

マッチング・ファンド方式による産学連携研究開発事業

電気化学スーパーキャパシタ

研究開発プロジェクト総括研究成果報告書

平成13年5月

総括代表者 工藤 徹一

(東京大学生産技術研究所・教授)

企業分担代表者 梶田 耕三

(日立マクセル株式会社電池開発研究所・所長)

研究開発プロジェクトの背景・経緯と目的

地球環境問題や資源問題が深刻化するなかで、燃料電池を電源とする電気自動車（FCEV）の開発が世界的に盛んである。しかし、瞬発力の小さい燃料電池だけで十分な加速性能や登坂性能を得ることは難しく、出力密度（W/kg）の大きいパワー供給用の補助電源が必要である。また、これを用いて減速時等のエネルギー回収を行えば一層の効率化も可能となる。このような大きな負荷移動に対応するための補助電源として有望視されているのがスーパーキャパシタ（SC）と呼ばれるデバイスである。通常のSCは電気化学的に不活性な電極と電解液界面の電気二重層容量を利用するもの（EDLC）で、エネルギーおよび出力密度がそれぞれ1 Wh/kg および1 kW/kg 程度の性能を有するものが開発されており、半導体メモリーのバックアップ用電源などの電子機器用途では実用化されている。しかし、電気自動車などへの応用を想定した場合には、約1桁におよぶエネルギー密度と出力密度の向上が要求される。これを実現するためには、EDLC そのものの性能を向上させるというアプローチのほかに、エネルギー密度的に圧倒的に有利な電気化学反応(faradaic process)に伴う擬似容量を積極的に利用しようとするアプローチである。つまり、リチウムイオン電池などの二次電池を、多少のエネルギー密度の犠牲の上に、超高速充放電化しようとするものである。我々はこのアプローチを選択し、エネルギー密度20Wh/kg、出力密度3kW/kg という目標を掲げ、これを実現するための電極材料の研究を行うことにした。

リチウムイオン電池においては正極、負極ともリチウムの電気化学的インターカレーション反応が利用され、エネルギー密度は数100から1000Wh/kgと極めて大きい。しかし出力密度は数100W/kgで、EDLCの1kW/kgに比較してはるかに小さい。これは主としてインターカレーションホスト中のリチウムの拡散があまり速くなく、拡散現象に伴う分極がハイレートの充放電時に大きくなるためである。ホスト自体の拡散係数を大きくすることは難しいが、表面積を大きくすれば実効的な電流密度が増大し同じ効果が期待できる。本研究では正極のホスト材料として非晶質酸化バナジウム、負極として遷移金属窒化物を取り上げ、それぞれの高表面積化を図るとともに、高導電率化も追求した。本報告はその研究の成果について記したものである。

ここに報告する研究は、「マッチング・ファンド方式による産学連携研究開発事業」の一環として東京大学生産技術研究所が日本学術振興会から、日立マクセル株式会社が新エネルギー・産業技術総合開発機構からそれぞれ受託し平成12年3月17日から平成13年3月31日の期間実施されたものである。なお負極材料の研究は主として三重大学工学部が分担して行った。

共同研究組織

・ 総括代表者	工藤	徹一（東京大学・生産技術研究所・教授）
・ 研究分担者	武田	保雄（三重大学・工学部・教授）
・ ”	宮山	勝（東京大学・生産技術研究所・教授）
・ ”	酒井	啓司（東京大学・生産技術研究所・助教授）
・ ”	日比野	光宏（東京大学・生産技術研究所・助教授）
・ 企業分担代表者	梶田	耕三（日立マクセル株式会社・電池開発研究所・所長）
・ 研究分担者	萬	雄彦（日立マクセル株式会社・電池開発研究所）
・ ”	青山	茂夫（日立マクセル株式会社・電池開発研究所）
・ ”	上田	篤司（日立マクセル株式会社・電池開発研究所）
・ ”	山田	将之（日立マクセル株式会社・電池開発研究所）
合 計		10名

研究期間 平成12年3月17日～平成13日3月31日

研究開発の実施状況等

1. 東京大学

東大は、正極材料として高性能が期待できる非晶質酸化バナジウムの開発・評価を行った。

1.1 開発目標

電気自動車や家庭用発電機への搭載を展望して、より出力密度の大きい補助電源が必要となった場合、高出力密度が可能な電源としてはキャパシタが、高エネルギー密度が可能な電源としては二次電池が Fig. 1 のように挙げられる。スーパーキャパシタ用の電極材料として、高表面積の炭素を用いたものが現在の主流であり、電極と電解液の界面に形成される電気二重層の容量を用いている。しかし、より一層の容量が要求されるため、電気化学的なリチウムインターカレーションを利用したスーパーキャパシター用電極の研究が有用である。

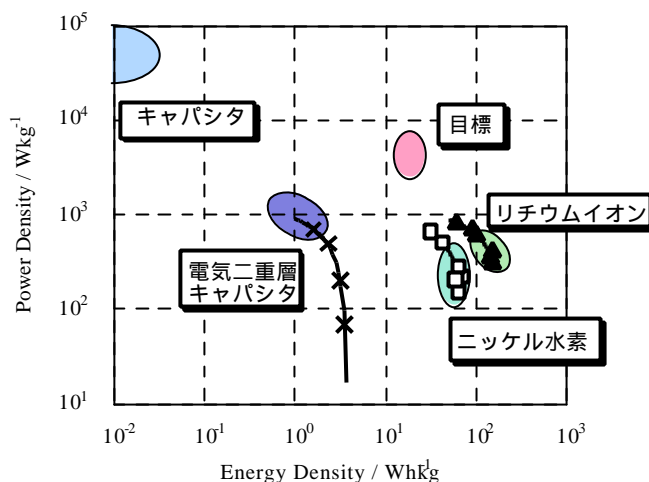


Fig. 1 Energy density vs. power density in various systems

非晶質酸化バナジウムはリチウムインターカレーションホストとして機能し、作成方法によっては高表面積の試料が得られることが知られている。しかし、リチウムをインターカレーションするための電流は、ホスト中でのリチウムイオンの拡散時間、導電率、および電解液との界面の構造によって制限されてしまう。このため、スーパーキャパシター用電極材料として利用するために、異元素ドーピングによって導電率を高める試み¹⁾や、エアロゲル化することによって表面積を大きくする²⁾などの工夫が行われている。

本機関では、電気自動車用補助電源として利用することを想定した場合の(出力密度 ~ 3kW/kg、エネルギー密度 ~ 20Wh/kg)、電極の作製および評価を行った。電極作成上の工夫として、酸化バナジウムゾルにアセトンを加え、カーボンと混合することによって V₂O₅/カーボン複合電極を作製し、その電気化学特性を評価した。また、銀をドーピングして導電率を高めた試料を作成し、その電気化学特性の評価を行った。さらに、実用時に必要となるサイクル特性の向上を目指し、充放電する電位範囲と容量劣化の関係の評価を行った。

1.2 実施方法

過酸化水素水(30wt%)と金属バナジウム粉末との反応によりV₂O₅ゾルを得た。銀をドーピングする場合にはV₂O₅ゾルに銀粉末を加え、スターラーで24h 攪拌して Ag_xV₂O₅ゾルを作成した。ゾルにアセトンを加え、さらにアセチレンブラックを加えてスターラーを用い、1時間攪拌した。充分攪拌したゾルにニッケルメッシュを浸し、デシケーター中で12時間乾燥後、120℃で5時間熱処理した。この試料を正極とし、金属リチウムをニッケル網に圧着して対極、参照極とし、電解液に1MのLiClO₄のプロピレンカーボネート(PC)溶液を用いた三電極セルによって定電流充放電測定を電流密度を変えて2.0~4.2V(vs. Li⁺/Li)の範囲で行った。また、電極のSEM観察、ICPによる組成の定量も併せておこなった。充放電のサイクル特性評価は、充放電範囲を2.0~4.2V、2.5~4.2V、3.0~4.2V(vs. Li⁺/Li)と変化させ、定電流充放電を繰り返すことにより行った。

1.3 成果

Fig. 2 に V_2O_5 /カーボン複合電極を用いて各電流密度で定電流充放電測定を行った結果を示す。カーボンは V_2O_5 当たり 130wt% のアセチレンブラックを用いた。Fig. 2 から電流密度 2.21A/g(6C に相当、1C は 1 時間で全容量を放電するときの電流密度を表し、目標性能は約 20C に相当する)の条件で、2V においてほぼ理想容量と等しい $Li_{1.27}V_2O_5$ の組成までリチウムを挿入することができた。さらに電流密度を大きくしても充放電可能であり、要求性能を超えた 55.3A/g(150)の条件で 2V で $Li_{1.27}V_2O_5$ の組成となった。

複合電極を用いたときの結果(Fig. 3 ,)を、 V_2O_5 ゾルをキセロゲル(XRG- V_2O_5)化した電極()³⁾、XRG- V_2O_5 と 50wt% のカーボンを混合した電極()³⁾と比較すると、複合電極を用いることによって、従来の XRG- V_2O_5 を用いた電極に比べて約 100 倍大きい電流密度(出力密度)での充放電が可能となっていた。

この結果は、 V_2O_5 ゾル(液体)とカーボン(固体)を混合することにより、XRG- V_2O_5 (固体)とカーボン(固体)の混合と比較して、分散が容易になり、より均一になったため、電極の抵抗が減少し、かつ、リチウムイオンの拡散する距離が短くなったことが原因と考えられる。複合電極ではカーボン上に V_2O_5 が担持されていると仮定し、拡散方程式を解き、カーボン上に担持された V_2O_5 の厚さリチウムイオンが拡散する距離)と充放電特性の関係を見積もってみた。以前の研究で V_2O_5 中でのリチウムイオンの拡散係数は $1 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ 程度と求められているのでこの値を用いると、今回の試料では V_2O_5 の厚さは 50nm 程度であると推測される。また、 V_2O_5 の厚さがさらに短くなった場合、より大電流での充放電が可能となる。

次に、 V_2O_5 とカーボンの比を変えて各電流密度において定電流充放電測定を行った結果をFig. 4に示す。この図からリチウムインターカレーション量(放電容量)はカーボン量とともに増大し、飽和する傾向が見られ、電流密度によって飽和の始まるカーボン量が異なる。つまり電極の重量、体積、コスト面から、より少ないカーボン量が要求されることを考慮すると、用いる電流密度によってカーボン量に最適値が存在することを意味する。

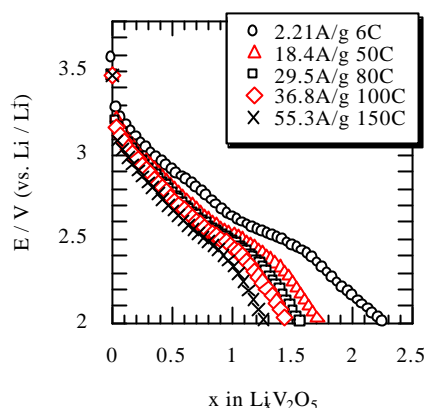


Fig. 2 Discharge curves of V_2O_5 -gel/carbon composite electrode at various current density

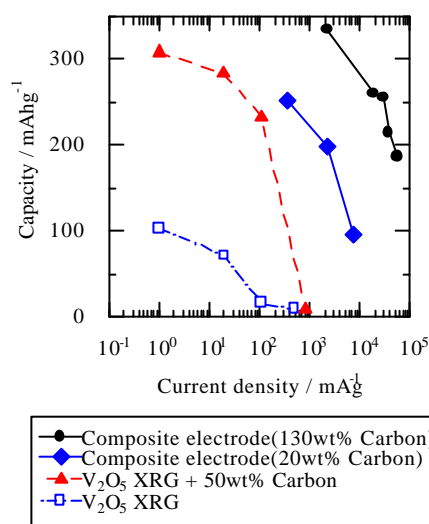


Fig. 3 Capacity versus current density of various electrode

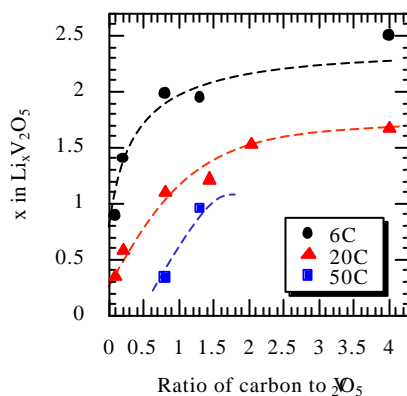


Fig. 4 Relationship between ratio of carbon to V_2O_5 and x in $Li_xV_2O_5$ at various C-rate

さらに電流密度を大きくする試みとして、 V_2O_5 に銀をドープした試料を作成した。カーボン量は130wt%とした。この電極の組成をICPを用いて求めたところ、 $Ag_{0.26}V_2O_5$ の組成となっていた。この組成の試料の導電率は、 V_2O_5 と比較して2~3桁大きな 1.5×10^{-1} S/cmを示した。この電極の充放電特性をFig. 5に示す。 V_2O_5 /カーボン系と比較して、より大電流での放電が可能であった。電流密度の上昇に伴う放電曲線の形状変化などから銀ドープにより、導電率の上昇とリチウムイオンのホスト中での拡散時間が短くなったことにより、大電流での放電が可能になったと考えられる。

サイクル特性については、 V_2O_5 /カーボン系で、カーボン量を130wt%とし20Cの条件で評価した。異なる充放電範囲で行った、初期容量(Q_0)に対する劣化率をFig. 6に示す。2.0~4.2Vの条件では1000サイクル後に初期容量の約2割まで容量は減少した。しかし、充放電範囲を狭く(3.0~4.2V)することによって、サイクル特性は向上し、1000サイクル後に約8割の容量を保持していた。実用を考えると数万サイクルに耐える性能の電極が必要であるが、現在はまだその性能には達していない。

1.4 まとめ

今回作製した V_2O_5 /カーボン複合電極を用いることによって、正極のみでの値だが、出力密度50kW/kg、エネルギー密度200Wh/kg程度の性能が得られた(Fig. 7)。サイクル特性については、スーパーキャパシターとして用いるには不足であるが、充放電範囲を狭くすることによって向上することが分かった。

【参考文献】

- 1) F. Coustier *et al.*, J. Electrochem. Soc., 146(4) 1355-1360 (1999)
- 2) S. Passerini *et al.*, The Electrochemical Society Proceedings Vol. 95-29
- 3) 宇賀治正弥, 東京大学大学院工学系研究科修士学位論文, (1996)

2. 三重大学

三重大は負極材料として、遷移金属の窒化物の開発を行った。

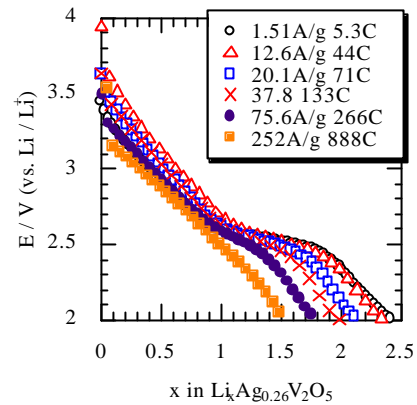


Fig. 5 Discharge curves of $Ag_{0.26}V_2O_5$ /carbon composite electrode at various current density

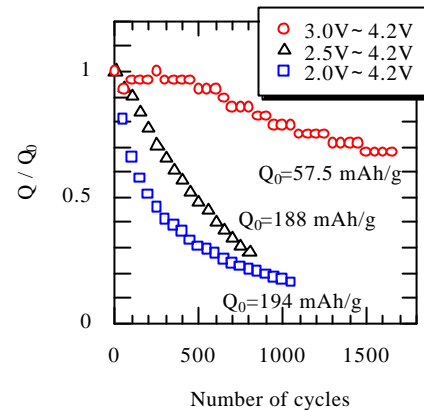


Fig. 6 Cycle life of V_2O_5 /carbon composite electrode at 20C rate

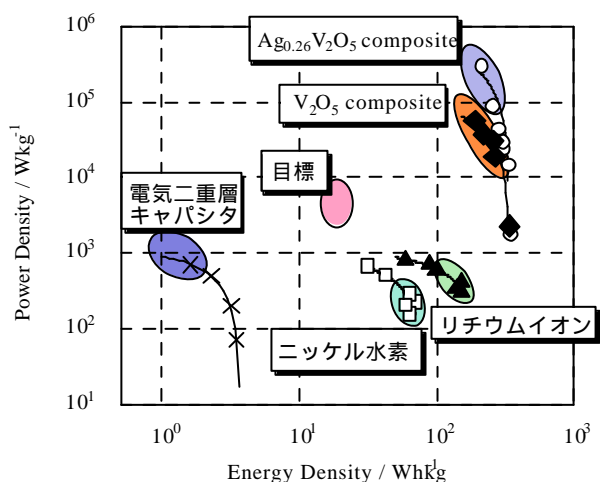


Fig. 7 Energy density vs. power density in various systems

2.1 開発目標

$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ から Li を脱離した $\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ は 0~1.4V(vs.Li/Li⁺)の電位範囲において約 800mAh/g という非常に大きな安定容量を持つ。この値は、現在市販のリチウムイオン二次電池で使用されている炭素系負極材料の約 2.5 倍の容量を有しており(図 1-1)、この負極材料をリチウム二次電池に用いた場合、電池のエネルギー密度が著しく増加することが期待される。従って、現在いくつかの電池メーカーがこの物質に注目し、大幅なエネルギー密度の向上を目指している。このように $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ は優れた特性を示すものの、その問題の一つは、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ はすでに Li を十分含んでいるので、いわゆる「リチウムイオン電池」のように正極に LiCoO_2 のような Li を脱離して使う物質と直接組み合わせることが出来ない。したがって、 V_2O_5 のような Li を挿入する正極を使うのが望ましい。

東大において、スーパーキャパシタ用正極として優れた V_2O_5 が開発された。その負極としては、リチウム金属が用いられる可能性が低いことを考えると、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ で代表される窒化物系が最適であろう。したがって、スーパーキャパシタのための負極として、急速充放電が可能な $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 系窒化物を実現を目指した。そこで合成法の再検討、第三成分の添加、充放電における電流密度依存性、最適組成の検討等を行った。

2.2 実施方法

出発物質として、窒化リチウム Li_3N と遷移金属粉末 (Ni 粉末、Co 粉末、Cu 粉末)を用いた。これらを化学量論比になるように秤量し、それをめのう乳鉢でよく混合し、その混合粉末を約 $400 \sim 600 \text{kgf cm}^{-2}$ でだいたい $4 \text{mm} \times 2 \text{mm} \times 14 \text{mm}$ 大きさの柱状ペレットに加压成形した。

成形したペレットは、常圧合成と高圧窒素合成の二通りの方法で焼成を行った。合成のフローチャートを図 2-1 に示す。

空気中の O_2 、 H_2O 、 CO_2 などの影響を受けて Li_3N や金属リチウムが変質しないようにするため、出発物質の秤量、混合、加压成形、銅板ケース封入、XRD 測定セルへの充填作業、電気伝導率測定、コイン型セル作成はアルゴンガス雰囲気グローブボックス内(水分露点:約-100)で行った。

得られた試料の構造、電気伝導率、充放電試験を行った。

2.3 成果

$[\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}]$

$\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ は窒素気流中で $x=0.4$ が固溶限界とされていたが、 x を 0.01 刻みで組成をふるると実際の $x=0.49$ まで固溶させることが可能であった。 $x=0.4$ 以上で Co は Li_2N 層の Li を選択的に置換している。電池としての容量は $x=0.45$ を境に約 700mAhg^{-1} に減少したが、Co の固溶量が増えるに従い若干のサイクル特性の向上が見られた。高圧窒素雰囲気下(170kgcm^{-2})でサンプルを焼成することで、 $x=0.5$ まで Co を固

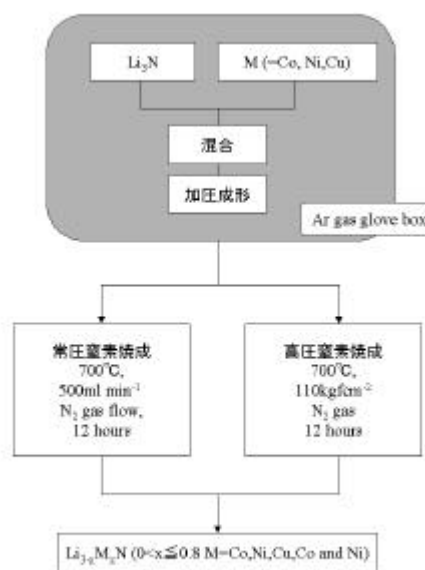


Fig. 2.1 Synthetic procedure for $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$

溶させることに成功した。その格子定数の変化から、固溶限界は $x=0.6$ により近い値であると考えられる。高圧窒素雰囲気下で焼成した $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ は窒素気流中で焼成したものと比較すると a 軸も c 軸も若干短かく、また電池としての容量は減少した。

[$\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$]

窒素気流中で焼成により $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$ ($x=0.1 \sim 0.7$)、の合成に成功した。 110kgfcm^{-2} 高圧窒素条件下でも $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$ ($x \sim 0.7$) と固溶範囲は変わらなかった。

直流四端子による電気伝導率測定の結果、 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ における $10^{-3} \sim 10^{-2}\text{Scm}^{-1}$ に比べ $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$ は $10^{-3} \sim 10^3\text{Scm}^{-1}$ という高い値を示した。Ni 固溶量が大きいものの値は $10^2 \sim 10^3\text{Scm}^{-1}$ と驚異的な値を示した。これは一般的にリチウムイオン電池負極材料として使われている炭素材料に匹敵、もしくは凌駕している。

すべての試料について、 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 系に比べ $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$ は小さい充放電容量しか示さなかった。

[$\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{N}$]

窒素気流中の焼成で $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{N}$ ($x=0.1 \sim 0.3$) までの固溶体が得られた。 110kgfcm^{-2} 高圧窒素条件下で焼成した場合、 $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{N}$ ($x \sim 0.4$) まで固溶量を増加させることができた。 $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{N}$ は電気伝導率は低く 10^{-3}Scm^{-1} 以下という値であった。充放電電位は $0.01 \sim 1.50\text{V}$ 、充放電容量は最大約 800mAhg^{-1} の値が得られた。しかし、放電電位がLiの電位に近く、導電性の悪いこととの相乗効果により、分極が大きくなりやすくサイクル性に問題が出た。

[$\text{Li}_{3-x}\text{Co}_y\text{Ni}_{x-y}\text{N}$]

$\text{Li}_{3-x}\text{Co}_y\text{Ni}_{x-y}\text{N}$ ($x=0.4$ から 0.5) は容量が大きく、サイクル性もよいリチウム二次電池の負極として優れた電極である。一方、 $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$ ($x=0.4$ から 0.7) の容量はなぜかCo系に比べてかなり低いが、グラファイトの匹敵するような高い電子導電性を示す。電子伝導性が優れているということは導電剤の添加量を抑えることが出来るので電池容量を増やせる利点がある。また、それだけ電荷の移動が早いので、Liを取り込んだり放出したりする交換反応も早いと期待できる。Liイオン導電性と電子伝導性の間には直接関係はないが、同じ構造であれば、電子伝導の大きいイオン導電体の方がそのイオン導電性が高い場合がよくある(ペロブスカイトの酸化物イオン導電性など)。したがって、両者の固

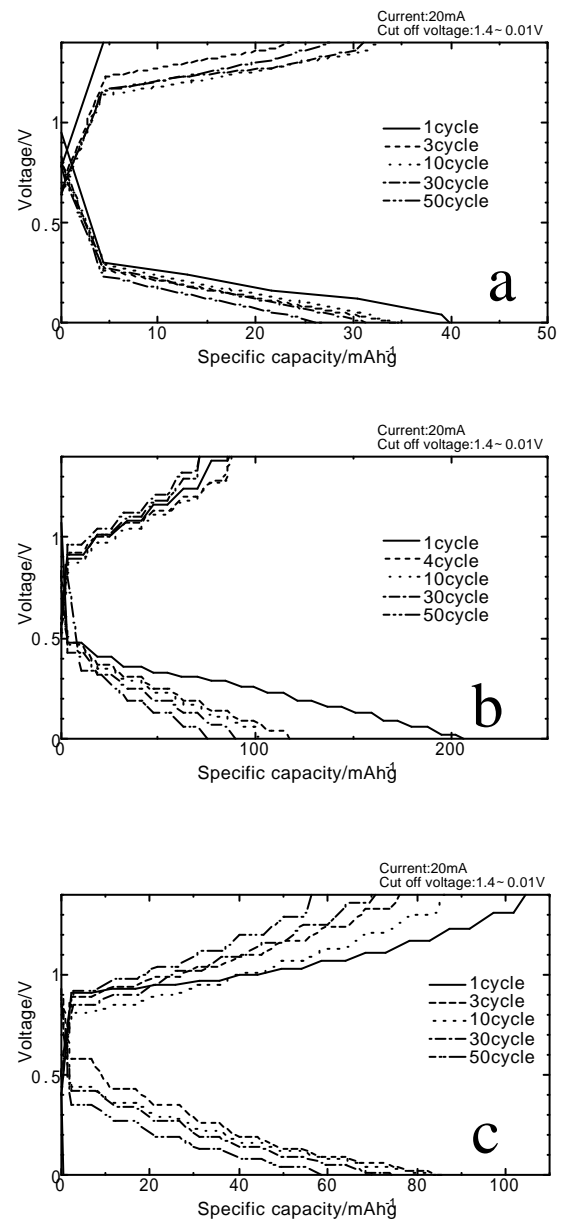


Fig. 2.2 Charge-discharge cycles for (a) $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$, (b) $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$, (c) $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{N}$

溶体 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_y\text{Ni}_{x-y}\text{N}$ には高い電子伝導性とイオン導電性が期待できる。ひいては、高いレート特性も期待できる。

広い範囲の組成で $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_y\text{Ni}_{x-y}\text{N}$ 系固溶体を作成することが出来た。その電気伝導の挙動、充放電特性は Co 系と Ni 系の中間になるが、Ni が固溶されるほどサイクル性は向上するようと思われる。実際に使う電極としては $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_y\text{Ni}_{x-y}\text{N}$ ($x=0.4 \sim 0.6$) において、 $y=0.1$ 程度の Ni 固溶量の試料が、容量、サイクル性からも優れていると考えられる。

以上の検討結果を基に、サイクル性、容量ともに優れていた $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_y\text{Ni}_{x-y}\text{N}$ ($x=0.4$) 系窒化物をその負極候補とし、塗膜電極を作成して高電流密度での挙動を検討した。

成型体を電極としたテストでは大きな電流の測定がほとんど出来ない。そこで、電極厚みを薄くするため、電極材料を溶媒に分散させたものを銅板上に塗布した塗布電極での測定を行った。テストした負極は $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{N}$ である。銅、窒化物との導電性をよくするために導電剤の量を多くし、また導電性のよいグラファイトを加えた。AB ;22.5wt%、KS-6 ;22.5Wt%、窒化物 ;50Wt%(重量にして 50mg)を乳鉢に取り、窒化物が安定なトルエンを数 cc 加え、磁気テープ作成の際にバインダーとして使われているゴムを添加剤として 5wt% 加えて混合し、直径 15mm の Cu 板に滴下して塗布した。

Fig. 2.2 は $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{N}$ の塗布電極の充放電曲線を示したものである。容量は窒化物重量あたりの値である。20mA/cm² の電流密度はこの場合、10C に対応する。上記窒化物三者を比べると、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ は 20mA/cm² の大きな電流で 100mAh/g の容量を示し、グラファイト負極などよりも優れた電極であることが分かった。Ni を固溶させる事で得られる効果は大きい。電気伝導性の増加がその一つの原因であろう。また塗布電極では焼成した粒子をそのまま使っているため、一つの粒子が数十ミクロンとかなり大きい。粒子を小さくすることでさらに容量が増加するものと期待される。

2.4 まとめ

$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 及び Ni を一部置換した $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{N}$ の高い電流密度での充放電特性を検討した。薄い塗布電極を作成することにより、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ において 20mA/cm² の大きな電流密度 (10C) で 100mAh/g の容量を得ることが出来た。リチウム窒化物、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 及び Ni を一部置換した $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{N}$ は、スーパーキャパシター用負極電極として十分機能しうることが示された。

3. 日立マクセル

日立マクセルでは、東大、三重大で開発された正極、負極材料を用いて、プロセス技術及び組立技術を開発した。正極として炭素と複合させた非晶質五酸化バナジウム ($\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$) を、負極としてメカニカルミリング法により微粉末化したリチウム含有遷移金属酸化物 ($\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$) をそれぞれ用い新規電気化学キャパシタを試作した。出力密度 3kW/kg、エネルギー密度 20Wh/kg のスーパーキャパシタ開発を目的とした。

3.1 正極作成プロセス (非晶質五酸化バナジウム ($\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$) + 炭素複合電極材料)

3.1.1 目標

本機関では、東大が開発した手法 (金属バナジウムを過酸化水素水に加えて得られる五酸化バナ

ジウムのゾルに、直接炭素微粒子を加えて加熱処理する電極材料の作製方法)を用いたプロセス技術の確立を目指した。

3.1.2 実施方法

金属バナジウムを30%過酸化水素水に加え、攪拌溶解させた。数時間後、減圧ろ過をして五酸化バナジウムのゾルを得た。このゾルにアセチレンブラックを加え数時間攪拌させた後、アルミニウム箔に塗布し、加熱処理後シート型電極を得た。

得られたシート型電極を作用極に金属リチウム箔を対極とした2極式のセルを作製(電解液は1M LiPF₆/GBL)し、電気化学試験を行った。試験は定電流充放電とサイクリックボルタンメトリーの両方を検討した。

3.1.3 成果

図1に0.5mA/cm²の電流密度で行った充放電試験の電位変化を示す。このデータは2サイクル目のもので、右下がりの曲線が放電曲線(複合電極にリチウムが挿入する反応)、右上がりのそれが充電曲線(複合電極からリチウムが放出される反応)である。

横軸の比容量は電極重量当たりの放電容量として記載した。非晶質体であるため、電位の変化はなだらかであり、明確な電位のプラトゥは見られなかった。可逆性も高く、充放電効率ほぼ100%であった。放電容量も活物質重量当りに換算すれば360mAh/g(Li_xV₂O₅としてX=2.5に相当する)の値となった。

得られた電極をSEMやTEMおよび元素分析により検討したところ、炭素微粒子の表面をV₂O₅が均一に被覆していることがわかった。

次に35mV/minの低い掃引速度で観測したボルタモグラムを図2に示す。還元側において、3V前後に2つのショルダーが、2.5V付近に1つの比較的確かなピークが観察される。2.5V付近のピークは酸化側の2.7V付近の大きなピークと対応していると考えられる。

還元側3V前後のショルダーは、酸化側の3.2Vにみられるなだらかなショルダーと対応していると考えられる。充放電試験の結果にもみられたように、酸化還元反応の可逆性はかなり高い材料であることがわかる。非晶質体であるものの、薄膜電極で評価したため比較的確かなピークやショルダーを示すボルタモグラムが得られた。

図3に7000mV/minの高速レートで測定したボル

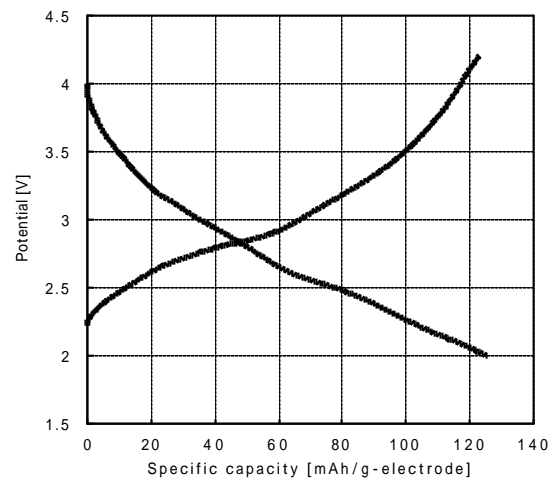


図1 . a V₂O₅の充放電曲線

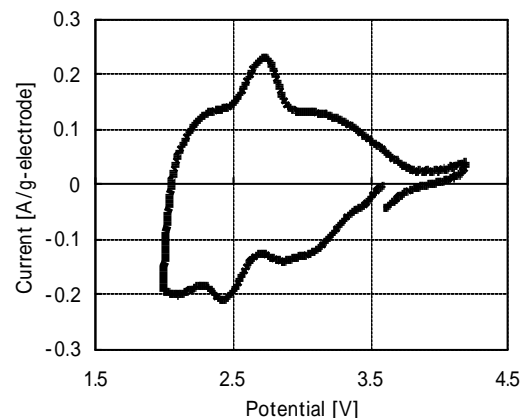


図2 . 35mV/minでのボルタモグラム

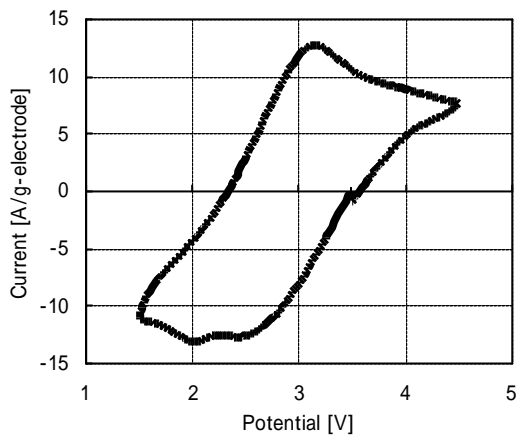


図3 .7V / minでのボルタモグラム

図4に10、20、30mA / cm²の電流密度で放電させた複合電極の放電曲線を示す。電流密度の増大に伴い放電電圧の降下が見られるものの、30mA / cm²の放電でも40mAh / g electrodeの容量が得られた。活物質当たりに換算すると120mAh / gの容量に相当し、本研究の複合電極が高速の充放電に対応したものであることが確認できた。

タモグラムを示す。前記35mV / minのボルタモグラムより若干電位がシフトしているが、還元側で2.5および2V付近にショルダーが観察された。酸化側でもこれに対応するピークが得られており、高速の電圧掃引でもリチウムの挿入及び脱離反応が進行していることを確認した。

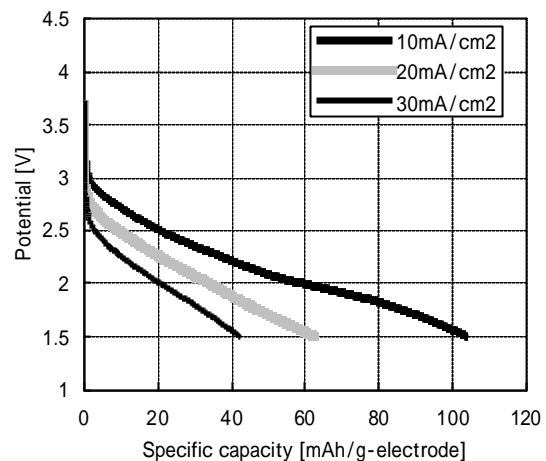


図4 . 高電流密度での放電曲線

3.2 負極作成プロセス (リチウム含有遷移金属窒化物の微粒子化とその効果)

3.2.1 目標

三重の結果から、リチウム含有遷移金属窒化物は、非水電解液中で700mAh / gをこえる可逆容量を示すことから高エネルギー密度型リチウムイオン二次電池の負極材料として期待する。リチウムをあらかじめ含有しているのでリチウム源のない前記複合化V₂O₅を正極としてセル化させることが可能である。

粉体活物質を高速充放電に対応させるためには、反応面をかせぐためにも材料をできるだけ微粒子化させることが望ましい。また微粒子化により導電補助剤との接触面積も増して電極の導電性が高くなることも期待される。本研究では前記リチウム含有遷移金属窒化物としてLi_{2.5}Co_{0.4}Ni_{0.1}Nを採用しメカニカルミリング法による微粉末化を行い高性能化を目指した。

3.2.2 実施方法

平均粒径30μmのLi_{2.5}Co_{0.4}Ni_{0.1}Nを遊星型ボールミルで粉碎した。粉碎後の粒子は概ね1μm未満であることをSEM観察より確認した。得られたLi_{2.5}Co_{0.4}Ni_{0.1}Nの微粒子に炭素導電補助剤(アセチレンブラックおよび人造黒鉛)を重量比にして約2:1の割合で混合した。これにSBR液を加えてスラリーを作製し銅箔に塗布してシート型電極を得た。

得られたシート型電極を作用極に金属リチウム箔を対極として2極式のセルを作製した。正極の場合と同様にして定電流充放電とサイクリックボルタンメトリーによる電気化学試験を実施し評価を試みた。

3.2.3 成果

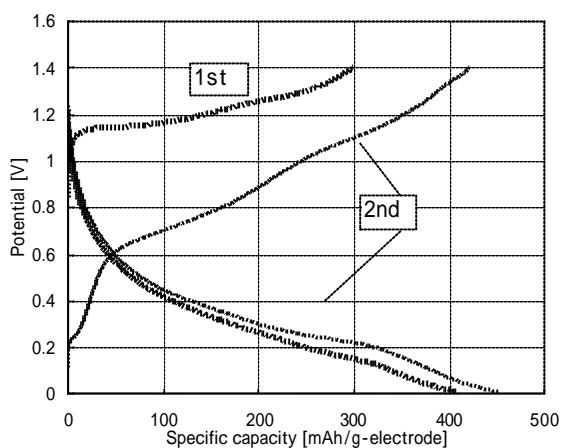


図5 . $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ の充放電曲線

- electrode であったが、2 サイクル目では 420mAh / g - electrode まで向上した。これは活物質重量に換算すると 700mAh / g に相当した。

図6 に 0.5mV / s の掃引速度で測定した電流電圧曲線を示す。掃引電圧は前記充放電試験と同じ 0.01 ~ 1.4V である。酸化側に 3 つのピークが観測された。詳細は今後の課題となるがこれらピークはさらに複数個のショルダーに分離できるものと考えられる。かなり複雑な酸化反応を示すことが示唆された。また酸化側と還元側のピークを比較するとほとんど対称性のないことがわかる。

図7 に 5mA / cm² および 10mA / cm² で充電した $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ 電極の充電カーブを示す。

図5 に示した電流密度の 10 倍にあたる 5mA / cm² でも 405mAh / g - electrode の容量を示した。また 10mA / cm² の電流密度下でも 293mAh / g - electrode の充電容量が得られた。

長期のサイクル特性については今後検討する予定であるが、10mA / cm² の電流密度で実施した初期サイクル試験では良好な特性を示した。

また、酸化還元容量に電気二重層容量を積極的に導入した電極構成についても検討する予定である。

図5 に 1 サイクル目および 2 サイクル目の充放電曲線を示す。図中、右上がりの曲線が充電カーブ (Li を放出させる反応) であり右下がりのそれが放電カーブ (Li を吸蔵する反応) である。電流密度は充放電ともに 0.5mA / cm² (定電流充放電) とし、充電は 1.4V、放電は 0.01V をカットオフ電圧とした。

1 サイクルと 2 サイクルで充電カーブの電位が大きく異なることがわかる。これは既に公知の通り 1 サイクル目で $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ の結晶構造が非晶質化するためである。1 サイクルの容量は約 300mAh / g

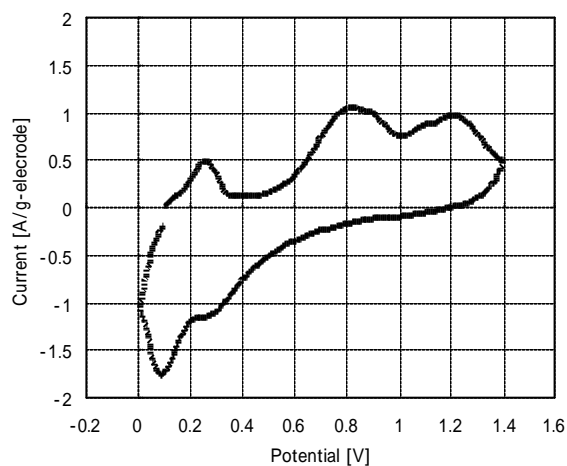


図6 . $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ のボルタモグラム

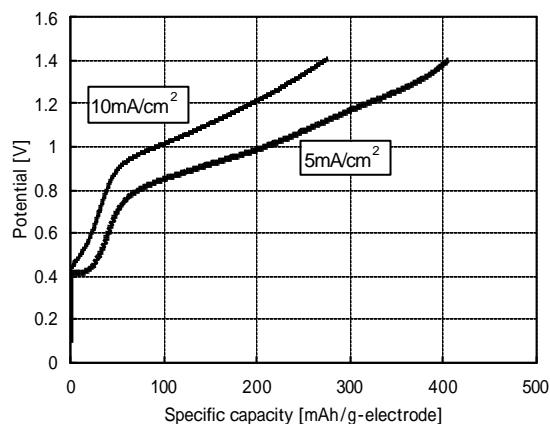


図7 . 負荷特性試験

3.3 電気化学スーパーキャパシタ試作 (a $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ セルの作製・評価)

3.3.1 目標

前記非晶質五酸化バナジウムと炭素からなる複合電極を正極に、微粒子化した $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ を活物質とする電極を負極とした電気化学スーパーキャパシタ作製技術の確立を目指した。

3.3.2 実施方法

試作したキャパシタはステンレス製で 10cm 四方の板を外側枠とした。また電極間の密着性を確保するため、金属製のスプリングを内部に装填させた。電極は正極を 40mm 四方に、負極を 38mm 四方に切り出した。

1mA / cm² の電流密度で定電流充電（充電カット 4.0V）を行い、種々電流密度下で 0.5V まで放電させ容量や電位挙動を観察した。測定は室温下で行った。

3.3.3 成果

試作した新規電気化学キャパシタの 1 サイクル目および 2 サイクル目の充放電曲線（電流密度は充放電とも 0.5mA / cm²）を図 8 に示す。図からも明らかのように両サイクルの放電電位に大きな差がみられる。これは負極窒化物の結晶構造が変化したためと考えられる。放電曲線のプロファイルは正極である非晶質五酸化バナジウムの放電挙動がほとんど継承されている。電位のプラトゥはなくなだらかな電位変化を示している。

初回の放電容量は 6.6mAh であった。これは正極膜重量当たり約 130mAh / g electrode に相当するので設計通りの放電容量が得られたことになる。

次に 1mA / cm²、5mA / cm² および 10mA / cm² の電流密度で放電させた電位曲線を図 9 に示す。0.5mA / cm² に対して 10 倍の電流密度に相当する 5mA / cm² でも初回容量の約 70% に相当する容量保持率を示した。

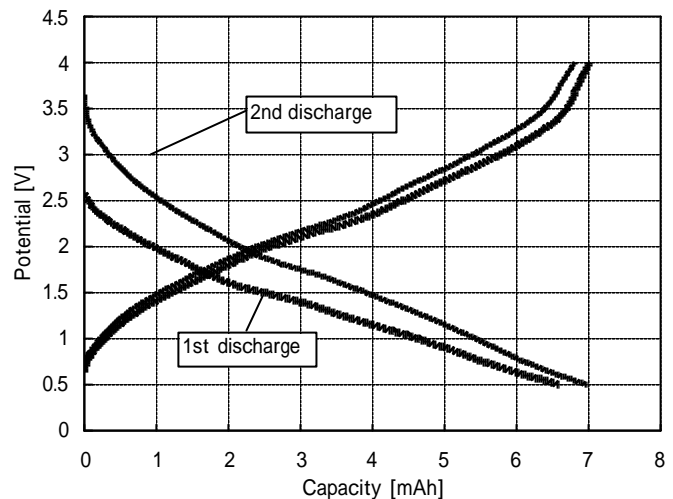


図 8 . キャパシタの充放電曲線

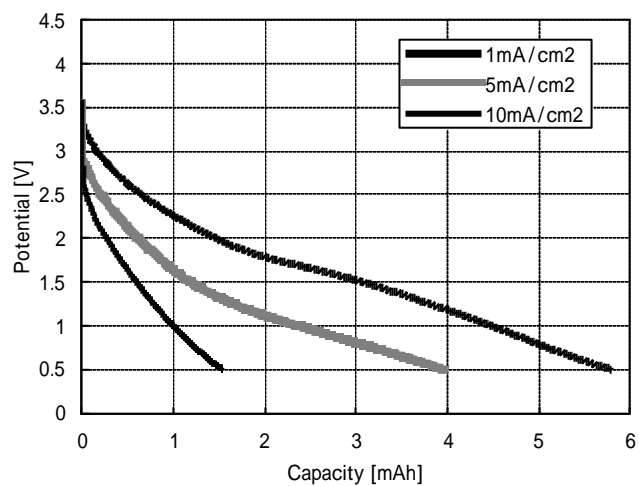


図 9 . キャパシタの負荷特性

3.4 まとめ

- (1) 非晶質 V_2O_5 複合電極は、30mA / cm² の電流密度で 40mAh / g electrode の酸化還元容量を示した。
- (2) 微粒子化 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ からなる負極は可逆容量が高く活物質重量当たりでは 700mAh / g の容量を示した。10mA / cm² の電流密度でも約 300mAh / g - electrode の容量が得られた。
- (3) 以上正極および負極を用いて新規レドックス型電気化学キャパシタを試作した。10mA / cm² で 40mAh / g electrode に相当する単極容量を示した。

- (4) 今後は積層型の単セルや組セルを試作してスケールアップを図り、それに伴うプロセス技術の開発が必要になる。

引用文献

- 1) I.D. Raistrick and R.J.Sherman, *Materials and Processes for Energy Conversion and Storage* (Eds., S. Srinivasan, S. Wangner and H. Wroblowa), PV87-12, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1987) 582
- 2) I.D. Raistrick, *The Electrochemistry of Semiconductors and Electronics – Processes and Devices* (Eds., J. McHardy and F. Ludwig), Noyes Publications, Park Ridge, NJ (1992) 297
- 3) J. McHardy, *Proc. 22nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Vol. 1 (1987) 306
- 4) S. Sarangapani, P. Lessner, J. Forchione, A. Griffith and A.B. LaConti, *J. Power Sources*, **29** (1990) 355
- 5) S. Sarangapani, J. Forchione, A. Griffith A.B. LaConti, and R. Baldwin, *J. Power Sources*, **36** (1991) 341
- 6) B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1539
- 7) S. Passerini, J.J.Ressler, D.B. Lee, B.B. Owens and W.H. Smyrl, *Proc. Symp. Electrochemical Capacitors*, (Eds., F.M.Delnick and M.Tomkiewicz) The Electrochemical Society **95-29** (1996) 86
- 8) 特開 2000 - 36303

当該研究開発プロジェクト全体の進捗状況及び成果のまとめ

リチウムの可逆的なインターカレーションに伴うファラデー的な電気容量を利用する電気化学スーパーキャパシタを開発するため、正極材料として非晶質酸化バナジウム、負極材料としてリチウム・コバルト窒化物を選択し、それぞれのリチウム脱挿入の高速化について研究した。研究の内容及び成果の概要を以下に記す。

1. 金属バナジウムに過酸化水素を作用して生じるゾルに高表面積炭素粉末（アセチレンブラック）とアセトンを加えるという新しい方法で非晶質酸化バナジウム/炭素系複合正極材料を作成した。この材料のリチウム脱挿入に伴う電気化学特性を有機電解液中で評価した。電位 3.6V と 2.0V（金属リチウム基準）の間の理論容量は $x(\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5)$ として約 2.0、つまり 0.3 Ah/g- V_2O_5 である。炭素/ V_2O_5 （重量比）1.4 の複合電極では、電流密度 2A/g- V_2O_5 （充放電レート 6C に相当）まではこの容量が維持される。さらに、55 A/g- V_2O_5 （150 ）というきわめてハイレートにおいても容量減少は比較的小さく、理論容量の 55% を示す。この特性は当初の目標（20 Wh/kg、3kW/kg）を電極材料として十分満たしている。拡散モデルによる放電曲線のシミュレーションを行い、50 nm 程度の V_2O_5 ナノ薄層が炭素上に担持されているものと推定される。充放電サイクル特性にも優れ、4.2-3V 間では数千サイクル後も劣化は見られない。

2. グラファイトの 2 倍以上の容量をもつ $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 系窒化物の高速充放電化のため、合成法の再検討、第三成分の添加、充放電における電流密度依存性、最適組成の検討を行なった。その結果、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ の Co 位置を Ni で一部置換した系が高い電流密度での容量やサイクル性において優れた特性を示すことを明らかにした。この負極材料はリチウムをすでに構造中に含んでいるので、 V_2O_5 系正極と組み合わせるのに最適な物質である。

日立マクセル（株）においては、上記の正極および負極材料を用いる電気化学スーパーキャパシタを試作し、その基本動作を実証した。まず、キャパシタ全体について、燃料電池自動車の補助電源をターゲットとし、出力密度 3kW/kg、エネルギー密度 20Wh/kg であるキャパシタをイメージした。これら性能をクリアするための電極性能をシミュレートしたところ、30mA/cm² の電流密度で単極当たり 40mAh/g の容量を必要とすることがわかった。

電極プロセス技術については、 V_2O_5 ゾルにアセチレンブラックを加え加熱処理することにより、炭素表面を V_2O_5 が膜状に被覆した複合電極材料を得ることができた。この複合電極材料は、目標である 30mA/cm² の電流密度で 40mAh/g-electrode の放電容量を達成した。また、負極として選択した $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ は 10mA/cm² をこえる電流密度では十分な容量を得ることができなかった。

組み立て技術に関しては、 V_2O_5 複合電極を正極に、微粒子化 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{N}$ を負極に用い新規レドックス型電気化学キャパシタを試作した。10mA/cm² では単極容量換算で 40mAh/g-electrode を達成したが、目標とした 30mA/cm² では 8mAh/g-electrode とわずかなレドックス容量を示すにとどまった。

なお、今後の予定としては、

- 1) シミュレーションで用いた電極積層セルや組セルを試作してスケールアップを図り、それに伴うプロセス技術を開発する。
- 2) スーパーキャパシタの実用化に適した電極材料と電極構成の開発を行う。
- 3) 電気二重層による静電容量と酸化還元容量の区分けを明確化する。

キーワード

キャパシタ、リチウム電池、複合電極材料、インターカレーション、酸化バナジウム、窒化リチウムコバルト

研究成果発表

・特許等取得状況

- 1)特願 2000-269531 「複合電極材料およびその製造方法」

・学会誌等

- 1)J.Yang, Y.Takeda, "Novel Composite Anodes based on Nano-Oxides and $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ for Lithium Ion Batteries" Acta Electrochimica, in press
- 2)T.Watanabe, Y.Ikeda, T.Ono, M.Hibino, M.Hosoda, K.Sakai, T.Kudo, "Characterization of vanadium oxide sol as a starting material for high rate intercalation cathodes by light scattering techniques", Solid State Ionics, submitted
- 3)T.Kudo, Y.Ikeda, T.Watanabe, M.Hibino, M.Miyayama, H.Abe, K.Kajita, "Amorphous V_2O_5 /carbon composites as electrochemical supercapacitor electrodes", Solid State Ionics, submitted
- 4)池田雄次、日比野光宏、工藤徹一、「多孔性酸化バナジウムゲルの組成制御と電気化学特性」、電気化学会第 67 回大会学術講演会要旨集、2000 年
- 5)野口祐亮、李 勇明、日比野光宏、工藤徹一、「V-Mo 系非晶質酸化物ゲルの全固体型リチウム二次電池への応用」、電気化学会第 67 回大会学術講演会要旨集、2000 年
- 6)池田雄次、渡邊 崇、日比野光宏、本間 格、工藤徹一、「非晶質酸化バナジウムゲルのスーパーキャパシタ電極材料としての評価」、2000 年電気化学秋季大会学術講演会要旨集、2000 年
- 7)野口祐亮、日比野光宏、工藤徹一、「V-Mo 系非晶質酸化物キセロゲルのリチウム二次電池用膜型正極としての評価」、第 26 回固体イオニクス討論会要旨集、2000 年
- 8)日比野光宏、渡邊 崇、池田雄次、酒井啓司、工藤徹一、「酸化バナジウムゲル複合電極のスーパーキャパシタ用正極としての評価」、第 26 回固体イオニクス討論会要旨集、2000 年
- 9)渡邊 崇、池田雄次、日比野光宏、工藤徹一、細田真妃子、酒井啓司、「動的光散乱法による V_2O_5 ゼル中のコロイド粒子の構造評価」、第 45 回音波の物性と化学討論会講演要旨集、2000 年
- 10)阿部浩史、萬 雄彦、梶田耕三、池田雄次、渡邊 崇、日比野光宏、宮山 勝、工藤徹一、「非晶質 V_2O_5 を用いた電気化学キャパシタの基本特性」、第 41 回電池討論会講演要旨集、2000 年
- 11)T.Watanabe, Y.Ikeda, T.Ono, M.Hibino, M.Hosoda, K.Sakai, T.Kudo, "Preparation of V_2O_5 Gel/Carbon Composite Cathodes for Supercapacitors", International symposium on Soft Solution Processing(SSP-2000),2000 年

・口頭発表

- 1)池田雄次、日比野光宏、工藤徹一、「多孔性酸化バナジウムゲルの組成制御と電気化学特性」、電気化学会第 67 回大会学術講演会、2000 年 4 月 4 日
- 2)野口祐亮、李 勇明、日比野光宏、工藤徹一、「V-Mo 系非晶質酸化物ゲルの全固体型リチウム二次電池への応用」、電気化学会第 67 回大会学術講演会、2000 年 4 月 5 日
- 3)池田雄次、渡邊 崇、日比野光宏、本間 格、工藤徹一、「非晶質酸化バナジウムゲルのスーパーキャパシタ電極材料としての評価」、2000 年電気化学秋季大会学術講演会、2000 年 9 月 12 日
- 4)野口祐亮、日比野光宏、工藤徹一、「V-Mo 系非晶質酸化物キセロゲルのリチウム二次電池用膜型正極としての評価」、第 26 回固体イオニクス討論会、2000 年 11 月 14 日
- 5)日比野光宏、渡邊 崇、池田雄次、酒井啓司、工藤徹一、「酸化バナジウムゲル複合電極のスーパーキャ

- パシタ用正極としての評価」、第 26 回固体イオニクス討論会、2000 年 11 月 14 日
- 6) 渡邊 崇、池田雄次、日比野光宏、工藤徹一、細田真妃子、酒井啓司、「動的光散乱法による V_2O_5 ゼル中のコロイド粒子の構造評価」、第 45 回音波の物性と化学討論会、2000 年 11 月 21 日
- 7) 阿部浩史、萬 雄彦、梶田耕三、池田雄次、渡邊 崇、日比野光宏、宮山 勝、工藤徹一、「非晶質 V_2O_5 を用いた電気化学キャパシタの基本特性」、第 41 回電池討論会、2000 年 11 月 22 日
- 8) T.Watanabe, Y.Ikeda, T.Ono, M.Hibino, M.Hosoda, K.Sakai, T.Kudo, "Preparation of V_2O_5 Gel/Carbon Composite Cathodes for Supercapacitors", International Symposium on Soft Solution Processing(SSP-2000), 2000 年 12 月 12 日