

NEDO先導研究 VIPワークショップ

高性能水系電気化学キャパシタの開発

June 26, 2023

東京理科大学 創域理工学部 先端化学科 近藤剛史

t-kondo@rs.tus.ac.jp

安全な水系電解液を用いた高エネルギー密度・高出力密度の電気化学キャパシタの開発を目指す。

電位窓の広い電極材料である導電性ボロンドープナノダイヤモンド (BDND) と、電位窓の広い水系電解液である高濃度 NaClO_4 の組み合わせた電気二重層キャパシタ (EDLC) では、高エネルギー密度・高出力密度の充放電が可能であることが示されている。

本先導研究では、BDNDを用いた水系電気化学キャパシタの社会実装に向けて、以下の課題に取り組む。

1. BDNDの構造制御および量産化技術の開発
2. デバイス化技術の開発
3. 高エネルギー密度化技術の開発

ボロンドープナノダイヤモンド (BDND) : 高比表面積かつ水系で広い電位窓を示す電極材料

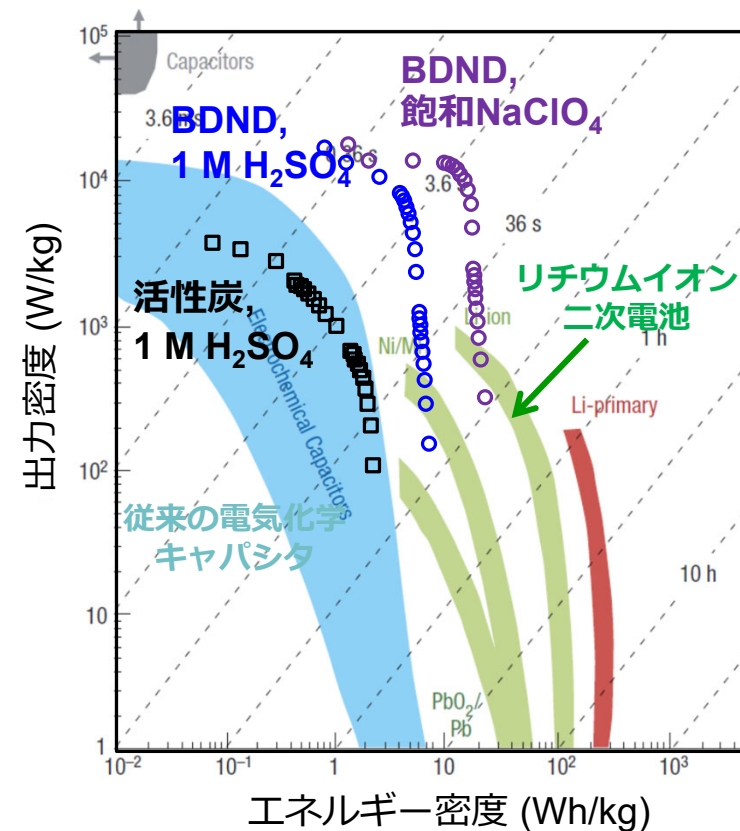
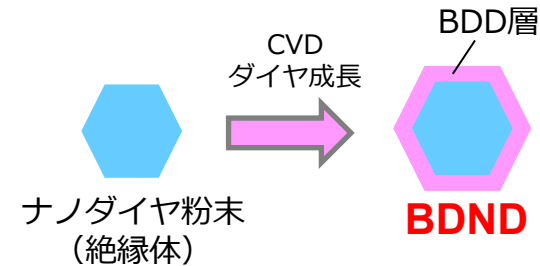
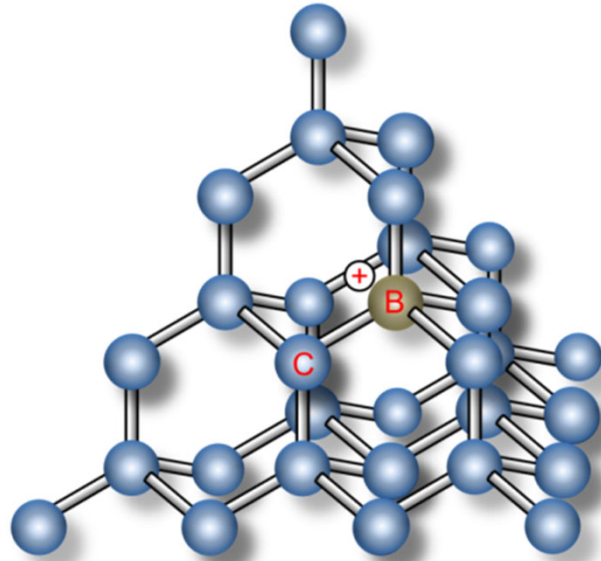


Table. 主な電解質と特徴

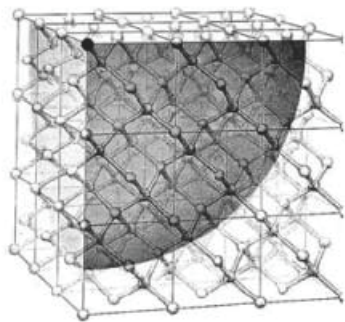
	溶媒	電解質	特徴
水系	水	H ₂ SO ₄ , KOH, Na ₂ SO ₄ など	<ul style="list-style-type: none">・導電率が比較的大きい (~1 S/cm)・容量が比較的大きい・作動電圧が小さい (~ 1 V)・取扱いが容易・環境負荷が小さい
有機系	PC, AN	TEA-BF ₄ など	<ul style="list-style-type: none">・導電率が比較的小さい・容量が比較的小さい (100-150 F/g)・作動電圧が大きい (電位窓: 2.7-2.8 V)・環境負荷が大きい
イオン液体	-	EtMeIm-BF ₄ など	<ul style="list-style-type: none">・蒸気圧が小さく、安全性が高い・高温 (80℃以上) でも安定・電位窓が有機系より広い・導電率が小さい (特に室温で)

作動電圧の問題をクリアできれば、水系電解液利用のメリットは多い。

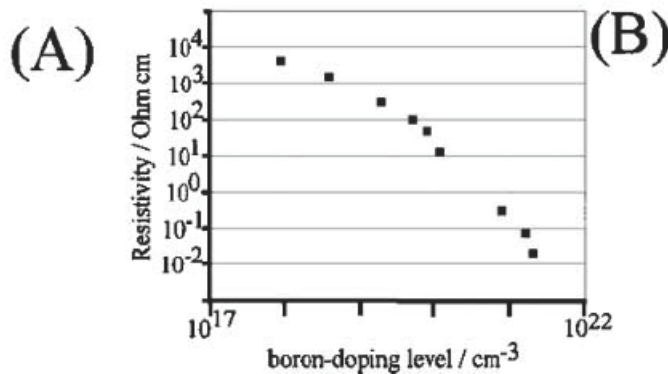
Boron-Doped Diamond (BDD)



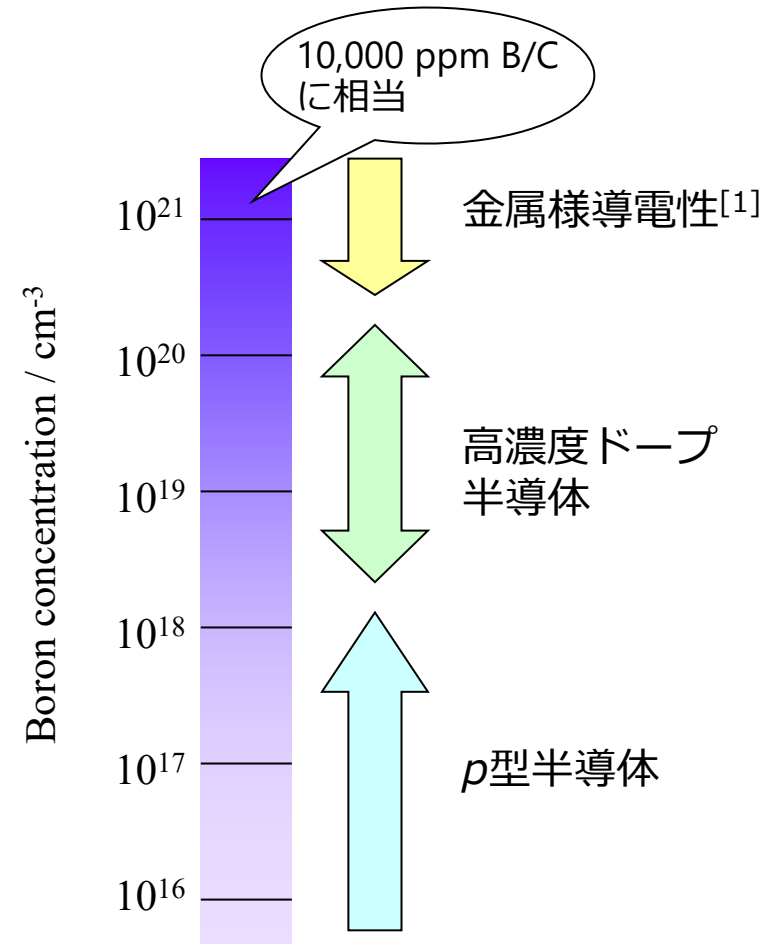
・ Bドーピングによりホールが生成 (p型)



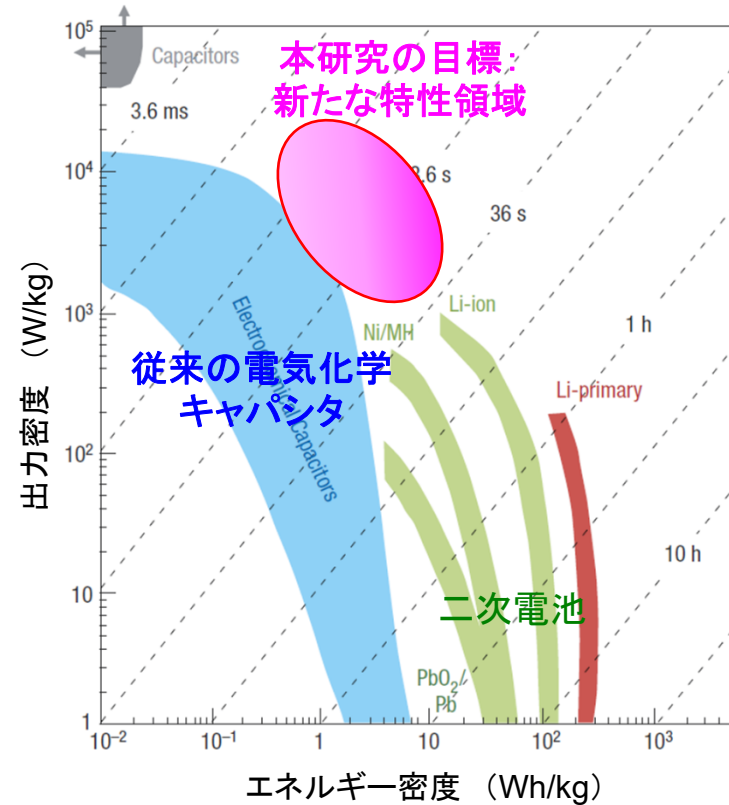
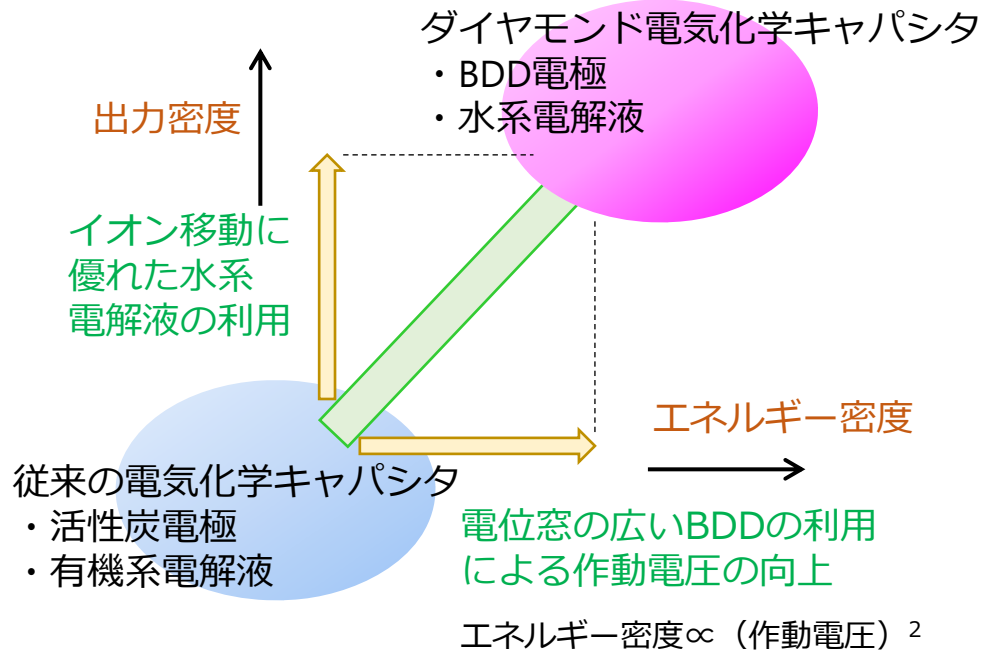
B原子に束縛されるキャリアの分布



Bドーピング量と抵抗の関係

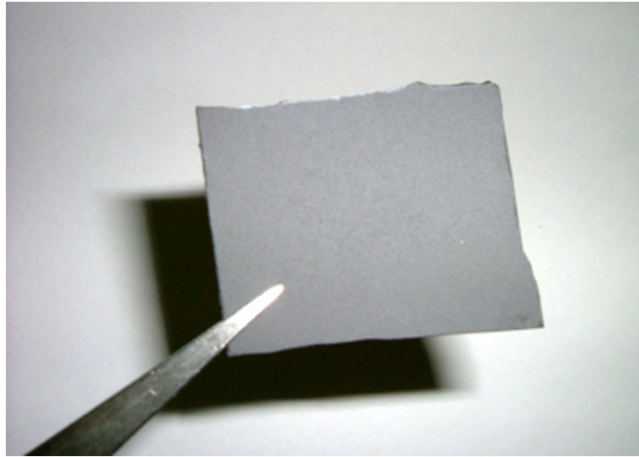


1. M. Werner et al., *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 64, 595.



蓄電デバイスの特性比較と本研究の目標
 P. Simon and Y. Gogotsi, *Natur. Mater.*, **7**, 845 (2008)より抜粋・改変.

ダイヤモンド電極を用いて高エネルギー・高出力密度水系電気化学キャパシタの開発を目指す



(従来の) ダイヤモンド電極

- 基板の上にBDD薄膜を製膜したもの
- 基板材料の種類が限られる (シリコンなど)
- 高温プロセス (800℃以上) が必要
- 硬く加工性に乏しい

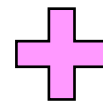


BDDパウダー (BDDP)

- 粉末状の導電性ダイヤモンド
- 基材粒子径により任意のサイズで得られる (150 nm~)
- 他材料と複合化させることにより、多様な形態に加工できる

BDD電極の特徴

広い電位窓
バックグラウンド電流が小さい
物理的・化学的に安定
生体親和性に優れる

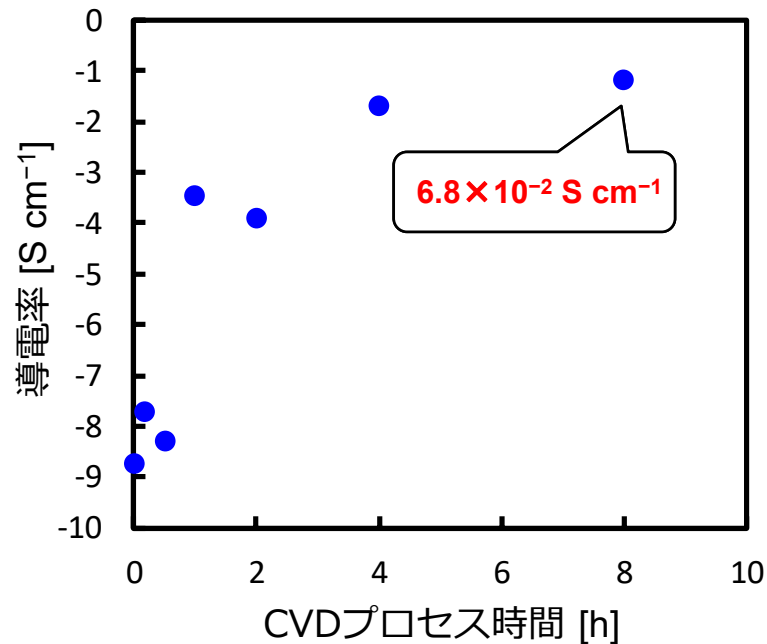
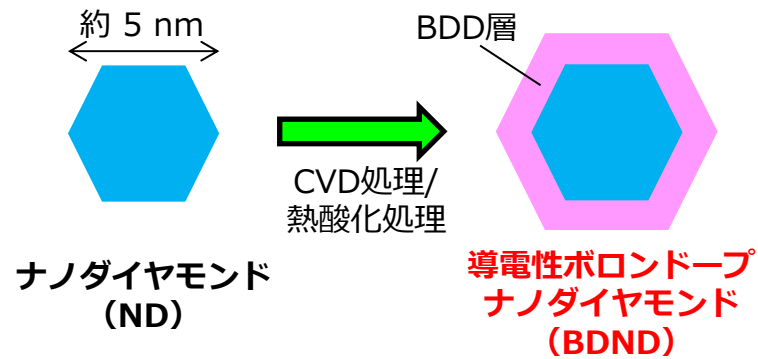


粉体電極材料の特徴

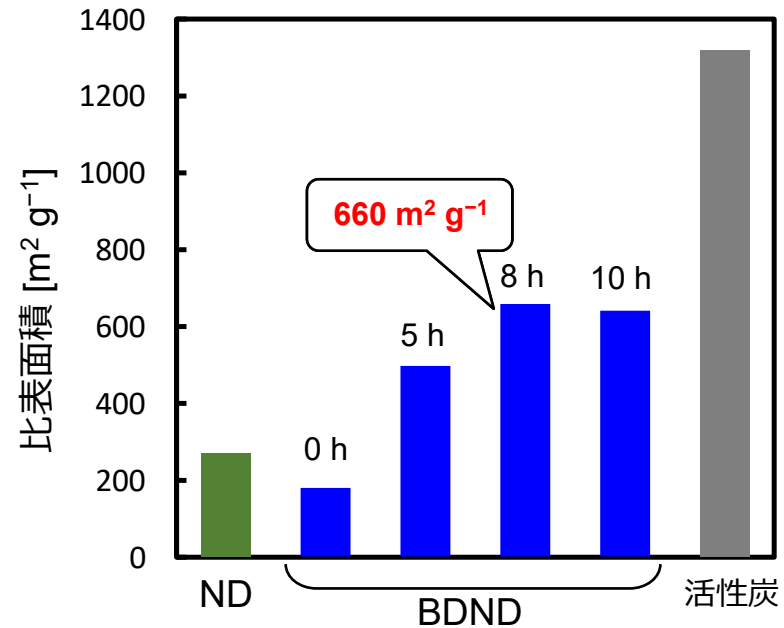
比表面積が大きい
印刷電極・塗布型電極が作製可能

ボロンドープナノダイヤモンド (BDND) の作製

7



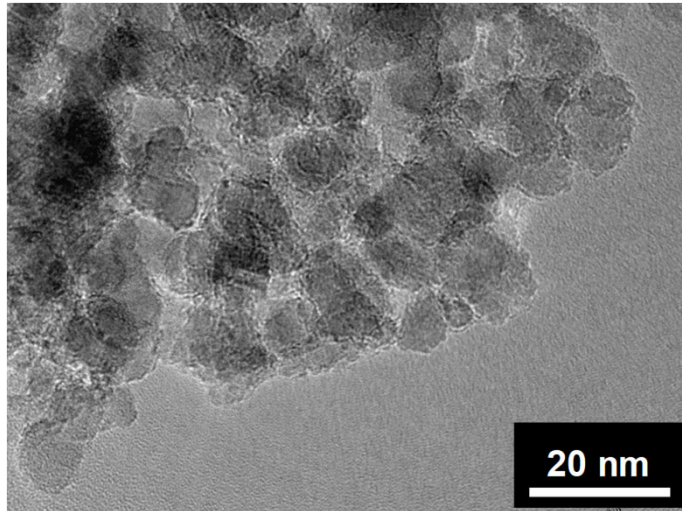
CVDプロセス時間とBDNDの導電率の関係



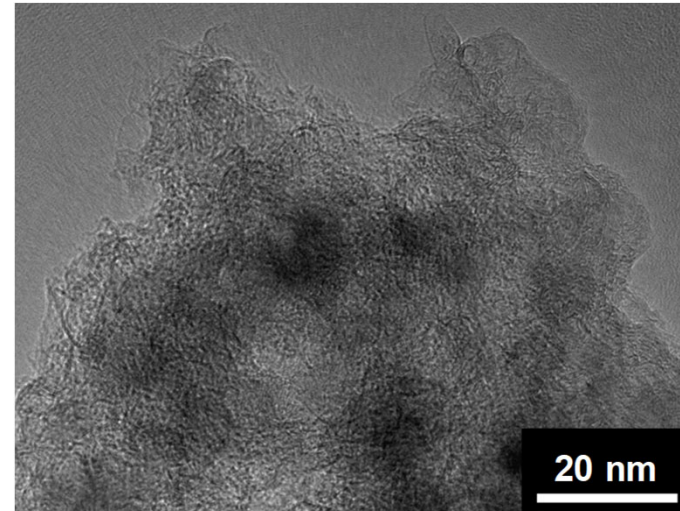
熱処理時間とBDNDの比表面積の関係

BDNDは、高比表面積な導電性ダイヤモンド材料

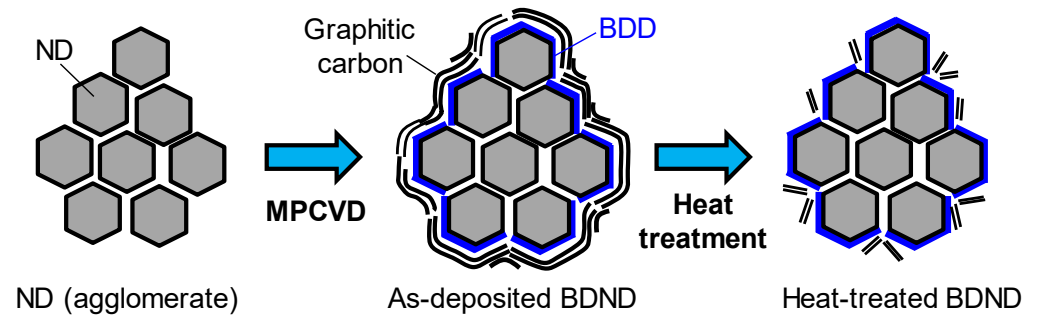
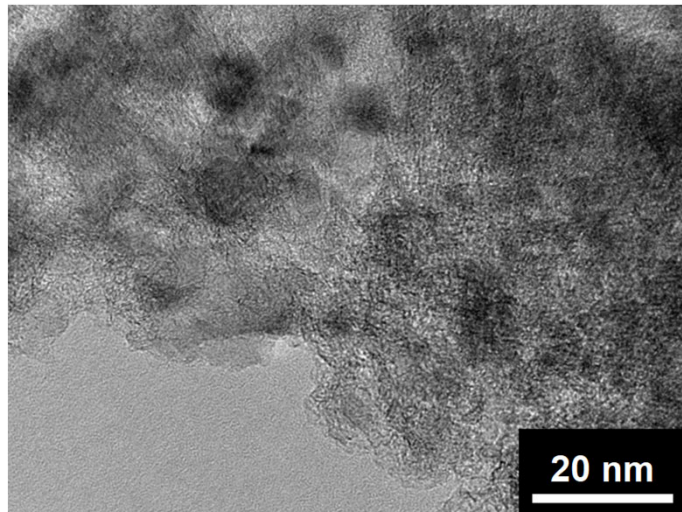
ND

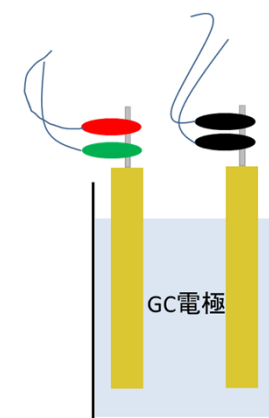
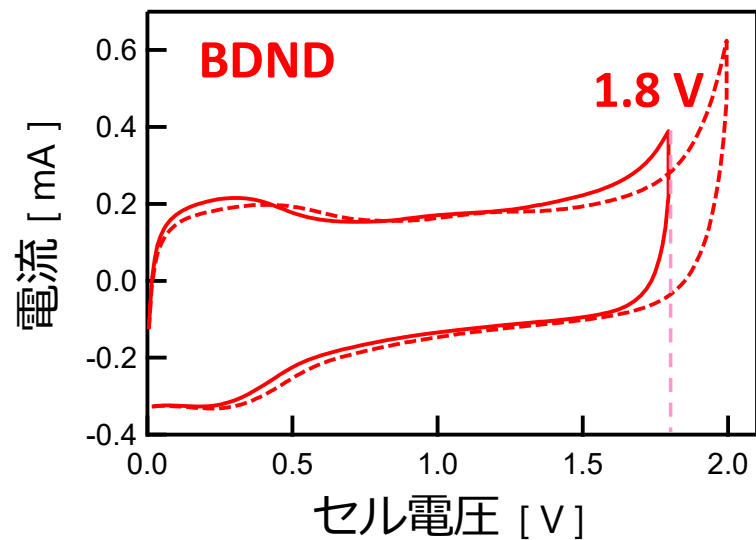
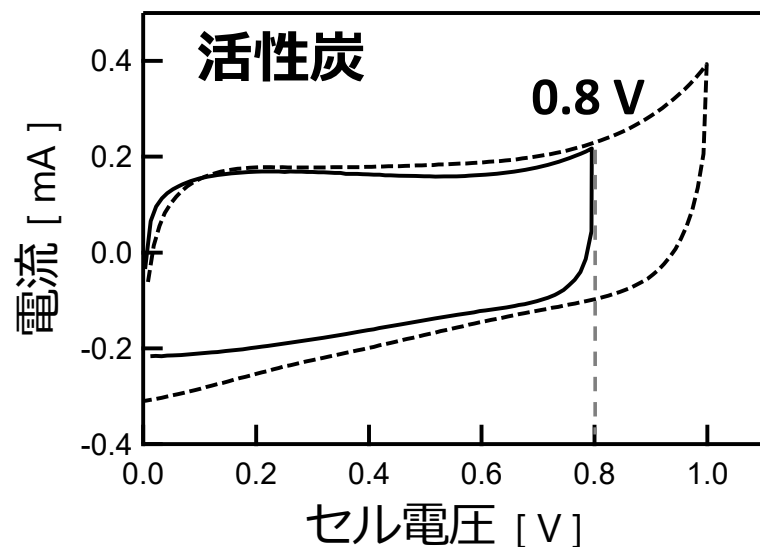


As-deposited BDND



Heat-treated BDND



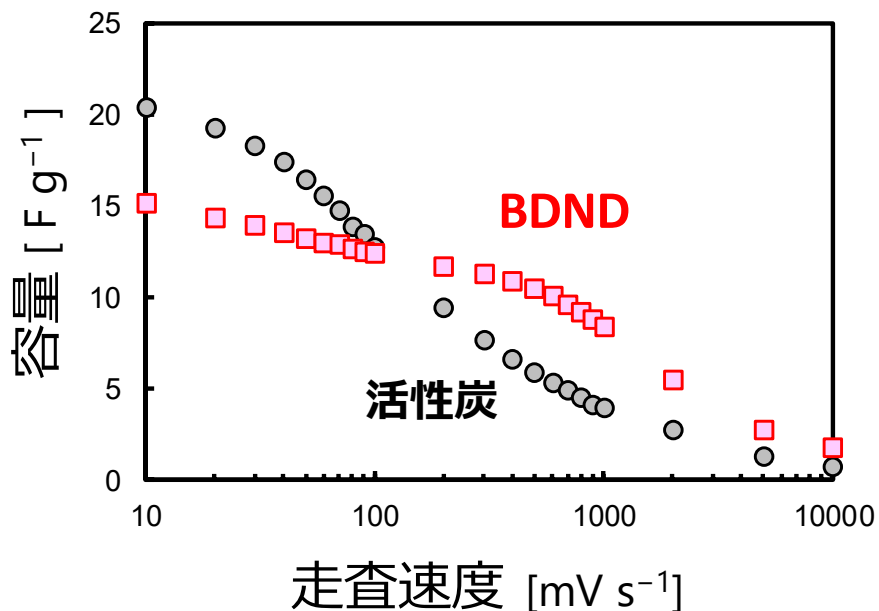


2極式

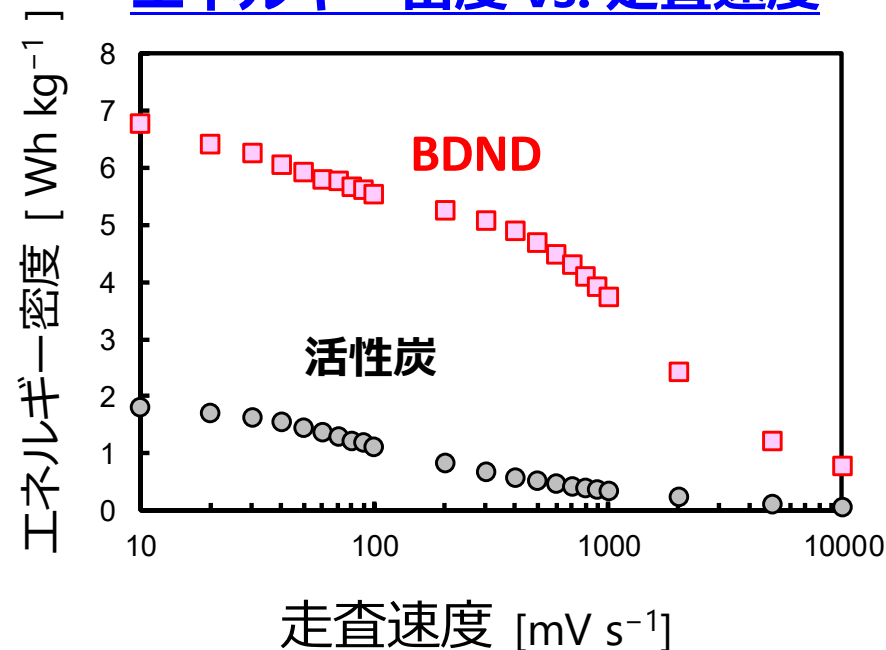
1 M H₂SO₄中のCV. 走査速度 10 mV/s.

活性炭（AC）では作動電圧は0.8 V程度であったが、
BDNDでは1.8 Vまで作動電圧を印加できることがわかった。

容量 vs. 走査速度

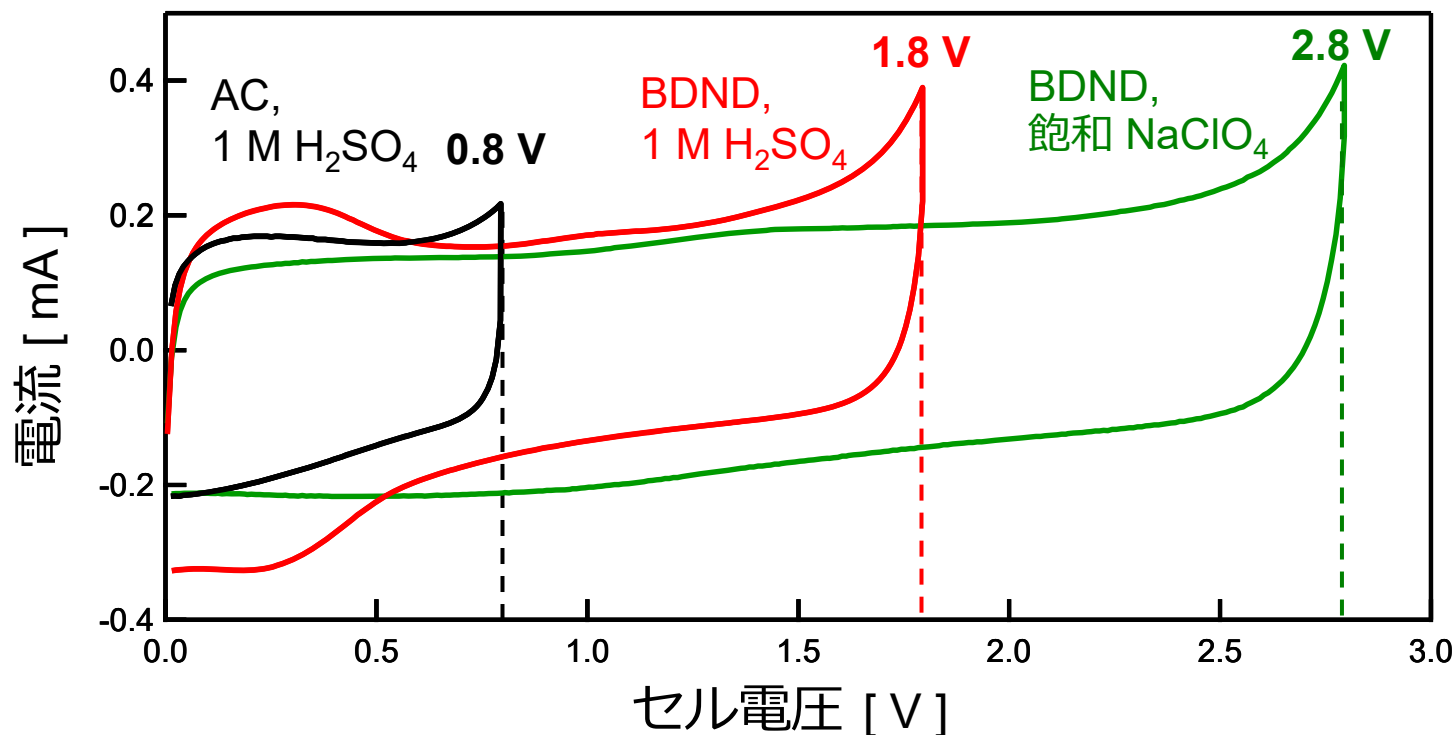


エネルギー密度 vs. 走査速度



$$E = \frac{1}{2} CV^2$$

大きなセル電圧によりBDNDを用いた水系EDLCは、活性炭を用いたセルより**大きなエネルギー密度**を示した。



水系電解液中のCV（2電極系）．走査速度 10 mV/s.

電解液として飽和NaClO₄を用いることで、**2.8 Vのセル電圧**を印加可能であることがわかった。



最新のトピックス

水系スーパーキャパシタ

— 電位窓の広い水系電解液と電極材料

Electrochemistry

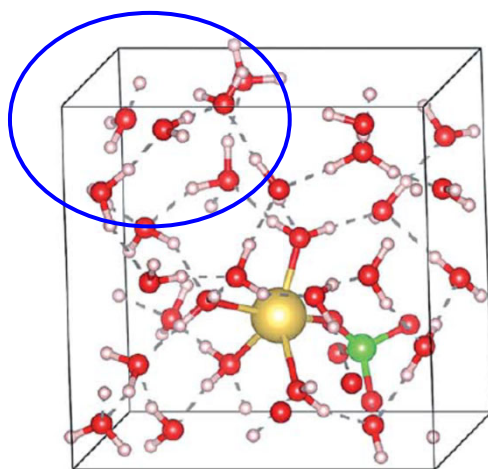
Kondo 近藤
Takeshi 剛史
Tojo 東条
Yūasa 湯浅
Toshitumi 敏史
Makoto 真

Keyword

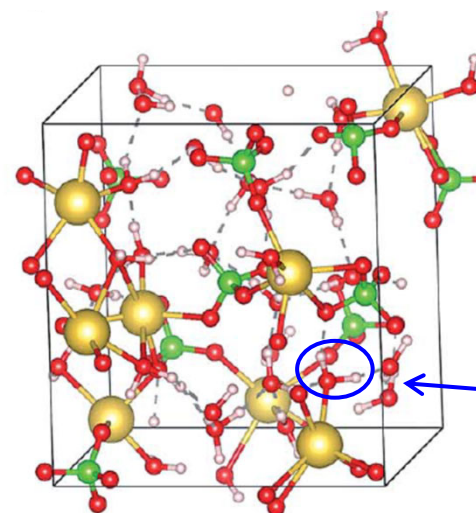
電気二重層キャパシタ/スーパーキャパシタ (electric double-layer capacitor/supercapacitor), 電位窓 (potential window), 水系電解液 (aqueous electrolyte), ホウ素ドープダイヤモンド (boron-doped diamond; BDD)

電位窓の広い水系電解質 : "water-in-salt"電解質
電位窓の広い電極材料 : ダイヤモンド電極

Free water molecules

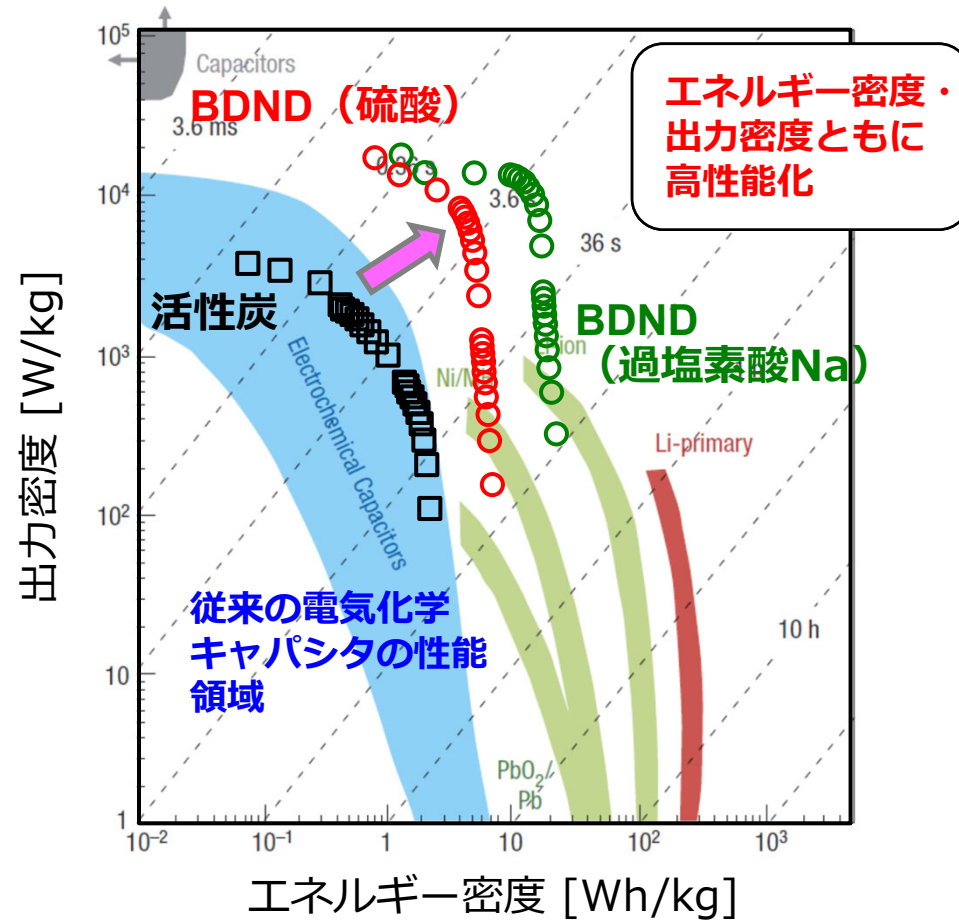


2 m NaClO₄



Coordinated water molecules

17 m NaClO₄



BDNDを電極材料とする水系EDLCは、従来のEDLCより、**高エネルギー密度かつ高出力密度**を示す。

1. BDNDの構造制御および量産化技術の開発

キーマテリアルであるBDNDの作製技術の向上を目指す。
BDNDの構造（粒子径、分散性、sp²炭素成分の割合および構造）に関する知見およびその制御技術を向上させ、電極材料としての最適化を図る。
社会実装のためには、BDNDの量産性に向けた検討も必須。

2. デバイス化技術の開発

電気二重層キャパシタ（EDLC）デバイス作製におけるBDNDインク塗工による電極作製条件および電解液の最適化を実施する。
試験電極と同等あるいはそれ以上の充放電性能（エネルギー密度、出力密度）および耐久性（サイクル特性、フロート特性）を持つデバイスを作製する。

3. 高エネルギー密度化技術の開発

BDNDを電極材料とする水系電気化学キャパシタに関して、さらなる高エネルギー密度化を目指す。MnO₂など疑似容量を示す物質との複合化によるレドックスキャパシタやリチウムイオンキャパシタを開発し、BDNDの優れた電極材料としての汎用性を検証する。

BDND × 水系電解質

- ➡ 小型・軽量・フレキシブル、高エネルギー密度・高出力密度かつ安全安心な蓄電デバイスの開発
- ➡ エネルギーハーベスティングを活用したIoTデバイスの未利用領域への細部にわたる普及拡大・深化、それによるSociety 5.0実現への貢献

