

酸化黒鉛電極が二次電池用電荷担体に Ca^{2+} を用いた際の SEI 生成反応に及ぼす影響

Effect of Oxidized Graphite Negative Electrode on SEI Formation Reaction Using Ca^{2+} as Charge Carrier for Secondary Battery

関西大学¹ & HRC² ○中谷 直樹¹, 中川 清晴^{1,2}

Kansai Univ.¹ & HRC² ○Naoki Nakatani¹, Kiyoharu Nakagawa^{1,2}

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

【はじめに】 2 次電池の電荷担体として用いられている Li^+ の代替として Ca^{2+} 期待されている。 Ca^{2+} は電極上で 2 電子反応を起こすため、リチウムイオン電池(LIB)を超える容量が得られる可能性がある。しかし、これまでに LIB をを超える容量が得られた報告はされていない。 Li^+ の黒鉛層間への挿入脱離には黒鉛表面で固体電解質界面(SEI)と呼ばれる電解液由来の表面被膜の生成が必要不可欠だと考えられている。また、 Ca^{2+} を電荷担体として用いた際も SEI が必要だと予想できる。

本研究では、SEI の生成に有効であるとされている表面修飾法である酸化処理を施した黒鉛を負極として用い、 Ca^{2+} を電荷担体に用いた際の SEI の生成とその成分の確認を行った。

【実験方法】 球状化天然黒鉛(日本黒鉛株、CGB-10)に改質 Hummers 法による酸化処理を施し、酸化 CGB-10(GO)を得た。負極に CGB-10 および GO、正極に Ca 金属粉末、電解液に 1 M $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2/\text{PC}$ を用いて Ar 雰囲気下のグローブボックス内でフラットセルを組み立てた。作製したセルの充放電挙動の観察にはサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。また、充放電後の黒鉛電極の観察と表面元素の分析はそれぞれ走査型電子顕微鏡(SEM)とエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)を用いた。

【結果と考察】 CV 測定の結果、GO 負極は CGB-10 負極と比較して 0.0 V 付近での還元反応のピークが大きくなり、 Ca^{2+} の挿入反応において優れていることが示唆された。GO 負極では還元反応のピークの他に 1.3 V 付近にもピークが確認できた。このピークは電極表面での SEI 生成反応に起因するものと考えられる。

CV 測定後の各電極の SEM 像を Fig. 1 に示す。CGB-10 負極において粒子上①には SEI の析出はほとんど見られず、粒子間②に局部的に SEI の析出物が確認できた。GO 負極においては電極表面全体に SEI の析出が確認され、析出物は GO 粒子を覆うように析出していた。また Table 1 より、CGB-10 負極は粒子上①と粒子間②で元素割合が異なっていることから SEI の析出が不均一であることがわかった。GO 負極は測定箇所にかかわらず元素割合は均一となった。各電極で元素割合が異なっていることから、SEI 成分が異なっている可能性がある。また、活物質粒子上において含酸素官能基の増加に伴い析出物の割合が増加したことから、 Ca^{2+} を電荷担体として用いた際でも酸化黒鉛は SEI の生成に有効であることがわかった。

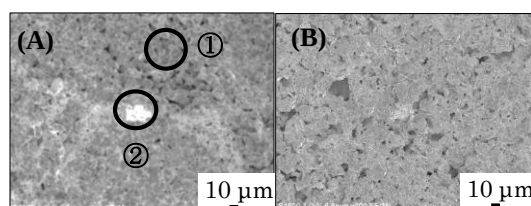


Fig. 1 SEM image of negative electrodes after cyclic voltammetry.((A) : CGB-10, (B) : GO)

Table 1 Element analysis of negative electrodes after cyclic voltammetry.

Elements	CGB-10①	CGB-10②	GO
	Mass concentration [%]		
C	66.7	29.3	50.2
O	19.1	36.7	32.5
Ca	4.1	20	6.9
Cl	2.1	10	5.3
F	8.2	3.8	4.5
S	—	—	0.7
Mn	—	—	N.D.

【謝辞】 本研究の一部は、JSPS 科研費 26340081 の助成を受けて行われました。謝意を示します。