リチウムイオンキャパシタ負極における黒鉛粒子の形態が 電気化学特性に及ぼす影響

Effect of graphite morphology on the electrochemical properties of negative electrodes for lithium-ion capacitors

関西大学&HRC 1 O(M2)上中 寿文 1. 中川 清晴 1. 小田 廣和 1

Kansai Univ. & HRC ¹, ^{O(M2)}Toshifumi Uenaka¹, Kiyoharu Nakagawa¹, Hirokazu Oda¹ E-mail: oda@kansai-u.ac.jp

【はじめに】

リチウムイオンキャパシタは充電時に活性炭正極で電解液中のアニオンの吸着反応が起こり、 黒鉛負極では電解液中のリチウムイオンの黒鉛層間へのインターカレーション反応が起こる。本 研究ではリチウムイオンキャパシタ負極材料として数種の黒鉛を用い、黒鉛の粒子径及び粒子の 形状がインターカレーション反応に与える影響を検討した。尚、本要旨では交流インピーダンス 法により黒鉛粒子の形態が各抵抗成分に与える影響の検討を示す。

【実験方法】

市販の黒鉛である天然黒鉛(Graphite, 和光純薬工業㈱), 球状化天然黒鉛(CGB-10, 日本黒鉛工業㈱), 人造黒鉛(PAG-5, 日本黒鉛工業㈱)を用いた。各試料に対して SEM により粒子形状の観察と平均粒子径の算出を行った。集電極に白金板,正極に活性炭繊維布(ACF, 群栄化学工業㈱), 負極には各試料をそれぞれ用いて,1.0 M の過塩素酸リチウムのエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を体積比 1:1 で混合したものを電解液とし二極式ビーカーセルを作製した。交流インピーダンス法は周波数範囲 10 mHz から 20 kHz で行った。

【実験結果・考察】

各黒鉛の SEM 像を Fig. 1 に示した。SEM 像から作成した粒度分布より Graphite, CGB-10, PAG-5 はそれぞれ平均粒子径 5 μ m, 10 μ m, 30 μ m であることがわかった。粒子の形状は Graphite, PAG-5 が鱗片状, CGB-10 は回転楕円体状であった。

各黒鉛粒子の形態が電気化学セルの抵抗に与える影響を検討するために交流インピーダンス測定を行った。Fig. 2 にそのナイキストプロットを示した。高周波域を拡大した Fig. 2(b)において実数軸と半円の高周波域での収束点は電解液抵抗を表し、半円のもう一端の中間周波域での収束点は電解液抵抗と電荷移動抵抗の和を表す。電荷移動抵抗は Graphite が一番小さな値を示した。粒子径の異なる各黒鉛の比較から電荷移動抵抗は黒鉛の粒子径とともに減少する傾向が見られた。Fig. 2(a)において実数軸と低周波域の収束点は負極内でのイオン拡散抵抗を表す。鱗片状粒子を有する Graphite、PAG-5 と比較して回転楕円体状粒子を有する CGB-10 が大きな値を示したことから、黒鉛の粒子形状の違いがイオン拡散抵抗に影響を与えたと考えられる。

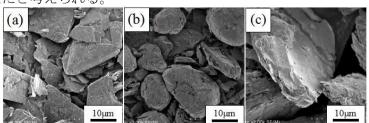
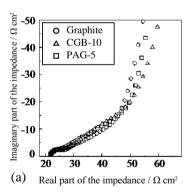


Fig. 1. SEM images of commercial graphite powders; (a)Graphite, (b)CGB-10, and (c)PAG-5.



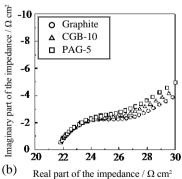


Fig. 2. Nyquist plots of the Li-ICs (a) and high frequency range enhancement (b). Frequency range studied: 10 mHz-20kHz.

【謝辞】

CGB-10, PAG-5 試料を提供していただいた日本黒鉛工業株式会社に記して感謝いたします。