

| | | | |
|------|-----------|-------|-------|
| 整理番号 | H26-J-094 | 報告者氏名 | 宮嶋 尚哉 |
|------|-----------|-------|-------|

研究課題名

バインダレスカーボン電極の作製と電池活物質との複合化に関する研究

<代表研究者> 機関名：山梨大学 職名：准教授 氏名：宮嶋尚哉

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、セルロースナノフィブリルの集合体であるバクテリアセルロースゲルと、セルロース骨格中の水酸基の一部がアミノ基に置換したキトサンゲルを出発炭素源として、金属化合物担持バインダレスカーボン電極を得るためプロセス開発を試みた。その結果、両ゲルの特徴を生かすことで、プレ成形体内に電極活物質となる金属イオンを容易に含浸・導入でき、これを乾燥し、不活性雰囲気中で700 °Cにて炭素化を行うことで、金属酸化物を担持したバインダレスカーボンをワンセットで作製することが可能となった。また、含浸、乾燥方法を工夫することで、ペーパー、ペレット、フィルムといった任意の賦形を達成でき、その形を保持した炭素体を誘導できた。これら炭素体の電極特性を、一般的なCV測定にて評価したところ、バインダや導電助剤を添加することなく、担持した金属酸化物由来の疑似容量の発現が認められたことから、電極部材としての展開の可能性が見出された。

一方で、金属塩の分散性や、多孔性に及ぼす出発原料の依存性など、本研究の課題点も浮き彫りになった。今後、材料調製のための原料ならびに合成最適条件の絞り込みを進め、より実用化を志向したものづくりを目指す予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

松原知宏, 松村泰悠, 阪根英人, 棚池修, 宮嶋尚哉, 第 24 回電極材料研究会, 山梨, 2014. 7.

【ポスター発表】

宮嶋尚哉, 関戸隆人, 天野誠也, 阪根英人, 棚池修, 第 41 回炭素材料学会年会, 福岡, 2014. 12.

【投稿論文】

Naoya Miyajima, Ken Jinguji, Taiyu Matsumura, Toshihiro Matsubara, Hideto Sakane, Takashi Akatsu and Osamu Tanaike, submitted to *J. Phys. Chem. Solid*.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

【研究の背景・目的】

電気二重層キャパシタ用電極には、高比表面積かつ安価な活性炭が有用であるが、炭素の比表面積の増大のみに頼る容量改善はもはや限界に達している。そのため、金属酸化物など他の電池反応をもたらす活物質との併用が不可欠であり、炭素と活物質の効果的な複合法が検討されている。また、電極成型時に絶縁性バインダを用いる場合、粉体間接触抵抗により電極の内部抵抗が増え、キャパシタの特性でもある高出力充放電にとって不利となる。そこで、安価な原料から簡便かつ効果的に異種活物質を担持でき、かつ、バインダレスで電極が作製できる材料の発掘とプロセス方法を確立できれば、これら電極用途への展開が期待できる。

本研究では、電池活物質との複合化に好適な炭素前駆体として、セルロースのナノフィブリルで構成されるバクテリアセルロースゲルや、セルロース構造中の水酸基の一部がアミノ基に置換したキトサンゲルに着目した。本研究では、これらのゲル特性を活用することで容易に金属塩担持多孔質炭素が誘導でき、高密度のバインダレス電極の作製が可能となると期待して、両ゲルに対して金属イオンの含浸・乾燥・炭素化といった一連の手法の最適化と、誘導炭素体の電極部材としての可能性について検討を行った。

【実験手法・経過】

市販のバクテリアセルロースゲル（フジッコ(株)、10mm ダイス、以下 BC）をエタノール中で粉碎し、紙漉きの要領にて吸引濾過することで、ペーパー状に成形した（図 1-(A)）。また、粉碎物を凍結乾燥し、これを錠剤成形器で加圧することでペレット状に（図 1-(B)）、粉碎物をそのまま自然乾燥することで、フィルム状（図 1-(C)）の成形体を得た。一方、市販のキトサン（和光純薬、以下 CTS）を、0.1 mol/L の酢酸に溶解させ、これをガラス板にキャストし自然乾燥することでフィルム状の、凍結乾燥させることでスポンジ状（図 1-(D)）の成形体を得た。このようにして任意の形態を付与した成形物を、窒素雰囲気下で 700 °C で加熱処理を行い炭素化した。

金属塩との複合化は、所定の濃度に調整した各金属イオン（Mo, V, Co, Mn, Cu）を含む水溶液に、BC を前もって含浸させ、ゲル中の水分と十分溶媒置換させた後、上記と同様の方法で成形し、炭素化に供した。CTS の場合は、各金属塩水溶液にスポンジ状 CTS を浸漬させ、金属イオン吸着をさせた後、炭素化を行い金属塩/炭素複合体を得た。

各試料の物性については、TG-DTA にて熱挙動を、粉末 XRD にて炭素の微細構造ならびに金属塩の同定を、XPS にて構成元素の化学状態を、窒素吸着や水吸着にて表面・細孔構造を、SEM にて複合体の表面観察をそれぞれ行った。また、三極式セルにて CV 測定を行い、担持金属塩が疑似容量の発現に寄与するかどうかを評価した。

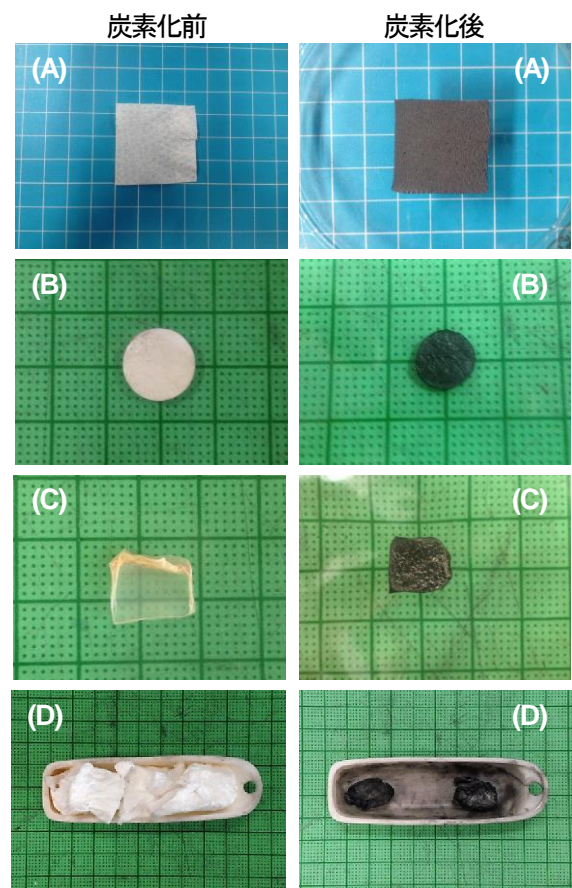


図1 各成形体の炭素化前後の外観 (A) ペーパー、(B) ペレット、(C) フィルム、(D) スポンジ。(A)~(C): セルロース由来、(D) キトサン由来。任意の賦形と、加熱処理後の形態保持が制御可能であることを示している。

【結果と考察】

図2に0.5 mol/Lのモリブデン酸アンモニウム水溶液にBCを含浸させ、これをペーパー状に成形した後、炭素化させた試料(Mo-BC-paper)、および0.1 mol/Lのバナジウム酸アンモニウム水溶液にBCを含浸させ、これをペレット成形した後、炭素化させた試料(V-BC-pellet)のSEM写真を示す。Mo-BC-paperでは、極細の繊維状の炭素マトリックスに金属塩が絡みついている様子が見て取れる。一方、V-BC-pelletでは、加圧成形していることから炭素の繊維形状はやや失われているが、より緻密な炭素マトリックス上に板状結晶が高分散していることが分かる。XRDやXPSの解析から、担持金属塩はそれぞれ MoO_2 および V_2O_3 であることが判明した。すなわち、原料ゲルの特徴を生かすことで、含浸、乾燥、炭素化という簡便な工程で、任意のバルク形態を有した金属酸化物担持バインダレスカーボンの作製が可能となった。

金属塩の担持量は、初期の金属イオン水溶液の仕込み濃度である程度制御できたが、あまり高濃度の水溶液を用いると、生成金属塩が炭素マトリックス中の細孔を塞いでしまい、本来の多孔性が維持できないことが分かった。また、いずれの金属種も700 °C以上で炭素化を行うと炭化物などへの還元が進行したことから、目的とする酸化物を高分散担持させるためには、セルロースやキトサンゲルを出発原料とする上では、700 °C付近の炭素化温度が適切であることが分かった。一方、スポンジ状の成形炭以外は、そのままCV測定に用いることができる程度の強度を有していたことから、適当な大きさに切り出し、それをPt極に直接挟み込んで、電極特性を評価することとした。

図3にバナジウム塩(仕込み濃度0.1 mol/L)を担持させた各成形炭のCV曲線を示す。また表1には各パラメータをまとめた。 -0.2 V での酸化還元電流の平均値からキャパシタンス容量を見積もると、いずれも酸化物未担持の炭素体に比べて60 F/g程度増加していることが分かる。このことは、担持した V_2O_3 が疑似容量の発現に寄与していることを意味しており、電極活物質の担持においても本手法が有効であることを表している。

表1に示すように、ペレット状炭素は緻密な圧縮体としていることから、炭素化時に貫通孔ができ難く他の成形品に比べ比表面積が小さいが、金属塩を担持する上では、ほぼ仕込み濃度に対応した金属塩

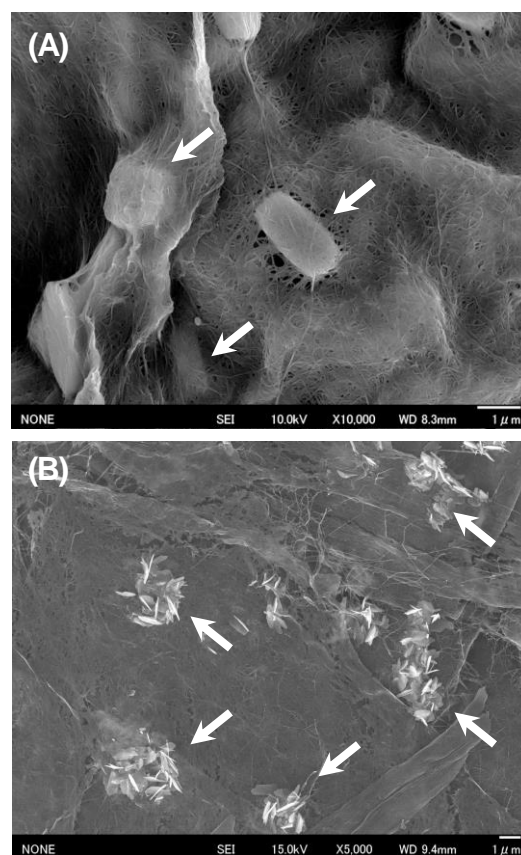


図2 Mo-BCP-paper 炭素体(A)およびV-Mo-pellet 炭素体(B)のSEM画像。炭素繊維マトリックスに金属塩(矢印)が担持された金属塩/炭素複合体が調製できたことを表している。

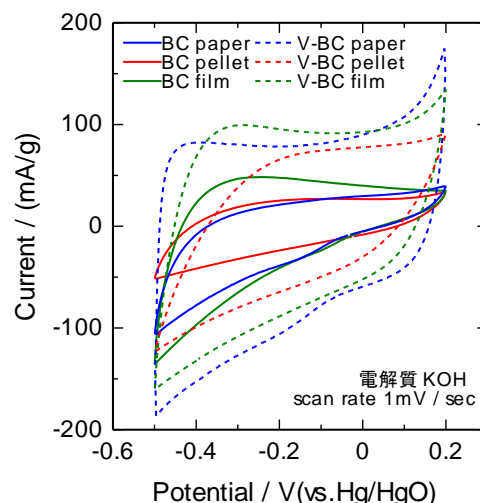


図3 各V-BC炭素体のCV曲線。1cm²に各炭素体を切り出し、Prメッシュとセパレーターで挟み込み作用極とし、対極にPt電極を用いて、 $-0.5\sim 0.2\text{ V}$ の電位窓でCV測定を行った。いずれも酸化物を担持することで、キャパシタンス容量が増加していることが分かる。

担持率を示すことが分かった。一方、ペーパー状炭素は、プレ成形の吸引濾過時に金属イオンが流れ出しやすいため、仕込み濃度で金属塩担持率を制御し難いが、その一方で炭素化過程において担持酸化物による賦活が促され BET 比表面積は最大となった。このように成形方法によって得られる炭素体の性状は異なったが、いずれも高表面積と金属酸化物担持の複合効果により CV 特性が向上することが分かった。但し、ペレットやフィルム成形体では、金属酸化物が不均一分散する場合があったことから、今後はより少ない担持量で炭素マトリックスに高分散させる工夫が必要である。

表 1 BC 炭素体および V-BC 炭素体の炭素化収率、金属担持率、BET 比表面積

| 試料 | | 炭素化収率 (wt%) | 金属塩担持率 (wt%) | BET 比表面積 (m ² /g) |
|------|--------|----------------|-----------------|---------------------------------|
| BC | Paper | 16.1 | - | 420 |
| | Pellet | 22.8 | - | 110 |
| | Film | 16.6 | - | 390 |
| V-BC | Paper | 7.0 | 3.3 | 890 |
| | Pellet | 27.2 | 19.5 | 230 |
| | Film | 30.9 | 11.0 | 590 |

一方、図 1-(D)で示したスポンジ状のキトサン発泡体を炭素化させた場合、粉体またはフィルム状の成形体に比べ、極微細なマイクロ孔からメソ孔まで階層的な細孔が発達していることが明らかとなった。さらにキトサンの溶解に用いた酢酸を凍結乾燥後に温風乾燥によって除去することで、水への再溶解を抑えることができ、水への浸漬が可能となった。そこで、各金属イオンを含む水溶液を含浸させ、アミノ基へのキレート錯体形成能を利用して金属イオン導入を行ったところ、原料粉末キトサンをそのまま用いるよりも概ね金属イオンの担持量は増加していたことから、金属イオン導入にスポンジ状構造が有利であることが確認できた。これらを炭素化させることで、各金属酸化物を担持した窒素含有炭素体を得ることができたが、先述したように担持金属塩が大幅に表面積の減少を招いてしまい、CV 測定ではかえってキャパシタンス容量の低下を生じる原因となった。一方、炭素マトリックス中に導入した窒素は、XPS 測定より、ピリジン型窒素および第 4 級窒素の状態で存在していると予想された。また、図 4 に示すように、低相対圧領域から水吸着の立ち上がりが顕著となっていることから、導入した窒素および担持金属塩が水の吸着活性サイトとして機能しており、炭素体の表面特性を改質させたことが伺えた。このことは水系電解質を用いたキャパシタ用途には有効であると考えられる。

今後、キトサンを酢酸で溶解する際に同時に金属イオン種を混合させ、これを凍結乾燥またはキャスト後に自然乾燥させることで、金属塩を導入したスポンジあるいはフィルム成形体を調製し、これを炭素化させることで、細孔特性を損ねることなく目的の窒素含有バインダレスカーボンの作製が可能となるものと思われる。

【謝辞】

本研究成果は、泉科学技術振興財団の援助を受けて行われた。記して感謝の意を表します。

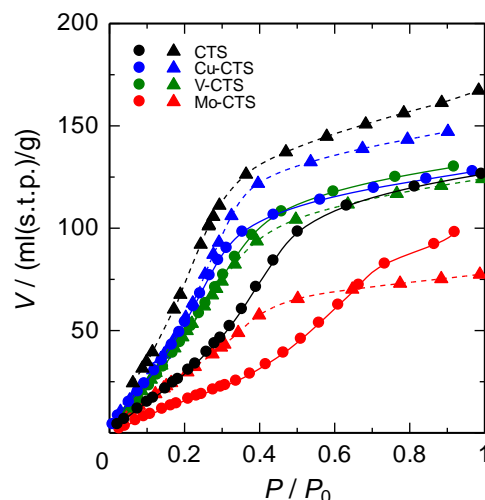


図 4 各 CTS 炭素体の 25 °C における水吸着等温線。●: 粉末状炭素, ▲: スポンジ状炭素, 110 °C で真空前処理した後、容量法にて測定。金属塩担持によってマイクロ孔表面積は減少するものの、低相対圧領域から水吸着が生じることから、担持金属塩が水の第一活性サイトとして働いていることが示唆される。