

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年3月30日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2011

課題番号：20360129

研究課題名（和文） ナノ材料をベースとする電気二重層キャパシタの開発と燃料電池とのハイブリッド利用

研究課題名（英文） Development of electric double layer capacitor based on Nano material and hybrid application with fuel cell

研究代表者

大坪 昌久 (OTSUBO MASAHISA)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：90041011

研究成果の概要（和文）：

活性炭をベースとする電気二重層キャパシタ (EDLC) の静電容量向上のために、ナノ材料としてのケッチェンブラックを分極性電極材料として使用した結果、高静電容量を示した。また、電極の表面改質を行った結果、EDLC 単セルの静電容量は向上した。さらに、EDLC を燃料電池 (FC) に並列接続し、負荷変動問題の解決に取り組んだ結果、FC と EDLC による電力供給モードは負荷変動問題を効率的に解決することができた。

研究成果の概要（英文）：

Ketjenblack as nano material was used for polarized electrodes to improve the capacitance of activated carbon-based Electric Double Layer Capacitor (EDLC). It was found that the Ketjenblack containing EDLC showed fairly high capacitance. An electrode was modified by plasma treatment. As the results, capacitance of EDLC single cells can be improved. We try to overcome the problem of the load change by using the EDLC connected to the fuel cell (FC). As the result, the power supply mode of the parallel connection of FC and EDLC can effectively solve the problem of load change.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2009年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：電気エネルギー工学（発生・変換・貯蔵、省エネルギーなど）

1. 研究開始当初の背景

電力貯蔵装置として、鉛蓄電池などの化学反応を伴う二次電池が使用されているが、それらの二次電池は電極部分の劣化が起り、数年周期で電池の取替えが必要となる。しかし最近、電荷の物理的な吸脱着反応により電気を蓄積するため電極の劣化が無く、しかも

メンテナンス不要な電池である EDLC が注目され、鉛蓄電池の代替として利用されている。EDLC はパワー密度が非常に高いため、短時間での電力供給には向いているが、問題点としてエネルギー密度が低い。そのため、長時間使用には向いておらず、エネルギー密度を上昇させることが、現在の EDLC 開発の課題と

なっていた。しかし最近、これまでにないカーボン材料が開発され、エネルギー密度が約6~10倍上昇したことが報告されたが、その電荷吸着の詳細なメカニズムは解明されていない。なぜならば、EDLCの分極性電極中の蓄積電荷状態を調べることは、これまでのEDLC開発の中で測定技術が確立されておらず、非常に困難であったからである。そこで本研究ではこれまで、EDLC用分極性電極の蓄積電荷分布の可視化を目的として、電力ケーブル材料の空間電荷計測のために開発されたパルス静電応力(PEA: Pulsed Electro Acoustic)法をEDLC材料の空間電荷計測に適用し、その結果、蓄積電荷に影響を及ぼしていたクーロン力を計測した空間電荷分布から除去することで、実際のEDLC内部の空間電荷分布を評価する方法として有効であることを示した。また、本手法を用いて、窒素含有炭素材料等の空間電荷分布測定を行ってきたが、さらなる高エネルギー密度化のためには、新しい材料を電極に用いたEDLCの開発が必須である。現在の分極性電極材料としては活性炭が主流であるが、活性炭以外のナノ構造材料の開発として、レゾルシノール・ホルムアルデヒド共重合ナノポリマーからナノカーボンを生成し、それらの細孔は細孔径1nm~数nmのマイクロ孔からメソ孔にかけて多く分布していることが報告されている。この材料を活性炭の代わりとして使用すると、電荷蓄積の吸着サイトとなる比表面積が活性炭よりも増加することが考えられ、エネルギー密度の向上に大きく貢献するものと思われる。そこで、これらのナノカーボン材料を電極材料として用い、導電性材料としてケッチェンブラックを用いることや、プラズマにより活性炭粉末の表面改質を行った材料を電極に用いることが、今後のEDLC開発のカギを握っていると考えられる。また、本研究ではこれまで、EDLCとFCを組み合わせ、負荷投入時のEDLCからの供給電力の内部抵抗依存性について実験的に検証してきており、今後の課題として、EDLCやFCの出力電力が変化した時の応答性を調べるためのシミュレーション構築が必要となっている。

2. 研究の目的

電気二重層の形成する細孔径2~50nmのメソ孔を多く含む材料として、EDLCの分極性電極に配合される導電性材料にケッチェンブラック、又は、分極性電極中の活性炭の代わりとしてレゾルシノール系ナノカーボン材料を適用する。また、プラズマを用いてカーボン材料の表面改質を行ったものも適用する。その静電容量を充放電特性やサイクリックボルタンメトリーにより調べ、分極性電極内に一様に電荷が蓄積するような電極を、各材料の配合量等を変えることによって作製する。その結果、二次電池と比較して効率が

良く、長時間の電力供給に優れたエネルギー密度の高いEDLCを開発することを目的としている。また、EDLCとFCのハイブリッドシステムを構築し、EDLC及びFCの電力供給時の応答性を実測及びシミュレーションから明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

本研究では、電極材料としてレゾルシノール系ナノカーボンやケッチェンブラック、プラズマによる表面改質を行ったカーボンを使用したEDLCを開発し、その静電容量、内部抵抗を明らかにする。また、EDLCとFCをハイブリッドしたシミュレーションにおいて、キャパシタの内部パラメータが応答性に与える影響について明らかにする。研究代表者が行う研究として、EDLCとしての分極性電極を作製し、充放電試験により単セルの充放電特性や静電容量、内部抵抗の測定とその温度依存性、長時間無負荷時における自己放電特性の評価、サイクリックボルタンメトリーにより酸化還元電位、Cole-Cole Plotにより電解質抵抗や反応抵抗を調べる。また、別の研究分担者が行う予定である大気圧アルゴンプラズマにより表面改質を行ったカーボン材料を用いて、上記と同様の特性を測定し、EDLCとしての性能評価を行う。研究が計画通りに進まない場合には、研究分担者や実験を担当している大学院生と検討会を行い、問題点等を明らかにし、解決方法等の検討を行う。

4. 研究成果

(1) ナノカーボン材料を用いたEDLCの評価

本研究ではEDLCの分極性電極に用いる導電性カーボンブラックにケッチェンブラックを用いて、水系電解液における官能基付与導電性材料を用いたEDLCの特性評価を行った。特性評価には、官能基付与導電性材料の配合比、放電特性、温度特性から導電性材料の官能基が及ぼす影響を検討した。測定方法には、2電極式の充放電試験と3電極式のサイクリックボルタンメトリー(CV: Cyclic Voltammetry)及び交流インピーダンス法を用いた。その結果、導電性材料の官能基の存在により、電極と電解液との湿潤性が向上したため容量の増大、また、ファラデー反応による容量の増大が見られた。しかし、充放電試験においては、分極性電極に対する官能基の割合が多くなければ、導電性材料の官能基が静電容量に与える影響は小さいものと考えられる。また、導電性材料の官能基を除去した場合、比表面積が増加するため静電容量の増大に繋がることが分かった。内部抵抗に関しては、導電性材料の官能基付与量による影響はあまりないことが分かった。

以上のことから、水系電解液を用いたEDLCにおいては官能基を付与した導電性材料、官能基を除去した導電性材料共にEDLCの静電容量増大に対して、有効であると考えられる。

また、高表面積化に限界のある活性炭に代わる材料として、細孔制御が可能であるレゾルシノール系ナノカーボンを用いた EDLC を作製し、活性炭を用いた EDLC との性能比較を行った。その結果、ナノカーボンはアルコールの添加量を変えることにより、ワイヤー状からスフィア状に形態を制御することができ、活性炭並みの比表面積と活性炭を超えるメソ孔が得られることが分かった。さらに、得られた静電容量は 215F/g と活性炭の 1.5 倍近い値を示し、比表面積が 1112m²/g と小さいナノカーボンも 204F/g と高い静電容量を得ることができた。

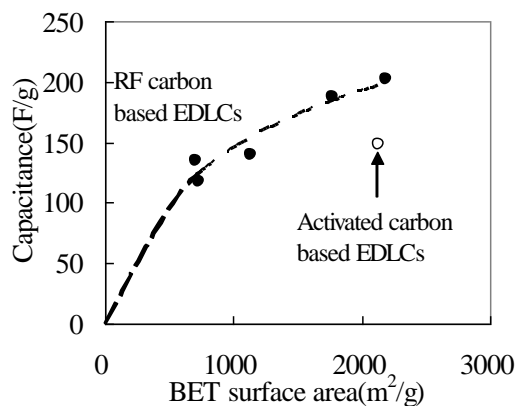


図 1 ナノカーボンの比表面積に対する静電容量

(2) プラズマによる表面処理材料を用いた EDLC の評価

本研究では電極間距離 20mm、Ar ガス圧 20Pa でのプラズマ表面処理における、静電容量が最大となる最適時間を検討した。その結果、プラズマ処理を行うことで未処理のものに比べてカーボン電極の表面が粗くなっていることが確認できた。また、表面処理時間 1min、5min のもので 5nm 以下の細孔の増加による比表面積の増加が確認できた。充放電特性試験の結果においては、静電容量は 1min で最大となっており、その変化の傾向は比表面積の増減の傾向と一致した。これらのことから、本実験においての Ar プラズマ表面処理による静電容量の増加に関しては、ガス圧 20Pa、電極間距離 20mm で処理時間 1min のものが最適であることが分かった。

(3) EDLC と FC のハイブリッドシステムの構築

本研究では EDLC を用いて FC を電源とした時の負荷変動対策を解決することを目的として、EDLC と FC を組み合わせたハイブリッドシステムを構成し、負荷変動問題を解決し

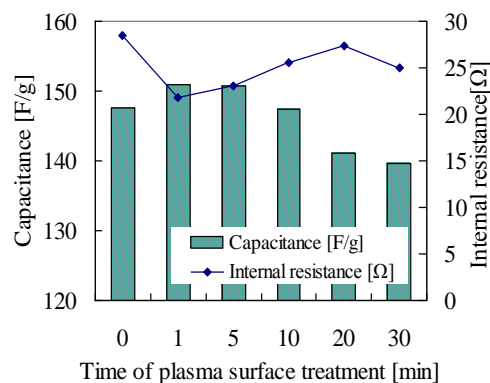


図 2 プラズマ処理時間に対する静電容量と内部抵抗

た。まず初めに、家庭用 FC の負荷変動対策においては、FC のみ構成した電源の場合と EDLC と FC で構成した電源の場合の出力電力の時間特性を測定し比較を行った。その結果、EDLC と FC を組み合わせることで、FC のみの電源に比べ、投入から 0.5s 間で 93.5Wh 多く供給できた。これらの結果から EDLC を用いる事により安定した電力を供給することができ、負荷変動問題が解消されることが分かった。次に、負荷投入時の EDLC の内部抵抗が与える影響においては、EDLC の性能は静電容量と内部抵抗で決まるため、可変抵抗回路により内部抵抗を模擬し、36.0~46.0mΩ の範囲で変化させ、負荷投入時の出力電力の時間特性を測定した。その結果、内部抵抗の低減により EDLC の応答時間が短くなり、負荷への追従性が良いことを確認した。また、内部抵抗の低減により、負荷投入時の EDLC の供給最大電力が 1.2kW から 2.0kW まで増加することが分かり、内部抵抗の許容量として 2.2Ω 以上で負荷変動分に追従できないことを確認した。

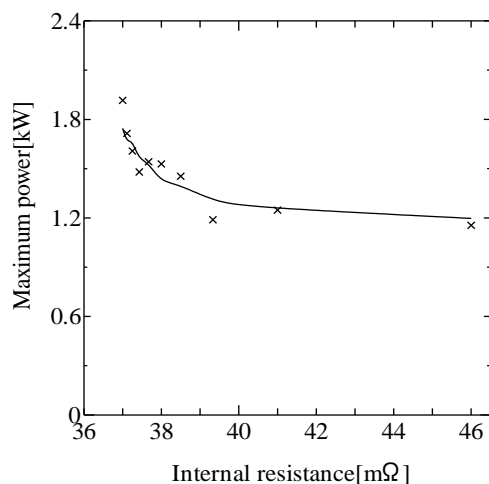


図 3 EDLC の内部抵抗を変化させた場合における負荷投入時の負荷最大電力

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)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① D. Tashima, A. Sakamoto, M. Taniguchi, T. Sakoda and M. Otsubo, “Electrochemical properties of modified carbon electrode for double layer capacitor”, Surface and Coatings Technology, 査読有, Vol.202, No.22-23, pp.5560-5563, 2008
 - ② D. Tashima, A. Sakamoto, M. Taniguchi, T. Sakoda and M. Otsubo, “Surface modification of carbon electrode using argon plasma”, Vacuum, 査読有, Vol.83, No.3, pp.695-698, 2008
 - ③ D. Tashima, M. Taniguchi, D. Fujikawa, T. Kijima and M. Otsubo, “Performance of electric double layer capacitors using nanocarbons produced from nanoparticles of resorcinol-formaldehyde polymers”, Materials Chemistry and Physics, 査読有, Vol.115, No.1, pp.69-73, 2009
 - ④ D. Tashima, Y. Sakaguchi, H. Hidaka and M. Otsubo, “Estimating the optimal number of membrane electrode assembly catalyst layers for proton exchange membrane fuel cell by considering open circuit voltage and polarization”, Materials Chemistry and Physics, 査読有, Vol.122, No.2-3, pp.544-547, 2010
 - ⑤ 日高啓昭, 坂口裕二郎, 末永寛, 田島大輔, 大坪昌久:「白金使用量の低減を目的とした固体高分子形燃料電池用 MEA 作製技術の検討」, 電気学会論文誌 A, 査読有, Vol.131, No.2, pp.102-108, 2011
 - ⑥ D. Tashima, Y. Sakaguchi, H. Hidaka and M. Otsubo, “Basic examination of membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cell considering heat deterioration”, Chemical Engineering Research and Design, 査読有, Vol.89, No.7, pp.1088-1093, 2011
- [学会発表] (計 28 件)
- ① H. Sato, Y. Izu, D. Tashima, Y. Kosho, M. Hombu, M. Otsubo, “Modeling of the electric double layer capacitor and fuel cell hybrid system within MATLAB-Simulink”, The International Conference on Electrical Engineering 2008(Okinawa, Japan), No.P-104, 2008.7.8
 - ② T. Yaoka, H. Hidaka, D. Tashima, M. Otsubo, “Examination and evaluation of a making method of multi catalyst layered MEA”, RENEWABLE ENERGY 2008, (BEXCO & Nurimaru in Busan, Korea), No.P-PI-004, 2008.10.16
 - ③ D. Tashima, M. Taniguchi, H. Yoshitama, M. Otsubo, “Evaluation of space charge and capacitance of electric double layer capacitor using ionic liquid”, IEEE Conference on Electrical Insulation And Dielectric Phenomena(Quebec city, Canada), No.2B-6, pp.149-152, 2008.10.27
 - ④ D. Tashima, R. Hirakawa, T. Sakoda, H. Yoshitama, M. Otsubo, “Effect on Plasma Treatment of Carbon Materials Application for Electrochemical Supercapacitor”, The Seventh Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, (Busan, Korea), No.PA2003, p.274, 2009.9.23
 - ⑤ D. Tashima, Y. Betsumiya, M. Taniguchi, H. Yoshitama, M. Otsubo, S. Maeno, “Capacitance behavior of electric double layer capacitor using nanocomposite electrode”, IEEE Conference on Electrical Insulation And Dielectric Phenomena(Virginia, USA), No.2B-3, 2009.10.19
 - ⑥ Y. Betsumiya, M. Taniguchi, D. Tashima, M. Otsubo, S. Maeno, Y. Nagasawa, “Influence on Capacitance of EDLC by a Functional Group of a Conductive Material”, IEEE T&D Asia Conference and Exposition 2009, (Seoul, Korea), No.P09-3, 2009.10.28
 - ⑦ H. Hidaka, T. Yaoka, Y. Sakaguchi, D. Tashima, M. Otsubo, “Examination of Preparation Method of Membrane Electrode Assembly of Polymer Electrolyte Fuel Cell and Study of the Depletion”, IEEE T&D Asia Conference and Exposition 2009, (Seoul, Korea), No.P03-2, 2009.10.27
 - ⑧ D. Tashima, R. Hirakawa, M. Esaki, T. Sakoda, H. Yoshitama, A. Okazaki, T. Kawaji and M. Otsubo, “Electrochemical Characteristics of Plasma-treated Activated Carbon for Electric Double-layer Capacitors”, The 10th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology and the 23rd Symposium on Plasma Science for Materials, (Jeju, Korea), No.PP301, pp.482, 2010.7.7
 - ⑨ R. Hirakawa, D. Tashima, H. Yoshitama, T. Sakoda and M. Otsubo, “Consideration of a Most Suitable Time of Plasma Disposition of

- Activated Carbon for Electric Double Layer Capacitors”, 16th International Conference on Electrical Engineering (Busan, Korea), No. PS-RE-07, 2010. 7. 12
- ⑩ Y. Sakaguchi, H. Hidaka, Y. Suenaga, D. Tashima and M. Otsubo, “Examination of a making method of MEA for reduction of a platinum amount”, 16th International Conference on Electrical Engineering, (Busan, Korea), No. PS-RE-05, 2010. 7. 12
- ⑪ Y. Suenaga, Y. Sakaguchi, Y. Urakawa, D. Tashima and M. Otsubo, “Basic consideration of mixture ratio of electrolyte and platinum loaded carbon for proton exchange membrane fuel cell”, 3rd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, (Nagoya, Japan), No. P1-069C, p. 89, 2011. 3. 7
- ⑫ 別宮祐介, 谷口充史, 田島大輔, 大坪昌久:「イオン性液体を用いたケッチェンブラック配合キャパシタの温度特性」, トークシャワー・イン・九州・2008, No. P09, 2008. 9. 2
- ⑬ 別宮祐介, 谷口充史, 田島大輔, 大坪昌久, 前野聖二:「メソポーラスカーボンを用いた電気二重層キャパシタの温度依存性 (1)」, 第 61 回電気関係学会九州支部連合大会 (大分大学), No. 07-1P-08, 2008. 9. 24
- ⑭ 谷口充史, 別宮祐介, 田島大輔, 大坪昌久, 前野聖二:「メソポーラスカーボンを用いた電気二重層キャパシタの温度依存性 (2)」, 第 61 回電気関係学会九州支部連合大会 (大分大学), No. 07-1P-09, 2008. 9. 24
- ⑮ 江崎正敏, 平川諒太郎, 田島大輔, 濱田俊之, 迫田達也, 大坪昌久:「キャパシタ用カーボン電極の酸素プラズマによる表面処理」, 第 61 回電気関係学会九州支部連合大会 (大分大学), No. 07-1P-10, 2008. 9. 24
- ⑯ 南出雅裕, 佐藤逸人, 伊豆裕太郎, 中田高, 田島大輔, 高庄幸孝, 本部光幸, 大坪昌久:「燃料電池モジュールのインダクタンス成分の算出に関する検討」, 第 61 回電気関係学会九州支部連合大会 (大分大学), No. 07-1A-11, 2008. 9. 24
- ⑰ 中田高, 佐藤逸人, 伊豆裕太郎, 南出雅裕, 田島大輔, 高庄幸孝, 本部光幸, 大坪昌久:「EDLC シミュレーションモデルの内部パラメータの算出法に関する検討」, 第 61 回電気関係学会九州支部連合大会 (大分大学), No. 07-1A-12, 2008. 9. 24
- ⑱ 田島大輔, 谷口充史, 吉玉拓, 大坪昌久, 前野聖二:「ケッチェンブラックを配合した電気二重層キャパシタの温度特性におけるイオン液体の効果」, 平成 20 年度電気学会電力・エネルギー部門大会 (広島大学), No. 281, pp. 35-21-35-22, 2008. 9. 26
- ⑲ 田島大輔, 谷口充史, 別宮祐介, 吉玉拓, 大坪昌久, 前野聖二:「メソポーラスな導電助剤を配合した電気二重層キャパシタの電解液依存性とイオン蓄積に関する考察」, 平成 21 年電気学会全国大会 (北海道大学), No. 7-003, pp. 4-5, 2009. 3. 19
- ⑳ 伊豆裕太郎, 佐藤逸人, 南出雅裕, 中田高, 田島大輔, 高庄幸孝, 本部光幸, 大坪昌久:「EDLC シミュレーションモデルの内部パラメータ補正に関する検討」, 平成 21 年電気学会全国大会 (北海道大学), No. 7-004, p. 6, 2009. 3. 19
- ㉑ 別宮祐介, 田島大輔, 吉玉拓, 大坪昌久, 前野聖二, 長澤義信:「導電性材料の酸素官能基による電気二重層キャパシタの静電容量への影響」, 平成 21 年度電気学会電力・エネルギー部門大会 (芝浦工業大学), No. 270, pp. 32-9-32-10, 2009. 8. 19
- ㉒ 別宮祐介, 田島大輔, 吉玉拓, 大坪昌久, 前野聖二, 長澤義信:「メソポーラスカーボンの酸素官能基による電気二重層キャパシタの静電容量への影響」, 第 62 回電気関係学会九州支部連合大会 (九州工業大学), No. 07-1P-02, 2009. 9. 28
- ㉓ 平川諒太郎, 田島大輔, 吉玉拓, 迫田達也, 大坪昌久:「キャパシタ用電極材料の酸素プラズマ処理」, 第 62 回電気関係学会九州支部連合大会 (九州工業大学), No. 07-1P-03, 2009. 9. 28
- ㉔ 田島大輔, 吉玉拓, 前野聖二, 長澤義信, 大坪昌久:「表面官能基を制御した導電性カーボンブラックを配合した電気二重層キャパシタの温度依存性」, 平成 22 年度電気学会基礎・材料・共通部門大会 (琉球大学), No. IX-2, p. 262, 2010. 9. 13
- ㉕ 浦川侑己, 坂口裕二郎, 末永寛, 田島大輔, 大坪昌久:「固体高分子形燃料電池 MEA 作製時の最適な電解質混合比の検討」, 第 63 回電気関係学会九州支部連合大会 (九州産業大学), No. 07-1A-08, 2010. 9. 28
- ㉖ 浦川侑己, 坂口裕二郎, 末永寛, 田島大輔, 大坪昌久:「固体高分子形燃料電池用 MEA 作製における最適な電解質混合比の検討」, 平成 23 年電気学会全国大会 (大阪大学), No. 7-001, pp. 1-2, 2011. 3. 16
- ㉗ 浦川侑己, 富島明, 末永寛, 田島大輔, 大坪昌久:「白金ナノ粒子を均一分散させた MEA 作製技術の検討」, 電気設備学会全国大会 (宮崎公立大学), No. C-4, pp. 115-116, 2011. 9. 15

- ⑳ 富島明, 浦川侑己, 末永寛, 田島大輔, 大坪昌久: 「固体高分子形燃料電池用 MEA における触媒ナノ粒子均一分散の検討」, 第 64 回電気関係学会九州支部連合大会 (佐賀大学), No. 06-1P-07, 2011. 9. 26

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

1)

<http://www.cc.miyazaki-u.ac.jp/eplsako/syukai2008/CAP2007/capacitor.htm>

2)

http://www.cc.miyazaki-u.ac.jp/eplsako/syukai2008/PEFC2008/pefc2008kennkyuuna_iyou.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大坪 昌久 (OTSUBO MASAHISA)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号: 90041011

(2) 研究分担者

木島 剛 (KIJIMA TSUYOSHI)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号: 90040451

(H20～H21 年度 研究分担者)

迫田 達也 (SAKODA TATSUYA)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号: 90310028

本部 光幸 (HOMBU MITSUYUKI)

鹿児島工業高等専門学校・電気電子工学科・教授

研究者番号: 20370059

(3) 連携研究者

()

研究者番号: