

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23685041

研究課題名(和文)超高性能EDLC電極材料「カーボンナノジャングルジム」の創製とデバイス化

研究課題名(英文)Synthesis of carbon nano-junglegym and its use for high-performance electric double-layer capacitors

研究代表者

西原 洋知(Nishihara, Hirotomo)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：80400430

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 22,200,000円、(間接経費) 6,660,000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)の性能向上のため、ゼオライトを鋳型としたアプローチにより高性能な電極材料の合成を行った。ゼオライトへの炭素充填量を飛躍的に増加させることで、フルレニに似たユニークな骨格をもつ新型カーボンの合成に成功した。また、ハインダーレスの多孔性炭素膜を集電フィルム上に直接形成することで、超高速動作するEDLCが可能となることを実証した。さらに、エッジサイトを積極的に修飾し活用することで、従来よりも極めて大きい容量を示し、なおかつ安定性や高速応答に優れたキャパシタの構築に成功した。

研究成果の概要(英文)：Towards the development of high-performance electric double-layer capacitors (EDLCs), new electrode materials were synthesized by using zeolite as a template. By introducing very large amount of carbon into the zeolite nanochannels, very unique nanocarbon having a fullerene-like framework was successfully synthesized. By using zeolite membrane as a template, a continuous film consisting of nanoporous carbon was formed directly on a current collector film. The porous carbon membrane thus prepared is free from polymer binders, and exhibited very fast charge/discharge property. Moreover, the edge site of the nanocarbon was functionalized by quinone-type functional groups. The quinone-doped carbons showed ultra-high capacitance up to 500 F/g, and sufficient rate capability and cyclability.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：Supercapacitors Pseudocapacitors Graphene Activated carbons Quinone

1. 研究開始当初の背景

電気二重層キャパシタ (EDLC) は活性炭を電極とする蓄電デバイスであり、高速充放電が可能、極めて長寿命といった利点をもつが、電力の貯蔵量 (エネルギー密度) が小さいことが最大の難点である。そこで本研究では EDLC の利点を生かしながらエネルギー密度を向上させるため、ゼオライトを鋳型としたアプローチにより高性能な電極材料の合成を目指した。

2. 研究の目的

ゼオライト細孔内部へ炭素を充填した後、ゼオライトを除去すると、ゼオライトの規則構造が転写されたカーボンであるゼオライト鋳型炭素 (zeolite-templated carbon) が得られる。この炭素は 1.2 nm の均一なサイズのナノ細孔をもち、かつ比表面積が 2000 ~ 4000 m²/g と極めて大きいため、EDLC 電極材料として有望である。また、ナノサイズのグラフェンがジャングルジムのような 3 次元構造を形成していることから、我々はこの材料をカーボンナノジャングルジムとも呼んでいる。研究開始当時の本研究の目的は以下の 2 点であった。

- (1) エッジの少ない新規カーボンナノジャングルジムの開発
 - (2) フィルム状カーボンナノジャングルジムの調製と EDLC デバイス化
- しかし、研究を進める中でカーボンナノジャングルジムが特異的な疑似容量を発現することが明らかとなったため、さらに次の目的も追加し検討を行った。
- (3) カーボンナノジャングルジムへの疑似容量導入

3. 研究の方法

- (1) エッジの少ない新規カーボンナノジャングルジムの開発

カーボンナノジャングルジムは高表面積であるが、大量のエッジを有するため電位窓が狭い欠点がある。そこで、鋳型となるゼオライト細孔内部への炭素充填量を大幅に増加させ、エッジが少なく電位窓の広い新規カーボンナノジャングルジムの調製を行った。炭素を従来よりも大量に充填するため、化学蒸気堆積 (Chemical Vapor Deposition; CVD) 法の実験条件の最適化や、減圧-原料ガスの導入を繰り返すパルス式 CVD を検討した。

- (2) フィルム状カーボンナノジャングルジムの調製と EDLC デバイス化

カーボンナノジャングルジムは通常微粒子の形態で合成されるが、これをフィルム状にしてバインダーフリーの一体型電極を作製すれば、粒子間の電気抵抗が低減され、EDLC の高速化が可能となる。そこで、集電体となる黒鉛薄膜上にゼオライトフィルムを合成し、これを鋳型とすることでフィルム状のカーボンナノジャングルジムの調製した。また、この一体型電極を用いて EDLC の評価

セルを作製し、充放電の性能評価を行った。(3) カーボンナノジャングルジムへの疑似容量導入

カーボンナノジャングルジムは活性炭の約 10 倍にも上る大量のエッジサイトをもつ。大量のエッジの存在により、電位窓は狭くなるが、逆にこの活性なエッジを利用して酸化還元反応する官能基を大量にドーブすれば、大きな疑似容量を発現させることができ、結果的にエネルギー密度向上につながる。(1)、(2)の検討を進める中で、電解液中でカーボンナノジャングルジムの分極させる簡便な方法により、エッジサイトの修飾および疑似容量の発現が可能であることを見出した。そこで、分極による含酸素官能基量の変化やカーボンナノジャングルジムの構造変化について検討を行い、さらに含酸素官能基を大量にドーブしたカーボンナノジャングルジムの充放電特性の評価を行った。

4. 研究成果

- (1) エッジの少ない新規カーボンナノジャングルジムの開発

真空パルス式 CVD により、ゼオライト細孔内部へ導入できる炭素の量を、従来より大幅に増加できることを見出した。詳細な元素分析の結果、鋳型である Y 型ゼオライトのスーパーケージと呼ばれる球状細孔 1 個あたりに充填された炭素、水素、酸素の平均組成は、C₆₃H_{4.9}O_{1.2} に達し、フラーレン C₆₀ を上回る量の炭素原子を導入できたことがわかった。X 線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果は、この炭素がゼオライトの細孔配列とおなじ長周期規則構造をもつことを示しており、さらに軟 X 線発光分析から、この炭素の価電子構造は黒鉛とは全く異なっており、フラーレンに似た特徴をもつことが明らかとなった。合成した炭素の構造モデルを図 1 に示す。フラーレン似の構造ユニットがゼオライト細孔の配列構造に沿って 3 次元的に連結した構造である。

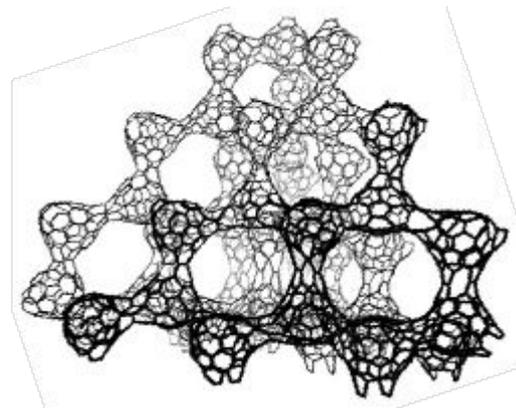


図 1 ゼオライトを鋳型として合成した新規炭素ナノ材料の構造

元素分析の結果は、この炭素のエッジ量が従来よりも大幅に小さいことを示していた。詳細な結果は、Carbon 誌 (2013 年 vol. 6 2,

p. 455-464) に報告した。

従来のカーボンナノジャングルジウムは、 $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ 電解液中での上限電位が 1.0 V (vs. Ag/AgClO_4) であったのに対し、図 1 に示す新規材料はエッジの量が少ないため、上限電位が 1.3 V まで拡大した。しかし、CVD によるゼオライトへの炭素充填の際、ゼオライト外部において大量の (約 50 wt%) アモルファス炭素が生成してしまう問題点が課題として残った。このため、EDLC へ応用しても本来の容量の約半分の容量しか発現することができない。今後、この不純物成分の割合を低減して本来の性能を引き出す検討を行う必要がある。

(2) フィルム状カーボンナノジャングルジウムの調製と EDLC デバイス化

黒鉛薄膜上に形成したフィルム状ゼオライトの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 2 に、これを鋳型として調製したフィルム状カーボンナノジャングルジウムの SEM 写真を図 3 にそれぞれ示す。

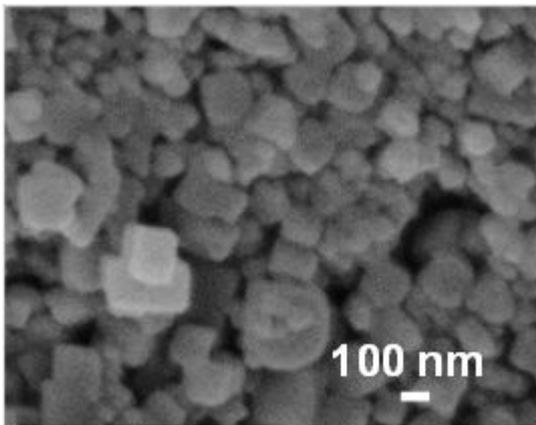


図 2 フィルム状ゼオライトの SEM 写真

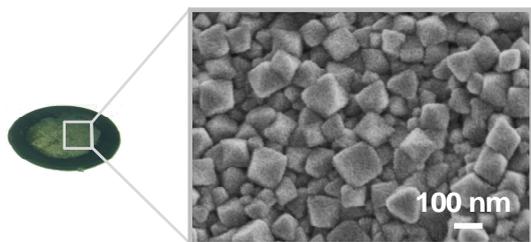


図 3 フィルム状カーボンナノジャングルジウムの SEM 写真

フィルム形状を保ったカーボンナノジャングルジウムが形成できていることがわかる。この試料はバインダー無しでも黒鉛薄膜に強固に保持されており、このまま EDLC の電極として使用することができる。

図 4 にフィルム状カーボンナノジャングルジウムの 1 M H_2SO_4 電解液中でのサイクリックボルタンメトリー (CV) の結果を示す。100

mV/s において、この炭素はエッジに存在するキノンに由来する疑似容量を示している。比較のために、同じ粒径の粉末状ゼオライトを鋳型とし、カーボンナノジャングルジウムを調製し、その電気化学特性の評価も行った。粉末状のカーボンナノジャングルジウムにおいては、100 mV/s の掃引速度でも CV の形が大きく歪み、疑似容量のピーク強度も低い結果となった。これは、粒子間の電気抵抗が高いためである。反対に、フィルム状カーボンナノジャングルジウムは極めて内部抵抗が低く、高速での動作が可能であることを示している。図 4 でさらに注目すべきは 5000 mV/s での結果である。疑似容量は消失しているが、二重層容量は 100 mV/s の結果に比べてあまり減少していないことがわかる。この結果は、一体型電極とすることで粒子間抵抗が大幅に低減し、超高速での充放電が可能となったことを示している。得られた結果の詳細は、Physical Chemistry Chemical Physics 誌 (2013 年 vol. 15, p. 10331-10334) に報告した。

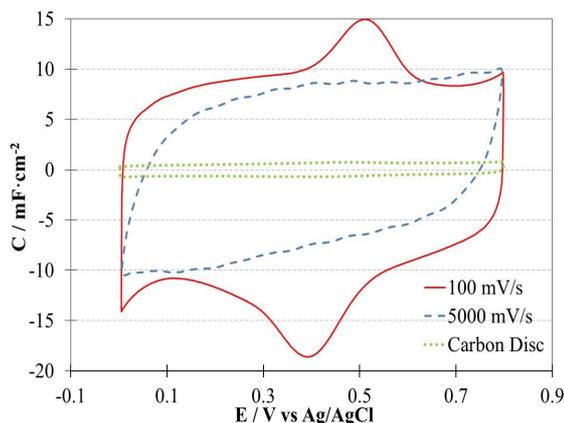


図 4 フィルム状カーボンナノジャングルジウムの 1 M H_2SO_4 電解液中での CV パターン; 実線 (赤) は 100 mV/s, 点線 (青) は 5000 mV/s, 点線 (緑) は黒鉛薄膜の結果

(3) カーボンナノジャングルジウムへの疑似容量導入

カーボンナノジャングルジウムは大量のエッジ面を持つが、このエッジ面には電気化学的に大量の含酸素官能基を導入できることを見出した。図 5 にこの炭素の合成スキームと、電気化学的キノンドープの概略図を示す。エッジに導入されたキノン基は図 5 に示すように、キノン-ヒドロキノンの酸化還元反応により充放電を繰り返すことができる。

カーボンナノジャングルジウムの 1 M H_2SO_4 電解液中での CV 結果を図 6 に示す。1st サイクルの貴な方向への掃引時、0.4 V 以上で激しく酸化され、その後 0.3 V 付近にキノン-ヒドロキノンのレドックス反応による大きな疑似容量を示していることがわかる。比較として高表面積活性炭の CV パターンを図 7

に示すが、カーボンナノジャングルジムに見られたような挙動は全く生じていないことがわかる。他にも黒鉛、カーボンブラック、各種活性炭など様々な炭素材料にて、同様の検討を行ったが、0.8 V 以下で酸化され大きな疑似容量を発現するのはカーボンナノジャングルジムに特有の現象であることを確認した。昇温脱離法による分析の結果、電気化学酸化後のカーボンナノジャングルジムにおいては、CO 放出基（酸無水物、フェノール性水酸基、カルボニル基（キノン含む）、エーテル）が大幅に増加していることがわかった。一方、CO₂ 放出基（酸無水物、カルボキシ基、ラクトン）はあまり増加しなかったことから、電気化学的酸化によりドーブされた含酸素官能基はフェノール性水酸基、カルボニル基（キノン含む）、エーテルのいずれかであることがわかった。さらに、FT-IR による分析結果から、これらの中で電気化学的酸化後に増加しているのはカルボニル基のみであることを確認した。すなわち、電気化学的酸化によりドーブされているのはキノン基であると結論できた。他方で、比較に用いた活性炭においては、同じ条件で掃引した後も CO 放出基や CO₂ 放出基はほとんど増加していなかった。

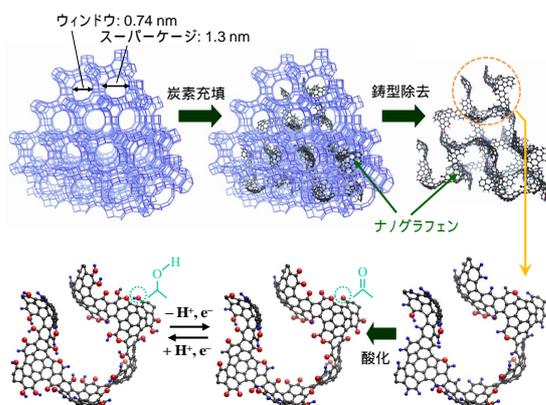


図5 カーボンナノジャングルジムの合成スキームおよび、電気化学的キノン導入のスキーム

電気化学酸化前後の試料のラマン分光、XRD、SEM 観察の結果から、酸化はほぼエッジサイトのみにて生じており、ベーサル面の sp² 性は酸化後も保たれることが示唆された。すなわち、酸化後もカーボンナノジャングルジムの導電性は低下せず、EDLC 電極として利用することができる。酸化によりキノン基をドーブしたカーボンナノジャングルジムは 500 F/g に達する大きな容量を示し、なおかつレート特性とサイクル特性は活性炭に比較して遜色無い結果となった。これらの結果の詳細は、Carbon 誌 (2013 年 vol. 54 94-104) および Bull. Chem. Soc. of Japan 誌 (2014 年 vol. 87, p. 250-257) に報告した。

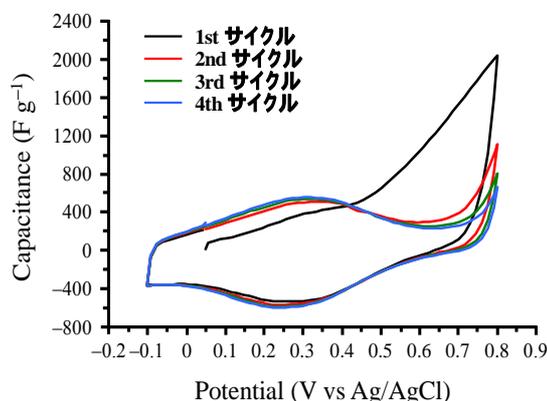


図6 カーボンナノジャングルジムの 1 M H₂SO₄ 電解液中での CV パターン (1mV/s, 4 サイクル分)

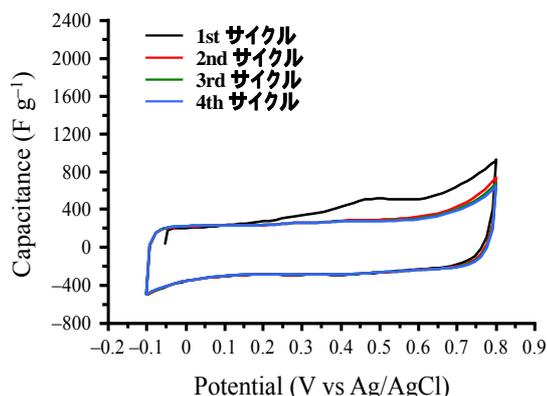


図7 比較試料である高表面積活性炭の 1 M H₂SO₄ 電解液中での CV パターン (1mV/s, 4 サイクル分)

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 9 件)

連絡著者を * 印で示す

1. H. Itoi, H. Nishihara, * T. Ishii, K. Nueangnoraj, R. Berenguer, T. Kyotani, "Large Pseudocapacitance in Quinone-Functionalized Zeolite-Templated Carbon", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 250-257 (2014). 査読有
BCSJ 賞受賞
論文の図が雑誌の表紙に採用される
2. K. Nueangnoraj, R. Ruiz-Rosas, H. Nishihara, * S. Shiraishi, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, T. Kyotani, "Carbon-Carbon Asymmetric Aqueous Capacitor by Pseudocapacitive Positive and Stable Negative Electrodes", *Carbon*, **67**, 792-794 (2014). 査読有
3. K. Nueangnoraj, H. Nishihara, * K. Imai, H. Itoi, T. Ishii, M. Kiguchi, Y. Sato, M. Terauchi, T. Kyotani, "Formation of crosslinked-fullerene-like framework as negative replica of zeolite Y", *Carbon*, **62**, 455-464 (2013). 査読有

4. Á. Berenguer-Murcia, R. Ruiz-Rosas, J. García-Aguilar, K. Nueangnoraj, H. Nishihara, E. Morallón, T. Kyotani, D. Cazorla Amorós*, "Binderless thin films of zeolite-templated carbon electrodes useful for electrochemical microcapacitors with ultrahigh rate performance", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 10331-10334 (2013). 査読有
 5. H. Kyakuno, K. Matsuda, Y. Nakai, T. Fukuoka, Y. Maniwa,* H. Nishihara, T. Kyotani, "Amorphous water in three-dimensional confinement of zeolite-templated carbon", *Chem. Phys. Lett.*, **571**, 54-60 (2013). 査読有
 6. R. Berenguer, H. Nishihara, H. Itoi, T. Ishii, E. Morallón,* D. Cazorla-Amorós, T. Kyotani, "Electrochemical generation of oxygen-containing groups in an ordered microporous zeolite-templated carbon", *Carbon*, **54**, 94-104 (2013). 査読有
論文の図が雑誌の表紙に採用される
 7. R. Berenguer, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros, H. Nishihara, H. Itoi, T. Ishii, T. Kyotani, "Tailoring the Surface Chemistry of Zeolite Templated Carbon by Electrochemical Methods", *Boletin del Grupo Espanol del Carbon*, **28**, 10-14 (2013). 査読有
 8. 京谷隆*, 西原洋知*, "ゼオライト誘導型を利用したユニークな構造の炭素の合成とその特異な性質", *触媒*, **55**, 376-381 (2013). 査読無し
 9. H. Nishihara*, T. Kyotani, "Templated Nanocarbons for Energy Storage", *Adv. Mater.*, **24**, 4473-4498 (2012). 査読有
論文の図が inside cover に採用される
- [学会発表](計 22 件)
1. 西原洋知, "誘導型ナノカーボンの合成とエネルギー貯蔵への応用", 研究会: グラフェンを「作る・測る・使う」技術開発の将来, 岡山, (2014/3/14-15) 発表日 3/14 【招待講演】
 2. ヌーアンノラド カニン、Ruiz-Rosas Ramiro、西原洋知、白石壮志、Morallón Emilia、Cazorla-Amorós Diego、京谷隆, "Carbon-carbon asymmetric capacitor by using pseudocapacitive zeolite-templated carbon as one of the electrodes", 第 40 回炭素材料学会年会, 京都, (2013/12/3-12/5) 発表日 12/5 オーラル
 3. H. Nishihara, T. Kyotani "Pseudocapacitance of zeolite-templated carbon", *The 7th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS 7)*, (Osaka), Japan (2013/11/24-11/27) 発表日 11/25 【招待講演】
 4. H. Nishihara, "Template carbonization for advanced nanomaterials", Invited Lecture, *4th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4)*, (Jeju), Korea (2013/11/4-11/7) 発表日 11/5 【招待講演】
 5. A. Gallardo-Fuentes, R. Ruiz-Rosas, R. Berenguer, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, H. Nishihara, T. Kyotani, Jose Rodríguez-Mirasol, Tomas Cordero, "Electrochemical behavior of activated carbons with phosphorous surface groups", *XII Meeting of the Spanish Carbon Group (GEC13)*, Madrid, Spain (2013/10/20-10/23) 発表日 10/22 【招待講演】
 6. H. Nishihara, "Energy storage in nanocarbons and nanocomposites", Invited Lecture, *International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan*, (Sendai), Japan (2013/9/28-9/30) 発表日 9/28 【招待講演】
 7. Khanin Nueangnoraj, Ramiro Ruiz-Rosas, Hirotomo Nishihara, Emilia Morallón, Takashi Kyotani, Diego Cazorla-Amorós, "High Performance Asymmetric Capacitor Based on Zeolite-Templated Carbon and KOH-Activated Carbon", *Carbon2013*, Windsor Atlântica Hotel, Rio de Janeiro, Brazil, (2013/7/14-7/19) 発表日 7/16 オーラル
 8. H. Nishihara, K. Nueangnoraj, R. Berenguer, H. Itoi, M. Ito, T. Kyotani, "Large Pseudocapacitance Induced by Redox Reactions on Microporous Carbon in Organic Electrolyte", *Carbon2013*, Windsor Atlântica Hotel, Rio de Janeiro, Brazil, (2013/7/14-7/19) 発表日 7/15 オーラル
 9. H. Nishihara, T. Kyotani "Unique Electrochemical Capacitance of Zeolite-Templated Carbons", *2013 International Conference on Advanced Capacitors* (Osaka), Japan (2013/5/27-5/30) 発表日 5/27 【招待講演】
 10. H. Nishihara, T. Kyotani "Synthesis of Ordered Porous Carbon and Its Application to Energy Fields", *8th International Mesosstructured Materials Symposium (IMMS 2013)* (Awajishima), Japan (2013/5/20-5/24) 発表日 5/21 【招待講演】
 11. H. Nishihara, H. Fujimoto, H. Itoi, K. Nueangnoraj, H. Tanaka, A. Maki, M. Miyahara, T. Kyotani, "Insight into the Framework Structure of Zeolite-Templated Carbon: Experimental and Theoretical Study", *17th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC17)*, (Sendai), Japan (2013/5.12-5/16) 発表日 5/14 ポスター
 12. 西原洋知, "配列ナノ空間をもつカーボン系多孔性材料の調製と応用", 2012

- 年度 触媒学会北海道支部 札幌講演会, 札幌, (2012.12.7) 【招待講演】
13. K. Nueangnoraj, H. Nishihara, R. Berenguer, H. Itoi, M. Ito, T. Kyotani, "Enhancement of electrochemical capacitance of zeolite-templated carbon by expanding a potential window", 第 39 回炭素材料学会年会, 長野, (2012.11.28 ~ 11.30) 発表日 11/29 オーラル
 14. H. Nishihara, T. Kyotani "Unique Structure of Zeolite Templated Carbon and Its Performance as an Energy Storage Medium", *The International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials - 2012*, Brisbane, Australia (2012. 10.25). 【招待講演】
 15. R. Berenguer, H. Nishihara, H. Itoi, I. Takafumi, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón and T. Kyotani, "Carbon Electrochemical Capacitors based on Pseudocapacitance - from Supercapacitor to Battery Behaviour -", *Carbon2012*, AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland, (2012. 6.17-6.22) 発表日 6/19(ポスター)
 16. H. Nishihara, H. Itoi, S. Iwamura, T. Kyotani, "Nanocarbons for energy storage applications", *ISPlasma 2012* (Nagoya), Japan (2012.3.4-3.8) 発表日 3/6 【招待講演】
 17. 西原洋知, "高表面積ナノグラフェン構造体「ゼオライト鑄型炭素」のキャパシタ特性", キャパシタ技術委員会 平成 24 年度第 1 回研究会, 大阪, (2012.1.27) 【招待講演】
 18. 西原洋知, "超多孔性炭素の製造、構造、応用", 活性炭技術委員会 第 145 回講演会, 大阪, (2012.1.25) 【招待講演】
 19. Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, "Energy Storage in Nano-Structured Carbons", *The 6th ICF and 2011 Fall Meeting of the Korean Carbon Society*, Jeonju, Korea, (2011. 11.2) 発表日 11/2 【招待講演】
 20. 糸井弘行, 西原洋知, 石井孝文, Raúl Berenguer-Betrian, 京谷隆, "規則性ナノグラフェン構造体による超高容量電気化学キャパシタ", 日本化学会東北支部 平成 23 年度化学系学協会東北大会, 仙台, 東北大学, 2011 年 9 月 17-18 日, 発表日 9/17 ポスター
ポスター賞受賞
 21. K. Nueangnoraj, H. Nishihara, Y. Sato, M. Terauchi, T. Kyotani, "A Possible Structure of a Negatively Curved Graphene Network Formed Inside the Zeolite Nanochannels", *Carbon2011*, East China University of Science and Technology, Shanghai, China, (2011. 7.24-7.29) 発表日 7/25 (ポスター)
ポスター賞受賞
 22. H. Nishihara, H. Itoi, R. Berenguer, T. Ishii, and T. Kyotani, "Electrochemical capacitor

performances of zeolite-templated carbons containing heteroatoms", *2nd International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors (ISEE' Cap 2011)*, Poznan University of Technology, Poznan, Poland, (2011. 6.12-16) 発表日 6/13 (オーラル)

〔図書〕(計 2 件)

1. 京谷隆*, 折笠広典, 西原洋知, 干川康人, "鑄型法によるナノカーボンの合成法", カーボン材料実験技術, 炭素材料学会, pp126-134, (2013). 査読無し
著書の図が、書籍(ソフトカバー)の表紙絵に採用される
2. Hiroto Nishihara*, Takashi Kyotani, "Zeolite-Templated Carbon - Its Unique Characteristics and Applications", *Novel Carbon Adsorbents*, in Chapter 10, pp. 295-322, Elsevier. (2012). 査読無し
著書の図が、書籍(ハードカバー)の表紙絵に採用される

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)
名称: 電気化学キャパシタ用電極およびその製造方法
発明者: 伊藤仁、京谷隆、西原洋知、ヌーアンノラド カニン、糸井弘行、ベレンガー - ベトリアン ラウル
権利者: 日産自動車株式会社、東北大学
種類: 特許
番号: 特許出願 2012-258055
出願年月日: 2012 年 11 月 26 日
国内外の別: 国内

名称: ミクロポーラス炭素系材料の製造方法
発明者: 西原洋知、京谷隆、伊藤仁
権利者: 日産自動車株式会社、東北大学
種類: 特許
番号: 特許出願 2012-23203、特許公開 2013-159526
出願年月日: 2012 年 2 月 6 日
国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西原 洋知 (NISHIHARA, Hiroto)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号: 80400430

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

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