電気化学キャパシタに関する研究

[研究代表者] 糸井弘行(工学部応用化学科) [共同研究者] 岡部明弘、寺尾郁珠 (エア・ウォーター・パフォーマンスケミカル㈱)

研究成果の概要

近年、自動車分野の EV シフトや発電分野の自然エネルギー利用増大による蓄電デバイスの需要増加が見込まれている。そのような背景の中で、太陽電池、燃料電池などを高効率化し、二次電池と組み合わせたハイブリッド電源により電池寿命を延ばし、信頼性を高める蓄電デバイスとしてキャパシタが改めて注目されている。キャパシタは、優れた急速充放電特性をもち、長寿命である反面、二次電池と比較してエネルギー密度が低いという欠点がある。電極材料のエネルギー密度を向上させる方法として、酸化還元(レドックス)反応を利用した疑似容量を組み合わせた電気化学キャパシタの開発が進められている。本研究では、レドックス能を有するキノン化合物と多孔質炭素材料との複合化により、優れた急速充放電特性を維持しつつ、エネルギー密度を向上させる電気化学キャパシタ電極の開発及び高性能化を目指した。

工業的利用に適した多孔質炭素の探索するため、安価且つメソ孔を有する多孔質炭素を入手し、窒素吸脱着測定を行った。その結果、大きなメソ孔とマクロ孔を有していることが判明し、キノン系材料と複合化した際、キノン系材料の酸化還元反応利用率が低くなることや脱着が懸念される。引き続き、キノン系材料の担持に適した多孔質炭素を探索する予定である。

他方、キノン系材料の物性によっては、令和元年度の研究成果である、多孔質炭素との複合化手法では担持が困難なことが懸念される。担持困難と予想されるターゲット化合物について、我々のグループで研究実績のある電解反応、また熱反応を用いて合成可能か検討した。その結果、新たな反応生成物が得られたことが各種分析により確認された。

研究分野:エネルギー貯蔵・変換材料、キャパシタ

キーワード:キノン系材料、多孔質炭素、複合化、キャパシタ、エネルギー密度、急速充放電特性、電解反応、熱反応

1. 研究開始当初の背景

近年、自動車分野の EV シフトや発電分野の自然エネルギー利用増大による蓄電デバイスの需要増加が見込まれている。そのような背景の中で、太陽電池、燃料電池などを高効率化し、二次電池と組み合わせたハイブリッド電源により電池寿命を延ばし、信頼性を高める蓄電デバイスとしてキャパシタが改めて注目されている。キャパシタは、優れた急速充放電特性、長寿命である反面、二次電池と比較してエネルギー密度が低いという欠点がある。電極材料のエネルギー密度を向上させる方法として、酸化還元(レドックス)反応を利用した疑似容量を組み合わせた電気化学キャパシタの開発が進められている。レドックス反応は

導電性高分子や金属酸化物、さらに一部の有機化合物の電子の授受を伴う化学反応を利用したものであり、これらのレドックス化合物の高いエネルギー密度が電気化学キャパシタの高エネルギー密度化に大きく貢献する。しかし多くのレドックス化合物は導電性に乏しく、急速充放電特性を得るために電子の授受を伴うレドックス反応を速やかに行わせるための実用的な複合化手法が求められる。

2. 研究の目的

我々のグループでは、キノン化合物と活性炭をはじめと する多孔質炭素材料を簡便な手法で複合化することで、電 気化学キャパシタ電極として優れた充放電特性が得られ ることを報告しており、キノン化合物と多孔質炭素との精密な複合化手法とその構造評価、電気化学特性評価手法に関する技術を備えている。一方、エア・ウォーター・パフォーマンスケミカルはレドックス能を有するキノン化合物を工業的に生産しており、キノン化合物と炭素材料を複合化した高性能な電気化学キャパシタ電極の工業的な生産を検討している。したがって当研究室の複合化手法と構造解析・電気化学測定手法を利用することで、キノン化合物と多孔質炭素とが複合化された高性能な電気化学キャパシタ電極材料の工業的な生産が見込める。本共同研究が成功することで、これまで学術領域に留まっていたキノン系材料を利用した高性能な電気化学キャパシタ電極の社会的普及により、産業界への大いなる貢献が期待できる。

3. 研究の方法

(1) キノン系材料の担持に適した多孔質炭素の探索

試験研究で用いられるメソ孔を有する多孔質炭素は高価なため、工業的利用には適さない。安価且つメソ孔を有する多孔質炭素を入手し、窒素吸脱着測定を行った。

(2)多孔質炭素と複合化したキノン系材料の電解/熱反応の検討

キノン系材料の物性によっては、令和元年度の研究成果である、多孔質炭素との複合化手法では担持が困難なことが懸念される。担持困難と予想されるターゲット化合物について、我々のグループで研究実績のある電解反応、また熱反応を用いて合成可能か検討した。

4. 研究成果

(1) キノン系材料の担持に適した多孔質炭素の探索

活性炭5種の窒素吸脱着測定を行った結果、いずれも大きなメソ孔とマクロ孔を有していることが判明し、キノン系材料と複合化した際、キノン系材料の酸化還元反応利用率が低くなることや脱着が懸念される。引き続き、キノン系材料の担持に適した多孔質炭素を探索する予定である。

(2) 多孔質炭素と複合化したキノン系材料の電解/熱反応の検討

キノン誘導体 A を多孔質炭素と複合化した後、複合化材料の電位を走査することで電解反応を試みた結果、キノン

誘導体 A の消失を MALDI-TOFMS により確認した。また、キノン誘導体 B を多孔質炭素と複合化し加熱することで熱反応させた結果、サイクリックボルタンメトリーで新たな酸化還元ピークが確認され、酸化還元活性を保持したまま構造変化させることに成功した。今後は反応生成物の構造決定を進める予定である。

5. 本研究に関する発表

【投稿】

(1) <u>Hiroyuki Itoi</u>, Yuto Kasai, Yuichiro Tanabe, Ryutaro Suzuki, Masahiro Miyaji, and Yoshimi Ohzawa, "Charge/discharge properties of activated carbon/ruthenocene hybrid electrodes in an ionic liquid electrolyte", *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 299, 122149.

【口頭発表】

- (1) 松浦 未来,高木 一輝,田辺 湧一朗,近藤 翔哉,糸井 弘行,大澤 善美、"水系電解液に溶出しにくいベンゾキノン誘導体を複合化した活性炭の電気化学キャパシタ特性の考察"、第48回炭素材料学会年会、オンライン開催、2021年12月2日.
- (2) 高木 一輝, 糸井 弘行, 大澤 善美、"活性炭に吸着した多環芳香族炭化水素の電解重合の検討およびその電気化学キャパシタ特性評価"、第48回炭素材料学会年会、オンライン開催、2021年12月2日.
- (3) Hiroyuki Itoi, "Hybridization of Redox-active materials inside the Pores of Porous Carbons for High-Performance Electrochemical Capacitors", International Chemical Engineering Symposia, March 16, 2022, Virtual Meeting.