

天然多糖類から調製された電気化学キャパシタ用炭素材料の開発

九州工業大学 大学院工学研究院
物質工学研究系 応用化学部門
准教授 坪田敏樹

■ EDLCのメリット

- ・長寿命 ・高出力
- ・低環境負荷 ・レアメタルフリー
- ・低コスト



環境に対して低負荷
高出力が可能

■ EDLCのデメリット

- ・化学二次電池と比較して静電容量の値が1/10程度



小型化に適さない
静電容量が小さい

■ 静電容量の増大の戦略

- ・比表面積の増大
- ・電極表面の状態の改善（細孔制御、官能基による修飾）
- ・酸化物と複合化してレドックス反応の付与
- ・異種元素のドーピング

これまでの報告

Nを構造中に含有する有機物を炭化させて含N炭素材料を調製

- ・メラミン樹脂の熱分解(N含有量5 - 25 wt.%)¹⁾
- ・2,3,6,7-tetracyano-1,4,5,8-tetraazanaphthalenの熱分解(N含有量15 - 30 wt.%)²⁾

(1) Masayuki Kawaguchi et al., Journal of Power Sources, **172** (2007) 481.

(2) Denisa Hulicova et al., Chemistry of Masterials, **18** (2006) 2318 .



含N炭素電極が高いキャパシタ性能を有することが報告されている

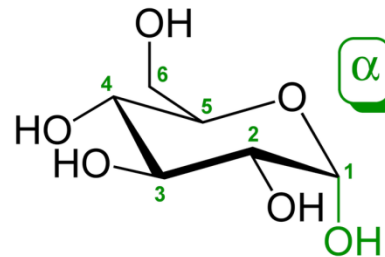
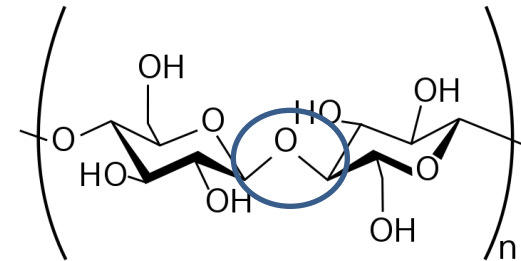
安価、安全な炭素源 + Nを含む化合物

安価、安全な炭素源

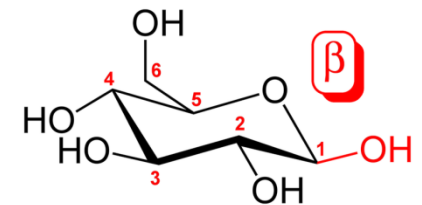
セルロース、でんぷん ($C_6H_{10}O_5$)_n

- ・セルロースとでんぷんは類似の構造
- ・デンプンは水に可溶
- ・廃棄物を利用できる可能性

セルロース

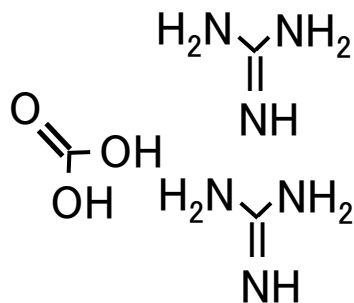


α-グルコース
→デンプン

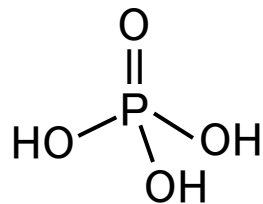


β-グルコース
→セルロース

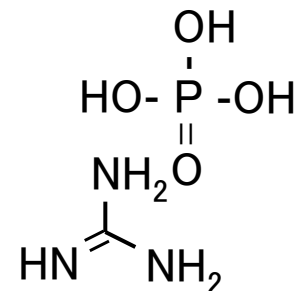
本研究で使用した試薬



炭酸グアニジン



リン酸



リン酸グアニジン

- ・炭酸グアニジン及びリン酸グアニジンは粉末を使用
- ・リン酸は水溶液を使用

本研究で使用した略号

	熱水洗浄なし	熱水洗浄あり
無添加	S-800	S-800W
炭酸グアニジン	S-N800	S-N800W
リン酸	S-P800	S-P800W
リン酸グアニジン	S-PN800	S-PN800W

実験方法

リン酸グアニジン(東京化成) 約1 g(デンプンに対して1/20の重量)を蒸留水に溶解

↓
デンプン(Starch, Soluble, 和光純薬工業) 約20 gを加える

↓
デンプンが浸る程度蒸留水を加えて攪拌(約3 min.)

↓
乾燥器で乾燥(80°C 72 h以上)

↓
乳鉢で粉砕

↓
加熱処理
N₂気流下(50 mL min.⁻¹)、1 atmで加熱処理
加熱温度：800 °C
加熱時間：1 h

↓
乳鉢で粉砕

↓
真空乾燥(100°C 24 h以上)

80°Cに加熱した蒸留水に加え攪拌

↓
ろ過

↓
乾燥器で乾燥(80°C 24 h以上)

* リン酸水溶液の混合の場合
加えたリンのモル数がリン酸グアニジンを
混合した試料と同じになるように加えた。

キャラクタリゼーション

- ・ BET比表面積, 電気抵抗率(シート状試料), CHNコーター, SEM, IR, XRD
- ・ 電気化学測定

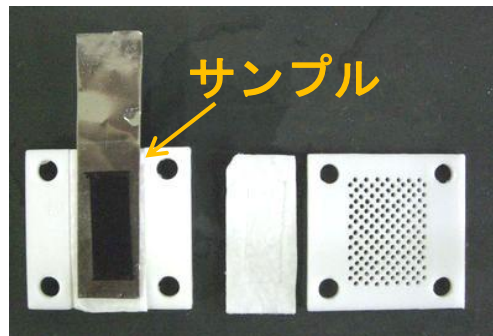
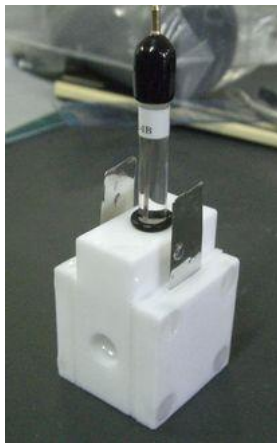
試料とアセチレンブラックとPTFEを重量比で8:1:1で混合



シート状に成形



充放電測定、CV測定



電気化学測定用のセル

電解液 : N_2 でバブリングした $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$

集電極 : Pt板

対電極 : Pt板

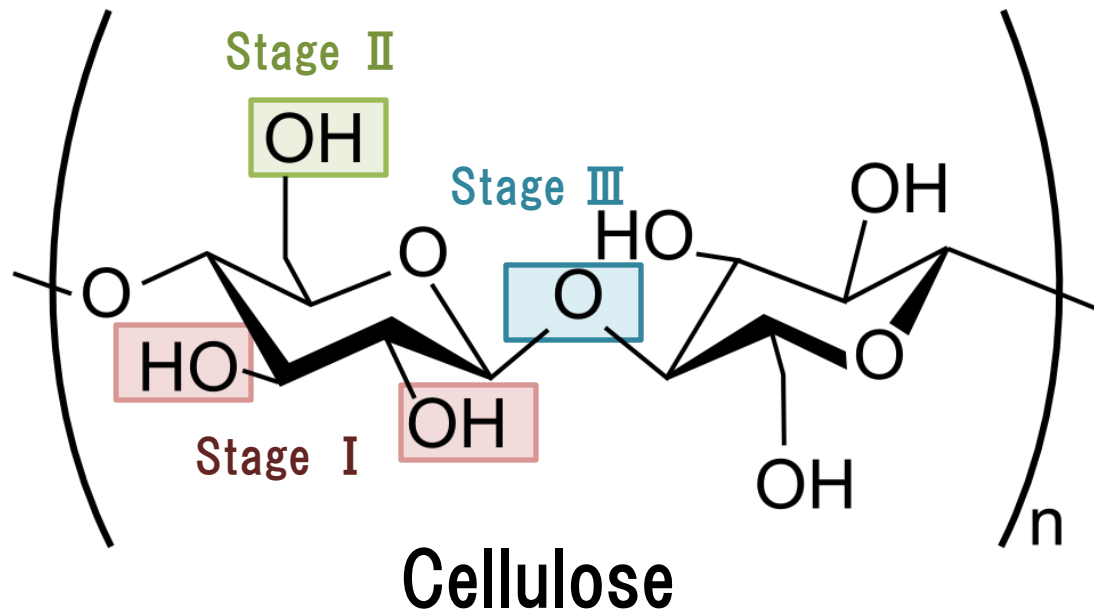
参照電極 : Ag / AgCl

シートの大きさ : $20\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$

(シートの重量 : 0.05 g)

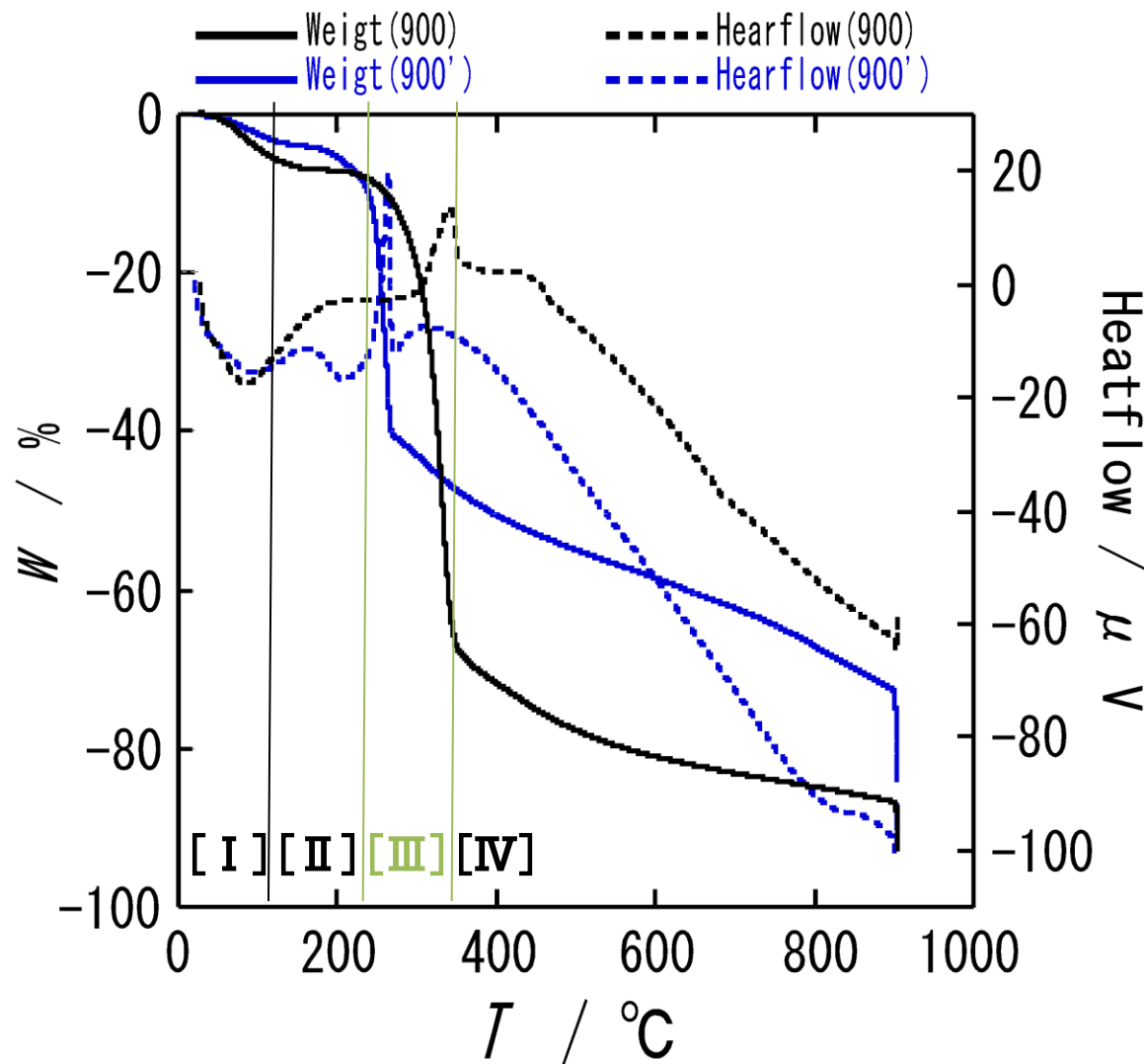
セル : テフロン製

セルロースの炭素化プロセス



[Stage I]	23 -150°C	脱H ₂ O、吸熱
[Stage II]	150 -240°C	脱H ₂ O、吸熱
[Stage III a]	240 -400°C	脱H ₂ O→熱開裂、吸熱
[Stage III b]	240 -400°C	脱CO、脱CO ₂ 、発熱
[Stage IV]	400 -700°C	脱H ₂ →芳香族化、吸熱

TG-DTA測定



難燃剤を添加した試料
ステージⅢ

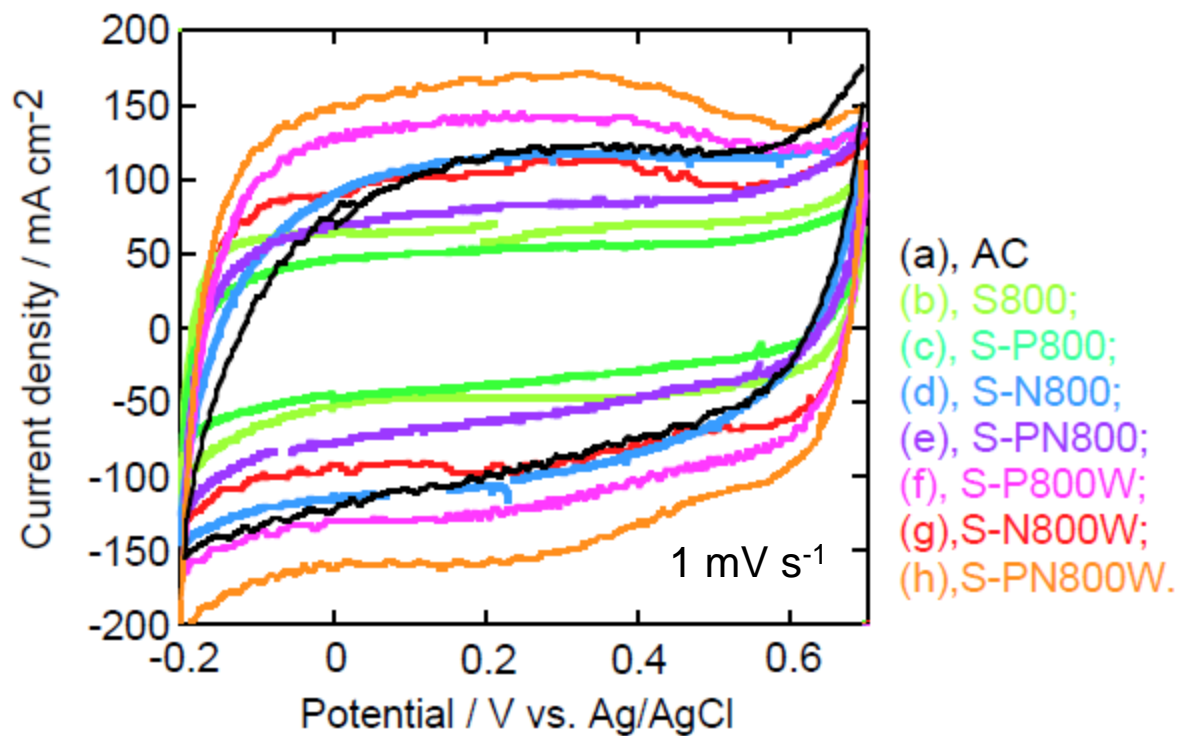
- ・開始温度が低い
- ・質量の減少幅が小さい

800°C, 1h, N₂雰囲気

セルロース 15.9 %
セルロース + リン酸グアニジン 34.8 %

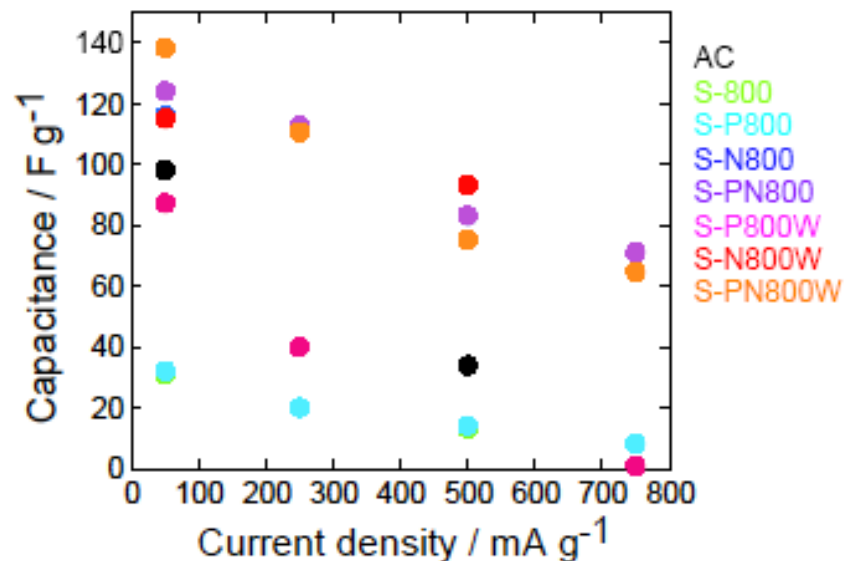
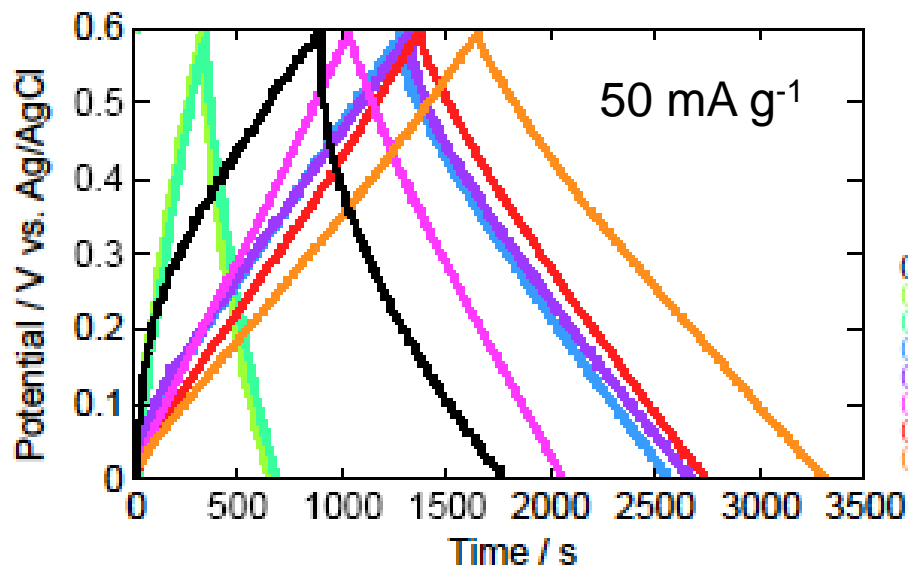
(加熱前の質量/加熱後の質量*100)

CV測定



- ・緩やかな酸化還元ピークが確認できる → 擬似容量の成分が存在
- ・洗浄後に明瞭に現れる → 残渣の除去による効果？

充放電測定



- ・添加することにより静電容量が大きく増大
→ デンプン由来の炭素材料の静電容量を増大させる効果
- ・洗浄することにより静電容量が更に増大
→ 残渣の除去により静電容量に寄与しない成分が除かれて増大

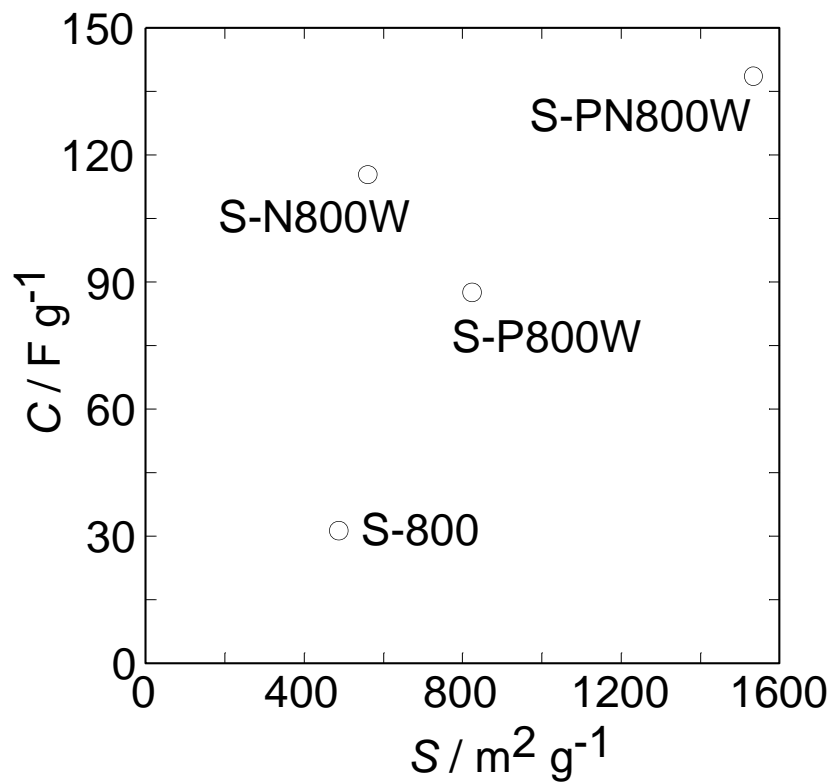
本研究の測定データ

Sample	50 mA g ⁻¹			500 mA g ⁻¹			R (Ω m)	S (m ² g ⁻¹)
	C ₊ (F g ⁻¹)	C ₋ (F g ⁻¹)	C / C ₊ (%)	C ₊ (F g ⁻¹)	C ₋ (F g ⁻¹)	C / C ₊ (%)		
AC	98.3	66.6	67.7	34.1	11.2	32.8	9.06	1433
S-800	31.2	19.9	63.7	13.4	5.5	41.0	0.013	490
S-P800	32.4	21.4	65.7	14.4	7.5	52.1	0.19	376
S-N800	116.1	91.5	78.8	47.2	14.1	29.9	0.37	457
S-PN800	124.1	93.4	84.5	83.3	36.1	43.3	0.020	871
S-P800W	87.3	76.6	87.7	75.4	47.0	62.3	0.24	827
S-N800W	115.1	100.0	86.7	93.2	42.9	46.1	0.14	564
S-PN800W	138.4	125.0	90.3	121.3	67.3	55.4	0.041	1537

Sample	C / wt.%	H / wt.%	N / wt.%	Others / wt. %	Yield / %
AC	86.25	2.12	0.63	11.00	-
S-800	90.25	1.25	0	8.50	12.20
S-P800	79.63	1.83	0	18.54	26.68
S-N800	76.41	1.89	4.10	17.60	16.30
S-PN800	75.56	1.55	3.98	18.91	25.86
S-P800W	78.05	2.21	0.75	18.99	-
S-N800W	76.79	1.55	3.96	17.7	-
S-PN800W	76.55	2.28	4.26	16.91	-

- ・活性炭(AC)と比較して電気抵抗値が小さい
- ・加熱処理後の収率はリン酸またはリン酸グアニジンを添加した時に増加
→不揮発性の残渣が残っている可能性あり

表面積とキャパシタンスの関係



明瞭な相関関係を確認できない

→ 表面積の増大だけでは説明できない

水に対する接触角

電極シートに水滴を滴下したときの接触角

	at 0 s	at 300 s
S-800	128.9 °	126.5 °
S-P800	83.7 °	81.9 °
S-N800	86.8 °	81.2 °
S-PN800	120.5 °	118 °
S-P800W	119.5 °	103.8 °
S-N800W	126.8 °	119.7 °
S-PN800W	131.5 °	126.2 °

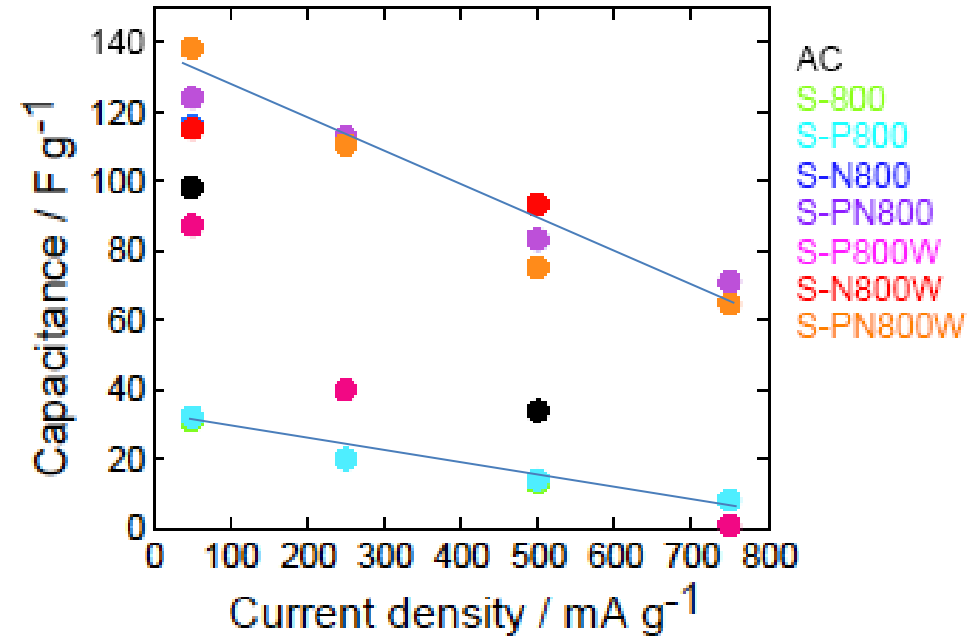


接触角の大幅な減少は確認できない
→ 親水性の向上が原因ではない

四端子法による電気抵抗率の測定

Sample	Ωm	Sample	Ωm
S800	0.0130		
S-P800	0.185	S-P800W	0.243
S-N800	0.372	S-N800W	0.142
S-PN800	0.0201	S-PN800W	0.041

空間電荷層



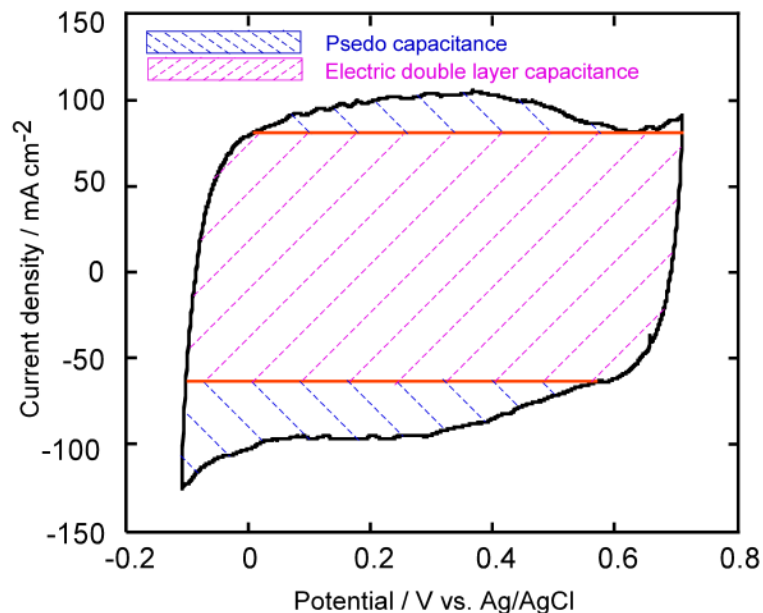
空間電荷層に由来する静電容量のメカニズムは電荷輸送に時間依存性のある過程を含まない

→ 静電容量は電流密度に依存しない

傾きが増大

→ 少なくとも空間電荷層の効果だけではない

擬似静電容量(Pseudo capacitance)
 電気二重相容量(Electric double layer capacitance)

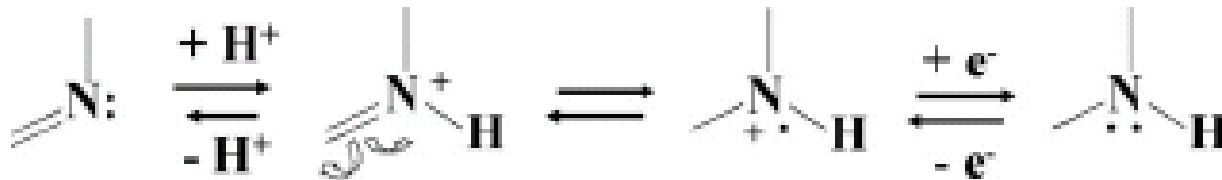


sample	Whole [F g ⁻¹]	Electric double layer [F g ⁻¹]	Pseudo capacitance [F g ⁻¹]
S-800	94.6	84.6(89.5 %)	9.88 (10.5 %)
S-P800	185	157(85.2 %)	27.5(14.8 %)
S-N800	234	184(78.7 %)	50.0(21.3 %)
S-PN800	287	220(76.6 %)	67.1(23.4 %)

[2] *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115 (14), pp 7120–7125

電気二重層容量の増大→表面積の増大？
 擬似静電容量の増大→Nの効果

提唱されているNをドーピングした炭素材料の蓄電メカニズムの一例




[1] M.Kawaguchi, Journal of Power Sources 172,2007, 481-486

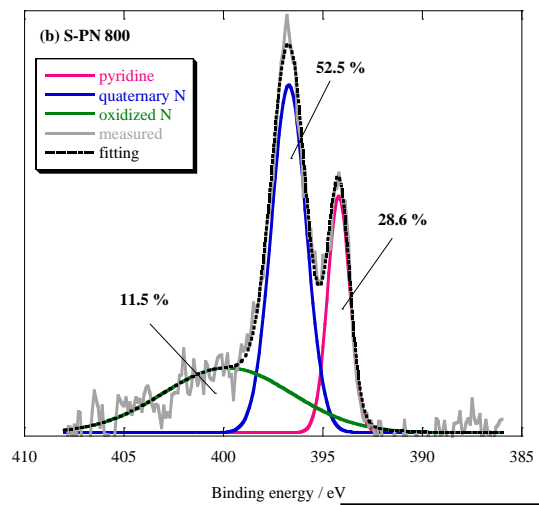
- ・ピリジンNが関与
- ・ファラデー過程

XPSで求めた元素の存在比

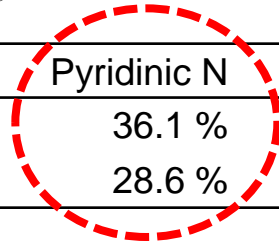
sample	C / at. %	O / at. %	N / at. %	P / at. %
S-800	88.5	11.5	0	0
S-P800	94.63	3.88	0.99	0.49
S-N800	93.4	4.98	3.62	0
S-PN800	87.42	7.64	3.89	1.05
S-PN800W	93.34	3.93	2.26	0.46


 P : 0.5 - 1 at. % (1 - 2 wt. %)
 N : 3 - 4 at. % (3 - 4 wt. %)

Nの存在状態



sample	Pyridinic N	Quaternary N	Oxidized N
S-N800	36.1 %	50.7 %	13.1 %
S-PN800	28.6 %	52.5 %	18.8 %



P, Nの効果の考察

○Pの効果 → リン酸は賦活剤として使用されている
表面積の増大による静電容量の増大の効果は一部ある

CVのグラフの形状から擬似容量の付与もある

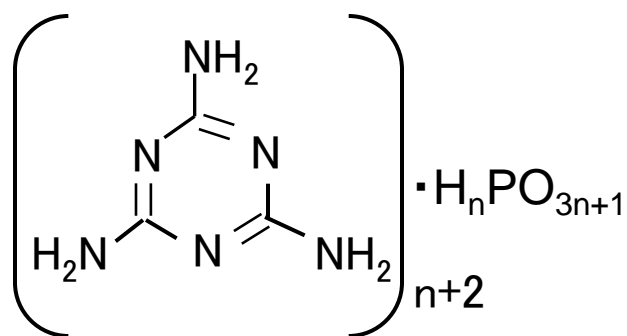
○Nの効果

- a. 親水性の向上
接触角が減少しないので、この効果ではない
- b. 電気抵抗の低下
可能性がある(交流インピーダンス測定で確認の必要)
- c. 空間電荷層の発現
少なくとも空間電荷層の効果だけではない
- d. 擬似静電容量の発現
ピリジンNの存在による効果

リン酸グアニジンを添加した試料は、P, Nの両方の効果により最も静電容量が増大したと考えられる

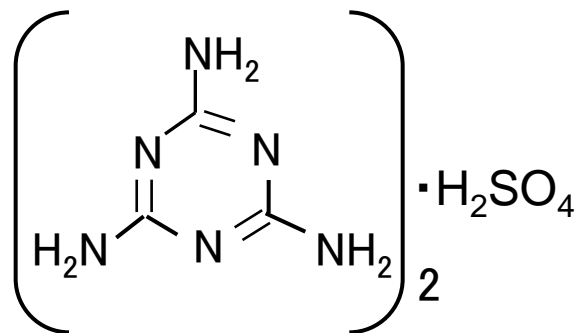
リン酸グアニジン以外の難燃剤の添加を検討

→異種元素の添加



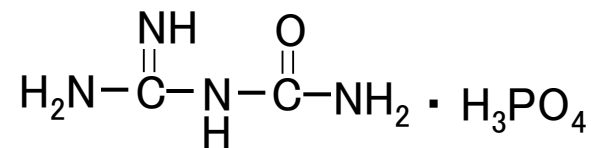
ポリリン酸メラミン

S-PM



硫酸メラミン

S-SM



リン酸グアニル尿素

S-PU

Sample	50 mA g ⁻¹			500 mA g ⁻¹		
	C+	C-	C-/C+	C+	C-	C-/C+ %
S-800	54.6	43.5	79.6	38.7	22.6	58.5
S-800W	46.0	32.6	71.0	14.0	3.10	22.2
S-PM800	124.9	105.2	84.3	57.1	19.5	34.1
S-PM800W	127.8	104.2	81.6	68.8	21.1	30.7
S-SM800	120.8	109.3	90.5	109.4	65.4	59.7
S-SM800W	95.5	76.4	80.0	55.5	20.4	36.6
S-PU800	137.6	122.7	89.5	120.5	58.2	48.3
S-PU800W	130.2	114.8	88.1	102.9	38.9	37.8
S-PN800	131.5	118.3	90.0	111.3	51.5	46.3
S-PN800W	135.0	126.3	93.5	126.7	79.4	62.7

Sample	C/%	H/%	N/%	その他/%	電気抵抗率 Ωm	比表面積 m g ⁻¹
S800	89.97	1.34	0	8.69	0.04	479
S800W	89.08	1.33	0	9.59	0.04	331
S-PM800	75.98	1.77	2.97	19.28	0.06	425
S-PM800W	83.03	1.34	2.77	12.86	0.06	630
S-SM800	84.57	1.33	3.2	10.9	0.04	472
S-SM800W	82.51	1.42	3.18	12.89	0.06	619
S-PU800	75.38	1.71	2.77	20.14	0.07	492
S-PU800W	79.18	1.62	2.64	16.56	0.07	714
S-PN800	75.56	1.55	3.98	18.91	0.06	496
S-PN800W	78.26	1.49	3.55	16.7	0.07	571

→ リン酸グアニジンを添加した試料が最も静電容量が大きい

更にキャパシタンスの値を向上させることを検討

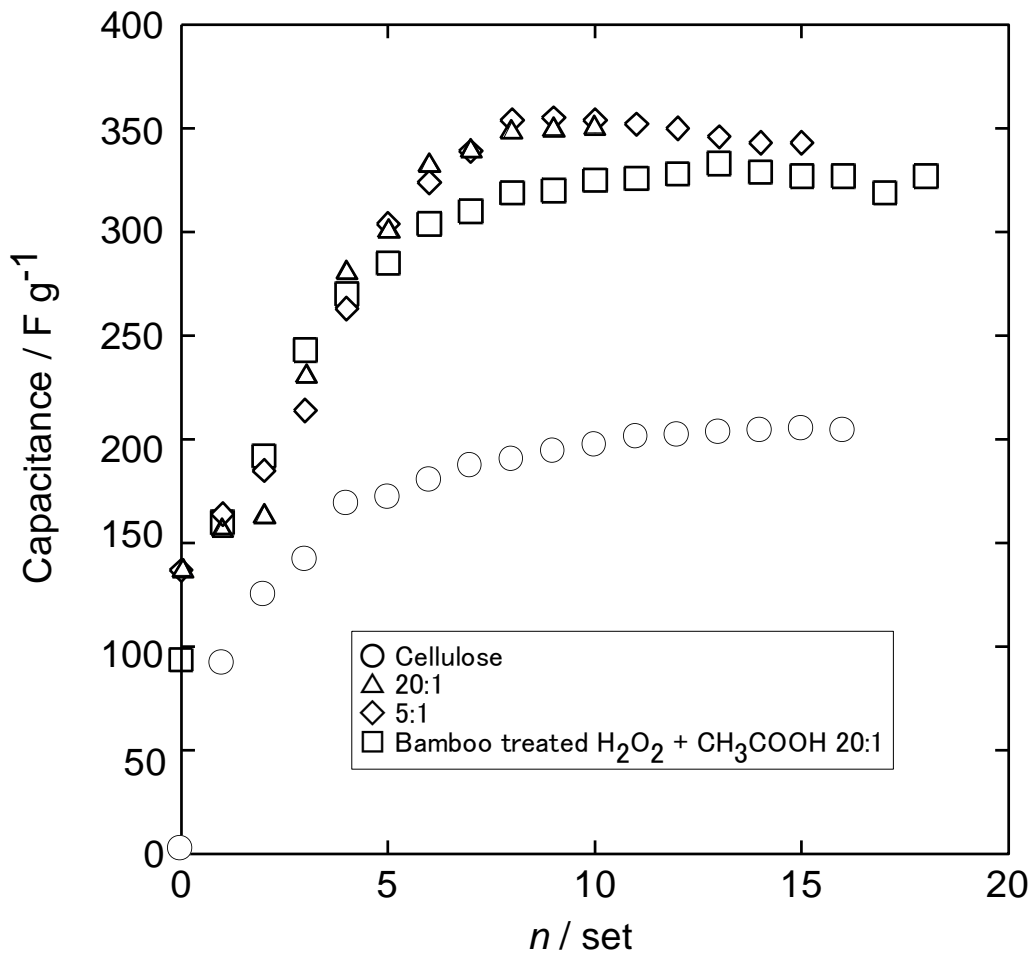
含N炭素材料で報告されている方法

- 表面積を増大させる試み
- 加熱処理で賦活
- 表面積は増大するものの含有Nが減少して静電容量の大幅な増大に至らない

○充放電測定の前に電解液中で大きな電圧を印加

- ・Nを含まない炭素材料で行われた報告がある
- ・水系(H_2SO_4 水溶液)についても報告がある

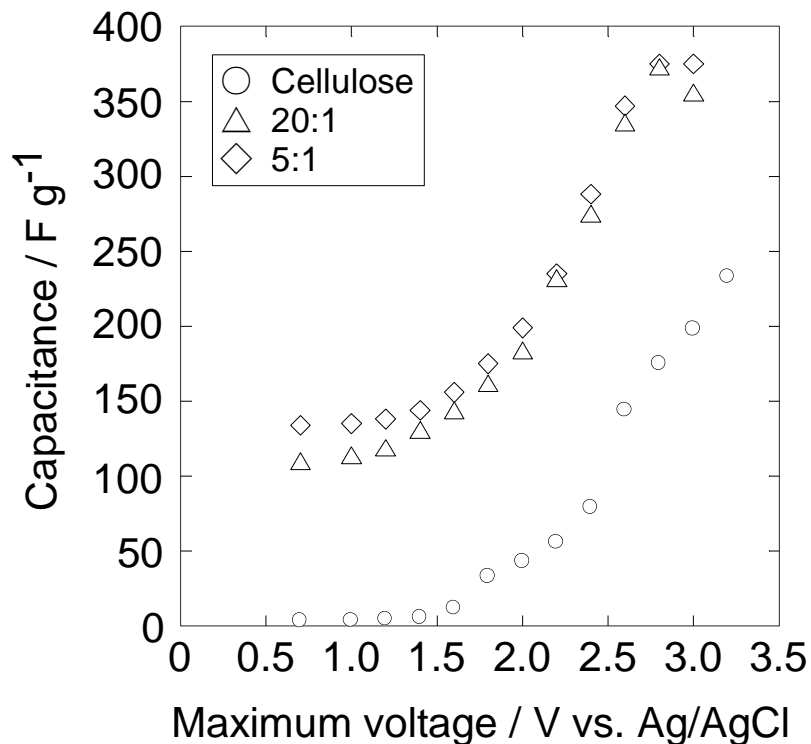
- 加熱によるNの減少を防ぐことができる可能性
- Nを含まない炭素材料と同じような効果が期待



- ・セルロースを使用
- ・三極セルに設置
- ・1 M H₂SO₄水溶液を電解質
- ・-0.2 V ~ 3.0 V vs.Ag/AgClの電圧を100 mV s⁻¹で印加
- ・サイクル回数10回を1 set
- ・セルに保持したまま測定
- ・電解質は交換していない
- ・50 mA g⁻¹で測定

電圧印加によりキャパシタンスが大きく増大 → 最大360 F g⁻¹に達した竹から作製した試料も同程度の静電容量を示した

電流密度の印加電圧依存性



- ・セルロースを使用
- ・三極セルに設置
- ・1 M H₂SO₄水溶液を電解質
- ・-0.2 V ~ X V (X = 0.6~3.0 V) vs.Ag/AgClの電圧を100 mV s⁻¹で印加
- ・セルに保持したまま測定
- ・電解質は交換していない
- ・50 mA g⁻¹で測定

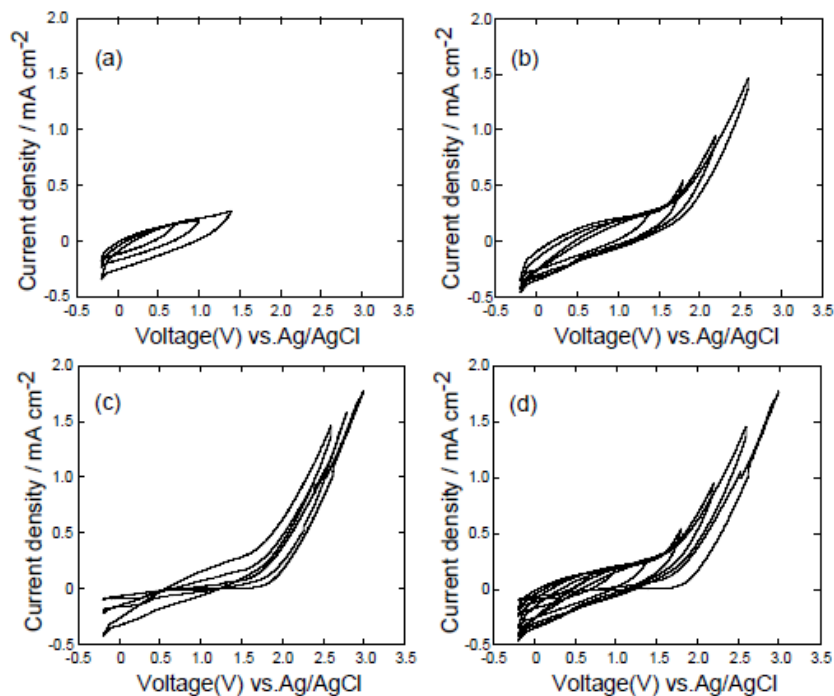


Fig. CV curves of the sample (cellulose : guanidine phosphate = 5:1).

- (a), from -0.2 V~0.7 V to -0.2 V~1.4 V;
- (b), from -0.2 V~1.4 V to -0.2 V~2.6 V;
- (c), from -0.2 V~2.6 V to -0.2 V~3.0 V;
- (d), from -0.2 V~0.7 V to -0.2 V~3.0 V.

(a) ~0.7 V

電圧に依存しない

(b) 0.7~1.4 V

電圧値の増大に伴い電流密度が増大

(c) 1.4~3.0 V

-0.2 Vにおける電流密度が電圧値の増大に伴い減少

キャパシタンスの増加挙動と対応

まとめ

- セルロース、でんぷんにリン酸グアニジンを混合して加熱炭素化させた材料を硫酸水溶液中で電圧を印加することにより高い静電容量が得られた
- 他の糖類(多糖類、単糖類、二糖類など)でもセルロース、デンプンと同様の効果が得られる可能性がある
- 植物由来の廃材を使用できる可能性がある
- 硫酸水溶液中で印加する条件(電圧、時間、方法など)を最適化すると更に性能が向上する可能性がある
- 硫酸水溶液以外の水溶液が使用できる可能性がある
- リン酸グアニジン以外の異種元素含有化合物を使用できる可能性がある

<本技術に関する知的財産権>

発明の名称: ①電気二重層キャパシタの製造方法
②電気二重層キャパシタ分極性電極用炭素材料の製造方法

出願番号: ①特願2011-202484
②特願2010-112721

出願人: 国立大学法人九州工業大学
発明者: 坪田敏樹

<問い合わせ先>

国立大学法人九州工業大学
産学連携推進センター 知的財産部門 TEL 093-884-3499 FAX 093-884-3531
E-mail chizai@jimu.kyutech.ac.jp