The coiled Electric Double Layer Capacitors Formed with Carbon Nanotube

CNT を添加した捲回型電気二重層キャパシタ（捲回型 EDLC）の開発

Manabu IMANO

Department of Electrical & Electronic Engineering, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

TEL: x81-463-58-1211(EX.4023) FAX: x81-463-59-4014 e-mail: 8adpm005@mail.tokai-u.jp

Yoshiyuki SHOW

Department of Electrical & Electronic Engineering, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

TEL: x81-463-58-1211(EX.4023) FAX: x81-463-59-4014 e-mail: show@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(Received 29, January 2009 Accepted 16, March 2009)

The carbon nanotube (CNT) was added into polarizable electrode instead of the acetylene black (AB) as conducting material of the coiled EDLCs. The capacitance of the EDLCs with addition of the CNTs or the ABs are almost same value. The series resistance of CNT-added EDLCs is lower than that of AB by 30[%]. Therefore, it is effective to add the CNTs into polarizable electrode as conducting material of the coiled EDLCs.

Keywords : The Coiled EDLCs, The CNT, The Series Resistance, The Capacitance

I. INTRODUCTION

電気二重層キャパシタ(EDLC)は、電解液に含まれる電解質イオンが電極部分で吸脱着することにより蓄電を行う蓄電デバイスである。EDLC の特徴は、一般的なコンデンサに比べ静電容量が大きく、急速充放電が可能で化学反応を伴わないため、劣化が少なくサイクル寿命が長い点である。このことから、電気自動車のアシスト電源や太陽光発電システムのエネルギー貯蔵用電源などへの応用が試みられており、次世代のクリーンな蓄電デバイスとして期待されている。

EDLC は上記の特長の反面、電界コンデンサなどの他のキャパシタに比べ直列抵抗成分の値が高いという欠点を持つ。直列抵抗成分は、充放電時に電気抵抗となりエネルギー損失を生じる。このことから、エネルギー損失を抑えるために直列抵抗成分の値を低減する必要がある。

EDLC の等価回路は、Figure 1 に示すような直列抵抗成

分(R_s)と並列抵抗成分(R_p)、キャパシタ成分(C)の 3 つの成分で表すことが出来る。直列抵抗成分(R_s)に電流が流れると、電力が熱エネルギーに変換・消費されてエネルギー損失となり蓄電効率を低下させてしまう。

これまでの本研究では、ボタン型 EDLC の分極電極に導電材として、電気伝導性に優れ、化学的に安定という特長を持つカーボンナノチューブ(CNT)を添加することにより、従来のボタン型 EDLC よりも直列抵抗成分の値を低減することができた。EDLC にはボタン型 EDLC と、Figure 2 に示す捲回型 EDLC の 2 種類がある。捲回型 EDLC は分極電極を薄膜化して金属箔と巻いた構造であり、ボタン型 EDLC に比べ直列抵抗成分が低いという特徴を持っている。本研究では、分極電極に導電材として CNT を添加した捲回型 EDLC の作製と評価を行い、従来よりも直列抵抗成分を低減した捲回型 EDLC の作製を試みた。また、比較のために導電材として一般的に用いられているアセチレンブラック(AB)を添加した捲回型 EDLC の作製も試みた。

SAS Award was given to this paper presented as Poster Presentation at the 2008 SAS Intelligent Symposium

Figure 1. Equivalence Circuit of EDLC

Figure 2. Coiled EDLC

II.FABRICATION

CNT または AB を添加した捲回型 EDLC を作製するため、最初に捲回型 EDLC の分極電極材料の塗料化を行った。両極の作製に用いた材料は、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) とポリフッ化ビニリデン (PVDF)/NMP 溶液、活性炭、CNT/NMP 溶液、AB である。本研究で分極電極材料として用いた活性炭及び CNT の電子顕微鏡写真を Figure 3 に示す。また比較のために用いた導電材の AB の電子顕微鏡写真も Figure 3 に示す。

Figure 3(a) に活性炭の電子顕微鏡写真を示す。本研究で用いた活性炭は、表面積が $2000[\text{m}^2/\text{g}]$ 程度であり、粒径が数 $[\mu\text{m}]$ の粒状である。Figure 3(b) に CNT の電子顕微鏡写真を示す。本研究で用いた CNT は、長さが $100[\mu\text{m}]$ で多層のものである。Figure 3(c) に AB の電子顕微鏡写真を示す。AB は $50[\text{nm}]$ 程度の粒状である。同じ導電材として用いている CNT と比較すると、両物質の直径は大差は無いが、AB の方は粒状なのに対し、CNT の方は 10000 程度の高いアスペクト比を有する繊維状である点で違いがある。

溶媒として NMP とバインダーとして PVDF が NMP に溶解している PVDF/NMP 溶液、分極電極として活性炭を用い、導電材として CNT が NMP に溶解している CNT/NMP 溶液、AB を用いた。

塗料は、重量比率で PVDF/NMP 溶液:NMP:活性炭の重

Figure 3. Scanning Electron Microscope (SEM) Photographs of Electrode materials
(a) Activated Carbon, (b) CNT, (c) AB

量比が 10:71:20 とした。まず、スクリー管に溶媒である NMP 及びバインダーとしての働きを持つ PVDF を含んだ PVDF/NMP 溶液を計り採った。その後、約 $45[^\circ\text{C}]$ の水を張った超音波洗浄機に入れ、ホモジナイザーを用いて攪拌を $1[\text{min}]$ 行った。その後、超音波洗浄機での攪拌を $15[\text{min}]$ 行った。続いて、導電材である CNT を含んだ CNT/NMP 溶液又は EDLC の一般的な導電材として用いられる AB をスクリー管に入れ、NMP と PVDF/NMP 溶液の攪拌手順と同様の手順で攪拌した。最後に、 $200[^\circ\text{C}]$ 、1 時間の熱処理を行った活性炭をスクリー管へ入れ、NMP と PVDF/NMP 溶液の攪拌手順と同様の手順で攪拌し、分極電極塗料を完成させた。分極電極塗料をアルミ箔(厚さ $30[\mu\text{m}]$)上の面積 $1.0 \times 1.0[\text{cm}]$ の領域に塗布し、 $110[^\circ\text{C}]$ 設定のオーブンで $30[\text{min}]$ 乾燥を行い、Figure 4 に示すような電極箔を試作した。その後、分極電極部分を有機系電解液で含浸し、次いでガラス板を用いて Figure 5 に示すようなセルを作製した。

Figure 4. The Electrode Foil

Figure 5. Assembled Cell

III. MEASUREMENT

本研究では、作製したセルの性能評価を行うため、充放電試験を用いた。充放電試験は、EDLC に対して一定の電流を加えて設定電圧まで充電を行い、満充電後、一定の電流で放電を行う。この一連動作を繰り返して行い、充電時の電圧と放電時の電圧の変化を測定するのが充放電試験である。

設定電圧 0.1~1.2[V]で充放電電流を 1[mA]と 5[mA]として測定を行った。1[mA]は静電容量を測定するため、また 5[mA]は直列抵抗成分を測定するために行った。充電時は、1[mA]または 5[mA]の定電流で 0.1[V]から 1.2[V]まで充電を行った。放電時は、1[mA]または 5[mA]の定電流で 1.2[V]から 0.1[V]まで放電を行った。この充放電サイクルを 1 サイクルとして、計 5 サイクルを連続的に繰り返して測定を行った。また、CNT を添加したサンプルと AB を添加したサンプルを各 3 個ずつ作製して測定を行った。

IV. RESULTS

充放電試験で測定した、充放電時間 t [sec]の変化に対する充放電電圧 V [V]の変化を測定した結果を Figure 6 に示

し、グラフから算出した AB を添加したサンプル及び CNT を添加したサンプルの直列抵抗成分の値と静電容量の値を Table 1 に示す。Figure 6 は CNT を添加した EDLC サンプル中の 1 つの充放電特性のグラフで、0.1[V]から 1.2[V]までの上昇しているカーブが充電特性を示しており、1.2[V]から 0.1[V]までの下降しているカーブが放電特性を示している。Figure 6 より充放電を繰り返していることが判ることから、キャパシタとして動作していることがわかった。

Figure 6. Result of Charge-Discharge Measurement

また、Figure 6 のグラフから直列抵抗成分の値と静電容量の値を求めた。まず静電容量は、充電特性を示すカーブの傾きから求めることができる。しかし、実際に測定した充電特性は、傾きが直線ではないため、前述の方法では求められない。そこで、フィッティングという方法を用いて求めた。フィッティングとは、EDLC の等価回路(Figure 1)より理論電圧式を求め、最小二乗法を用いて理論値と測定値を比較することにより求める方法である。Figure 1 の等価回路に定電流で充電を行った時、充電時間に対する充電電圧は、

$$V = I \cdot R_s + I \cdot R_p \cdot (1 - \exp[-t / (C \cdot R_p)]) \quad [V] \quad (1)$$

と表すことができる。求めた電圧の式(1)から最小二乗法を用いて、測定値のグラフのフィッティングを行い、充放電を行った結果から求めたサンプルの静電容量は、AB を添加した場合、0.520[F]であった。CNT を添加した場合、0.433[F]であった。この結果から、CNT の分極電極への添加による静電容量の増加は確認出来なかった。

直列抵抗成分は、充電特性を示したカーブで見られる充電開始時の立ち上がり電圧から求めることができる。立ち上がり電圧を V_i [V]、充電電流を I [A]の場合、直列抵抗成分 R_s は、近似的に

$$R_s = V_r / I \text{ [}\Omega\text{]} \quad (2)$$

で求めることができる。

前述の方法より求めた直列抵抗成分は、AB を添加した場合、8.28[Ω]であった。一方 CNT を添加した場合、約 5.99[Ω]であった。CNT を添加したことで直列抵抗成分は、AB を添加した場合よりも約 30[%]程度減少した。

CNT が AB より直列抵抗成分を低減させた要因として、導電材である CNT と AB の形状の違いが考えられる。Figure 7 に、分極電極内部において CNT の導電材としての働きをモデル化した図を示した。AB は粒径が 50[nm]程度の粒状で粒径が数[μm]の活性炭より数十分の 1 の大きさである。このため、活性炭同士の隙間を埋める状態で導電材として働いているものと考えられる。一方、CNT は直径数[nm]で長さ 100[μm]の細長い繊維状をしている。活性炭の粒径と比較して数十倍以上という長さを持っている CNT は、一本でいくつもの活性炭間を結ぶ電氣的ネットワークを形成することができると考えられる。このことから、電気を流しやすくし、AB を添加した EDLC よりも分極電極の導電性が高くなったことにより直列抵抗成分が低減したと考えられる。加えて、CNT の高い導電性という特徴が働いたことも直列抵抗成分を低減できた要因として考えられる。

Table 1. The Capacitance and The Serise Resistance of the coiled EDLCs added the ABs of 5[%] and added the CNTs of 5[%].

	The Capacitance[F]	The Serise Resistance[Ω]
AB	0.520	8.28
CNT	0.433	5.99

V. CONCLUSION

本研究では、分極電極の導電材として CNT を添加した捲回型 EDLC を作製し評価を行った。実験の結果より CNT を添加した場合、AB を添加した場合よりも ESR を

約 30[%]程度低減できることを確認した。また、CNT を添加した場合と AB を添加した場合の静電容量への影響は見られなかった。以上のことより、捲回型 EDLC の導電材として CNT を用いることが有効であることがわかった。

Figure 7. Model of Electrical Conduction Mechanism

ACKNOWLEDGEMENTS

本研究を行うにあたり、実験及びデータ処理を行う際、快く協力してくださった先輩方、同輩方ならびに卒業研究生諸氏に対して感謝致します。

本研究のために、EDLC 用アルミ箔を提供してくださいましたエルナー株式会社、PVDF/NMP 溶液を提供してくださいました呉羽化学工業株式会社、CNT/NMP 溶液を提供してくださいました大橋春日通商株式会社に深く感謝いたします。

REFERENCES

- ¹ M.Okamura, *Electric Double Layer Capacitors and Storage Devices*, Nikkan Kogyo Shimbun Ltd.
- ² N.Koyama, S.Sugawara, *Polymer Battery*, CMC Publishing Co., Ltd, pp.185-205