

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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

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疑似キャパシタ 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 J. Soc. Elect. Mat. Eng. Vol.30, No.1 2021

て表される。

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

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(60µm:2wt% カーボン分散)を電極とした疑似キャパシタの 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 の合成及び可溶化

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 キソニ硫酸アンモニウム (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30μm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) にアプリケーターを用いて塗布し、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。





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、処方の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 論文:ポリアニリン擬似キャパシタ電極の性能と構造 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

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

Fig. 4 Charge-Discharge curves of PANI /ActC Cell at10CmA 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

-17 -

電気材料技術雑誌 第30巻第1号

J. Soc. Elect. Mat. Eng. Vol.30, No.1 2021

て表される。

$$\frac{1}{C_{\text{Cell}}} = \frac{1}{C_{+}} + \frac{1}{C_{-}}$$
(2)

Act 電極のキャパシタンスを $C_+ \Rightarrow C_-$ 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_{cell} \Rightarrow C とすることがで きる。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 $10 \rm CmA$ rate $2.5 \text{-} 1.0 \rm V$

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 μ m、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 ¢ 及び 14mm ¢ 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)

-18 -

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。 典型的なリチウムイオン電池、EDLCに加え、PANI







論文:ポリアニリン擬似キャパシタ電極の性能と構造

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
- 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
- Yongcheol Jo, Won-Je Cho, A. I. Inamdar, Byung Chul Kim, Jongmin Kim, Hyungsang Kim, Hyunsik Im, Kook-Hyun Yu, Dae-Young Kim, Jounal of Applied Polymer Sci., 131 (11), 6 (2013) 40306

電気材料技術雑誌 第30巻第1号

J. Soc. Elect. Mat. Eng. Vol.30, No.1 2021

- 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)
- G. G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier and T. Zheng, J. Electrochem. Soc., 149 (2001) A930
- 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