

「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」
平成 21 年度採択研究代表者

H23 年度
実績報告

宮山 勝

東京大学先端科学技術研究センター・教授

プロトン型大容量電気化学キャパシタの研究

§ 1. 研究実施体制

(1)「東京大学」グループ

① 研究代表者: 宮山 勝 (東京大学先端科学技術研究センター、教授)

② 研究項目

・単原子層シート電極の合成法開発

(2)「東北大学」グループ

① 主たる共同研究者: 本間 格 (東北大学多元物質科学研究所、教授)

② 研究項目

・単原子層シート電極の特性評価

(3)「SII ナノテク」グループ

① 主たる共同研究者: 大柿 真毅 (エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)BT 営業部 応用技術、部長)

② 研究項目

・単原子層シート電極の構造評価

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

本研究では、リチウムイオン電池に匹敵するエネルギー貯蔵特性を有しつつも、発火性・爆発性の心配が無い高安全性なプロトン型電気化学キャパシタを構築することを研究目標とする。そのため、電解液に水溶液を用いプロトン可逆かつ大容量に貯蔵できる電極材料を、単原子層シートを用いて創製する。平成 23 年度は、新たな単原子層シートの合成と基礎的評価を継続して実施

するとともに、3次元電極化技術の開発を進め、その構造と電極特性の評価を行った。

1. 単原子層シート電極の合成法開発

A. 単原子層シートの合成と基礎評価

これまでに進めてきた材料系に加えて、層状[NiCoMn]三元系酸化物およびNi-Al層状複水酸化物(LDH)の単原子層シートの合成を行った。三元系酸化物では、固相法などにより合成した $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ をプロトン置換し、テトラメチルアンモニウムにより層剥離させることにより、厚さ3~10nm、シートサイズ100~200nmの単原子層シートが得られた。Ni-Al LDHでは、NiとAlの硝酸塩の水熱反応により $[\text{Ni}_{0.8}\text{Al}_{0.2}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.1}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ を合成し、酢酸イオンを導入することにより層剥離させた。厚さ約2nm、シートサイズ約100nmの単原子層シートが得られた。

高容量型グラフェンシート電極開発を目的に、様々なサイズと形態のグラファイト粉末を出発原料とした新しいグラフェン剥離法を検討し、そのナノ構造(シート幅、厚さ、エッジ構造)の制御法の確立を試みた。合成プロセスとして、Hummers法と超臨界流体法の2種類を検討した。まず、グラフェン層間的高速イオン拡散に有利であるナノサイズ(< 100nm)のシート幅のナノグラフェン材料の作製法検討を行った。出発原料としてプレートレット構造のカーボンナノファイバー(CNF)を用いてHummers法により剥離作製を行い、カーボンナノファイバー直径を反映した幅約60nmで厚さ約1nmの単原子層グラフェンシート材料を合成することが出来た。また、同様にCNFを出発原料として超臨界流体法(400°C、1時間)を用い、ナノファイバー構造において垂直積層しているナノグラフェンを直接剥離することにより低欠陥で良質なナノグラフェンを作製することが出来た。さらに、臨界点前後で複数回の温度サイクルをかけることによりシート幅20nm以下で厚さ1nm(積層数3枚)以下の極めて小さいサイズのナノグラフェンシートも直接剥離作製出来る新規プロセスを開発した。

B. 3次元電極化技術の開発

高速イオン拡散能、酸化還元反応に対する構造安定性を備えた電極材料の開発を目指し、層状構造をもつリン酸マンガン化合物、トンネル構造をもつマンガン酸化物の構造と物性の相関を調べた。層間に K^+ 、 Ba^{2+} 、 $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$ などを含むリン酸マンガン化合物を合成し、プロトン反応による構造安定性を比較した。 Ba^{2+} を含む $\text{Ba}(\text{MnPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ が最も安定であることを見出し、電解液pHと測定電位の調整により約50mAh/gの安定した充放電容量を示すことを確認した。各種トンネル構造マンガン酸化物では、トンネルサイズが大きいほど充放電容量が増大し、最大のトンネル(MnO_6 ユニットの2x4倍)をもつOMS-5が45mAh/gの容量を示すことを確認した。

2. 単原子層シート電極の特性評価

A. 単原子層シートの電気化学特性評価

酸化マンガン、層状[NiCoMn]三元系酸化物および酸化ルテニウムの単原子層シートをLangmuir-Blodgett(LB)法によりITO基板上に固着させて厚さ2~10nmの極薄膜とし、その電流

電位特性を評価した。酸化マンガン極薄膜はバルク体と同様の挙動であったが、[NiCoMn]三元系酸化物極薄膜では、活イオンの酸化還元電位のシフトなどバルク体とはやや異なる挙動を示した。酸化ルテニウムの極薄膜は、非常に鋭い酸化還元電流ピークを示した。電解液の種類および pH を変えた際の反応電位の変化から、プロトンのみが関わる反応とアニオン種が関わる反応の二種類が存在することが示唆された。

B. 3次元電極の特性評価

酸化マンガンの単原子層シートを K^+ により再積層して得たシート再積層電極と、層間に K^+ を含む酸化マンガンのバルク体電極について、特性が安定な中性電解液中でのプロトン充放電特性の比較を行った。低電流密度(100mA/g)では両電極の放電容量は同程度(45~50 mAh/g)であったが、シート再積層電極は高電流密度(5 A/g)でもその容量を維持する高出力特性を示した。シート再積層電極は大きな比表面積と小さな空隙サイズを有しており、それによりプロトンの拡散と挿入脱離反応が高速化したためと考えられる。

シートサイズの異なる酸化マンガン単原子層シートを電気泳動法で堆積させた薄膜について特性を調べた。担持量の少ない小サイズシート薄膜は、低電流密度で 330 mAh/g を超える大容量を示した。この値は1電子反応の理論容量(308 mAh/g)を超えており、2電子反応が部分的に進んでいることを示唆している。電流ピークの電位掃引速度依存性から推測される反応律速過程は、大サイズシート薄膜ではイオン拡散であったが、小サイズシート薄膜では電荷移動過程であった。小サイズシート薄膜は、シートが不均質に積層し多くの空隙をもつ多孔体構造であることから、プロトン拡散が速く、高速充放電特性と大容量を示したものと考えられる。

ナノグラフェンシートの再積層化による表面積利用効率の低下を防ぐため、層間にスペーサーが挿入され、イオン拡散チャンネルを有する 3次元ナノグラフェン電極の作製を検討した。新規合成プロセスとして、ナノグラフェンとマンガン酸化物シートが交互積層したハイブリッド型積層体を中間体として、これにアニリンモノマーを加えた後、マンガン酸化物シートの溶解とその場(in-situ)でのアニリンの酸化重合を同時に行った。これにより、グラフェンシート層間にポリアニリンがスペーサーとして挿入された 3次元構造を有したナノグラフェン/ポリアニリン再積層体電極の作製に成功した。この3次元電極は水溶液中(1M- H_2SO_4)で 641F/g の非常に巨大なキャパシタ容量を示した。このキャパシタ容量はグラフェン材料において現時点では世界最高値である。この巨大容量の発現は、イオン拡散パスを有した 3次元再積層体グラフェンで表面積利用効率が向上したことから電気二重層(EDLC)容量の増大が実現したこと、および、スペーサーとして挿入したポリアニリンの電気化学活性なプロトン容量が加算されたためと考えられる。

3. 単原子層シート電極の構造評価

A. 単原子層シート積層膜の構造評価

<正極材料:マンガン酸化物>

マンガン酸化物シート再積層粉体の透過形電子顕微鏡観察を行った。通常の前処理法であ

る強エネルギーでのエッチングを行うと層構造が崩れるため、高分散した試料の直接観察を行うことにより、厚さ 5nm 程度のシート断面の観察に成功した。層間に K^+ を含む原料試料よりも狭い層間距離が見られたことから、層間イオンの変化が示唆された。

シート再積層粉体について、充放電によるマンガンの原子価や結合状態の変化の評価法を検討した。X 線光電子分光 (XPS) では、放電 (プロトンの挿入) により 4 価から 3 価のイオンへの変化が確認された。電子エネルギー損失分光法 (EELS) においてもマンガンの結合状態の変化を示唆する結果を得た。今後はその定量的解析および単原子層シートにおける局所的解析を進め、反応機構の検討を進める。

<負極材料:グラフェン>

共同研究機関で作製されたグラフェンシートについて、これまでに開発した試料を高分散する方法を用いて、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) による形状分析を進めた。大サイズのグラフェン積層シートにおいても、フラットな表面で均質厚さをもつ形状の観察が可能となった。また、超臨界流体プロセスを用いて作製された、微小なサイズのグラフェンシートの SPM 形状観察を行った。エッジ部におけるグラフェン積層状態やエッジ間の角度観察が可能であることを確認した。超臨界流体法により作製されたナノグラフェンの共鳴ラマン分光測定を行い、シートエッジ構造はアームチェア型が支配的であることを明らかにした。理論的には、ジグザグエッジ構造のグラフェンにおいてエッジの状態密度を反映した大きなキャパシタ容量が期待される。この構造を形成する超臨界流体プロセスの検討と同時に、エッジ構造の詳細な評価手法の開発を行う。

B. イオンビームと電子ビーム技術による三次元電極の構造評価

FIB (集束イオンビーム) により形成した断面の SEM 観察結果を三次元化する手法を用いて、電気泳動法により作製したマンガン酸シート積層薄膜の内部構造評価を進めた。小サイズシート積層膜ではシートが空隙を持ちながら乱れた配向で積層しているが、大サイズシート積層膜ではシートが基板に平行に二次元配向し、それが膜全体に広がっている状態が観察された。これより、大サイズシート薄膜では、イオン拡散能の低いシート垂直方向への拡散が必要であることが推測される。小サイズシート薄膜の特性評価では高速充放電特性と大容量が確認されているが、その発現要因が速やかなイオン拡散を可能にする内部微細構造によることを明らかにした。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Marappan Sathish, Satoshi Mitani, Takaaki Tomai and Itaru Honma, “MnO₂ Assisted Oxidative Polymerization of Aniline on Graphene sheets: Superior Nanocomposite Electrodes for Electrochemical Supercapacitors”, J. Materials Chemistry, 21, 16216-16222, 2011 (DOI: 10.1039/c1jm12946e).
2. Takaaki Tomai, Yuji Kawaguchi and Itaru Honma, “Nanographene production from platelet carbon nanofiber by supercritical fluid exfoliation”, Applied Physics Letters, accepted for publication, 2012.
3. Hwamyung Jang, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama, “Synthesis of Open Tunnel-structured TiO₂(B) by Nanosheets Processes and its Electrode Properties for Li-ion Secondary Batteries”, J. Power Sources. 203, 97-102, 2012. (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.11.078)
4. Hiroshi Tanaka, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama, “Electrode Properties of Nickel-aluminum Layered Double Hydroxides in Aqueous Electrolyte Solutions”, Key Eng. Mater., 2012. (accepted).
5. Tatsuki Dohkoh, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama, “Proton Storage Properties of Manganese Oxides with Tunnel Structures”, Key Eng. Mater., 2012. (accepted).