

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年6月27日現在

機関番号：55201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00646

研究課題名(和文)蓄電器に利用する木炭の連続賦活技術の開発

研究課題名(英文)Development of Continuous Activation Technology of Charcoal used for Electric Storage Capacitor

研究代表者

福間 眞澄 (Fukuma, Masumi)

松江工業高等専門学校・電気情報工学科・教授

研究者番号：70228930

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：安価で安全な蓄電器を実現するために、鉄板、紙、木炭および水酸化カリウムなどの比較的入手しやすい材料で作れる電気二重層キャパシタ(EDLC)蓄電器の開発を行っている。日本の中山間地域の地域資源である木炭を利用したEDLC蓄電器の生産を目標に研究を進めた。平成27年度は、安価にEDLCを製造するためにプロパン(LG)ガスを熱源とした大型(400L)の賦活炉を製作した。平成28年度には、前年度に試作した賦活炉を改良して、木炭EDLC蓄電器の試作を進めた。29年度は、試作した賦活炉を利用して、鳥根県内中山間地域で、木炭EDLC蓄電器の生産の実証実験を行った。

研究成果の概要(英文)：In order to convert renewable energy such as sunlight and wind power into electric energy and use it in ordinary households, an safe and inexpensive electric power storage system is required. An electric double layer capacitor (EDLC) that accumulates electricity by using physical phenomena such as a capacitor is also available as a capacity electric storage. The activated carbon particles made of charcoal and Potassium hydroxide (KOH) water electrolyte were applied to the EDLC. The density of energy in the charcoal EDLC cells was approximately 3Wh/L. The activation equipment of charcoal particle have been developed for the charcoal EDLC in this research. By using the activated charcoal, the 1kWh class EDLC were assembled to confirm the operation of its charcoal EDLCs. From the obtained results, there is a possibility to realize the over 1 kWh class power storage system for houses using EDLCs which is made of the activated charcoal particles and KOH water electrolyte.

研究分野：電気・電子材料工学

キーワード：電気二重層キャパシタ 蓄電器 木炭 鉄板 水酸化カリウム 水酸化ナトリウム 紙 中山間地域

1. 研究開始当初の背景

太陽光や風力などの再生可能エネルギーを電気エネルギーに変換し、利用するためには、蓄電装置が必要になる。蓄電装置には、鉛蓄電池、リチウムイオン二次電池などの蓄電池が利用されている。小容量の蓄電装置には、コンデンサなどの物理現象を利用して蓄電する電気二重層キャパシタ (EDLC : Electric Double Layer Capacitor) も利用される。

国内の中山間地域では、少子高齢化、若者の県外流出などにより農地および地域の維持が危機的な状態にある。こうした地域の人々の生活を維持して行くためには、農業と兼業ができる新たな産業も必要と考えられた。

本研究申請時 (2014 年度)、申請者らは、図 1 に示す木綿を利用した電気二重層キャパシタ (EDLC) により 100Wh の EDLC 蓄電器を開発し、10W の LED と組み合わせ屋外で利用できる夜間照明を製作した。



図 1 木綿を材料にした蓄電器を利用した夜間照明 (2013.12 申請者らが作製) (LED : 10W, EDLC : 100Wh, 6V)

2014 年度に、木綿で開発した EDLC の製造技術を中山間地域の資源である木炭に応用したところ、製造方法によっては木綿よりも優れた EDLC 蓄電器が製作できることがわかった。

鉛蓄電池やリチウムイオン二次電池は化学反応を利用するために劣化等の課題もある。また、リチウムイオン二次電池は、過充電や衝撃等で発火もしくは爆発の危険性もある。一方、EDLC 蓄電器は、化学反応を利用しないため EDLC 蓄電器はエネルギー密度が小さいが、安全で繰り返し充放電において劣化が殆どないなど、蓄電器として優れた特長がある。最近では、自動車のアイドリングストップ等に利用され注目されている。しかし、市販の EDLC 蓄電器は、蓄電量に対して高価であるため、再生可能エネルギーの利用には殆ど利用されていない。

本研究では、中山間地域で入手可能な杉等の間伐材から、安価な蓄電器を生産できることを検証する。具体的には、安価に EDLC 製造するための装置 (小型プラント) を開発する。特に、中山間地域で利用できる小型プラントで重要となる製造技術であるアルカリ賦活炉

について研究開発を進め、その賦活炉を利用して蓄電器の高性能化についても研究を進めることが、中山間地域での蓄電器生産という事業につながると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、化学反応を用いない蓄電器である EDLC を中山間地域で生産することを考えていた。

導体 (電極) を電解液に浸すと、図 2 のように電解液と導体の界面に正と負電荷の層とからなる電気二重層が形成される。EDLC はこの現象を利用して電気エネルギーを蓄える。

EDLC 蓄電器は、急速充放電が可能であるとともに、二次電池と比較して充放電を繰返しても劣化することが殆どない。水系の電解液を利用すると、火災等の問題がない。欠点としては、リチウムイオン二次電池と比較すると、蓄えられるエネルギー密度が小さい (およそ 50~200 分の 1) ことが挙げられる。

EDLC では、できるだけ多くの電気を蓄えるために凹凸のある表面積の大きい導体として、活性炭を電極に用いる。EDLC は、図 2 のように導体となる電極 (EDLC 電極)、電解液、外部との電気のやり取りを行う集電極、両方の電極を分け、電解液のイオンの行き来が可能するセパレータ、これらを密閉収納する容器から構成される。

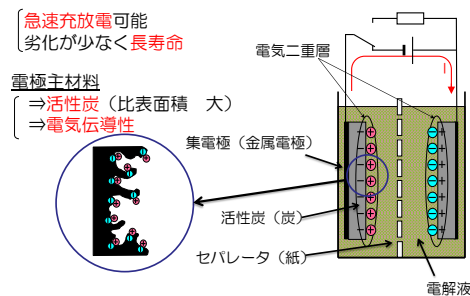


図 2 EDLC の構造

申請者らは、これまでに木炭 (杉、マンग्रローブなど)、鉄板 (SPCC, 0.3mm)、紙、水酸化カリウム水溶液 (KOH, 34%)、ガスバリア (PE) などの中山間地域でも入手可能な安価な材料を利用して安全で劣化が殆どない EDLC 蓄電器が実現できることを試作により確認した (B5 版厚さ 2cm の大きさで約 3Wh)。この EDLC を実用化するには、木炭 (粉末) を安価にアルカリ賦活 [木炭粉末に KOH 水溶液を含浸し、窒素ガス中で加熱処理 (825℃, 90 分) を行う工程] する加工技術が必要になる。

原材料である木炭粉末相当量を活性炭に加工するアルカリ賦活を低コストでできない場合は、安価な材料を使用しているにもかかわらず加工コストが大きくなり安価な EDLC とはならない。

本研究では、木炭のアルカリ賦活を行う炉

の開発を 2015～2017 年度の 3 年間でやるものとした。本研究での連続賦活炉の処理能力を、1 日あたり 10kg (乾燥時) を目標とした。

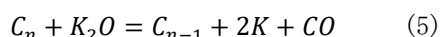
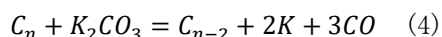
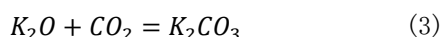
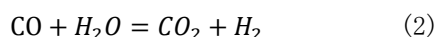
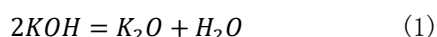
3. 研究の方法

(1) アルカリ賦活

賦活薬剤に水酸化カリウム (KOH) や水酸化ナトリウム (NaOH) などのアルカリを使用した賦活法をアルカリ賦活と呼んでいる。原料には、石炭や石油コークスなどの炭素材料が利用される。本研究では、木炭を原材料としたアルカリ賦活を考えている。



炭素材料に KOH を加え混合し、300～500℃で脱水し、600～800℃で賦活する。この時、下記のような反応が起こっていると考えられている。

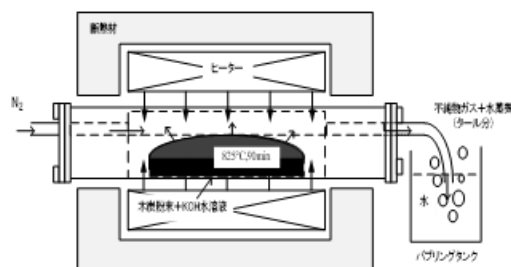


式の脱水反応は 500℃以下で起こり、(1) 式の水性ガス反応や (2) 式の水性ガスシフト反応がカリウム酸化物の存在下で触媒的に進行すると考えられている。発生する CO₂ は、(3) 式の反応で炭酸塩になる。600～800℃では、(4) (5) 式の反応で炭素がガス化して、細孔が発生する。また、金属カリウムが炭素間に挿入し、層間を広げることも高表面積化に寄与していると考えられている。アルカリ賦活は炭素材料を出発物質としているが、木質原料を出発にすると、初期の加熱処理で炭化が進み、高温では賦活反応が進むと考えられている。

(2) 研究開始前のアルカリ賦活炉

前述のように、木炭粉末をアルカリ賦活 [電解液でもある KOH 水溶液に浸漬して、無酸素状態で 850℃、約 90 分間の加熱処理] し、EDLC 電極に利用する。前節で示した通り、アルカリ賦活では KOH が、木炭の炭素と反応する過程とカリウムイオンが木炭に衝突する過程で木炭粉末表面に細孔をつくり、表面積を大きくしている [実際に、細孔分布を測定すると 1nm 以下 (平均 8Å) の細孔が木炭表面にできていることを確認している。K イオン (水溶液中) の大きさは 5～7Å であるという報告もある。K⁺, OH⁻ イオンが電圧印加により活性炭の細孔に入り込み蓄電する。また、木炭の比表面積は賦活処理により数 10 から数 100m²/g

に増加する]。



(a) 初期のアルカリ賦活炉構造



(b) 初期の賦活炉外観の構造

(電気ヒーターを熱源としたアルカリ賦活炉)

図3 初期のアルカリ賦活炉

2014 年度まで利用した初期のアルカリ賦活炉 (自作) を図 3 に示す。木炭粉末に KOH 水溶液を含浸させたものをステンレス製の容器に収納し、炉内に入れ、窒素ガスを供給しながら加熱する。試作時の様子を以下に示す。400℃まで上昇する過程で KOH 水溶液の水が蒸発する。400～500℃に上昇する過程で、木炭のタール分 (リグニン等) などの不純物がガス化して放出される。これらは外部に備けた水槽に配管で導き排出する。その後、650～825℃で賦活が起こり始める。

研究初期のアルカリ賦活炉では、昇温と冷却に時間が掛かるため 1kg 程度 (乾燥時) の木炭を賦活するだけでも 1 日掛かってしまう。

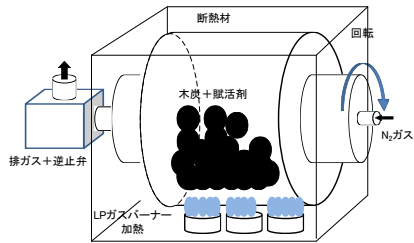
(3) 開発したアルカリ賦活炉

本研究では、木炭 EDLC を家庭用蓄電器に利用できるようにエネルギー密度をできるだけ高く、かつ、より安価な材料で実現することを目標としている。エネルギー密度を高めることは利用範囲を広げるだけではなく、コスト的にも重要である。EDLC のエネルギー密度を高めるには、先に述べたように EDLC 電極に使用する活性炭の表面積を大きくする必要がある。

研究開始時に試作したアルカリ賦活炉を基に賦活炉の開発を行った。中山間地域で利用することを考慮して、電気炉でなく、プロパン (LP) ガスを熱源として採用した。厚さ 5 mm の耐熱性ステンレスを用いて内容積 400L の炉心を製作した。炉は、多量の木炭粉末の賦活をできるだけ均一に行うために回転炉 (キルン炉) とした。脱水工程等で発生する水蒸気の排気と酸素の侵入を防ぐための逆止弁の開発を行った。この炉の最高温度は、LP ガス

バーナーの出力で決定される。温度制御については、温度計を見ながらLPガスバーナーのバルブを開閉調節することで行った。

木炭粉末は、電解液でもあるKOH水溶液に浸漬して、(1)節に示した賦活処理を行う。新たに製作した賦活炉（自作）を図4に示す。炉の回転により材料を攪拌し所定温度で所定時間加熱する。実験したところ、自作した賦活炉は、最大50kg（乾燥時）の木炭粉末を7時間程度で賦活することが可能であった。この処理能力は目標を大きく超えるものになった。



(a) LP ガスを熱源とした賦活炉



(b) 炉心 (c) 排気ダクト (d) 逆止弁
図4 開発したアルカリ賦活炉 (LP ガス炉)

4. 研究成果

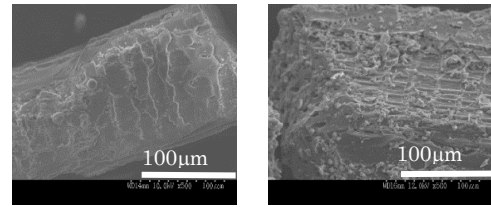
(1) 開発したアルカリ賦活炉により作製した木炭蓄電器

木炭 EDLC の蓄電容量をできるだけ大きくするために、木炭（杉，間伐材）を粉碎し、アルカリ賦活により表面積を増大させ EDLC 電極を製作している。アルカリ賦活の工程では、木炭を粒径 1mm 以下に粉碎し、水酸化カリウム (KOH) 水溶液を含浸させた後、ガス置換炉にて、 N_2 雰囲気中、約 $750^{\circ}C$ で、一定時間加熱している。賦活条件 (KOH 含浸量, N_2 流量, 温度, 時間) は、EDLC を構成時の C が最大となる条件で行った。製作した賦活炉を用いて製作した EDLC 用の活性炭の SEM 像を図5に示す。

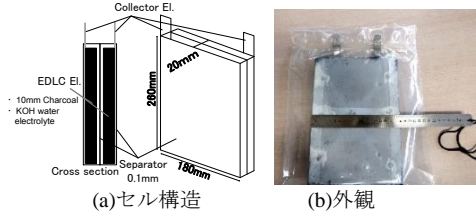
表1 開発した賦活炉による木炭蓄電器

12V-EDLC	平均値	標準偏差
蓄電容量 W[Wh]	32.3	3.47
内部抵抗 r [mΩ]	550	16.1

※2016 年度末の試作結果：6V-EDLC セルを 2 個直列にして 30 個の 12V-EDLC を測定した結果



(a) 賦活前 (b) 賦活後
図5 賦活前後での木炭粉末の SEM 像 (マーカーは $100\mu m$)



(a) セル構造 (b) 外観
図6 木炭 EDLC セルの構造と外観

賦活処理により、木炭粉末の表面[図5(b)]に凹凸が形成されたように見える。図6はEDLC 1セルの構造と外観を示している。6セルを直列に接続後、木箱に収納した。この6VのEDLC (6V-EDL) を2個直列にして、12V-EDLC を30個測定した結果を表1に示す。平均の蓄電容量は12セルで32.3Wh (エネルギー密度: 2.7Wh/L) であった。

この賦活炉を利用した技術的成果としては、木炭粉末の細粒化を行い、賦活条件を見直したことにより、エネルギー密度は研究初期と比較して、1.3倍 (2.7Wh/L から3.5Wh/L) に増加、内部抵抗が約半分に低下した。木炭粉末の細粒化の発案は、以下の実験から明らかになった。

ドイツの街路樹の柵の実 (非食用) を材料に EDLC を試作したところ、木炭の 1.5 倍の蓄電容量が得られることがわかった。この実験結果は賦活前の炭の粒形が基本特性に大きく関係していることが考えられた。そこで、木炭粉末は、自動化を考慮して、電動石臼を製作し利用した。その他、1kWh 級の EDLC の蓄電システムの試作も行った。

(2) 中山間地域での蓄電器の生産の可能性の調査

中山間地域で生産された木炭蓄電器を農産物とともに近隣の都市部に販売する図7のような物流モデルを考えている。

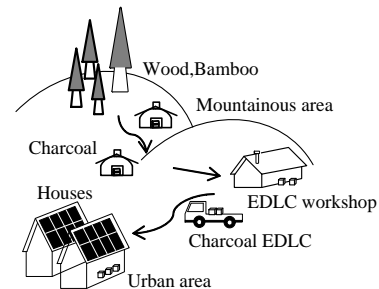


図7 中山間地域での木炭蓄電器の生産

2016年度より、民間企業、営農法人との協力により、中山間地域（島根県雲南市吉田町民谷）に図8に示す実験場（農業用倉庫72m²、EDLC製造設備を設置）を仮設し、農家の方が農閑期にEDLC蓄電器の生産を行う実証実験を行った。この調査では、少子高齢化の進む中山間地域での制御回路を含めたLED夜間照明（数100Wh級）の生産を目指した。技術面、経済性、安全性、環境維持、CO₂削減等のさまざまな側面を考慮して、中山間地域でのEDLC生産の可能性を調査している。

これまでのところ、学内で試作したEDLCよりも性能のよいEDLCが実験場で製作できている。中山間地域での農林業従事者によるEDLCもしくはそれを利用した商品の生産は、工業製品を生産する点で多くの課題もあることもわかってきた。



図8 中山間地域での木炭EDLC蓄電器の生産実験

本研究成果のまとめとして以下のことが挙げられる。

- (1) 本研究の課題としたアルカリ賦活炉を試作し、目標の処理能力が得られることを確認した。
- (2) 木炭と水酸化カリウム (KOH) 水溶液を用いて木炭EDLC蓄電器を試作した。使用した木炭EDLCセルのエネルギー密度は約3Wh/Lで、目標の性能が得られていることがわかった。
- (3) 構成した木炭EDLC蓄電器の蓄容量（静電容量）は、並列接続する木炭EDLC蓄電器の蓄電容量の和となることを確認できた。
- (4) 木炭EDLC蓄電器の内部抵抗は並列に接続するEDLC数に従って減少し、配線と集電極の抵抗程度まで減少した。
- (5) 木炭EDLC蓄電器を用いて、屋外LED照明、Wi-Fi電源、1kWh級蓄電器などの実用の蓄電システム試作し、EDLCそれぞれの蓄電システムで利用可能であることを確認した。
- (6) しかし、木炭EDLC蓄電器を用いて家庭用の蓄電器を構成するには、収納のための容積

とコストからEDLCセルのエネルギー密度（約2倍程度）の向上が必須と考えられた。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

(1) M. Fukuma, Y. Fukushima, H. Imaoka, K. Yoshino, “1kWh Class Power Storage System using Charcoal EDLC”, 電気材料技術雑誌, 第26巻, 第1号, pp.47-57 (2017.12) (査読有)

(2) 福岡眞澄, 内田孝幸, 今岡 洋人, 小川仁一, 吉野勝美, Werner F. Schmidt, 「カスターニエの実を用いた水系EDLC」, 電気学会論文誌A (基礎・材料・共通部門誌), Vol. 137, No. 8, pp. 514-515 (2017.8) (査読有)

(3) 福岡眞澄, 岡田信志, 福島志斗, 高橋信雄, 内田孝幸, 小川仁一, 吉野勝美, 「木炭EDLCを用いた1kWh級蓄電器」, 電気学会論文誌A (基礎・材料・共通部門誌), Vol. 137, No. 3, pp. 186-187 (2017.3) (査読有)

(4) 福岡眞澄, 内田孝幸, 福島志斗, 小川仁一, 吉野勝美, 「木炭EDLCの試作とそれを利用した屋外EDLC照明」, 電気学会論文誌A (基礎・材料・共通部門誌), Vol. 135, No. 9, pp. 555-556 (2015.9) (査読有)

(5) 福岡眞澄, 福島志斗, 内田孝幸, 小川仁一, 吉野勝美, 「木綿活性炭と水系電解液を用いた電気二重層キャパシタ」, 電気学会論文誌A (基礎・材料・共通部門誌), Vol. 134, No. 5, pp. 299-306, (2015.5), (査読有)

【雑誌論文】(計5件)

(1) 福岡眞澄, 福島志斗, 「中山間地域における木炭蓄電器の生産」, CPC研究会(冊子は年度内の研究会をまとめて発行される)(東京, 連合会館) (2018.06.22)

(2) 福岡眞澄, 福島志斗, 吾郷匠実, 有田聖矢*3, 今岡洋人, 吉野勝美, 「木炭を利用した水系電解液EDLCの分担電圧」平成30年電気学会全国大会講演論文集, Vol. 2, p. 84, (九州大学) (2018.3.14-16)

(3) Y. Fukushima, M. Fukuma, S. Kisida, S. Lee, K. Yoshino, “Environmentally Friendly Electrolyte Type Electric Double Layer Supercapacitor for Wireless Sensor Network System”, Proceedings of 2017 IEEE SENSORS, Glasgow, Scotland, UK, pp. 945-947, (2017.10.29-11.1.)

(4)有田聖矢, 福間眞澄, 福島志斗, 吉野勝美, 「電解液にNaOHを用いた木炭EDLCの可能性」, R17-02-05, 平成29年度(第68回)電気・情報関連学会中国支部連合大会, 岡山理科大学, (2017.10.21)

(5)岡田信志, 福間眞澄, 「電気二重層キャパシタを利用した防災用蓄電器の試作」, 平成28年度電気学会中国支部第9回高専研究発表会講演予稿集, pp.20-21(2017.3.10), (広島市)

(6)岡田信志, 福間眞澄, 飯塚育生, 福島志斗, 内田孝幸, 小川仁一, 吉野勝美, 「電気二重層キャパシタを利用した防災用蓄電器の試作」, 平成28年度電気・情報関連学会中国支部連合大会講演論文集, No.2-6(広島大学, 東広島市), (2016.10.22)

(7)福島志斗, 福間眞澄, 内田孝幸, 小川仁一, 吉野勝美, 「水系EDLCを用いた屋外照明灯の実証実験」, 2016年(第34回)電気設備学会全国大会, H-12, (岡山市), (2016.9.6-7)

〔学会発表〕(計7件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称: 電気二重層キャパシタ用分極性電極の製造方法, 電気二重層キャパシタ用分極性電極, 及び電気二重層キャパシタ

発明者: 福間眞澄, 福島志斗, 内田孝幸, 小川仁一, 吉野勝美

権利者: 島根県, サンエイト株式会社

種類: PCT出願

番号: 出願番号 PCT/JP2015/069271

出願年月日: 2015.7.3 出願

国内外の別: 国外(インドネシア)

○取得状況(計1件)

名称: 電気二重層キャパシタの充電方法

発明者: 福間眞澄, 東原哲男, 鈴木純二, 内田孝幸, 吉野勝美, 小川仁一

権利者: 島根県, サンエイト株式会社

種類: 特許

番号: 特許第6085752号

取得年月日: 2017.2.10

(特願2012-131996, 平成24年6月11日出願を権利化)

国内外の別: 国内

〔その他〕

【新聞記事】

(1)毎日新聞, 2018.6.14 掲載, 『安全で丈夫活用無限』(2018.6.14)

(2)朝日新聞, 2017.10.6 掲載, 『竹炭蓄電器

地域も照らせ 一雲南吉田 住民ら手作業で製造一』(2017.10.6)

(3)島根日日新聞, 2017.5.27 掲載, 『自然エネルギーで「里山照らし隊」一炭蓄電器を製造街灯に一』(2017.5.27)

(4)中国新聞, 2017.9.21 掲載, 『木炭蓄電器地域の光に』(2017.9.21)

(5)山陰中央新報, 2017.9.9 掲載, 『炭蓄電器の照明商品化一屋外可搬式 資源生かし地域振興』, (2017.9.9)

【テレビ報道】

(1)NHKテレビ放送, 2018.1.26, 「しまねっとNEWS 610 里山の未来を照らす炭蓄電器」, 18:20-18:25, (2018.1.26)

(2)山陰放送, 2017.8.25 放送, 「レポート山陰」, 18:25-18:35 (2017.8.35)

(3)山陰中央テレビ放送, 2017.6.8 放送, 「TSKみんなのニュース」, 18:29-18:34 (2017.6.8)

【雑誌】

(1)山陰経済ウイークリー「キャンパス発, 進む産学連携, 木炭蓄電器の開発」(山林や竹林活用, 屋外使用のLED照明器商品化) (2018.4.3)

(2)日本特用林産振興会, 「特産情報 新シリーズ 木炭とチョコレートビジネスの産地・企業を訪ねて 木炭EDLC(電気二重層キャパシタ)開発と活用事例」, pp.24-27(2018.1)

6. 研究組織

(1)研究代表者

福間 眞澄 (FUKUMA, Masumi)

松江工業高等専門学校・電気情報工学科・教授, 研究者番号: 70228930