

キャパシタフォーラム

# キャパシタ基礎講座

木下 繁則

第7回(2016-9-23)

## 電解液

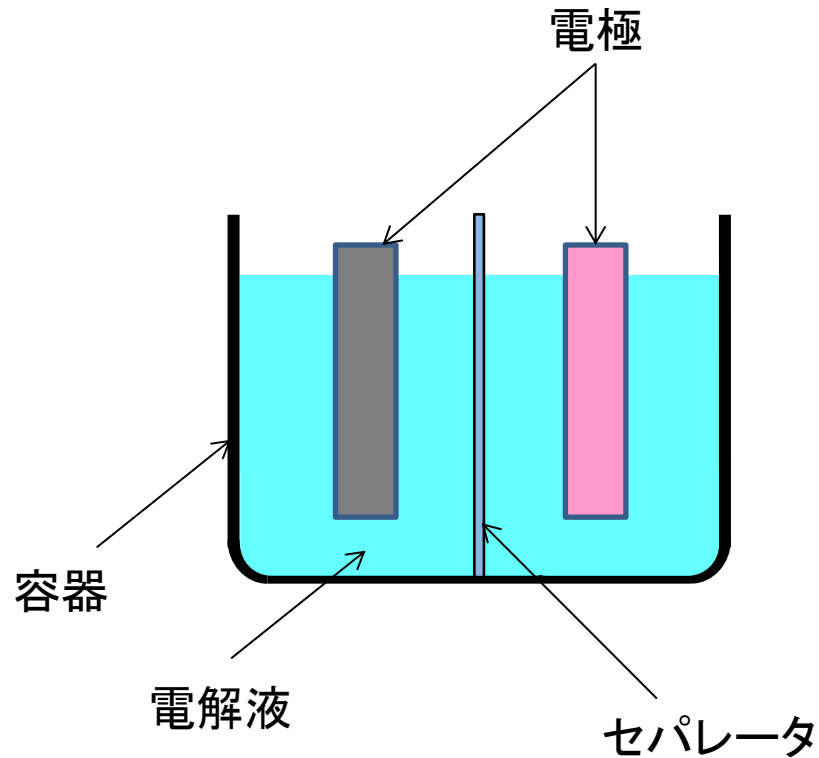
参考テキスト: ECaSS フォーラム会報誌第7号  
(電気二重層キャパシタ解説シリーズ(第6回))

1. 蓄電デバイスの基本構造と電解液
2. 電解液の基礎
3. 電解液の種別
4. EDLCの電解液

# キャパシタ基礎講座シリーズ

基礎講座	基礎講座の該当フォーラム	基礎講座のテーマ	対応解説シリーズ	備考
		主な講座内容	掲載会報誌号（発行年）	
1回	10月度フォーラム	基礎講座 プロローグ		
	2015年10月16日	電気と電気エネルギーの復習		
2回	11月度フォーラム	電気を貯める	第1回	
	2015年11月13日	電池、電気を貯める、充電・放電	2号(2007年)	
3回	12月度フォーラム	EDLCとは？	第2回	
	2015年12月18日	電気二重層キャパシタの蓄電原理	3号(2008年)	
4回	1月度フォーラム	EDLCの放電	第3回	
	2016年1月15日	EDLCの放電/充電、オームの法則、クーロンの法則)	4号(2009年)	
5回	2月度フォーラム	EDLCの内部抵抗、 $\Omega F$ (オームファラッド)	第4回	
	2016年2月19日	内部抵抗の発生、EDLCの $\Omega F$	5号(2010年)	
6回	7月度フォーラム	セパレータ	第5回	
	2016年7月15日	EDLCのセパレータ	6号(2011年)	
7回	9月度フォーラム	EDLCの電解液	第6回	
	2016年9月23日	EDLCの電解液とは	7号(2012年)	
8回	10月度フォーラム	EDLCの構造・形状	第7回	
	2016年10月21日		8号(2013年)	
9回	11月度フォーラム	EDLCの特性(1)	第8回	
	2016年11月18日	等価回路、充電/放電特性、電圧特性	9号(2014年)	
10回	12月度フォーラム	EDLCの特性(2)	第9回	
	2016年12月16日	温度特性、電圧依存性、劣化	10号(2015年)	
11回	1月度フォーラム	EDLCの特性(3)	第10回	
	2017年1月27日	残存余命(予定)	11号(2016年)	

# 電池の基本構造



電極：発生した電気の取り出し口

電解液：電気を発生させる物質

セパレータ：電極、電解液の電気絶縁

容器：部材の保持と液漏れ防止

# 代表的な蓄電デバイス

## 乾電池

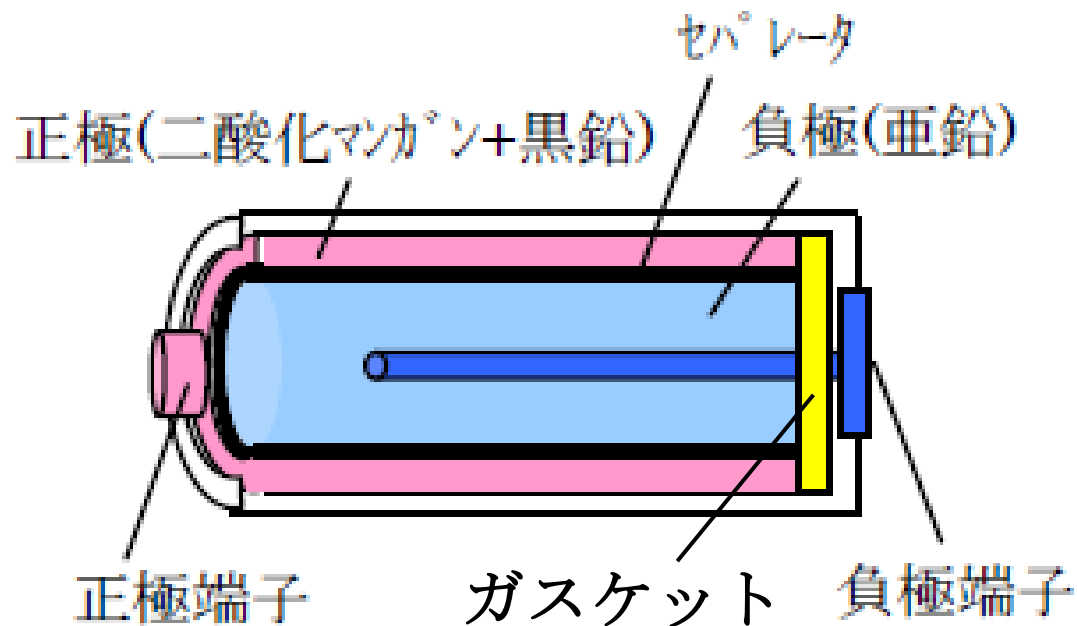


図1 (一部追記)

# 代表的な蓄電デバイス

## 鉛電池

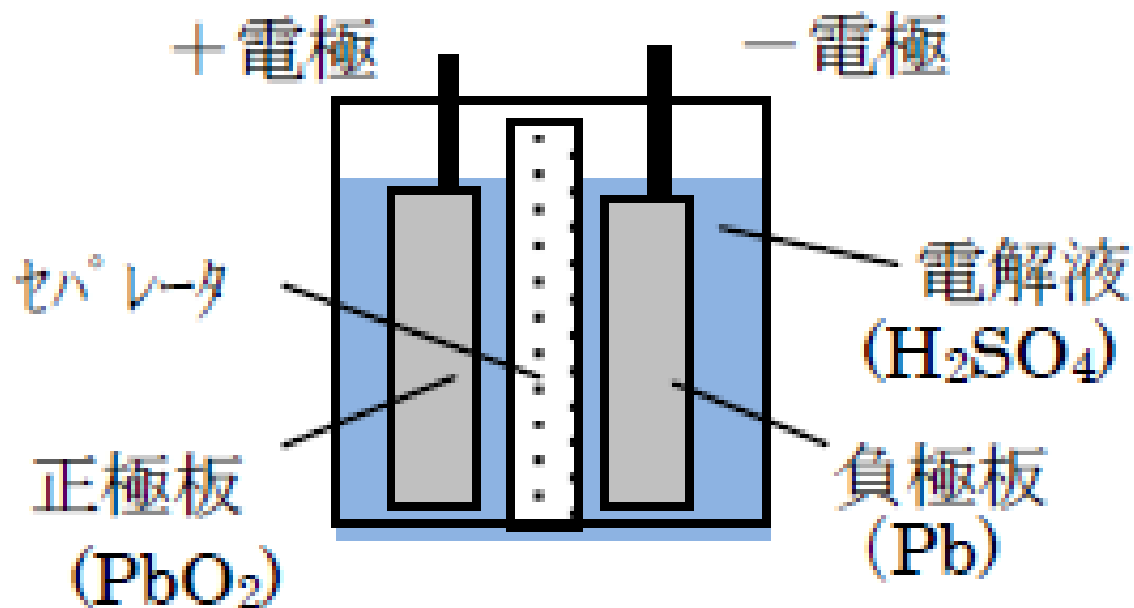


図2

# EDLCの電気絶縁層発生原理

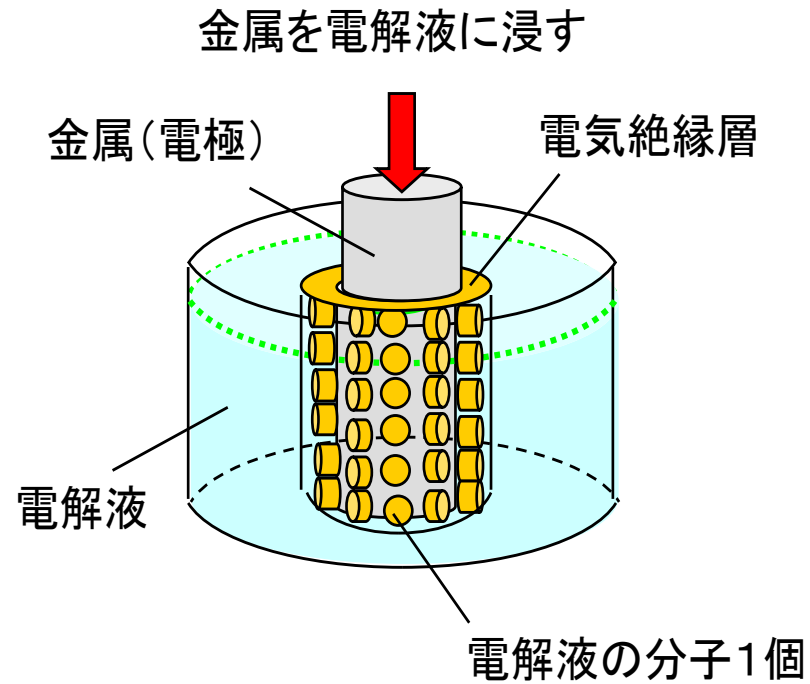


図3

# EDLCの構造(模式図)

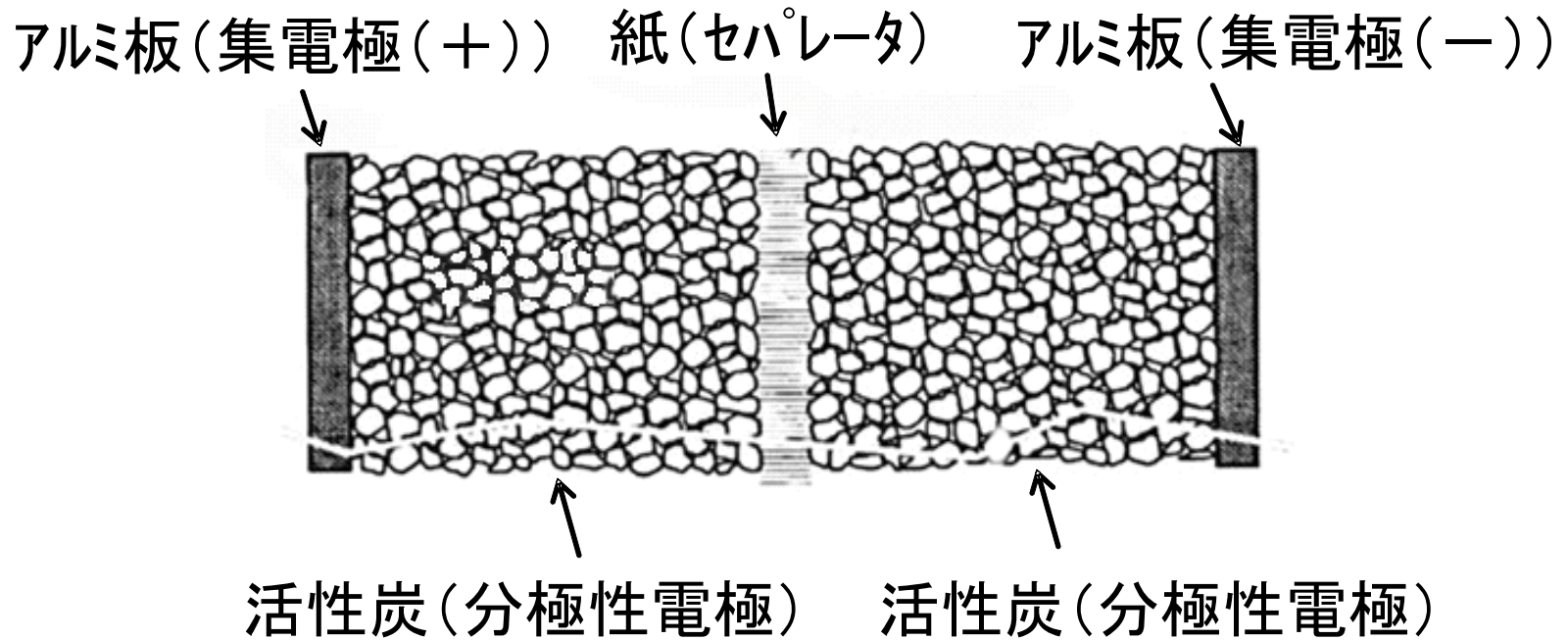


図4

出典:岡村 迪夫著「電気二重層キャパシタと蓄電システム」日刊工業新聞社(初版)図2-10(p41)(1999年)

# 電解液の基礎(1)

## 電解

- ・電気分解の短縮用語

- ・電気分解

化合物を水溶液又は熔融状態にして、これに電極から電流を流して電気化学的に酸化、還元反応を起こし化学分解する方法。

液体中の2本の電極に電圧をかけると、液体中の化学物質と電極との間で電子の受け渡しが行われる。この場合、正極から電子が奪われる事を“酸化”、負極に電子が与えられることを“還元”と言う。

## 電解液

- ・正確な用語は“電解質溶液”

- ・電解質溶液

電解質と呼ばれる溶質を溶媒に溶解したもの。鉛電池では、溶媒が水で、溶質は硫酸。



# 電解液の基礎(2)

## 電解質

- ・電解液の溶質部分で電解液に電気伝導度を与える物質。
- ・化学電池の場合、電解質は電極と反応して起電力を発生する。
- ・溶媒中に溶解した際に、電解質は正と負のイオンに電離する。(イオン(電気イオン)については基礎講座(第3回)で紹介)

## カチオンと アニオン

- ・カチオン  
電子を放出して正の電気を帯びた原子(団)を陽イオン又はカチオン
- ・アニオン  
電子を受け取って負の電気を帯びた原子(団)を陰イオン又はアニオン

# 電解液の基礎(3)

## 分解電圧

電解液にかかる電圧を高めてゆくと、ある電圧から急に電流が流れるようになり、電気分解が始まる。この電圧を分解電圧という。

## 電解質の種別

表1

区分	溶媒	溶質
水系	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> KOH
有機系 (非水系)	PC GBL EC SFL	E <sub>t4</sub> NBF <sub>4</sub> E <sub>t4</sub> NpF <sub>6</sub> E <sub>t4</sub> PBF <sub>4</sub> E <sub>t3</sub> MeNBF <sub>4</sub>

# 電解質の種別 (表1の補足)

	溶媒	溶質	蓄電デバイス
水系	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	鉛電池
		KOH	アルカリ乾電池
有機系 (非水系)	PC	E <sub>t4</sub> NBF <sub>4</sub>	EDLC(主に国内)
	AN		EDLC(主に海外)
	GBL EC SFL	E <sub>t4</sub> NpF <sub>6</sub> E <sub>t4</sub> PBF <sub>4</sub> E <sub>t3</sub> MeNBF <sub>4</sub>	リチウムイオン電池 溶媒: EC 溶質: LiPF <sub>6</sub> , LiBF <sub>4</sub> など

**KOH**      水酸化カリウム    **potassium hydroxide**

**PC**          プロピレンカーボネート    **Propylene carbonate**

**E<sub>t4</sub>NBF<sub>4</sub>**    テトラエチルアンモニウム・テトラフルオロボレート  
**Tetra ethyl ammonium tetra fluoroborate**



**AN**          アセトニトリル    **Acetonitrile**

**EC**          エチレンカーボネート    **Ethylene carbonate**

**GBL**        ガンマブチロラクトン    **Gammabuthyrolactone**

**SFL**        スルホラン    **Sulfolane**

# 溶媒PCと溶媒ANの比較

	PC	AN
引火点(°C)	132	20
粘度(mPas)	2.5	0.3
融点(°C)	-55	-45
沸点(°C)	240	82
安全性(EU分類)		可燃性、有害
安全性 NFPA704		

NFPA 704は、[化学薬品](#)の危険性を表示するための規格であり、[全米防火協会\(NFPA\)](#)が策定・管理している。ファイア・ダイヤモンド(Fire Diamond)と呼ばれる表示により、危険物質を扱う人が素早く簡単に危険性を判断でき、必要な専用器具・手順・防護措置を知ることができるようになっている。

青:健康障害、赤:燃焼性、黄:不安定、白:特記事項 0:危険性なし ~ 4:深刻な危険性

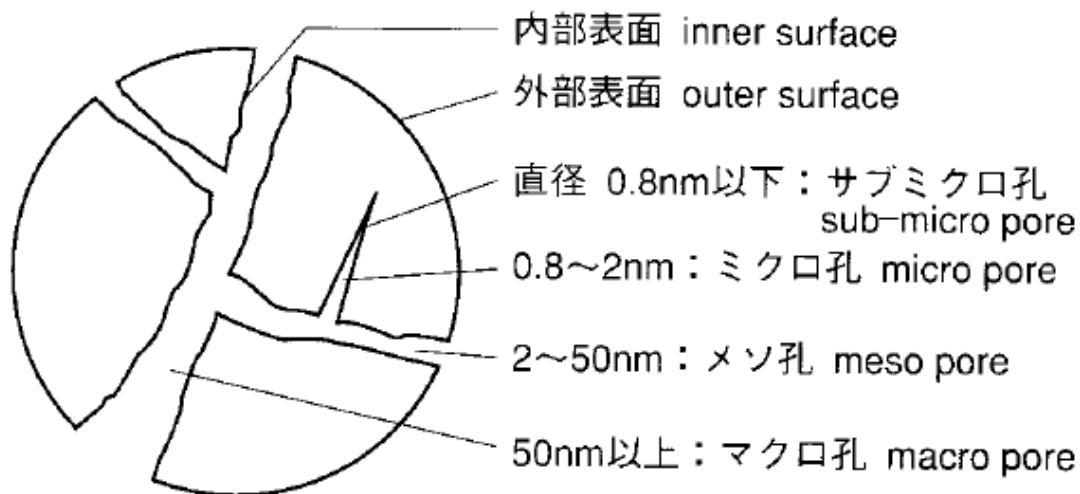
赤3:ほぼすべての温度で発火しうる 赤1:発火までに余熱が必要

青2:多量の暴露あるいは常習的でない連続暴露によって一時的な能力障害を越しうるか、後遺障害を起こす可能性ある。

青1:暴露によってごく軽度の後遺障害を起こす可能性ある。

# EDLCのイオン

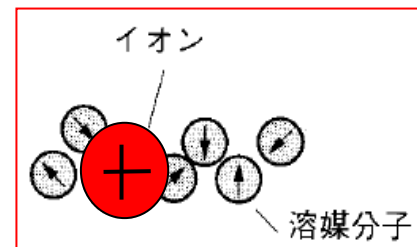
## 活性炭の細孔



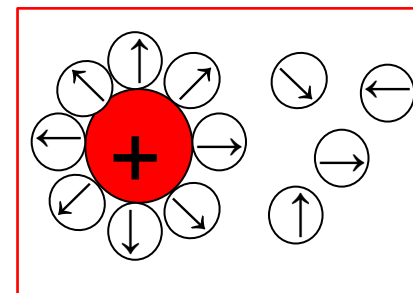
出典：岡村 勉著「電気二重層キャパシタと蓄電システム」日刊工業新聞社(初版)図3-2(p57)(1999年)

EDLCとしては、活性炭細孔を出来るだけ多くして、イオンを沢山入ることが望ましい。活性炭の細孔の口径とイオンの大きさが適切であることが望ましい。

## イオン粒子



イオン粒子が大きい場合



イオン粒子が小さい場合

# EDLCの電解液(質)

水系EDLC

有機系EDLC

	溶媒	溶質
水系	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> KOH
有機系 (非水系)	PC	E <sub>t4</sub> NBF <sub>4</sub>
	AN	
	GBL EC SFL	E <sub>t4</sub> NpF <sub>6</sub> E <sub>t4</sub> PBF <sub>4</sub> E <sub>t3</sub> MeNBF <sub>4</sub>

AN系電解液は内部抵抗が低いという優れた性質を持っているが、その反面、電解液の揮発温度が低いために使用環境温度が限られることと、発火の際に極めて有毒なシアンガスを発生する恐れがあることから、安全性を重視したPC系電解液との間で電気二重層キャパシタメーカーの選択が分かれている。

出典: [https://www.chemi-con.co.jp/tech\\_topics/top\\_edlc\\_01.html](https://www.chemi-con.co.jp/tech_topics/top_edlc_01.html)

# 電解液(質)とEDLC特性の関係(1)

## 使用電圧

EDLCの耐電圧は電解液の分解電圧で決まる。この電圧以上では電解液の分解により、EDLCの劣化が進む。このため、この電圧以下でEDLCを使用する。

水系EDLC:約1V

有機系EDLC:約3V

EDLCから見れば電解液の分解電圧は出来るだけ高いことが望ましい。

# 電解液(質)とEDLC特性の関係(2)

## 使用温度

- ・電解液の劣化は経過時間と共に進む。劣化の進み方は温度によって大きく影響を受ける。
- ・温度が高い程劣化は早く進む。
- ・寿命と使用温度とには一定の関係がある。

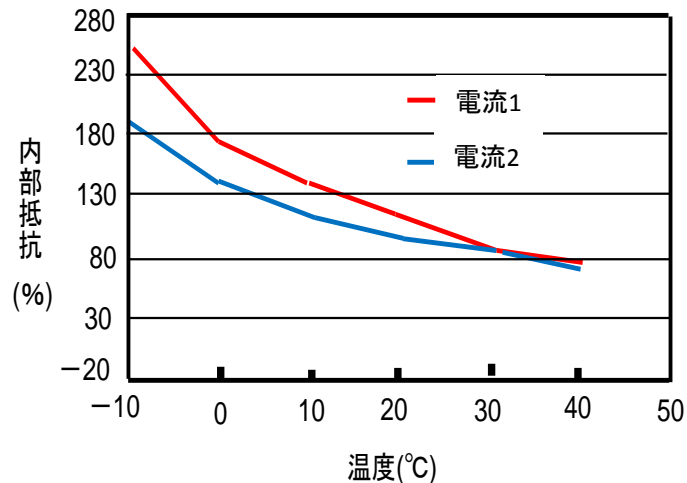
**アレニウスの法則: 温度が $10^{\circ}\text{C}$ 高くなると  
寿命は半減する。**



# 電解液(質)とEDLC特性の関係(3)

## 内部抵抗

- ・EDLCの内部抵抗は電解液中のイオン移動を電気抵抗として表したものの。
- ・内部抵抗は電解液の種類によって影響を受ける。
- ・電解液中のイオンの移動は電解液の温度によって影響を受ける。
- ・温度が低くなると内部抵抗は大きくなる。(一例:下図)



# 電解液(質)とEDLC特性の関係(4)

## 寿命

- ・有機系EDLCは電解液以外は基本的には劣化しない。
- ・EDLCの寿命は主に電解液の劣化によるもの。
- ・EDLCのセルのシールの性能不足や劣化により電解液が吸湿し劣化が進む。

## キャパシタフォーラム

# キャパシタ基礎講座

## 次回(第8回)内容

開催日(予定) 2016-10-21

## EDLCの構造・形状

参考テキスト:ECaSS フォーラム会報誌第8号

(電気二重層キャパシタ解説シリーズ(第7回))

1. EDLCの電極の基本構造
2. モノポーラ形、バイポーラ形
3. セル形状:捲回形、積層形
4. モジュール