

ナノカーボンの表面化学修飾とキャパシタ電極への応用

(名古屋工業大学・川崎晋司)

1. はじめに

現在人類が直面するエネルギー問題を考える上で燃料電池のように電気エネルギーを造り出す技術のみだけでなく、電池やキャパシタのような電気エネルギーを貯蔵する技術も電気エネルギーの効率的利用という観点からきわめて重要である。たとえば、燃料電池は原理的に定常的な電力供給には適しているが急激な供給能力の調整は困難であるためこれを補う上で電気貯蔵デバイスとの組み合わせが必須である。このことをより具体的に自動車について考えてみる。自動車の将来的な課題のうち、最も重要なものは化石燃料からの脱皮であろう。長期的には燃料電池自動車、短期的にはガソリンハイブリッド車が有効と思われる。この2つのどちらにおいても、電気を蓄える技術すなわち二次電池あるいはキャパシタ技術はきわめて重要である。ハイブリッド車においてはもちろんのこと、燃料電池車においても始動時のエネルギー不足解消のためや減速時のエネルギー回収のために電池・キャパシタ技術は必須である。残念ながら、こうした次世代車向け用途に対して、現行の電池・キャパシタ技術では十分ではない。容量や出力密度など改良すべき問題が多くあるので次世代型二次電池、キャパシタの開発が急務である。

二次電池やキャパシタにおいてはその容量は電極物質内部あるいは電極物質表面にいくつものイオンを貯蔵できるかによって決まる。有効な貯蔵スペースを多く持つものほどエネルギー貯蔵量が大きくなる。ただし、残念な

がら化学的に、あるいは物理的にどのようなサイトがイオン貯蔵に有効であるかは必ずしも明白ではない。私はナノメートルオーダーで秩序だった構造を有するナノ炭素材料において、そのメソ孔サイズ、メソ孔構造、表面化学状態に着目しこれらを精密に制御した上で、二次電池特性、キャパシタ特性を評価することにより、どのようなサイトが有効であるかを研究している。

ここではさまざまなナノ炭素材料を化学修飾したうえで電気化学キャパシタ電極特性を評価した実験結果をいくつか紹介したい。この結果を踏まえてナノ炭素材料を電気化学キャパシタ電極として利用するときの有効な化学修飾について考えてみたい。

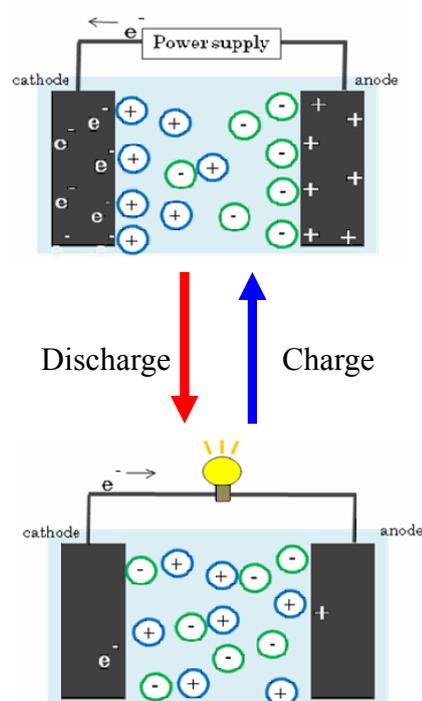


図 1 電気二重層キャパシタの原理
(上：充電時、下：放電時)。

2. 電気化学キャパシタとは

電気化学キャパシタにはさまざまな種類のものが含まれるが、ここではまず電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor: EDLC) の原理について説明する。EDLC は図 1 のように電極表面で電解質イオンを物理吸着することにより、電気エネルギーを蓄える[1]。電極内部の電荷の層と吸着イオンが形成する層とがちょうどコンデンサーのような働きをする。したがって電池のように電極の化学反応を必要としないので高速な充放電が可能であり、高出力特性に優れている。一方で電気を貯蔵できるのは電極表面だけに限られるので電池にくらべてエネルギー貯蔵密度は格段に小さくなってしまふ。この欠点を克服すべくナノカーボン材料により EDLC の高容量化をはかるというのが本研究の目的である。

もちろん、このような図はきわめて模式的に描いたものでイオンの吸着層は実際にはずっと複雑でさまざまなモデルが提案されているが明確にわかっているわけではない。一般的によく示されるのはグイチャップマン・シュテルン (図 2) やグレアムのモデルなどで電極表面への特異吸着イオン、内部ヘルムホルツ層、外部ヘルムホルツ層などで表される[1]。電気化学の教科書にはこの電気二重層の厚みとしておよそ 1 nm というような書き方をしているものもあるが、どこまでを電気二重層と考えるかがあいまいであるし、その厚みは電極材料や電解質イオンにも依存するので、もちろん簡単に決まるような値ではない[2, 3]。この電気二重層厚みを l として二重層容量は下記のように書ける。

$$C = \int \frac{\epsilon}{4\pi l} ds \quad (1)$$

ここで C はキャパシタ容量、 ϵ は誘電率、 l は二重層厚み、 s は電極表面をそれぞれ表す。

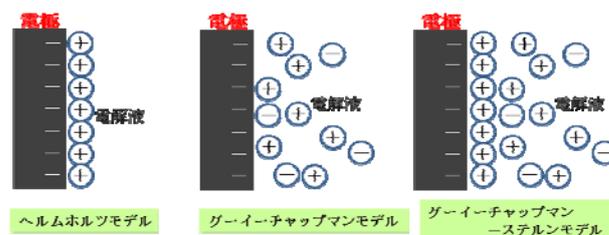


図 2 種々の電気二重層モデル。

この関係式からいくつかのことがわかる。まず、 S が大きいほどすなわち、比表面積が大きいほど二重層容量は大きくなる。実用化されている活性炭電極では比表面積が 2000 m²/g を超えるような大きなものが利用されている。また、二重層厚み l が小さくても二重層容量は大きくなるが、これを意図的に調整するのは難しいと考えられてきた。しかし、Chmiola ら[4] は細孔径を変えることでこの二重層厚みが小さくなり二重層容量が大きくなることを示しており興味深い。これまで見てきたように電極活物質の細孔構造によりキャパシタ容量を制御できるがこれとは異なり反応速度の速い酸化還元反応により容量を大きくすることもできる。このようなファラデー過程を利用したものは厳密にはキャパシタとは言えないので擬キャパシタ (pseudo capacitor) と呼ばれる。酸化ルテニウムに代表される擬キャパシタのいくつかは炭素系の電気二重層キャパシタに比べて格段に大きい容量をもつことが知られている。EDLC に加えてこのような擬キャパシタも含めて電気化学キャパシタと呼ぶ。

3. メソポーラスカーボン

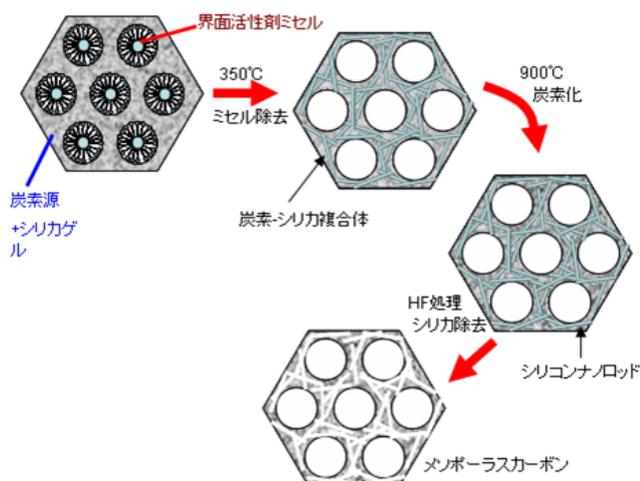


図3 三成分共組織化法によるメソポーラスカーボンの合成手順。

メソポーラスカーボンという語に厳密な定義はないが、ここでは規則正しいメソ孔の配列を有するポーラスカーボンのことを指すこととする。このようなメソポーラスカーボンは多くの場合、規則正しいメソ孔配列のメソポーラス酸化物（シリカやアルミナなど）を鋳型に炭素源を流し込み炭素化後酸化物を除去することにより得られる。このようなレプリカ手法と異なり Liu ら[5] は界面活性剤ミセルをテンプレートにメソポーラスシリカを合成する際に炭素源も同時に組織化することにより1ステップでメソポーラスカーボンを得る三成分共組織化と呼ばれる手法を開発した。この方法ではメソ孔径を界面活性剤により直接制御できる利点がある。また、同時に生成したシリカをフッ酸などで除去すると数 nm の細孔が新たに生成する。つまり、大小2つのメソ孔を有するメソポーラスカーボンが合成されるが、この2つの細孔径ならびにその細孔容積比を自在に制御できることが特徴である。

私たちの研究室ではこれらの細孔構造パラメータを積極的に制御して、細孔構造とキャパシタ特性の関係を実験的に調べる取り組みを行っている。

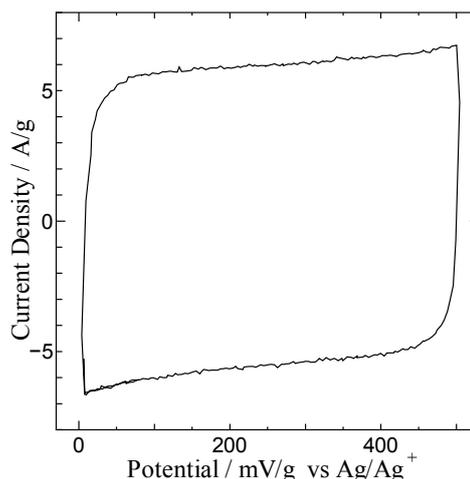


図4 メソポーラスカーボンのサイクリックボルタモグラムの一例。

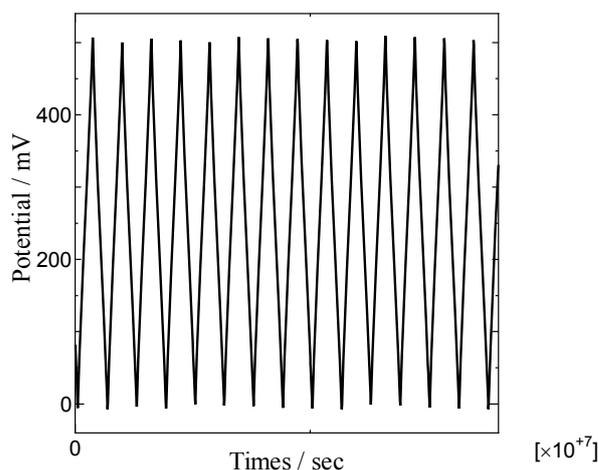


図5 メソポーラスカーボンの充放電曲線の一例。

4. 単層カーボンナノチューブの表面化学修飾

単層カーボンナノチューブはグラファイトの層一枚（グラフェンシート）を筒状に丸めた構造をしており、理論比表面積が $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上と非常に大きいことから、キャパシタ電極として期待された。しかし、実際の単層カーボンナノチューブはファンデルワールス力により凝集しており、比表面積は理論値には遠く及ばず、また、実測されるキャパシタ容量も小さい。

化学修飾 SWCNT

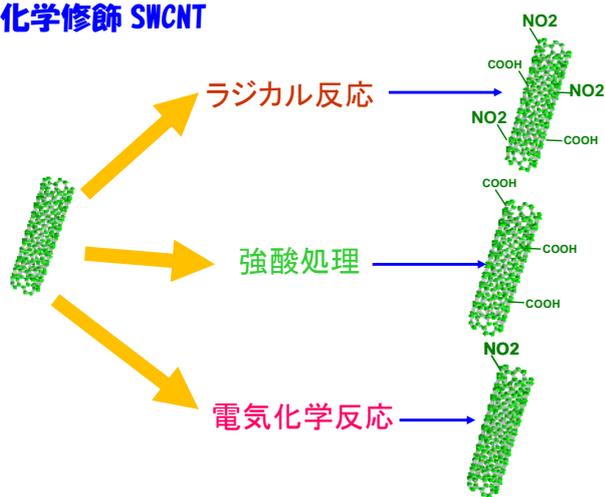


図6 単層カーボンナノチューブ表面への官能基導入反応。

私たちは別の目的で単層カーボンナノチューブの表面の化学修飾を行ってきたが、このような化学修飾により、チューブの凝集状態に変化が見られたことから、キャパシタ特性にも影響があるのではないかと考え、評価を行った。

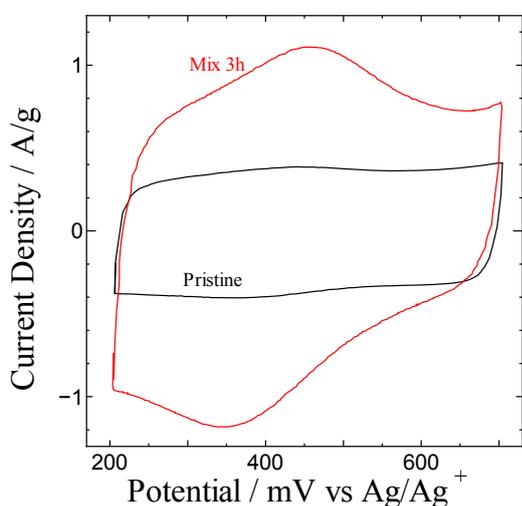


図7 化学修飾前後の単層カーボンナノチューブのサイクリックボルタモグラム (Mix 3h:混酸処理、pristine:未処理)。

図7は化学修飾前後のサイクリックボルタモグラムの一例であるが、修飾前にくらべて矩形領域が格段に大きくなっており、キャパシタ容量が大幅に向上していることがわかる。また、修飾前はきれいな矩形であるのに対し、修飾後は

日本真空協会 2009年12月研究例会
酸化波、還元波にピークが観測され、レドックス反応が起こっていることが推測される。つまり、化学修飾した官能基がレドックス反応を起こし、その擬似容量によりキャパシタ容量が大きくなったと理解される。面白いことにこのレドックス反応は電極電位の上げ下げを高速に行っても追従し、高速充放電が可能であることが実験的に確かめられている。これは、カーボンナノチューブの表面でのみこの反応が起こっているため、一般の化学反応のような固体内拡散を必要としないためではないかと考えている。

5. グラフェンマルチレーヤー

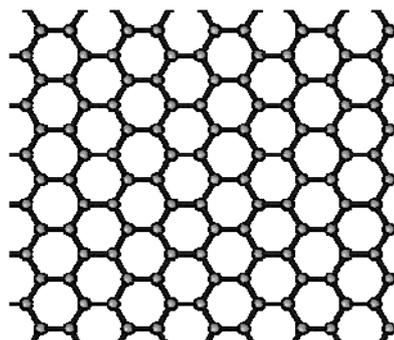


図8 グラフェンシートの構造。

グラフェンとは図8のような炭素六角網面一枚のことである。グラファイトの層一枚に相当し、実験・理論両面から面白い物性が議論され、フラーレン、ナノチューブに次ぐ新しいナノカーボンとして近年大変注目されている。理論比表面積が大きく電極材料としてももちろん期待されるが、残念ながら、良質のグラフェンを電極機能評価を行えるほど大量に合成することはできない。私たちの研究室ではいくつかの方法でグラフェン類似の物質を合成してキャパシタ性能を評価している。

一ボンナノチューブについても同様の処理を行うことにより容量が増加することが確認されている。

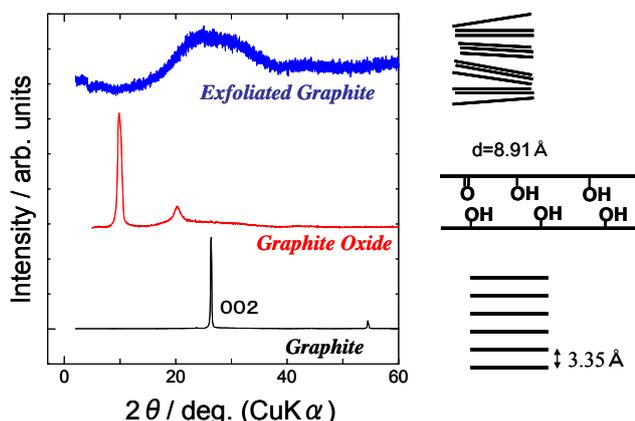


図 9 膨張処理過程の黒鉛の X 線回折図形の変化。下から、未処理黒鉛、酸化黒鉛、膨張黒鉛。

図 9 に示したのは、グラファイトを酸化処理して酸化黒鉛とした後、高温処理して、膨張黒鉛とした過程の X 線回折図形の変化である。最終生成物である膨張黒鉛はグラフェンが数層スタッキングしたものが乱雑に組み合わせられた構造になっている。

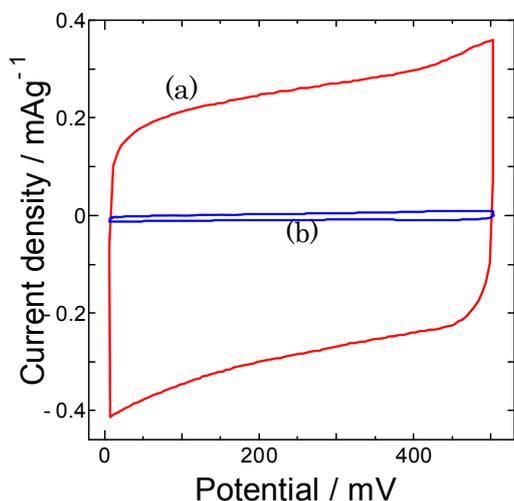


図 10 (a) 膨張黒鉛、(b) 未処理黒鉛のサイクリックボルタモグラム。

このような処理を行うとキャパシタ容量は出発試料であるグラファイトにくらべて格段に大きくなるのが図 10 のサイクリックボルタモグラムからわかる。このほか、ここでは示さないが、多層カーボンナノチューブや単層カ

6. まとめ

以上みてきたように、ナノカーボンにさまざまな化学修飾処理を行うことにより、電気化学キャパシタ性能を格段に向上させることができることがわかった。容量向上の理由はさまざまであり、まだメカニズムが不明なものもある。これらを総合的に理解し、キャパシタ電極としての最適化を図っていきたいと考えている。

参考文献

- [1] 西野敦「電気化学キャパシタの開発と応用」(シーエムシー出版)
- [2] 渡辺正ほか「電気化学」(丸善)
- [3] 渡辺正ほか「電子移動の化学」(朝倉書店)
- [4] J. Chmiola, et al., *Science*, **313**, 1760 (2006).
- [5] R. Liu, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11652 (2006).