

Title	Preparation of polyacrylonitrile-derived porous carbon beads for fabrication of electric double layer capacitor with high capacity density
Author(s)	天明, 裕
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/72367
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (天 明 裕)	
論文題名	Preparation of polyacrylonitrile-derived porous carbon beads for fabrication of electric double layer capacitor with high capacity density (高容量密度の電気二重層キャパシタへの応用を目指したポリアクリロニトリル由来多孔質炭素ビーズの調製)
論文内容の要旨	
<p>本研究では、分散重合を用いて合成した単分散なポリアクリロニトリル粒子を原料として単分散な多孔質炭素材料を調製し、これを電気二重層キャパシタの電極材料として応用することで、そのエネルギー密度の向上を目指した。以下に得られた主な成果をまとめた。</p> <p>第1章では、分散重合を用いて合成したポリアクリロニトリルビーズに対して炭素化と二酸化炭素賦活を行うことで作製した多孔質炭素ビーズ (CO₂-PANC) が硫酸水溶液中において、キャパシタ電極材料として機能することを明らかにした。市販のヤシ殻由来活性炭を用いて作製した電極は、導電助剤を含まない場合は高速充放電時に容量が顕著に低下するのに対して、CO₂-PANCは導電助剤を添加しなくても高い容量維持率を示した。これは、均一な形状を有するCO₂-PANCが形成する導電助剤同様のネットワークによって粒子間の接触抵抗が低減され、CO₂-PANC自身が導電導電助剤として機能することで、電極全体に導電性が付与されたためであることを明らかにした。</p> <p>第2章では、第1章に記した炭素ビーズのさらなる高性能化を目的としてKOH賦活の検討を行った。KOH賦活を用いることで比表面積が向上した結果、低電流密度の充放電試験においてヤシ殻由来活性炭を上回る比容量が得られた。さらに、KOH賦活した炭素ビーズ (KOH-PANC) はCO₂-PANCと比較して細孔体積が増加し、細孔径も拡大した。KOH-PANCは、高電流密度の条件においてCO₂-PANCを上回る容量維持率を示したが、KOH賦活によってイオン拡散に適した細孔が形成され、細孔内のイオンが高速の充放電にも追従して移動できるようになったことが主な要因と考えられる。この特性を活かして、KOH-PANCは電解液中のイオンや溶媒のサイズが比較的大きい非水電解液中でも優れた性能を示すことを明らかにした。</p> <p>第3章では、分散重合における溶媒組成を調整することで、粒径の異なる2種類の炭素ビーズを作製した。粒径の小さいPANCビーズは大きいものに比べ、1.5 nm前後の細孔体積は少ないが、2 nm付近の細孔体積は増加した。これは、小さいPANCがより効率よく賦活を受けた結果、1.5 nm以下の細孔同士が繋がったためだと推察される。充放電試験により粒径がキャパシタ性能に及ぼす影響を評価したところ、低電流密度の充放電では、粒径の大きいPANCビーズの方が10%程度大きい比静電容量を示したのが、高電流密度ではその関係が逆転した。これは、抵抗値の影響が少ない低電流密度では、1.5 nm以下の細孔内にまでイオンが拡散できるため、その細孔体積が比静電容量と相関するが、高電流密度では、細孔径を広げることでイオン輸送を向上させることが必要なためだと推察される。交流法による測定から、粒径の小さいPANCビーズでは細孔内のイオン拡散抵抗が低いことが分かり、上記の考えを支持する結果が得られた。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (天 明 裕)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 桑畑 進
	副 査	教授 今中 信人
	副 査	教授 町田 憲一
	副 査	教授 南方 聖司
	副 査	教授 林 高史
	副 査	教授 宇山 浩
	副 査	教授 櫻井 英博
	副 査	教授 古澤 孝弘 (産業科学研究所)
	副 査	教授 能木 雅也 (産業科学研究所)
論文審査の結果の要旨		
<p>本論文は、鋳型フリーな簡便な手法である分散重合で得られた単分散なポリアクリロニトリル微粒子に対して炭素化と賦活処理を行うことで多孔質炭素ビーズを調製し、それを電気二重層キャパシタの電極材料に応用することで容量密度の向上を目指したものである。本研究で得られた主な結果を要約すると以下の通りである。</p>		
<p>(1) ポリアクリロニトリル微粒子に対して炭素化と二酸化炭素賦活を行って得られた多孔質炭素ビーズのキャパシタ特性を硫酸水溶液中で調査した結果について報告している。本炭素ビーズは、電極作製時に導電助剤を混合せずとも、優れたキャパシタ特性を示すことを見出した。これは、炭素ビーズは球状かつ粒度分布が狭いという特徴を有しており、粒子同士が密接に連なった構造となるため、粒子間の電気抵抗が低減されるためであることを明らかにした。</p>		
<p>(2) (1) で述べた多孔質炭素ビーズのキャパシタ性能について、アルカリ賦活の適用による高性能化の検討結果について報告している。アルカリ賦活によって、ビーズ構造を維持したまま多孔質構造を発達させており、表面積が増加した結果、市販の活性炭の比容量を凌駕することに成功した。また、二酸化炭素賦活と比べて細孔径が拡大したため、細孔内のイオン拡散抵抗が低減し、大電流特性も向上した。さらに、細孔径が拡大した結果、イオン種や溶媒のサイズが水溶液系よりも大きい有機電解液中でも優れたキャパシタ特性を示すことを明らかにし、有機電解液の適用による容量密度向上の可能性を見出した。</p>		
<p>(3) 粒径の異なる二種類の多孔質炭素ビーズの細孔分布とキャパシタ特性の関係について調査されている。粒径の小さい炭素ビーズは、低電流密度では粒径の大きい炭素ビーズよりも比容量は劣るものの、高電流密度では高い容量維持率を示した。粒径の小さい炭素ビーズは、容量発現に効果的な 1.5 nm 以下の細孔が賦活中に融合するため比容量は減少するが、その結果生成した約 2 nm の細孔がイオン拡散に有利に働くため、大電流のレート特性に優れることを明らかにした。</p>		
<p>以上のように、本論文は多孔質炭素ビーズの形状や細孔分布が電極特性へ与える影響を明らかにし、その優れたキャパシタ特性が発現するメカニズムについて詳細に検討されている。これらは、キャパシタ用新規炭素材料の材料設計指針を与えるとともに、電気二重層キャパシタの容量密度向上に貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>		