

# もみ殻由来活性炭による 電気二重層キャパシタの長寿命化

秋田大学 大学院理工学研究科  
数理・電気電子情報学専攻  
教授 熊谷 誠治

2022年11月29日

# 電気二重層キャパシタとは？ (Electric Double-layer Capacitor, EDLC)

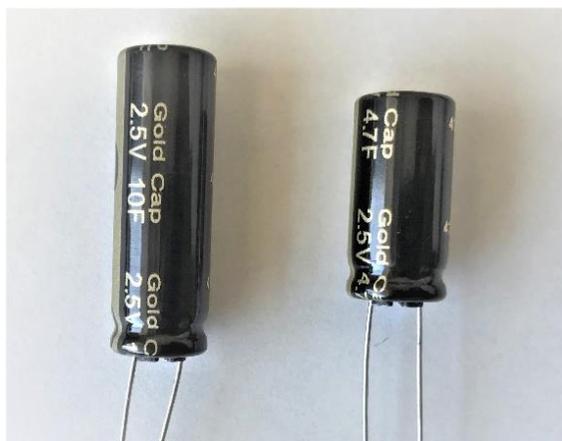
導体と電解液の界面現象である電気二重層を利用した蓄電デバイス

## 用途

- 小容量製品：携帯電話・スマートフォンなどのリアルタイムクロックやメモリーのバックアップ電源、二次電池の補助（特に、車載用途）
- 大容量製品：電力の貯蔵と安定化，エネルギー一回生（自動車のブレーキ）など

# 電気二重層キャパシタ(EDLC)の特徴

- ・大電流による急速充放電が可能
- ・数十万サイクルの充放電が可能
- ・化学変化や構造変化が無く、安全性が高い
- ・エネルギー密度が低い

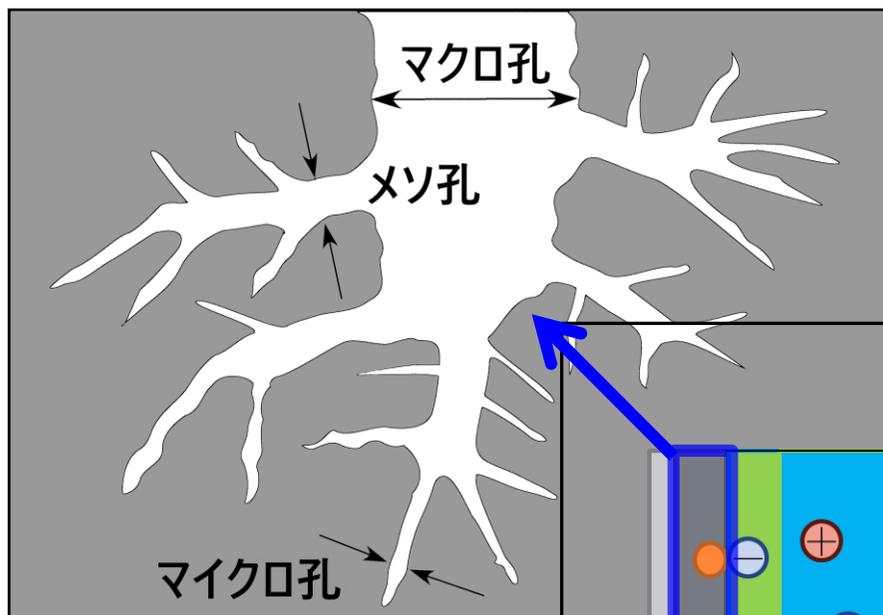


巻回(円筒)  
型

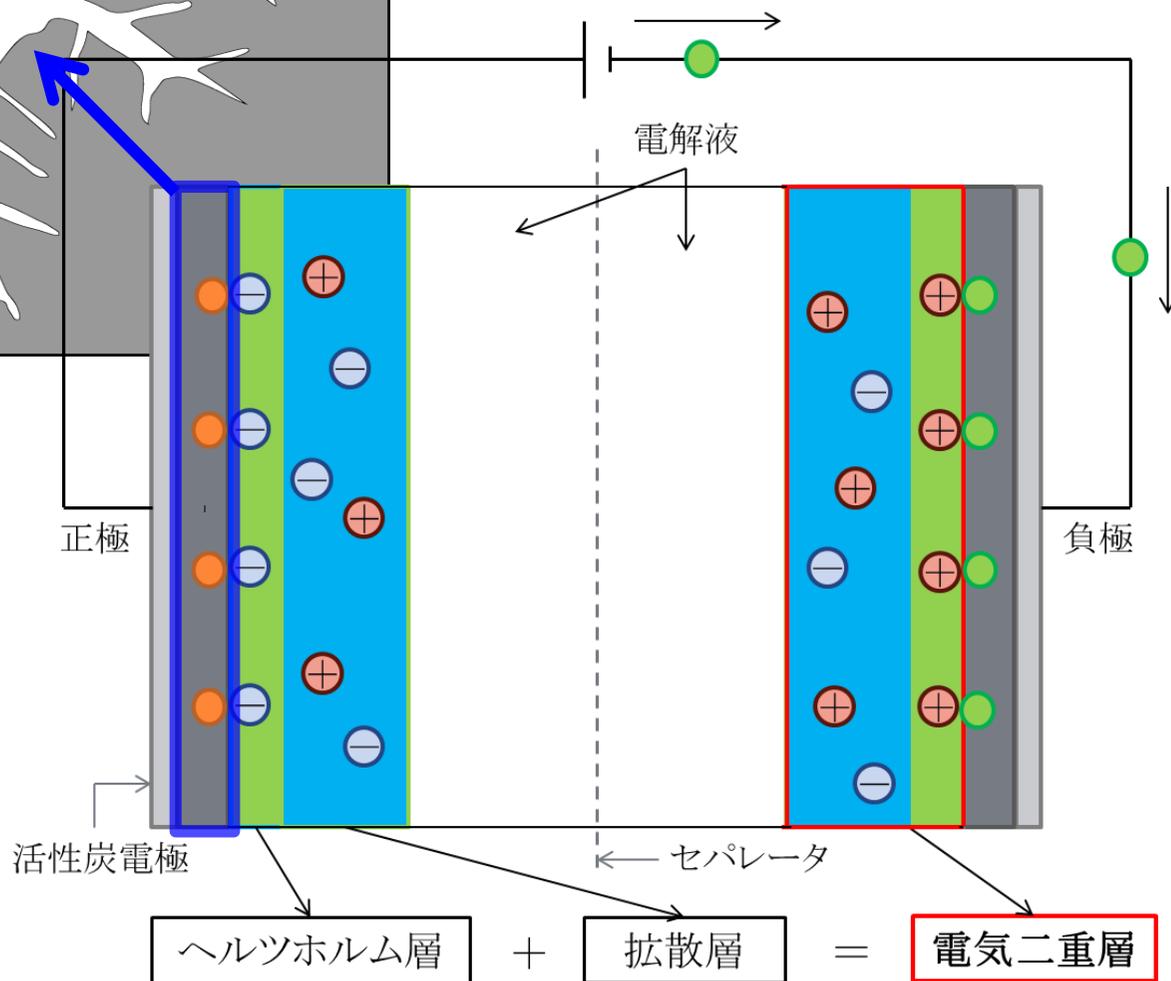


積層(ラミネ  
ート)型

# EDLCの原理

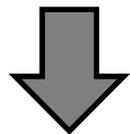


マクロ孔 : 50 nm以上の細孔  
メソ孔 : 2~50 nmの細孔  
マイクロ孔 : 2 nm以下の細孔



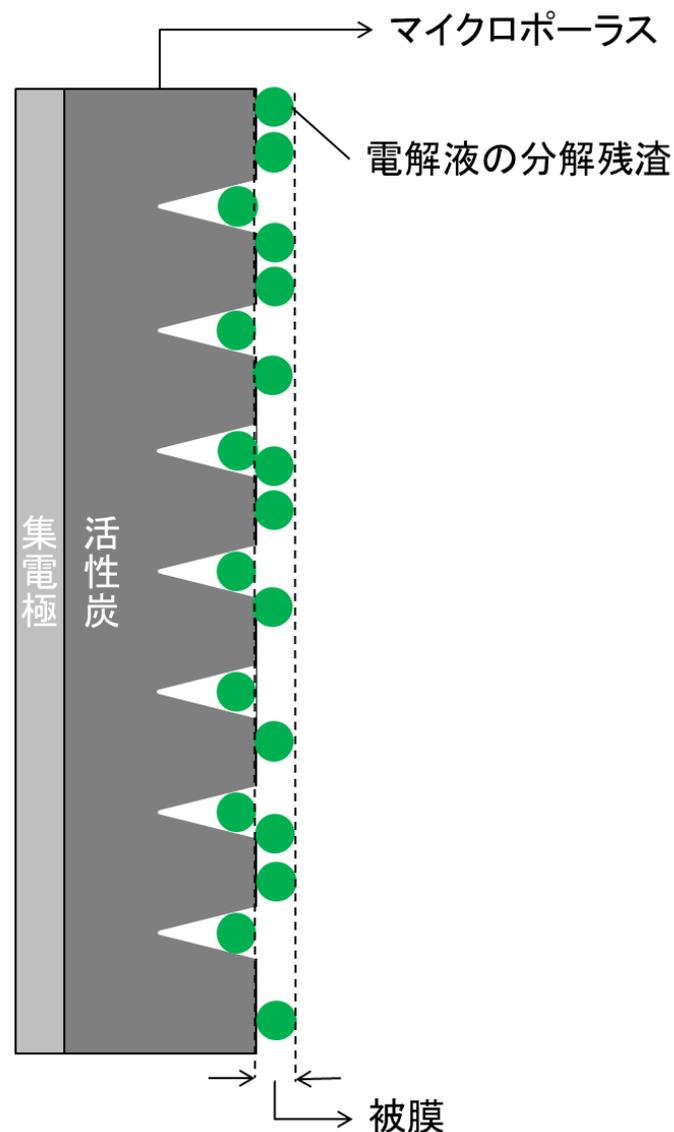
# EDLCの電極劣化現象

理論上、充放電の繰り返し  
寿命は無限大



実際には電解液の分解残渣による被膜が、活性炭の細孔、特にマイクロ孔を閉塞する。これにより、活性炭に電荷が蓄積されにくくなる。

サイクル特性低下



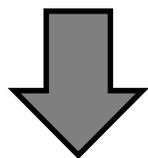
## 従来技術とその問題点

EDLCの蓄電原理は電極表面におけるイオンの物理的吸脱着であるため、化学変化を伴わず、理論上はサイクル寿命が無限大である。よって、サイクル寿命を延ばそうという研究は余りない。

EDLC電極の長寿命化のため、活性炭の含酸素官能基数を制御する方法がある。しかし、その制御方法は高温での再熱処理や薬品処理であり、その過程で細孔が崩壊し、活性炭の充放電特性が低下することがある。また、この処理工程自体に費用と時間がかかる。

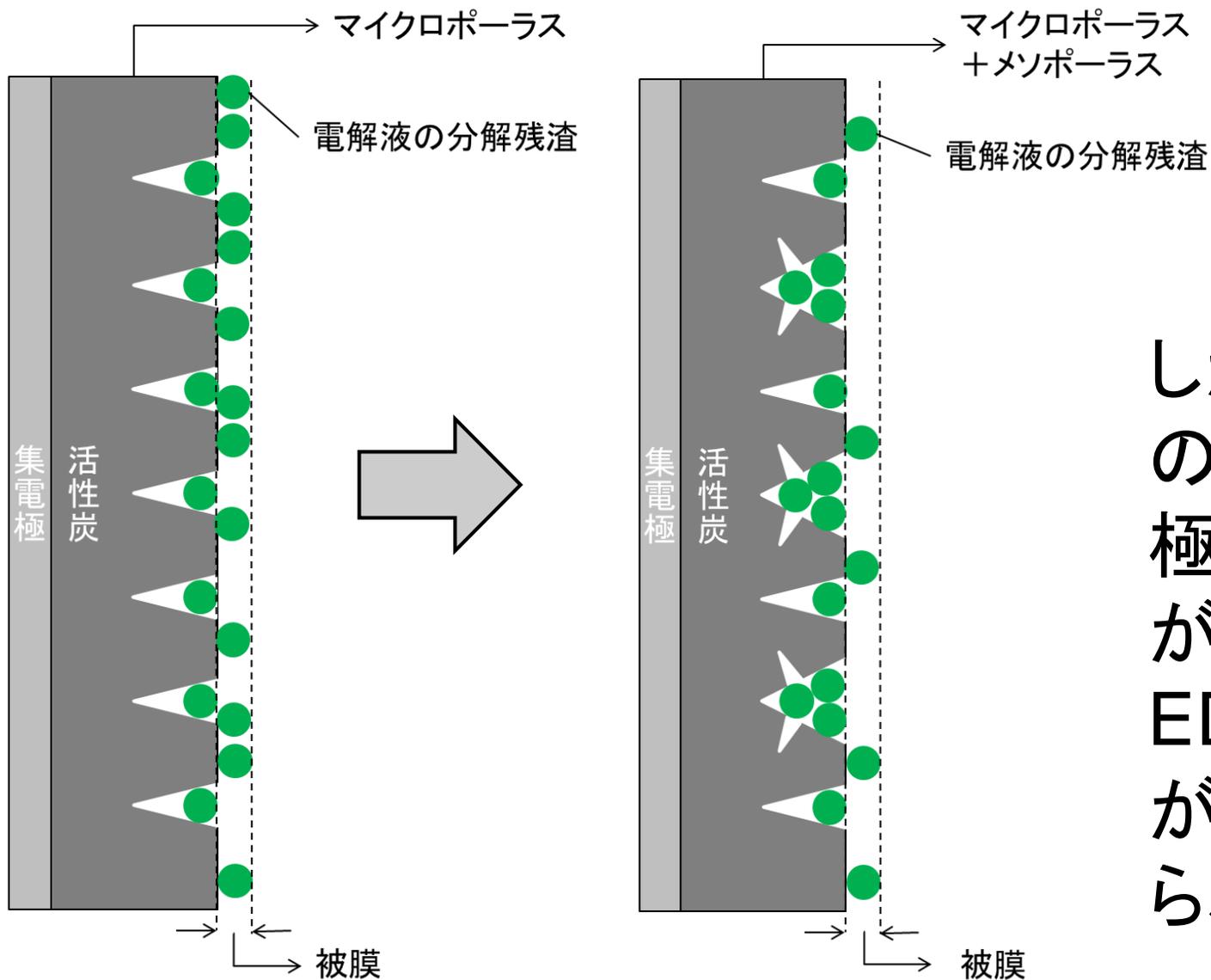
# EDLCの長寿命化

電力貯蔵や自動車のエネルギー回生など機器の  
長寿命化への要求(10~20年)



EDLC電極の活性炭は表面積を高める目的でマイクロポラス活性炭が採用される。マイクロ孔よりも大きいメソ孔を多く含む活性炭を使用すれば、メソ孔に電解液の分解残渣を吸着して、表面被膜の形成を抑制し、EDLCの劣化進行が抑制できるのでは？

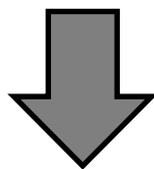
# 新技術のねらい



しかし、メソ孔だけの活性炭では電極全体の表面積が小さくなり、EDLCの静電容量が低下すると考えられる。

# 新技術の特徴

マイクロ孔主体の活性炭に、メソ孔を主体とする活性炭を添加剤として加える



静電容量を維持しつつ、  
サイクル寿命を延長

# 異種活性炭添加の従来技術との比較

特開 2016-18808「電気二重層キャパシタ用分極性電極」

木綿を炭化処理した後に賦活処理して得られた第1活性炭に、もみ殻を炭化処理した後に賦活処理して得られた第2活性炭を添加してEDLCを作製する点では同一だが、もみ殻活性炭のメソ孔保有について記載はなく、EDLCの寿命についても言及はない。

特開 2005-243933「電気二重層キャパシタ」

第1活性炭のヤシ殻活性炭に、別種の第2活性炭を添加する点では同一だが、第2活性炭としてメソ孔主体の活性炭を用いることについては記述がない。別種活性炭を用いることで混合炭の酸素含有官能基を調整し、耐久性の向上を図っているが、その効果はかなり小さい。

# 既存技術と比較した技術的優位性

- 本技術は、主剤の活性炭にメソ孔を主体とする活性炭を添加するのみ
- 20質量%程度の添加量で、十分な効果
- メソ孔を主体とする活性炭には、もみ殻由来活性炭が好適

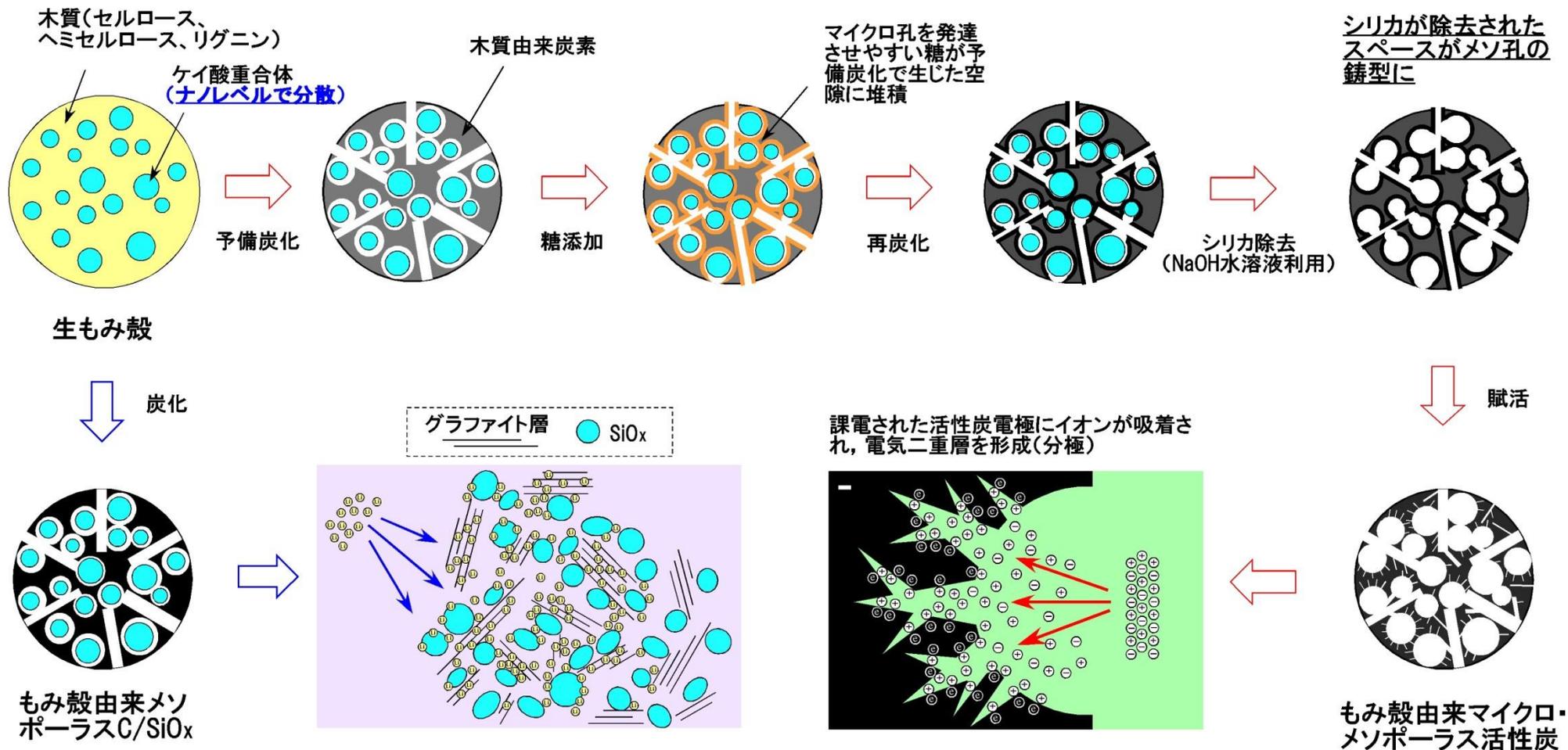
# EDLC用活性炭

主剤活性炭	ヤシ殻活性炭 (YP-50F, 比表面積 1777 m <sup>2</sup> /g)
添加剤活性炭	もみ殻活性炭 (比表面積 1333 m <sup>2</sup> /g)
比較添加剤活性炭	フェノール樹脂活性炭 (比表面積 1483 m <sup>2</sup> /g)

マイクロ孔: 2 nm以下 メソ孔: 2~50 nm	マイクロ孔 容積比率 (%)	メソ孔 容積比率 (%)
ヤシ殻活性炭	78	13
もみ殻活性炭	34	60
フェノール樹脂活性炭	79	13

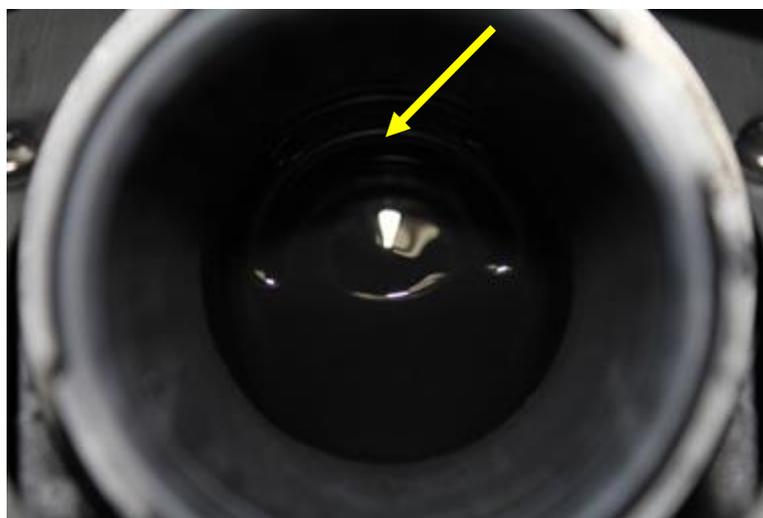
ヤシ殻・フェノール樹脂活性炭 ➡ 主としてマイクロ孔を含有  
もみ殻活性炭 ➡ 主としてメソ孔を含有

# もみ殻活性炭の製造方法



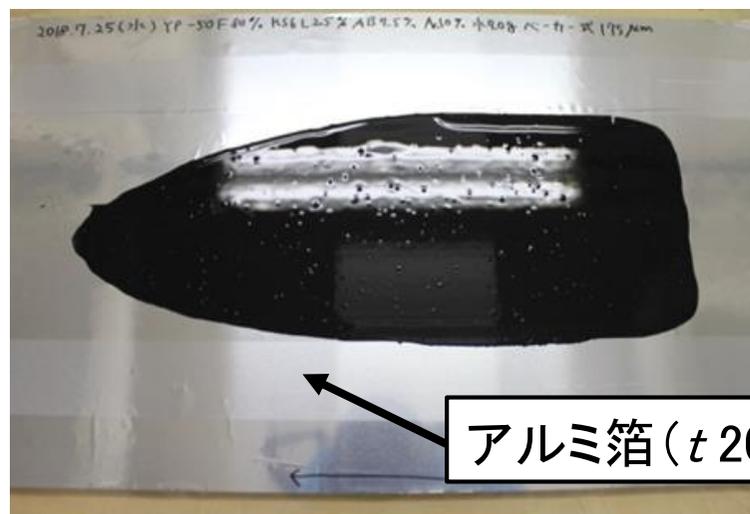
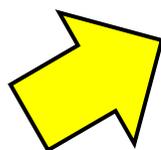
# EDLC用電極の作製

活性炭に導電助剤、バインダ、水を添加、攪拌

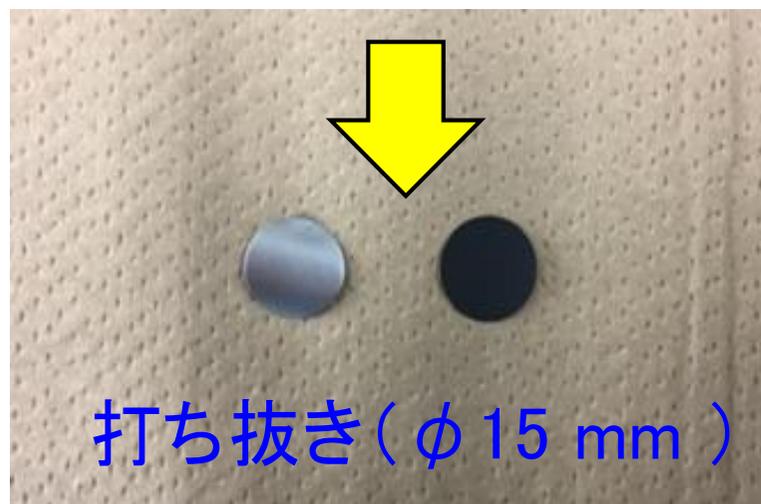


スラリーの調整

この段階で主剤活性炭に副剤活性炭を添加

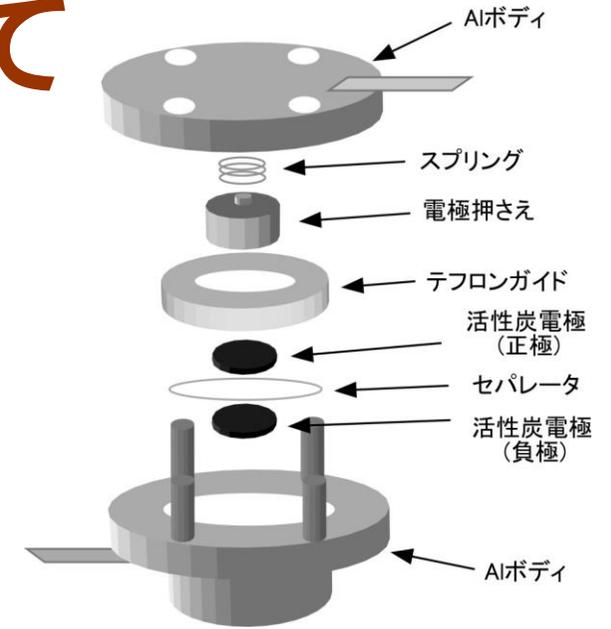


スラリーの塗工, 乾燥



# EDLCセルの組み立て

正負極	正負極活物質量 6.0~6.5 mg 正負極塗工厚 78~111 μm
セパレータ	紙製 (φ 23 mm)
電解液	<p><b>有機系電解液:</b> TEA・BF<sub>4</sub>/PC (1.0 mol/L) 1 mL</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 - \text{N}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}</math> <p>TEA<sup>+</sup></p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F} - \text{B}^- - \text{F} \\   \\ \text{F} \end{array}</math> <p>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array}</math> <p>PC</p> </div> </div>
	<p><b>イオン液体:</b> EMIm・BF<sub>4</sub> 1mL</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N}^+ \quad \text{N} \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}</math> <p>EMIm<sup>+</sup></p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F} - \text{B}^- - \text{F} \\   \\ \text{F} \end{array}</math> <p>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></p> </div> </div>



## 有機系電解液

- ・耐電圧が高い
- ・腐食性が低い
- ・使用温度範囲が広い

高いエネルギー密度が得られ、Alなど安価な金属が使用可能。EDLC用電解液として広く使用。

## イオン液体

- ・難揮発性 難燃性
- ・熱安定性が高い
- ・粘度が高い

従来の有機系電解液に代わる安全性の高い電解液。ただし、粘度が高く、低温で性能が低い。高価。

# 初期レート試験結果1

セル電圧範囲: 0~2.5 V, 電流密度: 0.01, 10, 50 mA/cm<sup>2</sup>, 温度: 25°C  
(0.01 mA/cm<sup>2</sup> = 約3 mA/g-AC)

**有機系電解液**を使用したときの電極活性炭の比静電容量 (F/g)

電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.01	10	50
主剤活性炭YP-50Fのみ	27.0	22.7	17.0
主剤にもみ殻活性炭を20質量%添加	26.8	21.3	15.2
主剤にフェノール樹脂活性炭を20質量%添加	26.4	21.1	15.5

注) 放電時の電気量をもとに、IRドロップを考慮せず、電位差2.5 V、正負極両活性炭質量で計算

# 初期レート試験結果2

セル電圧範囲: 0~2.5 V, 電流密度: 0.01, 10, 50 mA/cm<sup>2</sup>, 温度: 25°C  
(0.01 mA/cm<sup>2</sup> = 約3 mA/g-AC)

イオン液体を使用したときの電極活性炭の比静電容量 (F/g)

電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.01	10	50
主剤活性炭YP-50Fのみ	28.3	22.9	13.6
主剤にもみ殻活性炭を20質量%添加	27.7	23.3	15.9
主剤にフェノール樹脂活性炭を20質量%添加	28.0	20.8	11.8

注) 放電時の電気量をもとに、IRドロップを考慮せず、電位差2.5 V、正負極両活性炭質量で計算

# サイクル試験結果

セル電圧範囲: 0~2.5 V, 電流密度: 10 mA/cm<sup>2</sup> (約3 A/g-AC),  
温度: 25°C

## 有機系電解液

10万回の充放電後の比静電容量維持率(%)

主剤活性炭YP-50Fのみ	66.6
主剤にもみ殻活性炭を20質量%添加	85.9
主剤にフェノール樹脂活性炭を20質量%添加	71.0

## イオン液体

10万回の充放電後の比静電容量維持率(%)

主剤活性炭YP-50Fのみ	71.6
主剤にもみ殻活性炭を20質量%添加	85.6
主剤にフェノール樹脂活性炭を20質量%添加	69.4

# 想定される用途

- 電気二重層キャパシタの電極材料
- リチウムイオンキャパシタの正極材料

特に、自動車や電力設備など、10年以上の長寿命が要求される用途

## 実用化に向けた課題

- これまではコインセルレベルでの開発であり、大容量のラミネートセルなど、実用レベルのセル製造および性能評価が必要。
- 電極製造時のバインダ、導電助剤の種類や配合量、さらに電解液の種類や配合比など、本技術に適したセル製造条件の探索が必要。

## 企業への期待

- もみ殻活性炭の量産化に協力可能な企業は存在するが、それを電気二重層キャパシタに活用できると企業との連携がないので、それを望む。
- これまでコインセルレベルの開発であったが、ラミネートセルレベルへのステップアップを予定している。実用レベルのセル製造技術を有する企業との連携を望む。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 電気二重層キャパシタ用  
活物質
- 出願番号 : 特願2021-036667  
(特開2022-136860)
- 出願人 : 秋田大学
- 発明者 : 熊谷誠治、安井啓道

# 産学連携の経歴

- ・ JST 平成27年度第2回 研究成果展開事業  
マッチングプランナープログラム
- ・ JST 平成25年度 A-STEP FS探索タイプ
- ・ JST 平成23年度 A-STEP FS探索タイプ
- ・ JST 平成22年度 A-STEP FS探索タイプ
- ・ JST 平成21年度 シーズ発掘試験
- ・ NEDO 平成18年度第1回 産業技術研究助成事業  
化学系、エネルギー系、環境系、輸送機系、電気機  
器系などの大手企業から地元企業まで、10社以上との  
共同研究契約実績があります。

# お問い合わせ先

**秋田大学 産学連携推進機構**

**コーディネーター：高橋 朗人（特任助教）**

**TEL 018-889-2712**

**FAX 018-837-5356**

**e-mail [staff@crc.akita-u.ac.jp](mailto:staff@crc.akita-u.ac.jp)**