

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6158308号
(P6158308)

(45) 発行日 平成29年7月5日(2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日(2017.6.16)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 G 11/30 (2013.01) HO 1 G 11/30
HO 1 G 11/42 (2013.01) HO 1 G 11/42
HO 1 G 11/36 (2013.01) HO 1 G 11/36

請求項の数 8 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-508220 (P2015-508220)	(73) 特許権者	504157024 国立大学法人東北大学 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成26年3月4日(2014.3.4)	(74) 代理人	100087480 弁理士 片山 修平
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/055471	(72) 発明者	本間 格 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
(87) 国際公開番号	W02014/156511	(72) 発明者	三谷 諭 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
(87) 国際公開日	平成26年10月2日(2014.10.2)	(72) 発明者	笈居 高明 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
審査請求日	平成28年3月24日(2016.3.24)		
(31) 優先権主張番号	特願2013-70369 (P2013-70369)		
(32) 優先日	平成25年3月28日(2013.3.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
特許法第30条第2項適用 開催日 平成25年11月25日 集会名 The 7▲th▼Asian Conference on Electrochemical Power Sources 主催者名 公益社団法人電気化学会電池技術委員会、キャパシタ技術委員会、燃料電池研究会			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電装置およびその電極用材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハロゲン基を有するキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む活物質と、前記活物質を担持した多孔質体と、を含むことを特徴とする蓄電装置の電極用材料。

【請求項2】

前記多孔質体は、活性炭またはナノカーボンを含むことを特徴とする請求項1記載の蓄電装置の電極用材料。

【請求項3】

前記ハロゲン基はクロロ基であることを特徴とする請求項1または2記載の蓄電装置の電極用材料。

【請求項4】

請求項1から3のいずれか一項記載の蓄電装置の電極用材料を正極および負極の少なくとも一方に含むことを特徴とする蓄電装置。

【請求項5】

キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む正極活物質と、前記正極活物質を担持した正極多孔質体と、を含む正極と、

キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む負極活物質と、前記負極活物質を担持した負極多孔質体と、を含む負極と、

前記正極と前記負極との間に設けられた電解質と、

10

20

を具備し、

前記正極活物質と前記負極活物質との少なくとも一方に含まれる前記キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方は、ハロゲン基を有することを特徴とする蓄電装置。

【請求項 6】

前記負極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方は、前記正極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方よりベンゼン環を多く含むことを特徴とする請求項 5 記載の蓄電装置。

【請求項 7】

前記負極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方は、前記ハロゲン基を有することを特徴とする請求項 5 または 6 記載の蓄電装置。

10

【請求項 8】

前記負極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方と、前記正極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方と、はともに前記ハロゲン基を有することを特徴とする請求項 5 または 6 記載の蓄電装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電装置およびその電極用材料に関し、例えばキノンまたはヒドロキノンを担持した多孔質を含む蓄電装置およびその電極用材料に関する。

【背景技術】

20

【0002】

キノン系化合物を電極に用いる電気化学キャパシタが知られている。例えば、非特許文献 1 には、正極に 1, 2 - ジヒドロオキシベンゼンと活性炭との複合体を用い、負極にアントラキノンと活性炭との複合体を用いる電気化学キャパシタが開示されている。また、非特許文献 2 には、正極にルテニウム酸化物と活性炭との複合体と用い、負極にアントラセンと活性炭との複合体を用いる電気化学キャパシタが開示されている。

【0003】

特許文献 1 には、キノン系化合物が結合したポリマーを電極に用いることが開示されている。特許文献 2 には、正極に、水素原子、アルキル基またはハロゲン基を有する 1, 4, 5, 8 - アントラセンテトラロン化合物または 5, 7, 12, 14 - ペンタセントロン化合物を用い、負極にリチウムを用いる二次電池が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2009 - 217992 号公報

【特許文献 2】特開 2012 - 155884 号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】Electrochemistry Communications 13 (2011) 147-149

【非特許文献 2】Journal of Power Sources 187 (2009) 640-643

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

非特許文献 1 のように、正極と負極との両方にキノン系化合物またはヒドロキノン系化合物を用いることにより、プロトンが伝導するロッキングチェア電気化学キャパシタが実現できることが期待される。正極と負極とに有機系物質を用いることにより、金属を最小限とすることができる。これにより、例えば希少元素や毒性のある物質を用いない蓄電装置が実現できる。しかしながら、キノン系化合物またはヒドロキノン系化合物を多孔質体に担持させても、キノン系化合物またはヒドロキノン系化合物が多孔質体から溶出してしまふ。このため、蓄電装置の寿命が短くなる。

50

【0007】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、蓄電装置を長寿命化させることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、ハロゲン基を有するキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む活物質と、前記活物質を担持した多孔質体と、を含むことを特徴とする蓄電装置の電極用材料である。

【0009】

上記構成において、前記多孔質体は、活性炭またはナノカーボンを含む構成とすることができる。また、上記構成において、前記ハロゲン基はクロロ基である構成とすることができる。

10

【0010】

本発明は、電極用材料を正極および負極の少なくとも一方に含むことを特徴とする蓄電装置である。

【0011】

本発明は、キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む正極活物質と、前記正極活物質を担持した正極多孔質体と、を含む正極と、キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む負極活物質と、前記負極活物質を担持した負極多孔質体と、を含む負極と、前記正極と前記負極との間に設けられた電解質と、を具備し、前記正極活物質と前記負極活物質との少なくとも一方に含まれる前記キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方は、ハロゲン基を有することを特徴とする蓄電装置である。

20

【0012】

上記構成において、前記負極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方は、前記正極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方よりベンゼン環を多く含む構成とすることができる。

【0013】

上記構成において、前記負極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方は、前記ハロゲン基を有する構成とすることができる。

【0014】

上記構成において、前記負極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方と、前記正極活物質に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方と、はともに前記ハロゲン基を有する構成とすることができる。

30

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、蓄電装置を長寿命化させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1(a)および図1(b)は、本発明の実施形態に係る蓄電装置の模式図である。

40

【図2】図2(a)は、放電状態における正極活物質および負極活物質の例を示す図であり、図2(b)は、充電状態における正極活物質および負極活物質の例を示す図である。

【図3】図3(a)から図3(d)は、正極活物質に含まれるヒドロキノンの例の化学式を示す図である。

【図4】図4(a)から図4(f)は、負極活物質に含まれるキノンの例の化学式を示す図(その1)である。

【図5】図5(a)から図5(d)は、負極活物質に含まれるキノンの例の化学式を示す図(その2)である。

【図6】図6(a)から図6(d)は、負極活物質に含まれるキノンの例の化学式を示す図(その3)である。

50

【図 7】図 7 は、実施例 1 から 5 に係る蓄電装置を示す図である。

【図 8】図 8 は、実施例 1 における容量に対する電圧を示す図である。

【図 9】図 9 は、実施例 1 における時間に対する電位を示す図である。

【図 10】図 10 は、実施例 1 における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。

【図 11】図 11 は、実施例 2 における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。

【図 12】図 12 は、実施例 3 における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。

【図 13】図 13 は、実施例 4 における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。

【図 14】図 14 は、実施例 4 におけるサイクルに対するエネルギー密度を示す図である。

【図 15】図 15 は、実施例 5 における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。

10

【図 16】図 16 は、X 線回折分析結果を示す図である。

【図 17】図 17 は、細孔半径に対する細孔の面積分布を示す図である。

【図 18】図 18 は、細孔半径に対する dV_m / dr_m を示す図である。

【図 19】図 19 は、細孔半径に対する面積分布を示す図である。

【図 20】図 20 は、細孔内のキノンを示す模式図である。

【図 21】図 21 (a) は、実施例 6 における時間に対する電圧を示す図、図 21 (b) は、サイクルに対するエネルギー密度を示す図である。

【図 22】図 22 (a) は、実施例 7 における時間に対する電圧を示す図、図 22 (b) は、サイクルに対するエネルギー密度を示す図である。

【図 23】図 23 (a) は、ハイドロキノンの分子式を示す図、図 23 (b) は、サイクル数に対する放電容量レートを示す図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0017】

図 1 (a) および図 1 (b) は、本発明の実施形態に係る蓄電装置の模式図である。図 1 (a) および図 1 (b) を参照し、蓄電装置 50 は、正極 10、負極 12 および電解質 14 を有している。正極 10 は、正極多孔質体 30 と正極活物質 34 とを含む。正極多孔質体 30 は正極活物質 34 を担持している。負極 12 は、負極多孔質体 32 と負極活物質 36 とを含む。負極多孔質体 32 は負極活物質 36 を担持している。図 1 (a) を参照し、蓄電装置 50 を充電するときには、正極 10 に正電圧、負極 12 に負電圧が印加されるように、直流電源 16 を接続する。これにより、直流電源 16 を介し負極 12 から正極 10 に電流 I_1 が流れる。電解質 14 内を正極 10 から負極 12 にプロトン $24 (H^+)$ が伝導する。図 1 (b) を参照し、蓄電装置 50 を放電するときには、正極 10 と負極 12 との間に負荷 18 を接続する。これにより、負荷 18 内を正極 10 から負極 12 に電流 I_2 が流れる。電解質 14 内を負極 12 から正極 10 にプロトン $24 (H^+)$ が伝導する。

30

【0018】

正極活物質 34 としてテトラヒドロキノン、負極活物質 36 としてアントラキノンを用いた場合を例に説明する。図 2 (a) は、放電状態における正極活物質および負極活物質の例を示す図であり、図 2 (b) は、充電状態における正極活物質および負極活物質の例を示す図である。図 2 (a) を参照し、放電状態では、正極活物質 34 はテトラクロロヒドロキノンであり、負極活物質 36 はアントラキノンである。図 2 (b) を参照し、蓄電装置 50 を充電すると、正極 10 において、テトラクロロヒドロキノンの OH が電子とプロトンを放出し、キノンの O となる。プロトンは電解質 14 内を負極 12 に伝導する。負極 12 において、キノンの O がプロトンと電子を受容し OH となる。以上により、正極活物質 34 はテトラクロロキノンとなり、負極活物質 36 はアントラヒドロキノンとなる。

40

【0019】

以上のように、正極活物質 34 は、放電状態ではヒドロキノンであり、充電状態ではキノンをあり、放電または充電途中ではキノンとヒドロキノンとの混合状態である。負極活物質 36 は、放電状態ではキノンであり、充電状態ではヒドロキノンであり、放電または充電途中ではヒドロキノンとキノンとの混合状態である。これにより、プロトンが伝導する蓄電装置が実現できる。

50

【 0 0 2 0 】

正極活物質 3 4 および負極活物質 3 6 であるキノンおよび/またはヒドロキノンは、活性炭等の正極多孔質体 3 0 および負極多孔質体 3 2 に担持される。しかしながら、このような蓄電装置は、充電および放電のサイクルを繰り返すと、蓄電性能が劣化してしまう。

【 0 0 2 1 】

本発明者らは、このように蓄電性能が劣化する原因として、キノンおよび/またはヒドロキノンが電解質 1 4 に溶出してしまうためと考えた。

【 0 0 2 2 】

そこで、本実施形態においては、キノンおよび/またはヒドロキノンがハロゲン基を有する。ハロゲン基は、電子求引性が大きいため正極多孔質体 3 0 および負極多孔質体 3 2 の炭素等の官能基との分子間力が増大する。このため、キノンおよび/またはヒドロキノンが電解質 1 4 に溶出し難くなる。

10

【 0 0 2 3 】

以上のように、蓄電装置の正極 1 0 および負極 1 2 の少なくとも一方に含まれる電極用材料は、ハロゲン基を有するキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む活物質と、活物質を担持した多孔質体と、を含む。これにより、キノンおよび/またはヒドロキノンが電解質 1 4 に溶出し難くなる。よって、蓄電装置の長寿命化が可能となる。

【 0 0 2 4 】

さらに、正極 1 0 は、キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む正極活物質 3 4 と、正極活物質 3 4 を担持する正極多孔質体 3 0 を含む。負極 1 2 は、キノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方を含む負極活物質 3 6 と、負極活物質 3 6 を担持する負極多孔質体 3 2 と、を含む。さらに、正極活物質 3 4 と負極活物質 3 6 との少なくとも一方に含まれるキノンおよびヒドロキノンの少なくとも一方は、ハロゲン基を有する。これにより、エネルギー密度が高く、長寿命な蓄電装置を提供することができる。

20

【 0 0 2 5 】

本実施形態で用いられるキノンおよび/またはヒドロキノンは、環式有機化合物であり、例えばベンゼン環を 1 または複数含む。正極活物質 3 4 に含まれるキノンおよび/またはヒドロキノンは、反応電位を下げるためベンゼン環が少ないことが好ましい。負極活物質 3 6 に含まれるキノンおよび/またはヒドロキノンは、反応電位を上げるためベンゼン環が多いことが好ましい。このように、正極活物質 3 4 に含まれるキノンおよび/またはヒドロキノンは負極活物質 3 6 よりベンゼン環が少ないことが好ましい。例えば、正極活物質 3 4 に含まれるキノンおよび/またはヒドロキノンはベンゼン環を 1 個有し、負極活物質 3 6 に含まれるキノンおよび/またはヒドロキノンはベンゼン環を 3 個以上含むことが好ましい。

30

【 0 0 2 6 】

正極多孔質体 3 0 および/または負極多孔質体 3 2 が活性炭の場合、キノンおよび/またはヒドロキノンのベンゼン環と多孔質体のベンゼン環との相互作用によりキノンおよび/またはヒドロキノンは電解質 1 4 に溶出し難くなる。よって、キノンおよび/またはヒドロキノンはベンゼン環を多く含むことが好ましい。しかしながら、前述のように、正極活物質 3 4 に含まれるキノンおよび/またはヒドロキノンは、ベンゼン環が少ないことが好ましい。このため、正極活物質 3 4 と正極多孔質体 3 0 との相互作用が小さくなる。よって、正極活物質 3 4 に含まれるキノンおよび/またはヒドロキノンは、ハロゲン基を有することが好ましい。

40

【 0 0 2 7 】

図 3 (a) から図 3 (d) は、正極活物質に含まれるヒドロキノンの例の化学式を示す図である。図 3 (a) から図 3 (c) を参照し、正極活物質 3 4 としては、例えばテトラクロロヒドロキノン、2, 5 ジクロロ 3, 5 エチルヒドロキノンまたはナフトヒドロキノンをを用いることができる。正極活物質 3 4 としては、図 3 (d) に示す化学式の R がそれぞれハロゲン基、アルキル基および水素原子のいずれかであるヒドロキノンであってもよい。なお、図 3 (a) および図 3 (b) は図 3 (d) の一例である。

50

【0028】

図4(a)から図6(d)は、負極活物質に含まれるキノンの例の化学式を示す図である。図4(a)から図4(f)を参照し、負極活物質36としては、例えば1,4-ジクロロアントラキノン、1,5-ジクロロアントラキノン、1,8-ジクロロアントラキノン、アントラキノン、5,12-ナフトセンキノンまたはナフトキノンをを用いることができる。

【0029】

図5(a)から図5(d)を参照し、例えば5,7,12,14-ペントセンテトロン、1,2,4,8,9,11-ヘキサクロロ5,7,12,14-ペントセンテトロン、1,2,3,4,8,9,10,11-オクタクロロ5,7,12,14-ペントセンテトロンまたは1,2,3,4,6,8,9,10,11,13-オクタクロロ5,7,12,14-ペントセンテトロンを用いることができる。

10

【0030】

さらに、負極活物質36は、図6(a)から図6(d)に示す化学式のRがそれぞれハロゲン基、アルキル基および水素原子のいずれかであるヒドロキノンであってもよい。図4(f)は、図6(a)の一例である。図4(e)は、図6(b)の一例である。図5(b)から図5(d)は、図6(c)の一例である。図4(a)から図4(d)は、図6(d)の一例である。

【0031】

キノンにおいて、ケトン構造およびハロゲン基の配置および個数は任意である。ヒドロキノンにおいて、OH基およびハロゲン基の配置および個数は任意である。キノンおよび/またはヒドロキンは、アルキル基、ビニル基およびアリール基の少なくとも1つを有してもよい。アルキル基、ビニル基およびアリール基の少なくとも1つの配置および個数は任意である。

20

【0032】

ハロゲン基は、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基およびアスタト基の少なくとも1つであればよい。ハロゲン基としては、電子求引性を適度に有するクロロ基が好ましい。

【0033】

正極多孔質体30および/または負極多孔質体32の粉体の径は、例えば2 μ mから100 μ mである。正極多孔質体30および/または負極多孔質体32は、半径が3nm以下の細孔を有することが好ましい。正極多孔質体30および/または負極多孔質体32は、キノンおよび/またはヒドロキノンとの間に - 相互作用が生じるように、活性炭またはナノメータサイズカーボン(ナノカーボン)を含むことが好ましい。ナノカーボンを凝集することにより空隙を有し、多孔質体となる。ナノカーボンとしては、例えば、グラフェン、カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバを少なくとも1つを含む。

30

【0034】

電解質14としては、水溶性電解質、固体電解質および有機系電解質を用いることができる。プロトンを伝導させるため、電解質14はpHが7以上の酸性であることが好ましい。電解質14は、硫酸、硝酸または塩酸等の酸を含むことが好ましい。また、蓄電装置の長寿命化のため、電解質14内の酸素濃度が低いことが好ましい。

40

【実施例1】

【0035】

図7は、実施例1から5に係る蓄電装置を示す図である。蓄電装置52は、正極10、集電体11、負極12、集電体13、電解質14、参照電極20および管22を備えている。正極10および負極12は、それぞれ集電体11および13を介し、直流電源16または負荷に接続される。集電体11はAu(金)メッシュであり、集電体13はAu(金)メッシュである。電解質14は硫酸(H₂SO₄)水溶液である。参照電極20は、Ag(銀)とAgCl(塩化銀)の混合物である。管22は、電解質14内に窒素ガスを供給しバブリングする。これにより、電解質14内の酸素が脱気される。

50

【0036】

実施例1から5における正極10および負極12の作製方法は以下である。

有機溶剤（実施例ではアセトン）にキノンまたはヒドロキノンと活性炭とを分散させる

。室温より高温（実施例では約70℃）とし、有機溶剤を蒸発させる。これにより、活性炭にキノンまたはヒドロキノンが担持される。

活性炭と結合剤（実施例ではPTFE）を混合する。

活性炭と結合剤との混合体を成型する。

【0037】

表1は、実施例1における正極10の材料、負極12の材料、正極10と負極12との重量比、電解質14の硫酸濃度、参照電極20およびCレートを示す表である。

10

【表1】

正極		負極		正極/負極	1/1
Chloranol	26wt%	AQ	26wt%	電解質	0.5モル/リットル H ₂ SO ₄
活性炭1	64wt%	活性炭1	64wt%	参照電極	Ag/AgCl
PTFE	10wt%	PTFE	10wt%	Cレート	5C(AQ基準)

【0038】

表1を参照し、正極10には、テトラクロロヒドロキノン（Chloranol：TCHQ）、活性炭1およびPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）を用いた。負極12には、アントラキノン（AQ）、活性炭1およびPTFEを用いた。活性炭1は、比較的高価であるが半径が3nm以下の細孔の多いMaxsorb（登録商標）である。正極10と負極12との重量比は、1：1である。電解質14の硫酸濃度は、0.5モル/リットルである。参照電極20は、AgとAgClの混合体である。充電特性および放電特性の測定の際のCレートは、AQ基準で5Cとした。

20

【0039】

図8は、実施例1における容量に対する電圧を示す図である。実線は充電時の正極10と負極12との間の電圧を示し、破線は放電時の正極10と負極12との間の電圧を示す。容量は、正極10の単位質量あたりで表している。図8を参照し、充電時において、電圧は、40mAh/g程度まで急激に上がり、40mAh/gから180mAh/g程度まで傾斜がなだらかとなり、180mAh/g以上で再び急激に上がる。放電時において、電圧は、40mAh/g程度まで急激に下がり、40mAh/gから150mAh/g程度まで傾斜がなだらかとなり、150mAh/g以上で再び急激に下がり、220mAh/g程度において0Vとなる。

30

【0040】

電圧が急激に下がるまたは上がる領域40および44においては、電気二重層キャパシタとして電荷が蓄積されている。電圧の傾斜がなだらかな領域42においては、プロトンが伝導するロッキングチェア型電気化学キャパシタとして電荷が蓄積されている。このように、実施例1に係る蓄電装置52は、電気二重層キャパシタとロッキングチェア型電気化学キャパシタとの機能を有するため、容量を大きくできる。図8から二極式容量を算出すると、電気二重層キャパシタとしては41.5F/g、電気化学キャパシタとしては104.3F/gとなる。また最大容量は220mAh/gである。

40

【0041】

図9は、実施例1における時間に対する電位を示す図である。実線は参照電極20に対する正極10の電位を示し、破線は参照電極20に対する負極12の電位を示している。時間が0秒から約650秒までが充電過程であり、約650秒から約1250秒までが放電過程である。正極10の平均電位は0.501Vであり、負極12の平均電位は-0.159Vである。反応電位は約0.65Vである。図9の正極10と負極12との電位差が図8の電圧に相当する。

【0042】

図10は、実施例1における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。図10内

50

の曲線に付した数字はサイクルを示している。サイクルは充電および放電を繰り返した回数である。太線は参照電極 20 に対する正極 10 の電位を示し、細線は参照電極 20 に対する負極 12 の電位を示す。以下、図 11 から図 13 および図 15 において同じである。

【0043】

表 2 は、実施例 1 における各サイクルのエネルギー密度、電気二重層キャパシタ (EDLC) の容量 (二極式) を示す表である。

【表 2】

サイクル	1	10	50	150
エネルギー密度 (Wh/kg)	14.5	17.6	17.1	3.5
EDLC容量 (F/g)	105	127	123	26

10

【0044】

図 10 および表 2 を参照し、1 サイクル目から 50 サイクル目において、エネルギー密度は約 14 Wh/kg から約 18 Wh/kg である。EDLC 容量は、 $E(\text{エネルギー密度}) = 1/2 \times C(\text{EDLC 容量}) \times V(\text{電圧})^2$ により算出した。10 サイクル目は 1 サイクル目に比べエネルギー密度および EDLC 容量が増加している。50 サイクル目と 10 サイクル目とは、エネルギー密度および EDLC 容量がほぼ同じである。示していないが 100 サイクル目までエネルギー密度はほぼ同じである。100 サイクル目に窒素ガスのパブリングを停止した。150 サイクル目においては、エネルギー密度が低下している。このように、窒素パブリングにより、電解質 14 中の酸素濃度を低下させることにより、長寿命化できる。

20

【実施例 2】

【0045】

表 3 は、実施例 2 における正極 10 の材料、負極 12 の材料、正極 10 と負極 12 との重量比、電解質 14 の硫酸濃度、参照電極 20 および C レートを示す表である。

【表 3】

正極		負極		正極/負極	
Chloranol	26wt%	AQ	26wt%	電解質	1/1.2
活性炭1	64wt%	活性炭1	64wt%	参照電極	0.5モル/リットル H ₂ SO ₄
PTFE	10wt%	PTFE	10wt%	Cレート	Ag/AgCl
					5C(Chloranol基準)

30

【0046】

表 3 を参照し、正極 10 と負極 12 との重量比を 1 : 1.2 とした。C レートをテトラクロロヒドロキノン基準とした。その他の使用した材料、正極 10 および負極 12 の作製方法、および充電特性および放電特性の測定方法は実施例 1 と同じであり、説明を省略する。

【0047】

図 11 は、実施例 2 における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。表 4 は、実施例 2 における各サイクルのエネルギー密度を示す表である。

【表 4】

サイクル	1	50	100
エネルギー密度 (Wh/kg)	10.7	13.8	12.7

40

【0048】

図 11 および表 4 を参照し、エネルギー密度は約 10 Wh/kg から 13 Wh/kg である。また、100 サイクル目までエネルギー密度はほとんど低下していない。実施例 2 は、実施例 1 に比べエネルギー密度が小さいものの 10 Wh/kg 以上である。

【実施例 3】

【0049】

表 5 は、実施例 3 における正極 10 の材料、負極 12 の材料、正極 10 と負極 12 との重量比、電解質 14 の硫酸濃度、参照電極 20 および C レートを示す表である。

【表 5】

正極		負極		正極/負極	1/1.2
Chloranol	26wt%	AQ	26wt%	電解質	1.75モル/リットル H ₂ SO ₄
活性炭1	64wt%	活性炭1	64wt%	参照電極	Ag/AgCl
PTFE	10wt%	PTFE	10wt%	Cレート	10C(Chloranol基準)

【0050】

表5を参照し、電解質14の濃度を1.75モル/リットルとした。その他の使用した材料、正極10および負極12の作製方法、および充電特性および放電特性の測定方法は実施例2と同じであり、説明を省略する。

【0051】

図12は、実施例3における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。表6は、実施例3における各サイクルのエネルギー密度を示す表である。

【表 6】

サイクル	1	50	100	150
エネルギー密度 (Wh/kg)	13.4	17.4	16.8	15.9

【0052】

図12および表6を参照し、エネルギー密度は約13Wh/kgから18Wh/kgである。また、150サイクル目までエネルギー密度はほとんど低下していない。実施例3では、実施例1に比べCレートを2倍としてもエネルギー密度は実施例1と同じである。

【0053】

実施例1から3のように、正極10と負極12との比率および電解質14の硫酸濃度を適宜設定することにより、エネルギー密度およびCレートを最適化できる。

【実施例 4】

【0054】

表7は、実施例4における正極10の材料、負極12の材料、正極10と負極12との重量比、電解質14の硫酸濃度、参照電極20およびCレートを示す表である。

【表 7】

正極		負極		正極/負極	1/1
Chloranol	23wt%	AQ	23wt%	電解質	0.5モル/リットル H ₂ SO ₄
活性炭2	57wt%	活性炭2	57wt%	参照電極	Ag/AgCl
KB	10wt%	KB	10wt%	Cレート	5C(AQ基準)
PTFE	10wt%	PTFE	10wt%		

【0055】

表7を参照し、正極10および負極12の活性炭として活性炭2を使用した。活性炭2としては椰子柄炭を用いている。椰子柄炭はMaxsor b(登録商標)と比べ安価であるが、半径が3nm以下の細孔が少ない。また、正極10および負極12にカーボンブラック(KB)を加えている。一般的な蓄電装置と同様にカーボンブラックを添加すると容量が向上する。その他の使用した材料、正極10および負極12の作製方法、および充電特性および放電特性の測定方法は実施例1と同じであり、説明を省略する。

【0056】

図13は、実施例4における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。図14は、実施例4におけるサイクルに対するエネルギー密度を示す図である。図13および図14を参照し、エネルギー密度は8Wh/kgから12Wh/kgである。サイクル数とともにエネルギー密度が低下するが、1800サイクル目においてもエネルギー密度は1サイクル目の約80%程度である。このように、充放電サイクルによるエネルギー密度の低下は小さい。

【0057】

実施例4によれば、安価な椰子柄炭を用いても10Wh/kg程度の大きなエネルギー密度を実現できる。また、約2000サイクルの充放電を行っても劣化は少ない。

10

20

30

40

50

【実施例 5】

【0058】

表 8 は、実施例 5 における正極 10 の材料、負極 12 の材料、正極 10 と負極 12 との重量比、電解質 14 の硫酸濃度、参照電極 20 および C レートを示す表である。

【表 8】

正極		負極		正極/負極	1/1
Chloranol	26wt%	1,5-ジクロロアントラキノン	26wt%	電解質	0.5モル/リットル H ₂ SO ₄
活性炭1	64wt%	活性炭1	64wt%	参照電極	Ag/AgCl
PTFE	10wt%	PTFE	10wt%	Cレート	5C(1,5-ジクロロアントラキノン基準)

10

【0059】

表 8 を参照し、負極活物質として 1, 5 - ジクロロアントラキノン (DCAQ) を用いている。C レートは、1, 5 - ジクロロアントラキノン基準である。その他の使用した材料、正極 10 および負極 12 の作製方法、および充電特性および放電特性の測定方法は実施例 1 と同じであり、説明を省略する。

【0060】

図 15 は、実施例 5 における各サイクルの時間に対する電位を示す図である。表 9 は、実施例 5 における各サイクルのエネルギー密度を示す表である。

【表 9】

サイクル	1	50	100	200
エネルギー密度 (Wh/kg)	9.1	14.7	14.8	15.4

20

【0061】

図 15 および表 9 を参照し、エネルギー密度は約 9 Wh / kg から約 16 Wh / kg である。200 サイクル目までエネルギー密度が向上している。実施例 1 では、10 サイクル目以降エネルギー密度が若干低下しているのに対し、実施例 5 においては、200 サイクル目までエネルギー密度が向上している。これは、正極活物質に加え負極活物質がハロゲン基を有することにより、負極活物質の電解質への溶出を抑制するためと考えられる。1, 8 - ジクロロアントラキノンを活物質として用いた場合、1, 5 - ジクロロアントラキノンに比べ電解質 14 への溶質を抑制しにくかった。この結果からハロゲン基は、キノ

30

【0062】

実施例 1 から 5 のように、正極活物質および/または負極活物質がハロゲン基を有することにより、正極活物質および/または負極活物質の電解質への溶出を抑制し、充放電のサイクル特性を向上できる。負極活物質が主に含むキノおよび/またはヒドロキノンは、ベンゼン環が少ないため、ハロゲン基を有することが好ましい。実施例 5 のように、負極活物質が主に含むキノおよび/またはヒドロキノんと、正極活物質が主に含むキノおよび/またはヒドロキノんと、がともにハロゲン基を有することが好ましい。

【0063】

実施例 1 から 5 によれば、鉛二次電池のエネルギー密度である 20 Wh / kg 程度のエネルギー密度を希少元素および毒性の高い元素を用いることにより実現することができる。多孔質体、活物質および電解質を最適化することにより、より高いエネルギー密度を実現することができる。

40

【0064】

次に、活物質が多孔質体の細孔内に位置しているか調査した。まず、活性炭 1 (Max sorb (登録商標)) とアントラキノン (AQ) の複合体を 2 : 5 の重量比で実施例と同じ方法で作製した。さらに、活性炭 1 とナフタキノン (NQ) の複合体を 2 : 5 の重量比で実施例と同じ方法で作製した。

【0065】

AQ 単体、NQ 単体、活性炭 1 単体、AQ と活性炭 1 の複合体、NQ と活性炭 1 の複合

50

体についてXRD(X線回折分析)法を用い結晶構造を調べた。図16は、X線回折分析結果を示す図である。図16を参照し、AQおよびNQは結晶の信号が観測される。活性炭1は多数の細孔を有するため、なだらかな信号となる。AQと活性炭1の複合体、NQと活性炭1の複合体においては、なだらかな信号となる。これは、活性炭1に担持されたAQまたはNQの結晶がナノメートルサイズになっていることを示している。

【0066】

活性炭1単体、活性炭1に10wt%から50wt%のAQを添加した複合体を作製した。細孔半径に対する活性炭1の単位重量あたりの面積分布をBJH(Barrett-Joyner-Halenda)を用い測定した。細孔半径に対する dV_m/dr_m を窒素吸脱着測定MP(Micropore analysis)法を用い測定した。活性炭2(椰子柄炭)の細孔半径に対する単位重量あたりの面積分布をBJH法を用い測定した。

10

【0067】

図17は、細孔半径に対する面積分布を示す図である。図18は、細孔半径に対する dV_m/dr_m を示す図である。図17および図18を参照し、AQ濃度が高くなると半径が小さい細孔が少なくなる。また、 dV_m/dr_m が小さくなる。なお、 dV_m/dr_m ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$)は各細孔面積の2倍の値である。これは、AQ濃度が大きくなると、細孔内でAQ粒子が成長していることを示している。

【0068】

図19は、細孔半径に対する面積分布を示す図である。図19を参照し、実線が活性炭1を示し、破線が活性炭2を示す。活性炭1は半径が3nm以下の細孔が活性炭2に比べ多く、特に半径が2nm以下の細孔が非常に多い。実施例1が実施例4に比べエネルギー密度が高いのは、半径の小さな細孔(例えば径が2nm以下のマイクロ孔)が多いためと考えられる。

20

【0069】

図20は、細孔内のキノンを示す模式図である。多孔質体の分子54に細孔56が形成されている。細孔56内にキノンおよび/またはヒドロキノンとしてAQが粒子化している。このように、活物質であるキノンおよび/またはヒドロキノンが多孔質体の細孔56内において結晶化している。

【0070】

以上のように、多孔質体内の半径が小さい細孔の面積分布が多いことにより、多孔質体はキノンおよび/またはヒドロキノンを細孔内により多く担持できる。よって、蓄電装置のエネルギー密度を向上できる。多孔質体は、直径が2nm以下であるマイクロ孔の面積が全体表面積の50%以上であることが好ましく、70%以上がより好ましい。これにより、蓄電装置のエネルギー密度を向上できる。

30

【実施例6】

【0071】

実施例6は、実施例1の表1と同じ構成の蓄電装置について、1000サイクルまで充放電特性を測定した例である。図21(a)は、実施例6における時間に対する電圧を示す図、図21(b)は、サイクルに対するエネルギー密度を示す図である。図21(a)内の曲線に付した数字はサイクル数を示している。図21(a)に示すように、1000サイクル目では、100サイクル目に比べ、セル電圧が0Vのときの電圧が正極側に上昇している(矢印参照)。これは、負極の劣化により、エネルギー損失が生じていることを示している。図21(b)に示すように、最大のエネルギー密度は、約19Wh/kgであり、その後、サイクル数が増すとエネルギー密度は低下する。1000サイクル目でのエネルギー密度は最大のエネルギー密度の約71%である。以上のように、1000サイクル目まで充放電特性は良好である。

40

【0072】

また、実施例6の蓄電装置について、50サイクル目の充放電曲線から負極および正極の容量を測定した。負極の容量は199mAh/gであった。これは、アントラキノンの理論容量257mAh/gの77%である。正極の容量は186mAh/gであった、こ

50

れはテトラクロロヒドロキノンの理論容量 216 mAh/g の 86% である。このように、理論容量に近い容量を得ることができた。

【実施例 7】

【0073】

実施例 7 は、実施例 5 の表 8 と同じ構成の蓄電装置について、1000 サイクルまで充放電特性を測定した例である。図 22 (a) は、実施例 7 における時間に対する電圧を示す図、図 22 (b) は、サイクルに対するエネルギー密度を示す図である。図 22 (a) 内の曲線に付した数字はサイクル数を示している。図 22 (b) は、実施例 6 と実施例 7 を示している。図 22 (a) に示すように、100 サイクル目と 1000 サイクル目では、充放電特性はほとんど変化しない。図 22 (b) に示すように、実施例 7 の最大のエネルギー密度は、約 12 Wh/kg である。1000 サイクル目でのエネルギー密度は最大のエネルギー密度の約 95% である。以上のように、負極活物質を、実施例 6 のアントラキノンから実施例 7 の 1,5-ジクロロアントラキノンにすることにより、充放電サイクルによるエネルギー密度の劣化を抑制できる。これは、負極活物質がハロゲン基を有することにより、負極活物質の電界質への溶出を抑制するためと考えられる。

10

【実施例 8】

【0074】

ハイドロ基の効果を確認するため、正極活物質をハイドロキノン(比較例 1)またはテトラクロロヒドロキノン(実施例 8)、負極を活性炭のみとした。その他は実施例 1 と同じである。図 23 (a) は、ハイドロキノンの分子式を示す図である。図 23 (a) に示すように、ハイドロキノン(図 2 (b) のテトラクロロキノンと比べクロロ基が結合していない)。

20

【0075】

電圧と電流密度特性より、実施例 8 は比較例 1 より高電位となることを確認した。これは、クロロ基の電子吸引性によるものである。図 23 (b) は、サイクル数に対する放電容量レートを示す図である。図 23 (b) に示すように、比較例 1 では、サイクル数が増加すると放電容量レートが低下する。一方、実施例 8 では、サイクル数が増加しても放電容量レートはほとんど変化しない。このように、活物質がハロゲン基を有することにより、高電位反応とサイクル特性を両立することができる。

【0076】

30

以上、発明の好ましい実施例について詳述したが、本発明は係る特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

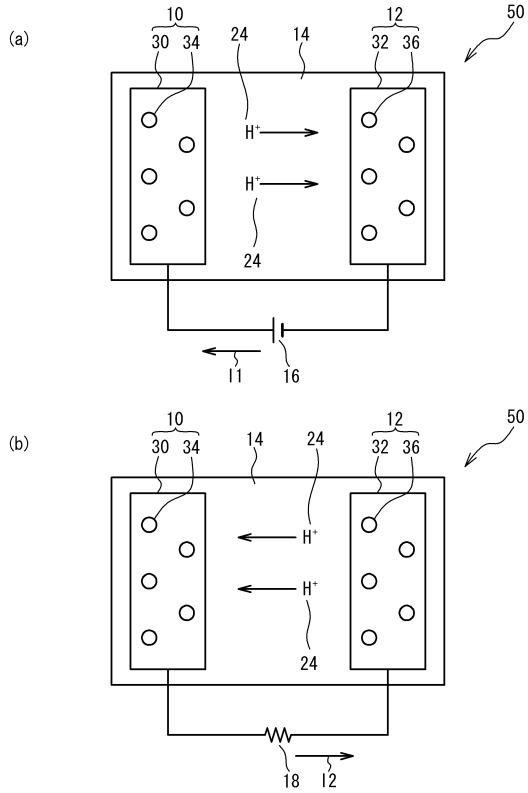
【符号の説明】

【0077】

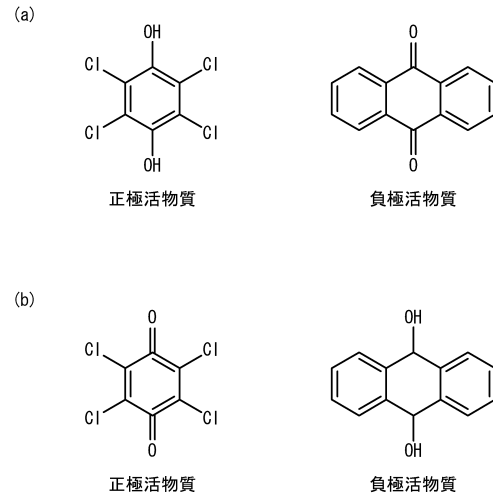
- 10 正極
- 12 負極
- 14 電解質
- 30 正極多孔質体
- 32 負極多孔質体
- 34 正極活物質
- 36 負極活物質
- 56 細孔

40

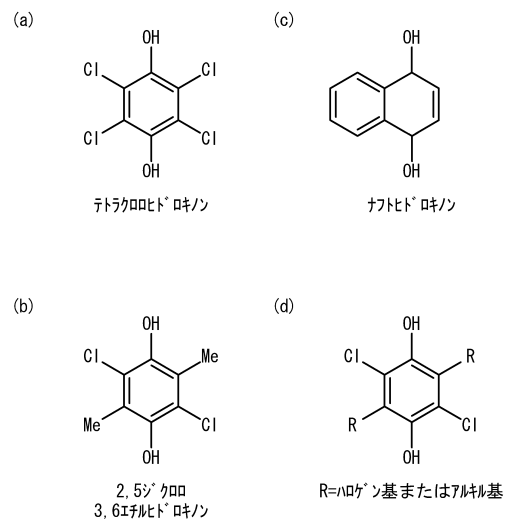
【図1】



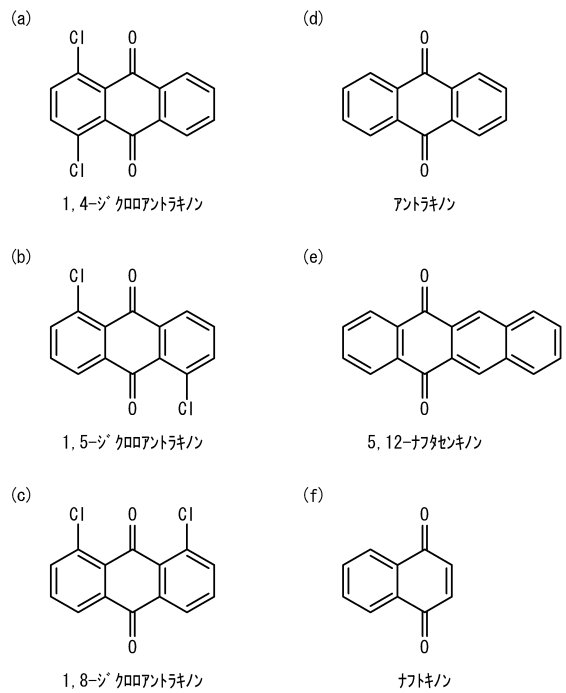
【図2】



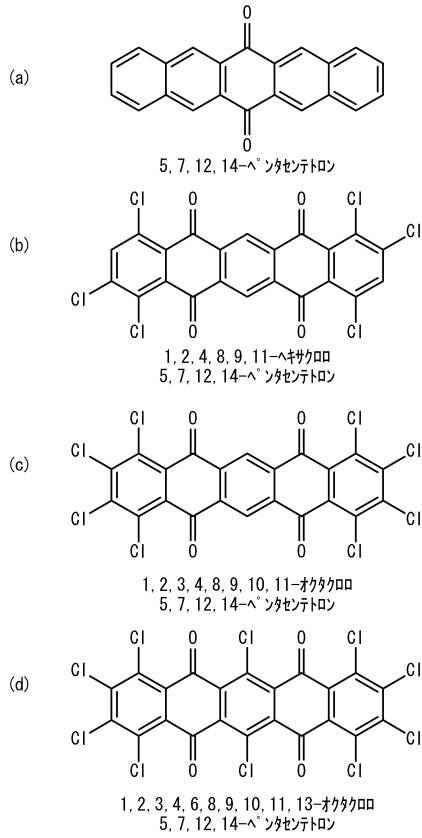
【図3】



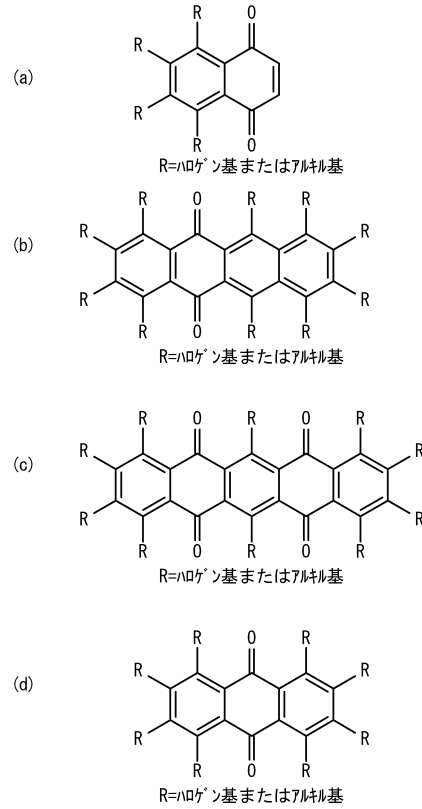
【図4】



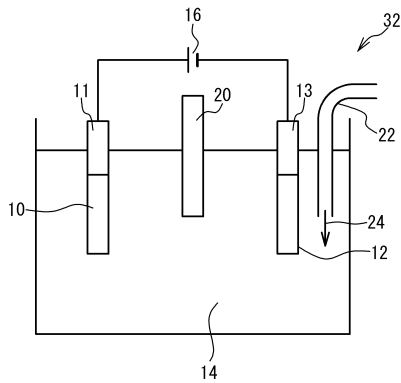
【図5】



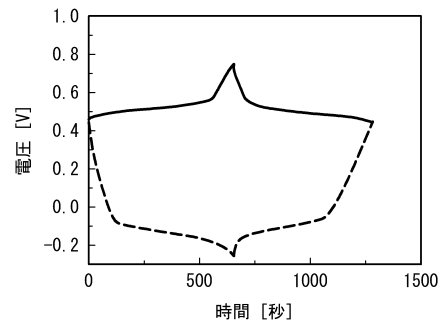
【図6】



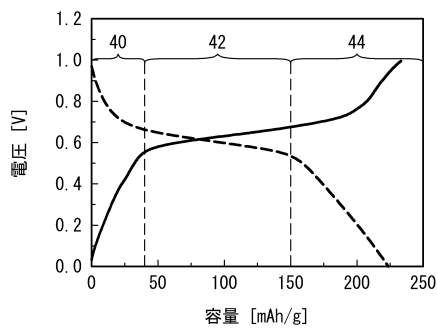
【図7】



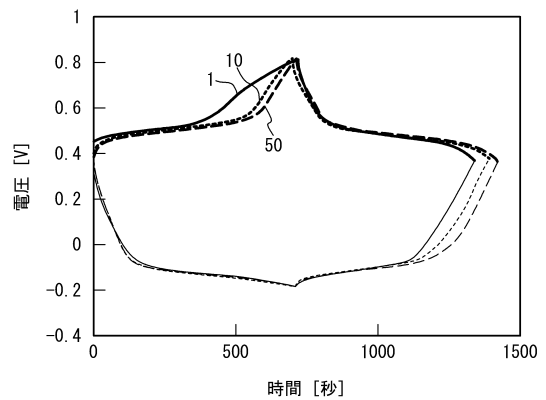
【図9】



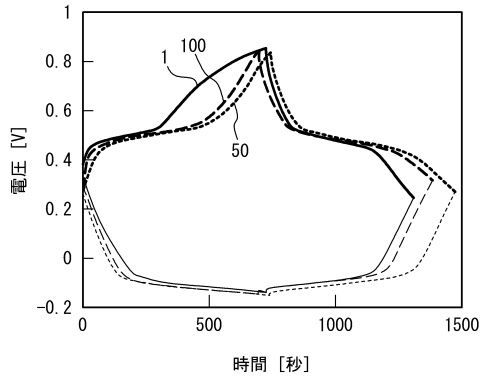
【図8】



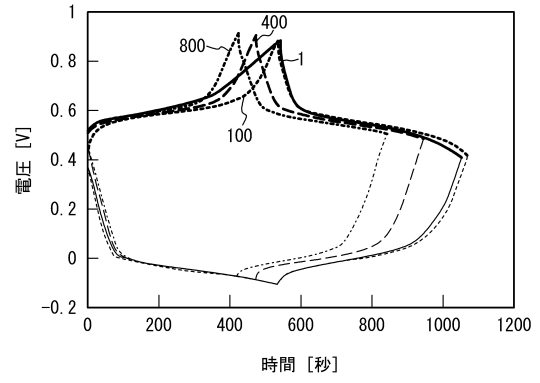
【図10】



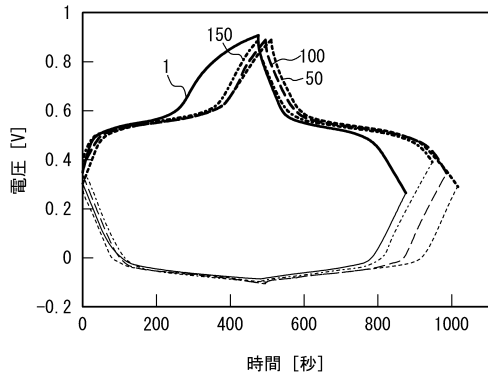
【図11】



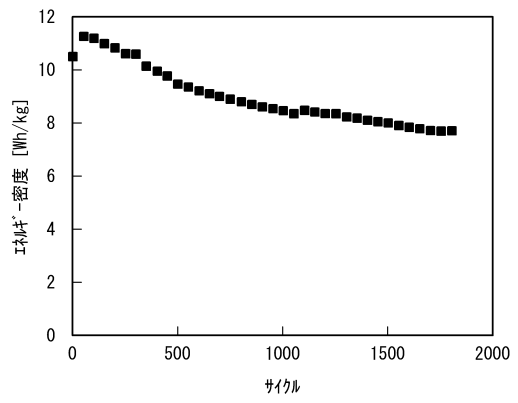
【図13】



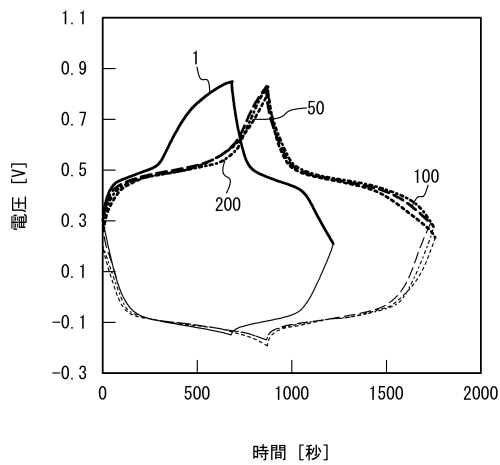
【図12】



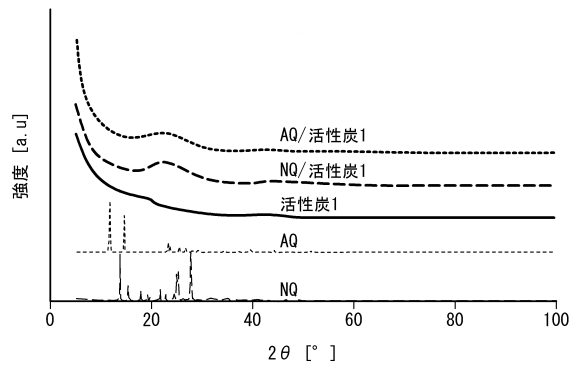
【図14】



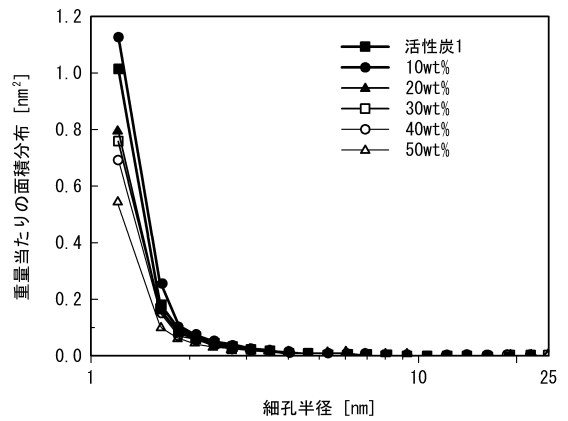
【図15】



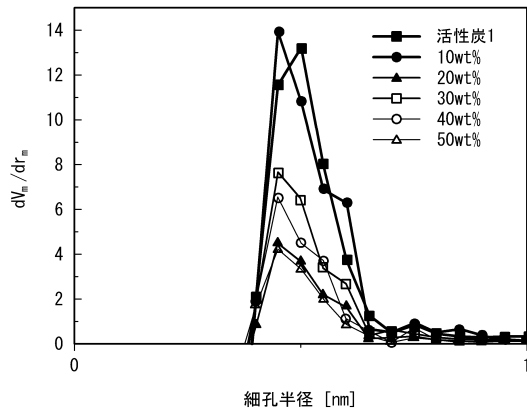
【図16】



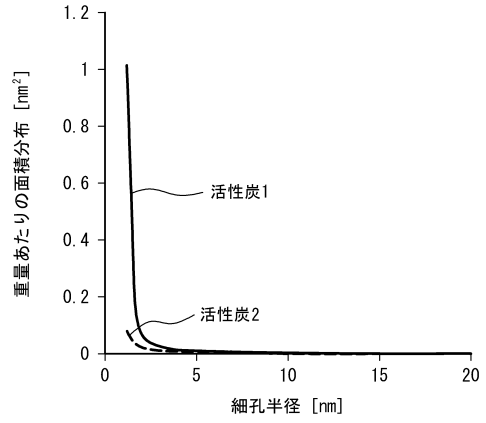
【図17】



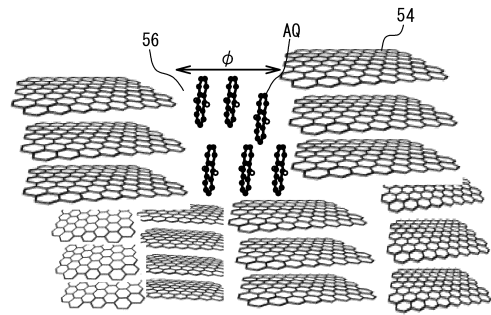
【図18】



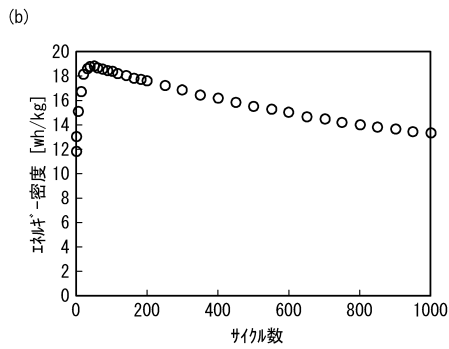
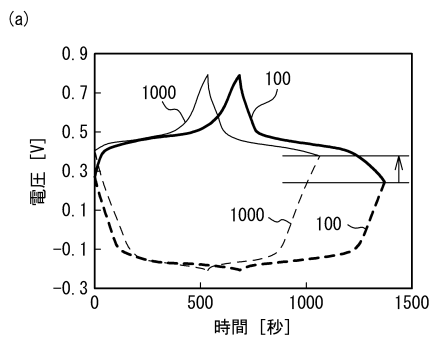
【図19】



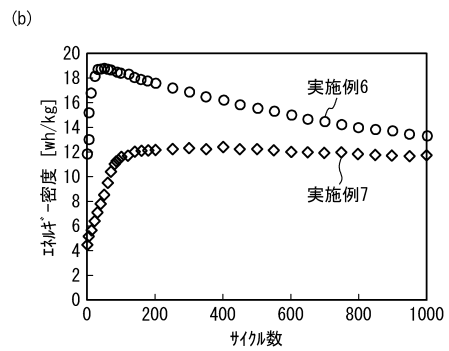
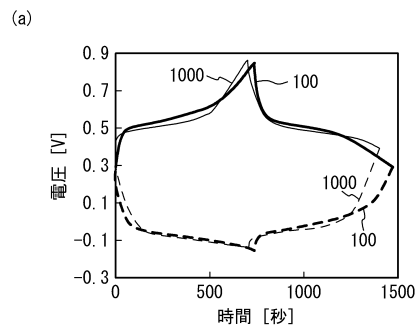
【図20】



【図21】

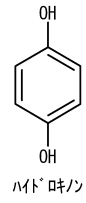


【図22】

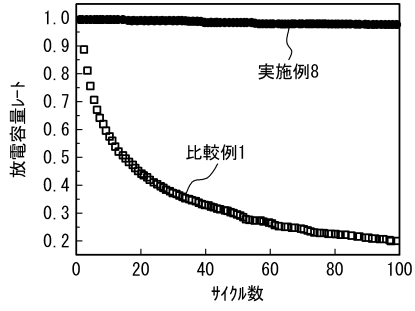


【 図 2 3 】

(a)



(b)



フロントページの続き

特許法第30条第2項適用 発行日 平成25年11月24日 刊行物名 Book of Abstracts ACEPS - 7 12頁 発行者名 公益社団法人電気化学会電池技術委員会、キャパシタ技術委員会、燃料電池研究会

特許法第30条第2項適用 発行日 平成25年10月6日 刊行物名 第54回電池討論会講演要旨集 発行者名 公益社団法人電気化学会電池技術委員会

特許法第30条第2項適用 開催日 平成25年10月9日 集会名 第54回電池討論会主催者名 公益社団法人電気化学会電池技術委員会

特許法第30条第2項適用 掲載年月日 平成26年1月7日 掲載アドレス <http://www.nature.com/srep/2014/140107/srep03591/full/srep03591.html>

審査官 五貫 昭一

(56)参考文献 特開2006-140074(JP,A)
特開平10-294107(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 11/30

H01G 11/36

H01G 11/42