

# 洗浄回数の異なるりんご剪定枝活性炭の細孔物性と電気二重層キャパシタ性能に関する研究

## Study on electric double layer capacitor performance and pore properties of activated carbon from apple pruned branches with different washing times

中村 遼\*・柴田 涼\*\*・廣瀬 孝\*, \*\*  
Ryo NAKAMURA\*・Ryo SHIBATA\*\*・Takashi HIROSE\* \*\*

### 要 旨

異なる洗浄回数で酸洗浄したりんご剪定枝活性炭を用いて電気二重層キャパシタを試作，市販活性炭とともに細孔物性やキャパシタ性能を比較検討した。その結果，洗浄1回は洗浄0回と比較して，強熱残分の大幅な減少によりミクロ孔容積等の細孔物性やキャパシタ初期値は大きくなった。また耐久性試験において洗浄2回は洗浄0回と比較し，強熱残分の大幅な減少により，1000時間経過後の容量低下は小さく，内部抵抗も洗浄0回より小さい値を示した。洗浄2回以降は強熱残分に大きな変化はなく，細孔物性やキャパシタ初期値，1000時間経過後の静電容量および内部抵抗に大きな違いは見られなかった。

キーワード：りんご剪定枝，活性炭，電気二重層キャパシタ，初期値，耐久性

### 緒言

筆者らは既往の研究において，目標収率14.5%で作製したりんご剪定枝活性炭の不純物等を除去するため，1～4回の範囲で酸洗浄し，洗浄回数0回を含めた活性炭5種類の強熱残分および細孔物性を評価した。その結果，洗浄回数の増加に伴い強熱残分は減少することが分かった<sup>1)</sup>。また，上記活性炭を用いて電気二重層キャパシタを作製，強熱残分とキャパシタ初期性能の関係を調査した。その結果，強洗浄0回から1回で静電容量は大きくなり，洗浄2回目以降は値に大きな差はないことが分かった<sup>2)</sup>。

一方で廣瀬らは，酸洗浄によって強熱残分を減少させたりんご剪定枝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構造やキャパシタ性能を比較検討した。その結果，最もキャパシタ性能の高い活性炭の強熱残分は0.7%だったと報告している<sup>3)</sup>。

これより，キャパシタ用活性炭の強熱残分の目標値は0.7%前後が一つの目安として挙げられる。しかし，既往の研究にて用いたりんご剪定枝活性炭の強熱残分は，洗浄回数4回の活性炭で0.88%<sup>2)</sup>であり，目安の強熱残分に到達していなかったため，さらに酸洗浄を行い，物性や性能等確認する必要があると考えられる。

本研究では，強熱残分0.7%前後を目標に酸洗浄したりんご剪定枝活性炭を用いて電気二重層キャパシタを試作，既往の研究や市販活性炭とともに細孔物性やキャパシタ性能を比較検討した。

### 実験方法

#### 2.1 活性炭の酸洗浄

原料として賦活化収率14.5%のりんご剪定枝活性炭を用いた。35%塩酸（関東化学社製）を2%に希釈した塩酸水溶液内にりんご剪定枝活性炭29gを投入し，

\* 弘前大学農学生命科学研究科農学生命科学専攻  
\* Department of Agriculture, Graduate School of Agriculture, Hirosaki University  
\*\* 弘前大学教育学部技術教育講座  
\*\* Department of Technology Education, Faculty of Education, Hirosaki University

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°C、3時間乾燥した。

## 2.2 強熱残分および細孔物性の評価

活性炭の強熱残分は JIS K 1474 に準じて行った<sup>4)</sup>。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-max) を用いて 250°C、5 時間脱気後に -196°C 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。また、比較品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) を用いた。

## 2.3 キャパシタ用電極の作製

電極材として粉末状にした洗浄回数 0 回～5 回のりんご剪定枝活性炭 6 種類、市販活性炭の計 7 種類を用いた。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て、これらの質量割合が 88 : 6 : 6 となるように混合し、全体仕込み量 2 g に対して 3.6 ml を加水して混練、150°C、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。

## 2.4 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 2.3 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スケットを組み込み、ケースとキャップをしめて作製した。



図1 作製した電気二重層キャパシタ

## 2.5 電気二重層キャパシタの評価

電気二重層キャパシタの評価は JIS C 5160-1 に準じて行った<sup>5)</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。また、内部抵抗は 1 kHz の周波数にて LCR メーターにて測定、静電容量、内部抵抗ともに 5 サンプルの平均を初期値とした。

耐久性の評価として、70°C、1.8V 印加し、120 時間、270 時間、500 時間、680 時間、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。

## 結果および考察

### 3.1 洗浄回数の異なるりんご剪定枝活性炭の物性

図 2 に洗浄回数の異なるりんご剪定枝活性炭の強熱残分を示す<sup>1)</sup>。洗浄回数の増加に伴い、強熱残分は減少することが分かった。また、洗浄 5 回目で強熱残分が 0.74% と概ね目標に達したと判断し、酸洗浄は 5 回までとした。

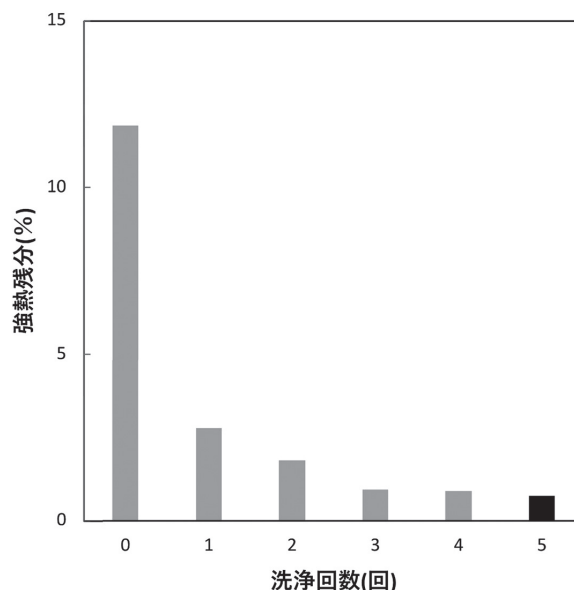


図2 洗浄回数の異なるりんご剪定枝活性炭の強熱残分<sup>1)</sup> (グレー: 既往の研究, 黒: 本研究)

図 3 に洗浄 5 回目のりんご剪定枝活性炭の吸脱着等温線、図 4 に市販活性炭の吸脱着等温線を示す。IUPAC の分類<sup>6)</sup> より、本研究にて測定した活性炭は I 型の吸脱着等温線を示した。これはミクロ孔を多数有することを示しており、本研究にて用いた活性炭はミクロ孔を主な構成細孔とする活性炭であることが分かった。また、ヒステリシスを示したことからメソ孔を有する活性炭であることも分かった。

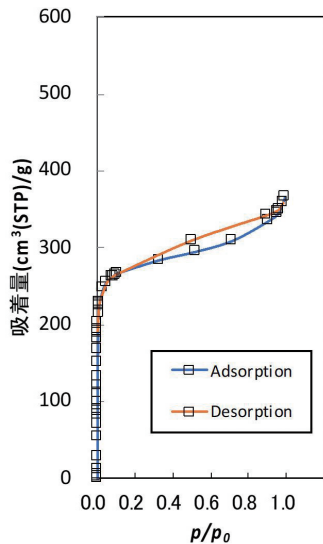


図3 洗浄5回目のりんご剪定枝活性炭の吸脱着等温線

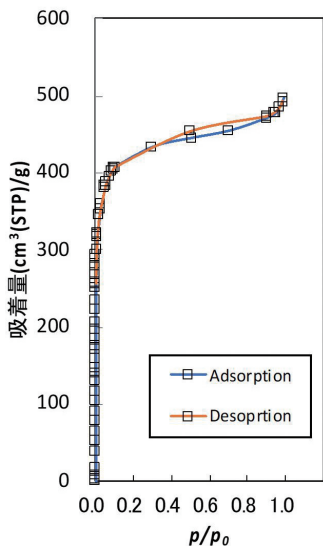


図4 市販活性炭の吸脱着等温線

表1に各活性炭の細孔物性を示す。既往の研究<sup>1)</sup>と本研究を合わせて比較すると、洗浄5回目のりんご剪定枝活性炭は測定した全ての値が洗浄0回目より大きくなるのが分かった。これは酸洗浄により強熱残分が減少したためと推察される。また表1より、比表面積、ミクロ孔容積は市販活性炭の方が高い値を示したが、メソ孔容積は洗浄5回目のりんご剪定枝活性炭の方が高い値を示した。

表1 各活性炭の基本物性

活性炭名	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	ミクロ孔容積 (cm <sup>3</sup> /g)	メソ孔容積 (cm <sup>3</sup> /g)
洗浄5回目 りんご剪定枝活性炭	1076.7	0.447	0.158
市販活性炭	1639.0	0.708	0.147

図5、図6に洗浄回数の異なるりんご剪定枝活性炭のミクロ孔分布を示す<sup>1)</sup>。図5より洗浄0回とその他の活性炭を比較すると、1回の酸洗浄により曲線の位置が高くなるのが分かった。また図6より洗浄1回以降の活性炭を比較すると、曲線の形状に大きな違いはなかったが、洗浄回数の増加に伴い曲線の位置が高くなるのが分かった。市販活性炭とりんご剪定枝活性炭を比較すると、りんご剪定枝活性炭のピークは0.6nm だったのに対し、市販活性炭のピーク位置は0.7nm であり、ピーク位置が異なることも分かった。

図7に洗浄回数の異なるりんご剪定枝活性炭のメソ孔分布を示す<sup>1)</sup>。メソ孔分布もミクロ孔分布と同様、洗浄0回とその他の活性炭では曲線の形状に大きな違いはなかったが、酸洗浄により曲線の位置が高くなるのが分かった。

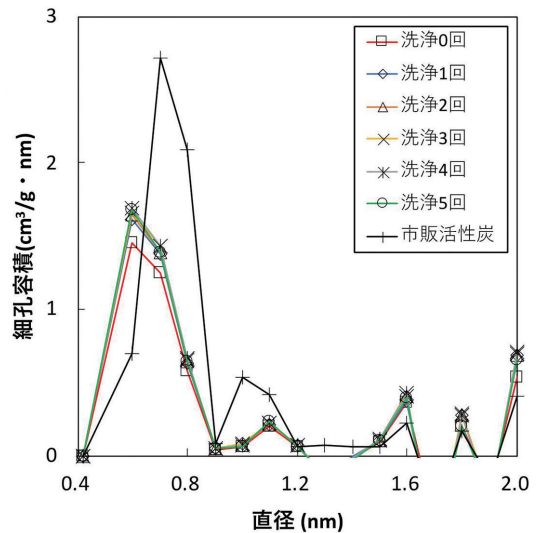


図5 洗浄回数の異なるりんご剪定枝活性炭のミクロ孔分布<sup>1)</sup>  
(洗浄0回から4回：既往の研究)

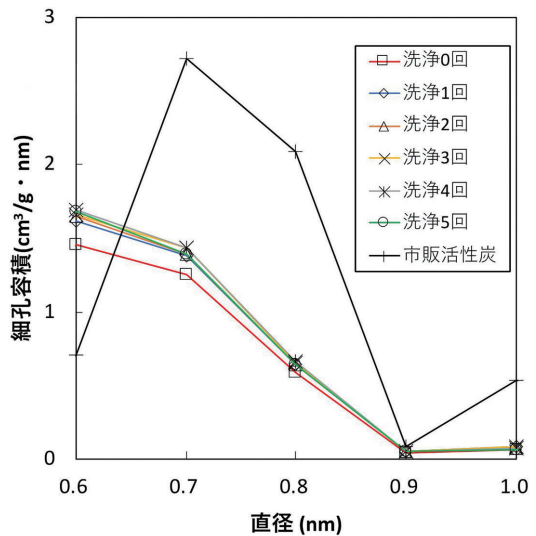


図6 洗浄回数の異なるりんご剪定枝活性炭のミクロ孔分布 (0.6nm ~ 1.0nm)<sup>1)</sup>  
(洗浄0回から4回：既往の研究)

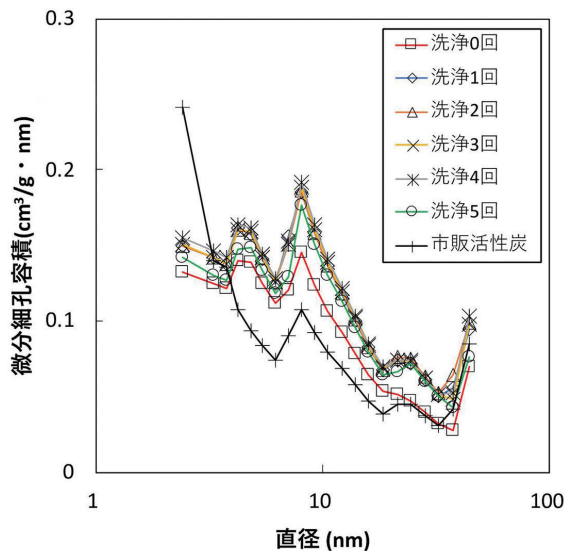


図7 洗浄回数異なるりんご剪定枝活性炭のメソ孔分布<sup>1)</sup>  
(洗浄0回から4回：既往の研究)

### 3.2 電気二重層キャパシタの初期値

表2に電気二重層キャパシタ性能の初期値を示す<sup>2)</sup>。洗浄1回は洗浄0回と比較して、電極密度は小さく、電極単位質量当たりの静電容量は大きくなること分かった。一方、洗浄1回目以降の密度と容量はいずれも大きな違いはなかった。

市販活性炭はりんご剪定枝活性炭よりかさ密度が小さいため、電極密度はりんご剪定枝活性炭より小さく、電極単位質量当たりの静電容量は大きくなったと考えられる。

単位容積当たりの静電容量は電極単位質量当たりの静電容量と同様の傾向を示した。また、内部抵抗に関しては電極密度と同様の傾向を示した。これより、1回の酸洗浄でキャパシタ初期値は向上し、洗浄2回目以降は大きな変化はないことが分かった。また図2より強熱残分は洗浄0回から1回で大きく減少し、1回以降は若干減少するものの、大きな変化は認められなかった。したがって、初期値は洗浄回数の増加に伴う強熱残分の減少による影響と推察された。

表2 電気二重層キャパシタの初期値<sup>2)</sup>  
(洗浄0回から4回：既往の研究)

活性炭名	電極密度 (g/cm <sup>3</sup> )	静電容量 (F/g)	静電容量 (F/cm <sup>3</sup> )	内部抵抗 (Ω)
洗浄0回	0.77	28.79	10.65	10.97
洗浄1回	0.73	32.89	11.79	6.15
洗浄2回	0.72	35.14	12.63	6.13
洗浄3回	0.73	36.30	12.80	6.57
洗浄4回	0.72	35.60	12.59	7.84
洗浄5回	0.72	35.59	12.88	7.57
市販活性炭	0.59	49.84	13.47	10.11

### 3.3 電気二重層キャパシタの耐久性

洗浄1回のキャパシタは120時間経過した時点で作製したキャパシタ全てが $50\text{F/cm}^3$ となったため、静電容量、内部抵抗ともに図から削除した。

図8に耐久性試験時間と電極単位容積当たりの静電容量を示す。洗浄0回は時間経過に伴う容量の低下が大きかったのに対し、洗浄2回から5回は少なく、ほぼ同等の挙動を示した。

図9に耐久性試験時間と内部抵抗を示す。洗浄0回は初期値で最も高い値を示したが、1000時間経過後はさらに内部抵抗が上昇した。一方、洗浄2回から5回は1000時間経過して内部抵抗が若干上昇したものの、大きな変化は認められず、1000時間経過後も市販活性炭よりも低い値を示した。

これより、キャパシタの耐久性は洗浄0回から2回で向上し、それ以降は大きな変化はないことが分かった。これは洗浄0回から2回で活性炭の強熱残分が大きく減少したためと推察された。また、洗浄2回以降は活性炭の強熱残分に大きな変化がなかったため、1000時間経過後の静電容量および内部抵抗にも大きな変化がなかったと推察された。

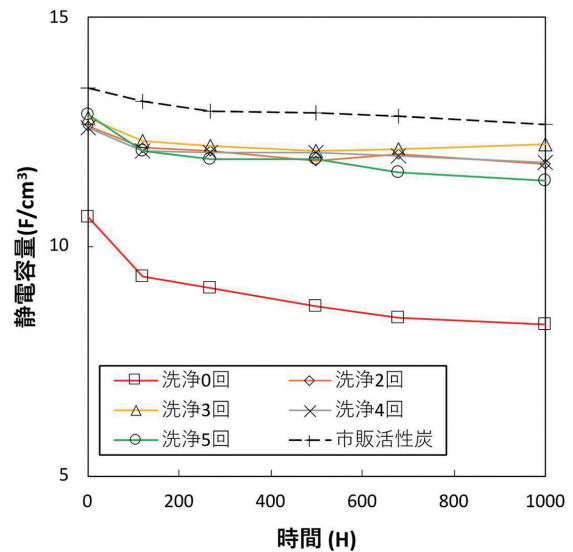


図8 耐久性試験時間と電極単位容積当たりの静電容量



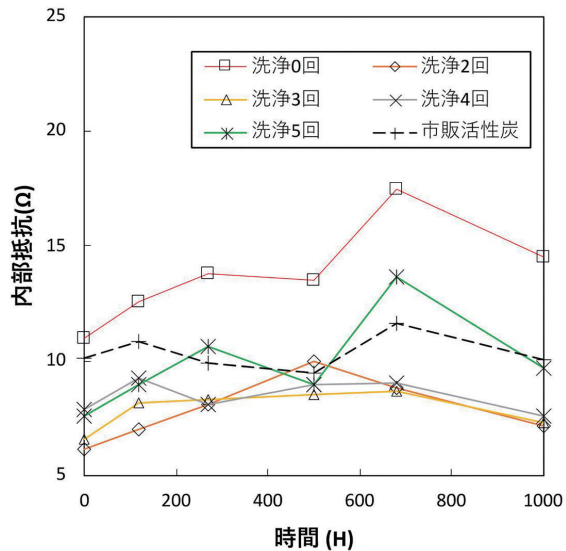


図9 耐久性試験時間と内部抵抗

### 結言

本研究では、異なる洗淨回数で酸洗淨したりんご剪定枝活性炭を用いて電気二重層キャパシタを試作、市販活性炭から作製した電気二重層キャパシタとともに細孔物性やキャパシタ性能を比較検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 洗淨1回は洗淨0回と比較し、マイクロ孔容積等の細孔物性やキャパシタ初期値は、強熱残分の大幅な減少によって大きくなることがわかった。
- (2) 耐久性試験において洗淨2回は洗淨0回と比較すると、強熱残分の大幅な減少により、1000時

間経過後の容量低下は小さく、内部抵抗も洗淨0回より小さい値を示した。

- (3) 洗淨2回以降を比較すると、強熱残分に大きな変化はないため、細孔物性やキャパシタ初期値、1000時間経過後の静電容量および内部抵抗にも大きな相違がなかった。

### 引用文献

- 1) 廣瀬孝, 芝田遼, 東真央, 石川璃久, 柴田涼, 山岸将也: 異なる回数で酸洗淨したりんご剪定枝活性炭の物性, 弘前大学教育学部紀要, 第127号, pp. 109-112, 2022
- 2) 芝田遼, 廣瀬孝: 洗淨回数の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, 第129号, pp. 57-60, 2023
- 3) 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, 第65巻, 第3号, pp. 158-165, 2019
- 4) JISK1474: 活性炭試験方法, 日本工業規格, 2014
- 5) JISC5160-1: 電子機器用固定電気二重層コンデンサ-第1部 品目別通則, 日本工業規格, 2018
- 6) 吉田弘之: 多孔質吸着剤ハンドブック, 初版, フジ・テクノシステム, pp. 9-10, 2005

**謝辞:** 本研究の一部は、科学研究費助成事業 基盤研究C (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 (21K05701)) の助成を受けたものである。ここに謝意を表する。

(2024. 1. 11 受理)