

銅担持木炭から調製した電気二重層キャパシタ電極用炭素の性能

(北見工業大学) ○百崎俊幸・坂下修也・鈴木京子・鈴木勉

1. 緒言

当研究室では、木材に鉄系金属塩を水溶液含浸で添加した後 500°C で炭化すると図 1 のように金属微粒子が超高分散し、次いで 700-800°C で KOH 賦活処理すると市販活性炭を凌ぐ高い電極性能を持つ電気二重層キャパシタ(EDLC)電極用炭素となることを明らかにしている¹⁾。この高い EDLC 性能は、金属微粒子が BET 表面積(SBET)と 4nm 以下のメソ孔(V₂₋₄)を選択的に発達させるためと考えられる。本研究では、鉄系金属と同様に高分散するが炭素との相互作用が小さい銅を添加した木炭からの EDLC 炭素製造の可能性を調べた。

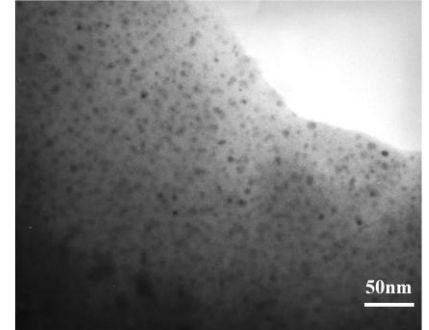


図 1 Fe500°C炭の STEM-TE 像

2. 実験

原料炭と賦活、後処理: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を金属担持量が 5wt% となるようにカラマツ木粉に水溶液含浸で添加し、 N_2 気流中で 500°C・2h 炭化した。賦活は、これら原料炭に 4 倍量の KOH を加え、 N_2 気流中 700、800°C で 1h 行った。得られた賦活炭は、金属除去のための 1M HNO_3 浸漬(A)を行い、Cu700A、Fe800A 等として表した。性状分析: 細孔構造は-196°C の窒素吸脱着等温線測定で、炭素と金属の結晶性は X 線回折で調べた。金属含有量は、850°C 燃焼残渣を王水に溶解して原子吸光を行い、算出した。炭素表面と金属粒子の形態は、STEM で観察した。電極性能: 金属除去炭(A 炭)、アセチレンブラック、PTFE をそれぞれ 90、5、5wt% 配合して製膜し、これを電極として 1M H_2SO_4 (無機電解液)、1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ (有機電解液) 中の定電流充放曲線を 2 極式セルで測定し、重量基準のキャパシタンス(Cg)を算出した。比較用の市販活性炭(YP-50)についても同様に Cg を求めた。サイクリックボルタメトリー(CV 測定): 銀-塩化銀電極を参照極、白金を対極として 1M H_2SO_4 を用いた 3 極式セルにより、残留金属による擬似容量としての可能性を調べた。

3. 結果と考察

500°C 炭化で鉄系金属は 4nm 以下の超微粒子が高分散するのに対して、Cu 粒子の多くはより大きな 10nm 前後の微粒子として存在していた(図 2)。また、700°C 賦活では鉄系金属担持とは異なり、サイズの異なるメソ孔が多数形成され、800°C 賦活ではメソ孔の数が増加する傾向にあった(図 3)。さらに、800°C 賦活では鉄系金属担持のような炭素による被覆は起こらず、A による Cu の回収は容易であった(回収率>99.9%)。図 4 に Cu、Fe、Ni、Co700A、800A および YP-50 の電流密度 25mA/cm² における無機電解液と有機電解液の Cg を示した。Cu 担持 A 炭の 700°C 賦活は鉄系金属担持 A 炭にやや劣るが、800°C 賦活では無機および有機電解液共に最も高い値を与えた。

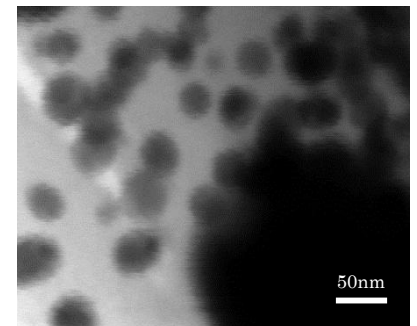


図 2 Cu500°C炭の STEM-TE 像

他方 CV 測定では鉄系金属担持 A 炭と同じく酸化還元反応の形跡は認められず、残留 Cu が擬似容量として働く可能性は小さかった。従って、Cu 炭の高い C_g もその細孔構造に起因することは確かであり、実際 Cu700A、800A 共に SBET は $2800\text{m}^2/\text{g}$ を超え、 V_{2-4} もそれぞれ 0.24 、 $0.49\text{cm}^3/\text{g}$ とメソ孔が大きく発達した。図 5 は C_g と V_{2-4} の関係をプロットしており、これまでの鉄系金属担持 A 炭と同じく CuA 炭は両者の高い相関性を表す近似直線に乗った。以上のことから、鉄系金属担持とは細孔形成の機構は異なるものの、担持 Cu も効率よく V_{2-4} を増加させることが、 C_g 増加の主因であると推断された。金属回収がより容易であることから、Cu 担持木炭は鉄系金属担持炭より優れた EDLC 電極用炭素原料であると結論した。

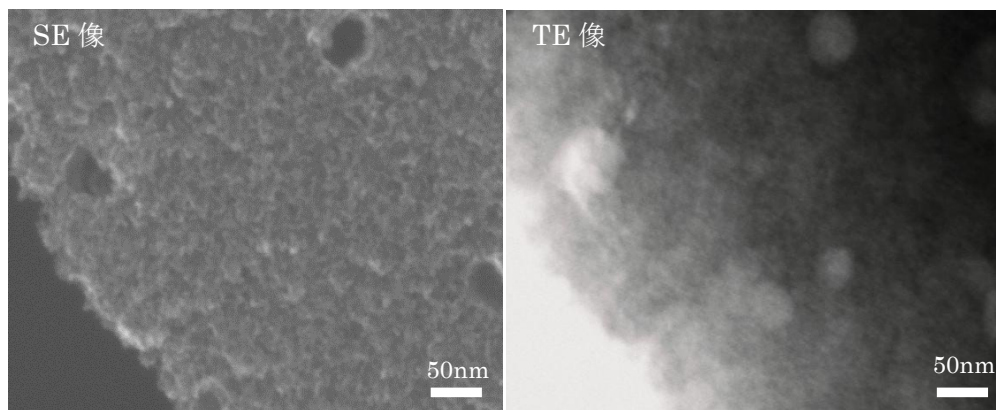


図 3 Cu800A の STEM 像

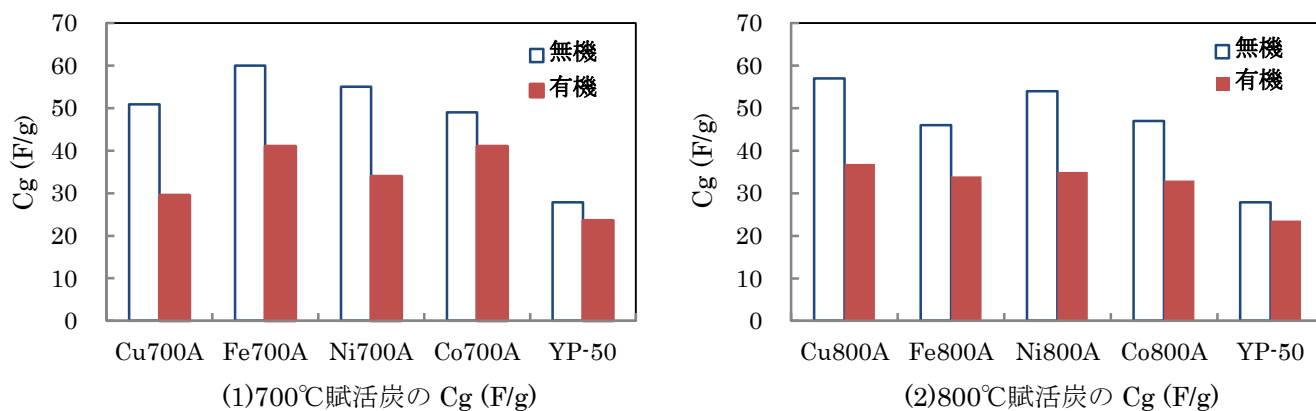


図 4 異なる金属担持 A 炭の C_g

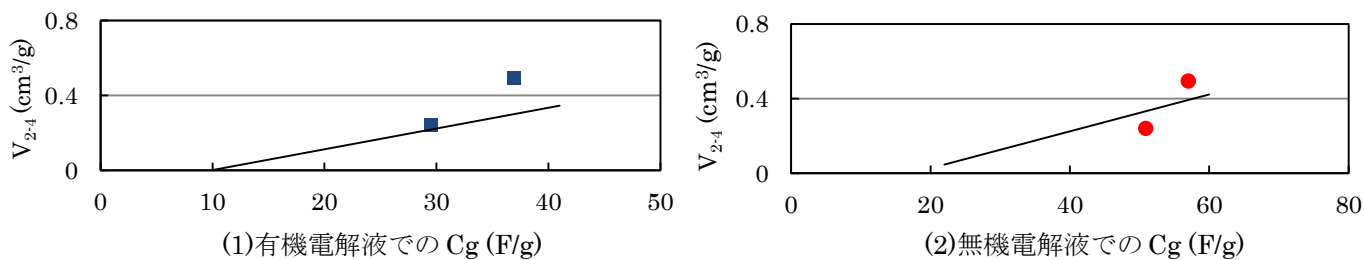


図 5 C_g とメソ孔体積(2~4nm)の関係

4. 参考文献

- 1) 鈴木 勉, ケミカルエンジニアリング, 58 (9), 23-30 (2013).