酸素電極用活性炭のぬれ特性

堀田紀好*・藤田隆夫

(平成元年7月12日受理)

Wettability of Activated Carbon for Using as an Oxygen Electrode

Kiyoshi Horita and Takao Fujita

Department of Industrial Chemistry,
Faculty of Engineering, Fukui University,
Bunkyo, Fukui-shi 910 JAPAN

This experiment was carried out for the improvement of wettability of oxygen electrode with activated carbon. Adsorption isotherms of water and benzene on the two kinds of carbons which were charcoal and PVC char activated with ammonia gas at 950°C were determined to evaluate wettability and pore structure, respectively. It has been found that water adsorption isotherms for the activated carbons are typically S-shaped and that the micropore in these samples plays an important role on the adsorption of water. In the range of low relative pressure the amount of water adsorbed on the sample was proportional to relative pressure. The surface of the activated charcoal was more hydrophilic than that of the activated PVC char. Wettability of the activated carbons was dependent on the amount of surface oxides on these samples. The adsorption mechanism of water onto the activated carbon would be explained by using the cluster model and the condensation of water molecules.

KEYWORDS: *Wettability, Activated carbon, Oxygen electrode*

1. 緒 言

炭素材料のぬれ特性はきわめて重要な界面現象の一つである。たとえば、酸素-水素燃料電池¹⁾や空気湿電池²⁾あるいは最近脚光を浴びてきた工業電解用拡散電極³⁾、⁴⁾など、気体を電池活物質として用いる場合には、この活物質を保持するために多孔性炭素材料が電極として使用されるが、ここで、活物質である気体が電極上で電気化学的反応を起こすためには気体、液体、固体の三者が共存するいわゆる三相界面をできるだけ多く存在させる必要がある。この三相界面の保持には電解液による炭素

材質のぬれ現象が大きな因子となる。

本研究では、酸素ガス拡散型の電極材料として用いる二種類の活性炭すなわち木炭およびポリ塩化ビニル炭(以下PVC炭と略記する)をそれぞれアンモニアガスにより活性化した試料についての水蒸気吸着等温線の測定に基づいて、活性炭のぬれ特性を検討するとともにベンゼン吸着等温線より評価した活性炭の細孔構造との関連性についても考察を加えた結果、興味ある知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 原料炭の調製

木炭試料は市販のナラ木炭を粉碎し、100~200メッシュ

の粒径にふるい分けしたものを使用した。灰分を除去するため、試料を共沸塩酸とともに1時間煮沸後、ろ過し塩化物イオンが検知されなくなるまでイオン交換水で洗浄、乾燥した。得られた試料中の灰分含有量は0.37%であった。この木炭試料を 10^{-2} Torrの減圧下、 900°C で2時間加熱処理して標準化したものを原料木炭とした。PVC炭試料は既報⁵⁾と同様、PVC粉末を $150\sim 170^{\circ}\text{C}$ の熱濃硫酸中で50時間炭化処理し、ついで、炭化物をろ別後、温水を用いて十分洗浄、乾燥した。この炭化物を窒素気流中、 900°C 、2時間処理して炭化脱塩酸を完全にしたのち、 $120\sim 200$ メッシュの粒径にふるいわけたものを使用した。

2.2 原料炭の活性化

原料炭の活性化は、アンモニアガスを用い、Fig. 1に示す装置により行なった。すなわち、試料約3gを磁製皿に秤り取り、 10^{-2} Torrの減圧下、 950°C まで昇温したのち、装置内にアンモニアガスを 1l/min で流し、 $20\sim 30$ 分間活性化した。活性化による試料の重量減少率は木炭では36%、PVC炭では35%であった。

Fig. 1 Apparatus for activation of carbon.
a: Sample, b: Silica tubing, c: C-A thermocouple

2.3 吸着等温線

水蒸気吸着等温線ならびに活性炭の細孔構造を評価するためのベンゼン吸着等温線はいずれも石英スプリングバランスを用いる重量法により求めた。試料はあらかじめ、 120°C で2時間乾燥し、その0.2gを精秤して石英製バケツ ($10\text{mm}\phi\times 15\text{mm}$)に入れ、さらに 30°C の恒温空気浴中、 10^{-5} Torrで3時間脱気を行なった。ついで、真空ラインに水蒸気あるいはベンゼン蒸気を送り、つねに一定圧力になるように調節しながら、石英スプリングの伸びを読取顕微鏡で追跡し、変化の認められなくなった点を吸着平衡とみなして吸着量を求めた。なお、石英スプリングの感度は 23.2mg/mm であった。また、マノメータ封液は水蒸気吸着では*n*-オレイン酸ブチルを、ベンゼン吸着では水銀を用いた。

3. 実験結果と考察

アンモニアガスで活性化した木炭およびPVC炭のベンゼン吸着等温線をFig. 2に示す。これをもとに、*n*型BET式を適用し、Joynerらの方法⁶⁾にしたがって単分子膜容量 V_m 、比表面積 S 、最適の*n*値などを算出した。ミクロポア容積 ϕ_m はDubininによるミクロポア充填の考え方⁷⁾に基づき(1)式より求めた。

Fig. 2 Benzene adsorption isotherms on activated carbons.

●: Char, ○: PVC char

$$\log a = C - D \left(\log \frac{p_s}{p} \right)^2 \quad (1)$$

$$C = \log \left(\frac{\phi_m}{v} \right)$$

ここに、 a は相対圧 p/p_s での吸着量、 v は吸着質の液体分子容および D は定数である。Fig. 2の吸着等温線をもとに $\log a$ と $(\log p_s/p)^2$ との関係をプロットするとFig. 3を得る。ミクロポア容積 ϕ_m は図中の直線部分を外挿して縦軸との交点を求め、その値から定めた。得られた特性値を、Table 1に示す。表からわかるように、木炭試料の単分子膜容量はPVC炭のそれに比べていくぶん大きく、したがって比表面積も大きな値を示している。一方、吸着等温線より求まる全細孔容積 V' は両者ともほぼ等しく、その大部分がミクロポアで占められており、とくに、木炭試料ではその95%がミクロポアによるものであり、これが比表面積を増大させる結果となる。 n の値は木炭試料では1.0、PVC炭試料では1.2であり、このことはFig. 2からもわかるように、前者

Fig. 3 Dubinin plots for activated carbons.
●: Char, ○: PVC char

Table 1 Structural characteristics of activated carbons.

Samples	V_m m mol·g ⁻¹	S m ² ·g ⁻¹	n	ϕ_m ml·g ⁻¹	V' ml·g ⁻¹	ϕ_m/V'
Char	5.15	1437	1.0	0.444	0.469	0.947
PVC char	3.88	1083	1.2	0.397	0.459	0.865

では Langmuir 型の、後者では BET 型の吸着等温線を与える結果となる。また、 n の値は主として試料の細孔径に依存するから、PVC 炭では相対的に大きな細孔が発達していることになり、したがってマイクロポアがいくぶん小さく評価される結果を与えることになる。

木炭および PVC 炭試料の水蒸気吸着等温線の測定結果を Fig. 4 に示す。図からわかるように、木炭および

Fig. 4 Water adsorption isotherms on activated carbons. ●: Char, ○: PVC char

PVC 炭試料とも水蒸気吸着量は低圧部分では相対圧に比例して、わずかずつ増加し、中圧部分で急激な立ち上りを示し、いわゆる S 字型の等温線を与えている。木炭試料と PVC 炭試料とを比べると、前者は後者に比較して低圧部分での吸着量が多く、等温線の立ち上りも、より低圧側に認められ高圧部分で両者は一致している。活性炭に対する水蒸気の吸着は、その初期段階において、活性炭表面に存在する表面酸化物に依存するといわれている⁸⁾。このことを確かめるため、原料木炭を試料として、湿った空气中に、室温で19日間放置して表面酸化物を増加させ、先に述べたと同様の方法で水蒸気吸着等温線を測定し、原料炭と比較した。得られた等温線を Fig. 5 に示す。両者の比較から、表面酸化物の増加は水蒸気吸着

量を増加させ、等温線の立ち上りを低圧側に移行させ、試料表面を親水性にしていることがわかる。このことに関連して、さらに活性炭の表面性質を知るため、安息香酸およびジフェニルグアニジンの吸着量を各エタノール溶液から測定し、活性炭の表面酸化物量を定量した。測定方法などの詳細については別に報告した⁹⁾。その結果、活性化木炭

の安息香酸吸着量は 0.63 m mol/g、ジフェニルグアニ

Fig. 5 Water adsorption isotherms on original char.
●: Original char
○: Original char kept in moisture for 19 days

ジンのそれは 0.53 m mol/g であり、活性化 PVC 炭では前者の吸着量は 0.75 m mol/g 、後者のそれは 0.36 m mol/g となった。これより活性化試料の表面酸化物の全量は木炭および PVC 炭とも 1.1 m mol/g 程度と一定であるが、PVC 炭の場合、塩基性酸化物の量が酸性酸化物の量に比べ 2 倍ほど多く、塩基性に富んだ表面性質をもつことがわかる。このように活性炭に対する水蒸気の吸着が表面酸化物に依存すると考えると、水蒸気吸着の初期段階では、この表面酸化物の酸素原子が第一の吸着中心となり、ついで、吸着した水分子は第二の吸着中心として、ここでは、主に水素結合により水分子のクラスターを形成していくと考えられる¹⁰⁾。クラスターの成長は、ついにはそれらが互いに連結、合体し、活性炭内部の微細な細孔を充填する結果となり、ここでは、水蒸気の吸着は著しく多くなり、Fig.4 および 5 にみられるように、等温線は急激な立ち上りを示すことになる。このような考え方をさらに検討するため、水蒸気吸着熱を求めた。試料は活性炭化木炭を用い、 20°C における水蒸気吸着等温線を測定した。得られた結果ならびに先に求めた 30°C での等温線をもとに Clausius-Clapeyron 式を適用して吸着熱を算出した。その結果を Fig.6 に示す。図より、吸着の初期段階、すなわち、吸着量 5 m mol/g

Fig. 6 Isosteric differential heat of adsorption of water on activated char.

までの吸着熱は $10 \sim 11 \text{ kcal/mol}$ 、それ以後は 10 kcal/mol と一定値を示している。このことから、吸着の初期では活性点である酸素原子への水分子の吸着という考え方をとれば、まず、その影響が現われ、さらに吸着が進めば水分子の凝縮が支配的になると推定される。いいかえるとクラスター形成時では活性点が存在するため、吸着ポテンシャルが高く、以後、クラスターが連結、合体する時点では水分子の凝縮機構により吸着が進行する

として説明できる。

つぎに、水蒸気吸着の理論的取り扱いから、試料表面に存在する活性点の量を求め、試料のぬれ性質について相対的比較を試みた。Dubinin ら⁸⁾によれば低相対圧での水蒸気吸着等温線は(2)式で表わされる。

$$a = \frac{a_0 ch}{1 - ch} \quad (2)$$

ここで、 a は水蒸気吸着量、 a_0 は第 1 の活性点の量、 c は定数、 h は相対圧 (p/p_s) である。この式は h/a と h との関係プロットすれば直線関係が得られることを意味している。また、 $ch \ll 1$ なる条件では吸着量は相対圧に比例して増加し、 $h = 1/c$ 付近では等温線は急激に立ち上ることになる。一例として Fig.4 の水蒸気吸着等温線に対し、 h/a と h との関係プロットした結果を Fig.7 に示す。低相対圧部分にバラツキが認められるが、直線性のよい $0.3 \sim 0.5$ あるいは $0.4 \sim 0.6$ の部分を外挿し、それらの切片および勾配から a_0 と c 値とを定め、他の

Fig. 7 Water adsorption isotherms in linear form. ●: Char, ○: PVC char

試料の結果とともに Table 2 にまとめた。なお、活性点の数 n_0 は a_0 に Avogadro 数を乗ずれば得られる。表より、原料木炭を湿った空气中で酸化すると表面酸化物の量が 2 倍程度増し、また、活性化によってもかなり増加していることがわかる。しかし、木炭試料の場合、 c 値は三者とも一定値を与えていることから、主として炭素材質により定まる定数とみなすことができる。活性化木炭と PVC 炭との a_0 値を比較すると前者は後者に比べやや大きく、PVC 炭より親水性でぬれやすいとみられる。ここで、先に酸-塩基の吸着より求めた各試料の表面酸化物の全量と a_0 値とをそれぞれ比較すると、かなりよい一致を示していることが注目される。すなわち、表面酸化物量と親疎水性とは密接に関連しているといえ

Table 2 Some parameters of water adsorption.

Samples	a_0 $\text{m} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	n_0 $\times 10^{20} \cdot \text{g}^{-1}$	c	$\frac{l}{c}$
Original char 1	0.53	3.19	1.73	0.58
Original char 2*	1.18	7.10	1.78	0.56
Char	0.79	4.76	1.78	0.56
PVC char	0.69	4.15	1.56	0.64

* Original char 1 kept in moisture for 19 days

る。したがって、炭素材料表面に存在する酸素を含む官能基の種類や性質を明らかにして表面酸化物量を定量すれば、その値からぬれやすさを容易に判定することができる。なお、PVC炭の c 値が木炭のそれと異なるのは上で述べたように炭素材質の違い、あるいは表面酸化物の種類の相違によるものであろう。

つぎに、活性炭の細孔構造とぬれ特性との関連性をベンゼンおよび水蒸気吸着等温線に基づいて考察した。Fig. 8は活性炭木炭あるいはPVC炭に対するベンゼン

Fig. 8 Relation between adsorbed volume and relative pressure on activated carbons.
●: Char, ○: PVC char
—: Benzene adsorption,
---: Water adsorption

および水蒸気吸着等温線より求めた吸着容積と相対圧との関係を示したものである。縦軸の吸着容積はそれぞれの吸着量とベンゼンあるいは水の分子容との積として求めた。まず、木炭およびPVC炭のベンゼンによる吸着容積と先に求めたミクロポア容積とを比較すると、両者

ともほぼB点位置がミクロポア容積に相当していることがわかる。一方、水蒸気吸着はいずれも典型的なS字型の等温線を示し、木炭試料の場合、その吸着は相対圧の全範囲にわたってB点位置以下であることから判断すれば、全てミクロポアで起っていると考えられる。同様にPVC炭試料においても、水蒸気吸着の大部分はミクロポアで起り、一部はメソポアおよびマクロポアでの吸着とみなすことができる。このことはTable 1に示すように木炭試料では全細孔のうち、ミクロポアの占める割合が、95%、PVC炭試料では87%であることに対応し、また、前者は後者に比べ a_0 値がいく分大きく現われていることも関連しているように思われる。なお、いずれの試料においても、高相対圧部分でのベンゼン吸着容積は、水蒸気吸着容積に比較して、ある程度大きな値を示すことから、たとえ、 $p/p_s = 1$ においてもメソポアおよびマクロポアが完全に水分子で満されることはないであろう。

4. 結 言

木炭およびPVC炭を原料とする活性炭の細孔構造とぬれ特性について検討し、つぎの結果を得た。

アンモニアガスにより活性化した木炭およびPVC炭の全細孔の大部分はミクロポアで占められ、とくに、木炭試料では95%がミクロポアであった。活性炭に対する水蒸気吸着等温線は、いずれも典型的なS字型曲線で吸着の初期段階では相対圧に比例して吸着量が増加する。木炭試料とPVC炭試料とを比較すると木炭の方が親水性でぬれ易い表面をもっている。活性炭のぬれ性質はその表面に存在する表面酸化物の量に依存し、その吸着機構はクラスターモデルおよび水分子の凝集作用により説明することができる。また、活性炭のぬれ性質はその細孔構造にも依存し、とくにミクロポアが重要な役割を演じている。以上の知見は活性炭を原料とする酸素電極のぬれ特性の向上・改善に役立つであろう。

終りに本研究を行うにあたり、ご教示を戴いた福井大学加納源太郎教授にお礼申し上げます。また、図面の作成・レタリングなどに協力してくれた本学大学院生・高沢知生君に感謝します。

文 献

- 1) 松田好晴, 山下勝巳, 高須芳雄, 電化 51, 925 (1983)
- 2) 堀田紀好, 加納源太郎, 野村洋一, 電化 57, 582 (1989)

- 3) 三浦則雄, 後明和幸, 山添 昇, 清山哲郎, 日化
1982, 732
- 4) 古屋長一, 峰尾徳一, 本尾 哲, 電化 55, 845
(1987)
- 5) 加納源太郎, 堀田紀好, 押谷政彦, 水上邦夫, 日化
1974, 2052
- 6) L.G. Joyner, E.B. Weinberger and C.W.
Montgomery, *J. Amer. Chem. Soc.* 67,
2182 (1945)
- 7) M.M. Dubinin, "Chemistry and Physics of
Carbon Vol. II" Edited by P.L. Walker,
Jr., Marcel Dekker Inc., New York (1966)
p. 51
- 8) M.M. Dubinin, E.D. Zaverina and V.V.
Serpinsky, *J. Chem. Soc.* 1955, 1760
- 9) 加納源太郎, 堀田紀好, 角谷吉昭, 岡田哲郎, 旭硝
子工業技術奨励会研報 15, 989 (1969)
- 10) H.L. McDermot and J.C. Arnell, *J. Phys.
Chem.* 58, 492 (1954)

改訂・炭素材料入門

編集 炭素材料学会

B5判 227頁 ¥3,500(送料共)

発行 科学技術社

〒113 東京都文京区湯島 1-5-31 第一金森ビル 電話 03-815-8163

《目 次》

《基礎編》

1. 炭素の構造
2. 炭素の生成
3. 炭素の黒鉛化
4. 炭素の電子的性質
5. 炭素の熱的性質
6. 炭素の機械的性質
7. 炭素の化学的性質
8. 黒鉛層間化合物

《応用編》

9. 炭素の原料
10. 製鉄用コークス
11. 人造黒鉛材
12. カーボン・ブラシ
13. 硬質炭素材
14. カーボンブラック
15. 活 性 炭
16. 炭 素 繊 維
17. 炭素繊維強化複合材料