

### 11-3-3 電気二重層キャパシタ

名古屋工業大学 川崎晋司

#### 1. はじめに

電気二重層キャパシタ(EDLC)は二次電池と同様に電気エネルギーを繰り返し蓄積、放出できる蓄電デバイスである<sup>1)</sup>。EDLCは電極活物質の化学反応を伴わず電極表面で電解質イオンを物理吸脱着することにより充放電を行うことが二次電池と大きく異なる。したがって、高速充放電が可能であり、かつ電極劣化が少なく繰り返し特性に優れている。一方、エネルギー密度についてはEDLCは電極活物質の表面のみが蓄電に利用されるため二次電池に比べかなり小さい。実用材としては比表面積の大きい活性炭がキャパシタ電極に利用されている。

カーボンナノチューブのキャパシタ特性については1990年代のおわり頃から活発な研究が行われている<sup>2-4)</sup>。これまでにいくつかの総説・解説が出されているので<sup>5-7)</sup>、ここではここ数年に出版された論文に焦点をあてて解説を行う。

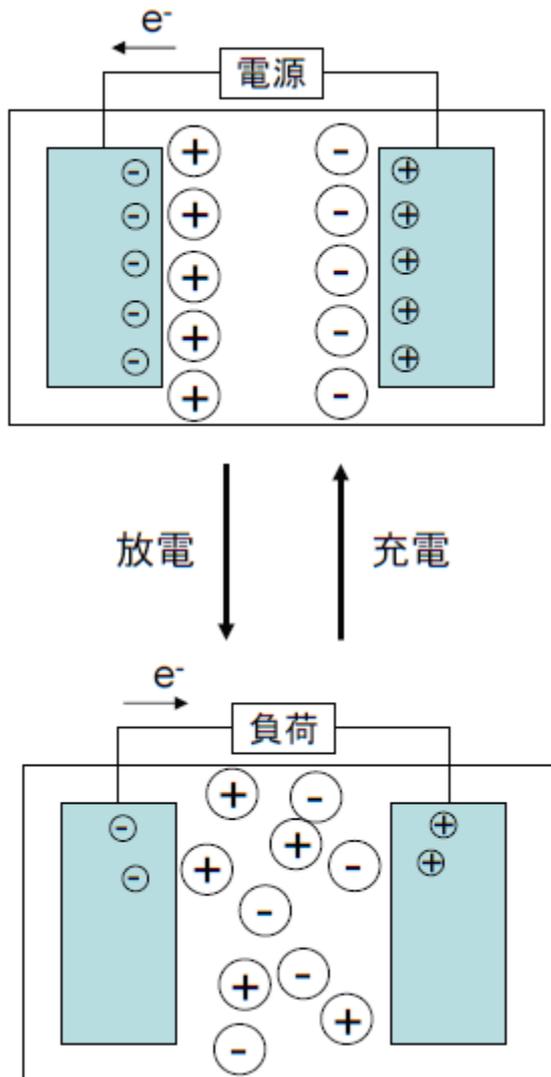


図1 EDLCの原理を模式的に示したもの。充電時に電極にイオンの吸着が起こり二重層が形成される。

## 2. 電気二重層キャパシタの原理

カーボンナノチューブの EDLC 特性を見る前に、この節では EDLC の動作原理や構成要素について概説したのち、エネルギー密度を高めるためにどのような材料設計をすべきか検討する。

### 2-1 原理

EDLCは図1のように電極表面で電解質イオンを物理吸着することにより電気エネルギーを蓄える。電極内部の電荷の層と吸着イオンが形成する層とがちょうどコンデンサーのような働きをする。この2つの層で形成される電気二重層の厚みを $l$ として静電容量 $C$ は下記のように記述される。

$$C = \int \frac{\epsilon}{4\pi l} ds \quad (1)$$

ここで、 $\epsilon$ は誘電率、 $s$ は電極表面をそれぞれ表す。したがって、静電容量は表面積が大きいほど、また二重層の厚みが薄いほど大きくなるのがわかる。

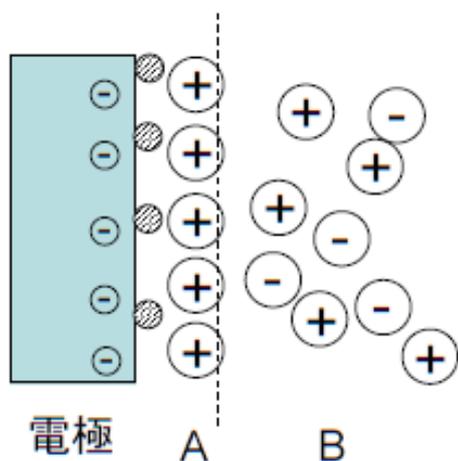


図2 ギャップマン-シュテルンの電気二重層モデル。A:ヘルムホルツ層, B:拡散二重層。

### 2-2 二重層はどこに？

図1に模式的に二重層を表記したが、実際にはずっと複雑である。一般的によく示されるのはギャップマン-シュテルン(図2)やグレアムのモデルなどで電極表面への特異吸着イオン、ヘルムホルツ層、拡散二重層などで表される。電気化学の教科書にはこの電気二重層の厚みとしておよそ1 nmというような

書き方をしているものもあるが、どこまでを電気二重層と考えるかがあいまいであるし、その厚みは電極材料や電解質イオンにも依存するので、もちろん簡単に決まるような値ではない。

さて、図2のようなヘルムホルツ層と拡散二重層からなるモデルを認めると全体としてはそれぞれの層によるキャパシタ成分( $C_{\text{Hel}}$ ,  $C_{\text{diff}}$ )の直列接合に対応する。全容量 $C_{\text{Total}}$ は下記のように表せる。

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

したがって、 $C_{\text{Hel}}$ ,  $C_{\text{diff}}$ のうちの容量が小さいほうが全体の容量を支配する。通常のEDLCセルでは高濃度な電解液が使用され  $C_{\text{Hel}} \ll C_{\text{diff}}$ であるのでヘルムホルツ層の二重層容量が重要である。しかしながら、高速充放電により物質移動が追いつかないような場合には $C_{\text{diff}}$ が小さくなり全体容量に影響することもあるので注意が必要である。

### 2-3 2極と3極で容量は4倍違う？

さて、実際に電気化学測定により静電容量を求める際に大きく2つの測定系(2極式と3極式)があり、2つの手法で求めた重量あたりの静電容量は4倍もの差があることに注意しなければならない。2極式セルとは図1に示した両電極に測定試料を用いる対称セルである。このとき観測された容量は正負極の容量をあわせたものとなり単極容量は観測容量の2倍となる。さらに、両極の重量は2倍になっているので単極の重量あたりの容量は4倍となる。

### 2-4 電解液：水系と非水系

これまで静電容量の話が続けてきたが、EDLCに貯蔵されるエネルギー $E$ は $E = CV^2/2$ のように表されるので印加電圧 $V$ に大きく依存する。印加電圧を高くするためには電解液の耐電圧を高めなければならない。この観点からは水よりも有機溶媒のほうが良く、プロピレンカーボネート(PC)やアセトニトリル(AN)などが利用される。一方、電解質の解離については水が優れイオンの移動度も一般に水系電解質のほうが非水系より高い。したがって静電容量だけみると水系電解液のほうが非水系より高い場合が多い。しかしながら、耐電圧は数倍非水系のほうが大きいのでエネルギー密度は非水系のほうが高くなる。また、電極活物質が有効に利用されるためには電解液に対する活物質の濡れ特性も重要な要素となる。

### 2-5 静電容量は本当に定数か？

EDLCによって貯蔵される電気量  $Q$  は  $Q = CV$  のように書かれ、印加電圧に比例するはずである。しかしながら、実際に測定を行うと必ずしも比例関係にないことが多い。これにはさまざまな要因があるが、端的に記せば静電容量  $C$  が必ずしも定数でなく印加電圧などの条件によって変動していると考えられる。

## 2-6 求め方によって異なる静電容量

EDLCの静電容量の測定は実験的にはいくつかの手法により行われている。代表的なものにはサイクリックボルタンメトリー (CV測定) と定電流クロノポテンシオメトリー (充放電測定) である。CV測定では観測された電流値を電位走査速度で割ることで、充放電測定では電気量に対する電位変化を直線近似したときの傾きの逆数からそれぞれ静電容量を求めることができる。しかし、2-5に書いたとおり実際にはCV測定で測定される電流値は電位に対して必ずしも一定ではない (理想的にはCVプロファイルは矩形になり電流値は一定のはず) し、充放電プロファイルも理想的な直線からのずれが起こることがむしろ一般的である。したがって、CV測定から静電容量を求めるときにはどの電位で求めたかを、充放電測定からの場合には直線近似した電位範囲を記述することが必要である。

## 2-7 静電容量を大きくするには？

式(1)に示すように比表面積が大きいほど二重層容量は大きくなる。実用化されている活性炭電極では比表面積が  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  を超えるような大きなものが利用されている。また、二重層厚み  $l$  が小さくなくても二重層容量は大きくなるが、これを意図的に調整するのは難しいと考えられてきた。しかし、Chmiolaらは細孔径を変えることでこの二重層厚みが小さくなり二重層容量が大きくなることを示しており興味深い<sup>7)</sup>。このように電極活物質の表面・細孔構造によりキャパシタ容量を制御できるがこれとは異なり反応速度の速い酸化還元反応により容量を大きくすることもできる。このようなファラデー過程を利用したものは厳密にはキャパシタとは言えないので擬キャパシタ (pseudo capacitor) と呼ばれる。酸化ルテニウムに代表される擬キャパシタのいくつかは炭素系のEDLCに比べて格段に大きい容量をもつことが知られている。EDLCに加えてこのような擬キャパシタも含めて電気化学キャパシタと呼ぶ。

表 1 最近報告されたナノチューブキャパシタの静電容量、および測定条件のまとめ。

	ナノチューブの特徴 (比表面積、外内径 など)	セル構成 (R:参照極、 C:対極)	電解液	測定条件 (CD:充放電 測定)	静電容量
(圖) (二) 圖庫	SWCNT CVD(ferrocene+S) <sup>8)</sup>	2 極	1M Et4NBF4/PC	CV -1.5-1.5 V (50-1000 mV/s)	32 F/g (50 mV/s)
	DWCNT (CVD) <sup>9)</sup> 574 m <sup>2</sup> /g (pristine) 379 m <sup>2</sup> /g (HNO3 treated)	3 極 R: Ag/Ag+ C: W の 4 倍 の C	0.5M H2SO4	CV -0.2-0.8 V (10-100 mV/s)	pristine: 22 F/g (10 mV/s) HNO3: 54 F/g (10 mV/s)
			1M Et4NBF4/PC	CV -1.25-1.25 V (10-100 mV/s)	pristine: 34 F/g (10 mV/s) HNO3: 38 F/g (10mV/s)
	SWCNT (HiPco CVD) <sup>10)</sup> 816 m <sup>2</sup> /g	3 極 R: PTFE-YP17 C: W の 100 倍の YP17	1M Et4NBF4/AN	CV 0-2.5 V	7-20 F/g
	SWCNT (CheapTubes Inc.) fibrils <sup>11)</sup>	3 極	0.2M phosphate-buffered solution	CV 0-0.7V (Ag/AgCl) (56-280 mV/s)	210F/g (140-168 mV/s) (at 0.4 V)
	SWCNT solid 1000m <sup>2</sup> /g (Super Growth) <sup>12)</sup>	2 極	1M Et4NBF4/PC	CV 0.0-2.5 V (1mV/s)	20 F/g (at 2.5V)
	SWCNT (Carbon Solution Co. P3) Ag+SWCNT <sup>13)</sup>	2 極	PVA-H3PO4	CV 0-1.0 V (20 mV/s) CD 0.0-1.0 V (1mA/cm <sup>2</sup> )	SWCNT 46 F/g 1nm Ag 106 F/g 4nm Ag 68 F/g
	SWCNT 726 m <sup>2</sup> /g DWCNT 588 m <sup>2</sup> /g (CVD HiPco) <sup>14)</sup>	3 極 R: Ag/Ag+ C: activated carbon	1M Et4NBF4/PC	CD -1.25-1.25 V (v.s. flatband potential) (0.1-2.0 A/g)	SWCNT: @70F/g (p-doping) @50 F/g (n-doping) DWCNT: @45F/g (p-doping) @40 F/g (n-doping) (0.1 A/g)

多層	MWCNT (CVD vertically aligned on Si) <sup>15)</sup>	3 極 R: SCE C: Pt	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] (0.5–10.0 mM) in 1M KCl	CV –0.4–0.8 V (5–100 mV/s)	413 (μF/cm <sup>2</sup> )
	MWCNT+MnO <sub>2</sub> +Au <sup>16)</sup>	2 極	0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CV 0.0–0.7 V (10mV/s) CD 0.0–0.7 V (6.6 A/g)	MnO <sub>2</sub> /CNT: 44 F/g Au–MnO <sub>2</sub> /CNT: 68F/g
	MWCNT (CVD) + RuO <sub>2</sub> <sup>17)</sup>	3 R:Ag/AgCl C:Pt	0.01–6.0 M KOH	CD –0.25–0.1 V	pristine–CNT: 0.47 F/g RuO <sub>2</sub> –CNT: 5.21 F/g (0.5 M KOH)
	MWCNT (Aldrich) 10–15 * 2–6 nm +AB+PVDF(7:1:2) <sup>18)</sup>	3 極	polymer–blend/gel–polymer–electrolyte	AC impedance, CV, CD	22–41 F/g
	MWCNT <sup>19)</sup> (Aldrich) 20–30*5–10 nm (Sun Nanotech) 10–30 nm	3 極 R: SCE C: Pt	0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1MKCl 5mM K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] in 1M KCl	CV 0.3–1.2 V (10–300 mV/s)	酸処理で 7 倍容量増加
	MWCNT (CVD Helix Materials Solution) 10–20 nm <sup>20)</sup>	3 極 R: SCE C: Pt	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CV –0.2–0.8 V (100mV/s)	pristine: 16.1 F/g carboxylated: 51.3 F/g
	MWCNT <sup>21)</sup> LA(Nano Lab 10–20 nm <1um) HA(Guangzhou 10–40 nm >100um)	2 極	1M TEMABF <sub>4</sub> /PC	CD 1.0–2.5 V	CNT LA 24.7 F/g (92.3 mA/g) CNT HA 22.5 F/g (92.3 mA/g)

### 3. CNT キャパシタの実力

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)はグラフェンシートを丸めたものであるため、開端が孤立して存在すればその比表面積はグラフェンと同じ  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  となるはずである。このように大きな比表面積を有し、イオン・電子輸送に適した構造を持つことから高性能な EDLC 電極として期待され、活発な研究が行われている。果たしてその実力はいかに、ということを見ていくことにしよう。

表 1 にはここ数年に報告された CNT キャパシタの静電容量をまとめている。これ以前の報告に関しては 2008 年の Obreja の総説に良くまとまっている<sup>8)</sup>。

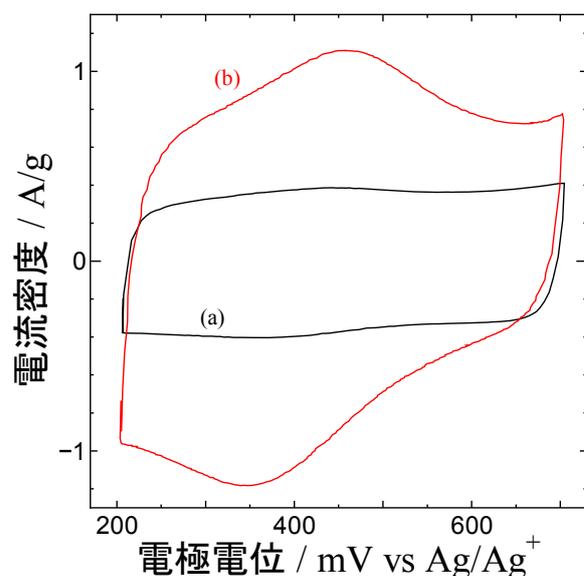


図 3 混酸処理の (a) 前, (b) 後の SWCNT の CV 図。1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  電解液で走査速度は  $50 \text{ mV/s}$ 。

#### 3-1 本当に高容量か？

Obreja の総説には、いずれも水系電解液で SWCNT の最高容量として An ら<sup>3)</sup>が報告した  $180 \text{ F/g}$  が紹介され、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)に関しては Ye ら<sup>4)</sup>の  $335.2 \text{ F/g}$  が記述されている。ただし、 $335.2 \text{ F/g}$  の MWCNT は電解酸化処理したもので出発試料の容量は  $32.7 \text{ F/g}$  にすぎない。SWCNT については EDLC 研究初期の 1999 年に Liu ら<sup>2)</sup>が非水系電解液で  $283 \text{ F/g}$  もの大きな値を報告しているが、以後はこのような大きな値の報告はないので実験あるいは解析に何らかの問題があったものと考えられる。2 節で書いたことに気をつけながら表 1 の非水系電解液におけるナノチューブの単極容量を眺めると、SWCNT, MWCNT いずれも数十  $\text{F/g}$  程度であることがわかる。こうした数値は実用材料である活性炭と比較してそれほど大きな値ではなく、期待と異なる。また、MWCNT の層間には電気二重層は形成されないため SWCNT に比べて不利なはずだが両者に大きな差がないことも予想を裏切る。このようなことは SWCNT の構造に起因している。SWCNT の比表面積はバンドルを形成するので孤立チューブに期待される理論比表面積よりもず

っと小さな値となる (表 1)。バンドルにおいてはチューブ間にはイオン吸着は望めないことから静電容量は期待ほど大きくならない。加えて SWCNT のチューブ中空部分にはたして電気二重層が形成されるかという疑問もある。SWCNT の直径は 1-2 nm 程度であるので図 2 に描いたような二重層の形成は困難であるように思える。しかし、このような小さな直径のポアにおいてもポア中心にイオンが軸方向に直線状に並んだ electric wire-in-cylinder capacitor (EWCC)を形成するとの見方もあり<sup>22)</sup>、今後の実験・理論的解明が待たれる。

### 3-2 高容量化手段

上記のように、どうやらナノチューブ単独では大きな静電容量が得られないことが次第にはつきりしてきた。しかし、それと同時にナノチューブを特定の方法で処理すると劇的に容量が大きくなることもわかってきた。さきに電解酸化の例を示したが、これ以外にも強酸処理などがよく行われている。このような処理を行うとナノチューブ表面が化学修飾され官能基が導入されることがあり、この官能基の酸化還元による擬似容量の付与が容量増大の大きな原因である。図 3 に硫酸/硝酸の混酸で処理した SWCNT の水系電解液での CV ダイアグラムを未処理のものと比較して示している<sup>18)</sup>。混酸処理後に矩形領域が大きくなり静電容量が増大していることが明らかである。また、未処理のものはほぼ理想的な矩形であるのに対し、処理後のものには酸化波、還元波ともにピークが観測される。このピーク位置から混酸処理で SWCNT 表面に導入されたカルボン酸の酸化還元が起こっていると考えられる。このような擬似容量の付与のほかに SWCNT の表面状態の変化により電解液との相互作用に変化が生じ EDLC 特性に影響することも考慮しなければならない。Jang らは二層ナノチューブ(DWCNT)の硝酸処理を行った試料について水系、非水系 2 つの電解液により EDLC 特性を調べている<sup>10)</sup>。水系電解液では処理後に 2 倍以上の容量増加が認められたのに対し非水系ではほとんど増加していない。Jang らはこの違いを酸処理した DWCNT の両電解液に対する濡れ特性の違いにより説明している。

こうした化学修飾のほかに、金属ナノ粒子や酸化物との複合化などによる容量増加の試みも行われている。

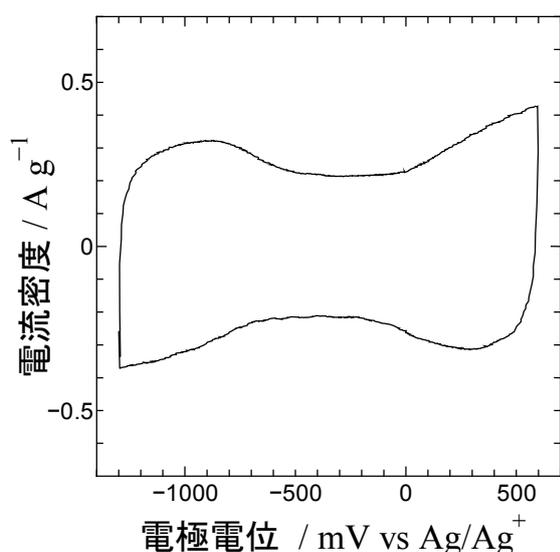


図 4 1M Et<sub>3</sub>MeNBF<sub>4</sub>/PC 電解液での SWCNT の CV 図。走査速度は 50 mV/s。

### 3-3 高速性能

非水系電解液で走査電位範囲を広げてナノチューブの CV 測定を行うと図 4 のように蝶々が羽を広げたようなバタフライ型と呼ばれる独特な形の CV 図が得られることがある。真ん中の電流値がくぼんだあたりの電位が開回路電位であり、この電位を挟んでアニオン、カチオンの吸着が入れ替わる。2-5 に述べたように本来静電容量は電位に依存しないはずであるが、ヘルムホルツ層の構造が吸着イオン種や電位により変化することがバタフライ型の原因の一つと考えられる。もう一つの考え方は半導体チューブの導電キャリア密度が電位に依存するのが原因だとするものである。これは電極側の空間電荷層が CV プロファイルを支配するという考え方でキャリア密度が低い電極に有効な考え方である。このあたりのことを明確に議論するためには金属・半導体チューブを選択的に調整した電極での実験が必要である。

上記のようにキャリア密度が低いとなると EDLC の本来の利点である高速に充放電できる高出力特性はナノチューブ電極ではどうであろうか。この高出力特性についてはナノチューブの形状が有効に働くことがわかっている。基板上に垂直に成長させた SWCNT 試料は高電流密度で充放電させても容量低下が見られず、同条件で測定した活性炭よりも優れた特性を示すことが確認されている。最近、このような基板に垂直配向した SWCNT の EDLC 特性を計算化学的に調べる試みが行われ、かなり実験値を再現できており興味深い<sup>19)</sup>。

## 4. 今後の期待

CNT キャパシタの今後について、すでに述べたことと一部重複するが下記のようなことが期待される。

- (1) 金属・半導体 CNT 単体でのキャパシタ性能評価
- (2) チューブ径や配列形態を制御した CNT のキャパシタ性能評価
- (3) 意図的に導入した表面官能基のレドックス反応の動力学解析
- (4) 多孔性カーボンキャパシタの単純化モデルとしての役割
- (5) 理論化学、計算化学からのキャパシタ性能評価

また、ここでは CNT を主体的にキャパシタ材料と考えているが、他の材料との複合化や他の材料の担持体としての展開も期待される。

## 参考文献

- 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，(2007)
- 2) C. Liu, A. J. Bard, F. Wudl, I. Weitz, J. R. Heath: Electrochemical Characterization of Films of Single-Walled carbon Nanotubes and Their Possible Application in Supercapacitors, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2, 577 (1999)
- 3) K. Y. An, et al.: Characterization of Supercapacitors Using Singlewalled Carbon Nanotube Electrodes, *J. Korean Phys. Soc.*, 39, S511 (2001)
- 4) J. Ye, et al.: Electrochemical Oxidation of Multi-Walled Carbon Nanotubes and its Application to Electrochemical Double Layer Capacitors, 7, 249 (2005)
- 5) 白石荘志：CNTの電気二重層キャパシタ特性，ナノカーボンハンドブック，NTS，308 (2007)
- 6) 羽鳥浩章：カーボンナノチューブを用いた電気化学キャパシタ，化学と工業，62, 469 (2009)
- 7) J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna: Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer, *Science*, 313, 1760 (2006)
- 8) V. V. N. Obreja: On the Performance of Supercapacitors with Electrodes Based on Carbon Nanotubes and Carbon Activated Material – A Review, *Physica E*, 40, 2596 (2008)
- 9) J. Ma, et al.: Ultrathin Carbon Nanotube Fibrils of High Electrochemical Capacitance, *Nano*, 3, 3679 (2009)
- 10) I. Y. Jang, et al.: Capacitance Response of Double-Walled Carbon Nanotubes Depending on Surface Modification, *Electrochem. Commun.*, 11, 719 (2009)
- 11) P. W. Ruch, et al.: Electrochemical Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electrochemical double Layer Capacitors using Non-Aqueous Electrolyte, *Electrochem. Acta*, 54, 4451 (2009)
- 12) G. Wee, et al.: Particle Size Effect of Silver Nanoparticles Decorated Single Walled Carbon Nanotub Electrode for Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.*, 157, A179 (2010)
- 13) Y. Yamada, et al.: Capacitor Properties and Pore Structure of Single- and Double-Walled Carbon Nanotubes, *Electrochem. Solid State Lett.*, 12, K14 (2009)
- 14) A. L. M. Reddy, et al.: Multisegmented Au-MnO<sub>2</sub>/Carbon Nanotube Hybrid Coaxial Arrays for High-Power Supercapacitor Applications, *J. Phys. Chem. C*, 114, 658 (2010)
- 15) G. P. Pandey, et al.: Multiwalled Carbon Nanotubes Electrodes for Electrical Double Layer Capacitors with Ionic Liquid based Gel Polymer Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 157, A105 (2010)
- 16) Y. Honda, et al.: Effect of MWCNT Bundle Structure on Electric Double-Layer Capacitor Performance, *Electrochem. Solid State Lett.*, 12, A45 (2009)
- 17) J. Huang, et al.: A Universal Model for Nanoporous carbon Supercapacitors Applicable to Diverse Pore Regimes, Carbon Materials, and Electrolytes, *Chem. Eur. J.*, 14, 6614 (2008)
- 18) I. Mukhopadhyay, Y. Suzuki, T. Kawashita, Y. Yoshida, S. Kawasaki: Studies on Surface Functionalized Single Wall Carbon Nanotube for Electrochemical Double Layer Capacitor Application, *J. Nanosci. Nanotech.*, 10, 4089 (2010)
- 19) L. Yang, et al.: Molecular Simulation of Electric double-Layer capacitors based on Carbon Nanotube Forests, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 12373 (2009)