

レドックス化合物を利用した高性能電気化学キャパシタ電極の開発

糸井 弘行 (愛知工業大学工学部応用化学科)

1. 目的

電気二重層キャパシタ (Electric Double-Layer Capacitor : EDLC) は、活性炭をはじめとする多孔質の炭素材料を電極材料として利用し、電圧印加時における電極表面へのイオンの物理吸着を利用して電気エネルギーを蓄える電気エネルギー貯蔵デバイスである。EDLC は充放電に化学反応が関与しないために急速充放電が可能であり、したがって充放電に伴う化学反応による電極の劣化が無いために長寿命特性を有する。しかしながら、EDLC のエネルギー密度がリチウムイオン電池をはじめとする二次電池の 10 分の 1 以下と小さいことが最大の欠点である。したがってより表面積の高い多孔質炭素を電極材料に用いることでより多くのエネルギーを貯蔵できると期待できるが、多孔質炭素の高表面積化には限界がある。

そこで本研究では、多孔質炭素に窒素やホウ素などのヘテロ原子をドーピングすることで、導電性の向上あるいはヘテロ原子由来の酸化還元反応を利用した容量の増加効果の検討を行った。一方、酸化還元反応を行う金属酸化物や導電性ポリマー、有機化合物などのレドックス化合物を多孔質炭素と複合化し、酸化還元反応由来の擬似容量を利用した高性能電気化学キャパシタ電極の開発の検討も行った。特にレドックス化合物との複合化には、我々が発展させた無溶媒合成を用いて行った。この合成法は極めて容易であり、有機溶媒の使用や電極材料の合成後の精製・洗浄操作は一切不要である。しかもレドックス化合物と多孔質炭素の重量比を精密に制御することも可能であるうえに、レドックス化合物の導電性の有無にかかわらず、ありふれた化合物で優れた電気化学キャパシタ特性を得ることができる。

2. 結果

2.1

ヘテロ原子ドーピングには、ホウ素や窒素、酸素原子などで検討した研究成果が数多く報告されている。しかしヘテロ原子のドーピングの際に炭素の細孔構造も変化するため、ヘテロ原子のドーピング効果のみを正確に議論することが困難であった。そこで我々は、1.2 ナノメートルの均一サイズの細孔が三次元的に連結して規則配列したゼオライト鑄型炭素 [H. Nishihara et al. *Carbon* **2009**, *47*, 1220-1230.] に注目した。このゼオライト鑄型炭素の構造規則性を保持しながら窒素とホウ素、酸素の含有量の異なる試料をそれぞれ調製し、得られた試料から電極を作製して電気化学キャパシタ特性を評価した。その結果、プロピレンカーボネートを用いた有機系電解液中では、含酸素官能基である酸無水物が擬似容量に大きく寄与することを見出した。また、窒素原子のドーピングでは窒素は様々な形でドーピングされるが、特に 4 級窒素由来の擬似容量による容量の増加効果が極めて高いことを明らかにした。一方、ホウ素のドーピングでは、我々はゼオライト鑄型炭素に $-B(OH)_2$ のみを選択的に導入する手法を見出したが、 $-B(OH)_2$ は容量の増加効果を全く示さなかった [H. Itoi et al. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *32*, 11997-12004]。

2.2 レドックス化合物としてキノン誘導体を利用した電気化学キャパシタ特性

レドックス化合物に 2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン (DCBQ) を用いた研究では、多孔質炭素担体として多孔性のカーボンブラックであるケッチェンブラック (ECP600JD, BET 表面積 1340 m^2/g) を利用した。電極材料の合成は、ケッチェンブラックの乾燥重量に対して必要量の DCBQ 正確に量り取り、両者をガラス製アンプル管内に減圧下で封じてから 100 $^{\circ}C$ 、24 h 保持させて行った。この手法の特徴は、有機溶媒や合成後の試料の精製操作が一切不要であるのみならず、多孔質炭素担体と吸着物の重量比を精密に制御できることである。また、ケッチェンブラックの粒子内部にエネルギー密度の高い DCBQ が吸着されるため、吸着前後でケッチェンブラックの体積は変化せず、体積あたりのエネルギー密度を効果的に増加させることができる。しかも酸化還元反応を示すものの、それ自体はほとんど導電性のない有機化合物であっても、導電性の高い炭素表面との接触面積を著しく増大させることで急速充放電特性が期待できる。電気化学測定評価の結果、ケッチェンブラックのみではイオンの物理吸着に基づく二重層容量のみに対し、DCBQ を吸着させた試料は DCBQ の吸着量の増加に伴い、DCBQ の酸化還元反応由来の擬似容量が支配的になってくる。その結果、試料中の DCBQ が約 60wt% の試料では KB よりも 5 倍の容量を示し、しかもケッチェンブラックのみの二重層容量よりも優れた急速充放電特性を得ることができた。この結果から、有機化合物の導電性に関わらず、導電性の高い炭素表面との接触面積を増大させることで急速充放電特性が実現できることを明らかにすることができた。また、ケッチェンブラックの細孔の強い吸着力と、DCBQ の酸化還元反応過程にプロトンが関与することで DCBQ がイオン化しないため、DCBQ が細孔から脱着することなく長寿命特性を両立できることを示した [H. Itoi et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 556-562]。

2.3 レドックス化合物としてポリアニリンを利用した電気化学キャパシタ特性

有機化合物と同様に活性炭にアニリンを吸着させてから電解重合を行うことで、酸化還元反応を行うポリアニリンを活性炭の細孔内部のみに生成させることができる。活性炭には表面積の高い KOH 賦活炭 (MSP20N, BET 表面積 2070 m^2/g) を使用し、乾燥後の活性炭の重量に対して正確に量り取ったアニリンを 25 $^{\circ}C$ で 24 h 保持させて吸着

させた。電極の作製は電気二重層キャパシタ電極の作製と全く同様の操作によって行うことができ、電解液に 1 M H_2SO_4 を用いて電気化学測定セルを作製した。アニリンの重合はサイクリックボルタンメトリー (CV) によって行い、CV 後の電極の洗浄操作や電解液の交換を行うことなく電気化学キャパシタ特性の評価を行った。電解重合後の電極を SEM で観察した結果、いずれの試料においても活性炭粒子には全く変化が見られず、ポリアニリンは活性炭の粒子表面には存在しないことを確認した。この研究で用いた活性炭は高い表面積を有するために、電気二重層キャパシタ電極として 50 mA/g の電流密度において約 250 F/g もの容量を示す。一方でアニリンを吸着させた活性炭では容量が最大で約 700 F/g に達し、5 A/g もの大電流でも優れた急速充放電特性を得ることができた。この結果は、導電性の低いポリアニリンが導電性の高い炭素表面と極めて大きな面積で接触していることで素早い酸化還元反応を行うことができるためである。また、本研究で用いた活性炭は 2 ナノメートル以下の細孔のみを有するマイクロポーラスカーボンであるが、マイクロ孔の有する強い吸着力によってポリアニリンが保持されるため、1000 サイクルもの充放電においても優れた寿命特性を実現した。導電性高分子を利用した電気化学キャパシタ電極はこれまでに多数の報告があり、酸化還元反応によって充放電を行うために急速充放電特性が得られず、充放電を繰り返すと電極が劣化することが欠点であった。しかし本研究において、活性炭の細孔内部のみにポリアニリンを生成させることで、導電性高分子でも急速充放電と長寿命特性が得られることを初めて示すことができた [H. Itoi et al. *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 3201-3204]。

3. まとめ

レドックス化合物を用いた従来の電気化学キャパシタ電極に関する研究では、レドックス化合物の化学反応によって充放電を行うために、イオンの物理吸着を利用した電気二重層キャパシタよりも優れた急速充放電特性を得ることができなかつた。しかも充放電に伴う化学反応を繰り返すうちに電極の劣化が起こるため、長寿命特性を得ることが困難であった。しかし我々は、有機化合物や導電性高分子を多孔質炭素の細孔内部のみに導入することによって、電気二重層キャパシタよりも優れた急速充放電特性が得られることを初めて示した。また、多孔質炭素の細孔の強い吸着力はこれらのレドックス化合物を強く保持するため、同時に長寿命特性を両立することができる。また、レドックス化合物の導入による電極の体積増加は起こらないため、エネルギー密度の高いレドックス化合物の導入によって体積あたりのエネルギー密度を効果的に増加させることができる。実用的な電極材料の開発において、重量あたりのエネルギー密度よりも体積あたりのエネルギー密度の方が重要であるため、本研究手法は実用的な電極材料の開発に極めて重量である。我々のキノン誘導体やポリアニリンを用いた研究では、活性炭のみの電気二重層容量よりも酸化還元反応に伴う疑似容量の方が容量が高く、急速充放電特性に優れることを示すことができた。つまりこれらの結果から、同じ細孔容積でも、その中で起こるイオンの吸着による二重層容量よりも、細孔内部に吸着したレドックス化合物の方がエネルギー密度が高く、物理吸着よりも化学反応によるエネルギー貯蔵の方が急速充放電特性に優れることを明らかにすることができた。