

平成21年 5月22日現在

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18201020
 研究課題名（和文）世界最大の表面積とミクロ孔容積をもつナノカーボンによるエネルギー貯蔵材料創製
 研究課題名（英文）Fabrication of energy storage media using nanocarbons with the highest surface area and micropore volume
 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：

4000 m²/g と大きな比表面積を有し、径が約 1.2 nm のミクロ孔しかない均一な細孔構造をもっているゼオライト鑄型炭素（ZTC）を電気二重層キャパシタの電極として応用した。一般に有機系電解液の場合、キャパシタ電極の細孔径としては 2 nm 程度が理想的と言われてきた。しかし、ZTC を用いた本研究により細孔が規則正しく直線状に配列していれば、サイズが約 1.2 nm のミクロ孔であってもレート特性は極めて高いことが明らかとなった。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 度	20,800,000	6,240,000	27,040,000
2007 度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
2008 度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
年度			
年度			
総計	36,400,000	10,920,000	47,320,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス・ナノ材料創製

キーワード：①ナノカーボン ②エネルギー貯蔵材料 ③ゼオライト ④鑄型法 ⑤ミクロ孔

1. 研究開始当初の背景

1990 年代から本研究代表者も含めて多くの研究者がゼオライトを鑄型としてカーボン合成を試みてきたが、ゼオライトの規則的な構造を反映したカーボンはできなかった。これはひとえにゼオライトの細孔の大きさが小さく、カーボン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 年に本研究代表者はゼオライトの構造を反映した 3 次元規則性のあるカーボンネットワーク構造体の合成に世界で初めて成功した（*Chem. Commun.* 2365 (2000)）。

その後今日に至るまでキャラクタリゼーションを進め、このカーボンが通常の活性炭などとは全く異なる構造や性質をもっていることを明らかにした（*Chem. Mater.* **13**, 4413 (2001); *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, 261 (2002); *Phys. Rev. B* **68**, 092408-1 (2003); *Carbon* **43**, 876 (2005); *Langmuir* **21**, 8817 (2005)）。その特徴を列記すると、1. ミクロ孔だけからなりメソ孔がない（その結果世界最大の表面積とミクロ孔容積をもつ）、2. 均一で約 1～2 nm の径の比較的大きいミクロ孔だけが存在している、3. ゼオライトの構造を反映してミクロ孔が

規則的に連結している、4.スピンの数が多く、試料によっては強磁性体的な性質を示す。この中で、1-3の特徴はキャパシタ用電極材に最適である。

さらに、キャラクターゼーションだけでなく、合成法の最適化と簡略化にも力を注いだ (*Carbon* **40**, 2367 (2002); **41**, 1451 (2003); **43**, 2624 (2005); *Chem. Mater.* **17**, 5187 (2005))。ゼオライトの種類やカーボンの導入方法を変えることで、マイクロ孔径や細孔構造を制御できるようになった。また、2000年に発表した方法よりもさらに簡易で低コストに合成できるようになった。

本申請の一年前からこのカーボンナノネットワーク構造体の工学的応用を視野に入れ、キャパシタ用電極材とガス吸蔵材としての予備的検討を始めた。その結果、ナノ構造をさらに最適化し、キャパシタ用電極材としては電解液との濡れ性を改善すれば、革新的な性能を示すとの確信が得られ本申請に至った。

2. 研究の目的

エネルギー貯蔵はカーボン材料の重要な応用分野であり、その中でもとくに電気二重層キャパシタ (スーパーキャパシタ) はその緊急性と重要性のため現在最も注目されている。電気二重層キャパシタは大電流放電が可能で、充放電のサイクルを繰り返してもほとんど劣化せず長寿命なことが大きな特徴である。しかし、二次電池に比較してエネルギー密度が低く、電力貯蔵に利用するには電極材の飛躍的な高容量化が求められる。キャパシタ用電極材はカーボンの細孔を利用した用途であるが、飛躍的な性能向上のためには細孔構造と細孔径のナノレベルあるいは分子レベルでの制御が不可欠である。しかし、ガス賦活や薬品賦活などの通常の活性炭合成方法ではそのような精密制御は不可能である。

本研究代表者はゼオライトの分子レベルで制御された規則性細孔を鋳型として利用することで、ゼオライトのナノ構造を反映した3次元規則性のあるカーボンネットワーク構造体を2000年に世界で初めて合成した。その後、このナノカーボンの合成最適化と構造解析を精力的に進め、合成条件によっては比表面積が4000 m²/g、径が2 nm以下のマイクロ孔の容積が1.8 cm³/gにもなることを明らかにした。これは世界最大の表面積とマイクロ孔容積をもつカーボン材料である。また、このカーボンはメソ孔(径2~50 nmの細孔)が全くなく、均一な径のマイクロ孔が規則的に連結した特異な構造をしている。このような従来にはない特徴はキャパシタ用電極材として正に打って付けである。

本研究ではキャパシタ用電極材に焦点を

あて、世界最大の表面積とマイクロ孔容積をもつカーボンネットワーク構造体をベースにしてそれぞれの用途でさらに最適な構造のナノカーボンを合成し、革新的なエネルギー貯蔵材料を創製する。さらに構造の最適化を極限まで推し進め、鋳型を用いたこの方法を学術的にも実用の上でも役に立つマイクロ細孔制御技術になるまで発展させることが目的である。

3. 研究の方法

本研究計画は大きく分けて2つのパートからなる。つまり、「3次元規則性カーボンナノネットワーク構造体の合成と構造の最適化」と「電気二重層キャパシタの性能評価」である。それぞれ、京谷と西原、折笠が担当した。また、京谷は全体の総括を行った。カーボンの合成とその性能評価を行い、さらにその情報をフィードバックして、構造の最適化を進めるという方針で研究を進めた以下に詳細な研究方法を記す。

(1) カーボンナノ構造の制御

電気二重層キャパシタでは電解液が非水系か水系によって、最適な細孔径が異なる。非水系の場合は大きな有機イオンを電解質として利用するので、細孔径は水系の場合より大きいサイズが必要となる。さらに、有機イオンの種類によっても最適サイズは異なる。そこで、鋳型となるゼオライトの種類やカーボンをゼオライトに堆積させる条件を変化させることで、マイクロ孔の径を制御する。細孔が連結する形はゼオライトの種類によって異なるはずなので、ほぼ同じ細孔径をもちながら細孔の連結の仕方が違うものも合成する。

ガス吸蔵材と同様に電気二重層キャパシタの場合も実用化を考慮すると単位体積当たりの容量が重要である。3次元規則性カーボンナノネットワーク構造体は粉末の状態ので得られるので、これを高圧下でプレスすることで緻密な成形体にする。

合成した試料の分析を研究室既存のXRD、TEM、FTIRと研究所の共通機器であるXPS、SEMを用いて行う。細孔径や細孔構造の評価は購入予定の自動吸着量測定装置(マルチ検体)を用いて行う。

(2) 電気二重層キャパシタとしての性能評価

カーボンネットワーク構造体の電気二重層キャパシタの測定は購入予定の電気化学測定システムと充放電装置を組み合わせで行う。測定そのものは購入予定の真空グローブボックス中で行う通常の一般的な方法であるので実験としては大きな問題は生じないと考える。測定はpropylene carbonate(PC)を利用する非水系で行う。電極はより詳細なデータを取得できる3極式にし、Cyclic voltammetryのパターンと充放電曲

線よりキャパシタとしての性能と特徴を解析する。性能としては電気二重層容量だけでなく、高速充放電特性（レート特性）について調べた。

カーボンネットワーク構造体の性能評価の結果は常にそのキャラクターゼーションの結果と相関させ、高い電気二重層容量と高速充放電特性をもち長寿命のカーボン電極にするために求められるカーボンナノ構造を明らかにしていく。さらにここで得られた情報を基にカーボンネットワーク構造体のナノ構造の最適化をさらに行う。

4. 研究成果

(1) 種々のゼオライト鋳型炭素の調製

我々は、異なる種類のゼオライトを鋳型とすることで、粒径や規則構造が異なる種々のゼオライト鋳型炭素（Zeolite Templated Carbon: ZTC）を合成し、そのキャパシタ特性を市販の活性炭素繊維(A20)と比較した。実験に用いた ZTC の調製法を以下に示す。

- ① Y 型ゼオライト(粒径 200 nm)を鋳型とし、アセチレン CVD により合成した ZTC。これを Y-Ac とする。
- ② Y-Ac を加熱圧縮して調製した細孔径の小さい ZTC。これを Y-Ac(press) とする。
- ③ Y 型ゼオライトと同じ結晶構造であるが、粒径の大きい X 型ゼオライト(粒径 1.7 μm)を鋳型とし、アセチレン CVD により合成した粒径の大きい ZTC。これを X-Ac とする。
- ④ β 型ゼオライト(粒径 300 nm)を鋳型とし、アセチレン CVD により合成した骨格構造の異なる ZTC。これを β -Ac とする。

図 1 に各炭素の細孔構造の模式図を示す。Y-Ac、X-Ac は同じ結晶構造のゼオライトを

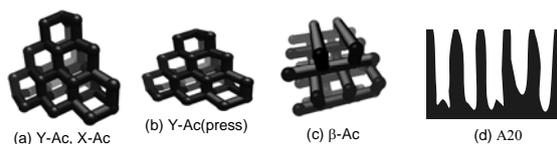


図 1 各炭素の細孔構造の模式図; (a) Y-Ac, X-Ac (b) Y-Ac(press) (c) β -Ac (d) A20

鋳型として合成したため、同一の骨格構造を有する(図 1a)が、粒子径はそれぞれ 200 nm、1.7 μm と大きく異なる。Y-Ac(press)は Y-Ac が圧縮されたものであり、細孔径が微小化している(図 1b)。 β -Ac は鋳型に用いたゼオライトの種類が異なるため、Y-Ac と異なる骨格構造を有する(図 1c)。A20 の細孔構造は、ZTC に比べて乱雑なものである(図 1d)。

各試料の比表面積、平均細孔径、元素組成を求めた。全ての試料は \square 型の窒素吸脱着等温線を示すマイクロ多孔質炭素であり、高い重量比表面積を有する。また、ZTC は活性炭に比べて大きい体積比表面積を有することが

わかる。なお、A20 の細孔径分布は 3.0 nm 以下の範囲でブロードなものであるが、Y-Ac、X-Ac、 β -Ac は細孔径約 1.2 nm のシャープな細孔径分布を示した。 α_s プロットを用いて平均細孔径を求めた。計算にはいくつかの仮定が入るため、これら平均細孔径の絶対値は必ずしも正確ではない。しかし、相対的な比較は可能である。平均細孔径から、Y-Ac(press)は Y-Ac より小さい細孔を有することがわかる。元素組成からは、いずれの ZTC も A20 に比べて水素の含有量が多いことがわかった。これは、ZTC が大量のエッジを有するためである。

我々は多孔質炭素を PC に接触させた際に、炭素の細孔にどの程度 PC が充填されるのかを実測する簡便な方法を開発した。この手法により、いずれの炭素も PC による細孔充填率が 80%以上と高い値を示すことがわかった。したがって、ZTC は活性炭(A20)と同様に、有機系電解液により‘よく濡れる’と言える。

(2) 電気二重層キャパシタ特性

図 2 に各炭素のレート特性を示す。各電流

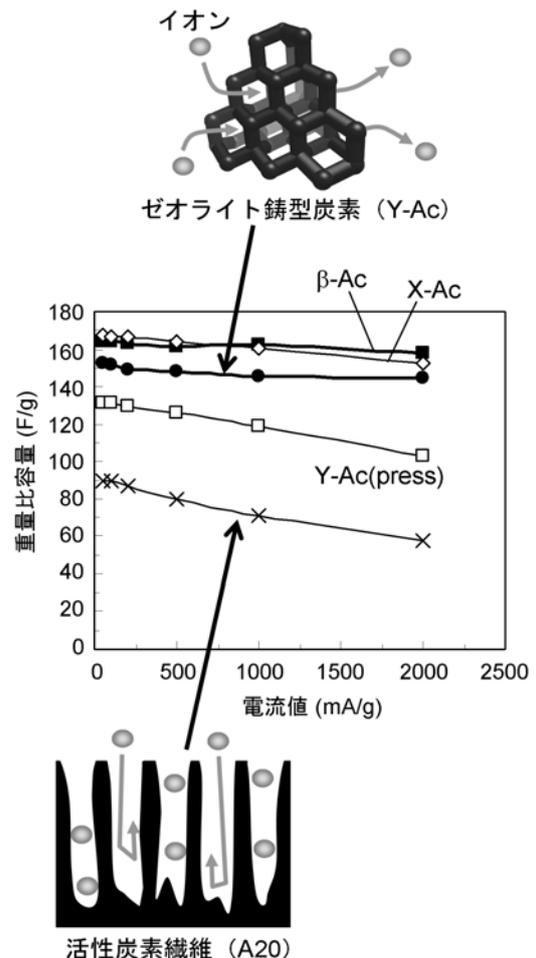


図 2 各炭素のレート特性とイオン拡散過程のモデル

値における容量は、三極式セルを用いた定電流充放電におけるカチオン (Et_4N^+) 脱着過程より求めたものである。なお、 Et_4N^+ の有効イオン径は約 0.7 nm である。レート特性には三極式セルの全抵抗成分(電極シートと集電体との接触抵抗、電極材料の粒間抵抗、電極材料の内部抵抗、電解液の抵抗、活物質細孔内におけるイオンの移動抵抗など)が影響するが、我々はこれらの中で活物質細孔内におけるイオンの移動抵抗のみがレート特性に反映されるようセルを組み、実験を行った。この図から、炭素の細孔の規則構造の有無、規則構造の種類、粒子サイズ、細孔径といった要因が、イオンの移動抵抗に及ぼす影響を理解することができる。以下に、それぞれの影響をまとめる。

① 細孔構造の規則性の影響

A20 は電流値の増加に伴い容量が低下したため、細孔内におけるイオンの移動がスムーズではない。これに対し、Y-Ac, X-Ac, β -Ac は電流値 2000 mA/g においても高い容量を保っており、細孔内をイオンがスムーズに移動している。これらの ZTC は、図 1 に示したように細孔が規則正しく直線状に配列しているが、このような細孔構造はイオンの移動抵抗を大幅に低減することがわかる。

細孔径が大きいとイオンの移動がスムーズとなりレート特性が向上することは従来から知られており、有機系電解液の場合、細孔径としては 2 nm 程度が理想的と言われてきた。しかし、細孔が規則正しく直線状に配列していれば、サイズが約 1.2 nm のマイクロ孔であってもレート特性は極めて高いことがわかる。

② 規則構造の種類の影響

Y-Ac と β -Ac は図 1 に示したように異なる骨格構造を有するが、両者とも高いレート特性を示したことから、いずれの細孔においてもイオンの移動は極めてスムーズであることがわかる。すなわち、パワー密度を向上させるためには、細孔が規則正しく直線状に配列しており、イオンの通る通路が粒子を貫通しているような細孔構造が効果的であると言える。

③ 粒子サイズの影響

Y-Ac と X-Ac を比較すると、X-Ac は Y-Ac より約 8 倍以上も粒径が大きいにもかかわらず、電流値 2000 mA/g における容量低下は僅かである。粒子サイズが大きくなると、イオンの拡散距離が長くなるためその移動抵抗は増加するが、規則性細孔はイオンの移動を妨げないため、拡散距離が長くなっても容量低下が生じにくいことがわかる。このことから、細孔の規則配列と連結構造がパワー密度向上に極めて重要であることが理解できる。

④ 細孔径の影響

細孔径の小さい Y-Ac(press)では、電流値を増加させると容量低下が生じた。これは、Y-Ac(press)の細孔径が Et_4N^+ の有効イオン径(約 0.7 nm)に近く、その移動を阻害しているためである。すなわち、細孔が規則正しく直線状に配列していても、細孔径が 1.2 nm より小さいとパワー密度は低下することがわかる。最近、Gogotsi らのグループは細孔径が 1 nm 以下の細孔における面積比容量の特異的な増加を報告している。細孔径が 1.2 nm より小さい Y-Ac(press)の表面積あたりの容量は $6.4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ であり、ZTC の平均値 ($6.0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) よりも若干大きい。これは、Gogotsi らの主張する細孔径微小化の効果なのかもしれない。しかし図 2 より、細孔径が小さいとパワー密度が低下するのは明らかである。有機系電解液を用いた高容量かつ高出力のキャパシタを実現するには、細孔径は 1.2 nm 程度は最低限必要である。

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 2 件)

① Hiroto Nishihara, Hiroyuki Itoi, Taichi Kogure, Peng-Xiang Hou, Hidekazu Touhara, Fujio Okino, Takashi Kyotani, Investigation of the ion storage/transfer behavior in an electrical double layer capacitor by using ordered microporous carbons as model materials, *Chemistry - A European Journal*, **15**(21), 5355-5363, (2009)、査読有り

② Peng-Xiang Hou, Hironori Orikasa, Hiroyuki Itoi, Hiroto Nishihara and Takashi Kyotani, Densification of ordered microporous carbons and controlling their micropore size by hot-pressing, *Carbon*, **45**(10), 2011-2016 (2007)、査読有り

[学会発表] (計 4 件)

① Hiroto Nishihara, Taichi Kogure, Hiroyuki Itoi, Takashi Kyotani, Fabrication of high power electrochemical capacitor using zeolite templated carbon, *Gordon Research Conference 2009*, Jan. 11-14, Ventura, USA

② 木暮太一、糸井弘行、西原洋知、京谷 隆、規則性マイクロ多孔質炭素を用いた超高出力キャパシタ、第 35 回炭素材料学会年会、2008 年 12 月 5 日、つくば

③ Hiroto Nishihara, Hiroyuki Itoi, Taichi Kogure, Peng-Xiang Hou, Takashi Kyotani, Understanding of the Electrochemical Process in Supercapacitor by Using Zeolite Templated Carbon as a Model Material, *CARBON2008*, Jul., 15, 2008, Nagano Japan.

④ 木暮太一、糸井弘行、西原洋知、京谷 隆、

規則性マイクロ多孔質炭素を用いた超高出力
キャパシタ、第34回炭素材料学会年会、
2007年11月28日、別府

〔図書〕(計1件)

- Takashi Kyotani, John Chmiola, Yury Gogotsi, CRC Press - Taylor and Francis Group, "Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage Systems. Chapter 3 Carbide-Derived Carbons and Templated Carbons" (印刷中)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称：規則性のある大表面積マイクロポーラス炭素系水素貯蔵材料およびその製造方法
発明者：京谷 隆、西原洋知、侯 鵬翔
権利者：東北大学、日産自動車株式会社、新日鐵化学株式会社
種類：特許権
番号：2008-045069
出願年月日：2008年2月26日
国内外の別：国内

○取得状況(計1件)

名称：多孔質炭素材料およびその製造方法
発明者：富田彰、京谷隆、馬志新
権利者：東ソー株式会社
種類：特許権
番号：3951567
取得年月日：2007年5月11日
国内外の別：国内

〔その他〕

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・助教
研究者番号：80400430
折笠 広典 (ORIKASA HIRONORI)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：90375163

(3) 連携研究者