

令和 6 年 5 月 23 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05701

研究課題名(和文) 高耐久性電気二重層キャパシタに有用な活性炭の製造条件の決定

研究課題名(英文) Determination of activated carbon manufacturing conditions suitable for highly durable electric double layer capacitors

研究代表者

廣瀬 孝 (Hirose, Takashi)

弘前大学・教育学部・准教授

研究者番号：40556982

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円

研究成果の概要(和文)：りんご剪定枝活性炭を原料として作製した活性炭を用いて電気二重層キャパシタを試作し、市販活性炭の細孔物性やキャパシタ性能と比較した。その結果、賦活時間が長くなるに従って比表面積およびミクロ孔容積、メソ孔容積は大きくなった。また分布は賦活時間が長いほど大きい細孔側にシフトし、0.7 nmの細孔は静電容量の初期値に関連していると推察された。更に耐久性試験の結果、りんご剪定枝活性炭由来活性炭は市販活性炭と同等の静電容量と内部抵抗を有する事が分かった。これより、りんご剪定枝を原料とした高耐久性キャパシタ用活性炭作製の可能性を見出すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、長時間使用に伴う電解液の分解等に起因する静電容量の低下や内部抵抗の上昇・悪化が課題となっている電気二重層キャパシタの耐久性向上に関するものである。具体的にはメソ孔の生成を特徴とするりんご剪定枝を原料とした活性炭を用い、試作したキャパシタの耐久性試験による性能を評価、メソ孔分布等と性能との関係を解明することで、高耐久性キャパシタ用活性炭の創製を目的とした。りんご剪定枝活性炭と市販活性炭の細孔物性とキャパシタ性能を評価した結果、耐久性と関連を有すると推測されるミクロ孔やメソ孔範囲が確認された。これよりりんご剪定枝を原料とした高耐久性キャパシタ用活性炭作製の可能性を見出すことができた。

研究成果の概要(英文)：We studied electric double layer capacitors with activated carbon from pruned apple branches and commercial activated carbon. It was found that increases with specific surface area, micropore volume and mesopore volume activation time longing. The micropore and mesopore volume plots of activated carbon move to the region of larger pores and the volume of pores of around 0.7 nm can be related to the initial value of the capacitance. In addition, compared with commercial, there is a equivalent capacitance and internal resistance in activated carbon, which is analyzed by durable examination.

研究分野：recycle engineering

キーワード：活性炭

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1)近年、活性炭の高付加価値利用分野として蓄電デバイスである電気二重層キャパシタが注目されている。キャパシタは、イオンの物理的吸脱着により充放電を行うため、高速充放電が可能で、応答性に優れるといった特徴がある<sup>1), 2)</sup>。これより、車載用途や自然エネルギーの蓄電用途への適応が進みつつある<sup>3), 4)</sup>。その主たる性能である静電容量はミクロ孔(2nm以下の孔)が担うものの、狭い通路ではイオンの動きが制限され、それによって拡散抵抗が増加するため、イオンの自由な動きができるメソ孔(2~50nmの孔)の存在も必要<sup>5)</sup>とされている。

(2)キャパシタを長時間使用した際、電解液の分解等による静電容量の低下や内部抵抗の上昇・悪化が課題として挙げられる<sup>6)</sup>。しかし、この課題を解決するための最適な細孔分布やメカニズム等は未だ説明されていない。

### 2. 研究の目的

(1)本研究は、メソ孔の生成を特徴とするりんご剪定枝を原料とした活性炭を用い、試作したキャパシタの耐久性試験による性能を評価、メソ孔分布と性能との関係を解明することで、高耐久性キャパシタ用活性炭を創製することを目的としている。

### 3. 研究の方法

#### (1)活性炭の強熱残分除去および粉碎

材料として賦活時間4.0時間、4.5時間、5.0時間、5.5時間のペレット状りんご剪定枝活性炭4種類を用いた。また、対象活性炭として市販されているキャパシタ用活性炭(クラレケミカル社製、YP-50F、以下：市販活性炭)を用いて細孔物性及びキャパシタ性能を比較した。活性炭の強熱残分除去は、35%塩酸(関東科学社製)を2%に希釈した塩酸水溶液内りんご剪定枝活性炭29gを投入し、30分に1回攪拌しながら2時間浸漬した。その後、水道水にて酸を洗い流し、115℃、3時間乾燥した。廣瀬らの研究<sup>7)</sup>において、静電容量の初期値が最も高かった活性炭の強熱残分は0.7%だったため、本研究においても強熱残分の目標値は0.7%とした。一方、廣瀬らは賦活化収率14.5%のりんご剪定枝活性炭を1~4回の範囲で酸洗浄し、得られた活性炭の強熱残分を調査した結果、強熱残分は洗浄4回目で0.9%であった<sup>8)</sup>。そのため、酸洗浄の回数は5回までとした。活性炭の粉碎は、酸洗浄後の活性炭をポットミル(アズワン社製、PM-002)に投入し、24時間回転させて行った。

#### (2)強熱残分および細孔分布の測定

強熱残分： $Y_{Ash}$ (%)は、酸洗浄後のペレット状りんご剪定枝活性炭1gを磁性皿に入れ、JIS K 1474<sup>9)</sup>に準じて135℃、2時間加熱後の質量： $W_m$ (g)および加熱炉(ADVANTEC社製、FUL230FA)で815℃、2時間加熱後の質量： $W_a$ (g)から以下の1)式より算出した。なお、賦活時間毎に3試料ずつ測定した。

$$Y_{Ash} = W_a / W_m \times 100 \quad 1)$$

比表面積、細孔容積およびその分布の測定は酸洗浄粉碎後の粉末状活性炭と市販活性炭を使用し、比表面積/細孔分布測定装置(日本ベル社製、BELSORP-max)を用いて250℃、5時間脱気後に-196℃での窒素吸脱着等温線を測定し、BET法により比表面積、MP法によりミクロ孔容積およびミクロ孔分布、BJH法によりメソ孔容積および微分メソ孔分布を算出した。なお、各活性炭を3試料ずつ測定した。

#### (3)キャパシタ用電極の作製

電極材料として酸洗浄粉碎後の粉末状りんご剪定枝活性炭4種類と市販活性炭1種類の計5種類、導電材としてケッチェンブラック、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレンを用いた。キャパシタ用電極の作製は、上記材料をそれぞれ88:6:6の質量割合で混合し、全体仕込み量3gに対して5.4ml加水して混練、150℃、30分加熱後、デシケーター中にて冷却した。冷却後はプレス機(JTC社製、10tプレス機)にて成形した後に一度粉碎し、打錠機(市橋精機株式会社製、HANDTAB-100)にて直径13mm、目標厚さ0.65mmの電極に成形した。

#### (4)電気二重層キャパシタの作製

電気二重層キャパシタの作製は、先ず(3)で作製した電極を導電性接着剤でステンレス製の集電体(ケース・キャップ)に接着し、高温真空乾燥した。次に、電解液としてテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートの炭酸プロピレン溶液を用い、グローブボックス内にて電極に電解液を注入、セパレーターを電極間に挿入後ガasketを組み込み、ケースとキャップをしめて作製した。

#### (5)静電容量および内部抵抗の測定

静電容量および内部抵抗はJIS C 5160-1に準じて測定した<sup>10)</sup>。静電容量は1.8Vの低電圧で30分充電後、定電流放電し、1.4~0.7Vの電圧範囲から $q = CV$ の関係より算出した。内部抵抗

は1kHzの周波数にてLCRメーターにて測定した。なお、静電容量、内部抵抗ともにこの時得られたデータを初期値とし、5試料の結果を平均した。耐久性の評価は、70、1.8Vを120時間、270時間、500時間、680時間、1000時間でそれぞれ印加し、静電容量及び内部抵抗を5試料ずつ測定した。

#### 4. 研究成果

##### (1)各活性炭の細孔物性

本研究にて得られた活性炭の強熱残分は0.8~0.9%であり、いずれの活性炭も0.7%に達しなかった。しかし、既往の研究<sup>1)</sup>において1%前後の強熱残分であればキャパシタの初期値に大きな違いはないという結果が示されたため、6回以上の酸洗浄は行わないことにした。4.0~5.5時間の賦活時間に対する比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積の測定結果(平均値)を示す。これらの値は賦活時間が長くなるに従って大きくなるのは酸洗浄前<sup>1)</sup>と同じであるが、いずれも酸洗浄前より大きい値を示した。菊池らは竹活性炭の炭化前後に硝酸水溶液にて脱灰処理を施した結果、強熱残分が低減することで緻密なミクロ孔が形成されて比表面積は著しく増加したと報告している<sup>13)</sup>。これより、本研究においても強熱残分の減少によってミクロ孔が形成されたと推察できる。一方、比表面積、ミクロ孔容積は市販活性炭が最も大きい値を示したが、メソ孔容積は最も小さい値を示した。図1にミクロ孔分布に及ぼす賦活時間の影響を示す。0.6nmにおいて、4.0時間から4.5時間と賦活時間が長くなるに従って、そのピークは若干ではあるが大きくなる傾向が示された。その後4.5時間から5.0時間にかけてピークは0.6nmから0.7nmにシフトし、5.0時間から5.5時間と賦活時間が長くなるに従って、そのピークは若干ではあるが大きくなる傾向が示された。また、市販活性炭のピークは0.7nmであり、5.0時間と5.5時間のピーク位置と一致した。図2に微分メソ孔分布に及ぼす賦活時間の影響を示す。いずれの賦活時間においても、8.1nm付近の値が最も大きくなることが分かった。また、4.5時間以下の活性炭と5.0時間以上の活性炭はそれぞれ同様の曲線を示すことが分かった。一方、市販活性炭は2.4nm付近の値が最も高い値を示すことが分かった。

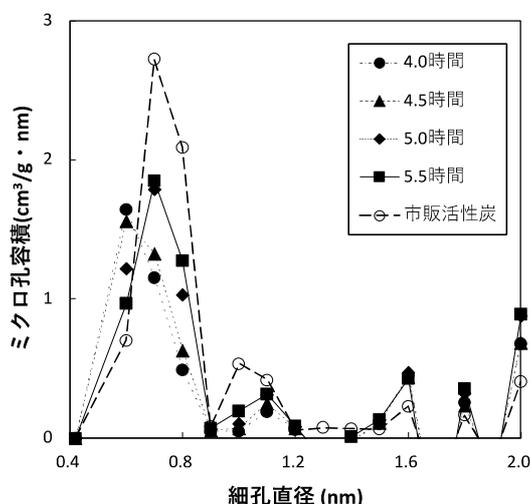


図1 ミクロ孔分布に及ぼす賦活時間の影響

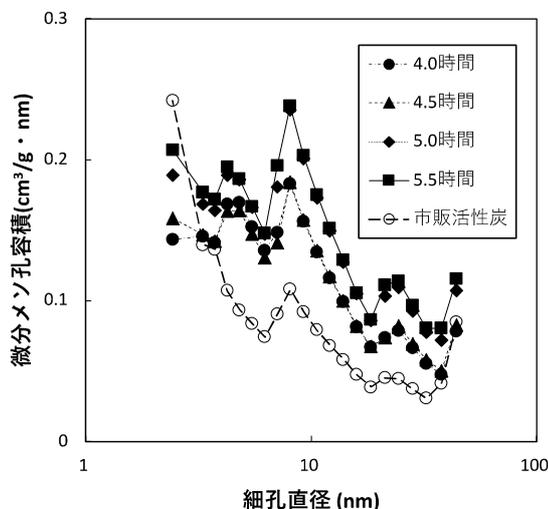


図2 微分メソ孔分布に及ぼす賦活時間の影響

##### (2)電極密度と電極単位質量あたりの静電容量

電極密度は賦活時間が長くなるに従って小さくなることが示された。既往の研究<sup>1)</sup>では、酸洗浄前のりんご剪定枝活性炭のかさ密度は賦活時間が長くなるに従って小さくなることが示されている。賦活時間が長いほど電極密度が小さくなったのは、かさ密度が小さくなったことと関係していると考えられる。電極密度が小さくなるほど静電容量は大きくなる傾向が見られ、5.0時間と5.5時間ではほぼ同等の値を示した。一方市販活性炭は、電極密度が最も小さく、電極単位質量あたりの静電容量は最も高い値を示した。廣瀬らの研究<sup>14)</sup>では市販活性炭のかさ密度は0.23g/cm<sup>3</sup>であり、りんご剪定枝活性炭の0.30~0.33 g/cm<sup>3</sup>より小さい。これより、賦活時間が長くなるに従ってかさ密度と電極密度は小さくなり、電極単位質量あたりの静電容量は大きくなると推察された。

##### (3)電極単位容積あたりの静電容量と内部抵抗

図3に4.0~5.5時間の賦活時間に対する電極単位容積あたりの静電容量の測定結果(平均値)を示す。電極単位容積当たりの静電容量は市販活性炭が最も高い値を示した。一方、りんご剪定枝活性炭においては4.0時間と5.5時間に比べて4.5時間と5.0時間が高く、最も高い市販活性炭の13.5F/cm<sup>3</sup>とほぼ同等の値を示した。また、りんご剪定枝活性炭それぞれの静電容量に関

して Tukey 法で多重比較検定を行った結果、4.0 時間と 4.5 時間、4.0 時間と 5.0 時間、4.5 時間と 5.5 時間 5.0 時間と 5.5 時間の間に有意な差 ( $P < 0.05$ ) が見られた。データ数を増やしてさらに検討する必要はあるが、静電容量を向上させるためには適切な賦活時間があることを示唆する結果になった。廣瀬らは市販活性炭を原料として細孔構造の異なる活性炭を用いて電気二重層キャパシタを試作し、キャパシタ性能を検討した<sup>15)</sup>。その結果、電極単位容積あたりの静電容量は高収率条件で高く、かつ 0.7~0.8nm 間のミクロ孔を多く有する活性炭が高い値を示した。図 1 より、賦活時間が長い 5.0 時間と 5.5 時間が市販活性炭と同じ 0.7nm にピークを持つことが示された。賦活時間が長い 5.0 時間と 5.5 時間の電極密度が小さくなることが示された。これより、相対的にミクロ孔が多く、電極密度が大きい 4.5 時間と 5.0 時間の電極単位容積あたりの静電容量は大きくなることが示された。しかし、市販活性炭の電極密度が最も小さいため、さらに検討する必要がある。

図 4 に 4.0~5.5 時間の賦活時間に対する内部抵抗の測定結果 (平均値) を示す。本研究で得られたりんご剪定枝活性炭の内部抵抗はいずれも市販活性炭よりも低い値を示し、りんご剪定枝活性炭においては 4.0 時間が最も高く、4.5~5.5 時間で小さくなった。また、りんご剪定枝活性炭それぞれの静電容量に関して Tukey 法で多重比較検定を行った結果 4.0 時間と 4.5~5.5 時間の間には有意な差 ( $P < 0.05$ ) があり、それ以外の賦活時間で有意な差は認められなかった。これより、賦活時間は 4.5 時間以上にすることが望ましいが、それ以上賦活時間を長くしても内部抵抗は変化がないことが示唆された。

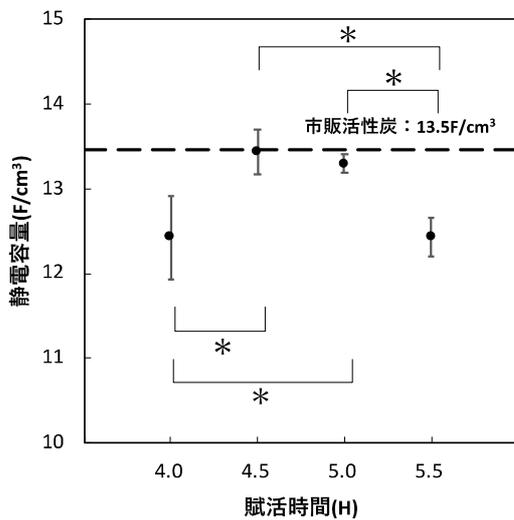


図 3 賦活時間に対する電極単位容積あたりの静電容量の測定結果  
注1) バーは標準偏差  
注2) \* : 有意差あり ( $P < 0.05$ )

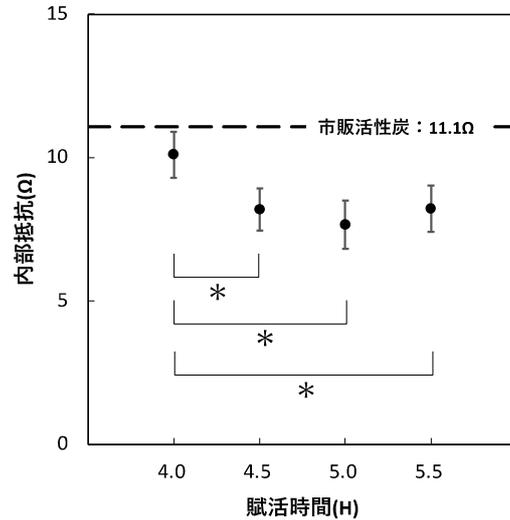


図 4 賦活時間に対する内部抵抗の測定結果  
注1) バーは標準偏差  
注2) \* : 有意差あり ( $P < 0.05$ )

#### (4)電気二重層キャパシタの耐久性

図 5 に耐久性試験時の電極単位容積あたりの静電容量と賦活時間の関係を示す。初期値と 1000 時間後の容量を比較すると、りんご剪定枝活性炭の中で最も性能の良かった 4.5 時間の容量低下率は 10%、市販活性炭は 6%だった。日本工業規格<sup>16)</sup>によると電気二重層キャパシタの定格静電容量許容差は -30%であり、いずれの活性炭も許容範囲内であるため、本研究にて作製したりんご剪定枝活性炭は規格内の性能を有することが示された。図 6 に耐久性試験時の内部抵抗と賦活時間の関係を示す。4.0 時間を除けば、市販活性炭に比べて内部抵抗は小さいか同等であることが示された。1000 時間経過後の内部抵抗については、4.5 時間と 5.0 時間は初期値と同様に市販品よりも低い値を示した。

本研究は、長時間使用に伴う電解液の分解等に起因する静電容量の低下や内部抵抗の上昇・悪化が課題となっている電気二重層キ

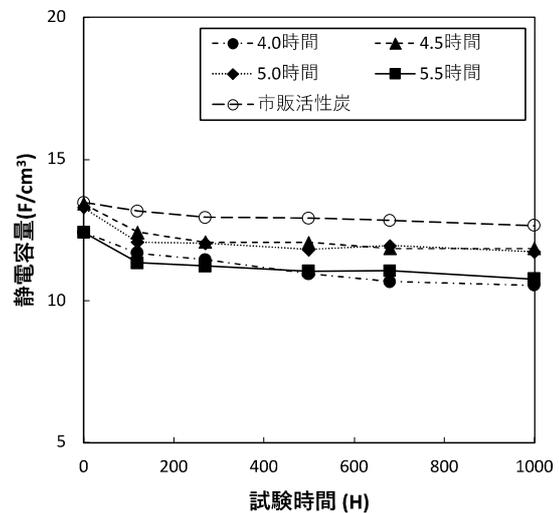


図 5 耐久性試験時の電極単位容積あたりの静電容量と賦活時間の関係

キャパシタの耐久性向上に関するものであり、上記の通り活性炭の細孔物性とキャパシタ性能を評価することで、耐久性と関連していると推測されるミクロ孔やメソ孔範囲を見出すことができた。

<引用文献>

1) 石川俊朱他：イオン液体を電解液とした電気二重層キャパシタの充放電特性の温度依存性，平成 30 年度電気関係学会東北支部連合大会 講演論文集，2018，1G07，2) 奥俊雄他：太陽光発電出力変動補償用電力・水素複合エネルギー貯蔵システムの変動予測精度とシステム構成，平成 30 年度電気関係学会東北支部連合大会 講演論文集，2018，2B10，3) 高橋博文他：電極バインダー添加量の異なる電気二重層キャパシタの充放電特性，平成 30 年度電気関係学会東北支部連合大会 講演論文集，2018，1G08，4) 高橋博文他：高電圧印可時の電気二重層キャパシタの比静電容量，平成 29 年度電気関係学会東北支部連合大会 講演論文集，2017，1C07，5) 金龍中，Krientkamol Tantrankarn：キャパシタの性能と細孔構造，炭素，Vol. 221，2006，pp.31-39，6) 末永寛他：電気二重層キャパシタセルの劣化因子の検討，平成 23 年度電気関係学会九州支部連合大会 講演論文集，2013，06-1P-02，7) 廣瀬孝，山口敦，永原一志，波間拓郎，岩野直人，岡山透：りんご剪定枝を原料とした活性炭を用いた電気二重層キャパシタに関する研究，木材学会誌，Vol.65，No. 3，2019，pp.158-165，8) 廣瀬孝，芝田遼，東真央，石川璃久，柴田涼，山岸将也：異なる回数で酸洗浄したりんご剪定枝活性炭の物性，弘前大学教育学部紀要論文集，No.127，2022，pp.109-112，9) JISK1474：活性炭試験方法，日本工業規格，2014，1 0) JISC5160-1：電子機器用固定電気二重層キャパシタ-第 1 部，品目別通則，日本工業規格 2018，1 1) 芝田遼，廣瀬孝：洗浄回数異なるりんご剪定枝活性炭を用いた電気二重層キャパシタに関する研究，弘前大学教育学部紀要論文集，No.129，2023pp.57-60，1 2) 廣瀬孝，菅原哲，園木和典，松崎正敏，張樹槐：りんご剪定枝活性炭の物性に与える賦活時間の影響，日本産業技術教育学会誌，Vol.64，No.1，2022pp.75-82，1 3) 菊池圭祐：脱灰処理による竹活性炭の細孔構造変化と電気二重層キャパシタ特製の向上，木質炭化学会誌，Vol.17，No.1，2020，pp.27-33，1 4) 吉田弘之：多孔質吸着剤ハンドブック，初版，フジテックノシステム，2005，pp.9-10，1 5) 廣瀬孝，波間拓郎，山口敦，永原一志，岩野直人：異なる細孔物性の活性炭を用いた電気二重層キャパシタに関する研究，日本素材物性学会誌，Vol.31，No.1/2，2020，pp.16-21，1 6) JISC5160-2：電子機器用固定電気二重層キャパシタ第 2 部，品目別通則-パワー用電気二重層コンデンサ，日本工業規格，2018

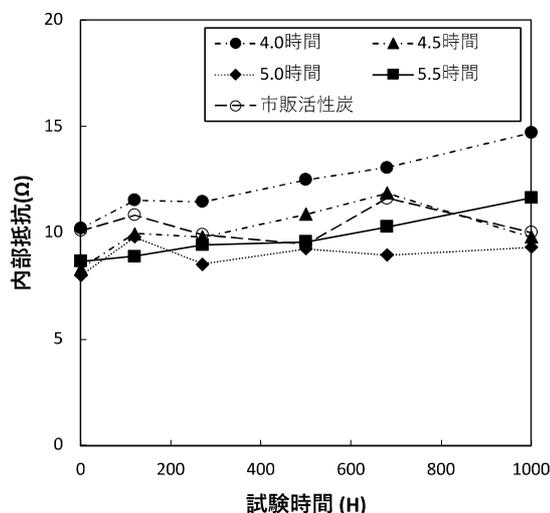


図 6 耐久性試験時の内部抵抗と賦活時間の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2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 1件）

1. 著者名 芝田 遼, 廣瀬 孝	4. 巻 129
2. 論文標題 洗浄回数異なるりんご剪定枝活性炭を用いた電気二重層キャパシタに関する研究	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 弘前大学教育学部紀要	6. 最初と最後の頁 57-60
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 -

1. 著者名 廣瀬 孝, 芝田 遼, 東 眞央, 石川璃久, 柴田 涼, 山岸将也	4. 巻 127
2. 論文標題 異なる回数で酸洗浄したりんご剪定枝活性炭の物性	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 弘前大学教育学部紀要	6. 最初と最後の頁 109-112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11501/1728038	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 芝田 遼, 柴田 涼, 廣瀬 孝
2. 発表標題 りんご剪定枝活性炭を用いた電気二重層キャパシタに関する研究 -洗浄回数の異なる活性炭電極について-
3. 学会等名 第40回日本産業技術教育学会東北支部大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 廣瀬 孝, 芝田 遼, 東 眞央, 石川璃久, 柴田 涼, 山岸将也, 松崎正敏
2. 発表標題 酸洗浄回数異なるりんご剪定枝活性炭の物性
3. 学会等名 第39回日本産業技術教育学会東北支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 廣瀬 孝
2. 発表標題 収率の異なるりんご剪定枝活性炭の細孔分布に関する研究
3. 学会等名 第72回日本木材学会大会
4. 発表年 2022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