

科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年 5月21日現在

機関番号：11301

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19051003

研究課題名（和文） 配列ナノ空間をもつカーボン構造体を利用したエネルギーデバイス

研究課題名（英文） Energy devices using carbon structures with regulated nano-spaces

研究代表者

京谷 隆 (KYOTANI TAKASHI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90153238

研究成果の概要（和文）：配列ナノ空間をもつ剣山状のナノカーボン膜を合成し、高分子電解質型燃料電池や電気化学反応のための電極として応用することができるようになった。また、ゼオライト鋳型炭素はゼオライトの規則的な構造を反映したマイクロポーラス炭素であり、エネルギー貯蔵材料として有望である。本研究ではゼオライト鋳型炭素の分子構造を調べ、この炭素が極度に湾曲したグラフェンが3次元的に規則的に配列した非常にユニークな構造をしていることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Carbon nanorod array electrodes were synthesized using an anodic aluminum oxide film as a template and they are able to be used as the electrodes for electrochemical reactions and a polymer electrolyte fuel cell. A zeolite-templated carbon (ZTC), an ordered microporous carbon, synthesized using a zeolite template is promising for energy storage materials. In this research, great efforts were made to understand the molecular structure of this carbon and it has been finally found that this carbon consists of three-dimensionally ordered curved and small (< 1nm) nanographenes,

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,200,000	0	7,200,000
2008年度	9,100,000	0	9,100,000
2009年度	5,000,000	0	5,000,000
2010年度	3,600,000	0	3,600,000
2011年度	3,100,000	0	3,100,000
総計	28,000,000	0	28,000,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：剣山状ナノカーボン・高分子電解質型燃料電池・規則性マイクロポーラス炭素・ゼオライト鋳型炭素・ナノグラフェン

1. 研究開始当初の背景

本研究代表者はアルミニウム陽極酸化皮膜の1次元ナノ細孔を鋳型にすることでサイズが制御されたカーボンナノチューブを1995年に世界で初めて合成した (*Chem. Mater.*, **7**, 1427 (1995))。その後、この方法を用いて、内面だけが改質されたナノチュー

ブ、内部に様々な異種物質を含むナノチューブ、外側が窒素ドーピングされ内側がホウ素ドーピングされたナノチューブなど多種多様なカーボンナノチューブを創製した。これらの研究から鋳型法を利用すれば通常のアーク放電法や触媒 CVD 法では真似のできないユニークなナノチューブを合成できること

を実証した。しかし、どの場合ともナノチューブ一本一本を問題としており、ナノチューブ集合体を利用するという発想がなかった。

炭素の細孔構造を自在に制御することは活性炭に関わってきた研究者や技術者の長年の夢であるが、その実現は困難であった。炭素の構造は基本的には多環芳香族分子の集合体であると考えてよいが、フラーレン、ナノチューブ、黒鉛結晶を除き一般的な炭素の分子レベルの構造は非常に複雑である。炭素の細孔はゼオライトのような規則的な結晶構造に由来する均一な細孔とは違い、炭素構造そのものが複雑であるため本質的に不均一である。このことが炭素の精密な細孔制御をむづかしくさせていた。

2. 研究の目的

配列ナノ空間をもつ剣山状のナノカーボン膜を合成し、エネルギーデバイスに応用することが目的である。剣山状ナノカーボンはカーボンナノチューブあるいはカーボンナノロッドが針となったカーボン構造体で、針の径や高さ、またそのピッチは自在に制御できる。さらに針となるナノチューブあるいはナノロッドを構成するグラフェンシートの配向方向も制御されている。しかもそのままの状態でも各種デバイスに組み込めるように数 cm 角の大きさのカーボン膜として合成する。このように針のサイズやそれを構成する炭素原子の配列が精密に制御された数 cm 角の剣山状のナノカーボン膜を高分子電解質型燃料電池や電気化学反応のための電極として利用する。本研究では電極として剣山状ナノカーボンを使用することで、剣山がつくる配列ナノ空間を電池の電気反応過程（電子やホールの授受）の場とすることでできる。このような制御されたナノ反応場で電池の複雑な反応を行えば、電極性能の最適化のための指針を容易に得ることができる。さらに、最適化の過程を進めることで複雑な電気化学反応の解明につながる。

ゼオライトは分子レベルで制御された規則的な3次元細孔をもっている。したがってゼオライトの細孔を炭素化の場として利用すれば、ゼオライトの規則的な構造を反映したマイクロポーラス炭素をつくることができる。このような観点から多くの研究者がゼオライトを鋳型として炭素を合成してきたが、多孔性を付与できてもゼオライトの規則性を炭素構造に転写させることはできなかった。これはひとえにゼオライトの細孔の大きさが極めて小さく、炭素をうまく細孔内に導入できなかったことが原因で

ある。しかし、2000年になってようやくゼオライトの規則性をもつマイクロポーラス炭素に成功した (*Chem. Commun.*, 2365 (2000))。本研究ではこのゼオライト鋳型炭素 (Zeolite Templated Carbon; ZTC) の分子レベルの構造を明らかにすることがもう一つの目的である。

3. 研究の方法

剣山状ナノカーボン膜は陽極酸化皮膜の一次元ナノ細孔に炭素を導入し、皮膜を除去することで得られる。この方法でピッチ（多環芳香族炭化水素）を炭素前駆体としてナノカーボン膜を調製すると、個々の剣山の針を形成する炭素網面は針の長軸に対して垂直な方向に積層する (図1右)。他方、化学気相蒸着法 (CVD法) で炭素をナノ細孔の壁面に薄く (厚さ数 nm) 堆積させると、炭素網面はカーボンナノチューブのように同

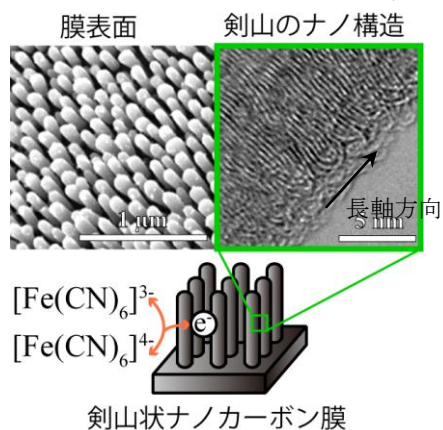


図1. 剣山状ナノカーボン膜の構造

心円状に配向する。このように異なる方法で炭素を堆積させることで、表面ナノ構造が異なる剣山状ナノカーボン膜を調製した。これらの膜を熱処理 (1200 °C) して導電性を向上させてから、その電極特性を調べた。さらにこのカーボンに Pt を担持し、プロトン電解質膜に固定化することで、燃料電池用の膜電極複合体を作製し、活性試験を行った。

Y型ゼオライトを鋳型として合成されるZTCに関し、様々な分析手法を駆使し、その分子レベルの構造を調べた。分析装置としては走査型電子顕微鏡観察 (SEM)、透過型電子顕微鏡観察 (TEM)、X線回折 (XRD)、固体 ^{13}C NMR、Raman分光および電子エネルギー損失分光を用い、これらの分析結果から構築した分子モデルを半経験的分子軌道法により構造最適化計算を行った。

4. 研究成果

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の電気化学的酸化還元反応は電極評価の際にしばしば用いられる基礎的な反応である。本研究では剣山状ナノカーボン膜を電極として用いて、この反応のサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。CV 測定結果を図2に示す。いずれのナノカーボン膜を用いた場合でも、

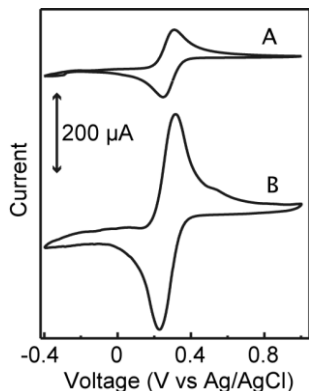


図2. 異なる表面ナノ構造を有する剣山状ナノカーボン膜の CV プロファイル, A: ピッチを用いて調製した炭素、B: CVD法で調製した炭素

一対の明瞭な酸化還元ピークが観察された。このプロファイルを詳細に解析したところ、電気化学的な活性についてはピッチを前駆体として調製した炭素の方が高いことが分かった。図1右に示したようにピッチを前駆体とした剣山の針の表面には炭素網面のエッジに相当する部分が多く、エッジ面の電気化学活性が高いことがわかった。次にこの剣山状ナノカーボン膜に Pt 担持した複合膜を用いて高分子電解質型燃料電池としての活性試験を行った結果を図3に示す。現時点においては従来形のカーボンブラック電極よりも性能が劣るものの、剣山電極を使って起電力を得ることができた。その起電力は電流密度の上昇とともに低下して

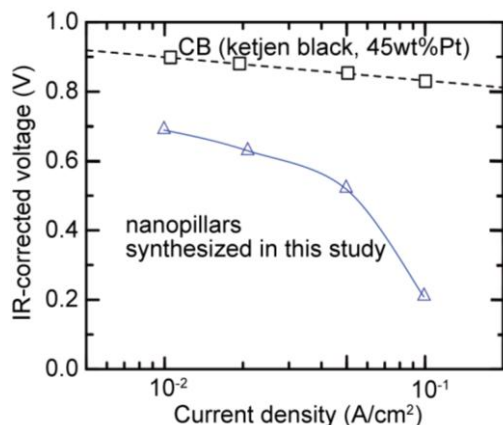


図3. 剣山状ナノカーボン複合膜を用いた燃料電池の電池特性

いくがこれは触媒担持量が少なかったためであることが確かめられている。

ZTCの ^{13}C NMRは sp^2 炭素のピークのみを示し、 sp^3 炭素は殆ど含まれない。また、ラマンスペクトルはグラフェンシートが存在を示す鋭いGバンドを示す。しかし、ZTCのX線回折パターンには図4に示した規則

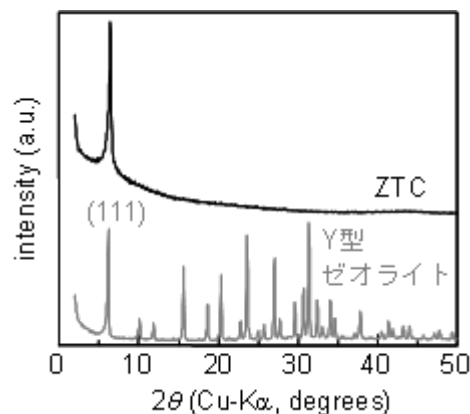


図4. Y型ゼオライトと、これを鋳型として合成したZTCのXRDパターン

構造に由来するシャープなピークがあるのみで、多くの炭素材料に見られるグラファイト(002)面からの回折は無い。すなわち、グラフェンシートは積層していない。これらの結果より、ZTCの炭素骨格は積層の無い1枚のグラフェンシートで構成されていると結論できる。さらに、炭素/ゼオライト複

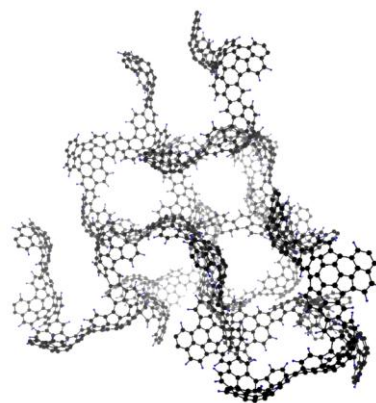


図5. ZTCの分子構造モデル

合体を空气中で完全燃焼させた際の重量減少から、ゼオライトの細孔内に存在する炭素原子の数が推定できる。以上の実験事実を全て満足し、かつゼオライトの細孔内に入り得る分子構造モデルの一例を図5に示す。ゼオライトの細孔は球状であるため、ZTCのグラフェンシートも湾曲しているものと考えられる。このモデルは多くの状況証拠より推定したものであるが、モデル構築に関して上述した制約条件は非常に厳

しいため、実際には図5に示したものと本質的に異なる構造を構築することはほぼ不可能である。図6には、分子構造モデルをゼオライトの単位格子(格子定数: 2.37 nm)に沿って切り出した構造を示す。この分子モデルから推算されるX線回折パターンは、ZTCの実測のパターンとほぼ一致する。また、モデルの炭素骨格の細孔径、表面積、細孔容積を計算すると、窒素吸脱着測定から得られた実験結果とほぼ一致する。

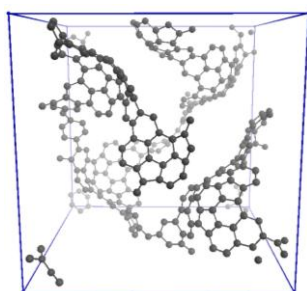


図6. ZTCの分子構造モデルをゼオライトの単位格子に沿って切り出した構造(水素原子は省略した)

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14件)

1. Kazuyuki Takai, Tsuyoshi Suzuki, Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, Toshiaki Enoki, Magnetic properties of host-guest material using network of curved nanocarbon sheet, J. Phys. Chem. Sol., 査読有、印刷中
2. Shinichiro Iwamura, Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, Effect of Buffer Size around Nanosilicon Anode Particles for Lithium-Ion Batteries, J. Phys. Chem. C, 査読有、116、2012年、6004-6011
3. Susumu Kashiwara, Shoji Otani, Hironori Oriksa, Yasuto Hoshikawa, Jun-ichi Ozaki, Takashi Kyotani, A quantitative analysis of a trace amount of hydrogen in high temperature heat-treated carbons, Carbon, 査読有、50、2012年、3310-3314
4. 西原洋知, 糸井弘行, 伊藤仁, Somlak Ittisanronnachaia, Kwon Taeri, Khanin Nueangnoraj, 岩村振一郎, 京谷隆、鑄型で作るカーボン系均一ナノ多孔性材料のエネルギー貯蔵研究への応用、炭素、査読有、248、2011年、89-95
5. Kazuyuki Takai*, Tsuyoshi Suzuki, Toshiaki Enoki, Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, Fabrication and Characterization of Magnetic Nanoporous Zeolite Templated Carbon, J. Phys. Chem. Sol., 査読有、71、2010年、565-568
6. L. Hawelek, A. Brodka, J.C. Dore, V. Honkimäki, T. Kyotani, Q.H. Yang, A. Burian, Angular Distribution of N-Doped Carbon Nanotubes in Alumina Membrane Channels: A High-Energy X-ray Diffraction Study, Acta Physica Polonica A, 査読有、117、2010年、302-306
7. K. Takai, T. Suzuki, T. Enoki, H. Nishihara, T. Kyotani, Phase Diagram of ⁴He Film in 3D Nanopores of ZTC, J. Phys. Chem. Sol., 査読有、71、2010年、565-568
8. 京谷 隆、ゼオライトを鑄型としたジャングリズム状ナノカーボンの合成、ペトロテック、査読有、33、2010年、47-51
9. Li-Xiang Li, Bai-Gang An, Hiroto Nishihara, Toshifumi Shiroya, Hiroyuki Aikyo, Tatsushi Isojima, Masaki Yamamoto, Takashi Kyotani, Water-Dispersible "Carbon Nanopods" with Controllable Graphene Layer Orientation, Chem. Commun., 査読有、2009年、4554-4556
10. Hironori Oriksa, Takeshi Akahane, Michiyasu Okada, Yu Tong, Jun-ichi Ozaki, Takashi Kyotani, Electrochemical Behavior of Carbon Nanorod Arrays Having Different Graphene Orientations and Crystallinity, J. Mater. Chem., 査読有、19、2009年、4615-4621
11. Hiroto Nishihara, Quan-Hong Yang, Peng-Xiang Hou, Masashi Unno, Seigo Yamauchi, Riichiro Saito, Juan I. Paredes, Amelia Martínez-Alonso, Juan M.D. Tascón, Yohei Sato, Masami Terauchi, Takashi Kyotani, A Possible Buckybowl-like Structure of Zeolite Templated Carbon, Carbon, 査読有、47、2009年、1220-1230
12. Hiroto Nishihara, Peng-Xiang Hou, Li-Xiang Li, Masashi Ito, Makoto Uchiyama, Tomohiro Kaburagi, Ami Ikura, Junji Katamura, Takayuki Kawarada, Kazuhiko Mizuuchi, Takashi Kyotani, (127) High Pressure Hydrogen Storage in Zeolite Templated Carbon, J. Phys. Chem. C, 査読有、113、2009年、3189-3196

13. 西原洋知, 京谷 隆, 明らかとなったゼオライト鋳型炭素の分子構造 ～規則性バッキーボウル連結体～、化学工業、査読無、60(5)、2009年、329-335
 14. Atula S.D. Sandanayaka, Hironori Orikasa, Takashi Kyotani, Yasuyuki Araki, Osamu Ito, (116) Laser-induced Electron Pooling from Carbon Nano "Test Tube" Dispersed in Aqueous Solution、Carbon、査読有、45、2007年、684-689
- [学会発表] (計 21 件)
1. 京谷隆, 西原洋知, ゼオライト鋳型炭素の構造とエネルギー貯蔵材料としての応用、第 27 回ゼオライト研究発表会、吹田、2011 年 12 月 1 日
 2. Takashi Kyotani、Recent topics of carbon study in Japan、日本学術振興会炭素材料第 117 委員会 300 回記念国際シンポジウム (招待講演)、東京、2011 年 11 月 17 日
 3. Takashi Kyotani、Energy Storage in Nano-Structured Carbons、The 6th ICF and 2011 Fall Meeting of the Korean Carbon Society (招待講演)、Jeonju, Korea、2011 年 11 月 3 日
 4. Hiroyuki Itoi, Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani、Anomalously large electrochemical capacitance of zeolite-templated carbon in aqueous media、CARBON2011、Shanghai, China、2011 年 7 月 27 日
 5. Khanin Nueangnoraj, Hiroto Nishihara, Yohei Sato, Masami Terauchi, Takashi Kyotani、A possible structure of a negatively curved graphene network formed inside the zeolite nanochannels、CARBON2011、Shanghai, China (Best Poster Award 受賞、2011 年 7 月 26 日
 6. Nueangnoraj Khanin, Nishihara Hiroto, Terauchi Masami, Kyotani Takashi、The deposition of a large amount of carbon into zeolite nanochannels、第 37 回炭素材料学会年会、姫路、2010 年 12 月 1 日
 7. 中山 航, 石井孝文, 干川康人, 京谷 隆, 畑中達也, 福島喜章, 垂直配向 1 次元ナノ細孔をもつ固体高分子形燃料電池電極の作製、第 37 回炭素材料学会年会、姫路、2010 年 12 月 1 日
 8. Takashi Kyotani、Template Synthesis of Nano-Structured Carbons、The NanoThailand、Pathumthani Thailand (plenary lecture)、2010 年 11 月 20 日
 9. Takashi Kyotani、Templated Carbon – Nanostructure and Functions、2010 International Symposium on Graphene, CNT & Ultrafast Phenomena of Nanomaterials、Taipei, Taiwan (招待講演)、2010 年 11 月 16 日
 10. Hiroyuki Itoi, Peng-Xiang Hou, Li-Xiang Li, Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani、Effect of heteroatom-doping on the physical properties of zeolite-templated carbons、CARBON2010、Clemson, USA、2010 年 7 月 12 日
 11. Khanin Nueangnoraj, Hiroto Nishihara, Katsuaki Imai, Hiroyuki Itoi, Takashi Kyotani、The deposition of a large amount of carbon into zeolite nanochannels、第 36 回炭素材料学会年会、仙台、2009 年 12 月 1 日
 12. 西原洋知, 今井克明, 糸井弘行, Khanin Nueangnoraj, 京谷 隆, 藤本宏之、XRD シミュレーションを用いたゼオライト鋳型炭素骨格の立体構造の解析、第 36 回炭素材料学会年会、仙台、2009 年 12 月 1 日
 13. Takashi Kyotani, Hiroto Nishihara、Understanding of Energy Storage Mechanism Using Templated Carbons CESEP09 (the Carbon for Energy Storage and Environment Protection 2009 Conference)、Malaga, Spain (招待講演)、2009 年 10 月 26 日
 14. Hiroto Nishihara, Taichi Kogure, Hiroyuki Itoi, Takashi Kyotani、Zeolite Templated Carbon as the Electrode for High Power Electrochemical Capacitor、CARBON2009、Biarritz, France、2009 年 6 月 17 日
 15. Hiroto Nishihara, Taichi Kogure, Hiroyuki Itoi, Takashi Kyotani、Fabrication of High Power Electric Double Layer Capacitor Using Zeolite Templated Carbon、15th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC15)、北京、中国、2009 年 5 月 15 日
 16. 西原洋知, 今井克明, 糸井弘行, Khanin Nueangnoraj, 侯 鵬翔, Juan I. Paredes, Amelia Martínez-Alonso, Juan M.D. Tascón, 京谷 隆、ゼオライトを鋳型として利用したフラーレン/ナノチューブネットワークの合成、第 35 回炭素材料学会年会、つくば、2008 年 12 月 5 日
 17. Li-Xiang Li, Hiroto Nishihara, Masashi Ito, Makoto Uchiyama, Tomohiro Kaburagi, Ami Ikura, Junji Katamura, Takayuki Kawarada, Kazuhiko Mizuuchi, Takashi Kyotani、

第 35 回炭素材料学会年会, つくば、2008 年 12 月 4 日

18. Takashi Kyotani, Templated Carbons – Nanostructure and Functions, G-COE and IREMC Symposium, Sendai, Japan (oral, invited), 2008 年 11 月 5 日
19. 京谷 隆, 高度に構造制御されたナノカーボンの合成とその応用, 日本化学会第 2 回関東支部大会, 桐生、2008 年 9 月 19 日
20. Takashi Kyotani, Templated Carbons – Nanostructure and Functions, CARBON2008, Nagano, Japan (oral, Plenary lecture) 2008 年 7 月 14 日
21. Hironori Orikasa, Michiyasu Okada, Takashi Kyotani, Tatsuya Hatanaka*, Yoshiaki Fukushima, Preparation of PEFC Electrodes from Vertically Aligned Carbon Nanopillars with Tunable Sizes, CARBON2008, Nagano, Japan, 2008 年 7 月 14 日
22. Hiroto Nishihara, Katsuaki Imai, Juan I Paredes*, Amelia Martínez-Alonso*, Juan M.D. Tascón*, Takashi Kyotani, Template Synthesis of Cross-linked Fullerene Like Nanocarbon with Three-dimensional Regularity, CARBON2008, Nagano, Japan, 2008 年 7 月 14 日

[図書] (計 1 件)

1. Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, Elsevier 社、「Zeolite-Templated Carbon – Its Unique Characteristics and Applications」、2012 年、印刷中

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 膜電極接合体及びその製造方法、並びに、固体高分子型燃料電池

発明者: 畑中達也・福嶋喜章・折笠広典・京谷 隆・岡田充泰

権利者: 株式会社豊田中央研究所、国立大学法人東北大学

種類: 特許権

番号: 特願 2007-306462

出願年月日: 平成 19 年 11 月 27 日 (2007. 11. 27)

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

受賞 (計 8 件)

1. 西原洋知, 平成 23 年度トーキン科学技術振興財団研究奨励賞 2012 年 3 月 8 日
2. 山本健太郎, 炭素材料学会ポスター賞

2011 年 11 月 30 日

3. Khanin Nueangnoraj, CARBON2011 Best Poster Award, 2011 年 7 月 28 日
4. 西原洋知, 炭素材料学会研究奨励賞 2010 年 12 月 2 日
5. Nueangnoraj Khanin, 炭素材料学会ポスター賞 2010 年 12 月 2 日
6. 京谷 隆, 平成 21 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 (科学技術賞) 2009 年 4 月 6 日
7. 京谷 隆, The Japan Carbon Award for Innovative Research 2008 年 7 月 17 日
8. 西原洋知, The Japan Carbon Award for Young Researcher 2008 年 7 月 15 日

雑誌・新聞報道など (計 2 件)

1. 京谷 隆, 西原洋知, 日本経済産業新聞 3 月 12 日 19 頁、新構造の炭素物質の 1 つとしてゼオライト鋳型炭素が紹介された。
2. 京谷 隆, 西原洋知, 日本経済新聞 3 月 9 日朝刊 13 頁、ゼオライト鋳型炭素の構造解明と水素貯蔵への応用が紹介された。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

京谷 隆 (KYOTANI TAKASHI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号: 90153238

(2) 研究分担者

西原 洋知 (NISHIHARA HIROTOMO)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号: 80400430

(3) 連携研究者

干川 康人 (HOSHIKAWA YASUTO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 90527839