

多核固体 NMR を用いた電気二重層キャパシタにおける

電解質イオン挙動の解析

¹九州大学先導物質化学研究所、

²新日本製鐵（株） 環境・プロセス研究開発センター 製銑研究開発部

○ 齋藤正規¹、金泰坤¹、張相敏¹、出田圭子¹、宮脇仁¹、齋藤公児²、

○ 尹聖昊¹、持田勲¹

Behavior of Electrolyte Ions in Electric Double Layer capacitor by Multiple-Quantum Solid State NMR

¹Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University,²Nippon Steel Corporation Environment & Process Technology Center; Ironmaking R&D Div.

○ Masanori Saito¹, Tae-Gon Kim¹, Sang-Min Jang¹, Keiko Ideta¹, Jin Miyawaki¹,

Koji Saito², Seong-Ho Yoon¹, Isao Mochida¹

The anion behaviors of EDLC electrolyte were examined using solid NMR method. Chemically activated carbons with various surface areas (500-2000m²/g) and pore size distributions were selected as electrode materials of EDLC. Tetrafluoroborate anion (BF₄⁻) in organic EDLC showed sharp and broad peaks at the impregnated, charged and discharged states, which meant different ionic patterns according to the adsorption states. The authors assigned that the sharp peak is ascribed to free BF₄⁻ and broad peak to the adsorbed BF₄⁻ on the pore wall surfaces, respectively. The longitudinal relaxation time (T₁) of each peaks were also obtained at each impregnated, charged and discharged states. T₁ decreased at the charged state, meaning the constrained state of ions by the formation of electric double layer.

1. はじめに

電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor: EDLC) はサイクル特性、急速充放電、寿命などの点で優れており、電気貯蔵デバイスとして期待されている。こうした電気二重層キャパシタの容量とレート特性は、電解質を形成するイオンの挙動によって影響されると知られている。しかしながら、電気二重層を形成する活性炭の表面と気孔内におけるイオンの挙動はまだ明らかになっていない。

本研究では、賦活条件を精密に制御し様々な表面積や気孔サイズを持つ活性炭を調製した。これらを電極とし、充放電時、有機系と無機系電解質イオンの挙動を多核固体NMRで調べ、表面積と気孔のサイズに対するイオンの充放電挙動を精密に検討した。

キーワード：多核固体 NMR、活性炭、電気二重層キャパシタ

著者ふりがな：さいとうまさのり、きむてごん、じゃんさんみん、いでたけいこ、みやわきじん、さいとうこうじ、ゆんそんほ、もちだいさお

2. 実験

高密度粒子状コークス (High Density Particular Cokes : HDPC) をKOHで薬品賦活することで調製した。電気二重層キャパシタ用電極は、調製した活性炭を活物質、ケッチェン・ブラック (Ketjen Black:KB)を導電材、ポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene:PTFE) をバインダーとし、それぞれ8 : 1 : 1の割合で混練し作成した。作成した電極を有機系 (Et_4NBF_4) および無機系 (D_2SO_4) の電解質溶液中で2.5Vまで充放電させた。電解質溶液の含浸、充電、及び放電状態の電極についてJEOL ECA400 ^{11}B 固体NMR (^{11}B :128.3MHz)で測定を行い、電解質イオンの状態を調べた。

3. 結果と考察

活性炭はKOH/HDPC比や賦活温度を変化させることにより、表面積を $500\text{m}^2/\text{g}$ ~ $2000\text{m}^2/\text{g}$ の範囲で調整することができた。KOH/HDPC比や賦活温度が高くなると表面積が増加する傾向を示した。

一例として、表面積 $1200\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭 (M1200) を用いた有機系電気二重層キャパシタのキャパシタンスはおよそ $31\text{F}/\text{g}$ ($15\text{F}/\text{ml}$)を示した。Fig. 1にM1200を用いた電極の正極について固体 ^{11}B NMR測定を行った結果を示す。いずれの状態においても幅広いピーク (A) と鋭いピーク (B) が観察された。ここで、(A) は細孔内に吸着している BF_4^- 、(B) はフリーな BF_4^- によると考えた。これらのピークの緩和時間 (T_1) をTable. 1に示す。充電時の T_1 が他の状態に比べ短くなっている。これは、正極とアニオン (BF_4^-) が強く相互作用していることにより T_1 が短くなったためと考えられる。

発表では、異なる表面積を有する活性炭の測定結果をまじえて、表面積、気孔サイズ、電解質イオンの影響について報告する。

Table.1 Longitudinal relaxation time (T_1) of two peaks at impregnated, charged and discharged states.

	A peak	B peak
Impregnated	1.40 s	4.35 s
Charged (+)	0.23 s	0.40 s
Discharged (+)	1.16 s	5.05 s

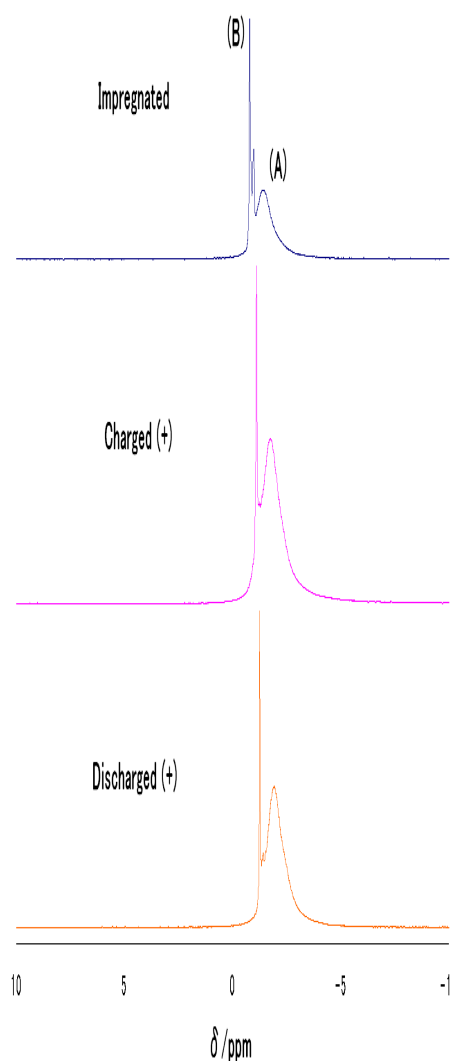


Fig.1 ^{11}B -NMR spectra of BF_4^- in M1200 positive electrode at impregnated, charged and discharged states. The (A) and (B) peaks were attributed to absorbed and free BF_4^- , respectively.