

X線吸収率の経時変化解析による 酸化黒鉛リチウムキャパシタの充放電機構の解明

X-Ray Absorption Transition of Graphite Oxide Lithium Capacitor to Elucidate Charge-Discharge Mechanism

関龍一¹, 畠山義清¹, 白石壮志^{1*}

¹群馬大学, 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

Ryuichi SEKI¹, Yoshikiyo HATAKEYAMA¹ and Soshi SHIRAISHI^{1*}

¹University of Gunma, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

1 はじめに

酸化黒鉛リチウム一次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）として充放電可能である（Fig. 1）¹。GO正極は、初回放電時に電気化学的に還元されて炭素とリチウム化合物の複合生成物に変化し（ex. $C_8H_5O_6 + 7Li^+ + 7e^- \rightarrow 8C + Li_2O + 5LiOH$ ），活性炭のような静電的な容量を示す。しかしながら、キャパシタ時の充放電機構については不明な点が多く、特に正極へ吸脱着するイオン種については分かっていない。

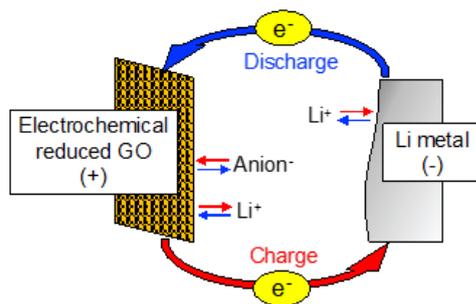


Fig. 1 Charge-discharge of GO/Li capacitor

一方で、SAXS 測定の際に副次的に得られる X 線の透過率からは X 線の吸収率を求めることができる。同様に、充放電に伴ったオペランド SAXS 測定から吸収率の変化が得られ、この吸収率変化から電極近傍のイオン濃度の変化すなわち「イオンの移動」を追跡することができる²。したがって、本研究では充放電に伴う X 線吸収率の経時変化から GO/Li キャパシタの正極に吸脱着するイオン種の特定を目指した。

2 実験

Hummers 法で作製された Nishina Mat. の GO 粉末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。その後、調製した分散液をそれぞれ減圧ろ過することで GO 自立膜を得た。それを直径 15.5 mm のディスク状に打ち抜き、5 mm の穴を開けたエッチドアルミ箔集電体に接着して GO 試験極を作製した。

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)) を電解液に用いて、正極に GO 試験極、負極に 6 mm の穴を開けた金属 Li を、オペランド測定用セル（中心に 5 mm の穴が空いている）に組み込み、GO/Li 電池を構築した。160 mA g⁻¹ の定電流で構築した GO/Li 電池を下限セル電圧 1.4 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 10 cycle 行った。また、同様の電解液・電極を二極式密閉圧力セルに組み込み、40 mA g⁻¹ の定電流で GO/Li 電池を下限電圧 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。その充放電試験後の正極をオペランド測定用セルに組み直し、キャパシタとしての充放電試験を作動電圧 2–4 V にて 8 cycle 充放電試験を行った。なお、測定温度は 40 °C、電流密度は正極重量で規格化した。オペランド SAXS 測定は充放電開始と同時に開始し、20 s の測定を 50 s 間隔で行った。入射 X 線の波長は 1.5 Å で、散乱 X 線は PILATUS 1M で検出した。

3 結果および考察

Fig. 2 には、40 mA g⁻¹ の定電流で測定した GO/Li セルの放充電曲線を示している。最初の放電曲線では通常の一次電池と同様に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。

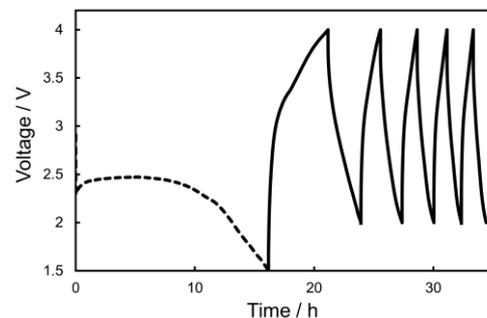


Fig. 2 First discharge curve (dotted) and subsequent charge-discharge curve (solid) of GO/Li cell

Fig. 3 には、GO/Li キャパシタの 5 cycle 目及び 50 cycle 目の充放電曲線を示した。50 cycle 目の充放電曲線は 5 cycle 目の充放電曲線よりも歪みの少ない三

角形となり、内部抵抗も減少した。これは、サイクルが進むに連れて、キャパシタとしての充放電が安定になることを示している。逆に言えば、最初の数サイクルではキャパシタ挙動が安定しない。この理由は、初回充電反応時に副反応として酸素が発生 (ex. $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Li}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$) し、その後の充放電の際にカーボネート系溶媒である EC, EMC が分解しているためであると考えられる³。著者らは、最近の研究で溶媒にグライム系電解液を用いることで、サイクル数の少ないうちから充放電が安定することを明らかにしている。このような観点から、キャパシタとしての充放電挙動の安定する 50 cycle 試験後の正極についてもオペランド SAXS 測定を行った。

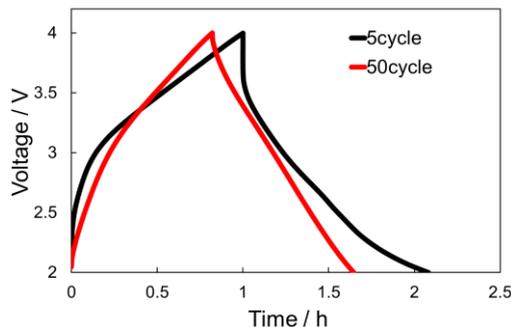


Fig. 3 5th and 50th charge-discharge curve of GO/Li capacitor

現時点でのオペランド SAXS 測定の結果、充放電に伴って X 線の吸収率が変化することが分かっている。これがイオンとの吸脱着とどのような関係があるかを議論する。吸収率 α は電極近傍に存在するイオン種または正極材料 i の質量吸収係数 $\mu_{m,i}$ 、濃度 c_i 、モル質量 M_i 、厚さ t_i を用いて、

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\sum_i \mu_{m,i} c_i M_i t_i\right)$$

と表せる。したがって、電極近傍のイオン濃度 c_i の変化が、吸収率 α に影響を及ぼしていると考えられる。すなわち、吸収率変化から電極近傍に吸脱着するイオン種を議論できる。ただし、質量吸収係数は Table. 1 の通り、電解液に存在する物質の中で PF_6^- が最も大きく、イオン種の影響は PF_6^- が支配的であるとされる。また、吸収率 α は厚み t_i によっても変化するため、電極の膨張・収縮の影響を受ける。

Table. 1 Mass attenuation coefficients μ_m for Ni $K\beta_1$ (Citation 4)

Element	Mass Absorption Coefficient / $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$
Li	0.473
C	4.15
O	10.5
F	14.5
P	69.8

Fig. 4 に GO/Li 電池としての放電時ならびにその後の充放電時の X 線吸収率の経時変化を示した。キャパシタとしての充放電時では、吸収率が充電時に増加し、放電時に減少していることが分かる。これは充電時に PF_6^- が吸着し、放電時に PF_6^- が脱着したためと考えられる。このような変化は Fig. 5 に示すように 50 cycle 後の充放電時の測定からも確認できる。しかしながら、吸収率 α は厚み t_i によっても変化するため、この変化は電極の膨張・収縮の影響を受けている可能性がある。したがって、現在著者らは、充放電に伴う電極の厚み変化の測定を行うことで、これらの吸収率変化がイオンの吸脱着によるものであるかを調査中である。また、Fig. 4 の吸収率は初回放電時には減少し、キャパシタとしての充放電時には全体として増加しているが、Fig. 5 の吸収率は全体としてはほとんど一定を保っている。これらの挙動が何に起因するのかについても電極の膨張・収縮過程を追跡することで明らかになるであろう。さらに、著者らはこれらの吸収率変化が PF_6^- の吸脱着によるものであることの裏付けとして、電気化学水晶振動子マイクロバランス法 (EQCM) を用いて吸脱着するイオン種の特定制を行うことも目指している。

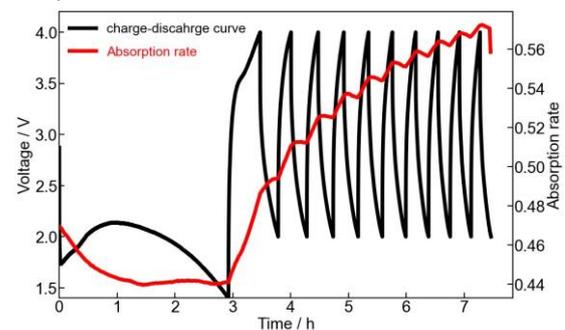


Fig. 4 X-ray absorption rate transitions of GO/Li cell during the first discharge and subsequent charge-discharge

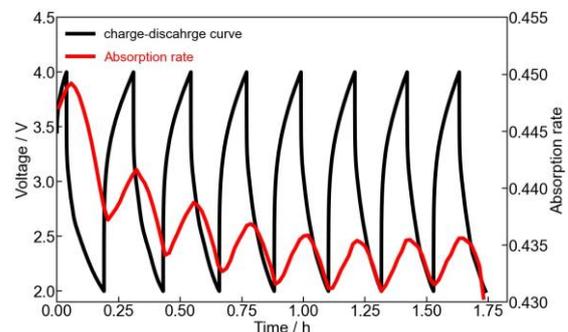


Fig. 5 X-ray absorption rate transitions of GO/Li capacitor after 50cycle charge-discharge

4 まとめ

充放電に伴う X 線吸収率変化によって、GO/Li キャパシタの充放電時には、正極で PF_6^- が吸脱着する可能性が示唆された。これらの結果をより詳しく議論するために、電極の膨張・収縮過程の追跡や

EQCM による直接的な吸脱着イオン種の特定を行う予定である。

謝辞

本研究の一部は科研費（21K05255）の援助を受けた。関係各位に深く感謝する。

参考文献

- [1] I. Shimabukuro et al., *Tanso*, **2021**, No.297, 76–79 (2021).
- [2] C. Prehal et al., *Energy Environ. Sci.*, **8**, 1745–1735 (2015).
- [3] S. A. Freunberger et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8040–8047 (2011).
- [4] International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables (2006)

* soshishiraishi3@gunma-u.ac.jp