

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 22 年度は、単原子層シートの合成と基礎的構造・特性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開始し、その構造と電極特性の評価を行った。

正極用に電気泳動法により形成した厚さ 50~300 nm のマンガン酸シート積層膜では、約 100mAh/g の初期容量が確認されたが、小サイズシートと大サイズシートの積層膜では容量(単位面積当たり)の膜厚依存性が異なった。小サイズシート積層膜の構造を、集束イオンビームと SEM との複合装置を用いて三次元解析した結果、各シートが不均質に配向し空隙を持つ微細構造であることが明確に観察された。この微細構造により、膜中プロトン拡散性が厚膜でも保たれ、膜厚増加にはほぼ比例した容量が発現することが示唆された。

マンガン酸単原子層シートを各種のカチオンにより自己再積層した正極について、広い電位範囲で充放電特性を評価した。350mAh/g を超える大きな初期容量が観察され、4価と2価のマンガンイオン間の酸化還元が示唆された。K イオン等で再積層したものは充放電により容量が大きく減少したが、イオンサイズの大きな銅アンモニウム錯体で再積層したものは容量減少が抑制され、約 100mAh/g の容量が維持された。

負極候補材料であるグラフェンについて、酸化グラフェンの還元による Hummers 法、および超臨界流体プロセスにより酸化グラフェンを経由しないで直接合成する方法を検討した。後者では、1時間の超臨界流体処理により収率約 50%程度でグラフェンを合成することができ、量産化プロセスの開発に成功した。Hummers 法で作製したグラフェンは、水溶液中で 100mAh/g 程度の容量を示した。SPM 法による構造観察では、シート同士の凝集を有効に解す方法を開発するとともに、表面がフラットで厚さムラが無い高質なグラフェン積層シートであることが確認された。

これらより、単原子層シートおよびそのシート積層電極の合成法を開発し、基礎的な構造と電気化学特性を明らかにした。今後、正極用に酸化マンガン系、負極用にグラフェンを主対象とし、3

次元電極の適切な構造設計・評価をさらに行うことにより、目標実現が期待される。

## §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:

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)「東北大学」グループ

① 研究分担グループ長: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:

単原子層シート電極の量産的合成法の開発とプロトン反応電位・容量・出力等の特性評価を行い、単原子層シートに特有な電極特性を明らかにする。

### (3)「SII ナノテックグループ」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 22 年度は、単原子層シートの合成と基礎的構造・特性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開始し、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

マンガン酸化物等に加えて、ルテニウム酸化物の単原子層シートの合成法を確立した。得られた厚さ 1 nm、幅 200 nm～1 mm のルテニウム酸単原子層シートを、Langmuir-Blodgett (LB) 法により、ITO 基板上に単層～数層、被覆率 70～90%の極薄膜を得ることに成功した。単層膜(厚さ 1～2nm)の電位電流特性では、バルク体やシート再積層体で見られるブロードな酸化還元ピークに対して、非常に鋭い、かつ酸化還元がほぼ同電位で生じる電流ピークが観察された。これより、単原子層シートでは酸化還元が非常に速く生じることが明らかとなった。

##### B. 3次元電極化技術の開発

マンガン酸単原子層シートの自己再積層体形成を、各種のアルカリイオン(Li、Na、K、Cs)、アルカリ土類イオン(Mg、Ca、Sr、Ba)、銅アンモニウム錯体等(いずれも正電荷)を用いて行った。これらの層間カチオンを含む再積層体では、同族(同価数)カチオン間で大きなサイズのカチオンを用いるほど層間距離の増大が確認された。

ITO 基板上に電気泳動法により形成した厚さ 50～300 nm のマンガン酸シート積層膜の電極特性の評価を行った。弱塩基性電解質中、高電位領域の測定では、約 100mAh/g の初期容量と比較的安定したサイクル特性(25 サイクル後でも約 80mAh/g)が確認された。これより、高電位領域ではプロトンによる  $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$  の酸化還元反応が可逆に進行することが示された。マンガン酸シート積層膜の単位面積当たりの容量の膜厚依存性では、小サイズシート(横径～100 nm)による積層膜では膜厚の増加とともに容量増加が見られたのに対し、大サイズシート(横径～1  $\mu\text{m}$ )による積層膜では厚膜で容量低下が見られた。膜構造評価の結果から、この違いは異なるシート積層構造によるものと示唆された。すなわち、小サイズシート積層膜では不均質配向で空隙を持つ微細構造により、膜中プロトン拡散性が厚膜でも保たれたためと考えられる。

マンガン酸単原子層シートの自己再積層体の電位電流特性、充放電特性の評価を行った。強塩基性電解質中、広電位範囲の測定では、350mAh/g を超える大きな初期容量が観察され、 $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$  の酸化還元による2電子反応が示唆された。しかし、K イオン等で再積層したものは数回の充放電により容量が大きく減少した。銅アンモニウム錯体( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^+$ )で再積層したものは容量減少が緩慢であり、約 100mAh/g の容量が維持された。この容量減少は X 線回折結果より、低電位領域での 2 価および 3 価 Mn イオンからなる  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  スピネルの生成によるもの

のと考えられた。大サイズの層間カチオンによりスピネル生成が抑制されることが示唆される。

## 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

Hummers 法によりグラフェンを合成し、その電極特性を評価した。原料グラファイトを強酸液中で酸化することにより剥離して酸化グラフェンのゾルを作製し、さらにそれらをヒドラジンなどの還元剤を用いてグラフェンを合成した<sup>1)</sup>。酸化グラフェンは主に単原子層シート電極として水溶液中に得ることが出来た。また、還元して得られたグラフェンシートをTEM, AFM, Raman 分光などで分析した結果、4-20 枚程度のグラフェンが積層した多層グラフェンナノシートとして得られることが判明した。比表面積を測定した結果、約 200m<sup>2</sup>/g 程度であり平均積層数として 10 層程度の多層グラフェンが得られていることが確認された。

グラフェンによる電極のプロトン貯蔵特性を KOH 水溶液電解質中で測定した。その結果、水の還元電位領域で 100mAh/g 程度の容量が確認された。

### B. 3次元電極の特性評価

超臨界流体プロセスを用いたグラフェンの量産化プロセスを検討した。酸化状態を経由しないで欠陥密度が低く、強度や導電性に優れたグラフェン電極の量産化プロセスの研究を行った。エタノールなどの超臨界流体中で原料グラファイトを処理することにより、酸化グラフェンを経由しないで直接グラフェンを合成することに成功した。ラマン分光法における2D バンドの波数位置と形状から、作製されたグラフェンシートは1-8枚のグラフェンからなる多層グラフェンシート材料であることが判明した。300℃～500℃程度の中温度領域、1時間の超臨界流体処理することにより、原料グラファイトから Fragmentation により直接、数層単位のグラフェンシートに分割・剥離される効率的な合成プロセス(収率、約 50%)を開発することが出来た<sup>2)</sup>。

酸化物単原子層シートの電子伝導性を増大させるため、酸化物シート/グラフェンシートの複合再積層体の作製方法を検討した。グラフェンシートでは電荷を持たないため、カチオン性ポリマーであるポリエチレンイミンを吸着させて正に帯電させた。それを負電荷をもつチタン酸シートとコロイド溶液中で混合することにより、再積層が生じることを確認した。

## 3. 単原子層シート電極の構造評価

### A. 走査型プローブ顕微鏡(SPM)による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>

電気泳動法により作製したマンガン酸化物シート積層膜の構造は、シートの大きさや積層の厚さに表面微細形状はほとんど依存しないが、大きいシートの場合には広がりを持ったまま積層していることが確認された。作製された積層膜はシートの大きさによらず、いずれも基板付近から表面付近までそれぞれ均一な積層構造をもっていた。粉末状バルク体では、充放電(プロトンの挿入脱離)により微粒化と表面形状の変化が観察されるが、積層膜においても充放電による微細構造変化の可能性が示唆された。

### <負極材料:グラフェン>

SPM 観察において、シート状のグラフェンなどの試料の自形を保ったまま観察するため、昨年度は、エタノールを分散媒に用いてグラフェンを分散させ基板に付着後直ぐに観察することにより、グラフェンの状態変化を防いで観察可能であることを見出した。

共同研究機関で作製されたグラフェンシートについて、分散濃度を低くして超音波で攪拌することによりシート同士の凝集を有効に解す事ができ、均一厚さのシートが観察された。観察されたグラフェンは、単層ではないが、広がりを持って平坦なシート状のまま均一に積層しており、表面がフラットで厚さムラが無い高質なグラフェン積層シートであることが確認された。

### B. イオンビームと電子ビーム技術による3次元電極の構造評価

電気泳動法により作製したマンガン酸シート積層膜の構造観察を行った。SEM による表面観察では、プロトン挿入脱離処理の前後での表面構造にわずかに変化が見られた。また、電極材料の用途としては、積層シートの配向性がある程度乱れている方が有効であると考えられる。FIB(集束イオンビーム)により作製した断面により内部構造の観察を行い、シートが完全に2次元配向しておらず、図1のように各シートが隙間を持ちながら積層していることが明確に観察された。また、集束イオンビームと SEM との複合装置を用いて基板上的マンガン酸シート積層膜の三次元構造の評価・解析を行った。

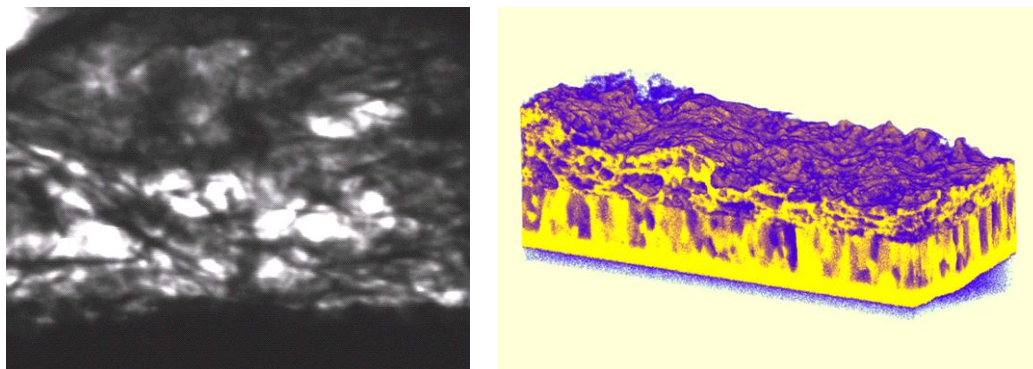


図1 マンガン酸ナノシート積層膜断面の STEM 観察(左)および三次元 SEM 構造観察(右)

## §4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

1. Dinesh Rangappa, Koji Sone, Mingsheng Wang, Ujjal Gautam, Dmitri Golberg, Hiroshi Itoh, Masaki Ichihara and Itaru Honma, “Rapid and Direct Conversion of Graphite Crystals into High Yielding, Good Quality Graphene by Supercritical Fluid Exfoliation”, *Chemistry – A European Journal*, 16, 6488 (2010). (DOI: 10.1002/chem. 201000199).
2. Ji-Hoon Jang, Dinesh Rangappa, Young-Uk Kwon and Itaru Honma, “Direct Preparation of 1-PSA Modified Graphene Nanosheets by Supercritical Fluidic Exfoliation and Its Electrochemical Properties”, *J. Materials Chemistry*, 21, 3462, (2011). (DOI: 10.1039/c0jm02472d)
3. Hwamyung Jang, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama, “Electrode Properties of Nanosheet-derived MnO<sub>2</sub> for Electrochemical Capacitors”, *ECS Transactions*, 33 (27), 145-154 (2011). (DOI: 10.1149/1.3565510)