

氏名	匂坂憲人
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	甲第712号
学位授与の日付	平成31年3月20日
学位授与の要件	信州大学学位規程第5条第1項該当
学位論文題目	多孔性カーボンナノシートの創製とその電気二重層 キャパシタ特性
論文審査委員	主査 准教授 服部 義之 教授 高橋 伸英 准教授 福長 博 准教授 野村 泰志 教授 加納 博文 (千葉大学)

論文内容の要旨

多孔性カーボンナノシートの創製とその電気二重層キャパシタ特性

世界的なエネルギー需要問題を解決するため、既存のエネルギー貯蔵デバイスの更なる性能向上が望まれている。中でも、電気二重層キャパシタ(EDLC)は、他のエネルギー貯蔵デバイスと比較して、長寿命である点や、高速で充放電できるといった点から注目を集めている。このEDLCの特徴は、その充放電の機構に由来しており、電極表面に対する電解質イオンの物理的な吸着によって形成される電気二重層を介して、エネルギーの貯蔵を可能としている。したがってEDLCの性能は、電極の表面積の大きさに依存するため、より高比表面積で、最適な細孔構造を持つ電極材料の開発が世界中で進められている。現在製品化されているEDLCの電極材料には、比表面積の大きさや化学的な安定性、導電性といった利点から、活性炭が使用されている。しかしながら、従来の活性炭では、比表面積が $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、電気二重層の形成が困難となり、容量は頭打ちとなってしまう。さらに比表面積の増加は、活性炭の細孔構造を複雑にするため、電解質イオンの拡散性が低下し、高速での充放電に不利となる。

そこで本研究では、イオンの拡散性を向上させるために、シート状の活性炭の作製を試みてきた。活性炭をシート構造化する事で、イオンの拡散距離を短縮化し、EDLC電極としての高容量と高速充放電特性の両立が期待できる。そこでシート状活性炭作製の前駆体として、高分子材料であるポリビニルアルコール(PVA)に注目して実験を行った。

PVAフィルムを硝酸亜鉛水溶液に含浸し、不活性ガス雰囲気中、 1000°C で焼成する事で、ナノオーダーの厚みを持つシート状の活性炭、ポーラスカーボンナノシート(PCNSs)の作製に成功した。このPCNSsは $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える高い比表面積と、階層的な細孔構造を有していた。この特異的な構造によりPCNSsは、EDLC電極として応用する事で、優れた高速充放電特性を示した。他の前駆体や賦活剤の組み合わせでは、このような構造は得られていない事から、PVAの持つ結晶領域と非晶領域が混在した結晶構造と、硝酸金属塩の組み合わせに起因していると考えられる。PVA中の非晶領域に選択的に担持された NO_3^- イオンが、熱分解時に NO_x や O_2 ガスに変化する事で、結晶構造を剥離しシート構造が形成される事が明らかとなった。

そこでPVAと類似する結晶構造であるセルロースの結晶構造を利用する事で、同様にシート状の活性炭を作製できると考えた。さらにセルロース結晶構造を持つ天然物を前駆体とする事で、その天然物に由来する構造を反映して、新たな構造的特徴を付与できると期待できる。セルロース結晶構造を持つ天然物の前駆体として、コットン繊維とセルロー

スナノファイバーを用いて、PVA の場合と同様の処理を施す事で、シート状の活性炭を作製した。コットン繊維から作製した試料(Hollow activated carbon fiber: HACF)は、ナノオーダーのシート構造に加え、コットン繊維に由来する繊維構造と中空構造を有していた。この構造は、PVA と同様のメカニズムで形成されており、 NO_3^- イオンの熱分解時の NO_x や O_2 ガスの発生に伴う体積膨張が、セルロース分子の熱分解よりも早く生じる事で、前駆体の構造を保持した構造を形成していた。またセルローススナノファイバーから作製した試料(Zinc doped cellulose nanofiber: ZCNF)は、シート構造のみからなる活性炭であった。両試料を EDLC 電極材料として応用したところ、100 F/g 前後の高い容量を示した。また一般的な活性炭素繊維(ACF)と比較したところ、特に HACF では、ACF より 15%も優れた高速充放電特性を示した。これは、シート構造化により、イオンの拡散距離が短縮化された事を示唆している。また前駆体の結晶構造が類似する HACF と ZCNF では、HACF の方が良好な高速充放電特性を示した。HACF と ZCNF には、形状の差異に伴う比表面積の差(HACF: 1391 m^2/g 、ZCNF: 1654 m^2/g)があったが、形成されている細孔構造に大きな差異はなかった。したがって、シート構造の凝集形態が、イオンの拡散性に寄与している事が示唆された。繊維構造の壁部がシート構造で立体的に構築された構造を持つ HACF は、電極作製時の集電体への圧着後においても、そのシート間の空間が保持される事で、イオンの拡散性が向上したと考えられる。

以上より、EDLC の性能向上を目的とした活性炭の作製において、シート構造化によるイオン拡散性の向上が可能である事が明らかとなった。またシート構造で三次元立体的な凝集形態を構築させる事で、シート間の空間が保持され、シート構造のみの活性炭よりも優れた EDLC 電極特性を発現する事を示した。