

活性炭構造と性能の相関を求める研究

西村修志*、岡田輝弘 クラレケミカル (株)

1. はじめに

キャパシタは出力特性、安全性、耐久性に優れることから近年注目を集めている。しかしながら、エネルギー密度が低いため、広範な実用化が遅れているのが現状である。

キャパシタは基本的に集電体である活性炭、電解液およびセパレータから構成されており、エネルギー密度改善のため産官学で研究開発が進められている。

難黒鉛化炭素材（ガラス状炭素：G-C）を原料とし、ガス賦活等により作成される従来の活性炭の場合、電解液の種類にもよるが、少なくとも1000 m²/g程度の比表面積が静電容量の発現に必要であった。最近になり易黒鉛化性炭素材（メソフェーズ構造を有する原料から調整された炭素：M-C）をアルカリ賦活した活性炭が開発され、従来活性炭の静電容量（特に体積当たりの容量）を大きく上回る性能が確認されている。これらの活性炭は従来活性炭では容量発現が見られない低比表面積、低細孔容積での性能発現が確認されており、通説であった比表面積との相関性を否定する結果が示されている。

こうした現象から静電容量の発現に対しては炭素構造、特に含有されている結晶の大きさや配列状態に起因しているのではないかと考えた。

しかしながら、活性炭原料となる炭素材は一般に熱履歴が低く、市販XRDで得られる回折強度は低く、その構造解析は困難で有り、多孔性を有する活性炭はさらに難しくなる。

本研究の目的は高輝度単色X線源を用い、賦活前後の構造解析を行い、賦活による構造変化に関する知見を求め、活性炭性能との因果関係の有無を検討することにある。

2. 回折強度曲線の比較 (市販XRD-Spring-8(BL19B2))

図1に市販XRDおよびBL19B2で測定した低熱履歴炭素の粉末X線回折パターンを示す。

BL19B2での測定は波長1 Å（約12 eV）、検出器：イメージングプレート、照射時間：5 min/回の条件で実施した。

市販XRDの測定条件は線源としてCuK α 線（単色化：モノクロメータ）を用い、40KV、30mA、スキャンスピード：1°/min、検出器：シンチレーションカウンタで測定した。市販XRDでは60°以降において明確なピークが得られないため測定範囲を10-60°とした。

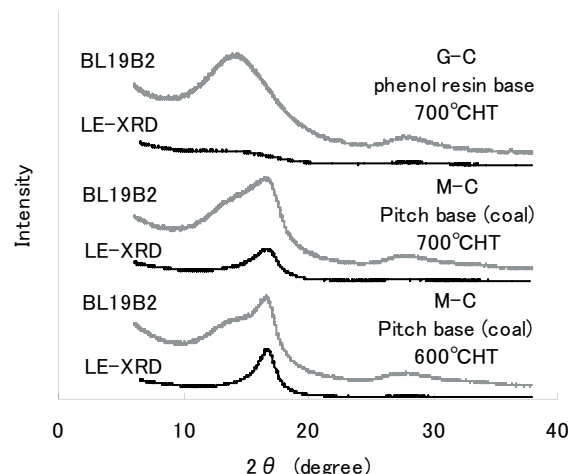


Fig.1 Diffraction profile(materials carbon)

*LE-XRD: Laboratory equipment-XRD (市販XRDを示す)

市販XRDで得られたX線回折パターンは比較のため、回折角をBL19B2で用いた波長1Å時での回折角に換算し、示している。

BL19B2で得られた回折線は市販XRDのそれと比べ、比較的明瞭なピークを示す。G-C系の炭素であるフェノール樹脂炭化物（700°C HT処理品）でさえ、(002)面を始め、(10X)、(11X)面のピークが観察される結果が得られた。また、石炭ピッチを原料とするM-C系炭素（600°C、700°C HT処理）の(002)面ではそのピークトップより低角側にショルダーが観測される。同ショルダーは市販XRDの回折線では得られず、低角側への裾引きのように見られる。一般にこうしたデータはスリット条件の選定ミスとして処理される場合が多い。しかしながら本結果から市販XRDで見られる(002)面の

低角側へのテールには炭素材の情報を含んでいる可能性が示唆される。また、600℃、700℃処理のデータを比較するとBL19B2の回折パターンでは処理温度の上昇に伴い、同ショルダーが高角側へシフトしているように見られるが、市販XRDの回折パターン半幅幅が広がるようなデータとなってしまふ。このことは市販XRDの測定では測定条件により低温領域での炭素結晶変化に対して誤った認識を持たせてしまう可能性があることを示唆している。また、活性炭原料を規定するため用いられるLc(002)の数値のあり方にも問題を提議することとなる。

3. 各種炭素材測定結果

図2に今回の試験で得たX線プロファイルの一部を示す。

測定対象は下記の炭素材を用いた。

ガラス状炭素：(椰子殻、石炭、フェノール樹脂)、
メソフェーズ含有炭素：(石油ピッチ、石炭ピッチ、合成ピッチ)

比較のため、比較的結晶性の高いニードルコークスもあわせて測定した。

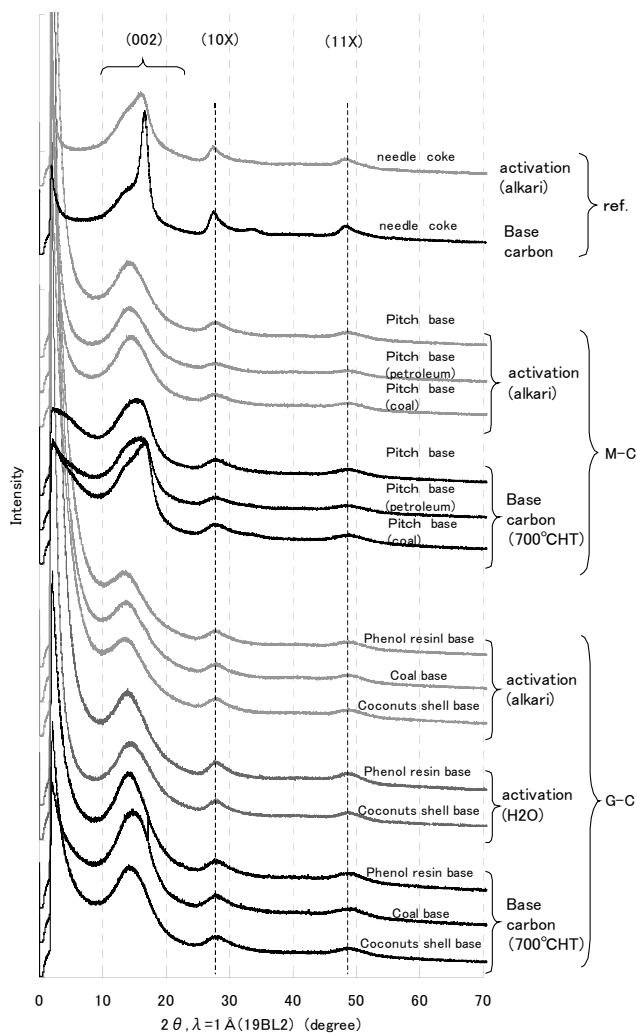


Fig.2 Diffraction Profiles (BL19B2)

アルカリ賦活条件はいずれの炭素材に対しても同様の処理を行い、サンプルとした。

BL19B2で得られた(10X)面、(11X)面回折ピークに関しては各種炭素、活性炭によらずほぼ同一のピーク位置を示し、得られる面間隔はほぼ一致する結果が得られた。

$$d(10X) : 2.11 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$d(11X) : 1.21 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

よって、以下の検討は(002)面ピークを中心に実施した。

検討に当たってはニードルコークスの賦活(アルカリ処理)前後、各種M-C原料炭素でショルダーピークが存在することを考慮し、測定したすべての炭素がショルダーピークを持つものと考え、(002)面ピークを高角側(高結晶部(High))、低角側(低結晶部(Low))にピークを分離し、得られたピークから求められる面間隔に関して検討を行った。

図3に賦活前のd(002)と熱処理温度の関係、図4に賦活後のd(002)と原料炭素の熱処理温度の関係をそれぞれ示す。

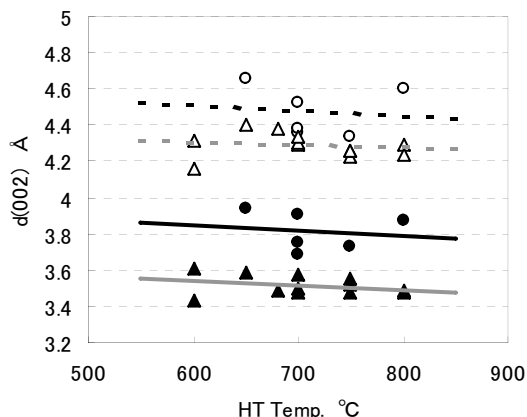


Fig.3 Separated (002)peak's d value (before Activation)

○: G-C(Low), ●: G-C(High) Black Line: G-C
△: M-C(Low), ▲: M-C(High) Gray Line: M-C

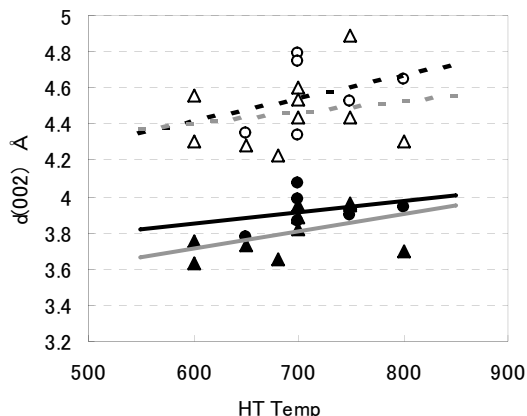


Fig.4 Separated (002)peak's d value (after Activation (alkali))

○: G-C(Low), ●: G-C(High) Black Line: G-C
△: M-C(Low), ▲: M-C(High) Gray Line: M-C

賦活前ではG-Cのd(002)はM-Cのd(002)に比べ大きな値を示す。この傾向は高結晶部、低結晶部共に同様の結果を示す。

また、いずれのデータにおいても熱処理温度に対してd(002)はわずかに低下傾向を示す。

賦活後はいずれのd(002)も賦活前に比べ大きな値を示す。

賦活によるd(002)の変位はM-Cの方が大きく、賦活前に比べ、M-Cのd(002)はG-Cの値にかなり接近した値を示すようになる。

このことはG-C、M-C両者の賦活後の構造はいずれの炭素材も大きく異ならず、原料段階で与えられた熱履歴が反映されることを示唆する。

また、熱処理温度に対しては原料測定とは反対にやや上昇傾向を示す。

図5に賦活によるd(002)の変位を示す。

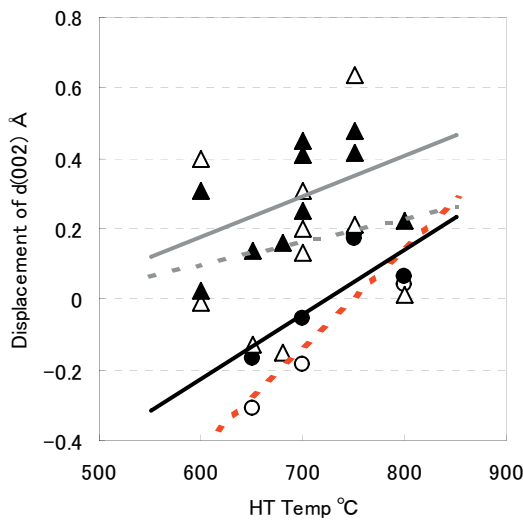


Fig.5 Influence of Activation for interplaner spacing (d(002))

○: G-C(Low), ●: G-C(High) Black Line: G-C
△: M-C(Low), ▲: M-C(High) Gray Line: M-C

d(002)の変位は全般的にG-Cに比べ、M-Cの方が高い。また、d(002)の変位量は先のデータを反映して原料炭素の熱処理温度に対して上昇傾向を示す。

また、本稿では示していないが、今回得られたd(002)およびd(002)変化量は活性炭が有する特性(比表面積、静電容量等)に対して依存性を示さなかった。

現段階の解析においては細孔(空間)存在による小角側の散乱による影響を考慮したバックグラウンド処理およびピーク分離時における分離条件の検討が不十分なため、全般的にばらつきが大きく、このため、活性炭が有する特性(比表面積、静電容量等)に対して依存性を示さなかった可能性がある。性能との因果関係に関してはさらに検討する必要があるものとする。

4. まとめ

高輝度単色X線源を用いることにより従来観察困難であった低熱履歴炭素材の観察が可能である。

アルカリ賦活前後でd(002)は変化する。その変化はG-C、M-C共に原料炭素の熱処理温度に依存する。また、変化量はG-Cに比べM-Cの方が大きい。

今回得られた活性炭のd(002)および賦活によるd(002)変化量は活性炭が有する特性(比表面積、静電容量等)に対して依存性を示さない。ただし、現時点での解析はバックグラウンド除去、ピーク分離条件等の検討が不十分である。このため、活性炭特性への依存性を反映できなかった可能性がある。

5. 謝辞

本試験を行うに当たってご協力頂いた古宮氏、北野氏に感謝致します。