

# ニードルコークス由来電界賦活炭の性質

三谷 諭\*1、李 相益\*2、齋藤公児\*3、光来要三\*1†、<sup>a</sup>持田 勲\*1

(平成19年7月30日 受理)

Properties of electric field activated carbon derived from needle coke

Satoshi MITANI, Sang-Ick LEE, Koji SAITO, Yozo KORAI, and Isao MOCHIDA

†E-mail of corresponding author: [korai@ asem.kyushu-u.ac.jp](mailto:korai@ asem.kyushu-u.ac.jp)

Electric double layer capacitor(EDLC) is expected to be various emerge storage applications. High performance activated carbon for EDLC needs high surface area with optimized pore diameter. KOH activation is one of the effective methods for preparation of activated coke for EDLC, However, KOH activation is argued to carry many problems from views of cost and safety. More moderate activation is wanted against graphitizable carbon to be activated. The electrodes of particular carbons showed higher capacitance when it charged at higher voltage(2.5~3.7V), it was reported as electric field activation. In this study, activation of carbon higher charging voltage was examined to prepare higher performance electrode. Although the surface area of the coke  $K_2CO_3$  activated at  $900^\circ C$  was as small as  $20\text{ m}^2/\text{g}$ , the activated coke achieved capacitances per weight and volume of 27 F/g and 29 F/ml, respectively, in the two-electrode system, by charging at 3.7 V. The graphitic and pore structures of the coke before and after the electric field activation were analyzed by XRD and  $^{129}\text{Xe}$ -NMR. The model of structural changes by electric field activated coke.

**Key words:** *Electric double layer capacitor, KOH activation, Electric field activation*

## 1. 緒 言

電気二重層キャパシタ (EDLC) はさまざまな用途で期待されており、とりわけ、ハイブリットカー、燃料電池搭載車への需要の拡大が期待されている[1]。EDLC 電極用の活性炭の製造には、さまざまな炭素材料、賦活方法が研究されている。高容量化の鍵は、高表面積化と最適な細孔の導入であるとされている。著者らは、Needle Coke を KOH 賦活することにより、表面積  $2500\text{m}^2/\text{g}$ 、重量あたりの静電容量  $42\text{F/g}$  を達成することができた[2]。しかし、体積当りの静電容量は  $16\text{F/ml}$  と小さかった。静電容量に関与しない細孔がかなりの部分を占めており、電極密度が低下したことを示唆している[2]。電極密度の低下を制御し、最適な細孔を導入する賦活方法が期待される。最近、注目され

ている活性炭の製造法に、低表面積の炭素を用いた電界賦活がある[3~5]。低表面積の活性炭を高電圧で充電すると表面積が低いにもかかわらず高容量が発現する現象である。電界賦活についてはその発現機構、活性炭の構造変化等、不明な部分が多い。本研究では、電界賦活炭の構造解析、その発現機構、および電界賦活により高容量を発現する炭素材料の製造を目的とした。

## 2. 実験

### 2.1 $K_2CO_3$ 及び KOH 賦活

ステンレス製の反応管内にニッケルパンを設置し、Needle Coke 1g、試薬( $K_2CO_3$ または KOH) 4g を Ar 雰囲気下、 $K_2CO_3$  賦活は  $900^\circ C, 2\text{h}$ 、KOH 賦活では  $800^\circ C, 2\text{h}$  で行った。

\*1 先端物質化学研究所

\*2 GS Caltex Corporation

\*3 新日本製鐵 (株) 先端技術研究所

## 2.2 静電容量の測定

Coke, KB(ケッチンブラック)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)を 8:1:1 になるよう混合し電極を作成した。KB は導電補助材、PTFE はバインダーとして使用した。静電容量の測定はコインセル型の二極電極を用い、有機系電解液  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  (1M) /PC (テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート/プロピレンカーボネート) の条件下で測定した。静電容量は放電曲線から最大電圧 (2.7、3.7V) の 80%、40%の傾きから求めた[6]。以下に計算式を示す。

$$C = \frac{I \times (T_2 - T_1)}{(V_1 - V_2)(X)}$$

I ; 電流、T ; 時間、V ; 電圧、X ; 2 極分の電極の重さ (g)、及び電極の体積(ml)

## 2.3 サイクリックボルタンメトリー (CV)

電界賦活の挙動を CV を用いて解析を行った。電極は KB(ケッチンブラック)の影響を取り除くために、Coke と PTFE を 9:1 で作成し、走査範囲が狭い場合(a);  $-0.8\text{V} \sim 0.4\text{V}$  (自然電位  $\rightarrow -0.8\text{V} \rightarrow 0.4\text{V}$ )、(b) 走査範囲を広げた場合  $-1.7\text{V} \sim 1.3\text{V}$  (自然電位  $\rightarrow -1.7\text{V} \rightarrow 1.3\text{V}$ )

## 2.4 構造の解析 (SEM, XRD, $^{129}\text{Xe}$ -NMR)

電界賦活後の細孔径を測定するために  $^{129}\text{Xe}$ -NMR を用いた。 $^{129}\text{Xe}$ -NMR の詳細な原理、測定条件は文献に記述している[5]。測定は Needle Coke を  $\text{K}_2\text{CO}_3$  賦活した活性炭を 3.7V まで充電し、充電前の電極、充電前後の正極、負極の  $^{129}\text{Xe}$ -NMR を測定した。充放電前後の構造は XRD の d(002)プロファイルより解析した。解析を行った電極の状態は含浸状態、充電 (正極、負極)、放電 (正極、負極) の 5 種類について解析を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 静電容量

Table1 に  $\text{K}_2\text{CO}_3$  賦活及び KOH 賦活の静電容量、表面積、静電容量の結果を示す。 $\text{K}_2\text{CO}_3$  賦活の場合、表面積は  $20\text{m}^2/\text{g}$  で KOH 賦活炭の表面積  $2500\text{m}^2/\text{g}$  に比べると著しく小さい値となった。しかし、2.7V の充電では  $19\text{F}/\text{g}$  および  $19\text{F}/\text{ml}$ 、さらに 3.7V まで充電すると静電容量はそれぞれ  $27\text{F}/\text{g}$ 、 $29\text{F}/\text{ml}$  と体積あたりの静電容量が大きい値が得られた。一方、KOH 賦活炭では 2.7V の充電で  $42\text{F}/\text{g}$ 、 $16\text{F}/\text{ml}$ 、3.7V 充電では、それぞれ  $44\text{F}/\text{g}$ 、 $17\text{F}/\text{ml}$  と  $\text{K}_2\text{CO}_3$  賦活炭のように大きい体積あたりの容量は見られなかった。Fig.1 に KOH および  $\text{K}_2\text{CO}_3$  賦活炭の昇温脱離(TPD)の結果を示す。200°C 付近から 700°Cにかけて  $\text{H}_2\text{O}$ 、300°C付近から 750°Cにおいては  $\text{H}_2$  ピークが見られた。これは OH の脱水反応によって発生したものと考えられる。一方、KOH 賦活炭は  $\text{K}_2\text{CO}_3$  炭と比較した場合、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2$  の発生はわずかだが、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  が多く発生した。Fig.2 に Needle Coke、KOH 賦活炭、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  賦活炭の SEM 写真を示す。KOH 賦活炭は炭素層面に平行なクラックが多数認められ構造がかなり変化していることがわかるが、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  賦活炭は構造の変化が小さいと言える。Fig.3 に Needle Coke、KOH 賦活炭、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  賦活炭の X線プロファイルを示す。KOH 賦活炭は d002 のピークが殆どみられないが、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  賦活炭は d002 ピークが維持されていることからある程度の結晶構造が維持されていると言える。

Table 1 Capacitance and Surface area of KOH and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  activated coke.

Activation	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	2.7V		3.7V	
		F/g	F/ml	F/g	F/ml
$\text{K}_2\text{CO}_3$	20	19	19	27	29
KOH	2500	42	16	44	17

$\text{K}_2\text{CO}_3$  activation:  $900^\circ\text{C} \cdot 2\text{h}$  Coke/ $\text{K}_2\text{CO}_3=1/4$

KOH activation:  $800^\circ\text{C} \cdot 2\text{h}$  Coke/KOH=1/4

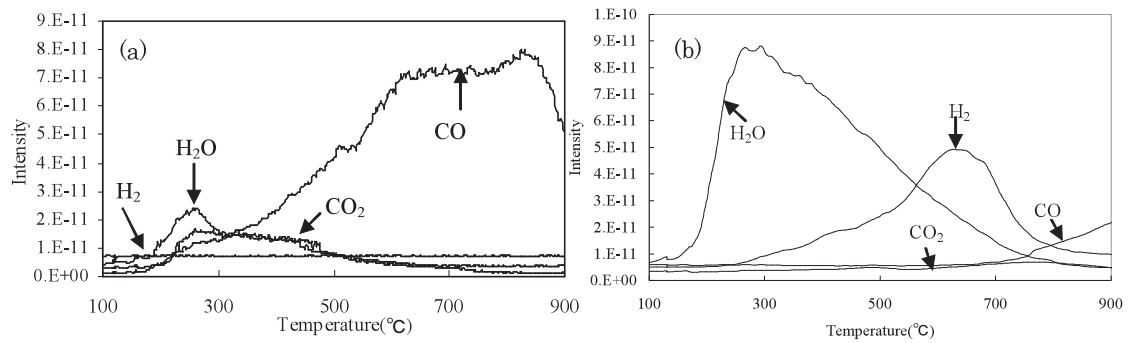


Fig. 1. TPD profiles of KOH-activated and  $K_2CO_3$ -activated cokes.

(a)KOH activated coke(b) $K_2CO_3$  activated coke

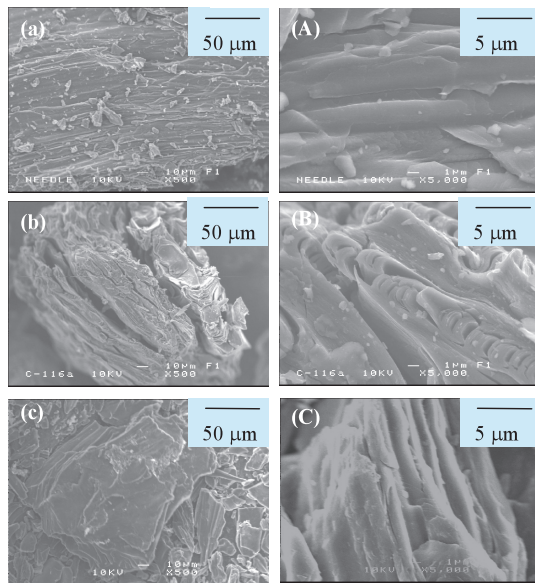


Fig. 2. SEM photographs of needle coke activated by KOH and  $K_2CO_3$ .

(a),(A); As-received coke(As), (b),(B); KOH activated coke, (c),(C);  $K_2CO_3$  activated coke.

### 3.2 電界賦活炭の挙動

Fig.4(a)に KOH と  $K_2CO_3$  賦活炭の 1 サイクル目の充電曲線を示す。KOH 賦活炭は電圧が時間に対してほぼ比例的に増加するが、 $K_2CO_3$  賦活炭は 2.5V 付近まで一旦電圧が急激に増加し、その後少しずつ電圧が増加した。Fig.4(b)に 10 サイクル目までのサイクル特性を示す。1 サイクル目の充電曲線は傾きが急な部分と緩やかな 2 つの状態をとったが、放電曲線は安定している。2 サイクル目以降の充放電曲線は時間に電圧の増加が比例している典型的な充電曲線を示していることがわかるこのような挙動は電界賦活として、岡村等によって報告されている[3~5]。電界賦活の特徴は表面

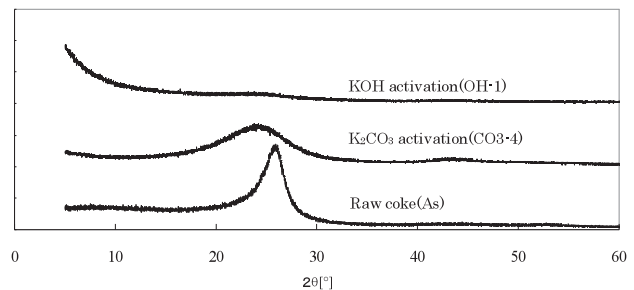


Fig. 3. XRD patterns of  $K_2CO_3$  and KOH activated needle coke.

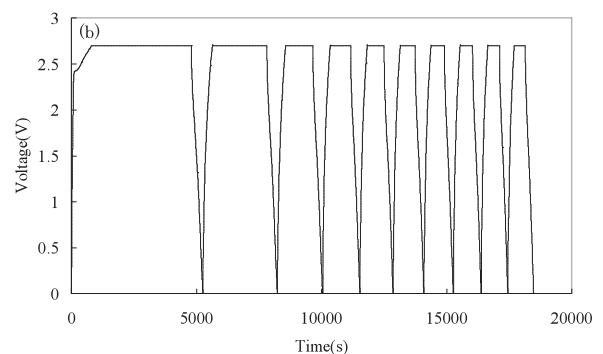
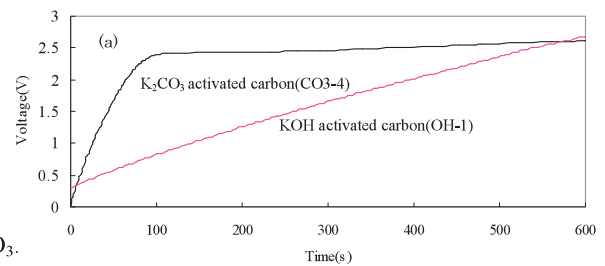


Fig. 4. Charge profiles of  $K_2CO_3$  activated and KOH activated needle cokes.

(a) First cycle:  $K_2CO_3$  and KOH (b) From one to ten cycle :  $K_2CO_3$

積が小さい非多孔性炭素を高電圧で充電することによって静電容量が発現し、2 サイクル目以降は安定な挙動を示すとされている。 $K_2CO_3$  賦活炭の特徴及び、静電

容量の発現から電界賦活が生じた条件と一致している。

Fig.5 にサイクリックボルタグラムを示す。走査範囲が狭い場合(a); $-1.2\sim 0.8\text{V}$ 、容量に起因する電流は見られなかった。次に走査範囲を広くした場合 (b); $-1.7\sim 1.3\text{V}$ 、自然電位から $-1.25\text{V}$  までは変化が見られなかったが、 $-1.25\text{V}$  から $-1.7\text{V}$  にかけて大きな反応が見られた。 $0.8\text{V}$  付近で $\text{H}_2\text{O}$  の分解と見られるピークを経て、2 サイクル、3 サイクルと安定なキャパシタの挙動を示した。

### 3.3 電界賦活後の炭素の構造

充放電したシート電極の表面積を測定したところ、シート状の充電前の表面積は  $6\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は  $0.015\text{cm}^3/\text{g}$ 、充放電後は、電界賦活後の正極の表面積は  $18\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は  $0.017\text{cm}^3/\text{g}$  であった。Xe-NMR で細孔の測定を試みた。

Fig.6 に種々のゼオライト及び炭素材料から得られた Xe のケミカルシフトに対する BET から得られた平均細孔径の関係を示す[7-9]。Fig.7 に電界賦活炭の Xe-NMR のプロファイルを示す。電界賦活前(1)のケミカルシフトは  $75.6\text{ppm}$  で、平均細孔径は  $1.21\text{nm}$  となり、電界賦活後の負極(2)は  $66.9\text{ppm}$  で  $1.47\text{nm}$ 、正極(3)は  $97.7\text{ppm}$  で  $1.05\text{nm}$  となった。負極は電界賦活前の細孔が広がり、一方、正極では新たな細孔が生成したと考えられる。溶媒とされたアニオン、カチオンの直径は  $0.48\text{nm}$ 、 $0.72\text{nm}$  であることから約2つ分のイオンの大きさの細孔が電界賦活によりできたと推定される。

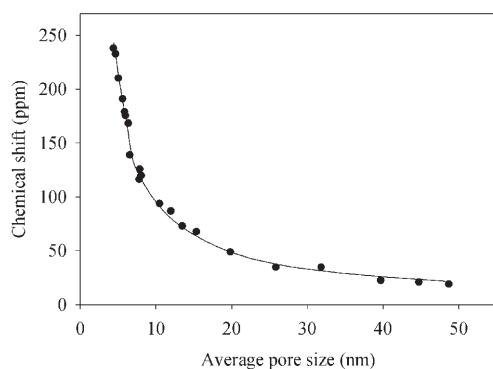


Fig. 6. Relationship between chemical shift in  $^{129}\text{Xe}$ -NMR and average pore size in a series of porous materials.

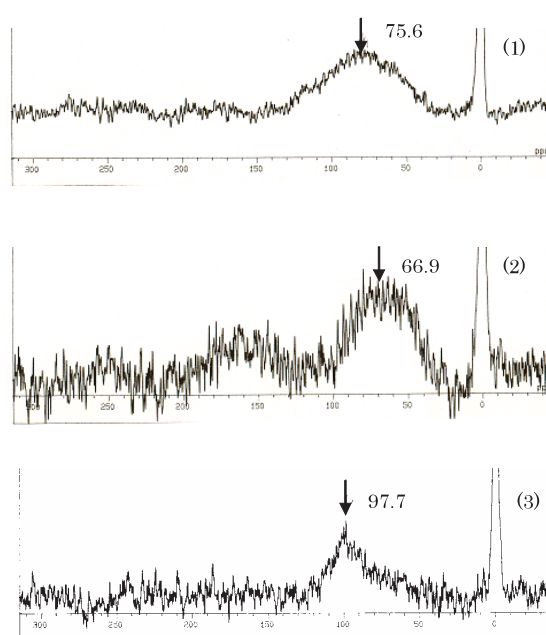


Fig. 7.  $^{129}\text{Xe}$ -NMR spectrum of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  activated coke before and after the charge and discharge of electrode with electric field activation (1)~(3).

Sample;CO3-4, (1)As-activated, (2)Anode after the charge and discharge, (3)Cathode after charged and discharge

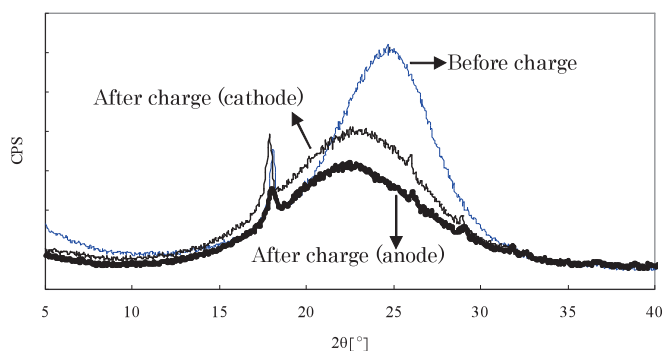


Fig. 8. XRD pattern of electrode after electric field activation.

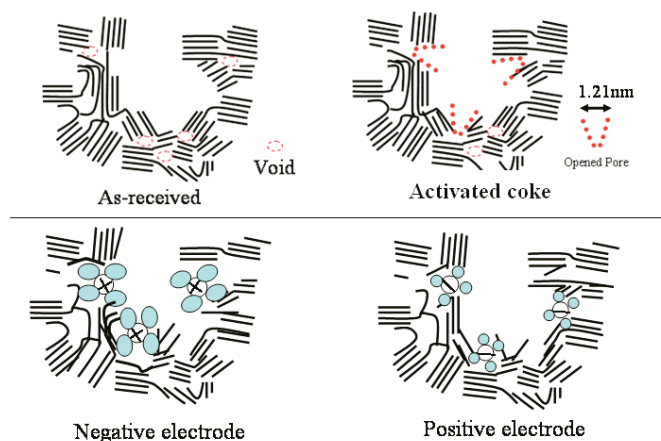


Fig. 9. The scheme images of the anode and cathode under charge. Sample;CO3-4

Fig.8 に充放電前後の XRD パターンを示す。正極に関しては、充放電時の d002 のピーク位置が電解液を含浸させた状態と変わらなかった。一方、負極では充電放電ともにピークが低角度側にシフトしているが、面間隔の広がりには僅かだと言える。ピークシフトが僅かなことから、面間隔の広がり大きさからは層間にイオンが挿入された完全なインターカレーションではないと推定される。

#### 4. 結 言

電気二重層キャパシター電極としての  $K_2CO_3$  賦活炭の性質をまとめると以下のような特徴が言える。

- (1)低電圧域では電界賦活は起きない。
- (2)一度、充放電を行うと安定な比較的安定なサイクルを示す。
- (3)賦活後ある程度の結晶性を有している。
- (4)電界賦活後の XRD パターンから、層間に電解液が挿入しているとはいえない。
- (5)電界賦活は正極、負極共に起こっているが、電界賦活後の XRD の結果から負極の構造変化が大きいと言える。

以上の結果から、Fig.9 に  $K_2CO_3$  賦活炭の高電圧充電のイメージ図を記す。(a)空隙が存在する黒鉛構造が未発達の炭素材料の賦活。(b) $K_2CO_3$  の賦活によって閉じていた空隙部分が開くことによって細孔が形成される。(c)(d)一定値以上( $K_2CO_3$  賦活炭の場合は 2.16V)の電圧下の充電過程において、賦活によって形成された細孔に溶媒和された電解質が貫入する。つまり、マイクロドメイン間レベルでの電解質によるインターカレーションが起こっているのではないかと推定している。今回の結果は、電界賦活炭の構造のみ解析であったが、電解質の吸着状態、電界賦活に有効な活性炭原料の選定などさらなる研究が必要である。

#### 参 考 文 献

- 1) 日経エレクトロニクス 7.19 28,29 (2004)
- 2) S. Mitani, S-I. Lee, S-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida. Journal of Power Sources 2004;133:298-301.

- 3) 岡村迪夫、電気二重層蓄電システム(2001) p 96 日刊工業新聞社、東京
- 4) 日経エレクトロニクス 12.6 132-139 (2004)
- 5) M. Takeuchi, T. Maruyama, K. Koike, A. Mogami, T. Oyama and H. Kobayashi. Electrochemistry 2001;69(6): 487-492.
- 6) Technical Standardization Committee on Passive Components, Test method of electric double layer capacitor, Electronic Industries Association of Japan, Japan, Tokyo;2000;p 2-3.
- 7) K. Saito, A. Kimura, H. Fujiwara, Magnetic Resonance Imaging. 2003;21:401-403.
- 8) 齋藤公児、まてりあ、43,206 (2004)
- 9) 金橋康二、齋藤公児、触媒 47, 47-53 (2005)