

官能基付与導電性材料を用いた電気二重層キャパシタの特性評価

別宮 祐介¹⁾・山口 京祐²⁾・田島 大輔³⁾・吉玉 拓⁴⁾・大坪 昌久⁵⁾

Evaluation of Characteristic of Electric Double Layer Capacitor with Functional Group Conducting Material

Yusuke BETSUMIYA, Kyosuke YAMAGUCHI, Daisuke TASHIMA, Hiromu YOSHITAMA,
Masahisa OTSUBO

Abstract

In this study, a high-capacity electric double layer capacitor (EDLC) was targeted, and an influence on capacitance of EDLC by a surface functional group of Ketjenblack as a conducting material of polarized electrode was examined. Existence of an oxygen functional group on a surface of a carbon electrode in EDLC is related to a capacitance increasing with faraday reaction and improvement of wettability of a water solution electrolyte to an electrode. Also, EDLC was evaluated with different types of Ketjenblack changing with quantity of a surface functional group. A surface functional group of Ketjenblack was led to increase faraday reaction and wettability of a water solution electrolyte to an electrode, and the capacitance was increased. In addition, ions in electrolyte were adsorbed at the deep of a pore by the removal of a surface functional group, and capacitance was increased. The effectiveness of functional group of conducting materials of EDLC in a sulfuric acid as aqueous solution was clarified by this paper.

Key words :

Acetylene black, Ketjenblack, Functional group

1. はじめに

本研究では、安価で大容量の電気二重層キャパシタ (EDLC : Electric Double-Layer Capacitor) を開発することを目的としている。そこで、安価な活性炭を使用している分極性電極を有効に利用する方法を考え、分極性電極の導電性材料を一般的に用いられるアセチ

レンブラック (AB : Acetylen black) から高比表面積でメソ孔の多いケッチェンブラック (KB : Ketjenblack) に変え、分極性電極の全体的な比表面積とメソ孔を増やし、静電容量を増加させることを試みてきた。その結果、導電性材料に AB よりも KB を用いた方がより静電容量が高くなることを明らかにしている¹⁾。そこで本論文では、KB を配合したことにより増やした比表面積とメソ孔をより有効に活用し静電容量の増大を図るため、導電性材料として用いる KB に酸素官能基の付与を行い、KB の表面官能基付与量による電気二重層キャパシタの静電容量への影響を検討した。

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科学生

3) 宮崎大学 IR 推進機構 IRO 特任助教

4) 農学工学総合研究科博士課後期課程

5) 電気電子工学科教授

2. 導電性材料

2.1 表面官能基調製サンプルの性状比較

実験には、分極性電極に用いる導電性材料である KB の表面官能基に着目し、官能基の付与・除去処理を行った 5 種類のサンプルを用いた。KB の表面官能基付与サンプルの調整法には、硝酸による液相酸化法と窒素による気相還元法を行った。調整前試料として、(株)ケッチェンブラック・インターナショナル社製の KB(EC-600JD)を用い、表面官能基付与を行った KB は酸素官能基であるヒドロキシ基、カルボキシル基が 5:5 の割合で付与されるように調整を行った。表 1 に表面官能基調整後のサンプル性状を示す。

表 1 表面官能基調整後のサンプル性状

Sample number	揮発分 (%)	pH	DBP 吸油量 (mL/100g)	備考
No.1	1.3	9.0	※	官能基除去処理
No.2	1.0	9.7	499	EC600JD
No.3	1.7	8.0	497	官能基付与処理(少)
No.4	5.9	4.3	418	官能基付与処理(中)
No.5	8.1	3.2	383	官能基付与処理(大)

※同一測定条件での測定不可

2.2 表面官能基調製サンプルの比表面積、細孔径分布の評価

官能基の付与・除去処理を行った 5 種類のサンプルの比表面積、細孔径分布を BET(Brunauer, Emmet, Teller)法⁽²⁾と BJH(Brrett, Joyner, Halenda)法⁽³⁾により求め評価を行った。測定には Micromeritics 社製の自動比表面積/細孔径分布測定装置(Tristar 3000)を用い、細孔径分布及び比表面積、平均細孔径を求めた。表 2 に各サンプルの比表面積、細孔径容積、平均細孔径を、図 1 に各サンプルの細孔径分布を示す。各サンプルの比表面積は官能基付与量が増加するにつれ比表面積、細孔径容積が小さくなる結果が得られた。これは、官能基が立体的な障害となり細孔を塞いでしまい、窒素ガスが吸着しにくくなったためであると考えられる。その結果、官能基付与量の増加に伴い、比表面積、細孔径容積が小さくなる

ことに繋がった。KB に付与した官能基は、ヒドロキシ基、カルボキシル基の 2 種類となるが、細孔を塞ぐことになった官能基としてはカルボキシル基の影響が大きいと考えられる。カルボキシル基は、ヒドロキシ基と比較して分子構造が大きい立体的な障害を引き起こし易いと考えられる。また、図 1 に示すように各サンプル共に、メソ孔を非常に多く有していることが分かる。特にイオンの吸着に重要であるメソ孔のうち細孔径が小さい領域においても、その割合が非常に多いことが分かる。また、細孔径の大きい領域のメソ孔も十分にあり、電解液内のイオンが小さい領域のメソ孔あるいはマイクロ孔に到達する手助けが出来ると考えられる。これは、KB 粒子が中空構造をしているためであり、官能基付与・除去処理を行っても、細孔径分布に変化を与えないことが分かった。また、官能基付与量による細孔径分布への影響は、あまり大きな変化を与えず、細孔径の小さい 0~20nm において官能基付与量により減少する傾向が見られた。これらのことから各サンプルは導電性材料として十分な特性を備えていることが分かった。

表 2 各サンプルの比表面積、細孔径容積、平均細孔径

Conducting material	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
No.1	1316	3.02	8.99
No.2	1307	2.55	7.64
No.3	1281	2.46	7.65
No.4	1228	2.31	8.06
No.5	1168	2.02	7.50

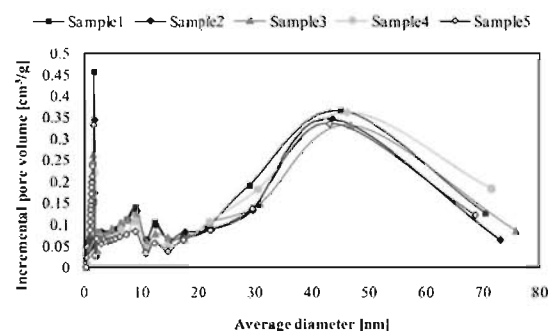


図 1 各サンプルの細孔径分布

3 官能基付与導電性材料の配合比による電気二重層キャパシタの特性評価

3.1 分極性電極の作製

分極性電極の材料として(株)宝泉の水蒸気賦活処理を行った比表面積 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 程度の活性炭を用いた。また、導電性材料には、官能基付与・除去処理を行った5種類のケッチェンブラックを用いた。分極性電極は活性炭と PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、導電性材料を配合し作製する。PTFE はバインダーの役割を果たしている。表 3 に分極性電極構成材料の配合比を示す。分極性電極の配合量は PTFE の量を分極性電極の全重量に対し 5wt%一定とし、各 KB の配合量を 5wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt%の4パターンとした。配合した後、各試料を 150°C で 1 時間乾燥し、熱プレス機で直径 10mm, 厚さ $550\mu\text{m}$ の大きさに圧粉成型して作製した。その電極を電解液に浸した状態で 30 分間減圧脱気処理を行った後、実験に用いた。

表 3 分極性電極構成材料の配合比

Condition	Mass ratio		
	Activated carbon	Kejjen black	PTFE
5wt%	9.0	0.5	0.5
10wt%	8.5	1.0	0.5
15wt%	8.0	1.5	0.5
20wt%	7.5	2.0	0.5

3.2 各導電性材料配合比における比表面積、細孔容積

表 4 より、分極性電極における導電性材料の配合比が同じでも、官能基付与量が多い導電性材料を用いることにより比表面積が減少することが分かる。これは、上述で示した通り、官能基付与量が多い導電性材料ではその比表面積が小さくなる。そのため、導電性材料の配合比が同じ場合、官能基付与量が多い導電性材料を配合した方が比表面積が小さくなるためである。また、表 5 より、分極性電極の導電性材料の割合が増加するにつれ比表面積が減少していることが分かる。これは、各ケッチェンブラックの比表面積が $1200\text{m}^2/\text{g}$ 程

度であるのに対して、活性炭の比表面積は $2000\text{m}^2/\text{g}$ 程度である。そのため、ケッチェンブラックの配合量が増加すると比表面積が減少するものと考えられる。これらの結果は、他の導電性材料の配合量、各サンプル配合試料においても同様の結果が得られた。

表 4 導電性材料 10wt%配合電極試料の比表面積、細孔容積、平均細孔径

Sample number	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)
No.1	1949	1.55	3.81
No.2	1934	1.51	3.73
No.3	1910	1.52	3.81
No.4	1899	1.41	3.63
No.5	1874	1.47	3.71

表 5 Sample5 配合電極試料の比表面積、細孔容積、平均細孔径

Conducting material	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)
KB5wt%	1899	1.40	3.69
KB10wt%	1874	1.47	3.71
KB15wt%	1864	1.46	3.89
KB20wt%	1846	1.49	3.98

3.3 実験方法

充放電試験とサイクリックボルタンメトリ (CV : Cyclic Voltammetry) 法を用いて静電容量の測定を行った。充放電試験には(株)パワースystem製の充放電試験装置(CDT510-4)を、CV 法には(株)北斗電工製の電気化学測定システム(HZ-5000)を用いた。充放電試験における静電容量の算出にはエネルギー換算法を用いた。CV 法における静電容量は測定で得られるサイクリックボルタモグラムより算出した。電解液の温度は充放電試験では、福島工業社製の低温インキュベータ(FMU-0351)を、CV 法では(株)アズワン製の低温インキュベータ(CSB-900N series-2)を用い、 20°C 一定とした。充放電試験では $7.11\text{mol}/\ell$ の硫酸を、CV 法では $0.5\text{mol}/\ell$ の硫酸を用いた。

3.4 充放電試験における実験結果

図2に各サンプル配合電極の静電容量を示す。導電性材料の配合量, 官能基付与量が増加すると, 静電容量が全体的に低下していることが分かる。静電容量の増減は, 主に, 比表面積の大きさに影響される。導電性材料の配合比の増加, また, 官能基付与量の増加により分極性電極の比表面積は減少する。そのため, この静電容量は分極性電極の比表面積が影響している。しかし, 導電性材料 20wt%配合電極では官能基付与量が増加するに伴い, 静電容量も徐々に増大していることが分かる。導電性材料 20wt%配合電極では比表面積が最も小さくなるため, この静電容量の増大は, 官能基が影響しているものと考えられる。このことから, 充放電試験における導電性材料の官能基の影響は, 分極性電極に対する官能基付与量が多くなると静電容量に与える影響が強く現れるものと考えられる。

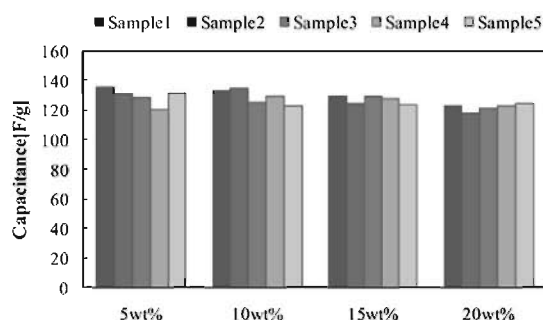


図2 各サンプル配合電極の静電容量

3.5 CV法における実験結果

図3に各サンプル配合電極の静電容量を, 図4に導電性材料 20wt%配合電極のサイクリックボルモグラムを示す。導電性材料配合量により静電容量の増減が見られることが分かる。Sample No.1 配合電極での静電容量では, 導電性材料の配合比が増加すると静電容量が減少する結果が得られた。しかし, Sample No.2, No.3, No.4, No.5 配合電極と静電容量の減少が徐々に増大へと変化する結果となった。特に, Sample No.5 配合電極では, 導電性材料の配合比が増加すると静電容量が増大した。上述で述べた通り, 静電容量の増減は, 主に, 比表面積の大きさに影響される。この CV 法による実験においても, 導電性材料の官能基が静電容量に影響を与えているものと考えられる。ここで, 最も官能基

の影響を受けていると考えられる図4の導電性材料 20wt%配合電極のサイクリックボルモグラムを見ると, 図中に示す酸化反応, 還元反応の部分で導電性材料の官能基付与量の増加に伴い, 酸化のピーク値と還元ピーク値が増加し, ピーク時の電位が変化していることが分かる。この部分が, 官能基の影響が強く現われ, 静電容量の増大に繋がったものと考えられる。

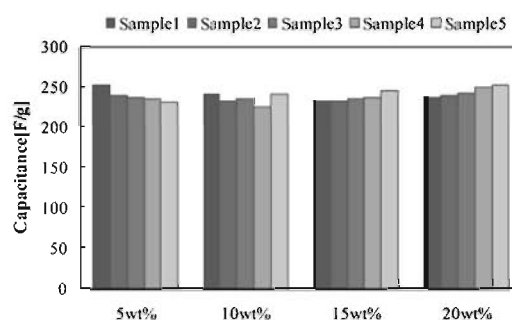


図3 各サンプル配合電極の静電容量

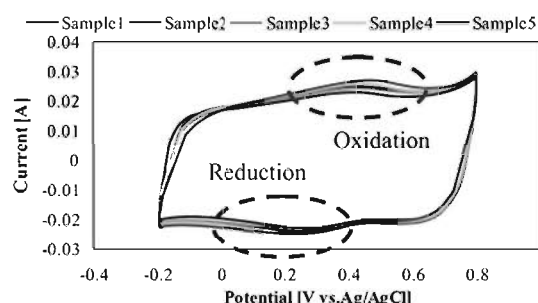


図4 導電性材料 20wt%配合電極のサイクリックボルモグラム

4 官能基付与導電性材料を用いた電気二重層キャパシタの温度特性

4.1 実験方法

充放電試験と CV 法での実験は 3.3 節と同様である。電解液の温度は充放電試験では, 福島工業社製の低温インキュベータ(FMU-0351)を, CV 法では(株)アズワン製の低温インキュベータ(CSB-900N series-2)を用い, 0°Cから 10°Cずつ変化させ, 充放電試験では 50°Cまで, CV 法では 80°Cまで測定した。

4.2 充放電試験における実験結果

図5に電解液温度に対する各サンプル配合電極の静電容量を, 表6に静電容量の増加率を示す。図5の電解液温度に対する静電容量より, 温度上昇に伴い各サ

ンプル配合電極のいずれに対しても静電容量の増加が得られた。これは温度の上昇に伴い電解液の粘度が減少したためであると考えられる。電解液の粘度は温度上昇と共に指数関数的に減少するため、イオンが移動しやすくなり、分極性電極へのより効率の良いイオンの吸着が出来たものと考えられる。その結果、静電容量の増大に繋がった。

次に、導電性材料の官能基付与量に対する影響を検討した。静電容量に対する影響は、表6より、電解液温度0℃に対する電解液温度80℃の静電容量の増加率が、どのサンプル配合電極においても約26%とそれほど大きな違いがないことが分かる。そのため、電解液温度の温度変化に対しては、導電性材料の官能基付与量による静電容量への影響は小さいと考えられる。

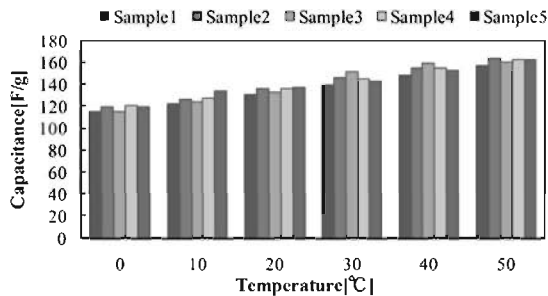


図5 電解液温度に対する各サンプルの静電容量

表6 静電容量の増加率

Increasing rate[%]				
Sample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5
26	27	27	26	26

4.3 CV法における実験結果

図6に Sample No.2 配合電極のCVから得られたサイクリックボルタモグラムを示し、図7に各サイクリックボルタモグラムから算出した静電容量を示す。また、表7に静電容量の増加率を示す。図6の Sample No.2 配合電極におけるサイクリックボルタモグラムより、電解液の温度上昇に伴い、サイクリックボルタモグラムが徐々に大きくなっている傾向にあることが分かる。これは各サンプル配合電極においても同様のサイクリックボルタモグラムが得られている。そのため、図7の静電容量は、電解液の温度上昇に伴い、各サンプル配合電極どれに対しても静電容量の増加が得られた。

電解液の粘度は温度上昇と共に指数関数的に減少するため、イオンが移動しやすくなり、分極性電極へのより効率の良いイオンの吸着が出来たものと考えられる。その結果、静電容量の増大に繋がることが分かった。

次に、導電性材料の官能基付与量に対する影響を検討した。静電容量に対する影響は表7より、官能基を除去してある Sample No.1 配合電極の電解液温度0℃に対する電解液温度80℃の静電容量の増加率が約25%に対し、官能基を付与した各サンプル配合電極では静電容量の増加率が約30%と、温度上昇に伴う静電容量の増加率が大きくなっていることが分かる。これは官能基が影響したものと考えられる。しかし、官能基付与量に対しては静電容量の増加率に大きな違いがないことが分かる。このことから、電解液の温度上昇に対しては官能基の付与、除去に対しては影響が出てくるが、その付与量ではあまり大きな影響はないものと考えられる。

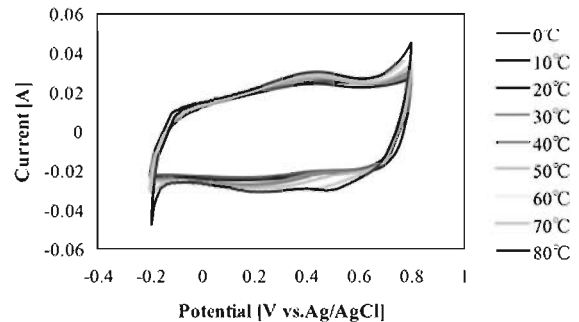


図6 Sample2 配合電極におけるサイクリックボルタモグラム

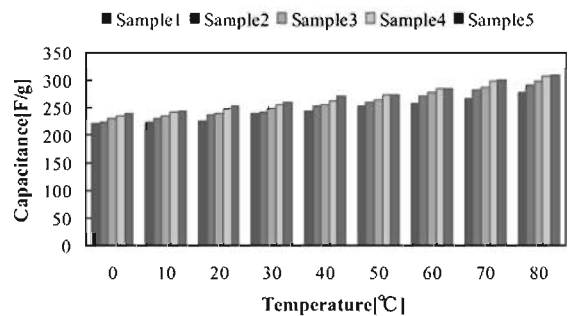


図7 電解液温度に対する各サンプルの静電容量

表7 静電容量の増加率

Increasing rate[%]				
Sample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5
25	30	29	30	29

5 充放電試験と CV 法での実験結果の比較

充放電試験と CV 法による実験結果は共に、導電性材料の配合量の増加、官能基付与量の増加に伴い、静電容量も増大した。これは導電性材料の官能基の存在により、電極と電解液との湿潤性が向上したこと、ファラデー反応により静電容量の増大が見られたと考えられる。しかし、充放電試験と CV 法とでは、CV 法での評価の方がより官能基の影響を強く受けていることが分かった。これは、評価方法の違いにより生じたものであると考えられる。充放電試験では、定電流で充放電を行うため、電荷が電極表面に蓄えられやすくなる。これに対し CV 法では、電位走査により時間をかけ測定を行うため、電荷が細孔の奥深くにも蓄えられ易くなる。また、官能基は導電性材料に付与しているため、活性炭に配合し分極性電極を作製すると、その分極性電極表面や細孔内部に官能基が存在することになる。そのため、細孔内部に電荷が蓄えられやすい CV 法において官能基の影響が強く現れたことが考えられる。

6 まとめ

本研究では、多孔質導電性材料であるケッチェンブラックの官能基による電気二重層キャパシタの静電容量への影響について検討するため、官能基付与・除去処理を行った 5 種類のケッチェンブラックを用いて、細孔特性、水系電解液における官能基付与導電性材料の配合比、温度特性から評価した。その結果は以下の通りである。

(1) 導電性材料の官能基付与量の増加により比表面積が小さくなることが分かり、また、導電性材料の官能基付与量による細孔径分布への影響は無いことが分かった。

(2) 導電性材料の官能基の存在により、電極と電解液との湿潤性が向上したため静電容量の増大、また、ファラデー反応による静電容量の増大が見られた。しか

し、充放電試験においては、分極性電極に対する官能基の割合が多くなければ、静電容量への影響は小さいものと考えられる。また、導電性材料の官能基を除去した場合、比表面積が増加するため静電容量の増大に繋がることが分かった。以上のことから、水系電解液を用いた EDLC においては官能基を付与した導電性材料、官能基を除去した導電性材料共 EDLC の静電容量増大に対して有効であると考えられる。

(3) 電解液の温度が上昇するにつれて静電容量が増大した。この原因として、電解液の粘度が減少したことにより、イオンが移動しやすくなり、分極性電極へのより効率の良いイオンの吸着が出来たものと考えられ、静電容量の増大に繋がった。また、官能基を付与した導電性材料を用いた場合、官能基を除去した導電性材料を用いるより、電解液の温度に対する静電容量の増加率が大きくなることが分かった。

謝辞

本研究を実施するに当たり、試料の提供等にご協力いただいたケッチェンブラック・インターナショナル株式会社の前野聖二氏、長澤義信氏に謝意を表す。

参考文献

- 1) D. Tashima, K. Kurosawatsu, M. Taniguchi, M. Uota, and M. Otsubo, "Basic Characteristics of Electric Double Layer Capacitor Mixing Ketjen Black as Conductive Filler", *Electrical Engineering in Japan*, Vol.165, No.1, pp.1-8 (2008)
- 2) 真田雄三, 鈴木基之, 藤本薫 : 新版 活性炭 - 基礎と応用 - pp24-29, pp73-75 株式会社 講談社 (1998)
- 3) E.P.Barrett, L.G.Joyner, P.P.Halenda : *J. Amer.Chem.Soc.* Vol.73, p.373 (1951)