表面修飾活性炭電極を用いた電気二重層キャパシタの開発と その交流インピーダンス法による解析

吉原佐知雄*

宇都宮大学大学院工学研究科物質環境化学専攻 (〒321-8585 宇都宮市陽東7-1-2)

Development of Electric Double Layer Capacitor Employing Surface Modified Activated Carbon Electrode and its Analysis by the AC Impedance Method

Sachio YOSHIHARA

Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Engineering,
Utsunomiya University, 7-1-2 Yoto, Utsunomiya, Tochigi 321-8585, Japan* Corresponding author: sachioy@cc.utsunomiya-u.ac.jp

ABSTRACT

The electric double layer capacitor accumulates its electric charge at the electric double layer formed at the vicinity of the each electrode, i.e. cathode and anode. That consists of activated carbon with a large specific surface area. We have already reported that the addition of pseudo-capacity by surface adsorption onto the activated carbon by the hydroquinone or copper picolinate complex. In this report the enlargement characterization of the capacity was investigated by AC impedance method. As a result, in the case of Cu complex adsorbed ACF, in the sulfuric acid electrolyte, the transition frequency shows larger values comparing to none adsorbed one. But in the case of Cu complex adsorbed ACF in the sodium bromide aqueous solution, the frequency shows smaller values comparing to none adsorbed one. On the other hands, hydroquinone adsorbed ACF showed larger transition frequency comparing to none adsorbed one.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Adsorption Cu(II)complex, Adsorption Hydroquinone, EDLC, Activated Carbon

1. 緒 言

電気二重層キャパシタは、充電時に活性炭のような比表面積の大きな素材からなる正負極のそれぞれと電解液の界面に形成される電気二重層に電荷を蓄えることができ、エネルギー変換効率の良い蓄電装置として注目されている。同じく蓄電装置として用いられる二次電池は酸化還元反応により、電気エネルギーを化学エネルギーに変換して蓄え、放電の際にも酸化還元反応を介し電気エネルギーに変換する。これに対して電気化学キャパシタは電荷を電極と電解液の界面に物理的に蓄えるため、可逆的に充放電を進めることができ、高いサイクル特性を示すことができる¹。用いられる用途としてはバックアップ電源や、最近では電気自動車の蓄電装置にも用いられている²。この電気化学キャパシタの電極としては導電性、広い比表面積を有する炭素素材が多く用いられている。しかしながら、電気化学キャパシタは容量が小さい欠点があるため、擬似容量を付加してキャパシタ容量を増加させる試みがなされている³⁻⁵。

我々は既に活性炭表面上に吸着したCu(II)ピコリン酸錯体、ハイドロキノンの酸化還元挙動について報告した⁶⁻⁸。本報では、これらに対して電気化学インピーダンス測定により、そのキャパシタ特性の解析を行った。

2. 実 験

2.1 Cu(pic)₂錯体吸着活性炭布の作製

Cu²⁺とピコリン酸とのモル比が1:4になるようにCuSO₄·5H₂O（関東化学株式会社製、特級）とピコリン酸（和水純薬工業株式会社製、一級）をイオン交換蒸留水に溶解し、水酸化ナトリウム（関東化学株式会社製、特級）を用いてpH3.5以上になるように調整しCu(pic)₂錯体溶液とした。このCu(pic)₂錯体溶液に基材となる活性炭繊維布（東洋紡製、BW554E）を浸漬し、マグネチックスターラーで24時間攪拌した。処理後、溶液からとりだし150℃空气中で加熱乾燥を3時間行い、これをCu(II)錯体吸着活性炭布とした。吸着量に関しては吸着前と吸着後での吸光度を測定し、検量線からその値を求めた。それにより求められた吸着量 $0.418 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$, $0.483 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$, $0.772 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$, $0.373 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$, $0.537 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$, $0.997 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ の錯体吸着活性炭繊維布を作製し、前者3つの電解質に硫酸、後者3つにNaBr水溶液⁶を使用した。以後それぞれをCu-ACF（吸着量）とし、また何も吸着させていないものをACFと表記する。

2.2 ハイドロキノン吸着活性炭布の作製

ハイドロキノン（関東化学株式会社製、特級）を4M H₂SO₄/H₂Oに溶解しハイドロキノン溶液を調製した。ハイドロキノンは光によっても分解されるので、このハイ

ドロキノン溶液を褐色ビンに移し、これに基材となる活性炭繊維布（東洋紡製，BW554E）を1辺1cmの正方形に加工したものを浸漬し、マグネチックスターラーで24時間攪拌しハイドロキノン吸着量の異なる活性炭布を作製した。吸着量はそれぞれ $0.266 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ ， $0.400 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ ， $1.117 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ であった。

その後、ハイドロキノンの場合は溶液から取り出して乾燥させる作業は行わず⁹，そのままセルに組み込みキャパシタ特性を調べた。またすぐに実験が出来ない場合は褐色ビンごと冷蔵庫中で保存した。

2.3 セルの作製

Cu-ACFを一辺1cmの正方形に加工し作用極とした。この対極として一辺1.5cmの正方形に加工した、錯体を吸着させていない同種のACFを用い、それらをガラスファイバー製のセパレーター（ADVANTEC製GB-100R）を介して対向させた。集電体にはグラッシーカーボンを用い、これらを2枚の亚克力製のホルダーと4本のテフロン製のネジを用いて固定した。グラッシーカーボンは活性炭繊維布と密着しているところ以外は、マスキングテープを用いて電解液と接触しないようにした。この様にして作製した電極を50mlビーカーに入れた50mlの電解液に浸漬し実験した。尚、電解液にはCu-ACFの場合は硫酸と臭化ナトリウム溶液、H-ACFには $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ のハイドロキノン溶解した硫酸を使用した。

2.4 電気化学測定方法と電位走査範囲

キャパシタ特性測定は三極式を用いて、電気化学インピーダンス法で評価した。参照極には飽和甘コウ電極（SCE），測定装置として電気化学測定システム（北斗電工，HZ-5000）を用いた。電解質に硫酸を使用した場合のインピーダンス測定は周波数走査範囲20kHz–10mHz，電位は0.4 V vs. SCE，AC振幅は4mVで行った。NaBr溶液は周波数走査範囲20kHz–10mHz，電位0 V vs. SCE，AC振幅1mVで実験を行った。

3. 結果と考察

3.1 電解液に硫酸を用いた場合のCu-ACF電極の評価

Figure 1に硫酸中のCu-ACFに対する電気化学インピーダンス法による測定結果をナイキスト線図にて示す。Cu-ACFはACFに比べ、低周波領域での傾きが小さくなっている。これはブロッキング電極の特徴が弱くなっている。これは銅ピコリン酸錯体の酸化還元反応や電解質イオンの拡散が律速となっているためと考えられる。これは銅ピコリン酸錯体や電解質イオンの拡散によるワールブルグインピーダンスとの混合律速が起こっているからと考えられる。

続いて、電極の構成成分を分析するため、一般的な活性炭電極の等価回路である分布定数型等価回路（Fig. 2）^{10,11}を用いインピーダンス測定結果のカーブフィッティングを行った結果を加えた図がFig. 3である。

求めた遷移周波数，等価直列抵抗，細孔内溶液抵抗，界面容量の値をTable 1に示す。 R_{csr} （等価直列抵抗）はバルク溶液抵抗，言い換えると細孔外の溶液抵抗に相当するものである。

Figure 1. Cu-ACF($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$) impedance Nyquist plots; (a) activated carbon (ACF), (b) Cu-picolinate complex adsorbed on activated carbon (Cu-ACF($0.418 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$)), (c) Cu-ACF($0.483 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$), (d) Cu-ACF($0.772 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$).

Figure 2. Distribution constant type equivalent circuit of activated carbon electrode (E. Conway and M. Itagaki^{10,11}).

Figure 3. Cu-ACF($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$) impedance Nyquist plots and simulated curves(*); (a) activated carbon (ACF), (b) Cu-picolinate complex adsorbed on activated carbon (Cu-ACF($0.418 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$)), (c) Cu-ACF($0.483 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$), (d) Cu-ACF($0.772 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$).

活性炭は複雑な細孔構造を持つため不均一な電流線分布が生じる。そこで、複雑な細孔構造を円柱構造に近似し、等価回路として解析することで電流線分布を考慮した分析が可能となる。その等価回路によるフィッティング結果から、吸着した物質質量とそれぞれの抵抗値の関連

Table 1. Each parameters in the case of copper picolinate complex adsorption ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$).

Amount of $\text{Cu}(\text{pic})_2$ adsorption ($\times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$)	0	0.418	0.483	0.772
Transition frequency ($\times 10^{-3} \text{ Hz}$)	252	317	317	399
Equivalent series resistance (Ω)	1.818	1.198	1.348	0.971
Resistance in pores (Ω)	0.337	0.232	0.249	0.203
Interface Impedance (F cm^{-2})	15.1	7.31	8.58	7.44

性は見受けられないものの、Cu-ACFの細孔内溶液抵抗の値はACFと比較して総じて低くなっており、また遷移周波数が高くなっていることがわかる。これは活性炭布に銅ピコリン酸錯体とその細孔内に吸着することで、細孔高さが低くなり、溶液抵抗の減少が生じ、電流線分布が起こりにくくなったためだと考えられる。銅ピコリン酸錯体の吸着量の増加に伴い、電流線分布が起こりづらくなるということはブロッキング電極の特徴を示す周波数域が広くなるということであるので、このことから銅ピコリン酸錯体を吸着させたものは硫酸中で遷移周波数を高周波数側にシフトさせ、充放電の能力を向上させることがわかった。

3.2 電解液 NaBr 溶液を用いた場合の Cu-ACF 電極の評価

電解液に硫酸を使用した場合、時間経過により銅錯体が活性炭表面から流出するという現象が起きることが報告されており、また、電解液の pH を $\text{Cu}(\text{pic})_2$ 錯体が安定に存在できる中性付近まで上げることによって錯体の流失を防ぐことが出来ることを佐々木らが報告⁷したことから電解液として 3.5 M NaBr/ H_2O を使用した。

Figure 4 に電気化学インピーダンス法による測定結果をナイキスト線図にて示す。Cu-ACF は ACF に比べ低周波数域での傾きが小さくなっており、ブロッキング電極の特徴が弱くなった。これも電解質に硫酸を用いた場合と同様に、錯体の酸化還元反応や電解質イオンの拡散現象が律速となっているためと考えられる。また、硫酸使用時と同様の等価回路でインピーダンス測定結果にカーブフィッティングを行った結果も Fig. 4 に示した。そこから読み取った各パラメータを Table 2 に示す。Table 1 と比較すると無吸着の ACF においては硫酸を用いた時よりも遷移周波数は大きく、等価直列抵抗、細孔間溶液抵抗は小さくなることがわかった。NaBr 溶液はアニオン (Br^-) の溶媒和半径が硫酸 (SO_4^{2-}) に比べ小さく、セルの内部抵抗を軽減できるため、このような結果が得られたと考えられる。

しかし、銅錯体吸着で遷移周波数の低下が起きた。これは硫酸電解質のときとは逆の結果である。上述の通りアニオンの溶媒和半径は小さいため、細孔間溶液抵抗は減少し、また、細孔内への銅ピコリン酸錯体の吸着により、細孔の高さが減少することによる細孔間溶液抵抗低下が起きる。これらの影響で遷移周波数の位置も高周波数側にシフトするはずである。それにもかかわらず、このような結果になったのは上の 2 つの効果による高周波数側への遷移周波数シフト作用よりも、電極内のナトリ

Figure 4. Cu-ACF(NaBr/ H_2O) impedance Nyquist plots and simulated curves(*); (a) activated carbon (ACF), (b) Cu-picolinate complex adsorbed on activated carbon (Cu-ACF($0.373 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$)), (c) Cu-ACF($0.537 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$), (d) Cu-ACF($0.997 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$).**Table 2.** Each parameters in the case of copper picolinate complex adsorption (NaBr/ H_2O).

Amount of $\text{Cu}(\text{pic})_2$ adsorption ($\times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$)	0	0.373	0.534	0.997
Transition frequency ($\times 10^{-3} \text{ Hz}$)	317	100	159	200
Equivalent series resistance (Ω)	1.340	5.111	3.125	1.585
Resistance in pores (Ω)	0.232	1.105	0.786	0.600
Interface Impedance (F cm^{-2})	8.14	327	124	82.0

ウムイオンや臭化物イオン、銅ピコリン酸錯体が互いに細孔内の移動を抑制しあい、動きにくくなることにより生じた抵抗による低周波数側への遷移周波数シフト作用が上回っているためだと考えることができる。

3.3 H-ACF 電極の評価

Figure 5 に H-ACF 電極に対する電気化学インピーダンス法による測定結果をナイキスト線図にて示す。銅錯体吸着のときと同様にヒドロキノン を吸着させると低周波数域でのブロッキング電極の挙動は弱くなり、キャパシタとしての高効率充電遂行能力は低下することがわかった。

また、H-ACF に対し、前述の等価回路を使用したインピーダンスシミュレーション結果も Fig. 5 に示した。そこから読み取った各パラメータ値を Table 3 に示す。Cu-ACF のときと同様に活性炭への吸着量と各抵抗の値に何らかの関連性があるとは考えにくく、また、遷移周波数にもばらつきがみられた。

しかし、ACF と H-ACF だけを比較すると遷移周波数の低下は起こらず、むしろ無吸着 ACF より高い値を示した。これにより ACF に比べ H-ACF が高速の充放電特性を持っているということが示唆される。吸着による細孔間抵抗値の低下は銅ピコリン酸錯体のときと同様に、細孔の縮小によるものと考えられる。

Figure 5. H-ACF impedance Nyquist plots and simulated curves(*); (a) activated carbon (ACF), (b) Hydroquinone adsorbed on activated carbon (H-ACF($0.266 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$)), (c) H-ACF($0.400 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$), (d) H-ACF($1.117 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$).

Table 3. Each parameters in the case of hydroquinone adsorption.

Amount of hydroquinone adsorption ($\times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$)	0	0.266	0.400	1.117
Transition frequency ($\times 10^{-3} \text{ Hz}$)	252	502	399	317
Equivalent series resistance (Ω)	1.236	0.995	1.100	1.198
Resistance in pores (Ω)	0.252	0.148	0.221	0.189
Interface impedance (F cm^{-2})	12.5	3.10	6.13	4.46

4. 結 論

以上の結果をまとめると、すべての電気化学インピーダンス測定結果で吸着量と各抵抗値に何らかの関連性があるとは考えにくい。しかし、遷移周波数は吸着量別比較ではバラつきがみられるものの、銅ピコリン酸錯体系における無吸着活性炭布と吸着活性炭との比較では電解質に硫酸を用いた場合は増加し、臭化ナトリウム溶液を用いた場合は減少することが示された。硫酸を使用した場合のH-ACF、Cu-ACFの遷移周波数の増加はヒドロキノン、銅錯体が細孔内に吸着することで細孔の幅、高さが小さくなり、溶液抵抗の減少が生じ、電流線分布が起りにくくなるためと考えられる。

また、NaBr水溶液を使用した場合の遷移周波数低下は、硫酸と同様に溶液抵抗の減少に伴い高周波数側への遷移周波数シフトが起こる一方、電解質イオンと銅錯体との相互作用により、それが原因で発生する電流線分布によ

る低周波数側への遷移周波数シフトがそれを上回っているためだと考えた。このことより、電極のインピーダンスに与える影響は活性炭の表面構造よりも電解質の方が大きいことが示唆された。

電気化学インピーダンス測定結果から今回の実験でおおまかな周波数の遷移範囲やキャパシタ内部の抵抗、吸着物の活性炭細孔への影響を知ることができた。しかし、これらのパラメータは吸着物の種類だけで決まるものではなく活性炭の多孔質構造により起こる電流分布に大きく影響されるため今後はその細孔構造にも迫っていく必要がある。

文 献

1. M. Okamura, *Denkinijusou kyapasita to Chikudensisutemu*, Nikkan Kogyo Shimbun, Tokyo, p. 5 (1999). [in Japanese]
2. Y. Matsuda, Y. Takasu, and M. Morita, *Denshi to ion no Kinoukagaku series*, Vol. 2, Daiyouryou denkinijusou kyapasita no saizensen, NTSCo. Ltd, p. 21 (2002). [in Japanese]
3. K. Engelsman, W. J. Lorenz, and E. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 114 (1980).
4. A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, and S. Gottesfeld, *J. Power Sources*, **89**, 47 (1994).
5. B. E. Conway, *Electrochim. Acta*, **1249**, 38 (1993).
6. M. Asai, S. Okamoto, S. Yoshihara, and T. Shirakashi, *Electrochemistry*, **72**, 763 (2004). [in Japanese]
7. S. Yoshihara and S. Sasaki, *Electrochemistry*, **77(4)**, 315 (2009). [in Japanese]
8. S. Yoshihara, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **61(3)**, 263 (2010). [in Japanese]
9. S. Sasaki, Master Thesis at Utsunomiya University, (2009). [in Japanese]
10. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Show-do-E-press, Tokyo, p. 431 (2001). [in Japanese]
11. M. Itagaki, *Deankikagaku Impedance-Hou*, Maruzen, Tokyo, p. 140 (2008). [in Japanese]