

令和元年6月10日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04558

研究課題名(和文) 各種蓄電デバイス高性能化のための長尺機能性ナノファイバーの開発

研究課題名(英文) Development of Long Functional Nanofibers for Performance Improvement of Various Energy Storage Devices

研究代表者

向井 紳 (Mukai, Shin)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：70243045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では独自に開発した長くて径が小さいカーボンナノファイバーの高効率製造法である液パルスインジェクション法を発展させて、高機能化された、あるいは新機能が導入されたナノファイバー(微小径繊維)を効率よく製造する技術を確立した。続いてこれらの技術によって得られた機能性ナノファイバーを種々の用途で使いやすくするためにシートやモノリス(一体物のブロック)に成型する技術について検討し、得られたシートやモノリスは電気二重層キャパシター等の蓄電デバイスの性能向上のために活用した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボンナノファイバーは高い導電性や機械的強度を有するために非常に着目されている材料であったが、製造コストが高く、長さが不十分である等のために用途が限定されていた。我々は独自の安価な製法によりカーボンナノファイバーの長尺化に成功していたが、本研究でさらに表面積を向上させる等、材料の機能を強化し、種々の用途、特にエネルギーの有効利用には欠かすことができない蓄電デバイスの性能向上に寄与できる材料の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Previously, we developed an original method to efficiently produce long carbon nanofibers at extremely high growth rates, the Liquid Pulse Injection Technique. In this study, we expanded this method to incorporate new functions into the nanofibers. Methods to cast the resulting fibers into sheets, and also methods to mold the fibers into monoliths were developed in order to make the use of such nanofibers easier. Sheets and monoliths of functional fibers obtained through the developed methods were used to improve the performance of energy storage devices such as electric double layer capacitors.

研究分野：化学工学

キーワード：反応・分離工学 触媒・化学プロセス ナノ材料 電気二重層キャパシター

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

微小径の繊維状炭素であるカーボンナノファイバー(CNF)は軽量でありながら導電性や強度が高く、少量まぜるだけで材料の導電性を向上させたり、強度を上げたりすることができる。そこで、フィラー等としての大きな需要が見込まれている。しかし一般的な製造法を用いるとその製造コストは高く、得られる製品のアスペクト比もそれほど大きくない。そこで、現状では CNF の利用は限定的であると言わざるを得ない。

研究代表者らはこれらの問題を解決すべく、原料を液パルスとして製造装置に導入することを特徴とする CNF の新規な製造法を開発した。液パルスインジェクション(LPI)法と名付けた本法を用いると、長さ数百 μm の CNF が 90% 近い高い炭素収率で製造可能である。一般的な手法で製造した CNF と比較すると、そのアスペクト比は数百から数千倍にも及ぶ。

CNF の長尺化により、例えばより少ない量で補強効果が得られたり、極少量で導電パスの 3 次元ネットワークが形成できたりする等のメリットが得られる。また CNF のシートやモノリスへの加工が容易となることも期待できる。一方で CNF に新たな機能を導入することができれば、その用途がさらに広がるのが期待できる。

2. 研究の目的

本研究では長尺 CNF の高効率製造を可能とする LPI 法を発展させて、高機能化された、あるいは新機能が導入されたナノファイバー(NF)を効率よく製造する技術を確認し、これによって得られた機能性 NF を蓄電デバイスの性能向上のために活用することを目的に実施した。

まずは機能向上について検討を行った。炭素に N や B を導入することで導電性が向上したり、親水性が向上したりすることが知られているため、まずはこれらの元素のドーピングによる導電率及び表面親水性の向上について検討をした。

新機能については、マイクロ孔導入による吸着能の導入について検討を行った。CNF はその内部に細孔は発達していないが、微小径であるためにある程度の表面積を有している。しかしその値はせいぜい数百 m^2g^{-1} であり、汎用活性炭と比較しても低い。賦活等によって CNF に細孔を導入することができれば、その用途はさらに広がると期待されるが、一般的な CNF はそれを構成する炭素網面のエッジはあまり露出していないために、一般的な賦活法によって表面積を向上されることは非常に難しい。SiC 等のカーバイドを塩素によって処理すると炭素以外の元素が除去され、除去された元素がもともと存在していたところに径が揃ったマイクロ孔が形成されることが知られている。そこで LPI 法によって SiC と複合化された CNF を製造し、得られた複合化 NF を塩素で処理することによって高表面積化することについて検討した。

このようにして得られた一連の NF はアスペクト比が非常に高いため、シートやモノリスへの高い成型性が期待できる。そこで NF の圧縮や吸引濾過によるシートやモノリスへの成型についても検討を行った。

得られた機能性 NF は、種々の蓄電デバイスへの適用が期待できる。そこで得られた NF の電気化学特性の確認も実施した。

3. 研究の方法

(1)機能性 NF の製造 CNF 製造には、図 1 のような縦型の反応装置を用いた。原料にはフェロセンのベンゼン溶液を、キャリアガスには水素を用いた。反応管を 1200 まで加熱し、反応器上部から原料の液パルスを間欠的に導入した。パルスを所定回数導入した後、反応管を室温まで冷却し、反応管下部に堆積した CNF を回収した。

N、B が導入された CNF は、上記 CNF の原料に N 源、B 源を混ぜることで製造した。N 源にはピリジンを、B 源にはホウ酸を用いた。

塩素処理を利用して CNF にマイクロ孔を導入するためには、最初に SiC 等と複合化させる必要がある。そこで CNF 製造の際にヘキサメチルジシラン(HMDS)を SiC 源として添加し、SiC と複合化された CNF の製造を行った。なお原料中の Si 源である HMDS と CNF 源の体積比を X で表記する。得られた試料の不純物を塩酸で除去して SiC/CNF とし、さらに塩素処理と水素アニーリングを行うことでマイクロ孔が導入された SiCDC/CNF を得た。

本研究で得られた NF はまず圧縮成型によるモノリス体化が可能かどうかを確認した。また NF をエチレングリコール中に分散し、吸引濾過法によってシート化が可能かどうかについても検討を行った。

(2)機能性 NF の特性評価 得られた試料の構造観察は、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)によって行った。また試料の結晶構造解析、細孔特性評価はそれぞれ粉末 X 線回折(XRD)測定、窒素吸着測定(-196)により行った。電気化学特性の評価はサイクリックボルタンメトリー(CV)測定(3 極式セル, 1M H_2SO_4)によって行った。

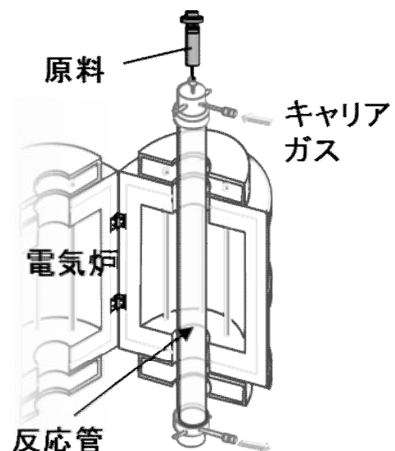


図 1 反応装置の概略

4. 研究成果

(1)機能性 NF ピリジンのみを用いて N が導入された CNF の製造を試みた場合、粒子状炭素と短い繊維が多く観察された。これは、ピリジンが CNF の軸方向成長に寄与しにくいためであると考えられる。そこで、原料液に軸方向成長に寄与しやすいベンゼンを添加し N 導入 CNF の製造を試みた。その結果、粒子状炭素の少ない N 導入 CNF を高収率で得ることが可能となった (図 2 (b))。元素分析により生成物中の N 含有量を求めた結果 0.33 ~ 1.21 wt.% の窒素が生成物中に導入されていることが確認された。CNF 原料液にホウ酸を添加した場合においても繊維の生成が確認され、高収率で生成物を得ることが可能であった (図 2 (c))。生成物の XPS スペクトルを測定した結果、1.37 wt.% の B が炭素骨格内に導入されていることが確認された。

一方でミクロ孔が導入された CNF の製造のために SiC/CNF を製造したところ、X=1 の原料を用いた場合には生成物には NF の nm オーダーの粒子状生成物が存在していた (図 3 (a))。これを空気雰囲気下、1000 °C まで処理すると、NF が残った (図 3 (b))。処理前と比較すると粒子状生成物の割合が増加していることから、As-grown のサンプル中には CNF と SiC/CNF が混在していると考えられる。塩素処理後の試料では、処理前と比べて試料の形状に大きな変化が見られなかったことから、SiCDC/CNF は多孔質ナノファイバーと CNF、粒子状の多孔質炭素がそれぞれ複合化した試料であると考えられる (図 3 (c))。一方で X=3 の SiCDC/CNF は、X=1 と比べると粒子状生成物の割合がかなり増加していることが分かった (図 3 (d))。

これらの NF の成型性について検討を行ったところ、鋳型に充填して、圧縮することにより容易にモノリス体化が可能であることが分かった。さらにアスペクト比が高い NF については、エチレングリコールに分散して、吸引濾過するだけでシート化が可能であることも明らかとなった。アスペクト比が低い市販の NF について同様の試みをしたところ、安定なモノリス体、シート共に作製が困難であることが分かった。

(2)機能性 NF の特性 N が導入された CNF の親水性を評価するために水に分散させた。図 4 に示すように、N 未導入の CNF は全く分散されないが、N が導入された CNF は同図に示すように水にもある程度分散し、親水性が大幅に向上していることが分かった。また、B が導入された CNF の電気伝導率評価を行ったところ、伝導率が未導入の CNF と比較して最大で 4 倍に向上した。

SiCDC/CNF の N₂ 吸着等温線を測定したところ (図 5)、その前駆体と比較して低相対圧領域での等温線の立ち上がりが大きくなっていることが確認でき、塩素処理によってミクロ孔が大きく発達したと考えられる。また、X の値が大きい試料ほどミクロ孔容積、BET 表面積が増大し、X=3 にすることで 1000 m²/g 近くまで増加した。また、NLDFT 法によ

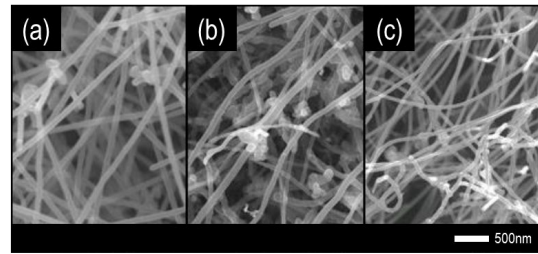


図 2 LPI 法で製造した (a)CNF、(b)N 導入 CNF、(c)B 導入 CNF の FE-SEM 像

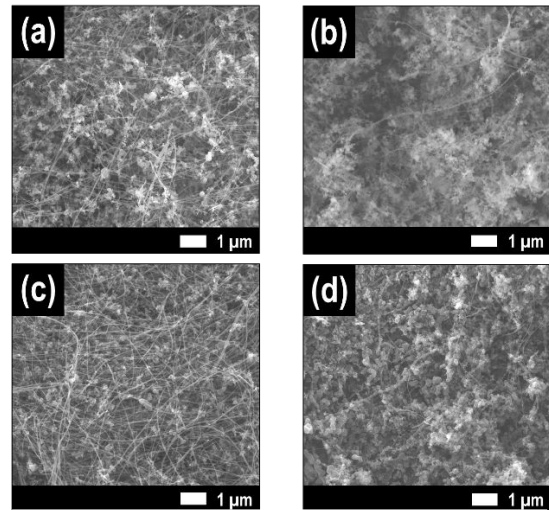


図 3 (a)SiC/CNF(X=1)、(b)SiC/CNF(X=1)空気焼成後残留物、(c)SiCDC/CNF(X=1) (d)SiCDC/CNF(X=3)の FE-SEM 像



図 4 水に浸漬した (a)CNF と (b)N 導入 CNF

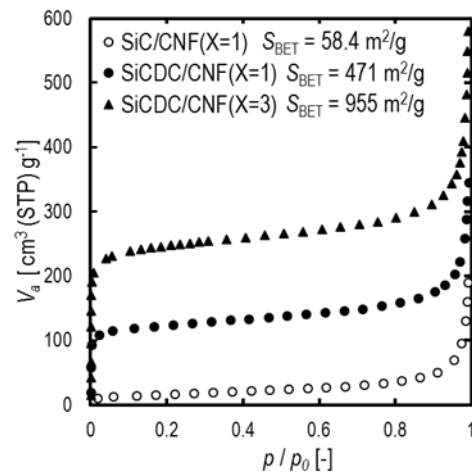


図 5 SiCDC/CNF の窒素吸着等温線

て細孔径分布を算出したところ、1.1 nm 付近のミクロ孔が多く存在していることが明らかとなった。これらの試料の CV 測定を行ったところ、SiCDC/CNF は表面積の大きさに応じて静電容量が増大していることが分かった。また、低レート時には BET 表面積が 2 倍以上ある AC 電極の方が高容量であるが、高レート時には容量が逆転しており、SiCDC/CNF 電極は良好なレート特性を示すことが判明した(図 6)。これは、電極にバインダーを用いていないことによる導電性向上と SiCDC/CNF の構造由来で細孔内へ電解質イオンが拡散し易かったことが要因であると考えられる。また、BET 表面積基準の静電容量を比較した場合、低レート時においても AC 電極を上回っていた。このことから、SiCDC/CNF は効率的に表面を利用可能な構造を有し、高速充放電に適している材料であることが判明した。

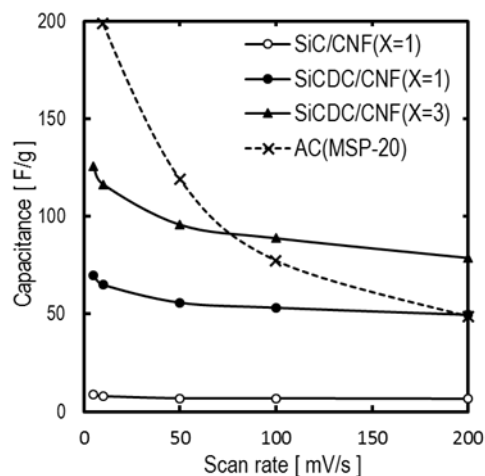


図6 SiCDC/CNF 電極の CV レート特性 (3 極式, 1M H₂SO₄, -0.1V 0.9V vs. Ag/AgCl)

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計12件)

Takeshi Mori, [Shinichiroh Iwamura](#), [Isao Ogino](#) and [Shin R. Mukai](#), Cost-effective Synthesis of Activated Carbons with High Surface Areas for Electrodes of Non-aqueous Electric Double Layer Capacitors, Sep. Purif. Technol., 査読あり, Vol. 214, 2019, pp. 174-180

DOI: 10.1016/j.seppur.2018.04.022

[Isao Ogino](#), Yukei Suzuki and [Shin R. Mukai](#), Esterification of Levulinic Acid with Ethanol Catalyzed by Sulfonated Carbon Catalysts: Promotional Effects of Additional Functional Groups, Catal. Today, 査読あり, Vol. 314, 2018, pp. 62-69

DOI: 10.1016/j.cattod.2017.10.001

[Isao Ogino](#), Go Fukazawa, Shunsuke Kamatari, [Shinichiroh Iwamura](#) and [Shin R. Mukai](#), The Critical Role of Bulk Density of Graphene Oxide in Tuning Its Defect Concentration through Microwave-driven Annealing, J. Energy Chem., 査読あり, Vol. 27, 2018, pp. 1468-1474,

DOI: 10.1016/j.jechem.2017.09.010

[Shinichiroh Iwamura](#), [Kazuki Fujita](#), Ryo Iwashiro and [Shin R. Mukai](#), Efficient Preparation of TiO₂/C Nanocomposite for Electrode Material through the Liquid Pulse Injection Technique, Materials Today Communications, 査読あり, Vol. 14, 2018, pp. 15-21,

DOI: 10.1016/j.mtcomm.2017.12.002

[Kazuki Sakai](#), [Shinichiroh Iwamura](#), Ryo, Sumida, [Isao Ogino](#) and [Shin R. Mukai](#), Carbon Paper with a High Surface Area Prepared from Carbon Nanofibers Obtained through the Liquid Pulse Injection Technique, ACS Omega, 査読あり, Vol. 3, 2017, pp. 691-697

DOI: 10.1021/acsomega.7b01822

Takeshi Mori, [Shinichiroh Iwamura](#), [Isao Ogino](#) and [Shin R. Mukai](#), PMMA-Templated Carbon Gel Monoliths with Independently Tunable Micro-, Meso- and Macropores, J. Chem. Eng. Jpn., 査読あり, Vol. 50, 2017, pp. 315-323

DOI: 10.1252/jcej.16we313

[Kazuki Sakai](#), [Shinichiroh Iwamura](#) and [Shin R. Mukai](#), Influence of the Porous Structure of the Cathode on the Discharge Capacity of Lithium-Air Batteries, J. Electrochem. Soc., 査読あり, Vol. 164, 2017, pp. A3075-A3080

DOI: 10.1149/2.0791713jes

Takeshi Mori, [Shinichiroh Iwamura](#), [Isao Ogino](#) and [Shin R. Mukai](#), Optimization of Practical Activation Depth for Effective CO₂ Activation Using PMMA Templated Carbons with a Tailorable Pore System of Meso- and Macropores, J. Porous Mat., 査読あり, Vol. 24, 2017, pp. 1497-1506

DOI: 10.1007/s10934-017-0389-y

[荻野 勲](#), [向井 紳](#), 酸化グラフェン由来の多孔質炭素の合成、ケミカルエンジニアリング、査読なし, Vol. 61, 2016, pp. 327-331

[Napan Narischat](#), [Tatsuya Takeguchi](#), Takeshi Mori, [Shinichiroh Iwamura](#), [Isao Ogino](#) and [Shin R. Mukai](#), Effect of the Mesopores of Carbon Supports on the CO Tolerance of Pt₂Ru₃ Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode Catalyst, Int. J. Hydrogen Energ., 査読あり, Vol. 41, 2016, pp. 13697-13704

DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.272

[Shinichiroh Iwamura](#), [Kohei Kitano](#), [Isao Ogino](#) and [Shin R. Mukai](#), New Method for Introducing Mesopores into Carbon Microhoneycombs Using Dextran, Micropor. Mesopor. Mat., 査読あり, Vol.

231, 2016, pp. 171-177

DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.05.031

Seiichiro Yoshida, Shinichiroh Iwamura, Isao Ogino and Shin R. Mukai, Adsorption of Phenol in Flow Systems by a Monolithic Carbon Cryogel with a Microhoneycomb Structure, Materials Adsorption, 査読あり, Vol. 22, 2016, pp. 1051-1058

DOI: 10.1007/s10450-016-9799-4

[学会発表](計33件)

永石 新太郎、藤田 和樹、岩村 振一郎、向井 紳、リチウム空気電池正極用カーボンゲルの構造と表面特性の検討、第28回化学工学・粉体研究発表会、2018

楠 脩平、岩村 振一郎、向井 紳、SiC/C ナノ複合体を原料とした新規多孔質炭素材料の開発、第28回化学工学・粉体研究発表会、2018

岩村 振一郎、本橋 翔太、藤田 和樹、向井 紳、Development of Efficient CVD Techniques for Producing Carbon/Metal-oxide Nanocomposites、第45回炭素材料学会年会(招待講演)、2018

岩村 振一郎、藤田和樹、荻野 勲、向井 紳、リチウム空気電池正極における炭素構造と表面特性が電極特性へ与える影響、第59電池討論会、2018

岩村 振一郎、本橋 翔太、向井 紳、VLP-CVDを用いた種々の多孔体へのTiO₂ナノ粒子の均一担持、化学工学会第50回秋季大会、2018

住田 稜、牛島 啓太、坂井 一樹、岩村 振一郎、荻野 勲、向井 紳、LPI-CNFを用いたリチウム空気電池正極用シート状電極の開発、化学工学会室蘭大会2018、2018

Shin R. Mukai, Efficient Graphitization of Carbons Using Microwaves, The 12th International Conference on Multi-functional Materials and Applications(招待講演, 国際学会), 2018

Shoto Motohashi, Shinichiroh Iwamura and Shin R. Mukai, TiO₂/Porous Carbon Nanocomposites Produced through the Vacuum Liquid Pulse CVD Technique for Supercapacitor Electrodes, PBAST-8(国際会議), 2018

Ryotaro Umedu, Shinichiroh Iwamura, Katsunobu Itsuki, K. Onishi, Isao Ogino and Shin R. Mukai, Capacitor Performance Dependence on Substrate Pore Size of MnO₂/Porous-carbon Nanocomposites, PBAST-8(国際会議), 2018

Shin R. Mukai, Daisuke Fukumitsu, Shinichiroh Iwamura, Masaaki Yoshikawa, Rapid CO₂ Activation of Carbon Gels Using Microwave Heating, Carbon 2018, 2018

岩村 振一郎、炭素ナノ複合材料の効率的製造プロセスの開発、化学工学会第83年会(招待講演)、2018

岩村 振一郎、本橋 翔太、向井 紳、多孔質炭素内部へのTiO₂ナノ粒子の均一担持に向けた新規CVD手法の開発、化学工学会第83年会、2018

岩村 振一郎、本橋 翔太、向井 紳、減圧液パルスCVD法による炭素細孔内へのTiO₂ナノ粒子の均一担持とリチウムイオンキャパタへの応用、第44回炭素材料学会年会、2017

藤田 和樹、岩村 振一郎、荻野 勲、向井 紳、炭素材料の構造と表面特性のリチウム空気電池充放電特性への影響、第44回炭素材料学会年会、2017

相原 拓哉、佐藤 耕大、岩村 振一郎、荻野 勲、向井 紳、カーボンゲルの細孔構造がPt担持に及ぼす影響、第44回炭素材料学会年会、2017

福満 大介、岩村 振一郎、向井 紳、マイクロ波加熱を用いたカーボンゲルの高速賦活、第44回炭素材料学会年会、2017

Shin R. Mukai, Efficient Production of Filamentous Carbons Using the Liquid Pulse Injection Technique, The 2017 International Conference on Functional Carbons(招待講演, 国際学会)

Shinichiroh Iwamura, Kazuki Fujita, Isao Ogino, Shin R. Mukai, Efficient Production of TiO₂/C Nanoparticles through the Liquid Pulse Injection Technique, 13th National Meeting on New Carbon Materials(招待講演, 国際学会), 2017

岩村 振一郎、本橋 翔太、向井 紳、減圧液パルスCVD法による多孔質炭素内部へのTiO₂ナノ粒子の均一担持、化学工学会 第49回秋季大会、2017

向井 紳、液パルスインジェクション法による繊維状炭素の高効率製造、第55回炭素材料夏季セミナー(招待講演)、2017

⑲ Takeshi Mori, Shinichiroh Iwamura, Isao Ogino and Shin R. Mukai, Activated Carbons with Ultra-High Surface Areas from Phenolic Resins Using Conventional Physical Activation, APCChE2017(国際会議), 2017

⑳ Yukei Suzuki, Isao Ogino and Shin R. Mukai, Esterification of Levulinic Acid with Ethanol Catalyzed by Sulfonated Carbon Catalysts: Promotional Effects of Additional Functional Groups, APCChE2017(国際会議), 2017

㉑ Shunsuke Kamatari, Shinichiroh Iwamura, Isao Ogino, Shin R. Mukai, Efficient Graphitization of LPI-CNFs Using Microwaves, Carbon 2017(国際学会), 2017

㉒ Takeshi Mori, Shinichiroh Iwamura, Isao Ogino and Shin R. Mukai, A Simple and Inexpensive Method to Produce Activated Carbons with Ultra-high Surface Areas, Nagoya Univ. Tsinghua Univ. Toyota Motor Corp. Hokkaido Univ. Joint Symposium 2017(国際学会, 招待講演), 2017

㉓ Kazuki Sakai, Takeshi Mori, Takanori Tsuchiya, Shinichiroh Iwamura, Isao Ogino and Shin R. Mukai,

Addition of Micropores and Macropores into Carbon Gels by CO₂ Activation and Polymer Templating, Nagoya Univ. Tsinghua Univ. Toyota Motor Corp. Hokkaido Univ. Joint Symposium 2017 (国際学会), 2017

- ②6 Yukei Suzuki, Isao Ogino and Shin R. Mukai, On the Influence of Mass Transport in Sulfonated Carbon Catalysts Derived from Various Carbon Sources on Liquid-Phase Esterification Reactions, 2016 AIChE Annual Meeting (国際会議), 2016
- ②7 鈴木 佑啓、荻野 勲、向井 紳、炭素系固体酸触媒の液相反応への利用:表面の親疎水性と細孔構造が触媒活性へ与える影響、化学工学会 第48回秋季大会、2016
- ②8 Kodai Satoh, Takanori Tsuchiya, Shinichiro Iwamura, Isao Ogino and Shin R. Mukai, Carbon Gel Based Pt/C Catalysts with a High Sintering Tolerance, Carbon 2016 (国際会議), 2016
- ②9 Isao Ogino, Yukei Suzuki, and Shin R. Mukai, Sulfonated Carbon Catalysts Synthesized from Various Carbon Sources, 16th International Congress on Catalysis (国際会議), 2016
- ③0 Kodai Satoh, Takanori Tsuchiya, Shinichiro Iwamura, Isao Ogino and Shin R. Mukai, Enhancing the Performance of Anode Catalysts for PEFCs Using Carbon Gels as the Support, 11th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (国際会議), 2016
- ③1 Shin R. Mukai, Unique Monolithic Porous Carbons with a Tunable Hierarchical Pore System of Micro-, Meso- and Macropores (国際会議, Invited Lecture), HU-NTU-CERMAV Joint Symposium on Functional Materials 2016, 2016
- ③2 向井 紳、カーボングルの構造制御と触媒反応への応用、触媒学会千葉地区講演会(招待講演)、2016
- ③3 Seiichiro Yoshida, Shinichiroh Iwamura, Isao Ogino and Shin R. Mukai, Adsorption of Water Contaminants in Continuous Flow Systems Using Carbon Cryogels with a Microhoneycomb Structure, 2016 AIChE Annual Meeting (国際会議), 2016

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/mde/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：荻野 勲

ローマ字氏名：(OGINO, isao)

所属研究機関名：北海道大学

部局名：大学院工学研究院

職名：准教授

研究者番号(8桁)：60625581

研究分担者氏名：岩村 振一郎

ローマ字氏名：(IWAMURA, shinichiroh)

所属研究機関名：北海道大学

部局名：大学院工学研究院

職名：助教

研究者番号(8桁)：10706873

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。