

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560800

研究課題名(和文)セルロースのナノ構造を生かした革新的エネルギーデバイス用カーボンペーパーの作製

研究課題名(英文)Preparation of novel carbon papers for energy devices by using nano-structure controlled cellulose

研究代表者

宮嶋 尚哉 (MIYAJIMA, Noaya)

山梨大学・機器分析センター・准教授

研究者番号：20345698

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：特徴的なナノ構造を有するバクテリアセルロースゲル(ナタデココ)を用いて、金属塩担持バインダレスカーボン電極の合成を試みた。種々の金属イオン(Mo, Mn等)を含む水溶液にナタデココを含浸、乾燥を行い、引き続き窒素雰囲気下で加熱処理を行った。セルロース中の酸素と含浸金属塩が反応することで、それらの金属酸化物がセルロース炭化物中に高分散担持され、さらに、加熱前のセルロースファイバのナノフィブリルがそのまま保持炭素化されることで、ミクロ孔性のバインダレス電極が得られた。担持金属酸化物はレドックス反応の活性種として機能し、ポラスカーボン由来の電気二重層容量に加えて疑似容量の増加が認められた。

研究成果の概要(英文)：Simple direct synthesis of metal oxides loaded carbon papers was investigated by using bacterial cellulose gel, so-called nata de coco, with nano-sized fibrous morphology. The cellulose gels were immersed in various metal ions (e.g. Mo, Mn, etc.) aqueous solutions to impregnate the metal ions into the gel structures. The gels including metal ions were dried, pressed, and then heat-treated in N₂ flow to obtain metal oxides loaded carbon papers. It was found that metal oxides were successfully formed in the carbon matrix by reacting with oxygen of cellulose resource. In addition, the fibrous morphology of raw cellulose was kept after carbonization accompanied with development of micropores. The carbon papers with metal oxides were characterized as binder less porous carbon electrodes for super capacitor using aqueous electrolyte. The larger pseudo capacitance due to redox reactions of the metal oxides was additionally observed to usual electric double layer capacitance of porous carbon.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：ナタデココゲル カーボンペーパー 電気化学キャパシタ

1. 研究開始当初の背景

電気エネルギーデバイス用の電極部材には、電極表面で活物質や電解質との最適な界面設計が容易で、特に集電体として電気抵抗が低く電気化学的にも安定な機能をもつことが求められることから、炭素系の多孔質材料が優位とされている。一方、これらの実用化研究においては、動作性能に直接影響する炭素材料自身の性質に加え、合成コスト、環境適応性、易高密度性、異種物質との複合法の簡便さ、などの二次的要素も強く求められるため、これらを同時にバランス良くもたらしような原料と材料設計指針を新たに提示できれば、更なる用途拡大に貢献できる。

電気二重層キャパシタ用の電極には、高比表面積かつ安価な活性炭が使われている。しかしながら、炭素の比表面積の増大にのみ頼る容量の改善は限界に達しており、金属酸化物や導電性ポリマーなど他の電池反応(疑似容量)をもたらし活物質を併用することが不可欠となっている。そのため、特に炭素とそれら異種物質との効果的な複合方法が求められる。また、粉末状の活性炭は電極に成型する際には絶縁性のバインダを使用するため、粉体間接触抵抗により電極の内部抵抗が増え、キャパシタの本来の持ち味である高出力充放電においては不利となる。そこで、カーボンナノファイバーやナノチューブによる紙状のバインダレス電極が考えられているが、これらのナノカーボンは依然高コストであり、特に水系電解液を用いる低コストキャパシタなどには不向きである。即ち、安価な原料から簡便に効果的に疑似容量源異種物質を担持でき、かつ、バインダレスで電極が作製できるような材料の発掘と簡便なプロセス方法を確立できれば、優れた電気二重層キャパシタ用電極への応用が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、電池活物質との複合化に好適な炭素前駆体として、セルロースのナノフィブリルで構成されるバクテリアセルロースゲル(ナタデココ)に着目した。このゲル中に金属イオンを含浸することで金属化合物担持多孔質炭素が誘導でき、より高次制御した電極界面の構築、および高密度のバインダレスの電極作製が可能となると考えた。そこで、新たな金属酸化物担持バインダレスカーボン電極の合成技術を確立することを目的として、セルロースゲルの性質にスポットを当てた金属イオン含浸・乾燥と炭素化の手法の最適化を試み、生成炭素の電気二重層キャパシタ電極としての可能性について検討を行った。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、以下の方法で実験を進めた。

(1) カーボンペーパーの最適合成条件及び電極特性の検討

(2) カーボンペーパーの高機能化の検討

(3) 溶質・成型・乾燥法の検討

市販のナタデココ(フジッコ(株))を用いて、各金属イオンを含む水溶液中含浸させ、ゲルの分散媒置換によって金属イオン(Mo, V, Co, Mn, W, Ni, Snなど)の導入を試みた。これを乾燥、炭素化(700~1000°C, N₂雰囲気)して得られた炭素体について、炭素化収率、金属担持量、金属塩の同定、細孔表面積、熱挙動、炭素微細構造、キャパシタンス測定などの観点から、試料評価を行った。

4. 研究成果

(1) カーボンペーパーの最適合成条件及び電極特性の検討

ナタデココゲルをエタノール中で粉碎、濾過(紙漉)、自然乾燥させることで表面が平坦なナタデココペーパー(BCP)が得られた。得られたBCPを黒鉛ブロックに挟み込み炭素化処理を行うことで、炭素化前の形状を維持し、バインダを必要とせずとも簡便にカーボンペーパーが作製できた(図1)。一方、Moイオン及びVイオンの酸素酸のアンモニウム塩を含浸したナタデココゲルからも、同様の操作でペーパー化できた。これらの各炭素化温度におけるXRDパターンを図2に示す。両試料とも700°C炭素化処理で目的とする酸化物のピークが確認できる。800°C以上の温度域では酸化物の還元や窒化物への転換が起こることから、本手法では700°Cで炭素化することで所望の金属酸化物を分散・担持させたカーボンペーパーを調製できることが明らかとなった。

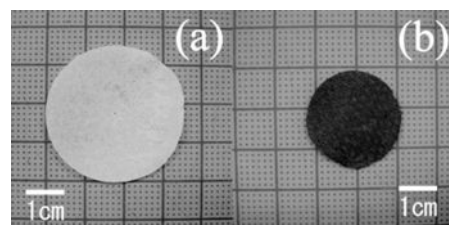


図1 (a)ナタデココペーパー(BC)と(b)カーボンペーパー(BCP)の外観。熱収縮を示すものの炭素化後もペーパー状の形状を維持した炭素体が得られている。

表1に、作製した各カーボンペーパーの細孔特性及び試料特性を示す。BCPのミクロ孔表面積が420 m²/gであることに対しモリブデン酸化物を担持したBCPMoでは、酸化物担持率が増加するほど小さくなり、BCPMo(0.05)では30 m²/gとなった。但し、カーボンペーパー中の炭素あたりの比表面積に換算すると、仕込み濃度0.01 - 0.025 mol/lまではBCPとほぼ大差なく、BCP本来のミクロ孔を損傷することなく金属酸化物を担持できていることを示唆している。一方、0.05 mol/lの仕込

み濃度では、著しく細孔表面積の減少が見られ、過剰な金属酸化物が担持されることでミクロ孔がふさがれたためか、一部金属塩による触媒賦活が起こったためと考えられる。このことは、バナジウム酸化物を担持した BCPV でも同様の傾向を示した。

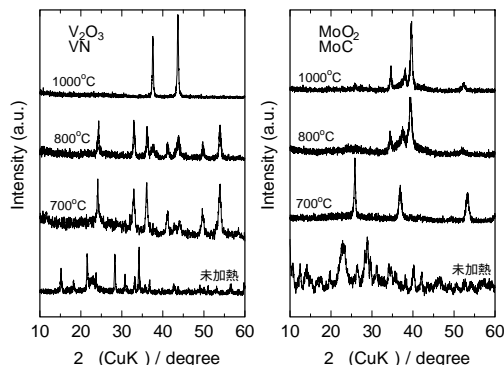


図2 仕込み濃度 0.05 mol/l で作製した金属塩含有 BCP の XRD パターン。700 °C では各酸化物由来のピークのみが観察できる。炭素化過程で、セルロース中の酸素原子と金属種が化合して酸化物が形成されたことを意味している。

表1 MoO₂ 及び V₂O₅ を担持したカーボンペーパー (BCPMo, BCPV) の金属塩担持量と各細孔パラメータ。

試料名	仕込み濃度 (mol/l)	カーボンペーパーの収率 (wt%)	カーボンペーパー中の酸化担持率 ¹⁾ (wt%)	カーボンペーパー中の炭素含有率 ²⁾ (wt%)	ミクロ孔表面積 ³⁾ (m ² /g)	外部表面積 (m ² /g)
BCP	-	19.8	-	-	420	100
BCPMo	0.01	24.2	6.4	22.7	400 (425)	30
	0.025	27.1	27.0	19.8	340 (465)	110
	0.05	48.0	81.6	8.8	30 (160)	20
BCPV	0.01	19.8	3.3	19.1	410 (425)	40
	0.025	20.2	9.0	18.4	360 (395)	110
	0.05	40.9	71.3	11.7	90 (315)	80

1 600°C 酸化処理で残存した灰分から算出した各酸化物の担持量 (wt%)

2 カーボンペーパーの収率 (A) と酸化担持率 (B) をもとに次式より算出【A × (1 - B/100)】

3 括弧内は 2 の値を用いて算出した炭素あたりの値に換算

仕込み濃度が大きくなるほど、金属担持量が増加しているが、比表面積は減少している。但し、0.01 mol/l の仕込み濃度では、金属塩未担持の BCP とほぼ変わらない比表面積であることから、炭素由来の細孔を塞ぐことなく酸化物が担持できている。

図3 に MoO₂ 及び V₂O₅ を担持したカーボンペーパーの CV 曲線を示す。CV 測定はバインダ及び助電剤を用いずに、カーボンペーパーをそのまま切り出し、Pt 極で直接挟み込むことで、バインダレス電極としての性能評価を行った。

仕込み濃度が 0.025 mol/l 以上では、0.15 及び 0.32V (MoO₂)、0.12 及び 0.2V (V₂O₅) 付近にそれぞれ各酸化物のレドックス反応に由来するピークが確認でき、キャパシタ容量も BCP に比べて増加していることが分かる。このことから、担持した金属酸化物が活物質として疑似容量の増加に有効に働いているこ

とが確認できた。しかしながら、0.05 mol/l の仕込み濃度で合成した BCPV では酸化物担持率が最も大きいにも関わらず、疑似容量の増加があまり認められなかった。これは、電解液中への V₂O₅ の溶出が原因であると推測されることから、本手法では 0.01 mol/l 以下の仕込み濃度で試料を調製するのが望ましいものと思われる。

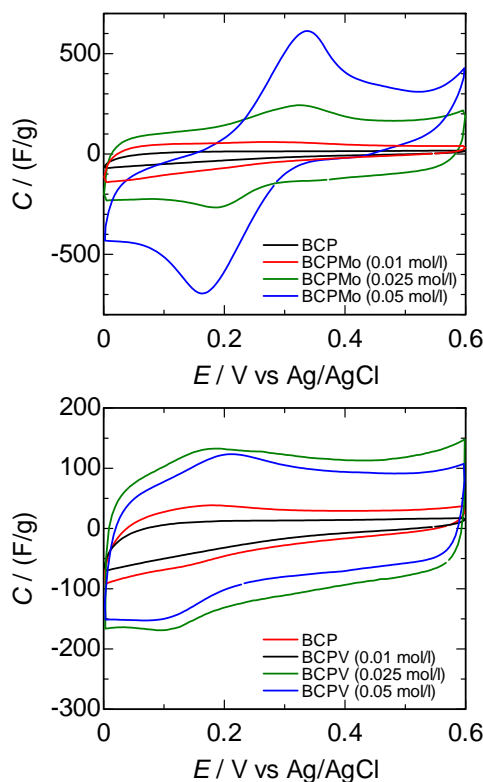


図3 MoO₂ 及び V₂O₅ を担持したカーボンペーパーの CV 曲線 (BCPMo, BCPV)。BCP が金属塩未担持カーボンペーパーを表す。図中の括弧内の値は、各金属塩水溶液の仕込み濃度を示す。各金属酸化物由来のレドックスピークが見られることから、疑似容量の効果が発現されたことが分かる。

(2) カーボンペーパーの高機能化の検討

カーボンペーパーの高機能化の目的で、炭素化前にヨウ素蒸気に暴露させ、その後炭素化を行ったところ、炭素化収率とミクロ孔表面積の増加が見られた。これは、ヨウ素がセルロースの高分子化を促し、炭素化中のガスロスを抑制されたためである。また、ヨウ素処理を行っても担持金属塩の生成には影響を与えず、BCPMo, BCPV いずれも、MoO₂ 及び V₂O₅ が担持されたカーボンペーパーが得られた。

図4 にヨウ素前処理の有無による、それぞれのカーボンペーパーの CV 曲線を示す。ヨウ素処理を行ってもレドックスピークが同様に見られることから、酸化物の疑似容量の効果も損なわれておらず、ミクロ孔表面積の

増加に由来すると思われるキャパシタ容量の増加も確認された。即ち、ヨウ素処理を行うことで電極性能をより高めることが明らかとなった。

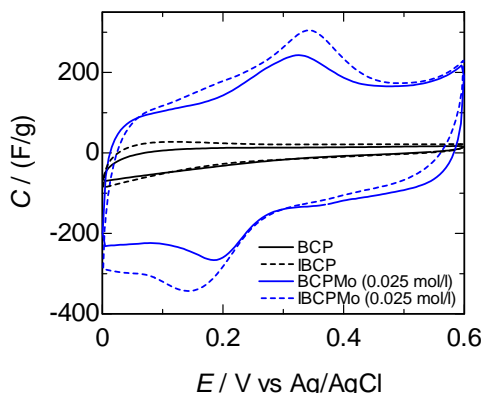


図4 ヨウ素前処理をしたBCP及びBCPMoのCV曲線。添字Iはヨウ素処理をしたことを意味する。ヨウ素処理を施すことで、いずれのカーボンペーパーもキャパシタ容量が増加している。

(3) 溶質・成型・乾燥法の検討

用いる金属イオンの溶質の影響を調べるため、同一濃度のアンモニウム塩と酢酸塩に浸して作製したカーボンペーパーの金属酸化物担持量を比較したところ、いずれの場合もアンモニウム塩の方が高い傾向が見られた。これは、弱酸性の官能基があるため、塩基性の塩を使った方が金属の担持に有利であったため、ゲル中のセルロース上に担持される量が増加したと予想される。

カーボンペーパーの高密度化及び金属塩の担持量を制御するため、金属塩水溶液に含浸させた後、凍結乾燥により試料を乾燥させ、これを錠剤成形器にてバインダ無でペレット状に成形することを試みた。その結果、ろ過・紙漉ではなく加圧成型することで、従来のペーパー状のものよりもさらに緻密なペレット状に成型体をバインダレスで調製できることが分かった。但し、従来のペーパー成型体よりもBET比表面積は小さくなった。

一方、金属イオンを導入したBCゲルを炭素化した場合も同様に緻密なペレット状の金属酸化物担持多孔質カーボン成型体が作製できた。ナノファイバー形状のナタデココは、紙漉きの要領で容易にペーパー（濾紙）様の成型体が容易に作製できるが（図1）、この成型・乾燥工程の濾過プロセスにおいて、含浸した金属塩がBCマトリックスから流れ出してしまう課題があり、金属塩担持量の調整が困難であった。加圧成形の手法を用いると含浸した金属イオンを全量ゲル中に閉じ込めたまま成型が可能であり、任意の金属塩担持量での調整が金属イオン水溶液の仕込み濃度を変化させることで制御することが可能となった。

図5にマンガン酸化物を担持させた炭素体

のサイクリックボルタモグラムを示す。金属未担持では、BET表面積に依存して、BC-pelletの容量はBC-paperよりも小さくなった。同一仕込み濃度のゲルから作製したマンガン酸化物担持試料の場合は、逆にPelletの方がpaperよりも容量が増加した。これは、成型方法の工夫によって、仕込み金属量が全量炭素体に残りやすくなったことを単純に反映していると考えている。

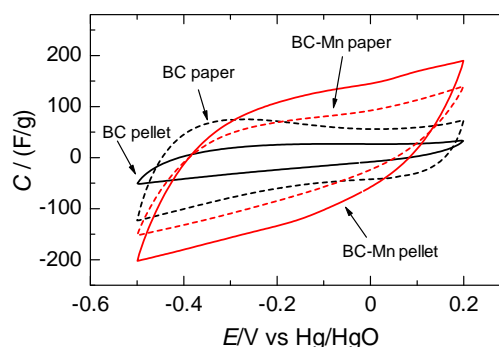


図5 ペーパー状成型体(BC-paper)及びペレット状成型体(BC-pellet)のCV曲線。MnO₂を担持させたカーボン(BC-Mn paper, BC-Mn pellet)も付記した。酸化物の溶出を防ぐためKOH水溶液を用いて塩基性条件でCV測定を行った。いずれの場合もペレット成型することでキャパシタ容量が増加している(赤線)。

(4) まとめ

金属酸化物担持カーボンペーパーの合成を試み、バインダレス電極として機能性について検討した結果、以下の知見が得られた。

ナタデココゲルのゲルの機能性を積極的に利用することで、容易に金属酸化物との複合化となり、容易にバインダレス電極を作製できた。

凍結乾燥及び加圧成型を用いることで、より緻密なカーボンペーパーを得ることができ、初期の金属塩水溶液の仕込み濃度によって、金属酸化物の担持量を調整することができた。また、炭素化前にヨウ素処理を行うこととで、さらに高密度化（目付密度の向上）を図ることができた。

担持した金属酸化物は、疑似容量発現のための活性種として機能した。

セルロースを原料としていることから、炭素体の導電性が低いことと、担持金属種によっては細孔特性や機械特性を大きく損ねてしまう場合があるが、より安価な原料から簡便な手法で金属酸化物と炭素体の複合化が可能であることが見出された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 9 件)

松原知宏(宮嶋尚哉, 棚池修), セルロースゲルから調製した金属塩担持バイングレスカーボンのキャパシタ特性, 第24回電極材料研究会 2014年7月25日, 山梨大学.(エントリー済)

Naoya Miyajima, Osamu Tanaike, Simple synthesis of metal oxide loaded carbon paper from bacterial cellulose gel and its electrochemical behavior in KOH electrolyte, The 8th international conference on the science and technology for advanced ceramics (STAC8), 2014年6月26日, メルパルク横浜.(エントリー済)

松原知宏(宮嶋尚哉, 棚池修), ナタデココから調製した金属塩担持カーボンペーパーのキャパシタ特性, 第40回炭素材料学会年会, 2013年12月4日, 京都教育文化センター.

宮嶋尚哉, ハロゲン処理を利用した炭素材料の形態・空間制御, 第148回活性炭技術研究会, 2013年3月19日, 大阪市立工業研究所.

宮嶋尚哉, 炭素化 - ユニークな炭素材料の創出を目指して -, 日本化学会関東支部山梨地区講演会, 2012年12月3日, 山梨大学.

宮嶋尚哉, 棚池修, 付加価値を持った新規多孔質カーボンペーパーの作製法, JST 主催イノベーションジャパン 2012 大学見本市, 2012年9月27,28日, 東京国際フォーラム.

宮嶋尚哉, 炭素化反応制御によるハロゲンの役割, 高分子学会第27回群馬・栃木地区講演会, 2012年3月9日, 群馬大学.

神宮寺健(宮嶋尚哉, 棚池修), ナタデココを用いた金属塩担持カーボンペーパーの作製とキャパシタ特性評価, 第38回炭素材料学会年会, 2011年11月29日, 名古屋大学豊田講堂.

神宮寺健(宮嶋尚哉, 棚池修), 金属担持ナタデココペーパーの作製と電気化学特性, 無機マテリアル学会第123回学術講演会, 2011年11月14日, アバンセホール(佐賀市).

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 金属酸化物担持炭素紙の製造方法及び金属酸化物担持炭素紙

発明者: 宮嶋尚哉, 棚池修

権利者: 国立大学法人山梨大学, 独立行政法

人産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特開 2013 - 220966

出願年月日: 平成 25 年 4 月 13 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~miyajima/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮嶋 尚哉 (MIYAJIMA, Naoya)

山梨大学・機器分析センター・准教授

研究者番号: 20345698

(2) 研究分担者

棚池 修 (TANAIKE, Osamu)

産業技術総合研究所・エネルギー技術研究

部門・研究員

研究者番号: 20415706