使える 解析テクニック! 具体例で説明する 電気化学測定法

分極曲線・サイクリックボルタンメトリー (6) キャパシタ

石川 正司

1 はじめに

電気二重層キャパシタ (以降EDLC) は蓄電デバイスであるものの、二次電池とは異なり非ファラデー反応を利用したデバイスであるため、二次電池とは挙動に大きな違いがある。EDLCは蓄電メカニズムとして、高比表面積を有する電極の界面にイオンを静電吸着することにより電荷を蓄積する。したがって蓄電に関わるエネルギー、出力、速度論などの基本が、電極のファラデー反応で蓄電する二次電池とは非常に異なる¹⁾。

また、EDLCに近い蓄電デバイスとして、ファラデー反応を利用したキャパシタ、すなわちレドックスキャパシタ、擬似キャパシタ、あるいはシュードキャパシタと呼ばれるデバイスがある。これらは非ファラデー過程に基づいてはいないが、酸化還元による蓄電機構がほぼ表面反応のみに由来する、反応エネルギーの分散があることなどが原因となり、EDLCにたいへん類似した充放電挙動を示す。したがってここでは、典型的なキャパシタとしてEDLCを主に取り上げ、挙動全体を支配する基本的事項の理解と、測定時に現れる典型的挙動とその解釈を解説する。

2 電気二重層の時定数と定電位分極曲線

研究現場におけるEDLCの一般的な測定法は、定電流充放電であり、材料開発ではサイクリックボルタンメトリーも利用される。その話に移る前にまず、電気二重層の充放電挙動の本質を理解するために、まず定電位分極挙動、より具体的にはポテンシャルステップクロノアンペロメトリーを取り上げる。

電気二重層の形成は電極に対して充電を行う操作に対応するが、充放電の速度を規定する因子が存在し、これが時定数である。電気二重層の充電と放電の応答を考える場合、電気回路の成分として同じ挙動を示す要素をモデルとして取り上げると理解が容易である。その意味で等価であるのがコンデンサー成分である。そこでその静電容量を C 、それが属する回路の全等価直列抵抗を R とすると、電気工学の基本に従い時定数はその両者の積、 RC で表される。この時定数は一般的に τ (タウ) で表す。これは時間の単位を持っており、電気二重層の充放電速度を決める重要なパラメータである。すなわち、ある電圧 V_0 を印加したときの電流の経時変化 $I(t)$ は次のように表される。

$$I(t) = \frac{V_0}{R} \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \quad (1)$$

時定数は電流と時間の関係を表す指数関数のパラメータで

Fig. 1 定電圧分極における過渡電流と $RC(=\tau)$ 時定数との関係。

あり、この大小で応答特性、電流の過渡特性が決定される。比較的分かりやすい例示をFig. 1に示す。基本的に $\tau (=RC)$ 時間経過すると電流値は $1/e$ に減少する (e は自然対数の底)。言い換えると τ 時間経過すると電流は約37%に減少し、以降も同様に減衰するため、時定数の4倍から5倍の時間が経過する間に電流値は初期の100分の1以下になる。よって、時定数の4～5倍の時間が経過すれば電気二重層の充電や放電が完了すると考えてよい²⁾。

このように電気二重層の化学構造やどのような材料 (電極と電解質) を使用しているかを考察するまでもなく、静電容量や抵抗で決定される速度支配因子がすでに存在することを認識する必要がある。例えば、電気化学セルシステムの全抵抗が 100Ω 、電極の静電容量が $50 \mu\text{F}$ の場合、時定数は 5 ms となり極めて短時間で電気二重層の充電が完了することが分かる。これは実験室のピーカーに設置した金属電極程度のスケールの例であるが、電気二重層キャパシタの場合は電極の比表面積が高いため、キャパシタンスは3～5桁大きな値になり、抵抗は電解液との接触面積の増加により逆に減少する。

理解のために理想的な条件を考えよう。すなわちキャパシタの電極系を単純に捉えたと、面積が大きく変化しても電極界面の「その他の物理的条件が同じ」なら、 R と C は反比例することから、片方がどちらかに変化しても他方が相殺するので時定数は変化しないことが予想される。しかしながら、EDLCは高比表面積の活性炭などを用いており、比表面積が増加すると電極内の細孔拡散などの遅い過程が現れるようになるため、材料バルクの性質が同じ平板電極と較べると同じ時定数にはならず、増加することになる。このような理由から、キャパシタの開発には R を如何に小さくするか、という設計上の対策 (材料の選択・修飾、ならびに導電経路の最適化) が極めて重要である。

以上のように定電位分極（デバイスとして測定する場合は定電圧分極）測定は、EDLCを担っている電気二重層の基本的な情報を与えてくれる。

3 電気二重層構造に基づく計算の基本

次に、測定に使えるテクニックの基本を理解するために、電気二重層の取り扱いの基礎を整理する。電気二重層構造の今日的なモデルは、いずれもシュテルンのモデルを基本としている。シュテルンのモデルでは電極表面に最も近い「ヘルムホルツ二重層」と、その外側に存在する「拡散二重層」が直列に接合した構造を持つ。それぞれの静電容量を C_{Hel} 、 C_{diff} とすると、コンデンサー成分の直列接合なので全容量 C_{total} は、

$$\frac{1}{C_{\text{total}}} = \frac{1}{C_{\text{Hel}}} + \frac{1}{C_{\text{diff}}} \quad (2)$$

と表される。書き直すと、

$$C_{\text{total}} = \frac{C_{\text{Hel}}C_{\text{diff}}}{C_{\text{Hel}} + C_{\text{diff}}} \quad (3)$$

となることから、2つの成分のうち、容量の小さいほうが全体の容量を支配する。通常のEDLCに用いられる電解液（例えばテトラアルキルアンモニウム塩0.8-1.5 M）では高濃度であるために C_{diff} が大きく $C_{\text{Hel}} \ll C_{\text{diff}}$ であるため、(3)式より C_{total} は C_{Hel} にほぼ近似できる場合が多い。よって基本的にはヘルムホルツの二重層容量を増大させるのがキャパシタ性能向上につながると理解でき、事実実際のEDLCではそのような戦略をとっている。よって我々が各種測定を行った場合、観測されるのは通常はヘルムホルツ容量に近似できるとまずは考えて良い²⁾。

ただし様々な材料が出現している今日では、条件によっては必ずしもそうとばかりはいえない。たとえば、高速充放電を行った場合には拡散イオンの欠乏、あるいは電極細孔内拡散の制限から、拡散二重層容量が急激に減少することがしばしば起こる。また、擬似容量を利用したキャパシタの場合、ヘルムホルツ二重層容量や表面擬似容量がたいへん大きいいため、拡散二重層容量が相対的に同程度になることがある。すると拡散二重層が容量支配する可能性が出てくる。つまり拡散二重層容量はいつも大きいと仮定して無視しているが、「相対的に小さくなる場合が状況によって起こる時」その小ささゆえに無視できなくなる、ということである。この可能性を正しく考察する必要がある。

拡散二重層容量が「小さくなり」、無視できなくなるのはどのような場合であるかについては、まず、考えられるのは高速で充放電する場合、物質移動が追いつけずに拡散二重層が厚くなってしま（広がってしまう）場合である。要するに速度論的に拡散二重層容量が小さくなる場合である。この状況では、明らかに二重層容量のレート（充放電電流）依存が存在することになる（現実に観測される二重層容量は、セルの内部抵抗にも支配されるのでレート依存はこれだけではない）。先に述べたように、この効果は電解質塩の濃度が薄くなるほど顕著になることも重要な点である。すなわち、電気二重層キャパシタの容量をハイレート（高速充放電）条件においても高く保とうとすると、拡散二重層厚みの増加を抑

えるために、ヘルムホルツ層吸着に必要なイオン数よりかなり過剰の高濃度の塩を用意する必要がある。一般的に、内部抵抗の減少（溶液のバルク抵抗によるIR損の減少）のために電池などの蓄電デバイスでは高濃度電解液が必要とされるが、二重層デバイスを考える場合は、拡散二重層の最適化を図る因子としても電解液濃度を理解しなければならない。この考察から、「電極への吸着に関わる最低限のイオン濃度があればよい」にはならず、実験セルにおいても過剰な塩存在条件が必要なが理解できる。

4 二極式充放電曲線

ここからは現実の測定法に則した説明を進めるが、キャパシタの基本特性や材料特性を調査する際、一般的に行われるのは、定電流条件下の充放電試験であろう。最も単純な測定では、対称の二極式セル、すなわち同面積・同材質の電極を対向させたモデルセルを用いる。基本的に、コインセル、ラミネートセル、手作りのスクリュセル、ビーカーセルなど電極が対向していればセルの形状は問わない。非水系EDLCの集電体にはアルミニウム箔を用い、ビーカーセル以外の電極間が狭いセルにはセパレータを用いる。セパレータの材質は非水系ではリチウムイオン電池に用いるポリプロピレンなどでも良いが、シャットダウン機能はEDLCでは不要のため、抵抗を減少できるセルロース性の紙セパレータ、あるいはガラス繊維からなる濾過用途のフィルターを利用しても良い。低抵抗のセパレータの選択基準は用いたい電解液の吸い上げ速度から判断すると良い。つまり、ペーパークロマトグラフィーのように電解液の吸い上げ速度をセパレータ間で相対比較し、最適な組合せを選ぶことができる。

セルのセットアップの注意点は、組み立てる前の電極とセパレータへの電解液の真空含浸である。ラミネートセルの場合は真空注液シール機が含浸操作を兼ねるが、それ以外の場合は、予め各部材を真空含浸する。グローブボックスを有する場合はその出し入れ用サイドチャンバーを減圧して含浸操作を行ってもよい。以上の各操作は本項以降に説明する他の測定モードでも有用である。

このようにして組み立てたセルを定電流で充放電するが、作動電圧と電流を決める。非水系の一般的な充電上限電圧は2.7 Vまでであり、筆者らは2.5 Vを良く適用する。下限は0 Vでもよいが、現実の作動では完全放電はあまり行わず、サイクル数を増やす場合に時間も要するので、例えば1 Vとするのが適当であろう³⁾。

目的の測定に入る前に、まず多少高めの電流密度で数十サイクル（筆者らは50サイクルを標準としている）の予備サイクル（フォーメーションサイクルとも呼ばれる）を行い、電極の利用効率を向上させ、特性を安定化させる（Fig. 2）。それを終わると想定電圧範囲や電流密度の試験に入る。定電流における充放電試験の目的は、容量の電流密度依存性確認、サイクル寿命測定、充放電効率確認などである。

この試験モードにおいて電圧変化の直線性の良いEDLCは、理想的な電気二重層挙動を示すといえる。それは、元来非ファラデー反応の電気二重層の静電容量は電位依存性を持たないからである。Fig. 3で示すようにこの直線の傾き（ C_{real}^{-1} ）の逆数が静電容量（キャパシタンス）であり、傾きが穏やかなほど静電容量が高いことになる。ここで充放電の切り替わりでIRドロップ（設定動作電圧 ΔE_{op} における ΔE_{IR} ）が発生

するが、高速充放電を行うキャパシタでは電流密度によってはこれが顕在化することがある。従って容量計算にこれを含めるか否かで、値の意味合いが変わってくる。Fig. 4左図のように、設定動作電圧で通過電気を割ると、電流密度依存性の強いデバイス自体の特性といえる容量が得られる。一方IRドロップに費やされる電圧を除いた値で割ると、電流密度依存性の低い電極材料の特性を反映した容量が得られる(IR drop-free discharge capacitance)。実験結果の揭示の際にはどちらの方法で得た値かを明記すべきであるし、論文や報告を読み取るときも注意が必要である²⁾。

よく見られる充放電曲線のパターンをFig. 5に示す。(a)、(b)はそれぞれ先に述べたIRドロップの影響、すなわち内部抵抗が低い場合と高い場合で特に後者は前述のように容量計算に注意すべきである。(c)はファラデー反応が関与する

Fig. 2 キャパシタの二極式定電流充放電試験における最初にフォメーションサイクルを含めたテストモード。

Fig. 3 キャパシタの充放電における典型的な充電・放電プロファイル。放電電気量： Q 、放電から得られるキャパシタンス： C_{real} 、設定動作電圧： ΔE_{op} 、IRドロップ： ΔE_{IR} 。

Fig. 4 放電容量計算の二つの方法。(左) 設定動作電圧 V で通過電気量 Q を割る方法、(右) IRドロップの電圧降下を含めず放電直線の傾き (Q/V) から得る方法。

場合や容量に電位依存性が非常に強い場合で、不可逆反応性が高い時、電解液の耐電圧を超えた場合にも現れる。(d)は充放電時間スケールに相当する遅い緩和過程が反応に関与している場合である。充放電プロファイルに線形性が無いのは(c)と同じであるが時間に対する対称性が異なる。この緩和過程は抵抗成分の一部になるがIRドロップのような速い過程ではない。IRドロップは電子伝導の抵抗と電解液バルク抵抗が主に関与するが、遅い緩和は電極の細孔構造、あるいは電解液の粘度が関与する拡散インピーダンスに起因している可能性がある。したがって(d)の傾向が現れた場合は目的反応が追従できていないと判断でき、何らかの改良が必要である。

ところで静電容量を表す場合、単位をF (ファラッド) としてではなく、電極の重量当たりの静電容量 (比容量) として表すことが多いが、この表現にも注意が必要である。得られた静電容量をF/gで表す場合、重量を電極の活物質に絞ったとしても、両極の重量で割るか、単極の重量で割るかで値は4倍異なる (2倍では無いことに注意すべきである)。キャパシタの場合に現れるこの比率は次の考察から理解できよう。すなわち、観測された容量 C_{obs} は正負極の容量、 C_+ ならびに C_- と次の (4) 式の関係があるため、

$$\frac{1}{C_{\text{obs}}} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad (4)$$

$C_+ = C_-$ と近似すると、単極容量 $C_s (= C_+ = C_-)$ は $C_s = 2 C_{\text{obs}}$ と表せる。つまり単極容量は観測容量の2倍である。重量で規格化する場合は単極容量を単極の重量のみ (両極重量の半分) で割るので、さらに2倍増加し、単極容量の方が4倍大きいことになる。従って、比容量 (F/g) として表す場合、単極比容量か両極比容量なのかを明示する必要がある²⁾。学術論文でもこの定義が曖昧な場合が時々見られ、特に新規材料の場合には数値の判断に迷うことがある。

Fig. 5 定電流充放電における様々なプロファイル。(a) 低内部抵抗の理想的な分極、(b) 高内部抵抗によるIRドロップの影響、(c) 擬似容量あるいは副反応としてのファラデー過程の影響、(d) 電極内の遅いイオン拡散などの長時間スケール緩和過程の影響。

5 三極式充放電曲線

キャパシタでは電極電位がダイナミックに変化するため、前項で示した定電流充放電試験の間、各電極はどのように電位変化しているのか、知りたいと感ずる研究開発者は多いであろう。これが判れば電解液の電位窓に対し、電極電位は安全な範囲で作動しているかどうかが明らかになるし、それぞれの電極の容量挙動が理解できるからである。このためには参照電極を追加して三極式としてやればよい。

非水系のキャパシタではフェロセン／フェロセニウム系のような非水系用参照電極以外に、擬似参照電極として銀線、白金線などが使用できることがある。擬似参照電極では電位発生がバルク量の酸化還元平衡物質に基づいていないため経時変化しやすいし、電解液の種類を変えると平衡電位が移動しやすいことが大きな欠点であるが扱いが非常に簡便であり、二極式評価セルを改造して三極式とするのも容易である。通常のEDLCにはリチウム塩が電解液に含まれていないため、リチウムイオン電池の研究で良く用いられる金属リチウム参照極はリチウムイオンとの平衡が成り立たず、好ましくないとされる。しかしながら実用上電位が安定する電解液系に対し、擬似参照電極として使用する研究者もいる。

ただし三極式であっても、同面積正負極が対向したキャパシタに参照電極を追加した場合は、単に各正負極の電位モニターが可能になっているだけで、いわゆる「単極挙動」（速度論的にも容量特性としても他方の電極から影響を受けていない挙動）を測定していることにはならない。真の単極挙動を測定したい場合は、次項で示すサイクリックボルタンメトリーの単極試験と同じく、対向電極（正負極の片側）の面積を相対的に大面積化する必要がある。この場合の注意点は、最近報告されているようにコインやラミネートセルでは電極の非対向部分（大面積側の電極の一部）が劣化しやすいため^{4,5)}、長期のサイクル試験には向かない。この劣化はイオン電流の偏在などが原因であるため、それが生じにくい（電極間距離が十分とれる）ビーカー型セルなどが本来好ましい。

同面積正負極が対向した三極式キャパシタの測定モデルを

Fig. 6 三極式同面積正負極対向EDLCの充放電プロファイル、(上) 正負極間端子電圧変化、(下) 正負極の電位変化。

Fig. 6に示す。前述のように、得られる情報として安定電位領域中で作動電位にどれほど余裕が残っているか、正極のアニオン吸脱着と負極のカチオン吸脱着による容量差が容易に判り、さらにレドックスキャパシタやハイブリッドキャパシタのような原理的に非対称なキャパシタでは、作動電圧が一定でも各電極電位がサイクルに伴いドリフトする様子などが観測でき、研究開発にたいへん有用である。

6 サイクリックボルタンメトリー

キャパシタの研究や開発にサイクリックボルタンメトリー(CV)が頻繁に使用されているとは言い難い。それは特性に電位依存性が少ないキャパシタでは前項の充放電曲線解析だけで一応の情報が得られるからである。また、非定常解析としても、電位依存性ならびに時間依存性のパラメータ解析には交流インピーダンス法がより適する場合も多く²⁾、CV解析はやや中途半端と言えなくもない。CVの解析が好まれる場合は、新規材料を検討する際において、副反応や分解反応を含む特定の酸化還元応答が無いかどうか、炭素材料の場合は表面官能基の不可逆応答が無いかどうか、の確認である。もちろんレドックスキャパシタの場合には電池の電極材料同様、酸化還元の電位や律速過程の解析など、積極的な意味合いが出てくる。

活性炭などの典型的なEDLC用電極のサイクリックボルタモグラムの例をFig. 7 (a) に示す。電位依存性が無い場合は基本理論どおり箱形のCV応答になり、掃引速度に比例して電流値が増大する。ここで多層カーボンナノチューブ(CNT)を例に取り、電極材料、電解液粘度、掃引速度との相関を見よう^{6,7)}。(b) では 5 V s^{-1} という超高速掃引でも、イオン拡散の容易な配向性CNTでは(外側のCV)歪みが少ないが、無配向CNTでは(内側のCV)掃引方向反転後の電流応答が遅く歪みも大きい。さらに(c) は同条件で高粘度のイオン液体を電解液に用いた場合だが、配向性CNTでは形状はあまり変わらないが(外側のCV)、無配向CNTでは応答電流が低くなり斜めの紡錘型になってしまっている(内側のCV)。このように、イオン拡散が律速すると、選択した

Fig. 7 (a) EDLC材料の典型的なCV応答。多層カーボンナノチューブ(CNT)の配向性の有無によるCV応答の違い。(b) 低粘度電解液、(c) 高粘度イオン液体電解液。

掃引速度や電解液粘度によっては大きな歪みや応答電流の低下が観測される。

以上の例は非常に速い掃引速度を適用した場合だが、速度論的影響がほぼ無視できる遅い掃引速度の場合でも、Fig. 7 (b), (c) の外側のCVのように、電気二重層の充放電電流によく似た電位依存性が見られることがある。その典型例はpzcを境目にそこから電位が離れるに従い増大するバタフライ型の電流応答である (Fig. 8)。この原因はまず電気二重層の静電容量に大きな影響を与えるヘルムホルツ層の構造が電位により若干変化するためと考えられる。この変化は溶媒やイオン種によって影響が異なるため、電解液依存性も現れる。例えばpzcからの分極方向が違うと、正側でアニオン、負側でカチオンの影響が主に現れるためこの違いによりpzcの左右が非対称になることが多い。このような違いは対称二極式のセルで測定を行った場合では両極のどちらかが制限するため明確には現れないこともあるが、単極試験を行うと強い依存性が観測され驚かされることがある。なお、このような電位依存性の容量解析を詳細に行うには、直流バイアス分極電位下での交流インピーダンス測定が適しており⁹⁾、CV測定と併用することが推奨される。

静電容量の電位依存性のもう一つの原因は、電極側の空間電荷層の電位依存変化である。これは言い換えると電極材料内の導電キャリア密度の変化が原因であり、半導体的挙動といえる。この導電性変化はイオンのドーピング量に影響される場合、分極に伴う吸着イオン量の増加が導電率増加を直接促進することもある。このような空間電荷層の変化が大きく現れる場合は限られていると思われる。それは通常の活性炭や金属電極では電極内の電荷キャリア密度が電解液側のイオンキャリア密度に比べて十分大きいいため、言い換えると空間電荷層の静電容量は十分大きいため、たとえ変化しても観測容量を支配しないためである (式 (2), (3) で示したように、小さい方の容量が観測容量を支配することを思い出して頂きた

Fig. 8 種々の活性炭の $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ アセトリル溶液中におけるバタフライ型CV。掃引速度: 20 mV s^{-1} , K1500 (full line), K2200 (dashed line), K2600 (dotted line)。参考文献8) より Elsevier Ltd.の許諾を得て転載。

い)。したがって、キャリア密度の低い高分子材料、あるいは単層のカーボンナノチューブのように導電性が低く半導体的な電極の場合以外には空間電荷層の支配は明確に現れない。

7 おわりに

以上のように、定電位分極、定電流分極、そしてCVを測定法として取り上げ、それに用いるべき電気二重層充放電の基礎理論、条件設定やセルの構成法、現実の測定における注意点、気をつけるべき事項について解説した。EDLCに代表されるキャパシタの分野では、同じ蓄電デバイスである二次電池とは解析のテクニックがかなり異なる。これは非ファラデー過程が中心であることと、静電容量 (キャパシタンス) の概念が、蓄電量である電池容量とは異なることが原因であり、空間電荷層を含め広義の電気二重層で起こる現象のイメージを持って実験・解析に臨む必要がある。電気二重層の概念は新しいものではないが、蓄電デバイスでの実際の挙動、特に高濃度電解液や混合電解液における分極時の挙動など、不明な点もまだまだ多い。ここで解説したような基本を踏まえ、高性能なデバイス開発を目指した研究が一層発展することを期待する。

文 献

- 1) 石川正司, “未来エネルギー社会をひらくキャパシタ”, 化学同人, 京都 (2007) pp.1-22.
- 2) 石川正司, “電気二重層キャパシタの原理: キャパシタ便覧”, 松田好晴他編, 丸善, 東京 (2009) pp.196-216.
- 3) 石川正司, “電気化学: 第5版実験化学講座25触媒化学”, 日本化学会編, 丸善, 東京 (2006).
- 4) 光田憲朗, 竹村大吾, *Electrochemistry*, **76**, 649 (2008).
- 5) 竹村大吾, 光田憲朗, *Electrochemistry*, **76**, 338 (2008).
- 6) Y. Honda, T. Haramoto, M. Takeshige, H. Shiozaki, T. Kitamura, K. Yoshikawa, and M. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A930 (2008).
- 7) Y. Honda, T. Ono, M. Takeshige, N. Morihara, H. Shiozaki, T. Kitamura, K. Yoshikawa, M. Morita, M. Yamagata, and M. Ishikawa, *Electrochem. Solid-State Lett.* **12** A45 (2009).
- 8) O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, and R. Kötz, *Carbon*, **43**, 1303 (2005).
- 9) Y. Fukuda, R. Tanaka, and M. Ishikawa, *Electrochemistry*, **75**, 589 (2007).

キーワード: 電気二重層キャパシタ, EDLC, 静電容量, キャパシタンス, 定電圧分極, 定電流分極, サイクリックボルタンメトリー, 充放電曲線

●著者プロフィール

氏名: 石川 正司 Masashi ISHIKAWA
 所属: 関西大学化学生命工学部
 化学・物質工学科 (〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-35)
 役職: 教授
 先端科学技術推進機構長
 趣味: ベース作曲・演奏, 楽器コレクション