.....

論文

論

# 電気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布測定と評価

田島大輔\*,1,平田優心\*,大坪昌八\*,成烈汶\*,本田親久\* (受付日 2005 年 2 月 16 日, 受理日 2005 年 6 月 22 日)

# Measurement of Space charge distribution in Electric Double

Layer Capacitor and its evaluation

Daisuke Tashima, Yushin Hirata, Masahisa Otsubo, Youl Moon Sung, Chikahisa Honda

(Received Dates 2005.2.16, Accepted Date 2005.6.22)

EDLC (Electric Double-Layer Capacitor), a sort of physical battery, has attracted much attention from the viewpoint of the prevention of global warming and energy problems. However, in order to popularize EDLC widely, a low-cost EDLC with high energy density must be developed. Especially, there have been considerable research efforts to improve the energy density. It has also been reported that the amount of accumulated electric charge increased with increasing charging time although its detailed mechanism has not been clarified. To optimize EDLC systematically, it is necessary to investigate the accumulation state of electrical charges in the EDLC. Therefore, we performed measurements of space charge distributions in EDLC by means of a pulsed electro acoustic (PEA) method. As a result, It has been understood that the change at the time of the space charge distribution of EDLC and the charge characteristic of the EDLC are almost corresponding. The use of the PEA method can be expected as a method of evaluating the accumulation charge of EDLC by measuring the space charge distribution of it.

# 1. はじめに

最近, 化学反応を伴わない物理電池である電気二重層キャ パシタ<sup>1-3)</sup> (EDLC: Electric Double-Layer Capacitor) の二次電 池としての利用が注目されている. このキャパシタの特徴と して、静電容量が F (ファラド) オーダの大容量である、サイ クル寿命が長い、急速大電流充放電が可能、メンテナンスフ リーであるなど従来の二次電池にない利点を有している. そ のため、メモリバックアップ用電源や燃料電池自動車の始動 用電源、太陽光発電と風力発電とを組み合わせた街路灯用電 源としての利用も行われている. また、電気二重層キャパシ タは充電時間と共に充電電気量が増加することが分かって いるが、 充電時の電荷の蓄積分布状態は十分明らかになって いない. 充電時の電荷の蓄積分布状態を解明することができ れば、電極構造が蓄積電気量やエネルギー密度に与える影響 について、明らかにすることができると考えられる.また、 電荷の蓄積分布状態を観察することによって、 効率良く電荷 を蓄積する電極の構造を検討することができ、蓄積電気量や エネルギー密度の増大について、大きく貢献できると予想さ れる. そこで、本研究では、エネルギーを貯蔵するための電

キーワード:電気二重層キャパシタ,パルス静電応力法、空間 電荷分布. 電力貯蔵. 新エネルギー

- \* 宮崎大学(889-2192 宮崎市学園木花台西1-1) University of Miyazaki, 1-1, Gakuenkibanadai-Nishi, Miyazaki 889-2192, Japan
- <sup>1</sup> tashima@epl.opt.miyazaki-u.ac.jp

気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布をパルス静電応力 法(PEA 法: Pulsed Electro Acoustic Method) 4~11)により調べて きた<sup>12)</sup>, 今回、さらに解析を進め、電気二重層キャパシタを 構成する材料の比誘電率や音響インピーダンスを考慮した 解析法について、検討を行ったので報告する.

#### 2. 実験装置と測定試料

図1に、実験に用いた PEA 装置を示す. PEA 法では、厚さ 1mm 以下の薄い試料に高電圧パルス(2.5ms,600V), 直流電圧 を印加すると、絶縁体中の蓄積電荷が静電応力を発生し、そ れにより弾性波が絶縁体中を伝導し圧電素子に到着する. 圧 電素子から電気信号を出力し、検出インピーダンスにより電 圧信号に変換してオシロスコープで波形観測するという原 理である. また, 図2に, 実験に用いた厚み 30µm の集電極2



図1 PEA 装置 Fig.1 Experimental equipment of PEA.



Fig.2 Structure of EDLC.

枚、厚み150µmの分極性電極2枚、厚み20µmのセパレータ1 枚からなる試作 EDLC(厚み 380µm)のサンプルを示す.集電 極にはアルミニウム、分極性電極には活性炭、セパレータに はセルロースを用い、電解液には溶媒であるプロピレンカー ボネート(C4H5O3)に、溶質であるテトラエチルアンモニウム テトラフルオロボーレート((C2H5)4NBF4)を 0.8mol 溶解した ものを用いた.なお、分極性電極は真空脱水処理後、グロー ブボックス内で電解液を注入し、図2に示す様に各材料を重 ね合わせ、EDLC を作成した.このサンプルに定電流源から 直流電流を1A流し、充電時間を30秒とした時の電気二重層 キャパシタ内部の空間電荷分布を実際の充電特性と比較し、 検討を行った.

## 3. 空間電荷分布測定における解析方法

## 3.1 デコンボリューション処理

電気二重層キャパシタは3つの材料(アルミニウム、活性炭、 セルロース)で5層構造をしているため、内部の比誘電率や音 響インピーダンスが一様ではない. そのため, 測定波形をそ のまま空間電荷分布として解釈することはできない.また、 電気二重層キャパシタはバイアス電圧によって空間電荷が 発生するために、基準波形を得ることができない、そこで、 他の材料で基準波形を得て、基準試料と測定試料の厚さや音 速の違いを考慮して感度を校正する方法が報告されている<sup>(4)</sup> ため、本研究ではその方法を用い、電気二重層キャパシタ内 部の空間電荷分布の解析を行った.また、測定材料として、 アルミニウム,活性炭,セルロースがあるが,アルミニウム には誘導電荷は発生しないため、 セルロースと活性炭をそれ ぞれ用い、界面に誘導される誘導電荷を測定し、印加電圧に 対する誘導電荷量の線形性を確かめた.基準試料には、厚さ 1.0mm の PMMA(Polymethyl methacrylate)板を用いた. 次に、 基準試料と測定試料が違う場合のデコンボリューション法 について示す<sup>(4)</sup> PEA 法で実際に測定される信号は、静電気 力により発生した圧力波を圧電素子で検出した電圧波形 vs(t)

である. 試料の音速を $V_{samp}$ とすると,  $x=V_{samp}$ ×tの関係から試 料中の位置 x を時間 t に変換できるので,空間電荷分布の関 数を $\rho(x)$ とすると,空間電荷分布は(1)式のようなデコンボ リューションになる.

 $\mathbf{R}(\mathbf{f}) = \mathbf{R}(\mathbf{f}) \times \mathbf{VS}(\mathbf{f}) / \mathbf{VS}(\mathbf{f})$ (1)

ここで、VS(f)は v<sub>st</sub>, VS(f)は v<sub>s</sub>(t), R(f)は $\rho$ (t)をフーリエ変換し たものである.また、R<sub>t</sub>(f)は界面電荷 $\sigma_1$ を空間電荷密度に換 算し、フーリエ変換したものである.したがって、界面電荷 の大きさとこれを測定した信号 v<sub>s1</sub>が得られれば、電荷密度 を校正できることになる.界面電荷密度 $\sigma_1$ が既知の試料は 一般的には見つからない、しかし、直流バイアス電E V<sub>dc</sub>を印 加することによって、界面の電荷量を任意にすることができ る. 試料の厚さを d とすると、電荷量 $\sigma_1$ は

$$\sigma_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_r / \mathsf{d} \times \mathsf{V}_{\mathsf{dc}} \tag{2}$$

となる.  $\sigma_1$ を体積電荷密度に変換すると、サンプリング間隔 を  $\tau$  として、

$$\rho(0) = \sigma_1 / (V_{samp} \times \tau)$$
(3)

ここで $\rho$ (0)は位置 x=0 における空間電荷密度であり,離散フ ーリエ変換では高さ $\rho$ (0)のインパルスに等しい.したがって, これをフーリエ変換した  $R_{t}(f)$ は周波数に依存しない定数 $\rho$ (0)になる.基準試料と測定試料の厚さ,音速の違いを考慮し て感度を校正する場合には,基準試料の厚さ,誘電率,音速 を  $d_{1}$ ,  $\epsilon_{r1}$ ,  $V_{samp1}$  測定試料を  $d_{2}$ ,  $\epsilon_{r2}$ ,  $V_{samp2}$  とする.このと き試料厚さが異なると印加パルス電界が変わるので,得られ た信号 V(f)の大きさを  $d_{2}/d_{1}$ 倍する必要がある.

$$VS'(f) = VS(f) \times d_2 / d_1$$
(4)

音速が異なると、1 サンプル時間に対応する試料の厚さが変わるので、界面の体積電荷密度が変わり、 $\rho$ (0)の  $V_{samp}/V_{samp2}$ 倍となる.、以下の式のようになる.  $\rho'(0) = \rho(0) \times V_{samp1} / V_{samp2}$  (5)

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\xi} \sim \boldsymbol{\tau}, \\ \mathbf{R}'(\mathbf{f}) &= \rho'(0) \times \mathbf{VS}'(\mathbf{f}) / \mathbf{VS}_{1}(\mathbf{f}) \\ &= \left\{ \left( \varepsilon_{0} \varepsilon_{r1} \times \mathbf{V}_{dc} / \mathbf{d}_{1} / \left( \mathbf{V}_{samp1} \times \boldsymbol{\tau} \right) \right) \times \mathbf{V}_{samp1} / \mathbf{V}_{samp2} \right\} \\ &\times \mathbf{VS}(\mathbf{f}) \times \left( \mathbf{d}_{2} / \mathbf{d}_{1} \right) / \mathbf{VS}_{1}(\mathbf{f}) \\ &= \varepsilon_{0} \varepsilon_{r1} \times \mathbf{V}_{dc} \times \mathbf{VS}(\mathbf{f}) \times \mathbf{d}_{2} / \left( \mathbf{d}_{1}^{2} \times \mathbf{V}_{samp2} \times \boldsymbol{\tau} \times \mathbf{VS}_{1}(\mathbf{f}) \right) \end{aligned}$$

$$(6)$$

となる. R'(f)を逆フーリエ変換したものが空間電荷分布であ る. 次に測定材料であるセルロース,活性炭を用いて0~5kV の直流電圧を印加した場合の印加電圧に対する電荷量をそ れぞれ図3,図4に示す. それぞれの材料において,印加電圧 に対する線形性を確認することができ,その関係式は以下の ようになる.

$$q_{\text{cellulose}}(C/m^3) = 1.78V(kV)$$
<sup>(7)</sup>

$$q_{Carbon}(C/m^3) = 1.8V(kV)$$
(8)



図 3 Cellulose の印加電圧に対する空間電荷 Fig.3 Space charge to impressed voltage of cellulose



因4 Carbon 0月加电产(云) 9 公至间电彻 Fig.4 Space charge to impressed voltage of carbon

これらの式より,材料界面に発生する誘導電荷を求めること ができ、5 層構造の電気二重層キャパシタを測定した時の測 定波形を5つの部分に分けて、デコンボリューションを行い、 空間電荷分布を求め、その結果から材料界面で発生する誘導 電荷を差し引くことを考えた.さらに、3.2節で説明するが、2 層以上の誘電体計測においては材料界面で発生するクーロ ン力によっても信号が得られるため、それらを計算し、クー ロン力を差し引くことで、電気二重層キャパシタ内部の実際 の空間電荷が測定できると考えられる.

#### 3.2 材料界面で発生するクーロンカ

電気二重層キャパシタを構成する 3 つの材料(アルミニウム,活性炭,セルロース)で5層構造をしていることを先に述べたが,パルス静電応力法を用いて空間電荷分布を測定すると,音波の反射や透過が発生し,測定結果に影響を及ぼす可能性がある.そこで,電気二重層キャパシタを構成する材料の音響インピーダンスや比誘電率から計算を行い,圧電素子が検出する信号が測定結果に及ぼす影響について調べた.

界面に働くクーロン力は、 蓄積された電荷だけでなく、2 つ



の試料の誘電率によって決まる. つまり, 発生する音波は単純に電荷に比例したものではなく, 誘電率にも関係する. また, 2 つの試料の界面での電荷が等しく打ち消しあって存在しない場合にも, 誘電率の違いによってクーロン力が働き, 音波が発生することが和田守らの論文<sup>13), 14)</sup>.で報告されている. まず, 反射波成分を考える際に, 2 層界面でのクーロン力と音響インピーダンスから考える圧力波の透過と反射について説明する. 図 5 に示すように, Material\_1 と Material\_2 の材料の厚みを  $d_1$ ,  $d_2$ とし, 誘電率を  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ とする. 両電極に印加するパルス電圧を  $V_p$ とすると, Material\_1 に印加される電圧  $V_p$ 'は以下の式で表わされる.

$$\mathbf{V}_{\mathbf{p}}' = \frac{\varepsilon_2 \mathbf{d}_1}{\varepsilon_1 \mathbf{d}_2 + \varepsilon_2 \mathbf{d}_1} \mathbf{V}_{\mathbf{p}} \tag{9}$$

同様に、Material\_2 にはパルス電圧 $V_p - V_p'$ が印加されるので、

$$\mathbf{V}_{p} - \mathbf{V}_{p}' = \frac{\varepsilon_{1} \mathbf{d}_{2}}{\varepsilon_{1} \mathbf{d}_{2} + \varepsilon_{2} \mathbf{d}_{1}} \mathbf{V}_{p}$$
(10)

よって、パルス電圧による電界  $E_{p1}$ ,  $E_{p2}$  はそれぞれ次式で表わされる.

$$\mathsf{E}_{\mathsf{p}_1} = \frac{\mathsf{V}_{\mathsf{p}}'}{\mathsf{d}_1} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 \mathsf{d}_2 + \varepsilon_2 \mathsf{d}_1} \mathsf{V}_{\mathsf{p}} \tag{11}$$

$$\mathsf{E}_{\mathsf{p}_2} = \frac{\mathsf{V}_{\mathsf{p}} - \mathsf{V}_{\mathsf{p}}'}{\mathsf{d}_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 \mathsf{d}_2 + \varepsilon_2 \mathsf{d}_1} \mathsf{V}_{\mathsf{p}}$$
(12)

この時, 試料内部に蓄積電荷はなく, 試料界面の電荷は分極 によるものであり, 電極界面にのみそれぞれ電荷密度  $q_{L}$ ,  $q_{M}$ ,  $q_{U}(L, M, U$  は各界面位置を表わす)が蓄積されていると仮定 する. このような場合, 下部電極(LE), 2 つの試料, 上部電極 (UE)の各界面には, それぞれ図5に示すクーロン力  $P_{le}$ ,  $P_{samp}$  $P_{ue}$ が働く. これらのクーロン力は次式のように表わされる.





図6 圧力波の透過と反射 Fig.6 Transmission and reflection of pressure wave.

$$\mathbf{P}_{\mathsf{le}} = -\mathbf{q}_{\mathsf{L}}\mathbf{E}_{\mathsf{pl}} = \frac{-\mathbf{q}_{\mathsf{L}}\varepsilon_2}{\varepsilon_1 \mathbf{d}_2 + \varepsilon_2 \mathbf{d}_1} \mathbf{V}_{\mathsf{p}}$$
(13)

$$\mathbf{P}_{\mathsf{samp}} = \mathbf{q}_{\mathsf{M}} \, \mathbf{E}_{\mathsf{p}1} - \mathbf{q}_{\mathsf{M}} \, \mathbf{E}_{\mathsf{p}2} = \frac{\mathbf{q}_{\mathsf{M}} \, (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1 \mathbf{d}_2 + \varepsilon_2 \mathbf{d}_1} \, \mathbf{V}_{\mathsf{p}} \tag{14}$$

$$\mathbf{P}_{ue} = \mathbf{q}_{U} \mathbf{E}_{p2} = \frac{\mathbf{q}_{U} \varepsilon_{1}}{\varepsilon_{1} \mathbf{d}_{2} + \varepsilon_{2} \mathbf{d}_{1}} \mathbf{V}_{p}$$
(15)

次に,図 6 のように,Material\_1 で発生した圧力波 P が Material\_1 から Material\_2 へ進行する際の透過および反射に ついて考察する. 媒質 2 へ透過する圧力波を P',界面で反射 する圧力波を P'とし,2 つの媒質の音響インピーダンスをそ れぞれ  $Z_1, Z_2$ とすると P, P', P'の関係は次式で表わされる.

$$\mathbf{P}' = \frac{2\mathbf{Z}_2}{\mathbf{Z}_1 + \mathbf{Z}_2} \mathbf{P}$$
(16)

$$\mathbf{P}'' = \frac{\mathbf{Z}_2 - \mathbf{Z}_1}{\mathbf{Z}_1 + \mathbf{Z}_2} \mathbf{P}$$
(17)

以上の関係式を用いて、電気二重層キャパシタを測定した場 合における下部電極側で検出される成分を求めてみる.各材 料の音響インピーダンス,比誘電率、厚みは表1,表2に示す 通りである.図7に電気二重層キャパシタの5層構造を示す. Carbon 電極に一様に電荷qが蓄積されていると仮定し、各材 料界面におけるクーロン力を計算した後.音響インピーダン スを考慮して、圧電素子で検出される成分を求めてみると以 下のようになる.PLEにおけるクーロン力は圧電素子でその まま検出される.P1におけるクーロン力はアルミニウムと の界面における音響インピーダンスの整合により圧電素子 でクーロン力がそのまま検出される.

$$P_{LE} = \frac{-q \epsilon_C \epsilon_{Cell}}{2 \epsilon_C \epsilon_{Cell} d_{Al} + 2 \epsilon_{Cell} \epsilon_{Al} d_C + \epsilon_{Al} \epsilon_C d_{Cell}} V = -4.66 \times 10^3 q$$
(18)

$$P_{1} = \frac{q(\varepsilon_{C}\varepsilon_{Cell} - \varepsilon_{Cell}\varepsilon_{Al})}{2\varepsilon_{C}\varepsilon_{Cell}d_{Al} + 2\varepsilon_{Cell}\varepsilon_{Al}d_{C} + \varepsilon_{Al}\varepsilon_{C}d_{Cell}} V = -1.88 \times 10^{3} q$$
(19)

P2の圧電素子での検出成分P2'は



図 7 EDLC の構造とクーロン力 Fig.7 Structure of EDLC and coulomb force.

表1 各材料の音響インピーダンス<sup>15),16)</sup>

```
Table 1 Acoustic impedance of each material.
```

Materials	Acoustic impedance:	Density:	Sound velocity:
	$Z_x$ (kg/m <sup>2</sup> /s)	P (kg/m <sup>3</sup> )	c (m/s)
Aluminum	$13 \times 10^{6}$	2500	5200
Carbon	$0.303 \times 10^{6}$	337.2	900
Cellulose	$1.612 \times 10^{6}$	1154	1400

表2各材料の比誘電率 17),18)

Table 2	Relative	permitivity	of each	material.
---------	----------	-------------	---------	-----------

Materials	Relative permitivity: $\epsilon_x$	Thickness: d <sub>x</sub> (µm)
Aluminum	8.0	30
Carbon	5.7	150
Cellulose	2.9	20

$$\mathbf{P}_{2}' = \frac{2\mathbf{Z}_{AI}}{\mathbf{Z}_{C} + \mathbf{Z}_{AI}} \,\mathbf{P}_{2} = -12.39 \times 10^{3} \,\mathbf{q}$$
(20)

P3の圧電素子での検出成分はP3

$$\mathbf{P}_{3}' = \frac{2\mathbf{Z}_{C}}{\mathbf{Z}_{Cell} + \mathbf{Z}_{C}} \cdot \frac{2\mathbf{Z}_{Al}}{\mathbf{Z}_{C} + \mathbf{Z}_{Al}} \mathbf{P}_{3} = 3.94 \times 10^{3} \,\mathrm{q}$$
(21)

P4の圧電素子での検出成分P4'は

$$P'_{4} = \frac{2Z_{Cell}}{Z_{C} + Z_{Cell}} \cdot \frac{2Z_{C}}{Z_{Cell} + Z_{C}} \cdot \frac{2Z_{Al}}{Z_{C} + Z_{Al}} P_{4} = 1.97 \times 10^{3} q \quad (22)$$

PUEの圧電素子での検出成分 P5'は

$$\mathbf{P}_{5}^{\prime} = \frac{2\mathbf{Z}_{C}}{\mathbf{Z}_{AI} + \mathbf{Z}_{C}} \cdot \frac{2\mathbf{Z}_{Cell}}{\mathbf{Z}_{C} + \mathbf{Z}_{Cell}} \cdot \frac{2\mathbf{Z}_{C}}{\mathbf{Z}_{Cell} + \mathbf{Z}_{C}} \cdot \frac{2\mathbf{Z}_{AI}}{\mathbf{Z}_{C} + \mathbf{Z}_{AI}} \mathbf{P}_{UE}$$
$$= -0.194 \times 10^{3} \, \mathbf{g} \tag{23}$$

となる,以上の結果から, P<sub>LE</sub>の検出成分と測定信号を用いて, 各成分の界面電荷を計算し, 3.1節で述べたデコンボリューシ ョン後の空間電荷分布から,計算した界面電荷を差し引くこ とで,実際の空間電荷分布が測定できると考えられる.



図 10 左側ピーク値の経時特性 Fig.10 Characteristic of time passing of left peak value

#### 4. 解析結果

#### 4.1 空間電荷分布測定

図8に電気二重層キャパシタを測定した時の測定信号を示 す.3 つの状態はそれぞれ、直流電圧印加から 1s, 4s, 15s 後の 測定波形である. ここで問題になるのが、電気二重層キャパ シタは下部電極側に金属(アルミニウム)を用いているため, 音波の反射波成分が検出されることが考えられるが、参考文 献(19)により、金属の厚みがパルス幅の 1/10 以下であれば、 測定結果にほぼ影響がないことが確認されているため、 金属 の影響はほとんどないと考えられる.この図において、縦方 向の破線で示す約0.19µsと約0.57µsの線が両端の集電極を信 号が通過したことを示すが. 材料全てを伝播する音波伝播時 間が 1000m/s と非常に遅い速度となっている. 音速と材料の 厚みによる評価については4.2節で述べる.また、図9に補正 処理後の空間電荷分布を示す。この図から、充電時間と共に 体積電荷密度が上昇し、分極性電極に電荷が蓄積されている 状態を観察することができる.図10に、図9の左側のピーク 値の経時特性を示す. これは図11に示す電気二重層キャパシ タの充電特性とほぼ一致していることが分かり、図10、図11





Fig.11 Characteristic of charge performance on EDLC

それぞれの時間変化における時定数を求めたところ、3.6s、 3.3sとなり、ほぼ一致することを確かめた.これらにより、充 電時の空間電荷分布として評価できると考えられる.

#### 4.2 材料を通過する音波伝搬時間の評価

図 8 の電気二重層キャパシタの測定信号において, 試料の 厚み380µmを通過する時間が約0.38µsとなっている.これに より, 試料を通過する音速は約 1000m/s となり, 非常に遅い 速度となる.そこで, 電気二重層キャパシタを構成する各材 料の音速と音波伝搬時間をそれぞれ調べ, 実験による結果と 比較を行った.各材料の音速と厚みのデータは表1,2の値を 使用する.表1において,分極性電極(Carbon)の音速は電解液 がない場合のデータであるが,実際は電解液が入っているた め,電解液の音速を考慮しなければならない.しかし,電解 液を考慮に入れた音速の資料がないため,ここでは電解液が ない場合を仮定して評価を行う.このデータより,それぞれ の材料を音波が伝搬する時間を計算してみると以下のよう になる. 集電極(Aluminum)を音波が伝搬する時間 t<sub>Al</sub>は

$$\mathbf{t}_{\mathsf{AI}} = \frac{30}{5200} \times 2 \approx 0.006 \times 2 = 0.012 \,\mu \mathsf{s} \tag{24}$$

分極性電極(Carbon)を音波が伝搬する時間 tc

$$t_{c} = \frac{150}{900} \times 2 \approx 0.167 \,\mu s \times 2 = 0.33 \,\mu s$$
 (25)

セパレータ(Cellulose)を音波が伝搬する時間 t<sub>Cell</sub>

$$t_{Cell} = \frac{20}{1400} \times 1 \approx 0.014 \mu s \times 1 = 0.014 \mu s$$
(26)

すべての材料を音波が伝搬する時間

$$\mathbf{t} = \mathbf{t}_{\mathsf{AI}} + \mathbf{t}_{\mathsf{C}} + \mathbf{t}_{\mathsf{Cell}} = 0.36\,\mu\mathsf{s} \tag{27}$$

以上の結果より、すべての材料を音波が伝搬する時間が 0.36µs となり、実験結果から推定される音波の伝達時間 0.38µs と比較すると、ほぼ一致することが分かった. 試料を 通過する音速が遅い原因としては、多孔質材料である活性炭 の音波が直線的に進まないために遅くなったためであると 考えられる. 少しのずれが生じた原因としては、電解液を考 慮していないことが考えられるが、誤差が 5%程度であるの で、電解液は、ほとんど影響がないことが考えられる.

## 5. まとめ

パルス静電応力法を用いて試作電気二重層キャパシタ内 部の空間電荷分布を明らかにした.その結果,以下のことが 分かった.

i)電気二重層キャパシタのような 5 層構造の複合誘電体の 場合においても、圧電素子から直接測定した信号をデコンボ リューションし、材料界面で発生するクーロン力を考慮に入 れることで、具体的な電荷密度を算出することができた.

ii)空間電荷分布の時間変化と、実際の電気二重層キャパシ タの充電特性がほぼ一致することが分かり、時間変化に対す る電荷の蓄積状態を観察できることが分かった.

これらにより、電気二重層キャパシタ内部の空間電荷分布を 測定し、蓄積電荷を評価する方法として、パルス静電応力法 の利用が期待できることが分かった.電気二重層キャパシタ の分野における研究として現在、欠点である低いエネルギー 密度を克服するために、さまざまな研究が行われている.本 研究の空間電荷分布測定によって効率良く電荷を蓄積する 分極性電極の構造、すなわち、比表面積や細孔径分布を解明 することができれば、本研究が、今後の電気二重層キャパシ タのエネルギー密度を上昇させる方法として有効に活用で きるのではないかと考える.

#### 謝辞

PEA 装置について多大なるご助言をいただいた独立行政 法人情報通信研究機構の福永香博士に謝意を表する.本研究 は独立行政法人科学技術振興機構における戦略的創造研究 推進事業に基づいて行われたことを記し,関係者に謝意を表 する.

#### 参考文献

- B.E. Conway: 電気二重層キャパシタ, p.11, (株)エヌ・ ティー・エス (2001)
- 2) 岡村廸夫: 電気二重層キャパシタと蓄電システム 第二版,日刊工業新聞社 (2001)
- 山田哲,山城迪,佐々木正和,荒木修一:電気学会論 文誌 B, 123 (2003) 1011
- 誘電・絶縁材料の空間電荷分布計測法と標準化,電気 学会技術報告,第834号 (2001)
- T. Maeno, H. Kushibe, T. Takada and C. M. Cooke: Conf. on Electr. Insul. Dielectr. Phenom. Annu. Rep.,(1 985) 389
- 6) 前野恭,福永香,田中康寛,高田達雄:電気学会論文 誌 A, 115 (1995) 405
- 福間眞澄,長尾雅行,小崎正光:電気学会論文誌 A,1 15 (1995) 423
- 前野恭: 固体絶縁材料の空間電荷の計測, 静電気学会 誌, 3 (1998) 122
- 9) 堀哲也,兼子一重,水谷照吉,石岡貢: 電気学会論文 誌 A, 123 (2003) 663
- Y. H. Kwon, S. Hwangbo, J. H. Lee, D. Y. Yi and M. K. Han: Jpn. J. Appl. Phys, 42 (2003) 7576
- N. Hirai, Y. Maeno, T. Tanaka, Y. Ohki: Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom. Annu. Rep., (2003) 213
- 12) 大坪昌久,田島大輔,本田親久,房野俊夫:静電気学 会誌, 28 (2004) 143
- 13) 和田守美穂,福間眞澄,長尾雅行,副井裕,前野恭:電 気学会論文誌 A, 123 (2003) 693
- 14) 和田守美穂,福間眞澄,長尾雅行,副井裕,前野恭:電 気学会論文誌 A, 123 (2003) 699
- 15) H. F. Olson: 音響工学, 無線従事者教育協会 (1959)
- 16) 一宮亮一: 機械系の音響工学, コロナ社 (1992)
- 17) M.A.White: Properties Materi p.288 (2000)
- 18) セルロースの辞典, セルロース学会 (2000)
- 19) 和田守美穂,福間眞澄,長尾雅行,副井裕,前野恭:電 気学会論文誌 A, 123 (2003) 1065