

黒鉛負極への Ca イオンの電気化学的インターカレーションに関する研究

Electrochemical Calcium Ion Intercalation into Graphite Negative Electrode

関西大学&HRC ○^(M1)勝山 拓磨, 中川 清晴, 小田 廣和Kansai Univ. & HRC ○^(M1)Takuma Katsuyama, Kiyoharu Nakagawa, Hirokazu Oda

E-mail: oda@kansai-u.ac.jp

【はじめに】

2 次電池やキャパシタに広く用いられている Li^+ の代替イオンとして Ca^{2+} が提案されている。電荷担体として Ca^{2+} を用いた場合、電極上で 1 つのイオンの移動で 2 つの電子が移動しリチウムを用いる場合と比較して単純に 2 倍の容量が得られる可能性がある。負極には可逆性、安全性の面から黒鉛などのインターカレーション材料を用いることが有効であると考えられる。化学的には Ca^{2+} の黒鉛への挿入が認められており¹⁾、電気化学的にも挿入が期待できる。

本研究では構造の異なる 3 種の黒鉛に対して Ca^{2+} の電気化学的挿入を試みることで、黒鉛構造が Ca^{2+} の挿入に及ぼす影響およびキャパシタ特性を検討した。

【実験方法】

黒鉛への Ca^{2+} のインターカレーションには二極式電気化学セルを用いた。溶媒として EC-DEC (1 : 1)、電解質として $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ を用いて、1M $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2/\text{EC-DEC}$ 電解液を調製し、3 種の黒鉛系材料 (Graphite, 和光純薬工業(株)、CGB-10, 日本黒鉛工業(株)、Pyroid HT, (株)サーモグラフィティクス) をそれぞれ作用極とし、対極には活性炭繊維布 (ACF, 群栄化学工業(株)) を用いた。これらを乾燥 Ar 置換したグローブボックス内で組み立て電気化学セルを作製し、1 時間減圧含浸した。

負極に用いた各黒鉛材料の粒子形状観察は FE-SEM を用いた。作成したセルについて充放電挙動の観察を定電流充放電測定および CV 測定により行い、充電後各黒鉛電極について挿入反応を確認するために Raman 分光法を行った。

【結果および考察】

FE-SEM 画像より Graphite は鱗片状黒鉛が積み重なっており、CGB-10 は黒鉛粒子が球状に凝集していることが確認された。CGB-10 は粒子が凝集しているため、エッジ面の露出が少ないことが推測できる。Pyroid HT は他の 2 種と比較して大きなサイズ (150 μm 程度) の高配向性黒鉛であることが確認できた。Fig. 1 に負極材として Graphite、CGB-10、Pyroid HT をそれぞれ用いたセルの CV 曲線を示した。いずれも 1.9V 付近に酸化・還元電流によるピークが確認された。これは Ca^{2+} の挿入脱離によるものだと考えられる。Fig. 2 に Graphite の充電前後の Raman スペクトルを示した。充電後の Graphite において、1620 cm^{-1} 付近に層間への Ca^{2+} の挿入に起因するピークが認められた。Graphite 及び CGB-10 の CV 曲線と粒子形状の比較から、粒子表面のエッジの存在がインターカレーションによる電気容量発現に影響していると考えられる。Raman 分光法により層間への Ca^{2+} の挿入が僅かに確認できたこと、CV 測定で酸化還元電流による充放電容量発現が認められたことから、局部的にイオンの挿入脱離が進行していると考えられる。

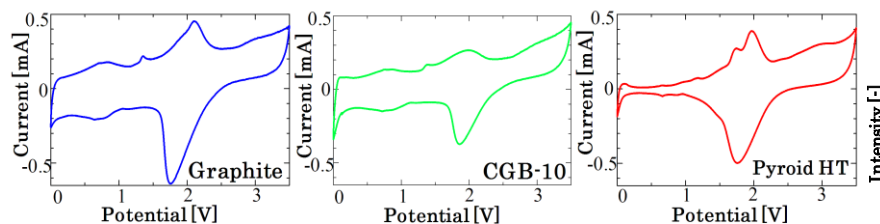


Fig. 1 Cyclic voltammogram of each capacitor in 1mol dm⁻³ $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2/\text{ECDEC}$. Sweep rate = 1mV/s.

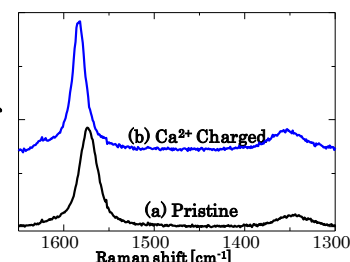


Fig. 2 Raman spectra of Graphite. (a) Pristine and (b) Ca^{2+} charged.

【参考文献】

- 1) T.Abe, *Electrochemical Society of Japan* **80** (2012) 89 [in Japanese]

【謝辞】

CGB-10 を提供して頂いた日本黒鉛工業株式会社、PYOID HT を提供して頂いた株式会社サーモグラフィティクスに記して感謝致します。