

**3D プリンターで世界最高性能のスーパーキャパシタを実証
～多重細孔構造を人工的に制御し高いエネルギー密度と出力密度を達成～****【発表のポイント】**

- 安全・安価な蓄電デバイスとしてスーパーキャパシタ^{注1)}に着目。
- トレードオフの関係にある高エネルギー密度と高出力密度^{注2)}を同時に達成するため、従来の蓄電デバイスの10倍以上の厚みを有する多重細孔^{注3)}電極材料を3Dプリンター^{注4)}で作製。
- 3Dプリントで精密に設計した多重細孔構造によってイオンの高速移動が可能となり、世界最大級のエネルギー密度と出力密度を有するスーパーキャパシタを実証。

【概要】

風力や太陽光など出力変動の大きい再生可能エネルギー利用の増加に伴い、電力負荷平準化のための大規模エネルギー貯蔵デバイスに注目が集められています。エネルギーデバイスのエネルギー密度・出力密度の向上は、駆動時間の向上やハイパワー電源として利用するために重要です。現行のエネルギーデバイスでは厚み100 μm以下の薄いシート状の電極が用いられていますが、その電極シートを厚くすることでエネルギー密度の向上が可能です。しかしながら、厚い電極内ではイオンが十分な速度で移動することができず、出力密度が大きく低下する課題があります。このようにエネルギー密度と出力密度にはトレードオフの関係があり、高いエネルギー密度と出力密度の両立が課題となっています。

カリフォルニア大学ロサンゼルス校博士課程の勝山湧斗さん(研究当時、東北大学多元物質科学研究所兼務)、カリフォルニア大学ロサンゼルス校のRichard B. Kaner ディスティングイッシュトプロフェッサー、東北大学多元物質科学研究所の小林弘明講師、岩瀬和至助教、本間格教授、東北大学材料科学高等研究所の工藤朗助教らの国際共同研究チームは、3Dプリンターを用いてイオンが高速で移動できる経路を人工的に設計した多重細孔炭素電極材料を作製しました。これにより従来の蓄電デバイスの10倍以上の厚みを有する電極でも高速なイオン移動が可能となり、世界最大級のエネルギー密度と出力密度を有するスーパーキャパシタの作製に成功しました。本研究結果は、2022年4月21日に独科学誌Advanced Functional Materials 誌にオンライン掲載されました。

【研究の背景と経緯】

様々な環境問題解決の糸口として再生可能エネルギーの利用は重要ですが、出力変動が大きいいためその普及には電力負荷平準化のための大規模エネルギー貯蔵デバイスの開発が必要となっています。また、先月の地震では関東～東北地方の電力供給が不足する事態が発生するなど、非常時対策においても大規模エネルギー貯蔵デバイスは重要です。東北大学の研究チームでは、安全・安価で高いエネルギー密度と出力密度を両立可能なエネルギーデバイスとしてスーパーキャパシタに着目し、研究を進めています。

エネルギーデバイスの高性能化の指針として、安全・安価であることに加え、駆動時間の向上やハイパワー電源として利用するためにエネルギー密度・出力密度を向上させることが重要です。現行のエネルギー貯蔵デバイスでは、厚さ 100 μm 以下の薄いシート状の電極が用いられており、その電極に電気を流すための集電体と、電極の間を仕切るセパレーターを必要とします(図参照)。これらの集電体やセパレーターはデバイス内で重要な役割を果たしていますが、エネルギーを貯める役割を果たしているわけではありません。したがって、これらの使用量を減らすことが、デバイスの小型化や高エネルギー密度化、またコスト削減に繋がります。その電極シートを厚くすると、その分集電体とセパレーターの使用量を減らすことができ、デバイスあたりのエネルギー密度の向上が可能であり、世界中で熱心に研究が行われています。1980年代に発見されたコバルト酸リチウムが現在でもリチウムイオン電池正極材料として使用され続けているように、より優れた材料を開発することは困難ですが、電極構造を工夫して厚い電極を作製することにより、より容易にエネルギー密度の向上が期待できます。しかしながら、厚い電極内ではイオンが十分な速度で移動することができず、出力密度が大きく低下する課題があります。このようにエネルギー密度と出力密度にはトレードオフの関係があり、高いエネルギー密度と出力密度の両立が課題となっています。

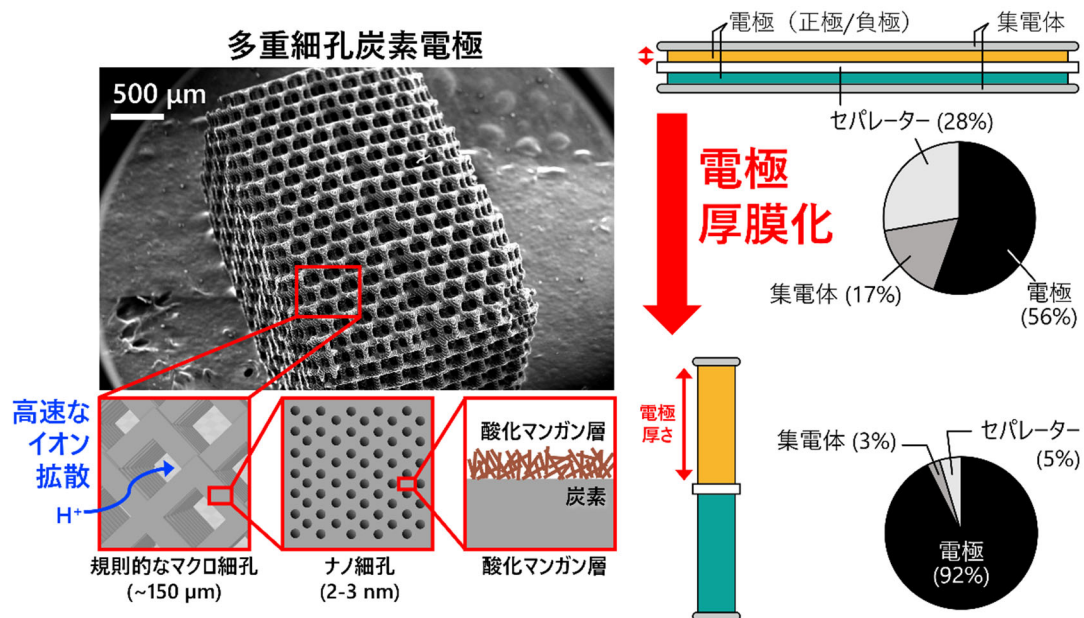
【研究の内容】

本研究では、市販の安価な 3D プリンターを使用し、イオンが高速で移動できる経路を人工的に設計した多重細孔炭素電極を作製し、スーパーキャパシタ電極の厚膜化を試みました。コンピューター上でジャングルジムのような形に設計した樹脂をステレオリソグラフィ(光造形)型 3D プリンターを用いて印刷し、その樹脂を焼成、活性化処理を行うことで、直径 150 μm の規則的マクロ孔と、直径 2-3 nm (n は 10 億分の 1) のナノ孔の多重細孔構造を持つ炭素材料の作製に成功しました(図参照)。これにより従来の蓄電デバイスの 10 倍以上の厚みを有する電極でも高速なイオン移動が可能となりました。さらに炭素表面をマンガン酸化物の層で覆った材料を作製することにも成功しました。この多重細孔マンガン酸化物電極と多重細孔炭素電極と組み合わせることで、電極面積あたりで世界最大級のエネルギー密度と出力密度を有するスーパーキャパシタの

作製に成功しました。エネルギーを貯める役割を果たしていない集電体やセパレーターの使用量を減らすことができるため、デバイスの小型化や高エネルギー密度化、またコスト削減が期待されます。

【今後の展望】

電極面積あたり世界最大級のエネルギー密度・出力密度を達成しましたが、電極の三次元構造のより精密な設計により、さらなるエネルギー密度・出力密度の向上が見込めます。つまり、3D プリンター技術(解像度)の進歩と共にスーパーキャパシタの性能向上も期待されます。また、今回作製した電極材料はミリメートルサイズですが、より大きなスケールでの 3D プリントプロセスを開発できれば大規模エネルギー貯蔵デバイスに応用でき、広く本研究の成果・技術を社会実装することが可能になります。



図(左) 3Dプリンターで作製した多重細孔炭素材料の電子顕微鏡像と細孔構造の模式図。(右) 電極を厚くすることによる高エネルギー密度化の概略図

【研究について】

本成果は三菱財団自然科学研究助成(202010040)、科学技術振興機構(JST)センター・オブ・イノベーションプログラム(JPMJCE1303)、東北大学 新領域創成のための挑戦研究デュオ~Frontier Research in Duo~(2102)、Dr. Myung Ki Hong Endowed Chair in Materials Innovation (R.B.K.)からの支援により得られました。

【論文情報】

タイトル: Macro- and Nano-Porous 3D-Hierarchical Carbon Lattices for Extraordinarily High Capacitance Supercapacitors

著者: Yuto Katsuyama, Nagihiro Haba, Hiroaki Kobayashi, Kazuyuki Iwase, Akira Kudo, Itaru Honma, and Richard B. Kaner

掲載誌: Advanced Functional Materials

DOI: 10.1002/adfm.202201544

【用語解説】

1) スーパーキャパシタ (supercapacitor)

広く知られているエネルギー貯蔵デバイスには大きく分けて2種類存在する。1つが電池（バッテリー）であり、多くのエネルギーを貯められる一方で、化学反応を伴うため電池の出力が低いことが課題である。2つ目はキャパシタであり、化学反応を伴わないため瞬時に電気を出力できる一方で、貯められるエネルギーが少ないことが課題である。この2つのギャップを埋めるのがスーパーキャパシタと呼ばれるエネルギー貯蔵デバイスであり、電池のように高いエネルギー密度を有しながらも、キャパシタのように高い出力も同時に有する特徴を持つ。

2) エネルギー密度、出力密度

エネルギー密度は、キャパシタから取り出せるエネルギー量の単位体積または単位質量当りの値。出力密度は、充電されたキャパシタから取り出せる単位体積または単位質量当たりの最大電力。

3) 多重細孔 (multimodal porosity)

細孔はその直径により大まかに3種類に分類される。一般的には直径2 nm以下の細孔をマイクロ（ナノ）孔、直径2–50 nmの細孔をメソ孔、直径50 nm以上の細孔をマクロ孔と定義され、細孔径の分布が複数存在することを多重細孔と呼ぶ。今回作製した材料はマイクロ（ナノ）孔とマクロ孔の2種類の細孔を有するため、二重細孔 (bimodal porosity) 構造と呼ぶ。

4) 3Dプリンター

液体の樹脂を3次的に硬化させることで造形するプリンター。紫外線で硬化する樹脂を用いた光造形型、加熱によって溶解する樹脂を用いた熱溶解積層型などが知られている。今回の研究ではステレオリソグラフィ技術を用いた光造形型3Dプリンターを用いており、ノズルから直接材料を押し出して積層するダイレクトインクライティング型と比較して高い解像度を有する。

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

講師 小林 弘明 (こばやし ひろあき)

電話 : 022-217-5816

E-mail : h.kobayashi@tohoku.ac.jp

教授 本間 格 (ほんま いたる)

電話 : 022-217-5815

E-mail : itaru.homma.e8@tohoku.ac.jp

東北大学材料科学高等研究所

助教 工藤 朗 (くどう あきら)

電話 : 022-217-5990

E-mail : akira.kudo.b8@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

広報情報室

電話 : 022-217-5198

E-mail : press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

東北大学材料科学高等研究所

広報戦略室

電話 : 022-217-6146

E-mail : aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp