

(公財)日本板硝子材料工学助成会 第32回学術講演会

2015年1月 26日 住友会館(泉ガーデンタワー 42階)

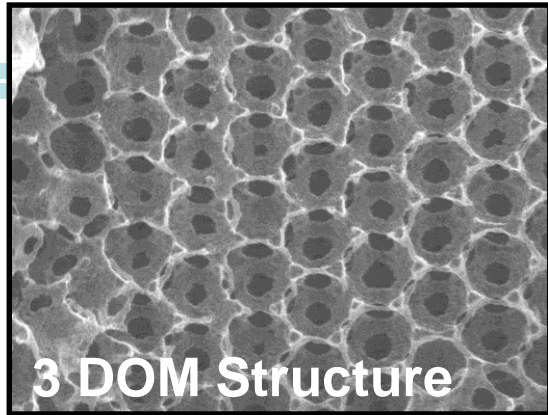


規則配列多孔炭素／電池活物質の ナノ複合電極の開発と次世代蓄電池への応用

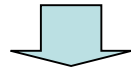
横浜国立大学 大学院工学研究院
獨古 薫



3次元規則配列多孔材料



3 Dimensionally
Ordered Macroporous
Material



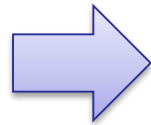
3DOM material

● APPLICATION

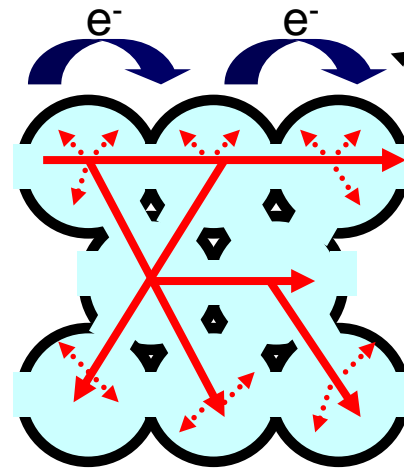
- ◆ Photonic waveguides
- ◆ Bioactive materials
- ◆ Catalyst supports
- ◆ Sensors
- ◆ **Electrode materials** etc.

3DOM材料の特徴

1. 細孔が3次的に規則配列
2. 細孔が連なった連通孔構造
3. 細孔の壁面が薄い
4. 細孔容積が大きい
5. 比表面積が大きい



3DOM カーボンを電気化学デバイスの電極材料として利用



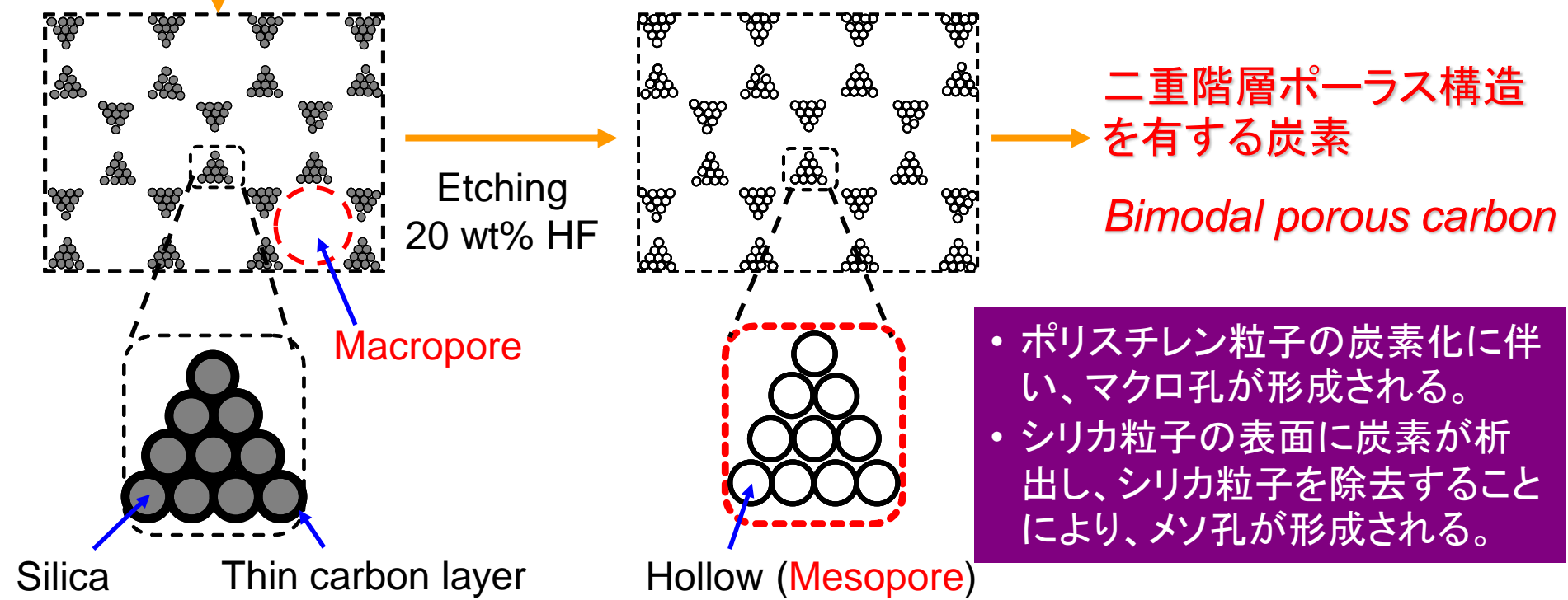
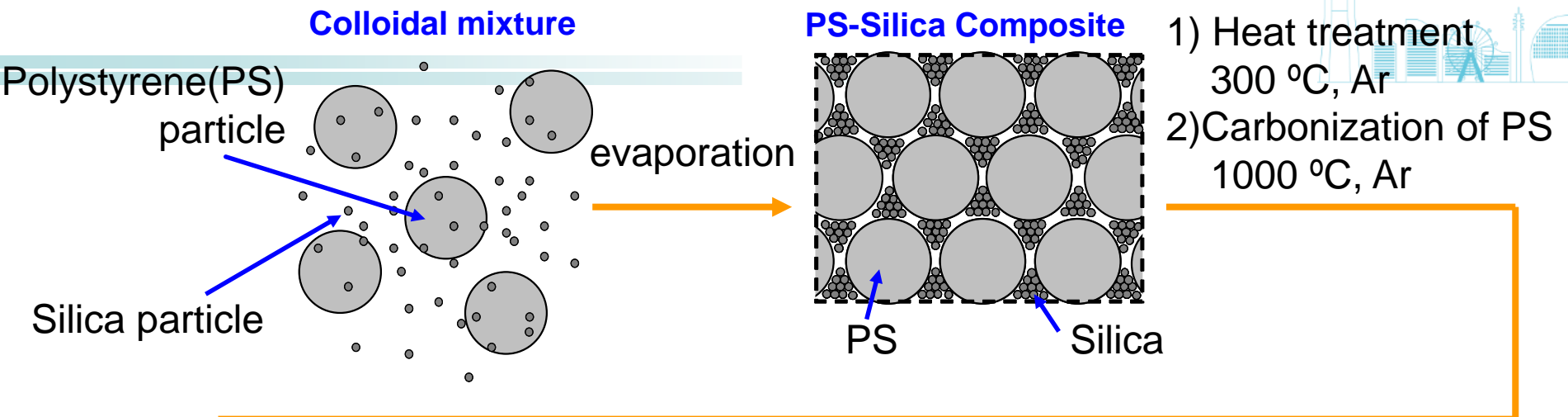
電子伝導バスとイオン伝導バスの共連続相

3次元の電子伝導ネットワーク

マクロ孔: 電解質イオンが容易に輸送可能な3次元のイオン伝導ネットワークを提供

高速応答(高出力)な電気化学エネルギー変換デバイスの電極材料としての可能性。

コロイド結晶鑄型法による3次元規則配列多孔炭素の作製

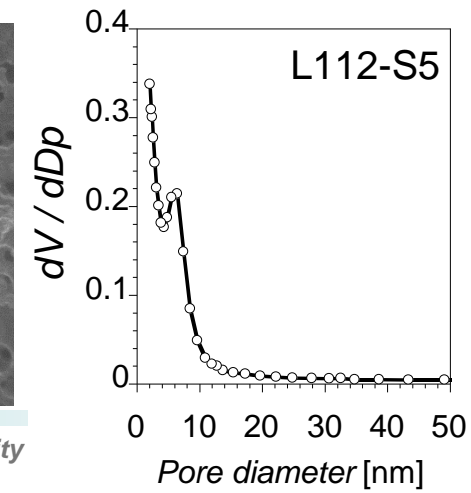
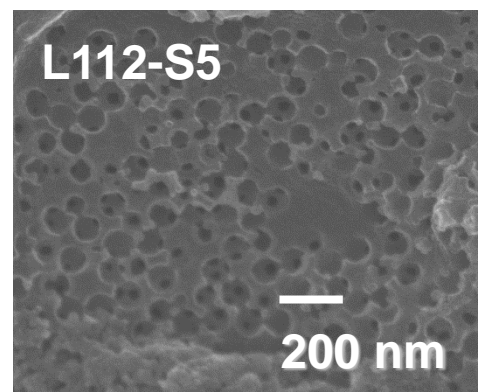
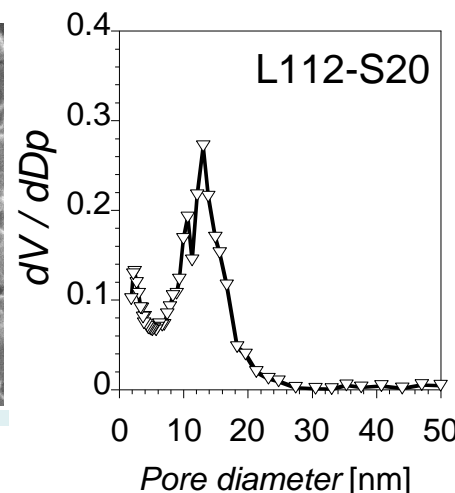
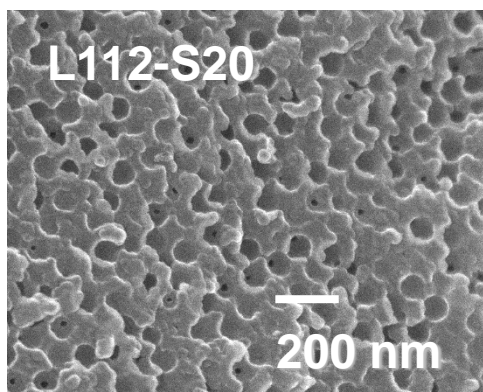
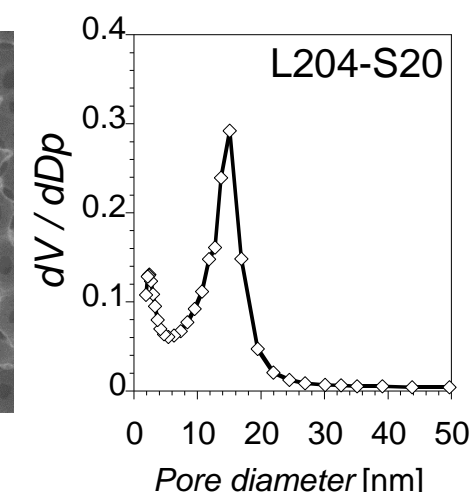
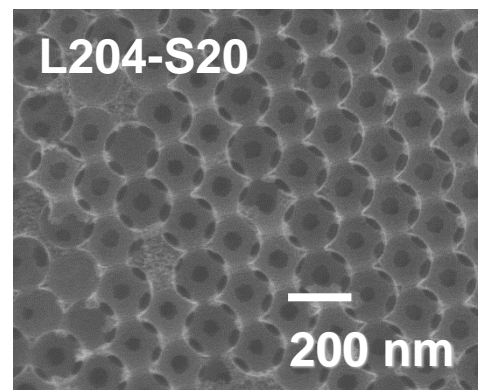
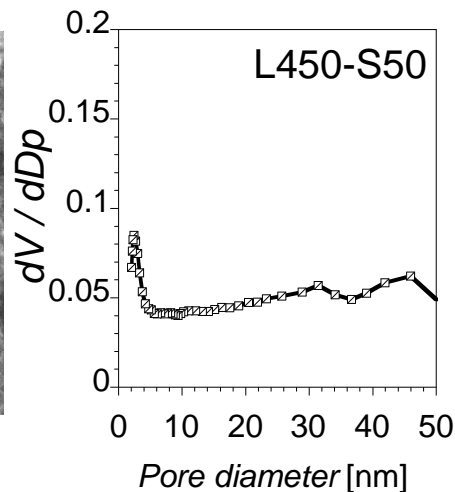
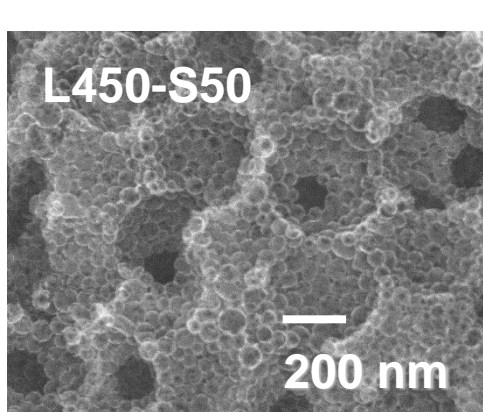


二重階層ポーラス炭素の電子顕微鏡写真および細孔径分布

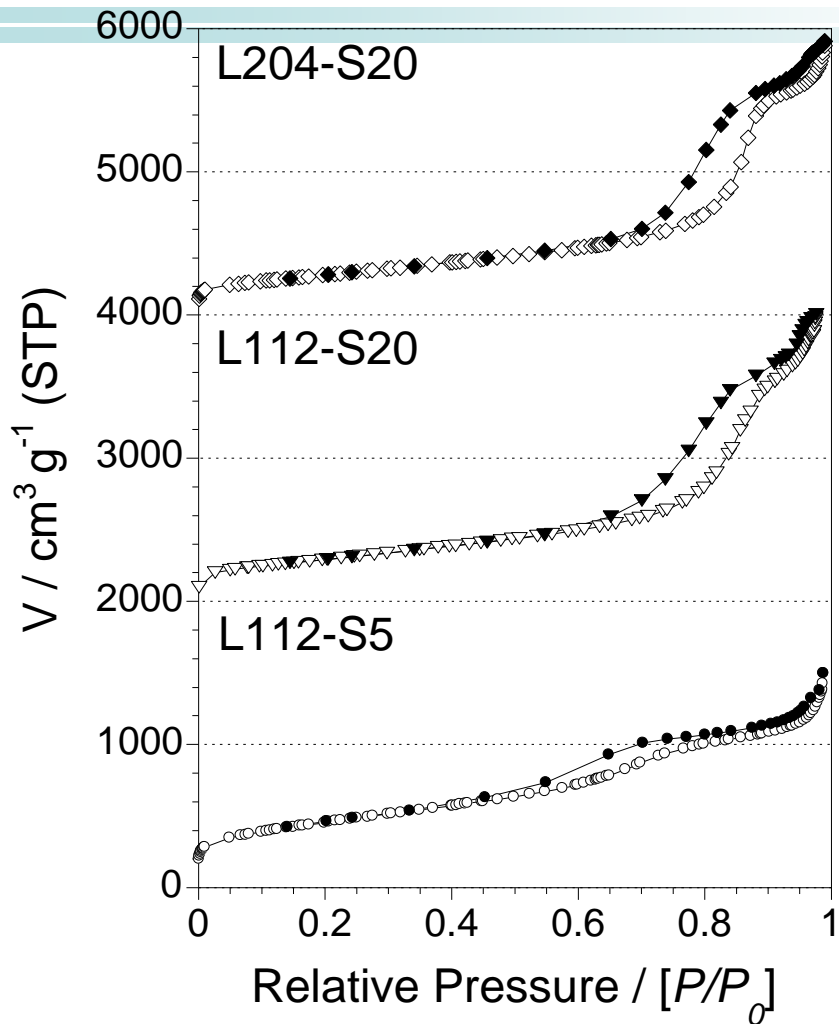


TABLE The size of used colloidal particles

Sample name	L450-S50	L204-S20	L112-S20	L112-S5
Polystyrene latex	450 nm	204 nm	112 nm	112 nm
Silica particle	40 ~ 50 nm	10 ~ 20 nm	10 ~ 20 nm	4 ~ 6 nm



二重階層ポーラス炭素の比表面積



Carbon sample	Specific surface areas $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	
	BET surface area	Micropore surface area
L450-S50	523	25
L204-S20	1003	57
L112-S20	1141	64
L112-S5	1450	122

ポーラス炭素の表面積は、主にメソ孔由来。ミクロ孔由来の表面積は比較的小さい。

主にマクロ孔とメソ孔から構成される多孔構造

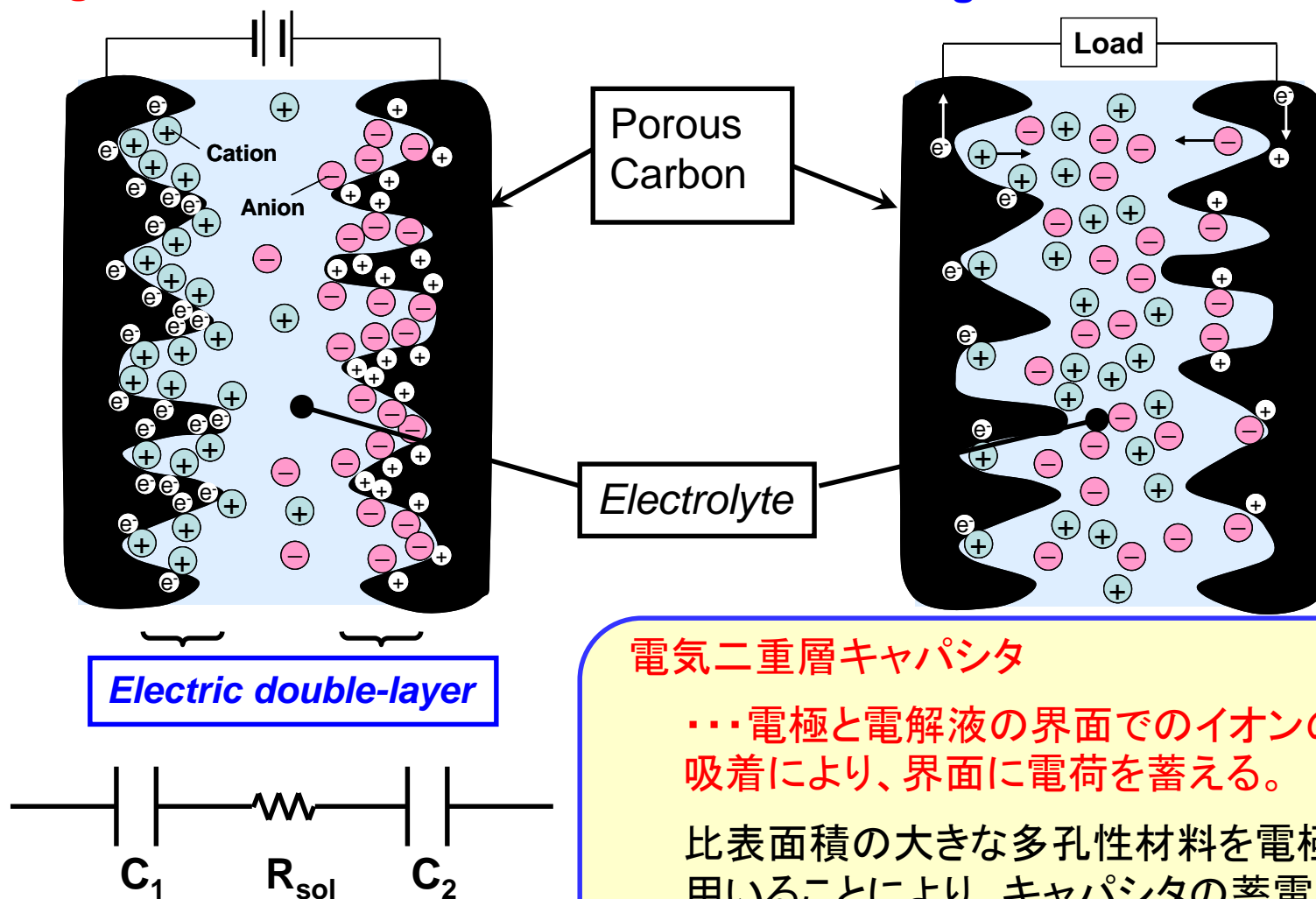
N₂吸脱着測定：メソポーラス材料に特有な等温吸着線
Type IV with H2 hysteresis

電気二重層キャパシタへの応用



Charged

Discharged

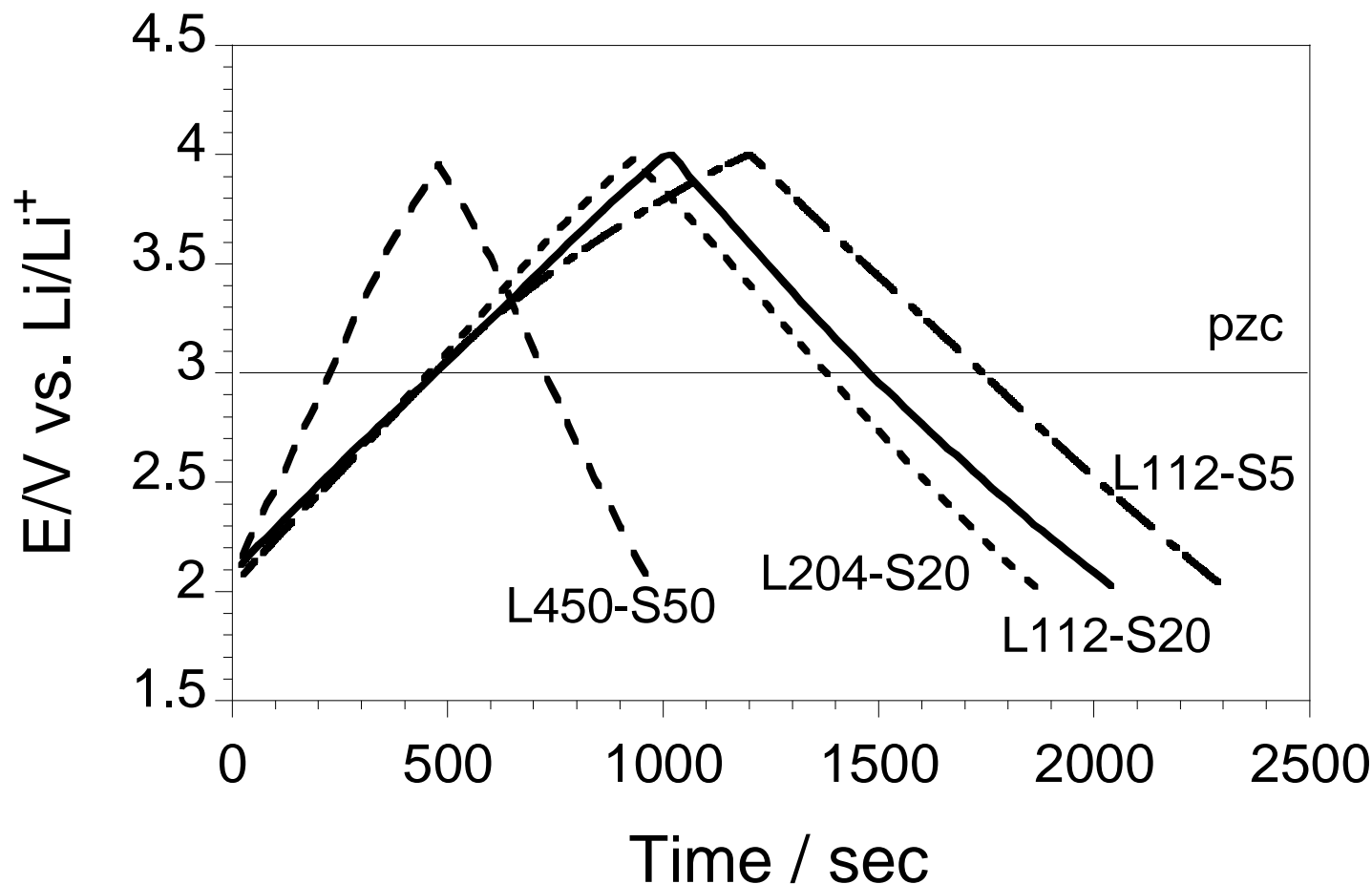


電気二重層キャパシタ

…電極と電解液の界面でのイオンの物理吸着により、界面に電荷を蓄える。

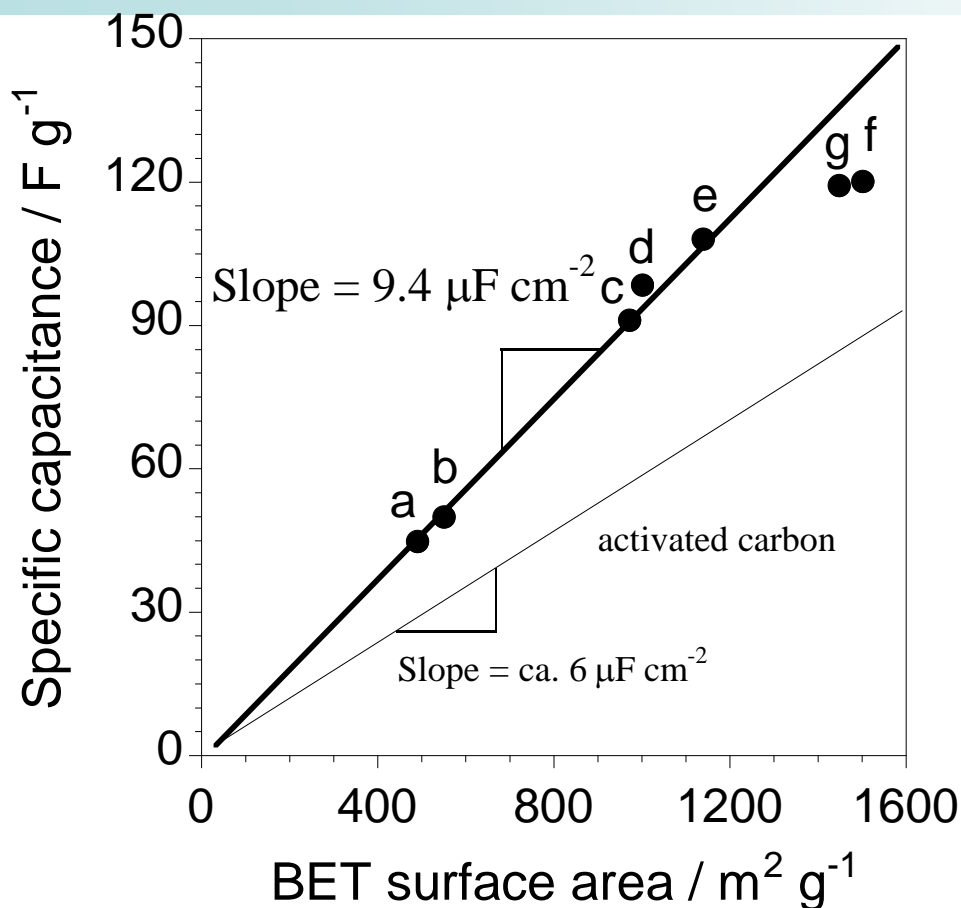
比表面積の大きな多孔性材料を電極として用いることにより、キャパシタの蓄電容量(エネルギー密度)を大きくすることが可能。

二重階層ポーラス炭素電極の電気二重層キャパシタ特性



Charge-discharge curves of bimodal porous carbons measured at a current density of 200 mA g^{-1} (2 mA cm^{-2}) in $1 \text{ mol dm}^{-3} (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4 / \text{PC}$.

炭素電極の比表面積と蓄電容量の関係



a. CP450-S85 b. CP450-S45 c. CP450-S15
 d. CP204-S15 e. CP112-S15 f. CP204-S5
 g. CP112-S5

二重階層ポーラス炭素の単位面積当たりの蓄電容量 **9.4 μF cm⁻²**

二重階層ポーラス炭素
 ...メソ孔 (> 2 nm)が多く、
 ミクロ孔が少ない(< 2 nm)



細孔内部の表面を電気二重層の形成に有効に利用できる。
 ← ミクロ孔が少ないため。

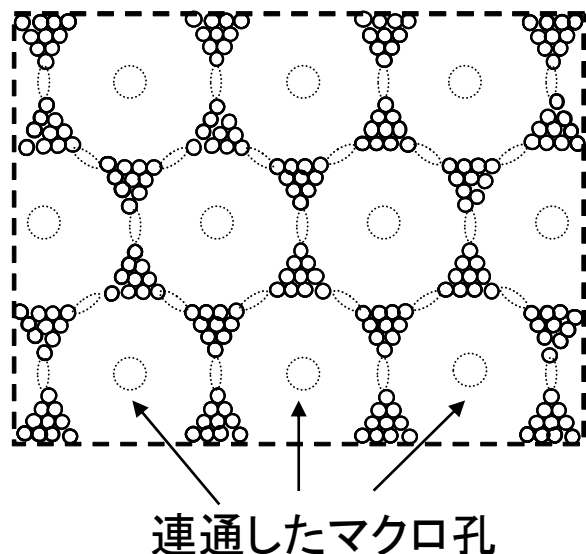
cf. 市販活性炭電極の単位面積当たりの蓄電容量 **約 6 μF cm⁻²**

活性炭...ミクロ孔が多い(< 2 nm)

ミクロ孔の表面を電気二重層の形成に全てを有効に利用できない。

溶媒和イオンの1 nm以下の細孔への侵入が難しい。

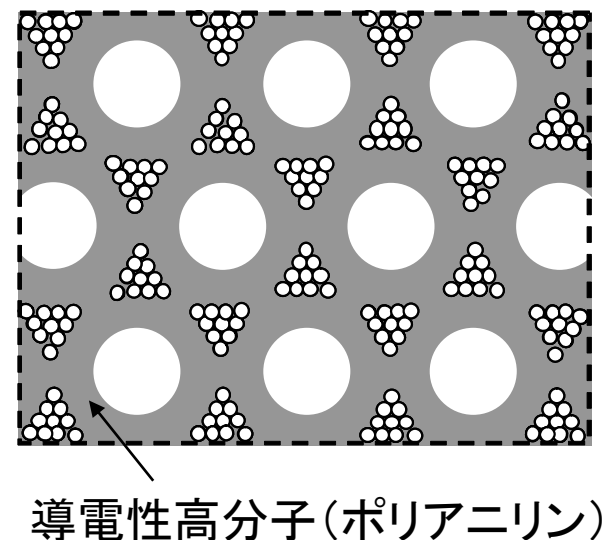
導電性高分子と二重階層ポーラス炭素電極の複合化



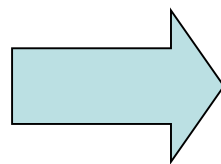
酸化還元が可能な
導電性高分子を
マクロ孔内部に充填

—————→

ポリアニリンの電解重合



- 二重階層ポーラス炭素
- …空隙率大きい
 - …嵩高い
 - …体積当たりの蓄電容量は小さい



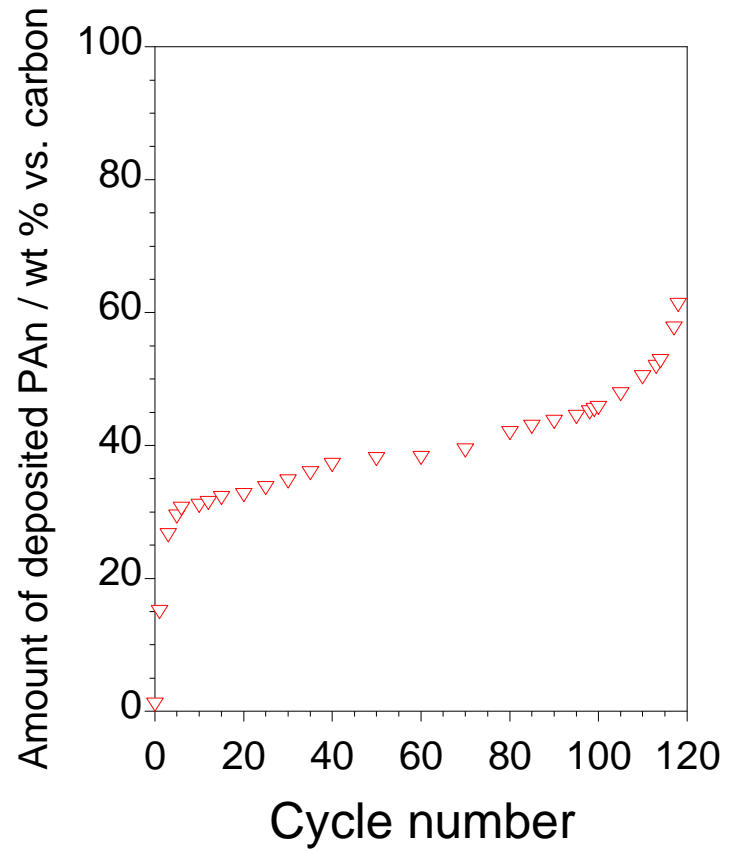
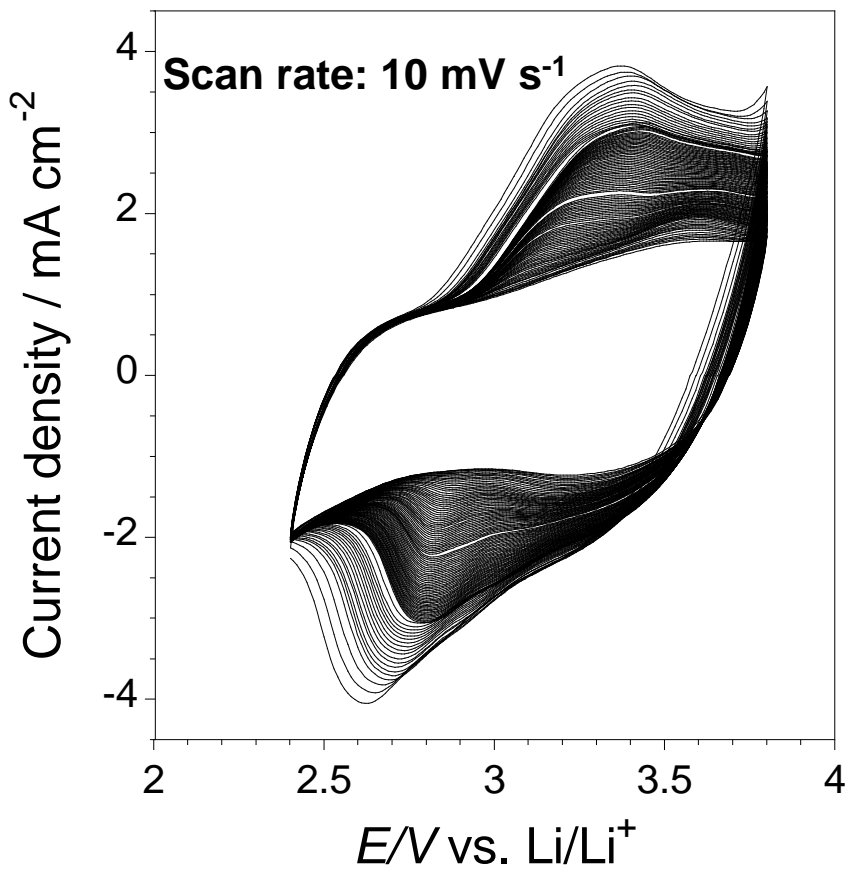
電気二重層容量に加え、ポリアニリンの酸化・還元容量を利用。



キャパシタの高エネルギー密度化

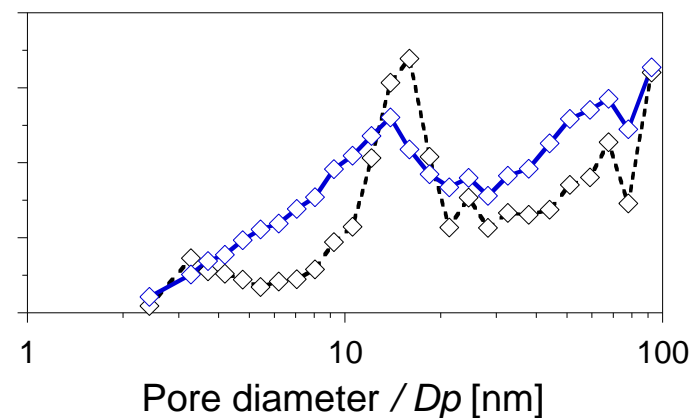
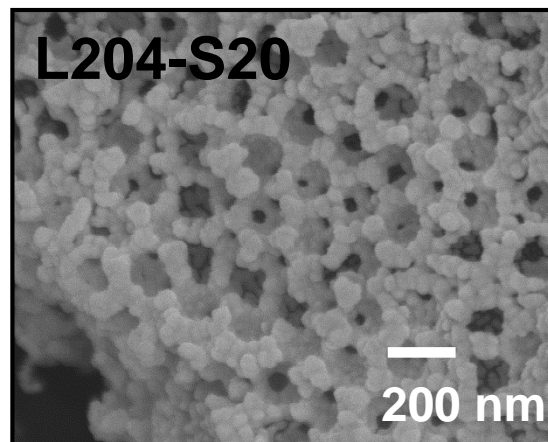
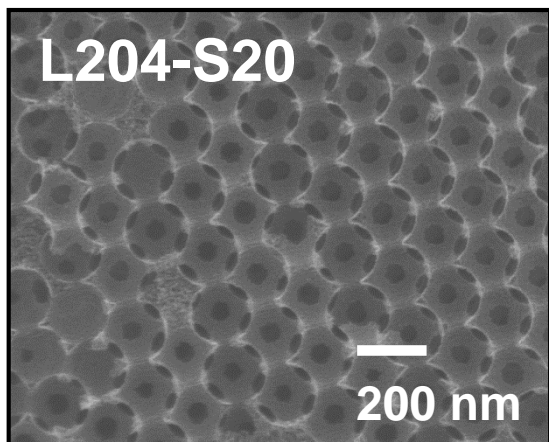
二重階層ポーラス炭素 28 F cm⁻³ electrode
活性炭 40 F cm⁻³ electrode*

二重階層ポーラス炭素電極とポリアニリンの複合化(電解重合)



Electro-polymerization of aniline was carried out by potential cycling in an electrolyte 1 mol dm⁻³ LiClO₄ in PC containing+ 2.0 mol dm⁻³ CF₃COOH + 0.5 mol dm⁻³ Aniline.
Working electrode: Carbon (L204-S20)

二重階層ポーラス炭素／ポリアニリン複合電極



Pore size distribution of the composite electrode.

Bimodal porous carbon

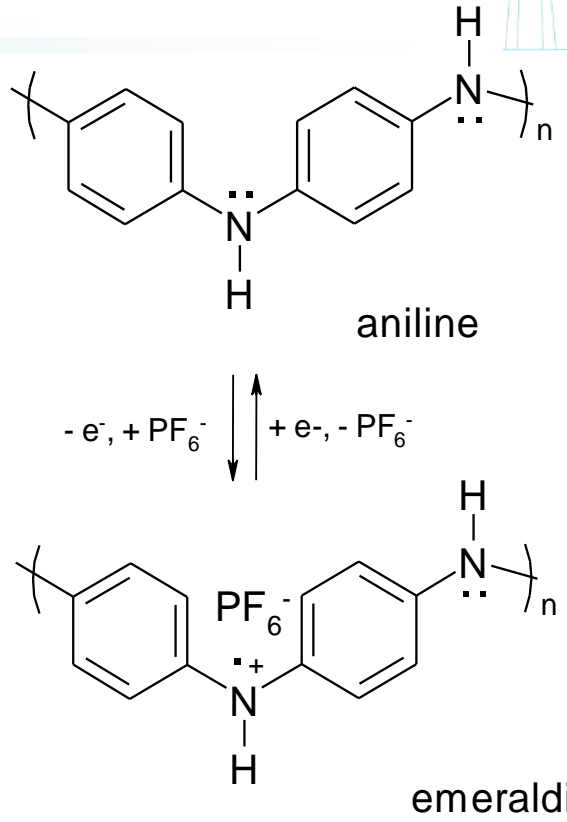
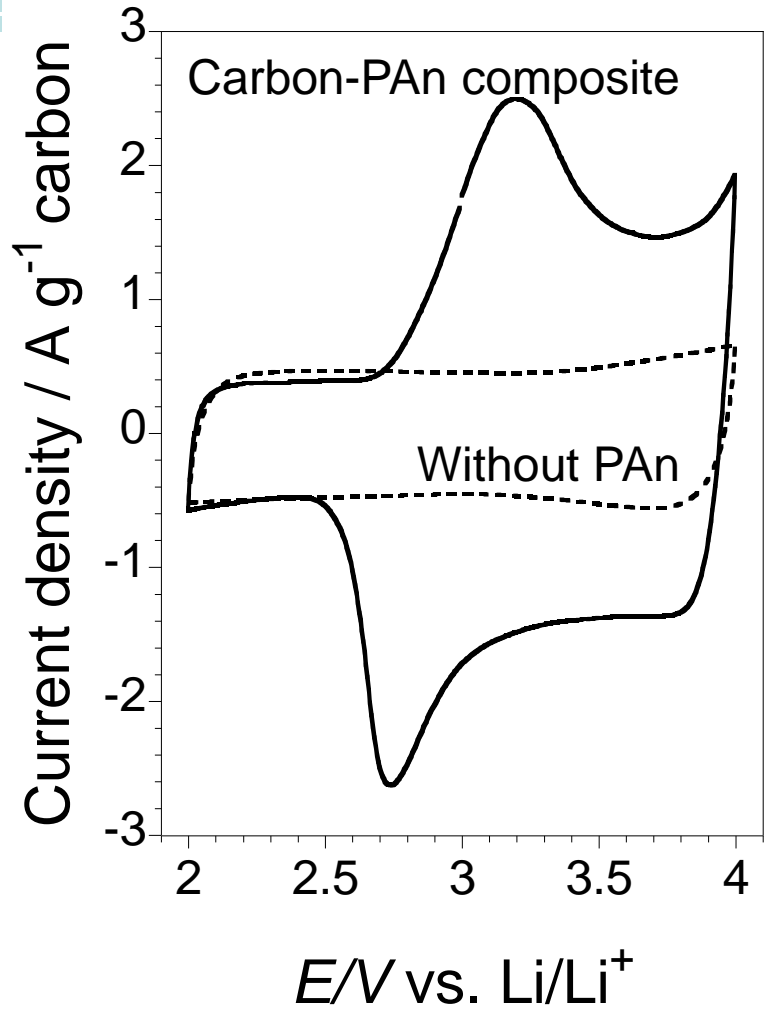
Carbon-PAN composite
(Carbon : PAN =
100 : 69.5 in weight ratio)

ポリアニリンは主に二重階層ポーラス炭素のマクロ孔の壁面に析出。



メソ孔は閉塞されていない。

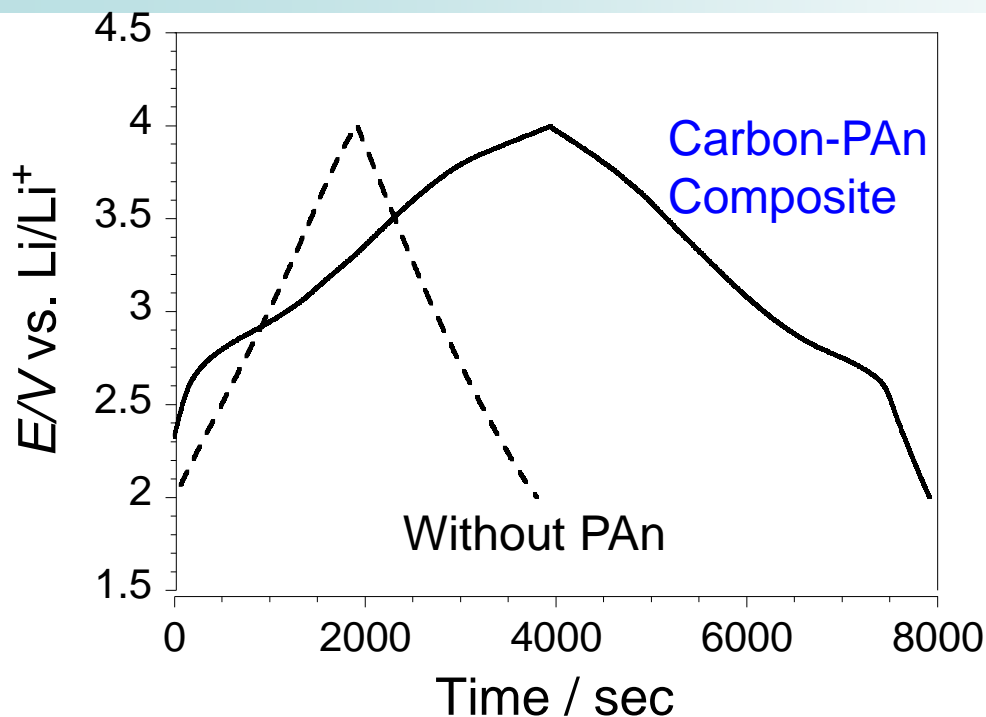
二重階層ポーラス炭素／ポリアニリン複合電極の電気化学特性



- ・電気二重層容量は維持されている。
←メソ孔が閉塞されていないため。
- ・電気二重層容量に加え、ポリアニリンの酸化還元容量により、容量増加。

Cyclic voltammograms of carbon-PAN (100 : 69.5) composite electrode in 1 mol dm⁻³ LiPF₆ in EC+DEC (1:1 vol. %) measured at a scan rate of 5 mV sec⁻¹.

二重階層ポーラス炭素／ポリアニリン複合電極の充電・放電容量



二重階層ポーラス炭素電極とポリアニリンを複合化することにより、電極の重量・体積当たりの容量が増加。



キャパシタの高エネルギー密度化

TABLE Specific capacitance of bimodal carbon, and composite of carbon and PAN

Item	Potential range	Specific capacitance			¹ F g ⁻¹ C: Gravimetric capacitance per weight of carbon
		¹ F g ⁻¹ -C	² F g ⁻¹ total	³ F cm ⁻³	
Carbon L204-S20	4.0 V → 2.0 V	97.5		27.9	² F g ⁻¹ total: Gravimetric capacitance per weight of composite
Composite (PAN 41 wt%)	4.0 V → 2.5 V	396.4	240.1	112.7	³ F cm ⁻³ : Volumetric capacitance

二重階層ポーラス炭素／ポリアニリン複合電極の出力特性



Rate capability

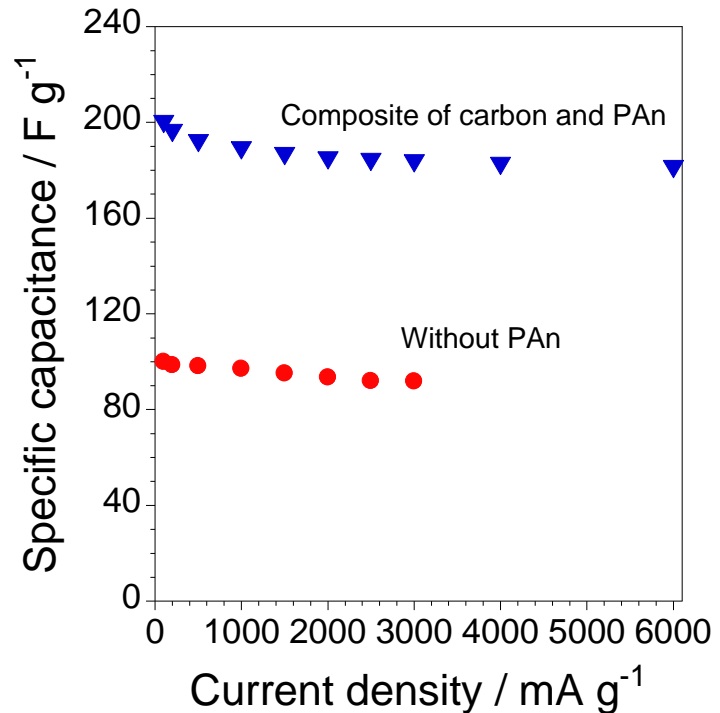
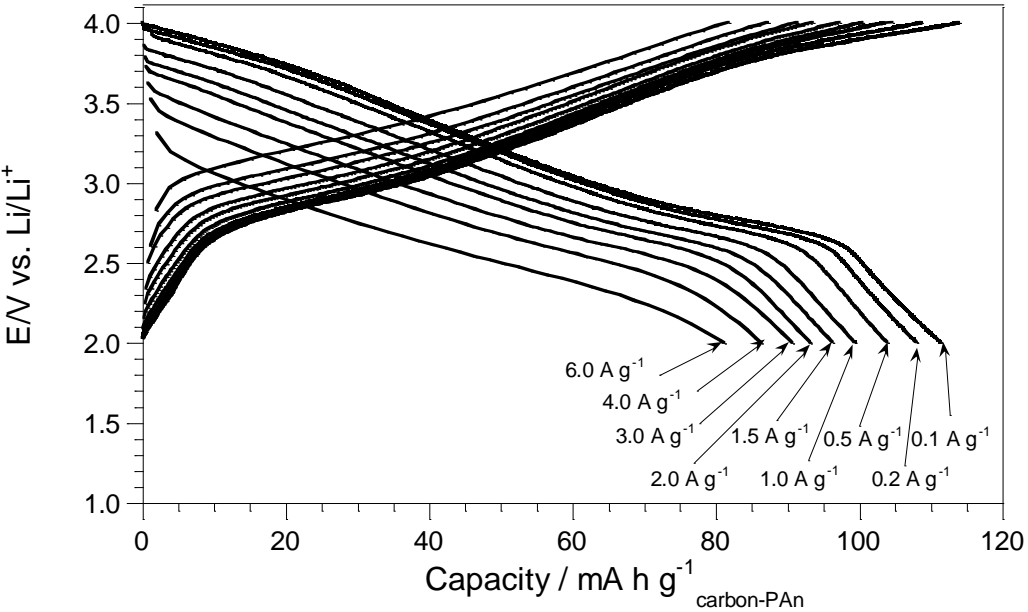


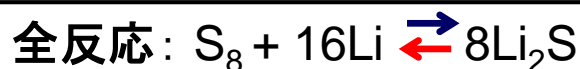
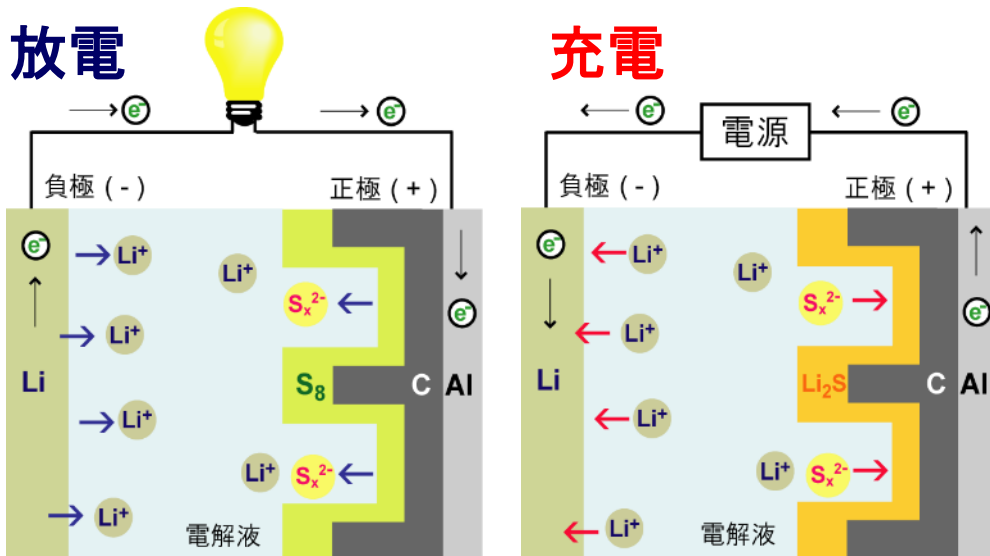
Figure Charge and discharge curves of the carbon-PAN (42.1 wt%) composite electrode measured at various current densities.

充電に必要な時間

- 0.1 A/g ... 約1時間
- 1 A/g ... 6分
- 6 A/g ... 1分

高速(大きな電流密度)で充電・放電を行っても容量の減少が少ない。
 →高入出力が可能なキャパシタの電極

リチウム-硫黄電池



硫黄は絶縁体

電極活物質として利用する(電極で酸化還元反応させる)ためには、導電性材料と複合化することが有効

利点

- ☺ 理論容量・・・1672 mA h g⁻¹
現行のリチウム二次電池の正極材料
LiCoO₂ (137 mA h g⁻¹) の約10倍
- ☺ 安価
石油精製の副産物として
多量に得られるため資源制約がない

硫黄を電池活物質として用いることができれば、リチウムイオン二次電池を凌ぐ高エネルギー密度な蓄電池を実現できる可能性

問題点

- ☹ 低い電子伝導性
- ☹ 遅い電極反応速度
- ☹ 反応中間体Li₂S_n (2 ≤ n ≤ 8) の溶出

多孔性炭素／硫黄複合電極の充放電曲線

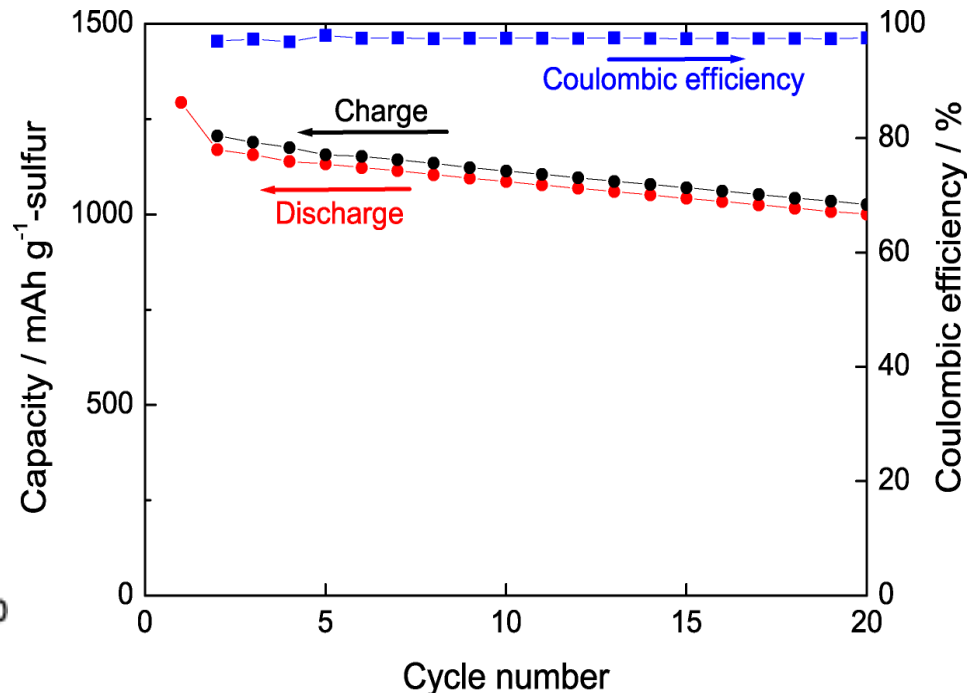
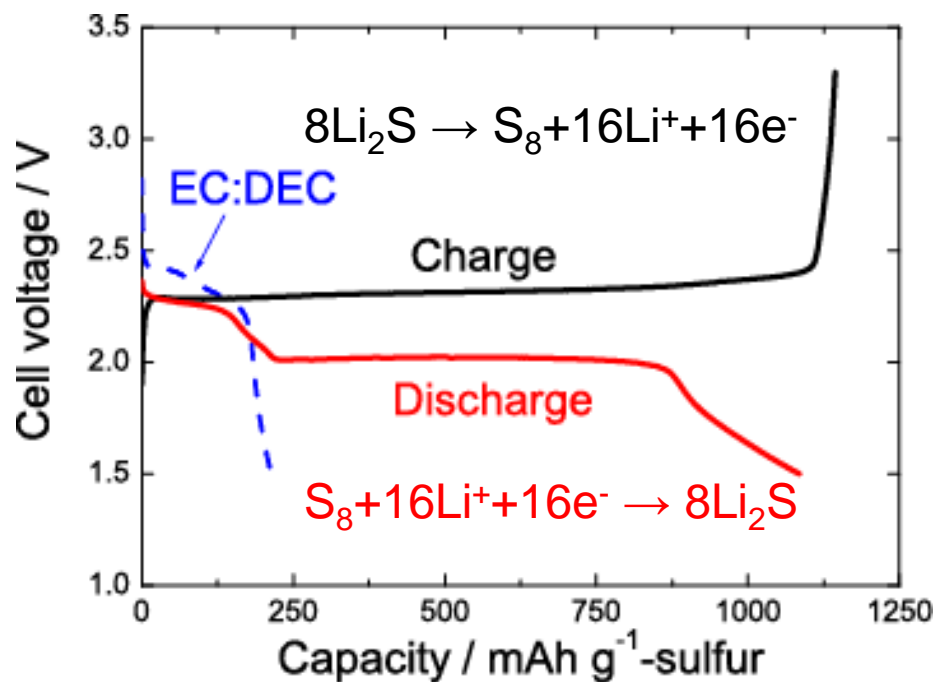


図 (左) Li|イオン液体|S 電池(LILS電池)の定電流充放電曲線. (右)のLILS電池サイクル特性(容量およびクーロン効率).

Chem. Commun., **47**, 8157 (2011).

- カーボンと硫黄をナノ複合化することにより、1100 mA h g⁻¹以上の充放電容量を達成
- 良好な充放電サイクル安定性と高クーロン効率が達成
- 1000 Ah/kg x 2 V x 0.25 (scale factor) = 500 Wh/kg 電池実現の可能性！！

まとめ



- 鋳型法を用いることにより、3次元規則配列多孔構造を有する炭素材料を調製できる。
- 鋳型のサイズを変化させることにより、様々な細孔径を有する多孔性炭素を調製できる。
- 多孔性炭素と電池活物質を複合化することにより、蓄電デバイス(電気化学キャパシタやリチウム硫黄電池)の電極材料として応用。
- 炭素の多孔構造を制御し、電池活物質と複合化することにより、蓄電デバイスの高エネルギー密度化や高出力化が可能。

謝 辞



- 日本板硝子材料工学助成会 平成22年度
および 平成23年度 研究助成
- 首都大学東京 金村 聖志 教授
- 横浜国立大学 渡邊 正義 教授