

ナノワイヤーを電極に用いた電気化学キャパシタと 電気伝導性ナノ粒子の開発

Nanowire Electrodes for Electrochemical Capacitors and Nanoparticles for Current Conduction

H28海自55

派遣先 PRiME2016 (アメリカ合衆国・ホノルル)

期 間 平成28年10月2日～平成28年10月7日 (6日間)

申請者 京都工芸繊維大学 助教 中 西 英 行

海外における研究活動状況

研究目的

電気化学キャパシタは、電荷を貯蔵するメカニズムの違いから、スーパーキャパシタと疑似キャパシタに分けられる。スーパーキャパシタは、電気二重層の形成によって電荷を蓄える。静電容量は理論的には電極の表面積に比例するので、多孔質で大きな表面積を有する材料が電極に用いられる。一方、疑似キャパシタは、可逆的な酸化還元反応を示す物質をそれらの電極内部に析出させ、化学反応を利用して擬似的に静電容量を増加させている。エネルギー密度を高くするためにこれまでに様々な電極が提案されているが、電極の内部抵抗が高いと電荷輸送が妨げられ性能が低下することがよく知られている。本研究では、電極の構造や材料の開発によって内部抵抗を極限まで抑制し、エネルギー密度と電力密度を向上させることを目的に研究を進めている。

海外における研究活動報告

スーパーキャパシタは、蓄電池よりも高い電力密度とコンデンサよりも大きなエネルギー密度をあわせもつことから、大きな注目を集めている。この独自の性質は、蓄電池とコンデン

サの性能のギャップを埋めるのに理想的と考えられており、電力平準化やエネルギー回生に利用が期待されている。スーパーキャパシタの電極には、多孔質で大きな比表面積を有する材料を利用し、電解質と電極の界面で電気二重層を形成することで電荷を蓄える。電気二重層は、電極表面へのイオンの物理的な吸着によって形成されるので、蓄電池よりも電荷貯蔵が速く、電力密度が高いことが特徴である。しかし、二重層容量は小さいため、エネルギー密度が低い値に制限される。この課題を克服するために、疑似キャパシタは電極の細孔の中に、可逆的にレドックス反応する物質を埋め込むことで、化学反応を利用して擬似的に静電容量を大きくしている。スーパーキャパシタと比べると、疑似キャパシタのエネルギー密度は高いが、電荷移動や物質輸送が遅くなるため、電力密度が低下する傾向がある。多くの疑似キャパシタは、エネルギー密度を向上させるために、スーパーキャパシタが本来有する高い電力密度を犠牲にしており、充放電速度は数百mV/sに制限されている。このような背景からも、レドックス反応を有効に利用し、スーパーキャパシタと同等の電力密度を維持しながら、エネルギー密度を向上させる方法の開発が望まれている。

スーパーキャパシタや疑似キャパシタの内部抵抗は電荷輸送に遅れを生じさせ、エネルギー散逸を引き起こし、その結果、電力密度やエネルギー密度を低下させる原因となっている。このことから、これまでに内部抵抗を抑制させるための様々な工夫がなされてきた。内部抵抗には多くの因子が関係しており、電極自身の電気抵抗や細孔内部のイオン抵抗、集電極と電極の界面抵抗や、電極の粒界抵抗などが考えられている。本研究では、垂直に配列した金属のナノワイヤーを、疑似容量性を示す導電性高分子で被膜した電極の特性について詳しく調べた。特に、内部抵抗を大きく抑制するような電極の構造を設計したところ、50V/sの速い速度で充放電を行っても、容量性の性質を示し、優れたレート特性を有することが分かった。また、高分子被覆膜の厚みが増すにつれ、一定の電力密度を維持しながら単調にエネルギー密度は増加した。この研究に関連する成果は、平成28年10月2日から7日にホノルルで開催された国際学会PRiME2016(アメリカ電気化学会・韓国電気化学会・日本電気化学会共催)に出席し、口頭発表した。同会議は、電気化学に関連するセッションを幅広く設けており、アジアや北米から多くの研究者が参加する世界最大級の会議である。申請者は、Nanowire Electrodes for Electrochemical Energy Storage and Nanoparticles for Current

Conductionという題目で招待講演を行い、これまでに行ってきた金属ナノワイヤーやナノ粒子をベースにした材料開発研究の成果を総括した。講演では、一次元配列したナノワイヤーを電極に用いたスーパーキャパシタや疑似キャパシタの特徴などについて述べたが、この他にも、低温で崩壊し導体に転移する金属ナノ粒子の研究について、最近得られた研究成果も報告した。その他にも、様々な研究発表を聞くことができ、研究者と意見交換することで、多くを学ぶことができた。同会議では非常に多くの興味深い研究成果が発表されており、大変有意義な時間を過ごすことができた。この場をお借りし、ご支援いただいた村田学術振興財団の皆様方に深く御礼申し上げます。

**この派遣の研究成果等を発表した
著書、論文、報告書の書名・講演題目**

- 1) “Fast Ion and Electron Transport in a Supercapacitor Based on Monolithic Nanowire-Array Electrodes Prepared from a Defect-Free Anodic Aluminum Oxide Mold” Nakanishi, H., Kikuta, I., Kawabata, Y., Norisuye, T., Tran-Cong-Miyata, Q. & Segawa, H. *Adv. Mater. Interf.*, 2, 1500354 (2015).
- 2) “Metal-Organic Coaxial Nanowire Array Electrodes Combining Large Energy Capacity and High Rate Capability” Nakanishi, H., Kikuta, I., Segawa, H., Kawabata, Y., Kishida, R., Norisuye, T. & Tran-Cong-Miyata, Q. *ChemSusChem*, in press.