

コーヒー粕を活性炭電極に応用した電気二重層キャパシタの長期信頼性に関する検討

春田 篤二^{a)}・浜砂 喜裕^{a)}・田島 大輔^{b)}・林 則行^{c)}

Consideration of Long-Term Reliability of the Electric Double Layer Capacitor Applied Coffee Grounds to the Activated Carbon Electrode

Atsuji HARUTA, Yoshihiro HAMASUNA, Daisuke TASHIMA, Noriyuki HAYASHI

Abstract

The purpose of this study is to estimate a long-term reliability of activated carbon made from coffee grounds. Long-term cycle test under steady state in aqueous electrolyte was performed using cyclic voltammetry (CV) method. And, cycle test by CV method in case of the over voltage test was performed. As the result, although capacitance after the long-term cycle test was almost the same before the cycle test, decrease of capacitance was caused at initial cycle in the over voltage test. Finally, deterioration occurred at 3000 cycles. Therefore, it was understood that durability of activated carbon made from coffee grounds to the over voltage is seemed to be low.

Keywords: EDLC, Coffee grounds, Cyclic voltammetry

1. はじめに

2014年現在、我々が住む地球は過去1300年で最も気温が高く、まさに地球温暖化に直面している。地球規模の気温上昇を抑制することは容易なことではなく、今後も気温上昇が続くと示唆されている。地球温暖化を招いた根本は18世紀の産業革命以降の大量のエネルギー消費にあり、当時より人類は石油や石炭といった化石燃料を消費してきた。この化石燃料の消費は、のちの高度な産業技術の発達を支える主要基盤として役割を果たしてきた。しかし、石油や石炭を始めとする化石燃料は有限であり、昨今では化石燃料の枯渇化が謳われ始めている。化石燃料のような枯渇性エネルギーは残存割合を考えると、使用量を極力抑制することが望まれている。これにより、その代替となるエネルギーの開発や使用が不可欠なものとなってきた。近年では自然回生エネルギーとして、発電分野では太陽光・風力・水力・バイオマスといった新エネルギーが利用されている。太陽光発電や風力発電などは二酸化炭素の排出の心配はなく、分散型電源として使用でき、さらにはエネルギー源が無尽蔵であるといった利点が挙げられ、エネルギー輸入依存国である我が国でも容易に利用することが可能である。また、人類の生活基盤に不可欠であり、化石燃料の中核を担う石油は、半世紀程度で枯渇すると報告され

ている。そのため、自動車業界においても現行のガソリン自動車の次世代自動車とも言えるハイブリッド自動車(Hybrid vehicle)や電気自動車(Electric vehicle)の普及が近年では非常に目覚ましく、燃料電池自動車(Fuel cell vehicle)の開発も約10年前から進められてきている。次世代自動車に共通する技術として、エネルギーを電気へ変換することであり、電力貯蔵としての蓄電装置が最も重要なデバイスの一つとなる。これは新エネルギーを利用した発電形態でも同様のことが言える。さらに、安価で高性能な蓄電装置の開発が進めば様々な動力源として電気を使用することが出来るため、社会的に大きく貢献することが可能である。現在、電力貯蔵デバイスの代表例として鉛蓄電池やリチウムイオン電池のような化学反応を応用した二次電池がある。電池とは化学反応などのエネルギーを直流電力に変換する電力機器であり、二次電池は放電時と逆方向に電流を流すことで電気エネルギーを化学エネルギーに変換して蓄積する(充電)ことが可能な電池である。二次電池は広い範囲で応用されているが、原材料が高コストであること、ナトリウムイオン二次電池のように安全性に問題がある二次電池があること、サイクル寿命が短い、といった課題が残されている。代替となる二次電池として注目されているのが電気二重層キャパシタ(EDLC: Electric Double-Layer Capacitor)である。EDLCは電荷の物理吸着及び脱離によって動作することから、理論上サイクル寿命が無限大とされている。EDLCはエネルギー密度に課題が残されているがサイクル寿命とパワー密度が非常に優れ、さ

a) 電気電子工学専攻大学院生

b) IR推進機構特任助教

c) 電気システム工学科教授

らにはハイブリッド車や電気自動車への搭載検討に加え、新しい用途での搭載へ向けた検討が加速している¹⁾。

本研究では EDLC の活性炭電極に使用されている炭素材料に着目し、新しい炭素材料を使った高性能なキャパシタの開発を目的として様々な性能評価を行ってきた。これまでに、低コスト化と高エネルギー密度化を目的として有機性廃棄物であるコーヒー粕を分極性電極に応用した電気二重層キャパシタの開発及び評価を行ってきた。本稿では自作したコーヒー粕活性炭電極の長期信頼性の電気化学的評価及び検討を行ったので報告する。

2. 活性炭電極の作製及び市販品との比較

EDLC に用いられる活性炭電極は、極めて多孔質な構造を有する活性炭と、導電回路の形成に寄与する導電助剤、活性炭と導電助剤の結着剤としての機能を有するバインダーから成り立っている。本研究では活性炭材料として、コーヒー粕に薬品賦活処理を行った活性炭を用いている。本研究では分極性電極を作成するにあたり、高比表面積化が期待できる賦活法と言われる水酸化カリウム水溶液 (KOH) を賦活剤とした KOH 賦活法²⁾を用いた。炭化及び賦活処理手順を以下に示す。

1. アルミナボードにコーヒー粕と 8 mol/L の KOH 水溶液を 1:3 の割合で混合し、真空デシケータを用いて 20 kPa の気圧下で 24 時間含浸させる。
2. (株)アズワン製のプログラム管状炉 TMF-500N を用いて、KOH を 24 時間含浸させた試料をアルミナ管中で 700 mL/min の窒素気流下にて 800 °C 及び 850 °C まで昇温速度 200 °C/h にて昇温させる。その後、各温度を維持した状態で 1~3 時間保持する。
3. 冷却後、1 mol/L の塩酸 300 mL と純水 300 mL を混合した水溶液を使用し、(株)アズワン製のクールスターラー CSB-900N series-2 洗浄処理を行う。塩酸処理後、純水で流水処理を行い、24 時間以上の乾燥を行う。

電極作成前に上記の手法を用いて作製した活性炭の性能比較を比表面積及び細孔径分布測定にて行った。比較対象として市販品の活性炭を用いた。測定には島津製作所製の比表面積/細孔径分布測定装置 Tristar 3000 を使用し、BET 法³⁾と t-plot 法⁴⁾、及び BJH 法⁵⁾を適用した。

図 1 に t-plot 法によるマイクロ孔 (V_{micro} : 0.7~2 nm) 細孔径分布を、図 2 に BJH 法によるメソ孔 (V_{meso} : 2~50 nm) 細孔径分布を示す。なお、BET 法により算出した比表面積は図中の表に示している。図 1 より、コーヒー粕活性炭の比表面積とマイクロ孔容積は市販品と比較すると劣るものの、図 2 のメソ孔細孔径分布から分かるように、メソ孔容積はコー

ヒー粕活性炭のほうが大きいことが分かる。特に、2~3 nm のメソ孔容積の割合がとても高いことが分かる。ここで EDLC において、メソ孔の割合が高い程、高容量の静電容量が得られるため、作製したコーヒー粕活性炭は市販品活性炭と同程度の性能が期待できるものと考えられる。

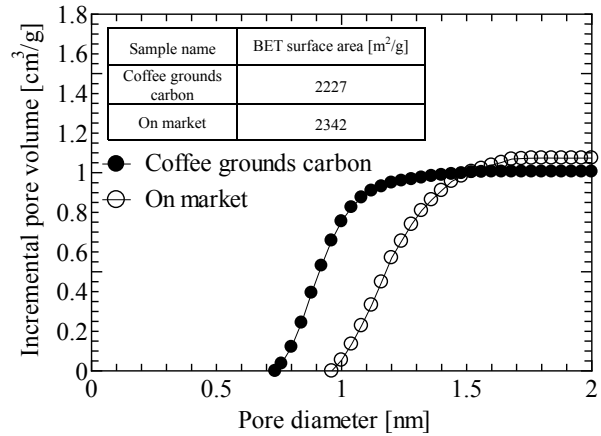


図 1 t-plot 法によるマイクロ孔細孔径分布

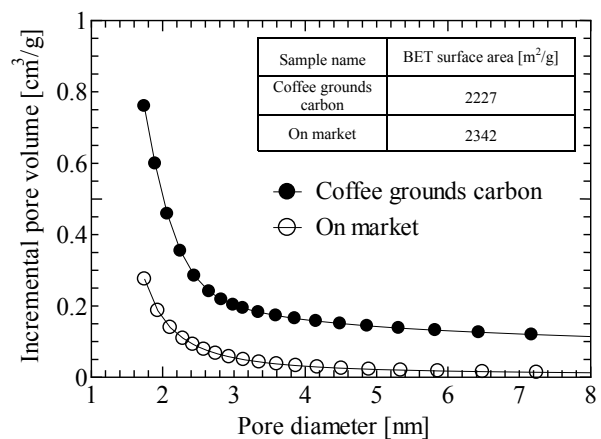


図 2 BJH 法によるメソ孔細孔径分布

作成した KOH 賦活コーヒー粕活性炭と導電助剤のケッチェンブラック (KB)、結着剤の PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) を 8.5 : 0.5 : 1.0 の重量比で調合し、ホットプレス機による圧粉成型を行い、直径 10 mm のコイン型の活性炭電極を作製した。

3. 定常状態における長期サイクル性能の評価

3.1 実験方法

作成した活性炭電極の長期信頼性の検討を、北斗電工社製電気化学測定システム HZ-5000 を用いた CV 法による

電気化学評価より行った。評価装置構成を図3に示す。電解液に水系電解液である希硫酸(H₂SO₄)水溶液 0.5 mol/L を使用し、対極には 20×20 cm² の白金板を、参照電極には Ag/AgCl をそれぞれ用いた。表1に示す測定条件より電位窓を-0.2~0.8 V(測定電位 1 V)、掃引速度を 10 mV/s、電解液温度を 20 °C、掃引回数(サイクル数)を 10000 とした。ここで、現在の一般的な鉛蓄電池やリチウムイオン電池の寿命は 3000 サイクル程度であるが、それ以上のサイクル数でも安定した静電容量が得られるかを検討するため、本測定ではサイクル数を 10000 サイクルとしている。また、電解液温度を一定にするために(株)アズワン製のクールスターラー CSB-900N を用いた。なお、測定前に硫酸水溶液中に含まれる溶存酸素を除去するために窒素ガスによるバブリングを 20 分間行った。1000 サイクル毎に分極性電極の静電容量をサイクリックボルタモグラムにより算出し、分極性電極の長期安定性を検討した。同時にサイクル試験前後での掃引速度に対する応答性の変化を観るべく、1~100 mV/s の範囲で掃引速度を変化させた場合の掃引レート特性の測定を行った。また、長期サイクル試験と平行して交流インピーダンス法を用いて 1000 サイクル毎に内部抵抗の測定を行い、長期サイクル試験中における内部抵抗の変化について検討した。交流インピーダンス法の測定条件を表2に示す。

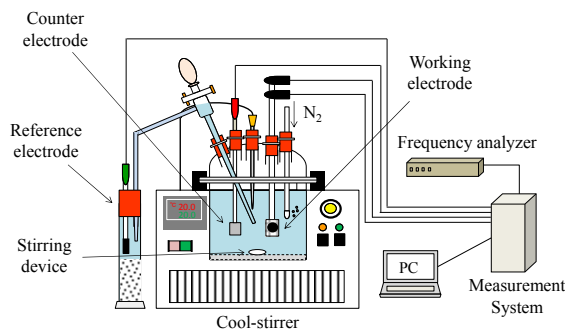


図3 評価装置構成

表1 CV法の測定条件

Electrolyte	0.5M H ₂ SO ₄
Temperature [°C]	20
Potential [V]	-0.2~0.8
Scan rate [mV/s]	10
Cycles	10000

表2 交流インピーダンス法の測定条件

Electrolyte	0.5M H ₂ SO ₄
Temperature [°C]	20
AC amplitude [mA]	1
Frequency [Hz]	0.01~20000
Cycles	1

3.2 CV測定結果

図4にCV法によって得られた10000サイクルまでのサイクリックボルタモグラムを、図5に10000サイクルまでの静電容量変化をそれぞれ示す。また、図6にサイクル試験前後の各掃引速度に対する静電容量の変化を記した掃引レート特性を示す。

図4より、サイクル試験前と比較すると1000サイクル以降で 走査電位-0.2~0.3 Vの範囲で電流値の増大が生じていることが分かる。この電流はカチオン吸着領域における電流、つまり還元電流を表している。ここで水系電解液使用時、基本的に疎水性である活性炭は電解液が細孔の深部に浸透しづらいことが分かっている⁶⁾。本測定では時間経過によって電解液の浸透度が増し、それにより活性炭電極の濡れ性⁷⁾が大きく向上し、マイクロ孔やサブマイクロ孔といったより微細な細孔への水素イオンの吸着・脱離が容易となったことで還元電流値が増加したものと推測される。また、1000サイクル以降では水素イオンのマイクロ孔へのアクセスが最深部に達したため、それ以上は静電容量が増加しなかったものと予測される。

図5より、1000サイクル目に注目すると、静電容量が試験前より増加していることが分かる。これは図4のサイクリックボルタモグラムから判断出来るように、1000サイクル目で波形の大きさが增大しているためである。先述したように分極性電極の濡れ性の向上によって水素イオンが吸着出来る細孔数が増加したことが静電容量の増加に大きく関係しているものと考えられる。また、1000サイクル以降では静電容量の顕著な増減は確認されず、概ね良好な充放電サイクル性能を有していることが分かった。

図6より、サイクル試験前後で比較しても各掃引速度に対する静電容量に顕著な変化はないことが分かる。つまり、作製した活性炭電極は鉛蓄電池やリチウムイオン電池のサイクル寿命である3000サイクルの3倍以上の10000サイクルの充放電後でも掃引された電圧変化に対する静電容量に減衰はなく、サイクル試験前と遜色ない掃引レート性能と有していることが分かった。

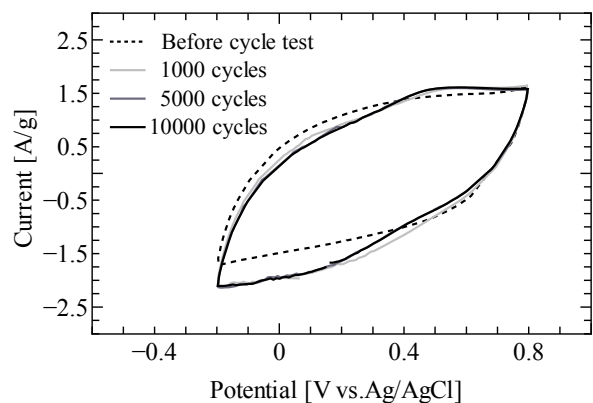


図4 サイクリックボルタモグラム

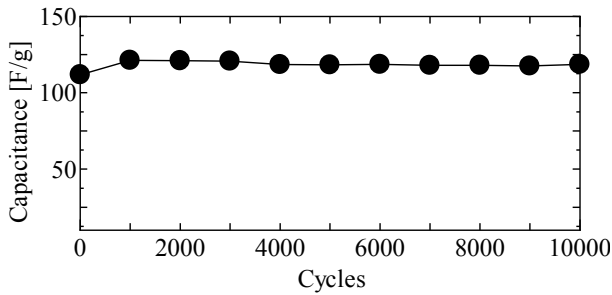


図5 静電容量変化に対する静電容量

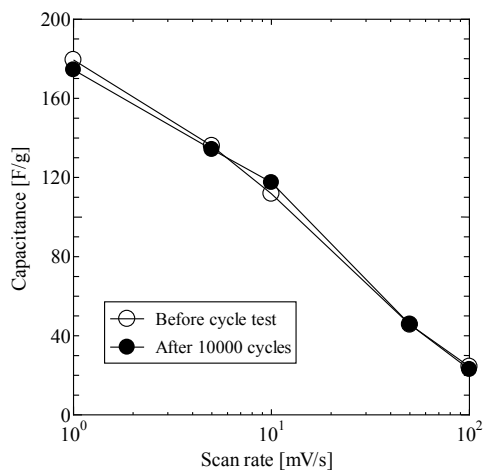


図6 レート特性

3.3 交流インピーダンス測定結果

図7に交流インピーダンス法で得られたCole-Coleプロットを、図8にCole-Coleプロットを用いて算出した抵抗成分のサイクル試験前後の比較をそれぞれ示す。

Cole-Coleプロットは高周波領域で容量性半円を示し、この半円から抵抗成分、すなわち内部抵抗が決定される。図7より、序盤から中盤のサイクルにかけて半円が縮小していき、中盤のサイクルになると半円が増大し、最終的にはサイクル試験前とほぼ同じ軌跡を示した。つまり、初期から中盤のサイクルにかけて内部抵抗が減少し、中盤から終盤にかけて内部抵抗がやや増加していることを表している。これは、3.2項で示したサイクル数の経時的変化による活性炭電極の濡れ性の向上が寄与し、カチオン吸着と脱離が効率よく行われたため、初期から中盤のサイクルにかけて内部抵抗が減少したものと考えられる。

図8より、10000サイクル後の各抵抗値はサイクル試験前と比較してもほとんど差異がないことが分かる。水系電解液のイオン系は非常に小さいため、水系電解液を用いた場合のEDLCの内部抵抗は低抵抗という特性があるが、充放電時間の増加とともに電解液の粘性が上昇して内部抵抗が増加する傾向がある。しかし、10000サイクルという長

期充放電サイクルを経ても依然として低い内部抵抗を維持出来ていた。サイクル試験前後で粘度計を用いて電解液粘度を測定したところ、両者で0.34 mPa・sという低い粘度を示した。したがって、本測定においてサイクル数増加に伴う電解液の粘度の増加がなかったため、安定した充放電性能を保持出来ていたものと推察される。ゆえに、本サイクル試験において内部抵抗がほとんど増加しなかったことや活性炭電極の濡れ性の向上が、安定した静電容量の保持に寄与したことが分かった。

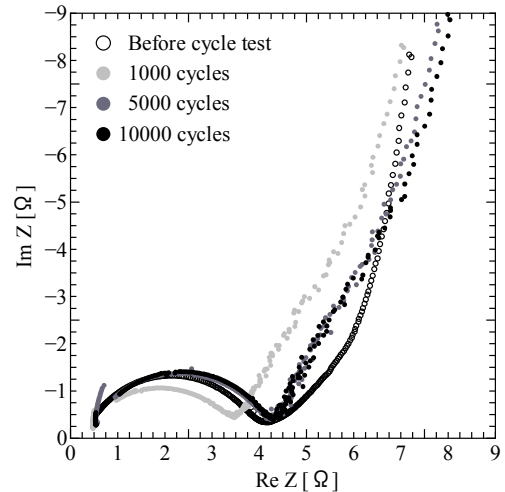


図7 Cole-Coleプロット

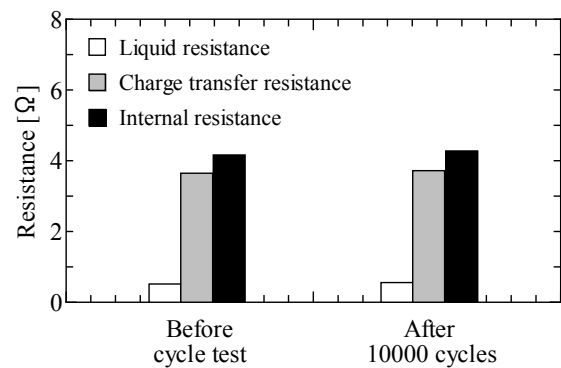


図8 試験前後の抵抗成分の比較

4. 長期過電圧サイクル試験

4.1 実験方法

水系電解液を使用した場合の分解電圧は約1 Vである。分解電圧以上の電圧を印加すると電解液が電気分解を始め、酸化還元反応の発生に伴うファラデー電流が流れ、結果として性能劣化に繋がってしまう。そこで、前節で行った定常状態におけるサイクル試験の測定電位を1.5 Vに設

定した長期過電圧サイクル試験を行い、静電容量の安定度及び過電圧に対する耐久性の評価を行った。評価にはCV法と交流インピーダンス法を用い、評価装置構成は図3と同様である。測定条件を表3に示す。

表3 長期過電圧サイクル試験の測定条件

Measurement method	CV and AC impedance method
Electrolyte	0.5M H ₂ SO ₄
Temperature [°C]	20
Potential [V]	1.5
Scan rate [mV/s]	10
Cycles(CV, AC impedance)	10000, 1
AC amplitude [mA]	1
Frequency [HZ]	0.01~20000

4.2 実験結果

図9にサイクリックボルタモグラムの、図10にサイクリックボルタモグラムにより算出したサイクル数変化に対する静電容量変化率を示す。また、図11と図12に交流インピーダンス法の測定結果を示す。

図9より、自然電位を基準として測定を行ったが、測定電位が硫酸水溶液の分解電圧である1Vを超えているため、還元側で還元反応が生じていることが分かる。そのため、前節で示した定常状態の波形と違い、本測定で得られたCV波形は還元側でピークが生じているため、箱型の形状ではないことが分かる。また、2800サイクル目まで波形の概形に大きな違いは観られないが、3000サイクル目で急激な波形の乱れが観測された。

図10より、800サイクル目から静電容量が減少する傾向を示し、3000サイクル目にはEDLCの寿命の定義⁸⁾である静電容量減少率が20%を超えていた。図11のCole-Coleプロットより、2000サイクル目までは過電圧試験前に測定したプロットと似た挙動を示しているが、3000サイクル目には2000サイクル目までの挙動と大きく異なり、不穏な挙動を示していることが分かる。同図で見られた低周波領域のプロットの分散は、溶液系における界面反応の回路を構成する抵抗成分の増加によるものと考えられる。そのため、図12に示すように3000サイクル後では内部抵抗の増加が生じている。定常状態の長期サイクル試験では、時間に換算すると555.5時間安定して静電容量を保持していたのに対し、過電圧サイクル試験では静電容量の保持は800サイクルで乱れ、3000サイクルには劣化が生じた。なお、3000サイクルは時間換算にして約250時間であり、定常状態の半分以下の時間で急速に劣化したこととなる。ここで、3.1項に示したように、一般的な鉛蓄電池とリチウムイオン電池のサイクル寿命は約3000サイクルと言われる。すなわち、

過電圧印加状態にも関わらず3000サイクルまで80%以上の静電容量を維持し、鉛蓄電池やリチウムイオン電池と同程度のサイクル寿命を有していたことが分かった。しかし、定常状態の1.5倍の測定電位で約3分の1のサイクル経過で劣化したため、過電圧に対する長期耐久性は低いものと判断した。

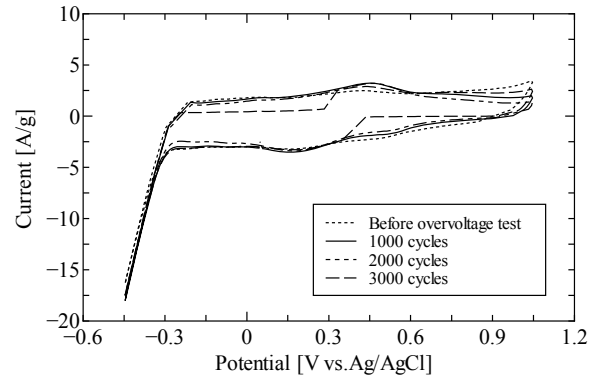


図9 過電圧印加時のサイクリックボルタモグラム

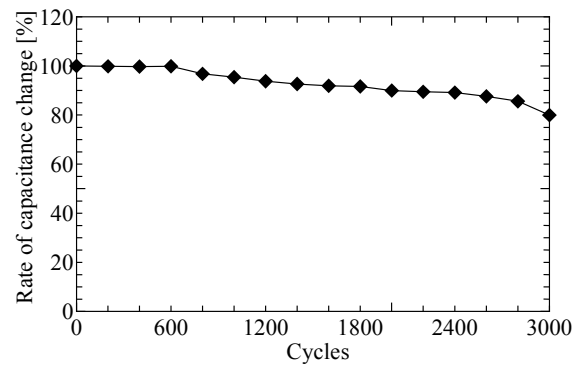


図10 過電圧印加時のサイクル数変化に対する静電容量

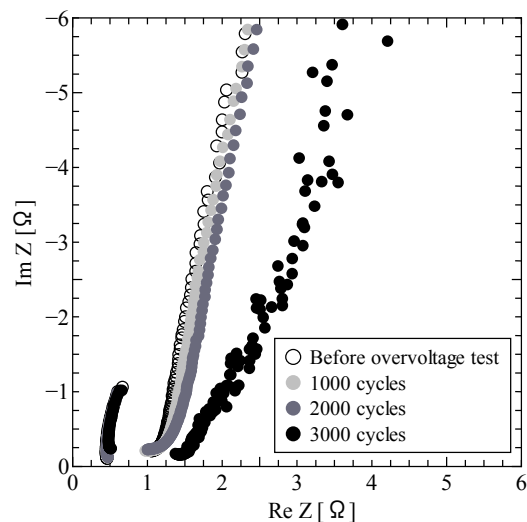


図11 過電圧印加時のCole-Coleプロット

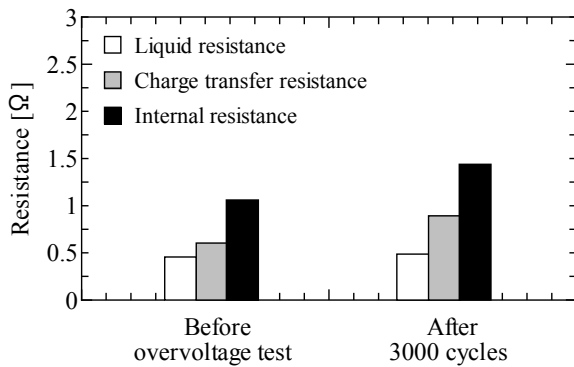


図12 過電圧印加時の抵抗成分の比較

5. まとめ

本稿では有機性廃棄物であるコーヒー粕にKOH賦活を施した炭化物にて活性炭電極を作製し、水系電解液使用時を想定した場合の電気二重層キャパシタとしての長期信頼性評価を、長期サイクル試験と掃引レート測定、交流インピーダンス法を用いた内部抵抗測定、及び測定電位を増加させた長期過電圧サイクル試験により行った。その結果、以下のことが分かった。

- (1) 10000サイクルの長期試験の結果、サイクル試験の経時的変化によって活性炭電極と硫酸水溶液との濡れ性が向上し、カチオン吸着が効率よく行われたことで静電容量が増加していた。しかし、それ以降では静電容量は減衰することはなく、10000サイクルまでサイクル数を重ねても試験前と同程度の静電容量を保持していた。
- (2) 掃引速度を1~100 mV/sと変化させた場合の掃引レート測定の結果、作製した活性炭電極の掃引レート特性はサイクル試験前後では変化がなかった。
- (3) 交流インピーダンス法によってサイクル試験前後で内部抵抗を測定した結果、試験前後で内部抵抗はほとんど増加していなかった。
- (4) 測定電位を1.5 Vに設定して長期過電圧サイクル試験を行った結果、800サイクル目で静電容量の減少を示し、最終的に3000サイクル目には静電容量減少率が20%に達したため、劣化が生じていることが確認された。しかし、サイクル寿命は鉛蓄電池やリチウムイオン電池と同程度であり、過電圧印加状態でもそれらの電池と同程度のサイクル寿命を有していた。

以上のことから、作製した活性炭電極は水系電解液を使用した場合においては長期充放電による劣化は生じることなく、内部抵抗の増加もほとんどなかったため、10000サイクル経過後も良好なサイクル性能を有していることが分かった。また、長期過電圧サイクル試験により定常状態の1.5倍の測定電位で約3分の1のサイクル経過で劣化し

たため、過電圧に対する長期耐久性は低いものと判断した。

謝辞

本研究は文部科学省からのテニュア・トラック普及定着事業及び、宮崎大学からの戦略重点経費により行われたことを記し、関係者に謝意を表します。また、実験をサポートして頂きました電気電子工学専攻修士1年の上栗 伸仁君に深く謝意を表します。

参考文献

- 1) 日本ケミコン株式会社ホームページ：「電気二重層キャパシタの技術と応用/ Introduction of Electric Double Layer Capacitor」, <http://www.chemi-con.co.jp/catalog/dl.html>
- 2) 金 龍中, 張 仁栄, 遠藤守信：「キャパシタ用炭素」, TANSO, pp.26-33, (2009)
- 3) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller：「Adsorption of Gases in Multimolecular Layers」, Journal of American Chemical Society, Vol.60 (2), pp 309-319, (1938)
- 4) J. H. de Boer, B. G. Linsen, Th. van der Plas, G. J. Zondervan：「Description of the pore dimensions of carbon blacks by the t method」, Journal of Catalysis, Vol.4, pp.649-653, (1965)
- 5) E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda：「The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms」, Journal of American Chemical Society, Vol. 73, pp. 373-380, (1951)
- 6) 武藤明德：「キャパシタ用電解液～静電容量を2倍以上向上させる方法～」, 岡山大学研究紹介, pp.2-13, (2006)
- 7) H.Oda, A.Yamashita, S.Minoura, M.Okamoto, T.Morimoto：「Modification of the oxygen-containing functional groups of activated carbon fiber in electrode of an electric double layer capacitor」, Journal of Power Sources, Vol.158, p.1510-1516, (2006)
- 8) 西野敦, 直井勝彦：「大容量キャパシタ技術と材料 IV-エネルギー密度3倍をもたらした最新キャパシタ技術」, pp.156-165, シームシー出版, (2010)