

# 電気二重層キャパシタの構造と構成材料

秋田大学 熊谷誠治\*

## 1. はじめに

東日本大震災における原子力発電所の事故以来, 再生可能エネルギーの重要性が高まってきた。太陽光および風力に代表される再生可能エネルギーは, 時間的な発生量の変化が大きい。需要と供給をマッチさせる必要がある電力システムにおいて, 再生可能エネルギーに起因する変動性の高い電力を貯蔵し, 必要に応じて出力できる蓄電デバイスは非常に重要である。一方, 電気自動車やハイブリッド自動車, スマートフォンやタブレットの携帯端末, 産業機械やロボットなどは, 日本が先導的な開発を行っている工業製品である。それら製品は, 商用電源から独立した電源, すなわち可搬型の蓄電デバイスを必要とする。定置式の使用と異なり, 可搬型の使用では, 軽量化および小型化がより重要になってくる。

現在一般的な蓄電デバイスとして, 鉛蓄電池やリチウムイオン電池などの二次電池がある。二次電池は, 正負電極における酸化還元という化学反応を経由して, 充放電が行われる。一方, 電解液中のイオンの移動と電極への吸脱着により充放電を行う電気二重層キャパシタと呼ばれる物理電池がある<sup>(1)</sup>。電気二重層キャパシタは, 電気二重層コンデンサ, スーパーキャパシタ, ウルトラキャパシタとも呼ばれ<sup>(2)</sup>, 基本的に酸化還元反応を伴わない。そのため, エネルギー損失が小さい, サ

イクル寿命が長い, 急速な充放電に対応できる, メンテナンスフリーといった特徴がある。さらに, 二次電池を比較して, 急激な劣化にともなう破裂や発火といった事故の可能性は低いと言われている。しかしながら, その単位質量または容積当たりの貯蔵エネルギー量が小さいため, リチウムイオン電池と併用されるシステムが, 自動車および携帯端末などで広く採用されている。また, 電気二重層キャパシタは他にも多くの用途を有している<sup>(3)</sup>。小型のもので, 腕時計, デジカメ, コピー機・プリンタ, 災害時用LEDランプ電源などに使われており, 大型なものでは, 工場対応規模での無停電電源装置がある。蓄電デバイスとして, 携帯電話やスマートフォンなどで目にすることが多いリチウムイオン電池などの二次電池に注目が集まるが, 二次電池が持たない機能を有する電気二重層キャパシタも, 多くの用途で利用されている。

電気二重層キャパシタの高性能化および低コスト化に関する研究開発は, 国内外において旺盛に行われている。特に, 高エネルギー密度化への要求が強く, 電極や電解液などの構成材料の高性能化も進んでいる。今後, 電気二重層キャパシタの重要性はますます高まっていくと予想される。電気二重層キャパシタの世界市場は2013年で366億円であるが, 2020年には520億円に成長すると見込まれて

\*:秋田大学 大学院工学資源学研究所 電気電子工学専攻 准教授  
010-8502 秋田市手形学園町1-1 e-mail: kumagai@gipc.akita-u.ac.jp

いる<sup>(4)</sup>。本稿では、以上の背景をかんがみ、電気二重層キャパシタの構造とその構成材料について解説する。そして、今後の研究開発の展望について述べる。

## 2. 電気二重層キャパシタの基礎現象

二つ異なる物質が接する界面には、仕事関数の差、吸着、帯電などに起因して、電位差が生じる。電解液に導体を浸すと、導体表面最近傍において、溶媒分子1分子が並ぶ内側の層と、導体から電解液の沖合に向けてイオンが濃度勾配を持って分布する沖合の層が形成される。この二層を電気二重層といい、1897年にヘルムホルツにより発見された。

電気二重層に関する研究が古くから行われている<sup>(5)</sup>。電気二重層の形成に関する最も基本的なモデルとして、ヘルムホルツのモデルがある(図1a)。ヘルムホルツのモデルは、電極に誘導される電荷と正負逆の電荷を有する電解液中のイオンが対向して存在するものである。電解液中のイオン、すなわちカチオン(陽イオン)とアニオン(陰イオン)は、一般に静電気力や水素結合などに起因して、溶媒分子と結びついて移動する。この現象を溶媒和といい、水などの極性の高い溶媒を用

いる場合に生じる。従って、電解液中のイオンは、イオン単体としてよりは、複数の溶媒分子と結びついた分子塊として存在する。従って、電極表面からその最近傍に並ぶ溶媒和されたイオンの中心線までの領域、すなわち内層で、電位が直線的に変化し、中心線から離れた沖合領域では等電位として扱うのがヘルムホルツのモデルである。このモデルはイオンが濃度勾配を持って分布する沖合の層の影響を考慮していない。しかし、電極に形成される二重層を簡単に近似できるメリットがある。

グーイーチャップマンは、イオンが濃度勾配を持って分布する外層、すなわち拡散層に着目し、温度に応じてボルツマン分布に従うとする分子やイオンの巨視的挙動を考慮したモデルを提案した(図1b)。グーイーチャップマンのモデルは、拡散層におけるイオンの分布を、温度を考慮した形で扱う。しかし、電極界面近傍、すなわち内層でのイオンの状態を的確に表現できないデメリットがある。

そこで、シュテルンは電極近傍の内層を的確に扱えるヘルムホルツのモデルと、拡散層を的確に扱えるグーイーチャップマンのモデルを組み合わせたモデルを提案した(図1c)。

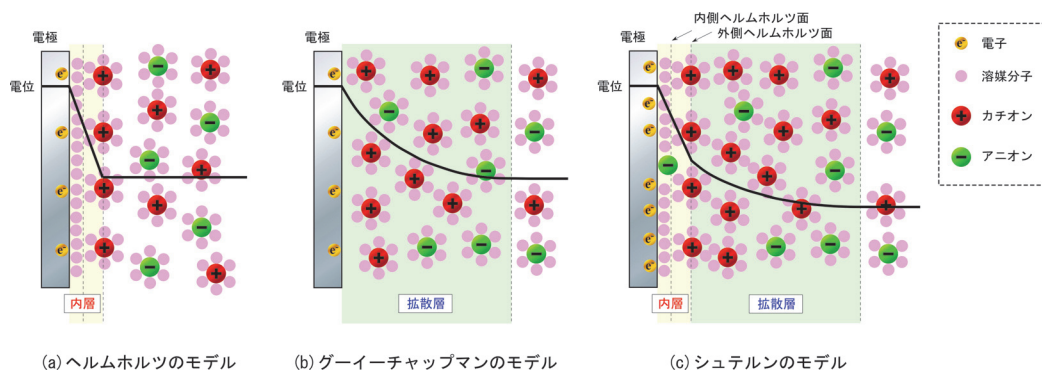


図1. 電気二重層形成に関するモデル

このシュテルンのモデルでは、電極表面最近傍において、数は相対的に少ないものの、溶媒和されないイオンの特異吸着を想定している。電極表面最近傍の溶媒分子層の外側までを内側ヘルムホルツ面という。特異吸着されない溶媒和されたイオンは、内側ヘルムホルツ面の外側までしか近づくことができない。電気二重層領域における電界に起因して、溶媒和したイオンが、電極に誘導される正負逆の電荷と対向して層を形成する。電極表面から溶媒和したイオンの中心線までを外側ヘルムホルツ面という。電解液中のイオンによる外側ヘルムホルツ面の形成を、電極へのイオンの吸着と表現する場合もある。内側ヘルムホルツ面までの領域の電荷密度は、特異吸着されるイオンの密度で決まる。外部から誘起される電界がない状態においては、電極と電解液の界面における電位は、特異吸着されたイオンに支配される。外部電源より、強制的な電界が電気二重層に印加されるようになると、溶媒和されたイオンが密な層を電極面に沿って形成するようになる。そして、電極表面から外側ヘルムホルツ面までの領域に電位差が大きく分担される。一方、外側ヘルムホルツ面からさらに沖合の拡散層においては、緩やかに電位差が分担される。それゆえ、低いながらも拡散層には電界が存在し、イオンは必然的に泳動される。泳動に起因して、沖合から内層に向けてイオンは移動しようとするが、濃度差を打ち消そうとする拡散も同時に進行する。従って、拡散層におけるイオン濃度の分布は、電界が存在しても、時間的に平衡に達する。

電気二重層キャパシタは、電気二重層における極性が同一のイオンを意図的に偏在させる、つまり分極現象を応用して電気エネルギー

を貯蔵するシステムである。実際のシステムでは、電解液中の正極と負極の二つの電極を浸し、正極と負極の両方において電気二重層を形成させる。外部電源を用いて電極と電解液の界面に電位差を与えることで、電気エネルギーの貯蔵（充電）ができる。一方、充電された状態で負荷を接続することで、界面における分極は緩和され、負荷に電子が流れ込み、電気エネルギーの放出（放電）が行われる。電気二重層キャパシタは、内層における電気絶縁が保たれる、すなわち、電極からの電子および正孔が電解液中のイオンとの反応が生じない電位差の範囲において動作する。従って、二重層キャパシタは、電荷の授受を伴う化学反応ではなく、電解液中イオンの移動にともなう分極を応用した物理電池である。

### 3. 電気二重層キャパシタの構造と構成材料

電気二重層キャパシタは、電気二重層を形成するための分極性電極と電解液、分極性電極に誘導された電子を効率的に外部電源もしくは負荷に移動させるための集電極、正負極の二つの分極性電極の電気絶縁を保持するセパレータ、これらの部品を実用的に機能させる外装ケースから構成される<sup>(6)</sup>。

#### 3.1. 分極性電極と集電体

一般に分極性電極と集電極は一体化される。電極としての機能を担う物質を活物質という。分極性電極の活物質には活性炭が多く利用される。電気二重層キャパシタの充放電は、分極性電極表面の電気二重層の形成と解放に起因する。従って、定まった量の活物質において、より多くの電気エネルギーを貯蔵するためには、より広範な電気二重層を形成させる必要がある。活性炭表面には、nmサイズの細

孔が発達している。そのため、1gあたり1000～3000m<sup>2</sup>程度の表面積を示す。電気二重層キャパシタに使用される活性炭は、製造コストおよび体積あたりの充放電容量を考慮して、1500～2500m<sup>2</sup>/g程度の比表面積を有するものが多い。活性炭の原料としては、ヤシ殻、コークス、フェノール樹脂などが代表的である。活性炭は、コークスの場合は必要ないが、ヤシ殻やフェノール樹脂の場合、一度炭化処理を行う。そして、賦活または活性化という処理により、炭素表面に細孔を発達させ、活性炭を製造する。賦活プロセスの条件を変化させることで、活性炭の細孔構造を変化させることができる。要求される仕様に合わせて、最適な種類の活性炭が選択される。

活性炭を10μm以下の粉末にし、電気二重層キャパシタの集電極として一般的であるアルミはく上に塗工することで、分極性電極と集電極が一体化された電極シートが得られる。通常、数十μm程度の厚さのアルミはくが使用される。アルミはくには必要に応じて、プライマーと称する導電性ペーストを薄く塗り、分極性電極層との接着性を高める場合もある。電極シートは、電気二重層キャパシタの正負極のいずれにも用いられる。その際、分極性電極の導電性を向上させる導電助剤が、また、活性炭をアルミはく上に安定に接着させるためにバインダが同時に使用される。導電助剤として、黒鉛、アセチレンブラック、ケッチャンブラックなど使用される。活性炭の種類、電極シートの形状、要求される導電性、製造コストにより、それらは使い分けられる。活性炭に対して、導電助剤が5～10質量%、バインダが5～10質量%程度添加される。

バインダは水系および有機系に分けられる。水系バインダの場合、現在の主流はスチレン

ブタジエンゴムである。それは、高い結着性が得られる上、柔軟性の高い電極シートを製造することができる。他にフッ素樹脂系のポリテトラフルオロエチレンがある。それは活性炭をシート単体に加工することには優れているが、集電極であるアルミはくと強く結着できない。従って、電極シートを製造する場合は、結着性の強い他のバインダと組み合わせる必要がある。水系バインダを用いる場合、活性炭、バインダ、導電助剤、溶媒としての水および増粘剤（補助バインダとしての機能も期待される）を混合し、スラリーを製造する。そして、スラリーをアルミはくに塗布し、乾燥させ、電極シートを得る。後述する有機系バインダと比較して、スラリーの製造などの塗工条件の設定が難しい。

有機系バインダとして一般的なものは、ポリフッ化ビニリデンである。水系バインダの場合と同様にスラリーを製造して、アルミはくに塗工される。溶媒には有機溶剤のN-メチルピロリドンが用いられ、スラリーの製造および塗工の条件設定は水系バインダと比較して容易である。しかし、アルミはくとの結着性および製造された電極の柔軟性は高くない。溶媒に有機溶剤を利用することによる環境への影響および高い製造コストの面から、電極シート製造におけるバインダは有機系から水系に主流は移っている。

## 3.2. 電解液

電解液は電気二重層キャパシタの特性に大きな影響を与える。分極性電極は、電気二重層を形成させる最大限の場を提供するが、その場を有効に利用できるかどうかは、電解液の諸特性に依存する。電解液には水系と非水系に大別できる。水系電解液で一般的なもの

は硫酸および水酸化カリウム水溶液である。水の電気分解に起因して、水系電解液の耐電圧は1V程度と低い。電気二重層キャパシタに蓄えられるエネルギー $E$ は、その電気（静電）容量を $C$ 、セル電圧を $V$ とすると、 $E = CV^2/2$ と示される<sup>(7)</sup>。従って、後述する非水系電解液の一般的耐電圧の2.5Vより低く、蓄えられるエネルギーは小さくなる。しかし、非水系電解液より電気容量を大きく取れること（約2倍程度まで）、高い導電率に起因して大きな電流を扱えること、さらに、不燃性のため安全性が高いことから、水系電解液を用いた電気二重層キャパシタも多く利用されている。一方、より大きなエネルギーを扱う用途では、高い耐電圧が得られる非水系電解液が利用される。現在一般的な非水系電解液として、溶媒として炭酸プロピレン、電解質としてテトラエチルアンモニウム・テトラフルオロボラート（TEA・BF<sub>4</sub>）またはトリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボラート（TEMA・BF<sub>4</sub>）を用いたものがある。図2に示すように極性溶媒の炭酸プロピレン中で、テトラエチルアンモニウムおよびトリエチルメチルアンモニウムはカチオンとして、テトラフルオロボラートはアニオンとして存在する。海外では、溶媒にアセトニトリルを用いる場合も多いが、国内では炭酸プロピレンが用いられる。濃度は1mol/L程度であり、TEA・BF<sub>4</sub>よりTEMA・BF<sub>4</sub>の方が炭酸プロピレンに対する溶解度が高く、高いイオン濃度および導電率を得ることができる。高いイオン濃度はより大きな電気二重層容量を、高い導電率はより小さな内部抵抗を実現することができる。電解液は溶媒の種類、電解質の種類と濃度、さらには添加剤の選択で種々の組合せが可能である。現在、より高性能な電解液の開発が進められ

ている。

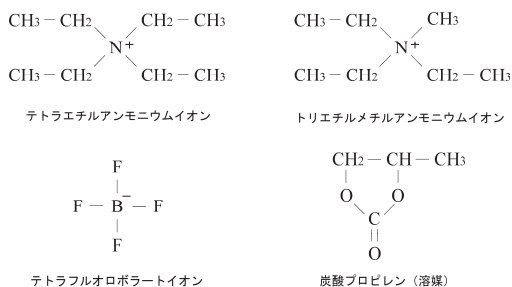


図2. 代表的非水系電解液の構成物質

### 3.3. セルの組み立てと形状

正負極の電極シートの上にセパレータと呼ばれる孔の開いた絶縁シートを挟み、電解液とともに外装内に封入して、キャパシタセルを製造する。セパレータは、正負極の接触短絡を防ぐと同時に、正負極間に電解液を存在させる役割を有する。セパレータには、紙系と樹脂フィルム系がある。樹脂フィルム系には、ポリエチレンやポリプロピレンが使用される。セルには何種類かの形状があり、代表的なものでコイン型、円筒型、角型がある。図3に電気二重層キャパシタセルの構造概略図を示す。コイン型は電極シートを円形などに打ち抜き、正極、セパレータ、負極と積層させた上、電解液を入れ、コイン型の外装ケースに封入される。円筒型は正極、セパレータ、負極、セパレータと積層させたものをロール状に巻き込み、電解液とともに円筒型の外装ケースに封入する。角型は角型の電極シートを用いて、正極、セパレータ、負極、セパレータに積層させたものを、さらに積層させる。正極、セパレータ、負極の組合せが単セルであり、単セルを直列に接続し、動作電圧を高めたり、並列に接続することで、容量を増加させることでセルを製造する。また、

セルを複数個組み合わせてパッケージしたものを、モジュールと呼び、様々な形態で電気二重層キャパシタは工業製品に利用される。

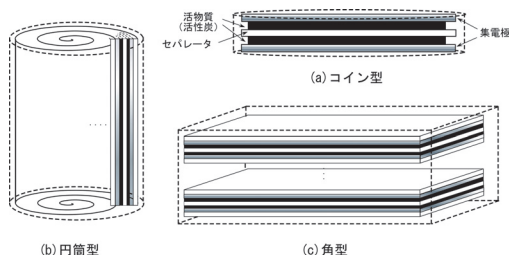


図3. 電気二重層キャパシタセルの構造概略図

#### 4. おわりに

再生可能エネルギーの出力平滑化、次世代自動車や携帯端末などの用途で、電気二重層キャパシタの需要は今後ますます高まっていくと予測される。電気二重層キャパシタは、一般的な酸化還元反応に起因する二次電池と比較して、小さなエネルギー損失、長いサイクル寿命、高い出力密度といった利点を有している。本稿では、その電気二重層キャパシタの充放電機構にかかわる基礎現象、さらには、現在主流の電気二重層キャパシタの構造および構成材料について概説した。構成材料一つをとっても、多くの基礎的研究の成果およびメーカにおけるノウハウの蓄積があり、現在の電気二重層キャパシタは、膨大な知識と経験の上に成り立っている。本稿を通じて、電気二重層キャパシタの興味は持たれた方は、一般書を中心とした下記記載の参考文献をお読み頂き、その技術の発展と具体的な性能について理解頂ければ幸いである。また、著者も、電気二重層キャパシタのさらなる高性能化に向けた基礎的な研究を鋭意進めていく予定である。

#### 謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 15K05925 の助成を受けて行われた。記して謝意を表す。

#### 参考文献

- (1) 岡村廸夫監修，木下繁則著，電気二重層キャパシタ<EDLC>の特性と上手な使い方，日刊工業新聞社，2010年
- (2) 直井勝彦，西野敦，森本剛監修，電気化学キャパシタ小辞典，エヌ・ティー・エス，2004年
- (3) 西野敦，直井勝彦監修，電気化学キャパシタの開発と応用，シーエムシー出版，1998年
- (4) 日本エコノミックセンター編集，キャパシタ市場・部材の実態と将来展望—LiC・EDLC 市場実態/予測・関連部材・応用製品—，通産資料出版会，2014年
- (5) 松田好晴，逢坂哲彌，佐藤祐一編集代表，キャパシタ便覧，丸善，2009年
- (6) 岡村廸夫著，電気二重層キャパシタと蓄電システム，日刊工業新聞社，1999年
- (7) 菅原和士著，新エネルギー技術：太陽電池・燃料電池・二次電池・スーパーキャパシタ・風力発電，日本理工出版会，2009年