

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26288112

研究課題名(和文)ハロゲンレドックスを利用した蓄電デバイスの多様な展開

研究課題名(英文)Development of Various Electric Energy Storage Devices based on Halogen Redox Reactions

研究代表者

石川 正司 (ISHIKAWA, Masashi)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：30212856

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：臭素などのハロゲンレドックス反応を電極での電荷貯蔵反応に利用する検討を行った。電極として活性炭を取り上げ、細孔中で臭素などのレドックス系を検討し、まず二重層キャパシタ(EDLC)の正極反応に利用した。この系ではEDLCだけでなく、金属リチウムを用いたハイブリッドキャパシタ、あるいは黒鉛負極を用いたリチウムイオン電池タイプのデバイスへの発展も可能であることがわかった。また、これらの充放電効率が向上する非水系電解液の開発にも成功した。一方、マグネシウム負極を可逆的に充放電するハロゲン系電解液が開発できた。この系は、空気正極電池への展開も可能になり、別プロジェクトとして受け継ぐ計画である。

研究成果の概要(英文)：We applied halogen (e.g., bromine)-redox systems to charge-storage electrode reactions. Activated carbon was utilized to keep reversible reactions of halogens in its micropores. An electric double layer capacitor (EDLC) was designed with a positive electrode based on such redox reactions involved mainly by bromide. Furthermore, a hybrid capacitor with a lithium metal anode and a lithium-ion battery with a graphite anode were proposed by combining bromine redox-based positive. Optimum electrolytes were investigated for the various cell systems. We have also developed reversible battery systems with a magnesium metal anode with bromide-based electrolytes. We attempt to apply such novel magnesium-bromine systems to usual, closed rechargeable magnesium batteries as well as magnesium air batteries. Our new projects will focus on these novel systems.

研究分野：電気化学、特に二次電池およびキャパシタの材料化学

キーワード：電池 キャパシタ ハロゲン 炭素電極 蓄電 マグネシウム負極 マグネシウム電解液 マグネシウム空気電池

1. 研究開始当初の背景

現在の電気二重層キャパシタは活性炭電極が使われ、高表面積化賦活によって二重層容量を増加させてきた。しかしながら、この従来の方策でこれ以上エネルギー密度を向上させるのは困難である。

一方、電気二重層の利用に限界を認め、二次電池のようにレドックス(ファラデー)性の蓄電機構に基づいた、疑似容量材料の探索も世界的になされている。日本のみならず、韓国や欧州の研究例も多く、Li二次電池の正極材に類似した金属酸化物がその代表例である。本申請者はこのような探索を否定するものではないが(実際にテーマにもしている)、希少金属が必要で(Ruなど)、非水系で活性な材料が少ない(電池系との違い)、サイクル特性が安定でない、容量の電位依存性が消し去れず電池との区別があいまい、など、実用化に対しては非常に多くの問題が存在する。このような状況を打破するためには、斬新な発想の蓄電機構と材料の検討が必要である。

2. 研究の目的

本研究は、次世代型蓄電デバイスの開発を目的とし、蓄電機構の見直しと再構築を行い、見出した新現象と新理論を適用することにより、従来限界とされてきたキャパシタの限られた性能にブレークスルーを与える。技術の核心は、正極にハロゲンレドックス反応を導入することである。しかもこれは電解液のレドックス反応を正極で起こさせるという新しい技術である。これは、本申請者の独創技術である。この正極に対し、通常の EDLC 負極、Li 電池負極、金属負極、合金負極など、様々な負極の適用が見込まれ、さらには、水系から、有機溶媒非水系、イオン液体系など電解液のマッチングと最適化も図る。この検討により、従来キャパシタでは及びもつかない、高電圧・高容量な非対称キャパシタ、ハイブリッドキャパシタ、電池を構成し、エネルギーとパワーを両立した新機軸の蓄電デバイスを創出する。

このように、本研究は高性能キャパシタ開発が困難な現状に対し、斬新な指針を与えることができる。学術的には電極材料における「界面電荷貯蔵の新体系の構築」を促すことができ、蓄電分野における実用性と高性能の両立を真に保証する戦略となる。焦点を当てているハロゲン化学種は、非常に安価な材料であり、高性能キャパシタ開発で問題であった実用性を欠いた材料選択から脱却することが可能となる。このように学術的にも社会的にも本研究の成果には強い浸透力が期待できる。

3. 研究の方法

ハロゲンレドックス電荷蓄積の機構解明

蓄電容量から判断できることとして、電解液のハロゲン成分が電極の電荷貯蔵に確実に関わっているにも関わらず、なぜそれが可能

なのかが、十分に理解されていない。そこで、電極界面のハロゲンの状態にそのカギがあると考え、電荷貯蔵が起こる条件の把握と、その機構を解明する。これらハロゲンと炭素材料電極との相互作用については、Kolthoff, I.M.; Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 48, 291 (1929) さらに Watson & Parkinson; Industrial and Engineering Chemistry, 47, 1053 (1955) といった古典的な研究も大いに参考になる。これらの情報から、ハロゲン種は炭素電極表面の官能基との相互作用により固定化されている可能性があり、それを仮説として固定状態を解明する。ハロゲンの容量増大効果が表れる電極を「正極」として、通常の活性炭負極と組合せ、キャパシタシステムを構築する。この際、電解液は水系、非水系、両者を試みる。初年度は「基本系」である水系に重点を置き、水系でありながら高電圧作動と高容量が両立できる条件を探索する。

具体的には、新規な容量特性を精査する材料として、活性炭電極をベースとし、作動電位が高く、取り扱いが比較的容易な臭素系の化学種が電極に固定されるメカニズムを解明する。これまでの検討では、電極をあらかじめ臭素水で処理すると、電解液中の臭素イオンによる電荷蓄積が効果的に起こることが判っている(S. Yamazaki, T. Ito, M. Yamagata, and M. Ishikawa, The 218th ECS Meeting, #312, Las Vegas, USA, Oct. 10- 15, 2010.)。 ということは、単純な吸着現象ではなく、化学結合が関与した、単純ではない電荷貯蔵機構が存在するはずである。

まず、この重要課題に答えるための基礎物性解析として、電極表面の臭素の存在状態を確認する。必要に応じて、現有設備のXPS装置も用いる。この情報に基づき、前処理の効果とその導入の合理性を確認し、改良すべき電極処理プロセスがあれば実施する。これらにより電極界面のハロゲン受容特性に影響を及ぼす表面因子を明らかにする。

次いでハロゲン効果を受けた正極の容量挙動の基礎解析を行う。特に容量成分挙動に注目する。

解析 サイクリックボルタンメトリにより、電位依存性ならびに走引速度依存性を調べる。

解析 交流インピーダンス測定(インピーダンスアナライザは現有)により、電荷移動応答、拡散応答あるいはトランスミッションライン応答に注目し、それぞれの容量成分の周波数依存を解析する。

非水系キャパシタの構築

元々高エネルギー密度の非水系にさらに臭素レドックスを活用する(充放電は同様にマルチチャンネル充放電コントローラを使用)。二重層キャパシタで最も高性能な非水系キャパシタが限界に達しているため、さらに臭素で高容量化する本課題は、確実なブレークスルーが狙える最も興味深いトピックの一つである。

る。すなわちサイクル特性と長期安定性が確保できれば、**決定的な高性能が可能**である。ここでは各種レートを変えた連続測定プログラムシーケンスにより数時間から2日ほどに及ぶ測定で、信頼性も含めて計測と解析を行う。

非対称セル(ハードカーボン負極、リチウムイオンと臭素含有電解液、臭素効果正極を用いたハイブリッド-電池セル)を組み、端子間電圧が3V以上で、理論から予想した容量増加が認められるか検証する。両極の理論容量とイオン電位依存容量特異性から判断し、両極のマスバランスを最適化し、最大限の実用容量発現を試みる

二次電池など応用デバイス系の総合開発

デバイス化の検討を進め、ハロゲン系に適すると我々が判断しているマグネシウム金属二次電池をハロゲン系で構築する。この電池に適するとみられるハロゲン化物の配位状態を制御した電解液の開発に成功しており、その電解液を応用してハロゲンレドックスとマグネシウムレドックスを共存させた電解液系を開発する。また、正極反応はこれに限らず、ハロゲンをメディエータとして利用した空気正極(酸素のレドックス反応利用)、マグネシウムの正極インターカレーション反応系についても余力があれば検討する。検討事項として、容量だけではなく**高速充放電性能**、さらに**限界作動電圧の拡大**、すなわち**高出力密度と高エネルギー密度**の両立を追求した、次世代製品に応用可能な条件を満たしたモデルデバイスを構築する。開発にはセルシステム用真空デシケータ、マルチチャンネル充放電コントローラを活用する。

4. 研究成果

(H26年度)

本研究は、ハロゲンレドックスを利用した蓄電デバイスの多様な展開として、正極ではハロゲンによる電荷貯蔵、負極では、非ファラデー反応、リチウム吸蔵、その他金属貯蔵など、様々な展開が期待できる。26年度では、正極は臭素貯蔵の反応機構の増進、そして負極は主に新発見のマグネシウム金属の溶解析出挙動について調査した。電解液は臭素によるレドックス利用を意識し、常に臭化物イオン含有系としている。まず、正極反応とそれを利用したキャパシタに関しては、バインダなどを用いた合剤電極系は、活性炭繊維布系よりも、効率や貯蔵の可逆性が低下することが判ったが、これは正極活性炭の細孔構造による見かけの効果ではなく、確かに特有のバインダによる影響であることが明確になった。この結果は、臭素のレドックスを利用する系では、電極の補助材についても最適化が必要なことを示している。また、電池系に関しては、マグネシウム金属の充放電について、これまで誰も報告していない、大電流かつ高可逆性が発現した。このように、臭素正極反応の材料条件についての理解進展

と、特にそれと組み合わせる負極反応の開発に大きな進展があった。

(H27年度)

我々の見出した活性炭などのマイクロ多孔性炭素を用いた電荷貯蔵について、新規方法論を見出しており、1年目の電極条件探索からさらに詳細を詰める検討を行った。その結果、バインダ種、炭素材料種によって臭素に基づく電荷貯蔵の特性が変化することが明らかになった。電荷貯蔵能力が不足する場合、電圧保持を行うと特性が改善されることが明らかになり、このような作動モード選定によって高性能化を目指す方針が得られた。また、電解液についても進展が見られた。

一方、マグネシウム電池系については、我々の電解液がなぜ良好なのか、高エネルギー解析系を利用して、電解液の構造解析を行った。その結果、マグネシウムイオンと、ハロゲン化物イオン、さらには溶媒の関与する特異な溶媒和構造が示された。この情報を基にして、反応機構の解明が進展した。

(H28年度)

当該年度では特に、電解液の条件、具体的には、非水有機電解液に於いて、ハロゲンの電極レドックスが可能になる系を探索した。その結果、溶媒が多成分の系で、ハロゲン化物塩が十分に溶解、そしてハロゲンの貯蔵が起こり、かつ充放電が可逆的に可能な系が見出された。実用上は、充放電効率をまだ引き上げる必要があるなどの課題があるが、水系やイオン液体系電解液のみでしか作動しなかった状況から大きく進歩した。また、炭素材料種によってハロゲンに基づく電荷貯蔵の特性が変化することと、作動モードによってハロゲンレドックスの貯蔵効率が変わることを確認し、高性能化のための条件探索が進展した。

一方、マグネシウム電池系については、放射光分析手法を利用して、電解液の構造解析を行った。これは前年度に引き続き進めたが、マグネシウムイオン、ハロゲン化物イオン、溶媒の関与する溶媒和構造がより明確になった。この情報と、電池特性との相関が明確になり、電解液の独自性がより明確になった。この情報を基に、負極のサイクル特性向上に成功した。

(H29年度)

これまでの検討で、ハロゲン利用の正極反応は、水系、イオン液体系では安定であり、一方、非水系有機溶媒系では使える溶媒が限定的で、容易ではないことが判明している。そこで本年度は、ハロゲン利用を安定的に発現できる電解液系の再考を行い、特に、自己放電の少ない系を見出すこととした。すなわち、実デバイスとしてのアプローチを測るために、充放電効率、保存安定性を重視した電解液系の構築を目指した。検討の結果、通常の溶媒系では、充放電効率がこれまでで最も高い系を見出した。これまで最も高い充放電効率を示したイオン液体系よりは劣る

ものの、95%を超えるクーロン効率は特筆できる。このような系は溶媒に DMSO を主とすると構築可能であることが判明した。また、この臭素系の反応を保持するのに適したミクロ多孔性カーボンの開発も行い、ミクロ孔のまま細孔体積を増加させる手法を見出した。この炭素は硫黄を保持する正極としても活用可能であった。

一方、多価電池系の構築は 26 年度に発見した重要な成果、すなわち臭化マグネシウムを非水系溶媒に溶解させた電解液は、マグネシウム金属の充放電を可逆化し、かつ正極では臭素のレドックスに基づいた電荷貯蔵が可能になるという、新しい系を我々は見いだしている。29 年度では、この系におけるハロゲンの役割と溶液構造の影響を解明し、負極反応の可逆性についての影響を調べた。また、モスクワ州立大学と、正極として空気極の反応と組み合わせることを開始した。つまり酸素を活物質として用いる正極の検討を行った。正極反応の電荷貯蔵や触媒反応としての活性化因子の調査を進め、このマグネシウム-空気二次電池の基礎特性が得られ、国際共同研究として電池討論会で研究発表を行った。この研究は、本科研終了後も継続し、将来型の安価かつ超高容量な蓄電デバイスとして実現させる所存である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

S. Okabe, S. Uchida, Y. Matsui, M. Yamagata, M. Ishikawa: Performance Enhancement of Rechargeable Sulfur Cathode Utilizing Microporous Activated Carbon Composite, *Electrochemistry*, 査読有, 85, 2017, 671-674, DOI: <http://doi.org/10.5796/electrochemistry.85.671>

S. Usuki, S. Uchida, Y. Matsui, M. Yamagata, H. Hinago, M. Ishikawa: Preparation of Micropore-rich High Surface Area Activated Carbon from N-doped Carbon Precursor and Its Application to Positive Electrode in Lithium-sulfur Battery, *Electrochemistry*, 査読有, 85, 2017, 650-655, DOI: <http://doi.org/10.5796/electrochemistry.85.650>, 平成 30 年度電気化学会論文賞受賞

S. Yamazaki, T. Ito, Y. Murakumo, T. Shimooka, M. Yamagata, M. Ishikawa: Hybrid Capacitors Utilizing Halogen-based Redox Reactions at Interface between Carbon Positive Electrode and Aqueous Electrolytes, *Journal of Power Sources*, 査読有, 326,

2016, 580-586, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.021>

T. Tsuda, I. Kokubo, M. Kawabata, M. Yamagata, M. Ishikawa, S. Kusumoto, A. Imanishi, S. Kuwabata: Electrochemical Energy Storage Device with a Lewis Acidic AlBr₃-1-Ethyl-3-methylimidazolium Bromide Room-temperature Ionic Liquid, *Journal of The Electrochemical Society*, 査読有, 2014, 161, A908-A914, DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/2.029406jes>

[学会発表](計 30 件)

石川 正司: FSI(FSA)アニオンが寄与する LIB 電解液の特性と充放電性能, 触媒・電池元素戦略研究拠点 12 回公開シンポジウム, 2018. 特別招待講演

廣田 尚也: キャパシタを高性能化する新規材料の開発, 第 22 回関西大学先端科学技術シンポジウム, 2018.

上野 浩明: 高濃度電解液を用いた臭化物イオンレドックスキャパシタの電気化学特性, 2017 年度第 3 回関西電気化学研究会, 2017.

小長谷 健太: スルホン系電解液を使用したマグネシウム空気二次電池の実現可能性の検討, 2017 年度第 3 回関西電気化学研究会, 2017.

上野 浩明: 臭化物イオンのレドックス反応を利用したキャパシタにおける高濃度電解液の適用, 第 58 回電池討論会, 2017.

小長谷 健太: スルホン系電解液を使用したマグネシウム空気二次電池における正負極での反応機構の検討, 第 58 回電池討論会, 2017.

M. Ishikawa: Lithium-ion Capacitor Utilizing 3-D Current Collector with Bis(fluorosulfonyl)Imide-based Electrolyte, 232nd ECS Meeting, 2017. Invited Lecturer

D. Kotatha: Preparation and Characterizations of Gelatin Electrospinning for Used as Nonaqueous Electrolyte in Electric Double-layer Capacitor, 2nd International Conference on Engineering and Technology for Sustainable Development (ICET4SD), 2017. The Best Paper 受賞

石川 正司: ハイパワー・長寿命なキャパシタとさらなる性能向上への技術, 革新型蓄電池セミナー, 2017. 招待講演
榎 綾子: 臭化物イオンを用いた非水系レドックスキャパシタ安定化を可能にする正極材料及び作動条件の最適化, 2016 年度第 3 回関西電気化学研究会, 2016.

M. Ishikawa: Important Technical Elements to Enhance Electrochemical Capacitor Performance, Pacific Rim

Meeting on Electrochemical and Solid-state Science (PRiME 2016), 2016.
M. Ishikawa: Novel Electrochemical Capacitors Based on Tailoring Materials to Enhance Power and Energy, 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2016. Oral Invited Presentation
三宅 智也: ハロゲン化物のレドックス反応を利用した新規二次電池の開発, 第5回 JACI/GSC シンポジウム, 2016.
M. Ishikawa: New Material Design for Enhancing Performance beyond Conventional EDLC Technology, 2016 International Conference on Advanced Capacitors (ICC2016), 2016. Invited Talk
A. Maki: Influence of Activated Carbon Properties on Positive Electrode Performance for Non-aqueous Redox Capacitor Utilizing Bromide Reactions, 2016 International Conference on Advanced Capacitors (ICAC2016), 2016.
濱上 弘行: ヨウ化物レドックス正極と炭素負極を用いたナトリウムイオン電池の開発, 電気化学会第83回大会, 2016.
横 綾子: 非水系臭化物イオンレドックスキャパシタの高容量化を可能にする正極構成材料およびその作動条件の検討, 電気化学会第83回大会, 2016.
石川 正司: 蓄電デバイス用材料技術とキャパシタへの展開, 第7回 [国際] 二次電池展~バッテリー ジャパン~, 専門技術セミナー, 2016. 招待講演
三宅 智也: ハロゲン化物のレドックス反応を用いた二次電池における電解液組成の検討, 2015年度第3回関西電気化学研究会, 2015.
濱上 弘行: ヨウ化物レドックス正極を用いた新規ナトリウムイオン電池の開発, 日本化学会秋季事業第5回 CSJ 化学フェスタ 2015, 2015.

⑳三宅 智也: 臭素のレドックス反応を利用した二次電池における電解液系の検討, 2015年電気化学秋季大会, 2015.

㉑副田 和位: マグネシウム負極を可逆化する非エーテル系電解液の構築, JST-ALCA-SPRING マグネシウム電池用電解液ワークショップ, 2015.

㉒K. Soeda: Reversible Deposition and Dissolution of Mg Negative in Non-Ethereal Electrolyte, The 227th ECS Meeting, 2015.

㉓桑畑 進: 多価金属イオン蓄電池としてのアルミニウム利用の可能性の追求, 電気化学会第82回大会, 2015.

㉔谷口 隆基: 臭化物イオンのレドックス反応を適用した非水系レドックスキャパシタの可能性, 2014年度第3回関西電気化学研究会, 2014.

- ㉕小久保 樹: アルミニウム二次電池用グラファイト正極の電極挙動, 第55回電池討論会, 2014.
- ㉖M. Yamagata: Use of a Biopolymer-based Binder for High-voltage Operation of Positive Electrode in Lithium-ion Battery, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2014.
- ㉗石川 正司: リチウムイオン電池とキャパシタ 新しい高性能化コンセプトの探求, 平成26年度第1回カーボンナノ材料研究会, 2014. 招待講演
- ㉘石川 正司: 活性炭をベースとしたキャパシタ電極のための新しい性能向上技術, 活性炭技術研究会第152回講演会, 2014. 招待講演
- ㉙M. Ishikawa: Novel Electrode Material Design for Advanced Supercapacitors, International Unions of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2014 (IURMS-ICEM 2014), 2014. Invited Lecturer

[図書](計2件)

石川 正司 他: シーエムシー出版, 太陽熱発電の最新動向, 2014, 87-100.

M. Ishikawa 他: Springer, Encyclopedia of Applied Electrochemistry, 2014, 1779-1786.

[その他]

ホームページ

関西大学学術情報データベース

<http://gakujo.kansai-u.ac.jp/profile/ja/da93ad8rb8c00fa7HW7f16k0bc.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川 正司 (ISHIKAWA, Masashi)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号: 30212856

(2) 研究分担者

山縣 雅紀 (YAMAGATA, Masaki)

関西大学・化学生命工学部・准教授

研究者番号: 80527119