



TOHOKU
UNIVERSITY



トーキン科学技術賞最優秀賞 受賞記念講演
(公財)トーキン科学技術振興財団 H27年度贈賞式
2016/3/8, 仙台国際ホテル

有機系電極活物質を利用した プロトン型大容量キャパシタの開発

東北大学多元物質科学研究所
講師 笈居 高明

大型蓄電設備の必要性

スマートグリッドシステム



各種蓄電デバイスの特長



	容量	パワー	安全性	安定性	コスト
鉛蓄電池	△	○	△	△	◎
リチウムイオン電池	◎	△	×	△	△
電気二重層キャパシタ (EDLC)	×	◎	◎	◎	◎
リチウムイオン キャパシタ	△	○	○	○	△
レドックスフロー電池	○	△	△	○	◎
プロトンポリマー電池	△	○	○	○	○

用途により異なる 性能要求

車載用

- 高エネルギー密度
- 高パワー密度

大型蓄電設備

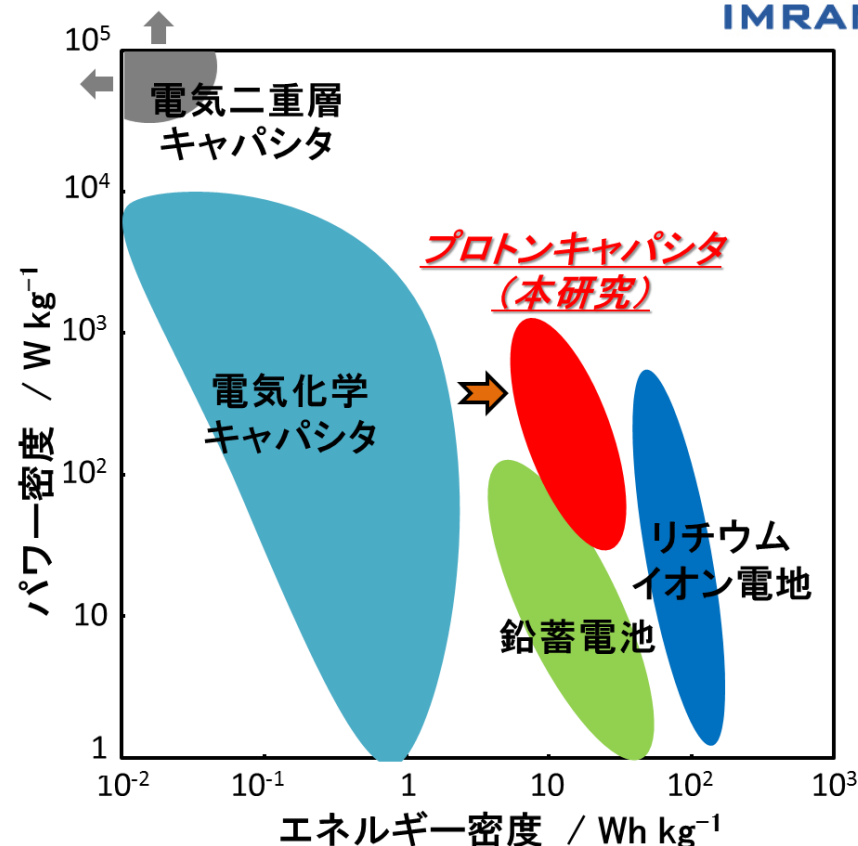
- 中程度の容量・パワー
- 高安全性
- メンテナンスフリー
- 安価

本研究の狙い

- 鉛蓄電池やリチウムイオンキャパシタに匹敵する高エネルギー密度性
- 急激な出力変動に対応できる高速充放電性(高入出力特性)

→EDLCと速いレドックス反応の併用

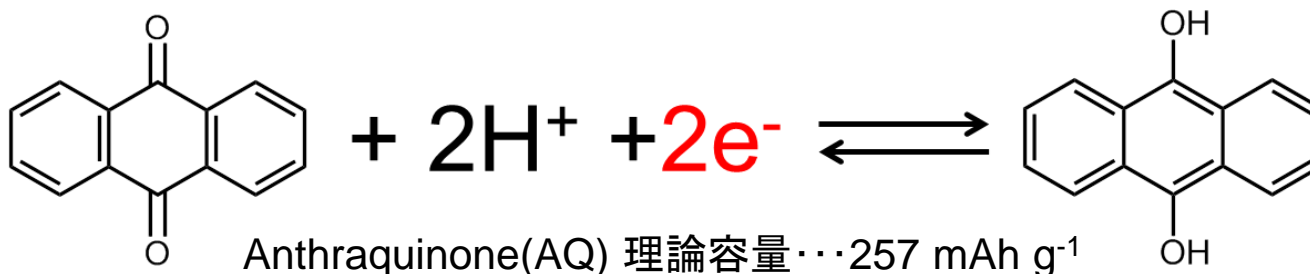
- 長期安定性
- 高い安全性 (水系電解質)
- レアメタルを含まない低コスト電極系



有機系電極活物質を利用した
プロトン型大容量キャパシタ

有機系電極活物質

- 多電子反応により**大容量** (HQ: 487 mAh/g (ex. LiCoO₂: ~170mAh/g))
- レアメタルフリーで**本質的に安価** (天然資源からの合成が可能)
- 多様な分子設計が可能
- 近年、世界的に研究開発が進む



- プロトンの脱挿入反応が非常に速いため**高出力**

有機系電極活物質の課題

- 電解液中へ**溶出等による劣化**の抑制が必要
- 有機材料は一般に**絶縁性**であるため電子伝導パスの付与が必須

既往研究

電極中活物質比率: 11.1 wt%

エネルギー密度: 13.2 Wh/kg_{単極}

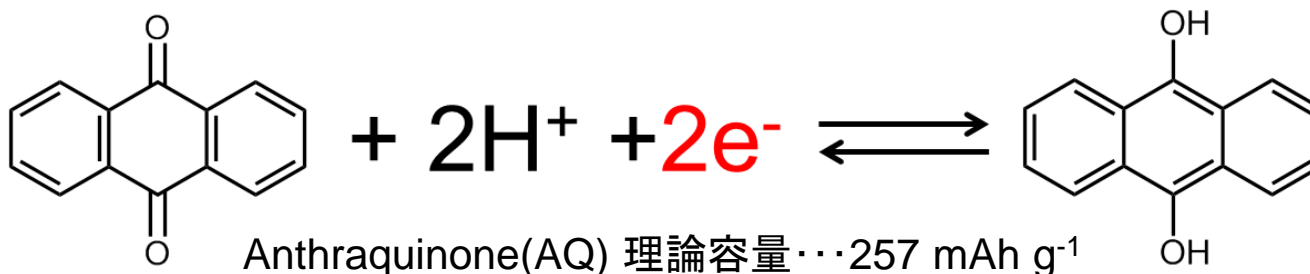
導電性付与のための炭素添加・
溶出抑制のための高分子化が
全体のエネルギー密度を抑制

*G. Pognon, et al. J. Power Sources., 196(2011)4117-4122.

有機系電極活物質



- 多電子反応により**大容量** (HQ: 487 mAh/g (ex. LiCoO₂: ~170mAh/g))
- レアメタルフリーで**本質的に安価** (天然資源からの合成が可能)
- 多様な分子設計が可能
- 近年、世界的に研究開発が進む



- プロトンの脱挿入反応が非常に速いため**高出力**

有機系電極活物質の課題

- 電解液中へ**溶出等による劣化**の抑制が必要
- 有機材料は一般に**絶縁性**であるため電子伝導パスの付与が必須

プロトンポリマー電池 (NECトーキン(株))

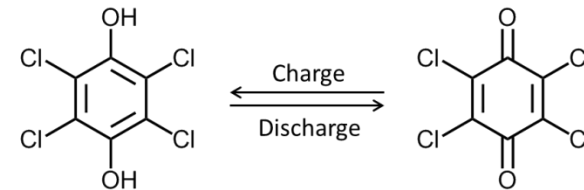
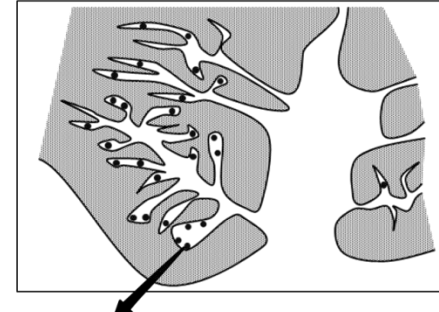
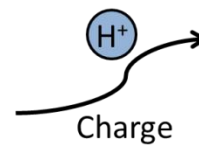
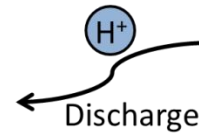
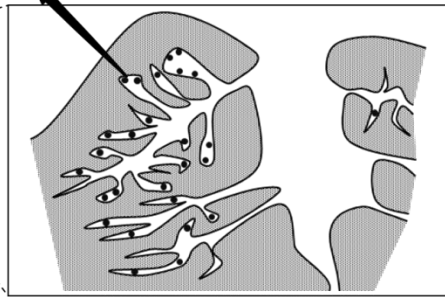
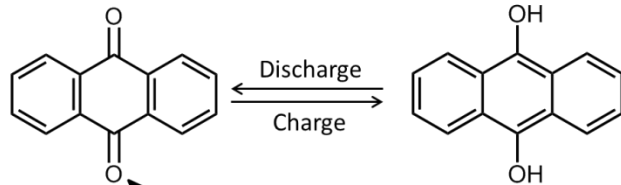
- ・ポリマー(高分子)活物質(~100mAh/g)を利用。
- ・高いサイクル特性と高パワー密度。



<http://www.nec.co.jp/press/ja/0003/3001.html>

大容量プロトンキャパシタ

A



負極活物質...

Anthraquinone (AQ)

理論容量...257 mAh g⁻¹

正極活物質...

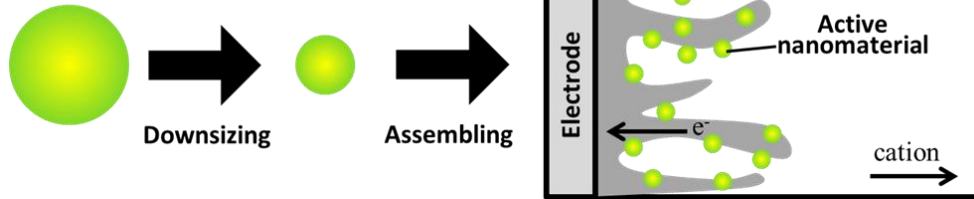
Tetrachlorohydroquinone (TCHQ)

理論容量...216 mAh g⁻¹

- ナノ細孔構造活性炭中に高比率で低分子キノンを担持
- プロトン脱挿入反応の速いキノン活物質を両極で利用することで、高いエネルギー密度とパワー密度を両立

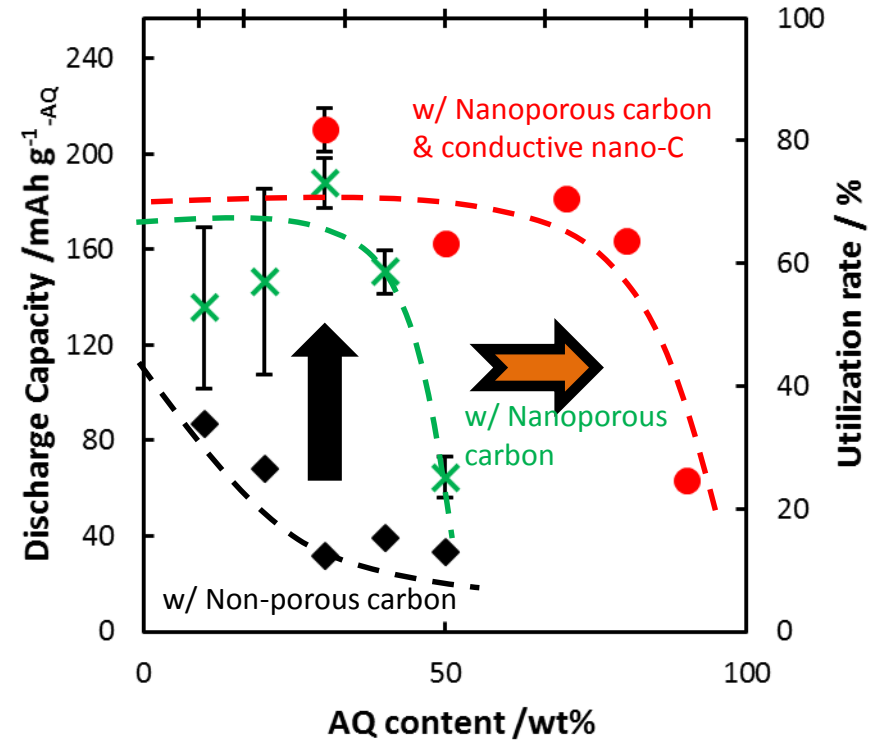
カーボン複合体の微細構造制御

Micro-scale control



T. Tomai et al., *Sci. Rep.* 4 (2014) 3591.

- ナノポーラスカーボン内への吸着担持
- 30 wt%まで有効利用可能



Discharge capacity as a function of organic materials content

カーボン複合体の微細構造制御



Meso-scale control

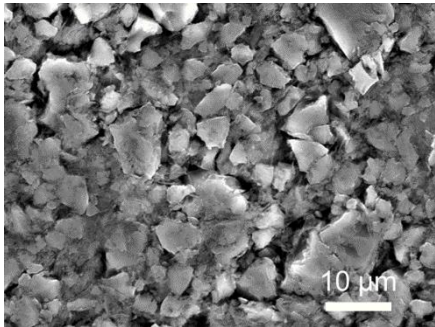
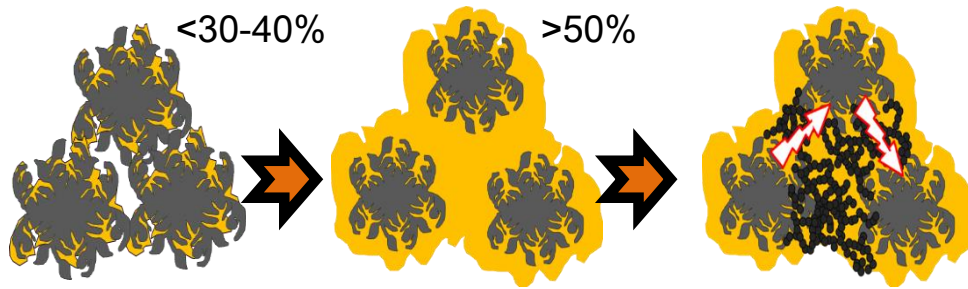


Fig.1 AQ/活性炭 (AQ 70 wt%)
電極SEM画像

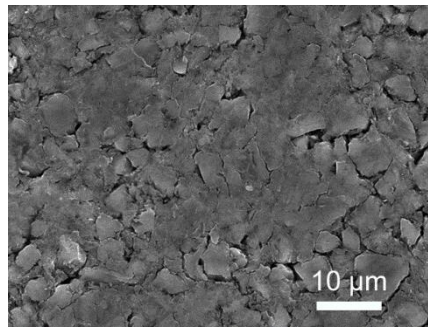
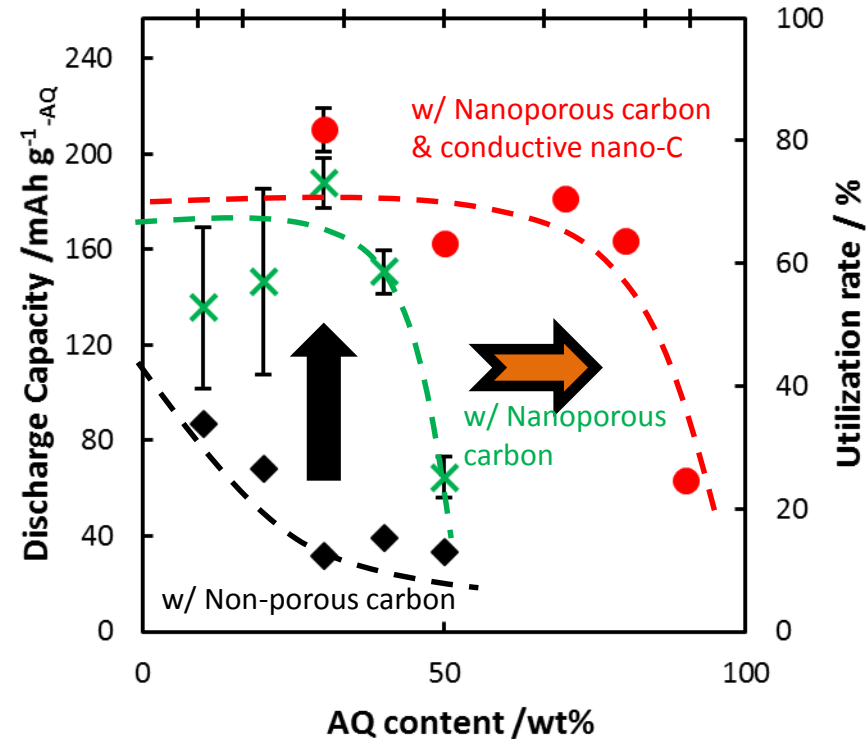


Fig.2 AQ/活性炭 (AQ 70 wt%)
+導電性カーボン電極SEM画像

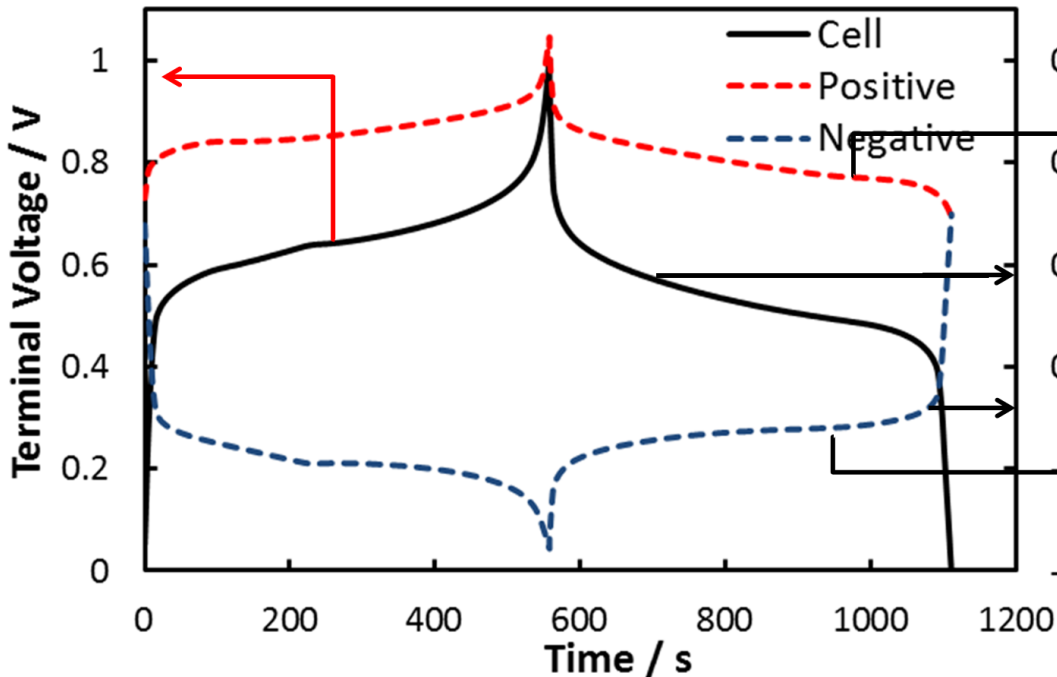


Discharge capacity as a function of organic materials content

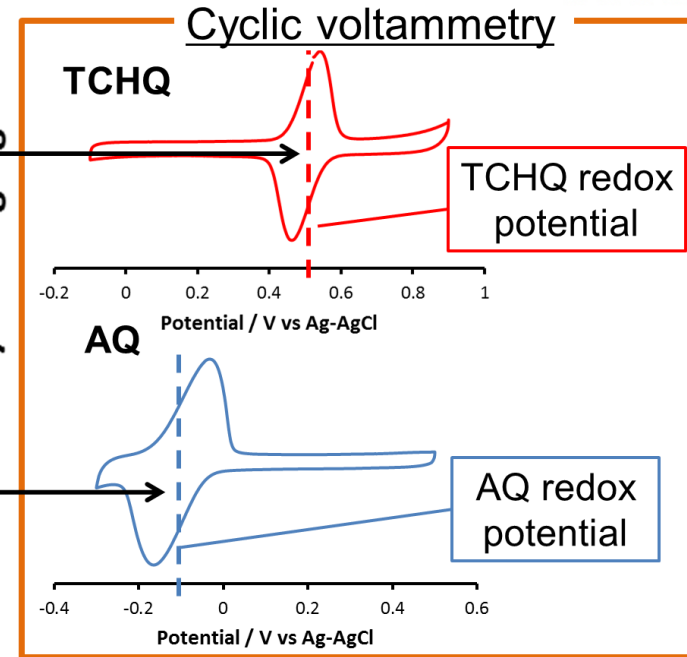
D. Komatsu, T. Tomai et al., *J. Power Sources* 274 (2015) 412-416.

□導電性カーボンの添加により**高比率担持条件でも高利用率**が実現
ナノポーラスカーボン外の有機活物質も利用(30 wt%⇒70~80 wt%)

プロトンキャパシタの充放電特性



プロトンキャパシタの充放電曲線



□ 両極とも70%を超える高利用率

AQ(理論容量 : 257 mAh g^{-1})...77%(198 mAh g^{-1})

TCHQ(理論容量 : 216 mAh g^{-1})...75%(162 mAh g^{-1})

➡ 鉛蓄電池に匹敵する~ 30 Wh kg^{-1} の高エネルギー密度を達成

まとめ



有機系電極活物質を利用した プロトン型大容量キャパシタ

- 微細(マイクロ~ナノスケール)構造制御により、従来**10%程度**だった電極中有機活物質比率を**70%**まで向上させることに成功
- キャパシタレベルの高速充放電能を維持しつつ、鉛蓄電池に匹敵する~**30Wh/kg**のエネルギー密度を実現

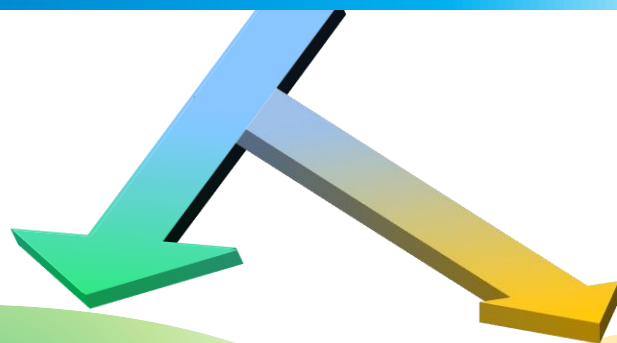
蓄電デバイス	エネルギー密度	価格	寿命(cycle)	安全性
EDL	$< 5 \text{ Wh kg}^{-1}$	◎	> 10000	◎
本キャパシタ	$\approx 30 \text{ Wh kg}^{-1}$ *	◎	> 1000	◎
鉛蓄電池	$20\text{-}30 \text{ Wh kg}^{-1}$	○	< 1000	◎
リチウムイオンキャパシタ	$10\text{-}30 \text{ Wh kg}^{-1}$	△	> 10000	△
リチウムイオン電池	$100\text{-}150 \text{ Wh kg}^{-1}$	△	約1000	△

*総電極重量換算

実用化に向けた将来展望



有機系電極活物質を利用した プロトン型大容量キャパシタ



大型蓄電設備

スラリー型

レッドクスフロー有機電池

---電力貯蔵, 系統安定化用途

小型蓄電デバイス

低コスト/高安全性

有機プロトン, Li, Mg電池

---医療・ヘルスケア用途
(生体適合型電池, ウェアラブル電池)

将来的な発展が期待される
有機系電池の学術的基盤構築

謝辞

本研究の遂行にあたり、ご指導賜りました、
東北大学 多元物質科学研究所 サステナブル
理工学センター 本間格 教授 に心より御礼
申し上げます。

また、本研究をご支援いただきました多元物質
科学研究所、並びに同研究所の先生方、スタッ
フの皆様、学生の皆様に、心より感謝申し上げ
ます。