

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：33903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21478

研究課題名(和文)メタルフリーの有機化合物を利用した電気化学キャパシタ電極の超高容量化

研究課題名(英文) Enhancement of the capacitance for electrochemical capacitor electrodes utilizing metal-free organic compounds

研究代表者

糸井 弘行 (Itoi, Hiroyuki)

愛知工業大学・工学部・准教授

研究者番号：40648789

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、無溶媒合成法を用いてレドックス化合物である2,5-ジクロロベンゾキノン(DCBQ)と多孔性カーボンブラックであるケッチェンブラック(KB)を複合化させ、高性能な電気化学キャパシタ電極を作製した。本手法は、KB粒子の体積が膨張することなく気相中で全てのDCBQがKBに吸着され、KBとDCBQの重量比を正確に制御できる。電気化学特性評価の結果から、KBの細孔内部に吸着したDCBQの疑似容量と、DCBQが未吸着のKBの二重層容量とを比較すると、DCBQの疑似容量の方が高い体積あたりの容量と急速充放電特性を示し、同時に長寿命特性が得られることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we hybridized redox organic compounds, 2,5-dichloro benzoquinone (DCBQ), with porous carbon black, ketjen black (KB), to prepare high-performance electrochemical capacitor electrodes through a solvent-free method. Through this method, the KB and DCBQ weight ratios can be accurately controlled because DCBQ molecules are completely adsorbed inside the pores of KB in a gas phase without any expansion of the KB particles. Electrochemical measurements revealed that the pseudocapacitance of DCBQ exhibited the higher volumetric capacitance and power density and longer cycle lifetimes than the electric double-layer capacitance, both of which are generated inside the pores of KB.

研究分野：電気化学

キーワード：電気化学キャパシタ 多孔質炭素 レドックス化合物 疑似容量 電気二重層キャパシタ 無溶媒合成

1. 研究開始当初の背景

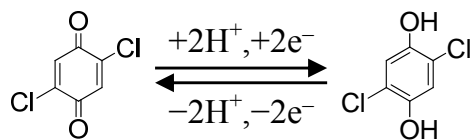
電気二重層キャパシタ (Electric double layer capacitor; EDLC) は、高表面積と導電性を有する活性炭などの多孔質炭素を電極材料に用い、充放電の際に化学反応を伴うことなくイオンの物理的な吸脱着のみを利用するため、急速充放電と長寿命が可能な電気エネルギー貯蔵デバイスである。EDLC の高容量化にはより多くのイオンを吸着させるために高表面積を有する多孔質炭素が必要になるが、高表面積化には限界があり、コストも非常に高くなる。そこで近年では、酸化還元反応を示す導電性ポリマーや金属酸化物を多孔質炭素と複合化させて高容量化する研究が国内外で盛んに行われている。しかし金属酸化物は高コストで充放電特性を左右する粒径の制御や調製が困難であり、導電性ポリマーは寿命が短いという欠点がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、酸化還元反応を示すメタルフリーの有機化合物を多孔質炭素に高分散化し、酸化還元反応に由来する擬似容量を利用することで、電気化学キャパシタの超高容量化を目指すことである。有機化合物の単位重量あたりの電気エネルギー貯蔵密度は、リチウムイオン電池の負極材料である黒鉛よりも大きいものが数多く存在する。これらの中でも特に、電解液中での充放電過程でイオン化せずに極めて早い酸化還元反応を示す有機化合物を選択し、更に有機溶媒や化学反応などの煩雑な操作を一切用いることなく単に多孔質炭素に物理的に吸着させるだけで、超高容量化のみならず急速充放電と長寿命を可能とする電極材料を開発する。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、溶媒を使用せずに気相中で有機化合物を吸着させる無溶媒合成法を用いた。多孔質炭素には多孔性のカーボンブラックであるケッチェンブラック (KB、ECP600JD、ライオン株) を使用し、有機化合物にはキノン誘導体である 2,5-ジクロロベンゾキノン (DCBQ) を用いた。DCBQ は Scheme 1 に示すように 2 電子酸化還元反応を行い、1090 mAh g<sup>-1</sup> もの大きな理論容量を示す。



Scheme 1 DCBQ の酸化還元反応

始めに KB を減圧下で 150 °C、6 h の真空加熱乾燥を行い、乾燥後の KB の重量を測定した。続いて KB の乾燥重量に対し、所定量の DCBQ を量り取って KB と共にアンプル管に入れ、減圧下でアンプル管を封じた。このとき、KB と DCBQ が直接接触しないよう、DCBQ をガラス製の細管に入れてからアンプル管に挿入した。得られた試料を KB/DCBQ (X%) と

表記する。本手法の特徴は、飽和吸着量以下であれば、多孔質炭素担体と吸着物の重量比を正確に制御できることである。また、飽和吸着量は用いる多孔質炭素の表面積や細孔容積に依存するが、一度飽和吸着量を求めれば、必要量以上の吸着物の使用を削減できる。したがって溶媒を用いる液相吸着と異なり、溶媒や過剰量の化合物の使用、さらに合成後の試料の洗浄操作も一切不要であり、環境負荷の極めて少ない合成手法である。

(2) 得られた試料は X 線回折測定 (XRD)、窒素吸脱着測定、透過型電子顕微鏡 (TEM)、高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により、KB に吸着した DCBQ の分散状態を評価した。電気化学測定のための電極の作製は、試料に含まれる KB と導電補助剤であるカーボンブラック (CB、デンカブラック、デンカ株)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE、デュポン株) を 18:1:1 の重量比で混合して電極シートを作製した。作用極は、電極シートに含まれる KB の重量が 8.5 mg になるように量り取り、ステンレス製のメッシュに圧着して作製した。本研究手法では、DCBQ は KB の細孔内部に吸着するため、吸着前後で KB の粒子サイズは一定である。したがって、試料に含まれる KB と CB、PTFE の重量比と、作用極に含まれる KB の重量を一定にすることで、作用極の電極シートの厚さと含まれる KB の粒子数を一定に保つことができる。その結果、試料に含まれる DCBQ の量の異なる電極でも粒子間の接触抵抗を一定に保つことができ、異なる試料間でも公平な比較ができるようにした。電気化学測定は 2 極式と 3 極式セルを使用し、電解液は 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用いて 25 °C でサイクリックボルタメトリー (CV) と定電流充放電測定 (GC)、インピーダンス測定 (IMP) により評価した。

4. 研究成果

(1) 図 1 に、得られた各試料の窒素吸脱着等温線と細孔径分布、表 1 に各試料の表面積と細孔容積を示す。DCBQ の吸着量が大きくなるにつれて低相対圧での窒素の吸着量が減少し、また細孔径分布のピーク強度も小さくなるのが分かる。また、DCBQ を飽和吸着させた試料では、メソ孔由来のヒステリシスが消失し (図 1a)、細孔が DCBQ で完全に満たされていることが確認できる。

各試料の XRD パターンを図 2 に示す。KB は炭素の (002) と (10) 面に起因するピークを 25° と 44° 付近に示し、DCBQ は結晶構造に由来するシャープなピークを示す。しかし合成した試料はシャープなピークを一切示さず、25° 付近にブロードなピークを示すとともに、DCBQ の吸着量の増加に伴ってピーク強度が増加しているのが分かる。この結果は、DCBQ がグラフェンシートの間インターカレーションしているからではなく、KB の細孔

内部に DCBQ が高分散していることを示す。本研究では高分散した DCBQ 由来のブロードなピークが炭素の (002) 面のピークと偶然一致しただけで、吸着する化合物の種類によってこのブロードなピークの位置は異なる。

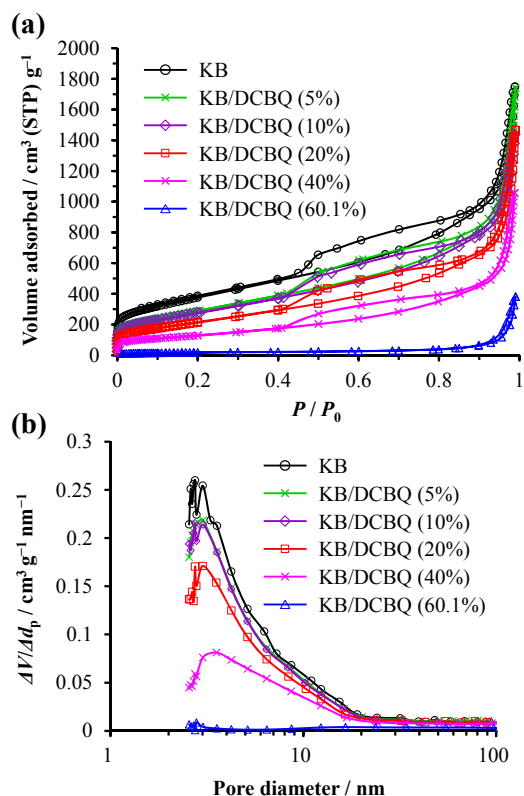


図 1 各試料の窒素吸脱着等温線 (a) と細孔径分布 (b)

表 1 各試料の表面積と細孔容積

試料	DCBQ (wt%)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )
KB	0	1340	1.72	0.48	1.24
KB/DCBQ (5%)	5.0	1050	1.51	0.36	1.15
KB/DCBQ (10%)	10.0	1000	1.43	0.35	1.08
KB/DCBQ (20%)	20.0	770	1.28	0.27	1.01
KB/DCBQ (40%)	40.0	460	0.88	0.17	0.71
KB/DCBQ (60.1%)	60.1	70	0.18	0.03	0.15

$S_{\text{BET}}$ : BET 表面積 ( $PP_0=0.01-0.2$  の吸着等温線から算出)

$V_{\text{total}}$ : 全細孔容積 ( $PP_0=0.96$  の吸着量から算出)

$V_{\text{micro}}$ : ミクロ孔容積 (Dubinin-Radushkevich 法で算出)

$V_{\text{meso}}$ : メソ孔容積 ( $=V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$ )

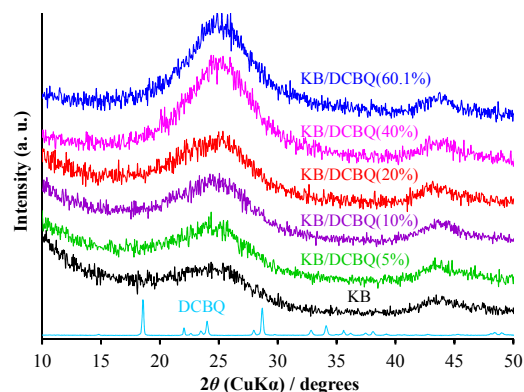


図 2 各試料の XRD パターン

KB と KB/DCBQ (60.1%) の TEM 写真を図 3 に示す。KB/DCBQ (60.1%) は KB と見分けが付き、DCBQ 由来の凝集物などは一切確認できなかった。この試料を HAADF-STEM と EDS で観察した結果、DCBQ が KB の粒子全体に高分散していることが分かる。

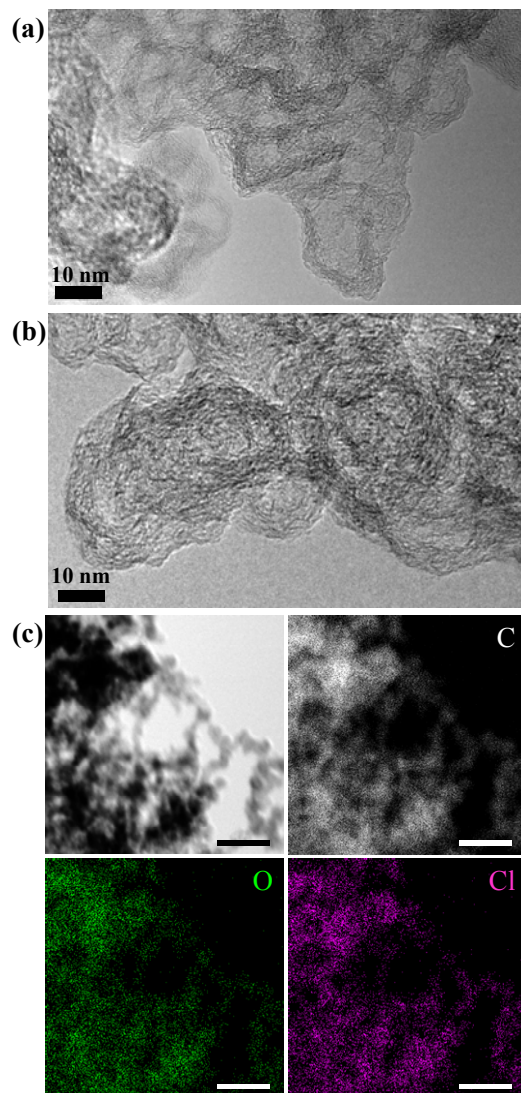


図 3 KB (a) と KB/DCBQ (60.1%) (b) の TEM 写真と KB/DCBQ (60.1%) の HAADF-STEM・EDS マッピング写真 (c)

(2) 電気化学測定で使用する電極シートの電極密度の測定結果を表 2 に示す。尚、DCBQ が KB の細孔内部のみに吸着するものと仮定して、KB の電極密度と DCBQ の吸着量 (X) から、各試料の理論密度を算出した結果とともに、電極密度の実測値から算出した KB 1 g あたりの電極体積も表 1 に加えた。表 1 から、KB の吸着量に伴って電極密度が増加することが分かるが、密度の実験値と理論値がほぼ一致していることから、DCBQ が KB の細孔内部に存在していることが裏付けられる。したがって、KB 1 g あたりの電極体積の実測値は、DCBQ の吸着量に関わらず増加しない表 1 の結果と一致する。

表2 電極密度の実験値と理論値、KB 1 gあたりの電極体積

試料	密度 ( $\text{g cm}^{-3}$ )	理論密度 ( $\text{g cm}^{-3}$ )	KB 1 gあたりの体積 ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
KB	0.257	-	3.89
KB/DCBQ (5%)	0.274	0.271	3.85
KB/DCBQ (10%)	0.304	0.286	3.65
KB/DCBQ (20%)	0.344	0.321	3.63
KB/DCBQ (40%)	0.464	0.429	3.59
KB/DCBQ (60.1%)	0.670	0.664	3.85

(3) 各試料の CV 測定結果を図4に示す。KBは電気二重層の形成と脱形成に起因する典型的な EDLC 電極が示す長方形型のボルタモグラムであるのに対し、合成した試料は DCBQ の酸化還元反応に起因する可逆的なシャープなピークを示す。したがって KB の細孔内部に存在する DCBQ は有効かつ可逆的に酸化還元反応をしていることが分かる。

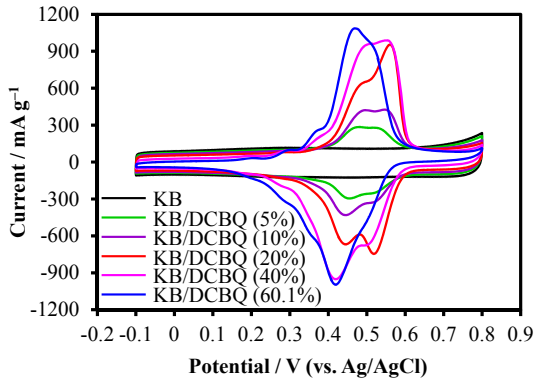


図4 各試料のサイクリックボルタモグラム (1  $\text{mV s}^{-1}$ ,  $-0.1 \sim 0.8 \text{ V}$  の電位範囲で測定)

(4) 図5aと図5bに、GCから得られた各試料の重量と体積あたりの容量を電流密度に対してプロットした結果を示す。尚、容量の算出は、 $-0.1$  から  $0.8 \text{ V}$  における充放電曲線から算出した。KBはミクロ孔のみならず大きなメソ孔容積を有するため、充放電過程における細孔内部のイオンの拡散抵抗が極めて小さく、優れた急速充放電特性を示すことが分かる。一方、全ての試料において、充放電速度が  $5000 \text{ mA g}^{-1}$  という急速充放電領域でも容量の低下が小さいことが分かる。実用的観点から、電気エネルギー貯蔵デバイスの電極材料は、重量あたりの容量よりも体積あたりの容量を増加させる方が重要である。本研究手法で得られる試料は、理論容量の大きい DCBQ の吸着量に関わらず KB の粒子サイズは膨張しないため、DCBQ の吸着量に伴って体積あたりの容量が増加することが期待できる。図5bの体積あたりでプロットした結果は、図5aと比較して DCBQ の吸着量に対する容量の増加傾向が大きく異なることが分かる。図5bでは DCBQ の吸着量に伴って容量が効果的に増加し、 $5000 \text{ mA g}^{-1}$  における容量の比較では、KB/DCBQ (60.1%) は KB の 4.7 倍も

の容量を示した。KBの示す容量は二重層容量のみに起因するものであるが、DCBQが飽和吸着した KB/DCBQ (60.1%) では表面積がほとんど無いことから (表1)、容量は疑似容量に起因するものと考えられる。従来の研究では、疑似容量が急速充放電特性を得られないことから、酸化還元反応が電気二重層の形成と比較して遅いプロセスであると考えられてきた。しかし  $50 \text{ mA g}^{-1}$  対する  $5000 \text{ mA g}^{-1}$  の容量維持率を比較すると、KBは77%であるのに対し、KB/DCBQ (60.1%)は78%である。この結果から、酸化還元反応は必ずしも遅いプロセスではなく、導電性の無い酸化還元反応を示す化合物であっても多孔質炭素の細孔内部に高分散させることで、導電性の高い炭素表面との接触面積が極めて大きくなり、二重層容量を上回る急速充放電特性を得られることを示すことができた。さらに本研究では、KBの二重層容量と KB/DCBQ (60.1%) の疑似容量はいずれも細孔内部で発現しているため、DCBQの疑似容量は二重層容量と比較して、体積あたりの容量と急速充放電特性のいずれにおいても優れることを明らかにすることができた。

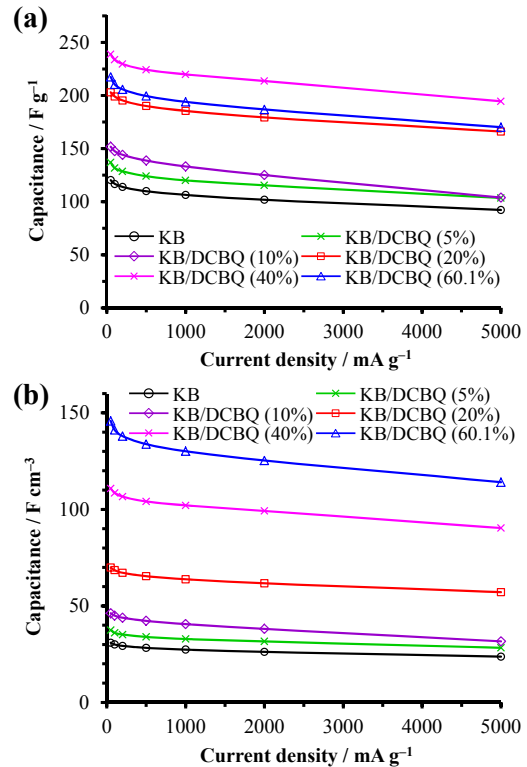


図5 各試料の重量あたり(a)と体積あたり(b)の各電流密度におけるキャパシタンス ( $-0.1 \sim 0.8 \text{ V}$  の電位範囲で測定)

(5) 図6に、二極式セルで評価した各試料のサイクル特性を示す。KB/DCBQ (60.1%)では容量の低下が確認できるものの、10000サイクルにおいても優れた容量維持率を示すことが分かる。従来の研究では、サイクル特性



の向上のために酸化還元反応を有する化合物を化学的に炭素材料と結合させる手法などが報告されているが、炭素が化学的に安定なため、結合できる化合物の量に限りがあった。しかし本研究手法では、疎水性の高い DCBQ を吸着させているため、硫酸電解液への溶出を抑制することができる。また、酸化還元反応を示す化合物の疎水性が高かったとしても、酸化還元反応過程でイオン化すると、反対電荷を帯びている対極に引き付けられ、細孔外へ脱着する恐れがある。しかし Scheme 1 に示すように、硫酸のようなプロトン酸性電解液中では、DCBQ が還元されてもプロトン化によって電氣的に中性を保つことができる。以上のことから、DCBQ が疎水性と酸化還元反応過程で中性を保つため、得られた試料が長寿命特性を有すると考えられる。

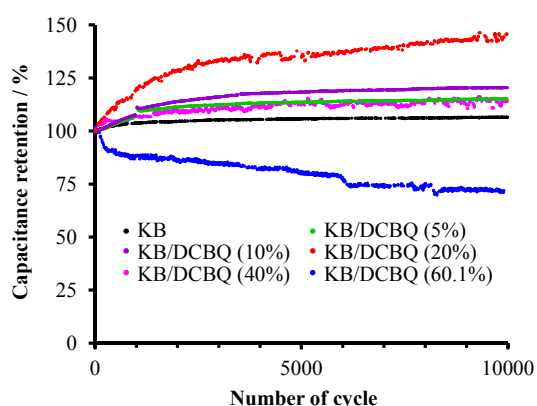


図 6 二極式セルで評価した各試料のサイクル特性 (1 A g<sup>-1</sup>、-0.1~0.8 Vにて評価)

(6) 本研究手法は合成手法に溶媒を一切使用しないため、KBにDCBQを飽和吸着させることができた。得られたKB/DCBQ(60.1%)は、体積あたりの容量と急速充放電特性いずれにおいても最も優れていたことから、擬似容量は二重層容量よりも体積あたりの容量と急速充放電特性いずれにおいても優れることを明らかにすることができた。したがって、溶媒を用いる従来の手法では、本研究成果から見いだされた知見は決して得ることができない。したがって本研究成果から、酸化還元反応を示す有機化合物のみならず、導電性高分子や金属酸化物においても、無溶媒合成法を用いることでEDLCを上回る急速充放電特性を得られる電気化学キャパシタ電極を開発できると期待できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

- ① Hiroyuki Itoi, Hirotomo Nishihara, 他7名, Fine Dispersion of Pt<sub>4-5</sub> Subnano-Clusters and Pt Single Atoms over Porous Carbon Supports and Their Structural Analyses with

X-ray Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* (査読有), 121, 2017, 7892-7902. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00422

- ② Hiroyuki Itoi, Shinya Hayashi, 他2名, Electrochemical Synthesis of Polyaniline in the Micropores of Activated Carbon for High-Performance Electrochemical Capacitors, *Chem. Commun.* (査読有), 53, 2017, 3201-3204. DOI: 10.1039/C6CC08822H
- ③ Hiroyuki Itoi, Yuka Yasue, 他7名, Solvent-free Preparation of Electrochemical Capacitor Electrodes Using Metal-free Redox Organic Compounds, *ACS Sustainable Chem. Eng.* (査読有), 5, 2017, 556-562. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01947
- ④ Hiroyuki Itoi, Hirotomo Nishihara, and Takashi Kyotani, Effect of Heteroatoms in Ordered Microporous Carbons on Their Electrochemical Capacitance, *Langmuir* (査読有), 32, 2016, 11997-12004. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02667
- ⑤ Khanin Nueangnoraj, Hirotomo Nishihara, Hiroyuki Itoi(5番目), 他8名, "Pseudocapacitance of Zeolite-Templated Carbon in Organic Electrolytes", *Energy Storage Materials* (査読有), 1, 2015, 35-41. DOI: org/10.1016/j.ensm.2015.08.003

〔学会発表〕(計12件)

- ① 林 真也、松房 秀紀、糸井 弘行、大澤 善美、活性炭のミクロ孔内で生成させたポリアニリンの酸化還元反応を利用した電気化学キャパシタ電極の高性能化、第43回炭素材料学会年会・千葉大学 けやき会館・2016年12月7日~12月9日
- ② 藤原 大輔、糸井 弘行、大澤 善美、化学気相蒸着法を用いたリチウムイオン二次電池用負極材料 SiO<sub>2</sub>-各種導電助剤複合材料への熱分解炭素コーティング、第43回炭素材料学会年会・千葉大学 けやき会館・2016年12月7日~12月9日
- ③ 恩徳 拓哉、糸井 弘行、大澤 善美、CVD法によるリチウムイオン電池用負極炭素材料へのシリコンコーティングと構造評価および電気化学特性評価、第43回炭素材料学会年会・千葉大学 けやき会館・2016年12月7日~12月9日
- ④ Hiroyuki Itoi, Hirotomo Nishihara, and Takashi Kyotani, Investigation of Heteroatom Effect in Ordered Microporous Carbons on Their Electrochemical Capacitance, 2016 Autumn Meeting of Korean Carbon Society(Inha University, 仁川), November, 17-18.

- ⑤ 糸井 弘行、多孔質炭素を担体とした複合材料のエネルギー貯蔵・触媒分野への応用、第 79 回材料理化学セミナー・大阪府 大阪大学吹田キャンパス・2016 年 5 月 26 日
- ⑥ 糸井 弘行、有機化合物を利用した電気化学キャパシタの高容量化、名工大-中部産総研共同研究セミナー講演会「ナノカーボンのエネルギー貯蔵デバイスへの応用と基礎科学」2016 年 1 月 13 日
- ⑦ 糸井 弘行、三岡雅尚、林 真也、大澤 善美、レドックス化合物を利用した電気化学キャパシタの高容量化、第 42 回炭素材料学会年会（関西大学）2015 年 12 月 4 日
- ⑧ 藤原 大輔、糸井 弘行、大澤 善美、パルス CVI 法による熱分解炭素薄膜をコーティングした SiO<sub>2</sub> の構造と電気化学特性評価、第 42 回炭素材料学会年会（関西大学）2015 年 12 月 2 日
- ⑨ 林 真也、三岡 雅尚、糸井 弘行、大澤 善美、多孔質炭素の細孔内部における導電性ポリマーの重合の検討と電気化学特性の考察、第 42 回炭素材料学会年会（関西大学）2015 年 12 月 2 日
- ⑩ 小田 和誠、糸井 弘行、大澤 善美、化学蒸着法を用いたリチウムイオン電池用シリコン系負極の作製と評価、第 42 回炭素材料学会年会（関西大学）2015 年 12 月 2 日
- ⑪ 三岡雅尚、糸井 弘行、大澤 善美、多孔質炭素に高分散させた均一な粒径を有する微小金属ナノ粒子のスピルオーバーを利用した水素貯蔵特性の考察、第 42 回炭素材料学会年会（関西大学）2015 年 12 月 2 日
- ⑫ Hiroyuki Itoi, Masanao Mitsuoka, and Yoshimi Ohzawa, Enhancement of Electrochemical Capacitance in Porous Carbons with Redox Organic Molecules, Carbon 2015(Dresden, Germany) July, 16, 2015.

〔図書〕（計 1 件）

- ① 糸井 弘行 他、株式会社エヌ・ティー・エス、全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発、2017、464

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：電気化学キャパシタ  
発明者：大澤 善美、糸井 弘行、湯山 佳菜子

権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2015-135729  
出願年月日：平成 27 年 7 月 7 日  
国内外の別：国内

○取得状況（計 3 件）

名称：金属担持炭素材料およびその製造方法  
発明者：伊藤 仁、糸井 弘行、西原 洋知、京谷 隆  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特許第 5915978 号  
取得年月日：平成 28 年 4 月 15 日  
国内外：国内

名称：水素吸蔵材料  
発明者：伊藤 仁、糸井 弘行、西原 洋知、京谷 隆  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特許第 5854427 号  
取得年月日：平成 27 年 12 月 18 日  
国内外：国内

名称：炭素材料およびこれを利用した金属担持炭素材料、ならびにその製造方法  
発明者：伊藤 仁、糸井 弘行、西原 洋知、京谷 隆  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特許第 5780589 号  
取得年月日：平成 27 年 7 月 24 日  
国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

糸井 弘行 (ITOI, Hiroyuki)  
愛知工業大学・工学部・准教授  
研究者番号：40648789

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (4) 研究協力者

大澤 善美 (OHZAWA, Yoshimi)  
愛知工業大学・工学部・教授  
研究者番号：80278225