

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02809

研究課題名(和文) ナノチューブ内の疑高圧力場を利用したイオン結合性分子群創出と超高速蓄電池への応用

研究課題名(英文) Preparation of ionic-bond molecules using pseudo-high-pressure in a single-walled carbon nanotube and their application for high-rate batteries

研究代表者

川崎 晋司 (KAWASAKI, SHINJI)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40241294

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(SWCNT)が有する特異なチューブ内空間での反応および反応生成物を利用して新しい蓄電池、光触媒を開発した。SWCNTのヨウ素内包を利用したヨウ素-亜鉛二次電池は良好なレート・サイクル特性を示した。SWCNTに内包したニッケル金属錯体を前駆体として水酸化ニッケルを合成すると1000 Cでも50 Cのときとくらべて放電容量低下は5%程度にとどまることがわかり、超高速電極として機能する。また、SWCNTに内包したヨウ素を硝酸銀に浸漬するだけでヨウ化銀/SWCNT/ヨウ素酸銀の複合体が得られ、これが可視光下で二酸化炭素還元触媒として機能することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的な意義としては、SWCNTのチューブ内での反応および反応生成物が特異なものであることをいくつかの実例で示したことがあげられる。具体的にはSWCNTに内包されたヨウ素分子が水溶液中の銀イオンときわめて短時間に不均化反応をおこすことが明らかになった。また、SWCNTに内包されたニッケル錯体から合成したニッケルの水酸化物はバルク水酸化ニッケル結晶とは異なる物性を示すことが明らかになった。このニッケル水酸化物/SWCNT複合体試料が高速充放電電極として機能することを明らかにしたことは工業的にも意義深い。

研究成果の概要(英文)：We developed new energy storage devices and photocatalysts by using chemical reactions in hollow core space of single-walled carbon nanotubes (SWCNT). It was found that the iodine-zinc battery using iodine encapsulation reaction in SWCNTs shows good rate and cycling performances. We synthesized nickel hydroxides and SWCNT composites from nickel metal complex precursors encapsulated in SWCNTs. The prepared composites shows ultra-fast discharge properties that the decrease of the discharge capacity at 1000 C rate is only 5% comparing with that at 50 C. We also synthesized AgI/SWCNT/AgI₃ composite, which works as a solar CO₂ reduction photocatalyst, just by immersing SWCNTs encapsulating iodine molecules in silver nitrate solution.

研究分野：炭素材料科学

キーワード：カーボンナノチューブ 内包 二次電池 光触媒 二酸化炭素還元 高速充放電

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは1991年に発見された当初から、その特異な構造・物性により社会を変革するような新しい材料となることが期待された。実際にさまざまな分野で材料試験が実施されてきたが、発見から四半世紀を経ても有力な応用先は見つからず閉塞感が漂っている。ここ10年くらいは同じナノカーボンでも2次元材料であるグラフェンに人々の関心が移っている。

しかし、カーボンナノチューブを材料そのものと見るのではなく材料をつくりだす反応場と考えると状況が大きく変化するのではないかと、発想の転回をはかろうというのが今回の研究提案のバックボーンにある。新しい反応場からはこれまでの材料とは異なる新しい材料の開発が期待できる。

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の直径はその名の通り1nm程度のものである。この程度の直径になるとチューブ内部には内表面からの表面ポテンシャルが積分され強い吸引力が働く。これによりSWCNT内部にさまざまな分子を内包することが可能となる。内包された分子は深い表面ポテンシャルの場に存在していることになり通常の分子とは異なる状態になっている。例えば内包分子として有名なフラーレン C_{60} はバルク結晶中での C_{60} 分子間の距離に比べ内包状態では5%程度短くなっており、あたかも内包分子に高圧力が印加されているように見えるので擬高圧効果と呼ばれることもある。このように内包分子が置かれているチューブ内部という空間は非常に特異な環境であるので、この内包分子の化学反応特性は通常とは異なるものであることが予測される。しかし、SWCNTの分子内包については多くの研究が行われてきたが、今回の提案研究を開始する時点で内包された分子の化学反応については報告例は多くなくその反応特性はよく理解されていなかった。

提案研究ではSWCNTのチューブ内空間で化学反応を行い新しい材料開発を行うことをねらいとしている。具体的にはチューブ内反応や反応生成物を利用して高機能電極をつくりだすことを提案した。

2. 研究の目的

SWCNTに内包された分子を電気化学的手法などで外部イオンなどと反応させることにより、新たな反応生成物をつくりだすことおよび特異な環境下での化学反応がどのように進行するかについて知見を得ることを目的としている。また、このような特異環境下で得られた反応生成物の物性を明らかにし、電極特性など機能性を評価することも目的としている。さらに、チューブ内化学反応自体を利用した新しいエネルギー貯蔵デバイスの開発も目的とする。

3. 研究の方法

さまざまな内包分子について反応特性を明らかにするとともに生成物の機能評価を行った。代表的な研究方法は以下のとおりである。

(1) SWCNTに内包されたヨウ素の反応性に関わる研究

1-1. ヨウ素内包反応を利用した水溶液二次電池に関する研究

SWCNTがヨウ素を内包できることはよく知られており、この反応を利用したキャパシタなどについても報告がある。しかし、金属亜鉛負極と組み合わせた水溶液二次電池については報告がない。この亜鉛-ヨウ素(SWCNT)二次電池が動作可能かどうかを検証するにはアルカリ電解液中でSWCNTチューブ内に可逆的にヨウ素の脱挿入が可能かどうかを調べなければならない。そこで、ヨウ化物イオンを含む高pHの水溶液中でSWCNTのサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。作用極にペーパー状にしたSWCNT、対極に活性炭素繊維、参照極に $Ag/AgCl$ を用いた3極式セルを使用した。電解液は0.5M KIを含むKOH水溶液を用いた。

次に金属亜鉛負極、SWCNT正極、アルカリ電解液から構成させるフルセルを用いて充放電試験を実施した。充放電試験前後の電極評価はTEMやSEMなどの直接観察に加え、ラマン散乱実験、XAFSなど各種分光実験により行った。

1-2. 内包したヨウ素の化学反応特性および反応生成物の光触媒性能

SWCNTチューブ内に内包したヨウ素の化学反応特性を評価した。具体的には1-1で述べたような電解酸化法によりSWCNT内にヨウ素分子を内包させた(I@SWCNT)したのち、これを硝酸銀水溶液に浸漬させた。この反応で得られた生成物はXPS、ラマン実験などからヨウ化銀とヨウ素酸銀の複合体であることがわかった。この複合体($AgIO_3/AgI/SWCNT$)について太陽光二酸化炭素還元触媒性能の評価を行った。二酸化炭素をバブリングにより飽和させた1M $KHCO_3$ 水

溶液中に $\text{AgIO}_3/\text{AgI}/\text{SWCNT}$ 複合体を入れソーラーシミュレーター (AM1.5G) により 24 時間光照射した。熱伝導度検出器と水素炎イオン化検出器を直列接続したガスクロマトグラフ (GC) を使用して、触媒反応によって発生した気体の分析を行った。

1-3. SWCNT のヨウ素内包反応を利用した新しいエネルギーサイクルに関する研究

太陽光水素生成はエネルギー・環境問題解決の切り札として期待され活発に研究が行われている。この水素生成は水から行うことがもっとも望ましいと考えられるが、対反応は酸素生成となる。この光分解を単一の半導体触媒で行おうとすればバンドギャップは大きくなり、太陽光エネルギーを効率的に利用できなくなる。水素生成の対反応としてヨウ化物イオンの酸化反応を利用すれば光触媒に要求されるバンドギャップは水分解にくらべて小さくなる。しかし、この場合ヨウ化物イオンが酸化されて生成したヨウ素 (I_2) がヨウ化物イオンと結合して三ヨウ化物イオン (I_3^-) を生成し溶液が茶色に呈色し光触媒反応が抑制されてしまうことが問題となる。

この問題解決に SWCNT の内包反応を利用しようというのが本研究のねらいの一つである。SWCNT が反応系に加わることで、光酸化反応で生成したヨウ素 (I_2) をチューブ内に取り込むことで三ヨウ化物イオン (I_3^-) の生成を防ぎ光水素生成を促進する。さらに、この過程で生成したヨウ素内包 SWCNT を金属亜鉛と組み合わせると発電が可能となる。発電を行うと中空の SWCNT が得られるので再度光水素生成に利用することができる。つまり、光水素生成と電池発電を繰り返し行うことができる。このシステムを下記の手順で実験的に確認した。

光水素生成の光触媒として有機無機ハイブリッドペロブスカイトとして知られるヨウ化鉛メチルアンモニウム (MAPbI_3) を用いた。この光触媒をヨウ化水素酸 (HI) 水溶液に飽和させたものを用意した。この飽和溶液はヨウ化メチルアンモニウム (MAI) とヨウ化鉛 (PbI_2) をヨウ化水素酸 (HI) 水溶液に加えて 100 で加熱撹拌を行い、室温まで冷却することにより調製した。この溶液にシート化させた平均直径 2.5 nm の SWCNT を加え、擬似太陽光 (AM1.5、100 mW/cm^2) の照射による光触媒活性の評価を行った。光照射後、熱伝導検出器を接続したガスクロマトグラフを使用し、生成した水素の定量を行った。また、SWCNT 特有の効果であることを確認するために、構造の異なる炭素材料であるアセチレンブラックを用いて同様の水素生成実験を行った。次に、水素発生実験によってヨウ素を吸蔵させた SWCNT の構造を評価するために、走査型電子顕微鏡 (SEM)、ラマン分光法 (532.08 nm)、X 線光電子分光 (XPS)、粉末 X 線回折を行った。さらに水素生成実験後に取り出した SWCNT を正極、亜鉛板を負極として 3 極セルを作製し、放電試験を行った。

(2) 金属錯体内包 SWCNT の化学反応を利用した高速電極に関する研究

ニッケル水素電池の正極には水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) が使用されるが絶縁性のため導電バスを工夫しないとうまく電極として機能しない。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を導電性に優れる SWCNT と組み合わせることで高速充放電特性が期待できるが簡単ではない。なぜならば、SWCNT は一般に凝集体 (バンドル) を構成しており一本一本の SWCNT に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を担持することは困難であるからである。また、高速性のためには活物質内でのイオン拡散距離を小さくする必要があり、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を微結晶化する必要がある。これらの問題を解決するために $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の前駆物質となるニッケル金属錯体を SWCNT に内包させておき、これを反応させることにより目的物質である微結晶 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を担持した SWCNT 電極の調整を行った。

微結晶 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の前駆体としてニッケルアセチルアセトナート ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) を用いた。 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ と SWCNT を 5.0 Pa 以下の圧力でガラス管内に真空封入した。この際、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ と SWCNT が直接接触しないように配置した。このガラス管を 150 で 72 h 加熱し、室温まで徐冷することで $\text{Ni}(\text{acac})_2$ を内包した SWCNT ($\text{Ni}(\text{acac})_2@SWCNT$) を得た。さらに、この $\text{Ni}(\text{acac})_2@SWCNT$ を 6 mol/L KOH 水溶液に 24 h 浸すことで、 $\text{Ni}(\text{OH})_2/SWCNT$ 複合電極を得た。

生成物のキャラクタリゼーションは TEM や SEM などの直接観察に加え、XAFS、XPS などの分光測定により行った。 $\text{Ni}(\text{OH})_2/SWCNT$ 複合電極を作用極、活性炭素繊維を対極、 Hg/HgO を参照極とする 3 極式セルを構築し充放電特性を評価した。

4. 研究成果

(1) SWCNT に内包されたヨウ素の反応性に関わる研究

1-4. ヨウ素内包反応を利用した水溶液二次電池に関する研究

図 1 (a) に示すように CV 図には 0.1 V あたりから酸化ピークが確認され、対応する還元ピークも観測された。この酸化還元ピークはヨウ素の酸化還元電位によるものであり、 $\text{pH} = 12$ のアルカリ水溶液中でもヨウ素の酸化還元反応が起こることが確認できた。また、図 1 (b) の充放電

図に示すように金属亜鉛負極との組み合わせでアルカリ電解液中で可逆的な充放電が可能であることが確認できた。図には示していないが 100 サイクル程度のサイクル特性評価を実施しても容量低下が小さいことが確認されている。

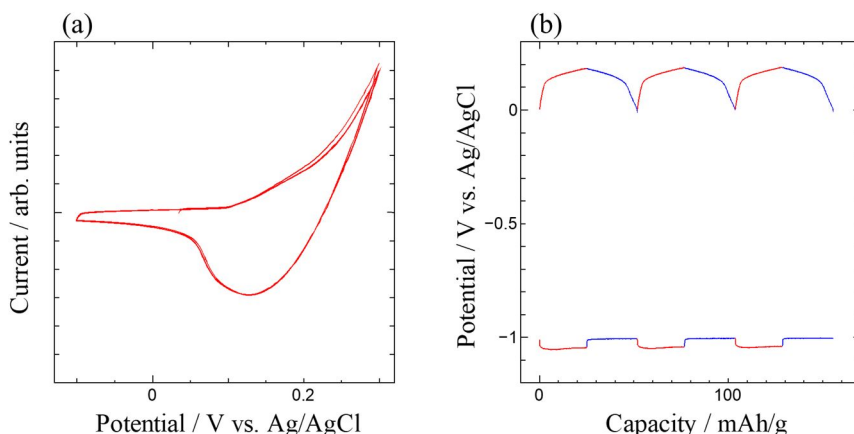


図 1 (a) SWCNT 電極の CV、(b) フルセル (SWCNT 正極/亜鉛金属負極) の充放電曲線。電解液はいずれも 0.5 M KI 含有 KOH 水溶液 (pH=12)。

1-5. 内包したヨウ素の化学反応特性および反応生成物の光触媒性能

図 2 (a), (b) に示す XPS および Raman スペクトルなどから I@SWCNT を硝酸銀に浸漬すると AgI と AgIO₃ が SWCNT 上に生成していることが確認された。図 2 (a) の XPS からは -1 価と +5 価のヨウ素のイオンが存在していることがわかる。つまり、0 価のヨウ素分子が -1 価と +5 価に不均化反応をおこしたと考えられる。

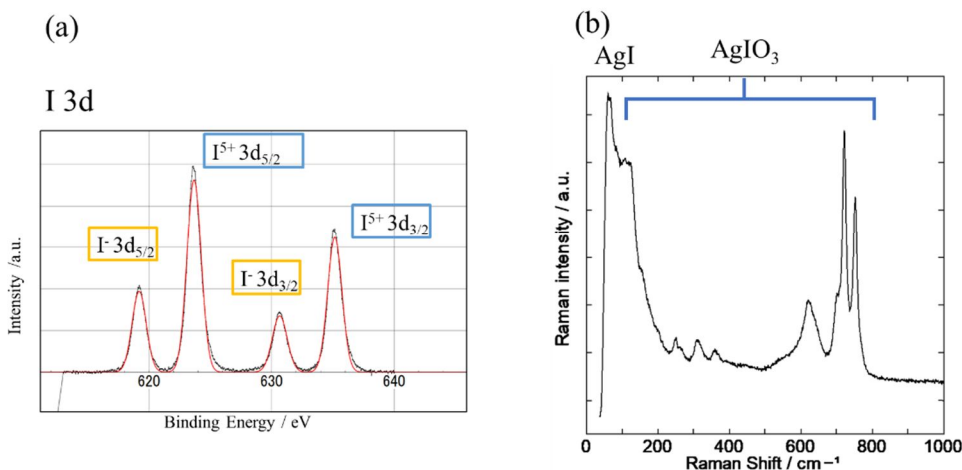


図 2 I@SWCNT を硝酸銀処理して得られた試料の(a) I 3d XPS, (b) Raman スペクトル。

AgIO₃ は光二酸化炭素還元触媒として知られているがバンドギャップが大きいので可視光下で機能しない。これに対して AgI はギャップが小さく可視光吸収が可能である。そこで AgIO₃/AgI/SWCNT 複合体の可視光下での光二酸化炭素還元性能を調べたところ、効率よく CO₂ を CO に還元できることがわかった。

1-6. SWCNT のヨウ素内包反応を利用した新しいエネルギーサイクルに関する研究

光水素生成実験において SWCNT を加えると水素生成能が向上することが確認された。アセチレンブラックを用いた比較実験では水素生成量の向上がほとんど見られなかったことから SWCNT 特有の効果であることがわかる。また、この光水素生成実験に使用した SWCNT を取り出して Raman スペクトルを測定すると I@SWCNT 特有のスペクトルが観測され光水素生成の対反応で生成したヨウ素分子が SWCNT 内に取り込まれていることが確認された。次にこの光水素生成実験の副生成物として得られた I@SWCNT を正極、金属亜鉛を負極とするテストセルを構築し放電試験を行ったところ両電極とも明瞭な電位プラトーが確認された。またこのときの

放電容量から算出されたヨウ素量は光水素生成実験で放出された水素量から算出されるヨウ素量の9割近くあり、SWCNTが効率よくヨウ素を内包していることがわかった。

(2) 金属錯体内包 SWCNT の化学反応を利用した高速電極に関する研究

電極活物質の前駆体を内包した $\text{Ni}(\text{acac})_2@\text{SWCNT}$ については、その生成を多角的に確認した。TEM, SEM といった直接的な観察に加え、窒素吸着測定、XAFS 測定など各種分光測定を実施した。 $\text{Ni}(\text{acac})_2@\text{SWCNT}$ の SEM 観察では SWCNT 以外には大きな結晶は観察されなかったが、EDS では明瞭に Ni の存在が確認できた。窒素吸着測定により求められる比表面積は中空の SWCNT が $1140 \text{ m}^2/\text{g}$ とであるのに対し、 $\text{Ni}(\text{acac})_2@\text{SWCNT}$ は $152.8 \text{ m}^2/\text{g}$ と大幅に小さくなっている。これは、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 分子が SWCNT 中空内に存在するために窒素ガス吸着量が小さくなったためと理解できる。さらに、 $\text{Ni}(\text{acac})_2@\text{SWCNT}$ の XANES スペクトルを測定したところバルク $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 分子のスペクトルとほぼ同じであり $\text{Ni}(\text{acac})_2$ の分子構造が内包により大きく変化していないことがわかった。

次に、この $\text{Ni}(\text{acac})_2@\text{SWCNT}$ を KOH 処理した試料について試料同定を行った。SEM 観察では SWCNT 外部に大きな結晶は観察されていない。一方、EDS 測定では明瞭に Ni の存在が確認され、何らかの形で Ni 化合物が SWCNT と複合体を形成していることがわかった。XRD などを行っても明瞭な回折線は観測されず Ni 化合物は非晶質あるいは微結晶であることが示唆される。さらに、この Ni 化合物/SWCNT 複合体の XANES スペクトルを測定すると $\text{Ni}(\text{OH})_2$ バルク試料のスペクトルときわめてよく似ており、SWCNT に複合化された Ni 化合物は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に近い構造を有していると推測される。ここからはこの Ni 化合物/SWCNT を " $\text{Ni}(\text{OH})_2$ "/SWCNT と表記する。" $\text{Ni}(\text{OH})_2$ " は SEM 観察で観測できないほどの微小なものであり、SWCNT 上に均一に担持されたものである。ファンデルワールス力で凝集しやすい SWCNT 上に微結晶を均一分散担持させることは容易ではないが、前駆体となる $\text{Ni}(\text{acac})_2$ を SWCNT 内に内包させることでこのような試料の合成が実現できたと考えている。

次に、合成した " $\text{Ni}(\text{OH})_2$ "/SWCNT の電池電極特性について調べた。図 3(a) は電位掃引速度を $2\text{-}50 \text{ mV/s}$ で変化させたときのサイクリックボルタモグラム (CV) である。掃引速度を変化させても酸化還元ピークはほぼ対称的になっており、高速可逆性能があることがわかる。 50 mV/s 以上の掃引速度でも同様に可逆性のよい CV 図が観測されるが、正電位側で酸素生成による電流の立ち上がりが見られ " $\text{Ni}(\text{OH})_2$ "/SWCNT の酸化波とオーバーラップする。続いて放電速度を変化させたときの放電曲線の変化を示す (図 3(b))。充電はすべて同一条件 (500 C で 0.55 V まで充電) で行い、放電は 0.05 V まで行った。図のように 500 C で放電を行っても放電容量の低下はほとんどみられない。 1000 C でも 5% 程度の容量低下しかおこらない。放電容量は低速では 325 mAh/g 程度あり $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の理論容量を上回っている。これは " $\text{Ni}(\text{OH})_2$ " が $\text{Ni}(\text{OH})_2$ とは異なるメカニズムで充放電している可能性を示唆しているが、詳細なメカニズムの解析は今後の課題である。

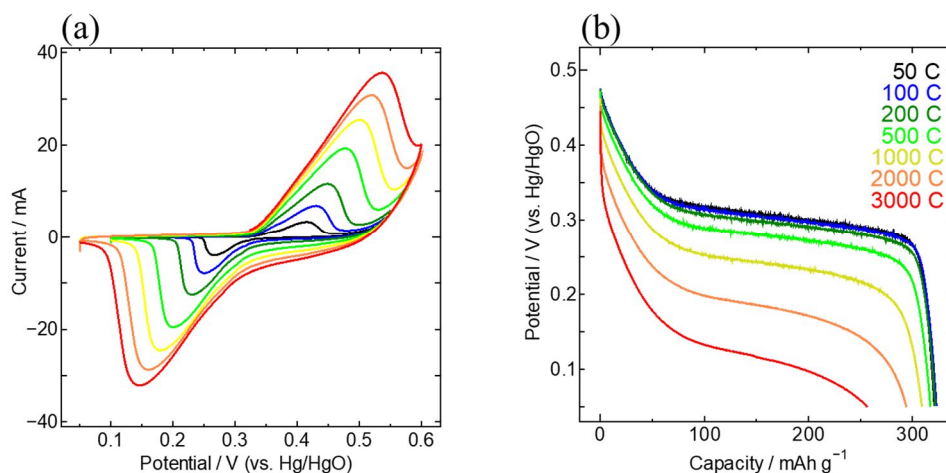


図 3 (a) 電位掃引速度を $2\text{-}50 \text{ mV/s}$ で変化させたときの " $\text{Ni}(\text{OH})_2$ "/SWCNT の CV 図。 (b) 放電速度を $50\text{-}3000 \text{ C}$ で変化させたときの " $\text{Ni}(\text{OH})_2$ "/SWCNT の放電曲線。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 A. Alzubaidi, K. Kobayashi, Y. Ishii, S. Kawasaki	4. 巻 -
2. 論文標題 One-step synthesis of visible light CO ₂ reduction photocatalyst from carbon nanotubes encapsulating iodine molecules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Sci. Rep.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-89706-2	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 -
1. 著者名 Ayar Al-zubaidi, Nanami Asai, Yosuke Ishii, Shinji Kawasaki	4. 巻 10
2. 論文標題 The effect of diameter size of single-walled carbon nanotubes on their high-temperature energy storage behaviour in ionic liquid-based electric double-layer capacitors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 41209
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0ra08579k	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 -
1. 著者名 Hironori Sugiyama, Yoshiyuki Hattori	4. 巻 758
2. 論文標題 Selective and enhanced CO ₂ adsorption on fluorinated activated carbon fibers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137909
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -
1. 著者名 川崎晋司	4. 巻 -
2. 論文標題 単層カーボンナノチューブ電池電極の利点と問題点	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 炭素	6. 最初と最後の頁 71
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

1. 著者名 石井陽祐、Ayar Al-zubaidi、川崎晋司	4. 巻 -
2. 論文標題 単層カーボンナノチューブ電極のイオン吸着挙動	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 炭素	6. 最初と最後の頁 152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -

1. 著者名 Ishii Yosuke、Ishigame Koki、Kido Yusuke、Kato Yuichiro、Yamamoto Kengo、Sagisaka Kento、Hattori Yoshiyuki、Al-zubaidi Ayar、Kondo Kohei、Kawasaki Shinji	4. 巻 9
2. 論文標題 High ion adsorption densities of site-selective nitrogen doped carbon sheets prepared from natural lignin	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 42043 ~ 42049
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9RA07546A	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 -

1. 著者名 Ishii Yosuke、Kurimoto Keisuke、Hosoe Kento、Date Remi、Yamada Itta、Kawasaki Shinji	4. 巻 44
2. 論文標題 Photo-rechargeable fuel cell using photo-hydrogenation reactions of quinone molecules	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 2275 ~ 2280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9NJ04782D	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 -

1. 著者名 川崎晋司	4. 巻 -
2. 論文標題 単層カーボンナノチューブ電池電極の利点と問題点	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 炭素	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -

1. 著者名 川崎晋司、石井陽祐	4. 巻 -
2. 論文標題 太陽光で充電できる燃料電池	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 クリーンエネルギー	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 川崎晋司	4. 巻 -
2. 論文標題 分子内包単層カーボンナノチューブの電池電極特性	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 CPC研究会：炭素材料の研究開発動向2020	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Kohei Kondo, Yusuke Watanabe, Junya Kuno, Yosuke Ishii, Shinji Kawasaki, Masashi Kato, Golap Kalita, Yoshiyuki Hattori, Oleksandr Mashkov, Mykhailo Sytnyk, and Wolfgang Heiss	4. 巻 9
2. 論文標題 Flexible Photocatalytic Electrode Using Graphene, Non-noble Metal, and Organic Semiconductors for Hydrogen Evolution Reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Energy Technology	6. 最初と最後の頁 2100123-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ente.202100123	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

1. 著者名 Ayar Al-zubaidi, Mikako Takahashi, Yosuke Ishii, and Shinji Kawasaki	4. 巻 11
2. 論文標題 Switching of alternative electrochemical charging mechanism inside single-walled carbon nanotubes: a quartz crystal microbalance study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 30253-30258
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA04398F	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 -

1. 著者名 Yosuke Ishii, Ayar Al-zubaidi, Yoshimitsu Taniguchi, Shinya Jindo, and Shinji Kawasaki	4. 巻 4
2. 論文標題 Single-walled carbon nanotubes as reducing agent for the synthesis of Prussian blue-based composite: a quartz crystal microbalance study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 510-520
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NA00739D	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 -

1. 著者名 Yosuke Ishii, Sae Ishikawa, Itta Yamada, Kohei Kondo, Shinya Jindo, Shinji Kawasaki, Yoshiyuki Hattori, Oleksandr Mashkov, and Wolfgang Heiss	4. 巻 57
2. 論文標題 Ultra-fine metal particles dispersed on single-walled carbon nanotubes for energy devices	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 4300-4310
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-022-06894-6	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

1. 著者名 Ayar Al-zubaidi, Remi Date, Yuna Yokoya, Yosuke Ishii, Shinji Kawasaki	4. 巻 1
2. 論文標題 Iodine redox reactions in single-walled carbon nanotube hollow cores for rechargeable iodine cathode-based energy storage	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Carbon Reports	6. 最初と最後の頁 89-93
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/carbon.010206	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 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 川崎晋司
2. 発表標題 高圧力下でのリチウムイオン電池炭素負極の挙動
3. 学会等名 学振117委員会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川崎晋司
2. 発表標題 カーボンナノチューブの基礎とエネルギーデバイスへの応用
3. 学会等名 炭素材料学会10月セミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林 謙太, 伊達 怜実, 石井 陽祐, 川崎 晋司
2. 発表標題 ヨウ素内包単層カーボンナノチューブを前駆体とした二酸化炭素還元のための新規光触媒の開発
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田 一太, 堀之内 理紗, 石井 陽祐, 川崎 晋司
2. 発表標題 単層カーボンナノチューブに内包したニッケル錯体を前駆体とした電池電極材料の開発
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石川沙恵・稲山瞬也・石井陽祐・川崎晋司
2. 発表標題 単層カーボンナノチューブ 有機半導体複合体の二酸化炭素還元触媒能
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 糟谷 菜, 石井 陽祐, 川崎 晋司
2. 発表標題 単層カーボンナノチューブに内包された硫黄の構造の特徴
3. 学会等名 第47回炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川崎晋司
2. 発表標題 カーボンナノチューブのチューブ内反応を利用した電気化学デバイス
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合（中化連）秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川崎晋司
2. 発表標題 カーボンナノチューブ複合体のエネルギーデバイスへの応用
3. 学会等名 2019年度第4回CPC研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川崎晋司
2. 発表標題 単層カーボンナノチューブに内包されたハロゲン関連分子の電気化学反応
3. 学会等名 第22回ヨウ素学会シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shinji Kawasaki, Mikako Takahashi, Remi Date, Yosuke Ishii
2. 発表標題 Aqueous electrolyte secondary battery using fast redox reactions in single-walled carbon nanotubes
3. 学会等名 ECEE2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊達怜実, 高橋実夏子, 石井陽祐, 川崎晋司
2. 発表標題 単層カーボンナノチューブを利用したハロゲンイオン電池・キャパシタ
3. 学会等名 第22回ヨウ素学会シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shinji Kawasaki
2. 発表標題 Photo-devices using encapsulation of iodine molecules in single-walled carbon nanotubes
3. 学会等名 2nd International Conference on Nanomaterials for Energy Conversion and Storage Applications (NECSA-2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川崎晋司
2. 発表標題 カーボンナノチューブ内包分子の反応を利用した光触媒開発
3. 学会等名 学術振興会炭素材料第117委員会 2019年度研究会第337回委員会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shinji Kawasaki, Kenta Kobayashi, Yosuke Ishii
2. 発表標題 New energy cycle “HI cycle” to repeat solar hydrogen generation and battery power generation
3. 学会等名 第62回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林 謙太, 石井 陽祐, 川崎 晋司
2. 発表標題 単層カーボンナノチューブのヨウ素吸蔵特性を利用した光触媒
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Junpei Hayashi, Kenta Kobayashi, Sae Ishikawa, Shunsuke Sato, Yosuke Ishii, Shinji Kawasaki
2. 発表標題 Solar CO2 reduction properties of AgI/SWCNT/AgI03 and g-C3N4/SWCNT/Cu photocatalysts
3. 学会等名 第62回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 川崎晋司	4. 発行年 2019年
2. 出版社 科学情報出版	5. 総ページ数 256
3. 書名 新炭素材料ナノカーボンの基礎と応用	

1. 著者名 川崎晋司	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 237
3. 書名 リチウムイオン二次電池用炭素系負極材の開発動向	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ヨウ素酸銀 - ヨウ化銀 - カーボンナノチューブ複合体	発明者 石井陽祐, 川崎晋司, 小林謙太	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-189680	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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	服部 義之 (Hattori Yoshiyuki) (20456495)	信州大学・学術研究院繊維学系・教授 (13601)	
研究分担者	石井 陽祐 (Ishii Yosuka) (80752914)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教 (13903)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------