

新型蓄電デバイスの開発：100°C以上の高温作動化に成功

【概要】

この度、名古屋大学大学院環境学研究科の日比野高士教授らの研究グループは、名古屋工業大学大学院工学研究科の川崎晋司教授との共同研究により、乗用車など車両用の次世代蓄電デバイスとして注目されているキャパシターの高温作動化に成功しました。従来のキャパシターでは電解質に水系もしくは有機系電解液が用いられているため、キャパシターの動作温度は必然的に電解液の沸点以下(約80°C)に制限されていました。研究グループは、高耐熱性のイオン伝導性セラミックス(ピロリン酸スズ化合物)を発見し、これを電解質に用いることにより、キャパシターの動作温度が150°Cまで高められることを明らかにしました。

研究成果は、2015年1月20日(英国時間)に英国オンライン科学誌「Scientific Reports」に掲載されます。

【背景】

キャパシターは、二つの電極と電解質から構成されており、電解質のプラスイオンとマイナスイオンを対向して蓄積することで充電し、またそれらイオンを放出することで放電する蓄電デバイスです（図1）。従って、キャパシターはバッテリーと同様に繰り返し充放電できますが、バッテリーと異なり充放電過程で化学反応を伴わないので高速充放電が可能であり、かつ電極劣化が少なく繰り返し特性に優れています。その他の特徴として、電気容量ではバッテリーが勝るもの、パワーではキャパシターが高く、また安価且つ安全でもあります。

一方、車両では、車輪にジェネレーターやオルタネーター（発電機）を取り付け、減速時の運動エネルギーを電気エネルギーとして回収し再利用する低燃費技術が積極的に採用されています。そのための蓄電デバイスとして、従来はバッテリーが用いられてきましたが、上記の理由により現在、キャパシターへの代替化が強く望まれています。しかし、車両、特に乗用車ではエンジンルーム内の温度が最高で約125°Cまで達するため、キャパシターの熱管理が実用化への大きな課題でした。

【内容】

今回、研究グループでは、キャパシターの電解質として一般に用いられている低沸点電解液を見直し、新たに水素イオン伝導性セラミックスであるピロリン酸スズ化合物に置き換えることを発案しました。ピロリン酸スズ化合物は、室温から200°Cの幅広い温度範囲で水素イオンが高速で伝導し、また約2Vの電圧にも耐えられる材料です（図2）。このセラミックスを市販のポリマーと混合し、圧延することにより、緻密・柔軟なフィルム状電解質としました（図3）。電極には従来のキャパシターと同様に活性炭を使用し、充放電試験を行ったところ、150°Cでも7000回の安定した繰り返し特性を示しました（図4）。さらに、キャパシターとしての性能も鉛蓄電池に匹敵するエネルギー密度10–30Wh/kgを発揮しました（図5）。

【効果】

本研究で開発されたキャパシターは、車両の減速エネルギーを効率よく電力として回収し、エアコンやオーディオなどの電装品の電源として再利用することで、特別なモーター やバッテリーを用いなくとも約10%の燃費改善効果をもたらすことが期待できます。

【今後の展開】

キャパシターの電気容量は、使用する活性炭の表面積だけでなく、酸化状態にも影響されます。例えば、活性炭を希硝酸で処理することにより、その表面が部分的に酸化され、カルボニル基(-C(=O)-)などが生成します。これらの官能基は、自ら酸化と還元を行うことで電気を蓄積することができます。今後、研究グループでは、この手法を利用し、電気

容量のさらなる改善に努めています。

図1は、キャパシターの概略図を示します。充電により、マイナスイオンはプラス極、プラスイオンはマイナス極に蓄電されます。この蓄電された状態を電気二重層と呼びます。

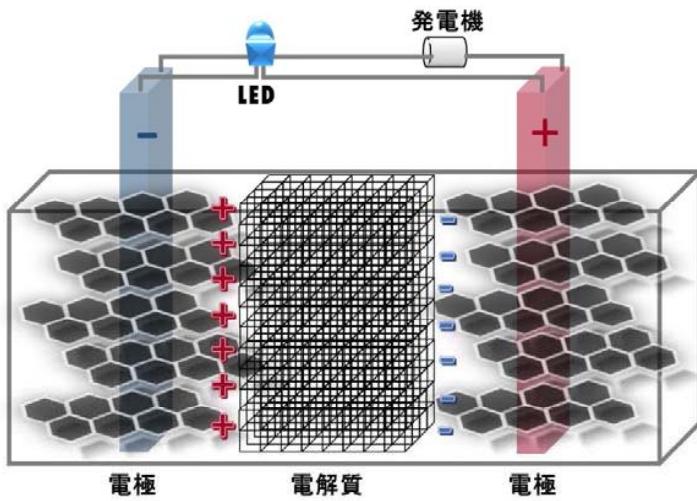


図2は、今回の研究で使用したピロリン酸スズ化合物フィルム（厚さ約 $250 \mu\text{m}$ ）です。このフィルムの内部を水素イオンが伝導し、キャパシターの電解質として機能します。

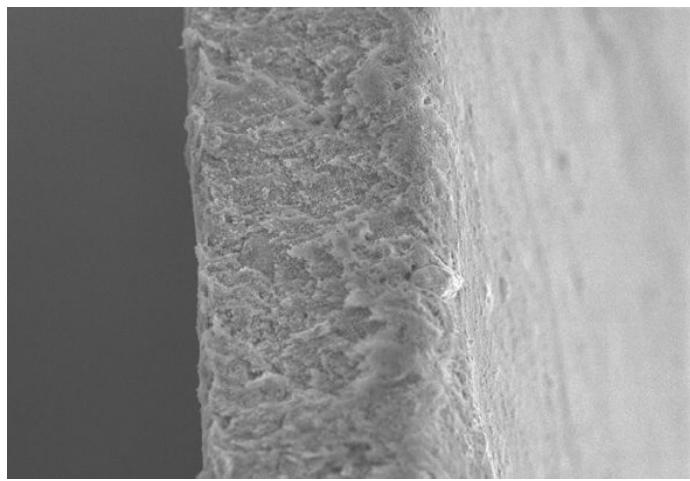


図3（上段）は、ピロリン酸スズフィルムの室温から200°Cまでの導電率を示します。この材料は液体リン酸と同レベルの高い導電率を持つことが分かります。

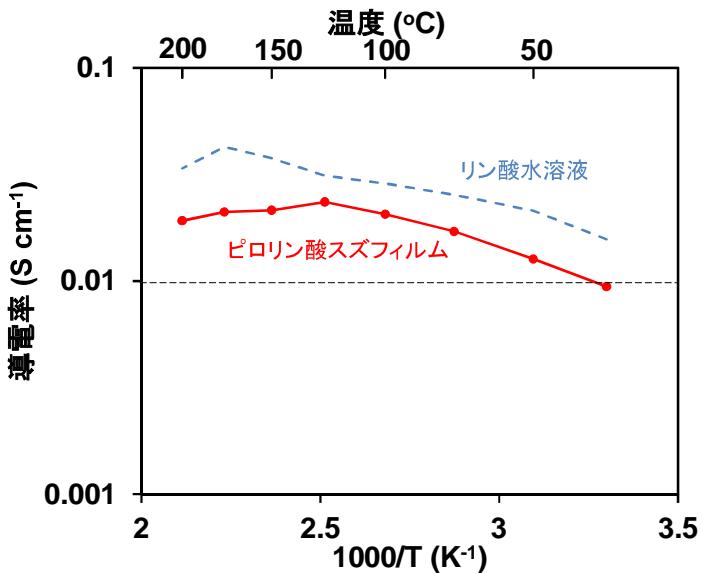


図3（下段）は、ピロリン酸スズフィルムの耐電圧特性を示します。液体リン酸では約1Vで水の電気分解が起こるのに対し、ピロリン酸スズフィルムでは2Vまで分解現象が観察されません。

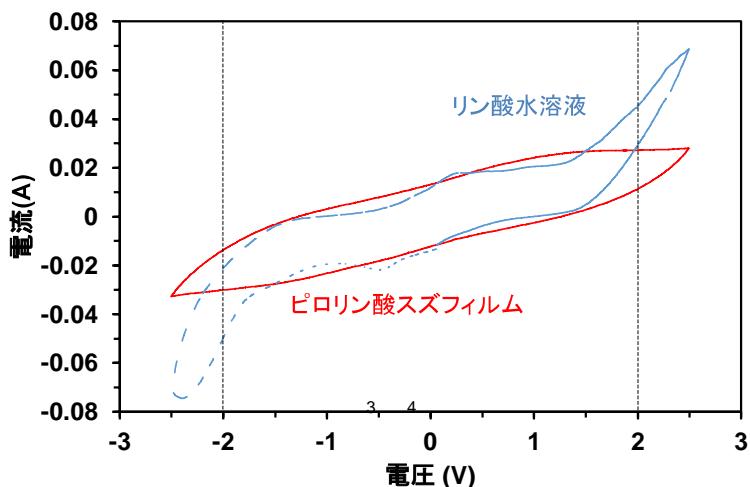


図4は、キャパシターが放電するエネルギーの温度依存性です。エネルギー密度は電気容量から得られた値（Method 1）と放電曲線の積分から得られた値（Method 2）が示されています。両値とも動作温度とともに高まり、鉛蓄電池の値に匹敵しています。

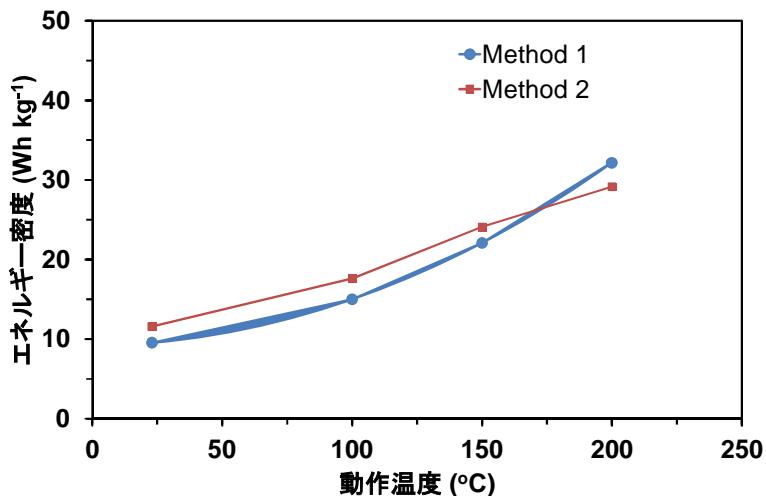
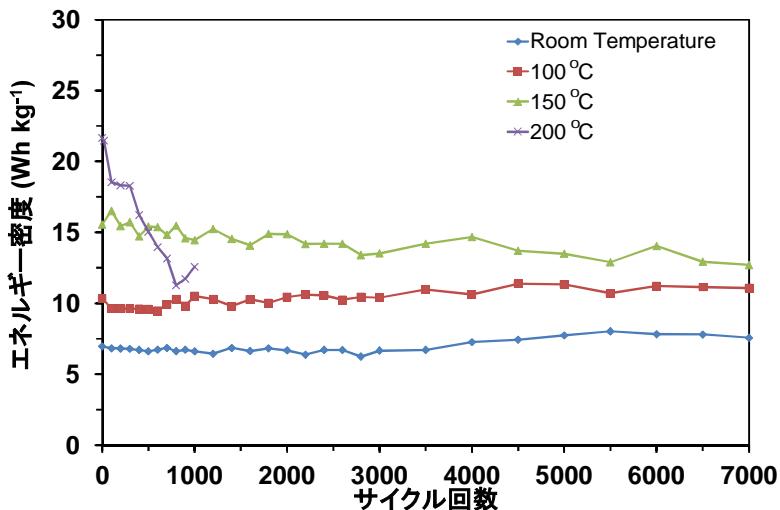


図5は、キャパシターの各動作温度での繰り返し特性を示します。200°Cではサイクル回数とともに性能が劣化しますが、150°Cで83%、それ以下の温度では100%の性能が保持されています。



【掲載論文】

題目 : High-temperature supercapacitor with a proton-conducting metal pyrophosphate electrolyte

著者 : Takashi Hibino, Kazuyo Kobayashi, Masahiro Nagao, Shinji Kawasaki

雑誌名 : Scientific Reports

オンライン掲載予定日：平成 27 年 1 月 20 日 19:00 (日本時間)