

リチウムイオンキャパシタの高性能化

栗原英紀*

Improving the Performance of Lithium-ion Capacitors

KURIHARA Hideki*

抄録

有機被膜の形成を抑制するフッ化マグネシウム添加電解液を用いて、リチウムイオンキャパシタの高エネルギー密度化と高温耐性の向上を検討した。電圧範囲 1.0 V - 4.0 V、35°C では高い容量維持率とクーロン効率が得られた。電圧範囲 2.2 V - 3.8 V、60°C では高い容量維持率とクーロン効率が得られた。電圧範囲 1.0 V - 4.0 V、60°C ではサイクルとともに容量が低下した。この原因は活性炭に吸着する水の影響であると推察される。

キーワード：リチウムイオンキャパシタ，フッ化マグネシウム，有機被膜

1 はじめに

近年、持続可能社会の実現 (SDGs) から、カーボンニュートラル、自然エネルギーの利用が叫ばれている。太陽電池等の自然エネルギーを利用した発電は天候等により発電量が左右される。このエネルギーを有効に活用するには、リチウムイオン電池 (LiB) 等の蓄電デバイスを併設する必要がある。

しかしながら、両デバイスを一体成型するには以下の課題があるため実現していない。課題の1つが、電流マッチングによる損失が大きいことである。太陽電池 (電圧: 0.6 V、電流: 30 mA cm²) は、民生用LiB (電圧: 3.7 V、電流: 1.5 mA cm²) に比べて、高電流型のデバイスであるためである。一方、太陽電池に追従できる高電流型の蓄電デバイスにリチウムイオンキャパシタ (LiC) がある。ただし、LiCはLiBに比べてエネルギー密度が低いことから普及が進んでいない^{1)~4)}。もう1つの課題が太陽電池の直射日光照射下では高温に弱いLiBが著しく劣化することである。LiCも同様の課題を有している。

そこで、本研究では、LiCの高エネルギー密度化と高温耐性の向上を検討した。

2 実験方法

2.1 高エネルギー密度化

LiC を高エネルギー密度化する方法の1つに、使用電圧範囲の拡大が考えられる (図1)⁴⁾。低い電圧まで使用できない理由は、低電圧 (2.2 V) まで操作すると負極に形成される有機被膜が正極にも形成され、劣化するためである⁴⁾。そこで、有機被膜が形成されなくても安定な無機被膜が形成されることにより負極における電解液の分解抑制が期待されるフッ化マグネシウム (MgF₂) の電解液への添加を検討した^{5),6)}。負極に球状黒鉛を塗工した銅箔電極、正極に活性炭を塗工したアルミニウム箔電極、セパレーターに多孔性シート状セパレーター、電解液に MgF₂ 添加電解液: 1.0 M LiPF₆ / EC-DMC (1:10) + 0.6wt% MgF₂; EC: エチレンカーボネート、DMC: ジメチルカーボネートを用いて電池を構成し、充放電試験 (35°C、10 mA cm²) により評価した。電圧範囲は拡大可能性を検証するため、1.0 V - 4.0 V の範囲で行った。

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

2.2 高温耐性の向上

LiC および LiB が高温で劣化する原因の1つは、負極に形成される有機被膜が溶解して、負極の電位で生じる電解液の分解が止まらないためである。そこで、有機被膜が形成されなくても電解液の分解抑制が期待できる MgF₂ 添加電解液の適用を検討した。実験は 60°C 恒温槽内で、2.1 高エネルギー密度化と同様の条件で行った。

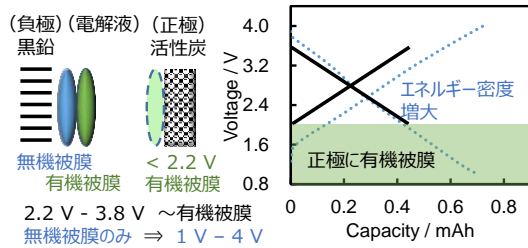


図1 LiCの構成と電圧範囲拡大によるエネルギー密度増大

3 結果及び考察

3.1 高エネルギー密度化

電圧範囲 1.0 V - 4.0 V、35°Cでの充放電容量のサイクル変化を図2に示す。汎用電解液では、20 サイクルから容量が低下し、かつ、クーロン効率（充電容量に対する放電容量）が低下した。それに対して、MgF₂ 添加電解液は 50 サイクルまで容量が低下せず、クーロン効率はほぼ 100 %であった。この結果から、MgF₂ 添加電解液を用いることにより LiC の使用電圧範囲の拡大、すなわち、エネルギー密度の増大が可能となることが示唆された。

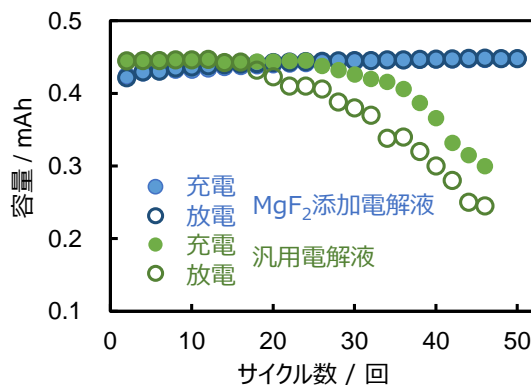


図2 充放電容量のサイクル変化 (1.0V-4.0V、35°C) ;

MgF₂ 添加電解液 : 1.0 M LiPF₆ / EC-DMC (1:10) + 0.6wt% MgF₂、汎用電解液 : 1.0M LiPF₆/EC-DMC (1:2)

3.2 高温耐性の向上

電圧範囲 2.2 V - 3.8 V、60°Cでの充放電容量のサイクル変化を図3に示す。汎用電解液では、30 サイクルから容量が低下し、かつ、クーロン効率（充電容量に対する放電容量）が低下した。それに対して、MgF₂ 添加電解液は 50 サイクルまで容量が低下せず、クーロン効率はほぼ 100 %であった。この結果から、MgF₂ 添加電解液を用いることにより LiC の高温耐性が向上することが示唆された。

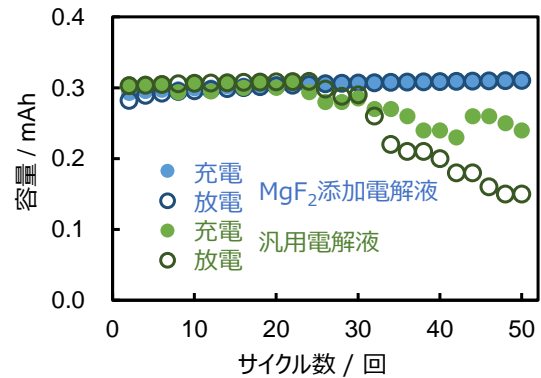


図3 充放電容量のサイクル変化 (2.2 V-3.8 V、60°C) ;

MgF₂ 添加電解液 : 1.0M LiPF₆ / EC-DMC (1:10) + 0.6wt% MgF₂、汎用電解液 : 1.0M LiPF₆ / EC-DMC (1:2)

3.3 高エネルギー密度化および高温耐性の向上

MgF₂ 添加電解液を用いた場合の電圧範囲 1.0 V - 4.0 V、60°Cでの充放電容量のサイクル変化を図4に示す。サイクルとともに容量が低下する結果が得られた。MgF₂ 添加電解液を用いるだけでは、高エネルギー密度化と高温耐性の向上を同時に達成することはできなかった。

ここで、活性炭を 400°C 焼成後、大気非暴露で製造した電極を用いると、この容量低下は起こらないことが確認されている。このことから、容量

低下の原因は活性炭に吸着した水の分解によると考えられる。しかしながら、電極製造後はバインダーの劣化等により、130°C以上で焼成することができない。したがって、活性炭電極の完全脱水は実用的ではない。水による劣化の対策は今後の課題とする。

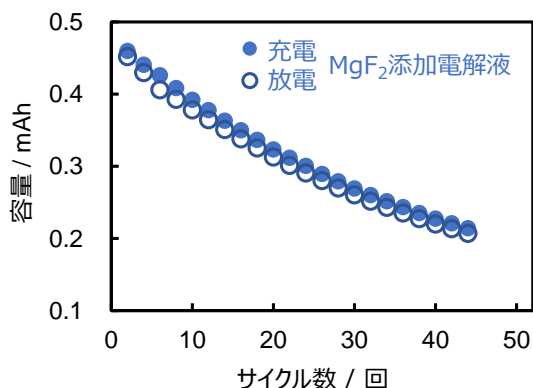


図4 充放電容量のサイクル変化

(1.0V-4.0V、60°C) ;

MgF₂添加電解液 : 1.0 M LiPF₆ / EC-DMC (1 : 1 0)
+ 0.6wt% MgF₂

4 まとめ

MgF₂添加電解液を用いることにより LiC の高エネルギー密度化および高温耐性の向上を検討した。

(1) 高エネルギー密度化

電圧範囲 1.0 V - 4.0 V、35°Cで 50 サイクルまで容量が低下せず、クーロン効率 は 100 % を達成した。

(2) 高温耐性の向上

電圧範囲 2.2 V - 3.8 V、60°Cで 50 サイクルまで容量が低下せず、クーロン効率 は 100 % を達成した。

(3) 高エネルギー密度化および高温耐性の向上

電圧範囲 1.0 V - 4.0 V、60°Cではサイクルとともに容量が低下した。この原因は活性炭に吸着する水の影響と推察する。

参考文献

1) Q. Li, X. Zuo, J. Liu, X. Xiao, D. Shu, J. Nan, "The preparation and properties of a novel

electrolyte of electrochemical double layer capacitors based on LiPF₆ and acetamide", *Electrochim. Acta*, **58**, 330 - 335 (2011).

2) W. S. Vincent Lee, X. Huang, T. L. Tan, and J. M. Xue, "Low Li⁺ Insertion Barrier Carbon for High Energy Efficient Lithium-ion Capacitor", *ACS Appl. Mat. Int.* **10** (2), 1690-1700 (2018).

3) C. Liu, X. Zhang, K. Wang, X. Sun, Y. Ma, "High-power lithium-ion hybrid supercapacitor enabled by holey carbon nanolayers with targeted porosity", *J. Power. Sources*, **400**, 468-477 (2018).

4) B. Liu, L. Zhu, E. Han and H. Xu, "High Voltage Li-Ion Capacitors in a Fluoro-Ether Based Electrolyte System", *J. Electro. Mat.*, **47**, 5118-5121 (2018).

5) 栗原英紀, 小笠博司, "マグネシウム塩添加鎖状カーボネート電解液によるリチウム金属電池のサイクル性能向上", 第61回電池討論会要旨集, 2C03.

6) 栗原英紀, 小笠博司, "フッ化マグネシウム添加によるリチウム金属負極のサイクル特性向上", 第62回電池討論会要旨集, 2B04.