

電気二重層キャパシタ高容量化のための蓄電原理に関する検討と連続賦活技術の構築

Characterization of Dielectric Energy Storage Mechanism and Achievement of Continuous Production Method for High Capacitance-targeted Ultracapacitors

藤 野 健*

Takeshi FUJINO

小 山 茂 樹*

Shigeki OYAMA

李 秉 周*

Byoungju LEE

野 口 実*

Minoru NOGUCHI

要 旨

自動車用をターゲットとする電気二重層キャパシタの高エネルギー密度化のために、従来に比べ単位体積当たりで2倍の容量を持つ電極用活性炭材料を開発した。電気二重層容量の増加原因は、表面積の拡大ではなく、黒鉛結晶の端面であるエッジ面の固体誘電分極が起因しているという仮説を導き、黒鉛微結晶が分散する原料炭素体を作製するべく検討をおこなった。原料となる新たな芳香族化合物を見だし活性炭を作製した結果、低比表面積ながら高容量化できることを確認した。活性炭製造手法であるアルカリ賦活の課題は腐食による金属不純物混入、金属カリウムの生成により、プロセスがバッチ生産となることであったが、新たなプロセス技術を創出して連続生産を可能にした。

ABSTRACT

To achieve high energy density activated carbon for use in ultracapacitors for automobiles, an activated carbon with twice the specific capacitance per unit volume compared to an isotropic activated carbon was developed. The hypothesis was that higher capacitance is related to the space-charge polarization of the inner edge plane. As well, the preparation of graphitizing carbon domains was researched. The high graphitizing activated carbons derived from new aromatic compounds demonstrate higher capacitance. Activated carbons obtained by conventional mass production have batch processing issues, such as contamination by metals generated by etched reactors, variation in capacitance within production batches, and generation of potassium metals. To resolve the above issues, we investigated a continuous mass-production process, and have successfully developed a new KOH activation process.

1. まえがき

地球温暖化の観点から、CO₂を含む排出ガスの削減が重要な課題であり、燃費向上が必要とされている。燃費向上の手段として電動化が拡大しており、この点で負荷変動を吸収できるパワー型電源は重要性が増しつつある。現在注目されている電気二重層キャパシタは低抵抗で高信頼性の蓄電デバイスであり、携帯機器等では主にバックアップ用小型電源として市場を形成し、近年は無停電電源の用途が拡大している。自動車用途として期待されるものとしてFCV、HEV用のエネルギーストレージ、電動補機のパワーアシスト電源、電子デバイスの分散化電源などが挙げられる。キャパシタの特徴は入出力密度が大きいのでエネルギー回生が容易、サイクル寿命に制限が無く信頼性が高い点にある。

*四輪開発センター

キャパシタを広く適用していくには、長所である高出力特性を維持し、蓄電量の増加、つまり高エネルギー密度化が望まれている。本開発では高エネルギー密度化するために、蓄電理論を検証して新規な蓄電材料である活性炭を開発した。加えて量産技術を構築し、プラントの連続運転を実証することができたのでこの結果について報告する。

2. キャパシタの特徴

電気二重層キャパシタは正、負極の活性炭電極と有機電解液で構成され、活性炭内部には1-2nmのナノスケールの細孔が存在する。イオンは充電で吸着し放電で脱離する。キャパシタの利点は二次電池と比較すると明快である。二次電池は活物質の化学変化、つまり化学エネルギー変換に

伴う熱力学的ロス、経時劣化が存在する。電池は出力密度が電極反応速度と関連するので有限、かつ温度依存性が存在する。つまり充放電電流の制約、電流制限回路が必要となる。一方キャパシタは、外部印可電圧により生じる電位差を保持するものであり、高エネルギー効率で急速充放電が可能であり、環境温度によらず繰り返し充放電に強く、高信頼性である。キャパシタと二次電池の出力密度とエネルギー密度の比較を Fig. 1 に示す。キャパシタのエネルギー密度が低い、出力密度が高い。キャパシタはこの高い充放電の基本機能と信頼性を生かして、高エネルギー密度化することが重要である。

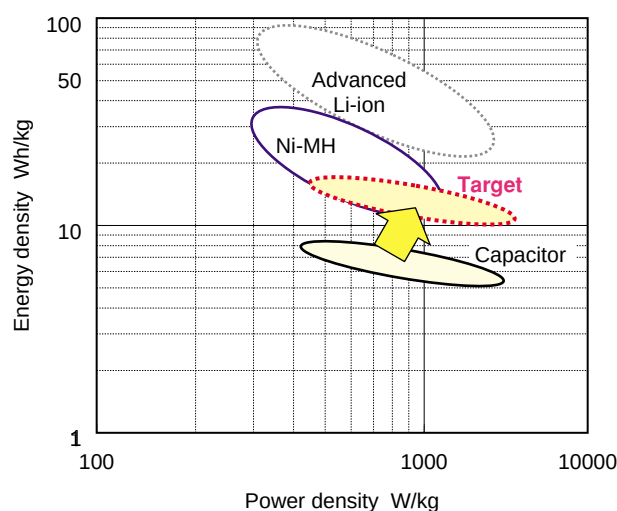


Fig. 1 Ragone plot of capacitor and secondary batteries at 25°C (initial profiles)

3. 開発のねらい

キャパシタの高エネルギー密度化の開発目標値は 10Wh/kg とした。これは従来の小型キャパシタの約 3 倍であり、新規な素材技術が不可欠である。本文では活性炭の高容量化技術と量産化技術それぞれについて説明する。

3.1. 新材料の高容量化の理論仮説

キャパシタの高エネルギー密度化の手段は、定格電圧の向上と活性炭電極のキャパシタンスの向上が挙げられる。多くの電気二重層キャパシタの定格電圧は 2.5V であり、これ以上の電圧印可も原理的には可能ではあるが、信頼性が低下するために制限されている。定格電圧向上には電気化学的に分解しにくい新規な有機電解液が必要である。そこで、本報告では活性炭の高容量化について着目し研究をおこなった。電気二重層の電荷は異なる化学ポテンシャルの間、つまり炭素表面と電解液との界面に形成される。キャパシタの一般式(1)を引用すると、電気二重層キャパシタでは明確な誘電体の存在 ϵ や電荷間の距離 d は定義できない

(1). 従ってキャパシタンス C を向上させるには電気二重層界面 S の拡大が重要となる。従来の活性炭電極の容量は比表面積約 $2000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ で極大となり、これ以上に拡大すると、炭素密度が低下し、かさ高くなるので体積あたりの容量は向上できないことが知られていた⁽²⁾。しかし 1995 年に、従来とは異なり比表面積が小さいにもかかわらず容量が向上した新規な活性炭を見いだした(Fig. 2)⁽³⁾。この活性炭は黒鉛質構造の炭化物を、水酸化カリウムにより多孔質化(賦活)して得られたものであった。本材料の容量増加原因を説明するべく解析した結果を Fig. 3 に示す。比表面積(m^2g^{-1})と比表面積あたりの静電容量(μFcm^{-2})の関係が従来の活性炭とは明らかに異なり、比表面積が小さくなるほど、すなわち炭素密度が高くなるほど、電気二重層界面容量(μFcm^{-2})が向上していた。この結果から、本活性炭はセラミック、ア

$$C = \epsilon_0 \epsilon \frac{S}{d}$$

Eq. 1 General formula of capacitance

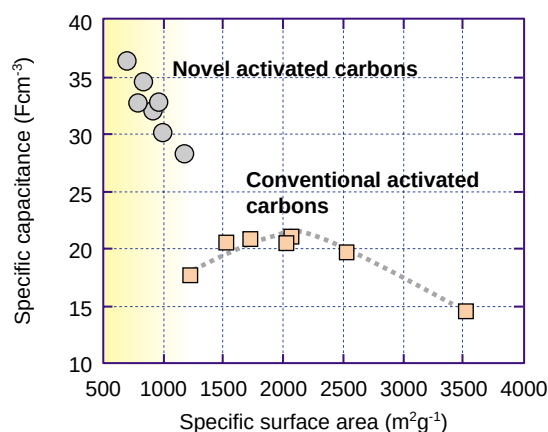


Fig. 2 Relationship between capacitance per unit volume (Fcm^{-3}) and specific surface area (m^2g^{-1}) of activated carbons

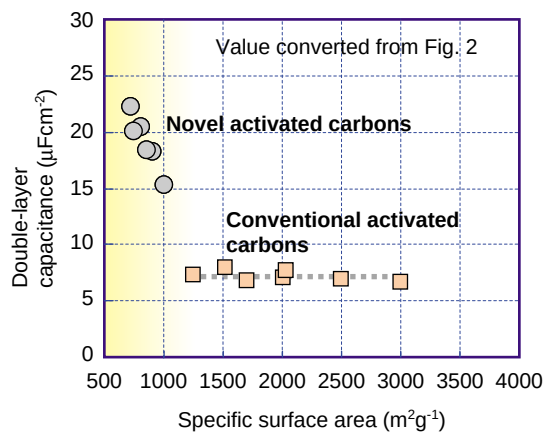


Fig. 3 Relationship between capacitance per unit surface area (μFcm^{-2}) and specific surface area (m^2g^{-1}) of activated carbons

ルミ電解コンデンサに存在するような固体誘電体が炭素内に存在し、容量が増加するという仮説を得るに至った。具体的にはエッジ面といわれる黒鉛微結晶の端面と電解液の間で電気二重層を形成するとき、エッジ面からバルクに向けて高誘電率の部位が存在していると推定した⁽⁴⁾。この推論は1970年代にJ.P. Randin, E. Yeager らがおこなった黒鉛電極の研究を基にしている。彼らは黒鉛の破断面の違いを検討した結果、エッジ面のキャパシタンスが特に大きく、加えてこのキャパシタンスは電位依存性があることを報告している。彼らはこの結果について、空間電荷分極によるキャパシタンス増加であり、増加率はedge面の sp^2 -bondと sp^3 -bondの割合に関連し、 sp^2 -bond比が多いときに容量は大きくなることを半導体モデルにより示唆していた⁽⁵⁾。そこで我々は活性炭のような多孔質炭素電極でも同様の現象が起こっていると考えた。そこで高容量化のためにはエッジ面の多い電気二重層界面を形成する必要がある、活性炭の炭素骨格を黒鉛構造にすることを考えた。

3.2. アルカリ賦活の量産課題

一般的な活性炭製法はセルロースなどの有機原料を炭素化して、高温水蒸気により酸化作用で多孔質化(賦活)する。しかし本材料は黒鉛質構造を持つのでガス賦活が困難である。そこで水酸化カリウムなどの金属水酸化物と混合して600℃以上で反応させると多孔質化できるアルカリ賦活と呼ばれる製法を採用した。アルカリ賦活製法の量産化には二つの課題があった⁽⁶⁾(Fig. 4-1)。一つ目は高温下で溶融アルカリを用いて反応させるために反応炉材の腐食が起こることである。耐食性の高いNiを使用した、連続運転で腐食し劣化していくことが明らかとなった。この過程を解析した結果を Fig. 4-2 に示す。炉材のNiは熱に

より結晶粒が成長し、粒界へ溶融KOHが浸透する。溶融KOH、Ni、活性炭の存在下では電解腐食により劣化が加速され、Ni粒子が剥離する。このNi粒子が活性炭電極に混入すると、Fig. 5に示すように充電により溶解し、対極で還元されることで導電パスが生成し自己放電率が大きくなることが明らかとなった。すなわち、Niのコンタミネーションにより、キャパシタセルの歩留まりが低下、および製造設備の寿命低下が問題となる。二つ目は高温加熱下においてKOHから金属カリウムが副生成物として発生し、反応系内に滞留することで安全面から長期連続運転、および生産量増大が難しく、バッチ生産となるためコスト低減への障害となっていた。これらの課題を解決できる新たな量産化手法の創出が必要であった。

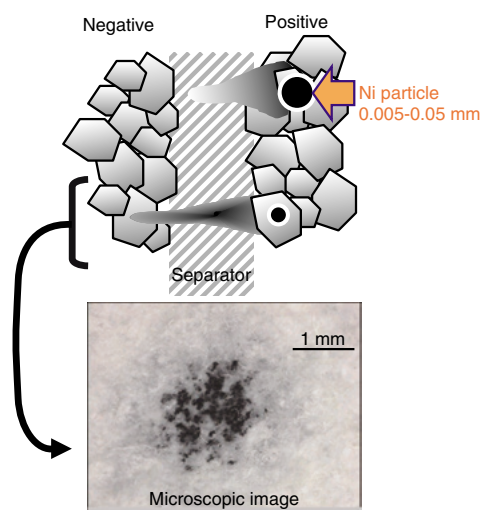


Fig. 5 Model of self-discharge caused by Ni particle and microscopic image of dotted separator

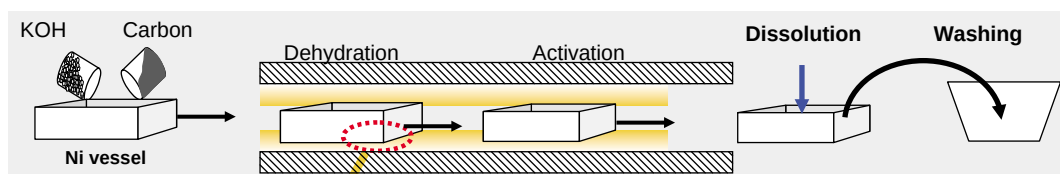


Fig. 4-1 Diagram of conventional process

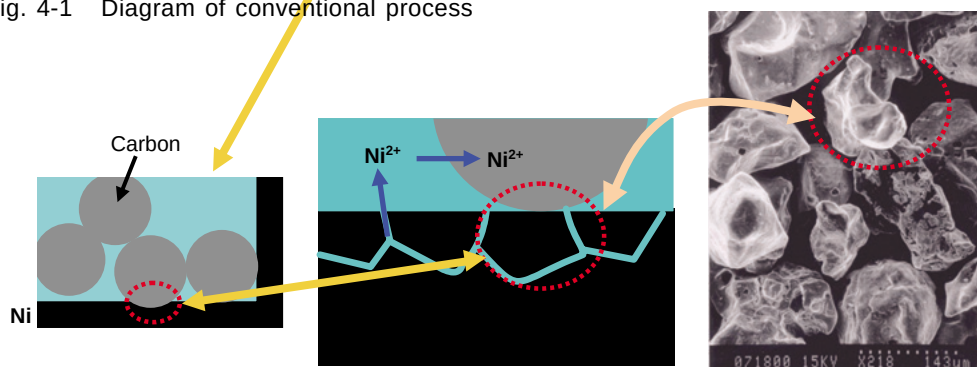


Fig. 4-2 Mechanism of vessel corrosion in conventional KOH activation process

4. 解決手段

4.1. 高容量化のための炭素環の配列技術

一般的な黒鉛質炭素材の作製手法を説明する。石油、石炭の重質残渣を熱すると 300℃付近で芳香族化合物が熱縮合により多環化し、縮合多環芳香族が形成される。縮合多環芳香族は積層してスタックを形成し、光学的異方性を持つ集合体(メソフェーズピッチ)となる。この状態が黒鉛構造の出発点である。さらにメソフェーズピッチを700℃まで焼成して炭素化し、粉碎して得た炭素体粉末と KOH を反応(賦活)させて活性炭を得る。メソフェーズは縮合多環芳香族化合物の分子群であり、この層を大きく成長させると炭素環の六角網面(graphene)が成長し黒鉛質が発達するが、発達させすぎると結晶子が大きくなるのでKOHの吸収、反応が不安定になり賦活反応が起こらないため活性炭となり得ない。高容量化のためにエッジ面をより多く形成させるには、黒鉛結晶子を分散させた骨格構造が必要となる。炭素環をスタック方向、つまりC軸方向のみを発達させる必要があるが、従来このような炭素体の作製手法は知られていなかった。各種原料有機物を炭素化してその構造を検討した結果、その中でも特に PVC(ポリ塩化ビニル)樹脂からできるピッチをベースとする炭素は、メソフェーズピッチから得られる活性炭よりも高いキャパシタンスを示していた。この結果に着目した結果、C軸方向に炭素環スタックを発達するには、原料有機物中の主骨格となる芳香族環よりもこれに接する側鎖分子構造が重要であると推定し、あらたな出発有機分子構造を見いだした。

4.2. アルカリ賦活の連続賦活技術

量産プロセスの課題である炉材腐食と金属カリウムなど副生成物の解決に加えて、自動車用途に対応するための高品質、低コストな活性炭を得ることが必要であった。特性ばらつきを低減するには炭素とアルカリの均一な混合と均一な加熱が必要であり、低コスト化には短時間で反応が終

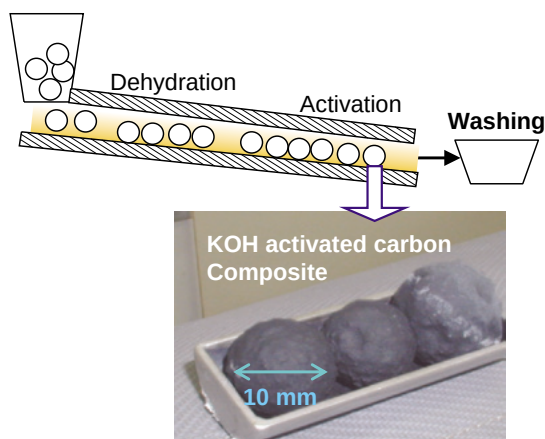


Fig. 6 View of newly developed activation process and picture of activated KOH-carbon composite

了することが必要である。検討の結果、Fig. 6のような新製法を創出した⁽⁷⁾。従来の賦活反応は過剰量の固体KOHを混合し、熔融したKOHと炭素を反応させていた。新製法は炭素粉末と KOH を化学量論組成であらかじめ混合し、球状の成形体(コンポジット)を作製した後、熱処理する。コンポジットの成形状態や大きさを変えると活性炭の物性を変化させることができる。この製法の特徴はあらかじめKOHを炭素粉末中に吸収させてから高温の熱処理をするので、KOHの溶出を防ぎ、装置腐食を回避でき、さらに KOH 量が低減できるために副生成物も低減できる。このコンポジットをロータリーキルンのような移動床で反応させることで均一な賦活処理が可能であり均質な活性炭が作製できる。

5. 結果

5.1. 高容量活性炭の生成過程

黒鉛微結晶が分散した炭素体を得るのに好適な脂肪族性が富んだ低軟化点の縮合多環芳香族のピッチ(aliphatic pitch: ALP)を提唱する(Fig. 7)⁽⁸⁾。メチルナフタレンの縮重合により得られたALPを熱処理し、炭素前駆体形成過程をFT-IRで解析した。Fig. 8において3000cm⁻¹付近の変化に着目するとALPの脂肪族性の-CHピークは脱水素化により大きく減少し、芳香族性の-CHを残した炭素体になっている。この結果をFig. 9のモデルに示す。ALPの側鎖であるメチル基の効果により積層方向にスタックし⁽⁹⁾、かつナフテン環の存在より分子の剛直な構造が緩和されるため、炭素化過程で炭素環の平面構造の発達が抑制されつつ、反応点である芳香族性の-CH基が残存したことを示し

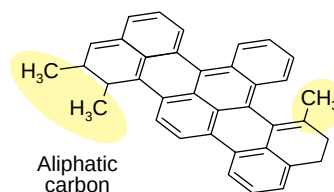


Fig. 7 Design concept of new aromatic compound, ALP

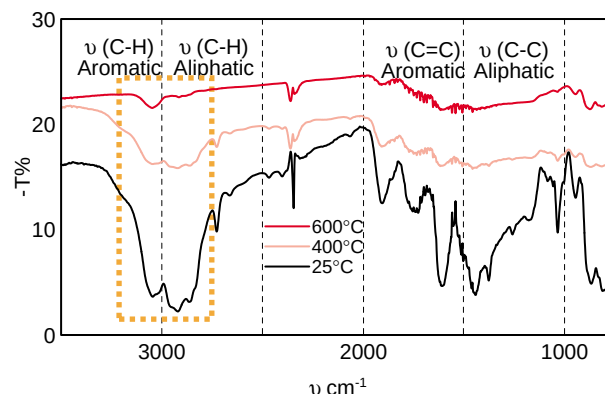


Fig. 8 ALP FT-IR profiles during carbonization process

ている。Fig. 10 は横軸が炭素体の原子比 H/C 、縦軸が炭素真比重に対して、得られたキャパシタ容量の関係を示す。炭素化過程では脱水素、炭素環の生成、シュリンクが順に起こるので H/C と真比重の関係は一定であり従来は黒線を示していた。しかし ALP を用いると、比較的低温の熱処理で高真比重かつ高 H/C の新たな炭素体を形成できるので、この炭素体を用いた活性炭は点線のように 25% 容量が高くなることを証明した。

5.2. 新製法によるプラントの連続運転

新製法の賦活炉(ロータリーキルン)を Fig. 11 に示す。コンポジットは図の左より投入され電気炉加熱ゾーンを通り除冷されて排出される。コンポジットは Fig. 6 中の写真のように形状を変えることなく排出される。Fig. 11 の賦活炉で作製した活性炭によるキャパシタ性能結果を Fig. 12 に、そして自己放電性能を Fig. 13 に示す。安定した熱処理が可能となり活性炭個々の物性のばらつきが低減したことにより活性炭容量は 10% 以上向上し、自己放電歩留まりも向上した。本製法のコスト面の利点として、KOH 使用量を低減し副生成物である金属カリウムを低減することができ連続生産運転が可能となったこと。高価な消耗品である Ni を

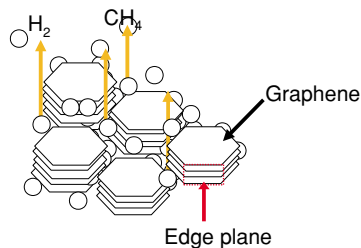


Fig. 9 Model of stacking graphene and graphitizing carbon domain during carbonization

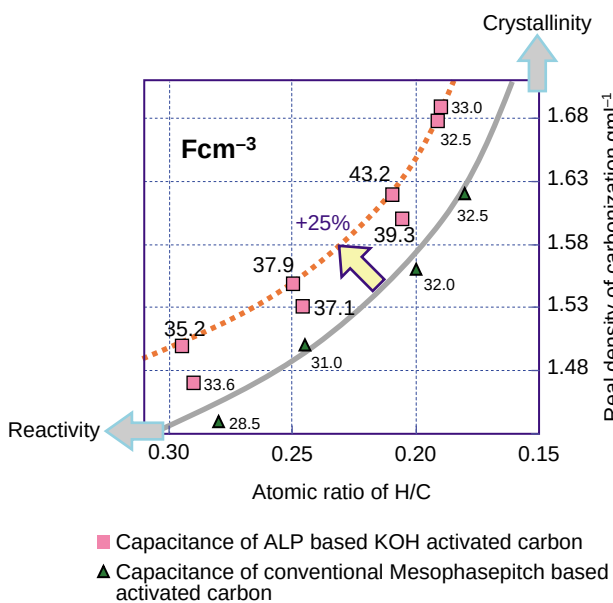


Fig. 10 Scatter plot of capacitances derived from several carbon sources

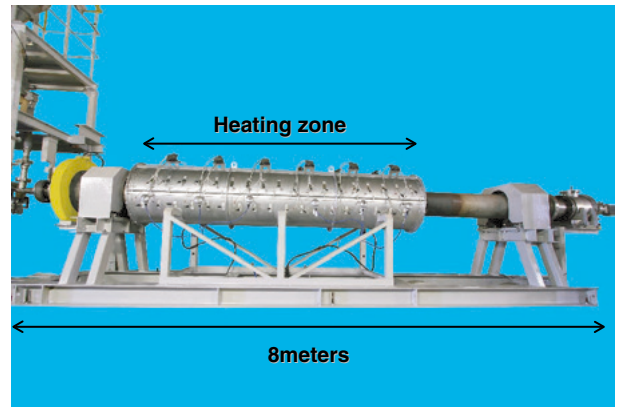


Fig. 11 Picture of newly developed mass production plant

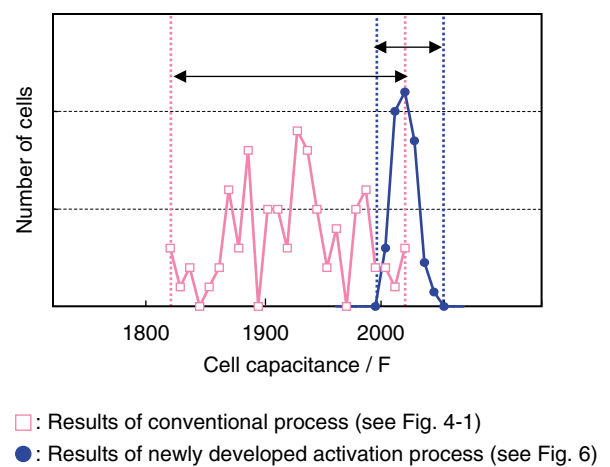


Fig. 12 Histogram of capacitance variation

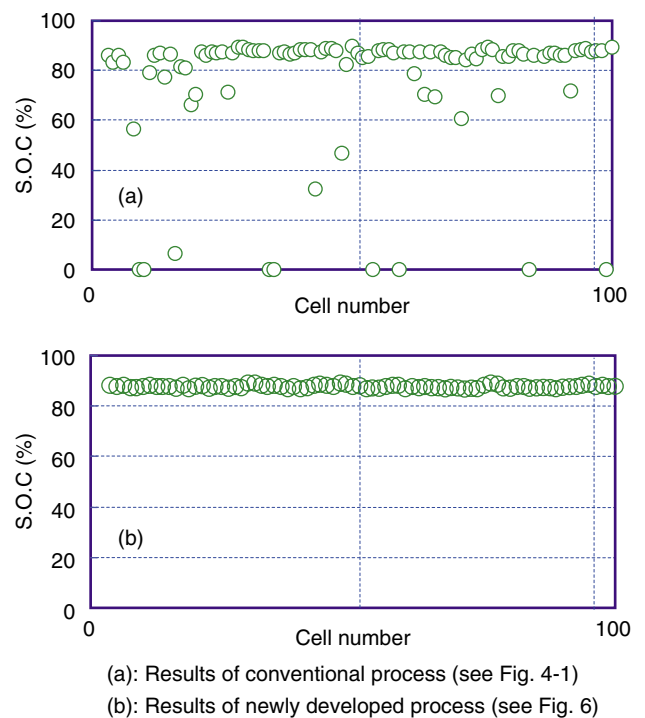


Fig. 13 Comparison of self-discharge characteristics after 72hr at 25°C

用いないこと。従来製法では活性炭が反応容器に固着するので注水して活性炭を掻き出す工程が必要であったが、コンポジットは球形のまま洗浄工程に移されるので、プロセスの連続化が可能となったことが挙げられる。生産量拡大にも反応ゾーンの延長で簡単に調整でき設備投資も低減できると考える。

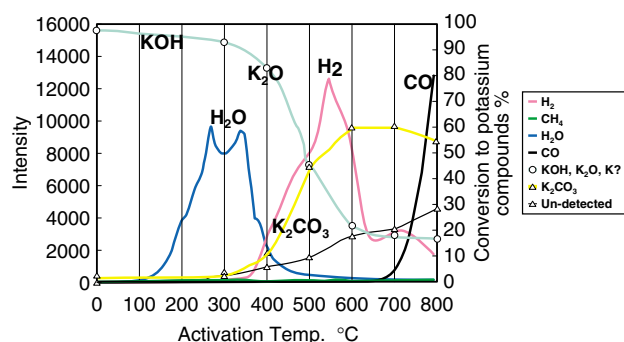
6. 考察

6.1. 黒鉛質活性炭の可能性

ALP のような黒鉛構造を分散させる炭素体設計の本質は、炭素前駆体形成過程の多環芳香族分子の熱運動性に注目することが重要である。具体的には芳香族構造と脂肪族構造が混合された安価な原料有機物探索の可能性も示唆できる。また、さらなる高容量化に対しては新たな課題がある。高容量化のために黒鉛骨格を発達させると、結果として炭素密度が高くなるので細孔量(mlg^{-1})が減少する。そのため電気二重層界面のチャージバランスに必要な電解質イオンは細孔で飽和状態となり活性炭が膨脹する。今後この課題解決のためには、電荷補填の効率が高い電解質イオン、イオン性液体等の開発が重要であると示唆される。

6.2. アルカリ賦活反応機構の提示

KOH賦活の反応機構については十分解明されていなかった^{(10), (11)}。そこで量産化にあたり KOH 賦活反応機構につ



H₂O, H₂, CO detected by TDS-Mass.
Potassium compounds quantities fixed by titration.

Fig. 14 TDS-MASS and KOH conversion profiles during activation process

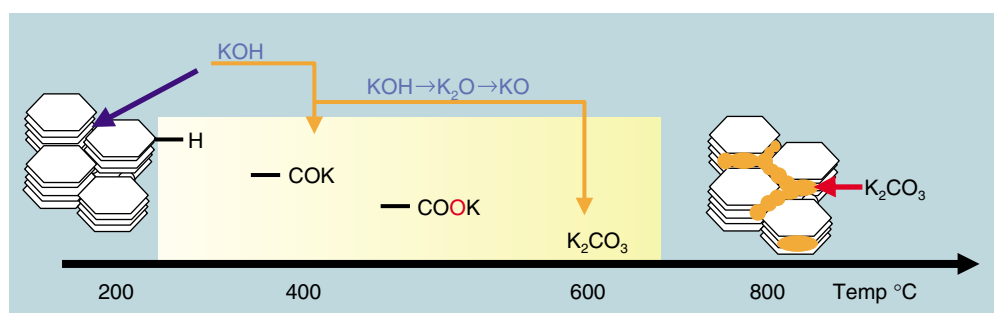
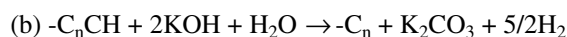
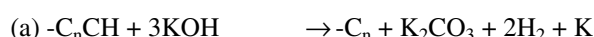


Fig. 15 Mechanism of KOH activation process

いて詳細解析した結果を Fig. 14 に示す。300℃から KOH の脱水が起こり、400℃付近から、KOHが反応消費されて、炭酸カリに転換し、同時に水素発生が起こる。約600℃で賦活は終了し 700℃以上では炭素表面上の CO の脱離が起こる。この結果をFig. 15にまとめた。黒鉛結晶子の間にKOHが浸透し、芳香族性の -CH と反応して、水素ガスを発生させながらエッジ面の酸化が起こる。続いて KOH の不均化分解反応によりカリウム酸化物類を形成しつつ、エッジの炭素原子を引き抜いて K₂CO₃ を生成し、細孔形成につながると考えられる。これらの反応を最適化すると反応式2-(b)が得られる。従来は 2-(a)の反応であり過剰の KOH から水素と金属カリウムの生成を引き起こしていたが、KOHを低減した反応を導くことで KOH 使用量を 15%削減し、副生成物の金属カリウムを低減したことで、活性炭の連続生産プロセスの構築可能となった。



(a) Conventional KOH activation process

(b) Lower KOH activation

Eq. 2 Comparison of chemical equations

7. 結論

電気二重層キャパシタの蓄電容量増加のために、高容量の活性炭材料を見だし、量産プロセスを構築した。

- (1) キャパシタ用活性炭の高容量化の蓄電原理を導き、そのための炭素構造を導出した。
- (2) 高容量炭素構造を作製できる新規な有機化合物を見出した結果、キャパシタの蓄電量を従来比2倍に増加でき、二次電池の実効エネルギー密度(wh/kg)相当に達した。
- (3) 高品質、低コストな活性炭を得るため従来アルカリ賦活製法の課題を解決する連続量産手法を創出し、量産デモプラントを立ち上げて運転実証おこない有効性を確認した。

- (4) 本製法の量産時に必要な反応メカニズムと新たな反応機構を明らかにした。

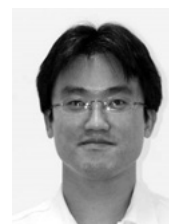
参考文献

- (1) Ue, M.: Denki Kagaku Capacitor you Dennkaieki, DENKI KAGAKU (Presently Electrochemistry), Vol.66, No.9, p.904-911(1998) (in Japanese)
- (2) Morimoto, T., Hiratuka, K., Sawada, Y., Kurihara, K. : Electric double-layer capacitor using organic electrolyte, Journal of Power Sources, Vol.60, p.239-247(1996)
- (3) U.S. 5877935
- (4) Fujino, T., Oyama, S., Oki, N., Noguchi, M., Sato, K., Endo, M., Kim, Y. J.: A characterization of alkaline activated mesophase based carbon for electrochemical capacitor, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.388, p.[481]/67-[488]/74 (2002)
- (5) Randin, J.P., Yeager, E. : Differential capacitance study on the edge orientation of pyrolytic graphite and glassy carbon electrodes, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol.58, p.313-322(1975)
- (6) Morimoto, T. : Development and Industrialization of Electric Double-Layer Capacitors, Tanso, No.214, p.202-209(2004)
- (7) JP W2003/089371
- (8) U.S. 6660583
- (9) Mochida, I., Korai, Y., Kun, C.H. Watanabe F., Sakai, Y. : Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch, Carbon, Vol.38, p.305-328(2002)
- (10) Maeda, T., Kim, Y.J., Koshiba, K., Ishii, K., Kasai, T., Endo, M., Nishimura, Y., Kawabuchi, Y. : Activation Method of a Mesophase Pitch-based Carbon Fiber, Tanso, No.201, p.7-11(2002)
- (11) Kim, Y.J., Horie, Y., Matuszawa, Y., Ozaki, S., Endo, M., Dresselhaus, M.S. : Structural features necessary to obtain a high specific capacitance in electric double layer capacitors, Carbon, Vol.42, p.2423-2432(2004)

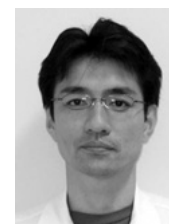
■ 著 者 ■



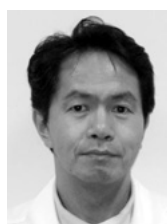
藤野 健



李 秉周



小山 茂樹



野口 実