

氏 名 沼尾 茂悟

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1315 号

学位授与の日付 平成 22 年 3 月 24 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Synthesis and Electrochemical Studies of
Mesoporous Carbon Nano-Dendrites

論文審査委員 主 査 教授 平本 昌宏
准教授 見附 孝一郎
准教授 米満 賢治
教授 坂東 俊治（名城大学）

Due to the high electronic conductivity and variety of forms, various carbon nanomaterials have been developed in recent years. In particular, porous carbon materials and graphitic carbon materials are very promising as electrode materials in supercapacitors, lithium ion batteries, and fuel cells. Recent demands for electrode materials are oriented toward the development of new porous carbon materials with high conductance both for the electron and ion transportations. However, it has been extremely difficult to combine the properties of porous structures and graphitic ones.

The author has synthesized silver acetylide (Ag_2C_2 : $\text{Ag} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Ag}$) with 3D-interconnected frameworks and converted the acetylide to a new carbon material, mesoporous carbon nano-dendrites (MCNDs) with ultra-thin graphitic structure. MCNDs are synthesized by controlling the highly exothermic segregation reaction of silver acetylide into carbon with porous structure and silver-vapor. The dendroid acetylides were quickly warmed to 250 °C emitting a brilliant flash of reddish orange light with a thunderous sound indicative of the sudden jump of the local temperature to higher than 2000 °C. The sudden heating boils off the silver from the main body, leaving 3D-interconnected carbon frameworks, the MCNDs.

Raman spectra of MCNDs clearly indicate that carbon frameworks consist of mainly graphitic structure of 1-3 layers. SEM and TEM images as well as EELS spectra show that the main body with <100 nm radii branches every 100-150 nm and are composed of cells with ultra-thin graphitic walls. The BET (Brunauer-Emmett-Teller) surface area of MCNDs was estimated to be 1324-1996 m²/g from the nitrogen adsorption and desorption isotherm at 77 K, and the adsorption-desorption curves indicate the presence of micropores (pore size: <2 nm) and mesopores (2-50 nm) with a continuous size distribution up to 10-20 nm. These results show that the MCND combines porous structures with graphitic ones.

One of the most suitable applications of MCNDs is to the supercapacitor electrodes. In this case, the high fluidity of solvent phase is also demanded as well as large surface area. The dendritic structure and the presence of mesopores on the surface area of MCNDs can be well suited for these requirements. In order to examine the electrochemical properties of MCNDs as supercapacitor electrodes, the author assembled Sandwich-type capacitors on a platinum current collector with two carbon electrode sheets consisting mainly of MCND, and polytetrafluoroethylene (PTFE) porous separator were assembled. Cyclic voltammetry of a supercapacitor with MCND electrodes showed good rectangular curves, even at a scanning rate of 300 mV/s and

peak current density higher than 10 A/g, suggesting applicability for high current and high-speed charge-discharge capacitors electrodes.

The mesopore on the surface area of MCNDs are also available as impregnate sites of catalyst metals and lithium storage metals. The author successfully impregnated tin(Sn) and platinum(Pt) metals in the mesopores of MCND through the adsorption of SnCl_2 or $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$, and the reduction with hydrogen gas.

Sn nanoparticles with an average size of 10 nm were prepared in the pores of MCNDs by chemical reduction of SnCl_2 with hydrogen gas for anode materials of lithium ion batteries. The nanoparticles grow with increasing reduction temperature and some pores were occupied with Sn almost entirely. One of the major problems to prevent the practical use of Sn solid single electrodes is poor cycleability due to the large volume changes during lithium alloying and dealloying. However, Sn/MCND composites exhibit significantly enhanced cycling performance for lithium storage. When used as a lithium ion battery, the author has found that a first discharge capacity of 646 mAh/g and the capacity retain a value of 481 mAh/g can be obtained after 50 charge and discharge cycles. This improved cycling performance of the Sn/MCND composite could be attributed to its low-density feature caused by dendritic structure of MCND, which has sizable space for the large volume changes during lithium alloying and dealloying.

Highly dispersed Pt nanoparticles (Ca. 3 nm) in pores of MCND were also easily prepared through the sonochemical process of a solution of $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ with MCND. This Pt/MCND composite can be used as an electrode of the direct methanol fuel cell (DMFC) for electrochemical oxidation of methanol fuel.

The author also prepared Pt/AC (AC : high grade activated carbon, Kuraray YP-17) composites for comparison of electrochemical performance. These Pt/MCND and Pt/AC composites were analysed by TEM observation, X-ray diffraction (XRD) and Thermo Gravimetric Analysis (TGA). These structural analyses show that the average size and quantity of Pt particles on the surface of carbon matrix are very similar to each other. The electrochemical active surface areas and methanol electro-oxidation properties of these catalysts were investigated by cyclic voltammetry. As a result, the Pt/MCND composites indicated higher electrochemical activities than that of Pt/AC composites. The electrochemically active surface area is estimated from the CV curve of the Pt/MCND electrode in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution to be 62.1 m^2/g . It is 1.3 times as large as that of the Pt/AC electrode. The excellent performance of the Pt/MCND composite could be attributed to the dendritic structure and the graphitic structure of MCND, which has sizable space for the high fluidity of the solvent and gases for efficient catalytic reaction.

沼尾茂悟氏は、金属と炭素分子からなるアセチリドクラスター結晶が示す特異な化学反応を利用して、グラフェン1層から3層を壁とする無数のナノ孔の集積体、メソ多孔性炭素ナノ樹状体(Mesoporous Carbon Nano-Dendrite: MCND)を単純な方法で合成し、その構造や物性を調べて行く内に、この物質がエネルギー変換、特に様々な電池電極に最適なものであることを実証した。

フラーレンやナノチューブといった炭素分子あるいはクラスターは、放電などプラズマの反応を利用して真空中で作られる。また、これらは様々な生成物の中の特定の成分を、高度な分離技術を利用して分離される。一方、ヤシ殻やタールなどの天然の材料の高温焼結によって得られる活性炭は、その加工法の急速な進歩によって高い機能性を備えるようになって来たが、理想的には単原子の厚さからなるグラフェンを壁とする多孔性炭素材料の出現が望まれていた。沼尾氏は、論文の第1章で、研究の背景から基礎的な知識をまとめ、第2章でMCNDの合成法と様々な特性を報告している。アセチレンを硝酸銀アンモニア水溶液に超音波振動を与えながら吹き込み、20-100ナノメートルの枝が100-150nmおきに2本に枝分かれして出来た水和銀アセチリド樹状体モノリス結晶を得た後、これを200-250°Cに加熱するだけで、銀蒸気と炭素への偏析反応を誘起し、その樹状構造の内部に沸点以上の温度の銀蒸気が作るメソ空洞と銀の噴出孔を持つメソ多孔性炭素をほぼ100%の収量で得ることに成功した。銀の系外噴出によって作られ孔間を連結する穴の存在は、その内部に様々な電解質イオンを効率よく透過させる役割を果たしている。

この炭素ナノ構造体は、窒素吸脱着曲線、ラマン分光、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡等の測定でその特性が評価された。BET比表面積が1500~2000m²/gという大きな値を示し、大部分は単層グラフェン壁からなるメソ多孔性である事を証明した。また、透過電子顕微鏡の画像は、元の銀アセチリドの樹状構造が反応後も保たれ、且つ枝内に無数の空洞を備えた構造的な高いサブミリメートルの3次元モノリスが出来上がることを示した。更に、指紋領域のラマンスペクトル観測によって大部分がグラフェン1枚の壁で出来ている事が明らかになった。これによって、MCNDが高い電気伝導性と大量のイオン輸送能力を有していることが予想された。

このMCNDの性質が最大限に発揮される対象としては、スーパーキャパシタがある。第3章では、MCNDを電極とした電気二重層スーパーキャパシタの性能評価が報告されている。その結果、10-20A/gの大電流密度でも電気抵抗の影響は少なく、2-4秒で1Vの充電・放電が完了している。また、エネルギー密度を電力密度の関数としたラゴンプロットは、米国エネルギー省が定めた目標値である15 kW/kgに相当する15.5 kW/kgを実現していることを示した。これは、現在、世界最高水準のスーパーキャパシタ性能である。

MCNDは、グラフェンを壁とするメソ孔を主体としているが、メソ孔に錫やシリコンを内包させると高容量のリチウムイオン2次電池負極として利用出来る。第4章では、錫を

塩化錫の水素還元法によって炭素と同じ重量分を内包させた錫担持によって、グラファイト電極のほぼ倍の容量を得ており、比較的良好なサイクル特性を報告している。また、更に充填量を増加させ、担持状態を改善することによって、一層の容量とサイクル特性の向上が得られる見通しをつけた。

第5章では、MCNDをメタノール燃料電池電極に使用して、その性能を評価した。この場合は、MCNDの内部に平均径3.3 nmの白金ナノ粒子を30重量%担持し、X線回折および透過顕微鏡観察によって担持状態を評価した。これを用いた電極の電気化学的な計測による燃料電池としての性能を調べたところ、同じ重量の白金を担持した市販の電極に比べて、電気化学的に活性な表面領域が約1.3倍の値を示した。粒径を考慮すると、白金表面積当たりで2.1倍の効率となっており、耐久性能等の比較からも燃料電池電極として適していると判断された。

本論文は、全く新しい手法でグラフェン壁からなるメソ多孔性炭素ナノ樹状体を開発したこと、その様々な高機能性を使った各種電池電極としての有用性を報告しており、独創性や応用性において高い水準の内容を含んでいる。英語による記述もほぼ問題無く、語学能力も十分に高い事が示されている。