

平成 28 年 12 月 15 日

報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

安価で大容量なレドックスフローキャパシタの作製に成功 -大規模蓄電用途に有力な新設計-

【発表のポイント】

- 活性炭スラリー^{注1)}を流動電極とし充放電を行う「フローキャパシタ」は、安価、長寿命で、高い安全性を有する新しいフロー蓄電デバイスとして注目されている。
- 安価で低環境負荷な有機レドックス材料を活性炭内に埋め込むことで、高い流動性と高エネルギー密度・高パワー密度を兼ね備えたスラリーの開発に成功した。
- 本研究で開発した、安価で大容量なレドックスフローキャパシタは、スマートグリッド用大規模蓄電システムへの産業応用が期待される。

【概要】

東北大学 多元物質科学研究所の筈居 高明(トマイ タカアキ)講師、斎藤 颯(サイトウ ハヤテ)博士前期課程学生(環境科学研究科)、本間 格(ホンマ イタル)教授は、有機材料のレドックス反応容量を利用して、大規模蓄電設備向けに開発されてきたフローキャパシタのエネルギー密度増を実現し、安価で大容量なレドックスフローキャパシタを作製することに成功しました。

出力変動の大きい再生可能エネルギーの普及に伴い、電力グリッド安定化のための大規模蓄電システムに注目が集められています。この大規模蓄電システムでは、単位電力当たりの蓄電デバイスコストの低減、長寿命性、安全性が求められます。このような要求に応えるデバイスとして、近年、水系電解液中に活性炭を分散して作製したスラリーをフローさせながら充放電を行う「フローキャパシタ」が提案されていました。このフローキャパシタは、水系電気二重層キャパシタ^{注2)}をベースとしており、低コストで作製が可能で、高入出力特性、長寿命性に優れ、安全性が極めて高いことがその特長ですが、スラリーの容量が小さいことが実用化に向けた課題となっていました。

今回の研究では、可逆的且つ高速な充放電能を有するキノン化合物を活性炭のナノサイズ空間内に埋め込むことで、キノン化合物のレドックス反応容量の付与によるスラリーの充放電エネルギー密度の増に成功しました。この材料設計では、従来型スラリーの流動性と高入出力特性は全く損なわれることなく、高エネルギー密度化を実現することが出来

ます。安価かつ天然資源からの合成が可能なキノン化合物を利用し、フローキャパシタのエネルギー密度の倍増を実現した、このレドックスフローキャパシタは、大容量と高入出力特性の両立が必要となる大規模蓄電システムに適することから、将来的な産業展開が期待されます。

本研究は、科学研究費助成基金助成金・挑戦的萌芽研究（課題番号：15K14153）（代表：本間格）、および服部報公会・工学研究奨励援助金の研究課題「環境調和型レドックスフロー電池に資するキノンナノフルイドの開発」（代表：筈居高明）の一部として行われました。本研究成果は、2016年12月12日（英国時間）に、英国化学会が刊行する材料化学専門誌「Journal of Materials Chemistry A」オンライン版に公開されました。

【研究の背景と経緯】

近年、太陽光発電や風力発電の急速な普及が進んでいます。これらの再生可能エネルギーでは、発電出力が天候や環境の影響を受け大きく変動するため、電力グリッドに接続し安定な電力供給を可能とするためには、蓄電システムなどを利用した需給バランスの調整が必要となります。現在日本では、ナトリウム・硫黄電池、リチウムイオン電池、レドックスフロー電池などの蓄電デバイスを利用した大規模充放電システムによる実証試験が進められており、世界的にもこのような大規模充放電システムの開発は注目を集めています。

このような大規模充放電システムでは、電気自動車で求められるほどのエネルギー密度は必要ありませんが、単位電力当たりのデバイスコストが大きな問題となってきます。さらには、デバイスの寿命や安全性も非常に重要な課題となります。

このような要求に応えるデバイスとして、近年、「フローキャパシタ」が提案されました。フローキャパシタは、レドックスフロー電池と電気二重層キャパシタを組み合わせたもので、レドックスフロー電池における「活物質が溶解した電解液」を、「活性炭を分散して作製した電解液スラリー」に置き換え、これをフローさせながら充放電を行う蓄電デバイスです。レドックスフロー電池と同じく、充放電反応を行う電気化学セル部と電解液スラリーの貯蔵部が独立していることから、用途や規模に応じて入出力特性とシステム全体の充放電容量を個別に制御でき、大型蓄電設備に適します。さらに、水系電気二重層キャパシタをベースとしているため、低コストで作製が可能で、高入出力特性、長寿命性に優れ、安全性が極めて高い、という長所も兼ね備えています。しかし、電力の貯蔵を、主に電気二重層容量に頼るため、スラリーの充放電容量（エネルギー密度）が小さく、容量増加のためにスラリー中の活性炭比率を高めようとするするとフロー動作に必要なスラリーの流動性が失われてしまうことが実用化に向けた課題となっていました。

【研究の内容】

今回の研究では、可逆的かつ高速な充放電能を有するキノン化合物を活性炭のナノサイズ空間内に埋め込むことで、キノン化合物のレドックス反応容量の付与によるスラリーの充放電エネルギー密度の倍増に成功しました（図1）。今回使用した有機分子は、ジクロロアントラキノンとテトラクロロヒドロキノンと呼ばれる物質で、水素、炭素、酸素、塩素の4つの軽元素のみで構成されているため、本質的に環境負荷が小さく、安価に作製することが可能です。これらの有機分子には導電性が無く、さらに、若干ながら電解液に溶け出してしまうため、これまで電極材料には不向きであるとされてきましたが、導電性を持つ炭素材料内部のナノサイズ空間にこれらの有機分子を埋め込むことで、安定な充放電反応が可能となります。この材料設計では、従来型スラリーの流動性と高入出力特性は全く損なわれることなく、むしろ、活性炭スラリーの粘度増加の要因である、活性炭中の細孔内への過度な電解液の含浸を抑制できるため、スラリーの流動性は向上します。

活性炭への有機分子の埋め込みにより、スラリーの充放電エネルギー密度は、従来型活

性炭スラリー（約 8 Wh/kg）と比較し、約 2.5 倍（約 20 Wh/kg）まで向上しました。この有機分子埋め込みによるエネルギー密度の向上効果は、1000 W/kg 以上の急速充放電時においても維持されます（図 2）。また、充放電操作とスラリーのフロー操作を組み合わせた動作試験も実施し、今回開発したスラリーがフローキャパシタデバイス内において有効に機能することも確認しました。

【今後の展開】

近年、キノン化合物を溶解させた水系電解液を利用した「キノンレドックスフロー電池^{注3)}」も注目を集めていますが、本材料設計では、溶解度制約を越えたスラリー中キノン化合物比率の向上と高エネルギー密度化が可能です。現状では活性炭中の空孔を十数%しか活用していないため、今後さらにキノンの埋め込み技術を改良し、より高比率に活性炭内に保持することが出来れば、溶液系レドックスフロー電池を上回るエネルギー密度も達成可能と試算されます。

安価かつ資源制約を受けないキノン化合物を利用した、このレドックスフローキャパシタは、大規模蓄電システムに必要な低コスト性・長寿命性・高安全性・高出力特性を備えつつ、高いエネルギー密度を実現できることから、将来的にはスマートグリッド^{注4)}用途をはじめとする大型蓄電設備への産業展開が期待されます。

【参考図】

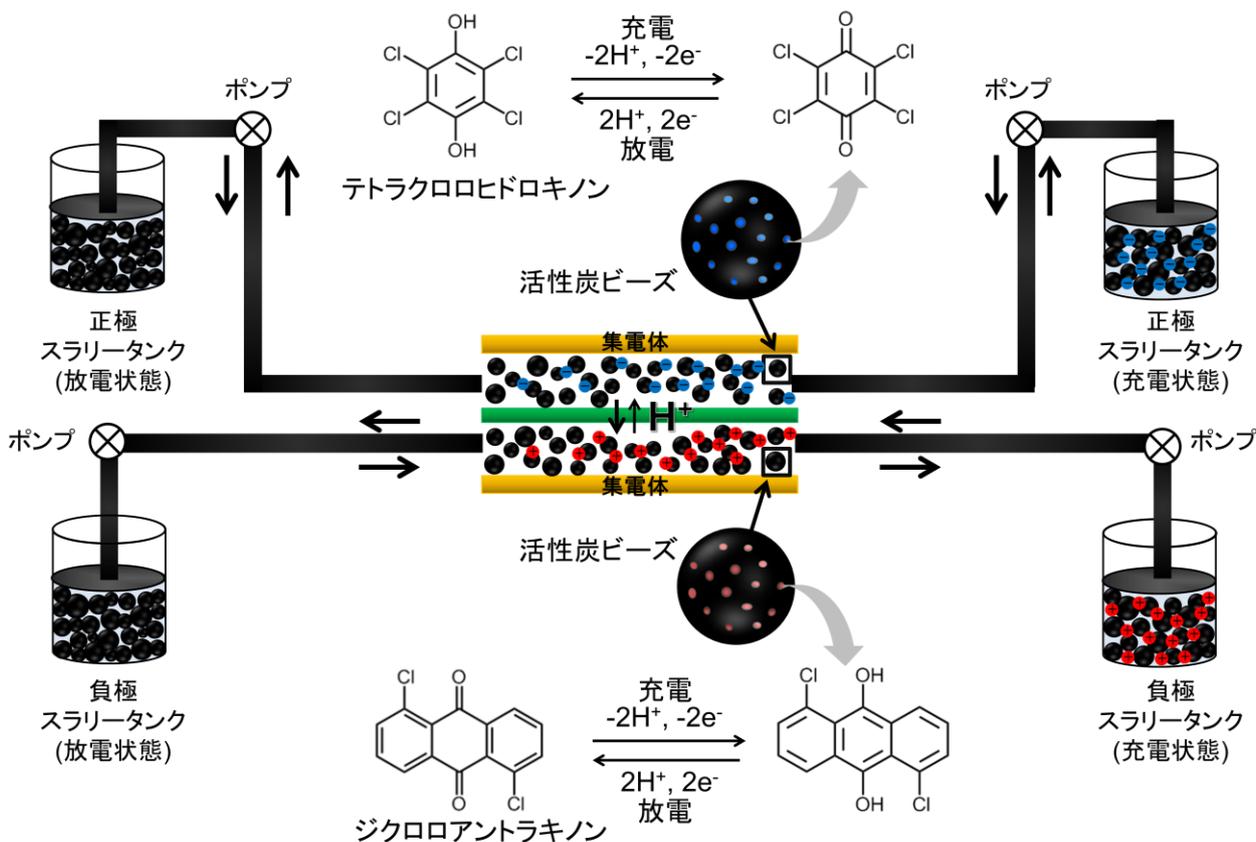


図 1 今回開発したレドックスフローキャパシタの模式図

表1 各エネルギーデバイスの性能比較

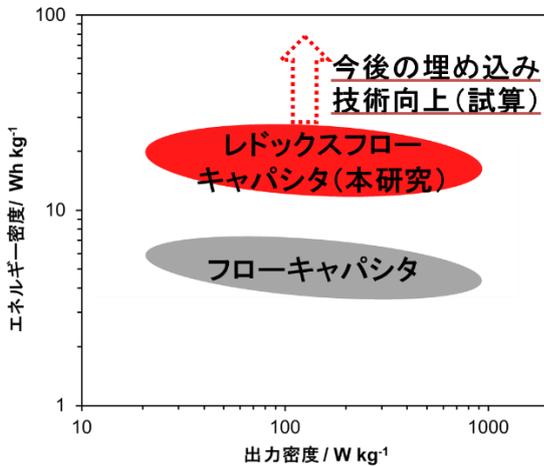


図2 ラゴンプロット

(スラリー中固体成分重量換算)

	容量	入出力特性	材料コスト	安全性
フローキャパシタ	△	◎	◎	◎
レドックスフローキャパシタ(本研究)	○	◎	◎	◎
レドックスフロー電池	○	△	○	◎
ナトリウム・硫黄電池	◎	△	○	△
リチウムイオン電池	◎	△	△	△

【用語解説】

注1) 活性炭スラリー

活性炭を電解質水溶液中に分散させて作製した、流動性を持つ懸濁液。

注2) 電気二重層キャパシタ

電気二重層と呼ばれる電極表面へのイオンの物理吸着現象を利用して、電力を貯蔵する蓄電デバイス。高い出力とメンテナンスフリーで 10000 サイクル以上の安定した繰り返し充放電が可能。

注3) キノンレドックスフロー電池

現在商用化の進むレドックスフロー電池の電解液に用いられるバナジウムに代わり、官能基操作により親水化したキノン化合物を水中に溶かし込んだ電解液を利用したレドックスフロー電池。エネルギー密度は電解液へのキノン化合物の溶解度で決まる。大規模蓄電設備向けに近年開発された。

注4) スマートグリッド

電力の流れを供給側・需要側の両方から制御し、最適化できる送電網。

【発表論文】

雑誌名：Journal of Materials Chemistry A

タイトル：“High-energy-density electrochemical flow capacitors containing quinone derivatives impregnated in nanoporous carbon beads”

著者：Takaaki Tomai, Hayate Saito, Itaru Honma

DOI：10.1039/C6TA08733G

<お問い合わせ先>

<研究に関すること>

本間 格 (ホンマ イタル)

東北大学 多元物質科学研究所 サステナブル理工学研究センター
エネルギーデバイス化学研究分野 教授

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

Tel : 022-217-5815 Fax : 022-217-5828

E-mail : i.honma@tagen.tohoku.ac.jp

笈居 高明 (トマイ タカアキ)

東北大学 多元物質科学研究所 サステナブル理工学研究センター
エネルギーデバイス化学研究分野 講師

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

Tel : 022-217-5816 Fax : 022-217-5828

E-mail : tomai@tagen.tohoku.ac.jp

<報道担当>

東北大学 多元物質科学研究所 総務係

〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

Tel : 022-217-5204 Fax : 022-217-5211