電気二重層キャパシタ構成材料

Structural Members for Electric Double Layer Capacitors

成瀬 新二

第1節 アラミドセパレータ

1. はじめに

自動車業界では大気汚染、地球温暖化、石油などの化石燃料枯渇問題により、ハイブリッド車、燃料電池車が登場し、その駆動用電源として電池、電気二重層キャパシタ(以下キャパシタ)が使用されるようになったが、従来の電池では出力密度が小さく、その蓄電したエネルギーを十分に活用できているとは言い難い。また、キャパシタに関しては出力密度は大きい、エネルギー密度が小さいため、サイズ、重量が大きくなってしまいう課題があり、実用化されているのは電池が主となっている。現状でも低公害化の効果はあるが、さらなる燃費の向上のニーズに対応して、性能の改善が進められている。特にトラックやバスなどの大型商用車は駆動に要する出力が大きいこと、及びブレーキング時の再生エネルギーが大きいことから、電池では対応できず、キャパシタが採用されているが、まだサイズ、重量が大きく、さらなる小型化、軽量化が強く求められている。

キャパシタの小型化、軽量化の実現に向け、主に電極、電解液の開発が進められているが、このたび当社開発のセパレータを使用し、キャパシタ製造工程中の活性炭電極とセパレータを組み合わせたいわゆる電極ユニットの状態での乾燥温度を大幅に上昇させることによって、キャパシタの耐電圧の向上に成功した。

2. アラミドセパレータの特徴

2.1 アラミド

アラミドとは、aromatic polyamide(芳香族ポリアミド)の意で脂肪族ポリアミド(いわゆる“ナイロン”類)と対比される。アラミドは、「アミド結合を介して結びついた芳香族基からなる合成線状高分子で、アミド結合の85%以上が2個の芳香環と直接接しており、アミド基の50%以

下がイミド基で置換されていてもよい」と定義される(ISO 2076-1977)。

アラミドはアミド基の結合位置により通常メタ型とパラ型に分類される¹⁾。

2.2 アラミドセパレータ

アラミドセパレータとはアラミドを多孔質シート化したものであり、特に当社が開発したセパレータは、100%アラミド素材により構成されるので、図1に示すように、150~350℃で各45分加熱しても、収縮率が±0.3%以内と寸法安定性が非常に高い。

また、図2は、150~350℃で各45分加熱した後のセパレータに電解液を含浸し、内部抵抗を測定した結果であるが、加熱前の値と比較して、同等の値であり、加熱処理により、セパレータの細孔のサイズが変わらないことを示している。このことから、当社開発のセパレータを使用したキャパシタは高温で使用してもセパレータの変形による特性の変化は発生しないと考えられる。

さらにアラミドに含まれるアミド結合の炭素と酸素の二重結合部分は通常のキャパシタの電解液に用いられるカー

図1 加熱収縮率

図2 加熱後内部抵抗

SHINJI NARUSE
デュポン帝人アドバンスドペーパー(株)
シニア・リサーチ・エンジニア
東京大学農学系研究科修士課程卒
〒100-6111 東京都千代田区永田町2-
11-1 山王パークタワー
Tel: 03-5521-2813 Fax: 03-5521-2825
E-mail: shinji.naruse@jpn.dupont.com
〈専門〉アラミドシート研究・開発
〈趣味〉スポーツ観戦

ボネート系溶媒中にも存在するため、カーボネート系溶媒に対する当社開発セパレータの濡れ性は非常に高くなっている。このことからカーボネート系溶媒を電解液として使用するキャパシタに当社開発のセパレータを使用した場合、低温特性が良くなると考えられる。

3. 電気二重層キャパシタ

3.1 電気二重層キャパシタ

電気二重層キャパシタとは、電解液に1対の導体を浸して正負の電圧を加えると、電解液と導体の界面に自然に生じる1分子の薄膜をはさんで導体側に電荷あるいはホール、電解液側にはそれとは反対の極性のイオンが互いに引き付けられて蓄電するデバイスである²⁾。

3.2 キャパシタの構造

通常導体としてよく使用される活性炭電極をアルミ集電極の両面および／または片面に、塗布または接着し、セパレータと交互に積層または捲回し、ケースに挿入し、電解液に浸し、封口した構造となっている。

3.3 キャパシタの特性

キャパシタに加える電圧を高めていくとある特定の電圧で電気分解が始まるため、通常それより低い電圧範囲で使用される。通常よく使用されるプロピレンカーボネートに4級アンモニウム塩を溶解した電解液と活性炭の組み合わせでは耐電圧は2.3~2.5Vと言われている。また、キャパシタは二次電池と比較して出力密度は高いが、エネルギー密度が低いことが課題であった。

4. アラミドセパレータの電気二重層キャパシタへの応用例

4.1 活性炭吸着水

当社ではキャパシタの耐電圧を向上させる手段として活性炭を高温で乾燥することにより、活性炭の表面に物理吸着、化学吸着していると考えられる水分が除去され则认为、乾燥温度と活性炭水分率の関係を測定した。図3に示すように各温度で真空乾燥12時間行った場合、乾燥温度と水分除去量には強い相関関係が見られた。

図3 活性炭の水分率

4.2 電極ユニットの乾燥

活性炭は吸着性が非常に強いいため、活性炭単体で乾燥し

てもその後の製造工程中に水分を吸着する可能性があり、電極、集電極、セパレータからなる電極ユニットを電解液に浸す直前に乾燥するのが好ましいと考えられている。従来この電極ユニットの乾燥温度はセパレータとして使用されているセルロースの耐熱性の問題から150℃くらいが上限とされていた。今回、当社ではアラミドセパレータを使用することで電極ユニットを280℃で乾燥したキャパシタを作製し、セルロースセパレータを使用し、150℃で乾燥したキャパシタと比較した。

4.3 耐電圧の評価

キャパシタのフロート特性(満充電の状態キャパシタを保持)を測定することにより、耐電圧を評価した。図4、図5示すように重要特性である容量維持率、抵抗変化率に乾燥温度の差が明確に現れた。これは、電極ユニットの乾燥温度が高いと活性炭中の水分が除去され、水分による電解液の分解、あるいは水分自身の電気分解による水素などのガスの発生が抑制されたことによると考えられる。

5. まとめ

以上の結果から、当社開発のアラミドセパレータを電気二重層キャパシタに適用した場合、

- 1) 電気二重層キャパシタの電極、集電極、当社開発のアラミドセパレータからなる電極ユニットを電解液に浸す直前に高温で乾燥することにより、耐電圧の向上が

図4 フロート試験(容量維持率)

図5 フロート試験(抵抗)

見られた。

- 2) 耐電圧が向上したことにより、エネルギー密度、出力密度も向上し、電気二重層キャパシタの小型化・軽量化の実現が期待できる。
- 3) 今回の適用では電極のバインダーにPTFE(polytetrafluoroethylene)を使用したため、電極ユニットの乾燥温度が280℃であったが、当社が展開中であるアラミドバインダーを適用すれば、350℃の乾燥が可能となり、図3からもさらなる水分率の低下による性能の向上が見込まれる。
- 4) 高温での寸法変化、孔のサイズの変化がほとんどないので、高温で使用可能なキャパシタが期待できる。
- 5) アラミドはカーボネート系電解液との濡れ性が良いので、低温特性の向上が期待できる。

第2節 アラミドバインダー

1. はじめに

高耐熱アラミドバインダーの特徴及びそれを第1節で紹介した100%アラミド素材よりなる高耐熱セパレータとの組み合わせで電気二重層キャパシタに適用した例を報告する。

2. アラミドバインダーの特徴

バインダーとは電極活物質、導電助剤を結着し、シート化を可能にする物質で、キャパシタ向けバインダーとしてはフィブリル状のポリ四フッ化エチレン(PTFE:polytetrafluoroethylene)、ガム状のポリフッ化ビニリデン(PVdF:polyvinylidene fluoride)、点結着のエラストマー(例SBR:styrene-butadiene rubber)などがあるが、このたび耐熱性の高いアラミドをバインダーとして適用した。特徴としては耐熱性が高いこと以外にも、PVdFと同じ溶剤溶解型であるため塗工性に優れ、薄い電極シートの作製が容易であることなどが挙げられる。当社は特に長期耐熱性の高いメタ型アラミドの一種であるMPIA(poly-m-phenylene isophthalamide)をバインダーとして適用した。アラミドバインダーの結着力は同じ溶剤溶解型のPVdFと比較すると図6(集電箔なしの電極シートで引張強度を測定)に示すようにかなり高い。このことから、少ない使

図6 電極シート引張強度

用量で電極シートを作製可能で、キャパシタの容量向上、低抵抗化などが期待できる。

3. アラミドバインダーの電気二重層キャパシタへの応用例

3.1 加熱処理

アラミドバインダーの結着機構は、図7に示すように同じ溶剤溶解型バインダーであるPVdFと同じガム状であるが、350℃で加熱することにより、図8示すように、点結着に近い構造に変化した。また、図9に活性炭／アラミドバインダー=85wt%/15wt%の電極シートを加熱処理したときの、加熱処理温度と体積抵抗の関係を示したが、熱処理温度が高くなると体積抵抗率が小さくなる傾向が見ら

図7 電極シート SEM 写真(350℃ 加熱前)

図8 電極シート SEM 写真(350℃ 加熱後)

図9 加熱処理温度と体積抵抗

表 1 初期特性

Drying Temp. (°C)	Initial (25°C)					
	Discharged Capacity		Resistivity			
	1C		20000Hz		0.1Hz	
	mAh	% of Charged	mΩ	% of 150°C	mΩ	% of 150°C
350	3.06	93.32	156	78	343	67
150	3.10	77.25	201	100	501	100

表 2 低温特性

Drying Temp. (°C)	Low Temp (−30°C)					
	Discharged Capacity		Resistivity			
	1C		20000Hz		0.1Hz	
	mAh	% of Charged	mΩ	% of 150°C	mΩ	% of 150°C
350	3.034	98.4	753	87	2557	38
150	2.952	95.0	867	100	6741	100

れた。電極シート成形可能で、結着力が十分にあるならば、点結着構造のほうが、キャパシタ特性が高くなることが期待できるため、350°C 加熱処理した電極ユニット(電極シートとセパレータの組み合わせ)と 150°C 加熱処理の電極ユニットを使用したキャパシタの特性比較を行った。

3.2 キャパシタの特性

350°C で加熱処理した電極ユニットを使用したキャパシタは 150°C 加熱処理と比較して、表 1 に示すように、充放電効率が低い、抵抗が低い、また、レート特性が高い、自己放電特性が高いなどの大きな効果をもたらした。さらに、その効果は表 2 に示すように、−30°C の低温でも発現した。これは、主に①バインダーの 350°C 加熱による収縮により電解液中のイオンの移動路が拡張したこと、② 350°C が MPIA の結晶化温度近辺であることからバインダーそのものの強度が向上し、高結着力が発現したことによると考えられる。

4. まとめ

以上の結果から、結論をまとめると次のとおりである。

- 1) アラミドバインダーは結着力が高く、少ない使用量で

電極シートを作製可能で、キャパシタの容量向上、低抵抗化などが期待できる。

- 2) アラミドバインダーを使用した電気二重層キャパシタの電極を加熱処理することにより、アラミドバインダーの形状変化、及びキャパシタの特性向上が見られた。
- 3) 第 1 節で報告したアラミドセパレータとの組み合わせで、加熱処理と電極ユニットの乾燥を兼ねることが可能で、工程の短縮化、耐電圧の向上によるエネルギー密度、出力密度の向上、さらには電気二重層キャパシタの小型化・軽量化の実現が期待できる。
- 4) 第 1 節で報告したアラミドセパレータとの組み合わせで、高温で使用可能なキャパシタが期待できる。
- 5) アラミドはカーボネート系電解液との濡れ性が良いので、低温特性の向上が期待できる。

文 献

- 1) 中石昭夫：「アラミド不織布の技術開発動向」，エレクトロニクス実装学会誌，Vol.4, No.2, pp.119, 2001
- 2) 岡村勉夫：「電気二重層キャパシタと蓄電システムー第 3 版ー」，日刊工業新聞社，pp. 9-12, 2005