

炭素材料を利用した電気エネルギー貯蔵デバイスの 高性能化に向けた複合化技術の開発

[研究代表者] 糸井弘行 (工学部応用化学科)

[共同研究者] 大澤善美 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

炭素材料は、リチウムイオン電池の負極材料や電気二重層キャパシタの電極材料などのエネルギー貯蔵材料として我々の生活の中で重要な役割を果たしている。これらの炭素材料は多彩な構造を有するため、用途に応じて黒鉛や活性炭などのように使い分けられている。しかしながら、高まるエネルギー需要に向けて電極材料の更なる高エネルギー密度化が必要とされており、我々のグループでは炭素材料の構造制御と同時に導電性高分子や有機化合物、金属(酸化物)などのナノレベル、さらにはオングストロームレベルでの精密な複合化に向けて取り組んできた。その結果、電極材料の高エネルギー密度化をはじめ、微細な構造制御に基づく寿命特性の向上を実現することができた。さらに、実用的観点から重量あたりよりも体積あたりの電極材料の高エネルギー密度化が必要不可欠であるが、我々の手法は後者にとって有利な手法であることを明らかにした。

研究分野：電気化学

キーワード：炭素材料、リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ、電気化学キャパシタ

1. 研究開始当初の背景

炭素材料を利用したエネルギー貯蔵・変換材料には、リチウムイオン電池の負極材料や電気二重層キャパシタをはじめ、燃料電池触媒などの電極触媒など多岐に渡って利用されている。さらに近年では、燃料電池自動車の燃料として用いられる水素の貯蔵材料として、炭素材料の応用研究も盛んに行われている。これらの材料の性能の向上には炭素材料そのものの精密な構造制御も必要であるが、^{1,2}一方で安価に市販されている炭素材料を利用した新たな複合化技術の開発も必要であると我々は考えた。

2. 研究の目的

我々は、電極材料や水素貯蔵材料の高性能化に向けて、炭素材料の中でも特に安価な活性炭に有機化合物や導電性高分子、さらに金属クラスターを精密な複合化に取り組んだ。しかしながら、これまでに報告されている炭素材料を用いた複合化には、多量の有機溶媒や煩雑な合成操作、さらに多段階から成る反応が必要であり、実用化に程遠いものばかりである。そこで我々は、炭素材料の中でも特に

安価な活性炭を使用し、煩雑な操作を必要としない新たな合成手法の確立を目指した。一方で我々は、炭素材料との相互作用が小さいために複合化が困難である金属を、1 ナノメートルより小さい金属クラスターとして複合化する技術を確立しており、この技術を利用した新たな水素貯蔵材料の開発にも取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) 活性炭の細孔内部への導電性高分子の導入

ポリアニリンやポリチオフェンをはじめとした導電性高分子は、電気エネルギー貯蔵やセンサーをはじめとする電子デバイスへの応用に向けて、盛んに研究されている。我々はこれらの導電性高分子を、活性炭の細孔内部のみに生成させることで、導電性の低い導電性高分子と導電性の高い活性炭の炭素表面との接触面積を著しく向上できるものと考えた。そこで、はじめに気相で活性炭 (MSC30、関西熱化学㈱) の細孔内部にモノマーであるピレンとアニリンをそれぞれ吸着させ、得られた試料から通常の手法で電極材料を作製して電解重合を検討した。電解重合とその

後の電気化学測定操作は全て 1 M 硫酸中で行った。ピレンとアニリンを用いた電解重合後の試料をそれぞれ AC/PPY (X%)、AC/PANI (X%) と示す。ここで X は、モノマーを吸着させた活性炭におけるモノマーの重量パーセントである。この合成手法には有機溶媒は一切不要であり、また合成に用いたモノマーは全て活性炭に吸着されるため、合成の際の材料のロスが全く無い。さらに電解重合後に電解液を交換することなく、そのまま電気化学キャパシタとして使用することができる。

(2) 活性炭とレドックス有機化合物の複合化

電気化学キャパシタの電極材料の高性能化に向けて、我々は酸化還元反応を示す有機化合物に注目した。これらのレドックス有機化合物自体の合成に向けた取り組みも盛んに行われているが、その多くは合成に多量の有機溶媒や数多くの反応ステップが必要であり、実用化が困難なものばかりである。そこで我々は、有機溶媒を用いることなく気相でわずか 1 時間の吸着操作で安価なレドックス有機化合物を活性炭に吸着させるだけで、体積あたりのエネルギー密度を飛躍的に増加させた電極材料を作製した。レドックス有機化合物には 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl benzoate (HTB) を用い、活性炭には MSC30 (関西熱化学㈱) を使用した。試料の表記は、AC/HTB (X%) と示す。ここで X は、試料中の HTB の重量パーセントである。

(3) ゼオライト鋳型炭素へのニッケルクラスターの高分散化

ゼオライト鋳型炭素 (Zeolite Templated Carbon, ZTC) は、結晶性アルミのケイ酸塩であるゼオライトを鋳型として用いることで得られる、構造規則性を有する多孔質炭素である。¹ゼオライトは多孔質結晶であり、三次元的に規則正しく配列して連結した細孔を有している。したがってゼオライトの構造規則性が ZTC に転写されており、ZTC は 1.2 nm の均一な細孔を有している。この ZTC の細孔内部にニッケロセンを吸着させてから熱分解させることで、ニッケルクラスターの高分散化を検討した。このニッケルクラスターの高分散化には有機溶媒や煩雑な合成手法は一切不要である。従来手法と比較するため、有機溶媒を用いた液相吸着法による手法でも試料を合成した。

4. 研究成果

(1) 細孔内部に導電性高分子を導入した活性炭の電気化学キャパシタ電極特性

図 1 に、活性炭と AC/PPY (50%)、AC/PANI (50%) の電極の走査型電子顕微鏡写真を示す。活性炭の電極表面に見られる小さな粒子は、電極の導電補助剤として加えたカーボンブラックである。各電極の SEM 写真が示すように、活性炭粒子表面にはポリマー状のものは一切確認できないことが分かる。

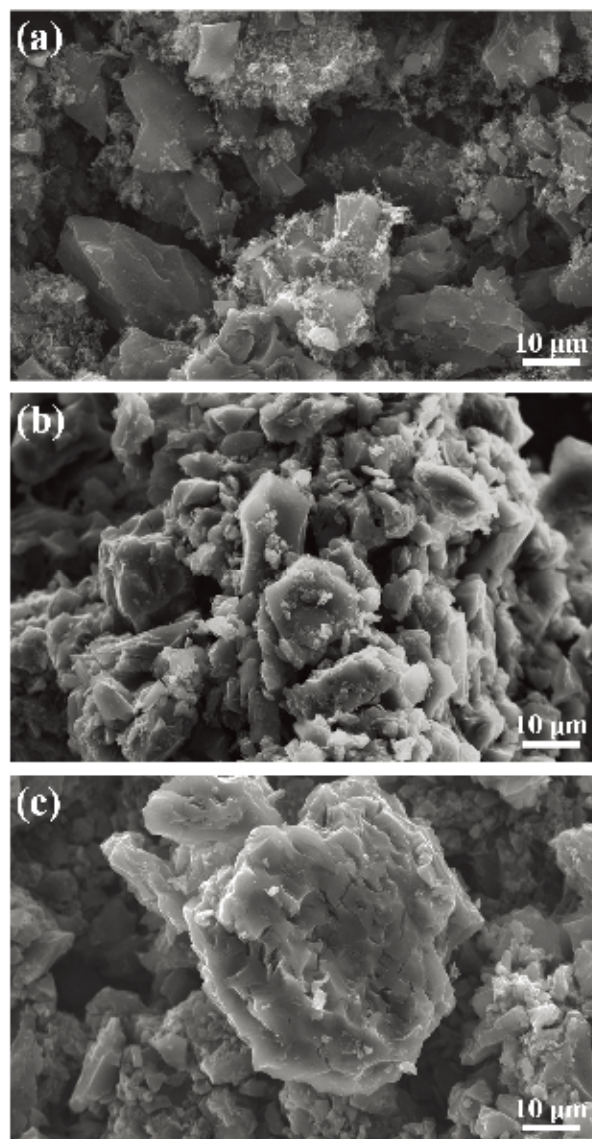


図 1 各電極の SEM 写真 (a: 活性炭、b: AC/PPY (50%)、c: AC/PANI (50%))

AC/PANI (50%) はポリアニリンが窒素を含むため、X 線光電子分光 (XPS) 分析による評価から、活性炭粒子表面にはポリアニリンが全く生成していないことを明らかに

することができた。図2に、AC/PANI (50%) のエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) から得られた結果を示す。図 2a の走査型透過電子顕微鏡 (STEM) から得られた写真は活性炭粒子を示しており、図 2b では活性炭粒子全体に窒素が分布していることを示している。以上の結果から、ポリアニリンは活性炭粒子内部の細孔内部のみに生成していることが分かる。

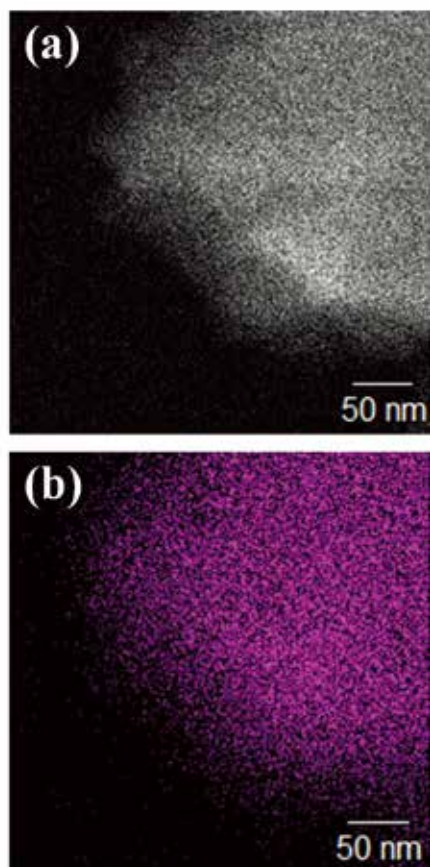


図2 AC/PANI (50%) の STEM 写真 (a) と EDS スペクトル (b)

本研究で用いた活性炭の比表面積は $3160 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、ポリピレンとポリアニリンが活性炭の細孔内部のみで生成しているため、導電性の乏しい導電性高分子が導電性の高い炭素表面と極めて高い面積で接触していることが分かる。また、本研究で使用した活性炭の細孔サイズは 4 nm 以下であることが分かっており、したがって活性炭の細孔内部で生成した導電性高分子は 4 nm 以下に制限される。電解液中での導電性高分子の酸化還元反応には、電解液中のイオンの導電性高分子内部への挿入反応が重要な役割を示す。もし導電性高分子が凝集した厚い膜を形成すると、その内部へのイオンの拡散距離が長くなるために拡散抵

抗が大きくなり、急速充放電特性を得ることができない。しかし得られた試料は微細な導電性高分子が広大な面積で炭素表面と接触しているため、接触界面での速やかな電荷移動が可能となり、水系電解液 (1 M 硫酸) 中で優れた急速充放電特性を実現することができた。さらに、導線性高分子は活性炭の細孔内部に生成するため、導線性高分子の導入に伴う電極の体積膨張が起こらない。したがって高エネルギー密度を有する導電性高分子の活性炭細孔内部への導入は、体積あたりの高エネルギー密度化に極めて有利であることを、本研究成果で示すことができた。³

(2) レドックス有機化合物を複合化した活性炭の電気化学キャパシタ電極特性

酸化還元反応から得られる容量 (擬似容量) において、レドックス化合物の酸化還元電位は極めて重要である。その理由は、貯蔵される電気エネルギーがセル電圧に大きく依存するからである。そこで本研究では、レドックス有機化合物の中でも特に酸化還元電位の高い 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-Oxyl (TEMPO) 誘導体である HTB (図3) を活性炭に複合化した電気化学キャパシタ電極を作製し、得られた試料の電気化学特性を評価した。この材料においても、活性炭の細孔内部にエネルギー密度の高い HTB を吸着させているため、体積あたりの高エネルギー密度化が期待できる。

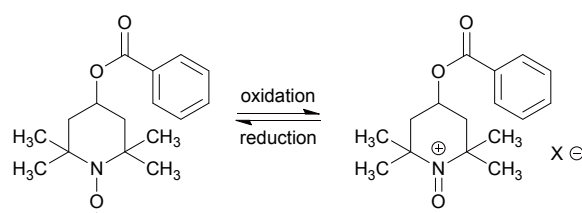


図3 HTB の酸化還元反応

得られた電極材料の 1 M 硫酸中で測定して得られたレート特性を図4に示す。ここで横軸は充放電速度、縦軸は貯蔵される電気量に対応する。図4aとbはそれぞれ電極重量と電極体積あたりの容量を示すが、HTBの導入量による容量の増加効果は大きく異なることが分かる。実用的な電気エネルギー貯蔵デバイスに重要なのは重量あたりよりも体積あたりの容量の増加であり、活性炭にHTBを少量吸着させるだけで、体積あたりの容量が大きく増加し

ていることが分かる。しかし試料中の HTB が 40wt%を超えると、HTB の吸着量に伴ってレート特性が低下することが分かる。これは HTB の酸化還元反応にはカウンターイオンが重要な役割を果たしており、HTB の過剰な吸着は活性炭の細孔容積を減少させ、細孔内部でのイオンの拡散抵抗が増大するためである。

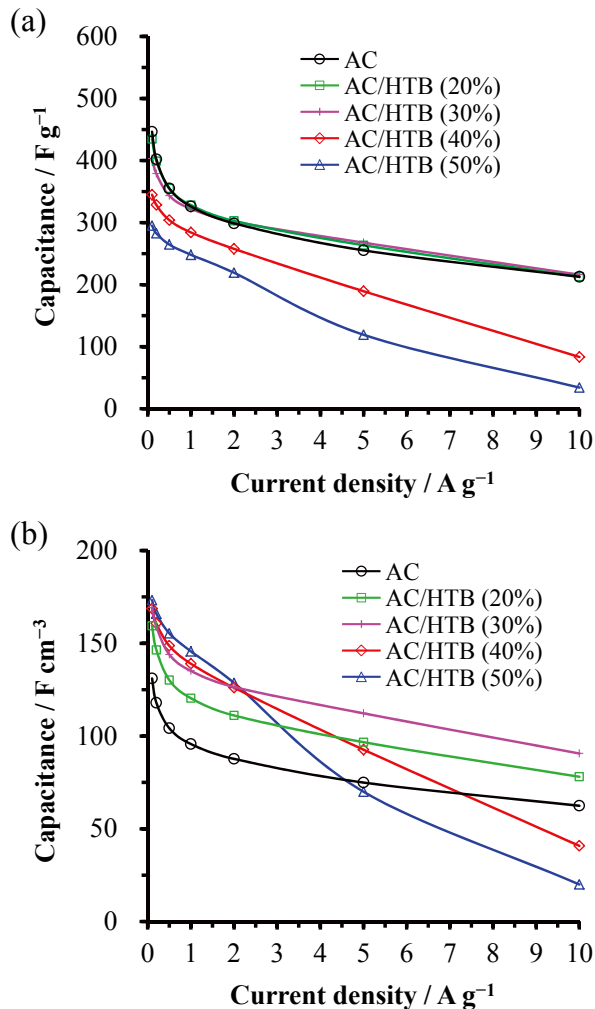


図4 各試料の重量あたり (a) と体積あたり (b) のレート特性

本研究で用いた HTB は水系電解液中への溶出を防ぐため、疎水性官能基が重要な役割を果たしている。しかしながら、疎水性官能基があっても HTB が酸化過程でイオン化してカチオンとなり、反対電荷を帯びている対極に引き付けられて電解液に溶出する恐れがある。しかし HTB は充放電過程でカウンターイオンの拡散が速やかに起こることで、2000 サイクルの充放電を行っても HTB の細孔外への溶出を抑え、80%以上の容量を保つことができた。

図4で示した結果は電気量の比較であるが、電気エネルギー

貯蔵デバイスにおいて重要なのはエネルギー密度である。AC/HTB (30%) の重量あたりのエネルギー密度は 39.5 Wh/kg (16.5 W/kg) であり、活性炭のみから成る電極の 2.2 倍の重量あたりのエネルギー密度を示した。一方で体積あたりのエネルギー密度は 16.5 Wh/L (6.9 W/L) であり、活性炭電極の 3.1 倍の重量あたりのエネルギー密度の増加を示した。以上の結果から、高エネルギー密度を有するレドックス有機化合物を活性炭に吸着させるだけで、体積あたりの高エネルギー密度化と急速充放電特性を両立させることを実現した。⁴

(3) ニッケルクラスターを高分散化させたゼオライト鋳型炭素の水素貯蔵特性

ZTC へのニッケルクラスターの高分散化において、有機金属錯体であるニッケロセンを用いて気相中で試料を合成することにより、生成したニッケルクラスターがニッケロセンやニッケルとは異なる酸化状態であることを X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定から明らかにすることができた。白金クラスターが特異な水素貯蔵特性を示すことを我々のグループは明らかにしているが、⁵ 本研究では安価なニッケルから成るニッケルクラスターにおいても同等の水素貯蔵特性を示すことが分かった。⁶ 一方で、液相法で合成した試料においてはこのような水素貯蔵特性は示さず、優れた水素貯蔵特性はニッケルの酸化状態に深く関係していることが裏付けられた。

5. 本研究における発表論文

1. H. Nishihara, K. Imai, H. Itoi, K. Nomura, K. Takai and T. Kyotani, *TANSO*, 2017, **2017**, 169-174.
2. H. Nishihara, H. Fujimoto, H. Itoi, K. Nomura, H. Tanaka, M. T. Miyahara, P. A. Bonnaud, R. Miura, A. Suzuki, N. Miyamoto, N. Hatakeyama, A. Miyamoto, K. Ikeda, T. Otomo and T. Kyotani, *Carbon*, 2018, **129**, 854-862.
3. H. Itoi, S. Maki, T. Ninomiya, H. Hasegawa, H. Matsufusa, S. Hayashi, H. Iwata and Y. Ohzawa, *Nanoscale*, 2018, **10**, 9760-9772.
4. H. Itoi, H. Hasegawa, H. Iwata and Y. Ohzawa, *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, **2**, 558-565.

5. 糸井弘行, 西原洋知, 京谷隆, 触媒, 2017, **59**, 263-267.

6. H. Nishihara, F. Ohtake, A. Castro-Muniz, H. Itoi, M. Ito, Y. Hayasaka, J. Maruyama, J. N. Kondo, R. Osuga and T. Kyotani, *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, *Accepted*, DOI: 10.1039/C8TA02561D.