

■ 技術賞内容紹介 ■

# 電気二重層キャパシタ

## Electric Double-Layer Capacitors

西野 敦\*・吉田 昭彦\*\*

Atsushi Nishino Akihiko Yoshida

井元 清明\*\*\*・米田 一\*\*\*\*

Kiyoaki Imoto Hajime Yoneda

### 1. 緒言

近年、電子機器の小型化と、これら機器へのマイクロコンピュータの導入、半導体メモリーの採用などが積極的に進められ、小型で信頼性の高いメモリーバックアップ電源の開発が強く要求されてきている。

松下電器㈱と松下電子部品㈱は、このような市場の要求に応えるべく、従来の二次電池を補助/または代替可能な新しいエネルギー供給源として、活性炭を分極性電極に用いた電気二重層キャパシタを開発し、商品名「ゴールドキャパシタ」として製品化している。本稿では、電気二重層キャパシタの原理、構成、製造方法、特性と特徴、応用について概観するとともに、活性炭材料の物性がキャパシタ特性に及ぼす影響についても述べる。

さらに当社ではこの原理を利用して、アンペアオーダーの高い負荷を対象とした超大容量キャパシタの開発も進めており、その概要についても述べる。

### 2. 電気二重層キャパシタの原理

一般に異なる二つの相（たとえば固体電極と溶液）が接触する界面では、きわめて短い距離を隔てて正、負の電荷が対向して配列し電気二重層が形成される。電気二重層の電荷分布モデルは、ヘルムホルツが分子容量説<sup>1)</sup>を、グイ・チャップマンが拡散説<sup>2)</sup>を、シュテルンが特異吸着を考慮した説<sup>3)</sup>を、それぞれ提唱している。ヘルムホルツ構造モデルの電気二重層に電界φ<sub>1</sub>を印加すると図-1に示すように、電気容量が蓄積され、その容量Cは(式1)で表される。

$$C = \int \epsilon / (4 \pi \delta) \cdot dS \quad (式1)$$

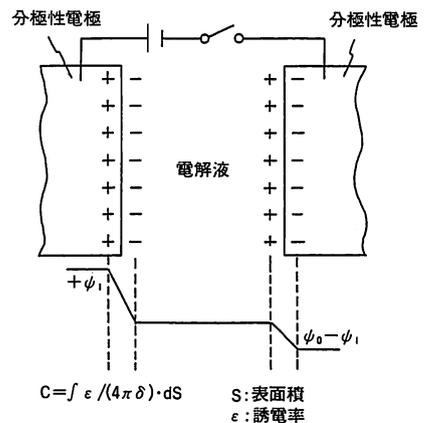


図1 電気二重層キャパシタの原理

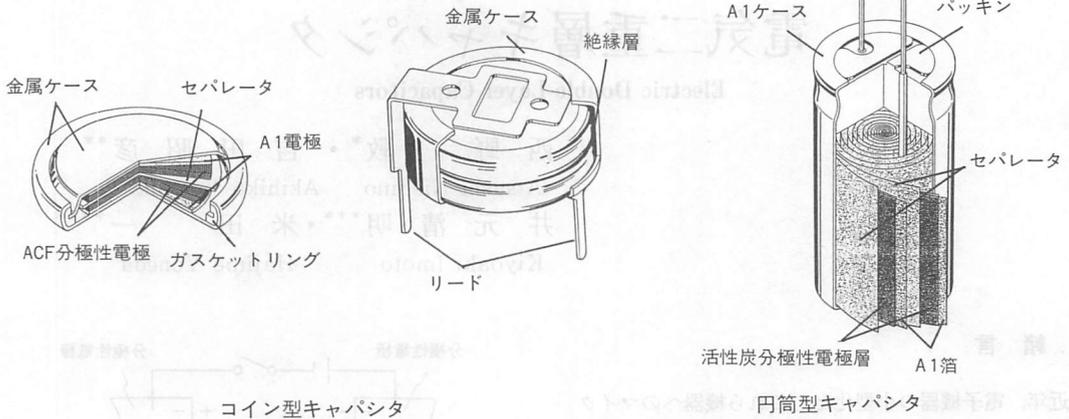
ここで、εは電解液の誘電率、δは電極表面からイオン中心までの距離で、電気二重層の厚さに相当し、Sは電極界面の表面積である。水溶液と水銀との界面に形成される電気二重層容量は約20~40 μF/cm<sup>2</sup>になることから、比表面積の大きな活性炭を分極性電極として用いると小型で大容量のキャパシタを得ることができる。電気二重層に蓄積される電気容量をキャパシタとして利用することを最初に考案したのは米国GE社のベッカーらである<sup>1)</sup>。しかしながら当時の電気機器は駆動電流が大きく高耐圧が必要なことなどからこのキャパシタの市場形成に至らなかった。ところが1970年代後半、IC、LSIが普及し電子回路が低電力、超小型化するにしたがって、5.5V以下の低い電圧とμAオーダーの微小電流で駆動する回路用のメモリーバックアップ電源の新しい需要が生まれてきた。電気二重層キャパシタとは、このような時代の要請のもとで生

\* 松下電器産業㈱生活システム研究センター  
電子化学材料研究所 所長

\*\* " "  
" 電子材料開発室 室長

\*\*\* 松下電器産業㈱生活システム研究センター電子化学材料研究所  
〒570 守口市八雲中町3-1-1

\*\*\*\* マレーシア松下電子部品㈱ 常務取締役  
(前松下電子部品㈱コンデンサ事業部GC部部长)



コイン型キャパシタ

円筒型キャパシタ

図-2 E, F, A型キャパシタの構成

まれた新しい構成の小型、大容量コンデンサである。

### 3. キャパシタの構成

松下電器(株)では大別して“コイン型キャパシタ”(E, F型)と“円筒型キャパシタ”(A, D型)の2種類を製品化している。前者は、高エネルギー密度でもメモリバックアップ用途に用いられ、後者は、低抵抗で大電流充放電用途に適している。

図-2にコイン型キャパシタと円筒型キャパシタそれぞれの構成図を示す。

E型キャパシタは、片面に導電性集電電極を有する活性炭繊維布または抄紙から成る分極性電極体一対がセパレータを介して対向して配置され、ケース、封口板、ガスケットリングにより封口ハウジングされたものである<sup>5), 6), 7)</sup>。それぞれの導電性集電電極層は、ケース、封口板と電気的接触が保たれ、絶縁性ガスケットリングを隔てて、それぞれ陽極、陰極として機能する。F型キャパシタは、E型キャパシタを2個直列に接続し外装したものであり、高耐圧用途に対応する。

一方A型キャパシタは、一対のアルミニウム箔の上に形成された活性炭層とセパレータとを巻回し、これを円筒状アルミニウムケースにハウジングした構造を有する。ケース全体はゴムシールによって密閉構造になっている。D型キャパシタはA型キャパシタを直列接続したものである。いずれのキャパシタも分極性電極とセパレータとに有機系の電解液を含浸している。

### 4. キャパシタの製造工程

図-3にE型キャパシタの製造工程を示す。フェノー

ル樹脂繊維織布を炭化賦活して得られた活性炭繊維布を分極性電極とし、プラズマ溶射法によりアルミニウム金属層を活性炭繊維布電極の片面に形成し集電体とする。このようにして得られたアルミニウム層を有する活性炭繊維布電極を所望の形状に打ち抜き分極性電極とし、これとセパレータとに電解液を注入後、ケース、封口板、ガスケットリングを用いて封口かしめを行いE型キャパシタとする。E型キャパシタは、このケース、封口板をそのまま外装ケースとして用いるが、5.5V対応のF型キャパシタは、E型キャパシタ2素子を直列に重ね、金属缶、ビニールスリーブに収納し、陽陰極のリード端子を設ける。

図-4にA型キャパシタの製造工程を示す。微粉碎した活性炭、バインダ、溶剤を混合したスラリーをアル

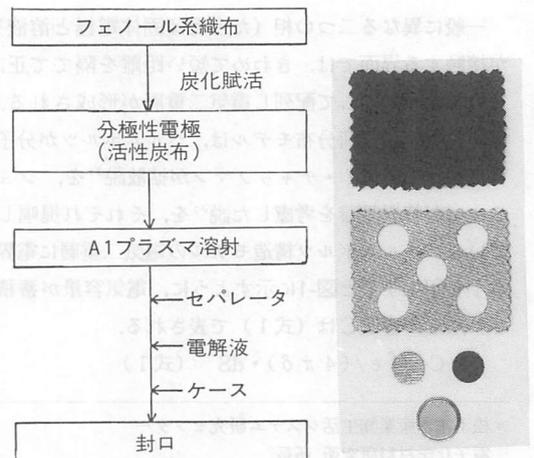


図-3 E, F型キャパシタの製造工程

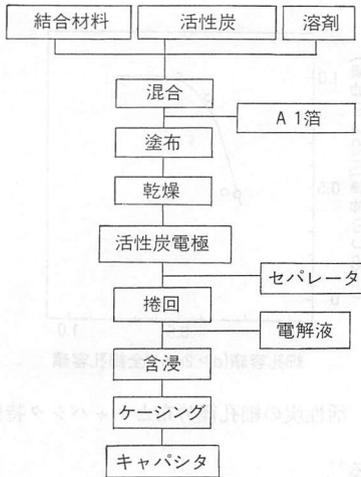


図-4 A型キャパシタの製造工程

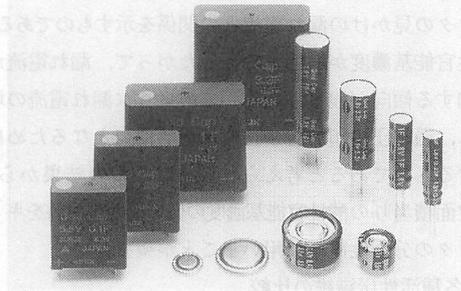


図-5 ゴールドキャパシタシリーズの外観

ミニウム箔表面に担持し、乾燥後セパレータを介して巻回する。電解液を含ました後アルミニウムケースとゴムシールを用いてハウジングする。図-5はこのようにして得られたゴールドキャパシタシリーズの外観写真である。

5. キャパシタの特性と特徴

表1は松下製ゴールドキャパシタシリーズの分類一

表1 松下製キャパシタの一覧表

分極性電極	繊維状活性炭		粉末活性炭	
	E	F	A	D
タイプ	コイン型	積層コイン型	円筒型	箱型
形状	コイン型	積層コイン型	円筒型	箱型
寸法	9φ×2L~ 20φ×16L	13.5φ×9.5L 21.5φ×9.5L	6.8φ×24L 13φ×37L	25×9×28~ 42.5×15×42.5
使用電圧/V	2.4	5.5	1.8~2.5	5.5
容量/F	0.33~1.5	0.022~1.0	0.22~10	0.1~3.3
使用電流	μAオーダー	μAオーダー	mAオーダー	mAオーダー

覧表である。容量値，抵抗値，形状などのそれぞれの特徴を活かした種々の用途に分けられるが，以下にキャパシタの特性を述べる。

5.1 E, F型キャパシタ

ゴールドキャパシタE型, F型は, CMOSマイコン, RAMなどの微小電流バックアップ用として最適であり, 薄型ながら電圧保持特性に優れ, 1ヶ月以上のバックアップニーズにも対応できる。その主な特徴は, 次の通りである。

- (1) 高い容量の活性炭繊維電極の採用により直径21.5mmで高さ8.0mmの薄型で1Fの高容量を有する。
- (2) 充放電特性に優れる。特に, 急速充電が可能であり, 充電時の制御回路の必要がなく, 半永久的に充放電サイクル使用できる。
- (3) 使用温度範囲が広くメンテナンスが不要である。

図-6にF型キャパシタの代表的放電特性を示す。次項で述べるように, 特にキャパシタの温度特性は, 活性炭繊維の細孔分布と重要な相関性を有する。

5.2 活性炭繊維の物性とキャパシタ特性

E, F型キャパシタに用いる活性炭繊維は, フェノール樹脂繊維(ノボロイド繊維)の炭化賦活により得られるものである。このフェノール樹脂繊維は, 三次元網状の非結晶, 無配向繊維で, 特に限界酸素指数が高いことから耐炎繊維として用いられてきたものである。ノボロイド繊維の活性炭素化は, 800~1000℃高温雰

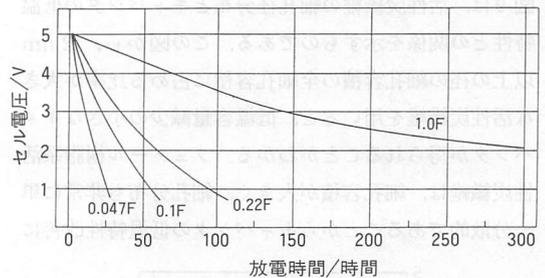


図-6 E型キャパシタの放電特性

囲気下、賦活ガスをこの繊維に接触させることにより行われる。炭化賦活の際繊維の表面には、多数の細孔の発生と成長が起こり、比表面積が増加していく。図-7は、このようにして得られたフェノール樹脂系活性炭繊維の表面電子顕微鏡写真である。

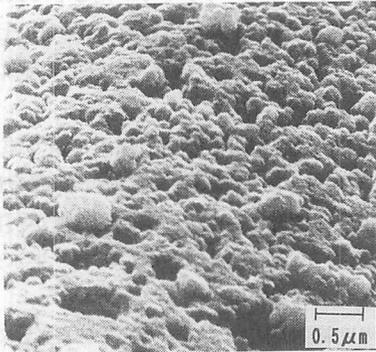


図-7 活性炭繊維の表面SEM写真

活性炭の物理的、化学的、電気的特性は、以下に述べるようにこれを分極性電極に用いるキャパシタの特性に大きく影響する。

(a)比表面積

フェノール樹脂系活性炭繊維をキャパシタ電極に用いた時の活性炭繊維の比表面積とその単位重量当りの換算容量との関係は、図-8のようになり、式1に従う。

(b)細孔径分布

図-9は、活性炭繊維の細孔径分布とキャパシタの低温特性との関係を示すものである。この図から、2 nm以上の径の細孔容積の全細孔容積に占める比率が大きな活性炭繊維を用いると、低温容量減少の小さなキャパシタが得られることがわかる。フェノール樹脂系活性炭繊維は、細孔容積が大きく、細孔分布も非常に単一分散的であることからキャパシタの低温特性改善に

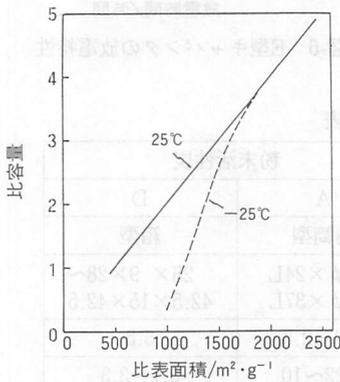


図-8 活性炭の比表面積とキャパシタ容量

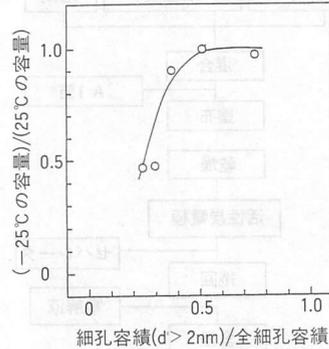


図-9 活性炭の細孔径分布とキャパシタ特性

有利である<sup>8)</sup>。

(c)表面酸素濃度

図-10は化学分析法によって得られた活性炭繊維の酸性官能基濃度とこの活性炭繊維を電極に用いたキャパシタの見かけの漏れ電流との関係を示すものである。酸性官能基濃度が増加するにしたがって、漏れ電流が増加する傾向が観察される。このような漏れ電流の増加は、過電圧の印加時に官能基が活性点となるために生ずるものであると考えられる。これらの結果から、単位面積当りの酸性官能基濃度の低い活性炭材料をキャパシタの分極性電極に用いることが望ましい<sup>9)</sup>。

(d)各種活性炭繊維の比較

現在、活性炭繊維として開発されているものは、出発原料繊維別に分類すると、フェノール樹脂繊維以外に、レーヨン系、PAN系、ピッチ系、などが挙げられる。表2は、これらの繊維の物性を比較したものであるが、比表面積、強度、炭素含有率、表面酸素濃度などの点からフェノール樹脂系活性炭繊維がキャパシタ分極性電極として最適である<sup>10)</sup>。

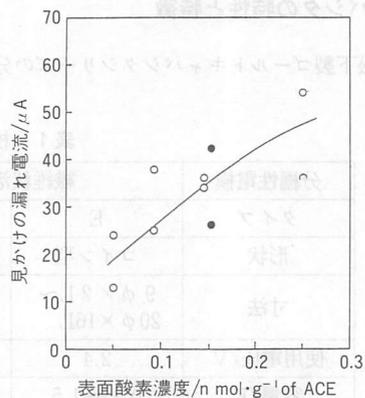


図-10 活性炭の酸性官能基濃度と漏れ電流

表2 各種活性炭繊維の比較

物性	原料繊維	フェノール系	レーヨン系	PAN系
繊維径 ( $\mu\text{m}$ )		10~15	15~18	6~11
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		~2500	1000~1500	700~1200
平均細孔径 (nm)		20~40	14	10
繊維強度 (kg/mm)		0.16~0.44	0.04~0.07	—
構成元素		C : 92~95% H : 0.6~0.8%	C : 92~95% H : 0.6~1.2%	C : 88~91% H : 0.7~0.9% N : 2.5~5.5%

5.3 プラズマ溶射電極

E, F型キャパシタの技術的な特徴のひとつはプラズマ溶射法によって集電極を形成していることである。本キャパシタにおいては、アルゴンガスプラズマジェットにアルミニウム粉末を導入して活性炭繊維表面にアルミニウム層を形成した。図-11は、キャパシタの活性炭繊維布上に形成されたアルミニウム層のSEM写真であるが繊維とアルミニウムとの十分な接触が観察される。アルミニウム蒸着など他の方式による集電極に比べてプラズマ溶射法の導入により非常に高いキャパシタの信頼性が達成された。繊維から構成される織布状電極へのアルミニウム電極層の強固な接触のためにこのような結果が得られたものと考えられる<sup>11)</sup>。

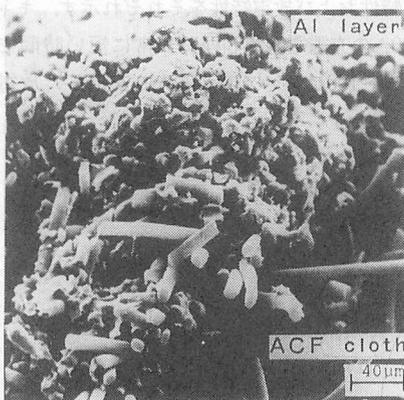


図-11 アルミニウム溶射層のSEM写真

5.4 A型キャパシタ

ゴールドキャパシタA型は、素子の内部直列抵抗が非常に小さくマイコンバックアップ用としてはもちろんのことアンペアオーダの各種アクチュエータバックアップに適している。その主な特徴は次の通りである。

- (1) 0.1F~22Fの広い範囲の容量に対応。
- (2) 低抵抗箔状活性炭電極の開発により、従来の有機

系電解液を用いたキャパシタの1/10の直列抵抗が実現。

(3) 充放電サイクルに対して非常に安定。

図-12にA型キャパシタの代表的放電特性を示す。図中の破線は有機系電解液を用いた従来のキャパシタの特性であるが大幅な特性改善が達成されており、大電流負荷に適していることがわかる<sup>12)</sup>。

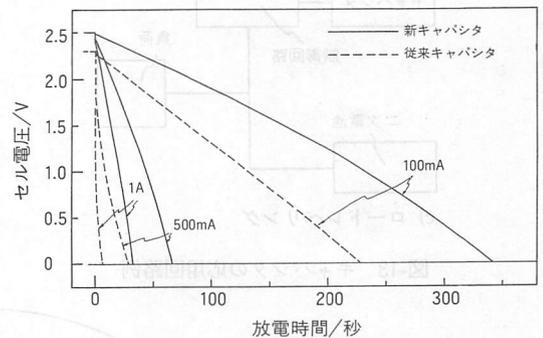


図-12 A型キャパシタの放電特性

6. キャパシタの用途

図-13はキャパシタの応用回路の例を示すが、キャパシタの小型、大容量の特徴を活かして、おもに3つの応用が考えられる。

- a) 典型的なエネルギーバックアップ回路で、常時は商用電源からDC変換された電源によってキャパシタの充電を行い非常時に放電バックアップを行うもの、
- b) キャパシタと太陽電池とを組合せることにより、屋外でのポータブル電源に対応するもの、
- c) キャパシタと二次電池とを組合せることにより、二次電池にかかる短時間の高負荷をキャパシタによ

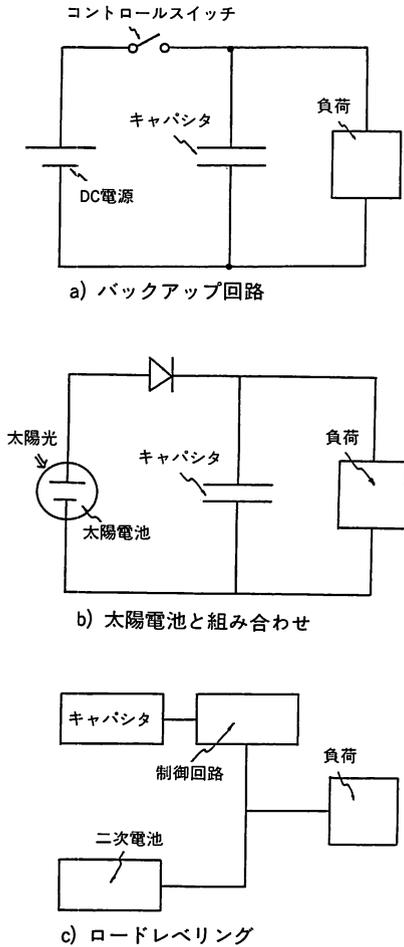


図-13 キャパシタの応用回路例

て平準化するいわゆるロードレベリング回路、である。

図-14はキャパシタの用途一覧を示したものであるが、電子機器のメモリバックアップ、バッテリーレス時計などその応用範囲は、多岐にわたる。

### 7. 大電流充放電用キャパシタ

前項までに述べたゴールドキャパシタE, F, A, Dシリーズはいずれも1A以下の少電流バックアップ用小型キャパシタである。松下電器では、この原理を1A以上の大電流の充放電に展開することを試み、大型キャパシタ“パワーキャパシタ”を開発した<sup>13)</sup>。

#### 7.1 パワーキャパシタの構成

図-15はパワーキャパシタの構成図である。このキャパシタは、一対のアルミニウム箔の上に形成された活性炭層とセパレータとを巻回し、これを円筒状アルミニウムケースにハウジングした構造を有する。大電流の充放電に対応してアルミニウムロッドを取り出し電極として用いている。ケース全体は樹脂とゴムとのふたによって密閉構造になっている。電解液はプロピレンカーボネートを溶媒に用いた有機系電解液を採用した。図-16にパワーキャパシタの外観を示す。

#### 7.2 パワーキャパシタの電気特性

図-17, 図-18は、2.3V-470Fのパワーキャパシタの充電特性および放電特性をそれぞれ示す。キャパシタは100Aの充電電流で8秒の非常に短い時間で充電され、10~100アンペアの大電流で安定した放電特性

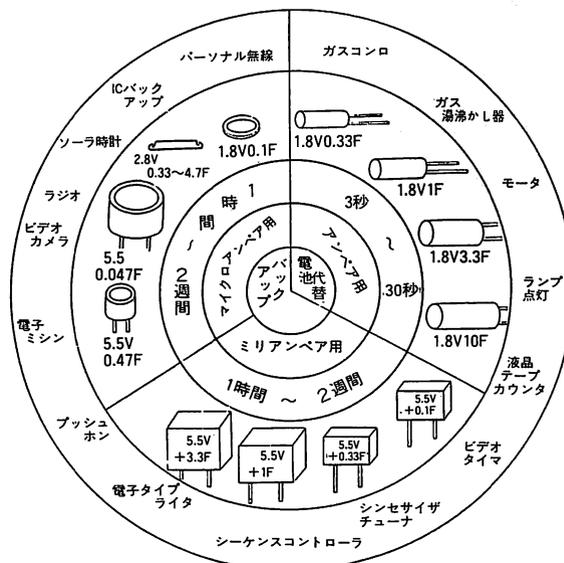


図-14 キャパシタの用途



図-15 パワーキャパシタの構成図



図-16 パワーキャパシタの外観

を示す。

7.3 パワーキャパシタの用途

アンペアオーダの充放電が可能なパワーキャパシタの用途は、図-13の回路により高負荷を対象としたバックアップからロードレベリングまで種々考えられる。特に近年、コードレス機器用、自動車触媒の加熱電源（EHCシステム）用、電気自動車用などにその応用が検討され、省エネルギー、環境浄化などの観点からの期待も大きい<sup>14)</sup>。

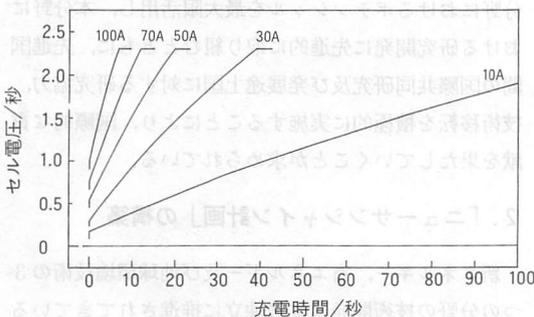


図-17 パワーキャパシタの充電特性

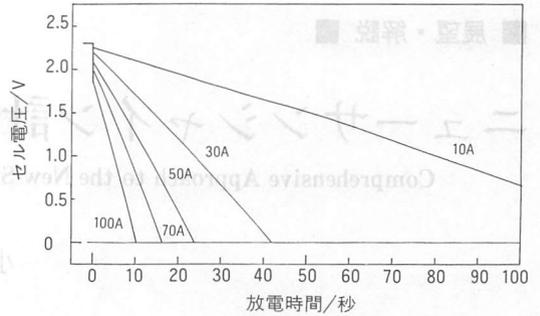


図-18 パワーキャパシタの放電特性

パワーキャパシタは電池と異なり充放電に化学反応を用いていないために出力密度を非常に高くでき、低温で大電流充放電が可能であり、充放電に特別な制御回路が不要である。これらの特徴を活かし、キャパシタ単独または二次電池のバックアップデバイスとしてパワーキャパシタの広い用途展開が期待される。

8. 結 言

電気二重層キャパシタは上市されてから15年の比較的新しい電子部品である。現在までに電子機器のメモリーバックアップ用電源としてその地位を確立して来たが、今後は二次電池や太陽電池と組み合わせた大電流バックアップ用電源やパルスパワーデバイスとして新しい電源市場を形成することが期待される。特に構成材料に重金属を用いないために環境に優しく、省エネルギー、省資源の観点からも次代の地球人類の重要なエネルギー供給デバイスの一つとしての役割をこなうものと考えられる。

文 献

- 1) H. L. F. von Helmholtz, Ann Phys. vol.3, p.337(1879).
- 2) G. Gouy, J. Phys. vol. 4, p.457 (1910).
- 3) D. L. Chapman, Phil. Mag. vol.25, p.475 (1913).
- 4) O. Stern, Z. Elektrochem., vol.30, p.508 (1924).
- 5) H. I. Becker, U. S. Patent 2,800, 616 (1957).
- 6) 西野他, National Tech. Rep. vol.31 p.318 (1985).
- 7) 西野, 炭素, p.57, vol. 132 (1988).
- 8) A. Nishino, et al. U. S. Patent 4,562, 511 (1985).
- 9) A. Yoshida, et al. IEEE Trans. CHMT-10, p. 100(1987).
- 10) A. Yoshida, et al. Carbon vol.28, p.611 (1990).
- 11) I. Tanahashi, et al., Denki Kagaku, vol. 56, p. 892 (1988).
- 12) A. Yoshida, et al. IEEE Trans. CHMT-11 p. 318 (1988).
- 13) A. Yoshida, et al. IEEE Trans, CHMT-15 p. 133 (1992).
- 14) A. Yoshida, et al., 2nd Int. Capacitor Seminar (1992).
- 15) A. F. Burke, 2nd Int., Capacitor Seminar (1992).