

令和 2 年 4 月 28 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K07881

研究課題名(和文)メソ孔に立脚した電気二重層コンデンサ向け活性炭に関する研究

研究課題名(英文)Study on activated carbon for electric double layer capacitors based on a mesopore

研究代表者

廣瀬 孝(Hirose, Takashi)

弘前大学・教育学部・講師

研究者番号：40556982

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、りんご剪定枝を原料としたペレットから調製した活性炭およびペレット状の市販活性炭に賦活処理を加えた試料の細孔物性等を調べ、両者を比較検討した。その結果、メソ孔容積は、両活性炭ともに収率が低くなるに従って大きくなる傾向を示したものの、りんご剪定枝活性炭の方が市販活性炭よりも決定係数は高かった。また、ミクロ孔分布、メソ孔分布ともに、収率の違いによって、その分布のピークは異なることが分かった。

加えて、電気二重層キャパシタ用活性炭を作製、市販活性炭と比較検討した。その結果、キャパシタ用活性炭において0.7nm前後のミクロ孔が静電容量の初期値を高める可能性を有することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では蓄電デバイスである電気二重層コンデンサの性能を向上させるため、その主原料である活性炭を種々の条件で作製し、コンデンサの性能試験を実施した。その結果、これまであまり明らかにされていなかった性能向上に寄与する活性炭の物性を見出すことができた。

本研究の知見を活かした高性能キャパシタが実用化された場合、従来の利用方法であったコインサイズの小さな部品に留まらず、需要拡大が期待されている自動車用等大型の電子部品に応用が可能であること、りんご・みかん・街路樹の剪定枝等「枝」の新たな活用方法が見出される等、社会的貢献は大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文):Properties of activated carbon made from pruned apple branches by pelletization were investigated by comparison with those of commercial activated carbon. The results disclosed that there is an increasing tendency of mesopore volume with the drop of field in both cases, the statistic result shows that activated carbon made from pruned apple branches have a significantly higher coefficient of determination than that of commercial activated carbon. Furthermore, for both two kinds of activated carbons, the peak positions of differential micro- and meso- pore volume vary with the yield.

We also studied electric double layer capacitors with activated carbon from pruned apple branches and commercial activated carbon. It was found that compared with another product, there is a good capacitance and internal resistance in activated carbon, which is analyzed by durable examination.

研究分野：リサイクル工学

キーワード：活性炭

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

活性炭の原料は、やし殻や石炭、フェノール樹脂等であり、その代名詞であるやし殻活性炭はパームやし等の実の中にある Shell と言われる殻が原料である<sup>1)</sup>。近年、パームやしはバイオマス発電に用いられる目的で日本への輸入量が急激に増えている。しかし、価格の上昇や生態系破壊に対する反対運動等の影響でパームやしの確保が厳しくなる可能性が指摘されている<sup>2)</sup>。

一方、りんご剪定枝は青森県内において利用可能量 7.8 万トン/年を有しているが、有効な利用法は少なく、園地内で焼却処分されているのが現状である<sup>3)</sup>。りんご剪定枝等の木質バイオマスを燃料等に利用する場合、形状としてチップやペレットが挙げられる。チップはハンマーミル等にて木片化したもの、ペレットはそれを添加剤等加えずに圧力を加えながら成形されたもの<sup>4)</sup>であり、前者は後者と比較して不均一な形状で含水率が高く、またハンドリングが悪い<sup>5)</sup>とされている。原料の均一性や価格に影響を及ぼす因子である輸送コスト、製造炉の単位容積当たりの収率等を勘案すると、既報<sup>6)</sup>で報告した特徴を活かした活性炭を実用段階にて製造する場合、原料の形状としてチップよりもペレットの方が望ましいと考えられる。しかし、既往の研究において、りんご剪定枝を原料としたペレットから活性炭を作製し、その物性評価および応用研究は行われていないのが現状である。

### 2. 研究の目的

本研究では、りんご剪定枝を原料としたペレットから作製した活性炭およびペレット状の市販活性炭に賦活処理を加えた試料を作製、それぞれの細孔物性等を調べ、両者を比較検討し、実用段階における優位性等に関する知見を得ること、また、りんご剪定枝を原料とした活性炭から電気二重層キャパシタを作製、市販活性炭とともに細孔物性やキャパシタ性能を調べ、両者を比較検討することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 試料の作製

##### 3.1.1 ペレットの作製

原料として、りんご剪定枝をハンマークラッシャーでチップ化し、ふるいにかけて 10mm 以下のものを用いた。ペレット化は、ペレタイザー (アースエンジニアリング社製, EF-BS-150) を用いて、原料供給 100kg/時、回転数 60 回/分、目標直径を 4mm として作製した。

##### 3.1.2 活性炭の作製

原料として、3.1.1 で作製したペレットを用いた。炭素化処理は、活性炭製造実験機 (MET 社製) を用いて、キルン容器に 7400g のペレットを投入し、窒素ガス 100L/min を流通させながら、最高到達温度 850、保持時間 0.5 時間の条件にて 3 回行った。炭素化率:  $Y_c$  (%) は、105、24 時間加熱後のペレットの質量:  $W_t$  (%) および 105、24 時間加熱後の炭素化物の質量:  $W_c$  (%) から以下の (1) 式より算出した。

$$Y_c = W_c / W_t \times 100 \quad (1)$$

賦活処理は、炭素化と同じく活性炭製造実験機 (MET 社製) を用いて、炭素化処理した炭素化物 (以下: A1) 3 回分を合わせ、それより 4200g をキルン容器に投入し、窒素ガスを 100L/min で流通させながら、水を 12mL/min で導入、最高到達温度 850 の条件にて行った。A1 からの目標収率は賦活時間を調整することで、80%、70%、50%、40% (以下: A2, A3, A4, A5) とした。また比較用の出発原料として、市販活性炭 (クラレケミカル社製, クラレコール 3GG (原料: ヤシ殻と石炭<sup>7)</sup>), 以下: C1) を用い、C1 からの目標収率は、りんご剪定枝と同様に賦活時間を調整することで、90%、80%、70%、60% (以下: C2, C3, C4, C5) とした。

#### 3.2 細孔構造の評価

比表面積、細孔容積および分布は、比表面積/細孔分布測定装置 (日本ベル社製 BELSORP-mini) を用いて算出した。試料は粉砕せずペレットの状態に選んだ 5 粒の活性炭を用い 250、5 時間脱気後に -196 の窒素吸脱着等温線を測定、BET 法により比表面積:  $S_N$  (m<sup>2</sup>/g)、MP 法によりミクロ孔容積:  $V_{tN}$  (cm<sup>3</sup>/g) およびミクロ孔分布、BJH 法によりメソ孔容積:  $V_{iN}$  (cm<sup>3</sup>/g) および微分メソ孔容積分布を算出、3 サンプルの結果の平均より求めた。

また既報では、りんご剪定枝から作製した活性炭の灰分は 18.2%<sup>6)</sup> であり、条件によっては活性炭中に含まれる微量元素の質量が細孔物性の算出に大きく影響を及ぼすと想定される。そこで微量元素の比表面積を 0 m<sup>2</sup>/g、ミクロ孔容積およびメソ孔容積を 0 cm<sup>3</sup>/g と仮定し、灰分:  $Y_{Ash}$  (%) を除いたかさ密度や比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積等の値:  $V$  から以下の (2) 式より換算値:  $C_0$  を算出、収率との関係や分布をグラフ化した。

$$C_0 = V / (100 - Y_{Ash}) \times 100 \quad (2)$$

#### 3.3 キャパシタ用活性炭の作製方法と物性評価

原料として、3.1.1 のペレットを用いた。また、ペレットからの目標収率は賦活時間を調整することで、25%、20%、15%、12.5%、10% (以下: a1, a2, a3, a4, a5) とした。キャパシタ用活性炭の作製は、JIS H 1345<sup>8)</sup> に準じて遊星ボールミル (伊藤製作所社製, MC-4A) で粉末化した活性炭 2g および 0.1mol/L の塩酸 (和光純薬工業社製, 試薬特級) 17mL を 100mL のビ

ーカーに入れ、1時間放置後に2分間煮沸、蒸留水で洗浄・ろ過し、ろ液が pH7 付近になるまで煮沸からろ過を繰り返した後、105℃、24時間加熱して行った。また a1 から得られたキャパシタ用活性炭を B1, a2 からを B2, a3 からを B3, a4 からを A4, a5 からを B5 とした。比表面積、細孔容積および分布は、比表面積/細孔分布測定装置(日本ベル社製, BELSORP-mini)を用いて、3.2と同様の方法で算出した。

### 3.4 電気二重層キャパシタの評価

電気二重層キャパシタの電極には B1 から B5 を用いた。またキャパシタの評価は JIS D 1401<sup>9)</sup> に準じて行った。静電容量は、1.8V の定電圧で 30 分間充電後、定電流放電し、1.4V~0.7V の電圧範囲から  $q=Cv$  の関係より算出した。また内部抵抗は 1kHz の周波数にて市販の LCR メータにて測定、容量、抵抗ともに 5 サンプルの平均より求め、これらを初期値(0時間)とした。次に耐久性の評価として、85℃・1.8V 印加し、250 時間後、500 時間後、750 時間後、1000 時間後に取り出して放電、上述の物性を測定し、5 サンプルの結果の平均より求めた。

また、電気二重層キャパシタの性能と細孔分布との関係を確認するためには、活性炭のグラム当たりではなく、電極単位、つまり同容積当たりでの比較も必要と考えられる。そこで細孔分布を電極当たりの値:  $Y_{ed}$  に換算するため、ミクロ孔およびメソ孔分布の Y 軸の値:  $Y$ 、電極の密度:  $E_d$  ( $g/cm^3$ ) から以下の(3)式より算出した。

$$Y_{ed} = Y \times E_d \quad (3)$$

## 4. 研究成果

### 4.1 活性炭の細孔物性

図1に収率と比表面積(換算値)との関係を示した。両活性炭ともに比表面積は収率が低くなるに従って大きくなる傾向にあり、A5 および C5 はほぼ同等の値である  $1200m^2/g$  程度を示した。また決定係数  $R^2$  は両活性炭ともに 0.78 以上と高い値を示した。図2に収率とミクロ孔容積(換

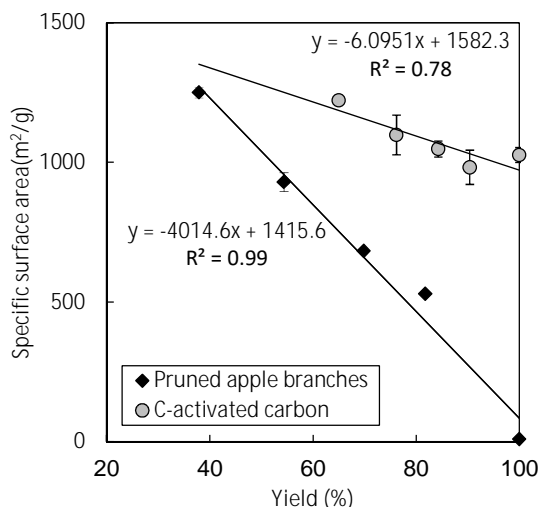


図1 収率と比表面積との関係

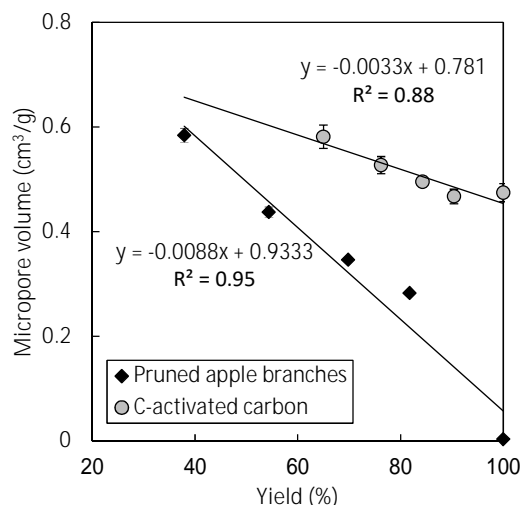


図2 収率とミクロ孔容積との関係

算値)との関係を示した。両活性炭ともにミクロ孔容積は収率が低くなるに従って大きくなる傾向にあり、A5 および C5 はほぼ同等の値である  $0.6cm^3/g$  程度を示した。また決定係数  $R^2$  は両活性炭ともに 0.88 以上と高い値を示した。これらの結果より、収率と比表面積およびミクロ孔容積との関係は両活性炭ともに高い決定係数を示すことから、実用段階にて製造しようとする場合、収率を調整することで目標とする細孔物性に制御可能と推測された。図3に収率とメソ孔容積(換算値)との関係を示した。両活性炭ともにメソ孔容積は収率が低くなるに従って大きくなる傾向にあり、A5 および C5 はほぼ同等の値である  $0.2cm^3/g$  程度を示した。また決定係数  $R^2$  はりんご剪定枝活性炭が 0.97 に対して、市販活性炭は 0.40 と低い値を示した。

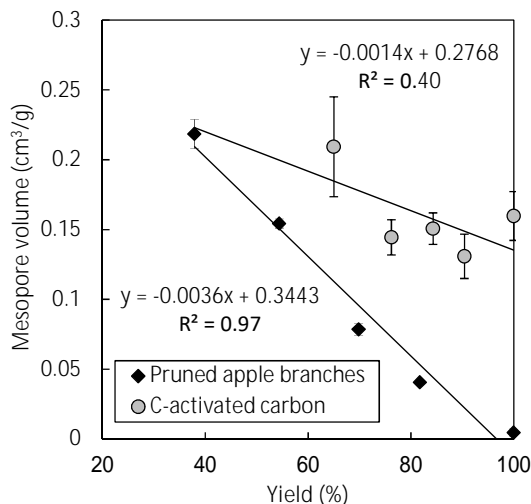


図3 収率とメソ孔容積との関係

### 4.2 キャパシタ用活性炭の細孔分布

図4に電極当たりで換算したキャパシタ用活性炭のミクロ孔分布を示した。長谷川らは電気

二重層キャパシタにおいて容量発現に寄与する細孔は電解液イオンのサイズと関係している<sup>10)</sup>, また, 金らはミクロ孔の単位面積当たりの容量が最も大きな値をもつ<sup>11)</sup>, 更に山田らは多孔質炭素電極の容量は, 電極の比表面積だけではなく細孔構造にも支配される<sup>12)</sup>と報告している。静電容量の初期値はB4, 比較品, B3の順に高かったが, 図4よりそれらが共通して高い値を示しているミクロ孔は0.5~0.9nmの範囲に有すると推察された。そこで, 図5に電極当たりで換算したキャパシタ用活性炭の0.5~0.9nmの範囲のミクロ孔分布を示した。高い静電容量の初期値を有する3つが高い値を示す細孔を検討したところ, 0.7nm前後がそれに該当することが分かった。研究で用いた電解液の直径は, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>4+</sup>イオンが0.74nm, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンが0.45nmであることが報告されている<sup>13)</sup>。これより, 0.7nm前後の細孔は電解液イオンを導入することが十分に可能と考えられ, この範囲の細孔が静電容量の初期値を高めるのに寄与していることが示唆された。

図6に電極当たりで換算したキャパシタ用活性炭の微分メソ孔容積を示した。箕浦らは細孔内へのイオン拡散やイオン半径を考慮すると, マイクロ孔よりもむしろメソ孔サイズの細孔をもつ活性炭のほうが, 高電流密度側で電気容量に有効であると報告している<sup>14)</sup>。しかし, 本研究において静電容量の初期値が高いB4, 比較品, B3とこれらの値が高い特定のメソ孔を見出すことはできなかった一方, 竹田らは内部抵抗が大きくは電解液の影響を受ける拡散抵抗成分と, 活性炭粒子間の接触抵抗や活性炭粒子の抵抗などが含まれる電極シートの抵抗成分とに分けられることを報告している<sup>15)</sup>。また, 田島らは活性炭電極へのKBの質量割合が4%と6%では40程度異なることを報告している<sup>16)</sup>。本稿で得られた電気二重層キャパシタの内部抵抗は, 内部抵抗はB5, B4, B3および比較品の順に低かった。しかし, 最小が3.7で最大が5.1と1.4程度の差であり, 田島らの報告より勘案すると, 違いを有するとは言い難く, 図4~図6の細孔物性と内部抵抗の関係性を見出すことは難しいと考えられた。

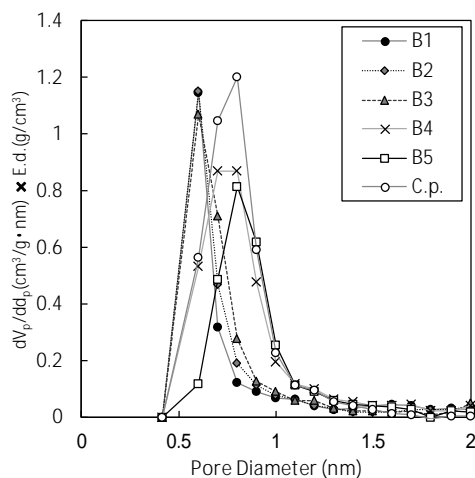


図4 電極当たりで換算したミクロ孔分布

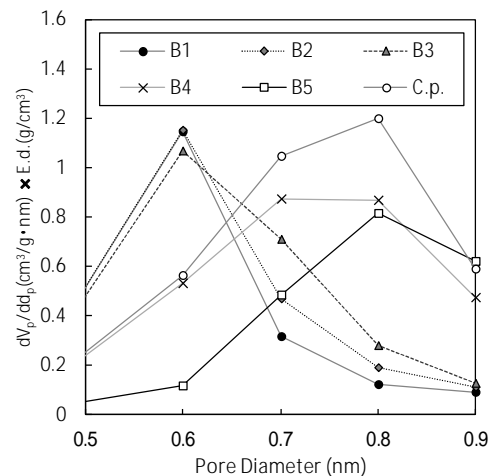


図5 電極当たりで換算した0.5~0.9nmの範囲のミクロ孔分布

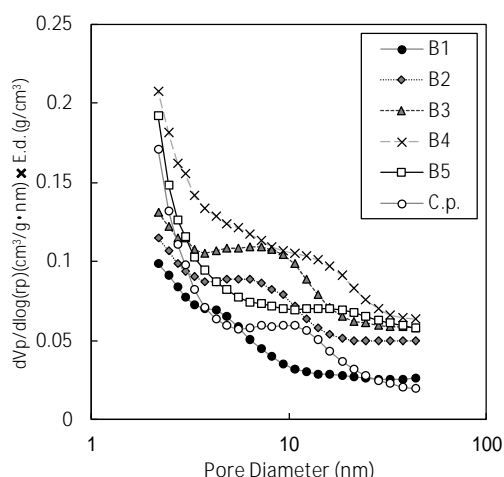


図6 電極当たりで換算した微分メソ孔容積

#### 4.3 電気二重層キャパシタの耐久性

図7に各活性炭を用いたキャパシタの試験時間と容積当たりの静電容量を示した。静電容量は初期値ではB4が高いものの, 時間の経過とともに比較品およびB3よりも低くなった。一方, 比較品およびB3はほぼ同等の挙動を示した。白石らは活性炭の容量低下は, 細孔表面に有機物が吸着することで細孔内に電解質の浸透が困難になる<sup>17)</sup>, また下岡らは正極ではミクロ孔の減少が見られた<sup>18)</sup>, 更に室井らは容量劣化は電極表面に電解液分解に由来すると考えられる堆積物が確認されたと報告している<sup>19)</sup>。図7の結果より比較品およびB3はこれらの反応等が少ない細孔構造や表面状態であり, そのため時間の経過とともに容量の低下が少なかったと推察された。

図8に各活性炭を用いたキャパシタの試験時間と容積当たりの内部抵抗を示した。内部抵抗は表4に示した通り, B4およびB5が初期値では低いものの, 時間の経過とともに比較品およびB3よりも高くなった。森本らは表面官能基量が少ない活性炭電極ほど電圧印可に対する性能劣化が少ない<sup>20)</sup>, また宇都宮らは抵抗上昇の原因としては, 電解液の分解物の堆積, 気体発生等が考えられると報告している<sup>21)</sup>。図7, 図8の結

果より比較品および B3 は上述した分解や堆積等の反応等が少ない細孔構造や表面状態を有しており、そのため時間の経過とともに容量の低下や内部抵抗の上昇が少なくなったと推察された。

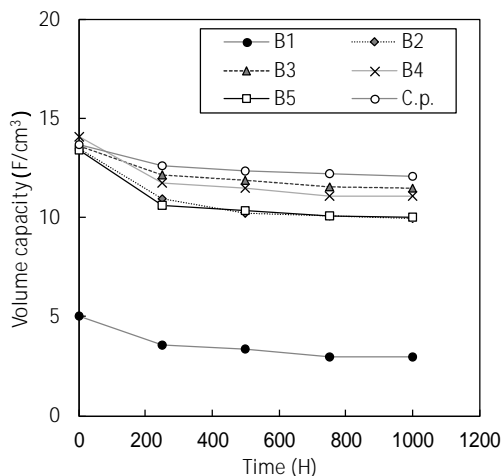


図7 時間と静電容量との関係

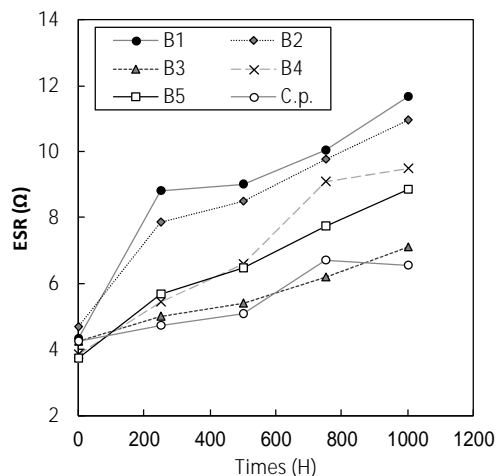


図8 時間と内部抵抗との関係

<引用文献>

- 1) 青木宏之：活性炭の工業的製法と市場，炭素 232，pp.98-107 (2008)
- 2) 一般社団法人環境金融研究機構：木質バイオマス発電の「盲点」輸入パームヤシ殻依存で，環境・社会リスクを無視，<http://rief-jp.org/blog/54787> 2017年5月18日参照
- 3) 青森県：未利用バイオマス（りんご剪定枝・もみ殻）収集運搬システム構築及び機器開発に関する調査，p4(2011)
- 4) Paivi, L.:Quality properties of pelletised sawdust, logging residues and bark. Biomass and Bioenergy 20, pp.351-360(2001)
- 5) Tumuluru, J. S.: New market potential: torrefaction of woody biomass. The Journal of the institute of materials 23(6), pp.41-43(2015)
- 6) 廣瀬 孝：酸洗浄したリンゴ剪定枝由来活性炭の物性，木材学会誌 58(2) ，pp.63-68 (2012)
- 7) クラレケミカル社：活性炭「クラレコール」製品一覧，<http://www.kuraray-co.co.jp/products/kuraraycoal.html> 2016年12月27日参照
- 8) JISH1345：マグネシウム合金中の希土類定量方法.日本工業規格 (1998)
- 9) JISD1401：ハイブリッド電気自動車用電気二重層キャパシタの電気的性能の試験方法.日本工業規格 (2009)
- 10) 長谷川阿章雄：エネルギーデバイス 電気二重層キャパシタとその応用.まてりあ 41(6), pp.427-431(2002)
- 11) 金 龍中：キャパシタの性能と細孔構造.炭素 221, pp.31-39(2006)
- 12) 山田能生：PTFEの脱フッ素化による多孔質炭素の作製と電気二重層キャパシタへの応用.炭素 215, pp.285-294(2004)
- 13) 富永哲史：有機系電解液を用いた電気二重層キャパシタの放電特性.平成16年電気学会全国大会論文集 2(121), p134(2004)
- 14) 渡辺哲哉：吸着剤技術と用途開発の最新動向，化学装置 44(10) ，pp.64-68(2002)
- 15) 竹田敏和：電気二重層キャパシタ電極への VGCF 添加効果.炭素 196, pp.14-18(2001)
- 16) 田島大輔，導電性フィラーとしてケッチェンブラックを配合した電気二重層キャパシタの基礎特性. IEEJ Trans. FM 127(8), pp.9-294(2007)
- 17) 白石壮志：有機物吸着による活性炭電極の電気二重層容量変化.炭素 215, pp.255-257(2004)
- 18) 下岡俊春：電気化学処理による水溶液電気二重層キャパシタの高容量化. Electrochemistry 75(3), pp.273-279(2007)
- 19) 室井 聡：活性炭電極を用いた電気二重層キャパシタの高電圧作動下における劣化機構. Electrochemistry 83(8), pp.609-618(2015)
- 20) 森本 剛：電気二重層コンデンサにおける表面技術. 表面技術 45(6), pp.605-611(1994)
- 21) 宇都宮隆：電気二重層キャパシタの劣化解析技術. マツダ技報 32, pp.180-184(2015)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0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 廣瀬 孝	4. 巻 121
2. 論文標題 りんご剪定枝を原料とした活性炭に関する研究	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 弘前大学教育学部紀要	6. 最初と最後の頁 105-108
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 廣瀬 孝
2. 発表標題 異なる時期に収集されたりんご剪定枝を原料とした活性炭の物性
3. 学会等名 第36回日本産業技術教育学会東北支部大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 電気二重層コンデンサ用活性炭，電気二重層コンデンサ，ならびにそれらの製造方法，および電気二重層コンデンサ用電極	発明者 廣瀬 孝，岩野直人，波間拓朗，永原一志，山口 敦	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-127995	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----