

# プレス発表資料



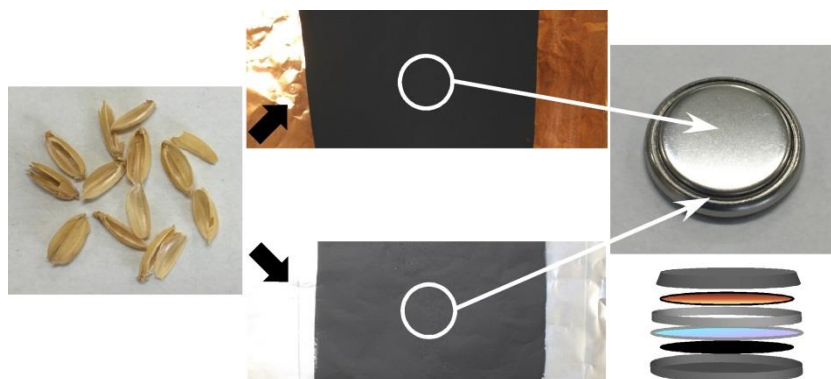
令和元年 8 月 5 日  
秋 田 大 学

## 秋田大学の研究成果が学術雑誌「Journal of Power Sources」にオンライン掲載 高性能リチウムイオン蓄電デバイスの正極および 負極材料を「もみ殻」から製造することに成功

秋田大学大学院理工学研究科の熊谷誠治教授らの研究グループは、電気化学系蓄電デバイスの一つであるリチウムイオンキャパシタの正極、負極両材料を「もみ殻」から製造することに成功しました。そして、それら材料を使用したリチウムイオンキャパシタが優れた性能を示すことを確認しました。独特な物性を有するもみ殻由来負極材料は、リチウムイオンキャパシタ製造時に手間のかかる工程を簡略化できる可能性があります。

本研究の特徴は、もみ殻の天然の植物構造および組成を効果的に活用した点にあります。本研究で開発された技術は、電気エネルギーの効率的利用ならびにバイオマスの活用促進という二つの面から、地球規模のエネルギー・環境問題の改善に寄与します。

本研究成果は、電気化学系蓄電デバイスの分野で著名な学術雑誌「Journal of Power Sources」への掲載に先立ち、7月27日付でオンライン公開されました。もみ殻由来負極材料の製造方法については、すでに秋田大学から特許出願がなされています。



### 【発表論文】

雑誌名：Journal of Power Sources (出版社：Elsevier, オンライン公開：7月27日)

論文題目：Lithium-ion capacitor using rice husk-derived cathode and anode active materials adapted to uncontrolled full-pre-lithiation

著者：Seiji Kumagai\*, Yusuke Abe, Tomoaki Saito, Takuya Eguchi, Masahiro Tomioka, Mahmudul Kabir, Daisuke Tashima (\*：責任著者)

DOI：<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226924>

別紙「研究成果の詳細」も併せてご確認ください。

### 【お問い合わせ先】

秋田大学 大学院理工学研究科

数理・電気電子情報学専攻 教授 熊谷誠治

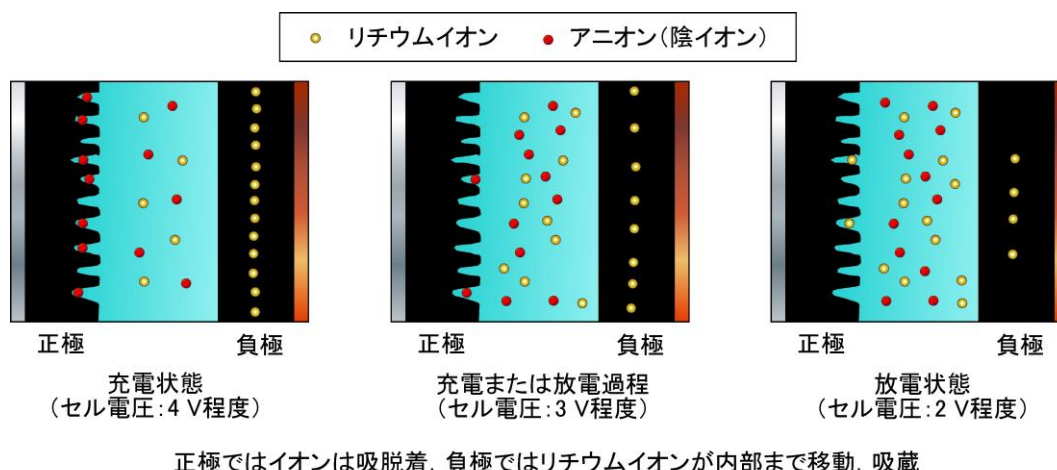
電話：018-889-2328 / FAX：018-889-2328

Email：kumagai@gipc.akita-u.ac.jp

# 研究成果の詳細

## 1 研究背景

小型で大きなエネルギーを入出力できる蓄電デバイスへの社会的需要が急激に高まっています。特に、電気自動車やスマートフォンなど外部電源から独立して動作が求められる製品は、エネルギー密度および入出力(電力)密度が高く、かつ、寿命の長い蓄電デバイスを要求します。現時点でその要求に対応できる製品として(1) 高いエネルギー密度を実現できるリチウムイオン電池、(2) 高い入出力密度を実現できる電気二重層キャパシタ、(3) (1)と(2)の中間的な性能を有するリチウムイオンキャパシタなどがあります。2000年代から研究開発が本格的に進んだリチウムイオンキャパシタは、現在、電気二重層キャパシタと同等の入出力密度を保ちつつ、数倍以上のエネルギー密度を実現することができます(図1参照)。鉛蓄電池やニッケル水素電池などの二次電池の代替だけでなく、現在主流のリチウムイオン電池に近いエネルギー密度を実現できる可能性があります。しかしながら、リチウムイオンキャパシタは、負極材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させるブレード処理が必要であり、その製造工程は複雑かつ精緻です。



正極ではイオンは吸脱着、負極ではリチウムイオンが内部まで移動、吸蔵

図1 リチウムイオンキャパシタの動作原理

(負極にはあらかじめリチウムイオンが吸蔵される)

電池、キャパシタの蓄電機能を担う材料は主に正極、負極、電解液です。リチウムイオンキャパシタの電解液には、リチウムイオン電池用のものが一般的に使用されます。正極材料には、電気二重層キャパシタの正負極に使用される活性炭が、負極材料には、リチウムイオン電池の負極に使用される炭素が主に使用されます。正極、負極材料とも、海外の農業副産物や化石資源に原料を求めるのが現状です。これまで、国内で安定的に排出され、かつ、安価な原料の使用は十分に検討されていませんでした。

毎年国内で約 160 万トンのもみ殻が、稲の収穫にともない排出されます。ケイ酸植物である稲は、土壌から水溶性ケイ酸を取り込み、もみ殻にケイ酸重合体、すなわちシリカ(酸化ケイ素)を集積させます。もみ殻には約 20 質量%のシリカが含まれます。そのため、自然分解の進行が遅い上、燃料としても不向きです。それゆえ、排出されたもみ殻の約 30%に明確な再利用用途がありません。稲作が盛んな地域では、野焼きなど簡易な焼却処分が制限されることが多く、その処分は切実な問題となっています。

## 2 研究成果

理工学研究科の熊谷誠治教授らは、2013年、もみ殻中にナノレベルで分散しているシリカに着目し、もみ殻に由来する電気二重層キャパシタの電極に適した活性炭を製造することに成功しました。一度炭化したもみ殻中からアルカリ水溶液を用いてシリカを除去することで、シリカの除去空間を利用した独特な細孔構造を有する活性炭を実現しました。そして、電気二重層キャパシタの電極材料として優れた性能を有することを発表しました。もみ殻由来活性炭はリチウムイオンキャパシタの正極材料として使用できます。

リチウムイオンキャパシタの負極材料とリチウムイオン電池の負極材料に要求される性能は必ずしも同一ではありません。リチウムイオンキャパシタの負極材料の場合、リチウムイオンが多量に吸蔵された状態での構造安定性が重要になります。熊谷教授らはもみ殻由来活性炭の開発過程において、シリカを除去しない単純な熱処理で製造したもみ殻炭は、独特なリチウムイオン吸蔵放出特性を示すことを発見しました。シリカはリチウムイオンの還元作用を受けることで、リチウムイオンの吸蔵放出に活性のあるケイ酸リチウムが形成されます。しかし、ケイ酸リチウムは多量のリチウムイオンを吸蔵放出することで、過大に膨張収縮します。そのため、構造破壊が発生しやすく、寿命が不十分といった短所があります。

熊谷教授らは、鋭意研究を進めた結果、シリカを部分的に除去したもみ殻炭は、リチウムイオンキャパシタ負極材料として優れた性能を示すことを見出しました。もみ殻炭からシリカを全量除去せず、部分的に除去することで、ケイ酸リチウムの膨張空間を確保しつつ、その高い吸蔵放出容量を活用しました。さらに、リチウムイオンをプレドープする工程において、シリカが過剰なリチウムイオンを取り込むことにより、電極上のリチウム金属の析出が抑制されることを発見しました。この発見により、これまで精緻に行われてきた負極材料へのリチウムイオンプレドープ工程が、もみ殻由来負極材料を用いることで、簡易に実施できるようになります。また、この負極材料の製造は簡便であり、低廉な価格での提供が可能です。一方、先に開発されたもみ殻由来活性炭(正極)と、今回開発されたもみ殻由来負極材料を使用したリチウムイオンキャパシタセルを組み立て、その性能評価を行いました。その結果、もみ殻由来正負極材料を用いたリチウムイオンキャパシタは、従来の市販炭素系電極材料を用いた場合より、優れた性能を示しました(図2参照)。簡易なプレドープ処理を実施しても、繰り返し充放電に対する耐久性が非常に高いことが分かりました。

## 3 研究の意義

本研究は、植物の天然構造および組成を最大限利用することで、優れた性能を有する蓄電デバイスの正負極材料の両方を、「もみ殻」から製造できることを明らかにしました(図3参照)。すなわち、蓄電デバイスの高性能化とバイオマスの有効利用により、本国の抱えるエネルギーおよび環境問題の解決に貢献できます。

## 4 今後の展開

正負極材料の製造条件最適化、キャパシタセルの組み立て条件最適化など、実用化に向けた詳細な研究を行っていきます。

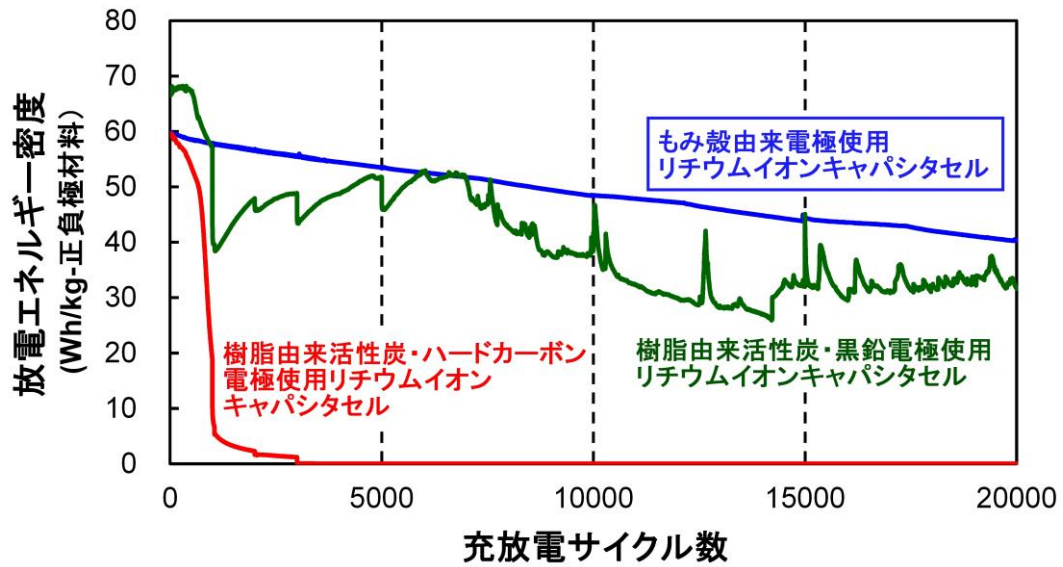


図2 もみ殻由来電極材料および市販炭素系電極材料を用いたリチウムイオンキャパシタセルの繰り返し充放電に対する安定性

リチウム金属と負極材料を 24 時間短絡させる簡易プレードープ処理でセルを製造。セル電圧を 2 から 4 V に昇圧(充電)させた後、4 から 2 V に降圧(放電)させた際のエネルギー密度で評価。充放電電流密度は 1 mA/cm<sup>2</sup> 一定。

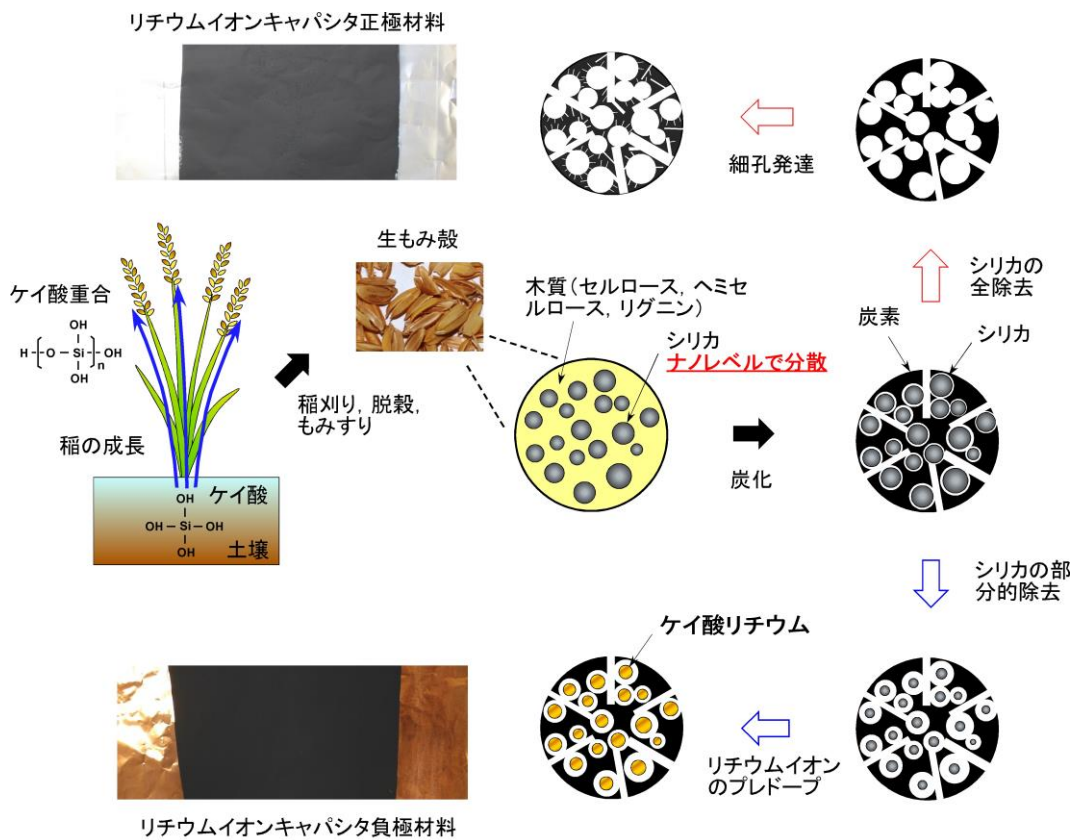


図3 もみ殻を原料とする正極および負極材料の製造概念