

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630407

研究課題名(和文) 触媒化学を駆使した機能性多孔質炭素材料エネルギーストレージ・カーボンの創製

研究課題名(英文) Creation of Energy-Storage Carbon with ordered porous structure via catalytic graphitization

研究代表者

稲垣 怜史 (Inagaki, Satoshi)

横浜国立大学・工学(系)研究科(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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属触媒作用によって規則性メソポラスカーボンのpartial graphitizationを実現するための最適な調製条件を探索し、グラフェンドメインと規則性メソ孔の階層構造を制御した多孔質炭素材料「エネルギーストレージ・カーボン」の調製法を開発した。Co触媒を用いた場合には、800 から700 に炭化温度を下げることで見出した。またCo触媒系で1000 で炭化したメソポラスカーボンではEDLC電極に適用した際に7マイクロF/cm²に達する充放電容量を得ることができた。さらに炭素源をアセナフテンとした場合には10マイクロF/cm²の充放電容量を達成することができた。

研究成果の概要(英文)：It has been developed that "energy-storage carbon materials" can be synthesized via partial graphitization by using ordered mesoporous silica templates with the aid of metal catalyst. Using Co catalyst, the carbonization temperature can be decreased from 800 to 700 degree-C, and the carbonized porous materials catalyzed by Co at 1000 degree-C showed greater electric double-layer capacitance as high as 7 microF/cm². Moreover, using acenaphthene as a carbon source, the obtained porous carbon electrode exhibited excellent capacitance of 10 microF/cm².

研究分野：触媒化学

キーワード：規則性メソポラスカーボン 金属触媒作用

1. 研究開始当初の背景

近年、低炭素社会を目指したエネルギー革新が求められており、例えば、太陽光発電・風力発電など再生可能エネルギーによる電力供給の社会的要請がある。自然エネルギーを利用する発電は電力供給が不安定であるため、いったん蓄電することで電力を平準化して安定供給する必要がある。そのため大規模かつ高容量な蓄電デバイスの開発が求められている。その中で多孔質炭素材料は(1)比表面積が高い、(2)電気伝導性に優れる、(3)安価である、といった特長から、電気二重層キャパシタ(EDLC)・リチウムイオン二次電池などの蓄電デバイスの電極材料として適用されている。

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。しかし比表面積を $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上に高めると、EDLC電極に適用した場合に単位表面積あたりの電解質イオンの吸着量の増加は起こりにくくなる。また活性炭の細孔は細孔径 1 nm 以下のマイクロ孔から構成されているため、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。従って EDLC の高容量化には、(1)多孔質炭素材料の細孔内での電解質イオンの移動速度を高めること、(2)電解質イオンの吸着サイトを増やすこと、を達成する必要がある。本研究で注目している「規則性メソポラスカーボン」には、大きさのそろったメソ孔 ($2 \sim 10 \text{ nm}$) が貫通孔として存在しており、イオン・分子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放電が行われる。これを踏まえて、規則性メソポラスシリカやゼオライトを鋳型として様々な規則性ポラスカーボンが新たに開発され、EDLC電極として高い充放電容量を示すことが報告されてきた[3-5]。(国内・国外の研究動向) ただし、炭素材料の細孔径をさらに大きくしてしまうと、炭素材料そのものの密度が低くなり、電極としてかさ高くなってしまう。つまり多孔質炭素材料の「かさ密度」「細孔径」を変えずに電解質イオンの吸着サイトを増やすことができれば、理想的な EDLC 電極材料となりうると考え、本研究に取り組んだ。

2. 研究の目的

本研究では、「グラフェンドメイン」と「規則性メソ孔」を併せもつ多孔質炭素材料「エネルギーストレージ・カーボン」を創製する。具体的には、金属・金属酸化物の炭素化の触媒作用を駆使して、規則性メソポラスカーボンを構成する炭素の質をアモルファスから結晶(グラファイト)へ変換することで、グラフェンドメインの層間と規則性メソ孔を併せもつ新奇な多孔質炭素材料の調製法を開発する。また本法で階層構造を制御した多孔質炭素材料を「蓄電デバイスの電極材料」へ応用展開し、「高密度に電荷を蓄えられる電極材料の開発」を進める。

3. 研究の方法

本研究では、規則性メソ孔を保持したまま、金属触媒作用によって規則性メソポラスカーボンの **partial graphitization** を実現するための最適な調製条件を探索し、グラフェンドメインと規則性メソ孔の階層構造を制御した多孔質炭素材料「エネルギーストレージ・カーボン」の調製法を開発する。

予備的な知見として、触媒成分として 10 種類以上の金属元素を試験したところ、Fe 触媒が周期的なメソ孔構造を壊すことなく、規則性メソポラスカーボンの **partial graphitization** を効果的に進めることを見出している。ただし、Co, Ni などの金属でも **partial graphitization** を効果的に進める知見を得ているので、本研究では、Fe だけではなく Co, Ni などの金属も検討の対象とする。

4. 研究成果

(平成 26 年度)

既知の手法で *1a-3d* 構造をもつ規則性メソポラスシリカ Si-MCM-48 を得た。次いで $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ を担持し 550 で焼成して Co/MCM-48 ($0.37 \text{ mmol-Co/g-SiO}_2$) を得た。また MCM-48 を得るための原料混合物に $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ を添加して合成を実施し、[Co]-MCM-48 ($0.48 \text{ mmol-Co/g-SiO}_2$) を得た。メソポラスシリカにシュウ酸を含んだフルフリルアルコール(FA)を浸み込ませ、 90°C で 3 日間重合させた後、電気炉を用いて減圧下 1000°C (または所定温度) で炭化した。次にメソポラスシリカをフッ酸でエッチングすることで規則性メソポラスカーボン CMK-1 を得た。試料の構造評価として XRD 測定、窒素吸脱着測定、ラマン分光測定などを行った。調製したメソポラスカーボンにアセチレンブラック、polyvinylidene difluoride (PVDF) を加えて混練し、アルミ箔上に塗布した後、円形に成型した。対極に活性炭電極、参照極に Ag 金属を用い、 $1 \text{ mol/kg Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ の propylene carbonate (PC) 溶液を電解液として三極式セルを構成し、電位範囲 $-1.0 \sim +1.0 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ にて電流密度 $2 \sim 10 \text{ A/g}$ の範囲で定電流充放電試験を行い、負極放電時の EDLC 容量を算出した。

シリカ骨格内包金属触媒と担持金属触媒の比較を行った。この検討では Co/MCM-48, [Co]-MCM-48, Si-MCM-48 のそれぞれを鋳型として得られる炭素レプリカを EDLC 電極として充放電容量を比較した。FA を炭素源として 600 で炭化した場合にはどの MCM-48 からレプリカの CMK-1 を得ることができなかったが、700 以上で炭化して得た炭素体はいずれも、*I*₄₁₃₂ 構造をもつ CMK-1 であった。調製した CMK-1 を電極とした充放電容量(電流密度 2 A/g) を表 1 に示す。ここで重量あたりの充放電容量を C_g (F/g)、表面積あたりの充放電容量を C_s ($\mu\text{F/cm}^2$) と表す。

Si-MCM-48 を鋳型にした CMK-1 では、800 以上で炭化により 700 で炭化が進行したためと考えられる。また [Co]-MCM-48 よりも

Co/MCM-48 から得た CMK-1 が高い比表面積あたりの充放電容量 C_s が得られた。これは触媒成分を担持することで FA の炭化に関与できる Co が多くなるためと推測した。

表 1 各種 CMK-1 電極の充放電容量

MCM-48	炭化温度 (°C)	S_{BET} (m^2/g)	C_s (F/g)	C_s ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
Co なし (0)	700	2400	0.4	<0.02
	800	2060	73.4	3.55
	1000	2170	96.4	4.44
Co 担持 (0.37)	700	2290	96.0	4.19
	800	2600	120.1	4.62
	1000	2160	153.9	7.12
Co 含有 (0.48)	700	2010	25.3	1.26
	800	1720	90.2	5.25
	1000	1270	83.6	6.58

(平成 27 年度)

既知の方法で調製したメソポーラスシリカ MCM-48 または Al を含浸担持した Al/MCM-48 の細孔内にアセナフテン (AN), FA, またはスクロース (SU) を導入した後, 電気炉を用いて減圧下 900°C で炭化した。次に, 鋳型である MCM-48 をフッ酸によるエッチングで除去することによりメソポーラスカーボン CMK-1 をそれぞれ得た。各試料の構造評価のために粉末 XRD 測定, 窒素吸脱着測定を行った。

次に, 調製した各 CMK-1 に導電助剤としてアセチレンブラック, 粘結剤として polyvinylidene difluoride (PVDF) を加えて混練し, アルミ箔上に塗布した後, 円形に成型した。対極に活性炭電極, 参照電極に Ag 金属を用い, $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ の propylene carbonate (PC) 溶液 (1 mol kg^{-1}) またはイオン液体 [EMI]⁺[TFSI]⁻ を電解液として三極式セルを構成した。電位 $-1.0 \sim +1.0 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$, 電流密度 $1 \sim 10 \text{ A g}^{-1}$ の範囲で定電流充放電試験を行い, EDLC 容量を算出した。

シリカ鋳型である MCM-48 または Al/MCM-48 に導入する炭素源を変えることで, 炭素質の異なるカーボンレプリカ CMK-1 を得ることができた。炭素源に AN を用いた場合, FA または SU に比べてグラファイト構造の 002 面に由来する XRD ピーク (G002) が $2\theta = 25 \sim 28^\circ$ 付近に顕著に現れた。また, CMK-1_AN および CMK-1Al_AN の c 軸方向の結晶子径 L_c を見積ると 1.4 nm であった。これはグラフェンシートの積み重ね方向 (c 軸方向) にグラファイト構造が発達したことを示している。さらに TEM 観察より, CMK-1Al_AN ではメソ孔壁にグラファイトドメインの edge plane が露出している様子が確認された。グラファイトの edge plane は高い EDLC 容量の発現に大きく寄与することが知られているため, CMK-1Al_AN についても edge plane の露出による電解質イオンの吸着量増加に伴う高容量化を期待した。そこで $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-/\text{PC}$ を電解液に用いたところ, 期待通り, 単位面積あたりの EDLC 容量が $9.6 \mu\text{F cm}^{-2}$ と, 他の炭素源と比較して高い値が得られた。また, イオン液体 [EMI]⁺[TFSI]⁻ を用いた場合も同様に, CMK-1Al_AN は面積比容量 $10.6 \mu\text{F cm}^{-2}$ と非常に高い値を示した。

また発展してメソポーラスシリカの細孔内での FA polymer の炭素化過程を検討するために, TG-MS および ^{13}C MAS NMR 測定を実施した。

調製した FA/MCM-48_T をそれぞれ, HF 水溶液でシリカのエッチング処理をしたところ, 600°C 以上で炭化した試料ではポーラスシリカのレプリカとなる炭素体を得ることができたが, 500°C 以下での加熱処理ではレプリカを得ることはできなかった。すなわち, 600°C 以上の加熱を経てはじめて十分な炭化が起こりうると推測できる。また FA/MCM-48_90 を He 流通下で TG-MS 測定を行った結果, 1100°C までの加熱で約 36% の重量減少が見られた。また MS ピークの観察では, H_2 , CH_x , H_2O , CO , CO_2 , FA などのフラグメントの脱離が確認できた。

^{13}C CP MAS NMR スペクトルを示す。重合させる前の FA (モノマー) は, 142, 110, 55 ppm 付近に鋭いピークが現れることを確認した。FA/MCM-48_90 では 142, 110 ppm のピークがブロードになり, 55 ppm のピークはほぼ消失した。また 152, 62, 40, 25 ppm 付近に新たなブロードなピークが現れた。末端メチレンのピーク (55 ppm)⁴⁻⁶ が消失し, FA 重合体のメチレン由来のピーク (25 ppm) が現れたことから 90°C の加熱処理で FA のオリゴマー化が進行したと言える。フラン環 5 位の C 由来のピーク (142 ppm)⁴⁻⁶ が相対的に減少し, フラン環 2 位の C のピーク (152 ppm)⁴⁻⁶ が顕著に増加したことから FA のオリゴマー化が支持される。一方, 40 ppm 付近の非常にブロードなピークの出現は, フラン環どうしの Diels-Alder 反応により生じた生成物の C に由来すると推測できる。200 ないし 300°C に加熱温度を上げていくと, 142 ppm のピークが徐々に減少して消失したことから, FA のオリゴマー化がさらに進んだものと考えられる。400°C 以上に加熱すると新たに 130 ppm 付近に芳香族六員環由来のピークが出現した。500°C に加熱すると 130 ppm 以外のピークが減少し, FA/MCM-48_700 では 130 ppm 付近のピークのみが観察されるようになった。従って 500 ~ 700°C では CO , H_2 などの脱離を経て六角網面の形成が進行するものと考えられる。

今後はこれらの研究を深め, 触媒成分の存在下での炭素化過程について詳細に調べていく予定である。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 14 件)

1. イオン液体キャパシタの規則性多孔質カーボン電極の高容量化, 稲垣怜史, 黒田直

- 人, 中尾太一, 近藤裕毅, 山口哲平, 窪田好浩, 電気化学会第 83 回大会要旨集, web にて PDF 公開. (1127; March 29-31, 2016, Osaka) (March 29)
2. アクリロニトリルを炭素源とした規則性メソポーラスカーボン電極の炭化過程の検討, 山口哲平, 中尾太一, 黒田直人, 窪田好浩, 稲垣怜史, 電気化学会第 83 回大会要旨集, web にて PDF 公開. (PS26; March 29-31, 2016, Osaka) (March 29)
 3. リチウム硫黄二次電池において規則性メソポーラスカーボンの細孔構造が硫黄担持状態に与える影響, 近藤裕毅, 黒田直人, 窪田好浩, 稲垣怜史, 電気化学会第 83 回大会要旨集, web にて PDF 公開. (PS34; March 29-31, 2016, Osaka) (March 29)
 4. 規則性メソポーラスカーボンの調製とイオン液体キャパシタへの適用, 黒田直人, 中尾太一, 近藤裕毅, 窪田好浩, 稲垣怜史, 第 42 回炭素材料学会年会講演予稿集, p.171. (3A09; December 2-4, 2015, Osaka) (December 4)
 5. 規則性メソポーラスカーボン電極の炭化過程への金属触媒の効果, 中尾太一, 三木俊宏, 黒田直人, 山口哲平, 窪田好浩, 稲垣怜史, 第 42 回炭素材料学会年会講演予稿集, p.172. (3A10; December 2-4, 2015, Osaka) (December 4)
 6. 高い充放電容量を発現する規則性メソポーラスカーボン電極の調製法の開発, 稲垣怜史, 中尾太一, 三木俊宏, 黒田直人, 山口哲平, 近藤裕毅, 窪田好浩, 第 31 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, p.98. (C21; November 26-27, 2015, Tottori) (November 27)
 7. メソポーラスカーボン電極材料の炭化過程における金属触媒の影響, 中尾太一, 三木俊宏, 黒田直人, 窪田好浩, 稲垣怜史, 2015 年電気化学秋季大会要旨集, web にて PDF 公開. (1103; September 11-12, 2015, Fukaya) (September 11)
 8. イオン液体キャパシタのための規則性多孔質カーボン電極の開発, 稲垣怜史, 黒田直人, 窪田好浩, 2015 年電気化学秋季大会要旨集, web にて PDF 公開. (2I05; September 11-12, 2015, Fukaya) (September 12)
 9. Partial graphitization of ordered mesoporous carbon electrode with the aid of metal oxide catalyst, S. Inagaki, Y. Yokoo, T. Miki, N. Kuroda, T. Nakao, Y. Kubota, 7th International Workshop: Characterization of Porous Materials (CPM-7), Book of Abstracts, no page number. (P19; May 3-6, 2015, Delray Beach, FL) (May 4)
 10. 規則性メソポーラスカーボンの EDLC 特性に対する炭素源の影響, 黒田直人, 三木俊宏, 中尾太一, 稲垣怜史, 窪田好浩, 第 41 回炭素材料学会年会講演予稿集, p133.

- (2A07; December 8-10, 2014, Fukuoka) (December 9)
11. 金属触媒作用により改質した規則性メソポーラスカーボン電極の電気二重層キャパシタ特性, 三木俊宏, 横尾勇樹, 黒田直人, 中尾太一, 稲垣怜史, 窪田好浩, 第 41 回炭素材料学会年会講演予稿集, p.134. (2A08; December 8-10, 2014, Fukuoka) (December 9)
 12. 規則性メソポーラスカーボン電極の EDLC 特性に対するイオン液体の粘度の影響, 黒田直人, 三木俊宏, 中尾太一, 稲垣怜史, 窪田好浩, 第 5 回イオン液体討論会要旨集, pp.146-147. (1P43; October 28-29, 2014, Yokohama) (October 28)
 13. 金属触媒による規則性メソポーラスカーボン電極材の炭素質の改質, 三木俊宏, 横尾勇樹, 黒田直人, 稲垣怜史, 窪田好浩, 第 114 回触媒討論会, 討論会 A 予稿集 (USB memory) (3D13; September 25-27, 2014, Higashi-hiroshima) (September 27)
 14. Ia-3d 構造をもつメソポーラスカーボンのメソ孔径と EDLC 容量の関係, 黒田直人, 三木俊宏, 稲垣怜史, 窪田好浩, 第 3 回 JACI/GSC シンポジウム (要旨集), p.195. (B-53; May 22-23, 2014, Tokyo) (May 23)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: メソポーラスカーボンの製造方法、及び、それを用いた電気二重層キャパシタ用炭素系電極の製造方法

発明者: 稲垣怜史・窪田好浩・黒田直人

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-22180

出願年月日: 2016 年 2 月 8 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

稲垣 怜史 (Inagaki Satoshi)

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号: 90367037