

表面改質をした炭化炭素材の EDLC 用電極の電極特性向上

Improvement of Carbonized Carbon-Material by Surface Modification for Electric Double Layer Capacitor Electrode

松江工業高等専門学校・数理科学科 准教授 鈴木 純二

Department of Sciences, Associate Professor of Matsue College of Technology, Junji Suzuki

1. 緒言

電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor : EDLC) は大容量、長寿命、急速充放電性能を持ち、電気自動車補助電源等への利用が期待されている。EDLC 電極材には主に活性炭が用いられる。一方、低炭素社会を目指す試みが行われている。島根県では間伐材や産業廃棄された綿タオルを炭化した活性炭の製造が行われている。この活性炭が EDLC 電極材として用いることができれば、エネルギー貯蔵、炭素循環の面で非常に有効である。しかし、人の手で伐採、収集、炭化した炭素材は石油化学工業で大量製造される人造活性炭に比べコスト面で大きく劣る。従って付加価値が必要である。我々は、Li-ion 二次電池 (以下、電池) 用炭素材に有効な表面改質法である、低酸素分圧下加熱処理を廃タオル炭化炭素材に適用すると EDLC 電極としての性能が向上することを見出した^[1]。しかし、このような表面処理が、常に EDLC 用炭素材に適用できるとは限らない。電池用炭素材と活性炭では炭素材の構造、使用目的が異なる。これは、電池用炭素材は黒鉛、活性炭はハードカーボンと炭素自体の性質が異なり、また、電池は炭素材内部を利用するのに対し、EDLC は炭素材表面を利用するためである。表面改質目的の相違を Table 1 に示す。

Table 1 表面改質の目的

	蓄電容量	急速充放電	サイクル寿命
二次電池	△	◎	◎
活性炭	◎	△	△

本研究では、活性炭に電池用炭素材に有効な表面改質を施し、その有効性を検討することを目的とした。

2. 戦略

電池用炭素材の表面改質法には、加熱処理^[2]や銀蒸着法^[3]およびこれらを組み合わせた複合表面処理^[4]などが挙げられる。活性炭試料の持つ性能を十分に引き出すために、これらの改質法を活性炭に施し、電極を作成、未処理活性炭電極と電気二重層容量を比較し有効性を調査する。

2.1 加熱処理

未処理の活性炭は、表面に存在する汚染物質によってイオンの吸脱着が妨げられている可能性がある。また、細孔直径が吸着イオンや電解液分子の直径未満では、吸着サイトとして利用できない。加熱処理を施すと、炭素表面が焼き払われ、汚染物質が除去される。また、活性炭表面の細孔直径が焼き広げられ、イオンの吸脱着性能が向上すると考えられる。すなわち、電気二重層容量の向上につながると期待される。

2.2 銀蒸着

真空中で銀を炭素表面に被覆する。電極体の導電性が向上し、急速充放電やサイクル特性の向上の効果も期待されるが、銀で活性炭を被覆することは、活性炭の微細孔を銀で覆うため表面積が減少する可能性が高い。電気二重層容量は未処理電極と同程度以下であることが予想される。過去の研究から、二次電池用炭素材に銀蒸着と加熱処理を組み合わせた複合表面処理を

施すと4～5倍と大幅に電気二重層容量が向上することが報告されている^[4]。従って、その準備段階として活性炭に銀蒸着のみを施し、その有効性を検討した。

2.3 複合表面処理（銀蒸着+加熱処理）

二次電池用炭素材に銀を被覆させ加熱処理を施すことで、炭素材表面の銀が融解して滴状化することが分かっている^[3]。炭素表面の銀の様子のモデルを Fig. 1 に示す。

(a) は未処理、(b) は銀蒸着、(c) は複合表面処理を施した炭素表面の様子を示している。(c) において、炭素表面全体に蒸着していた銀が凝集している。蒸着した銀は低空気圧下で加熱すると、融解し炭素表面を移動して凝集しながら、表面の汚染物質を除去、失活していた炭素表面を活性化し有効表面積を増大させ、これに伴い反応抵抗が低下し、電極性能を向上させると考えられている。

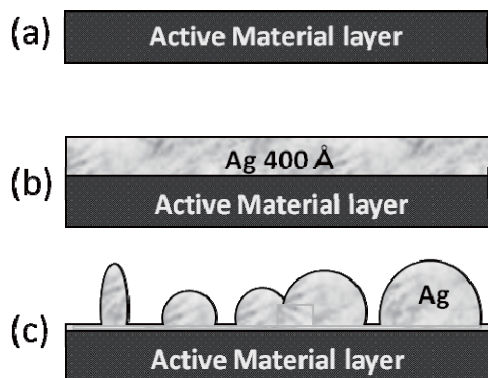


Fig. 1 Schematic model of carbon surface.

3. 実験

3.1 測定試料

本実験では、人造活性炭として Kurary 製のフェルト状の Kuractive (FE・FT シリーズ、BET 吸着法による比表面積が $800 \sim 2500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)、天然活性炭として株式会社佐藤工務所製の廃タオル炭化炭素材 (600℃ 焼成、900℃ 炭酸ガス賦活) を使用した。上記のそれぞれの試料について、表面改質を施さない未処理電極を作製した。作製した未処理電極の電気二重層容量を基準とし、表面改質後の試料電極

の電気二重層容量と比較することで有効性を評価した。

3.2 加熱処理

活性炭試料について、低真空中 (約 0.5 気圧) の電気炉内でいくつかの加熱条件 (温度、時間) で加熱処理を行った。加熱温度の目安は過去の研究から、350～400℃ の間に電気二重層容量が向上するピークがあることが予想されるため、本研究ではこの範囲について加熱処理を施し、検討した。

3.3 銀蒸着

銀蒸着は、真空蒸着装置 (Fig. 2) にて真空中 ($5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下) で銀を加熱し気化させ、銀を試料表面に被覆させた。蒸着装置内に取り付けたモータにより試料を回転させ、試料の両面に膜厚 300 Å、400 Å、500 Å の3種類で銀を被覆させた。なお、膜厚は水晶振動子による質量膜厚法にて膜厚を測定した。

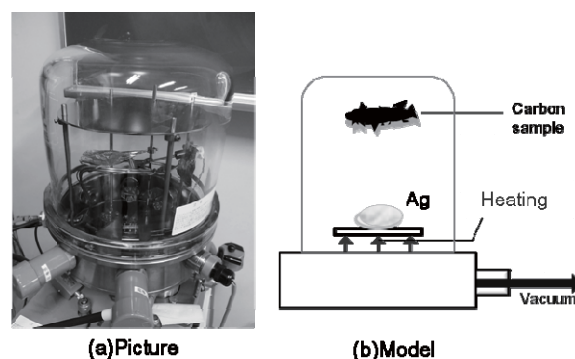


Fig. 2 Picture and schematic model of vapor deposition system

銀蒸着後、試料を 1.0 cm 四方に切り出し、低真空中 (約 0.5 気圧) の電気炉内にて 120℃ で 1.0 h の加熱乾燥を行った。

3.4 複合表面処理

複合表面処理とは、銀蒸着と加熱処理を組み合わせた表面改質法である。銀蒸着を施した試料に減圧下 (約 0.5 気圧) の電気炉内で加熱処理 (350℃ -1.0 h) を行った。銀蒸着を施した加熱処理前後の人造活性炭を Fig. 3 に示す。加

熱前には表面を覆う銀を確認することができたが、加熱後には銀の金属光沢を確認することはできなかった。これは、銀が融解して滴状に集合したためと考えられる。

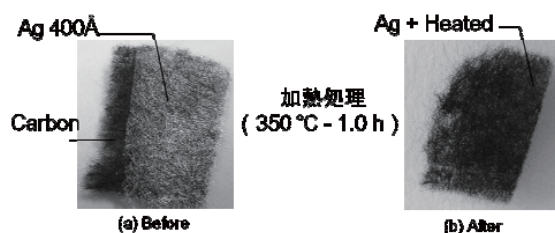


Fig. 3 Picture of Ag deposition carbon fibers
(a) Before heating,
(b) After heating in a vacuum

3.5 電極の作製

電極は試料を 1.0 cm 方形に切り出し、これを Ni 線でリードを取った Ni 板と Ni エキスパンデットシート挟み込み、周りをスポットウェルダで溶接したものを試験極とした。対極・参照極には金属 Li 箔、電解液には 1 mol / L LiClO_4 を含むプロピレンカーボネイト (PC) (含水分 11.6 ppm) を用いて、三極式ガラスセルを組み立てた。

3.6 電気二重層容量測定

電位走査法 (CV : Cyclic Voltammetry) により二重層容量測定を行った。走査速度 1.0 mVsec^{-1} で $3.0 \text{ V} \sim 0.5 \text{ V}$ 、3 サイクル以上走査して酸化・還元を繰り返し、電極表面を安定化させた。その後、 $10 \text{ mVsec}^{-1} \sim 0.1 \text{ mVsec}^{-1}$ の各走査速度で電位範囲 $2.5 \text{ V} \sim 1.5 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+) で、数サイクル以上繰り返し、電流を測定、次式により電気二重層容量を求めた。

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{dQ/dt}{dV/dt} = \frac{I}{dV/dt}$$

なお、炭素材の性能を評価するため、活性炭あたりの電気二重層容量 [Fg^{-1}] で表した。

測定はアルゴン雰囲気グローブボックス内、室温で行った。

4. 測定結果

4.1 使用する Kuractive の選定

まず初めに本研究で使用する Kuractive を決定するために、以下の (a) ~ (d) の Kuractive シリーズについて未処理電極を作成し、走査速度 0.1 mVsec^{-1} における電気二重層容量を比較した。一般に、走査速度が遅いほど電極試料の本質的な電気二重層容量を知ることができる。(a) FT300-15 $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、(b) FT300-20 $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、(c) FE200 $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、(d) FE400 $1100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 。種々の走査速度における各 Kuractive あたりの電気二重層容量 [Fg^{-1}] を Fig. 4 に示す。

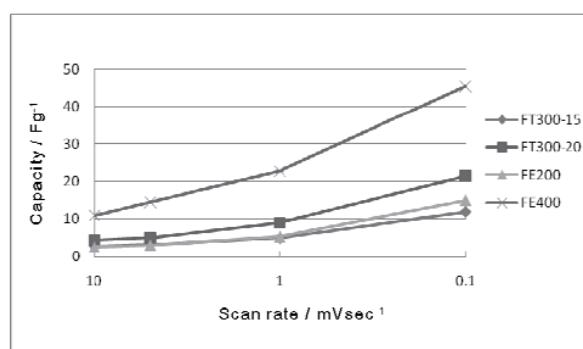


Fig. 4 Comparison with capacity for Kuractive series.

得られた結果から (d) FE400 $1100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ が最も高容量であった。EDLC に用いる活性炭を突き詰めると、細孔の大きさと細孔壁の性質に到達する。たとえ比表面積が大きくても、イオンの吸脱着に使用できる表面積 (すなわち有効表面積) が大きくなければ反応は起こらない。この点について、今回測定した Kuractive の内で (d) が最も優れていたため。この試料を今後の測定試料 (人造活性炭) として各表面改質を施した。

4.2 加熱処理

加熱処理を施した人造活性炭について、種々の走査速度で CV 測定を行い、電気二重層容量を算出した。その一例として走査速度 0.1 mVsec^{-1} での未処理電極と加熱処理 ($400^\circ\text{C} - 5 \text{ min}$) を Fig. 5 に示す。また、結果より電気二重層容量をまとめたものを Fig. 6 に示す。

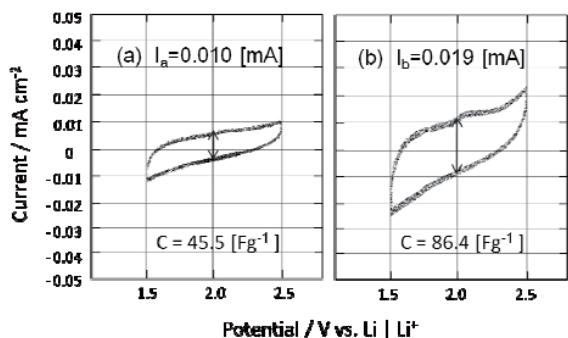


Fig. 5 CVs of EDLC electrode, scan rate 0.1 mVsec⁻¹. (a) Pristine, (b) Heat treatment.

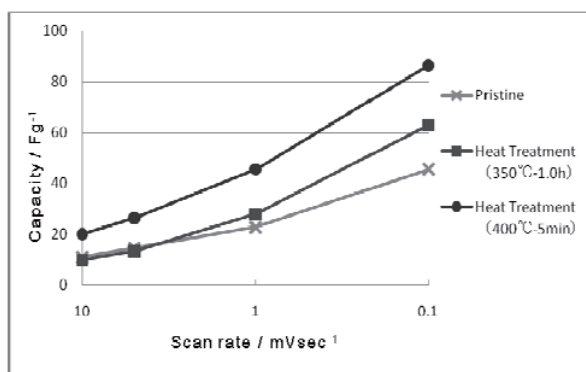


Fig. 6 Effect of heat treatment.

加熱処理をすると電気二重層容量が向上した。加熱条件 400°C -5 min では、約 2 倍に電気二重層容量の増大が確認された。

種々の走査速度において電気二重層容量が向上したことは、活性炭表面に存在する微細な孔が広がり、電気二重層を構成するサイト、つまり有効表面積が増加したと推察できる。細孔が広がることで電解液の浸透性が向上するため、速い走査速度においても容量の向上がみられた。以上の結果から、加熱処理は人造活性炭に対しても有効な表面改質法であると結論付けた。

4.3 銀蒸着

銀を蒸着した人造活性炭について、種々の走査速度で CV 測定を行い、得られた電流値から電気二重層容量 [Fg⁻¹] を算出した。その測定結果を Fig. 7 に示す。

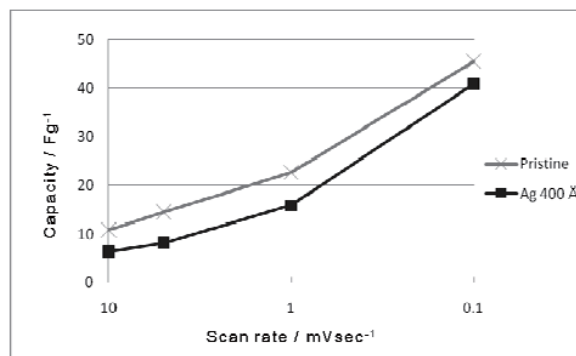


Fig. 7 Ag vapor deposition.

電極 (b) の銀蒸着後の電気二重層容量にわずかな低下がみられた。これは、活性炭表面に存在するイオン吸脱着の穴が銀で覆われ、失活してしまったためと考えられる。二次電池用炭素材に銀蒸着を施すと、充放電電流が 2 倍に向上し、サイクル特性が安定化することが報告されている^[3]。しかし、二次電池用炭素材と活性炭では表面改質の目的が異なり、活性炭に対する表面改質の目的は電気二重層容量の増加である。よって、銀蒸着のみでは電気二重層容量の向上に対して有効な表面改質法とは言えない。

4.4 複合表面処理 (銀蒸着+加熱処理)

銀蒸着の後に加熱処理を施した人造活性炭試料について種々の走査速度で CV 測定を行い、同様に電気二重層容量 [Fg⁻¹] を算出した。その一例として未処理試料電極と銀蒸着 (膜厚 400 Å) および加熱処理 (350°C -1.0 h) の複合表面処理を施した試料電極の測定結果を Fig. 8 に示す。

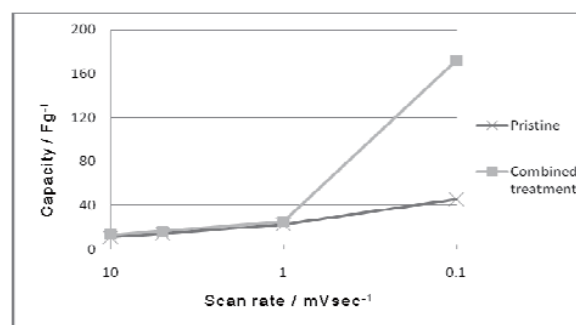


Fig. 8 Combined treatment.

4.5 走査速度依存性

未処理の試料及び各表面改質法を施した人造活性炭における電気二重層容量 [Fg^{-1}] の測定結果を Fig. 9 に示す。

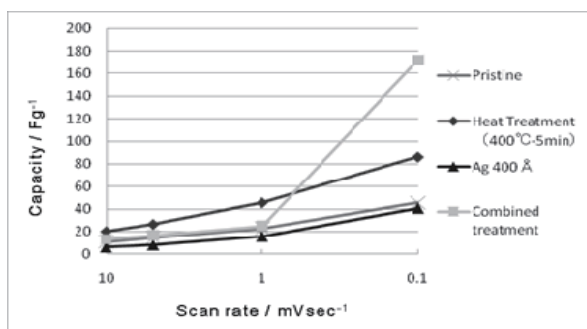


Fig. 9 Effect of surface modifications.

得られた結果から複合表面処理が人造活性炭の電気二重層容量の向上に対して最も効果的であった。一方で加熱処理は、複合表面処理ほどの電気二重層容量の向上は見られなかったが、速い走査速度においても未処理試料の倍近い容量を得ていることが分かる。これは、焼き払い効果により電気二重層を構成するサイトが拡大したためと考えられる。このような現象は複合表面処理では見られなかった。以上のことから、加熱処理と複合表面処理を組み合わせた新たな表面改質法を提言する。加熱処理によって電気二重層を構成するサイトを拡大し、複合表面処理を施すことで活性炭表面をより活性化させると考えられる。

4.6 複合表面処理の天然活性炭への応用

4.4 の結果から、複合表面処理を天然物由来の活性炭である廃タオル炭化炭素材に施すことで、人造活性炭と同等の効果が得られると期待できる。そこで複合表面処理を施した天然活性炭について、種々の走査速度で CV 測定を行い、人造活性炭と同様に電気二重層容量 [Fg^{-1}] を算出した。走査速度 0.1 mVsec^{-1} における未処理電極と複合表面処理（膜厚 400 \AA 、加熱条件 $350^\circ\text{C} - 1.0 \text{ h}$ ）を施した試料電極の測定結果を Fig. 10 に示す。複合表面処理後の電極 (b) では大幅（約 7 倍）に電気二重層容量が向上したことが分かる。

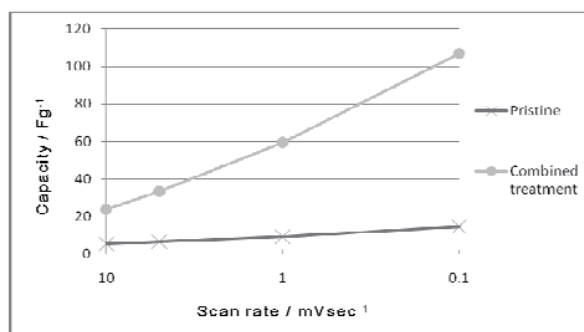


Fig. 10 Not-Artificial active carbon

速い速度においても、電気二重層容量が増加している。これは人造活性炭には見られなかった成果である。以上より複合表面処理は、天然の活性炭に対しても大変有効な改質法であると言える。

5. 総括

Li-ion 二次電池用炭素材に有効な表面処理を活性炭に施し、その有効性を評価した。加熱処理、複合表面処理を施すと非常に効果的であった。電池用炭素材の表面改質法が活性炭の表面改質法としても有効である可能性を示すことができた。一方で、本研究で得られた結果が最良の表面処理条件であるか否かは分からない。詳細な検討が今後の課題といえる。また、多くの天然素材活性炭について検討を行い、効果の大小も調べる必要がある。

6. 謝辞

本研究を進めるにあたり、援助頂きました財団法人近畿地方発明センターに深甚の謝意を表します。

参考文献

- [1] 石田直之ら、電気化学会第 77 回大会講演要旨集、PS03、(2010)
- [2] T. Takamura, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 75, 21-44 (2002).
- [3] J. Suzuki, et al, Electrochimica Acta, 47, 3881-3890, (2002).
- [4] J. Suzuki, et al, Electrochemistry, 71, 1117-1119, (2003).