

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686035

研究課題名(和文)電気二重層キャパシタ電極用もみ殻由来高密度マイクロ・メソポーラス活性炭の開発

研究課題名(英文)Development of dense micro- and mesoporous activated carbon, derived from rice husk, for electrode of electrical double-layer capacitor

研究代表者

熊谷 誠治(KUMAGAI, Seiji)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00363739

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,700,000円

研究成果の概要(和文)：もみ殻中に天然にナノレベルで分散するシリカを溶脱し，糖を添加剤として利用することで，電気二重層キャパシタの電極に適したマイクロ・メソポーラス活性炭を開発した。電解液として有機系電解液およびイオン液体を用いた場合，開発したもみ殻由来活性炭は，市販の樹脂由来活性炭より優れた蓄電性能を示した。インピーダンス分析を行うことで，活性炭の細孔構造とその容量抵抗特性との相関が明確になった。

研究成果の概要(英文)：Micro- and mesoporous activated carbon, which was intended for the electrode use of electrical double-layer capacitor, was developed. This activated carbon was prepared from rice husk, by leaching nano-size silica from carbonized rice husk to develop mesoporosity and by adding sugar to develop microporosity. When non-aqueous electrolyte or ionic liquid was used, the activated carbon displayed superior electricity-storage performance rather than commercial resin-derived activated carbon. Electrical impedance spectroscopy clarified a relationship between the porous structure and capacitive-resistive property of the rice husk-derived activated carbon.

研究分野：電気電子工学

キーワード：電気二重層キャパシタ 活性炭 電極 蓄電 もみ殻 電解液 多孔体

### 1. 研究開始当初の背景

電気二重層キャパシタ(Electrical Double Layer Capacitor, 以下 EDLC)は、急峻な電流の入出力が要求される電気自動車やハイブリッド自動車に、利用されつつある。EDLCの蓄電機構は、電極表面での電解質イオンの物理吸脱着に基づく。そのため、より大きな蓄電量  $E$  (J)を得るには、 $E = (1/2) \cdot CV^2$  の式から、大きな静電容量  $C$  と高い耐電圧  $V$  が要求される。現在、活性炭が EDLC の電極として広く用いられており、産業界から EDLC 用活性炭の特性改善と低価格化が強く要請されている。

静電容量  $C$  は電極表面積と電解質イオンの電極表面へのアクセス性に依存し、耐電圧  $V$  は電解液の溶媒と電解質の種類と濃度、不純物の含有量などに依存する。EDLC 用電解液の主流である有機系電解液は、高い耐電圧が得られるものの、粘性が高い。粘性の高い有機系電解液において、優れた充放電特性が得られる活性炭の探索が活発に行われている。

幅が 2 nm 以下で表面積の増加に寄与するマイクロ孔と、電解質に電極表面へのアクセス性を付与するメソ孔を複合化した活性炭が、優れた充放電特性を示す EDLC 電極材として期待されている。

メソ孔はその幅が 2~50 nm の細孔で、それが主として発達したメソポーラス活性炭は、既存技術の塩化亜鉛賦活法で製造することができる。しかし、電解質イオンの電極表面へのアクセス性が高まる反面、電極自体の表面積が小さく、密度が低い。MgO やゼオライトを鋳型として利用して、マイクロ・メソポーラス活性炭を製造する研究が行われている。高度に制御された細孔構造は実現されるが、炭素と MgO やゼオライトの複合体に至るまでの複雑な製造工程、MgO やゼオライトの強酸による除去工程、さらには既存活性炭製造設備への低い適合性に起因して、現実的な製造コストにならない。

研究代表者は、灯油中の残留硫黄化合物の除去など、有機溶媒中の微量不純物の吸着に適したマイクロ・メソポーラス活性炭をこれまで開発してきた。もみ殻に糖を粘結剤として利用することで、任意成形性と高い密度を有するもみ殻活性炭を製造することに成功した。また、600~850 の範囲で炭化したもみ殻からシリカを溶脱させ、それを賦活して得られる活性炭は、マイクロ孔とメソ孔が共存し、有機系電解液を用いる EDLC の電極として有望である。糖は粘結剤として活性炭の高密度化に寄与する他に、マイクロ孔を発達させる機能を有する。

高密度かつマイクロ孔とメソ孔の容積比率を制御できる活性炭を、安価なもみ殻と糖から製造することが可能である。従って、もみ殻由来のマイクロ・メソポーラス活性炭の EDLC 電極として適用性の調査は、産業上また学術的にも意義があると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、大きな静電容量、低い内部抵抗、優れたサイクル特性(繰り返し充放電に対する安定性)、レート特性(大電流対応性)、小さな周囲温度依存性など、優れた充放電特性を有しつつ、安価な電気二重層キャパシタ(EDLC)の電極材として、もみ殻由来する高密度なマイクロ・メソポーラス活性炭を開発することである。もみ殻中に天然にナノレベルで分散するシリカを溶脱し、糖を添加剤として利用することで、高密度なマイクロ・メソポーラス活性炭を製造する。そして、市販の樹脂ベースの高性能電極用活性炭より優れた充放電特性を、低い製造コストで実現する。また、計測された充放電特性の発現機構、さらに過電圧や高温等による EDLC の劣化機構を解明し、EDLC の技術革新に貢献できる基礎知見を得る。

### 3. 研究の方法

#### (1) もみ殻由来活性炭の製造技術の開発

水を加えた糖を煮沸してシロップを製造し、もみ殻炭と混合することで、液相で糖を供給する。もみ殻中のシリカはシラノール基(Si-OH)を多数含み、やや強い塩基性水溶液で溶脱できる。本研究では、もみ殻炭を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬することで除去する。シリカが除去されたもみ殻炭にシロップを粘結剤として添加し、圧縮成形することで、高密度化を促進する。賦活は二酸化炭素ガスを用いたガス賦活とする。シロップの混合および圧縮の有無、さらに賦活条件を変化させて、細孔構造など材料物性の異なる活性炭を、EDLC 用電極試料として種々製造する。

#### (2) EDLC セルの組み立て

導電助剤と成形剤を用いて、粉碎・微粉化した活性炭試料から薄いディスク状 EDLC 電極を製造する。セパレータを同一の電極 2 枚(正負極)で挟み、セル内に電解液とともに封入する。電解液については、現在主流であるプロピレンカーボネートを溶媒とするトリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート(TEMA・BF<sub>4</sub>/PC)の他、新開発のアゾニアスピロノナン・テトラフルオロボレート(SBP・BF<sub>4</sub>/PC)を利用する。さらに、最近急速に発展しているイオン液体も利用する。イオン液体として 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム・テトラフルオロボレート(EMIm・BF<sub>4</sub>)を用いる。

イオン液体を用いることで、従来の有機系電解液と比べて高い耐電圧と高い導電率を実現できることがある。その上、有機系溶媒も必要とせず、引火性がないため、次世代 EDLC 電解液として期待される。イオン液体のイオンサイズは既存電解質より大きい上、その粘度も高く、既存活性炭への適応性は低い。しかし、マイクロ孔とメソ孔が複合化されたもみ殻由来活性炭への適合性は高いと予測

され、優れた充放電特性が発現すると期待される。

### (3) もみ殻由来活性炭の EDLC 充放電特性の解明

標準的な試験条件の他に、電解液の耐電圧付近など、厳しい条件での充放電試験をもみ殻活性炭に対して行い、その形態的および化学的变化を分析する。さらに、異なる充放電電流密度や充放電サイクル数、動作電圧の条件のもとでの、もみ殻活性炭の静電容量および内部抵抗を求める。電解液の粘度や電解質の分子サイズ、さらにはもみ殻活性炭の細孔サイズおよび表面官能基など種々の材料条件が、どのようにもみ殻活性炭の静電容量と内部抵抗に影響を及ぼすかについて検討する。

異なる試験条件ごとにもみ殻活性炭に対してインピーダンス分析も実施する。もみ殻活性炭の電気的等価回路モデルを構築した上で、インピーダンス分析結果をもとにしたフィッティングシミュレーションを行い、その等価回路上の各素子の特性値を求める。そして、その特性値をもとにして、もみ殻活性炭の EDLC 充放電機構およびその劣化機構の解明を目指す。

### 4. 研究成果

図1にもみ殻由来マイクロ・メソポーラス活性炭の製造工程の概略図を示す。水を加えた糖を煮沸してシロップを製造し、予備炭化したもみ殻と混合することで、液相で糖を供給した。その混合物をさらに本炭化して得たもみ殻炭を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬することで、もみ殻に天然に含有されるシリカを除去した。その後、炭酸ガス等で賦活を行うことでもみ殻由来のマイクロ・メソポーラス活性炭を製造した。もみ殻炭にシロップを粘結剤として添加し、圧縮成形することで、活性炭の高密度化を狙ったが、顕著な効果は得られなかった。しかし、賦活工程を工夫することで、十分な密度は確保できた。糖の添加量や賦活工程を変化させることで、もみ殻由来活性炭のマイクロ・メソポーラス構造を制御することが可能となった。すなわち、優れた充放電特性を示しうるバイオマス由来

活性炭を新規に製造することに成功した。

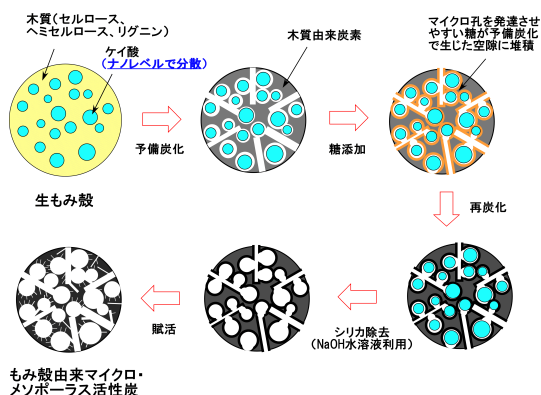


図1. もみ殻由来マイクロ・メソポーラス活性炭の製造工程の概略図

導電助剤にアセチレンブラック、成形剤にポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を用いて活性炭をシート状に成形し、それを円形に打ち抜くことで、EDLC 電極を製造した。そして、上述の3種類の有機系電解液を用いて、EDLC 電極の充放電特性とインピーダンス特性を評価した。

セル電圧範囲が 0~2.5 V の標準的な試験条件において、細孔構造を変化させた複数のもみ殻由来活性炭は、それらのメソ孔比率が高くなるに従い、イオン液体である EMIm・BF<sub>4</sub> を用いることで高い比静電容量を示した。一方、マイクロ孔比率が高くなるに従い、また電流密度が大きくなるに従い、PC 溶媒系の電解液を用いることで高い比静電容量が得られることが分かった。

マイクロ孔とメソ孔比率を同程度にしたもみ殻由来活性炭は、ほぼ全ての試験条件において、比較用市販樹脂由来活性炭より優れた特性を示した。表1にマイクロ孔とメソ孔比率を同程度にしたもみ殻由来活性炭と市販樹脂由来活性炭の比静電容量を示す。特に、もみ殻由来活性炭の SBP・BF<sub>4</sub>/PC 電解液への適合性が高く、高い蓄電性能が得られた。

もみ殻由来活性炭および市販樹脂由来活性炭に対して、標準的な試験条件の他に、電解液の耐電圧を超える厳しい条件 0~3.0 V での充放電試験を行った。標準的な条件で優

表1. もみ殻由来活性炭と市販樹脂由来活性炭の比静電容量

電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.1			10		
	1 M TEMA・BF <sub>4</sub> /PC	1.5 M SBP・BF <sub>4</sub> /PC	EMIm・BF <sub>4</sub>	1 M TEMA・BF <sub>4</sub> /PC	1.5 M SBP・BF <sub>4</sub> /PC	EMIm・BF <sub>4</sub>
もみ殻由来 活性炭	26.9	27.3	28.3	19.9	22.1	20.1
市販樹脂 由来活性炭	25.1	25.5	27.3	19.9	16.0	19.3

単位: F/g-活性炭 (フルセル値), セル電圧 0~2.5 V の範囲で充放電

もみ殻由来活性炭 BET 比表面積: 1357 m<sup>2</sup>/g, 全細孔容積: 0.99 cm<sup>3</sup>/g

市販樹脂由来活性炭 BET 比表面積: 1454 m<sup>2</sup>/g, 全細孔容積: 0.73 cm<sup>3</sup>/g

れた特性を示したマイクロ孔とメソ孔比率を同程度にしたもみ殻活性炭と市販樹脂由来活性炭を使用した。その結果、広範な電流密度領域において、市販樹脂由来活性炭より高い比静電容量がもみ殻由来活性炭に現れた。また、厳しい条件においても、もみ殻由来活性炭は特に電解液 1.5 M SBP・BF<sub>4</sub>/PC との適合性が高かった。

さらに、標準的な条件および厳しい条件において、EDLC セルに対してインピーダンス分析を行った。そして、活性炭の電氣的等価回路上の各素子の特性値を求め、その特性値をもとにして、活性炭の充放電特性およびその劣化様相について検討した。その結果、セル電圧を増加させると、ヘルムホルツ層に起因する容量は増加し、吸着に起因する容量は低下することが、もみ殻活性炭および市販活性炭共通に見られた。イオンの拡散に関するインピーダンスについては、両者に顕著な差が現れ、電解液中のバルクから拡散層におけるイオン移動に、活性炭の細孔構造が大きく影響することが示された。

一方、厳しい条件であるセル電圧 0~3.0 V での充放電において、顕著な静電容量の低下や内部抵抗の増加などの劣化現象が、両活性炭に見られず、本研究では明確な劣化現象を生み出せなかった。今後、よりセル電圧を高めることで、劣化を加速させ、その劣化機構の解明を試みる。

本研究では、もみ殻に天然に含有されるシリカをメソ孔の鑄型として利用し、マイクロ孔を発達させる糖類をもみ殻中に液相分散させることにより、ありふれた植物資源から新規炭素系ナノ構造を創出できた。そのナノ構造を有するもみ殻由来活性炭は低コストでの製造が可能であることから、電気自動車やハイブリッド自動車に使用される次世代高性能蓄電デバイスの開発という社会的要請に十分に答えることができる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

### 〔雑誌論文〕(計 4 件)

Seiji Kumagai, Yosuke Fujii, Masashi Sato, Role of Porous Structure in Activated Carbon Electrode on the Capacitance of Electric Double Layer Capacitor, Proceedings of The International Conference on Electrical Engineering 2012 Proceedings (CD-ROM), 査読無, P-FS2-14, 2012, 4 ページ

Seiji Kumagai, Masashi Sato, Daisuke Tashima, Electrical Double-layer Capacitance of Micro- and Mesoporous Activated Carbon Prepared from Rice Husk and Beet Sugar, Electrochimica

Acta, 査読有, Vol. 114, 2013, pp. 617-626.

DOI: 10.1016/j.electacta.2013.10.060

Daisuke Tashima, Yoshihiro Hamasuna, Daisuke Mishima, Seiji Kumagai, John D. W. Madden, Microporous Activated Carbons from Used Coffee Grounds for Application to Electric Double-layer Capacitors, IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering, 査読有, 2014, Vol. 9, No. 4, pp. 343-350.

DOI: 10.1002/tec.21978

Seiji Kumagai, Koji Mukaiyachi, Masashi Sato, Nobuhito Kamikuri, Daisuke Tashima, Roles of Pore Structure and Type of Electrolyte on the Capacitive Performance of Activated Carbons Used in Electrical Double-layer Capacitors, Proceedings of 2014 International Symposium on Electrical Insulating Materials (CD-ROM), 査読有, 2014, pp. 511-514. DOI: 10.1109/ISEIM.2014.6870831

### 〔学会発表〕(計 12 件)

三浦佑介, 熊谷誠治, 佐藤正志, もみ殻由来する電気二重層キャパシタ用電極材料の特性評価, 平成 24 年度電気関係学会東北支部連合大会, 2012 年 8 月 31 日, 秋田県立大学(秋田県・由利本荘市)

三浦佑介, 熊谷誠治, 佐藤正志, 水系および有機系電解液における電気二重層キャパシタ用電極材料の静電容量, 平成 24 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 2012 年 9 月 20 日, 秋田大学(秋田県・秋田市)

熊谷誠治, 三浦佑介, 佐藤正志, 三島大輔, 浜砂喜裕, 田島大輔, もみ殻由来活性炭の電気二重層キャパシタ特性, 第 39 回炭素材料学会年会 2012 年 11 月 28 日, 長野市生涯学習センター(長野県・長野市)

熊谷誠治, 三浦佑介, 佐藤正志, 三島大輔, 浜砂喜裕, 田島大輔, もみ殻由来マイクロ・メソポーラス活性炭の電気化学特性, 平成 25 年電気学会全国大会, 2013 年 3 月 22 日, 名古屋大学(愛知県・名古屋市)

Seiji Kumagai, Yusuke Miura, Masashi Sato, Nobuhito Kamikuri, Yoshihiro Hamasuna, Daisuke Tashima, Materials

Properties and Electrochemical Performance of Micro- and Mesoporous Activated Carbon Produced from Agricultural Waste of Rice Husk, 17th International Symposium on Intercalation Compounds, 2013年5月13日, 仙台国際センター(宮城県・仙台市)

熊谷誠治, もみ殻に由来するカーボン系機能性材料の開発, 第14回エコカーボン研究会, 2013年8月29日, 福島大学(福島県・福島市).

三浦佑介, 熊谷誠治, 佐藤正志, 浜砂喜裕, 上栗伸仁, 田島大輔, 電気二重層キャパシタ用電極材料の細孔特性と静電容量の関係, 平成25年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 2013年9月12日, 横浜国立大学(神奈川県・横浜市)

向谷地晃司, 熊谷誠治, 佐藤正志, 電気二重層キャパシタのインピーダンス特性, 日本素材物性学会平成26年度(第24回)年会, 2014年6月26日, 秋田ビューホテル(秋田県・秋田市)

向谷地晃司, 飛沢佳亮, 石川智也, 熊谷誠治, 佐藤正志, 電気二重層キャパシタにおける電極活性炭の塗工厚と比容量の関係, 平成26年度電気関係学会東北支部連合大会, 2014年8月21日, 山形大学工学部(山形県・米沢市)

熊谷誠治, 田島大輔, 異なる種類の有機系電解液におけるもみ殻由来活性炭のキャパシタ特性, 第41回炭素材料学会年会, 2014年12月8日, 大野城まどかぴあ(福岡県・大野城市)

熊谷誠治, 澤直樹, 石川智也, 佐藤正志, 田島大輔「もみ殻活性炭のリチウムイオンキャパシタ正極としての性能, 平成27年電気学会全国大会, 2015年3月26日, 東京都市大学世田谷キャンパス(東京都・世田谷区)

向谷地晃司, 熊谷誠治, 佐藤正志, 田島大輔, もみ殻活性炭を用いた電気二重層キャパシタのインピーダンス分析, 平成27年電気学会全国大会, 2015年3月26日, 東京都市大学世田谷キャンパス(東京都・世田谷区)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称: 電気化学キャパシタ  
発明者: 熊谷誠治  
権利者: 国立大学法人秋田大学  
種類: 特許  
番号: 特許願 2013 - 037085号  
出願年月日: 平成25年2月27日  
国内外の別: 国内

取得状況(計 0件)

〔その他〕  
ホームページ等  
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊谷 誠治 (KUMAGAI, Seiji)  
秋田大学・大学院工学資源学研究所・准教授  
研究者番号: 00363739

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし