

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05184

研究課題名(和文) 微小なグラファイトドメインの配向性を制御した規則性多孔質炭素電極の創製

研究課題名(英文) Creation of ordered porous carbon electrodes with controlled orientation of microscopic graphite domains

研究代表者

稲垣 怜史 (INAGAKI, Satoshi)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：90367037

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)：本研究では、電気二重層キャパシタ(EDLC)、とりわけイオン液体を電解液とする系の蓄電容量向上を実現する多孔質炭素材料の調製に取り組んできた。本研究で注目している規則性メソポーラスカーボンでは、ミクロ孔よりも広いメソ孔に電解液が浸透するので高速な充放電を達成しうることを明らかにした。また金属触媒を効果的に活用することでpartial graphitizationを実現し、調製した炭素電極で非常に高いEDLC充放電容量を得ることができた。また学術的な進展として水蒸気吸着等温線から求まる吸着熱測定により、グラファイトドメインのエッジ面の親疎水性を評価する手法を確立することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多孔質炭素材料は、燃料電池、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ(EDLC)などの発電・蓄電デバイスの電極として欠かせない基盤材料である。これらの発電・蓄電デバイスを活用したクリーンエネルギーの利用を高めていくには、高容量に発電・蓄電するための多孔質炭素電極の開発が求められる。本研究では金属触媒を用いることで多孔質炭素体のpartial graphitizationを進めることでEDLC充放電容量を飛躍的に向上しうることを見出した。すなわち学術面の発展のみならず、基盤材料の本質的な改善方法も提案するものである。

研究成果の概要(英文)：I have been working on the preparation of porous carbon materials to improve the charge-discharge capacitance of electric double-layer capacitors (EDLCs), especially those using ionic liquids as the electrolyte. The ordered mesoporous carbons focused on in this study can achieve fast charge-discharge rates because the electrolyte can permeate into mesopores, which are wider than micropores. Partial graphitization was achieved by effectively utilizing a metal catalyst, and a very high EDLC charge-discharge capacity was obtained with the prepared carbon electrode. In addition, as an academic development, we have established a method to evaluate the hydrophilicity of the edge surface of graphitic domains by measuring the heat of adsorption obtained from the water vapor adsorption isotherm.

研究分野：無機合成化学, 触媒化学

キーワード：規則性メソポーラスカーボン 電気二重層キャパシタ 金属触媒 グラファイト化 エッジ面 水蒸気吸着等温線

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多孔質炭素材料は、燃料電池、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタなどの発電・蓄電デバイスの電極として欠かせない基盤材料である。これらの発電・蓄電デバイスを活用したクリーンエネルギーの利用を高めていくには、高容量に発電・蓄電するための多孔質炭素電極の開発が求められる。

EDLCの電極材料としては活性炭が実用されており、賦活処理などの活性炭の高比表面積化による充放電容量の向上が検討されている。しかし活性炭には学術的な検討を進める上での課題が2つ挙げられる。細孔構造の不均一さと炭素質の不均一さである。前者は樹枝形状の不均一な細孔径からなるミクロ孔(直径 < 2 nm)をもつため、電解質イオンの移動が律速となり、高速充放電時には充放電容量が低下してしまう。また狭いミクロ孔には電解質イオン(例えば Et_4N^+ の大きさは約 0.7 nm)が拡散できない。また活性炭の炭素質は非晶質であり、湾曲したグラフェンシートのエッジの構造や細孔への露出度合が不明瞭である。このような構造上の問題から、活性炭のバルクとしての構造解析・評価の情報を高精細に得られたとしても、活性炭内の inaccessible な吸着サイトの存在が深い議論・考察を妨げている。

そこで申請者は、規則性メソポーラスカーボンに着目して EDLC の電極材料の適用の検討を進めてきている。規則性メソポーラスカーボンには、均一な細孔径分布からなるメソ孔が貫通孔として存在しており、電解質イオンの拡散には有利な構造であるため、活性炭電極に比べて速やかに充放電が行われる。しかし、細孔壁を構成する炭素は活性炭と同じく、非晶質である。この問題の解決には、金属触媒を活用することで炭素体調製時に非晶質カーボンをグラファイトへと転換できることを申請者は実証してきたところである。すなわち、厚さ 3~5 nm の炭素細孔壁に微小なグラファイトドメインを構築した規則性多孔質炭素材料が登場したので、この炭素体の細孔表面の性状を多角的に分析・解析することで、EDLC 電極としての充放電容量の向上につながる因子の解明を検討する準備が整ったと言える。

既往の研究では、グラファイトでのフェロシアンイオン還元反応のサイクリックボルタンメトリー測定から、エッジ面での還元反応速度が圧倒的に大きいことが見出されている。このことからベール面は化学反応や電子移動に対して不活性であり、エッジ面が活性をもっていることがわかる。またグラファイトのエッジ面には酸化処理を施すことで、OH 基、C=O 基、COOH 基を導入して親水性を付与でき、特異な吸着サイトを構築できる。水系電解液ではこれらの官能基でのファラデー反応を伴う疑似容量が発現することも知られている。しかし、 Et_4NBF_4 /プロピレンカーボネート(PC)に代表される有機電解液やイオン液体電解液を用いた場合に、エッジ面の官能基が充放電容量の向上への寄与については詳細な議論が待たれている。エッジ面の露出が少ないグラファイトではこの議論に適した構造ではなく、数 nm~数十 nm の微小なグラファイトドメインが求められる。申請者が開発したグラファイトドメインからなる規則性メソポーラスカーボンがこの解決の糸口となると考えて本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、EDLC 電極に適用した際の充放電容量の向上を指向して、
金属触媒作用による規則性メソポーラスカーボンの非晶質からグラファイトへの転換、
金属触媒作用による炭素体のエッジ面の官能基分布の制御、
調製した規則性メソポーラスカーボンの露出したエッジ面の構造の解析方法の確立、
を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、電気二重層キャパシタ(EDLC)、とりわけイオン液体を電解液とする系の蓄電容量向上を実現する多孔質炭素材料の調製に取り組むとともに、高容量を発現する炭素構造因子の解明に取り組むこととした。これには粉末 X 線回折、Raman 分光分析、熱重量分析による炭素質のキャラクタリゼーションを実施することに加えて、グラファイトドメインのエッジ面が細孔壁に露出することが高容量化の鍵となるため、高精細に測定した水蒸気吸着等温線から吸着熱を求めることで露出したエッジ面の物性を調べることにした。また多孔質炭素の改質には金属触媒を活用することで炭素多孔体の細孔壁を非晶質カーボンからグラファイトへと転換する検討を行った。

4. 研究成果

(2019 年度)

本研究では、電気二重層キャパシタ(EDLC)、とりわけイオン液体を電解液とする系の蓄電容量向上を実現する多孔質炭素材料の調製に取り組んでいる。イオン液体は粘度が高いのでミクロ孔のみからなる活性炭では、電解液の細孔内への浸透が十分ではなく、高速な充放電が達成しえない。一方、本研究で注目している規則性メソポーラスカーボンでは、ミクロ孔よりも広いメソ孔に電解液が浸透するので高速な充放電を達成しうることを明らかにした。またアセナフテンを炭素源として調製した規則性メソポーラスカーボンの調製の検討では、750°Cの熱処理では

炭素化には至らないが、アセナフテンとともにニッケルを触媒として加えると、750°Cでも十分炭素化が進行することがわかった。またこのようにして調製した規則性メソポーラスカーボンは EDLC の電極とした際に、 $10\mu\text{F}/\text{cm}^2$ を超える充放電容量が得られることを見出した。この値は従来の活性炭電極やメソポーラスカーボン電極では達成されていない値である。

この成果は Chemistry Letters に報告した。

(2020 年度)

当該年度ではポリアクリロニトリルを炭素源としても比表面積 $1340\text{ m}^2/\text{g}$ の含窒素規則性メソポーラスカーボンが調製可能であることを見出した。また本法で調製した含窒素炭素体を EDLC の電極とすると、 $7.6\mu\text{F}/\text{cm}^2$ という高い充放電容量を高速充放電時にも達成できた。

ここでコバルトを炭素化時の触媒として加えた場合には、脱窒素はある程度進行してしまうものの多孔性炭素体を得ることができ、その EDLC 充放電容量は $8.7\mu\text{F}/\text{cm}^2$ という高い値が得られた。この値は前述の無触媒で調製した炭素体よりも高い値である。これはコバルト触媒によって炭素化が促進して電気伝導性が向上したことが一因と考えられる。実際に多孔性炭素体の電気伝導率は、 $10^1\text{ S}/\text{m}$ オーダーから $10^2\text{ S}/\text{m}$ オーダーに向上していた。すなわち、コバルト触媒によりグラファイトドメインの形成が促進されたこと、またそのグラファイトドメインのエッジ面がメソ孔表面に露出する部位が増加したことが示唆される。

(2021 年度)

最終年度の検討としてコバルトを炭素化時の触媒として加えた場合には、脱窒素が進行するものの多孔性炭素体を得ることができ、特に 1000°C で炭素化した試料の EDLC 充放電容量は $9.0\mu\text{F}/\text{cm}^2$ という高い値が得られた。ただしコバルトの担持量を $0.1\text{ mmol}/\text{g}-\text{SiO}_2$ から $1.0\text{ mmol}/\text{g}-\text{SiO}_2$ と増やしていくと EDLC 容量が $7.5\mu\text{F}/\text{cm}^2$ まで低下した。過剰に担持されたコバルトはシンタリングが起り、触媒能が十分に発揮されず、炭素化が促進されにくかったためと考えられ、 $0.1\text{ mmol}/\text{g}-\text{SiO}_2$ 程度が最適な触媒担持量であると結論できた。

また規則性メソポーラスカーボンの細孔表面に位置する官能基によって生じる物性の評価として水蒸気吸着等温線を測定・解析した。含酸素官能基をもつメソポーラスカーボンでは相対圧 0.7 付近で急激な吸着量の増加が見られるのに対して、含窒素官能基をもつ炭素体では相対圧 0.6 付近での吸着量の増加が見られた。すなわち、後者の試料が親水的であることがわかった。また Co を触媒とすると炭素化の過程で脱窒素が進行し、炭素体表面が疎水化することも確かめられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Hirano Yoko, Iba Yoshiki, Kuroda Naoto, Kubota Yoshihiro, Inagaki Satoshi	4. 巻 48
2. 論文標題 Catalytic Carbonization of Acenaphthene for the Preparation of Ordered Mesoporous Carbon CMK-1 toward Application as Electrochemical Double-layer Capacitor Electrode with Ionic Liquid Electrolyte	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 521 ~ 524
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.190090	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5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 須山可南子, 居場嘉樹, 窪田好浩, 稲垣怜史
2. 発表標題 EDLCの高容量化に向けた含窒素規則性メソポーラスカーボンの調製
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 居場嘉樹, 窪田好浩, 稲垣怜史
2. 発表標題 EDLCの高容量化に向けた含窒素規則性メソポーラスカーボンの調製時の遷移金属元素の添加効果
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 稲垣怜史, 平野耀子, 居場嘉樹, 窪田好浩
2. 発表標題 MCM-48のメソ孔内でのアセナフテンの炭素化時の処理温度の違いによる炭素体の表面特性の変化
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 居場嘉樹, 窪田好浩, 稲垣怜史
2. 発表標題 含窒素規則性メソポーラスカーボンの表面特性
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 須山可南子, 窪田好浩, 稲垣怜史
2. 発表標題 EDLCの高容量化に向けた細孔構造の異なる含窒素規則性メソポーラスカーボン電極の調製
3. 学会等名 第37回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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