

## NMRを用いた吸着と電気二重層の研究

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電極表面の研究は、真空中で分解され、イオン伝導体であった電解液溶媒を蒸発させて固体の塩に変化したものを測定していた。このような環境での分析は電気二重層のような液相で起こる現象に適用するには不適切であると考えられる。液体を測定対象とした分析法にNMRがあるが、形成された電気二重層を維持し、液相のまま評価した報告は無い。

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*in situ* NMRで観察するため、試料に電圧を印加したまま試料の各部位を選択的に観察できる実験環境を構築した。

## 2. 実験

液体電解質は  $(C_2H_5)_4NBF_4$  をpropylene carbonate(PC)に溶解し調製した。外径5 mmのガラス管に活性炭を充填した試料を用意した。そのセルを電解液に浸し、真空ポンプで減圧して活性炭内の気体を追い出し、電解質を吸着させた。

Fig. 1に作製したキャパシタの模式図を示す。外径2 mm, 内径1 mm, 長さ23 mmのガラス管を用いて作製した。キャパシタ状の電極には、長さ6 mmの活性炭を用いた。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。

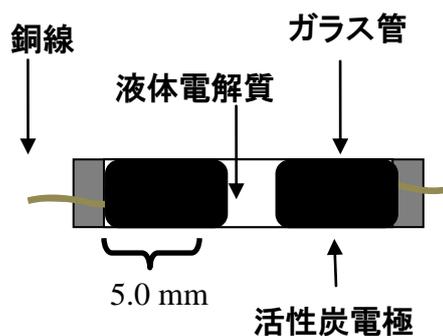


Fig. 1 自作セルの模式図

## 3. 結果および考察

電気二重層キャパシタを分解し真空乾燥することで電解質の状態がどのように変化するか評価した。Fig. 2 に示すように、活性炭に電解質溶液を吸着させた試料および、それを真空乾燥した試料の $^{19}F$  NMRを測定し、固体電解質のスペクトルと比較した。真空中で乾燥することで、比較的シャープなスペクトルから、スペクトルの様に高周波側にブロードなすそのあるピークが出現した。このスペクトルを固体電解質のみのピークと比較した結果、スペクトルの形が一致したため、真空処理により、中心が5 ppm以上離れて出現したピークは固体試料の析出を意味していると考えた。

また、溶媒で満たされた状態の活性炭について純粋な電解液と比較した。Fig. 3に電解液で満たされた活性炭と純粋な電解液の $^{19}F$  NMRを示す。純粋な電解液のみのスペクトルと比較して活性炭が電解液で満たされた状態では、ピークのシフトは確認されなかったが、純粋な電解

液と比較してブロードに変化した。析出しない程度に余分な溶媒を取り除いた場合、1.0 ppm程度、低周波側にシフトすることが確認されたが、半値幅に変化が無く、微細構造は出現しなかった。これらの結果は、多少シフトや半値幅の変化はするものの、吸着されたイオンと吸着されていないイオンは溶液内で常に交換していることを示唆している。

次にFig.1に示したようなセルを用いて、電圧を印加し、イオンの電極間移動を観察した。両方の活性炭電極を電源に繋げ、プラス又はマイナスに電圧を印加してNMRスペクトルの強度変化を観察した。Fig. 4に示すような結果となり、最初の強度を100%とすると、マイナスに電圧印加させることにより、89%に減少した。更に、そこからプラスに電圧印加することにより、98%まで回復した。これらの強度変化の傾向は、一般的な電極間のイオンの移動のイメージと一致するが変化の割合は小さいため、今後も最適なセルの設計を進める。

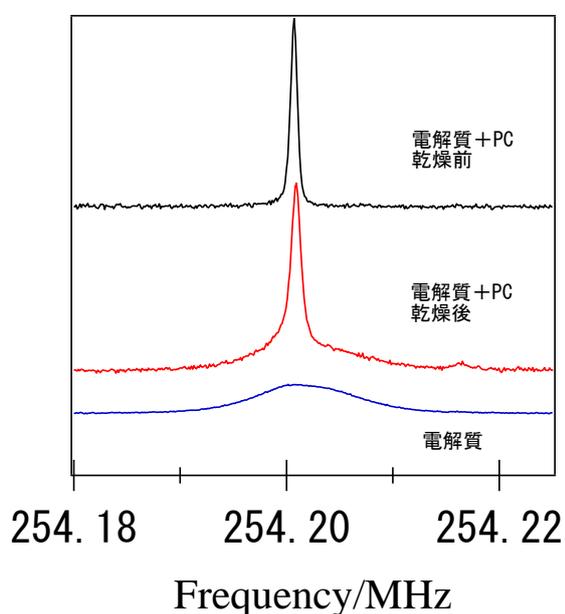


Fig. 2 セルの真空乾燥の $^{19}\text{F}$  NMRの変化

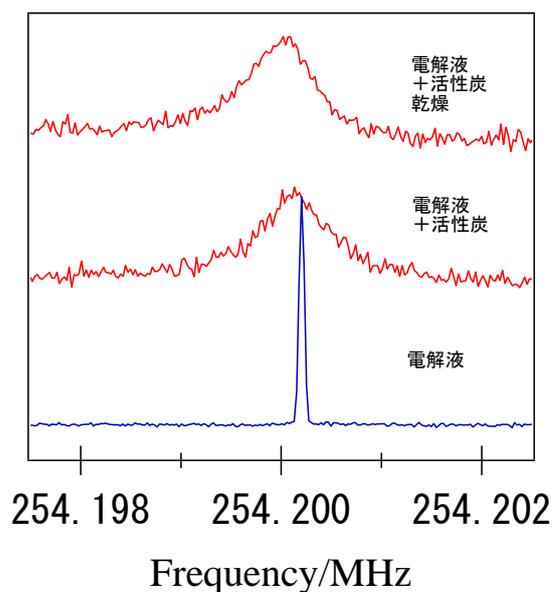


Fig. 3  $^{19}\text{F}$  NMRによる活性炭電極近傍の観察

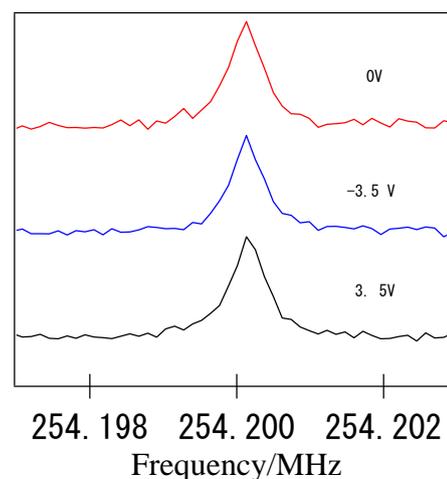


Fig. 4 電圧印加による $^{19}\text{F}$  NMRの変化

#### 4. 参考文献

- 1) 最上明矩, “Electric double layer capacitor with high energy density” 応用物理.
- 3) S. I. Lee, K. Saito, K. Kanehashi, M. Hatakeyama, Carbon, 2006, 44, 2578.
- 4) S. Mitani, S. I. Lee, Electrochim. Acta, 2006, 51, 5487.