

研究課題別中間評価結果

1. 研究課題名:プロトン型大容量電気化学キャパシタの研究
2. 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)
3. 研究概要

本研究は、プロトンの表面吸着・反応を有効に利用できる単原子層シートを用いた電極活物質を開発し、発火・爆発性の無い安全性と、水溶液電解液を用いる低環境負荷性とを有する新たな機構のプロトン型電気化学キャパシタを開発する。本チームは、以下の研究項目を3つの共同研究グループで実施している。

- ① 単原子層シート電極の合成法開発
- ② 単原子層シート電極の特性評価
- ③ 単原子層シート電極の構造評価
- ④ プロトン型キャパシタの形成

研究項目①では、 MnO_2 やグラフェンなどの層状構造化合物の単原子層シートを合成する方法を開発し、それらのプロトン貯蔵容量、電子伝導性などキャパシタ電極としての基礎的な材料特性を評価する。さらに、特性向上の観点から、単原子層シートの再積層化や電気泳動などによる電極構造の3次元化技術を開発する。研究項目②では、作製した様々な単原子層シートと3次元電極について、容量・出力特性、充放電サイクル特性、長期安全性等の評価を行い、電気化学キャパシタとしての有用性を評価する。研究項目③では、走査型プローブ顕微鏡や各種観察法により単原子層シートと3次元電極を精密解析するとともに、プロトン電気化学反応に伴う構造変化を電子ビーム、イオンビームにより評価する。最後に、研究項目④では、電極の構造と特性に関する情報から、プロトン型電気化学キャパシタの構成および実用的特性を提示する。

4. 中間評価結果

4-1. 研究の進捗状況及び研究成果の現状

(1) 研究の進捗状況

まず、単原子層シート電極の合成法開発では、層状結晶構造を持つ MnO_2 や TiO_2 などの酸化物電極の合成法として、層間剥離法と再積層法の開発を目処付けした。また、グラフェン電極の合成法として Hummers 法と超臨界流体法の開発を行い、層間スペーサー構造や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を作製する手法を確立した。

つぎに、 MnO_2 単原子層シートの特性評価では、シートサイズをナノ化($\sim 100\text{nm}$)すること、さらに、ナノサイズ化した単原子層シートを不均質に積層させることでシート垂直方向のプロトン拡散を容易にし、高速充放電と大容量化(370mAh/g)を達成している。また、積層した MnO_2 シートの層間に挿入した Cu^{2+} イオンが、 MnO_2 シートの構造安定化とサイクル特性の向上に寄与することを見出し、100 サイクルの充放電まで 200mAh/g の電気容量が維持されることを確認している。グラフェン単原子層シートの特性評価については、ナノサイズ化($\sim 100\text{nm}$)したグラフェン単原子層シートとポリアニリンを交互に積層し、これをランダムに積層させた。これにより、グラフェンの表面利用効率を向上させると同時に、容量増大に寄与するエッジ効果を発現させ、従来よりも大幅な大容量化(170mAh/g)を達成している。

さらに、単原子層シートの構造評価では、 MnO_2 シート積層膜の三次元構造を FIB/SEM ダブルビーム装置で明らかにし、また、Ni-Co-Mn 三元系酸化物の状態分析を行うなどの成果を上げている。

このように、酸化物系電極とグラフェン系電極において、いずれも世界最高水準の大容量化を図っている。この容量は、Li イオン 2次電池用電極のエネルギー密度の約 1/3 に相当し、当初計画で設定した中間目標に相当する成果である。

(2) 研究実施体制

電極構造解析を担当する民間企業が共同研究グループとして参画し、研究チームの中でうまく機能している。

(3) 原著論文発表・特許出願

学術的成果としては、原著論文発表11件、口頭発表 53件、招待講演26件、特許出願1件と一定の成果が上げられている。

4-2. 今後の研究に向けて

研究後半にかけて以下の点に留意いただくようお願いしたい。まず、 MnO_2 単原子層シートの層間に挿入した Cu イオン、ナノサイズ化したグラフェンのエッジ形状が容量増大に寄与するメカニズムに対して、もう一段深掘した学理的な考察を加えていただきたい。充放電のサイクル特性についても、さらなる評価と検討を行い、特性劣化に伴い電極にどのような変化が生じているのか、メカニズムを解明することを期待する。例えば、ナノサイズ化した単原子層シートを不均質に積層させた電極構造が特性劣化を促進する可能性がないか、など十分な検討を加える必要がある。次に、電極単体の特性としては世界トップレベルの大容量化を果たしているが、今後は、開発した電極でキャパシタを組んだ上でどこまで性能を引き出せるか、早急に試作評価し、課題を抽出する必要がある。さらには、これまでの研究活動で得られた知的財産の特許化を積極的に行っていただくことを期待する。最後に本研究の大きな方向性として以下の点を考慮しチーム内で共有いただきたい。今後は、水系電解液に加えて有機電解液を用いてプロトン型キャパシタを試作することを研究計画に組み込んでいる。そうすると本研究は、他の多くの電気化学キャパシタと類似の研究となってしまう、高安全で無害な電気化学キャパシタとしての特徴が出せなくなると懸念される。本研究は、電気化学キャパシタの最大の特徴である急速充放電特性に注目しつつ、低環境負荷で高安全な蓄電技術として飛躍していただきたい。

4-3. 総合的評価

本研究が対象とする電気化学キャパシタはエネルギー密度においてリチウムイオン電池にやや劣るものの、発火のない高い安全性と、豊富な無機材料や炭素材料を使用する低環境負荷性を備えている。このような安全性と環境対策を考えた蓄電技術は、環境対策への意識が高まる中、世界的に需要の大きい技術であり、一刻も早い実用化が望まれている。このような状況の中、研究代表者は戦略目標達成に貢献すべく、研究計画に従っておおむね順調に研究を推進させていると認められる。