

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：17301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19133

研究課題名（和文）Mgイオンをキャリアとする新規キャパシタの創製

研究課題名（英文）Development of novel capacitors with Mg ion carrier

研究代表者

森口 勇（MORIGUCHI, Isamu）

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：40210158

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：三次元的形状を有するマイクロ孔を有し、かつマイクロ・メソ孔領域の階層的カーボン多孔構造の最適化により、Li塩有機電解液で200F/g以上の大きな電気二重層容量を示す電極開発を可能にした。その際、表面官能基の影響はほとんどないことも明らかにした。さらに、このナノ多孔カーボン電極は、Mg塩有機電解液においてLi塩有機電解液系よりもさらに高い電気二重層容量を示すことを見出し、脱溶媒和とイオン価数の相乗的な効果による新しいアプローチを提案した。同電極のLiイオンキャパシタ等への応用についても、検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

キャパシタは、Liイオン電池ではカバーできない急速充放電特性ならびに長寿命特性より、さまざまな電子機器への応用がなされている。特に近年では、エネルギー回生や自然エネルギー負荷平準、瞬時停（低）電バックアップ、パワーアシスト等へ応用され、その性能強化や用途拡大に向けてさらなる高容量化が望まれている。本研究成果は、このようなデバイスの高容量化に向けた電極開発の新しいアプローチを提案するもので、その意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：Optimization of hierarchical nanoporous carbon electrode with both mesopores and three-dimensional shape micropores resulted in high electric double layer capacity over 250 F/g in a Li salt organic electrolyte, to which the effect of surface functional groups was negligibly small. Surprisingly, a Mg salt organic electrolyte showed higher capacity than the Li ion electrolyte, in spite of much high desolvation energy of Mg ion. This means synergetic effect of desolvation and valence of Mg ion enhancing the electric double layer capacity as a new approach. We also investigated on application of the electrode to Li-ion capacitor and so on.

研究分野：電気化学

キーワード：電気二重層 キャパシタ Liイオンキャパシタ ナノ多孔カーボン Mgイオン 階層構造 脱溶媒和

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

キャパシタは、Li イオン電池ではカバーできない急速充放電特性ならびに長寿命特性より、さまざまな電子機器への応用がなされている。特に近年では、エネルギー回生や自然エネルギー負荷平準、瞬時停(低)電バックアップ、パワーアシスト等へ応用され、その性能強化や用途拡大に向けてさらなる高容量化が望まれている。電気二重層容量  $C$  は、一定濃度以上の電解液中では、 $C = \epsilon_r \epsilon_0 S/d$  ( $\epsilon_r$ :媒体の比誘電率,  $\epsilon_0$ :真空の誘電率,  $S$ :比表面積,  $d$ :電気二重層厚み) で示されるが、既往研究では、バルク電解液中の溶媒和イオンがアクセスしやすいメゾ孔サイズ領域 (2~50 nm) の細孔が発達した高比表面積な多孔性炭素材料に焦点を当てた開発がなされてきた。しかしながら、高比表面積化には物理的な限界があり、ある程度以上の高容量化は望めない。

これに対し、P. Simon らは、TiC 由来マイクロ多孔カーボンにおいて、4級アンモニウム塩有機電解液中で、カチオンサイズ近く of のマイクロ孔領域 (<1 nm) で面積当たりの比容量が大幅に向上することを報告した (*Science*, **313**, 1760 (2006))。本成果は、メゾ細孔が発達した高比表面積材料が高容量化に不可欠であるとの既往研究の常識を覆すとともに、マイクロ細孔の活用による高容量材料開発の新しい切り口となるものである。しかしながら、カーボン全体としての比容量は 120 F/g 程度であり、高比表面積メゾ多孔性材料開発による既往研究 (100~140 F/g) に比べて、実質的な性能発現の優位性を示すには至っていない。我々は、いくつかのナノ多孔カーボンにおいて、より大きな脱溶媒和エネルギーを必要とする Li イオンでさえもマイクロ細孔内で部分脱溶媒和し、面積比容量が増大することを明らかにし (*ACS Nano*, **8**, 3614 (2014))、これらを活かしたカーボン材料電極の容量向上のためには、マイクロ・メゾ階層的多孔構造が有効であることも見出してきた (*Nanoscale*, **9**, 15643 (2017))。

### 2. 研究の目的

本研究は、既往研究における材料開発の方向とは異なる新しいアプローチにより、既往性能を大幅に凌駕する革新的な高容量キャパシタの開発を目指した。すなわち、カーボンマイクロ細孔空間でのイオン脱溶媒和を活用した電気二重層厚み  $d$  の減少による容量増大 (図 1)、さらに、一般に利用されている 4級アンモニウム等の 1価カチオン塩ではなく、多価イオン塩を電解質に用いることによるさらなる高容量化、の相乗的な効果による飛躍的な容量増大を目指した。Li イオンをキャリアとする電気二重層キャパシタ (EDLC) のみならず、裸イオンサイズが小さく元素戦略的にも有利な Mg イオンを選択し、前例のない Mg イオンをキャリアとした EDLC の開発を目指した。また、さらなる高エネルギー密度化を目指して、Li イオンキャパシタ等への応用についても検討を行うこととした。

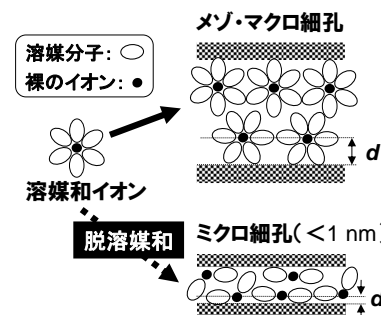


図 1 ミクロ空間のイオン脱溶媒和の概念図(フリー溶媒分子は省略):  $d$  は電気二重層の厚み

### 3. 研究の方法

以下に示す実験方法により、多孔カーボン構造とキャパシタ特性の関係を解明し、高容量化を図った。

(1) ナノ多孔カーボンの合成: シリカオパールを鋳型にしたコロイド結晶テンプレート法や有機-無機ハイブリッドポリマーを前駆体とした合成法、活性炭の賦活等により、細孔の形状やサイズ、分布等を変化させたナノ多孔カーボンを合成した。

(2) 構造キャラクターゼーション: 窒素吸脱着等温線測定および GCMC (Grand canonical Monte Carlo) シミュレーション、X 線回折測定、ラマン分光測定により、上記(1)で得たナノ多孔カーボンの細孔のサイズや分布、形状、細孔壁結晶性を評価した。さらに、昇温脱離法 (TPD) により表面官能基の種類や量を調べるとともに、官能基量等が影響する水蒸気吸着についても評価した。

(3) EDLC 容量測定: 得られたナノ多孔カーボンについて、Li 塩有機電解液および Mg 塩有機電解液中でサイクリックボルタンメトリーおよび定電流充放電測定を行い、多孔構造や表面構造との相関性を調べた。プロピレンカーボネートを有機溶媒として、過塩素酸塩や TFSI 塩を電解質として用いた。

(4) イオンキャパシタの構築と特性評価: さらに、ナノ多孔カーボン電極を電解液中で金属 Li と短絡させて Li プレドープを行った負極と未ドープのナノ多孔カーボン電極 (正極) からなるセルを作製し、Li イオンキャパシタとしての充放電測定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) Li 塩有機電解液におけるナノ多孔カーボン電極の EDLC 特性

様々な細孔形状、細孔サイズおよび分布を有するナノ多孔カーボンについて、Li 塩有機電解液中で電気二重層容量特性を調べ、ナノ多孔構造との相関性についてこれまで以上の知見を得た。高容量化に対してマイクロ・メゾ階層的多孔構造が有効であることを報告しているが、スリット状の二次元的形状を有するマイクロ細孔よりもケージ状等の三次元的形状を有するマイクロ細孔が Li イオンの脱溶媒和を特に促進することがわかった。その結果として、重量当たりの比容量

は、既往研究での 100~140 F/g を凌駕する 200 F/g 以上の高容量が実質的に発現することを明らかにした。

一方において表面官能基が高容量に関与するケースも多く報告されているため、表面官能基の種類や量の異なるナノ多孔カーボンの EDLC 特性を評価した。図 2 に示すケージ状等の三次元的形状の細孔を有するナノ多孔カーボン試料を用意し、比表面積や細孔分布、TPD 測定による官能基量と水蒸気吸着量に相関性を明らかにした。すなわち、表面官能基量がほとんどない M1, M2 に対して、M4 は多くの表面官能基を有し、水吸着量が極めて高い試料である。一方、M1, M4 は M2 より比表面積が大きく、M2 と M4 は同じようなマイクロ・メゾ細孔分布を有する。これらの試料の比容量を図 3 に示すが、M2 は比表面積が小さいにも関わらず M1 より大きな比容量を有し、また、より高比表面積で官能基量が多い M4 と遜色ない値を示している。以上の結果より、イオン脱溶媒和を促進できる三次元的細孔の利用およびマイクロ・メゾ階層的多孔構造の最適化により、電気二重層容量を大幅に向上できることが明らかとなった。

## (2) Mg 塩有機電解液におけるナノ多孔カーボン電極の EDLC 特性

スリット状の二次元的細孔を有するナノ多孔カーボン電極 (2D カーボン電極)、ケージ状等の三次元的形状を有するナノ多孔カーボン電極 (3D カーボン電極) において、Li 塩および Mg 塩有機電解液中での定電流充放電カーブの例を図 4 に示す。2D カーボン電極より 3D カーボン電極の方が Li 塩および Mg 塩有機電解液ともに、大きな充放電容量を示した。3D カーボン電極において、Li イオンより溶媒和が強い Mg イオンにおいても脱溶媒和が進行し、高容量が発現していることが示唆される。また、2D カーボン電極においては Li 塩有機電解液に比べて Mg 塩有機電解液の方が充放電容量は低くなる一般的な傾向を示しているが、3D カーボン電極では Mg 塩有機電解液の方がより大きな充放電容量を示すという、既往研究にはない新しい知見を得た。すなわち、3D カーボン電極では、Mg イオンの脱溶媒和の効果に加えて、より価数が大きいイオンによる電荷蓄積量の増大の相乗的な効果による大きな容量発現が期待できる。さまざまなナノ多孔カーボンについて同様の評価を行ったところ、ナノ多孔構造の最適化により 250 F/g 以上の極めて高い電気二重層容量を発現させることに成功し、本研究の当初の目的を達成した。

## (3) ナノ多孔カーボン電極のイオンキャパシタへの応用に関する検討

ナノ多孔カーボン電極を電解液中で金属 Li と短絡させることにより、Li プレドープ電極を作製した。これを負極に用い、前述の 3D カーボン電極を正極としたプロトタイプ of Li イオンキャパシタを構築した。安定な作動とともに、EDLC より大幅に大きな容量発現が可能であることを確認した。

### <引用文献>

- ① J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P.L. Taberna and P. Simon, *Science*, **313**, 1760 (2006).
- ② K. Urita, N. Ide, K. Isobe, H. Furukawa, I. Moriguchi, *ACS Nano*, **8** (4), 3614 (2014).
- ③ K. Urita, C. Urita, K. Fujita, K. Horio, M. Yoshida, I. Moriguchi, *Nanoscale*, **9**, 15643 (2017).

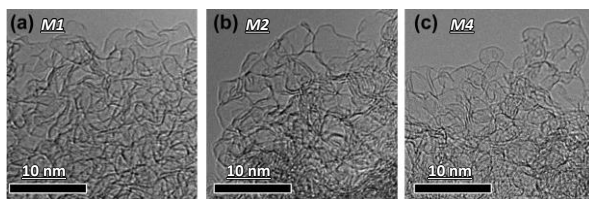


図 2 ケージ状等の三次元的形状を有する多孔カーボンの透過型電子顕微鏡像

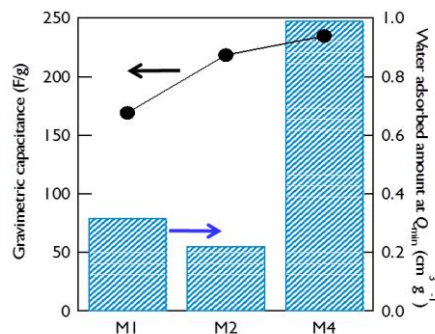


図 3 各試料の比容量と水吸着量の関係 (試料の構造等については、本文参照)

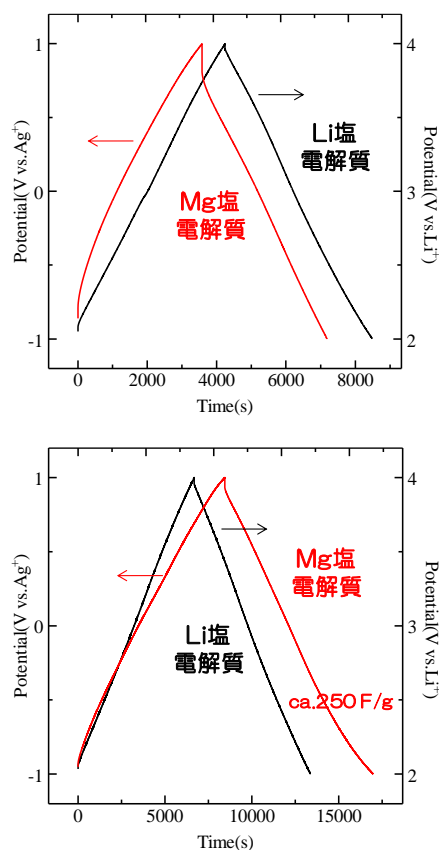


図 4 2D カーボン電極 (上)、3D カーボン電極 (下) の Li 塩有機電解液および Mg 塩有機電解液中での定電流充放電カーブの例

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Urita Chiharu, Urita Koki, Araki Takuya, Horio Keiji, Yoshida Masayuki, Moriguchi Isamu	4. 巻 552
2. 論文標題 New insights into the heat of adsorption of water, acetonitrile, and n-hexane in porous carbon with oxygen functional groups	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 412 ~ 417
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcis.2019.05.090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kamijyou Yuito, Stevic Dragana, Kukobat Radovan, Urita Koki, Chotimah Nurul, Hattori Yoshiyuki, Futamura Ryusuke, Vallejos-Burgos Fernando, Moriguchi Isamu, Utsumi Shigenori, Sakai Toshio, Kaneko Katsumi	4. 巻 293
2. 論文標題 Mesoscopic cage-like structured single-wall carbon nanotube cryogels	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 109814 ~ 109814
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.micromeso.2019.109814	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 6件／うち国際学会 5件）

1. 発表者名 K. Urita, H. Notohara, C. Urita, T. Araki, M. Inoue, I. Moriguchi
2. 発表標題 Designing porous carbon electrodes based on understanding local structures
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Urita, C. Urita, H. Notohara, T. Araki, M. Inoue, I. Moriguchi
2. 発表標題 Effect of confined nanospaces on charge/discharge performance of carbon electrodes
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Urita, C. Urita, H. Notohara, T. Araki, M. Inoue, K. Horio, M. Yoshida, I. Moriguchi
2. 発表標題 Structural analysis for designing carbon electrodes
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 I. Moriguchi
2. 発表標題 Energy Storage Electrodes Taking Advantage of Carbon Nanospace
3. 学会等名 International Symposium on Adsorption 2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 片倉 葵, 瓜田千春, 瓜田幸幾, 森口 勇
2. 発表標題 LiおよびMgイオン電解液中での多孔性炭素電極のEDLC特性
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒木卓也, 瓜田千春, 瓜田幸幾, 森口 勇
2. 発表標題 多孔性炭素電極の構造制御と電気二重層容量特性
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瓜田千春, 瓜田幸幾, 荒木卓也, 堀尾佳史, 吉田将之, 森口 勇
2. 発表標題 酸素官能基を持つ活性炭への極性および非極性蒸気の吸着熱特性
3. 学会等名 第33回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 片倉 葵, 瓜田千春, 瓜田幸幾, 森口 勇
2. 発表標題 ミクロ多孔性炭素電極の EDLC 特性への電解質イオンの影響
3. 学会等名 第33回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒木卓也, 瓜田千春, 瓜田幸幾, 森口 勇
2. 発表標題 EDLC特性への多孔カーボン賦活処理の影響
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 片倉 葵, 瓜田千春, 瓜田幸幾, 森口 勇
2. 発表標題 Mgイオン電解液中での多孔性炭素電極のEDLC特性
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森口 勇
2. 発表標題 蓄電機能向上に向けたカーボンナノ空間の設計
3. 学会等名 活性炭技術研究会第166回講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瓜田幸幾, 瓜田千春, 荒木卓也, 堀尾佳史, 吉田将之, Fernando Vallejos-Burgos, 森口 勇
2. 発表標題 カーボンブラックの表面構造状態と吸着熱の関係
3. 学会等名 第45回炭素材料学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒木卓也, 瓜田幸幾, 森口 勇
2. 発表標題 多孔性カーボンの細孔構造制御とEDLC特性
3. 学会等名 第45回炭素材料学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 瓜田幸幾, 瓜田千春, 堀尾佳史, 吉田将之, Fernando Vallejos-Burgos, 森口 勇
2. 発表標題 炭素表面の微細構造変化に基づく吸着熱挙動の考察
3. 学会等名 第32回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 片倉 葵, 瓜田幸幾, 森口 勇
2. 発表標題 多孔性炭素電極のEDLC特性への電解液の影響
3. 学会等名 第32回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森口 勇
2. 発表標題 ナノ多孔材料の創製～合成と構造評価, 電気化学機能～
3. 学会等名 触媒学会西日本支部 第12回触媒道場(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Urita, C. Urita, T. Araki, K. Horino, M. Yoshida, I. Moriguchi
2. 発表標題 Characterization of Surface Structure on Functional Group Removal Carbons
3. 学会等名 8th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST-8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 C. Urita, K. Urita, F. Kosuke, K. Horio, M. Yoshida, I. Moriguchi
2. 発表標題 Optimum porous carbon structure for high capacity EDLC enhanced by specific ion-desolvation
3. 学会等名 CARBON2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 荒木卓也, 森口 勇, 瓜田幸幾
2. 発表標題 賦活多孔カーボンのEDLC特性
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 西山憲和, 田中俊輔, 豊田昌弘, 生越友樹, 山岸忠明, 瀬戸山徳彦, 朴 元永, 愈 承根, 加藤秀実, 岩村振一郎, 向井 紳, 川島英久, 木島正志, 宮崎尚哉, 堀川俊英, 大久保貴広, 瓜田千春, 瓜田幸幾, 森口 勇	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 206
3. 書名 ポラスカーボン材料の合成と応用	

1. 著者名 K. Urita, I. Moriguchi, N. Nakashima	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Springer International Publishing AG, part of Springer Nature	5. 総ページ数 23
3. 書名 Nanocarbons for Energy Applications-Supramolecular Approaches	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>長崎大学 学術研究成果リポジトリ  <a href="http://naosite.lb.nagasaki-u.ac.jp/dspace/">http://naosite.lb.nagasaki-u.ac.jp/dspace/</a>          応用物理化学研究室HP  <a href="http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/bukka/Bukka/groupA.html">http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/bukka/Bukka/groupA.html</a></p>
--

## 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	瓜田 幸幾  (URITA Koki)  (40567666)	長崎大学・工学研究科・准教授       (17301)	