

称号及び氏名 博士（工学）和田 啓

学位授与の日付 平成 17 年 3 月 31 日

論 文 名 「Preparation of Polymer Hydrogel Electrolyte and  
Its Application to Electric Double Layer Capacitor  
(高分子ヒドロゲル電解質の作製と  
その電気二重層キャパシタへの応用)」

## 論 文 要 旨

今日、大量生産、大量消費により多くのエネルギーが消費され、その結果、温暖化や化石燃料の不足、枯渇などの地球環境問題が引き起こされている。そこで、将来におけるクリーンなエネルギーが切望され、電気化学の分野に注目が集まっており、様々な電気化学デバイスの研究が盛んに行われている。その中で電気二重層キャパシタは低公害デバイスとして、コンピュータなど各種電子機器のメモリバックアップ電源や、最近では電気自動車、ハイブリッド車、燃料電池車などの用途に向けて研究・開発が進められている。

電気二重層キャパシタは、分極性電極とイオン導電体との界面に形成される電気二重層に電荷を貯える電気化学的エネルギーデバイスである。ファラディックな化学的反応を伴わないため、長いサイクル寿命を有し、急速充放電が可能であるといった特長を有している。

従来型の電気二重層キャパシタでは、通常、電解質として溶液が用いられており、電解液の漏れ、枯渇、凍結などの問題が生じ易い。このような問題を解消するためには、電解液の固体化が必要である。有機系電解液を固体化した電解質としては、ポリエチレンオキシド系、ポリメチルメタクリレート

系、ポリアクリロニトリル系、ポリフッ化ビニリデン系などのゲル電解質が研究されており、特にポリアクリロニトリル系とポリフッ化ビニリデン系ゲル電解質は溶液系に近い電気伝導度を有し、電気二重層キャパシタの電解質に応用可能であることが報告されている。しかしながら、水系電解液を固体化したものについてはほとんど報告されていない。このような背景のもとで、本論文は、固体型電気二重層キャパシタの開発を目的として、水系固体電解質である新規な高分子ヒドロゲル電解質の作製法とその電気化学特性について研究するとともに、高分子ヒドロゲル電解質を用いた電気二重層キャパシタおよびハイブリッドキャパシタの電気化学特性について研究した成果をまとめたものであり、7つの章から構成されている。

第1章では、電気二重層キャパシタが開発された背景と、現行の3つに大別した電気二重層キャパシタの長所と問題点について概説し、続いて本研究の目的および本論文の概要について述べた。

第2章では、高吸水性高分子である架橋型ポリアクリル酸カリウム(PAAK)と KOH 水溶液からアルカリ性高分子ヒドロゲル電解質を作製し、電気二重層キャパシタ用の電解質としての適用性を評価するための基礎研究を行った。

その結果、アルカリ性高分子ヒドロゲル電解質は広い濃度範囲および温度範囲において KOH 水溶液とほぼ同等の電気伝導度を示し、また、KOH 水溶液と同等の電位窓を有していた。このことから三次元構造である高分子鎖の間をイオンが水溶液系と類似の機構で自由に移動していること、および PAAK が電解質の電気化学特性に悪影響を及ぼしていないことが明らかとなった。また、電気デバイスに適用するときの問題となる電解質の漏れ特性を評価するためにクリープ試験を行った結果、PAAK が有する優れた保水力により高分子ヒドロゲル電解質が物理的、電気化学的に KOH 水溶液よりも漏れ現象を抑制することがわかった。

第3章では、固体型電気二重層キャパシタの開発とその特性評価を目的として、第2章で作製および特性評価したアルカリ性高分子ヒドロゲル電解質と活性炭素繊維布を用いて電気二重層キャパシタを構築し、その電気化学特性について検討した。

その結果、サイクリックボルタンメトリーおよび充放電試験から、高分子ヒドロゲル電解質を用いた試験用セルは電気二重層キャパシタとして正常に作動することがわかった。また、高分子ヒドロゲル電解質を用いた場合、擬似容量を生じるために KOH 水溶液を用いた場合よりも高い放電容量を示すこと、および高分子ヒドロゲル電解質は KOH 水溶液と同等の電気伝導率を有するために、高分子ヒドロゲル電解質を用いた電気二重層キャパシタは KOH 水溶液を用いたものと同等の優れた高率放電能を示すことが明らかとなった。さらに、自己放電特性について検討した結果、高分子ヒドロゲル電解質を用いることで自己放電の原因である電解質中の不純物のシャトル反応や電極間の微小短絡が抑えられ、自己放電が大幅に抑制されることが明らかとなった。

第4章では、新規な酸性高分子ヒドロゲル電解質の開発を目的として、ポリビニルアルコール、硫酸水溶液およびグルタルアルデヒド溶液から酸性高分子ヒドロゲル電解質を作製し、その電気化学特性について検討した。

作製した酸性高分子ヒドロゲル電解質は機械的強度に優れているために、自立膜を形成させることに成功した。また、この電解質は広い温度範囲で硫酸水溶液と同じオーダーの高い電気伝導率を示すこと、およびサイクリックボルタンメトリーにおいて硫酸水溶液と類似の挙動を示すことから、この酸性高分子ヒドロゲル電解質中では硫酸水溶液と同様の機構によってイオンが移動することが明らかとなった。

第5章では、酸性電解質を用いる固体型電気二重層キャパシタの開発を目

的として、第4章で作製および特性評価した酸性高分子ヒドロゲル電解質と活性炭素繊維布を用いて電気二重層キャパシタを構築し、その電気化学特性について検討した。

その結果、高分子ヒドロゲル電解質が有する高い電気伝導率のために高分子ヒドロゲル電解質を用いた電気二重層キャパシタは硫酸水溶液を用いたものと近い容量を有し、硫酸水溶液を用いた場合と同等の高率放電能を示すことが明らかとなった。さらに、前述したアルカリ性高分子ヒドロゲル電解質を用いた場合と同じ効果により、酸性高分子ヒドロゲル電解質を用いることで自己放電を著しく抑制することができた。これらのことから、本研究で作製した高分子ヒドロゲルは酸性電解質として電気二重層キャパシタに十分適用可能であることが明らかとなった。

第6章では、キャパシタのさらなる高容量化を目的として、負極に活性炭素繊維布、正極に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、電解質にアルカリ性高分子ヒドロゲル電解質を用いた新規なハイブリッドキャパシタを構築し、その電気化学特性について検討した。

その結果、正極に容量の大きな $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を用いることによって、両極に活性炭素電極を用いた電気二重層キャパシタと比較して容量が約2.4倍になり、高率放電能も向上することが明らかとなった。また、このハイブリッドキャパシタはサイクル特性にも優れており、20000サイクルの充放電後においても初期容量の90%以上の容量を維持していることを見出した。さらに、正極を $\text{Ni}(\text{OH})_2$ にすることによって、両極間で生じる炭素繊維による微小短絡が抑えられ、自己放電が抑制されることが明らかとなった。

第7章では、本研究で得られた成果を総括した。

本論文の基礎となる発表論文

No.	論文題目	著者名	発表誌名	本論文との対応
1	Ion Transport Number and Creeping Behavior of Alkaline Polymer Hydrogel Electrolyte	H. Wada M. Horiuchi S. Nohara N. Furukawa H. Inoue C. Iwakura	ITE Lett., <b>5</b> , 348-352 (2004).	第2章
2	New Electric Double Layer Capacitor with Polymer Hydrogel Electrolyte	C. Iwakura H. Wada S. Nohara N. Furukawa H. Inoue M. Morita	Electrochem. Solid-State Lett., <b>6</b> , A37-A39 (2003).	第3章
3	Electrochemical Characteristics of New Electric Double Layer Capacitor with Polymer Hydrogel Electrolyte	S. Nohara H. Wada N. Furukawa H. Inoue M. Morita C. Iwakura	Electrochim. Acta, <b>48</b> , 749-753 (2003).	第3章
4	Electrochemical Characteristics of Electric Double Layer Capacitor Using Sulfonated Polypropylene Separator Impregnated with Polymer Hydrogel Electrolyte	H. Wada S. Nohara N. Furukawa H. Inoue N. Sugoh H. Iwasaki M. Morita C. Iwakura	Electrochim. Acta, <b>49</b> , 4871-4875 (2004).	第3章

No.	論文題目	著者名	発表誌名	本論文
-----	------	-----	------	-----

				との対応
5	Self-Discharge Characteristics of Electric Double Layer Capacitor with Polymer Hydrogel Electrolyte	S. Nohara H. Wada N. Furukawa H. Inoue C. Iwakura	Res. Chem. Intermed., in press	第3章
6	Preparation and Electrochemical Characterization of a New Acidic Polymer Hydrogel Electrolyte Prepared from Sulfuric Acid Aqueous Solution, Poly(vinyl Alcohol) and Glutaraldehyde Solution	H. Wada K. Yoshikawa S. Nohara N. Furukawa H. Inoue C. Iwakura	ITE Lett., 5, 548-551 (2004).	第4章
7	Electrochemical Characteristics of New Electric Double Layer Capacitor with Acidic Polymer Hydrogel Electrolyte	H. Wada K. Yoshikawa S. Nohara N. Furukawa H. Inoue N. Sugoh H. Iwasaki C. Iwakura	Electrochim. Acta, in contribution	第5章
8	Hybrid Capacitor with Activated Carbon Electrode, Ni(OH) <sub>2</sub> Electrode and Polymer Hydrogel Electrolyte	S. Nohara T. Asahina H. Wada N. Furukawa H. Inoue N. Sugoh H. Iwasaki C. Iwakura	J. Power Sources, in contribution	第6章

## 審査結果の要旨

本論文は、固体型電気二重層キャパシタの構築を目的として、新規な高分子ヒドロゲル電解質の作製と特性評価を行うとともに、それを用いた電気二重層キャパシタおよびハイブリッドキャパシタの電気化学特性について研究した結果をまとめたものであり、次のような成果を得ている。

- (1) アルカリ性高分子ヒドロゲル電解質は広い濃度範囲および温度範囲において KOH 水溶液とほぼ同等の電気伝導度を示し、また、KOH 水溶液と同等の電位窓を有していた。さらに、高分子ヒドロゲル電解質が KOH 水溶液よりも漏れ現象を抑制することがわかった。
- (2) アルカリ性高分子ヒドロゲル電解質を用いた電気二重層キャパシタは擬似容量が生じるために KOH 水溶液を用いた場合よりも高い放電容量を示すことがわかった。さらに、自己放電は高分子ヒドロゲル電解質を用いた電気二重層キャパシタへの応用では大幅に抑制された。
- (3) 酸性高分子ヒドロゲル電解質は機械的強度が優れているために、自立膜を形成させることに成功した。この電解質は広い温度範囲で硫酸水溶液と同じオーダーの高い電気伝導率を示すこと、およびサイリックボルタモグラムも硫酸水溶液と類似の挙動を示すことが明らかとなった。
- (4) 酸性高分子ヒドロゲル電解質を用いた電気二重層キャパシタは高分子ヒドロゲル電解質が有する高い電気伝導率のために硫酸水溶液を用いた場合と同等の容量および高率放電能を示すことが明らかとなった。また、高分子ヒドロゲル電解質を用いることで自己放電を抑制することができた。
- (5) 活性炭素負極、Ni(OH)<sub>2</sub>正極、アルカリ性高分子ヒドロゲル電解質を用いたハイブリッドキャパシタは電気二重層キャパシタと比較して、約 2.4 倍の容量を示し、また、高率放電能および自己放電性が優れていることが明らかとなった。

以上の成果は、固体型電気二重層キャパシタの開発を目的とした新規な高分子ヒドロゲル電解質を作製し、その電解質を用いて構築した電気二重層キャパシタの電気化学特性を詳細に検討したものであり、電気二重層キャパシタのみならず、電気化学および材料化学の分野にも貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。

### 3. 最終試験結果の要旨

審査委員会は、平成 17 年 3 月 4 日、委員全員の出席のもとに、申請者に論文内容の説明を行わせ、関連する諸問題について試問を行った結果、合格と判定した

#### 4. 公聴会の日時

平成 17 年 3 月 4 日 3 : 00 ~ 4 : 30

#### 5. 審査委員会の所見

本委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。