

研究ノート

カーボンナノファイバーを利用した高性能キャパシタの開発

犬飼直樹^{*1}、鈴木正史^{*1}、行木啓記^{*2}、渡邊竜也^{*2}

Development of High-performance Capacitors Using Carbon Nanofiber

Naoki INUKAI^{*1}, Masashi SUZUKI^{*1}, Hirofumi NAMEKI^{*2}
and Tatsuya WATANABE^{*2}Industrial Research Center^{*1} Mikawa Textile Research Center^{*2}

カーボンナノファイバー(CNF)の賦活処理条件の検討により、高比表面積 CNF を作製した。得られた CNF とカーボンナノチューブ(CNT)を複合化し、電気二重層キャパシタ(EDLC)用電極として応用するための検討を行った。充放電特性評価の結果、活性炭電極を用いた EDLC よりも高い特性を示した。

1. はじめに

EDLCは、一般的な二次電池と比べて高出力、長寿命といった特徴をもつデバイスであり、古くからメモリーバックアップ電源等として実用化されている。一方、エネルギー密度が低いという課題があり、この課題を克服できればさらなる用途拡大が見込まれる。

当センターでは、従来から電界紡糸法による CNF の作製と固体高分子形燃料電池部材への応用について研究を行ってきた。その結果、①高導電性、②高比表面積、③細孔径が制御可能、④繊維径が制御可能、という特徴を持つ CNF を開発した¹⁾。

本研究では、開発した CNF を EDLC 用の電極材料として応用するための検討を行った。具体的には、CNF の賦活処理方法の検討による高比表面積化および CNF と CNT の複合化によるキャパシタ用電極の作製を実施した。現在、キャパシタ用電極材料として一般的に用いられている活性炭を利用したキャパシタよりも高性能なキャパシタの開発を目的とした。

2. 実験方法

2.1 CNF の作製

CNF の作製工程を図 1 に示す。ポリアクリロニトリル(PAN)をジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し、鋳型としてシリカナノ粒子を加え紡糸液とした。電界紡糸装置((株)メック製、NANON-03)を用いて紡糸を行い、前駆体 NF を作製した。空气中 300℃で 3 時間(耐炎化)、窒素中 600℃で 90 分(炭化)の熱処理を行い、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬してシリカナノ粒子を除去した。その後、①蒸留水で濾過した試料、②水酸化ナトリウム水溶液で濾過した試料をそれぞれ調製した。①の試料は、

処理温度 750、800、850、900℃で 30 分の水蒸気賦活処理を行った。②の試料は、処理温度 800℃で 30 分のアルカリ賦活処理を行った。得られた CNF の窒素吸脱着測定を行い、BET 比表面積を算出した。

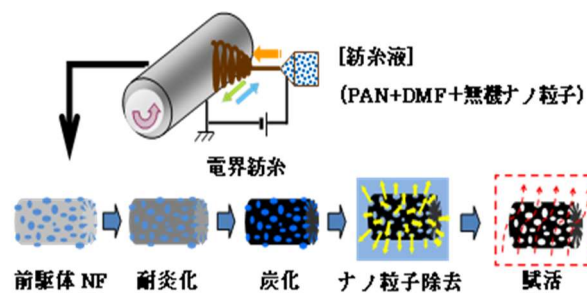


図 1 CNF 作製工程

2.2 CNF-CNT 複合キャパシタ用電極の作製

アルカリ賦活処理で作製した CNF、CNT((株)名城ナノカーボン製、eDIPS EC1.5)、エタノールを金属製容器に入れ、超音波ホモジナイザーで 60 分処理し、スラリーを調製した。なお、この時の CNF と CNT の配合比率(重量比)は、(a)0:100、(b)50:50、(c)75:25、(d)100:0 の 4 条件とした。得られたスラリーを、PTFE メンブレン(孔径 0.2μm)を用いて吸引濾過した。その後、90℃で 10 時間真空乾燥させ、プレスを行い、φ13 の電極を作製した。比較用として、市販活性炭を用いて一般的な塗工法により電極を作製した。作製した電極は、走査型電子顕微鏡(SEM)(日本電子(株)製、JSM-6510A)で観察を行った。

2.3 キャパシタ試作および特性評価

作製した電極、セパレータ、電解液を Al 製のセルに組み込み、試作キャパシタとした。

試作キャパシタを温度 25℃の恒温槽に設置し、充放

^{*1}産業技術センター 化学材料室 ^{*2}三河繊維技術センター 産業資材開発室

電評価装置を用いて、容量測定を実施した。測定は、電圧 2.5V まで電流密度 0.08A/g で充電後、0.04~10A/g の電流密度で電圧 0V まで放電した。

3. 実験結果及び考察

3.1 CNF の比表面積測定

図 2 に CNF の窒素吸脱着測定結果を示す。BET 比表面積は、水蒸気賦活 750℃:722.9m²/g、水蒸気賦活 800℃:1025.4m²/g、水蒸気賦活 850℃:1288.3m²/g、アルカリ賦活:2397.2m²/g、活性炭:1644.7m²/g となった。このことから、水蒸気賦活処理を行った試料は、処理温度が上がるとともに比表面積が高くなることがわかった。しかし、賦活処理温度が 900℃では試料がすべて水蒸気と反応し収率がゼロとなったため、比表面積は処理温度が 850℃のとき最も高い値となった。一方、アルカリ賦活処理を実施した CNF は高い比表面積を示した。本 CNF は鋳型により細孔を形成させているため、水酸化ナトリウムが CNF に含浸しやすくアルカリ賦活が効率的に進行したため、高比表面積が得られたと考えられる。

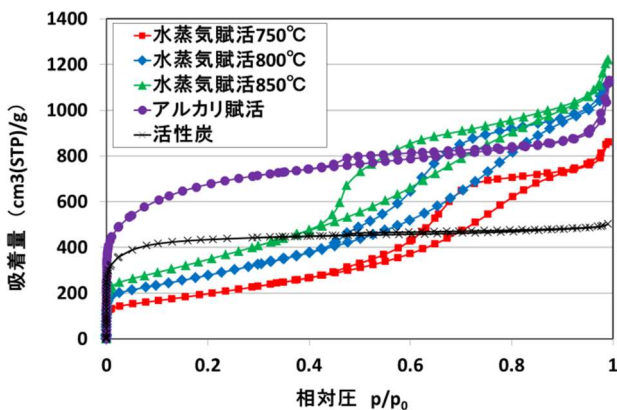


図 2 窒素吸脱着等温線

3.2 CNF-CNT 複合キャパシタ用電極の作製

電極の作製を検討した結果、CNF のみの配合比率(d)は、ろ過後に強度が足りず電極を形成できなかったが、他の条件では電極を形成できた。図 3 に作製した電極の SEM 像を示す。活性炭電極は角張った形状の粒子から構成されているのに対し、CNF-CNT 複合電極は、細長い繊維が様に広がっている様子が確認できた。また、

配合比率(b)および(c)は、CNF と考えられる凝集物(矢印で示す箇所)が見られた。

3.3 キャパシタ試作および特性評価

図 4 に容量測定結果を示す。配合比率(b)で作製したキャパシタは、すべての電流密度で容量が活性炭電極を上回る結果となった。また、配合比率(c)で作製したキャパシタは低電流では最も高い容量を示したが、高電流密度になるにしたがい容量が大きく低下した。一方、配合比率(a)で作製したキャパシタは、低電流密度での容量は小さいが高電流密度における容量低下の度合いが小さいことがわかった。これらの結果から、CNF の配合比率が多くなると高容量、CNT の配合比率が多くなると高出力になることが明らかとなった。

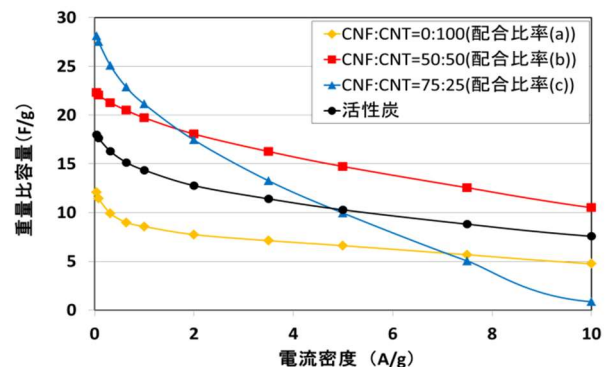


図 4 容量測定結果

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) CNF をアルカリ賦活処理することにより、高比表面積化した。
- (2) CNF-CNT 複合電極の容量測定結果から、CNF の配合比率が多くなると高容量、CNT の配合比率が多くなると高出力になることがわかった。
- (3) 配合比率(b)で作製した CNF-CNT 複合電極は、すべての電流密度で活性炭電極の重量比容量を上回った。

文献

- 1) 特許第 6572416 号

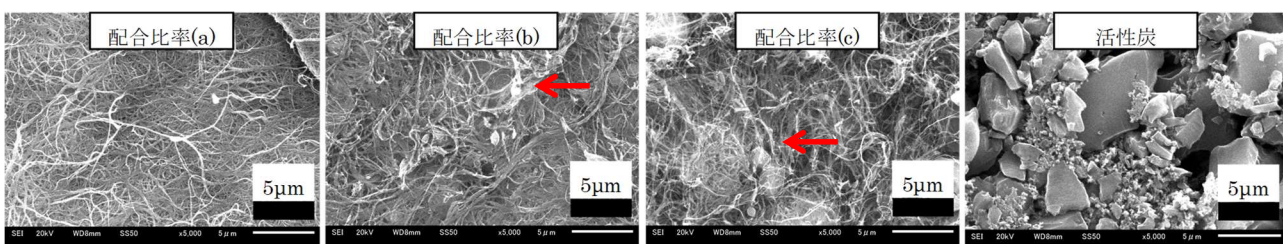


図 3 電極 SEM 像