アルカリ賦活法により調製した多孔質・非多孔質炭素電極材料の吸着機構と静電容量

Adsorption mechanism and electric double layer capacitances of porous and non-porous carbon electrode materials prepared by a hydroxide-activation method

桑垣 整*

Hitoshi Kuwagaki*

Various porous carbons were produced with a small mass-production scale hydroxide-activation furnace using different carbon materials. Some products derived from soft-carbons showed high electric double layer capacitances, large liquid phase iodine adsorption and large methanol vapor adsorption in spite of poor BET surface area.

KEYWORDS: Activated carbon, Capacitor, Surface area

1. はじめに

おおむね500から1000℃の熱履歴を経た炭素化物は何らかの細孔構造をもち、キャパシタ電極材への適用が可能である。バイオマスや樹脂などは、主に固相炭素化反応を経由すると考えられ、部分的には不均一構造であるが全体では等質（等方性）な炭素構造となる。これらのハードカーボンは、高温における水蒸気や炭酸ガスとの部分ガス化反応による細孔容量の増加や細孔径の拡大が可能である。たとえば、BET比表面積値1000から2000 m²·g⁻¹の多孔質体が量産され、活性炭電極材として多用されている¹⁾。

一方、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）は、ガス化反応により多孔質体を得ることが難しく、一般の活性炭原料としては用いられていなかった。近年、ソフトカーボンのアルカリ賦活物は、高密度かつ大静電容量値を示すことから量産化が進められている。アルカリ賦活法によると、BET比表面積値2500 m²·g⁻¹を超える多孔質炭素が得られ²⁾、なおかつ容器充填密度も0.5 g·cm⁻³以上と大きいことから、2極セルにおける容積当たりの比静電容量が30 F·cm⁻³を超える電極材の製造が可能となっている^{3),4)}。

これらの生産には、原料としてグリーンコークス（生コークス）などの低温焼成炭素化物を必要とする。しかしながら、これらの原料炭は、コークス製造中間工程品のため、一般には市販されておらず、研究用としても入手が制約されることがあり、その物性や充放電挙動について知られているとはいえない。そこで、ここでは、小規模量産アルカリ賦活連続炉を用い

て製造されたハードカーボン由来およびソフトカーボン由来の電極材について、その特性の一部を報告する。

活性炭を用いた電気二重層キャパシタが上市されて30年近く経ち、用途はさらに拡大しつつある。しかしながら静電容量の発現サイトの詳細や最適な細孔分布などについては明らかとはいえない。かつて、従来のガス賦活活性炭のみを評価していた当時は、水系電解液に比べ、有機系電解液では溶質のイオン径が大きく、ややメソポーラスな細孔分布を有する炭素材料が求められた。しかし、近年ソフトカーボン系あるいはアルカリ賦活系の炭素材料が登場し、これらの評価から、静電容量の発現サイトは、細孔径1 nm以下のより微細な細孔とされ、吸着イオン径もイオン単独の大きさに近いと推測されるようになっている⁵⁾。さらには、電圧印加前にはほとんど、あるいは全く細孔の存在が測定されない炭素材料においても、電圧印加に伴い、大きな静電容量が発現する電界賦活と名づけられた現象が報告されている^{6),7)}。これらの場合、細孔の大小、有無は、窒素吸着等温線測定から導かれており、BET比表面積やQSDFT法（Quenched solid density functional theory）⁸⁾ 細孔分布などがその目安として多用されている。

ここでは、特にBET比表面積値と静電容量値に相関が乏しい試料について、ほかの吸着試験評価法を合わせて検討し、BET法ならびに77 K窒素吸着等温線から得られる情報が、静電容量をもたらしマイクロ孔あるいはメソ孔の炭素構造を説明しているか検討を行った。使用した原料炭あるいはアルカリ賦活条件などについては、原料提供元との秘密保持契約などがあり、詳説できない。しかし、製品である炭素材料については、

* Corresponding Author, E-mail: rsp94158@nifty.com

（平成24年8月28日受理、平成24年12月10日採択）

環境技術サービス有限会社：〒259-0111 神奈川県中郡大磯町国府本郷1319-1

Environmental Technique Service Co.: 1319-1 Kokuhuhongou, Oiso, Naka-gun, Kanagawa 259-0111, Japan

<http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2013.48>

配布が可能な物もあり、今後の研究の進展に期待したい。

2. 方 法

2.1 アルカリ賦活

アルカリ賦活では、原料の炭素化度合いがアルカリ使用比とともに、製品の細孔分布に大きく影響する。一般に、ハードカーボン系では600℃から900℃に前焼成した後にアルカリ賦活を行い、賦活条件の細孔分布への影響はおおよそ推測できる⁹⁾。一方、ソフトカーボンではこの温度領域でも結晶構造の変化が大きく、わずかな前焼成温度、アルカリ使用比の変化が細孔分布に大きく影響する場合がある。こうしたアルカリ賦活条件については、Linares-Solanoらの総説¹⁰⁾がある。また、石油コークスの前焼成温度とアルカリ比の組み合わせを変えて行った実験¹¹⁾も報告されている。

ここでは、内容積80 Lのバッチ式炉を前焼成に用い、アルカリ賦活は、内容積20 Lのバッチ炉あるいは時間当たり30 Lの連続焼成炉を用いて行った。これらはいずれも自社製設備である。原料には、数種の樹脂炭化物および数種のコークス原料炭を用いた。前者をハード系、後者をソフト系とする。

ハード系では、一般に高比表面積かつ高静電容量の物が求められ、容積比静電容量や耐電圧、耐久性の点から賦活を抑制することもある。ソフト系では、容積比静電容量が大きな電極材の生産が求められ、この場合は、賦活条件はハード系と大きな違いはない。しかし、前焼成温度を高め、アルカリ比を抑制することで、前述した電界賦活挙動を示す炭素材料も得られる。

2.2 吸着性能等測定

77 K窒素吸着等温線はAUTOSORB AS-1-MP (Quantachrome社製)、BELSORP-max (日本ベル(株)製)を用いた。細孔径1 nmあるいはこれ以下の細孔分布についてはAS-1-MPのQSDFT法細孔分布解析ソフトを参考にした。細孔径1 nm以下の細孔の解析には、吸着ブローブにアルゴンや水素を用い、あるいは293 Kの炭酸ガス吸着等温線を併用するなどの報告もある^{8), 12)}。

活性炭の規格試験方法はJIS K 1474に定めがあり、市販活性炭の規格として用いられている。ヨウ素液相吸着量は、0.15 Nのヨウ化カリウム水溶液に溶解したヨウ素(0.05 mol/L)の平衡吸着線を作成し、ヨウ素濃度2.5 g/Lにおけるヨウ素吸着量を規格値として表している。この値は経験的に、細孔径1 nm付近の細孔の表面積に相関するとされており、一般の活性炭が示すヨウ素液相吸着量値800~1500 mg・g⁻¹の領域では、BET比表面積値とよく相関する。しかしながら、液相であることの影響、炭素種の違いによるイオン吸着の可能性などの指摘もある¹³⁾。ここでは、静電容量が液相かつイオン吸着の可能性を認めない領域で発現しているため、あえてこの試験法を用いた。

一般的な活性炭よりさらに小さな細孔を有する分子ふるい炭素、石炭(加熱石炭)などでは、ガス拡散速度がマイクロ孔容積の解析に大きな影響を与える。特に77 Kでは、この影響を無視できないといわれており、このため、高温(293 Kなど)

でのガス吸着が検討されている。たとえば、石炭はメタノールの吸着により膨潤し、膨潤による新たな細孔がメタノール法による測定値の増加をもたらすといった指摘もある¹⁴⁾。また、石炭化度の違いにより、無煙炭と瀝青炭ではその挙動が異なる。ソフトカーボンを原料にした炭素材は、充電により電圧印加方向に膨張することがある。膨張は電圧に比例し、電極厚みは電圧印可前の1.2から1.5倍程度となるが、原料炭素材やアルカリ賦活度合いの影響があり、その機構も含め、明らかではない。アルカリ賦活では、炭素架橋構造が脆弱化し、低炭化度の石炭に似た挙動を示すとも考えられる。そこで、303 Kに保ったデシケーター中にディフュージョンチューブを設けたメタノール充填容器および試料を入れ、5日後の重量増加率をメタノール吸着量とした。

2.3 容量測定

1.4 mol/L トリエチルメチルアンモニウムフルオロホウ酸プロピレンカーボネイト溶液を電解液に用い、直径10 mm、厚さ約0.4 mmにシート化した試料を2枚ずつ重ね、計4枚を用いて行った。この4枚の重量はおおむね0.04から0.12 gである。充電電流は10 mA、放電電流は5 mAとした。充電電位の影響を調べるため、2.5 Vで数回充放電を行った後、3.5 Vで充電し、静電容量の測定を行った。

3. 結果と考察

9試料についての測定結果をTable 1に示す。ハード系4種およびソフト系D5は、BET比表面積値が2000から2500 m²・g⁻¹となるように調製した。一方、D1からD4は、BET比表面積値が極めて小さくなるよう前焼成温度とアルカリ比を調整し得た。Fig. 1~ Fig. 4にTable 1中の測定値の相関を示した。Table 1に示すごとくBET比表面積値の大きな5試料は、ほぼ等しいヨウ素液相吸着量値を示すが、D1, D2, D3, D4の4試料では、BET比表面積値の低下に伴い、ヨウ素液相吸着値も低下する。Fig. 1に見られるとおり、ヨウ素液相吸着値とBET比表面積値の比は、1から10以上へ大きく変化し、D1を除くとこれらはBET比表面積値と比例関係にあることがわかる。なお、D1は、吸着値をほとんど示さない炭素材料として特に調製している。Fig. 2に示すように比静電容量値とBET比表面積値の相関では、顕著に二つのグループに分かれてしまい、BET比表面積値を指標とする統一した説明が困難であるといわざるをえない。一方、Fig. 3に示すように、比静電容量値はヨウ素液相吸着量値とD1を除きほぼ比例関係にあるといえる。一般的な水蒸気賦活活性炭は、BET比表面積値1200から1500 m²・g⁻¹、比静電容量値15から25 F・g⁻¹であり、この数値は、これらの図の中央の空白部にプロットされる。Fig. 4は、メタノールの吸着量との相関を示し、Fig. 3と同様の傾向を示す。

これらの結果から、77 Kにおける窒素分子の吸着は、何らかの分子ふるい効果を受け、静電容量発現サイトに侵入できない可能性が大きいと判断される。アルカリ賦活炭の室温炭酸ガス吸着から求めたDFT細孔分布と静電容量の関係から、容量

Table 1 Characteristics of hydroxide-activated carbons.

Samples	Derived from	BET SSA	Specific capacitance charged at 2.5 V	Specific capacitance charged at 3.5 V	Iodine adsorbed	Methanol adsorbed
		($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	(mass%)
A1	Hard (resin)	2340	47.5	47.5	2300	86.2
A2	Hard (resin)	2680	62.3	55.1	2480	95.8
B1	Hard (resin)	2150	42.3	43.7	2130	67.5
C1	Hard (fiber)	2600	57.1	58.2	2750	90.3
D1	Soft carbon	2	3.7	24.8	30	2.5
D2	Soft carbon	10	5.9	12.4	360	9.5
D3	Soft carbon	20	5.3	11.1	480	3.6
D4	Soft carbon	180	28.3	34.7	780	14.6
D5	Soft carbon	1960	31.6	35.7	2100	23.3

Fig. 1 Relationship between BET SSA and Iodine adsorbed (ratio).

Fig. 2 BET SSA versus specific capacitance at the different charging voltage of $\triangle$ 2.5 V and $\square$ 3.5 V. Fig. 3 Iodine adsorbed versus specific capacitance at the different charging voltage of $\triangle$ 2.5 V and $\square$ 3.5 V. Fig. 4 Methanol adsorbed versus specific capacitance at the different charging voltage of $\triangle$ 2.5 V and $\square$ 3.5 V.

発現に寄与する細孔径は、0.7~0.8 nmとの結果も示されている¹⁵⁾。しかしながら、それらはいずれも賦活が進行した、高比表面積を示す炭素の測定結果である。また、この細孔径の値では、窒素の分子ふるいは生じにくい。Jagielloらは、水素をプローブとした炭素繊維水蒸気賦活性炭のDFT細孔解析を行い、細孔分布のピークは0.35 nm付近にあり、これはほかの窒素、アルゴン、炭酸ガスを用いて得られる0.5から0.7 nmの細孔分布のピークとは異なると述べている¹²⁾。そこで、BET比表面積値 $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ あるいはそれ以下のアルカリ賦活性炭素材を調製し、77 K 水素吸着等温線の測定を試みて、静電容量と細孔容積との比較を行っている。これまでのところ、水素をプローブ

としても、静電容量に見合うだけの細孔容積は認められていない。静電容量の発現サイトについて、さらなる検討が必要である。

4. おわりに

多種の炭素材料を用い、やや大きなスケールでアルカリ賦活処理を行い、さまざまな製品を得た。アルカリ賦活の作動機構についてはすでに考察がなされている^{2)-4), 10)}ところであるが、それぞれの原料炭素化物に応じて、挙動が異なると推察される。ハードカーボン系では、賦活剤あるいは反応促進剤であるアルカリが既存の微細孔構造内に浸透し、細孔内で反応すると考えられる。このため、ガス賦活のように表面から内部に拡散しつつガス化する反応と異なり、高収率で高吸着量の製品が得られる。一方、ソフトカーボン系では、一概に述べることはで

きないが、加熱による構造の変化、アルカリの侵入と、炭素の酸化反応による細孔の拡大、熱アルカリ可溶成分の溶融、炭素化といったステップが進行すると推測される。この過程では、ガス賦活に見られる、生成炭酸ガスあるいは生成水蒸気との再反応はなく、原料炭素に固有の熱変化特性およびアルカリ添加量によって、細孔の形状や分布が決定されることが考えられる。ソフトカーボン系においても、細孔径1 nm近辺に細孔分布の大きなピークを有する高比表面積、かつ高収率の炭素材が得られる。しかしながら、原料炭の性状や賦活条件によって、77 K窒素吸着等温線から得られる細孔分布から推定される吸着量や静電容量は、実際に測定される吸着量や静電容量と大きく異なる場合がある。また、ここでは、主に1 nm以下の細孔を対象としたが、2 nm以上の細孔にも不整合があるのではないかと考えている。この原因が侵入孔の変形や拡散阻害によるものか、あるいは被吸着質の侵入による膨張によるものか、不明な点も多い。今後、アルカリ賦活炭の需要は高まると考えられるが、賦活機構と静電容量特性の把握が重要である。

文 献

- 1) M. Okamura, *TANSO* **2000** [No.194] 268-275 [in Japanese].
- 2) H. Marsh, D. Crawford, T. M. O'Grady and A. Wennerberg, *Carbon* **20** (1982) 419-426.
- 3) D. Qu and H. Shi, *J. Power Sources* **74** (1998) 99-107.
- 4) I. Mochida, S.-I. Lee, S. Mitani, S.-H. Yoon and Y. Korai, *TANSO* **2003** [No.210] 250-257 [in Japanese].
- 5) C. O. Ania, J. Pernak, F. Stefaniak, E. Raymundo-Pinero and F. Beguin, *Carbon* **47** (2009) 3158-3166.
- 6) 岡村迪夫, 電気二重層キャパシタと静電システム第3版(2005) pp. 75-85, 日刊工業新聞社.
- 7) M. Takeuchi, K. Koike, T. Maruyama, A. Mogami and M. Okamura, *DENKI KAGAKU* **66** [No.12] (1998) 1311-1317.
- 8) A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch and M. Thommes, *Carbon* **47** (2009) 1617-1628.
- 9) A. G. Pandolfo, M. Amini-amoli and J. S. Killingley, *Carbon* **32** (1994) 1015-1028.
- 10) A. Linares-Solano, D. Lozano-Castelló, M. A. Lillo-Ródenas and D. Cazorla-Amorós, *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 30 (2007) pp.1-62, CRC Press, New York.
- 11) L. Chunlan, X. Shaoping, G. Yixiong, L. Shuqin and L. Changhou, *Carbon* **43** (2005) 2295-2301.
- 12) J. Jagiello and M. Thommes, *Carbon* **42** (2004) 1227-1232.
- 13) T. Meguro, N. Torikai, N. Watanabe and I. Tomizuka, *Carbon* **23** (1985) 137-140.
- 14) 戸田雄三, 公害資源研究所報告第5号 (1973) pp.1-112.
- 15) E. Raymundo-Pinero, K. Kierzek, J. Machnikowski and F. Beguin, *Carbon* **44** (2006) 2498-2507.