

¹⁹F NMRによる電気二重層キャパシタの充放電挙動

日大生産工 (院) ○段下 龍太郎

日大生産工 山根 庸平・山田 康治

1. 緒言

電気二重層キャパシタとは、電解質と電極界面に形成される電気二重層に電荷が蓄えられる蓄電器のことである。電荷を蓄えるには、電気二重層が両極で等しく形成される必要がある。しかし、電気二重層キャパシタの充放電過程における分子レベルの研究は、キャパシタを分解した試料に対して行われてきた。

本研究では、有機溶媒に電解質を溶解した液体電解質と活性炭電極を用いてキャパシタを形成し、充放電試験中にキャパシタを分解することなく、*in situ*(その場観察)でNMR測定し、分子レベルで電気二重層形成のメカニズムを考察した。

電気二重層キャパシタの充放電挙動をNMRを用いて、*in situ*で観察するため、以下に示す2つの異なった実験環境を構築した。

①超伝導磁石を利用したNMRによる試料部位の選択的観察。

②永久磁石の磁場勾配を利用したNMR。

①の観察は、Fig. 1の左側に示すように、NMRのコイルに、目的とする部位を入れ、そこから得られたスペクトルが充電や放電によってどのように変化するかを観察する。その結果に基づき、電極に吸着されたイオンの運動性や化学シフトの違いを考察する。

②の観察では、キャパシタ全体をコイルに挿入するが、磁場内に形成された磁場勾配を利用し、位置の情報も収集する。すなわち、Fig. 1の右側に示すように、磁場勾配の場合を考える。このような磁場中の2箇所を試料を置き、信号を測定すると、各位置からの信号の共鳴周波数はずれ、2つの共鳴周波数をもつ信号となる。

そのため、試料全体を1つのコイルで受信し、フーリエ変換することで、どの位置に試料が存在しているのかを知ることができる。よって、片方の電極から、もう片方の電極へのイオンや分子の移動を、スペクトル変化から識別できる。

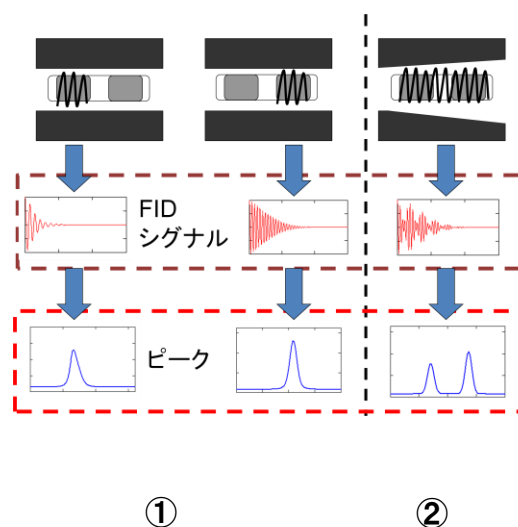


Fig. 1 実験別のNMRの説明図

これらの方法は非破壊検査であり、スペクトルの変化をサンプルの交換等における問題を取り除き、充放電中におこる変化としてとらえることが出来る。

Behavior of Charge and Discharge of Electric Double Layer capacitor by ¹⁹F NMR

Ryutaro DANSITA, Yohei YAMANE and Koji YAMADA

2. 実験

①の観察として、片方の電極の変化を6.4 Tの超伝導磁石NMRを用いて測定した。液体電解質は $(C_2H_5)_4NBF_4$ をpropylene carbonateに溶解し調整した。

Fig. 2に外径2 mm、内径1 mm、長さ23 mmのガラス管を用いて、キャパシタ状のセルを形成した。電極には、銅線の周りに活性炭を固定した。ガラス管に電解質を満たし、両側から電極を入れ、密封した。そのセルを用いて、2.5 Vまで電気的な充電し、放電した。また、同時に ^{19}F NMR測定を行った。

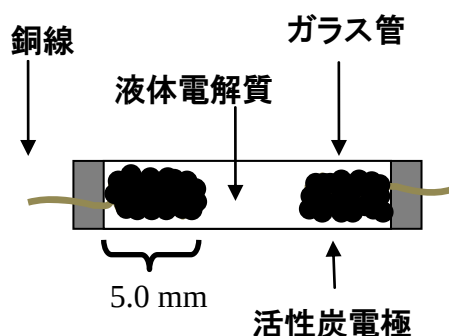


Fig. 2 自作セルの模式図

次に、②の観察として、磁場勾配を利用するために、外径3 mm、内径2 mmのガラス管に水を入れ、永久磁石の中を一定の割合で移動させ、 1H NMRを測定し、位置と周波数の関係を調査した。

磁石の中央から6.5 mm間隔で移動し、磁石の中央を原点として、移動距離と周波数の関係をグラフに示す。

3. 結果および考察

①の観察として、Fig. 3に正極側で、Fig. 4に負極で測定した ^{19}F NMRの結果を示す。正極での測定結果にのみ、充電時のピークがブロードに変化している。この変化は、アニオンが充電によって、正極に集まり、吸着されたため、運動が制限されていると考えられる。

②の観察として、Fig. 5において、原点から遠ざかるほど、磁場が急激に減少していることがわかる。そのため、移動距離が少ない、中央から10 mm程度の範囲が、直線的に磁場が減少しているため、磁場勾配を利用した実験に用いることが出来ると考えられる。

今後、充放電によるスペクトルの変化を定量的に評価しキャパシタ容量との関係を検討する。

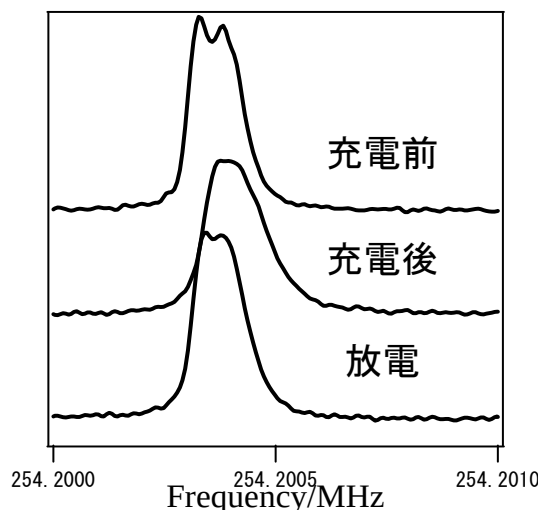


Fig. 3 ^{19}F NMRによる正極の変化

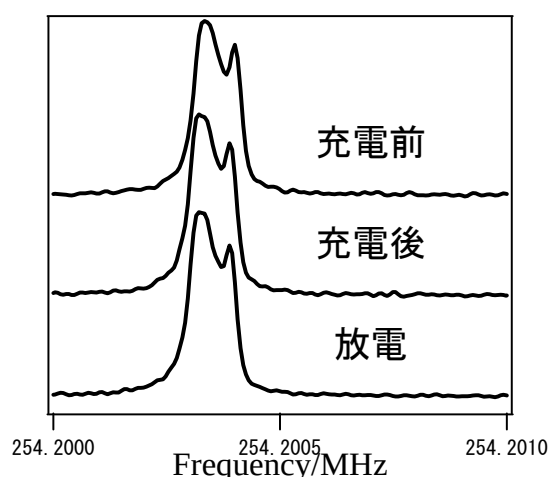


Fig. 4 ^{19}F NMRによる負極の変化

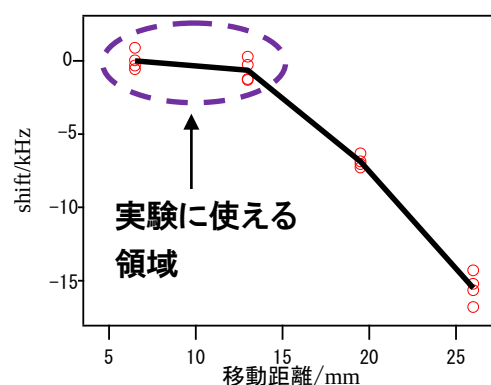


Fig. 5 磁場勾配のグラフ

4. 参考文献

- 1) 松井 茂, “NMRイメージング/スペクトロスコピー/高分解能NMR” 東京化学同人.