

研究助成報告書（終了） No.1

整理番号	2019-J-049	報告者氏名	辻村清也
------	------------	-------	------

研究課題名

有機レドックス分子と階層構造多孔質炭素の複合化材料を用いたプリントブル有機二次電池の開発

<代表研究者> 機関名：筑波大学 職名：数理物質系 氏名：辻村清也

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、正極、負極ともに、有機性活物質を用いた中性水溶液中で動作する電池を作製した。負極にはアントラキノン、正極には TEMPO 誘導体を活物質として用いた。HTB 電極は、NaCl および KCl の電解質溶液中では、NaNO₃ 溶液中よりも安定しているが、リン酸イオンが電気化学反応を阻害することがわかった。一方で、AQ の場合は、KCl または NaCl のリン酸緩衝系の存在下で、安定した電気化学反応が得られた。HTB と AQ の電極の反応は、炭素材料に対する HTB と AQ の重量比が 5% のときに最も安定していた。イオン交換膜を正極と負極で挟んだ電池の定電流充放電試験では、エネルギー密度は最初の 200 サイクル後に 62% まで低下したが、その後 1000 サイクルまで安定していた。また、セル電圧は 1.3~1.5V で、他の水系有機電池よりも高い値が得られた。容量は 8.4 W·h/kg であった。中性の水性電解液を用いた有機電池は、環境への親和性、安全性、高いセル電圧などの特性を備えている。今後、活物質の改善、電極表面の活物質の分散性を向上させることで電池性能をさらに高めることができると期待できる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

Fabrication of an organic redox capacitor with a neutral aqueous electrolyte solution

Nakagawa, Y., Tsujimura, S.,

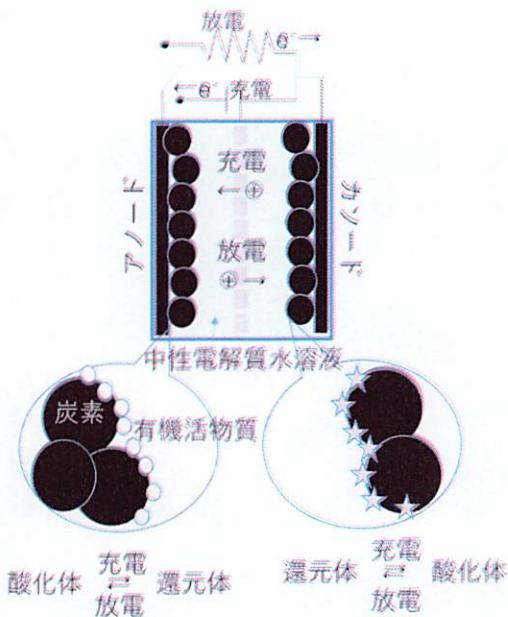
Electrochem, 89, 317-322 (2021)

doi:10.5796/electrochemistry.21-00004

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究の目的：

二次電池は目覚ましい進化を遂げ、我々の暮らしに欠くことはできないものとなっている。容量、出力、サイクル寿命、信頼性、コスト、安全性のみならず、環境適合性、資源的持続性、廃棄の簡便さなど多様化する電池に対するニーズに応えるために様々な活物質・電池が提案されている。有機系分子を電極活物質として用いれば、地下資源的な制約を受けないだけでなく、その分子デザインは高い自由度を有しており、それによりこれまでにない新しい電池の開発が可能になることが期待されている。本研究では、正負極に有機レドックス活物質を用い、水系電解液とする、環境負荷の小さな持続可能な電池の開発をめざす。ここで、電池の劣化を防ぎ、急速充電を可能にするために有機活物質は多孔質炭素表面に吸着させることで、速やかな電気化学反応を実現するとともに、活物質のクロスオーバーを防ぐ。このために多孔質炭素には、吸着量を増加させるために高比表面積を有しつつ、物質輸送を妨げないマクロ孔を併せ持つ階層構造制御型多孔質炭素材料を用いることで、電池の高容量化と電気化学反応の高効率化を目指す。



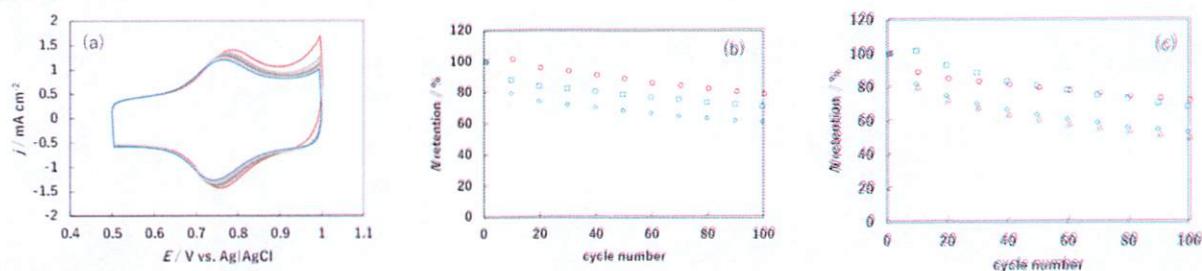
研究の方法：

本研究では、有機二次電池の開発を目指して、疎水性の高い有機物質をその表面に吸着させる。正極には高い電位を有する TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-N-oxyl) 誘導体を、負極には、ビオロゲンあるいはキノンの誘導体を吸着させる。炭素には酸化マグネシウム鑄型炭素、ケッテンブラックなどの市販されているカーボンブラックを用いる。本研究において、その表面に吸着された活物質の電気化学特性を明らかにする。

研究の結果：

正極活物質として 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-N-oxyl (TEMPO) benzene derivative (4-hydroxy TEMPO benzoate, HTB) を用いた。電解質に 2 M ($M = \text{mol dm}^{-3}$) の塩化ナトリウム水溶液を用いた。炭素重量に対して、活物質の割合を変化させた正極を作製し、その電気化学特性をサイクリックボルタメトリーにより評価した。図 1(a)に示すのは、炭素に対して 5 % の重量の活物質を添加した際の電極である。酸化還元電位は、0.76V vs Ag|AgCl であり、その電気化学反応は、水の電解や塩化物イオンの酸化とも重複せず、比較的高い電位の可逆応答が観察された。また、図には示していないが、ピーク電流値は掃引速度に比例し、表面反応であることがわかった。サイクリックボルタモグラムの電流応答の面積から吸着量を見積もることができる。サイクル数を増やすにつれて吸着量の低下が観察されたことから、カチオン性の HTB 酸化体が徐々に溶出している可能性が考えられる。サイクル数を増やして繰り返し測定しても、安定したボルタモグラムを示し、活物質が酸化体および還元体ともに安定性が高いことが明らかになった。電気化学応答の電解質の依存性を調べたものの結果を(b)に示す。ここでは 2 M の KCl(赤)、NaCl(青)、NaNO₃(緑)で比較している。この違いが、カチオン性の酸化体のカウンターイオンとなるイオン移動挙動、あるいは、イオンによる疎水性分子の溶解度の変化が影響していると考えられる。最後に炭素に対する活物質重量を変化させたときの電気化学挙動について検討した。

Fig. 1



Cyclic voltammograms of HTB/KB (4-hydroxy TEMPO benzoate/Ketjen black) and ratios of electrochemical HTB on the electrode. (a) Cyclic voltammograms of HTB/KB on the glassy carbon (GC) electrode in 2 M NaCl at 10 mV/s after 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, and 100 cycles. (b) Electrochemically active HTB on the electrode during the first cycle in 2 M KCl (red circle), 2 M NaCl (blue square), and 2 M NaNO₃ (green diamond). (c) Ratio of electrochemically active HTB on the electrode for each cycle for different weight ratios of HTB to KB (5%, red circle; 10%, blue square; 20%, green diamond; 30%, purple triangle) in 2 M NaCl.

HTB 量が増えるにつれ、HTB の酸化還元に伴う凝集に起因する物質輸送抵抗により性能が低下することがわかった。これは、炭素材料と活物質の分散性の向上により改善できると期待できる。

次に、負極に用いた9,10-アントラキノン（以下AQ）の電気化学挙動を報告する。AQを混合した電極を作製し、正極と同様に2 MのNaCl溶液中で電気化学評価を行った。正極のHTBに対して、負極のAQ電極は、サイクリックボルタメトリーを100回以上繰り返しても、波形に大きな変化が見られず、非常に安定した電極反応を示すことがわかった。また、ピーク電流は走査速度に比例し、表面反応であることがわかった。このことは、酸化体および還元体ともに安定であり、また両者ともに安定して強く吸着していることがわかった。次に、電解液の依存性を検討した。KCl、NaCl、NaNO₃いずれの電解液中でも電気化学応答に大きな差ではなく、非常に安定した電気化学応答が観察された。ただ、カオトロピックアニオンである硝酸イオンでは溶解度が上昇したためか電流の減少が観測された。AQの炭素に対する割合を変化させたときの結果を(c)に示す。AQの量を増やすと、吸着量は減少したが、これはスタッキングによるものと考えられる。AQ量がおおいものでは最初のサイクルで吸着量の減少が見られたが、サイクル数に依存することはなく、安定性した電気化学応答を示した。

Fig. 2

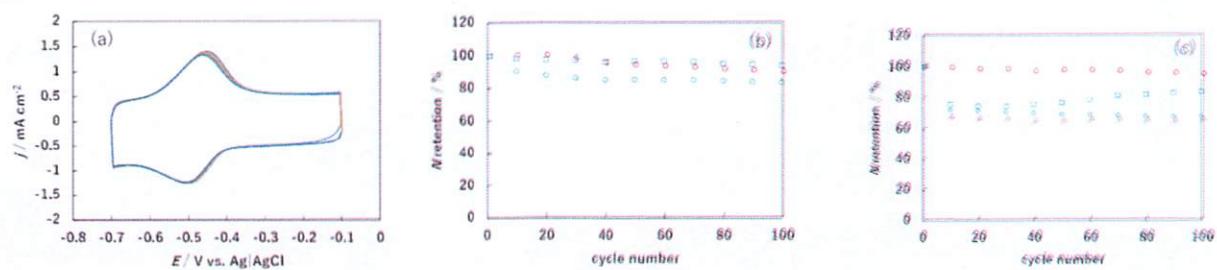


Figure 2 Cyclic voltammograms of AQ/KB (9,10-anthraquinone/Ketjen black) and ratios of electrochemical AQ on the electrode. (a) Cyclic voltammograms of AQ/KB on the glassy carbon (GC) electrode in 2 M NaCl at 10 mV/s after 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, and 100 cycles. (b) Ratio of electrochemically active AQ on the electrode for each cycle in 2 M KCl (red circle), 2 M NaCl (blue square), 2 M NaNO₃ (green diamond) at a weight ratio of AQ to KB of 5% (c) Ratio of electrochemically active AQ on the electrode for each cycle for different weight ratios of AQ to KB (5%, red circle; 10%, blue square; 20%, green diamond; 30%, purple triangle) in 2 M NaCl.

Fig. 3

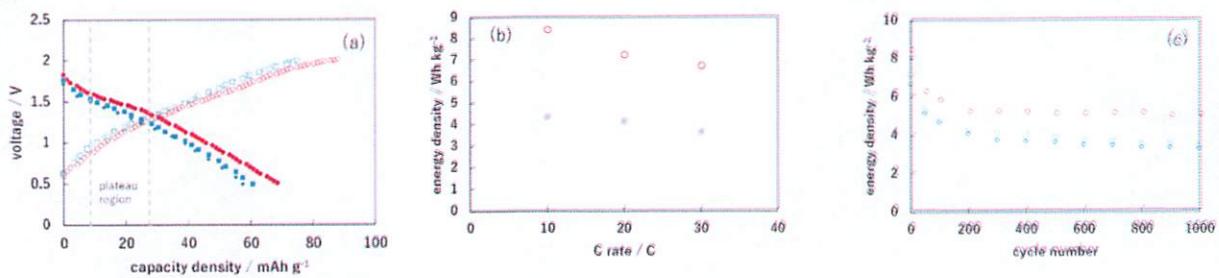


Figure 3 Constant current charge and discharge energy density. (a) Constant current charge (open)/discharge (filled) curves in 2 M NaCl at different rates: 10 C (red circle), 20 C (square), 30 C (diamond). (b) Discharge energy density for a full-cell cycle of a redox capacitor (red circle) and a EDL capacitor (gray circle) in 2 M NaCl. (c) Discharge energy density for a full-cell cycle in 2 M NaCl at different rates: 10 C (circle), 20 C (square), 30 C (diamond).

最後に、上述の正極と負極の間にカチオン交換膜（アストム社製）を挟むことで、二次電池を作製し、その充放電挙動を観察した。最初に、AQ の負極にはリン酸を添加することで電池の動作が安定するということがわかった。このことは、AQ の中性 pH での酸化還元にはプロトンが関与しており、そのプロトンの供給と吸収の緩衝作用が必要であるということがわかった。また、1.1-1.4 V に HTB と AQ のレドックスによるブロー領域が観察された。一般に水系の有機電池にくらべ比較的高い電池電圧が得られることがわかった。表面に吸着した分子の酸化還元挙動であり、高いレート特性をしめした。10 C, 20 C, 30 C としても、ほとんど電池の容量に差が見られなかった。10 C における電池の容量は、8 Wh kg⁻¹ であった。活物質を含まない電気二重層キャパシタでの容量が 4 Wh kg⁻¹ であるので、レドックス分子を 5% 添加するだけで、容量がほぼ倍に増やすことができたといえる。1000 サイクル充放電を繰り返すことで、容量はおよそ 6 割に減少した。このことは先にも述べたように、HTB の溶出が原因であると考えられる。HTB と炭素材料との相互作用を向上させるためにも、炭素材料への分散性の向上（活物質のスタッキングの防止）が重要な課題であることがわかった。同時に、イオン移動が高い電流密度を安定して流すには重要であることがわかり、細孔サイズとイオンサイズ、イオンの拡散速度などを考慮した最適化が必要であることがわかった。現在、HTB の溶解度を落とすための分子設計、および HTB に代わる貴な電位を有しており、なおかつ、溶解度の低い活物質の探索を行い、ベンゾキノンの誘導体を検討している。この場合、電池の起電力は HTB と比較して低下するものの、AQ と同様リン酸の添加により電池作動の安定性が向上している。