

導電性フィラーとして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基礎特性

学生員 田島 大輔* 学生員 黒澤津健二*
 学生員 谷口 充史* 非会員 魚田 将史**
 正員 大坪 昌久***

Basic Characteristic of Electric Double Layer Capacitor Mixing Ketjen Black as Conducting Filler

Daisuke Tashima*, Student Member, Kenji Kurosawatsu*, Student Member, Mitsufumi Taniguchi*, Student Member,
 Masafumi Uota**, Non-member, Masahisa Otsubo***, Member

In this study, ketjen black was used for polarized electrodes instead of conventionally used acetylene black in order to improve the capacitance of activated carbon-based Electric Double Layer Capacitor (EDLC). Usually, ketjen black exhibits higher electronic conductivity compared to acetylene black, so that ketjen black could be considered as conducting filler. Moreover, N₂ adsorption-desorption isotherm as well as TEM observation revealed that ketjen black used in this study has different type of pore structures compared to acetylene black. The capacitances of prepared EDLC were evaluated from discharge characteristics. It was found that the ketjen black containing EDLC showed fairly high capacitance compared to acetylene black containing one. Especially, 8 wt% ketjen black containing EDLC showed the highest capacitance among the prepared samples. The specific capacitance of the best one was evaluated as 59.2 F/g. It was also found that the 8 wt% ketjen black containing EDLC exhibited fairly stable capacitance at elevated temperature from temperature dependence of capacitance for 10 wt% acetylene black containing EDLC and 8 wt% ketjen black containing one.

キーワード：電気二重層キャパシタ，導電性材料，ケッチェンブラック

Keywords : electric double layer, conducting material, Ketjen Black

1. はじめに

電気二重層キャパシタ^{(1)~(3)}(EDLC : Electric Double Layer Capacitor)は鉛蓄電池に代わる新しい蓄電デバイスとして、日本を含めた世界中で盛んに研究が行われている^{(4)~(8)}。EDLC は電気を取り出す集電極，電荷を蓄積する分極性電極，高い絶縁性能を有しイオンのみを通すセパレータ，充放電において重要な因子となる電解液から構成され，分極

性電極は活性炭，バインダー，導電性材料を配合して作製される。分極性電極に配合される導電性材料には，現在，アセチレンブラック(AB : Acetylene Black)が使用されている⁽²⁾が，AB は高価であるなど，EDLC の価格低減のためには，安価な導電性材料を使う必要がある。また，EDLC の欠点である低いエネルギー密度を克服するために静電容量を大きくする研究が行われており⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾，EDLC の静電容量増加のためには，分極性電極に含まれるカーボン材料の比表面積の増大が有効であることが報告されている。特に，電気二重層を形成するメソ孔(細孔径：2~50nm)の分布割合を大きくすることによって，効果的な蓄積電気量の増大が可能である⁽¹⁾。これまで著者らは，安価で比表面積が大きな導電性材料であるケッチェンブラック(KB : Ketjen Black)を AB の代わりに用いることで，EDLC の分極性電極の特性が AB を配合したものよりも向上し，蓄積電気量が増加できることを報告した^{(11)~(14)}。本論文では，KB 配合量の最適化について検討すると共に，最適 KB 配合時における温度変化に伴う静電容量や内部抵抗変化について調べ，さらに，電解液

* 宮崎大学大学院工学研究科
 〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1
 Graduate School of Engineering, University of Miyazaki
 1-1, Gakuenkibanadai-Nishi, Miyazaki 889-2192

** 宮崎大学工学部物質環境化学科
 〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1
 Department of Materials Science, Applied Chemistry, Faculty of
 Engineering, University of Miyazaki
 1-1, Gakuenkibanadai-Nishi, Miyazaki 889-2192

*** 宮崎大学工学部電気電子工学科
 〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1
 Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of
 Engineering, University of Miyazaki
 1-1, Gakuenkibanadai-Nishi, Miyazaki 889-2192

Table 1. BET surface area and total pore volume of activated carbon, acetylene black and ketjen black.

Materials	BET surface area(m ² /g)	Total pore volume(cm ³ /g)
Activated carbon	2004	1.24
Acetylene black	66	0.14
Ketjen black	1445	2.07

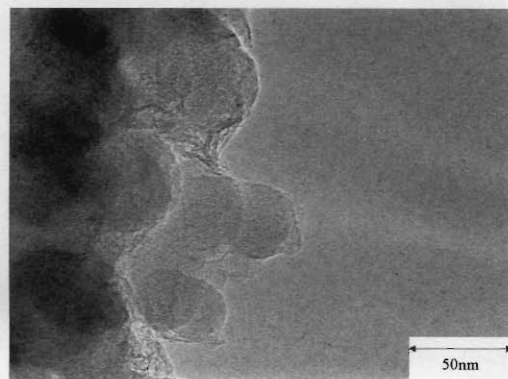
の粘度の温度特性が KB を配合した EDLC の静電容量や内部抵抗に与える影響について調べたので報告する。

2. 実験

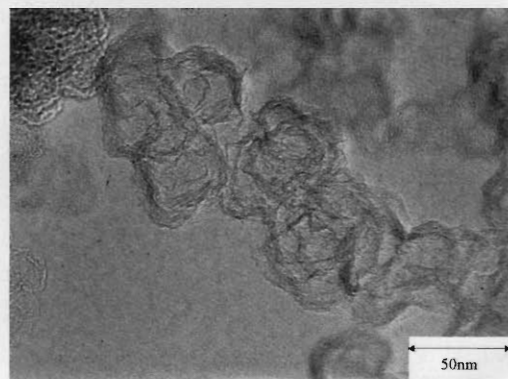
(2・1) 電極作成 EDLC の分極性電極の材料として、温度 800℃において水蒸気賦活を行った、おがくず製活性炭を用いた。また、導電性カーボンブラックとして、STREM CHEMICALS 社製の AB、(株)ケッチェンブラック・インターナショナル社製の KB(EC-600JD)を用いた。それぞれの材料の比表面積と細孔容積を Table 1 に示す。EDLC の分極性電極の作製方法として、活性炭と PTFE (Polytetra fluoroethylene)と導電性カーボンブラック(AB 又は KB)を配合し、よく混ぜた後、150℃で1時間乾燥し、熱プレス機で10MPa の圧力を加え、成型を行った。各材料の配合量については(2・3)節で述べる。使用した AB と KB の TEM 写真をそれぞれ、Fig.1(a), Fig.1(b)に示す。AB と比較して、KB の一次粒子は中空シェル状の構造を持っており、電気二重層の形成されやすいメソ孔を多く含んでいることが分かる。また、一次粒子が繋がったストラクチャーが形成されていることも確認できる。Fig.2 に示すように、作製した EDLC は厚み 30μm の集電極 2 枚、厚み 400μm の分極性電極 2 枚、厚み 20μm のセパレータ 1 枚から構成され、直径 20mm の EDLC の全ての厚みは 880μm である。取り出し電極には、幅 4mm、厚み 30μm のアルミニウムエッチング箔を用いた。

(2・2) 比表面積と細孔径分布の測定 BET(Brunauer, Emmett, Teller)法⁽¹⁵⁾を用いて比表面積の測定、BJH(Barrett, Joyner, Halenda)法⁽¹⁶⁾を用いて細孔径分布の測定を行い、AB と KB の分極性電極重量に対する配合量を 2wt%から 12wt% まで 2wt%ずつ変化させた時の、分極性電極の比表面積と細孔径分布を調べた。測定装置には(株)島津製作所社製の自動比表面積/細孔径分布測定装置(トライスター3000)を用いた。

(2・3) 導電性フィラーとしてのケッチェンブラックの最適配合量の検討 PTFE の量は分極性電極に対し 5wt%一定とし、KB の分極性電極重量に対する配合量を 2wt%から 12wt%まで 2wt%ずつ変化させ、分極性電極を成型し、EDLC を作製した。分極性電極 1 枚の厚みが 400μm 一定となるように、電極材料の総重量は 70mg 一定としている。作製した EDLC は(株)パワーシステム社製の充放電試験装置(CDT510-4)により、充電電流 100mA で満充電まで定電流充電を行い、満充電後 15 分間の緩和充電を行い、放電電流 10mA の定電流放電を行った。電解液には(株)富山薬品工業社製の有機系電解液 PC/TEA08N を用いた。この電解液は、溶媒であるプロピレンカーボネート (C₄H₆O₃) に、溶質で



(a) TEM image of acetylene black



(b) TEM image of ketjen black

Fig. 1. TEM image of conducting materials.

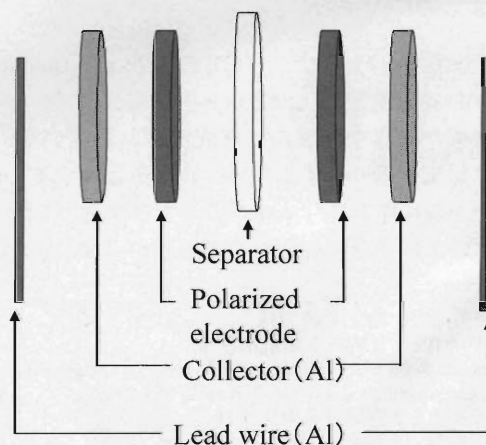


Fig. 2. Schematic view of the test cell.

あるテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート ((C₂H₅)₄NBF₄) を 0.8mol dm⁻³ 溶解したものである。満充電時の充電電圧は有機系電解液の耐電圧を考慮し、2.5V に設定

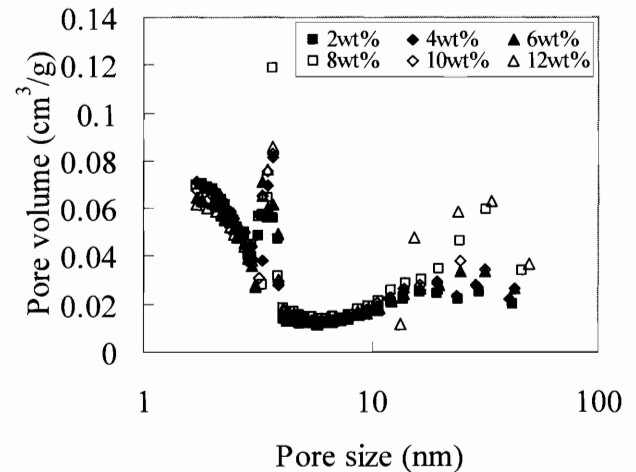
して充放電試験を行った。充放電試験における静電容量の計算方法にはエネルギー換算法⁽¹⁾を用いた。また、内部抵抗は、放電特性の過渡期以降の安定な電圧傾斜から最小二乗法で近似した直線のy切片と放電開始電圧2.5Vの差を電圧降下として求め、放電電流値10mAで割ることにより計算した。

(2・4) 最適配合時における静電容量と内部抵抗の温度依存性 EDLCは自動車や電車などに補助電源として搭載された場合、周囲の温度環境においても優れた出力特性を発揮する必要がある。そのため、KBを配合したEDLCの温度変化に伴う静電容量や内部抵抗を調べる必要がある。そこで、(2・3)節で求めたKBの最適配合量の条件で作製したEDLCを、(株)ピックス製のペルチェ素子温度コントローラ(VPE-3050)内に設置し、温度変化に伴う充放電試験を行った。温度コントローラ内の温度を -20°C から 80°C まで 20°C ずつ上昇させ、それぞれの温度における静電容量と内部抵抗を測定し、一般的に使用されているABの配合量10wt%の試料との比較・検討を行った。

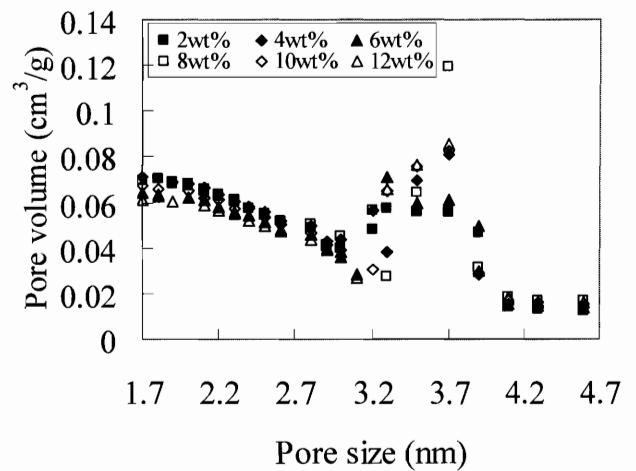
(2・5) 有機系電解液の粘度の温度依存性 有機系電解液PC/TEA08Nを100ml量り取り、(株)TOKIMEC社製の粘度計(VISCOMETER TV-20L)を用いて粘度の温度依存性を調べた。 -20°C から 20°C までは、(株)アズワン社製の冷却水循環装置(LTC-450N)のドラム内に70wt%エチレングリコール水溶液を循環させ、100mlの電解液をそれぞれ小型容器に入れて、その小型容器をドラム内に設置し、粘度測定を行った。 30°C から 80°C までは、(株)ADVANTEC社製の恒温槽(LS-180)を同社製のスターラー(SR300)の上に置き、(株)KENIS社製の温度コントローラ(KENISTAT KS-2)により恒温槽内の温度を 10°C ずつ上昇させ、それぞれの温度領域において、粘度の測定を行った。

3. 結果と考察

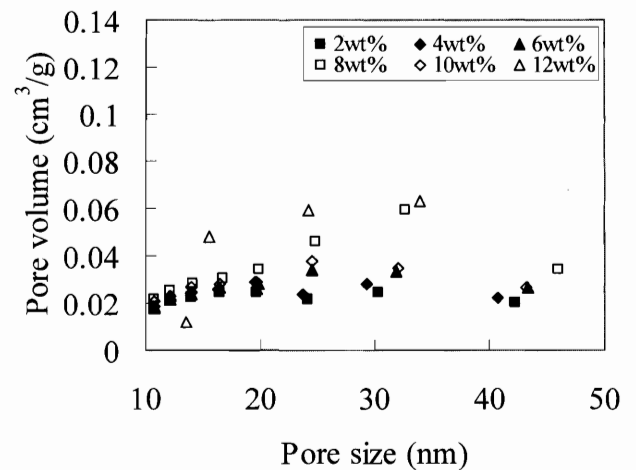
(3・1) 比表面積と細孔径分布の測定結果 Table 2に作製した分極性電極(KB配合量2~12wt%)の比表面積と細孔容積を示す。比表面積はKBの配合量10wt%で最大値を持つことが分かるが、全体的に比表面積 $2000 \pm 150 \text{m}^2/\text{g}$ 以内にあることが分かる。また、KBの配合量が増えることにより、細孔容積が大きくなることも分かる。細孔容積においては、KB粒子が中空構造であるため、KBの配合量を増やすことで、ある容積に占める中空部分の容積が大きくなったものと考えられる。また、Fig.3に作製した分極性電極の細孔径分布を示す。Fig.3(a)に示すように、KBの配合量変化に対して、細孔径3.7nm前後と細孔径30nm前後の2つの領域で細孔容積が変化していることが分かる。Fig.3(b)に細孔径1.7nmから4.7nm、Fig.3(c)に細孔径10nmから50nmの領域の細孔径分布をそれぞれ示す。Fig.3(b)に示すように、KBの配合量8wt%までは細孔径約3.0nmから4.0nmの容積が増加し、特に、容積割合の大きな、細孔径約3.7nmにおいては、KBの配合量8wt%において著しく増加していることが分かる。また、KBを8wt%以上配合すると同領域



(a) Pore size from 1.0nm to 100nm



(b) Pore size from 1.7nm to 4.7nm



(c) Pore size from 10nm to 50nm

Fig. 3. Pore size distributions of polarized electrode mixed with KB from 2wt% to 12wt%.

の容積は減少していることも分かる。また、Fig.3(c)に示すように、KBの配合量を増やすことで、ある容積に占める中空部分の容積が大きくなったために、細孔径20~40nmの容積が増加していることが分かる。KBが細孔径20~40nmの

Table 2. BET surface area, total pore volume for changing weight ratio of KB.

Weight ratio of KB (wt %)	BET surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)
2	2094	1.30
4	2119	1.35
6	1973	1.30
8	2061	1.37
10	2150	1.48
12	1962	1.39

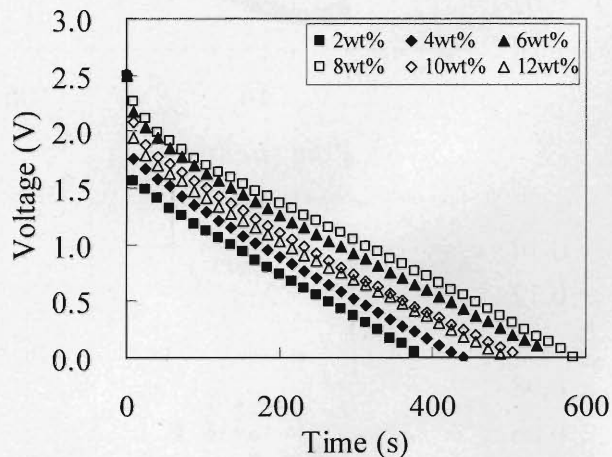


Fig. 4. Discharge characteristics of EDLC on different weight ratio of KB.

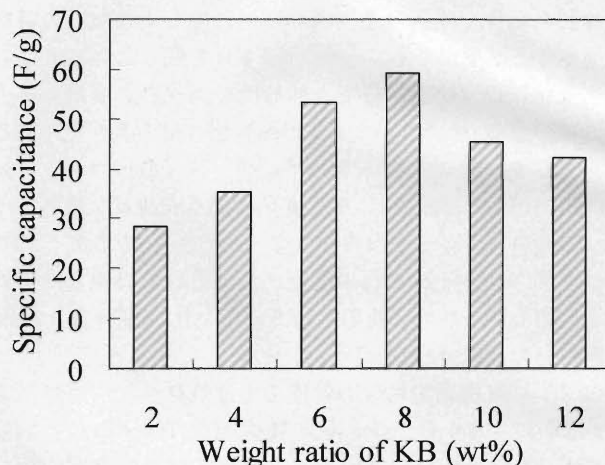


Fig. 5. Specific capacitance for each polarized electrode material.

メソ孔を多く含む中空構造を有しているのに対し、Fig.3(b)に示すような細孔径の小さな領域においても容積の変化が見られた理由としては、KBの粒子表面の細孔径が約3.7nm前後であり、KBの配合量を変化させることでその部分の細孔容積が変化したことと、分極性電極材料のベースとして使用した活性炭とKBを配合した際に形成される、炭素粒子とKB粒子間の空隙径が変化したものと考えられる。

〈3・2〉 導電性フィラーとしてのケッチェンブラックの最適配合量の検討結果

Fig.4にKBの分極性電極重量に対する配合量を2wt%から12wt%まで2wt%ずつ変化させて作製した分極性電極を用いて作製したEDLCの放電特性を示す。また、Fig.5にそれぞれの放電特性からエネルギー換算法を用いて計算した静電容量、Fig.6にそれぞれの放電特性から放電初期の電圧降下を用いて計算した内部抵抗を示す。Fig.4に示すように、KBの配合量8wt%までは放電時間が長くなり、KBの配合量8wt%以上では放電時間が短くなることが分かった。また、Fig.5に示すように、KBの配合量8wt%において、静電容量の最大値を得ることが分かった。分極性電極の重量を70mgとすると、単位重量当たりの静電容量の値は59.2F/gとなり、有機系電解液を使用した単セル評価では高い静電容量となった。その理由として、KBの配合量を8wt%にすることで、活性炭の持つ細孔との相性が向上し、効率の良い電荷蓄積が行われ、放電時間が長くなることによって、多くのエネルギーを取り出すことができたことが考えられる。これは、〈3・1〉節で述べた細孔径約3.7nm前後の領域が電気二重層形成に大きく貢献してい

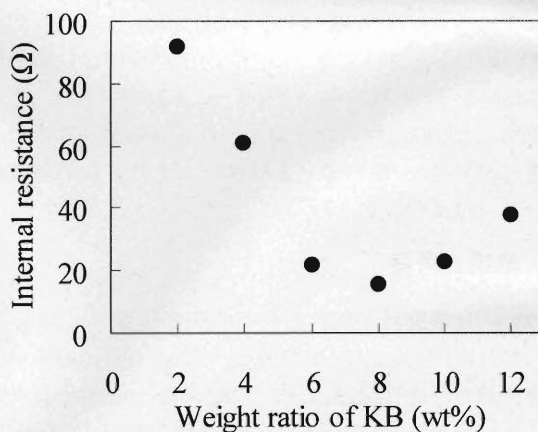


Fig. 6. Dependence of internal resistance of EDLC on weight ratio of KB in polarized electrode.

ることが考えられ、KBの中空部分である細孔径20~40nmの大きなメソ孔よりもマイクロ孔に近い領域のメソ孔が効率的な電気二重層形成には必要であると考えられる。使用した有機系電解液の直径を考えると、(C₂H₅)₄⁺イオンが0.74nm、BF₄⁻イオンが0.45nmであることが報告されている⁽¹⁷⁾。このことから、有機系電解液の中でも多く使用されている、溶媒であるプロピレンカーボネート(C₄H₆O₃)に溶質であるテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート((C₂H₅)₄NBF₄)を0.8mol/dm³溶解したものにおいて、電気二重層を形成するのに必要な細孔径は、イオン直径の約5~8倍程度であることが分かる。また、Fig.6に示すよう

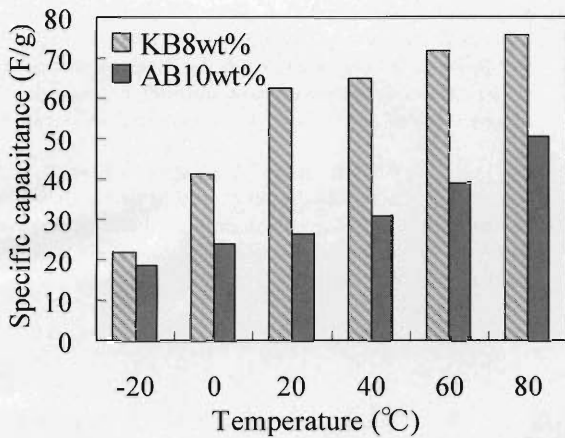


Fig. 7. Specific capacitance of each sample at various temperature.

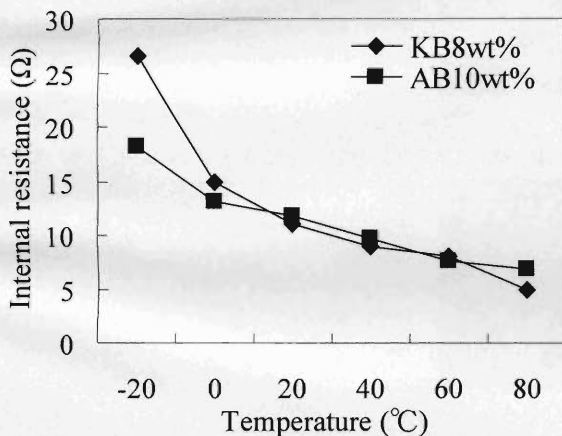


Fig. 8. Temperature dependence of internal resistance of EDLC for KB or AB containing polarized electrode.

に、内部抵抗はKBの配合量8wt%で最小値をとることが分かり、KBの配合量を8wt%にすることで、分極性電極内に均一にKB粒子の塊であるストラクチャーが分散され、さらにストラクチャーの凝集体であるアグロメレートが発達したものと考えられる。

〈3・3〉 最適配合時における静電容量と内部抵抗の温度依存性 Fig.7とFig.8に温度 -20°C から 80°C まで 20°C ずつ上昇させたときの静電容量、内部抵抗をそれぞれ示す。KBは最適配合量である8wt%を示し、ABは一般的に使用されている配合量10wt%を示す。Fig.7に示すように、各温度の静電容量で比較した場合において、KB配合電極が全ての温度でAB配合電極より高い静電容量を示していることが分かる。特に、使用頻度が高いと考えられる温度 20°C から 60°C においては、AB配合電極に対して、KB配合電極の静電容量が約2倍になっていることが分かる。また、Fig.8に示すように、温度 -20°C と 80°C 以外においては、KB配合電極とAB配合電極は共に同程度の内部抵抗の値を示すことが分かるが、KBの配合量が8wt%、ABの配合量が10wt%であることを考えると、KBは少ない配合量で、高い導電性を発揮していることが分かる。内部抵抗による損失を考え

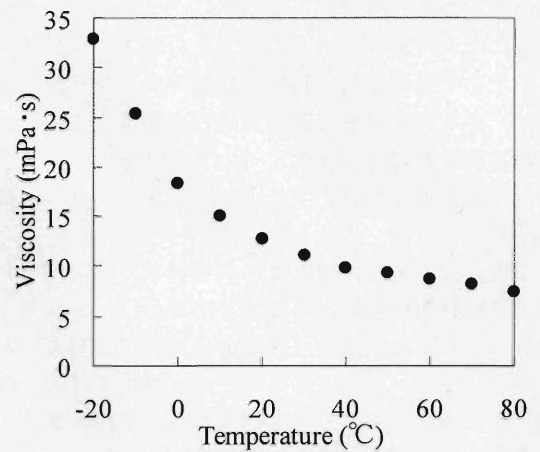


Fig. 9. Temperature dependence of viscosity of the organic electrolyte used in this study.

ると、温度 -20°C と 80°C では使用しないほうが望ましいが、静電容量としては大きくなるため、使用用途によって使えるかどうかを判断する必要がある。EDLCセルの内部抵抗は構成材料界面における界面抵抗、それぞれの材料が持つ固有抵抗、電解液抵抗に分けられる。その中でも温度変化による影響が大きい抵抗は電解液の抵抗であると考えられ、電解液の粘度が温度によって変化するため、Fig.8に示すように、温度上昇と共に内部抵抗が減少する結果になったものと考えられる。また、有機系電解液を用いたEDLCの温度依存性についてはR.Kötzらによって報告されている⁽⁸⁾が、その結果と比較しても、KBを配合したEDLCは、静電容量は -20°C から 60°C までの温度範囲で約3.4から5.6倍、内部抵抗は -20°C では1/2倍以下、 0°C から 60°C までは3/4倍又は同程度であり、比較的静電容量が大きく、内部抵抗が同程度のEDLCを作製することができたと言える。

〈3・4〉 有機系電解液の粘度の温度依存性 EDLCの温度上昇によって内部抵抗が低下する大きな理由は、電解液の粘度であることがM.Salomonらによって報告され⁽¹⁸⁾、溶媒の粘度は温度上昇と共に指数関数的に減少することが知られている。そこで本実験で使用した有機系電解液の粘度の温度依存性について検討を行った。Fig.9に温度 -20°C から 80°C まで 10°C ずつ上昇させたときの有機系電解液の粘度を示す。粘度は温度の上昇と共に指数関数的に減少することが確認でき、温度 0°C 以下においては、電解液の粘度が温度 20°C 以上と比較して非常に高くなることも確認した。すなわち、Fig.8に示した低温域における内部抵抗の増加は電解液の粘度上昇によって、イオンの移動度が低下するため、電気伝導度が低下することに起因するものと考えられる。

4. 結論

本研究により、電気二重層キャパシタの分極性電極材料を構成する導電性材料としてのケッチェンブラックの最適配合量を決めることができた。また、電解質イオンは3.7nm

前後の細孔に入ることが可能であり、この細孔が電気二重層容量の増大に寄与するものと考えられる。さらに、導電性材料として通常使用されているアセチレンブラックと比較して、少ない配合量で高い導電性を発揮することが分かり、静電容量の温度依存性についてもケッチェンブラックの優位性を示すことができた。

謝辞

本研究を実施するに当たり、ご指導していただいた宮崎大学工学部物質環境化学科の酒井剛准教授、宮崎県工業技術センターの清水正高氏、試料の提供等にご協力いただいたケッチェンブラック・インターナショナル株式会社の前野聖二氏に謝意を表す。本研究は日本学術振興会の科学研究費補助金、宮崎大学農・工連携大型研究プロジェクト、独立行政法人科学技術振興機構における戦略的創造研究推進事業の補助を受けた。

(平成 19 年 1 月 29 日受付, 平成 19 年 4 月 5 日再受付)

文 献

- (1) 岡村 勉夫: 電気二重層キャパシタと蓄電システム第二版, 日刊工業新聞社 (2001)
- (2) B. E. Conway: 電気二重層キャパシタ, (株)エヌ・ティー・エス (2001)
- (3) 田村英雄, 他: 大容量電気二重層キャパシタの最前線, (株)エヌ・ティー・エス (2002)
- (4) C. Emmenegger, P. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, and V. Hermann: "Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials", *J. Power Sources*, Vol.124, pp.321-329 (2003)
- (5) A. B. Fuertes, F. Pico, and J. M. Rojo: "Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbons", *J. Power Sources*, Vol.133, pp.329-336 (2004)
- (6) M. Perrin, P. Malbranche, E. L. Potteau, B. Willer, M. L. Soria, A. Jossen, M. Dahlen, A. Ruddell, I. Cyphelly, G. Semrau, D. U. Sauer, and G. Sarre: "Temperature behaviour: Comparison for nine storage technologies: Results from the INVESTIRE Network", *J. Power Sources*, Vol.154, pp.545-549 (2006)
- (7) M. Takeuchi, T. Maruyama, K. Koike, A. Mogami, T. Oyama, and H. Kobayashi: "Non-porous Carbon for a High Energy Density Electric Double Layer Capacitor", *Electrochemistry*, Vol.69, No.6, pp.487-492 (2001)
- (8) R. Kötz, M. Hahn, and R. Gallay: "Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors", *J. Power Sources*, Vol.154, pp.550-555 (2006)
- (9) 杉本 渉・高須芳雄: 「金属酸化物を用いた大容量電気化学キャパシタにおける電極表面の化学」, 表面, Vol.38, No.9, pp.452-459 (2000)
- (10) 白石壮志・大谷朝男: 「カーボンナノチューブ・ナノファイバの電気二重層容量特性-キャパシタ電極材としての現状」, *Electrochemistry*, Vol.71, No.10, pp.887-893 (2003)
- (11) 田島大輔・黒澤津健二・成 烈文・大坪昌久・本田親久: 「電気二重層キャパシタの比表面積と分極性電極の導電材料の検討」, 平成 17 年電気学会電力・エネルギー部門大会, Vol.26, 241 (2005)
- (12) 黒澤津健二・田島大輔・釜坂良太・成 烈文・大坪昌久・本田親久: 「電気二重層キャパシタの導電性材料に関する一考察」, 第 58 回電気関係学会九州支部連合大会, No.01-1A-04, p.4 (2005)
- (13) 黒澤津健二・田島大輔・谷口充史・大坪昌久・本田親久: 「導電材ケッチェンブラックを用いた電気二重層キャパシタの有機系電解液特性」, 平成 18 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, No.VII-3, p.370 (2006)
- (14) 田島大輔・黒澤津健二・成 烈文・大坪昌久・本田親久: 「電気二重層キャパシタの静電容量における導電材ケッチェンブラックの影響」, *Electrochemistry*, Vol.73, No.10, pp.900-902 (2005)

- (15) S. Brunauer, J. Skalny, and E. E. Bodor: "Adsorption on nonporous solids", *J. Coll. Int. Science*, Vol.30, pp.546-552 (1969)
- (16) E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda: "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms", *J. American Chemical Society*, Vol.73, pp.373-380 (1951)
- (17) 平塚和也・山田和彦・関 庚薫: 「有機系電解液を用いた電気二重層キャパシタ」, *Electrochemistry*, Vol.72, No.9, pp.706-711 (2004)
- (18) M. Salomon and E. Plichta: "Conductivities and ion association of 1:1 electrolytes in mixed aprotic solvents", *Electrochimica Acta*, Vol.28, No.11, pp.1681-1686 (1983)

田島大輔



(学生員) 1980年8月23日生。2005年3月宮崎大学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士前課程卒業。同年4月同大学大学院工学研究科物質エネルギー工学専攻博士後期課程に進学、現在に至る。主として、電気二重層キャパシタに関する研究に従事。電気化学会、静電気学会、IEEE 会員

黒澤津 健二



(学生員) 1982年5月24日生。2007年3月宮崎大学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士前課程卒業、同年4月三井金属工業(株)入社、現在に至る。主として、電気二重層キャパシタの開発に関する研究に従事。

谷口 充 史



(学生員) 1984年11月2日生。2007年3月宮崎大学工学部電気工学科卒業。同年4月同大学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程に進学、現在に至る。主として、電気二重層キャパシタの開発に関する研究に従事。

魚田 将 史



(非会員) 1977年3月20日生。2004年3月宮崎大学大学院工学研究科物質エネルギー工学専攻中退。同年、4月CREST研究員として採用後、9月博士学位取得、現在に至る。主として、ナノ材料の研究に従事。日本化学会、セラミックス学会、高分子学会、フラーレン・ナノチューブ学会会員。

大坪 昌 久



(正員) 1947年1月10日生。1970年宮崎大学工学部専攻科電気電子工学専攻修了。同年4月宮崎大学工学助手、現在、同電気電子工学科教授。工学博士。放電と応用、電力工学に関する研究に従事。応用物理学会、静電気学会、IEEE 会員。