— Article —

架橋PVAを高分子マトリックスとした電気二重層キャパシタ用水系ゲル電解質

中山 邦彦^a, 渋谷 光夫^b, 石川 正司^{a,c,*}^a関西大学化学生命工学部化学・物質工学科 (〒564-8680 吹田市山手町3-3-35)^b日本合成化学工業(株)中央研究所 (〒567-0052 茨木市室山2-13-1)^c関西大学産学連携研究センター (〒564-8680 吹田市山手町3-3-35)

Aqueous Gel Electrolyte Based on Cross-Linked PVA Matrix for EDLC

Kunihiko NAKAYAMA,^a Mitsuo SHIBUTANI,^b and Masashi ISHIKAWA^{a,c,*}^aDepartment of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University (3-3-35 Yamate-cho, Suita 564-8680, Japan)^bCentral Research Laboratory, The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. (2-13-1 Muroyama, Ibaraki 567-0052, Japan)^cResearch Center for Business Academia Collaboration, Kansai University (3-3-35 Yamate-cho, Suita 564-8680, Japan)

Received September 25, 2008 ; Accepted October 12, 2008

Alkaline polymer gel electrolytes mainly with modified polyvinyl alcohol (PVA) have been prepared for an electric double layer capacitor (EDLC). Their electrochemical characteristics were evaluated by impedance spectroscopy and constant-current charge/discharge measurement. The prepared gel electrolyte film with KOH exhibits excellent flexibility and an ionic conductivity of about $7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at 298 K. The gel electrolyte EDLC shows comparable discharge capacitance to that for EDLC containing a conventional aqueous electrolyte. These results suggest that the gel electrolyte based on the modified PVA is promising material for use in EDLC.

Key Words : EDLC, Gel electrolyte, Polyvinyl alcohol, Activated carbon, Aqueous electrolyte.

1 緒 言

電気二重層キャパシタ (EDLC) に用いられる電解質には主に水系電解質と非水系電解質に分類され, 水溶液系は比較的単純な系であるため, 新規開発の余地はあまり多くないと一般的には認識されているが, 水系を例えばプロトンと対アニオンの移動媒質と捉えるならば, 有機および無機材料を用いて固体化ないしゲル化させた系の開発が可能と考えられる。しかしながら, キャパシタ用途に対するゲル電解質の研究は有機系の可塑剤を用いた例が多く¹⁻⁶⁾, 水系 (ハイドロゲルなど) はあまり見られない。

それでも近年, いくつかの水系ゲル電解質EDLCに関する論文が発表されている。Lewandowskiらはポリエチレンオキサイド (PEO) - KOH - H₂Oゲル電解質EDLCが90 F g⁻¹の比容量を持つことを示した⁷⁾。また, Noharaらは架橋型ポリアクリル酸カリウム (PAAK) にKOH水溶液を吸収させて作製したヒドロゲル電解質が室温で約0.6 S cm⁻¹の非常に高い伝導率を示し, それを適用したEDLCが146 F g⁻¹の比容量を持つことを報告した⁸⁾。これら以外にそれほど検討例が多くないのは, 一般的な水系ゲル電解質の問題点として電解質塩に強酸または強塩基を用いるため, マトリックス高分子が加水分解してしまうことが理由の一つである。したがってその解決のためには, マトリックスには強酸や強塩基に

対する耐性が求められることになる。

本研究ではマトリックスとしてポリビニルアルコール (PVA) をホウ酸 (H₃BO₃) と水酸化カリウム (KOH) で架橋させたCross-linked PVAを適用した。この架橋により, 塩基によるマトリックスの加水分解への耐性とゲル電解質の機械的強度の増大が期待される。しかしながら通常のPVAは直鎖型のため, 架橋を行うと結晶化ドメインが成長しすぎて過度に固い, あるいは柔軟性に乏しくて脆い材料になる可能性がある。そこで本研究で使用するPVAには, 側鎖に水酸基を導入した変性PVA (Fig. 1) を採用した。これにより, 架橋しても結晶化度が適度な範囲に止まり, 好ましい柔軟性

Fig. 1 Chemical structure of modified PVA with a hydroxyl groups-containing branch; R₁₋₆ are mainly hydrogen and alkyl groups.

を持ったゲル電解質が得られることを見出した。この高分子マトリックスを利用し、種々の電解質塩を使用して調製したゲル電解質の電気化学的特性を評価し、水系電解液を用いたEDLCと比較して新規水系ゲル系の特性とそのEDLC性能の把握を行った。

2 実験

水酸化カリウム (KOH, 和光純薬) とホウ酸 (H_3BO_3 , 和光純薬), そして臭化ナトリウム (NaBr, 和光純薬) はそのまま使用した。直鎖型PVAはケン化度99.0%, 重合度1200であり, 側鎖に水酸基を導入した新規の変性PVAはケン化度99.7%, 重合度1200, 変性量は6 mol%である。これは特開2007-67352号公報⁹⁾記載の新規ポリマーであり, 日本合成化学工業(株)より試作品として提供を受けたものを使用した。

電解質塩にNaBrを用いたゲル電解質の調製は溶液キャスト法を用いた。約80℃に加熱したPVA水溶液と H_3BO_3 水溶液を混合し, その溶液にKOHを滴下して全体の16分の1だけPVAを架橋させる。そこにNaBr水溶液を加えて加熱し続け, 非常に粘度の高い均一な溶液になったところでテフロンシャーレにキャストして放置し, さらに余分な水分を蒸発させてゲル電解質膜を得た。ここで膜厚は約500 μm になるように調製した。なお結果と考察でも述べるが, 中性条件でNaBr塩を使用すると容量が増加することが最近報告されており, これがNaBrを本研究で使用した理由である¹⁰⁾。

電解質塩にKOHを用いたゲル電解質の調製は以下の通りである。約80℃に加熱したPVA水溶液と H_3BO_3 水溶液を混合し, その溶液にKOHを滴下して全体の32分の1だけPVAを架橋させる。この溶液を加熱し続けて非常に粘度の高い溶液になったところでテフロン製の器にキャストし, 10 M (mol dm^{-3}) KOH水溶液中に浸してゲル中にKOHを含浸させることでゲル電解質膜を得た。膜厚は約500 μm とした。

測定セルは調製したゲル電解質膜を一對の活性炭繊維布電極 (比表面積: 約1240 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) で挟んだ構造とした。活性炭繊維布電極は導電性ペーストを用いて白金板に張り合わせた。セルを構築する前に, その電極をNaBrとCross-linked PVAの混合水溶液または10 M KOH水溶液中で減圧し電極の内部まで溶液を含浸させた。比較として, 電解質に10 M KOHまたは3.5 M NaBr電解液を用いた同様の測定セルが組み立てられた。交流インピーダンス測定はElectrochemical Interface (Solartron SI 1280B), およびパーソナルコンピューターを使用し, 20 kHz~10 mHzの周波数範囲において10 mV_{p-p}の印加電圧で測定した。定電流充放電は作動電圧0~1.0 Vで電流密度12.5 mA cm^{-2} ~2.5 mA cm^{-2} の定電流で各電流密度で10サイクルずつ, 計50サイクル行った。リーク電流測定は電流密度2.5 mA cm^{-2} の定電流で端子間電圧が1.0 Vになるまで充電した後, 1.0 Vの定電位充電に切り替え, その後の残余電流フローを3時間測定した。自己放電はリーク電流測定後に開回路にすることにより測定した。定電流充放電, リーク電流及び自己放電測定にはSM8充放電システム (北斗電工(株)HJ1001 SM8) とパーソナルコンピューターを組み合わせたものを使用した。

3 結果と考察

3.1 Cross-linked PVA-NaBr-H₂Oゲル電解質を適用したEDLCの電気化学的挙動

Fig. 2に直鎖型PVA (A) および変性PVA (B) を用いて調製したゲル電解質膜の写真を示す。直鎖型PVAを用いて調製されたゲル電解質膜の表面には斑や凹凸が見られて非常に不均一になっており, これは局所的に非常に架橋が進むことで架橋が均一に起こっていないことが原因であると考えられる。一方, 変性PVAを用いて調製されたゲル電解質膜の表面は, 非常に均一で斑や凹凸が見られないことから, 変性PVAを用いることで局所的な不均一架橋や結晶化度の過度な上昇が抑制できることが判った。よってこれ以降のゲル系EDLCには変性PVAを用いて調製したゲル電解質を適用することにした。変性PVAを用いて調製されたゲル電解質膜の組成はCross-linked PVA : NaBr : H_2O = 19 : 37 : 44で, 伝導率は室温25℃で $2.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

Fig. 3にゲル電解質と比較として3.5 M NaBr電解液を適用したEDLCの交流インピーダンス測定から得られたNyquistプロットを示す。ゲル系, 溶液系の両方で位相角が低周波数側で90°近くに発散する典型的なEDLCの挙動を示している。このデータから計算された容量はゲル系が85 F g^{-1} , 溶液系が80 F g^{-1} でゲル系が溶液系を上回る容量を示した。

Fig. 4にゲル電解質と比較として3.5 M NaBr電解液を適用したEDLCの定電流充放電測定の結果を示す。ゲル系EDLCの放電容量は約97 F g^{-1} で若干ではあるものの溶液系を上回

Fig. 2 Photographs of gel electrolyte films with the straight-chain type PVA and the modified PVA.

Fig. 3 Comparison of AC impedance plots for EDLCs with the modified PVA gel electrolyte and 3.5 M NaBr electrolyte.

Fig. 4 Comparison of discharge capacitances for EDLCs with the modified PVA gel electrolyte and 3.5 M NaBr electrolyte.

Fig. 5 Comparison of leakage current profiles for EDLCs with the modified PVA gel electrolyte and 3.5 M NaBr electrolyte.

Fig. 6 Comparison of self-discharge profiles for EDLCs with the modified PVA gel electrolyte and 3.5 M NaBr electrolyte.

る値を示し、交流インピーダンス測定の結果と一致した。また、Fig. 4では種々の電流密度を適用していることから、両系のレート特性を比較できるが、ゲル系電解液系ともほとん

Fig. 7 Charge/discharge curves for the EDLC with the modified PVA gel electrolyte.

Fig. 8 Long-term charge/discharge capacitance for EDLC with the modified PVA gel electrolyte.

ど同一のレート特性を示しており、ゲル系であってもレート特性は極めて良好である。

ゲル電解質と3.5 M NaBr電解液を適用したEDLCのリーク電流測定結果及び自己放電測定結果をそれぞれFig. 5, Fig. 6に示す。ゲル系と溶液系を比較すると、ゲル系の方が少ないリーク電流の値を示した。さらに、自己放電測定においても30時間経過時の保持電圧はゲル系が0.58 V、溶液系が0.54 Vでゲル系の方が電圧保持の割合が高かった。

最近、電解質としてNaBr電解液を適用したEDLCを長期間充放電することによって放電容量が増大することが報告されている¹⁰⁾。Fig. 7にゲル電解質を適用したEDLCの長期充放電測定における充放電曲線の変化を示す。サイクルを重ねることにより、僅かずつではあるが高電圧側の傾きが緩やかになって充放電時間が延び容量が増大している。サイクル効率はほぼ100%を示しており、増加した容量は可逆容量であることから充放電曲線の傾きの変化はCross-linked PVAの分解によるものではないと言える。Fig. 8にゲル電解質を適用したEDLCの長期充放電測定における放電容量を示す。長期の充放電を行うことにより5000サイクルで約5 F g⁻¹の放

電容量の増加が見られた。このことから、電解質塩にNaBrを用いたEDLCにおける容量増加の効果は溶液系の場合と同様にゲル電解質の場合にも有効であると言える。また、さらにサイクルを重ねることにより、さらなる容量の増大が期待される。

3.2 Cross-linked PVA-KOH-H₂Oゲル電解質を適用したEDLCの電気化学的挙動

得られたゲル電解質はほぼ無色透明で自立性を持ち非常に柔軟性に優れていた。また、このゲル電解質はCross-linked PVA : KOH : H₂O = 5 : 44 : 51の組成を持ち、室温で $6.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の値の伝導率を示した。

ゲル電解質と比較として10 M KOH電解液を適用したEDLCの交流インピーダンス測定から得られたNyquistプロットをFig. 9に示す。ゲル系と溶液系の両方で典型的な挙動を描いており、このデータから計算された容量はゲル系が 165 F g^{-1} 、溶液系が 160 F g^{-1} でゲル電解質を適用したEDLCの方が溶液系よりも上回る容量を示した。

Fig. 10にゲル電解質と比較として10 M KOH電解液を適用したEDLCの定電流充放電測定の結果を示す。ゲル系EDLCの放電容量は初期サイクルで約 210 F g^{-1} で若干ではあるものの溶液系を上回る値を示し、やはり交流インピーダンス測定の結果と一致した。また、種々の電流密度による放電容量変化、すなわちレート特性を見ると、ゲル系溶液系とも電流密度を増加させてもほとんど容量は低下しておらず、ゲル系の優れたレート特性が明らかとなった。Fig. 11に5

mA cm^{-2} の電流密度における充放電曲線を示すが、これを見てもゲル系と溶液系とも大きなIRドロップが無く、キャパシタに典型的な充放電プロファイルを示している。

ゲル電解質と10 M KOH電解液を適用したEDLCのリーク電流測定結果をFig. 12に示す。3時間経過時のリーク電流はゲル系が 0.25 mA 、溶液系が 0.45 mA でゲル系がリーク電流特性に優れる結果となった。またFig. 13に自己放電測定を行った結果を示す。30時間経過時の保持電圧はゲル系が 0.44 V 、溶液系が 0.25 V でゲル電解質を適用したEDLCでは自己放電が抑制されることがわかった。

以上の本研究で検討した2種のゲル電解質について、共通する重要事項を挙げると、まず、本研究ではどちらのゲル電解質においても、類似した成分を持つ水溶液系よりも高容量特性を示した。ゲル系が対応する溶液系より容量が若干上回る例は、2000年以降いくつか報告がなされている状況で、その機構についても解明が試みられつつあり、将来型のキャパシタを設計する上でも興味深い現象である^{8, 11, 12}。

また、一般的に安価であるが架橋で結晶化度が非常に高くなるPVAはゲル電解質に適さず、特に強アルカリによりホウ酸架橋が促進されるため、KOH存在下でのゲル電解質調製は事実上不可能であった。しかしながら本研究で用いた変性PVAは中性電解質とのマッチングはもちろん、強アルカ

Fig. 9 Comparison of AC impedance plots for EDLCs with the modified alkaline PVA gel electrolyte and 10 M KOH electrolyte.

Fig. 10 Comparison of discharge capacitances for EDLCs with the modified alkaline PVA gel electrolyte and 10 M KOH electrolyte.

Fig. 11 Charge/discharge curves for the EDLC with the modified alkaline PVA gel electrolyte and 10 M KOH electrolyte.

Fig. 12 Comparison of leakage current profiles for EDLCs with the modified alkaline PVA gel electrolyte and 10 M KOH electrolyte.

Fig. 13 Comparison of self-discharge profiles for EDLCs with the modified alkaline PVA gel electrolyte and 10 M KOH electrolyte.

り含有条件でも柔軟な性質を維持し、対応する水溶液系との比較においても劣る性能は観測されず、放電容量、リーク電流特性、電圧保持特性（自己放電抑制）の全てについて、対応する液体系よりむしろ優れた性質を示すことが明らかとなった。

高分子マトリックスの設計を大幅に変えることで性能向上を可能にする研究例は数多いが、このように本来は全く不適である材料の局部的構造を変更するだけで好適な材料に変更可能な場合もあり、ここで見られたように実際に高性能なデバイス特性を与えることは興味深い。

4 結 論

本研究ではポリマーマトリックスとしての直鎖型PVAに替わる材料として、側鎖に水酸基を導入した変性PVAと電解質塩としてのNaBrまたはKOHを用いたゲル電解質を調製し、電気二重層キャパシタ用電解質に適用した場合の性能を評価した。側鎖に水酸基を導入した変性PVAは直鎖型PVAと比較して局所的な架橋を抑制し、均一な電解質膜の

調製を可能にした。電解質塩にNaBrを適用したゲル系EDLCを長期間充放電することにより溶液系と同様に放電容量の増加が見られた。電解質塩としてNaBrならびにKOHを用いたゲル系EDLCは共に溶液系EDLCよりも高い容量を示し、優れたリーク電流および電圧保持特性を持っていることが明らかになった。これらの結果から、Cross-linked PVA-NaBr-H₂Oゲル電解質およびCross-linked PVA-KOH-H₂Oゲル電解質の両者ともEDLCに適用可能な電解質として期待できる。

謝 辞

本研究は文部科学省産学連携研究推進事業の援助により行ったものであり謝意を表する。

文 献

- 1) Y. Matsuda, M. Morita, M. Ishikawa, and M. Ihara, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 109 (1993).
- 2) A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld, and J. P. Ferraris, *Electrochim. Acta*, **39**, 273 (1994).
- 3) M. Ishikawa, M. Ihara, M. Morita, and Y. Matsuda, *Electrochim. Acta*, **40**, 2217 (1995).
- 4) X. Liu and T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3982 (1996).
- 5) Y. Matsuda, K. Inoue, H. Takeuchi, and Y. Okuhama, *Solid State Ionics*, **113-115**, 103 (1998).
- 6) T. Osaka, X. Liu, M. Nojima, and T. Momma, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1724 (1999).
- 7) A. Lewandowski, M. Zajder, E. Frackowiak, and F. Béguin, *Electrochim. Acta*, **46**, 2777 (2001).
- 8) S. Nohara, H. Wada, N. Furukawa, H. Inoue, M. Morita, and C. Iwakura, *Electrochim. Acta*, **48**, 749 (2003).
- 9) 石川正司, 渋谷光夫, 公開特許公報, 7007-67352 (2007).
- 10) T. Shimooka, S. Yamazaki, T. Sugimoto, T. Jyozuka, H. Teraishi, Y. Nagao, H. Oda, Y. Matsuda, and M. Ishikawa, *Electrochemistry*, **75**, 273 (2007) [In Japanese].
- 11) M. Ishikawa, T. Kitano, N. Katada, and M. Morita, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **575**, 423 (2000).
- 12) M. Morita, T. Kaigaishi, N. Yoshimoto, M. Egashira, and T. Aida, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A386 (2006).