

日経 クルマの技術の明日を読む

Automotive Technology

techon.nikkeibp.co.jp/AT/

2014

1

隔月刊・奇数月発行

メガサプライヤーを 選ぶ理由

粘り強さと、きめ細かさで日本に浸透

新技術の開発に不可欠の存在に
独自の製品と納入形態
自ら提案し、時間をかけて育てる



解説

自動運転車で巻き返し図る日系メーカー—
48V電源、2016年に実用化へ

グローバル新潮流を追う

衛星測位システムの自動車応用

エンジニアの仕事

新型フィット開発者

標準を利用した戦略的クルマづくり

Volkswagen社「MQB」の狙い



EV/HEV部品解剖 第28回

キャパシタ容量を5割増 電極に新カーボン材

電気二重層キャパシタの速い充放電特性を損なうことなく、電気容量を大きく高められる新しい電極材を豊橋技術科学大学が開発した。「カーボンナノバルーン」と呼ぶもので、量産品で使う活性炭に比べて電気容量を5割増やせる。さらに次世代材料として最近研究が進むカーボンナノチューブに比べても電気容量を高められそうだ。(本誌)

豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 准教授
須田 善行

豊橋技術科学大学は、電気二重層キャパシタ(EDLC)の電気容量を5割超高めることに成功した。カーボンナノバルーンと呼ぶ新しい炭素材料を電極に使って実現する(図1)。同材料は「バルーン」と名が付くように、風船のような中空の多面体構造のもの。現在、東海カーボンや湘南合成樹脂製作所と実用化を目指して研究を進めている。

最近、EDLCを採用した車両の発売

が相次いだ。マツダが2012年に発売したセダン「アテンザ」の減速エネルギー回生装置にEDLCを搭載。ホンダは2013年9月に発売した小型車「フィット」のアイドリングストップ装置に採用した。

EDLCの特徴は、イオンの物理的な吸着でエネルギーを貯めるので、化学反応を使う2次電池と比べて充放電速度が格段に速いことである。エネルギー密度は2次電池と比べて低いが、出力密

度は高くなる(図2)。アテンザの場合、EDLCを使うことで減速時の回生エネルギーを効率的に蓄え、燃費性能を約10%以上高めている。

アテンザやフィットに搭載するEDLCの電極には活性炭を使う。EDLCの性能には電極の表面積と電気抵抗率が大きく関係し、活性炭の表面積は大きくて多くの電荷を蓄えやすいためである。ただし電荷の出し入れしにくさを示す電気抵抗率は高い。ブレーキをゆっくりと踏む場面では電荷を多く蓄えやすいが、少し強くブレーキをかけるときのように電荷を速く出し入れしたい場面では蓄電量が大きく減ってしまう。

筆者らが提案するナノバルーンの電気抵抗率は活性炭の約半分と低く、ブレーキを少し強くかける場面でも効率よく蓄電できる。現時点の実験結果では、急ブレーキに相当する電圧が100mV/sで変化するときの電気容量は1g当たり28Fと、活性炭に比べて5割以上高くできた。

ナノバルーンを使うと、EDLC用電極の次世代材料として開発が進むカーボンナノチューブを使ったEDLCに比べても性能を高められるだろう。ナノバルーンの電気抵抗率はナノチューブと同等だが、質量当たりの表面積を10倍以上大きくできるためである。

主にグラファイト構造

ナノバルーンは多面体の頂点に1万个以上の炭素原子が配置されており、直径は数十nm。2005年に豊橋技術科学大学教授の滝川浩史氏が発見した。ナノカーボン材料を効率的に製造する研究の過程で見いだしたという。筆者らは2008年からナノバルーンをEDLC

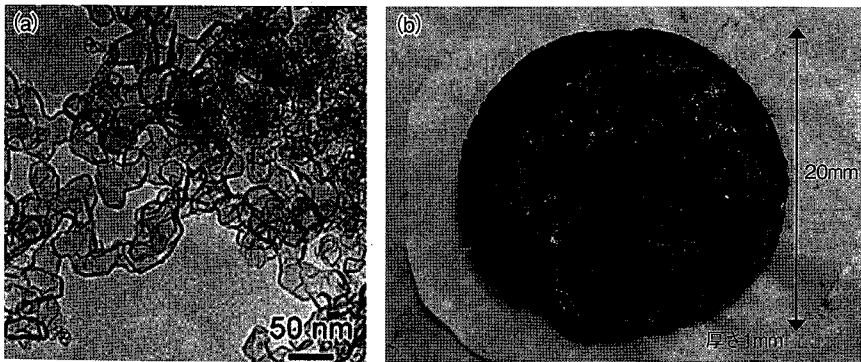


図1 新しいカーボン材でEDLCを作る
(a)カーボンナノバルーンの結晶構造。直径が数十nmで、風船のような中空の多面体構造である。(b)バインダを混ぜてプレスし、EDLCの電極にした様子。直径が20mmで厚さは1mm。

の電極材に使う研究を始めており、2013年に今回の成果を発表した。

ナノカーボン材料として、炭素原子がチューブ状に並んだナノチューブや、炭素原子60個がサッカーボール構造の頂点に配置されたフラーレンなどがある。なお、ナノチューブの大きさは直径が数nm~50nmで長さが数百nm~数mm、フラーレン(C₆₀)は直径が約0.7nmである。

ナノバルーンの電気抵抗率が低いのは、その結晶のほとんどがグラファイトの構造と同じだからだ。グラファイトの結晶構造は六角形の頂点に炭素原子を配置する6員環。6員環の炭素原子には電気伝導性を持つ電子(π電子)があり、電子が比較的自由に動ける。

ナノバルーンは主に6員環のグラファイト構造からなり、5員環が少し混じる(図3)。6員環だけで結晶を構成すると平面になるが、5員環があるとそこで折れ曲がるので球に近い多面体になる。ナノバルーンは球状の層が数十層ほど重なっている。

グラファイトの構造を主にするためナノバルーンの電気抵抗率は0.56Ω・cmで、活性炭の1Ω・cmと比べて約半分になる。一方でグラファイトを円筒にまらめた形のナノチューブの電気抵抗率は0.60Ω・cmで、ナノバルーンとほぼ同等だ。

ただナノバルーンの結晶はナノチューブに比べて小さく、比表面積は35m²/gと、ナノチューブの13m²/gに比べて約2.7倍大きい。さらに筆者らは、ナノバルーンを熱して酸化することで、ナノチューブに比べて比表面積を10倍以上に大きくできることを見いだした。なお、比較対象のナノチューブは昭和

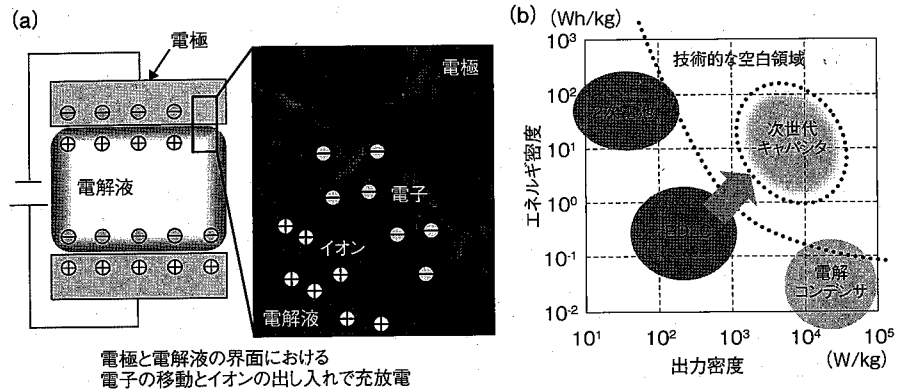


図2 EDLCの特徴
(a)イオンを出し入れして充放電する。(b)次世代EDLCの目指す領域。

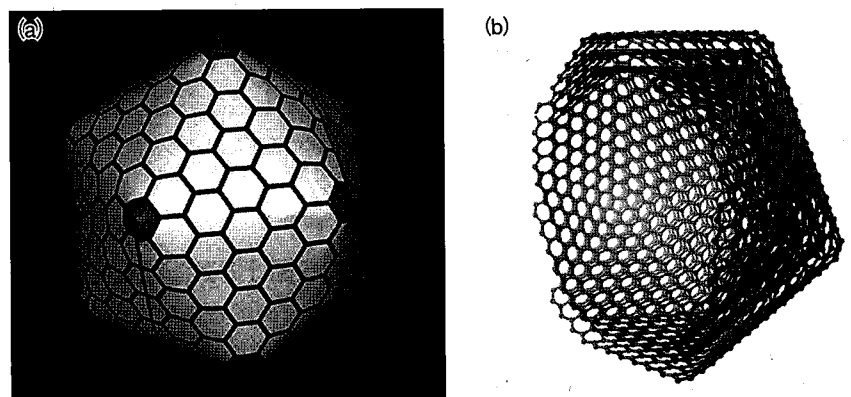


図3 球に近い多面体構造
(a)単純化した模式図。ナノバルーンは主に6員環のグラファイト構造からなり、少し5員環が混じる。(b)詳細な模式図。実際には球状の層が数十層ほど重なっている。

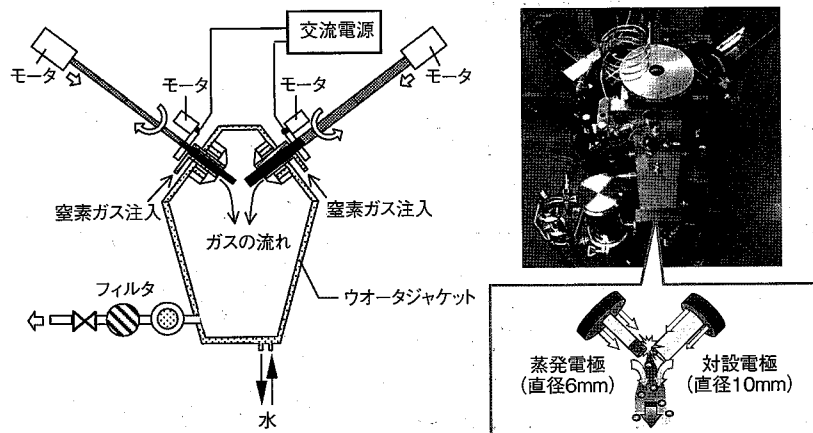


図4 窒素ガスの中で交流電流を流す
アーク放電装置の構成図。窒素ガスを充填した環境下で、直径6mmの細いグラファイトと同10mmのグラファイトの先端を少し離して配置し、その間に200Aと大きな交流電流を流してアーク放電させる。するとアークブラックができる。

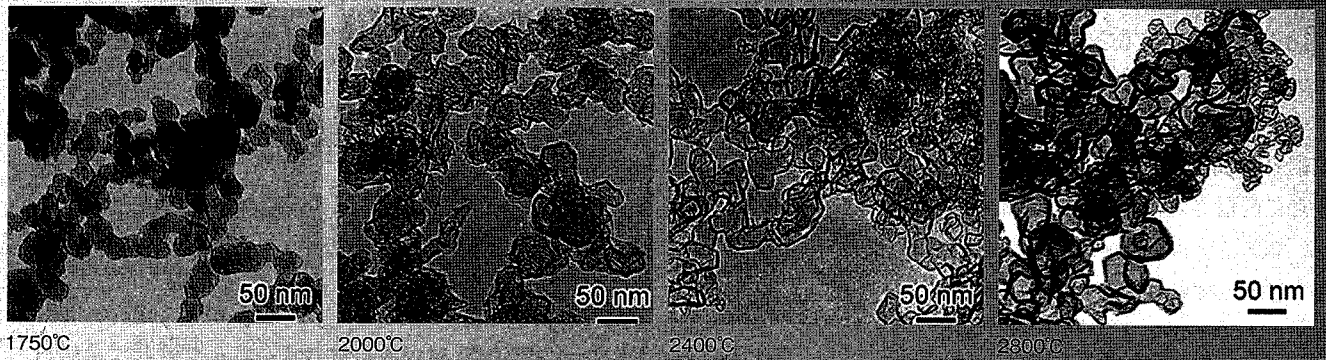


図5 Arガス中で2800℃まで熱する
アークブラックを熱していくとナノバルーンになる。日本電子製のTEM「JEM-2010」を使って撮影した。

電工製の「VGCF」である。

ナノバルーンは、アーク放電することで作れる(図4)。窒素ガスを充填した環境下で、直径6mmの細いグラファイトと同10mmのグラファイトの先端を少し離して配置し、その間に200Aと大きな交流電流を流してアーク放電させる。このときグラファイトが溶けて分子状態の炭素になる。

その炭素分子に窒素(N₂)ガスを吹き付けて周囲に飛ばすと、その直後に冷えて結合し、周囲の壁に粒子径が20~50nmのアークブラックと呼ばれる結晶が堆積する。アークブラックは原子の配列に規則性がないアモルファス構造

のもの。ちなみに、N₂ガスではなくアルゴン(Ar)ガス中でグラファイトをアーク放電すると主にナノチューブができる。ヘリウム(He)ガス中ではフラーレンになる。

一部に穴を開けて表面積拡大

アモルファス構造のアークブラックを作った後、今度はArガス中で2800℃まで熱する。するとグラファイト構造を有するナノバルーンになる。図5は透過型電子顕微鏡(TEM)でアークブラックを熱したときの様子を見たものだ。

2000℃を超えたところで結晶の端が黒くなる。黒くなるのは結晶が整列し

てアモルファス構造からグラファイト構造に変わっていることを示す。2000℃以降、温度が上がるにつれて徐々に結晶がグラファイト構造になっていることが分かる。

この段階のナノバルーンをEDLCの電極材としてそのまま使っても、ナノチューブに比べて表面積が大きいので高い電気容量に達する。だが筆者らはナノバルーンの比表面積をもっと大きくすることで、電気容量の差をさらに広げる。具体的にはナノバルーンを酸素中で熱して結晶の一部に小さな穴を開けた。ナノバルーンは数十層から成るが、穴を開けることでナノバルーンの内部の層も「表面積」として使えるわけである。

ナノバルーンを酸素中で熱すると、625℃付近で6員環と比べて結合が弱い5員環の個所が破れて穴が開く。一部だけが破れるのがミソで、例えばアークブラックを酸素中で熱すると温度に比例して結晶全体が崩れる。そうすると電極として使えない。

図6は熱重量分析の結果で、質量が減るほど結晶構造が壊れていることを意味する。アークブラックを酸素中で

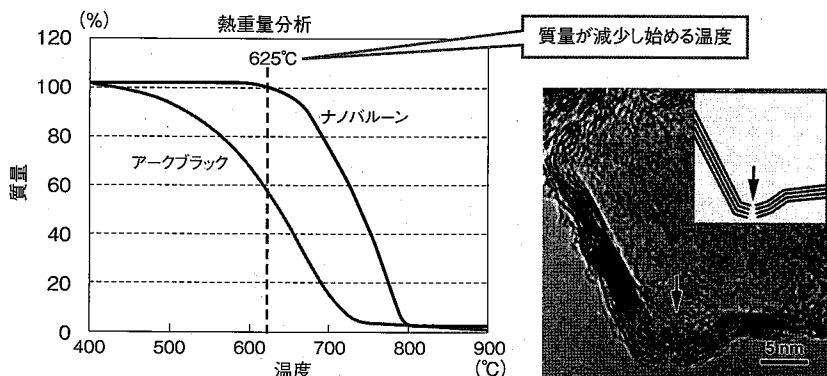


図6 ナノバルーンは燃えにくい
熱重量分析の結果。ナノバルーンは625℃付近まで結晶構造が壊れない。測定装置に島津製作所製の「DTG-60」を使った。基準物質はαアルミナで、温度は100℃から1秒に10℃ずつ1000℃まで高めている。

熱するにつれて徐々に質量が減ることが分かる。一方でナノバルーンは625℃付近まで質量を維持し、同温度を超えたところで一気に減り始める。減り始める辺りが5員環が壊れたところ。この付近の温度まで熱して使うと一部に穴を開けて表面積を大きくしながら、結晶の大半を占める6員環は残るので、全体の構造を維持できる。

図7は、温度の違いによるナノバルーンの結晶構造をTEMで見た結果である。600℃で熱したときはあまり破れていないが、625℃、650℃と上げていくと破れる範囲が大きくなる。結果的に表面積は大きくなる。これ以上に熱した結果はないが、熱しすぎると全体が壊れるので使えないだろう。

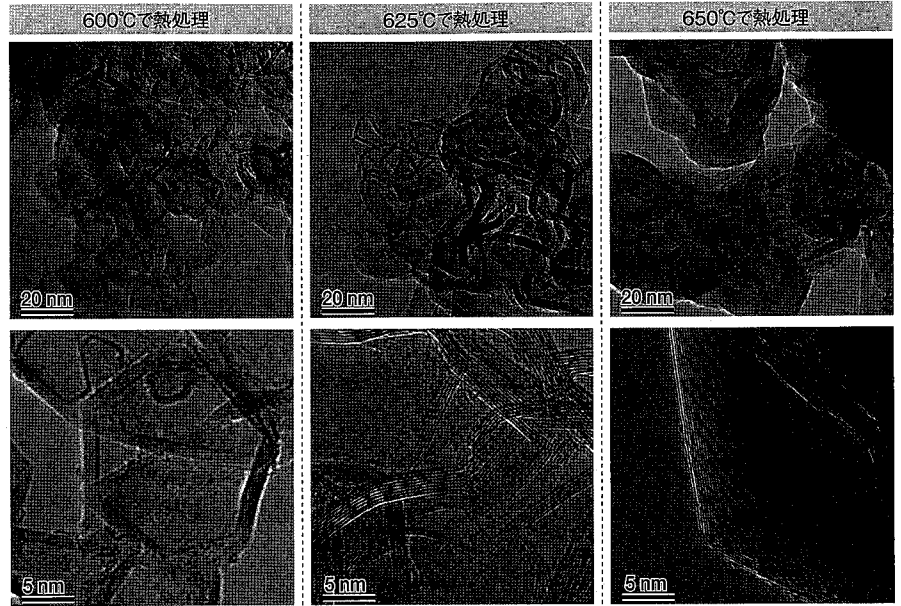


図7 酸素中で熱すると表面積が増える
600℃に熱したときは結晶構造はあまり破れないが、625℃、650℃と上げていくと破れる範囲が大きくなる。

将来は電気容量を5倍に

酸化したナノバルーンを電極として使ったEDLCの試作品を作った。比較対象として活性炭や酸化する前のナノバルーンを使ったEDLCを用意する。

試作したEDLCの構成は、電極以外は一般的なものを用いる。糊となるバインダにはポリエチレンテレフタレート、セパレータはセルロース系、電解液には硫酸を使った。量産品では電解液にプロピレンカーボネートなどの有機溶媒を使うが、試作品では実験のしやすさを重視して硫酸を選んだ。

作製過程は次の通り。まずは3種類の電極材をバインダに混ぜて15分ほど練る。次に14MPaの圧力で30分ほどプレスし、直径20mm、厚さ1mmのコイン形状に固める。その後、ステンレス箔を集電極に使い、固めた電極とセパレータなどを重ねてEDLCにした。

試作したEDLCの性能を測った結果

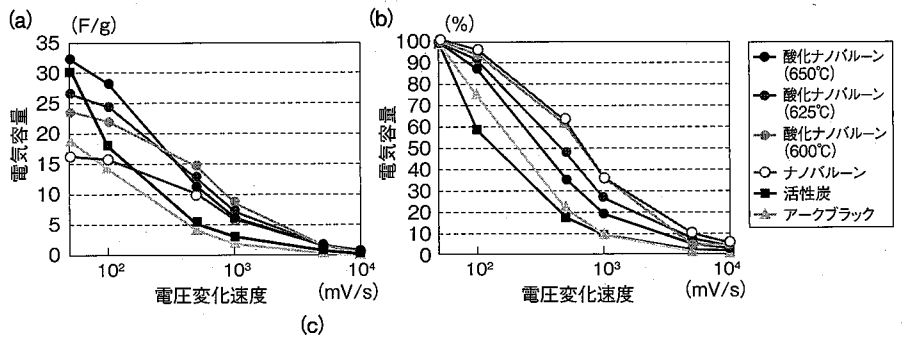


図8 ナノバルーンを用いたEDLCの特徴

(a) EDLCの電極に電圧を加えたときの電気容量。(b) 50mV/sの電気容量を100%としたときの容量維持率。(c) 各電圧変化率における電気容量の値。

が図8である。電圧の変化速度を変えたときの比電気容量で3種類を比べた。急ブレーキを想定して1秒当たり100mVの電圧を加えたときに、活性炭を使ったEDLCの比電気容量が18F/gのところ、650℃で酸化させたナノバルーンを使ったEDLCの比電気容量は28F/gと、55%以上も増えた。酸化前

のナノバルーンと比べても大きく増えている。加えて酸化ナノバルーンの場合、電圧変化を速くても活性炭と比べて比電気容量が減少しにくく、容量の維持率が高いことも分かった。

筆者らは今後、電気容量をさらに高める研究を進める。現段階で電気容量を5倍に高めるアイデアを持っている。