

# ナノポリマーから作製したレゾルシノール系ナノカーボンを用いた電気二重層キャパシタの特性

黒澤津健二<sup>1)</sup>・田島大輔<sup>2)</sup>・谷口充史<sup>3)</sup>・藤川大輔<sup>2)</sup>・大坪昌久<sup>4)</sup>

## Performance of electric double layer capacitors using nanocarbons from resorcinol nanoparticles

Kenji KUROSAWATSU, Daisuke TASHIMA, Mitsufumi TANIGUCHI,  
Daisuke FUJIKAWA, Masahisa OTSUBO

### Abstract

In this study, nanocarbons obtained from resorcinol-formaldehyde nanoparticles were used for polarized electrodes instead of conventionally used activated carbon in order to improve the capacitance of Electric Double Layer Capacitors (EDLCs).  $N_2$  adsorption-desorption isotherm as well as TEM observation revealed that nanocarbons used in this study has different type of pore structures compared to activated carbon. The capacitances of prepared EDLCs were evaluated from discharge characteristics. It was found that the nanocarbons containing EDLCs showed fairly high capacitance compared to activated carbon-based EDLCs. Especially, nanocarbons which have 2378  $m^2/g$  of ratio of surface area containing EDLCs showed the highest capacitance among the prepared samples. The specific capacitance of the best one was evaluated as 215 F/g. It was also found that the nanocarbons obtained from resorcinol-formaldehyde nanoparticles containing EDLCs plays an essential role in the improvement of capacitance.

### Key Words :

RF carbon, Electric Double Layer Capacitor,

## 1. はじめに

近年、化学反応を伴わない物理電池である電気二重層キャパシタ (EDLC: Electric Double-Layer Capacitor) の二次電池としての利用が注目されている。このキャパシタの特徴として容量が F (ファラド) オーダの大容量であること、サイクル寿命が長いこと、急速大電流充放電が可能なことなど従来の鉛蓄電池にない

利点を有している。そのため、鉛蓄電池の代替としての利用も検討されている。しかし、問題点として価格が高い、エネルギー密度が低い、電圧が低い、などの点があり、それらを克服しなければならない。

EDLC の容量密度の向上を図るには比表面積の大きな活性炭を用いれば良い。比表面積の大きな活性炭の代表的なものとして、活性炭繊維 (ACF: Activated Carbon Fiber) が挙げられる<sup>(1)</sup>。ACF は粉末状活性炭に比べ、比表面積や脱着速度が大きく、また、取扱形状を、布状、フェルト状、シート状に加工できる等の特徴を持つ。現在、工業用に用いられる主な ACF は、炭素繊維と同様に原料繊維により、PAN、レーヨン、ピッチ、フェノール系のものである。このような原料

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 物質エネルギー工学専攻大学院生

3) 電気電子工学科学生

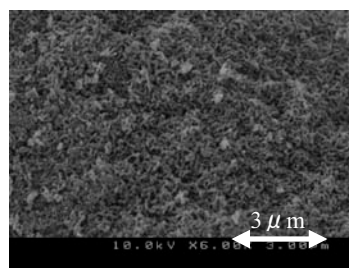
4) 電気電子工学科教授

繊維は、フェノール系繊維を除くとかなり安価であるが、粉末活性炭の椰子殻等の原料に比べると非常に高価である。また、製造時に、原料繊維の耐炭化、炭素化、賦活化という工程が必要な場合が多く、このような原料や工程によるコスト高を上回る性能を実現する必要がある。さらに、一般に比表面積が増大するほど活性炭の細孔容積が増大するので、活性炭の見かけ密度は低下し、EDLC のエネルギー密度を決定する電極の体積容量密度は、活性炭の比表面積が  $2000 \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲で最大を示し、さらに比表面積を増加させると低下する。また、活性炭電極で発現される容量は理論容量よりも低く、活性炭表面は十分に利用されていない可能性がある。そのため、表面を最大限利用できる活性炭の微細構造の実現や活性炭以外の電極材料が望まれる。活性炭以外の材料としては、カーボンエアロゲル<sup>(2)</sup>やカーボンナノチューブ<sup>(3)</sup>を電極材料とすることが提案されている。しかし、静電容量に関して活性炭には及ばず、原料や工程によるコスト高を上回る性能を実現するには時間がかかる。そこで本研究では、高表面積化に限界のある活性炭に代わる材料として、細孔制御が可能である RF(Resorcinol Formaldehyde)カーボンを用いた EDLC を作製し、活性炭を用いた EDLC と比較を行った。

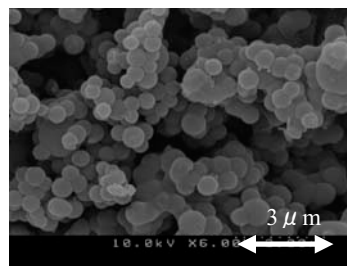
## 2. RF カーボン

RF カーボンはカチオン性界面活性剤セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)を鋳型とするレゾルシノール(R)とホルムアルデヒド(F)との重合反応で生成した熱硬化性 RF ポリマーを前駆体とするカーボンである。触媒下での RF 共重合反応と、RF 共重合体の炭化だけで作製できるため、低コストで汎用性の高いプロセス開発として注目されている。また、熱硬化性樹脂である前駆体ポリマーの骨格安定性が高く、熱的・化学的構造安定性に優れている。RF ナノポリマーの形態変化は重合体と界面活性剤との相互作用に基づく鋳型効果によるものであり、条件を変えれば図1の様にナノワイヤーやナノスフィア<sup>(4)</sup>など形態が変わる。そのため、より微細に細孔制御できる可能性がある。本研究で用いた RF カーボンは、*tert* ブタノール(*t*BuOH)をナノワイヤーの前駆体溶液に加えることにより、円筒状の形からスフィア構造に移転させている。また、形態によっては活性炭に比べ  $2 \text{ nm}$  以下の細孔が

発達しており、イオン径の小さい水系電解液を用いることにより、活性炭を超える静電容量が得られる可能性がある。今回は、R, CATB, NaOH, 1,3,5-トリメチルベンゼン(TMB), *t*BuOH および  $\text{H}_2\text{O}$  を  $2:1:0.25:1.0:0 \sim 6.0:360$  のモル比で混合した溶液に、F(36%ホルマリン溶液, モル比 4)を加え、 $50^\circ\text{C}$  で 2 時間攪拌し、次いで、 $90^\circ\text{C}$  で 24 時間攪拌した。得られた固体生成物を水と EtOH で洗浄した後、吸引濾過にて固相回収し、窒素雰囲気下で焼成し、得られた RF カーボンを用いた。



(a) ナノワイヤー状の RF カーボン



(b) ナノスフィア状の RF カーボン

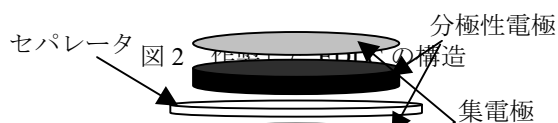
図1 RF カーボンの SEM 写真

## 3. 実験

### 3.1 電極作製

EDLC の分極性電極の材料として、比表面積や細孔径の異なる 8 種類の RF カーボンと温度  $800^\circ\text{C}$  において水蒸気賦活を行った、おがくず性活性炭をそれぞれ用いた。また、導電性カーボンブラックとして、STREM CHEMICALS 社製のアセチレンブラック(AB: Acetylen Black)を用いた。EDLC の分極性電極作製方法として、活性炭もしくは RF カーボンと PTFE (Polytetrafluorethylene) と導電性カーボンブラックを  $8.5:0.5:1.0$  の割合で配合し、よく混ぜた後、 $150^\circ\text{C}$  で 1 時間乾燥し、熱プレス機で  $10 \text{ MPa}$  の圧力を加え、成型を行った。

成型した分極性電極を、電解液に浸した状態で 30 分間減圧脱気処理を行い、図 2 のようにセパレータ、集電極と組み合わせたものを測定用 EDLC とした。セパレータにはセルロース、集電極には白金、電解液には 7.0mol/l の希硫酸を用いた。



### 3.2 比表面積と細孔径分布

BET 法を用いて比表面積の測定、BJH 法を用いて細孔径分布の測定を行い、各 RF カーボンと活性炭の比表面積と細孔径分布を調べた。測定装置には(株)島津製作所社製の自動比表面積/細孔径分布測定装置(トライスター3000)を用いた。

### 3.3 定電流充放電試験

測定用キャパシタの評価は充放電試験装置 CDT510-4 ((株)パワーシステム製)を用いた定電流充放電試験により行った。充電電圧を 1.0V、充電電流を 100mA とし、放電電流は 10mA とした。放電特性からエネルギー換算法を用いて静電容量を算出し、内部抵抗は放電曲線の放電開始から放電終了までの内、放電開始から 10%までの放電曲線を最小二乗法で近似した直線と放電開始時の電圧との交点から算出した。

## 4. 結果と考察

### 4.1 比表面積と細孔径分布の測定結果

表 1 に *t*BuOH の添加量を変えた RF カーボンの比表面積と細孔容積と平均細孔径を示す。*t*BuOH の添加量が増加するにつれて RF カーボンの比表面積は増加し

ていき、添加量 4 で

表 1 RF カーボンの比表面積、細孔容積、平均細孔径

<i>t</i> BuOH	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume(cm <sup>3</sup> /g)	Average pore diameter(nm)
0	701.26	0.43	15.73
1	724.77	0.15	7.38
4	1776.63	0.67	3.16
5	1140.17	0.10	2.49
6	903.03	0.05	2.44

ピークをとり、その後減少した。*t*BuOH の添加量が増加していくと共に、ワイヤー状の粒子が、縦横比の減少を伴いながらその直径が増大し、添加量 4 の付近で、スフィア状構造へ転移するため、添加量 4 では、ワイヤーとスフィアの間をとった短くて直径がよく揃ったナノワイヤーが生成され、非常に比表面積が大きくなっている。図 3 に細孔径分布を示す。RF カーボンの形状がワイヤー状に近い添加量 0~4 では、20nm 以上の細孔が活性炭に比べ発達していることが分かる。また、添加量 4 において、活性炭に比べ 2nm 以下の細孔が発達していることが分かる。

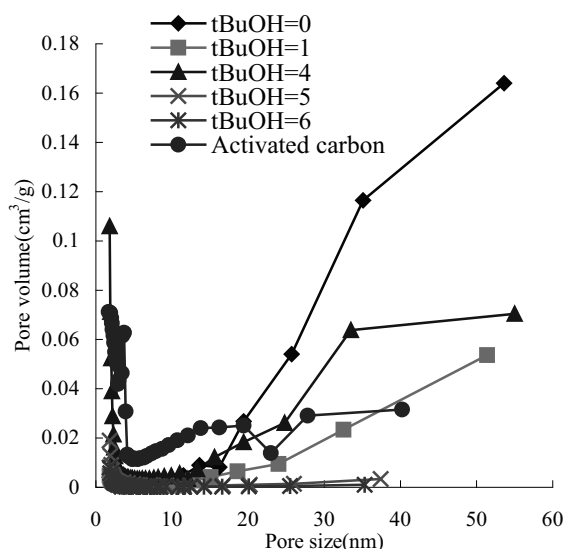


図 3 細孔径分布

### 4.2 定電流充放電試験結果

定電流充放電試験に用いた RF カーボン電極と活性炭電極の比表面積と電極重量を表 2 に示す。実験に用いた電極の比表面積において、RF カーボンは 701m<sup>2</sup>/g から 2378m<sup>2</sup>/g、比較する活性炭電極は 2000m<sup>2</sup>/g で、各電極の調整状態からそれぞれ異なる電極重量とな

っている。図 4 に各電極の放電特性を示す。各放電特性から算出した静電容量と内部抵抗を表 3 に示す。RF カーボンを用いた電極は、最も静電容量の高い RF カ

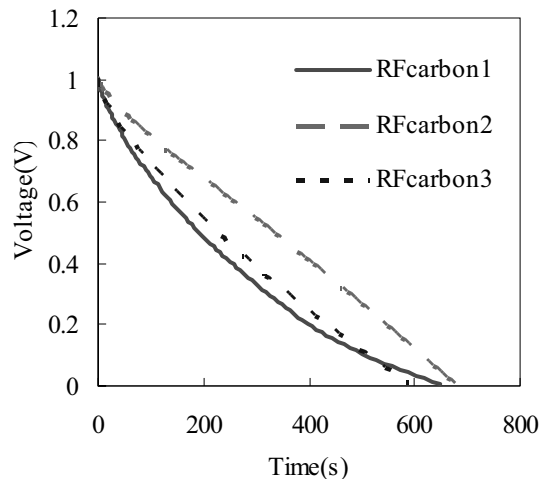
活性炭電極の 1.5 倍近い値を示した。比表面積が影響していることも考えられるが、比表面積が  $1112\text{m}^2/\text{g}$  と小さい RF カーボン 4 も  $204\text{F}/\text{g}$  と高い静電容量を示している。RF カーボンは図 3 から分かるように電荷の蓄積に寄与すると言われてるようにメソ孔がほとんど存在しない。これは、メソ孔、ミクロ孔、マクロ孔が混在する活性炭に比べ、ミクロ孔が一様に存在するため電解質イオンが侵入しやすくなっているのではないかと考えられる。また、内部抵抗は活性炭電極に比べ高い値を示している。これは RF カーボン自体の体積抵抗率が活性炭に比べ高いと推測され、導電性材料を多く入れるなどの対策が必要であると考えられる。

表 2 定電流充放電試験に用いた電極の比表面積

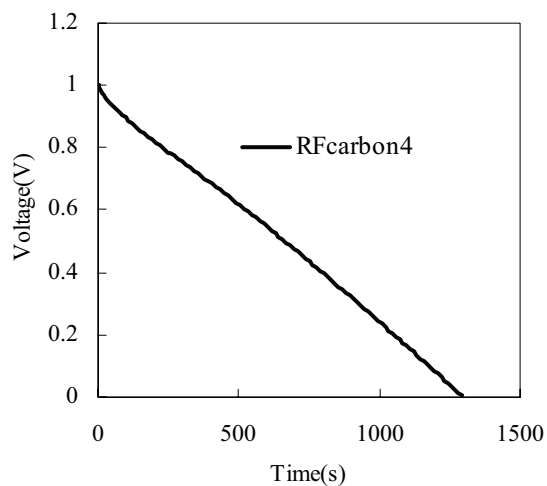
	BET surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Weight (mg)
RFcarbon1	701	70
RFcarbon2	1777	70
RFcarbon3	1140	70
RFcarbon4	1112	90
RFcarbon5	2193	17.5
RFcarbon6	2378	17.5
Activated carbon	2000	17.5

表 3 各電極の静電容量と内部抵抗

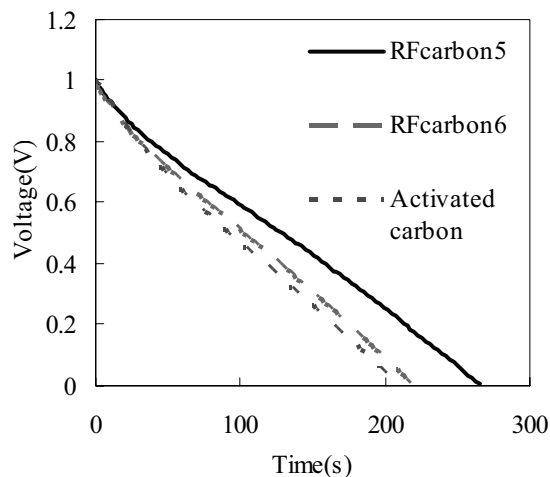
	Capacitance( $\text{F}/\text{g}$ )	Internal resistance( $\Omega$ )
RFcarbon1	135	1.17
RFcarbon2	188	2.00
RFcarbon3	140	2.20
RFcarbon4	204	1.16
RFcarbon5	202	1.61
RFcarbon6	215	2.21
Activated carbon	148	0.68



(a) 電極重量 70mg



(b) 電極重量 90mg



(c) 電極重量 17.5mg

図 4 各電極の放電特性

## 5. 結言

本研究では、高表面積化に限界のある活性炭に代わる材料として、細孔制御が可能である RF カーボンを用いた EDLC を作製し、活性炭を用いた EDLC と比較を行った。以下に実験で得られた知見を示す。

- ① RF カーボンは *t*BuOH の添加量を変えることにより、ワイヤー状からスフィア状に形態を制御することができ、活性炭並みの比表面積と、活性炭を超えるメソ孔が得られることが分かった。
- ② 最も静電容量の高い RF カーボンで 215F/g と活性炭の 1.5 倍近い値を示し、比表面積が 1112m<sup>2</sup>/g と小さい RF カーボンも 204F/g と高い静電容量を得ることができた。
- ③ RF カーボンを用いた電極は活性炭を用いた電極に比べ内部抵抗が高く、導電性材料を増やすなどの対策が必要であることが分かった。

## 謝辞

本研究は独立行政法人科学技術振興機構における戦略的創造研究推進事業の研究領域「エネルギー高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」の中の研究課題「高機能ナノチューブ材料の創製とエネルギー変換技術への応用」に基づいて行われたことを記し、関係者に謝意を表する。

- (1) 棚橋一郎：「活性炭繊維のキャラクタリゼーション」, 大容量キャパシタ技術と材料 II, (株) シーエムシー出版, p.80 (2003)
- (2) 向井紳：「カーボンゲルの精密構造制御とエネルギー貯蔵材としての利用」, 2006 年炭素材料学会 2 月セミナー, pp.5-14 (2006)
- (3) 白石壮士, 大谷朝男：「カーボンナノチューブ・ナノファイバの電気二重層容量-キャパシタ電極材としての現状」, *Electrochemistry*, Vol.71, No.10, pp.887-893 (2003)
- (4) Daisuke Fujikawa, Masafumi Uota, Go Sakai and Tsuyoshi Kijima：「Shape-controlled synthesis of nanocarbons from resorcinol-formaldehyde nanoparticles using surfactant-templated vesicular assemblies」, *carbon* (2007)(in press)