

# 助成年度：平成6年度

[所属] 京都大学大学院 工学研究科

[役職] 教授

[氏名] 代表者 岡崎 守男 (他計2名)

[課題]

## 環境調和指向ハイブリッドカー用キャパシタ開発への 速度論的アプローチ

[内容]

### 【背景と目的】

現在社会に不可欠な自動車、中でもディーゼル車が環境に与える害悪、すなわち NOx や炭素粉塵を多量に含む排気ガスなどの重篤な環境負荷、そしてその不特定多数の居住者の健康への脅威に対する一つの解決として慣性エネルギー回生型ハイブリッドカーがあげられる。すなわち、ディーゼルカーに電気モータおよび大容量キャパシタを装備し、減速時の慣性エネルギーにより発電・蓄積した電力を加速に利用することで、汚染物質の放出を抑え、同時にエネルギー有効利用を図るものであるが、その開発のポイントは、電気エネルギーの一時的貯蔵庫としてのキャパシタにある。本研究は、大容量かつ急速充放電可能な活性炭キャパシタ開発の基礎として、その充放電特性を、吸着工学および多相系移動現象論に立脚した速度論的アプローチにより説明することを目的とする。

### 【検討結果】

多孔質個体をその骨格として持つ活性炭キャパシタの充放電過程に関する包括的理解は、速度論的側面はもとより、平衡論的特性に関してすら、全くと言ってよいほどなされていないのが現状である。そこで我々はまず、速度過程解析の基礎として、単極の、しかも真の容量を得ることがまず第一に本研究に不可欠と考え、それを求めることにした。さらに、拡散実験にならった過度応答実験を行い、その過度過程解析を行うこととした。

平衡論的検討により、以下の知見が得られた。

1. 活性炭素繊維の賦活度をあげて表面積を増加させても、静電容量の増加はわずかであり、見かけの表面積よりも特定種の表面構造を有する表面が重要である。
2.  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ などのカチオン種による負極静電容量の差はきわめて小さく、水和殻を形成したまま表面に配位していると考えられる一方、 $\text{H}^+$ 高濃度時の静電容量はこれらの2~3倍程度と大きく、プロトン移動機構により陽電荷が表面に接近可能と考えられる。
3.  $\text{Cl}^-$ の配置する正極では、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ では当然、同様の容量を示したが、 $\text{HCl}$ についてやはり2~3倍の容量を示し、 $\text{H}^+$ の存在によって $\text{Cl}^-$ の配置状態が変化することが示唆された。

以上のように、イオンの水和状態が容量値に大きく影響していることが示唆されたが、この真の検証をめざし、分子動力学法などによる分子シミュレーションを用いたアプローチをとることが考えられる。このようなアプローチによる、ナノ多孔質個体内のイオン配置状態の検討が今後のキャパシタ研究に望まれよう。

速度論的検討では、電位のステップ変動に対する応答電流を測定することで、吸着工学における拡散実験に相当する非定常過程実験を行い、我々が「有効電気伝導度」とよぶ、電気容量に独立な移動特性値について解析を行ったところ、以下のような知見が得られた。

1. Posey らの、溶液中のイオン電導機構を仮定したモデルを基礎に、移動速度の指標となる「有効電気伝導度」を導入した。

2.  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ などのカチオン種による移動速度の差は予想通り小さかったが、大きな移動係数を持つと予想される。含 $\text{H}^+$ （ヒドロニウムイオン）溶液での移動係数はさほど大きくなく、溶液電導でみられるほどの差は認められなかった。

3. わずか数 $\text{\AA}$ の細孔直径の違いで、有効電気伝導度は倍数異なる値を示し、細孔径が移動係数に多大な影響を持つことがわかった。

4. 「有効移動係数」とバルク溶液中の電気伝導度とは単純な関係を持たず、低濃度領域において実験地は bulk 中の伝導度よりはるかに大きい値をとった。これは溶液中の移動機構だけではイオンの移動を説明できないことを意味しており、表面拡散に類似した移動機構の存在が示唆された。

従って、急速充放電には、細孔径の大きな電極材料が有利といえる。また電極内部での移動機構は溶液中のイオン伝導で近似できるような単純なものではなく、配位状態のまま細孔内部を移動するような、吸着で言うところの表面拡散現象に類似の移動機構が存在することが強く示唆された。吸着現象との類似性から考えれば、この移動機構の存在により、見かけの移動速度が加速される可能性があり、本現象のさらなる解析・把握が今後重要と考えられよう。