

Title	ポリアニリン擬似キャパシタ電極の性能と構造
Author(s)	大澤, 利幸
Citation	電気材料技術雑誌. 2021, 30, p. 15-20
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/86830
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

ポリアニリン擬似キャパシタ電極の性能と構造

大澤 利幸

横浜国立大学 先進化学エネルギー研究センター
〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Performance and structure of polyaniline pseudocapacitor electrodes

Toshiyuki OHSAWA

Yokohama National University Advanced Chemical Energy Center
79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

Electrical storage devices as lithium-ion battery (LIB) and electric double layer capacitor (EDLC) have greatly contributed to downsizing and weight reduction of electronics. In the future, these devices are expected to be used for powertrains and electricity storage applications. With the increasing requirement to high energy density of electrical storage devices, safety and power density of the devices are becoming more important, and the boundaries between capacitors and rechargeable batteries are disappearing in both of technologies and applications.

In this article, Pseudo-capacitor, hybrid capacitor and bipolar structure by using PANI electrodes that have a great impact on capacitor and battery technologies have been studied.

キーワード：蓄電池、EDLC、活性炭、ハイブリッドキャパシタ、バイポーラ構造、ポリアニリン

1. はじめに

リチウムイオン電池、キャパシタなどの蓄電池は材料技術・プロセス技術の進展により、電子機器の小型軽量化、それによる情報化社会の発展に大きく貢献してきた。この先、電気自動車をはじめとするパワートレイン用蓄電池、電力貯蔵用蓄電池への用途拡大が期待されている¹⁾。

活性炭を電極に用いた電気二重層キャパシタ (EDLC : Electric Double Layer Capacitor) は、活性炭の賦活技術により、比表面積は大幅に増大し、それに伴い出力密度・エネルギー密度が大きく向上した²⁾。

活性炭以外にも RuO₂、NiO、TiS₂ などの遷移金属化合物、グラフェン、電解重合ポリアニリン (PANI) は、ファラデー過程による擬似キャパシタ

ンスを示すことから、スーパーキャパシタの電極材料として注目されている。

本稿では電解重合ポリアニリン膜の擬似キャパシタ性能、化学重合 PANI 電極のキャパシタへの応用、バイポーラ構造についての検討結果を紹介する。

2. 擬似キャパシタ

EDLC は、水溶液電解液を用いた水系キャパシタと非水系電解液やイオン液体を用いた高電圧タイプのキャパシタがあるが、いずれもバッテリーでは実現できない高い出力密度が特徴である。EDLC は、活性炭表面にイオンを吸着して電気二重層 (Helmholtz 層) を形成することによりエネルギーを蓄積する。このようにして蓄えられた EDLC のキャパシタ容量は一般に (1) 式によっ

て表される。

$$E = \frac{1}{2} C (V_{charge} - V_{discharge})^2 \quad \dots\dots(1)$$

E: エネルギー容量 (Wh), C: キャパシタンス
 V_{charge} : 放電開始電圧, $V_{discharge}$: 放電 cut-off 電圧

比表面積が 1000m²/g 以上の活性炭では 30F/g 以上の容量が得られており、水系電解液では比表面積と静電容量は比例する。比表面積 3000m²/g の活性炭では、キャパシタ容量は 50F/g (13mAh/g) にまで向上する³⁾。

一方、電解重合ポリアニリン薄膜 (120nm) を正負極の両極に用いたキャパシタでは、リチウム塩及びイオン液体を含む電解液中において 259F/g の擬似キャパシタ容量が報告されている⁴⁾。

実際、電解重合ポリアニリン膜を用いた擬似キャパシタでは 60μm の厚膜においても、高い出力密度が得られることが確認されている⁵⁾。

図1は電解重合ポリアニリン厚膜 (2wt%カーボン分散) を正負極に用いた擬似キャパシタのイオン液体 (EMImTFSI) 中における充放電特性である。1A/g の充放電に対してエネルギー密度は 64mAh/g が得られている。(1)式により 259F/g のキャパシタンスに相当する。

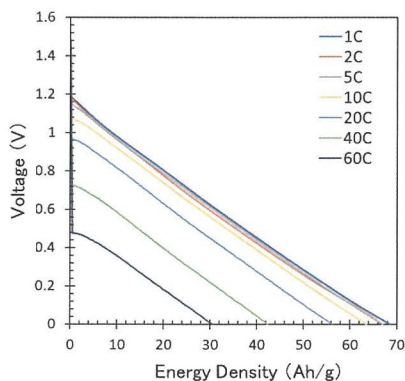


図1 正負極に電解重合ポリアニリン膜 (60 μm:2wt%カーボン分散) を電極とした擬似キャパシタのハイレート放電特性 (1-60CmA)

Fig.1 Discharge characteristics of PANI/PANI pseudo capacitor (additive 2wt%carbon) at 1-60CmA rate

これはリチウム二次電池の正極として評価した PANI 電極の 2分の1程度のエネルギー密度で

ある。20CmA (3分放電率) の電流においても 90%以上の容量を保持していることから、電解重合ポリアニリン電極はキャパシタとしてのパフォーマンスを有していると言える。

3. 化学重合 PANI 電極擬似キャパシタの性能

化学重合 PANI (c-PANI) の還元体 (ロイコ体) は、溶媒に溶解するため、塗料化して集電体基板に塗布し、コーティング電極 (c-PANI 電極) として使用することができる。

3.1 ポリアニリン電極の作製

3.1.1 化学重合 PANI の合成及び可溶性

c-PANI の作製は 0.45M アニリンを含むプロトン酸水溶液 (0.4M 塩酸/0.5M 硫酸) に、1.5M ペルオキソ二硫酸アンモニウム (APS) 触媒水溶液 (体積比 30%) を 5℃以下の氷温で滴下し合成した。得られた PANI は、20%ヒドラジン溶液 (水:メタノール 3:7) に浸漬し、灰白色の還元体 (ロイコ体) とした後、NMP (1-メチル-2-ピロリドン) に 5wt% の濃度になるよう溶解した。

3.1.2 電極塗料の作製と電極コーティング

電極塗料は、PANI の NMP 溶液にカーボン (ケッチェンブラック EC300J) を 1:1 の重量比になるよう分散したスラリーを厚さ 30 μm のカーボンコートアルミニウムシート (東洋アルミニウム製) にアプリケーションナーを用いて塗布し、乾燥膜厚約 60 μm (1.7mg/cm²) になるよう成膜した。

3.2 PANI キャパシタの組み立て及び評価方法

キャパシタ性能は図2に示した2極式電池評価セル (東洋システム製) を用いて評価した。

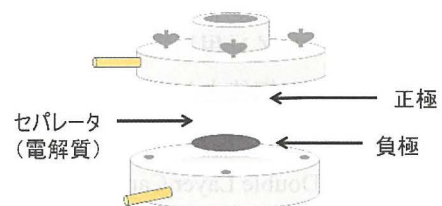


図2 キャパシタ評価セルの構造

Fig.2 Cell structure for measuring capacitor performance

c-PANI 電極・セパレータはそれぞれ 15.0mm φ、16.0mm φ のディスク状に打ち抜き、負極・セパレー

タ・正極の順に積層し、電解液に1モルのテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートのプロピレンカーボネート溶液 (1MTBABF₄/PC) を用いてキャパシタを構成した。充放電特性は充放電装置 (北斗電工製充放電装置 HJ1001SD8) により評価した。

3.3 キャパシタ性能

c-PANI/c-PANI キャパシタのエネルギー密度は、サイクルを繰り返すごとに増加し、エネルギー密度は、200 サイクル後で 22mAh/g、1000 サイクルでは 30mAh/g まで増加した。電極の密度は 0.3 と電解重合膜より低く、カーボンの添加分散については、処方最適化が必要である。

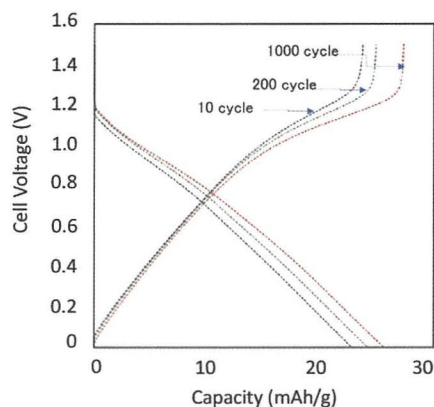


図3 正負極に化学重合 PANI 膜を用いた疑似キャパシタ

Fig.3 Charge-Discharge characteristics of c-PANI/c-PANI pseudo capacitor at 10CmA rate

4. ハイブリッド化

c-PANI 電極を正極に、活性炭(ActC)電極を負極に用いることでキャパシタ電圧の向上、Wh 容量の向上が期待できる⁶⁾。

4.1 ハイブリッドキャパシタの製作

4.1.1 活性炭電極の作製

ActC 電極のコーティング塗料は、比表面積 1200m²/g の活性炭 (大阪ガスケミカル製)、導電助剤 (アセチレンブラック : デンカ Li100) 及びポリフッ化ビニリデン (呉羽 # 9800) を固形分比が 7:2:1 になるよう NMP に溶解・分散し調製した。ActC 電極は、c-PANI 電極同様カーボンアルミニウム基板に塗料をコーティングすることにより

ActC 電極 (単セル) とした。

4.1.2 ハイブリッドキャパシタの組み立て

c-PANI/c-PANI キャパシタ同様、c-PANI 電極及びセパレータはそれぞれ 15.0mm φ、16.0mm φ のディスク状に打ち抜き、また活性炭電極は 15.5mm φ に打ち抜き評価用電極とした。キャパシタ特性の評価は 3.2 に記載した 2 極式電池評価セルを用いて Act 電極 (負極)・セパレータ・c-PANI (正極) の順に積層し、1 MTBABF₄/PC 電解液を用いてキャパシタを構成し、充放電装置により評価した。

4.2 ハイブリッドキャパシタの性能

図4に c-PANI/ActC ハイブリッドキャパシタの充放電曲線を示した。負極に活性炭を用いることで EDLC 同様、0V から 2.5V の電圧範囲で充放電が可能である。PANI/PANI キャパシタが、約 1V の放電開始電圧であったのに対して、ハイブリッドキャパシタは、広い電圧範囲で安定な充放電が可能である。このことから PANI/PANI キャパシタでは PANI 負極の還元電位が律速となり、高電圧は得られないと考えられる。

両極に ActC 電極を用いたキャパシタ (EDLC) のエネルギー密度 (10mAh/g) に対して、ハイブリッドキャパシタの各電圧における初期エネルギー密度は 1.5V の充電で 14mAh/g、2.0V で 20mAh/g、2.5V で 26mAh/g であった。

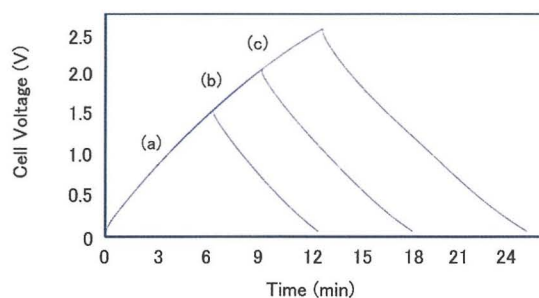


図4 正極 c-PANI、負極活性炭電極を用いたハイブリッドキャパシタの充放電曲線

5CmA (a) 0-1.5V, (b) 0-2.0V, (c) 0-2.5V

Fig.4 Charge-Discharge curves of PANI /ActC Cell at 10CmA rate,

(a) 0-1.5V, (b) 0-2.0V, (c) 0-2.5V

EDLC のキャパシタンスは、正負極のそれぞれのキャパシタンスの直列構造として、(2) 式によっ

て表される。

$$\frac{1}{C_{\text{cell}}} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad \dots\dots(2)$$

Act 電極のキャパシタンスを $C_+ \doteq C_-$ とすると、 C_{cell} は正極又は負極容量 C の2分の1となるが、ハイブリッドキャパシタでは $C_+ \gg C_-$ とすることで、 C_{cell} は2分の1から $C_{\text{cell}} \doteq C$ とすることができ、PANI ハイブリッドキャパシタの動作は負極律速であると考えられる。

図5は c-PANI/C ハイブリッドキャパシタのサイクル特性である。26mAh/g の初期容量に対して、1000 サイクル後の容量は約 12mAh/g となり、負極電極の目付け量の容量に近づいた。Wh 容量は、電圧が 2.5V であるため約 2.5 倍である。

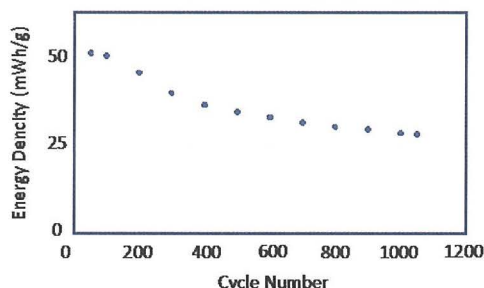


図5 c-PANI/ActC ハイブリッドキャパシタのサイクル特性 10m CA 2.5-1.0V
 Fig.5 Charge-Discharge Cycles of PANI /ActC Cell at 10CmA rate 2.5-1.0V

5. バイポーラ構造

ハイブリッド化以外の高電圧化にはバイポーラ構造が有効である。PANI 擬似キャパシタの放電開始電圧は 1V と低いため、内部直列構造による高電圧化について検討した。蓄電池構造の内部直列構造では、電解液がセルパッケージ内部全体に回り込むため、電極の酸化還元電位が電解液の電位窓を越えると、電解液の分解が起こる。そのため従来の電池構造では、1 セル単位で電解液の回り込みを防ぐ構造が必要である。PANI を集電体両面にコーティングしたバイポーラ電極では、電極・電解液の界面の二重層、ドーピング反応を利用するため、ポリマー電解質⁷⁾を用いて積層することによりバイポーラキャパシタ構造が可能である。

5.1 バイポーラキャパシタの作製

5.1.1 ゲルセパレータ

ポリマー電解質は、PVdF-HFP (分子量、HFP 共重合比率 10%) の 3%MEK 溶液を調製し、1-エチル-3-イミダゾリウムテトラフルオロボレート (EMImBF₄) の 1MPC 溶液をガラスフィルター (100 μm、気孔率 80%) に含浸させ、45°C で減圧乾燥することにより作製した。

5.1.2 バイポーラキャパシタの組み立て

カーボンコートアルミニウム集電体シートの片面及び両面に c-PANI 塗料を塗布し、それぞれコーティング電極 A 及び電極 B を作製した。バイポーラキャパシタは電極 A 及び電極 B を 15mm φ 及び 14mm φ のリングに打ち抜き電極 a 及び電極 b とした。セルに電解液 (0.7M イオン液体/PC) を予め含浸した電極 a、電解質ゲルシート、電極 b、電解質ゲルシート、電極 b、電解質ゲルシート、電極 a の順で積層し、c-PANI/c-PANI キャパシタの電極間に c-PANI バイポーラ電極及びセパレータを 2 組挿入することによって 3V 級バイポーラ構造のキャパシタを作製した。

5.2 バイポーラキャパシタの性能

c-PANI 電極は、片面約 60 μm (単セル容量 0.09-0.10mAh) になるよう目付けを調製した。

図6に 1mA(5CmA)により、2.5V 充電-0V 放電を繰り返した場合の充放電曲線を示した。5

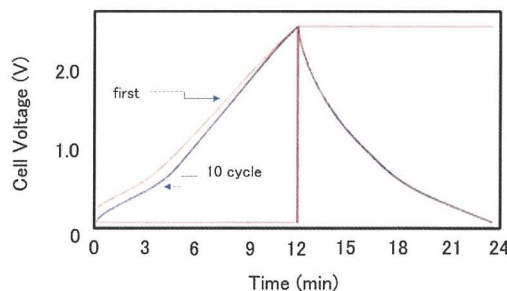


図6 PANI 電極の正負極間に 2 つの PANI バイポーラ電極を挟んだ構造のバイポーラキャパシタの充電/放電曲線 5CmA, 1-2.5V

Fig.6 Charge / discharge curves of capacitor with a bipolar structure in which two PANI bipolar electrodes are sandwiched between one-side coating PANI positive & negative electrodes. (at 5CmA, 1-2.5V)

CmA の充放電に対してクーロン効率は 96%であったが、10CmA では 40%と大幅に低下した。これは電解質による内部直流抵抗の増加によると考えられたが、5CmA による初期容量は短セル容量の 70%、10 サイクル後の容量は 72%、200 サイクル後は 85%と電圧挙動・サイクルとも安定である。

5.3 バイポーラキャパシタのエネルギー密度

図 7 にバイポーラキャパシタの単位実装セルの模式図を示した。

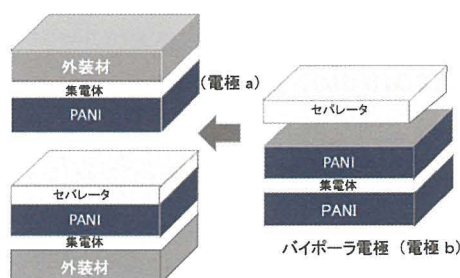


図 7 バイポーラ電極を用いたキャパシタの実装
Fig.7 Capacitor mounting using bipolar electrodes

バイポーラ構造では集電体、外装の重量・体積を大幅に軽減することが可能であるため PANI/PANI バイポーラキャパシタ（3セル内部直列）の実装エネルギー密度は、単層セルに比べ体積エネルギー密度は約 2 倍に、重量エネルギー密度は 1.6 倍程度にまで高めることが可能である。

図 8 は単位重量あたりの出力密度とエネルギー密度の関係（ラゴーンプロット）の一例である。典型的なりチウムイオン電池、EDLC に加え、PANI

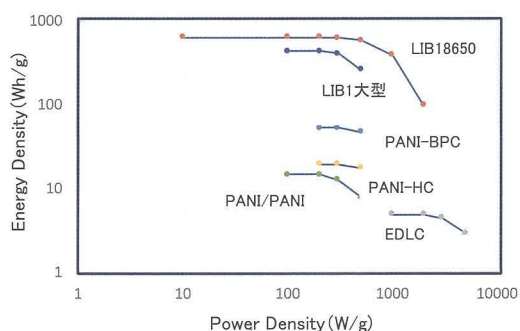


図 8 蓄電池の出力密度とエネルギー密度の関係（ラゴーンプロット）

Fig.8 Relationship between power density and energy density of storage battery (Ragone Plot)

電極を使用したキャパシタの性能（計算値）をプロットした。固体電解質には旧来のイオン伝導性ゲルの薄型シート電解質を用いたが、高出力密度に対応できる電解質を含めたキャパシタ構造の開発は、高エネルギー密度蓄電池のひとつの方向性と考えられる。

6. おわりに

キャパシタ技術は電池に比べて部品点数の減少や製造プロセスの簡略化にも貢献してきた。またリチウムイオンキャパシタをはじめとするハイブリッド化が進み、材料技術のみならず、用途・プロセスにおいても、キャパシタと二次電池の境界はなくなりつつある。

リチウムイオン電池が市場に出てから数十年以上が経過し、体積あたりのエネルギー密度は 3 倍以上にまで向上した。その多くは、電極材料の高エネルギー化以外の要素技術に起因した実装技術の貢献が大きい。ハイブリッド化・バイポーラ構造など構造面での研究開発が進むことにより、さらなる高性能化が期待される。

謝辞

本稿は、2013 年 4 月から 2020 年 3 月にかけて大阪工業大学において研究した成果によるものである。棚橋一郎氏、金藤敬一氏、宇戸禎仁氏にはキャパシタ測定・実験にあたり多くのご助言を頂いた。関係各位に感謝する。

参考文献

- 1) 島本秀樹, 山田千穂, Panasonic Technical Journal Vol. 55, No.2, Jul (2009) 54
- 2) 白石壮司, 化学と工業, Vol.56, No.2, 129-132 (2003) 129
- 3) 持田薫, 李相益, 三谷論, 尹聖昊, 光来三聖昊, 光来要, 炭素, No. 210 (2003) 250
- 4) Yongcheol Jo, Won-Je Cho, A. I. Inamdar, Byung Chul Kim, Jongmin Kim, Hyungsang Kim, Hyunsik Im, Kook-Hyun Yu, Dae-Young Kim, Journal of Applied Polymer Sci., 131 (11), 6 (2013) 40306

- 5) 川浪慎太郎, 小林凌太, 平郡諭, 大澤利幸
第45回炭素材料学会年会要旨集, 3A07 (2018)
- 6) G. G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier and T.
Zheng, J. Electrochem. Soc., 149 (2001) A930
- 7) A. S. Gozdz, C.N. Schmutz, J.M. Tarascom and P.
C. Warner, US Patent, 5418091 (1995)

(2021年8月20日 受理)

著者略歴

大澤 利幸



1975年電気通信大学卒

同年株式会社リコー、1992年工学
博士(大阪大学)、1998年株式会社
KRI、2007年神奈川県産業技術セ
ンター、2013年大阪工業大学工学

部教授、現在横浜国立大学先進化学エネルギー研究セ
ンター客員教授