

電気二重層キャパシタの 高エネルギー密度化と劣化に関する検討

平川 諒太郎¹⁾・吉玉 拓²⁾・木下 禎英³⁾・田島 大輔⁴⁾・大坪 昌久⁵⁾

Examination on Electric Double Layer Capacitor for High Energy Density and it's Deterioration Mechanism

Ryotaro HIRAKAWA, Hiromu YOSHITAMA, Tomohide KISHITA

Daisuke TASHIMA, Masahisa OTSUBO

Abstract

In this study, a high-capacity electric double layer capacitor (EDLC) and elucidation of degradation mechanism of EDLC were targeted. Firstly, powdery activated carbons were treated using dielectric barrier discharge in which operation gas was mixed gas of Ar and O₂ for increasing surface area. As the results, surface area of 15 s-treated-activated-carbon increased in comparison with parent ones. Also, capacitance of EDLC using the 15 s-treated-activated-carbons increased in comparison with parent ones. Therefore, it was clearly understand that oxygen plasma treatment of powdery activated carbon was effective, and the most suitable time of plasma treatment of activated carbon for EDLC was 15 s. Secondly, the accelerated aging test of EDLC was taken for finding deterioration factor. As the results, the capacitance decreased and the internal resistance increased when charging voltage was high. In addition, moisture content of the deteriorated sample increased. Therefore, it was clearly understood that charging voltage and moisture content of electrolyte were one of the deterioration factor.

Keywords: Oxygen plasma treatment, Phenolic hydroxyl group, Deterioration factor

1. はじめに

ここ数年の原油やレアメタルの価格が高騰し、さらに、米国の金融恐慌によって世界的な大混乱を招いた。この機会に省エネ、CO₂環境問題、石油代替技術が世界的に波及している。そんな中、系統安定化やハイブリッド自動車などに二次電池や電気二重層キャパシタ(EDLC:Electric double layer capacitor)の採用が進んでいる¹⁾。EDLCには二次電池と比較して高い出力密度を有し、高充放電効率・長寿命という特徴がある。しかし、そのような長所があるにも関わらずエネルギー貯蔵装置として普及していない理由は、二次電池と比較してエネルギー密度が小さいからである²⁾。そこで、本研究ではEDLC用電極の主な材料として用いられる活性炭の比表面積を増大させ、静電容量を増加させることを1つ目の目的とし、粉末活性炭の酸素プラズマ処理を行い、プラズマ処理前後の材料の状態変化とEDLC用電極としての評価を行った。また、EDLCは優れ

た耐久性・寿命を有することで知られているが、求められる耐久性が厳しくなり温度条件や使用電圧の幅による劣化の進行が確認されている²⁾。しかし、そのメカニズムは明らかになっておらず、現在解明が進められている。そこで、本研究では劣化メカニズムを解明することを2つ目の目的とし、イオン液体を電解液として用い、充電電圧を変化させて、加速劣化試験である長期サイクル試験とフローティング試験を行い、試験前後の電解液中の水分量測定を行った。

2. 粉末活性炭のプラズマ処理

2.1 プラズマ処理方法

図1にプラズマ処理装置を示す。この装置は、スタンドで固定したステンレス棒を試験管のように片側が閉じたガラス管で覆い、さらにその外側を径の大きなガラス管で覆う構造とした。一番外側のガラス管に銅テープを巻き、そこにアースを取りステンレス棒に高周波電圧を印加することでプラズマを発生させた。プラズマ処理は、装置の上部からガスと共に粉末活性炭を供給し、外側のガラス管と内側のガラス管の間に出来たプラズマ雰囲気中を通す

- 1) 電気電子工学専攻大学院生
- 2) 農学工学総合研究科博士後期課程学生
- 3) 電気電子工学科学部生
- 4) IR推進機構特任助教
- 5) 電気電子工学科教授

ことで行った。処理された粉末活性炭は装置の下部からガスの流量が少ないため、舞うことなく落ちてくるものを回収した。プラズマ処理条件は、放電維持電圧 2.0kV、電源周波数 8.0kHz、動作ガス Ar:O₂(9.5:0.5)、ガス流量 900sccm、電極間距離 0.8mm とした。また、プラズマ処理時間を 10s から 25s まで 5s 間隔で変化させた。処理時間は銅テープの長さを変えることで変化させた。粉末活性炭には、(株)フタムラ化学の活性炭 P(比表面積、約 800m²/g)を用いた。

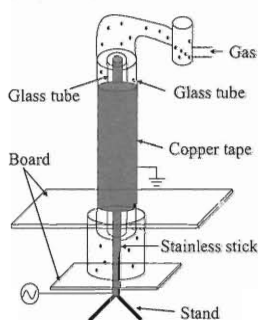


図1 プラズマ処理装置.

2.2 評価方法

プラズマ処理の施されたサンプルの表面観察を日立製作所社製の走査型電子顕微鏡(SEM:Scanning electron microscope)S-800 を用いて行い、Micromeritics 社製の自動比表面積/細孔分布測定装置 Tristar3000 を用いた BET (Brunauer-Emmett-Teller)法による比表面積の測定と BJH (Brett-Joyner-Halenda)法による細孔径分布測定を行い、表面の化学分析を KRATOS 社製の X 線光電子分光装置 (XPS:X-ray photoelectron spectroscopy) AXIS-HS を用いて行った。そして、静電容量をサイクリックボルタンメトリー(CV:Cyclic voltammetry)法で、内部抵抗を交流インピーダンス法で測定した。

CV 法と交流インピーダンス法による測定装置には(株)北斗電工製の電気化学測定システム HZ-5000 を用いた。測定は、電解液に濃度 0.5mol/l の希硫酸を用い、電解液温度を(株)アズワン製の低温インキュベータ CSB-900N series-2 を用いて 20°C に保ち行った。また、参照電極には Ag/AgCl、対極には白金電極を用いた。CV 法の測定条件は、第一設定電圧を 0V、第二設定電圧を 0.5V とし、掃引速度 5mV/s で電位を変化させた。交流インピーダンス法の測定条件は、電源周波数を 0.01Hz~20kHz と変化させた。

2.3 実験結果

2.3.1 SEM による活性炭の表面観察

図2に処理時間の異なる粉末活性炭のSEM画像を示す。図2より、未処理のサンプルと比較すると処理を施すことで活性炭の粒子が粉碎されたことがはっきりと確認出来

る。また、処理時間を長くすると小さな粒子が多くみられた。このことから、プラズマ処理により活性炭粒子が粉碎され粒子が小さくなったと考えられる。

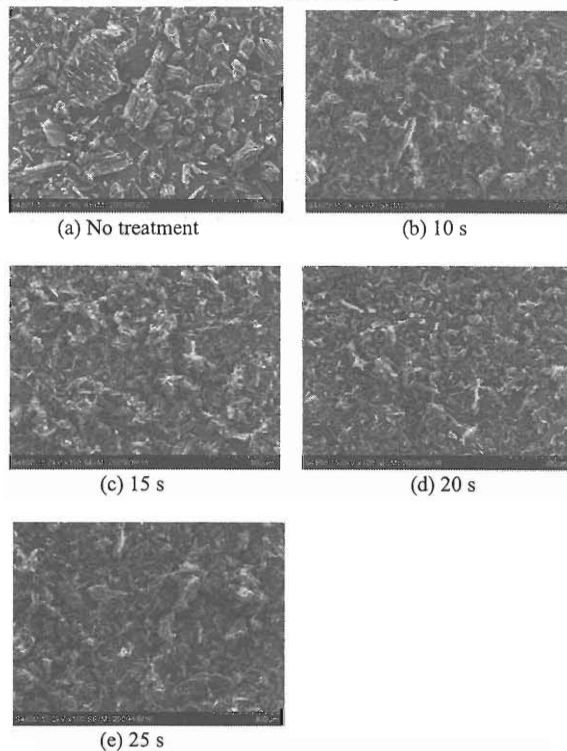


図2 処理時間の異なる粉末活性炭のSEM画像.

2.3.2 細孔径分布測定結果

表1に処理時間の異なる粉末活性炭の比表面積・細孔容積の結果を、図3に処理時間の異なる粉末活性炭の細孔径分布を示す。表1より、未処理のサンプルと比較してプラズマ処理を施したサンプルの比表面積は増大した。特に15秒間プラズマ処理を施したサンプルは約11%増加した。また、細孔径分布よりプラズマ処理を施すと直径 2nm 以下のミクロ孔が増加し、直径 2nm 以上のメソ孔が大きく減少した。また、15秒間プラズマ処理を施したサンプルでミクロ孔が最も増加した。以上のことから、ミクロ孔の増加が比表面積の増大につながったものと考えられる。

表1 比表面積・細孔容積.

| Treatment times [s] | BET surface area [m ² /g] | Pore volume (V _{micro} : <2 nm) [cm ³ /g] | Pore volume (V _{meso} : 2-50 nm) [cm ³ /g] |
|---------------------|--------------------------------------|---|--|
| 0 | 888 | 0.370 | 0.289 |
| 10 | 962 | 0.399 | 0.250 |
| 15 | 986 | 0.410 | 0.248 |
| 20 | 960 | 0.402 | 0.210 |
| 25 | 901 | 0.379 | 0.253 |

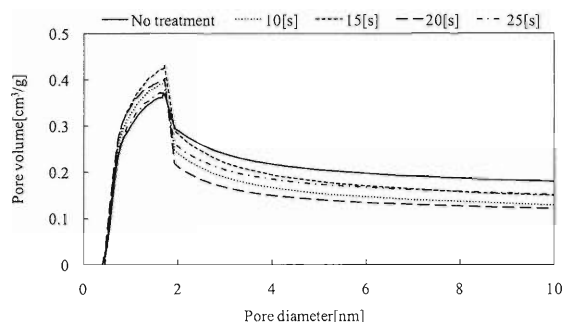


図3 細孔径分布.

2.3.3 XPS によるスペクトル分析結果

図4に15秒間処理を施したサンプルの炭素スペクトルを例として示す。スペクトルのピークは284.8eVと286eV付近にみられた。この結果は、どのサンプルにおいても同様であった。284.8eV付近にみられるピークは、粉末活性炭の主成分である炭素のピークであると考えられる。また、286eV付近にみられるピークは炭素と酸素が単結合したC-Oのピークであると考えられる。C-Oのピークが観測されたため、ヒドロキシ基(-OH)が存在するものと考えられる。また、表2に(O1s)/(C1s)の比率と(C-O)/(C1s)の比率を示す。(O1s)/(C1s)の比率から未処理のサンプルと比較して、プラズマ処理を施したサンプルにおいて酸素の割合が増加した。また、酸素の割合は処理時間10秒で最大となり、10秒以上の処理になると徐々に低下した。(C-O)/(C1s)の比率をみると(O1s)/(C1s)の比率と同じ傾向を示した。以上のことから、酸素を用いたプラズマ処理により酸素由来の官能基が付着し、10秒以上の処理を施すと付着した官能基が徐々に削り取られるものと考えられる。

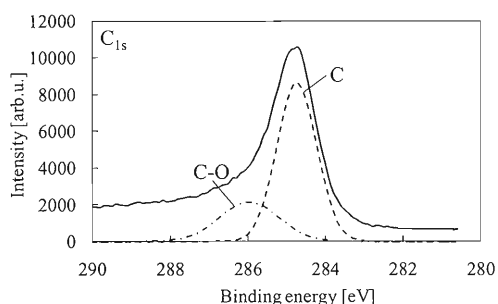


図4 15秒間処理を施したサンプルの炭素スペクトル.

表2 (O1s)/(C1s)と(C-O)/(C1s)の比率.

| Treatment times [s] | (O1s)/(C1s) | Functional group distribution |
|---------------------|-------------|-------------------------------|
| | | (C-O)/(C1s) |
| 0 | 0.046 | 0.218 |
| 10 | 0.157 | 0.254 |
| 15 | 0.147 | 0.248 |
| 20 | 0.103 | 0.244 |
| 25 | 0.102 | 0.223 |

2.3.4 CV法の測定結果

図5にCV法による測定で得られたサイクリックボルタモグラムを、図6に得られたサイクリックボルタモグラムの面積より算出した処理時間別の静電容量を示す。図5より、未処理のサンプルと比較するとプラズマ処理を施したサンプルでは0Vと0.5V付近の電流値が大きくなり、15秒間処理したサンプルの電流値が最大となった。図6より、未処理のサンプルと比較するとプラズマ処理を施したサンプルで静電容量が増加した。処理時間15秒までは処理時間が長くなると静電容量の増加量に上昇が見られたが、処理時間が15秒以上になると増加量は減少した。静電容量は15秒間処理を行ったときに未処理と比較して約20%増加した。

以上の結果より、サイクリックボルタモグラムの0Vと0.5V付近の電流値は、酸化還元反応が起こることで流れる電流により上昇するため³⁾、プラズマ処理を施したサンプルで酸化還元反応が起こったと考えられる。そして、酸化還元反応が起こったことで擬似的な容量が増加し、プラズマ処理を施したサンプルで静電容量が増加したものと考えられる。そのため、酸化還元電流が最も大きい15秒間プラズマ処理を施したサンプルで、静電容量の増加量が最大になったものと考えられる。

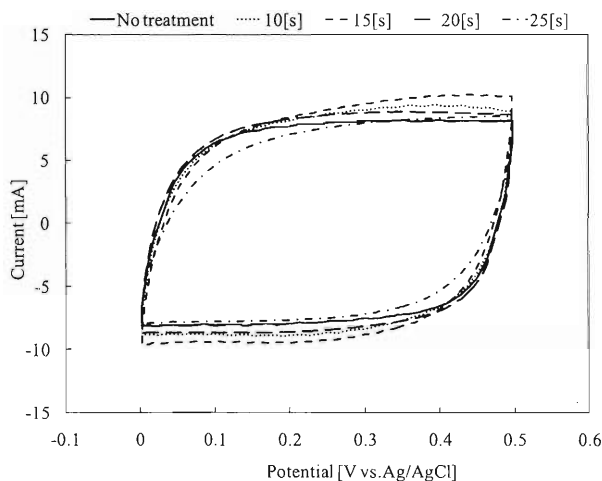


図5 処理時間別のサイクリックボルタモグラム.

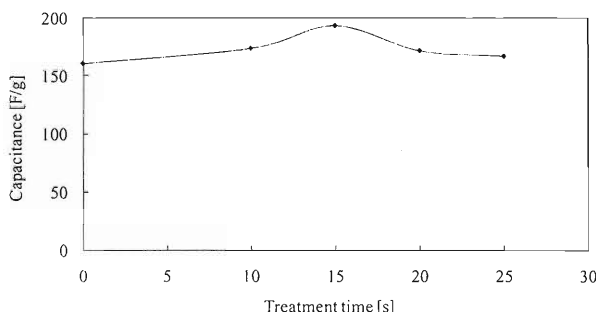


図6 処理時間別の静電容量.

2.3.5 交流インピーダンス法の測定結果

図7に交流インピーダンス法による測定で得られた処理時間別のコールコールプロットを示す。電解質抵抗は、未処理のサンプルと処理を施したサンプルに大きな違いはみられなかった。しかし、反応抵抗は10秒または15秒間の処理を施したサンプルでは未処理のサンプルと比較して増大し、20秒または25秒間の処理を施したサンプルでは未処理のサンプルと同じであった。以上の結果から、15秒以下の処理を施したサンプルではイオンの吸着・脱離の際に抵抗となる表面官能基が付着したことが考えられる。この表面官能基が、EDLCの充放電時に移動するイオンの動きを妨げたことで反応抵抗に影響が出たことが予想される。また、付着した表面官能基は酸素由来のものであると考えられるので、表面官能基の影響で酸化還元反応が起こりやすくなったと予想される。

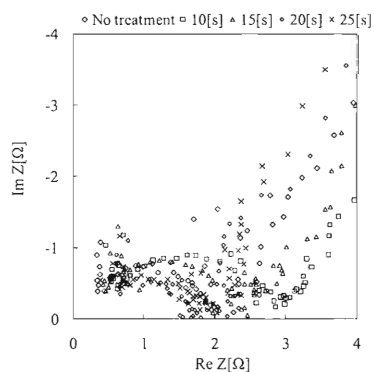


図7 処理時間別のコールコールプロット。

2.4 検討・考察

これまで述べてきたように、粉末活性炭のプラズマ処理を15秒間施すことで比表面積の増大と静電容量の増加が最大になることを確認した。比表面積の増大は、細孔径分布測定の結果から直径2nm以下のマイクロ孔の増加が関係しているものと思われる。このマイクロ孔が増加した理由として、SEM画像から分かるようにプラズマ処理を施したことで活性炭粒子が削られ小さくなり、粒子内部の細孔が露出したためではないかと考えられる。また、15秒間のプラズマ処理において最もマイクロ孔が増加した理由として、10秒間では処理時間が短く十分切削が進まなかったこと、15秒以上では過度に処理されたことで細孔が潰れてしまったことが考えられる。静電容量の増加は比表面積の増大が大きく影響する。静電容量と比表面積は比例関係にあるが、15秒間処理を施した静電容量の増加量が約20%であるのに対し、比表面積の増加量は約11%であった。そこで、CV法と交流インピーダンス法による測定結果から、15秒間処理を施したサンプルに酸素由来の表面官能基が付着し、充放電時に酸化還元反応が起きたことが予想され

た。この酸化還元反応が起こることで擬似的な容量が増え、静電容量が増加したと考えられる。そのため、比表面積の増加量に対し静電容量の増加量が大きくなったものと考えられる。また、酸素由来の表面官能基が付着することで親水性となり、水系のキャパシタにおいて静電容量の増加が期待できると報告されており⁴⁾、このことも静電容量の増加につながったと考えられる。酸素由来の官能基の付着はXPSによる解析よりヒドロキシ基の存在と酸素の割合の増加から確認した。O₂を用いてプラズマ処理を行うと酸素由来の官能基が付着し、水系キャパシタにおいて静電容量の増加が期待できるが、20秒と25秒間処理を施したサンプルでは未処理のサンプルと同程度の静電容量で、15秒間処理を施したサンプルと比較すると減少した。この理由として、20秒以上の処理を施したサンプルでは15秒間処理を施したサンプルほど比表面積が増大しなかったこと、反応抵抗の増大が確認できなかったことから、付着した表面官能基がプラズマの影響で取り除かれてしまった可能性がある。このことは、XPSによる解析結果からも確認された。

2.5 まとめ

動作ガスにArとO₂の混合ガスを用いプラズマ処理を行い、プラズマ処理を施した粉末活性炭を用いた分極性電極の性能評価を行った。その結果として、比表面積はプラズマ処理を施すと増加しており、15秒間の処理を施したサンプルで約11%増加した。静電容量は15秒間処理を施したサンプルで約20%増加したが、処理時間を長くすると次第に低下した。また、XPSによる解析結果、サイクリックボルタモグラム、コールコールプロットから酸素官能基の付着を確認した。このことから、酸化還元反応が起こり、擬似容量が増加し、静電容量の増加が期待できるものと考えられる。そのため、本論文で用いたプラズマ処理装置において粉末活性炭の表面改質を行う場合、プラズマ処理を施す時間は15秒が最適であると考えられる。

3. 劣化メカニズムの検討

3.1 実験方法

図8に充放電試験セルを示す。分極性電極には、活性炭、導電性材料であるアセチレンブラック(AB: Acetylen black), PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)を8.5:1.0:0.5の割合で配合し作製した電極を用いた。また、集電極にはアルミニウム、セパレータにはセルロース、電解液にはイオン液体である1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(EMI-TFSI)を用いた。充放電試験は、株式会社パワーシステム社製の充放電試験装置

(CDT510-4)を用いて行った。表3に長期サイクル試験とフローティング試験の測定条件を示す。電解液の温度は、福島工業社製の低温インキュベータ(FMU-0351)を用いて一定に保った。また、試験中の水分の影響をできるだけ避けるため、インキュベータ内の空気を濃度98%の濃硫酸を使用して乾燥し、ポンプを用いてその空気を循環させた。水分量測定には京都電子工業株式会社製のカールフィッシャー水分計(MKC-610)を用いた。水分量測定は、電量滴定法で行った。測定試料には、加速劣化試験前の電解液と試験終了後の電解液を用いた。水分量測定は、それぞれ2回測定し、平均値を算出した。

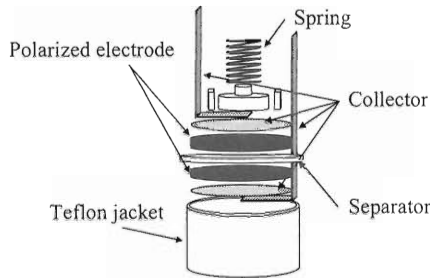


図8 充放電試験セル。

表3 測定条件。

| Testing method | Cycle test | Floating test |
|----------------------------|------------|---------------|
| Electrolyte | EMI-TFSI | |
| Temperature of electrolyte | 20°C | |
| Charge voltage | 2.0V、2.5V | |
| Charge current | 50mA | |
| Discharge current | 50mA | |
| Charge time | 10min | 3weeks |
| Cycle | 3000 | |

3.2 実験結果

3.2.1 長期サイクル試験

図9に長期サイクル試験中の静電容量変化率を、図10に内部抵抗変化率を示す。図9より、充電電圧の違いに関わらず、サイクルが進むと静電容量は低下した。3000サイクル目の静電容量は、1サイクル目と比較して、充電電圧が2.0Vの時は約23%、2.5Vの時は約42%低下した。また、図10から、内部抵抗も充電電圧の違いに関わらず、サイクル数が増える程上昇した。3000サイクル目の内部抵抗は、1サイクル目と比較して、充電電圧が2.0Vのときは約9.9%、2.5Vの時は約20%増大した。充電電圧が高い場合に静電容量の低下率が大きくなった原因として、充電電圧が高いと残留電荷の影響が大きくなったためであると考えられる。

以上の結果から、充電電圧がEDLCの劣化に関係すると考えられる。図11に試験前後の各電解液の水分量を示す。試験前後で比較すると試験終了後に電解液の水分量が約4倍に増えることが分かった。また、充電電圧が変化しても水分量に大きな違いは見られなかった。試験前後で水分量が増加した原因は、空気中の水蒸気の混入と、分極性電極の乾燥によって除去されない多量の吸着水分の影響であると考えられる。この水分が原因となり、EDLCの電解液が劣化し静電容量の低下、内部抵抗の増大につながったと考えられる。

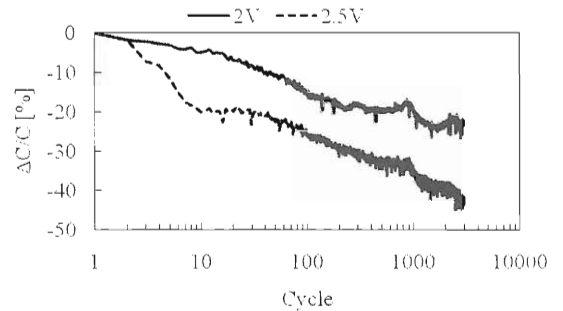


図9 長期サイクル試験中の静電容量変化率。

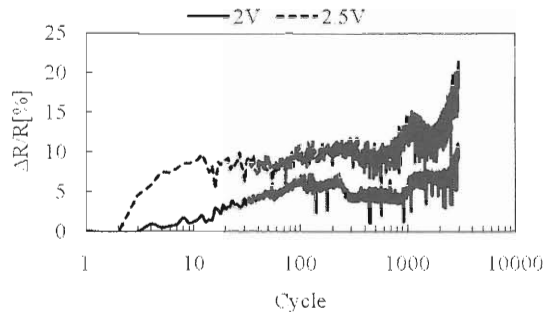


図10 長期サイクル試験中の内部抵抗変化率。

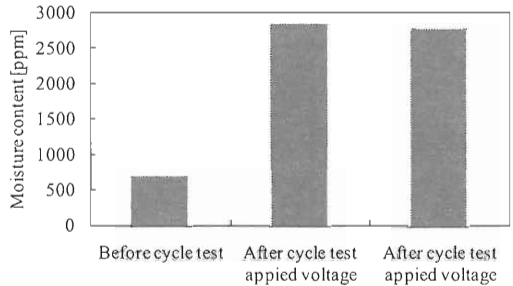


図11 長期サイクル試験前後の電解液の水分量。

3.2.2 フローティング試験

図12(a)に充電電圧2.0V時の、図12(b)に充電電圧2.5V時のフローティング試験前後の静電容量と内部抵抗を示す。図12より、フローティング試験前後で静電容量は低下、内部抵抗は増大した。図12(a)より、充電電圧が2.0Vの時、静電容量の低下率は約15.7%、内部抵抗の上昇率は約12.3%であった。図12(b)より、充電電圧2.5Vの時、静電容量の低下率は約94%、内部抵抗の上昇率は約108%であった。

以上の結果から、フローティング試験によりEDLCが激しく劣化することを確認した。また、劣化の進行が充電電圧に依存することを確認した。図13に試験前と試験終了後の各電解液の水分量を示す。フローティング試験前後で比較すると充電電圧が2.0Vの時に電解液の水分量が約7倍に、充電電圧が2.5Vの時に電解液の水分量が約8倍に増えたことが分かる。また、充電電圧別に比較すると、充電電圧2.5V時は充電電圧2.0V時の約1.2倍であった。フローティング試験前後で水分量が増加した原因は、空気中の水蒸気の混入と、分極性電極の乾燥によって除去されない多量の吸着水分の影響であると考えられる。この水分が原因となり、EDLCの電解液が劣化し静電容量の低下、内部抵抗の増大につながったと考えられる。また、水分の混入が長期サイクル試験と比較して多かった原因として、フローティング試験では長期間電圧が印加されたため、電解液の分解が長期サイクル試験より進み、発生ガスの放出量が増え外気の取り込みが多かったためであると考えられる。

3.3 まとめ

EDLCの電解液にイオン液体を用いて加速劣化試験である長期サイクル試験とフローティング試験を行い、静電容量・内部抵抗の変化の確認を行った。また、試験終了後のセル内の観察と試験前後の電解液の水分量測定を行い、静電容量・内部抵抗にどのような影響を与えるか検討した。その結果、長期サイクル試験、フローティング試験共に充電電圧に関係無く静電容量の低下と内部抵抗の増大し、静電容量低下率と内部抵抗増加率は充電電圧が2.5Vの時に大きいことが分かった。また、水分量測定の結果から試験終了後の電解液の水分量は数倍になることが分かった。このことから、電解液にイオン液体を用いたEDLCの劣化には充電電圧と電解液の水分量が関係すると考えられる。

4. 総括

本論文では、ArとO₂の混合気体プラズマを用いた粉末活性炭の改質と加速劣化試験である長期サイクル試験とフローティング試験を行い、各パラメータを評価した。

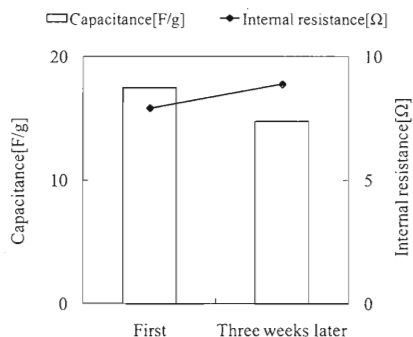
その結果、本論文で用いたプラズマ処理装置において粉末活性炭の表面改質を行う場合、プラズマ処理を施す最適時間を明らかにした。また、加速劣化試験において、電解液にイオン液体を用いたEDLCの劣化には充電電圧と電解液の水分量が関係することを明らかにした。

謝辞

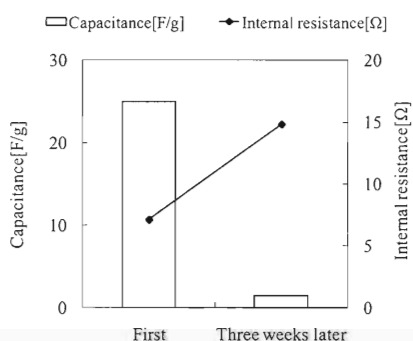
本研究は、科学研究費補助金基盤研究(B)20360129と宮崎大学農工連携大型研究プロジェクトに基づいて行われたことを記し、関係者に謝意を表する。

参考文献

- 1) 西野敦, 直井勝彦: 大容量キャパシタ技術と材料IV, シーエムシー出版, 2010年
- 2) 松田好晴, 逢坂哲彌, 佐藤祐一: キャパシタ便覧, 丸善株式会社, 2009年
- 3) 電気化学会: 電気化学測定マニュアル, 丸善株式会社, 2002年
- 4) Keiichi Okajima, Keigo Ohta, Masao Sudoh: Capacitance behavior of activated carbon fibers with oxygen-plasma treatment, *Electrochimica Acta*, Vol.50, pp.2227-2231, 2005



(a) 充電電圧2.0V.



(b) 充電電圧2.5V.

図12 フローティング試験前後の静電容量と内部抵抗.

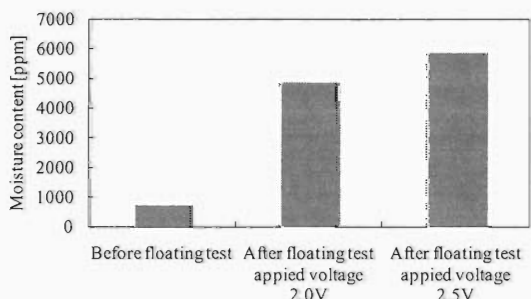


図13 フローティング試験前後の電解液の水分量.