

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810123

研究課題名(和文)多孔性カーボンモノリスへのヘテロ原子の導入と新規電極材料への応用

研究課題名(英文) Heteroatom doping into porous carbon monoliths and their electrochemical applications

研究代表者

長谷川 丈二 (Hasegawa, George)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：60726412

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ミセル鑄型法と相分離法を組み合わせることで、規則的配列を有するメソ孔と共連続構造を有するマクロ孔を併せもつフェノール樹脂の1段階合成に成功した。また、窒素・リン・硫黄原子それぞれのカーボン骨格中への導入にも成功し、3種のヘテロ原子のトリプルドーブにも成功した。さらに、ヘテロ原子ドーブ活性炭モノリスをバインダーフリー電極として用いることで、それぞれのヘテロ原子ドーブの電気二重層キャパシタ容量に与える影響について、基礎的知見を得ることができた。リチウム-硫黄二次電池の正極材料の開発については、顕著な結果が得られなかったものの、ナトリウムイオン二次電池の正極材料として優れた特性を示すことが分かった。

研究成果の概要(英文)：Hierarchically porous resorcinol-formaldehyde gels comprising mesoporous nanorod assemblies with two-dimensional hexagonal ordering by combining a supramolecular self-assembly strategy and phase separation in micrometer-scale. The new post-treatment method to introduce heteroatoms (nitrogen, phosphorus, and sulfur) into carbon materials with high doping level has also been developed. In addition, the electrochemical investigation on the undoped and doped carbon monolithic electrodes applied to supercapacitors has provided insights into the effects of heteroatom doping on the electrochemical capacitance. Meanwhile, the hierarchically porous carbon monolith showed good electrochemical sodium storage behavior. It is found that the well-defined mesoporous structure is favorable for improving the rate capability.

研究分野：材料化学

キーワード：炭素材料 ドーブ 多孔性材料 モノリス電極 キャパシタ

1. 研究開始当初の背景

近年、化石燃料や原子力からの脱却が叫ばれる中、太陽光や風力などの自然エネルギーを利用する社会への転換が、世界の多くの国で目指されている。しかし、太陽光や風力などのエネルギーは、電力の安定供給という点で重大な欠点をかかえており、それを解決するためにはエネルギー貯蔵技術が重要となる。このような社会的要求を背景として、蓄電デバイスの研究が世界規模で活発に行われている。中でもカーボン電極は、良好な導電性を示し、非常に安価であることから、電気二重層キャパシタや様々な二次電池、燃料電池などの電極材料として広く応用されている。カーボン電極の性能向上のためには、その用途に合わせた細孔径や表面官能基の制御が重要である。

通常のカーボン電極は、粒子状のカーボン材料に、導電助剤や集電体に結着させるためのバインダーを混合し、電極基板上に塗布して作製される合剤電極である。このため、たとえカーボン材料の細孔構造や表面特性を制御したとしても、導電助剤やバインダーとの混合により、合剤電極中ではこれらの特性は変化してしまう可能性が高い。

これに対し、モノリス型(一体型)カーボン材料をそのままバインダーフリーのモノリス型電極として用いることで、カーボン材料の特性と電極性能との関係を調べることが可能となる。しかし、モノリス型のカーボン材料の細孔構造制御に関する研究例は比較的少なく、特に表面官能基の導入に関する先行研究はほとんどなかった。

2. 研究の目的

マイクロメートルおよびナノメートル領域の細孔を有するカーボンモノリスを作製し、その細孔構造の制御を目指す。また、後処理により、作製したカーボンモノリスへのヘテロ原子の導入手法を確立するとともに、表面官能基の制御について検討する。さらに、ヘテロ原子を導入したカーボンモノリスを電気二重層キャパシタのバインダーフリー電極として応用し、ヘテロ原子の導入が電気二重層容量に及ぼす影響についての知見を得ることを目的とする。その他、多孔性カーボンモノリスを硫黄と複合化させることにより、リチウム-硫黄二次電池の正極としての応用を目指す。

3. 研究の方法

レゾルシノール-ホルムアルデヒド(RF)ゲルの重合反応系において、ミセル鑄型法と相分離法を組み合わせることにより、階層的な多孔構造を有するフェノール樹脂を作製する。次に還元雰囲気下での熱処理により、フェノール樹脂のカーボンモノリスへの転化を行う。電気二重層キャパシタ用カーボン電極については、二酸化炭素賦活による活性炭モノリスへの転化も行う。

作製した階層的な多孔構造を有するカーボンモノリスを、熱処理により反応性のガスを発生させる化合物と共に、ガラス管中に真空封入し、加熱することでカーボンと反応性ガスを反応させ、様々なヘテロ原子の導入を行う。化合物と反応温度を変化させることにより、カーボンへのヘテロ原子の導入量を広範に制御する。

さらに、ヘテロ原子を導入したカーボンモノリスの電気二重層キャパシタ用モノリス型電極として用い、それぞれのヘテロ原子ドーブが静電容量に与える影響について調べる。

また、多孔性カーボンモノリスに溶融した硫黄を含浸させ、カーボン/硫黄複合電極とし、そのリチウム-硫黄二次電池電極としての性能評価を行う。

4. 研究成果

レゾルシノール-ホルムアルデヒドのゾル-ゲル系において、両親媒性のブロック共重合体型界面活性剤を用い、溶媒をグリコール溶液に変えることで、ミセル鑄型による2d-hexagonal型の規則的配列を有するメソ孔と相分離により形成されたマクロ孔を有する多孔性フェノール樹脂の1段階合成に成功した。得られた多孔体は、炭素化および賦活処理の後もメソ孔およびマクロ孔構造を維持しており、階層的な多孔構造を有するカーボンモノリスおよび活性炭モノリスを得ることができた。

得られたカーボンモノリスを硫黄と複合化し、リチウム-硫黄二次電池正極としての性能評価を行ったが、顕著な特性は見られなかった。これは、カーボンモノリスが90%程度の高い気孔率を有するため、硫黄の割合が大きくなりすぎたためであると考えられる。そこで、ナトリウムイオン二次電池の負極としての評価を行ったところ、1600 °C で焼成したカーボン電極では、20 mA g⁻¹ で 340 mAh g⁻¹ という大きな容量が得られ、メソ孔を持たないカーボンモノリスに比べ、良好なレート特性を示すことが分かった。

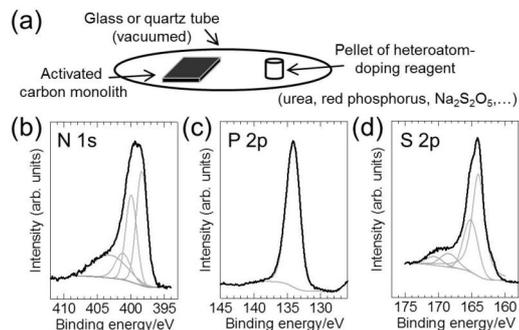


図1 (a) 後処理によるカーボン材料へのヘテロ原子の導入手法。(b-d) ヘテロ原子を導入したカーボン材料の X 線光電子分光スペクトル: (b) 窒素ドーブ (c) リンドーブ (d) 硫黄ドーブのカーボンモノリス。

活性炭モノリスを真空封管中で、尿素・赤リン・ピロ亜硫酸ナトリウムとともに加熱処理することで、それぞれ窒素・リン・硫黄が比較的高い割合でドーピングされた活性炭モノリスの作製に成功した。また、窒素および硫黄ドーピングカーボンにおいて、反応させる化合物の選択と反応温度の変更により、異なる表面化学構造を変化させることが可能であることが分かった。また、窒素・リン・硫黄のトリプルドーピングにも成功した(図1)。さらに、この後処理によるヘテロ原子の導入プロセスは、カーボン材料の細孔特性にほとんど変化を与えないことが分かった。これにより、カーボン材料の細孔特性の制御とヘテロ原子の導入を独立に制御することが可能になった。

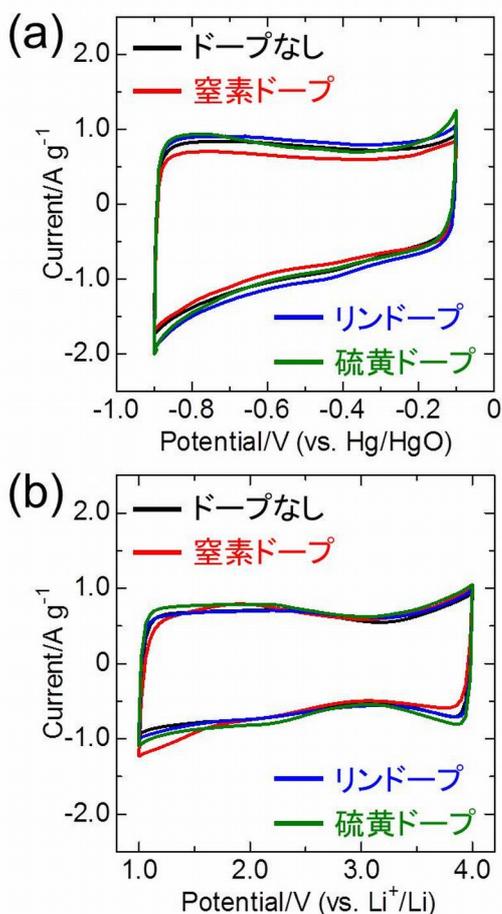


図2 水系および有機系電解液中におけるドーピング前の活性炭と各ヘテロ原子ドーピング活性炭電極のサイクリックボルタモグラム: (a) 6 M KOH (b) 1 M TEABF₄/アセトニトリル。

各ヘテロ原子ドーピング活性炭モノリスをバインダーフリー電極として用いることで、それぞれのヘテロ原子ドーピングが電気二重層キャパシタ容量に与える影響について、基礎的知見を得ることができた。電流-電圧曲線に表面官能基の酸化還元には帰属できるような明確なピークは確認できなかったものの(図2)、ヘテロ原子の導入により、単位比表面積あたりの容量が増加すること、また水系電

解液と有機系電解液でその増加傾向が異なることを見出した(図3)。

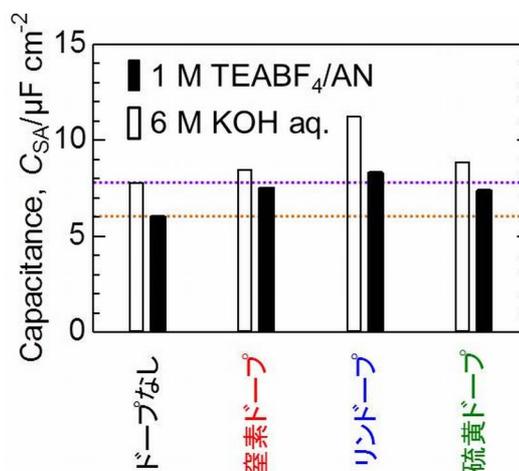


図3 水系および有機系電解液中におけるドーピング前の活性炭と各ヘテロ原子ドーピング活性炭電極の単位比表面積あたりの容量比較。

以上のように当初の計画通り、フェノール樹脂のナノメートルおよびマイクロメートル領域における細孔構造の構築に成功し、それにより、その炭素化によって得られるカーボンの細孔構造制御が可能となった。また、窒素・リン・硫黄原子それぞれのカーボン骨格中への導入に成功し、カーボン材料の細孔構造と表面化学特性の独立制御法の開発に成功した。さらに、ヘテロ原子ドーピング活性炭モノリスをバインダーフリー電極として用いることで、それぞれのヘテロ原子ドーピングの電気二重層キャパシタ容量に与える影響について、基礎的知見を得ることができた。リチウム-硫黄二次電池の正極材料の開発については、顕著な結果が得られなかったものの、ナトリウムイオン二次電池電極としての特性評価を行い、カーボン電極の細孔特性が電気化学的ナトリウムイオン吸蔵特性に与える影響についての知見を得た。その他、濃厚水溶液電解液を用いた高作動電位の水系電気二重層キャパシタの作製に成功した。

これらの研究から得られた知見は、新しい高容量蓄電デバイスの開発指針となることが期待される。

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 5 件)

(1) George Hasegawa, Kazuyoshi Kanamori, Tsutomu Kiyomura, Hiroki Kurata, Kazuki Nakanishi, Takeshi Abe, Hierarchically porous Li₄Ti₅O₁₂ anode materials for Li- and Na-ion batteries: effects of nano-architectural design and temperature dependence of rate capability, *Advanced Energy Materials*, 査読有, Vol. 5, 2015, 1400730, DOI: 10.1002/aenm.201400730

(2) George Hasegawa, Atsushi Kitada, Shota Kawasaki, Kazuyoshi Kanamori, Kazuki Nakanishi, Yoji Kobayashi, Hiroshi Kageyama, Takeshi Abe、Impact of electrolyte on pseudocapacitance and stability of porous titanium nitride (TiN) monolithic electrode、Journal of the Electrochemical Society、査読有、Vol. 162、2015、A77-A85、DOI: 10.1149/2.0491501jes

(3) George Hasegawa, Tatsuya Sato, Kazuyoshi Kanamori, Cheng-Jun Sun, Yang Ren, Yoji Kobayashi, Hiroshi Kageyama, Takeshi Abe, Kazuki Nakanishi、Effects of calcination condition on porous reduced titanium oxides and oxynitrides via preceramic polymer route、Inorganic Chemistry、査読有、Vol. 54、2015、2802-2808、DOI: 10.1021/ic502972v

(4) George Hasegawa, Takeru Deguchi, Kazuyoshi Kanamori, Yoji Kobayashi, Hiroshi Kageyama, Takeshi Abe, Kazuki Nakanishi、High-level doping of nitrogen, phosphorus, and sulfur into activated carbon monoliths and their electrochemical capacitances、Chemistry of Materials、査読有、Vol. 27、2015、4703-4712、DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01349

(5) George Hasegawa, Kazuyoshi Kanamori, Naokatsu Kannari, Jun-ichi Ozaki, Kazuki Nakanishi, Takeshi Abe、Hard carbon anodes for Na-ion batteries: toward a practical use、ChemElectroChem、査読有、Vol. 54、2015、1917-1920、DOI: 10.1021/ce1c.201500412

〔学会発表〕(計 8 件)

(1) 長谷川 丈二、金森 主祥、清村 勤、倉田 博基、中西 和樹、安部 武志、階層的多孔構造を有するチタン酸リチウムの作製と二次電池電極への応用、第 12 回ゾルゲル討論会、2014 年 8 月 7 日、つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)

(2) George Hasegawa, Kazuyoshi Kanamori, Tsutomu Kiyomura, Hiroki Kurata, Kazuki Nakanishi, Takeshi Abe、Nano-structured porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a high-performance anode for Li-ion and Na-ion batteries、The 17th International Sol-Gel Conference、2014 年 9 月 2 日、ローザンヌ (スイス)

(3) 長谷川 丈二、金森 主祥、中西 和樹、小林 洋治、陰山 洋、安部 武志、多孔性カーボンモノリスへのヘテロ原子の導入、第 41 回炭素材料学会年会、2014 年 12 月 10 日、大野城まどかぴあ (福岡県・大野城市)

(4) George Hasegawa, Xiao Yang, Kazuyoshi Kanamori, Kazuki Nakanishi, Toshiyuki Nohira, Takeshi Abe、Synthesis and electrochemical application of porous Si/C nanocomposites from poly(silsesquioxane) networks、Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials、2015 年 3 月 10 日、シッチェス (スペイン)

(5) 長谷川 丈二、小林 洋治、陰山 洋、安部

武志、金森 主祥、中西 和樹、窒素含有チタン系有機-無機ハイブリッド多孔体の結晶化挙動、日本セラミックス協会 2015 年年会、2015 年 3 月 20 日、岡山大学 (岡山県・岡山市)

(6) George Hasegawa, Kazuyoshi Kanamori, Kazuki Nakanishi, Takeshi Abe、Studies on porous monolithic carbon electrodes for energy storage、Sol-Gel 2015、2015 年 9 月 11 日、メルパルク京都 (京都府・京都市)

(7) 長谷川 丈二、金森 主祥、中西 和樹、安部 武志、モノリス型電極を用いたナトリウムイオン電池負極用ハードカーボンの性能評価、第 56 回電池討論会、2015 年 11 月 12 日、ウインク愛知 (愛知県・名古屋市)

(8) George Hasegawa, Kazuyoshi Kanamori, Yoji Kobayashi, Hiroshi Kageyama, Takeshi Abe, Kazuki Nakanishi、Vapor-phase transport of heteroatoms into porous carbon monoliths for high-level doping、2015 MRS Fall Meeting、2015 年 12 月 2 日、ボストン (アメリカ合衆国)

〔その他〕

ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/mukibutsu/index.php>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 丈二 (HASEGAWA, George)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号: 60726412