

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05596

研究課題名(和文) 燃料電池用アニオン導電性高分子電解質膜を用いた革新的電気化学キャパシタの創製

研究課題名(英文) Creation of Innovative Electrochemical Capacitors Using Anion Exchange Membrane as Polymer Electrolyte for Use in Fuel Cells

研究代表者

野原 慎士 (Nohara, Shinji)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：40326278

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池用アニオン導電性高分子電解質膜を用いた革新的な電気化学キャパシタの構築を目的として、電解質膜の膜厚や活性炭電極との界面構造が電気二重層キャパシタ(EDLC)セルの電気化学特性に及ぼす影響について検討した。その結果、膜厚20 μm の電解質膜を用いて電極/電解質界面構造を最適化することにより、KOH電解液を用いたセルよりも優れたレート特性および低減されたセル抵抗を有するEDLCセルの構築に成功した。さらに、この電解質膜は活性炭電極とMn-Ni酸化物固溶体電極から成る2.5V級非対称キャパシタにも適用可能であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、電気化学キャパシタの全固体化あるいは擬固体化といった研究分野の発展に寄与するだけでなく、燃料電池および電気化学キャパシタ(スーパーキャパシタ)の両分野において電解質や電極材料の選択肢が増え、これらの研究分野の発展を加速させることができる。このことは、将来のカーボンニュートラル社会の実現に向け、蓄電デバイスの高性能化、多様化にもつながり、その点で非常に大きな社会的意義を有している。

研究成果の概要(英文)：In order to create innovative electrochemical capacitors using anion exchange membrane as polymer electrolyte for use in fuel cells, we investigated effects of the membrane thickness and interface structure with activated carbon electrodes on electrochemical properties of the electric double layer capacitor (EDLC) cell. By optimizing thickness of electrolyte membrane and electrode/electrolyte interface structure, we succeeded in constructing an excellent EDLC cell with better rate-capability and lower cell resistance, compared with a cell using KOH solution. Furthermore, it was clarified that the electrolyte membrane had a good adaptability to a 2.5 V-class asymmetric capacitor composed of activated carbon and manganese-nickel oxide solid solution electrodes.

研究分野：電気化学

キーワード：電気化学キャパシタ アニオン導電性高分子電解質膜 電気二重層キャパシタ 活性炭電極 マンガン酸化物電極

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 電気化学キャパシタ(スーパーキャパシタともいう)の代表格である電気二重層キャパシタ(EDLC)は、電解質イオンの電極表面への物理的吸脱着によって、電気二重層を形成し、充放電が行われるため、二次電池に比べて高出力で、サイクル寿命が著しく長いといった特徴を有する。よって、EDLCは高出力電力貯蔵デバイスとして、従来の各種電子機器だけでなく、近年では二次電池や燃料電池と併用して電気自動車、ハイブリッド車、燃料電池車などの電源にも用いられ、そのニーズはますます高まる一方である。これまで、電解質として硫酸水溶液あるいは有機系電解液を用いたEDLCが製品化されているが、電解液の使用は漏液、ドライアウト、凍結などの問題を常に抱える。電解液を固体化(あるいはゲル化)することができれば、上記の問題が解消され、シール材の除去などによりキャパシタ全体の軽薄短小化、軽量化、柔軟性の向上、さらには安全性、信頼性の向上につながる。

(2) EDLCの固体化に関する研究は、これまで多量の水溶液を含むゲル電解質を中心に国内外で盛んに行われてきた。しかし、一般的にゲル電解質は機械的強度が乏しいため自立性の薄膜(厚さ数十 μm)にすることは困難であり、セパレータに含浸して使用する、あるいは電極間にスペーサを設けるなどの必要がある。また、このようなゲル電解質では高分子が大量の電解液を保持しているため、電解液の漏液、ドライアウト、凍結などはある程度は抑制されるが、限りがあると考えられる。よって、これらの問題を完全あるいは大幅に解消した全固体型EDLCを実現するには、高い電気伝導率と優れた機械的強度を併せ持つ、従来のゲル電解質とは異なるタイプの薄膜電解質膜を開発し、EDLCへの応用を検討することが必要不可欠である。

(3) 上記のことを背景に、研究代表者らは燃料電池分野で開発されているアニオン(OH⁻)導電性高分子電解質膜に着目し、これをEDLC等の電気化学キャパシタに応用するというこれまでにない新しい発想に至った。研究分担者である山梨大学の宮武教授らのグループでは近年、アルカリ形燃料電池用の電解質膜としてアニオン導電性高分子膜の研究開発を精力的に行い、最近、世界的にもトップクラスの電気伝導率 86.2 mS cm^{-1} (80℃水中)と優れた機械的強度および化学的安定性を有する新規な高分子膜QPAF-4(図1)の合成に成功し、ヒドラジンを用いたアルカリ形燃料電池での作動も実証されている[1]。

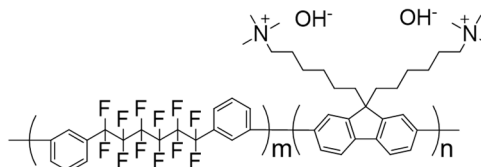


図1 アニオン導電性高分子 QPAF-4 の構造

(4) 一方で、金属酸化物や導電性高分子などを電極に用いたレドックスキャパシタの研究開発も近年盛んに行われている。これらはレドックス反応による擬似容量を利用するもので、EDLCに比べより一層の高容量化が期待できる。さらに、異なる種類の電極を組み合わせた非対称キャパシタの研究も盛んに行われ、作動電圧の拡大、さらには大幅な高エネルギー密度化が可能である。一例として、EDLC用活性炭電極とマンガン-ニッケル酸化物固溶体(Mn-Ni-O)電極を組み合わせた2.4V級の水系非対称キャパシタが報告されている[2]。燃料電池用高分子電解質膜の応用をEDLCだけでなく、金属酸化物等のレドックスキャパシタや非対称キャパシタにも広げることは、今後の高性能な全固体型電気化学キャパシタの実現に向け、非常に重要な指針が得られる可能性があり、さらに本研究分野の発展を加速させることが期待できる。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、まず、燃料電池用のアニオン導電性高分子電解質(QPAF-4)膜を用いて、これまでにない全く新しい系のEDLCを構築し、そのセル性能を電気化学的に評価し、さらにセル全体および電極/電解質界面の構造を最適化することにより、燃料電池用電解質膜のEDLCへの適用可能性を検討する。

(2) また、QPAF-4膜をEDLC用活性炭電極と擬似容量性Mn-Ni-O電極を組み合わせた高エネルギー密度水系非対称キャパシタに応用展開し、セル性能の評価、セル構造の最適化を図ることにより、高性能な全固体型電気化学キャパシタの実現に向けた設計指針を得る。

3. 研究の方法

(1) QPAF-4膜の作製とEDLCセルの構築

使用するQPAF-4膜(OH⁻型)は論文記載の方法[1]により合成した。イオン交換容量(IEC)が 2.0 meq. g^{-1} で膜厚が $10\sim 50\mu\text{m}$ の異なるQPAF-4膜を窒素雰囲気下で1M KOH水溶液(80℃)に48時間含浸することによりOH⁻型とし、その後、活性炭シート($1\times 1\text{ cm}^2$ 、日本ケミコン(株)製)から成る2枚の活性炭電極で挟み、開放型のEDLCセルを組み立てた。特性評価の前処理として、活性炭電極の細孔内に十分に電解液を満たし、より良好な電極/電解質界面を構築するために、

セルを室温で 1M KOH 水溶液中に浸漬し、減圧処理（5 分間）を施した。

(2) EDLC セルの電気化学特性評価

EDLC セルの評価は、まず参照極として酸化水銀 (Hg/Hg₀) 電極を使用し、サイクリックボルタメトリーを行った。また、定電流充放電試験において、EDLC セルの比容量、レート特性、クーロン効率、IR 損、サイクル特性などの評価を行った。比較のために、電解質として 1M KOH 水溶液を含浸したポリオレフィン不織布セパレータ（膜厚 120 μm、日本バイリーン(株)製）を用い、従来型の水溶液系セルを組み立て、同様の評価を行った。比容量 (F g⁻¹) はセルの容量を両極の活物質の合計質量で割った値とする。さらに、サイクル特性および自己放電特性は実用に近い密閉型コインセル（宝泉(株)製）を用いて評価した。いずれも室温で実施した。

(3) QPAF-4 膜の非対称キャパシタセルへの応用

2 価の Mn-Ni-O 電極を水熱合成法により論文記載の方法 [3] で作製した。QPAF-4 膜の前処理として、OH⁻型にした後、さらに 1M HCl 水溶液で Cl⁻型にし、そして最後に 1M LiCl 水溶液を含浸（それぞれ 80、48 時間）することで吸収させ、セルの構築に使用した。この系では金属酸化物電極を用いるため、QPAF-4 膜のみでは機械的強度の不足により短絡が生じたので、補強のため 1M LiCl 水溶液を含浸した上述のセパレータと重ねて、QPAF-4 膜（20 μm）側に Mn-Ni-O 正極を、セパレータ側に活性炭負極を配置し、非対称キャパシタセルを構築した。電気化学特性評価は EDLC と同様の方法で室温にて行った。

4. 研究成果

(1) EDLC セルの電気化学特性

図 2 に膜厚が異なる QPAF-4 膜（10~50 μm）を電解質として使用したときの活性炭電極のサイクリックボルタモグラムを示す。いずれの膜厚においても QPAF-4 膜を用いた場合、KOH 水溶液を用いたものと同様にキャパシタ特有の長方形型の波形が観測された。このことは、いずれの場合でも良好な電極 / 電解質界面が構築され、電極が EDLC として良好に作動していることを示し、QPAF-4 膜が EDLC に適用可能であることが初めて示唆された。また、膜厚が薄いほど電位折り返し時の電流応答に優れていることから、特にレート特性において水溶液系と同等かそれ以上の性能が期待できる。

構築したセルの充放電曲線（10 mA cm⁻²）を図 3 に示す。QPAF-4 膜を用いたセルでもキャパシタ特有の直線的な曲線が得られたことから、水溶液系のセルと同様にキャパシタとして良好に作動していることが示唆される。また、この電流密度では 10 および 20 μm の膜厚の QPAF-4 膜を用いた場合に特に充放電時間が長く、大きな比容量を有していることが明らかとなった。ちなみに、クーロン効率（充電電気量に対する放電電気量の比）を算出すると、この条件ではいずれの場合も 98%以上であったことから、QPAF-4 膜を用いた場合でもほぼ可逆的な充放電が行われていることがわかった。

充放電試験における電流密度に対して比容量をプロットしたレート特性を図 4 に示す。低電流密度では各セルとも近い比容量を示すが、QPAF-4 膜の厚さが薄くなるほど、電流密度の上昇に伴う比容量の低下が抑制される傾向にあり、厚さ 10 および 20 μm の場合に同程度の優れたレート特性を示した。さらに、水溶液系セルと比較してもこれらの膜では、レート特性が大きく向上していることが明らかとなった。

次に、セルの IR 損を調べた結果を図 5 に示す。IR 損は電流が瞬時に変化（ステップ）する際の電圧降下に相当し、ここでは充放電試験で充電から放電に切り替わる際に読み取った。R はセル全体のオーム抵抗を示すので、高出力が特徴の EDLC では最も重要な特性の一つである。この図では横軸が電流密度であるので、傾きが大きいものほどセル抵抗が大きい

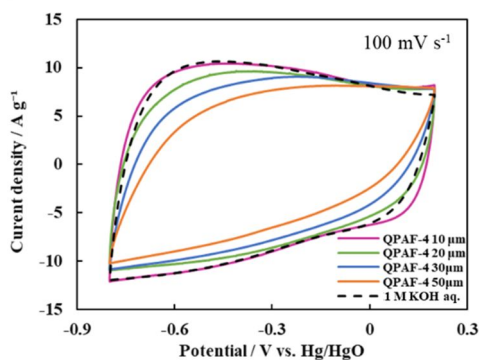


図 2 活性炭電極のサイクリックボルタモグラム

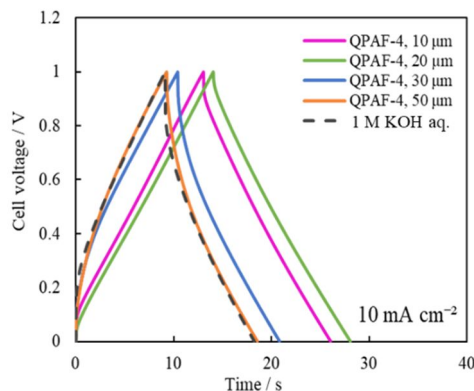


図 3 EDLC セルの充放電曲線

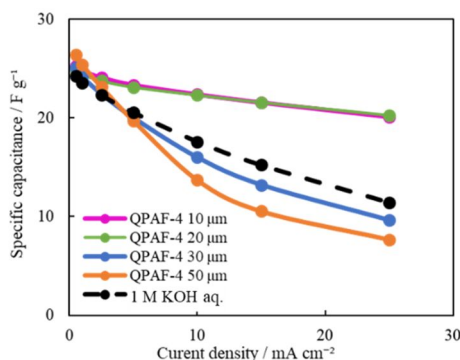


図 4 EDLC セルのレート特性

ことを示す。QPAF-4 膜は厚さが 30 μm 以下で水溶液系セルよりもセル抵抗が減少し、20 μm のときに最もセル抵抗が小さくなることを示している。セル抵抗の主要因の一つとして電解質自体の抵抗が考えられる。水溶液系セルでは短絡を防ぐため、厚さ 120 μm のセパレータを使用しているが、これらの QPAF-4 膜はセパレータに比べ、大幅に膜厚が薄いたことが抵抗減少の原因として考えられる。数十 μm の膜厚でありながら、機械的強度に優れ、イオン伝導と隔膜としての役割を両方担う燃料電池用高分子電解質膜は、EDLC の分野でもその特徴を十分に発揮できる可能性が大いにある。

QPAF-4 膜を使用した EDLC のサイクル特性について、密閉型コインセルを用いて評価した結果を図 6 に示す (膜厚 30 μm 、2.5 mA cm^{-2})。大気中で組み立てたセルは初期容量が低く、初期の数百サイクルで顕著な容量低下が見られた。使用した QPAF-4 膜はアルカリ性のため空気中の二酸化炭素により炭酸塩が生成し、電解質の劣化を引き起こしたと考えられる。よって、セルの組み立てを窒素雰囲気下で行い、セルを密閉した。その結果、初期容量が増大するとともに、12000 サイクルを経ても顕著な容量減少は見られず、クーロン効率も 99% 以上を維持した。このことから、適切な条件下では QPAF-4 膜は耐久性も良好で、電極 / 電解質界面の破壊や劣化もほとんど起こらないことが示唆された。

さらに、このコインセルを用いて自己放電の指標となるリーク電流を測定した。一般的に自己放電は電解質の膜厚が小さいほど生じ、エネルギーのロスを引き起こす。しかし、厚さ 30 μm の QPAF-4 膜を使用した場合でも、厚さ 120 μm のセパレータを使用した水溶液系セルと同等のリーク電流しか観測されず、QPAF-4 膜は水溶液電解質に比べ自己放電の原因となる反応 (現象) を抑制する効果があることが示唆された。

以上の結果より、燃料電池用アニオン導電性高分子電解質膜の EDLC への適用可能性は十分にあり、レート特性の向上やセル抵抗の低減などの知見も得られ、本研究は新しい研究分野として発展する可能性も大いに秘めている。

(2) 非対称キャパシタセルの電気化学特性

図 7 に非対称キャパシタセルにおける Mn-Ni-0 正極のサイクリックボルタモグラムを示す。QPAF-4 膜を使用したものは、LiCl 水溶液を含浸したセパレータのみを使用した場合と同様に長方形型のボルタモグラムを示した。さらに EDLC の場合と同様に QPAF-4 膜を使用した方が少し優れた電流応答を示した。これらのことにより、QPAF-4 膜を初めて擬似容量性の金属酸化物電極にも応用し、キャパシタとして良好に作動する電極 / 電解質界面の構築に成功したと言える。我々は Mn-Ni-0 正極の合成条件の最適化により電位窓の正電位側が従来の報告 [2] よりさらに 0.1 V 拡大することに成功したが [3]、QPAF-4 膜はこの電位範囲でも良好に作動し、問題なく適用できる可能性を示した。

非対称セルの充放電曲線を図 8 に示す。こちらでも EDLC と同様に QPAF-4 膜を用いたセルでキャパシタ特有の直線的な曲線が得られた。我々はこの非対称セルの上限電圧を水溶液系では世界トップクラスの 2.5 V まで上昇させることに成功したが [3]、さらにこの 2.5 V 級キャパシタに燃料電池用の QPAF-4 膜が適用可能であることが明らかとなった。

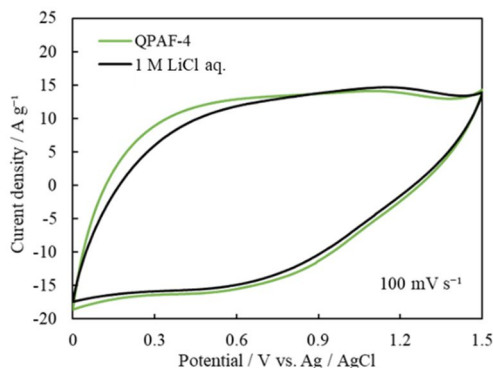


図 7 Mn-Ni-0 電極のサイクリックボルタモグラム

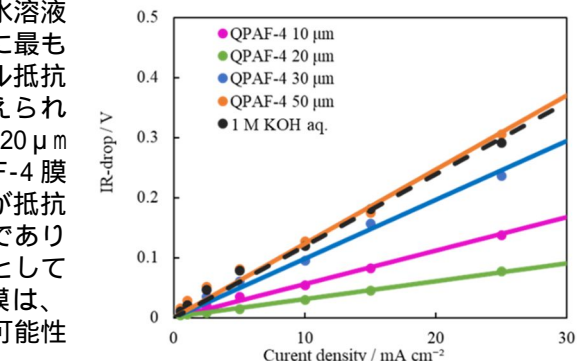


図 5 EDLC セルの IR 損

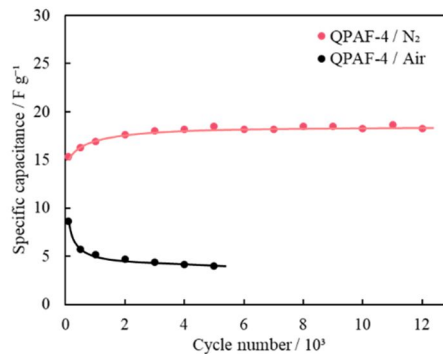


図 6 密閉型 EDLC セルのサイクル特性 (N₂および Air 雰囲気下)

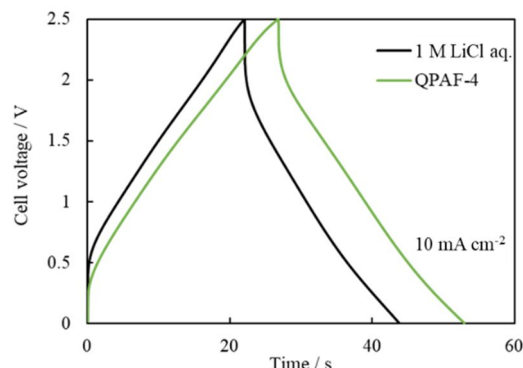


図 8 非対称キャパシタの充放電曲線

各電流密度での比容量を算出し、プロットした結果を図9に示す。QPAF-4膜を用いたセルは、低電流密度では水溶液系セルとほぼ同じ比容量を示すが、電流密度の増加に伴う比容量の低下が抑制され、より優れたレート特性を有することがわかった。

充放電曲線からIR損の評価を行った結果(図10)。その電流密度に対する傾きから、EDLCの場合と同様にQPAF-4膜を用いた場合の方が水溶液系セルよりもセル抵抗が少し小さいことがわかった。EDLCの場合はセル内の電解質層の厚さがQPAF-4膜を用いることにより大きく減少させることができ、それにより抵抗が低減したと考えられるが、非対称セルでは短絡防止のためQPAF-4膜とセパレータを重ねて使用しており、電解質層の厚さはむしろ増加する。よって、他の要因を考える必要があり、その要因の一つとしてQPAF-4膜が不織布セパレータに比べ、反応がスムーズに進行するような良好な電極/電解質界面を形成しやすい可能性がある。この点の解明は今後の課題となる。

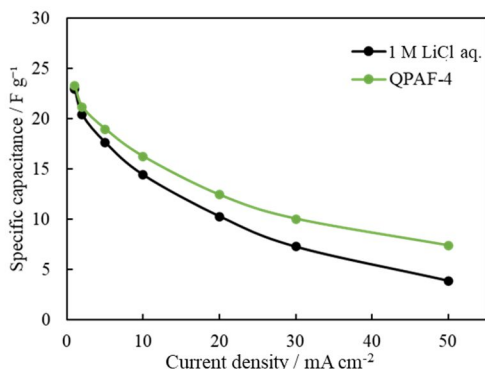


図9 非対称キャパシタのレート特性

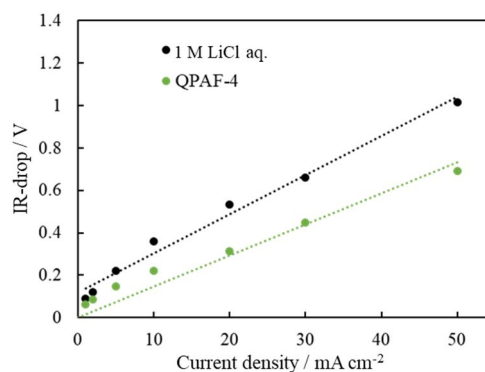


図10 非対称キャパシタのIR損

以上、金属酸化物を用いた非対称キャパシタに燃料電池用QPAF-4膜を応用展開した結果、より広い電位範囲においてもセルは良好に作動し、EDLCと同様にこの電解質膜は十分に適用可能であることが示された。さらにレート特性の向上やセル抵抗の低減など、これまでにない重量な新しい知見も得られ、これらが最初の指針となり、さらなる本研究分野の展開が期待される。

<引用文献>

H. Ono, T. Kimura, A. Takano, K. Asazawa, J. Miyake, J. Inukai, and K. Miyatake, *J. Mater. Chem. A*, 5, 2017, 24804-24812
 W. Zuo, C. Xie, P. Xu, Y. Li, and J. Liu, *Adv. Mater.*, 29, 2017, 1703463
 Y. Niwa, J. Inukai, and S. Nohara, *Electrochemistry*, 89, 2021, 211-214

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yuki Niwa, Junji Inukai, Shinji Nohara	4. 巻 89
2. 論文標題 Supercapacitive Characteristics and Change in Oxidation State of Mn-Ni Oxide Solid Solution Electrodes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 211-214
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5796/electrochemistry.21-00014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yuki Niwa, Junji Inukai, Shinji Nohara
2. 発表標題 Supercapacitive Characteristics and Charge-Discharge Mechanism of Mn-Ni Oxide Solid Solution Electrodes
3. 学会等名 PRiME2020, A03-0572（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 丹羽優希、犬飼潤治、野原慎士
2. 発表標題 Mn-Ni酸化物固溶体電極のキャパシタ特性と充放電機構
3. 学会等名 電気化学会第87回大会、1L12
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 内野貴文、横田尚樹、宮武健治、野原慎士
2. 発表標題 アニオン導電性高分子電解質膜を用いた電気二重層キャパシタの電気化学特性
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会、213-09
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	宮武 健治 (Miyatake Kenji) (50277761)	山梨大学・大学院総合研究部・教授 (13501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------