

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550208

研究課題名(和文) 電池材料と炭素材料の複合化による新世代スーパーレドックスキャパシタの設計

研究課題名(英文) New Generation SuperRedox Capacitor by combined battery materials and Nanocarbon Materials

研究代表者

宮本 淳一 (Miyamoto, Junichi)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30450662

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：近年の地球温暖化問題を考える上で電気エネルギーの有効利用は必須事項である。そのためには自然エネルギーによる創エネルギーの普及は必要不可欠であるが、同時に電力を“貯める”蓄電デバイスの開発も革新的に進展させる必要がある。本研究では現在の“充電電池”では不十分な出力特性を有し、電気二重層キャパシタを超える蓄電量を有する新規高出力蓄電デバイスの構築を目指した。その結果、エネルギー密度に優れるリチウムイオン電池材料をナノ粒子化し、ナノ炭素材料と複合化することで徹底的に高出力化し、次世代キャパシタ用電極材料候補の創製に成功した。

研究成果の概要(英文)：The increasing importance of global environmental deterioration is the major factor prompting the renewable electricity generation such as solar photovoltaics and wind power. For the efficient utilization of renewable energy, innovative technology developments of electric energy storages (EES) are indispensable as well as the electric generation technology. Our project pursues the realization of novel high-power EES which possesses both of superior energy density to electric double layer capacitors (EDLC) and high power density far above the standard value of conventional lithium ion batteries (LIB). We have successfully synthesized the nano-nano composites with an ultrafast electrochemical responses as an active materials for the next generation EES by nano-fusion of LIB technology (nanoparticles of LIB electrode) and EDLC technology (nano carbons).

研究分野：電気化学

キーワード：キャパシタ ナノ材料 次世代蓄電デバイス

### 1. 研究開始当初の背景

近年CO<sub>2</sub>低排出社会を推進するためにスマートグリッドシステムが注目されている。その実現には現状のリチウムイオン二次電池の高性能化だけでなく高出力特性と高エネルギー密度を有するキャパシタの共存利用が必須である。しかし既存の電気二重層キャパシタ(EDLC)はエネルギー密度が低く、大型用途への適応は難しい。そこで本研究課題では高エネルギー密度を有する新規キャパシタの創製を目標とした。具体的には高エネルギー密度を有する電池材料を独自技術である超遠心力下ナノハイブリダイゼーション技術(UC処理)によりナノ粒子化し、ナノ炭素材料と複合化することで電極を作製する。正・負極両極に対し本方法を適応し、これまでに例の無い高出力・高エネルギー密度を有する「スーパーレドックスキャパシタ」の構築を目指した。

### 2. 研究の目的

本研究の目的はスーパーレドックスキャパシタとして使用可能な電極材料の作製およびデバイス化のための最適な電極及び電解液構成の基礎研究を経て実用化レベルまで発展させることにある。そのため以下のことを解明する。

#### (1) 負極側レドックス材料の探索

負極材料はこれまでLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/CNF複合体が良好なキャパシタ負極特性を示すことを報告しているが更にエネルギー密度を向上するために同じくTi酸化物である酸化チタン結晶の一種であるH<sub>2</sub>Ti<sub>12</sub>O<sub>25</sub>(HTO)やTiO<sub>2</sub>(B)に着目した。本材料はトンネル構造を示し、Li貯蔵材料としてリチウムイオン電池材料としても検討に値する。本材料を最適化することでLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/CNF複合体を超えるキャパシタ負極電極材料の作製を試みた。

(2) 正極側レドックス材料の探索及びそのキャパシタ電極としての電気化学特性評価  
提案するスーパーレドックスキャパシタに用いる正極材料は活性炭のエネルギー密度を大幅に超える必要がある。その材料としてリチウムイオン電池で採用されている正極材料の内、安全性の点で実績のあるオリビン型リン酸鉄リチウム(LiFePO<sub>4</sub>)やリン酸バナジウムリチウム(Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)に着目し、ナノ炭素材料との複合化を試みた。

### 3. 研究の方法

#### (1) 負極側レドックス材料

HTO及びTiO<sub>2</sub>(B)について、報告例の多いゾルゲル法を用いるNa<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>などのチタン酸アルカリを経由したUC処理によるCarbon Nanofiberとの複合体作製を試みたが、この手法では目的物質以外の副生成物が多量に生成するため他の合成スキームを検討したところ水溶性四核チタン錯体を用いる方法で

TiO<sub>2</sub>(B)の選択的合成が可能な手法を採用し、本手法とUC処理及び水熱合成を組み合わせたところTiO<sub>2</sub>(B)/CNF複合体を不純物を含まずかつ再現性よく作製することができた。そこで活物質としてTiO<sub>2</sub>(B)に絞り、本手法をさらに最適化することで電気化学的に良好な特性を示すTiO<sub>2</sub>(B)/Nanocarbon複合体の作製法を確立した。

#### (2) 正極側レドックス材料

当初、高出力特性を有するLFP/CNF複合体について検討していたが、均一なナノサイズのものLFPの合成が困難であるため、LVPについても平行して合成法の検討を行った。LVPについて様々な手法を試行した結果、LVPの原材料の一つとなり得る酸化バナジウムをCNF上にナノサイズで高分散担持することに成功し、本前駆体にLVPの他の原料を加えてUC処理及び高温加熱処理することで高出力特性を有するLVP/CNF複合体の作製に成功した。

### 4. 研究成果

(1) 負極側レドックス材料：当初より既に実用化開発段階にあるLi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/CNF複合体を凌駕する負極材料の作製を目指した。これまでの報告からTiO<sub>2</sub>(B)の高出力化を阻害する要因として、TiO<sub>2</sub>(B)の低い電気伝導性及びチタン酸アルカリを経由して合成したTiO<sub>2</sub>(B)で特有な結晶成長方向とLiイオン拡散が同じb軸であることが挙げられる。したがって、如何に電気伝導性を持たせ、さらにb軸配向を抑制するかがキーポイントであった。その解決方法として水溶性チタン錯体を用いた上でUC処理を行い、その後の水熱合成の温度・時間の最適化を検討した。その結果、b軸成長を抑えた約5nmサイズのTiO<sub>2</sub>(B)結晶粒子をCarbon Nanofiber上に高分散担持することに成功した。さらに77Kにおける窒素吸着等温線から算出するメソ細孔(2~50nm)分布曲線を利用することでTiO<sub>2</sub>(B)のCNF上への分散度を定量化することに成功し、これを作製方法へフィードバックすることで合成手順の最適化を図った。その結果、本複合体は電気伝導性・リチウム拡散性に優れ、これまで報告されている出力特性を大幅に上回った(図1)。

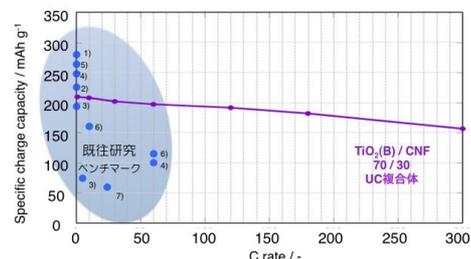


図1 TiO<sub>2</sub>(B)/CNF複合体 出力特性

1) M. Takagi et al., ECS Transaction, 43 (29), 57-66 (2011).  
 2) A. Robert Armstrong et al., Angew. Chem. Int. Ed., 43, 2286-2288 (2004).  
 3) W. Xinyu et al., J. Cent. South Univ. Technol., 18, 406-410 (2011).  
 4) Y. Ren et al., Angew. Chem., 124, 2206-2209 (2012).  
 5) Guan-Nan Zhu et al., J. Power sources, 196, 2848-2853 (2011).  
 6) H. Liu et al., Adv. Mater., 23, 3450-3454 (2011).  
 7) T. Brousse et al., J. Power Sources, 158, 571-577 (2006).

さらに、本複合体は放電1時間の低出力時では  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNF}$  の発現容量を大幅に上回り、12秒放電の高出力時でも  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNF}$  の約2倍の容量を示した。従って、本複合体は  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{CNF}$  複合体の代替となる次世代ハイブリッドキャパシタ負極材料候補であり、さらにはリチウムイオン電池負極材料としても有望と考えられる。現在は活性炭を正極とした、より実用セルに近いキャパシタを構築し、高作動電圧試験ならびにキャパシタ材料として重要なサイクル特性および劣化発生限界試験などを開始し、最適電解液構成などについて実用化を見据えたレベルでの実験段階にある。

## (2) 正極側レドックス材料

正極材料候補として当初、LFPを用いた複合体作製の確立を目指した。原材料選定及び合成手法の最適化により、LFP/CNF複合体の作製には成功した。本複合体は1時間放電の低出力領域ではLFPの有する理論的な発現容量に迫る値を示したが、現行の電気二十層キャパシタレベルの出力時では活性炭にも及ばない容量であった。その理由として透過型電子顕微鏡観察から、LFP粒子経が不均一であるためと判断した。そこで平行してLVPとCNFの複合体作製を試みた。LVPの合成方法はLFPとほぼ同じであるため、そのままではLFPと同様に低出力領域しか容量が発現しないと考え、他の手法を探索した。その結果バナジウム酸化物より合成することが可能であることがわかり、その手法の応用を試みた。まずLVPの前駆体としてバナジウム酸化物をUC処理を用いてCNF上にナノサイズで担持することに成功した。その後LVPが生成する原料を加えてUC処理及び高温加熱したところ比較的均一な粒子経を有するLVP/CNF複合体が得られた。LVPはLFPと比較すると電気伝導性・リチウムイオン拡散性に優れるだけでなく作動電圧も高くとれる(LFP; 3.4 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , LVP; 3.9 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) ため、LVP/CNF複合体を候補材料としてさらに最適化を図ったところ、高出力時においても活性炭の2倍以上の容量を発現する複合体の作製に成功した(図2)。現在はさらにLVPのサイクル特性を向上させるために異種金属の挿入により結晶構造の安定化について検討しており、なかでもアルミニウムを導入

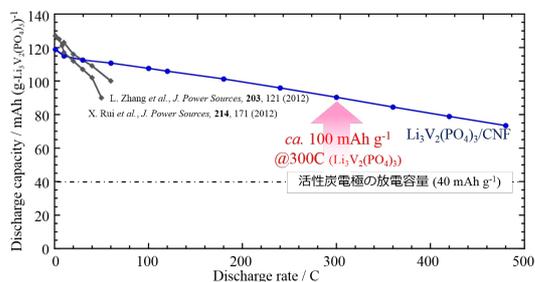


図2 LVP/CNF 複合体 出力特性

した材料が良好な電気化学特性を有することを見いだしている。今後はLVP/CNF複合体を正極、負極に活性炭を用いたキャパシタを構築し、高電圧作動を可能とする電解液構成を図る。

以上より、正極・負極ともに電池材料を用いて高出力放電可能なナノ炭素材料との複合体の作製に成功した。最終的には負極に  $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{CNF}$  複合体、正極にLVP/CNF複合体を組み合わせた次世代蓄電デバイスとしての'SuperRedox Capacitor'構築に取り組む予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

Katsuhiko Naoi, Kazuaki Kisu, Etsuro Iwama, Yuki Sato, Mariko Shinoda, Naohisa Okita, Wako Naoi, Ultrafast Cathode Characteristics of Nanocrystalline- $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Carbon Nanofiber Composites}$ , *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A827-A833(2015). 査読有, DOI: 10.1149/2.0021506jes

Katsuhiko Naoi, Wako Naoi, Shintaro Aoyagi, Jun-ichi Miyamoto, Takeo Kamino, New Generation "Nanohybrid Supercapacitor", *Accounts Chem. Res.*, **46**, 1075-1083(2013). 査読有, DOI: 10.1021/ar200308h

Katsuhiko Naoi, Syuichi Ishimoto, Jun-ichi Miyamoto, Wako Naoi, Second generation 'nanohybrid supercapacitor': Evolution of capacitive energy storage devices, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9363-9373(2012). 査読有, DOI: 10.1039/c2ee21675b

[学会発表](計12件)

Junichi Miyamoto, Masayuki Abe, Takumi Furuhashi, Yuta Abe, Etsuro Iwama, Wako Naoi, Katsuhiko Naoi, Ultrafast nc- $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{Nanocarbon Composites}$  for Negative Electrode of 'Nanohybrid Capacitor', 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies, 2014年11月6日, Okinawa Convention Center, Okinawa

Junichi Miyamoto, Shunzo Suematsu, Kenji Tamamitsu, Kenji Hata, Sumio Iijima, Katsuhiko Naoi, 'Nanohybrid Capacitor'; Utilizing  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Composited with Single-Walled Carbon Nanotube, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2012, 2012年10月10日, Honolulu, Hawaii, United States of America

Katsuhiko Naoi, The Next Generation  
'Nanohybrid' and 'SuperRedox' Capacitors,  
Pacific Rim Meeting on Electrochemical and  
Solid-State Science 2012, 2012年10月10日,  
Honolulu, Hawaii, United States of America

〔図書〕(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

宮本 淳一 (MIYAMOTO, Junichi)  
東京農工大学・大学院工学府・助教  
研究者番号：30450662

### (2) 研究分担者

直井 勝彦 (NAOI, Katsuhiko)  
東京農工大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号：70192664