収率を考慮したキャパシタ用多孔性炭素電極の最適調製条件の探索

武藤明德*, 有馬淳一, Thallada Bhaskar, 阪田祐作

(平成15年6月23日受理, 平成15年8月18日採択)

Optimal Preparation Yield of Porous Carbon for Capacitor Electrode

Akinori Muto*, Junichi Arima, Thallada Bhaskar, Yusaku Sakata

In this paper, the method to find the optimal preparation condition of porous carbon material for capacitor electrode with considering carbon yield was proposed. Biomass (woodchips) and a strong cation exchange resin were used as carbon precursors. Porous carbon materials were prepared by carbonization in N_2 stream and by CO_2 activation. A new method was proposed for selection of promising process parameters, such as carbonization/activation temperature and period, by measuring specific surface area and capacitance of the carbon materials. The specific capacitances of the carbon prepared from both raw materials were almost the same. However, the cation exchange resin was favorable as a precursor for capacitor electrode in the viewpoint of carbon yield. The optimal preparation condition also was discussed in detail.

KEYWORDS : Porous carbon, Carbonization, Carbon yield, Specific surface area, Specific capacitance

1. 緒言

炭素材料は電池やキャパシタの電極材料をはじめ多方面に使用され、ますます重要になってきている。各材料に求められる特性に相応しい炭素細孔および炭素質の構造について、活発に研究および開発が進められている。炭素材料の特性が明らかになるとともに、その調製法についても検討されている。炭素材料を製造する場合、雰囲気制御した条件において原料に加熱処理を施し、その一部をガス化することにより、新たな炭素-炭素結合の生成を伴いながら多孔質化させる。このようなプロセスでは、製品の高性能化をねらうと必然的に収率が低くなることが多く、製品コストへの影響が大きい。炭素材料を製造する観点では、製造条件の最適化には、炭素材料の特性の向上に加えて、製造収率も考慮することが重要である。

従来の多くの報告では、個別の炭素材料に関する精緻な考察および調製条件の探索が主な内容である^{1)~6)}。しかし、収率も考慮した調製条件の探索は少ない。本研究では、炭素多孔質キャパシタ用電極の調製条件を、製品性能と収率をともに考慮した観点から検討を行った。

2. 実験

2.1 炭材および炭素化処理および賦活処理

本研究ではセルロースおよびリグニンを大量に含み、廃棄

量が多い使用済み木製割り箸、およびスルホン基を含み熱処理すれば硫黄もしくは硫黄化合物が発生し、また埋め立て処分すれば硫酸を浸出しながら分解する可能性のある強酸性イオン交換樹脂を炭材に選んだ。いずれも 1mol/dm^3 の塩酸に浸漬し、脱イオン水で洗浄後、室温で自然乾燥し、粒径を 1mm にふるい分けしたものを実験に供した。

炭材を石英製ガラス反応管に充てんし、管状電気炉により純窒素 ($300\text{Ncm}^3(\text{STP})/\text{min}$) 気流中 120°C 、1時間の乾燥を経て、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の一定速度で昇温し、上限温度 800°C で2時間熱処理して炭化物を得た。さらにこの炭化物 (約 3g) を電気炉中 800°C で所定時間、純炭酸ガス中で賦活処理を行った。

調製した試料の比表面積は N_2 吸着等温線の測定 (BELSORP 28SP: 日本ベル社製) により求めた。細孔構造の解析は Dubinin-Astakhov 式⁷⁾ および Dollimore-Heal 法⁸⁾ を用いて行った。

2.2 静電容量の測定

調製した炭素材を粉碎し、これにキャパシタの電解液である $30\text{wt}\%$ の硫酸をスラリー状になるまで混合し、さらに減圧状態に保持して硫酸を炭素多孔質中に含浸させた。このスラリーを電極として、セパレータを介して重ねた二極式セル⁶⁾ を組んだ。充放電曲線の測定には充放電測定装置 (BTS2004: ナガノ株) を使用し、充放電実験は 30°C に保持した空気恒温槽中で行った。まず、定電流 (0.5mA) 操作で充電し、電圧を 0V

* Corresponding Author, E-mail: mutoaknr@cc.okayama-u.ac.jp
岡山大学工学部物質応用化学科: 〒700-8530 岡山県岡山市津島中3-1-1
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University: 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama 700-8530, Japan

から上げ0.9Vに到達したらそのまま30分間電圧を保持した後、電圧が0Vになるまで定電流(0.1mA)で放電し、放電曲線を測定した。この充放電の繰り返しを100サイクル連続で行った。各サイクルごとの静電容量Cは、放電時の時間-電圧曲線の0.54Vから0.45Vにおける直線の傾きから算出した。

3. 結果と考察

3.1 炭素材料の特性と収率の関係

多孔性炭素材料を評価する場合、その特性として例えば比表面積や細孔容量などの物性値や、あるいは機能として例えば静電容量やガスなどの吸着量を指針とすることが多い。一般に、細孔構造を発達させて機能特性を強化しようとする、原料をガス化(賦活)することが多く、その場合、炭素収率は減少する。材料自身の特性が向上しても収率が低すぎると製造コストの面から不利になることもあり、過度のガス化(賦活)は避けねばならない。そこで、Fig.1に示すような図を各材料の調製条件に対し作成すると、収率を考慮した調製条件の指針を得るために有効と思われる。すなわち、製品の収率(Y)と原料質量を基準とする炭素材料の物性値もしくは特性値の関係を調べる。Fig.1では例として収率(Y)と原料質量を基準とする製品の比表面積(S_R)の場合を示す。製品を製造するためのガス化(賦活)の程度が低い場合、収率は大きいが原料質量当たりの比表面積(S_R)は低いから、プロットは右下の付近に位置する。ガス化(賦活)条件を強化する(例えば処理温度の上昇、処理時間の長時間化)と、製品比表面積は向上するが製品収率は減少するので、プロットは徐々に左上方向に移動する。しかし、過度にガス化(賦活)を行うと収率が減少するのでプロットは左下の領域に移動し、最終的にはグラフの原点に至る。したがって、 S_R とYの関係には図中のどこかに極大、すなわち、最適収率およびその製品を得るための最適条件が図示されると考えられる。

ここで製品質量当たりの比表面積を S_p で表すと、

$$S_R = Y \times S_p \quad (1)$$

の関係があり、この関係をFig.1で示すと原点を通る直線として表すことができる。 S_p をパラメータとして、図中に併記すれば得たい製品はどのような条件で得られるのか、収率はどの程度なのかを知ることができる。Fig.1では、 S_{p1} の比表面積の製品を得たい場合、実験値で得た曲線との交点に対応するのは収率 Y_1 であり、その近傍のプロットの条件から製造の条件はかなり精度よく類推できる。また、 S_{p2} の製品を得たい場合は、実験値から得られる曲線との交点は期待できないので、この原料の使用もしくは調製条件を検討しなおすことが明らかにになる。

笠岡・阪田⁹⁾は種々の条件で樹脂の熱分解を行い、残量と比表面積の関係をこのような図で示し、熱分解のプロセス条件と残さの関係を検討している。

Fig.1 The relationship between specific surface area based on raw material and overall yield.

本研究はこの材料評価の考え方を、キャパシタ材料の評価に拡張するものである。すなわち、炭材のガス化(賦活)時間を変化させて炭素材を調製し、得られた炭素多孔体の比表面積および比静電容量をFig.1のような関係で評価し、また静電容量の大きな電極材料調製のための最適条件探索の指針になることを実証する。

3.2 比表面積におよぼす賦活時間の影響

キャパシタの性能の代表的な物性パラメータは比静電容量である。静電容量は電極界面積を増加させることにより向上するので、多くの場合、比表面積の大きな炭素材料を製造することが目標とされる。比表面積は収率と密接な関係があり、製品プロセスの温度、時間、ガス雰囲気などの処理条件の影響が大きい。Fig.2に木製割り箸を窒素または二酸化炭素気流中で処理時間を変化させたときの、収率Yと比表面積の関係を示す。図中の(●)は原料質量基準の比表面積(S_R)を、(○)は製品質量基準の比表面積(S_p)を表す。各プロットに付した数値は賦活時間を示す。800℃で2時間、窒素中で加熱分解(炭化)処理した場合の収率は、0.22g/g-rawであり、製品自身の比表面積(S_p)は370m²/g、原料基準の比表面積(S_R)は80m²/gであった。この炭化物をさらに二酸化炭素でガス化(賦活)処理を施したところ、細孔構造が発達し、製品の比表面積(S_p)と収率(Y)の関係は左上がりの傾向が見られた。これに対し原料質量基準の比表面積(S_R)と収率の関係は、収率17~18%で比表面積150m²/g-raw material付近で極大値が見られた。すなわち、二酸化炭素気流中で800℃での加熱処理を行うと、収率が18%以下になるようなガス化(賦活)は、比表面積として大きな炭素多孔体を得られるが原料利用の観点からは、必ずしも有効とは言い難いことが示された。また、 $S_p=1000$ としたときの式(1)から得られる直線も合わせて示した。賦活時間を増やしても S_R の実験結果は、この直線と交差することなく、原点方向に推移していることがわかる。このことは、これ以上賦活時間を長くしても、製品としての比表面積(S_R)1000m²/gを実現できないか、あるいは製品収率が17%よりも

Fig.2 The relationship between specific surface area based on raw material (S_R) and/or based on product carbon (S_P) and overall yield by N₂ carbonization (800°C, 2h) and followed by CO₂ activation of biomass wood chips.

Fig.3 The relationship between specific surface area based on raw material (S_R) and/or based on product carbon (S_P) and overall yield by N₂ carbonization (800°C, 2h) and followed by CO₂ activation of the strong cation exchange resin.

さらに小さくなることを示唆している。

Fig.3にはH型の強酸性イオン交換樹脂について、賦活時間を変化させた場合の収率と比表面積の関係を示した。この場合も、Fig.2の割り箸の場合と同様の傾向が見られた。S_Pは賦活時間が長いほど増加し、一様に左上がりの傾向を示したが、一方S_Rは2時間より賦活時間を長くしても、8時間までほとんど大きく変化しないことがわかった。

Fig.2およびFig.3を比べると炭材の種類を変えても、同様の傾向が見られることがわかった。収率の観点から表面積の大きな活性炭（製品）を得るには、イオン交換樹脂を原料とすることが有利であることもわかる。なお、Fig.2およびFig.3で示した炭素多孔体の主な細孔はミクロ孔であり（全細孔容積に対して95vol%以上）、炭酸ガスの賦活はミクロ孔の増大に寄与した。

3.3 キャパシタ電極の静電容量に及ぼす賦活時間の影響

電気二重層キャパシタは原理としては、細孔内の界面に電解

Fig.4 The relationship between specific capacitance based on raw material (C_R) and/or based on product carbon (C_P) and overall yield by N₂ carbonization (800°C, 2h) and followed by CO₂ activation of biomass wood chips.

質イオンが多量に集まるほど静電容量は増加する。したがって、界面積が大きいほど静電容量は増大するので、収率と静電容量の関係はFig.2で見られた傾向と同様になるとと思われる。

割り箸を炭材にした場合の、比静電容量におよぼす賦活時間の影響をFig.4に示す。ここでC_RとC_Pの関係は式(1)と同様に、C_R=Y×C_Pが成り立つ。

800°Cで2時間、窒素中で炭化処理して得た試料の静電容量は、製品質量基準および原料基準のいずれにおいても、ほぼゼロであった。この試料を、二酸化炭素気流中で800°Cの加熱処理（賦活操作）を行うと、比静電容量は2時間から4時間まで処理時間の増大とともに向上した。しかし、6時間まで処理時間を延ばすと、比静電容量は製品質量基準（C_P）ならびに原料質量基準（C_R）のいずれも減少した。水蒸気もしくはKOHで賦活することにより調製した活性炭の静電容量と比表面積の相関関係は賦活剤により異なり、特に水蒸気賦活により高比表面積化した場合、比表面積の増加に比べて静電容量の増加はわずかであり、これは細孔構造および細孔表面特性に起因するとする報告例¹⁰⁾もある。本研究においても、Fig.2の結果も考慮すると、過度の二酸化炭素処理は電解質の浸透しにくいミクロ細孔もしくは細孔表面を増加させることに寄与したと思われる。この原因については今後の研究課題である。

また、原料基準の比静電容量の極大値は、試料基準の比静電容量の極大値とよく一致し、この炭材では、比静電容量の高い試料を調製できる条件と、原料を有効に利用する条件とがよく一致した。

次に陽イオン交換樹脂を炭材とした実験結果をFig.5に示す。この場合も800°Cで2時間窒素中で加熱処理して得た試料の静電容量は、試料質量基準および原料基準のいずれにおいてもほぼゼロであった。炭酸ガスによる賦活処理を行うと比静電容量は、約6時間までは賦活時間を長くすれば静電容量も増加したが、8時間まで長くすると静電容量は逆に減少した。この傾向は製品質量当たりの比静電容量（C_P）と、原料質量当

Fig.5 The relationship between specific capacitance based on raw material (C_R) and/or based on product carbon (C_P) and overall yield by N_2 carbonization (800°C, 2h) and followed by CO_2 activation of the strong cation exchange resin.

りの比静電容量(C_R)で、ほぼ同様の傾向であった。また、この陽イオン交換樹脂を原料とする場合の傾向は、**Fig.4**の割り箸の場合と同様である。ただし、**Fig.4**と**Fig.5**を比べると、高い静電容量を得るときの収率は陽イオン交換樹脂のほうが大きく、炭材として好ましいことが明らかである。しかし、極大値にいたる賦活時間を比較すると、陽イオン交換樹脂を原料とした場合は2時間も長く、エネルギーおよび炭酸ガスの使用量の観点から見て不利である。製品に求める特性を明確にすることにより、製造プロセスの精緻な検討が可能になると思われる。

このように原料を有効に使用する製造プロセス条件の探索や製品を製造するにあたり、有効に利用できる原料選択の比較検討に**Fig.4**や**Fig.5**の作図法は、極めて簡単であり、有効な手法である。

4. 結 言

本研究では、ガス化(賦活)による炭素材料の調製条件探索や評価のための指針として、収率を考慮しながら材料特性を評価できる手法を示した。望ましい特性を発現させつつ、効率よく原料を使用する調製条件を判定することができた。

謝 辞

オルガノ(株)よりイオン交換樹脂を提供していただいた。また、本研究の費用の一部は(財)マツダ研究財団の援助をいただいた。付して謝意を表します。

文 献

- 1) S. Shiraishi, H. Kurihara, L. Shi, T. Nakayama and A. Oya, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A855-A861.
- 2) H. Mikawa, T. Nogami and H. Yashima, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121** (1985) 259-262.
- 3) J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. Oh, K. Kim and B. Ki, *Chem. Commun.* **21** (1999) 2177-2178.
- 4) A. Lewandowski, M. Zajder, E. Frackowiak and F. Béguin, *Electrochimica Acta* **46** (2001) 2777-2780.
- 5) E. Frackowiak and F. Béguin, *Carbon* **39** (2001) 937-950.
- 6) Y. Sakata, A. Muto, M. A. Uddin, N. Yamada, C. Marumo, S. Ibaraki, K. Kojima, *Electrochemical and solid-state lett.* **3** (2000) 1-3.
- 7) D. D. Dollimore and G. R. Heal, *J. Applied Chem.* **14** (1964) 109-114.
- 8) M. Suzuki, *Adsorption Engineering* (1990) 42-51, 277-280, Kodansha, Tokyo.
- 9) S. Kasaoka, Y. Sakata, A. Mimura, H. Yamato, *Nihon Kagaku Kaishi* (1976) 1631-1640 [in Japanese].
- 10) 栗原秀行, 井田百合子, 白石壮志, 大谷朝男, 第28回炭素材料学会年会, 桐生, 2001.12.5, 1B02.