解説

電気二重層コンデンサーの高性能化

石川 正 司*, 松 田 好 晴*

Development of Electric Double-Layer Capacitors

Masashi ISHIKAWA* and Yoshiharu MATSUDA*

Key Words : Electric Double-Layer Capacitors, Cold Plasma, Carbon Electrode, Solid Electrolyte

非水電解質を含有する電気二重層コンデンサーの高性能化を目的とした、コンデンサー用炭素電極材料の表面処理技術である低温プラズマ処理法と、電解質の改良について、我々のアプローチを中心に紹介する。

1. はじめに

コンデンサーでありながらいわゆる二次電池（ニッカド電池、リチウム二次電池など）にせまる大容量を有する電気二重層コンデンサーは、従来のコンデンサーの主たる用途であった電源平滑化、ノイズ吸収用などの用途以外にバックアップ電源、二次電池の補助、代替などの用途に用いられるようになってきた。従来の二次電池は高容量を有するが、比較的寿命が短く、急速な充放電が困難であったことに対して、電気二重層コンデンサーは比較的大きな容量を持ちながら、コンデンサーの本来の長所である長寿命、急速充放電が可能という好特性を併せ持つため、前述した用途に適用可能となった。すなわち、電気二重層コンデンサーは、従来の二次電池とコンデンサーの両者の長所が要求される用途分野に適合したデバイスであると言える。ここではこの電気二重層コンデンサーの動作原理と特徴などについてまず述べ、次いで我々が検討を進めている電気二重層コンデンサーの高性能化を目指した最近の研究について紹介する。

2. 電気二重層コンデンサーとは

電気二重層コンデンサーの原理を図1に示す。通常のコンデンサーは対向させた二枚の電極の間に誘電体を挟んだ構造をとっており、それぞれの電極に反対符号の電荷が蓄積される。それに対し、電気二重層コンデンサーでは分極性電極表面に電解液中のイオンが吸着され、それによって生ずる電極と電解液界面の電気二重層に電荷が蓄積する。この原理に基づけば、通常のコンデンサー

図1 通常のコンデンサーと電気二重層コンデンサーの構成比較

に比べ遥かに多くの電気を蓄積することができる。この電気二重層に効率よく多くの電荷を蓄積することが高性能化のポイントとなる。電気二重層を高容量化するには、電極表面そのものの改質とともに電極表面に接する電解質の改良という、二つのアプローチが重要であると我々は認識している。以下ではこの両者の観点から試みた高性能化について述べる。

* 山口大学 工学部 (〒755 山口県宇部市常盤台 2557)
Fac. of Eng., Yamaguchi Univ. (2557 Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755)

図2 低温プラズマ処理に利用したプラズマCVD装置の概要

- 1: 高周波電源 2: マッチングボックス
3: 放電チャンバー 4: 連続電源用電極
5: パルス電源用電極 6: ガス導入口
7: 流量コントローラ 8: 真空ポンプ

3. 高性能化の検討

3. 1 炭素電極材料の表面物性の改善

3. 1. 1 低温プラズマ法による表面処理

電気二重層コンデンサのキャパシタンスを担う電極としては電極自身が電気化学的に不活性であり、かつ比表面積の大きな ($1000 \sim 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 活性炭材料が一般的に用いられる。そしてこの電極は、分解反応などの副反応を起こすことなく、電解質イオンを可逆的にできるだけ多く吸着できる能力を持つことが望まれる。したがって、電極表面の比表面積、細孔分布ならびに表面官能基の種類や分布に着目することは意義深い。

これまで報告されている、電気二重層コンデンサ用炭素電極材料の改善法は、熱処理^{1), 2)}、電気化学的酸化処理³⁾、あるいは電気化学的酸化還元処理⁴⁾などがある。これらいずれの処理においても物性変化は、材料表面においてだけでなく、材料バルクにおいても認められるようである。これらの処理法は、それぞれ優れた点があり実用性も充分であるが、材料バルクの性質は変化させず表面物性のみを変化させる検討も、より優れた材料探索のためには不可欠であると考えられる。我々はこれらの電極物性を改善するために低温プラズマ処理を電極材料に対して適用し、電極バルクの性質を変化させず、表面物性のみを改善を試みた^{5), 6)}。以下にその検討結果を述べる。

低温プラズマ処理は、低圧のグロー放電により発生させたプラズマによる処理のことを意味し、繊維⁷⁾、樹脂などの高分子材料⁸⁾、あるいは炭素材料^{9)~12)}の表面処理に利用されている。材料加工の表面処理技術は一般に電気化学的処理、化学薬品処理などの湿式法と乾式法に

図3 炭素電極上の細孔分布に対するプラズマ処理の効果⁵⁾
(上) パルス電源使用, (下) 連続電源使用

分類される。低温プラズマ処理はこのうち乾式法に当てはまり、湿式法で避けられない水、有機溶剤などの廃水処理や、材料乾燥過程に必要なエネルギーを低温プラズマ処理では回避することができる⁷⁾。加えて低温プラズマ処理は処理条件をコントロールすることにより、前述のように材料ごく表面のみを改質可能なことが大きな特徴である。我々は図2に示すようなプラズマCVD装置を利用し、処理を行った。すなわち、活性炭繊維布をプラズマチャンバーに設置した後1トール以下にチャンバーを脱気し、アルゴンと酸素の混合ガス (Ar-O_2) を導入してプラズマを発生させた。この際、プラズマ発生のための高周波電源 (10MHz 程度) として、連続的に作動する連続電源、または間欠的に作動するパルス電源を選択して使用できる。連続電源を使用する際には100W程度の出力を加えて処理を行い、一方パルス電源を用いる際にはそれより大きな10kW程度の出力を間欠的に加えることができる。また、混合ガスの混合比や供給流速は自由に設定できる。

電気二重層コンデンサ用活性炭繊維布にプラズマ処理を30分行った際の、繊維表面の細孔分布を図3に示す⁵⁾。図3中の vol. % はチャンバーに導入したアルゴン、酸素混合ガス中の酸素ガスの体積百分率を表わしている。パルス電源使用ならびに連続電源使用いずれにおいても炭素表面の径が $10 \sim 15 \text{ Å}$ の細孔がやや増加した。また、この材料の比表面積をガス吸着法により測定したところ、プラズマ処理の有無によらず約 $13 \times 10^2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

図4 炭素電極上における酸素/炭素濃度比⁵⁾

No.1 : 未処理
 No.2 : Ar-O₂ (2 vol.%) パルス
 No.3 : Ar-O₂ (6 vol.%) パルス
 No.4 : Ar-O₂ (10 vol.%) パルス
 No.5 : Ar-O₂ (6 vol.%) 連続
 No.6 : Ar-O₂ (10 vol.%) 連続

であり、処理によって殆ど変化しない⁵⁾。一方、材料表面上に存在可能性のある元素種の分布について、エックス線光電子分光法 (XPS) によって水素以外の元素につき解析したところ、ほぼ炭素と酸素のみが分布していることが分かった。未処理材料では酸素の量は僅かであるが、プラズマ処理を行えば表面酸素の量が大幅に増加した (図4)⁵⁾。このように比表面積、細孔分布などの表面物性は低温プラズマ処理によってあまり変化しないものの、表面の化学組成はかなり変化することが判明した。

さらに走査型電子顕微鏡 (SEM) により低温プラズマ処理前後の炭素繊維の形態を調べたところ、上述の表面物性測定では得られなかった、プラズマ発生のための電源の違いによる特徴が観察された。すなわち連続電源を用いた処理では未処理材料表面では見られなかった比較的大きな (1 μm 程度) 多数の凹部が認められた。これに対し、パルス電源を用いた処理では微細な凹部 (0.1 μm 以下) のみ認められた。さらに処理前後の材料の重量測定を行ったところ、連続電源処理では炭素繊維の一部燃焼によるものと考えられる10%程度の重量減少が認められた。これらの検討より、アルゴンと酸素混合ガスによるプラズマでは、連続電源による処理を行うと低出力の低温プラズマといえども材料バルクまで処理の影響が及んでおり形態変化や重量減少が起こるが、パルス電源による処理では効果はほぼ表面のみに限定されることが明らかになった。

3. 1. 2 処理電極を用いたコンデンサー特性

実際に、これらプラズマ処理を施した炭素材料を電気二重層コンデンサーの電極に適用し、充放電サイクル特

図5 コンデンサーの放電容量のサイクル依存性に対するプラズマ処理の効果⁵⁾

電解液: PC/TEABF₄ (0.8M), 充放電電流: 1.0mA, 動作電圧: 1-2V

○: 未処理, ●: Ar-O₂ (2 vol.%) パルス, △: Ar-O₂ (6 vol.%) パルス, ▲: Ar-O₂ (10 vol.%) パルス, □: Ar-O₂ (6 vol.%) 連続, ■: Ar-O₂ (10 vol.%) 連続

性を検討した^{5), 6)}。この際、電解液にはプロピレンカーボネート (PC)、電解質塩にはテトラエチルアンモニウム四フッ化ホウ酸塩 (TEABF₄) を 0.8 mol dm⁻³ (M) 濃度で用いた。連続電源を用いたプラズマ処理電極では未処理電極に比べ、放電容量の増加は認められなかった (図5)。一方、パルス電源によるプラズマ処理電極を用いた場合、未処理電極に比べ明らかに放電容量の増加が認められた (図5)。連続電源を用いた処理では電極を構成している炭素繊維が前述のように形態変化や重量減少を伴うので、繊維間の接触抵抗の増加や電極の単位重量あたりの充放電電流の増加によるキャパシタンス (放電容量) 減少の可能性が考えられる¹³⁾。いずれにしてもこれらの要因はコンデンサー用電極にとって好ましくない材料バルクの変化である。それに対して材料バルクの変化の少ないパルス発生による低温プラズマ処理では、表面の改質が容量増加をもたらしたと考えられる。この改善効果については前述の材料表面における細孔分布の変化ならびに表面酸素官能基の増加がともに寄与しているものと考えられる。電気二重層コンデンサーにおいては充電時には電解質塩のカチオン (テトラエチルアンモニウムイオン) とアニオン (四フッ化ホウ酸イオン) が

図6 コンデンサーの放電容量のサイクル依存性に対する充放電電流の影響¹⁰⁾
 PAN(68mg)/TEABF₄(52mg)/PC(6.5×10²mg),
 動作電圧: 1.2V

反対方向に泳動し、それぞれ対向する電極に吸着する。最近の筆者らの検討によれば⁶⁾、パルス低温プラズマの容量増加効果はアニオン吸着極とカチオン吸着極の両極に対して現れるが、特にカチオン吸着極に対して効果が顕著であることが分かった。従って処理による酸素官能基増加が吸着するカチオンとの静電的相互作用を安定化させている可能性も考えられる。

以上の結果から、パルス的に発生させた低温プラズマを用いることにより、炭素電極材料のバルクの性質を殆ど変化させることなく表面物性のみを好適に改善できることが見出された。

3. 2 ゲル型高分子固体電解質の適用

この節では前節で紹介したような電極側からの界面特性の改善に対して、電解質の改良による界面特性の向上について紹介する。電気二重層コンデンサーは電解液の種類で分類すると、水溶液型と有機電解液型とに分けられる。水溶液型は耐電圧が原理的に低いのが欠点(1.3V以下)であるため、前節で報告したように耐電圧が高いPCを溶媒とした有機電解液型を我々は検討してきた。この有機電解液系を固体化した有機固体電解質を適用することにより、充電時に電極界面に吸着したイオン種の泳動による拡散を防ぎ、漏れ電流の低減、自己放電の抑制を実現できる可能性がある。このほかにも重要な利点として、電解液の漏液の回避、高温における特性の改善、薄膜化、小型化が可能になると見込まれている。しかしながら一般的に固体化すると内部抵抗が高くなり、従って急速充放電には不利になる。我々はこれを克服するためにゲル型高分子固体電解質を電気二重層コンデンサーに適用することを試みた^{13)~16)}。

固体電解質のマトリックスとしてポリエーテルを側鎖に持つポリエチレンオキシドグラフトポリメチルメタクリレート(PEO-PMMA)を光重合により合成した。こ

れに電解質塩として前述のTEABF₄に代表される四級アンモニウム塩、ゲル化させるための可塑剤としてPCを含むゲル型高分子膜は室温において有機電解液より一桁ほど低い伝導度を示した($3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)^{13), 14)}。一方、マトリックスとしてポリアクリロニトリル(PAN)を適用し、四級アンモニウム塩(TEABF₄など)およびPCを含むゲル型電解質は、PEO-PMMA系よりも機械的強度の高いゲル膜として得られた^{15), 16)}。加えてこの膜の伝導度は極めて良好であり、室温において $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーであり通常の液体有機電解液系とほぼ同等であることが分かった。

これら2種のゲル型固体電解質(PEO-PMMA系およびPAN系)をそれぞれコンデンサーの電解質に適用し、充放電サイクル特性を検討した。PAN系コンデンサーの放電容量(図6: 電極面積は2.3cm²)はPEO-PMMA系とともに好特性であった。また、充放電の電流を変化させた場合、例えば電流を0.5mAから1.5mAと増加させた時、PEO-PMMA系では容量が35%も減少したのに対し、PAN系では図6のように15%ほどの減少にとどまり、PAN系の方が急速充放電により適することが分かった。

電極の表面には大小さまざまな細孔が存在し、これらが充電時のイオン吸着のサイトになると考えられている。しかしながら、これらのサイトはすべて同じ効率でイオンが吸着するのではなく、物理的な並びに電気的な抵抗が少ないサイトほど有効に吸着が起これと考えられる。いいかえれば大電流で充電を行うほど、抵抗の大きなサイトはIRドロップにより充電がされにくい(イオン吸着が起これにくい)ことになる。本研究ではPEO-PMMAを電解質に用いた場合よりも、イオン伝導度により優れたPANを用いたほうが電流の大小による容量の変化が少なかった。このことは電極表面に接する電解質の伝導度が電極表面のイオン吸着サイトの抵抗を大きく支配しているためと考えられる。さらに、自己放電特性(コンデンサーを開回路にした時にどれだけ長い時間所定の電圧を維持できるかという特性)は本研究におけるゲル型固体電解質(PEO-PMMA系ならびにPAN系)を使用したコンデンサーの方が、通常の溶液型コンデンサーより優れていた。これは電極表面の吸着イオンの拡散が溶液系のコンデンサーに比べ、抑制されたためと考えられる。

4. おわりに

材料バルク本来の性質を維持させたままで、表面物性をデリケートに変化させることが可能な低温プラズマ処理法は、表面物性の改善で材料の付加価値を高めることが可能な優れた、かつ環境に対してクリーンなプロセスの一つであると言える。本解説で取り上げた電気二重層

コンデンサーは、電極界面の特性がコンデンサー全体の性能を大きく支配するデバイスである。従ってこのようなプラズマ処理による電極側からの改善とともに、電極界面特性を支配する電解質側からの改善も忘れてはならない。

最後に、本解説中で紹介した我々の研究を共同で遂行した山口大工学部の森田昌行助教授、山口県工業技術センターの石田浩一氏に感謝する。また松下電子部品㈱、山口松下電器㈱、東洋紡績㈱、㈱トクヤマに材料提供ならびに有益な情報を頂いた。記して謝意を表する。

(1996-2-21 受理)

文 献

- 1) M. Ishikawa, M. Morita, S. Yamashita, Y. Matsuda ; *Prog. Batteries Battery Mater.*, **13**, 404 (1994)
- 2) I. Tanahashi, A. Yoshida, A. Nishino ; *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3052 (1990)
- 3) T. Momma, X. Liu, T. Osaka, Y. Ushio, Y. Sawada ; *J. Power Sources*, in press

- 4) 劉 興江, 門間聰之, 逢坂哲彌 ; 電気化学, **64**, 143 (1996)
- 5) M. Ishikawa, A. Sakamoto, M. Morita, Y. Matsuda, K. Ishida ; *J. Power Sources*, in press
- 6) 坂本 敦, 石川正司, 森田昌行, 松田好晴, 石田浩一 ; 1995年電気化学秋季大会講演要旨集, p.28 (1995)
- 7) 脇田登美司, 解野誠司 ; 表面技術, **46**, 1003 (1995)
- 8) T. Wakida, H. Kawamura, J. Song, T. Goto, T. Takagishi ; *Sen'i Gakkaishi*, **43**, 384 (1987)
- 9) C. Jones, E. Sammann ; *Carbon*, **28**, 509 (1990)
- 10) C. Jones, E. Sammann ; *Carbon*, **28**, 515 (1990)
- 11) I. H. Loh, R. E. Cohen, R. F. Baddour ; *J. Mater. Sci.*, **22**, 2937 (1987)
- 12) S. Mujin, H. Baorong, W. Yisheng, T. Ying, H. Weiqin, D. Youxian ; *Compos. Sci. Tech.*, **34**, 353 (1989)
- 13) M. Ishikawa, M. Morita, M. Ihara, Y. Matsuda ; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1730 (1994)
- 14) Y. Matsuda, M. Morita, M. Ishikawa, M. Ihara ; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L109 (1993)
- 15) M. Ishikawa, M. Ihara, M. Morita, Y. Matsuda ; *Denki Kagaku*, **62**, 722 (1994)
- 16) M. Ishikawa, M. Ihara, M. Morita, Y. Matsuda ; *Electrochim. Acta*, **40**, 2217 (1995)

電気めっきガイド '95版

全国鍍金工業組合連合会 編

¥ 4,000 - (消費税込)

全国鍍金工業組合連合会より、電気めっき技術レベルの解説を中心とした「電気めっきガイド '95版」が発刊されました。電気めっきは素材あるいは製品に多用な特性を付与するだけでなく、省資源、省エネルギーならびに無公害などの自然環境にやさしい技術を有しています。将来の表面処理技術を展望したとき、これらの特徴を表面処理分野の方々に正しく理解していただけるよう構成されています。

本書の内容は、1) 表面処理の種類、2) 要求特性とめっき(装飾、防錆、工業用、各種機能めっき)、3) 素材と電気めっき(各種金属、非金属系)、4) 設計上の留意点、5) 電気めっきの応用例(エレクトロニクス、精密部品)、6) 電気めっきの複合技術(高度化、印刷、着色、塗装、クロメート処理など)、7) 電気めっきと

JIS, からなっており、さらに目的とする皮膜特性とめっきの種類、皮膜特性の概要と用途例の関係が、付表によって整理されています。

本書はカラー化されているので技術の現状や製品の特徴などが極めて理解しやすく、またレイアウトにも工夫がなされて分かりやすい。現状の技術レベルからハイテク分野に至る最新技術まで網羅されているので、電気めっき関係企業の開発、技術、設計担当者とはとより、この分野の研究者にとっても良き解説書となりましょう。

(関東学院大学 山下 嗣人)

* 全国鍍金工業組合連合会 (〒105 東京都港区芝公園3-5-8 機械振興会館303-2, ☎03-3433-3855)