

はじめに

我が国では家庭用電源として 100V-50Hz あるいは 60Hz の交流が供給されているが、デジタル IC などの電子回路のほとんどは直流電圧駆動である。そのため、交流 (AC) から一定電圧の直流 (DC) に変換する必要があり、AC100V をトランスにて変圧し、これをダイオードによって整流する。この場合、充電、放電の波形(「リップル成分」)が残り、このリップル成分を取り除くために平滑回路が用いられ、最終的に DC に変換できる。リップル成分は AC100V が 50Hz 及び 120Hz の地域ではそれぞれその倍の周波数である 100Hz 及び 120Hz が基本成分となる。このリップル成分を取り除き電圧がほぼ一定な直流に変換する平滑回路には主にアルミ電解コンデンサが用いられる。リップル含有率は周波数に反比例し、50Hz あるいは 60Hz という低周波数ではリップル含有率が大きくなる。一方、平滑コンデンサの静電容量が大きい程リップル含有率は小さくなることから、平滑コンデンサには大きな静電容量を持ったものが求められる。アルミ電解コンデンサは他のセラミック系及びフィルム系と比較して大容量化が容易であることより平滑コンデンサとしては最適である。一方、アルミ電解コンデンサは高周波に対するインピーダンスが高く、高い周波数成分を吸収する能力は低いという欠点があり、突発的なサージやインパルスに対する吸収能力が低い。

一方、近年電子機器のモバイル化が急速に進んでおり、それに伴い電源やアダプターの小型化、軽量化などの要求が強まっているが、電源平滑用に用いられるアルミ電解コンデンサは他の電子部品に比べてサイズが大きく、電源の小型化を進める際の妨げとなっている。このため静電容量密度の大きな電気化学キャパシタ(EC)がアルミ電解コンデンサに替わる AC フィルター用デバイスとして注目されている。EC キャパシタとしては電極に活性炭を用いる電気二重層キャパシタがあるが、1 Hz 以上の周波数では充・放電が不可である。また、電極に金属酸化物を用い、その電気化学的な酸化還元反応を利用する疑似キャパシタがあるが、充・放電速度が遅いという欠点がある。これらの既存のデバイスに替わる AC フィルター用キャパシタの電極材料としてカーボンナノチューブ(CNT)やグラフェンなどのソフトカーボン及び導電性高分子が注目されている。これらの電極材料のなかでも特に導電性高分子の一種である PEDOT:PSS が期待されており、本コラムでは PEDOT:PSS を電極に用いた EC についてその特徴を紹介する。

1. AC フィルター用 SC に要求される特性

(1) 位相差(phase angle) (θ): 印可電圧と応答電流の位相の差で、100%キャパシタ的な場合には θ は -90° となる。従って θ は -90° に近い程 AC フィルター用としての性能が高いことになり、 θ は AC フィルター用としての有効性を示す Figure of Merit (FOM)として使用することが出来る。

(2) RC 時定数(resistance capacitance time constant): 充電に要する時間で、小さい程高速充電が可能であることを示す。120Hz での AC フィルター用としては 8.3 秒以下の値が要求される。

(3) 緩和時定数 (relaxation time constant) ($\tau_0 = 1/f_0$): デバイスから 50%以上の効率で全てのエネルギーが放電されるのに必要な時間で、小さい程良好な性能を示す。なお、 f_0 は位相差が -45° の時の周波数で、 f_0 が大きい程 AC フィルターとして動作する周波数範囲が広いことを意味する。即ち、この周波数を境にキャパシタ成分と抵抗成分が逆転する。

上記の 3 の特性を満足させるためには、次の 3 つの条件を同時に満足する電極が必要となる。

- ① 大きな比表面積
- ② 高い電気伝導度
- ③ スムースなイオン移動が可能な細孔構造

2. PEDOT:PSS を電極に用いた EC の特性

Wu ら (nature commun. 2019, 10, 2855) は正極に PEDOT:PSS を負極にグラフェン (rGO: 酸化グラフェンを還元したもの) を用いたハイブリッド EC でアルミ電解コンデンサを上回る静電容量と広い周波数対応を開発した。この SC の特徴はハイブリッド電極にすることにより動作電位 1.8V と高くしたこと、正極及び負極それぞれに用いている PEDOT:PSS 及び rGO の細孔の構造をイオン移動がスムーズに行えるように工夫したことである。特に、後者の電極は上記の①～③の条件を満たし、それにより AC フィルターとしての性能 (1)～(3) を可能としている。

電極の PEDOT:PSS 及び rGO の作製に当たってどのような工夫が施されているか以下に紹介する。まず、正極の PEDOT:PSS であるが、集電体であるグラファイトシートにフィブリル構造を持ったセルロース膜をテンプレートとして置き次いで、PEDOT:PSS (PH1000) をスピコートする。次いで、濃硫酸で処理することにより、セルロース膜を除去すると同時に PEDOT:PSS の高導電化も図る。PEDOT:PSS (PH1000) は濃硫酸処理により電気伝導度が 0.1 s/cm から 1200 s/cm に向上することが既に知られている。得られた PEDOT:PSS はセルロースの有していた三次元構造を維持している。負極の rGO は electrochemical assisted deposition 法により集電体のグラファイトシート面の直角方向に三次元の相互貫通した細孔を持った構造で生成させた。SC の構成はグラファイト/PEDOT:PSS // rGO/グラファイトとなる。この EC の性能を既存の AC フィルター用アルミ電解コンデンサを比較した (表)。

位相差及び RC 時定数はほぼアルミ電解コンデンサと同じ値であるが、静電容量、緩和時定数及び f_0 はアルミ電解コンデンサを上回っている。特に単位面積当たりの静電容量はアルミ電解コンデンサの 6 倍超である。単位体積当たりの静電容量に関しては Fan ら (Z. Fan et al., Nano Energy 2017, 39, 306) の推定がある。EC の単位体積当たりの静電容量は、使用するデバイスの電圧及び EC のパッケージ形態 (planer-type か sandwich-type) によって異なってくるが、デバイス電圧が 100 V の場合、EC の単位体積当たりの静電容量はアルミ電解コンデンサの 5 倍～20 倍となる。これらの数値から、PEDOT:PSS // rGO キャパシタは電子機器の小型化に十分対応できる水準と考えられる。さらに、EC の f_0 は 2.155 Hz とアルミ電解コンデンサの約 2 倍と大きく、1 Hz～10 KHz の広い周波数帯域でも使用可能なことを表している。

表 EC (PEDOT:PSS // rGO)とアルミ電解コンデンサとの性能比較

Electrode	Electrolyte	$-\theta$ @ 120 Hz	C @ 120 Hz (mF/cm ²)	(ms)	(ms)	f ₀ (kHz)
PEDOT:PSS/rGO	1M Na ₂ SO ₄	82	0.27	0.18	0.464	2.155
Al	Al ₂ O ₃ (dielectric medium)	81.9	0.0392	0.195	0.795	1.258

あとがき

本稿で紹介した AC フィルター用スーパーキャパシタの特徴は電極の構造制御により、イオンの移動をスムーズにしている点である。ただ、負極の rGO の製造法に関しては Sheng ら(K. Sheng et al., *Sci. Rep.* 2012, 2, 247) が本報と同じ electrochemical assisted deposition 法により集電体の面外方向に筒状の rGO を生成させることを既に報告している。従って、本報の最大の特徴は正極の構造制御された PEDOT: PSS の製造法にある。PH1000 をスピンコートして得られたフィルムを硫酸処理しても高い電気伝導度は達成できるものの、イオンの移動が抑制され、キャパシタ的な性能は得られない。硫酸処理によりテンプレートのセルロースの立体構造を維持しながら(当然比表面積が大きくなる)高導電化を同時に達成している。また、硫酸処理により PEDOT:PSS 間に化学結合が生成しゲル状になっていることも容易に想像され(A. Novikov et al., *APL Mater.* 2020, 8, 101105)、そのことが良好なサイクル寿命に寄与している可能性もある。

PEDOT: PSS の高導電化の手法は濃硫酸処理法以外にも多くの方法が開発されており(H. Shi et al., *Adv. Electron. Mater.* 2015, 1, 1500017)、最も高いものでは 4,500 S/cm という値も報告されている(PNAS 2015, 112, 14138)。また、PEDOT:PSS の立体構造制御に関しても本稿で紹介したセルロースのようなハードテンプレートを用いるものから、界面活性剤のようなソフトテンプレートを用いるもの(H. Yoon et al., *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 431) さらには、テンプレートなしで電気化学重合するもの(S.-C. Luo et al., *ACS Nano* 2012, 6, 3018) まで非常に多くの製造法が知られている。したがって、前記①～③の条件を持った PEDOT:PSS の製造に関してはまだまだ開発の余地が残されていると考えられる。

本コラムでは負極の rGO を電気二重層型の電極として扱い、正極の PEDOT:PSS は電気二重層型と擬似キャパシタ型のハイブリッドとして扱っている。PEDOT:PSS は電気二重層の静電容量に加えてイオンの挿入(ドーピング)及び脱離(デドーピング)による酸化・還元反応による付加的な容量(擬似容量)が発生するからである。また、電気化学的キャパシタ(EC)の呼称に関して、電気二重層型のみは EC に含めず、擬似容量が発生するもののみを EC と呼んでいる文献もある。本コラムでは電気二重層型のものも含め電気化学的キャパシタと呼んでいる。

以上