

研究成果報告書

所属機関
大阪大学 大学院工学研究科

職名
教授

氏名
宇山 浩

研究テーマ

蓄電デバイスを高性能化する3次元網目状炭素材料の創製

研究報告

1. 研究の背景と目的

本研究では高速応答し、大容量かつ安価な電気二重層キャパシタ (EDLC) を実現する電極用炭素材料の開発を目的とした。現在の蓄電デバイスでは応答性が十分ではなく、回生電流の発生が急激な場合には充電が追い付かずに、回生エネルギーは熱として捨てられている。リチウム電池には急速充電による短寿命化、現行電極材料 (黒鉛) の低容量等の問題点が指摘されている。一方、本研究開発の主たるターゲットとするEDLCは高速応答かつ大容量の特性を活かして、単独もしくはリチウム電池と併用する形で社会に導入されることが見込まれる。報告者らはポリアクリロニトリル (PAN) 溶液の熱誘起相分離現象により、連通孔を有する3次元網目状PANモノリスの作製とその熱処理による3次元網目状構造を維持したまま2500 m²/gに達する高比表面積を有する炭素モノリスの作製を報告している。この比表面積の値は通常の活性炭の約2.5倍である。最近にはアクリロニトリルの分散重合により、3次元網目状の多孔質構造を有する、粒径約1 μ mの単分散PAN粒子の作製とその構造を維持した炭化を達成した。本研究開発ではこれらの新規炭素材料とその製造技術を活用することで高速応答し、大容量かつ安価なEDLCの開発を目指した。

2. 研究成果及び考察

2-1 炭素モノリスの高性能化

報告者が先に開発したPANモノリス及び炭素モノリスの展開として、微生物が産出するバクテリアセルロース (BC) ゲルとPANモノリスとの複合体を前駆体とした新規炭素材料の作製を試みた。BCゲルはセルロースナノファイバーの三次元ネットワークで構成されるミクロンサイズの層が積層した構造からなる水ゲルである (Fig. 1)。これまでにBCやBC/ポリマー複合材料を前駆体とした炭素材料についていくつか報告はあるが、BCゲルの積層構造に着目した例や他の構造体との複合体から作製した例はない。本研究では、BCゲルとPANモノリスのユニークな特徴を融合した階層構造を有する炭素材料 (BC-PAN AC) の作製と、そのEDLC用電極への応用を検討した。また、BC-PAN ACの構造が電極材としての特性に与える影響について検討した。

前駆体であるBC-PANは溶媒置換法ならびに熱誘起相分離法を用いて作製した。まず、サンプル管中でBCゲルの媒体を水から水/DMF (15/85 vol%) の混合溶媒に置換し、PANを加えた。90 $^{\circ}$ Cで加熱することでPANを溶解させ、一晩かけてBCゲルをPAN溶液で十分に置換した。その後、溶液からゲルを取り出し、25 $^{\circ}$ Cで2時間静置することでゲル内のPANの相分離を誘起した。さらに水で置換し、凍結乾燥することでBC-PANを得た。走査型電子顕微鏡 (SEM) 像より、BC-PANはBCのネットワーク構造とPANの共連続多孔構造が絡み合った構造と、BC由来の積層構造からなる階層的な三次元構造を有していることが分かった (Fig. 2)。また、BC-PAN中においてPANはPAN単独での相分離時よりも微細化しており、BCゲルがPANの相分離に影響を及ぼすことが示唆された。

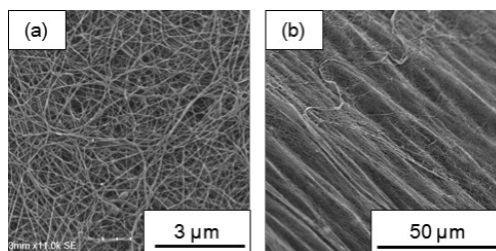


Fig. 1 (a) Horizontal cross sectional and (b) vertical cross sectional SEM images of BC gel

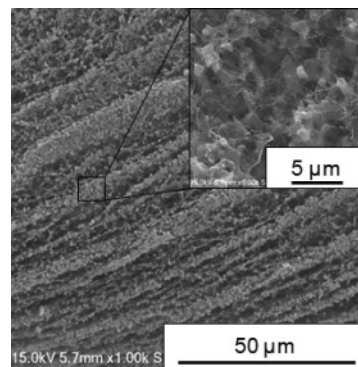


Fig. 2 SEM images of hierarchical structure of BC-PAN

次にBC-PANを空气中で200℃以上の温度で不融化した後、CO₂/Ar(25/75 vol%)混合気体中で1000℃、1時間賦活することでBC-PAN ACを得た。賦活後もこのユニークな構造を維持していた。窒素吸着等温線から、BC-PAN ACは賦活によりマイクロ孔が導入され、BET比表面積は1270 m²/gであった。これは同様の条件で得られたPAN ACと大きく変わらない値であった。

電気化学特性を調べるために、導電助剤を添加せずにBC-PAN AC粉末 (<45 μm) とテフロンバインダを混練し、シート化したペレット電極を作製した。この電極とセパレータにポリプロピレン不織布、電解液に1.0 mol/Lの硫酸水溶液を用いて二極式セルを構成し、サイクリックボルタンメトリ (CV) および定電流充放電試験により評価した。また、PANモノリスを同様の条件で作製・賦活することで得られる炭素モノリス (PAN AC) を作製し、BC-PAN ACとの比較を行った。EDLC特性をCVにより評価したところ、BC-PAN ACはPAN-ACと比べて、高走査速度時においてもボルタモグラムの形状が理想形である長方形を維持しており、面積も大きいことから高速応答性に優れていることが分かった (Fig. 3a and b)。また、定電流充放電試験より放電曲線の傾きから両極比容量を算出したところ、BC-PAN ACはPAN-ACと比べて大電流時における容量維持率が高いことが分かり、CVと同様の結果が得られた (Fig. 3c)。BC-PAN ACにおいて高速応答性が向上した原因を明らかにするために、各電極のSEM観察を行った。PAN-AC電極は従来の活性炭電極と同様に大きさや形の異なる粒子から成り立っており、粒界がはっきりと観察された。これに対してBC-PAN AC電極では、平板状の粒子がパズルのピースのように組み合わせられて整列し、粒界が埋まっている様子が観察され、粒界抵抗が低減したことが示唆された。この平板状の粒子はBC-PAN ACを粉砕した時に生じたと考えられ、BC-PAN ACの積層構造が粉砕時の力に対して異方性を示し、平板状粒子を与えたと予想される。BCゲルのユニークな特徴を活かした階層的な三次元構造を有する炭素材料の創製により、導電助剤の添加を必要としない電極の作製が可能となった。

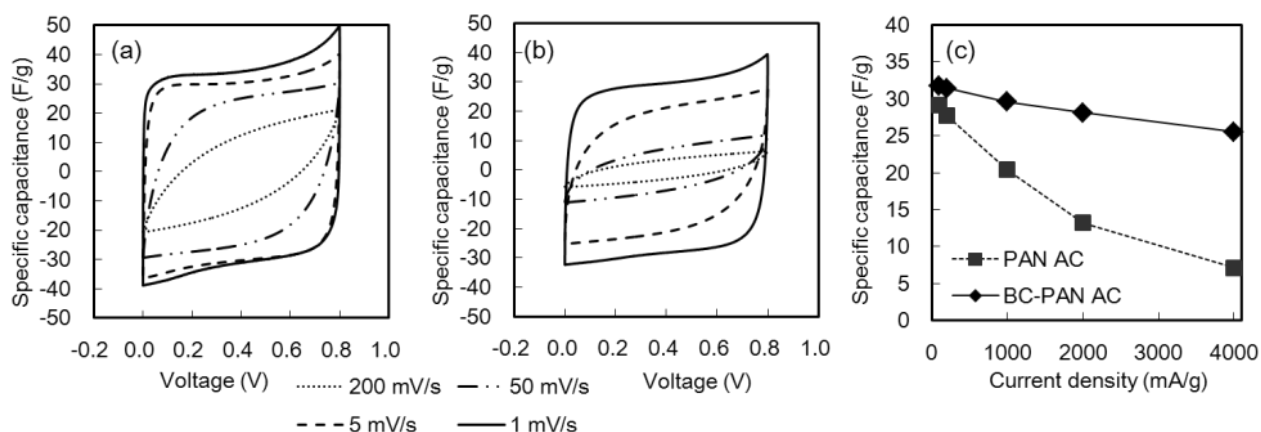


Fig. 3 Cyclic voltammograms of (a) BC-PAN AC and (b) PAN AC in bipolar cell with 1 mol/L H₂SO₄ as electrolyte at various scan rates and (c) specific capacitances of BC-PAN AC and PAN AC by charge-discharge measurements at various current densities.

2-2 単分散炭素粒子の高性能化

前駆体となる単分散PAN粒子はDMFとメタノールの混合溶媒中の分散重合で作製するが、溶媒の組成により粒径を制御した (Fig. 4)。また、適切な焼成条件を選択することで単分散性を維持したまま、炭素粒子に変換した。

得られた炭素粒子の定電流充放電試験を行ったとこ

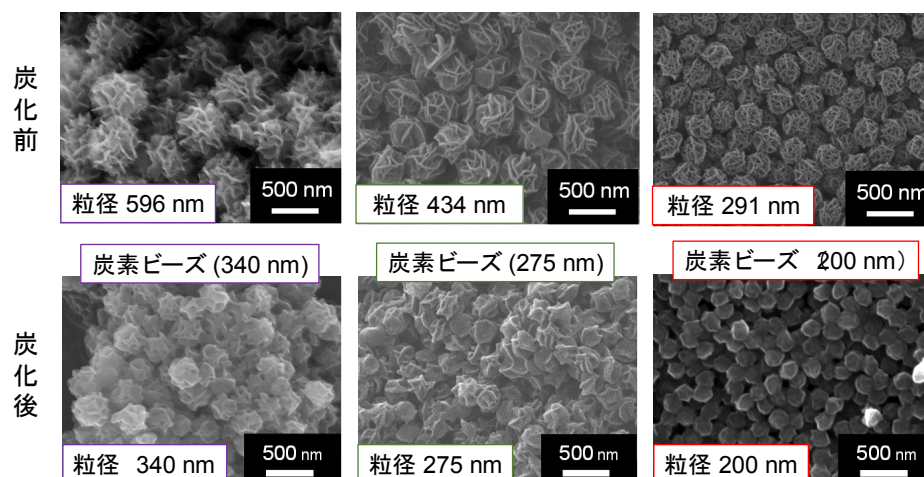


Fig. 4 SEM photos of monodisperse PAN and carbon particles.

ろ、粒径が小さいほど容量が増加した。交流インピーダンス測定からは、粒径の減少に伴い粒界抵抗も減少した。一方、拡散抵抗は同程度であった。この結果は小粒径の単分散粒子ほど、粒子どうしの接触面積が増加するために粒界抵抗が低減したためと考えられる。また、粒径200nmの炭素粒子は導電助剤添加活性炭電極と同等の粒界抵抗を実現した。

3. 将来展望

本研究でPANモノリスを前駆体とする炭素モノリスと単分散PAN粒子を前駆体とする単分散炭素粒子において、導電助剤を用いることなく優れたEDLC性能を有する新しい炭素材料を開発した。本研究の重要な成果として、EDLC用電極に導電助剤を使用しないという新しいコンセプトを提出し、報告者の材料により具現化できた。前者については特異な二次元・三次元構造を有するBCを複合化する手法を元にしており、材料開発の視点からも注目される結果と考えている。本研究期間中には顕著な結果が得られなかったが、炭素モノリスのシート化技術等を含め、デバイス化を意識したEDLC用との炭素材料の高性能化を引き続き実施する予定である。

4. 研究発表

学会発表

- 1) 土橋歩実、沈 炫希、茶城健太、朝野泰介、桑畑 進、丸山 純、宇山 浩、バクテリアセルロース/ポリアクリロニトリル複合材料の創成とキャパシタ電極への応用、セルロース学会第22回年次大会、北海道大学、2015年7月9日
- 2) 土橋歩実、沈 炫希、茶城健太、朝野泰介、桑畑 進、丸山 純、宇山 浩、ポリアクリロニトリル多孔体/バクテリアセルロース複合材料の創製とEDLC用電極への応用、2015年電気化学会秋季大会、埼玉工業大学、2015年9月12日
- 3) Hiroshi Uyama, New Hybrid Nanomaterials Based on Bacterial Cellulose, IUPAC 11th International Conference on Novel Materials and Their Synthesis (NMS-XI), Qinhuangdao, China, 2015年10月12日 (招待講演)
- 4) Hiroshi Uyama, Recent Progress on Functional Polymer Monoliths Prepared by Phase Separation, Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2015, Osaka University, 2015年10月14日 (招待講演)