



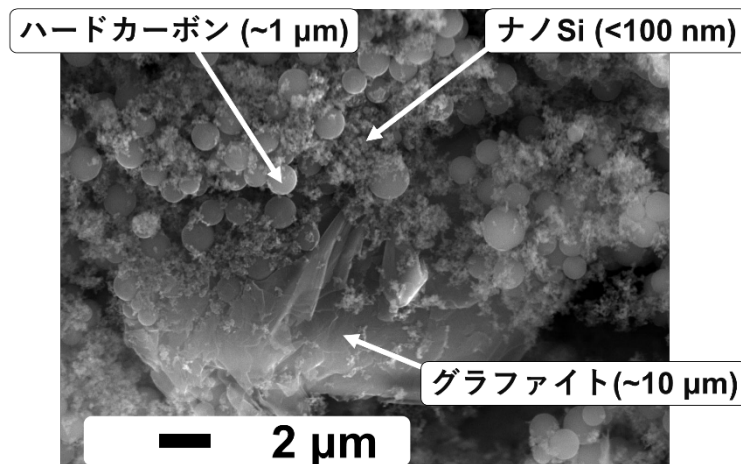
令和 7 年 4 月 18 日  
秋 田 大 学

## 秋田大学の研究結果が学術雑誌「Journal of Power Sources」に掲載 リチウムイオンキャパシタに用いる三元複合負極材を開発

秋田大学大学院理工学研究科のチェン チェンジェ博士研究員と熊谷誠治教授らの研究グループは、リチウムイオンキャパシタに用いるグラファイト、ハードカーボンとナノ Si から構成される三元複合負極材を新たに開発しました。

Si の高い比容量、Si の大きな体積膨張を緩和するためのハードカーボンの無定形炭素領域、グラファイトの高い電気伝導性を組み合わせることで、高いエネルギー密度と入出力密度を有し、かつ優れたサイクル安定性を有するリチウムイオンキャパシタ用三元複合負極材を実現しました。

本研究成果は、脱炭素社会の構築に必要な蓄電デバイスの高性能化と多様化に大きく貢献するものです。それらの研究結果に関する学術論文が、「Journal of Power Sources」において、2025 年 4 月 7 日にオンライン公開されました。



開発したリチウムイオンキャパシタ用三元複合負極材

### 【発表論文】

雑誌名：Journal of Power Sources (出版社：Elsevier)

論文題目：Hard carbon/graphite/nano-silicon ternary composite anode for high-performance Li-ion capacitors (オープンアクセス化しており、無料で閲覧可能)

著者：Cheng Jie Chng, Yusuke Abe, Seiji Kumagai\* (\*：責任著者)

DOI：<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.236930>

※別紙チラシも併せて御確認ください。

### 【問い合わせ先】

秋田大学大学院理工学研究科 教授 熊谷誠治

電話：018-889-2328 / FAX：018-889-2328

Email：kumagai@gipc.akita-u.ac.jp

# 研究成果の詳細

## 1. 研究背景

現在、リチウムイオン電池と電気二重層キャパシタなどの電気化学系高密度蓄電デバイスが、広く使用されています。非常に多くのリチウムイオン電池が、モバイル端末、自動車、家庭用や大規模蓄電設備などに組み込まれており、現代社会で欠かすことのできないデバイスになっています。蓄電デバイスには今以上に多様な用途や性能が求められ、その必要性はより高まると予想されます。

これまでの蓄電デバイスでは実現できない性能、すなわち、エネルギー密度、入出力密度、サイクル寿命をバランス良く有する蓄電デバイスとして、リチウムイオンキャパシタがあります。リチウムイオンキャパシタはリチウムイオン電池に使用される炭素系材料を負極材に、電気二重層キャパシタに使用される活性炭を正極材に使用するハイブリッドキャパシタです(図1参照)。しかし、現在のリチウムイオンキャパシタのエネルギー密度は、リチウムイオン電池ほど高くありません。この原因は主に負極材に使用される炭素材の低い比容量(グラファイトで約 350 mAh/g、ハードカーボンで 200~400 mAh/g 程度)にあります。リチウムイオンキャパシタの入出力密度とサイクル寿命を維持しつつ、そのエネルギー密度を大きく増加させることが、技術的な課題になっています。

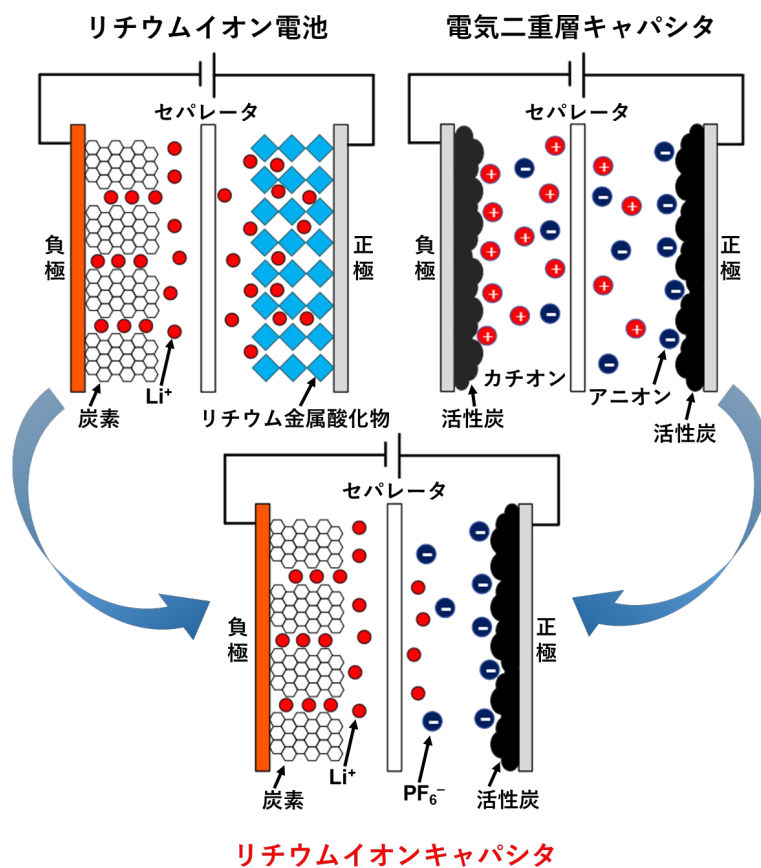


図1 リチウムイオンキャパシタの動作機構

2024年、本研究グループは、エネルギー密度とサイクル寿命に優れた炭素系負極材を開発しました。質量比でグラファイト:ハードカーボン=1:3とした複合材を用いたリチウムイオンキャパ

シタは、負極材でグラファイトのみ、または、ハードカーボンのみを使用した場合のリチウムイオンキャパシタより優れた性能を示しました。さらに、その複合負極材を使用したリチウムイオンキャパシタは、10,000 サイクルの繰り返し充放電後でも初期エネルギー密度の 80.5%を維持しました。その研究成果は学術雑誌にて発表されています。

<https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112193>

リチウムイオンキャパシタのエネルギー密度の増加を目指すなかで、本研究グループは、シリコン(Si)の極めて高い比容量(室温で約 3600 mAh/g)に着目しました。しかし、Si は Li イオンの大量の吸蔵放出によって、粒子自体が大きく膨張収縮し、崩壊してしまうため、負極としての性能が徐々に低下するという欠点がありました。本研究グループは、膨張収縮の影響を最小化できるナノ粒子化した Si を、グラファイトに添加する方法を採用し、リチウムイオンキャパシタのエネルギー密度を向上させました。この複合負極材を用いたリチウムイオンキャパシタは、87.3 Wh/kg という高いエネルギー密度を実現し、10,000 サイクルの充放電後でも初期エネルギー密度の 87.2%を維持できました。その詳細は学術雑誌にて報告されています。

<https://doi.org/10.1002/aesr.202400238>

しかし、既存リチウムイオン電池の代替選択肢となりうるには、より高いエネルギー密度が必要でした。

## 2. 研究成果

本研究グループは、高いエネルギー密度と入出力密度、加えて長いサイクル寿命を実現できるリチウムイオンキャパシタを目指して、複合負極材の改良に取り組みました。エネルギー密度を増加させるには、負極材中の Si の比率を増加させる必要があります。一方、負極材に多量の Li イオンを繰り返し吸蔵放出させると、Si 粒子の崩壊が進み、サイクル寿命が短くなります。そこで、グラファイトとナノ Si の複合材に、Li イオンを吸蔵放出しても膨張収縮が小さく、サイクル安定性に優れた無定形炭素から構成されるハードカーボンを添加した三元複合負極材を製造しました。質量比でグラファイト:ハードカーボン:ナノ Si = 2:6:2 とした三元複合負極材は、高いエネルギーと入出力密度、さらには優れたサイクル安定性のすべてをバランス良く実現できることを見出しました。

ハードカーボン中の無定形炭素領域が、Li イオンの吸蔵放出による Si 粒子の膨張収縮を緩和し、サイクル安定性を向上させました。また、グラファイトの存在により負極中の電気伝導率が増加し、入出力密度も増加しました。最終的に、三元複合負極材を使用したリチウムイオンキャパシタは、最高エネルギー密度 129.3Wh/kg を達成しました。2.0~4.0V のセル電圧での充放電試験では、10,000 サイクル後でもエネルギー密度が 88.4%維持されました(図2参照)。さらに厳しい条件である 1.5~4.2V のセル電圧における 5,000 サイクルの充放電試験後でも、エネルギー密度は 90.1%維持されました。すなわち、非常に優れた充放電性能を有するリチウムイオンキャパシタを開発しました。

## 3. 研究成果の意義

2050 年までの脱炭素社会の実現を目指して、自動車の電動化や再生可能エネルギーの社会導入が活発化しています。今後益々厳しくなる二酸化炭素排出量の削減に対応するため、蓄電デバイスの高性能化とともに、要求性能の多様化も必要になります。

高性能リチウムイオン電池の開発において、グラファイトに少量の Si を添加した複合負極材の適用が進んでいます。しかし、長いサイクル寿命が前提されるキャパシタ系蓄電デバイスでは、その低いサイクル安定性に起因して、Si を負極材に活用する研究は非常に限られていました。本研究では、単純にグラファイト、ハードカーボン、ナノ Si の粉体を機械的に混合するという工業化が容易な方法により、高いエネルギーと入出力密度、さらに優れた耐久性を有するリチウムイ

オンキャパシタ用三元複合負極材を実現しました。

本研究は、革新的なりチウムイオンキャパシタの負極材設計およびその劣化メカニズムに関する知見を提供しています。その知見は、蓄電デバイスに高性能化と多様性拡充に有益であると同時に、本国および世界の脱炭素化に向けた技術革新に貢献します。

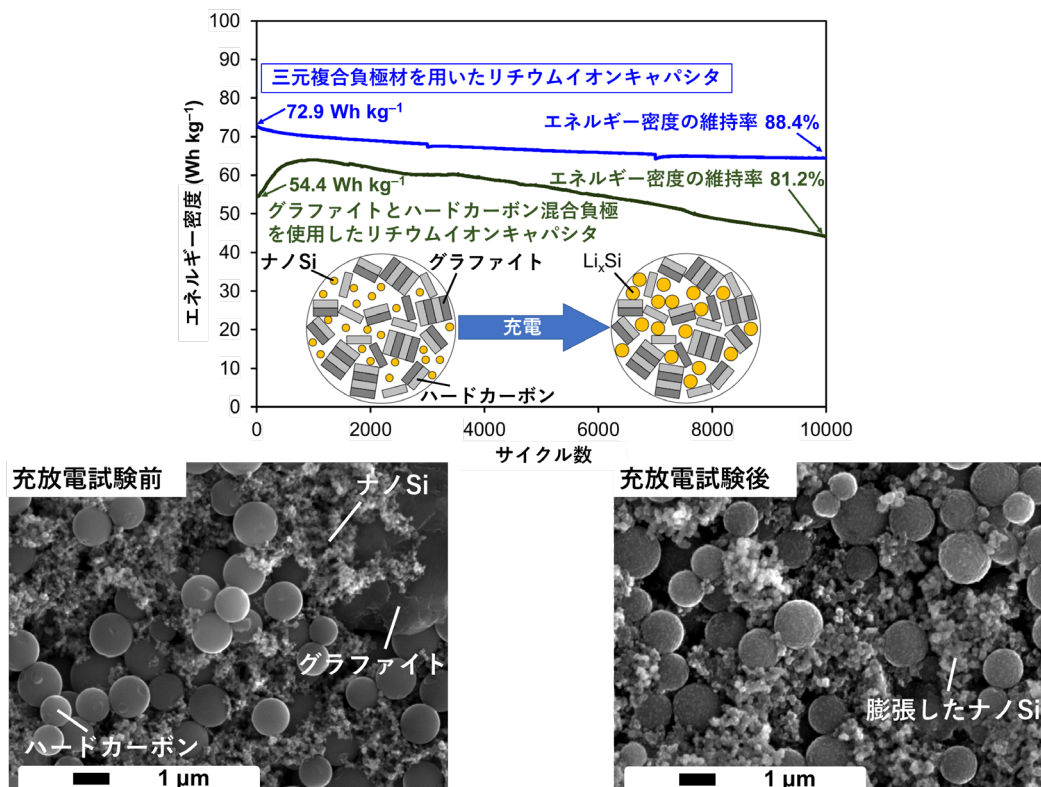


図2 三元複合負極材を用いたリチウムイオンキャパシタのサイクル特性と充放電試験前後の負極材の電子顕微鏡写真

#### 4. 今後の展開

現在、ナノサイズの Si 粒子は高価であり、それが三元複合負極材の実用化を妨げる可能性があります。従って、より安価なサブミクロンサイズおよびミクロンサイズの Si で代用できるような技術を探求していきます。さらに、使用済み太陽光発電パネルから Si を抽出するなど、環境に配慮した材料の使用も検討します。

一方、負極における Si の比率を高めても、リチウムイオンキャパシタのサイクル安定性が低下しない負極材製造技術を開発し、現在よりも優れた充放電特性を有するリチウムイオンキャパシタの実現を目指します。