ホウ酸塩を含むメラミン樹脂からのB/C/N材料の調製とそのキャパシタ特性

Preparation of B/C/N materials from melamine resin with borate and their capacitive performance

新井保彦・衣本太郎・津村朋樹・豊田昌宏*

Yasuhiko Arai, Taro Kinumoto, Tomoki Tsumura and Masahiro Toyoda*

Melamine-formaldehyde resin containing boron was prepared from boric acid, melamine and formaldehyde. B/C/N materials were prepared through carbonization of the boron-containing resin at 800-1000 °C in an inert atmosphere. A high nitrogen content (N/C ratio) was achieved through the formation of B-N bonding due to the added boron. The highest N/C ratio of 0.24 was observed even at a high heat-treatment temperature of 1000 °C. Its electric double-layer capacitance (EDLC) was as high as 500 F/g (at a constant current = 100 mA/g), although its specific surface area was not huge compared to that of activated carbon. From the standpoint of specific capacitance per unit surface area, it was clearly shown that nitrogen content greatly contributes to the EDLC performance.

KEYWORDS : Pyrolysis, X-ray photoelectron spectroscopy, Electrochemical properties, Capacitor

1. 緒 言

電気二重層キャパシタ (EDLC) は、電極-電解液界面に電荷を蓄える電極材料である¹⁾。その容量は電極面積と比例関係にあることから活性炭などの高比表面積の炭素材料が電極に用いられる。しかしながら比表面積の増加に伴う細孔容積の増加から容積当たりの容量は限界に達しており²⁾、電極面積の増加によるエネルギー密度の向上は限界がある。最近、水系電解液中で窒素を含む炭素材料でその比表面積以上に高容量を示すことが報告され³⁾⁻⁵⁾、その高容量化は、窒素含有表面官能基によるレドックス容量の寄与、極性の増加による濡れ性の向上の関与が報告されている⁶⁾。また、窒素が炭素材料にドーピングされると炭素六角網面内に電荷の偏りが生じ、構造的な歪みが生じることも報告されている^{7),8)}。この六角網面内での電荷の偏りは、ホウ素をドーピングした場合により大きくなることが報告されており⁹⁾、構造末端のホウ素原子は、濡れ性にも影響すると報告されている¹⁰⁾。これらのことからホウ素および窒素をドーピングした炭素材料をEDLC電極に用いることで、比表面積に比例しないこれまでにない高容量を示す新しい炭素電極材料が期待され、金野らは、窒素、炭素源にポリアクリルアミドを用いてホウ酸を添加したB/C/N材料を調製し1 mol/dm³ H₂SO₄電解液中、走査速度2 mV/sで300 F/g (0.8 F/m²) の高容量を示すことを報告している¹¹⁾。

BN結合を含む炭素材料の形成として、六方晶窒化ホウ素は

メラミンホウ酸塩の熱分解物から得られることが知られており、窒素含有率の高いメラミンとホウ酸を出発原料として用いることでBN結合の形成が期待される。しかしながら、メラミン単体では熱分解物を得ることは難しい。そこで本研究では、メラミン樹脂前駆体とホウ酸混合物から合成した樹脂を熱処理により炭素化物を調製し、それをキャパシタ電極として評価を試みた。

2. 実験方法

ホウ酸 (H₃BO₃) は、メラミン (C₃H₆N₆) に対して0.1 mol当量となるようにメラミンとともに水に分散させ、懸濁水溶液とし60 °Cで攪拌した。ホルムアルデヒド (CH₂O) をメラミンに対して1.3~2.7 molとなるようにその懸濁水溶液に添加した後30分間還流を行い、透明なメチロールメラミンが生成することを確認した。そこに重縮合を促進するために1 mol/dm³ 塩酸をpH 4になるよう加え、95 °Cで1時間保持し白色沈殿物を得た。白色沈殿物を含む液体を50 °Cで乾燥を行い、ホウ素含有メラミン樹脂 (MFB resin) を得た。また比較として同様の手法によりホウ素を含まないメラミン樹脂 (MF resin) も調製した。得られた各樹脂を電気管状炉を用い窒素雰囲気中800 °Cないし1000 °Cで1時間焼成することにより炭素化した。得られた炭素化物の副生成物である三酸化二ホウ素 (B₂O₃) は煮沸洗浄により除去し、B/C/N材料とした。以下、B/C/N材料は、出発原料樹脂、ホルムアルデヒド/メラミン比 (F/M比)、熱処理温度

* Corresponding Author, E-mail: toyoda22@oita-u.ac.jp

大分大学工学部応用化学科：〒870-1192 大分市旦野原700

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Oita University: 700 Dannoharu, Oita 870-1192, Japan

(平成23年7月13日受理、平成23年10月18日採択)

の順にMFB1.3-1000のように表す。

生成物の77 Kにおける窒素吸脱着測定より得られた吸着等温線より、比表面積 (α_s -SPE法)、細孔容積 (BJH法) の算出を行った。C, B, N, Oの組成比および結合状態は、インジウム箔上のサンプルをX線光電子分光法 (XPS, Al K_{α} , 100 W) にて測定し、いずれのサンプルにおいてもC1sに大きな差異がなかったことからC-C=284.8 eVとして帯電補正を行い検討した。

キャパシタ特性は、B/C/N材料に導電材 (カーボンブラック) を10 wt%添加して、白金板に圧着したものを作用極とし、対極に白金板、参照極にAg|AgCl、電解液に40 wt% H_2SO_4 を用いた三極セルでサイクリックボルタンメトリー (CV, 走査速度: 1 mV/s, 電位範囲: 0~1 V)、定電流法による容量測定 (C/D, 電流値: 100 mA/g, 電位範囲: 0~1 V vs. Ag|AgCl) を行い、時間当たりの電位の変化量からEDLC容量を算出した。

3. 結果と考察

Table 1にXPS測定より得られたB, C, N, Oの組成比およびN/C比, ガス吸着測定より得られた比表面積 (SSA), ミクロ孔容積 (V_{mic}), メソ孔容積 (V_{meso}), 定電流測定より算出した容量を示す。ホウ酸を添加していないMF樹脂を出発原料とした材料では、800 °C炭素化時には高いN/C比を示すものの、1000 °C炭素化時において、N/C比が約0.05と急激な低下を示した。これは、そのほかの窒素含有樹脂を用いた熱分解炭素の調製でも認められているもので⁵⁾、熱処理による炭素網面構造の発達に伴って窒素サイトの減少に起因すると推察されている。一方、ホウ酸を添加したMFB樹脂を出発原料とした材料では、1000 °C炭素化時においてもN/C比の低下は認められず0.09~0.24と高い値を維持していた。Fig. 1に各F/M比で調製したMF, MFB樹脂を1000 °Cで炭素化した材料のN1sのXPSスペクトルを示す。各F/M比で調製したMFB樹脂を1000 °Cで炭素化した材料ではピリジン型窒素 (398.5 $\pm$ 0.2 eV)、四級窒素 (401.2 $\pm$ 0.2 eV) 以外にMF樹脂を出発原料とした材料では認められない399.3 eV付近の新たなピークが認められた。金野らは、ポリイミドフィルムにdihydroxyphenylboraneを添加した系

で800 °C以上の炭素化によりBN結合 (398.8 $\pm$ 0.2 eV) の形成を報告¹²⁾ していることから、このピークは、BN結合によるピークと推察され、BN結合が新たに形成されたことにより1000 °C炭素化においても窒素サイトが減少せず、高いN/C比を維持したと考えられた。また、MFB樹脂を1000 °Cで炭素化した材料のホウ素の含有率は、F/M比が小さいほど大きかった。メラミンは、ホウ酸とジボランの塩を形成することが知られており、F/M比が小さいほどメチロール化による立体障害が小さくメラミン近傍にホウ酸が塩として樹脂中に取り込まれ、結果として多くのBN結合が形成されたと考えられた。Fig. 1に認められるようにMFB樹脂由来の材料では、四級窒素の形成が著しく低下しており、とりわけF/M比が小さなMFB1.3で顕著であった。これはホウ素含有率と反比例しており、メラミン近傍でBN結合の形成が進むことにより四級窒素の形成が抑制されたと考えられた。一方、SSAは、そのほとんどが出発樹脂由来であり、炭素化温度が高くなるにつれて減少することが認められたが、ホウ酸添加による違いは認められなかった。

Fig. 2にF/M比が1.3のMF1.3-800, MF1.3-1000, MFB1.3-1000

Fig. 1 XPS spectrum of N1s on MFB and MF resin carbonized at 1000 °C.

Table 1 Chemical composition from XPS measurement, surface characteristics, capacitances of carbonized MFB and MF resin.

Sample	C1s	N1s	O1s	B1s	N/C	S.S.A.	V_{mic}	V_{meso}	Capacitance	
	[atom%]	[atom%]	[atom%]	[atom%]					[F/g]	[F/m ²]
MF1.3-800	75.3	22.5	2.2	—	0.30	280	0.13	0.40	308	1.10
MF2.0-800	74.1	19.5	6.4	—	0.26	330	0.15	0.23	305	0.92
MF2.7-800	80.1	16.8	3.1	—	0.21	560	0.25	0.13	300	0.54
MF1.3-1000	92.0	5.6	2.4	—	0.06	140	0.08	0.34	79	0.56
MF2.0-1000	92.4	4.8	2.8	—	0.05	300	0.16	0.20	114	0.38
MF2.7-1000	90.3	4.7	5.0	—	0.05	530	0.25	0.21	145	0.27
MFB1.3-800	70.1	20.9	6.1	2.8	0.30	510	0.26	0.23	451	0.88
MFB2.0-800	64.9	21.2	11.7	2.2	0.33	350	0.16	0.12	415	1.19
MFB2.7-800	69.0	21.8	7.7	1.5	0.32	320	0.16	0.15	357	1.12
MFB1.3-1000	66.0	15.6	8.9	9.4	0.24	460	0.26	0.54	497	1.08
MFB2.0-1000	78.5	11.3	6.1	4.2	0.14	300	0.16	0.34	215	0.72
MFB2.7-1000	84.2	7.5	5.6	2.8	0.09	600	0.29	0.16	318	0.53

Fig. 2 Cyclic voltammograms of carbonized MF1.3 and MFB1.3 resin.

のCV特性を示す。MF1.3-800では、低電位側で容量が増加する窒素含有炭素に特徴的なヒステリシスが認められたが、MF1.3-1000では、高電位側と低電位側で差異のない矩形を示した。一方、MFB1.3-1000では、0.4~0.6 Vの電位領域に含酸素官能基とプロトンとの反応に起因するredoxピークが認められるヒステリシスを示し、F/M比2.0および2.7においても同様の結果を示した。重量当たりの容量で比較すると、800℃炭素化では、いずれも高いN/C比と300 F/g以上の高容量を示し、MFB1.3-800で451 F/gもの高容量を示した。1000℃炭素化では、ホウ酸無添加でN/C比が減少し、SSAが800℃炭素化と同程度を維持しながら、容量は大きく減少した。MFB樹脂由来の材料では、F/M比によりN/C比に違いが現れ、MFB1.3-1000では、N/C = 0.24, SSA = 460 m²/gで500 F/g近い値を示したが、MFB2.7-1000では、SSA = 600 m²/gとMFB1.3-1000よりも高SSAを示しながら、N/Cが0.09と減少し、それにより容量も318 F/gにとどまった。以上の結果より容量に大きく寄与している要因の一つにN/C比が考えられ、N/C比に対して単位面積当たりの容量をプロットした図を**Fig. 3**に示す。1000℃で炭素化したMF樹脂由来の材料では、小さいSSAと低いN/Cの為に窒素に起因する容量以外の寄与が見受けられるが、それら以外の窒素を含む材料を電極に用いたとき、**Fig. 2**のMFB1.3-1000に認められるような含酸素官能基とプロトンとの反応に起因する疑似容量を含んではいるが、二重層容量分と比較して小さいためにプロットへの影響が小さいと考えられることから、N/C比と単位面積当たりの容量の間に相関が認められ、電極材中のN/C比が容量に大きく寄与していると推察された。一方、B/C比と単位面積当たりの容量の相関は、B/C比の振りが小さいことがあるものの明確には認められなかった。しかしながら、ホウ酸を添加することにより1000℃以上の炭素化においても高N/C比を維持でき、それにより高容量を発現できることが明らかとなった。

Fig. 3 The capacitances unit per SSA plots as function of the N/C for carbonized MFB and MF resin.

4. まとめ

メラミン樹脂前駆体とホウ酸混合物から合成した樹脂を窒素気流中800~1000℃で熱分解を行いB/C/N材料を調製し、それを電極として用いてキャパシタ特性について評価した結果、以下のような知見が得られた。

- 1) ホウ素を添加することで、窒素の脱離が生じる800℃以上の焼成においてもBN結合を生成することで窒素の脱離を抑制し、1000℃焼成時においてもN/C比が0.09~0.24と高い窒素含有率を示した。
- 2) 窒素含有率の高い電極材を用いた場合には500 F/g（電流密度；100 mA/g）もの高容量を示し、とりわけ面積当たりの比容量は、N/C比に伴って増加するという関係が明らかとなった。

謝 辞

本研究の一部は、NEDO「ナノテク・先端部材実用化研究開発」の助成を受けて行われました。

文 献

- 1) T. Morimoto, *TANSO* **2004** [No. 214] 202-209 [in Japanese].
- 2) T. Morimoto, *TANSO* **1999** [No. 189] 188-196 [in Japanese].
- 3) D. Hulicova, J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori and M. Kodama, *Chem. Mater.* **17** (2005) 1241-1247.
- 4) M. Kodama, J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori and K. Kamegawa, *Carbon* **45** (2007) 1105-1107.
- 5) S. Shiraishi and H. Mamyouda, *TANSO* **2008** [No. 232] 61-66 [in Japanese].
- 6) Y. Yamada, O. Tanaike and S. Shiraishi, *TANSO* **2004** [No. 215] 285-294 [in Japanese].
- 7) H. Konno, T. Nakahashi and M. Inagaki, *Carbon* **35** (1997) 669-674.
- 8) M. Inagaki, H. Tachikawa, T. Nakahashi, H. Konno and Y. Hishiyama, *Carbon* **36** (1998) 1021-1025.
- 9) H. Konno, K. Shiba, H. Tachikawa, T. Nakahashi, H. Oka and M. Inagaki, *Synth. Met.* **125** (2002) 189-196.

- 10) T. Ito, M. Ushiro, K. Fushimi, K. Azumi and H. Konno, *TANSO* **2009** [No. 239] 156-161 [in Japanese].
- 11) H. Konno, T. Ito, M. Ushiro, K. Fushimi and K. Azumi, *J. Power Sources*

195 (2010) 1739-1746.

- 12) H. Konno, H. Oka, K. Shiba, H. Tachikawa and M. Inagaki, *Carbon* **37** (1999) 887-895.