

高性能電気二重層キャパシタ用電極体の開発

Development of Activated Carbon Electrode for Advanced Electric Double-layer Capacitor

岩井田 学*

Manabu IWAIDA

村上 顕一*

Kenichi MURAKAMI

小山 茂樹*

Shigeki OYAMA

駒澤 映祐*

Eisuke KOMAZAWA

要 旨

燃料電池乗用車 Honda FCX への搭載を目指し、電気二重層キャパシタ用電極体の開発を行った。電極の主材料となる活性炭の細孔制御および電極密度の向上により、電極体積あたりの静電容量 $17.6\text{F}/\text{cm}^3$ を達成し、導電性接着剤組成の最適化により電極面積抵抗率 $6.7\Omega\cdot\text{cm}^2$ を達成した。また電極製造プロセスにおいて、キャパシタの耐久性に影響する有機不純物の残留を抑制することで、耐久性に優れたキャパシタ用電極体を実現した。これにより、キャパシタセルとして、静電容量 1350F および内部抵抗 $2.5\text{m}\Omega$ を達成し、燃料電池乗用車 Honda FCXに搭載が可能な、耐久性に優れたキャパシタセルの作製が可能となった。

ABSTRACT

An electrode has been developed for the electric double-layer capacitor utilized in the Honda FCX fuel cell vehicle. Control of the property of the pores of the activated carbon which is the main material and efforts to increase electrode density have enabled the achievement of a capacitance per unit volume of $17.6\text{F}/\text{cm}^3$, while optimization of the electric conductive adhesive has brought surface resistivity to $6.7\Omega\cdot\text{cm}^2$. Excellent durability has been achieved by controlling residual organic impurities in the production process. As a result, the capacitor cell in which the electrode is utilized has a capacitance of 1350F and an internal resistance of $2.5\text{m}\Omega$, is highly durable, and was judged suitable for use in the Honda FCX.

1. まえがき

2002 年 12 月に市場投入された燃料電池乗用車 Honda FCX(以下、FCX)には、蓄電デバイスとして電気二重層キャパシタ(以下、キャパシタ)が搭載されている。キャパシタは従来の二次電池とは異なった特性を有しており、燃料電池車とともに将来に向けた新しい環境技術として期待されている。

キャパシタは充放電時に電気化学反応を伴う二次電池とは異なり、イオンの物理的吸着による電子の移動で充放電を行う(Fig. 1)。このため二次電池では制約の多い高レートの入出力および充放電サイクル寿命において優れた特性を示す。しかしながら市販されているキャパシタセル(以下、セル)は数 F ～数 10F 程度の小型セルが主流で、本開発に用いるような 1000F を超えるセルは試作品の域を出ていない。さらに容量密度、出力密度が低いため、モジュールとして大型化、重量増が避けられず FCX 用蓄電デバイスとして成立しない。本稿では FCX 用としてキャパシタの高容量化、

*和光基礎技術研究センター

低抵抗化を達成した電極体の材料開発、及び製造プロセス開発について報告する。

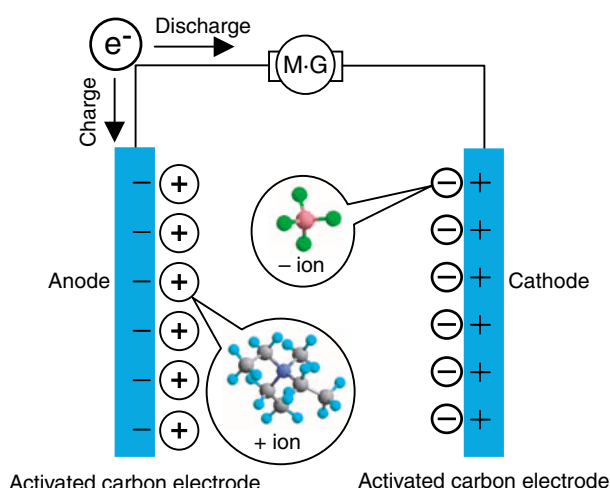


Fig. 1 Model of capacitor

2. キャパシタ用電極と製造プロセス

2.1. キャパシタ用電極

キャパシタに用いられる電極は、主に電気二重層を形成する活性炭を主成分とし、電気伝導性を向上させるための導電材、及び形状を保持させるためのバインダ材から構成される (Fig. 2)。さらにこの電極をシート状に成形し、アルミ箔集電体 (以下、集電体) 上に導電性接着剤を介して接着し、電極体を得る (Fig. 3)。キャパシタは前述の動作原理からも明らかなように、基本的に正負極で同一の電極体を用いる。このため二次電池のように正負極を別々に生産する必要がなくコスト、品質管理の点でもメリットは大きい。

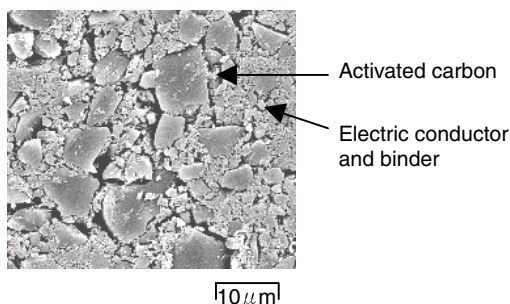


Fig. 2 SEM image of sheet electrode

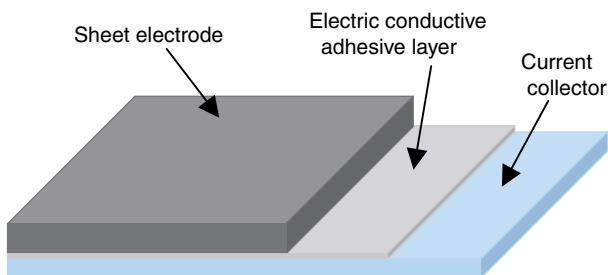


Fig. 3 Structure of electrode

2.2. 電極成形プロセス

Fig. 4に本開発における電極成形プロセス (カレンダー成形法) を示す。同図に示したプロセスの詳細は以下の通りである。

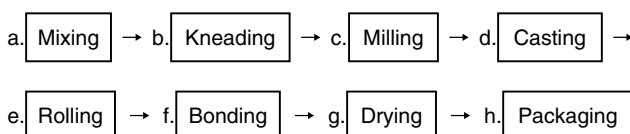


Fig. 4 Production process of electrode for electric double-layer capacitor

- (a) 原材料 (活性炭, テフロン樹脂, 導電材) の混合工程
- (b) 混合粉を加圧混練し, テフロン樹脂を繊維化させる工程
- (c) 混練物を粉砕, 整粒する工程
- (d) (c) で得られた粉砕物に有機溶媒 (以下, 溶媒) を添加し, カレンダー成形機を用いて一次シートに加工する工程
- (e) 一次シートを圧延, 延伸し, 規定厚さのシート状電極に加工する工程
- (f) シート状電極と集電体を導電性接着剤を用いてはり合わせる工程
- (g) 電極から溶媒および水分を除去する乾燥工程
- (h) 乾燥後の製品を密封状態に梱包する工程

電極成形としては、原料混合物をスラリ化して塗工するドクターブレード法や、押し出し成形法等の手法も知られる。本開発の目的であるキャパシタの高容量化において、電極の高密度化が期待できること、及び添加する溶媒の使用量を最小限に抑えられることから、カレンダー成形法を採用した。

本製法の特徴を以下にまとめる。

- (1) 成形に使用する溶媒が少なく、除去工程の負荷が小さい。
- (2) 材料組成比の自由度が高く、活物質である活性炭の含有量を高めることが可能である。
- (3) 電極密度の制御性が高い。
- (4) 電極厚さ寸法変更のフレキシビリティが高い。

特に(1)における溶媒は、混練、圧延時の流動性を変化させ、結着成分であるテフロン樹脂の繊維化に影響を与える。この繊維化が十分に行われないと、電極密度の低下及び電極強度低下によるハンドリングの悪化を招く。またこれら溶媒は活性炭に吸着されるため、電極内に残留しやすく、除去工程で酸化、熱変性による副生成物を生じる場合がある。これらの物質はキャパシタ動作時に分解され劣化の要因となる。

本開発においては、高容量化と低抵抗化に加え、耐久性に優れた電極体を実現するための電極製造プロセスの構築を主眼に検討を行った。

2.3. 開発のねらい

2.3.1. キャパシタセルの性能目標

FCX用蓄電デバイスとして要求される特性は、高エネルギー、高出力および耐久性である。高エネルギーを実現するため、セルとしては静電容量1300F以上を目標とした。また高出力を得るために、セルの内部抵抗を3.0mΩ以下に抑えることを目標とした。

上記目標に対し、電極体としてのねらいを次項に示した。

2.3.2. 電極体性能目標

電極体の性能目標として以下を設定した。

- (1) 電極体積あたりの静電容量 (以下, 静電容量密度) : 16.9F/cm³ 以上
- (2) 電極面積抵抗率 (以下, 抵抗率) : 8 Ω・cm² 以下
- (3) 耐久性 : 車両の寿命と同等以上

3. 電極開発コンセプト

前述の(1)～(3)の目標に対し、電極体の開発コンセプトを以下のように定めた。

- (1) 静電容量密度の向上：電極部材の最適化、電極充てん密度(以下、電極密度)の向上。
- (2) 抵抗率の低減：電極部材、集電部材、導電性接着剤の最適化。
- (3) 耐久性の向上：電極内に残留する不純物の低減。

さらに、電極体としての品質の安定性にも着目し、製造プロセスの最適化にも考慮した。

4. 性能向上への取り組み

4.1. 高エネルギー化

4.1.1. 活物質(活性炭)の材料選定

電極の活物質としては、Fig. 5 に示すような活性炭素繊維、粒状活性炭等の多孔質炭素材料を用いるのが一般的である。高容量セルの開発においては、電極の静電容量密度を高める必要があり、このため電極には高い電極密度が求められる。

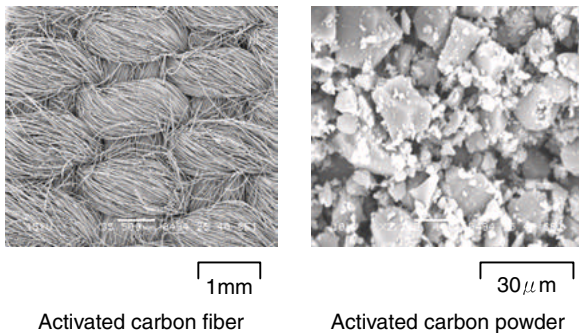


Fig. 5 SEM images of activated carbons

活性炭素繊維は織布状、あるいは抄紙された紙状のものがあ、それ自身で電極構造を形成でき、電極製造プロセスが簡略になるというメリットがある。しかし繊維という性質上、充てん効率が低く電極密度および静電容量密度の向上が望めない。一方、粒状活性炭では粒径制御、電極成形プロセス等により電極密度の向上が可能である。これらの点から本開発においては粒状活性炭を採用した。

粒状活性炭としては石炭、ヤシガラ等を原料に用いた天然原料系や、合成樹脂を用いた合成原料系を出発原料として、水蒸気で賦活処理したものが知られる。前者はコスト面で優れる反面、産地や原料ロット毎の物性及び不純物残留の変動を生じやすい。一方、後者では原料が化学的に合成されるためコスト的には若干不利ながら、天然原料系に比べ物性の安定化、不純物管理の点で優れるばかりでなく、高い静電容量密度を得ることができる。

Fig. 6 に一般的な各種活性炭の静電容量密度の比較を示す。これらの中で本開発においては、合成原料系活性炭の中でも静電容量密度が高いフェノール樹脂を原料に用いた粒状活性炭に着目し、キャパシタ電極材への適用検討を行った。

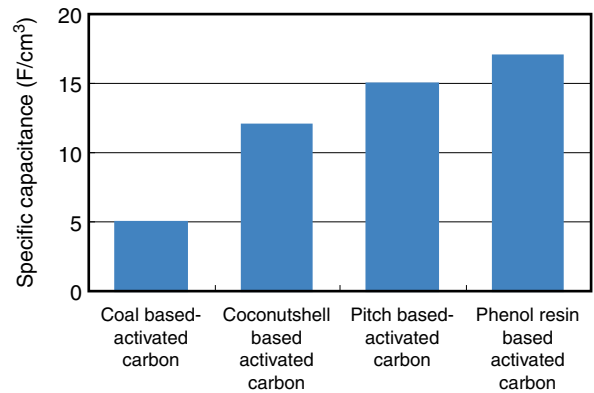


Fig. 6 Specific capacitance of activated carbons

4.1.2. 静電容量密度の向上

(1) 活性炭物性

静電容量密度の向上に対しては、活性炭の物性および電極成形プロセスのバランスが必要となる。一般に活性炭の物性は、原料となる炭素の物性および製造工程における水蒸気賦活処理条件により変化する。特に細孔の形成状態は活性炭自身のかさ密度を反映する電極密度に影響を及ぼすだけでなく、静電容量密度および抵抗率とも密接に関係する。本開発においては、細孔形成状態を示すパラメータとして、JIS K1474 に規定されるベンゼン吸着率が有力であることを確認した。この手法は活性炭重量に対するベンゼン蒸気の吸着率を測定するもので、比表面積、細孔容積等のパラメータに比べ、高い精度で原料物性の規定が可能になる。

Fig. 7 は本材のベンゼン吸着率と静電容量密度の関係を示す。本材は細孔形成の進行に伴いベンゼン吸着率が上昇する。この時、静電容量密度も変化し、57%, 17.6F/cm³で極大となり、59%以上では、過度な細孔形成により静電容量密度が低下する傾向にある。

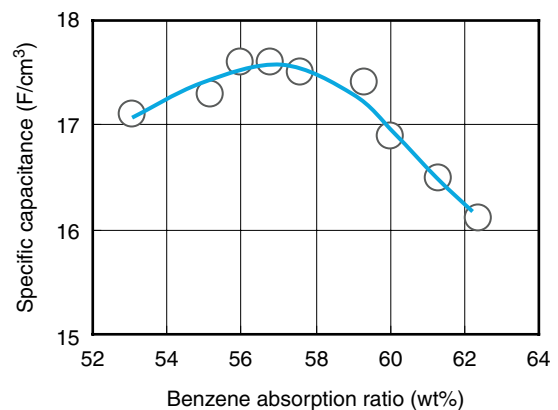


Fig. 7 Relationship between benzene absorption ratio and specific capacitance

(2) 電極製造プロセス

この活性炭を用いた電極製造プロセスにおいて、電極密度を高めるための検討を行った。本プロセスにおいては成形性を向上させるため溶媒を用いる。溶媒としては、後の除去工程における負荷を軽減するために、低沸点の物質を用いた。溶媒は(a)混合、(b)混練、(d)カレンダー成形機による一次シート成形工程(以下カレンダー工程)で添加される。前述の工程中、溶媒添加量が最大となるのはカレンダー工程である。よって、この工程について添加量と電極物性の検討を行った。

カレンダー工程において、溶媒は混練後の粉碎物と混合された後、シート状に加工される。この時、溶媒は粉碎物に含浸され、粉碎物同士の結着性、流動性を向上させる。これよりシート状電極の密度、強度を高めることができ、さらに成形性を安定化させる機能を果たす。

Fig. 8に粉碎物重量に対する溶媒添加率とシート状電極密度の関係を示し、Fig. 9に溶媒添加率とシート状電極引張り強度との関係を示す。溶媒の添加量に対して密度の変化は小さいが、添加量が少ない領域ではばらつきが広がる傾向にある。また引張り強度についても、添加率が低下すると強度が低下し、ハンドリングが悪化する傾向にある。90wt%を超える添加率では余剰溶媒が粉碎物の形状を破壊して成形性を悪化させるだけでなく、カレンダーロールからの離型性が悪化するため、一次シートに割れ、切れなどの成形不良が頻発する。以上の結果から、カレンダー工程における溶媒添加率は、密度および引張り強度が最大値をとる90wt%とした。

この添加量で、実際の成形機を用いて設定厚さ 150 μm および長さ 150m のシート状電極を作製した。この厚さを測定した結果を Fig. 10 に示す。作製時に成形不良は起こらず厚さの中心値はほぼ 150 μm となり、ばらつきも標準偏差 $\sigma = 0.18$ であった。またシート状電極密度は 0.65g/ cm^3 であり、標準偏差 $\sigma = 0.0029$ であった。

以上の検討により、シート状電極密度を高めた状態で、厚さ精度を $\pm 5 \mu\text{m}$ に抑えた安定連続生産を実現した。

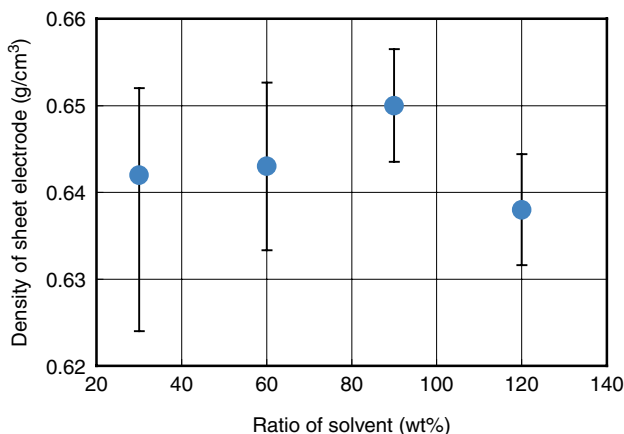


Fig. 8 Sheet electrode density with amount of solvent added

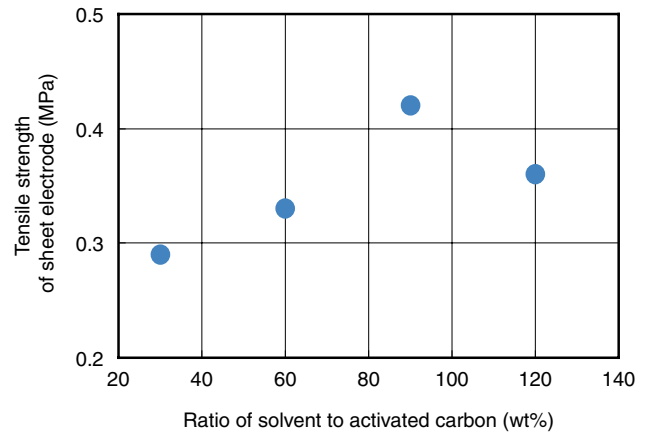


Fig. 9 Tensile strength of sheet electrode with amount of solvent added

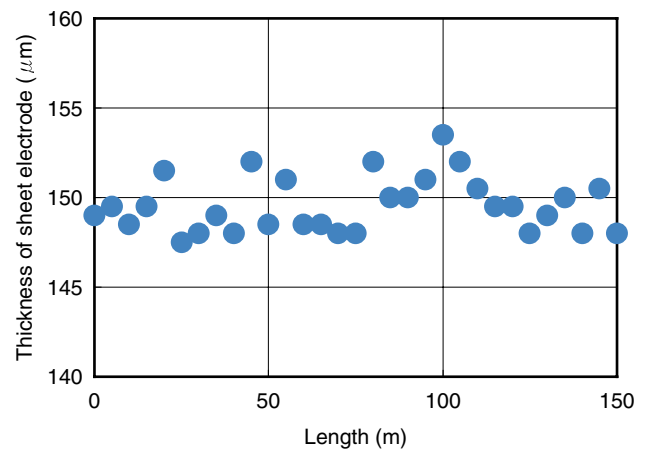


Fig. 10 Thickness distribution of sheet electrode

4.2. 高出力化

4.2.1. 活性炭物性と内部抵抗

ベンゼン吸着率と抵抗率の関係を Fig. 11 に示す。ベンゼン吸着量の低い領域、つまり細孔の発達が十分でない領域では、電解液の拡散阻害による抵抗率の上昇を生じ、特に55%以下では顕著な傾向を示す。以上の結果から、静電容量密度および抵抗率から求められる活性炭の物性範囲としてベンゼン吸着率を 55.5%以上、58%以下を規定した。

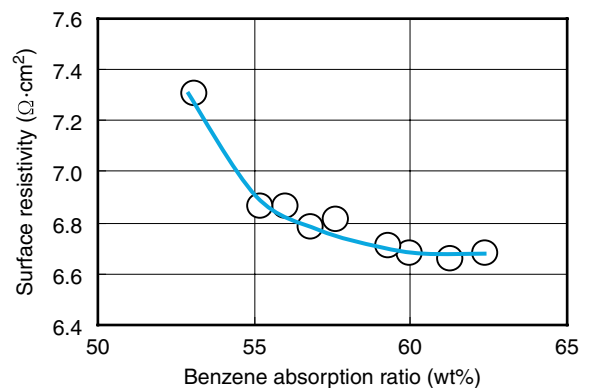


Fig. 11 Relationship between benzene absorption ratio and surface resistivity

4.2.2. 導電性接着剤の開発

シート状電極と集電体の接合工程には導電性接着剤を用いる。一般に導電性接着剤は高導電性成分と接着成分を溶媒に分散させた溶液が用いられるが、キャパシタ用途においては安定性、反応抑制の観点から、黒鉛粉末及び無定形炭素粉末(以下カーボンブラック)の混合物を導電材として用いるのが一般的である。また接着成分としては、ポリイミドアミド系、シリカゾル系、ポリビニルアルコール(PVA)等が用いられる。Table 1 に各接着成分の比較を示す。

Table 1 Characteristics of adhesive components

Adhesive component	Solvent	Electrolyte resistance	Features
Poly-Imide-amide	N-methyl pyrrolidone	Good	- High adhesive strength - Difficulty of solvent removal - Low durability
Silica sol	water	Good	Fragile and easy to peel with bending
PVA	water	Good	- Good flexibility - Easy to reduce residual solvent

接着強度の点ではポリイミドアミド系が勝るものの、製造時の溶媒回収の課題と残留物によるキャパシタ性能への影響を考慮し、PVA-水溶媒系接着剤を採用した。

次にシート状電極と集電体間の抵抗低減を目的として導電材の最適化を行った。

導電材としては前述の黒鉛とカーボンブラックが用いられる。Fig. 12 に示した集電体表面は1～10 μm 程度の凹凸(ピット)を有する。これらピットに対し十分に導電材を浸透させるために、りん片状粒子をなす黒鉛の粒径を3 μm 以下とした。またカーボンブラックの粒径は0.2 μm 以下とした。シート状電極をはり付けた後の接着層はFig. 13に示すような状態となり、カーボンブラックはピット内あるいは黒鉛の粒子間に充てんされる。この状態で、黒鉛はマクロな導電経路を形成し、主に接着層自体の抵抗を低減するのに対し、カーボンブラックは黒鉛層間、および集電体との導電性を確保する機能を持つ。よってこの二種の炭素材の混合比率はシート状電極と集電体との界面抵抗に大きく影響する。

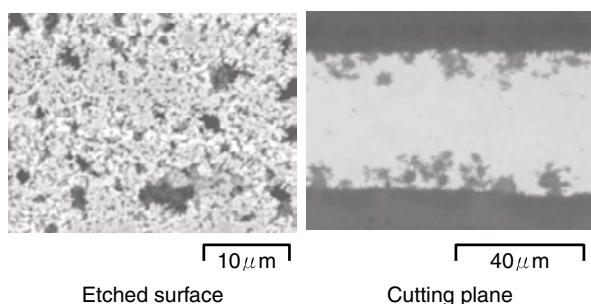


Fig. 12 SEM images of current collector

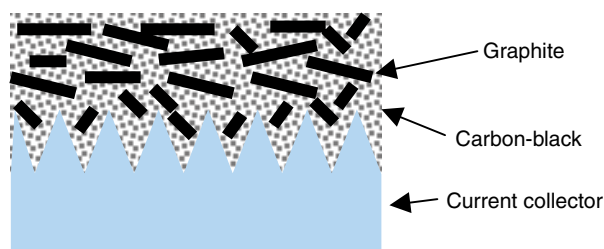


Fig. 13 Image of adhesive layer

Fig. 14に黒鉛対カーボンブラック重量比率と抵抗率の関係を示す。本結果より、抵抗率が極小となるのは重量比が1:1のときである。黒鉛がリッチな領域では黒鉛層間の導電性が十分でなく、抵抗率が増加する。またカーボンブラックがリッチな領域でも、マクロな導電経路が不足することで抵抗率が増加する。

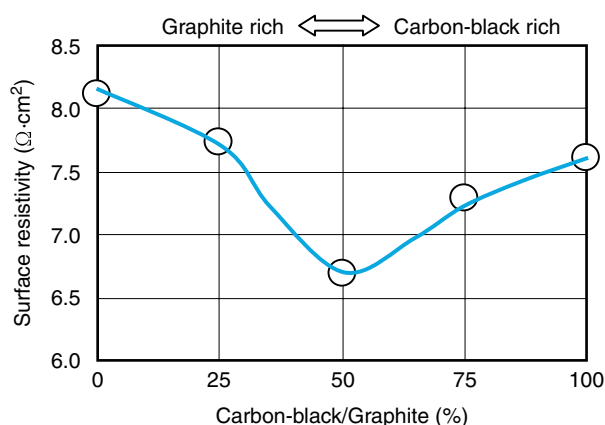


Fig. 14 Effect of carbon-black/graphite composition on surface resistivity behavior

4.3. 耐久性の向上

4.3.1. 電極内残留有機物の除去

成形時に用いた溶媒や製造プロセス内で吸着する有機物や水分は、キャパシタ動作時に性能劣化要因となる。これら不純物を効果的に除去するために、乾燥工程について検討を行った。電極体は、導電性接着剤とシート状電極の耐熱性の制約から、160℃以下の温度で乾燥する必要がある。このような温度域で効率的な乾燥を行う手法として真空乾燥が挙げられる。集電体とシート状電極を接着した長尺電極体をロール状に巻き取り、乾燥炉中で真空脱気後、昇温して乾燥を行う。ロール全体を真空乾燥炉に投入しバッチ処理するため、乾燥終了後の取り出し時の密閉梱包が容易にでき、水分吸着や外気に含まれる有機物の再吸着が少ない等のメリットがある。しかし真空中では温度の不均一を生じやすく、十分な均熱時間を設定する必要がある。

Fig. 15 に真空乾燥時間と溶媒の残存率(乾燥前の値を100とした)を示した。

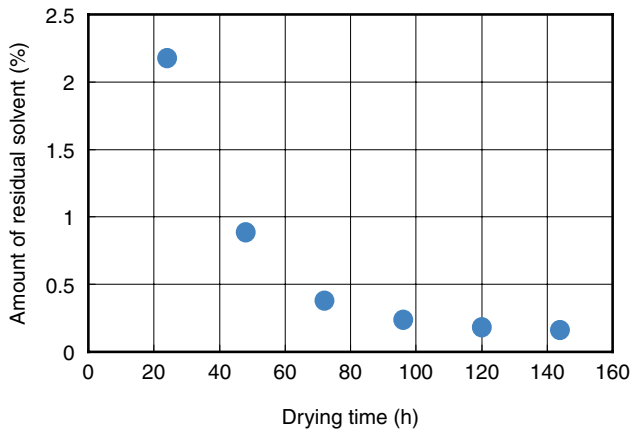


Fig. 15 Relationship between drying time and amount of residual solvent

なお、溶媒の定量にはガスクロマトグラフを使用した。電極の一部を熱脱着装置の試料管に充てんし、ヘリウムガスを流しながら加熱し、気化する成分を内部トラップに捕集した。この成分をガスクロマトグラフに導入した。検出器はFIDを使用し、定量はペンテンの強度から、FID強度が炭素数に比例すると仮定して校正を行った。ピークの定性は質量分析によって行った。

Fig. 15から、乾燥時間を長くするほど溶媒の除去が進んでいることがわかる。しかしながら、真空乾燥終了時点で溶媒の反応物である有機不純物が確認された。これらの不純物は、活性炭の細孔内に吸着および残留する溶媒が、酸化および脱水縮合反応を生じることにより生成した有機物と考えられる。つまり、残留する溶媒の濃度が高い状態でロール形状での乾燥を行うことは、不純物を二次的に発生させていることになる。よって、溶媒濃度をある程度低減した後、ロール形状での真空乾燥を行う必要が生じる。これを解決するため、ロール形状での真空乾燥を行う前にシート状での予備乾燥を行い、溶媒を開放系で除去する方法を取り入れることとした。

これにより、溶媒および反応物である有機不純物を2割程度低減させることができた。

4.3.2. 電極中の金属不純物管理

電極中には原料部材(特に活性炭)からの持ち込み、及び製造プロセスでの混入による微量金属が含まれる場合がある。

これらの金属の中で、キャパシタ作動電位内で酸化還元される物は陽極から溶出し、陰極上に再析出することが知られている。この析出物は、陰極上でデンドライト状に成長し、最終的にはセパレータを貫通し、両極間の電気絶縁を破壊する。よって原料部材の製造工程管理と含有量確認が必要であり、電極製造工程内における金属の混入を防ぐことが必要である。

5. 電極体性能確認

前述したこれらの条件で作製した電極体を Fig. 16 に示す。この電極体を評価したところ、Table 2のような性能が得られた。

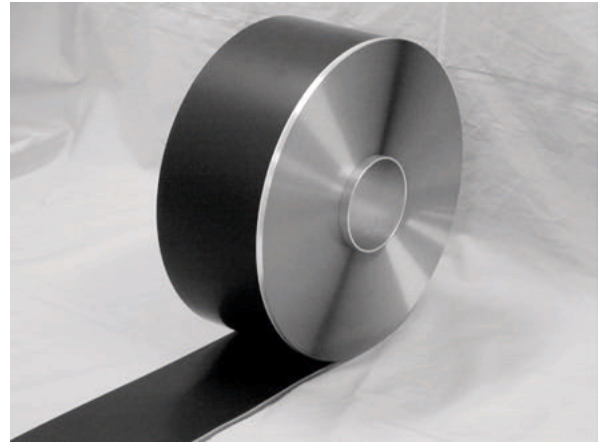


Fig. 16 Electrode coil

Table 2 Electrode performance

Item	Achieved value
Specific capacitance	17.6F/cm ³
Surface resistivity	6.7Ω·cm ² (per single electrode)

またシート状電極としては Table 3 に示すような品質を満たすことができ、安定した品質での連続生産が可能となった。

Table 3 Sheet electrode quality

Item	Achieved value
Thickness accuracy of sheet electrode	±5μm (σ=0.18)
Density accuracy of sheet electrode	±0.01g/cm ³ (σ=0.0029)

6. キャパシタセル性能確認

この電極体を用いてセルを作製したところ、Table 4のような性能が得られた。

Table 4 Capacitor performance

Item	Achieved value
Capacitance	1 350F
Resistance	2.5mΩ
Durability	longer than FCX life

電極体の性能と品質の向上、さらには有機不純物の低減により、FCXへ適用が可能な高出力、高エネルギーおよび耐久性に優れたセルの作製が可能となった。

7. まとめ

FCX用蓄電デバイスとして、高出力および高エネルギー化が実現可能なキャパシタ用電極体を開発した。結果をまとめると以下になる。

- 1) 電極の主材料となる活性炭の細孔制御および電極密度の向上により、電極体積あたりの静電容量密度 $17.6\text{F}/\text{cm}^3$ を達成した。
- 2) 導電性接着剤組成の最適化により、電極面積抵抗率 $6.7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ を達成した。また水系の溶媒を用いることで環境に配慮した。
- 3) 電極製造プロセスにおいて、キャパシタの耐久性に影響する有機不純物の残留を抑制することで、実車要求以上の耐久性に優れた電極体を実現した。
- 4) 1000F 級大型セルの電極体を、安定した品質で連続的に製造することが可能なプロセスを構築した。

これによりセルとして、静電容量1350Fおよび内部抵抗 $2.5\text{m}\Omega$ を達成し、燃料電池乗用車 Honda FCX に搭載が可能な、耐久性に優れたセルの作製が可能となった。

8. 謝辞

本開発にあたりご協力頂いた社内外の関係者の方々に誌面を借りて厚く御礼申し上げます。

■ 著 者 ■



岩井田 学



小山 茂樹



村上 顕一



駒澤 映祐