

PRESS RELEASE

岡山大学記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会
大阪科学・大学記者クラブ

御中

令和 4 年 1 月 13 日
岡山大学
星和電機株式会社
関西学院大学
University of Surrey

＜高比表面積キャパシタ炭素電極の開発＞

◆発表のポイント

- ・ 亜鉛を含む炭化物から高温で亜鉛を昇華させ、階層的かつ高比表面積（注 1）である多孔質炭素材料の開発に成功しました。
- ・ その場観察 X 線回折測定により、MOFs 焼成中の原料に含まれる亜鉛や酸素の挙動を明らかにし、多孔質炭素の細孔特性に影響することを解明しました。
- ・ 作製した多孔質炭素を電気二重層キャパシタ（注 2）電極に用いることで、市販の活性炭を超える高容量を実現しました。

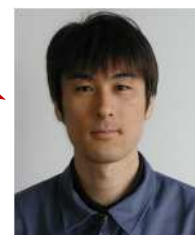
岡山大学大学院自然科学研究科博士後期課程の梅澤成之大学院生と同学術研究院自然科学学域（工）の林靖彦教授、関西学院大学、星和電機株式会社、そして英国の Surrey 大学の国際共同研究グループは、亜鉛を含む金属有機構造体（MOFs）（注 3）を出発原料とし、ミクロ孔、メソ孔（注 1）が豊富に含まれる高比表面積の多孔質炭素材料を開発しました。

本研究では、出発物質に亜鉛を含む金属有機構造体（MOFs）を用い、亜鉛や酸素の含有比率が焼成中の亜鉛の動的挙動に影響し、多孔質炭素材料の細孔特性に大きく影響することを明らかにしました。この多孔質炭素材料は、市販の活性炭を超える高比表面積をもち、電気二重層キャパシタの電極に用いることで高容量化を実現しました。本成果は、新規の多孔質炭素材料の製法として、今後の期待が高まるエネルギー貯蔵デバイス電極材料や燃料電池触媒担体の開発へつながります。

本研究成果は、2021 年 12 月 4 日に出版社 Wiley 社の学術誌「*Energy & Environmental Materials* (Impact factor:15.122)」の Research Article (First published) として掲載されました。

◆研究者からのひとこと

出発物質の、酸素、亜鉛、炭素の組成比により、細孔比表面積、細孔径、細孔構造が決定されることが分かりました。今後、これらを調整することで細孔構造を制御できることを期待しています。



梅澤 大学院生（星和電機（株））

PRESS RELEASE

■発表内容

＜現状＞ 多孔質炭素材料は、ガス吸着材料、浄水フィルター、燃料電池触媒担体、そしてエネルギー貯蔵デバイスの電極材料など、多岐に渡る応用が期待されています。エネルギー貯蔵デバイスである電気二重層キャパシタの電極材料応用では、電気の担い手であるイオンを多量に吸着させ、かつ導電性を確保するため、多孔性の活性炭が利用されています。炭素を多孔質化する製法として、物理賦活、化学賦活（注4）により作製されています。化学賦活の中でも、亜鉛/酸化亜鉛を用いた賦活は、焼成後に無機塩などが残存せず、酸処理を必要としない利点があり、さらに比表面積が 3000 m^2/g を超える多孔質炭素なども報告されています。しかし、多孔質化するメカニズムはこれまでに報告されておられません。

＜研究成果の内容＞

本研究では出発物質に亜鉛を含む、組成比の異なる2種類のMOFs（ZMOF1、ZMOF2）を用い、1000℃まで昇温して多孔質炭素を作製しました（CZMOF1、CZMOF2）。特にCZMOF2（比表面積 2678 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ）は、物理賦活や薬品賦活によって得られた市販の活性炭YP50F（比表面積 1600 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ）、MSP20（比表面積 2266 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ）の窒素吸着量を大きく上回っていることが分かりました（図1a）。また、CZMOF2はミクロ孔（～2 nm）を含み、さらに、YP50F、MSP20に比べ、2-10 nmのメソ孔も豊富に含んでいることが分かりました。本研究では、多孔質炭素化の多孔質化メカニズムを明らかにするため、高温焼成時のその場X線回折測定により、原料に含まれる亜鉛と酸素が酸化亜鉛を生成し、900度以上で還元され、亜鉛が昇華することにより細孔が形成されることを明らかにしました（図1c）。作製した多孔質炭素を電気二重層キャパシタ電極とするキャパシタセルを作製し、10 A g^{-1} において100,000サイクル試験を実施し、発光ダイオードの点灯実験より、その後も作動することを確認できました。

PRESS RELEASE

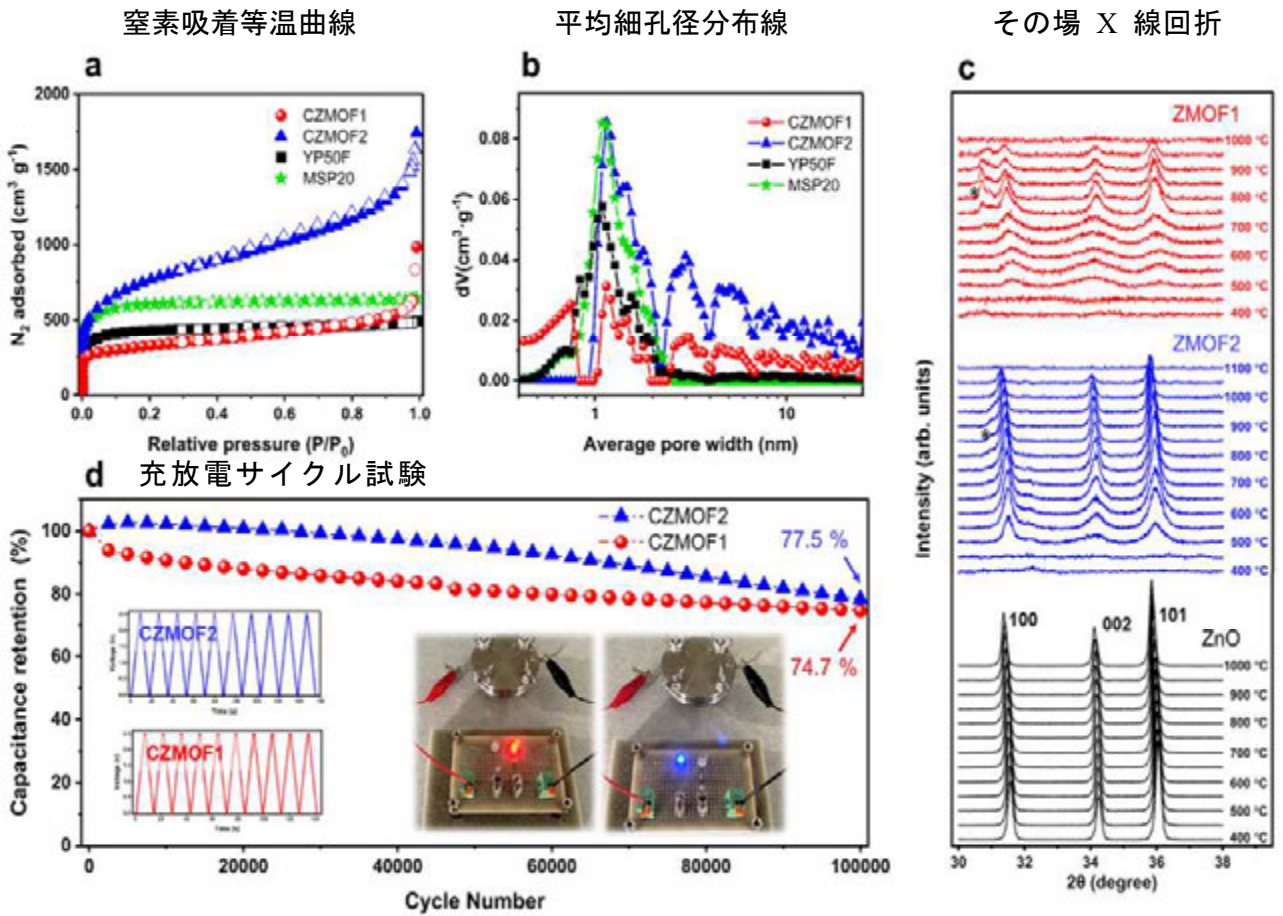


図 1 (掲載雑誌に使用した図に和文説明を加えました.)

- (a) 窒素吸着等温曲線
- (b) 平均細孔径分布 (CZMOF1 (赤)、CZMOF2 (青)、YP50F (黒)、MSP20X (緑))
- (c) その場 X 線回折測定によって得られた焼成温度ごとの X 線回折パターン (ZMOF (赤)、ZMOF2 (青)、酸化亜鉛 (黒))
- (d) 100,000 サイクルの充放電試験 (10 A g⁻¹), 挿入図は充放電試験曲線と試験後のセルでの動作確認実験の様子 (写真)

<社会的な意義>

エコ社会を実現する一つのキーワードとして「再生可能エネルギー」が挙げられます。再生可能エネルギーは、回収時にその出力変動が課題となっており、それを平準化するために高出力の電気二重層キャパシタが必要となります。また脱炭素化社会の実現へ向け、電気自動車 (EV)、燃料電池自動車 (FCV) の普及が推進されており、触媒/触媒担体の開発は喫緊の課題となっています。本研究において解明された多孔質化メカニズムは、電気二重層キャパシタの電極材料、または触媒/触媒担体開発への応用が期待されます。

PRESS RELEASE

■論文情報

論文名 : Zinc-based metal-organic frameworks for high-performance supercapacitor electrodes: Mechanism underlying pore generation

掲載紙 : *Energy & Environmental Materials*

著者 : Shigeyuki Umezawa, Takashi Douura, Koji Yoshikawa, Daisuke Tanaka, Vlad Stolojan, S. Ravi P. Silva, Mika Yoneda, Kazuma Gotoh, and Yasuhiko Hayashi*

D O I : <https://doi.org/10.1002/eem2.12320>

U R L : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/eem2.12320>

■補足・用語説明

注1) 比表面積、ミクロ孔、メソ孔

単位質量あたりの面積のこと。多孔性の材料に窒素を吸着させ、吸着した窒素の物質質量から多孔性材料の表面積に換算される。幾何学的表面積と区別され用いられている。この結果から、シミュレーションにより平均細孔径分布が算出され、IUPACの定義により、細孔径は、ミクロ孔(～2nm)、メソ孔(2～50nm)、そしてマクロ孔(50nm)に分類されている。

注2) 電気二重層キャパシタ

電極表面にイオンを物理吸着・脱着させることにより電気の充放電を可能にする蓄電デバイス。二次電池と異なり化学反応をしないため、蓄えられるエネルギーは二次電池と比較して低いが、高出力が可能、寿命が長いなどの優れた特徴がある。

注3) 金属有機構造体(MOFs: Metal-organic frameworks)

有機金属構造体または多孔性配位高分子と呼ばれ、金属に有機リガンドが配位し、それが自己集合することで得られる、多孔質のネットワーク構造をもつ材料。

注4) 賦活、物理賦活、化学賦活

物質の機能・作用を活性化させること。ここで使われる賦活とは、原材料に高温でガス、または薬品などを作用させて内部に無数の小さな細孔を賦与する意味として用いられる。

物理賦活(ガス賦活)は、原料を高温で水蒸気、二酸化炭素、または空気などのガスを作用させて、無数の細孔を賦与すること。

化学賦活(薬品賦活)は、原料に高温で、塩などの化学薬品を作用させて、無数の細孔を賦与すること。

PRESS RELEASE

■研究資金

本研究は、岡山大学、星和電機株式会社、関西学院大学、英国サリー大学との国際共同研究として行われました。

<お問い合わせ>

岡山大学 学術研究院 自然科学学域

教授 林靖彦

(HP) <https://hayashi-lab.org/>

星和電機株式会社 研究開発部

主任 梅澤成之

(HP) <https://www.seiwa.co.jp/>

関西学院大学 理学部 化学科

教授 田中大輔

(HP) <https://sci-tech.ksc.kwansei.ac.jp/~dtanaka/>



岡山大学は持続可能な開発目標 (SDGs) を支援しています。