

電解液による $\text{MnO}_2\text{-C}_{60}$ ハイブリッドキャパシタの特性評価

Electrical measurements of $\text{MnO}_2\text{-C}_{60}$ hybridized capacitors with different electrolytes

山形大工¹, 山形大院理工², 有機エレクトロニクスセンター³

○松久保 侑馬¹, 鳥羽 彩伽², 島村宣寛¹, 増原陽人^{2,3}

Faculty of Engineering, Yamagata Univ.¹, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata Univ.²,
Research Center for Organic Electronics, Yamagata Univ.³

○Yuma Matsukubo¹, Ayaka Toba², Nobuhiro Shimamura¹, Akito Masuhara^{2,3}

E-mail: ted69667@st.yamagata-u.ac.jp

【研究背景】我々はこれまでに、 MnO_2 を低温焼成 sol-gel 法により多孔質化¹⁾し、さらに電子伝導性に優れる C_{60} ナノ結晶をハイブリッド化させることで、速い掃引速度での安定な充放電特性 (500 mV/s で 100 F/g) を示す擬似容量キャパシタ電極の作製に成功してきた。一方で、重量エネルギー密度 (2.2 Wh/kg) に課題を残し、本来持つとされる性能 (20.0 Wh/kg) を十分に引き出せていなかった。これは、多孔質化により、表面積こそ拡大したものの、2 nm 以下のマイクロ孔が支配的であったため、電極内部へイオンが拡散せず、活物質の表面近傍だけしか酸化還元反応に関与できていない²⁾ためと考えた。つまり、さらなる性能向上には、電解液や電極表面構造の最適化が必須である。

そこで本研究では、まず電解液のみに着目し、イオン種及び pH が電気化学特性に与える影響について検討を行った。

【実験方法】これまでに検討してきた電解質 Na_2SO_4 に加え、 K_2SO_4 、 KCl 、 Rb_2SO_4 について、掃引速度 0.5~500 mV/s の範囲で CV 測定を行い、得られた比キャパシタンス値から電気化学特性の比較を行った。

次に、 Na_2SO_4 水溶液を、 H_2SO_4 、及び NaOH を用いて pH の調整を行い、上記同様、掃引速度 0.5~500 mV/s の範囲で CV 測定を行い、得られた比キャパシタンス値から pH の依存性を調べた。

【結果・考察】Fig. 1 に各電解質における CV 測定の結果を示す。Fig. 1 の結果から、電解質 Rb_2SO_4 の系において最も高い性能 (304 F/g) を示した。各イオン種に着目するとカチオンでは $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+$ の順に、アニオンでは、 $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$ の順に高いキャパシタンス値を示した。この結果は、Stokes 半径が小さいほど、電極内部へのイオン拡散性や電解液中でのイオン伝導度が向上³⁾したことに起因すると考える。

Fig. 2 に電解液 Na_2SO_4 水溶液の pH 変化による電気化学特性を示す。Fig. 2 より電解液が塩基性であるほど、高いキャパシタンス値を示していることが分かる。通常、カチオンは、アニオンに比べ溶媒和の影響を大きく受けるため、Stokes 半径が大きい。そのため、pH の増加 (アニオンの増加) に伴いキャパシタンス値が大きくなったと考える。

これら、イオン種及び pH の検討の結果は、Stokes 半径の大きさが電気化学特性に影響を与えることを示唆しており、最も Stokes 半径の小さい組み合わせである電解質 Rb_2SO_4 (pH=11) において、3 倍の性能向上に成功した。

【参考文献】1) 早坂泰史, 山形大学卒業論文, 2014

2) D. Tashima et. al., *Materials Letters*, **110**, 105-107 (2013).

3) Q. Qu et. al., *J. phys Chem*, **113**, 14020-14027 (2009).

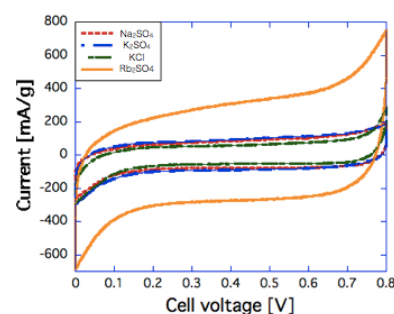


Fig.1 CV curves of the $\text{MnO}_2/\text{C}_{60}$ hybridized particles electrode in 1 mol/L aqueous Na_2SO_4 , K_2SO_4 , KCl , and Rb_2SO_4 electrolytes respectively.

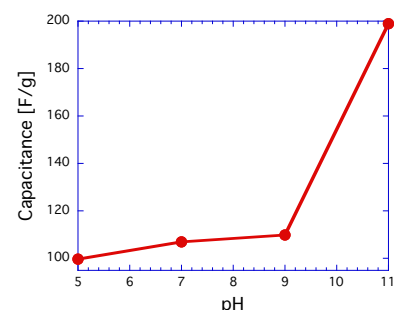


Fig.2 Relationship between pH of Na_2SO_4 electrolyte and capacitance of the $\text{MnO}_2/\text{C}_{60}$ hybridized particles electrode.