電気二重層キャパシタ用電極主材としての賦活 ケッチェンブラックの容量特性

Capacitance properties of activated Ketjenblack as an electrode active-material for an electric double layer capacitor

白石壮志^{a),*}, 川口 忍^{a)}, 島袋 出^{a)}, 畠山義清^{a)}

Soshi Shiraishi^{a),*}, Shinobu Kawaguchi^{a)}, Izuru Shimabukuro^{a)} and Yoshikiyo Hatakeyama^{a)}

Ketjenblack (KB), which is a mesoporous carbon black, can be used as electrode active material for an electric double layer capacitor (EDLC). This paper addresses the capacitance properties of the activated KB with a high specific surface area as the electrode active material. The mesopore volume in KB was decreased by KOH-activation, while the micropores were developed to increase the specific surface area. As a result, the KOH-activated KB showed a higher volumetric capacitance as an EDLC electrode compared with the pristine KB. Additionally, it was also shown that the nitrogen-doping of the KOH-activated KB by nitrogen-monoxide produces a better volumetric capacitance and an ability to tolerate high voltages compared to the pristine KB electrode.

KEYWORDS: Ketjenblack, Activation, Electric double layer capacitance, Nitrogen dope, Durability

1. 緒 言

ケッチェンブラック (Ketjenblack, KB) は一次粒子が中空シェル構造をもつカーボンブラックであり、メソ孔が発達したカーボンナノ粒子とみなすことができる¹⁾³⁾。電子伝導性に優れることから、KBは樹脂コンパウンド、電池・電気化学キャパシタの電極の導電補助材として広く使われている¹⁾。例えば、KBのような導電性カーボンブラックを数パーセント添加することで、電極の内部抵抗を大きく低減できる⁴⁾。田島らはKBが他のカーボンブラックに比べて優れた内部抵抗低減効果を示すことを報告している⁵⁾⁶⁾。また、KBは他のカーボンブラックに比べて比較的高い比表面積を有していることから、電気化学キャパシタの一つである電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor, EDLC) の電極主材としての検討もなされている⁷⁻¹⁰⁾。しかしながら、高比表面積グレードでも $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度の比表面積であるため、キャパシタ用の活性炭と比較すればKBの電気二重層容量は低い傾向にある。KBをキャパシタ電極主材として用いるためには何かしらの方法でさらに高比表面積化することが望ましい。

KBは合成ガスの製造を目的とした重質油のガス化プロセスにおける副生成物であり、製造プロセス中に炭素マトリクスもガス化されることで細孔構造が発達する^{2),11)}。このことは、KBが活性炭と同様に賦活によって細孔構造が発達しやすい結晶性の比較的低い炭素マトリクスで構成されていることを表している。したがって、一般的なガス賦活あるいは薬品賦活処理を

二次的に施せばKBの高比表面積化は可能である。Maltsevaらは、KBを空気賦活して、希硫酸電解液中での電気二重層容量の評価を行っている¹⁰⁾。しかしながら、水蒸気賦活、CO₂賦活、KOH賦活などの一般的な賦活を行い、さらにはエネルギー密度的に有利な有機系電解液を用いて容量評価を行った例については著者らが調べた限りでは報告例がない。

このような背景から、本研究ではKOH賦活ならびにCO₂賦活によってKBの比表面積を増加させることで、KBを電極主材とした有機電解液系EDLCの容量特性の向上を試みた。また、EDLCにおいては、エネルギー密度ならびに信頼性の観点から容量だけでなく高電圧充電に対する寿命も重要である¹²⁻¹⁵⁾。このことを踏まえ、EDLCの高電圧充電耐性の改善に有効であることが知られる窒素ドーピング処理¹³⁻¹⁶⁾を賦活KBに行い、高容量・優れた高電圧充電耐性を併せ持つEDLC電極主材用カーボンブラックの開発を目指した。

2. 実 験

2.1 試料調製

本研究ではケッチェンブラックインターナショナル (現ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ) 製のEC300JとEC600JDの2種類のKBを出発物質に用いた。EC600JDは高比表面積グレードである。本研究ではこれ以降、前者のKBをKB300、後者をKB600と呼ぶ。**Fig. 1**に走査電子顕微鏡像を示した。KB300およびKB600ともに数十nm程度のナノ粒子が連結して

* Corresponding Author, E-mail: soshishiraishi3@gunma-u.ac.jp

a) 群馬大学大学院理工学府分子科学部門: 〒376-8515 群馬県桐生市天神町1-5-1

Division of Molecular Science, Graduate School of Science and Technology, Gunma University: 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan
<http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2019.139>

(平成31年2月12日受理, 令和元年5月23日採択)

Fig. 1 Scanning electron microscopic images of Ketjenblack, (a) EC300J, (b) EC600JD.

アグリゲートを形成していることが確認された。これは導電性カーボンブラックに特徴的な構造である。

2.1.1 KOH賦活

KB300あるいはKB600に対し重量比5倍の水酸化カリウム(試薬特級, 和光純薬工業製)を混ぜ合わせ, 高純度アルミナボートに入れた。これを横型管状炉において, 窒素雰囲気下, 昇温速度 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で 800°C まで昇温した後に 800°C で 1 h 保持することで KOH 賦活を行った。賦活後に蒸留水ならびに希塩酸を用いて残留カリウム成分の除去を行った。その後, メタノールを用いた洗浄によってできるだけ水分を取り除き, 最後に熱真空乾燥を行うことで KOH 賦活 KB (K-KB300, K-KB600) を調製した。また, 賦活によって増加した含酸素表面官能基の低減を目的として高純度の窒素雰囲気 (99.999%) 下において $800^{\circ}\text{C} \cdot 1\text{ h}$ の熱処理を行うことで KOH 賦活-熱処理 KB (HK-KB300, HK-KB600) を調製した。

2.1.2 CO_2 賦活

KB300あるいはKB600のKBをロータリーキルン炉において, 窒素雰囲気下, 昇温速度 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で 900°C まで昇温した後に純 CO_2 (99.99%) に切り替え, 900°C で 3 h 保持することで CO_2 賦活を行った (CO_2 -KB300, CO_2 -KB600)。

2.1.3 活性炭 (比較試料)

本研究では比較試料として, 水蒸気賦活によって調製されたフェノール樹脂系活性炭素繊維 ACF25 (ACF1063-25, 日本カインール製) をメノウ乳鉢で粉碎した物 (ACF25 粉碎物) を用いた。

Fig. 2 Preparation process of each activated Ketjenblack.

2.1.4 窒素ドーブ

本研究では, 一酸化窒素 (NO) ガス存在下での熱処理法によって窒素ドーブを行った。微量の NO 存在下で熱処理を行うと以下の式により炭素表面に窒素が取り込まれる¹⁷⁾。

(C_n : 表面炭素, $\text{C}_{n-1}(\text{N})$: 表面に窒素原子が取り込まれた炭素)

前述の K-KB600 をロータリーキルン炉において窒素雰囲気下, 昇温速度 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で 850°C まで昇温した。その後, 炉内に 8000 ppm の NO を含む He ガスを流通し 850°C で 1 h 反応させることによって窒素ドーブを行った (NK-KB600)。

Fig. 2 に本研究で調製した各試料の調製手順をまとめた。

2.2 キャラクタリゼーション

2.2.1 窒素吸脱着測定

現マイクロトラック・ベル製 BELSORP28SA-85 を用いて 77 K における窒素吸脱着測定を行い, 細孔構造を評価した。測定に先立ち, 前処理として試料は 200°C にて 2 h の熱真空乾燥を行った。吸着等温線の相対圧 0~0.05 の範囲から BET 比表面積 (S_{BET}) を算出した。メソ孔容積 (V_{meso}) とミクロ孔容積 (V_{micro}) は吸着等温線をそれぞれ Dolimore-Heal (DH) 法¹⁸⁾ ならびに Dubinn-Radushkevich (DR) 法¹⁹⁾ より求めた。なお, DH 法では細孔をシリンダー状としてみなして解析を行った。

2.2.2 X線回折測定

リガク製 RINT2100V/PC を用いて粉末 X 線回折 (X-Ray Diffraction, XRD) 測定を行い, 試料の結晶構造変化を調べた。X 線源には $\text{CuK}\alpha$ 線 ($\lambda=0.154\text{ nm}$, 32 kV, 20 mA) を用いた。測定範囲は 5° ~ 90° , 走査速度は $1^{\circ}\text{ min}^{-1}$ とした。

2.2.3 昇温脱離スペクトル測定

現マイクロトラック・ベル製全自動昇温脱離スペクトル測定装置 (TPD-1-AT) を用いて昇温脱離スペクトル (Temperature Programmed Desorption, TPD) 測定を行い, 含酸素表面官能基の分析を行った。測定の前処理として, 各試料を真空下で $200^{\circ}\text{C} \cdot 2\text{ h}$ 乾燥した。その後, He 流通下 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で 1000°C まで昇温する間のガス成分 (CO ならびに CO_2) を装置内蔵の四重極質量分

析計によって記録した。COとCO₂の脱離量の定量については、シュウ酸カルシウム水和物 (CaC₂O₄·H₂O, 和光純薬工業製) のCOおよびCO₂に関するTPDスペクトルから検量線を作成して行った。

2.2.4 元素分析ならびにX線光電子分光分析

NK-KB600について、ジェイ・サイエンス・ラボ製炭素・水素・窒素同時定量装置(MICRO CORDER JM10)を用いて燃焼法による元素分析を行った。また、NK-KB600についてKRATOS製X線光電子分析装置(Axis-NOVA)を用いてX線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)測定を行い、ドープされた窒素の化学状態を調べた。XPSのX線源にはAlK α 線を用いて、各スペクトルのピーク面積と検出感度係数からN, Cの表面原子比(at%)を算出した。スペクトルの帯電補正はC1sの主ピークを284.5 eVとすることで行った。

2.2.5 容量および高電圧充電耐性評価

熱真空乾燥(200℃・2h)させた各KB系試料30mgにポリテトラフルオロエチレン系バインダー (PTFE6J, 三井・デュポンフロケミカル製) を所定の重量比 (KB: バインダー = 90:10) で加え、混練・成型することで電極ペレット (直径13mm) を作製した。また、比較試料に関しては、ACF25粉碎物30mg, 導電補助剤としてのアセチレンブラック (デンカブラック, 電気化学工業製), ならびにPTFE6Jを重量比85:10:5の割合で混合し、KB系試料の場合と同様に電極ペレットとした。各電極ペレットにアルミニウムメッシュを圧着して試験極とした。なお、ペレットの厚みをマイクロメーターを用いて測定することで各電極の体積を求め、電極かさ密度を算出した。

各試験極は熱真空乾燥(200℃・2h)後にアルゴングローブボックス中 (露点: -70℃以下) に移した。本研究では、有機系電解液として1.0 mol dm⁻³のトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート ((C₂H₅)₃CH₃NBF₄; TEMABF₄) を含むプロピレンカーボネート溶液 (富山薬品工業製) を用いた。試験極を電解液に浸しグローブボックスのサイドボックスで30min減圧脱気した。その後試験極を宝泉製アルミニウム製二極式セル (HSフラットセル) に組み込み、電解液を約0.23 cm³注ぎ、密閉した。

容量ならびに高電圧充電耐性の評価には北斗電工製自動充放電装置(HJ1001SM8A)を用いた。セルを40℃にて定電流法(0~2.5V, 正負極での電流密度: 80 mA g⁻¹) で5回の充放電サイクル試験を行い、安定した5回目の充放電曲線から容量 (重量比容量ならびに体積比容量) を求めた。重量比容量は以下の式(2)を用いて算出した。

$$C^G = \frac{I\Delta t}{m\Delta E} \quad \dots\dots\dots (2)$$

(C^G: 重量比容量[F g⁻¹], I: 電流値[A], Δt : 時間変化[s], m: 正負極の主材合計重量[g], ΔE : 電圧変化[V])

体積比容量は、式(3)により求めた。

$$C^V = \frac{I\Delta t}{V\Delta E} \quad \dots\dots\dots (3)$$

(C^V: 体積比容量[F cm⁻³], I: 電流値[A], Δt : 時間変化[s], V: 正負極の合計体積[cm³], ΔE : 電圧変化[V])

高電圧充電耐性については、フロート充電による耐久試験前後の容量を比較して求めた容量維持率を指標とした。EDLCは蓄電池とは異なり、充放電サイクルに比べて一定の電圧で保持を続けるフロート充電に弱いことが知られている²⁰⁾。耐久試験は、70℃下において定電流法にて (0~3.0Vあるいは3.2V, 正負極での電流密度: 80 mA g⁻¹) で充放電サイクルを5回行った後、所定電圧 (3.0Vあるいは3.2V) を100h印加し続けることで行った。なお、耐久試験を70℃で行う理由は、劣化を加速させることで100h程度のフロート充電でも劣化を顕在化させること、ならびに車載用EDLCなどの使用環境を考慮すると比較的高温での特性が重要であること、の2点である。

3. 結果と考察

3.1 賦活による細孔構造変化

Fig. 3に各試料の窒素吸脱着等温線を示した。ACF25の等温線は、低相対圧部において急激な吸着量増加を示すI型であり、ミクロ孔主体の多孔体であることが確認された。KBはメソ孔性多孔体に典型的なヒステリシスループをもつIV型等温線を示した。KOH賦活を行うと、KB300ならびにKB600の両方において低相対圧部での吸着量が増加しており、ミクロ孔が発達したことがわかる。また、KOH賦活後に800℃の熱処理を行っても等温線の変化は僅かであり、賦活によって生成した細孔構造は熱的に安定であることがわかった。一方、CO₂賦活を行った場合、KB300, KB600ともにIV型の特徴をそのまま残しながら全相対圧領域で吸着量が増大するように等温線が変化した。

Fig. 4に各試料のDHプロットによるメソ孔領域の細孔径分布曲線、Table 1に吸着等温線から解析したBET比表面積(S_{BET}), メソ孔容積(V_{meso}), ミクロ孔容積(V_{micro}), 賦活あるいは熱処理収率(%)をまとめた。KOH賦活によって、KB300, KB600ともにBET比表面積が増加した。前者ではミクロ孔容積, メソ孔容積ともに増加するのに対して(K-KB300), 後者ではメソ孔容積は減少しミクロ孔容積が増加した(K-KB600)。細孔径分布曲線を見るとKOH賦活によってミクロ孔に近い領域では細孔容積が増加したが、細孔半径3nm以上のメソ孔が減少している。したがって、KBへのKOH賦活によってミクロ孔の生成とともに既存のメソ細孔が収縮あるいは消失すると考えられる。なお、Fig. 4, Table 1からKOH賦活後の窒素中での熱処理は、細孔構造にほとんど影響を与えないことがわかる(HK-KB300, HK-KB600)。

CO₂賦活によってもKBのBET比表面積は増加したが、細孔構造の変化の様子はKOH賦活とは異なっていた(Table 1)。細孔容積に関しては、両KBともにミクロ孔に比べてメソ孔容積が大きく増大しており、Fig. 4の細孔径分布曲線からは特に細

Fig. 3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms (77 K) of Ketjenblack and their activated products, (a) KB300, KOH-activated KB300 (K-KB300), or heat-treated K-KB300 (HK-KB300), (b) KB600, KOH-activated KB600 (K-KB600), or heat-treated K-KB600 (HK-KB600), and (c) CO₂-activated KB300 (CO₂-KB300), CO₂-activated KB600 (CO₂-KB600), or activated carbon fiber (ACF25). Filled symbol: adsorption, Hollow symbol: desorption.

孔半径2~6 nm付近のメソ孔が発達することがわかる。これらの結果より、CO₂賦活の場合にはガス化が進んで細孔容積が増加しても比表面積は増加しにくく、KB600では特にその傾向が顕著であると言える。

以上のことから、KBは賦活方法によって細孔の発達の様子が異なり、同程度の賦活収率であってもKOH賦活ではマイクロ孔、CO₂賦活ではメソ孔が特に発達しやすいことが明らかになった。なお、メソ孔が非常に発達したKBはキャパシタのレート特性を高めることが期待されるが、電極かさ密度が小さいために実用上重要な体積比容量あるいは体積エネルギー密度^{21),22)}が不十分であると予想される。したがって、これ以降は体積比容量の改善が期待できるKOH賦活物に絞ってキャラクター化ならびに容量評価を行った結果を述べる。

3.2 賦活による結晶性変化

Fig. 5に各試料のXRDプロファイルを示した。全ての試料において結晶性の低い炭素に典型的な、ブロードな002および10回折線が確認された。002回折線の幅に注目すると、ACF25

と比べてKB300の回折線の幅が明らかに鋭く、炭素網面の積層方向の結晶性が比較的高いといえる。シェラーの式を用いて002回折線から結晶子サイズを求めると、ACF25, KB300, KB600それぞれで約1.2, 0.95, 0.82 nmであった。興味深いことに、賦活前後で回折プロファイルはほとんど変化していないことから、KOH賦活による結晶性の変化はほとんどないように見える。一方、**Table 1**中の賦活収率は、賦活によって無視できない量の炭素がガス化消失することを示している。したがって、XRDプロファイルにほとんど反映されない結晶性の極めて低いマトリクスがKOH賦活によってガス化されていると思われる。

3.3 昇温脱離スペクトル測定

Fig. 6に各試料のCOおよびCO₂脱離スペクトルを、**Table 2**にスペクトルから算出したCOおよびCO₂脱離量を示した。KB系試料について全般的にCOおよびCO₂脱離量がACF25よりも非常に小さかった。賦活前、KOH賦活後ともに、KB600系試料の脱離量はKB300系試料と比べて大きかった。これは、

Fig. 4 Pore size distribution curves calculated from adsorption isotherms by DH method for Ketjenblack and their activated products, (a) KB300, K-KB300, or HK-KB300, (b) KB600, K-KB600, or HK-KB600, and (c) CO₂-KB300, CO₂-KB600, or ACF25.

KB600系試料の高い比表面積によるものと考えられる。KBの種類に依らずKOH賦活によってCOおよびCO₂脱離量が増加するが、熱処理を行うことでCOおよびCO₂脱離量は賦活前のレベル近くまで減少した。

文献²³⁾⁻²⁵⁾から600~900℃付近で脱離するCOは、主にフェノール性水酸基、カルボニル基、エーテル基に帰属され、一方、200~600℃付近でのCO₂の脱離はカルボキシ基やラクトン基の分解に帰属される。このことから、KOH賦活によって増加したフェノール性水酸基、カルボニル基、エーテル基などの含酸素官能基は、その後の窒素雰囲気中での熱処理によって多くが除去されると言える。一般的には、EDLC用の活性炭電極では、

Fig. 5 X-ray diffraction profiles (CuKα) of KB300, K-KB300, HK-KB300, KB600, K-KB600, HK-KB600, and ACF25.

Table 1 Pore structure and yield.

Sample	Process	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{meso} [mL g ⁻¹]	V_{micro} [mL g ⁻¹]	Yield [%]
KB300	Pristine	700	0.67	0.28	—
K-KB300	KOH	930	0.89	0.39	71
HK-KB300	KOH/HT	750	0.90	0.35	96
CO ₂ -KB300	CO ₂	1020	1.10	0.43	64
KB600	Pristine	1150	1.51	0.46	—
K-KB600	KOH	1480	1.17	0.67	69
HK-KB600	KOH/HT	1370	1.17	0.58	97
CO ₂ -KB600	CO ₂	1260	1.88	0.55	74
ACF25	—	1870	0.31	0.73	—

KOH: KOH activation, CO₂: CO₂ activation HT: heat-treatment at 800℃ in nitrogen, S_{BET} : BET specific surface area, V_{meso} : mesopore volume calculated by DH method, V_{micro} : micropore volume calculated by DR method.

含酸素表面官能基の存在が自己放電・寿命特性を低下させることが知られている¹²⁾。したがって、KOH賦活後の熱処理はKBを電極主材とするキャパシタの信頼性を高めると期待できる。

3.4 充放電容量測定および高電圧耐久試験

Fig. 7に3.0Vのフロート耐久試験前後の充放電曲線を示した。全ての試料が容量性を示す直線的な軌跡を描き、典型的なキャパシタ電極としての特性を示した。耐久試験後も各試料はキャパシタ的な充放電曲線を示したが、充放電に要する時間が短くなった。これは耐久試験により容量が低下したことを表す。特にKOH賦活したKBについては、耐久試験による充放電曲線の変化が大きく、劣化が進んでいることがわかる。

Table 3に各試料の電極かさ密度、耐久試験前の容量（初期容量）、ならびに耐久試験後の容量維持率を示した。KOH賦活前のKBは、ACF25に比べて電極かさ密度が低い。これは、KBはメソ孔主体の多孔体であるためである。初期重量比容量に関してKB600はKB300に比べて高く、このことは前者の高い比表面積によるものである。しかし、KB600の容量はACF25に比べると低く、さらには電極かさ密度も低いため、実用に重要な体積比容量に関してKBは活性炭に比べて見劣りする。一

Fig. 6 Temperature programmed CO/CO₂ desorption curves of (a, b) KB300, K-KB300, or HK-KB300, (c, d) KB600, K-KB600, HK-KB600, or ACF25.

Table 2 Amount of desorbed CO and CO₂.

Sample	A_{CO} [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	A_{CO_2} [$\mu\text{mol g}^{-1}$]
KB300	320	100
K-KB300	690	150
HK-KB300	310	60
KB600	1000	370
K-KB600	1800	430
HK-KB600	1200	400
ACF25	3700	640

TPD analysis was conducted by heating (200–1000 °C) in He atmosphere, A_{CO} : amount of desorbed CO, detected by TPD analysis, A_{CO_2} : amount of desorbed CO₂, detected by TPD analysis.

方、耐久試験後の容量維持率に関しては、KB300はACF25に比べて高く、KB600もACF25と同等の値を示した。

KOH賦活を施したKBは、KB300ならびにKB600ともに比表面積の増加に伴い容量が増加した。同時に電極かさ密度が向上しているため体積比容量も改善され、特にK-KB600はACF25に迫る体積比容量を有するようになった。電極かさ密度の向上は、KOH賦活によってメソ孔容積が減少し、代わりにミクロ孔容積が増加したことで説明できる。なお、耐久試験後の容量

維持率に関してはKOH賦活によって低下したが、窒素雰囲気中での熱処理によって容量そのものをあまり変化させずに容量維持率を改善できた。K-KB600の熱処理物(HK-KB600)は、ACF25に迫る体積比容量と非常に高い容量維持率(99%)を併せもつ電極主材となった。したがって、800 °C程度の熱処理を施せば、細孔収縮に伴う容量低下がなく、かつ高電圧充電耐性の低下の原因となる含酸素表面官能基を低減できると言える。

3.5 窒素ドープ効果

Fig. 8にK-KB600のNO処理物(NK-KB600)のN 1s XPSスペクトルを示した。スペクトルは窒素表面官能基に関する文献²⁶⁾に基づき波形分離を行った。ドープ窒素は主にピリジン型、ピロール型、四級型の状態で存在することがわかった。Table 4にはXPS分析から算出したNK-KB600の窒素官能基存在比ならびに窒素炭素原子比(N/C_{XPS})をまとめた。窒素炭素原子比に関しては燃焼法による元素分析から求めた窒素炭素原子比(N/C_{com})も示した。NO処理によって原子比で約1 at%の窒素がドープされたことがわかった。また、 N/C_{XPS} と N/C_{com} とほぼ一致していることにより、窒素原子は表面だけではなく試料全体にドープされたことが示唆された。これらの結果はNO処理に

Fig. 7 Charge-discharge curves (current density: 80 mA g^{-1} for positive or negative electrode, 40°C) of two-electrode cells before and after float charging durability test (3.0 V , 100 h , 70°C). (a, b) KB300, K-KB300, or HK-KB300, (c, d) KB600, K-KB600, HK-KB600, or ACF25.

Table 3 Electrode bulk densities and capacitance properties for durability test (3.0 V).

Sample	ρ [g cm^{-3}]	C_0^G [F g^{-1}]	C_0^V [F cm^{-3}]	C_d/C_0 [%]
KB300	0.37	12	4.9	97
K-KB300	0.54	20	12	84
HK-KB300	0.46	19	9.7	97
KB600	0.36	21	8.4	86
K-KB600	0.45	27	14	67
HK-KB600	0.45	25	13	99
ACF25	0.52	28	17	86

ρ : electrode bulk density, C_0^G : initial gravimetric capacitance, C_0^V : initial volumetric capacitance, C_d/C_0 : capacitance retention (ratio of capacitance after durability test/initial capacitance) by the durability test (floating condition: 3.0 V , 100 h , 70°C). Capacitance was evaluated by constant current condition ($0\sim 2.5 \text{ V}$, 80 mA g^{-1} for positive or negative electrode, 40°C) with two-electrode cell.

Table 4 Atomic concentration of elemental nitrogen and N-functionalities.

Sample	N/C _{com}	N/C _{XPS}	N-6 [%]	N-5 [%]	N-Q [%]	N-X [%]
NK-KB600	0.009	0.008	52	21	19	7

N/C_{com}: atomic ratio of nitrogen to carbon, evaluated by combustion elemental analysis, N/C_{XPS}: atomic ratio of nitrogen to carbon, evaluated by XPS analysis, N-6: pyridine-like, N-5: pyrrole or pyridone-like, N-Q: quaternary-like, N-X: oxide-like nitrogen functionality.

よって窒素ドーブした活性炭の場合と一致している²⁷⁾。

Fig. 9にNK-KB6000の窒素吸脱着等温線を示した(比較のためにK-KB600のデータも併記した)。また、**Table 5**に等温線から解析した細孔構造パラメーター、ドーブ収率、ならびに電極かさ密度を示した。NO処理による窒素ドーブ後も窒素吸脱着等

Fig. 8 N1s X-ray photoelectron spectrum (XPS) of NO-treated K-KB600 (NK-KB600). Obs.: observed spectrum, Total: total deconvoluted curves, N-6: deconvoluted curve of pyridine-like nitrogen functionality, N-5: pyrrole or pyridone-like, N-Q: quaternary-like, N-X: oxide-like.

温線に大きな変化はなく、電極かさ密度も処理前と一致していた。比表面積、細孔容積の観点からもNO処理後も細孔構造はほぼ維持されると言える。ただし、NK-KB600はHK-KB600と比べればやや細孔が発達している。これは、収率から判断してNO処理中に僅かながらガス化が進行していることを示唆している。NO処理では、式(1)のドーブ反応以外に窒素原子が取り込まれず脱離するプロセスが一部並行して進むと考えられる。

Fig. 10に各電極の 3.2 V でのフロート耐久試験前後の充放電曲線を示した。ここでの耐久試験は前項と比べるとフロート電圧が 0.2 V 高く、より過酷な条件で行われている。実際に**Fig. 7**と比べると**Fig. 10**における耐久試験後の充放電曲線の変化は大きかった。特にACF25の場合には充放電曲線の傾きがかな

Fig. 9 Nitrogen adsorption/desorption isotherms (77 K) of K-KB600 and NK-KB600. Filled symbol: adsorption, Hollow symbol: desorption.

Table 5 Pore structure, yield, and electrode bulk density of N-doped K-KB600.

Sample	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	V_{meso} [mL g^{-1}]	V_{micro} [mL g^{-1}]	Yield [%]	ρ [g cm^{-3}]
NK-KB600	1430	1.28	0.60	90	0.45

S_{BET} : BET specific surface area, V_{meso} : mesopore volume calculated by DH method, V_{micro} : micropore volume calculated by DR method, ρ : electrode bulk density.

り急になっており、劣化が大きく進んでいた（容量維持率は66%）。Fig. 10から算出した耐久試験前の容量（初期容量），ならびに耐久試験後の容量維持率をTable 6にまとめた。初期容量については窒素ドーピングの影響はほとんどないと言える。一方，容量維持率に関してはNK-KB600の場合には88%であり，K-KB600ならびにHK-KB600に比べて大きく改善されていた。したがって，NO処理による窒素ドーピングはKBのKOH賦活物に対して有効であることが明らかになった。

3.6 高電圧充電耐性について

KBを電極主材として用いたEDLCの特徴は，活性炭と比較して互角に迫る容量を有するだけでなく，高電圧充電耐性が比較的優れていることにあると言える。例えば，3Vのフロート耐久試験でKB300は非常に高い容量維持率を示した（Table 3, 97%）。一般的には，有機系電解液を用いたEDLCに3V以上の高電圧を印可すると，電極電解液面において電気分解が生じて電極が劣化する^{28)–31)}。電気分解は分解生成物の析出によって細孔を閉塞させ，さらにはバインダーの破壊だけでなく，絶縁性分解物の析出によって電極内活物質粒子同士の接触抵抗の増

Fig. 10 Charge-discharge curves (current density: 80 mA g^{-1} for positive or negative electrode, 40°C) of two-electrode cells before and after float charging durability test (3.2 V, 100 h, 70°C), (a) K-KB300, (b) HK-KB600, (c) NK-KB600.

Table 6 Capacitance properties for durability test (3.2 V).

Sample	C_0^G [F g^{-1}]	C_0^V [F cm^{-3}]	C_d/C_0 [%]	Eff. [%]
KB600	21	8.4	73	79
K-KB600	27	14	40	78
HK-KB600	25	13	68	82
NK-KB600	24	13	88	89
ACF25	28	17	66	73

C_0^G : initial gravimetric capacitance, C_0^V : initial volumetric capacitance, C_d/C_0 : capacitance retention (ratio of capacitance after durability test/initial capacitance) by the durability test (floating condition: 3.2 V, 100 h, 70°C). Capacitance was evaluated by constant current condition (0–2.5 V, 80 mA g^{-1} for positive or negative electrode, 40°C) with two-electrode cell. Eff.: coulombic efficiency for the first charge-discharge cycle (0–3.2 V, 80 mA g^{-1} for positive or negative electrode, 70°C).

加も引き起こすことになり，結果的に容量が減少する。KBの優れた耐性は，メソ孔が発達していることによって分解生成物による細孔の閉塞がされにくいことが一因であると思われる。

Table 6にはKB600ならびにその各種処理物に関して上限電圧3.2Vの場合の初回充放電サイクルにおけるクーロン効率についても示した。クーロン効率が100%を大幅に下回るのは，

充電中において電気分解に使われた電気量が無視できないほど大きいことを意味する。KOH 賦活前後では初回充放電サイクルのクーロン効率には大きな違いはないが、耐久試験前後の容量維持率は未賦活品の方が高い。このことは、電気分解の程度が同等であっても、発達したメソ孔の存在が分解生成物による細孔閉塞の影響を弱め、高電圧充電耐性を高めることを示唆している。一方、賦活後に熱処理や窒素ドープを施すとクーロン効率が改善された。KB600 の各種処理物にはほとんど細孔構造の違いがないことを考慮すると、この結果は熱処理や窒素ドープ処理が高電圧充電に伴う電気分解を抑制する効果があることを示している。特に窒素ドープはその効果が顕著であると言え、この結果は耐久試験による容量維持率の傾向とも一致する。筆者らは窒素ドープによって生成した窒素表面官能基が電気化学的に安定であることが窒素ドープによる効果において重要であると考えている²⁶⁾。

4. 結 論

本研究では、2種類のケッチェンブラックに賦活を施し、EDLCの電極主材としての特性を評価した。ケッチェンブラックはKOH 賦活ならびにCO₂ 賦活によって高比表面積化されたが、体積比容量という観点からはKOH 賦活が望ましいことがわかった。KOH 賦活ケッチェンブラックを電極主材に用いたEDLCは、賦活前に比べて体積比容量が向上したが、高電圧充電耐性は低下した。KOH 賦活ケッチェンブラックに対して不活性雰囲気下での熱処理、あるいはNO 処理による窒素ドープを施すことで、容量をほとんど低下させずに高電圧充電耐性を高めることができた。特に高比表面積グレードのケッチェンブラック (EC600JD) にKOH 賦活とNO 処理による窒素ドープを組み合わせることで、活性炭に迫る高容量かつ優れた高電圧充電耐性を有するEDLC 用電極主材が調製できることが明らかになった。

謝 辞

本研究の一部は、JSPS 科研費「17H03123」、群馬大学元素機能科学プロジェクト、同大学大学院理工学府分子科学部門萌芽研究助成の援助を受けた。関係各位に感謝申し上げる。また、ケッチェンブラックをご提供いただいたケッチェンブラックインターナショナル株式会社（現 ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社）に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) S. Maeno, *TANSO* **2006** [No. 222] 140-146 [in Japanese].
- 2) H. Hisashi, *Nihon Insatsu Gakkaishi (J. Print. Sci. Technol.)* **44** (2007) 133-143 [in Japanese].

- 3) M. Inagaki and F. Kang, *Material Science and Engineering of Carbon: Fundamentals* Second ed. (2014) pp. 38-40, Elsevier, Amsterdam.
- 4) K. Hiratsuka, Y. Sanada, T. Morimoto and K. Kurihara, *Denki Kagaku (Electrochem.)* **59** (1991) 607-613 [in Japanese].
- 5) D. Tashima, K. Kurosawatsu, Y.-M. Sung, M. Otsubo and C. Honda, *Electrochem* **73** (2005) 900-902 [in Japanese].
- 6) D. Tashima, H. Yoshitama, M. Otsubo, S. Maeno and Y. Nagasawa, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 8941-8946.
- 7) F. Beck, M. Dolata, E. Grivei and N. Probst, *J. Appl. Electrochem.* **31** (2001) 845-853.
- 8) S. Shiraishi, N. Nishina, A. Oya and R. Hagiwara, *Electrochem.* **73** (2005) 593-596.
- 9) 白石壮志, 最新カーボンブラック技術大全集(2005) pp. 560-575, 技術情報協会.
- 10) N. V. Maltseva, V. A. Golovin, Y. O. Chikunova and E. N. Gribov, *Russ. J. Electrochem.* **54** (2018) 489-496.
- 11) G. Kühner and M. Voll, *Carbon Black: Science and Technology*, Second Edition (J.-B. Donnet, R. C. Bansal and M.-J. Wang, eds.) (1993) pp. 2-66, CRC Press, Boca Raton.
- 12) S. Shiraishi, *TANSO* **2007** [No. 228] 195-199 [in Japanese].
- 13) 矢島弘行, 大容量キャパシタ―電気を無駄なくためて賢く使う― (直井勝彦, 堀 洋一, 編著) (2019) pp.53-78, コロナ社.
- 14) S. Shiraishi, *Ceramics Japan* **50** (2015) 633-636 [in Japanese].
- 15) S. Shiraishi, *Bol. Grupo Español Carbón* **28** (2013) 18-24.
- 16) 大谷朝男, 白石壮志, 登之内 敬, 安藤保雄, 京谷 隆, 特許第4943828号(2012).
- 17) T. Suzuki, T. Kyotani and A. Tomita, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (1994) 2840-2845.
- 18) M. M. Dubinin and H. F. Stoeckli, *J. Colloid Interface Sci.* **75** (1980) 34-42.
- 19) M. El-Merraioui, H. Tamai, H. Yasuda, T. Kanata, J. Mondori, K. Nadai and K. Kaneko, *Carbon* **36** (1998) 1769-1776.
- 20) D. Weingarth, A. Foelske-Schmitz and R. Kötz, *J. Power Sources* **225** (2013) 84-88.
- 21) T. Morimoto, *TANSO* **214** (2004) 202-209 [in Japanese].
- 22) Y. Gogotsi and P. Simon, *Science* **334** (2011) 917-918.
- 23) K. Yamabe and H. Takahashi, *TANSO* **1980** [No. 102] 106-115 [in Japanese].
- 24) J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas and J. J. M. Órfão, *Carbon* **37** (1999) 1379-1389.
- 25) H. Takagi, *TANSO* **2009** [No. 237] 67-71 [in Japanese].
- 26) E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós and A. Linares-Solano, *Carbon* **41** (2003) 1925-1932.
- 27) S. Shiraishi, *Key Eng. Mater.* **497** (2012) 80-86.
- 28) P. Azaïs, L. Duclaux, P. Florian, D. Massiot, M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, J. P. Peres, C. Jehoulet and F. Béguin, *J. Power Sources* **171** (2007) 1046-1053.
- 29) S. Ishimoto, Y. Asakawa, M. Shinya and K. Naoi, *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) A563-A571.
- 30) D. Cazorla-Amorós, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, M. J. Bleda-Martínez, A. Linares-Solano and S. Shiraishi, *Carbon* **48** (2010) 1451-1456.
- 31) P. W. Ruch, D. Cericola, A. Foelske, R. Kötz and A. Wokaun, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 2352-2357.