

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25249140

研究課題名(和文)次世代ハイブリッドキャパシタに関する研究

研究課題名(英文)Research for next generation hybrid capacitor

研究代表者

直井 勝彦(Naoi, Katsuhiko)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・卓越教授

研究者番号：70192664

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,100,000円

研究成果の概要(和文)：電気二重層キャパシタ(EDLC)は10 Wh/L程度とエネルギー密度が小さく、小・中型用途に限られている。キャパシタのエネルギー密度が現行の2～3倍になると、再生可能エネルギーの蓄電用途に使用可能となる。本研究では、これまでにないカテゴリーのキャパシタ高性能化を目指し、ナノ酸化物/ナノ炭素材料複合体電極を創製し、EDLC級の高速化を達成した。さらに、創製した複合電極を活性炭や他の複合電極と組み合わせ、次世代ハイブリッドキャパシタを構築し、性能の検証を行った。実験室レベルのラミネートセルによる試験結果では、EDLC比較でエネルギー密度3倍以上(活物質重量当たり)を達成可能であることを確認した。

研究成果の概要(英文)：The energy density of supercapacitors (EDLC) is low (nearly 10Wh/L) and needs to be enhanced to further expand their range of applications. A promising route to fulfill this goal is to design hybrid supercapacitors where an activated carbon electrode is combined with a large capacity faradic (pseudocapacitive or battery-like) electrode, increasing the energy density compared to conventional EDLC. In this work, the synthesis of active materials by the mean of an ultracentrifugation process has been explored to further extend the performance of high-rate and pseudocapacitive materials such as  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{TiO}_2(\text{B})$ ,  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , and  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . We have conducted the electrochemical characterization of hybrid capacitors based on such newly-synthesized nanomaterials in a lab-scale laminate type cell and successfully demonstrated the increase of energy density for EDLC to more than 3-fold per active material weight.

研究分野：電気化学

キーワード：キャパシター ナノ材料 新エネルギー 再生可能エネルギー 電気自動車

### 1. 研究開始当初の背景

第一世代の電気二重層キャパシタ(EDLC)は  $10 \text{ Wh L}^{-1}$  程度とエネルギー密度が小さく、小・中型用途に限られている。キャパシタのエネルギー密度が現行の 2~3 倍になると、再生可能エネルギーの蓄電用途に使用可能となる。高エネルギー・高出力を合わせ持つ新規エネルギーデバイスの構築は新しい研究開発の方向性であり、申請者らは次世代キャパシタとしてハイブリッドキャパシタの創製に成功している。本研究ではこれまでにないカテゴリーのキャパシタ高性能化を目指し、ナノ酸化物( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ ,  $\text{TiO}_2(\text{B})$  等)/ナノ炭素材料複合体電極を創製し、活性炭と組み合わせ、次世代ハイブリッドキャパシタ(ナノ酸化物-活性炭)を構築し、EDLC 比較でエネルギー密度 3 倍・出力密度 EDLC 級の創製を目指すことにした。

### 2. 研究の目的

本研究では EDLC 比較でエネルギー密度 3 倍以上・出力密度 EDLC 級の性能を有する次世代キャパシタ用電極の新規複合体の創製を主眼に置き、更に実用的キャパシタレベルまで発展させるため電極構成・電解液構成などキャパシタデバイスの総合設計までを視野に入れた。以下に各々の研究目的を記す。

1) 次世代キャパシタ用ナノ酸化物/ナノ炭素複合体電極材料の創製：現行 EDLC の以上の性能を有する次世代キャパシタとして使用する電極材料の創製を試みる。そのためリチウムイオン電池で使用される電極材料を正極・負極についてそれぞれ候補選択し、共に徹底的に高出力化することを目的とする。

2) 次世代キャパシタデバイスの構築：上記 1) で最適化した正・負極用複合体電極を用いて次世代キャパシタの構築を目標とする。実用キャパシタデバイスとするためには正・負極の容量バランスの最適化の他、温度特性・サイクル特性・作動電圧範囲なども重要となるため総合的に研究項目を検討する。

### 3. 研究の方法

上記の研究目的を達成するための手法について下記に記す。

1) 次世代キャパシタ用ナノ酸化物/ナノ炭素複合体電極材料の創製：リチウムイオン電池電極材料は一般的に  $10^{-3}\sim 10^{-4}$ メートルレベルであるため、固体内リチウムイオン拡散及び電気伝導性のどちらも低い。それが高出力化の障壁となっている。そこで独自技術である超遠心ナノハイブリッド技術(UC 処理法)を用いて、金属酸化物をナノ粒子化し、さらに電気伝導性を担保するためナノ炭素材料へ高分散担持することで高出力化を目指す。各材料に対して最適な結晶化手法及び担持方法及び担持させるナノ炭素材料の選択について最適化を図る。

2) 次世代キャパシタデバイスの構築：正極・負極の両電極について研究結果より使用可

能と判断した複合体電極を用いて、新世代キャパシタの構築を試みる。本内容では単に電極を変更するだけではなく、キャパシタ特性を最大限引き出すため、作動電圧範囲の最適化及びそれに伴う電解液の分解による劣化解析を行い、電解液構成の検討を行う。また、両極の担持量バランス等も検討し、特性評価を行う。

### 4. 研究成果

#### a) 次世代ハイブリッドキャパシタ負極材料

##### a-1: $\text{TiO}_2(\text{B})$

酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は、その高い理論容量( $335 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $1.2\text{-}1.6 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ )が魅力であるが、なかでもブロンズ型  $\text{TiO}_2(\text{TiO}_2(\text{B}))$  は、その他の  $\text{TiO}_2$  結晶(アナターゼやルチル)の電気伝導度( $10^{-14}\text{-}10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$ )よりも高い値( $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ )を示す点で優れている。また、イオン交換法に限定されるチタン酸水素( $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ )に比べ、合成も容易である。一方、 $\text{TiO}_2(\text{B})$  内のリチウムイオン拡散は  $b$  軸方向に限定された一次元拡散( $10^{-14}\text{-}10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )であり、高出力化を果たす上で大きな障壁であった。この課題に対し我々は、超遠心ナノハイブリッド技術(UC 処理法)を用いて  $\text{TiO}_2(\text{B})$  前駆体をナノカーボン(多層 CNT)マトリックス中に高分散担持させ、その後水熱法処理による  $\text{TiO}_2(\text{B})$  の結晶化を進行させる事で、粒子サイズおよびナノ粒子凝集の制御を試みた。合成した uc- $\text{TiO}_2(\text{B})$  / 多層 CNT 複合体中の  $\text{TiO}_2(\text{B})$  は、粒子サイズが 5nm 程度に制御された  $\text{TiO}_2(\text{B})$  である。その結晶は  $b$  軸方向に極端に短い異方性を持っており、ナノ粒子一つ一つが高分散に多層 CNT マトリックス中に担持されている(短  $b$  軸- $\text{TiO}_2(\text{B})$  (S- $\text{TiO}_2(\text{B})$ ) 図 1a 上)。HRTEM 像中(図 1a 上)に示された  $\text{TiO}_2(\text{B})$  結晶は、 $d = 0.65$  ((001) 面相当)の明確な格子縞が確認された。比較として結晶が  $b$  軸方向に長い(ロッドタイプ)の  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (=長  $b$  軸(L- $\text{TiO}_2(\text{B})$ , 図 1a 下))も、S- $\text{TiO}_2(\text{B})$  と同様の割合の多層 CNT(=30wt%)を用い、超遠心ナノハイブリッド技術によりナノ複合化した形で合成した。HRTEM 像比較から分かるように、S- $\text{TiO}_2(\text{B})$  の  $b$  軸距離は、L- $\text{TiO}_2(\text{B})$  と比較して  $1/8$  であり、その差は(020)面の XRD ピークのブロード化にもはっきりと見て取れた(図 1b)。

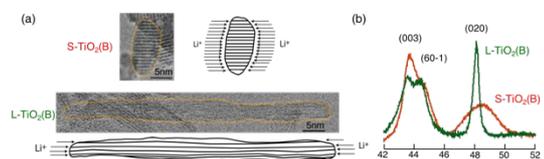


図 1 (a) short  $b$ -axis  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (S- $\text{TiO}_2(\text{B})$ ,  $b$ -axis length = 3-5 nm) および long  $b$ -axis  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (L- $\text{TiO}_2(\text{B})$ ,  $b$ -axis length = 40-60 nm) ナノ結晶の HRTEM 像および結晶図。(b) S- $\text{TiO}_2(\text{B})$  (赤) および L- $\text{TiO}_2(\text{B})$  (B) (緑) の

XRD パターン：I(020)/(I(003) or I(60-1)) が  $b/a$  軸ないし  $b/c$  軸の比に相当する。

この S-TiO<sub>2</sub>(B) は 300C という高速充放電時においても 235 mAh g<sup>-1</sup> の高容量を維持し、これは L-TiO<sub>2</sub>(B) で得られた電気化学特性を遙かに上回るものである(図 2a)。また cyclic voltammogram の比較結果(scan rate = 10 mV s<sup>-1</sup>, 図 2b)でも、ブロードな電位・電流応答ピークが得られた L-TiO<sub>2</sub>(B) に対し、S-TiO<sub>2</sub>(B) では A1・A2 サイト相当のピークがはっきりと見て取れ、TiO<sub>2</sub>(B) 結晶の  $b$  軸長の違いが電気化学特性に与える影響を確認することができた。以上より、高容量タイプのナノハイブリッド負極材料として S-TiO<sub>2</sub>(B) の可能性が示された。

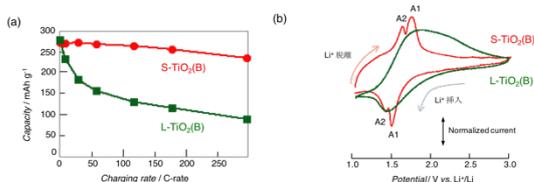


図 2 (a) S-(赤)および L-TiO<sub>2</sub>(B)(緑)の C-rate 特性比較。(b) S-(赤)および L-TiO<sub>2</sub>(B)(緑)粉末を用いた cavity microelectrode 中でのサイクリックボルタモグラム(Scan rate = 10 mV s<sup>-1</sup>)。

#### a-2: Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>

高電位(1.5V vs. Li<sup>+</sup>/Li 付近)で容量発現する Ti 系負極材料(LTO や TiO<sub>2</sub>(B) など)から、更なる高エネルギー密度化を目指すためには、より低電位で可逆容量を発現する負極材料の開発が必須である。なかでも Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> (LVO) は、1V 以下の電位(0.1–1.0 V vs. Li<sup>+</sup>/Li)で 394 mAh g<sup>-1</sup> の容量(2Li 相当)を発現する負極材料として近年注目を浴びている。しかしながら、LVO は電気伝導性が低く(<10<sup>-10</sup> S cm<sup>-1</sup>)、高出力化が困難であると考えられてきた。また充放電電位のヒステリシスも大きく(<500 mV)、エネルギー貯蔵材料・特に充放電の可逆性が重要視されるキャパシタへの適用には致命的な欠点があった。また、その反応メカニズムには不明点が多く、これまでの研究では LVO の構造を維持したままリチウムが可逆的に脱挿入するとの報告がほとんどであるものの、初期サイクルに存在する不可逆な構造変化については未解明なままであった。これに対し、我々はまず超遠心ナノハイブリッド技術(UC 処理法)を用いて LVO ナノ粒子を多層 CNT 表面(40 wt%)に高分散担持させる事に成功した。HRTEM の拡大図(図 3a)から、uc-LVO ナノ粒子は直径 50 nm 以下の粒子径を有しており、LVO の典型的な格子縞((010) および (002) 面)をはっきりと示す高結晶性のナノ粒子である事が分かる。電位範囲 0.1–2.5 V における充放電試験では、複合体当たり 330 mAh g<sup>-1</sup> という高い可逆容量を示しており、さらに 20 A g<sup>-1</sup> (LVO 当たり 50C、活性炭当たり 500C 相当)におい

ても容量維持率 50%以上(0.1 A g<sup>-1</sup> との比較)という高速な出力特性が確認された。1000 サイクル以上においても、初期サイクルの 95% 以上の容量維持率を示し、長期サイクル安定性がある事も確認されている。この高い反応可逆性を持つナノ LVO を使った *in operando* XRD および X-ray absorption fine structure (XAFS) 解析から、初期のリチウム挿入過程における LVO の不可逆な構造変化(電気化学活性化と呼称)が起こる事が初めて確認された。この電気化学活性化により、LVO の反応メカニズムは「二相反応」から高速な「固溶反応」に変化する事が明らかとなった。更に電気化学活性化後に電位範囲を絞る事で(0.76–2.5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li)、電位ヒステリシスの大幅な低減(<90 mV)、リチウム脱挿入の高速化が確認され、次世代ハイブリッドキャパシタ負極材料としての可能性を示した(図 3b–c)。

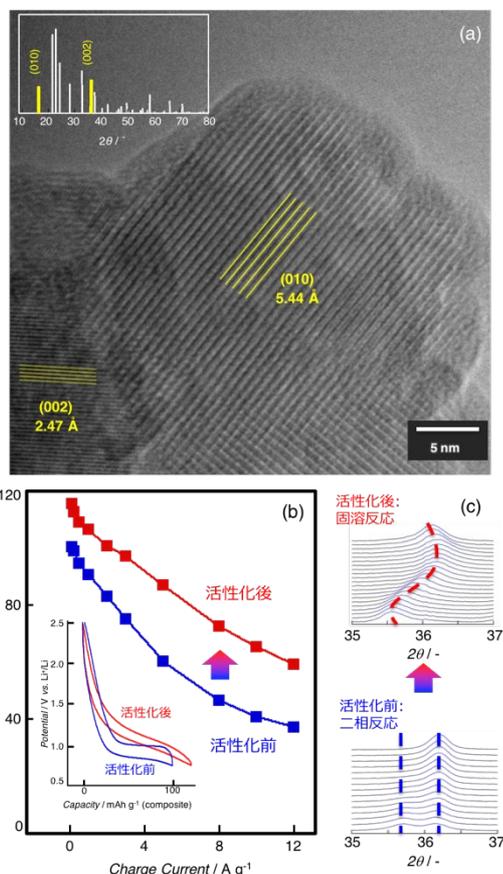


図 3 (a) uc-Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/MWCNT 複合体中の Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> ナノ結晶の HRTEM 像(x30,000)。挿入図: Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> の JCPDS 73-6058 XRD パターン。(b) 活性化前後の充電(Li 脱離)C-rate 試験結果比較。挿入図: 活性化前後の各々の充放電カーブ。(c) Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> の電気化学活性化前後における XRD パターン(2θ = 35–37°)比較。活性化に伴い 2 相反応から固溶反応へ変化する。

#### b) 次世代ハイブリッドキャパシタ正極材料

##### b-1: LiFePO<sub>4</sub>

一般に、LIB 用正極材料は、層状岩塩タイプ、スピネルタイプ、ポリアニオンタイプなどに分類される。この3種のうち、層状岩塩タイプとスピネルタイプは過充電等の異常時に、構造内の酸素を放出し、発火を誘引する等の危険性が伴う。その点、ポリアニオンタイプは強固な  $AO_x$  結合 ( $A = B, P$  and  $Si$ ) により酸素を安定化するため、酸素放出のリスクが小さく、安全性に優れている。ポリアニオンタイプの中でも、リン酸を用いた正極材料は誘起効果により反応電位が高く、電池材料として魅力的な材料群である。リン酸鉄リチウム ( $LiFePO_4$ : LFP) は、高い容量密度、結晶構造の安定性、電解液分解が起きない反応電位を有することから、安全性を重視する LIB 用正極材料として既に実用化も進んでおり、次世代高パワー蓄電デバイス用正極材料としても期待されている。一方、その低い電気伝導性 ( $10^{-9} - 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ ) とリチウムイオン拡散係数 ( $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) から高速充放電化に難があると考えられてきた。これに対し、我々は、超遠心ナノハイブリッド技術を用いて  $10 - 20 \text{ nm}$  の LFP ナノ粒子を中空炭素内 ( $30 \text{ nm}$ ) に内包担持させた複合体 (uc-LFP/KB) を作製し (図 4a-b)、キャパシタ並みの高速充放電化を達成している。

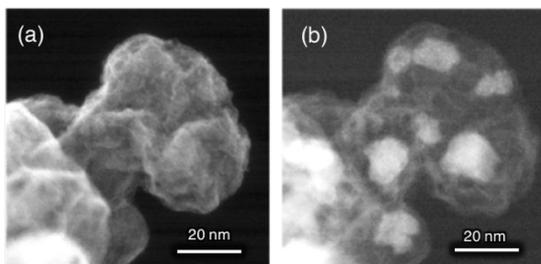


図 4. (a) uc-LFP/KB の SEM 像および (b) 暗視野像。LFP 結晶が graphitic carbon shell の中空構造内に内包された構造をとる。

XPS による深さ分析、メスbauer分光分析および XRD 解析より、この LFP/KB は LFP Core (結晶性 (Core 1)/アモルファス性 (Core 2))/graphitic carbon shell という3層コアシェル構造を有することが確認された (図 5c 左上挿入図)。LFP/KB の電気化学挙動は、プラトーがメインとなる一般的な LFP とは異なり、3つの領域を持つ特徴的な充放電カーブを示す;  $3.4 \text{ V}$  付近のプラトー (LFP core1)、それ以外の2つのプラトー領域 (LFP core 2 および graphitic carbon) である。特に  $Fe^{3+}$  欠陥を持つアモルファス LFP core 2 領域は、結晶性 LFP core 1 よりも100倍近い値のリチウムイオン拡散係数を示す ( $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )。さらに外側にある graphitic shell が電子パスおよび電解液側からのイオンパスを確保する事により、 $100C \sim 480C$  というキャパシタ並の高速充放電を可能とし、次世代高安全高パワー蓄電デバイス用正極材料としての可能性を示した (図 5)。

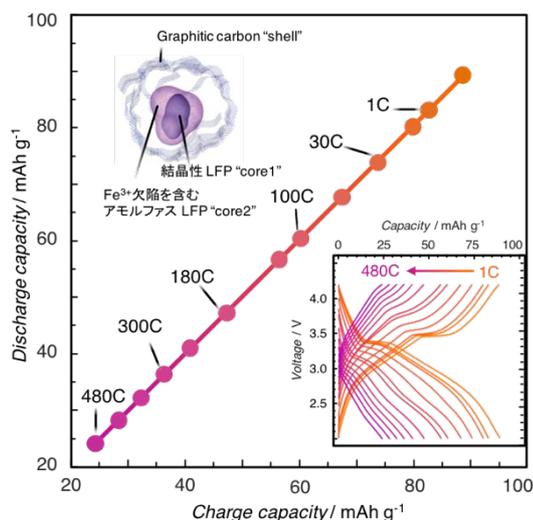


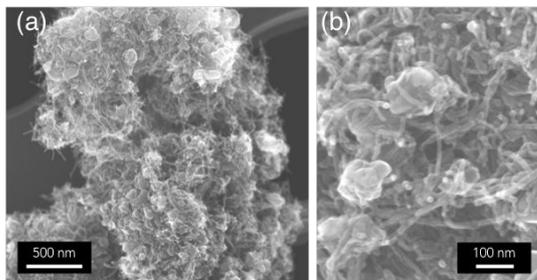
図 5 uc-LFP/KB の充放電レート試験結果。挿入図 (左上): uc-LFP/KB ナノコアシェル構造のモデル図。LFP は結晶性 LFP (core1) の外側に、 $Fe^{3+}$  欠陥を含むアモルファス性 LFP (core 2) が存在する。挿入図 (右下) 1-480C の充放電曲線。

b-2:  $Li_3V_2(PO_4)_3$   
 Monoclinic 構造のリン酸バナジウムリチウム ( $Li_3V_2(PO_4)_3$ ) は、他のリン酸系に比べ電気伝導性 ( $10^{-7} - 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ ) とリチウムイオン拡散係数 ( $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ) に優れており、 $LiFePO_4$  正極材料に比べて粒子径を小さくしすぎることなく、高速充放電化が期待できる材料である。リチウムイオン拡散係数より試算した充放電速度の比較から、10秒という極短時間における充放電を達成するために、 $LiFePO_4$  は  $10 \text{ nm}$  程度まで粒子を小さくする必要があるが、 $Li_3V_2(PO_4)_3$  では  $600 \text{ nm}$  というサブミクロンオーダーにおいても、高速充放電化が可能である。このためサブミクロンオーダーの  $Li_3V_2(PO_4)_3$  を用いることで、電解液分解を抑制しつつ、高速充放電化が期待できる正極材料が得られると考えられる。一方、 $3Li$  (理論容量:  $197 \text{ mAh g}^{-1}$ , 反応電位  $> 4.8 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ ) 全てを構造内から抜くと、構造の劣化及び  $V$  の溶出、さらには高電位における電解液の酸化分解などが起こり、サイクル特性及びレート特性が著しく劣化してしまう。このような特性劣化を防ぐ手段として、反応を  $2Li$  (理論容量:  $131.5 \text{ mAh g}^{-1}$ , 反応電位  $< 4.3 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ ) に留め、安定な電位範囲で充放電させる手法が有効であるとされている。しかしながら、単純に  $Li_3V_2(PO_4)_3$  の粒子径をサブミクロンオーダーまで小さくし、反応リチウム数を2リチウムに制限するだけでは、キャパシタ並みのレート特性およびサイクル特性を得ることは難しい。実際には  $Li_3V_2(PO_4)_3$  と導電助剤であるカーボンとの良好な接合形成や合剤電極内におけるイオンパスを良好に構築する必要があり、電極構造に対する根本的な改善アプローチが要求される。我々は  $Li_3V_2(PO_4)_3$  の前

駆体である  $V_2O_5$ /多層 CNT 複合体を経由した新規二段階合成法により、 $Li_3V_2(PO_4)_3$  粒子の微粒化および多層 CNT との直接的な接合賦与を与えた uc- $Li_3V_2(PO_4)_3$ /多層 CNT 複合体の作製に成功した。この uc-LVP/多層 CNT は、粉末 X 線解析および高解像度透過型電子顕微鏡観察により 10-100 nm 程度の高結晶性  $Li_3V_2(PO_4)_3$  が不純物なくナノカーボン上に高分散に担持した構造であることが確認された(図 6a,b)。

図 6 (a)-(b) uc-LVP/MWCNT 複合体の SEM 図。

この複合体を用いた充放電試験では、300C (12 秒放電) の高出力下において、活性炭の 2 倍以上(96 mAh  $g^{-1}$ ) の容量を発現した(図 7a)。



さらに 10C レートにおけるサイクル試験においても、10000 サイクルで 100 mAh  $g^{-1}$  の容量を維持する結果となった(図 7b)。

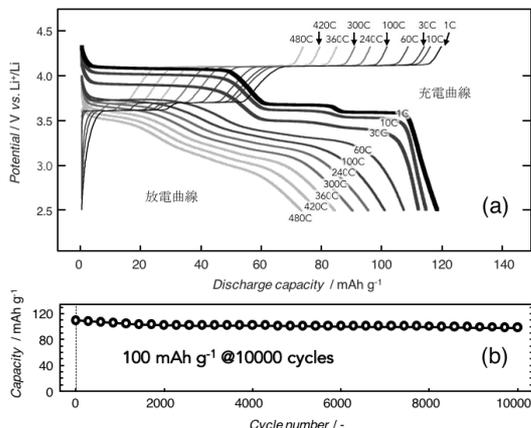


図 7 (a) uc-LVP/MWCNT の放電レート試験結果。(b) uc-LVP/MWCNT のサイクル試験結果。

以上より、この高速な充放電挙動は電子パスの構築およびリチウムイオン拡散経路の短縮が達成できているためであると考えられる。

### c) ハイブリッドキャパシタセルの構築

まず、a, b でそれぞれ合成したナノ複合材料を用いて活性炭と組み合わせた実験室レベルのハイブリッドキャパシタセルを作製し、その電気化学特性を評価した。例えば、上述 b-1 の uc-LFP 正極と、活性炭負極を組み合わせた例を図 8 に示すが、ハイブリッドキャパシタの充放電カーブは EDLC と同等のスロープ挙動が確認されている。両極活物質当たりの積分容量も 22 mAh  $g^{-1}$   $\Rightarrow$  42 mAh  $g^{-1}$  と 2 倍近くになり、活性炭代替によるエネルギー

密度向上を確認した。

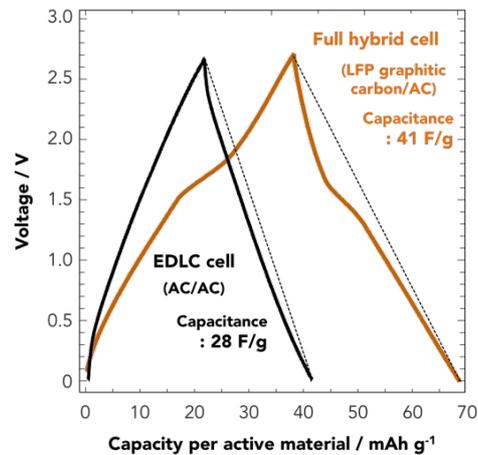


図 8 EDLC(活性炭/活性炭)とハイブリッドキャパシタ(活性炭/uc-LFP/KB)の充放電カーブ。

さらに正極に uc-LVP, 負極に uc-LTO を使用したハイブリッドキャパシタのモデルセルを構築、基礎的電気化学評価を行った。初期評価過程において、負極にリチウムメタルを用いたハーフセルではサイクル特性は安定していたが、LTO 電極を用いたフルセルではサイクル特性が劣化することを確認した。この要因を充放電過程における LVP 結晶中のバナジウムが溶出し、負極界面で析出するためであることを充放電後の X 線光電子分光法および HRTEM 観察から推察した。この課題に対し、表面コーティング、および初期エージング処理条件を変化させることで、バナジウム溶出抑制・LTO 負極劣化抑制を試みた。結果、10000 サイクルにおいても、初期容量に対し 87% の容量維持率を示し、安定な充放電サイクル特性が得られた(図 9)。また本セル構成により、活物質重量当たりのエネルギー密度も EDLC 比 4 倍を達成した。これにより、本申請の主目的である、高速化した電極材料の組み合わせによるキャパシタの高エネルギー密度化を実証するに至った。

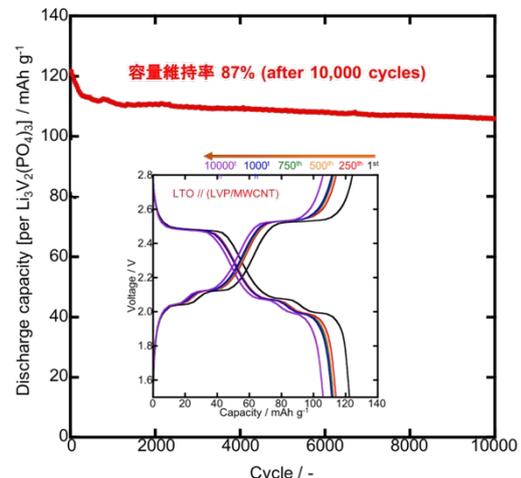


図 9 uc-LTO/uc-LVP ハイブリッドキャパシタのサイクル特性。挿入図: 1-10000 サイクル

の充放電カーブ。

## 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13件)

E. Iwama, P. Simon, K. Naoi,

Ultracentrifugation: An effective novel route to ultrafast nanomaterials for hybrid supercapacitors, *Current Opinion in Electrochemistry*, 2017, **6**, 120-126, 査読有,

DOI:10.1016/j.coelec.2017.10.011

K. Naoi, T. Kurita, M. Abe, T. Furuhashi, Y. Abe, J. Miyamoto, E. Iwama, S. Aoyagi, W. Naoi, P. Simon, Ultrafast Nanocrystalline - TiO<sub>2</sub>(B) / Carbon Nanotube Hyperdispersion Prepared via Combined Ultracentrifugation and Hydrothermal Treatments for Hybrid Supercapacitors, *Advanced Materials*, 2016,**28**,6751-6757, 査読有, DOI: 10.1002/adma.201600798

K. Naoi, K. Kisu, E. Iwama, S. Nakashima, Y. Sakai, Y. Orikasa, P. Leone, N. Dupre, T. Brousse, P. Rozier, W. Naoi, P. Simon, Ultrafast charge – discharge characteristics of a nanosized core–shell structured LiFePO<sub>4</sub> material for hybrid supercapacitor applications, *Energy & Environmental Science*, 2016,**9**,2143-2151, 査読有, DOI: 10.1039/c6ee00829a

[学会発表](計75件)

Katsuhiko Naoi, New Viable Nanomaterials for Ultrafast Batteries and Asymmetric Supercapacitors, 232nd ECS Meeting, 2017

Katsuhiko Naoi, Ultrafast nanomaterials for future hybrid/asymmetric supercapacitors, 5th International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors, 2017

Etsuro Iwama, Nozomi Kawabata, Nagare Nishio, Kazuhisa Baba, Patrick Rozier, Patrice Simon, Katsuhiko Naoi, High-Power Lithium Vanadate/Carbon Composite for Hybrid Supercapacitors, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016, 2016

[図書](計4件)

木須一彰, 岩間悦郎, 直井勝彦, 技術情報協会, 次世代電池用電極材料の高エネルギー密度化、高出力化, 2017, 602(pp76-85)

Katsuhiko Naoi, Yuki Nagano, Wiley-VCH, Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications Chapter7 Supercapacitors Li-ion Based Hybrid Supercapacitors in Organic Medium, 2013, 568(pp239-256)

直井勝彦,日経 BP 社, 次世代電池 2014 Chapter6 超遠心ナノハイブリッド技術による電極材料の革新, 2013, 262(pp148-159)

[産業財産権]

出願状況(計16件)

名称: リチウムナトリウムチタン酸化物粒子、リチウムナトリウムチタン酸化物粒子を含む蓄電デバイス用電極、及びリチウムナト

リウムチタン酸化物粒子の製造方法

発明者: 直井勝彦, 湊啓裕、石本修一, 直井和子

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-124016

出願年月日: 2016年6月22日

国内外の別: 国内

名称: 金属酸化物ナノ粒子とカーボンの複合体、その製造方法、この複合体を用いた電極及び電気化学素子

発明者: 直井勝彦, 石本修一, 玉光賢次, 直井和子

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2015-240707

出願年月日: 2015年12月10日

国内外の別: 国内

取得状況(計2件)

名称: チタン酸リチウム結晶結合体

発明者: 直井勝彦, 石本修一, 直井和子, 玉光賢次

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許第 5965015

取得年月日: 2016年7月8日

国内外の別: 国内

名称: チタン酸リチウムナノ粒子の製造方法

発明者: 直井勝彦, 石本修一, 直井和子, 玉光賢次

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許第 6012057

取得年月日: 2016年9月30日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等: なし

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

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

(2)研究分担者

岩間 悦郎 (IWAMA Etsuro)

東京農工大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 90726423

木須 一彰 (KISU Kazuaki)

東京農工大学・大学院工学研究院・特任助教

研究者番号: 80755645

宮本 淳一 (MIYAMOTO Junichi)

東京農工大学・工学府・特任助教

研究者番号: 30450662

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし