

## 一 般 論 文

## デュアルカーボン電池の基礎特性について

Basic characteristics of dual carbon battery

中 坊 年 宏\*      田 中 義 久\*  
T. Nakabo            Y. Tanaka  
石 原 達 己\*\*  
T. Ishihara

## 概 要

高速充放電が可能で、リチウムイオン電池並みの高エネルギー密度を達成できる新しい方式の蓄電池として、デュアルカーボン電池の開発を行っている。ラミネート型セルの評価により、高出力密度、軽量かつ安全で、繰り返し寿命も優れた電池となる可能性の高いことが分かった。今後、セルサイズの大型化を図り、実用クラスの大きさのセルでの性能検証をすすめる。

## Synopsis

The dual carbon battery has been developed as a new battery system which has high-rate charge and discharge characteristic, and has almost the same large-energy density with that of lithium ion battery. We clarified a high possibility that the battery would be high-power density, light weight, safety, and long cycle life, by evaluation of a fabricated laminate type cell. In future work, we try to enlarge the cell volume and perform verification in the cell with a practical use class size.

## 1. はじめに

地球規模での温暖化対策が進む中、低炭素社会への移行が急速に進んでいる。電力エネルギー関連では、ゼロエミッション電源の導入拡大が進み、特に昨年の東日本大震災を機に原子力発電の是非が問われる中、太陽光・風力発電などの自然由来のエネルギーの大量導入が予測されている。しかし、日照や風速といった予測困難な発電システムの導入に伴う電力系統の不安定化が危惧され、その安定化対策として蓄電池の大量導入が予測されている。更に、省エネの観点から夜間の余剰電力を蓄え昼間に使用するピークシフト用途や、災害等に備えたバックアップ用途としての蓄電池の需要も伸びると予測されている。

一方、自動車関連に目を向けると、現状では石油依存度がほぼ100%の状況にあり、その低減をめざし低環境負荷で走行することができる電気自動車やプラグインハイブリッド自動車の普及が進むと予測されている。これらの普及の鍵を握るのが高性能蓄電池の実現である。また、携帯電話、スマートフォン、タブレット型端末などに代表される民生機器関連では、蓄電池に対し、更なる小型化、動作時間の

長時間化、充電時間の短縮といった要求がある。

これらを背景に、現状はリチウムイオン電池を中心に実用化が進められている。しかし、現状のリチウムイオン電池は、他の種類の蓄電池に比べ容量密度が大きいものの、安全性や出力（大電流）特性に課題が残る。すなわち、リチウムイオン電池は安全性を向上させるとエネルギー密度が低下し、重く大きくなる。また、原理上正極内のリチウムの拡散が遅く、出力特性の向上に限界がある。更に、リチウムイオン電池は、充放電の繰り返しによる劣化の問題があることから、充放電の範囲を制限する必要があり、エネルギー密度を上げられない原因の一つになっている。一方で、高速の充放電が可能なデバイスとして、キャパシタが挙げられるが、キャパシタは電極反応を伴わないので、蓄電池に比べエネルギー密度ははるかに小さいことが課題である。

そこで、高速充放電が可能で、リチウムイオン電池並みの高エネルギー密度を達成できる新しい方式の蓄電池として、デュアルカーボン電池の開発を九州大学・石原教授の指導を仰ぎながら行っている。

\* 研究開発本部  
\*\* 九州大学 大学院

## 2. デュアルカーボン電池の特徴

### 2.1 電池構成

現在、実用化されている蓄電池において、酸化還元に関与するのはカチオン（正イオン）のみで、アニオン（負イオン）の酸化還元を蓄電に用いた電池は開発されていない。一方、カチオンのみが酸化還元に関与するリチウムイオン電池では、カーボネート系電解液中でリチウム（Li）イオンは溶媒和しており、イオン輸率は40%程度と低く、更に移動度が低いので、充放電速度に限界がある。<sup>(1)(2)(3)</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>などのアニオンは溶媒和していない<sup>(4)</sup>ので、高速での移動が可能であるとともに、炭素中へのインターカレーションも容易に起こる<sup>(5)(6)(7)</sup>ので、高速の充放電に適している。

デュアルカーボン電池は、図1に示すように、電解液中のカチオン（Li<sup>+</sup>）とアニオン（PF<sub>6</sub><sup>-</sup>）の両者が電極活物質中へインターカレーションして蓄電を行うので、キャパシタとしての特長と電池としての特長を併せ持つ蓄電デバイスとなる。特に溶媒和しないアニオンを正極インターカレーションに使用するので、出力密度をリチウムイオン電池の数倍以上に大きくする事が可能となり、キャパシタ並みの高速充放電が可能となる。

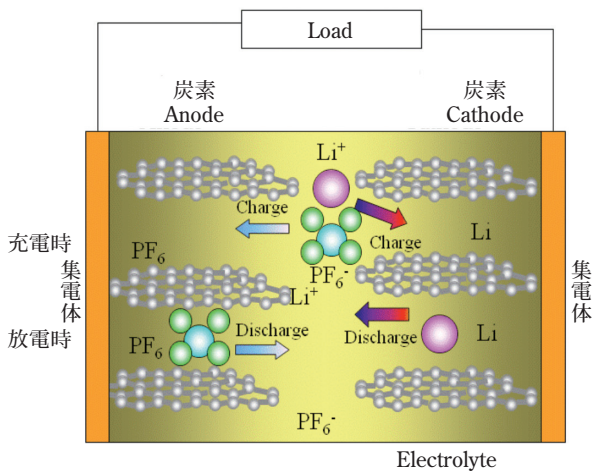


図1 デュアルカーボン電池の原理図

### 2.2 構成上の特徴

従来、デュアルカーボン電池に関する研究では正極へのPF<sub>6</sub><sup>-</sup>のインターカレーション容量が小さく、蓄電池としての容量が制約されることが課題であった。

そこで、正極中へのPF<sub>6</sub><sup>-</sup>のインターカレーション容量を増加させる手法を検討した結果、正極に事前にPF<sub>6</sub><sup>-</sup>を大量にインターカレートする事前処理を行うことにより、図2に示すように、事前挿入（インターカレーション）量の増加とともに、デュアルカーボン電池を構成した際の正極容量が向上することを見出した。

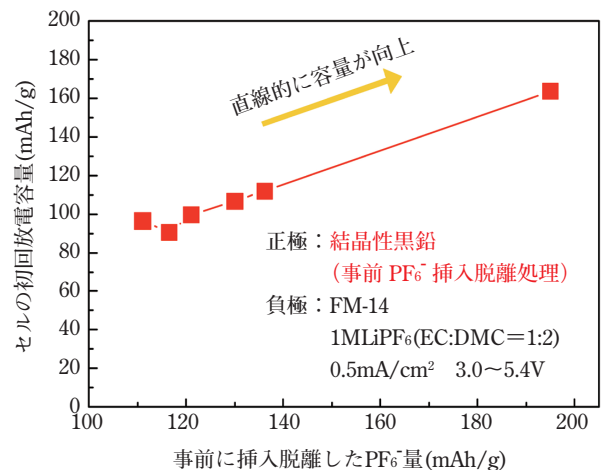


図2 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>の炭素中への事前挿入容量とデュアルカーボン電池の容量の関係

これは、事前処理時にPF<sub>6</sub><sup>-</sup>を多くインターカレーションさせることにより、グラファイト中に図3に示すような、ナノバブルと呼ぶナノサイズの空間が発生し、デュアルカーボン電池の構成時には、この空間への大量のPF<sub>6</sub><sup>-</sup>の導入が可能になるためと考えている。

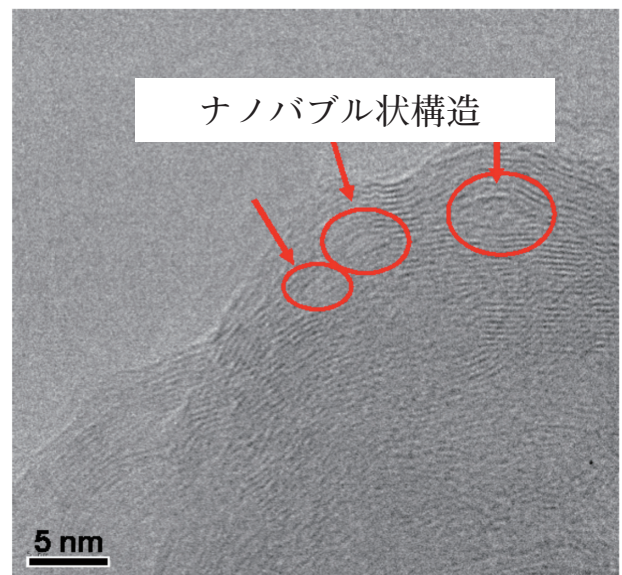


図3 事前処理で作成したナノバブル構造炭素

### 2.3 電池の基本性能

図4には現在までに取得した、事前処理を実施したデュアルカーボン電池の初回の充放電曲線を示した。

図4に示すように、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>の挿入は、4-5Vという高い電位で生じ、高エネルギーの電池として、興味ある充放電特性を示す。また容量も160mAh/g程度と現状のリチウムイオン電池の正極に匹敵する容量が得られた。

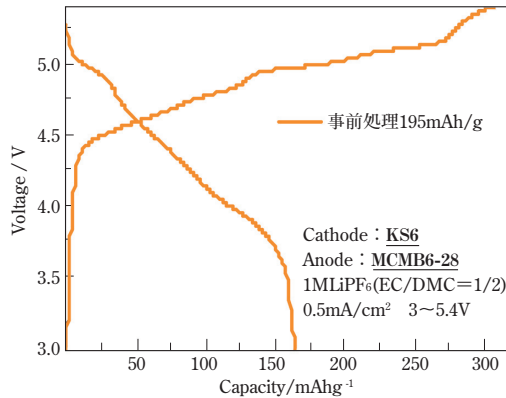


図4 事前に195mAh/gの挿入処理を行った炭素のPF<sub>6</sub><sup>-</sup>の初回の挿入特性（デュアルカーボン電池）

#### 2.4 ラミネートセルによる評価

以上のような基礎研究の成果に基づいて、1cm×1cmサイズのラミネートパック型の単層デュアルカーボン電池を試作した。図5には試作した電池の放電曲線の電流依存性を、図6には繰り返し充放電特性を示した。既述の基礎研究の成果に比べると、正極の容量はまだ十分高くないが、ほぼ再現する結果が得られた。また、繰り返し特性においては、図6に示すように2000回以上の0-100%充放電を繰り返したにもかかわらず、特性劣化は約80%に抑えられており、充放電特性において十分な耐久性があることを明らかにした。

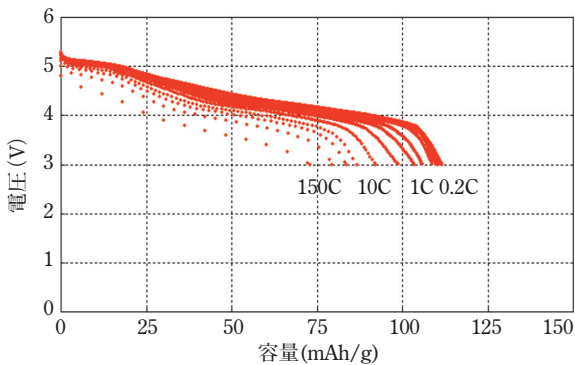


図5 ラミネートパック型デュアルカーボン電池の放電特性

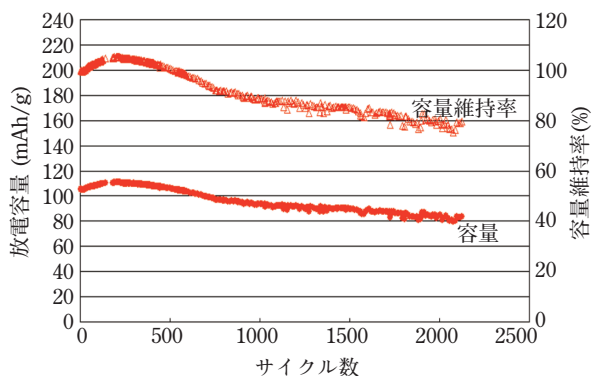


図6 ラミネートパック型デュアルカーボン電池の繰り返し充放電特性

また、図7には、試作した電池の正極のエネルギー密度と出力密度の関係を示した。興味あることにコイン型電池に比べ、ラミネートパック型電池では高出力時の放電特性が優れ、内部抵抗が低いといった構造的な特長を、より活かした構成であることが分かった。その結果として、100C（全充電エネルギーを30秒程度で放電する大電流放電条件）という高速のレート下でも、容量は低下することなく、安定した充放電が可能であることを明らかにした。以上のように、開発中のデュアルカーボン電池は、非常に高速の充放電が可能で高エネルギー密度の蓄電池となる可能性が示唆された。

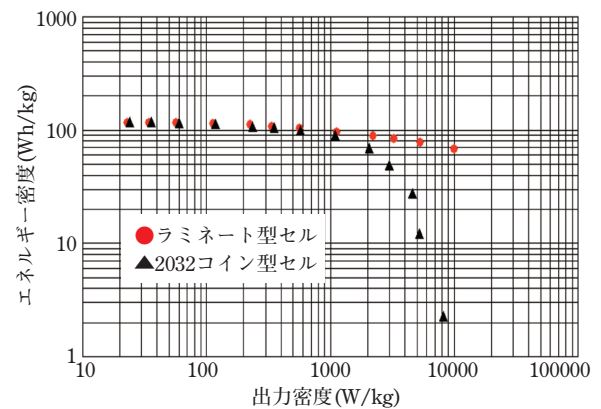


図7 ラミネートパック型デュアルカーボン電池の出力特性

#### 2.5 安全性

更に、本構成の電池の優れている特長として、安全性が挙げられる。一般的なリチウムイオン電池の場合、過度な充電を行った場合、正極側では電解液の酸化・結晶構造の崩壊により発熱が起こり劣化を促進したり、負極側では金属リチウムが析出し極間短絡を招く恐れがあり、最悪の場合には破裂・発火に至る危険性がある。一方、過度な放電を行った場合、負極側の集電体の銅が溶出して著しい特性劣化に至る。通常、リチウムイオン電池を運用する際には、これらの現象を避けるために、単電池ごとに数十mVレベルの高い精度での充放電制御が行われている。

一方、デュアルカーボン電池においては、原理上過充電や過放電に伴う発熱は小さく、充電状態で内部短絡を生じてもLi PF<sub>6</sub>が生じるだけなので、火災等の危険性が無い。

### 3. 課題

以上に述べたように、本構成のデュアルカーボン電池は、安全性に優れ、かつ高速の充放電が可能で高エネルギー密度の蓄電池となる可能性が高い。

現在の課題としては、実用クラスの大きさのセルでの、

種々の条件での充放電特性の評価が十分できていないことと、セルサイズの更なる大型化が挙げられる。これに対しては、これまでに培ったキャパシタの製造ノウハウを活用して、大型セルの開発を進める所存である。

また、本電池はリチウムイオン電池とは充放電特性が異なり、高レートを目指す時、セル間での充放電特性のばらつきを補正する制御方式が必要と考えられ、モジュール化の際にはデュアルカーボン電池に適した制御回路の開発も必要と考えられる。これに対しては、現在協力関係にある九州大学や関連企業との連携を深め協力して開発を進める所存である。

更に、電池としての高エネルギー密度、高出力密度を達成するには、高濃度支持塩を溶解できる電解液を用いる必要がある。九州大学では、既に5M近くのLiPF<sub>6</sub>を溶解する電解液を見出し、正極中へのPF<sub>6</sub><sup>-</sup>のインターカレーション容量が向上することを確認している。今後、これら電解液が適用可能となれば、リチウムイオン電池の性能を大きく凌駕できる電池を創出できる可能性がある。

#### 4. まとめ

デュアルカーボン電池は、従来のリチウムイオン電池に比べ、はるかに高い出力密度を有し、軽量かつ安全で、繰り返し寿命も優れた電池となる可能性が高い。また、安価な材料で構成されるので、セルとして安価な電池となる可能性もある。今後、セルサイズの大型化を図り、実用クラスの大きさのセルでの性能検証をすすめる。本電池の開発により、民生機器用途においては、高出力を要する機器や短時間充電が

望まれる機器用途に適用が期待される。また、自動車・運搬機器用途においては、エネルギーの回生率の大幅な向上により航続距離あるいは運転時間の向上が実現でき、電気自動車やプラグインハイブリッド自動車をはじめ、無人搬送車、建設機械、フォークリフトなどへの展開も有望である。更に、ピークカット・ピークシフト機器およびUPS（バックアップ電源）機器といった電力貯蔵用途への適用展開も可能である。以上のようにデュアルカーボン電池は新しい電池として非常に魅力的な電池になると期待している。

#### 参考文献

- (1) J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, and W. Biberacher, *J. Power Sources*, **54**, 228 (1995)
- (2) T. Abe, Y. Mizutani, N. Kawabata, M. Inaba, and Z. Ogumi, *Synthetic Metals*, **125**, 249 (2002)
- (3) T. Doi, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **142**, 329 (2005)
- (4) M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3336 (1994)
- (5) J. A. Seel, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 892 (2000)
- (6) T. Ishihara, M. Koga, H. Matsumoto, and M. Yoshio, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, 74 (2007)
- (7) Y. Yokoyama, N. Shimosaka, H. Matsumoto, M. Yoshio, and T. Ishihara, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, A72 (2008)

#### 執筆者紹介



**中坊年宏** Toshihiro Nakabo  
研究開発本部 材料技術開発研究所  
機能材料研究部 主幹  
蓄電デバイス技術担当 グループ長



**田中義久** Yoshihisa Tanaka  
研究開発本部 材料技術開発研究所  
機能材料研究部  
蓄電デバイス技術担当 主任



**石原達己** Tatsumi Ishihara  
九州大学大学院工学研究院応用化学部門  
教授