HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	鋳型で作るカーボン系均一ナノ多孔性材料のエネルギー貯蔵研究への応用
Author(s)	西原, 洋知; 糸井, 弘行; 伊藤, 仁 他
Citation	炭素, 2011(248), 89-95 https://doi.org/10.7209/tanso.2011.89
Issue Date	2011-06-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71305
Rights	著作権は炭素材料学会にある。利用は著作権の範囲内に限られる。
Type	journal article
File Information	Tanso2011.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

鋳型で作るカーボン系均一ナノ多孔性材料のエネルギー貯蔵研究への応用

Template synthesis of carbon-based uniform nanoporous materials and their applications for energy storage

西原洋知[a),*], 糸井弘行[a)], 伊藤　仁[a)], Somlak Ittisanronnachai[a)], Kwon Taeri[b)], Khanin Nueangnoraj[a)], 岩村振一郎[a)], 京谷　隆[a)]

Hirotomo Nishihara[a),*], Hiroyuki Itoi[a)], Masashi Ito[a)], Somlak Ittisanronnachai[a)], Kwon Taeri[b)], Khanin Nueangnoraj[a)], Shinichiroh Iwamura[a)] and Takashi Kyotani[a)]

Our recent work on the template synthesis of carbon-based uniform nanoporous materials and their applications for energy storage is summarized. It is demonstrated that the unique nanostructure prepared by the template technique has many benefits. The materials the authors deal with in this work are zeolite-templated carbon and carbon-coated anodic aluminum oxide. These materials are not only promising candidates for energy storage applications, but also very useful model materials for understanding fundamental phenomena.

KEYWORDS：Template synthesis, Zeolite-templated carbons, Mesoporous carbons, Electrochemical capacitors, Hydrogen storage

1. 緒　言

近年, 鋳型を利用したナノカーボン材料の合成および応用に関する研究が活発である。この「鋳型炭素化法」の原点に位置づけられる研究の1つは, 1988年にわれわれのグループが発表した, 層状粘土化合物（モンモリナイト）がもつ二次元ナノ空間でのカーボン合成である[1)]。その後もわれわれのグループは, アルミニウム陽極酸化皮膜（anodic aluminum oxide film：AAO膜）がもつ一次元ナノ空間を利用した, 直径と長さが揃った多層カーボンナノチューブの鋳型合成（1995年）[2)], ゼオライトがもつ三次元ナノ空間を利用したミクロポーラスカーボンの鋳型合成（1997年）[3)]など, 従来の常識では考えられなかったきわめてユニークな構造をもつナノカーボンの合成法を次々と発表し, 現在の鋳型炭素化法の隆盛に繋がる潮流を作った。続いて1999年にRyooら[4)], Hyeonら[5)]のグループが相次いで発表した, メソポーラスシリカを鋳型として合成した規則性メソポーラスカーボンは, ユニークな細孔構造と合成法の容易さから瞬く間に世界中に広まった。さらに現在に至るまで, 金属塩[6),7)], 金属酸化物[8)-10)], ブロック共重合体[11)], 界面活性剤ミセル[12),13)], 有機金属錯体[14)]などさまざまな鋳型を利用したナノカーボンの合成が報告されている。またわれわれのグループでは, メソポーラスシリカやAAOなどの無機多孔性物質を炭素ナノ薄膜で被覆すれば, 鋳型を除去せずとも疎水性, 耐薬品性, 導電性をもつ均一ナノ多孔性材料として利用できることを見出している[15)-17)]。この種の方法は, 鋳型炭素化法の“拡張版”とも言える。

このように, 1980年代から始まった鋳型炭素化法の研究は現在に至るまで大きく発展しており, さまざまな鋳型によって多種多様なナノカーボンが合成されてきた。そして今後も多くの画期的な合成法が開発されることだろう。一方で, 鋳型炭素化法により合成されたナノカーボンの応用研究も活発である。例えば, 鋳型を用いて合成したメソポーラスカーボンは, 燃料電池[18),19)], リチウムイオン電池[20),21)], 電気化学キャパシタ[22),23)], 水素吸蔵[24),25)], バイオセンサー[26),27)], 触媒[28)-30)]など多くの分野において高い性能を示すことが報告されている。しかしこれらの応用研究において, 鋳型炭素の最大の特徴である「ユニークなナノ構造」の恩恵が必ずしも明瞭ではなく, むしろ単に比表面積が大きいことやメソ孔の存在が性能向上の主な要因であることも多い。そうなると, もっと安価な別の材料, 例えばメソ孔の発達したアルカリ賦活活性炭（細孔径1～3 nm, 表面積～2800 m^2/g, メソ孔容積～0.8 cm^3/g）[31)], 賦活カーボンエアロゲル（メソ孔径＞2 nm, 表面積～2600 m^2/g, メソ孔容積～2 cm^3/g）[32)]などを用いても同じことになってしまう。

われわれのグループでは, 鋳型炭素化法により「ユニークなナノ構造」をもつカーボン系材料を合成するとともに, その構造に特異的な物性, 現象, 性能に着目した研究を行ってきた。本論文では, 均一なミクロ孔のみをもつ多孔性材料であるゼオライト鋳型

* Corresponding Author, E-mail: nisihara@tagen.tohoku.ac.jp
（平成23年4月26日受理, 平成23年5月10日採択）
a）東北大学多元物質科学研究所：〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University: 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan
b）現在住所：物質・材料研究機構：〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

炭素（zeolite-templated carbon；ZTC）[33]，均一なメソ孔のみをもつ多孔性材料である炭素被覆AAO[16]をエネルギー貯蔵研究に応用した結果を示し，鋳型炭素化法が作る「ユニークなナノ構造」の効果について報告する。さらに，鋳型炭素化法により合成した材料が高い性能を発揮するだけではなく，さまざまな現象の解明に役立つモデル物質としてもきわめて有用であることを示す。

2. 実　験

2.1　ZTCの合成法

ZTCの合成スキームを**Fig.1**に示す。鋳型であるY型ゼオライト（**Fig.1**a）は，スーパーケージと呼ばれる球状細孔が規則的に連結した構造をもつ。細孔に炭素を充填した図が**Fig.1**bである。ここから鋳型を除去すると，**Fig.1**cのようなナノグラフェンネットワーク構造体が得られる[34]。今回の実験に用いたのは，以下に示す2種類のZTCである。

(1) Y型ゼオライトを鋳型とし，アセチレンCVD（5 vol％ in N_2, 600℃ for 4 h）により調製したAc-ZTC[35]。

(2) Y型ゼオライトを鋳型とし，フルフリルアルコールを含浸後，これを重合，700℃まで昇温して炭素化し，続けてプロピレンCVD（7 vol％ in N_2, 700℃ for 2 h）を行うことで合成したPr-ZTC[36]。

(1)，(2) いずれの場合も，CVD後の試料はN_2雰囲気中900℃で3 hの熱処理後，フッ酸によりゼオライトを除去してZTCを取り出した。いずれのZTCも粒径は約200 nmで，**Fig.1**cに示すような規則構造をもち，細孔径は1.2 nmで均一であるが，炭素骨格を構成する炭素原子の数が異なる。炭素をゼオライトに充填した状態（**Fig.1**b）においてスーパーケージ1個に含まれる炭素原子の個数を見積もると，Ac-ZTCの場合が46.2個，Pr-ZTCは38.9個である。Ac-ZTCのほうが炭素骨格を構成する炭素原子数が多いため，導電率が高い[37]。

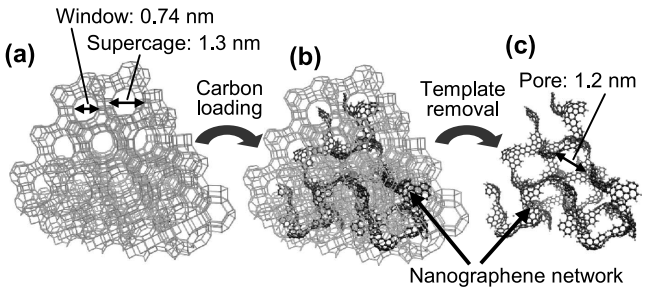

Fig.1　Synthesis scheme of the zeolite-templated carbon (ZTC). (a) zeolite Y template. A Si-O-Si bond is expressed by a line. (b) carbon/zeolite complex. (c) ZTC liberated from the zeolite template.

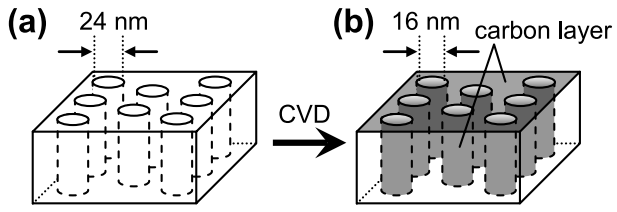

Fig.2　Schematic for the synthesis process of the carbon-coated AAO：(a) AAO template and (b) carbon-coated AAO. Reprinted with permission from Ref.16). Copyright 2009 American Chemical Society.

なお，比較のために2種類の活性炭（アドール製活性炭繊維A20，関西熱化学製アルカリ賦活活性炭MSC30）を用いた。

2.2　炭素被覆AAOの合成法

炭素被覆AAOの合成スキームを**Fig.2**に示す。鋳型に用いたAAO膜は，20 wt％の硫酸中10℃において，Al板を20 Vで2 h陽極酸化し，電解セルの極性を反転させAl板から剥離することで調製した。細孔径は24 nm（**Fig.2**a），膜厚（≒細孔長）は90 μmである。AAO膜を粉砕し，篩により粒径を25～50 μmに揃えたものにCVDを行った。今回の実験に用いたのは，以下に示す3種類の炭素被覆AAOである。

(1) プロピレンCVD（1.2 vol％ in N_2, 800℃ for 2 h）後にN_2雰囲気中900℃，1 hの熱処理をすることで調製した炭素被覆AAO（C/AAO）。炭素層の厚さは4 nmである。

(2) アセトニトリルCVD（4.2 vol％ in N_2, 800℃ for 5 h）後にN_2雰囲気中900℃，1 hの熱処理をすることで調製した窒素ドープ炭素被覆AAO（N/AAO）[38), 39)]。炭素層の厚さは4 nmである。

(3) プロピレンCVD（1.2 vol％ in N_2, 800℃ for 1.5 h）後にN_2雰囲気中900℃，1 hの熱処理をすることでAAO表面を厚さ2.8 nmの炭素層で被覆し，続いて窒素で希釈したベンゼン（3.2 vol％）と三塩化ホウ素（3.2 vol％）の混合ガスによるCVD（725℃ for 20 min）を行い，さらにN_2雰囲気中900℃，1 hの熱処理をすることで調製したBドープAAO（B/AAO）[40), 41)]。ホウ素ドープした炭素層の厚さは1.2 nmである。

いずれの試料においても炭素層の厚さは4 nmであるため，被覆後の細孔径は16 nmとなる（**Fig.2**b）[16]。

2.3　水素吸蔵特性評価

高圧における水素吸着等温線測定は，JIS規格（JIS H 7201）に従い実施した。試料室の温度は30℃（±0.2℃）である。測定には0.4 g以上の試料を用いた。なお，装置の健全性は標準物質である$LaNi_5$の吸着量により確認した。

2.4　電気化学特性評価

ZTCと活性炭については，アセチレンブラック，PTFEと重量比90：5：5の割合で混合してシート状電極とした[37]。炭素被覆AAOについてはPTFEと重量比95：5の割合で混合してシート状電極とした[16]。電解液として1 M Et_4NBF_4/propylene carbonate（PC）または1 M H_2SO_4水溶液を用い，3極式セルにより25℃で定電流充放電を行い，活物質重量当たりの容量（C_g [F/g]）を求めた。C_gに活物質の密度（ρ [g/cm^3]）を掛けることで活物質体積当たりの容量（C_v [F/cm^3]）を，C_gを活物質のBET比表面積（S_{BET} [m^2/g]）で割ることにより活物質表面積当たりの容量（C_s [F/m^2]）をそれぞれ求めた。

3. 結果と考察

3.1 均一なミクロ孔のみをもつZTCの構造

Fig.1c に示すように, ZTC には通常の炭素材料に見られるグラフェンシートの積層構造は存在せず, グラフェンシート1層で炭素骨格が構成されている。このため, グラフェンシートの両面が表面として機能する。さらに, 炭素骨格は大量のエッジ面をもつため, ZTC は無限に広い（すなわちエッジがない）グラフェンシート両面の理論比表面積である2630 m^2/g を大幅に上回る約4000 m^2/g もの大きなBET表面積を示す[31]。ZTCの細孔はゼオライト骨格であった部分が空間となって形成されるため, 約1.2 nmで均一である。すなわち, ZTCはメソ孔をもたない完璧なミクロポーラスカーボンである。もちろん, ウルトラミクロ孔もない。ZTCの1.2 nmで均一なミクロ孔の容積は約1.8 cm^3/g に達する。ZTCは炭素材料としては間違いなく世界最大の比表面積とミクロ孔容積を有する多孔質炭素である[31]。以降, 3.2節で水素吸蔵への応用, 3.3節でZTCの電気化学キャパシタへの応用について述べ, 鋳型の作る特異な細孔構造の効果について論じる。

3.2 ZTCの水素吸蔵への応用

2011年1月13日, 大手自動車会社およびエネルギー関連会社の計13社は「燃料電池車（FCV）の国内導入と水素供給インフラ整備に関する共同声明」を発表し, 2015年までの国内都市圏におけるFCVの販売開始と, 約100カ所の水素ステーション整備, という2つの大きな方針を打ち出した。いよいよFCVの実用化が現実味を帯びてきたが, まだ解決すべき課題は多い。その1つが, 大容量の水素貯蔵容器の開発である。現状では, FCVは高圧ガス貯蔵容器に70 MPaの圧縮水素ガスを蓄えている。しかし, 十分な耐圧性を確保するため容器は円柱形になってしまい, しかもきわめて重く, 高価である。また, 水素ステーションでは水素ガスを70 MPa以上に昇圧する必要がありコストがかさむ。これらの問題を解決する1つの方法は, 高圧ガス貯蔵容器の中に水素吸蔵材料を充填し, より低圧でも大量の水素を貯蔵できるようにすることである。新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の“水素貯蔵技術ロードマップ”[42]においては, 2015年までに3～6 wt％以上の水素貯蔵材料を開発し, 2020年までに貯蔵量をさらに6～9 wt％以上に引き上げることを目標に掲げている。

水素吸蔵材料は, 水素吸蔵合金, 化学水素化物, 吸着系材料の3種類に大きく分類できる。これらの中で, 吸着系材料は化学反応をいっさい伴わず, 物理吸着により水素を貯蔵するため, 水素の吸蔵・放出に加熱は不要であり, しかも吸蔵・放出速度が大きく, 繰り返し耐久性もきわめて高いといった利点がある。唯一の欠点は, 室温での吸蔵量が1 wt％程度と低い点である。すなわち, 吸蔵量さえ高くできれば, 吸着系材料は魅力的な水素貯蔵媒体となる。

吸着系材料としては, 炭素系材料（カーボンナノファイバー, カーボンナノチューブ, 活性炭をはじめとするミクロポーラスカーボン）や有機金属錯体などがこれまでに検討されてきた。われわれは特に, 資源として埋蔵量の問題がなく, 環境負荷が小さい元素である炭素系材料に着目している。吸着系材料において室温における水素の物理吸着量（表面過剰量）を増加させるには, 大きな表面積[43),44)]と細孔容積[45)-47)], および適切な細孔径（＜2 nm）[45),46),48)]が求められる。したがって, 炭素系材料の中でもミクロポーラスカーボンが最も有望である。もし, 適切な細孔径をもち, かつ表面積とミクロ孔容積がきわめて大きいミクロポーラスカーボンを合成できれば, 水素吸着量はさらに増加するものと期待できる。活性炭においてそのような構造制御を行うことには限界があるが, ZTCではこれが可能となる。

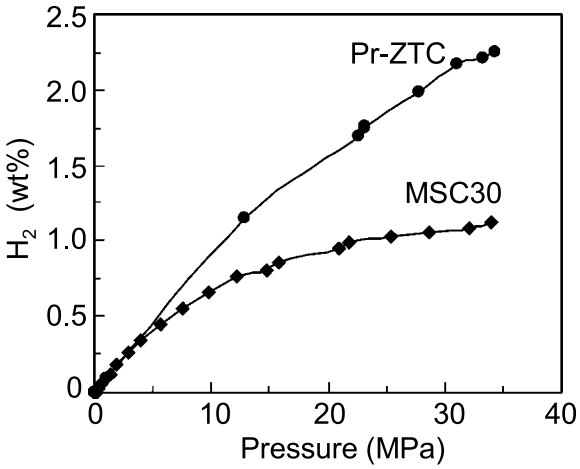

Fig.3 Hydrogen adsorption isotherms of Pr-ZTC and MSC30 up to 34 MPa, measured at 30℃. Reprinted with permission from Ref. 36). Copyright 2009 American Chemical Society.

Pr-ZTC（BET表面積3690 m^2/g）と高表面積活性炭（MSC30, BET表面積2680 m^2/g）について, 30℃で34 MPaの高圧域まで測定した水素吸着等温線を**Fig.3**に示す[36)]。MSC30においては10 MPaを超えたあたりで吸着量の増加が鈍化し, 20 MPa以降では頭打ちになっている。一方, Pr-ZTCにおいては34 MPaに至るまで吸着量が増加し続けており, 最終的に吸着量は2.2 wt％にまで達している。これは, われわれの知る限り炭素材料として現時点で世界一の吸着量である。ZTCが活性炭に比べて高い吸着量を示す理由は, **Fig.1c**で示したように, 高圧領域で有利な直径1.2 nmの細孔のみをもつためと考えられる。計算によれば, 30℃において水素吸着に最適な細孔径は30 MPa以下では0.65 nm, 50 MPaでは2.13 nmである[48)]。このため, ZTCの細孔径（1.2 nm）は30～50 MPaにおける水素吸着に適していると考えられる。

以上で示したように, 物理吸着による水素貯蔵においては,「高比表面積」と「均一な細孔径」の両立が鍵となる。従来の活性炭ではそのような細孔構造の実現は困難であるが, ZTCではこれが可能となる。また, ZTCの細孔は三次元的に配列し, かつ連結しているという特徴をもつ。この特徴は, 次に述べる電気化学キャパシタへの応用において大きな利点となる。

3.3 ZTCの電気化学キャパシタへの応用

電気化学キャパシタは二次電池のように電気を繰り返し充電・放電できる蓄電デバイスである。二次電池と比較するとエネルギー密度は小さいが, 出力密度が大きく長寿命であるため, 電子

Table 1 Surface areas and pore volumes of the samples. Reprinted with permission from Ref. 37). Copyright 2011 American Chemical Society.

Sample	S_{BET}[a] (m^2/g)	S_v[b] (m^2/cm^3)	V_{micro}[c] (cm^3/g)	V_{meso}[d] (cm^3/g)
Ac-ZTC	2910	1590	1.24	0.09
Pr-ZTC	3690	1693	1.56	0.12
A20	1650	1170	0.62	0.29
MSC30	2680	1191	1.2	0.55
TMC[23]	～1700	～900	～0.3	～1
HPC[55),56]	～2090	＜510	～0.7	～4

[a] BET surface area. [b] $S_v = S_{BET}\rho$, where ρ is the particle density of carbon. ρ was calculated by $\rho = \{V_{total} + 1/\rho_{carbon}\}^{-1}$, where V_{total} is the total pore volume estimated from N_2 isotherm (77 K) and ρ_{carbon} is the true density of carbon (2 g/cm^3). [c] Micropore volume obtained by the DR method. [d] $V_{meso} = V_{total} - V_{micro}$.

機器のメモリーバックアップ電源, コピー機やプリンターの予熱電源などに利用されている。現在, 実用的な電極材料として導電性と高比表面積を兼ね備えた活性炭が用いられているが, 高性能化を目指した新規電極材料の研究開発が活発である。電極材料の開発には, ①エネルギー密度重視, ②出力密度重視の2つの大きな方向性がある。前者においては, 炭素表面の二重層容量に加えて金属酸化物や導電性ポリマーなどの擬似容量を利用する手法が多く報告されている[49)-51)]。しかし, 擬似容量は酸化還元反応を伴うため, 電荷移動抵抗による出力特性の低下は避けられない。これに対し, 出力密度重視の研究開発においては, 擬似容量には頼らず二重層容量をなるべく大きくし, かつ高出力を得ようとする努力がなされている。高出力化のために求められる要求の1つに, 電極材料内部におけるイオンの移動抵抗の低減がある。イオンの移動抵抗の小さい高出力材料としては, 単層カーボンナノチューブ (SWCNT)[52)-54)], 鋳型メソポーラスカーボン (TMC)[22),23)], 階層的ポーラスカーボン (HPC)[55),56)] など, 溶媒和イオンのサイズ (0.5～1.4 nm)[57)] より大幅に大きい拡散パスをもつものが報告されている。しかし一方で, 大きい拡散パスは電極密度を低下させるため, 電極材料体積当たりの容量は小さくなる[56)]。このように, 拡散パスの大きさに対し, レート特性と体積当たりの容量はトレードオフの関係にあり, 従来はこれらを両立させることが困難であった。しかし, 1.2 nmのミクロ孔が規則的に配列しかつ連結した構造をもつZTCを用いれば, これらの両立が可能となる[37),58)]。

ZTCと活性炭の比表面積, 細孔容積を**Table 1**に示す。また, 高出力材料として報告されているTMC, HPCの文献値も**Table 1**に示した。なお, 細孔容積は文献の中に明記されていなかったので, N_2吸着等温線から見積もった値を記載した。

Table 1で着目すべきは, 重量当たりの比表面積 (S_{BET}) と体積当たりの比表面積 (S_v) である。電極材料の単位表面積当たりの容量が一定の場合, S_{BET}が大きいほど電極材料重量当たりの容量が大きくなり (すなわち同じ容量を得るのに軽いキャパシタで済む), S_vが大きいほど電極材料体積当たりの容量が大きくなる (小さいキャパシタで済む)。**Table 1**から, ZTCは活性炭やTMC, HPCと比較して, S_{BET}とS_v両方の値がかなり大きいことがわかる。これは鋳型合成の大きな効果である。鋳型によりミクロ孔のみが大量に形成されたZTCでは, S_{BET}がきわめて大きいにもかかわらずV_{meso}が小さく材料の嵩密度が大きいため, S_vがほかの材料より大きくなる。ZTCと活性炭の体積当たりの容量を電流密度に対してプロットしたものを**Fig.4**に示す。ZTCと活性炭の体積当たりの容量は60～90 F/cm^3である。これらは, 従来の高出力材料であるHPCの値 (20～40 F/cm^3)[56)] より大幅に大きい。

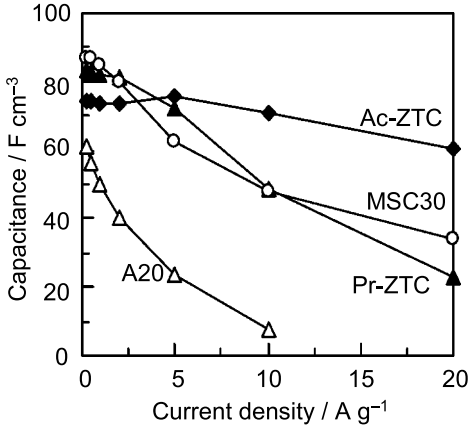

Fig.4 Volumetric capacitance (C_v) versus current density measured by a three-electrode cell in 1 M Et_4NBF_4/propylene carbonate. C_v was calculated by $C_v = C_s\rho$, where C_s is a gravimetric capacitance obtained by Galvanostatic charge-discharge cycling, and ρ is the particle density (see **Table 1**). Reprinted with permission from Ref. 37). Copyright 2011 American Chemical Society.

従来の常識では, ミクロ孔しかもたないZTCではイオンの移動抵抗が大きくレート特性が低いと予想される。しかし**Fig.4**に示すように, Pr-ZTCのレート特性はメソ孔をもつ活性炭MSC30と同等である。さらに, Pr-ZTCより導電率が高いAc-ZTCのレート特性はMSC30を上回っている。これは, 直径1.2 nmの細孔が整然と配列しかつ連結しているため, 細孔サイズが小さくてもZTC粒子内部におけるイオンの移動抵抗がきわめて小さいためである。

以上まとめると, ZTCは鋳型炭素化法により形成された特異な細孔構造により,「高い体積当たりの容量」と「高いレート特性」を両立することができる高性能電極材料と言える。他方で, ZTCは基本的な現象の理解に役立つ側面ももつ。例えば, 細孔径が1.2 nmで均一なZTCを篩とみなすことで, 電解質イオン (Et_4N^+：0.686 nm, BF_4^-：0.458 nm) のPCによる溶媒和の程度を議論できる。Ueらはモル伝導率の測定から, Et_4N^+やBF_4^-はPC中でほとんど溶媒和しないと報告している[59)]。一方, Et_4N^+は4個のPC分子で溶媒和して1.35 nmの大きさに, BF_4^-は6個のPC分子で溶媒和して1.4 nmの大きさになるとの計算結果も報告されている[57)]。細孔径1.2 nmのZTCにおいて, Et_4N^+の容量のみならずBF_4^-の容量もレート特性がきわめて高いという事実は, Ueらの報告のほうが正しいことを示唆している。このようにわれわれはZTCのモデル物質としての側面にもおおいに着目しており, 細孔長, 細孔径, 細孔の配列構造とキャパシタ特性との関係を詳細に報告している[58)]。

3.4 均一なメソ孔のみをもつ炭素被覆AAOの構造

メソポーラスシリカは均一な細孔構造をもつため, 拡散, 吸着,

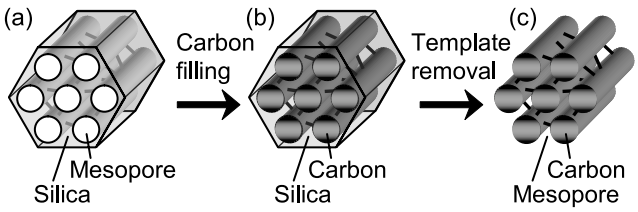

Fig.5　Synthesis scheme of the ordered mesoporous carbon (OMC). (a) mesoporous silica template (SBA-15). (b) carbon/mesoporous silica composite. (c) OMC liberated from the mesoporous silica template.

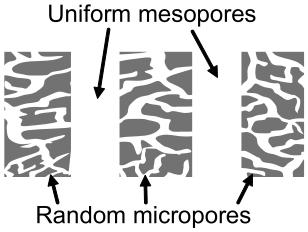

Fig.6　Illustration for the porous structure of OMC.

化学反応などの現象を検討するためのモデル物質としてきわめて有用である。もし, メソポーラスシリカのような構造をもつ炭素があれば, 炭素材料のモデル物質としてエネルギー貯蔵をはじめとする多くの用途に利用できると期待される。「メソポーラスシリカのような炭素」として知られている材料に, **Fig.5** のスキームで合成される規則性メソポーラスカーボン (Ordered Mesoporous Carbon, OMC) がある[4), 5), 60)]。なお, 界面活性剤ミセルを直接鋳型としてもOMCは合成できる[12), 13)]。しかし, OMCにはモデル物質として大きな問題がある。それは, **Fig.6** に示すように, 基本的にOMCは均一なメソ孔のみならず, 乱雑なミクロ孔を有する点である。すなわち, OMCの実験結果には常に, 制御されていないミクロ孔の影響も含まれてしまう。これではモデル物質としては不利である。

一方, 炭素被覆AAOは均一なメソ孔のみからなり, モデル物質として理想的である。さらに, 細孔構造はそのままで炭素層に窒素 (N) やホウ素 (B) をドープできる利点もある。

C/AAO, N/AAO, B/AAOの窒素吸脱着等温線とBJH法により計算した細孔径分布をそれぞれ**Fig.7**aと**Fig.7**bに示す。すべての炭素被覆AAOがシリンダー状メソ孔に由来するⅣ型の等温線を示しており, かつ細孔径は同一であることがわかる。走査型および透過型電子顕微鏡観察からも, これらの試料のメソ孔の形状とサイズが同一であることを確認した[16)]。さらに, 窒素吸着およびCO_2吸着測定の結果から, これらの試料がミクロ孔 (ウルトラミクロ孔を含む) をもたないことも確認した[16)]。すなわち, 3つの試料はいずれも均一なシリンダー状メソ孔のみをもつ多孔性材料である。

N/AAOおよびB/AAOの窒素やホウ素の含有量, 存在形態の分析は, X線光電子分光による分析結果を文献[61)-63)]と比較することにより行った[16)]。N/AAOにおけるN/C比は0.075であり, 窒素の存在形態の分布は, ピリジン型窒素 (398.0 eV), ピリドン／ピロール型窒素 (400.9 eV), 四級窒素 (401.3 eV), 酸化型窒素

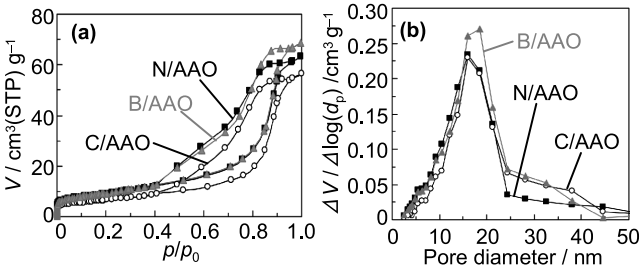

Fig.7　(a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms measured at −196℃. (b) Mesopore size distributions calculated by the BJH method applied to the adsorption isotherms. Reprinted with permission from Ref.16). Copyright 2009 American Chemical Society.

(403.7 eV) がそれぞれ12％, 27％, 52％, 9％である。一方, B/AAOにおけるB/C比は0.067であり, ホウ素の存在形態の分布は, BC_3 (188.9 eV), BC_2O (190.1 eV), BCO_2 (192.1 eV), BO_3 (193.4 eV) がそれぞれ19％, 20％, 58％, 3％である。

このように, C/AAO, N/AAO, B/AAOは同一の細孔構造をもつが, 細孔表面はそれぞれ純粋な炭素, Nドープ炭素, Bドープ炭素である。次節では, これらの試料のキャパシタ特性を比較することで, 細孔構造の影響を排除しヘテロ原子ドープによる効果のみを抽出した結果を示す。

3.5　ヘテロ原子ドープによるキャパシタ容量向上のメカニズム解明

3.3節の冒頭で述べたが, 電気化学キャパシタの電極材料の開発には, ①エネルギー密度重視, ②出力密度重視の2つの大きな方向性がある。①については, 炭素電極にNドープすると容量が増加することが知られている[64)-70)]。容量増加のメカニズムとしては, 以下の4つが提案されている。

(1) 電解液に対する濡れ性の向上[67), 71)-73)]
(2) 炭素の導電性向上[74), 75)]
(3) 空間電荷層容量の増加[76)]
(4) 擬似容量の発現[66), 72), 77)]

実験結果として観測される容量増加は, 上記 (1)～(4) のいずれかによるもの, もしくは複数の要因が複合した結果と考えられる。しかし, それぞれの寄与の大きさなど詳細な解明は進んでいない。その理由に, 細孔構造の影響がある。従来の合成法では, 窒素を含まないポーラスカーボンと, Nドープしたポーラスカーボンを合成する場合, 両者の細孔構造 (ウルトラミクロ孔, ミクロ孔, メソ孔, マクロ孔や粒子間隙) を完全に同一にすることは不可能である。しかしながら当然, 細孔構造の違いはキャパシタ特性に大きく影響する。したがって, Nドープ炭素と未ドープ炭素のキャパシタ特性の比較には, 上述した4つの要因のほかに, 必ず細孔構造の影響も含まれてしまう。このことがメカニズム解明の大きな妨げになっている。また, 炭素電極へのBドープによる容量増加の報告もあるが[78), 79)], ドーピングの量がB/C比で0.011以下ときわめて小さいこともあり, そのメカニズムはよくわかっていない。そこで, 細孔構造が同一であるC/AAO, N/AAO, B/AAOを用い, ドーピングによる容量増加効果を検討した。特に, B/AAO

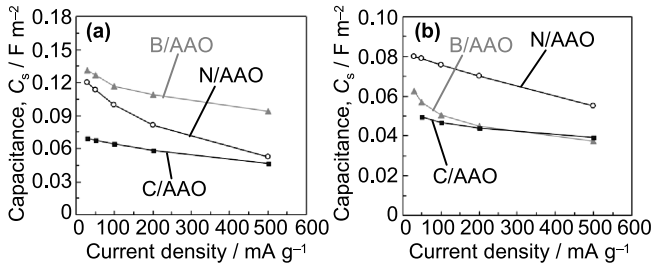

Fig.8　Specific capacitance versus current density measured by a three-electrode cell at 25℃ in (a) 1 M H_2SO_4 and (b) 1 M Et_4NBF_4/propylene carbonate. Reprinted with permission from Ref.16). Copyright 2009 American Chemical Society.

はホウ素含有量がB/C＝0.067と大きいため, 従来の報告[78), 79)]よりもホウ素の影響が明確になると考えた。

各炭素被覆AAOの水系電解液中および有機系電解液中におけるレート特性を**Fig.8**a, **Fig.8**bにそれぞれ示す。Nドープ, Bドープにより表面積当たりの容量は明らかに増加している。われわれは, 今回の測定における容量増加の現象を上に述べた(1)～(4)のメカニズムから詳細に検討し, 最終的には(4)擬似容量のみによるものであるとの結論に至った[16)]。C/AAOは二重層容量のみを発現するので, N/AAOとB/AAOの容量からC/AAOの容量を引いた分が擬似容量となる。したがって**Fig.8**から, 細孔構造, 電解液による濡れ, 炭素の導電性, 空間電荷層容量による影響を含まない, 純粋な擬似容量のレート特性が理解できる。それによれば, Bドープによる擬似容量は硫酸電解液中で, Nドープによる擬似容量はEt_4NBF_4/PC電解液中でそれぞれレート特性が高いことがわかる。このような知見は, 鋳型炭素化法により合成したモデル物質を利用することで初めて得られたものである。

4. 総　括

ゼオライト鋳型炭素と炭素被覆AAOのエネルギー貯蔵研究への応用に関し, 鋳型炭素化法が作る「ユニークなナノ構造」に特有の性能や, モデル物質としての利用について説明した。本論文で述べた例も含め, カーボン系均一ナノ多孔性材料のエネルギー貯蔵研究における役割は, 次の2つにまとめることができる。

①高性能なエネルギー貯蔵材料としての利用

②現象解明のモデル物質としての利用

①に関してはこれまでに多くの報告があり, 優れた性能を示す材料が数多く開発されている。しかし, 実用材料として用いるためには安価なコストでの大量合成が求められる。鋳型炭素化法において, 大量合成はそれほど難しくはないが, 鋳型そのものが高価であったり鋳型除去のコストがかさむため, 低コスト化は今後の大きな課題である。一方で, 高い製造コストであっても, それに見合うような, 魅力的なアプリケーションの開拓もきわめて重要である。②に関しては, 多種多様な鋳型炭素の中からどの材料を選択し, どのような系に適用するのか, そのアイデア次第で今後も多くの新しい発見が期待できる。例えばわれわれは現在, 鋳型法で合成したカーボン系均一ナノ多孔性材料をモデル物質として利用することで, スピルオーバーによる水素貯蔵のメカニズムの解明, 燃料電池電極の最適構造の解明, Si系リチウムイオン電池負極材料の最適構造の解明などに取り組んでいる。

文　献

1) T. Kyotani, N. Sonobe and A. Tomita, *Nature* **331** (1988) 331-333.
2) T. Kyotani, L. F. Tsai and A. Tomita, *Chem. Mater.* **7** (1995) 1427-1428.
3) T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue and A. Tomita, *Chem. Mater.* **9** (1997) 609-615.
4) R. Ryoo, S. H. Joo and S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 7743-7746.
5) J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh and K. B. Kim, *Chem. Commun.* (1999) 2177-2178.
6) K. Kamegawa, M. Kodama, K. Nishikubo, H. Yamada, Y. Adachi and H. Yoshida, *Microporous Mesoporous Mater.* **87** (2005) 118-123.
7) B. Xu, L. Peng, G. Q. Wang, G. P. Cao and F. Wu, *Carbon* **48** (2010) 2377-2380.
8) D. Kawashima, T. Aihara, Y. Kobayashi, T. Kyotani and A. Tomita, *Chem. Mater.* **12** (2000) 3397-3401.
9) M. Inagaki, S. Kobayashi, F. Kojin, N. Tanaka, T. Morishita and B. Tryba, *Carbon* **42** (2004) 3153-3158.
10) T. Morishita, Y. Soneda, T. Tsumura and M. Inagaki, *Carbon* **44** (2006) 2360-2367.
11) C. D. Liang, K. L. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays and S. Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.* **43** (2004) 5785-5789.
12) S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira and K. Ueyama, *Chem. Commun.* (2005) 2125-2127.
13) Y. Meng, D. Gu, F. Q. Zhang, Y. F. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. X. Wu, Z. X. Chen, Y. Wan, A. Stein and D. Y. Zhao, *Chem. Mater.* **18** (2006) 4447-4464.
14) B. Liu, H. Shioyama, T. Akita and Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 5390-5391.
15) H. Nishihara, Y. Fukura, K. Inde, K. Tsuji, M. Takeuchi and T. Kyotani, *Carbon* **46** (2008) 48-53.
16) T. Kwon, H. Nishihara, H. Itoi, Q. H. Yang and T. Kyotani, *Langmuir* **25** (2009) 11961-11968.
17) T. Kwon, H. Nishihara, Y. Fukura, K. Inde, N. Setoyama, Y. Fukushima and T. Kyotani, *Microporous Mesoporous Mater.* **132** (2010) 421-427.
18) S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki and R. Ryoo, *Nature* **412** (2001) 169-172.
19) F. B. Su, J. H. Zeng, X. Y. Bao, Y. S. Yu, J. Y. Lee and X. S. Zhao, *Chem. Mater.* **17** (2005) 3960-3967.
20) H. S. Zhou, S. M. Zhu, M. Hibino, I. Honma and M. Ichihara, *Adv. Mater.* **15** (2003) 2107-2111.
21) J. Fan, T. Wang, C. Z. Yu, B. Tu, Z. Y. Jiang and D. Y. Zhao, *Adv. Mater.* **16** (2004) 1432-1436.
22) K. Jurewicz, C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, S. Saadallah, A. Reda, J. Parmentier, J. Patarin and F. Beguin, *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) 287-293.
23) W. Xing, S. Z. Qiao, R. G. Ding, F. Li, G. Q. Lu, Z. F. Yan and H. M. Cheng, *Carbon* **44** (2006) 216-224.
24) R. Gadiou, S. E. Saadallah, T. Piquero, P. David, J. Parmentier and C. Vix-Guterl, *Microporous Mesoporous Mater.* **79** (2005) 121-128.
25) K. S. Xia, Q. M. Gao, C. D. Wu, S. Q. Song and M. L. Ruan, *Carbon* **45** (2007) 1989-1996.
26) D. Lee, J. Lee, J. Kim, H. B. Na, B. Kim, C. H. Shin, J. H. Kwak, A. Dohnalkova, J. W. Grate, T. Hyeon and H. S. Kim, *Adv. Mater.* **17** (2005) 2828-2833.
27) J. J. Yu, D. L. Yu, T. Zhao and B. Z. Zeng, *Talanta* **74** (2008) 1586-1591.

28）F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti and A. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **45**（2006）4467-4471.
29）A. H. Lu, W. C. Li, Z. S. Hou and F. Schuth, *Chem. Commun.*（2007）1038-1040.
30）Y. Wan, H. Y. Wang, Q. F. Zhao, M. Klingstedt, O. Terasaki and D. Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **131**（2009）4541-4550.
31）K. Matsuoka, Y. Yamagishi, T. Yamazaki, N. Setoyama, A. Tomita and T. Kyotani, *Carbon* **43**（2005）876-879.
32）Y. Hanzawa, K. Kaneko, R. W. Pekala and M. S. Dresselhaus, *Langmuir* **12**（1996）6167-6169.
33）Z. X. Ma, T. Kyotani and A. Tomita, *Chem. Commun.*（2000）2365-2366.
34）H. Nishihara, Q. H. Yang, P. X. Hou, M. Unno, S. Yamauchi, R. Saito, J. I. Paredes, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, Y. Sato, M. Terauchi and T. Kyotani, *Carbon* **47**（2009）1220-1230.
35）P. X. Hou, T. Yamazaki, H. Orikasa and T. Kyotani, *Carbon* **43**（2005）2624-2627.
36）H. Nishihara, P. X. Hou, L. X. Li, M. Ito, M. Uchiyama, T. Kaburagi, A. Ikura, J. Katamura, T. Kawarada, K. Mizuuchi and T. Kyotani, *J. Phys. Chem. C* **113**（2009）3189-3196.
37）H. Itoi, H. Nishihara, T. Kogure and T. Kyotani, *J. Am. Chem. Soc.* **15**（2011）1165-1167.
38）W. H. Xu, T. Kyotani, B. K. Pradhan, T. Nakajima and A. Tomita, *Adv. Mater.* **15**（2003）1087-1090.
39）Q. H. Yang, W. H. Xu, A. Tomita and T. Kyotani, *Chem. Mater.* **17**（2005）2940-2945.
40）Q. H. Yang, P. X. Hou, M. Unno, S. Yamauchi, R. Saito and T. Kyotani, *Nano Lett.* **5**（2005）2465-2469.
41）Q. H. Yang, W. H. Xu, A. Tomita and T. Kyotani, *J. Am. Chem. Soc.* **127**（2005）8956-8957.
42）NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ2010
43）M. K. Haas, J. M. Zielinski, G. Dantsin, C. G. Coe, G. P. Pez and A. C. Cooper, *J. Mater. Res.* **20**（2005）3214-3223.
44）Y. Kojima, Y. Kawai, A. Koiwai, N. Suzuki, T. Haga, T. Hioki and K. Tange, *J. Alloys Compd.* **421**（2006）204-208.
45）M. A. de la Casa-Lillo, F. Lamari-Darkrim, D. Cazorla-Amoros and A. Linares-Solano, *J. Phys. Chem. B* **106**（2002）10930-10934.
46）M. Jorda-Beneyto, F. Suarez-Garcia, D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros and A. Linares-Solano, *Carbon* **45**（2007）293-303.
47）H. Takagi, H. Hatori, Y. Soneda, N. Yoshizawa and Y. Yamada, *Mater. Sci. Eng. B* **108**（2004）143-147.
48）P. Kowalczyk, H. Tanaka, R. Holyst, K. Kaneko, T. Ohmori and J. Miyamoto, *J. Phys. Chem. B* **109**（2005）17174-17183.
49）T. Iwata, T. Hirose and A. Ueda, *Electrochemistry* **69**（2001）177-181［in Japanese］.
50）W. Sugimoto and Y. Takasu, *J. Soc. Powder Technol. Jpn.* **38**（2001）876-882［in Japanese］.
51）K. Naoi and S. Suematsu, *Electrochemistry* **66**（1998）896-903［in Japanese］.
52）C. M. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy and H. Tennent, *Appl. Phys. Lett.* **70**（1997）1480-1482.
53）K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, J. M. Moon, D. J. Bae, S. C. Lim, Y. S. Lee and Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **11**（2001）387-392.
54）D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura and S. Iijima, *Nat. Mater.* **5**（2006）987-994.
55）H. Yamada, H. Nakamura, F. Nakahara, I. Moriguchi and T. Kudo, *J. Phys. Chem. C* **111**（2007）227-233.
56）S. W. Woo, K. Dokko, H. Nakano and K. Kanamura, *J. Mater. Chem.* **18**（2008）1674-1680.
57）C. M. Yang, Y. J. Kim, M. Endo, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **129**（2007）20-21.
58）H. Nishihara, H. Itoi, T. Kogure, P. X. Hou, H. Touhara, F. Okino and T. Kyotani, *Chem-Eur. J.* **15**（2009）5355-5363.
59）M. Ue, *J. Electrochem. Soc.* **141**（1994）3336-3342.
60）T. W. Kim, R. Ryoo, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, L. A. Solovyov, Y. Sakamoto and O. Terasaki, *J. Mater. Chem.* **15**（2005）1560-1571.
61）E. Raymundo-Pinero, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, J. Find, U. Wild and R. Schlogl, *Carbon* **40**（2002）597-608.
62）W. Cermignani, T. E. Paulson, C. Onneby and C. G. Pantano, *Carbon* **33**（1995）367-374.
63）S. Jacques, A. Guette, X. Bourrat, F. Langlais, C. Guimon and C. Labrugere, *Carbon* **34**（1996）1135-1143.
64）K. Jurewicz, K. Babel, A. Ziolkowski, H. Wachowska and M. Kozlowski, *Fuel Process. Technol.* **77**（2002）191-198.
65）M. Kodama, J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori, S. Nishimura and K. Kamegawa, *Mater. Sci. Eng. B* **108**（2004）156-161.
66）D. Hulicova, J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori and M. Kodama, *Chem. Mater.* **17**（2005）1241-1247.
67）D. Hulicova, M. Kodama and H. Hatori, *Chem. Mater.* **18**（2006）2318-2326.
68）M. Kodama, J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori and K. Kamegawa, *Carbon* **45**（2007）1105-1107.
69）C. O. Ania, V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, J. B. Parra and F. Beguin, *Adv. Funct. Mater.* **17**（2007）1828-1836.
70）D. Hulicova-Jurcakova, M. Kodama, S. Shiraishi, H. Hatori, Z. H. Zhu and G. Q. Lu, *Adv. Funct. Mater.* **19**（2009）1800-1809.
71）G. Lota, B. Grzyb, H. Machnikowska, J. Machnikowski and E. Frackowiak, *Chem. Phys. Lett.* **404**（2005）53-58.
72）S. Shiraishi and H. Mamyouda, *TANSO* **2008**［No.232］61-66［in Japanese］.
73）M. Kawaguchi, A. Itoh, S. Yagi and H. Oda, *J. Power Sources* **172**（2007）481-486.
74）N. E. Derradji, M. L. Mahdjoubi, H. Belkhir, N. Mumumbila, B. Angleraud and F. Tessier, *Thin Solid Films* **482**（2005）258-263.
75）J. Kim, M. Choi and R. Ryoo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **29**（2008）413-416.
76）Y. Yamada, O. Tanaike and S. Shiraishi, *TANSO* **2004**［No.215］285-294［in Japanese］.
77）F. Beguin, K. Szostak, G. Lota and E. Frackowiak, *Adv. Mater.* **17**（2005）2380-2384.
78）S. Shiraishi, M. Kibe, T. Yokoyama, H. Kurihara, N. Patel, A. Oya, Y. Kaburagi and Y. Hishiyama, *Appl. Phys. A* **82**（2006）585-591.
79）D. W. Wang, F. Li, Z. G. Chen, G. Q. Lu and H. M. Cheng, *Chem. Mater.* **20**（2008）7195-7200.