

# 多孔質炭素の細孔内部で重合して得られた導電性ポリマーの酸化還元反応を利用した電気化学キャパシタの高容量化

愛工大院工 ○林 真也・糸井 弘行・大澤 善美

## 1. 緒言

活性炭をはじめとする多孔質炭素材料を電極材料とした電気二重層キャパシタは、急速充放電と寿命特性に優れた電気エネルギー貯蔵デバイスである。しかしながらリチウムイオン電池などの二次電池と比較すると、電気二重層キャパシタのエネルギー密度は10分の1以下であり、エネルギー密度の増加が必要とされている。そこでキャパシタのエネルギー密度を増加させる方法の一つとして、これまでに多孔質炭素材料と導電性ポリマーとの複合化が検討されてきた。しかしながら、導電性ポリマーはエネルギー密度を増加させるものの、寿命特性が低いことが課題となっている。そこで我々は、多孔質炭素の細孔内部で導電性ポリマーを生成させることで、充放電過程におけるポリマーの劣化を抑制できると考えた。さらに細孔内部で導電性ポリマーを生成させることにより、炭素表面と導電性ポリマーとの接触面積が大きくなることで電極の抵抗を低減し、大幅なパワー密度の向上も期待できる。

## 2. 実験手順

本研究では多孔質炭素として中空状の多孔性カーボンブラックであるケッチェンブラック (KB, BET 比表面積: 1340 m<sup>2</sup>/g) を用いた。試料の調製はまず、KB をガラス製アンプル管に入れて 150 °C、6 h の条件で真空加熱乾燥し、乾燥後の KB の重量を測定した。次に、乾燥後の KB 及びアニリンを加えたガラス管を三方コック付きガラス容器に加えて減圧し、コックを閉じてアニリンの吸着を行った (25 °C、24 h)。尚、アニリンを吸着後の試料 (KB/aniline) を重量測定した結果、試料中のアニリンは 74.3wt% であった。電気化学測定は3極式セルを使用し、電解液に 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用いた。作用極は KB/aniline 中の KB と導電補助材であるアセチレンブラック (デンカブラック、電気化学工業(株))、バインダーであるポリテトラフルオロエチレン (デュポン(株)) の重量比が 18:1:1 となるように混合してシート状に成形し、SUS メッシュに圧着して作製した。対極は市販の活性炭を用いて作用極と同様の操作で作製し、参照電極には銀-塩化銀電極を用いた。KB に吸着させたアニリンの電解重合は、5 mV/s、-0.1 ~ +1.0 V の電位範囲における 10 サイクルのサイクリックボルタンメトリー (CV) と、+1.0 V における 600 s のクロノクーロメトリー (CC) の二つの方法を検討した。CV で電解重合を行った試料を KB/aniline (CV)、CC で電解重合を行った試料を KB/aniline (CC) と表記する。電解重合後の試料の電気化学特性評価を行うため、1 mV/s、-0.1 ~ +0.8 V の電位範囲で 4 サイクルの CV 測定を行い、続いて同じ電位範囲で 0.05 A/g から 20 A/g の電流密度で定電流充放電測定 (C/D) を行った。

## 3. 結果

Fig. 1 に 2 つの方法による電解重合後の KB/aniline (CV) と KB/aniline (CC) を -0.1 ~ +0.8 V の範囲で CV 測定した 1 サイクル目と 4 サイクル目のボルタモグラムをそれぞれ示す。いずれも 0.5 V 付近にポリアニリンの酸化還元反応に由来するピークを示した。また、定電流充放電測定結果からはいずれの試料も KB よりも高い容量と優れたレート特性を示したが、重合方法によって容量が異なることが分かる。これは、CC による重合では電解液の色がほとんど変わらなかったのに対して、CV による重合では電解重合中に電解液の色が徐々に赤紫色に変化したことから、CV による重合ではポリアニリンの一部が細孔外に脱着したことが示唆される。

本発表では、異なる条件で電解重合を行った KB/aniline の電気化学特性評価について報告する。

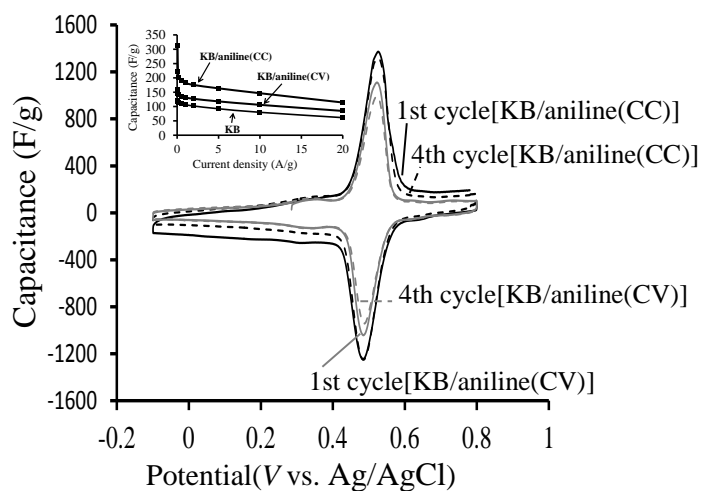


Fig.1 Cyclic voltammograms of KB/aniline (CV) and KB/aniline (CC) measured in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at a scan rate of 1 mV/s (25 °C).