

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H05515・20K20439

研究課題名（和文）地球温暖化抑制のための高性能・安全・低コストな固体蓄電キャパシタの開発

研究課題名（英文）Development of high-performance, safe and low-cost solid energy-storage capacitors

研究代表者

鶴見 敬章（Tsurumi, Takaaki）

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：70188647

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 20,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、安全性が高く劣化しないキャパシタを用いて新しい蓄電装置を作ることを目的とし実施された。開発されたキャパシタは、固体電解質を用いた電気二重層キャパシタで、電解質中に特殊なナノ構造を導入することで高電圧印可を可能にし、エネルギー密度の向上を図る。このHV固体イオンキャパシタの原理を実験的に検証するため、Li型とNa型について試料を作製し充放電特性を測定した。その結果、ナノ構造を導入することで、高電圧駆動によるエネルギー密度の向上が確認された。さらに、エネルギー密度をナノ構造のサイズに対して計算したところ、300nm程度のナノ構造の導入により、リチウム電池を超える性能が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球温暖化の抑制には優れた蓄電装置の開発が必須である。キャパシタは電気エネルギーを変換せず蓄えるので、劣化・発火の問題がない理想的な蓄電素子であるが、現状の電気二重層キャパシタは、液体電解質の電気分解のためエネルギー密度に上限がある。本研究で開発したHV固体イオンキャパシタは、特殊なナノ構造を導入した固体電解質を用いた電気二重層キャパシタである。ナノ構造により高電圧駆動が可能になりエネルギー密度が向上することが実験的に検証されている。エネルギー密度はナノ構造の微細化でさらに向上が可能である。このキャパシタは日本の素材産業でしか作れないので、実用化に成功すれば日本経済の復活に大きく貢献する。

研究成果の概要（英文）：This research was carried out with the aim of creating a new energy storage capacitors that are safe without degradation. The developed capacitor is an electric double layer capacitor that uses a solid electrolyte. By introducing a special nanostructure into the electrolyte, it is possible to apply a high voltage and improve the energy density. In order to experimentally verify the principle of this HV Solid Ionic Capacitor, Li-type and Na-type samples were prepared and their charge-discharge characteristics were measured. As a result, it was confirmed that the energy density was improved by high-voltage driving by introducing nanostructures. Furthermore, when the energy density was calculated with respect to the size of the nanostructures, the introduction of nanostructures of about 300 nm resulted in performance exceeding that of lithium batteries.

研究分野：エネルギー材料

キーワード：固体イオンキャパシタ 蓄電 固体電解質 エネルギー密度

1. 研究開始当初の背景

IPCC(気候変動に関する政府間パネル)の評価報告書によると、人間活動が大気・海洋及び陸地を温暖化させてきたことが気候変動の原因であることは疑う余地がなく、この温暖化が熱波、干ばつ、洪水など極端現象の発生確率を高めていると結論している。今や人類はその英知の全てを結集して、温暖化の主要因である二酸化炭素の排出量を抑制しなければならない。そのためには、電気自動車(EV)と発電における再生可能エネルギーの大規模な利用拡大が必須となる。しかし、現在、それら両方とも実現困難な状況となっている。

EVに関わる問題は全てリチウムイオン電池(LIB)に起因すると言っても過言ではない。LIBの問題点には、1)エネルギー密度の低さ(特にリン酸鉄系)、2)充電速度の制限、3)充放電サイクル寿命、4)寒冷時の性能低下、5)発火の可能性、6)Li原料の価格高騰などがある。これらの問題点のためEVの普及には急ブレーキがかかりつつある。一方、太陽光や風力など再生可能エネルギーの問題は、天候により出力が変動し電力の安定供給ができないことです。欧州諸国はこの不安定さを解消するために、広範囲で電力を融通できる網の目のような送電ネットワークを整備している。しかし、広い範囲で No Sun, No Wind が起これば総電力そのものが不足するので、送電ネットワークでは電力の安定供給は図れない。したがって、電力の安定供給には、送電ネットワークの整備よりも蓄電デバイスの方が有効なのは明らかである。つまり、EVと再生可能エネルギーの大規模な普及には、優れた蓄電デバイスが必須となる。

2. 研究の目的

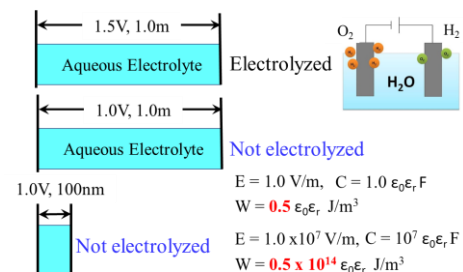
優れた蓄電デバイスの開発が望まれる中、現在まで、世界各国で様々な種類の蓄電デバイスが提案され、研究・開発が進んでいる。新たなデバイスが次々と生まれるので、「蓄電デバイスはカンブリア紀」とも呼ばれている。しかし、今後誰がどのようなアイデアを出しても、最も優れた蓄電デバイスはキャパシタであることに変わりはない。その理由は、キャパシタだけがエネルギー変換をせずに電気エネルギーを電気エネルギーとして蓄えることができるからである。

しかしながら、既存のキャパシタで最もエネルギー密度の高い電気二重層キャパシタ(EDLC)でも、エネルギー密度はリチウム電池の1/10以下である。これは液体電解質が一定電圧以上で電気分解するためである。キャパシタに蓄えられる電気エネルギーは電圧の1-2乗に比例するので、電圧に上限があればエネルギー密度を増やすことができない。申請者らは、考えられる全てのキャパシタについて、LIBを超えるエネルギー密度を有する蓄電キャパシタとしての可能性を検討した。その結果、唯一可能性があるのは、高電圧駆動できるEDLCと言う結論に達した。本研究では、これを実現するために実施された。なお、高電圧駆動を可能にしたEDLCをHV固体イオンキャパシタ(HV-SIC)と称する。

3. 研究の方法

HV固体イオンキャパシタ(HV-SIC)はEDLCの液体電解質を固体電界質に変えた全固体キャパシタである。HV-SICで最も重要なのは高電圧化の方法である。単にEDLCの液体電解質を固体電解質に換えただけでは、数V程度の電圧で電気分解が起きてしまい、それ以上の電圧はかけられない。

HV-SICのエネルギー密度は電場の2乗に比例するので、エネルギー密度を増やすには電気分解を起こさずに電場を大きくすることが必要になる。HV-SICの基本コンセプトをFig.1に示す。水系電解質を使って長さ1mのセルを作り、その両端に電圧1.5Vをかければ電気分解が起こり、陰極からは水素が陽極からは酸素が発生する。しかし、電圧を1Vにすれば電気分解は起こらない。ここで、電圧を1Vのままセルの長さを100nmにした場合も、やはり、電気分解は起こらない。同じ電圧1Vをかけても長さが1mと100nmでは電場は大きく異なり、100nmの場合は 10^7 倍高くなる。これにともないHV-SICに蓄えられるエネルギーも 10^7 倍になるが、それに



It is possible to increase the energy density of EDLC with avoiding electrolysis.

Fig. 1 Basic concept of HV-SIC

加え 試料のサイズは $1/10^7$ になっているので、エネルギー密度は 10^{14} 倍も増加する。この原理を使い固体電解質内に特殊なナノ構造を形成することで、高電圧化によるエネルギー密度の増加を可能にしたのが HV-SIC である。

本研究では、固体電解質の電気分解を防ぐためにナノ構造の一種である疑似積層構造を導入する方法を考案した。

4. 研究成果

固体電解質にナノ構造の一種である疑似積層構造を導入して作った Li 型 HV-SIC の実験結果を Fig. 2 に示す。使用した固体電解質はアンチペロブスカイト型構造を持つ $\text{Li}_2\text{OHCl}_{0.8}\text{Br}_{0.2}$ である。ナノ構造の一種である疑似積層構造を導入することで、高電圧での充放電が可能になっており、高電圧化によりエネルギー密度が飛躍的に向上することが明らかになった。しかしながら、充放電特性はナノ構造の均一性に強く依存し、性能向上には作製プロセスの最適化が重要であることもわかった。蓄電デバイスの広範囲な実用化を図るためには、Li の使用が大きな障害となる。Li 資源は偏在しているだけでなく Li 原料メーカーは米国と中国に限られている。また、原料鉱物あるいはかん水の Li 含有量が非常に低く、大量の Li を得るために大規模な環境破壊が起こる危険性があります。これらのことを考えれば、HV-SIC は Li ではなく Na を原料として作らなければならない。Na 型 HV-SIC を作製し充放電特性を測定したところ、Fig. 3 に示すように Li 型と同様に疑似積層の導入により高電圧化が可能となり、エネルギー密度も向上した。試料は Na, Si, Fe, B, C, O, P, Cl を原料とする結晶化ガラスである。極めて重要なことは、HV-SIC に使用する固体電解質には、高いイオン伝導度は必要ないということである。これにより、安価で安定な酸化物固体電解質を用いて HV-SIC を作ることができることが示された。

疑似積層構造を導入していないプレーンな Na 型固体電解質の充放電特性から、理想的な疑似積層構造を導入した場合、どの程度エネルギー密度が上がるかを計算した。その結果を Fig. 4 に示す。疑似積層構造の周期を 320nm にすると厚み $10\mu\text{m}$ に試料に 95V の電圧印可が可能になり、この時のエネルギー密度は LIB を超える 300Wh/kg となる。

HV-SIC は、発火・劣化せず原料コストもプロセスコストも安いので、エネルギー密度が 300Wh/kg に到達した時点で、現在の LIB の用途の大部分を置き換えるであろう。具体的な応用例は、EV 用途のパワーソース、再生可能エネルギーの系統平準化、充電ステーション、大型ビルのバックアップ電源、電力運搬船などである。

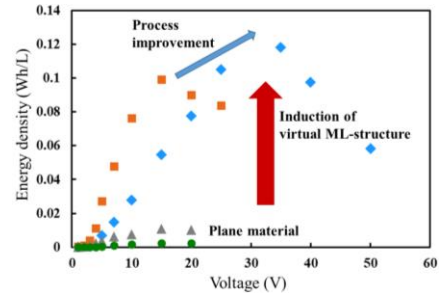


Fig. 2 Energy density as function of applied voltage for Li-HV-SIC.

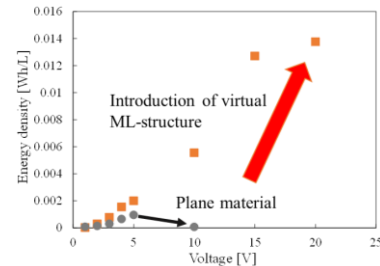


Fig. 3 Energy density as function of applied voltage for Na-HV-SIC.

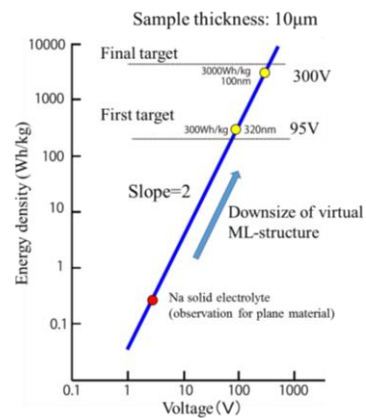


Fig. 4 Prediction of energy density of Na-HV-SIC.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yasuhara Sou, Yasui Shintaro, Teranishi Takashi, Sakata Osami, Hoshina Takuya, Tsurumi Takaaki, Majima Yutaka, Itoh Mitsuru	4. 巻 13
2. 論文標題 Suppression Mechanisms of the Solid-Electrolyte Interface Formation at the Triple-Phase Interfaces in Thin-Film Li-Ion Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	6. 最初と最後の頁 34027 ~ 34032
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c05090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yasuhara Sou, Yasui Shintaro, Teranishi Takashi, Hoshina Takuya, Tsurumi Takaaki, Itoh Mitsuru	4. 巻 60
2. 論文標題 A surface-supporting method for an anode material of $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ via an epitaxial thin film approach	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFB11 ~ SFFB11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac15a8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 安原 颯
2. 発表標題 表面担持した LiCoO_2 薄膜における担持材料の比誘電率と高速充電の関係
3. 学会等名 第39回強誘電体会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安原 颯
2. 発表標題 $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Nb})\text{O}_3$ 下部電極を使用した BaTiO_3 エピタキシャル薄膜の強誘電性評価
3. 学会等名 第31回MRS-J年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鶴見敬章
2. 発表標題 リラクサー誘電体の高温での高耐圧メカニズム
3. 学会等名 第36回強誘電体応用会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takaaki Tsurumi
2. 発表標題 Why some relaxors show high breakdown strength at high temperatures - intrinsic breakdown and lattice dynamics
3. 学会等名 ISAF-ICE-EMF-IWPM-PFM2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takaaki Tsurumi
2. 発表標題 New Trends of Ceramic Capacitor Technology
3. 学会等名 8th International Seminar on Green Energy Conversion (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yusuke Ikuta
2. 発表標題 High energy density all solid capacitor with Lithium-ion conductive glass
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	保科 拓也 (Hoshina Takuya) (80509399)	東京工業大学・物質理工学院・准教授 (12608)	
研究分担者	安原 颯 (Yasuhara Sou) (20880032)	東京工業大学・物質理工学院・助教 (12608)	
研究分担者	武田 博明 (Takeda Hiroaki) (00324971)	東京工業大学・物質理工学院・准教授 (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------