

平成21年4月24日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2006～2008

課題番号：18350102

研究課題名（和文） 電気エネルギー貯蔵のためのカーボンハイブリッドの創製

研究課題名（英文） Development of carbon hybrids for electric power storage

研究代表者

金野 英隆（KONNO HIDETAKA）

北海道大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50002316

研究成果の概要：

高容量・高効率な電気エネルギー貯蔵用カーボンハイブリッドを、環境負荷がなるべく少ない方法（原料・装置などが低コスト、廃棄物の利用、プロセスが単純あるいは簡易で特殊な装置を必要としない）で合成することを目的とした。リチウムイオン二次電池およびリチウムハイブリッドキャパシターに利用可能なケイ素/炭素/酸素からなる材料および電気化学キャパシターに利用可能な高い電気容量を持つホウ素/炭素/窒素からなる材料を創製することができた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

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：炭素材料、ハイブリッド材料、カーボンコンポジット、リチウムイオン二次電池、電気化学キャパシター、リチウムハイブリッドキャパシター

## 1. 研究開始当初の背景

カーボン材料がリチウムイオン二次電池（LIB）や電気二重層キャパシター（EDLC）の電極材料として使用され、電気エネルギーの貯蔵に新たな局面を開拓したことはよく知られている。適切な特性を持つカーボン材料の創製無しには、これらのデバイスの実用化はあり得なかったが、社会の進歩とともにさらに高性能（高容量密度、高エネルギー密度、高速充放電、など）のデバイスが要求されるようになっていた。研究の進展にしたがって、カーボン材料のみでそのような要求を満たすことは困難であることが理解される

ようになり、ハイブリッド化が行なわれ始めた。電極などに利用されるカーบอนは、通常、電気伝導性の確保や電極材の膨張収縮による機械的歪みの緩和などが目的であり、異種材料との組合せで創製される材料の幾何学的構造、化学組成、機能などを総合的に改変する、積極的なハイブリッド化とはいえなかった。

## 2. 研究の目的

本研究は、主に申請者らがこれまで行ってきたカーボンハイブリッドの作製法を利用して、高容量・高効率な電気エネルギー貯蔵

用カーボンハイブリッドの創製をめざし、適切な材料と作製法を系統的に検討することを目的とした。本研究は low technology を志向しており、材料としての適合性に加えて、原料および装置を含めて低コストであること（可能であれば廃棄物の利用）、プロセスが単純（あるいは簡易）であること、などを前提としている。プロセスが単純であれば、エネルギー消費量の減少にもつながるはずである。

### 3. 研究の方法

カーボンハイブリッドの作製には、申請者らが開発した方法と他の研究者が創始した方法を、目的に応じて利用した。以下に主な方法をあげる。

(1) 膨張化グラファイト (EG) を基材とする方法：EG は天然グラファイトから製造される安価な工業材料である。EG は自重の数十倍の油成分を収着でき、金属化合物を溶解した有機溶媒、シリコン、各種金属アルコキシド、液状の有機金属化合物・錯体なども収着可能である。したがって、それらを収着・含浸した EG を適当な方法で熱安定化し、不活性雰囲気中で熱処理すればグラファイトハイブリッドとなる。

(2) 液相炭素化法：400℃以下の低温で熱分解により液状化する高分子化合物と金属酸化物などの混合物を不活性雰囲気中で熱処理し、カーボンハイブリッドを得る方法。

(3) テンプレート法：テンプレートに、カーボン源である有機化合物を付着あるいは含浸したものを加熱することにより、特定の構造を持つカーボン材料を得る方法である。いろいろな方法が開発されているが、本研究で用いたのは、炭素化のための熱処理中に自動的に分解消失するウレタンフォーム、沸騰水中で溶解する酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ )、フッ化水素酸のような危険物ではない通常の酸によって溶解する  $MgO$ 、およびアルカリ処理で溶解する含水アルミナ膜である。ウレタンフォームは廃棄物の利用が可能であり、 $B_2O_3$  および  $MgO$  は処理後の溶液を加熱処理すれば再使用できる形に戻る。

(4) ポリイミドを基材とする方法：ポリイミドの前駆体である液状ポリアミック酸に、目的元素を含む化合物を添加・混合したものを膜状にし、熱イミド化してフィルム状前駆体を作製する。目的元素とポリイミドの均質な混合物を得ることができ、また、フィルム状にすることにより内部まで均等に炭素化できる。

各種の化学分析・機器分析によって、得られた材料のキャラクタリゼーションを行うとともに、定法にしたがって、LIB の負極あるいはキャパシター用電極としての特性を評価した。また、特性の発現に寄与している

要因について検討を行い、今後のさらなる開発のための基礎的知見を蓄積した。

### 4. 研究成果

合成したカーボンハイブリッドは、(A) リチウムイオン二次電池 (LIB) 負極および (B) 水溶液系電気化学キャパシター (ECA) 用電極への応用を目的としたが、派生的に、一部の材料が (C) リチウムハイブリッドキャパシター (LHC) の負極として高い性能を示すことを見いだした。計画ではケイ素系、マンガン系、スズ系、モリブデンおよびタングステン系カーボンハイブリッドの創製をめざしたが、モリブデンおよびタングステン系については、研究の進行中に他研究機関から類似の手法による研究報告が出たため割愛し、その代わりにホウ素系、窒素系およびホウ素-窒素系を加えた。

本研究において得られたカーボンハイブリッドとその特性を以下にまとめる。なお、合成方法は前章の () 付き番号で示す。

#### (1) ケイ素系

① Si/C/O ガラス状化合物-グラファイトハイブリッド [方法(1), 応用(A)(C)]：EG に2種類の液状シリコンを収着して大気中で熱硬化後、アルゴン中で熱分解して合成した。導電剤の添加が不要な材料であり、LIB の負極として、 $LiClO_4$  (EC-DEC) 電解質中で  $700 \text{ mA h g}^{-1}$  ( $50 \text{ mA g}^{-1}$  時) ~  $400 \text{ mA h g}^{-1}$  ( $200 \text{ mA g}^{-1}$  時) の高い容量を示した。EG のサイズは可逆容量にあまり影響しなかった。Si/C/O 化合物の利用率はシリコン量を低減した方が高くなることもわかった。材料の XRD, MAS-NMR による検討およびサイクリックボルタモグラムの形状から、Li イオンの可逆的挿入・脱離が金属 Si との合金化・脱合金化によるという可能性は低いことは判明したが、明確な機構は不明のままである。第1サイクルのみ不可逆容量が大きく、この低減対策を多数検討したが、最初に試料極を金属 Li と一定時間短絡する以外に効果のある方法は見出せず、この方法により第1サイクルの効率を 100% 近くにすることができた。

② Si/C/O ガラス状化合物-カーボンハイブリッド [方法(3), 応用(A)(C)]：2種類の液状シリコンをウレタンフォーム（廃棄物を利用）に収着し、これを熱硬化して得た前駆体をアルゴン気流中で熱分解して合成した。ウレタンフォームからの炭素収率が低いため、これによる導電性の向上はできなかったが、導電剤を添加した LIB の負極として、 $LiClO_4$  (PC) 電解質中で  $800\sim 900 \text{ mA h g}^{-1}$  ( $50 \text{ mA g}^{-1}$  時) の可逆容量が得られ、 $2 \text{ A g}^{-1}$  の高電流密度でも  $200 \text{ mA h g}^{-1}$  前後の容量を維持できた。この材料は、グラファイト電極では不可能な、より特性の優れた PC 溶媒中でも使用可能であった。また、この材料は金属 Li との短絡処

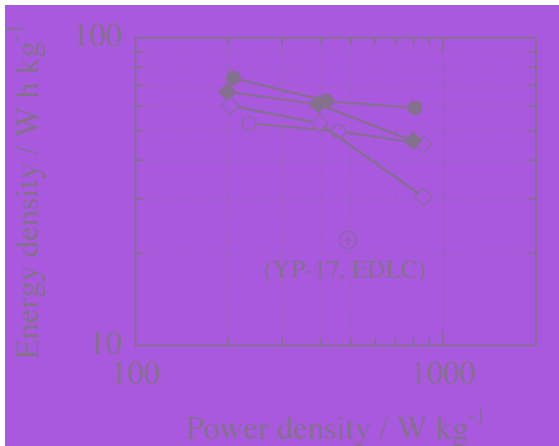


図1 Ragone プロット

○● :  $\text{LiClO}_4$  (EC-DEC), ◇◆ :  $\text{LiBF}_4$  (PC)  
 短絡処理時間 : 白 30 min, 黒 60 min  
 YP-17, EDLC : 市販の活性炭による EDLC

理で Li イオンをドープしておくことにより活性炭を対極として充放電できることを見出し、この電極配置で電池ではなくキャパシターとしての特性を評価した結果、図1のように高いエネルギー密度を持つ LHC として作動することがわかった。

③ Si/C/O ガラス状化合物-カーボンハイブリッド [方法(4), 応用(A)(C)] : ポリアミック酸にシリコンを添加してイミド化したフィルム状前駆体を、窒素雰囲気中で熱分解して合成した。LIB の負極として、 $\text{LiClO}_4$  (EC-DEC) 電解質中で  $650 \text{ mA h g}^{-1}$  ( $50 \text{ mA g}^{-1}$  時) の可逆容量が得られ、電流密度を 10 倍にした際の容量低下率も 24% 程度であった。この材料も PC 溶媒中で使用可能である。MAS-NMR 分析により、この材料の主成分は  $\text{SiO}_2$  とは異なる構造の  $\text{Si}(\text{O})_4$  結合成分であり、その大部分が最初の Li イオン挿入反応によって、可逆的に Li イオンを挿入脱離できるサイトに変質するということが示唆された。Li イオンの挿入・脱離機構について、今後さらに検討が必要である

④ Si/C/O ガラス状化合物-カーボンハイブリッド [方法 : 下記, 応用(A)(C)] : 廃棄イオン交換樹脂の再資源化を目的として、陰イオン交換樹脂にケイ酸イオンを担持したものを炭素化して標記の化合物を得た。LIB の負極として、 $\text{LiClO}_4$  (EC-DEC) 電解質中で  $500 \text{ mA h g}^{-1}$  ( $50 \text{ mA g}^{-1}$  時) 程度の可逆容量が得られたが、交換容量の上限のためこれ以上ケイ素含有量を上げることができないので、この材料の性能向上は難しいと考えられる。

#### (2) マンガン系

①  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  微粒子分散-グラファイトハイブリッド [方法(1), 応用(B)] : サイズの異なる EG および人造グラファイト微粒子を分散した  $\text{KMnO}_4$  水溶液に  $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2$  水溶液をゆっくり滴下して反応させることにより、

標記の材料を得た。ECA 電極としての中性塩の水溶液中での電気容量は、サイズの大きい EG の場合には、低速充放電で  $220 \text{ F g}^{-1}$  に達し、10 倍の高速充放電でも容量低下は約 30% にとどまった。EG の径が小さくなるにつれて充放電速度の増大による容量低下が著しくなり、マンガン系 ECA 材料の高容量化およびレート特性の向上には微粒子より薄片状のグラファイトとのハイブリッド化の方が有効であることを明らかにした。

② 酸化マンガン微粒子分散-グラファイトハイブリッド [方法(1), 応用(B)] :  $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2$  のエチレングリコール溶液を EG に収着し、大気中  $500^\circ\text{C}$  以下で熱処理して標記の材料を得た。ハイブリッド中のマンガンは主に  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  で、この材料を中性塩の水溶液中で電極とした場合、ECA として作動させるためにはあらかじめコンディショニングが必要であり、この時間を短縮する方法を検討中である。この材料は、上記①よりもさらに製造プロセスが単純であるという利点がある。

#### (3) スズ系

① Sn/SnO<sub>2</sub>-グラファイトハイブリッド [方法(1), 応用(A)] :  $\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$  のエチレングリコール溶液を EG に収着し、不活性雰囲気中  $1000^\circ\text{C}$  以下で熱処理して標記の材料を得た。金属スズの分散を目標にしたが、この系では  $\text{SnO}_2$  が残存してしまい、このため第 1 サイクルの効率が低くなった。また、(1)①とは異なり、LIB の負極材料とした場合、基材の EG による容量が相当大きく寄与することがわかった。現在のところ、 $\text{LiClO}_4$  (EC-DEC) 電解質中で  $560 \text{ mA h g}^{-1}$  ( $50 \text{ mA g}^{-1}$  時) ~  $530 \text{ mA h g}^{-1}$  ( $500 \text{ mA g}^{-1}$  時) 程度の容量が得られており、レート特性は良いが、サイクル寿命が不十分でまだ検討の余地がある。

#### (4) ホウ素系

① B/C コンポジット [方法(3), 応用(B)] : 水熱処理によりグルコースとホウ酸の錯体を形成し、これをアルゴン雰囲気中  $800\sim 1200^\circ\text{C}$  で熱処理した後、沸騰水中で副生成物の  $\text{B}_2\text{O}_3$  を除去した。グルコースのみの炭素化合物は比表面積が低い、仕込みのホウ酸のモル比が大きいほど比表面積が大きくなり、賦活なしで  $1000\sim 1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $900^\circ\text{C}$ ) から  $800\sim 900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $1200^\circ\text{C}$ ) の比表面積が得られた。 $\text{B}_2\text{O}_3$  の溶出痕が微細孔になると考えていたが、細孔径分布測定、SEM 観察などの結果から錯体の熱分解に起因するマイクロ孔の形成が原因であり、テンプレート法とはやや異なることが示唆された。ホウ素含有量は最高 3 mass% 程度であったが、=B-OH 基に由来すると推定される疑似容量が現れ、 $1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中の電気容量が、低速充放電で  $220 \text{ F g}^{-1}$ 、50 倍の高速充放電で  $150 \text{ F g}^{-1}$  の性能を

持つものが得られた。

#### (5) 窒素系

① C/N コンポジット [方法(2)(3), 応用(B)]: このタイプの材料は, キャパシター電極とした際 N に起因する疑似容量により比容量が増加することが報告されている。比表面積 ( $S_{\text{BET}}$ ) を適度に増加させればさらに容量の増加が見込めるのではないかと考え, MgO をテンプレートとして, 窒素含有量の異なる 3 種類の有機化合物から C/N コンポジットを合成した。その結果,  $S_{\text{BET}}$  当たりの比容量は窒素含有量にほぼ比例して増加するが, 窒素含有量が高くてもある程度の  $S_{\text{BET}}$  がなければ質量当たりの容量密度は増加しないことがわかった。ポリアクリルアミドから 900°C で合成した材料は充放電速度の影響が比較的少なく 1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中の電気容量が, 低速充放電で 230 F g<sup>-1</sup>, 50 倍の高速充放電でも 180 F g<sup>-1</sup> の性能を示した。

② C/N コンポジット [方法(4), 応用(B)]: ポリアミック酸に各種の有機金属錯体・金属錯塩を添加してイミド化したフィルム状前駆体を, 窒素雰囲気中で熱分解して合成した。無添加のポリイミドからの炭素化物は  $S_{\text{BET}} < 90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であったが, Ti(IV), Fe(II), Co(III), Ni(II) の化合物を少量添加した場合には炭素化のみで比表面積が 200~400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> と高くなった。添加物の種類と添加量によって, i) 窒素による疑似容量の寄与が大きいもの, ii) 鉄を含む表面サイトによる疑似容量が加わっているもの, および iii) 比表面積の増加に起因する電気二重層容量が主たるもの, の 3 グループに分類できた。このような知見は窒素含有高分子化合物から  $S_{\text{BET}}$  の高い C/N コンポジットを作製する場合の基礎的情報になると考えられる。

#### (6) ホウ素-窒素系

① B/C/N コンポジット [方法(3), 応用(B)]: アミノ糖類とホウ酸の錯体を熱処理して得た材料は, B を加えずに合成したものより N 含有量が増加し, また B-N 結合, B-OH 型官能基などが生成することを明らかにした。この材料を ECA の電極にすると, 1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中の電気容量が, 低速充放電で 250 F g<sup>-1</sup>, 50 倍の高速充放電で 180 F g<sup>-1</sup> と (5) ①より優れた性能を示した。しかし, 中性水溶液中では半分以下の容量となり, 疑似容量の発現には H<sup>+</sup> イオンの存在が必要であることが再確認された。

② B/C/N コンポジット [方法(2)(3), 応用(B)]: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によるテンプレート効果と, B-N 結合の生成による B および N の増大を狙い, ホウ酸とポリアクリルアミドを混合するだけの上記①より簡単なプロセスによってコンポジットを合成した。どの合成温度でも  $S_{\text{BET}}$  は 400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> でほとんど変化しなかったが, 温度の上昇とともに B 含有量がほぼ直線

的に増加した。高温では h-BN が少量副生するようになり, 電気容量に悪影響があったが, 850~950°C で合成した材料では, 1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, 低速充放電で 300 F g<sup>-1</sup>, 50 倍の高速充放電で 190 F g<sup>-1</sup> と優れた特性を示した。①②の結果から, 原料中に B と N が共存すると, 適切な合成温度を選択すれば B と N の含有量が高く, 疑似容量の発現に寄与できる結合状態を含む材料を合成できることがわかった。ただ, この材料においても, 疑似容量がどのような機構に基づいているかは不明確であり, 今後の研究が必要である。

以上のようにリチウムイオン二次電池およびリチウムハイブリッドキャパシターの負極材料として Si/C/O ガラス状化合物とのハイブリッド, 電気化学キャパシター電極材料として B/C/N 系コンポジットの, 2 系統の有望な材料を創製することができた。なお, 学会発表を優先したため, 特許法 30 条の規定により特許範囲が制限されることから, 特許申請は行わなかった。

#### 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 10 件)

① H. Konno, T. Kasashima, and K. Azumi: Application of Si-C-O glass-like compounds as negative electrode materials for lithium hybrid capacitors, *J. Power Sources*, 191 (2009) 623-627. 査読有

② 後真理子, 米田淳夫, 岩佐信弘, 伏見公志, 金野英隆: 微量の金属化合物を添加した KAPTON フィルムから調製した炭素材料のキャパシター特性, *炭素*, No. 238 (2009) 121-125. 査読有

③ M. Kiri, K. Fushimi, H. Konno, and H. Habazaki: Electrochemical capacitance of nitrogen-containing nanocarbons prepared using porous anodic alumina template, *Electrochemistry*, **76** (2008) 197-202. 査読有

④ C-Y. Wan, K. Azumi, and H. Konno: Behavior of manganese dioxide/exfoliated graphite composite as materials for electrochemical capacitor in different electrolytes, *Acta Chimica Sinica*, **65** [17] (2007) 1911-1916. 査読有

⑤ H. Habazaki, M. Kiri, M. Hayashi, and H. Konno: Structure of the carbon nanofilaments formed by liquid phase carbonization in porous anodic alumina template, *Mater. Chem. Phys.*, **105** (2007) 367-372. 査読有

⑥ C-Y. Wan, K. Azumi, and H. Konno: Effect of synthesis routes on the performance of hydrated Mn(IV) oxide-exfoliated graphite composites for electrochemical capacitors, *J. Appl. Electrochem.*, **37** (2007) 1055-1061. 査読有

⑦ C-Y. Wan, K. Azumi, and H. Konno: Hydrated Mn(IV) oxide-exfoliated graphite composites for electrochemical capacitor, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 3061-3066. 査読有

⑧ H. Konno, T. Morishita, C-Y. Wan, T. Kasashima, H. Habazaki, and M. Inagaki: Si-C-O glass-like compound/exfoliated graphite composites for negative electrode of lithium ion battery, *Carbon*, **45** (2007) 477-483. 査読有

⑨ H. Konno, T. Morishita, S. Sato, H. Habazaki, and M. Inagaki: Si-C-O glass-like compounds as a negative electrode material for Li ion battery, *ECS Trans.*, **1**[4] (2006) 509-514. 査読有

⑩ H. Habazaki, M. Kiriu and H. Konno: High rate capability of carbon nanofilaments with platelet structure as anode materials for lithium ion batteries, *Electrochem. Commu.*, **8** (2006) 1275-1279. 査読有

[学会発表] (計42件)

① 大西宏明, 吉澤徳子, 安住和久, 金野英隆: MgO 鋳型法により調製した化学状態の異なる窒素を含む多孔質炭素材料のキャパシター特性, 電気化学会第 76 回大会, 京都大学, 京都 (2009. 3. 29).

② 芳住啓輔, 伏見公志, 金野英隆: メチロールメラミン担持膨張黒鉛の熱処理により作製した C/N コンポジットのキャパシター特性, 北海道支部 2009 年冬季研究発表会, 北海道大学, 札幌 (2009. 2. 3).

③ 伊藤輝彦, 金野英隆, 伏見公志: 有機化合物とホウ酸からの BC および BCN 系コンポジットの合成とそのキャパシター特性, 第 35 回炭素材料学会年会, 筑波大学, つくば (2008. 12. 5).

④ 後真理子, 米田淳夫, 伏見公志, 金野英隆: 微量の金属を含むポリアイミドを前駆体とする C/N コンポジットの作製とそのキャパシター特性, 第 35 回炭素材料学会年会, 筑波大学, つくば (2008. 12. 5).

⑤ 齊藤翔太, 伏見公志, 金野英隆: 様々な出発原料からのリチウムイオン二次電池負極用 Si/C/O 無定形化合物の合成, 第 35 回炭素材料学会年会, 筑波大学, つくば (2008. 12. 4).

⑥ 中川宏樹, 伏見公志, 金野英隆: 膨張黒鉛と酢酸スズからの Sn/C 系電極材料の作製 (第 2 報), 第 35 回炭素材料学会年会, 筑波大学, つくば (2008. 12. 4).

⑦ 赤林 優, 伏見公志, 金野英隆: マンガン化合物と膨張黒鉛を用いた電気化学キャパシ電極材料の作製, 第 35 回炭素材料学会年会, 筑波大学, つくば (2008. 12. 3).

⑧ 齊藤翔太, 伏見公志, 金野英隆: 炭素材料へのケイ素の導入とそのリチウムイオン二次電池負極特性, 北海道支部 2008 年夏季研究発表会, 北見工業大学, 北見 (2008. 7. 19).

⑨ T. Kasashima, H. Konno: An attempt to apply Si-C-O glass-like compounds for lithium ion hybrid capacitors, CARBON2008, Hotel Metropolitan Nagano, Nagano, Japan (2008.7.15)

⑩ M. Ushiro, A. Yoneda, T. Miura, H. Konno: Charge/discharge properties of chars derived

from the polyimide containing hetero-atoms, CARBON2008, Hotel Metropolitan Nagano, Nagano, Japan (2008.7.14)

⑪ T. Ito, H. Konno: Performance of B-C and B-C-N composites as an electrode for electrochemical capacitors, CARBON2008, Hotel Metropolitan Nagano, Nagano, Japan (2008.7.14)

⑫ 大西宏明, 金野英隆: MgO 鋳型法による窒素含有有機高分子化合物からの C-N コンポジットの合成とその電気化学キャパシター特性, 日本学術振興会第 117 委員会第 285 回会議, 東京工業大学, 東京 (2008. 4. 18).

⑬ 笠嶋 貴, 安住和久, 金野英隆: 高いリチウムイオン挿入・脱離容量を持つ Si-C-O 化合物のリチウムイオンハイブリッドキャパシター負極への応用, 2008 年三学協会北海道支部研究発表会, 北海道大学, 札幌 (2008. 1. 30).

⑭ 大西宏明, 安住和久, 金野英隆: 大きな比表面積を持つ窒素含有材料の合成とそのキャパシター特性, 2008 年三学協会北海道支部研究発表会, 北海道大学, 札幌 (2008. 1. 30).

⑮ 後真理子, 三浦 環, 安住和久, 金野英隆: カプトンフィルムを前駆体とする CN 化合物のキャパシター特性, 2008 年三学協会北海道支部研究発表会, 北海道大学, 札幌 (2008. 1. 30).

⑯ 中川宏樹, 安住和久, 金野英隆: リチウムイオン二次電池負極用膨張黒鉛/Sn 系コンポジットの合成, 2008 年三学協会北海道支部研究発表会, 北海道大学, 札幌 (2008. 1. 30).

⑰ 桐生雅彦, 青木芳尚, 伏見公志, 金野英隆, 幅崎浩樹: 液相炭素化法による配向および形態を制御したナノカーボンの作製, 炭素材料学会第 34 回年会, ビーコンプラザ, 別府 (2007. 11. 30).

⑱ 笠嶋 貴, 金野英隆, 安住和久: 無定型 Si-C-O ガラス状化合物への可逆的 Li イオン挿入・脱離とその応用の可能性, 炭素材料学会第 34 回年会, ビーコンプラザ, 別府 (2007. 11. 30).

⑲ 伊藤輝彦, 金野英隆, 安住和久: N-メチルグルカミンとホウ酸を用いたキャパシター電極用 B-C-N 材料の合成, 炭素材料学会第 34 回年会, ビーコンプラザ, 別府 (2007. 11. 29).

⑳ 大西宏明, 金野英隆, 安住和久: 窒素含有ポリマーとマグネシウム塩混合物からの C-N 系コンポジットの調製とその電気化学特性, 炭素材料学会第 34 回年会, ビーコンプラザ, 別府 (2007. 11. 29).

㉑ 齊藤翔太, 金野英隆, 安住和久: ケイ素化合物と高分子ポリマーからの Si/C/N/O 系電極材料の作製, 炭素材料学会第 34 回年会, ビーコンプラザ, 別府 (2007. 11. 28).

㉒ 中川宏樹, 金野英隆, 安住和久: 膨張黒鉛と酢酸スズからの Sn/C 系電極材料の作製, 炭素材料学会第 34 回年会, ビーコンプラザ, 別府 (2007. 11. 28).

㉓ 金野英隆, 伊藤輝彦: ホウ素ドーピングによる炭素六角網面の電荷分布の変化と電気化学キャパシター特性の影響, 日本学術振興会第 117 委員会第 283 回会議, 学士会館分館,

東京 (2007. 9. 14).

②④ H. Konno, T. Kasashima: Li ion insertion/extraction properties of Si-C-O glass-like compounds, Polish-Japanese Seminar at the Technical University of Szczecin, The Technical University of Szczecin, Szczecin, Poland (2007.9.4).

②⑤ H. Konno, T. Ito, K. Azumi: Synthesis and Characterization of B-C-N Composites for Electrochemical Capacitors, CESEP'07, Conference Center, Krakow, Poland (2007.9.7).

②⑥ 笠嶋 貴, 安住和久, 金野英隆: リチウムイオン二次電池負極用 Si-C-O ガラス状化合物の初期効率の向上, 北海道支部 2007 年夏季研究発表会, 旭川工業高等専門学校, 旭川 (2007. 7. 21).

②⑦ 大西宏明, 安住和久, 金野英隆: Si-C-O ガラス状化合物/膨張黒鉛コンポジットのリチウムイオン挿入・脱離特性に対する合成条件の影響, 2007 年夏季研究発表会, 旭川工業高等専門学校, 旭川 (2007. 7. 21).

②⑧ 伊藤輝彦, 安住和久, 金野英隆: N-メチルグルカミンとホウ酸を用いたキャパシター電極用 B-C-N 材料の合成, 2007 年夏季研究発表会, 旭川工業高等専門学校, 旭川 (2007. 7. 21).

②⑨ 渡邊英俊, 金野英隆, 稲垣道夫: ポリアクリルアミド/MgO 混合粉末から調製した窒素含有炭素材料の電気化学キャパシター特性, 日本学術振興会第 117 委員会第 281 回会議, 東京工業大学, 東京 (2007. 4. 20).

③⑩ 桐生雅彦, 伏見公志, 金野英隆, 幅崎浩樹: 液相鋳型炭素化法で作製したブラシ状ナノカーボンの電気二重層容量, 電気化学会第 74 回大会, 東京理科大学, 野田 (2007. 3. 29).

③⑪ 伊藤輝彦, 安住和久, 金野英隆: N-メチルグルカミン-ホウ酸エステルを用いたキャパシター電極材料の合成, 2007 年三学協会北海道支部研究発表会, 北海道大学, 札幌 (2007. 2. 7).

③⑫ 渡邊英俊, 安住和久, 金野英隆, 稲垣道夫: ポリアクリルアミドおよびマグネシウム化合物を用いた窒素含有カーボン材料の調製とキャパシター特性, 2007 年三学協会北海道支部研究発表会, 北海道大学, 札幌 (2007. 2. 7).

③⑬ 笠嶋 貴, 金野英隆, 幅崎浩樹, 森下隆広, 稲垣道夫: 高いリチウムイオン挿入脱離容量を持つ Si-C-O ガラス状化合物の最適合成条件, 第 33 回炭素材料学会年会, 北海道大学, 札幌 (2006. 12. 7).

③⑭ 桐生雅彦, 幅崎浩樹, 伏見公志, 金野英隆: ポリアクリルアミドを用いて液相鋳型合成したカーボンナノフィラメントのリチウムイオン二次電池負極特性, 第 33 回炭素材料学会年会, 北海道大学, 札幌 (2006. 12. 7).

③⑮ 大西宏明, 金野英隆, 幅崎浩樹, 森下隆広, 稲垣道夫: 異なる前駆体から調製した Si-C-O ガラス状化合物/膨張黒鉛コンポジットのリチウムイオン挿入脱離特性, 第 33 回炭素材料学会年会, 北海道大学, 札幌 (2006. 12. 6).

③⑯ Wan Chuanyun, 安住和久, 金野英隆: 水

和酸化マンガン(IV)電気化学キャパシターの特性に対する黒鉛導電剤と電解質の影響, 日本学術振興会第 117 委員会第 280 回会議, 産総研臨海センター, 東京 (2006. 11. 17).

③⑰ 桐生雅彦, 幅崎浩樹, 伏見公志, 金野英隆: 液相鋳型炭素化により作製したカーボンナノフィラメントのリチウム二次電池負極レート特性, 表面技術協会第 114 回講演大会, 北海道大学, 札幌 (2006. 10. 14).

③⑱ 桐生雅彦, 幅崎浩樹, 伏見公志, 金野英隆: 試験管ブラシ状マイクロカーボンの電気化学特性, 日本学術振興会第 117 委員会第 279 回会議, 学士会館分館, 東京 (2006. 9. 15).

③⑲ 萬 傳雲, 笠嶋 貴, 金野英隆, 幅崎浩樹: 膨張黒鉛に被覆した Si-C-O ガラス状化合物へのリチウムイオン挿入脱離における初期効率の向上, 黒鉛化合物研究会 30 周年記念研究会, ばるるプラザ京都, 京都 (2006. 10. 6).

④⑩ H. Konno, H. Habazaki, M. Kiriu, M. Hayashi: Formation and characterization of nano-carbons of test tube brush structure, CARBON2006, The Rbert Gordon University, Aberdeen, UK (2006.7.18)

④⑪ Wan Chuanyun, 金野英隆: MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O-膨張黒鉛複合体の電気化学キャパシター特性, 日本学術振興会第 117 委員会第 277 回会議, 東京工業大学, 東京 (2006. 4. 21).

④⑫ Wan Chuanyun, 金野英隆, 幅崎浩樹: 水和酸化マンガン(IV)-膨張黒鉛複合体の合成とキャパシター特性, 電気化学会第 73 回大会, 首都大学東京, 八王子 (2006. 4. 2).

〔図書〕 (計 1 件)

① 金野英隆: 膨張黒鉛とローテクを利用した機能材料の合成, 炭素材料の新展開, 日本学術振興会炭素材料第 117 委員会 (2007) p.118-127.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

金野英隆 (KONNO HIDETAKA)  
北海道大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 5 0 0 0 2 3 1 6

### (2) 研究分担者

安住和久 (AZUMI KAZUHISA)  
北海道大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 1 0 7 7 2 8 0 4  
(2 0 0 6-2 0 0 7)  
伏見公志 (FUSHIMI KOUJI)  
北海道大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 2 0 2 7 1 4 6 5  
(2 0 0 8-2 0 0 8)

### (3) 連携研究者

なし