

機関番号：11301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750203

研究課題名 (和文) 細孔壁がグラフェンシート 1 枚で構成された規則性メソポーラスカーボンの合成

研究課題名 (英文) Synthesis of ordered mesoporous carbons composed of single graphene walls

研究代表者

西原 洋知 (NISHIHARA HIROTOMO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80400430

研究成果の概要 (和文): 高出力と高容量を両立する電気二重層キャパシタ電極の開発を行った。目標とした構造は「細孔壁がグラフェンシート 1 枚で構成された規則性メソポーラスカーボン」である。研究開発の結果、この理想構造がイオンの移動抵抗低減に効果的であることを実証できた。さらに、エネルギー密度を増加させるため細孔の微少化を試みた結果、規則性細孔であれば直径約 1.2 nm のマイクロ孔であっても高出力であることを見出した。

研究成果の概要 (英文): EDLC electrodes which exhibit both high power and high energy densities have been developed. The target structure was “ordered mesoporous carbons composed of single graphene walls”. First, it has been successfully demonstrated that the target structure offers a fast ion-transfer, thereby realizing a high power density. Moreover, we attempted to decrease the pore size as small as possible with keeping a high power performance to increase a volumetric energy density. As the result, it was found that even 1.2-nm micropores exhibit a high power performance if they are three-dimensionally arrayed and mutually connected.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：多孔体、電気二重層キャパシタ、マイクロポーラスカーボン、メソポーラスカーボン、グラフェン

## 1. 研究開始当初の背景

電気化学キャパシタは 2 次電池のように電気を繰り返し充電・放電できる蓄電デバイスである。2 次電池と比較するとエネルギー密度は小さいが、出力密度が大きく長寿命であるため、電子機器のメモリーバックアップ電源、コピー機やプリンターの予熱電源などに利用されている。現在、電極には導電性と高

比表面積を兼ね備えた活性炭が用いられているが、高性能化を目指した新規電極材料の研究開発が活発である。電極材料の開発には、①エネルギー密度重視、②出力密度重視の 2 つの大きな方向性がある。前者においては、炭素表面の二重層容量に加えて金属酸化物や導電性ポリマーなどの擬似容量を利用する手法が多く報告されている。しかし、擬似

容量は酸化還元反応を伴うため、電荷移動抵抗による出力特性の低下は避けられない。これに対し、出力密度重視の研究開発においては、擬似容量には頼らず二重層容量をなるべく大きくし、かつ高出力を得ようとする努力がなされている。なお、二重層容量のみによるキャパシタは電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor, EDLC) と呼ばれる。本研究では、高出力と高容量を両立する EDLC 用電極材料の開発を行った。

高出力化のために求められる要求の1つに、電極材料内部におけるイオンの移動抵抗の低減がある。イオンの移動抵抗の小さい高出力材料としては、単層カーボンナノチューブ、鑄型メソポーラスカーボン、階層的ポーラスカーボンなど、溶媒和イオンのサイズ (0.5 ~ 1.4 nm) より大幅に大きい拡散パスを持つものが報告されている。しかし一方で、大きい拡散パスは電極密度を低下させるため、電極材料体積あたりの容量は小さくなる。このように、拡散パスの大きさに対し、レート特性と体積あたりの容量はトレードオフの関係にあり、従来はこれらを両立させることが困難であった。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、高エネルギー密度と高出力を両立する新しい電気二重層キャパシタの電極材料を開発することである。体積あたりの容量を低下させずにイオンの移動抵抗を低減させる方法として、「規則性細孔」の概念を導入した。すなわち、細孔を規則的に配列しかつ連結させることで、細孔径が小さくてもイオンの移動抵抗は小さい材料を実現できるのではと考えた。さらに、電極の体積あたりの容量を大きくするために、炭素固体自体の死容積を極限まで低減させる検討を行った。具体的には、炭素の骨格構造をグラフェンシート1枚で構成することを目指した。当初目標とした構造は「細孔壁がグラフェンシート1枚で構成された規則性メソポーラスカーボン」である。

## 3. 研究の方法

### (1) シリカを支持体とする規則性メソポーラスカーボン

まず、図1のスキームにより、シリカ支持体の上にグラフェンシート1枚で形成される規則性メソポーラスカーボンを合成し、目標とする構造が高出力達成に効果的かどうかを検証した。支持体として用いたのは、集電体基板 (Pt/Ti/Si) 上にスピコートにより合成したメソポーラスシリカ薄膜 (図1a) である。シリカ表面のシラノール基を 2,3-dehydroxynaphthalene で被覆し、さらにこれを炭素化することで、シリカ支持体上にグラフェンシート1枚から成る規則性メソ

ポーラスカーボンを合成した (図1b)。

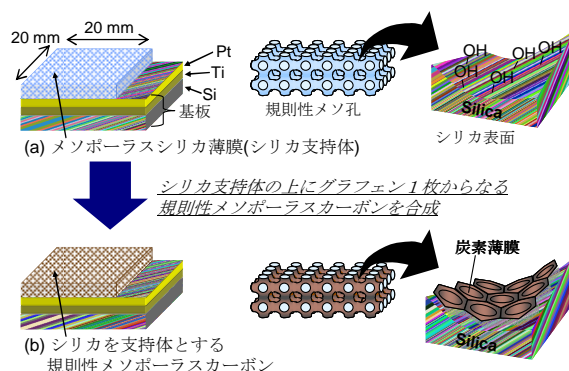


図1 シリカを支持体とする規則性メソポーラスカーボンの合成スキーム; (a) シリカ支持体であるメソポーラスシリカ薄膜, (b) シリカを支持体とする規則性メソポーラスカーボン

### (2) 細孔壁がグラフェンシート1枚からなる規則性マイクロポーラスカーボン

次に、高出力を保持したまま体積容量を増加させるため、細孔径の微小化を行った。すなわち、規則性細孔をもつが、(1)で合成したメソポーラスカーボンより細孔径の小さいマイクロポーラスカーボンを図2に示すスキームで合成した。鑄型として、直径約1.3 nmの球状細孔がウィンドと呼ばれる狭い部分 (0.74 nm) を介して連結した構造をもつ Y型ゼオライト (図2a) を用いた。CVD法により細孔内部で単層のナノグラフェン連結体を合成し (図2b)、鑄型を除去することで規則性マイクロポーラスカーボンを得た (図2c)。

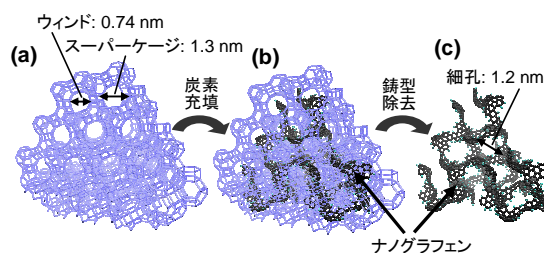


図2 細孔壁がグラフェンシート1枚からなる規則性マイクロポーラスカーボンの合成スキーム; (a) Y型ゼオライト (鑄型), (b) 鑄型細孔内部にグラフェンを形成, (c) 鑄型を除去して得た規則性マイクロポーラスカーボン

## 4. 研究成果

### (1) シリカを支持体とする規則性メソポーラスカーボン

図3(a, b)に集電体基板上に合成した、規則性メソポーラスカーボン/シリカ支持体の写真と、その水の接触角を示す。シリカ支

持体は親水性であり水滴はその表面に広がる（すなわち接触角は $0^\circ$ ）が、表面をグラフェンシート1枚で被覆すると、疎水性が増加し水滴は接触角をもつことがわかる（図3b）。また、図3cに示すように規則性メソポーラスカーボン/シリカ支持体は規則性細孔構造をもつことがわかる。

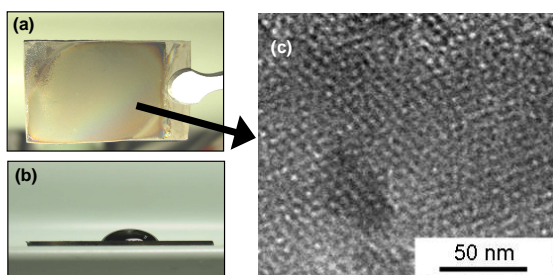


図3 (a) 集電体基板上に合成した、規則性メソポーラスカーボン/シリカ支持体の写真；(b) (a)に水滴を滴下した直後の写真；(c) 規則性メソポーラスカーボン/シリカ支持体のTEM写真

規則性メソポーラスカーボン/シリカ支持体のサイクリックボルタモグラムを図4に示す。従来の電極材料である活性炭の場合、走査速度 200 mV/s では容量が大幅に減少する。しかし、規則性メソポーラスカーボンは容量が殆ど低下しないことがわかる。主な理由の1つは、細孔が規則性を持って連結しているためイオンの移動抵抗が小さいことである。

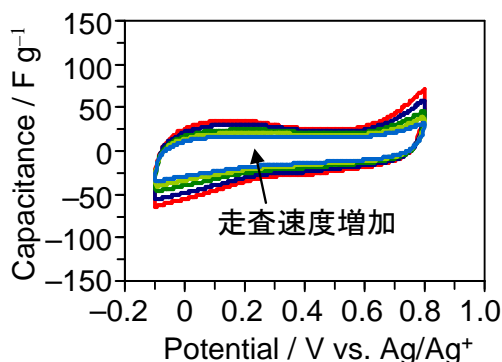


図4 集電体基板上に合成した、規則性メソポーラスカーボン/シリカ支持体の1 M NaCl水溶液中でのサイクリックボルタモグラム (25 °C) . 走査速度は 10, 20, 50, 100, and 200 mV/s.

以上の結果から、グラフェンシート1枚で構成させる規則性メソポーラスカーボンの細孔構造はイオンの移動抵抗低減に効果的であることが示された。しかし、支持体にシリカを用いているためこの部分が死容積となり、この材料の体積あたりの容量は大きく

ない。そこで、当初目標としていたグラフェンシート1枚で構成される規則性ポーラスカーボンの合成を行った。さらに、体積エネルギー密度向上のため、細孔径を約 1.2 nm まで減少させた「規則性マイクロポーラスカーボン」を合成した。

(2) 細孔壁がグラフェンシート1枚からなる規則性マイクロポーラスカーボン

規則性マイクロポーラスカーボンのTEM写真を図5aに、従来の電極材料である活性炭のTEM写真を図5bにそれぞれ示す。規則性マイクロポーラスカーボンは 1.4 nm の周期の長周期規則構造をもつことがわかる。一方、活性炭は極めて乱雑な細孔構造である。

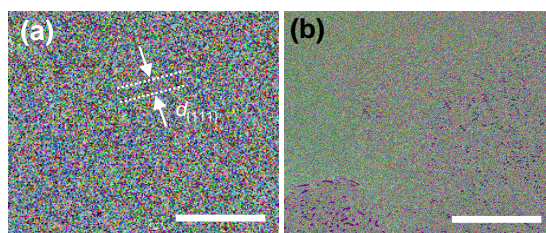


図5 (a) 規則性マイクロポーラスカーボンと (b) KOH 賦活活性炭のTEM写真

窒素吸脱着測定の結果から、規則性マイクロポーラスカーボンは重量あたりの比表面積が  $2910 \text{ m}^2/\text{g}$ 、体積あたりの比表面積が  $1590 \text{ m}^2/\text{g}$  といずれも極めて大きいことがわかった。電極材料の単位表面積あたりの容量が一定の場合、重量あたりの比表面積が大きいほど電極材料重量あたりの容量が大きくなり（すなわち同じ容量を得るのに軽いキャパシタで済む）、体積あたりの比表面積が大きいほど電極材料体積あたりの容量が大きくなる（小さいキャパシタで済む）。鋳型によりマイクロ孔のみが大量に形成された規則性マイクロポーラスカーボンでは、重量あたりの比表面積が極めて大きいにもかかわらずメソ孔容積が殆ど無く材料の嵩密度が大きいため、体積あたりの比表面積が極めて大きくなった。

規則性マイクロポーラスカーボンと KOH 賦活活性炭、水蒸気賦活活性炭の体積あたりの容量を電流に対してプロットしたものを図6に示す。従来の常識では、マイクロ孔しか持たない炭素ではイオンの移動抵抗が大きくレート特性が低いと予想される。しかし図6に示すように、規則性マイクロポーラスカーボンのレート特性はメソ孔をもつ KOH 賦活活性炭を上回っている。これは、直径 1.2 nm の細孔が整然と配列しかつ連結しているため、細孔サイズが小さくても ZTC 粒子内部におけるイオンの移動抵抗が極めて小さいためである。このように、細孔壁がグラフェンシート1枚で構成される規則性マイクロポーラスカーボ

ンは、「高い体積あたりの容量」と「高いレート特性」を両立することができる高性能電極材料と言える。

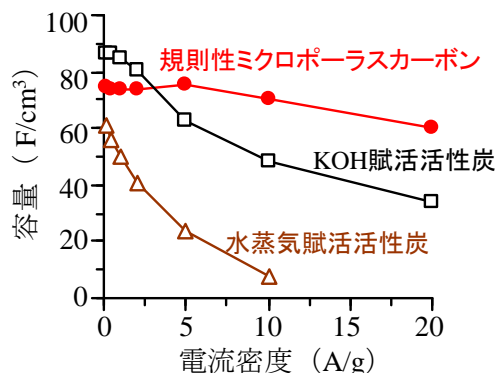


図6 規則性マイクロポラスカーボン、KOH賦活活性炭、水蒸気賦活活性炭の1M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/プロピレンカーボネート電解液におけるレート特性 (25 °C)

他方で、規則性マイクロポラスカーボンは基本的な現象の理解に役立つ側面も持つ。例えば、細孔径が1.2 nmで均一な構造を篩とみなすことで、電解質イオン(Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>:0.686 nm、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>:0.458 nm)のプロピレンカーボネートによる溶媒和の程度を議論できる。この系の溶媒和については、モル導電率による測定結果からEt<sub>4</sub>N<sup>+</sup>やBF<sub>4</sub><sup>-</sup>は殆ど溶媒和しないとする主張と、Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>は4個のプロピレンカーボネート分子で溶媒和して1.35 nmの大きさに、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>は6個のプロピレンカーボネート分子で溶媒和して1.4 nmの大きさになるとの計算結果とが報告されている。細孔径1.2 nmの規則性マイクロポラスカーボンにおいて、Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>の容量のみならずBF<sub>4</sub><sup>-</sup>の容量もレート特性が極めて高いという事実は、前者の主張の方が正しいことを示唆している。

以上で述べたように、規則性マイクロポラスカーボンは高性能な電極材料であるだけでなく、炭素構造とキャパシタ性能との関係を理解するためのモデル多孔性物質としても極めて有用であることが示された。

#### 5. 主な発表論文等

(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1件)

- ① Hiroyuki Itoi, Hiroto Nishihara\*, Taichi Kogure, Takashi Kyotani, Three-Dimensionally Arrayed and Mutually Connected 1.2 nm-Nanopores for High-Performance Electric Double Layer Capacitor”, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 1165-1167 (2011). 査読有り

[学会発表] (計11件)

- ① 西原洋知, Taeri Kwon, 中山 航, 干川 康人, 岩村 振一郎, 糸井弘行, 京谷隆, ” ナノカーボン複合体を用いた新規電極の開発”, 2010 PHYM若手フォーラム, 2010年12月6日, 仙台
- ② K. Nueangnoraj, H. Nishihara, M. Terauchi, and T. Kyotani, ” A possible structure of negatively curved graphene-network formed inside the zeolite nanochannels”, 第37回炭素材料学会年会, 2010年12月1日, 姫路
- ③ 糸井弘行, 西原洋知, 京谷隆, ” ゼオライト鑄型炭素の構造制御による電気化学キャパシタ性能の最大化”, 第37回炭素材料学会年会, 2010年12月1日, 姫路
- ④ H. Nishihara, T. Kwon, S. Iwamura, T. Suzuki, H. Itoi, and T. Kyotani, ” Carbon-based nanocomposites for electrode applications”, 第二回日独合同セミナー, 2010年9月21日, 東京
- ⑤ H. Itoi, H. Nishihara, P.-X. Hou, L.-X. Li, and T. Kyotani, ” Effect of Heteroatom-Doping on the Physical Properties of Zeplote-Templated Carbons”, Carbon2010, 2010年7月13日, Clemson, 米国
- ⑥ H. Nishihara, T. Kwon, S. Iwamura, Y. Fukura, W. Nakayama, Y. Hoshikawa, N. Nishiyama, T. Itoh, and T. Kyotani, ” Carbon-coated mesoporous silica film with a large continuous surface for an effective electrode”, Carbon2010, 2010年7月13日, Clemson, 米国
- ⑦ 西原洋知, グオンテリ, 福良優, 西山憲和, 伊藤徹二, 京谷隆, ” 規則性メソ細孔をもつ大表面積高伝導度電極薄膜の作製”, 共同研究拠点発足記念シンポジウム, 2010年3月24日, 大阪
- ⑧ グオンテリ, 西原洋知, 福良優, 京谷隆, 西山憲和, 伊藤徹二, ” 炭素被覆メソポラスシリカフィルムの合成と電気化学特性”, 第36回炭素材料学会年会, 2009年12月2日, 仙台
- ⑨ Taeri Kwon, Hiroto Nishihara, Yu Fukura, Takashi Kyotani, ” Carbon-coated mesoporous silicas as electrode materials”, 4th International Young Researcher Symposium on Chemical-Environmental-Biomedical Technology, 2009年11月27日, Tainan City, 台湾
- ⑩ 西原洋知, ” 高容量と高出力を両立する電極材料～ゼオライト鑄型炭素”, 技術

情報協会, セミナーNo. 907417, “電気二重層キャパシタにおける高容量・高出力化技術と電極の評価”, 2009年7月31日, 東京 ※招待講演

- ⑪ Hiroto Nishihara, “Template Synthesis of Nanoporous Carbons with Uniform Pores and Their Applications”, 1st Japanese-German Joint Symposium Development and Technology of Carbon Materials, 2009年6月22日, Meitingen, ドイツ ※招待講演

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: ゼオライト細孔内への炭素充填  
発明者: 京谷隆, 西原洋知, ヌーアンノラドカニン, 伊藤仁  
権利者: 東北大学、日産自動車株式会社  
種類: 特許出願  
番号: 特願 2011-035102  
出願年月日: 2011年2月21日  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kyotani/research.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

西原 洋知 (NISHIHARA HIROTOMO)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号: 80400430