

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H05967

研究課題名(和文) In-situ STEMによる電極反応プロセスの直接観察と高性能電極材料の創製

研究課題名(英文) Direct observation of electrode reaction by in-situ STEM technique and the designing of ideal electrodes

研究代表者

瓜田 幸幾 (URITA, Koki)

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40567666

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、電極材料の内部空間や界面で起こっている物質変換過程の詳細を明らかにすべく、構造論的観点から電極反応を明らかにし、電気二重層キャパシタ及びLiイオン二次電池における高性能電極材料の設計を目指した。多孔性カーボン電極及び活物質との複合体電極の構造をガス・蒸気吸着等温線、昇温脱離法、X線回折、電子顕微鏡観察により正確に構造を決定し、発現する容量との関係を明らかにした。また、電極界面反応の追跡に向けて電気化学測定下で電子顕微鏡観察を行うin-situ電子顕微鏡観察法の確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電極活物質界面、電極空間内における局所的な充放電プロセスは、詳細な電極構造と電気化学特性の関係を正確に理解する必要があり、これまでに十分な知見が得られていなかった。本研究では、電極反応場として利用されているナノ空間の構造及び担持した活物質の状態を明らかにし、高容量・高サイクル特性に必要な反応場を提唱した。このような反応場の提唱はデバイスの高性能化につながる電極材料の設計に直結する。また、電極界面の現象解明に向けた電子顕微鏡による電極反応のその場観察技術の確立を行った。本手法が広く普及することで電極反応だけでなく、液中の状態解明をより高精度に行うことが可能となる。

研究成果の概要(英文)：This study dealt with the clarification the details of the electrochemical interfacial reaction between electrodes and electrolyte from a structural viewpoint, and designed an ideal electrode providing high performance in electric double layer capacitors and Li-ion rechargeable batteries. The structures of porous carbon electrode and the composite electrode with active material such as SnO<sub>2</sub> and sulfur, was accurately characterized by gas/vapor adsorption isotherm, temperature-programmed desorption, X-ray diffraction and high-resolution scanning transmission electron microscopy. Here ideal structures were proposed by linking the electrochemical performance with the structural information. And also, this study established an in-situ electron microscopy observation under electrochemical measurement in order to trace the electrochemical reaction on the electrode interface.

研究分野：ナノ構造解析

キーワード：in-situ 電子顕微鏡観察 リチウムイオン二次電池 電気二重層キャパシタ

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

環境負荷低減、エネルギー資源有効利用のために、電気二重層キャパシタ (EDLC) やリチウムイオン二次電池 (LIB) などの蓄電デバイスの高性能化、新規電極材料への注目が高まっていた。その様な社会的要求の下で、電極材料の開発は材料作製と性能評価によって高性能化を目指す試行錯誤型の研究が先行し、電極材料の内部空間や界面で起こっている物質変換過程の詳細は明らかになっていなかった。デバイス性能は、電極を構成する原子と電解液中のイオンの電気化学反応に依存するため、これらの原子やイオンの充放電過程での挙動を明らかにし、材料空間設計による物質変換過程を精密に制御することがデバイス性能向上に必要不可欠であった。

### 2. 研究の目的

EDLC の性能には、電極表面・内部空間における EDL 形成過程及び状態が反映されるため、電極の空間構造 (形状・サイズ) や表面官能基などの局所的な構造を明確にすることが、EDL 形成過程やイオン拡散速度を理解する上で重要である。これまでの EDLC 電極材料は、EDL 形成に有利な溶媒和サイズ程度の細孔を有したメソ細孔性電極材料が理想的だと考えられてきたが、溶媒和サイズより小さいマイクロ細孔 (細孔径  $\leq 2 \text{ nm}$ ) においても脱溶媒により EDL 形成が可能となり、EDL 容量を増加させることが示唆されている。しかしながら、細孔構造 (サイズ・形状) と脱溶媒の相関性、電極表面官能基が電解液イオンの電極細孔内への拡散に与える影響、電極界面における EDL 形成プロセスは明確にされておらず、性能向上のための電極構造の最適化は十分とは言えない。一方、高容量発現が期待できる合金系負極材料や新規正極材料である硫黄を用いた LIB の性能は、大きな体積変化を伴う電極活物質と Li イオンとの反応 (例:  $\text{SnO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn} + 2\text{Li}_2\text{O}$ ) に強く依存するため、活物質サイズ、反応空間構造の制御が重要である。既往研究から電極活物質のナノサイズ化、カーボン材料との複合化が LIB 特性の向上に有効であることが分かってきたが、反応に参加する原子の割合がどの程度か (活物質の活性化程度)、反応時の体積変化 (膨張・収縮) による活物質の構造崩壊を抑制し反応効率が高いナノ空間はどのような構造か (最適空間構造)、といった局所的な情報は解明されておらず、デバイスへ応用できるまでには至っていない。研究代表者はこれまでに高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) による局所構造解析や蓄電デバイスの性能向上に関する研究に取り組んできており、反応場の詳細な構造評価と極限的な原子レベルの視覚化は、マイクロな現象を理解する上で最も有効な情報を与える方法であると考えていた。そこで、これまでの自身の研究背景を下に、電極構造と電気化学特性の関係解明及び微視的な電気化学反応場のリアルタイム観察技法の構築と得られた情報から EDLC 及び LIB 電極材料における理想的な電極構造を設計し、蓄電デバイスの高性能化の達成を加速させることが本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 電極材料の合成とナノ構造評価・電気化学特性評価

##### ① 電極材料合成

EDLC 電極材料: 電極空間構造と EDL 容量発現の関係を解明するために、溶媒和イオンサイズと溶媒分子サイズに対応する  $0.5 - 5 \text{ nm}$  の範囲の細孔径分布を持つ多孔性カーボン材料を作製した。また、種々の細孔構造を有する既存のカーボン材料を準備し、EDL 形成への細孔形状の影響の考察を行った。

LIB 電極材料: 負極材料として粒径の異なる  $\text{SnO}_2$  ナノ結晶 ( $2 - 30 \text{ nm}$ ) を担持した多孔性カーボン材料 ( $\text{SnO}_2/\text{C}$  複合体) を作製した。また、正極材料には直径の異なるカーボンナノチューブに硫黄を導入した複合体 ( $\text{S}@\text{XCNT}$ ,  $X: \text{D}$  (二層) もしくは  $\text{S}$  (単層)) を作製した。 $\text{SnO}_2$  及び硫黄の担持は、カーボン表面への析出が少なく細孔内へ優先的に担持可能な気相導入法を利用した。

##### ② ナノ構造評価

$\text{N}_2$  吸着等温線測定により EDLC 及び LIB の多孔性カーボン材料の比表面積、ナノ細孔容量、細孔径分布を決定した。特に、EDLC の空間構造と反応プロセスの解明には脱溶媒が起こるマイクロ孔の情報を含む極低相対圧からの測定が必要である。本課題により高真空が得られるターボ分子ポンプを備えたガス及び蒸気吸着装置を導入し、より低相対圧からの測定を可能とすべく、試料セルと本体接合部における外部からのガス流入を抑える改造を施し、相対圧が  $10^{-8}$  オーダーからの再現性のある吸着測定を可能とした。各電極材料の結晶化度は Raman 分光、XRD 測定から評価した。また、EDLC 電極として用いる多孔性カーボン材料の細孔形状は TEM により明らかにし、表面官能基割合を蒸気吸着 (水、 $n$ -ヘキサン、アセトニトリル) 及び昇温脱離法 (TPD: Temperature Programmed Desorption) により評価した。LIB における細孔内活物質の構造 (サイズ・形状) は、TEM により明らかにした。

##### ③ 電気化学特性評価

通常、電極性能評価は電極活物質、導電助剤、結着剤を混練したものを電極として用いる。本課題は、電子顕微鏡による局所構造観察及び電極構造依存性を解明することを目的としていることから、多孔性カーボン材料を用いる場合は導電助剤を用いず (保持力が無いために結着剤は使用)、CNT を

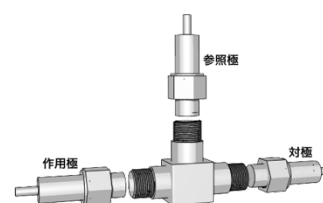


図 1. 電気化学測定セルの概略図

用いる場合は導電助剤及び結着剤を用いない電極を作製した。既往研究では、密閉ガラスセルもしくはコイン型セルにより電気化学特性評価を行ってきたが、(1) 結着剤を使用しない、(2) TEM による電気化学測定後の試料観察を行う必要があることから、電極間に圧力が掛けられかつ測定後に容易に電極活物質を取り出すことが可能な 3 極式 Swagelok-type セル (図 1) を作製し、サイクリックボルタンメトリー (CV) 及び定電流充放電測定による電気化学特性評価を行った。

#### (2) *in-situ* 電子顕微鏡観察

図 2 に *in-situ* 観察法 (電極反応を電子顕微鏡によりナノスケールで視覚化する手法) の概略図を示す。電気化学測定は 2 枚のチップ (top: 2.0 x 2.0 mm<sup>2</sup>, bottom: 6.0 x 4.5 mm<sup>2</sup>) に挟まれた空間 (< 100 μm) へ電解液を送液しながら行った。Bottom 側のチップには、Pt の作用極、参照極、対極 (各電極幅: 5 μm) がプリントされており、作用極及び参照極は窒化ケイ素薄膜 (厚み: ~ 50 nm) からなる電子線透過部上に存在する。そこで、窒化ケイ素膜を破らずナノサイズの電極活物質を作用極へ固定するために卓上型高速微細塗布装置 (NTN 社製) を用いた。

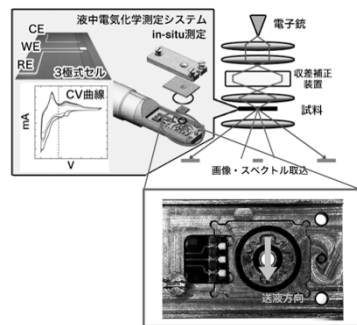


図 2. 隔膜式 *in-situ* 観察法の概略図

### 4. 研究成果

#### (1) 細孔及び表面構造と EDLC 特性の関係解明

電解液イオンはバルク相において溶媒分子と溶媒和した状態で存在するために、多孔性カーボン電極材料中の溶媒和イオンサイズより小さい空間は、電解液イオンが脱溶媒和することで EDL 容量に寄与することが知られていた。脱溶媒和によりイオン-電極間距離が短くなるため、溶媒和イオンサイズ程度の細孔しか持たないカーボン材料よりも高い EDL 容量を発現することが狭い空間を有する一部の多孔性カーボン材料で見出されていた。そこで、種々の細孔形状・サイズを有する多孔性カーボン材料の構造を詳細に評価し、EDL 形成空間構造と容量の関係を明らかにすることで EDL 容量を向上させるために有効な細孔構造を提唱した。多孔性カーボン材料の代表的な TEM 像とその模式図を図 3 に示す。TEM 像より確認できる炭素骨格形状と XRD における(10)面の広がりから、多孔性カーボン材料は平行な線のコントラストを示すスリット形状 (図 3(a)) 及び球形が連なったコントラストを示すワームライク形状 (図 3(b)) の大きく 2 種類の炭素骨格構造に分類することができる。TEM 像からスリット状細孔は細孔の入り口から奥まで一定の細孔径を有しており、ワームライク状細孔は連続的に細孔径が変化した空間であると推測できる。図 4 に各材料の比表面積及び重量当りの EDL 容量を示す。EDL 容量は電極表面積に比例するため、高比表面積程高容量の発現が期待できるが、ワームライク形状は電極表面積が小さいものにおいてもスリット形状よりも高い容量を発現していることがわかった。また、N<sub>2</sub> 吸着等温線に対して Grand canonical Monte Carlo 法により細孔径分布を求め、各カーボン材料の溶媒侵入可能な空間 (空間 1), 脱溶媒和することで侵入可能な空間 (空間 2), 溶媒和した状態で侵入可能な空間 (空間 3) の割合を決定し、EDL 容量との比較を行った。図 4 でみられる低容量試料においては、空間 1, 2 の割合が多く、高容量は (空間 3)/(空間 2) ≈ 0.5 の試料にて発現することがわかった。以上より、脱溶媒和イオンが侵入可能な空間のみでは脱溶媒が進行しにくく、溶媒和イオンが侵入可能な空間が存在することで脱溶媒が促進され空間 2 が有効に利用できる容量の向上につながったと考えられる。また、ワームライク形状の多孔性カーボンの内、高容量を示す試料に対して蒸気吸着及び TPD 測定から酸素含有表面官能基量を決定し EDL 容量との比較を行った。これまで

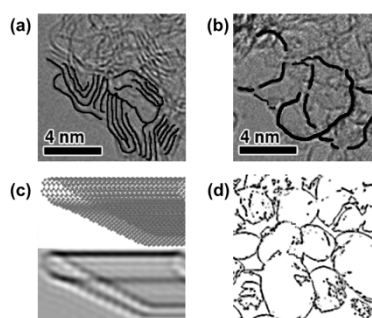


図 3. 多孔性カーボン材料の TEM 像 (a,b) 及びその模式図 (c,d), TEM 像は炭素骨格構造を明確にするために一部を黒塗りしている

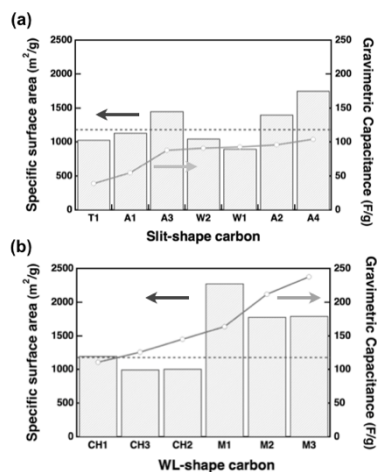


図 4. 多孔性カーボン材料の全比表面積及び重量当りの EDL 容量, (a) スリット形状, (b) ワームライク形状, 点線: ワームライク形状のメソ細孔性カーボン材料の重量辺りの EDL 容量

多孔性カーボン材料については、無孔性材料と比較してその表面状態が複雑であったことから、蒸気吸着から求められた吸着熱と TPD 測定から求められた官能基の関係は十分に議論されていなかった。本研究により吸着熱から多孔性カーボン材料の表面状態を描像することが可能であることを示した。また、表面官能基と EDL 容量の関係については、非水系電解液では表面官能基中の酸素と電解液間の相互作用が弱いいため、EDL 容量は細孔形状の影響が強く反映している

ことを明らかにした。

(2) 電極反応空間と活物質の二次電池特性の関係解明  
**負極材料 (SnO<sub>2</sub>)** : SnO<sub>2</sub> の担持量が異なる SnO<sub>2</sub>/多孔性カーボン複合体電極を作製し、Li イオンとの反応空間となる細孔のバッファー空間の効果を考察した。反応空間は 77 K における N<sub>2</sub> 吸着等温線から決定した。充電容量は複合体当りと活物質 (ここでは SnO<sub>2</sub>) 当りの表記がある。前者は、電極性能を示し後者は活物質の反応性を示している。SnO<sub>2</sub> が高担持の複合体では、活物質当りの容量は低下しており (図 5(a)), 複合体当りの容量から 60 - 70 wt% の担持量にて高容量を発現することがわかった。本結果を反応空間で考えると高担持量においては、SnO<sub>2</sub> と Li の反応によって膨張した体積が細孔容積を超えてしまうためと考える (図 5(b))。以上より、活物質を細孔に担持した複合体設計において、活物質の体積膨張を加味したバッファーを考慮することが重要であると言える。この様な電極設計は液系電解液に関わらず、固体系においても同様の結果が示された。一方、SnO<sub>2</sub> と Li イオンの実際の反応過程、SnO<sub>2</sub> がどのような構造変化を引き起こすかという疑問を解決すべく *in-situ* 観察法の確立を進めた。

**正極材料 (S)** : 硫黄は正極活物質として用いた場合、既存の材料よりも高い理論容量を示すが体積膨張や多硫化物の電解液への溶解がサイクル劣化を引き起こすことから負極活物質と同様に反応空間を制約することでサイクル特性の向上が期待できる。一方、負極材料と同様に最適な反応空間に関する十分な知見は得られていなかった。本課題では、直径の異なる CNT を反応空間モデルとして用い、硫黄を気相導入して得た S@CNT の *ex-situ* 観察により Li イオンとの反応性の追跡を行った。硫黄の構造は CNT の直径に依存して、1 本鎖、2 本鎖、小分子鎖及びヘリカル構造を形成することがわかった (図 6)。定電流充放電測定から 1 本鎖、2 本鎖を形成する直径が 1.4 nm 以下を含む CNT では、2<sup>nd</sup> サイクル以降、硫黄と Li イオンの反応に関わる容量が発現しておらず、CNT 内の硫黄が反応していないと考えられる。一方、直径が 1.4 nm 以上の CNT では、硫黄と Li イオンの反応が進行しており安定に容量が発現することがわかった。また、0.1 V における電極の *ex-situ* 電子顕微鏡観察より、直径の小さい CNT では Li が存在せず、直径の大きい CNT では Li と硫黄が存在することを確認した (図 7)。つまり、狭い空間では Li イオンの拡散が十分に起こらず空間内硫黄が反応せず、Li 拡散スペースのある広い空間では CNT 内部において、S<sub>x</sub> + Li<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> ⇌ S<sub>x</sub>Li が進行したと言える。

### (3) *in-situ* 観察法の確立

図 2 に示す既存の隔膜式ホルダーを用いた *in-situ* 観察システムは Pt を電極とし、閉鎖系による種々の電解液を用いた電気化学測定を行うことが容易である。一方、送液下において対象とする電極活物質の電気化学特性評価を行うためには、Pt 集電体上への電極活物質の固定法 (微細塗布装置を用いることで解決) やチップの設置法などに課題が残されていた。また、電子顕微鏡観察視野内を電解液が流れている場合、散乱電子が多く電極活物質の観察及びスペクトルの取得が困難であった。本課題では、これらの課題を解決すべく新たに *semi in-situ* 観察法を考案した。本手法は電解液の排出側に真空ポンプを設置することで、チップ設置時における内部空間の加圧による窒化ケイ素膜の破損を抑制し、充放電測定後に電子顕微鏡観察視野から即座に電解液を除去することができるため、電極の像及びス

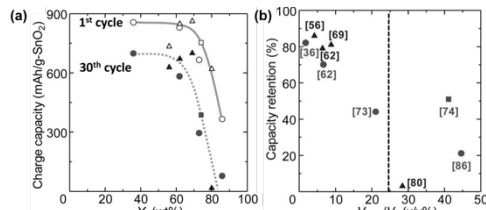


図 5. SnO<sub>2</sub>/多孔性カーボン担持量及び反応空間と電気化学特性の関係 (a) SnO<sub>2</sub> 担持量に対する容量変化, (b) 反応空間に対するサイクル安定性, (数字 : 担持量, 破線 : Li 反応時の SnO<sub>2</sub> の理論体積)

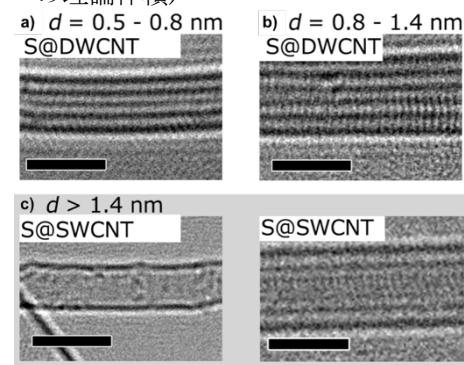


図 6. S@CNT 複合体の TEM 像, (a) 1 本鎖, (b) 2 本鎖, (c) 小分子鎖, (d) ヘリカル構造を形成する硫黄, スケールバー : 2 nm

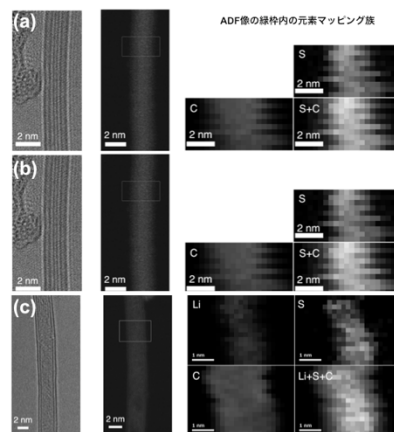


図 7. 0.1 V における S@CNT 複合体の TEM 像, ADF 像及び EELS マッピング像, (a)  $d = 0.5 - 0.8$ , (b)  $d = 0.8 - 1.4$  nm, (c)  $d > 1.4$  nm

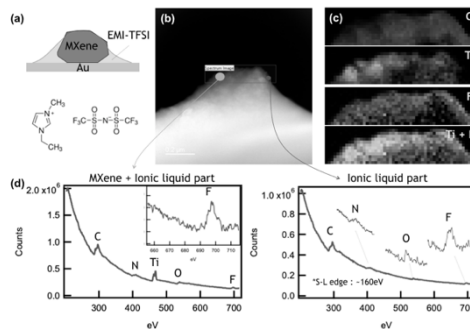


図 8. 電解液中の MXene 電極の (a) 観察部の模式図と EMI-TFSI の分子構造, (b) 暗視野像, (c) 各構成元素のマッピング像, (d) EELS スペクトル

ペクトル観察を可能とするものである。つまり、CV測定により観察電位へ電位走査後に電解液を除去し試料観察を行い、その後、電解液を送液しCV測定を行うことを繰り返すことで水系もしくは非水系電解液を用いた充放電下における電極観察が可能であることを電極活物質に SnO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いた系にて確認した。しかしながら、電子顕微鏡自身との干渉による電位変位が起こる問題が残されており、ホルダーの改良により低減されたが実際の反応場の追跡には更なる調整が必要とされる。一方、高粘度のイオン液体を用いた系は、送液を伴う隔膜式ホルダーを用いることが困難であり、蒸気圧の低いイオン液体においては隔膜及び送液を必要としないピエゾ駆動式ホルダーの利用が有効であることがわかった。図 8 にピエゾ駆動式ホルダーを用いた結果を示す。現時点では低倍率の観察にとどまっているが、ピエゾ駆動ホルダーを用いてイオン液体中における MXene 成分と EMI-TFSI 電解液成分の元素マッピング像を捕らえることに成功している。また、ピエゾ駆動ホルダーに適切なセル構成を組むことでバルク試料と同様の CV 曲線を得られることを確認した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Urita, T. Fujimori, H. Notohara, I. Moriguchi	4. 巻 1
2. 論文標題 Direct Observation of Electrochemical Lithium-Sulfur Reaction inside Carbon Nanotubes.	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 807-813
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.7b00258	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 K. Urita, C. Urita, K. Horio, M. Yoshida, I. Moriguchi	4. 巻 9
2. 論文標題 Ideal Porous Structure of EDLC Carbon Electrode with Extremely High Capacitance.	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 15643-15649
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C7NR05307J	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 Urita Chiharu, Urita Koki, Araki Takuya, Horio Keiji, Yoshida Masayuki, Moriguchi Isamu	4. 巻 552
2. 論文標題 New insights into the heat of adsorption of water, acetonitrile, and n-hexane in porous carbon with oxygen functional groups	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 412 ~ 417
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcis.2019.05.090	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 Urita Koki	4. 巻 2018
2. 論文標題 High-resolution imaging of carbon materials by TEM and STEM	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 TANSO	6. 最初と最後の頁 210 ~ 216
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7209/tanso.2018.210	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31件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 12件）

1. 発表者名 K. Urita, T. Fujimori, H. Notohara, I. Moriguchi
2. 発表標題 Charge/discharge properties of sulfur molecules confined in 1D carbon nanospaces
3. 学会等名 CARBON2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 C. Urita, K. Urita, F. Kosuke, K. Horio, M. Yoshida, I. Moriguchi
2. 発表標題 Optimum porous carbon structure for high capacity EDLC enhanced by specific ion-desolvation
3. 学会等名 CARBON2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Urita, C. Urita, T. Araki, K. Horino, M. Yoshida, I. Moriguchi
2. 発表標題 Characterization of Surface Structure on Functional Group Removal Carbons
3. 学会等名 8th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST-8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒木卓也, 森口 勇, 瓜田幸幾
2. 発表標題 賦活多孔カーボンのEDLC特性
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 瓜田幸幾, 瓜田千春, 堀尾佳史, 吉田将之, Fernando Vallejos-Burgos, 森口 勇
2. 発表標題 炭素表面の微細構造変化に基づく吸着熱挙動の考察
3. 学会等名 第32回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 瓜田幸幾, 井上摩耶, Futaba N. Don, 陳国海, 能登原展穂, 森口 勇
2. 発表標題 1次元ミクロ細孔内の硫黄構造とその反応特性
3. 学会等名 第59回電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 瓜田幸幾, 瓜田千春, 荒木卓也, 堀尾佳史, 吉田将之, Fernando Vallejos-Burgos, 森口 勇
2. 発表標題 カーボンブラックの表面構造状態と吸着熱の関係
3. 学会等名 第45回炭素材料学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒木卓也, 瓜田幸幾, 森口 勇
2. 発表標題 多孔性カーボンの細孔構造制御とEDLC特性
3. 学会等名 第45回炭素材料学会年会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 K. Urita, T. Fujimori, H. Notohara, I. Moriguchi
2. 発表標題 Effect of porous structure on electrochemical performance of sulfur-doped carbon electrodes,
3. 学会等名 11th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 瓜田幸幾, 瓜田千春, 藤田浩介, 堀尾佳史, 吉田将之, 森口 勇
2. 発表標題 EDLC特性を向上させる多孔性炭素電極構造の検討
3. 学会等名 第58回電池討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 瓜田 幸幾, 藤森 利彦, 能登原 展穂, 森口 勇
2. 発表標題 1次元ナノ空間における硫黄の状態と充放電特性
3. 学会等名 第44回炭素材料学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 瓜田幸幾
2. 発表標題 充放電特性に与える炭素電極細孔構造の影響
3. 学会等名 第27回吸着シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 瓜田幸幾
2. 発表標題 細孔構造から考える炭素電極材料の充放電特性
3. 学会等名 電気化学会九州支部・東海支部合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Urita, K. Fujita, K. Horio, Y. Konishi, M. Yoshida, I. Moriguchi
2. 発表標題 Effective porous structures of carbon electrodes for improving EDL capacitance
3. 学会等名 12th the Fundamentals of Adsorption (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 瓜田幸幾, 藤森利彦, 能登原展穂, 森口勇
2. 発表標題 硫黄担持ナノカーボン材料の構造と電気化学特性評価
3. 学会等名 第43回炭素材料学会年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 K. Urita, T. Fujimori, H. Notohara, I. Moriguchi
2. 発表標題 Study on electrochemical performance of sulfur in carbon nanopores
3. 学会等名 International Battery Association 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 瓜田幸幾, 藤森利彦, 能登原展穂, 森口勇
2. 発表標題 硫黄担持ナノカーボンの電気化学特性とその構造評価
3. 学会等名 電気化学会第84回大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 瓜田千春, 瓜田幸幾, 藤田浩介, 堀尾桂史, 吉田将之, 森口勇
2. 発表標題 EDLC特性への多孔性炭素構造の影響
3. 学会等名 電気化学会第84回大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Urita, C. Urita, T. Araki, K. Horio, M. Yoshida, I. Moriguchi
2. 発表標題 Understanding of heat of adsorption behaviour based on surface structures of carbon black
3. 学会等名 13th Fundamentals of Adsorption (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Urita, C. Urita, T. Araki, K. Horio, M. Yoshida, F. Vallejos-Burgos, I. Moriguchi
2. 発表標題 Characterization of surface structures on thermal treated carbon black
3. 学会等名 Carbon2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Urita
2 . 発表標題 Designing porous carbon electrodes for energy storage devices
3 . 学会等名 New Carbon Materials (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Urita, H. Notohara, C. Urita, T. Araki, M. Inoue, I. Moriguchi
2 . 発表標題 Designing porous carbon electrodes based on understanding local structures
3 . 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Urita, C. Urita, H. Notohara, T. Araki, M. Inoue, I. Moriguchi
2 . 発表標題 Effect of confined nanospaces on charge/discharge performance of carbon electrodes
3 . 学会等名 Okinawa Colloid 2019 (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Urita, C. Urita, H. Notohara, T. Araki, M. Inoue, K. Horio, M. Yoshida, I. Moriguchi
2 . 発表標題 Structural analysis for designing carbon electrodes
3 . 学会等名 第46回炭素材料学会年会 (招待講演)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 亀田健太, 瓜田幸幾, 森口勇
2. 発表標題 カーボンナノホーンの内部空間を利用したSnO <sub>2</sub> 充放電特性
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒木卓也, 瓜田千春, 瓜田幸幾, 森口勇
2. 発表標題 多孔性炭素電極の構造制御と電気二重層容量特性
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上舞耶, 能登原展穂, 陳国海, Don N. Futaba, 森口勇, 瓜田幸幾
2. 発表標題 硫黄担持CNTの充放電特性
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 瓜田千春, 瓜田幸幾, 荒木卓也, 堀尾佳史, 吉田将之, 森口勇
2. 発表標題 含酸素官能基を持つ活性炭への極性および非極性蒸気の吸着熱特性
3. 学会等名 第33回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上舞耶, 能登原展穂, 陳国海, Don N. Futaba, 森口勇, 瓜田幸幾
2. 発表標題 CNT細孔内の硫黄構造と電気化学反応特性
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒木卓也, 瓜田千春, 瓜田幸幾, 森口勇
2. 発表標題 EDLC特性への多孔カーボン賦活処理の影響
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計6件

1. 著者名 K. Urita, I. Moriguchi, N. Nakashima	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Springer International Publishing AG, part of Springer Nature	5. 総ページ数 564
3. 書名 Nanocarbons for Energy Conversion: Supramolecular Approaches (Chapter 6 Synthesis of Nanoporous Carbon and Their Application to Fuel Cell and Capacitor)	

1. 著者名 瓜田千春, 瓜田幸幾, 森口 勇, 西山憲和	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 206
3. 書名 ポーラスカーボン材料の合成と応用	

1. 著者名 能登原展穂, 瓜田幸幾, 森口 勇, 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 234
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	

1. 著者名 瓜田千春, 能登原展穂, 瓜田幸幾	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 639
3. 書名 PCP/MOFおよび各種多孔質材料の作り方, 使い方, 評価解析	

1. 著者名 H. Notohara, K. Urita, I. Moriguchi, G. Korotcenkov	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 666
3. 書名 Tin oxide material-synthesis, properties, and applications	

1. 著者名 瓜田幸幾, 森口 勇	4. 発行年 2018年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 80
3. 書名 化学	

〔産業財産権〕

〔その他〕

Research topic  
[http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/bukka/Bukka/RESEARCH\\_e.html](http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/bukka/Bukka/RESEARCH_e.html)

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
--	---------------------------	-----------------------	----