

氏名(本籍・生年月日) 小林 直哉(奈良県 昭和37年11月12日)  
学位の種類 博士(工学)  
学位記番号 乙 第226号  
学位授与の日付 平成25年9月30日  
学位授与の要件 信州大学学位規程 第5条第2項該当  
学位論文題目 多孔質金属材料を用いた新規高エネルギー密度EDLCに  
関する研究  
論文審査委員 主査 准教授 竹内 健司  
教授 荒井 政大 准教授 金 隆岩  
教授 林 卓哉  
教授 川口 雅之(大阪電気通信大学)

## 論文内容の要旨

20世紀は様々な技術及び商品が開発され、人々の生活は豊かになった。この流れは、先進国だけでなく開発途上国を含めた世界規模に拡大を続けている。しかし、その豊かさと引き換えに資源の枯渇や高騰、公害等の環境破壊、動植物への影響等が問題視されている。とりわけ、二酸化炭素の排出量の増大による地球温暖化の影響や、石油等の原料高騰や資源枯渇の問題が近年大きくクローズアップされている。これらの観点から見た場合、化石燃料依存の社会からの脱却が重要になる。この流れの中で二酸化炭素を排出しない原子力発電への依存度が高くなってきていたが、2011年3月11日の東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の事故により、原子力発電への転換にブレーキがかかった。このため、太陽電池や風力発電、地熱発電等の自然エネルギーへの注目度が高まっている。また、化石燃料の約2割が運輸部門で消費されており、蓄電池を活用したハイブリッド自動車や蓄電池のみで走行する電気自動車への流れが加速している。

これらのキー技術が蓄電デバイスであるが、従来普及しているリチウムイオン電池等の二次電池では、これらの技術に対する要求性能(高エネルギー密度、大容量、急速充放電、広範囲な作動温度特性、安全性等)を広範囲に満たすことは難しく、新たな研究開発が進められている。一方、電気二重層キャパシタ(EDLC)は、そのエネルギー密度の低さから蓄電デバイスとしての普及は二次電池のように進んでいない。しかし、二次電池に比べて急速充放電性能、広い作動温度範囲、長い寿命特性、安全性等で優れており、エネルギー密度を向上できれば、上記の自然エネルギーの蓄電や電動車向けのエネルギーデバイスとして、その応

用範囲は広いと考える。

今回の研究では、EDLCの特徴を維持したままエネルギー密度を高めることを目的に、従来の活性炭に代わる新規材料としてメソ細孔を有する材料に着眼し、主に多孔質金属をEDLC電極に応用した研究開発を行っている。これは、従来の標準材料である活性炭が、電解質イオンサイズに比べて小さなマイクロ孔主体で構成されているために電解質イオンを効率よく吸着できず、その大きな比表面積を有効に活用できていないためと考え、電解質イオンサイズよりも大きなメソ細孔を持つ材料に着目した。より具体的には、電解質イオン径に最適な細孔を有する材料を構築することを主眼にしている。また、活性炭に比べて比重が大きな金属材料を採用することで、体積当たりの静電容量を高められることも着眼した理由の一つである。この考えに基づく多孔質金属を用いたEDLCの研究例は先例がなく、オリジナルの研究である。

これらの考えに基づき開発した多孔質銅の単位面積当たりの静電容量は $11.4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ で、多孔質ニッケルは $10.2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ を示し、 $3.6\text{--}6.6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ の活性炭に対して大きなアドバンテージを持つことを明らかにした。特に、これらの多孔質金属材料の細孔はメソ細孔のみから構成され、溶媒和した電解質イオン径（例えば、プロピレンカーボネート（PC）が4溶媒和した、テトラエチルアンモニウムイオン（TEA<sup>+</sup>）の径は $1.96\text{nm}$ で、テトラフルオロボレーとイオン（BF<sub>4</sub><sup>-</sup>）の径は $1.71\text{nm}$ と報告されている）以上の細孔を有するため、すべての細孔表面に電解質イオンが吸着され易い事が特徴である。

また、電解質に従来のTEA·BF<sub>4</sub>/PCに代わり、溶媒和していないイオン液体を用いることで、単位体積当たりの静電容量を約60%向上でき、面積あたりの静電容量も $16.6 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ まで高めることができた。

更に多孔質Niを加熱処理することで、その状態をアモルファス状態から結晶質に高めることで、レドックス反応を抑制し、充放電サイクル特性を安定化できることも見出した。

以上、電解質イオンサイズに対してメソ細孔サイズの最適化や、更なる比表面積向上を検討中であり、この技術の延長線上には更に高い静電容量を達成できる可能性が高い材料技術であると考え。したがって、従来の活性炭を用いたEDLCでは実現が難しいが、本技術の延長線上に高いエネルギー密度を持つEDLCを実現できると考え、その可能性を有する技術を独自に開発した。