

＜¹⁹F＞固体NMRを用いた電気二重層キャパシタ電解質イオン挙動の評価指標の提案およびその電極設計への有効性の検証

出田, 圭子

<https://hdl.handle.net/2324/7329559>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 出田 圭子

論文名 : ^{19}F 固体 NMR を用いた電気二重層キャパシタ電解質イオン挙動の
評価指標の提案およびその電極設計への有効性の検証

区 分 : 乙

論 文 内 容 の 要 旨

電気二重層の蓄電原理を用いる電気二重層キャパシタ (Electric double layer capacitor; EDLC) は、Li-ion 二次電池に比べて優れた高出力、高寿命および環境親和性を有するため、その特性を活かした無停電電源装置、エネルギー回生装置および再生可能エネルギーの平準化のための整流装置等に応用されている。しかし、Li-ion 電池等の高性能二次電池に比べてエネルギー密度が劣るため、その適用範囲をさらに拡大するためには EDLC の高エネルギー密度化が強く求められる。

EDLC のエネルギー密度は $1/2CV^2$ (C : キャパシタンス (F)、 V : 電位 (V)) の式で表されるため、高エネルギー密度化には高電位化が有効である。現在、正極と負極共に多数のミクロ孔を有する高比表面積活性炭が電極材として用いられた、2.7 V 級の非水溶系 EDLC が市販されている。EDLC を高電圧で使用するためには電位窓の広い有機電解質を用い、電解質に最適な電極用活性炭を用いることが有効である。活性炭電極は、細孔のサイズ、分布および表面特性によって異なる電気二重層を形成することが知られている。しかし、活性炭の細孔や表面を記述する各物性値が電気二重層を形成する非水溶系の電解質イオンの挙動に与える影響、その結果発現される EDLC のエネルギー密度との相関性を定量的に評価する手法がこれまでなく、高電位電極用の活性炭の設計や製造法の指針が定まっていなかった。

このような背景の下、本研究は、EDLC 電極用活性炭の細孔のサイズ、分布および表面が異なる様々な電極用活性炭を調製し、活性炭の物性値と電解質イオン挙動、そしてエネルギー密度との相関を、 ^{19}F 固体核磁気共鳴法 (Nuclear magnetic resonance spectroscopy; NMR) を用いて定量的解明を試みたものである。

以下に、本研究論文の内容を述べる。

第一章では、EDLC およびその電極用活性炭について、また固体 NMR を用いた先行研究について概説するとともに ^{19}F 固体 NMR を選択した理由、本研究の背景および目的について述べた。

第二章では、ピッチ系およびポリアクリロニトリル (PAN) 系活性炭素繊維 (ACF) を

EDLC 電極材として用い、バインダーであるポリテトラフルオロエチレンを内部標準とすることで ^{19}F 固体 NMR によって BF_4^- イオンの定量が可能であることを示すとともに、 BF_4^- イオン 1 個当たりの電荷保持数である容量発現効率 (β 値) を新規に提案した。また、異なる出発原料から調製した比表面積や細孔サイズが同程度の 2 種の ACF を比較することで、ピッチ系 ACF は理想に近い β 値を示す一方、PAN 系 ACF では細孔表面に存在する窒素種が効率低下を引き起こすことを明らかにした。

第三章では、出発原料の球状フェノール樹脂 (SPR) に対して物理賦活である水蒸気賦活法と化学賦活である KOH 賦活法の適用により、それぞれ 1200, 1800, 2000 m^2/g の比表面積を持つ 3 組の活性炭を作製し、賦活手法や細孔発達度の違いによる低電圧における β 値への影響を検討した。その結果、低電圧において平均細孔サイズが小さい活性炭が電極重量当たり低い EDLC 容量を示すのは、イオンの拡散障害が原因ではなく低い β 値に由来することが明らかとなった。また、エッジ面の多い活性炭はベーサル面の多いそれよりも高い β 値を示すことを見出した。

第四章では、第三章と同じ出発物質である SPR を用いて高い比表面積を有しながら平均細孔サイズが異なる 5 種の活性炭を作製し、表面積が 2800 m^2/g 程度に揃った 4 種の活性炭を用い、細孔サイズによる β 値の違いを調べた。2.7 V では 4 種とも大きな差が無かったものの、3.3 V の高電圧では細孔サイズの小さい活性炭は β 値が小さくなり、エネルギー密度を上げることはできなかった。しかし、メソ孔を持つ活性炭は高電圧においても高い β 値を保持し、エネルギー密度が向上した。このことは、高電圧での利用には電解質イオンの移動を妨げないメソ孔の存在が必須であることを示しており、 β 値の観点から高電位用に最適な活性炭の細孔サイズ分布を提案することに成功した。

つづいて、電気化学インピーダンス法により EDLC の特徴であるイオンの応答特性を詳細に検討した。その結果、平均細孔サイズが最も大きくメソ孔も有する活性炭では、電極界面の抵抗や拡散抵抗がともに小さく応答が速いことがわかり、 β 値による提案を支持する結果となった。

第五章では本研究で得られた主な成果について総括した。