

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：32660
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2019～2021
課題番号：19K05064
研究課題名（和文）導電性ナノダイヤモンド粒子の作製・機能化と水系電気二重層キャパシタへの応用

研究課題名（英文）Conductive nanodiamond particle for aqueous supercapacitor

研究代表者

近藤 剛史（Kondo, Takeshi）

東京理科大学・理工学部先端化学科・准教授

研究者番号：00385535

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：高エネルギー密度かつ高出力密度の水系電気二重層キャパシタ（EDLC）への応用に向けた導電性ホウ素ドープナノダイヤモンド（BDND）粒子を開発した。作製条件を最適化することにより、高比表面積（650 m²/g）かつ高導電率（0.5 S/cm）のBDNDを作製することができた。BDNDを電極材料、高濃度NaClO₄を電解質とすることで、高エネルギー密度（10 Wh/kg）かつ高出力密度（10000 W/kg）を示す水系EDLCを試作することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

EDLCは、高速充放電が可能な蓄電デバイスであり、再生可能エネルギーにおける電力の平準化や自動車等のエネルギー回生に利用されている。本研究で開発したBDNDを用いる水系EDLCは、高出力密度を維持しながら従来のデバイスよりも高エネルギー密度を実現することができた。したがって、本研究の成果は、上記用途等におけるデバイスの高性能化あるいはデバイスのコンパクト化に寄与すると期待される。

研究成果の概要（英文）：Conductive boron-doped nanodiamond (BDND) powder was developed toward application to aqueous electric double-layer capacitor (EDLC) with high energy and power densities. After optimization study, BDND with large specific surface area (650 m²/g) and large conductivity (0.5 S/cm) was obtained. By combining BDND as an electrode material and concentrated NaClO₄ electrolyte, an aqueous EDLC cell with high energy density (10 Wh/kg) and high power density (10000 W/kg) was fabricated.

研究分野：電気化学

キーワード：キャパシタ ダイヤモンド 蓄電デバイス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電気二重層キャパシタ (EDLC) は、急速充放電が可能で、繰り返し充放電に対する耐久性の高い蓄電デバイスである。EDLC に蓄えられるエネルギー E は、 $E = CV^2/2$ (C : 容量、 V : セル電圧) で表される。このため、電解質としては電位窓の広い有機系電解質が一般に使用されている。一方、水系電解質は有機系電解質と比べて、導電率が高い、大きな容量が得られる、環境負荷が小さいといった利点がある。しかし、電位窓が狭い (セル電圧が小さい) ことがネックとなり、有機系 EDLC に比べて、水系 EDLC は普及していない。したがって、水系におけるセル電圧を大きくすることができれば、従来の有機系 EDLC よりも高エネルギー密度かつ高出力密度に優れ、かつ環境負荷の小さい水系 EDLC を作製できると期待される。

ホウ素ドープダイヤモンド (BDD) は、物理的・化学的に極めて安定な導電材料であり、水系電解質に対して 3 V 以上の広い電位窓を示すことが知られている。したがって、BDD を電極材料とする水系 EDLC では、セル電圧を大きくできると期待される。実際に、水系 EDLC への応用を指向した高比表面積 BDD の作製が報告されており、いずれも水系電解質において 3 V 以上の広い電位窓が得られている。通常、BDD は薄膜材料であるが、我々は粉末状の BDD である BDD パウダー (BDDP) を開発している。BDDP はバインダーとともにペースト化することにより任意の基材に塗工して電極を作製することができるため、高比表面積であるだけでなく、水系 EDLC に応用したときに、積層型・巻回型など様々な形状・サイズのデバイス作製にフレキシブルに対応できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、水系 EDLC 用電極材料として、BDDP (粒子径 > 100 nm) よりもサイズの小さいホウ素ドープナノダイヤモンド (boron-doped nanodiamond, BDND) 粉末を独自に開発し、高比表面積に基づく高容量化を図った。また、その表面修飾によるさらなる高容量化を検討した。BDND は、100 nm 以下サイズのナノ粒子であり、高比表面積が期待されるとともに、粉体であるため様々な形態の電極をフレキシブルに形成可能である。また、表面修飾により酸化還元活性な官能基を導入することにより、疑似容量による高容量化を図ることができる。すなわち本研究では、高容量かつ大きな電位窓を示す水系 EDLC 用電極材料の開発を目的として、(1) BDND 作製法の確立との構造評価、(2) BDND の表面修飾による高容量化、(3) 積層セルを用いた評価試験、について検討した。

3. 研究の方法

(1) BDND 作製法の確立との構造評価

爆轟法により作製されたナノダイヤモンド (ND) 粒子 (粒子径 5 nm–100 nm) を基材として、マイクロ波プラズマ化学気相成長 (CVD) 法により基材表面に BDD 層を形成させ、その後、空气中で加熱酸化処理を施すことにより BDDP を得た。CVD プロセスの時間および熱酸化処理の温度および時間を検討することにより、最適化を検討した。

電気化学測定では、グラッシーカーボン電極を集電体として BDND インクを塗布し、水系電解質中、対称 2 電極系で評価を行った。

(2) BDND の表面修飾による高容量化

電子線グラフト法を用いたキノ系ポリマーによる BDND の表面修飾を検討した。キノ系は酸化還元活性を有するため、BDND をキノ系ポリマーで修飾することにより、キノ基の酸化還元反応に基づく容量の増加が期待される。水素プラズマ処理により水素末端化させた BDND をアルゴン雰囲気下で電子線照射し、表面ラジカルを生成させた。その後、メタクリル酸グリシジル (GMA) 溶液中に浸漬してグラフト重合させることにより、グリシジル基を導入した。さらに 2-アミノアントラキノン (AAQ) と反応させ、AAQ 修飾 BDND を作製した。

(3) 積層セルを用いた評価試験

BDND とバインダーを含むペーストを調製し、集電体 (チタン箔) 上に塗布することで電極を作製した。2 枚の電極で電解質およびセパレータを挟むことで、積層型 EDLC デバイスを試作した。試作したデバイスの CV 測定および定電流充放電測定により、容量・エネルギー密度・出力密度を評価した。

4. 研究成果

(1) BDND 作製法の確立との構造評価

BDND の作製は、CVD による BDD 層の形成と、空气中熱酸化処理による sp^2 炭素不純物の除去の 2 つの工程からなる。本研究では、前者については CVD プロセス時間、後者については熱処理温度を変化させ、BDND 作製条件の最適化を行った。CVD 直後のサンプル (AG-BDND) について、CVD プロセス時間に対する導電率の変化を調べたところ、原料の ND (導電率: 10^{-8} S/cm 程度) からプロセス時間にしたがって導電率が増加し、8 時間以上では 1 S/cm 付近まで増加し、

飽和することがわかった。この結果より CVD プロセスの最適条件を 8 時間とした。次に、熱処理時間を 8 時間として処理温度に対する BDND の Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積を窒素吸着測定により求めた (図 1)。AG-BDND と比較して熱処理後に比表面積が増加していることから、BDND 凝集体を覆っていた sp^2 炭素成分が除去されるとともに、グラフェン状の結晶性が高く、比表面積の大きな成分が露出したことが透過電子顕微鏡観察からも示唆された。一方、450 °C の高温条件では過剰な分解により比表面積が減少した。この結果から、425 °C を熱処理の最適温度とした (HT-BDND-425)。最適化を経て、導電率 0.5 S/cm、BET 比表面積 650 m^2/g の BDND を得ることができた。

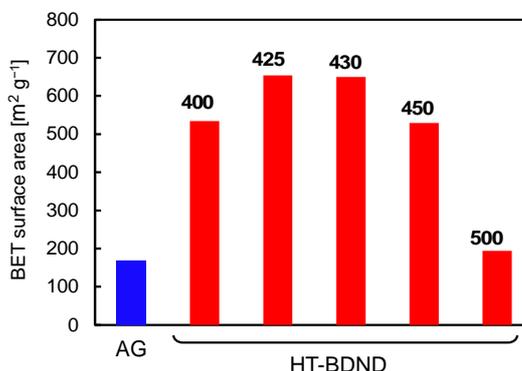


図 1 熱処理前 (AG) および熱処理後 (HT) の BDND の BET 比表面積。

次に、1 M H_2SO_4 中、対称 2 電極系で BDND のサイクリックボルタンメトリー (CV) を測定し、電気化学特性を評価した。最適条件で作製した HT-BDND-425 では、セル電圧 1.8 V で、走査速度 10 mV/s における電気二重層容量 13.5 F/g となり、セル電圧の大きな水系 EDLC 用電極材料として良好な特性を示した。各 BDND 電極を用いて 1 M H_2SO_4 中で測定した定電流充放電の結果より算出した出力密度およびエネルギー密度を図 2 に示す (Ragone プロット)。最適条件であった HT-BDND-425 では、十分な導電率、比表面積および大きなセル電圧により、高エネルギー密度かつ高出力密度を示すことがわかった。

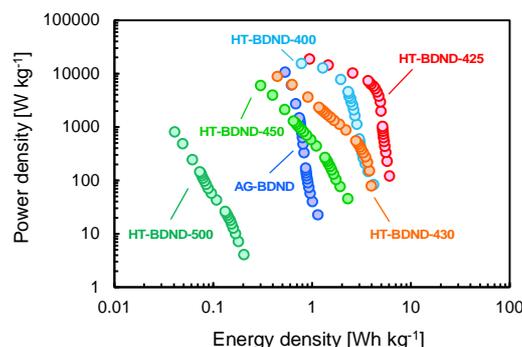


図 2 各 BDND 電極の 1 M H_2SO_4 中の充放電における出力密度およびエネルギー密度 (Ragone プロット)。

(2) BDND の表面修飾による高容量化

BDND 表面に酸化還元活性を示すアントラキノンに固定化することによる高容量化を試みた。メタクリル酸グリシジル (GMA) をモノマーとする電子線グラフト重合により、末端グリシジル基を有するポリマーで BDND 表面を修飾した。さらに、2-アミノアントラキノン (AAQ) との反応により、BDND 表面に AAQ を共有結合により固定化させた (AAQ-BDND)。熱重量測定により、約 17% のグラフト率であることが確認された。0.1 M H_2SO_4 中で AAQ-BDND の CV を測定したところ、アントラキノンに基づく酸化還元ピーク対が観察された (図 3)。CV ピーク電流値は走査速度に比例したことから、電荷移動律速の電流であることが確かめられ、AAQ が電極表面に固定化されていることが支持された。一方、容量は AAQ 修飾後に減少していることがわかった。これは、ポリマー修飾により比表面積が減少したためだと考えられる。したがって、AAQ 修飾により高容量化を実現するには、グラフト率を適切に制御する必要があると考えられる。

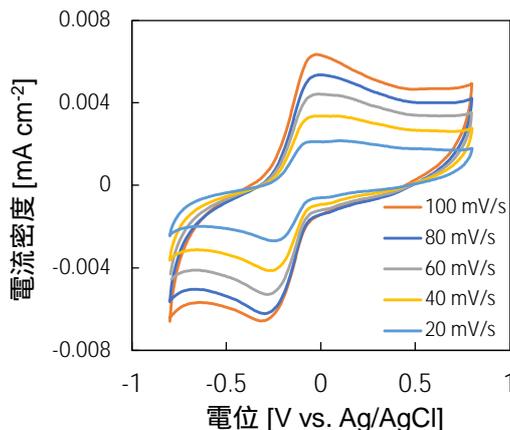


図 3 0.1 M H_2SO_4 中における AAQ-BDND の CV。

(3) 積層セルを用いた評価試験

BDND を用いた水系 EDLC の作製を実証するため、積層型のセルを試作した。BDND とポリフッ化ビニリデン (PVDF) バインダーを含む電極インクを調製し、チタン箔 (集電体) に塗布、ホットプレスをすることにより、電極を作製した。2 枚の電極でセパレータを挟み、電解液に浸漬することにより EDLC セルを得た (図 4)。試

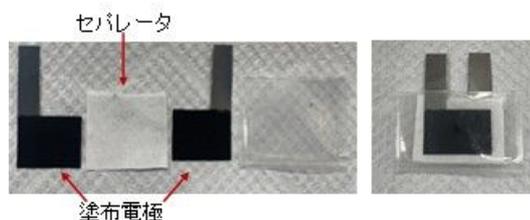


図 4 BDND-EDLC 試作セル。

作した BDND-EDLC セルを用い、電解液を 1 M H_2SO_4 とした場合、1.6 V のセル電圧を印加することができた。従来材料である活性炭電極を用いた場合では 0.8 V 程度のセル電圧であるので、BDND を用いることにより、セル電圧の大きい水系 EDLC を作製できることが確かめられた。また、電位窓の広い電解質水溶液である高濃度 NaClO_4 水溶液を用いた場合、セル電圧をさらに向上できることがわかった。 NaClO_4 の濃度を変化させて測定したところ、1 M, 5 M では 2.0 V のセル電圧となり、飽和に近い 8 M, 9 M では 2.3 V のセル電圧を印加できることがわかった (図 5)。定電流充放電測定により評価したところ、9 M NaClO_4 に比べて 8 M NaClO_4 を用いた場合の方が大電流 (高速充放電) 領域において容量およびエネルギー密度が大きくなっていることがわかった。これは、8 M NaClO_4 のほうがわずかに導電率が高く、粘度が低いからだと考えられる。8 M NaClO_4 を用いた BDND-EDLC では、10 Wh/kg のエネルギー密度かつ 10^4 W/kg の出力密度が得られており、高エネルギー密度かつ高出力密度を示す水系 EDLC を実現できることが示された。

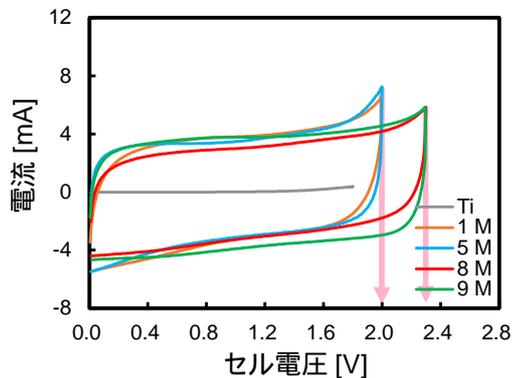


図 5 NaClO_4 水溶液を電解質とする BDND-EDLC セルの CV . NaClO_4 濃度を 1, 5, 8, 9 M と変化させた。Ti は集電体のみで測定した CV . 走査速度 : 10 mV/s .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kondo Takeshi	4. 巻 50
2. 論文標題 Conductive Boron-doped Diamond Powder/Nanoparticles for Electrochemical Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 733 ~ 741
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200870	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Miyashita Kenjo, Kondo Takeshi, Sugai Seiya, Tei Takahiro, Nishikawa Masahiro, Tojo Toshifumi, Yuasa Makoto	4. 巻 9
2. 論文標題 Boron-doped Nanodiamond as an Electrode Material for Aqueous Electric Double-layer Capacitors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 17846 (1-10)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-54197-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kondo Takeshi	4. 巻 32
2. 論文標題 Recent electroanalytical applications of boron-doped diamond electrodes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 100891 ~ 100891
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.coelec.2021.100891	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 近藤 剛史	4. 巻 90
2. 論文標題 高性能電気2重層キャパシタへの応用を目指した導電性ナノダイヤモンドの開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 31 ~ 34
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11470/oubutsu.90.1_31	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 近藤剛史	4. 巻 74
2. 論文標題 導電性ダイヤモンドパウダー/ナノ粒子の電気化学応用	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 鉾山	6. 最初と最後の頁 4~16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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19件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 近藤剛史
2. 発表標題 導電性ダイヤモンドのスーパーキャパシタへの応用
3. 学会等名 第91回キャパシタフォーラム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 須貝聖也、近藤剛史、西川正浩、鄭 貴寛、東條敏史、湯浅 真
2. 発表標題 導電性ダイヤモンドナノ粒子作製法の確立と水系電気二重層キャパシタへの応用
3. 学会等名 第25回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 近藤剛史
2. 発表標題 導電性ナノダイヤモンド作製と高性能水系EDLCへの応用
3. 学会等名 日本鉾業協会 2020年度 第2回講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 須貝聖也、近藤剛史、西川正浩、鄭 貴寛、東條敏史、湯浅 真
2. 発表標題 粒子径の異なる導電性ダイヤモンドナノ粒子の作製と水系電気二重層キャパシタへの応用
3. 学会等名 第47回 炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 近藤剛史
2. 発表標題 導電性ダイヤモンドパウダーの作製と水系EDLCへの応用
3. 学会等名 電気化学会キャパシタ技術委員会 令和3年度第1回研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takeshi Kondo, Kenjo Miyashita, Seiya Sugai, Masahiro Nishikawa, Takahiro Tei, Toshifumi Tojo, Makoto Yuasa
2. 発表標題 Boron-doped nanodiamond powder-based aqueous supercapacitor
3. 学会等名 International Conference on Diamond and Carbon Materials 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeshi Kondo
2. 発表標題 Electrochemical applications of conductive diamond powders
3. 学会等名 European Material Research Society (E-MRS) 2019 Fall Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Seiya Sugai, Kenjo Miyashita, Takeshi Kondo, Masahiro Nishikawa, Takahiro Tei, Toshifumi Tojo, Makoto Yuasa
2. 発表標題 Application of Boron-Doped Nanodiamond to Aqueous Supercapacitor device
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須貝聖也、宮下健丈、近藤剛史、西川正浩、鄭 貴寛、東條敏史、湯浅 真
2. 発表標題 導電性ダイヤモンドナノ粒子を用いた高エネルギー・高出力密度水系EDLCデバイスの作製
3. 学会等名 第33回ダイヤモンドシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Seiya Sugai, Kenjo Miyashita, Takeshi Kondo, Masahiro Nishikawa, Takehiro Tei, Toshifumi Tojo, Makoto Yuasa
2. 発表標題 Application of Boron-Doped Nanodiamond to Aqueous Supercapacitors
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeshi Kondo
2. 発表標題 Boron-Doped Diamond Powder as a Functional Electrode Material
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeshi Kondo
2. 発表標題 Conductive diamond powder for electrochemical applications
3. 学会等名 2019 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村圭佑、近藤剛史、東條敏史、湯浅 真
2. 発表標題 電気化学キャパシタへの応用を目指した表面修飾ホウ素ドーパダイヤモンドパウダーの作製
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 須貝聖也、近藤剛史、西川正浩、鄭 貴寛、東條敏史、湯浅 真
2. 発表標題 水系電気二重層キャパシタへの応用に向けた導電性ダイヤモンドナノ粒子作製条件の検討
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takeshi Kondo, Haruka Nakajima, Shunsuke Nakamura, Eiichi Kaneda, Toshifumi Tojo, Makoto Yuasa
2. 発表標題 Application of boron-doped diamond powder to electrolytic water treatment
3. 学会等名 31st International Conference on Diamond and Carbon Materials (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takeshi Kondo
2. 発表標題 Electrochemical Applications of Conductive Diamond Powder/Nanoparticles
3. 学会等名 International Conference on Materials Science and Engineering (Materials Oceania 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近藤剛史
2. 発表標題 ダイヤモンド電極
3. 学会等名 第2回 ダイヤモンド・DLC関連若手研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hirohisa Tanaka, Takeshi Kondo, Toshifumi Tojo, Makoto Yuasa
2. 発表標題 Fabrication of all-solid-state flexible supercapacitors using conductive nanodiamond particle
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takeshi Kondo
2. 発表標題 Conductive diamond powders/nanoparticles for functional electrode material
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Nianjun Yang (Ed.)	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer International Publishing	5. 総ページ数 507
3. 書名 Novel Aspects of Diamond: From Growth to Applications, Second Edition	

1. 著者名 Yasuaki Einaga (Ed.)	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer Singapore	5. 総ページ数 248
3. 書名 Diamond Electrodes: Fundamentals and Applications	

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 電気化学キャパシタ用電極形成材料	発明者 近藤剛史、東條敏史、湯浅真、宮下健文、三木壱鳥、西	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、6803582	取得年 2021年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------