

多孔質炭素によるイオン吸着過程での X 線小角散乱変化 Change in SAXS profile during ion adsorption by porous carbons

曾根田 靖^{1,*}, 久保 史織²

¹産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門, 〒305-8569 つくば市小野川 16-1

²産業技術総合研究所環境管理技術研究部門, 〒305-8569 つくば市小野川 16-1

Yasushi Soneda^{1,*} and Shiori Kubo²

¹ Energy Technology Research Institute, AIST, 16-1 Onogawa, Tsukuba, 305-8569, Japan

² Research Institute for Environmental Management Technology, AIST, 16-1 Onogawa, Tsukuba, 305-8569, Japan

1 はじめに

電気二重層キャパシタ (EDLC) は、高速充放電に適した特徴を持つ蓄電デバイスである。これは、電解質イオンの静電的な吸脱着(電気二重層)により電力を蓄える事に起因するが、エネルギー密度を現状レベルより高める事が容易ではない。近年、高速充放電デバイスの用途は急速に拡大しつつあり、大電流用途と共にエネルギー密度改善が強く求められるようになった。これらのニーズに対応するために、用いられる炭素電極材の細孔構造制御が強く求められるが、2nm 以上の細孔(メソ孔)を持つ材料は少ない。

我々は MgO 鋳型法によって合成されるメソ孔に富んだ多孔質炭素や、それに窒素ドーピングを行った多孔質炭素が高レート特性を維持しつつ高容量を持つことを示してきた[1,2]。これらの材料の特異性を解明するために、電解液中での分極下でのイオン吸着挙動を X 線小角散乱 (SAXS) 測定によって検討を進めている。

2 実験

クエン酸マグネシウムを原料とした MgO 鋳型法によるメソ孔性多孔質炭素、および前駆体にメラミンを添加した窒素ドーピング多孔質炭素と市販の有機系 EDLC 用活性炭を比較試料として用いた。Au 板 (10x20x1mm) に加工した 1mm 径の貫通孔に試料粉末を充填しカプトン膜で封止した。試料は充填孔に接続する溝構造によって電解セル中の電解液と接触し、Ag/AgCl 参照極、Pt 対極を用いて 3 極式セルとした。電解液には 1mol/L 硫酸を用い、定電位分極を行いながら、BL-6A おいて SAXS 測定をおこなった。(カメラ長 1000mm、II-CCD(C4880))

3 結果および考察

通常の EDLC 測定では、電極材となる炭素粉末(活物質)をバインダー、導電助剤等と共に混練し、塗布またはシート電極に成型する必要がある。これは炭素粉末が結着性を持たず、圧着等のみでは自立成型体を形成することが困難であることと、集電材(金属箔等)との接触抵抗を十分に低減する必要があるためである。今回、SAXS 測定用に考案した試

料充填 Au 電極はバインダーレスで作動し、集電極一活物質間距離が通常電極の 5 倍程度大きい部位が生じるものの、EDLC としての電位-電流挙動をサイクリックボルタモグラムにより確認できた。

図 1 に窒素ドーピング多孔質炭素の硫酸電解液中での定電位分極に伴う SAXS プロファイル変化を示した。分極 (EC) 前の段階で散乱強度の減少が見られるが、以後の分極による変化は極めて小さいことが分かった。これは電極材が電解液に接触する過程で微細孔内にイオン吸着が進行するために初期過渡現象が発生し、分極開始時には細孔内に既に電解液が充満しており、分極に伴うイオン移動距離が小さいことによると考えられた。一方、バルク電解液中のイオン濃度変化がセル構造に影響を受け遅延することが示唆されており、それらの現象との比較が今後の検討課題である。

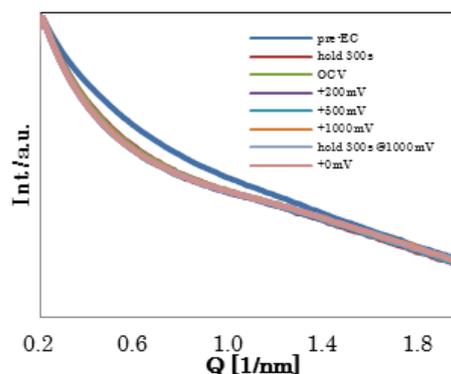


図 1 窒素ドーピング多孔質炭素の硫酸電解液中での定電位分極に伴う SAXS プロファイル変化

4 まとめ

新規考案した透過測定用 EDLC 電極によってイオン吸着に伴う SAXS 測定観察が可能となった。遅い吸着過程の観察を行うために、バルク電解液中のイオン濃度変化との比較が期待される。

参考文献

- [1] T. Morishita, et al., *Carbon* **44**, 2360 (2006).
[2] Y. Soneda, et al., *Electrochemistry* **81**, 845 (2013).

* y.soneda@aist.go.jp