

有機エネルギーデバイスの炭素材料選択指針を目指した *in situ* ESR 測定用高感度電気化学セルの開発

伊藤 智博 (山形大学 大学院理工学研究科, tomohiro@yamagata-u.ac.jp)
 永井 明雄 (山形大学 大学院理工学研究科, tyn41979@st.yamagata-u.ac.jp)
 立花 和宏 (山形大学 大学院理工学研究科, h9rbvq3x@yz.yamagata-u.ac.jp)
 尾形 健明 (山形大学 大学院理工学研究科, ogata@yz.yamagata-u.ac.jp)
 仁科 辰夫 (山形大学 大学院理工学研究科, nishina@yz.yamagata-u.ac.jp)

Development of high sensitivity electrochemical cell for *in situ* ESR spectroscopy focusing on carbon material selection indicator of organic energy device

Tomohiro Ito (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Akio Nagai (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Kazuhiro Tachibana (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Tateaki Ogata (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)
 Tatsuo Nishina (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)

要約

この研究は、ラミネート型電気二重層コンデンサ (EDLC) モデルセルを使用して、EDLCモデルセルに使われている電極中の炭素ラジカルの動態を、*in situ*電子スピン共鳴 (ESR) 方法とサイクリックボルタンメトリー (CV) を用いて測定した結果を示したものである。ラミネート型モデルセルは高い誘電損失を伴う電解質溶液を含んでいるので、モデルセル中のラジカルをESR法によって測定できることを確認する必要がある。この課題を、ESR共振器内にセルを挿入するときの距離を5 mm程度に調整することによって解決した。得られたESRスペクトルのESR信号により、 g 値が2.0028であることが計算され、炭素中心のラジカルであることが特定された。また、炭素ラジカルのESR信号のS/N比は、74であった。ゆえに、作成したラミネート型EDLCモデルセルが*in situ* ESR測定で使用できることが示唆された。伊藤らによって開発された円筒型ESRサンプルチューブタイプのEDLCモデルセルより、感度が15倍程度に増加したセルを用いた。また、セルの幅を薄くしたことによって、電解液の高い誘電損失の影響によるESR信号のブロードニングが軽減されたためESR信号の線形がシャープになり、高精度な g 値の決定や新規ラジカル種の発見が可能になることが期待される。次に、このラミネート型のEDLCモデルセルを使用して、CV測定とESR測定を同時に行った。このとき、CVのサイクル数が増加するにしたがって、炭素中心のラジカル量は増加した。充放電を繰り返すにしたがって、炭素中心ラジカルの量は増加するが、ラジカル種は変化しないことが示唆された。今後、電極材料や電解液の種類を組み合わせる本研究手法による分析を行い、電気化学計測から得られるインピーダンスや充放電サイクル特性と炭素ラジカル量の関係を明らかにできることが予想され、EDLCやリチウム二次電池をはじめとする有機エネルギーデバイスの炭素材料選択指針を提案できることが期待される。

キーワード

サイクリックボルタンメトリー, 炭素ラジカル, 電気二重層キャパシター, 電子スピン共鳴, ラミネート型電気化学セル

1. はじめに

低炭素社会を達成するために、様々なアプローチが実行されている。再生可能エネルギーの使用が拡大するにつれて、情報とエネルギーを融合する「Smart Grid」が注目されている。特に電力回生に使用する電気二重層キャパシタ (EDLC) などの有機エネルギーデバイスは、急速な充電と放出を必要とするエネルギー蓄積装置の需要を満たすために活発に研究されている (Sato et al., 2004; Yuyama et al., 2006; Mitani et al., 2007)。したがって、EDLCの劣化機構を調査して、サイクル寿命を評価することは、重要である。一般に、電気化学的デバイスの電解質溶液は充放電を繰り返すにつれて、分解される (Sato et al., 2004; Mitani et al., 2007)。この分解のメカニズムを解明するために、*in situ* または *ex situ* フーリエ変換赤外分光学

(FT-IR) によって分析がなされている (Matsushita et al., 2005; Aurbach and Chusid, 1993; Kanamura et al., 1998; Kanamura et al., 2001; Hardwick et al., 2009)。しかしながら、炭素は、吸光度が高いためFT-IRで分析することは、難しい。一般に、多くの炭素ラジカルがEDLC電極として使用される活性炭の表面に存在するのが知られている。炭素ラジカルの濃度の変化が充電と放出による電解液、電極の材料、およびそれ自体の酸化に関連するかもしれないと考え (Ogata et al., 1993)、伊藤らは*in situ*電子スピン共鳴法 (ESR) による充放電時のラジカル濃度の変化を観測した (Ito et al., 2010)。しかしながら、この研究で用いられたESR石英ガラス試料管型EDLCモデルセルは、ESR石英ガラス試料管 (内径 ϕ 3) 内に、電極、セパレータ、リード線を取り付けたため、有機電解液の高誘電損失の影響によるESR信号がブロードニングを起こし、感度や g 値の分解能が低いなどの問題があった。

本論文では、セルをラミネート構造にすることによって、感度低下の原因である電解液の量を少なくし、高感度かつ高

精度に電気分解と ESR 測定を同時にできる電池材料評価用ラミネートセルを開発することを試み、ESR 法による有機エネルギーデバイスのための炭素材料選択指針の可能性を検討した結果を述べる。

2. 実験

2.1 電解液

電解液には、1.0 M の N, N, N-triethyl-N-methylammonium tetrafluoroborate (TEMA-BF₄) をプロピレンカーボネート (PC) 溶液を使用した。

2.2 ラミネート型 EDLC モデルセル

ESR 測定のためにラミネート型 EDLC モデルセルを以下の通りにして製作した。石油由来の活性炭を炭素材料として使用した。炭素は、PTFE バインダーと混合され、長さ 35 mm と幅 3 mm で 0.1 mm の厚さのアルミニウム箔の両面に塗布された。炭素塗布アルミ箔に、リード線として銅線 (φ 1.0) をテフロン接着剤で接着し、電極とした。セパレータは、ポリプロピレンセパレータ (Celgard, ポリポア株式会社) を使用した。電極とセパレータは、図 1 に示すように、ラミネートフィルム (厚さ 100 μm) を用いてラミネート加工された。ラミネートされた電極固定用ラミネートは、電解液浸透用ラミネートセル内に挿入し、電解液を注入して、ラミネート型 EDLC モデルセルを作成した。

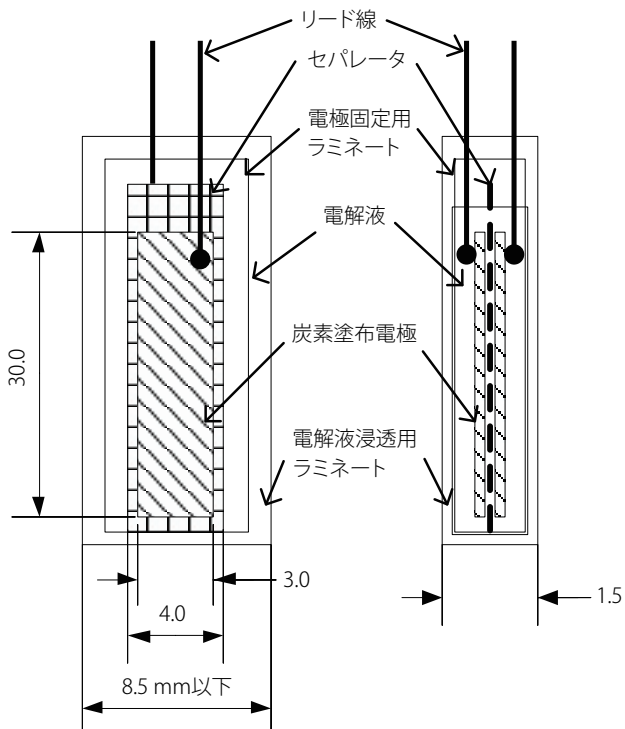


図 1：ラミネート型 EDLC モデルセルの概略

2.3 サイクリックボルタンメトリーと ESR の同時計測

このシステムはラミネート型 EDLC モデルセル、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定装置、ESR 分光計 (JES-FR30、

JEOL、日本) から構成される。サイクリックボルタンメトリーは関数発生器 (1946A、NF 社、日本)、ポテンショスタット (HA-151、北斗電工社、日本)、データロガー (GL900、グラフテック社、日本) を使用した。CV 測定条件は、測定サイクル 12 分；掃引速度 0.83 V/分；印加電圧 E の範囲 -2.5 ~ 2.5 V で行われた。ラミネート型 EDLC モデルセルは ESR 共振器の上部から 5 mm の距離で挿入された。相対 ESR 信号強度 r はそれぞれ時間の ESR 信号強度 I を 0 秒の ESR 信号強度 I_0 によって規格化した。

3. 結果と考察

3.1 ラミネート型 EDLC モデルセルの評価

最初に、ラミネート型 EDLC モデルセルには高い誘電損失を伴う電解液を含んでいたため、ESR 法によってモデルセルが測定可能であることを確認する必要がある。この課題は、共振器内にセルを挿入するときの距離を 5 mm 程度に調整することによって解決した。ESR 測定条件は以下の通りであった：RF パワー、4 mW (@9.2 GHz)；B₀、322.6 mT；時間定数、0.03 s；磁場掃引速度、15 mT/分；磁場掃引幅 10 mT；磁場変調強度、0.1 mT (@100 kHz)。図 2 に、ラミネート型 EDLC モデルセルの ESR スペクトルを示す。得られた ESR スペクトルから、 g 値を求め、 $g = 2.0028$ であることが計算され、炭素中心のラジカルであることが特定された。さらに、得られた ESR スペクトルから、炭素ラジカルの ESR 信号強度 I_s とノイズの ESR 信号強度 I_n を求め、 I_s を I_n で割り、S/N 比 = 73.8 を求めた。ESR 石英ガラス試料管型 EDLC モデルセルの S/N 比は 5.1 であり、本研究で作成されたモデルセルによって、約 15 倍の高感度化を可能にした。また、セルの幅を薄くしたことによって、電解液の高い誘電損失の影響による ESR 信号のブロードニングが軽減されたため ESR 信号の線形がシャープになり、 g 値の決定やラジカル種の識別が容易になったと考えられる。

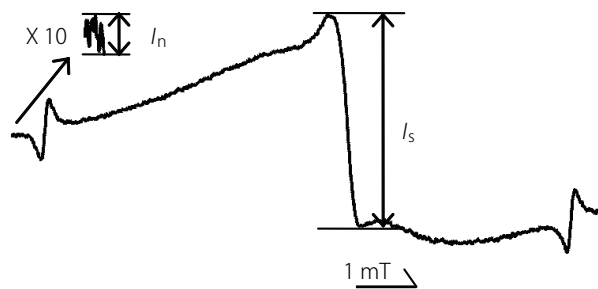


図 2：ラミネート型 EDLC モデルセルの ESR スペクトル

3.2 ESR スペクトルと CV の同時測定

図 3 に、ラミネート型 EDLC モデルセルのサイクリックボルタモグラムを示す。CV の結果より、ラミネート型 EDLC モデルセルはキャパシターとして、機能していることが分かった。内部抵抗を計算すると約 600 Ω であった。内部抵抗が高い問題は、セパレータの材質や厚みを変えることに解決できる可能性が高いと考えられる。

図 4 に、ラミネート型 EDLC モデルセルの印加電圧 E と相対信号強度 r の関係を示す。充放電のサイクル数が増加するに

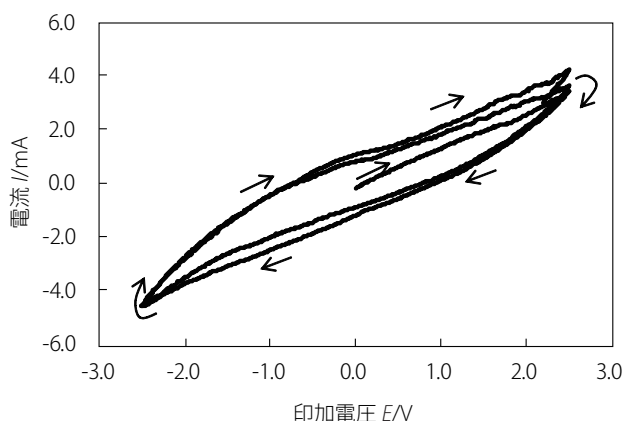


図3：ラミネート型EDLCモデルセルのサイクリックボルタモグラム

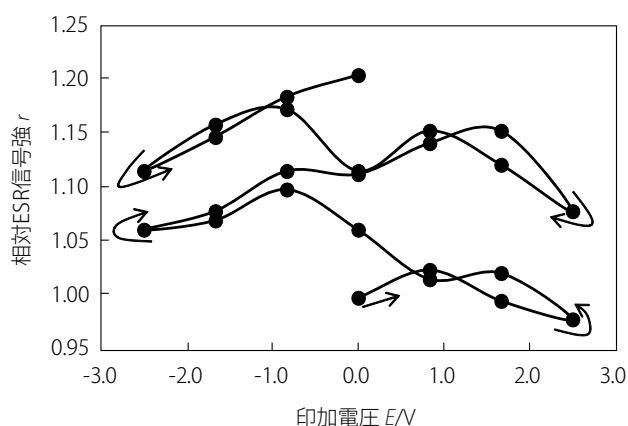


図4：ラミネート型EDLCモデルセルの印加電圧 E と相対ESR信号強度 r の関係

したがって、相対信号強度 r は増加した。このとき、ESRスペクトルを解析した結果、CV測定を開始する前と、2サイクル目のCV測定が終了したときの炭素中心ラジカルの g 値は、2.0028であった。充放電を繰り返すにしたがって、炭素中心ラジカルの量は増加し、ラジカル種は変化しないことが示唆される。

4. 結論

本論文で述べたラミネート型EDLCモデルセルは、*in situ* ESR測定が可能であることを示した。従来のESR石英ガラス試料管型EDLCモデルセルに比べて、ラミネート型EDLCモデルセルは、約15倍の感度向上を実現した。ESR石英ガラス試料管型EDLCモデルセルの断面積は10.8 mm²であり、ラミネート型EDLCモデルセルは5.3 mm²である。ゆえに、誘電損失の大きい電解液の体積が減少し、誘電損失も減少したことによって、感度が向上したと考えられる。経験的に、炭素をはじめとするフリーラジカルの分析では、S/N比が15以上であれば、5%程度の誤差でラジカル濃度の定量分析が可能である。ゆえに本研究で開発したラミネートセルは、エネルギーデバイスに用いられている炭素材料のラジカルの濃度を定量的に分析できる性能を有している。この感度向上によって、

ノイズの影響の軽減による定量的な分析を可能にするだけでなく、磁場掃引時間の短縮による時間分解能の向上による充放電中に発生する炭素ラジカル以外のラジカルの観測性も高まるであろう。ラミネートによる薄型のモデルセルになったことで、高誘電損失の影響によるESRスペクトルがダイソソ曲線を示す現象が軽減され、ESRスペクトルの線形がシャープになった。すなわち、高精度に g 値を決定することや新規ラジカル種の発見できることが期待される。このラミネート型のEDLCモデルセルを使用して、CV測定とESR測定を同時に行った結果、CVのサイクル数が増加するにしたがって、炭素中心のラジカル量も増加した。ゆえに、このラミネート型EDLCモデルセルを使用することによって、高感度かつ高精度に電気分解とESR測定を同時に行うことができた。また、従来に開発したESR石英ガラス試料管型EDLCモデルセルと比較すると、高感度化(約15倍)や g 値分解能の向上、シャープなESR信号を観測できることなどを総合すると、様々な面から電解中のエネルギーデバイスの評価が可能であると示唆される。今後、電極材料や電解液の種類を組み合わせる本研究手法による分析を行い、電気化学計測から得られるインピーダンスや充放電サイクル特性と炭素ラジカル量の関係を明らかにできることが予想される。*In situ* ESR法を用いることによって、EDLCやリチウム二次電池をはじめとする有機エネルギーデバイスの炭素材料選択指針を提案できることが期待される。

引用文献

- Aurbach, D., and Chusid, O. (1993). *In situ* FTIR spectroelectrochemical studies of surface films formed on Li and nonactive electrodes at low potentials in Li salt solutions containing CO₂. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 140, L155-L157.
- Hardwick, L. J., Saint, J. A., Lucas, I. T., Doeff, M. M., and Kostecki, R. (2009). FTIR and Raman Study of the Li_xTi_yMn_{1-y}O₂ ($y = 0, 0.11$) Cathodes in Methylpropyl Pyrrolidinium Bis (fluoro-sulfonyl) imide, LiTFSI Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 156, A120-A127.
- Ito, T., Kobayashi, M., Yoshida, M., Sekine, T., Tachibana, K., Nishina, T., and Ogata, T. (2010). Applied voltage dependence of carbon radical in electric double layer capacitor measured by *in situ* ESR spectroscopy and AC cyclic voltammetry. *Electrochemistry*, Vol. 78, 390-392.
- Kanamura, K., Takezawa, H., Shiraiishi, S., and Takehara, Z. (1998). Dynamic observation of surface reactions of lithium foils immersed in diethyl carbonate electrolytes by using *in situ* FTIR measurement. *Denki Kagaku*, Vol. 66, 272-278.
- Kanamura, K., Umegaki, T., Ohashi, M., Toriyama, S., Shiraiishi, S., and Takehara, Z. (2001). Oxidation of propylene carbonate containing LiBF₄ or LiPF₆ on LiCoO₂ thin film electrode for lithium batteries. *Electrochimica Acta*, Vol. 47, 433-439.
- Matsushita, T., Dokko, K., and Kanamura, K. (2005). *In situ* FT-IR measurement for electrochemical oxidation of electrolyte with ethylene carbonate and diethyl carbonate on cathode

-
- active material used in rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, Vol. 146, 360-364.
- Mitani, S., Lee, S., Saito, K., Korai, Y., and Mochida, I. (2007). Properties of electric field activated carbon derived from needle soke. *Engineering Sciences Reports, Kyushu University*, Vol. 29, 278-282.
- Ogata, T., Abe, M., and Matsuki, K. (1993). In situ measurement of free radicals in manganese dry cells, *Electrochimica Acta*, Vol. 38, 2511-2514.
- Sato, T., Masuda, G., and Takagi, K. (2004). Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications. *Electrochimica Acta*, Vol. 49, 3603-3611.
- Yuyama, K., Masuda, G., Yoshida, H., and Sato, T. (2006). Ionic liquids containing the tetrafluoroborate anion have the best performance and stability for electric double layer capacitor applications. *Journal of Power Sources*, Vol. 162, 1401-1408.

(受稿：2012年4月2日 受理：2012年5月18日)