電解酸化法を用いた活性炭の表面官能基の生成

Formation of functional groups on an activated carbon material surface using electrochemical oxidation

加藤 圭^{a)}, 由良卓也^{a)}, 中川清晴^{a),b)}, 小田廣和^{a),b),*}Kei Kato^{a)}, Takuya Yura^{a)}, Kiyoharu Nakagawa^{a),b)} and Hirokazu Oda^{a),b),*}

We discuss the control of functional groups on an activated carbon surface using electrochemical oxidation. As a result, this method could introduce surface functional groups into activated carbon without a major change of the pore structure. Carboxyl groups were introduced under strong oxidation conditions and lactone was formed under mild oxidation condition. This electrochemical oxidation method could control the functional groups generated on an activated carbon surface.

KEYWORDS: Electrochemical oxidation, Functional group containing oxygen, Activated carbon

1. 緒 言

近年、エネルギーや環境問題の観点から蓄電デバイスとしてリチウムイオン二次電池、キャパシタなどに関する研究が活発に行われている。これらの蓄電デバイスの電極材には主に炭素材料が用いられている¹⁾。しかし、水系電解液を使用したキャパシタなどの電極材として用いる場合、炭素材料は疎水性が強いため、炭素材料同士が凝集し溶媒やその他の材料と均一に分散しづらいという課題がある。この課題を解決するためには、炭素材料の表面にカルボキシル基などの親水性の官能基を導入し、炭素材料の親水性・分散性を向上させる手法が一般に用いられている。炭素材料表面に表面官能基を導入する手法は、現在まで多数提案²⁾⁴⁾されており、分子状酸素などの酸化剤を含む雰囲気下での気相酸化法、硫酸や過酸化水素などを用いた液相酸化法がある。また、印加電圧や時間などの酸化条件を任意に変化させることで酸化の程度を比較的制御しやすい電解酸化法⁵⁾⁷⁾などが検討されている。高配向性熱分解黒鉛(HOPG)を用いた電解酸化について、衣本らによる詳細な検討がなされており、印加電圧1.0 Vまでの電解酸化において、結晶性の高い黒鉛では0.2~1.0 Vの間でアルコールやカルボニル基が表面に導入され、1.0 Vでは表面の酸化が加速されることが報告されている⁸⁾⁻¹⁰⁾。炭素表面に導入される官能基にはさまざまな種類が存在し、機能的炭素材料を設計するためには、炭素の表面状態を把握することが重要である。

本報では、活性炭表面への官能基導入を制御して行うことを目的として、酸化条件を任意に変化させることのできる電解酸

化法を用いて活性炭表面の電解酸化を行い、表面官能基の導入を検討した。また、表面電解酸化を施した活性炭表面に生成した官能基の定性および定量分析を行うことで、活性炭の表面官能基の生成と酸化条件（印加電圧）との関連について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 活性炭の電解酸化

使用した活性炭には、一般的にキャパシタの電極材などに多く用いられている椰子殻活性炭（三菱化学製，DIASORB G4-8，以下ACs-orig.）を粉碎し，100 meshのふるいにかけて一晩真空乾燥したものを用いた。電解酸化（陽極酸化）装置として，**Fig. 1**に示す通液型装置（液貯め容積1.0 L）を使用し

Fig. 1 Schematic of the experimental setup chamber used to electro-oxidation of ACs.

* Corresponding Author, E-mail: oda@kansai-u.ac.jp

a) 関西大学環境都市工学部エネルギー・環境工学科：〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35

Department of Chemical Engineering, Kansai University: 3-3-35 Yamate-cho, Suita, Osaka 564-8680, Japan

b) 関西大学ハイテクリサーチコア(HRC)：〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35

High Technology Research Core (HRC), Kansai University: 3-3-35 Yamate-cho, Suita, Osaka 564-8680, Japan

<http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2016.96>

(平成27年6月29日受理, 平成28年3月9日採択)

た。集電体に溶液を流通させるため均等に約0.5 mmの穴を開けたグラファイトフォイル（東洋炭素製）を使用し、セパレータにはろ紙（ADVANTEC製，No. 5C），シリコンのガスケット用いてACs-orig. 1.0 gをセパレータとグラファイトフォイルの間に挟んで作製した（Fig. 1参照）。電解液に0.1 M HNO₃を用い，装置内に通液（1.0 ml/min）させながら室温で，それぞれ印加電圧を0~3.0 Vの間で変化させて1時間電解酸化反応を行った。その後，純水でpH=7になるまで洗浄した後，一晚乾燥して試料（ACs-O）を得た。印加電圧3.0 Vで電解酸化した試料をACs-O 3.0 Vと命名し，以下ACs-orig., ACs-O 0.5 V, ACs-O 1.0 V, ACs-O 1.5 V, ACs-O 2.0 V, ACs-O 2.5 V, ACs-O 3.0 Vと表記した。

2.2 細孔構造評価

ACs-orig. およびACs-Oの細孔構造および物性評価は，比表面積測定装置（日本ベル製，BELSORP28）を用いて77 K窒素吸着等温線を測定した。B.E.T.法より比表面積，DR（Dubinin Radushkevich）法よりミクロ孔容積を，DH（Dollimore Heal）法よりメソ孔容積をそれぞれ求めた。

2.3 表面官能基の分析

X線光電子分光法（XPS：線源MgK α 平均エネルギー1253.56 eV，JEOL製，JPS-9000MX）を用い，ACs-O表面に生成した表面官能基の定性分析および存在比率を求めた。

表面官能基の定性分析は，拡散反射FT-IR法によって行った。ACs-OとKBr粉末を混練してFT-IR（JMS-7000）（Fourier Transform Infrared Spectroscopy，フーリエ変換赤外分光光度計，日本電子（株）製）を用い，4000~500 cm⁻¹の波数範囲で測定した。

ACs-Oの表面官能基の定量分析は，酸塩基中和滴定法（Boehm法¹¹⁾）により表面に存在するカルボキシル基，ラクトン基，フェノール性水酸基の量をそれぞれ求めた。

ここで酸塩基中和滴定法とは，活性炭に各種のアルカリを加えて反応させ，反応後のアルカリの濃度を酸で逆滴定することで活性炭表面に存在する酸性官能基量を定量する方法である。酸性度の違いから，水酸化ナトリウムは，カルボキシル基，ラクトン基，フェノール性水酸基と，炭酸ナトリウムはカルボキシル基，ラクトン基と，炭酸水素ナトリウムはカルボキシル基とそれぞれ反応することを利用して，各酸性官能基量を分別定量できる。

はじめにACs-orig. およびACs-Oを383 K，2時間，真空乾燥した。乾燥後，炭酸水素ナトリウム（0.1 mol/L），炭酸ナトリウム（0.05 mol/L），水酸化ナトリウム（0.1 mol/L）をそれぞれ60 mlに測定試料を0.3 g添加して室温で48時間攪拌した。なお，このとき空試験のためそれぞれの溶液を60 ml準備した。それぞれのろ液を15 ml×3回ホールピペットで採取し，塩酸（0.1 mol/L）で中和滴定をした。中和滴定の操作は，電位差自動滴定装置（京都電子工業（株）製，AT-510）を用いて行った。

また，自動昇温脱離スペクトル装置（日本ベル製，TPD-1-AT-w）を用い，昇温脱離（Temperature Programmed Desorption; TPD）法により各温度域で発生した気体を分別定量した。ACs-Oの50 mgを石英セル中に充填し，Heガスを50 ml/minで

供給させ，5 K/minで昇温して，1173 Kまでの脱離ガスを検出した。脱離ガスの分析には，四重極型質量分析計（Q-Mass）を用いた。

3. 結果と考察

3.1 電解酸化反応が細孔構造に及ぼす影響

Table 1にACs-orig. の電解酸化反応前後の比表面積，ミクロ孔容積，メソ孔容積を示す。印加電圧0.5~3.0 Vの反応条件下での電解酸化反応前後で，ミクロ孔容積およびメソ孔容積に大きな変化は見られなかった。一般的に活性炭やカーボンブラックなどの多孔性炭素材料は，分子状酸素などを用いた気相酸化反応によって表面官能基を導入すると細孔構造の物理的な変化は少ないが，カルボキシル基などの比較的大きな表面官能基が細孔入り口付近に生成することなどにより，窒素の吸着を妨げ，比表面積が小さく評価されることが知られている¹²⁾。

本酸化条件下での電解酸化処理はACs-orig. の比表面積に大きな変化を与えずに酸化することが可能であることがわかった。

3.2 XPSによる表面官能基の分析

Table 2にACs-orig. の電解酸化反応後のXPSにより測定した結果を示す。XPSのスペクトルからC1s（284.7 eV，C-C結合）およびO1s（532 eV付近）の強度を求め，それぞれの比（O1s/C1s）から表面官能基の存在比率の変化を検討した。印加電圧が増加するのに伴い，O1s/C1s比が増加し，表面に酸素種が増加したことが推測される。また，印加電圧が増加するのに伴い，C1sのピークの高結合エネルギー側に官能基の生成に起因するピークが複数出現した。C1sのnarrow scanにより得ら

Table 1 BET surface areas and pore structure characteristics of ACs-orig. and ACs-O samples.

Sample	S _{BET} [m ² /g]	V _{micro} [ml/g]	V _{meso} [ml/g]
ACs-orig.	1080	0.36	0.12
ACs-O 0.5 V	1080	0.42	0.11
ACs-O 1.0 V	1100	0.52	0.13
ACs-O 1.5 V	1080	0.48	0.11
ACs-O 2.0 V	1130	0.44	0.13
ACs-O 2.5 V	1030	0.40	0.11
ACs-O 3.0 V	1130	0.49	0.14

Table 2 Atomic content of various carbon bonding and O1s/C1s ratio in ACs-orig. and ACs-O samples taken from deconvoluted C1s spectra.

Sample	C1s [%]			O1s/C1s
	C-O (285.2 eV)	C=O (286.6 eV)	O-C=O (287.9 eV)	
ACs-orig.	60.3	14.7	25.0	0.45
ACs-O 0.5 V	58.2	14.2	27.6	0.47
ACs-O 1.0 V	64.4	16.0	19.6	0.46
ACs-O 1.5 V	55.9	14.3	29.8	0.55
ACs-O 2.0 V	61.1	20.8	18.0	0.67
ACs-O 2.5 V	53.9	13.6	32.5	0.70
ACs-O 3.0 V	57.3	10.2	32.5	0.71

れたフェノール性水酸基などに起因する285.2 eV付近のC-O結合¹³⁾のピークはACs-orig. およびACs-Oすべてに認められた。ラクトン基などに起因する286.6 eV付近のC=O結合¹³⁾のピークはACs-O 2.0 Vで増加し、カルボキシル基などに起因する287.9 eV付近のO-C=O結合¹³⁾のピークはACs-O 2.5 Vで最大となった。

Table 2の反応前後のO1s/C1sの値とC1sのnarrow scanによりピーク分離から求めたC-O, C=O, O-C=Oの活性炭表面における存在比率は、C-Oは印加電圧の0~3.0 Vの範囲では増減はあるが60%前後で推移し、C=OはACs-O 2.0 Vで最大値となり、O-C=Oの1.0~2.0 Vでは大きく増減しACs-O 2.0 Vで最も減少したが、ACs-O 2.5 V以上で再び増加し、ACs-O 2.5および3.0 VではO-C=Oが約33%まで増加した。この酸化過程で、C=O, O-C=Oの存在比率が大きく変化した。はじめは印加電圧の上昇とともにラクトン基、カルボキシル基およびケトン基が生成した。次に印加電圧の上昇に伴い、生成した官能基が分解、逐次酸化されてC=O, O-C=Oの存在比率が変化したものと考えられる。フェノール性水酸基などのC-O結合をもつ官能基は大きな増減は見られなかった。HOPGの電解酸化においてもC-OとC=Oの間には平衡関係が存在し、高い印加電圧ではC=OはO-C=Oへの酸化プロセスが提案されている¹⁰⁾。印加電圧が異なるが、本実験においても印加電圧0~3.0 Vの間で印加電圧上昇に伴う各官能基の単調な増減が起こっていない理由として、各官能基間に同様な関係が存在する可能性が考えられる。

3.3 FT-IR による表面官能基の定性分析

Fig. 2にACs-orig.の電解酸化反応後の拡散反射法によって測定した800から2000 cm⁻¹までのIRスペクトルを示す。ACs-orig. およびすべてのACs-Oにおいて、1000~1220 cm⁻¹付近にC-Oの伸縮振動¹⁴⁾、O-H変角振動^{14), 15)}に対応する吸収が確認され、フェノール性水酸基やカルボキシル基などの官能基が生成していると考えられる。ACs-Oについては印加電圧の増加に伴い、1120~1200 cm⁻¹付近にC-Oの伸縮振動のピーク強度が強くなっていることがわかる。約1600~1800 cm⁻¹付近の二つのピークはラクトン基、カルボニル基、カルボキシル基のC=O伸縮振動¹⁵⁾に起因する吸収であり、約1400 cm⁻¹付近のピークはフェノール性水酸基のC-O伸縮振動¹⁶⁾に起因する吸収と考えられる。これらの結果からフェノール性水酸基はすべてのACs-orig. およびACs-Oで認められ、ACs-Oにおいては印加電圧の増加に伴いカルボキシル基が増加していることが示唆された。これらの傾向はXPSの結果とほぼ一致した。

3.4 酸塩基中和滴定法による表面官能基の定量

Fig. 3に酸塩基中和滴定法によって求めたACs-orig.の電解酸化反応後の表面官能基量（フェノール性水酸基、ラクトン基、カルボキシル基）とそれから求めた表面酸素量を示す。印加電圧1.5 V以上から表面官能基の生成による官能基量が増加した。電解酸化における1.0から1.5 Vでの官能基量の増加は、Table 2に示すXPSスペクトルから求めたO1s/C1sの値の増加傾向とよく一致している。各表面官能基の生成量は印加電圧

Fig. 2 Diffuse reflectance FT-IR spectra of ACs-orig. and ACs-O samples (800 ~ 2000 cm⁻¹).

Fig. 3 Amounts of functional groups using the titration method.

1.5 Vの比較的穏やかな酸化条件下ではラクトンが、印加電圧2.0 V以上の強い酸化条件下ではカルボキシル基が増加した。このことから、穏やかな酸化条件下では主にラクトンが、強い酸化条件下ではカルボキシル基が生成するものと考えられる。これはO1sスペクトルの解析結果と一致する。一方、印加電圧を大きくしてもフェノール性水酸基の量は変化しなかった。

3.5 TPD による表面官能基の定量

Fig. 4にACs-orig.の電解酸化反応後の昇温脱離(TPD)によって生成したCO, CO₂の生成量と酸素含有量を示す。生成するCOはフェノール性水酸基、カルボニル基、CO₂はカルボキシル基、ラクトン基に由来すると考えられている¹⁷⁾。酸素含有量は、印加電圧の変化とともに増加した。COの生成量は印加電圧2.0 V以上で増加した。COの生成量はACs-O表面に生成したカルボニル基などの生成量に比例するもの¹⁷⁾と考えられる。CO₂の生成量は印加電圧2.5 V以上から増加し、これに起

因するカルボキシル基¹⁷⁾が生成したと考えられる。これまでのXPS, 中和滴定の結果から印加電圧の増加に伴い, ACs-orig.に導入された酸素官能基量は増加している。TPDによって測定されたCO, CO₂の生成量はXPSの結果と同じような傾向が得られた。なかでも強い酸化条件下で酸化したACs-OのCO₂の生成量の増加傾向はXPSおよび酸塩基中和滴定法の結果の傾向とほぼ一致した。また, 昇温脱離反応時, H₂Oの生成も確認しており, それはフェノール性水酸基とカルボキシル基の脱離反応に起因する¹⁸⁾と考えられることから, 強い酸化条件下ではカルボキシル基が生成したことが示唆される。

3.6 酸塩基中和滴定法及びTPD法の測定結果の比較

Fig. 5に酸塩基中和滴定法(O^a)および昇温脱離法(O^b)により得られた電解酸化によって導入された酸素含有量の関係を示す。二つの手法ともに高い印加電圧で得られたACs-O中の酸素含有量は増加し, その傾向はほぼ一致した。ここで, 酸塩基中和滴定法で求めた官能基量と昇温脱離法で得られた官能基量

は, 厳密には一致していない。同様な結果は, 石炭系活性炭について報告されている¹⁹⁾。しかし, 本報告ではXPS, FT-IRおよびTPDから得られた官能基量の傾向は比較的良好に一致する結果が得られた。したがって, この三つの手法を用いることでACs-O表面の官能基の種類および含有量がある程度までは推定できることが示唆された。

3.7 表面官能基の生成機構

Fig. 6にACs-orig.の電解酸化による表面官能基の生成過程のモデルを示す。Fig. 6 a)では印加電圧1.5 Vまでは, 電解酸化によって表面官能基量が生成し, 0.5 Vではフェノール性水酸基, 0.5~1.5 Vではラクトン基が多く生成した。比較的に穏やかな電解酸化条件ではACs-orig.のエッジ表面が酸化されてこれらの官能基が生成するものと考えられる。一方, 1.5 V以上の厳しい酸化条件下では印加電圧の増加に伴いカルボキシル基が多く生成したが, フェノール性水酸基の量は大きく変化しなかつ

Fig. 4 Amount of CO and CO₂ desorbed from ACs-orig. and ACs-O samples using TPD measurement.

Fig. 5 Relationship between the oxygen content determined from the titration method and TPD. O^a; Oxygen content calculated from the amount of phenol, lactone and carboxyl by using the titration. O^b; Oxygen content calculated from the amount of CO and CO₂ by using TPD.

Fig. 6 Proposed mechanism of functional groups containing oxygen on activated carbon surface during the oxidation. a), b) proposed mechanism. c) Ref. 5: Z. R. Yue *et al.*, *Carbon* 37 (1999) 1785-1796.

た。これは、厳しい酸化条件下ではエッジ面の酸化およびエッジ面に生成している官能基の逐次酸化に加え、Fig. 6 b)に示すような炭素網平面であるベーサル表面の酸化が起きているものと考えられる。この酸化過程ではカルボキシル基、ラクトン基、フェノール性水酸基も同時に生成するが、フェノール性水酸基やラクトン基はカルボキシル基への逐次酸化⁵⁾も平行して進行するため、1.5 V以上ではフェノール性水酸基およびラクトン基の生成量に大きな変化が見られなかったと考えられる。これは、Fig. 6 c)に示すような活性炭繊維布の電解酸化の反応機構が提案されており⁵⁾、本実験結果においても同様な傾向が見られた。

4. 結 言

電解酸化処理により、ACs-orig. 表面に細孔構造に大きな変化を与えず、表面官能基を生成することが可能であった。生成した官能基は、穏やかな酸化条件下ではフェノール性水酸基およびラクトン基、強い酸化条件化ではカルボキシル基が多く生成した。これらの官能基の定性および定量の結果は、種々の評価方法の測定結果と比較的一致する結果が得られた。

電解酸化処理法および各種評価法により、印加電圧と生成する表面官能基との関連を示した。この結果はまだよく理解されていない部分もあるが、炭素材料の表面反応に関する理解が深まることで、炭素表面の設計および応用に関しても寄与するものと思われる。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（平成24～28年）、JSPS 科研費26340081、平成25年度大阪府地域産業支援力強化事業補助金により補助を受けて行われた。記して謝意を表する。

文 献

- 1) M. Inagaki, New carbons-control of structure and functions (2000), pp. 1-240, Elsevier Science, Amsterdam.
- 2) N. Oyama, A. P. Brown and F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* **87** (1978) 435-441.
- 3) R. Nowak, F. A. Schultz, M. Umana, H. Abruña and R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* **94** (1978) 219-225.
- 4) H. Oda, *TANSO* **2008** [No.235] 296-306 [in Japanese].
- 5) Z. R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S. D. Gardner and C. U. Pittman Jr., *Carbon* **37** (1999) 1785-1796.
- 6) S. Toshinari, K. Kato, S. Yoshioka, K. Chikuba, K. Nakagawa and H. Oda, *TANSO* **2010** [No.242] 55-59 [in Japanese].
- 7) H. Hara, T. Kinumoto, T. Tsumura and M. Toyoda, *TANSO* **2012** [No.255] 245-253 [in Japanese].
- 8) H.-S. Choo, T. Kinumoto, S.-K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) B1017-B1023.
- 9) H.-S. Choo, T. Kinumoto, M. Nose, K. Miyazaki, T. Abe and Z. Ogumi, *J. Power Sources* **185** (2008) 740-746.
- 10) M. Nose, T. Kinumoto, H.-S. Choo, K. Miyazaki, T. Abe and Z. Ogumi, *Fuel Cells* **9** (2009) 284-290.
- 11) H. P. Boehm and M. Voll, *Carbon* **8** (1970) 227-240.
- 12) D. Mowla, D. D. Do and K. Kaneko, *Chem. Phys. Carbon* **28** (2003) 229-262.
- 13) S. Reiche, R. Blume, X. C. Zhao, D. Su, E. Kunkes, M. Behrens and R. Schlögl, *Carbon* **77** (2014) 175-183.
- 14) P. E. Fanning and M. A. Vannice, *Carbon* **31** (1993) 721-730.
- 15) B. K. Pradhan and N. K. Sandle, *Carbon* **37** (1999) 1323-1332.
- 16) C. Ishizaki and I. Marti, *Carbon* **19** (1981) 409-412.
- 17) J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas and J. J. M. Órfão, *Carbon* **37** (1999) 1379-1389.
- 18) H. F. Gorgulho, J. P. Mesquita, F. Gonçalves, M. F. R. Pereira and J. L. Figueiredo, *Carbon* **46** (2008) 1544-1555.
- 19) 堤 和男, 萩原茂示, 新版活性炭—基礎と応用 (真田雄三, 鈴木基之, 藤本 薫編) (1992) pp. 11-12, 講談社.