

新規容量性炭素電極の容量発現機構の解明と さらなる高性能化

Capacitance Generation Mechanism of New Capacitive Carbon Electrode and Development of Higher Performance Carbon Electrode

研究代表者

群馬大学 大学院工学研究科 准教授 白石壮志
Soshi SHIRAISHI, Associate Professor,
Graduate School of Engineering, Gunma University

和文アブストラクト：

炭素系大容量キャパシタ（電気二重層キャパシタ、EDLC）は、活性炭電極の電気二重層に電荷を蓄えるコンデンサである。EDLC は高出力かつ長寿命なので、夜間電力の貯蔵システムや燃料電池自動車のアシスト電源として非常に期待されている。しかし、EDLC はエネルギー密度（電力貯蔵量）が低いので、補助電源として本格的に普及するには問題があった。一方、フラーレン製造の副生成物であるフラーレン煤（スート）は、活性炭とは異なり、非晶質な構造とランダムかつ緩やかな炭素網面構造を併せ持つ特徴的な炭素細孔体材料である。これまでに筆者はこのフラーレンスートが、従来の活性炭からの知見では説明できない高い静電容量を発現することを見出した。本研究では、この材料を出発にして新規なキャパシタ用炭素電極を開発することを目的とする。

Abstract:

Carbon based electrochemical capacitor (**E**lectric **D**ouble **L**ayer **C**apacitor : EDLC) stores electric charge at the electric double layer of activated carbon electrode. EDLC is expected as energy storage system for load leveling and power-assist device for fuel cell vehicle because of the high power density and the excellent cycle performance. However, the low energy density of EDLC is a serious problem for the development of EDLC as power-assist device. Fullerene soot, which is byproduct of fullerenes, is the characteristic carbon material with amorphous structure and wider d-spacing of accumulated carbon sheets than conventional activated carbons. At the last project, the high capacitive electrode for the electrochemical capacitor was successfully realized by using the fullerene soot. The targets of this project are to clarify the mechanism of the high capacitance of the fullerene soot and to prepare new higher capacitive carbon electrode system with fullerene soot.

1. 研究目的

電気二重層キャパシタ (EDLC) は、高出力と優れたサイクル特性のため、燃料電池自動車やハイブリッド自動車の電源として期待されており、一部は製品化されている。しかし、EDLC は、エネルギー密度が二次電池と比較して不足しているため、さらなる高容量化が望まれている。EDLC の電極材として活性炭がこれまで使われてきたが、従来の活性炭の延長線上では飛躍的な容量の向上は望めない状況にある。そこで、最近ではカーボンナノチューブやフラーレンといったナノ材料が EDLC 用電極材として検討されている。本研究では、これまでの研究成果をもとに、燃焼法によって製造したフラーレンスートを用いて大容量のキャパシタ電極が実現する可能性を探ること、ならびにキャパシタの容量発現機構について明らかにすることを目的とした。

2. 研究経過

2.1 フラーレンスート系キャパシタ用電解液としてのイオン液体

フラーレンスートは、溶媒不溶の炭素質ナノ粒子 (Fig.1) であるが、炭素六角網面に部分的に五員環部が混じった、あたかもフラーレンのフラグメント集合体であると言われている。

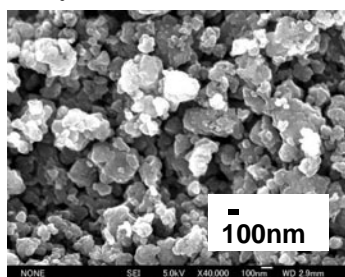


Fig.1 Scanning electron microscopic (SEM) image of combustion method fullerene soot.

江頭らは、アーク放電法で製造されたフラーレンの副生煤 (フラーレンスート) が高い容量を有することを報告した¹⁾。筆者らはこの報告を参考にして、燃焼法で調製されたフラーレンスートに注目してきた。燃焼法フラーレンスートの容量と比表面積の相関を調べた結果、フラーレンスートの表面積あたりの容量は活性炭の約 5 倍を超える場合があることを見出した。

また、燃焼法フラーレンスートはその体積比容量が既存の活性炭と比較して遜色ないことも明らかにした。一方、イミダゾリウム系イオン液体を電解液として使用した電気二重層キャパシタは、一般的な有機電解液を用いた時に比べて、活性炭の容量は約 1 割高いことが知られている²⁾。筆者らは上記の二つの事実から、イオン液体を電解液に用いればフラーレンスート電極のキャパシタ容量はさらに大きく向上するのではないかと類推し研究を開始した。

フラーレンスートには、フロンティアカーボン (株) 製の燃焼法によるスート (製品名: NanomBlack, フラーレン類抽出済み) を用いた。スートを不活性雰囲気下にて熱処理することで、結晶性ならびに細孔構造を変化させた。また、比較試料として EDLC 用電極材として用いられるフェノール樹脂系活性炭素繊維 (ACF) を用いた。

キャパシタ容量は三極式セルによる定電流法によって評価した。電解液には、 0.5mol dm^{-3} 濃度の $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ を支持塩とするプロピレンカーボネート溶液ならびにイオン液体であるエチルメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート (EMImBF_4) を用いた。試験極は、スートに 10wt% のアセチレンブラック (導電補助材) と 10wt% の粘結材 (ポリテトラフロロエチレン系) を加えて混練し、錠剤成形器にて圧力成形することで作成した。

2.2 キャパシタ電極への電気化学水晶振動子マイクロバランス法 (EQCM) の応用

EDLC の活性炭電極は、その界面の電気二重層が充放電されることで電荷が蓄積される。電気二重層の充放電によって、界面には電解質イオンが静電的に吸脱着することが知られているが、活性炭のように細孔構造が発達した電極での電解質イオン吸脱着については不明な点が多い。例えば、吸脱着イオンの溶媒和の有無、カチオン・アニオンの吸脱着の電位領域については必ずしも明らかにされていない。このことから、筆者らは電極のナノグラムオーダーの重量変化をその場で検出できる電気化学水晶振動子マイクロバランス法 (EQCM) を EDLC

の研究に応用した。例えば、共振周波数が 6MHz で電極面積 1.33cm^2 の場合、1Hz の共振周波数の増加は約 16ng の減少に対応する。本研究では、EQCM を用いて活性炭の容量発現機構を探ることを試みた。

活性炭にはポリマーブレンド紡糸法によって作られた活性炭ナノ繊維 (ACNF, BET 比表面積: $2100\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Fig.2) ³⁾を用いた。

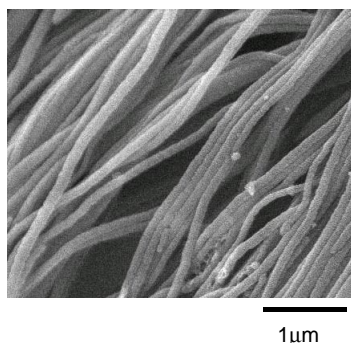


Fig.2 SEM image of activated carbon nanofiber (ACNF).

ACNF と導電剤としてのアセチレンブラック (AB)、粘結剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVDF) を重量比で 80:10:10 の割合で混ぜ、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を加え、よく分散させてスラリーを調製した。スラリー $0.5\ \mu\text{l}$ をマイクロピペッターにて金蒸着水晶振動子電極 (共振周波数 6MHz, AT カット) の中央に円形に拡がるよう塗布した。その後、塗布した電極を NMP が揮発するまで乾燥させて、試験極とした。電解液には、 0.5mol dm^{-3} 濃度の $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ を支持塩とするプロピレンカーボネート溶液 ($0.5\text{M TEABF}_4/\text{PC}$) を用いた。重量変化は、共振周波数変化から Sauerbrey の式を用いて求めた。

3. 研究成果

3.1 フラーレンシート系キャパシタ用電解液としてのイオン液体

Fig.3 (a)は有機系電解液中での重量比容量 (電極活物質の重量で規格化した容量) と BET 比表面積の関係をまとめたものである。フルーレンシートの重量比容量は活性炭の最大値の半分程度であるが、フルーレンシートの BET 比表面積は活性炭の十分の一程度である。つまり、フルーレ

ンシートは、面積比容量 (電極活物質の比表面積で規格化した容量: C_s) が活性炭に比べ異常に高い。また、Fig.3(b)から、フルーレンシートが活性炭とほぼ同等の体積比容量 (電極体積で規格化した容量) を有することが分かる。体積比容量は、自動車用途ならびに電力貯蔵を意識した電気化学キャパシタでは重要であるので、この結果は興味深い。フルーレンシートの特徴的なキャパシタ容量は電気二重層による蓄電機構では説明できず、電解質イオンの電気化学インターカレーションが容量発現に寄与している可能性が高い。Fig.4 にイオン液体である EMImBF_4 中で測定した場合の体積比容量と BET 比表面積の相関を示す。 EMImBF_4 を電解液として用いると、フルーレンシートは、活性炭を越える体積比容量を示すようになる。これらのことから、フルーレンシートとイオン液体は新規な電気化学キャパシタを構築する上で示唆に富んだ系であると言える。

3.2 キャパシタ電極へのEQCMの応用

Fig.5 に ACNF-QCM 電極の定電流法による測定結果を示した。時間電位曲線は直線的に変化する活性炭特有の挙動を示した。一方、観測された重量変化は 3Vs.Li/Li^+ 付近の電位領域を除き、通電量とイオンの式量から予想される重量変化 (黒点線) とよく一致した。なお、活性炭電極では 3Vs.Li/Li^+ の電極電位は電氣的に表面電荷が中性である p.z.c.となっている。これらのことより、p.z.c.より正電位側ではアニオン (BF_4^-) の吸脱着、負電位側ではカチオン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$) の吸脱着が溶媒を伴わずに進行することが明らかになった。なお、p.z.c. 付近、すなわち、カチオン吸脱着とアニオン吸脱着の境界において、電極重量変化は予想と比較してなだらかな変化を示した。このことは、カチオンの吸着あるいは脱着が起こると同時にアニオンの脱着あるいは吸着が起こっていることを示唆しているものと思われる。

このように、EQCM 法は活性炭電極におけるイオン吸脱着を解析するツールとして極めて有用であることが分かった。

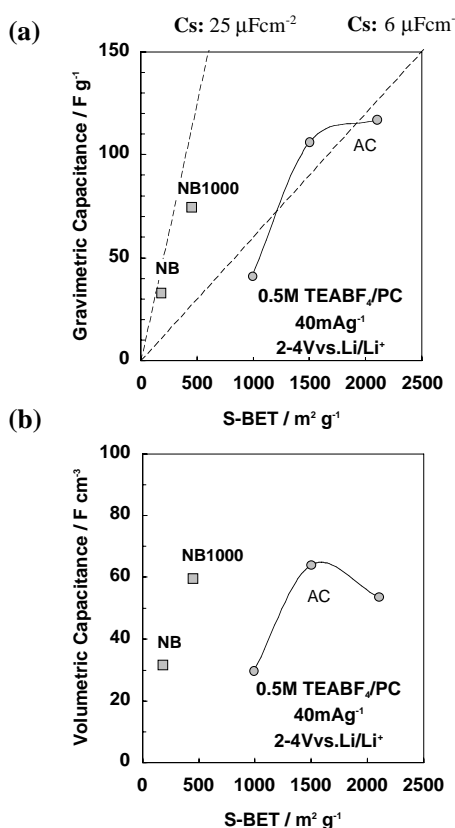


Fig.3 Correlation of (a) gravimetric or (b) volumetric capacitance (galvanostatic, 40mA g^{-1} , $2\text{-}4\text{V vs. Li/Li}^+$, $0.5\text{ M TEABF}_4/\text{PC}$) and BET specific surface area (S-BET) for combustion method fullerene soot (NB series), compared with ACF. NB: Original soot, NB-1000 : Heated NB at 1000°C .

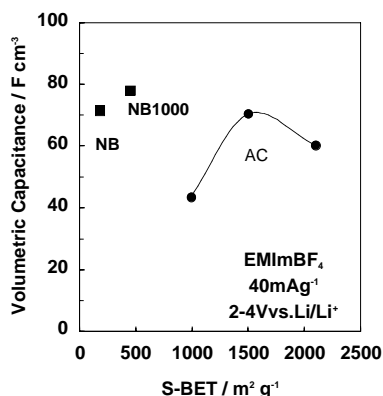


Fig.4 Correlation of volumetric capacitance (galvanostatic, 40mA g^{-1} , $2\text{-}4\text{V vs. Li/Li}^+$, EMImBF_4) and BET specific surface area (S-BET) for combustion method fullerene soot (NB series), compared with ACF. NB: Original soot, NB-1000 : Heated NB at 1000°C .

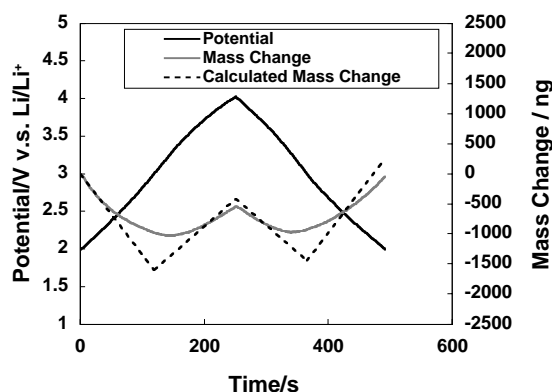


Fig.5 EQCM results with ACNF loaded Au-coated QCM electrode. Electrochemical measurement was carried out by galvanostatic method ($10\ \mu\text{A}$). $0.5\text{ M TEABF}_4/\text{PC}$ was used as electrolyte.

4. 今後の課題と発展

本研究から、燃焼法フラーレンシートを電極材に、イオン液体を電解液に用いることが、新規な高容量電気化学キャパシタの開発指針となりうるということが明らかになった。また、EQCM法が活性炭電極のキャパシタ特性を把握する上で有用な分析ツールであることも分かった。今後は、イオン液体を電解液とする系ならびにフラーレンシートを電極材とする系にもEQCM法を拡張することで、キャパシタの研究開発に役立てたい。

5. 発表論文リスト

1) 白石壮志 (分担), “フラーレン関連物質を用いた電気化学キャパシタ”, ナノカーボンハンドブック (遠藤守信, 飯島澄男 監修), エヌ・ティー・エス, 2編 3章 3節 1項, 622-626 (2007).

6. 参考文献

1) M. Egashira, S. Okada, Y. Korai, J. Yamaki, and I. Mochida, *J. Power Sources*, **148**, 116 (2005).
 2) S. Shiraishi, N. Nishina, A. Oya, and R. Hagiwara, *Electrochemistry*, **73**, No.8, 593 (2005).
 3) S. Shiraishi, T. Miyauchi, R. Sasaki, N. Nishina, A. Oya, and R. Hagiwara, *Electrochemistry*, **75**, No.8, 619 (2007).