

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04762

研究課題名(和文) 効率的プロセスを活用したレドックスキャパシタ用モノリス電極の開発

研究課題名(英文) Monolithic Electrodes for Redox Capacitors Developed by Using an Efficient Process

研究代表者

岩村 振一郎 (Iwamura, Shinichiroh)

東北大学・材料科学高等研究所・特任准教授

研究者番号：10706873

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高性能なレドックスキャパシタ電極の開発に向けて、レドックス物質である金属・金属酸化物を均一に担持したモノリス状多孔質炭素(PCM)を簡便に製造するプロセスの開発を目指した。ゾルゲル法におけるゲル化中間体で原料を濃縮工程と賦活処理組み合わせることで、金属・金属酸化物ナノ粒子の担持に最適なマイクロサイズの空隙と高表面積化に向けたマイクロ孔をPCMに導入・構造制御することに成功した。また、熱分解により金属化合物を気相で多孔体内に拡散し、金属・金属酸化物の均一担持するための簡便なプロセス開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

モノリス状多孔質炭素の実用化可能な製造プロセスは限られており、高表面積に重要なマイクロ孔構造と同時にマイクロオーダーの大きな空隙も制御することは困難である。本研究の成果によりマイクロオーダーの空隙を任意に導入可能とする多孔質炭素モノリスを開発できたため、キャパシタ電極をはじめとする様々な応用分野に利用できることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we attempted to develop a simple process to produce porous carbon monoliths (PCM) uniformly loaded with redox materials, metal or metal oxide, to develop high-performance redox capacitor electrodes. By combining a concentrating process of a gelation intermediate in the sol-gel method and an activation process, micro-order voids and micropores were successfully introduced and structurally controlled in PCM, which enhances to load metal or metal oxide nanoparticles uniformly and increases the surface area, respectively. In addition, a simple chemical vapor deposition process was successfully developed to uniformly load metal or metal oxide nanoparticles by efficiently diffusing their precursor compound into the porous substrate in the gas phase through thermal decomposition.

研究分野：化学工学

キーワード：反応プロセス ナノ材料 エネルギーデバイス 炭素材料 化学気相析出法 モノリス成型 ナノ粒子担持

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。

1. 研究開始当初の背景

二次電池と比べて高速充放電特性とサイクル特性が優れるキャパシタは近年の用途拡大に伴い高容量化が求められている。このため、従来のイオンの物理吸着による電気二重層容量に加え、高容量が期待できる金属酸化物などの酸化還元反応を利用するレドックスキャパシタの開発が検討されている。この活物質に用いられる RuO₂ や NiO、MnO₂、TiO₂ など金属酸化物は導電性に乏しく、反応速度が小さいという問題が存在する。このため、炭素などにナノレベルで複合化して、導電パスの導入および電解液との反応表面積の増加により性能向上が必要である。しかし、このようなナノレベルでの複合化は容易ではなく、高コストなプロセスや高価な試薬が必要になることが多く、産業的に製造することは困難である。

また、キャパシタには、多孔質炭素などの粉末状活物質をバインダーで成形した電極が用いられることが一般的であるが、粒子間の界面抵抗が生じることや内部に不要な空隙が存在することなどの課題が存在する。これらの解決策として、電極に円盤状など多孔質炭素のモノリス体を用いることが検討されている。しかし、モノリス体内部まで電極反応に用いるためには電解液が拡散しやすい大きな細孔が有効であるが、電極反応に必要な表面積と両立させる必要があり、用途に応じて細孔構造を多様に制御する必要がある。

2. 研究の目的

高容量な次世代型キャパシタの開発のためにはモノリス状多孔質炭素(PCM)に金属酸化物をナノレベルで均一に担持した材料が有効と考えられる。このような材料を開発するためにはPCMの構造制御技術と金属酸化物を細孔内に均一に担持するためのプロセスを最適に組み合わせる必要がある。そこで、本研究では、レドックスキャパシタ用電極材料への利用に向けたPCMと金属酸化物のナノ複合材料を簡便な設備・手順で製造する技術確立することを目的とした。

まず、PCMは金属酸化物が内部に均一に担持しやすいマイクロオーダーの大きな空隙がモノリス内に存在していることが望ましい。さらに炭素表面での電気二重層容量を得るためには2 nm以下のミクロ孔の導入による高表面積化も重要である。そこで、このような構造を任意に制御可能なPCMを簡便に製造するプロセスを開発した。

さらに、モノリス内に均一かつ効率的に金属・金属酸化物を担持手法として、前駆体物質の細孔内での均一かつ迅速な拡散が期待できる化学気相析出(CVD)法に着目した。一般的なCVD法では、常温常圧で気体の物質しか原料に利用できないため、多様な金属原料を担持可能な新規プロセスの開発も実施した。

3. 研究の方法

(1) モノリス状多孔質炭素(PCM)の作製

本研究で目的とするPCMの開発に向けて、炭素源樹脂の構造制御を進めた。炭素源樹脂を合成するために、レゾルシノール(R)、ホルムアルデヒド(F)、アンモニア、蒸留水を所定の割合で混合し、得られた原料ゾルを遠沈管にいれて密閉し、重合反応を進行させた。この反応にてRF樹脂が粒子状に形成して、溶液中に分散している状態であり、さらに反応を進行させることで粒子同士が連結して高空隙率のモノリス体が形成される。電極利用のためには、空隙は電解液や金属・金属酸化物の担持に必要最低限であることが望ましい。そこで、粒子が形成した直後の粒子同士がほとんど連結していない状態で遠心処理を行い、形成した粒子と上澄み液に分離し、上澄み液を一定量取り除き、溶液内の粒子濃度を大きくすることでモノリスの空隙容積の制御を図った。ここでの濃縮率を $(濃縮率[X]) = (上記操作後の溶液体積) / (遠心処理前の溶液体積)$ と定義し、試料名を PCM[X] の形で表記する。濃縮後、再分散させた溶液をチューブ容器に充填・密閉して、ゲル化およびエージングさせ、凍結乾燥させてPCM前駆体を得た(Fig. 1)。

乾燥後の試料を窒素雰囲気下で1000°Cで2hの熱処理を行うことで炭素化し、乾燥樹脂の形状と同じ形状のPCMを得た。さらに一部の試料については、さらにCO₂流通下で1000°Cで2h熱処理を行うことによりガス賦活を実施し、モノリス内へのミクロ孔の導入による高表面積化を図った。なお、賦活処理では試料の外観はほとんど変化しなかった。また、賦活した試料はPCM[X]_{act}と表記する

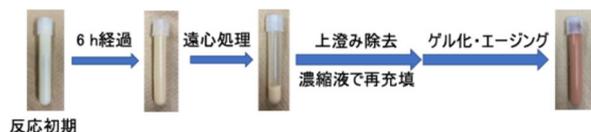


Fig. 1 PCM 前駆体樹脂合成時のマイクロオーダーの空隙の制御手法

(2) 多孔体内部への金属担持プロセスの開発

モノリス体内部へ均一かつ簡便に金属・金属酸化物を担持するための手法として、研究代表者等が開発した減圧液パルス(VLP)-CVD法を改良して、活用した。VLP-CVD法は、多孔質を設置した減圧状態の高温の反応管に液体の原料をパルス状に導入することで実施される。これによ

り、原料が瞬時にガス化、多孔体内部へ拡散することで、高濃度原料ガス多孔体内部に導入することが可能であり、多孔体内に原料の熱分解生成物が析出する。本研究では、鉄（酸化物）を担持する場合に用いることができる原料として、フェロセンに注目した。フェロセンは室温では粉末状の固体であるが、100°C 程度で昇華し、さらに高温にすることで熱分解により鉄が生成する。フェロセンは常温・常圧では固体であるため、ベンゼンに溶解させた 3 wt% 溶液として原料に利用した。この原料溶液を、モデル多孔質炭素である市販のマクロ孔性炭素（細孔径 150 nm）を設置して 500°C に加熱した反応管に 50 μL の液パルスを 120 回導入した。

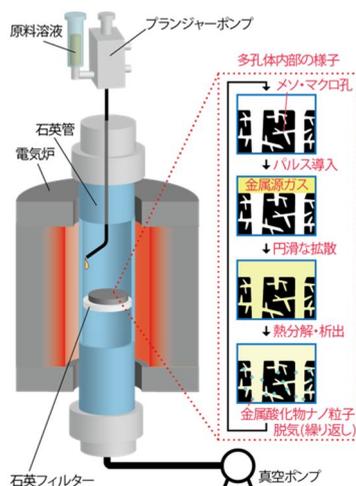


Fig. 2 VLP-CVD 法の装置と原理

4. 研究成果

(1) PCM の構造

本研究で実施した炭素前駆体樹脂の合成法では、濃縮率が 0.3 から 1 の範囲内であれば、任意の割合でモノリス状の樹脂が合成可能であり、その樹脂の形状と同じ形状の PCM を得ることが可能であった。Fig. 3 に、濃縮率の異なる PCM の走査型電子顕微鏡(SEM)像を Fig.3 に示す。ここから、いずれの濃縮率においても PCM は球形粒子から構成されていることが分かる。これらの画像から平均粒子径を算出したところ、濃縮率に関わらず粒子径はいずれも 1.7 μm 程度であった。一方、粒子間の空隙の大きさは濃縮率により変化していることが観察され、最も空隙の大きい PCM[1]では 10 μm 以上の空隙が複数見られており、濃縮率を 0.7、0.5、0.3 と大きくするにつれて大きな空隙が減少し、5 μm 程度の空隙がより多く観察された。以上から、粒子構造の形成は遠心分離による濃縮化を行う前に完了していたことから粒子のサイズが一定になったと考えられ、遠心処理によりこれらの粒子が押し詰められたことから粒子間の空隙サイズが変化したものと考えられる。

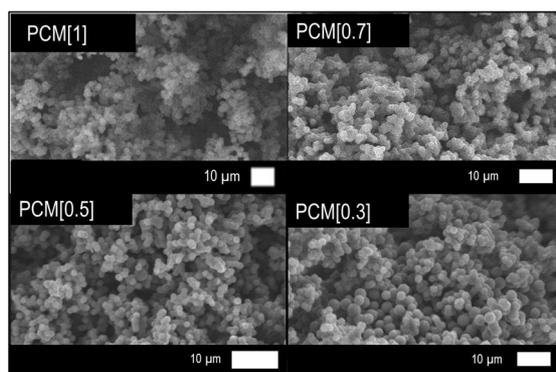


Fig. 3 濃縮率の異なる PCM の SEM 像

これら PCM の細孔構造を評価するために窒素吸着測定を実施し、得られた吸着等温線を Fig. 4 に示す。また、ここから算出したマイクロ孔容積 $V_{\text{micro}} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$ 、BET 表面積 $S_{\text{BET}} [\text{m}^2 (\text{STP}) \text{g}^{-1}]$ を表 1 に示す。ここから、いずれの吸着等温線も低相対圧のみで吸着量が増加している I 型の等温線をしていることから、PCM にはマイクロ孔のみ存在していると言える。SEM での観察結果と合わせて考えると、PCM は粒子間にマイクロサイズの大きな空隙が存在しており、これを構成している 1.7 μm の粒子はマイクロポーラスであると言える。RF 樹脂由来の炭素材料のマイクロ孔は炭素化時に形成されることが知られているため、濃縮行程の有無はマイクロ孔構造に影響しないことが予想されるが、本 PCM の場合は濃縮率を小さくすることで V_{micro} が大きくなり、高表面積となる。このことは、炭素化時に生じるガスの排出されやすさが影響していると予想されるが、原理の詳細説明にはさらなる検証が必要である。これら PCM に賦活処理を実施した

試料の吸着等温線を図 4 に示し、これらから求めた V_{micro} と S_{BET} を表 1 にまとめた。いずれの試料も今回の条件で賦活した場合に 40%程度重量が減少しており、 S_{BET} の増加量も 450~550 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ となり、濃縮率に関わらずほぼ一定であることが分かった。以上より、濃縮率の違いにより表面積に違いは生じていたが、いずれも 1000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ を超える表面積を有していることから一定量の静電容量が得られると予想される。一般的に静電容量は表面積を大きくすることで増加するため、金属・金属酸化物の担持プロセスにおける原料の拡散性を担保できる範囲内で表面積を大きい試料が最適な構造であると予想される。

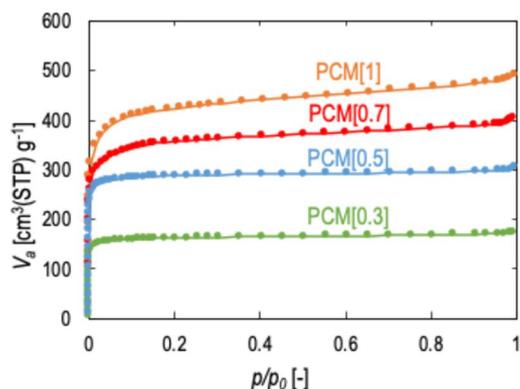


Fig. 4 濃縮率の異なる PCM の窒素吸着等温線

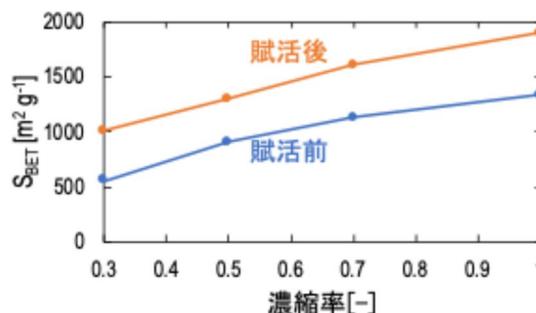


Fig. 5 賦活前後の PCM の S_{BET} の変化

表 1 濃縮率の異なる PCM の賦活前後の V_{micro} と S_{BET}

	賦活前		賦活後	
	V_{micro} [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	V_{micro} [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
PCM[1]	0.64	1340	0.78	1900
PCM[0.7]	0.53	1130	0.72	1610
PCM[0.5]	0.45	911	0.61	1300
PCM[0.3]	0.25	556	0.49	1010

(2) 改良型 VLP-CVD 法による鉄ナノ粒子の担持

本手法の効果を検証するため、一般的に用いられている連続流通式の CVD 法と今回改良した VLP-CVD 法を用いて同程度の量の鉄を担持させた試料を作製し、担持状態を比較した。Fig. 6 に細孔サイズ 150 nm の多孔質炭素を担体に用いて、各 CVD 法で鉄を約 6 wt% 担持させた試料の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。いずれの手法で得られた試料にもナノ粒子が担持されており、X 線回折の分析結果よりこの担持されたナノ粒子は主に鉄ナノ粒子と考えられる。TEM 像より、連続流通式の CVD の場合 10-20 nm 程度の鉄粒子が炭素の細孔内外に析出している様子が観察できる。一方、VLP-CVD 法を用いた試料は 10 nm 以下の粒子径の鉄ナノ粒子が炭素細孔内部に均一に析出している。これは原料ガスを連続的に供給することでは、フェロセン分子が反応管の高温部に到達してから細孔内部に拡散するまでに一定の時間がかかるため、担体細孔に入る前に熱分解が進行し、担体炭素外表面に鉄が析出・粒子成長したものと考えられる。一方、VLP-CVD 法では反応管に導入・昇華したフェロセン蒸気が減圧された細孔内に瞬時に流れ込むことができるため、担体炭素細孔内で熱分解反応が進行し、細孔内部に粒子径の小さな鉄ナノ粒子が均一に析出したものと考えられる。

本手法により気相により多孔体内部へ簡単に金属を担持することが可能となったため、鉄をはじめとするレドックス容量を発現可能な様々な金属の担持が可能であると考えられる。今後、原料物質や PCM の構造に応じて、担持条件を最適化することで高性能なモノリス状のレドックスキャパシタ電極の開発に活用できることが期待できる。

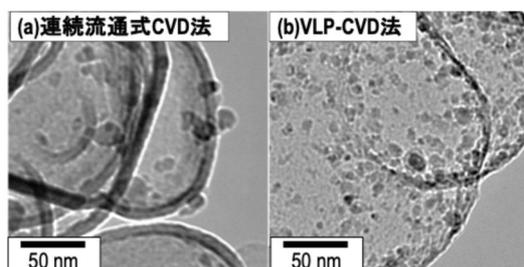


Fig. 6 (a)一般的な連続流通式の CVD 法と(b)VLP-CVD 法で鉄を担持した多孔質炭素の TEM 像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Shinichiroh Iwamura, Shuhei Kusunoki, Shin R. Mukai
2. 発表標題 Nano-Fibrous Porous carbons prepared from SiC/CNF nanocomposites by Cl ₂ Treatment
3. 学会等名 Carbon 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 秋山 凌介、岩村 振一郎、向井 紳
2. 発表標題 流通式吸着材に向けた微粒子凝集型多孔質炭素モノリスの開発
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大井 陽介、岩村 振一郎、向井 紳
2. 発表標題 気相プロセスにおける多孔質炭素への Fe ナノ粒子の 複合化および粒子径制御
3. 学会等名 第32回化学工学・粉体工学研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 秋山 凌介、岩村 振一郎、向井 紳
2. 発表標題 微粒子凝集型多孔質炭素モノリスの物理圧縮による構造制御
3. 学会等名 化学工学会 秋田大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩村 振一郎、秋山 凌介、向井 紳
2. 発表標題 粒子凝集型多孔質炭素モノリスの吸着材への応用
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩村 振一郎、秋山 凌介、向井 紳
2. 発表標題 粒子凝集型多孔質炭素モノリスの開発と構造制御
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩村 振一郎
2. 発表標題 新規CVD法による多孔質ナノ複合材料の製造と電気化学デバイスへの応用
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩村 振一郎
2. 発表標題 多孔質炭素粒子へのモルフォロジー付与による高機能化
3. 学会等名 分離技術会年会2021（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊谷 瞳、岩村 振一郎、向井 紳
2. 発表標題 担体への炭素被覆を目的としたCVDにおける原料導入法が炭素析出状態に与える影響
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 秋山 凌介、岩村 振一郎、向井 紳
2. 発表標題 吸着材への応用に向けた微粒子凝集型多孔質炭素モノリスの細孔構造制御
3. 学会等名 第31回化学工学・粉体研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuhiko Yao, Shinichiroh Iwamura, Ryosuke Akiyama, Shin R. Mukai
2. 発表標題 Porous carbon monoliths with a particle-aggregation structure for efficient adsorption columns
3. 学会等名 Carbon 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩村 振一郎, 秋山 凌介, 向井 紳
2. 発表標題 空隙率制御可能な多孔質炭素モノリスの吸着カラムへの応用
3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大井 陽介, 向井 紳, 岩村 振一郎, 中坂 佑太
2. 発表標題 多孔質炭素の外表面への選択的炭素被覆に 向けたVLP-CVD法の活用
3. 学会等名 第50回炭素材料学会年会
4. 発表年 2023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
---------	---------