

金属担持活性炭のキャパシタ特性

浅井雅弘[†], 岡本晋一郎^{††}, 田村寿康[†], 吉原佐知雄[†], 白樫高史[†]
宇都宮大院工[†], 宇都宮大工^{††}

緒言

電気二重層キャパシタは蓄電デバイスとして近年注目されている。二次電池と比較して急速充放電が可能で、高いサイクル特性が得られることから、主に電子機器、精密機器等のバックアップ電源として用いられてきた。現在では容量不足の点から使用範囲は限られているが、容量増加ができれば急速充放電が可能、サイクル特性が優れるという点を活かして、ハイブリッド自動車や電気自動車の補助電源としての搭載も期待できる。一般に電気二重層キャパシタの電極材料としては、導電性、広い比表面積を持つ活性炭が用いられ

ている。本研究においては、金属を活性炭に担持させ電極として用いた。Fig.1のように電極上での金属の酸化還元反応による電子授受を擬似容量として電気二重層容量に加えることにより、より大きな容量を持つ電気二重層キャパシタの開発を目的とした。

実験

活性炭は 60 ~ 100mesh に整粒して酸洗浄を行ったものを使用した。担持させる金属としては鉛及び銅を用いた。それぞれピコリン酸を用いて無電荷錯体として、活性炭に吸着させた。鉛を吸着させる際には 50mM $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (150mM ピコリン酸) を吸着溶液として、24 時間攪拌しながら吸着させ、200 にて 8 時間乾燥させた。銅の吸着溶液は 5mM CuSO_4 (20mM ピコリン酸) として、同じく 24 時間攪拌させながら吸着を行い、200 にて 8 時間乾燥を行った。これらの活性炭にカーボンブラック、PTFE を 8:1:1 の割合で加え粉碎混練し、40MPa の圧力をかけて直径 2cm の円盤型に成型して、これを銅板に接触をとり、電極とした。電解液には 0.2M H_2SO_4 を用い、作製した活性炭電極を試料極、対極として白金電極、参照極として SCE を用いて電解装置を組み上げた。本研究ではこの電解装置を用いてサイクリックボルタモグラム(CV)及び定電流電解による充放電試験を行い、金属担持活性炭電極のキャパシタ特性の検討を行った。また鉛担持活性炭 (Pb-AC) においては、水素発生の問題が考えられたため、鉛の酸化還元反応を含む電位域での充放電試験では、 Fe^{2+} ・ Fe^{3+} 溶液を用いた放電装置を組み、放電試験を行った。Cu-AC においては CV を 50 周行い、サイクル特性の検討をした。

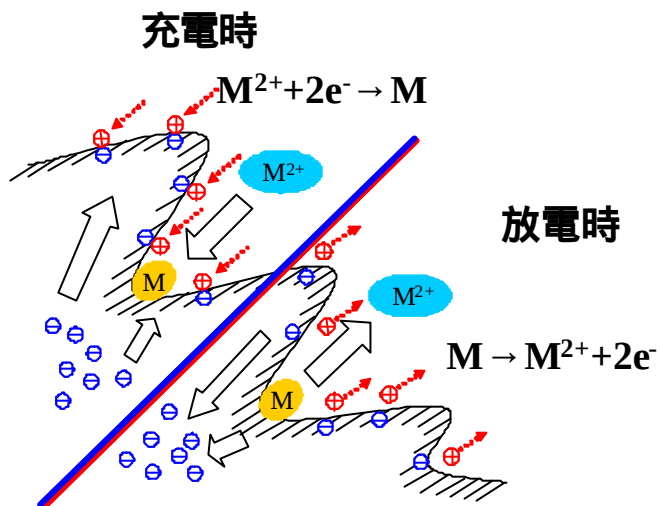


Fig.1 金属の酸化還元による擬似容量を含むキャパシタの模式図

結果

電位走査範囲を $-0.7 \sim 0\text{Vvs.SCE}$ とした CV の結果より Pb-AC においては、 -0.6Vvs.SCE 付近より、鉛の還元ピークを確認することができた。また還元された金属 Pb は -0.5Vvs.SCE 付近より酸化ピークも確認することができた。これらの酸化還元ピークは活性炭のみの電極の CV 曲線には現れなかった。鉛の酸化還元が起こらない $-0.5 \sim +0.5\text{Vvs.SCE}$ を電位走査範囲とした CV 及び、 $-0.4 \sim +0.5\text{Vvs.SCE}$ の電位域で行った定電流電解による充放電試験では、活性炭のみの電極(AC)とほぼ同じ挙動を示した。酸化還元反応が見込めない電位域においても担持された金属は電気二重層容量の減少にはなっていないことがわかる。

-0.8Vvs.SCE での定電位電解により 1.6C/cm^2 充電を行い $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}^{3+}$ 溶液を用いて放電試験を行った結果を Fig.2 に示す。AC では放電により電極の電位がすぐに上がってしまうが、Pb-AC では放電を進めても電位を保つことができることが確認できた。特に2周目以降では -0.5Vvs.SCE 付近に電位の変化しない領域が見られる。これは $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ の反応に伴うファラデー的な擬似容量が付加された結果と考えられる。

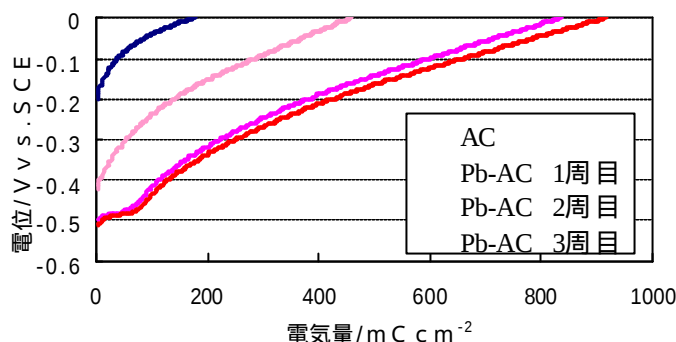


Fig.2 Fe溶液を用いた放電

電位走査範囲を $-0.5 \sim +0.5\text{Vvs.SCE}$ とした Cu-AC の CV の結果を Fig.3 に示す。 -0.2Vvs.SCE 付近には還元ピーク、 -0.1Vvs.SCE 付近には酸化ピークが見られ、CV 曲線の囲む面積も AC と比較し大きくなり、容量の増加が見込まれた。また CV を 50 周行っても変化は見られなかった。 $-0.4 \sim +0.5\text{Vvs.SCE}$ の電位域による定電流電解による充放電試験の結果からも AC に比べより大きな容量が得られることが確認できた。

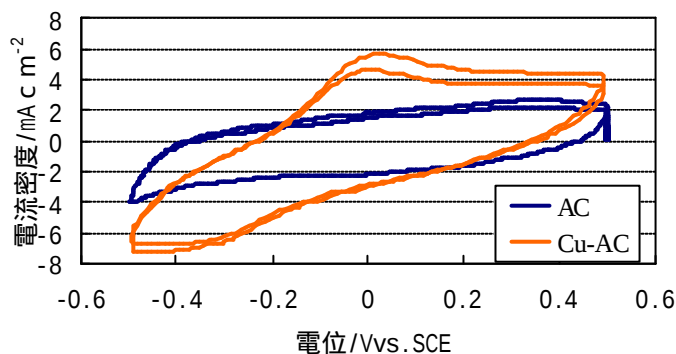


Fig.3 Cu-ACのCV

以上の結果から、活性炭に Pb^{2+} あるいは Cu^{2+} をピコリン酸錯体として吸着させることにより、擬似容量を付加した電圧安定性に優れたキャパシタが可能であることが示された。特に Cu-AC はサイクル特性にも優れた特性を示したが、これにもピコリン酸共存という条件が大きく関わっていると思われる。

本研究の結果から、今後、各種の金属の担持方法を検討することにより、擬似容量を付加し、大電流による放電においても電圧安定性に優れ、容量も大きなキャパシタが開発されることを期待する。