論 Paper 説

高エネルギー電気二重層キャパシタ の開発

吉備ゆかり*，齋藤貴之*，井上芳樹*，稲川昌子*，越智 篤*

High Energy Density Electric Double Layer Capacitor

Yukari Kibi, Takashi Saito, Yoshiki Inoue, Masako Inagawa and
Atsushi Ochi

Synopsis

High energy density electric double layer capacitor (12V・200F) for maintenance free power source was developed. The energy density is 1.48 Wh/kg at 25℃ and 1.11 Wh/kg even at -25℃. The capacitor supplies electric current at 100 mA for 6 hours. The capacitance decrease at low temperature was improved by optimizing the density of the activated carbon/carbon composite electrode.

1. はじめに

電気二重層キャパシタは，コンデンサの中で最大のエネルギー密度を有する大容量のキャパシタである．低抵抗で，寿命が非常に長いため，メンテナンス・フリーの部品として，マイクロコンピュータやメモリのバックアップを中心に使われている．蓄える容量はバッテリーより小さいが，短時間での充放電が可能で，使用可能な温度範囲が広いなどの特徴がある．原理，構造ともシンプルで，電極材料には活性炭が使用されている．電解液は，有機系と水溶液系に分けられ，NECでは導電率の高い硫酸水溶液を採用している．このように構成材料に有害物質を含まないことから，環境負荷が小さいという特徴もある．

NECでは内部抵抗の低減とエネルギー密度の向上のため，活性炭をブロック状に成形した「固体活性炭電極」を開発した¹⁾．この固体活性炭電極を用いることで，数

十kWの大電力が秒オーダーで充放電可能になったため，自動車の排ガス処理電熱触媒用電源²⁾やハイブリッド自動車用電源³⁾などの応用が開けた．

また，エネルギー密度が高くメンテナンス・フリーという点から，バッテリーに替わる電力貯蔵システムへの適用も検討されている．太陽光発電システムとの組み合わせでは，大型電力貯蔵から独立型の照明灯や表示灯までさまざまなタイプが提案されている．このような太陽光発電システムとの組み合わせでは，広い温度環境での動作が要求される．特にバッテリーが動作不能となる低温では，キャパシタに大きな期待が寄せられている．しかし，固体活性炭電極を用いた場合，高エネルギー密度にすると低温での容量が低下するという問題があった．そこで，固体活性炭電極の内部構造を制御することで，高エネルギー密度でかつ低温特性に優れた電極の開発を検討した．本稿では，固体活性炭電極の低温特性の改善に関する検討と，得られた固体活性炭電極を用いて作製した電気二重層キャパシタについて述べる．

1998年2月3日受付

* 日本電気（株）技術開発センター(Material Development Center, NEC Corp.)

2. 動作原理および基本構造

2.1 動作原理

固体と液体のような異なる二層が接するとき、その界面に正・負の電荷が対向して配列し、電気二重層が形成される。この原理を利用したのが電気二重層キャパシタで、Fig.1のモデルで表すことができる。電荷は電極の表面のみに蓄積され、その容量は一般に数十 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ といわれている。そこで電極材料としては、比表面積が大きく、導電率が高く、電解液中でも電気化学的に安定な活性炭が広く用いられている。

Fig. 1. Model of electric double layer capacitor.

2.2 基本構造

NECの電気二重層キャパシタの最小単位である基本セルの断面図をFig.2に示す。Fig.2の電極には、正・負両極とも同種の固体活性炭電極を使用している。セパレータ

Fig. 2. Cross-sectional view of unit cell.

タは電極どうしの接触による電氣的短絡を防ぐもので、ガラス繊維の不織布を使用している。ガスケットは樹脂の成形体を用い、集電体には耐硫酸性の導電性ゴムを使

用している。基本セルの耐電圧は、使用する電解液の電気分解電圧に制限されるため、硫酸の場合には約1V程度である。さらに高電圧で使用するためには、Fig.2の基本セルを重ねて直列に接続する。

2.3 固体活性炭電極の内部構造とキャパシタ特性

固体活性炭電極は、活性炭粉末をフェノール樹脂の炭化物で結合したブロック状の活性炭電極である。原料活性炭本来の高比表面積を保ちながら、全体が炭素の焼結体であるため、 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ cm}$ の低抵抗を実現している。固体活性炭電極の内部には、原料活性炭が有する30以下のミクロ孔と、フェノール樹脂の炭化時に形成される数千のマクロ孔が存在する。固体活性炭電極を用いた場合、このマクロ孔に存在する電解液の抵抗がキャパシタのパワー特性を大きく左右する。これまでに、マクロ孔を積極的に形成することによって、大電流での充放電が可能な電極を開発した⁴⁾。

低温での容量低下の問題も、このマクロ孔の最適化によって解決できると考えられる。そこで、本実験では電極密度の制御によってマクロ孔を最適化することを検討した。

3. 高エネルギー固体活性炭電極の開発

3.1 実験方法

3.1.1 固体活性炭電極の作製方法

固体活性炭電極の作製プロセスをFig.3に示す。原料の活性炭粉末は、表面積が $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ と非常に大きく、

Fig. 3. Synthesis process flow chart of activated

電気二重層容量の大部分を担う．この活性炭粉末にフェノール樹脂をバインダーとして加えて成形体を作る．ここでは金型を用いたプレス成形法により活性炭成形体を作製した．金型への原料粉末の充填を効率よく行うために，原料粉末はアルコールを用いてあらかじめ造粒した．得られた造粒粉末の粒径は，約200 μm である．次に得られた成形体を窒素雰囲気中の電気炉中900 $^{\circ}\text{C}$ において，2時間焼成を行った．その結果，バインダーのフェノール樹脂が炭化され，成形体の導電率が上がる．また，活性炭粉末は熱処理による収縮がないため，フェノール樹脂は熱分解する際の収縮が妨げられ，フェノール樹脂自体が緻密にならない．その結果，成形体は非常に高比表面積である活性炭粉末を，適度な空隙を有するフェノール樹脂の炭化物が結合したものとなる．

電極密度を制御するために，原料の活性炭粉末とフェノール樹脂の混合量が異なる4種類の固体活性炭電極を作製した．Table 1に，サンプルNo.と原料の混合比を示す．

サンプルNo.	1	2	3	4
活性炭/フェノール樹脂	55/45	60/40	65/35	70/30
	重量比			

3.1.2 評価方法

得られた固体活性炭電極の寸法密度および四端子法による電気抵抗およびBET法による表面積を測定した．

電気化学特性およびキャパシタ特性については，以下に示すセルを用いて調べた．

(1) 電気化学特性

Fig.4に，三電極式セルの概念図を示す．電位の基準

となる参照極は $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ，集電のための対極には，30 mm $\times$ 70 mm $\times$ 6 mmの固体活性炭電極を用いた．電解液には，40wt%の硫酸水溶液を用いた．作用極は以下の方法で作製した．固体活性炭電極の表面付近と中央付近を厚さ1 mm，5.8 mmに切り出し，それぞれをグラッシーカーボンのロッドに導電性接着剤で接着した．この固体活性炭電極部を40 wt%の硫酸水溶液に浸漬し，真空含浸を行った．固体活性炭電極の表面のみが電解液に接するように，先端の固体活性炭電極部からカーボンロッドにかけて，側面をテフロンテープで被覆した．

Fig.4のセルを用いて，サイクリック・ボルタングラムを測定した．電位走査速度0.5 mV/secで，-0.8 ~ +0.5 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ の電位範囲で測定を行った．

(2) キャパシタ特性

Fig.5に，キャパシタ特性を調べるために用いた簡易セルの構造を示す．固体活性炭電極は，70 mm $\times$ 70 mm $\times$ 8 mmの大きさで，電極間にガラス繊維製のセパレータを挟み，両側から集電のための金箔を設置して固定した．

Fig. 5. Schematic view of test cell.

Fig. 5のセルを用いて，容量測定を行った．容量は以下の条件で測定した．

充電(定電圧) : 0.8 V, 6 h
放電(定電流) : 100 mA
温度 : -40, -25, 20

3.2 実験結果

3.2.1 諸特性

Fig.6に、活性炭/フェノール樹脂の原料比が60/40のサンプルNo.2の固体活性炭電極の外観写真を、Fig.7に断面のSEM写真を示す。SEM写真からわかるように、固体

Fig. 6. External view of activated carbon/carbon composite electrode

Fig. 7. SEM photograph of activated carbon/carbon

活性炭電極は活性炭粉末が、フェノール樹脂の炭化物によって結合され、この炭化物も適度な多孔質であることがわかる。Table 2に、その他の特性をまとめる。

Table 2. Characteristics of activated carbon			
サンプルNo.	密度 (g/cm ³)	導電率 (S/cm)	BET比表面積 (m ² /g)
2	0.8	21	1120

Fig.8に、原料中の活性炭粉末の混合量と得られた固体活性炭電極の密度の関係を示す。グラフから明らかに、活性炭の混合量の増加に伴って、固体活性炭電極の密度は単調に減少した。これは、活性炭粉末は多孔

Fig. 8. Relationship between density and activated carbon contents.

性で、非常に嵩密度が高いためである。

次に密度と電解液の含浸率の関係をFig.9に示す。電解液の含浸率は、以下の式のように定義した。密度の低い固体活性炭電極ほど含浸率が高くなり、固体活性炭電極内部の空隙に有効に電解液が浸透していることがわかる。

Fig. 9. Relationship between absorption rate of electrolyte

含浸率(absorption rate) =

$$\frac{\text{硫酸重量}}{(\text{個体活性炭電極重量} + \text{硫酸重量})} \times 100$$

3.2.2 サイクリック・ボルタンメトリ

Fig.10に固体活性炭電極のサイクリック・ボルタングラムを示す．約1Vの範囲において，安定した電気二重

Fig. 10. Cyclic voltammogram of activated

層への充電電流が流れ，理想的な分極性電極であることがわかる．また，電極の表面と内部でほぼ同等の特性を示していることから，8 mmの厚さでも内部まで均一な状態であることが確かめられた．

3.2.3 容量の温度依存性

Fig.11に，電流密度2 mA/cm²で放電した際の単位体積当たりの容量を，密度に対してプロットした．各温度

Fig. 11. Dependence of capacitance on density.

での容量変化を比較してみると，室温付近では密度が高いほど，容量はやや大きい傾向にある．これは，密度が高い固体活性炭電極ほど内部に含まれる活性炭の量が多いためである．ところが，-25 や-40 の低温では，密度が高くなると，体積当たりの容量は逆に減少し，その傾向は低温ほど顕著になる．この理由は，以下のように考えられる．密度の高い電極は電解液の含浸量が少ないことからわかるように，電極内部での電解液のための空隙が小さい．そのため密度の高い電極では，電極内部での電解液の抵抗が大きくなり，蓄積されている電荷を完全に放電できず，見かけ上，容量が小さくなってしまふ．低温ほどイオンの移動が遅くなるため，その影響が顕著に現れる．以上の結果より，電流密度が2 mA/cm²の場合，-25 以下で十分な特性を得るためには，密度は0.75～0.80 g/cm³が適切であることがわかった．

また，電極の厚みの影響についても調べた．実験に用いた電極は，サンプルNo.2である．Fig.12に示すように，-25 以上では4～9mmの範囲で厚み依存がほとんどないが，-40 では厚みに依存して容量が低下した．こ

Fig. 12. Dependence of capacitance on thickness.

の現象は前述の密度依存の場合と同様，電極内部での電解液の抵抗に起因している．-40 では，イオンの移動度が極端に落ちることから，容量の厚み依存が現れたと考えられる．

次に，各密度の電極について，温度に対する容量の低

下率($\Delta C/C$)をFig.13にプロットした．グラフからわかるように，どの密度の電極でも低温ほど容量低下率が大きい．

Fig. 13. Effect of density on capacitance decrease rate(%).

くなるが，その傾向は密度が高いほど顕著になる．特に密度が0.80 g/cm³を超えると，容量低下率は非常に大きい．

以上の結果より，低温特性の改善には密度の制御が最も有効であり，用途によって最適設計する必要があることがわかった．出力が100 mA (2 mA/cm²)程度の場合には，密度は0.75～0.80 g/cm³が最適であることがわかった．

4．高エネルギー電気二重層キャパシタの開発

4.1 電気二重層キャパシタの作製方法

低温特性の改善された固体活性炭電極を用いて，12V・200Fの電気二重層キャパシタを作製した．Fig.14に外観写真を示す．また，概略図をFig.15に示す．本キャパシタはFig.15に示すように，基本セルで構成される．一組の固体活性炭電極の間にガラス製のセパレータを，両側に集電のための導電性ゴムを配置する．使用電圧を12 Vにするために，基本セルを直列に接続した．内部抵抗を低くするために，基本セル間の集電体を共通にするパイポーラ構造を採用した．固体活性炭電極は密度0.80 g/cm³のものをを用いた．

4.2 電気二重層キャパシタの特性

Fig. 14. External view of 12V・200F electric double layer capacitor.

Fig. 15. Schematic view of 12V・200F electric double layer capacitor.

作製した電気二重層キャパシタの特性をTable 3にまとめる．

25 において10 mAと100 mAの定電流で放電を行った

Table 3. Specification of electric double layer capacitor.

電圧 (V)	容量 (F)	ESR (m Ω)	寸法 (mm)	重量 (kg)	エネルギー密度 (Wh/kg)
12	200	80	272 × 88 × 88	2.7	1.48

場合の特性をFig.16に示す．充電は12Vで6時間行った．10 mAでは60時間，100 mAでは6時間の放電が可能である．

次に，Fig.17に，容量とESR(等価直列抵抗)の温度サイクルの結果を示す．温度を25 $^{\circ}$ C，-25 $^{\circ}$ C，25 $^{\circ}$ C，60 $^{\circ}$ Cの順に変えて，それぞれの温度で容量とESRを測定した．-25 $^{\circ}$ Cにおける容量は，室温から-28%の低下であった．また，ESRは約2倍に上昇した．再び室温に戻すと，容量，ESRともに元の値に戻った．

Fig. 16. Discharge characteristics.

Fig. 17. Dependence of capacitance and equivalent series

5. まとめ

【固体活性炭電極と水溶液系電解液を用いて、高エネルギーかつ低温特性に優れた電気二重層キャパシタを作製した。固体活性炭電極内部における電解液の抵抗が、キャパシタとしての低温特性に悪影響を及ぼすことがわかった。電極の密度を制御するという方法で、-25 においても1.1 Wh/kgの高いエネルギー密度を実現することができた。その結果、屋外など環境の厳しい場所に設置された太陽光発電システム用の電源などへの適用が可能となり、メンテナンス・フリー電源としての期待がますます高まると思われる。

今後さらに高いエネルギー密度を目指して、材料開発およびシステム化をすすめていく予定である。

(文 献)

- 1) J. Tabuchi, T. Saito, Y. Kibi and A. Ochi : NEC Res. Develop., 33(1992), 145
- 2) Y. Kibi, T. Saito, M. Kurata, J. Tabuchi and A. Ochi : J. of Power Sources, 60(1996), 219
- 3) T. Saito, Y. Kibi and A. Ochi : SAE, 393(1996)
- 4) Y. Kibi, J. Tabuchi, T. Saito, A. Ochi : Ext. Abs. of 184th Electrochem. Soc. Meeting, 93 (1993), 130