

戦略的創造研究推進事業(ALCA)  
技術領域(プロジェクト名)  
「自律分散型次世代スマートコミュニティ」  
課題名「先進ハイブリッドキャパシタ(AdHiCap)に  
関する研究」

終了報告書

研究開発期間 平成23年 3月～令和 2年 3月

研究開発代表者:杉本 渉  
((大)信州大学 先鋭材料研究所  
／繊維学部、教授)

## ○報告書要約 (和文)

研究開発代表研究者 : 信州大学 教授 杉本 渉

研究開発課題名 : 先進ハイブリッドキャパシタ (AdHiCap) に関する研究

### 1. 研究開発の目的

CO<sub>2</sub> 排出量がガソリン車の 1/2~1/4 程度に低減可能なプラグインハイブリッド車 (PHV) や電気自動車 (EV) の更なる普及には、革新的な蓄電池技術の開発が必須である。単に大容量というだけでなく、繰り返し充放電回数の劇的な改善と充電時間の短縮が求められる。本課題では水系電解液を用い、レドックスキャパシタの大容量特性と高速反応を活かしつつ、固体電解質を用いることで高電圧を両立させた新規な先進ハイブリッドキャパシタを実現させるためのゲームチェンジング・テクノロジーを創出する。この新技術の創出により、低環境負荷自動車への台数増や既存あるいは新エネルギー利用の高効率化により、CO<sub>2</sub> 削減に貢献する。

### 2. 研究開発の概要

#### (1) 内容:

リチウムイオンキャパシタで代表されるハイブリッドキャパシタは半永久的な充放電が可能であり、出力が高いことを特長とする。しかしながら、モビリティ (回生エネルギー利用など) やスマートグリッド (自然エネルギーの負荷平準化や瞬停対応電源) 向けのエネルギーハーベストにはエネルギー密度が不十分である。本研究では水系電解質と固体電解質を併用して既存のハイブリッドキャパシタの 10 倍のエネルギー密度と高い安全性を兼備した先進ハイブリッドキャパシタ (Advanced Hybrid Capacitor; AdHiCap™) を開発する。高エネルギー密度型ハイブリッドキャパシタの材料およびデバイス開発を進め、エネルギーハーベストに必要な長サイクル特性と高出力を安全に提供できる新規な大容量蓄電デバイスの早期社会実装を通し、エネルギーの高効率利用による低炭素化社会の実現に貢献する。

#### (2) 成果:

レドックスキャパシタ材料の一種である多孔質酸化物電極の問題は、水系電解液でしか大容量性が得られないため、セル電圧が 2 V 以下に制限されることにある。それゆえ、高電圧型の非水系電解液を使用する電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタのエネルギー密度を超えることができない、というのが一般的な考えであった。この課題に対して、水に安定な固体電解質を用い、正負極それぞれの電極に適した電解液を用いる (デュアル電解質) ことで、水系電解液で最大の性能を発揮する表面レドックスを利用した擬似容量性酸化物電極の利点と Li やグラファイト負極を併用することが可能となった。水系電解液を用いたハイブリッドキャパシタでも 4 V を超えるセル電圧を達成し、二次電池に匹敵するエネルギー密度が実現可能であることを示した。開発した AdHiCap™ は、リチウムイオン二次電池とリチウムイオンキャパシタが対応できないエネルギー密度と出力密度の領域をカバーする新しいタイプの蓄電デバイスである。

#### (3) 今後の展開:

これまでに、5 万サイクルの安定した充放電を見通す AdHiCap™ 技術の開発に成功している。これは現在活発な研究開発が進められているどのポストリチウムイオン二次電池に対しても大きな優位性があり、技術的には相当先行していると言える。今後は、負極や電解質の更なる改良により、エネルギー密度 400 Wh kg<sup>-1</sup>、出力密度 3 kW kg<sup>-1</sup> の性能を示すプロトタイプの開発を目指す。技術的な残課題は複合負極の抵抗がまだ高いことと、サイクルに伴い徐々に負極電位が上がり、再ドープが必要なことである。実用化という観点からはセルを製造するメーカー (アセンブリメーカー) への技術移転と共同開発が望ましい。

## ○Report summary (English)

Principal investigator: Shinshu University, Professor, Wataru Sugimoto

R & D title: Development of Advanced Hybrid Capacitor (AdHiCap)

### 1. Purpose of R & D

To meet the demand of 1/4 to 1/2 reduction in CO<sub>2</sub> emission, the market share of plug-in hybrid vehicles (PHVs) and electric vehicles (EVs) must be increased. This can be realized by the development of new energy storage devices which will allow longer driving range and faster charging. Present battery technology is too slow, and the number of full charge/discharge cycles is insufficient. Although current supercapacitor technology is suitable for energy harvesting in terms of power and cycle life, the amount of energy than can be stored in one charging cycle is far from satisfactory. A game changing technology must be implemented in order to meet the demands for next generation clean vehicles. This project will develop an innovative advanced hybrid capacitor with 4 V charging capability based on aqueous electrochemistry using high capacitance pseudo-capacitive oxides combined with a water stable protected lithium anode. Research and development in new materials and device configuration will be conducted to realize a high voltage aqueous hybrid capacitor with long cycle life with battery level energy storage capability.

### 2. Outline of R & D

**(1) Contents:** A hybrid capacitor is an electrochemical energy harvesting device that is composed of a battery-type electrode combined with a supercapacitor-type electrode and is capable of re-charging for over 100,000 cycles. However, the energy density is insufficient for heavy-duty workload such as the main power for mobility applications or smart grids (load leveling of renewable energy and momentary power interruption). The goal of this project is to develop a game changing technology for an innovative advanced hybrid capacitor (AdHiCap<sup>TM</sup>) that has energy density rivaling present battery technology with higher power density and longer cycle life. Although some pseudo-capacitive materials are capable of storing high capacity, such properties can only be obtained in aqueous electrolytes, thus leading to small cell voltage and low energy. In this project, a pseudo-capacitive cathode that shows high capacitance in aqueous electrolyte will be coupled with a Li-based protected anode using a water stable solid electrolyte as the separator. This configuration should allow a 4 V device with battery-like energy density. Research on new materials as well as device configurations will be pursued to realize aqueous hybrid capacitors with high voltage.

**(2) Achievements:** A lithium-ion conducting glass ceramic that is stable in water was used for the separator. An aqueous electrolyte was used in the cathode side and metallic lithium or pre-doped carbon was used as the anode. A pseudo-capacitive oxide that uses fast reversible surface confined redox in addition to the electrical double layer charge was used as the cathode. A proof-of-concept cell based on RuO<sub>2</sub> cathode in an acetate buffered solution and protected Li anode showed 4 V charging behavior with energy density close to 1000 Wh kg<sup>-1</sup> based on the cathode mass. By improvement in various components of the cell, a hybrid supercapacitor with 4 V rated voltage could be cycled up to 20,000 times with less than 10% loss in capacity. The AdHiCap<sup>TM</sup> technology developed in this study is a new type of energy harvesting device that covers the unmapped areas of energy and power density that cannot be offered by present lithium-ion batteries and capacitors.

**(3) Future developments:** Under the current technology for the AdHiCap<sup>TM</sup>, we are projecting stable 50,000 cycles full-charging cycles. This is a substantial advantage over any post-lithium ion batteries currently being developed. The near-term goal is a prototype hybrid capacitor with an energy density of 400 Wh kg<sup>-1</sup> and a power density of 3 kW kg<sup>-1</sup> by further improving the protected anode with emphasis on development of solid electrolytes and the buffer layers with lower resistance and higher chemical stability. Remaining technical issues include reduction of the interfacial resistance between the various phases and a practical re-doping process. From the viewpoint of practical implementation, technology transfer and joint development with cell assembly manufacturers are vital.