

# 大容量ハイブリッドスーパーキャパシタの開発に成功 ～環境にやさしい水系電解液で電池並の性能を実現～

報道発表資料

2012.11.5

信州大学 繊維学部



# 大容量ハイブリッドスーパーキャパシタの開発に成功 ～環境にやさしい水系電解液で電池並の性能を実現～

平成 24 年 11 月 5 日

国立大学法人 信州大学

## 【概要】

- 1) 国立大学法人 信州大学（学長：山沢 清人）は、水系電解質と固体電解質を併用し、安全かつリチウムイオン電池並の大容量特性を有する新構造のスーパーキャパシタ\*<sup>1)</sup>、アドバンスドハイブリッドスーパーキャパシタ（Advanced Hybrid Capacitor: AdHiCap）の開発に成功しました。この研究成果は、信州大学繊維学部（学部長：濱田州博）の杉本 渉准教授らによって得られたものです。
- 2) スーパーキャパシタは急速充放電可能な蓄電デバイスとして電力系統の負荷平準化などに利用されています。材料には高二乗面積の活性炭と有機系電解液を使用するのが一般的で、二次電池と比較して容量が小さく、大容量化のために、セル電圧の拡大、大容量電極の開発が課題となっています。酸化物電極は活性炭を超える静電容量が得られますが、水系電解液でのみ動作し、その場合はセル電圧が1～2 V程度と小さくなります。リチウムイオンキャパシタ\*<sup>2)</sup>のような、キャパシタ正極と電池負極を用いたハイブリッドキャパシタは約4 Vのセル電圧が得られますが、活性炭正極を用いるため、電池を超える容量は期待できません。そのため、酸化物系電極の性能を最大限活かすためには、新しいハイブリッド素子の開発が不可欠でした。
- 3) 本研究では、水に安定なリチウム複合電極\*<sup>3)</sup>を負極に使い、大容量キャパシタ特性を示す酸化物を正極として組み合わせることにより、安全で低環境負荷な中性電解液を使用しても、4 V級のセル電圧と電池並の比エネルギー\*<sup>4)</sup>を得ることができました。例えば、酸化マンガ正極を用いた場合、安定にセル電圧4.3 Vで繰り返し充放電でき、最大で114 Wh/kg-MnO<sub>2</sub>の比エネルギーを、酸化ルテニウムナノシート\*<sup>5)</sup>電極を用いた場合、セル電圧3.8 V、最大比エネルギー544 Wh/kg-RuO<sub>2</sub>の性能が得られます。これら数値は現行のリチウムイオンキャパシタを含めたスーパーキャパシタの性能を大きく上回り、リチウムイオン二次電池並です。現在、さらなるセル電圧の拡張と大容量正極の開発に加え、固体電解質と負極の研究を進め、セル構成を簡略化することで、量産化への対応をはじめ、実用に近づく展開が期待されます。
- 4) 本研究成果はJST-ALCA\*<sup>6)</sup>（PO：逢坂哲彌，早稲田大学教授）における研究課題「次世代ハイブリッドキャパシタに関する研究」（研究者：杉本 渉，共同研究者：手嶋勝弥，信州大学工学部教授），信州大学AGENDAプロジェクト\*<sup>7)</sup>の一環として得られました。なお、本成果は英国化学会発行のRSC Advances誌オンライン版に先行掲載されています。

## 1. 今回開発したハイブリッドキャパシタ

新構造水系ハイブリッドスーパーキャパシタ (Advanced Hybrid Capacitor: AdHiCap) は酸化物系キャパシタ正極, 水系電解液, リチウム複合電極の3つの基本構成要素からなります (図1)。正極には, 酸化マンガン, 酸化ルテニウムナノ粒子や酸化ルテニウムナノシートなどの酸化物電極材料を用います。酸化ルテニウムナノシートは信州大学が独自開発した大容量キャパシタ用材料です。水系電解液には硫酸リチウム水溶液などの安価, 安全で環境適合性に優れた中性電解液を用います。負極として用いる金属リチウムと水溶液との反応を防ぐために水に安定な固体電解質を用います。

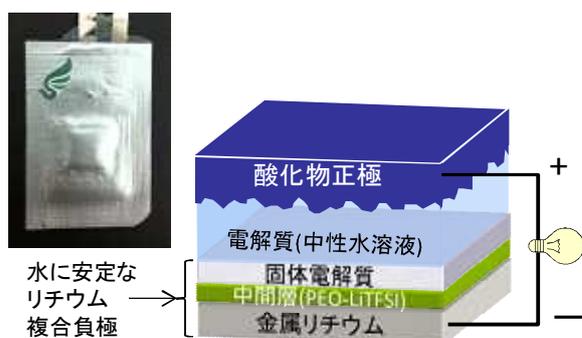


図1. 新開発ハイブリッドキャパシタ (AdHiCap) の基本構造と試作品。

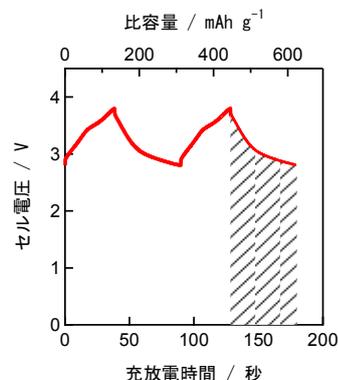


図2. 酸化ルテニウムナノシートを正極に用いた AdHiCap の充放電曲線。

## 2. 新構造ハイブリッドキャパシタの性能 (従来研究との比較)

活性炭を正極材料に用いた場合, リチウムイオンキャパシタと同程度のセル電圧 3.9 V, 最大で 108 Wh/kg-carbon の比エネルギーが得られます (セル温度 60°C)。厚みのある負極を用いるため, セル全体のエネルギー密度はリチウムイオンキャパシタには及ばないものの, 可燃性の有機電解液を用いないため, 安全です。

酸化マンガンを正極材料に用いた場合, セル電圧 4.3 V, 最大で 114 Wh/kg-MnO<sub>2</sub> の比エネルギーが得られます。リチウムイオンキャパシタよりも高いセル電圧が得られます。酸化マンガン正極で高いセル電圧が得られるのは活性炭と比較して酸素発生過電圧が大きいからです。酸化マンガンは水の電気分解電圧が高く, その分, 充電電圧を高めることができ, 多くのエネルギーを蓄えることができます。

酸化ルテニウムナノシートを正極材料に用いた場合, セル電圧 3.8 V, リチウムイオンキャパシタよりも4倍強の最大で 544 Wh/kg-RuO<sub>2</sub> の比エネルギーが得られます (図2)。これらの数値はリチウムイオン二次電池に匹敵します。酸化ルテニウムナノシートはイオン交換性層状酸化ルテニウムの層はく離から得られ, その厚みは 1 nm 弱の板状ナノ結晶です。それゆえに, 高い表面積を得ることができ, 固液界面での高速反応を利用する電気化学キャパシタに適しています。また, 電子伝導性, イオン伝導性, 耐久性に優れていることも特徴です。

## 3. 研究の背景 (開発のモチベーション)

低炭素化および環境問題が後押しになり, 電気自動車さらには電力スマートグリッド化が世の中の高い要望を受けて進展しています。そのキーデバイスとなる蓄電デバイスに対しては, さらなる高性能化が求められています。現在, 本格的な電気自動車の普及を目指し, 短時間で充電でき, かつ一度の充電

で東京－大阪間を走行可能とするエネルギー密度 **700 Wh/kg** が次世代蓄電デバイスの目標値として示されています。しかしながら、現行タイプのリチウムイオン電池におけるエネルギー密度の限界は **250-300 Wh/kg** 程度であり、まったく新しい蓄電システム、斬新な発想による『ゲームチェンジング・テクノロジー』の創出が必要です。

このような背景のもと、「水系電解液では **1~2 V** 程度でしか作動できない」という酸化物系キャパシタの課題を解決するべく、新構造ハイブリッドキャパシタ **AdHiCap** の開発に取り組みました。従来のハイブリッドキャパシタはキャパシタ電極と電池電極を組み合わせ、共通の電解質を利用します。今回開発した **AdHiCap** は正極と負極の性能を最大限に引き出すために、それぞれに適した電解質を利用します。すなわち、電極と電解質の両方をハイブリッド化しました。スーパーキャパシタの蓄電方式と電池反応を単に組み合わせるだけでなく、水系電解液で優れた蓄電特性を示す酸化物電極と、水に安定な固体電解質とリチウム負極（水に安定なリチウム複合電極）を組み合わせることで、**4 V** 級の水系ハイブリッドキャパシタを実証し、低電圧作動という欠点を克服しました。

#### 4. 今後の展開

今回開発した **AdHiCap** は実験室レベルでの製造の容易性を優先したため、無駄の多い構造となっています。最適化された場合、セルレベルでのエネルギー密度 **100 Wh/kg** は見通せます。さらなる高電圧を可能にする安価な正極活物質の開発、水系で安定な低抵抗固体電解質の開発、負極材料開発を進めると共に、量産化に対応できるようにプロセス設計により実用化に近付き、次世代型蓄電デバイスの開発目標であるエネルギー密度 **700 Wh/kg** に到達すると期待できる。

#### 発表論文

論文名： **4 V class aqueous hybrid electrochemical capacitor with battery-like capacity**  
(電池並の容量を有する **4 V** 級水系ハイブリッド電気化学キャパシタ)  
雑誌名： **RSC Advances, 2012, Advance article (DOI: [10.1039/C2RA22265E](https://doi.org/10.1039/C2RA22265E))**  
著者： **Sho Makino, Yuto Shinohara, Takayuki Ban, Wataru Shimizu, Keita Takahashi, Nobuyuki Imanishi and Wataru Sugimoto\***

#### 【付記】

本研究は、清水 航（信州大学繊維学部 博士研究員）、牧野 翔（信州大学大学院 総合工学系研究科）、篠原佑人（信州大学大学院 理工学系研究科）、坂 隆之（信州大学大学院 理工学系研究科）らと共同で行われました。また、リチウム複合電極の作製に関しては三重大学工学部の今西誠之教授と同大学院生、高橋圭太氏の指導のもとで行いました。

#### 用語の説明

##### 1) スーパーキャパシタ

電気二重層キャパシタのこと。固体と液体との界面に正負の電荷が蓄えられる現象を利用したキャパシタであり、電解コンデンサに比較して **10** 倍以上の大きな静電容量を有するため、蓄電デバイスとして用いられる。二次電池と異なり充放電反応時に電極材料の結晶内部へのイオン移動がないため、性能劣化が小さく、また充放電速度が速い。一般的な電気二重層キャパシタの電極には比表面積の大きな活

性炭が用いられ、電解液の違いにより、水溶液系と有機電解液系（非水系、有機溶媒系）がある。水溶液系は内部抵抗が低いこと、電極容量が大きい酸化物電極や導電性高分子が使える反面、セル電圧がひくい。有機電解液系はセル電圧が高いが、水系と比較した場合内部抵抗は高く、高価である。

## 2) リチウムイオンキャパシタ

従来の電気二重層キャパシタは1対の活性炭素電極と四級アンモニウム塩を有機溶媒に溶解させた電解液からなり、両極ともに電極/電解液界面に形成される電気二重層を利用して電荷を蓄積している。一般的な電解液では2.5Vのセル電圧が得られる。リチウムイオンキャパシタは片方の電極は電気二重層の形成、もう片方はリチウムイオン電池と同じようにリチウムイオンの挿入脱離反応を利用する。例えば正極に活性炭電極、負極にリチウムドープカーボン、電解質にリチウム塩を有機溶媒に溶解させた電解質を用いることで3.8Vのセル電圧が得られ、電気二重層キャパシタと比較して2倍程度のエネルギー密度向上が得られる。

## 3) リチウム複合電極

リチウム-空気電池用の負極として三重大学工学部（今西誠之教授ら）が開発した多層構造の電極であり、金属リチウムと水系電解液との反応を防ぐためにリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスを固体電解質として用いる。リチウム複合負極は負極活物質である金属リチウム、水系電解液と金属リチウムとの反応を防ぐ水に安定な固体電解質（リチウムイオン伝導性ガラスセラミックス）、金属リチウムによる固体電解質との反応を抑制する中間層のPEO-LITFSI膜（リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド添加ポリエチレンオキシド）で構成される。

## 4) 比エネルギー、エネルギー密度

重量や体積などのある基準となる量あたりのエネルギーである。ここでは比エネルギーを正極活物質あたりのエネルギー（単位: Wh/kg-正極活物質）、エネルギー密度を単セルの重量あたりのエネルギーとしている。

## 5) 酸化ルテニウムナノシート

イオン交換性層状酸化ルテニウムの層はく離反応により得られる厚み1nm弱（ $1\text{ nm}=1\times 10^{-9}\text{ m}$ ）の板状結晶。類似構造の炭素からなるグラフェンが挙げられる。構造が異なる $\text{K}_{0.2}\text{RuO}_{2.1}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Na}_{0.2}\text{RuO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ から誘導される2種類の酸化ルテニウムナノシートがある。電気化学キャパシタ用電極材料のほか、燃料電池用Pt触媒の高活性・高耐久化や耐薬品性に優れた透明電極への応用が検討されている。

## 6) JST-ALCA

独立行政法人科学技術振興機構より平成22年度から募集を開始した先端的低炭素化技術開発事業。温室効果ガスの排出量を削減し豊かな低炭素社会の実現に貢献する技術を創出するための挑戦的な研究開発を推進事業。将来の見通しが明確な技術の展開ではなく、新たに構築されるべき体系的な学理（サイエンス）に裏付けられた新原理探求とその応用などのチャレンジングな研究開発による、ブレークスルーの実現や既存の概念を大転換する『ゲームチェンジング・テクノロジー』の創出を目指す。

## 7) 信州大学 AGENDA プロジェクト

次世代グリーンエネルギー創成に関する、信州大学内の部局横断型（工・織・理・農・国際若手拠点の5部局）の実践的若手研究を推進する学長裁量プロジェクト（信大 AGENDA : Advanced Green Energy New Deal Action）。信大の次代を担うコア・テクノロジーと研究基盤構築ならびに研究者・研究シーズ

育成を主眼とする。平成 22 年から山沢 清人学長の下で結成され、現在 13 名のメンバーからなる。

#### 本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立大学法人信州大学 繊維学部 准教授

杉本 渉 (すぎもと わたる)

〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

E-mail: [wsugi@shinshu-u.ac.jp](mailto:wsugi@shinshu-u.ac.jp)

TEL: 0268-21-5455, 0268-21-5452

Web: <http://www.shinshu-u.ac.jp/faculty/textiles/department/mce/ECenergy/index.html>

(報道担当)

信州大学繊維学部庶務グループ

藤澤 みどり

〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

TEL: 0268-21-5307, FAX: 0268-21-5318

信州大学繊維学部研究支援・会計グループ

赤川 雅志

〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

TEL: 0268-21-5307, FAX: 0268-21-5318