

「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

H24 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
 - ・(主) 単原子層シート電極の合成法開発、キャパシタ設計
 - ・単原子層シート電極の特性評価 (酸化物系)

(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
 - ・(主) 単原子層シート電極の特性評価
 - ・単原子層シート電極の合成法開発 (カーボン系)、キャパシタ設計

(3)「日立ハイテクサイエンス」グループ

- ① 主たる共同研究者: 大柿 真毅 (株式会社 日立ハイテクサイエンス、技術本部 BT 技術部 応用技術、部長)
- ② 研究項目
 - ・(主) 単原子層シート電極の構造評価
 - ・キャパシタ設計

§ 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を可逆的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24年度は、単原子層シートの3次元電極化技術の開発と特性・構造の評価を継続して実施するとともに、それらを電極に用いたプロトン型キャパシタの設計を行った。

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

層状三元系酸化物 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ について、異なるシートサイズの単原子層シートの合成を行った。固相法により合成した $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ をプロトン置換後に層剥離し、多段階遠心分離法を用いて、シートサイズ 100~600nm の大サイズシート、および 50~100nm の小サイズシート(いずれも厚さ 3nm 以下)へ分離することに成功した¹⁰⁾。

B. 3次元電極化技術の開発

酸化マンガンの塩基性電解質中での構造不安定化の解決のために、層状構造およびトンネル構造(Todorokite 型) MnO_2 の Mn を Fe で置換した固溶体バルクを作製し、その基礎電極特性を評価した。層状 $H_x(Mn,Fe)O_2$ (Fe 置換量 50%) およびトンネル構造 $H_xMg_{0.14}(Mn,Fe)O_2$ (Fe 置換量 30%) は 150 mAh g^{-1} を越える初期放電容量を示し、20 サイクル後も初期容量の 80% を維持した。Mn の Fe 置換が構造および特性の安定化に有効であることが分かった。

グラフェンの反応サイトを増大させるため、酸化剤により部分酸化したグラファイトを急速加熱して欠陥導入グラフェンを作製した。酸化回数を増すと、比表面積とともに面内の欠陥が増大することをラマン分光等により確認した⁷⁾。また、触媒反応も含めた新規グラファイト剥離法の検討を行い、エッジ構造を選択的に作り分けられるグラフェン合成の可能性を確認した。

プロトンに対して 2 電子レドックス容量を有する様々な種類のキノン系分子をアセトン溶液中で分散させ、ナノ細孔構造が発達した比表面積 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭表面に担持させた。中でも、ベンゼン環を含む構造のナフトキノン/活性炭、アントラキノン/活性炭の複合体電極は安定な充放電サイクル特性を示した。それらの担持前のキノン系分子結晶と担持後の複合体の X 線回折結果では後者はブロードな回折ピークを示しており、複合体ではキノン分子が $\pi-\pi$ 相互作用で活性炭細孔内に固定化され、グラフェンのナノ空間内にクラスター状態で担持されていると考えられた。

2. 単原子層シート電極の特性評価

B. 3次元電極の特性評価

3次元電極についての特性評価を中心に実施した。三元系酸化物の $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ の小サイズおよび大サイズのシートの再積層体について、1M KOH 電解質中で電気化学特性評価を行い、層剥離をしていないバルク体との比較を行った。バルク体は、電流密度 300mA g^{-1} において 170mAh g^{-1} の初期放電容量を示し、サイクル安定性も良好であった。大サイズシート再積層体は、 190mAh g^{-1} の放電容量を100サイクル後もほぼ維持するという非常に安定した特性を示した。一方、小サイズシート再積層体は、初期放電容量が約 300mAh g^{-1} と大きく、酸化還元活性の向上が示唆されたが、サイクル安定性は低下した。低電流密度での初期放電容量は 400mAh g^{-1} に達し、水系電解質中での容量としては酸化ルテニウム系に次ぐ大容量であることを確認した。また、 500mA g^{-1} の大電流密度でも 160mAh g^{-1} の容量を示し、電極出力密度にも優れていることが確認された¹⁰⁾。

ナフトキノン/活性炭複合体電極(ナフトキノン担持量 26%)およびアントラキノン/活性炭複合体電極(アントラキノン担持量 26%)について、酸性溶液中で充放電特性を評価した。前者は 100mAh/g 、後者は 80mAh/g の電極容量が発現し、担持したキノン分子がすべて容量発現に寄与することを確認した。また、大電流密度での1000サイクルの容量維持率は90%であった。

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

グラフェンのシートエッジ構造にはアームチェア型およびジグザグ型があるが、理論的には、ジグザグエッジ構造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。共鳴ラマン分光測定から、作製したナノグラフェンの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確認した。さらに、超臨界流体プロセスを用いて作製された微小サイズのグラフェンシートについてSPMによる形状観察を行い、エッジ構造の明瞭な観察像を取得した。得られたデータから、エッジ部におけるグラフェンの積層状態やエッジ間の角度の測定などの構造情報取得が可能であることを確認し、エッジ構造の新たな評価手法を開発した。

B. イオンビームと電子ビーム技術による3次元電極の構造・状態評価

三元系 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 粉体について、充放電による活イオンの原子価や結合状態の変化を調べた。電子エネルギー損失分光法(EELS)により、放電(プロトンの挿入)によるMnイオンの還元と充電(プロトンの脱離)による酸化が確認された。また、X線吸収端近傍構造(XANES)分析では、Ni、Co、Mnすべてのイオンの放電による還元が確認された¹¹⁾。これらから最大電極容量と反応機構を推定した。

4. プロトン型キャパシタの設計

A. 単原子層シート・キャパシタ構成材料の基本設計

これまでに安定な大容量が確認されている三元系酸化物とプロトン活性分子を担持したカーボンを電極として用いることを想定し、電気化学キャパシタを構成するための条件である電極中の活物質含有比率と電極量、測定電位範囲、電解質材料とそのpH等の影響を確認した。

B. 大容量キャパシタの設計

プロトン活性分子であるアントラキノン⁽¹⁾を担持したカーボンおよびヒドロキノン⁽²⁾を担持したカーボンを両電極に用いたキャパシタを作製し、酸性電解液中でのキャパシタ特性を評価した。それぞれの活性分子の担持量、理論容量、充放電特性から予想されるキャパシタ容量が発現することを確認した。また、正極に活性炭、負極にナフトキノン担持カーボンを用いたキャパシタでは、酸性電解質中で、両電極和重量基準で約 11Wh/kg のエネルギー密度が発現した。

酸化物電極を用いた系では、正極に三元系酸化物 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ バルク体、負極にナフトキノン担持カーボンを用いたキャパシタ、および正極にルテニウム酸化物バルク体、負極にアントラキノン担持カーボンを用いたキャパシタを試作した。前者は塩基性電解液中で、後者は酸性電解液中で特性を評価した結果、単独電極での充放電特性から予想されるキャパシタ容量の約 70%が発現することが確認された。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Hwamyung Jang, Shinya Suzuki, Masaru Miyayama “Self-reassembled MnO₂ Nanosheets for Electrochemical Capacitors in Neutral Aqueous Solution”, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (9), A1-A6 (2012). (DOI: 0013-4651/2012/159(9)/A1/6)
2. Masato Yano, Shinya Suzuki, Masaru Miyayama and Masataka Ohgaki, “Electrode Properties and Microstructures of MnO₂ Nanosheet Thin Films as Cathodes for Electrochemical Capacitors”. *Solid State Ionics*, 233, 32-37 (2013). (DOI: 10.1016/j.ssi.2012.12.009).
3. B. Ilkiv, S. Petrovska, R. Sergiienko, T.Tomai, E.Shibata, T.Nakamura, I. Honma and Y. Zaulychnyy, “ X-Ray Emission Spectra of Graphene Nanosheets ”, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 12, 1-7 (2012) (DOI: 10.1166/jnn.2012.6787).
4. Anandan, Srinivasan; Narasinga Rao, Tata; Sathish, Marappan; Rangappa, Dinesh; Honma, Itaru; Miyauchi, Masahiro, “Super-hydrophilic graphene loaded TiO₂ thin-film for self cleaning applications”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, (2013) **5**, 207-212 (DOI: 10.2021/am302557z).
5. Yusuke Kintsu, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama, “Electrochemical properties of Ba(MnPO₄)₂·H₂O in alkaline aqueous electrolytes”, *Ceram. International*, 39(Suppl.1), S637-S640 (2013). (DOI: org/10.1016/j.ceramint. 2012.10.152).
6. Wonkyun Lee, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama, “Lithium Storage Properties of Graphene Sheets derived from Graphite Oxides with Different Oxidation Degree”, *Ceram. International*, 39(Suppl.1), S753-S756 (2013). (DOI.org/10.1016/j.ceramint.2012.12.030).
7. Takaaki Tomai, Yuji Kawaguchi, Satoshi Mitani and Itaru Honma, “Pt sub-nano/nanoclusters stabilized at the edge of nano-graphene sheets and their catalytic performance”, *Eletrochimica Acta*, 92, 421-426 (2013) (DOI:10.1016/j.electacta.2013.01.067).
8. Srinivasan Anandan, Rao Tata Narasinga, Marappan Sathish, Dinesh Rangappa,

Itaru Honma, Masahiro Miyauchi, "Super-hydrophilic graphene loaded TiO₂ thin film for self cleaning applications", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5,207-212 (2013). (DOI: 10.1021/am302557z)

9. Masato Yano, Shinya Suzuki, Masaru Miyayama and Masataka Ohgaki, "Effects of Microstructure on Electrode Properties of Nanosheet-Derived H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ for Electrochemical Capacitors", *Nanomaterials*, 3(2), 204-220 (2013). (DOI:10.3390/nano3020204).

10. Masato Yano, Shinya Suzuki, Masaru Miyayama and Masataka Ohgaki, "Electrochemical Properties of Layer-Structured H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ for Electrochemical Capacitors in Alkaline Aqueous Solutions", *J. Asian Ceram. Soc.*, (2013).(in press) (DOI: 10.1016/j.jascer.2013.03.006)

(3-2) 知財出願

① 平成 24 年度特許出願件数(国内 2 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)