

電気二重層キャパシタの *in situ* NMR 測定

日大生産工 (院) ○櫻井 允
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(EDLC)は電極と電解質間の界面に形成される電気二重層を利用して電荷を蓄える蓄電デバイスである。充電や放電によるEDLC内部における電解質イオンの挙動の研究は充放電したキャパシタを分解して測定する*ex situ*測定や充放電中にキャパシタを分解しない核磁気共鳴(NMR)による*in situ*測定が行われている。

本研究ではNMRによる一次元イメージングによる充放電中のEDLC電解質の挙動を観察し、電気二重層の形成過程を分子レベルで考察を行った。

2 実験方法および測定方法

本研究の一次元イメージングはNMR永久磁石中に形成された磁場勾配を利用して行う。磁場勾配の中で広く分布した測定試料はプローブ核が受ける磁場に対応する共鳴周波数をそれぞれ持つことになる。そのため試料全体では幅広いスペクトルを示すことになる。結果、測定で得られるスペクトルは分裂したピークやそのピークが重なった台形のような形状になる。一例として試料と試料が仕切られている状態で測定した結果のイメージをFig. 1に示す。

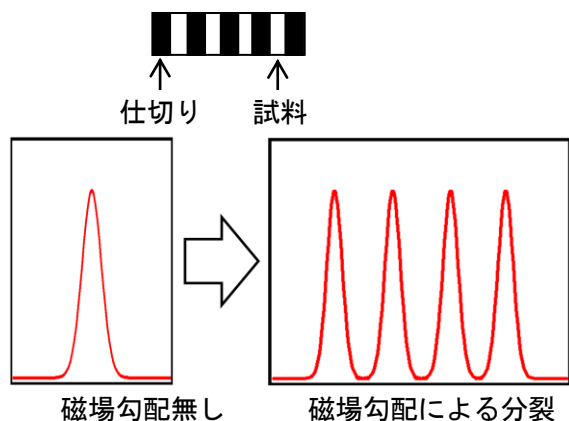


Fig. 1. 磁場勾配によるピークの分裂イメージ。

Fig.1の様に磁場が直線的に変化している場合、そのスペクトルが測定核種の位置情報となりその強度から濃度勾配や物質移動を観察することができる。

本研究であるNMRによる一次元イメージングをするにあたり、まずNMR装置に設置したNMRプローブの試料部(コイル)と磁場の関係を調査した。本測定で用いるプローブのコイルの長さは25mmで、測定試料は垂直方向に挿入される。このコイルに6M KF水溶液を用いた長さ3mmの試料の位置を下から上に5mm間隔で変えて ^{19}F NMR測定し、そのスペクトル変化を観察した。

次に実際に測定するEDLCセルをFig. 2の様な構造で作製した。作製したセルに電解液として8M KF水溶液を入れた。

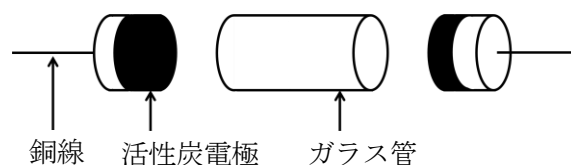


Fig. 2. 自作EDLCセルの模式図。

EDLCセル作製後、充放電測定を行った。この測定では0.01mAの定電流で電圧0.5Vまで充電し0.01mAの定電流で放電させた。この測定で得られる充放電カーブからはセルの内部抵抗 R や静電容量 C を導くことができる。内部抵抗 R は放電開始時に生じる IR ドロップと呼ばれるステップ状の電圧下降の値から導く方法で IR ドロップ V_s と電流 I を用いて次式から導かれる。

$$R = V_s / I$$

静電容量 C は次式で示される放電カーブの勾配 $\frac{dV}{dt}$ と電流 I 関係から導かれる。

$$I = C \times \frac{dV}{dt}$$

充放電測定後、EDLCセルに0.5Vの電圧をかけ、周波数56.396 MHzで ^{19}F NMR測定した。

In situ NMR measurement of electric double layer capacitor

Makoto Sakurai, Yohei YAMANE, Koji YAMADA

このとき、セルの高磁場側の電極が正に帯電した状態にあり、*in situ*で10分ごとに測定しスペクトルの変化を観察した。

4 結果および考察

6M KF水溶液の位置を下から上に移動させて測定し、得られたスペクトルをFig.3に示す。ピーク位置は試料が上にあるほど高周波側(高磁場側)へ現れた。また、コイルの最下部のスペクトルは他のスペクトルに比べブロードで強度が小さいことから一次元イメージングには不向きな領域であることがわかった。よって本研究ではプローブの試料部下方5mmは使用しないことにした。

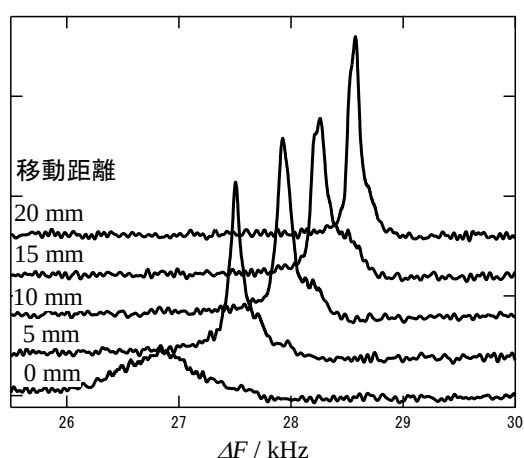


Fig. 3. 測定試料位置とスペクトルのシフト.

次に充放電測定の結果をFig. 4に示す。充電は0.01Aの電流で0.5Vまで上がるのに2185秒かった。放電開始時のIRドロップは非常に小さく0.004Vであった。この値から作製したEDLCセルの内部抵抗を算出すると0.4k Ω であった。また、充放電カーブの勾配と電流から静電容量を算出すると41.3mFとなった。

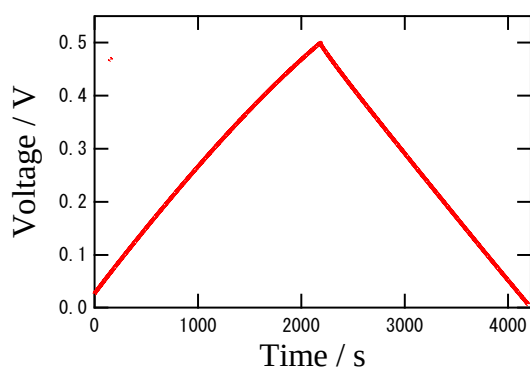


Fig. 4. EDLCセルの充放電カーブとIRドロップ.

0.5Vで充電中のEDLCセルの ^{19}F NMR測定結果をFig.5に示す。予想では高磁場側の電極が正に帯電しているので時間の経過とともに高磁場側にスペクトルが強くなっていくと考えていたが、実際には予想する様な結果にはならなかった。経過時間10分から低周波側のピークの先端が鋭くなり、100分から110分の経過時間で変化が無くなった。それに対して、高周波側のピークはどの経過時間でも低周波側のピークのような鋭くなるような変化はなかった。低磁場側のスペクトルの変化は F^- イオンが負に帯電した低磁場側の電極と反発して電極から離れ自由な状態になったことに起因すると思われる。以上のことから磁場勾配を利用したNMRによって電圧の印加による電解質の移動を示唆する結果が得られた。

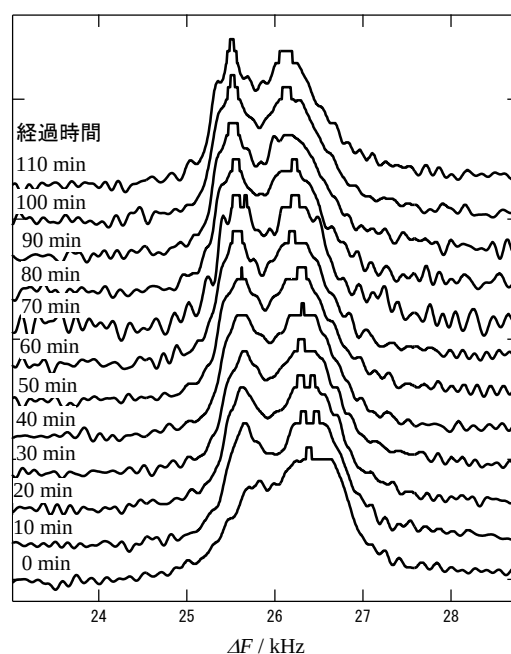


Fig. 5. 充電時間と ^{19}F NMRスペクトル変化.

5 まとめ

以上の結果から永久磁石の磁場勾配を利用してNMR測定による1次元イメージングができた。また、作製したEDLCは電圧をかける前にすでに活性炭電極が F^- イオンを吸着していること、負極の近傍においても F^- イオンが存在し、全てが反対の電極に移動するわけではないことがわかった。

参考文献

- 1) 松田好晴, 逢坂哲彌, 佐藤祐一, キャパシタ便覧, 丸善株式会社, p. 216-223
- 2) 巨瀬勝美, NMRイメージング, 共立出版, p. 39-64