



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

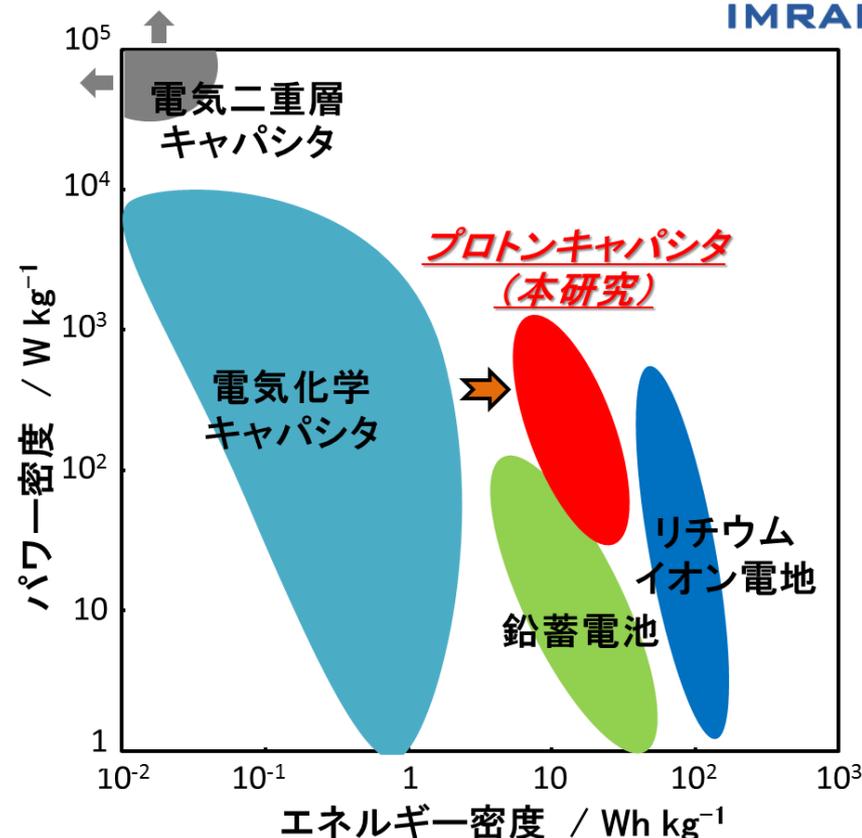
- 中程度の容量・パワー
- 高安全性
- メンテナンスフリー
- 安価

# 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

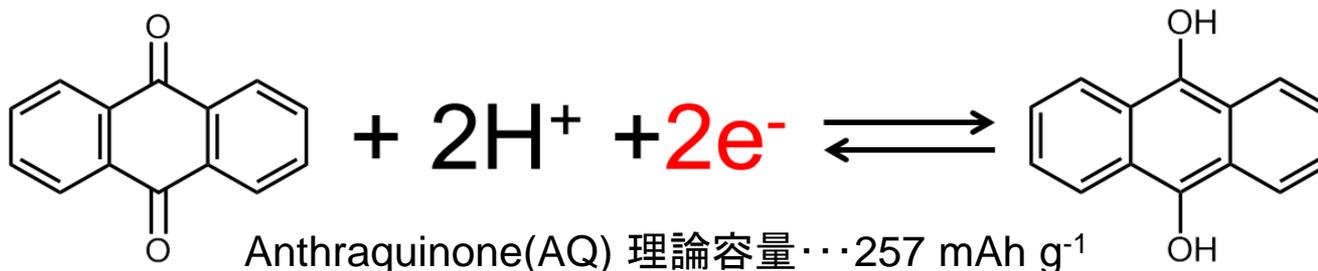
- 長期安定性
- 高い安全性 (水系電解質)
- レアメタルを含まない低コスト電極系



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. LiCoO<sub>2</sub>: ~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<sub>単極</sub>

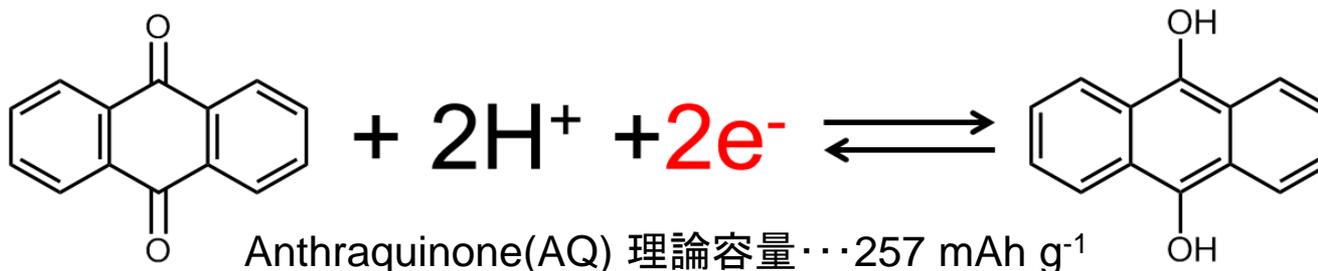
導電性付与のための炭素添加・  
溶出抑制のための高分子化が  
全体のエネルギー密度を抑制

\*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. LiCoO<sub>2</sub>: ~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))

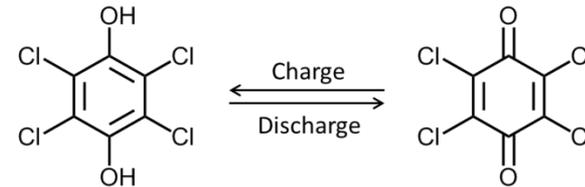
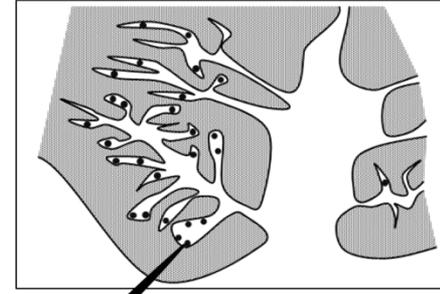
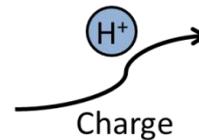
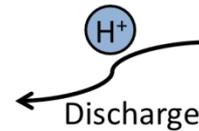
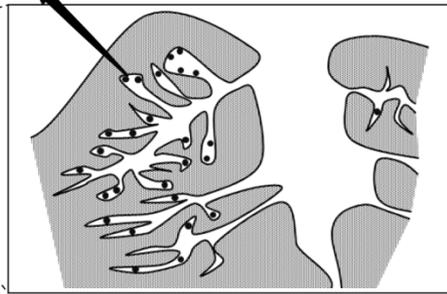
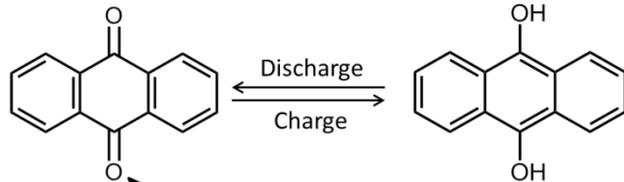
- ・ポリマー(高分子)活物質(~100mAh/g)を利用。
- ・高いサイクル特性と高パワー密度。



<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<sup>-1</sup>

正極活物質...

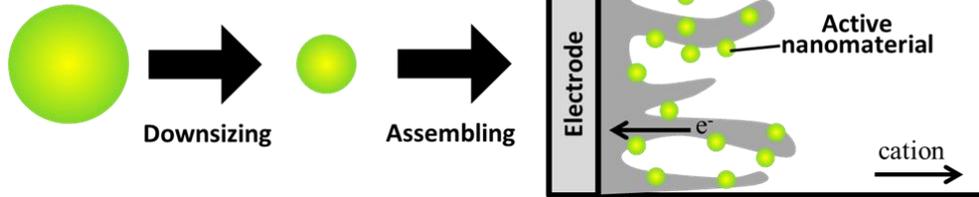
Tetrachlorohydroquinone (TCHQ)

理論容量...216 mAh g<sup>-1</sup>

- 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

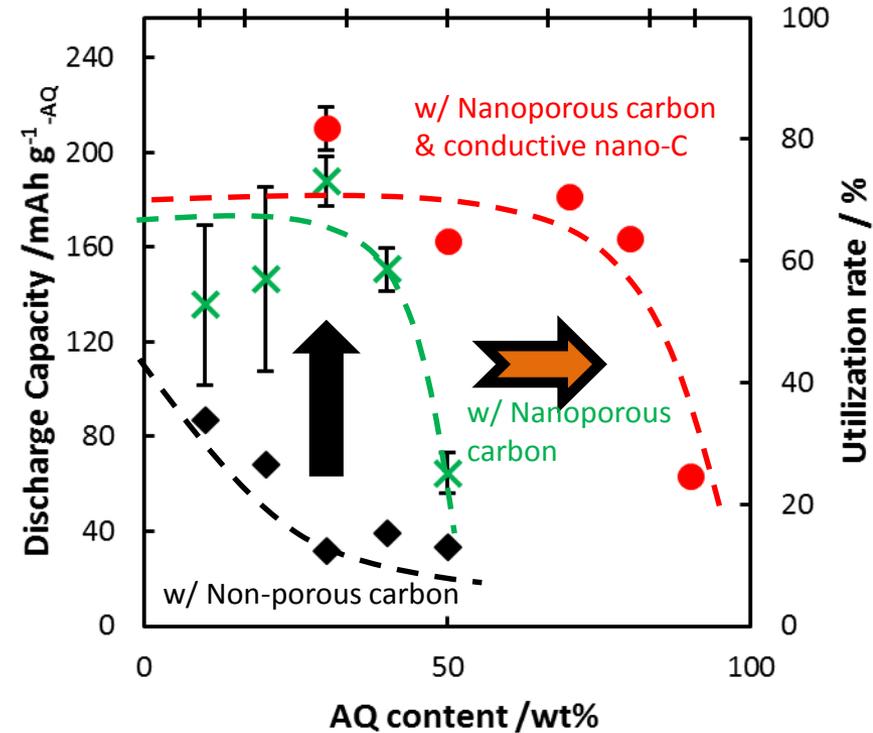
# カーボン複合体の微細構造制御

## 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

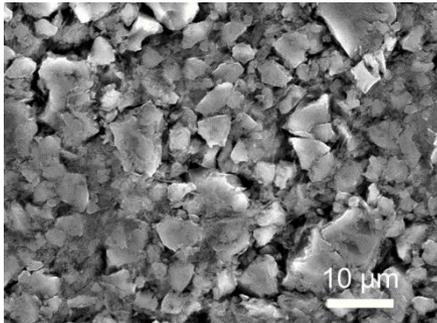
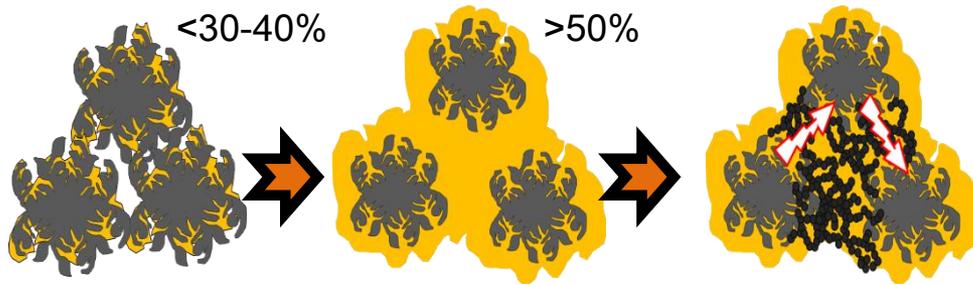


Fig.1 AQ/活性炭 (AQ 70 wt%)  
電極SEM画像

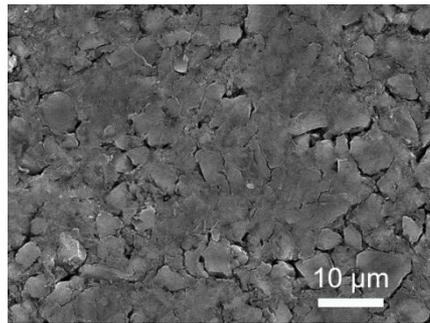
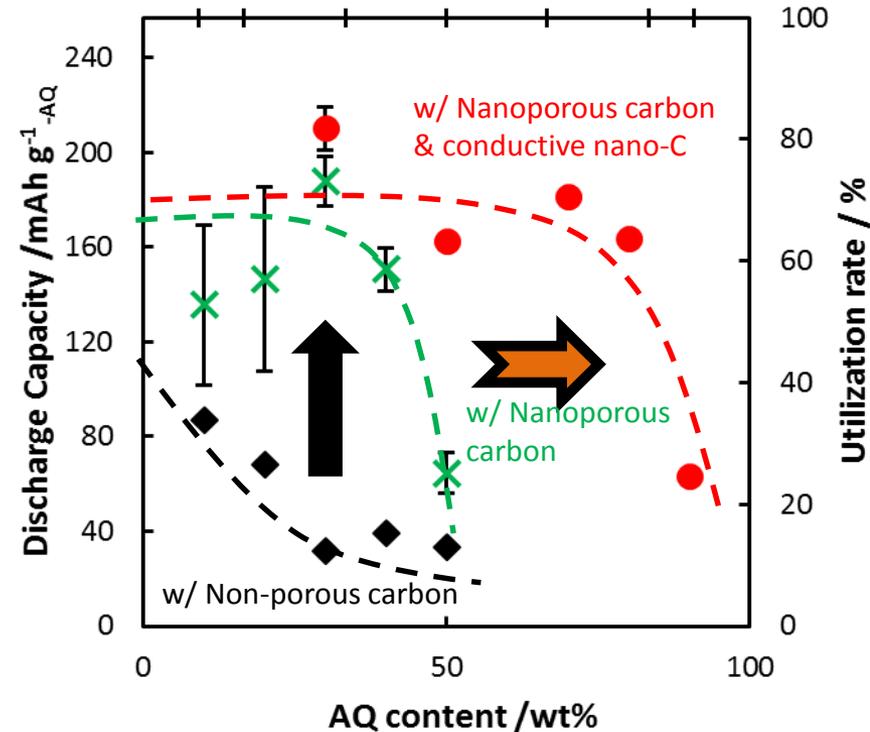


Fig.2 AQ/活性炭 (AQ 70 wt%)  
+導電性カーボン電極SEM画像

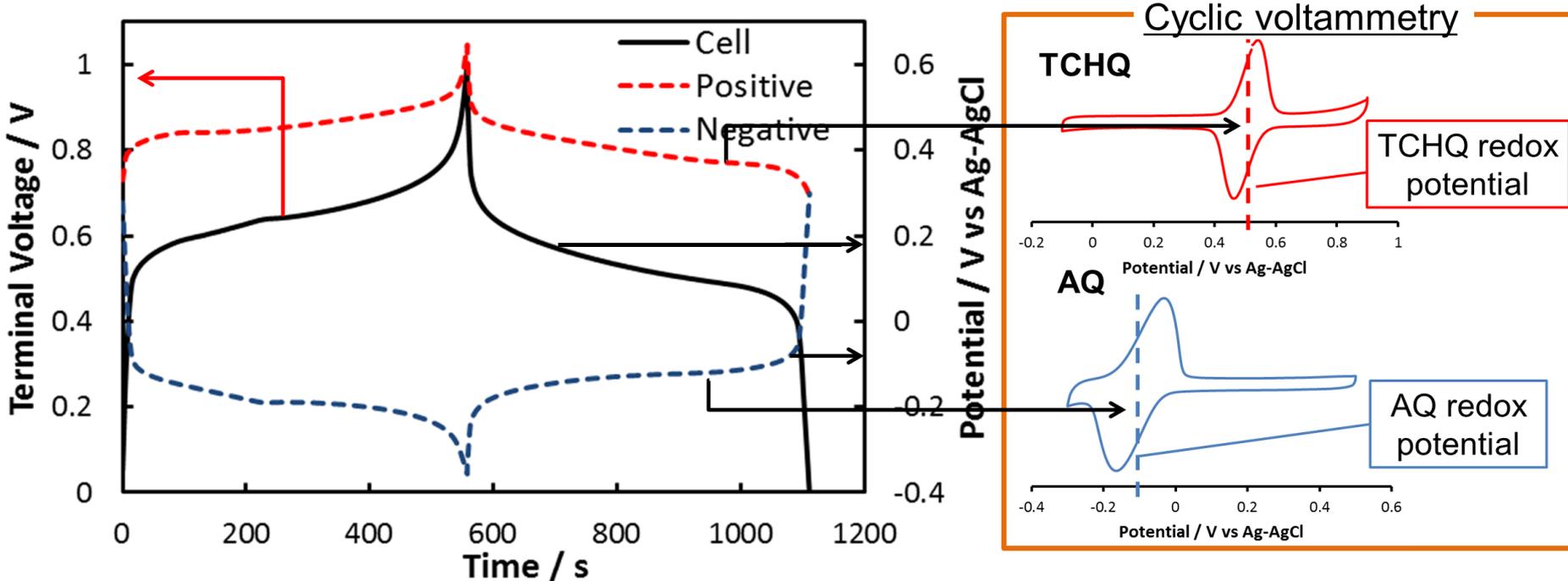


Discharge capacity as a function of organic materials content

□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%)**

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

# 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 :  $257 \text{ mAh g}^{-1}$ )...77%( $198 \text{ mAh g}^{-1}$ )

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

➡ 鉛蓄電池に匹敵する~ $30 \text{ Wh kg}^{-1}$ 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。