

内 96-14

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

A Study on High Energy Density
Electric Double Layer Capacitor Using Carbon Electrode

(炭素材料電極を用いた高エネルギー密度
電気二重層キャパシタに関する研究)

申 請 者

劉 興 江
Xingjiang Liu

応 用 化 学 専 攻
電 子 材 料 化 学 研 究

1996 年 11 月

電気二重層キャパシタは電子機器のバックアップ電源に用いられているが、更に、高容量化による電気自動車用パルス電源への応用が期待され、二次電池と共に大きく注目されている。現在実用されている電気二重層キャパシタでは、その容量が電極面積に比例するため、大容量を与える分極電極として高比表面積を有する活性炭が溶液系電解質で主体となっている。炭素材料の比表面積を向上させる活性化手法としてはプロパンガスおよび水蒸気などによる化学的な高温焼成法が主流である。また、電気二重層キャパシタの電解液は商品化レベルでは溶液系を用いているが、ポリマー固体電解質およびゲル電解質を用いた場合、耐電圧が大きく、安全性も向上し、キャパシタを全体的に薄膜化させる可能性があるため、最近では注目されるようになってきた。このような系のキャパシタが実現できれば、高容量密度、高エネルギー密度の積層型キャパシタの実現の可能性があると言える。しかしながら、このようなキャパシタは新しい電極材料さらにはポリマー電解質との組み合わせの研究が必要で、現段階での検討例は極めて少ない。分極電極の選択、ポリマー電解質の特性および界面接触状態などの高分子科学、表面科学、物理化学に関する基礎的な検討の必要性が問われている現状である。

そこで、本研究では、まず、炭素材料の活性化法として電気化学的活性化処理に注目し、活性炭の表面形態のポアサイズおよび官能基修飾の制御を試み、高容量のキャパシタへ適用可能な電極作製を試みている。本手法は、直接使用する電解液中で電気化学的に処理を行うため、従来の化学的手法より簡単かつ高効率で、工業化に適している。更に、新たな電極材料の探索と電解質特にポリマー電解質との組み合わせにより、電気二重層キャパシタの分極電極とポリマー電解質の界面状態の制御を検討し、より高容量かつ高エネルギーを有するキャパシタの作製を試み、電極と電解質の評価、更には電気二重層の基礎理論に基づいた電気二重層キャパシタの評価について、総合的な検討を行った。

本論文は6章より構成されている。以下に各章の概要を示す。

第1章では、序論として、キャパシタの研究現状、電気二重層理論および分極電極材料、電解質の選択について、従来の研究を概観すると共に、本研究の意義を示した。

第2章では、電気化学的な活性化処理による活性炭繊維（ACF）電極の活性化手法および容量向上機構、更に表面状態の変化と容量および内部抵抗の相関性について総合的な検討を行った結果を述べた。

先ず、硫酸水溶液中でのACFの電気化学的酸化活性化による電極容量向上の最適酸化条件を述べ、さらに容量と比表面積（BET法）およびポアサイズの相関について検討し、ポアサイズが20Å以上となると、電極容量の向上に最も寄与することを明らかにした。

次に、このような酸化活性化したACF電極をキャパシタに用いた場合、大電流での充放電実験から容量増加が認められないため、その原因について解析した。

キャパシタ充放電挙動に影響を及ぼすファクターとしては電極容量の他に、電極の自然電位、内部抵抗の影響が考えられる。これは表面酸化膜および表面吸着酸素に左右されている。そこで、酸化処理に電気化学的還元処理を加えることにより、表面形態、自然電位が改善され、容量増加効果が認められることを明らかにした。X線光電子分光法の解析と電気化学的手法を利用することにより、表面官能基の役割を解析し、さらに、本研究においては、はじめて電気二重層容量の電位分布曲線の観点から容量増加機構を評価した。これらの結果、電気化学的酸化還元処理により、ACFの表面形態制御が可能であることが示された。

キャパシタを大電流で作動させるために、内部抵抗の低減が必要であるが、酸化処理後適当な還元処理によりACF表面酸化膜の除去を行うこと、更には減圧脱泡による有効接触面積の改善を行うことにより内部抵抗低減が図られることを明らかにした。また、電極裏面に金蒸着により電極と集電体との接触抵抗の低減を施すことがより効果的に内部抵抗低減につながることを明らかにした。

以上のACF活性化処理の手法をまとめると、最適活性化処理として電気化学的酸化1.15 V vs. SCE, 1 h, 電気化学的還元0 V vs. SCEとした後、減圧脱泡、裏面の金蒸着を施すことが最も効果的であることを明らかにした。

第3章では、活性炭電極容量成分の電解液依存性、すなわち活性炭電極キャパシタの作動電解液および活性化処理液の選択について、総合的な検討を行った結果を述べた。

電解液は同じ当量濃度の HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HCl の5種類酸性水溶液を用い、活性化方法は本研究で開発した電気化学的酸化還元法を適用した。ACF電極についてこれら種々酸性電解液中での容量および活性化処理による容量向上について比較検討した結果、酸化性酸特に過塩素酸が最も良好な容量向上を与えた。この酸化性酸電解液中で処理する場合、電気化学酸化活性化と同時に化学酸化も進んでいることも示唆された。また、酸化時間の延長に従って、容量は向上するが、同時に電極内部抵抗も大きくなるため、上述の方法により活性化条件の最適化を行った。さらにキャパシタへの応用の可能性を述べ、容量と内部抵抗から判断して過塩素酸系は従来の硫酸浴より優れていることを示した。本研究より、電気二重層の容量は電極だけでなく、電解液に強く依存していることを明らかにした。

第4章では、等方性高密度黒鉛（HDG）を電極材料、ポリエチレンオキシド（PEO）/ LiClO_4 をポリマー固体電解質とした全固体型電気二重層キャパシタについて、電極材料の性質、ポリマー電解質特性および界面形成の観点から検討を行った結果を述べた。

先ず、薄膜化可能な種々の炭素材料電極を用い、ポリマー固体薄膜電解質に対する比容量を比較した。等方性高密度黒鉛は容量が非常に大きいことが見出され、SEM観察、BET法の測定によると、ラフな表面と大きなポアサイズを持っているため、ポリマーとの接触状態が良好であり、さらにエッジ面含有率が高いこと

もポリマーとの有効な接触界面を作る一原因となることを明らかにした。次に、ポリマーの諸特性と電極容量との相関性を考察した。昇温すると、電極容量が向上、内部抵抗の低下により、キャパシタが良好に作動することを確認した。更に、ポリマー結晶状態と電極容量の相関性について論議した。電気二重層の容量は電極と接触しているイオン導電相の面積により決められている。ポリマー固体電解質の PEO / LiClO₄ は支持塩濃度の変化により、結晶状態も変化し、[EO] / [Li⁺] = 8:1 の場合、イオン導電性のポリマーのアモルファス相が一番多いため、界面で形成した電気二重層容量も高い結果が得られた。そしてポリマー膜厚は容量にほとんど影響がないため、電解質の薄膜化処理により、高容量密度のキャパシタの作製が可能となった。最後に本系による 3 V キャパシタの充放電特性を評価し、十分にキャパシタとして作動することを確認した。

第 5 章では、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリアクリロニトリル (PAN) をマトリックス、PC, EC の混合溶媒を可塑材、LiClO₄ を支持塩をとした種々のゲル電解質の特性およびこれらゲル電解質を利用したキャパシタの挙動について検討した。

ゲル電解質はポリマー固体電解質と有機溶媒電解質の優れている点を兼ね備え、薄膜化が可能のため、室温で作動する高容量キャパシタの実現が期待できる。薄膜ゲル電解質を作製するために、PMMA, PEO 系ゲル電解質薄膜はキャスト法により作製、PAN ゲル膜は熱圧延法により作製した。

以上のように作製した各種ゲル電解質の安定電位窓、導電率、更に各種ゲル電解質中での等方性高密度黒鉛 (HDG) 電極の容量について比較した。その結果、PAN 系ゲルは HDG 電極表面での CN 基が不安定であるため、電位窓が狭く、約 2.5 V であったが、その他は 3.5 V まで安定している結果が得られた。導電率は室温で 10^{-4} - 10^{-3} S cm⁻¹ の範囲であった。しかし、PEO 系では容量が低く、膜強度が低いため、実用化は困難であることが確認された。次に、PAN, PMMA 系ゲルを用いたキャパシタの作動特性を評価し、交流インピーダンス測定から、HDG 電極内部のイオン拡散が確認された。そしてこのイオン拡散の抵抗は充放電挙動に大きく影響していることが確認され、拡散抵抗の影響を含んでいる "IR" ドロップの分布は交流インピーダンス測定により分離できることを示した。最後に、充放電挙動について評価し、容量の電流、カットオフ電圧依存性がポリマー系と類似した挙動が観察された。XRD の測定から Li⁺, ClO₄⁻ イオンの HDG 電極へのインターカレーション現象が認められていないため、拡散電気二重層の影響が認識された。総観して、PMMA 系ゲルは電気二重層キャパシタに適用可能であることを示し、ゲル電解質を用いた場合、表面がラフな電極では、イオン拡散の影響を考えなければならないことを明らかにした。

第 6 章では以上より得られた結果を総括し、高エネルギー密度キャパシタ用電極、電解質材料およびその界面電気二重層の形成について包括的に議論した。