



TOHOKU
UNIVERSITY

TPR
TPR工業株式会社

平成 27 年 11 月 18 日

報 道 機 関 各 位

国立大学法人東北大学 金属材料研究所
TPR 工業株式会社

高結晶性と大比表面積を併せ持つ オープンセル型ポーラス炭素を開発

— 現行エネルギーデバイスの高性能化と次世代エネルギーデバイスの開発促進 —

発表のポイント

- ・ エネルギーデバイスの高性能化に重要な“比表面積の大きい高結晶性”炭素材料を開発。
- ・ 上記特徴を持つ炭素材料“オープンセル型ポーラス炭素”は量産的製造が可能。
- ・ リチウムイオン蓄電池などの高性能化や次世代蓄電池の開発促進に期待

〈概 要〉

国立大学法人東北大学【総長 里見進】金属材料研究所【所長 高梨弘毅】の加藤秀実教授（非平衡物質工学研究部門，先端エネルギー材料理工共創研究センター兼任）は，TPR 工業株式会社【山形県寒河江市 社長 鈴木秀一】，および，電気機器メーカー1 社と共同で，黒鉛に匹敵する高い化学薬品耐性，高導電性に加えて，大比表面積を併せ持つオープンセル型ポーラス炭素^{*1} の開発に成功しました。この成果は，マンガン炭化物がビスマス金属溶湯中において，マンガン原子を溶出しやすく，炭素原子を溶出し難い性質を利用した脱成分反応^{*2} という独自の技術によるものです。

本発明は，電気二重層キャパシタ，リチウムイオン蓄電池，燃料電池等の実用エネルギーデバイスの更なる高性能化はもちろんのこと，空気電池や全固体電池など次世代型エネルギーデバイスの開発促進に大きく貢献するものと期待されます。更にこの高結晶性ポーラス炭素は，ガスや液体などの優れた物質輸送性にも期待されます。これは大きさが数 nm ～数百 nm のメソ-マクロ孔が共連続的に連結する特異なポーラス構造を有するためです。

この成果の詳細は，Carbon (Elsevier)96 巻 2016 年 1 月号に掲載されます（2015 年 9 月 28 日付けでオンライン掲載済み）。

TPR 工業株式会社では，既に，サンプル提供を可能とする製造設備の導入を完了し，現在，工業化に向けて社内生産体制の構築を進めるとともに，各種用途に適応する高結晶・大表面積ポーラス炭素の量産製造設備の開発計画にも着手しています。

〈開発の社会的背景・経緯〉

社会的な環境保護・省エネルギーの要求に答えるためには、既存の電気二重層キャパシタ、リチウムイオン蓄電池(LIB)や燃料電池の高性能化はもちろん、次世代発電デバイスとして開発が進んでいる空気電池や全固体電池等の早期実用化が必要不可欠です。蓄発電デバイスにとって、高い比表面積や高い導電性は、電気化学的反応サイトを拡大し、内部抵抗を低減することから容量密度^{※3}や出力密度^{※4}の改善に繋がります。また、高い化学的安定性は反応サイトの劣化を低減するため、サイクル寿命^{※5}の改善に繋がります。

これらのエネルギーデバイスには、炭素材料が、電極や集電体などの部材として用いられています。炭素は、鉄、銅やアルミなどと比較して化学的安定性が高く、軽量、低コストかつ比表面積が大きい利点を有するためです。代表的な実用炭素材料として、カーボンブラック、活性炭、および、黒鉛(グラファイト)が挙げられますが、いずれも比表面積や導電性、化学的安定性の面で一長一短の性質を持ちます。そのため、これらを全て満足する炭素材料、つまり、“**比表面積の大きい高結晶性炭素**”，特に、比表面積の拡大と接点抵抗の低減を同時に達成することが出来る高結晶性オープンセル型ポーラス炭素の量産的製造法の開発が渴望されてきました。

オープンセル型ポーラス金属は、酸・アルカリ水溶液中における合金からの脱成分反応と、これに伴う非可溶残存成分によるポーラス構造の自己組織形成^{※6}を利用して作製されています(従来法^{※7})。最近、酸・アルカリ水溶液の代わりに、金属溶湯を用いた新しい脱成分技術(PCT/JP2010/068761)が東北大学金属材料研究所の加藤秀実教授らによって開発されました。これにより従来法では困難であった数々の卑金属^{※8}のオープンセル型ナノポーラス体の製造に成功していますが、炭素への応用はまだありませんでした。平成26年に同研究グループは、上記技術を用いて作製した、オープンセル型ポーラスシリコン粉末をLIBに用いると、容量とサイクル寿命において、現行のLIBを凌駕することを示しています。

こうした背景から、本研究グループは、新脱成分技術を炭素に適用できれば、現行よりはるかに高性能なエネルギーデバイスを実現できると考えました。

〈本研究開発の内容〉

炭素は、マンガンとは合金化して混和しやすい一方で、ビスマスとは合金化せず混ざりにくい性質を持ちます。これらの性質を用いて、炭素とマンガンから成る合金(炭素マンガン合金)を図1のように800℃のビスマス溶湯に浸漬して、マンガン成分のみをビスマス溶湯内に選択的に溶出させる脱成分処理を施しました。得られた試料は硝酸水溶液中に浸漬し、炭素以外の成分(主にビスマス)をイオン化して除去します。これにろ過・純水洗浄・乾燥を施すことによってポーラス炭素粉末を回収しました(図2)。

得られたポーラス炭素は、800℃という炭素材料作製プロセスとしては低温であるにも拘わらず、高い黒鉛化度^{※9}を有することが確認されました(図3)。さらにポーラス炭素を走査型電子顕微鏡で観察すると、気孔率の大きな部分(図4(a))と気孔率の小さな部分(図

4 (b)) がみられました。気孔サイズ分布測定から本ポーラス炭素が、3 nm 近傍をピークとするメソ気孔^{※10}分布と、30 nm 近傍をピークとするメソ・マクロ気孔^{※10}分布からなるポーラス構造を有することが分かり (図 5)、電気化学的反応に必要な不可欠なガスや液体等の物質輸送性に優れることが期待されます。

更なる結晶性の改善のため、作製した高結晶性オープンセル型ポーラス炭素に複数の高温条件で2時間の黒鉛化処理^{※11}を施したところ、黒鉛化処理温度の上昇と共に、黒鉛化度の更なる向上が確認されました (図 3)。しかし、全気孔体積および比表面積の減少は小さく、脱成分後と同等の大きな比表面積を維持することが分かりました。

これらの結果として得られる各構造特性を表 1 に示します。また、開発した高結晶性オープンセル型ポーラス炭素と、その他実用炭素材料 (アセチレンブラック : AB, 黒鉛) の体積抵抗率^{※12}と密度との関係を比較すると (図 6)、いずれの材料も密度の上昇によって、体積抵抗率は減少しますが、高結晶性オープンセル型ポーラス炭素は、AB よりも体積抵抗率が低くなることが明らかになりました。さらに、黒鉛化処理を施せば、天然黒鉛と同等の体積抵抗率に低減することに成功しました。

〈本成果により期待される効果〉

開発した高結晶性オープンセル型ポーラス炭素は、トップダウン的製造法^{※13}によって大量生産が可能です。黒鉛に匹敵する高い導電性と高い化学的安定性、そして大比表面積を併せ持ち、かつ、物質輸送性にも優れるため、電気二重層キャパシタ、リチウムイオン蓄電池、燃料電池等の実用エネルギーデバイスの更なる高性能化はもちろんのこと、空気電池や全固体電池など次世代型エネルギーデバイスの開発促進にも大きく貢献するものと期待されます。

〈今後の課題〉

高結晶性オープンセル型ポーラス炭素の黒鉛化処理と賦活処理を効率的に組み合わせて、更なる黒鉛化度、比表面積の改善を目指し、エネルギーデバイスの性能向上と開発促進に繋がります。また、Bi-Mn 精錬工程を検討し、製造コストの低減を図る課題も残っています。

〈特記事項〉

本研究は、東北大学金属材料研究所・低炭素社会基盤材料研究事業助成研究の成果に基づき、東北大学、TPR 工業株式会社、並びに、電気機器メーカー1社が参画する産学連携研究によって進められました。

〈発表論文〉

雑誌名 : Carbon

英文タイトル : Three-dimensional bicontinuous porous graphite generated in low temperature

metallic liquid

全著者: Seung-Geun Yu, Kunio Yubuta, Takeshi Wada, Hidemi Kato

DOI: 10.1016/j.carbon.2015.09.093

〈用語解説〉

※1...オープンセル型ポーラス構造

物質内部に形成した気孔が、気孔同士の連結を通じて物質外部の雰囲気と接触する比表面積の大きい多孔質構造のこと。対義語として、クローズドセル型ポーラス構造があるが、これは、物質内部に形成した気孔が各々孤立して物質に埋もれるため利用できる比表面積は小さい。

※2...脱成分反応

二種類以上の元素成分からなる合金固体から特定成分のみを選択的に溶出させる反応のこと。残存成分元素が合金表面を拡散し、ポーラス (=多孔質) 構造体の形成を伴う。

※3...容量密度

重量や体積などの単位量当たりの物質やデバイスが蓄えることの出来るエネルギー量のこと。電池分野で用いられる Wh/kg は、一キログラム当たりの電池または活物質が充放電できるエネルギーの量を示す。

※4...出力密度

重量や体積などの単位量当たりの物質やデバイスから得られる仕事率 (J/s) のこと。この値が大きい程、単位時間あたりに出し入れすることの出来るエネルギーが大きい。

※5...サイクル寿命

充放電を繰り返した場合に、容量等の性質が、定めた一定基準を維持する最大回数。

※6...自己組織形成

自律的に、ある支配法則に従って秩序構造を形成すること。

※7...従来のオープンセル型ポーラス体作製法

ラネーニッケル触媒がその代表的な例。この方法では、残存成分になっても腐食されない高い標準電極電位を有する貴金属や鉄族元素 (鉄, コバルト, ニッケル) においてオープンセル型ポーラス体が作製されている。しかし、標準電極電位の低い種々の卑金属にこの従来法を適用した場合、残存金属成分が脱成分過程で酸化されてしまう結果、所望のオープンセル型ポーラス金属を得ることができない。

※8...標準電極電位, 貴金属・卑金属

反応物・生成物ともに標準状態で酸化還元をする反応系において、酸化体が電子を受け取って還元体になるときの平衡電位を電極電位という。標準状態で水素に関するプロトン、水素ガスの酸化還元反応時の電極電位を 0 V と基準化したとき、これより電極電位が正の金属は貴金属、逆に、負の金属は卑金属と分類され、貴金属は酸化し難い一方で、卑金属が酸化しやすい性質を示す。

※9...黒鉛化度

炭素材料中に占める黒鉛構造部の割合を示す指標のこと。X線回折図形の場合、(002)回折ピーク角度から得られる 002 面間距離 d_{002} やそのピーク半値幅が指標として用いられる。また、ラマン分光スペクトルでは、黒鉛構造を成さない欠陥に起因する D バンド (1360 cm^{-1}) と、黒鉛構造に起因する G バンド (1580 cm^{-1}) の強度比 (I_D/I_G) または面積比 (A_D/A_G)、および、G バンドピークの半値幅等が黒鉛化度の指標として用いられる。

※10...メソ気孔・マクロ気孔

ポーラス（多孔質）体が有する気孔（空孔）は、そのサイズによって 3 つのグループに分けられ、2 nm 以下の気孔がマイクロ孔、2-50 nm の気孔がメソ孔、並びに、50 nm 以上の気孔がマクロ孔に分類される。

※11...黒鉛化処理

炭素材料の更なる黒鉛構造化を目的として行う熱処理のこと。通常、不活性雰囲気中において 2000°C 以上の超高温状態で行われる。

※12...体積抵抗率

材料の電気抵抗値は、断面積に反比例し、長さに比例する。これらに依存しない物質固有の抵抗値を得るために、電気抵抗値を長さで割って、更に、断面積を乗じることにより、単位体積当りに規格化した値が体積抵抗率である。

※13...トップダウン的製造法

ナノテクノロジーの手法の一つで、塊（集合体）を出発材料として、これに化学反応等の諸処理を施し、原子の再編成を利用して、ナノ材料を大量に作製する製造技術のこと。量産性に優れる。

〈参考図〉

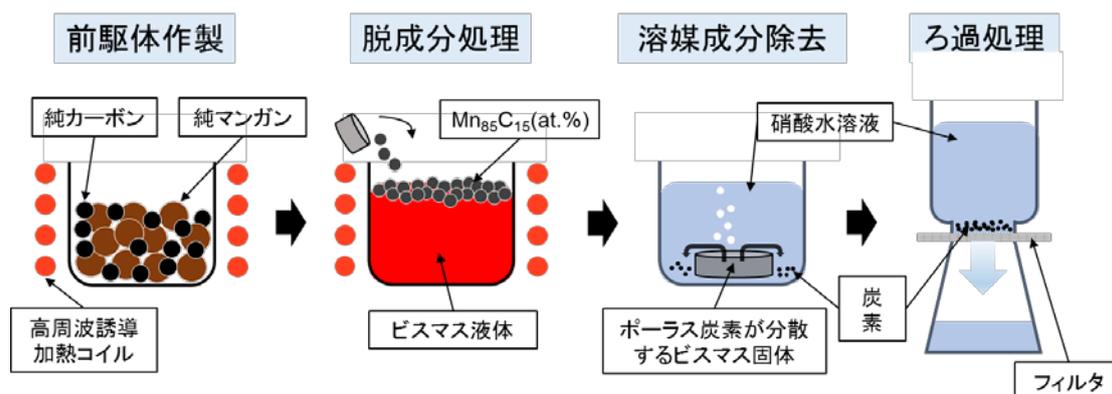


図 1 金属溶湯脱成分法を用いた高結晶性オープンセル型ポーラス炭素の作製工程を示す模式図（ろ過処理の後、水洗・乾燥を施す）



図 2 開発した高結晶性オープンセル型ポーラス炭素粉末の外観写真

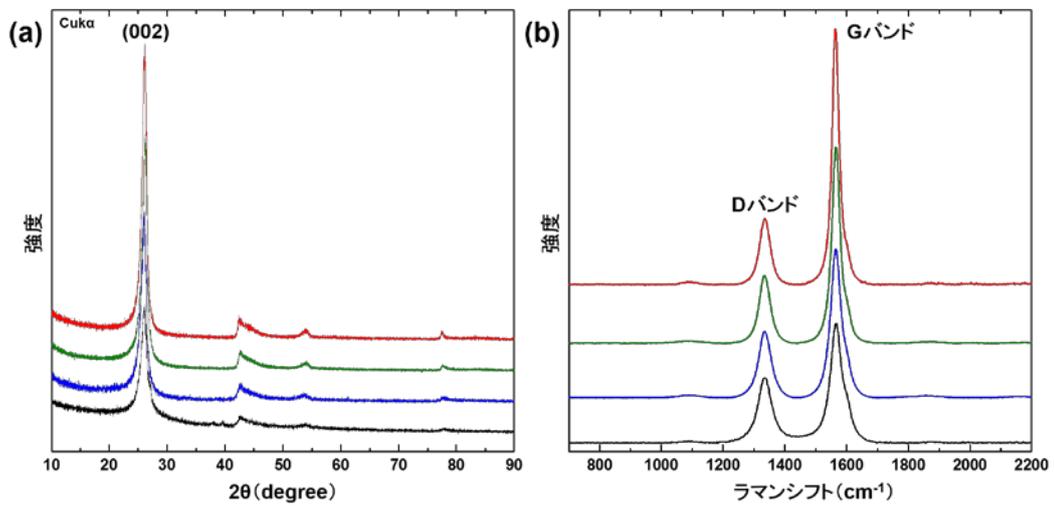


図 3 開発した高結晶性オープンセル型ポーラス炭素粉末の X 線回折図形(a)とラマン分光スペクトル^{*}(b) (脱成分後 (黒線), 黒鉛化処理後 (青線 : 1773 K, 緑線 : 2273 K, 赤線 : 2773 K))

^{*}電物質に入射した単色光の振動数が、物質中の分子振動に影響を受けて変化した散乱光の強度を、振動数の増減値 (またはその逆数) に対してプロットしたスペクトルのこと。

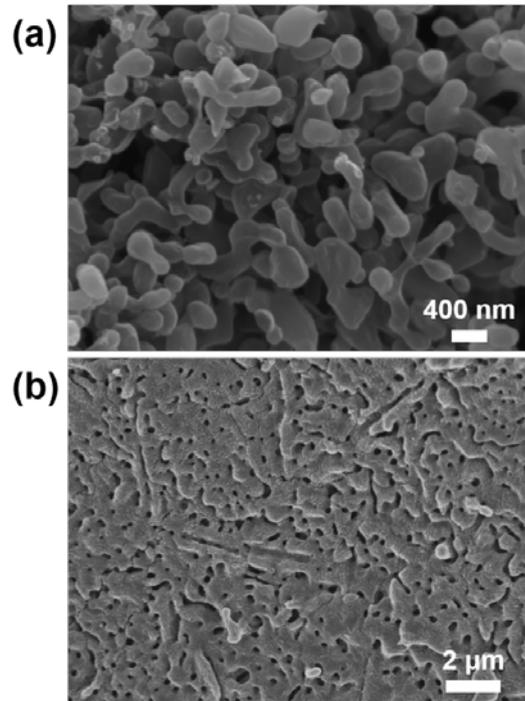


図4 800°Cでの脱成分処理によって作製した高結晶性オープンセル型ポーラス炭素粉末の走査電子顕微鏡(SEM)写真(α -Mn相由来の高気孔率部(a), $Mn_{23}C_6$ 相由来の低気孔率部(b))

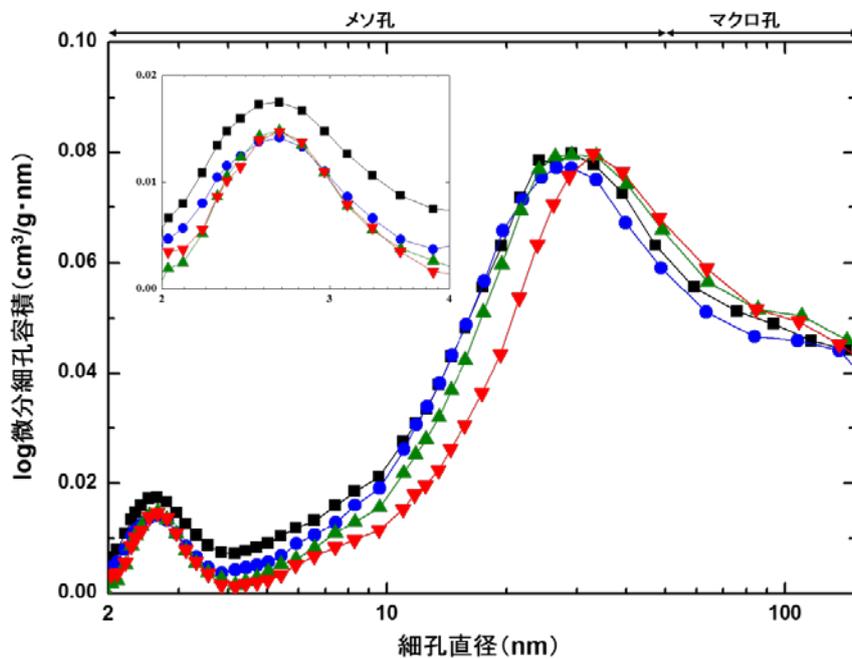


図5 窒素ガス吸着法を用いて測定した高結晶性オープンセル型ポーラス炭素粉末の気孔径分布(800°C脱成分後(黒線), 黒鉛化処理後(青線: 1773 K, 緑線: 2273 K, 赤線: 2773 K))

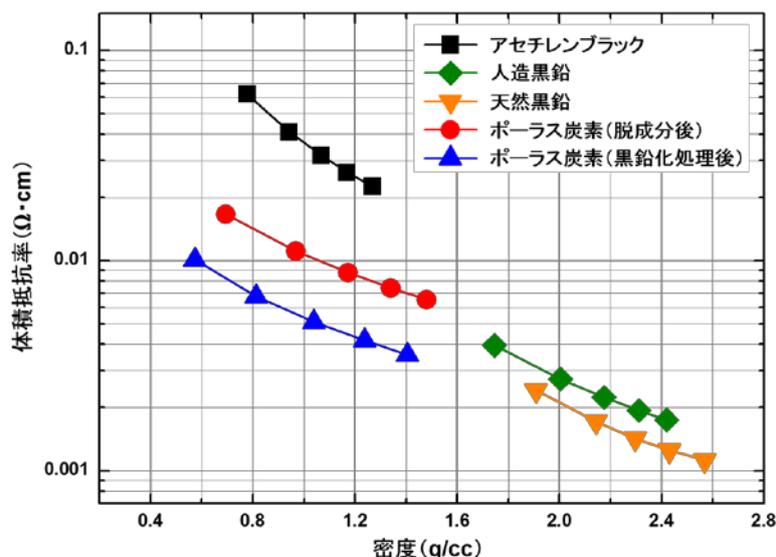


図 6 粉体抵抗率測定装置を用いて測定した高結晶性オープンセル型ポーラス炭素（赤線：脱成分後，青線：黒鉛化処理後（2773 K）と黒鉛（緑線：人造，橙線：天然），および，アセチレンブラック（黒線）の体積抵抗率と密度の関係

表 1 開発した高結晶性オープンセル型ポーラス炭素の比表面積(S_{BET})，全気孔容積(V_p)，および，黒鉛化度の指標となる(002)面間距離(d_{002})と，DバンドとGバンドピークとの強度比(I_D/I_G)

	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	d_{002} (nm)	I_D/I_G
脱成分後	184.8	0.84	0.342	0.571
黒鉛化処理後 (1773 K)	157.9	0.84	0.342	0.462
黒鉛化処理後 (2273 K)	134.2	0.85	0.341	0.325
黒鉛化処理後 (2773 K)	113.1	0.83	0.340	0.247
アセチレンブラック	52.9	0.2	0.348	0.996

〈お問い合わせ先〉

【技術・研究に関すること】

教授 加藤 秀実 (カトウ ヒデミ)
 東北大学金属材料研究所 非平衡物質工学研究部門
 (先端エネルギー材料理工共創研究センター兼任)
 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1-1
 TEL: 022-215-2110 FAX: 022-215-2111
 E-mail: hikato@imr.tohoku.ac.jp

【技術移転に関すること】

石山 晃 (イシヤマ アキラ)
 株式会社東北テクノアーチ 取締役技術部長
 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1-1
 東北大学本部別館 3-1
 TEL: 022-222-3049 FAX: 022-222-3419
 E-mail: ishiyama@t-technoarch.co.jp

【サンプル試料に関すること】

茅野 務 (チノ ツトム)
 TPR 工業株式会社 執行役員 新商品開発部 部長
 〒990-0561 山形県寒河江市中央工業団地 1 番地
 TEL: 0237-86-4131 (代表) FAX: 0237-86-1081
 E-mail: tpk_t-chino@tpkk.co.jp

【報道に関すること】

横山 美沙 (ヨコヤマ ミサ)
 東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班
 TEL: 022-215-2144 FAX: 022-215-2482
 E-mail: hikato@imr.tohoku.ac.jp