

コンクリートキャパシタに関する基礎的研究

藤倉 裕介

概 要

本研究では、ジオポリマーベースのコンクリートに電極メッシュを埋め込み、電極間距離やメッシュ数が異なる試験体を作製し、基本的な電気化学的特性を測定した。CV試験やレート試験の結果から、電極間距離が小さく、電極メッシュ数が多いほど蓄電容量が大きくなることが分かった。また、充放電サイクル試験の結果、10万回の充放電サイクル後でも充放電が可能であることが分かった。構造物の供用期間中の充放電に対して十分な充放電可能サイクル数を有していることを確認した。電池容量としては微小ではあるが構造物を維持しつつも電極を適切に埋め込み接続する方法を検討することで、大きな蓄電容量を得ることができ、インフラモニタリングの各種センサー、夜間の補助照明、その他低消費電力の電子機器への電源として利用できる可能性があることが分かった。

Basic study on rechargeable concrete capacitors

Abstract

In this study, researchers embedded electrode meshes in geopolymer-based concrete and prepared test specimens with varying electrode spacing and mesh counts to evaluate fundamental electrochemical properties. Results from CV and rate tests demonstrated that smaller electrode spacing and a greater number of electrode meshes resulted in increased storage capacity. Charge-discharge cycle tests further confirmed that stable operation was maintained after 100,000 cycles, indicating sufficient durability to withstand repeated charge-discharge operations over the service life of concrete structures. Although the storage capacity remains relatively small, the study demonstrated that higher energy storage capacity can be achieved by establishing methods for appropriately embedding and connecting electrodes while maintaining structural integrity. This highlights the potential for application as a power source for infrastructure monitoring sensors, auxiliary nighttime lighting, and other low-power electronic devices.

キーワード：ジオポリマーコンクリート、キャパシタ、
CV試験、レート試験、充放電サイクル

§1. はじめに

持続可能な社会の実現のため、太陽光や風力などの再生可能エネルギーの導入が広がっている¹⁾。例えば、太陽光発電システムは、住宅²⁾、ビル³⁾、道路⁴⁾、海洋の浮体式設備⁵⁾の追加電源として設置されており、効率的なエネルギー利用のためには蓄電システムが必要となる⁶⁾。そのため、安価で安全で設置が容易な新しい蓄電システムが求められている。コンクリートは、安価で耐久性が高いことから、建物、橋、道路、建物などの構造物の建設材料として広く使用されている。コンクリートに蓄電機能を追加することで、構造的な用途とは別に新たな巨大蓄電システムとして利用することができる。コンクリートを蓄電システムとして利用する研究例としては、電池型とコンデンサ型の蓄電装置に大別される。電池型の蓄電装置は、異なる材料の電極を用いた非対称構造を有し、一般的な電池の充放電メカニズムを応用している⁷⁾。また、正極と負極には異なる金属または金属酸化物を用いて、正極と負極によって生じる電位差を利用する方法も研究されており⁸⁾、正極にはAl、Mg、Ni、Fe、Znを使い、負極にCuを用いた研究例がある⁹⁾。放電時には、正極側では還元反応が生じ負極側では酸化反応が生じるが、再充電可能であるためには、電極での反応が可逆的であることが必要である¹⁰⁾。また、長期間供用されるコンクリート構造物を蓄電システムとして利用するためには、充放電可能なサイクル数も重要な要素となる。一般的なリチウムイオン電池のサイクル寿命は数千サイクルでと言われており寿命は10年以下とされている¹¹⁾。一方、コンデンサ型の蓄電装置は、化学反応ではなくイオンの移動などの物理現象を利用して充放電を行うため、充放電サイクルの寿命は100万サイクル以上と長いことが知られている¹²⁾。Saafiらは、セメントを用いずにアルミナシリカ粉末とアルカリ溶液を混合して硬化する材料であるジオポリマーコンクリートの充放電性能について調べ、コンデンサ型の充放電デバイスとして利用可能であることを報告している¹³⁾。セメント系材料を用いた既往の蓄電システム¹⁴⁾、¹⁵⁾では、蓄電システムとして機能するためには、硬化体が高い含水状態であることが必要である。一方、ジオポリマーでは非晶質のマトリクス中をアルカリイオンが移動することで高い導電性を示すため、コンクリートが含水状態でなくても蓄電システムとして機能することを利点として挙げている。

以上より本研究では、ジオポリマーコンクリートをマトリクスとし、電極メッシュ数や電極間隔の異なる

試験体を作製してサイクリックボルタンメトリー試験(CV)、レート試験、および充放電サイクル試験を実施して基本的な電気化学特性を確認した。本論文では、著者らの既往の研究成果¹⁶⁾の一部を報告するものである。

§2. 試験概要

2.1 使用材料および配合

ジオポリマーコンクリートの配合は、重量比でフライアッシュを35%、珪砂を44%、ケイ酸カリウム溶液(純正化学株式会社製)を21%とした。フライアッシュと珪砂の組成をTable 1およびTable 2に示す。フライアッシュと珪砂をモルタルミキサーで3分間乾式混合し、ケイ酸カリウム溶液を加えて更に6分間湿式混合してジオポリマーコンクリートを作製した。試験体の寸法は50×50×50mmとして木製型枠を作製し、電極となる金属製メッシュを型枠中央に平行に設置してジオポリマーコンクリートを打設した。コンクリートが入った型枠を80℃の恒温室で6時間高温養生し、養生後に脱型して試験体とした。SUS304製の金属メッシュを電極として使用し、メッシュ数の異なる5種類のメッシュを使用した。試験体は電極間の距離とメッシュ数が異なる6種類を作製した。2枚の電極メッシュ間の距離とメッシュ数をTable 3に示す。なお、メッシュ数は1インチ(25.4mm)あたりの網目の数を表している。作製後の試験体の状況をFig. 1に示し、

Table 1. Chemical composition, particle bulk density, and surface area of fly ash.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Bulk density (g/cm ³)	Surface area (cm ² /g)
Fly ash	64.5	23.9	4.8	5.3	0.58	0.16

Table 2. Chemical composition of Silica sand.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Ig. loss
Silica sand	95.93	2.33	0.07	0.38	0.53	0.58	0.02	0.16

Table 3. Distance between electrodes and number of electrode meshes of specimens.

Sample ID	Distance between electrodes (mm)	Number of electrode mesh
10M-5	5	10
10M-10	10	10
250M	5	250
150M	5	150
60M	5	60
30M	5	30

電極に使用したステンレスメッシュの写真を図. 2 に示す。

2.2 試験方法

電極のメッシュ数や電極間距離が試験体の充放電メカニズムに及ぼす影響を明らかにするためにサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を実施し、電位変化に対する電流応答を確認した。CV測定は電気化学アナライザー (HZ-5000、明電北斗株式会社) を使用して、電圧範囲 $-0.6 \sim 0.6 \text{ V}$ で $25, 100, 200 \text{ mV/s}$ の掃引速度で測定した。試験体の比静電容量を決定し、レート試験を用いて蓄電性能を評価した。サンプルの比静電容量は、微小電圧ステップを流れる電荷量とその電圧から導出し、レートおよびサイクルテストは、充放電システム (EF-7100P、エレクトロフィールド株式会社) を使用して、 $0 \sim 1.2 \text{ V}$ の電圧範囲で定電流充放電条件下で測定した。Table 4 に、レート試験で使用する充放電条件を示す。レート試験の電流値は $0.01 \sim 0.3 \text{ mA}$ とし、充放電プログラムは目標電圧に達していなくても 6 時間の充電後に強制的に放電するように設定した。試験体の比容量は充放電結果から計算し、クーロン効率は充放電中に発生した電流量から計算した。エネルギー密度は放電エネルギーを使用して計算し、電力密度は、放電中の平均電圧と電流値から求めた。さらに、試験体の電気化学的安定性を評価するため、充放電サイクルを繰り返すサイクル試験を実施した。また、サイクル試験による試験体の電気化学的特性の変化を観察するため、レートテストと電気化学インピーダンス分光法 (EIS) を実施した。EISは、繰り返し充放電中の試験体の内部抵抗の変化に基づき、劣化の影響を評価した。サイクル試験は、充放電システム (HJ1001SD8、明電北斗株式会社製) を使用して、 $15 \mu\text{A}$ の電流値で繰り返し充放電することにより試験を実施した。EISは、電気化学測定装置 (HZ-7000、明電北斗株式会社) を使用して、バイアス電圧 0 V で $1 \text{ Hz} \sim 10 \text{ kHz}$ の周波数範囲で実施した。

§3. 試験結果および考察

掃引速度 $25, 100, 200 \text{ mV/s}$ での CV 曲線について、CV 中の電流応答から比静電容量に変換した結果を図. 3 に示す。 $0 \sim 0.6 \text{ V}$ と $-0.6 \sim 0 \text{ V}$ の電圧範囲はそれぞれ充電と放電に対応し、正極と負極の対応は 0 V で反転している。すべての試験体において CV 曲線は対称形を示し、電気二重層コンデンサと同様の長方形の CV 曲線を示すことが分かる。掃引速度 25 mV/s では、充電側の 0.6 V と -0.6 V 付近で、電極メッシュが細かく

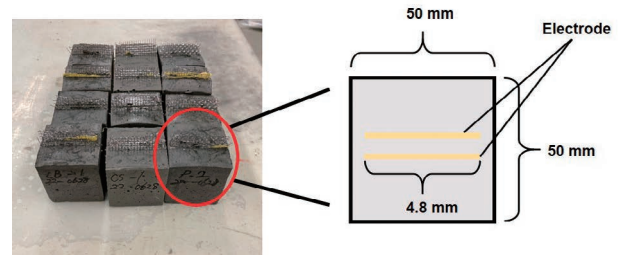


Fig. 1. Photographs and dimensions of specimens.

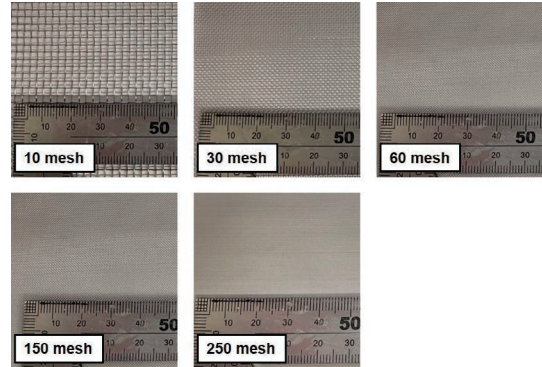


Fig. 2. Metal mesh with different mesh fineness used for electrodes.

Table 4. Charging and discharging condition for the rate test.

Pattern number	Current value (μA)	Number of charge-discharge cycles
1	100	5
2	10	2
3	15	2
4	20	2
5	30	2
6	50	3
7	80	3
8	100	5
9	200	5
10	300	5

なるにつれて電流値が増加する。これは、コンクリート中の水分が電極とコンクリートが接触する界面で分解し、不可逆反応を表す非対称の CV 形状が部分的に現れたことを示唆している。すべての試験体において異なる掃引速度での CV 曲線のサイズはほぼ同様であり優れた応答速度特性を持っていることを示している。異なる電極間距離の試験体の CV 曲線を図. 3 (a と b) に示す。CV 内の比静電容量は、電極間距離が短いほど高くなり、曲線の平坦部分での最大比静電容量は、 $10\text{M}-10$ と $10\text{M}-5$ で、それぞれ $13 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ と $23 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ を示す。異なるメッシュサイズにおける CV

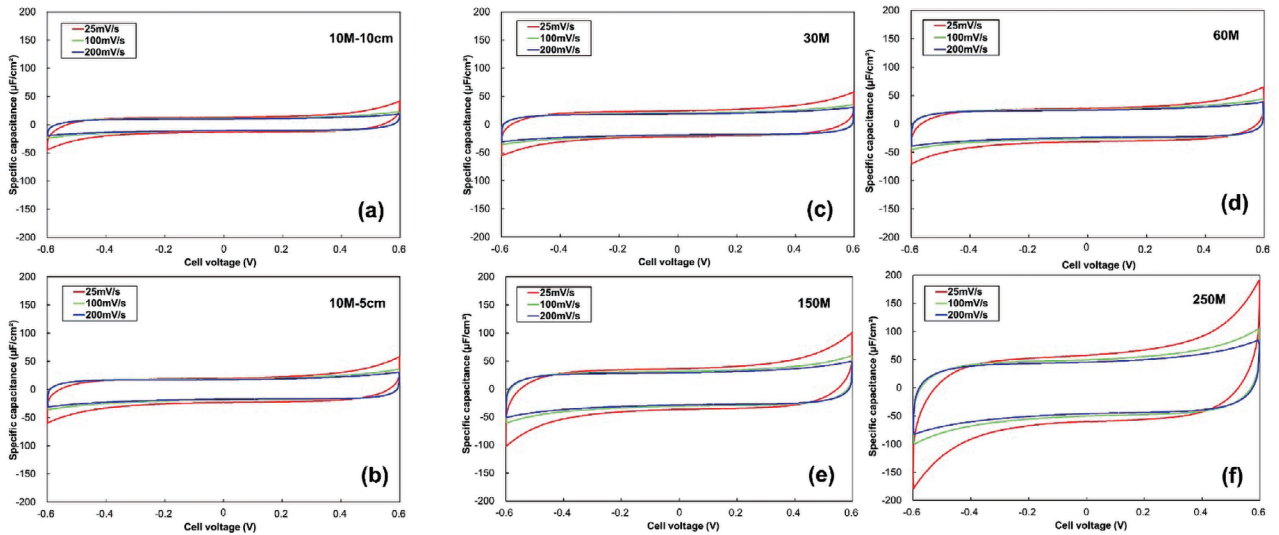


Fig. 3. Comparison of chemical reaction response and specific capacitance during CV of specimens : Comparison of CV curves with different distances between electrodes ((a) 10M-10 and (b) 10M-5), (c), (e), (d), and (f) Comparison of CV curves with different mesh openings of electrodes (the larger the number of XX in XXM, the finer the mesh opening) .

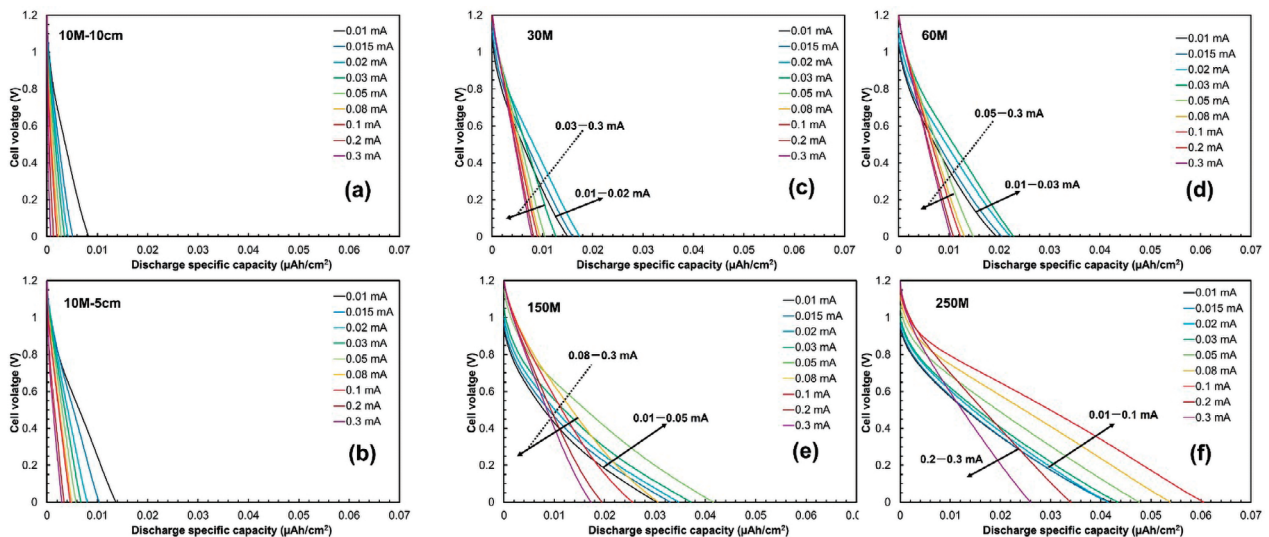


Fig. 4. Relationship between cell voltage and specific capacity during discharging in the rate test and its magnification up to $0.1 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$: Specimens with different distance between electrodes ((a) 10M-10 and (b) 10M-5) and (c), (d), (e), and (f) specimens with different meshes used for electrodes (the larger the number of XX in XXM, the finer the mesh opening) .

曲線をFig. 3 (c、d、e、およびf)に示す。電極メッシュが細かいほどCV曲線は大きくなり、比静電容量が増加していることが分かる。各CV曲線の平坦部付近の最大比静電容量は、30M、60M、150M、250Mでそれぞれ24、30、36、60 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ を示す。

レート試験における放電中のセル電圧と比容量の関係をFig. 4に示す。すべての試験体において、コンデンサの一般的な放電特性と同様にセル電圧はほぼ直線的に減少することが分かる。電極間距離が異なる試験

体の放電特性をFig. 4 (aおよびb)に示す。10M-10と10M-5での放電開始セル電圧は、それぞれ1.05Vと1.1Vであり、10M-5の方が10M-10の場合よりも電極間のコンクリートの内部抵抗が低いことを示している。異なるメッシュサイズにおける放電特性をFig. 4 (c、d、e、f)に示す。ある電流値に達すると放電曲線の傾きが大きく変化し、比容量が大きく変化していることを示している。放電曲線の傾きの急激な変化は、クーロン効率の急激な変化に対応している。

すなわち、充電特性の違いが放電特性に大きな影響を与えており、電極のメッシュが細くなるにつれて、放電曲線の傾きは緩やかになり、各電流値における比容量は増加することが分かる。

レート試験で得られた放電曲線から計算したエネルギー密度と電力密度の関係をFig. 5に示す。エネルギー密度と電力密度は、電極間距離が短い試験体の方が高くなることが分かる。また、高クーロン効率領域においても、電極メッシュが細くなるほどエネルギー密度は増加した。最も高いエネルギー密度を示したのは250Mで、最大エネルギー密度は22.7mW/m²で293μWh/m²を示す。この理由としては、メッシュが細かく電極間距離が小さいほど電極間の電界が強くなるために静電容量が増加するためであると考えられる。これは、試験体の蓄電メカニズムが、電極近傍のジオポリマーマトリックスの分極であることを示唆し

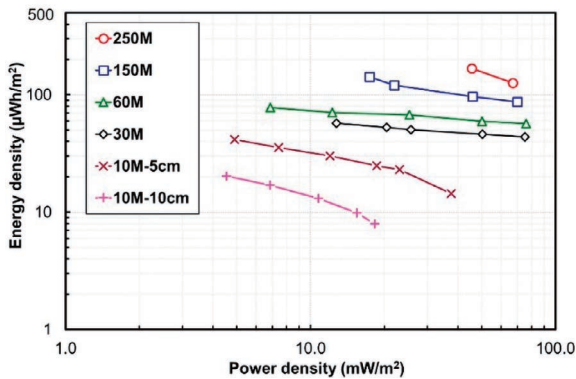


Fig. 5. Comparison of energy storage performance of ESCs: Ragone plots represent the relationship between energy density and power density of ESCs; 10M-10 cm, and 10M-5 cm ESCs with different distance between electrodes; 250M, 150M, 60M, and 30M ESCs with different meshes used for electrodes.

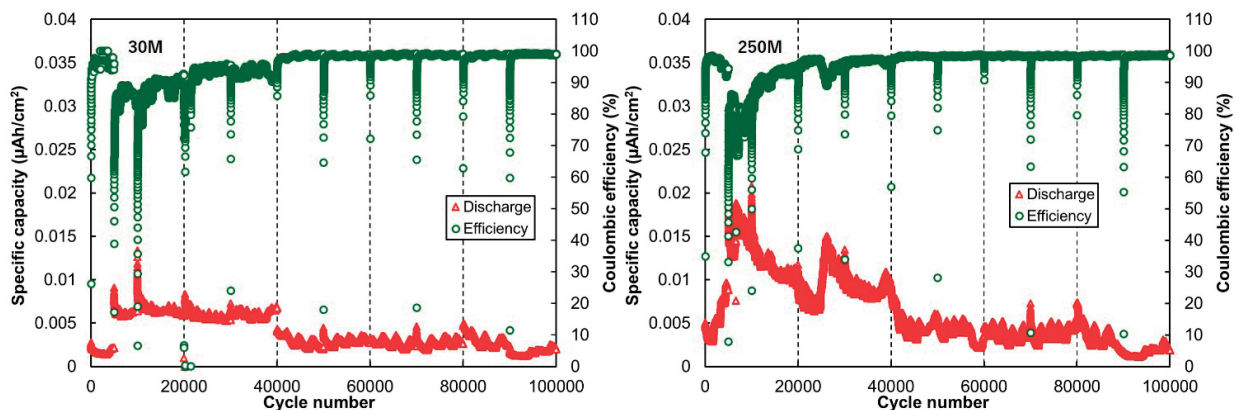


Fig. 6. Discharge specific capacity and Coulombic efficiency of 60M and 250M in cycle tests.

ていると考えられる。

充放電サイクル試験における30Mと250Mの放電比容量とクーロン効率をFig. 6に示す。100,000サイクル後の比容量維持率は、30Mで70%、250Mで39%を示し、100,000サイクル後の比容量は、30Mで $1.97 \times 10^{-3} \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 、250Mで $1.85 \times 10^{-3} \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ であり、250Mの方が比容量が高いことが分かる。クーロン効率は約10,000サイクルで低下したが、40,000サイクル以降は98%以上を維持する結果が得られた。以上の充放電サイクル試験によると、単純に1日1回の充放電サイクルであれば、270年、1日10回の充放電サイクルであれば27年以上の充放電が可能であり、構造物の供用期間中の充放電に対して十分な充放電可能サイクル数を有しているものと考えられ、ジオポリマーベースのキャパシタの優れた点であると確認できる。

§4. 結論

本研究では、ジオポリマーコンクリートを用い、電極メッシュ数や電極間隔の異なる試験体を作製し、その電気化学特性を測定して以下の結果が得られた。(1) CV試験やレート試験の結果から、電極間距離が小さく、電極メッシュ数が多いほど蓄電容量が大きくなることが分かった。この理由としては、電極間の電界が強くなるために静電容量が増加するためであると考えられる。これは、試験体の蓄電メカニズムが、電極近傍のジオポリマーマトリックスの分極であることを示唆していると考えられる。

(2) 充放電サイクル試験の結果、10万回の充放電サイクル後も充放電が可能であることが分かった。1日1回の充放電サイクルであれば、270年、1日10回の充放電サイクルであれば27年以上の充放電が可能であり、構造物の供用期間中の充放電に対して十分な充放電可能サイクル数を有していることを確認した。

(3) コンクリートは安価で大量に使用されている材料である。本研究ではセメントを用いないジオポリマーコンクリートに着目して基礎的な検討を実施したが、電極の単位面積当たり、あるいはマトリクスの密度あたりの電池容量としては微小ではあるがコンクリートは大量に使用されるものであり、構造体を維持しつつも電極を適切に埋め込み接続する方法を検討することで、大きな蓄電容量を得ることができ、インフラモニタリングの各種センサー、夜間の補助照明、その他低消費電力の電子機器への電源として利用できる可能性がある。

謝辞

本研究は日本大学工学部パリーク教授との共同研究における成果の一部であり、実験データの取得に尽力いただいた学生および関係各位に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) M.O. Qays, I. Ahmad, D. Habibi, A. Aziz, T. Mahmoud: System strength shortfall challenges for renewable energy-based power systems: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 183 (2023)
- 2) B. Han, Y. Zahraoui, M. Mubin, S. Mekhilef, M. Seyedmahmoudian, A. Stojcevski: Home energy management systems: A review of the concept, architecture, and scheduling strategies, *IEEE Access.* 11 (2023)
- 3) C. Zomer, M. Fossati, A. Machado, Designing with the sun: Finding balance between aesthetics and energy performance in building-integrated photovoltaic buildings, *Sol. Compass.* 6 (2023)
- 4) P. Sharma, T. Harinarayana: Solar energy generation potential along national highways, *Int. J. Energy Environ. Eng.* 4 (2013)
- 5) S.H. Kim, S.C. Baek, K.B. Choi, S.J. Park: Design and Installation of 500-kW floating photovoltaic structures using high-durability steel, *Energies.* 13 (2020)
- 6) A.A. Kebede, T. Kalogiannis, J.V. Van Mierlo, M. Bercibar: A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 159 (2022)
- 7) B.A. Salami, T.A. Oyehan, A. Tanimu, A.B. Olabintan, M. Ibrahim, M.O. Sanni-Anibire, S.A. Nafiu, O. Arowojolu, T.A. Saleh,: Cement based batteries design and performance. A review, *Environ. Chem. Lett.* 20 (2022)
- 8) E.Q. Zhang, L. Tang: Rechargeable concrete battery, *Buildings.* 11 (2021)
- 9) A. Byrne, S. Barry, N. Holmes, B. Norton: Optimizing the performance of cement-based batteries, *Adv. Mater. Sci. Eng.* (2017)
- 10) N. Holmes, A. Byrne, B. Norton: An overview of the development of cement-based batteries for the cathodic protection of embedded steel in concrete, *Civ. Eng. Res. Irel.* 1 (2016)
- 11) J. Porzio, C.D. Scown: Life-cycle assessment considerations for batteries and battery materials, *Adv. Energy Matter.* 11 (2021)
- 12) B.K. Saikia, S.M. Benoy, M. Bora, J. Tamuly, M. Pandey, D. Bhattacharya: A brief review on supercapacitor energy storage devices and utilization of natural carbon resources as their electrode materials, *Fuel.* 282 (2020)
- 13) M. Saafi, A. Gullane, B. Huang, H. Sadeghi, J. Ye, F. Sadeghi: Inherently multifunctional geopolymetric cementitious composite as electrical energy storage and self-sensing structural material, *Compos. Struct.* 201, 766–778, (2018)
- 14) Zhang J, Xu J, Zhang D. A Structural supercapacitor based on Graphene and hardened cement paste. *J Electrochem Soc.*, 163–3, (2016)
- 15) Meng Q, Chung DDL: Battery in the form of a cement-matrix composite. *Cement Concrete Composites*, 32, 829–839 (2010)
- 16) T. Eguchi, Y. Fujikura, Y. Araki, S. Pareek: Electrode Design of Energy Storage Concrete Devices for Improving Energy Storage and Cyclic Performance, *NEXT ENERGY*, NXENER_100273, 2025

ひとこと

構造一体型のコンクリートキャパシタの実装に向けて取り組む予定である。



藤倉 裕介