

フラーレンスート系新規容量性電極の開発と 電気化学キャパシタへの応用

Development of fullerene soot based capacitive electrode for application to electrochemical capacitor

研究代表者

群馬大学大学院工学研究科 助手 白石壮志

Soshi SHIRAISHI, Research Associate,

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）が低いため、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。最近、申請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-type capacitor with high capacitance (Electric Double Layer Capacitor : EDLC) is based on electric charging at electric double layer on activated carbon electrode. EDLC has high-power density and long cycle-life, which has been expected as energy storage medium for load-leveling system or sub-power source for electric or fuel-cell vehicle. However, the low energy density of EDLC makes a critical problem at application or commercialization for energy storage purpose.

Fullerene soot, by-product at synthesis of fullerene, is a nano-porous material with characteristic amorphous structure composed of looser stacked graphene (carbon hexagonal plane), compared with activated carbons. Recently, the author has found that the fullerene soot has so high capacitance that cannot be explained by the conventional knowledge. In the work, novel carbon electrode will be developed by fullerene soot as starting materials.

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た。江頭らは、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ている¹⁾。本研究では、製法の異なる二種類のフラーレンスートを用いて、フラーレンスートのナノ構造と容量特性の関係について報告する。

2. 研究経過

フラーレンスートには、Aldrich 製のアーク放電 (Kratschmer-Huffman) 法によるスート (7~10wt%のフラーレン類を含む) ならびに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。アーク放電によるスートについては、フラーレン類ならびに黒鉛小片を除去してから用いた。燃焼法によるスートについてはそのまま実験に供した。これらのスートを、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。試料名称は、アーク放電法によるものを FSP、燃焼法によるものを NB とし、熱処理温度を末尾に付記した (例、FSP-1000)。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²⁾。

電気化学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/dm³ 濃度の (C₂H₅)₄NBF₄ を支持塩とするプロピレンカーボネート溶液を用いた。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。

3. 研究成果

3-1 アーク放電法スート

Fig.1 に、アーク放電法によるフラーレンスートの X 線回折パターンを示す。除去しきれなかった黒鉛小片に帰属される鋭い回折線以外は、明確な回折線が現れなかった。スート自体は結晶性が低いと考えられる。18° 付近を中心に広がるハローを炭素 002 面に帰属すれば、ACF と比べて、スートの炭素六角網面の面間隔は非常に広く、また網面の広がりも小さいことが分かる。熱処理を施すと、ハローの中心が右方向にシフトし、面間隔が狭まることが分かる。但し、網面結晶子の大きさはあまり変化しないようであった。

Fig.2 に、アーク放電法によるフラーレンスートの BET 比表面積と重量比容量 (スート重量当たりの電気化学容量: C_g) の相関を示す。スートの重量比容量は ACF に比べ低いことが分かった。しかし、BET 比表面積あたりの容量、すなわち面積比容量 (C_s = C_g / S_{BET}) は高く、熱処理を施していないスートは 20μFcm⁻² もの高い値を示した。これは ACF の約 3 倍の値である。**Fig.3** に、面積比容量と炭素網面間隔 (d₀₀₂) との相関を示した。これによると、面積比容量と炭素網面間隔は直線関係であり、面間隔が広いほど面積比容量は高い。このような関係は活性炭では報告がなく、スートの容量発現が単なる二重層の充放電によるものではないことを示唆している。

3-2 燃焼法スート

Fig.4 に、燃焼法によるフラーレンスートの X 線回折パターンを示す。22° (d: 0.40nm) と 14° (d: 0.63nm) 付近にブロードな回折線が現れた。低角度側の回折線の帰属はまだ明確ではないが、五員環部の存在により非常に面間隔の広がった炭素六角網面構造によるものと考えられる。しかし、熱処理により回折線が弱まることから、この構造は熱的に不安定のようなものである。**Fig.5(a)** に、燃焼法によるフラーレンスートの BET 比表面積と重量比容量の相関を示す。燃焼法スートは、アーク放電法スートと比較して重量比容量が高いだけでなく、面積比容量も非常に大きいことが分かった。その値は約 30 μFcm⁻² 以上である。**Fig.5(b)**

に燃焼法によるフラーレンスートの BET 比表面積と体積比容量 ($C_v = C_g \times \text{スートの電極かさ密度}$) の相関を示す。体積比容量は、自動車搭載用キャパシタに求められる最も重要な特性である。熱処理したスートの体積比容量は ACF に比べて高かった。特に NB1000 は KOH-ACF (KOH 賦活によって調製したフェノール樹脂系活性炭素繊維) とほぼ同等の体積比容量を示した。

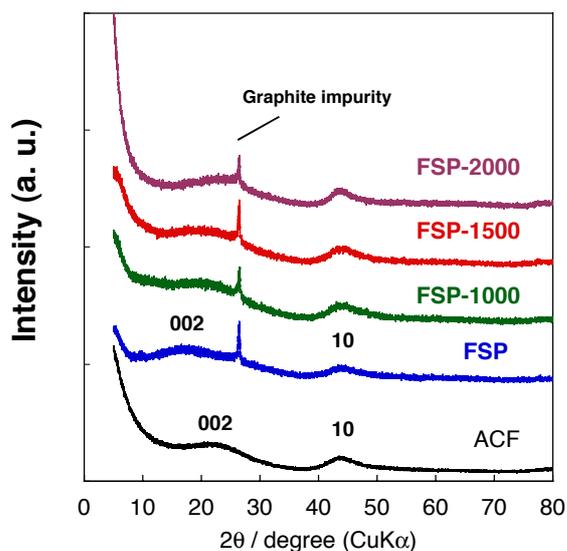


Fig.1 XRD patterns of FSP (arc-discharge method soot) series, compared with ACF.

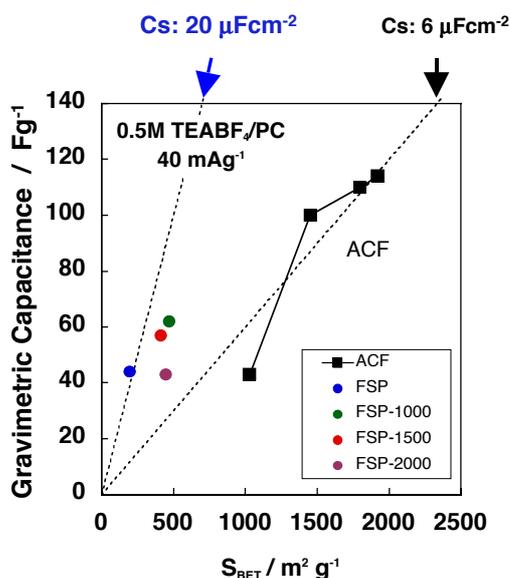


Fig.2 Correlation of gravimetric capacitance (galvanostatic, 40mA g^{-1} , $2\text{-}4\text{V vs. Li/Li}^+$, $0.5\text{ M TEABF}_4/\text{PC}$) and BET specific surface area (S_{BET}) for FSP series, compared with ACF.

5. 今後の課題と発展

本研究から、フラーレンスート、特に燃焼法によるスートがかなり高い面積比容量を示し、体積比容量も既存の活性炭と比較して遜色ないことが明らかになった。今度は、電解質イオンのインターカレーションの寄与も含めて、フラーレンスートの電気化学容量発現因子を明らかにする必要がある。

6. 発表論文リスト

- 1) S. Shiraishi (Keynote), S. Syuto, M. Kibe, and A. Oya, Interfacial Capacitance Properties of Fullerene Soot Derivatives, Carbon'05, Korea, Gyeongju (2005.7).
- 2) S. Shiraishi (Invited Lecture), Electrochemical Capacitance of Nonactivated Carbon Nano-materials, The 2005 Korean Battery Symposium, Korea, Changwon (2005.11).

7. 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, H. Kurihara, L. Shi, T. Nakayama, and A. Oya, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A855 (2002).

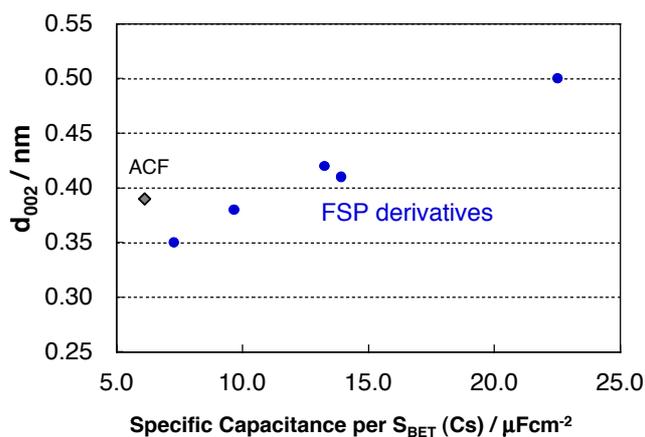


Fig.3 Correlation of d_{002} space and specific capacitance per BET surface area (galvanostatic, 40mA g^{-1} , $2-4\text{V vs. Li/Li}^+$, $0.5\text{ M TEABF}_4/\text{PC}$) for FSP series.

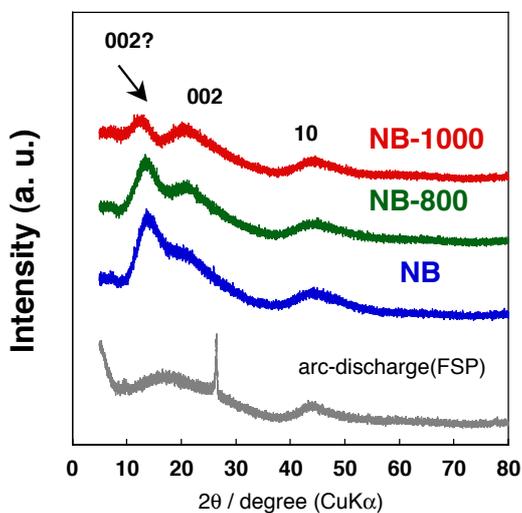


Fig.4 XRD patterns of NB (combustion method soot) series, compared with FSP.

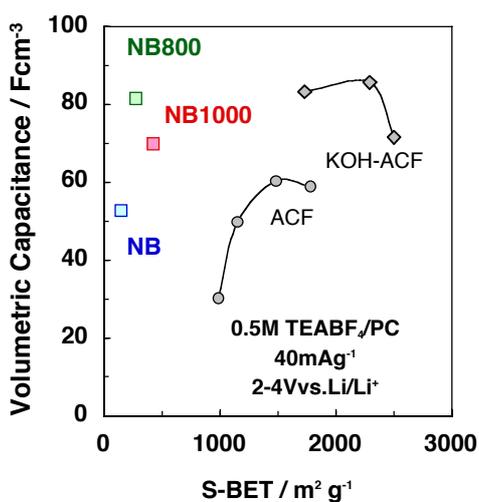
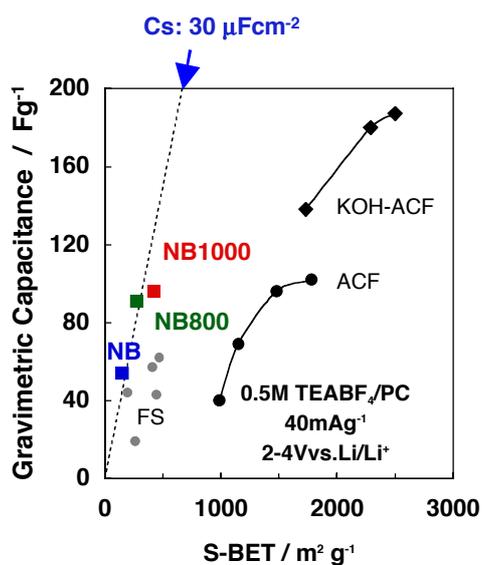


Fig.5 Correlation of (a) gravimetric capacitance (galvanostatic, 40mA g^{-1} , $2-4\text{V vs. Li/Li}^+$, $0.5\text{ M TEABF}_4/\text{PC}$) or (b) volumetric capacitance and BET specific surface area (S-BET) for NB series, compared with ACF and KOH-ACF.