

レドックスフロー電池電極に向けた 高表面積で通液可能な炭素モノリスの開発

岩村 振一郎*

Development of Liquid-passable Porous Carbon Monoliths for Redox Flow Battery Electrodes

Shinichiroh IWAMURA*

For redox flow battery electrodes, liquid-passable carbon materials with a high surface area are required. Our group developed porous carbon monoliths with a particle-aggregation structure by modifying the preparation condition of the precursor of resorcinol-formaldehyde resin particles. The resulting porous carbon monolith has a high liquid passability but too low density for usage as an electrode material. In this study, the density of porous carbon monoliths was controlled by mechanical compression of the precursor resin. As a result, the technique to control the density was established in a wide range. The results of the water-flow tests through the monolith with a higher density show a very low-pressure drop. While the surface area of the monoliths decreased with the increase in density, it could be increased by simple CO₂ activation. In conclusion, the porous carbon monolith can be expected to be used as a high-performance electrode for redox flow batteries.

1. 背景と目的

現在、化石燃料や原子力への依存低減に向けて太陽光や風力など自然エネルギーを利用した発電のシェア拡大が進められている。これらの発電方法は発電量が安定しないため、大規模な蓄電設備の併設が必要である。この蓄電設備として、長寿命で大型化が容易という特徴が期待されるレドックスフロー電池が注目されている。レドックスフロー電池は電解液中の金属イオンの酸化還元反応によりエネルギーを貯蔵する二次電池であり、電池セルから独立したタンクに貯蔵した電解液をセル内に流通させながら充放電するため、既存の二次電池と比べて大容量化が容易である。この電池における電極の種類や構造は、充放電反応の過電圧や反応場の表面、電解液の通液特性を決定することから非常に重要である。現在運用されている電池セルには径が数 μm の繊維状炭素から成るシート電極が用いられているが、表面積がそれほど大きくないため、効率的に電極反応を進行できているとは言い難い。このため、高性能なレドックスフロー電池の開発に向けて、高導電性かつ高表面積で液体流通性が高く、長期間安定して使用できる電極用炭素材料の開発が求められている。

レドックスフロー電池の電極材料に多孔質炭素を使用することで表面積の増加による電極重量および体積あたりの充放電速度の大幅な向上が期待できる。しかし、一般的な多孔質炭素は粉末状であるため、電解液を流通させるためにはバインダー等を用いて成形する必要があり、通液する際の流体抵抗が大きくなってしまふ。低い流体抵抗かつ、細孔内に円滑に電解質を拡散させるためには、十分な通液孔を導入した一体成型（モノリス状）の炭素材料を利用することが望ましい。さらに、電極の小型化のためには通液孔は必要最低限であることが望ましく、空隙率の最適化も必要である。そこで本研究では、低圧力損失で電解液を流通可能で電極反応を円滑に進行させることができるレドックスフロー電池用電極材料として、表面積や空隙率を精密に制御できるモノリス状多孔質炭素を開発することを目的とした。

2. 実施内容

本研究では、湿式手法により球状粒子が得られ、形状を保持したまま炭素化可能なレゾルシノール-ホルムアルデヒド (RF) 樹脂に着目した。筆者らのこれまでの検討により、マイクロサイズの粒子状RF樹脂が得られる合成条件を元に原料濃度を大きくすることにより、RF粒子同士が連結してモノリス化し、その形状のまま炭素化が可能であることを見出している。この方法で得られるモノリス状の炭素材料は、電解液を通液するために十分なサイズの空隙がモノリスを構成する粒子の間隙に存在し、粒子外表面および内部に存在する細孔の表面が十分な面積を有するため、効率的な電極反応の進

2023年3月3日 受理

* 豊田理研スカラー

北海道大学大学院工学研究院応用化学部門

行が期待できる。しかし、従来の条件ではモノリスの密度が小さいため、モノリス体積あたりの表面積が小さく、電極の小型化に繋げることは困難である。そこで、モノリス状RF樹脂が柔軟性を有していることに着目し、モノリス体を物理的に圧縮することで高密度化を図った。さらに、細孔径が2 nm以下のマイクロ孔の導入による表面積向上に向けて、炭素化後にCO₂を賦活剤とした賦活処理を実施した(図1)。

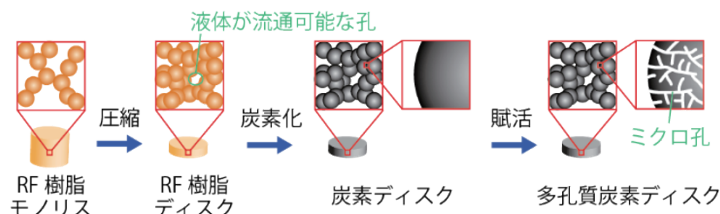


図1 多孔質炭素モノリスの合成スキーム。

3. 得られた成果

作製したモノリス状多孔質炭素の外観およびSEM像を図2に示す。試料の外観より、炭素化前のRF樹脂と比べてわずかに収縮しているものの形状を保持したまま炭素化していることがわかる。SEM像より、これら試料は圧縮処理の有無に関わらず、径が約2 μmの粒子から構成されており、圧縮処理を加えることにより粒子間の空隙が狭まったことが判明した。本手法で得られるモノリスの密度は未圧縮処理の場合で0.10 g/cm³、最も圧縮したモノリスで0.43 g/cm³と広い範囲で制御することに成功した。これらの試料の空隙率はそれぞれ94%と76%となり、圧縮処理により粒子が連結した構造を保持したまま内部の空隙を約1/4まで低減できたといえる。

未圧縮処理試料と圧縮処理を実施した試料の賦活前後の吸着等温線を図2に示す。ここから、いずれの吸着等温線もI型であることからマイクロ孔のみ存在しており、2-200 nm以下のメソ孔・マクロ孔はほとんど存在していないことがわかった。また、圧縮処理を加えることにより低相対圧での吸着量が大幅に低減しており、マイクロ孔容積およびBET表面積が半分以下まで小さくなっている。マイクロ孔は主に炭素化時に形成することから、圧縮処理を加えることにより炭素化時の脱ガス挙動が変化したことが影響したと予想されるが、具体的なメカニズム解明にはさらなる検討が必要である。これら多孔質炭素モノリスは1000°Cで2 hの賦活処理を行うことにより、圧縮処理の有無に関わらず試料重量が40-50%低下した。この賦活処理により、いずれの試料も低相対圧での吸着量が増加し、BET表面積が約600 m²/g増加した。このことから、本多孔質モノリスは、賦活処理を行うことで、圧縮処理による空隙率制御とは独立して、試料表面積を制御できることが判明した。

圧縮処理により粒子間空隙が縮小したモノリスは液体の通液性が変化していることが予想されるため、水流通時の圧力損失測定を行った。この結果、高密度化することにより通液抵抗のわずかな増加はみられたが、同程度の径の粒子を充填したカラムと比べ遥かに圧力損失が小さく、十分な通液パスを有しているといえた。このため、レドックスフロー電池電極内での電解液の流量から考えると圧縮処理による高密度化の影響での圧力損失の増加は無視小であると言える。

得られたモノリス状多孔質炭素のレドックスフロー電池電極材料としての初期特性を評価するために、V系電解液におけるサイクリックボルタメトリー測定を実施した。この結果、VイオンがIV価とV価の間で高効率かつ可逆的に酸化還元することがわかった。このことから、モノリス体内部に電解液がアクセス可能であり、十分な導電パスを有していることが実証できた。

謝辞

本研究の一部は豊田理研スカラーの研究助成により実施された。また、共同研究者である向井紳教授および秋山凌介氏にこの場を借りて御礼申し上げる。

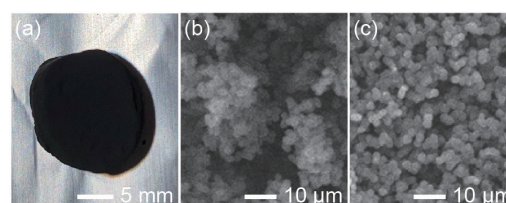


図2 多孔質炭素モノリスの(a)外観と(b, c) SEM像 (圧縮処理(b)なし, (c)あり)。

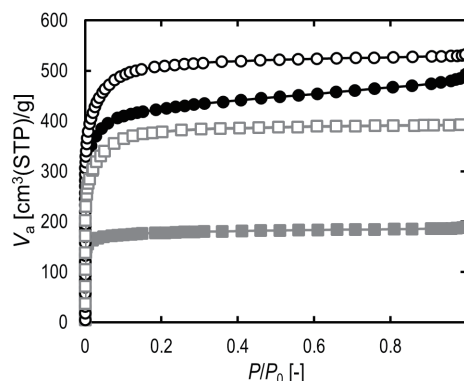


図3 賦活前後の多孔質炭素モノリスの窒素吸着等温線。(圧縮処理: ●○あり, ■□なし, 賦活: ●■なし, ○□あり)