

スーパーキャパシタ用ナノポーラスヘテロカーボンの開発

研究代表者 群馬大学大学院工学研究科 助手 白石壮志

1. はじめに

スーパーキャパシタの一つである電気二重層キャパシタ（EDLC：Electric Double Layer Capacitor）とは、多孔質炭素電極内の細孔に形成されるイオンの吸着層、すなわち電気二重層に電荷を蓄える蓄電デバイスである（Fig.1-1）。

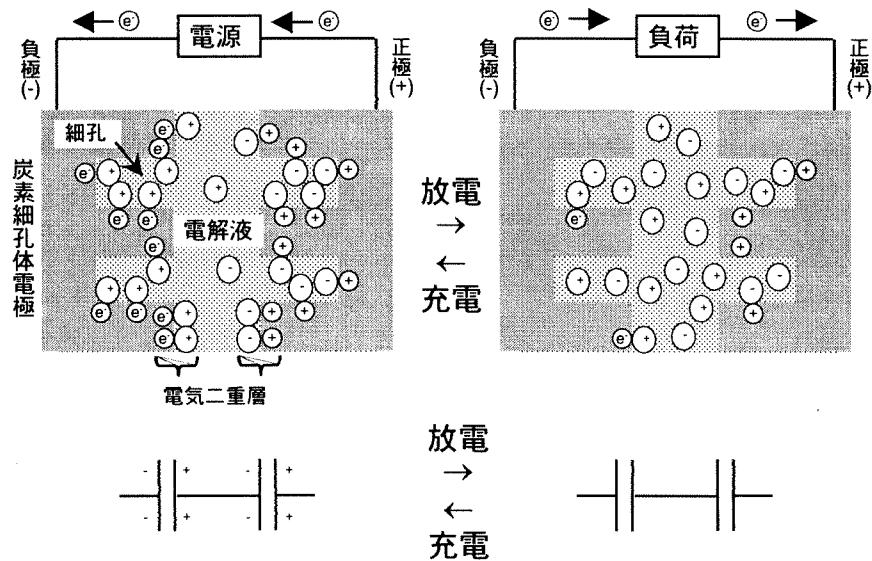


Fig.1-1 電気二重層キャパシタの原理

EDLCは類似の蓄電デバイスである二次電池と比べて、(1) 高速充放電が可能、(2) 充放電の可逆性（効率）が高い、(3) 長寿命、(4) 重金属を電極や電解質に用いない、といった特徴がある。

しかし、EDLCを電力貯蔵に用いる場合、EDLCのエネルギー密度は鉛蓄電池の20分の一程度に過ぎない。EDLCを電力貯蔵用として用いるには、さらなる高容量化が必要である。

現在、EDLC用の多孔質炭素材には活性炭が用いられている。活性炭の細孔（ミクロ孔）と電解質イオンのサイズは両者とも約1nm前後であるため、EDLCの高容量化には、細孔への電解質イオンの浸透性の問題を解決する必要があると言われてきた。しかし、最近、活性炭電極の細孔細孔径分布の制御によって向上できる容量には限界があることが分かりつつある。

多孔質炭素電極の電気二重層容量は、細孔構造だけでなく、電極-電解液界面の実効誘電率にも支配されている。EDLCの容量を改善するには、多孔質炭素電極の細孔径分布制御だけでなく、実効誘電率が向上するよう多孔質炭素電極界面の空間電荷層を修飾しなくてはならない

(Fig.1-2)。このことを踏まえ本研究では、多孔質炭素電極表面近傍のバンド構造を不純物ドーピングにより改良し、超高容量の EDLC 用ナノポーラスヘテロカーボン電極の実現を目指す。

空間電荷層の容量への寄与

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \left(+ \frac{1}{C_{diff}} \right)$$

C: 二重層容量, C_H : ヘルムホルツ層容量,
 C_{SC} : 空間電荷層容量

ここで、 $C_H > C_{SC}$ であれば、

$$C_S = \frac{C_H C_{SC}}{C_H + C_{SC}} \approx C_{SC}$$

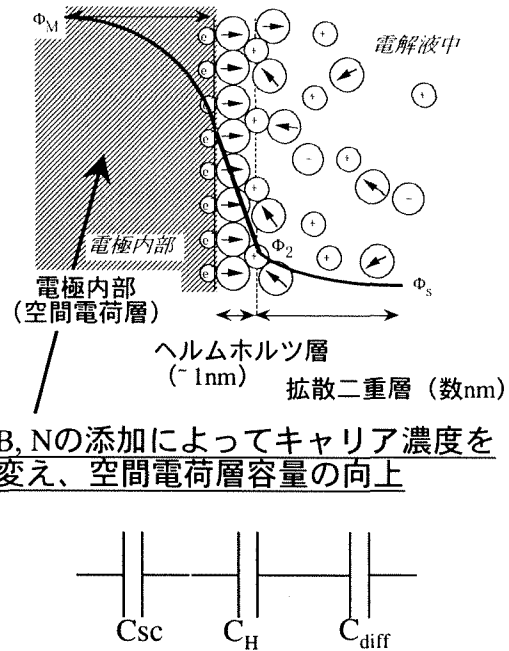


Fig.1-2 異種元素ドーピングによる空間電荷層容量の向上のイメージ

2. カーボンナノチューブへのホウ素ドーピング効果

2-1 目的

多孔質炭素の空間電荷層容量を向上させるには、ホウ素あるいは窒素をドーピングすればよいと考えられる。炭素に対するホウ素ドーピングは、高温熱処理による拡散法、イオン打ち込み法、化学気相析出法などがあるが、どの手法も多孔質炭素に応用することが困難であった。拡散法では高温熱処理により細孔が収縮してしまい多孔度が失われることが問題である。一方、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) は高温熱処理を施してもそのナノ構造が失われないという特徴がある。そこで本研究では、MWCNT に拡散法によってボロンドーピングを施し、ホウ素ドーピング MWCNT の二重層容量特性を評価した。

2-2 方法

韓国 ILJIN 社の CVD 法による MWCNT (外径:10~20nm、内径:約 5nm) を試料として用いた。MWCNT 中の金属触媒の除去は、空气中 600℃で 20 分酸化した後、塩酸中で洗浄することで行った。触媒除去後は不活性雰囲気中にて 800℃での熱処理ならびに 3000℃の熱処理を施した。その後、ホウ素入り黒鉛坩堝を用いた拡散法(2200℃、30 分間)にて、MWCNT のボロンドーピングを行った。以後、800℃熱処理試料を oxHCl800、3000℃熱処理試料を oxHCl3000、ボロンドーピング試料を 2200B と呼ぶ (Fig.2-1)。細孔構造は、77K における窒素吸脱着測定によ

り評価した。二重層容量は、三極式セルで定電流法 (40mA g^{-1}) により求めた。電解液には、 0.5M の LiBF_4 のプロピレンカーボネート溶液 (LiBF_4/PC) あるいは 0.5 M のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロホウ酸の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。

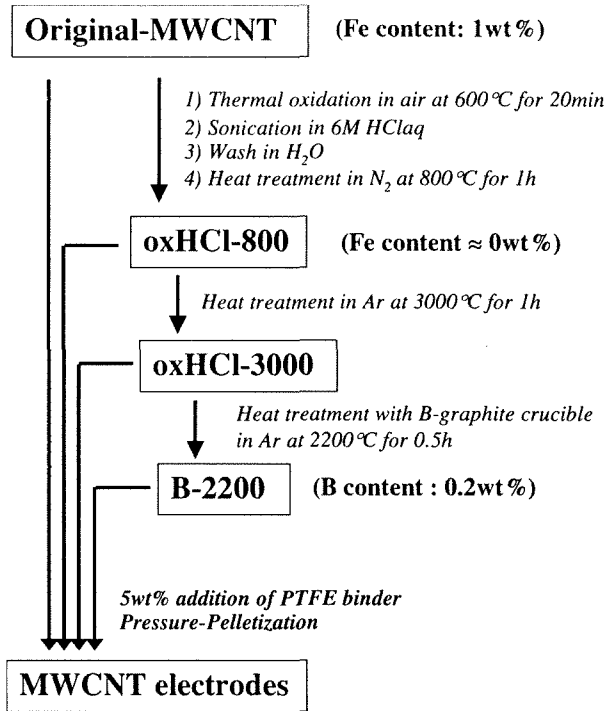


Fig.2-1 Preparation process of B-doped MWCNTs

2-3 結果

走査電子顕微鏡や透過電子顕微鏡観察を行ったが、ボロンドーピングによる MWCNT のモルフォロジー変化はほとんどなかった (Fig.2-2)。

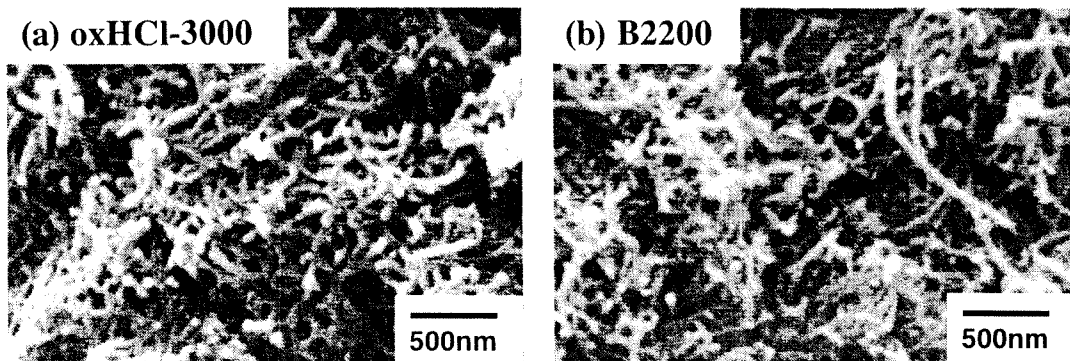


Fig.2-2 Scanning electron microscopic images of MWCNTs before and after B-doping.

また、窒素吸脱着測定よりポロンドーピングの前後における比表面積や細孔構造の変化はほとんどないことが分かった (Table2-1)。ICP 分析や XPS 測定によって求めたボロン含有率は約 0.2at%であった。また、XRD 測定を行ったところ、ポロンドーピングによる副生成物として知られる B_4C のピークは非常に微弱であった。これらの結果から、本手法によって、ポロンドーピング濃度が約 0.2at%の MWCNT がドーピング前のモルフォロジーを維持したまま調製できたことが確認された。Table2-1 に細孔構造パラメーターと二重層容量を示した。 $oxHCl3000$ が $oxHCl800$ よりも重量比容量 (C_g) ならびに面積比容量 (C_s) が低いのは、高温熱処理によってチューブ端が閉塞したりや欠陥部が修復されたためである。2200B と $oxHCl3000$ の面積比容量の比較から、わずかではあるがポロンドーピングの効果が確認された。本結果は、異種元素ドーピングによってキャリア濃度を増加させれば界面容量が向上できることを示唆している。

Table2-1 BET specific surface area and double layer capacitance of MWCNTs

Sample	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	TEABF ₄ /PC		LiBF ₄ /PC	
		C_g [Fg ⁻¹]	C_s [μFcm ⁻²]	C_g [Fg ⁻¹]	C_s [μFcm ⁻²]
Original	222	14.5	6.5	14.6	6.6
oxHCl-800	382	23.5	6.2	22.5	5.9
oxHCl-3000	191	10.7	5.7	9.9	5.2
B-2200	185	12.1	6.5	10.9	5.9

S_{BET} ; BET specific surface area

C_g ; gravimetric capacitance measured for 2~4V vs. Li/Li⁺

C_s ; specific capacitance per surface are = C_g / S_{BET}

3. 脱フッ素化による含窒素炭素細孔体電極の調製

3-1 目的

窒素やホウ素などのヘテロアトムを導入した炭素細孔体は、炭素界面の電子物性の変化やレドックス反応により容量の向上が期待できる。窒素を多孔質炭素にドーブするには、あらかじめ窒素が組み込まれた炭素前駆体を用いて、炭素化・賦活（活性化）するのが一般的である。しかし、この手法では、賦活過程において窒素が選択的にガス化されてしまうため、高濃度ドーピングが難しいことが欠点である。そこで、本研究では、含窒素パーフルオロカーボンを脱フッ素化することにより、賦活することなく窒素を高濃度に組み込んだ炭素細孔体を調製し、その界面容量特性の評価を行った。

3-2 方法

含窒素炭素細孔体の調製は、ポリテトラフルオロエチレン系炭素細孔体の調製法に準じた。含窒素パーフルオロカーボンとして C_5NF_5 (ペンタフルオロピリジン:PFP)、 $C_3N_3F_3$ (シアヌリックフルオライド:CYN) および C_7NF_5 (ペンタフルオロベンゾニトリル:PFBN)を用いた。

これらの含窒素パーフルオロカーボンをナトリウム/カリウムナフタレン錯体のジメトキシエタン溶液により脱フッ素化した。得られた脱フッ素化物を、 800°C の熱処理 (N_2 中)・希塩酸処理し、さらに 800°C で再度熱処理 (N_2 中) することで含窒素炭素細孔体を調製した。ここで前駆体として PFP、CYN、PFBN を用いたものをそれぞれ PCPFP800、PCCYN800、PCPFBN800 と呼ぶ。PCCYN800 および PCPFBN800 についてはそれぞれさらに 1000°C で熱処理し PCCYN1000、PCPFBN1000 を得た (Fig.3-1)。二重層容量は、三極式セルを用いて定電流法 ($40\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 2.4 V vs. Li/Li^+) により求めた。電解液には 0.5 M のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロホウ酸の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。

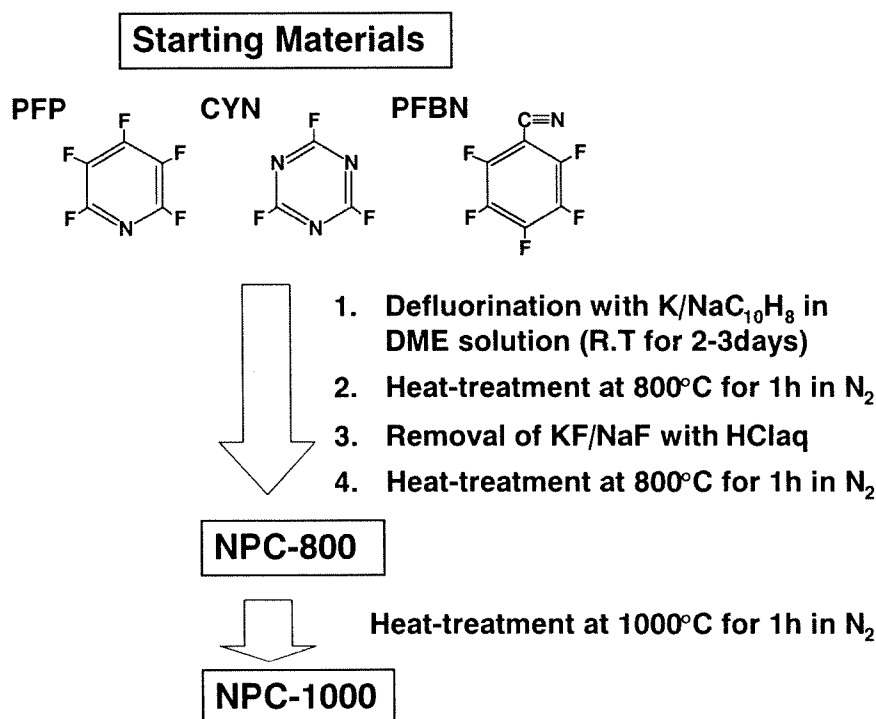


Fig.3-1 Preparation process of nitrogenous porous carbons (NPCs)

3-3 結果および考察

窒素吸脱着測定の結果、全ての試料は約 $1000\text{ m}_2\cdot\text{g}^{-1}$ の比表面積を有する細孔体であった。Fig.3-2 に XPS N1s スペクトルを示す。各試料のスペクトルには 401eV および 399eV 付近にそれぞれ四級もしくはピロール、およびピリジン型の窒素に対応する二種類のピークが観察された。

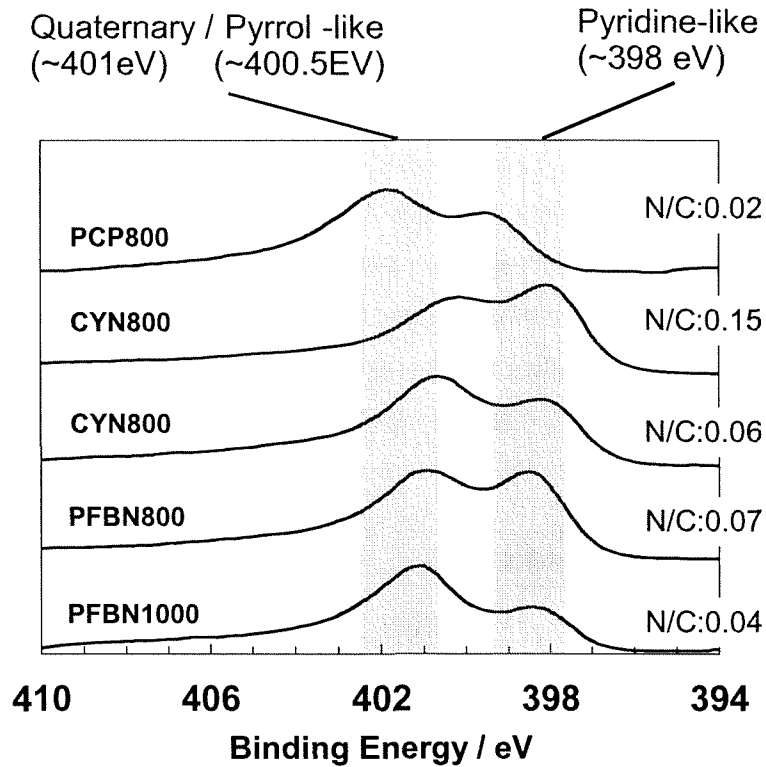


Fig.3-2 XPS spectra of nitrogenous porous carbons

全ての試料のアニオン吸着容量($C_G(\text{anion})$)とカチオン吸着容量($C_G(\text{cation})$),ならびにそれらの面積比容量($C_{SA}(\text{anion})$, $C_G(\text{cation})$)について比較した (Table2-1)。その結果、含窒素多孔質炭素の $C_{SA}(\text{anion})$ (約 $10 \mu\text{Fcm}^{-2}$)は一般的な活性炭(約 $7 \mu\text{Fcm}^{-2}$)に比べて大きい値を示した。この高い面積比容量の原因については、先の予想通り空間電荷層容量の向上・レドクス容量 (擬似容量) の寄与によるものと思われる。また他に、細孔側壁の濡れ性の向上の寄与の可能性も挙げられ、さらにはこれらの三つの因子の相乗作用も考えられる。

今後は、これら面積比容量を向上させる要因について詳細を明らかにすると共に、この知見からさらに高容量の異種元素ドーブ多孔質炭素の開発を目指したい。

Table 3-1 Pore structure and capacitance (three-electrode- galvanostatic : 40mA g^{-1}) properties of nitrogenous porous carbons (NPC)

Sample	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	w_{micro} [nm]	N [%]	$Cg(+)$ [Fg ⁻¹]	$Cg(-)$ [Fg ⁻¹]	$Cs(+)$ [μFcm ⁻²]	$Cs(-)$ [μFcm ⁻²]
ACF1	1180	0.73	-	97	27	8.2	2.3
ACF2	1700	1.05	-	113	99	6.7	5.8
ACF3	2020	1.13	-	102	109	5.1	5.4
ACF4	2200	1.21	-	118	103	5.4	4.7
KOH-MCMB1	880	0.73	-	65	24	7.3	2.8
KOH-MCMB2	1960	0.98	-	163	162	8.3	8.2
KOH-MCMB3	2480	1.18	-	180	186	7.2	7.5
KOH-MCMB4	2470	1.18	-	178	192	7.2	7.8
KB1	700	1.14	-	51	47	7.3	6.6
KB2	1120	1.33	-	82	78	7.3	7.0
NPC-PFP800	1330	1.06	2.3	130	118	9.8	8.9
NPC-CYN800	860	1.10	9.8	100	76	12	8.9
NPC-CYN1000	840	1.10	4.6	84	61	10	7.3
NPC-PFBN800	830	0.86	8.2	80	31	9.7	3.7
NPC-PFBN1000	940	1.00	4.1	98	70	10.4	5.4

S_{BET} : BET specific surface area

w_{micro} : mean micopore width

N: surface nitrogen concentration

$Cg(+)$: anion adsorption-gravimetric capacitance

$Cg(-)$: cation adsorption-volumetric capacitance

$Cs(+)$: $Cg(+)/S_{BET}$

$Cs(-)$: $Cg(-)/S_{BET}$

ACF: steam activated carbon fibers

KOH-MCMB: KOH-activated MCMB

KB: Ketjen Black

*electrolyte: 0.5M TEABF₄/PC

研究発表リスト

1. S. Shiraishi, M. Kibe, A. Oya, T. Yokoyama, Y. Kaburagi, and Y. Hishiyama, Electric Double Layer Capacitance of Multi-walled Carbon Nanotubes and B-doping Effect, *Appl. Phys. A*, submitted.
2. S. Shiraishi, M. Kibe, and A. Oya, Electric Double Layer Capacitance of B-doped Multi-walled Carbon Nanotubes, 205th ACS meeting, San Diego, USA (2005, 3).
3. 木部, 白石, 大谷, 異種元素ドーピングによる多孔質炭素電極の二重層容量と電気化学特性への影響, 第31回炭素材料学会年会, 1A12 (2004).
4. 山田, 棚池, 白石, PTFE の脱フッ素化法による多孔質炭素の調製と電気二重層キャパシタへの応用, *炭素*, **2004**, No.125, 285-294 (2004).