

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、分析応用技術部 主任技師)
- 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 25 年度には以下の研究内容を実施した。

1. 3次元電極化技術の開発では、これまでに行ってきた酸化マンガン系、三元系酸化物  $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$  (HNCM) 系、グラフェン系、キノン系分子担持活性炭に加えて、新たに層状構造酸化タングステン ( $H_2W_2O_7$ ) 系、およびポリマー化したアントラキノン (PAQS) とグラフェン (あるいは炭素微粒子) 複合体系を開発した。酸化タングステン系では、容量は  $56 \text{ mAh g}^{-1}$  程度と大きくないものの、負極として適する電位をもち、高速な反応性と、1000 サイクル後も容量変化が生じない優れた安定性を示した。ポリアントラキノン は、従来よりも高い含有量でカーボン複合電極にすることができ、酸性電解液中でもまた塩基性電解液中でも安定に  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  を越える酸化還元容量を発現した。これらは負極材料として有望であることが示された。
2. 特性評価では、三元系酸化物 HNCM 正極において、HNCM 含有量を高め、導電助剤と電極結着剤の種類と量を最適化する研究を行った。電極中の HNCM 含有量を 80wt% まで高め、8M KOH 電解液中で電極全重量当たり  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  の大容量を達成した。
3. 構造評価では、新たに開発したポリアントラキノン/グラフェン複合体について、ポリマー合成温度 ( $120 \sim 200^\circ\text{C}$ ) を変化させた場合の形態観察と重合度の評価を行った。合成温度が高いほど重合が進むが、 $200^\circ\text{C}$  合成では分解も進むことが分かった。また、三元系酸化物 HNCM 電極について、充放電による Mn イオンの価数変化を TEM-EELS 法および SEM-TES 法により調べ、充放電 (プロトンの脱離・挿入) により  $Mn^{2+}$  と  $Mn^{4+}$  の間で変化することが確認された。
4. プロトン型キャパシタの設計では、酸性電解液を使用する系および塩基性電解液を使用する系の両系で、適切な正負極を選択してキャパシタの設計を行った。正負極ともにキノン系活性物質を担持したカーボンを用いた系 (酸性電解液使用)、および正極に酸化物 HNCM 電極、負極に PAQS 電極を用いた系 (塩基性電解液使用) でキャパシタを作製し、その特性を評価した。両電極重量基準の蓄電エネルギー密度は、前者で約  $20 \text{ Wh kg}^{-1}$ 、後者で約  $32 \text{ Wh kg}^{-1}$  であり、プロトン型大容量電気化学キャパシタの実現可能性が示された。

### § 3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### 論文詳細情報(国内)

なし

##### 論文詳細情報(国際)

- 1 Takaaki Tomai, Naoki Tamura and Itaru Honma, “One-step production of anisotropically etched graphene using supercritical water”, *ACS Macro Letters*, **2**, 794-798 (2013). (DOI: dx.doi.org/10.1021/mz400186t)
- 2 Toru Hara, Koichi Tsuchiya, Kaneaki Tsuzaki, Xin Man, Tatsuya Asahata, Atsushi Uemoto, “Application of orthogonally-arranged SEM-FIB to microstructure analysis of martensite“, *J. Alloy. Compd.* **577S**, S717-S721 (2013). (DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.02.019)
- 3 Wonkyun Lee, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama, “Electrode Properties of Defect- introduced Graphenes for Lithium-ion Batteries”, *Key Eng. Mater.*, **582**, 103-106 (2014). (DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.582.103)
- 4 Marappan Sathish, Satoshi Mitani, Takkaki Tomai and Itaru Honma, “Supercritical Fluid Assisted Synthesis of N-doped Graphene Nanosheets and Its Capacitance Behavior in Ionic liquid and Aqueous Electrolyte”, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 4731-4738 (2014). (DOI: 10.1039/C3TA15136K)
- 5 Takaaki Tomai, Satoshi Mitani, Daiki Komatsu, Yuji Kawaguchi and Itaru Honma, “Metal-free aqueous redox capacitor via proton rocking-chair system in an organic-based couple”, *Scientific reports*, **4**, 3591-3596 (2014). (DOI: 10.1038/srep03591)
- 6 Eunbum Kim, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama, “Electrode properties of layered tungsten-based oxides for electrochemical capacitors”, *J Ceram. Soc. Japan*, **122**(1426), (2014). (in press)
- 7 Kazuya Otsu, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama, “Anisotropy in Lithium Ion Conduction in Laminated Thin Films of Montmorillonite Nanosheets”, *Semicond. Sci. Technol.*, (2014). (in press)

### (3-2) 知財出願

- ① 平成 25 年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)