

洗浄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

Study on Electric Double Layer Capacitor using Activated Carbon of Apple Pruned Branches with different washing times

芝田 遼¹⁾・廣瀬 孝^{1), 2)}

Ryo SHIBATA, Takashi HIROSE

要 旨

異なる酸洗浄回数のりんご剪定枝活性炭を用いて電気二重層キャパシタ用電極を作製，市販活性炭から作製した電極とともに電極密度や初期性能を比較した。電極材料の混合率は活性炭，ケッチェンブブラック，PTFEをそれぞれ質量比で88：6：6とした。各電極の密度を測定した結果，洗浄0回が0.77g/cm³，1～4回が0.72～0.73g/cm³であった。それに対し，市販活性炭電極の密度は0.59g/cm³であった。単位容積当たりの静電容量は洗浄0回から4回までそれぞれ10.6F/cm³，11.8F/cm³，12.6F/cm³，12.8F/cm³，12.6F/cm³であった。

キーワード：りんご剪定枝，活性炭，強熱残分，電気二重層キャパシタ，初期性能

緒言

筆者らは既往の研究において，目標収率を14.5%に設定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，洗浄回数が多くなるに従って強熱残分は減少することが分かった¹⁾。一方で，作製した活性炭の最終用途は電気二重層キャパシタである。廣瀬らは，酸洗浄によって強熱残分を減少させた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²⁾。その結果，洗浄後の強熱残分によってキャパシタ性能が異なることを報告している。これより，キャパシタ性能と活性炭の強熱残分は密接に関係しており，溶出等による性能低下を防ぐために洗浄回数とキャパシタ性能等の関係を調査する必要があると考えられる。

本研究では，既往の研究にて作製した異なる酸洗浄回数のりんご剪定枝活性炭を用いて電気二重層キャパシタを作製，市販活性炭から作製したキャパシタと

もに電極密度と初期性能を評価した。

実験方法

2.1 キャパシタ用電極の作製

電極材として粉末状のりんご剪定枝活性炭を洗浄回数0回～4回の計5種類を用いた。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。導電材としてケッチェンブブラック，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2gに対して3.6ml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，図1）にて直径13mm，目標厚さ0.65mmの電極に成形した。成形前の電極材料を図2，作製した電極を図3に示す。

- 1) 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
- 2) 弘前大学教育学部技術教育講座
Department of Technology Education, Faculty of Education, Hirosaki University

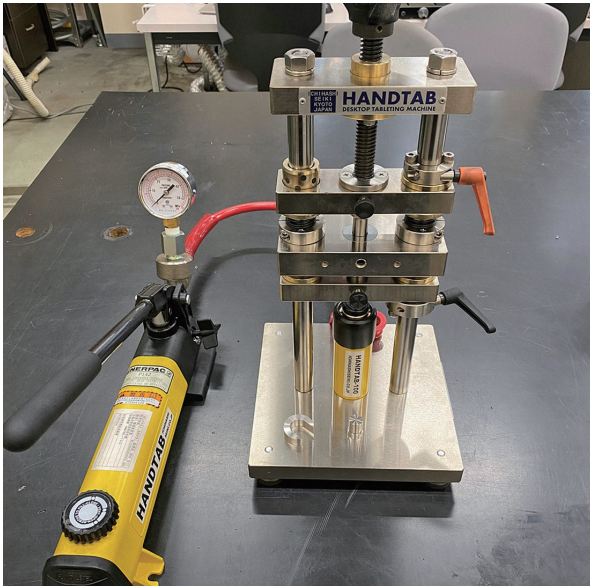


図1 使用した打錠機



図3 作製したキャパシタ用電極



図2 成形前の電極材料

2.2 電気二重層キャパシタの作製と初期性能の評価

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。電解液はテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（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電気二重層キャパシタを作製した。作製した電気二重層キャパシタを図4に示す。

初期性能の評価は JIS C 5160-1⁴⁾ に準じて行った。各サンプルそれぞれ1.8Vの定電圧で30分充電後、定電流放電し、1.4~0.7Vの電圧範囲から $q = CV$ の関係より静電容量を算出した。また、5サンプルの結果を平均より算出した。



図4 作製した電気二重層キャパシタ

結果および考察

3.1 作製したキャパシタ用電極の密度

図5に強熱残分と電極密度との関係を示す。洗浄0回が 0.77g/cm^3 だったのに対し、洗浄1回は 0.73g/cm^3 と1回の洗浄で密度が小さくなるのが分かった。一方で、洗浄2回から4回は密度に大きな変化はなく、

それぞれ0.72g/cm³, 0.73g/cm³, 0.72g/cm³となった。既往の研究において筆者らは、酸洗浄したりんご剪定枝活性炭の強熱残分は洗浄0回で11.9%, 洗浄1回で2.8%と1回の洗浄で強熱残分が減少し、洗浄2回から4回は1.8%から0.9%と徐々に減少するものの、大きな変化は認められないことを明らかにしている¹⁾。これより、洗浄0回と1回で密度が異なるのは、酸洗浄によって強熱残分が大幅に減少したためと考えられた。また、洗浄2回から4回に関しては、洗浄2回目以降の強熱残分に大きな変化がなかったためと考えられた。それに対し、市販活性炭から作製した電極の密度は0.59g/cm³と最も低くなったが、これは市販活性炭のかさ密度がりんご剪定枝活性炭より低いためと考えられる。

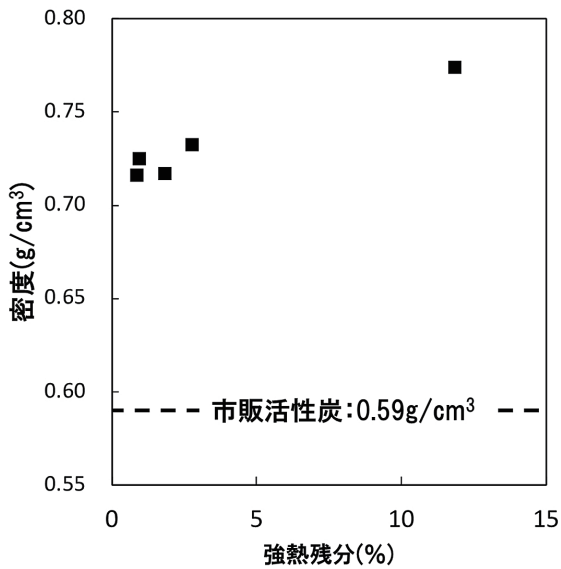


図5 強熱残分と電極密度との関係

3.2 作製した電気二重層キャパシタの静電容量

図6に電極単位質量当たりの静電容量を示す。単位質量当たりの静電容量は市販活性炭が最も高い値を示した。洗浄回数の異なるりんご剪定枝活性炭電極に関して、洗浄0回は28.8F/gであったのに対し、洗浄1回で32.9F/gと、1回の酸洗浄で静電容量は増加することが分かった。また、洗浄2回目、3回目、4回目はそれぞれ35.1F/g, 36.3F/g, 35.6F/gで、洗浄1回目と比較して静電容量は増加したものの大きな変化は認められなかった。これは活性炭の強熱残分が関係しており、洗浄0回から1回の間で強熱残分が大きく減少したため静電容量が増加したと考えられる。また、洗浄2回目以降は強熱残分に大きな変化がなかつ

たことから、静電容量にも変化がなかったと考えられる。

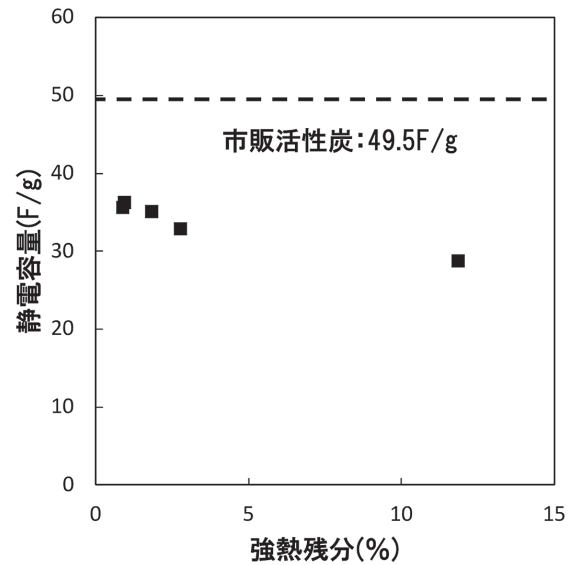


図6 電極単位質量当たりの静電容量

本研究で用いたりんご剪定枝活性炭電極と市販活性炭から作製した電極を比較すると電極密度が大きく異なることが分かった。これは活性炭のかさ密度に違いがあるためと考えられる。したがって、電極単位質量当たりの静電容量のみでなく、単位容積当たりの静電容量についても検討する必要があると考えられる。

図7に電極単位容積当たりの静電容量を示す。最も高い値を示したのは市販活性炭で、13.4F/cm³だった。洗浄回数の異なるりんご剪定枝活性炭電極に関して、洗浄0回は10.6F/cm³であったのに対し、洗浄1回で11.8F/cm³と、1回の酸洗浄で静電容量は増加することが分かった。また、洗浄2回目、3回目、4回目はそれぞれ12.6F/cm³, 12.8F/cm³, 12.6F/cm³で、洗浄1回目と比較して静電容量は増加したものの大きな変化は認められなかった。この結果についても活性炭の強熱残分が関係しており、洗浄0回から1回の間で強熱残分が大きく減少したため静電容量が増加したと考えられる。また、洗浄2回目以降は強熱残分に大きな変化がなかったことから、静電容量にも変化がなかったと考えられる。

また、酸洗浄によって静電容量の値が大きくなったのは、強熱残分のみでなく細孔物性も影響していると考えられる。既往の研究において廣瀬らは、本研究で用いたりんご剪定枝活性炭の基本物性と細孔物性を調査した。その結果、本研究にて作製した活性炭はミク

孔隙を主な構成細孔とする活性炭であることが分かった¹⁾。また、洗浄回数に関わらずマイクロ孔分布は曲線の形状に違いはなく、酸洗浄によって曲線の高さは高くなり、洗浄1～4回の曲線は若干であるが、洗浄回数の増加によって曲線の高さが高くなることも報告している¹⁾。一方で金らは、マイクロ孔、メソ孔、マクロ孔それぞれで寄与する静電容量の値が異なり、特にマイクロ孔の単位面積当たりの容量が最も高くなることを報告している⁵⁾。これより、酸洗浄によって静電容量の値が大きくなったのは、強熱残分のみでなく細孔物性も影響していると推察された。

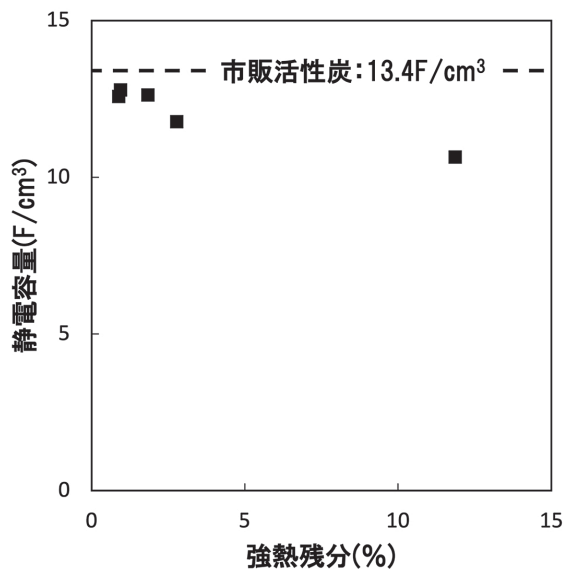


図7 電極単位容積当たりの静電容量

結言

本研究では、既往の研究にて作製した異なる酸洗浄回数のりんご剪定枝活性炭を用いて電気二重層キャパシタを作製、市販活性炭から作製したキャパシタとともに電極密度と初期性能を評価した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 各電極の密度を測定した結果、洗浄0回が0.77g/cm³、1回が0.73g/cm³、洗浄2回が0.72g/cm³、3回が0.73g/cm³、4回が0.72g/cm³となった。
- (2) 電気二重層キャパシタの単位質量当たりの静電容量を測定した結果、洗浄0回が28.8F/g、洗浄1回が32.9F/g、2回が35.1F/g、3回が36.3F/g、4回が35.6F/gとなった。
- (3) 電気二重層キャパシタの単位容積当たりの静電容量を測定した結果、洗浄0回が10.6F/cm³、1回が11.8F/cm³、2回が12.6F/cm³、3回が12.8F/cm³、4回が12.6F/cm³となった。

引用文献

- 1) 廣瀬孝, 芝田遼, 東眞央, 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, 第127号, pp.109-112, 2022
- 2) 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)
- 3) JISK1474: 活性炭試験方法, 日本工業規格 (2014)
- 4) 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)
- 5) 金龍中, Kriengkamol Tantrakarn, 阿部佑亮, 柳浦貴志, 竹中健司, 押田京一, 遠藤守信: キャパ下の性能と細孔構造, 炭素, 第221巻, pp.31-39, 2006

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。

(2023. 1. 12 受理)