタの正極では、アニオンよりも Li^+ カチオンが充放電に大きく寄与することが示唆された。

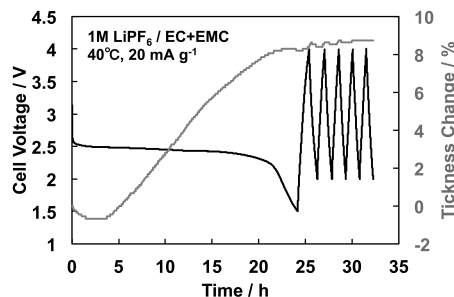


図 8 一次電池としての初回放電とその後のキャパシタとしての充放電曲線ならびに充放電試験間の電極厚み変化率(正負極合わせたの厚み変化率)

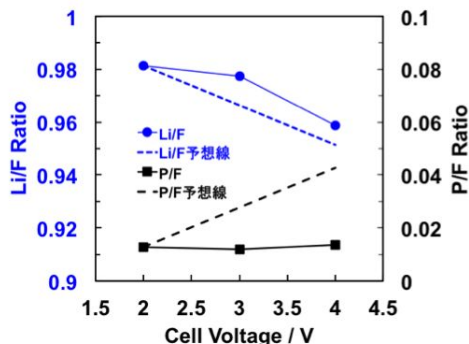


図 9 フッ化黒鉛リチウムキャパシタの正極中の各元素成分比 (Li/F, P/F) のセル電圧依存性。図中の破線はそれぞれ Li^+ のみあるいは PF_6^- のみが充放電に関与すると仮定した場合の予想線

<引用文献>

- 白石, 棚池, 炭素, 2008, No.232, 92-97 (2008).
- 白石, 安島, 萩原, 第36回炭素材料学会年会, 1A07 (2009).

3. WO2011/142048(特許第 5682971 号)
4. S. Tobishima and T. Okada, *Electrochim. Acta*, **30**, 1715-1722 (1985).
5. S. R. Sivakkumar and A. G. Pandolfo, *Electrochimica Acta*, **65**, 280-287 (2012).

<謝辞>

元素分析にご協力いただいた森勝伸教授(高知大学)に深く感謝申し上げます。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計1件)

1. 白石壮志, 脱フッ素化法を用いたキャパシタ電極用カーボン材料, *炭素*, **2016**, No.273, 75-82 (2016). 査読有

(学会発表)(計5件)

1. 白石壮志, 川島 毅, 片桐規晟, 藤本宏之, フッ化黒鉛アルカリ金属キャパシタの開発と充放電機構の解明, 2017 年度電気化学第 84 回大会, 東京, 3 月(2017).
2. 川島 毅, 白石壮志, 藤本宏之, 使用済みフッ化黒鉛リチウム一次電池を利用した新規ハイブリッドキャパシタ(II), 第 43 回炭素材料学会年会, 千葉, 12 月(2016).
3. 白石壮志, 電気化学キャパシタ用新規クラシックカーボン電極の開発, キャパシタフォーラム, 第 59 回定例会, 川崎, 1 月 (2016). 招待講演
4. S. Shiraishi, Y. Shiraishi, and H. Fujimoto, Graphite-Fluoride Lithium Hybrid Capacitor, 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Taipei, Taiwan (2015.10). 招待講演
5. S. Shiraishi, New Electrochemical Capacitors Using Classic Carbon Materials, 2nd Spain-Japan Joint Symposium for Advanced Supercapacitors, Spain, Malaga (2014.9). 招待講演

(図書)(計1件)

1. S. Shiraishi and O. Tanaike, Application of Carbon Materials Derived from Fluorocarbons in an Electrochemical Capacitor, *Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion*, (ed. by T. Nakajima and H. Groult), Elsevier, Chapter 17, 415-430 (2015).

(産業財産権)

出願状況(計0件)

取得状況(計1件)

名称: キャパシタの製造方法およびキャパシタ

発明者: 藤本宏之, 白石壮志

権利者: 大阪瓦斯, 群馬大学,

種類: 特許

番号: 第 5742024

取得年月日: 2015 年 5 月 15 日

国内外の別: 国内

(その他)

ホームページ等

<http://carbon.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp/SSLab/>

6. 研究組織

(1)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

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

藤本 宏之 (FUJIMOTO, Hiroyuki)

大阪ガス株式会社・シニアリサーチャー