

補助事業番号 2024M-366

補助事業名 2024年度 超高エネルギーEDLC実現に向けたエッジフリー多孔質炭素電極の
開発 補助事業

補助事業者名 東北大学 材料科学高等研究所 岩村振一郎

1 研究の概要

耐酸化性が非常に高い多孔質炭素材料であるグラフェンメソスポンジ(GMS)は高電位まで充電可能なため高いエネルギー密度のキャパシタ材料としての利用が期待できる。これまで電極重量当たり高いエネルギー密度は実証されていたが、嵩密度が低いためより実用面で重視される体積あたりのエネルギー密度が低いという課題があった。本事業では作製時の乾燥工程を変更することで高密度なGMSの開発に成功した。この高密度GMS粉末は従来と同様の方法でキャパシタ特性を評価可能であり、GMSの特徴である高い耐酸化性と静電容量が得られ、体積当たり高いエネルギー密度の電極材料として利用できることが分かった。さらなる、高密度化のために高温処理前にホットプレス工程を導入することによりシート状のGMSの成功し、高密度と高表面積を両立したバインダーフリー電極としての利用が期待できる。

2 研究の目的と背景

近年環境問題、エネルギー問題に向けて、蓄電デバイスの重要性はますます増加している。様々なデバイスが開発・実用化されており、用途に応じて適した特性のデバイスが使い分けられている。電気二重層キャパシタ(EDLC)は二次電池に比べ貯蔵可能な電気容量は少ないが、高出力な充放電が可能であり、長寿命であることから再生可能エネルギーをはじめ電気エネルギー利用の高効率化が可能である。しかし、重量および体積あたりに貯蔵可能なエネルギーの指標であるエネルギー密度が低いため、EDLC利用範囲は限定的である。

このような状況の中、高い耐酸化性を有する多孔質炭素であるグラフェンメソスポンジ(GMS)を活用して高エネルギーキャパシタ電極を開発できれば蓄電分野におけるEDLCの活用範囲が大幅に広がると期待できる。これまでの研究でGMSは重量当たり高いエネルギー密度を有することは示されているが、嵩密度が低いため体積あたりのエネルギー密度が低いという課題があった。そこで本研究では、キャパシタ電極に利用可能な高密度なGMSを開発し、キャパシタ電極として高いエネルギー密度を有することを示すことを目的とする。

3 研究内容

本研究では様々な条件でGMSを作製する必要があるため、実験室での製造スケールの大型化を検討した。ガス流通条件や反応条件の最適化を行うことにより従来の小スケールで得られるGMSと同品質のGMSを一度に約3倍製造することが可能となった。

得られた炭素鋳型複合体への酸処理後に乾燥させる際に、通常溶媒をアセトンにすることで乾燥収縮を防いでいたが、水のまま乾燥させることで乾燥収縮が進行し、比表面積が $1770 \text{ m}^2/\text{g}$ で

変化しないにもかかわらず、細孔容積が $4.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ から $2.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ へ約52%収縮できることが判明した。さらに乾燥収縮を進行させるために、溶媒を硫酸変更した結果、比表面積が $1110 \text{ m}^2/\text{g}$ と38%の低下にとどまったが、細孔容積が $1.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ までの52%も低下させることに成功した(図1)。

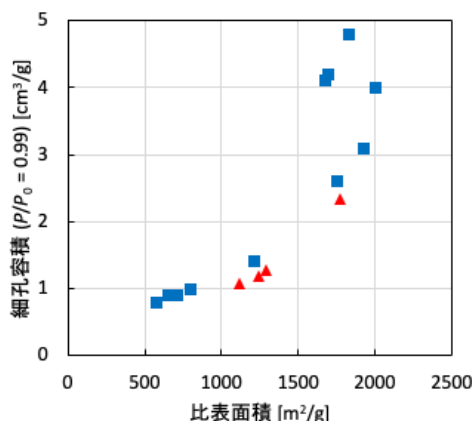


図1 高密度処理を行った各種GMSの比表面積と細孔容積

高密度化したGMSについて、最適化した電極作製条件により電極特性を評価した結果、比表面積当たりの静電容量(比容量)はいずれの試料もGMS重量当たり $1.6\text{--}1.7 \text{ }\mu\text{F}/\text{g}$ とほぼ変化がなかった。また、このGMSは従来通りの高電位耐久性を有しており、 4.0 V の作動電圧で充放電可能であった。各種測定の結果、重量当たりのエネルギー密度は最大で炭素重量当たり $66 \text{ Wh}/\text{kg}$ という非常に高い値が得られた(図2)。

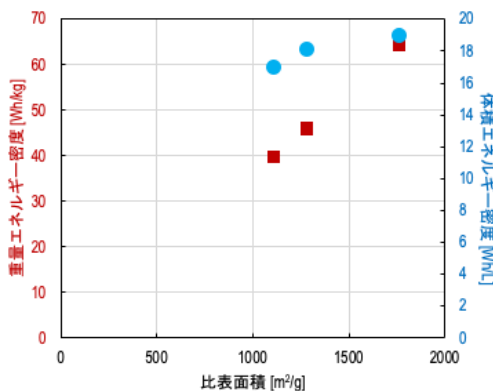


図2 密度の異なるGMSの重量/体積エネルギー密度

粉末状のGMSの高密度化に成功したため、さらなる高エネルギー密度電極の作製に向けて、ホットプレスを活用したシート状GMSの開発に取り組んだ。得られたシート状GMSはハンドリングに十分な強度を有しており、ホットプレスの圧力を変化させることにより、試料の密度を制御できることが判明した(図3)。各試料の比表面積と密度から体積エネルギー密度から計算した体積当たりのエネルギー密度は最大で $31 \text{ Wh}/\text{L}$ という非常に高い値となっており、今後の高エネルギーキャ

パシタ開発に有望な材料を開発することができた。



図3 シート状GMSの外観

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本検討で開発した高密度のGMSは従来の粉末から作製する電極としてキャパシタに活用することが期待され、構造や電極化条件のさらなる最適化により高エネルギーキャパシタの開発への利用が期待できる。

また、高密度なGMSは重量よりも体積を重視する吸着材や電池材料などキャパシタ以外のさまざまな用途への活用も期待できる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

研究代表者はこれまで様々な多孔質炭素材料を扱っており、電池やキャパシタへの応用を検討した実績がある。これまでの検討では炭素の細孔構造や表面状態に着目したものであったが、炭素材料の密度に着目した研究は初めてであった。今回の研究を通じて、細孔構造以外にも密度制御の知見が得られたため、今後炭素材料の密度や体積が重要となる応用に向けた研究を実施するための起点となる研究になったと考えている。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

- ・ 学会発表

“Graphene Mesospongeを用いた高体積エネルギー密度キャパシタの開発”、岩村 振一郎, Panicker Nithin, 寄能 大佑, 西原 洋知, 第65回電池討論会 2024年11月20日

- ・ 特許

“炭素材料の製造方法および電気二重層キャパシタ”、2024年11月15日特許出願 (特願2024-200131)

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

特になし

(2) (1) 以外で当事業において作成したもの

特になし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 福島大学 (フクシマダイガク)

住 所: 〒960-1296

福島県福島市金谷川1番地

担 当 者: 岩村振一郎 准教授 (イワムラシンイチロウ ジュンキョウジュ)

担 当 部 署: 共生システム理工学類(キョウセイシステムリコウガクルイ)

E - m a i l: iwamura@sss.fukushima-u.ac.jp

U R L: <https://sites.google.com/sss.fukushima-u.ac.jp/iwamura-lab>