

# リチウムイオンキャパシタ

## Lithium-Ion Capacitors

JMエナジー株式会社 第一開発部

JM Energy Corporation, R & D First Division

### 1 はじめに

地球温暖化を抑制するための環境・エネルギーへの取り組みは、グローバルな課題として益々その重要性を増しつつあり、各国において様々なアプローチが実施されている。なかでも電池やキャパシタなどの蓄電デバイスは、こうした技術の中核を担う媒体として大きな関心が寄せられ、その特性の向上やアプリケーションに関する研究開発が活発に進められている。キャパシタは、急速充放電が可能なこと、長寿命であることなどの利点を生かして小型用途から大型用途へと需要が拡大しつつあるが、従来の電気二重層キャパシタのエネルギー密度が小さいことが実用化の進展の制約となっているのが現状である。リチウムイオンキャパシタ(LIC)は、このような制約を解決できる可能性を

備えたエネルギー密度の大きいキャパシタであり、環境・エネルギー分野で今後幅広い需要増大が期待できるデバイスである。

JMエナジーは、JSRグループの環境・エネルギー事業の一環として、リチウムイオンキャパシタの事業化に取り組むため、2007年8月1日に設立され、2008年11月には山梨県北杜市に本社工場が竣工して、本格事業展開をスタートさせている(図1, JMエナジー山梨工場)。ここでは、JMエナジーが事業化に取り組んでいるリチウムイオンキャパシタの原理と特性、その応用等について紹介する。

### 2 リチウムイオンキャパシタの原理と構成

リチウムイオンキャパシタは、正極に活性炭を、負極に

2008年11月竣工

世界初の、商業規模のリチウムイオンキャパシタ製造工場

敷地面積 : 13,000平米

延床面積 : 4,000平米(2008年11月時点)

生産能力 : 2008年 30万セル/年



図1 JMエナジー山梨工場

炭素材料を使用し、負極にリチウムをプレドープした非対称型のキャパシタである<sup>1),2)</sup>。

図2にリチウムイオン電池 (LIB)、電気二重層キャパシタ (EDLC) 及びリチウムイオンキャパシタの構成を模式的に示す。リチウムイオンキャパシタの正極としては、EDLCと同様に活性炭を用いることができ、また、負極には、リチウムイオン電池と同様に比表面積が小さく、リチウムをドープ可能な炭素材料を用いることができる。電解液としては、通常、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩を有機溶媒に溶解した有機系電解液を用いることができる。

図3にリチウムイオンキャパシタと他の蓄電デバイスのパフォーマンスの比較を示す。リチウムイオンキャパシタは、従来のEDLCに比較して高いエネルギー密度を有し、リチウムイオン電池に比較して出力密度が大きいことから、エネルギー分野での幅広い利用が期待できる。

リチウムイオンキャパシタの形態は、ラミネート型セルと円筒型セルに大別されるが、ここでは、ラミネート型のリチ

ウムイオンキャパシタを例にプレドープ技術と特性について説明する。

図4にラミネート型リチウムイオンキャパシタの組立工程を模式的に示す。

あらかじめ用意した正極、負極、セパレータを交互に積層した後、負極側に銅端子、正極側にアルミ端子を溶接し、プレドープ用のリチウム箔を所定の位置にセットし、Al外装材に挿入して外装材の三方をシールした後、電解液を注液し、減圧して封止する。リチウムのプレドープは、電解液の注液とともに始まり、所定の時間で完了して、所期のセル特性が発現する。

図5にプレドープ工程でのリチウムイオンの動きを模式的に示す。正極及び負極の集電体には、リチウムの透過が可能な多孔質金属を用いる。Li極と負極をあらかじめ接続しておくことにより、電解液の注液とともにLi箔は電解液に溶解してLiイオンとなり、拡散して負極にプレドープされ、負極の電位を下げていく。負極活物質量とプレドープ

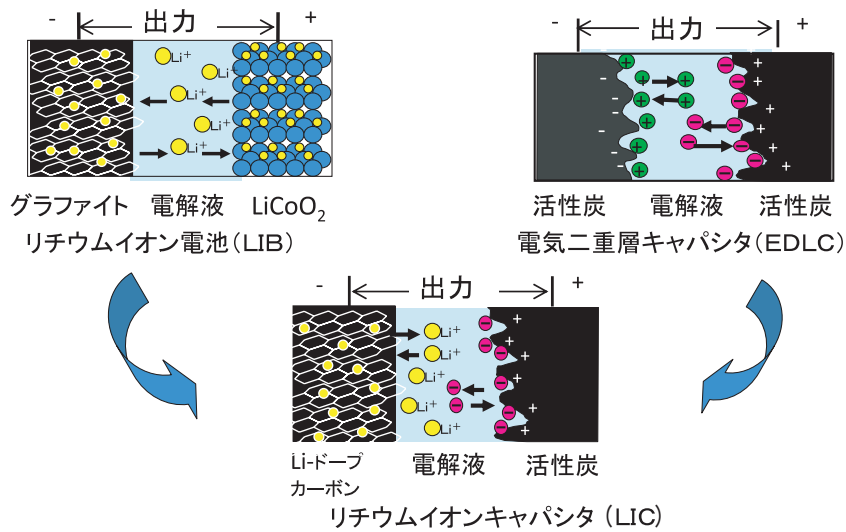


図2 リチウムイオンキャパシタのコンセプト

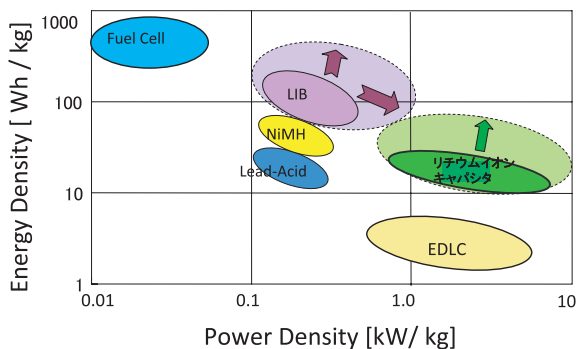


図3 蓄電デバイスのパフォーマンス比較

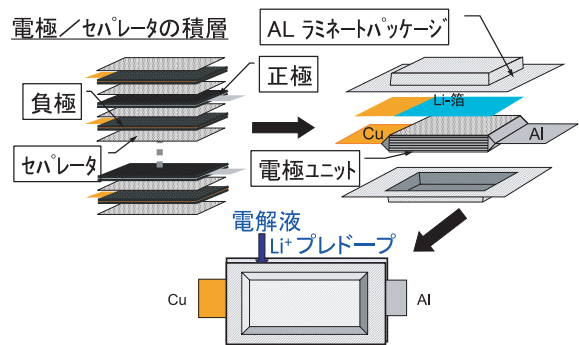


図4 ラミネート型リチウムイオンキャパシタの組立工程

深度を考慮して適切なリチウム量をセットし、温度、拡散抵抗等を考慮してプレドープ時間を設定する。

図6にリチウムイオンキャパシタの充放電時の電極電位とセル電圧の変化を示す。リチウムイオンキャパシタセルでは、リチウムのプレドープにより負極電位をLi/Li<sup>+</sup>電位近くまで低下させることにより、正極電位を4 V以下に抑えてもセル電圧を3.8 Vと従来のEDLCに比較して約1.5倍の高い値に設定にすることが可能である。

### 3 リチウムイオンキャパシタの特性

図7にラミネート型リチウムイオンキャパシタの2000 Fセル及び500 Fセルの外観写真を示す。リチウムイオンキャパシタ

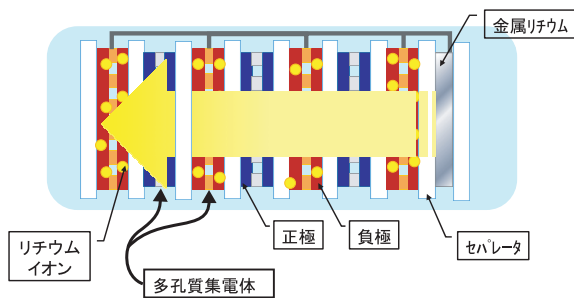


図5 プレドープ模式図

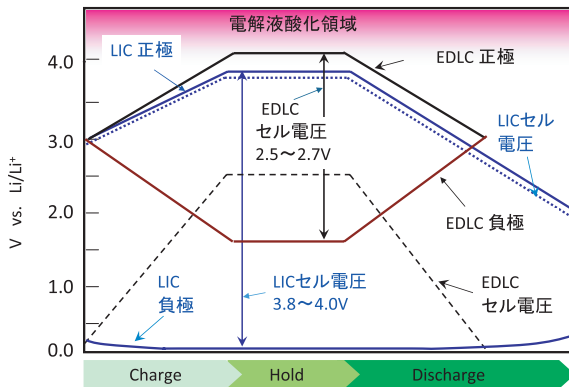


図6 電極電位とセル電圧 (LIC/EDLC比較)

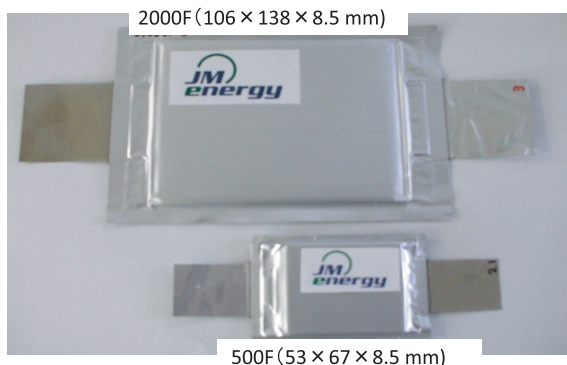


図7 ラミネート型リチウムイオンキャパシタの外観写真

タの特長としては、

- ①作動電圧範囲 (3.8 V-2.2 V) が高く、エネルギー密度が大きいので、小型、軽量化が可能。
- ②急速充放電ができる。
- ③高温特性に優れる。
- ④耐久性、信頼性が高い。
- ⑤自己放電が少ない。
- ⑥安全な取り扱いが可能。

等の点あげられる。

図8に標準タイプと低抵抗タイプの2000 Fセルのエネルギー密度とパワー密度の関係を示す。標準タイプのエネルギー密度は、10 A放電で14 Wh/kg (25 Wh/L) である。このようにリチウムイオンキャパシタは従来のEDLCに比較してエネルギー密度が高く、かつ、単セルの作動上限電圧も高いので、モジュールの小型、軽量化が可能になる。

図9に1000 Fセルの高温サイクルテストの結果を示す。リチウムイオンキャパシタは、雰囲気温度80 °C、セル温度90 °C以上の高温においても、440 W定電力サイクル試験で1000 サイクル後も容量低下は極めて僅かであり、高温で優れた特性を有することがわかる。

図10に2000 Fセルの常温でのサイクルテストの結果を示す。雰囲気温度25 °C、100 A定電流負荷、電圧範囲3.8 V-2.2 Vでのサイクルテストにおいて、10万サイクル

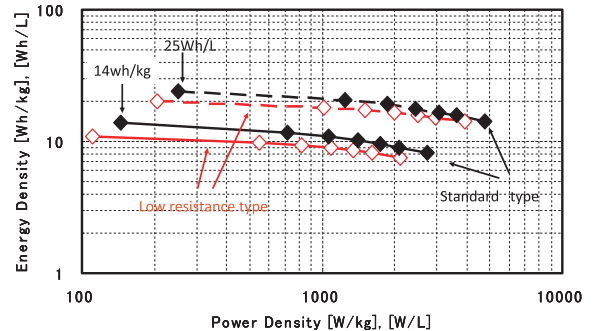


図8 エネルギー密度 VS パワー密度 (2000 F)

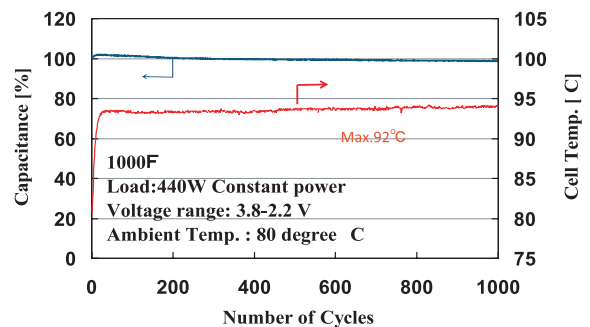


図9 高温サイクル特性

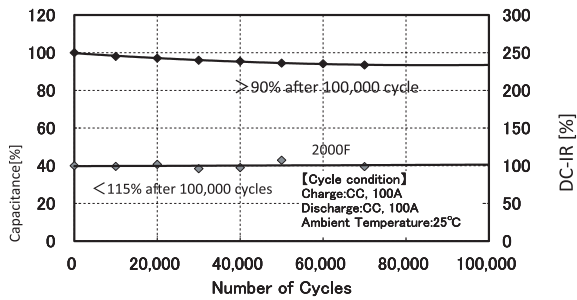


図10 常温サイクル特性

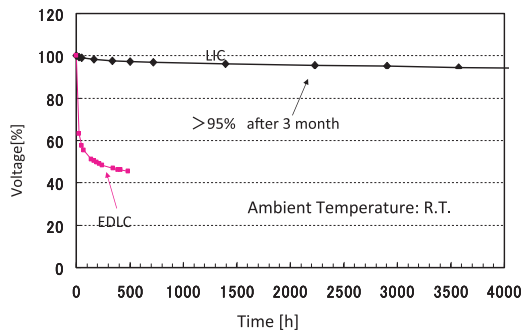


図11 自己放電特性(LICとEDLCの比較)

後の容量保持率は90%以上あり、抵抗増加率115%以内と良好な結果を示している。

図11に、リチウムイオンキャパシタとEDLCの自己放電特性の一例を示す。リチウムイオンキャパシタはEDLCに比較して自己放電が少ないことがわかる。

#### 4 リチウムイオンキャパシタの安全性

蓄電デバイスの安全性は最も重要な関心事の一つであり、新しい蓄電デバイスの利用が広がるためには、その安全性について十分な検証が必要である。リチウムイオンキャパシタは、リチウムをイオン化して利用する点はリチウムイオン電池と同様であるが、使用材料の構成や充放電のメカニズムなどから、適切な設計を行うことにより、リチウムイオン電池に比較して格段に安全な取り扱いが可能であると言える。

図12にリチウムイオン電池の熱暴走モデルを示す。リチウムイオン電池では、内部短絡などの原因によりセル温度が上昇した場合に、正極材料のリチウム金属酸化物の分解反応により発生した活性な酸素と電解液の連鎖的な発熱反応により熱暴走が引き起こされることがある<sup>3,4)</sup>。

図13は、リチウムイオンキャパシタの反応モデルを示す。リチウムイオンキャパシタでは、正極材料として活性炭を使用しているため、異常発生でセル温度が上昇しても正極の分解反応により酸素が発生することはない、連鎖的

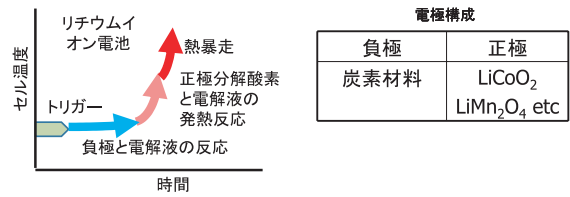


図12 リチウムイオン電池の熱暴走モデル

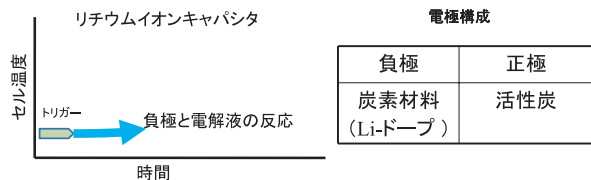


図13 リチウムイオンキャパシタの反応モデル

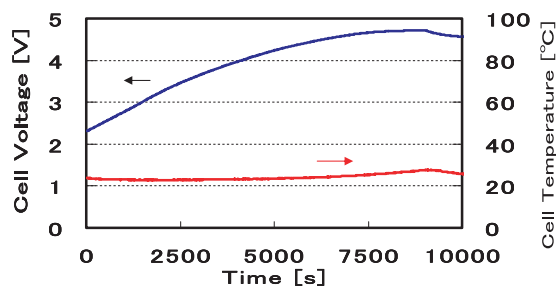
な発熱反応は起こらないと考えられる。

図14, 15にリチウムイオンキャパシタの安全性試験として、過充電試験と加熱試験の結果を示す。これらの試験は、JIS C8712「密閉型小形二次電池の安全性」に準拠して実施した。図14の過充電試験は、定格容量の250%まで、1 A定電流で充電することにより実施した。充電が進むにつれて、セル電圧は4.7 Vまで上昇した後やや低下したが、このとき温度上昇はごくわずかであった。過充電試験後のセルでは、ガス発生により外装材の膨張が起こっているが、外装材は開口していない。また、図15のセル加熱試験では、LICセルを5 °C/minで加熱し、130 °C×1 h保持した後のセル特性、外観は、試験前と比較して殆ど変化は認められなかった。

#### 5 リチウムイオンキャパシタの応用

リチウムイオンキャパシタは、高い動作電圧、高エネルギー密度を有し、優れた高温特性、耐久性、信頼性を備え、安全な取り扱いができることから、風力発電、太陽光発電、瞬時電圧低下補償装置、産業機械、交通・車両関連等、幅広い分野での応用が検討されている。

図16にLICの小型風力発電機(ゼファー株式会社製品: エアドルフィン)への採用例を示す。風力発電においては、風の強さにより発電量が変化するので、発電された電力を一旦蓄電デバイスに蓄電した後インバータを介して送電することにより、出力を平準化して電力の質を一定に保持している。この蓄電デバイスとして従来用いられていた鉛蓄電池をLICセルモジュールに変更することにより、蓄電デバイスの軽量・コンパクト化を図ることができ、かつ、蓄電効率を約10%向上することができている。



充電条件: 定格容量の 250% まで、1A 定電流で充電

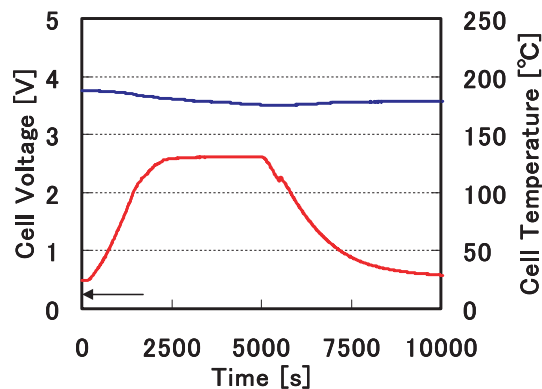


過充電試験前

過充電試験後

試験結果: 外装材膨れあり、開口なし

図14 リチウムイオンキャパシタの過充電試験



試験条件: 5 °C/minで加熱し, 130 °C×1 h保持  
結果: 加熱によるセル電圧低下はごくわずか  
試験前後でセル外観に変化なし

図15 リチウムイオンキャパシタの加熱試験

ゼファー(株)製小型風力発電機「エアドルフィン」



キャパシタ  
モジュール

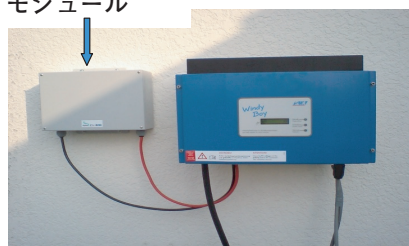


図16 小型風力発電機(リチウムイオンキャパシタ搭載)

JMエネルギーでは、リチウムイオンキャパシタの特性の一層の向上や安全性、信頼性の検証データの蓄積、様々な用途での実用化試験を実施しており、今後、一層の適用分野拡大が図れるものと期待される。

引用文献

1) C. Marumo, Advanced Capacitor World Summit 2008, July 2008, San Diego USA.

2) C. Marumo, N. Ando, M. Taguchi, 3<sup>rd</sup> European Symposium on Supercapacitors and Applications, November 2008, Rome Italy.  
3) J. Yamaki, H. Takatsuji, T. Kawamura M. Egashira, Solid State Ionics **148** (2002) 241  
4) Y. Baba, S. Okada, J. Yamaki, Solid State Ionics **148** (2002) 311