新規多孔質金属材料を用いた高エネルギー密度 EDLC の開発

小 林 直 哉¹ 佐久本孟朗² 森 重 幸² 緒 方 裕 樹²
朴 基 哲³ 竹 内 健 司⁴ 遠 藤 守 信⁴

¹株式会社サムスン横浜研究所

²信州大学工学部電気電子工学科

³東京工業大学

⁴信州大学工学部カーボン科学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 77, No. 2 (2013), pp. 51–54
© 2013 The Japan Institute of Metals
LETTERS TO THE EDITOR

Development of a High Energy-Density EDLC Using a New Porous Metal Material

Naoya Kobayashi¹, Takeaki Sakumoto², Shigeyuki Mori², Hiroki Ogata²,
Ki Chul Park³, Kenji Takeuchi⁴ and Morinobu Endo⁴

¹Samsung Yokohama Research Institute Co., Ltd., Yokohama 230-0027

²Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano 380-8553

³Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152-8550

⁴Institute of Carbon Science and Technology (ICST), Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano 380-8553

A porous Ni electrode material for electric double layer capacitors was prepared from a commercially available Ni–Al alloy through an alkali-leaching process. The mesoporosity and metallic character of porous Ni have found to contribute to the development of higher capacitance per surface areas and superior rate performance, compared with the conventional microporous activated carbons. In an ionic-liquid electrolyte, furthermore, porous Ni has showed higher capacitance than that of microporous activated carbon, despite the specific surface area of the porous Ni was two orders of magnitude lower than that of activated carbon.

(Received September 4, 2012; Accepted November 21, 2012; Published February 1, 2013)

Keywords: electric double-layer capacitor (EDLC), porous metal electrode, capacitance, cyclic voltammetry

1. 緒 言

地球環境やエネルギー資源問題の観点から、電動自動車あるいは、太陽電池や風力発電等の蓄電技術が注目されている。これらの蓄電技術には、従来の民生機器用電池に比べて要求特性は多い。電気二重層キャパシタ (EDLC) は電池に比べて急速充電、作動温度範囲、寿命、安全性等で優れており、エネルギー密度を向上できれば、その応用範囲は広い。

我々は、EDLC の特徴を維持したままでエネルギー密度を高めることを目的に、従来の活性炭に代わる新規材料としてメソ孔を有する多孔質金属材料に着目した。具体的には、①溶媒和した電解質イオン径よりも大きなメソ孔主体によって容量発現の有効面積の増大、②高密度の金属を用いることで、低密度の活性炭では実現が難しい体積当たりの静電容量の増大を図ることである。本報では、多孔質金属材料を用いて活性炭以上の面積当たりの静電容量を達成したので報告する。

2. 実 験

本研究対象の多孔質金属材料に関しては、日興リカ㈱製

NiAl (50 : 50 mass%) 合金 R20 を用い、65℃ の 20 mass% NaOH 溶液中に 3 時間浸した後 pH 7 になるまで洗浄し、続けて室温下で真空乾燥したものを Ar グローブボックス中で取り出すことで得た。

多孔質金属材料の細孔径分布および比表面積に関しては、Micrometrics 製 ASAP2020 で測定した。

電気化学特性評価に関しては下記の条件で行った。電極材料、カーボンブラック、PTFE を 90 : 5 : 5 mass% の組成で、メノー乳鉢で混合し、錠剤成形機でペレットとしたものを作用極と対極とした。電解液には富山薬品工業㈱製 1 mol/L TEA-BF₄ (tetraethyl ammonium tetrafluoroborate) / PC (propylene carbonate)、広栄化学工業㈱イオン液体 IL-IM1 (EMIIm-BF₄ (1-ethyl-3-methyl-imidazorium tetrafluoroborate)) を用いた。参照極には Ag ワイヤーを用いた。CV (cyclic voltammetry) 特性を、BioLogic 社製 VSP を用いて行った。その際の電位掃引速度は、100 ~ 1 mV · s⁻¹、掃引範囲は -1.25 ~ 1.25 V で評価した。また、比較としてクラレケミカル㈱製活性炭 RP-15, RP-20, YP-17、関西熱化学㈱製 MSP-20 を用いた。なお、静電容量の比較には 3 極 CV 測定結果を用いた。

3. 結果と考察

3.1 有機電解液での検討結果

合成した多孔質 Ni と 4 種類の活性炭に関して測定した比表面積や細孔容積等の結果を Table 1 に示した. この表より, 4 種類の活性炭がミクロ孔主体(MSP-20 : 15.3%, RP-15 : 15.9%, RP-20 : 18.9%, YP-1 : 28%)でメソ孔が少なかったのに対して, 多孔質 Ni はメソ孔が主体で 92.5% を占める材料であることがわかる. また, 細孔径分布測定結果より, この多孔質 Ni は 3~20 nm にピークを持っていた.

多孔質 Ni (pNi-7) および 4 種類の活性炭に関して, TEA-BF₄/PC を用いて 3 極 CV 測定した結果を Table 2 および Fig. 1 に示した. 多孔質 Ni の 1 mV·s⁻¹での体積当たりの静電容量は 31.9 F·cm⁻³であった. この容量は, 後述の Fig. 2 に観られるように, レドックス電流ピークに由来する疑似容量を含む値である. 比較用の活性炭では, MSP-20 が 78.0 F·cm⁻³, RP-15 が 61.7 F·cm⁻³, RP-20 が 40.3 F·cm⁻³, YP-17 が 57.9 F·cm⁻³であった.

しかし, Table 1 で示したように両者の比表面積の間には 2 桁もの差があり, 面積当たりの静電容量で比較した場合, Table 2 に示したように活性炭の 3.6~6.6 μF·cm⁻² (MSP-20 : 6.6 μF·cm⁻², YP-17 : 6.4 μF·cm⁻², RP-15 : 5.5 μF·cm⁻², RP-20 : 3.6 μF·cm⁻²)に対して, 多孔質 Ni の場合はレドックス反応ピークが認められなくなった 20 mV·s⁻¹における面積当たりの静電容量, すなわち, 疑似容量を除いて算出した値は 10.2 μF·cm⁻²と, 活性炭よりも大きな値を示した. この結果は, 電解質イオン径よりも大きな細孔を維持しつつ多孔質 Ni の比表面積をより大きくすることができれば, 更なる体積当たりの静電容量の増大が可能であることを示唆している.

活性炭に比べて面積当たりの静電容量が増大した理由に関しては, 下記の二つが考えられる.

Table 1 Pore characteristics of porous Ni (pNi-7) and activated carbon MSP-20.

Sample	$S_{\text{BET}}^{\ast 1}$ /m ² ·g ⁻¹	$V_{\text{Total}}^{\ast 2}$ /cm ³ ·g ⁻¹	$V_{\text{micro}}^{\ast 3}$ /cm ³ ·g ⁻¹	$V_{\text{meso}}^{\ast 4}$ /cm ³ ·g ⁻¹	$V_{\text{meso}}/V_{\text{total}}^{\ast 5}$ (%)	Avg. PD ^{*5} /nm
pNi-7	43.1	0.0636	0.00480	0.0588	92.5	7.20
MSP-20	2370	1.009	0.855	0.154	15.3	1.70
RP-15	1607	0.637	0.536	0.101	15.9	1.67
RP-20	1870	0.792	0.642	0.150	18.9	1.79
YP-17	1508	0.628	0.452	0.176	28.0	1.89

*1 BET specific surface area, *2 DFT total pore volume, *3 DFT micropore volume, *4 DFT mesopore volume, *5 Average pore diameter

Table 2 Capacitance of porous Ni (pNi-7) and activated carbons in case of TEA-BF₄/PC.

Sample	S_{BET} /m ² ·g ⁻¹	Volumetric capacitance /F·cm ⁻³	Capacitance via area /μF·cm ⁻²	Sweep rate /mV·s ⁻¹
pNi-7	43.1	31.9	—	1
		10.0	10.2	20
MSP-20	2370	78.0	6.6	1
RP-15	1607	61.7	5.5	1
RP-20	1870	40.3	3.6	1
YP-17	1508	57.9	6.4	1

一つ目は, 電解質イオンは溶媒和しており, そのサイズは 4 分子溶媒和で, Table 3 に示したようにカー・バリネロ法で算出した TEA⁺ が 1.96 nm, BF₄⁻ が 1.71 nm である¹⁾. 活性炭の場合, これらの溶媒和イオンサイズが活性炭を構成する平均細孔径(MSP-20 : 1.7 nm, RP-15 : 1.67 nm, RP-20 : 1.79 nm, YP-17 : 1.89 nm (Table 1))と同等か, それ以上であることから, 電解質イオンが吸着して電気二重層形成を行うための細孔利用率(表面積の利用率)が低下すると考えられる²⁾. 一方, 多孔質 Ni の場合は上述のように溶媒和イオンよりも大きなメソ孔(平均細孔径 7.2 nm (Table 1))から形成されているため, 活性炭に比べて効率的に多くの電解質イオンが細孔に吸着されたためと考えられる.

二つ目は, 多孔質 Ni は金属であるために電荷密度が高く, 電解質イオンを引き付ける力が活性炭よりも強く吸着量が増大したものとする. これは黒鉛基底面の静電容量が低くなるのに対してエッジ面では静電容量が高くなる³⁻⁵⁾現象と同様の効果と考えられる. すなわち, 半導体的であり電荷

Fig. 1 Effect of potential sweep rate on porous Ni (pNi-7) and activated carbons.

(a) Porous Ni (pNi-7)

(b) Activated carbon (MSP-20)

Fig. 2 Effect of electrolytes on CV profiles of porous Ni (pNi-7) and activated carbon (MSP-20).

Table 3 Ion diameter of electrolyte ion.

	Ion diameter ^{*1} /nm
TEA ⁺	0.67
TEA ⁺ -solvation	1.96
EMIm ⁺	0.57
BF ₄ ⁻	0.46
BF ₄ ⁻ -solvation	1.71

^{*1} Diameter was calculated by Car-Parrinello method

密度が低い黒鉛基底面に対し、金属的と言えるエッジ面の高い電荷密度がその高い容量発現に寄与していると考え^{6,7)}。

また、Fig. 1 より $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ に対する $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の体積当たりの静電容量を比較すると、MSP-20 と YP-17 が 5.7%，RP-15 が 1.4%，RP-20 が 0.26% に対して、多孔質 Ni は 28.1% と活性炭に比べて 4.9 倍以上の容量維持特性を示した。溶媒和とイオンサイズに近い細孔径を有するミクロ孔主体の活性炭では、電解質イオンの吸脱着に伴う移動抵抗が大きい⁸⁾ ために速い電位掃引に追従できず、結果として体積当たりの静電容量の大幅な低下を招く。これに対し、メソ孔からなる多孔質 Ni の場合は溶媒和した電解質イオンよりも大きなメソ孔から構成されるために、電解質イオンの移動抵抗が小さい²⁾ ことがその充放電速度性能に大きく寄与しているものと考えられる。

3.2 イオン液体での検討結果

電解質イオンサイズの影響を調べるために、溶媒和の影響がないイオン液体を用いて多孔質 Ni および活性炭 MSP-20 に関して 3 極 CV 特性評価を行い、Fig. 2 に示した。3 極 CV 評価は、電位掃引時の酸化還元電流プロファイルから電解質イオンの吸脱着による電気二重層容量算出と同時に、電解質と材料との化学反応(レドックス反応)の有無、耐電圧特性を知る目的で行った。

イオン液体 IL-IM1 の場合には、Table 4 に示したように体積当たりの静電容量が $67.4 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、面積当たりの静電容量が $16.6 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ となり、TEA-BF₄/PC の場合 ($31.9 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$, $10.2 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) に比べて大幅に増大させることができた。

また、電位掃引速度依存性能に関して Fig. 3 に示した。 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ に対する $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の体積当たりの静電容量は、イオン液体 IL-IM1 の場合は 11.2% で、TEA-BF₄/PC の場合 (28.1%) の方が優れていた。これはイオン液体の粘性が高いことが影響しているものと思われる。しかし活性炭に比べると優位性があり、イオン液体においても電解質イオン径よりも大きな多孔質 Ni の細孔が電解質イオンの吸脱着反応に対して有効に働いていることがわかった。

CV 曲線に関して見ると、 0.8 V 付近の酸化ピークは両者共にほぼ同じ位置に現れ、また活性炭でも現れることから、両者で共通のアニオンである BF₄⁻ の吸着によるものと思われる。電流のピーク値が大きくなったのは、Table 3 に示したようにイオン液体の場合はそれ単独で用いたので、カチオン (EMIm⁺ : 0.57 nm)、アニオン (BF₄⁻ : 0.46 nm) 共に溶媒和の影響がないためにイオン径が有機電解液の場合に比べて小さくなるために、吸着できるイオンの総量が増えた結果

Table 4 Capacitance on ionic liquid (IL-IM1) and organic electrolyte (TEA-BF₄/PC).

Electrolyte	Volumetric capacitance / $\text{F} \cdot \text{cm}^{-3}$	Capacitance via area / $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	Sweep rate / $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$
TEA-BF ₄ /PC	31.9	—	1
	10.0	10.2	20
IL-IM1	67.4	—	1
	16.8	16.6	20

Fig. 3 Effect of potential sweep rate on ionic liquid (IL-IM1) and organic electrolyte (TEA-BF₄/PC).

と推察している。また、イオン液体の場合には -0.2 V 付近にピークが現れているが、詳細は解析中でまだ不明である。還元側では、両者のカチオン種が異なるために挙動が異なる以外に、溶媒和していないイオン液体が多孔質 Ni の細孔表面により多く吸着できた結果と思われる。

一方、活性炭の場合はイオン液体で $79.3 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $7.0 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ となり TEA-BF₄/PC の場合 ($78.0 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$, $6.6 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) と同等の結果で、多孔質 Ni の場合のような特性向上は見せなかった。CV プロファイルに関しては電解質の種類に関係なく、ほぼ同様の結果であった。

イオン液体では対イオン間の相互作用が強いと考えられるため、電気二重層容量は細孔内に満たされたイオン液体が電圧印加によって再配列することにより発現すると考えられる。そのため、細孔内が予めイオン液体で満たされる必要があるが、イオン対のサイズ [EMIm⁺ (0.57 nm) と BF₄⁻ (0.46 nm)] からすると活性炭の 1 nm 以下のミクロ孔へのイオン液体の挿入は困難である。その結果、細孔利用率は TEA-BF₄/PC 電解液と同等程度でしかなく、静電容量の大幅な増加には至らなかったと考えられる。

本研究対象の多孔質 Ni はメソ孔主体の材料であるため、電解質イオンの大きさや構造の違いが容量に明確に現れやすいと言える。したがって、電解質の幅広い影響も今後検討予定である。

4. 結 論

メソ孔が主体の多孔質 Ni は、活性炭に比べて下記の優れた特徴を持つ材料であることを明らかにした。

(1) 面積当たりの静電容量を活性炭に比べて 1.5~2.8 倍向上。

(2) $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ に対する $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の体積当たりの静電容量(掃引速度依存特性)を活性炭に比べて 4.9 倍以上向上.

(3) 電解質にイオン液体を用いることで, 有機電解液 (TEA-BF₄/PC) に比べて静電容量を 2 倍以上に向上.

多孔質 Ni 材料は, 母合金材料の検討等により比表面積を更に増大させられる余地があり, 活性炭以上の体積当たりの静電容量実現の可能性は十分に考えられる. また, 電解質イオンサイズと細孔サイズのマッチングや電位窓の拡大により, 更に大きなエネルギー密度を持つ EDLC を実現する高い潜在性を持つ材料であると考ええる.

文 献

- 1) M. Endo, Y. J. Kim, H. Ohta, K. Ishii, T. Inoue, T. Hayashi, Y. Nishimura, T. Maeda and M. S. Dresselhaus: Carbon **40**(2002) 2613-2626.
- 2) S. Shiraishi, H. Kurihara and A. Oya: Carbon Sci. **1**(2001) 133-137.
- 3) J. P. Randin and E. Yeager: Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **58**(1975) 313-322.
- 4) R. J. Rice and R. L. McCreery: Anal. Chem. **61**(1989) 1637-1641.
- 5) M. T. McDermott, C. A. McDermott and R. L. McCreery: Anal. Chem. **65**(1993) 937-944.
- 6) J. P. Randin and E. Yeager: Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **36**(1972) 257-276.
- 7) D. Qu: J. Power Sources **109**(2002) 403-411.
- 8) H.-Y. Liu, K.-P. Wang and H. Teng: Carbon **43**(2005) 559-566.