

氏名	ときた まさひろ 錫田 真広
授与学位	博士(工学)
学位記番号	理工博甲第689号
学位授与年月日	平成28年3月17日
学位授与の要件	学位規則第4条1項
研究科, 専攻の名称	理工学研究科(博士後期課程) 物質工学系専攻
学位論文題目	Studies on Performance Enhancement of Electric Double-Layer Capacitors Using Organic Electrolyte Solutions
論文審査委員	主査 山口大学 教授 森田 昌行 山口大学 教授 中山 雅晴 山口大学 教授 比嘉 充 山口大学 准教授 藤井 健太 山口大学 准教授 吉本 信子

【学位論文内容の要旨】

Electric Double-Layer Capacitor (EDLC) has been recognized as an efficient energy storage device based on the electric double-layer formation at the electrode/electrolyte interface. Its energy storage mechanism leads to unique properties of EDLC such as higher energy density than conventional capacitors, much higher power density than common secondary (rechargeable) batteries, and extremely longer cycle life (~100,000 cycles). However, specific energy (Wh kg^{-1}) or energy density (Wh m^{-3}) of EDLC is generally much lower than those of rechargeable batteries in which faradaic processes are utilized. In order to increase the storable electric energy, enhancing the specific capacitance and/or extending the operation cell voltage are practically efficient to realize higher-performance EDLCs.

Typical EDLC cells are constructed by activated carbon (AC) as the main active electrode materials due to their high specific surface area ($\sim 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), and organic electrolyte solutions, eg., tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEABF_4) dissolved in propylene carbonate (PC) with around 1 mol dm^{-3} concentration. Activated carbon for the electrode material has a complex pore structure on the surface, and there are many non-contributed parts to the capacitance. Furthermore, for such the electrode/electrolyte system, cycling stability becomes lowered when the cycles are done under higher voltage than ca. 2.7 V, especially under elevated temperature conditions.

In this work, to increase the energy density (or specific energy) of EDLC, carbon materials with controlled nano-structures have been prepared, in which efficient capacitance enhancement would be expected, and the degradation phenomena under the high-voltage cycling were examined from the viewpoints of both contributions of nano-structure of electrode material and the electrolyte components.

Chapter 1 describes the general introduction including the motivation of the work.

In Chapter 2, porous carbon with a uniform nano-structure was newly prepared, and then made composites with fibrous nano-carbons with highly conductive networks to obtain higher capacitance and power performances. The uniform pore structure created by a soft-template method can be reproduced on the nano-carbon substrate by choosing such preparation conditions as carbonization atmosphere, composition ratio, and the substrate carbon. The capacitor performance of the cell using VGCF/MC electrodes in a symmetric configuration depended much on the pore structure of the composite; that is, the composite having mesopores of ca. 3.8 nm diameter provides similar double-layer capacitance as the electrode consisting of smooth surface CNT.

In chapter 3, influences of the surface structure of carbon material on the degradation behavior of EDLC were investigated. Amorphous fibrous nano-carbon (BCNF) with specific surface area of $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and oxygen-containing functional groups was prepared from biomass cellulose. The influence of the graphitic structure of the carbon on the aging process was examined by comparing the aging behavior of the cell consisting of BCNF with that observed in the cell using VGCF. Amorphous BCNF provided similar capacitance per unit surface area to VGCF, regardless the different surface structure. On accelerating aging test using constant voltage (3.5 V) floating at higher temperature, BCNF showed significant degradation in the cell capacitance due to decreasing the effective surface area accompanied by the deposition of decomposed product. In contrast, the VGCF electrode provided the capacitance increase with aging because of the increase in the surface area by an etching effect.

In chapter 4, influences of the pore structure of high surface area carbon electrode were focused on the aging behavior of EDLC, especially on the capacitance and rate capability. Carbon materials having different nano-structures were obtained by simple carbonization of α -cyclodextrin with different heating conditions: CyDC10 (heating rate; 10 K min^{-1}) had larger particle size with significant ratio of micropore portion and CyDC50 (heating rate; 50 K min^{-1}) had smaller particle size with higher ratio of mesopore volume. The rate capability of the double-layer capacitance depended on the nano-structures of the α -cyclodextrin-derived carbons. The accelerated aging tests using server cycling conditions showed that CyDC50 having higher mesopore volume ratio leads to significant degradation in the cell capacitance, compared with that of CyDC10. The AC impedance results after the accelerated aging tests suggested that the differences in the decomposition process of the electrolyte components were responsible for such degradation processes.

Chapter 5 describes influences of the electrolyte solution components on the degradation behavior of EDLCs, which were examined under high-temperature and high-voltage conditions. With respect to the electrolyte solvents, AN, PC and EC+DMC (1:1 by volume) mixture were compared each other. The cell using AN solvent showed significant degradation at the positive electrode side. On the other hand, the carbonate-based cells (PC and EC+DMC) revealed the degradation degraded at the negative electrode side. Effects of the electrolytic salts on the degradation of the EDLC performance were also estimated. The cell using LiBF_4 , in which lower rest potentials for charging were observed, showed faster

degradation reaction than the cell using TEABF₄ salt.

Conclusion of the work is described in Chapter 6. Nano-structure of the carbon materials affected not only the main performances, but also the degradation processes (aging behavior) of EDLC devices. The electrolyte components also influenced the degradation behavior, and the carbonate-based cells could be expected for designing the much stable cells under the high-voltage and high-temperature by using the electrolyte salts with proper interactions with the carbon surface.

【論文審査結果の要旨】

電気二重層キャパシタ (EDLC) は、電極と電解質の界面に形成される電気二重層を利用した蓄電デバイスであり、これまでさまざまな用途で実用されてきたが、その用途拡大に伴い、より高いエネルギー密度 (比エネルギー: Wh/kg) が求められるようになってきた。EDLC の蓄積エネルギー密度は電極の比容量と作動電圧に依存する。本研究では、有機溶媒電解質を用いる EDLC において、電極容量の改善をめざした材料開発と高電圧化に伴うセル性能の劣化挙動の解析を行い、高エネルギー密度化および高性能化のための材料設計指針を得ることを目的とした。

第 1 章は序論で、研究の背景と EDLC の材料科学を概説し、研究目的を記述している。

第 2 章では炭素ベースの電極の高容量化を図るために、繊維状炭素とメソ細孔炭素を複合化した新しい材料を合成し、そのキャパシタ性能を評価した。キャパシタの特長である高速充放電に対応するには電子とイオンが高速に移動する構造が必要であり、高い比容量を得るには高い比表面積をもつ細孔構造が適している。これらの要素はトレード・オフ関係にあるため、本研究では最適な構造を設計するために、繊維状炭素 (気相成長炭素繊維: VGCF) とメソ細孔炭素 (MPC) を一段階で複合化する方法を考案し、その調製条件を検討した。得られた複合物のキャパシタ特性を評価し、構造設計の妥当性を検証した。

第 3 章と第 4 章では、それぞれ特徴的な構造をもつモデル炭素材料を調製し、高作動電圧下での劣化挙動を調査検討した。第 3 章では表面の結晶性が異なる 2 種類の繊維状炭素、すなわちバイオマスの焼成によって調製した非晶質構造のカーボンナノファイバー (BCNF) と、表面が発達したグラフェン構造から成る VGCF について、高電圧サイクルにおける劣化挙動を比較検討した。前者では、高印加電圧下での電気化学反応によりナノファイバー表面に電解液分解生成物が蓄積し、電極比容量がサイクル初期から漸減する。これに対し、後者ではサイクル初期にアノード酸化により表面のグラフェン構造が一部破壊され、比表面積が増加するためいったん容量が増加し、その後、表面の活性が低下するという、異なる劣化挙動を示した。炭素繊維の表面構造がキャパシタ劣化挙動に大きな影響を与えることを見出した。

第 4 章では、異なる比表面積と細孔構造を持つ α -シクロデキストリン由来の炭素 (CyDC) を調製し、その高電圧サイクル特性を比較した。 α -シクロデキストリンを炭化する際の昇温速度を制御することでマイクロ孔主体の炭素とメソ孔が発達した炭素の調製が可能で、それぞれが異なるサイクル劣化挙動を示すことを見出した。この現象は、細孔内への電解液イオンのアクセス特性が異なるためであり、これによって、高電圧下でのサイクル劣化挙動も異なることが判明した。

第 5 章では、市販キャパシタに用いられている高比表面積炭素材料を用いて、高電圧作動下でのキャパシタ性能劣化挙動に及ぼす電解液組成の影響を調べた。電解質塩としてリチウム塩とテトラアルキルアンモニウム塩を用いた場合を比較したところ、前者では正・負両電極の静止電位がそれぞれ卑側にシフトするために、負極側での分解反応が促進されることがわかった。一方、電解液溶媒に関し

ては、アルキルカーボネートとアセトニトリルの比較を行い、作動電圧を変化させたときの劣化挙動が異なることを明らかにした。劣化後の電極表面の観察とセル再構成試験の結果から、高電圧下のサイクルでは、カーボネート系電解液では負極側が、アセトニトリル電解液では正極側での副反応がサイクル劣化挙動の主要因であることを明らかにした。

第6章では研究全体を総括し、高エネルギー密度キャパシタを設計するための材料開発に関する指針を記述している。

公聴会には、学内および学外からおおよそ30名の参加者があった。

公聴会における主な質問は、1) 新規炭素材料の調製条件と構造制御の関係、2) 電極細孔構造とイオンアクセスの相関性、3) 高作動電圧下での劣化機構の詳細とその妥当性、4) 電解質溶液の組成依存性の詳細、5) 電極構成の際に使用する結着剤の影響、6) 実用デバイスでの改善効果の見通しなど、学術および技術の両面から多岐にわたる内容であった。いずれの質問に対しても発表者からの確かな回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士(工学)の論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。

(関連論文 計3編, 参考論文 計2編)

1. Minato Egashira, Mizue Itoh, Masahiro Tokita, Nobuko Yoshimoto, Masayuki Morita, "Preparation and Capacitor Performance of Composites Based on Mesoporous Carbon /Nanofibrous Carbons", *TANSO*, Vol. 246, pp. 6-10 (2011).
2. Masahiro Tokita, Minato Egashira, Nobuko Yoshimoto, Masayuki Morita, "The Influence of Graphitic Structure of Carbon Electrode on Aging Behavior of Electric Double Layer Capacitor", *Electrochemistry*, Vol. 80, No. 10, pp. 752-754 (2012).
3. Masahiro Tokita, Minato Egashira, Nobuko Yoshimoto, Masayuki Morita, "Capacitor Properties of Carbon Electrodes Derived from α -Cyclodextrin", *Electrochemistry*, Vol. 81, No. 10, pp. 804-807 (2013).