

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04709

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素で構造改変した熱硬化性樹脂由来活性炭による高性能キャパシタ作成

研究課題名(英文) Preparation of high-performance capacitors with thermosetting resin-derived activated carbon modified with supercritical carbon dioxide

研究代表者

齊藤 丈靖 (Saito, Takeyasu)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70274503

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：フラン樹脂粒子(粒径1 μm)をN₂中で0-3 h、800度でKOH賦活した。フェノール樹脂、フラン樹脂、メラミン樹脂(粒径10 μm)をKOH賦活及びCO₂賦活して活性炭を作製した。さらに、H₂O₂ (30wt%)、HNO₃ (60wt%)、KMnO₄ (0.06 M)、混酸を用いて表面官能基を導入した。酸性官能基を定量した結果、酸性官能基の酸化還元反応による擬似容量の発現や、活性炭の濡れ性向上による電荷移動抵抗の減少がみられた。また、カルボキシル基量と電荷移動抵抗に相関が認められた。カルボキシル基はKMnO₄処理や混酸処理で導入できるが比表面積が減少するため最適化が必要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

活性炭表面にはOH、COOHなどの表面官能基が存在することも分かっており、表面化学種とイオンとの相互作用が今後の改善に重要な役割を果たすと考えられるが、その理解は進んでいない。活性炭表面官能基の定量化を元にして、活性炭表面の官能基量の制御指針を獲得すること本申請の特徴である。表面官能基の相違によって、電解質との濡れ性、電解質中のイオンとの相互作用、キャパシタ特性がどのように影響されるかを実験的に明らかにしたことに特徴がある。よって、活性炭の細孔構造、表面官能基、電解質との親和性、充放電特性との関係に対する科学的理解が劇的に進むと期待される。

研究成果の概要(英文)：Spherical particles of furan resin (particle size 1 μm) were KOH-activated in N₂ at 0 to 3 h and 800 °C. Activated carbon was prepared by KOH activation and CO₂ activation of phenol resin, furan resin, and melamine resin (particle size 10 μm). In addition, surface functional groups were modified with H₂O₂ (30wt%), HNO₃ (60wt%), KMnO₄ (0.06 M) and mixed acids. The amount of introduced acidic functional groups was quantitatively evaluated by a Behme method, it was found that the pseudo-capacity was expressed by the redox reaction of the acidic functional groups and the charge transfer resistance was reduced possibly by improving the wettability of the activated carbon. In addition, a correlation was found between the amount of carboxyl groups and the charge transfer resistance. KMnO₄ treatment and mixed acid treatment are the most suitable methods for introducing the carboxyl group, but the reduction in specific surface area is large, and further optimization is required.

研究分野：機能性材料化学工学

キーワード：活性炭 表面官能基 電荷移動抵抗 電気二重層キャパシタ 賦活

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電気二重層キャパシタ (スーパーキャパシタ) の実用化には、エネルギー密度、パワー密度、高温での容量保持率の向上、高電圧動作 ($\sim 4\text{ V}$) が要求される。エネルギー密度、パワー密度は動作電圧の自乗に比例するが、従来の活性炭によるキャパシタでは 3 V 以上の電圧をかけると寿命が短くなる問題があった。また、エネルギー密度の向上には、活性炭の比表面積の増大が必要であり、活性炭粒子径のサブミクロン化、細孔径の狭小化 (ミクロ孔の増大) が極めて重要である。一方、電解質溶液中のイオンが高速に移動できるためにメソ孔 (数十 nm 径の細孔) を形成し、ミクロ孔 ($0.8\sim 2.0\text{ nm}$ の細孔) 中へ十分に浸透させること及びイオンと良好な相互作用を有する活性炭表面の構築が非常に重要である。そこで、無機化合物やハロゲンを含まず高純度・高強度、細孔径分布が狭い、炭素骨格構造が制御可能、比表面積が大きい、高い炭化率 ($\approx 99\%$) など植物由来の従来型活性炭の欠点を補完できる熱硬化性樹脂 (フェノール樹脂とフラン樹脂) 由来の活性炭について、細孔構造・表面官能基とキャパシタ特性の相関を検討し、高性能化への指針を得る。

2. 研究の目的

電気二重層キャパシタの重量比容量に影響を与える因子は、比表面積、細孔径分布、表面官能基が挙げられ、比表面積は電解質の物理吸着、細孔径分布は電解質の輸送、表面官能基は濡れ性や擬似容量の発現に寄与する。比表面積や細孔径分布と重量比容量に関する報告は多いが、表面官能基と重量比容量に関する報告は少ない。特に、酸性表面官能基の種類 (フェノール基、ラクトン、カルボキシル基) と電気化学特性の関係は不明確であるため、 H_2O_2 や HNO_3 などの酸化剤により活性炭へ酸性官能基を導入する方法を用いて、活性炭細孔表面の酸性官能基の定量や、酸化剤で生じた酸性官能基を同定することで、電気化学特性と酸性表面官能基の相関を考察する。次に、活性炭表面に $-\text{COOH}$ 基 (カルボキシル基) を導入し、シリコン系アルコキシドや変性シリコンオイルなどを細孔への浸透力の高い超臨界二酸化炭素を用いてミクロ孔内に導入し、加熱することで加水分解反応を促進し、活性炭表面に Si/C 系複合膜を形成することを試みる。

3. 研究の方法

3.1 賦活による活性炭作製

N_2 中で昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 3 h 、 400°C で炭化したフラン樹脂の球状粒子 (粒径 $1\ \mu\text{m}$) を N_2 中で昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $0\sim 3\text{ h}$ 、 800°C で KOH 賦活した。また、 N_2 中で 600°C 到達後 (昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$) に 3 時間炭化した粒径 $10\ \mu\text{m}$ のフェノール樹脂、フラン樹脂、メラミン樹脂を KOH 賦活及び CO_2 賦活して活性炭を作製した。 KOH 賦活は N_2 中で $700\sim 900^\circ\text{C}$ 到達後 (昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$) 30 分間で行った。 KOH と炭化物の質量比は $4:1$ とした。

3.2 酸性官能基の表面修飾方法

酸化剤として、 H_2O_2 ($30\text{wt}\%$)、 HNO_3 ($60\text{wt}\%$)、 KMnO_4 (0.06 M)、体積比 $1:3$ の濃硝酸と濃硫酸からなる混酸を用いた。各酸化剤 150 mL と KOH 賦活した活性炭 1.8 g を混合し、 HNO_3 と混酸処理は 70°C 、 320 rpm で 1 h 、 H_2O_2 と KMnO_4 処理は 90°C 、 320 rpm で 4 h 攪拌した。攪拌後、溶液をろ過し、イオン交換水で十分洗浄した後、 115°C で 24 h 乾燥させた。

3.3 活性炭の物性評価

活性炭の比表面積 (S_{BET}) [m^2/g]、細孔径分布を窒素吸脱着測定より得られた吸着等温線から算出

した。活性炭の表面化学結合はX線光電子分光(XPS)、表面官能基量はBoehm滴定法¹⁾でそれぞれ評価した。

3.4 活性炭電極の作製及び電気化学測定

活性炭とアセチレンブラック(導電補助剤)と PTFE(バインダー)を重量比 8:1:1 でメノウ乳鉢を用いて混練し、錠剤成型機で、200 μm 厚、直径 14 mm に成型し、115°C で 24 h 乾燥させた。電解液として 6 M KOH 水溶液を用いて、二極式セルを組み、0.0~1.0 V の電位で、電流密度 20~500 mA/g として定電流充放電試験を行った。重量比容量は以下の式(1)で算出した。

$$C_m = \frac{2 \times I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (1)$$

ここで、 C_m は重量比容量 [F/g]、 I は放電電流 [mA]、 Δt は放電時間 [s]、 ΔV は放電前後の電位差 [mV]、 m は作用極の活性炭質量 [g] である。サイクリックボルタンメトリー(CV)は、電位走査範囲-0.2 ~ 0.8 V、電位走査速度 1 mV/s で行った。電気化学インピーダンス分光法(EIS)は、振幅電圧 5 mV、周波数範囲 0.001 Hz ~ 10 kHz で行った。

4. 研究成果

4.1 活性炭の細孔構造

800°C、0 h で賦活した活性炭に対して酸処理を行った。各酸処理後の活性炭の比表面積 S_{BET} [m²/g]、マイクロ孔容積 V_{micro} [cm³/g]、メソ孔容積 V_{meso} [cm³/g]、全細孔容積 V_{total} [cm³/g]、メソ孔率 [%] を表 1 に示す。H₂O₂、HNO₃、KMnO₄ 処理では、 S_{BET} 、 V_{micro} 、 V_{meso} が若干減少したが、混酸処理では、883 m²/g、0.374 cm³/g、0.128 cm³/g とそれぞれ大きく減少した。これは、混酸の酸化力が強すぎ、細孔構造を破壊したと考えられる²⁾。また、各酸処理前後でメソ孔率がほぼ変化しないため、 V_{micro} 、 V_{meso} は、ほぼ均等に減少したと考えられる。図1に各酸処理を行った活性炭の細孔径分布を示す。15 nm 以下の細孔径では、酸処理前後で細孔径分布は異なるが、15 nm 以上の細孔径では、酸処理前後で細孔径分布がほぼ変化していないことから、メソ孔領域での各細孔容積の割合は酸化剤の種類によらず一定であるといえる。

表2に KOH、CO₂ 賦活で作製した各樹脂由来活性炭試料の窒素吸脱着による細孔構造を、図2、3にメソ細孔径分布(孔径 2 - 50 nm)をそれ

表 1 活性炭の細孔構造

処理方法	S_{BET} [m ² /g]	V_{micro} [cm ³ /g]	V_{meso} [cm ³ /g]	V_{tot} [cm ³ /g]	メソ孔率 [%]
酸処理なし	1450	0.594	0.195	0.789	24.7
H ₂ O ₂	1082	0.467	0.150	0.617	24.3
HNO ₃	1480	0.609	0.210	0.819	25.6
KMnO ₄	1244	0.521	0.161	0.682	23.6
混酸	883	0.374	0.128	0.502	25.5

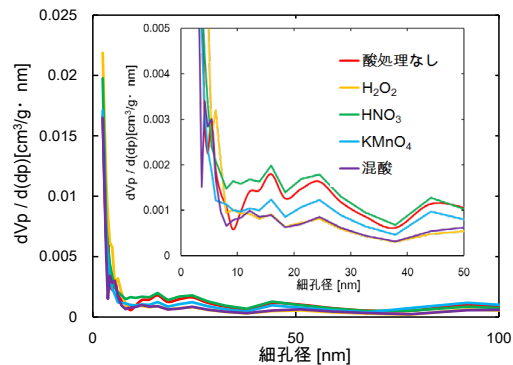


図1 活性炭の細孔径分布

表2 活性炭の比表面積と細孔構造

樹脂種	賦活温度	賦活法	S_{BET} [m ² /g]	V_{micro} [cm ³ /g]	V_{meso} [cm ³ /g]	V_{tot} [cm ³ /g]	$V_{meso/tot}$ [%]	$d_{ave.}$ [nm]
フラン	700°C		952	0.42	0.06	0.48	12.2	1.71
	800°C	KOH	1260	0.53	0.04	0.57	6.7	1.60
	900°C		2230	1.23	0.62	1.85	33.7	2.54
フェノール	1000°C	CO ₂	1060	0.45	0.04	0.48	7.5	1.61
	700°C		1334	0.54	0.29	0.82	34.7	2.31
	800°C	KOH	1570	0.65	0.05	0.70	7.4	2.18
メラミン	900°C		2082	1.15	0.69	1.84	37.3	2.69
	1000°C	CO ₂	946	0.39	0.01	0.40	3.4	1.55
	700°C		1123	0.54	0.38	0.92	41.1	2.66
フラン	800°C	KOH	2040	1.37	1.12	2.49	45.0	2.98
	900°C		2090	1.39	1.32	2.71	48.8	3.17
	1000°C	CO ₂	126	0.07	0.03	0.10	30.6	2.24

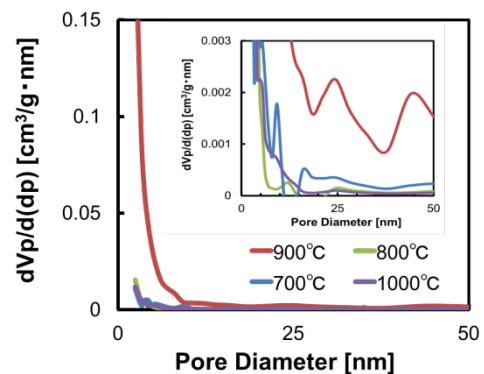


図2 賦活温度を変えた活性炭の細孔径分布 (フラン樹脂)

ぞれ示す。全ての樹脂で 900°C KOH 賦活で最も大きな S_{BET} (フラン: 2230 m^2/g 、フェノール: 2082 m^2/g 、メラミン: 2090 m^2/g)と全細孔容積(V_{tot})(フラン: 1.85 cm^3/g 、フェノール: 1.84 cm^3/g 、メラミン: 2.71 cm^3/g)が得られた。メラミンは、800°C でも大きな S_{BET} と V_{tot} (2040 m^2/g , 2.49 cm^3/g)が得られ、3 樹脂の中で最もメソ孔率が高かった。

4.2 活性炭粒子の表面化学結合

図4, 5に C1s スペクトルのピーク分離結果、O1s スペクトルのピーク分離結果をそれぞれ示す。酸処理後、C=O 結合のピーク強度が減少し、O=C-O 結合のピーク強度が増加した。これは酸処理により、C=O 結合のピークに起因するアルデヒド基やケトンが O=C-O 結合のピークに起因するカルボキシル基に変化したことを示唆している。

4.3 酸塩基逆滴定による表面官能基定量

酸塩基逆滴定(Boehm 法)による酸塩基表面官能基量と、全酸性基量(フェノール基、ラクトン、カルボキシル基の和)に対する各官能基の割合を図6に示す。酸処理によって、塩基性官能基が消失し、全表面官能基量は、 H_2O_2 処理(2.20 mmol/g)および HNO_3 処理(2.51 mmol/g)の方が、酸処理なし(2.74 mmol/g)より小さくなった。酸処理によって、フェノール基量が減少し(1.626 \rightarrow 0.767 ~ 0.998 mmol/g)、カルボキシル基量が増加した(0.562 \rightarrow 0.965 ~ 2.999 mmol/g)。これは、フェノール基の -OH 部分が酸化剤により酸化されたと考えられる。特に、混酸処理ではカルボキシル基量が著しく増加し、全酸性基量も 4.097 mmol/g と最大であった。

4.4 活性炭の電気化学特性

図7に電流密度と重量比容量の関係を示す。20 mA/g における重量比容量は酸処理なし (111 F/g)、混酸処理 (160 F/g)、 H_2O_2 処理 (173 F/g)、 HNO_3 処理(175 F/g)、 $KMnO_4$ 処理 (201 F/g)の順

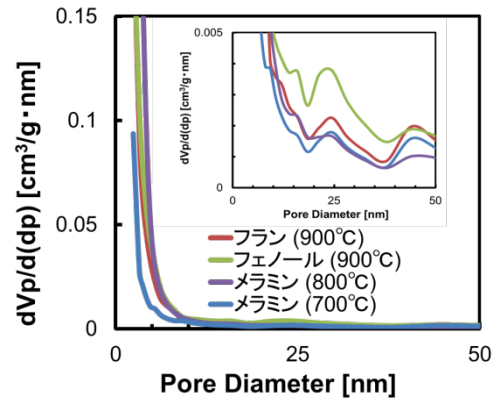


図3 メソ孔率が高い活性炭の細孔径分布

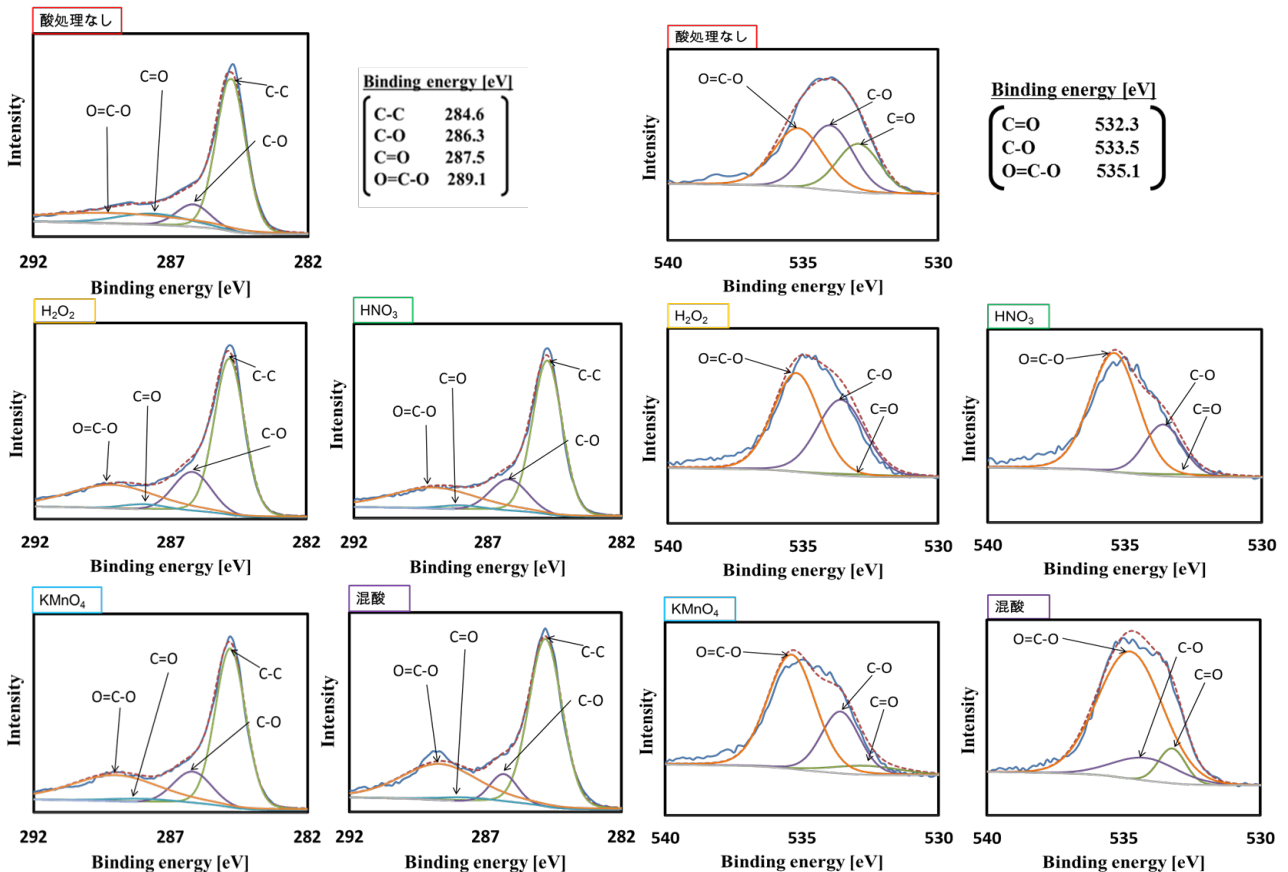
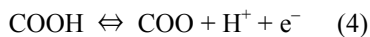
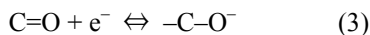
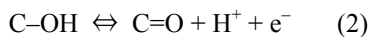


図4 活性炭の C1s XPS スペクトル

図5 活性炭の O1s XPS スペクトル

で大きくなった。CV 測定の結果を図8に示す。酸処理なしでは CV 曲線は滑らかであるが、酸処理後では、図8中の赤丸箇所酸化還元ピークがみられた。これらの酸化還元ピークは、以下の式(2)～(4)に示すフェノール基、ラクトン、カルボキシル基の酸化還元反応に起因するものと考えられる^{3,4)}。



これらの酸化還元反応により、擬似容量が発現し、重量比容量が増加したと考えられる。

EIS 測定により得られた Nyquist 線図をもとに算出した電荷移動抵抗と各酸性官能基量の関係を図9に示す。カルボキシル基量は、電荷移動抵抗の減少に寄与するが、フェノール基量やラクトン量は電荷移動抵抗の減少に寄与しないといえる。

5. 結言

フラン樹脂由来活性炭に酸性官能基を導入し、それを定量した結果、酸性官能基の酸化還元反応による擬似容量の発現や、活性炭の濡れ性向上による電荷移動抵抗の減少がみられた。また、カルボキシル基量と電荷移動抵抗間に相関関係が認められた。カルボキシル基の導入方法としては、KMnO₄ 処理や混酸処理が最適であるが、多孔化した活性炭では比表面積の減少が大きいので、1500 m²/g 程度の活性炭に対する処理が適切であると考えられる。

6. 参考文献

- 1) H. P. Boehm, *Adv. Catal.*, 16, 179-274 (1966).
- 2) Y. T. Kim *et al.*, *J. Power Sources*, 158, 1517-1522 (2006).
- 3) E. Frackowiaka *et al.*, *Carbon*, 39, 937-950 (2001).
- 4) H.F. Li *et al.*, *Micropor Mesopor Mater*, 96, 357-362 (2006).

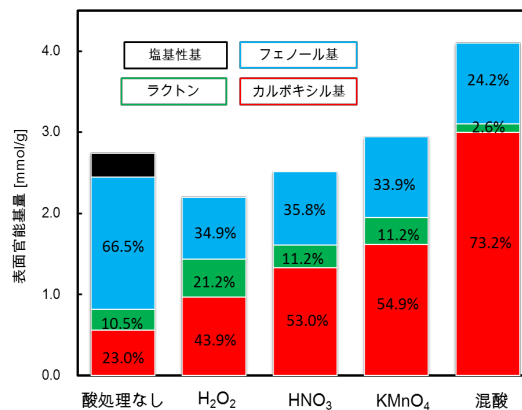


図6 Boehm 法による表面官能基量

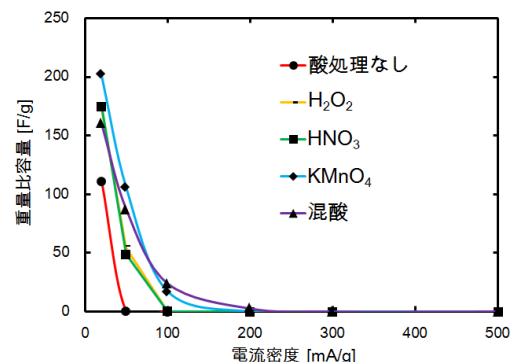


図7 重量比容量と電流密度の関係

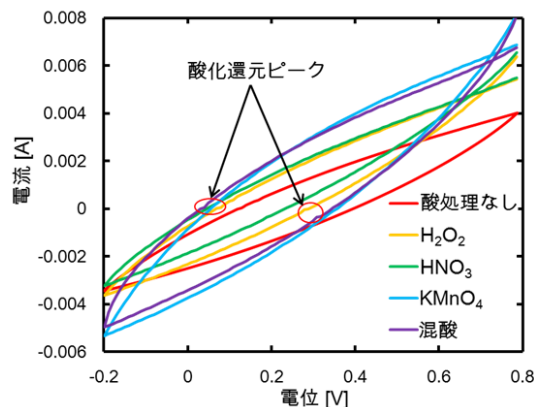


図8 活性炭の CV 特性

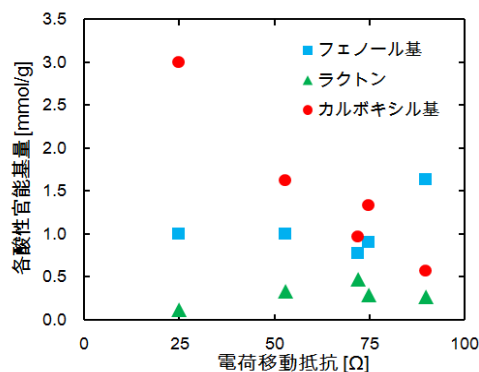


図9 各酸性官能基量と電荷移動抵抗

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Hokari, S. Suzuki, N. Okamoto, T. Saito, I. Ide, M. Nishikawa, Y. Onishi,	4. 巻 -
2. 論文標題 Structural Analysis and Electric Double Layer Capacitor of Furfural Resin-Based Active Carbon with Different Particle Size	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proc. of 2019 International Conference on Electronics Packaging, ICEP 2019	6. 最初と最後の頁 441-443
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.23919/ICEP.2019.8733546	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kanade HOKARI, Shinichiro SUZUKI, Naoki OKAMOTO, Takeyasu SAITO, Isamu IDE, Masanobu NISHIKAWA, Yoshikazu ONISHI	4. 巻 88
2. 論文標題 Structural Analysis of Furfural Resin-based Active Carbon to Control an Electric Double-layer Capacitor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 127-131
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.20-63004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 鈴木伸一郎, 帆苅 奏, 中澤貴文, 岡本尚樹, 齊藤丈靖, 井出 勇, 西川昌信, 大西慶和
2. 発表標題 超臨界流体中で作製した熱硬化性樹脂由来活性炭の電気二重層キャパシタ特性
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 帆苅 奏, 鈴木伸一郎, 岡本尚樹, 齊藤丈靖, 井出 勇, 西川昌信, 大西慶和
2. 発表標題 フラン樹脂由来活性炭の表面構造と電気二重層キャパシタ特性
3. 学会等名 電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 帆苅 奏, 鈴木伸一郎, 岡本尚樹, 齊藤丈靖, 井出 勇, 西川昌信, 大西慶和
2. 発表標題 骨格の異なる熱硬化性樹脂由来活性炭の構造解析に基づく電気二重層キャパシタ特性の改善
3. 学会等名 電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Saito, K. Hokari, S. Suzuki, N. Okamoto, I. Ide, M. Nishikawa, Y. Onishi
2. 発表標題 Structural Analysis of Furfural Resin -Based Active Carbon to Control Electric Double Layer Capacitor.
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE) 2019, (Sapporo, Japan, Sep.)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 帆苅 奏, 鈴木伸一郎, 岡本尚樹, 齊藤丈靖, 井出 勇, 西川昌信, 大西慶和
2. 発表標題 フラン樹脂由来活性炭の粒径及び表面構造と電気二重層キャパシタ特性
3. 学会等名 第21回化学工学会学生発表会(京都大会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清水翔太, 帆苅奏, 岡本尚樹, 齊藤丈靖, 井手勇, 西川昌信, 大西慶和
2. 発表標題 フラン樹脂由来活性炭への酸性表面官能基の導入と電気二重層キャパシタ特性
3. 学会等名 第30回マイクロエレクトロニクスシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Hokari, S. Suzuki, N. Okamoto, T. Saito, I. Ide, M. Nishikawa, Y. Onishi
2. 発表標題 Physical Properties of Furfural Resin-Based Active Carbon for Improved Electric Double Layer Capacitor
3. 学会等名 PRiME 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Hokari, S. Shimizu, N. Okamoto, T. Saito
2. 発表標題 Preparation of Furfural Resin-Based Active Carbon with Acid Treated Pore Surface Electric Double Layer Capacitor
3. 学会等名 239th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------