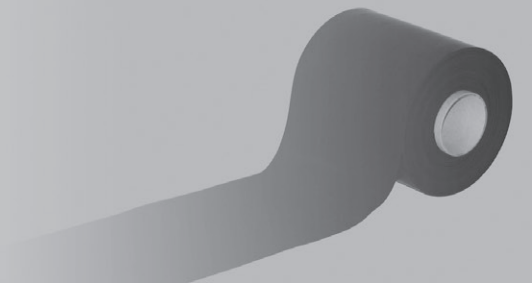


# EDLC電極膜の開発 (高特性化に向けて)



日本バルカー工業株式会社  
研究開発部 メンブレン開発グループ  
能勢 正章  
程 飛  
吉山 友章

Electric double layer capacitors (EDLCs) with their higher rate capability and excellent lifetime have been used in digital devices as small capacitors and in uninterruptible power supplies (UPS) as large capacitors. This report describes how a kind of EDLC electrode sheet highly filled with activated carbon was developed by controlling the way it was manufactured. The capacitive performance of this EDLC electrode sheet increased by 15% compared with that of usual sheets. The cycle charging and discharging performance and floating charge properties of this sheet were also confirmed to be the same as those achieved with usual sheets.

**Keywords:** Electric double layer capacitor, Activated carbon, High capacitance, High durability, Highly filled, Cycle charge and discharge, Floating charge

## 1. はじめに

電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor = 以下 EDLC と略す) は、エネルギー密度、パワー密度の電気特性に於いて、二次電池とコンデンサの中間的な性能を有しており、携帯電話などの小型電子機器のメモリーバックアップ電源をはじめ、工場などの大型電気システムでの瞬間的な電圧低下のバックアップ電源として既に実用化されている。近年では、CO<sub>2</sub>などの温室効果ガスの排出の少ない「低炭素社会」に向けて、太陽光発電、風力発電などクリーンエネルギーの電力貯蔵用途としての開発が加速、実用化されつつあり、益々の市場拡大が期待されている。

今後、EDLC が蓄電デバイスとしての市場を更に拡大していくためには、エネルギー密度、パワー密度、さらに耐久性についてもより一層の性能向上が必要であり、このことから、高静電容量・高耐久性を有する EDLC 電極膜の開発が最も重要な課題となる。

当社では、長年に亘って EDLC 電極膜の研究開発を行い、独自の製法による量産化を果たし、既に製品化も行っている<sup>1)</sup>。

今回、当社独自のノウハウにより EDLC の耐久性を損なうことなく、静電容量を飛躍的に向上させた電極膜を作製することが出来たので、その開発された電極膜について以下に紹介する。

## 2. EDLC 電極膜の要求特性と技術的課題

EDLC の基本的な電気特性は、構成材料である活性炭、導電性活物質の種類や量に依存する。特に静電容量については、活性炭の比表面積、細孔分布、表面官能基などの物性に支配されることは周知である<sup>2),3)</sup>。例えば、一般的に薬品賦活法での活性炭は高い容量を示すが、水蒸気賦活法での活性炭に比べ、耐久性が劣ることが特徴である。

このように、容量の高い活性炭は耐久性が劣り、耐久性の

優れた活性炭は容量が低いという、容量と耐久性の性能にトレードオフの関係があることが知られている<sup>2),3)</sup>。従って、容量、耐久性の双方に高特性を有するような活性炭がない状況下では、当然そのような両者の機能を持つ EDLC 電極膜が存在し得ない。このことから、当社は容量と耐久性の両者の性能を併せ持つ EDLC 電極膜の開発を、大きな技術課題として取り上げるに至った。

実際に使用されるシート電極膜で、構成材料の機能を十二分に発揮させるためには、①構成材料の選定、②構成材料の最適な配合比率の見極め、③バインダーの使用量低減、④構成材料の均一分散、などの技術が必要である。当社はこれらに加えて、今回は更なる工程改善を行い、従来成しえなかった高耐久性と高容量を兼ね備えた新しい電極膜の開発に成功した。

### 3. 耐久性の試験方法と条件

まず、3種類の活性炭 A、B、Cを選定し、導電性活物質、バインダー等を同じ組成で混合・成形し、厚さ0.4mmのシート電極膜を作製した。また、活性炭 B、C に関しては成形時に独自の工程を加えることで2種類の密度の異なる電極膜を作製した。それぞれのサンプルの形態や特徴を Table.1 に示す。

Table.1 各サンプルの特徴

サンプル	活性炭	特徴	密度
			g/cm <sup>3</sup>
①	A	容量重視	0.52
②	B	耐久重視	0.52
③			0.57
④	C	耐久+容量重視	0.52
⑤			0.57

Table.1 に示した5種類のサンプルをφ16mmのサイズで打ち抜き、それぞれ150℃で3時間程度の乾燥を行い、PC系電解液に減圧含浸させ、セパレーターと組み合わせて簡易セルを作製した。これを恒温槽内に設置して充放電装置と組み合わせ、25℃、60℃の恒温雰囲気下で下記に示す充放電試験を行った。

#### 3-1 初期静電容量

各サンプルの初期静電容量については3-3に示した耐フロート充電試験の初期測定値をその値とした。

#### 3-2 サイクル充放電試験

サイクル充放電試験は、耐久性評価としては一般的な方法である。本報では25℃と60℃の恒温雰囲気下で、充電時間45minで満充電し、150回のサイクル充放電試験を行い、各サンプルの静電容量を測定し、静電容量保持率を算出した。

#### 3-3 耐フロート充電試験

耐フロート充電試験は、EDLCの耐久性試験の方法として広く実施されており、一定電圧を長時間に印加しながら電気特性の劣化を測定する。本報では恒温槽25℃の雰囲気下で、電圧2.7V、電流100mAでフロート充電しながら、電流5mAで放電を行い、初期～65hrでの各サンプルの静電容量を測定した。

## 4. 結果と考察

#### 4-1 初期静電容量

Table.2に各サンプルの初期静電容量を示す。

Table.2 各サンプルの初期特性

サンプル	活性炭	特徴	静電容量
			mAh
①	A	容量重視	2.2
②	B	耐久重視	1.6
③			1.8
④	C	耐久+容量重視	1.7
⑤			2.0

初期静電容量については高容量タイプの活性炭での電極膜(サンプル①)は2.2mAhであり、最も高い値を示した。通常の製法で作製したサンプル同士(①、②、④)を特性比較すると、活性炭の特徴と同じ傾向が見られた。また、独自の工程を追加した③、⑤のサンプルと②、④のサンプルとを比較しても、同様の傾向を示している。このことから、独自の工程を追加しても、通常の製法と変わらず活性炭材料の特性を損なうことなくシート状電極膜を作製できていることが分かった。

また、独自の工程を追加した③、⑤のサンプルについては、それぞれ通常の製法で作成したサンプル②、④と比べると、初期静電容量が向上した。同じ組成の材料であっても、製法技術により、初期静電容量を向上させることができることが分かった。

更に、データとしては示していないが、各サンプルの引張強度に関しても 1.0N/cm 以上であったことから、工程に於けるハンドリング性も十分であることを確認している。

## 4-2 サイクル充放電特性

### 4-2-1 通常工程で作製した電極膜

Fig.1 に 3 種類のサンプルの 60℃でのサイクル充放電試験結果を、Table.3 に静電容量保存率の結果を示す。

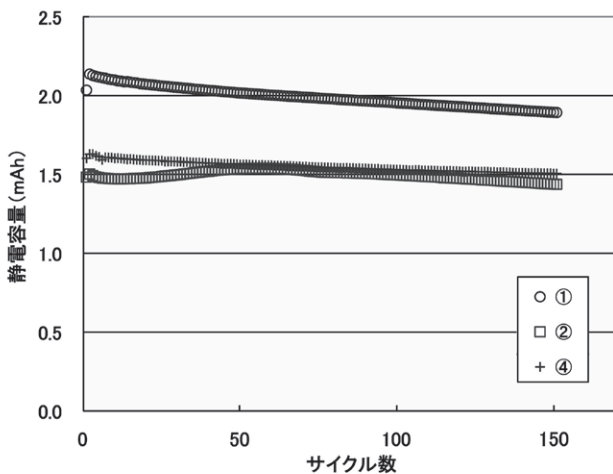


Fig.1 60℃でのサイクル充放電特性

Table.3 静電容量保持率

サンプル	静電容量保持率(%)*60℃
①	88.6%
②	95.7%
④	94.0%

\*初期の静電容量を100%とした

Fig.1 の結果から、全てのサンプルに於いて徐々に静電容量が低下していることが分かる。Table.3 の結果に着目すると、①の低下が最も大きく、②、④では僅差ではあるが②の方が保持率は高かった。このことから、①の電極膜で使用している活性炭は、静電容量が高いことが特徴であるが、容量の低下が大きいことが分かる。また、サンプル②、④は初期の静電容量はサンプル①に及ばないものの、容量低下が少なく、耐久性のあることが確認できた。

### 4-2-2 新規開発工程で作製した電極膜

Fig.2, Fig.3 に 60℃、25℃でのサンプル④、⑤のサイクル充放電試験の結果を示す。

サンプル⑤では独自の工程改善を行うことによって電極膜内の空隙率を減少させ、活性炭の単位体積辺りの充填率を④に比べて向上させている。この効果から、通常製法に比べて初期静電容量を 15% 程度高くすることができており、耐久性も④とほとんど同等であることが分かる。これにより、通常製法で作製したシート電極の耐久性を損なうことなく、静電容量が向上していることが確認できた。

尚、Fig.3 より、常温 (25℃) でのサイクル試験も同様の傾向を示していることが確認できる。

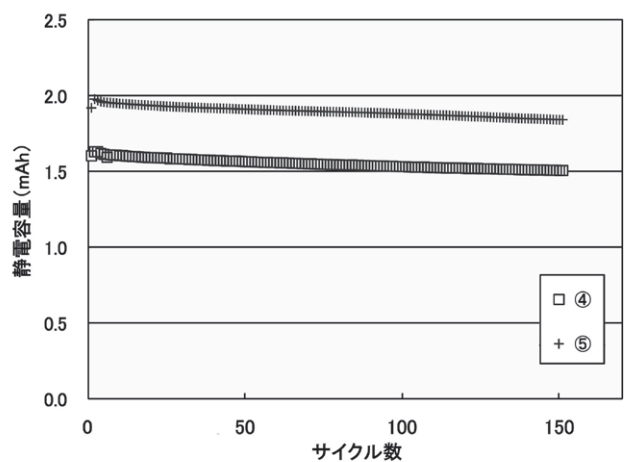


Fig.2 60℃でのサイクル充放電特性

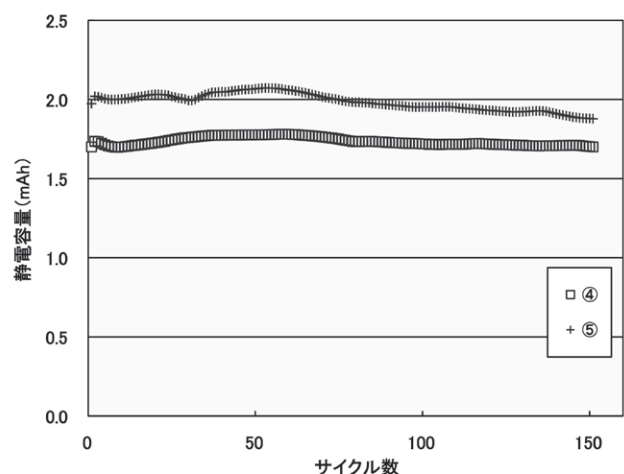


Fig.3 25℃でのサイクル充放電特性

## 4-3 耐フロート充電特性

サンプル②、③、及び④、⑤の 25℃での耐フロート充電試験結果を Fig.4, Fig.5 にそれぞれ示す。

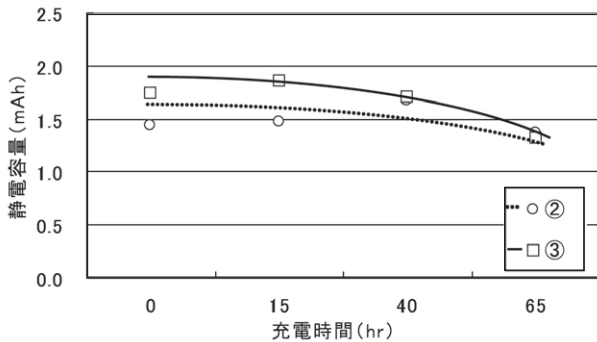


Fig.4 耐フロート充電特性(②、③)

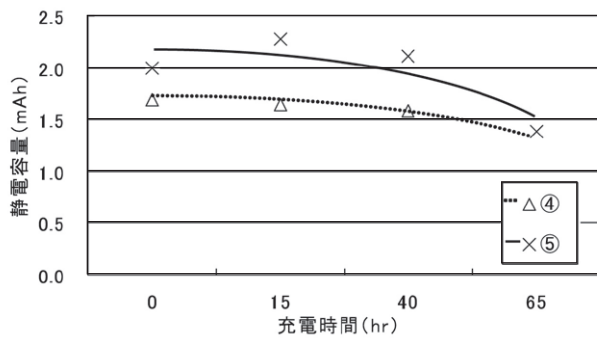


Fig.5 耐フロート充電特性(④、⑤)

Fig.4, Fig.5より、同じ組成のサンプルであれば独自の工程改善を行っても耐フロート充電の静電容量の低下傾向に大差のないことが分かる。従って、耐久性を維持しながら初期静電容量を向上させることが本結果からも確認できた。

## 5. まとめ

- 当社独自の製法により、活性炭の特徴を損なわず、シート成形が可能であることが分かった。これにより、機能に適した材料選定、配合比を設定し、意図した通りの特性を発揮できるシート電極を作製できることが分かった。
- 当社独自の製法から更に工程改善を行うことにより、単位体積辺りの活性炭の充填量を向上させ、同じ組成でも初期静電容量を15%程度向上させることができた。また、その際耐久性には影響を与えることは無かった。従って、一般的に高容量を発揮するタイプの活性炭では得られない耐久性を持ち、高容量タイプに匹敵する静電容量を兼ね備えたシート電極を作製することが可能となった。

## 6. 参考文献

- 1) 林 道直, 杉谷 徹, 浅野 善敬, バルカー技術誌, No.3, 1-5, (2002) .
- 2) 最新電池ハンドブック, 862 ~ 875, (1995) .
- 3) 大容量キャパシタ技術と材料II, 67 ~ 79, (2003) .