

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14153

研究課題名(和文) 結晶構造学的理解が拓く新しい有機電極活物質デザイン

研究課題名(英文) Novel design concept of organic battery electrodes based on crystallography

研究代表者

本間 格 (Honma, Itaru)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90181560

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、構造学的理解と制御に基づき、安価・大容量電池に資する有機系電極活物質の設計指針を構築することを目的とした。充放電中の有機電極の結晶構造のその場観察から、有機材料の結晶成長が有機電池のサイクル特性劣化の主要因となり得ることを明らかとした。また、この結晶成長の抑制には、電極-電解液界面制御が有効であることを示した。さらに有機系活物質の適用による次世代エネルギー貯蔵デバイス・電気化学フローキャパシタのエネルギー密度増を達成した。

研究成果の概要(英文)：Organic materials has attracted much attention as the electrodes in low-cost, environmentally-friendly and high-energy-density batteries. In this study, we analyzed the crystal structural change in organic electrode, and revealed that the crystal growth of organic compound during charge-discharge cycling can become a dominant mechanism of battery degradation. To avoid the organic crystal growth, the control of interface between electrode and electrolyte was effective. Moreover, by applying the organic active materials to electrochemical flow capacitor, the capacitance enhancement was achieved.

研究分野：エネルギーデバイス化学

キーワード：電池 有機活物質 結晶成長 キャパシタ

1. 研究開始当初の背景

有機材料は、二次電池のエネルギー貯蔵を担う“電極活物質”として、レアメタルフリーであり、材料コストの低減、資源制約からの解放が可能である、一分子内多電子反応(多イオン貯蔵)に由来する高エネルギー貯蔵密度を有する、という利点がある。これまでに我々は、有機系活物質の利活用に基づく、リチウムイオン電池、レドックスキャパシタ等を開発し、既報を上回る活物質利用率や長期充放電サイクル安定性を報告してきた[1,2]。しかしながら、無機系活物質と比較した場合、その特性は産業応用レベルには程遠い。

我々は、細孔中担持により有機活物質の結晶サイズを低減することで、高い利用率と安定性が実現されることを明らかとしている。また、結晶化溶媒の変化により、有機活物質利用率が異なることも報告されており[3]、有機活物質においても、結晶状態が電気化学的利用能に大きく関与していることが、強く示唆される。しかし、有機系電極活物質においては、結晶サイズ低減効果や、結晶方位制御が充放電特性に及ぼす影響、といった無機結晶で培われてきた構造学的理解に基づく議論は僅少であった。

2. 研究の目的

本研究では、無機材料を中心に確立されてきた電極材料の構造学的理解と制御を有機系電極活物質系に拡張し、容量やサイクル特性などの電気化学的特性と有機結晶構造とを関連付けることで、安価・大容量電池に資する有機系活物質の設計指針を構築することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) X線回折(XRD)測定による、充放電サイクル時の結晶構造変化解析

アントラキノン(AQ; 理論容量 257 mAh g⁻¹)と活性炭を質量比 有機材料:活性炭=7:3 で混合し、アセトン中で吸着担持させる。その後アセトンを蒸発させ、有機材料/活性炭複合体を得る。この複合体と導電性カーボン、Polytetrafluoroethylene (PTFE)を質量比 8:1:1 で混練し、電極を作製する。AQ電極を作用極、カーボン電極(質量比 活性炭:AB:PTFE=8:1:1)を対極、0.5 M H₂SO₄水溶液を電解液としてハーフセルを作製し、定電流充放電試験環境下でXRD測定を行う。

(2) 界面制御による劣化抑制

上述のAQ電極をNafion水分散液に含浸させた後、乾燥・熱処理してNafionで被膜したものを作用極とし、充放電測定を行う。

(3) 有機活物質を利用した新デバイス考案

スマートグリッド用大型蓄電デバイスとして期待されている電気化学フローキャパシタ(EFC)の電極材料に、キノン系有機材料を吸着担持させた球状活性炭を使用した、レドックスフローキャパシタを試作する。

4. 研究成果

(1) 初期のAQ電極、50thの充電(還元)状態の電極、50thの放電(酸化)状態の電極、1000thの充電状態の電極、1000thの放電状態の電極、についてXRD測定結果を図1に示す。

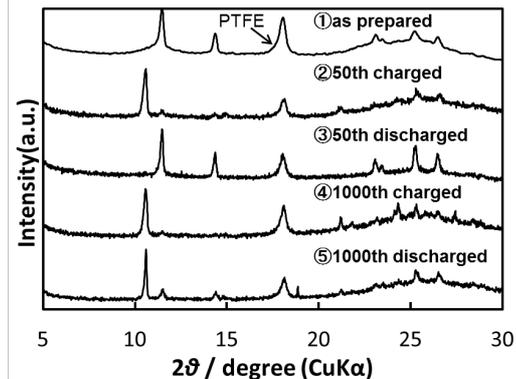


図1 各充放電状態のアントラキノン電極のXRDパターン

利用率が7割程度と高くなる の充電条件では、酸化状態で見られた 11.5°のピークが消失し、新たに 10.5°にピークが出現した。さらに、まだ放電反応を進行させると、の初期ピーク位置に戻ることから、酸化還元を伴うAQの可逆的な結晶構造変化が示された。一方、利用率が5割程度まで劣化してしまった の長期サイクル後の充電条件においては、と同様のピークパターンを示したが、の長期サイクル後の放電条件では酸化体と還元体由来のピーク両方が確認できた。とで見られた 10.5°のピークの半値幅を比較したところ、よりも の半値幅が半分程度まで低下したことから、よりも粒径の大きい還元体が に存在していると考えられる。このことから、AQの還元体が充放電サイクルを通じ結晶成長することで、肥大化した結晶内部の酸化反応が十分に進行出来ず利用率が低下したと考えられる。

(2) AQの還元体はAQと比較し水溶液中への溶解度が高く、電解液と接する電極表面で溶解再析出を繰り返すことで結晶成長していると考えられる。そこで電極をプロトン伝導性高分子であるNafionで被膜して電解液との直接接触を避けることで、容量劣化の抑制を図った。

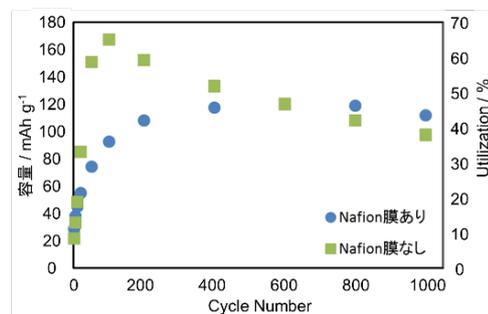


図2 AQ電極のサイクル特性

図 2 に Nafion 被膜を施した AQ 電極のサイクル特性を示す。Nafion 膜のない電極では約 100 サイクル目で容量が最高値に達し、その後は大きく劣化した。これに対し、Nafion 被膜された電極では容量が約 400 サイクル目まで増加し、その後の容量劣化はほぼ見られなかった。充放電後の電極を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、Nafion 膜の無い電極では充放電後に AQ 結晶が大きく成長していたのに対し、Nafion 被膜された電極では 1000 サイクル充放電した後も AQ 電極の表面形態に変化が無いことが確認された。これは Nafion 膜によって AQ と電解液の接触が防がれ、電解液への溶出と結晶成長が抑制されたためであり、このことが Nafion 被膜時の AQ 電極の劣化抑制を可能とした要因であると考えている。

(3) 活性炭と電解液から成る電極スラリー、スラリータンク、充放電セル、ポンプで構成される EFC は、レッドクスフロー電池と同様に出力/容量を独立に設計でき、さらにキャパシタ由来の高出力特性・長寿命性を備えることから、スマートグリッド用大型蓄電デバイスとして期待されている[4]。しかし、電力の貯蔵を、電気二重層容量のみに頼るため、スラリーのエネルギー密度が小さいことが課題となっていた。

本研究では、ジクロロアントラキノン (DCAQ) を負極の、テトラクロロヒドロキノ (TCHQ) を正極の活性炭にそれぞれ担持させたスラリーを作製し、その充放電特性と EFC としての動作を確認した。

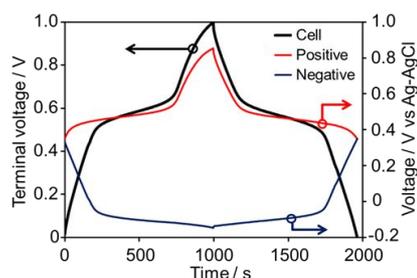


図 3 正極(TCHQ)、負極(DCAQ)、及びセル全体の充放電曲線

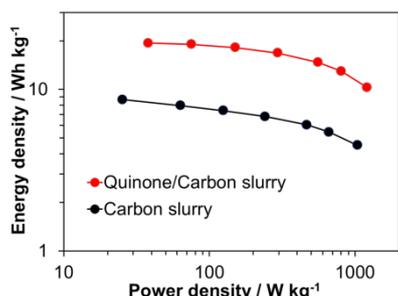


図 4 キノン/活性炭複合体スラリー及び活性炭スラリーの出力密度に対するエネルギー密度

図 3 にフロー無しでの正極、負極、及びセル全体の充放電曲線を示す。電流値は DCAQ の理論容量当たり 5 C である。0.44 V 及び -0.12 V (vs Ag/AgCl) 付近に、TCHQ と DCAQ の酸化還元反応由来のプラトーが確

認された。活物質重量当たりの酸化還元反応容量は、TCHQ が 196 mAh/g (利用率 89%)、DCAQ が 179 mAh/g (利用率 93%)であることから、各キノンの反応容量を有効活用できていることが示された。固体成分当たりのエネルギー密度は 19.4 Wh/kg であり、従来型カーボンスラリー(7.90 Wh/kg)と比べて大幅に向上した。さらに、図 4 の各出力密度でのエネルギー密度の測定結果より、1000 W/kg 以上の急速充放電時においても、キノン/カーボンスラリーのエネルギー密度は、カーボンスラリーに比べて約 2 倍高い値を維持していた。これは、キノンは高速充放電能を有すること、及び細孔内に担持することでキノン-カーボン間の電子輸送性が向上したことに起因すると推察される。以上より、キノンと活性炭の複合体化により、出力特性、エネルギー密度共に優れたスラリーが作製可能と示された。

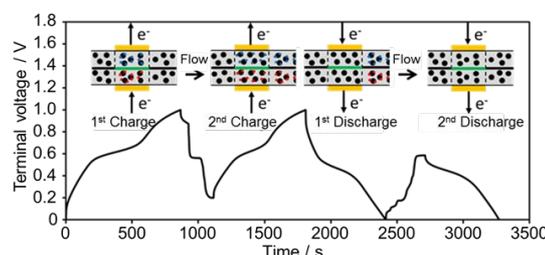


図 5 断続フロー動作時の EFC 充放電曲線

図 5 にフロー有りでのセル全体の充放電曲線を示す。充放電試験は、充電または放電が完了するとセル反応体積分のスラリーを交換する設定とし、反応体積の二倍量に相当するスラリーに対して行っている。1st Charge から 2nd Discharge までの全段階で、作動電圧 0.55 V 付近に各キノ由来のプラトーが観測された。よって、フロー有り条件でもキノンの反応容量を取り出せることが確認でき、本研究のキノン/カーボンスラリーが EFC の系において有効に機能することが示された。以上より、本研究を通じ、有機系電極活物質の構造と関連した劣化挙動メカニズムの解明とその抑制指針の提示することが出来、さらに、有機系活物質の適用による次世代エネルギー貯蔵デバイス・電気化学フローキャパシタのエネルギー密度倍増を達成した。

引用文献

- [1] Y. Hanyu et al. *Sci. Rep.* 2 (2012) 453.
- [2] T. Tomai et al. *Sci. Rep.* 4 (2014) 3591
- [3] W. Walker et al. *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 1615.
- [4] V. Presser, et al., *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 895.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Takaaki Tomai, Hayate Saito, Itaru Honma, High-energy-density electro-

chemical flow capacitors containing quinone derivatives impregnated in nanoporous carbon beads, Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5, 2188-2194. (査読有)
DOI: 10.1039/C6TA08733G

[学会発表](計10件)

Takaaki Tomai, Hayate Saito, Itaru Honma, "Capacitance enhancement based on combination of quinone derivatives with nanoporous carbon for electrochemical flow capacitor", 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2016.11.27 ~ 12.2, Boston, USA.

齋藤颯, 笈居高明, 本間格, "キノン系有機活物質を用いた高エネルギー密度型電気化学フローキャパシタの開発", 第57回電池討論会, 2016.11.29 ~ 12.1, 幕張メッセ国際会議場(千葉県千葉市)
Hayate Saito, Takaaki Tomai, Itaru Honma, "Capacity enhancement of electrochemical flow capacitor using quinonic compounds", PRiME2016, 2016.10.2 ~ 7, Honolulu, USA.
Kazuki Hanzawa, Hayate Saito, Takaaki Tomai, Itaru Honma, "Improvement in cycling stability of aqueous organic redox capacitor via interfacial control", PRiME2016, 2016.10.2 ~ 7, Honolulu, USA.

Takaaki Tomai, Daiki Komatsu, Itaru Honma, "High-energy-density proton redox capacitor using quinonic compounds couple", Pacificchem2015, 2015.12.15 ~ 12.20, Honolulu, USA.

Takaaki Tomai, Hiroshi Hyodo, Daiki Komatsu, Itaru Honma, "Degradation mechanism of quinone-based organic electrode in aqueous redox capacitor", Frontier2015, 2015.11.30 ~ 12.2, Tohoku University, Sendai, Japan.

Itaru Honma, "A metal-free organic crystalline electrode for high energy density batteries", International Conference "Global/Local Innovations for Next Generation Automobiles", 2015.10.27, Sendai International Center, Sendai, Japan

Yuta Kitada, Naoka Nagamura, Ryosuke Taniki, Itaru Honma, "X-ray spectroscopic analysis of electronic states on quinone-based cathode materials for Li-ion batteries", 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2015.10.4 ~ 9, Taipei, Taiwan.

Hayate Saito, Daiki Komatsu, Takaaki Tomai, Itaru Honma, "Capacity enhancement of semi-solid flow

capacitor using quinonic compounds", 6th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2015.10.4 ~ 9, Taipei, Taiwan.

齋藤颯, 兵藤宏, 笈居高明, 本間格, "キノン系有機材料を用いたセミソリッドフロー電池の開発", 化学工学会第47回秋季大会, 2015.9.9 ~ 11, 北海道大学(北海道札幌市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本間 格 (HONMA Itaru)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 90181560

(2) 研究分担者

永村 直佳 (NAGAMURA Naoka)
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
先端材料解析研究拠点・研究員
研究者番号: 40708799

笈居 高明 (TOMAI Takaaki)
東北大学・多元物質科学研究所・講師
研究者番号: 80583351

(4) 研究協力者

北田 祐太 (KITADA Yuta)
東北大学・環境科学研究科・博士前期課程
齋藤 颯 (SAITO Hayate)
東北大学・環境科学研究科・博士前期課程
半澤 和樹 (HANZAWA Kazuki)
東北大学・環境科学研究科・博士前期課程