

「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

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. 研究実施の概要

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 21 年度は、基礎となる材料と評価法の選択を目指し、単原子層シートの合成法と基礎電気化学特性評価法の開発、各種の構造評価・解析法の有効性確認の研究を実施した。

酸化マンガン系等の材料について、単原子層シートの合成法、サイズ分離を行う方法を確立するとともに、シートの自己積層、Langmuir-Blodgett (LB) 法による極薄膜、電気泳動法による積層薄膜の形成に成功した。また、グラフェンの量産化プロセスを検討し、各種溶媒の超臨界流体中での熱化学処理により効率的にグラフェン試料が得られることを明らかにした。その構造を、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) やラマン分光法等で評価し、単原子層シートの形状と積層数の適切な評価技術を開発した。

リチウムイオンによる特性予備評価では、グラフェンでは 200mAh/g 程度のファラディックな容量が、またマンガン酸シート不規則配向積層膜ではバルク体での理論容量 (Li/Mn $\sim$ 1) を超える大きな容量が確認された。マンガン酸シート自己再積層体について KOH 電解液を用いたプロトン容量特性評価を行い、従来の表面電気二重層とは異なるプロトンの挿入脱離による大容量の発現を確認した。

研究は順調に進捗しており、今後、多様な材料種の検討、単原子層シートでの精密な特性評価、シート積層膜での微細構造の制御と評価、容量発現機構の解明により、大容量・高安全性なプロトン型電気化学キャパシタの構築が期待できる。

## § 2. 研究実施体制

### (1)「東京大学」グループ

① 研究分担グループ長:宮山 勝 (東京大学、教授)

② 研究項目

・単原子層シート電極の合成法開発

代表的層状構造化合物の単原子層シートを合成するプロセスを検討し、適切なプロセス条件、シートサイズや形状の制御法を探索する。また、それらの基礎物性評価法を検討する。

### (2)「産総研」グループ

① 研究分担グループ長:本間 格 (産業技術総合研究所、研究グループ長)

② 研究項目

・単原子層シート電極の特性評価

単原子層シートおよびバルク体について、プロトン反応電位・容量・出力等の特性評価を行い、単原子層シートに特有な特性の評価に適切なシステムを開発する。

### (3)「SII ナノテク」グループ

① 研究分担グループ長:大柿 真毅 (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社、部長)

② 研究項目

・単原子層シート電極の構造評価

代表的な層状構造化合物のバルク体と単原子層シートについて、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) やイオンビーム技術等を用いた予備評価解析を試み、機構解明や材料設計のために有用な構造評価法を選定する。

## § 3. 研究実施内容

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 21 年度は、基礎となる材料と評価法の選択を目指し、単原子層シートの合成法と基礎電気化学特性評価法の開発、各種の構造評価・解析法の有効性確認の研究を実施した。

### 1. 単原子層シート電極の合成法開発

マンガン酸化物、チタン酸化物について、以下のような単原子層シートの合成法を確立した。層状結晶構造をもつマンガン酸カリウム、チタン酸カリウムの層間カリウムを塩酸を用いてプロトン置換し、水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液と反応させて層剥離した。得られた懸濁液にはシートサイズが 50 nm～1 μm の単原子層シートが分散しているが、回転速度を変えた遠心分離を多段階で行うことにより、サイズ分離を行う方法を確立した。シート厚さは 1.5～4 nm であることを原子間力顕微鏡により確認した。

懸濁液に塩酸を滴下することにより、マンガン酸単原子層シートの自己再積層体を得た。さらに、単層～数層の極薄膜を得るために Langmuir-Blodgett (LB) 法を、また 150 nm 程度までの積層薄膜を得るために電気泳動法を検討した。LB 法では、チタン酸シートにおいて基板被覆率 95% に達する緻密極薄膜を得ることに成功した。マンガン酸シートの電気泳動では、大サイズシートを用いた場合にはシートが基板に平行に配向した積層膜が、小サイズシートを用いた場合には配向が不規則化した積層膜が得られた。

炭素単原子層シートであるグラフェンの量産化プロセスと炭素表面の化学修飾技術の開発を行った。グラフェン合成の溶媒として水、エタノール、DMF(N,N-Dimethylformamide)、NMP(1-Methyl-2-Pyrrolidinone)の各種溶媒を使用した。これらの溶媒中で原料グラファイト結晶をそれぞれの超臨界流体中(水(400℃)、エタノール(350℃)、DMF(400℃)、NMP(450℃))で熱化学処理を1～2時間することによりグラフェン試料が得られた。さらに、単原子層シートの収率を上げるため超臨界合成時に有機酸を触媒として加えると試料中の単原子層厚さのグラフェンシートの含有率(約20%程度)が多くなること、またこれらの有機酸による表面化学修飾も可能であることを確認した。

## 2. 単原子層シート電極の特性評価

リチウムイオンによる容量の予備評価により、有機酸により表面化学修飾を行ったグラフェンでは 200 mAh/g 程度のファラディックな容量が確認された。また、電気泳動により得られた厚さ約 120 nm のマンガン酸シート積層膜のリチウムイオンによる容量を調べた結果、規則配向した積層膜ではバルク体と同程度の容量であったが、不規則配向した積層膜ではバルク体での理論容量(Li/Mn～1)を超える大容量が観察された。これより、単原子層シートの層間距離および空隙を制御した積層膜では、バルク体での値を超える貯蔵容量が可能であることが確認された。

マンガン酸単原子層シートの自己再積層体について、炭素微粒子との混合体を形成し、KOH 電解液を用いたプロトン貯蔵容量の測定条件の探索と容量評価を行った。電位-電流特性ではプロトンの挿入脱離に特徴的な電位でのピークが見られ、従来の表面電気二重層による容量とは異なる機構が示唆された。可逆なプロトン貯蔵容量は 90 mAh/(g-MnO<sub>2</sub>)に達し、この値は電極担持量 1 mg/cm<sup>2</sup> を超える非薄膜電極では既報の値を上回っている。プロトン貯蔵容量は、再積層に用いる層間イオン種、電解イオン種とその濃度、電極担持量などに大きく依存することから、シート積層構造と測定条件の最適化によりさらに大きな容量発現が期待される。

### 3. 単原子層シート電極の構造評価

1. で作製したマンガン酸化物などの単原子層シートおよびグラフェンの構造を、XRD 回折、透過型電子顕微鏡観察 (TEM)、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) で、また積層数をラマン分光法等で測定した。

グラフェンの SPM の観察結果から原料グラファイトを構成する平面層が切断され、そのシート幅サイズが約 100–200 nm のグラフェンとなること、および単原子層厚さのグラフェンも多数合成されていることを確認した。SPM 観察に際しては、乾燥試料ではシートが湾曲し本来のシート形状を保たない。そこで、エタノール等の溶液に分散させたグラフェンを、観察直前に Si 基板に平坦に付着させ直ちに観察する等の観察技術を開発した。図1にそれぞれの観察法で得られたグラフェンの様子を示す。

また、グラフェンのラマン分光スペクトルの D バンドと G バンドの強度比較から、良質のグラフェン結晶が合成されていることが分かった。高波数側に観測される 2D バンドスペクトルの形状よりグラフェンの積層数を評価した結果、単原子層から 10 層程度の積層数のグラフェンが合成されていることが確認された。

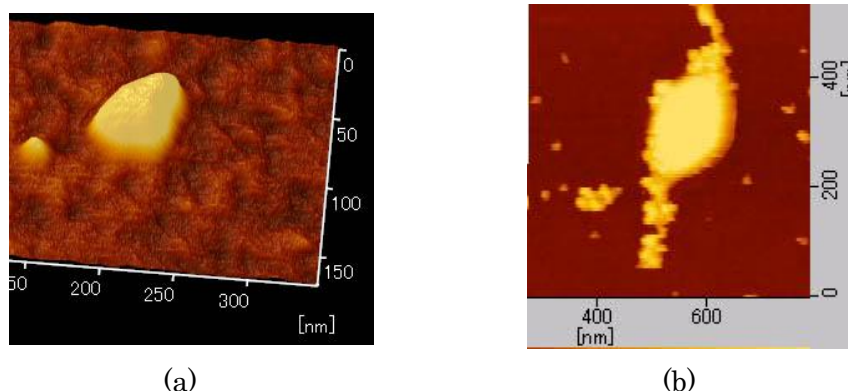


図1. グラフェンの SPM 観察; (a)乾燥したグラフェン、(b) 分散媒で保持しておいたグラフェン (観察条件;大気中、DFM モード、カンチレバー:SI-DF40P)