

# 電気二重層キャパシタの劣化要因に関する研究

2016年3月

宮崎大学大学院農学工学総合研究科

博士後期課程

物質・情報工学専攻

吉玉 拓

# 目次

<b>第1章 序論</b>	1
1.1 はじめに	1
1.2 本研究の背景	4
1.3 本研究の目的と概要	5
1.4 本論文の構成	6
<b>第2章 電気二重層キャパシタの原理・特性と劣化</b>	7
2.1 電気二重層の構造	7
2.2 電気二重層キャパシタの構成	9
2.3 電気二重層キャパシタの構造と原理	10
2.4 電気二重層キャパシタの特徴	12
2.5 電気二重層キャパシタの分極性電極	13
2.5.1 分極性電極に要求される特性	13
2.5.2 電気二重層キャパシタの電極材料としての炭素	14
2.6 電気二重層キャパシタの集電極	15
2.7 電気二重層キャパシタの電解液	16
2.7.1 電解液の役割	16
2.7.2 電解液の性能	16
2.7.3 水系電解液と非水系電解液の特性	18
2.7.4 電解液の種類	19
2.8 電気二重層キャパシタのセパレータ	22
2.9 電気二重層キャパシタの劣化	22
2.9.1 電気二重層キャパシタの劣化のメカニズム	22
2.9.2 活性炭電極の正極・負極の分極挙動及び形態変化	23
2.9.3 表面酸化物	26
2.9.4 電解液の水分量変化とガス発生	26
2.9.5 電気二重層キャパシタの経時特性	27
2.9.6 加速劣化試験	27
2.9.7 電気二重層キャパシタの耐久性と寿命の評価	28
<b>第3章 表面官能基付与処理を行った多孔質導電性材料の細孔特性と 表面官能基付与導電性材料を用いた電気二重層キャパシタの特性評価</b>	30
3.1 はじめに	30
3.2 ケッチェンブラック表面官能基の調整方法	31
3.2.1 官能基付与処理	31
3.2.2 官能基除去処理	31
3.3 表面官能基調整サンプルの性状比較	31
3.4 導電性カーボンブラックの細孔比表面積分布及び、平均細孔径の測定	32
3.4.1 測定試料	32

3.4.2	測定方法	33
3.4.3	官能基付与・除去処理を行ったケッチェンブラックサンプルの比較	34
3.4.4	ケッチェンブラック配合電極の比較	36
3.5	官能基付与導電性材料の配合比	37
3.5.1	分極性電極の作製	37
3.5.2	エネルギー換算法	38
3.5.3	サイクリックボルタンメトリ	39
3.5.4	試作キャパシタと電解液	40
3.5.5	実験方法	41
3.5.6	各導電性材料配合比における比表面積, 細孔容積	42
3.5.7	充放電試験における実験結果	45
3.5.8	CV 法における実験結果	48
3.5.9	充放電試験と CV 法での実験結果の比較	51
3.6	官能基付与導電性材料を用いた電気二重層キャパシタの温度特性	51
3.6.1	分極性電極の作製	51
3.6.2	実験方法	51
3.6.3	充放電試験における実験結果	52
3.6.4	CV 法における実験結果	54
3.7	まとめ	57
<b>第 4 章 電気二重層キャパシタの劣化要因の検討</b>		<b>58</b>
4.1	はじめに	58
4.2	電気二重層キャパシタの性状	58
4.3	充放電試験による静電容量と内部抵抗の	59
4.4	電解液の水分含有量	61
4.5	電解液の分解電圧	62
4.6	電解液の粘度	63
4.7	活性炭電極の表面観察	63
4.8	活性炭電極の比表面積および細孔径分布	65
4.9	X-ray Diffraction (XRD) 法による活性炭電極の結晶性	68
4.10	活性炭電極表面の化学分析	69
4.11	まとめ	76
<b>第 5 章 化学分析による電気二重層キャパシタの劣化を引き起こす元素の推定</b>		<b>78</b>
5.1	はじめに	78
5.2	加速劣化試験の方法	78
5.3	静電容量および内部抵抗の測定	79
5.4	分極性電極の化学分析	80
5.5	電解液の化学分析	90
5.5.1	電解液中の水分濃度	90
5.5.2	電解液中の元素濃度	91

5.6	まとめ	93
<hr/>		
<b>第6章</b>	<b>結言</b>	<b>94</b>
<hr/>		
6.1	本論文の要約	94
6.2	今後の展望	96
	参考文献	97
	謝辞	100

## 第1章 序論

### 1.1 はじめに

地球規模での気温上昇に伴い、海面水位の上昇、干ばつ、猛暑、暖冬、局地的豪雨や超大型台風が発生など異常気象の増加、生態系への影響や砂漠化の進行、農業生産や水資源への影響、熱帯性感染症の増加など、私達の生活に大きな被害が及ぶ可能性が指摘されている。しかしながら、産業革命以降の文明は石炭や石油などの化石燃料をエネルギーとして成立してきたため、文明と温室効果ガスの排出とは表裏一体であった。地球温暖化問題の解決は化石燃料を使わずに、いかに文明を維持・発展させていくかというパラダイムの転換を迫るものである。

世界の人口は18世紀の産業革命を契機とする工業化の進展とともに、急激に増加し、産業革命以前、約6億人といわれた世界人口は、現在では60億人を超えるまでに拡大している<sup>[1]</sup>。エネルギーの消費拡大が人類に生活の便利さ・快適さ・ゆとりを与えた結果と言えるが、急速な人口の増加が一層のエネルギー消費量の増加をもたらしている。また、今後も世界人口は増加する見込みであり、加えて、新興国におけるエネルギー消費量も工業化やモータリゼーションの進展等に伴い増加し続けていくと予想されている。

人類は、エネルギーの大量消費により、地球温暖化などの地球規模の環境破壊だけでなく、化石燃料の資源枯渇<sup>[2][3]</sup>という事態にも直面しており、化石燃料に替わるエネルギーの開発が人類の喫緊の課題となっている。しかしながら、化石燃料からの脱却とは、これまで築き上げてきた豊かな経済や生活文化からの後退を指すのではなく、暮らしの快適性や安全性を損なわない形で、エネルギー利用の在り方を問い直すことである。太陽光などの再生可能エネルギーや原子力などの非化石エネルギーの導入を拡大し、合わせて既存の化石燃料のより効率的な利用法を考えることで、エネルギー構成のベストミックスを目指すことである。中でも、非化石エネルギーである核分裂のエネルギーを利用する原子力発電は、発電の過程でCO<sub>2</sub>を排出しない。大気汚染物質や温室効果ガスを放出せずに24時間態勢で電力を生産できる大規模なエネルギー資源であり、最もコストをかけずに大規模な電力生産を実現する。しかも、電力生産のコストは安定しており、天然ガスや石油市場のように価格の変動に左右されることもない。内外から核燃料を確保することで原子炉を動かす原子力技術による電力生産は、エネルギー安全保障にとって不可欠であり、地球温暖化対策の切り札の一つと考えられた。

我が国の原子力政策大綱は、2005年（平成17年）10月に、今後10年程度の原子力の基本方針として閣議決定された。この原子力政策大綱において、原子力発電は、基幹電源として位置づけられ、2030年度以降も総発電電力量の30～40%程度という現在の水準程度かそれ以上の供給

割合を担うことを目指して推進することが確認され、地球温暖化対策とエネルギー安定供給に貢献することが期待された。しかしながら、2011年3月に発生した東日本大震災での福島第一原子力発電所での炉心溶融事故により、原子力発電の安全神話は崩壊し、国内の原子力発電所は稼働停止を余儀なくされ、日本のエネルギー政策は大転換を迫られることとなった。この事故により、東日本の電力供給力を一挙に大きく低下させ、その結果、3月14日以降、東京電力管内で、計10日間の計画停電実施に至る事態となった<sup>[4]</sup>。また、この地震や計画停電によって、直接被災していない企業も含めて、全国的に生産停止や減産が強いられ、日本のエネルギー安定供給の脆弱性を露呈し、エネルギー政策の見直しが喫緊の課題となるとともに、エネルギーの安定確保の重要性を認識させることとなった。また、この事故は日本国内だけでなく、世界中に影響を与えることとなった。特にドイツは欧州最大の一次エネルギー消費国でありながら、「脱原発」を宣言し、1980年までに建設された原子力発電所を廃炉とし、太陽光、風力発電等の再生可能エネルギーへ転換する方針を発表し、再生可能エネルギー先進国としての確固たる地位を築こうとしている。再生可能エネルギーは、純粋な国産資源であり、かつ、エネルギー変換時に二酸化炭素を発生しないことから、その重要度を増し、世界的に再生可能エネルギー政策が推進され始めている。図1.1に一次エネルギー消費量と再生可能エネルギーの推移を示す。また、図1.2に我が国の一次エネルギー供給量と再生可能エネルギーの推移を示す<sup>[6]</sup>。図1.1、図1.2より、水力を含めた再生可能エネルギーは2013年度時点で、世界のエネルギー消費量のわずか8.9%、日本のエネルギー供給量の7.5%に過ぎないことがわかる。

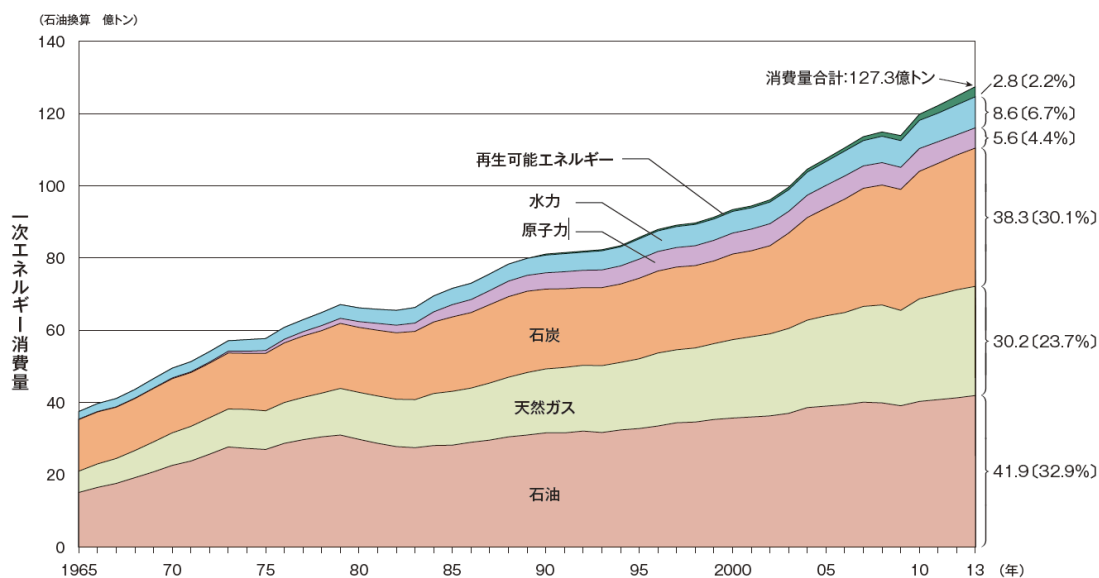


図 1.1 世界の一次エネルギー消費量と再生可能エネルギーの推移<sup>[5]</sup>

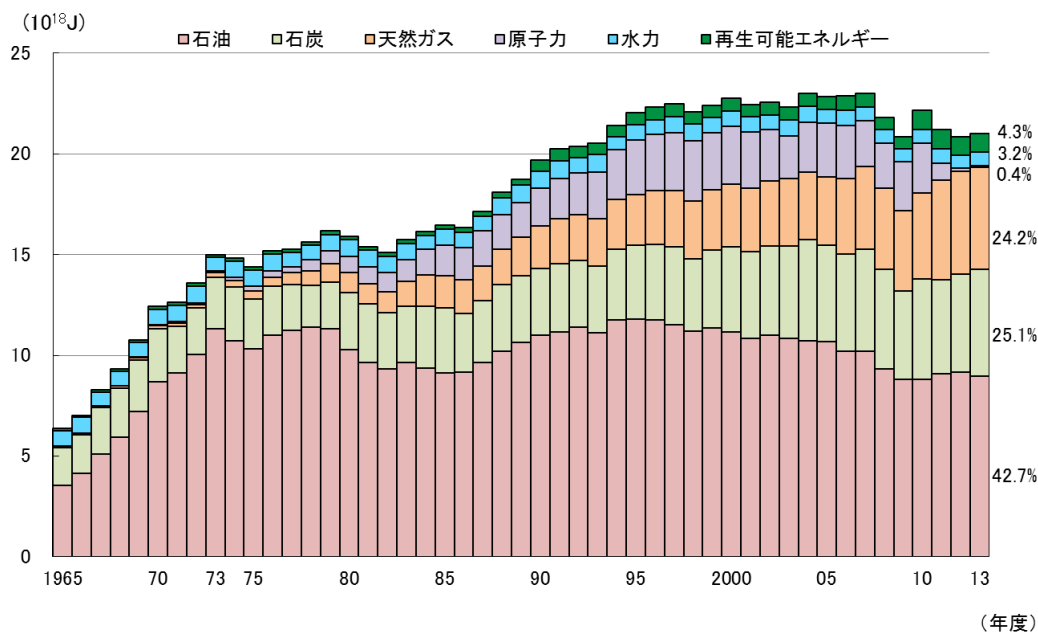


図 1.2 日本の一次エネルギー供給量と再生可能エネルギーの推移<sup>[6]</sup>

ところで、我が国では、4年5ヶ月に及ぶ原発空白期間を経てようやく、2015年8月11日に九州電力の川内原子力発電所1号機が臨界に達し、原子力発電所は再稼働した。この間、政府は2015年4月11日、新しい「エネルギー基本計画」を閣議決定した。最大の特徴は、2012年9月に、当時の民主党政権が決めた「革新的エネルギー・環境戦略」に盛り込まれた「2030年代に原発稼働ゼロ」という方針が撤回され、「重要なベースロード電源」と明記されたことだ。一方で、「原発依存度については、省エネルギー・再生可能エネルギーの導入や火力発電所の効率化などにより、可能な限り低減させる」と、“縮原発”の方向性も明示した。再生可能エネルギーに関しては、「政府を挙げて導入を加速」という姿勢が強調され、他の電源の導入目標がまったく示されない中、再生可能エネルギーだけは、「これまでのエネルギー基本計画の水準を更に上回る」とし、「2020年に1414億kWh、2030年に2140億kWh」（水力を含む）という目標値の最低ラインまでもが示された。2014年度では、日本全体の発電量のうち、水力発電を含む再生可能エネルギーの比率が初めて石油火力を上回り、水力発電を含む再生可能エネルギーが前年度から12.2%に拡大する一方で、石油火力は10.6%に縮小したことが分かる。平成27年3月の資源エネルギー庁の報告「再生可能エネルギー各電源の導入の動向について」によると、再生可能エネルギーによる発電量は順調に拡大し、特に前年度と比べて38%も増加し、太陽光が95%を占めるものの、風力・地熱・水力・バイオマスいずれも大幅に伸び、2015年3月だけでも風力が31万kW、バイオマスが50万kW増加するなど、拡大傾向が続いている。

また、他国と同様に、我が国でも太陽光発電の導入量が急激に増えているものの、風力発電は地形的な問題もあり世界の風力発電量の1%に過ぎず、いずれもヨーロッパを中心とした環境先進国で導入が進んでいる。風力発電や太陽光発電などの自然エネルギーを利用した発電方法は、自然条件に大きく左右されるため出力電力は不安定であり、また安定した出力電力を得る立地条件は限られている。このため、一度電力を貯蔵し需要に合わせて使用することが必要不可欠であり、蓄電システムの開発と普及が鍵となっている。

## 1.2 本研究の背景

急速に普及が進む太陽光や風力などの自然エネルギーは、天候や風向きといった自然条件で出力、周波数が大きく変動するため、大量に電力系統に導入された場合、電力需給バランスの維持を困難にし、また、電力の品質を低下させる。そこで、ITを活用した制御に加えて注目されるようになったのが、蓄電システムである。電力を他のエネルギーに変換してエネルギーを貯蔵する方法、負荷の平準化によってエネルギーを有効に利用する方法などに大きな関心が寄せられているとともに、風力や太陽光発電の急速な普及がもたらす配電線電圧分布の変化、余剰電力発生、周波数変動等の問題に対し、蓄電システムの急速な充放電制御による電力系統の安定化への寄与が期待されている。

電力貯蔵システムとしての二次電池に求められる最も重要なパフォーマンスは、エネルギー密度と出力密度である。蓄電池の用途は大きく3つの方向性に分類される。自動車・輸送機器用（大型×移動型）、スマートグリッド用（大型×定置型）、ユビキタス・モバイル機器用（小型×移動型）である。現在、強い市場ニーズを受けて電気自動車用の二次電池開発が産業界を中心に進められているが、現在使用されている二次電池の多くは鉛蓄電池であり、150年以上前に開発された電池が未だに使われていることには驚きを禁じ得ない。Plante が1858年に発明した鉛蓄電池から最近のリチウムイオン電池まで、エネルギー密度は約4倍向上した。4倍上がるために実に120年を費やしていることになる。自動車用としてのエネルギー密度の将来的な目標レベルは700 [Wh/kg] といわれているが、その実現には現状の10倍のエネルギー密度向上が必要であり、これを2030年に実現しようと思えば今後20年間で10倍のアップを実現しなければならない<sup>[8]</sup>。電気二重層キャパシタは、イオンが物理的に吸着、脱離することにより充放電が行われるため充放電時に化学反応を伴わない。このため、低温でも抵抗を低くすることができ、また、充放電寿命を長くすることができる。しかしながら、イオンの電荷のみで容量を発現するた



め、容量を大きくすることは難しい。そのため、通常の二次電池では困難な大電流を短時間で充放電する用途に適している。

自動車は世界中のあらゆる地域での使用を想定した耐環境性が求められるため、高温での長期耐久性や低温での特性発現が求められるなどデバイスに対して厳しい要求事項がある。また、エネルギー回生や発進時の動力アシストなど頻繁なエネルギーの入出力に対しては、100万回以上にも及ぶ桁外れの充放電寿命特性が必要とされる<sup>[8]</sup>。これらの厳しい要求に応える二次電池として電気二重層キャパシタの利用が注目されており、主電源が故障した場合でもブレーキを確実に作動させるためのバックアップ電源や、アイドリングストップシステムのエンジン始動時のエネルギー供給、カーナビやオーディオ、メーターなどの電装品のバックアップ電源、ブレーキ制動時の回生エネルギーの回収、発進時の動力アシストなど、その応用が拡大している。

また、より高エネルギー密度の電力エネルギー貯蔵が可能な新しい大容量の電気二重層キャパシタの創製により、分散型エネルギーネットワークの安定化電源として、太陽光・風力発電などの再生可能エネルギーの活用を加速する役割が期待されている。

### 1.3 本研究の目的と概要

電気二重層キャパシタは、コストが高く、エネルギー密度が低く、耐電圧が低いなどの弱点を抱え、克服しなければならない課題も多い。しかし、化学反応を伴わない物理電池であるため、電荷の物理的な吸着・脱離により充放電を行うことで充放電サイクル寿命が理論上無限大であることや急速大電流充放電が可能であるなど、従来の二次電池にない利点を有している。しかしながら、実際に使用されている電気二重層キャパシタは過酷な温度条件や過電圧の印加により劣化が進行することが分かっており<sup>[9]</sup>、劣化要因とそのメカニズムについて解明が進められている。

本研究では、分極性電極の導電性材料として、一般的に用いられるアセチレンブラック(AB: Acetylen black)よりも高比表面積でメソ孔の多いケッチェンブラック(KB: Ketjenblack)を用い、分極性電極の全体的な比表面積とメソ孔を増やしたうえで<sup>[10]</sup>、導電性材料として用いるケッチェンブラックに酸素を含む表面官能基の付与を行い、表面官能基が電気二重層キャパシタの静電容量と内部抵抗へ与える影響を検討した。

また、劣化のメカニズムを明らかにするため、実際に車載され、過電圧試験等で使用された電気二重層キャパシタセルを用いて、充放電試験による静電容量や内部抵抗の測定、活性炭電極の表面分析、電解液に含まれる水分量の測定を行い、その特性の変化の要因を検討した。

劣化に関する研究では、コイン型の電気二重層キャパシタの劣化に関する報告が多く、円筒型や積層型の電気二重層キャパシタに関しての報告例は少ないことから、企業から提供された円筒型電気二重層キャパシタを用いて、過電圧を印加し、加速劣化試験を行い、試験前後における静電容量、内部抵抗の変化を調べた。また、試験前後のサンプルを各種分析装置を用いて分析し、劣化の因子を検討した。

#### 1.4 本論文の構成

本論文は第1章から第6章で構成されている。

第1章は、序論で本研究の背景と目的、概要を述べた。

第2章では、電気二重層キャパシタの動作原理と特性および劣化について述べる。

第3章では、表面官能基付与処理を行った多孔質導電性材料の細孔特性と表面官能基付与導電性材料を用いた電気二重層キャパシタの特性について述べる。

第4章では、実際に使用された電気二重層キャパシタの特性の変化と劣化のメカニズムについて述べる。

第5章では、加速劣化試験による電気二重層キャパシタの特性の変化と劣化因子について述べる。

第6章では、本研究のまとめと今後の課題について述べる。

## 第2章 電気二重層キャパシタの原理・特性と劣化

### 2.1 電気二重層の構造

電気二重層キャパシタは、電極と電解質との界面に形成される電気二重層での静電的な電荷分離現象を利用したもので、電荷の蓄積を用いるデバイス的一种である。不活性な電子伝導性の白金や表面積の大きい多孔質炭素材料を用いた電極が電解液と接触することで、電極中の電荷によって電解液中の反対符号のイオンが界面に引き寄せられ、電極と電解液中にそれぞれ電荷層が形成され、これが電気二重層と呼ばれる<sup>[9][11-13]</sup>。水溶液系の電解液を用いた場合、界面付近の電荷分布に関してはシュテルンのモデル、詳細な構造ではグラハムのモデルが理解しやすい。

図 2.1 にシュテルンの二重層モデルを示す<sup>[9]</sup>。図 2.1 において、一般的に呼ばれる電気二重層はヘルムホルツ層に相当する。また、電気二重層はこの他に拡散層が存在し、統計的な分布に従った熱エネルギーを持つイオンが、電極からの静電的な引力と平衡となり拡散層が形成される。なお、通常の高濃度電解液では、拡散層の静電容量はヘルムホルツ層の静電容量より極めて大きいため、電気二重層は2種類の層が直列に繋がっていることから、全容量は容量の小さいヘルムホルツ層が支配的となる。また、ヘルムホルツ層の内部構造を詳細に表すものとして、図 2.2 にグラハムの二重層モデルを示す<sup>[9]</sup>。図 2.2 において、ヘルムホルツ層は内部ヘルムホルツ面 (IHP: Inner helmholz plane) と外部ヘルムホルツ面 (OHP: Outer helmholz plane) から成る。内部ヘルムホルツ面は溶媒の分子と特異吸着と呼ぶ状態で他のイオンや分子が入り込んでいる。内部ヘルムホルツ面は、電極界面から吸着された分子の距離  $d_1$  までに存在すると見なす。また、外部ヘルムホルツ面は溶媒和された電解質イオンが内部ヘルムホルツ面に最も近付いた際、イオンの中心までの距離  $d_2$  に存在しているとみなす。

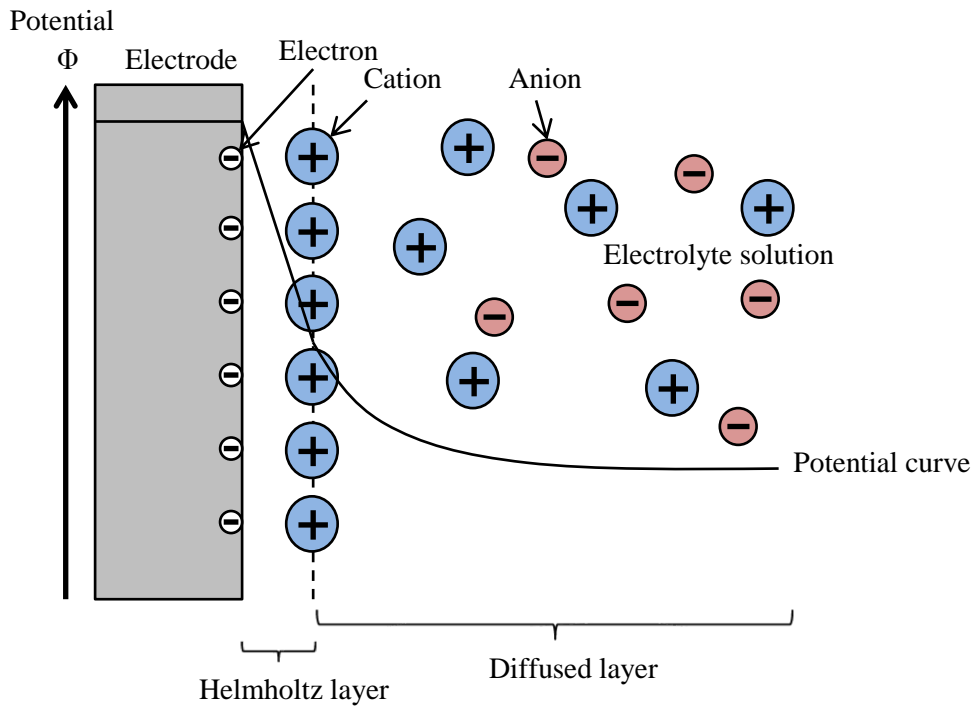


図 2.1 シュテルンの二重層モデル<sup>[9]</sup>

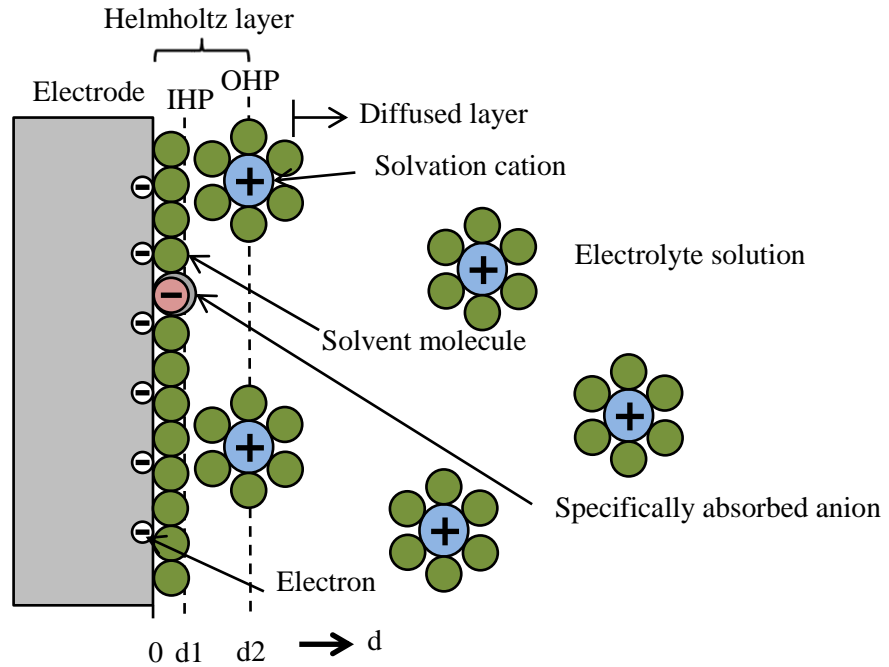


図 2.2 グラハムの二重層モデル<sup>[9]</sup>

## 2.2 電気二重層キャパシタの構成

電気二重層キャパシタは、基本的に以下の5つの要素で構成されている<sup>[1]</sup>。

- (1) 表面電気二重層を形成するための分極性電極
- (2) 電気二重層に形成された電荷を出し入れするための集電極
- (3) 分極性電極との界面に電気二重層を形成するための電解液
- (4) 対向した分極性電極同士の電子的な絶縁を保持するためのセパレータ
- (5) 上記の構成要素を実用デバイスとして機能させるための外装ケース

図 2.3 に電気二重層キャパシタの構造、図 2.4 に電気二重層キャパシタの原理を示す。電解液を介して対向した分極性電極の構成に直流の電界を印加すると、分極性電極と電解液の界面に電気二重層が形成される。形成された電気二重層は平板コンデンサの挙動を示し、それぞれの分極性電極の界面に電気二重層が形成されることから直列に 2 個のコンデンサが接続された等価回路モデルが考えられる。電気二重層に蓄積される電気容量  $C$  は、単純平衡コンデンサをモデルとして想定した時、式(2.1)で表される。

$$C = \int \frac{\varepsilon}{L} dS \quad \dots (2.1)$$

ここで、 $\varepsilon$  は電解液の誘電率、 $L$  は電気二重層の厚み、 $S$  は分極性電極の面積である。水銀と硫酸水溶液との界面に形成される電気二重層容量は、 $20\sim 40 [\mu\text{F}/\text{cm}^2]$  との報告がある。比表面積の大きな導電性材料を分極性電極に使用することで、非常に大きな静電容量を有するコンデンサ「電気二重層キャパシタ」を得ることができる。

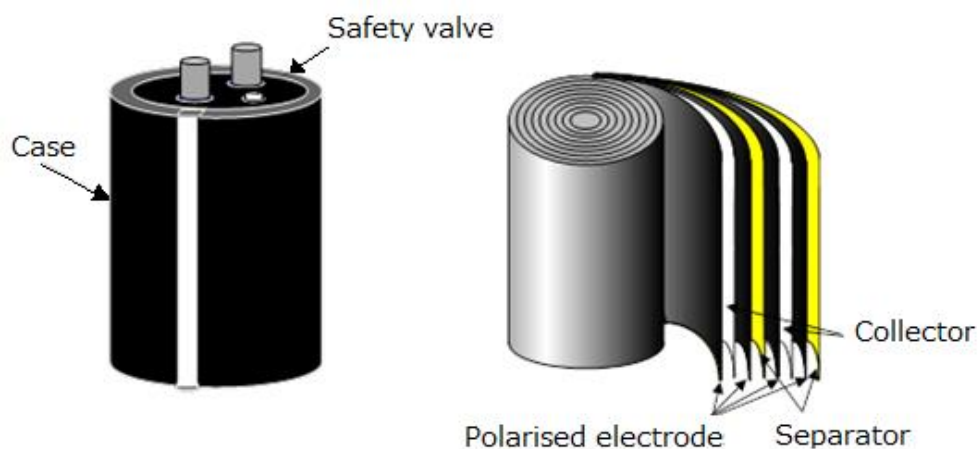


図 2.3 電気二重層キャパシタの構造

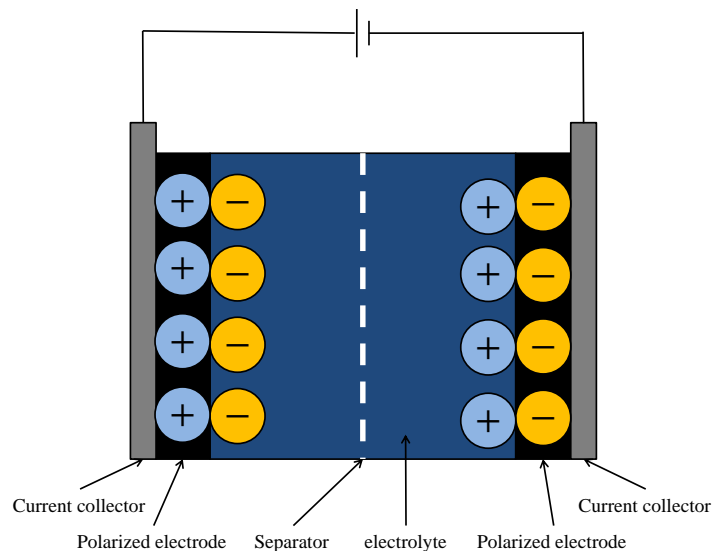


図 2.4 電気二重層キャパシタの原理

### 2.3 電気二重層キャパシタの構造と原理

電気二重層キャパシタは、一般のコンデンサにおける誘電体の代わりに電極と電解液の界面に生じる電気二重層を誘電体として利用したものである。電気二重層は 1879 年にヘルムホルツが発見した現象で、固体と液体など、2 つの異なる層が接触すると、その界面に正と負の電荷が分子レベルの距離を隔てて存在する領域をいう。この正と負の電荷の間には、通常、溶媒の単分子が並んだ薄い層が生じている。電気二重層は  $1 \text{ [cm}^2 \text{]}$  当たり数十  $[\mu\text{F}]$  であるが、 $1 \text{ [g]}$  当たり数千  $[\text{m}^2]$  ほどの表面積を有する活性炭などの多孔質炭素材料を電極として用いることにより、数百から数千  $[\text{F}]$  の極めて大きな容量を発現することが可能である。一般のコンデンサでは電流を流すと誘電体内部の電荷が電極に引き付けられ充電が行われるが、電気二重層キャパシタに電流源から充電を行うと、はじめは正負の分極性電極と電解液との間で電位が、注入された正孔及び電子の量に応じて、ごく僅かにそれぞれ正極及び負極に動くことで電位差が生じる。すると電解液中の負イオン、正イオンがそれに引き付けられて正極及び負極の表面に接近して対峙する。正確に言えば電解液中の全てのイオンは熱運動で常に動いていることから上記は統計的な分布を意味し、その分布が変化して充電が進行するのである<sup>[1]</sup>。図 2.5、図 2.6 に充電状態、放電状態での電解液中の電荷の様子を示す。

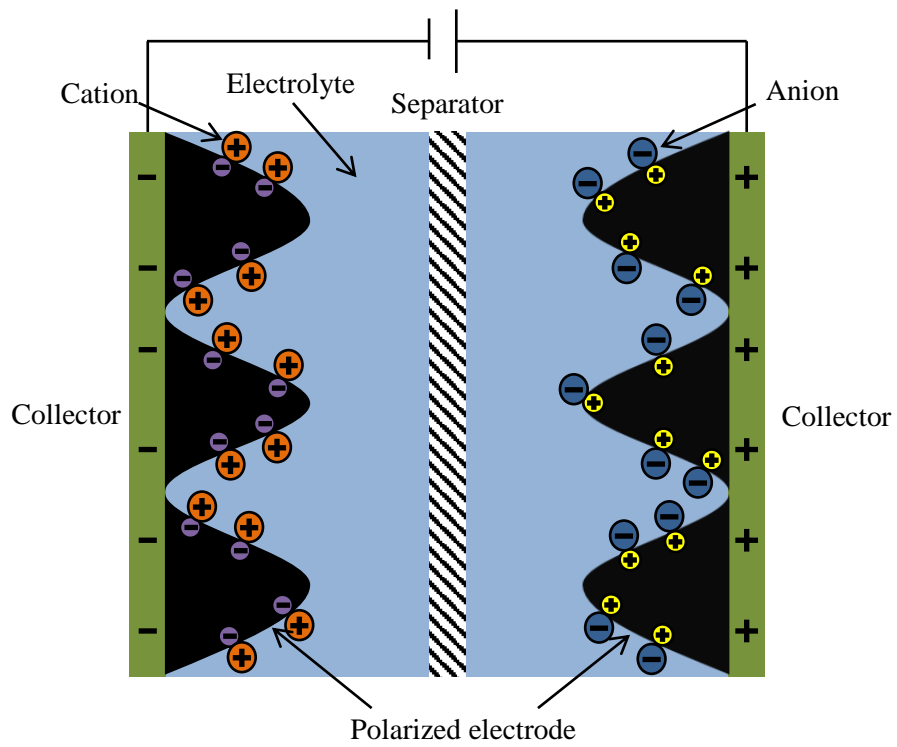


図 2.5 充電状態での電荷の様子

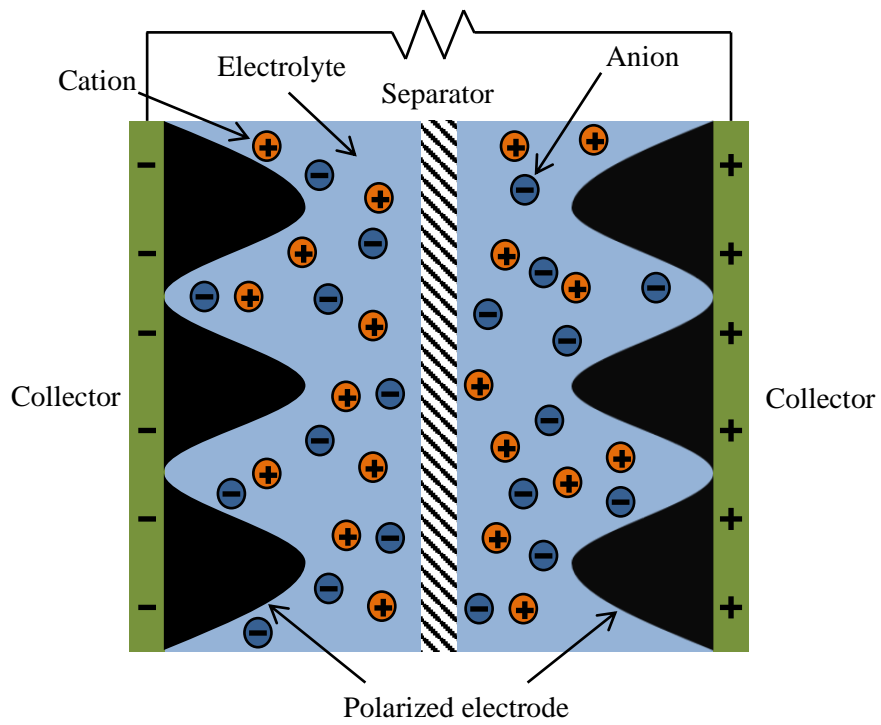


図 2.6 放電状態での電荷の様子

## 2.4 電気二重層キャパシタの特徴

電気二重層には以下に示すような利点と欠点がある<sup>[11]</sup>。

### (1) 利点

- (ア) 大容量である
- (イ) 急速大電流充放電が可能である
- (ウ) 出力密度が高い
- (エ) 充放電効率が低い
- (オ) サイクル寿命が長く、メンテナンスフリーである
- (カ) 重金属を含まず環境負荷が小さい
- (キ) 使用温度が  $-25 \sim 60$  °C と広い範囲で安定した挙動を示す

### (2) 欠点

- (ア) エネルギー密度が低い
- (イ) 高価である

## 2.5 電気二重層キャパシタの分極性電極

### 2.5.1 分極性電極に要求される特性

電気二重層キャパシタの分極性電極は表面電気二重層を形成する重要な機能を果たし、以下の特性が要求される<sup>[11][14]</sup>。

- (1) 大きな比表面積を有する材料である
- (2) 電気伝導性が高い材料である
- (3) 電解液に対して電気化学的に安定な材料である
- (4) 安価で大量に入手できる材料であること

これらの要求を満たす材料として炭素材料、とくに活性炭材料が適当である。

現在、工業的に生産されている活性炭として前駆体の分類では、

- (1) おがくず、椰子殻などの天然物をベースとした活性炭
- (2) ピッチ、コークスといった石炭石油などの鉱物をベースとした活性炭、
- (3) フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロースなどの合成樹脂ベースの活性炭



などが検討されている。活性炭の形状によっても分類され、

- (1) 粉末状
- (2) 繊維状
- (3) これらの材料とバインダーと混合一体化したもの

などがある。

活性炭の物性は電気二重層キャパシタの特性に大きく関係する。

#### (1) 比表面積

大きな比表面積を有する活性炭を分極性電極に用いることで、重量当たりの電気二重層容量が大きくなる。

#### (2) 細孔径分布

電解液イオンの直径は 0.4~0.6 [nm] であり、電気二重層を形成し、さらにこれに蓄積される二重層容量を出し入れするために必要な活性炭の細孔径が規定される。最適な細孔径分布は電極成形時に混合する活性炭以外の材料の種類や配合比、電解液の種類などによって変わる。これまでの研究の結果では、2 [nm] 以上の直径を有する細孔が有効であることが分かっている。

#### (3) 表面酸素濃度

活性炭を構成する主元素は炭素であり、化学的に安定、耐熱性に優れるといった特性を有するが結晶構造の末端の炭素原子は活性であり、酸素をはじめとする様々な原子と結合することで表面酸化物やその他の化合物を形成する。活性炭の表面酸化物には、前駆体の種類、高温炭化賦活時や製造後の空気（酸素）との接触に生成・起因する、カルボキシル基、カルボニル基、水酸基などの酸素官能基が存在する。これらの酸素官能基の存在は、疎水性である活性炭の表面に親水性の性質を付与するため、親水性化合物やイオン性化合物との相互作用を及ぼし、充放電時における電解液の電気化学的な分解を促進する可能性がある。そのため、高信頼性のキャパシタを得るためには、酸素官能基の濃度を低くすることが必要である。ただし、これらの官能基の存在で高い二重層容量が得られる可能性の報告もあり<sup>[15]</sup>、今後の研究が期待される。

#### (4) 灰分

活性炭中には主成分の炭素及び表面酸化物の他に、空気雰囲気高温下で燃焼させた後に残る灰分が存在する。灰分には各種の金属元素が含まれ、通常は Na, K などのアルカリ金属類や Si, Al が多いが、Ca, Mg などのアルカリ土類金属や、Fe, Zn, Cu,

Ni, Mn などの金属類もある。また, Pb, As なども微量であるが検出される場合もある。これらの灰分の存在は, 電極の性能や寿命に影響を及ぼす場合がある。

#### (5) 表面物理構造

活性炭の表面微細構造は, グラファイト結晶層が表面に垂直なもの(プリズム面)と平行なもの(基底面)に大別される。前者の表面に形成される二重層容量のほうが後者のそれよりも大きくなる報告があり, 活性炭のマイクロな表面構造が二重層容量に大きく影響する。

#### (6) かさ密度

小型で大容量の電気二重層キャパシタを得るためには, 容量あたりの高容量分極性電極が必要になる。即ち, 活性炭のかさ密度が大きいことが必要条件になる。一般に活性炭は炭化賦活が進み重量あたりの比表面積が大きくなると, かさ密度が極端に小さくなる。このため, 高比表面積の活性炭を電極として成形した場合に, 電極の密度が低下してしまう傾向にある。相反する物質の傾向を克服することが小型大容量キャパシタの実現につながる。

#### (7) 電気伝導性

活性炭は賦活が進行するに連れて電気伝導性が小さくなる。キャパシタの RC 時定数を考えたとき, できるだけ低抵抗のマイクロキャパシタ要素で構成されることが好ましい。活性炭及びその集合体の低抵抗化が課題である。

### 2.5.2 電気二重層キャパシタの電極材料としての炭素

キャパシタの電極としては, 高比表面積を有し, 広い電位範囲で電気化学的酸化・還元(ファラデー反応)が生じない, 理想分極性電極に近い挙動をとる必要がある。この要求を満たす代表的な材料は活性炭である。活性炭はその原材料, 処理方法などの違いにより様々な特性を付与したものが調整できる<sup>[1][16]</sup>。表 2.1 に電気二重層キャパシタの炭素電極材料を示す。比較的容易に得られ細孔構造が発達した活性炭や活性炭素繊維 (ACF: Activated carbon fiber) は電気二重層キャパシタの電極材料として注目されている。これらの活性炭は, 例えばおがくずなどの植物系や石油ピッチなど鉱物系の原料を加熱炭化した後, ルイス酸や KOH などの触媒を担持させ, 水蒸気雰囲気中で賦活処理することで調整される。また, カーボンナノチューブは細孔径分布が小さく, 有効表面積が大きいこと, 電気抵抗が小さいこと, 化学的に安定であること, などの優れた

特徴を有し、現在では電気二重層キャパシタ用電極材料としての研究が進められている<sup>[17][18]</sup>。カーボンナノチューブはグラフェン層の構造から2つに大別され、1枚のグラフェンで構成される単層カーボンナノチューブと、複数のグラフェンが同軸円筒状に積層したものを多層カーボンナノチューブと呼ぶ。単層カーボンナノチューブの理論表面積はその内壁面と外壁面を合わせて2630 [m<sup>2</sup>/g] と非常に大きいですが、多層構造になるとその有効表面積は減少し、2層構造では単層構造の理論値の1/2、3層構造では1/3と有効表面積の改善が課題となる。更に、カーボンナノチューブの製造コストが高価であるため電極材料として用いるには好ましくなく、新たな合成法の確立による大量生産と低コスト化が期待される。この他に、近年では環境問題への関心の高まりから、これまで利用されなかった有機性廃棄物の活性炭前駆体への利用が進められている。例として、食用品の加工時に排出されるコーヒー豆の残渣やキャッサバ皮などを利用した活性炭が作製され<sup>[19]</sup>、有機性廃棄物を利用した安価で高機能な活性炭の開発も盛んに行われている<sup>[20]</sup>。

表 2.1 電気二重層キャパシタの炭素電極材料<sup>[11][16]</sup>

炭素の種類	主な材料	特徴(比表面積：[m <sup>2</sup> /g])
カーボンブラック	炭化水素	50～300
活性炭(粉末)	椰子殻， コークス， 樹脂	1000～3000
活性炭素繊維	フェノール系， レーヨン系， PAN系， メソフェーズ系繊維	1000～3000
カーボンエアロゲル	石炭	～1000
カーボンナノチューブ	黒鉛(グラファイト)	直径：1～50[nm]， 長さ：数[μm]

## 2.6 電気二重層キャパシタの集電極

活性炭と電解液との界面に形成された電気二重層の電気容量を外部に取り出すためには導電性の集電極が必須である。集電極に要求される特性として、電解液中で安定であるだけでなく充放電過程によって電極が劣化しないことが挙げられる。集電極の形状や材料は、キャパシタ全体の構成や用いられる電解液の種類によって異なるが、現在主に用いられているものを以下に示す。

- (1) 活性炭構造体の表面にプラズマ溶射法により形成されたアルミニウムのような金属層
- (2) 活性炭膜の基材として用いられるアルミニウム箔
- (3) 導電性ゴム材料
- (4) 導電性カーボンペースト
- (5) 白金などの貴金属の箔或いはメッシュ
- (6) アルミニウムやチタンのような金属繊維材料

## 2.7 電気二重層キャパシタの電解液

### 2.7.1 電解液の役割

電気二重層キャパシタの蓄電原理である電気二重層は、電解液を構成する陽イオンと陰イオンがそれぞれ負極と正極の界面に吸着されることで形成し、電荷を貯蔵する。電解液は電気二重層を形成する上でイオン源となる電解質と、その場を提供する溶媒から構成される。従って、電気二重層キャパシタにおける電解液は、作動電位領域において電気化学反応による電流（ファラデー電流）がほとんど流れなければ、原理的にはどのようなイオン伝導体でも電解質として用いることができる。しかし、実際に電解液を使用するにあたって、電極に吸着した電解質イオンと電極との間で電子移動による電気化学反応や、電極へのイオン吸着・脱着の速度が有限であるといった問題がある。従って、電解液には選択するにあたって、溶媒は電気化学的安定性が十分な電位窓（電気化学的な酸化及び還元といった電気分解が生じない電極間の電位差）を有し、電解質のイオン種も同様に放電或いは分解してはならない電気化学的安定性を持つことが重要となる。また、電気二重層キャパシタには化学電池に替わる電力貯蔵デバイスとしての性能に加え、化学電池にはない、独自の性能である急速充放電や極めて長いサイクル寿命が期待される<sup>[11][13]</sup>。

### 2.7.2 電解液の性能

電気二重層キャパシタの電解液に要求される性能を以下に示す。

#### (1) 電気二重層容量が高い

電気二重層キャパシタに蓄えられるエネルギーは式(2.2)で表され、電気をより多く貯蔵するには、まず高い電気二重層容量が不可欠である。

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad \dots (2.2)$$

ここで、 $C$ :電気二重層容量 [F] ,  $V$ :電圧 [V] である。

一般に電気二重層キャパシタの電極として用いられる活性炭の細孔分布の例を図 2.7 に示す。実際のキャパシタの構成では、電極である活性炭の細孔（メソ孔と呼ばれる 2~50 [nm] のサイズの穴）にイオンが進入して、吸着が起きることで電気二重層容量が決まってくる。従

って電気二重層容量は電解質の種類によって異なることになり、使用する電極に対して大きな容量を与える電解質の選定が必要である。また、電気二重層容量に寄与できないとされていた 1 [nm] 以下の微少なマイクロ孔も高い電気二重層容量の発現に有効であることが報告されており<sup>[21]</sup>、電極に使用する活性炭の細孔分布に応じて、最適な電解質イオンのサイズを選択することで電気二重層容量の増加が期待される。

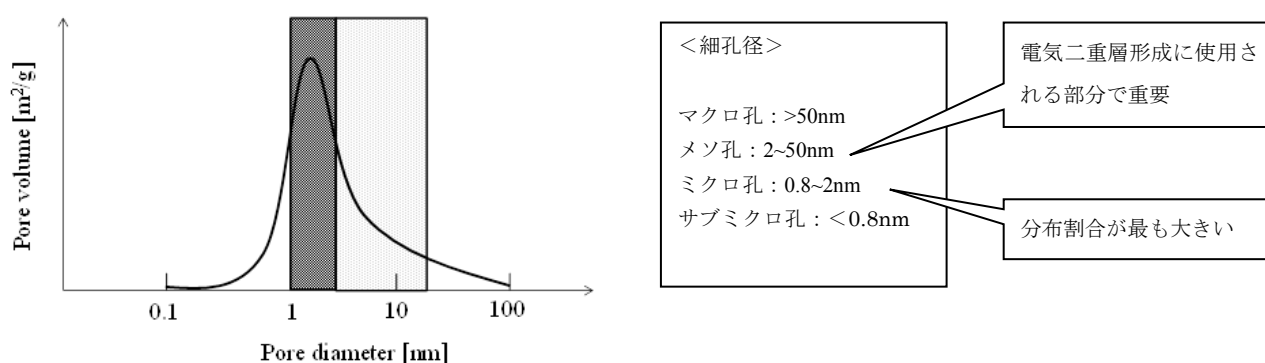


図 2.7 活性炭の細孔分布

## (2) 電気化学的安定性が十分な電位窓

電気二重層キャパシタの電極間に印加できる電圧を高くすることで電気をより多く貯蔵することができる。式(2.2)で示したように電気二重層キャパシタの蓄電エネルギーは電圧の二乗に比例するため、エネルギー密度の向上には極めて有効である。

電気二重層キャパシタの最大電圧は電解液の分解電圧に支配される。分解電圧以上の電圧を印加すると、電極材料の酸化還元反応により電解液が電気分解を始め、ファラデー電流が発生する。これによってエネルギーが消費され、電気二重層キャパシタの性能劣化の原因となる。従って、使用する電極に対して広い電位領域で安定な電位窓が広い電解質が好ましい。

## (3) 電気伝導率が高い

電気二重層キャパシタが化学電池と比較して優れている機能として、急速大電流充放電が挙げられる。この特性は電解質イオンの電極表面への吸脱着速度に依存する部分が大きく、電気伝導率の大きな電解液が好ましい。電解液の立場から考えると、電気伝導率が高くなるためには電気の運び手であるイオンの量が多く、イオンの移動速度が大きいほど好ましい。そこで電解液に要求される特性としては、電解質濃度が高い、イオンへの解離度が高い、生成したイオン自体が動きやすい、または溶媒による抵抗ができるだけ小さいことが好ましい。また、この他に温度に依存する溶媒の粘度と誘電率が挙げられる。電気伝導率を上げるため

には、電解質塩の解離度を高めるために誘電率の高い溶媒が好まれるが、これは同時に電極と電解液界面の誘電率を高める効果もある。また、溶媒の粘度が低いとイオンの移動が速くなる。同時に電極と電解液界面でのイオンの吸脱着に関わるイオンの拡散速度を速くすることにもなる。

#### (4) 使用温度範囲が広い

電気二重層キャパシタは少なくとも $-25\sim 70$  °Cの温度領域で作動する必要がある。また、化学電池に対する優位性が期待される自動車用途や屋外電力貯蔵用途には、できれば $-40\sim 85$  °Cの作動領域が期待される。そこで高温領域では化学的安定性が、低温領域では低温での溶質塩の溶解性が要求される。

### 2.7.3 水系電解液と非水系電解液の特性

電気二重層キャパシタの電解液はその溶媒によって2種類に分けることができ、水系と非水系に大別される。非水系としては、主に非プロトン性の有機溶媒に有機オニウムの強酸の塩を溶解させた有機系電解液と、現在研究が進められているカチオンとアニオンといったイオンのみから成るイオン性液体がある。水系では一般に硫酸水溶液が用いられ、広い電位範囲で酸化及び還元を受けない利点を持っている。また、長期における化学的な劣化を生じない点はキャパシタの電解液として適している。しかし、常温における水の理論分解電圧が $1.23$  [V] であるため、硫酸水溶液を用いたキャパシタの作動電圧は最大で約 $1$  [V] と制限される。

非水系の電解液を用いた場合、キャパシタの作動電圧は水の理論分解電圧の制限を受けず、高い分解電圧を持つことから、水系と比較して高い作動電圧を期待できる。非プロトン性の溶媒にテトラアルキルアンモニウムなどの塩を溶解した有機系電解液を用いたものでは、系によって $5$  [V] 以上の分解電圧に達することもある。しかし、高いイオン伝導率や熱的な安定性が確保できるものを選択すれば、最終的なキャパシタの作動電圧は $3$  [V] 以下になる。しかしながら、水系を用いた場合と比較して、単セル当たり $2\sim 3$  倍の電圧を得ることができ、エネルギー密度を考慮すれば非常に有効である<sup>[1][13]</sup>。ただし、有機系電解液といった非水系では、基本的に水系よりもイオン伝導度が劣ることから、キャパシタを構成した際の内部抵抗は高くなる傾向にある。また、非水系はキャパシタ内部に水分が侵入すると性能低下といった劣化を招くため、密閉構造を施すなど水分管理の点が必要である。非水系電解液と水系電解液の比較を表 2.2 に示す。

表 2.2 非水系電解液と水系電解液の比較<sup>[11][13]</sup>

	非水系電解液	水系電解液
分解電圧	高い(約 2.5[V])	低い(約 1[V])
使用温度範囲	広い	狭い
内部抵抗	高い	低い
構成部材との相性	構成材料に安価な金属を使用できる	腐食性が強く他の構成部材の選択に制限がある
水分の影響	大気中の湿気の遮断に密閉構造が必要	水分の影響を無視できるため密閉構造は不要
価格	高価	安価

#### 2.7.4 電解液の種類

現在市販されている電気二重層キャパシタの電解液は有機系と水系に大別される。また、最近ではイオン性液体の研究も進んでいる。水系材料としては主に硫酸水溶液が実用化されており、この他に強アルカリ水溶液である水酸化カリウム水溶液などの使用も報告されている。水系材料として用いられている水酸化物は水溶媒へ容易に溶解し、ヒドロキソイオン (hydroxonium ion :  $\text{OH}^-$ ) のため非常に高いイオン導電率を示す。ただし、これらの材料は他の部材に対する腐食性を有するため、キャパシタの設計と信頼性を考慮する際に重要となる。有機系材料としてはプロピレンカーボネート (Propylene carbonate : PC) のような有機溶媒に、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (Tetraethylammonium tetrafluoroborate) のような電解質を溶解したものが用いられている。有機系材料は水系材料には無い高電圧作動といった特長が期待されており、特に溶媒の機能として高い誘電率と分解電圧が求められる。イオン性液体は常温融解塩という別名を持ち、正の電荷を持つカチオンと負の電荷を持つアニオンのみから構成されている。イオン性液体はイオンのみから構成されるため、次に示すような、水系や有機系とは大きく異なる特性を持つ。

- (1) 高いイオン伝導率
- (2) 蒸気圧が無い或いは蒸気圧が極めて小さく不揮発性
- (3) 高い熱分解温度
- (4) 広い使用温度範囲
- (5) 広い電位窓 (高い分解電圧)

表 2.3 に有機系電解液と水系電解液の種類を、表 2.4 にイオン性液体の種類を示す。電気二重層キャパシタの耐電圧は電解液の電気化学的な分解電圧によって決まる。水系電解液の分解電圧は水の理論分解電圧に制限されるため約 1.0 [V] であるが、有機系のそれは 3.0 [V] 以上が可能

である。イオン性液体の分解電圧は水系電解液と有機系電解液の中間に当たる 2~3 [V] である。電気二重層キャパシタに蓄積されるエネルギー  $E$  [J] は式(2.2)によって表されたが、電気二重層キャパシタの耐電圧を考慮すると、有機系キャパシタに蓄積されるエネルギー量は水系キャパシタのエネルギーの約 4 倍になり、単位体積あたりのエネルギー密度は有機系電気二重層キャパシタのほうが有利である。また、水系電解液は有機系電解液よりも抵抗値が低く、低抵抗キャパシタが期待されるが、厚さの薄い低抵抗の分極性電極を用いることで、有機系電解液でも低抵抗が可能である。しかしながら、電解液のコストや水分管理などの点からは、水系キャパシタが有利である。

近年、有機系電解液の溶媒や電解質の研究開発が活発に行われ、sulfolane 系電解液での高耐圧化、acetonitrile 系電解液での低抵抗化、Triethylmethylammonium Tetrafluoroborate などの非対称塩電解質による高信頼化などが実現しつつある<sup>[21][22]</sup>。有機系電解液では、溶媒の酸化分解が電位窓を制限するとされており、溶媒の酸化電位を向上させることで電解液の電位窓を広げる試みがある。有機溶媒として一般的に用いられる Propylene carbonate (PC) において、methyl 基を trifluoromethyl 基に変えた構造の溶媒にすることで電位窓が広がり、その結果として耐酸化性と高耐圧化が可能となる。電解質ではスピロ型第 4 級 ammonium 塩である spirobipyrrolidinium ( $C_8H_{16}N$  : SBP) 塩を用いることで、低温下での低い粘性率と高レート時の良好な特性が期待される。

また、イオン性液体についても同様に研究開発が行われており、カチオンには高電気伝導率である 1-Ethyl-3-methylimidazolium ( $C_6H_{11}N_2$  : EMI) などの imidazolium 系や還元安定性の高い Diethylmethyl (2-Methoxyethyl) ammonium ( $C_8H_{20}NO$  : DEME) などが研究されている<sup>[23-25]</sup>。また、アニオンでは  $BF_4^-$  や  $PF_6^-$  といった含フッ素無機アニオン、最近では trifluoromethyl sulfonyl imide ( $(CF_3SO_2)_2N^-$  : TFSI) や trifluoromethanesulfonate ( $CF_3SO_3^-$ ) などの含フッ素有機アニオンを多く用いている。EMIF<sup>+</sup> (1-Ethyl-3-methylimidazolium fluoride) をカチオンとし、2.3HF (hydrogen fluoride :  $(HF)_2F^-$ ) をアニオンに用いた電解液では、25°Cにおいて 12 [S/m] の高電気伝導率を有しており、中性の水系電解液の電気伝導率に匹敵することが報告されている<sup>[26]</sup>。また、電解液の高耐圧化も進んでおり、日清紡ホールディングス株式会社が開発した電気二重層キャパシタ「N's CAP」には DEMEBF<sub>4</sub> を用いており、約 6.0 [V] (-3.0~+3.0 Vvs.Ag/AgCl) と広い電位窓を有している<sup>[27]</sup>。これにより、100 °C以上という高温下において 2.5 [V] の充放電が可能となり、耐熱性も実証されている。このように、近年のイオン性液体の発展は著しく、今後、有機系電解液に匹敵する性能を有した電解液の開発が期待される。



表 2.3 水系と有機系電解液の種類

	溶媒	溶質
水系	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> KOH NaOH
有機系	PC	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>
	GBL	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>
	EC	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> PBN <sub>4</sub>
	SFL	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )NBF <sub>4</sub>
	AN	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NBF <sub>4</sub>

PC:propylene carbonate GBL:gamma-butyrolactone

EC:ethylene carbonate SFL:sulfolane AN:acetonitrile

表 2.4 イオン性液体の種類

	カチオン	アニオン
イオン性液体	EMI <sup>+</sup>	AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	DPMI <sup>+</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	DEME <sup>+</sup>	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
	BMI <sup>+</sup>	TaF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
	HMI <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
	MOI <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
	PY <sub>14</sub> <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
		(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>-</sup>
		(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>-</sup>
		F(HF) <sub>2.3</sub> <sup>-</sup>

EMI<sup>+</sup>:1-ethyl-3-methylimidazolium DPMI<sup>+</sup>:1,2-dimethyl-3-propylimidazolium

DEME<sup>+</sup>:N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium BMI<sup>+</sup>:1-butyl-3-methylimidazolium

HMI<sup>+</sup>:1-hexyl-3-methylimidazolium MOI<sup>+</sup>:1-methyl-3-octylimidazolium

PY<sub>14</sub><sup>+</sup>: 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium

## 2.8 電気二重層キャパシタのセパレータ

電気二重層キャパシタの正極及び負極の電氣的な短絡を防ぎ、電解質イオンを透過させる部材としてセパレータが必要である。セパレータ材料としては、次のような特性が要求される。

- (1) 電氣的な絶縁性が高い
- (2) イオン透過性が高い
- (3) 微小な分極性電極材料の透過を阻止する
- (4) 機械的強度が高くフレキシブル性を有する
- (5) 電気化学的に安定で耐久性が高い

セパレータは内部に電解液を保持し、イオンが透過できるような経路を持つ構造をとる必要があることから多孔質な材料が採用される。現在ではマニラ麻とガラス繊維の混しょう紙といった多孔性のポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどが多く用いられている。セパレータの厚さはキャパシタの内部抵抗に大きく影響するため、より薄いセパレータが高容量キャパシタ実現のための必須条件である<sup>[11]</sup>。

## 2.9 電気二重層キャパシタの劣化

### 2.9.1 電気二重層キャパシタの劣化のメカニズム

電気二重層キャパシタは、電極と電解液の界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積する蓄電デバイスである。従って、電気二重層キャパシタはイオンの物理的な吸着・脱離であるため理論上サイクル寿命は無量大とされている。一般的に良く用いられている鉛蓄電池やリチウムイオン電池などの化学電池とは異なり、化学変化を伴わないことから電気二重層キャパシタは、基本的に劣化は少ないことが知られている。そのため、メンテナンスフリーを目的として HEV の電源、無停電電源装置や電気自動車のパワーアシスト電源への応用に期待されるが、実際は使用に伴う特性劣化は避けられず、優れたサイクル寿命という利点を十分に生かすことが出来ない。従って、電気二重層キャパシタのサイクル寿命の長寿命化には、劣化メカニズムの解明が不可欠であるが、電気二重層キャパシタの劣化に関する研究・報告は少なく、劣化メカニズムは明らかにされていない。

電気二重層キャパシタは使用する溶媒別に水系と非水系に分類され、現在市販されている電気

二重層キャパシタの多くが非水系に属する有機系電解液を用いたものである。非水系である有機系電解液を用いたものは水系のものに比べ高い耐電圧を有するが、水分の影響により性能を著しく低下させてしまうことが知られている。電気二重層キャパシタの劣化は正極・負極の電気化学的、化学的な反応によるものであるとされている。図 2.8 に正極と負極を分離することができる H 型セルを示す。H 型セルによって各電極の反応メカニズムを特定することができる。ここでは H 型セルを用いた電気重層キャパシタの高電圧領域における劣化について述べる<sup>[28][29]</sup>。

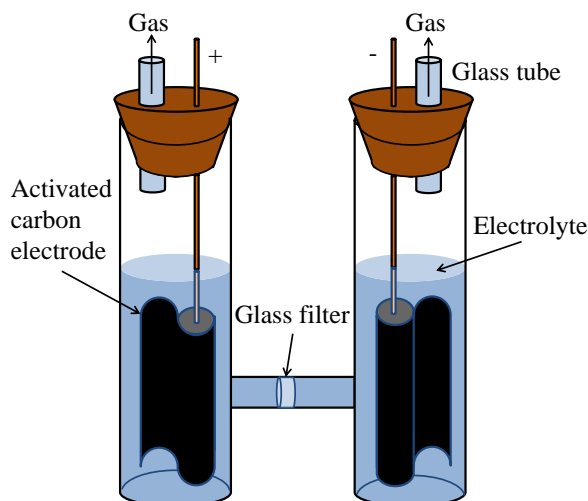


図 2.8 H 型セル

### 2.9.2 活性炭電極の正極・負極の分極挙動及び形態変化

電気二重層キャパシタは充電時に正極・負極において同等の電位を持たず分極が発生することが知られている。特に電解液の耐電圧を超えた場合、この分極は顕著に現れ正極側にシフトする。図 2.9 に正極と負極の分極挙動を示す。図 2.9 では電解液には 1M Triethylmethylammonium (TEMA) Tetrafluoroborate (BF<sub>4</sub>) / Propylene Carbonate (PC) を用いている。図 2.9 より 3.0 [V] において正極側へシフトする傾向があり、このシフトは負極側での電気化学的な反応が活性化されていること、もしくは正極側の容量低下を意味しており、本来起こるはずのない化学反応が起こっていると考えられている<sup>[16]</sup>。電気二重層キャパシタの活性炭電極は、活性炭と導電性材料、この二つを繋ぐためのバインダーである Polytetrafluoroethylene (PTFE) によって構成されている。正常な状態の活性炭電極の SEM 像を図 2.10 に示す。図 2.11 に過電圧を印加した活性炭電極表面の SEM 像を示す。2.7 [V] では正常な電極と違いがなく 2.7 [V] までは電気化学的に安定であ

ることを示している。しかし、3.7 [V] , 4.0 [V] では活性炭電極のエッジ部分が不明瞭になっていく。これは、電解液の分解によって堆積物が生じているためである。また、3.0 [V] では2.7 [V] と比較して変化がないように見えるが、図 2.12 に示すように異常な形態が確認されている。図 2.12 は活性炭粒子が薄膜状に破壊されていることを示している。活性炭は六方平面格子からなるグラフェン層をしており、図 2.12 は活性炭の細孔の内部からガスや水分が急激に放出されたことによる破壊痕である。よって3.0 [V] 付近から化学反応が起こり始めると考えられる。

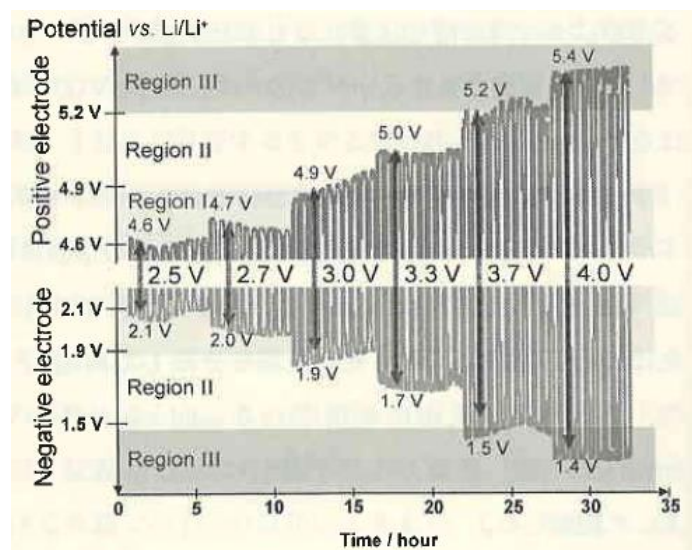


図 2.9 活性炭電極の正極，負極の分極挙動

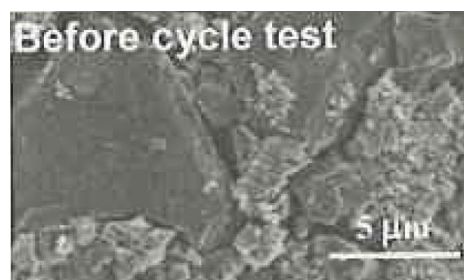


図 2.10 正常な活性炭電極の SEM 像

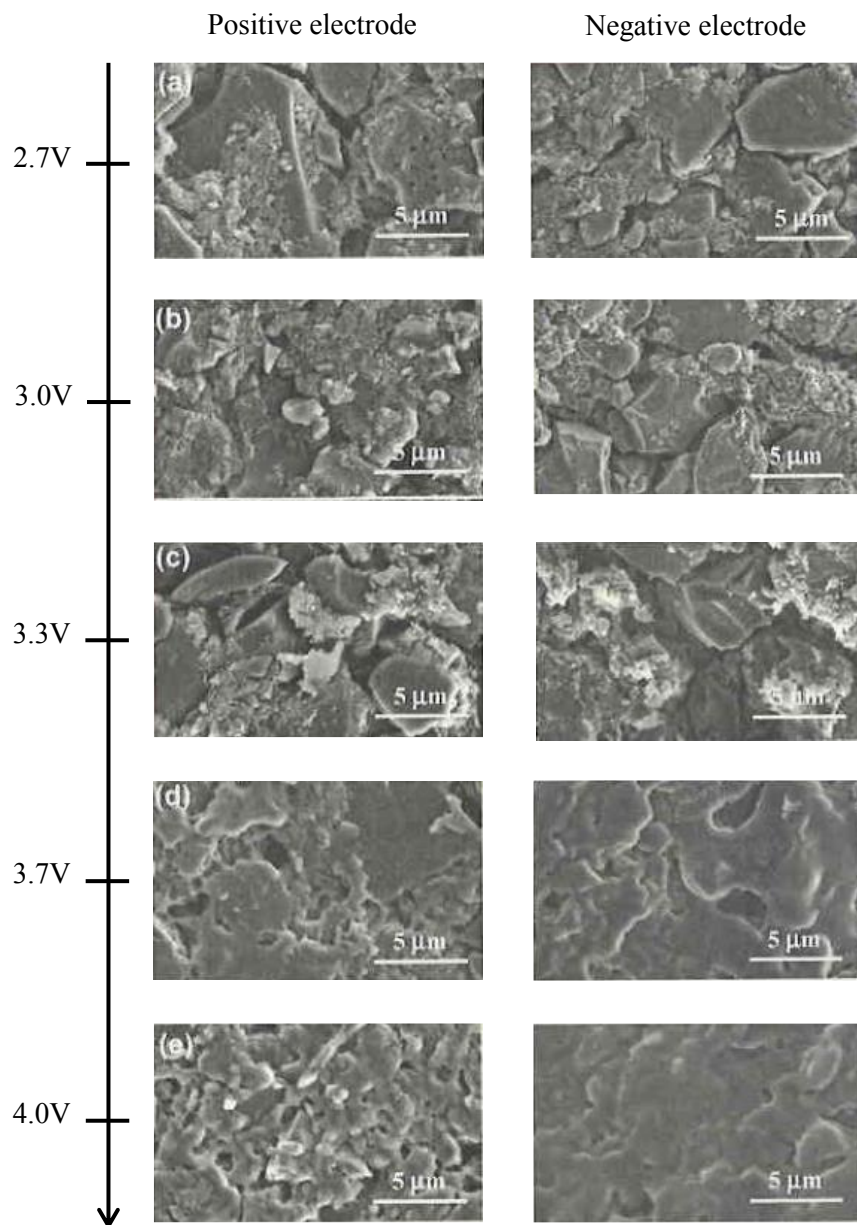


図 2.11 過電圧を印加した活性炭電極の SEM 像

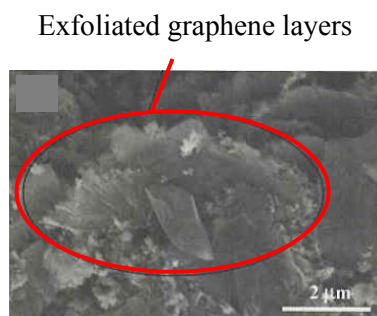


図 2.12 活性炭の破壊痕（過電圧 3.0V の場合）

### 2.9.3 表面酸化物

電気二重層キャパシタは主に活性炭を主成分とした電極が用いられる。活性炭を構成する主元素は炭素であり、化学的に安定で耐熱性にも優れる。活性炭を構成する結晶構造の末端の炭素原子は活性であり、酸素をはじめ種々の原子と結合し、表面酸化物やその他の化合物を形成している。表面酸化物は活性炭製造時や製造後の空気との接触で生成される。また、一旦形成された表面酸化物も、再度高温で熱処理をすると  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  などを同時に発生させながら分解する。表面酸化物としては、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシ基、フェノール性水酸基などの官能基が良く知られている<sup>[29]</sup>。表面酸化物は、本来疎水性である活性炭の表面に親水性の性質を付与し、親水性化合物やイオン性化合物との相互作用を及ぼす。酸性官能基が増加すると漏れ電流が増加するので、官能基濃度が低い活性炭が用いられるが、電極としての処方により異なる可能性があり、現在も検討されている。また、水系電解液と有機系電解液では表面官能基が相反する効果を与えることも報告されている<sup>[15]</sup>。

### 2.9.4 電解液の水分量変化とガス発生

電気二重層キャパシタの電解液は過電圧の印加により水分量が増加することが知られている。これは活性炭電極が  $150\text{ }^\circ\text{C}$  の真空乾燥でも除去できない水分を有しており、酸化電位である過電圧が印加されることで、活性炭に吸着していた水分が電解液中に放出されるためである。この吸着水分は活性炭の表面官能基に水素結合によって吸着し、化学的に安定していると考えられている。この水分の放出は正極側での現象であり、負極側では水分を消費する水の還元的な反応や PC の加水分解等の反応が活性化していると考えられている<sup>[16]</sup>。

また、活性炭の表面官能基が電気二重層キャパシタセル内で化学反応を起こしガス発生に起因していると考えられている。表 2.5 に各印加電圧における正極・負極での発生ガスを示す。表 2.5 に示すように電気二重層キャパシタにおいて正極・負極の表面官能基によって生じる反応は異なり、発生するガスも異なると考えられている<sup>[16]</sup>。

表 2.5 正極・負極での発生ガス<sup>[16]</sup>

	Positive electrode	Negative electrode
3.0 V	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
3.3 V	H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
4.0 V	CO, CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , Propylene

### 2.9.5 電気二重層キャパシタの経時特性

電気二重層キャパシタは電解液中の水分又は不純物による劣化で、時間と共にその特性は劣化する。劣化する特性としては静電容量と内部抵抗であり、この2つは電気二重層キャパシタの性能を評価するうえで主要なパラメータとなる<sup>[28]</sup>。静電容量と内部抵抗の経時特性を以下に示す。

- (1) 静電容量：電圧及び温度の影響を受け、経時に伴って減少する特性
- (2) 内部抵抗：温度によって大きく影響を受け、経時に伴って増大する特性

### 2.9.6 加速劣化試験

電気二重層キャパシタの劣化を評価する方法として加速試験がある。以下に電気二重層キャパシタの実用的な加速試験の方法を示す<sup>[21]</sup>。

- (1) 温度特性
- (2) 充放電電圧の上昇
- (3) 充放電サイクルの制御
- (4) 充放電電流の制御

充放電サイクルの制御についての試験方法は、充放電を繰り返すサイクル試験と満充電の状態で電圧を保持するフローティング試験の2つの方法がある。充放電電圧が同一で温度上昇を伴う急速充放電がなければ、サイクル試験よりもフローティング試験の方が大きなストレスとなるとの報告もあり<sup>[30]</sup>、このことからフローティング試験はサイクル試験に対する加速試験となる。また、サイクル試験については充電電流を極端に大きくした場合、または休止時間なしに充放電を繰り返すことで発熱が起こる場合があり、それにより温度特性と同じ効果が発生する。このことから、充放電サイクル、充放電電流制御は、温度特性、充放電電圧上昇に集約できる。また、充放電電圧の上昇については、充電電圧と劣化の係数が問題となる。

## 2.9.7 電気二重層キャパシタの耐久性と寿命の評価

電気二重層キャパシタの蓄電機構は化学電池と異なり、化学反応を利用しない物理的な電荷の吸着・脱離であるため基本的に劣化が少なく長寿命が期待される。しかし、使用に伴う特性劣化を避けることは出来ない。よって、耐久性と寿命の評価は重要であり、これまで電気二重層キャパシタでは主にフローティング寿命が検討されてきた<sup>[16][21][28]</sup>。ここで、フローティング寿命とは、「規定温度、定格電圧のフローティングで特性劣化量が規定量に達する時間」と定義されている。この定義に従った試験によって、電気二重層キャパシタの主要特性である静電容量及び内部抵抗の測定を行う。評価方法として電気二重層キャパシタの公的規格である、パワー用電気二重層コンデンサ個別規格(指針)(EIAJ RC-2379)、電気二重層コンデンサの試験方法(EIAJ RC-2377)などがある。RC-2377では、電気二重層コンデンサの試験方法として、以下の条件において、直流電圧を印加し、外観、静電容量、内部抵抗の評価を行う。

- (1) 試験時間：1000 時間又は個別規格の規定値
- (2) 試験温度：カテゴリ上限温度
- (3) 印加電圧：定格電圧又は個別規格の規定値

また、パワー用電気二重層コンデンサを例に挙げると、RC-2379 に試験項目や要求性能が規定されている。耐久性については、温度 60℃で 2000 時間、或いは 70℃で 1000 時間、定格電圧を印加し、外観・静電容量・内部抵抗で要求性能が規定される。具体的には、

- (1) 外観に損傷がない
- (2) 電解液の漏出がない
- (3) 容量変化率で 30%以内
- (4) 内部抵抗が初期規定値の 4 倍以下

を満足することとなっている。しかし、パワー用では使用に伴う特性劣化による内部抵抗の上昇を 1.5~2 倍以下に制限する必要があり、規格以上の厳格さが要求される。更に、パワー用では充放電を繰り返すことから、サイクル寿命を評価する必要もある。サイクル特性を評価する際、その寿命は「規定温度、定格電圧、規定の充放電パターンで充放電操作を繰り返した際、特性劣化量が規定値に達するまでのサイクル数」と定義される。

以上のように、フローティング試験及びサイクル試験ともに電気二重層キャパシタの寿命は主要特性である静電容量と内部抵抗で決定される。各試験の寿命の定義に記されるように、その特性劣化量は基本的に使用されるシステム、負荷側の要求から来る個別の仕様により規定される。



一般的に、電気二重層キャパシタの寿命の定義として初期値の 80%の静電容量（減少率 20%）、200%の内部抵抗（増加率 100%）を寿命に定義することが多くなりつつある。用途により更に厳しい場合もあり、例として、1 秒補償の瞬低装置においては装置の補償時間に対して内部抵抗値の増加が大きく影響し、初期値 200%の内部抵抗値になると補償時間がかなり短縮するため、より厳格な設定が要求される。また、熱的な制約で設計が決まっている多頻度の充放電サイクル負荷の用途でも、温度上昇値の増大を伴った内部抵抗劣化についての要求も厳しくなる。

### 第3章 表面官能基付与処理を行った多孔質導電性材料の細孔特性と表面官能基付与導電性材料を用いた電気二重層キャパシタの特性評価

#### 3.1 はじめに

電気二重層キャパシタは、燃料電池自動車などの始動用電源や無停電電源として利用され始めており、今後市場拡大が期待されている。しかし、問題点としてエネルギー密度が小さく、価格が高いという点があり、それらを克服しなければならない。なお、これまでの研究において導電性材料に通常用いられるアセチレンブラック (AB : Acetylen black) よりもケッチェンブラック (KB : Ketjenblack) を用いた方がより静電容量が高くなることを明らかにしている。なお、電気二重層キャパシタの静電容量の低下や内部抵抗の増加は、電気二重層キャパシタの構成部材 (分極性電極、電解液、電解質及び集電体など) が電気化学的な反応により劣化することで引き起こされる。具体的には、活性炭に存在するカルボキシル基や水酸基などの表面官能基の分解にともなうガスの発生や、電解液や活性炭に含まれる微量の水分の分解による金属の腐食や電解液の分解反応である。

そこで本章では、分極性電極に用いる導電性カーボンブラックである KB を用い、劣化反応の起点となるヒドロキシル基やカルボキシル基に着目した官能基付与・除去処理の調整法について述べ、官能基の付与・除去処理による細孔分布及び比表面積、平均細孔径への影響を BET (Brunauer, Emmet, Teller) 法<sup>[31]</sup>と BJH (Brett, Joyner, Halenda) 法<sup>[32]</sup>により求めることにより導電性カーボンブラックの細孔特性の評価を行った。また、分極性電極に用いる導電性カーボンブラックに表面官能基量の異なる KB を用いて、水系電解液における官能基付与導電性材料を用いた電気二重層キャパシタの特性評価を行った。特性評価には、官能基付与導電性材料の配合比、放電特性、温度特性から導電性材料の官能基が及ぼす影響を検討する。分極性電極の測定方法には、2 電極式の充放電試験と 3 電極式のサイクリックボルタンメトリ (CV : Cyclic Voltammetry) を用いた。充放電試験によって通常の電気二重層キャパシタとしての性能比較を行い、3 電極式の測定では充放電試験だけでは分からない微小な挙動についても検討した。

## 3.2 ケッチェンブラック表面官能基の調整方法

### 3.2.1 官能基付与処理

導電性材料である KB の表面官能基付与サンプルの調整法には、硝酸による液相酸化法を行った。試料として、(株)ケッチェンブラック・インターナショナル社製の KB (EC-600JD) を用いた。まず、表面官能基付与を行った KB は酸素官能基であるヒドロキシ基、カルボキシル基が 5:5 の割合で付与されるように調整を行った。図 3.1 に、表面官能基の構造式を示す。表面官能基付与サンプルとして官能基付与量が異なる 3 種類のサンプルを作製するため、硝酸を所定量秤量し、蒸留水希釈して 0.1 [mol/L] , 0.6 [mol/L] , 1.2 [mol/L] 溶液を調整し、KB 100 [g] を各硝酸水溶液と混合させた。混合させた KB を温度 120~150℃に設定したホットプレート上で 90 分間の酸化反応処理を行い、放置冷却したのち、熱風循環式恒温槽にて 120℃にて 12 時間以上加熱した。さらに 200℃にて 1 時間以上加熱を行い、未反応の硝酸および水分を十分に蒸発させたものを表面官能基付与 KB とした。



図 3.1 表面官能基の構造式

### 3.2.2 官能基除去処理

導電性材料である KB の表面官能基除去サンプルの調整法には、窒素による気相還元法を行った。試料として、(株)ケッチェンブラック・インターナショナル社製の KB (EC-600JD) を用いた。まず KB100 [g] を高温電気炉にセットし、高温電気炉に窒素ガスを 5 [Nm<sup>3</sup>/h] で導入して、窒素ガス雰囲気中で置換する。高温電気炉を昇温させ、反応温度 1000℃にて 4 時間還元反応処理を行った。窒素ガスを導入した高温電気炉内にて放冷させたものを表面官能基除去 KB とした。

## 3.3 表面官能基調整サンプルの性状比較

表 4.1 に表面官能基調整後のサンプル性状を示す。Sample 1 を官能基除去処理した KB, Sample

2 を市販されている KB(EC-600JD)と同等な KB とした。Sample 3, 4, 5 は官能基付与処理した KB とし、官能基付与量はそれぞれ少, 中, 多となっている。表 3.1 に各サンプルの揮発分, pH, DBP (ジブチルフタレート) 吸油量を示す。表 3.1 より、官能基付与量が増加すると揮発分が大きくなっている。揮発分は、試料を 950℃で加熱した際の揮発分を測定し、表面官能基が多くなるほど揮発する成分が多くなるため、官能基付与量が増加したことにより、揮発分も増大する結果が得られた。次に、pH は 25℃の条件下で試料と蒸留水の混合液を pH メータで測定したものである。酸素官能基の付与量が増加したため pH が小さくなるものと考えられる。また、官能基付与量が多くなるに従い DBP 吸油量が減少する。DBP 吸油量は、ストラクチャー (KB 粒子の集合体の発達の度合) の発達を定量的に測定することができ、ストラクチャーが発達しているほど吸油量が大きくなる。そのため、官能基付与量が増加するほどストラクチャーが発達しにくいことが分かる。

表 3.1 サンプル性状

Sample number	揮発分[%]	pH	DBP 吸油量[mL/100g]	備考
Sample 1	1.3	9.0	※	官能基除去処理
Sample 2	1.0	9.7	499	EC600JD
Sample 3	1.7	8.0	497	官能基付与処理(少)
Sample 4	5.9	4.3	418	官能基付与処理(中)
Sample 5	8.1	3.2	383	官能基付与処理(多)

※同一測定条件での測定不可

### 3.4 導電性カーボンブラックの細孔比表面積分布及び、平均細孔径の測定

#### 3.4.1 測定試料

測定する試料として、3.3 節で述べた官能基付与・除去処理を行った 5 種類の KB サンプルと分極性電極試料の評価を行った。分極性電極の材料として(株)宝泉の水蒸気賦活処理を行った活性炭を用いた。また、導電性材料には、官能基付与・除去処理を行った各サンプルを用いた。分極性電極は活性炭と PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、導電性材料を配合し作製する。PTFE はバインダーの役割を果たしている。分極性電極の配合量は PTFE の量を分極性電極の全重量に

対し 5wt%一定とし、KB の配合量を 10wt%とした。配合した後、各試料を 150℃で 1 時間乾燥させ、実験に用いた。

### 3.4.2 測定方法

Micromeritics 社製の自動比表面積/細孔分布測定装置 (Tristar 3000) を用い、細孔分布及び比表面積、平均細孔径を BET (Brunauer, Emmet, Teller) 法と BJH (Brrett, Joyner, Halenda) 法により求めた。BET 法とは試料の表面に吸着占有面積のわかったガス分子を吸着させ、その量から試料の比表面積を、ガス分子の凝縮から細孔分布を測定する方法である<sup>[31]</sup>。

まず試料を冷却後、窒素ガスのように試料と反応を起こしにくいガスを吹き込むと、試料表面にガス分子が吸着し、吹き込むガスの量を増やすと試料表面はガス分子で覆われる。表面全体がガス分子で覆われた後は、ガス分子の上にさらにガス分子が重なって多層吸着する。この様子は、圧力の変化に対する吸着量の変化として表現できる。ただし、このままでは単分子層吸着量、つまり試料表面の一層だけのガス分子の量を正確に読み取ることはできない。一層目の吸着から、多層吸着に移行する過程の情報に対して、式(3.1)に示す、「BET 式」(一定温度で吸着平衡状態であるとき、吸着平衡圧  $P$  と、その圧力での吸着量  $V$  の関係) を適用することにより、正確に単分子層吸着量を計算することができる。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left( \frac{C-1}{V_m C} \right) \left( \frac{P}{P_0} \right) \cdots (3.1)$$

ただし、 $P_0$  : 飽和蒸気圧

$V_m$  : 単分子層吸着量、気体分子が固体表面で単分子層を形成した時の吸着量

$C$  : 吸着熱などに関するパラメータ  $> 0$

また、この関係式の  $P/P_0$  は 0.05~0.35 の範囲で成立する。

実際の測定には、ガス分子一個の占める断面積が分かっているガスを用い、単分子層吸着量にガス分子一個の占める断面積をかけて試料の表面積を求める。さらに試料表面にガス分子が何層も吸着していくうちに、細孔、つまり試料表面に存在する微細な穴の中にガス分子が凝縮する。このとき、大量のガス分子が気体から液体に変化するので、細孔内で凝縮が起こったかどうかは、ガス分子の吸着量の増加から分かる。凝縮が起こったときの圧力値は、細孔の大きさと相関があることが知られている。また、吸着量の増加は細孔の内容積に比例しているため、吸着量と  $P/P_0$  のグラフから細孔の容積の分布、つまり細孔分布を求めることができる。

### 3.4.3 官能基付与・除去処理を行ったケッチェンブラックサンプルの比較

表 3.2 に各 Sample の比表面積，細孔容積，平均細孔径を，図 3.2 に各 Sample の窒素吸着等温線を示す。表 3.2 に示したように，各 Sample の比表面積は官能基付与量が増加するにつれ比表面積，細孔容積が小さくなる結果が得られた。これは，官能基の付与・除去により活性炭の凝集性が変化したことや官能基が立体的な障害となり細孔を塞ぎ，窒素ガスの吸着を妨げたことによると考えられる。KB に付与した官能基は，ヒドロキシ基，カルボキシル基の 2 種類となるが，細孔を塞ぐことになった官能基としてはカルボキシル基の影響が大きいと考えられる。カルボキシル基は，ヒドロキシ基と比較して分子構造が大きいため立体的な障害を引き起こしやすいと考えられる。

次に，図 3.3 に各 KB の細孔径分布を示す。図 3.3 から，いずれの Sample もメソ孔を非常に多く有していることが分かる。特にイオンの吸着に重要であるメソ孔のうち細孔径の小さい領域においても，メソ孔の割合が非常に多いことが分かる。また，細孔径の大きい領域のメソ孔も十分にあり，イオンが細孔径の小さい領域のメソ孔あるいはマイクロ孔に到達する手助けができると考えられる。これは，図 3.4 からわかるように KB 粒子が中空構造をしているためであり，官能基付与・除去処理を行っても，細孔径分布にほとんど変化を与えないが，細孔径 0~20 [nm] の小さな細孔が減少する傾向が見られた。

これらのことから各 Sample は導電性材料として十分な特性を備えていることが分かった。

表 3.2 導電性材料の比表面積，細孔容積，平均細孔径

Conducting material	BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Average pore diameter [nm]
Sample 1	1316	3.02	8.99
Sample 2	1307	2.55	7.64
Sample 3	1281	2.46	7.65
Sample 4	1228	2.31	8.06
Sample 5	1168	2.02	7.50

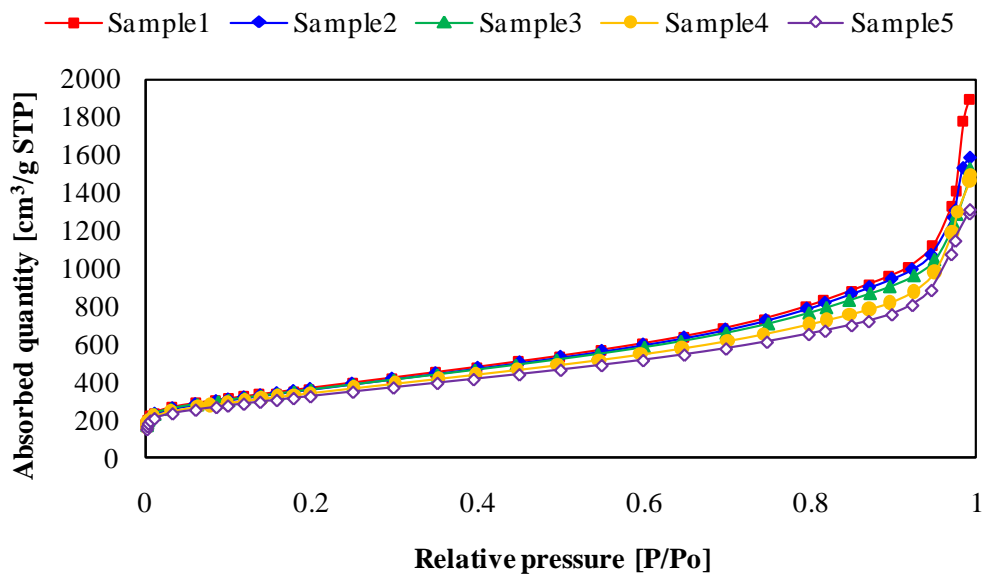


図 3.2 各 Sample の窒素吸着等温線

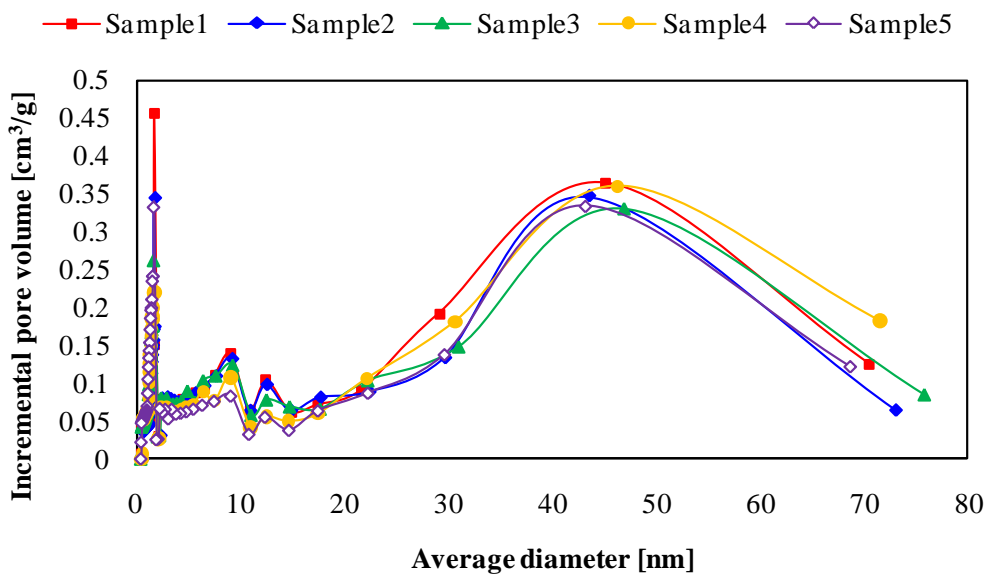


図 3.3 各 Sample の細孔径分布

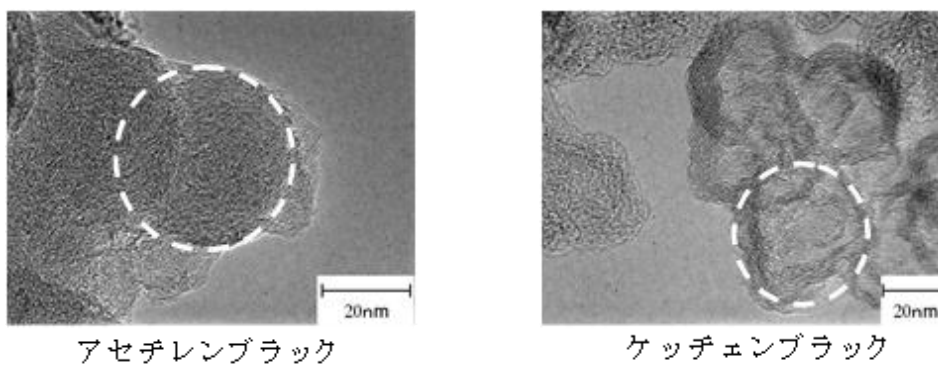


図 3.4 導電性カーボンブラックの TEM 写真

### 3.4.4 ケッチェンブラック配合電極の比較

表 3.3 に導電性材料を配合した各試料の比表面積, 細孔容積, 平均細孔径を, 図 3.5 に各 Sample を配合した各試料の窒素吸着等温線を示す。表 3.3 に示すように, KB の官能基付与量が多い試料ほど比表面積が小さくなる。これは, 各 KB 単体の結果と同様な影響からであると考えられ, 妥当な値が得られたものとする。

図 3.6 に, 各 Sample を配合した各試料の細孔径分布を示す。図 3.6 から各試料で細孔径分布に大きな相違がない結果が得られた。このことから, 導電性材料の官能基付与量による細孔径分布への大きな影響はないことが分かった。

表 3.3 配合後の比表面積, 細孔容積, 平均細孔径

Conducting material	BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Average pore diameter [nm]
Sample 1	1949	1.55	3.81
Sample 2	1934	1.51	3.73
Sample 3	1910	1.52	3.81
Sample 4	1899	1.41	3.63
Sample 5	1874	1.47	3.71

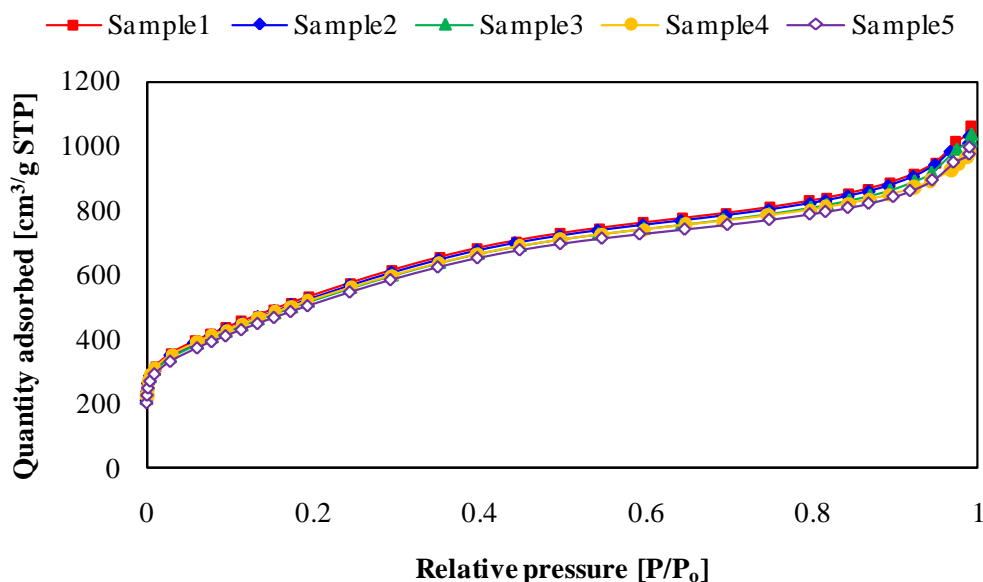


図 3.5 各 Sample を配合した各試料の窒素吸着等温線



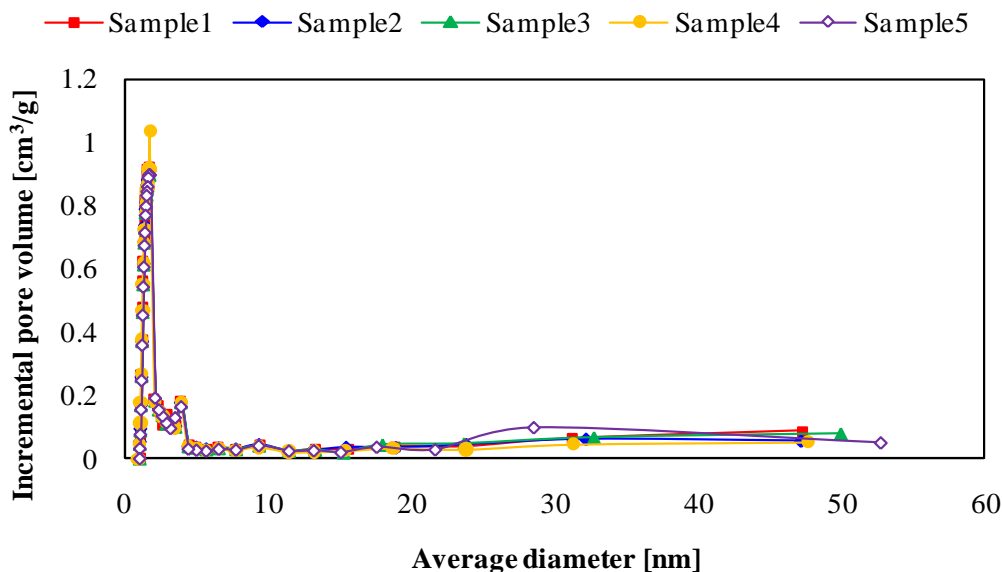


図 3.6 導電性材料を配合した各試料の細孔径分布

### 3.5 官能基付与導電性材料の配合比

#### 3.5.1 分極性電極の作製

分極性電極の材料として(株)宝泉の水蒸気賦活処理を行った比表面積 2000 [m<sup>2</sup>/g] 程度の活性炭を用いた。また、導電性材料には官能基付与・除去処理を行った 5 種類の KB を用いた。分極性電極は活性炭とポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoroethylene : PTFE)、導電性材料を配合し作製する。ここで、PTFE はバインダーの役割を果たしている。表 3.4 に分極性電極構成材料の配合比を示す。分極性電極の配合量は PTFE の量を分極性電極の全重量に対し 5wt%一定とし、各 KB の配合量を 5wt%、10wt%、15wt%、20wt%の 4 パターンとした。配合した後、各試料を 150°C で 1 時間乾燥し、熱プレス機で直径 10 [mm]、厚さ 550 [μm] の大きさに圧粉成型して作製した。その電極を電解液に浸した状態で 30 分間減圧脱気処理を行った後、実験に用いた。

表 3.4 分極性電極構成材料の配合比

Condition	Mass ratio		
	Activated carbon	Ketjen black	PTFE
5wt%	9.0	0.5	0.5
10wt%	8.5	1.0	0.5
15wt%	8.0	1.5	0.5
20wt%	7.5	2.0	0.5

### 3.5.2 エネルギー換算法

キャパシタに蓄えられるエネルギー量を測定して、その値から等価な静電容量を算出すれば、任意の用途で利用できる蓄電量の正確な値が得られる。満充電電圧  $V_m$  [V] から 0 [V] までの放電カーブを積分して全放電エネルギー  $U$  [J] を得る。図 3.7 のような充放電特性の場合、内部抵抗による最初の電圧降下分を  $V_a$  [V] とすると、実電圧  $V_c$  [V] は、

$$V_c = V_m - V_a \quad [\text{V}] \quad \dots (3.2)$$

で表される。式(3.2)より静電容量は、

$$U = \frac{1}{2} CV^2 \quad [\text{J}] \quad \dots (3.3)$$

$U$ : 放電時の出力エネルギー [J]     $C$ : 静電容量 [F]     $V$ : 電圧 [V]

の関係から、

$$C = \frac{2U}{V_c^2} \quad [\text{F}] \quad \dots (3.4)$$

で得られる。この方法を「エネルギー換算法」という<sup>[9]</sup>。

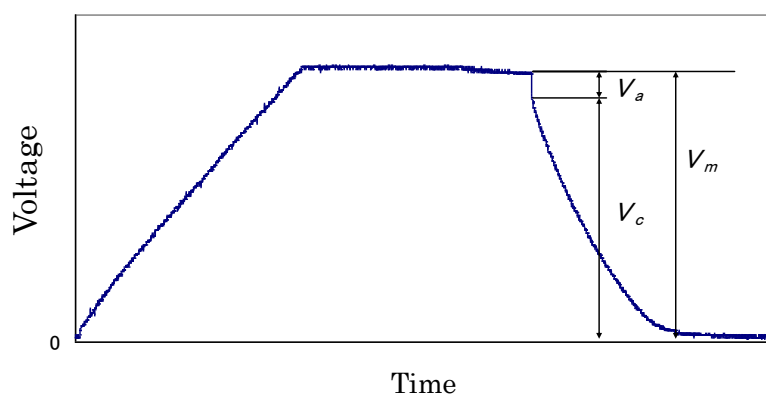


図 3.7 エネルギー換算法に用いるパラメータの定義

### 3.5.3 サイクリックボルタンメトリ

2つの電極を電解液に浸して2極間に電圧を印加し、ある一定の値に達したとき正側の電極では酸化反応、負側の電極では還元反応が同時に起こり電流が流れる。ここで、作用電極（WE：Working Electrode）で起こる反応のみに注目している場合でも、対極（CE：Counter Electrode）の反応が起こりにくければ作用電極の反応も進まず、WEの反応のみに注目することが困難になる。そこで、作用電極で起こる現象のみを調べるために第3の電極である参照電極（RE：Reference Electrode）を1本挿入すると、酸化反応、還元反応を分けて観測することが可能になる。このとき、作用電極に電位を加え、電位と流れる電流との関係を測定する方法をボルタンメトリといい、調べたい電極の電位をある一定範囲で直線的に繰り返し変化させ、流れるアノード電流とカソード電流の大きさを測定する方法をサイクリックボルタンメトリ（CV：Cyclic Voltammetry）法という<sup>[33]</sup>。このCV法を用いて得られた結果をサイクリックボルタモグラムといい、この例を図3.8に示す。この結果から静電容量を算出する。

静電容量  $C$  [F] は、以下のようにして算出される。

$$C = \frac{Q}{V} \quad \dots (3.5)$$

$$Q = I \times t \quad \dots (3.6)$$

式(3.5)において、 $Q$  は式(3.6)によって求められた  $Q$  の絶対値( $|Q|$ )をすべて足し合わせたものである。そして、 $C$  の単位は [F] であるので、[F/g] にするために  $C$  を分極性電極の質量  $m$  [g] で割る。これまでの式をまとめると、静電容量  $C'$  [F] が算出される。

$$C' = \frac{Q}{V \times m} \quad \dots (3.7)$$

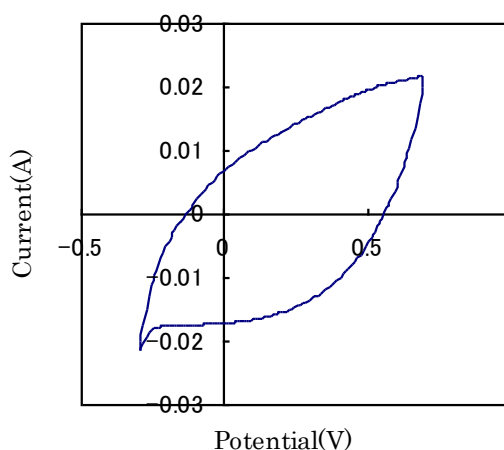


図 3.8 サイクリックボルタモグラム

### 3.5.4 試作キャパシタと電解液

図 3.9 に HS セルの内部の構造と断面を示す。図 3.9 のように電気二重層キャパシタを構成する。集電極とリード線には白金を用いた。セパレータはガラスファイバを用いた。セルを押さえるバネは 5 [kg]を使用した。充放電試験での水系電解液は 7.11 [mol/L] の希硫酸を用いた。図 3.10 に装置の構成を示す。CV 法での水系電解液は 0.5 [mol/L] の希硫酸を用いた。これは充放電試験と同濃度の電解液を用いると塩橋の劣化が著しいため、低濃度のものを用いている。

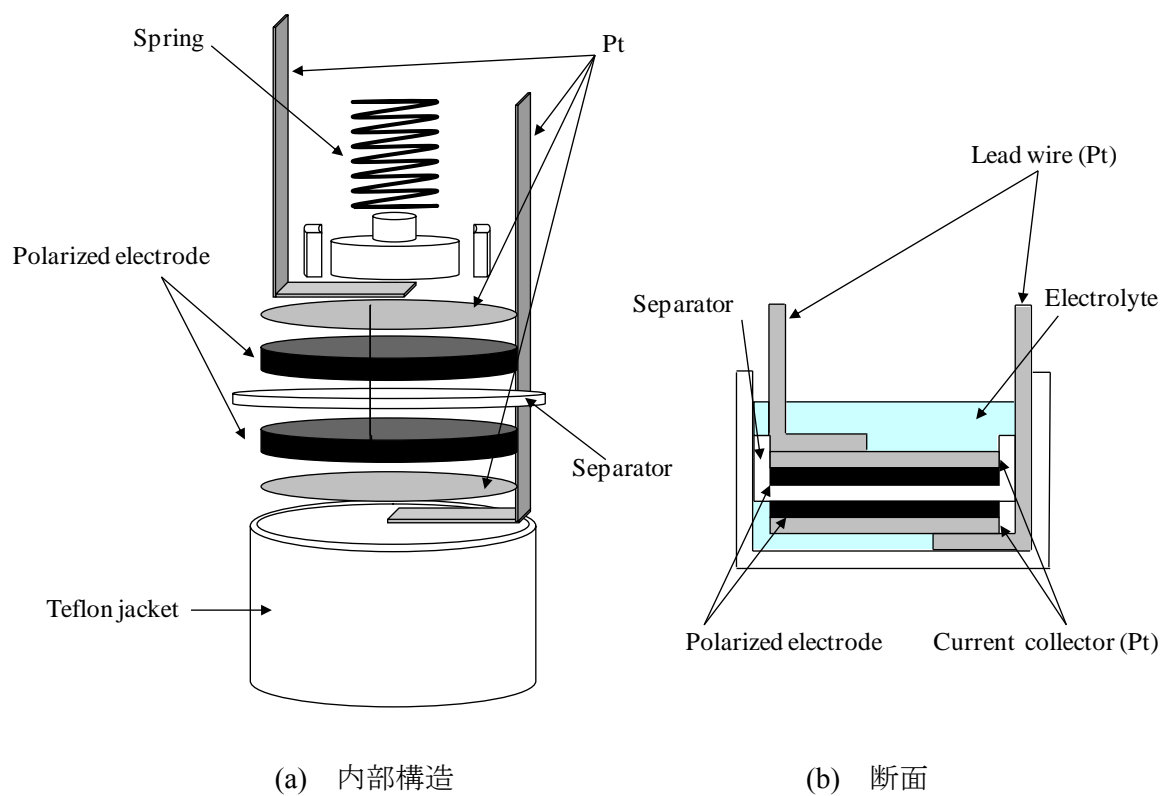


図 3.9 HS セルの内部構造と断面

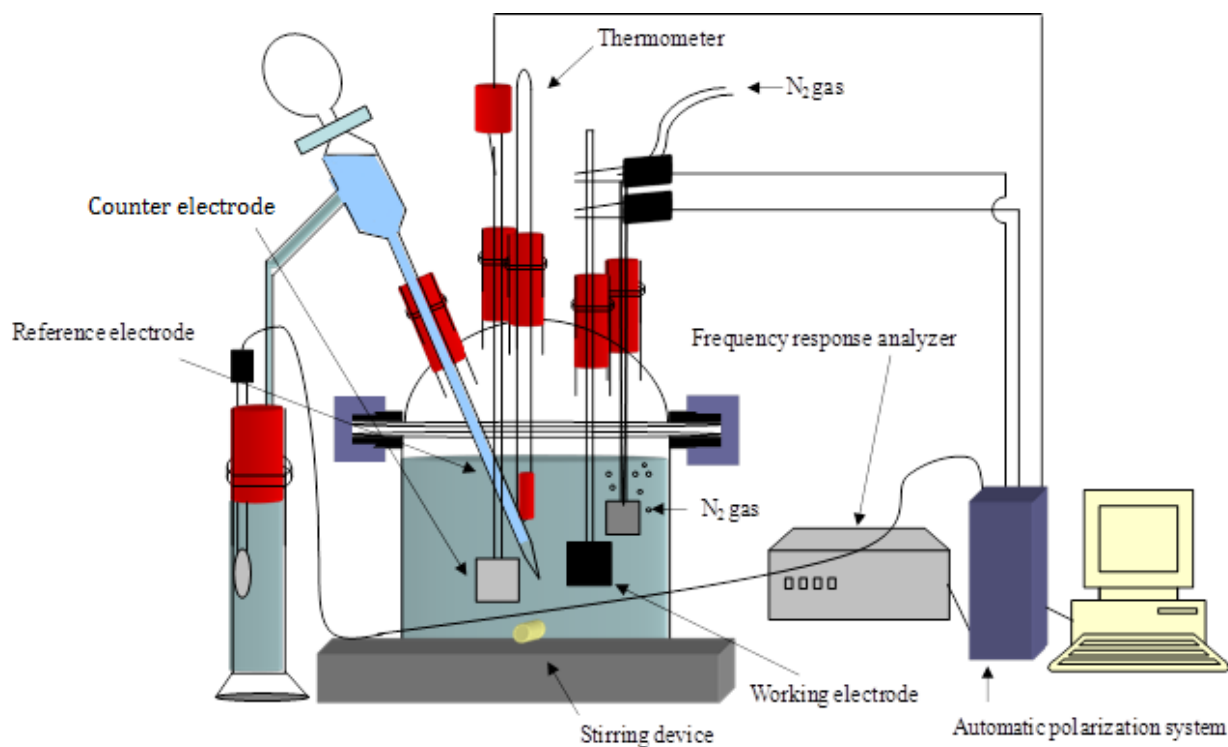


図 3.10 CV 装置の構成

### 3.5.5 実験方法

充放電試験と CV 法を用いて静電容量と内部抵抗の測定を行った。充放電試験には (株) パワーシステム製の充放電試験装置 (CDT510-4) を、CV 法には (株) 北斗電工製の電気化学測定システム (HZ-5000) を用いた。充放電試験による静電容量、内部抵抗の測定条件を表 3.5 に、CV 及び交流インピーダンス法による静電容量と内部抵抗の測定条件を表 3.6 に示す。充放電試験における静電容量の算出にはエネルギー換算法を用い、内部抵抗の算出は放電時間の 10% までの放電曲線を最小二乗法で直線近似したのち、放電開始時の電圧降下との交点より求めた。CV 法における静電容量は測定で得られるサイクリックボルタモグラムより算出した。電解液の温度は充放電試験では、福島工業社製の低温インキュベータ (FMU-0351) を、CV 法では (株) アズワン製の低温インキュベータ (CSB-900N series-2) を用い定温とした。

表 3.5 充放電試験における測定条件

電解液 (濃度)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7.11 [mol/L])
電解液温度 °C	20
充電電圧 [V]	1.0
充電電流 [mA]	100
電圧印加時間 [s]	600
放電電流 [mA]	100

表 3.6 サイクリックボルタンメトリにおける測定条件

電解液 (濃度)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5 [mol/L])
電解液温度 °C	20
第 1 設定電圧 [V]	-0.2
第 2 設定電圧 [V]	0.8
掃引速度 [mV/s]	10
周波数 [Hz]	0.01~20000
サイクル数	3

### 3.5.6 各導電性材料配合比における比表面積, 細孔容積

表 3.7 に Sample 1 配合電極, 表 3.8 に Sample 2 配合電極, 表 3.9 に Sample 3 配合電極, 表 3.10 に Sample 4 配合電極, 表 3.11 に Sample 5 配合電極における比表面積と細孔容積を, 表 3.12 に導電性材料 5wt%配合試料, 表 3.13 に導電性材料 10wt%配合試料, 表 3.14 に導電性材料 15wt%配合試料, 表 3.15 に導電性材料 20wt%配合試料における比表面積と細孔容積をそれぞれ示す。表 3.7 から表 3.11 より, 分極性電極の導電性材料の割合が増加するにつれ比表面積が減少していることが分かる。これは, 各 KB の比表面積が 1200 [m<sup>2</sup>/g] 程度であるのに対して, 活性炭の比表面積は 2000 [m<sup>2</sup>/g] 程度であるためである。そのため, 各 KB の配合量が増加すると比表面積が減少するものと考えられる。

次に, 表 3.12 から表 3.15 より, 分極性電極における導電性材料の配合比が同じでも, 官能基付与量が多い導電性材料を用いることにより比表面積が減少することが分かる。官能基付与量が多い導電性材料ではその比表面積が小さくなるため, 導電性材料の配合比が同じでも, 官能基付与量が多い導電性材料を配合した方が比表面積が小さくなるためである。

表 3.7 Sample 1 配合電極における比表面積と細孔容積

Conducting material	BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Average pore diameter [nm]
Sample 1 5wt%	2028	1.52	3.75
Sample 1 10wt%	1949	1.55	3.81
Sample 1 15wt%	1946	1.49	3.75
Sample 1 20wt%	1894	1.50	3.85

表 3.8 Sample 2 配合電極における比表面積と細孔容積

Conducting material	BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Average pore diameter [nm]
Sample 2 5wt%	2010	1.48	3.67
Sample 2 10wt%	1934	1.51	3.73
Sample 2 15wt%	1918	1.42	3.62
Sample 2 20wt%	1870	1.65	4.23

表 3.9 Sample 3 配合電極における比表面積と細孔容積

Conducting material	BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Average pore diameter [nm]
Sample 3 5wt%	2000	1.50	3.74
Sample 3 10wt%	1910	1.52	3.81
Sample 3 15wt%	1908	1.59	4.06
Sample 3 20wt%	1855	1.60	4.20

表 3.10 Sample 4 配合電極における比表面積と細孔容積

Conducting material	BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Average pore diameter [nm]
Sample 4 5wt%	1963	1.45	3.68
Sample 4 10wt%	1899	1.41	3.63
Sample 4 15wt%	1898	1.56	4.04
Sample 4 20wt%	1849	1.67	4.25

表 3.11 Sample 5 配合電極における比表面積と細孔容積

Conducting material	BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Average pore diameter [nm]
Sample 5 5wt%	1899	1.40	3.69
Sample 5 10wt%	1874	1.47	3.71
Sample 5 15wt%	1864	1.46	3.89
Sample 5 20wt%	1846	1.49	3.98

表 3.12 導電性材料 5wt%配合試料における比表面積と細孔容積

Conducting material	BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Average pore diameter [nm]
Sample 1	2028	1.52	3.75
Sample 2	2010	1.48	3.67
Sample 3	2000	1.50	3.74
Sample 4	1963	1.45	3.68
Sample 5	1899	1.40	3.69

表 3.13 導電性材料 10wt%配合試料における比表面積と細孔容積

Conducting material	BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Average pore diameter [nm]
Sample 1	1949	1.55	3.81
Sample 2	1934	1.51	3.73
Sample 3	1910	1.52	3.81
Sample 4	1899	1.41	3.63
Sample 5	1874	1.47	3.71

表 3.14 導電性材料 15wt%配合試料における比表面積と細孔容積

Conducting material	BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Average pore diameter [nm]
Sample 1	1946	1.49	3.75
Sample 2	1918	1.42	3.62
Sample 3	1908	1.59	4.06
Sample 4	1898	1.56	4.04
Sample 5	1864	1.46	3.89

表 3.15 導電性材料 20wt%配合試料における比表面積と細孔容積

Conducting material	BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Average pore diameter [nm]
Sample 1	1894	1.50	3.85
Sample 2	1870	1.65	4.23
Sample 3	1855	1.60	4.20
Sample 4	1849	1.67	4.25
Sample 5	1846	1.49	3.98



### 3.5.7 充放電試験における実験結果

図 3.11 に Sample 1 配合電極，図 3.12 に Sample 2 配合電極，図 3.13 に Sample 3 配合電極，図 3.14 に Sample 4 配合電極，図 3.15 に Sample 5 配合電極の静電容量をそれぞれ示す。図 3.16 には各 Sample 配合電極の静電容量，表 3.16 に各 Sample 配合電極の内部抵抗を示す。これらの図から，導電性材料配合量により静電容量の増減が見られることが分かる。Sample 1，Sample 2 配合電極での静電容量では，導電性材料の配合比が増加すると静電容量が減少する結果が得られた。しかし，Sample 3，4，5 配合電極で静電容量の減少から傾向が変化しており，特に，Sample 5 配合電極では，導電性材料の配合比が増加すると若干ではあるが静電容量が増大した。静電容量の増減は，主に，比表面積の大きさに影響される。この実験結果を，表 3.7 に示した各 Sample 配合電極の比表面積と照らし合わせると，導電性材料の配合比が増加すると分極性電極の比表面積は減少する。また，官能基を除去した Sample 1 配合電極では，分極性電極の比表面積の減少と共に静電容量も減少している。このことから，静電容量の増減に導電性材料の官能基の影響が表れたものと考えられる。

導電性材料の官能基付与量による静電容量への影響を見るため，図 3.16 に各 Sample 配合電極の静電容量をまとめた。図 3.16 より，静電容量は分極性電極の比表面積に影響しているため全体的に低下していることがわかる。しかし，導電性材料 20wt% 配合電極では，官能基付与量が増加するに伴い，静電容量も徐々に増大している。このことから，充放電試験における導電性材料の官能基の影響は，分極性電極に対する官能基の割合が多い場合に強く影響し，静電容量を大きくすると考えられる。

また，表 3.16 より，内部抵抗は導電性材料の配合量や，官能基付与量の変化に対し，ほとんど変化しないことがわかる。つまり，水系電解液を用いた EDLC の充放電試験においては導電性材料の官能基付与量は内部抵抗に影響を与えないと考えられる。

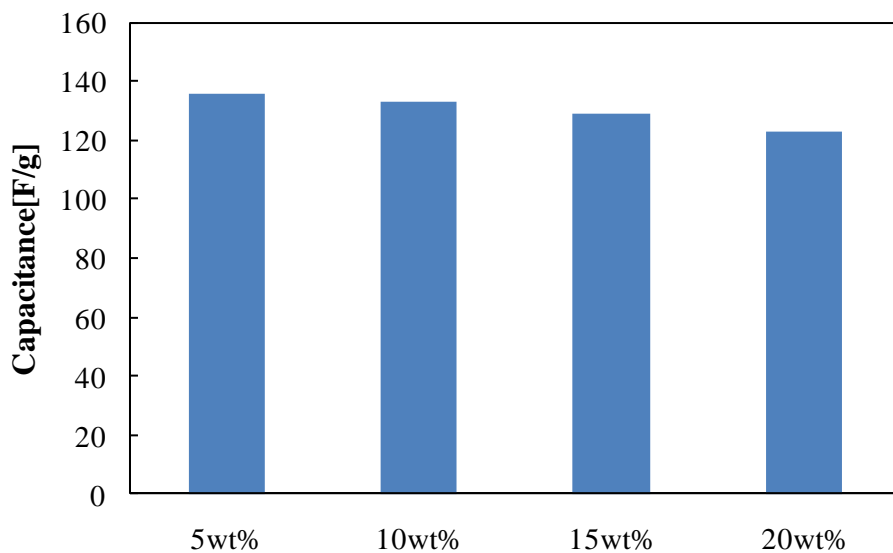


図 3.11 Sample 1 配合電極における静電容量

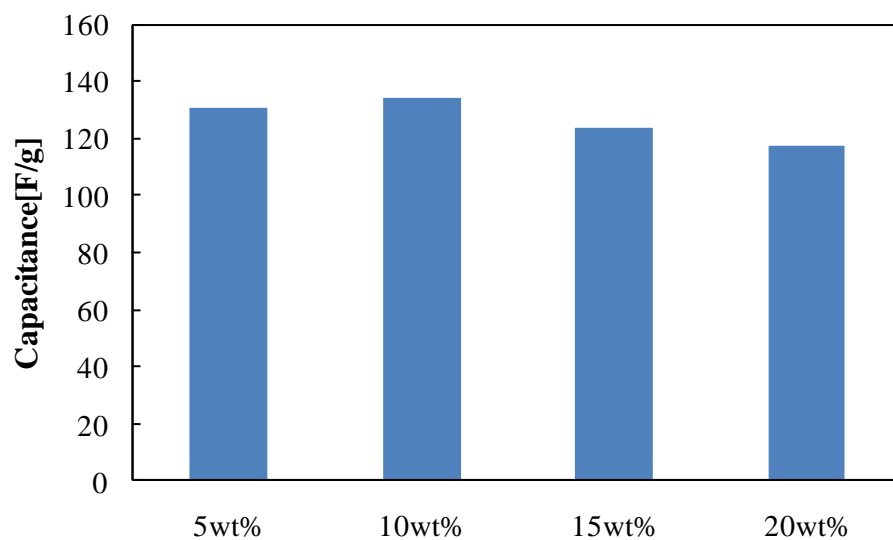


図 3.12 Sample 2 配合電極における静電容量

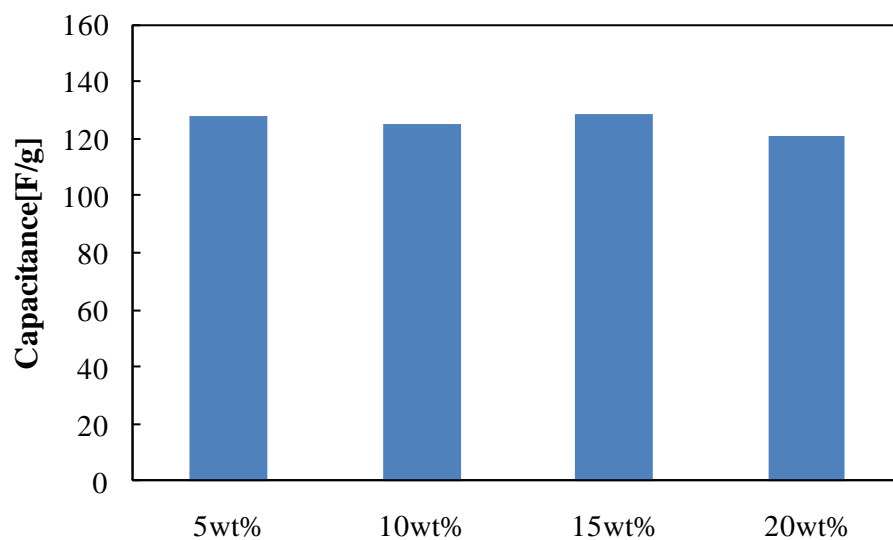


図 3.13 Sample 3 配合電極における静電容量

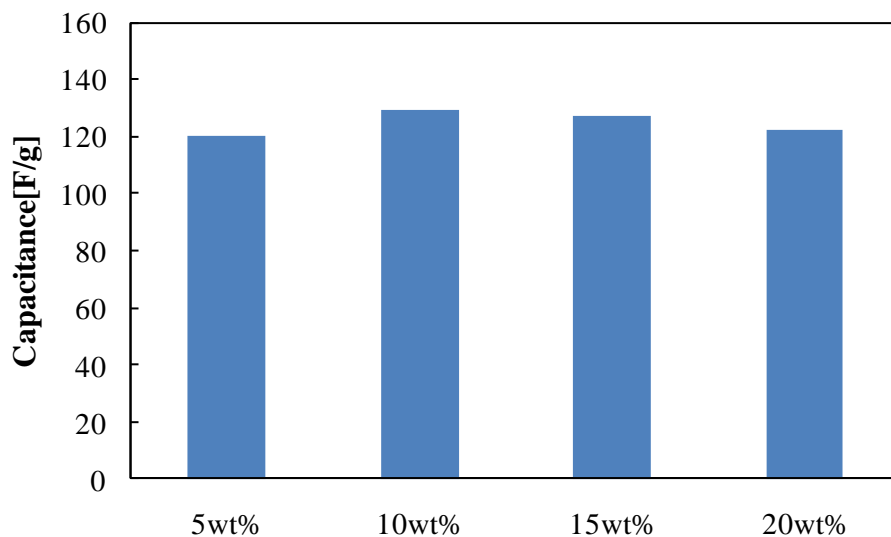


図 3.14 Sample 4 配合電極における静電容量

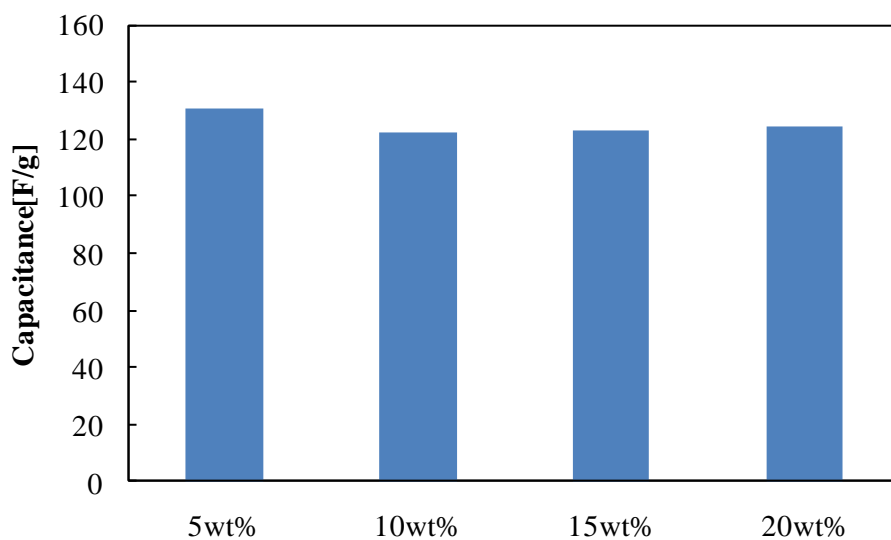


図 3.15 Sample 5 配合電極における静電容量

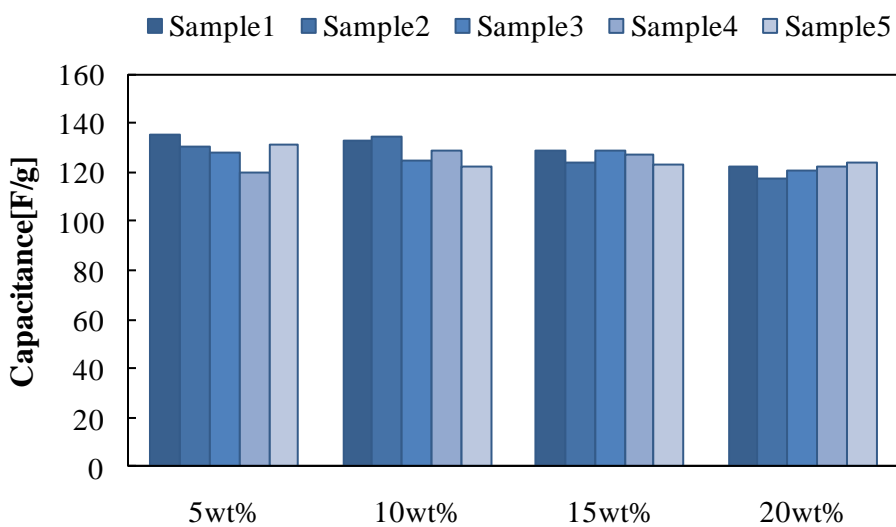


図 3.16 各 Sample 配合電極における静電容量

表 3.16 各 Sample 配合電極における内部抵抗

	Internal resistance[ $\Omega$ ]			
	5wt%	10wt%	15wt%	20wt%
Sample 1	0.40	0.39	0.41	0.44
Sample 2	0.43	0.38	0.44	0.40
Sample 3	0.47	0.35	0.39	0.45
Sample 4	0.44	0.45	0.40	0.45
Sample 5	0.45	0.39	0.47	0.46

### 3.5.8 CV 法における実験結果

図 3.17 に導電性材料 5wt%配合電極, 図 3.18 に導電性材料 10wt%配合電極, 図 3.19 に導電性材料 15wt%配合電極, 図 3.20 に導電性材料 20wt%配合電極の CV から得られたサイクリックボルタモグラムを示し, 図 3.21 に各 Sample 配合電極の静電容量をまとめた。これらのサイクリックボルタモグラムより, 導電性材料の官能基付与量に伴い, サイクリックボルタモグラムが徐々に変化する傾向にあることが分かる。ここで, 表面官能基の影響が最も大きいと考えられる図 3.20 の導電性材料 20wt%配合電極のサイクリックボルタモグラムを見ると, 図中に示す酸化反応 (Oxidation) 還元反応 (Reduction) の部分で, 導電性材料の官能基付与量の増加に伴い酸化のピーク値と還元のピーク値の増加と, ピーク時の電位の変化が観測できる。この部分に表面官能基の影響が強く現われていると考えられる。

この導電性材料の官能基付与による静電容量への影響を調べるため, 図 3.17 から図 3.20 の各導電性材料配合電極のサイクリックボルタモグラムから算出した静電容量を見ると, 導電性材料配合量により静電容量の増減が見られることが分かる。Sample 1 配合電極での静電容量では, 導電性材料の配合比が増加すると静電容量が減少する結果が得られた。しかし, Sample 2, 3, 4, 5 配合電極では, 官能基付与量の増加とともに, 配合比の増加が徐々に静電容量を増加させる結果となった。特に, Sample 5 配合電極では, 導電性材料の配合比の増加が顕著に静電容量を増加させた。

静電容量の増減は, 主に, 比表面積の大きさに影響される。この実験結果を, 表 3.7 に示した各 Sample 配合電極の比表面積と比較すると, 導電性材料の配合比が増加すると分極性電極の比表面積は減少する。このことは官能基を除去した Sample 1 配合電極において, 分極性電極の比表面積の減少と共に静電容量も減少していることから明らかである。また, 図 3.21 より導電性材料 5wt%配合電極では, 官能基付与量の増加に伴い静電容量が減少している。しかし, 導電

性材料 10wt%, 15wt%, 20wt%配合電極と, 官能基付与量が増加するに伴い, 静電容量も徐々に増大している。導電性材料 5wt%配合電極では分極性電極の比表面積の変化による静電容量の変動であると考えられ, 導電性材料の配合量が増加した場合においては, 導電性材料の配合量の増加に伴い官能基付与量の多いサンプルで静電容量が増大する結果が得られた。すなわち, 静電容量の増大は, 導電性材料の官能基による影響であることが考えられる。

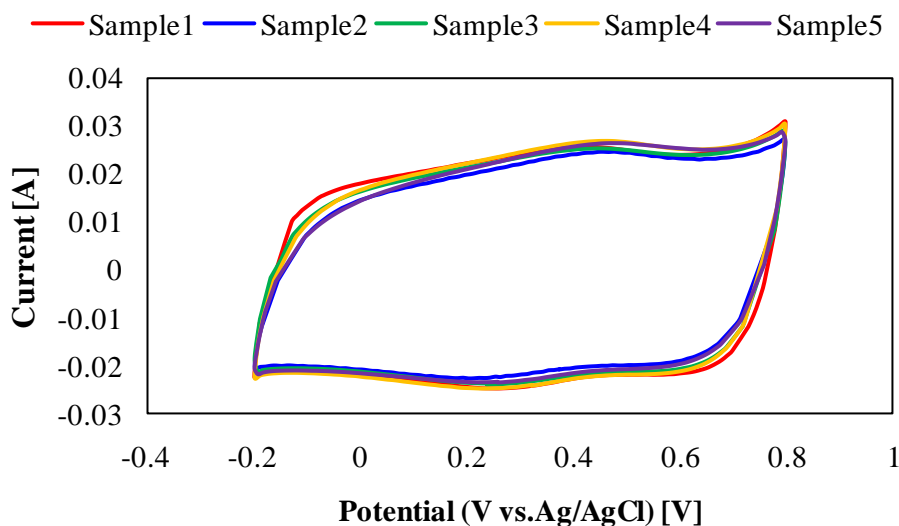


図 3.17 導電性材料 5wt%配合電極におけるサイクリックボルタモグラム

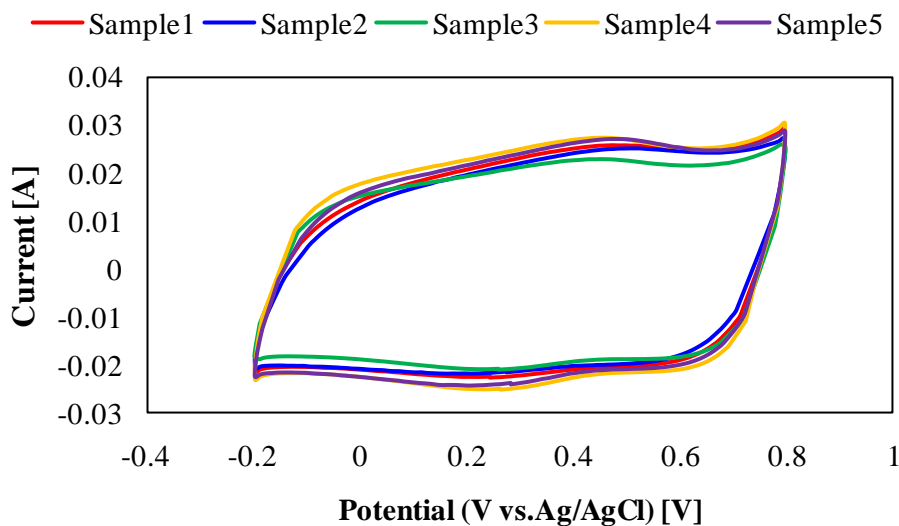


図 3.18 導電性材料 10wt%配合電極におけるサイクリックボルタモグラム

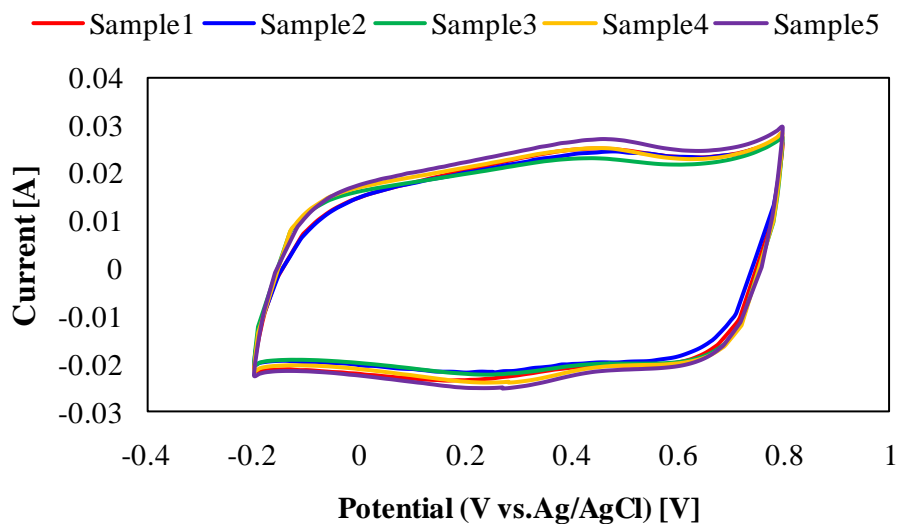


図 3.19 導電性材料 15wt%配合電極におけるサイクリックボルタモグラム

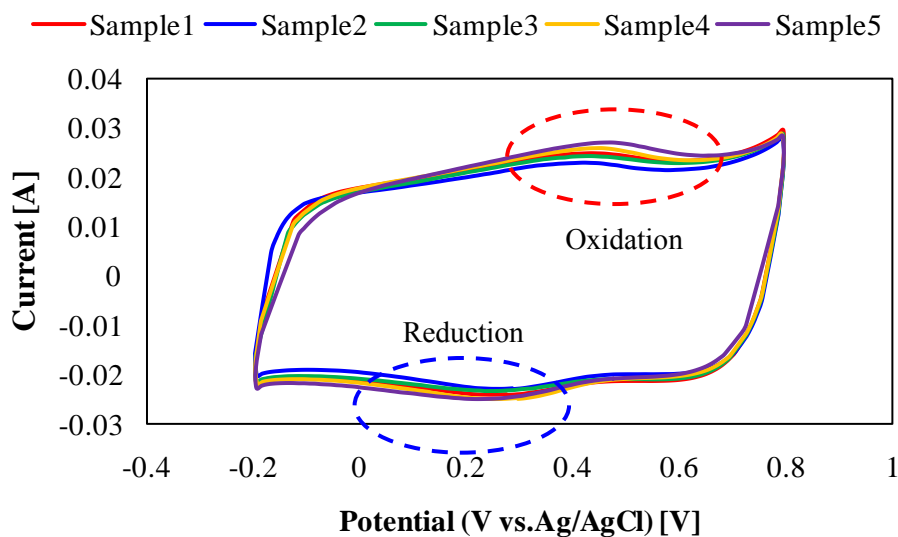


図 3.20 導電性材料 20wt%配合電極におけるサイクリックボルタモグラム

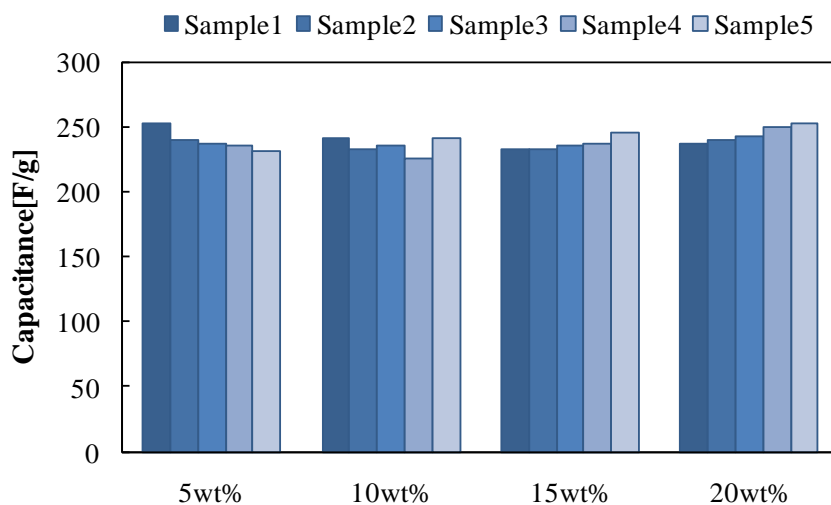


図 3.21 各 Sample 配合電極における静電容量

### 3.5.9 充放電試験と CV 法での実験結果の比較

充放電試験と CV 法による実験結果は、ともに導電性材料の配合量の増加、官能基付与量の増加に伴って静電容量が増加した。これは導電性材料の官能基の存在により、電極と電解液との湿潤性が向上したこと、また、ファラデー反応による静電容量の増加と考えられる。また、充放電試験と CV 法とでは、CV 法での評価の方がより官能基の影響を強く受けていることが分かった。これは、測定方法の違いに起因するものと考えられる。充放電試験では、定電流での充放電を行うため電荷が電極表面に蓄えられやすくなるのに対し、CV 法では、電位走査により時間をかけ測定を行うため、電荷が細孔の奥深くにも蓄えられやすくなる。官能基は導電性材料に付与しているため、活性炭に配合し分極性電極を作製すると、その分極性電極表面や細孔内部に官能基が存在することになる。そのため、細孔内部に電荷が蓄えられやすい CV 法において配合された導電性材料の官能基の影響が強く現れたと考えられる。

## 3.6 官能基付与導電性材料を用いた電気二重層キャパシタの温度特性

### 3.6.1 分極性電極の作製

分極性電極の材料として（株）宝泉の水蒸気賦活処理を行った活性炭を用いた。また、導電性材料には、官能基付与・除去処理を行った 5 種類の KB を用いた。分極性電極は活性炭と PTFE、導電性材料を配合し作製する。分極性電極の配合量は PTFE の量を分極性電極の全重量に対し 5wt%一定とし、各 KB の配合量を 10wt%とした。配合した後、各試料を 150℃で 1 時間乾燥し、熱プレス機で直径 10 [mm]、厚さ 550 [μm] の大きさに圧粉成型して作製した。その電極を電解液に浸した状態で 30 分間減圧脱気処理を行った後、実験に用いた。

### 3.6.2 実験方法

充放電試験と CV 法を用いて静電容量と内部抵抗の測定を行った。充放電試験には（株）パワーシステム製の充放電試験装置（CDT510-4）を、CV 法には（株）北斗電工製の電気化学測定システム（HZ-5000）を用いた。充放電試験による静電容量、内部抵抗の測定条件は、充放電試験による静電容量、内部抵抗の測定条件を表 3.17 に、CV 法による静電容量と内部抵抗の測定条件

を表 3.18 に示す。充放電試験における静電容量の算出にはエネルギー換算法を用い、内部抵抗の算出は放電時間の 10%までの放電曲線を最小二乗法で直線近似したのち放電開始時の電圧降下との交点より求めた。CV 法における静電容量は測定で得られるサイクリックボルタモグラムより算出した。電解液の温度は充放電試験では、福島工業社製の低温インキュベータ (FMU-0351) を、CV 法及び交流インピーダンス法では (株) アズワン製の低温インキュベータ (CSB-900N series-2) を用いた。

表 3.17 充放電試験における測定条件

電解液 (濃度)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7.11 [mol/L])
電解液温度 [°C]	0~50
充電電圧 [V]	1.0
充電電流 [mA]	100
電圧印加時間 [s]	600
放電電流 [mA]	100

表 3.18 CV 法における測定条件

電解液 (濃度)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5 [mol/L])
電解液温度 [°C]	0~80
第 1 設定電圧 [V]	-0.2
第 2 設定電圧 [V]	0.8
掃引速度 [mV/s]	10
周波数 [Hz]	0.01~20000
サイクル数	3

### 3.6.3 充放電試験における実験結果

図 3.22 に電解液温度に対する各 Sample 配合電極の静電容量を、図 3.23 に電解液温度に対する各 Sample 配合電極の内部抵抗をそれぞれ示す。図 3.22 の電解液温度に対する静電容量より、温度上昇に伴い各 Sample 配合電極どれに対しても静電容量の増加が得られた。これは温度の上昇に伴い電解液の粘度が減少したためであると考えられる。電解液の粘度は指数関数的に減少するため、イオンが移動しやすくなり、分極性電極へのより効率の良いイオンの吸着が出来たものと考えられる。その結果、静電容量の増大に繋がった。この分極性電極に対するイオンの吸着効率が電解液の温度上昇により高くなったことは、図 3.23 の電解液温度に対する内部抵抗からも見



ることができる。電解液の温度上昇により、分極性電極のイオンの吸着がより効率良くなったため、内部抵抗は減少した。

次に、導電性材料の官能基付与量に対する影響を検討する。静電容量に対する影響は、図 3.22 より、電解液の温度の上昇に対する官能基付与量による静電容量の増加率は、どの Sample 配合電極においても約 26%とそれほど大きな違いがないことが分かった。そのため、電解液温度に対する導電性材料の官能基付与量の静電容量への影響はほとんどないと考えられる。また、内部抵抗に対する影響は、図 3.23 より、官能基を付与した Sample 配合電極の内部抵抗が、官能基を除去した Sample 1 配合電極より小さくなっている。これは、導電性材料の官能基の存在により、分極性電極と電解液の湿潤性が向上したため、イオンが吸着しやすくなったものと考えられる。ここで、水系電解液のイオン径は非常に小さいため、水系電解液を用いた場合の EDLC の内部抵抗は低いという特性がある。本実験結果においても、各 Sample 配合電極の内部抵抗は、非常に低い抵抗値が得られている。そのため、この内部抵抗もほぼ同等の値であり、導電性材料の官能基付与量による内部抵抗の影響はあまり大きくないと考えられる。

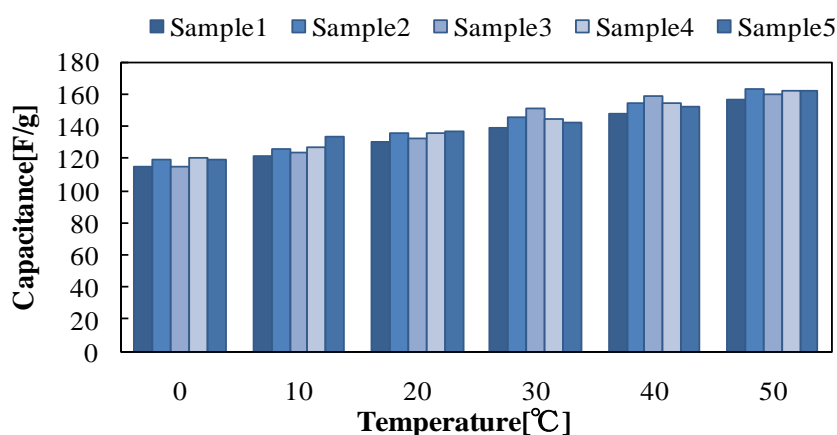


図 3.22 電解液温度に対する各 Sample 配合電極の静電容量

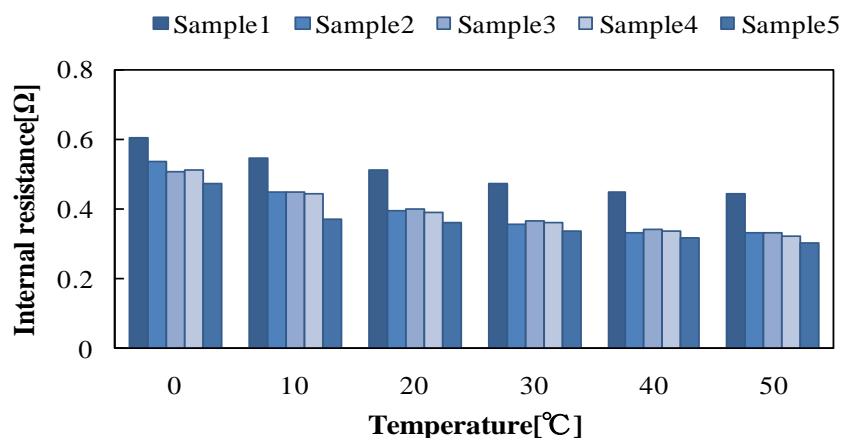


図 3.23 電解液温度に対する各 Sample 配合電極の内部抵抗

### 3.6.4 CV法における実験結果

図 3.24 に Sample 1 配合電極, 図 3.25 に Sample 2 配合電極, 図 3.26 に Sample 3 配合電極, 図 3.27 に Sample 4 配合電極, 図 3.28 に Sample 5 配合電極の CV 法から得られたサイクリックボルタモグラムを示し, 図 3.29 に各サイクリックボルタモグラムから算出した静電容量を示す。

図 3.24 から図 3.28 のサイクリックボルタモグラムのプロファイルの変化から分かるように, 電解液の温度上昇に伴い静電容量が大きくなる傾向がある。そのため, 図 3.29 の各サイクリックボルタモグラムより算出した静電容量は, 電解液の温度上昇に伴い, 全ての Sample 配合電極で静電容量の増加が得られた。電解液の粘度は指数関数的に減少するため, イオンが移動しやすくなり, 分極性電極へ効率の良いイオン吸着ができ, その結果, 静電容量が増大した。

次に, 図 3.29 より, 導電性材料の官能基付与量の静電容量に対する影響を考察する。官能基を除去した Sample 1 配合電極の温度上昇に伴う静電容量の増加率が約 25%であるのに対し, 官能基を付与した各 Sample 配合電極では静電容量の増加率が約 30%と, 温度上昇に伴う静電容量の増加率が大きいことが分かった。これは官能基が影響したものと考えられるが, 官能基付与量に対しては静電容量の増加率に大きな違いはない。このことから, 電解液の温度上昇には官能基の付与, 除去に対しては静電容量に影響を与えるが, 静電容量と官能基の付与量に相関は見られないことが分かった。

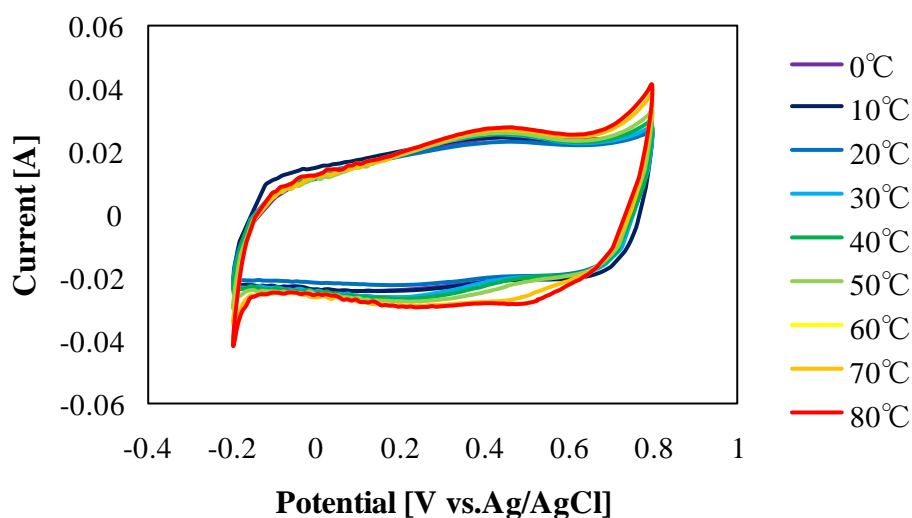


図 3.24 Sample 1 配合電極におけるサイクリックボルタモグラム

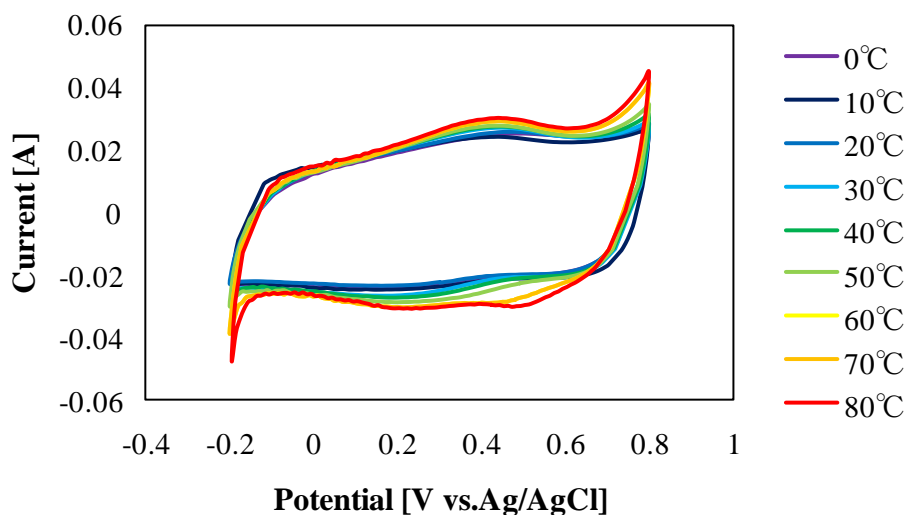


図 3.25 Sample 2 配合電極におけるサイクリックボルタモグラム

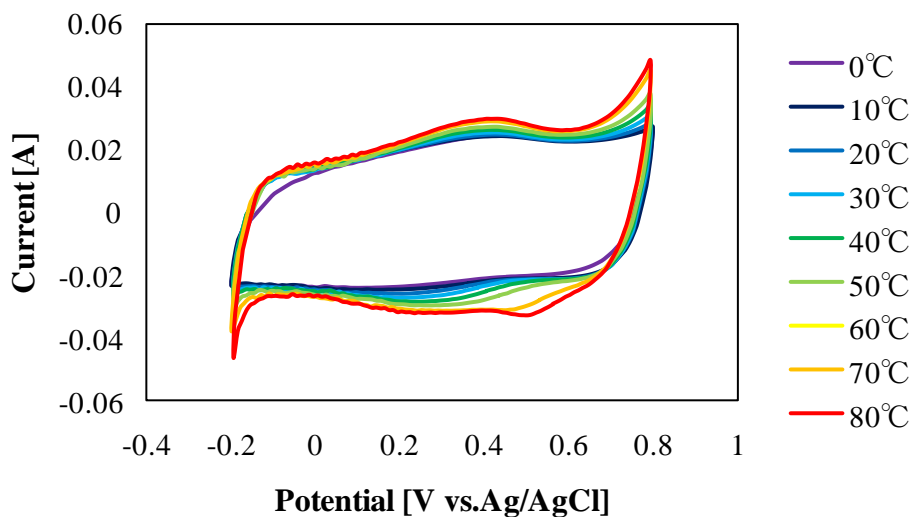


図 3.26 Sample No.3 配合電極におけるサイクリックボルタモグラム

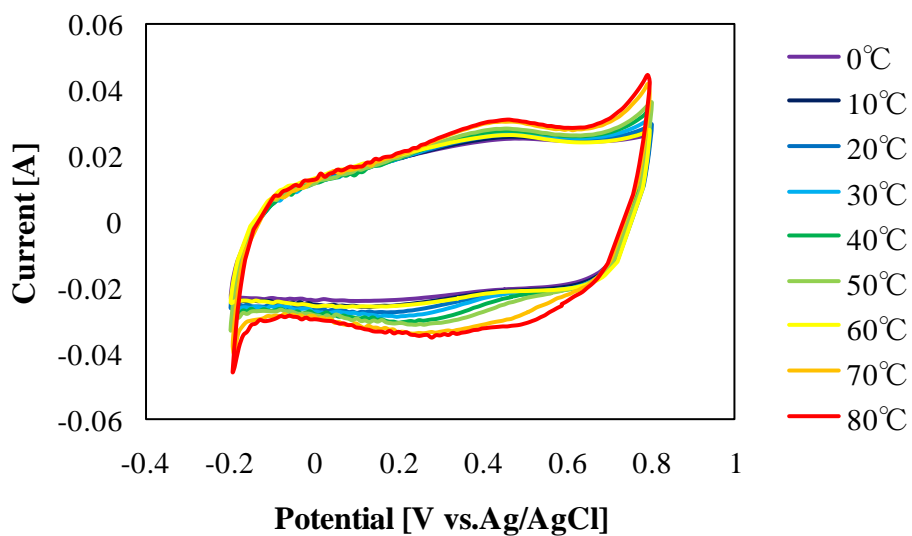


図 3.27 Sample 4 配合電極におけるサイクリックボルタモグラム

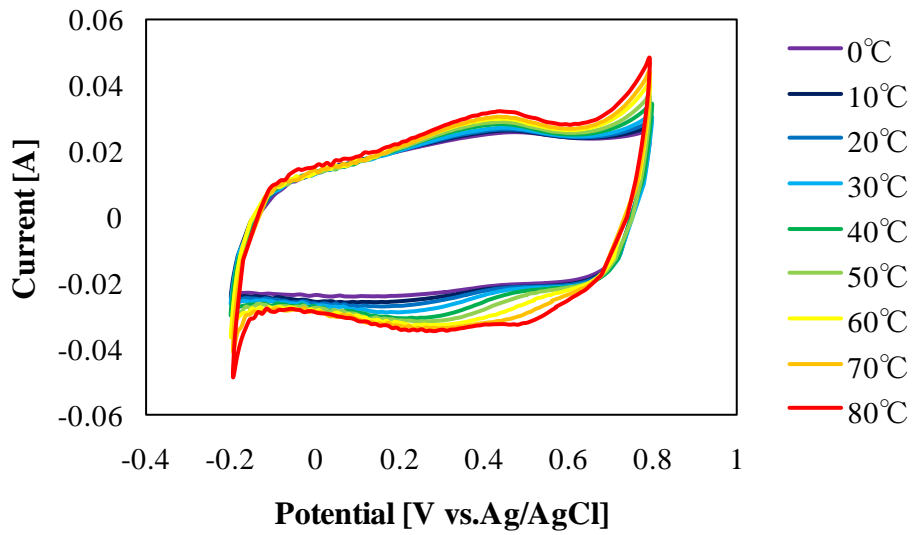


図 3.28 Sample 5 配合電極におけるサイクリックボルタモグラム

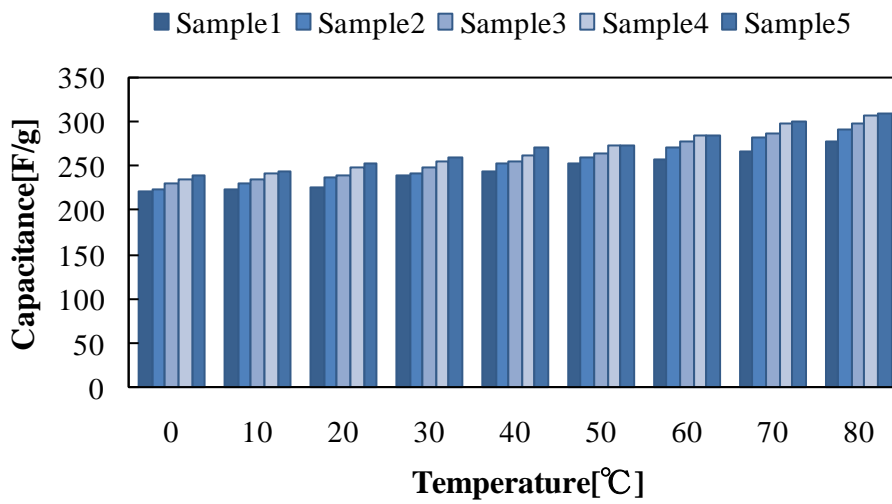


図 3.29 電解液温度に対する各 Sample 配合電極の静電容量

### 3.7 まとめ

表面官能基が比表面積，細孔容積，細孔径分布に与える影響を明らかにするため，表面官能基付与・除去処理を行った5種類のKBを導電性材料として配合した分極性電極試料の細孔分布及び比表面積，平均細孔径を評価した。また，水系電解液を用いた電気二重層キャパシタにおける導電性材料の官能基による影響を見るため，導電性材料の官能基付与量，導電性材料の配合量に対する静電容量，内部抵抗，温度特性について，充放電試験とCV法により検討した。その結果，以下のようなことを明らかにした。

- (1) 導電性材料であるKBの表面官能基付与量を増加させると，分極性電極試料の比表面積が小さくなること，また，分極性電極試料の細孔径分布には変化がないことが分かった。
- (2) 充放電試験の結果，導電性材料であるKBの表面官能基付与量が小さい分極性電極試料では比表面積の減少に伴う静電容量の低下が，表面官能基付与量が大きい試料ではファラデー反応による静電容量の増加が起こることが分かった。
- (3) 導電性材料であるKBの表面官能基付与は内部抵抗に影響を与えていないことが分かった。
- (4) 電解液の温度の上昇に対し，静電容量が増大し，内部抵抗は減少することが分かった。また，電解液の温度の上昇に対し，表面官能基を除去した試料より，表面官能基の付与量の大きな試料の方が，静電容量の増加率が大きいことが分かった。

## 第4章 電気二重層キャパシタの劣化要因の検討

### 4.1 はじめに

電気二重層キャパシタは数十ミリ [F] から数十 [F] 以上の非常に大きな静電容量を有し、メンテナンスフリーで充放電サイクル特性や急速充放電に優れた特徴を持つ蓄電デバイスである。エネルギー密度の向上に関して課題が残されているが、電気二重層キャパシタが有する高い出力密度は有用で、太陽光発電や自動車の蓄電デバイスなどに幅広く応用されている。また、2002年には電気二重層キャパシタを搭載したハイブリッドバスやトラックが開発され、今後も輸送機関を支える重要な蓄電デバイスとしてなり得る。ただし、実際に使用されている電気二重層キャパシタは使用温度や過電圧環境下で劣化を引き起こす。その研究は、実験室におけるサイクル試験やフローティング試験などの加速劣化による報告例が多く<sup>[30][34-37]</sup>、実際に使用された電気二重層キャパシタの静電容量や内部抵抗の変化、その原因に関する報告はほとんどない<sup>[38]</sup>。

本章では、大型トラック用に開発された未使用の電気二重層キャパシタと、実際に5年間車載され過電圧試験を行った電気二重層キャパシタの電気的特性の変化を調べた結果について述べる。また、電気二重層キャパシタの構成要素の各種化学的分析を行い、電気二重層キャパシタの性能劣化に起因する物質の特定及び化学反応を推定し、劣化メカニズムの検討を行った結果についても記した。

### 4.2 電気二重層キャパシタセルの性状

実験試料には積層型電気二重層キャパシタを用い、未使用のサンプル3個と、キャパシタハイブリッドバスに実際に5年間車載され、実証評価試験または耐久評価試験を行った3個のサンプルを用いた。実験に用いた電気二重層キャパシタの外観と性状を図4.1と表4.1にそれぞれ示す。



図 4.1 電気二重層キャパシタセルの外観

表 4.1 実験に用いた電気二重層キャパシタの性状

New		After demonstration test	
Sample 1, 2, 3 (made in 2010)		demonstration test	durability test
		Sample 4, 5	Sample 6
		(made in 2005)	
Size [mm]	100 (Height) × 100 (Width) × 0.4 (Depth) (Electrode sheet)		
Type	43 stacks of square-shaped electrode cells (organic electrolyte solution)		

### 4.3 充放電試験による静電容量と内部抵抗

株式会社パワーシステム社製の充放電試験装置 CDT-510-4 を用いて 1 A の定電流充放電試験を行い、放電曲線からエネルギー換算法により静電容量を測定した。また、内部抵抗は放電曲線初期の電圧降下から算出した。また、雰囲気温度はインキュベータを用いて 20 °C に保った。表 4.2 に測定条件を、図 4.2 に各試料の静電容量と内部抵抗を示す。

表 4.2 測定条件

Testing method	Cycle test
Charge-discharge current [A]	1
Cycle time [s]	390
Cycle	10
Temperature °C	20

ここで、静電容量、内部抵抗は、未使用の3つの試料の平均値を100として、相対値で示している。未使用の試料においても静電容量で99~101%、内部抵抗で79~112%の個体差が認められたが、実験の結果、高温や過電圧の条件下による加速劣化試験と同様に、実際の使用においても静電容量の低下、内部抵抗の増加が起こっていることが確認できた。表4.3に、各試料の静電容量と内部抵抗を、未使用品の3つの試料の平均値を100として相対値で示す。使用品において、静電容量が4.8%低下し、内部抵抗が約1.7倍に増加していることが分かる。内部抵抗の増加はジュール損を招くことから充放電効率に大きく影響すると言われ、劣化に起因する可能性が十分に考えられる。電気二重層キャパシタの劣化の定義は初期値に対し静電容量80%、内部抵抗200%が目安とされるが、内部抵抗に関しては使用品であるSample 5は未使用品と比較して約2.4倍増加していたが、静電容量の減少はわずかであることも分かった。従って、定義から判断すると、使用品は完全な劣化が生じているのではなく劣化が進行中のものと推測される。

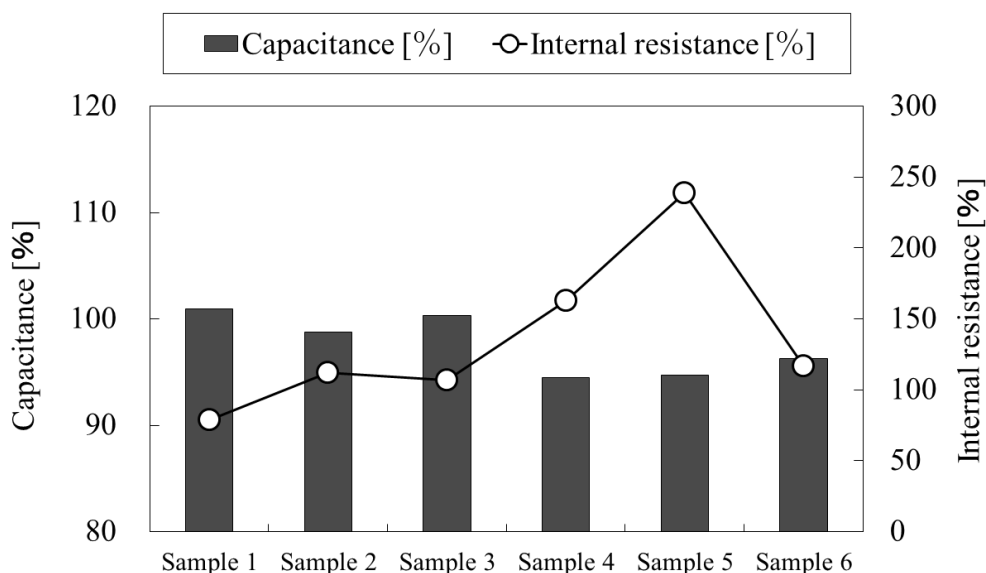


図 4.2 各試料の静電容量と内部抵抗

表 4.3 各セルの静電容量と内部抵抗

	New cells	Used cells
Capacitance [%]	100	95.2
Internal resistance [%]	100	174



#### 4.4 電解液の水分含有量

電解液中の水分量変化を測定することによって、電極で生じる電気化学的または化学的な副反応に及ぼす吸着水分の影響を調べた。実験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。水は塩基とアルコールの存在下で、式 (4.1) のようにヨウ素及び二酸化硫黄と定量的に反応する。



水との反応によって、ヨウ素が消費される。検出電極は、ヨウ素が消費されたことを検出して、発生液中で式 (4.2) に示すように、電気分解によってヨウ素を発生させる。



発生ヨウ素量は、ファラデーの法則に従って電気量に比例するので、電気分解に要した電気量から水分量を求めることができる<sup>[39]</sup>。

電解液の水分量測定結果を図 4.3 に示す。使用品の Sample 4, Sample 6 に注目すると、未使用品の Sample 1 と比較して約 4 倍の 2000 [ppm] にまで増加している。また, Sample 5 の結果より, 同じ使用品でも水分量に違いが生じている。表 4.4 に各セルの電解液の平均水分含有量を示す。同表より, 使用品と未使用品の平均値を比較すると約 2.4 倍に増加していることが分かる。ここで, 活性炭はカルボキシル基やフェノール基, カルボニル基のような酸性表面官能基を多く有し, また, 活性炭表面及び内部には多くの吸着水分が存在している。従って, 今回の水分量増加の原因として, セルの密閉度の低下やセル作成時などの製造プロセスで生じる水分量の増加や, 実使用で生じたと考えられる表面官能基の電気化学的な酸化分解による水分の放出といった, 活性炭自身の定性的な水分量の増加が考えられる。

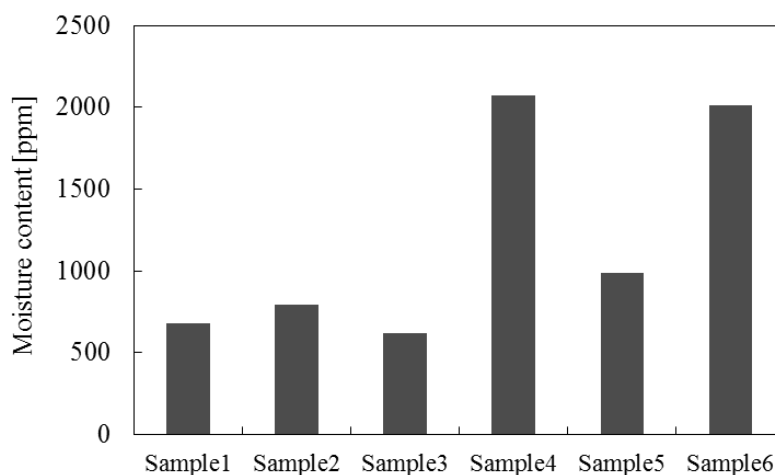


図 4.3 各サンプルの電解液の水分含有量

表 4.4 電解液中の平均水分含有量

	New cells	Used cells
Moisture contents of the electrolyte [ppm]	695	1691

#### 4.5 電解液の分解電圧

電解液にかかる電圧を徐々に増加させると、ある電圧において電極と電解液の間で電荷交換が始まり、電流が流れる。このときの電圧を分解電圧という。分解電圧は構成要素である電解液によって分解電圧が決まり、水溶液系電解液では約 1.2 [V]、有機系電解液では 2~3 [V]である。

試料を分解し、セルにプレス機で圧力を加えて取得した微量の電解液 1 [mL] を小型のビーカー（直径 1.5 [cm]，高さ 3 [cm]）に入れ、電極間距離 1 [cm] で銅電極を配置した。次に松定プレシジョン株式会社製の直流安定化電源（P4K36-1）を用いて銅電極に 0.1 [V] ずつ直流電圧を昇圧印加し、電極間に流れる電流を三和電気計器株式会社製のデジタルマルチメータ（PC5000）で測定した。

電解液の分解電圧になると電流が計測されるため、劣化が進行していると電解液中の粘度が高くなる。その結果、内部抵抗が増加して分解電圧が低くなり、低い電圧で電流が計測されることが予想される。図 4.4 の分解電圧測定結果より、全ての電解液で 1.2 [V] 付近から電流が流れ始め、2.7 [V] 付近から急激に電流が増加する。このことから、使用品は未使用品同様の分解電圧を保持していることが明らかになった。

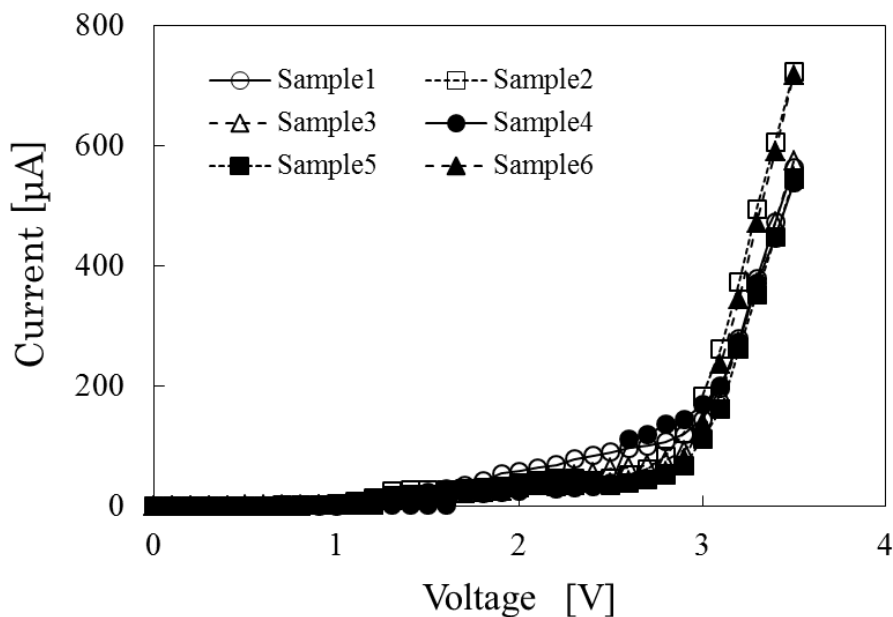


図 4.4 各サンプルの電解液の分解電圧

## 4.6 電解液の粘度

セルから電解液を 2 [mL] 採取し、電解液の粘度を測定した。測定には株式会社エー・アンド・デイ製音叉型振動式粘度計 (SV-1A)を用いた。

図 4.5 に電解液の粘度測定結果を示す。未使用品の電解液の粘度が 6.7~7.5 [mPa・s] であり、使用品では Sample 6 が他の試験終了品と比べ増加しているものの未使用品と比較しても大きな変化がないことが分かった。従って、電解液の水分増加は粘度に影響を及ぼす範囲ではない。

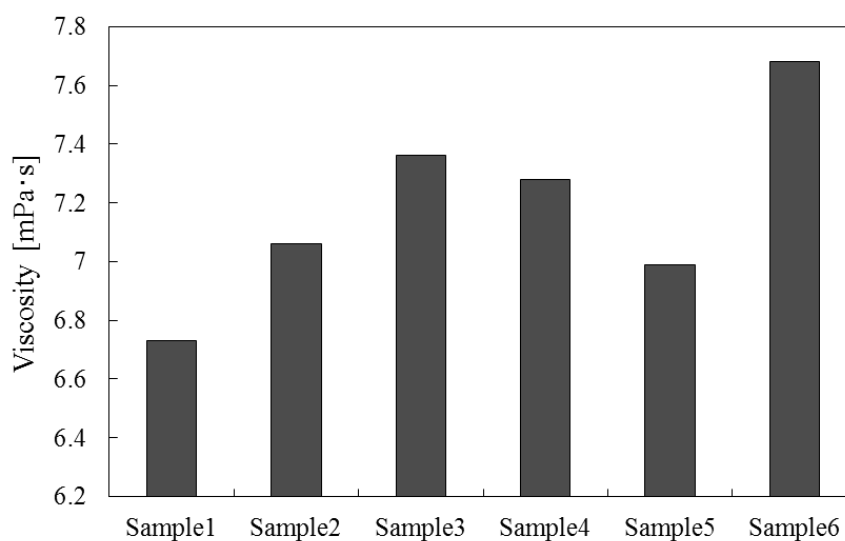


図 4.5 各サンプルの電解液の粘度

## 4.7 活性炭電極の表面観察

活性炭電極の表面を日立ハイテクノロジーズ製作所社製の走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning electron microscope) S-5500 で観察した。

図 4.6, 4.7 に未使用品と使用品の SEM 像を示す。また、図 4.8 に図 4.7 を高倍率に拡大した SEM 像を示す。図 4.7 より、使用品の画像中央の活性炭にクラックが生じていることが分かり、図 4.8 の拡大 SEM 像より活性炭の剥離が鮮明に確認される。このクラックは活性炭内部に含まれる水分の放出痕であることが考えられる。なお、ミクロ孔やメソ孔といった細孔径が小さい細孔の様相については、SEM 装置の分解能の限界により観察できなかった。

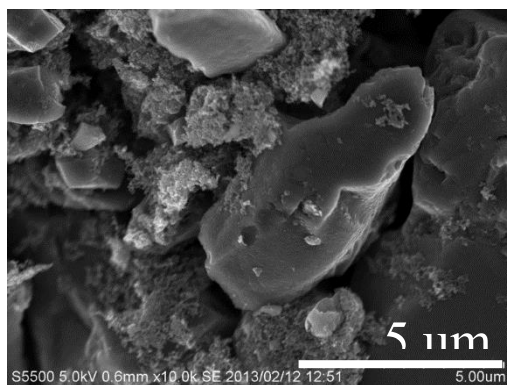


図 4.6 未使用品の活性炭電極の SEM 像 (Sample 3)

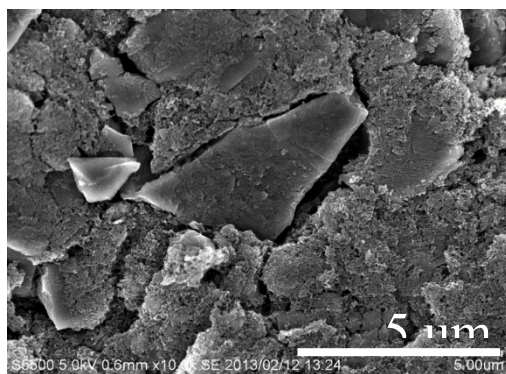


図 4.7 使用品の活性炭電極の SEM 像 (Sample 4)

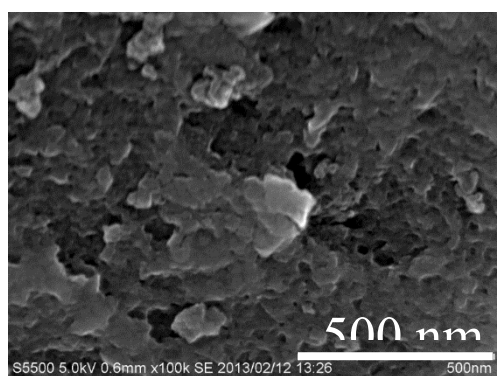


図 4.8 使用品の活性炭電極 (Sample 4) の拡大 SEM 像

#### 4.8 活性炭電極の比表面積及び細孔径分布

未使用品と使用品の活性炭電極を用いて比表面積及び細孔径分布の測定を行った。測定装置には(株)島津製作所社製の自動比表面積/細孔径分布測定装置 Tristar3000 を用いた。また、比表面積測定には BET (Brunauer, Emmett, Teller) 法を、細孔径分布測定には t-plot 法と BJH (Barrett, Joyner, Halenda) 法をそれぞれ適用した。水分を極力除去するために、(株)島津製作所社製の真空加熱脱気装置 (バキュプレップ 061) を用いて 24 時間真空脱気した後、測定を行った。

図 4.9 に窒素吸着等温線を、図 4.10 に比表面積測定結果を、図 4.11 及び図 4.12 に t-plot 法によるマイクロ孔細孔径分布と BJH 法によるメソ孔細孔径分布をそれぞれ示す。図 4.9 より、使用品の活性炭電極の窒素ガス吸着量が未使用品よりも全体的に低下していることが分かる。得られた吸着等温線は国際純正・応用化学連合 (International union of pure and applied chemistry : IUPAC) の定義<sup>[40]</sup>から、II 型のマクロ孔発達型であることが分かった。

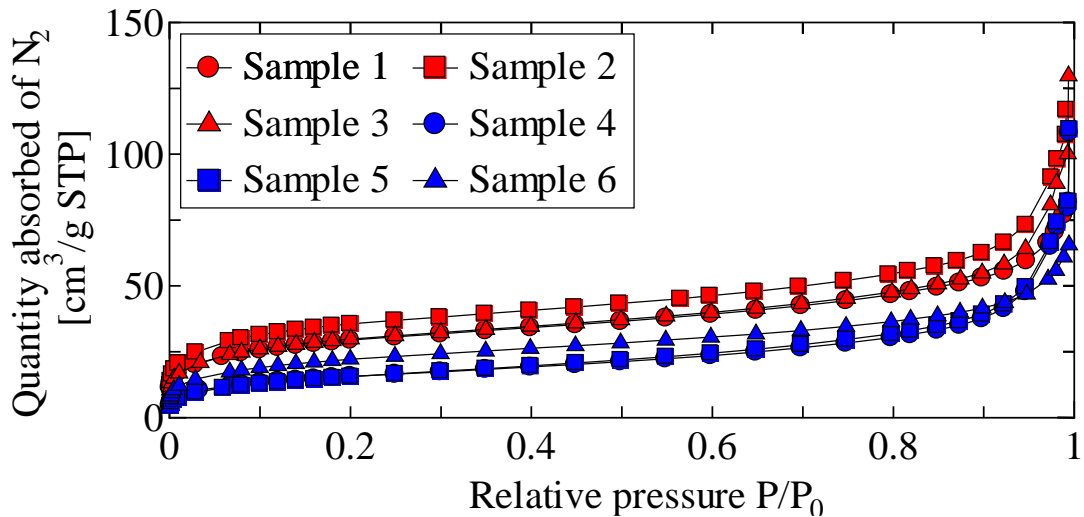


図 4.9 窒素吸着等温線

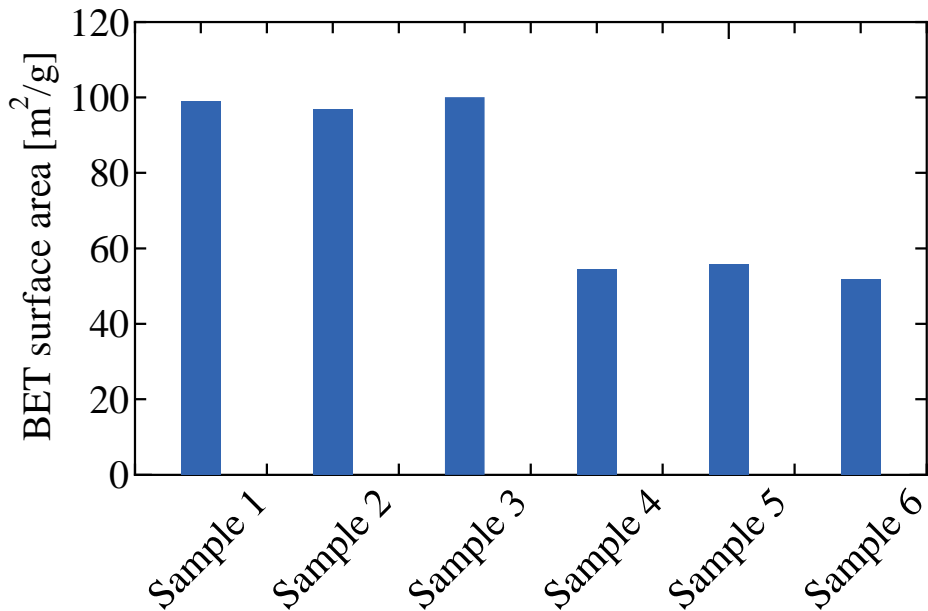


図 4.10 比表面積測定結果

次に図 4.10 より、使用品の活性炭電極の比表面積が未使用品と比較して約半分に低下していることが分かる。一般的に、静電容量と活性炭電極の比表面積において、増減割合は一致するが使用品においては一致していない。そのため、活性炭電極の表面的な物性が測定時の窒素ガス分子の導入に何らかの影響を及ぼしていることが示唆される。図 4.11 のマイクロ孔細孔径分布より、使用品では分布割合が一番大きいとされるマイクロ孔（0.8～2 [nm]）の細孔容積が低下していることが分かる。劣化によりマイクロ孔が潰され、閉孔、もしくは電解液の分解生成物の粒子がマイクロ孔を塞いだ可能性が考えられる。従って、使用品の比表面積の低下はマイクロ孔の閉孔が起因し

ていることが分かった。しかし、図 4.12 のメソ孔細孔径分布より、メソ孔においては使用品では細孔容積が増加していることが分かる。ここで、有機系電解液を使用した電気二重層キャパシタにおいて、イオンの吸着に重要であるメソ孔の割合が高い程、高容量の電気容量の発現に寄与すると言われていたが、使用品の静電容量と比表面積は低下しているため、メソ孔容積が増加したとは考えにくい。従って、図 4.12 で見られたメソ孔容積の増加は、使用による水分や気体の放出痕、または、電解液の分解生成で生じた被膜と活性炭電極表面との空隙と考えられる。

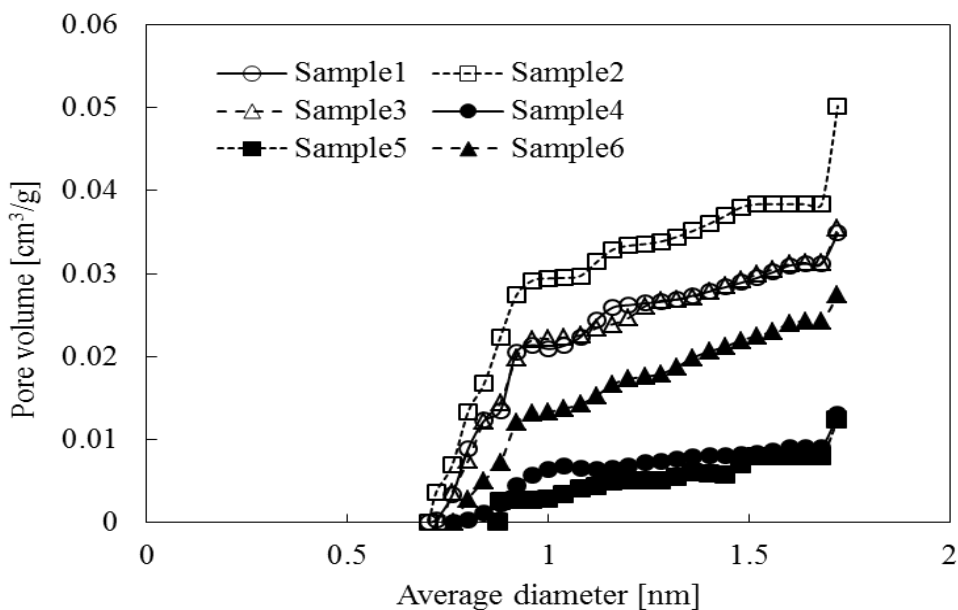


図 4.11 ミクロ孔細孔径分布

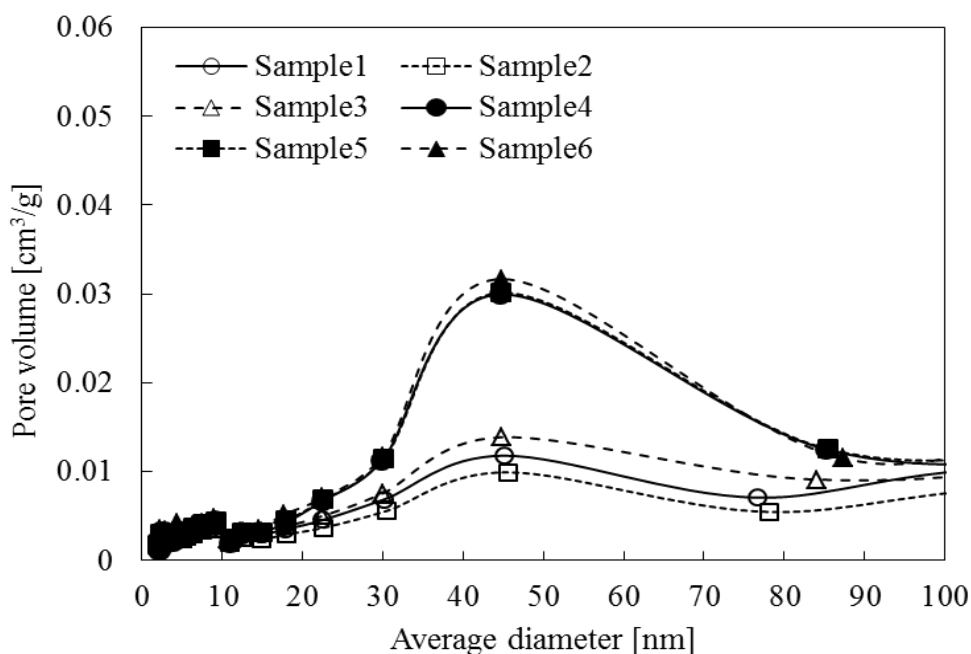


図 4.12 メソ孔細孔径分布

#### 4.9 X-ray diffraction (XRD) 法による活性炭電極の結晶性

原子が規則的に並んだ結晶に X 線が入射すると、特定の方向で強い X 線が観察される回折現象を生じる。散乱される X 線の光路差が、X 線の波長の整数倍になっていると波の位相が一致するため、波の振幅が大きくなることで説明される。物質はそれぞれに特有な規則性を持つ結晶をつくることから、X 線回折では化合物の種類や結晶の大きさ（結晶の秩序性）、材料中に存在する結晶の方位の分布状態（結晶配向）、結晶に掛かる残留応力の評価を行うこともできる<sup>[4]</sup>。

そこで、使用品の活性炭電極への過電圧印加に伴う温度上昇による結晶性変化を調べるために、スペクトリス株式会社製の X 線回折装置 Panalytical X'Pert PRO を使用して活性炭電極の結晶性分析を行った。測定法として薄膜法を用い、測定開始角度 20 度、測定終了角度 70 度で測定を行った。

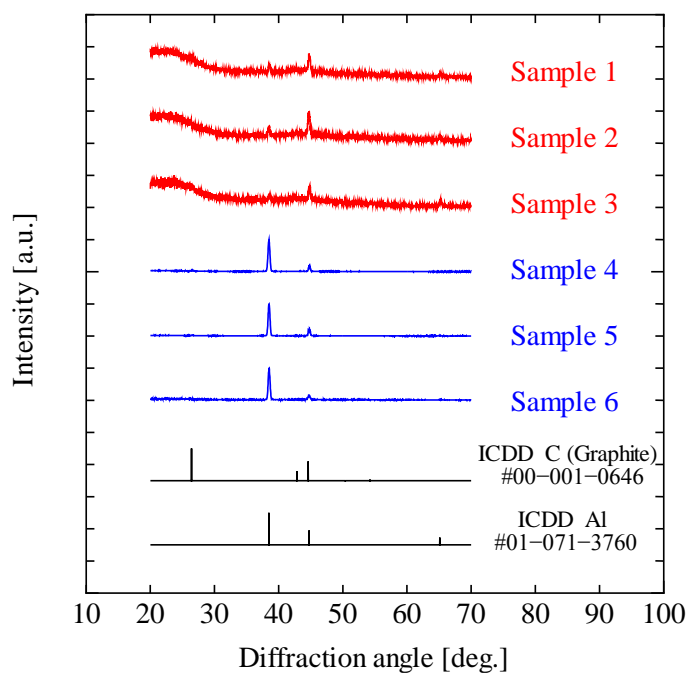


図 4.13 XRD プロファイル

図 4.13 に XRD プロファイルを示す。分析結果より、それぞれのサンプルで  $38.6^\circ$ 、 $44.8^\circ$ 、 $65.2^\circ$  においてスペクトルピークが出現していることが分かる。X 線回折データベース (International Centre for Diffraction Data : ICDD) を用いた鉱物同定により、 $38.6^\circ$  と  $65.2^\circ$  のスペクトルピークはアルミニウム (Al) に帰属し、 $44.8^\circ$  のスペクトルピークはグラフェン (炭素 C) に帰属している可能性が高いことが分かった。アルミニウムは集電極、グラフェンは活性炭



電極であるグラフェンシートに由来する。全てのセルにおいて、活性炭すなわち炭素材料はアモルファス（非晶質）であるため、ブロード状の波形を示している。しかし、 $38.6^\circ$  のスペクトルピークが未使用品と比較して非常に強い強度で観測していることが分かる。これは、過電圧印加の影響を受けて集電極を覆うグラフェンシートの厚みが未使用品より薄くなったことで集電極のアルミニウムのスペクトルピークの強度が増大したものと推測される。これにより、使用品では過電圧による表面改質が生じていることが分かった。

#### 4.10 活性炭電極表面の化学分析

各電気二重層キャパシタの活性炭電極を剥離し、乾燥処理を終えた後、島津製作所社製の光電子分析装置（ESCA - 3300KMN）で、電極表面の状態分析を行った。また、得られた定性分析結果から炭素（C1s）ピークに着目した。C1sとはX線の照射によって炭素原子の内殻（1s）から励起された光電子である。内核電子は化学結合には関与しないが、価電子や分子を構成する他の原子との間の静電的な相互作用のために、そのエネルギーは化学的結合にともなうシフトを起こす。これを利用して活性炭電極表面に生じるさまざまな官能基を同定・定量するため、OriginLab Corporation社製のデータ分析ソフト「Origin」を使用して、結合別にピークの分離を行い、酸素含有表面官能基（以下、表面官能基）量の算出を行った。

図 4.14 に Wide スペクトル分析による定性分析結果を、図 4.15 に C1s ピークの拡大図を、図 4.16 に表面官能基量の算出結果をそれぞれ示す。図 4.14 から明らかなように、電極表面から炭素・フッ素・酸素が検出された。炭素は活性炭に、フッ素は電解液成分にそれぞれ由来する。また、酸素の検出はセルから電極を取り出す際に空気に曝されたことにより表面酸化が生じていることによるものと考えられる。いずれの電気二重層キャパシタの活性炭電極においても典型的な炭素ピークが得られている。図 4.15 より、使用品の拡大図において、293 [eV] 近傍に未使用品には存在しない、緩やかではあるが特異なピークが存在している。定性分析では違いが観られなかったため、C1s ピークに関して Narrow スペクトル分析を行い、結合別に波形分離を行った。図 4.16 から図 4.24 に各サンプルのピーク分離結果をそれぞれ示す。未使用品の波形分離の結果、どの試料も 284~285 [eV] 付近にピークがある。未使用品の炭素ピークでは炭素の単結合を示す C-C 結合の割合が大半を占めている。また、Sample 3 のみピーク強度の最大値が異なるが、その他には特に大きな変化は見られなかった。次に使用品に関して、炭素ピークは未使用品と同様に C-C 結合の割合が多いが、炭素と酸素の単結合を示す C-O 結合の割合が増加していることが分かる。また、284~285 [eV] にあるピークの他に 292~294 [eV] に未使用品には存在しないピーク

クがある。この特異なピークは $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_n-$ で表されるポリマーの存在を示している<sup>[42]</sup>。 $\text{BF}_4^-$ アニオンのアルキルアンモニウム塩は安定で酸化還元反応を起こしにくいため有機溶媒の支持塩として用いられているが、電解質中の水分増加による式(4.1)、式(4.2)に示すフッ素化、または式(4.3)、式(4.4)に示す  $\text{BF}_4^-$ アニオンの求核的フッ素化反応を伴う。加えて、電気二重層キャパシタの劣化により活性炭電極の表面に被膜が形成されるという報告<sup>[16]</sup>もあり、使用品の活性炭電極表面にはフッ化物の膜が形成されていることが強く示唆され、静電容量の低下と内部抵抗の増加を招いたものと思われる。



( R は炭化水素基 )

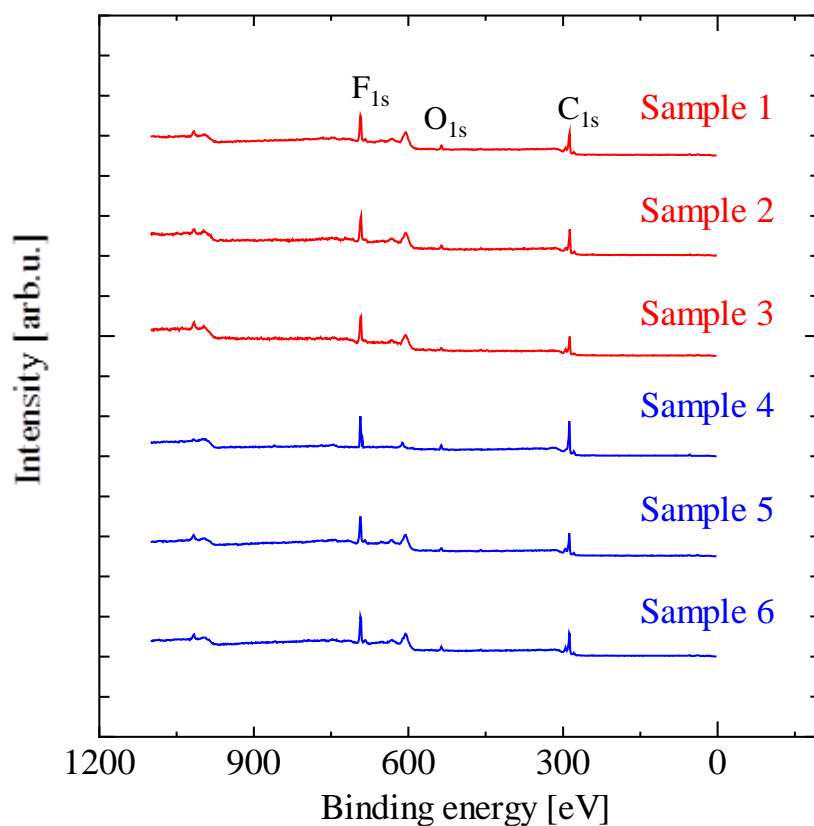


図 4.14 定性分析結果

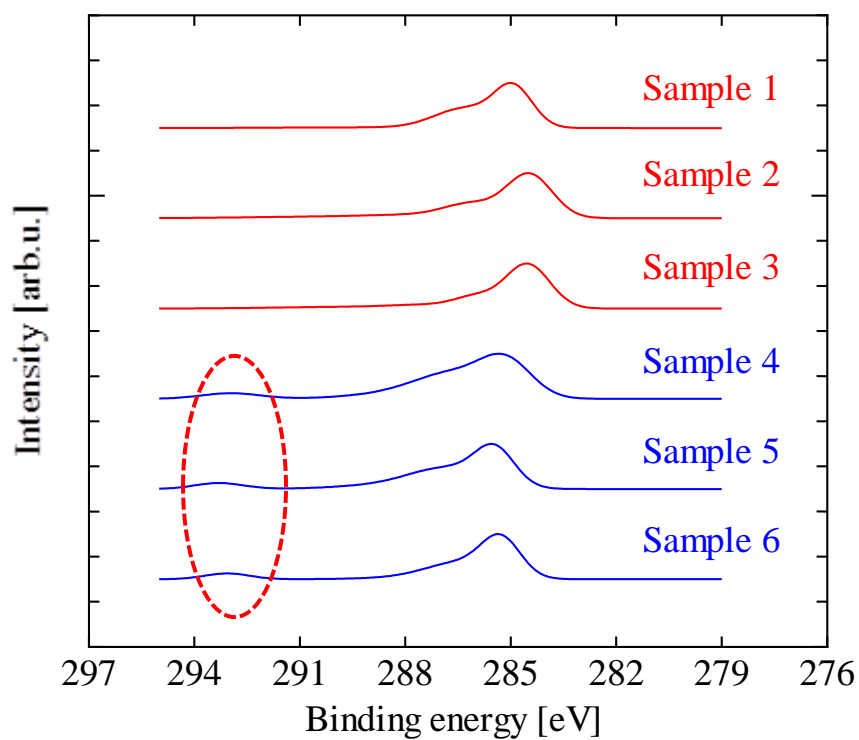


図 4.15 C1s ピーク拡大図

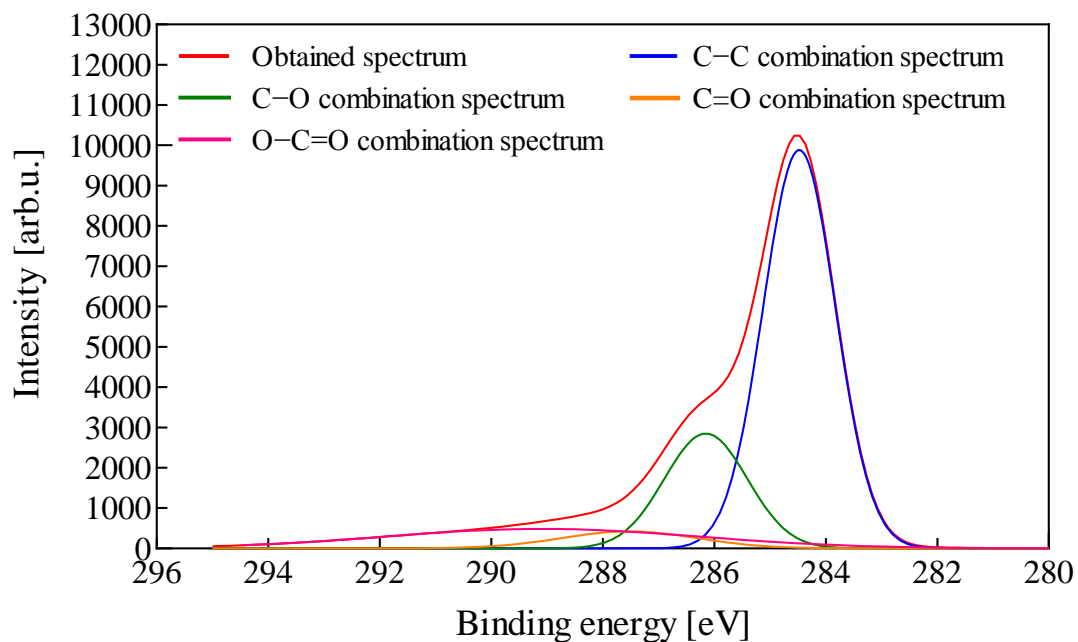


図 4.16 Sample 1 の C1s ピーク分離

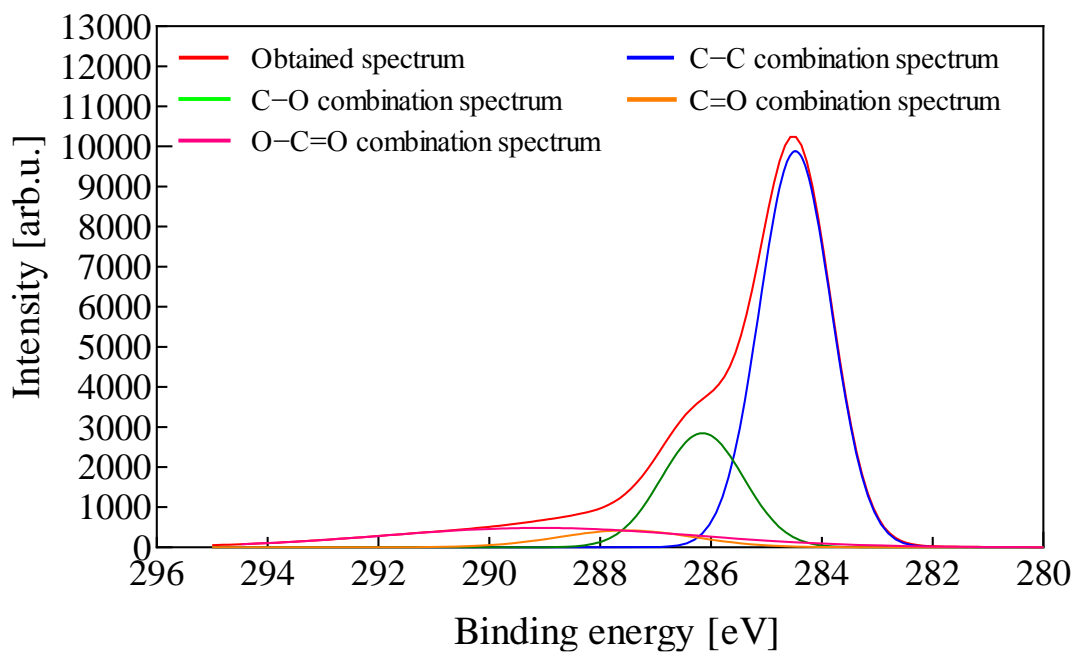


図 4.17 Sample 2 の C1s ピーク分離

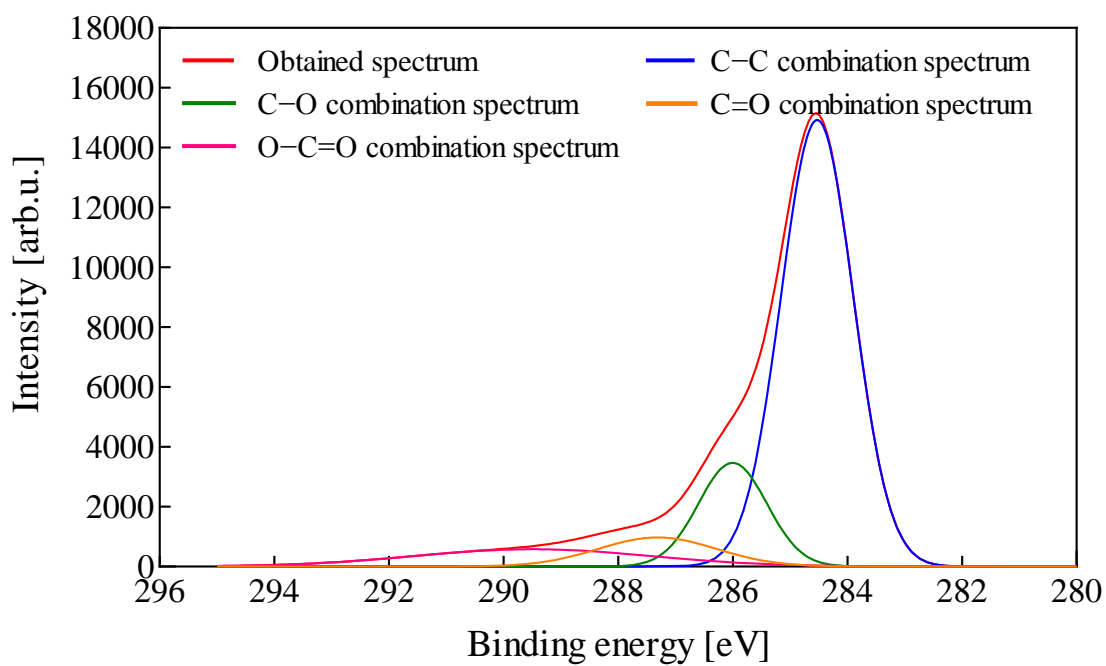


図 4.18 Sample 3 の C1s ピーク分離

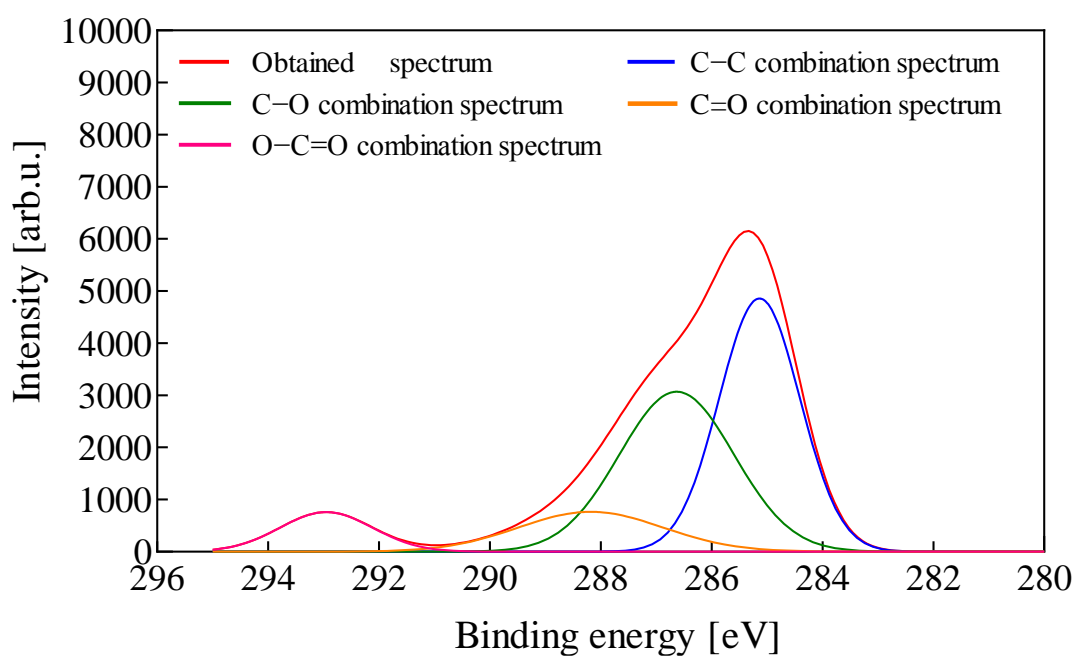


図 4.19 Sample 4 の C1s ピーク分離

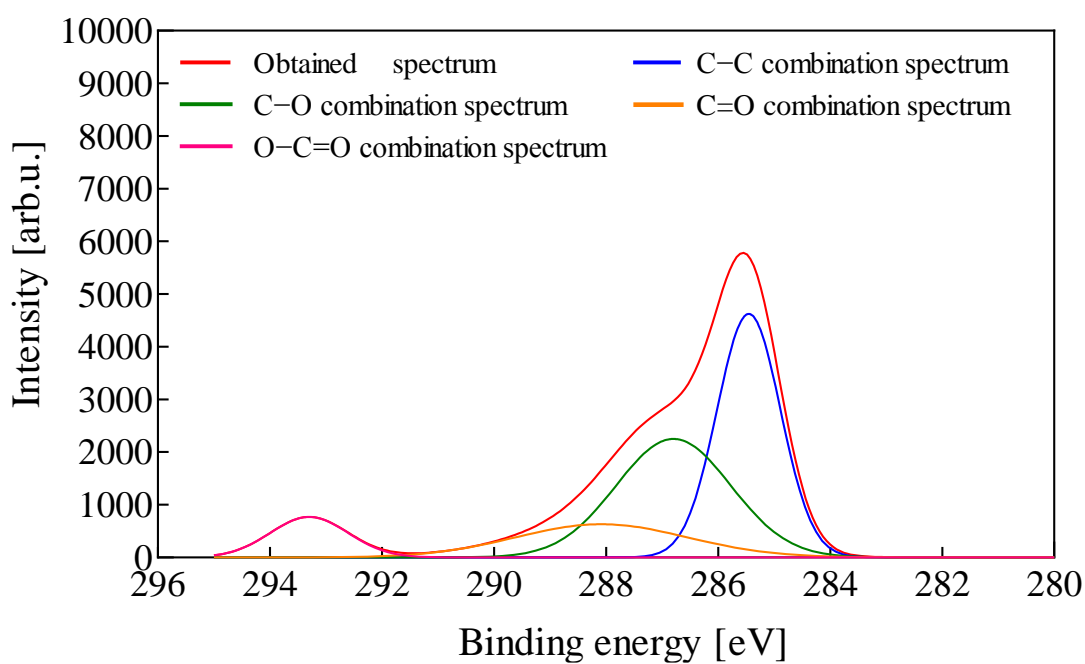


図 4.20 Sample 5 の C1s ピーク分離

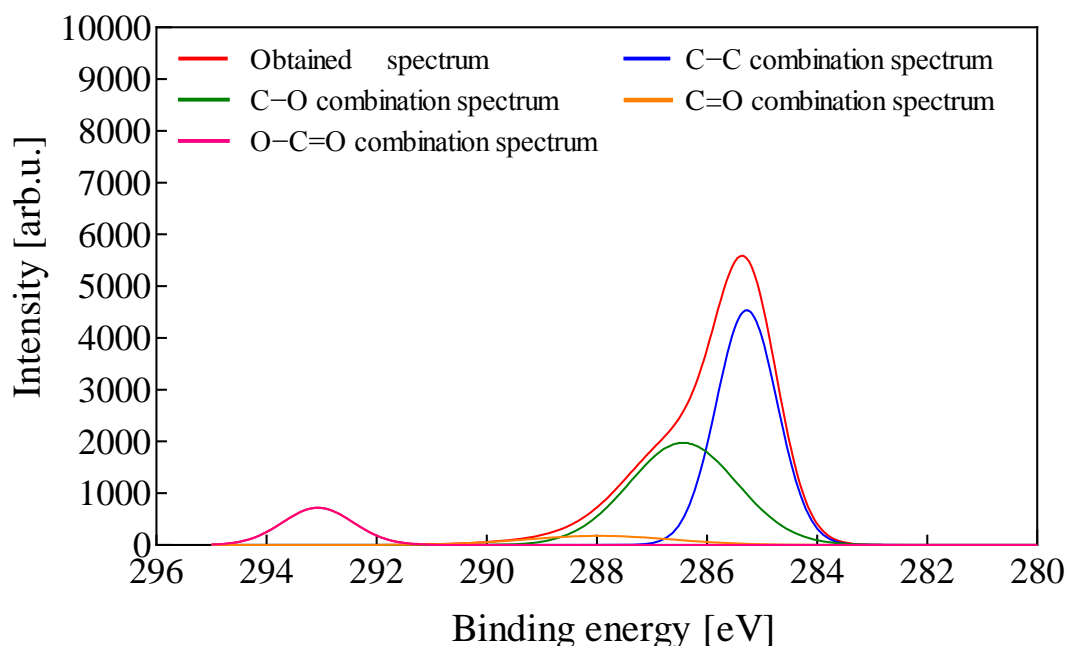


図 4.21 Sample6 の C1s ピーク分離

図 4.22 より，カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）に由来する  $\text{O}=\text{C}-\text{O}$  の  $\text{C}-\text{C}$  に対する比率は使用品において Sample 4 と Sample 5 は未使用品よりも増加しているが，Sample 6 では未使用品よりも減少しているため，カルボキシル基は劣化には関係していないと考えられる。一方でヒドロキシル基（ $-\text{OH}$ ）に由来する  $\text{C}-\text{O}$  の  $\text{C}-\text{C}$  に対する比率は，使用品において未使用品と比較して増加している。定量的に検討するために，図 4.23 と図 4.24 に各官能基濃度の比率と静電容量の関係をそれぞれ示す。カルボキシル基濃度比について，全ての試料において明らかな相関は見られないが，ヒドロキシル基濃度比については官能基量が増加すると静電容量が減少する傾向にあることが分かる。なお，有機系電解液使用時のキャパシタにおいて，炭素質の分解が起こらない程度の穏やかな酸化反応が生じるとヒドロキシル基濃度が増加するという報告がある<sup>[15]</sup>。従って，使用品はヒドロキシル基濃度の増加により，比較的弱い劣化が進行しているものと推測できる。また，使用品の水分量の増加も，官能基脱離によって吸着場を失った水の結合体が電解液へ放出されたことによる可能性が考えられる。使用品は過電圧試験を行っており，未使用品と比べて，充放電に伴う酸化反応が進行したためであると考えられる。

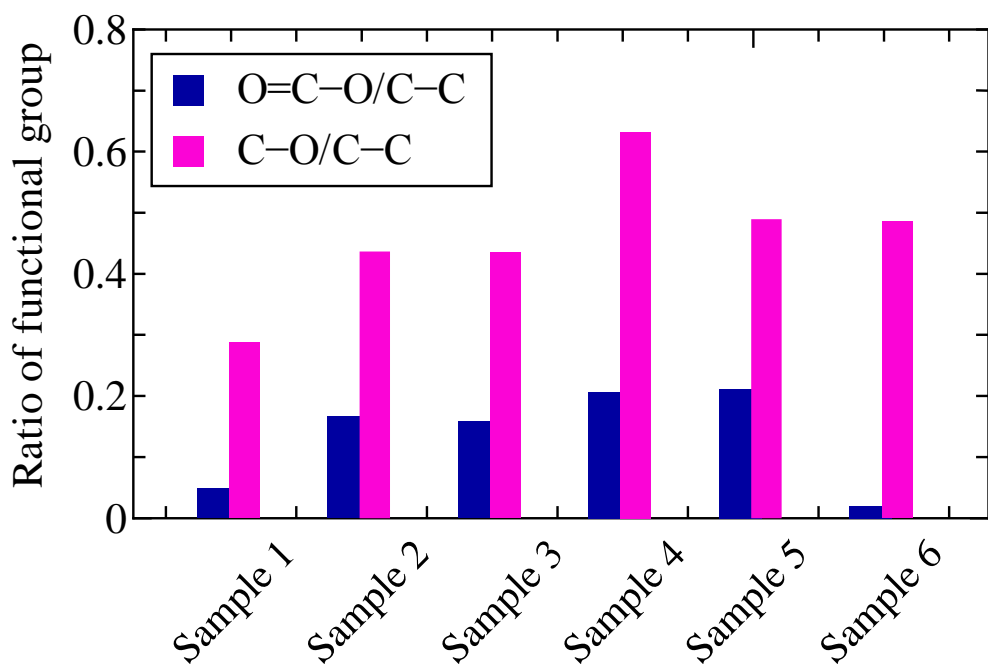


図 4.22 表面官能基量算出結果

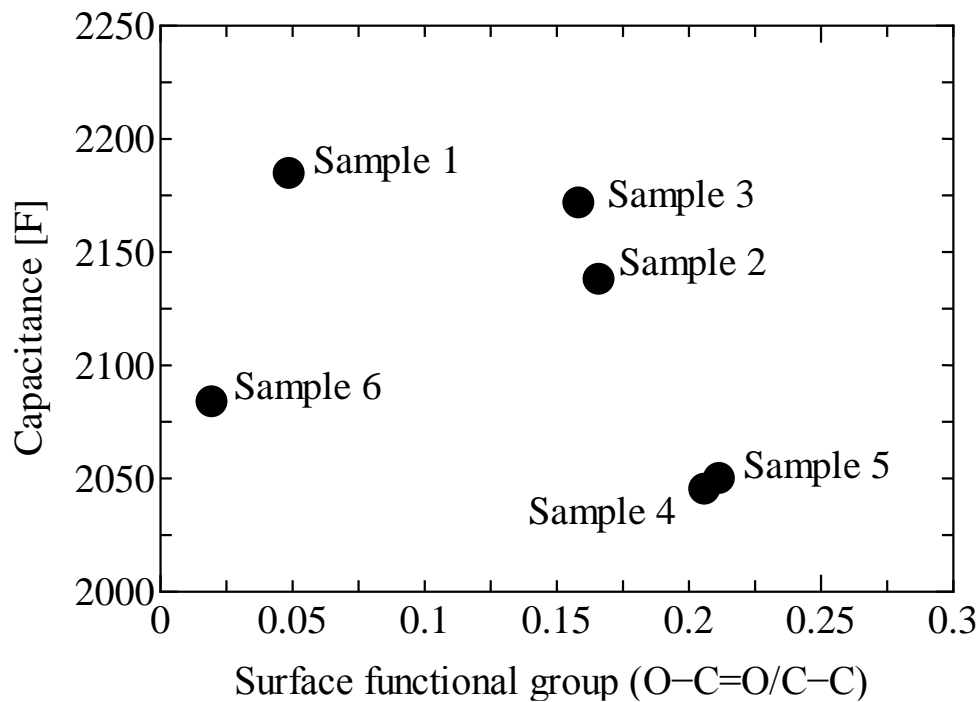


図 4.23 カルボキシル基量と静電容量の関係

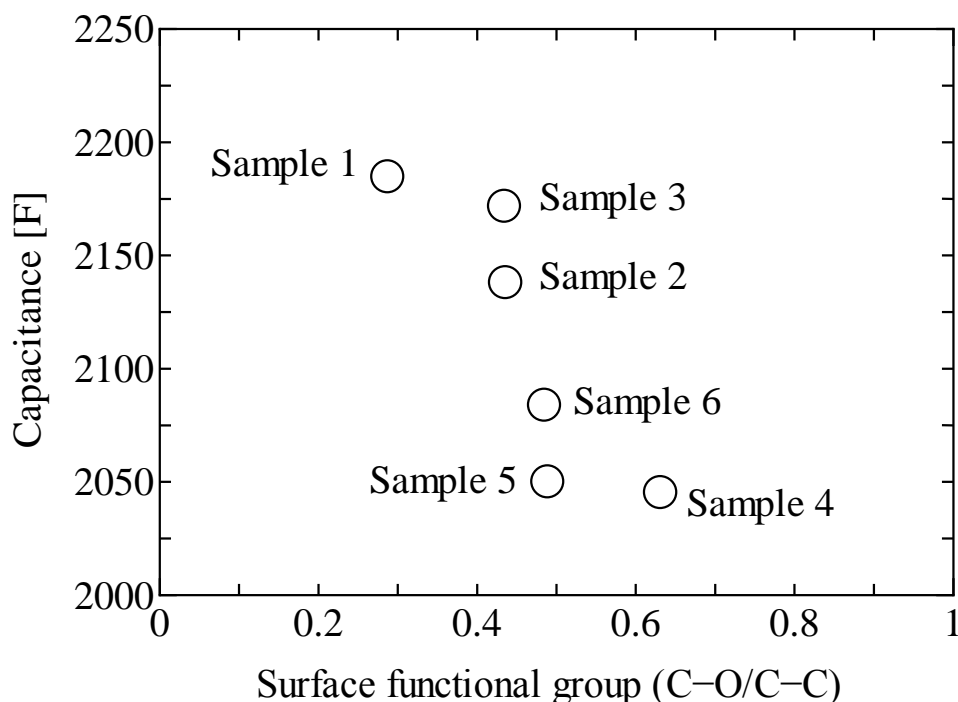


図 4.24 ヒドロキシル基量と静電容量の関係

#### 4.11 まとめ

本章では、過電圧試験を行った開発試作品の電気二重層キャパシタを用いて、静電容量と内部抵抗の測定、電解液の水分含有量の測定、活性炭電極の表面観察と比表面積/細孔径分布と結晶性、及び化学的な表面状態の分析を行った。その結果、以下のようなことを明らかにした。

- (1) 静電容量と内部抵抗の測定結果より、使用品において静電容量の低下と内部抵抗の増加が認められた。電解液の水分含有量は、使用品では未使用の約 2.4 倍の水分含有量を示し、実使用や過電圧試験によって著しく水分量が増加していることが分かった。また、SEM による表面観察で、水分放出痕と思われるクラックが確認できた。
- (2) 活性炭電極の比表面積の測定結果より、使用品の活性炭電極の比表面積は未使用品と比較して大きく低下しており、マイクロ孔が大きく消失していることが分かった。このマイクロ孔の閉孔が比表面積の低下に起因していることが分かった。
- (3) 活性炭電極の表面状態の分析結果より、使用品の電極にのみ C1s ピーク近くに-[CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-で示されるポリマーのピークが確認された。これにより、使用品の活性炭電極表面には



-[CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>]<sub>n</sub>- のポリマーの被膜が形成されていることが分かった。

- (4) 活性炭電極の表面の官能基の測定結果から、ヒドロキシル基の官能基量の増加が大きく現れ、カルボキシル基の官能基量の変化よりも、ヒドロキシル基の官能基量の変化が静電容量と内部抵抗の変化に相関があり、ヒドロキシル基の官能基量の増加により、内部抵抗が増加し、静電容量が減少することが分かった。

## 第5章 化学分析による電気二重層キャパシタの劣化を引き起こす元素の推定

### 5.1 はじめに

電気二重層キャパシタは化学電池と異なり、化学反応を利用しない電荷の物理的な吸着・脱離を利用して充放電を行うことから、化学電池と比較して応答性に優れており、急速大電流充放電が可能ならぬ高効率で充放電サイクル寿命が長く、理論上劣化しないとされている。このような特長から、最近ではメンテナンスフリーを目的として動力機関に内燃機関と電動機を組み合わせたハイブリッド電気自動車 (Hybrid electric vehicle : HEV) の補助電源として利用されている。しかし現在、商用化されている電気二重層キャパシタは過電圧や高温での使用により静電容量の減少や内部抵抗の増加等の性能劣化が確認されている。そのため、現状では電気二重層キャパシタの特長である優れたサイクル寿命の活用が出来ていない。これまでの研究においても、その詳しい劣化のメカニズムは明らかにされていない。また、関連の研究の多くではコイン型電気二重層キャパシタが対象となっており<sup>[34-37]</sup>、実際に使用されている円筒型や積層型の EDLC を用いての報告例は少ない。本章では、実用化されている円筒型電気二重層キャパシタを用いて、過電圧を印加して電気二重層キャパシタの加速劣化試験の一つであるフロート試験を実施し、試験前後に静電容量及び内部抵抗を測定することで過電圧印加による劣化の挙動を確認した。また、試験終了後に電気二重層キャパシタを解体し、構成部材である分極性電極及び電解液の各種分析を行った。この分析結果と劣化の挙動を比較・検討することで、電気二重層キャパシタの劣化メカニズムを検討した。

### 5.2 加速劣化試験の方法

表 5.1 に示すように、実用化されている定格電圧 2.5V の円筒型電気二重層キャパシタに、2.8 [V], 2.9 [V], 3.0 [V], 3.2 [V], 3.5 [V] の過電圧を 1 週間に亘って継続印加するフロート試験を実施した。同試験は洋電機株式会社製のインキュベータ (MIR-254) を用いて 25°C の一定温度下でパワーシステム(株)製の充放電試験装置 (PS-97010) を用いて行い、各電圧で 3 つの加速劣化サンプルを作製した。

表 5.1 試験の条件と試料の性状

Rated voltage [V]	2.5				
Rated capacitance [F]	1200				
Size	Height: 150 mm, Diameter: 40 mm				
Type	Cylindrical ( organic electrolyte solution )				
Holding voltage [V]	2.8	2.9	3.0	3.2	3.5
Number of samples	3	3	3	3	3

### 5.3 静電容量及び内部抵抗

フロート試験前後に、菊水電子工業(株)製の直流安定化電源 (PAN60-6A) と電子負荷装置 (PLZ603WH) を用い、充電電圧 2.5 [V] , 電流値 6 [A] にて定電流充放電を行い、得られる充放電波形から、エネルギー換算法を用いて静電容量を、電圧降下から内部抵抗を算出した。

図 5.1 に各保持電圧におけるフロート試験前後の静電容量と内部抵抗の変化を示す。保持電圧の上昇に伴い内部抵抗が増加することが分かった。最も内部抵抗が増加したのは保持電圧 3.5 [V] の場合で、フロート試験前に比べて内部抵抗は約 30%上昇した。静電容量は保持電圧によらず、試験前とほとんど変化が無かった。このことから、フロート試験の保持電圧の上昇が、内部抵抗の増加を引き起こす因子に大きな影響を及ぼしていることが分かった。

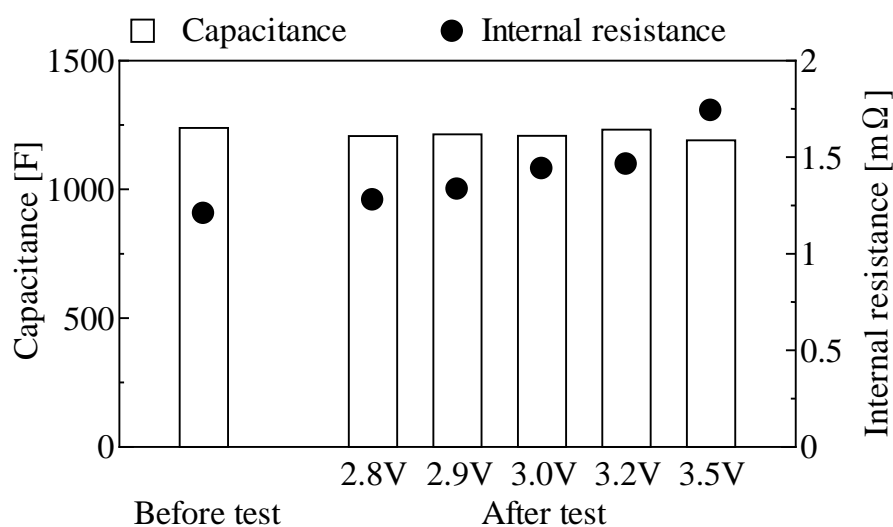


図 5.1 各保持電圧におけるフロート試験前後の性能

## 5.4 分極性電極の化学分析

フロート試験前後の分極性炭電極の比表面積・細孔径分布測定には島津製作所製の自動比表面積・細孔径分布測定装置（トライスター3000），分極性電極表面の定性・状態分析には島津製作所製の X 線光電子分光分析装置（ESCA-3300），分極性電極表面の観察には日立製作所製の走査型電子顕微鏡（S-5500）を用いた。

図 5.2 に試験前の分極性電極表面の SEM 像を示す。図中で粒状に導電性材料が確認できる。また，分極性電極は活性炭と導電性材料で構成されていることが分かった。また，正極と負極で差異はないことが確認できた。図 5.3 から図 5.7 に各保持電圧条件における試験後の分極性電極表面の SEM 像を示す。図 5.3 より，保持電圧 2.8 [V] による試験後と試験前の分極性電極表面を比較すると，活性炭及び導電性材料に変化がないことが分かる。しかしながら，図 5.4 から図 5.7 より，保持電圧 2.9 [V]，3.0 [V]，3.2 [V]，3.5 [V] による試験後の分極性電極表面では，保持電圧の増加と共に，正極，負極表面の形状が変化していることが確認できる。正負極表面の凹凸は少なくなり，表面に堆積物の層の形成が確認できる。また，負極には導電性材料よりも小さな粒子の生成が確認できる。従って，電気二重層キャパシタセル内で何らかの反応により生成された堆積物が，内部抵抗の増加を引き起こしているものと思われる。

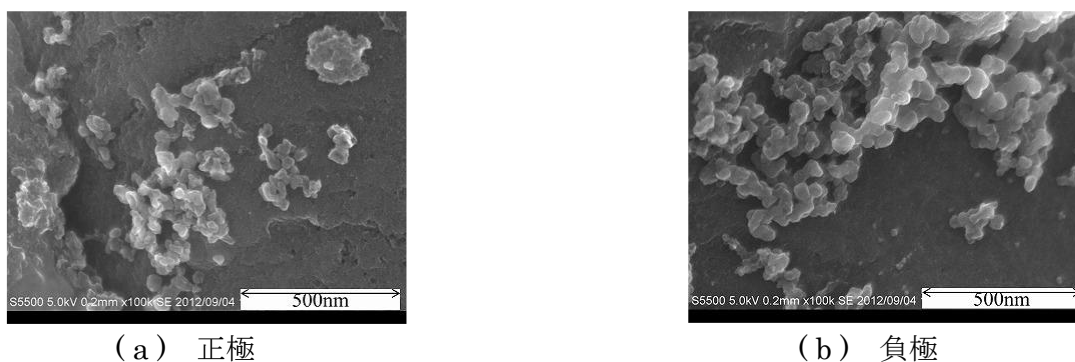


図 5.2 試験前の分極性電極表面の SEM 像

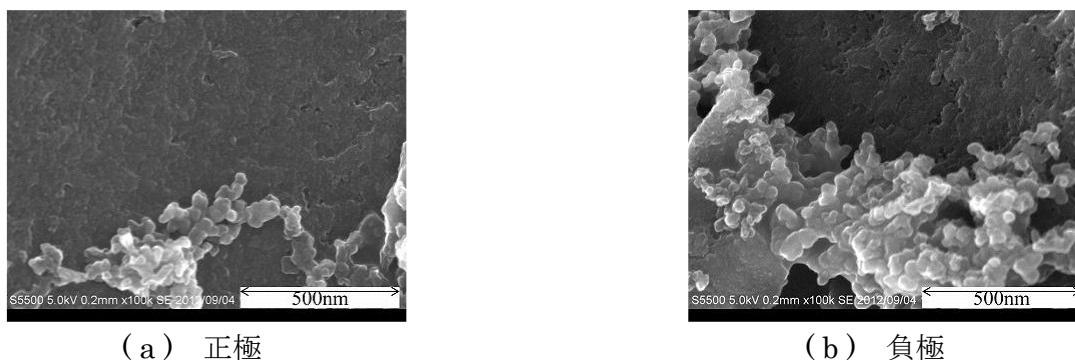
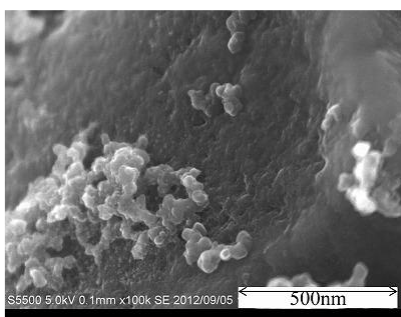
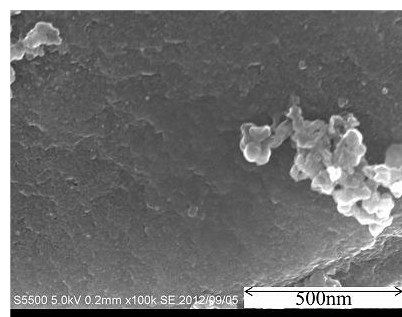


図 5.3 保持電圧 2.8 [V] による試験後の分極性電極表面の SEM 像

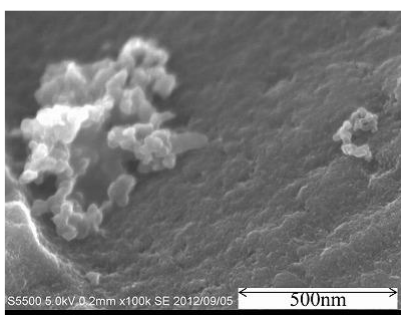


(a) 正極

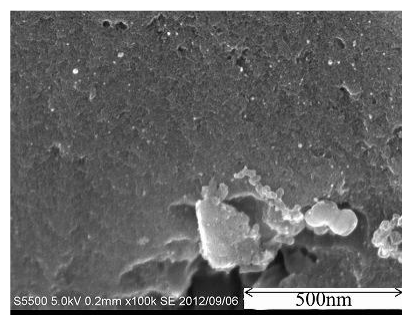


(b) 負極

図 5.4 保持電圧 2.9 [V] による試験後の分極性電極表面の SEM 像

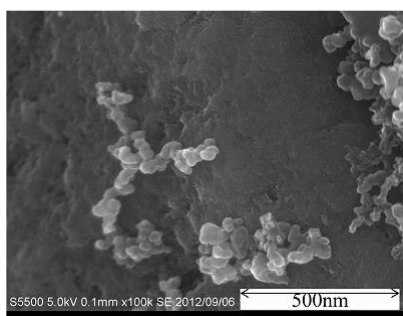


(a) 正極

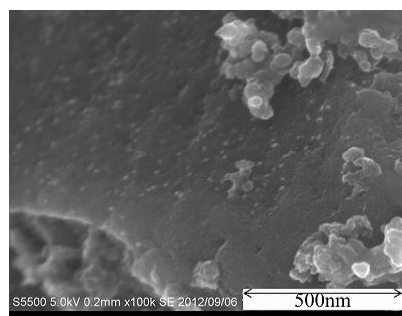


(b) 負極

図 5.5 保持電圧 3.0 [V] による試験後の分極性電極表面の SEM 像

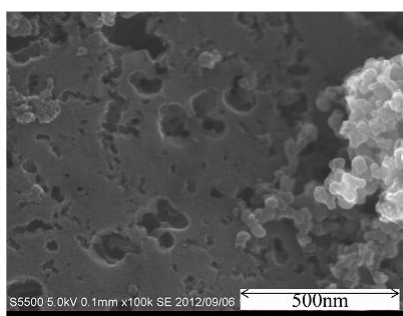


(a) 正極

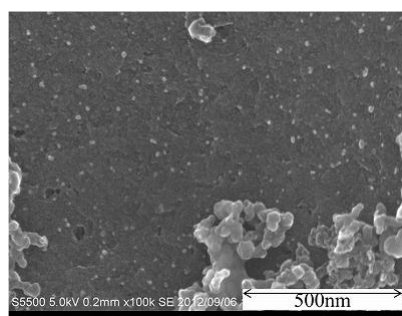


(b) 負極

図 5.6 保持電圧 3.2 [V] による試験後の分極性電極表面の SEM 像



(a) 正極



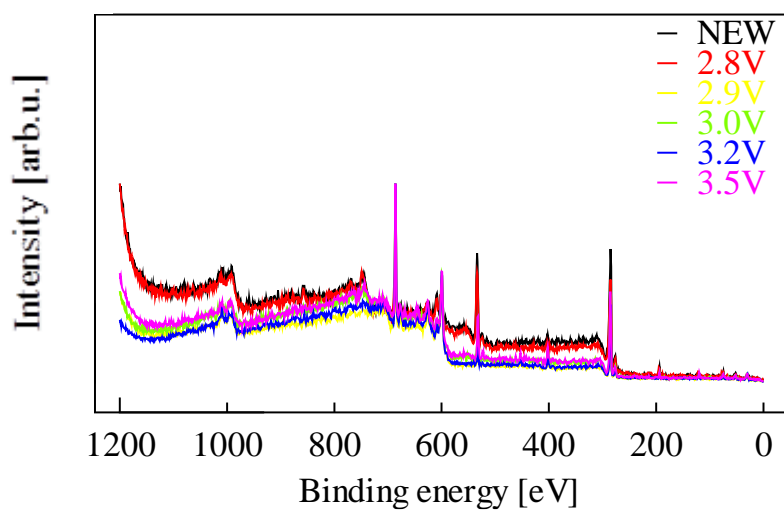
(b) 負極

図 5.7 保持電圧 3.5 [V] による試験後の分極性電極表面の SEM 像

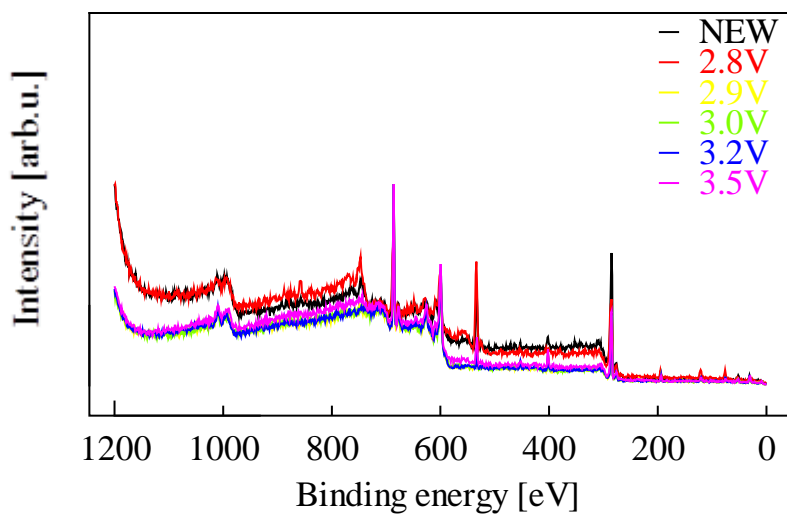
図 5.8 に分極性電極の定性分析の結果を示す。試験前と各保持電圧条件における試験後の分極性電極表面から観測されるスペクトルに大きな違いは見られず、いずれも、主に、炭素、フッ素、酸素の 3 元素で構成されていることが分かった。従って、電極表面において観察した堆積物はフッ素、酸素、炭素由来のものであることになる。分極性電極と同元素で構成される堆積物がどのように電気二重層キャパシタの性能低下を引き起こすのかを明らかにするために、さらに詳細に電極表面の状態分析を行った。加速劣化試験であるフロート試験の保持電圧により、炭素、フッ素、酸素それぞれの結合状態に何らかの変化が生じていると考えられる。そこで、電極の表面をエッチング処理し、C1s, O1s, F1s のスペクトル強度の深さ方向での変化を観測することで、堆積物が電極表面からどの程度の深さまで生成されているかを調べた。図 5.9 から図 5.20 に (a) C1s, (b) O1s, (c) F1s の観測スペクトルの深さ方向の強度変化を示す。また、(d) にはスペクトルのピーク値から求めた原子組成百分率を示した。図 5.9 及び図 5.10 より、フロート試験前の分極性電極は正極、負極共に表面から観測を行った 25 [nm] の深さまで炭素、酸素、フッ素で構成されていることが分かる。また、電極表面から約 3 [nm] 以降は組成比が安定することより、分極性電極表面 1~2 [nm] には深さ 3 [nm] 以降とは異なる組成比の物質が生成されていると思われる。分極性電極を採取する前は分極性電極は電解液中に曝されていたことから、固液界面で分極性電極が電解液中の酸素及びフッ素と反応したものと考えられる。

フロート試験後の分極性電極は、保持電圧 2.8 [V] では試験前と比較して大きな変化はない。しかし、図 5.13 及び図 5.14 に示すとおり、保持電圧 2.9 [V] によるフロート試験後では、O1s のスペクトルの強度が小さくなり、F1s のスペクトル強度が大きくなった。図 5.13 及び図 5.14 の(d)のグラフは 25 [nm] の深さまでほぼ炭素とフッ素のみで構成されていることを示している。従って、2.9 [V] 以上の電圧を印加されることで、分極性電極中の炭素と酸素の結合が切れ、酸素原子が放出されたと考えられる。また、組成比は電極表面から約 10~13 [nm] の深さで変化がほとんど無くなることから、試験前よりフッ素化合物の層の厚さが大きくなっていることが分かる。ここで、フッ素化合物でなく電解液中の  $\text{BF}_4^-$  イオンの浸潤により F1s のスペクトルが深さ方向に観測された可能性もあるが、B-F 結合の結合エネルギーは 688.2 [eV] であり<sup>[43]</sup>、図 5.13(b)および図 5.14(b)の F1s の結合エネルギーのピークを見ると、おおよそ 686 [eV] と判断できるので、おおよそ 2.2 [eV] のピーク値のずれがある。図 5.8 でホウ素のスペクトルが確認できなかったことや、4.10 節において C1s スペクトルに  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{-}$ n- の存在が確認されたことなどから、この F1s のプロファイルは、B-F 結合のピークを示すものではなく、つまり電解液の湿潤ではなく電極表面にフッ素化合物が形成されていることを示している。また、この反応物は炭素

とフッ素で構成されていることから、フッ化黒鉛であると考えられる。フッ化黒鉛は絶縁物であることから、電極抵抗を増加させ、内部抵抗の増加を引き起こしたと推察できる。また、正極と負極の深さ方向における組成変化に大きな相違がないことも分かった。



(a) 正極



(b) 負極

図 5.8 各分極性電極の定性分析結果

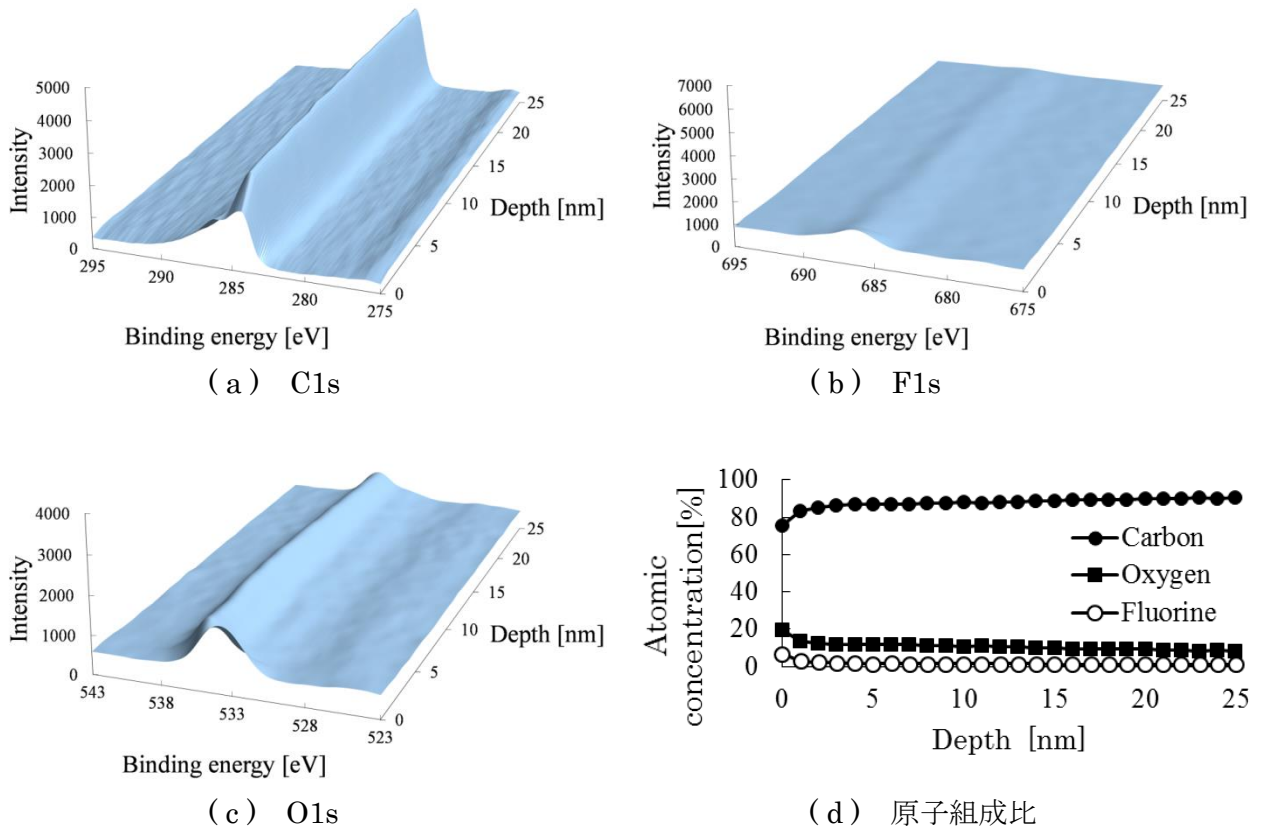


図 5.9 試験前の分極性電極 (正極)

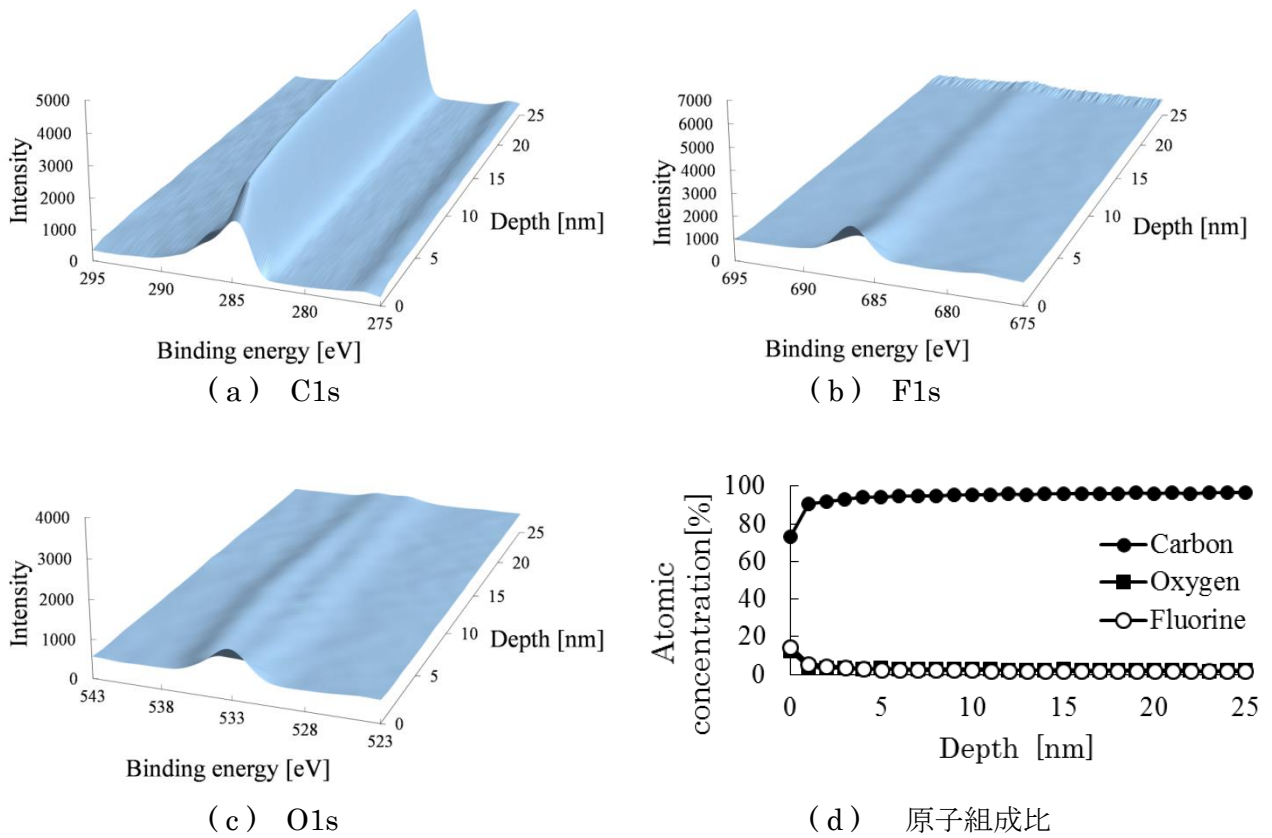
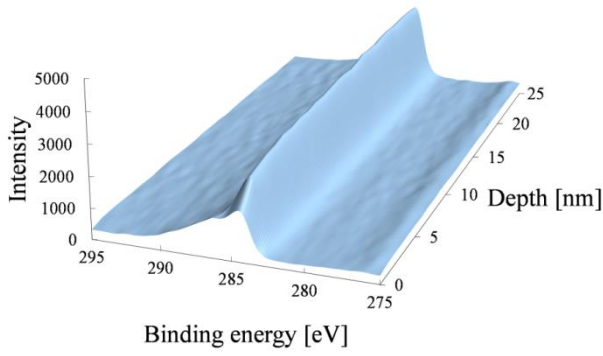
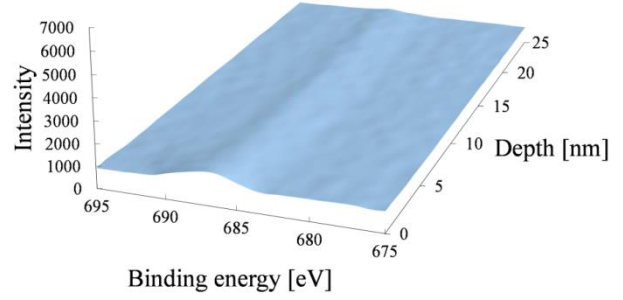


図 5.10 試験前の分極性電極 (負極)

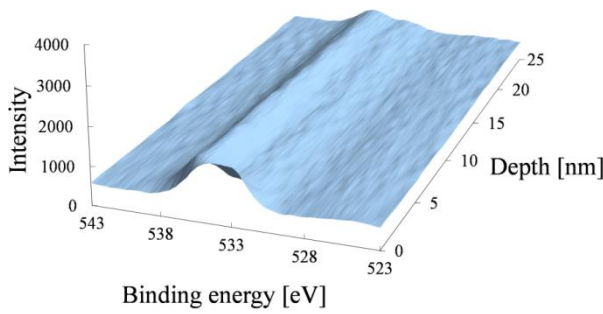




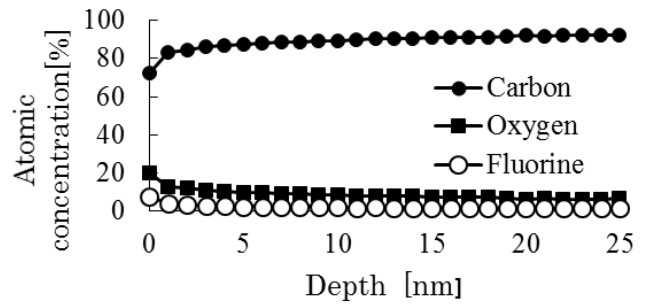
(a) C1s



(b) F1s

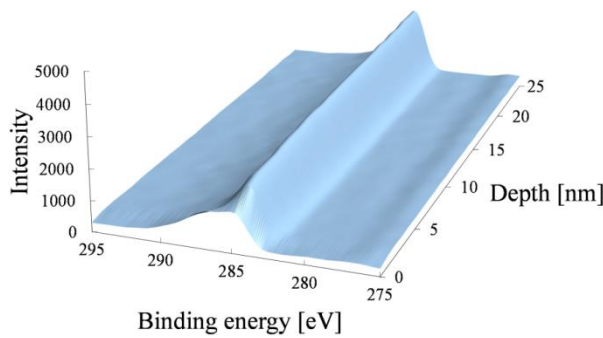


(c) O1s

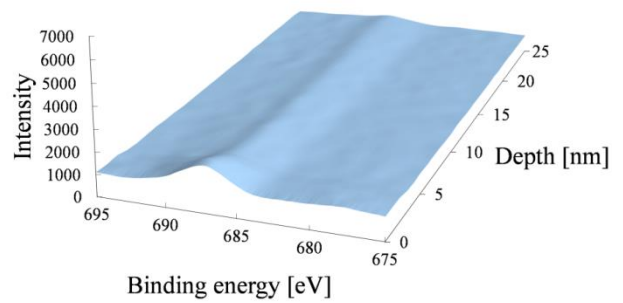


(d) 原子組成比

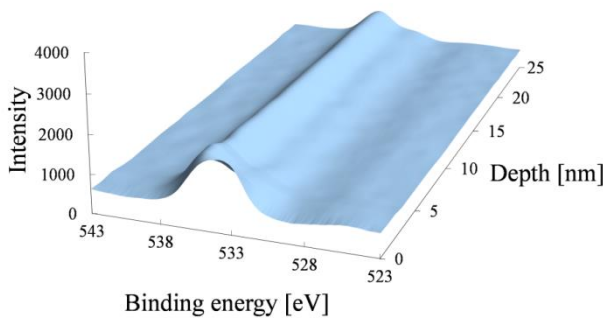
図 5.11 保持電圧 2.8 [V] による試験後の分極性電極 (正極)



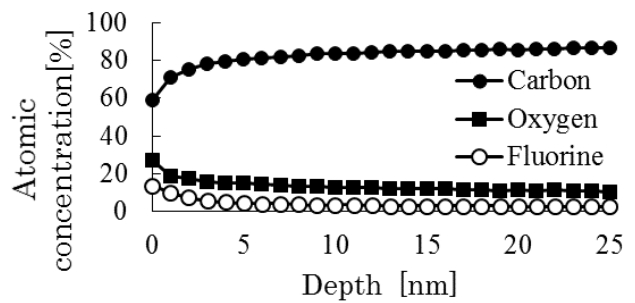
(a) C1s



(b) F1s



(c) O1s



(d) 原子組成比

図 5.12 保持電圧 2.8 [V] による試験後の分極性電極 (負極)

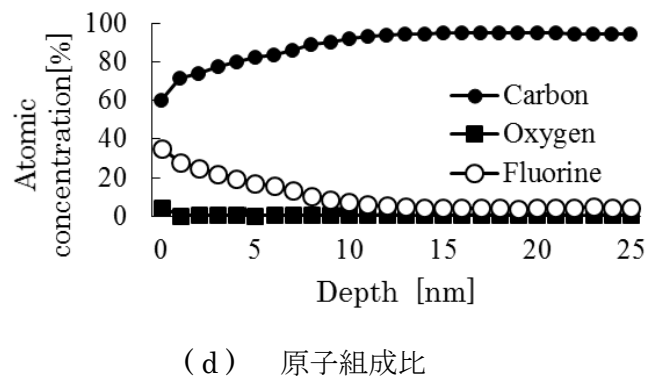
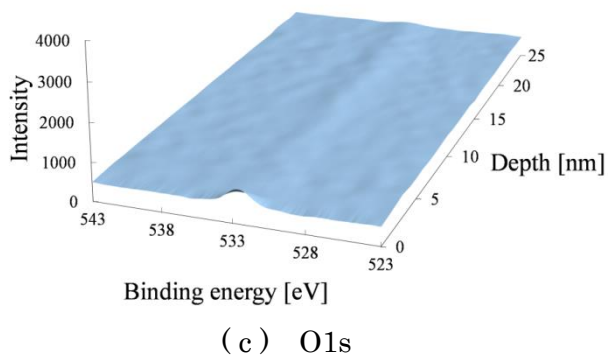
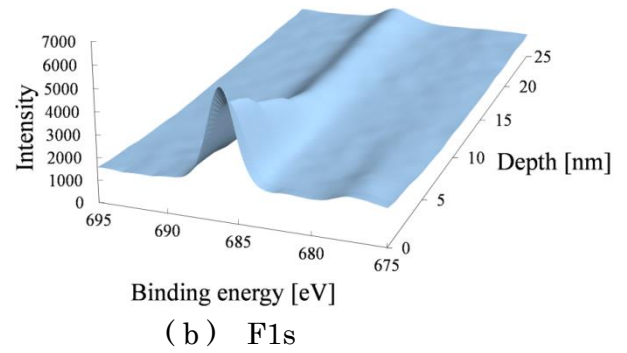
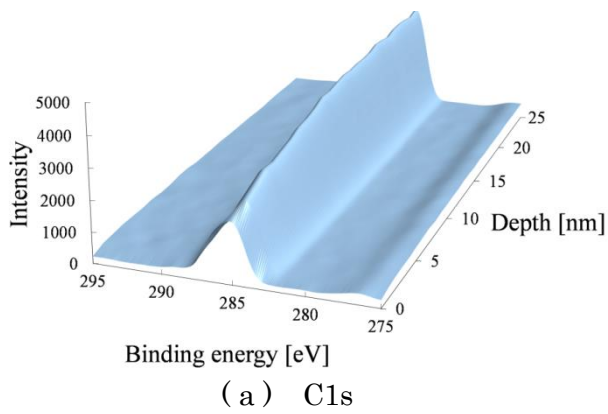


図 5.13 保持電圧 2.9 [V] による試験後の分極性電極 (正極)

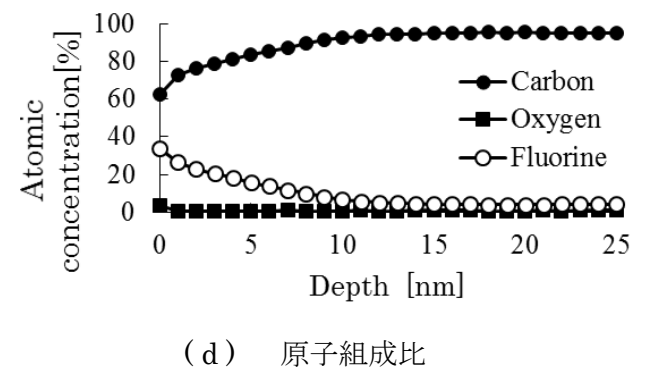
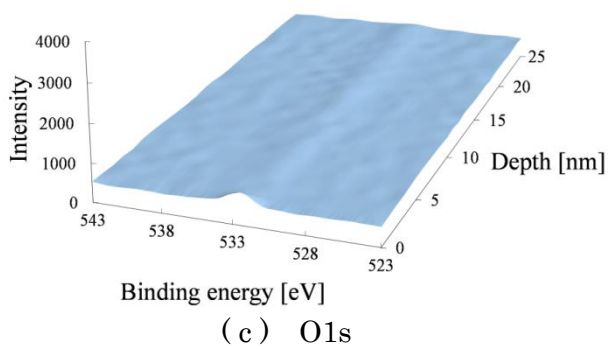
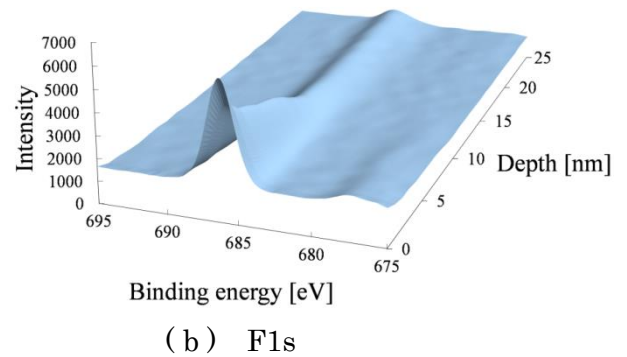
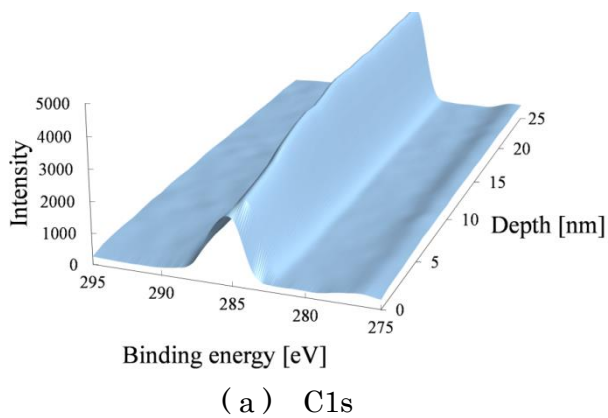
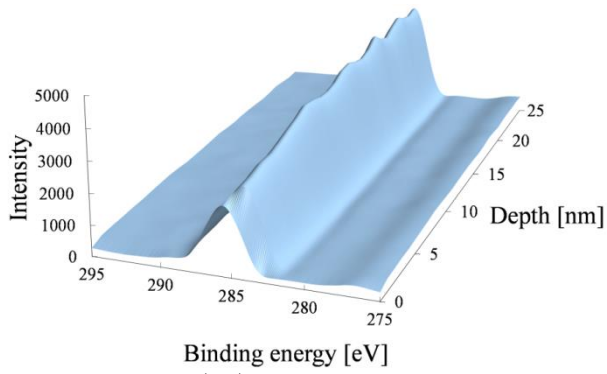
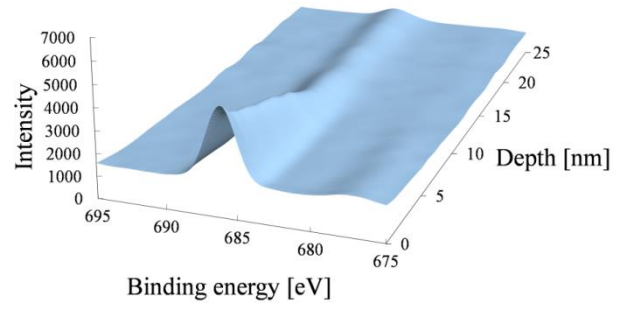


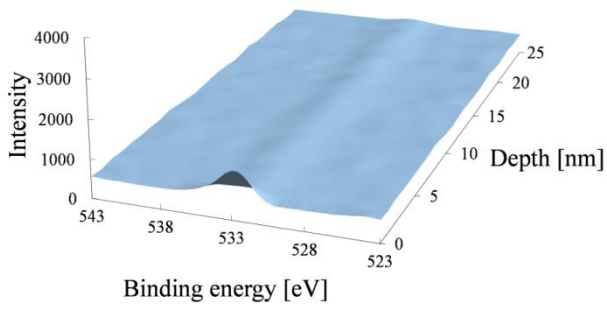
図 5.14 保持電圧 2.9 [V] による試験後の分極性電極 (負極)



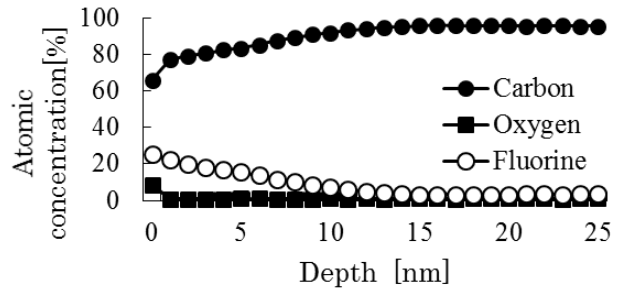
(a) C1s



(b) F1s

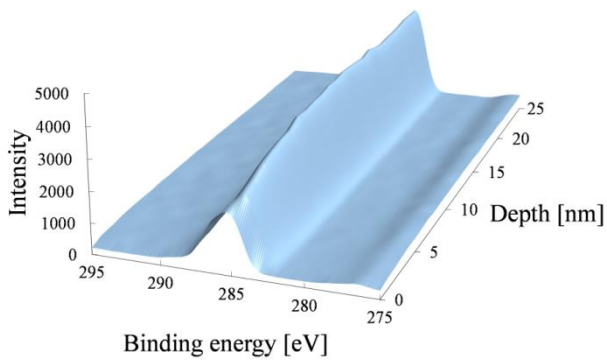


(c) O1s

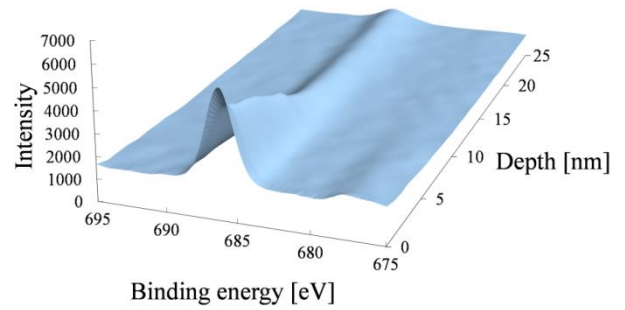


(d) 原子組成比

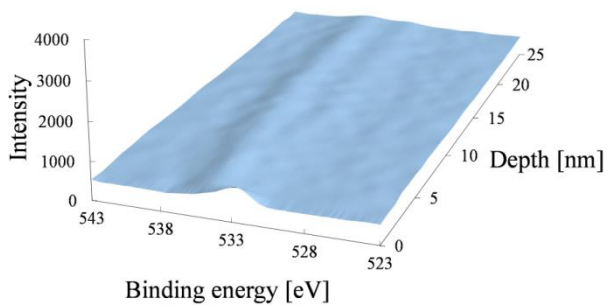
図 5.15 保持電圧 3.0 [V] による試験後の分極性電極 (正極)



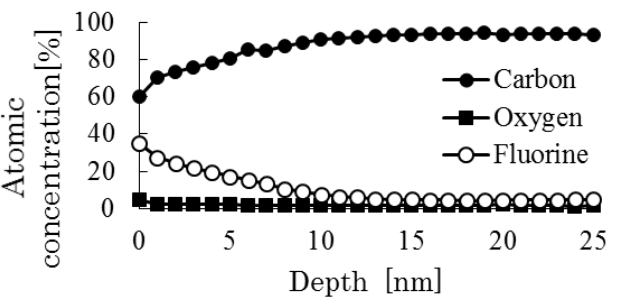
(a) C1s



(b) F1s

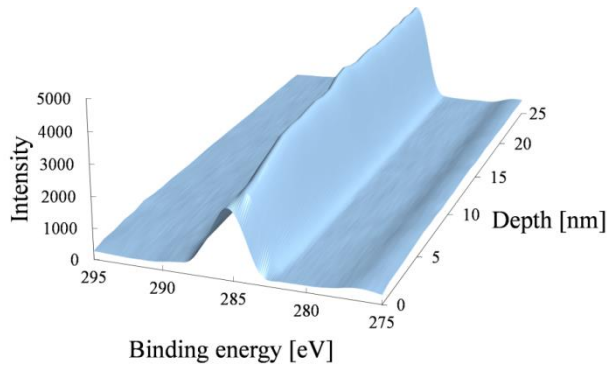


(c) O1s

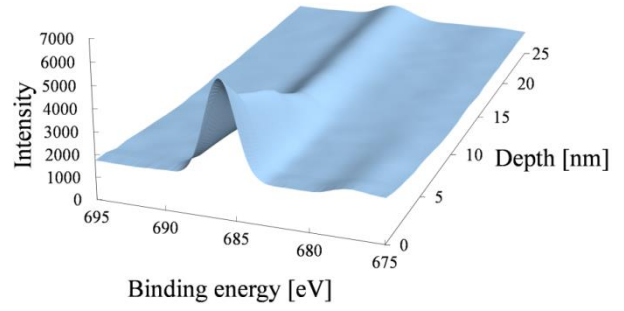


(d) 原子組成比

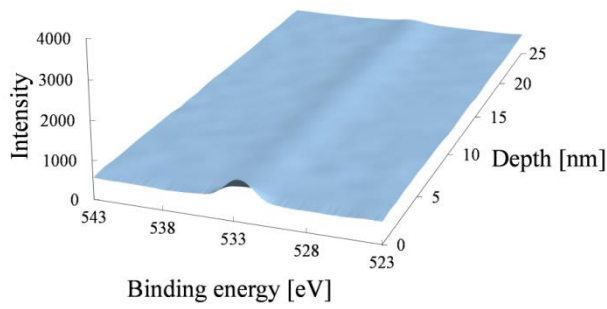
図 5.16 保持電圧 3.0 [V] による試験後の分極性電極 (負極)



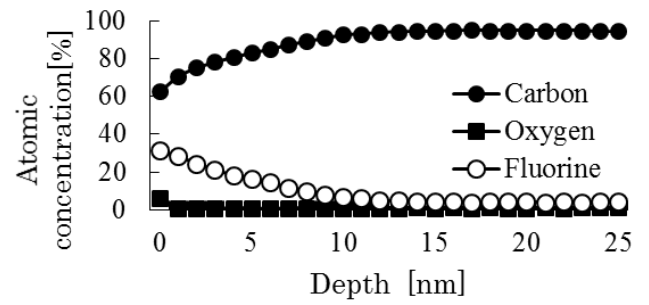
(a) C1s



(b) F1s

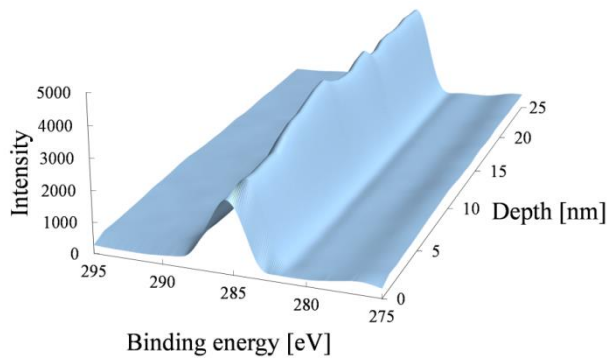


(c) O1s

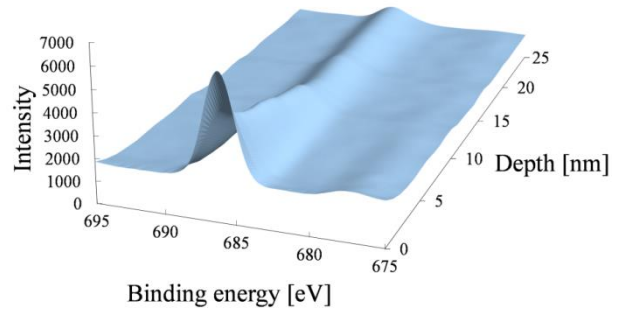


(d) 原子組成比

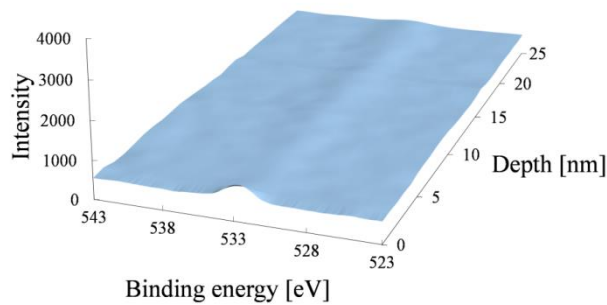
図 5.17 保持電圧 3.2 [V] による試験後の分極性電極 (正極)



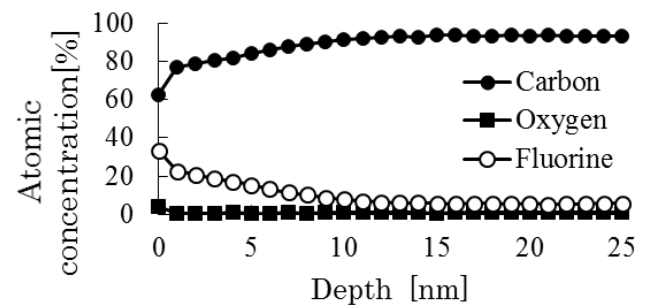
(a) C1s



(b) F1s



(c) O1s



(d) 原子組成比

図 5.18 保持電圧 3.2 [V] による試験後の分極性電極 (負極)

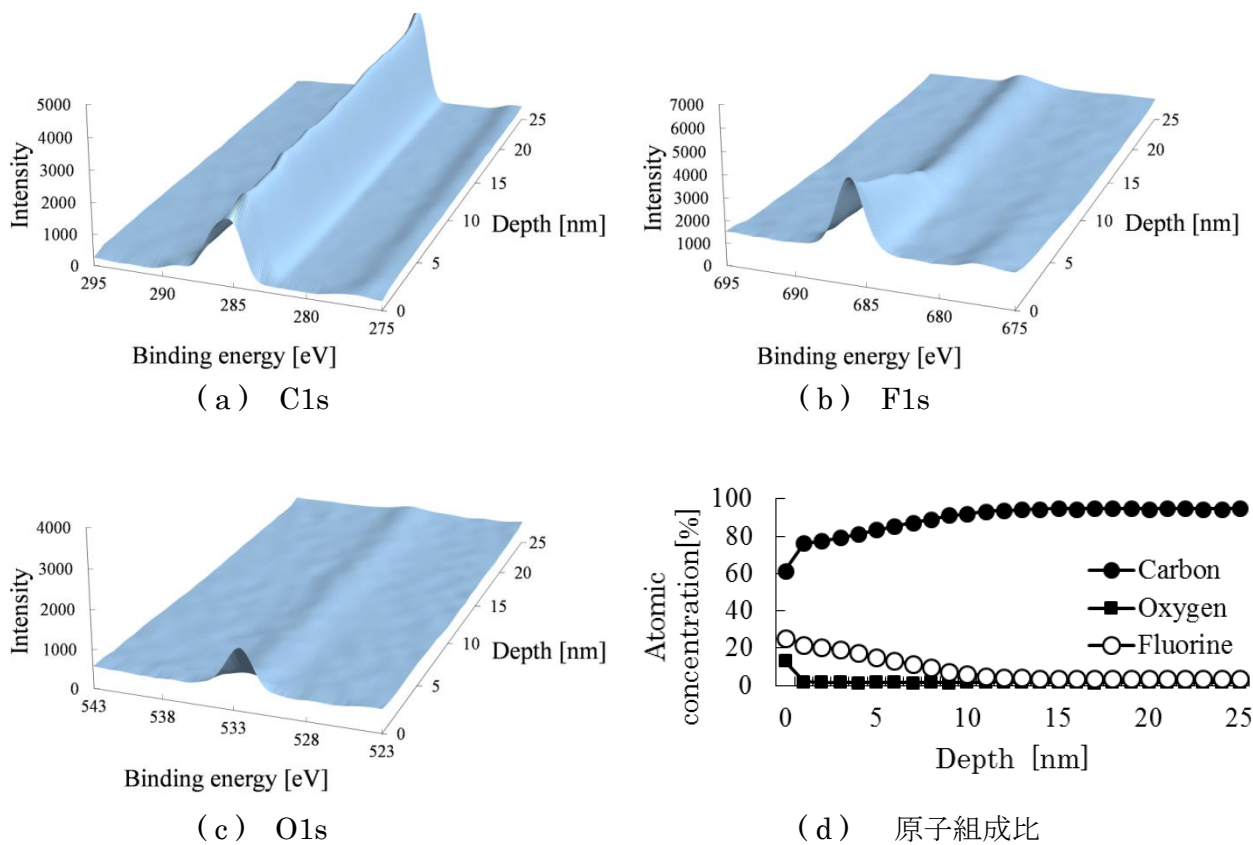


図 5.19 保持電圧 3.5 [V] による試験後の分極性電極 (正極)

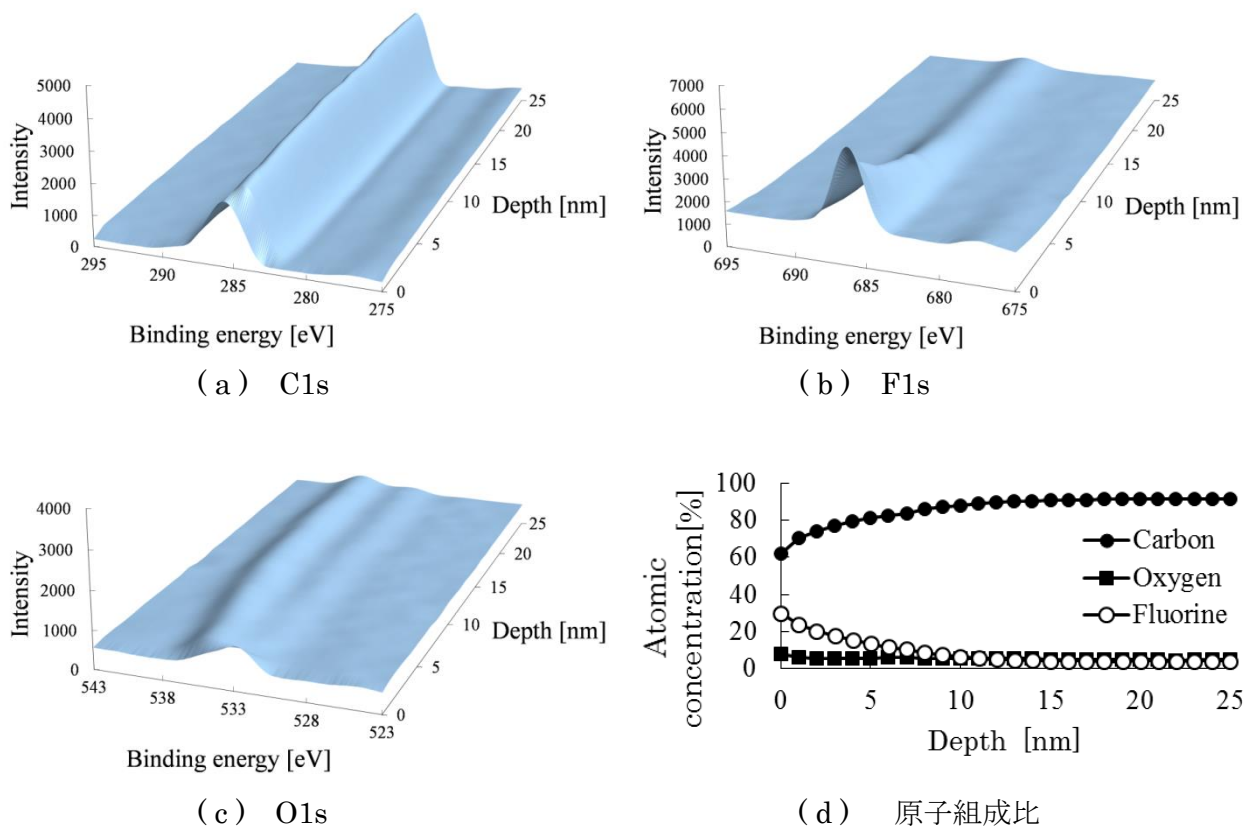


図 5.20 保持電圧 3.5 [V] による試験後の分極性電極 (負極)

## 5.5 電解液の化学分析

### 5.5.1 電解液中の水分濃度

印加電圧が高いサンプルにおいて、固液界面で分極性電極と電解液が反応し、分極性電極の原子組成比率が変化することが分かった。また、固液界面の反応は印加電圧の増加に伴い促進されていることから、電解液にも何らかの変化が生じているものと推測できる。そこで、電気二重層キャパシタから採取した電解液中の水分濃度を測定した。電解液中の水分濃度測定には京都電子工業株式会社製カールフィッシャー水分計（MKC-610）を用いた。

図 5.21 に試験前及び各保持電圧条件における試験後の電気二重層キャパシタから採取した電解液中の水分濃度を示す。試験前と保持電圧 2.8 [V] による試験後の電解液中の水分濃度を比較すると、約 14.4%増加している。しかしながら、保持電圧 2.9 [V]、3.0 [V]、3.2 [V]、3.5 [V] による試験後の電解液中の水分濃度は試験前の電解液中の水分濃度と比較して減少している。最も水分濃度が低い値を示したのは、2.9 [V] による試験後の電解液で、試験前と比較して、約 16.9%の減少であった。この結果より、保持電圧の増加と水分濃度の増減には関係性は無く、電気二重層キャパシタ構成時に混入した水分濃度を保持しているものと考えられる。

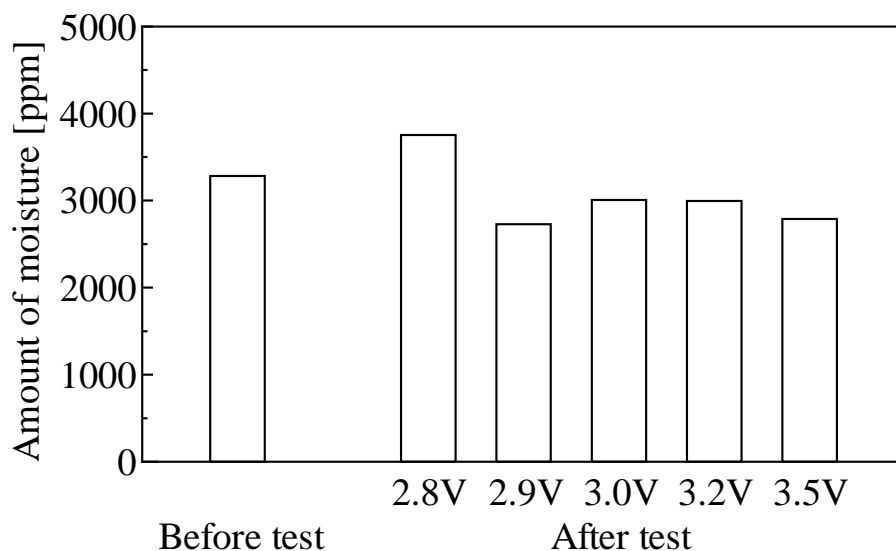


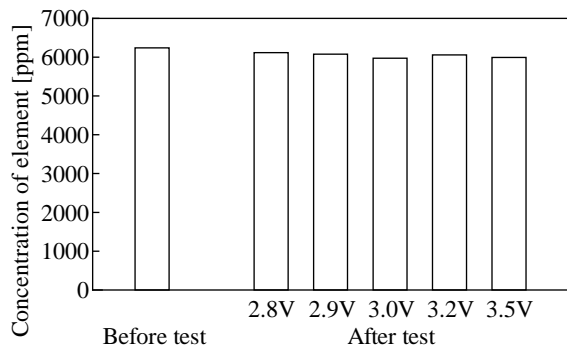
図 5.21 試験前及び各印加電圧条件における試験後の電解液中の水分濃度

## 5.5.2 電解液中の元素濃度

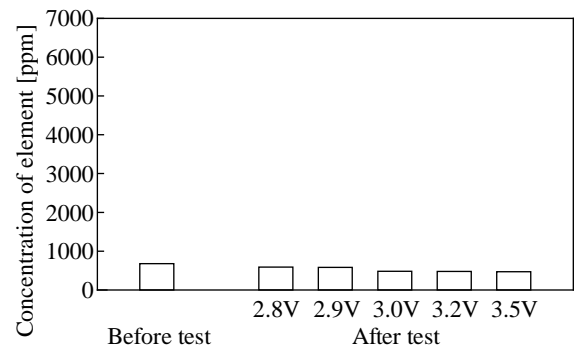
フロート試験における保持電圧の上昇と水分濃度の増減には関係性がないことが分かった。従って、保持電圧の上昇による電解液中の化学変化は水分以外のものと考えられることができる。電気分解においては、電極材料が電解液に溶出する場合があります、電解精錬にも応用されている。電気二重層キャパシタにおいては、電極の化学反応は望ましいことではなく、単に物理的吸着・脱理による動作が理想とされるが、活性炭の生成過程で除去できない灰分に含まれる成分の挙動が注目される。

元素濃度の測定にあたっては、採取した電解液は検量線法に用いる西進商事株式会社製のオイルベース 23 元素混合標準液と粘度が異なることから干渉の抑制をする必要がある。また、分析に必要な量 (15 [mL]) に達していないことから液量を調整する必要がある。そこで、アクタック株式会社製のマイクロウェーブ分解装置 (スピードウェーブ MWS3) を用いて、0.1 [mL] の電解液に 8 [mL] の硝酸を加え、マイクロ波で加熱分解を行った。この分解処理は閉鎖系で行っているため、外部からの元素汚染はほぼ無いと考えている。その後、超純水で希釈し、15 [mL] に調整した。上記の液調整を行った後、島津製作所製誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICPS-8100) に導入し、電解液中の元素濃度を測定した。

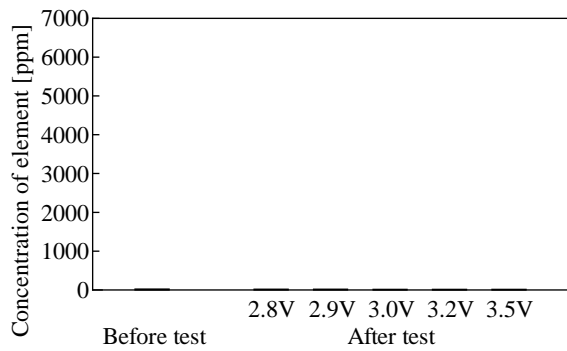
図 5.22 に試験前及び各印加電圧条件における試験後の電気二重層キャパシタから採取した電解液中の元素濃度を示す。分析の結果、電解液には、ホウ素、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、バリウムを検出した。また、リン、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、鉄、亜鉛、銀、錫、モリブデン、カドミウム、アンチモン、鉛は含まれていないことを確認した。一般的に電気二重層キャパシタに用いられている電解液はテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート $[(C_2H_5)_4NBF_4/C_4H_6O_3]$ であり、上記の検出元素は含まれていない。ただし、分極性電極の材料である活性炭は 90%以上が炭素で、炭素の一部は酸素、水素の化合物となっているが、原料固有の成分としてナトリウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、鉄等を灰分として含むことがあり、これらが電解液へと溶出した可能性がある。また、性能を向上させるための添加材として含んでいる可能性も考えられる。分析の結果、電解液中で検出されたほとんどの元素の濃度がどの保持電圧においてもフロート試験前後で変化しない中で、ケイ素だけが保持電圧の増加に対して濃度が減少することが分かった。電解液中の濃度減少は電極表面への析出を意味しており、EDLC の内部抵抗を増加させる劣化の要因となることが推測される。



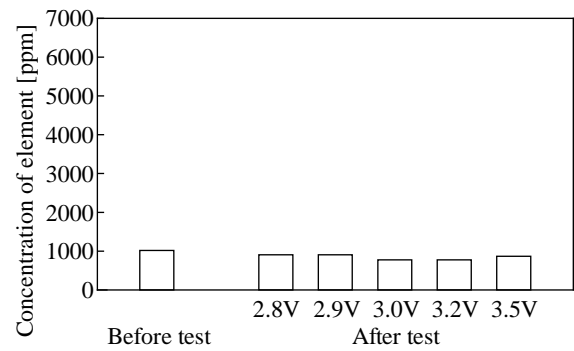
(a) B



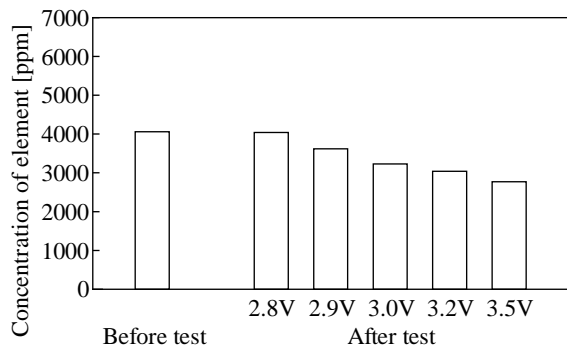
(b) Na



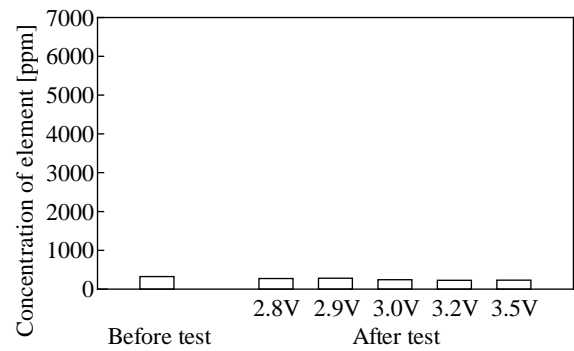
(c) Mg



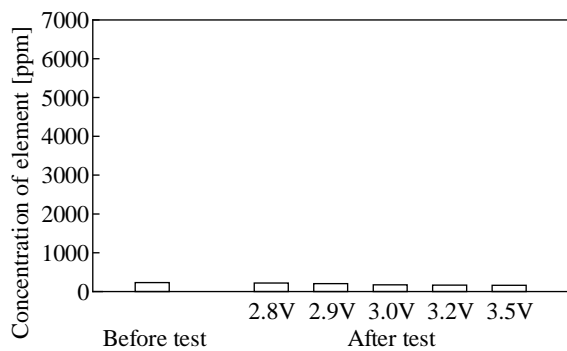
(d) Al



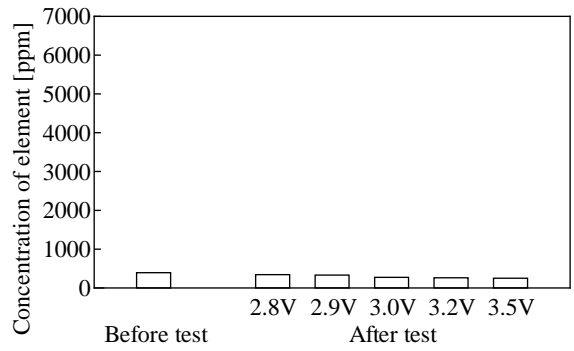
(e) Si



(f) K



(g) Ca



(h) Ba

図 5.22 試験前及び各保持電圧条件における試験後の電解液中の元素濃度

(B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ba)



## 5.6 まとめ

本章では、実用化されている円筒型電気二重層キャパシタに過電圧を印加し、加速劣化試験であるフロート試験を実施し、過電圧印加による劣化の挙動を確認した。また、試験終了後に電気二重層キャパシタを解体し、構成要素である分極性電極及び電解液の化学分析を行った。その結果、以下のことが分かった。

- (1) 加速劣化試験であるフロート試験の保持電圧の上昇に伴い、内部抵抗は増加傾向にあることが分かった。一方で、静電容量は保持電圧に影響されず、ほとんど変化しなかった。このことから、保持電圧の上昇に伴い分極性電極表面に深さ方向にフッ素化合物が 10~13 [nm] の深さまで形成されることや電解液中のケイ素濃度が減少することが確認されており、これらが内部抵抗増加の因子となっていることが分かった。また、静電容量が保持電圧に影響されなかったことは、1週間程度のフロート試験では比表面積を減少させるまでの CF<sub>2</sub> 薄膜等の形成がまだ進んでいないものと考えられることができる。
- (2) 分極性電極における、保持電圧の上昇に伴う電極深さ方向の元素組成変化を調べたところ、保持電圧 2.8 [V] では試験前と比べてその組成に変化がなく、1~2 [nm] 程度のうすいフッ素・酸素を含む層が形成されていることや、保持電圧が 2.8 [V] を超えると固液界面で分極性電極が電解液中のフッ素と反応し、フッ素化合物が電極表面から深さ方向に 10~13 [nm] の深さまで生成されることが分かった。このフッ素化合物の層は、マイクロ孔を閉孔させ比表面積を低下させ、電気二重層キャパシタの静電容量を減少させるとともに、内部抵抗を増加させる劣化因子であると推定した。また、保持電圧 3.5V では、消失していた O1s スペクトルが再び観測され始めることから、3.5V 未満までとは異なる化学反応が起こっていることが推測される。
- (3) 電解液においては、保持電圧の上昇に伴ってケイ素の濃度が減少することが分かった。電気化学反応が進行して析出したケイ素が劣化因子となり、電荷の移動を妨げることで、電気二重層キャパシタの内部抵抗の増加に繋がったと考えられる。

## 第6章 結言

### 6.1 本論文の要約

電気二重層キャパシタの劣化のメカニズムを明らかにするために、表面官能基が比表面積、細孔容積、細孔径分布に与える影響を検討した。次に、実際に、車載され使用された積層型電気二重層キャパシタを用いて、静電容量と内部抵抗の測定、活性炭電極及び電解液の分析を行った。さらに、実用化されている円筒型電気二重層キャパシタに過電圧を印加し、加速劣化試験であるフロート試験を実施し、過電圧印加による劣化の挙動を確認した。また、試験終了後に電気二重層キャパシタを解体し、構成要素である分極性電極及び電解液の化学分析を行った。主な実験内容は以下の通りである。

- (i) 表面官能基付与・除去処理を行った5種類のKBを導電性材料として配合した分極性電極試料の細孔分布及び比表面積、平均細孔径を評価した。また、水系電解液を用いた電気二重層キャパシタにおける導電性材料の官能基による影響を見るため、導電性材料の官能基付与量、導電性材料の配合量に対する静電容量、内部抵抗、温度特性について、充放電試験とCV法により検討した。
- (ii) 実際に使用された開発試作品のセルを用いて、静電容量と内部抵抗の測定、電解液の水分含有量の測定、活性炭電極の表面観察と比表面積・細孔径分布の測定を行い、化学的な表面分析によって確認された表面官能基の生成の影響を検討した。
- (iii) 電気二重層キャパシタに過電圧を印加し、加速劣化試験であるフロート試験を実施し、過電圧印加による静電容量、内部抵抗の変化を確認した。また、試験終了後に電気二重層キャパシタを解体し、構成要素である分極性電極の表面分析を行い、電極表面に堆積された生成物の確認と深さ方向の変化を捉えた。また電解液の化学分析を行った。

その結果、以下のことが分かった。

- (1) 導電性材料であるKBの表面官能基付与量を増加させると、分極性電極試料の比表面積は小さくなるが、分極性電極試料の細孔径分布には変化がないことが分かった。また、充放電試験の結果、導電性材料であるKBの表面官能基付与量が小さい分極性電極試料では比表面積の減少に伴う静電容量の低下が、表面官能基付与量が大きい試料ではファラデー

反応による静電容量の増加が起こることが分かった。さらに、導電性材料への表面官能基付与は内部抵抗に影響を与えていないことが分かった。

電解液の温度の上昇に対し、静電容量が増大し、内部抵抗は減少することが分かった。電解液の温度の上昇に対し、表面官能基を除去した試料より、表面官能基の付与量の大きな試料の方が、静電容量の増加率が大きいことが分かった。

(2) 実際に使用された電気二重層キャパシタと未使用品の比較において、使用品において静電容量の低下と内部抵抗の増加が認められた。電解液の水分含有量は、使用品では未使用品の約 2.4 倍の水分含有量を示し、実証評価等での使用によって著しく水分量が増加していることが分かった。また、SEM による表面観察で、水分放出痕と思われるクラックが確認できた。また、活性炭電極の比表面積は未使用品と比較して大きく低下しており、マイクロ孔が大きく消失し、このマイクロ孔の閉孔が比表面積の低下に起因していることが分かった。使用品の活性炭電極の表面分析から  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{]}_n-$  のポリマーの被膜が形成されていることを示すスペクトルが観測された。活性炭電極表面では、他にもヒドロキシル基やカルボキシル基が生成されており、使用品の活性炭電極の表面では、ヒドロキシル基の官能基量の増加が確認された。ここで、カルボキシル基の官能基量の変化よりも、ヒドロキシル基の官能基量の変化が静電容量と内部抵抗の変化に相関があり、ヒドロキシル基の官能基量の増加により、内部抵抗が増加し、静電容量が減少することが分かった。

(3) 加速劣化試験として行ったフロート試験の保持電圧の上昇に伴い、内部抵抗は増加傾向にあることが分かった。一方で、静電容量は保持電圧に影響されず、ほとんど変化が見られなかった。活性炭電極表面の化学分析から、フロート試験の保持電圧が 2.8 [V] までは、分極性電極表面に 1~2 [nm] のごく薄い酸素とフッ素を含む層が形成されているが、保持電圧の上昇に伴い、分極性電極と電解液中のフッ素との化学反応が進行し、電極表面から深さ方向に 10~13 [nm] の深さまでフッ素化合物が生成されていることが分かった。さらに、電解液の元素分析から、フロート試験の保持電圧の上昇に伴って電解液中のケイ素の濃度の減少が確認された。

以上の結果から、水系電解質の場合、表面官能基が静電容量の増大に寄与することが明らかとなった。また、耐電圧が高く、大きな静電容量の実現を可能にする有機系電解液の場合は、表面官能基の増加は静電容量の低下を引き起こし、カルボキシル基よりもヒドロキシル基が静電容量に、より影響を与えていることが分かった。また、電解液に含まれるフッ素とケイ素が劣化の要因となっていることが明らかとなった。

## 6.2 今後の展望

電気二重層キャパシタの最大の課題はエネルギー密度である。現在、国内の電気二重層キャパシタ製造メーカーのほとんどが、HEVなどのパワー用を目指した開発にしのぎを削っている。性能向上が進んではいるが、現状では目標に未達でありさらなるエネルギー密度の向上が望まれている。

一方で、高出力、メンテナンスフリー、安全性に優れるなどの利点からパラレル型ハイブリッドカーやアイドリングスタートでは、搭載バッテリー容量が少なく、その分高い出力密度が要求されるため、電気二重層キャパシタの特徴が発揮できる分野である。さらに、将来のクリーンエネルギー車の本命として燃料電池車が有望視されているが、燃料電池は充電できないため、それだけでは回生を行なうことができない。従って、回生を行なうシステムは、電気二重層キャパシタ等の蓄電デバイスを併用することになる。この用途には、急速充放電が可能でサイクル特性に優れ、充放電効率の高い電気二重層キャパシタが適しており、将来最も期待できる分野である。環境負荷の観点から、太陽光あるいは風力等の自然エネルギーの利用が加速している。太陽光発電あるいは風力発電における発電量の変動を平準化するための手段としての電気二重層キャパシタの使用も検討が進んでおり、電気二重層キャパシタの最も有効な利用形態と言える。太陽電池と電気二重層キャパシタとの組合せでは、小型用途では道路鋏をはじめとする各種表示装置が急速に普及している。iPhoneや携帯電話など身近な機器にも使われるようになった電気二重層キャパシタの最大のメリットはメンテナンスフリーであり、その高信頼性が活用の場を拡大させている。

本研究では、電気二重層キャパシタに用いられているフッ素系の電解液が、耐電圧性に優れることから利用されているものの、分極性電極に表面に $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_n\text{-}$ ポリマーの表面被膜を形成し、比表面積を減少させ、静電容量を低下させる原因となっているとした。反応性の非常に大きなフッ素は集電極であるアルミニウムを不動態化させることも知られており、フッ素を含まないより安定な電解液の開発、フッ素を含まないバインダーの使用が求められる。

また、加速劣化試験として行ったフロート試験の保持電圧の上昇に伴って、電解液中のケイ素の濃度が減少するという新たな知見を得た。その反応の過程は明らかとなっていないが、どのような化学種とケイ素が反応し、静電容量の減少や内部抵抗の増加にどのように関与するかを明らかにすることは、電気二重層キャパシタのより確かな信頼のために不可欠であり、電力系統への応用をはじめとしたより幅広く大規模な活用に繋がると考える。

## 参考文献

- [1] 経済産業省 資源エネルギー庁：「エネルギー白書 2013」, pp.100-144, (2013)
- [2] BP public limited company, “*Statistical review of world energy 2015*”, pp.1-48, (2015)
- [3] OECD/NEA/IAEA, “*Uranium 2014: Resources, Production and Demand*”, pp.9,(2014)
- [4] 経済産業省 資源エネルギー庁：「エネルギー白書 2011」, pp.8-53, (2011)
- [5] 日本原子力文化財団：「原子力・エネルギー図面集 2015」, pp.8-69, (2015)
- [6] 経済産業省 資源エネルギー庁：「エネルギー白書 2015」, pp.109, (2015)
- [7] 経済産業省 資源エネルギー庁：「再生可能エネルギー各電源の導入の動向について」, pp.4-5, (2015)
- [8] 島本秀樹, 山田千穂：「自動車用電気二重層キャパシタ」, *Panasonic Technical Journal*, Vol.55, No.2, pp.54, (2009)
- [9] 岡村迪夫：「電気二重層キャパシタと蓄電システム 第2版」, pp.27-29, pp.99-100, pp.53-58 日刊工業社新聞, (2001)
- [10] Tashima, H. Yoshitama, M. Otsubo, S. Maeno and Y. Nagasawa, “*Evaluation of electric double layer capacitor using Ketjenblack as conductive nanofiller*”, *Electrochimica Acta*, Vol.56, No.24, pp.8941-8946, (2011)
- [11] 松田好晴, 高須芳雄, 森田昌行：「大容量電気二重層キャパシタの最前線」, pp.11-20, pp.33-42, (株)エヌ・ティー・エス, (2002)
- [12] 石川正司：「未来エネルギー社会をひらくキャパシタ」, pp.7-12, (有)ケイ・ディー・ネオブック, (2007)
- [13] Brain E.Conway：「電気化学キャパシタ」, pp.85-96, pp.273-299, (株) エヌ・ティー・エス, (2001)
- [14] 高薄一弘：「エレクトロニクス用カーボン 技術大全集」, pp.21-22, 技術情報協会, (2004)
- [15] Akira Yamashita, Shinsaku Minoura, Takanori Miyake, Naoki Ikenaga and Hirokazu Oda, “*Modification of functional groups on ACF surface and its application to electric double layer capacitor electrode*”, *TANSO*, No.214, pp.194-201, (2004)
- [16] 西野敦, 直井勝彦：「大容量キャパシタ技術と材料IV」, pp.88-95, pp.114-146, pp.156-175, (株)シーエムシー出版, (2010)
- [17] Chunsheng Du, Jeff Yeh and Ning Pan, “*High power density supercapacitors using locally aligned carbon nanotube electrodes*”, *Nanotechnology*, Vol.16, pp350-353, (2005)
- [18] Pierre-Louis Taberna, Geoffroy Chevallier, Patrice Simon, Dominique Plee and Thierry Aubert, “*Activated carbon-carbon nanotube composite porous film for supercapacitor applications*”, *Materials Research Bulletin*, Vol.41, pp478-484, (2006)
- [19] Andrian Evan Ismanto, Steven Wang, Felycia Edi Soetaredjo and Suryadi Ismadji, “*Preparation*

- of capacitor's electrode from cassva peel waste*”, Bioresource Technology, Vol.101, pp. 3534-3540, (2010)
- [20] 三島大輔, 浜砂喜裕, 田島大輔, 熊谷誠治:「有機性廃棄物から作製したカーボン材料の電気二重層キャパシタへの応用」, 平成 24 年度電気学会電力・エネルギー部門大会(北海道大学), No.292, pp.35-17-35-18, ( 2012)
- [21] 福嶋邦彦:「電気二重層キャパシタの高エネルギー密度化技術」, pp.79-80, pp.137-152, pp.31-44, サイエンス&テクノロジー, (2008)
- [22] 直井勝彦, 西野敦:「次世代キャパシタ開発最前線」, pp.142-143, pp.35-64, (株)エヌ・ティー・エス, (2009)
- [23] 大野弘幸:「イオン液体の開発と展望」, pp.232-245, (株)シーエムシー出版, (2008)
- [24] 北爪智哉, 北爪麻巳:「イオン液体の不思議」, pp.77-78, 工業調査会, (2007)
- [25] 吉田隆:「イオン性液体の機能創生と応用」, pp.107-123, (株)エヌ・ティー・エス, (2004)
- [26] Rika Hagiwara, Takayuki Hirashige, Tetsuya Tsuda and Yasuhiko Ito, “*Acidic 1-ethyle-3-methylimidazolium fluoride : a new room temperature ionic liquid*”, Journal of Fluorine Chemistry, Vol.99, pp.1-3, (1999)
- [27] 日清紡ホールディングス株式会社 WebPage [http://www.nisshinbo.co.jp/r\\_d/ion/index.html](http://www.nisshinbo.co.jp/r_d/ion/index.html)
- [28] 岡村勉夫, 木下繁則:「電気二重層キャパシタ<EDLC>の特性と上手な使い方」, pp.63-69, 日刊工業社新聞, (2010)
- [29] 高薄一弘:「エレクトロニクス用カーボン 技術大全集」 pp.17-22, pp.41-49, 株式会社技術情報協会, (2004)
- [30] D. Weingarh, A. Foelske-Schmitz and R. Kotz, “*Cycle versus voltage hold e Which is the better stability test for electrochemical double layer capacitors ?*”, Journal of Power Sources. Vol.225, pp. 84-88, (2013)
- [31] 真田雄三, 鈴木基之, 藤本薫:「新版 活性炭 -基礎と応用-」, pp.24-29, pp.73-75, 株式会社 講談社, (1998)
- [32] E.P.Barrett, L.G. Joyner and P.P.Halenda, “*The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms,*”, Journal of the American Chemical Society, vol. 73, no. 1, pp. 373-380, (1951)
- [33] 電気化学会:「電気化学測定マニュアル」, pp. 74-101, 丸善株式会社, (2002)
- [34] P. W. Ruch, D. Cericola, A. Foelske-Schmitz, R. Kötz and A. Wokaun, “*Aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile-based electrolyte at elevated voltages*”, Electrochimica Acta, Vol.55, pp.4412-4420, (2010)
- [35] Oliver Bohlen, Julia Kowal and Dirk Uwe Sauer, “*Ageing behavior of electrochemical double layer capacitors Part I. Experimental study and ageing model*”, Journal of Power Sources, Vol.172, pp. 468-475, (2007)

- [36] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors", Journal of Power Sources, Vol.157, pp. 11-27, (2006)
- [37] Satoshi Muroi, Daisuke Iida, Tomoya Tsutikawa, Naoaki Yabuuchi, Ron Horikoshi, Nahoko Hosono, Daisuke Komatsu and Shinichi Komaba, "Degradation Mechanisms of Electric Double Layer Capacitors with Activated Carbon electrodes on High Voltage Exposure", electrochemistry, 83(8), pp. 609-618, (2015)
- [38] Dimitri Torregrossa, Kathryn E. Toghil, Véronique Amstutz, Hubert H. Girault and Mario Paolone, "Macroscopic indicators of fault diagnosis and ageing in electrochemical double layer capacitors", Journal of Energy Storage, Vol.2, pp. 8-24, (2015)
- [39] 舟坂渡, 室井要 : 「水分の定量 特にカールフィッシャー法について」, pp.83-128, 日本分析化学会編, (1969)
- [40] 染野檀, 安盛岩雄 : 「表面分析」, pp.224-229, pp.252-265, 講談社, (1984)
- [41] カリテイ, 松村源太郎 : 「X線回折要論」, pp.76-77, (株)アグネ承風社, (1980)
- [42] Lei Yu-Guo, Ng Kai-Mo, Weng LT and Li Lin, "XPS C 1s binding energies for fluorocarbon-hydrocarbon microblock copolymers", Surface and interface analysis, Vol. 35, pp.855-860, (2003)
- [43] Osaka Akiyoshi, Himei Yusuke, Nanba Tokurou and MiuraYoshinari, "Chemical States of Fluorine in Fluoride and Oxyfluoride Glasses", Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University, Vol.72(2), pp.153-159, (1994)

## 謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成に当たりまして終始熱心なる御指導、御援助を賜りました**迫田 達也 教授**、**林 則行 教授**、**酒井 剛 教授**、**金子 宏 教授**、**井上 謙吾 准教授**に心より感謝致します。

学生時代より師事させていただき、公私にわたって様々な場面でご指導、ご助言を頂きました**贅田 寛 名誉教授**、**大坪 昌久 名誉教授**に心より感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、言葉では言い表せないほどの、多大なる御指導、御助言、激励を頂きました福岡工業大学助教 **田島 大輔 先生** に衷心より厚く御礼を申し上げます。

本研究は電力研究室の絶大なご協力で進められました。特に、キャパシタ班卒業生の皆様のご協力なしでは何もできませんでした。宮崎県の高校教員と宮崎大学の新たな関係作りの契機になればと思い、ひたすら実験に打ち込んで頑張れた大学時代をもう一度という思いで、電力研究室に再びお世話になりましたが、かえって、多大なご迷惑をおかけすることとなってしまう、申し訳ない限りです。社会人としての仕事と学問の両立は非常に困難を伴いました。いつも心の中で中途半端な自分を責める日が続き、何度も諦めることを決意しましたが、先生方や皆様のおかげでようやくここに至った次第です。皆様のお名前を挙げ、ここに、感謝の意を表します。

谷口充史君、別宮祐介君、平川諒太郎君、山口京祐君、奥山純生君、田中雄一君、末永寛君、木下禎英君、三島大輔君、稲葉裕大君、大坪拓生君、澁谷章吾君、田口幹雄君、浜砂喜裕君、春田篤二君、糸木崇君、上栗伸仁君、皆さんに深く感謝いたします。

再筆とはなりますが、上記の皆様方の長期にわたる絶大な御協力に感謝するとともに心から御礼申し上げます。

最後に、私の長期に亘るわがまを影ながら支えてくれた、妻 弓子、長女 有希、長男 拓矢、次男 凜太郎、母、そして亡き父、家族に、そしてお世話になったすべての方々に心から感謝します。

平成 28 年 3 月