

福岡工業大学 学術機関リポジトリ

インピーダンス分光による電気二重層キャパシタの劣化状態の把握とオンライン診断技術開発のための基礎研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2021-12-10 キーワード (Ja): キーワード (En): Electrical double layer capacitor, Impedance spectroscopy, Online diagnostic technology 作成者: 大森, 朋希, 中西, 真大, 田島, 大輔 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/11478/00001695

インピーダンス分光による電気二重層キャパシタの劣化状態の把握と オンライン診断技術開発のための基礎研究

大森 朋希 (工学研究科電気工学専攻)
中西 真大 (工学部電気工学科)
田島 大輔 (工学部電気工学科)

Basic research for grasping the deterioration state of electric double layer capacitors by impedance spectroscopy and developing online diagnostic technology

OMORI Tomoki (Department of Electrical Engineering, Graduate School of Engineering)
NAKANISHI Masahiro (Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)
TASHIMA Daisuke (Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

Abstract

In this study, we grasped the deterioration state of water-based EDLC using impedance spectroscopy and performed basic analysis for the development of online diagnostic technology, and clarified the voltage dependence and temperature dependence of impedance with respect to changes in measurement frequency. In addition, reversible and irreversible deterioration diagnosis was performed in a high temperature and overvoltage environment, and the deterioration state of the activated carbon electrode surface could be grasped.

Keywords : Electrical double layer capacitor, Impedance spectroscopy, Online diagnostic technology

1. はじめに

電気二重層キャパシタ (EDLC: Electrical Double Layer Capacitor) は充放電速度が速く、数万サイクルの充放電が可能である⁽¹⁻⁴⁾。また、化学反応を伴わない蓄電デバイスであることから、環境負荷が少ない。これらの利点から、自動車にも需要が高まっている⁽⁵⁻⁷⁾。しかし、過酷な環境下での EDLC の使用は劣化を促進することが報告されており、大きな課題となっている。劣化を促進させる主な要因はシビアな温度と過電圧である⁽⁸⁻¹³⁾。EDLC が使用されている割合が多い自動車ではシビアな環境が想定されるため、突然の故障や急激な効率の低下につながる恐れがある。このことから、継続的な EDLC のモニタリングや劣化挙動を知ることは必要不可欠である。

本研究では、これらを実現するため、インピーダンス分光を用いた水系 EDLC の劣化状態の把握とオンライン診断技術開発のための基礎的な解析を行った。

2. インピーダンス分光

2.1 インピーダンス分光とは 試料に交流電圧(電流)信号を入力することで、その時に出力される電流(電圧)を測定する非定常測定である。これらの印加交流電圧 (\dot{V}) と出力

交流電流 (i) から、オームの法則より交流インピーダンス (\dot{Z}) を以下の式より導くことが出来る。

$$\dot{Z} = \frac{\dot{V}}{i} \quad (1)$$

また、入力信号の周波数を変化させることで、 \dot{Z} を広い周波数領域で導出することが出来る。この \dot{Z} の周波数依存性のスペクトルより、被測定物 (DUT: Device Under Test) の状態を解析することが出来る。加えて、測定は微小な入力信号でも行えるため、DUT を傷つけないといった利点もある。この利点を利用して本手法は、リチウムイオン電池や EDLC の評価等に用いられる。

2.2 インピーダンス分光の原理 図 1 に理想的な EDLC の等価回路を示す。この等価回路は、溶液抵抗 R_s に電荷移動抵抗 R_c と電気二重層 C_d の並列回路が直列に接続されている。この等価回路の合成インピーダンス \dot{Z} は以下の通り表される。

$$\dot{Z} = R_s + \frac{R_c}{1 + j\omega R_c C_d} \quad (2)$$

ω は各周波数であり、周波数を f とすると、 $\omega = 2\pi f$ で表すことが出来る。加えて、この式(2)の f を高周波数極限 ($f \rightarrow \infty$) とすると、 $Z \approx R_s$ となり、 f を低周波数極限 ($f \rightarrow 0$) に

とると, $Z \approx R_s + R_c$ と近似することが出来る。また, 式(2)を実部 Z' と虚部 Z'' に分けると, それぞれ以下の通り示すことが出来る。

$$Z' = R_s + \frac{R_c}{1 + (\omega R_c C_d)^2} \quad (3)$$

$$Z'' = \frac{\omega R_c^2 C_d}{1 + (\omega R_c C_d)^2} \quad (4)$$

これらの Z' と Z'' を用いて, ナイキスト線図及びボード線図の2つの方法で Z を評価することが出来る。

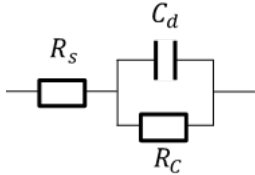


図1 理想的な EDLC の等価回路
Fig. 1. Equivalent circuit of ideal EDLC.

3. 実験方法

3.1 EDLC セルの作製 水系 EDLC の電極には, 活性炭電極を用いた。活性炭電極の作製では, 水蒸気賦活活性炭(宝泉)とケッチェンブラック(EC600JD Ketjen black international), PTFE(21539-100 Polysciences)を重量比 8 : 1 : 1 の割合で配合した。これらの材料を乳鉢及び乳棒を用いて混ぜ合わせ, 17.5 mg 測り取った。この材料を集電極である 12 mm²のニッケルメッシュと共に鋳型にセットし, 熱プレスを行った。温度及び圧力はそれぞれ 130 °C, 10 MPa に設定し, 15 分間プレスした。完成した活性炭電極と実験用 EDLC セルを図 2 に示す。活性炭電極は直径 10 mm の正円である。この電極と電解液をセルに入れ測定を行った。電解液には 8 mol/L の水酸化カリウム(KOH)(169-20365 FUJIFILM Wako Pure Chemical)を 0.5 mol/L まで薄めて使用した。対極には白金を使用し, 温度劣化試験を行う際は, 電解液の揮発を防ぐため, パラフィンテープをガラスセルとキャップの接続部分に巻いて使用した。

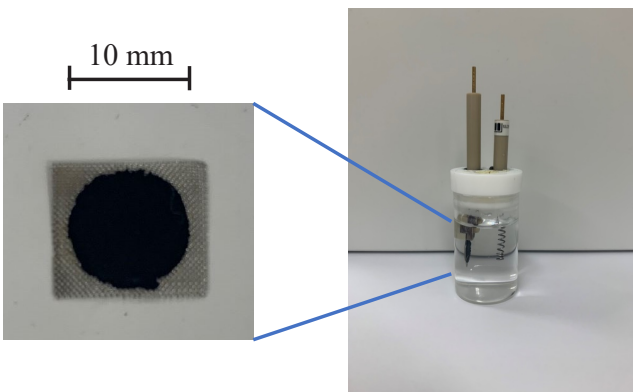


図2 EDLC セル
Fig. 2. EDLC cell.

3.2 測定回路 本実験では交流インピーダンス法を用いて, 様々な環境下での水系 EDLC のインピーダンス (Z) とキャパシタンス (C) を導出した。使用した測定回路を図 3 に示す。関数発生器(KEITHLEY, 3390)より測定回路に交流電圧を印加し, その時に試料に加わる電圧 (\dot{V}) と流れる電流 (i) をそれぞれ電圧増幅アンプ(TURTLE, T-01LGA)と電流電圧変換アンプ(NF, CA5350)によりそれぞれ増幅し, オシロスコープ(Tektronix, TDS3012B)で観測した。それらの値より Z と C を導出した。

$$Z = \frac{\dot{V}}{i} \quad (5)$$

$$C = \frac{1}{j\omega Z} \quad (6)$$

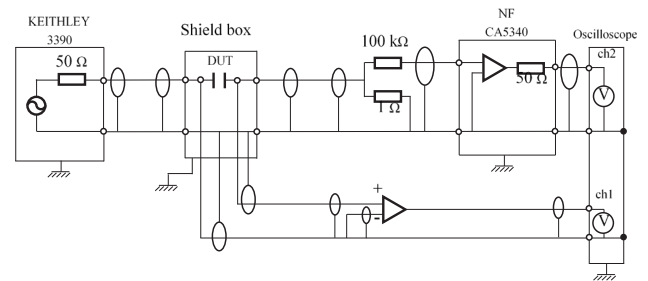


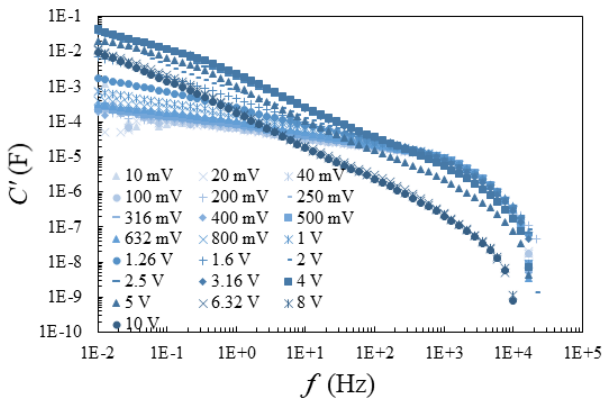
図3 インピーダンス測定回路
Fig. 3. Measurement circuit of impedance.

4. 水系 EDLC の電圧依存性と温度依存性

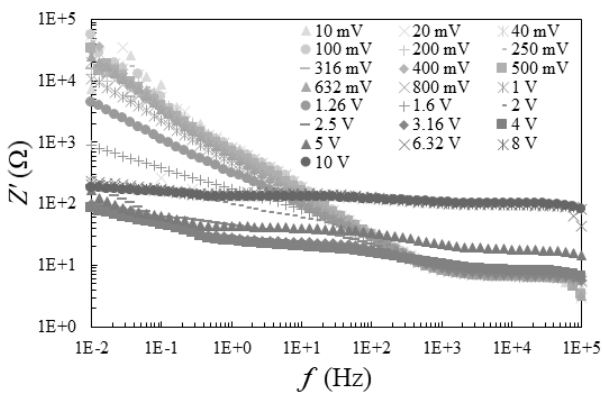
4.1 水系 EDLC の電圧依存性 EDLC の劣化試験を行う上で電圧依存性について理解しておく必要がある。EDLC は印加電圧に依存してインピーダンス及びキャパシタンスの挙動に大きく影響する⁽¹⁵⁾。したがって, 印加電圧を変化させ, その時の EDLC の C と Z を測定した。EDLC には 10 mVpp ~ 10 Vpp の電圧振幅を印加した。定格電圧以上の電圧を印加する実験であるため, 電圧印加履歴に依存しない低い電圧から印加した。また, 10 mVpp ~ 10 Vpp の実験では実際に EDLC に印加された電圧値を測定した。加えて, 初期挙動を考慮し, 電極を電解液に 5 日間浸した後, 測定を開始した。

C の実部 C' と Z の実部 Z' の周波数依存性の結果をそれぞれ図 4(a-b)に示す。 C' の結果を見ると, 印加電圧振幅 10 mVpp ~ 4 Vpp までの低周波側で, 電圧の上昇に比例して C' の上昇が確認された。加えて, 定格電圧である 2 Vpp 付近で変化が著しく確認できた。特に 1.6 Vpp では顕著に違いが表れ始めており, 単なるキャパシタンスの上昇だけではなく, スペクトルにも大きく変化が確認できた。本実験に使用した EDLC の水溶液には KOH を使用しており, KOH 水溶液の分解電圧は 1V である。定格電圧以上の電圧を印加することで, 定格電圧以下とは違った挙動が確認されたのではないかと考えられる。

一方で、5 Vpp~10 Vpp では低周波側だけではなく



(a) C' の周波数依存性



(b) Z' の周波数依存性

図4 実験結果

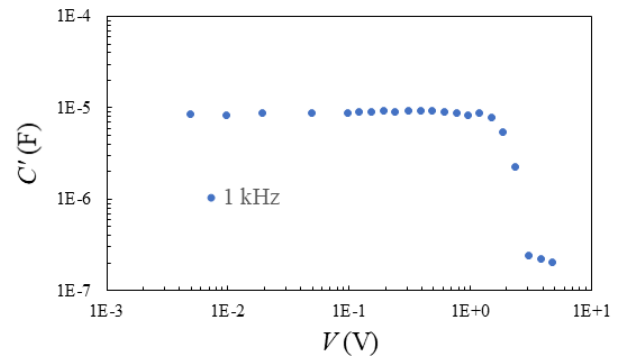
Fig. 4. Experimental results.

高周波側にも変化が確認された。10 mVpp~4 Vpp までの挙動とは対照的に 5 Vpp~10 Vpp の挙動は電圧の上昇と反比例して C' は減少した。加えて、5 Vpp~10 Vpp の挙動は4 Vpp以下の挙動と質的に違っており、印加電圧が高すぎたことが原因で急激な劣化や故障が起きている可能性がある。

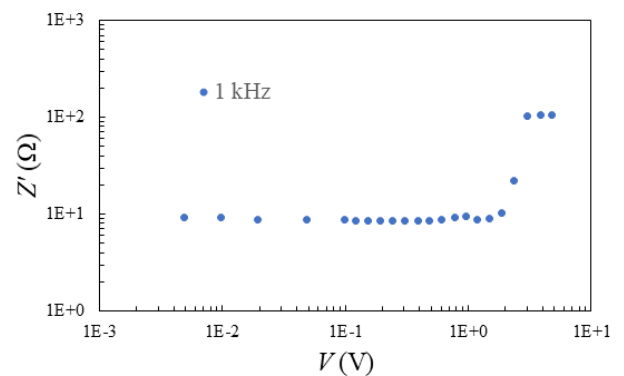
Z' の結果からも同様に、4 Vpp まで印加電圧振幅の上昇に反比例し、 Z' は減少した。一方で、5 Vpp~10 Vpp では、 C' の結果と同様に、低周波側だけではなく高周波側にも変化が確認された。5 Vpp~10 Vpp の Z' は電圧の上昇に比例して、上昇した。6.23 Vpp 以上では周波数の変化に対して Z' は変化せず、単なる抵抗のような挙動を示した。

10 mVpp~10 Vpp 印加試験の結果より、低周波及び高周波での C' と Z' の電圧依存性を解析するため、周波数を 100 mHz(低周波側)と 1 kHz(高周波側)に固定して C' と Z' の電圧依存性について調査した。この解析では印加電圧振幅ではなく、実際に EDLC に印加された電圧をプロットした。1 kHz 条件下での C' と Z' の電圧依存性を図 5(a-b)に示す。解析結果を見ると、印加電圧がほとんど EDLC に印加されていることが確認された。100 mHz での C' の解析では、150 mV まで、約 100 μ F 一定の値を示した。190 mV から 1.2 V までは C' が

上昇し、1.2 V で、この実験の最大静電容量である 10 mF を



(a) C' の電圧依存性



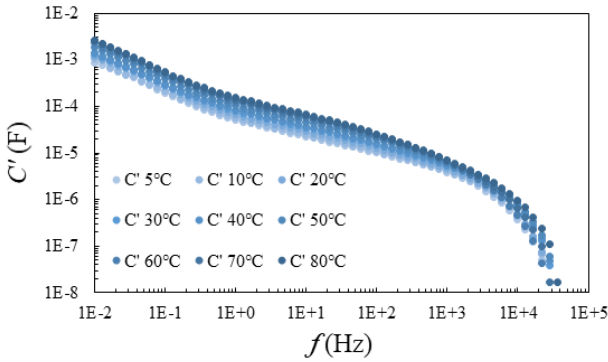
(b) Z' の電圧依存性

図5 実験結果

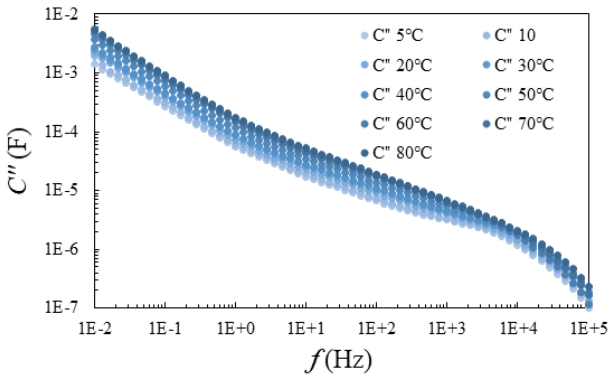
Fig. 5. Experimental results.

観測した。1.2 V 以降は 1.9 V まで 10 mF 一定の値を示した。その後は 3 V まで急激に減少し、3 V~5 V では緩やかに減少した。一方、図 5(a)に示す 1 kHz での C' の結果を見ると、1.5 V まで C' が約 10 μ F 一定の値を示した。その後は 100 mHz の結果と同様に 3 V まで急激に減少し、3 V~5 V では緩やかに減少した。100 mHz での Z' の解析では、480 mV まで Z' が緩やかに減少した後、1.2 V まで急激に減少した。その後 1.2 V~1.9 V では緩やかに Z' が減少した。1.9 V~3 V では、これまでの系統とは対照的に Z' が急激に増加した。最後に 3 V~5 V では緩やかに Z' が減少する結果となった。一方、図 5(b)に示す 1 kHz での Z' の結果は 1.5 V まで Z' が約 9 Ω 一定の値を示した。その後は 100 mHz の結果と同様に 3 V まで急激に増加し、3 V~5 V では緩やかに増加した。100 mHz と 1 kHz での C' と Z' の電圧依存性結果からも、電圧依存性は低周波側に強く依存していることが分かった。また、3 V 以上の電圧を印加すると急激な劣化や故障が起こる可能性が高いことが分かった。これらの結果より、EDLC の劣化診断には電圧依存性がほとんどない高周波(1 kHz 以上)が好ましいことが分かった。

4.2 水系 EDLC の温度依存性 EDLC は印加電圧だけで



(a) C' の温度依存性



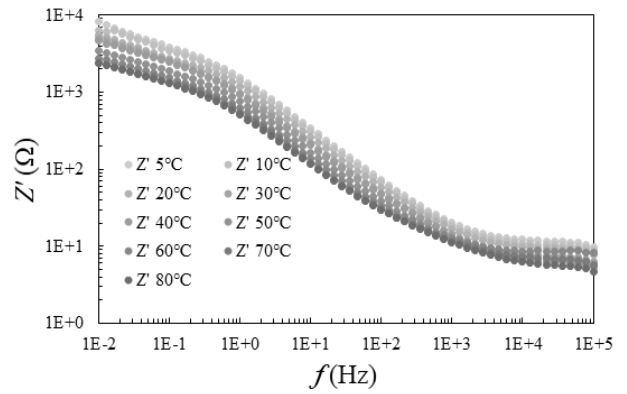
(b) C'' の温度依存性

図 6 実験結果

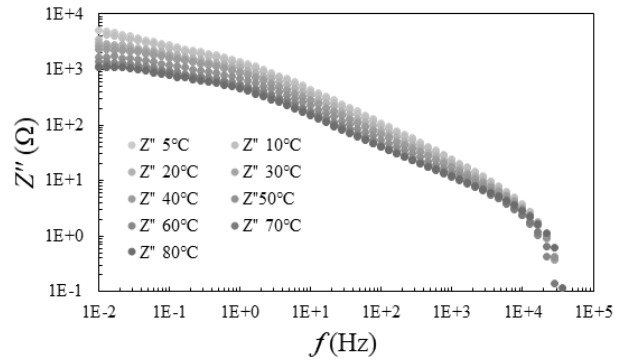
Fig. 6. Experimental results.

なく使用する温度環境にも依存する。そのため、周囲温度による \hat{C} と \hat{Z} の挙動を知る必要がある。この実験では周囲温度を 5 °C ~ 80 °C まで変化させた時の \hat{C} と \hat{Z} の挙動を観測した。測定は 5 °C から開始した。その後 80 °C まで順番に温度を上昇させ測定を行った。また、周囲温度を安定させるため、水槽内が設定温度に達してから 2 時間後に測定を行った。測定は 2 日間で行い、1 日目を 5 °C ~ 40 °C まで測定し、2 日目を 50 °C ~ 80 °C まで測定を行った。 \hat{C} の実部 C' と虚部 C'' の測定結果を図 6(a-b) に、 \hat{Z} の実部 Z' と虚部 Z'' の測定結果を図 7(a-b) にそれぞれ示す。 C' と C'' の結果を見ると、温度上昇に比例して、 C' と C'' は上昇した。一方、 Z' と Z'' の結果を見ると、温度上昇に反比例して、 Z' と Z'' は減少した。更にこれらの 100 mHz と 1 kHz での挙動を確認したところ、 C' 及び C'' においては、温度の上昇に比例して、 C' と C'' はほぼ直線的に上昇した。また、100 mHz での C' では、5 °C で 193 μ F、80 °C で 542 μ F を観測し、5 °C ~ 80 °C で約 350 μ F の変化があった。加えて、1 kHz での C' では、5 °C で約 4 μ F、80 °C で約 7 μ F を観測し、5 °C ~ 80 °C で 3 μ F の変化があった。一方、100 mHz と 1 kHz での Z' 及び Z'' においては、温度の上昇に反比例して、 Z' と Z'' は、ほぼ直線的に減少した。また、100 mHz での Z' では、5 °C で 3.88 k Ω 、80 °C で 1.30 k Ω であり、5 °C ~ 80 °C で約 2.5 k Ω 減少した。加えて、1 kHz での Z' では、5

°C で 20.1 Ω 、80 °C で 11.3 Ω であり、5 °C ~ 80 °C で約 9 Ω



(a) Z' の温度依存性



(b) Z'' の温度依存性

図 7 実験結果

Fig. 7. Experimental results.

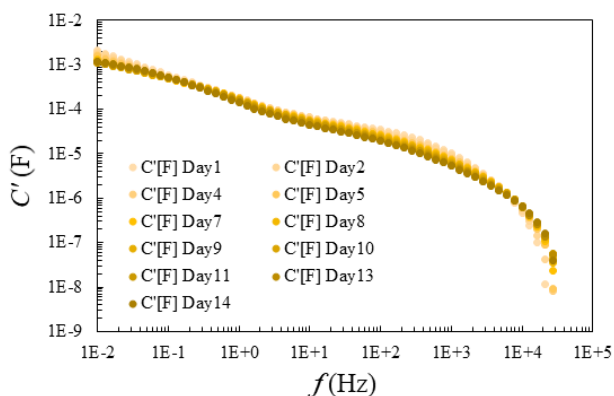
の変化が確認された。これらの結果より、各温度での \hat{C} と \hat{Z} のスペクトル及びパラメータを知ることが出来た。また、 C' 及び Z' は温度上昇に対して、それぞれ増加と減少の傾向にあることが分かった。

5. 水系 EDLC の高温及び過電圧環境下における可逆性と不可逆性の劣化診断

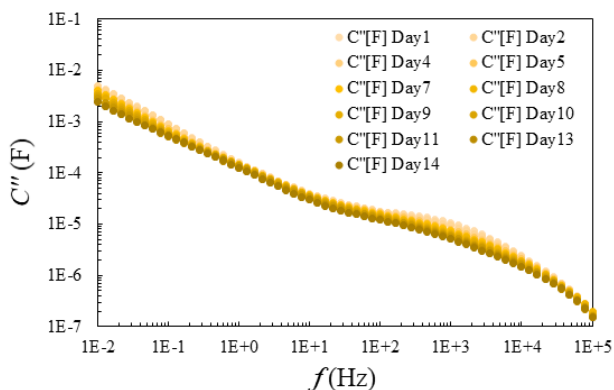
5.1 高温条件下における劣化診断 80 °C 劣化試験の劣化要因として、ガスの発生や活性炭の融着による細孔の減少が考えられた。劣化要因がガスの発生であるならば、劣化後に電極を脱気し、再び劣化測定を行うと、EDLC の \hat{C} と \hat{Z} が同じ挙動を示すと考えられる。一方、電極脱気後の測定が 1 回目の測定に継続的な挙動を示せば、電極自体に劣化要因があると考えられる。したがって、この劣化が可逆性もしくは不可逆性であることを知ることで更に劣化要因の特定ができる。この実験では 80 °C 劣化試験を 2 週間行った後に、電極を脱気し、再び 80 °C 劣化試験を行った。その後、この工程をもう 1 度繰り返し、合計で 3 回 80 °C 劣化試験を行った。EDLC を周囲温度 80 °C に設定した恒温低温水槽に入れ、1 日 1 回、 \hat{C} と \hat{Z} 測定を行った。この試験を 2 週間行った後、電極をセルから取り出し、脱気処理を 3 日間行った。その後、脱気処理後の電極と新しい電解液を用いて測定セルを

作成し、電極に電解液を浸透させるため5日間置いて、再び

積の減少である可能性が高い。



(a) C' の周波数依存性

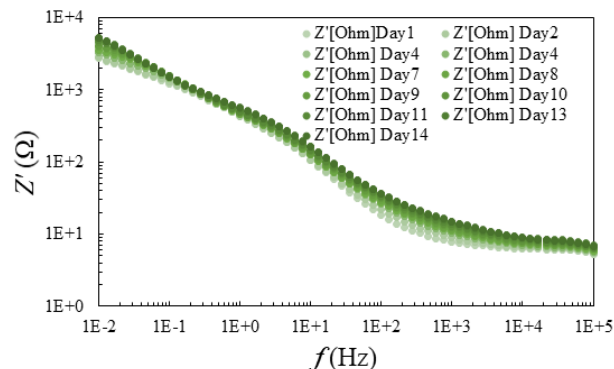


(b) C'' の周波数依存性

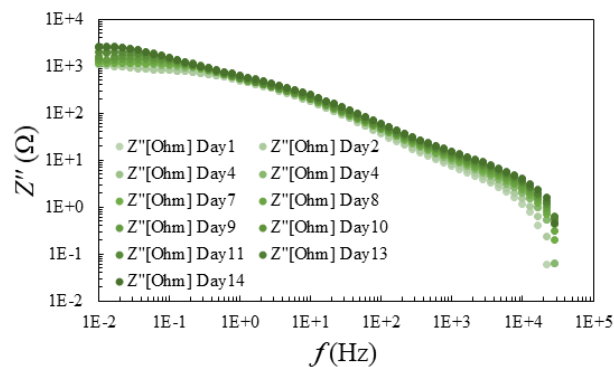
図8 実験結果

Fig. 8. Experimental results.

2週間の80℃劣化試験を行った。更に、再び電極の脱気処理を3日間行った後に測定セルを作成し、5日間置いて、3回目の80℃劣化試験を2週間行った。3回目の80℃劣化試験の C' と Z' の周波数依存性結果を図8(a-b)と図9(a-b)にそれぞれ示す。 C' 及び C'' の結果を見ると、スペクトルに大きな変化はなかったが、日数の増加に反比例して、 C' 及び C'' が減少した。また、それぞれの80℃劣化試験での C' 及び C'' のスペクトルを比較すると、大きな違いはなく、ほとんど同じスペクトルを示した。しかし、それぞれの低周波領域(約1 Hz以下)の値に違いがあり、劣化試験回数の増加に反比例して、 C' 及び C'' の値が減少した。1 kHz及び100 mHzでの C' と Z' の解析結果より、1 kHzでは C' と Z' は、直前の劣化試験で起きた劣化を引き継がないことから、可逆的な劣化が起きていることが確認できた。一方、100 mHzでは C' と Z' は、直前の劣化試験で起きた劣化を引き継ぐことから、不可逆的な劣化が起きていることが確認できた。また、等価回路解析よりEDLCの電極表面の様子に依存する周波数領域は低周波側であり、低周波での劣化は不可逆的であることから、80℃劣化試験で起きた劣化は、活性炭の融着による電極の表面



(a) Z' の周波数依存性



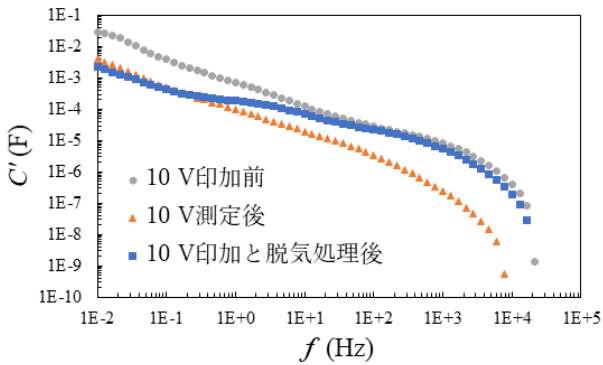
(b) Z'' の周波数依存性

図9 実験結果

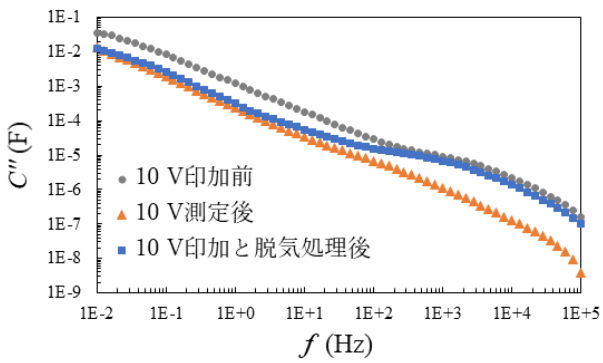
Fig. 9. Experimental results.

5.2 過電圧条件下における劣化診断 前節で行った電圧依存性実験で10 Vppまで印加したEDLCを用いて、印加電圧2 Vppで再測定を行った。その後、電極を脱気し、新しい電解液で測定セルを作り、再び印加電圧2 Vppで測定を行った。10 V印加前、10 V印加後、10 V印加と脱気処理後の C' と Z' の周波数依存性結果を図10(a-b)と図11(a-b)にそれぞれ示す。 C' と C'' の結果を見ると、10 V印加前と後でスペクトルに違いはほとんどなかったが、10 V印加後は10 V印加前に比べて、全体的に減少した。また、10 V印加と脱気処理後の測定結果は、10 V印加前と後の中間的な挙動を示した。高周波領域(100 Hz以上)では、10 V印加前の結果とほぼ同じ値と挙動を示した。しかし、低周波領域(1 Hz以下)では、10 V印加後の結果とほぼ一致した値と挙動を示した。一方、 Z' と Z'' の結果を見ると、 C' と C'' の結果と同様に10 V印加前と後でスペクトルに違いはほとんどなかったが、10 V印加後は10 V印加前に比べて、全体的に上昇した。また、10 V印加と脱気処理後の測定結果は、10 V印加前と後の中間的な挙動を示した。 Z' の結果は、高周波領域(100 Hz以上)では、10 V印加前の結果とほぼ同じ値と挙動を示した。しかし、低周波領域(1 Hz以下)では、10 V印加後の結果とほぼ一致した

値と挙動を示した。また、 Z'' の結果は、高周波領域(100 Hz



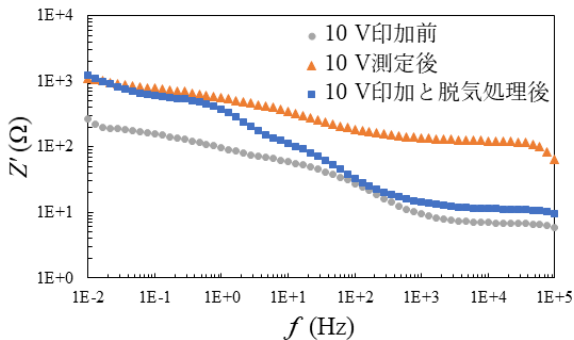
(a) C' の周波数依存性



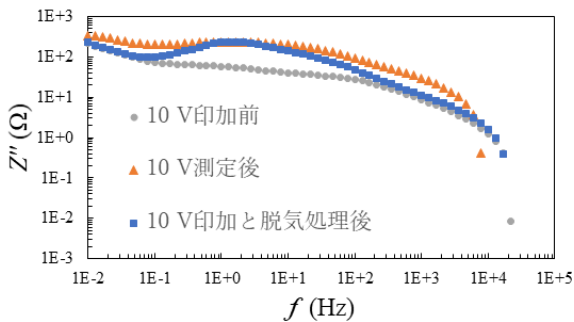
(b) C'' の周波数依存性

図 10 実験結果

Fig. 10. Experimental results.



(a) Z' の周波数依存性



(b) Z'' の周波数依存性

図 11 実験結果

Fig. 11. Experimental results.

以上)では、10 V印加前の結果とほぼ同じ値と挙動を示し、1 Hz~10 Hzでは、10 V印加後の結果とほぼ一致した値と挙動を示した。

その後、 Z'' は減少し、0.1 Hz以下では再び10 V印加前の結果とほぼ同じ値と挙動を示した。これらの結果から、高周波領域では可逆的な劣化であり、低周波領域では不可逆的な劣化であることが分かった。等価回路解析より、高周波領域は電解液抵抗に対応していることから、脱気処理後に電解液を新品に変更したことで、高周波領域の劣化が改善されたと考えられる。また、低周波領域は電気二重層形成に対応していることから、電極表面に不可逆的な劣化が生じた可能性が高い。電極での不可逆的な劣化は、活性炭の融解による細孔の減少が考えられる。高電圧を印加すると活性炭同士が融着する報告もあり、この実験でも定格以上の電圧を印加したことで、電極に劣化が生じた可能性が高い⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。

6. まとめ

本研究では、インピーダンス分光を用いた水系EDLCの劣化状態の把握とオンライン診断技術開発のための基礎的な解析を行い、計測周波数変化に対するインピーダンスの電圧依存性、温度依存性を明らかにした。また、高温及び過電圧環境下における可逆性と不可逆性の劣化診断を行い、活性炭電極表面の劣化状態を把握することができた。

謝辞

本研究は福岡工業大学総合研究機構2020年度若手グループ研究支援制度(研究課題名:インピーダンス分光によるスーパーキャパシタの劣化診断技術の開発)の補助を受けて実施された。関係者に謝意を表する。

文 献

- (1) Pandolfo, A.G.; Hollenkamp, A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources* 2006, 157, 11-27.
- (2) Thounthong, P.; Raël, S.; Davat, B. Control strategy of fuel cell/supercapacitors hybrid power sources for electric vehicle. *J. Power Sources* 2006, 158, 806-814.
- (3) Thounthong, P.; Raël, S.; Davat, B. Energy management of fuel cell/battery/supercapacitor hybrid power source for vehicle applications. *J. Power Sources* 2009, 193, 376-385.
- (4) Dixon, J.; Nakashima, I.; Arcos, E.F.; Ortuzar, M. Electric Vehicle Using a Combination of Ultracapacitors and ZEBRA Battery. *IEEE Trans. Ind. Electron.* 2010, 57, 943-949.
- (5) Zou, C.; Zhang, L.; Hu, X.; Wang, Z.; Wik, T.; Pecht, M. A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries, lead-acid batteries, and supercapacitors. *J. Power Sources* 2018, 390, 286-296.
- (6) Ashtiani, C.; Wright, R.; Hunt, G. Ultracapacitors for automotive applications. *J. Power Sources* 2006, 154, 561-566.
- (7) Al Sakka, M.; Gualous, H.; Van Mierlo, J.; Culcu, H. Thermal modeling and heat management of supercapacitor modules for vehicle applications. *J. Power Sources* 2009, 194, 581-587.
- (8) Bohlen, O.; Kowal, J.; Sauer, D.U. Ageing behaviour of electrochemical

- double layer capacitors: Part I. Experimental study and ageing model. *J. Power Sources* 2007, 172, 468–475,
- (9) Kötz, R.; Ruch, P.W.; Cericola, D. Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests. *J. Power Sources* 2010, 195, 923–928,
- (10) German, R.; Sari, A.; Venet, P.; Ayadi, M.; Briat, O.; Vinassa, J.M. Prediction of supercapacitors floating ageing with surface electrode interface based ageing law. *Microelectron. Reliab.* 2014, 54, 1813–1817,
- (11) Torregrossa, D.; Toghiani, K.E.; Amstutz, V.; Girault, H.H.; Paolone, M. Macroscopic indicators of fault diagnosis and ageing in electrochemical double layer capacitors. *J. Energy Storage* 2015, 2, 8–24,
- (12) Dagousset, L.; Pognon, G.; Nguyen, G.T.M.; Vidal, F.; Jus, S.; Aubert, P.-H. Electrochemical characterisations and ageing of ionic liquid/ γ -butyrolactone mixtures as electrolytes for supercapacitor applications over a wide temperature range. *J. Power Sources* 2017, 359, 242–249,
- (13) Vališ, D.; Nováček, O.; Hasilová, K.; Leuchter, J. Modelling of degradation and a soft failure moment during the operation of a supercapacitor applying selected diffusion processes. *Eng. Fail. Anal.* 2017, 82, 566–582,
- (14) Zhang, L.; Hu, X.; Wang, Z.; Sun, F.; Dorrell, D.G. A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018, 81, 1868–1878,
- (15) Schiffer, J.; Linzen, D.; Sauer, D.U. Heat generation in double layer capacitors. *J. Power Sources* 2006, 160, 765–7
- (16) Zheng, F.; Li, Y.; Wang, X. Study on effects of applied current and voltage on the ageing of supercapacitors. *Electrochim. Acta* 2018, 276, 343–351,