J. Inst. Electrostat. Jpn. 論 文

電気二重層内のイオンの振る舞い

- 電気二重層の静電容量に及ぼす充電電圧波形と冷却の影響 -

村本 裕二*.1. 藤井 庸平*. 清水 教之*

(2013年9月6日受付;2013年10月14日受理)

Behavior of Ions in Electric Double Layer

- Effect of Charge Voltage Shape and Cooling on Capacitance of Electric Double Layer -

Yuji MURAMOTO^{*,1} Yohei FUJII^{*} Noriyuki SHIMIZU^{*}

(Received September 6, 2013 ; Accepted October 14, 2013)

Abstract Electric double layer capacitor (EDLC) uses electric double layer (EDL) in electrolytic solution. Because of extremely small thickness of the EDL, the EDL has huge capacitance. This paper reports behavior of ions in EDL. The purpose of the present study is the effect of applied voltage shape and frozen EDL. For this purpose, capacitance of EDL in 5wt% NaCl solution at room temperature was measured using step voltage and ramp voltage. Characteristics of EDL at low temperature were also observed. As a result, following was obtained. 1. The capacitance by the ramp voltage is about ten times larger than that by the step voltage. 2. EDL is kept in frozen NaCl solution after short-circuiting. Capacitance of frozen EDL is larger than that of liquid EDL at room temperature.

1. はじめに

電気二重層キャパシタ¹⁾(Electric double layer capacitor: EDLC)は、界面現象の一つである電気二重層(Electric double layer: EDL)を利用している. この EDL の厚さは 数 nm と非常に小さいために、EDL が持つ単位面積当た りの静電容量は非常に大きくなる. そのため EDLC は、 高容量の蓄電素子として期待されている. しかし、現在 実用化されている EDLC は、Li-ion 電池や鉛蓄電池等の 二次電池と比べてエネルギー密度が低いという問題を持 っている. エネルギー密度は、EDLC に対する印加電圧 を上昇させることによって増加させることが出来るが、 印加電圧が分解電圧を超えると電極と電解液との間で電 荷交換が始まり、EDL は破壊される.

図1に EDL の簡単なモデル²⁾を示す. EDL は, 電極 からの距離によって, 大きく分けて Helmholtz 層と拡散 層の2つのイオン層で構成されている. Helmholtz 層は, 電極付近の強い電界によって固定されたイオンで構成さ れる. 拡散層は, 熱エネルギーによって拡散されたイオ

キーワード:電気二重層,イオン,充電電圧波形,静電容量, 冷却

* 名城大学理工学部電気電子工学科

Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Science and Technology, Meijo University, Shiogamaguchi 1-501, Tempaku-ku, Nagoya 468-8502, Japan. ¹ muramoto@meijo-u.ac.jp ンで構成されている.

著者らは、これまでに EDL の分解電圧の向上につい て研究を進めてきた^{3,4)}.本報告では、EDL 内のイオン の振る舞いを解析するために、EDL を充電する電圧の 波形(ステップ電圧、ランプ電圧)を変化させ、EDL の 静電容量の変化を観測した.また、EDL 内のイオンを 固定させるために充電電圧を印加しながら電解液を凍結 させ、その時の静電容量の変化についても観測した.



Fig.1 Simple structure of electric double layer.

2. 分解電圧の観測

本研究では,電解液内及び電極付近の解析をなるべく 容易にする為に,電解液には比較的単純な構造を持つ NaCl水溶液^{5.6}を使用し,濃度は5wt%とした.電極には Au 平板電極を使用した. Au 電極は,電極間隔1cm,浸

^{(〒468-8502} 名古屋市天白区塩釜口 1-501)

部の面積1cm²とし,対向させ固定し,これを電解槽とした.

上で述べた電解槽の静電容量の測定をするにあたり, 電極間に印加する電圧は,EDLが保たれる閾値である 分解電圧よりも低い必要がある.NaCl水溶液の理論分 解電圧は,ギブス自由エネルギー変化から約1.23Vと 算出できる²⁰.しかし,実際には電極材料と水溶液間の 化学反応や,電極表面の微小な凹凸等の形状の不均一差 による電界分布の偏りが原因で,理論分解電圧以下で電 極反応が起こってしまう.そのため,次のような実験方 法で,分解電圧の観測を行った.

電極両端に電圧を 0.1 V ずつ 5 分毎にステップ昇圧で 印加する. 電極間に印加される電圧が, 分解電圧を超え ると回路に電流が流れ始める. この時の回路電流を測定 し, 分解電圧を推定した.

図2に実験結果を示す. 電極間の印加電圧が1.1 V付 近から電流値が上昇している. この結果から,分解電圧 を約1.1 Vと推定し,本研究では,印加電圧を分解電圧 よりも十分に低い電圧(0.6~0.8 V)とした. そのため, 電極と電解液との間で電荷交換は無視できるものとして 検討を進める.



Fig.2 Estimate of decomposition voltage in NaCl solutions.

3. 充電電圧波形が液体EDLの静電容量に及ぼす影響 3.1 実験方法及び結果

電解槽(液体 EDL)の電極へ充電する電圧波形を変化 させた場合の静電容量を測定した^{7,8)}. 図3に実験回路を 示す.電極間にステップ電圧(立ち上がり時間 0.5 ms) とランプ電圧(昇圧速度 0.026 V/s)の2種類を印加し, 電解槽へ充電した.その後,図3の回路のスイッチを用 いて電極間を短絡させ,放電させた.この時の放電電流 ー時間特性より時定数 τ ($\tau = R \times C$)を測定し,電極間 の静電容量 C を算出した.この時,5 wt%の NaCl 水溶液 の内部抵抗は,抵抗器 R の1 kΩ より遥かに小さいので



図3 静電容量測定回路

Fig.3 Experimental setup for the measurement of capacitance in liquid EDL.



図4 液体 EDL の静電容量の印加電圧依存性に及ぼす充電電 圧波形の影響(放電電流特性の時定数より算出)

Fig.4 Effect of the shape of voltage application on capacitance of liquid EDL as a function of applied voltage. (estimate of time constant of discharge current as a function of time)

無視できるとした. 充電電圧は, 0.6, 0.7, 0.8 V とした.

図4に液体 EDL ヘステップ及びランプ電圧で充電した 時の静電容量を示す.印は,各5回の実験結果の平均値を, エラーバーは最大値と最小値を示している.水の比誘電 率を80としたときの本電解槽の幾何学的静電容量は,約 7.08 pFである.実験で得られた結果は,µFオーダーであり, 幾何学的静電容量よりも10⁶倍以上も大きい値を示してい る.本結果より本電解槽の電極間では,EDLが形成され ていることが確認できた^{5.6}.さらにランプ電圧で充電し た時の静電容量は,ステップ電圧で充電されたものより約 10 倍大きい値となった.

4. 凍結EDLの特性

4.1 実験方法及び結果

凍結 EDL の特性を観測するために,以下のような手順の実験を行った.図5に本実験の回路図を示す.

- (1) 電解槽の電極に DC0.6V を印加し EDL を形成させた.
- 電圧を印加したまま液体窒素(LN2)を用いて NaCl水溶液を凍結させた(図5[A]).



図5 凍結 EDL の放電電流観測回路

[A] EDL 形成後,液体窒素により凍結,[B] 溶解間,放電 電流を測定

- Fig.5 Experimental setup for the observation of discharge current in frozen EDL : [A] NaCl solution was frozen by LN_2 after EDL was formed. [B] Discharge current was observed while NaCl solution was melted by heater.
- (3) 完全に凍結した後,電極間に抵抗器を介して短絡させた.電解槽内の NaCl 水溶液の融解速度は,EDL の放電速度に比べて非常に遅い.その為,放電電流の時定数を延ばし測定を安易にする為に抵抗器の値は 10 MΩ とした.
- (4) 凍結させた NaCl 水溶液を融解させ、その時の回路 電流を抵抗間の電位差を測定することで求めた。同 時に別に用意したダミー試料を用いて電極間の中心 温度を測定した(図5[B]).ダミー試料を用いた 理由は、熱電対を試料内部に挿入することによって、 NaCl 水溶液内部のイオンの拡散に変化が生じるの を避けるためである。

図6に融解時のNaCl水溶液の放電電流時間依存性と温 度特性の一例を示す.NaCl水溶液が固体であり,-30℃ 以下(0~350 s)では,放電電流の値は,非常に小さい. このとき,NaCl水溶液は,凍結しており,絶縁体となっ ている.温度が上昇するにつれて放電電流が大きくなり, -30℃(350 s)付近から,電流の増加が顕著になった.こ



図 6 融解時の放電電流時間依存性と温度特性 Fig.6 Discharge current as a function of time and temperature during melting.

のとき、NaCl 水溶液の融解が始まったと考えられる. –
15℃(500 s) と-5℃(650 s) 付近において約 23 nA のピ
ークが確認され、その後、放電電流は時間と共に減少した.
図7に液体(室温、NaCl 水溶液) EDL の放電電流時間依存性の結果の一例を示す. この実験は計5回行ったが、5回ともほぼ同じ波形となった. 図8に液体 EDL と凍結 EDL の電荷総量の比較結果を示す. 電荷総量 Q は次の式によって求めた.



図 7 液体 EDL の放電電流の時間依存性 Fig.7 Discharge current of liquid EDL as a function of time.





 $Q = \int_{0}^{\infty} I_{d} dt$

ここで I₄は,放電電流を示す.印(■,▲)は,それ ぞれ5回ずつの平均値を示し,エラーバーは最大値と最 小値を示す.液体 EDL のデータは,●で示すが,バラ ツキがほとんど無い.凍結 EDL は,◆で示すが,バラ ツキが比較的大きかった.EDL に蓄えられる電荷総量 は,凍結 NaCl 水溶液の EDL の方が,液体状態のもの よりも大きくなることがわかった.

5. 考察

5.1 印加電圧波形による静電容量の変化

図9に液体 EDL のステップ電圧印加時の充電電流の 時間依存性を示す.液体 EDL がステップ電圧によって 充電される場合,回路電流は充電開始から 0.15 秒後に は流れなくなる.この時,電極間の電位差の殆どは, Helmholtz 層に印加される.電解液内のバルク部分の電 位差は無視できるほど小さい為に,バルク部分のイオン は、EDL が形成された後は動かないと考えられる.



図 9 液体 EDL のステップ電圧印加時の充電電流時間依存性 Fig.9 Charge current of liquid EDL as a function of time with step voltage application.

図 10 に液体 EDL のランプ電圧を印加したときの充電 電流時間依存性を示す.ランプ電圧を印加した場合,ス テップ電圧の時の特性とは異なり,電極間には,微弱な 電流が流れ続けることが示された.

図11にランプ電圧およびステップ電圧により充電さ れた液体 EDL に蓄えられる電荷総量を比較して示す. 図11よりランプ電圧を印加してEDLを形成させた方が、 ステップ電圧を印加するものよりも電荷量が大きく増加 した.これは、ランプ電圧を印加した場合、電解液内の バルク部分に電位差が生じ続けることによって、電解液 中のイオンはゆっくりと電極方向に動き続ける.図12 に充電電圧の波形による電極近傍のイオンの様子を示 す.印加電圧をゆっくりと上昇させ、電解液内のイオン による EDL の形成に時間を掛けることによって、図 12 に示すように EDL 内のイオンが隙間なく整列するが可 能となり、電極近傍では、より密にイオンが配列するこ とにより静電容量が増加したものと考えられる. ランプ 電圧充電の静電容量が、ステップ電圧充電ものより約 10 倍大きい値となった定量的な理由については、現在、 検討中である. また, 図 11 の結果を用いて, C=Q/V か らランプ電圧充電時の静電容量 C を求めると, 0.6, 0.7,



図 10 液体 EDL のランプ電圧印加時の充電電流時間依存性 Fig.10 Charge Current of liquid EDL as a function of time with ramp voltage application.



図11 ランプ電圧およびステップ電圧充電時による電荷総量の比較(放電電流特性を積分して算出)

Fig.11 Comparison of the amount of charge stored in the EDL by the ramp and step voltage application. (integral value of discharge current as a function of time)





0.8 Vではそれぞれ, 100, 108, 106 μF となり, 図4の時 定数から求めた結果と比較的近い値となっている. 2つ の結果はお互いを支持しており, 観測された静電容量は 妥当な数値であると考えられる.

5.2 凍結させた電解液内のEDL

図6の結果において、NaCl水溶液の融解時に放電電 流が測定された.この結果は、凍結させた NaCl 水溶液 内で EDL が保持されたことを示唆している. EDL を形 成した状態で NaCl 水溶液の温度を下げ続け凍結させる と、水溶液内の水分子の運動が止まる、Na⁺、Cl⁻のイ オンは、NaCl 水溶液内で水和しているために凍結させ た電解液内では、拡散出来なくなる、その結果、EDL が保持され融解とともにイオンの拡散が始まったと考え られる.また、-30℃付近から比較的大きな電流が観 測され. -15℃と-5℃付近においてピークが観測され た. NaCl 水溶液の共融点は、約-21.4°C である^{9,10}、よ って電解液の温度が共融点以上のとき、電解液内には液 相と固相が共存している.このことからもイオン拡散は、 共融点付近で固相から液相へ転移するときに生じ、この イオンが電極にて電荷交換を行うことで放電電流が流れ たものと考えられる.ただし図6で示された放電電流の ピークをもたらす要因については、まだ不明な点が多く、 現在、溶液および溶液と電極付近での温度分布や温度の 時間変化などの観測を含めて、詳細に検討を進めている 段階である. さらに共融点以下において小さな電流が測 定された理由は、温度測定がダミー試料でなされたもの であり,実際にイオンの拡散が生じる電極近傍とは,温 度が若干異なるためと考えられる.

図8は、凍結EDLの方が液体EDLよりも、より多く の電荷を蓄積していることを示している.この結果は、 低温環境においてEDLの静電容量が増加していること を示唆している.表1に凍結および液体EDLの静電容 量の比較を示す.この値は、C=Q/Vから算出した.ここ でVは、EDLを形成させた充電電圧である.EDLの静 電容量は、Helmholtz容量C^Hと拡散容量C^Dで構成され ていると考えられる.ここで、C^DはNaCl水溶液中のイ オンの熱運動に強く影響される.水溶液が凍結に至る過 程で、低温により水溶液中のイオンの熱運動は弱くなり、 熱拡散が抑制される.そのため、イオンは電極に引き寄 せられ、電極と拡散層内のイオンの平均距離が縮小する

表 1 液体および凍結 EDL の静電容量の比較 Table 1 Comparison of capacitance between liquid and frozen EDL.

Capacitance [µF]	
Liquid EDL (room temperature)	Frozen EDL
12.95	18.24

ことによって静電容量が増加したと考えられる.

6. まとめ

5 wt%の NaCl 水溶液を用いて, EDL 内の電荷総量, 静電容量,及び低温における EDL の特性を測定した. その結果,以下の結論を得た.

- 1. NaCl 水溶液を用いた電解槽の静電容量は,水の誘電 率を 80 としたときの,幾何学的静電容量である約 7.08 pF より,10⁶ 倍以上も大きな値となった.このことから, 本実験で用いた電解槽で EDL が形成されていること が確認できた.
- 液体 EDL へ充電する電圧波形を変化させたところ、 電荷総量および静電容量が大きく変化することが確 認された.ランプ電圧で充電したときの静電容量は、 ステップ電圧のものよりも約10倍の静電容量となった.
- 3. 凍結 EDL の静電容量は、室温のものよりも高くなった. EDL の拡散層の静電容量は、イオンの熱運動に強く影響されるため、低温環境下でイオンの熱運動が弱まり、熱拡散が抑制されるため電極と拡散層内のイオンとの間の平均距離が縮小し、静電容量が増加したためだと考えられる.

参考文献

- 1) 岡村廸夫:電気二重層キャパシタと蓄電システム(第2 版), pp.1~23,日刊工業新聞社(1999)
- 2) 渡辺正ら:電気化学, p.78, 丸善(株) (2001)
- Y. Fujii, Y. Muramoto, N. Shimizu : 2010 IEEE Annual Report-CEIDP, (2010) 137
- Y. Fujii, Y. Muramoto, N. Shimizu : 2011 IEEE Annual Report-CEIDP, (2011) 816
- 5)石川正司:未来エネルギー社会をひらくキャパシタ, pp.71~88,ケイ・ディー・ネオブック(2007)
- Ravinder N. Reddy, Ramana G. raddy : Development of Cobalt-Manganese Oxide Electrodes for Electrochemical Capacitors, J. New. Mat. Electrochem. Systems, 7 (2004) 317
- 7) 溝口武郎,渡辺良太,二宮保:直列接続 EDLC 充電用ランプ電圧源,平成 17 年電気学会全国大会,4-039,電気学会 (2005)
- (第口武郎,原田克彦,二宮保:EDLC充電用並列モニタ回路の一構成法、電気学会論文誌D,130[4] (2010) 505
- 9) 村勢則郎,氏家敏彦,粕谷慎一:凍結濃縮における塩の析
 出.凍結及び乾燥研究会会誌,37 (1991) 30
- 10) Andreas A. Zavitsas : Properties of Water Solutions of Electrolytes and Nonelectrolytes. J. Phys. Chem. B, 105 [32] (2001) 7805