

## 研究ノート

# カーボンナノファイバーを利用した レドックスキャパシタ用負極の開発

犬飼直樹\*1、鈴木正史\*1、松田喜樹\*2、渡邊竜也\*2

## Development of Negative Electrodes for Redox Capacitors Using Carbon Nanofibers

Naoki INUKAI\*1, Masashi SUZUKI\*1, Yoshiki MATSUDA\*2  
and Tatsuya WATANABE\*2

Industrial Research Center\*1 Mikawa Textile Research Center\*2

カーボンナノファイバー(CNF)とレドックス化合物を複合化して、レドックスキャパシタ用の負極材料として応用するための検討を行った。電気化学測定の結果、開発品が充放電できることを確認した。また、レドックス化合物の粒子径が小さいほど抵抗が低減することがわかった。

### 1. はじめに

電気化学キャパシタは、一般的な二次電池と比べて高出力、長寿命といった特徴があり、各種電子機器や自動車の回生システム等に用いられ、重要な役割を担っている。一方、エネルギー密度が低いという課題があり、この課題を克服できればさらなる用途拡大が見込まれる。

電気化学キャパシタは、電気二重層キャパシタ、レドックスキャパシタ、ハイブリッドキャパシタに大別される。当センターでは、これまでに電界紡糸法によるカーボンナノファイバー(CNF)の作製<sup>1)</sup>と電気二重層キャパシタおよびハイブリッドキャパシタ用電極への応用について、検討を行ってきた<sup>2)</sup>。

本研究では、CNF とレドックス化合物を混合してエネルギー密度の向上を期待できるレドックスキャパシタ用の電極材料に応用するための検討を行った。今年度は負極材料の作製を実施し、ハーフセルにより電気化学的評価を行った。レドックス化合物の合成は、固相法と比較して低温での合成が可能な水熱合成法<sup>3)</sup>を用いた。

### 2. 実験方法

#### 2.1 CNFの作製

ポリアクリロニトリルをジメチルホルムアミドに溶解し、紡糸液とした。電界紡糸装置((株)メック製、NANON-03)を用いて紡糸を行い、前駆体 NF を作製した。空气中 300°C で 3 時間、窒素中 600°C で 90 分および 1200°C で 60 分の熱処理を行い、CNF を得た。

#### 2.2 レドックス化合物複合化 CNF の作製

図 1 にレドックス化合物複合化 CNF の作製・評価工程を示す。レドックス化合物として  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ (LVO)を水熱合成法により作製した。まず、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{Li}:\text{V}=3:1$ 、 $\text{LiOH}$  濃度を 1.1mol/L となるように調製して混合した。その後、CNF を入れさらに攪拌した。攪拌後、反応容器に入れ水熱合成を行った。合成温度は、①150°C 昇温後直ちに冷却、②200°C 昇温後直ちに冷却、③200°C 昇温後 20 時間保持して冷却の 3 条件とした。得られた粉末を乾燥後、XRD、SEM により評価した。

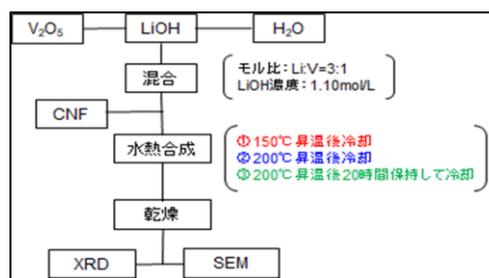


図 1 レドックス化合物複合化 CNF の作製・評価工程

#### 2.3 電極の作製

レドックス化合物複合化 CNF、単層カーボンナノチューブ、N-メチルピロリドン容器に入れ、60 分攪拌した。PTFE メンブレンを用いてろ過後、真空乾燥に次いでプレスし電極を得た。比較として、固相法で作製したレドックス化合物を用いて電極を作製した。固相法は、 $\text{V}_2\text{O}_5$  と  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を  $\text{Li}:\text{V}=3:1$  として乾式混合後、750°C で 5 時間焼成した。得られた粉末とアセチレンブラック、N-メチルピロリドン容器に入れ 30 分攪拌後、ポリフ

ッ化ビニリデンを入れさらに 15 分攪拌した。その後銅箔に塗工を行い、真空乾燥に次いでプレスし電極を得た。

## 2.4 電気化学測定

作製した電極、リチウム金属、セパレータ、電解液をグローブボックス中でセルに組み込んだ。セルを 25°C の恒温槽内で 12 時間静置後、10 サイクルの充放電を行った。その後、交流インピーダンス測定を実施した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 レドックス化合物複合化 CNF の物性

レドックス化合物複合化 CNF の XRD 測定結果を図 2、SEM 像を図 3 に示す。図 2 から、すべての作製条件において LVO のピークを確認し、原料など LVO 以外のピークはなかった。また、水熱合成時間が短く、合成温度が低くなるとピーク強度が低下した。これは LVO の粒子径が小さくなったことに起因すると考えられる。図 3 から、繊維状の CNF と粒状の LVO が混合している様子を確認した。

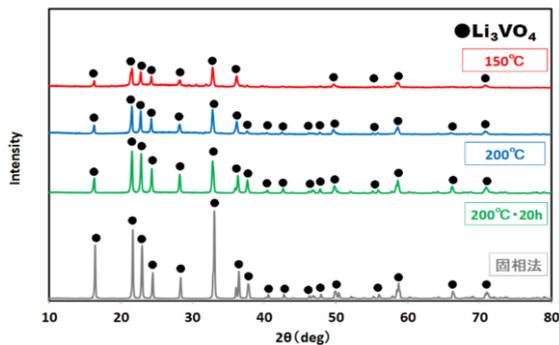


図 2 XRD 測定結果

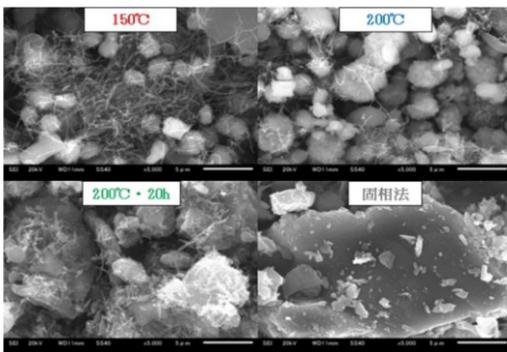


図 3 SEM 像

### 3.2 電気化学測定

10 サイクル目の充放電測定結果を図 4、交流インピーダンス測定結果を図 5 に示す。図 4 から、固相法で作製したサンプルは電位に平坦な領域が観測されたため、二相共存反応により充放電が進行していると考えられる。一方、水熱合成法で作製したサンプルは平坦な領域が観察されなかったため、固溶反応により充放電が進行していると推察している。これは、LVO の粒径や結晶性の

違いに起因していると考えている。また、容量は固相法で作製したサンプルが最も大きく、水熱合成法では合成条件によらずほとんど変わらなかった。図 5 から、水熱合成法で作製したサンプルは固相法に比べて半円が小さい、すなわち電荷移動抵抗が低減した。また、水熱合成温度が低く合成時間が短いほど電荷移動抵抗が低減することがわかった。粒子径が小さくなることにより、表面積が増加し、反応が進行しやすくなるなどの理由により低減したと考えている。今後、正極材料を検討し、今回開発した負極材料と組み合わせてレドックスキャパシタフルセルを構築して、高エネルギー密度化を目指す予定である。

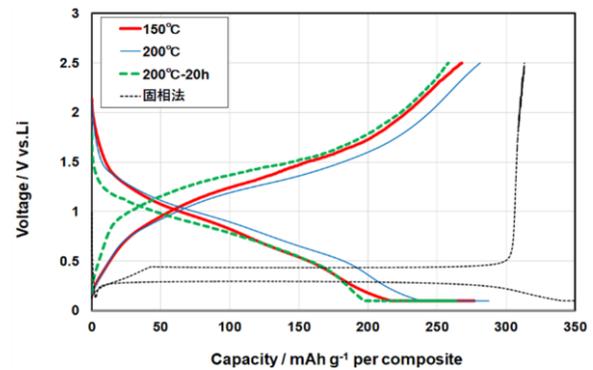


図 4 充放電測定結果

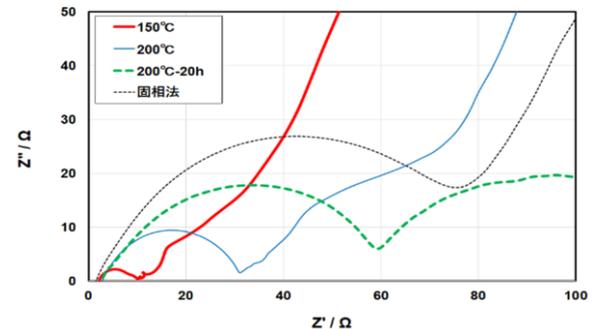


図 5 交流インピーダンス測定結果

## 4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) 開発品 CNF 電極が充放電できることを確認した。
- (2) レドックス化合物の粒子径が小さいほど抵抗が低減した。

## 文献

- 1) 犬飼直樹, 鈴木正史, 行木啓記, 松田喜樹: *Journal of Textile Engineering*, **70**, 7(2024)
- 2) 犬飼直樹, 鈴木正史, 行木啓記, 渡邊竜也: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **11**, 66(2022)
- 3) 獨古薫, 金村聖志: *Electrochemistry*, **79**, 691(2008)