

活性炭製法の黒鉛結晶子構造に与える影響についての研究

実施課題番号：2005B0963

使用ビームライン：BL19B2

住友化学株式会社 岡村春樹（実験責任者）、山本 潔、乾 直樹、秋庭真継、村上 力

【背景・目的】

近年の環境問題ならびにエネルギー資源問題への社会的関心の高まりから、実用的なクリーンな蓄電・発電デバイスが切望されており、産官学で精力的な研究開発が進められている。なかでも電気二重層キャパシタ（以下 EDLC）は、高い出力特性、耐久性および安全性を有する蓄電デバイスとして知られており、HEV パワーアシスト用途や、太陽光、風力発電等の自然エネルギー利用型発電システムの発電量平滑装置用途への利用が期待されている。しかしながら、EDLC は 2 次電池等の他の蓄電デバイスに比べてエネルギー密度が低く、このことが上記用途への EDLC の本格的な実用利用の障害となっている。

EDLC の蓄電原理は、電圧印加時に電極と電解液との界面に生ずる電気二重層を利用しており、電極材料としては一般的に多孔質な炭素材料、すなわち活性炭が用いられている。活性炭は原料構造や製法（炭化・賦活）によって、その炭素六角網面構造が、様々に変化することが知られている。我々は活性炭を構成する炭素六角網面の配向状態やサイズといった、いわゆる黒鉛結晶子構造が電気二重層容量を決定する因子のひとつであると推測した。しかしながら EDLC 電極用途に用いられる活性炭は、その炭化過程における熱履歴（炭化温度）が低いため黒鉛構造があまり発達しておらず市販の XRD 装置では、これらの結晶子構造を測定することが困難であった。

そこで我々は、高輝度単色 X 線光源を利用することで様々な原料と製造条件で調製した活性炭を測定し、それらの黒鉛結晶子構造パラメータを推算することで、原料と活性炭製造条件が、構造に与える影響を調べることを目的とした。

【実験】 測定試料として原料ならびに製法条件の異なる表 1 に示した活性炭を準備した。

表 1 .

No.	原料	炭化温度	賦活剤
1	フェノール樹脂 A	800	KOH
2	フェノール樹脂 B	1000	水蒸気
3	フェノール樹脂 C	800	-
4		1000	-
5		1300	-
6	芳香族系有機分子	500	-
7		750	-
8		1000	-
9			CO ₂
10	上記有機分子熱重合物	1000	-
11			CO ₂

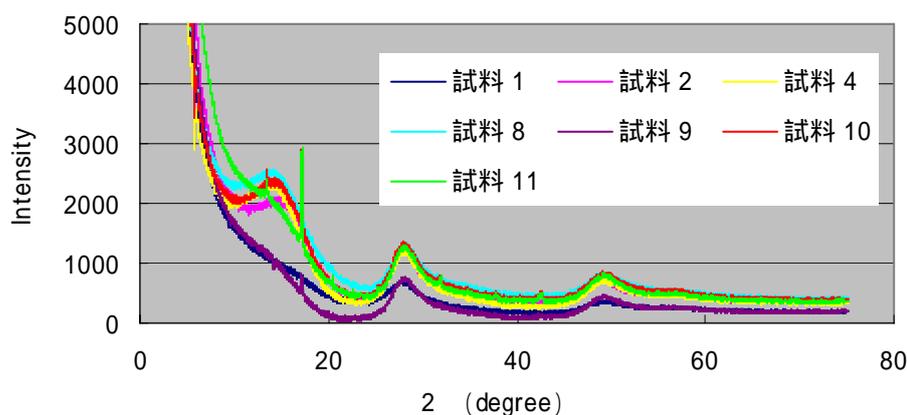
これらの活性炭を乳鉢で適度に粉碎後、0.3mm のリンデマンガラス製キャピラリーに封入したものを測定試料とし、BL19B2 において以下の条件で測定した。

測定条件 照射波長 0.10nm、検出器 イメージングプレート、照射時間 30 分
またバックグラウンド測定として、試料未充填のキャピラリーを上記条件で測定した。

【結果と考察】

試料測定結果から、バックグラウンド測定結果を差し引いた強度プロファイルを図 1 に示す。

図 1



すべての試料において、下表に示す 2θ 位置に 3 つのブロードなピークが確認された。一般的な活性炭の X パターンとの比較から、各ピークを下表のとおり帰属した。

ピーク番号	2θ 範囲	帰属
ピーク 1	10 ~ 20 °	黒鉛結晶子 (002) 面
ピーク 2	24 ~ 40 °	黒鉛結晶子 (10X) 面
ピーク 3	45 ~ 70 °	黒鉛結晶子 (11X) 面

これらのピークを市販のピーク解析ソフトを用いて解析し、格子間定数 d ならびに結晶子サイズ L を推算した。ピーク 1 および 2 については、高角側にショルダーが観測されたため、ピークの分離を実施した。(低角側のピーク No. を 1、高角側のピーク No. を 2 とした。)

各原料について温度 800 ~ 1000 °C で炭化した活性炭の解析結果を表 2 に示す。またフェノール樹脂 C および芳香族系有機分子を原料に用いた試料については、炭化温度と炭素六角網面層の層間距離である $d(002)$ 、および L_a 、 L_c (L_a : 炭素六角網面方向、 L_c : 六角網面積層方向) との関係を図 2、3 に示す。

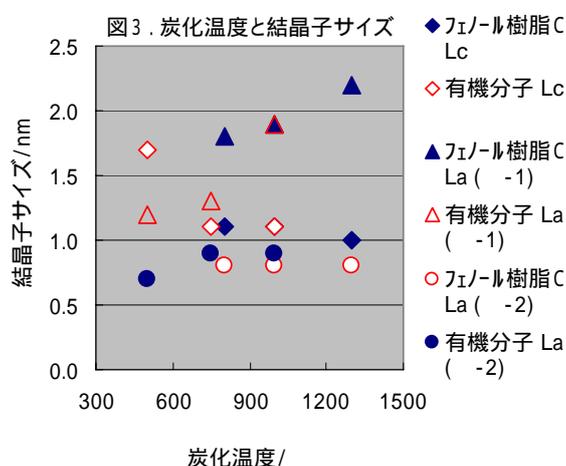
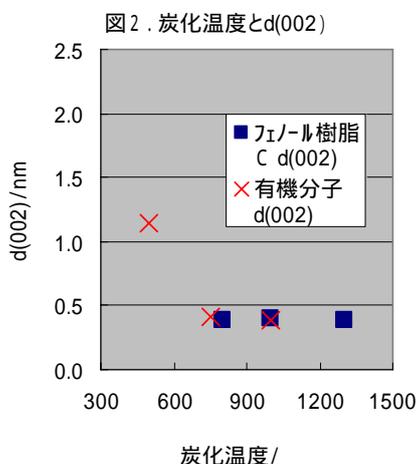
炭化温度 800 ~ 1000 °C の活性炭については、ピーク 1 および 2 から推算した炭素六角網面方向の格子間距離および結晶子サイズは、原料または賦活方法に関わらず、ほぼ同等であった。一方、六角網面の積層構造に由来するピーク 3 は水酸化カリウムまたは炭酸ガス賦活操作により著しく減少することが明らかとなった。なお $d(002)$ は一般的な黒鉛の値 (0.33nm) に比べて広く、

また結晶子サイズは La、Lc とともに極めて小さい結果となった。いずれの試料も黒鉛化がほとんど進行していないものと推察した。

フェノール樹脂 C および芳香族系有機分子を原料に用いた活性炭の炭化温度と上記構造パラメータとの関係についてみると、d (002)は 800 付近まで温度の上昇とともに縮小し、800 以上では定常化する傾向がある。一方、結晶子サイズについては Lc 値は、d (002)値と同様の傾向を示す。これに対し、La はピーク -1 からの推算値が炭化温度の上昇とともに拡大する傾向が認められるものの、ピーク -2 からの推算値は炭化温度の影響をあまり受けていない。これらの結果から今回測定した炭素材料の炭化熱履歴範囲において、炭化温度は黒鉛結晶の特定方向への成長に優先的に寄与する可能性が示唆される。

表 2

項目	面間隔(nm)					結晶子サイズ(nm)				
	ピークNo.	-1	-2	-1	-2	Lc	-1	-2	-1	-2
		d(002)	d(10X)		d(11X)		La			
試料										
試料 1	-	0.21	0.19	0.12	0.11	-	1.8	1.4	1.5	0.5
試料 2	0.37	0.21	0.19	0.12	0.11	1.2	2.2	0.9	1.8	0.6
試料 4	0.39	0.21	0.19	0.12	0.11	1.1	1.9	0.8	1.4	0.6
試料 8	0.39	0.21	0.19	0.12	0.11	1.1	1.9	0.9	1.5	0.6
試料 9	-	0.21	0.19	0.12	0.11	-	1.9	0.8	1.6	0.6
試料 10	0.39	0.21	0.19	0.12	0.11	1.1	1.9	1.0	1.5	0.6
試料 11	-	0.21	0.19	0.12	0.11	-	2.0	1.1	1.6	0.6



【まとめ】

高輝度単色 X 線光源を利用することで活性炭の X 線回折データを、市販測定装置に比べて短時間で効率よく測定することができた。データ解析の結果、活性炭中の微細な黒鉛結晶子の構造パラメータが得られた。解析精度向上のためには、活性炭の細孔構造に起因すると推測される小角側の散乱ピーク処理方法を更に検討する必要がある。

今回測定した活性炭については、その構造と電気的特性との間に明確な相関が認められなかったものの、製法条件の差異が活性炭中の黒鉛結晶子構造に影響を与えることを確認した。