

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	多孔質炭素 - 粘土複合焼結材料の調製とその機能
Title(English)	
著者(和文)	神原貴樹
Author(English)	takaki kanbara
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第2341号, 授与年月日:1992年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Dr. of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第2341号, Conferred date:1992/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

多孔質炭素－粘土複合焼結材料の
調製とその機能

東京工業大学資源化学研究所

神原 貴樹

目次

第1章	序論	
1-1	研究の背景	1
	a) 炭素複合材料	
	炭素-高分子化合物複合材料	
	炭素-セラミックス複合材料	
	b) 電極材料としての炭素材料	
1-2	本研究の目的と概要	7
	文献(1)	10
第2章	多孔質炭素-粘土複合焼結体の調製と物性	
2-1	緒言	12
2-2	実験	13
2-2-1	使用原料	13
2-2-2	炭素-粘土複合焼結体の調製	15
2-2-3	複合体の組成及び組織	16
2-2-4	複合体の嵩密度、多孔度、比表面積測定	16
2-2-5	複合体の圧縮強度測定	17
2-2-6	複合体の気体透過性の測定	17
2-2-7	複合体の耐空気酸化性測定	17
2-2-8	複合体の電気伝導度測定	18
2-3	結果と考察	20
2-3-1	複合体の組成と構造	20
2-3-2	複合体の室温下での物性	24
2-3-3	複合体の気体及び液体透過性	28
2-3-4	複合体の耐空気酸化性	30
2-3-5	複合体の電気伝導度	32
2-4	結言	35
	文献(2)	36
第3章	多孔質炭素-粘土複合焼結体の導電機構	
3-1	緒言	37
3-2	Scarisbrickの複合体導電機構モデル	38
3-2-1	Random distributions	39
3-2-2	Concentrated distributions	42
3-3	Scarisbrickの理論に基づく炭素-粘土複合焼結体の導電機構の定量的考察	43
3-3-1	Scarisbrickの理論の適用	43

3-3-2	複合体中のcarbon blackの分散状態を表すパラメーター： α	45
3-3-3	複合体中のcarbon blackの体積分率を補正する パラメーター： β	47
3-3-4	修正Scarisbrick理論式の適用	49
3-4	結言	52
	文献(3)	53
第4章 多孔質炭素-粘土複合焼結体を正極材料とする電池特性		
4-1	緒言	54
	亜鉛-ヨウ素二次電池	
	亜鉛-空気(酸素)電池	
4-2	実験	57
4-2-1	電池材料及び試薬	57
4-2-2	炭素-粘土複合焼結体を正極材料とする亜鉛-ヨウ素 二次電池の作製	58
	a) 充放電試験用セル	
	b) 充放電試験方法	
4-2-3	炭素-粘土複合焼結体を正極材料とする亜鉛-酸素 電池の作製	60
4-3	結果と考察	61
4-3-1	炭素-粘土複合焼結体を正極材料とする亜鉛-ヨウ素 二次電池の特性	61
	a) 亜鉛-ヨウ素二次電池の充放電特性 セパレーターを用いない亜鉛-ヨウ素二次電池 セパレーターを用いた亜鉛-ヨウ素二次電池 電極材料の影響	
	b) 亜鉛-ヨウ素二次電池の出力特性	
4-3-2	炭素-粘土複合焼結体を正極材料とする亜鉛-酸素 電池の放電特性	74
4-4	結言	77
	文献(4)	78
第5章 多孔質炭素-粘土複合焼結体を電極材とする電気二重層 キャパシタの作製		
5-1	緒言	79
5-2	実験	82
5-2-1	試薬及びキャパシタ・リチウム二次電池材料	82
5-2-2	炭素-粘土複合焼結体の電気二重層容量の測定	82
5-2-3	炭素-粘土複合焼結体を分極性電極とする電気二重層 キャパシタの作製	83
	a) セル構成	
	b) 充放電試験方法	

5-2-4	炭素-粘土複合焼結体を正極材に用いたリチウム 二次電池の作製	85
	a) セル構成	
	b) 充放電試験方法	
	c) 炭素-粘土複合体電極の電流-電位特性の測定	
5-3	結果と考察	87
5-3-1	炭素-粘土複合焼結体の電気二重層容量の測定	87
5-3-2	炭素-粘土複合焼結体を分極性電極とする電気二重層 キャパシタの特性	89
	a) 充放電特性	
	b) 炭素-粘土複合焼結体電極の組成の影響	
	c) 電解質溶液の影響	
	d) 温度特性	
5-3-3	複合焼結体を正極材とするリチウム二次電池の特性	101
	a) 充放電特性 充放電機構	
	b) 電解質溶液、電極の影響	
5-4	結言	109
	文献(5)	110
第6章	高塩濃度型高分子固体電解質を用いる全固体型電気二重層 キャパシタの作製	
6-1	緒言	111
	高分子固体電解質	
	全固体型電気二重層キャパシタ	
	本章の目的	
6-2	実験	115
6-2-1	高塩濃度型高分子固体電解質の調製	115
	a) 試薬	
	b) ポリビニルアルコール(PVA)-リチウム塩系 高分子固体電解質の調製	
	c) ポリパラバン酸(PPA)-アルカリ金属塩系高分子 固体電解質の調製	
	d) 導電率の測定	
	e) その他の物性測定	
6-2-2	高塩濃度型高分子固体電解質を用いた全固体型 電気二重層キャパシタの作製	118
	a) 試験用セルの作製	
	b) 充放電試験方法	
6-3	結果と考察	121
6-3-1	ポリビニルアルコール(PVA)-リチウム塩複合体 高分子固体電解質の調製	121

	a) PVA - リチウム塩複合体の電気的特性	
	交流特性	
	直流特性	
	塩濃度依存性	
	温度依存性	
	b) PVA - リチウム塩複合体の物性	
	残存溶媒	
	X線回折測定	
	DSC測定	
6-3-2	ポリパラバン酸 (PPA) - アルカリ金属塩複合体 高分子固体電解質の調製	135
	a) PPA - アルカリ金属複合体の電気的特性	
	交流・直流特性	
	塩濃度依存性	
	温度依存性	
	b) PPA - アルカリ金属塩複合体の物性	
	X線回折測定	
	DSC測定	
6-3-3	PVA - リチウム塩複合体高分子固体電解質を用いた 全固体型電気二重層キャパシタの作製	144
	a) 充放電特性	
	b) 温度特性	
6-4	結言	151
	文献 (6)	153
第7章 総括		155
謝辞		

第1章 序論

1-1 研究の背景

炭素材料は、高温でも溶融しない耐熱性、急激な温度変化にもクラックを生じない高い耐熱衝撃性、溶解金属やスラグ、化学薬品に侵されない化学安定性、良導電性、潤滑性等の優れた長所を持つ。そのため、鉄鋼用電極や活性炭等に古くから用いられてきた材料である^{1,5)}。そして、近年の市場のニーズの多用化に伴い、炭素材料もまた、航空・宇宙からスポーツ分野まで広く用いられる複合材用素材、現在のマイクロエレクトロニクスを支えるメンブランスイッチ用素材や半導体製造用の治具材料、生体補てい材としての心臓弁など広い範囲で利用されている。このような広範な用途は、炭素材料の微細構造や高次組織及び形態の多様性に基づくものであり、それらの組み合わせ・制御によって炭素材料の機能性が導かれている¹⁾。

一方、上記のような炭素材料の優れた特性、多様性を十分に生かし、かつ欠点を補うことを目的とし、炭素材を利用した複合材料の研究は、近年盛んな新素材の開発の中で重要な位置を占めている⁶⁾。例えば、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は高強度・高弾性・軽量等の特長を持ち、自動車や航空機の構造材、スポーツ用品などに広く応用されている。このような多くの炭素複合材料の研究の中で、本研究では、主に電気化学の分野において活躍する導電性炭素複合材料に注目して研究を進めた。

a) 炭素複合材料

炭素-高分子化合物複合材料

炭素材料の一つであるカーボンブラック(carbon black)は導電性複合材料を調製する際に最も多用される添加剤の一つである^{5,7)}。carbon blackは一般に炭化水素の不完全燃焼あるいは熱分解によって得られ、基本的には炭素から成る物質である。微細構造は黒鉛六方晶構造(数層の平行層)から成り、一部は平行に、一部は異なる

った方向に配向している。そして、それらの微細六方晶群がコロイド大の球状粒子(直径 10~300 nm)の形を成しており、さらに集合して凝集体を形成している (Fig. 1-1)。

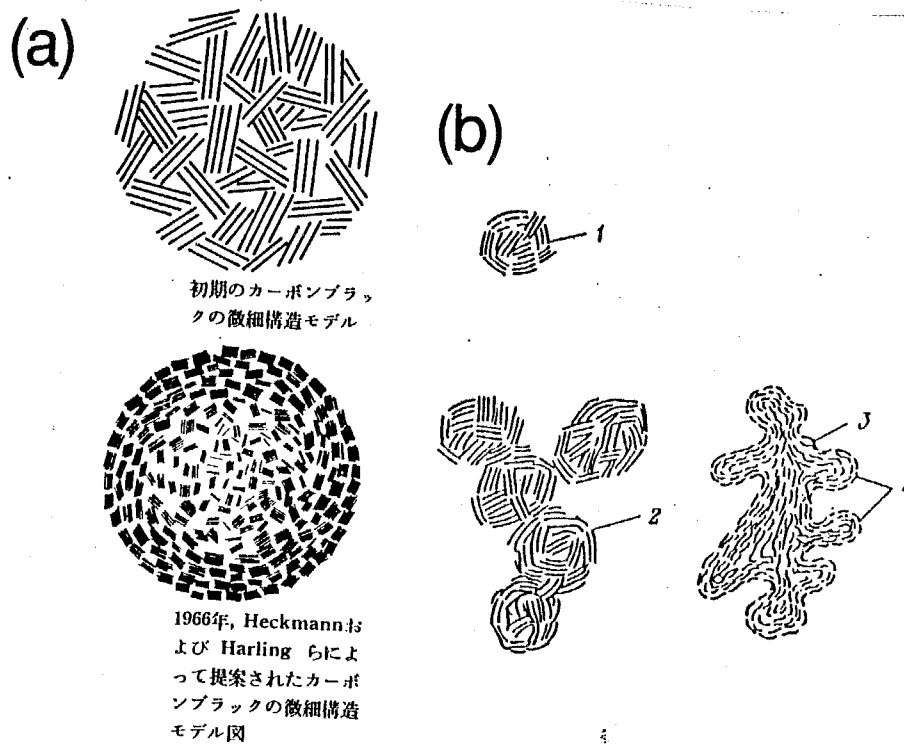


Fig. 1-1 カーボンブラックの構造

(a) 微細構造モデル ; (b) 凝集構造モデル

1: 一次粒子 ; 2: 一次凝集体 ;

3: 黒鉛型パラ結晶体 ; 4: 底面

carbon black はエラストマー補強性を示すため、工業的にはその大部分がゴム補強用剤として長い間用いられてきており、carbon black とエラストマー間の機械的、物理的、化学的相互作用については多数の詳細な研究がなされている⁹⁾。そのため、carbon black-ポリマー系複合体の電気的性質及び複合体の導電機構についても多くの研究者により検討されている⁸⁻¹³⁾。例えば、ポリ(エチレン)、6-ナイロン等の汎用性高分子に carbon black を混入し、練り合わせて得られる複合体の導電率は、複合体中の carbon black の体積割合の増加と共に増大する。しかし、炭素-ポリ

マー複合体の導電率は用いるポリマーの種類によって大きく変化し、一般的に carbon black とポリマーの接着性が増大するほど、できた複合体の導電率は低下する傾向にある (Fig. 1-2)。これは、例えば6-ナイロンの場合、アミド基 $-CONH-$ を有し、carbon black 表面の $=C=O$ 基や $-COOH$ 基と相互作用することによるものと考えられる。そして、その相互作用によりポリマーと carbon black 粒子がよく接着し、carbon black 粒子同士の接触による導電性連鎖の生長が妨げられているものと考えられている¹¹⁾。

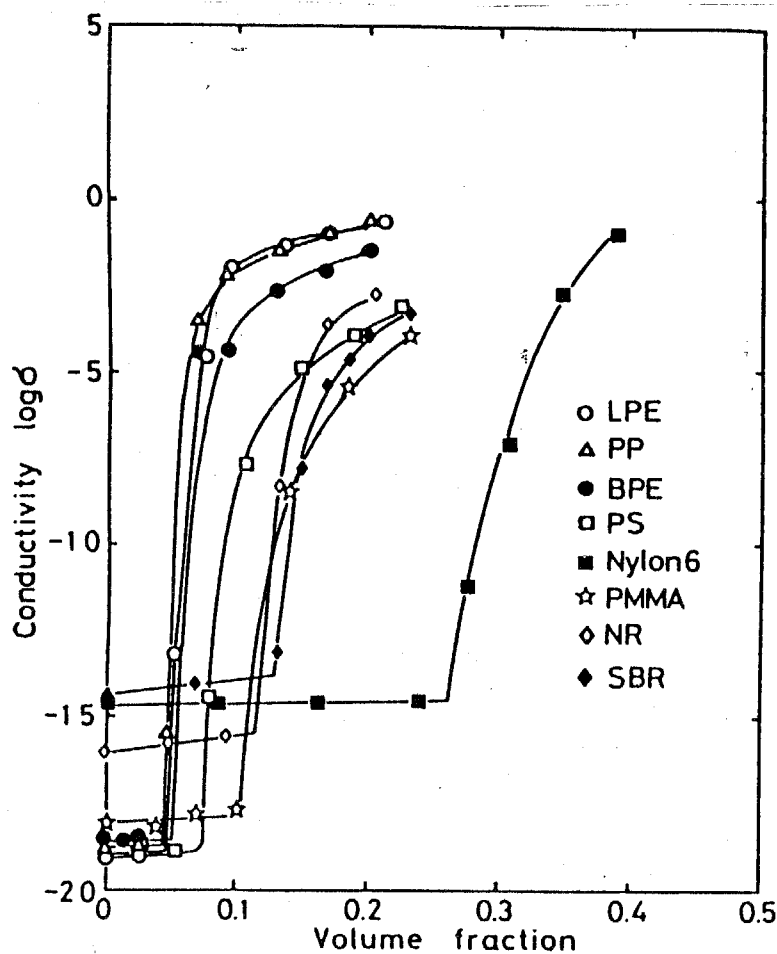


Fig. 1-2 Electrical conductivity (σ) of polymer composites filled with carbon particles as a function of carbon content. (σ is in $S\ cm^{-1}$)¹¹⁾.

上記のような基礎研究の成果を経て、実際に抵抗体素子や電極材料等として利用することを目的とした carbon black-ポリマー複合材料の開発例も数多く発表されている。例えば、燃料電池用多孔性電極として開発された carbon black-ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 複合材料^{3, 4, 14, 15)}や電磁波障害 (EMI) シールド材用 carbon black-ポリマー複合材料(「ネオコン」シリーズ、ダイヤスタットPTB、導電性シリコンゴム等)¹⁶⁾は既に実用段階にある。また、高分子化合物をマトリックスとした導電性複合材料(粒子分散系高分子材料)の開発については、この他にも数多くの報告がある。これは、粒子分散系高分子材料の持つ性質が、前述のように、ポリマーの種類、充填剤、充填量及びその分散状態等に大きく影響されることに起因している。そのため、充填剤にも炭素粉の他に、各種金属微粒子^{7, 8)}や金属硫化物^{17, 18)}等種々の材料が用いられ、多種多様な複合材料が調製されている。

炭素-セラミックス複合材料

セラミックス材料は、機械的強度、耐摩耗性、耐熱性、耐食性等の点で優れた素質を有する材料であり、炭素-ポリマー系複合材料とは異なる特長を有する導電性複合材料を調製するための素材として有望であると考えられる。

しかし、これまでの炭素-セラミックス複合材料の研究は、主として緻密・高強度な材料の開発を中心に進められてきた¹⁹⁾。例えば、炭素繊維強化セラミックスは、セメントの脆弱性を補う強化法として既に実用化されている²⁰⁾。また、吉田らは、生コークス粉末に SiC、B₄C 等を添加することにより、従来の炭素材料に比べて黒鉛化度が高く、緻密で高い機械的強度を有する炭素-セラミックス複合体を調製している^{19, 21-23)}。そして、その材料物性に関して、高温曲げ強度、耐熱衝撃性、高温電気比抵抗及び熱膨張性等の幅広い測定を行なっている。

これに対して、炭素-セラミックス複合材料を抵抗体素子等の電子材料の素材として着目し、その電気的特性について詳細な研究を行なった例はほとんど見られない。Mian は粘土鉱物と黒鉛を混合、焼成して調製した複合材料の抵抗測定を行なっている²⁴⁾が、この材料のその他の物性については不明な点が多い。この他には、ガラス繊維とフェノール樹脂から成る混合体を焼成・炭化することによっ

て得られる炭素-ガラス繊維複合体に関する研究が堀江らによって報告されている^{25,26)}。この材料は比較的強度が高く、電氣的にも導体と絶縁体の中間的性質 ($2 \times 10^5 \sim 0.1 \Omega \text{ cm}$) を示すことから、面状発熱体としての利用が検討されている。

b) 電極材料としての炭素材料

炭素材料は高導電性でかつ酸素及び水素過電圧が大きくバックグラウンド電流が小さい。また、化学的にも比較的安定であり、加工性やコストの面でも有利なため、電気化学の分野で最も多用されている電極の一つである^{2,4)}。一例として、現在実用化あるいはその途上にある有機電解プロセスにおいて使用されている電極素材を Table 1-1 に示す²⁷⁾。陽極及び陰極材料として炭素電極が多様な工業プロセスに用いられていることがわかる。

電気化学の分野の中で、炭素電極を用いた研究は極めて多岐にわたっている。電極材として用いられている炭素材料の種類だけを挙げても、古くから乾電池に使われている炭素棒に始まり、電気化学分析用電極であるガラス状カーボン、電気二重層キャパシタ等に使われている活性炭素繊維など、多種・多様な炭素電極が開発されている^{1,3)}。また、その炭素電極の活性化を計るための手段についても、これまでに機械的研磨法、電気化学的研磨法、レーザー照射法、熱処理法など数多くの処理法が検討されてきた²⁾。

ところで、電極材の欠点を補い、さらには全く新しい機能を与えることを目的として、電極表面を他の素材で修飾する修飾電極と呼ばれるものが、近年、電気化学の分野で盛んに研究されている²⁸⁾。炭素電極は、電極表面の素地炭素に官能基をつけたり、粗面化により電極表面積を増大させる等の操作が容易なため、修飾電極 (特に化学修飾電極) 用基板としてよく用いられる。

上記の修飾電極として、例えば、炭素電極に機能性を有する高分子化合物^{28,29)} や粘土鉱物^{30,31)} で被覆した修飾電極が多く報告されている。これらは、それぞれ前述の炭素-ポリマー複合材料、炭素-セラミックス複合材料に含まれるものとも考えることもできる。しかし、これらの修飾電極は、一般的に修飾物質の機能に重点が置かれており、炭素材はこの場合、固定基板としてのみ働いていると考え

るのが妥当であろう。従って、これらの修飾電極は複合材料の範疇からはいささか外れているものと思われる。

Table 1-1 Electrode materials used in commercial and near-commercial electroorganic processes²⁷⁾

Product	Starting compounds	Company, country	Status	Anode	Cathode
Adiponitrile	Acrylonitrile	Monsanto	Comm.	Pb-Ag	Pb
			—	Steel	Cd
		Asahikasei	Comm.	Pb-Sb	Pb
		BASF AG	Pilot	PbO ₂ /C	C
		UCB-MCI	Pilot	Fe ₂ O ₃	C
		Phillips Petr.	Lab.	Pb	Pb
Acetylenedicarboxylic acid	Propargyl alcohol	BASF AG	Pilot	PbO ₂	
Aminoguanidine	Nitroguanidine	India	Comm.	Pb	Zn/steel
<i>p</i> -Aminophenol	Nitrobenzene	China	Pilot	Pb	Cu
Benzaldehyde	Toluene	Swiss	Lab.	Pt/Ti	
Benzidines	Nitrobenzenes	India	Comm.	Ni/steel	Pb/steel
Calcium gluconate	Glucose, CaCO ₃	India	Comm.	C	
Cyanogen bromide	HCN, NH ₄ Br	Sohio	Pilot	C	Steel
L-Cysteine	L-Cystine	China	Lab.	C	Pb
Dihydrophthalic acid	Phthalic acid	Cal. res.	Pilot	Pb	Hg
		BASF AG	Comm.	PbO ₂ /Pb	Pb
2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran	Furan, methanol	BASF AG	Comm.	C	C
Fluorinated compounds	Organic, KF·2 HF	Phillips	Pilot	Porous C	
		UK	Pilot	Ni-foam	Ni-foam
Glyoxylic acid	Oxalic acid	UK	Pilot	DSA	Pb
Hexaalkyldistannanes	R ₆ SnCl	France	Lab.	C	Hg
Isoindoles	Phthalimides	CIBA	Semicomm.	Pb	Hg
Naphtyl acetate	Napthalene, acetic acid	BASF AG	Pilot	80% Graphite fillers- 20% polypropylene	
Pinacols	Acetone	Diamond Shamrock	Pilot	DSA	Pb
		BASF AG	Pilot	PbO ₂ /C	C
		Monsanto	Pilot	Steel	Hg
Propiolic acid	Propargyl alcohol	BASF AG	Pilot	PbO ₂	
Propylene oxide	Propylene	Kellog	Pilot	C	Steel
		Bayer		C	Steel
		UK	Pilot	C	
		India	Pilot	Pb-Ag	Hg-Cu
Salicylaldehyde	Salicylic acid	India	Pilot	Pb-Ag	Hg-Cu
Sebacic acid	Monomethyladipate	USSR	Comm.	Pt/Ti	Steel
Sorbitol	Glucose	BASF AG	Comm.	Pt	
Tetraalkyl leads	RCl, Pb, RMgCl	Atlsa	Excomm.	Pb	Hg-Pb
		Nalco	Comm.	Pb	Steel
		Ziegler	Pilot	Pb	Hg
Tetraalkylthiuram disulfides	CS ₂ , Me ₂ NH	du Pont	Comm.	Pt/Ti	Steel

一方、炭素材料の特性を生かした炭素複合体電極の開発例としては、黒鉛層間化合物の一つであるフッ化黒鉛 ($(CF)_n$) を使ったリチウム-フッ化黒鉛電池が高い放電電圧及びエネルギー密度を示し、既に実用化されている^{3, 32-34)}。これに対し、同じインターカレーション電極でも、炭素材へのリチウムの挿入反応は、リチウム二次電池の負極材料として注目されている^{3, 35)}。また、前述の carbon black-PTFE 複合体電極では、構成材料や複合状態がその電極特性に大きな影響を与える。そのため、新しい炭素材や高活性触媒粉の開発と共に、電極細孔及び親水部・撥水部の分布など素材と電極構造の両面からの改善が進められており、燃料電池の他に、金属-空気電池やリチウム-オキシハライド電池等の電極材としても研究されている^{3, 4, 14, 15)}。このように、炭素材の素材としての特長を生かした複合化も電極材料の開発において重要な意味を持ち、新しい発想に基づく複合材料の開発が期待されている。

1-2 本研究の目的と概要

本研究は新規の多孔質導電性炭素複合材料の調製と、その材料の特性を生かした新しいデバイスの開発を目的とした研究である。

1-1 (研究の背景) でも述べたように、導電性複合材料として炭素-ポリマー複合体をはじめとする数多くの粒子分散系導電性高分子材料が開発されているのに対し、導電性複合材料の開発を目指した炭素-セラミックス複合体に関する研究はこれまでほとんど報告されていない。そのため、炭素材料とセラミックス材料を複合化して導電性材料を調製し、その複合体について系統的な測定及び考察を行なうことは、非常に興味深い研究であると考えられる。

一方、電気化学における反応は、電極表面という不均一二次元界面で進行するので、反応速度を増大させるためには、電極表面を大きくする必要がある。さらに不均一二次元界面で反応が進行するためには、電極界面付近での反応物質の移動がスムーズに起こるような工夫が必要となる。その意味では、本研究は、工業的にも意義を有する新しいタイプの多孔質導電性複合材料の開発に関する研究だと考えられる。

そこで、本研究は、多孔質炭素粉 (多孔質 carbon black) と比較的低温で焼成可能な粘土鉱物を素材に選択して多孔質導電性複合材料を調製し、その材料の特性を電氣的性質を中心に検討することを第一の目的として研究を行なった。そして、得られた複合材料の特長を生かした電池・コンデンサの作製を試み、その機能評価を行なうことを中心に研究を進めた。

本論文は7章から構成されており、以下に2章以後の概要を述べる。

第2章 多孔質炭素-粘土複合焼結体の調製と物性では、粘土鉱物を導電性に優れた多孔質 carbon black の成型保持剤として用い、これらを混練・焼成することによって得られる種々の多孔質炭素-粘土複合焼結体の調製法及び諸物性について述べる。そして、得られた複合体の多孔質導電性材料としての特性評価について研究した結果を報告する。

第3章 多孔質炭素-粘土複合焼結体の導電機構では、2章で調製した各種炭素-粘土複合焼結体の電気伝導度の測定結果に、粒子分散系導電性複合材料の導電機構理論の一つである Scarbrick の導電機構モデルを適用し、各種複合体の電子伝達挙動について検討した結果を述べる。そして、 Scarbrick のモデルにさらに修正を加え、各種複合体それぞれの導電性挙動により適合する理論式の提唱について報告する。

第4章 多孔質炭素-粘土複合焼結体を正極材料とする電池特性では、多孔質炭素-粘土複合焼結体を正極材料として用いた亜鉛-ヨウ素二次電池及び亜鉛-酸素電池を作製し、その電池特性について述べる。そして、上記複合体の小型電池用電極材及びガス拡散型電極材としての特性評価について研究した結果を報告する。

第5章 多孔質炭素-粘土複合焼結体を電極材とする電気二重層キャパシタの作製では、多孔質炭素-粘土複合体電極と電解質溶液の界面に生ずる電気二重層容量を利用した大容量コンデンサ (電気二重層キャパシタ) の作製と諸特性の評価について述べる。さらに、上記複合体電極を正極材に用いたカーボン-リチウム二次電池を作製し、その特性評価についても加えて報告する。

第6章 高塩濃度型高分子固体電解質を用いる全固体型電気二重層キャパシタの作製では、5章で検討した多孔質炭素-粘土複合焼結体を分極性電極に用いた

電気二重層キャパシタをさらに発展させ、液漏れのない、全固体型電気二重層キャパシタの作製について研究した結果を述べる。さらに本章では、全固体型電気二重層キャパシタ用固体電解質として、新規の高塩濃度型高分子固体電解質の調製及びその物性について検討した結果も加えて報告する。

第7章 総括では、以上の結果をまとめ、今後の展望について述べる。

1章 References

- 1) 稲垣 道夫, 電気化学, **59**, 86 (1991).
- 2) 末永 智一, 電気化学, **59**, 92 (1991).
- 3) 大崎 隆久, 電気化学, **59**, 100 (1991).
- 4) 小沢 丈夫, 炭素, **123**, 180 (1985).
- 5) J. B. トネ, A. ホット, "カーボンブラック", 講談社 (1978).
- 6) 日刊工業新聞社編, "新素材への挑戦" 日刊工業新聞社 (1981).
- 7) ウェ・イエ・ケール, エリ・セ・シェンフィル, "導電性ポリマー複合材料", 日ソ通信社 (1986).
- 8) A. R. フライス, "高分子の電氣的性質" 培風館 (1982).
- 9) D. Bulgin, *Trans. Inst. Radio Engrs.*, **21**, 188 (1945).
- 10) 住田 雅夫, 日本ゴム協会誌, **62**, 438 (1989).
- 11) K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, and K. Ishikawa, *J. Mater. Sci.*, **17**, 1610 (1982).
- 12) R. M. Scarisbrick, *J. Phys.*, **D6**, 2098 (1973).
- 13) S. Miyauchi, and E. Togashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2743 (1985).
- 14) 坂口 雅一, 上松 和義, 太田 雅壽, 電気化学, **55**, 524 (1987).
- 15) M. Watanabe, M. Tomikawa, and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 81 (1985).
- 16) 斉藤 信夫, 工業材料, **32**, 44 (1984); 高村 正義, 工業材料, **32**, 53 (1984); 長島 茂, 工業材料, **32**, 57 (1984).
- 17) 山本 隆一, 溶接学会誌, **59**, 110 (1990).
- 18) T. Yamamoto, E. Kubota, A. Taniguchi, K. Kubota, and Y. Tominaga, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 132 (1986).
- 19) 吉田 久良, 小川 一太郎, 工業材料, **32**, 55 (1984).
- 20) 大谷 杉郎, 小島 昭, 古川 茂, 新井 由多可, 安保 英司, 炭素, **124**, 9 (1986).
- 21) 宮崎 憲治, 吉田 久良, 小林 和夫, 炭素, **120**, 21 (1985).
- 22) 宮崎 憲治, 小林 和夫, 吉田 久良, 炭素, **112**, 13 (1983).
- 23) 小川 一太郎, 萩尾 剛, 吉田 久良, 小林 和夫, 窯業協会誌, **92**, 392 (1984).

- 24) M. R. Mian, N. H. Mian, *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.*, **17**, 26 (1982).
- 25) 堀江 典郎, 今川 耕治, 藤村 譲, 大内 公耳, *工業化学雑誌*, **74**, 2039 (1971).
- 26) 堀江 典郎, 大内 公耳, *炭素*, **85**, 66 (1976).
- 27) 野中 勉, 渊上 寿雄, *電気化学*, **53**, 449 (1985).
- 28) 藤嶋 昭, 岡野 光俊, *表面*, **23**, 1 (1985).
- 29) 大坂 武男, 小山 昇, *電気化学*, **52**, 55 (1984).
- 30) 山岸 皓彦, 荒又 明子, *表面*, **24**, 442 (1986).
- 31) 板谷 謹悟, 内田 勇, *化学工業*, **1985**, 60.
- 32) Ph. Touzain, *Annales de Physique*, **11**, 23 (1986).
- 33) N. Watanabe, R. Hagiwara, T. Nakajima, H. Touhara, and K. Ueno, *Electrochim. Acta*, **27**, 1615 (1982).
- 34) 飯島 孝志, 守田 彰克, 藤井 隆文, *電気化学*, **53**, 496 (1985).
- 35) 菅野 了次, 武田 保雄, 大橋 正道, 山本 治, *第30回電池討論会*, **1989**, 51.

第2章 多孔質炭素-粘土複合焼結体の調製と物性

2-1 緒言

近年、新材料や新素材の開発、研究が活発に行なわれており、ファインセラミックス、高機能性高分子材料、金属材料、複合材料等がその対象とされている¹⁾。このうち、複合材料とは、何らかの操作により複数の素材を合体させ、あるいは複数の相を生成させて得られる材料のことで、元の素材の欠点を補い、より優れた特性を持たせることを目的とした新材料である。複合材料は各素材の混合、複合により物性の相加効果が期待でき、さらに素材同士の相乗効果、あるいは相減効果の生ずる可能性もある。そのため、複合材料の開発は新材料の開発手段として興味深い研究分野の一つと言える。

電気伝導性を示す複合材料についても古くから研究が行なわれている。第1章序論でも述べたように、炭素材（主に充填材として carbon black を選択している）と高分子化合物から成る導電性複合材料に関しては、Scarbrick²⁾ や住田³⁾らなどにより物性評価や導電性理論等に関する数多くの研究がなされている。

これに対し、絶縁性のマトリクス（母体）としてセラミックス材料を用い、これに炭素材を複合化することにより積極的に導電性材料を調製しようとする試みについては、Mian が黒鉛と Bijapure 粘土から複合材料を調製した簡単な報告例があるのみであり⁴⁾、その複合体の導電率等の物性もあまりはっきりしていない。但し、これは、炭素類とセラミックスから成る複合材料に関する研究が少ないという意味ではなく、炭素-セラミックス複合材料の開発についても、両者の長所を兼ね備えた新しい材料の開発及び幅広い応用が期待され、これまでも多くの研究がなされている。例えば、吉田らは炭素類を主体としこれに SiC, B₄C 等を添加して、高温で焼成することにより得られる炭素-セラミックス複合材料の調製と物性について詳細な報告をしている⁵⁾。しかし、従来の炭素-セラミックス複合材料の研究は、いずれも緻密で高強度な複合材料の開発を目指したものであり、多孔質導電性複合材料の開発においては、これまでの炭素-セラミックス複合材料の研究と素材の選択や調製方法などの点で、方針がおのずから異なってくる。

導電性複合材料の応用面として、例えば電解槽や電池の電極材料への利用を考えた場合、気-液、及び液-液接触面の大きい多孔体の方が利用効率が高くなる。反面、実用的見地からみると機械的強度、成型加工性、長期安定性なども考慮する必要がある。

そこで、本章では多孔質炭素粒子と比較的低温で焼成可能な粘土鉱物を素材として用い、高多孔質でかつある程度機械的強度を兼ね備えた導電性複合材料を調製することを目的とした。さらに、得られた複合焼結体の諸物性を測定することにより、炭素類と粘土鉱物から成る複合導電性材料の開発に対する基礎的知見を得ることを目的とした。

2-2 実験

2-2-1 使用原料

多孔質炭素粉 (carbon black) には、ライオン(株)製、ケッチェンブラック EC (Ketjen black EC)、ケッチェンブラック EC-DJ600 (Ketjen black EC-DJ600) 及び東海カーボン(株)製、トーカブラック #5500 (Toka black #5500) の計 3 種類の市販品を使用した。これらの carbon black はいずれもアセチレンブラック等の他の carbon black に比べ多孔質で、一般に導電性複合体の添加剤としてポリマー-フィラー複合導電性材料の素材として多く用いられているものである。以下、これらの carbon black はケッチェンブラック EC を KBEC、ケッチェンブラック EC-DJ600 を ECDJ600、トーカブラック #5500 を TB と略す。Table 2-1 にこれら 3 種類の carbon black の主要な物理化学的特性を示す。

粘土鉱物には東工大・井川研究室から提供して頂いた、愛知県加茂郡猿投町産出木節粘土 (以下、木節粘土 (Kibushi clay) と略す) および広島県庄原市矢野勝光山産出蠟石原鉱 (以下、蠟石粘土 (Roseki clay) と略す) の 2 種類を選択した。これらはそれぞれあらかじめ粉碎・水篩操作の行なわれたものを提供して頂き、原料として使用した。Table 2-2 にこれらの粘土鉱物の化学組成を示す。

Table 2-1 Characteristics of carbon black used for the preparation of the composites

Carbon black	(Code)	Supplier	Particle diameter / nm	N ₂ , BET area / m ² g ⁻¹	DBP ^{a)} volume / cm ³ g ⁻¹
Ketjen black EC	(KBEC)	Loin Co.	35	929	3.50
Ketjen black ECDJ600	(ECDJ600)	Loin Co.	38	1270	4.80
Toka black #5500	(TB)	Tokai Carbon	25	206	1.55

a) Determined by mixing the carbon black with dibutylphthalate (DBP) in a Brabender absorptometer.

Table 2-2 Starting clay minerals used for the preparation of the composites

Clay	(Locality)	Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
Kibushi clay	(Sanage)	Kaolinite (main) + α-quartz	42-44	37-39	2	0.4
Roseki clay	(Syokozen)	Pyrophyllite (main) + α-quartz + kaolinite	72	23	0.1	0.5

2-2-2 炭素-粘土複合焼結体の調製

目的とする複合体の調製は Fig. 2-1 に示すスキームに従って、次のように行なった。

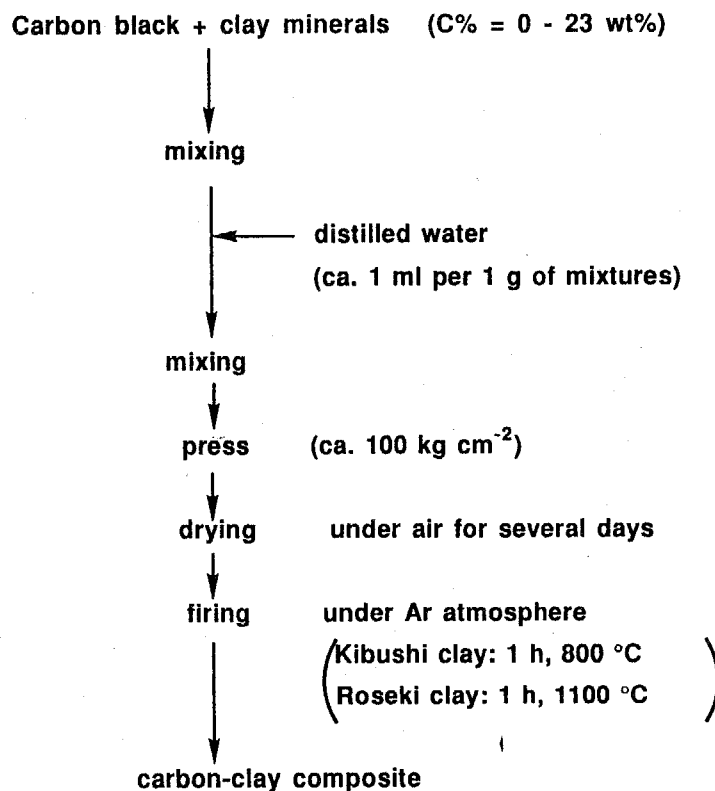


Fig. 2-1 Preparation of carbon-clay composites.

まず、各種 carbon black 粉末と粘土粉末をそれぞれ所定の割合で混合した。その各混合試料に所定量の蒸留水（混合試料1 g に対して約 1 ml）を加え、十分に湿式混合を行ない、I R 測定用の成型器を用いて錠剤型に加圧成型した

（約100 kg cm²）。これを2日間程度放置乾燥した後、アルゴンガス雰囲気下で約 300 °C h⁻¹ の昇温速度にて所定温度（粘土鉱物として木節粘土を使用した試料では800 °C、蠟石粘土の場合は1100 °C）まで昇温し、1時間その温度で保持した後、放冷することにより、各種炭素-粘土複合焼結体を得た。

本研究において調製した炭素-粘土複合焼結体は、carbon black 及び粘土鉱物の種類によって、次の4つのタイプに分類される。

- i) Ketjen black EC-猿投木節粘土複合焼結体 (以下、KBEC-木節粘土 (図表中では KBEC-Kibushi clay) と略す。)
- ii) Ketjen black EC-DJ 600-猿投木節粘土複合焼結体 (以下、ECDJ600-木節粘土 (図表中では ECDJ600-Kibushi clay) と略す。)
- iii) Toka black #5500-猿投木節粘土複合焼結体 (以下、TB-木節粘土 (図表中では TB-Kibushi clay) と略す。)
- iv) Ketjen black EC-勝光山蠟石粘土複合焼結体 (以下、KBEC-蠟石粘土 (図表中では KBEC-Roseki caly) と略す。)

焼成には石塚電気製作所製、電气管状炉 IRK を使用した。尚、carbon black と粘土鉱物の混合割合は、carbon black 0~25 wt% の間で精秤し、さらに焼成前後の各試料の元素分析値から炭素含有率を求めることにより確認した。

2-2-3 炭素-粘土複合焼結体の組成及び組織

得られた炭素-粘土複合焼結体を粉碎し、粉末 X 線回折測定から、生成鉱物の同定を行なった。複合焼結体の断面組織は、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。尚、SEM 断面観察はイオンコーターにより試料に金を蒸着させた後行なった。

2-2-4 複合焼結体の嵩密度、多孔度、比表面積測定

得られた複合焼結体の嵩密度は、試料の表面を十分に研磨した後、ノギス及びマイクロメーターによる試料の実測体積とその重量から求めた。多孔度は以下のような操作により各試料の吸水率を測定し、それを多孔度とみなした。まず試料を水中に浸し、減圧することにより気孔内部まで完全に水を浸透させた。その後、試料重量を精秤し、試料の重量変化及び実測体積から、以下の式を用いて多孔度を計算した。

$$\text{多孔度} = \{(\text{含水試料重量} - \text{乾燥試料重量}) / (\text{実測試料体積})\} \times 100 \quad [\%] \quad (2-1)$$

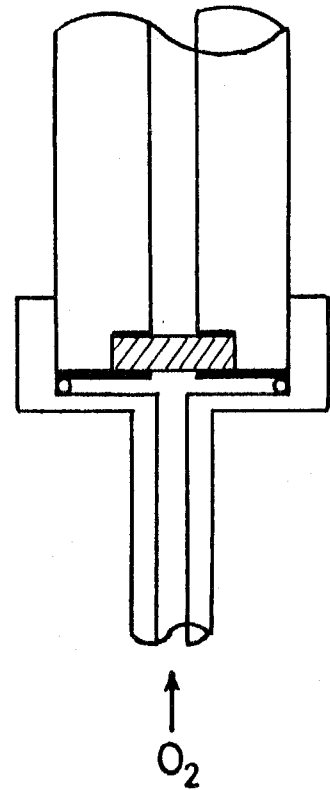
試料の BET比表面積は加熱脱理法により行なった。測定には、Flow BET装置を用いた。

2-2-5 複合焼結体の圧縮強度測定

得られた複合焼結体の圧縮強度は MKSハイピレス・精密力量測定機（丸菱科学機械（株）製）を用いて測定した。破壊荷重値の測定は、径 10 mm、厚さ 2.0 mm の各ペレット状試料の面中心部、径 5 mm にクロスヘッド速度 1.0 mm min^{-1} の条件で試料断面に垂直に荷重を加えて行なった。

2-2-6 複合焼結体の気体透過性の測定

内径 5.0 mm のステンレススチール製円筒容器に、内径 10 mm、深さ 2 mm の試料固定部（直径 10 mm、深さ 2.0 mm）を設けた。そして、ここに同じサイズに切り出したペレット状試料をはめ込み、エポキシ樹脂で固定した。この円筒容器を酸素ボンベと接続し、圧力 $1.0 \sim 5.0 \text{ kg cm}^{-2}$ の範囲で酸素を導入した。そして、流量計を用いて各圧力における酸素透過量を測定した。尚、試料の酸素導入面はエポキシ樹脂でシールドすることにより、直径 5.0 mm に統一した。



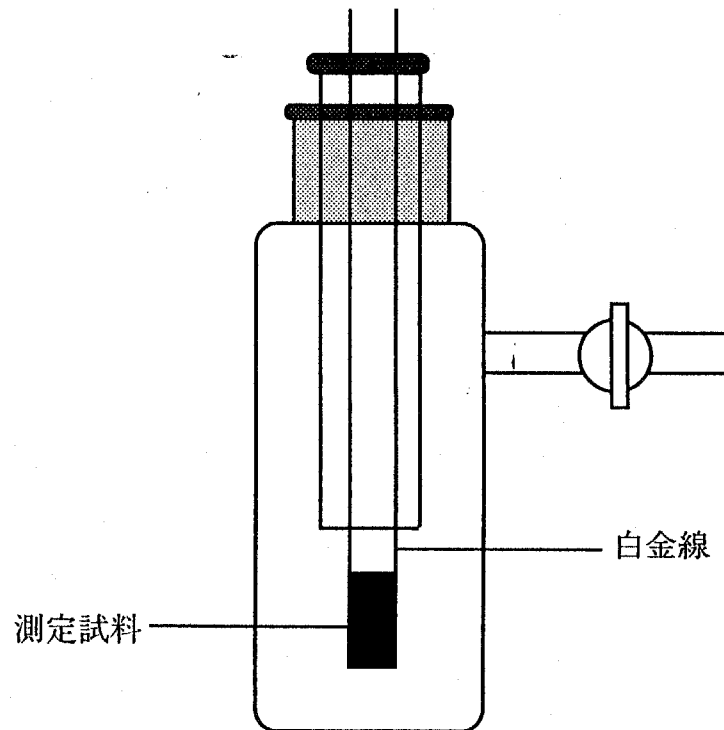
2-2-7 複合焼結体の耐空気酸化性測定

使用原料である carbon black 及び炭素-粘土複合焼結体の空気酸化試験は、空気中での熱重量測定により行なった。測定には島津熱分析装置 (DT-30) 及び島津熱重量測定装置 (TGA-30) を使用した。そして、各試料を加熱速度 $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で $900 \text{ }^\circ\text{C}$

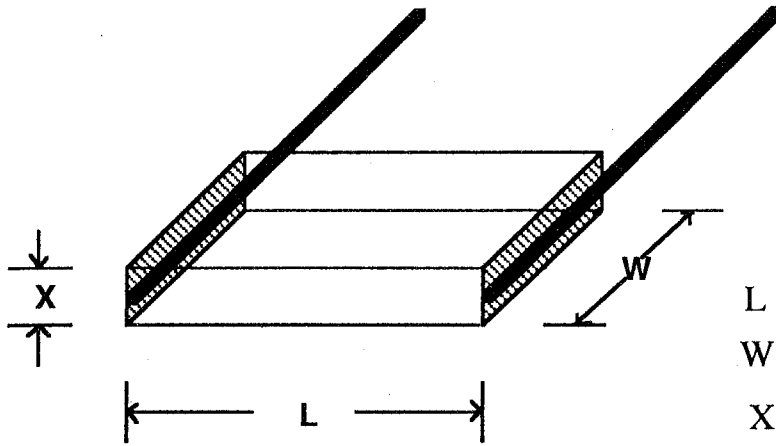
まで昇温させ、その間の重量変化を追跡した。

2-2-8 複合焼結体の電気伝導度測定

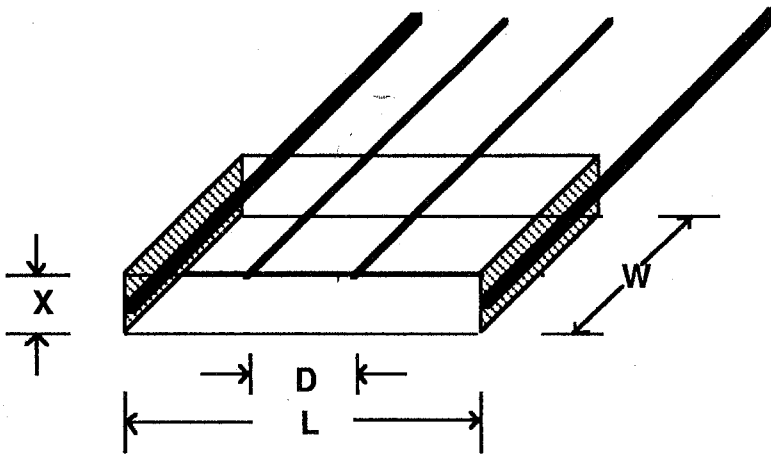
得られた炭素-粘土複合焼結体の電気伝導度の測定は、定電流電位差法（2端子法及び4端子法）により行なった。測定には白金線を接続したリード線の取り付けられたシュレンク管を用いた。試料を直方体状に切り出し、マイクロメーターによりサイズを測定した後、導電性銀ペースト（APZERITE, VL-10）により白金線に取り付けた。測定はすべてアルゴンガス雰囲気中で行なった。



2端子法の場合、ファンクションジェネレーター（北斗電工（株）製 HB-104）により電圧を-5 V~+5 Vの間で掃引させ、その時流れる電流値の変化（I-V特性）から試料の抵抗を求め、電気伝導度を算出した。4端子法による電気伝導度測定にはガルバノスタット（北斗電工（株）製 HB-301）とエレクトロメーター（竹田理研（株）製 TR-8651 エレクトロメーター）を用い、ある一定電流を流した時の電圧をそれぞれ測定し、試料の抵抗値を求め、電気伝導度を算出した。



- L: 端子間距離
- W: 試料幅
- X: 試料厚さ
- D: 電圧測定用端子間距離



電気伝導度は次のようにして求められる。試料サイズは端子間距離を L (cm)、幅を W (cm)、厚さを X (cm) とし、4 端子法では内側の電圧測定用白金線端子間距離を D (cm) とする。測定された抵抗値を R (Ω) とすると、試料の電気伝導度 (σ [S cm^{-1}]) は、

(2 端子法)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \times \frac{L}{S} = \frac{1}{R} \times \frac{L}{XW} \quad [\text{S cm}^{-1}] \quad (2-2)$$

(4 端子法)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \times \frac{D}{S} = \frac{1}{R} \times \frac{D}{XW} \quad [\text{S cm}^{-1}] \quad (2-3)$$

で算出される。ここで ρ は試料の比抵抗 ($[\Omega \text{ cm}]$)、S は試料の断面積 ($[\text{cm}^2]$) である。

このようにして求められた電気伝導度は、その試料の形状によらないもので、その試料自身の電氣的性質を表わす基準値となる。

2-3 結果と考察

2-3-1 複合焼結体の組成と構造

使用原料及び得られた複合焼結体の X 線回折測定を行ない、生成鉱物の同定を行なった。結果を Table 2-3 に示す。木節粘土はカオリナイトを主成分とし、石英の混在する粘土鉱物であるが、この粘土の 800 °C での焼結体及び炭素-木節粘土複合焼結体では、石英以外のピークはいずれも不明瞭であった。カオリナイトは、結晶度が高く比較的よく発達したものの場合、その加熱脱水物は SiO₂ のネットワーク、Al, OH イオンの層構造の配列をそのまま保持した状態にある。これに対し、結晶度の低いものの場合、加熱脱水して構造水を失った後では層格子の配列がほとんど失われ、無定形化合物に近い状態にあることが X 線回折や電子顕微鏡による研究によって明らかにされている⁹⁾。使用原料の木節粘土中のカオリナイトは、結晶性が低く粒子がきわめて微細であるため、結晶度の高いカオリナイトに比べて熱分解の開始温度が低い。これらのことから、加熱焼成によって得られた焼結体の鉱物組成は Al₂O₃-SiO₂ の無定形化合物と石英 (α -Quartz) から成るものと考えられる。

蠟石粘土はパイロフィライトを主成分とし、石英とわずかなカオリン鉱物から成る粘土鉱物である。この粘土を原料として調製した焼結体の X 線回折図からは、パイロフィライトのピークが消失し、三斜晶系の Al₂Si₄O₁₀ とムライトのピークが確認された。パイロフィライトは 700 °C 付近から構造水が離脱して無水物が生成し、1100 °C 付近からその無水物の崩壊が起こり、同時にムライトの生成が始まる⁷⁾。そのため、蠟石粘土を原料として得られた焼結体の主生成鉱物は、パイロフィライト無水物 (Al₂Si₄O₁₀) とムライトの共存しているものと考えられる。

一方、炭素原料の一つである KBEC の X 線回折図では、黒鉛の主要ピークである (002) 反射の位置 ($d = 3.34 \sim 3.36 \text{ \AA}$, Graphite-2h) にブロードなピークが観察され

Table 2-3 Mineralogical composition of clay minerals and sintered carbon-clay composites

Sample	Composition	Crystallographical System
Kibushi clay	kaolinite ($\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$)	triclinic
	α -quartz (SiO_2)	hexagonal
Sintered Kibushi clay ^{a)}	α -quartz (SiO_2) Amorphous Al_2O_3 - SiO_2	hexagonal
KBEC (19 wt%)-Kibushi clay composite ^{a)}	α -quartz (SiO_2) Amorphous Al_2O_3 - SiO_2	hexagonal
Roseki clay	pyrophyllite ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	monoclinic
	α -quartz (SiO_2)	hexagonal
	kaolinite ($\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$)	triclinic
Sintered Roseki clay ^{b)}	α -quartz (SiO_2)	hexagonal
	aluminum silicate ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$)	triclinic
	mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3$)	orthorhombic
KBEC (9 wt%)-Roseki clay composite ^{b)}	α -quartz (SiO_2)	hexagonal
	aluminum silicate ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$)	triclinic
	mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3$)	orthorhombic
KBEC	graphite-2H ((c)4H; broad)	hexagonal

a) firing for 1 h at 800 °C under an argon atmosphere.

b) firing for 1 h at 1100 °C under an argon atmosphere.

た。このことから KBEC には 3.5 \AA 程度の面間距離を持って平行に配向した黒鉛網平面の集合と、面相互の配列が乱れた非晶質状態が共存しているものと思われる。また、KBEC のアルゴンガス雰囲気下での 800°C 焼成物及び KBEC-木節粘土複合焼結体の X 線回折図からは、炭素に由来する新しいピークは確認されなかった。そのため、焼結体の調製過程において、加熱処理による carbon black の構造変化はほとんどないものと判断した。

さらに carbon black 及び炭素-粘土複合焼結体について FT-IR (日本分光、フーリエ変換赤外分光光度計、FT/IR-3型) を用い、加熱処理による carbon black の化学構造の変化を調べた。各 carbon black の FT-IR スペクトルからは炭化水素 (2920 cm^{-1}) やカルボニル基 (1700 cm^{-1}) 等のピークは確認できず、これらの carbon black がほとんど炭素六方晶構造で構成されていることがわかった。また、炭素-粘土複合焼結体の FT-IR スペクトルも carbon black のみのものとほとんど違いはなく、加熱処理による carbon black の酸化等の変質はないものと考えられる。

Fig. 2-2 に走査型電子顕微鏡による KBEC-木節粘土複合焼結体の断面写真を示す。この写真から、得られた複合体には約 1.0 \mu m 以下の空隙部分が多数存在していることがわかり、この材料が高多孔質であることが示唆される。また、試料中には約 1000 \AA 程度の球状粒子が多数観察される。carbon black 粒子のみの SEM 写真との比較から、この球状粒子は carbon black であることを確認した。本研究で使用した carbon black は 300 \AA 前後の粒径を有しており、Fig. 2-2 で観察された球状粒子は carbon black 粒子が $20\sim 30$ 個集まってできた凝集体と考えられる。

Fig. 2-3 に KBEC-蠟石粘土複合焼結体の SEM 断面写真を示す。写真及びその倍率から、蠟石粘土は木節粘土に比べ、粒径が大きく焼結状態も悪いため、空隙がかなり大きいことがわかる。そして、KBEC-蠟石粘土複合焼結体中の carbon black は粘土粒子間の空隙部で数 \mu m 程度の集合体を形成して存在していることが観察され、KBEC-木節粘土中の carbon black とは分散状態が異なることが確認できる。また、Fig. 2-3 の写真では針状の生成物が見られる。この生成物の単離は不可能であったため同定は行なえなかったが、パイロフィライトの脱水に伴う無水物の生成もしくはムライトの生成過程において結晶の成長が生じたものと思われる。

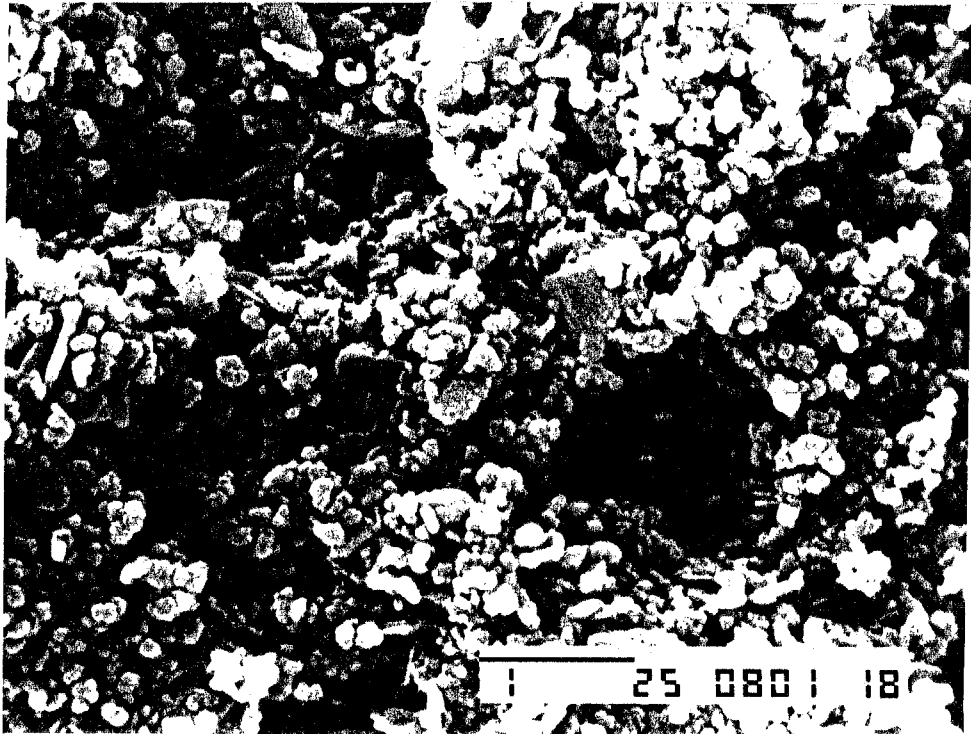


Fig. 2-2 Scanning electron micrograph of sintered KBEC-Kibushi clay composite (C% = 15 wt%). (X 20000).

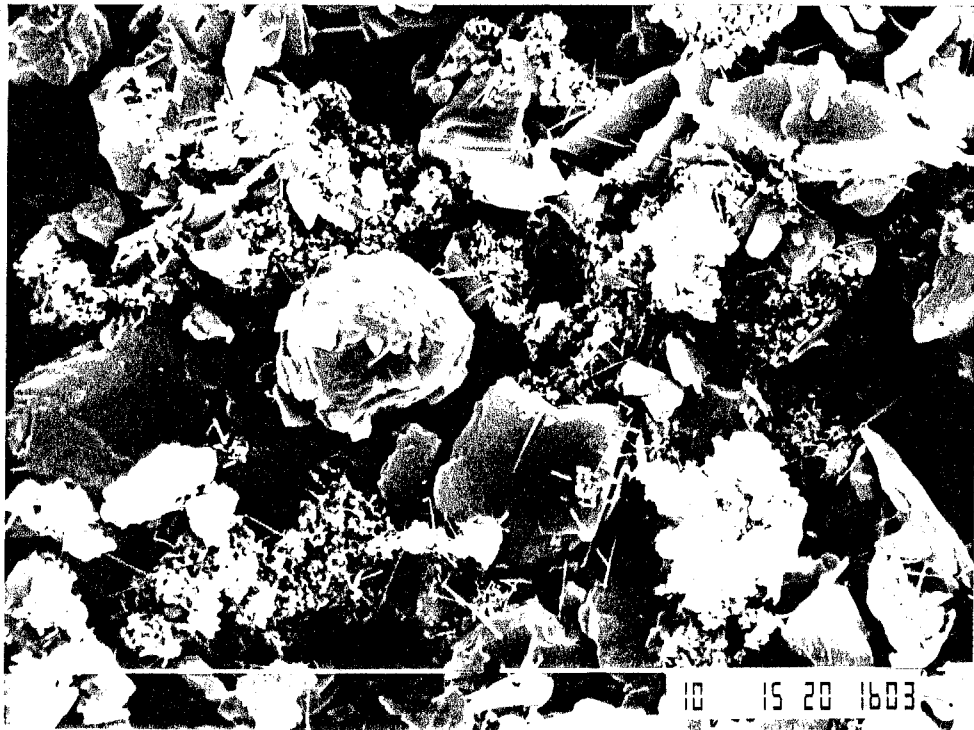


Fig. 2-3 Scanning electron micrograph of sintered KBEC-Roseki clay composite (C% = 5.6 wt%). (X 5000).

2-3-2 複合焼結体の室温下での物性

得られた4タイプの炭素-粘土複合焼結体の炭素含有率に対する嵩密度の関係をFig. 2-4に示す。なお、比較のため、市販のポラスカーボンP#140の嵩密度の測定結果を右端の▼の印で示した。Fig. 2-4から、得られた複合焼結体はみな炭素含有率の増加に伴い、嵩密度が小さくなることがわかる。また、3種類の炭素-木節粘土複合焼結体で、同じ炭素含有率の複合体を比べた場合、carbon black自身の粒子嵩密度の小さいcarbon blackを含有する複合焼結体ほど嵩密度は小さくなる傾向にある。一方、木節粘土と蠟石粘土を比べた場合、蠟石粘土を使用した複合体の方が嵩密度は小さい。これは、SEMによる断面観察(Fig. 2-3)からも確認されたように、蠟石粘土は木節粘土に比べて粒径が大きく、粘土粒子間のすき間がかなり大きいと思われる。

Fig. 2-5に各種複合焼結体の炭素含有率に対する多孔度を示す。各試料の多孔度はcarbon blackの粒子の嵩密度が低く、炭素含有率が高くなるほど増加する傾向にあり、嵩密度の変化の傾向と一致する。そして、市販のポラスカーボンP#140の多孔度が50%であるのに対し、最高65%以上の水溶液保持能力を有する複合焼結体を得られることがわかった。本研究で調製した複合焼結体は、粘土鉱物中に混在するcarbon black自身が非常に高多孔質であり、粘土成分の焼結、収縮を抑制するため、高多孔質の材料が得られたものと考えられる。

各種carbon black-木節粘土複合焼結体のBET比表面積をTable 2-4に示す。複合焼結体は市販のポラスカーボンP#140の比表面積($0.24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)に比べて、いずれも大きな比表面積を有し、炭素含有率によって $60 \sim 250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と非常に幅広い範囲で表面積を変えることができた。そこで、この複合焼結体の比表面積値の大部分が試料中に含有するcarbon black及び粘土鉱物の比表面積及びその含有率に基づくものと仮定し、次式のような計算により複合焼結体の比表面積の計算を行なった。

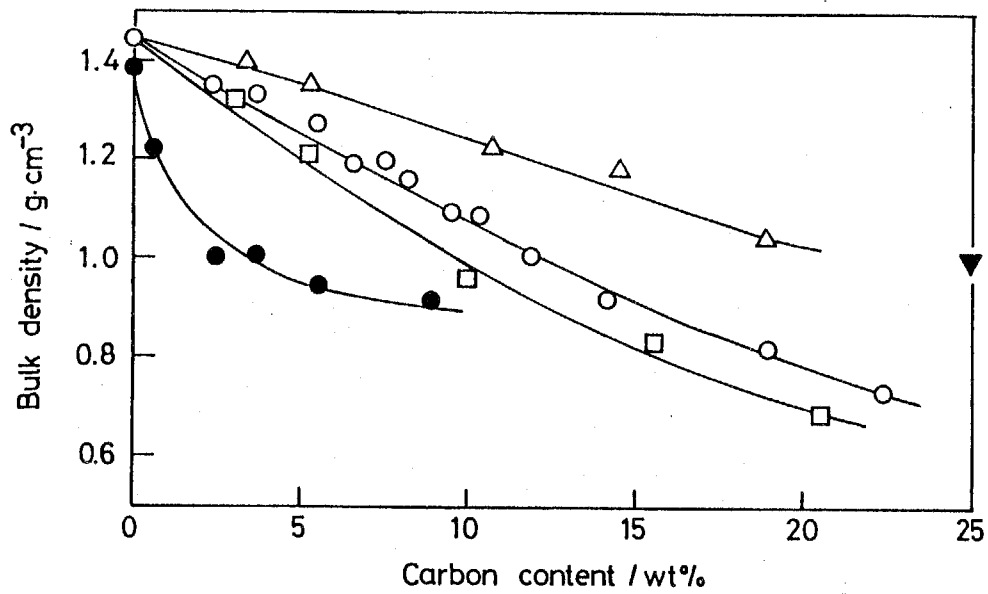


Fig. 2-4 Dependence of bulk density of sintered carbon-clay composites on carbon content.
 (○) KBEC-Kibushi clay; (Δ) ECDJ600-Kibushi clay; (□) TB-Kibushi clay; (●) KBEC-Roseki clay; (▼) porous carbon plate (Nippon carbon, P# 140).

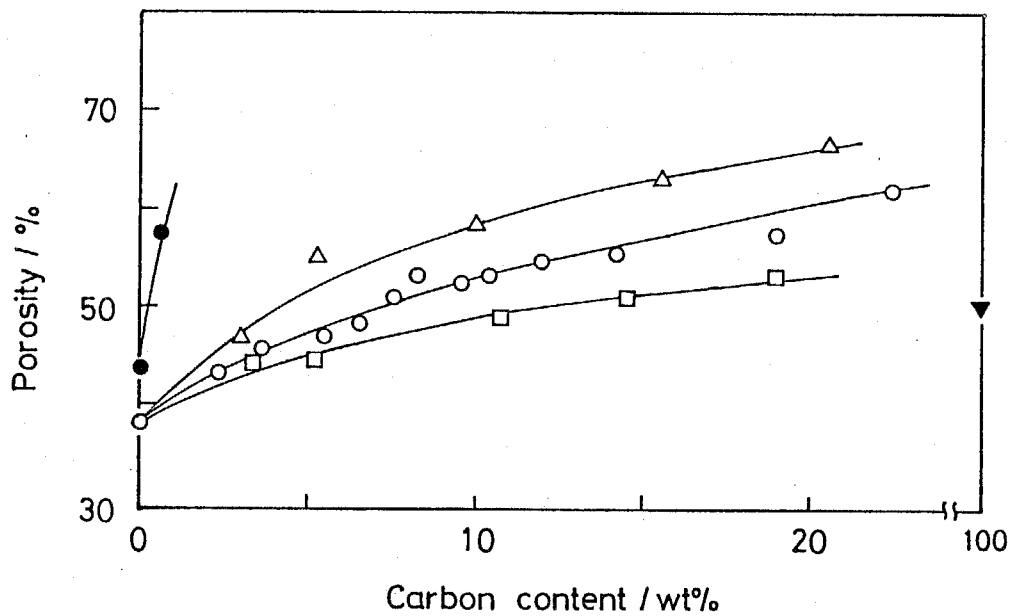


Fig. 2-5 Dependence of porosity of sintered carbon-clay composites on carbon content.
 (○) KBEC-Kibushi clay; (Δ) ECDJ600-Kibushi clay; (□) TB-Kibushi clay; (●) KBEC-Roseki clay; (▼) porous carbon plate (Nippon carbon, P# 140).

Table 2-4 Surface area of carbon-clay composites

No.	Composite	Carbon content / wt%	Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	
			Found	Calculated ^{a)}
1	ECDJ600-Kibushi	5.3	86.8	90.6
2	ECDJ600-Kibushi	10.0	149.1	149.1
3	ECDJ600-Kibushi	15.6	210.6	218.8
4	ECDJ600-Kibushi	20.5	243.6	279.8
5	KBEC-Kibushi	14.2	154.1	152.9
6	TB-Kibushi	14.6	58.9	51.0
7	Commercial porous carbon (Nippon carbon P#140)	pure	0.2	

a) calculated from Eq. (2-4).

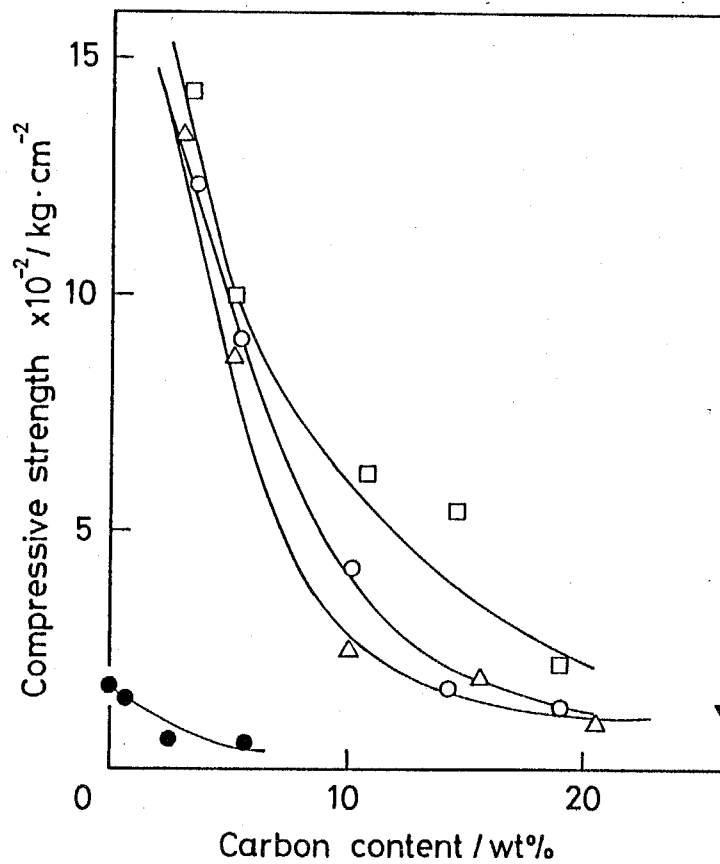


Fig. 2-6 Compressive strength of sintered carbon-clay composites plotted against carbon content. (○) KBEC-Kibushi clay; (△) ECDJ600-Kibushi clay; (□) TB-Kibushi clay; (●) KBEC-Roseki clay; (▼) porous carbon plate (Nippon carbon, P# 140).

$$\begin{aligned} \text{比表面積(計算値)} &= (\text{含有 carbon black の比表面積}) \times (\text{炭素含有率}) \\ [\text{m}^2 \text{g}^{-1}] &+ (\text{木節粘土焼結体の比表面積 (24.5 m}^2 \text{g}^{-1}\text{)}) \times \\ &(\text{木節粘土焼結体含有率}) \end{aligned} \quad (2-4)$$

計算結果をTable 2-4に合わせて示す。計算値と実測値はかなり良い一致を示している。このことは、carbon blackの微細構造が焼成によって変化しておらず、また木節粘土焼結体の物理的・化学的特性がcarbon blackとの混合・焼成に影響されないことを示唆しており、X線回折測定の結果を支持する結果となった。そして、これらの複合焼結体の高い比表面積値の大部分は、試料中に含有するcarbon black自身の比表面積及びその含有量に由来していることが、この結果から明らかになった。

Fig. 2-6に得られた4タイプの炭素-粘土複合焼結体の炭素含有率と圧縮強度値の関係を示す。尚、比較として市販のポーラスカーボンP#140の圧縮強度の測定を同じ条件下で行ない、結果を図の右端の▼印で示した。得られた複合焼結体の圧縮強度値は、炭素含有率の変化に伴い減少傾向にある。そして、嵩密度が低く、多孔性のcarbon blackを含有する複合体ほど機械的強度は低くなる傾向にある。これは複合焼結体中のcarbon blackの存在が粘土成分の焼結、収縮を妨げることによるものであり、複合体の多孔度と対応している。しかし、炭素含有率19 wt%のKBEC-木節粘土複合焼結体の圧縮強度値(130.4 kg cm⁻²)は市販のポーラスカーボンP#140の圧縮強度値とほぼ同値である。同材料の多孔度がそれぞれ54%、50%であることを考慮すると、ここで得られた複合焼結体は市販のポーラスカーボンP#140と同程度の機械的強度を有する材料であるといえる。これらの結果は、本研究で選定したcarbon black-木節粘土複合焼結体の焼成温度(800 °C)が複合体の焼成に妥当であることを示唆している。また、carbon black-木節粘土複合体の焼成温度を高くした場合、より機械的強度の高い複合体は得られたが、それに伴い多孔度も減少することがわかった。そのため、多孔度と機械的強度の両方の兼ね合いから、焼成温度は800 °Cが妥当と判断した。

一方、KBEC-蠟石粘土複合焼結体は低い炭素含有率領域でも圧縮強度値は低く、炭素含有率0%の蠟石粘土焼結体でも176 kg cm⁻²程度の強度値にとどまった。

これは、焼成の設定温度 (1100 °C) がこの粘土の焼成温度として不十分であったためと推測される。しかし、より高温での焼成を行なった場合、加熱時に炭素の部分的酸化が起こっていることが確認された。炭素-粘土複合焼結体を多孔質導電性材料へ応用することを考えた場合、ここで述べた圧縮強度測定の結果は炭素-木節粘土複合体が有望であることを支持するものとなった。

2-3-3 複合焼結体の気体及び液体透過性

上述のように炭素-粘土複合焼結体は高多孔質であるため、酸素加圧下では酸素透過性が確認できた。しかしながら、その透過速度はかなり小さいことがわかった。一方、水、アルコール等の液体透過性については、透過速度が非常に小さく、測定は困難であった。これらの結果は、複合体中の各空隙部分の大きさ (細孔容量) が非常に小さいことに起因していると考えられ、SEM 断面観察 (Fig. 2-2) において、約 1 μm の細孔が無数観察されたことと対応している。そこで、ここでは以下に示すような、単純な構造のモデル複合体を考え、そのモデル複合体の酸素透過量と実験結果との比較を行なった。Fig. 2-7 にモデル複合体の概念図を示す。

Fig. 2-7 のモデル複合体では、各細孔は SEM による断面観察を基に直径 (2R) が 1 μm、長さ (L) が 2.0 mm の円筒構造とみなし、また、多孔度測定の結果から細孔部分はモデル複合体の体積の 50 % を占めていると仮定した。そして、毛管を通じて気体が行れるときの理論式である Hagen-Poiseulli の法則⁸⁾

$$V = \frac{\pi R^4}{8\eta L} \Delta P \quad [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}] \quad (2-5)$$

(ΔP : 圧力差、 η : 粘度、 V : 半径R、長さLの毛管を通じて
単位時間に流れる粒体の体積)

を用いて酸素透過量を計算した。尚、モデル複合体の全体の大きさは測定用試料の酸素透過部分と同じ直径 5.0 mm、厚さ 2.0 mm として計算した。また、酸素の

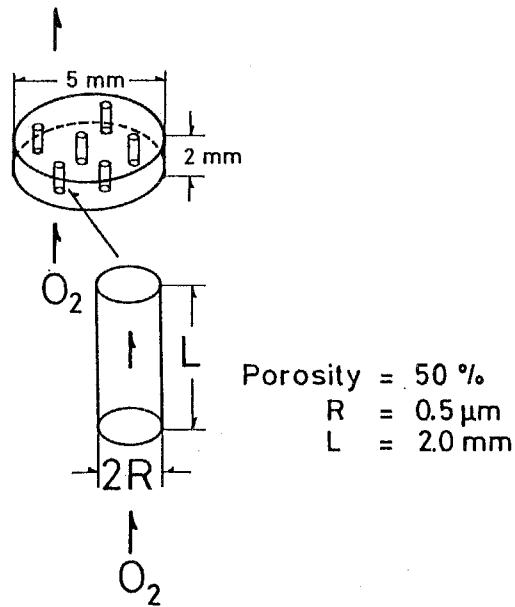


Fig. 2-7 A model for calculation of rate of flow of gas through the composite. (Porosity = 50%, R = 0.5 μm , L = 2.0 mm).

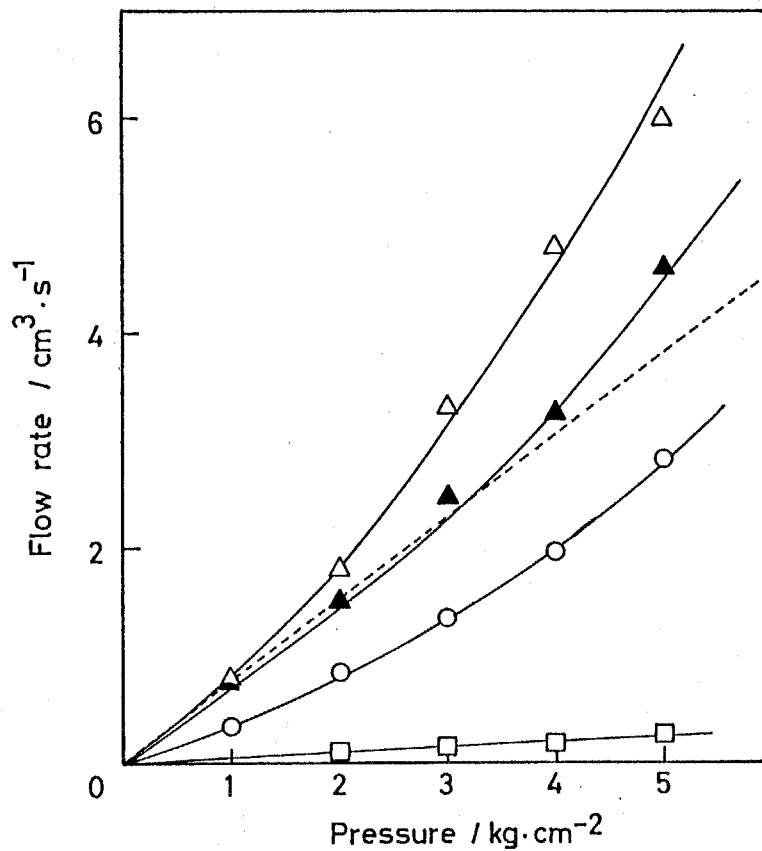


Fig. 2-8 Flow rate of oxygen through the porous composites. (△) ECDJ600-Kibushi clay (C% = 20.5 wt%); (▲) ECDJ600-Kibushi clay (C% = 15.6 wt%); (○) KBEC-Kibushi clay (C% = 19.0 wt%); (□) TB-Kibushi clay (C% = 19.0 wt%). (---) Calculated from Eq. (2-5) for the model shown in Fig. 2-7.

粘度は文献値 ($\eta = 2.026 \times 10^{-4}$ [P, 20 °C])⁹⁾を用いた。

Fig. 2-8 に各種炭素-粘土複合焼結体の酸素加圧圧力に対する酸素透過量の変化を示す。さらに、(2-5)式を用いて計算したモデル複合体 (Fig. 2-7) の酸素透過量の計算結果も加えて示す。Fig. 2-8 から、炭素-粘土複合焼結体の酸素透過量は、モデル複合体の酸素透過量はほぼ同じ桁にあり、計算値と比較的良好一致が見られる。このことは、炭素-粘土複合焼結体中の細孔の大きさや構造を最も単純に考えた場合、Fig. 2-7 に示したようなモデルによって解釈できることを示している。

また、実験において透過量が測定できなかった水やアルコールの粘度は、酸素に比べて2桁程度大きな値である ($\eta_{\text{water}} = 1.00 \times 10^{-2}$ [P, 20 °C], $\eta_{\text{alcohol}} = 1.19 \times 10^{-2}$ [P, 20 °C])⁹⁾。そのため、酸素と同様に(2-5)式を用いて透過量を計算した場合、ほとんど無視できるほど小さい値となった。

以上の結果から、炭素-粘土複合焼結体の気体透過性は加圧圧力によって調節が可能であり、液体透過性はほとんど無視できることがわかった。この特性は、この炭素-粘土複合焼結体をガス拡散電極等に用いる場合有効であるものと考えられる (ガス拡散電極への応用については第4章にて述べる)。

2-3-4 複合焼結体の耐空気酸化性

得られた3つのタイプの炭素-木節粘土複合焼結体及びその調製に使用した3種の carbon black の空気中における熱重量減少開始温度を調べることにより、これらの材料の耐空気酸化性を検討した。その結果をTable 2-5に示す。尚、比較のため、市販のポラスカーボン P#140 についても同様の測定を行なった。Table 2-5 から、3種類の炭素-粘土複合焼結体はいずれも原料の carbon black に比べ、空気中での熱安定性が向上していることがわかった。最も大きな差が生じたのは KBEC を使用原料とした場合で、原料の KBEC の空気酸化による重量減少の始まる温度が 455 °C であるのに対し、KBEC (19 wt%) - 木節粘土複合焼結体の場合はそれより 100 °C 以上高い温度 (560 °C) において初めて焼結体中の炭素の空気酸化に伴う重量減少が起きた。さらにこれらの耐空気酸化性を明らかにするために、この2つの試料について、空気中で加熱速度 $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で 480 °C まで昇温し、その

温度で1時間保持し、その間の試料の重量変化を追跡した。KBEC粉(3 mg)は空気酸化により、時間内で完全に消失したが、KBEC-木節粘土複合焼結体では重量減少はほとんど見られず、測定前後の炭素含有率にも変化は見られなかった。

Table 2-5 Resistivity against air oxidation determined by TGA under air

No.	Sample			Temperature ^{a)} / °C	
	Clay	Carbon black (carbon content / wt%)			
1	None	KBEC	(100)	original	455
2	None	ECDJ600	(100)	carbon	545
3	None	TB	(100)	black	505
4	Kibushi	KBEC	(19)		560
5	Kibushi	ECDJ600	(20)		550
6	Kibushi	TB	(19)		550
7	Porous carbon P#140		(100)		545

a) Temperature where weight loss of the sample due to the air oxidation started (measured up to 900 °C). Rate of temperature rise = 10 °C min⁻¹.

この原因の1つとして、焼結体調製時の加熱過程における carbon black の何らかの変質が考えられる。しかしながら加熱処理によって carbon black の構造に変化が見られない点は、前述のX線回折やFT-IRの測定結果からも示唆されている。確認のために、KBEC粉を複合焼結体調製と同じ条件で加熱処理を行なった後、熱重量測定を行なったが、重量減少開始温度は加熱処理前のKBEC粉と同じであった。また、KBEC-木節粘土複合体を再度粉砕し、同様な測定を行なったが、結果は、重量減少開始温度 540 °C と、塊状の複合焼結体の測定値よりわずかに低くなっただけであった。この結果に加え、これらの複合焼結体の比表面積がかなり大きいこと等を考慮すると、焼結体の調製により KBEC 粉と空気の接触がなくなったことが原因であるとは考えにくい。

大谷らは炭素繊維-セメント複合材を調製し、その複合材料中の炭素の熱安定

性が原料炭素に比べて向上することを報告している¹⁰⁾。そして、炭素繊維の周囲がセメント層によって被覆された一種の酸化保護膜の形成を推測している。本研究で得られた複合体は高多孔質な材料であるため、大谷らの推測がそのまま当てはまるかどうか不明な点は残るが、carbon black と粘土鉱物の複合化により、粘土成分が焼結体中の炭素の空気酸化に対し、一種の酸化保護材のような働きをしていることが考えられる。

また、各複合焼結体の耐空気酸化性は、いずれも市販のポーラスカーボン P#140 の測定値と比べ、同程度以上の値を示した。このことは、この複合体が高温下で使用する電極材料や導電性材料としても有望であることを示唆している。

2-3-5 複合焼結体の電気的性質

得られた4つのタイプの炭素-粘土複合焼結体の炭素含有率に対する電気伝導度の変化をFig. 2-9に示す。図から明らかなように、炭素含有率0~20 wt%の範囲で $10^{10} \sim 10^{02} \text{ S cm}^{-1}$ の広い範囲にわたる電気伝導度を有する複合体が容易に得られることがわかった。そして、複合焼結体の電気伝導度は、炭素含有率の増加に伴い急激に上昇し、その後、電気伝導度の上昇は徐々に鈍くなり、KBEC-木節粘土及びECDJ600-木節粘土複合焼結体の系では、炭素含有率20 wt%付近で電気伝導度は 2 S cm^{-1} に到達した。この導電率の値は炭素-ポリマー複合体で報告されている値とほぼ同値であり、この複合焼結体の電気伝導性が含有炭素に基づくものであることを示唆している。

また、3種類のcarbon black-木節粘土複合体の電気伝導度を比較した場合、原料のcarbon blackの粒子嵩密度が小さい焼結体ほど、低炭素含有率域での導電率の立ち上がりは早い。炭素含有率が高くなるにつれてどの複合体もほぼ同程度の導電性を有するようになった。この傾向は、同じ炭素含有率の複合体の場合、粒子嵩密度の小さいcarbon blackほどcarbon blackの占める体積の割合は大きくなるので、低炭素含有率領域では複合体の単位体積当たりのcarbon blackの存在割合 (Volume fraction of carbon black : V_p) が大きな要因となっているのに対し、炭素含有率が高くなるにつれ、carbon black粒子もしくは擬集体同士の接触が増し、 V_p の

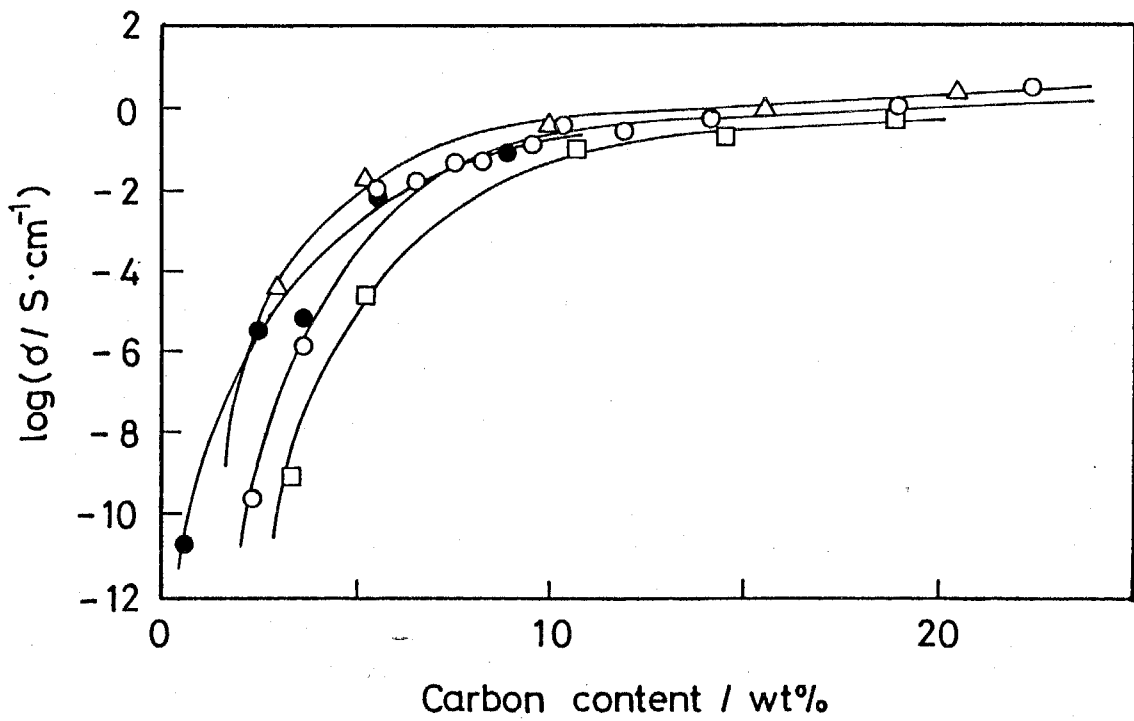


Fig. 2-9 Electrical conductivity of sintered carbon-clay composites at 25 °C.
 (○) KBEC-Kibushi clay; (△) ECDJ600-Kibushi clay; (□) TB-Kibushi clay; (●) KBEC-Roseki clay.

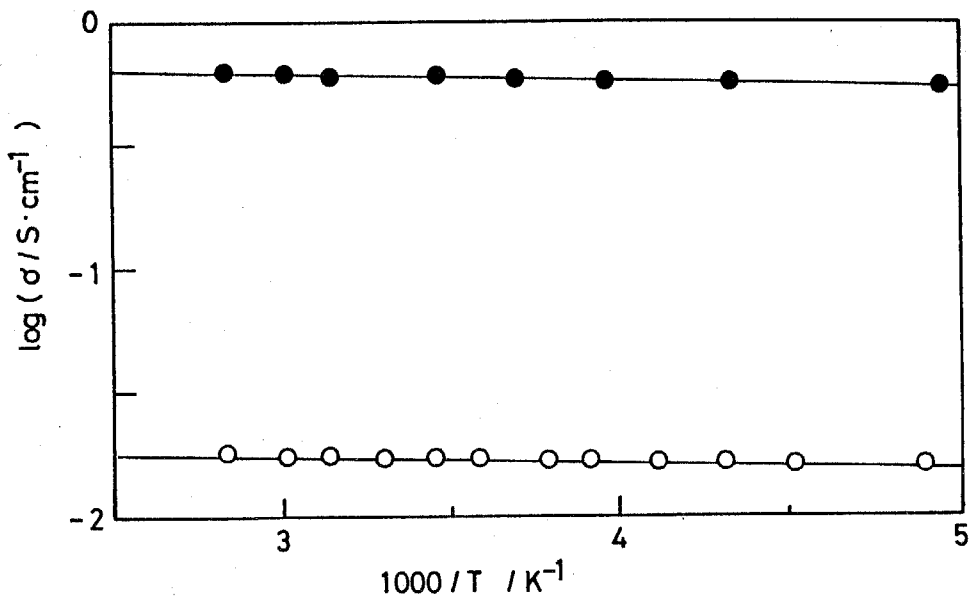


Fig. 2-10 Temperature dependence of electrical conductivity of sintered carbon-clay composites.
 (○) KBEC-Kibushi clay (C% = 5.5 wt%); (●) KBEC-Kibushi clay (C% = 14.2 wt%).

導電性への寄与があまり変わらなくなること、そして、3種類の carbon black 自身の電気伝導性にはほとんど差がないことを示唆している。

Fig. 2-10 に炭素含有率 5.5 wt% 及び14.2 wt% の KBEC-木節粘土複合焼結体の電気伝導度の温度依存性を示す。図から明らかなように、これらの複合体の電気伝導性は温度依存性がほとんど見られず、-70~80 °Cの温度変化で導電率は10%程度しか変化しなかった。この複合体中を電気が流れる経路として、carbon black 粒子間を電子が熱的にホッピングして伝導すると考えた場合、電子の移動度は温度の上昇に伴って増大し、一般にArrhenius 型の式

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (2-6)$$

(σ : 導電率、 σ_0 : 定数、 E_a : 活性化エネルギー、 k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度)

に従う。上式 (2-6) に Fig. 2-10 の結果を当てはめた場合、炭素含有率 5.5 wt% 及び14.2 wt% の複合焼結体の活性化エネルギーはそれぞれ 4.6×10^3 eV、 5.4×10^3 eV と非常に小さくかつあまり差がない。このことから、本研究で得られた複合焼結体の電導経路は、電子が carbon black 粒子間を熱的にホッピングするのではなく (Fig. 2-11 (a))、carbon black 粒子同士が直接接触して電子が流れるものと考えられる (Fig. 2-11 (b))。

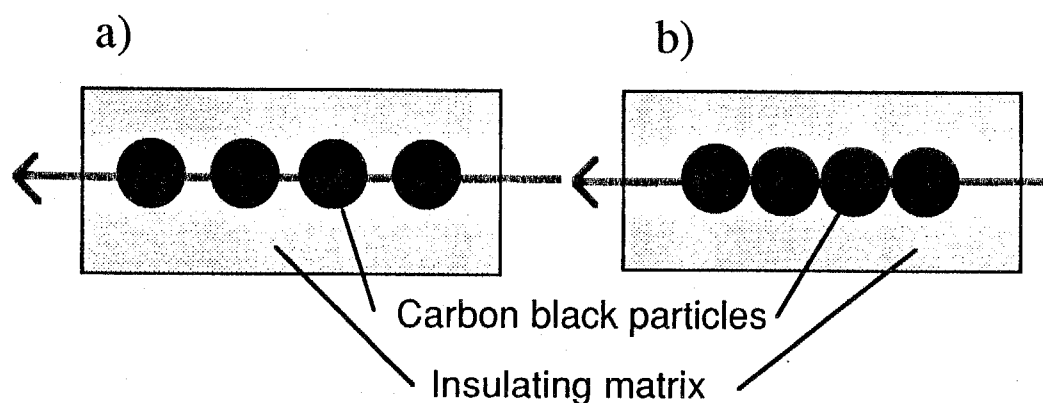


Fig. 2-11 Arrangement of carbon black in composite.

(a) adjacent; (b) touching.

さらに、複合焼結体のホール効果測定を行なったところ、これらの材料のホール係数はほとんど0であった。炭素自身のホール係数は非常に小さいことから¹¹⁾、この結果は、複合体中の電子伝達が carbon black 粒子の接触によるというこれまでの考えと矛盾しない。この複合体中の電子伝達機構に関しては、次章にてモデルを考えてさらに詳しい考察を行なうことにする。

2-4 結言

本章では、導電性に優れた種々の多孔質炭素粉 (carbon black) の成型保持材として粘土鉱物を用い、これらを混合・焼成することにより種々の多孔質炭素-粘土複合焼結体を調製した。そして、猿投木節粘土を用いた複合体の調製では、65%以上の水溶液保持能力を有する高多孔質で、比表面積も最高で $243 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と非常に大きいにもかかわらず、市販の多孔質炭素材料と比べて同程度以上の機械的強度を有する複合材料が得られることがわかった。さらに、得られた複合体の気体透過性の測定から、炭素-粘土複合焼結体の多孔質構造に対する考察を行ない、簡単なモデルを使った解釈を行なった。

また、熱重量分析の結果、複合体中の carbon black は、粘土鉱物との複合化により、原料に比べて耐空気酸化性が向上していることが確認された。そして、炭素-粘土複合焼結体は、いずれも高温条件下 ($\sim 500^\circ\text{C}$) で良好な熱安定性を示すことがわかった。

一方、各種炭素-粘土複合焼結体の電気伝導度の測定では、この複合体においては比較的低い炭素含有率の領域から急激な導電性の向上が見られた。そして、carbon black の種類や含有率を変えることにより、 $10^{-10} \sim 10^{0.2} \text{ S cm}^{-1}$ の広い範囲にわたる電気伝導度を有する材料が容易に得られることがわかった。

本章で得られた上記の基礎的知見から、ここで得られた炭素-粘土複合焼結体は、多孔質複合導電性材料の開発という観点において、良好な特性を持つ素材であることがわかった。そこで、本研究における次の段階として次章では、この炭素-粘土複合焼結体の導電機構について、より詳細な考察を行ない、さらに、第4章以後においては、この複合材料の特性を生かした電極材料への応用について検討を行なうこととした。

2章 References

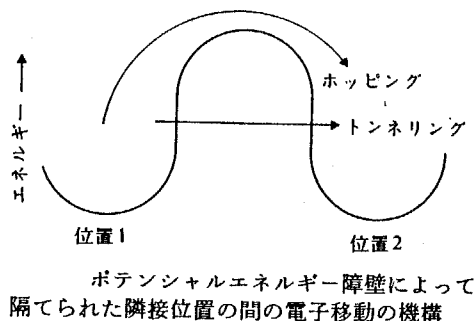
- 1) 日刊工業新聞社編, "新素材への挑戦" 日刊工業新聞社 (1981).
- 2) R. M. Scarisbrick, *J. Phys.*, **D6**, 2098 (1973).
- 3) 住田 雅夫, 日本ゴム協会誌, **62**, 438 (1989); K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, and K. Ishikawa, *J. Mater. Sci.*, **17**, 1610 (1982).
- 4) M. R. Mian, and N. H. Mian, *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.*, **17**, 26 (1982).
- 5) 吉田 久良, 小川 一太郎, 工業材料, **32**, 55 (1984); 小川 一太郎, 萩尾 剛, 吉田 久良, 小林 和夫, 窯業協会誌, **92**, 392 (1984).
- 6) 末野 悌六, 岩生 周一 "粘土とその利用" 朝倉書店 (1962).
- 7) 素木 洋一, 井上 章, 窯業協会誌, **73**, 187 (1965).
- 8) 日本化学会編, "実験化学講座 続1", 丸善 (1966).
- 9) 日本化学会編, "化学便覧, 基礎編 II", 丸善 (1975).
- 10) 大谷 杉郎, 小島 昭, 古川 茂, 新井 由多可, 安保 英司, 炭素, **124**, 9 (1986).
- 11) A. R. Ubbelode and F. A. Lewis, "Graphite and its Crystal Compounds" Clarendon, Oxford (1960).

第3章 多孔質炭素-粘土複合焼結体の導電機構

3-1 緒言

絶縁体と分散する導電性粒子から成る導電性複合材料の電気伝導性のメカニズムは、導電性粒子のタイプやその濃度、粒子表面の状態、分散方法や分散の度合いなど様々な因子に依存する。このうち、導電性粒子の分散状態に着目して電気的性質を説明する場合、大きく分けて3つに分類することができる。すなわち、導電性粒子の孤立 (separate)、隣接 (adjacent)、そして接触 (touching) である。

導電性粒子の孤立もしくは隣接状態における伝導挙動は電子の熱的ホッピングもしくはトンネル効果により解釈される¹⁾。熱的ホッピングとは、熱電子の放出により複合体中の導電性粒子間のすきまを電子がホッピングして移動する現象であり、トンネル効果は、導電性粒子間のポテンシャル障壁を越える電子の走り抜けである。粒子間の電子伝達において、これらの2つの機構のどちらが重要であるかは障壁の形と熱エネルギーを利用できるかどうかによって依存する。導電性複合材料の電子伝達に対するトンネル効果と熱的ホッピングの寄与を比較した場合、粒子間のすきまが 0.3~2.0 nm 程度まではトンネル効果が優勢であり、それ以上に粒子間距離が大きくなると電気伝導度は熱的ホッピングで決まると考えられている。しかし、これら2つの伝導機構は、いずれもオームの法則から偏る挙動 (非オーム伝導) を示しかつ比較的高い抵抗を持つような複合材料 (もしくは導電性粒子の含有率の低い複合材料) を対象とした理論である¹⁾。



一方、導電性粒子の接触状態における伝導挙動は、いわゆる percolation 理論と呼ばれ、これまでに多くの研究と理論計算が報告されている¹⁻⁵⁾。この伝導機構では、電荷の移動は導電性粒子相互間の直接接触を基本とし、導電性粒子から成る鎖に沿って実現される。そのため、導電性粒子の電気的性質がそのまま複合体にも反映され、導電性粒子の複合体中での分布状態が大きな影響を与える。

本研究において調製した炭素-粘土複合焼結体は、2章で述べたように、すべてオーム則に従った電気的挙動を示している。また、これらの複合体の電気伝導は、電気伝導度の温度依存性が非常に小さいこと、ホール効果がほとんど見られないことなどから、複合体中を電気が流れる経路としては、carbon black 粒子の粒子間接触による電子伝達によるものであると考えられる。

そこで本章では、複合体の導電性粒子の粒子間接触による電子伝達に対して提唱された Scarisbrick の理論式⁵⁾を炭素-粘土複合焼結体に適用することを試みた。そしてさらに、Scarisbrick の理論式に修正を加え、炭素-粘土複合焼結体の導電機構をより明確に表わすことを目的とした。

3-2 Scarisbrick の複合体導電機構モデル⁵⁾

Scarisbrick が提唱した理論は、オーム則に従いかつ比較的高い導電性を有する複合体を対象として取り扱っている。Scarisbrick の理論では、複合体中の電子伝達経路は、導電性粒子の粒子間接触から生ずる導電性の鎖によるものであるという考え方を基本としている。そして、導電性鎖の形成確率から複合体の電気伝導度を計算している。以下、Scarisbrick が提唱した導電機構モデルについて説明する。

3-2-1 Random distributions

a) n 個の導電性粒子が連続的鎖を形成する確率 : P

この系では、複合体は導電性粒子と非導電性要素のランダムな混合物から成り立っていると仮定する。まず、導電性粒子の占める体積と複合体全体積の比を $V_f : 1$ とすると、 n 個の導電性粒子が連続的な鎖を形成する確率 (P) は V_f^n となる。(これはくじで当たりを連続的に引き当てる確率と等しい。)

$$P = V_f^n \quad (3-1)$$

もし、直径 d の導電性粒子に対応する直径 D の球状複合体領域の存在を仮定すると、その体積比 $V_f : 1$ は、

$$\frac{D}{d} = \frac{1}{V_f^{1/3}} \quad (3-2)$$

よって、

$$\left(\frac{D}{d}\right)^2 = (V_f)^{2/3} \quad (3-3)$$

となる。

直径 D を導電性粒子が n 個並んだ鎖の平均両端距離だとみなすならば、酔歩の理論より、次式のような関係を導くことができる。

$$D = d n^{1/2}$$

$$n = \left(\frac{D}{d}\right)^2 \quad (3-4)$$

この式を (3-3) 式に代入して、

$$n = V_f^{-2/3} \quad (3-5)$$

(3-1) 式と (3-3) 式から P と V_f の関係は

$$P = V_f (V_f^{-2/3}) \quad (3-6)$$

のように書き換えられる。

もし、導電性粒子が複合体全体にランダムに分散しているとすれば、 P は複合体中の導電性鎖の形成確率に等しいものとみなすことができる。

b) 電気伝導度と導電性鎖のランダムな集合を結びつける形状因子 : C^2

ここでは、複合体を、当量伝導性を持つ 3 次元の単位立方体として考える。実際の電気伝導性の測定は試料の相対する面と面の間で行なうのであるから、複合体の導電性は、結局、その測定試料面上に存在する鎖の末端の数（もしくは導電性鎖が占める面積）に依存する。そのため、導電性鎖を単位立方体の各軸に沿って分解・整理し、3つの方向各々の軸ごとに鎖の末端を集めた横断面を考え、その面積を C^2 とおく。Fig. 3-1 は、単位立方体の各軸方向に沿って分解され、3つの方向それぞれにおいて断面積 C^2 を与えるように集められた導電性鎖の概念図を表わしている。各軸ごとに分解・整理した鎖のうち、1つの方向の軸に沿った鎖の集合した体積は、

$$1 \times C \times C = C^2 \quad (3-7)$$

である。よって、3つの方向の軸それぞれに沿った鎖の集合体積は、

$$C^2 \times 3 = 3C^2 \quad (3-8)$$

となる。しかし、Fig. 3-1 からわかるように、 $3C^2$ には C^3 の体積が3回重なって計算されている。そのため、実際の単位体積中の導電性成分の体積は、 $3C^2 - 2C^3$ となる。そして、この値は、複合体中の導電性粒子の占める体積分率 V_f と一致する。よって、

$$V_f = 3C^2 - 2C^3 \quad (3-9)$$

が成り立つ。

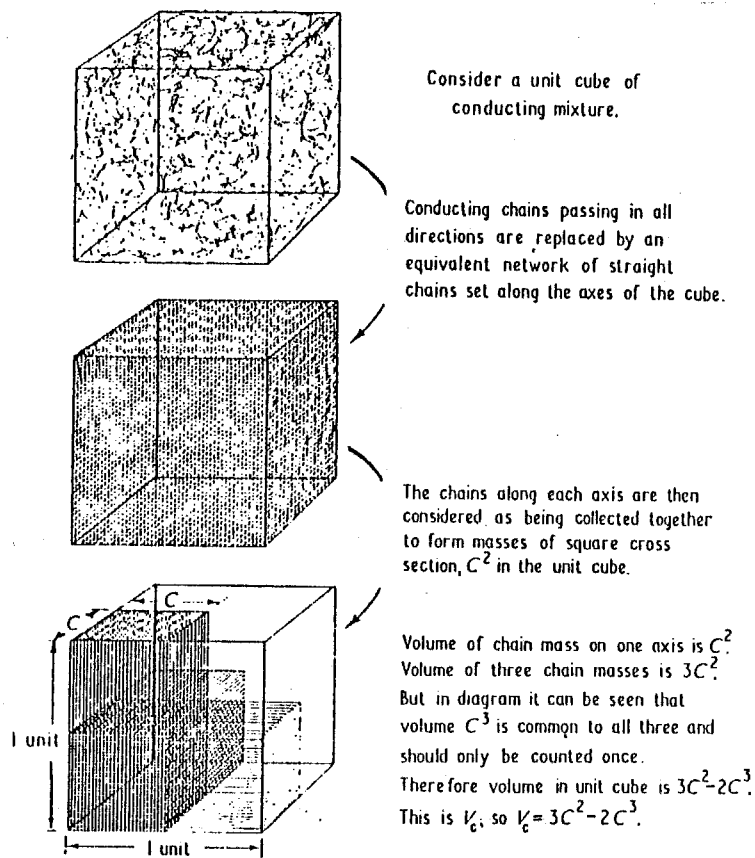


Fig. 3-1 Structural changes to allow electrical conductivity measurement⁵⁾.

c) ランダム分散型複合体の電気伝導度

複合体中で導電性粒子の占める体積分率 (V_f)、 n 個の導電性粒子が連続的に鎖を形成する確率 (P)、形状因子 (C^2) は、それぞれ $V_f = 1$ のときの導電性要素において得られる値の関数として表わされる。この3つの項はそれぞれ独立であるとみなせれば、複合体の電気伝導度 (σ) と導電性成分自身の導電率 (σ_0) との比は、導電性粒子の体積分率と鎖の形成確率と形状因子の積によって表わすことができる。以上のことから、導電性粒子がランダムに分散した複合体の電気伝導度 σ は下式によって求められる。

$$\sigma = \sigma_0 \times V_f \times V_f^{(\frac{2}{3})} \times C^2 \quad (3-10)$$

3-2-2 Concentrated distributions

前節のランダム分散型複合体に対して、複合体中の導電性成分の分散状態が何らかの形で限定されている場合、導電性成分の不均一な分散が生じ、複合体中の一部に導電性要素の密な領域が生まれることが考えられる。その結果、その部分では多くの導電性粒子の接触が生じ、導電性鎖の形成確率 P は V_f が小さい値の領域でも 1 に近くなる (Concentrated distributions)。このような条件では、導電性鎖の形成確率は常に 1 とみなされ、複合体の電気伝導度 (σ) は、導電性成分の導電率 (σ_0) とその体積分率 (V_f) 及び形状因子 (C^2) の積によって決まる。

$$\sigma = \sigma_0 \times V_f \times C^2 \quad (3-11)$$

前述の (3-10) 式では、 P が支配的なのは V_f の値が比較的小さい領域である。これに対して、(3-11) 式で表わす分散系では、 V_f の値の小さい複合体でもかなり高い導電性を有することができる。

3-3 Scarisbrick の理論に基づく炭素-粘土複合焼結体の導電機構の 定量的考察

3-3-1 Scarisbrick の理論式の適用

2章でも述べたように、本研究において調製した炭素-粘土複合焼結体の電気的挙動はみなオーム則に従っている。また、焼成前後での carbon black の変質はほとんどないことが確認されている。これらの結果は Scarisbrick の導電機構モデルの仮定に適合する。そこで、本節では、Scarisbrick の理論を基に、炭素-粘土複合焼結体の導電機構について考察を行なった。尚、複合体中の carbon black の体積分率 (V_f) は次の式を用いて計算した。

$$V_f = \frac{\rho_t \cdot C \%}{\rho_c} \quad (3-12)$$

ρ_t : 炭素-粘土複合焼結体全体の嵩密度 [g cm⁻³]

ρ_c : carbon black 粒子の嵩密度 (文献値) [g cm⁻³]

C% : 炭素-粘土複合焼結体の carbon black 重量分率 [-]

本研究において調製した4つのタイプの炭素-粘土複合焼結体の電気伝導度と含有 carbon black の体積分率 (V_f) の関係を Fig. 3-2 に示す。さらに、ここでは carbon black 粒子の完全な Random 分散系と Concentrated 分散系の複合体の導電率を、2つの Scarisbrick の理論式 ((3-10) 式及び (3-11) 式) を用いて計算し、その結果も Fig. 3-2 に加えて示した。尚、carbon black 自身の導電率 (σ_0) は、すべての carbon black において違いはないものとみなし、ここでは $\sigma_0 = 100 \text{ S cm}^{-1}$ と仮定して計算した。Fig. 3-2 からわかるように、本研究において得られた4つのタイプの炭素-粘土複合焼結体の導電率の変化の挙動は、いずれも Scarisbrick の理論における Random 分散系と Concentrated 分散系の間値的な値に位置しており、Scarisbrick のこの2つのモデルとの定性的な一致が見られることがわかった。この結果から、炭素-粘土複合焼結体中の carbon black 粒子は完全にランダムに分散

しているのではなく、ある程度 carbon black 粒子同士が集まって凝集体を形成している、もしくはさらに凝集体が集まった集合体をつくっていることが示唆される。このことは、2章で述べたSEMによる複合焼結体の断面観察の結果とも一致する。

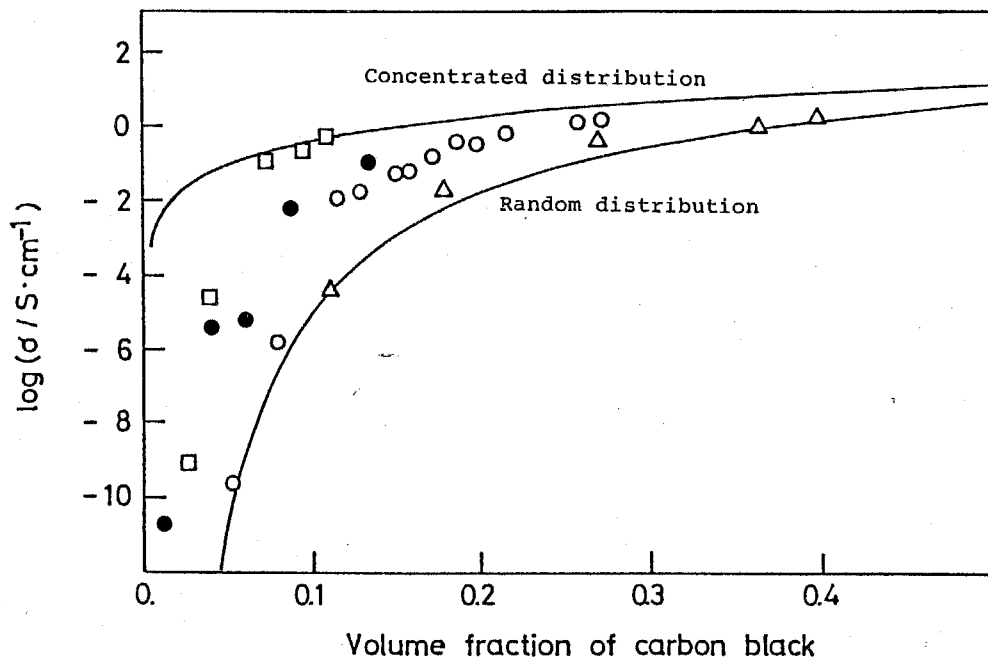


Fig. 3-2 Electrical conductivity of sintered carbon-clay composites as a function of volume fraction (V_f) of carbon black at 25 °C. (○) KBEC-Kibushi clay; (△) ECDJ600-Kibushi clay; (□) TB-Kibushi clay; (●) KBEC-Roseki clay. (—) Calculated from Eq. (3-10) and (3-11), respectively.

Scarisbrick の理論式では、Random 分散系、Concentrated 分散系いずれの場合も複合体の導電率 (σ) は carbon black の体積分率 (V_f) の関数であり、導電性粒子 (ここでは carbon black) 自身の導電率 (σ_0) 及びその分散状態が同じであれば、carbon black の種類や非導電性要素の種類によらず、 σ は V_f によってのみ決まる。しかし、4 タイプの複合焼結体の導電率の変化挙動を比較すると、それぞれの挙動が若干異なっている。例えば、TB-木節粘土複合焼結体では、 $V_f < 0.1$ の低炭素含有率領域で既に導電率は $\log \sigma \cong 0$ に近づくのに対し、ECDJ600-木節粘土複合焼結体で同程度の値の導電率を持つのは $V_f \cong 0.27$ 付近である。carbon black はストラクチャーと呼ばれる準繊維配列をとるように鎖状に集まる傾向を持ち、また粒子の大きさや表面の状態の違いが複合体の導電性に影響を及ぼすことが知られている^{1,6)}。さらに、非導電性要素の性質によっても carbon black の分散状態の違いが生ずることが carbon black-高分子複合体等で報告されている⁷⁾。本研究で得られた4タイプの炭素-粘土複合焼結体における導電率の変化挙動の違いも、複合体中の carbon black の分散状態が carbon black 及び粘土成分の種類によって異なるために生じたものと考えられる。そこで、次に Scarisbrick の理論式に若干の修正を加え、各種炭素-粘土複合焼結体それぞれの導電率の変化挙動を説明することを試みた。ここでは Scarisbrick の理論式の修正に際し、2つの補正項を考えた。以下、その補正項について説明する。

3-3-2 複合焼結体中の carbon black の分散状態を表わすパラメーター： α

Fig. 3-2 における実験値と Scarisbrick の2つの理論曲線を比べた場合、各複合焼結体において、実験値は比較的低炭素含有率領域では Random 分散系の理論曲線に近い値を示しており、炭素含有率が高くなるにつれて Concentrated 分散系の理論曲線に近づく傾向にある。このことから、複合焼結体中の carbon black は、炭素存在割合 (V_f) が小さい領域ではランダムに近い分散状態にあるが、 V_f 値が高くなるにつれて carbon black 粒子のストラクチャーの形成や凝集効果などの因子により、次第に carbon black 粒子同士が接触しやすくなり、その結果、凝集体を形成する、もしくはさらにその凝集体の集まった集合体の形成が起きやすくなるもの

と考えられる。このような分散状態にある場合、複合体中の carbon black が導電性鎖を形成する確率 (P) は、Scarisbrick が提唱した完全な Random 分散系で導電性鎖を形成する確率 ((3-10) 式) より高くなる。そして、 V_f 値の増加に伴い、P は Random 分散系よりも早く 1 に近づく、すなわち、Concentrated 分散系に近づくことが考えられる。

そこで、複合体中の carbon black の分散状態は carbon black 及び粘土成分の種類及びその性質によってのみ決まると仮定し、各種炭素-粘土複合焼結体中で carbon black が導電性鎖を形成する確率 P を、

$$P = \alpha V_f^{(\frac{2}{3})} \quad (3-13)$$

(但し、P が 1 に達した後は P は 1 より大きくはならない。)

で表わせるものと考えた (Fig. 3-3 参照)。ここで α は、 $\alpha = 1$ では Scarisbrick が提唱した Random 分散系の理論式と一致する。そして、 α が大きくなるにつれて P は大きくなり、早く Concentrated 分散系の理論式に近づく。すなわち、 α は carbon black の分散状態を表わすパラメーターとみなすことができ、 α が大きいもの程 carbon black の局在的な分散が起きていることを表わす。

以上の仮定から、 α を (3-10) 式に導入することにより炭素-粘土複合焼結体の導電率は次のように表わすことができる。

$$\sigma = \sigma_0 \times V_f \times \alpha V_f^{(\frac{2}{3})} \times C^2 \quad (3-14)$$

$$V_f = 3C^2 - 2C^3$$

$$\alpha V_f^{(\frac{2}{3})} \leq 1$$

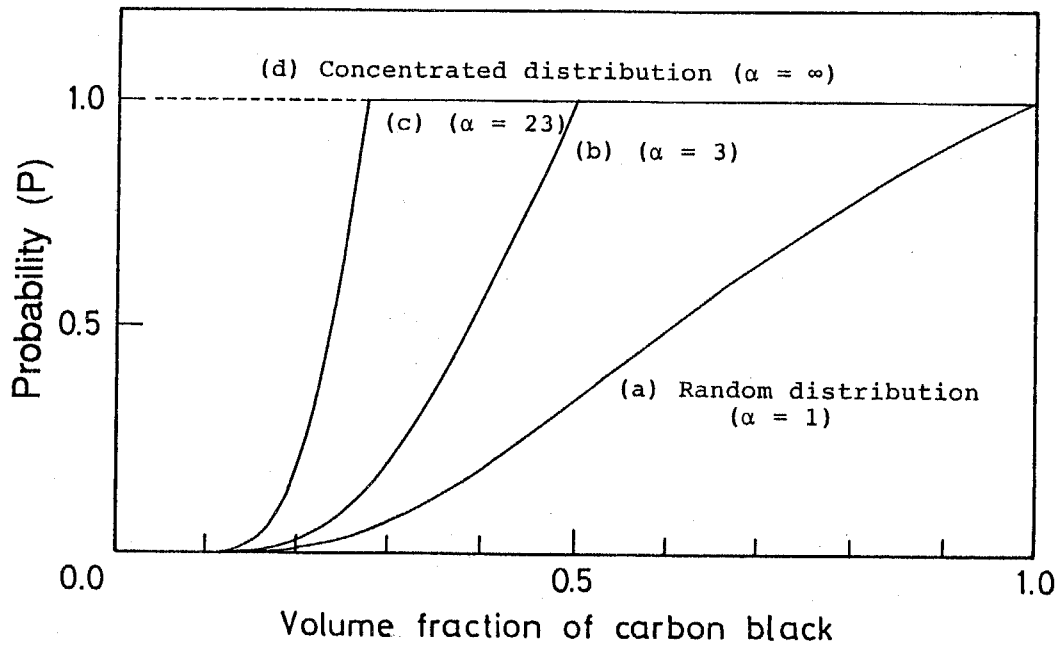


Fig. 3-3 Probability term (P) calculated according to Eq. (3-6) and (3-13), respectively.

(a) Calculated according to Eq. (3-6) ($\alpha = 1$ in Eq. (3-13)); (b) calculated according to Eq. (3-13) ($\alpha = 3$); (c) calculated according to Eq. (3-13) ($\alpha = 23$); (d) the case of ideally concentrated structure ($\alpha = \infty$).

3-3-3 複合焼結体中の carbon black の体積分率を補正するパラメーター： β

炭素-粘土複合焼結体中の carbon black の体積分率 (V_f) は、前述のように複合体全体積の嵩密度 (ρ_f) と carbon black の重量分率 (C%) 及び carbon black 粒子の粒子嵩密度 (ρ_c) から計算した。

そのため、 V_f は複合体の見掛けの全体積に対する carbon black の体積分率の値となる (Fig. 3-4 (a))。しかし、本研究で得られた複合体は、いずれも高多孔質で、50%前後の多孔度を有する材料である。そのため、実際の炭素-粘土複合焼結体では carbon black 及び粘土成分の両方とも存在しない空隙部分の存在を考慮する必要がある (Fig. 3-4 (b))。その様な空隙部分を除いた場合、 V_f の値は前述の式で算出した値より大きくなる。その V_f の増分を β で表わせるものとする、複合体中の carbon black の真の体積分率は $V_f + \beta$ で表わすことができる。尚、こ

ここでは式をこれ以上複雑化しないために、 β の値は各タイプの炭素-粘土複合焼結体における定数として仮定し、carbon black の体積含有率には依存しないものとした。

この仮定を基に、Scarlsbrick の Random 分散系の理論式 (3-10) を書き直すと次のようになる。

$$\sigma = \sigma_0 \times (V_f + \beta) \times \alpha (V_f + \beta)^{(V_f + \beta)^{-\frac{2}{3}}} \times C'^2 \quad (3-15)$$

$$V_f + \beta = 3C'^2 - 2C'^3$$

$$\beta \geq 0$$

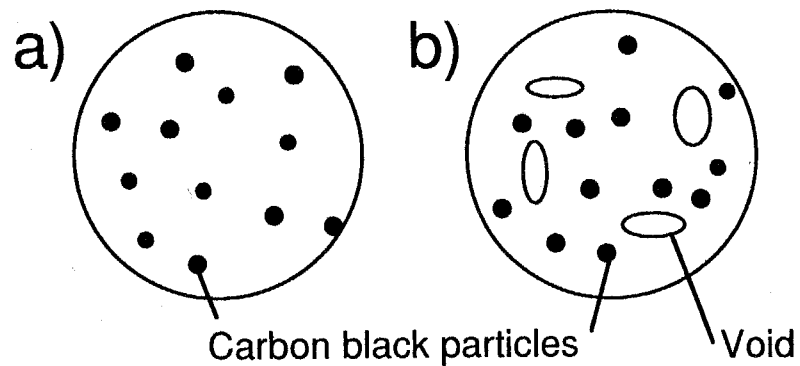


Fig. 3-4 Arrangement of carbon black powder in composite.
 (a) Non-porous composite; (b) porous composite like the sintered carbon-clay composite.

3-3-4 修正 Scarisbrick 理論式の適用

3-3-2, 3-3-3 で定義したパラメーター α , β が carbon black 及び粘土成分の種類にのみ依存し、他の因子は無視できるものと仮定し、Scarisbrick の Random 分散系の理論式(3-10)に2つのパラメーター α , β を導入することにより、4つのタイプの炭素-粘土複合焼結体の電気伝導度の変化挙動を表わす次のような式を得た。

$$\sigma = \sigma_0 \times (V_f + \beta) \times P' \times C'^2 \quad (3-16)$$

$$\begin{aligned} & \cdot V_f + \beta = 3C'^2 - 2C'^3 \\ & \left\{ \begin{array}{l} P' = \alpha (V_f + \beta)^{\frac{2}{3}} \quad \text{-----} \quad \alpha (V_f + \beta)^{\frac{2}{3}} \leq 1 \quad \text{の時} \\ P' = 1 \quad \text{-----} \quad \alpha (V_f + \beta)^{\frac{2}{3}} > 1 \quad \text{の時} \end{array} \right. \\ & \cdot \beta \geq 0 \end{aligned}$$

上式を用いて、非線形最小二乗法により、本研究で得られた4タイプの炭素-粘土複合焼結体の carbon black 体積分率と電気伝導度の関係を満足する α , β の値を求めた。計算結果を Table 3-1 に、実験値と計算値の対応性を Fig. 3-5 に示す。Fig. 3-5 から、本章で定義した理論式(3-16)は、4タイプの炭素-粘土複合焼結体それぞれの電氣的挙動にかなり近い値を与えていることがわかり、この式の妥当性が示唆される。さらに、Table 3-1 からは、以下のようなことが考察される。

Table 3-1 Values of α and β calculated from curve fitting

No.	Sample	α	β
1	KBEC-Kibushi	22.7	0
2	ECDJ600-Kibushi	1.7	0
3	TB-Kibushi	259.5	0.27
4	KBEC-Roseki	18.8	0.33

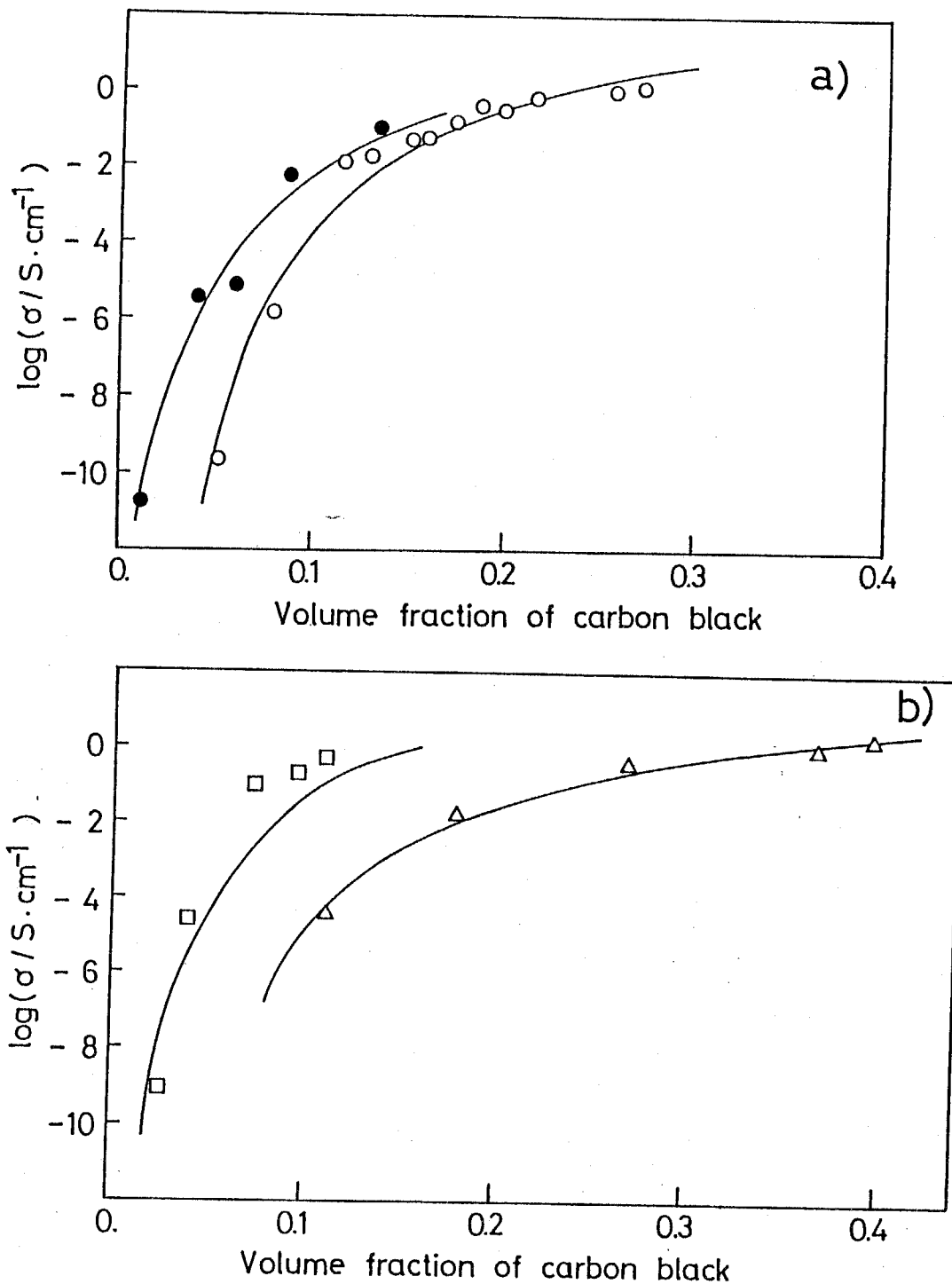


Fig. 3-5 Curve fitting of the electrical conductivity of the sintered carbon-clay composites.

(a) (○) KBEC-Kibushi clay; (●) KBEC-Roseki clay.

(b) (△) ECDJ600-Kibushi clay; (□) TB-Kibushi clay.

Curves are calculated from Eq. (3-16) using the α and β values in Table 3-1.

まず、4タイプの複合体中の carbon black の分散状態を表わすパラメーター (α), を比較した場合、carbon black の種類により α の値が大きく異なっていることがわかる。これは、複合体中の carbon black 粒子の分散状態が、carbon black の種類もしくは carbon black 自身の性質によって大きく異なることを示している。このことは、これまで一般に炭素-ポリマー複合体では、その導電性が carbon black 粒子の大きさや表面の状態及びストラクチャーの形成など、carbon black の複雑な性質によって大きく変化することが報告されている^{4,8)}が、上記の結果はこれらの事実と矛盾しない。そして、 α の定義を Table 3-1 に照らし合わせると、 α の小さい ECDJ600 は複合体中でほぼランダムに分散しているものと考えられるのに対し、ECDJ600 < KBEC < TB と α の大きい carbon black ほど粒子同士が凝集しやすい、もしくはストラクチャーと呼ばれている鎖状構造の配列を取りやすい性質をもつことが推察できる。すなわち、 α は複合体中での carbon black のマクロな構造を表わすパラメーターとして有効であると考えられる。

一方、各種炭素-粘土複合焼結体の carbon black の体積分率 (V_f) を補正するパラメーター (β) の値を比較した場合、KBEC-木節粘土複合体及び ECDJ600-木節粘土複合体の β 値はほぼ0とみなせるのに対し、KBEC-蠟石粘土複合体、TB-木節粘土複合体の β 値はそれぞれ 0.033, 0.027 と大きく、 V_f 値の補正項としては無視できない。KBEC-蠟石粘土複合体は、SEMによる断面観察 (Fig. 2-2) からわかるように、粘土粒子の粒径が木節粘土と比べて大きくそれに伴い空隙もかなり大きい。そのため、パラメーター β を定義する際に考えた、carbon black 及び粘土成分が両方とも存在しない空隙部分の存在割合が多いものと推測される。次に、3種類の carbon black を用いた carbon black-木節粘土複合体の β 値を比べた場合、TB-木節粘土複合体の β 値だけが他の2つの複合体と比べて大きい。KBEC、ECDJ600 は粒子嵩密度が TB と比べて低く、一般に中空構造だと考えられている。 β の定義は、carbon black 及び粘土成分の両方とも存在しない空隙部分の補正項であり、carbon black 粒子内部の中空部分の空隙までは考慮されていない。そのため、KBEC、ECDJ600 の様に、粒子内部の空隙部分の多い carbon black では β による体積分率の補正の寄与は小さくなるものと考えられる。それに対し、TB は KBEC、ECDJ600 に比べて粒子嵩密度が高い。さらに α 値が

$\alpha = 260$ と比較的大きいことから、粒子同士が凝集、集合した分散状態にあることが示唆されるため、 β での補正が必要な空隙部分も他に比べて多いものと推測される。

3-4 結言

本章では、2章で調製した各種炭素-粘土複合焼結体の電気伝導度の測定結果を基に、Scarisbrickの導電機構モデルを適用し、各種複合体の電子伝達挙動を明らかにすることを試みた。そして、Scarisbrickの導電機構モデルとの定性的な一致から、得られた炭素-粘土複合焼結体中を電気が流れる経路としては、carbon black粒子同士の粒子間接触から生じる導電性鎖が主な因子であることが確認できた。

さらに、Scarisbrickのモデルにcarbon black粒子の分散状態(α)、carbon blackの体積分率の補正(β)という2点の修正を加えることにより、各種複合体それぞれの導電性挙動に適合する理論式を導くことができた。今後、導電性粒子及び非導電性要素の組み合わせをさらに拡張して各種複合体の調製を行ない、それぞれの導電挙動を検討することにより、本章で考察した理論式の妥当性をさらに明らかにすることができれば、本章で提唱した2つの補正項は、各種複合体の電氣的性質を表わす有効なパラメーターとして期待できるものと考えられる。

3章 References

- 1) A. R. フライス, " 高分子の電氣的性質" 培風館 (1982).
- 2) S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 574 (1973).
- 3) B. Wessling, *Synth. Metals*, **27**, A83 (1988).
- 4) E. K. Sichel (ed.), "*Carbon Black-Polymer Composites*", New York (1982).
- 5) R. M. Scarisbrick, *J. Phys.*, **D6**, 2098 (1973).
- 6) ウェ・イエ・グール, エリ・セ・シエンツイル, " 導電性ポリマー複合材料" , 日ソ通信社 (1986).
- 7) K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, and K. Ishikawa, *J. Mater. Sci.*, **17**, 1610 (1982).
- 8) D. Bulgin, *Trans. Inst. Radio Engrs.*, **21**, 188 (1945).

第4章 多孔質炭素-粘土複合焼結体を 正極材料とする電池特性

4-1 緒言

近年、電気・電子機器の小型化・コードレス化に伴い、それらの機器のエネルギー源として電池の小型化・高性能化が望まれており、現在までに様々な材料が電池の構成材料として研究・検討されてきた。中でも、carbon black、黒鉛などの炭素材料は耐食性、高導電性、熱伝導性等に優れていることから、電池の構成材料として古くから使われてきた。電池の研究・開発において、炭素材料がどのように使われているのかを Table 4-1 にまとめた¹⁾。炭素材料が、現在既に実用化されている電池や開発中の電池の重要な構成材料として広く利用されていることがわかる。

Table 4-1 Application of carbon and graphite in batteries. ¹⁾

電 池 系	用 途	お も な 材 料
マンガン乾電池	集電体, 導電材, 保液材	カーボンブラック (アセチレンブラック)
アルカリマンガン電池	導電材, 保液材	黒鉛
酸化銀電池	導電材	黒鉛
リチウム/オキシハライド電池	集電体, 保液材	カーボンブラック
リチウム/有機電解液電池	導電材, インターカレーション電極	黒鉛, カーボンブラック
空気電池	空気極 (触媒層)	活性炭, カーボンブラック
アルカリ蓄電池	導電材	黒鉛, カーボンブラック
鉛蓄電池	添加剤	カーボンブラック
亜鉛/塩素電池	電極基材	グラッシーカーボン板, 黒鉛板
亜鉛/臭素電池	電極基材	カーボンプラスチック板, 活性炭布
レドックス・フロー電池	電極基材, バイポーラ板	炭素繊維, 黒鉛板
燃料電池	触媒層, 電極基材, セパレータ	カーボンブラック, 炭素繊維, 炭素板

こうした背景の中で、本研究2章で調製した多孔質炭素-粘土複合焼結体は、良好な導電性と大きな表面積を有する炭素材料であると共に高い溶液保持能力と気体透過性を示すことから、湿式系電池の電極やガス拡散電極等への応用が期待できるものと考えた。そこで本章では、近い将来の実用化を目指した新しい電池である亜鉛-ヨウ素二次電池、亜鉛-空気(酸素)電池を対象の電池として選択し、多孔質炭素-粘土複合焼結体の電池電極材料としての特性を検討することを目的とした。

亜鉛-ヨウ素二次電池

金属-ハロゲン電池は水溶液系電池でありながら、高い電池電圧とエネルギー密度を有する優れた新型二次電池として注目されており、亜鉛-塩素及び亜鉛-臭素電池の研究は国内外で活発に行なわれている^{2,3)}。

ヨウ素もまた電気陰性度の大きい物質であり、前述の亜鉛-塩素及び亜鉛-臭素電池よりエネルギー密度は低いが、小型の蓄電池の正極活物質として注目され始めている⁴⁾。しかし、ヨウ素は常温、常圧で 10^7 S cm^{-1} 以下の導電率を示す絶縁体でありかつ成型性に劣るため、ヨウ素単体を電池の電極とすることができない。そのため、ヨウ素を正極活物質とする電池を作るためには、ヨウ素を導電性電極に保持あるいは接触させて用いる工夫が必要となる。近年、ヨウ素を各種ポリマー(ナイロン-6、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(2,5-チエニレン)等)に付加させたヨウ素-ポリマー付加体が高導電率を示すことに着目して、これらヨウ素-ポリマー付加体を正極とする湿式電池について報告がなされている⁵⁾。実際、ポリ(2-ビニルピリジン)とヨウ素の付加体を正極とするリチウム電池は、ペースメーカー用電池として既に実用化されている⁶⁾。また、最近では、山本らにより、ヨウ素と安定な付加体を作り、かつ安価な汎用ポリマーであるナイロン-6を用いた $\text{Zn} | \text{ZnI}_2 \text{ aq.} | \text{I}_2\text{-Nylon-6}$ 二次電池について⁷⁾、さらにポリ(チエニレン)、ポリ(ピロリレン)、ポリ(アニリン)等の π 共役系ポリマーを正極材料として用いた $\text{Zn} | \text{ZnI}_2 \text{ aq.} | \text{I}_2\text{-polymer}$ 二次電池について⁸⁾、詳細な報告がなされている。このように、ヨウ素をポリマーに担持させることにより、導電率

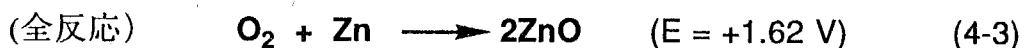
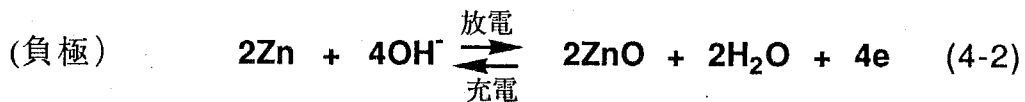
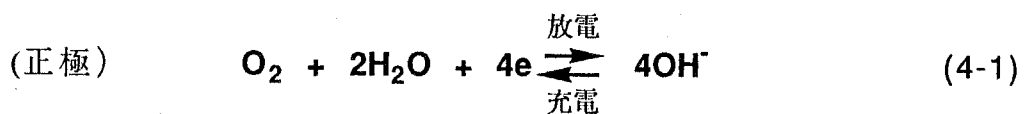
を上げ、電極としての成型性をもたせ、さらに腐食性も低減させることができるようになり、ヨウ素を正極活物質として利用することが可能となった。しかし、これらヨウ素-ポリマー付加体の正極材では、充放電中にポリマー鎖の切断が起こったり、 Zn_2^+ がポリマーと強固に結合してポリマーの充放電能力を低下させる等の原因により、電池特性が低下してしまうという問題が課題として残されている。

これに対し、多孔質炭素-粘土複合焼結体は使用原料(carbon black、粘土鉱物)の特性から考えて耐食性に優れる電極材料として期待される。またこの材料は、高い水溶液保持能力と大きな表面積を有することから、大容量でかつ比較的高電流による充放電が可能になるものと考えられる。そこで、この多孔質炭素-粘土複合焼結体を正極材料として用いた亜鉛-ヨウ素二次電池を作製し、その充放電特性の検討を行なった。

亜鉛-空気(酸素)電池

亜鉛-空気電池は鉄道信号、電話器、非常灯等の一部で既に実用化が進んでいる電池であるが、燃料電池の開発における酸素極の進歩に伴い、近年では電気自動車用電源として有望視されている³⁾。

電極反応は、



で表わすことができる³⁾。

電池電圧は鉛蓄電池に比べると低いが、金属亜鉛を負極に使用するため燃料電

池より高い放電電圧が得られる。さらに、本電池については構成材料も比較的安価であり、常温で作動し取り扱いも容易なこと、鉛蓄電池やNi-Cd蓄電池のような公害規制の対象となる有害物質を含まないことなどが長所として挙げられる。また、この電池は最近では新型小型電池としても注目され、主に補聴器用電池等として開発・製品化が進んでいる⁹⁾。

亜鉛-空気電池の開発の中で空気極(酸素極)の高性能化は重要な位置を占めている。空気極には液相(電解液)/気相(酸素)/固相(電極)の三相が共存する界面が存在し、その三相界面において電極反応が進行する。そのため空気極は、できるだけ三相界面の実効面積が大きいもの程都合が良い。また、実際の空気極の製造工程では、電極材にさらに触媒を付加して活性を上げる、固相面すべてが電解液でぬれてしまわないように撥水剤で処理するなどの改善も試みられている⁹⁾。

2章で述べたように、炭素-粘土複合焼結体は高多孔質で大きな表面積を持つため、電極面積を大きくとることができる。また、親水性や気体透過性も良好であることから、ガス拡散型電極としても良好な特性が期待できるものと考えた。そこでこれを正極材として用いた亜鉛-酸素電池($Zn | KOH \text{ aq. } | O_2$)を作製し、その放電特性を検討した。

4-2 実験

4-2-1 電池材料及び試薬

正極材料には2章で調製した3つのタイプのcarbon black-木節粘土複合焼結体及び市販の多孔質炭素材料(日本カーボン(株)製、ポラスカーボンP#140)を用いた。負極の亜鉛板は、三井金属鉱業(株)製の0.3 mm厚亜鉛板を使用した。電解質及び支持電解質であるヨウ化亜鉛、塩化アンモニウム及び水酸化カリウムは市販特級品を用いた。また、電解液含浸用ガラス濾紙には、東洋濾紙GA-100を用いた。セパレーターとしての陽イオン交換膜には、旭硝子(株)製、セレミオンCMVを使用した。

4-2-2 炭素-粘土複合焼結体を正極材とする亜鉛-ヨウ素二次電池の作製

a) 充放電試験用セル

Fig. 4-1 に作製した充放電試験用セルを示す。本研究では、セパレーターとして陽イオン交換膜(G)を用いないセル(Fig. 4-1 (a))とセパレーターを用いたセル(Fig. 4-1 (b))をそれぞれ作製した。以下、本章ではこれら2種類のセルをそれぞれ(a)-type 電池、(b)-type 電池と表示する。スペーサー(D)には厚さ1.0~3.0 mmのシリコンフィルムに $\phi=10$ mmの穴をあけたものを用いた。スペーサーの穴には電解液保持用のガラスフィルター(C)及び正極材料(E)を詰め込んだ。正極材は白金板(F)と密着させた。負極には亜鉛板(B)を用い、亜鉛板、スペーサー、正極板、白金板をサンドイッチ状に積み重ね、さらにガラスエポキシ板(A)を用いて、両側からボルトで締めつけて圧着し、これを試験用セルとした。

正極材料には、2章にて調製した炭素-粘土複合焼結体のうち、3つのタイプのcarbon black-木節粘土複合焼結体と、市販のポラスカーボンP#140を用いた。そして、それぞれ $\phi=10$ mm、厚さは(a)-typeのセルでは2.5 mm、(b)-typeでは2.0 mmのペレット状に切り出して使用した。電解液は、(a)-typeのセルでは $2.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ ZnI}_2$ 水溶液を用い、これをガラスフィルターに0.09 ml含浸させた。(b)-typeのセルでは $\text{ZnI}_2 (2.5 \text{ mol l}^{-1}) + \text{NH}_4\text{Cl} (5 \text{ mol l}^{-1})$ 混合水溶液を使用し、正極側のガラスフィルターに0.06 ml、負極側には0.16 ml含浸させた。さらに各セルの正極材気孔部分に電解液を減圧下で含浸させた。正極材の保持する電解液の量は各試料の実測体積と吸水率より求め、この値とガラスフィルター含浸液量の和を、各セルの電解液量とみなした。

b) 充放電試験方法

充放電試験は2.0 mAから10.0 mAの範囲の定電流(電圧もしくは時間規制)で行なった。尚、測定中の温度は、恒温槽により 25 ± 1 °Cとした。

充放電特性の測定・記録にはガルバノスタット(北斗電工(株)製、HB-301)とX-Yレコーダー(理研電子(株)製、F-3F)及び自作のマイコン制御自動定電流充放電装置を用いた。Fig. 4-2 に自動定電流充放電装置のスキーム・ダイヤグラムを示す。

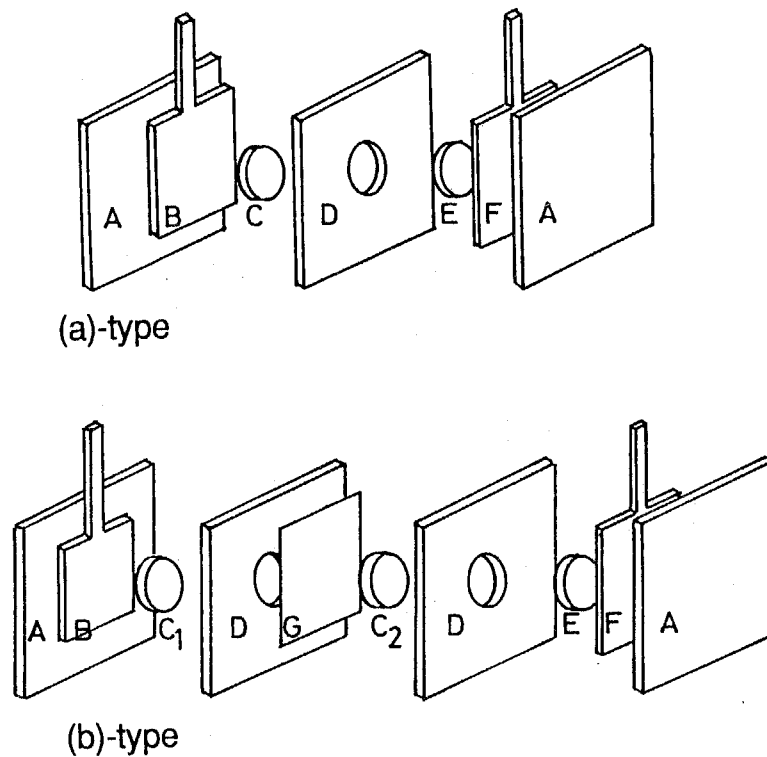


Fig. 4-1 Sketch of Zn | ZnI₂ aq. | Iodine secondary cells.
 A: glass-epoxy end plate; B: zinc plate; C: glass filter impregnated with an aqueous solution of electrolyte ((a)-type: ZnI₂ (2.5 M) 0.09 ml; (b)-type: ZnI₂ (2.5 M) + NH₄Cl (5.0 M), C₁: 0.16 ml, C₂: 0.06 ml); D: silicone rubber board; E: positive electrode (impregnated with an aqueous solution of electrolyte); F: platinum plate; G: ion exchange membrane.

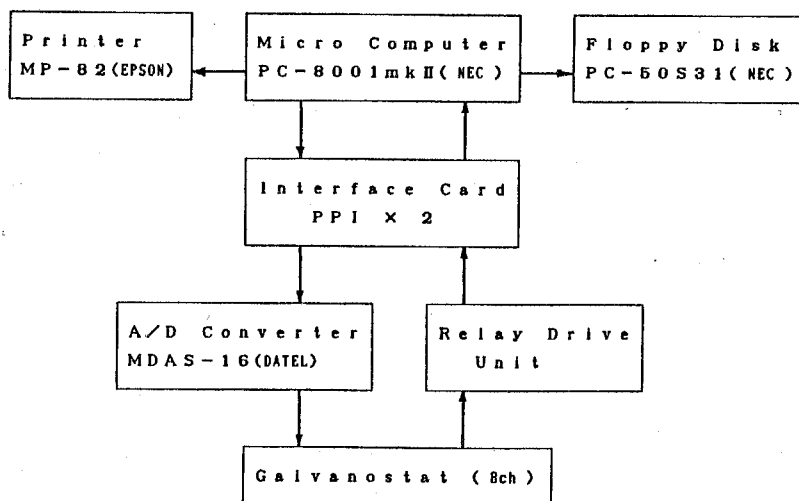


Fig. 4-2 Schematic diagram of charge/discharge system.

4-2-3 炭素-粘土複合焼結体を正極材料とする亜鉛-酸素電池の作製

Fig. 4-3 に亜鉛-酸素電池の原理図及び使用した試験用セルの構成を示す。酸素極部 (B) は内径 5 mm のステンレススチール製円筒容器で、これに内径 10 mm、深さ 2 mm の酸素極固定部をつけた。そして、この固定部と同じサイズ (直径 10 mm、厚さ 2.0 mm) に切り出したペレット状の正極材料 (A) をはめ込み、エポキシ樹脂で固定した。負極の亜鉛板 (E) は直径 14 mm のガラス T 字管 (D) にエポキシ樹脂を使って固定した。酸素極部とガラス T 字管はシリコンチューブ (C) により接続し、酸素極と負極亜鉛板の間を 8 mol l^{-1} KOH 水溶液で満たした。そして、酸素極部の下方から酸素を送り込み、電解液に放出させた。さらに酸素極部及び亜鉛板にリード線を接続し、これを電池とした。

測定にはガルバノスタット(北斗電工(株)製、HB-301)とX-Yレコーダー(理研電子(株)製、F-3F)を使用し、2.0~10.0 mA (電流密度 $10\sim51 \text{ mA cm}^{-2}$) の範囲で定電流放電試験を行なった。

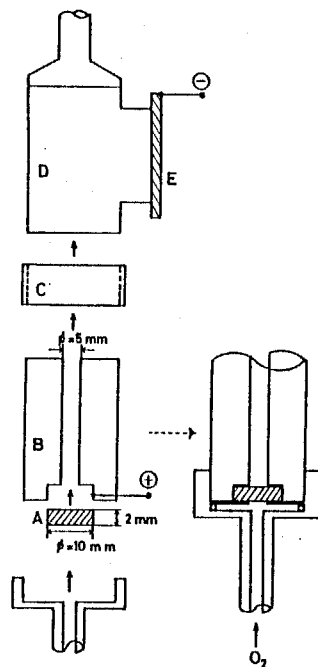


Fig. 4-3 Structure of $\text{Zn} \mid \text{KOH aq.} \mid \text{O}_2$ cell.

A: positive electrode disk; B: tube made of stainless steel; C: tube made of silicone resin; D: tube made of glass; E: zinc plate (negative electrode).

4-3 結果と考察

4-3-1 炭素-粘土複合焼結体を正極材とする亜鉛-ヨウ素二次電池の特性

a) 亜鉛-ヨウ素二次電池の充放電特性

セパレーターを用いない亜鉛-ヨウ素二次電池

Fig. 4-4 にセパレーターを使用しない (a)-type 電池の 10 mA 定電流試験における充放電特性を示す。この電池の充電曲線においては、1.25 V 付近から電圧の上昇がほとんどないことがわかる。また、Table 4-2 に、充電時間を変えて理論容量の 50~110% の充電を行なった (a)-type 電池の電流効率を示す。この表から、(a)-type 電池では、充電時間の増加に伴い電流効率が減少することがわかった。

亜鉛-ヨウ素二次電池の充電過程において正極上では



で表わされるように、 I^- が正極材中の炭素と $\text{I}_2\text{-Carbon}$ 付加体を形成する反応 ((4-4)式) と、電解液中の I^- が電極表面上で電子を放出して I_3^- となる反応 ((4-5)式) が進行しているものと考えられる。しかし、(4-4)式の過程で取り込まれた I_2 は電解液中の I^- イオンと反応し、 I_3^- イオンとなり溶液中に溶け出すことも考えられる。



さらに電解液中の I_3^- は負極の亜鉛板まで拡散してゆき、亜鉛と直接反応することにより自己放電を起こすことが考えられる。



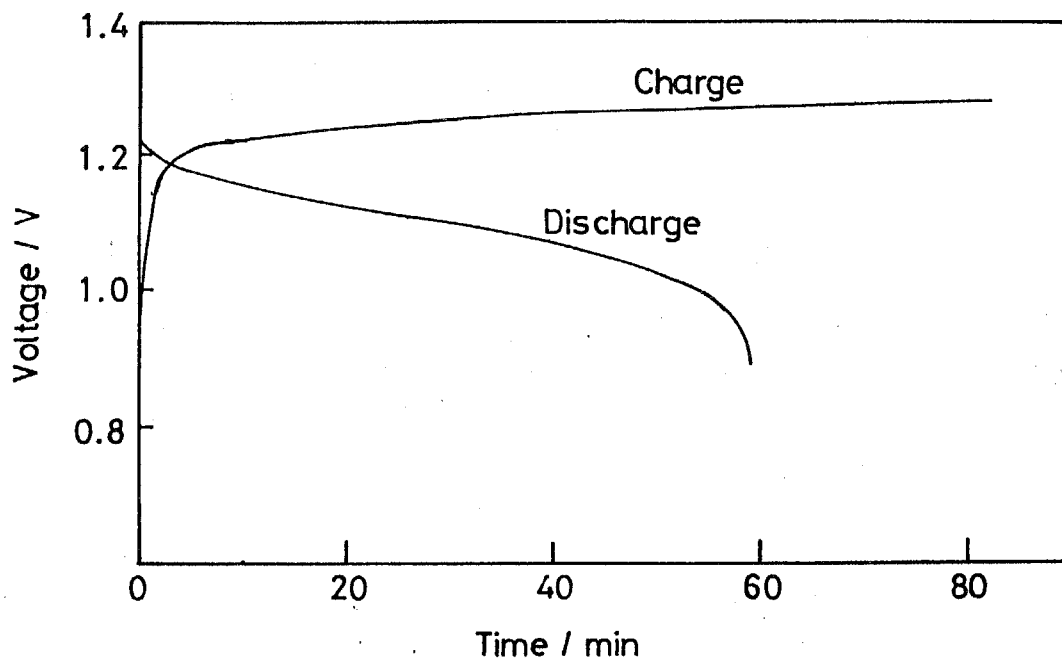


Fig. 4-4 Charge/discharge curves of Zn | ZnI₂ aq. | Iodine cell ((a)-type) at 1st cycle at 10 mA constant electric current at 25 °C. Positive electrode: KBEC(19 wt%)-Kibushi clay composite.

Table 4-2 Charge/discharge characteristics of Zn | ZnI₂ aq. | Iodine secondary cell ((a)-type cell)^{a)}

Run	Charge capacity / mA h	Charge ^{b)} efficiency / %	Discharge capacity / mA h	Current efficiency / %
1	13.7	50	10.1	74.0
2	21.8	80	12.5	57.4
3	30.0	110	13.6	45.3

a) see Fig. 4-1.

b) (charge capacity) / (theoretical capacity determined from ZnI₂ contained in the cell) X 100.

セパレーターを用いていない (a)-type の電池において充電時間の増加と共に電流効率が減少したのは、充電により生じた I_2 及び I_3 が (4-6) 式、(4-7) 式の反応により自己放電を起こしていることが原因であると思われる。そして、(4-4) 式もしくは (4-5) 式の反応による充電と (4-6) 式及び (4-7) 式の反応による自己放電がある時点で平衡状態になり、セル中の I^- イオン濃度が、充放電過程のある時間からあまり変化しなくなり、充電電圧の上昇がほとんど見られなくなったものと考えられる。

さらに、同じ (a)-type 電池について、理論容量の 110% の充電を行ない、24 時間休止後、放電試験を行なったところ、電流効率は 10% 程度まで低下した。以上の結果から、この (a)-type の電池はかなり自己放電を起こしやすいものであり、 I_3 が負極側へ拡散しないような処理を必要とすることがわかった。

セパレーターを用いた亜鉛-ヨウ素二次電池

前述の結果をもとに、充電時に生ずる I_3 が負極側へ拡散するのを防ぐために、セパレーターとして陽イオン交換膜を用いた電池 ((b)-type 電池) を作製した。電池セルの構成は Fig. 4-1 (b) に示した。

ここでは、各種炭素-粘土複合焼結体及び市販のポーラスカーボン (porous carbon, P#140) を正極材として用い、(b)-type 電池の充放電サイクル試験を行なった。Fig. 4-5 に KBEC (19 wt% C) - 木節粘土複合焼結体を正極材として用いた (b)-type 電池の 1 サイクル目における 10 mA 定電流充放電曲線を示す。なお、充放電試験は、電圧により規制し、1.6 V まで充電-1 分休止-0.9 V まで放電を行ない、これを 1 サイクルとした。また、各セルの理論容量は、正極側のガラスフィルター及び正極材に含浸させた電解液量の和から計算した。

Fig. 4-5 の結果から、この電池の電流効率はほぼ 100% であることがわかる。すなわち、セパレーターを用いる (b)-type の電池では、充電時に生成する I_2 もしくは I_3 はほぼ全部放電反応に利用されており、セパレーターにより自己放電を防ぐことができることが確認できた。

Fig. 4-6 に Fig. 4-5 と同じ電池の各サイクルにおける放電容量の変化を示す。尚、電流効率は各サイクルを通じてほぼ 100% であった。図からわかるように、この電池の放電特性は 40~50 サイクル付近までは放電容量の増加が見られ、その後徐々

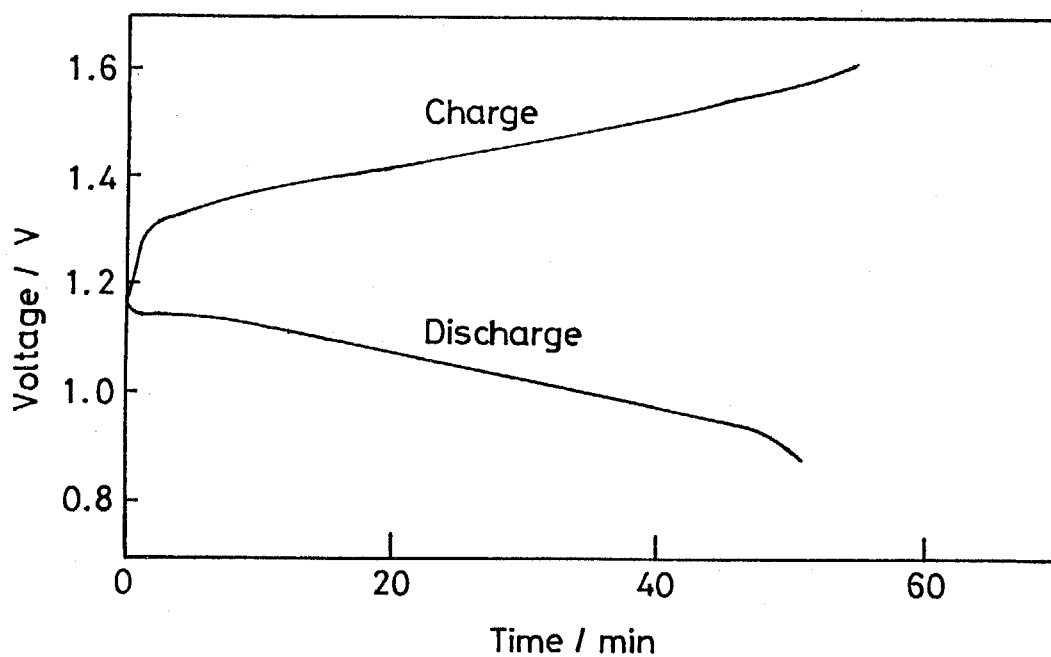


Fig. 4-5 Charge/discharge curves of Zn | ZnI₂ aq. | Iodine cell ((b)-type) at 1st cycle at 10 mA constant electric current at 25 °C. Positive electrode: KBEC(19 wt%)-Kibushi clay composite.

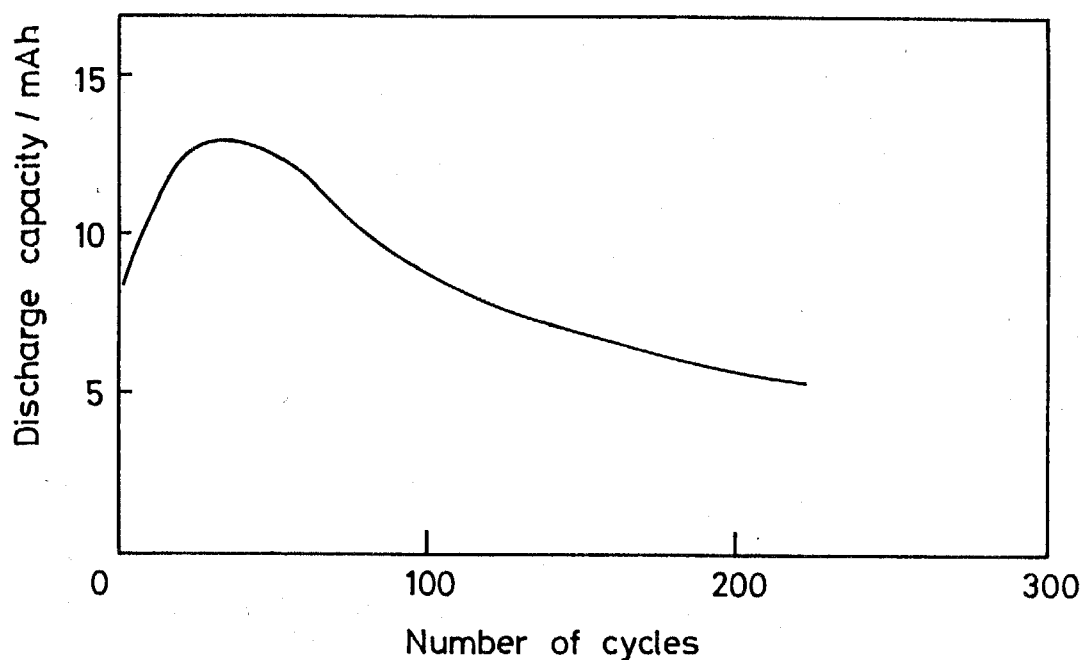


Fig. 4-6 Discharge capacity of Zn | ZnI₂ aq. | Iodine cell ((b)-type) vs. number of cycles at 25 °C. Positive electrode: KBEC (19 wt%)-Kibushi clay composite.

に減少した。この傾向は、他の複合焼結体及び市販のポラスカーボン を正極材として用いた場合も同様であった。

この電池のサイクル試験初期段階(~50サイクル)での放電容量の増加は、充放電の過程において電解液が電極の細孔部分までより良く浸透する、すなわち電極に対して電解液のなじみが良くなり、それによって電極面と電解活物質の間の電子の授受がスムーズに進行するようになるためと思われる。

一方、50サイクル以後の放電容量の減少については次のように考えられる。(b)-type の亜鉛-ヨウ素二次電池ではセパレーターとして陽イオン交換膜を用いているため、充電反応及び放電反応の進行に伴い、正、負極室間でイオンの移動が起こる。そして、それに伴って、正、負極室のイオンの濃度差を補うために水の移動も生ずる(Fig. 4-7)。すなわち、正、負各極室の電解液量は、充放電の反応過程において、絶えず増減していることになる。そのため、充放電を繰り返すことにより、電池セル中の電解液の漏れ、乾燥が生じ、電池の容量の低下及び内部抵抗の増加が起こったものと思われる。

上記と同じ電池の1, 40, 250 サイクル目の10 mA 定電流充放電曲線を Fig. 4-8 に示す。図から、放電容量の少ないサイクルほど、充電開始時の電圧の上昇、もしくは放電開始時の電圧の降下が大きくなっていることがわかる。これは、サイクル数の増加に伴い、電池の内部抵抗が一旦減少しその後増加していることを示しており、上記の考察を支持している。実際、220サイクルまでのサイクル試験終了後、試験用セルを一度分解し、同じ電極を用いて改めて電解液を加えて作製したセルは20サイクル目と同程度の充放電特性を示した。このことから、正極材料自身の劣化はほとんど起こっていないことがわかった。

電極材料の影響

3種類の炭素-粘土複合焼結体及び市販のポラスカーボン P#140を正極材として用いた (b)-type 電池の各サイクルにおける ZnI_2 利用率の変化を Fig. 4-9 に示す。尚、 ZnI_2 利用率は、各電池の理論容量と放電容量から計算した。Fig. 4-9 I) は炭素含有率の異なる複合体電極を用いたセルの ZnI_2 利用率の変化を示している。この結果からは、充放電試験の初期段階の ZnI_2 利用率の増加と複合焼結体の炭素含有

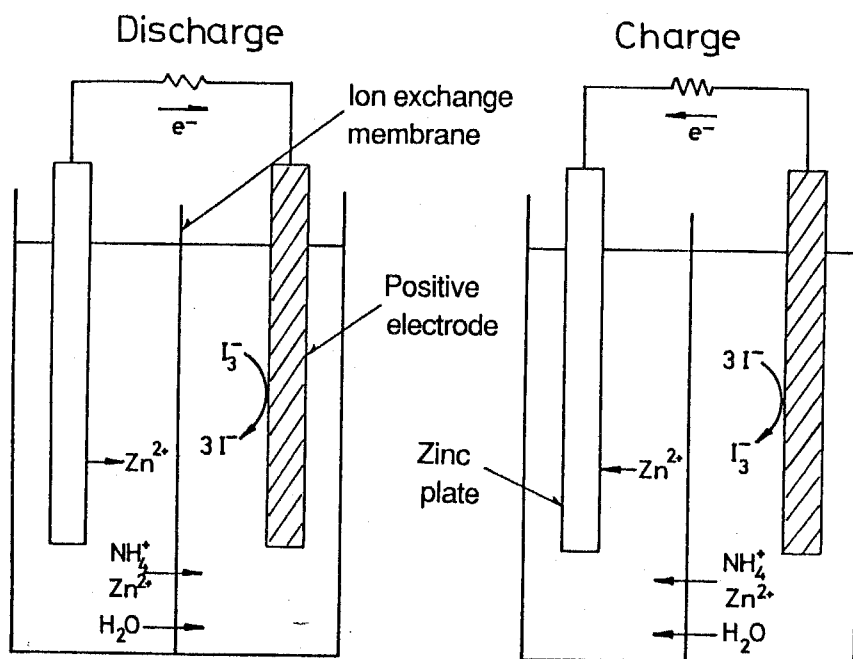


Fig. 4-7 Charge/discharge process of Zn | ZnI₂ aq. | Iodine cell ((b)-type).

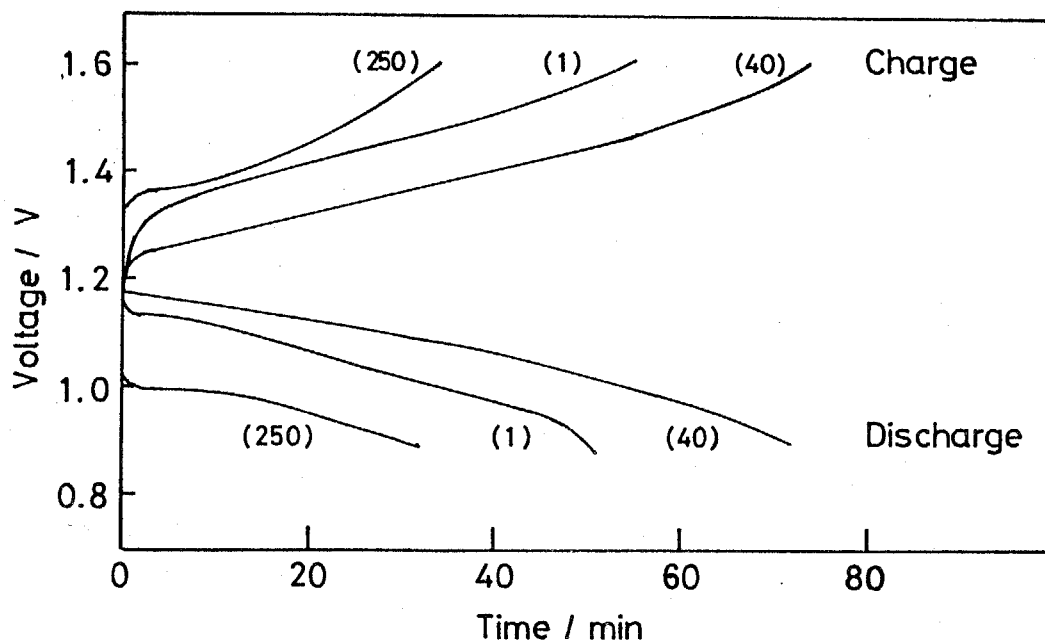


Fig. 4-8 Charge/discharge curves of Zn | ZnI₂ aq. | Iodine cell ((b)-type) at 1st, 40th and 250th cycles at 10 mA constant electric current at 25 °C. Positive electrode: KBEC(19 wt%)-Kibushi clay composite.

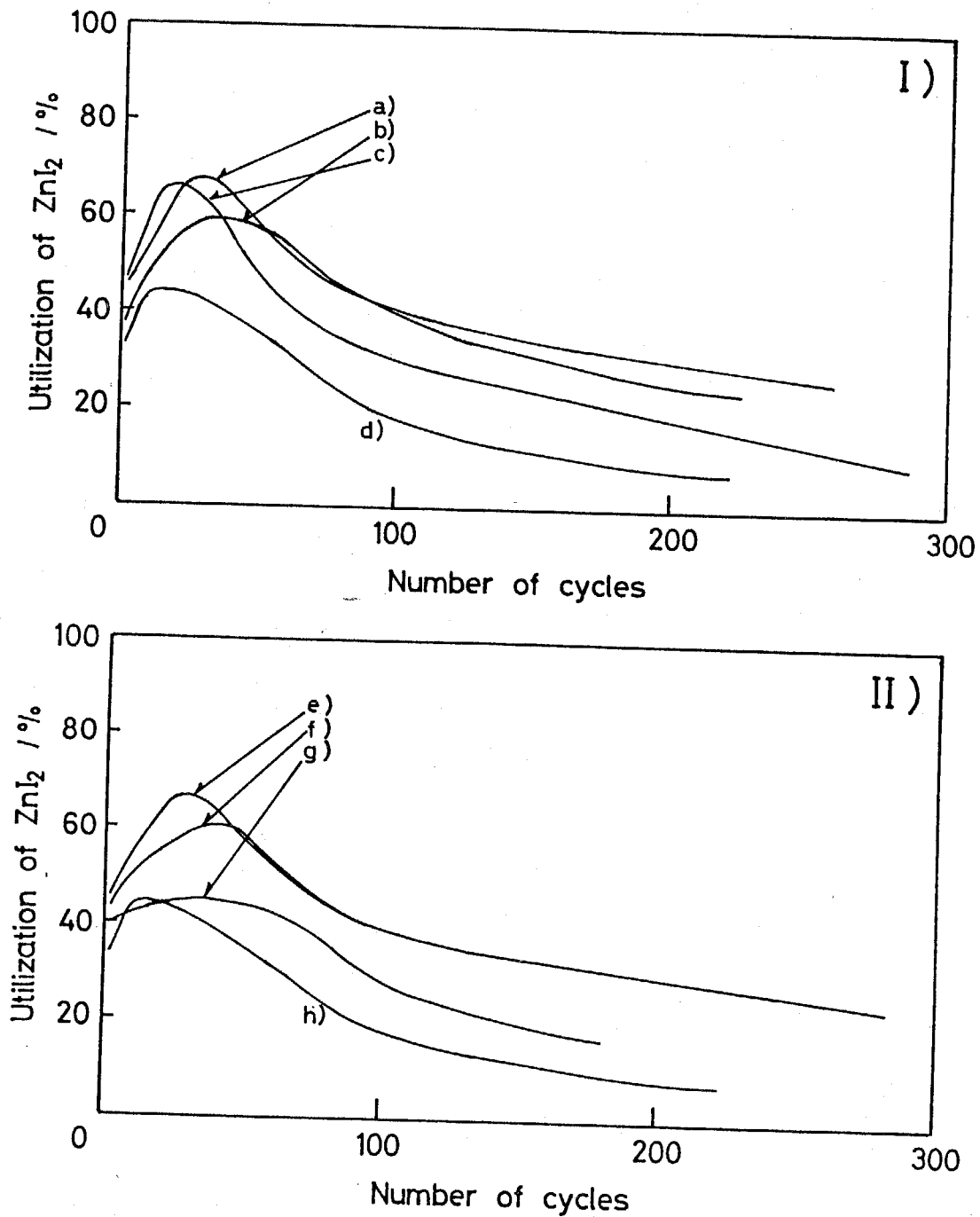


Fig. 4-9 ZnI₂ utilization of Zn | ZnI₂ aq. | Iodine cells ((b)-type) v.s. number of cycles.

I) Positive electrode: a) ECDJ600 (20 wt%)-Kibushi clay composite; b) ECDJ600 (16 wt%)-Kibushi clay composite; c) ECDJ600 (10 wt%)-Kibushi clay composite; d) porous carbon plate (Nippon carbon, P# 140).

II) Positive electrode: e) ECDJ600 (20 wt%)-Kibushi clay composite; f) KBEC (19 wt%)-Kibushi clay composite; g) TB (19 wt%)-Kibushi clay composite; h) porous carbon plate (Nippon carbon, P# 140).

率の間に相関関係は見られなかった。しかし、炭素含有率の高い複合体電極を用いたセルほど 25~50 サイクル以後の ZnI_2 利用率の減少は小さい。これは、複合体中の炭素含有率が高い電極材料ほど多孔質で吸水率が高くなり、電解液保持能力も高くなるためだと考えられる。また、市販のポラスカーボン P#140 を正極材とする電池の ZnI_2 利用率は最高でも 44% であり、サイクル試験全般にわたって炭素-粘土複合焼結体を正極とする電池より低くなった。これは市販のポラスカーボン P#140 は表面積が小さく、電解液保持能力も低いことが原因だと思われる。

Fig. 4-9 II) は、含有 carbon black の異なる炭素-粘土複合焼結体を正極材として使用した (b)-type の電池の各サイクルにおける ZnI_2 利用率の変化を示している。なお、比較として市販のポラスカーボン P#140 を正極材とした電池の結果も図に加えた。いずれの炭素-粘土複合焼結体を用いた場合も、市販のポラスカーボン P#140 より ZnI_2 利用率は高く、各電池の ZnI_2 利用率の最高値は、ECDJ600 (67%) > KB (61%) > TB (45%) の順であった。

Fig. 4-9 の結果からは、正極材に使用した複合焼結体の炭素含有量や比表面積等の物性と、その電池の充放電特性の間に何らかの統一的な関係を見出すことはできなかった。しかし、傾向としては、表面積が大きく、水溶液保持能力の高い炭素-粘土複合焼結体を正極材として用いた場合には、いずれも市販のポラスカーボン P#140 よりすぐれた充放電特性を示すことがわかった。

上記までの結果から、炭素-粘土複合焼結体を正極材料に用いた亜鉛-ヨウ素二次電池の充放電特性は、電流効率が 100%、エネルギー効率が 80%、電解液中に含まれる ZnI_2 の利用率は 61% という結果になった。一方、同じタイプのセルを用い、正極材としてヨウ素-ポリマー付加体を用いた亜鉛-ヨウ素二次電池については、山本、菱沼、座間らにより詳細な研究がなされている^{7,8)}。Table 4-3 に各電池の充放電特性をまとめた。各電池ともほぼ同程度の良好な充放電特性を示していることがわかる。ただし、本章にて作製した亜鉛-ヨウ素二次電池は、電流密度の点で他の二つより非常に大きくなっている。これは、本研究において使用した電極材が非常に大きい表面積を持ち、高い水溶液保持能力を有していることに起因している。本章で正極材として用いた炭素-粘土複合焼結体は、2章で述

べたように高い水溶液保持能力を有し、非常に比表面積が大きい材料である。そのため、電極面と電解質溶液中の I⁻ の間の電子の授受が比較的スムーズであること、見掛けの電流密度に対して実際の電極反応における電流密度がかなり小さいこと、が推察できる。それゆえ、10 mA 定電流試験のような比較的高い電流を用いた充放電試験でも、最も放電容量の大きな値をとるサイクルでは、前述のヨウ素-ポリマー付加体系電池と比較して同程度以上の良好な電池特性が得られたものと考えられる。

Table 4-3 Charge/discharge characteristics of Zn | ZnI₂ aq. | Iodine secondary cells ((b)-type cell)^{a)}

Positive electrode	Current density / mA cm ⁻²	Current efficiency / %	Energy efficiency / %	ZnI ₂ utilization / %
nylon-6 ^{b)}	2.0	100	83	47
poly(3-methyl-2,5-thienylene) ^{c)}	2.0	100	85	60
carbon-clay composite	12.7	100	80	67

a) see Fig. 4-1.

b) Positive electrode: nylon-6-coated carbon fiber plate; ref. 7.

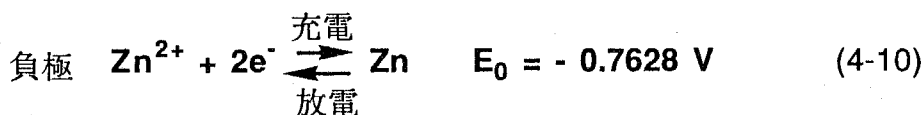
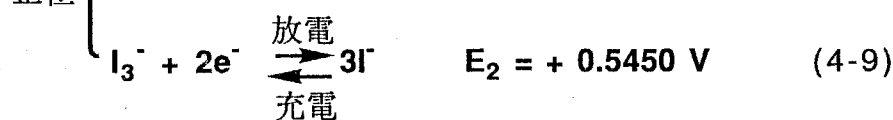
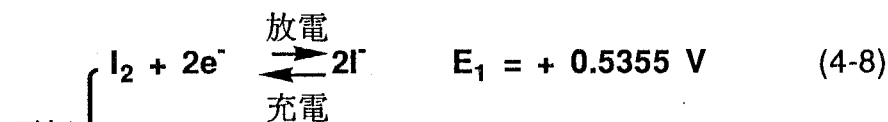
c) Positive electrode: poly(3-methyl-2,5-thienylene)-coated carbon fiber plate; ref. 8.

b) 亜鉛-ヨウ素二次電池の出力特性

ガルバノスタットを使用し、種々の設定電流(2~10 mA)における亜鉛-ヨウ素二次電池の充放電試験を行なった。正極材料には、ECDJ600 (15 wt%) - 木節粘土複合焼結体及び市販のポーラスカーボン P#140 を使用した。試験用セルにはセパレーターを用いる (b)-type 電池を使用した。

Fig. 4-10 に充放電電流値に対する各電池の充放電過程における平均電位を示す。いずれの電池セルにおいても、使用電流値(見掛けの電流密度)の増加に伴い、充電電位の上昇及び放電電位の低下が見られ、この電池電位の変化の挙動にはあまり違いはなかった。放電電圧の低下をもたらす電池の内部抵抗は、一般に電極での反応に伴う抵抗、電極内の電子伝導と電解質内のイオン伝導に伴う抵抗、及び反応物質の反応界面への拡散と反応生成物の反応界面からの拡散に伴う抵抗によって生じる。市販のポーラスカーボン P#140はそれ自身の電気抵抗はほとんど0であるのに対し、ECDJ600 (15 wt%) - 木節粘土複合焼結体は10 Ω程度の電極抵抗を有する。しかし、本章で作製した亜鉛-ヨウ素電池のような湿式電池の電極として使用した場合、電極自身の電気抵抗はあまり問題にはならず、むしろイオンの拡散やセパレーターの膜抵抗(膜拡散律速)が電池の内部抵抗の主要因となる。そのため、2つの電池の使用電流に対する電池電位の変化の挙動はあまり差がなかったものと思われる。

Fig. 4-10 には亜鉛-ヨウ素二次電池の理論電圧も加えて示している。理論電位は次の反応式の標準電極電位から計算した。



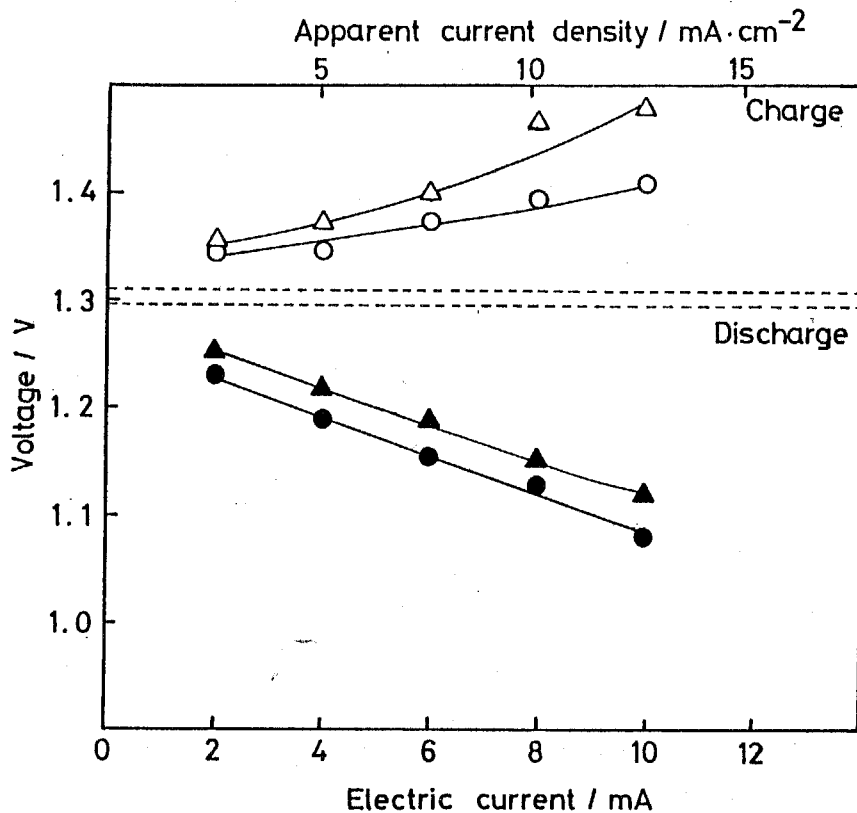


Fig. 4-10 Electric current vs. charging and discharging potentials of Zn | ZnI₂ aq. | Iodine cells ((b)-type). Positive electrode: ECDJ600 (20 wt%)-Kibushi clay composite ((○) charging; (●) discharging); porous carbon plate (Nippon carbon, P# 140, (△) charging; (▲) discharging). (----) Calculated theoretical voltage from Eqs. (4-8) and (4-10) ($E = 1.298$ V), and from Eqs. (4-9) and (4-10) ($E = 1.308$ V).

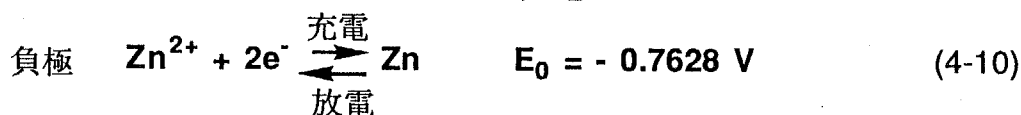
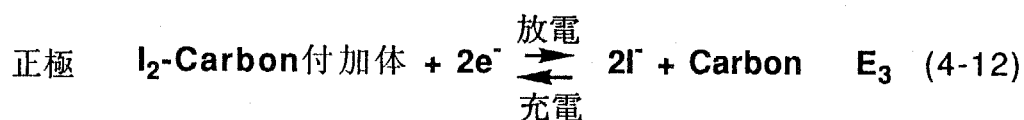
正極での主反応が (4-8) 式であると考えた場合、理論電圧は 1.298 V、(4-9) 式が主であるとするとも 1.308 V となる。そして、電極での充放電に伴う活物質の反応及びイオンの拡散等が充放電過程において可逆的であれば、充放電それぞれにおける電池電位の平均値は理論電位と一致することになる。Fig. 4-9 の結果から、市販のポラスカーボン P#140 を正極材として用いた電池では、充放電電位の平均は、使用電流 2~10 mA の範囲ではほぼ 1.30 V であり、充放電過程における反応が (4-8)~(4-10) 式に従って進行していることが確認できた。

一方、ECDJ600-木節粘土複合焼結体を正極として用いた場合、充放電電位の

平均値は 1.30 V より 0.1~0.5 V 程度低く、充放電試験時の使用電流が高いものほど (4-8) ~ (4-10) 式より計算した理論電圧との差は大きくなった。一般に、黒鉛はヨウ素を含む種々の化合物を吸着する能力を有しており、各種黒鉛付加体を形成する⁴⁾。carbon black もその微細構造は黒鉛と同じ六方晶構造であり、充電時に生成する I₂ と付加体を形成することが考えられる。

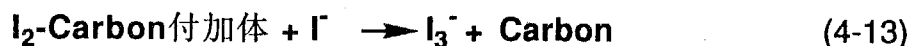


そして、この I₂-Carbon 付加体が I₂ よりも安定であるならば、それだけ自由エネルギーが減少し ($\Delta G < 0$)、正極側での反応における電極電位も下がるものと推測される。



$$E_3 < E_1(+0.5355 \text{ V}) \text{ and } E_2(+0.5450 \text{ V})$$

一方で、前述のように、充電により生成した I₂-Carbon 付加体は、その一部が電解液中の I⁻ イオンと反応し、I₃⁻ イオンとなり再び溶液中に溶け出す。



これらの仮定から、Fig. 4-10 の亜鉛-ヨウ素二次電池の充放電反応を考察すると、次のように考えられる。すなわち、高い電流密度の放電試験では (4-12), (4-10) 式の反応によって充放電が進行する。これに対し、充電時間の長い低電流充放電試験では、その充電過程において、(4-11) 式に示した I₂-Carbon 付加体の形成と共に (4-13) 式による I₃⁻ イオンの溶出が生ずる。そして、その結果、放電過程では正極上で (4-9) 式及び (4-12) 式で示した 2 つの反応が一緒に進行しているものと考えら

れる。

次に、Fig. 4-11 に上記の2つの亜鉛-ヨウ素二次電池の充放電時の使用電流値に対する ZnI_2 利用率の関係を示す。炭素-粘土複合焼結体を正極材として用いた電池では ZnI_2 利用率が 75~60% と、市販のポーラスカーボン P#140を用いた電池の ZnI_2 利用率 (45~30%) を大きく上回っている。炭素-粘土複合焼結体は、2章でも述べたように、市販のポーラスカーボン P#140に比べ 100~1000 倍の大きな表面積を有する材料である。そのため、電極界面と電解液の接触面積が非常に大きく、電極面と活物質の間の電子の授受がスムーズに進行して充電時における I_2 -Carbon 付加体が形成しやすいため、高い ZnI_2 利用率が得られたものと考えられる。

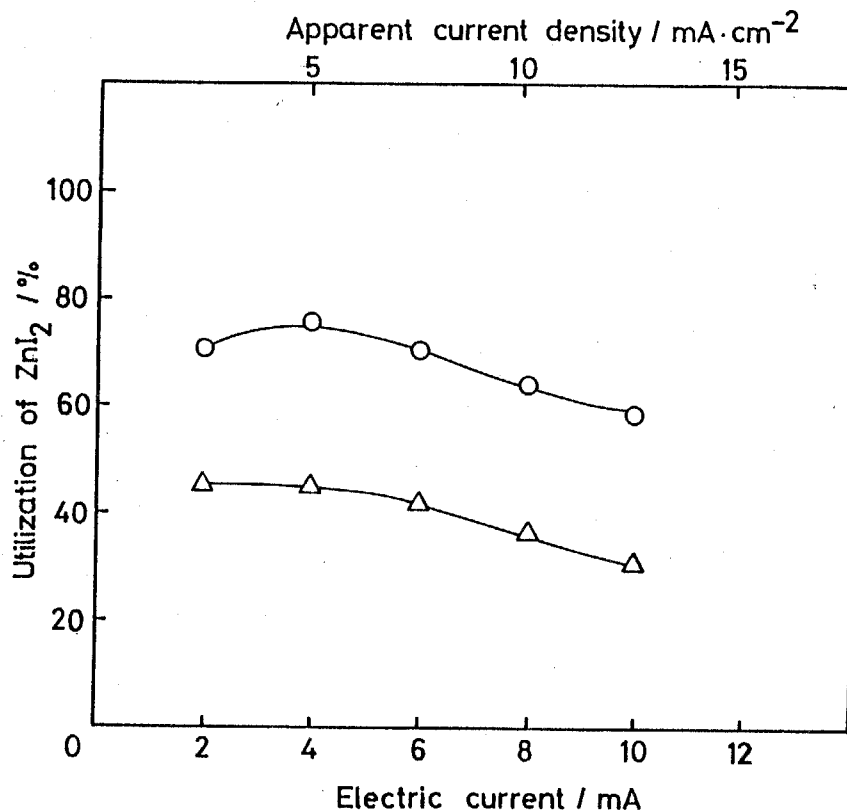


Fig. 4-11 Electric current vs. ZnI_2 utilization of $Zn | ZnI_2 \text{ aq.} | I_2$ cells ((b)-type).
Positive electrode: (○) ECDJ600 (20 wt%) - Kibushi clay composite; (△) porous carbon plate (Nippon carbon, P# 140).

4-3-2 亜鉛-酸素電池の放電特性

Fig. 4-12 に ECDJ600 (20 wt%) - 木節粘土複合焼結体を正極材料として用いた亜鉛-酸素電池の放電曲線を示す。放電試験は室温 (20 °C) で、2.0~10 mA の範囲の定電流にて行なった。各定電流試験において、放電電位は試験開始数分後に一定電圧に達し、その後の放電曲線の平坦性は良好であることがわかった。また、2.0 mA 定電流試験では、6 時間以上の連続放電を行なったが、放電電位の降下は見られなかった。

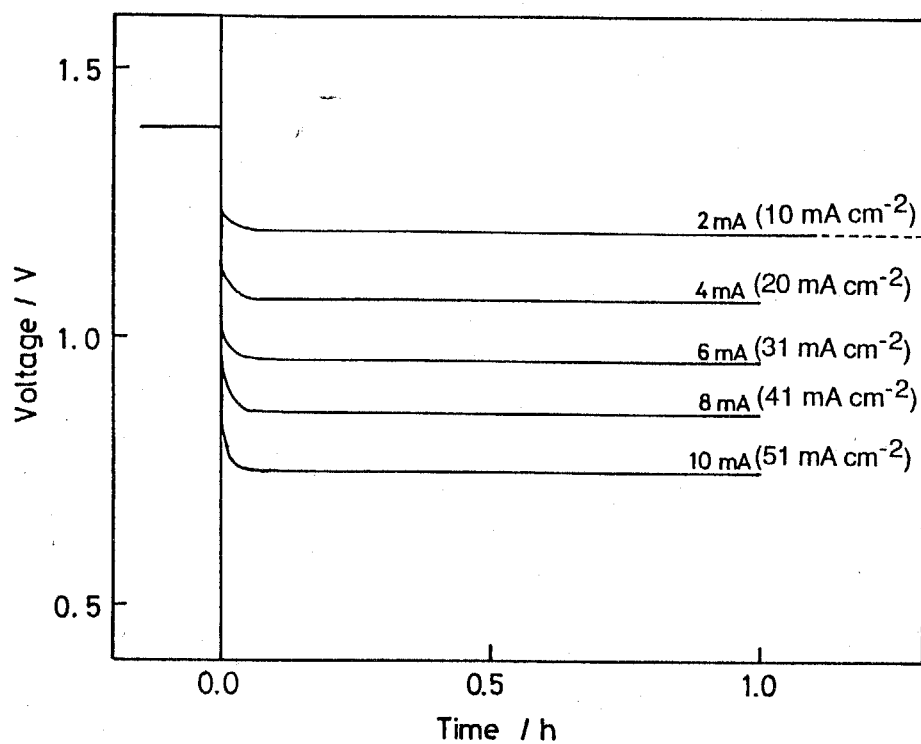


Fig. 4-12 Discharging curves of Zn | KOH aq. | O₂ cell at constant electric current at room temperature.

従来までの亜鉛-空気電池の正極材に用いられている多孔質カーボン電極は、一般に高い効率での放電が難しく、放電電流密度は 35 mA cm^{-2} 程度までに制限されていた。例えば、外村らは炭素繊維を正極材とした亜鉛-空気電池の放電特性について報告しているが¹¹⁾、触媒無担持の炭素繊維を正極材として用いた電池の放電試験（見掛けの電流密度 = 4 mA cm^{-2} ）では安定した放電電位が得られず、放電電位も最高で 0.5 V と低い値にとどまっている。そのため従来の酸素極では、Pt, Pd, Ni 等の金属触媒を担持して電極活性を上げ、放電特性を向上させる必要があった^{2,3)}。しかし、その一方で、活性の高い活性炭を電極材として使用した場合には、特に金属触媒を担持しなくても 50 mA cm^{-2} 程度の電流密度までは安定な電池特性が得られるという報告もある³⁾。

Fig. 4-12 の結果は、本研究で正極材として使用した炭素-粘土複合焼結体が、金属触媒の担持処理等を行っていないにもかかわらず、酸素極として比較的高い電極活性を有することを示している。この電極材は $1 \mu\text{m}$ 程度の微細な気孔を有し、かつ良好な親水性を有するため、電極表面で十分な気、液相との接触が得られていると考えられる。このことも良好な放電特性に寄与しているものと思われる。

一方、現在研究・開発されている酸素極の多くは電極基体、触媒層に加え、電解液の漏出を防ぐためにポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等の撥水膜を用い、三相により構成されている³⁾。本章で使用した多孔質炭素-粘土複合焼結体は水に対する親和性が良く、気-液接触は良好であるが、この実験では特に撥水 (防水) 処理は行なわなかった。しかし、2章で述べたように、この電極材の空隙は非常に微細であり（径約 $1 \mu\text{m}$ ）、液体の透過性はほとんどないことが確認された。さらに、放電試験における酸素の供給を下方からの加圧条件で行なっていることから、酸素圧力を調節することにより電解液の漏出は防げるものと判断した。実際、燃料電池の酸素極として開発された二重骨格触媒電極 (DSK) は、ラネーニッケル触媒を多孔質ニッケル焼結体電極に含む構成になっているものであるが、電池作動の際、ガス側に過剰圧力を加えて電極内で電解液と適当なバランスをとり、電極の孔から電解液が漏出するのを防いでおり、特別な防水処理は行なわれていない²⁾。

次に3種類の carbon black - 木節粘土複合焼結体を正極材料として用いた亜鉛-酸素電池の放電特性を Table 4-4 に示す。2 mA (10 mA cm²) 定電流試験では、いずれの試験セルもほぼ同程度の電圧での安定した放電特性が観測された。また、いずれも電流密度の増加に伴い放電電圧が減少する傾向にはあったが、高電流密度 (10 mA, 51 mA cm²) における放電試験でも各セルの放電電圧の差はそれほど大きくないことがわかった。この結果は、3種類の carbon black がいずれも良好な電極活性を有することを示している。

尚、亜鉛-ヨウ素二次電池の場合と同様に、市販のポラスカーボン板を正極材とする亜鉛-酸素電池の作製も試みたが、ポラスカーボンは気孔が大きく、多量の液漏れが起こるため、本研究で使用したタイプのセルでは放電試験を行なうことはできなかった。

Table 4-4 Discharge characteristics of Zn | KOH (8 mol l⁻¹) aq. | O₂ cells^{a)}

Positive electrode ^{b)}	Discharge voltage ^{c)}	
	at 2 mA	at 10 mA
ECDJ600-Kibushi clay	1.21	0.77
KBEC-Kibushi clay	1.20	0.75
TB-Kibushi clay	1.18	0.69

a) see Fig. 4-2.

b) carbon content = 20 wt%.

c) a stable flat discharge voltage.

4-4 結言

本章では、2章において調製した炭素-粘土複合焼結体を正極材料として用いた亜鉛-ヨウ素二次電池及び亜鉛-酸素電池を作製し、その電池特性について検討した。

亜鉛-ヨウ素二次電池の作製では、セパレーターに陽イオン交換膜を導入することにより、電流効率がほぼ100%で良好な充放電サイクル特性を示す二次電池が得られた。最も放電特性の良いサイクルでは、エネルギー効率 $>80\%$ 、 ZnI_2 利用率 $>75\%$ で、従来のヨウ素-ポリマー付加体や市販の多孔質炭素材料を正極材として用いた同タイプの電池と比べて、同程度以上の特性を示した。さらに、炭素-粘土複合焼結体は比表面積の非常に大きい電極材であるため、比較的高い電流密度でも良好な充放電特性を示すことがわかった。

尚、本章における測定結果では、約50サイクル付近から徐々に充放電容量の低下が見られたが、これは電池セル中の電解液の漏れ、乾燥が主要因であると考えられる。この電極材は成型加工は容易であることから、今後、セルの構造等を検討し、液漏れを防ぐことができれば、50サイクル付近で得られたような高い充放電特性を維持しうる二次電池の作製が可能であると思われる。

一方、本研究で作製した炭素-粘土複合焼結体は、Pt, Pd等の担持処理を特に は行っていないにもかかわらず、亜鉛-酸素電池の正極材料として高い活性を示し、比較的高い電流密度で安定した放電特性を示した。また、酸素の導入圧を調節することで、正極での反応と電解液の漏出防止を同時にコントロールできることがわかった。これらの結果は、炭素-粘土複合焼結体がガス拡散型電極用材料として有効であることを示唆しており、亜鉛-空気(酸素)電池だけでなく、亜鉛-塩素電池の正極材や燃料電池の酸素極への展開が期待される。

4章 References

- 1) 大崎 隆久, 電気化学, **59**, 100 (1991).
- 2) 高村 勉, 萩原 宏康, 城上 保, "電池と未来発電", 電子通信学会 (1974).
- 3) CMC. Tech. Report No. 19, "新しい電池の技術開発とその展望" (1982).
- 4) 山本 隆一, 現代化学, 1984 (12), 48.
- 5) T. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 187.
- 6) A. A. Schneider, *J. Power Sources*, **5**, 15 (1980).
- 7) T. Yamamoto, M. Hishinuma, and A. Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta*, **86**, L47 (1984).
- 8) M. Hishinuma, M. Zama, K. Osakada, and T. Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta*, **128**, 185 (1986).
- 9) 森田 是宣, 小西 始, *Nat. Tech. Rep.*, **32**, 590 (1986).
- 10) 小沢 丈夫, 炭素, **123**, 180 (1985).
- 11) 計良 善也, 岡原 治男, 東 勲, 外村 徳三, 電気化学, **52**, 609 (1984).

第5章 多孔質炭素-粘土複合焼結体を電極材とする 電気二重層キャパシタの作製

5-1 緒言

近年の急速な半導体技術の発展に伴う電子機器の進歩には目覚ましいものがあるが、それら電子機器内部のメモリー (RAM) やカウンターなどの回路は停電になるとデータを失ってしまうといった弱点を持つ。この対策として、これまで Ni-Cd 二次電池やアルミ電解コンデンサ等がメモリーバックアップ電源として用いられてきた。しかし、Ni-Cd 二次電池の場合、高価でかつ使用温度範囲や寿命、急速充放電等の点で制限を受け、また、アルミ電解コンデンサでは容量不足であるなど、いずれもバックアップ電源としては十分なものではなかった。このような市場のニーズに対応して、最近、実用的なバックアップ電源として電気二重層を利用した新しいタイプのキャパシタが開発された¹⁾⁵⁾。

一般に、電極系を構成している異なる2つの相 (例えば固体電極と溶液) が接触する界面では極めて短い距離を隔てて正負の電荷が対向して配列分布する。この界面近傍の電荷の分布した相を電気二重層 (又は電気化学的二重層) と呼ぶ。この電気二重層の界面電荷分布構造については諸説があり、Helmholtz は分子容量説を⁶⁾、Gouy は拡散説を⁷⁾、Stern はイオン特異吸着説⁸⁾などを提案している。この電気二重層を利用したキャパシタの原理を Fig. 5-1 に示す⁹⁾。

異なる2つの層に電界 ϕ を印加すると電極表面に電気二重層が形成され、電気容量が蓄積される。この時、蓄積される容量 C は次式で表わされる。

$$C = \int \epsilon / (4\pi\delta) dS \quad (5-1)$$

(ϵ : 電解質の誘電率、 δ : 電気二重層の厚さ、 S : 電極界面の表面積)

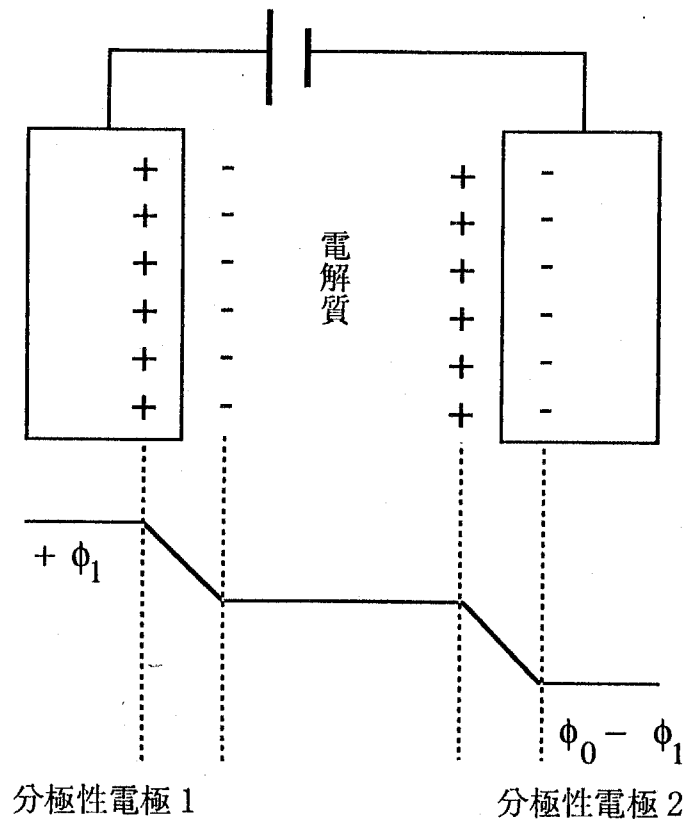
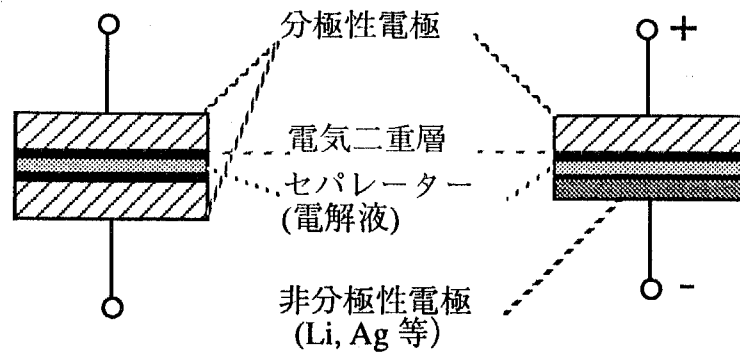


Fig. 5-1 電気二重層キャパシタの原理

水溶液と水銀電極の界面で形成される電気二重層容量は $20\sim 35\ \mu\text{F cm}^2$ と報告されており^{1,7)}、比表面積の大きな導電体を分極性電極として用いることにより、小型で大容量のキャパシタを得ることができる。現在市販されている電気二重層キャパシタでは、いずれも分極性電極として、電気化学的に不活性であり、高導電性を有し、かつ比表面積の大きな活性炭粉末もしくは活性炭素繊維が使用されている¹⁻⁵⁾。電解液としては水溶液系と有機電解液系がある¹⁻⁵⁾。

また、この電気二重層キャパシタの原理はリチウム二次電池の開発においても応用されている^{10,11)}。



無極性電気二重層キャパシタ

有極性電気二重層キャパシタ

一対の分極性電極の一方の代わりにリチウム金属もしくはリチウム合金を非分極性電極性電極として使用し、電解質溶液にリチウム塩を含む有機電解液を用いたカーボン-リチウム二次電池がそれにあたり、既に商品化されている¹⁰⁾。この電池の場合、正極では電気二重層の形成、負極では $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e}^-$ の反応により充放電が進行しているものと考えられる。

一方、本研究において調製した炭素-粘土複合焼結体もまた高い導電性と大きな比表面積を有する炭素材料である。さらに、4章において検討したように、電池の電極材料として良好な特性を有することから、電気二重層キャパシタの分極性電極としても優れた特性が期待できるものと思われる。そこで本章では、炭素-粘土複合焼結体を分極性電極として用いて電気二重層キャパシタを作製し、その諸特性を検討することを第一の目的とした。さらに、その複合体電極を正極材として使用したリチウム二次電池を作製し、その充放電機構を明らかにすることを目的とした。

5-2 実験

5-2-1 試薬及びキャパシタ・リチウム二次電池材料

各種電解質塩 (KCl, NaCl, NaClO₄, LiClO₄, Bu₄NClO₄, Bu₄NPF₆ 等) は、テトラブチルアンモニウムトシラート (Bu₄N[SO₃C₆H₄CH₃]) を除いて、全て市販特級品を減圧乾燥して使用した。Bu₄N[SO₃C₆H₄CH₃] は Winstein らの合成法¹²⁾を参考にして合成し、乾燥して使用した。各種溶媒 (水、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、スルホラン、クロロベンゼン、ギ酸メチル) はいずれも蒸留・精製した後使用した。

電極材料には 2 章で調製した ECDJ600-木節粘土複合焼結体 (炭素含有率 3~20 wt%) 及び TB-木節粘土複合焼結体 (炭素含有率 15 wt%) を使用した。リチウム負極にはアルドリッチ社製リチウム箔 (0.3 mm 厚) を用いた。

5-2-2 炭素-粘土複合焼結体の電気二重層容量の測定

炭素-粘土複合焼結体を作用電極として使用し、種々の速度で電位掃引を行ない、電流-電位特性を検討した。電解液には KCl (1.0 mol l⁻¹) 水溶液及び有機溶媒系電解液 (溶媒: γ -ブチロラクトン(γ -BL)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、スルホラン/クロロベンゼン (S/CB) (V/V = 50/50)) を使用した。測定用セルの概略図を Fig. 5-2 に示す。有機電解液を使用した場合には、塩橋と作用電極の間をさらに液絡でブリッジした。作用電極は、炭素-粘土複合焼結体を約 0.25 mm 角の立方体に切り出し、これをパイレックスガラスで被覆した白金線に取り付けることにより作成した。対極には白金板 (2 cm X 2 cm) を用いた。参照極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。電流-電位曲線の測定にはポテンシオスタット/ガルバノスタット HB-301 (北斗電工(株)製)、ファンクションジェネレータ HB-104 (北斗電工(株)製)、X-Y レコーダー F-35 (理研電子(株)製) を使用した。電位掃引範囲は、KCl 水溶液を使用した場合は 0.0~1.0 V (vs. SCE)、有機溶媒系電解液を使用した場合は -1.0~1.0 V (vs. SCE) に設定し、測定を行なった。

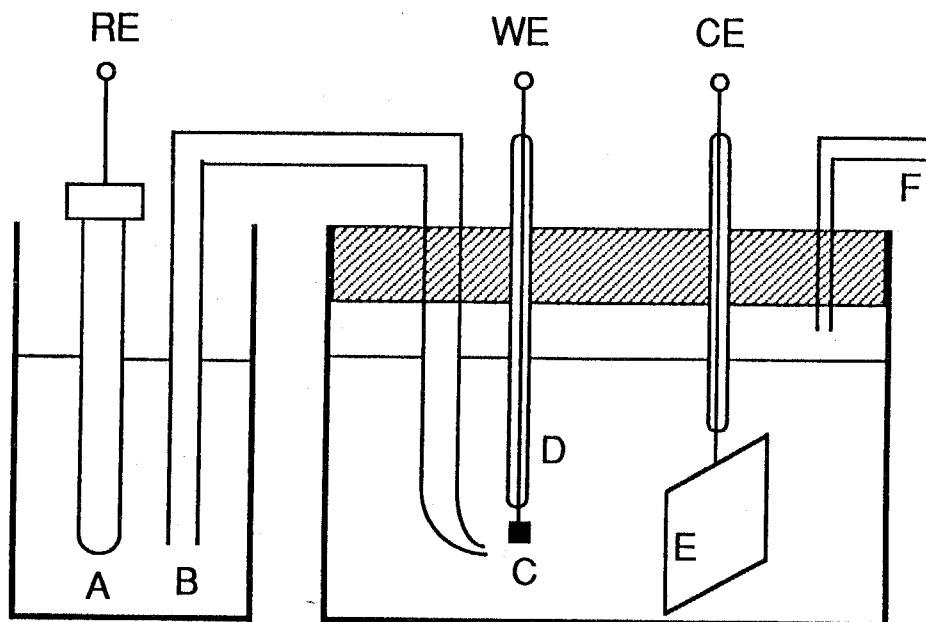


Fig. 5-2 Structure of electrolytic cell.

A: reference electrode (SCE); B: salt bridge; C: working electrode (carbon-clay composite); D: platinum wire covered with glass; E: counter electrode (platinum plate); F: N₂ inlet tube.

5-2-3 炭素-粘土複合焼結体を分極性電極とする電気二重層キャパシタの作製

a) セル構成

Fig. 5-3 に作製した電気二重層キャパシタのセル構成を示す。セルの素材及び主な構造は4章にて使用した亜鉛-ヨウ素二次電池の試験用セルとほぼ同じである。試験用セルは、基本的に一対の分極性電極（炭素-粘土複合焼結体、直径10mm、厚さ2.3mm）、集電体（白金板）及びセパレーター（ガラスフィルター）より構成されている。中敷にはシリコンラバーに直径10mmの穴をあけたものを用いた。分極性電極及びセパレーターには電解液を十分（約300 μ l）含浸させた。

これらをサンドイッチ状に組み合わせ、両面からガラスエポキシ板で挟み込み、ねじ止めで圧着した後、すき間をシールドしてセルとした。

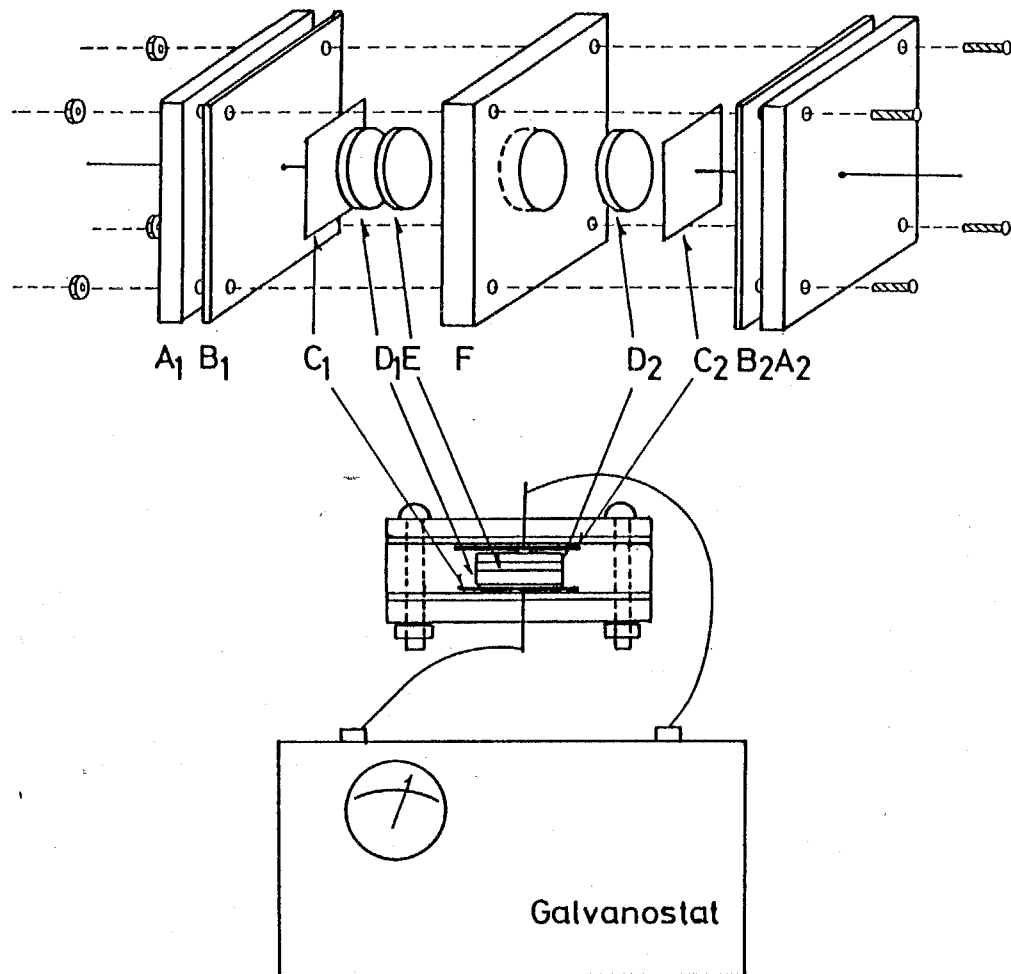


Fig. 5-3 Diagram of electric double-layer capacitor.

A: end board made of glass-epoxy resin; B: silicon rubber board; C: platinum plate (collector); D: carbon-clay composite polarizable electrode (diameter = 10 mm, thickness = 2.3 mm); E: glass fiber mat separator.

b) 充放電試験方法

充放電試験には自動充放電装置 HJ-201B (北斗電工(株)製) 及びX-Yレコーダー F-35 (理研電子(株)製) を使用した。充放電サイクル試験は定電流-電圧規制にて行なった。充電電圧は、KCl 水溶液及びDMF を溶媒に用いた場合は 1.2 V まで、他の有機溶媒系電解液を使用した場合は 2.3 V までとし、放電電圧はいずれも 0.01 V までとした。尚、測定中のセルの温度は恒温槽 (Haake F-2) により -25~75 °C の所定の温度に保持した。

5-2-4 炭素-粘土複合焼結体を正極材に用いたリチウム二次電池の作製

a) セル構成

Fig. 5-4 に測定に使用した試験用セルの構成を示す。正極材には炭素-粘土複合焼結体 (直径 10 mm、厚さ 2.5 mm) を、負極にはリチウム箔 (1 cm X 1 cm、厚さ 0.3 mm) を使用し、これらを白金線に取り付けた。そして、アルゴンガスで置換したシュレンク管に電解質溶液を入れ、上記電極と組み合わせて試験用セルとした。電極間距離は 5 mm に固定した。

b) 充放電試験方法

充放電サイクル試験には自作の自動充放電装置、自動充放電装置 HJ-201B (北斗電工(株)製) 及びX-Yレコーダー F-35 (理研電子(株)製) を使用した。充放電サイクル試験は定電流 (0.2 mA cm^{-2}) -電圧規制にて行なった。充電は 4.5 V まで、放電は 1.0 V まで、休止時間 1 min とした。尚、セルの組立及び充放電測定はすべてアルゴンガス雰囲気下で行ない、測定中はセルを 25 °C に保持した。

c) 炭素-粘土複合体電極の電流-電位特性の測定

炭素-粘土複合焼結体を作用電極に用い、対極及び参照極にはリチウム箔を使用した。測定には Fig. 5-5 に示すH字型セルを使用し、種々の電位範囲で電位掃引を行ない、電流-電位特性を検討した。

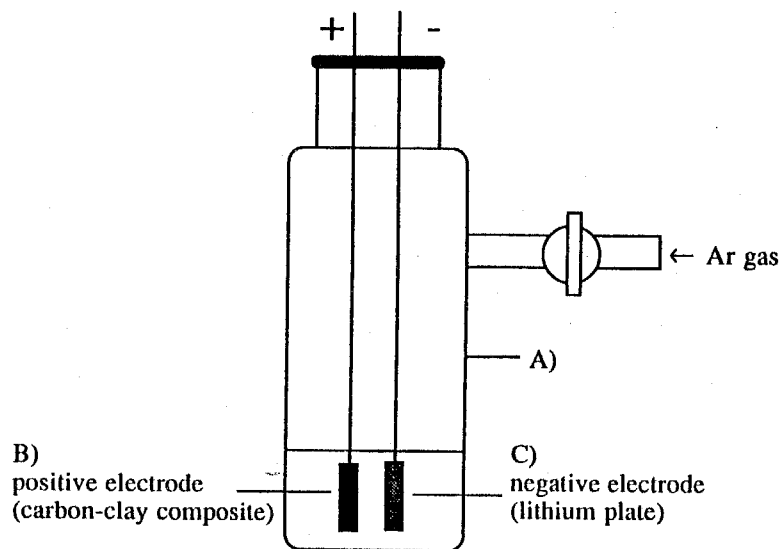


Fig. 5-4 Structure of lithium secondary cell.
 A: Schlenk type flask; B: positive electrode disk (carbon-clay composite); C: negative electrode (lithium plate).

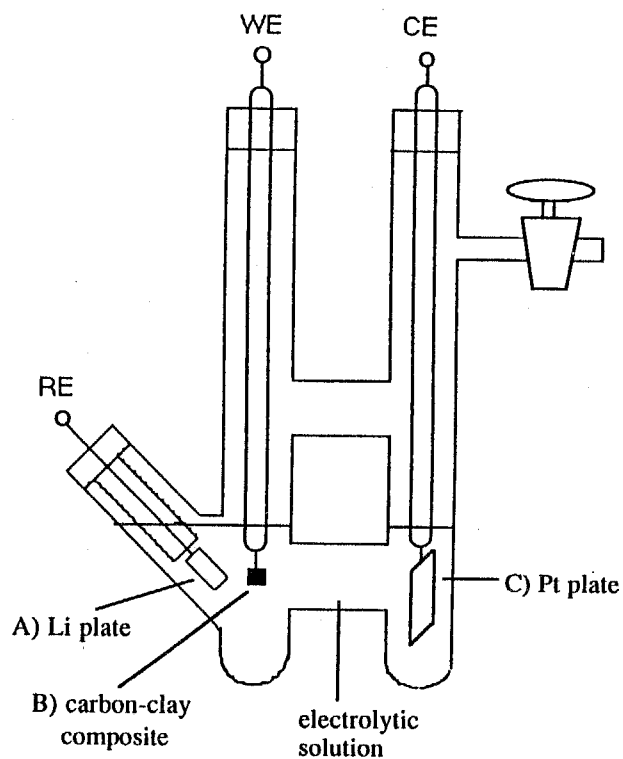


Fig. 5-5 Structure of electrolytic cell.
 A: reference electrode (lithium plate); B: working electrode (carbon-clay composite); C: counter electrode (platinum plate).

5-3 結果と考察

5-3-1 炭素-粘土複合焼結体の電気二重層容量の測定

炭素-粘土複合焼結体の電気二重層容量を電流-電位曲線（サイクリックボルタモグラム：CV）より求めた。

CVの測定において、電気化学的反應の起こらない電位範囲で観測される電流値 i [$A = C s^{-1}$]と掃引速度 v [$V s^{-1}$]の関係は

$$i = C v \quad (5-2)$$

で表わすことができる。ここで C は作用電極-電解液界面に生ずる電気二重層容量を表わす。Fig. 5-6 に何種類かの掃引速度で測定したCVの一例を示す。

-1.0~+1.0 Vの電位範囲において、ファラディクな反應のないほぼ平坦な電流-電位曲線が得られた。そして、-0.7~+0.5 Vの領域で得られたアノード電流とカソード電流の差(Δi , Fig. 5-6)を掃引速度(v)に対してプロットしたところ、ほぼ比例関係にあることがわかった。この結果は(5-2)式の関係を満たしており、Fig. 5-6のCVから次式を使って複合体電極の電気二重層容量を求めた。

$$\Delta i = 2 C v \quad (5-3)$$

Fig. 5-6の場合、電気二重容量は0.13 Fとなり、これを電極単位体積あたりに換算すると約 $11.0 F cm^{-3}$ となった。

種々の電解液を用いて同様に測定を行ったところ、いずれもほぼ同様なCVを得た。Table 5-1に各々のCVより得られた電気二重層容量をまとめて示す。

Table 5-1から、炭素-粘土複合体電極は非常に大きな電気二重層容量を持つことが明らかとなった。高多孔質導電材料である市販の多孔質炭素複合体 (Spacy Chemical Co. Ltd. 製品) を使って同じ測定を行なったが (Table 5-1 No.9)、炭素-粘土複合体電極はその3~4倍の値を示すことがわかった。

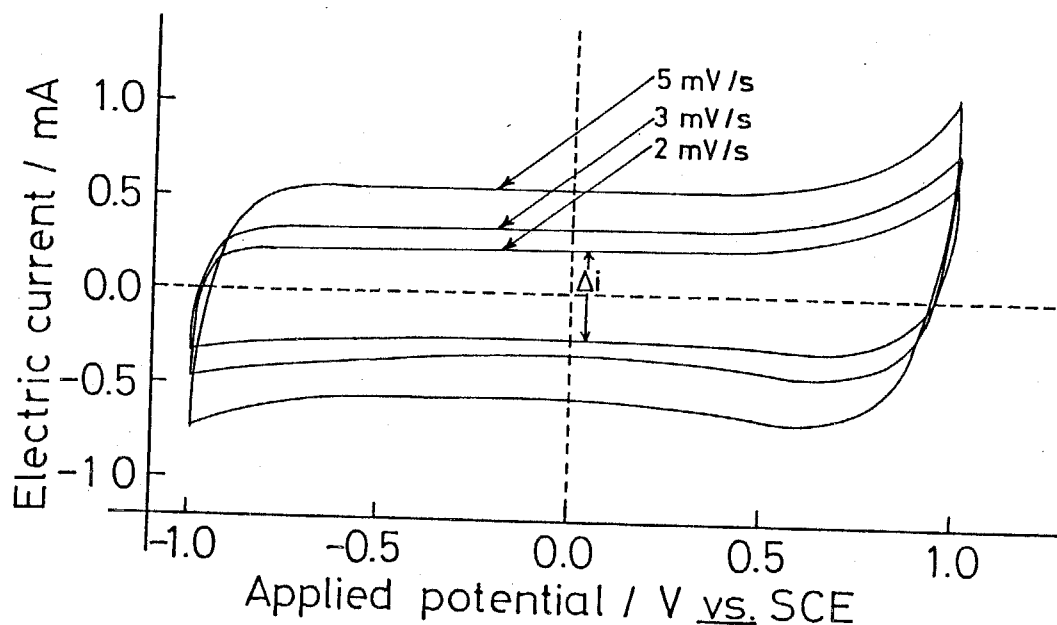


Fig. 5-6 Cyclic voltammograms in γ -butyrolactone solution of LiClO_4 (1.5 M) at 25 °C.
Working electrode: carbon (ECDJ600, 15 wt%)-clay composite (volume = 0.012 cm³); counter electrode: platinum plate. Sweep rates : as shown.

Table 5-1 Electrostatic capacitance of a carbon-clay composite^{a)}

No.	Solvent ^{b)}	Electrolytic salt	Concentration / mol l ⁻¹	Electrostatic capacitance	
				per unit volume of electrode / F cm ⁻³	per surface area of electrode / $\mu\text{F cm}^{-2}$
1	H ₂ O	KCl	2.5	9.8	5.7
2	H ₂ O	NaCl	2.5	9.8	5.6
3	γ -BL	NaClO ₄	1.5	12.6	7.3
4	γ -BL	LiClO ₄	1.5	11.0	6.3
5	γ -BL	Bu ₄ NClO ₄	1.5	11.8	6.8
6	S/CB(50/50)	Bu ₄ NClO ₄	1.5	11.8	6.8
7	DMF	NaClO ₄	1.0	9.1	5.3
8	DMF	LiClO ₄	1.0	9.0	5.2
9 ^{c)}	H ₂ O	KCl	2.5	3.1	1.8

a) Obtained by cyclic voltammetry. Carbon-clay composite contained 15 wt% of ECDJ600.

b) γ -BL, DMF, and S/CB(50/50) represent γ -butyrolactone, N,N-dimethylformamide, and 1:1 mixture of sulfolane and chlorobenzene, respectively.

c) Data for a sintered carbon black (KBEC, 20 wt%)-nylon-6 composite (see text).

さらに、Table 5-1 の結果を使って、この電極の比表面積と嵩密度から電極の単位面積当たりの電気二重層容量を算出したところ、 $5.2\sim 7.3 \mu\text{F cm}^{-2}$ となった。黒鉛電極の単位面積当たりの電気二重層容量については、水溶液中での同様な I-V 特性の測定から $10\sim$ 数十 $\mu\text{F cm}^{-2}$ であることが報告されている^{13,14)}。これに対し、市販されている電気二重層キャパシタに使用されている活性炭電極、活性炭素繊維の電気二重層容量はそれぞれ $1.7, 1.6\sim 6.8 \mu\text{F cm}^{-2}$ 程度と報告されている^{1,15,16)}。この差は、多孔質電極の場合、電極-電解液界面が電気二重層形成に十分には活用されていないことに起因する。本章で用いた炭素-粘土複合体電極は上記の活性炭素電極と比べると同程度以上の値を示すことがわかった。この結果は、電解質溶液が炭素-粘土複合体電極の細孔内部まで良く浸透し、電極の微細表面が電気二重層形成に効率良く活用されていることを示している。また、Table 5-1 からわかるように、炭素-粘土複合体電極の電気二重層容量は電解質溶液の種類によってあまり大きく変化していない。これは、炭素-粘土複合体電極ではいずれの電解液も電極細孔内部まで良く浸透していることを意味しており、電極表面での電気二重層形成が電解液にはほとんど依存しないことが確認された。

5-3-2 炭素-粘土複合焼結体を分極性電極とする電気二重層キャパシタの特性

a) 充放電特性

Fig. 5-3 に示した試験用セルを用いて充放電サイクル試験を行なった。Fig. 5-7 に充放電曲線の一例を示す。図の例では 0.5 mA 定電流で 2.3 V まで充電し、 0.01 V まで放電を行ない、これを1サイクルとしている。放電電流 (0.5 mA) と放電時間 (79 min) から、この試験セルの放電容量は 0.65 mA h となり、小型キャパシタとしては非常に大きな値が得られた。また、定電流試験であることから、充電時間と放電時間の比から電流効率を求めることができ、各サイクルで $95\sim 100\%$ の高い電流効率を示した。そして、この充放電曲線には100サイクル以上ほとんど変化が見られず、安定した充放電が可能であることがわかった。これ

らの結果から、炭素-粘土複合焼結体電極を分極性電極として用いることにより、良好な充放電サイクル特性を有する電気二重層キャパシタが得られることが明らかになった。

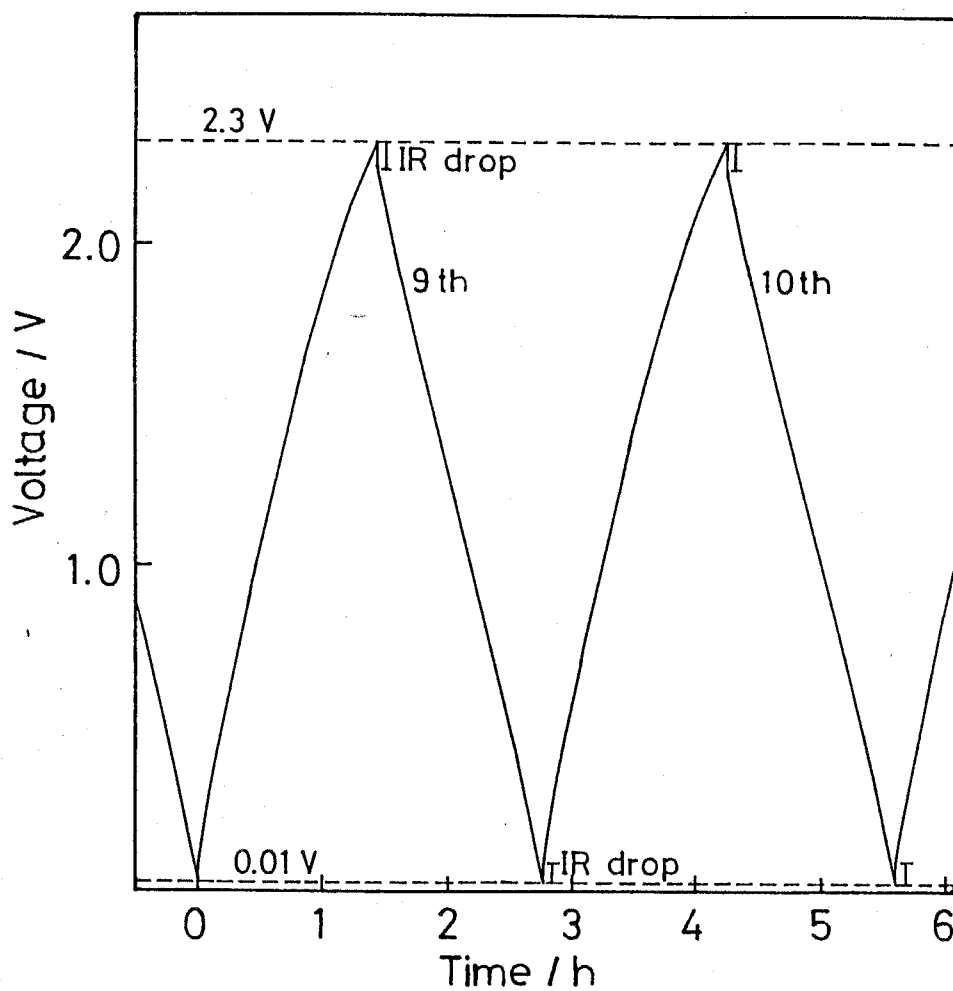


Fig. 5-7 Charge/discharge profile of electric double-layer capacitor at 25 °C in a γ -butyrolactone solution of Bu_4NClO_4 (1.5 M).

Fig. 5-7 に示されるように、このキャパシタの充放電曲線はいずれもほぼ直線的な変化を示した。定電流充放電試験の場合、キャパシタの電気二重層容量 (C [F]) と電圧 (E [V]) との関係は理想的には次式のように表わすことができる。

$$C = \frac{Q}{E} = \frac{it}{E} = \frac{i}{E/t} \quad (5-4)$$

(i: 設定電流 [A = C/s], t: 時間 [s])

すなわち、充放電曲線の直線部分の傾きからこのキャパシタの電気二重層容量が算出できることになる。本節ではこの放電曲線の直線部分の傾きから、各セルの電気二重層容量を求めた。Fig. 5-7 の例では 2.0~0.2 V までの放電曲線の傾きから、電気二重層容量は 1.1 F と算出できた。また、集電体、分極性電極及びセパレーターから成るこのセルの内部体積は、0.38 cm³ であり、上記の電気二重層容量をセル単位体積当たりに換算すると、約 2.9 F/(cm³ of the cell) となった。

さらに、この電気二重層容量を電極単位の特性として評価するために、作製したキャパシタを Fig. 5-8 のような等価回路として解釈した。Fig. 5-8 において、C₁ 及び C₂ は各分極性電極の電気二重層容量、R_e は電極抵抗、R_s は電解質及びセパレーター抵抗、R_i は絶縁抵抗を表わす。この等価回路において、一对の分極性電極それぞれが持つ電気二重層容量は等しく (C₁ = C₂)、内部抵抗における絶縁抵抗 (R_i) が十分小さいと仮定すれば、各分極性電極それぞれが持つ電気二重層容量 (C₁ (= C₂)) と試験用セルの電気二重層容量 (C) との関係は

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} = \frac{2}{C_1} \quad (5-5)$$

と書くことができる。そこで、(5-5) 式を使ってこの分極性電極単位体積当たりの電気二重層容量を求めた。Fig. 5-7 の充放電曲線の例では、C = 1.1 F で、電極体積は 0.18 cm³ であるから、分極性電極単位体積当たりの電気二重層容量 (C₁) は 12.0 F cm³ となる。さらに、この電極の比表面積 (210 m² g⁻¹) からこの電気二重層容量を電極単位面積当たりに換算すると、5.7 μF cm² となる。これらの結果は

5-3-1 で述べた電流－電位曲線より求めた電気二重層容量の値 (Table 5-1, No. 5, 11.8 F cm^{-3} , $6.0 \mu \text{ F cm}^{-2}$) と良い一致を示している。すなわち、このキャパシタの充放電が炭素－粘土複合体電極上での電気二重層形成によって進行していることを支持している。

一方、等価回路におけるそれぞれの抵抗 (R_e , R_s , R_i) の和によって表わされるセルの内部抵抗 (R) は、充放電曲線における IR 損から求めることができる。Fig. 5-7 の場合、0.5 mA 定電流測定で、モードが充電から放電に切り替わる際の IR 損が約 0.11 V であるので、セル全体の内部抵抗は 110Ω となる。以下、本章で作製した試験セルの電気二重層容量及び内部抵抗は上記の方法によって求めた。

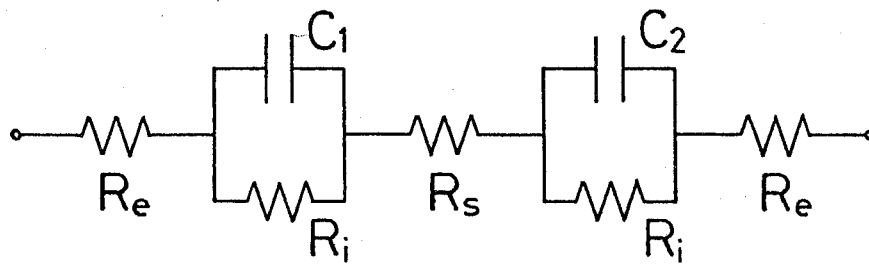


Fig. 5-8 Equivalent circuit for capacitor.

C_1 , C_2 : electric double-layer capacitance; R_e : resistance of electrode; R_s : resistance of electrolyte and separator; R_i : insulating resistance.

b) 炭素-粘土複合焼結体電極の組成の影響

分極性電極に用いる炭素-粘土複合焼結体の炭素含有率を種々変えて(ECDJ600, 3~23 wt%)、電気二重層キャパシタを作製することにより、電極組成の影響について検討した。尚、電解質溶液としては、 2.5 mol l^{-1} のKCl水溶液を使用した。

炭素含有率 5 wt% 以上の炭素-粘土複合焼結体を電極に用いた場合、いずれも Fig. 5-7 と同様な充放電曲線が100サイクル以上、安定に得られた。炭素含有率 5 wt% 以下の場合は、セルの内部抵抗が非常に大きくなってしまい、充放電曲線は得られなかった。Fig. 5-9 に充放電曲線より得られた各キャパシタの電気二重層容量と電極の炭素含有率の関係を示す。試験用セルの電気二重層容量は、炭素含有率 5 wt% 付近から急激に立ち上がり、10 wt% 付近からは炭素含有率の増加に伴いほぼ直線的に増加する傾向が見られる。そして、20 wt% ではセルの電気二重層容量は約 $3.4 \text{ F / (cm}^3 \text{ of the cell)}$ に達した。この値を電極単位体積あたりに換算すると約 14 F cm^3 となり、非常に大きな電気二重層容量を有することが明らかになった。現在、市販・報告されているキャパシタの電気二重層容量は単位体積当たり約 $2.25 \text{ F / (cm}^3 \text{ of the cell)}$ であり^{9,15)}、本実験で得られたキャパシタはこれを上回る値であることがわかった。

市販の電気二重層キャパシタに使用されている活性炭素繊維電極の場合、 $100\sim 1700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の非常に大きな表面積を有するため、得られる電気二重層容量も単極単位重量あたりでは $\sim 113 \text{ F g}^{-1}$ と非常に大きな値が報告されている。しかし、活性炭素繊維は嵩密度も非常に小さく ($\sim 0.05 \text{ g cm}^{-3}$)、上記電気二重層容量を単位体積あたりに換算すると $\sim 3.6 \text{ F cm}^3$ となり、むしろ炭素-粘土複合体電極の方が大きくなる。そのため、炭素-粘土複合体電極を用いた電気二重層キャパシタは、単位重量あたりでは劣るものの単位体積あたりでは大容量の、すなわち容量密度の高い電気二重層キャパシタを作製できることになる。

キャパシタの電気二重層容量は、理想的には (5-1) 式で表わすことができ、電極-電解液界面の面積に比例して増加する。炭素-粘土複合体の比表面積は炭素含有率とほぼ比例関係にあることから (2-3-2 参照)、Fig. 5-9 における 10 wt% 以上の電気二重層容量と炭素含有率の比例関係は、炭素含有率の増加に伴う電極

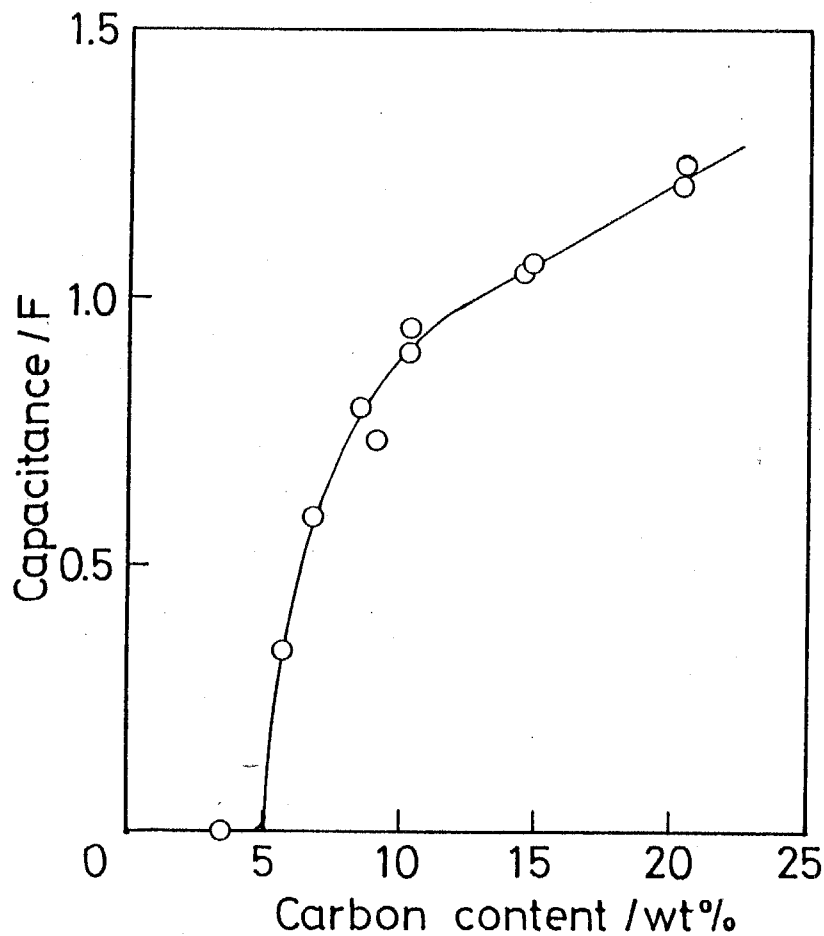


Fig. 5-9 Dependence of electrostatic capacitance on carbon content of composite electrode.

Electrolytic solution: 2.5 M KCl aqueous solution. Inner volume of capacitor: 0.38 cm^3 .

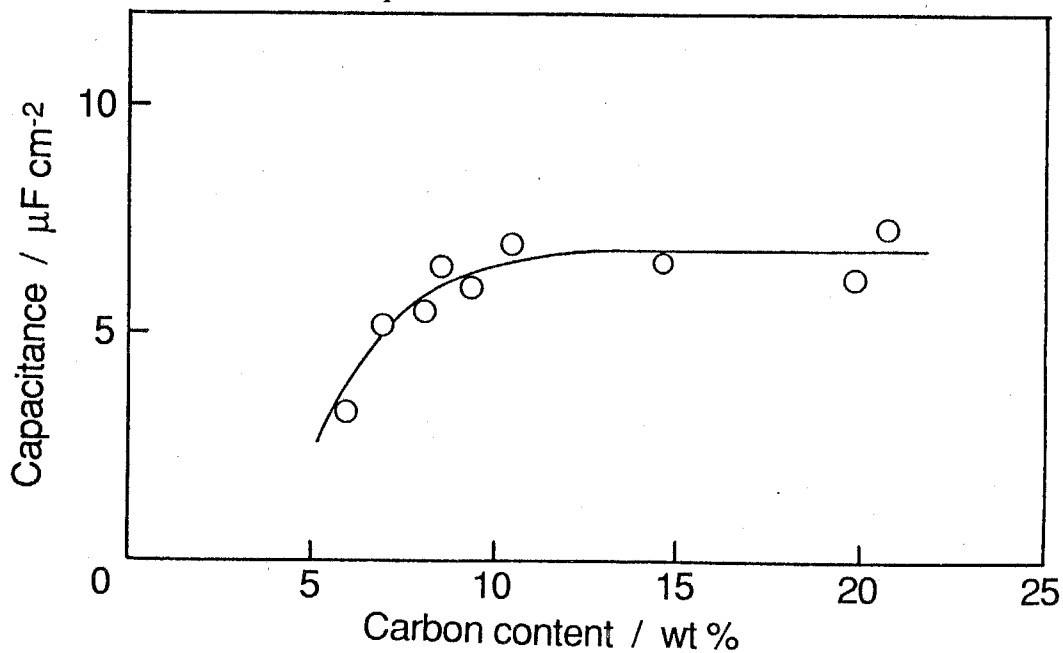


Fig. 5-10 Dependence of differential double-layer capacitance of composite electrode on carbon content of composite electrode.

Electrolytic solution: 2.5 M KCl aqueous solution.

界面表面積の増加によって解釈できるものと考えられる。Fig. 5-10に各キャパシタの電気二重層容量を単極単位面積当たりの電気二重層容量に換算した場合の、炭素含有率との関係を示す。図のように、単位面積当たりの容量は炭素含有率10wt%以上では $6\sim 7\mu\text{F cm}^{-2}$ でほぼ一定となっている。

一方、炭素含有率10 wt%以下の炭素-粘土複合体を電極に用いた場合、Fig. 5-9及び Fig. 5-10からわかるように、セルの電気二重層容量及び単極単位面積当たりの容量はともに大きく減少した。これは電極の炭素含有率の減少に伴う比表面積の減少に加えて、複合体の多孔性が減少し緻密化することで、電極の細孔が埋まってしまい、電解質溶液が電極内部まで浸透しにくくなることによるものと考えられる。また、3章で考察したように低炭素含有率の複合体電極では、carbon blackの分布が疎になり、導電性鎖を形成しにくくなる。そのため、電気二重層形成に寄与できない孤立したcarbon black擬集合体の存在が考えられ、この事柄も容量減少に影響するものと推測される。

次に、充放電曲線のIR損より求めた試験用セルの内部抵抗と複合体電極の炭素含有率との関係を Fig. 5-11に示す。内部抵抗は炭素含有率の増加に伴って急激に減少し、10 wt%以上ではほぼ一定な値(約 $10\ \Omega$)になることがわかった。2、3章において炭素-粘土複合焼結体の電気伝導度は炭素含有率によって大きく変化することを述べた。例えば、5 wt%及び20 wt%の複合体の電気伝導度はそれぞれ $1.8 \times 10^2\ \text{S cm}^{-1}$ 、 $2\ \text{S cm}^{-1}$ である。一方、電解質溶液に用いた $2.5\ \text{mol l}^{-1}$ のKCl水溶液の導電率は $0.25\ \text{S cm}^{-1}$ であり、上記2つの複合体の導電率のちょうど中間的な値に位置している。これらの結果から、電気二重層キャパシタの内部抵抗は電極の炭素含有率が低い場合には(すなわちFig. 5-8の等価回路において $R_e \gg R_s$)、電極抵抗によって決まるものと考えられる。これに対し、電極の炭素含有率が高くなるにつれて R_e は小さくなり、10 wt%以上の高炭素含有率の電極を用いる場合にはセルの内部抵抗はほとんど電解質・セパレーター抵抗(R_s)によって決まるものと考えられる。

以上の結果から、高い炭素含有率を有する炭素-粘土複合焼結体を分極性電極として用いた場合、電極-電解液界面が電気二重層形成に有効に活用され、大容量のキャパシタが得られることがわかった。しかしながら、炭素含有率を20 wt%

以上に高めた場合、電極の機械的強度の低下により、セル作製中に電極の破損を生ずることがあった。このような経験的結果をふまえて、電気二重層キャパシタの分極性電極としては炭素含有率 15~20wt% のものが適当であると結論づけた。

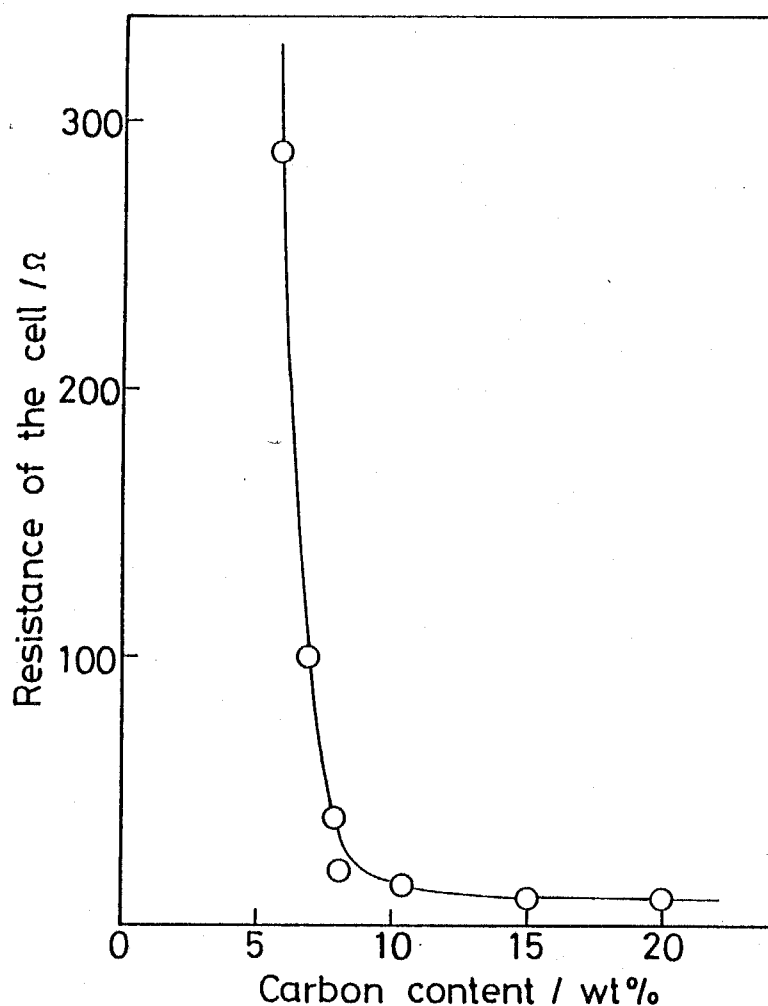


Fig. 5-11 Internal electrical resistance of cell as a function of carbon content of composite electrode. Electrolytic solution: 2.5 M KCl aqueous solution.

c) 電解質溶液の影響

種々の溶媒、電解質塩を用い、充放電サイクル試験を行なった。Table 5-2 に各電解質溶液の導電率及びそれぞれの電解質溶液を用いて作製した電気二重層キャ

パシタの特性をまとめて示す。

電解質溶液の導電率と試験用セルの内部抵抗には、良い対応が見られた。使用した電解質溶液の中では、 2.5mol l^{-1} KCl 水溶液が最も高い導電率 (250 mS cm^{-1}) を有し、この溶液を用いたセルの内部抵抗は最小 ($10\ \Omega$) であった。これに対し、有機溶媒系電解液は、いずれも水溶液系電解液に比べ、1~2桁程度導電率は低く、それと対応してセルの内部抵抗も高くなった (Table 5-2, No. 2-9)。これらの結果は、電解質溶液の抵抗 (R_s , Fig. 5-8) がセル全体の内部抵抗の主因子であることを示している。一方、各種有機系電解液は、水溶液系電解液に比べ広い電位窓を持つ。そのため、KCl 水溶液を用いた場合には、充電電圧が比較的低電位 (1.2 V まで) に制限されているのに対し、DMF を除く種々の有機系電解液を使用したセルでは、高電圧を印加しても溶媒の分解は見られず、 2.3 V まで充電可能となり、100 サイクル以上安定な充放電特性が観測できた。

Table 5-2 から明らかなように、上述のような内部抵抗の違いに対し、室温条件下での各セルの電気二重層容量は、溶媒・電解質塩の違いにあまり依存せず、ほぼ一定の値を示した。このことは、溶媒の粘性や電解質塩のイオンの大きさ等の電解質の性質の違いが電極-電解質界面での電気二重層形成にほとんど影響しないことを示唆している。同様な結果は、前述の CV の測定からも得られている (Table 5-1)。

また、Table 5-2 には、Fig. 5-8 の等価回路を使って各セルの電気二重層容量を電極の単極単位体積当たりに換算した結果も加えて示しているが、電極単位体積当たりの電気二重層容量については前述の CV の測定からも得られている (Table 5-1)。Table 5-1 と Table 5-2 の値を比較すると、試験用セルに使用した電極材の体積は CV の測定に使用したものの約15倍程度大きくなっているにもかかわらず、各電解液中でいずれもほぼ同じ値が得られていることがわかる。これらの結果は、炭素-粘土複合焼結体が、水や有機溶媒に対して親和性に優れ、いずれの電解質溶液も電極細孔内部までよく浸透すること、そして各電解質イオンが電極細孔内部までスムーズに移動し、この電極の微細表面が電気二重層形成に効率よく活用されていることを示している。これらの特性は、複合体電極を形成する粘土鉱物の親水性、親媒性に帰因するものと考えられる。

Table 5-2 Characteristics of capacitor^{a)} and electrical conductivity of electrolytic solution

No.	Electrolytic ^{b)} solution	Electrical conductivity / mS cm ⁻¹	Discharging capacity / mA h	Internal resistance / Ω	Capacitance ^{c)} per unit cell / F cm ⁻³	Capacitance ^{d)} assigned to each electrode / F cm ⁻³
1	KCl (2.5 M) in H ₂ O	250	0.34	10	2.8	11.6
2	NaClO ₄ (1.0 M) in DMF	19.0	0.27	95	2.4	9.7
3	LiClO ₄ (1.0 M) in DMF	20.0	0.24	88	2.2	9.0
4	LiClO ₄ (1.5 M) in γ -BL	12.2	0.66	110	3.0	12.2
5	Bu ₄ NClO ₄ (1.5 M) in γ -BL	7.6	0.65	116	2.9	12.0
6	Bu ₄ NPF ₆ (1.5 M) in γ -BL	8.2	0.57	122	2.8	11.4
7	Bu ₄ N[SO ₃ C ₆ H ₄ CH ₃] (1.5 M) in γ -BL	3.3	0.75	200	3.1	12.6
8	Bu ₄ NClO ₄ (1.5 M) in S/MF (50/50)	6.9	0.62	184	3.2	13.2
9	Bu ₄ NClO ₄ (1.5 M) in S/CB (50/50)	2.8	0.55	292	2.7	11.4

a) Capacitor was charged to 1.2 V (Nos. 1-3) or 2.3 V (Nos. 4-9) and discharged to 0.01 V at 0.5 mA constant electric current (at 25 °C); polarizable electrode: ECDJ600 (15 wt%)-Kibushi clay composite.

b) As in Table 5-1, and S/MF (50/50) represents 1:1 mixture of sulfolane and methylformate.

c) Obtained with a capacitor having an inner volume of 3.8 cm³ (Fig. 5-3).

d) Calculated from equivalent circuit (Fig. 5-8).

d) 温度特性

電気二重層キャパシタは、電池のような電極-電解質界面での化学反応を伴わないため、広い温度範囲で安定した充放電特性を得ることが期待できる。そこで、各種電解質溶液を用いて作製した電気二重層キャパシタについて、 $-25\sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ の所定の温度で充放電サイクル試験を行ない、その充放電特性に対する温度の影響を検討した。Fig. 5-12 に各セルの電気二重層容量の温度依存性を示す。

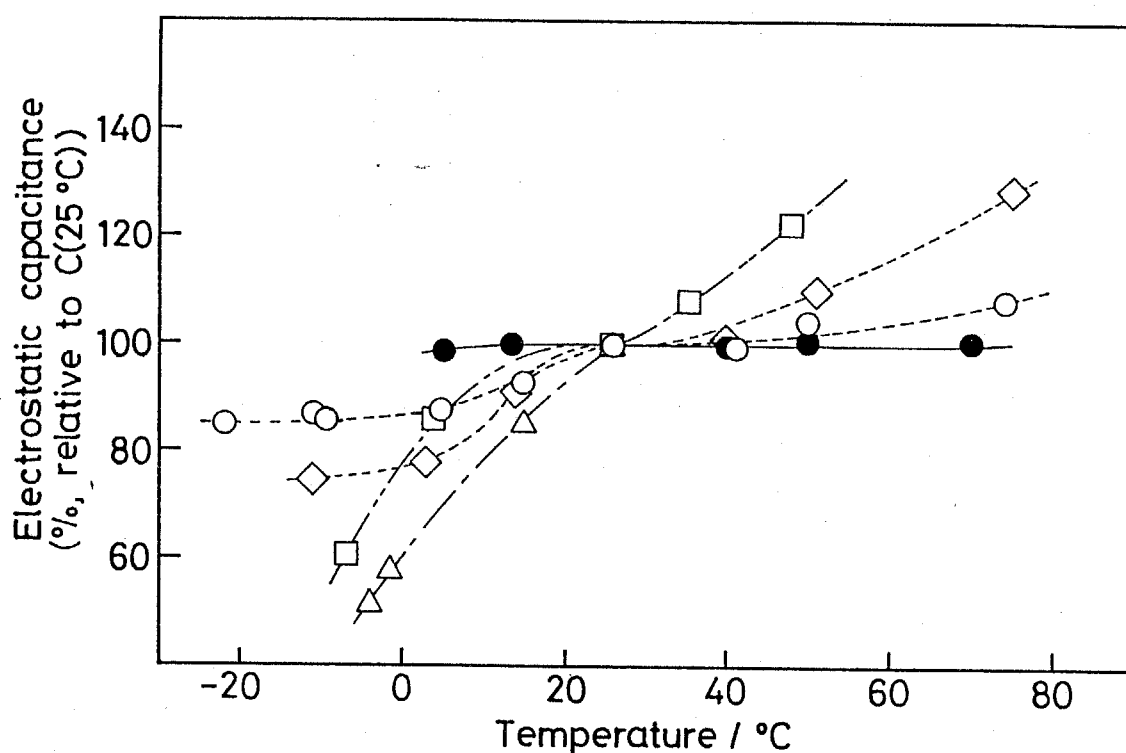


Fig. 5-12 Dependence of electrostatic capacitance of capacitor on temperature.

(●) KCl (2.5 M) aqueous solution; (○) γ -butyrolactone solution of Bu_4NClO_4 (1.5 M); (◇) γ -butyrolactone solution of $\text{Bu}_4\text{NSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (1.5 M); (△) sulfolane/methyl formate (50/50) solution of Bu_4NClO_4 (1.5 M); (□) sulfolane/chlorobenzene (50/50) solution of Bu_4NClO_4 (1.5 M).

2.5 mol l⁻¹ KCl 水溶液を電解質に用いたセルは非常に安定した充放電特性を示し、5~75 °C の温度範囲での容量の変化率は3%以下とほとんど無視できる程度であった。これに対し、有機電解液を用いたセルでは融点、沸点の違いから水溶液系電解質を用いた場合より広い温度範囲 (-25~75 °C) で充放電サイクル試験を行うことが可能であった。しかしながら、有機電解液を用いた場合、水溶液系に比べて電気二重層容量の温度依存性は大きくなった。特にスルホラン/ギ酸メチル (50/50)、スルホラン/クロロホルム (50/50) を溶媒に使用した場合には、0 °C 以下の低温領域での容量が著しく低下した。これは、スルホランの融点が 28.5 °C と高いことに起因し、低温領域で電解質溶液の粘性が高くなり、それに伴って導電率が低下するためと考えられる。また、同じ溶媒 (γ -ブチロラクトン) を使用し、電解質塩の違いを比較した場合、電解液中で Bu₄NClO₄ より大きなイオンとなる Bu₄N[SO₃C₆H₄CH₃] を使用したセルの方が温度依存性が大きくなった。

これらの結果から、溶媒の粘性や電解質塩のイオン半径が電気二重層キャパシタの温度特性を決める因子であり、これらの因子が大きく変化する場合には、特に低温領域において、電気二重層を形成するのに電極表面が電極細孔内部まで有効に活用されにくくなることがわかった。そして、実験結果から有機系電解質溶液としては、溶媒として γ -ブチロラクトンを、電解質塩として Bu₄NClO₄ を使用した場合、最も容量の温度依存性が小さく(温度範囲 -25~70 °C で容量の変化率 ~20%)、広い温度範囲で安定した充放電特性が得られることがわかった。

5-3-3 炭素-粘土複合焼結体を正極材に用いたリチウム二次電池の作製

a) 充放電特性

ECDJ600(15 wt%)-木節粘土複合焼結体を正極材に、リチウム箔を負極に使用し、リチウム二次電池を作製した。電解質溶液には LiClO_4 (1 mol l^{-1}) のプロピレンカーボネート溶液を用いた。充放電試験は電圧規制 (充電4.5 Vまで、放電1.0 Vまで)、定電流 (0.2 mA cm^{-2}) にて行なった。尚、開始時のセルの回路電圧は約 3.0 V であり、充放電試験は放電から開始した。

Fig. 5-13 にこの電池の充放電曲線を示す。電流効率はほぼ 100% であり、5 サイクル付近までは安定した充放電が可能であった。そして、このセルの放電容量及びエネルギー密度の最大値は正極単位体積当たりに換算して約 110 mA h cm^{-3} , 0.18 W h cm^{-3} (単位重量あたりでは約 140 A h g^{-1} , 0.22 W h g^{-1} に相当する) であった。

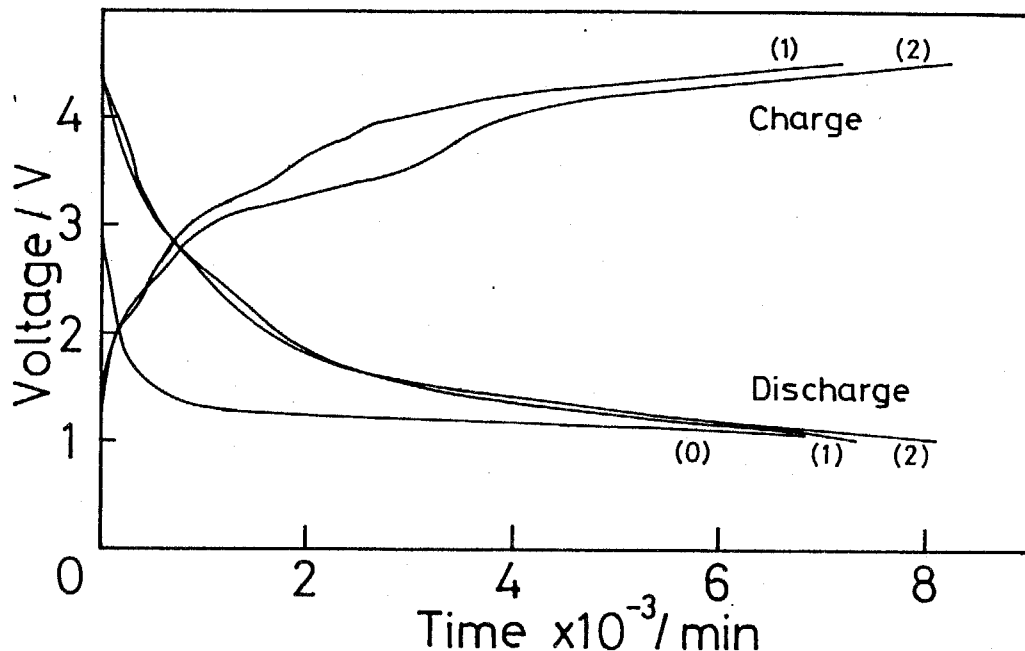


Fig. 5-13 Charge/discharge curves of $\text{Li} \mid \text{LiClO}_4$ (1 M propylene carbonate) \mid carbon (ECDJ600, 15 wt%)-clay composite cell at current density of 0.2 mA cm^{-2} .

Cut off potential: 4.5 V at charging and 1.0 V at discharging;

(n): number of cycle.

これまでにリチウム二次電池の正極材として報告されている TiS_2 や Li_xMoO_4 等のリチウムイオンインターカレーション電極の場合、エネルギー密度はそれぞれ $\text{TiS}_2: 0.48 \text{ W h g}^{-1}$, $\text{Li}_x\text{MoO}_4: 0.53 \text{ W h g}^{-1}$ であり^{17,18)}、 TiS_2 を正極に用いて市販されているリチウム二次電池の放電容量は $72\sim 96 \text{ mA h / (cm}^3 \text{ of the cell)}$ である¹¹⁾。

Fig. 5-13 の結果はこれらに比べるとそれほど大きな値とはいえない。しかし、市販されているカーボン-リチウム二次電池の放電容量は

$0.27\sim 2.23 \text{ mA h / (cm}^3 \text{ of the cell)}$ ($3\sim 2 \text{ V}$) と非常に小さく¹¹⁾、炭素材電極を用いたリチウム二次電池としては比較的大容量であることがわかった。なお、5 サイクル目以後、充放電容量の減少が徐々に観測された。電解質溶液については NMR, IR により分解がないことが確認されたことから、この容量減少は負極のリチウム箔の劣化によるものと考えられる。

充放電機構

Fig. 5-13 において、充電曲線では 3.3 V と 4.3 V 付近に2つの平坦部が見られる。そして、放電曲線では 2.3 V 付近に小さな、 1.5 V 付近に大きな2つの平坦部が観測された。また、試験開始時の放電曲線 (Fig. 5-13, 0 サイクル) では、 2.3 V 付近の平坦部は見られなかった。これらのことから、各平坦部の充電及び放電時間には良い一致は見られていないものの、上記の充放電曲線の2つの平坦部はそれぞれ対応した反応であることが推察される。

市販のカーボン-リチウム二次電池では、正極の活性炭表面に形成される電気二重層により充放電が進行しているため、定電流充放電曲線は直線的になる^{10,11)}。Fig. 5-13 の充放電曲線の平坦部は、充放電過程における正極上での化学反応を示唆している。この正極上での反応を明確にする目的で、この電極の電流-電位特性を調べた。Fig. 5-14 に各電位範囲で測定した CV を示す。 3 V 付近の比較的狭い電位範囲での測定では、Fig. 5-6 と同様な、電気二重層容量に基づく電流のみが観測された (Fig. 5-14 (a), (d))。これに対して、掃引電位幅をさらに広げていくと、ブロードな redox ピークが $4.0\sim 4.5 \text{ V}$ 付近及び $1\sim 2 \text{ V}$ 付近にそれぞれ1組ずつ観測された (Fig. 5-14 (b), (c), (f))。そして、このブロードなピークは掃引を繰り返してもほとんど変化が見られなかった。この Fig. 5-14 の redox ピー

ク電位と Fig. 5-13 の充放電曲線の平坦部の電位には必ずしも良い一致は見られてはいない。しかしながら、Fig. 5-14 の結果から、このリチウム電池の充放電電位範囲 (1~4.5 V) において、炭素-粘土複合体電極上で電気化学的に可逆な 2 つの反応が起きていることがわかった。

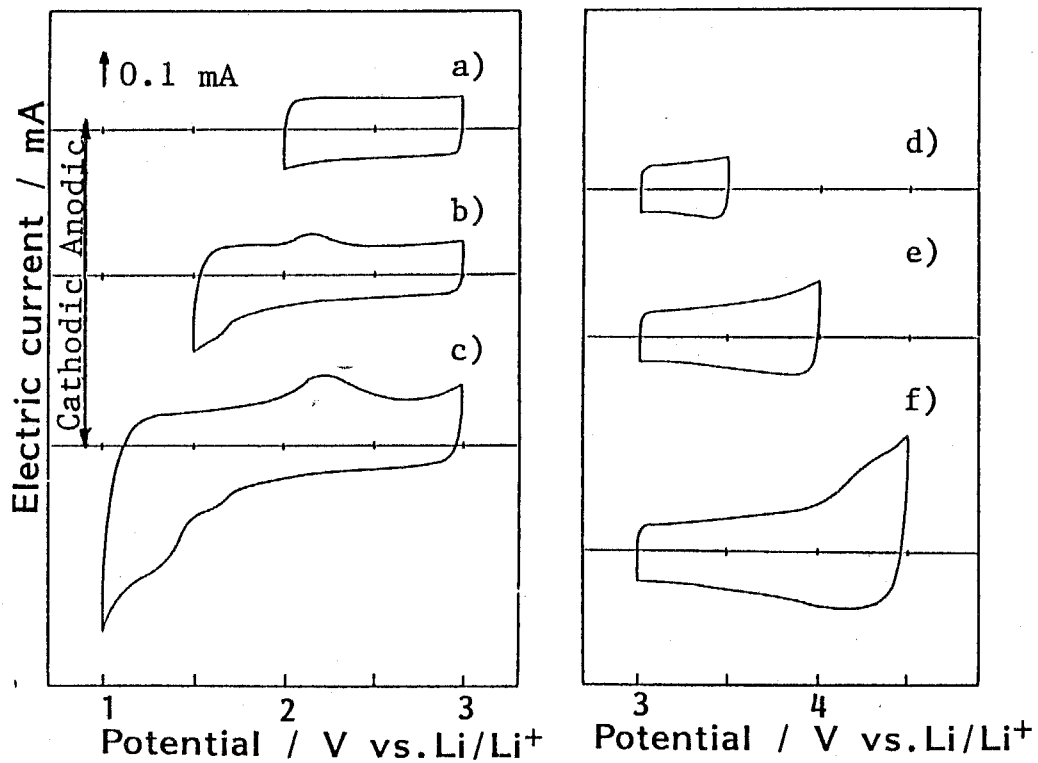
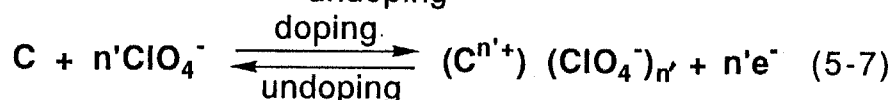
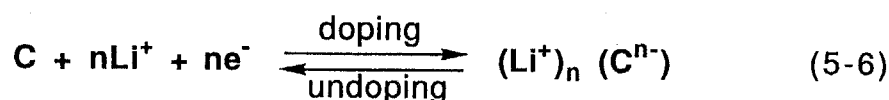


Fig. 5-14 Cyclic voltammograms of carbon (ECDJ600, 15 wt%)-clay composite electrode in propylene carbonate solution of LiClO_4 (1 M) at various sweep regions. Sweep rate: 0.5 mV s^{-1} .

Fig. 5-14 と類似した結果は、これまでも黒鉛¹⁹⁾、活性炭素繊維^{20,21)}等を用いた測定において報告されている。そして、X線回折測定との対応から、4 V (vs. Li/Li⁺)以上の領域での redox ピークは黒鉛類似層へのアニオンのインターカレーションに、2 V 以下の領域での redox ピークは Li⁺ のインターカレーションに由来するものと考えられている。しかし、このようなインターカレーションは黒鉛類似層の構造変化を伴うため、可逆性が非常に低く、二次電池の正極材としては不適當であった。一方、渡辺らは carbon black - ポリエチレングリコール複合体をリチウム二次電池の正極材として用い、Fig. 5-13 と類似の充放電曲線を報告している²²⁾。そして、その充放電反応を carbon black の炭素原子網 (polyaromatic structure) へのアニオン及び Li⁺ の doping-脱doping に由来するものとして考察している。本研究において使用した carbon black は (2 章で述べたように) 結晶性が低く、明確な黒鉛類似層は見られない。また、充電及び放電終了時の各電極の X 線回折では新たな回折ピークは観測されなかった。これらの結果から、Fig. 5-13 のリチウム二次電池の充放電反応は渡辺らの報告と同様、下式に示すような複合体中の carbon black への Li⁺ 及び ClO₄⁻ の doping-脱doping に基づいて進行しているものと考えられる。



(n, n'は carbon black の荷電状態 (Li⁺, ClO₄⁻ のカーボンへのドーピングレベル) を示す)

すなわち、充放電試験開始時の放電時には (5-6) 式で示した Li⁺ の doping が起こり、充電はその逆反応 (Li⁺ の脱doping) 及び (5-7) 式の ClO₄⁻ の doping によって進行する。そして、次の放電は充電の逆反応 (ClO₄⁻ の脱doping 及び Li⁺ の doping) によって説明される。尚、(5-6) 式、(5-7) 式は充電曲線、放電曲線それぞれの低電位側、高電位側の平坦部での反応に相当するものと思われる。

黒鉛材料への Li⁺, ClO₄⁻ のインターカレーションでは連続的なステップを経て、

下式のような黒鉛層間化合物を形成することが知られている^{19,23)}。



Fig. 5-13 の充放電曲線において (5-6) 式の反応と (5-7) 式の反応を正しく区別することは困難であった。しかし、 n と n' の和 ($n + n'$) は、充放電容量から見積ることが可能であり、各充放電サイクル (1 ~ 5 サイクル) においてその値は $n + n' = 0.3 \sim 0.4$ 程度となった。この値は (5-8) 式及び (5-9) 式と比較してかなり大きい値といえる。これは、前述の電気二重層キャパシタ作製において考察したこと (5-3-1, 2) に関連して、炭素-粘土複合焼結体が有機溶媒に対して良好な親和性を有し、carbon black の炭素表面が電極反応に有効に活用されるため、(5-6) 式及び (5-7) 式の反応が効率よく進行していることを示唆している。

b) 電解質溶液、電極の影響

電解質塩、溶媒及び複合体電極中の carbon black を変えて同様なリチウム二次電池を作製し、その充放電特性を検討した。

Fig. 5-15 に電解質塩として LiClO_4 の代わりに LiBF_4 及び LiPF_6 を使用して作製したセルの充放電曲線を示す。充電曲線、放電曲線それぞれに Fig. 5-13 と同じような平坦部が見られ、 BF_4^- , PF_6^- も (5-7) 式と同様な反応により複合体中の carbon black に対して doping-脱doping することがわかった。しかしながら、 LiBF_4 及び LiPF_6 を使用した場合、 LiClO_4 使用時 (Fig. 5-13) に比べ、充電曲線の 4.3 V 付近での平坦部が小さく、充電容量が小さくなった。そして、充放電の繰り返しの伴い、放電容量は著しく減少した。また、 LiBF_4 及び LiPF_6 を電解質塩に使用した電流-電位特性の測定では、やはり Fig. 5-14 と同様なサイクリックボルタモグラムは得られたが、アニオンの doping-脱doping に相当する 4.0 V 以上での redox ピークは Fig. 5-13 よりさらにブロードで小さくなった。これらの結果は、 BF_4^- 及び PF_6^- と複合体電極中の carbon black の doping-脱doping 反応が ClO_4^- の場合に比

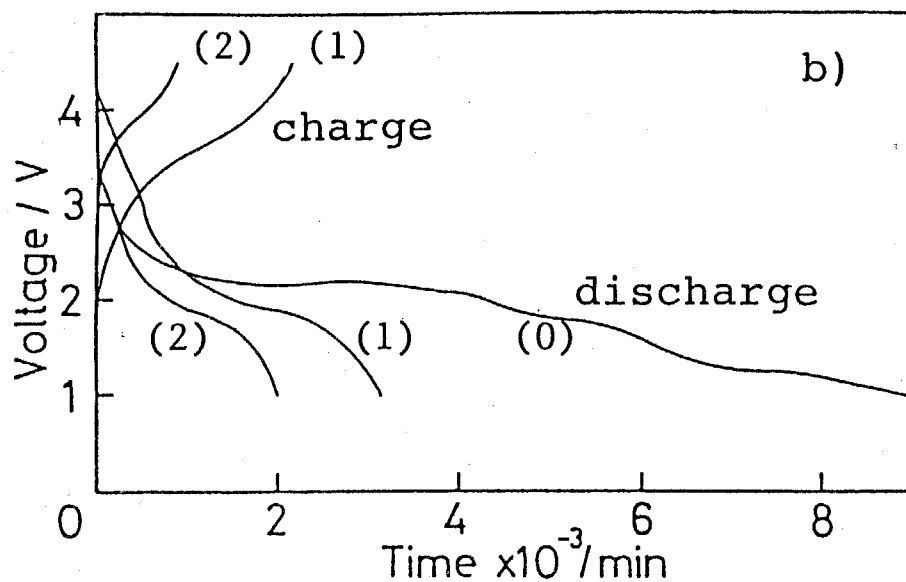
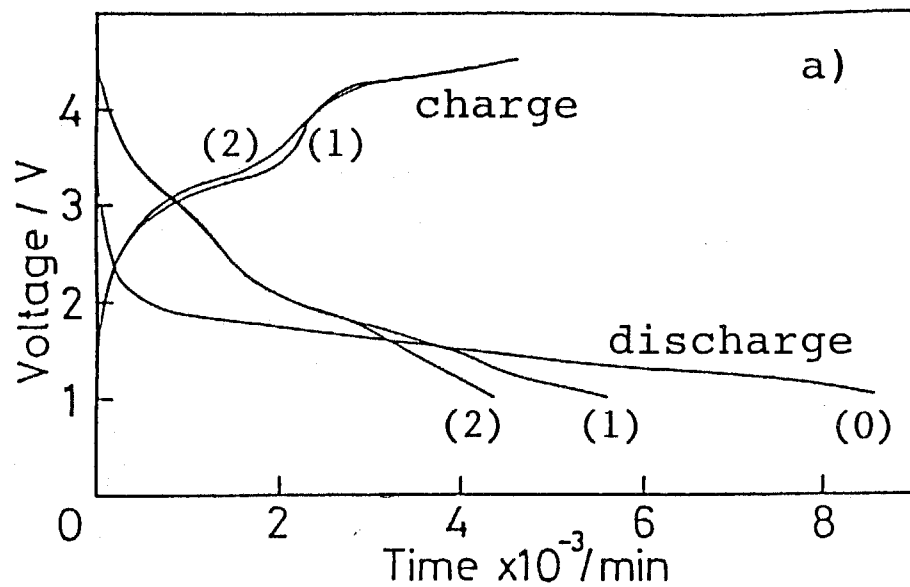


Fig. 5-15 Charge/discharge curves of Li-carbon (ECDJ600, 15 wt%)-clay composite cells at current density of 0.2 mA cm^{-2} . (a): in propylene carbonate solution of LiBF_4 (1 M); (b) in propylene carbonate solution of LiPF_6 . Cut off potential: 4.5 V at charging and 1.0 V at discharging; (n): number of cycle.

べ、起こりにくいことを示している。

次に、電解質溶液として LiClO_4 (1 mol l^{-1}) の γ -ブチロラクトン溶液を使用したセルの充放電曲線を Fig. 5-16 に示す。この充放電曲線もまた Fig. 5-13 とほとんど同じ挙動を示しており、 γ -ブチロラクトン中でも carbon black と Li^+ , ClO_4^- の doping-脱doping 反応が進行することがわかった。しかし、Fig. 5-15 の結果と同様、充電曲線の 4.3 V 付近の平坦部が小さくなり、充放電サイクル特性も低下した。

次に、正極材として TB(15 wt%) - 木節粘土複合焼結体を用いて作製したセルの充放電曲線を Fig. 5-17 に示す。TB は ECDJ 600 に比べて比表面積が小さいため、充放電容量は半分以下に減少した。しかし、Fig. 5-13 とほぼ同様な充放電曲線が得られ、充放電サイクル特性も良好であった。なお、充電曲線は Fig. 5-13 に比べ、さらに複雑な挙動を示した。黒鉛電極への Li^+ の挿入反応では、カーボンの電荷が



とステップを経て変化することが知られている²³⁾。TB も黒鉛電極と同様に炭素の有する電荷がいくつかのステップを経て変化しているものと考えられる。

以上、本研究における充放電試験の結果から、電解質溶液としては LiClO_4 のプロピレンカーボネート溶液を用いた場合、最も良好な充放電特性を示すことが明らかとなった。また、正極材としては、比表面積の大きな carbon black を使用することにより、比較的大容量のリチウム二次電池が作製可能となった。

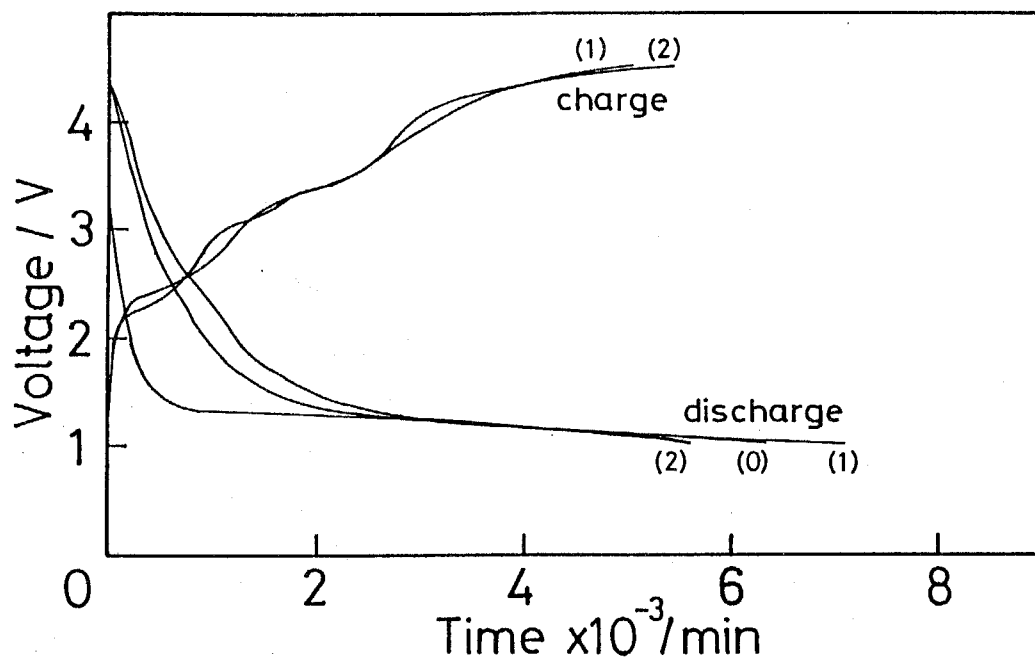


Fig. 5-16 Charge/discharge curves of Li | LiClO₄ (1 M γ -butyrolactone) | carbon (ECDJ600, 15 wt%)-clay composite cell at current density of 0.2 mA cm⁻².
Cut off potential: 4.5 V at charging and 1.0 V at discharging;
(n): number of cycle.

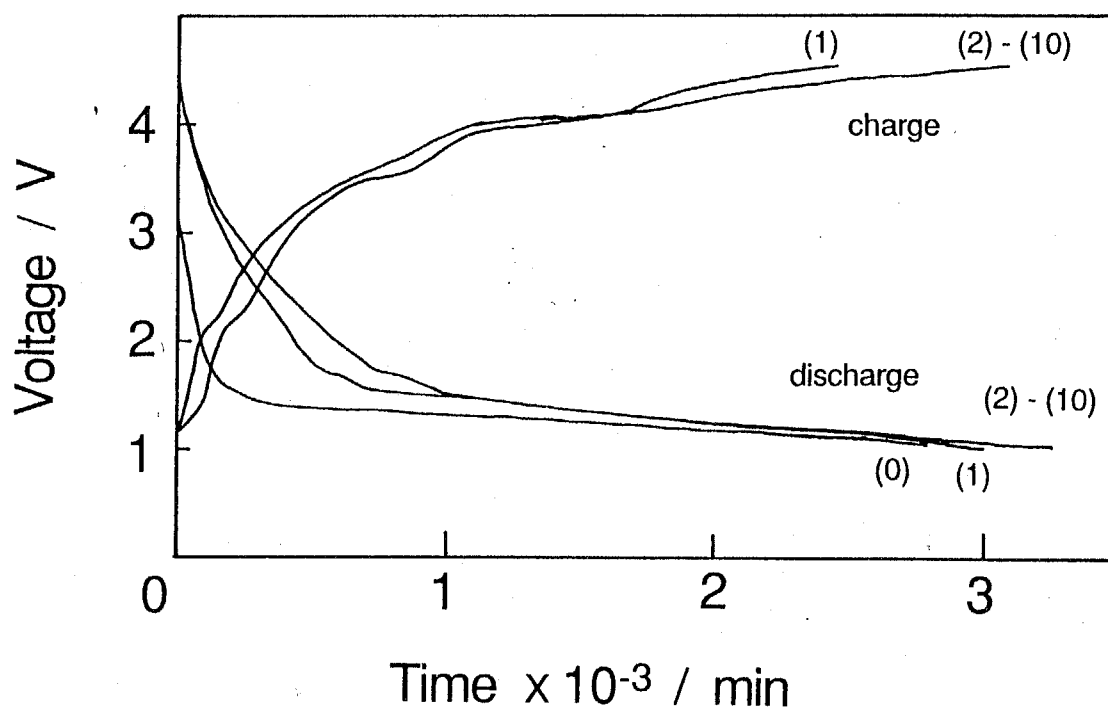


Fig. 5-17 Charge/discharge curves of Li | LiClO₄ (1 M propylene carbonate) | carbon (TB, 15 wt%)-clay composite cell at current density of 0.2 mA cm⁻².
Cut off potential: 4.5 V at charging and 1.0 V at discharging;
(n): number of cycle.

5-4 結言

本章では、2章において調製した炭素-粘土複合焼結体を分極性電極として用いた電気二重層キャパシタ及び正極材料として使用したりチウム二次電池を作製し、その充放電特性について検討した。

電気二重層キャパシタの作製では、炭素-粘土複合焼結体を一对の分極性電極として用いることにより、小型で大容量 ($\sim 3.4 \text{ F}/(\text{cm}^3 \text{ of the cell})$) のキャパシタが得られた。そして、種々の電解質溶液の使用に対して安定な電気二重層容量を示し、充放電サイクル特性、電流効率共に良好であった。これは、炭素-粘土複合焼結体が、水溶液系及び各種有機溶媒系電解液に対して優れた親和力を示すことに起因するものと考えられる。また、同様な結果は、サイクリックボルタンメトリーの測定からも確認することができた。

一方、炭素-粘土複合焼結体を正極材として使用したりチウム二次電池は、従来のカーボン-リチウム二次電池と比べ、大容量 ($\sim 110 \text{ mA h cm}^{-3}$) の充放電が可能であった。そして、サイクリックボルタンメトリーの測定から、この電池の充放電反応が、電極中の carbon black への Li^+ 及びアニオンの doping-脱doping によって進行していることがわかった。また、充放電試験から、この電池の電解質溶液としては、 LiClO_4 のプロピレンカーボネート溶液が最適であることが確認された。

本章における結果は、炭素-粘土複合焼結体の持つ、多孔質・大表面積・高導電性等の特性を生かした応用例といえ、近い将来の実用化を目指したメモリーバックアップ電源として期待できるものと思われる。特に、ここで作製した電気二重層キャパシタは、容量の点では市販品を上回る値を示し、安定性や温度特性も良好なことから、今後は実際の使用を考慮した細かな検討が必要だと思われる。これに対し、リチウム二次電池は、負極の改善やセルの構造等の点でまだいくつかの問題点が残されている。しかし、電気二重層キャパシタに比べてさらに大容量の充放電が可能なることから、今後、長期安定性等に対して詳細な検討を行なうことにより、電気二重層キャパシタとの目的に応じた使い分けが可能になるものと思われる。

5章 References

- 1) 関戸 聡, 村中 孝義, 吉野 庸三, 森 元, *Nat. Tech. Report*, **26**, 220 (1980).
- 2) 西野 敦, 吉田 昭彦, 棚橋 一郎, 田島 巖, 山下 実, 村中 孝義, 米田 一, *Nat. Tech. Report*, **31**, 318 (1985).
- 3) 大久保 哲, 木村 好克, 森本 剛, *エレクトロニクス実装技術*, **4**, 59 (1988).
- 4) 真田 基, 渡辺 範之, 勝 啓太郎, *NEC 技報*, **35**, 138 (1982).
- 5) 真木 欣一, 真田 基, 佐藤 広行, *NEC 技報*, **36**, 127 (1983).
- 6) H. L. F. von Helmholtz, *Ann. Phys.*, **7**, 337 (1879).
- 7) G. Gouy, *J. Phys.*, **9**, 457 (1910).
- 8) O. Stern, *Z. Elektrochem.*, **30**, 508 (1924).
- 9) 西野 敦, 吉田 昭彦, *科学と工業*, **59**, 382 (1985).
- 10) 豊口 吉徳, 山浦 純一, 松井 徹, 小紫 信晴, 重松 敏雄, 池畠 敏彦, *Nat. Tech. Report*, **32**, 116 (1986).
- 11) 永井 弘, *日経ニューマテリアルズ*, **1986**(8), 33.
- 12) S. Winstein, P. E. Klinedinst, Jr., and G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 885 (1961).
- 13) S. Evans, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 165 (1966).
- 14) J. Koresh, and A. Soffer, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1379 (1977).
- 15) 松山 允之, *電子技術*, **20**, 80 (1978).
- 16) I. Tanahashi, A. Yoshida, and A. Nishino, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3052 (1990).
- 17) 小泉 光恵, 吉川 信一, *金属*, **1985**(12), 33.
- 18) J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1345 (1987).
- 19) 高田 怡行, 三宅 義造, *電気科学*, **43**, 329 (1975).
- 20) Y. Matsuda, M. Morita, H. Katsuma, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 104 (1984).
- 21) 島田 将慶, 筑紫 保志, 第26回電池討論会, **1985**, 57.
- 22) A. Watanabe, K. Mori, H. Ishikawa, and Y. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1318 (1987).
- 23) Ph. Touzain, *Annales de Physique*, **11**, 23 (1986).

第6章 高塩濃度型高分子固体電解質を用いる 全固体型電気二重層キャパシタの作製

6-1 緒言

従来の電池、電気二重層キャパシタは電解質に水溶液もしくは非水溶液を用いる湿式系が多く、液漏れ、長期安定性、重量等が課題となっている。実際、本研究の4章、5章で作製した電池、キャパシタにおいても電解液の漏れ、乾燥等によるものと考えられる容量減少が観測された。このような問題に対して、近年、電解質溶液に代わって、高分子固体電解質薄膜を挟んだ構造の固体電池の開発が盛んに行なわれている。

そこで本章では、5章で検討した電気二重層キャパシタの研究をさらに発展させ、電解質として高分子固体電解質を用いることにより、液漏れの心配のない全固体型電気二重層キャパシタを作製することを目的として研究を進めることとした。

高分子固体電解質

高分子固体電解質をマトリックスに用いる高分子に注目して分類すると、
a) 多孔性高分子マトリックスに低分子塩と極性溶媒を含浸させた系、
b) 高分子マトリックスに低分子塩とオリゴマーを分散させた系、
c) 高分子構造にイオンが擬溶媒和されたまま伝導する系、
に分類される¹⁾。このうち、固体状態の高分子中をイオン伝導する本来の高分子固体電解質はc)である。

このc)の系の研究の先駆けとなったのはポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)とLi, Na等のアルカリ金属塩との錯体であり、以後の研究もこれらのポリマーをベースとして用いたものが圧倒的に多い¹⁻⁵⁾。この系で高分子の役割は

- a) 高密度に存在するエーテル酸素の環境が添加塩のイオン解離を促進すること、
- b) 可撓性を保持させること、

c) ポリマーのセグメント運動に伴って、ポリマーと電解質イオンの配位の組み替えが進行し、結果としてイオン伝導に寄与すること、等が挙げられる。a) には誘電率が影響し、b), c) にはガラス転移点 (T_g) 及び融点 (T_m) の低い方が有利に働く。このように高分子固体電解質の特性には高分子の物性が直接関係することになり、高分子マトリックスの設計効果が顕著に現われる。そのため、高分子固体電解質の調製には、これまでに PEO、PPO 以外にもポリビニルエーテル、ポリエチレンスルフィド、ポリ- β -プロピオラクトン、ポリエチレンサクシネート等の種々のポリマーがポリマーマトリックスとして用いられてきた⁴⁾。しかし、これら一連の研究は、いずれもポリマーの T_g を下げることによりポリマーの運動性を上げ、イオンの移動性 (μ) を向上させようとする試みといえる。

一般に、高分子固体電解質のイオン伝導度 (σ_i) は次式のように表わされる。

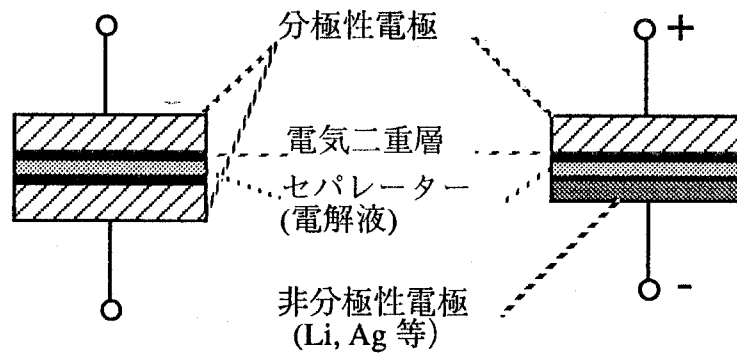
$$\sigma_i = \sum n e \mu \quad (6-1)$$

ここで n はキャリア数、 e は電荷素量、 μ はキャリア移動度を表わす。すなわち、高分子固体電解質のイオン伝導性を考える場合、イオンの移動性だけでなく、キャリアイオンの濃度も大きな因子であるといえる。そのため、ベースポリマーを選択する際には、ポリマーの T_g を下げることにのみ注目するのではなく、ポリマーへの電解質塩の溶解性やポリマー中での塩の解離状態に注目する必要があるものと思われる。しかしながら、従来のベースポリマーの多くは、ポリマー中への電解質の溶解性がそれほど高くない。そして、高塩濃度領域では、むしろ塩の析出等によりイオン伝導度が低下してしまうものが多い^{2,5)}。

全固体型電気二重層キャパシタ

全固体型電気二重層キャパシタは、電解質として固体電解質を用いる以外は湿式の電気二重層キャパシタと基本構造に大きく変わることはない⁶⁾。しかし、湿式系キャパシタの弱点である液漏れの心配がなくなり、また、セパレーターが不要となることから体積効率の改善も期待できる。そのため、これまでも

RbAg₄I₅、リチウムβ-アルミナやナトリウムβ-アルミナにMg, Ca等アルカリ土類金属をドーピングしたもの等の固体電解質を用いた全固体型電気二重層キャパシタがいくつか報告されている^{6,8)}。しかし、これらは、使用している固体電解質がいずれもシングルイオン伝導体であるため、電極として一方に大表面積を持つカーボンを、もう一方に金属を使った有極性タイプのキャパシタである。もし、この固体電解質にアニオンとカチオンの両方が移動するバイイオン伝導体を使うことができれば、湿式系キャパシタと全く同じ構成の無極性タイプのキャパシタの作製が可能となる。



無極性電気二重層キャパシタ

有極性電気二重層キャパシタ

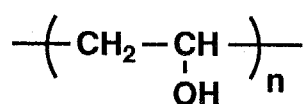
一方、従来のPEO系高分子固体電解質は、輸率の測定等からアニオン・カチオン両方の移動するバイイオン伝導体と考えられている^{1,2,4,5)}。さらに、高分子固体電解質は、成型加工性、塗膜性等のポリマーとしての特長から、無機系固体電解質に比べて、多孔質電極との間で良好な電極-電解質接触界面を形成することが期待できる。しかしながら、高分子固体電解質の応用例としては、リチウム電池に利用した報告例は数多くあるものの^{1,2,3,5)}電気二重層キャパシタに用いた例はほとんど見られない。これは、従来の高分子固体電解質の場合、上述のように、電解質中に含まれるイオン濃度をあまり高くすることができず、多量の電荷の蓄積に不向きであったためと考えられる。

本章の目的

上記の背景を基に、本章では、高分子固体電解質を用いた全固体型電気二重層

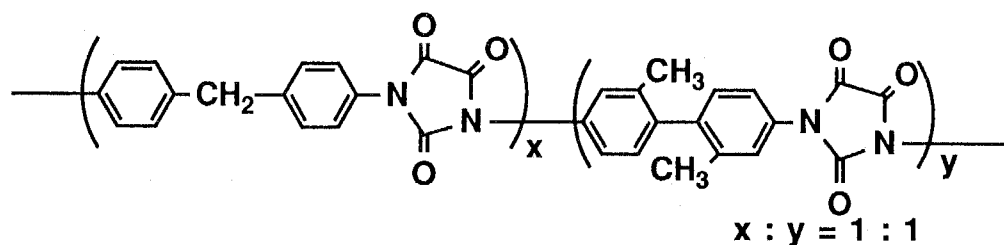
キャパシタの作製を行なうにあたり、まず多量の電解質塩を溶解することができるポリマーマトリックスの探索を行なった。そして、アルコール基やカルボニル基のような、無機電解質塩の溶解に対して都合の良い極性基を有しながら、 T_g が高いためにこれまで高分子固体電解質の研究対象となりにくかったポリビニルアルコール (PVA) 及びポリパラバン酸 (PPA) をポリマーマトリックスとして選択した。

PVA は PEO の異性体であり、PEO と同様ならせん構造を持つポリマーであるが、 T_g が 85°C と PEO ($T_g = -53^\circ\text{C}$) や PPO ($T_g = -75^\circ\text{C}$)⁹⁾ に比べてかなり高いために、これまでベースポリマーとしては研究されていなかった。しかし、最近の PEO 系高分子固体電解質の研究において、PEO の末端水酸基が電解質塩の溶解性を促進し、そのイオン伝導性を向上させることが報告されている¹⁰⁾。また、ヨウ化リチウム-メタノール錯体 (LiI - 4CH₃OH complex) は室温 (25°C) で $3.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と高いイオン伝導性を示すことも報告されている¹¹⁾。PVA は側鎖に極性の水酸基を有するポリマーであり、上記のような最近の研究は、PVA が電解質塩を多量に溶解し、イオン伝導体として機能することを期待させる。



Poly(vinyl alcohol) (PVA)

一方、PPA は下記にその構造を示すように、ポリマー主鎖中に多くの極性カルボニル基を有するポリマーであり、このポリマーもまた良好な無機電解質塩溶解性が期待できる。また、このポリマーは、 T_g は 350°C と非常に高いものの、非結晶性ポリマーであり、熱安定性に優れた耐熱性ポリマーである (分解開始温度: 420°C 、長期使用耐熱温度: 180°C)¹²⁾。そのため、室温付近でのイオン伝導性に加え、高温条件下での使用を目的とした高分子固体電解質の開発という点で興味深い素材と言える。



Poly(parabanic acid) (PPA)

そこで本章では、はじめにこれら2種類のポリマー (PVA, PPA) をマトリックスとして用い、アルカリ金属塩と複合化することにより、新規の高塩濃度型高分子固体電解質を調製し、そのイオン伝導性について検討を行なった。さらに、5章において電気二重層キャパシタ用の分極性電極として良好な特性を示した多孔質炭素-粘土複合体電極を、上記の高分子固体電解質と組み合わせることにより、5章と同タイプの電気二重層キャパシタを全固体型で作製し (全固体型電気二重層キャパシタ)、その特性について検討することを目的とした。

6-2 実験

6-2-1 高塩濃度型高分子固体電解質の調製

a) 試薬

ポリビニルアルコール (PVA) はけん化度 88%、分子量 $M_w = 25000$ (Polysciences 社製) のものを粉碎・乾燥して使用した。ポリパラバン酸 (PPA) は東燃石油化学 (株) より提供していただいた PPA-TM を加熱乾燥して使用した。電解質塩 (LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiBF_4 , NaClO_4 , NaBF_4) は、いずれも市販特級試薬を減圧乾燥して使用した。溶媒 (ジメチルスルホキシド (DMSO)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)) は、市販特級試薬を減圧蒸留・精製後使用した。

b) ポリビニルアルコール(PVA)-リチウム塩系高分子固体電解質の調製

アルゴンガスもしくは乾燥窒素で置換したシュレンク管に PVA 0.1 g と所定量

のリチウム塩を加えた後、溶媒としてDMSOを1.5 ml加え、均一なPVA-リチウム塩-DMSO溶液を調製した。その溶液をガラスシャーレ(内径2.7 cm)に注ぎ、真空デシケーター中で約15時間溶媒を真空留去することにより、無色透明なフィルムを得た。さらにこのフィルムを70 °Cで12時間真空乾燥することによりPVA-リチウム塩高分子固体電解質を調製した。尚、以上の操作及び得られた複合フィルムの保存は全てアルゴンガスもしくは乾燥窒素雰囲気下で行なった。

c) ポリパラバン酸(PPA)-アルカリ金属塩系高分子固体電解質の調製

b)と同様、不活性ガスで置換したシュレンク管に、PPA 0.15 gと所定量のアルカリ金属塩を加えた後、溶媒としてDMFを2 ml加え、均一なPPA-アルカリ金属塩-DMF溶液を調製した。その溶媒をポリエチレンシャーレ(内径3 cm)に注ぎ、真空デシケーター中で約15時間溶媒を真空留去することにより、黄色透明なフィルムを得た。さらにこのフィルムを120 °Cで12時間真空乾燥することによりPPA-アルカリ金属塩高分子固体電解質を調製した。尚、以上の操作及び得られた複合フィルムの保存は全てアルゴンガスもしくは乾燥窒素雰囲気下で行なった。

d) 導電率の測定

複合体フィルムの導電率の測定は交流法、直流法の2通りで行なった。Fig. 6-1に測定用セルの概略図を示す。交流法ではまず試料フィルムの表面(10 mm X 10 mm)両側にイオンコーター(エイユーエンジニアリング IB-3)を使って金を蒸着し、イオンブロッキング電極を接合させた。さらにその両極に白金電極を圧着した。そして、複素交流インピーダンス法により得られたインピーダンスプロットの結果から抵抗Rを求めた。導電率(σ)は次式により算出した。

$$\sigma = d/R \cdot S \quad [S \text{ cm}^{-1}] \quad (6-2)$$

(d: 試料フィルムの厚さ [cm], R: 抵抗 [Ω], S: 電極面積 [cm²])

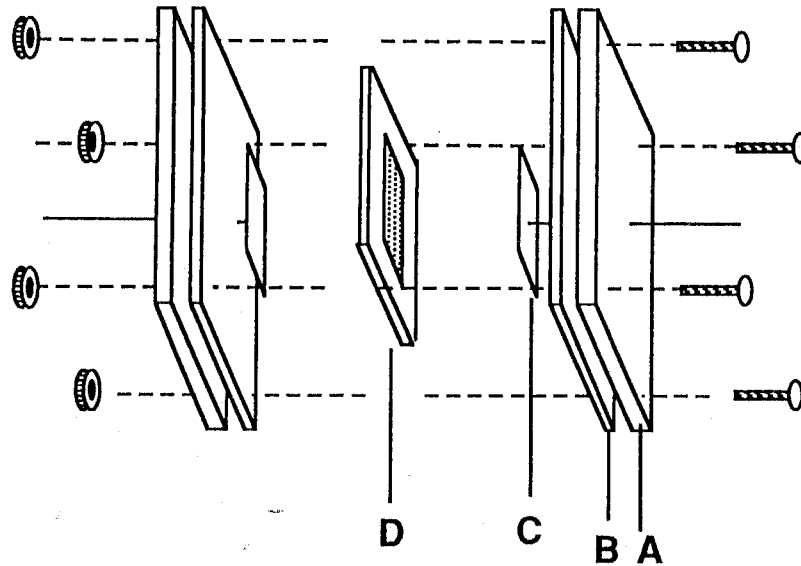


Fig. 6-1 Sketch of cell for measurement of electrical conductivity.
 A: end board made of glass-epoxy resin; B: silicone rubber board;
 C: platinum plate (collector); D: sample film (thin gold electrode
 (1 cm X 1 cm) is deposited on both surfaces of the film).

測定には Frequency Response Analyzer S-5720 (NF 回路ブロック(株)製)及び GPIB Potentiostat / Galvanostat 2000 (東方技研(株)製)、もしくは Frequency Response Analyzer 5020 (NF 回路ブロック(株)製)及び Potentiostat / Galvanostat HA-301 (北斗電工(株)製)を用いた(設定電圧: 0.1 V)。尚、測定セルの作製及び測定は全てアルゴンガスもしくは乾燥窒素雰囲気下で行なった。

直流法では試料フィルムの両側に白金板またはリチウム箔を圧着し、測定用セルとした。そして Potentiostat / Galvanostat HA-301 (北斗電工(株)製)、X-Yレコーダー F-45 (理研電子(株)製)を用いて、定電圧直流法(設定電圧 0.1 V)により電流値の経時変化を追跡した。

e) その他の物性測定

X線回折測定には理学 RAD-1VB システムを用いた。X線源は CuK α 線 ($\lambda=0.1542$ nm)、X線の発生条件は印加電圧 35 kV、電流 25 mA で、スキャン範囲は $2\theta=5-70^\circ$ である。DSC 測定には、島津 DSC-30 を用い、窒素雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ で所定温度まで昇温測定後、液体窒素により急冷し、再び昇温することにより 2nd run まで測定した。IR 測定には日本分光 IR-810 型を使用し、キャスト膜もしくは KBr ペレットを使って測定した。熱分解ガスクロマトグラフィーによる残存溶媒の分析は東燃石油化学株式会社に依頼した。

6-2-2 高塩濃度型高分子固体電解質を用いた全固体型電気二重層
キャパシタの作製

a) 試験用セルの作製

試験用セルは 5 章で述べた電気二重層キャパシタ試験用セルとほぼ同型のものを使用した。電極材料には、2 章にて調製した炭素-粘土複合焼結体 (ECDJ600-木節粘土複合焼結体 (炭素含有率 15 wt%)) を使用した。高塩濃度型高分子固体電解質には PVA-リチウム塩 (LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiBF_4) 複合体 (6-2-1 (b) 参照) を使用した。

電極と電解質の接合は次のような操作によって行なった。まず 6-2-1 (b) と同様、アルゴンガスで置換したシュレンク管に PVA (けん化度 88%, $M_w=25000$) 0.1 g, LiCF_3SO_3 0.15 g を入れ、DMSO 3 ml を加え、均質な溶液とした。その溶液に炭素-粘土複合体電極 (直径 10 mm, 厚さ 1.7 mm) を入れ、シュレンク管内を減圧にすることにより、電極細孔内部まで溶液を浸透させた。その後、電極材を取り出し、デシケーター中で減圧乾燥することにより、溶媒の DMSO を除去した。この操作を 3 回程度繰り返すことにより、電極表面及び細孔内部を PVA- LiCF_3SO_3 複合体薄膜でコーティングした。次に高分子固体電解質をコートした一对の電極材表面に PVA- LiCF_3SO_3 -DMSO 溶液を約 $30 \mu\text{l}$ ずつ塗布し、この一对の電極材を張り合わせた。そして、室温で 12 時間、 70°C で 12~15 時間真空乾燥することにより溶媒の DMSO を除去し、一对の分極性電極と高分子電解質から成る全固体型

電気二重層キャパシタとした (Fig. 6-2)。

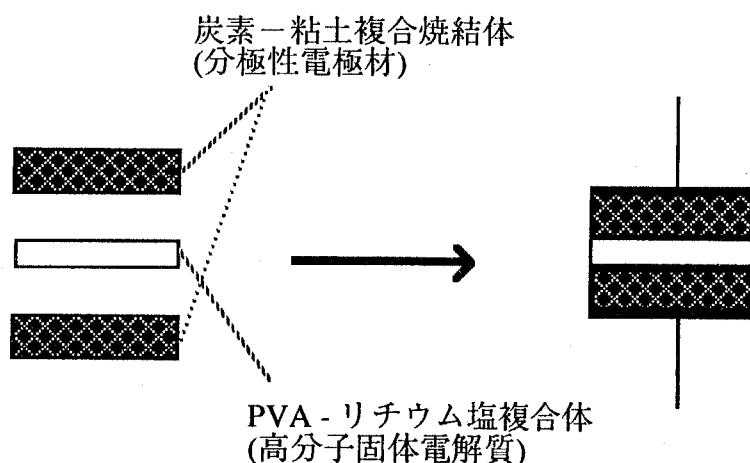


Fig. 6-2 全固体型電気二重層キャパシタの概念図

電解質塩として LiClO_4 (0.1 g), LiBF_4 (0.1 g) を使用した場合も、同様な操作により電極と高分子固体電解質の接合を行なった。

そして、得られた電極-固体電解質複合体 (Fig. 6-2) を、Fig. 6-3 に示すような試験用セルに組み込み、シールドした。セルの構成は、基本的には5章で作製した電気二重層キャパシタ試験用セルと同型である。尚、以上の操作及びセルの作製は、全てアルゴンガスまたは乾燥窒素雰囲気下で行なった。

b) 充放電試験方法

充放電試験には、自動充放電装置 HJ-201B (北斗電工(株)製) 及び X-Y レコーダー F-35 (理研電子(株)製) を使用し、定電流 (10~200 μA)、電圧規制 (充電は 1.0 V まで、放電は 0.01 V まで) にて充放電サイクル試験を行なった。尚、測定はアルゴンガス雰囲気下で、恒温槽もしくはオイルバスにより所定温度 (17~70 $^{\circ}\text{C}$) を保持して行なった。

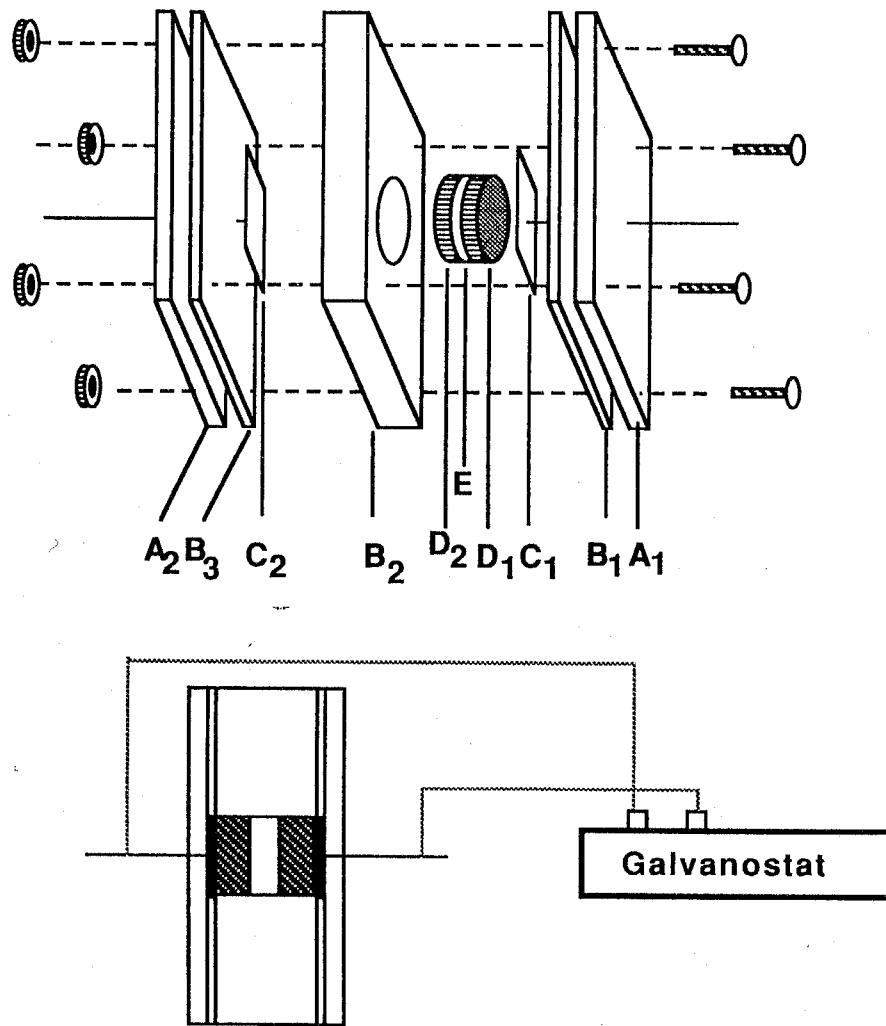


Fig. 6-3 Structure of solid-state electric double-layer capacitor.

A: end board made of glass-epoxy resin; B: silicon rubber board;
 C: platinum plate (collector); D: carbon-clay composite polarizable
 electrode (diameter = 10 mm, thickness = 1.7 mm); E: polymer
 solid electrolyte (diameter = 10 mm, thickness = 250 μm).

6-3 結果と考察

6-3-1 ポリビニルアルコール(PVA) - リチウム塩複合体高分子固体電解質の調製

a) PVA - リチウム塩複合体の電気的特性

6-2-1 (b) の操作により得られた PVA - リチウム塩複合体は、いずれも無色透明で、機械的強度にも優れたフレキシブルなフィルムとして得られた。PVA は非常に高い塩濃度まで均質にリチウム塩を溶解し、PVA - LiCF_3SO_3 複合体の調製では、PVA : LiCF_3SO_3 が 1 : 1.5 (wt/wt) まで LiCF_3SO_3 を取り込むことがわかった。しかしながら、それ以上塩を添加した場合には、生成フィルムは不透明でもろくなり、塩の析出も観察された。尚、得られた複合体フィルムの何種類かについて、熱分解ガスクロマトグラフィーを使って残存溶媒の確認を行なったところ、約 3.4% (重量パーセント濃度) の DMSO が残存していることがわかった。この残存 DMSO は一部の PVA と付加体を形成しているものと考えられ、70 °C に加熱して再乾燥しても留去することができなかった。

交流特性

Fig. 6-4 に PVA - LiCF_3SO_3 複合体フィルムの複素交流インピーダンスプロット (複素交流インピーダンス法の結果を縦軸に虚数部分 $-Z''$ 、横軸に実数部分 Z' としてグラフ化したもの) の一例を示す。Fig. 6-4 の複素交流インピーダンスプロットは、従来報告されている PEO - リチウム塩複合体の場合とほとんど同じインピーダンス軌跡を描いている¹³⁻¹⁷。そのため、測定試料の抵抗値を得るための等価回路についても、従来の高分子固体電解質に関する研究で提唱されているもの^{13-15, 18}) を参考にした。Fig. 6-4 中にその等価回路を加えて示す。ここで、 R_b , C_g は測定試料の抵抗及び容量を、 R_e , C_e は測定試料 - 電極界面の界面抵抗及び界面容量をそれぞれ表わす。

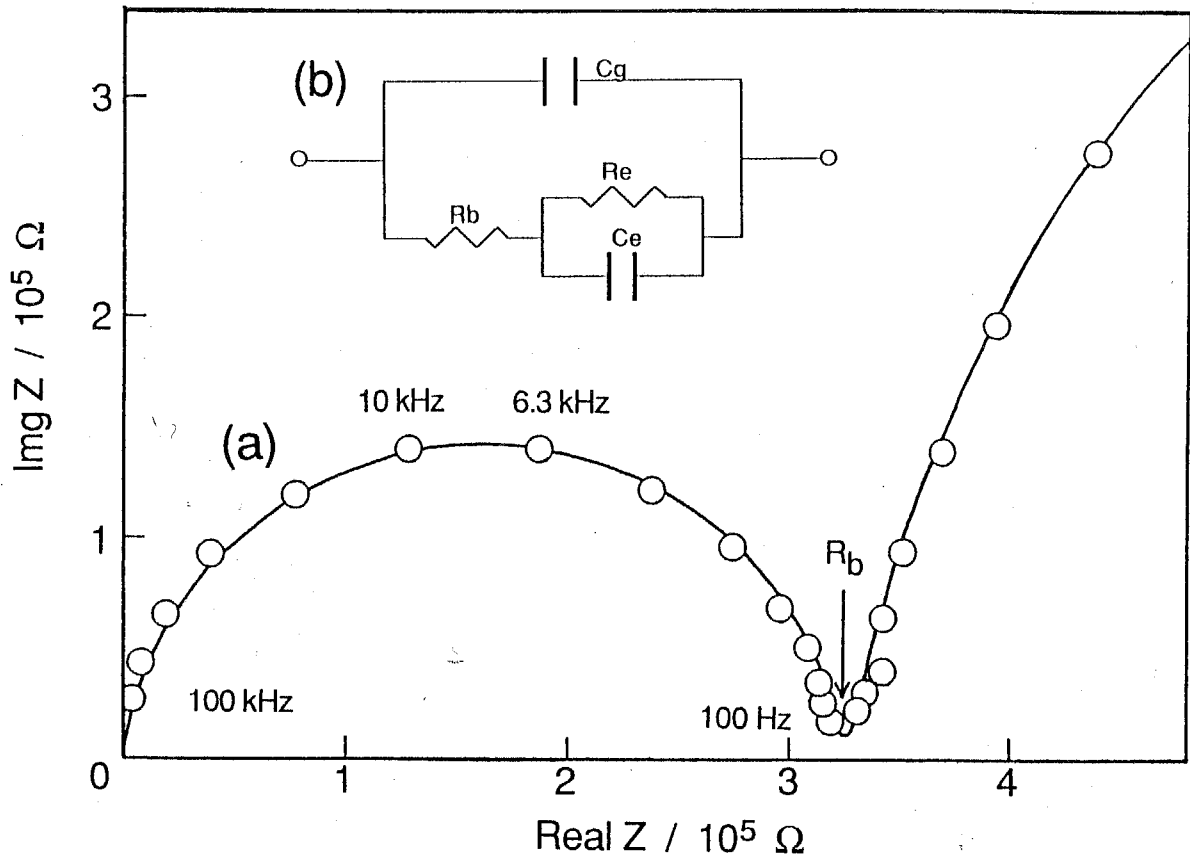


Fig. 6-4 Complex impedance plot of Au | PVA-LiCF₃SO₃ (lithium salt = 20 wt%) composite film | Au at 20 °C (a) and an appropriate equivalent circuit (b).

Applied potential = 0.1 V; C_g: geometrical capacity; R_b: bulk resistance; R_e: electrode/electrolyte interfacial resistance; C_e: electrode/electrolyte interfacial capacity.

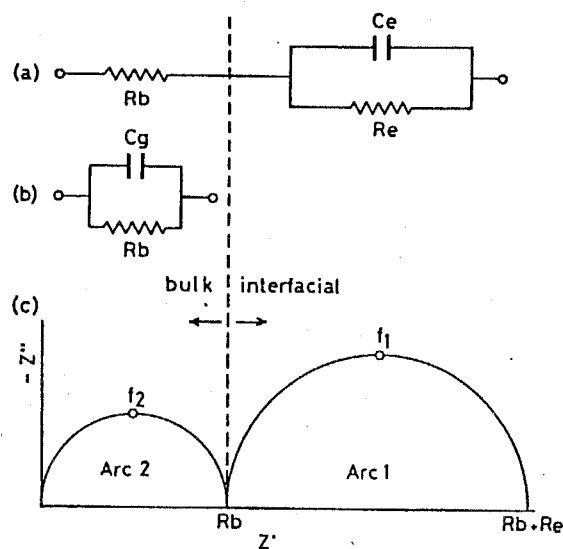


Fig. 6-5 Simplified equivalent circuits at low-frequency region (a) and high-frequency region (b), and corresponding impedance diagram (c)^{13,18}.

Fig. 6-4 の等価回路におけるインピーダンス (Z) は次式によって表わされる¹³⁾。

$$Z = \frac{(R_b + R_e) + i\omega R_b R_e C_e}{(1 - \omega^2 R_e C_e R_b C_g) + i\omega (R_b C_g + R_e C_g + R_e C_e)} \quad (6-3)$$

ここで、 ω は角周波数 (angular frequency)、 i は虚数単位 $(-1)^{1/2}$ を表わす。しかし、このままの式では非常に複雑なため、ここでは Storensen らの仮定¹⁸⁾に従って低周波領域での測定と高周波領域での測定を分けて考えることにより、この等価回路を Fig. 6-5 に示すようにさらに簡単に解釈することにした。以下に Fig. 6-5 の等価回路について説明する。

もし、測定試料の電子伝導性が低く、イオン伝導性が高い場合、測定では試料の両面に接合した金がイオンブロッキング電極として働くため、試料-電極界面の電荷移動抵抗が大きくなり、 R_e は R_b に対して非常に大きな値をとるものと考えられる ($R_b \ll R_e$)。ここで $C_e \gg C_g$ と仮定した時、低周波領域では C_g は無視できるため、等価回路は Fig. 6-5 (a) のように考えられる。そのため、インピーダンス (Z) は

$$Z = R_b + \frac{R_e}{1 + i\omega R_e C_e} \quad (6-4)$$

と書くことができる。よって、インピーダンス軌跡は Fig. 6-5 (c) の半円 (Arc 1) を描き、実数部 Z' との接点は R_b , $R_b + R_e$ となる。また、 $f_1 = 1/2\pi R_e C_e$ となる。

一方、高周波領域では、等価回路は Fig. 6-5 (b) のような簡単な形で解釈でき、Z は

$$Z = \frac{R_b}{1 + i\omega R_b C_g} \quad (6-5)$$

と書ける。そして、インピーダンス軌跡は Fig. 6-5 (c) の半円 (Arc 2) を描き、実数部 Z' との接点が R_b となる。また、 $f_2 = 1/2\pi R_b C_g$ となる。Fig. 6-4 と Fig. 6-5 (c) を比較した場合、低周波側の Arc 1 に相当する部分は一部しか測定できていないが、

試料のインピーダンスを反映する高周波側の円弧はきれいな形で得られていることがわかる。そこで、Fig. 6-5 の仮定に基づき、以下、2つの円弧の接点を複合体試料の抵抗 (R_p) とし、試料の導電率を算出した。Fig. 6-4 の例では $R_p = 3.2 \times 10^5 [\Omega]$ であり、フィルムの膜厚及び試料面積から導電率 (σ) は $4.9 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ となった。

直流特性

電極として白金及びリチウム箔を使用し、PVA - LiBF_4 複合体フィルムに直流定電圧(0.1 V)を印加した時の電流値の経時変化を Fig. 6-6 に示す。白金電極を使用した時には、Fig. 6-6 (a) のような減衰曲線が得られたのに対し、リチウム箔を用いた場合は、電流値の減少の割合が小さくなった (Fig. 6-6 (b))。Fig. 6-6 (a) の結果は、PVA - LiBF_4 複合体の電子伝導性が低く、白金電極がイオンブロッキング電極として働いていることを示しており、前述の交流特性の結果と対応している。一方、Fig. 6-6 (b) からは、この試料がイオン伝導体であり、 Li^+ が主なキャリアイオンとして働いていることが示唆される。尚、リチウム箔を電極に使用した試料 (Fig. 6-6 (b)) について、測定をさらに継続していくと、電流値は徐々に減少し、30分後には1桁以上小さくなった。これは、PVAの水酸基とリチウムの反応及び対イオン (BF_4^-) の移動に帰因するものと考えられる。

塩濃度依存性

複素交流インピーダンスプロットより求めたPVA-リチウム塩複合体の導電率 (σ) とリチウム塩濃度の関係を Fig. 6-7 に示す。ここでリチウム塩濃度は、複合体全体に対する重量パーセント濃度を示している。Fig. 6-7 から明らかなように、PVA-リチウム塩複合体の導電率は、含有リチウム塩の濃度の増加に伴って増加する傾向にある。そして、塩濃度 50 wt% 以上の高塩濃度領域では、複合体は室温 (20 °C) で $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の高い導電率を示すことがわかった。この値は、従来報告されてきた高分子固体電解質の中でもかなり良好な結果であるといえる。

従来、高分子固体電解質として盛んに研究されているPEO-リチウム塩複合体の場合、エーテル酸素とリチウム塩の組成比が4:1の時に導電率の最大値を示す

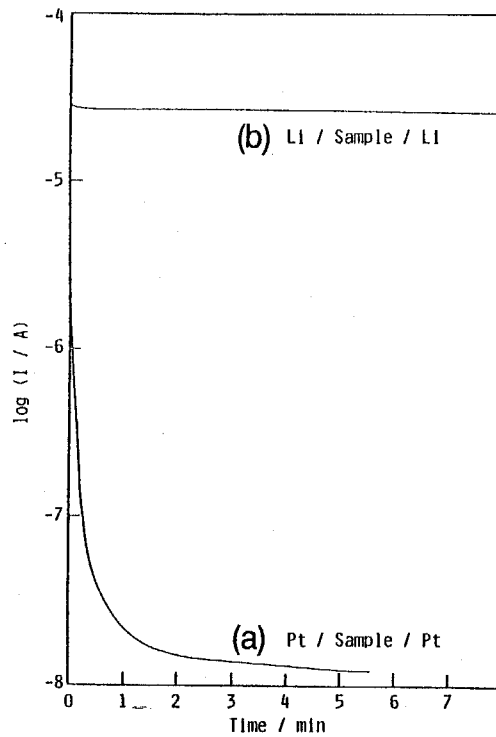


Fig. 6-6 Time dependence of apparent dc current for PVA-LiBF₄ (lithium salt = 50 wt%) composite film with platinum electrodes (a), and lithium electrodes (b) at 20 °C. Applied potential = 0.1 V.

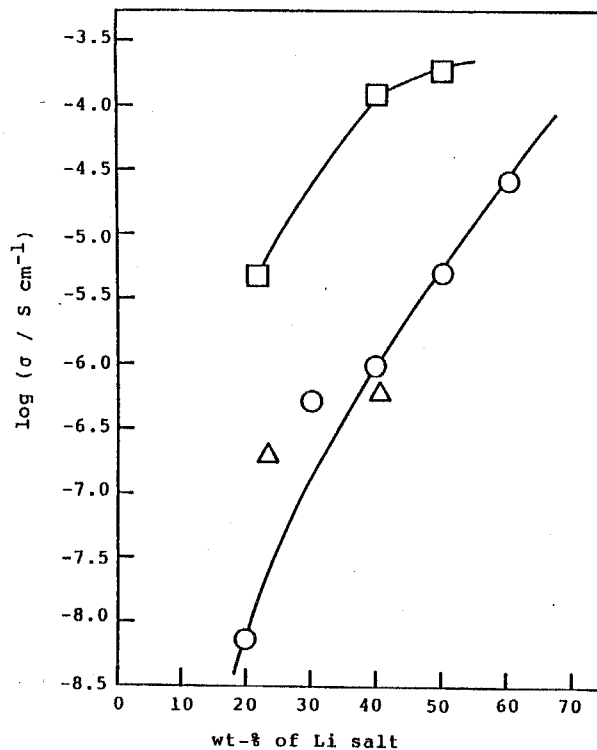
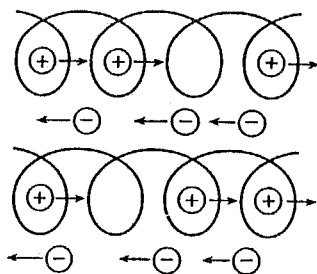


Fig. 6-7 Electrical conductivity (σ) of PVA-lithium salt composite film as a function of lithium salt content at 20 °C.
 (○) LiCF₃SO₃; (□) LiBF₄; (△) LiClO₄; wt% of salt = (wt. of salt) / (wt. of PVA + wt. of salt).

ことが報告されており^{2,5)}、PEOとリチウム塩の錯体形成がイメージされている。



この塩濃度依存性は、塩濃度の増加に伴いイオンキャリア数が増加し、導電率が上昇するプラス面の効果と、塩の添加に伴う T_g の上昇及び高塩濃度領域での塩の析出等のマイナス面の効果によって説明される^{4,5)}。しかし、本研究で調製したPVA-リチウム塩複合体の場合、Fig. 6-7に示すように、上記のPEO系高分子固体電解質で報告されているような導電率の極大値は観測されなかった。

PEO系高分子固体電解質との比較のため、PVAのモノマーユニットとリチウム塩の組成比をTable 6-1にまとめた。Table 6-1の計算結果は、PVAがモノマーユニットとリチウム塩の組成比2:1程度までリチウム塩を均一に取り込むことができることを示している。このPVAのリチウム塩溶解性は、高分子固体電解質としては非常に大きな値であるといえる。大野らはPEO系高分子固体電解質の研究において、PEOの末端OH基の量が多いものほど、塩の溶解性が向上し、イオンキャリアが増加する傾向があることを報告している¹⁰⁾。当然のことながら、PVAは各モノマーユニットにOH基を持つ。そのOH基の寄与により、PVAがPEO系ポリマーマトリックスより高い溶解性を示したものと思われる。そして、Fig. 6-7の導電率の上昇は、塩濃度の増加に伴うイオンキャリア数の増加に帰因するものと考えられる。

Fig. 6-7において、リチウム塩のアニオン種の違いによる導電率の差は $\text{BF}_4^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ という結果になった。ShriverらはPEO-アルカリ金属塩複合体の錯体相形成及びイオン伝導性について、塩の格子エネルギーと比較的良好な相関性があることを報告している¹⁹⁾。しかし、ここで使用した各リチウム塩 (LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , LiClO_4) の格子エネルギーはそれぞれ 699, 725, 723 kJ mol^{-1} であり、ほとんど差はない。また、後述するが、複合体フィルムのX線回折測定ではリチウム

塩に由来する回折ピークはほとんど見られず、塩は PVA 中でほぼ完全解離状態にあることがわかった。これらの点から、アニオン種による導電率の差は、リチウム塩の解離エネルギーの差より、むしろ PVA 中へのアニオンの取り込まれ方及びその運動性の差によるものと思われる。

Table 6-1 Molar ratio^{a)} of the PVA-lithium salt composites.

Lithium salt	wt % of lithium salt ^{b)}					
	10	20	30	40	50	60
LiCF ₃ SO ₃ (FW = 156.01)	31.9	14.2	8.4	5.3	3.5	2.4
LiBF ₄ (FW = 93.74)	19.2	8.5	5.0	3.2	2.1	(1.4)
LiClO ₄ (FW = 106.39)	21.7	9.7	5.6	3.6	2.4	(1.6)

a) (monomer unit of PVA) / (lithium salt)

b) (wt. of lithium salt) / [(wt. of lithium salt) + (wt. of PVA)]

温度依存性

PVA - リチウム塩複合体の導電率の温度依存性についてアレニウスプロットした結果を Fig. 6-8 に示す。各複合体の導電率の温度依存性がほぼアレニウス型の直線関係にあることがわかる。PEO 系高分子固体電解質のイオン伝導度の温度特性は、一般にアレニウス型よりむしろ T_g を考慮した WLF 式

$$\log\left(\frac{\sigma(T)}{\sigma(T_g)}\right) = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (6-6)$$

C_1, C_2 : WLF パラメーター

によって解釈される場合が多い^{1,5,13-15}。Fig. 6-8 の結果においても高塩濃度のリチウム塩を含有する複合体の導電率の温度特性は、アレニウス型の直線よりやや上に凸のいわゆる WLF 型の挙動を示している。しかし、ここでは最も単純な系としてアレニウス式

$$\log\sigma = -\frac{E_a}{RT} + \log\sigma_0 \quad (6-7)$$

σ : 導電率、 E_a : 活性化エネルギー、 R : 気体定数、 T : 絶対温度

を用いて、各複合体の見掛けの活性化エネルギー (E_a) を求めた。尚、 E_a は PVA - LiBF₄ (50 wt%) 複合体では -20~25 °C の温度範囲の結果から、他の試料については -20~80 °C での測定結果から算出した。

Table 6-2 に各試料の見掛けの活性化エネルギーをまとめて示す。PEO 系高分子固体電解質で報告されている E_a の値はだいたい 0.2~1.5 eV の範囲にあることが報告されている^{2,5,15,16}。Table 6-2 の E_a の値はほぼこの範囲内にあることから、PVA - リチウム塩複合体の導電性はイオン伝導に基づくものであることを支持する結果となった。

一方、PEO 系高分子固体電解質等では PEO とリチウム塩の錯体形成により T_g が上昇し、運動性が低下するため、塩濃度の増加に伴い複合体の E_a は上昇する傾向にある^{2,5,13-15}。これに対し、PVA - LiCF₃SO₃ 複合体の場合、塩濃度を増加させ

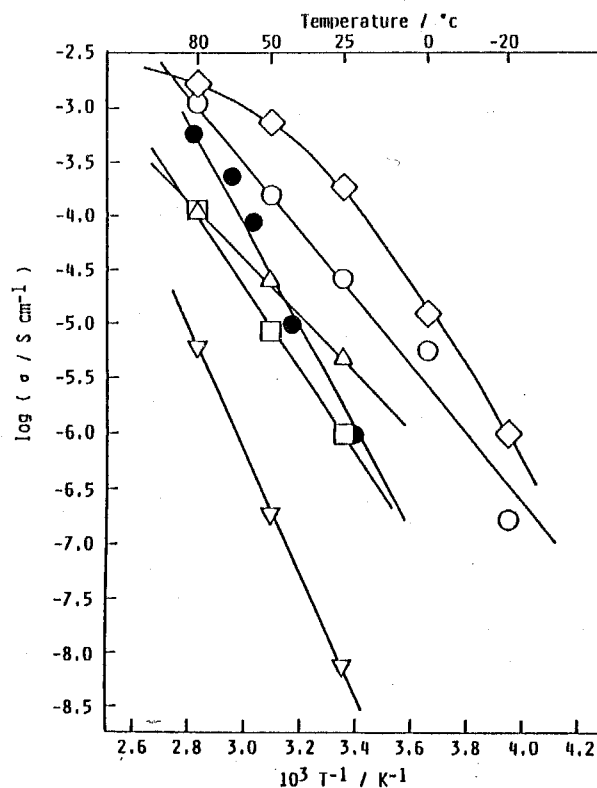


Fig. 6-8 Temperature dependence of the σ value of PVA-lithium salt composite film.

(○) PVA-LiCF₃SO₃ (60 wt%); (△) PVA-LiCF₃SO₃ (50 wt%);
 (□) PVA-LiCF₃SO₃ (40 wt%); (▽) PVA-LiCF₃SO₃ (20 wt%);
 (◇) PVA-LiBF₄ (50 wt%); (●) PVA-LiClO₄ (50 wt%).

Table 6-2 E_a value of the PVA-lithium salt composites.

No.	Lithium salt	wt % of lithium salt ^{b)}	[PVA unit] ^{a)} / [Li salt]	E_a / eV
1	LiCF ₃ SO ₃	20	14.2	1.11
2	LiCF ₃ SO ₃	40	5.3	0.79
3	LiCF ₃ SO ₃	50	3.5	0.52
4	LiCF ₃ SO ₃	60	2.4	0.76
5	LiBF ₄	50	2.1	0.58
6	LiClO ₄	50	2.4	0.99

a) (monomer unit of PVA) / (lithium salt)

b) (wt. of lithium salt) / [(wt. of lithium salt) + (wt. of PVA)]

ていくと、 E_a は一旦減少し、再び大きくなる傾向が見られた (Table 6-2, No. 1-4)。これは、元々 T_g が高く (文献値 $85\text{ }^\circ\text{C}$)⁹⁾、結晶性を有する PVA にリチウム塩を添加することにより、PVA の結晶相がくずれ、むしろ運動性が向上するためと推察される。

また、PVA とリチウム塩の組成比がほぼ同じ複合体でアニオン種の違いを比較した場合、 E_a の値は $\text{BF}_4^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{ClO}_4^-$ となった (Table 6-2, No.4-6)。この結果は、室温でのアニオン種による複合体の導電率の違い (Fig. 6-7) と良い対応を示しており、添加するリチウム塩のアニオン種により複合体もしくはキャリアイオンの運動性が異なることが示唆される。

b) PVA - リチウム塩複合体の物性

前節でも述べたように、PVA はリチウム塩を非常に高い塩濃度まで均質に取り込むことにより、良好なイオン伝導性を示す。また、複合体の導電率の塩濃度依存性及び温度依存性も従来の PEO 系高分子固体電解質と異なる挙動を示すことがわかった。そこで、PVA - リチウム塩複合体の諸物性の測定を行ない、この複合体のイオン伝導性に関する知見を得ることを試みた。

残存溶媒

前述の通り、熱分解ガスクロマトグラフィーの結果、複合体中には約 3.4% の DMSO が残存しており、これは加熱再乾燥しても容易には留去できなかった。また、水の混入は観測されなかった。

高分子固体電解質の研究ではポリマーマトリックスに積極的に溶媒やオリゴマーを混入し、導電性を向上させる方法も報告されている^{3,20,21)}。PVA - リチウム塩複合体の系でも PVA に取り込まれた残存 DMSO が可塑化効果をもたらし、導電性の向上に寄与していることが考えられる。実際、約 7% の DMSO が溶存する PVA - リチウム塩複合体は約 1 桁程度高い導電率を示した。高分子固体電解質を材料としてのみ評価する場合、DMSO をむしろ積極的に添加し、導電性の向上を目指すのも一つの方法といえる。しかし、本研究では、あえて可能な限り DMSO

の除去を行ない、PVAの高分子イオン伝導体のポリマーマトリックスとしての機能を検討することに重点をおいた。

尚、PVA-リチウム塩複合体フィルムのIRスペクトルからは、残存DMSOの確認はできなかった (Fig. 6-9)。また、元の原料のスペクトルとの比較においてもほとんど差が見られず、PVAのOH基とリチウム塩のイオン-双極子相互作用等に関する情報は得られなかった。

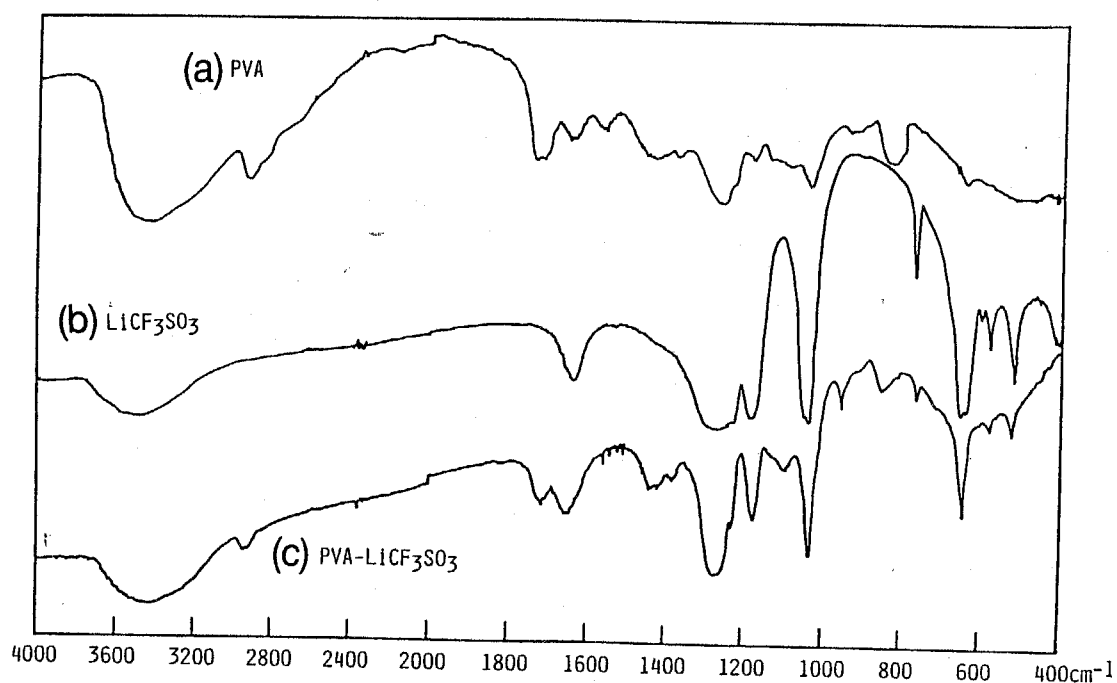


Fig. 6-9 IR spectra of PVA (a), LiCF₃SO₃ (b), and PVA-LiCF₃SO₃ (60 wt%) composite film (c).

X線回折測定

Fig. 6-10 にPVA 及び PVA - リチウム塩複合体の X線回折図を示す。尚、比較のため LiCF_3SO_3 , LiBF_4 の X線回折図を Fig. 6-11 に示す。

PVAは結晶性を有するポリマーであり²⁾、Fig. 6-10 (a) のように $2\theta = 19.6^\circ$, 40.5° に明確な PVA 結晶の回折ピークが見られた。これに対し、PVA - リチウム塩複合体の回折図 (Fig. 6-10 (b), (c)) では、PVA 結晶に基づく回折ピークは減少し、この複合体がほぼアモルファス状態であることがわかった。また、リチウム塩に由来する回折ピークは、Fig. 6-10 (c) においてわずかに観測される程度であった。

Fig. 6-10 の比較から、PVA がリチウム塩を非常に高い塩濃度領域まで均質に溶解できること、そして、PVA はリチウム塩を多量に溶解することにより、その結晶構造がくずれ、アモルファス状態になることが確認できた。

DSC測定

Fig. 6-12 に PVA 及び PVA - リチウム塩複合体の DSC 曲線を示す。図は、PVA では 190°C 、PVA - リチウム塩複合体では 120°C まで昇温した後、急冷して再び昇温測定した結果 (2nd run) を示している。尚、1 回目の昇温測定ではいずれもポリマーの融点に基づくものと考えられる吸熱ピークのみが観測された。

Fig. 6-12 (a) では、 71°C 及び 177°C を頂点とする 2 つの吸収ピークが見られる。PVA のガラス転移点 (T_g) 及び融点 (T_m) は文献値ではそれぞれ 85°C , 228°C であり⁹⁾、図の結果はほぼそれに近い値として得られた。一方、PVA - LiCF_3SO_3 複合体では 35°C , 85°C を、PVA - LiBF_4 複合体では 51°C , 108°C をそれぞれ頂点とする吸熱ピークが 2 つずつ観測された (Fig. 6-12 (b), (c))。1 回目の昇温測定では、それぞれ、高温側の吸熱ピークのみが見られたことから、この 2 つの吸熱ピークは、低温側が T_g 、高温側が T_m に基づくものと考えられる。

この T_g , T_m の低下は、従来の PEO 系高分子固体電解質において塩の添加により T_g が上昇する現象とは対称的といえる。PEO 系高分子固体電解質では PEO と Li^+ の相互作用により Li^+ が疑似的架橋点となって、 T_g が上昇すると考えられている^{2,4,5)}。これに対し、PVA は元のポリマーの T_g が高く、結晶性を有するため、塩の添加によりむしろ PVA の結晶構造がくずれ、 T_g , T_m が低下したものと考えられ

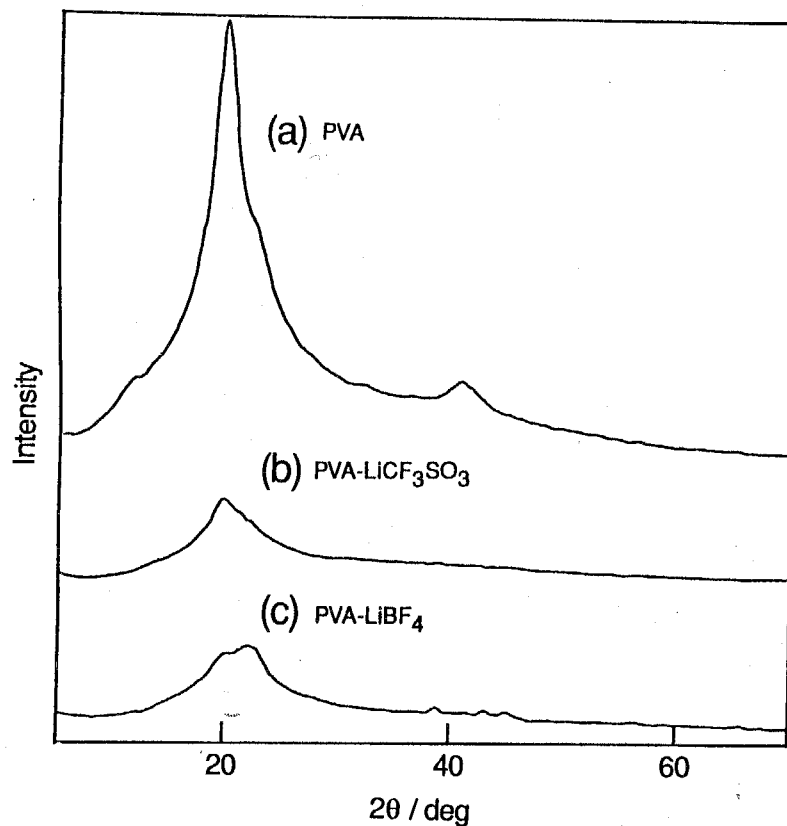


Fig. 6-10 X-ray diffraction patterns of PVA film (a), PVA-LiCF₃SO₃ (60 wt%) composite film (b), and PVA-LiBF₄ (50 wt%) composite film (c).

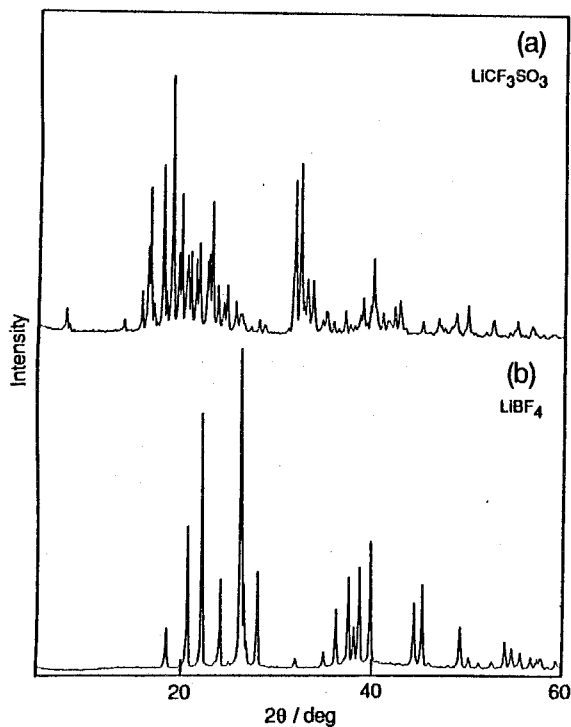


Fig. 6-11 X-ray diffraction patterns of LiCF₃SO₃ (a), and LiBF₄ (b).

る。

上記のX線回折及びDSCの結果は、リチウム塩の添加により、ベースポリマーであるPVAの結晶性が低下し、運動性が向上することを示唆している。PVA-リチウム塩複合体は塩濃度増加に伴い、導電性が向上する傾向にあるが (Fig. 6-7)、これは、塩添加に伴うイオンキャリア数の増加に加えて、PVAの結晶性の低下に伴うポリマーマトリックスの運動性の向上も寄与していることが推察される。

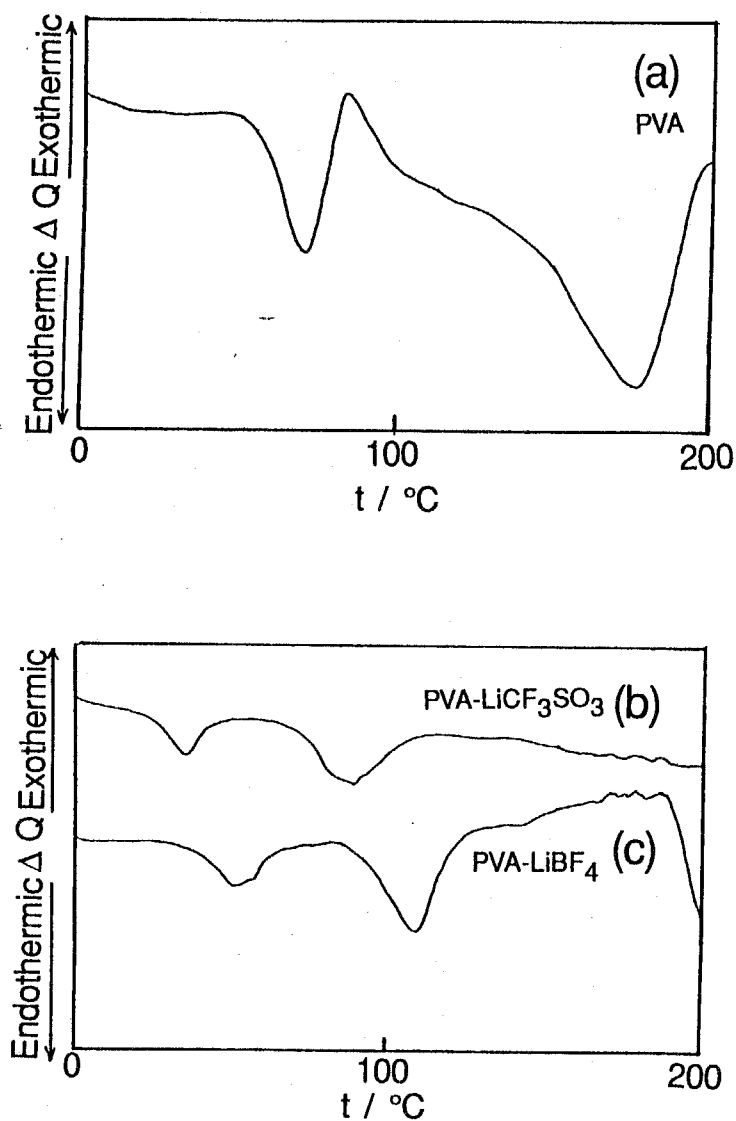


Fig. 6-12 DSC curves of PVA (a), PVA-LiCF₃SO₃ (60 wt%) composite (b), and PVA-LiBF₄ (50 wt%) composite (c) in second run. Samples used were quenched from 190 ((a)) or 120 °C ((b) and (c)) to ca. -50 °C.

6-3-2 ポリパラバン酸 (PPA) - アルカリ金属塩複合体高分子固体 電解質の調製

a) PPA - アルカリ金属塩複合体の電気的特性

6-2-1 (c) の操作によって得られた PPA - アルカリ金属塩複合体はいずれも淡黄色透明で、機械的強度に優れたフレキシブルなフィルムとして得られた。そして、PPA は、前述の PVA と同様、リチウム塩及びナトリウム塩を多量に溶解することがわかった。特に、PPA - LiCF_3SO_3 複合体の調製では、PPA : LiCF_3SO_3 の比が 1 : 1.5 (wt / wt) まで LiCF_3SO_3 を均質に溶解できた。これは、PPA がその構造中に多くの極性のカルボニル基を持つためと考えられる。しかし、それ以上に塩を添加した場合には、生成したフィルムは不透明でもろくなり、塩の析出が観察された。

次に、得られた複合体フィルムについて、熱分解ガスクロマトグラフィーを使って溶媒、水の残存を調べたところ、6-2-1 (c) の操作で調製、乾燥した試料については、残存する DMF、水は検出されなかった。この結果から、PPA - アルカリ金属塩複合体は、いずれもポリマーと電解質塩の 2 成分から成るものと判断し、以下の測定を行なった。

交流・直流特性

PPA - LiCF_3SO_3 複合体フィルムの複素交流インピーダンスプロットの一例を Fig. 6-13 に、白金電極をイオンブロッキング電極として用いた定電圧直流法による測定結果の一例を Fig. 6-14 に示す。Fig. 6-13 から、PPA - LiCF_3SO_3 複合体は、PVA - リチウム塩複合体における交流測定 (Fig. 6-4) とほとんど同様のインピーダンス軌跡を描くことがわかる。また、直流法による測定でも、PVA - リチウム塩複合体と同様の (Fig. 6-6 (a)) 電流値の減衰曲線が得られた。

これらの結果から、PPA をポリマーマトリックスとした PPA - アルカリ金属塩複合体も前述の PVA - リチウム塩複合体と同様なイオン伝導体として機能するものと判断した。そして、Fig. 6-5 で仮定した等価回路をもとに、複素交流インピー

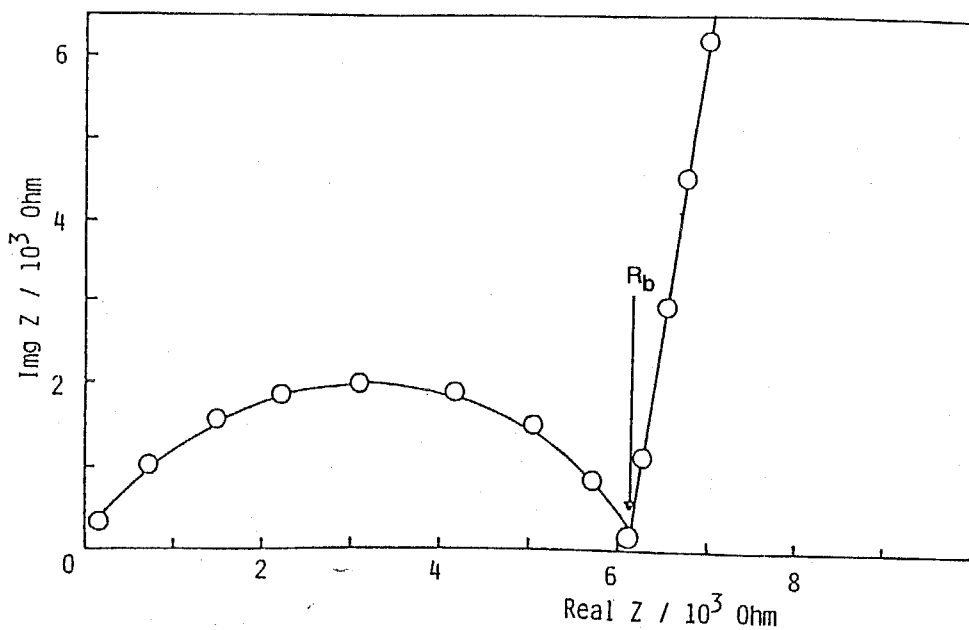


Fig. 6-13 Complex impedance plot of Au | PPA-LiCF₃SO₃ (lithium salt = 40 wt%) composite film | Au at 20 °C. Applied potential = 0.1 V.

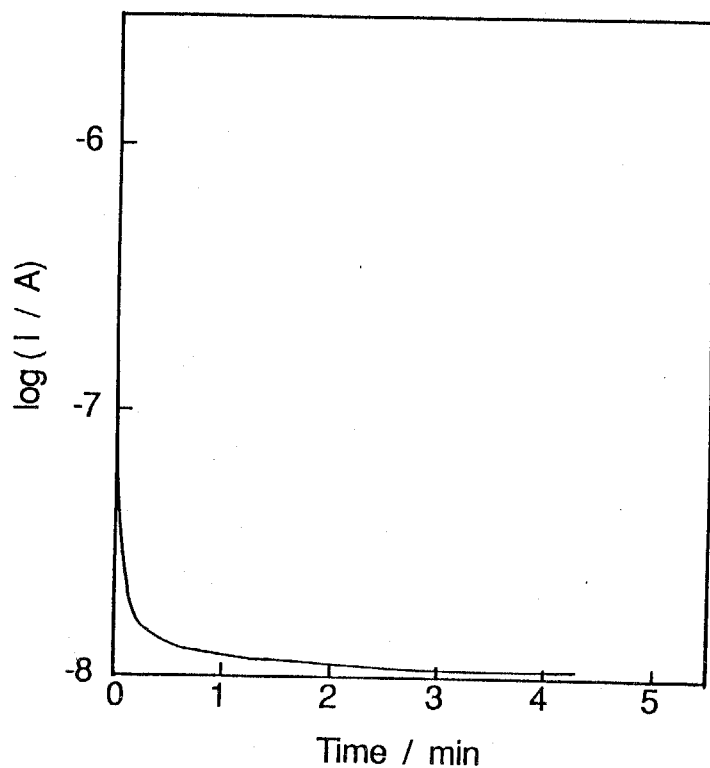


Fig. 6-14 Time dependence of apparent dc current for PPA-LiCF₃SO₃ (lithium salt = 60 wt%) composite film with platinum electrodes at 20 °C. Applied potential = 0.1 V.

ダンスプロット上で描かれる2つの円弧の接点から試料の抵抗 (R_0) を求め、試料の導電率 (σ) を算出した。

塩濃度依存性

Fig. 6-15 に複素交流インピーダンスプロットより求めた PPA - アルカリ金属塩複合体の導電率と塩濃度の関係を示す。尚、ここでアルカリ金属塩濃度は、複合体全体に対する塩の重量パーセント濃度を用いている。Fig. 6-15 から PPA - アルカリ金属塩複合体の導電率は、含有塩濃度の増加に伴って上昇する傾向にあることがわかる。これは、前述の PVA - リチウム塩複合体において得られた結果とほぼ同じであり、PPA も高濃度まで電解質塩を溶解することにより、複合体中のイオンキャリア数が増加し、導電性が向上したものと考えられる。また、PPA に対する電解質塩の溶解性は、使用した塩の中で LiCF_3SO_3 が最も良好であり、PPA - LiCF_3SO_3 (60 wt%) 複合体は、導電率の最大値 ($1.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (20°C)) を示した。この結果は、前述の PVA 系に比べると1桁程度低い値ではあるが、従来的高分子固体電解質の中では、中程度の値といえる。PVA 系に比べて、導電率が低くなったのは、PPA の T_g が非常に高い ($T_g = 350^\circ\text{C}$)¹²⁾ ことに帰因し、複合体中のイオンの移動度がそれほど大きくないためと考えられる。

尚、Fig. 6-15 の結果において、複合体の導電率と電解質塩種の関係は非常に複雑になった。イオンの移動性を考えた場合、イオン半径の小さな Li^+ (73 pm) の方が Na^+ (113 pm) より有利に働くものと思われる。これに対し、従来 of PEO 系高分子固体電解質の研究では、イオン半径が大きくなると、キャリアイオンの表面電荷密度が小さくなるためにイオンと高分子鎖の間のイオン-双極子相互作用が小さくなり、それに伴ってキャリアイオンの移動度は大きくなり、導電率も高くなることが報告されている^{2,5)}。また、アルカリ金属塩の格子エネルギーは、カチオン半径の減少と共に増大する傾向にあり、複合体中での塩の解離は、Na 塩の方が解離しやすい傾向にある (Table 6-3)^{5,19)}。さらに、ここではアニオンとポリマーの配位の違い等の因子を考慮する必要も考えられる。そのため、添加する電解質塩種と複合体の導電率の間には系統的な結論を得ることは困難であった。結果としては、前述のように、 LiCF_3SO_3 を使用した場合、最も高い導電性を示す複合体が

得られることがわかった。

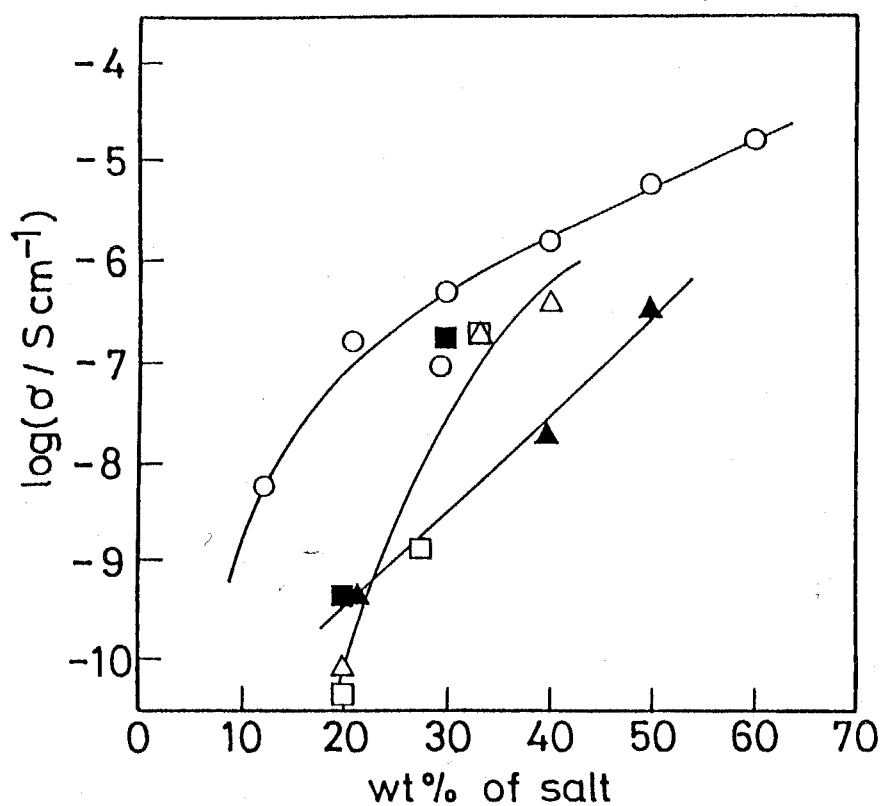


Fig. 6-15 Electrical conductivity (σ) of PPA-alkali metal salt composite film as a function of lithium salt content at 20 °C.

(○) LiCF_3SO_3 ; (△) LiBF_4 ; (□) LiClO_4 ; (▲) NaBF_4 ; (■) NaClO_4 ; wt% of salt = (wt. of salt) / (wt. of PVA + wt. of salt).

Table 6-3 Lattice energy of alkali metal salts¹⁹⁾

Alkali metal salt	LiCF_3SO_3	LiBF_4	LiClO_4	LiBF_4	LiClO_4
Lattice energy / kJ mol^{-1}	≤ 725	699	723	619	648

温度依存性

各種 PPA - アルカリ金属塩複合体の導電率の温度依存性についてアレニウスプロットした結果を Fig. 6-16 に示す。PPA- LiCF₃SO₃ (40 wt%) 複合体においては上に凸の曲線を描いているが、その他の複合体の導電率はいずれも 20~175 °C の広い範囲にわたってほぼアレニウス式に従った温度依存性を示すことがわかった。そして、(6-7) 式のアレニウス式から、PPA - LiBF₄ (33 wt%)、PPA - NaClO₄ (33 wt%) 複合体の見掛けの活性化エネルギー (E_a) を求めたところ、それぞれ 0.69, 0.89 eV となった。この E_a の値は前述の PVA 系及び従来の PEO 系高分子固体電解質^{2,5)}の E_a とほぼ同程度の値である。この結果は、PPA - アルカリ金属塩複合体が高濃度まで電解質塩を溶解し、そのキャリアイオンのホッピングにより比較的高いイオン伝導性を有することを示唆している。

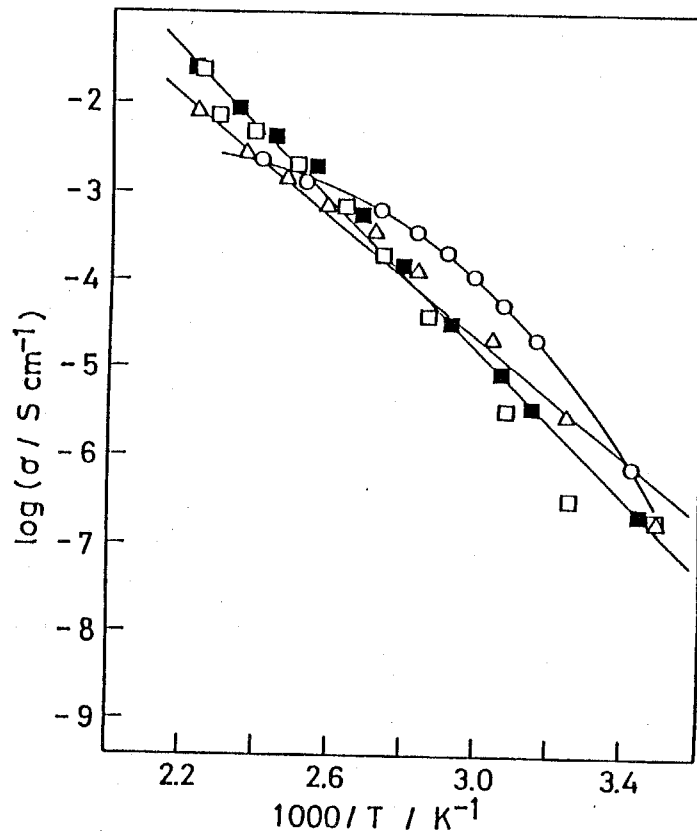


Fig. 6-16 Temperature dependence of the σ value of PPA-alkali metal salt composite film.

(○) PPA-LiCF₃SO₃ (40 wt%); (△) PPA-LiBF₄ (33 wt%);
(□) PPA-LiClO₄ (33 wt%); (■) PPA-NaClO₄ (33 wt%).

また、Fig. 6-16の結果は、試料の加熱-冷却を繰り返しても変化が見られず、ほとんどのPPA-アルカリ金属塩複合体は、約180°C付近まで熱的に安定であることがわかった。(但し、50 wt%以上の高塩濃度のアルカリ金属塩を含有する複合体は、若干可逆性が低くなった。)そして、PPA-LiClO₄(33 wt%)及びPPA-NaClO₄(33 wt%)複合体では175°Cにおいて約 $3.2 \times 10^2 \text{ S cm}^{-1}$ と非常に高い導電性を示した。これは、マトリックスとして用いたPPAの良好な耐熱性¹²⁾に基づく特性であると考えられ、高温条件下での使用を目的とした高分子固体電解質として期待できる結果となった。

b) PPA-アルカリ金属塩複合体の物性

PPAは T_g が非常に高い($T_g = 350^\circ\text{C}$)ポリマーであるが¹²⁾、PVAと同様、多量のアルカリ金属塩を溶解することができ、高塩濃度領域では比較的良好な導電性を示した。そこで、前述のPVA系複合体と同様、X線回折測定及びDSC測定によりこの複合体の物性を検討した。

X線回折測定

Fig. 6-17にPPA及びPPA-リチウム塩複合体のX線回折図を示す。Fig. 6-17(a)からわかるように、PPAフィルムのX線回折図からは、明確な回折ピークは得られず、PPAが非晶質のポリマーであることが確認できた。また、PPA-LiCF₃SO₃(60 wt%)複合体の回折図(Fig. 6-17(b))においても、17~25°付近に小さくブロードなピークが観測されただけであり、LiCF₃SO₃に基づくピークはほとんど得られなかった。このことから、複合体中でLiCF₃SO₃はほぼ完全に解離しているものと考えられる。これに対し、Fig. 6-17(c)ではLiBF₄に由来するピークがかなりはっきりと観察できる(Fig. 6-11(b)参照)。これは、過剰なLiBF₄の添加により、塩が完全には解離せず、析出した状態にあることを示している。

Fig. 6-17(b),(c)の比較から、PPAはLiCF₃SO₃に対して高い溶解性を示すことが明らかとなった。そして、この結果から、LiCF₃SO₃は高塩濃度領域でも十分な解離状態にあり、複合体中でキャリアイオンとして働くことができるため、高い導電

率を示したものと推察される。

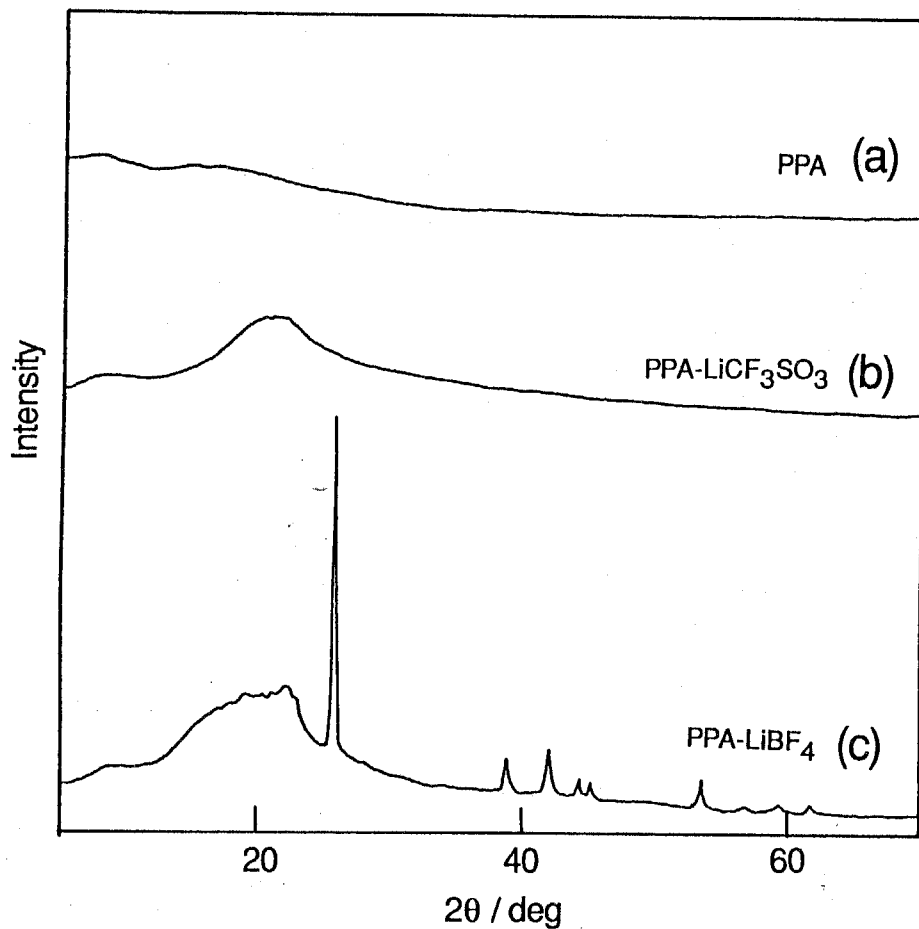


Fig. 6-17 X-ray diffraction patterns of PPA film (a), PPA-LiCF₃SO₃ (60 wt%) composite film (b), and PPA-LiBF₄ (50 wt%) composite film (c).

DSC 測定

Fig. 6-18 に PPA 及び PPA - リチウム塩複合体の DSC 曲線を示す。PPA は、熱重量分析において 420°C 付近から熱分解が観測された。そこで、DSC 測定では 400°C まで昇温-冷却を行なったところ、2nd run において 320°C 付近に小さな吸熱ピークが見られた (Fig. 6-18 (a))。PPA の T_g に関する文献値は 350°C 付近であり¹²⁾、この吸熱ピークはそれより 30°C 程度低い温度で観測されたが、1st run では見られなかったピークであることから、このポリマーの T_g に基づくものであると考えられる。

一方、PPA - リチウム塩複合体は、熱重量分析において、 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 付近から重量減少が見られた。そのため、DSC 測定では 250°C まで昇温-冷却することによって DSC 曲線 (2nd run、Fig. 6-18 (b),(c)) を得た。そして、Fig. 6-18 (b),(c) から、PPA - LiCF_3SO_3 (60 wt%) 複合体では、 $165, 245^{\circ}\text{C}$ 付近に、PPA - LiBF_4 (33 wt%) 複合体では、 $185, 220^{\circ}\text{C}$ 付近に、それぞれ 2 つずつ吸熱ピークが見られることがわかった。この 2 つの吸熱ピークが、それぞれ複合体を形成するポリマーマトリックスの T_g, T_m であるとする、ポリマーの T_g, T_m は大きく減少したことになる。この結果は、多量の塩の添加により、高分子鎖同士の結び付きが弱まり、ポリマーマトリックスの運動性が向上していることを推察させる。また、この T_m の低下から PPA の分解点も低下することが推測される。そのため、前述の複合体の導電率の温度依存性の測定において、高塩濃度のアルカリ金属を含有する複合体は、加熱-冷却の繰り返しに対して安定性が低くなったものと考えられる。

上記の X 線回折測定及び DSC 測定の結果は、PVA - リチウム塩複合体の測定結果と非常に類似したものであることがわかった。これは、PPA - アルカリ金属塩複合体においても、PVA - リチウム塩複合体と同様、塩添加によってイオンキャリア数の増加とポリマーマトリックスの運動性の向上が生じていることを示している。そして、これらの因子が複合体のイオン伝導性の向上に寄与しているものと考えられる。

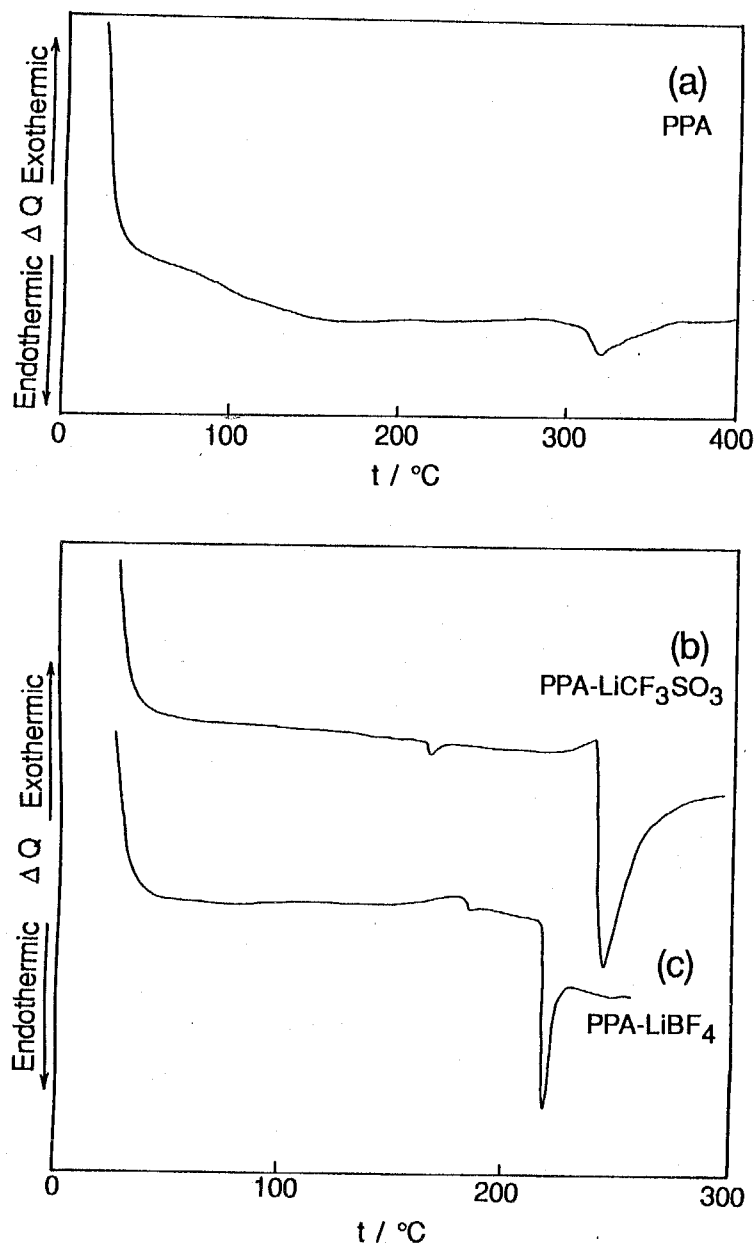


Fig. 6-18 DSC curves of PPA (a), PPA-LiCF₃SO₃ (60 wt%) composite (b), and PPA-LiBF₄ (33 wt%) composite (c) in second run.

Samples used were quenched from 400 ((a)) or 250 °C ((b) and (c)) to ca. -50 °C.

6-3-3 PVA-リチウム塩複合体高分子固体電解質を用いた全固体型 電気二重層キャパシタの作製

6-3-1 及び 6-3-2 の結果を基に、本研究では、多量の電解質塩をマトリックス中に保持し、かつ良好な導電性を有する高塩濃度型 PVA-リチウム塩複合体が電気二重層キャパシタ用高分子固体電解質として最適と判断した。そして、多孔質炭素-粘土複合体電極とこの高分子固体電解質を組み合わせる全固体型電気二重層キャパシタを作製し、その充放電特性の検討を行なった。

a) 充放電特性

6-3-1において調製したPVA-リチウム塩複合体は室温で最大 $1.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (PVA - LiBF_4 (50 wt%)) の導電率を示した。これに対し、5章において湿式系電気二重層キャパシタの作製に使用した電解質溶液の導電率は 2.5 mol l^{-1} KCl 水溶液で 0.25 S cm^{-1} 、有機溶媒系電解質溶液で $2 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった(25 °C Table 5-2 参照)。この導電率の差は、実際に全固体型電気二重層キャパシタを作製し、充放電試験を行なう際に、セルの内部抵抗を増加させる原因となる。また、固体電解質は一般に溶液電解質に比べてキャリアイオンの移動度が小さく^{7,8)}、大電流条件下における充放電試験ではイオンの移動が律速となることが考えられる。そこで本章で作製した試験セルの充放電試験は、

i) 室温以下での測定は低定電流 ($< 20 \mu\text{A}$)、

ii) 高温条件下での測定はそれよりやや高い定電流 ($50 \mu\text{A}$)

等のセルの内部抵抗による IR 損を低減した設定条件にて行ない、充放電特性を検討した。

Fig. 6-19 (a) に PVA - LiCF_3SO_3 (60 wt%) 高分子固体電解質を用いて作製したセルの充放電曲線を示す。充放電サイクル試験は 50°C 、 $50 \mu\text{A}$ 定電流 (電流密度 $64 \mu\text{Acm}^{-2}$) にて行ない、充電電圧は 1.0 V まで、放電電圧は 0.01 V まで、放電-充電の切り替え休止時間は 10 min に設定した。尚、充電終了電圧は電解質の分解等の起こらない電位範囲を繰り返しサイクル特性の結果から求め、 1.0 V に

設定した。また、比較のため、1 mol l⁻¹ LiClO₄ の γ -ブチロラクトン溶液を電解質溶液に使用して作製した湿式系キャパシタの充放電曲線を Fig. 6-19 (b) に示す。このセルの充放電試験は 25 °C、0.5 mA 定電流、2.0 V (充電) - 0.2 V (放電) の電位範囲内にて行なった (休止時間 0 min)。

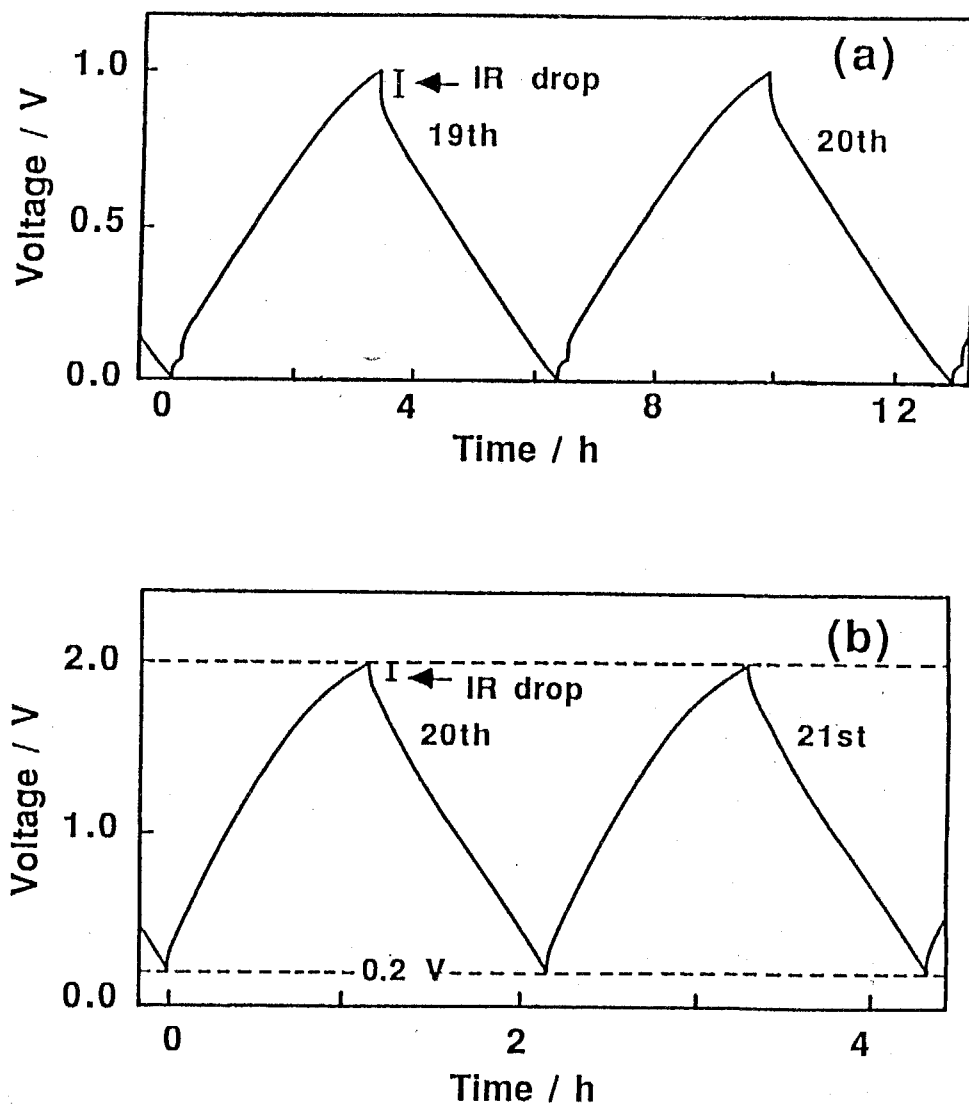


Fig. 6-19 Charge/discharge profile of electric double-layer capacitor.
 (a) electrolyte = PPA-LiCF₃SO₃ (lithium salt = 60 wt%)
 polymer solid electrolyte at 50 °C, electric current = 50 μ A;
 (b) electrolyte = γ -butyrolactone solution of LiClO₄ (1.0 M) at
 25 °C, electric current = 0.5 mA.

Fig. 6-19 の結果から、これら 2 つのセルは、温度、設定電圧・電流等の設定諸条件が異なるものの、非常に良く似た充放電挙動を示していることがわかる。そして、上記の設定条件における充放電試験では、いずれのセルも充放電電流効率は 90% 以上で、50 サイクル以上安定した充放電曲線が得られた。これらの結果は、PVA - LiCF₃SO₃ 複合体が電気二重層キャパシタ用の電解質として良好な特性を有しており、ここで作製した全固体型セルが、湿式系キャパシタと同様な無極性の電気二重層キャパシタとして機能することを示している。

そこで、5 章の湿式系キャパシタの場合と同様に、Fig. 6-19 (a) の放電曲線の直線部分 (0.7~0.2 V) の傾きからこのセルの電気二重層容量を求めたところ、約 2.7 F/(cm³ of the cell) となった。この値は、5 章で作製した湿式系キャパシタの電気二重層容量 (2.2~3.2 F/(cm³ of the cell)) とほぼ同程度であり、かなり大容量の蓄電が可能であることがわかった。これは、PVA - LiCF₃SO₃ 高分子固体電解質が、電解質溶液と同じように炭素-粘土複合体電極の微細孔内部まで充分浸透し、電極表面が電気二重層形成に効率良く活用されていることを示している。

前述のように、PVA - リチウム塩複合体の直流特性の結果からは、この複合体は Li⁺ が主なキャリアイオンとして働くイオン伝導体であると結論した (Fig. 6-6)。これに対し、ここで作製したキャパシタの充放電試験では、Fig. 6-19 (a), (b) の充放電挙動がほとんど同じであることから、PVA - LiCF₃SO₃ 複合体は、Li⁺ と CF₃SO₃⁻ の両方とも移動するバイイオン伝導性の高分子固体電解質であること、そして、Li⁺ 及び CF₃SO₃⁻ は電解質中を移動して、それぞれ負極、正極上で電気二重層を形成すること、が示唆される。これらの結果は、Li⁺ と CF₃SO₃⁻ の移動度にかかなりの差がある (すなわち、カチオンの輸率が大きいイオン伝導体である) ことを示している。そのため、PVA - リチウム塩複合体の高電流密度での直流特性は複合体中の Li⁺ の移動性によってほぼ決まるのに対して、Fig. 6-19 (a) のようなかなり低い電流密度での充放電試験では、Li⁺ と CF₃SO₃⁻ の両方の移動挙動が観測できたものと考えられる。

尚、Fig. 6-19 (a) のセルは、50 °C において、設定電流 25~100 μA の範囲 (電流密度 30~130 μAcm²) でほぼ一定な電気二重層容量を保持することがわかった。しかし、それ以上高い電流密度における充放電試験では、徐々に容量の減少が見

られた。これは、高電流密度の場合、上述のように電解質中のイオン(主にアニオン)の移動が律速になるためと考えられる。

次に、PVA - LiClO₄ (50 wt%) 複合体及び PVA - LiBF₄ (50 wt%) 複合体を高分子固体電解質として用いて全固体型セルを作製し、充放電試験を行なったところ、いずれも Fig. 6-19 (a) とほぼ同じ充放電曲線が得られた。Table 6-4 に各セルの充放電特性をまとめて示す。いずれのキャパシタも電流効率 90% 以上で 50 サイクル以上安定な充放電が可能であった。

Table 6-4 Characteristics of the solid state electric double layer capacitor^{a)}.

No.	Polymer solid electrolyte (wt : wt)	Discharge capacity / mA h	Internal electrical resistance / Ω	Capacitance per unit cell volume / F cm ⁻³	Current efficiency / %
1	PVA-LiCF ₃ SO ₃ (1 : 1.5)	0.16	500	2.7	90
2	PVA-LiClO ₄ (1 : 1)	0.16	1100	2.7	92
3	PVA-LiBF ₄ (1 : 1)	0.10	4700	2.3	90

a) Capacitor was charged to 1.0 V and discharged to 0.01 V at 50 mA constant electric current (at 50 °C) and the capacitance was obtained with a capacitor with an inner volume of 0.26 cm³.

大容量の電気二重層キャパシタの作製では、その充放電過程において、多量のカチオン及びアニオンの移動を伴う。そのため、PVA-リチウム塩複合体がいずれも 50 wt% 以上の高濃度のリチウム塩を溶解し、多量のキャリアイオンを含んでいることは、この電気二重層キャパシタの重要な要素であると考えられる。また、Table 6-4 から明らかなように、各セルの電気二重層容量はほぼ同程度の値となり、リチウム塩種にはあまり依存しなかった。このことから、PVA-リチウム塩複合体は、いずれも電気二重層キャパシタの電解質として有効なバイイオン伝導性を有する高分子固体電解質であることがわかった。しかし、各セルの内部抵抗を比べた場合、PVA-リチウム塩複合体の導電率測定では最も高い導電率を示した PVA-LiBF₄ 複合体を使用したセルの内部抵抗が最も高くなった。この理由については、本研究では明らかにできなかった。おそらく、リチウム塩種の違いはキャリアイオンの輸率及びアニオンの移動度に影響し、Table 6-4 の充放電試験条件が PVA-LiBF₄ 複合体に対して最適でないことに起因しているものと思われる。

b) 温度特性

Fig. 6-20 に各セルの電気二重層容量の温度依存性を示す。ここで、50, 70 °C の測定は 50 μ A 定電流にて、17, 27 °C での測定は 20 μ A 定電流にて充放電試験を行なった結果から算出した。Fig. 6-20 に示すように、各セルの電気二重層容量は温度上昇と共にゆるやかな増加傾向にある。しかし、その温度依存性はそれほど大きくはなく、測定温度範囲 (17~70 °C) で 20% 以下の変化にとどまっており、比較的安定な温度特性を示すことがわかった。同様な温度依存性は湿式系キャパシタにおいても観察されている (Fig. 5-12 参照)。尚、電気二重層容量の温度依存性は電解質中のアニオン種の違いにはほとんど依存しなかった。

次に、各セルの内部抵抗の温度依存性を Fig. 6-21 に示す。尚、内部抵抗は 5 章の湿式系キャパシタの場合と同様、充放電曲線の IR 損より算出した。Fig. 6-21 からわかるように、各セルの内部抵抗の温度依存性はほぼアレニウス型の式に従っている。

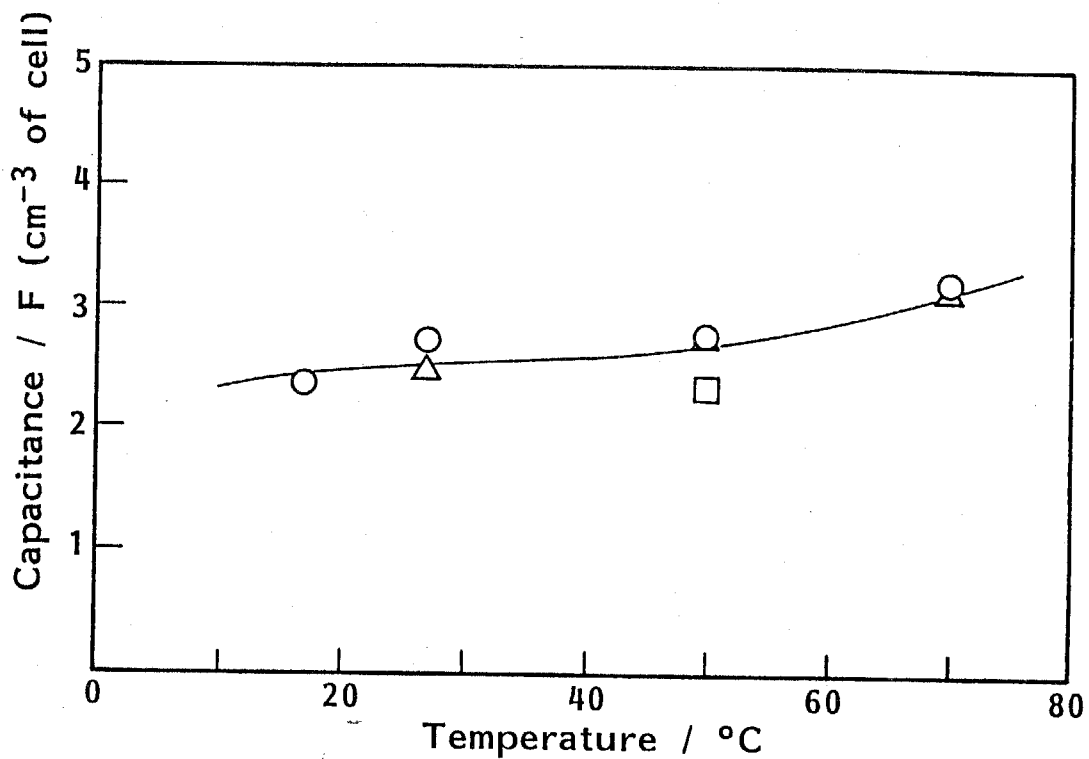


Fig. 6-20 Dependence of electrostatic capacitance on temperature.
 (○) PVA-LiCF₃SO₃ (60 wt%); (□) PVA-LiBF₄ (50 wt%);
 (△) PVA-LiClO₄ (50 wt%) polymer electrolyte.

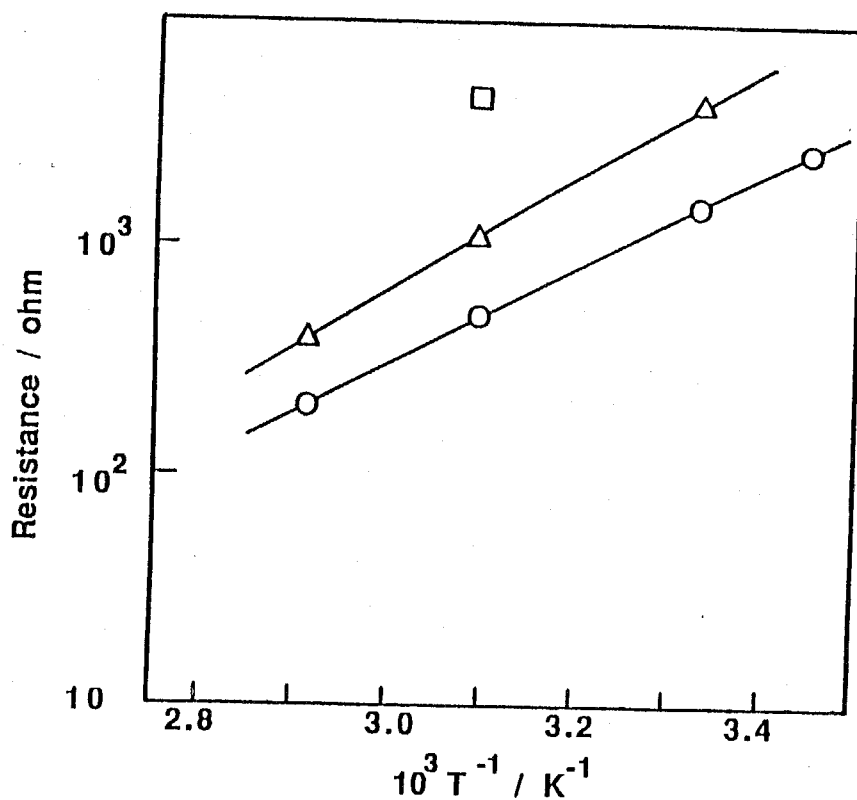


Fig. 6-21 Temperature dependence of internal electrical resistance.
 (○) PVA-LiCF₃SO₃ (60 wt%); (□) PVA-LiBF₄ (50 wt%);
 (△) PVA-LiClO₄ (50 wt%) polymer electrolyte.

$$r = r_0 \exp(E_a / RT) \quad (6-8)$$

(E_a : 活性化エネルギー、 R : 気体定数、 T : 絶対温度)

そこで、(6-8)式を用いて、各セルの見掛けの活性化エネルギー (E_a) を求めた。Table 6-5 にはその結果に加え、比較のため、前述のPVA-リチウム塩複合体の導電率の温度依存性より算出した E_a 値をまとめて示した。Table 6-5 から、各セルの内部抵抗より求めた E_a 値は、それぞれ相当する PVA-リチウム塩複合体の E_a 値とかなり近い値にあることがわかる。これは、セル中の高分子固体電解質の抵抗がセルの内部抵抗の主因子であることを示している。本節において作製したセルの内部抵抗は、5章の湿式系キャパシタと比べると1桁以上高い値にとどまったが、今後、固体電解質をさらに薄膜化する等の手段により、セルの内部抵抗は低減化できるものと思われる。

Table 6-5 Apparent Activation energy (E_a) for the internal resistance of the solid state capacitor and PVA-lithium salt polymer solid electrolyte film.

	Run	Composition of polymer electrolyte	E_a a) /eV
Capacitor	1	PVA-LiCF ₃ SO ₃ (60 wt%)	0.43
	2	PVA-LiClO ₄ (50 wt%)	0.51
	3	PVA-LiBF ₄ (50 wt%)	—
Polymer electrolyte film	4	PVA-LiCF ₃ SO ₃ (60 wt%)	0.76
	5	PVA-LiClO ₄ (50 wt%)	0.99
	6	PVA-LiBF ₄ (50 wt%)	0.58

a) E_a value was calculated for a temperature range of 15 - 70 °C (Run 1 - 3), -20 - 80 °C (Run 4, 5), and -20 - 25 °C (Run 6).

6-4 結言

本章では、5章において報告した電気二重層キャパシタの研究を発展させ、このキャパシタに高分子固体電解質を導入し、液漏れの心配のない全固体型電気二重層キャパシタの作製を行なった。そして、高分子固体電解質として、極性のアルコール酸素やカルボニル酸素を有し、相溶性、塗膜性等に優れながら、高い T_g を有するためこれまで研究の対象となりにくかったPVA及びPPAに着目し、これらをポリマーマトリックスとして用いた新しい高塩濃度型高分子固体電解質の調製を行なった。

その結果、PVAは従来の高分子固体電解質のポリマーマトリックスに比べてリチウム塩を非常に高濃度まで均質に溶解し、良好なイオン伝導性を示すことがわかった。そして、得られた複合体フィルムは高塩濃度領域において、室温で最高 $1.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の高い導電率を示した。一方、PPA-アルカリ金属塩複合体も非常に高い塩濃度まで電解質塩を均質に取り込み、室温で最高 $1.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ と比較的良好な導電性を示した。また、PPAは非常に耐熱性に優れたポリマーであるため、得られた複合体も良好な熱安定性を示し、 175°C で $3.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の高い導電性を示すことがわかった。

このように、ポリマーマトリックスの T_g にあまりとらわれすぎない新規の高分子固体電解質の調製は、高分子イオン伝導体の研究において新しい指針を与えるものと考えられる。今後は、上記の2つのタイプの高分子イオン伝導体の輸率や移動度の測定及び固体NMR測定等により、ポリマー中のイオンの存在状態や移動過程等の詳細をさらに明らかにすることにより、上記イオン伝導体の実用的応用や、他のポリマーマトリックスを使用した新規高分子固体電解質の調製への展開が期待される。

そして、上記の高分子固体電解質のうち、最も良好な導電性を示した高塩濃度型PVA-リチウム塩高分子固体電解質と、2章において調製した多孔質炭素-粘土複合焼結体電極を組み合わせることにより、全固体型の電気二重層キャパシタを作製した。そして、得られたキャパシタは、電解質溶液を使用した湿式系キャパシタと同程度の電気二重層容量を有し、良好な充放電特性を示すことがわかつ

た。このキャパシタは、今後、セル設計や充放電条件の最適化及び長期安定性等に対して、さらに詳しい検討を行なうことにより、液漏れの心配のないメモリーバックアップ電源としての実用化が期待される。

6章 References

- 1) 大野 弘幸, 土田 英俊, 高分子, **36**, 790 (1987).
- 2) 高分子学会・高分子錯体研究会編, "電子機能(高分子錯体3)", 学会出版センター (1990).
- 3) 土田 英俊, 化学, **38**, 418 (1983).
- 4) 小野 勝道, 高分子, **34**, 766 (1985).
- 5) 緒方 直哉編, "導電性高分子", 講談社 (1990).
- 6) 松山 允之, 電子技術, **20**, 80 (1978).
- 7) J. E. Oxley, *Proc. Power Sources Conf.*, **24**, 20 (1970).
- 8) 関戸 聡, 早川 茂, 表面, **16**, 707 (1978).
- 9) 高分子学会編, "高分子データ・ハンドブック", 培風館 (1986).
- 10) 王 樸, 大野 弘幸, 第30回高分子学会年次大会, II-8-23 (1990); 日本化学会第61回春季年会, 4C211 (1991).
- 11) W. Weppner, W. Welzel, R. Kniep, and A. Rabenau, *Angew. Chem.*, **98**, 1105 (1986).
- 12) 若松 憲, *Pertotech*, **11**, 422 (1988); 毛海 吉太郎, *プラスチックス*, **37**, 84 (1986).
- 13) M. Watanabe, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, H. Kata, T. Kobayashi, and Z. Ohtaki, *Macromolecules*, **17**, 2902 (1984).
- 14) M. Watanabe, M. Togo, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi, and Z. Ohtaki, *Macromolecules*, **17**, 2908 (1984).
- 15) M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi, and Z. Ohtaki, *J. Appl. Phys.*, **57**, 123 (1985).
- 16) F. Bonino, S. Pantaloni, S. Passerini, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1961 (1988).
- 17) Z. Ogumi, Y. Uchimoto, and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 625 (1989).
- 18) P. R. Sorensen, and T. Jacobsen, *Electrochim. Acta*, **27**, 1671 (1982).
- 19) D. F. Shriver, B. L. Papke, M. A. Ratner, R. Dupon, T. Wong, and M. Brodwin,

Solid State Ionics, **5**, 83 (1981).

20) E. Tsuchida, H. Ohno, and K. Tsunemi, *Electrochim. Acta*, **28**, 591 (1983).

21) K. Tsunemi, H. Ohno, and E. Tsuchida, *Electrochim. Acta*, **28**, 833 (1983).

22) 桜田 一郎, 温田 恭彦, 高分子化学, **12**, 483 (1955).

第7章 総括

電極材料は、電解反応や電池特性を規制・最適化するうえで最も重要な因子の一つである。例えば、電解合成反応において実用的レベルまで電解槽を大きくするためには、電極の大きさや形状の考慮が必要であり、反応速度を増大させるためには、電極表面積をできるだけ大きくするような設計が必要となる。また、電極表面の活性や電極-電解質界面近傍での反応物質の移動性は反応効率に大きく影響する。これらはいずれも電極材料の構造やその素材の特性に大きく依存する。多種多様な電解合成反応、新型電池等の研究が盛んに進められている現在、それぞれの目的に応じた電極材料の開発・選定が今後さらに重要となるものと考えられる。

本研究では、多孔質炭素粉とその成型保持剤として従来ほとんど報告例のない粘土鉱物に着目し、新しいタイプの多孔質導電性炭素複合材料の開発とその電極材料への応用を中心に研究を行なった。さらに、導電性複合材料の開発の一環として、新規の高塩濃度型高分子固体電解質の調製を加えて行ない、上記複合体電極と組み合わせることにより、新規のデバイス開発についても検討した。

第1章では、炭素-高分子化合物複合材料、炭素-セラミックス複合材料及び電気化学の分野における炭素材料に関するこれまでの研究の概要を述べた。

第2章では、導電性に優れた種々の多孔質炭素粉 (carbon black) の成型保持材として2種類の粘土鉱物を用い、これらを混合・焼成することにより種々の多孔質炭素-粘土複合焼結体を調製した。そして、65%以上の水溶液保持能力を有する高多孔質で、比表面積も $243 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と非常に大きいにもかかわらず、市販の多孔質炭素材料と比べて同程度以上の機械的強度を有する複合材料が得られた。さらに、複合体の気体透過性の測定から、炭素-粘土複合焼結体の多孔質構造に対して簡単なモデルを使った解釈を行なった。また、熱重量分析の結果、複合体中の carbon black は、粘土鉱物との複合化によって原料に比べて耐空気酸化性が向上しており、いずれも高温条件下 ($\sim 500^\circ\text{C}$) で良好な熱安定性を示すことがわかった。

各種炭素-粘土複合焼結体の電気伝導度の測定では、複合体中の炭素含有率の比較的低い領域から急激な導電性の向上が見られ、carbon black の種類や含有率を

変えることにより、 $10^{-10} \sim 10^{02} \text{ S cm}^{-1}$ の広い範囲にわたる電気伝導度を有する材料が容易に得られることがわかった。

第3章では、各種炭素-粘土複合焼結体の電気伝導度の測定結果に、Scarisbrickの導電機構モデルを適用し、各複合体の電子伝達挙動を明らかにすることを試みた。そして、Scarisbrickの導電機構モデルとの定性的な一致から、得られた炭素-粘土複合焼結体中の電子伝達経路としては、carbon black粒子同士の粒子間接触から生じる導電性鎖が主であることを明らかにした。

さらに、carbon black粒子の分散状態及びcarbon blackの体積分率の補正という2点の事項を考慮してScarisbrickのモデルに修正を加えるために、2つのパラメーター(α , β)を導入し、各複合体それぞれの導電性挙動に適合する理論式を導くことができることを明らかにした。

第4章では、炭素-粘土複合焼結体を正極材料として用いた亜鉛-ヨウ素二次電池及び亜鉛-酸素電池を作製し、その電池特性について検討を行なった。

亜鉛-ヨウ素二次電池の作製では、セパレーターに陽イオン交換膜を導入することにより、電流効率がほぼ100%で良好な充放電サイクル特性を示す二次電池が得られた。この電池は、エネルギー効率 $> 80\%$ 、 ZnI_2 利用率 $> 75\%$ で、従来のヨウ素-ポリマー付加体や市販の多孔質炭素材料を正極材として用いた同タイプの電池と比べて、同程度以上の充放電特性を示した。また、炭素-粘土複合体電極は比表面積が非常に大きいため、得られた電池は比較的高い電流密度でも良好な充放電特性を示すことがわかった。

亜鉛-酸素電池の作製においては、炭素-粘土複合焼結体は、Pt, Pd等の触媒担持処理を特には行なっていないにもかかわらず、正極材料として高い活性を示し、比較的高い電流密度で安定した放電特性を示した。また、酸素導入圧の調節で、正極での反応と電解液の漏出防止を同時にコントロールできることがわかった。

上記の結果から、炭素-粘土複合焼結体は小型電池用電極やガス拡散型電極等の実用電極材料として有効であることが示唆された。

第5章では、炭素-粘土複合焼結体を分極性電極材料として用いた電気二重層キャパシタ及び正極材料として使用したりチウム二次電池を作製し、その充放電

特性について検討を行なった。

電気二重層キャパシタの作製では、炭素-粘土複合焼結体を一对の分極性電極として用い、小型で大容量 ($\sim 3.4 \text{ F / (cm}^3 \text{ of the cell)}$) のキャパシタが得られることがわかった。このキャパシタは、種々の電解質溶液の使用に対していずれも高い電気二重層容量を示し、充放電サイクル特性、電流効率共に良好であった。これは、炭素-粘土複合焼結体が、水溶液系及び各種有機溶媒系電解液に対して優れた親和性を示すことに起因するものと結論した。また、同様な結果は、サイクリックボルタンメトリーの測定からも確認することができた。

炭素-粘土複合焼結体を正極材として使用したリチウム二次電池は、従来のカーボン-リチウム二次電池と比べ、大容量 ($\sim 110 \text{ mA h cm}^{-3}$) の充放電が可能であった。そして、サイクリックボルタンメトリーの測定から、この電池の充放電反応は電極中の carbon black への Li^+ 及びアニオンの doping-脱doping によって進行していることがわかった。

上記の研究では、近い将来の実用化を目指した小型メモリーバックアップ電源の開発において有望な結果が得られたもの考えられる。特に、ここで作製した電気二重層キャパシタは、容量の点では市販品を上回る値を示し、安定性や温度特性も良好なことから、今後は実際の使用を考慮した細かな検討により実用化に到ることが期待される。

第6章では、5章で検討した電気二重層キャパシタの電解質に高分子固体電解質を導入し、液漏れのない新規の全固体型電気二重層キャパシタの作製について検討した。さらに、この章では、キャパシタの高分子固体電解質として、ポリビニルアルコール (PVA) 及びポリパラバン酸 (PPA) をポリマーマトリックスとして用いた新規の高塩濃度型高分子固体電解質の調製と物性について加えて検討を行なった。

PVA は従来の高分子固体電解質に用いられてきたポリマーマトリックスと比べてリチウム塩を非常に高濃度まで均質に溶解することによって、良好なイオン伝導性を示すことがわかった。そして、得られた複合体フィルムは高塩濃度領域において、室温で最高 $1.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の高い導電率を示した。一方、PPA-アルカリ金属塩複合体も非常に高い塩濃度まで電解質塩を均質に取り込み、室温で最高

$1.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ と比較的良好な導電性を示した。また、PPA は非常に耐熱性に優れたポリマーであるため、得られた複合体も良好な熱安定性を示し、 $175 \text{ }^\circ\text{C}$ で $3.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の高い導電性を示すことがわかった。そして、X 線回折測定、DSC 測定の結果から、上記 2 種類の高分子固体電解質におけるイオン伝導性の発現は、多量の塩の添加によるイオンキャリア数の増大と塩の添加に伴うポリマーの運動性の向上に起因するものと解釈した。

PVA 及び PPA は、ポリマー中にそれぞれ極性のアルコール酸素、カルボニル酸素を有し、相溶性、塗膜性等に優れながら、高い T_g を有するために、これまで高分子固体電解質のポリマーマトリックスとしては研究対象となりにくかった。しかしながら、これらのポリマーは、上述のように、高濃度のキャリアイオンを保持することによって良好なイオン伝導性を示すことが明らかとなった。このように、ポリマーマトリックスの T_g にあまりとらわれすぎない新規の高分子固体電解質の調製と応用は、高分子イオン伝導体の研究において新しい方向性を与え、今後、より実用的な応用と新たな高分子固体電解質の開発の両面における展開が期待される。

そして、多孔質炭素-粘土複合焼結体電極と、上記の高分子固体電解質の中で高い導電性を示した高塩濃度型 PVA-リチウム塩高分子固体電解質を組み合わせることにより、新規の全固体型電気二重層キャパシタを作製した。得られたキャパシタは、電解質溶液を使用した湿式系キャパシタと同程度の電気二重層容量を有し、良好な充放電特性を示すことがわかった。この結果は、PVA-リチウム塩高分子固体電解質が高濃度のイオンキャリアを保持するイオン伝導体で、炭素-粘土複合焼結体と良好な親和性を示すためと結論付けた。

本研究で得られた多孔質炭素-粘土複合焼結体及び高塩濃度型高分子固体電解質は、それぞれ、系が簡単な割にはこれまで報告例がほとんどない新しいタイプの導電性複合材料であり、それぞれの素材の特性を生かすことによって良好な特性を示すことが明らかになった。上記の複合材料の調製及び諸物性の検討結果は、今後の導電性複合材料の開発・研究に対して新たな指針を与えるものと考えられる。

また、本研究では、上記複合材料を主に電池、小型デバイス用素材として着目

し、検討を進めた。しかし、現在、導電性材料の研究はさまざまな分野において注目され、活発な研究が幅広く進められている。上記の導電性複合材料についても、本研究で得られた知見を基に、今後新しい分野における応用・発展が期待される。

おわりに

前述のように、導電性材料がさまざまな分野で注目を集めており、近年益々その重要性が増しつつあることは、本研究を進めるにあたっての印象として強く与えられた。ここで重要なことは、個々の研究において、それぞれの目的に適合した導電性材料の設計・開発が必要である、という点である。本研究でも、素材の特性を生かした材料の調製・応用を目指して研究を進めた。しかし、一方で導電性材料の応用分野はさらに多様化する傾向にあり、それに伴ってそれぞれの目的に適合する材料も益々多種多様なものが開発されている。筆者も今後、導電性材料の研究を進めていくにあたり、少し異なった視点から本研究をもう一度見直し、新たな材料開発への展開を考えていきたいと思う。

本研究に関する論文

第2章及び第3章

- 1) Porous, Chemically Stable, Electrically Conducting Composites Prepared by Sintering Mixtures of Carbon and Clay
Takaki Kanbara, Takakazu Yamamoto, Hiroyuki Ikawa, Tomohiko Tagawa, and Hisao Imai, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 1195-1197 (1987).
- 2) Preparation and Characterization of Porous and Electrically Conducting Carbon-Clay Composites
Takaki Kanbara, Takakazu Yamamoto, Hiroyuki Ikawa, Tomohiko Tagawa, and Hisao Imai, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1552-1558 (1989).

第4章

- 3) Porous and Electrically Conducting Clay-Carbon Composite as Positive Electrodes of Zinc-Oxygen Primary Cells and Zinc-Iodine Secondary Cells
Takakazu Yamamoto, and Takaki Kanbara, *Inorg. Chim. Acta*, **142**, 191-193 (1988).

第5章

- 4) Porous and Electrically Conducting Clay-Carbon Composite as Electrode of Electric Double-Layer Capacitor
Takaki Kanbara, Takakazu Yamamoto, Koichi Tokuda, and Koichi Aoki, *Chem. Lett.*, **1987**, 2173-2176.
- 5) Porous and Electrically Conducting Clay-Carbon Composite as Positive Electrodes of Lithium Secondary Cells
Takaki Kanbara, and Takakazu Yamamoto, *Denki Kagaku*, **57**, 91-92 (1989).
- 6) Electric Double-Layer Capacitors Using Porous and Electrically Conducting Clay-Carbon Composites as Electrodes
Takaki Kanbara, Keiichiro Nishimura, Takakazu Yamamoto, and Koichi Tokuda, *J. Power Sources*, **32**, 165-174 (1990).

第 6 章

7) New Lithium Salt Ionic Conductor Using Poly(vinyl alcohol) Matrix

Takaki Kanbara, Minoru Inami, Takakazu Yamamoto, Atsushi Nishikata, Toru Tsuru, Masayoshi Watanabe, and Naoya Ogata, *Chem. Lett.*, 1989, 1913-1916.

8) Preparation of a Thermally Stable Polymer Solid Electrolyte Using Poly(parabanic acid) Matrix

Takaki Kanbara, Minoru Inami, Takakazu Yamamoto, Atsushi Nishikata, and Toru Tsuru, *Chem Lett.*, 1990, 2263-2266.

9) New Solid State Electric Double-Layer Capacitor Using Poly(vinyl alcohol)-based Polymer

Takaki Kanbara, Minoru Inami, and Takakazu Yamamoto, *J. Power Sources*, **36**, 87-93 (1991).

その他の論文

- 1) Selective Sorption of D- and L-Tryptophan by Chitosan and Its N-acylated Derivatives
Toshihiro Seo, Takaki Kanbara, and Toshiro Iijima, *Sen-I Gakkaishi*, **42**, T-123-125 (1986).
- 2) Sorption of Methyl Orange by Chitosan Gels Having Hydrophobic Groups
Toshihiro Seo, Takaki Kanbara, and Toshiro Iijima, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1443-1451 (1988).
- 3) Interaction of Dyes with Chitosan Derivatives
Toshihiro Seo, Shigeki Hagura, Takaki Kanbara, and Toshiro Iijima, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3011-3027 (1989).
- 4) The Selective Sorption of D, L-Amino Acids by Chemically Modified Chitosan Gels and Its Application to Liquid Chromatography
Toshihiro Seo, Yoke Ai Gan, Takaki Kanbara, and Toshiro Iijima, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 997-1009 (1989).
- 5) Preparation and Properties of Poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl)
Takakazu Yamamoto, Zhen-hua Zhou, Takaki Kanbara, and Tsukasa Maruyama, *Chem. Lett.*, 1990, 223-224.
- 6) New Method for the Preparation of Poly(2,5-thienylene), Poly(p-phenylene), and Related Polymer
Takakazu Yamamoto, Atsushi Morita, Tsukasa Maruyama, Zhen-hua zhou, Takaki Kanbara, and Kenichi Sanechika, *Polymer J.*, **22**, 187-190 (1990).
- 7) Oriented Thin Crystalline Films of Poly(1,4-phenylene)
Takakazu Yamamoto, Takaki Kanbara, and Chiaki Mori, *Chem. Lett.*, 1990, 1211-1214.

- 8) Reversible Doping and Undoping Behavior of Poly(2,5-thienylene) Studied by X-Ray Diffractometry
Takakazu Yamamoto, Atsushi Morita, and Takaki Kanbara, *Chem. Lett.*, 1990, 2007-2008.
- 9) Oriented Crystalline Film of Poly(2,5-thienylene) Formed by Vacuum Deposition and its Crystal Structure. Comparison with a Similarly Oriented Crystalline Film of Poly(1,4-phenylene).
Takakazu Yamamoto, Takaki Kanbara, and Chiaki Mori, *Synthetic Metals*, **38**, 399-402 (1990).
- 10) Preparation of Electrically conducting Indium-Tin Oxide Thin Films by Heat Treatment of Mixed-Metal Hydroxide Dispersion Containing Polymer Binder
Takaki Kanbara, Masayuki Nagasaka, and Takakazu Yamamoto, *Chem. Mater.*, **2**, 643-645 (1990).
- 11) Formation of a New Structure of Iodine-Doped Poly(2,5-thienylene) and Reversible Doping and Undoping Behavior of Poly(2,5-thienylene) Studied by X-ray diffractometry
Takakazu Yamamoto, Atsushi Morita, Takaki Kanbara, and Shintaro Sasaki, *Synthetic Metals*, **39**, 269-273 (1990).
- 12) New Method Using Nickel(0) Complex for Preparation of Poly(p-phenylene), Poly(2,5-thienylene) and Related π -Conjugated Polymer
Takakazu Yamamoto, Tsukasa Maruyama, Zhen-hua Zhou, Yuichi Miyazaki, Takaki Kanbara, and Kenichi Sanechika, *Synthetic Metals*, **41-43**, 345-348 (1991).
- 13) Electrical and Optical Properties of Poly(2,5-pyridinediyl) and Poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl) Prepared by Dehalogenation Polycondensation Using Zero-valent Nickel-complexes
Takakazu Yamamoto, Tsukasa Maruyama, Zhen-hua Zhou, Takayori Ito, Takaki Kanbara, and Kenji Kubota, *Synthetic Metals*, **41-43**, 1587-1591 (1991).

- 14) Orientation of Linear π -Conjugated Poly(2,2'-bipyridine-5,5'-diyl), Poly(2,5-thienylene) and Poly(pyridine-2,5-diyl) on Substrates
Takakazu Yamamoto, Chiaki Mori, Hiroshi Wakayama, Zhen-hua Zhou, Tsukasa Maruyama, Rokuro Ohki, and Takaki Kanbara, *Chem. Lett.*, 1991 1483-1486.
- 15) Unique Optical and Electrochemical Properties of π -Conjugated Electrically Conducting Copolymers Consisting of Electron-withdrawing Pyridine Units and Electron-donating Thiophene Units
Zhen-hua Zhou, Tsukasa Maruyama, Takaki Kanbara, Tomiki Ikeda, Kunihiro Ichimura, Takakazu Yamamoto, and Koichi Tokuda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1210-1212.
- 16) Preparation and Properties of Poly(quinolinediyl)s and Poly(isoquinoline-1,4-diyl) with New π -Conjugation Systems
Takaki Kanbara, Nobuo Saito, Takakazu Yamamoto, and Kenji Kubota, *Macromolecules*, in press.
- 17) ピロール-メチレン型 導電性高分子
神原 貴樹, 相原 雄一, 山本 隆一, 高分子加工, **40**, 418-423 (1991).
- 18) 電解重合
神原 貴樹, 山本 隆一, "高分子機能材料シリーズ第2巻 (高分子の合成と反応 (II))", 高分子学会編, 共立出版, 393-406 (分担) (1991).
- 19) 電子伝導 (導電) 材料
神原 貴樹, 小坂田 耕太郎, 山本 隆一, "実験化学講座第29巻 (高分子材料)", (分担) .

謝辞

本研究を進めるにあたり、常に御指導、御教授頂きました東京工業大学資源化学研究所 山本 隆一教授に心から感謝致します。また、有益な御助言を頂きました 早稲田大学理工学部 山本 明夫教授、東京工業大学資源化学研究所 小坂田 耕太郎助教授、北海道大学触媒研究所 小沢 文幸助教授に深く感謝致します。

複合焼結体の調製にあたり、快く粘土鉱物を提供して下さり、適切な御助言を頂きました東京工業大学工学部無機材料工学科 井川 博行助教授に感謝致します。試料の BET 比表面積測定にあたり、装置の使用を快諾して下さり、適切な御指導を頂きました東京工業大学工業材料研究所 今井 久雄教授、名古屋大学工学部 田川 智彦助教授に感謝致します。試料の X 線回折測定にあたり、装置の使用を快諾して下さいました東京工業大学資源化学研究所 森川 豊助教授に感謝致します。試料の DSC 測定にあたり、装置の使用を快諾して下さいました東京工業大学資源化学研究所 土肥 義治助教授に感謝致します。試料の電気化学的な測定を行なうにあたり、適切な御指導、御助言を頂きました東京工業大学電子化学専攻 徳田 耕一教授に感謝致します。試料の複素交流測定を行なうにあたり、装置の使用を快諾して下さいました東京工業大学工学部金属工学科 水流 徹教授、西方 篤助手、上智大学理工学部化学科 緒方 直哉教授、渡辺 正義助手に感謝致します。

元素分析測定を行なって頂いた東京工業大学資源化学研究所 田中 正子助手、斉藤 豊治氏に感謝致します。NMR 測定を行なって頂き、また多方面にわたる御助言、御協力を頂きました東京工業大学資源化学研究所 中村 義之助手に感謝致します。

本研究における第 5 章及び第 6 章の実験をそれぞれ担当して頂いた西村 圭一郎氏、井波 実氏に心から感謝致します。

本研究を進めるにあたり、様々な材料を提供して下さいましたライオン株式会社、東海カーボン株式会社、三井東圧株式会社、三井金属鉱業株式会社、旭硝子株式会社、スペーシーケミカル株式会社、東燃石油化学株式会社の皆様に深く感謝致します。

常に温かい励ましと御協力を頂いた、江沢 千栄美事務官、丸山 司助手をはじめとします山本・小坂田研究室の皆様、並びに O B の皆様に心から感謝致します。

最後に、これまでの研究生活を陰に陽に支えてくれた両親と妻、亮子に感謝致します。