

〈技術レポート〉

電気二重層キャパシタ用電極シート

高機能製品事業本部 樹脂技術開発部 樹脂製品開発課 深江 康治

1. はじめに

電気二重層キャパシタ（以後「キャパシタ」と記す）は、活性炭と電解液を接触させた時に発生する電気二重層を利用したコンデンサーの一種である。

キャパシタはリチウムイオン電池などの化学反応をとまなう二次電池に比べると電気容量は小さいので、主電源としての利用は難しいが、急速な充放電が可能であり、繰り返し使用による性能低下が非常に少ない特徴がある。

そのため、電子機器のメモリーバックアップや落雷などによる瞬時電圧低下の補償装置といった用途に加え、近年では風力発電の補助電源や自動車の減速エネルギー回生といった分野への応用が進んでいる。

キャパシタは静電容量や内部抵抗といった物性で評価され、用途に応じて要求される性能は異なっているが、キャパシタの性能は電極に使用される炭素材料と大きな相関があり、活性炭やカーボンブラックの選定が大きな意味を持つ。そこで本稿では、電極に使用される炭素材料とキャパシタの性能との関係を紹介する。

2. キャパシタの原理

キャパシタの充放電原理は図1のようなモデルで説明される。キャパシタに電圧を加えると、電極にたまる電荷に応じてイオンが移動・吸着して充電される。逆に、キャパシタの電圧を下げると、イオンは電極から離れて放電される。

このように、キャパシタはイオンの移動という物理現象により充放電するので、化学反応による遅延や劣化が無く、急速充放電と長寿命という特長を持っている。一方、一般的な二次電池の場合、充放電時に化学反応がともなうため、充電時間が長く性能低下しやすい。

3. キャパシタの材質

キャパシタは図1で示したように、集電体、電極、セパレータ、電解液といった部材で構成されている。集電体はアルミ箔、セパレータは紙や多孔質樹脂、電解液にはアンモニウム塩などを溶かした有機溶媒が用いられ、電極には活性炭とカーボンブラックをバインダ（樹脂やゴム）で固めたシートが用いられている。

キャパシタ電極の材料構成比は「活性炭：カーボンブラック：バインダ = 8：1：1」が一般的に知られており、活性炭が大部分を占めている。

活性炭は出発原料や賦活（多孔化）の違いに

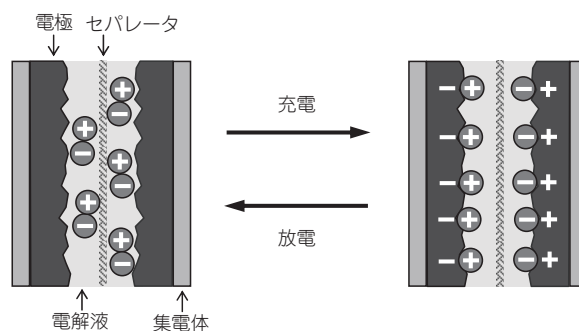


図1 キャパシタの充放電原理

より数多くの種類が存在するが、ヤシ殻系の水蒸気賦活炭やコークス系のアルカリ賦活炭がキャパシタ電極用として販売されている。なお、キャパシタは金属不純物を嫌うので、キャパシタ用活性炭は酸による表面洗浄が実施されている。

活性炭とカーボンブラックを固めるためのバインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) やポリビニリデンフルオライド (PVDF)、スチレンブタジエンゴム (SBR) などが知られている。

これらのバインダのうちPTFEは耐薬品性・純粋性に優れており、強度・柔軟性の高いシート状電極が成形可能であることから、当社ではPTFEを用いた活性炭電極シートの製造方法を開発した。

4. 活性炭電極シートの製法

活性炭電極シートは、混合、押出、圧延といった工程により成形される。バインダのPTFEは、せん断力を加えると繊維化する性質を持っており、このPTFE繊維が活性炭とカーボンブラックをからめ取ることで形状を保持し、強度・柔軟性といった電極シートに求められる物性を発現している。

しかしながら、PTFEの繊維化には限界があり、繊維化が進みすぎると材料との絡み合いを作ることが難しくなり、活性炭電極シートに穴や割れといった外観不具合が発生する。

一方、PTFEが繊維化せずに固まったまま残る場合、炭素材料同士の導通を妨げるばかりでなく、電解液の流動も妨げるので、キャパシタの内部抵抗を悪化させる原因となる。

そのため、PTFEは最終的に繊維化していることが望ましいが、製造工程の途中で繊維化が進みすぎると外観不良の原因となるので、工程毎にどの程度繊維化させるかのバランスが非常に重要である。また、ごく一部に過度なせん断が加わっても外観不良となるので、製造装置には過度なせん断を与えないような装置設計と条件設定が必要である。以上のようにPTFEは取り扱いが難しいバインダである。

当社では、混合・押出・圧延条件を検討し、

100m以上連続した活性炭電極シートを成形することに成功した。

図2には活性炭電極シートの製品ロールの写真を、図3には活性炭電極シート表面のSEM写真を示す。

5. 活性炭電極シートの評価方法

活性炭電極シートの性能は、図4のようなキャパシタのラミネートセルを作製して、静電容量や内部抵抗といった電気特性を測定することで評価している。

電解液には有機系（プロピレンカーボネート溶液）を使用しているが、電解質は水分により分解しやすい性質がある。そのため水分の影響を極力受けないように、図5の低湿度に保ったグローブボックス内でラミネートセルを組み立てた。

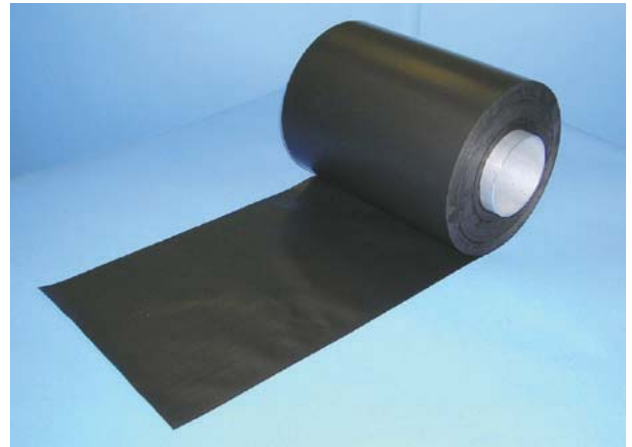


図2 活性炭電極シート製品

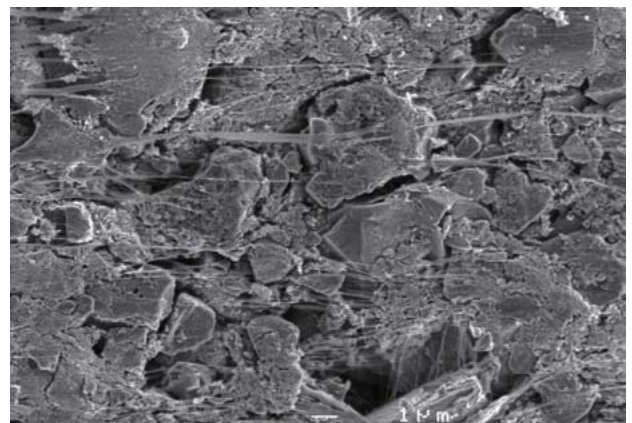


図3 活性炭電極シート表面



図4 ラミネートセル

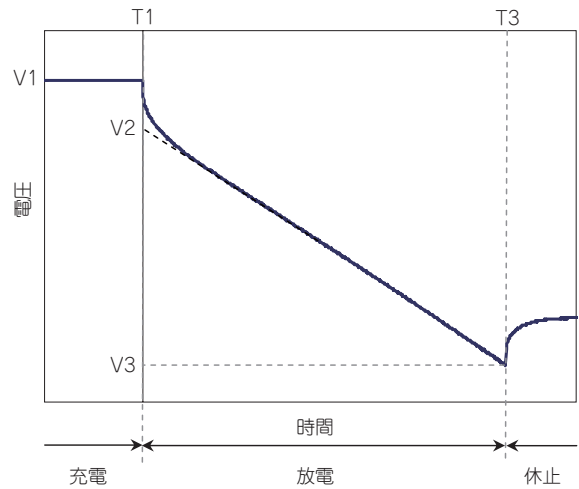


図6 充放電波形



図5 グローブボックス

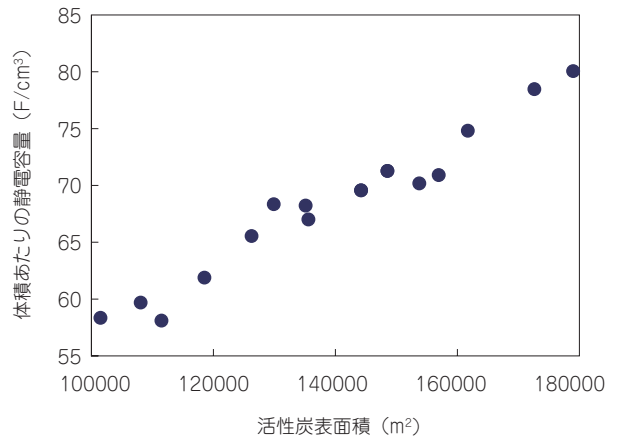


図7 静電容量と活性炭表面積

作成したラミネートセルの電極に電圧 (V) を加えて充電した後、一定電流 (I) で放電した場合の電圧低下の波形 (図6) を記録し、以下の式から、静電容量と内部抵抗を算出した。

$$\text{静電容量 } C = \frac{I \times (T3 - T1)}{V2 - V3}$$

$$\text{体積あたりの静電容量 } C_v = \frac{2 \times C}{Vol}$$

Vol: 電極シート体積

$$\text{内部抵抗 } R = \frac{V1 - V2}{I \times S} \quad S: \text{電極シート面積}$$

6. 活性炭電極シートの評価結果

6.1 静電容量

比表面積の異なる2種類の活性炭の混合比を調

製し、比表面積と静電容量との関係を測定した結果を図7に示す。電極シートに配合されている活性炭の表面積の合計と、キャパシタの静電容量には比例関係が成り立っている。そのため、活性炭の配合比を変えることで、必要とされる静電容量を得ることができる。

6.2 内部抵抗

カーボンブラックの配合比を変化させた場合、内部抵抗がどのように変化するかを測定した結果を図8に示す。カーボンブラック配合比と内部抵抗は反比例関係が成り立っている。そのため、内部抵抗を下げるにはカーボンブラックの配合を増やすのが有効である。ただし、カーボン

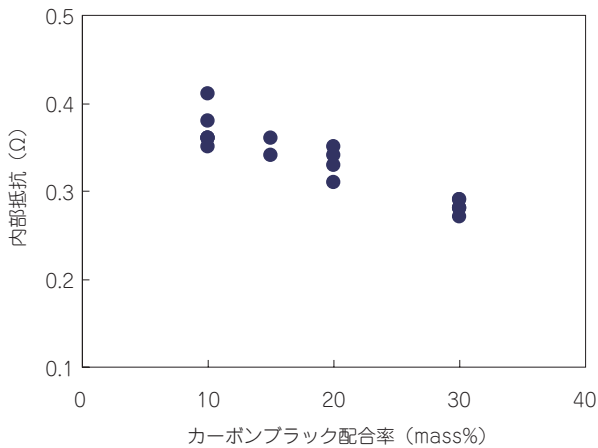


図8 内部抵抗とカーボンブラック配合率

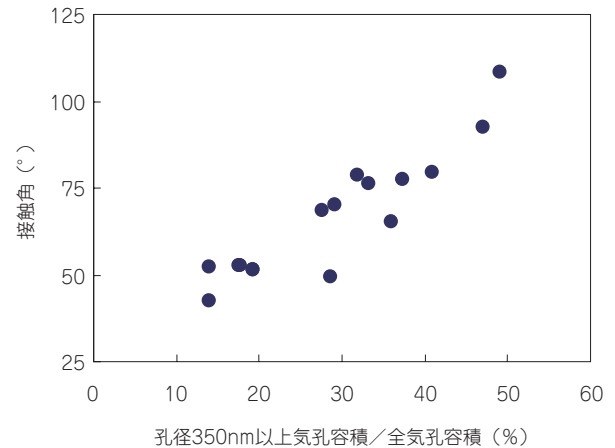


図9 細孔径と接触角度

ラックは活性炭に比べ耐久性が劣るので、配合を増やしすぎるのには注意が必要である。

6.3 電解液とのぬれ性

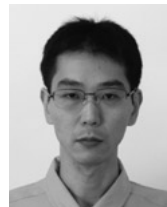
キャパシタは活性炭に電解液が接触することで充放電が可能となるため活性炭電極シートに電解液が浸透しないと、十分機能を発揮できない。したがって、電解液にぬれやすく浸透しやすい電極シートが望まれる。図9に電極シート細孔の大きさと電解液との接触角の関係を示す。小さい細孔が多い電極シートは電解液との接触角も小さく、電解液は浸透しやすくなる。

7. おわりに

キャパシタの性能は活性炭電極シートと大き

な関係があり、当社では電極シートの配合を制御することで、さまざまな用途の要求性能に答えることが可能となった。活性炭やカーボンブラックといった粉体のシート化技術は、その他の機能性粒子のシート化にも応用可能であり、ご意見・ご要望をお聞かせ頂ければ幸いです。

筆者紹介



深江 康治

高機能製品事業本部

樹脂技術開発部 樹脂製品開発課