MgO 鋳型メソポーラス炭素のリチウムイオンキャパシタ特性

Performance of MgO-templated mesoporous carbons as electrode materials in lithium-ion capacitor

曾根田 靖^{a),*}, 山口貴史^{a)}, 井元清明^{a)}, 児玉昌也^{a)}, 森下隆広^{b)}, 折笠広典^{b)}

Yasushi Soneda^{a),*}, Takafumi Yamaguchi^{a)}, Kiyoaki Imoto^{a)}, Masaya Kodama^{a)}, Takahiro Morishita^{b)} and Hironori Orikasa^{b)}

MgO-templated mesoporous carbons with different heat treatments are examined as both negative and positive electrodes in lithium-ion capacitors. MgO-templated carbon heated at 2200 °C has a specific surface area of 800 m²/g and a total pore volume of 1.2 cm³/g, and shows superior performance as a negative electrode of a Li-ion capacitor when compared to artificial graphite. MgO-templated carbon heated at 1000 °C shows a larger capacitance as a positive electrode than commercial activated carbons for an electric double layer capacitor. This unique performance of MgO-template carbons is attributed to a combination of both high surface area and a highly uniform mesoporosity with a narrow pore size distribution.

KEYWORDS : MgO-template, Mesoporous carbons, Li-ion capacitor

1. 緒言

電気二重層キャパシタは、電力の高速な出し入れに適した特長をもつ蓄電デバイスである。これは、電解質イオンの静電的な吸脱着により電力を蓄えること（電気二重層の形成）に起因するが、貯蔵容量（エネルギー密度）を現状レベルより高めることが容易でない。近年、高速充放電デバイスの用途は急速に拡大しつつあり、それに伴ってキャパシタのエネルギー密度向上が強く求められるようになった。このような背景の下、キャパシタに電池の動作を取り入れたリチウムイオンキャパシタ（Lithium-ion capacitor, LIC）が注目を浴びている。LICは正極でイオンの吸脱着、負極でリチウムイオンのインターカレーション反応を伴うデバイスで、原理上、セルのエネルギー密度は電気二重層キャパシタより大幅に向上する。しかし、LICについても高速での充放電を達成するデバイス特性が要求されるので、特に負極材料の探索は重要となる。

近年、鋳型を用いた新規材料の設計は炭素材料においても盛んであり、MgO鋳型を用いた賦活工程を経ない多孔質炭素の合成法が開発された¹⁾。MgO鋳型炭素は高比表面積であるとともにメソ孔に富む多孔質材料であり、キャパシタ用電極の設計で重要なポイントである、ミクロ孔（イオンの吸脱着の場）と

メソ孔（イオンの拡散パス）のバランスをコントロールして調製することも可能である。さらに、高温（>1800 °C）での熱処理後も一定の細孔構造が維持されるという、極めてユニークな特長を有している²⁾。たとえば、2000 °C処理後のミクロ孔およびメソ孔容量の残存率はともに約70%で、表面積の低下は30%に満たないことが報告されている²⁾。多孔質構造と高温での熱履歴を受けた炭素壁を併せ持つこの材料が、イオンのインターカレーション反応や吸脱着過程において、どのような挙動を示すかは非常に興味深い。本研究では、上記の特長をもつMgO鋳型炭素をLIC用電極材料に適用することを目的として、正負両極に用いた場合の電極性能の基礎的評価を行った。

2. 実験

2.1 MgO鋳型炭素の合成と高温処理

電極に用いたMgO鋳型炭素は、クエン酸マグネシウム（無水物）を焼成することで合成した。原料を窒素気流中、900 °Cで熱処理することにより、酸化マグネシウムと炭素の複合体を調製した。これを希硫酸で洗浄することで鋳型である酸化マグネシウムを除去し、さらに水で洗浄してから乾燥し、MgO鋳型炭素を得た。これを出発試料として、約5 gを不活性雰囲気下、1000~2800 °Cにて熱処理を行った。なお、昇温速度は

* Corresponding Author, E-mail: y.soneda@aist.go.jp

（平成24年11月26日受理、平成24年12月10日採択）

a) 独立行政法人産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門：〒305-8568 つくば市小野川16-1

Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST): 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

b) 東洋炭素株式会社近藤照久記念東洋炭素総合開発センター：〒555-0011 大阪市西淀川区竹島5-7-12

Advanced Carbon Technology Center, Toyo Tanso Co., Ltd.: 5-7-12 Takeshima, Nishiyodogawa-ku, Osaka 555-0011, Japan

http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2013.57

Fig. 1 Gravimetric capacitance of MgO template mesoporous carbons with different heat treatment temperatures as a negative electrode for LIC.

10 °C/min, 処理温度での保持時間は1時間とした。

2.2 電気化学測定

MgO 鋳型炭素, カーボンブラック (デンカブラック 電気化学工業(株)), ポリフッ化ビニリデン (Kynar HSV900 アルケマ(株)) を重量比 80:10:10 で混合し, *N*-メチルピロリドン を溶媒に用いてペーストを調製し, ドクターブレード法により集電体上に塗布, 乾燥して電極を作製した。集電体は正極にはアルミエッチド箔を, 負極には圧延銅箔をそれぞれ使用した。作製した負極と, 正極に金属 Li, 電解液に 1 mol/dm³ LiBF₄/EC-DEC (1:1) (1 mol/dm³ 四フッ化ホウ素リチウム/炭酸エチレン-炭酸ジエチル (1:1)) を用いたプレドープセルを作製し, 正極と負極との間を 24 時間外部短絡しプレドープを行った。プレドープ後の負極 (作用極) については, 正極に活性炭 (YP-17, クラレケミカル(株)), 参照電極に金属 Li, 電解液に 1 mol/dm³ LiBF₄/EC-DEC (1:1) を用いた電気化学セルを作製し, 定電流充放電法によって評価を行った。MgO 鋳型炭素を正極とする場合は, 対極に人造黒鉛 (KS-15, TIMCAL Graphite and Carbon) を用いて, 同様の測定を行った。これらの活性炭と人造黒鉛は, それぞれ正負極の比較試料としても用いた。なお, 電流密度は 50~5000 mA/g, 電位範囲は 3~4 V (Li 基準) とした。

比容量の算出は, 4 サイクル目の放電曲線から IR 損を除いた

Fig. 2 Gravimetric capacitance of MgO template mesoporous carbons with different heat treatment temperatures as a positive electrode for LIC.

全電位幅から傾きを求め, 各試験セル中の両極の炭素重量に対する重量比容量とした。この際の塗布電極上の炭素重量は, MgO 鋳型炭素は 0.56~0.94 mg, 活性炭は 0.82~0.84 mg, 人造黒鉛では 1.07~1.44 mg であった。なお, 本試験は熱処理温度の異なる MgO 鋳型炭素の LIC 用電極としての可能性を判断するために行った予備的検討であるので, 正負両極の重量比の最適化は行っていない。

3. 結果と考察

Table 1 に MgO 鋳型炭素の 77 K における窒素吸着等温線測定より求めた, BET 比表面積と飽和吸着量より求めた全細孔容量を示す。出発物質となる 900 °C 焼成試料は, 1450 m²/g の比表面積をもち, 全細孔容量が 2.11 cm³/g に達する多孔質炭素である。ここには示していないが, メソ孔容量は全細孔容量の 70% を超え, その細孔分布は 5 nm 付近に狭い分布をもっている²⁾。比較とした市販キャパシタ電極用活性炭は 1600 m²/g の比表面積をもつが, 全細孔容量は 0.76 cm³/g であった (Table 1)。これは通常の活性炭はミクロ孔性であり, MgO 鋳型炭素ではメソ孔に富むために細孔容積が著しく大きくなっていることを反映している。この試料をより高温で熱処理することによって, 比表面積, 細孔容量とも減少するが, 2200 °C 処理試料においても約 800 m²/g の比表面積をもち, 細孔容量も 1.2 cm³/g と大き

Table 1 Specific surface area and total pore volume of mesoporous carbons with different heat treatment temperatures.

HTT (°C)	900	1000	2000	2200	2500	2800	Artificial graphite	Activated carbon
BET-SSA (m ² /g)	1450	1491	1227	796	177	111	13	1644
<i>V</i> _{total} (cm ³ /g)	2.11	1.99	1.65	1.21	0.59	0.32	N/A	0.76

*V*_{total}: adsorption amount at *P*/*P*₀ = 0.99 from nitrogen adsorption isotherm at 77 K.

く、一般の活性炭と同程度の細孔構造の発達を保っている。X線回折測定からは、900 °Cでは回折線を示さない未組織炭素であり、2200 °C以上で002回折線が観察されることも明らかにになっている²⁾。

これらの試料をLICの負極として用いる場合の定電流充放電測定から求めた重量比容量の電流密度依存性をFig. 1に示す。負極ではLiのインターカレーション反応を利用するために、一般に結晶性の発達した黒鉛系材料が用いられる。MgO鑄型炭素の高温処理試料は、結晶性の発達が確認されており、同時に著しい細孔構造、特にメソ孔に富んでいることから、高速充放電時のイオン拡散に有利に働くと考えられる。実際には2200 °C以上での高温処理試料について、人造黒鉛の重量比容量をすべての充放電電流密度で上回る結果が得られた。特に2200 °C処理試料は500 mA/g以下の電流密度では重量比容量が50 F/gを超え、高レートでの5000 mA/gにおいても43.5 F/gという高い値を示した。

Fig. 2はLICの正極として用いる場合の重量比容量の電流密度依存性を示している。正極では、電気二重層キャパシタと同様の動作原理であり、大きな比表面積の電極表面にイオン吸着による電気二重層容量が発現する。このグラフで示されるように、900 °Cで調製した試料を1000 °Cで再熱処理した試料において、比容量の著しい増大が見られ、市販のキャパシタ用活性炭を上回る特性を示した。900 °C処理試料と1000 °C処理試料の比表面積、細孔容量は大きく相違しないので、両者の表面官能基の相違などを解析する必要がある。また、メソ孔の発達は、電極材料評価のうえで重要な体積比容量の点では不利に働

くことから、それらの指標を含めた詳細な検討を今後進めていく必要がある。また、繰り返し充放電による劣化についてはまだデータを取得していないが、特に負極に用いる場合、高温処理したMgO鑄型炭素について見いだされている球殻状の構造は有利に働くと考えられる。すなわち、炭素積層へのLiの挿入脱離は体積変化を伴うが、MgO鑄型炭素の壁面での体積変化はメソ孔に相当する球殻内部の連結孔によって吸収されることが予想される。このようなMgO鑄型炭素が有する結晶性の炭素構造と多孔性の両立という特長は、電極材料として大きな魅力をもつばかりでなく、電極以外のさまざまな応用にも発展が期待されるものである。

4. 結 言

クエン酸マグネシウムを焼成して得られる、MgO鑄型メソポーラス炭素と、その高温処理試料について、LIC用電極としての正負両極での特性評価として定電流充放電測定による重量比容量を求めた。Liインターカレーションを伴う負極としての評価では、2200 °C以上の高温処理試料で人造黒鉛を超える比容量が観察され、レート特性も良好であった。正極としての評価では1000 °C処理試料が市販のキャパシタ用活性炭電極を上回る重量比容量を示した。

文 献

- 1) T. Morishita, L. Wang, T. Tsumura, M. Toyoda, H. Konno and M. Inagaki, *TANSO* **2010** [No.242] 60-68 [in Japanese].
- 2) H. Orikasa and T. Morishita, *TANSO* **2012** [No.254] 153-159 [in Japanese].