

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19051003

研究課題名（和文）配列ナノ空間をもつカーボン構造体を利用したエネルギーデバイス

研究課題名（英文）Energy devices prepared from carbon materials using regulated nano-space

研究代表者

京谷 隆 (KYOTANI TAKASHI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90153238

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ科学・ナノバイオサイエンス

キーワード：カーボン材料、配列空間、エネルギーデバイス、規則性ポーラスカーボン

1. 研究計画の概要

配列ナノ空間をもつナノカーボンを合成し、エネルギーデバイスに応用することが目的である。配列空間をもつナノカーボンとして剣山状のナノカーボン膜を合成する。剣山状ナノカーボンはカーボンナノチューブあるいはカーボンナノロッドが針となったカーボン構造体である。このように極めて制御された配列ナノ空間をもつ数 cm 角の剣山状のナノカーボン膜を高分子電解質型燃料電池と色素増感太陽電池の電極として利用する。そこで、性能を最大限にするための構造の最適化を進めるとともにその過程を通じて複雑な電池反応の理解を深める。さらに、平成 22 年度からは配位ナノ空間を有するカーボンナノネットワーク構造体を合成し、その規則的なナノ空間構造に起因する特異な電子状態を解析する。それとともに超高容量電気二重層キャパシタの電極としての可能性を探る。

2. 研究の進捗状況

アルミニウム陽極酸化皮膜は配向性が高くサイズ制御の可能な一次元ナノ細孔を有しており、我々はこれを鋳型として剣山状の

ナノカーボン膜を調製し、それが燃料電池用電極として利用できることを既に示している。このような配列構造だけでなく、カーボンは異方性が高いので炭素網面の配向性や結晶性などのナノ構造も燃料電池性能に影響を与える可能性が高い。そこで本研究では表面ナノ構造が異なる剣山状カーボン膜を調製し、その基礎的な電極特性を調べた。剣山状ナノカーボン膜は陽極酸化皮膜の一次元ナノ細孔に炭素を導入し、皮膜を除去することで得られる。この方法でピッチ（多環芳香族炭化水素）を炭素前駆体としてナノカーボン膜を調製すると、個々の剣山の針を形成する炭素網面は針の長軸に対して垂直な方向に積層する。他方、CVD 法で炭素をナノ細孔の壁面に薄く（厚さ数 nm）堆積させると、炭素網面はカーボンナノチューブのように同心円状に配向する。このように異なる方法で炭素を堆積させることで、表面ナノ構造が異なる剣山状ナノカーボン膜を調製した。これらの膜を熱処理（1200 °C）して導電性を向上させてから、その電極特性を調べた。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の電気化学的酸化還元反応は電極評価の際にしばしば用いられる基礎的な反応である。本研究では剣山状ナノカーボンを電極として用いて、この反応のサイクリックボルタンメトリー測定を行った。いずれのナノカーボン膜を用いた場合でも、一對の明瞭な酸化還元ピークが観察された。このプロファイルを詳細に解析したところ、電気化学的な活性についてはピッチを前駆体として調製した炭素の方が高いことが分かった。ピッチを前駆体とした剣山の針の表面には炭素網面のエッジに相当する部分が多く、エッジ面の電気化学活性が高いこと

が示唆された。

3. 現在までの達成度

- ①当初の計画以上に進展している。
(理由)

各研究目的に対してその達成度を列記する。

研究目的 1 剣山状ナノカーボン膜の合成
アルミニウム陽極酸化皮膜の一次元ナノ細孔に炭素を導入し、皮膜を除去することで、目的の剣山状ナノカーボン膜を合成できた。

研究目的 2 剣山状ナノカーボン膜の電気化学的特性

「研究目的 1」で合成した剣山状ナノカーボン膜の電気化学的活性の評価を行い、炭素エッジ面の電気化学活性が高いことを明らかにした。

4. 今後の研究の推進方策

配位ナノ空間を有するカーボンナノネットワーク構造体の合成を引き続き行う（とともに、超高容量電気二重層キャパシタの電極としての構造最適化を進める。さらに、燃料電池用電極の構造最適化と、太陽電池用電極の評価とその結果を基にした構造最適化も進める）。研究の成果を総合的に考察し、カーボンナノネットワーク構造体とカーボンナノ剣山がつくる配列ナノ空間での電気・光反応過程を解明する。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. Hironori Orikasa, Takeshi Akahane, Michiyasu Okada, Yu Tong, Jun-ichi Ozaki, Takashi Kyotani, Electrochemical Behavior of Carbon Nanorod Arrays Having Different Graphene Orientations and Crystallinity. *J. Mater. Chem.*, 19, 4615-4621 (2009). (査読有)
2. Li-Xiang Li, Bai-Gang An, Hiroto Nishihara, Toshifumi Shiroya, Hiroyuki Aikyo, Tatsushi Isojima, Masaki Yamamoto, Takashi Kyotani, Water-Dispersible Carbon Nanopods with Controllable Graphene Layer Orientation, *Chem. Commun.*, 4554-4556 (2009). (査読有)
3. Hiroto Nishihara, Peng-Xiang Hou, Li-Xiang Li, Masashi Ito, Makoto Uchiyama, Tomohiro Kaburagi, Ami Ikura, Junji Katamura, Takayuki Kawarada, Kazuhiko Mizuuchi, Takashi Kyotani, High Pressure Hydrogen Storage in

Zeolite Templated Carbon, *J. Phys. Chem. C*, 113, 3189-3196 (2009). (査読有)

4. Hiroto Nishihara, Quan-Hong Yang, Peng-Xiang Hou, Masashi Unno, Seigo Yamauchi, Riichiro Saito, Juan I. Paredes, Amelia Martínez-Alonso, Juan M.D. Tascon, Yohei Sato, Masami Terauchi, Takashi Kyotani, A Possible Buckybowl-Like Structure of Zeolite Templated Carbon, *Carbon*, 47, 1220-1230, (2009). (査読有)
5. 西原洋知, 京谷 隆, “明らかになったゼオライト鑄型炭素の分子構造－規則性バッキーボウル連結体－”, *化学工業*(査読無), 60, 329-335 (2009).

[学会発表] (計 10 件)

1. Takashi Kyotani, Hiroto Nishihara, Understanding of Energy Storage Mechanism Using Templated Carbons, CESEP09 (the Carbon for Energy Storage and Environment Protection 2009 Conference), 2009 October 25-29, Malaga, Spain (oral, invited)
2. Hiroto Nishihara, Taichi Kogure, Hiroyuki Itoi, Takashi Kyotani, Zeolite Templated Carbon as the Electrode for High Power Electrochemical Capacitor, CARBON2009, 2009 June 14-19, France, Biarritz, (oral)
3. Hiroto Nishihara, Taichi Kogure, Hiroyuki Itoi, Takashi Kyotani, Fabrication of High Power Electric Double Layer Capacitor Using Zeolite Templated Carbon, 15th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC15), 2009 May 15, 中国, 北京 (oral)
4. Takashi Kyotani, Templated Carbons - Nanostructure and Functions, CARBON2008, 2008 July 13-18, Nagano (oral, Plenary lecture)
5. Hironori Orikasa, Michiyasu Okada, Takashi Kyotani, Tatsuya Hatanaka, Yoshiaki Fukushima, Preparation of PEFC Electrodes from Vertically Aligned Carbon Nanopillars with Tunable Sizes, CARBON2008, 2008 July 13-18, Nagano (oral)
6. Hiroto Nishihara, Katsuaki Imai, Juan I Paredes, Amelia Martínez-Alonso, Juan M.D. Tascón, Takashi Kyotani, Template Synthesis of Cross-linked Fullerene Like Nanocarbon with Three-dimensional Regularity, CARBON2008, 2008 July 13-18, Nagano (poster)