



## 学 位 論 文 の 要 旨

専攻名	物質生産工学	ふりがな氏名	なかりつこう 仲(王) 立 紅 
学位論文題目	Pore Structure and Performance in Electric Double Layer Capacitor of Carbon Materials		
<p>To present the scientific information for the design of EDLCs, a novel activation process to control the pore structure in carbon materials, the relation between pore structure and EDLC performance, the role of negative and positive electrodes for EDLC performance were investigated. Various porous carbons were used for negative and positive electrodes; commercially available activated carbons, cypress charcoals prepared under super-heated steam, mesoporous carbon prepared by an autogenous template process using MgO, in addition to glass-like carbon spheres activated by air oxidation through one-step and two-step activation processes. 1.0 M propylenecarbonate (PC) solution of triethylmethylammonium tetrafluoroborate (<math>\text{Et}_3\text{MeNBF}_4</math>, <math>\text{TEMA}^+\text{BF}_4^-</math>) and 1.0 M <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> aqueous solution were used as a non-aqueous electrolyte and an aqueous one for EDLCs, respectively.</p> <p>A new activation process, two-step activation process, was developed to get high yield of air activation, <i>i.e.</i>, oxidation at a high temperature (first-step activation) to create mesopores and/or macropores on the surface of the precursor glass-like carbon spheres, followed by a low temperature oxidation (second-step activation) to form micropores. The yield of this two-step activation process is about 10 % higher than one-step activation process.</p> <p>Symmetric EDLCs using the same carbon in both negative and positive electrodes were constructed and measured their performance in both non-aqueous and aqueous electrolytes. A good linear relation between the capacitance values in two electrolytes was confirmed, as the literatures were reported. The capacitance observed on symmetric EDLCs was successfully separated to the contribution from microporous surface <math>C_{\text{micro}}</math>, and that from the surface due to other larger pores <math>C_{\text{ext}}</math>. The capacitance contribution of <math>C_{\text{micro}}</math> was shown to be smaller than <math>C_{\text{ext}}</math>, the smaller with the higher current density (<i>i.e.</i>, the higher charge/discharge rate), because the formation of electric double layer was reasonably supposed to be the more difficult on the surface of the smaller pores.</p> <p>Asymmetric EDLCs were constructed by using different carbons in two electrodes, negative and positive electrodes. The performance of asymmetric EDLCs experimentally showed that capacitance and rate performance were governed by the pore structure of carbon used in the negative electrode.</p> <p>The present thesis is believed to give new knowledge on scientific fundamentals of EDLCs and to contribute their improvement and designing for effective electric energy storage. In addition, a novel two-step activation process is developed, which gives higher activation yield and higher microporous surface area than the conventional one-step activation process, suggesting the applications not only for the preparation of electrode carbons for electric double layer capacitors but also for the production of activated carbons.</p>			

## 学 位 論 文 の 要 旨

専攻名	物質生産工学	ふりがな氏名	仲(王)立紅 
学位論文題目	Pore Structure and Performance in Electric Double Layer Capacitor of Carbon Materials 炭素材料の電気二重層キャパシタにおける細孔構造とその性能		

環境問題、石油の枯渇、高騰の問題から、近年クリーンエネルギーは注目を浴びている。クリーンエネルギーの代表例として、太陽光発電システムや風力発電システムあり、それを貯蔵してしようするエネルギー貯蔵システムが期待されている。その電力貯蔵システムの一つとして電気二重層キャパシタ (EDLC) が有力とされている。EDLC の特徴としては、長寿命、急速充放電、温度特性が優れるなど、Liイオン電池等にはない優れた特性を有している。この EDLC は、二次電池と異なり、化学的酸化還元反応を利用せずに、電極と電解液の界面に発生するイオンの吸着及び脱離による物理的反応を原理とする。従って、その静電容量は、イオンの吸脱着量は面積に比例するので、一般的に高い表面積を有する活性炭が、EDLC の電極材料として選択される。電極に使われる活性炭(AC)の性能は、EDLC 特性に大きく影響を及ぼすことが知られており、その活性炭の性能は賦活と呼ばれるプロセスによって決定される。

我々のグループでは、クリーン且つローコストな空気酸化法を提案してきた。この空気酸化法では、酸化条件の調整により得られるサンプルの細孔特性の制御が可能である事を見出してきている。本研究では、さらに空気酸化法に二段賦活法を取り入れた。一段目の高温処理で、ガラス状炭素球上にメソ孔を生成し、低温での二段目の処理により、マイクロ孔を形成した。この過程に於いて、マイクロ孔を優先的に生成させることに成功した (同収率ではマイクロ孔面積等約 10%アップ)。

活性炭の全ての細孔は均一に静電容量へ寄与するのではなく、電極に使用される活性炭の最適な細孔分布が求められる。上述の空気賦活サンプルを用いて、有機系電解液 (1.0M Et<sub>3</sub>MeNBF<sub>4</sub>, TEMA'BF<sub>4</sub>/PC 溶液) における静電容量を調査したところ、マイクロ孔及びそれ以外の大きな細孔の静電容量への貢献が異なり、より大きな細孔が静電容量に大きく寄与していることが明らかとなった。さらに電流密度を 10 倍増大させた場合、その差が 10 倍以上に広げることを実験的に示した。有機系電解液を使用する場合、吸着されるイオンサイズが異なることから、正極、負極に使用される最適なカーボン材料が異なると考えられる。正極、負極にそれぞれ異なるカーボン材料を組合せ、電極が非対称となる、すなわち非対称 EDLC を用いた結果、EDLC の性能はほぼ負極に使用されるカーボン材料で決まることが明らかとなった。例えば、静電容量は、負極に使用されるカーボン材の BET 表面積に依存し、レート特性はそのメソ孔表面積で決定された。同時に、正極と負極に使用されるカーボン材料のバランスも重要であり、非対称 EDLC を用いた場合、静電容量は正極と負極のカーボン材料の BET 表面積の比がおおよそ 1.7 までは、負極のカーボン材 BET の表面積で決まった。この事は、高い表面積を有するカーボン材を負極に使用すると高い静電容量が得られる。一方、レート特性は負極カーボン材のメソ孔表面積によって決定されることが明らかとなった。

EDLC の電解液は、水系と非水系に分けることができる。水系としては H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH が挙げられ、非水系 (有機系) では TEA, TEMA などのプロピレンカーボンナーとの溶液等が挙げられる。同じカーボン材料の水系及び非水系における静電容量の相関を調べたところ相関関係が存在し、マイクロ孔の静電容量への寄与が水系と非水系では異なり、大きい細孔では、その寄与がほぼ一定であることが明らかとなった。

本研究では、EDLC 電極用カーボン材料の細孔特性とその EDLC 性能についての研究を行った。非水系電解質と水系電解質において、メソ孔とマイクロ孔の静電容量への寄与の違い等の検討結果は、今後 EDLC の設計指針になれると期待される。また、炭素の賦活の工業化図る際に使用できる二段昇温賦活法は、低コスト化につながるものと考えられた。この方法は炭素球のみならず、他の出発原料の賦活過程においても収率向上の手法の一つとして展開可能であると考えられた。

(注) 和文 2,000 字又は英文 800 語以内

続紙 有  無

## 学位論文審査結果の要旨

専攻	物質生産工学専攻	氏名	仲(王)立紅
論文題目	Pore Structure and Performance in Electric Double Layer Capacitor of Carbon Materials		
主査	豊田 昌宏		
審査委員	瀧田 祐作		
審査委員	大賀 恭		
審査委員	津村 朋樹		
審査委員	稲垣 道夫		

## 審査結果の要旨 (1000字以内)

電気二重層キャパシタ(EDLC)の静電容量は、イオンの吸脱着量は面積に比例するので、一般的に高い表面積を有する活性炭(AC)が電極材料として選択される。使用される活性炭の性能は、EDLC 特性に大きく影響を及ぼすことが知られており、その活性炭の性能は賦活と呼ばれるプロセスによって決定される。本研究では、空気酸化法に二段賦活法を取り入れ、一段目の高温処理で、ガラス状炭素球上にメソ孔を生成し、低温での二段目の処理により、マイクロ孔を形成した。この過程に於いて、マイクロ孔を優先的に生成させることに初めて成功した(同収率ではマイクロ孔面積等約10%アップ)。

活性炭の全ての細孔は均一に静電容量へ寄与するのではなく、電極に使用される活性炭の最適な細孔分布が求められる。上述の空気賦活サンプルを用いて、有機系電解液(1.0M Et<sub>3</sub>MeNBF<sub>4</sub>, TEMA·BF<sub>4</sub>/PC 溶液)における静電容量を調査したところ、マイクロ孔及びそれ以外の大きな細孔の静電容量への貢献が異なり、より大きな細孔が静電容量に大きく寄与していることを明らかとした。さらに電流密度を10倍増大させた場合、その差が10倍以上に広げることを実験的に示した。有機系電解液を使用する場合、吸着されるイオンサイズが異なることから、正極、負極に使用される最適なカーボン材料が異なると考えられる。正極、負極にそれぞれ異なるカーボン材料を組合せ、電極が非対称となる、すなわち非対称EDLCを用いた結果、EDLCの性能はほぼ負極に使用されるカーボン材料で決まることも明らかとした。例えば、静電容量は、負極に使用されるカーボン材のBET表面積に依存し、レート特性はそのメソ孔表面積で決定された。同時に、正極と負極に使用されるカーボン材料のバランスも重要であり、非対称EDLCを用いた場合、静電容量は正極と負極のカーボン材料のBET表面積の比がおおよそ2.0までは、負極のカーボン材BETの表面積で決まった。

非水系電解質と水系電解質において、メソ孔とマイクロ孔の静電容量への寄与の違い等の検討結果は、これまでに報告されていない新しい事例で新規性は大きいことと、今後EDLCの設計指針になれると期待され、学位論文として問題はないと判断された。また、炭素の賦活の工業化を図る際に使用できる二段昇温賦活法の工業的な意味について議論がなされた。この手法は、低コスト化につながるものと考えられ、炭素球のみならず、他の出発原料の賦活過程においても収率向上の手法の一つとして展開可能であると評価された。

静電容量の細孔への寄与が議論され、正極と負極のカーボン材料のBET表面積比を「2.0」と規定することについて議論が活発に行われた。これに対する応答も十分行われ、学位授与に全く問題はないこと、また、論文としてのオリジナリティも高いことから、審査の結果合格とした。