

【緒言】

活性炭は、発達した細孔構造と広大な表面積を有し、吸着剤として様々な分野で利用されているほか、固体触媒・担体として化学プロセスへの応用が図られている。特に、近年、高表面積・高純度の活性炭は、電気二重層キャパシタ（EDLC）や燃料電池の電極材料として注目されるようになってきた。電子を蓄え、イオンが動きやすく、内部抵抗を小さくするために、比表面積が大きく、均一な微細孔が発達した高純度活性炭が望まれている。

一般的な活性炭の製造法は、炭素系の原料を不活性気流中で加熱炭化した後、水蒸気あるいはアルカリなどを用いて賦活するものである。しかし、天然物系原料は、シリカなどの不純物が多く含まれており高純度化しにくく、また、合成高分子系原料は、原料単価が高く、しかも炭化・賦活効率が悪いいため、高品位活性炭を大量製造する技術はまだ確立されていない。

最近、マイクロ波加熱を利用した活性炭製造に関する研究が行われており、木材、コーヒー粕や石炭などから活性炭が製造されている。マイクロ波加熱では物質の内部から加熱され、炭化・賦活されるため、内部物質の外表面部への付着が起こりにくく、均一な汚れの少ない細孔が形成されるという特徴がある。また、Menendezらは、マイクロ波照射によって、活性炭の表面から酸性基が除かれ、疎水性基と塩基性基が増加する効果があったと報告している。

しかし、マイクロ波加熱法を利用した合成高分子材料から高比表面積活性炭を製造する研究はまだ報告されておらず、また、マイクロ波照射効果についても十分には検証されていない。そこで、我々は安価で大量に入手可能なリサイクルポリエステル繊維を原料とし、マイクロ波加熱の特徴を生かして、高品位な活性炭の迅速・高効率製造技術を開発した。本報告ではマイクロ波加熱法による炭化・賦活条件と得られた活性炭の細孔分布や比表面積、収率との関係を調べ、高品

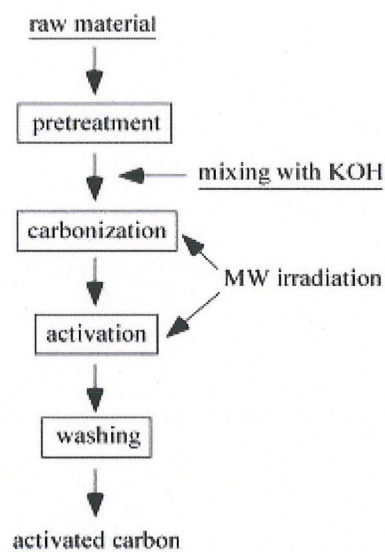


Fig.1 Process diagram for preparation of activated carbon by microwave heating

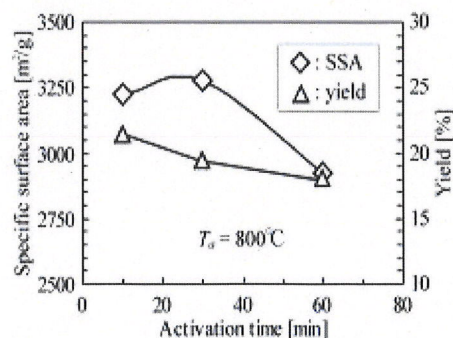


Fig.2 Dependence of BET specific surface area and yield on activation time

位活性炭の迅速製造技術や、得られた活性炭の特性及びEDLC電極としての性能について紹介する。

【実験】

図1に示すように、原料であるPET繊維を前処理した後、KOHを所定の比率で混合し、マイクロ波加熱装置に導入して、窒素雰囲気中所定の温度・時間で炭化、賦活処理した。室温まで冷却した後、蒸留水及び塩酸により洗浄し、乾燥した。得られた活性炭の性質及びEDLC電極としての特性を評価した。

【結果と考察】

PET : KOHを1 : 5の重量比で混合し、500℃、60minで炭化処理後、800℃で10min～60min賦活を行って得られた活性炭のBET比表面積及び収率と賦活時間との関係を図2に示した。10～30minの賦活が最適であり、3200m²/g以上の比表面積が得られたことが分った。また、賦活時間を長くすると活性炭の収率が減少していくことも確認した。

図3は800℃、30minで賦活した活性炭の細孔分布の結果であり、孔径が10～30Åの範囲内に多く存在していることが分った。上述の結果から、マイクロ波加熱によって炭化した活性炭は、EDLCの電極材料として適していることが確認された。

一方、活性炭のSEM写真(図4)から、活性炭粒子は無数の密着した大きさ20～30nmの微粒子で構成されていることが分った。その微粒子間に存在する大量の隙間が活性炭に大きな表面積をもたらしていた。また、活性炭のTEM写真(図5)の観察結果から、本研究で得られた活性炭は、大部分はアモルファス状の構造で、一部は結晶化していたもの

の1、2nmしか成長しておらず、しかも規則的な配列をしていないことが分った。このような構造を持っているため、乱れているベンゼン環により生じた隙間や、歪んだ結晶間の微小空間がミクロ孔を生み、高比表面積を作り出しているものと推測された。

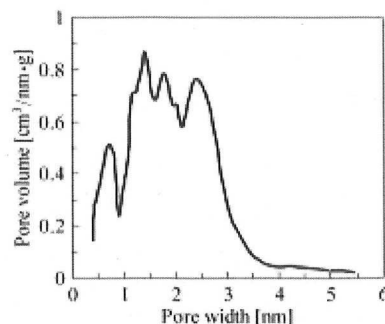


Fig.3 Differential pore volume distribution of activated carbon

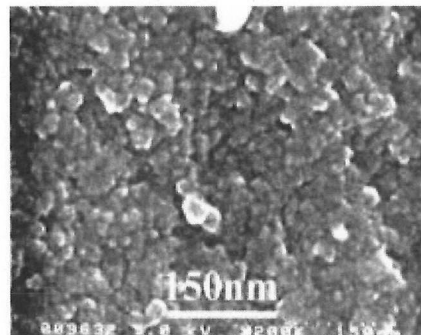


Fig.4 SEM photographs of activated carbon

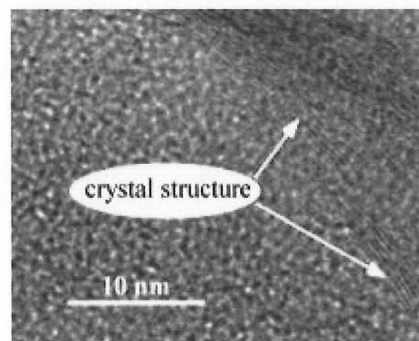


Fig.5 TEM photographs of activated carbon

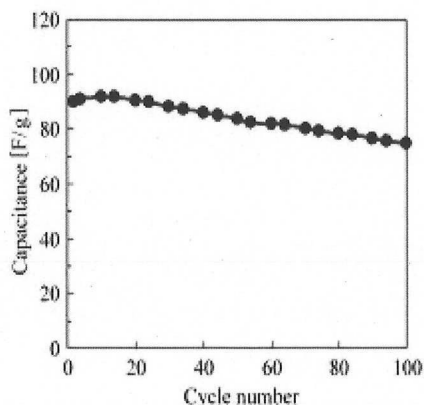


Fig.6 Capacitance stability with cycle number for activated carbon charged at 0.5mA and discharged at 0.1mA in 30wt% H₂SO₄

また、活性炭を電極にしたEDLCの静電容量の測定結果を図6に示した。結果から、本研究で得られた活性炭を電極にしたEDLCの静電容量が高く、85F/g以上の重量容量を有することが分った。最初の20回では放電容量が安定しているが、20回以降では容量が徐々に低下する傾向が見られた。これは2枚の活性炭電極に挟まれたセパレーターが長時間の電解液の浸漬によって膨張して内部抵抗が増大したものと考えられる。これについて、更なる検討が必要である。

【結論】

マイクロ波加熱法を利用した高純度・高比表面積活性炭の製造方法を検討し、原料の前処理条件及び炭化・賦活条件を調べた。その結果、3200m²/g以上の比表面積と、1~3nm微細孔を多く有する高純度活性炭が得られた。また、電子顕微鏡写真から、本研究で得られた活性炭は粒径20~30nmの炭素微粒子で構成されていることが明らかとなった。さらに、本研究で得られた活性炭をEDLC電極として充放電測定を行った結果、高い静電容量が得られた。充放電の安定性について、セパレーターの選択や測定セルの改良などを再検討する必要があると考えられる。

† 本研究は、経産省補助金に基づく(株)カナックと共同研究「高品位ナノポア炭素材料の新しい製造技術の開発」による成果である。