

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「二酸化炭素排出抑制に資する
革新的技術の創出」
研究課題「プロトン型大容量電気化学キャパシタ
の研究」

研究終了報告書

研究期間 平成21年10月～平成27年3月

研究代表者:宮山 勝
(東京大学 大学院工学系研究科、教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

様々なエネルギー有効利用技術の基盤となる蓄電デバイスが、身近な生活環境や交通機関等にさらに利用されるには、高い安全性の確保が必須となる。本研究では、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・爆発性のない安全性と、水溶液電解液を用いる低環境負荷製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の開発を行った。層状構造酸化物系およびカーボン系それぞれで電極作製、特性・構造評価を実施し、それらからプロトン型キャパシタの設計を行った。

1. 酸化物系電極

合成・特性評価は東大グループが、構造評価は日立ハイテクサイエンスグループが主に担当した。MnO₂ や H(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ などの層状構造酸化物について、層剥離による単原子層シートの合成法、およびシート自己再積層粒子や電気泳動薄膜の形成など3次元構造化技術を確認した。シート積層体は大きな比表面積と空隙堆積を持つ多孔体であり、高速なプロトン反応が生じた。シートサイズを選択により、積層薄膜の微細構造と特性の制御を可能とした。電極特性では、MnO₂ 電気泳動極薄膜で Mn イオンの2電子反応を示唆する 370 mAh g⁻¹に至る大容量を、H(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ シート再積層体で安定した約 200 mAh g⁻¹の容量を確認した。新たに開発された高分解能 X 線検出システム(TES)により、三元系酸化物ではすべての金属イオンが酸化還元に関わり、Mn イオンは+2~+4 価の間で反応することを見出した。

2. カーボン系電極

合成・特性評価は東北大グループが、構造評価は日立ハイテクサイエンスグループが主に担当した。グラフェン、ナノグラフェン、多孔カーボンなどの高比表面積カーボン材料の量産化プロセス、単原子層シートの再積層化プロセス、層間並びにナノ空間内へのプロトン活性有機分子の担持を検討し、大容量電極の開発に成功した。第1ステップとして大きな電気二重層(EDLC)容量が期待されるグラフェンのナノ構造制御法および高効率剥離が可能な量産化プロセスを開発した。第2ステップとして、グラフェン表面にプロトン活性を有するポリアニリンを担持して3次元交互再積層体を作製し、641 F g⁻¹(142 mAh g⁻¹)の世界最高の容量を得た。さらに、異なるレドックス電位の2種類のキノ系有機分子をそれぞれナノ細孔に担持した多孔カーボンが、キャパシタ正負極として有効に作動することを確認した。

3. キャパシタ設計

酸性電解液を用いるキャパシタでは、正負極ともにプロトン活性分子担持カーボンを用いる系を選択して作製し、キャパシタ特性を評価した。負極にアントラキノン担持カーボン、正極にテトラクロロヒドロキノン担持カーボンを用いたキャパシタは、100C レートでの高速充放電特性と 33 Wh kg⁻¹の蓄電エネルギー密度(両電極重量基準)、1000 回以上の安定な充放電サイクル特性を示した。塩基性電解液を用いるキャパシタでは、正極に三元系酸化物、負極にポリアントラキノン系を用いたキャパシタが、蓄電エネルギー密度(両電極重量基準)38 Wh kg⁻¹を示した。これらの特性は従来のキャパシタ特性を大きく上回るものであり、新たな材料系を用いる2タイプのプロトン型大容量電気化学キャパシタの実用可能性を提示した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 単原子層シート積層体の精密構造制御プロセスの開発

概要:

層間剥離した単原子層シートを多段遠心分離によりサイズ分離した後に自己再積層あるいは電気泳動を行うことにより、電極等の精密構造制御を行うプロセスを開発した。これにより充放電特性などを制御することが可能となった。このプロセスはキャパシタ電極だけでなく、単原子層シートを用いる様々な応用に展開できる。

2. 形状制御したグラフェンの高効率作製プロセスの開発

概要:

グラフェンのエッジ構造がジグザグ端またはアームチェア端では、グラフェンの電子構造やフェルミ面状態密度が変化し、キャパシタ電極容量が飛躍的に増大する可能性がある。超臨界水中でグラファイト表面における触媒酸化反応を利用した選択的な侵食による異方性カッティング、および超臨界流体による剥離を同時進行させる独創的プロセスを考案し、エッジ構造制御されたグラフェン作製に成功した。エレクトロニクスから触媒化学に至る広い産業分野での応用が可能となる。

3. 電極3次元構造の可視化

概要:

FIB/SEM 複合装置による構造の三次元化手法により、単原子層シート積層薄膜の内部構造評価法を開発した。電気泳動法で作製した酸化マンガンシート積層薄膜では、異なるサイズのシートからなる薄膜でシート配向と空隙分布等が異なることが観察され、特性発現機構の考察に有効な知見が得られた。この評価法は他のナノ構造材料評価にも広く適用可能である。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. 酸化物電極大容量電気化学キャパシタの開発

概要:

活物質あたり 180 mAh g⁻¹ を超える大容量をもつ酸化物正極(三元系 Ni, Co, Mn 酸化物)、ポリアントラキノン負極、および塩基性電解液を用いて作製した電気化学キャパシタは、69 mAh g⁻¹ のキャパシタ容量と 38 Wh kg⁻¹ の蓄電エネルギー密度(ともに両電極総重量基準)を発現した。水溶液電解液を用いたプロトン型としてはこれまでにない値であり、大容量電気化学キャパシタの可能性を実証した。

2. キノン系・炭素電極を用いた大容量電気化学キャパシタ

概要:

プロトンに対して2電子レドックス容量を有するキノン系有機分子を正負極活物質に利用したプロトンロッキングチェア型キャパシタを設計し、5種の軽元素のみからなるデバイスでありながら 33 Wh kg⁻¹ の高い蓄電エネルギー密度(両電極総重量当たり)と1000回以上の充放電サイクル特性を示す実用可能なキャパシタの開発に成功した。メタルフリーで安価、安全性に優れた大容量プロトン型キャパシタはスマートグリッド用大型蓄電池等への利用が期待できる。

3. 電極反応過程を追跡できる状態分析法の開発

概要:

電極材料の反応過程を追跡できる状態分析法として、感度補正機能導入により高精度化した SEM-TEES システムの開発を行った。正極活物質の充放電に伴う酸化数変化の解析などを実証し、新しい測定・解析手法の有用性を提示した。この手法が確立されれば、これまでコストと手間のかかる TEM-EELS や放射光 XANES などに依存していた原子結合状態などの解

析を、実験室系の装置で簡便に解析が実現でき、広い展開が期待できる。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「東京大学」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
宮山 勝	東京大学工学系研究科	教授	H21.10～H27.3
鈴木 真也	東京大学工学系研究科	助教	H21.10～H27.3
中村 聡	東京大学先端研	特任准教授	H23.4～H23.6
姿 祥一	東京大学工学系研究科	特任研究員	H24.4～H26.9
北中 佑樹	東京大学工学系研究科	特任研究員	H26.4～H27.3
張 話明	東京大学工学系研究科	大学院生 D	H21.10～H24.9
矢野 雅人	東京大学工学系研究科	大学院生 D	H22.4～H25.3
Rasul Shahid	東京大学工学系研究科	大学院生 D	H23.4～H25.3
近都 佑介	東京大学工学系研究科	大学院生 M	H22.4～H24.3
玉井 七奈	東京大学工学系研究科	大学院生 M	H22.4～H24.3
李 源均	東京大学工学系研究科	大学院生 M	H22.4～H26.9
石川 翔太朗	東京大学工学系研究科	大学院生 M	H23.4～H25.3
田中 啓	東京大学工学系研究科	大学院生 M	H23.4～H25.3
道幸 立樹	東京大学工学系研究科	大学院生 M	H23.4～H25.3
加藤 翼	東京大学工学系研究科	大学院生 M	H24.4～H26.3
大津 和也	東京大学工学系研究科	大学院生 M	H24.4～H26.3
金 恩汎	東京大学工学系研究科	大学院生 M	H24.4～H26.3
磯部 拓馬	東京大学工学系研究科	大学院生 M	H25.4～H27.3
伊藤 渉太	東京大学工学系研究科	大学院生 M	H25.4～H27.3
内田 誠治	東京大学工学系研究科	大学院生 M	H26.4～H27.3
川畑 秀駿	東京大学工学系研究科	大学院生 M	H26.4～H27.3
松岡 裕太	東京大学工学系研究科	大学院生 M	H26.4～H27.3
細川 哲平	東京大学工学系研究科	学部生	H23.4～H26.3
橋 弘一郎	東京大学先端研	研究補助員	H21.10～H23.3
豊田 麻美	東京大学工学系研究科	研究補助員	H22.8～H27.3

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

研究参加者

氏名	所属	役職	参加期間
本間 格	東北大学多元物質科学研究所	教授	H21.10～H27.3
苔居 高明	東北大学多元物質科学研究所	助教	H22.4～H27.3
永村 直佳	東北大学多元物質科学研究所	助教	H25.4～H27.3
宇根本 篤	東北大学多元物質科学研究所	助教	H22.4～H25.3
雁部 祥行	東北大学多元物質科学研究所	技術職員	H23.4～H27.3
兵頭 宏	東北大学多元物質科学研究所	特任講師	H25.9～H27.3

Khanin NUEANGNORAJ	東北大学多元物質科学研究所	産学官連携 研究員	H26.4～H26.9
三谷 諭	東北大学多元物質科学研究所	産学官連携 研究員	H24.4～H25.3
Truong Duc	東北大学多元物質科学研究所	JSPS 外国人 特別研究員	H24.10～H25.3
永野 貢	東北大学多元物質科学研究所	研究補助員	H25.1～H25.3
Marappan Sathish	東北大学多元物質科学研究所	産学官連携 研究員	H23.4～H24.4
小松 大輝	東北大学多元物質科学研究所	大学院生 M	H25.4～H27.3
田村 直貴	東北大学多元物質科学研究所	大学院生 M	H24.7～H27.3
川村 祥太郎	東北大学多元物質科学研究所	大学院生 M	H26.4～H27.3
川口 祐司	東北大学多元物質科学研究所	大学院生 M	H23.4～H25.3

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

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
大柿 真毅	(株) 日立ハイテクサイエンス BT 応用技術部 (開始時) 分析応用技術部 (終了時)	—	H21.10～H27.3
八坂 行人	(株) 日立ハイテクサイエンス 解析術部 MR グループ	—	H21.10～H26.12
藤井 利昭	(株) 日立ハイテクサイエンス 解析術部	—	H21.10～H24.12
川田 哲	エスアイアイ・ナノテクノロジー (株) 応用技術部	—	H21.10～H24.8
荷田 昌克	(株) 日立ハイテクサイエンス 解析設計部	—	H22.7～H25.3
山岡 武博	(株) 日立ハイテクサイエンス 分析応用技術部	—	H21.10～H27.3
鈴木 秀和	(株) 日立ハイテクサイエンス 解析技術部	—	H21.10～H27.3
野坂 尚克	(株) 日立ハイテクサイエンス 分析応用技術部	—	H21.10～H27.3
辻川 葉奈	(株) 日立ハイテクサイエンス 分析応用技術部	—	H21.10～H27.3
岩佐 真行	(株) 日立ハイテクサイエンス 分析応用技術部	—	H21.10～H27.3
満 欣	(株) 日立ハイテクサイエンス 解析技術部	—	H21.10～H27.3
中谷 郁子	(株) 日立ハイテクサイエンス 解析技術部	—	H21.10～H27.3
山本 洋	(株) 日立ハイテクサイエンス 解析技術部	—	H21.10～H27.3
西川 翔太	(株) 日立ハイテクサイエンス 解析技術部	—	H22.10～H25.6
立花 繁明	(株) 日立ハイテク マーケティング課	—	H21.10～H25.3
伊藤 久代	(株) 日立ハイテクサイエンス 分析技術部	—	H21.10～H22.4
麻畑 達也	(株) 日立ハイテクサイエンス 解析技術部	—	H22.8～H25.6

高橋 春男	(株) 日立ハイテクサイエンス分析技術部	—	H24.4～H22.6
清原 正寛	(株) 日立ハイテクサイエンス解析技術部	—	H21.10～H22.8
田中 啓一	(株) 日立ハイテクサイエンス解析技術部	—	H22.6～H27.3
緑川 司	(株) 日立ハイテクサイエンス分析応用技術部	—	H21.10～H26.7
市村 裕	(株) 日立ハイテクサイエンス分析応用技術部	—	H25.1～H27.3
深井 隆行	(株) 日立ハイテクサイエンス分析応用技術部	—	H25.9～H27.3

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) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

【国際共同研究への展開】

現在、プロトン型大容量キャパシタの高性能電極材料開発を目的にキノ系分子ナノ結晶のナノ多孔カーボンへの埋め込み技術と電極特性の評価を進捗させている状況であるが、さらなる蓄電性能向上を図るためには、これらのエネルギー貯蔵型分子結晶のプロトン貯蔵メカニズムの解明が欠かせない。東北大本間研と交流のある英国ケンブリッジ大学の杉目博士はエネルギー材料をターゲットにした機能材料開発の若手ホープであり、平成26年度東北大に短期招聘するとともに情報交換を行い、本CRESTプロジェクト進捗を目的にケンブリッジ大学との連携研究をスタートさせる予定である。さらにナノ材料化学の専門家であるフランス、ナント大学の Jean Le Bideau 教授とナノシート電極材料作製プロセスに関して共同研究スタートを目的に平成26年12月にフランスで開催されるセミナーで連携研究打合せを行うとともにナント大学サンプルのキャパシタ特性評価も行う予定である。

なお、本活動は平成26年度のCREST国際強化支援策により実施する。

【国内共同研究への展開】

電極材料の反応過程を追跡できる状態分析法として、従来からの TEM-EELS 等の解析に加えて、SEM-TES (TES (Transition Edge Sensor) 型マイクロカロリメーターX線検出器を SEM に搭載した高エネルギー分解能を有する蛍光 X 線分析装置) という新しい手法の適応を試みた。この装置は、現時点では市販装置ではなく(株)日立ハイテクサイエンスが独自に開発を進めているものであり、開発の一部は、原徹 (NIMS) および松村晶 (九大) らと連携を行っている。九大では、ナノマテリアル開発のための超顕微解析共用拠点に SEM-TES 装置を設置しており、本研究でも松村晶 (九大) らとの連携を利用し九大の共用設備の SEM-TES を利用した実験も行った。

§ 3 研究実施内容及び成果

本研究課題では、項目 1 の「単原子層シート電極の合成法開発」を主として東京大学グループが、項目 2 の「単原子層シート電極の特性評価」を主として東北大学グループが、項目 3 の「単原子層シート電極の構造評価」を主として日立ハイテクサイエンスグループが担当し、項目 4 の「プロトン型キャパシタの設計」を共同で実施した。それぞれの項目においても共同で実施した箇所が多いため、研究グループ毎ではなく、研究項目毎に研究実施内容と成果を記載する。

4.1 単原子層シート電極の合成法開発

4.1.A 単原子層シートの合成と基礎評価

【酸化物系】

種々の層状構造化合物の単原子層シートを層間剥離等により合成する方法を確立するための研究を行った。酸化マンガン、酸化チタン、酸化ルテニウム、[NiCoMn]三元系酸化物など各種の層状構造酸化物について、層間イオンのプロトン置換およびその後のテトラブチルアンモニウムなどの大サイズイオンによる置換を行い、単原子層シートへ剥離させる種々の条件を確定した。図1に合成法モデル図を示す。合成操作の例として、層状結晶構造をもつ三元系 $\text{H}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ について以下に示す。原料としての $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ を、共沈法あるいはゾルゲル法により合成した。この $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ を、1M 塩酸中で 5 日間、24 時間ごとに新しい塩酸に交換して攪拌し、層間 Li のプロトンへのイオン交換を行った。純水洗浄後、80℃、2 時間真空乾燥した。 $\text{H}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ をテトラメチルアンモニウム (TMA) 水酸化物と重量比 1:1 で純水中にて混合し、7 日間攪拌することにより層剥離させた。原料粒子サイズが大きい場合は、攪拌中に超音波処理を数時間程度加え、層剥離を促進した。この方法により、 $\text{H}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ では単原子層シート化に初めて成功した。いずれの種類シートにおいてもシート厚さは 1~4 nm である極薄シートであり、横方向サイズは原料粒子のサイズに依存して 50 nm~1 μm であった。また、三次元電極の構造制御にはシートサイズを選択することが望ましいため、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認した。 $\text{H}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の場合、大サイズ(面方向サイズ 100-600 nm)および小サイズ(面方向サイズ 50-100 nm)のシートはそれぞれ、回転速度 4500 rpm、10000 rpm の遠心分離後の上澄み液中に存在しており、それらを分離できた。



図1 単原子層シート合成法

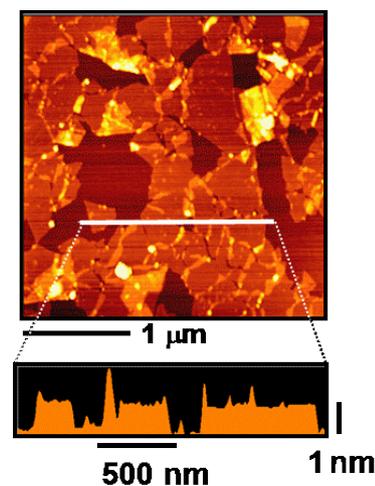


図2 層剥離した RuO_2 シートの AFM 像

得られた単原子層シートから、Langmuir-Blodgett (LB) 法により厚さ 2~10nm の極薄膜を基板上に形成し、その基礎構造と物性を調べた。図 2 に RuO₂ シートの AFM 像を示す。白線部の高さ分布から厚さ約 1nm の平坦表面を持つシートであり、Ru-O 基本層が 2 層からなるシートであることが分かる。また、酸化チタンシートでは基板被覆率 95% に達する緻密極薄膜を得ることに成功した。基板に Pt/Si 導電性基板を用い、それを集電体として電気化学特性を評価した結果、いずれの極薄膜においても水溶液中で酸化還元反応が生じることが確認された。

【カーボン系】

グラフェンについて、Hummers 法と超臨界流体法の 2 種の方法を用いた合成プロセスを検討した。Hummers 法では、原料グラファイトを強酸液中で部分酸化することにより酸化グラフェンとして剥離し、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とした。TEM、AFM、ラマン分光法などの分析から、グラフェンが 4-20 枚程度積層した多層構造であり、約 200 m²/g の比表面積から平均積層数が 10 層程度である多層グラフェンであることを確認した。

超臨界流体プロセスは、酸化状態を経由しないため、欠陥密度が低く、強度や導電性に優れたグラフェンの量産化に適しているが、そのプロセスは確立されていなかった。エタノールなどの超臨界流体中(エタノールでは 350℃)で原料グラファイトを 1~2 時間熱化学処理することにより、直接にグラフェンを合成することに成功した。ラマン分光法より、1-8 枚のグラフェンからなる多層グラフェン材料であることを確認した。さらに、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ことにより、単原子層厚さのグラフェンシートの含有率が多くなり、50% に達する高い収率とすることに成功した。またこれらの有機酸による表面化学修飾も可能であった。

高容量型グラフェンシート電極開発のため、層間的高速イオン拡散に有利である微小なシート幅(< 100nm)をもつナノグラフェンの作製法を検討した。まず、出発原料として、図 3 に示したプレートレット構造のカーボンナノファイバー(CNF)を用いて Hummers 法により剥離作製を行い、カーボンナノファイバー直径を反映した幅約 60 nm、厚さ約 1 nm の単原子層グラフェンシートが作製された。同様に CNF を出発原料として、超臨界流体法(400℃、1 時間)を用いて、ナノファイバー構造において垂直積層しているナノグラフェンを直接剥離することにより、低欠陥で良質なナノグラフェンを得ることができた(図 4)。また、臨界点前後で複数回の温度サイクルを施すことにより、シート幅 20 nm 以下、厚さ 1 nm (積層数 3 枚)以下の極めて小さいサイズのナノグラフェンシートが得られる新規プロセスを開発した。

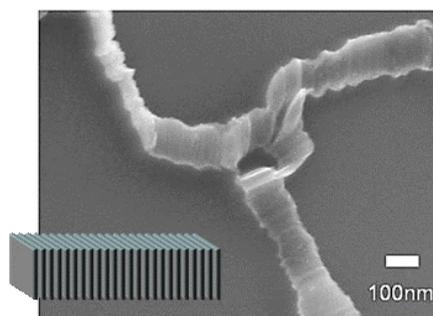


図 3 プレートレット構造のカーボンナノファイバーと構造モデル

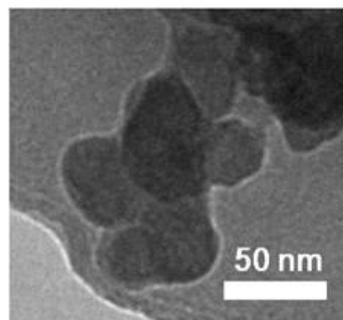


図 4 Hummers 法により作製したナノグラフェン

ジグザグ端ナノグラフェンはエッジにある炭素原子の電子が局在し、エネルギーバンドがフェルミ準位で平坦なバンドになり、状態密度はフェルミ準位で鋭いピークを持つ。このエネルギーバンド構造は巨大なグラフェンシートやアームチェア端ナノグラフェンではみられない独特のものとなっている。このため、ジグザグ端で構成されたナノグラフェンは金属的な性質を持

つとともにその大きな状態密度からキャパシタ電極への応用も期待されている。グラフェン合成におけるジグザグ端の選択的導入手法としては、酸化、又は、還元雰囲気下で金属微粒子を担持させたグラファイトを加熱することによるナノカッティングが知られているが、本プロジェクトでは独創的プロセスとしてナノカッティング反応と超臨界流体による剥離プロセスを同時進行させることによりジグザグ端の導入されたナノグラフェンのワンステップ合成に成功した。触媒微粒子としては、粒径 40nm 程度の Ag 微粒子を、処理対象としては始めに Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)基板を用いた。Ag 微粒子を 0.02 mg/ml で分散させたエタノール中に、HOPG 基板を浸漬させ乾燥させることで HOPG 表面に Ag 微粒子を担持させ、その後 10 分間超臨界水処理 (500°C、0.2g/cm³)を行うことによりジグザグ端ナノグラフェンの作製を行った。本プロセスにて剥離したナノグラフェンを高分解能 TEM で観察すると、エッジの多くがジグザグ端方向となる特徴的なナノグラフェンを確認できた。

さらに、グラフェンの反応サイトを増大させるため、グラフェンへの欠陥導入を行った。酸化剤(発煙硝酸、KClO₄)により部分酸化したグラファイトを急速加熱(1050°C、15 秒間)する方法において、部分酸化・急速加熱を繰り返すことにより構造欠陥を形成した。酸化回数を増加することにより、図 5 のようにエッジ部長さが大きく微小空隙も存在する構造となり、比表面積が増大した。またラマンスペクトル評価においても、欠陥由来する D バンドが sp² 炭素平面構造由来の G バンドに比べて増大し、面内点欠陥の増大が確認された。

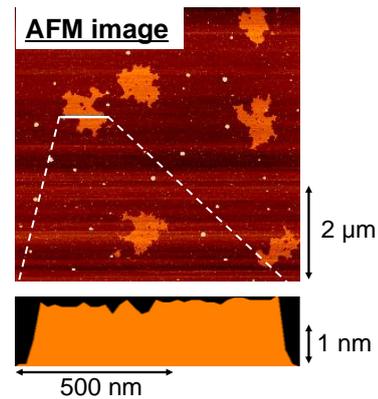


図 5 欠陥導入グラフェンの AFM 像

4. 1. B 3次元電極化技術の開発

【酸化物系】

層剥離した単原子層シートはコロイド液として存在するが、それに適切な層間カチオンを含む溶液を滴下するとシートの自己再積層が生じる。その凝集体を吸引る過、純水洗浄、真空乾燥することによりシート再積層粉体が得られる。これを活物質とし、導電助剤(アセチレンブラックやケッチェンブラック等の炭素微粒子)、結着剤(PTFE 等)と混練し、電極とする。また、酸化物単原子層シートは負の電荷をもつため、コロイド液中で電気泳動を行うことによりアノード基板上に堆積し、薄膜が得られる。このような方法により単原子層シートを 3 次元電極化する技術を検討し、構造評価を行った。

マンガン酸単原子層シートの自己再積層体形成を、層間イオンとして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。MnO₂ シート自己再積層体電極は、中性～弱塩基性電解質中の測定では、50～100 mAh g⁻¹の初期容量と安定したサイクル特性を示し、プロトンによる Mn⁴⁺⇌Mn³⁺の可逆な酸化還元反応の進行が確認された。一方、強塩基性電解質中の測定では、初期容量は 300 mAh g⁻¹を超え Mn⁴⁺⇌Mn²⁺の2電子反応が示唆されたが、数回の充放電により容量が大きく減少した。この容量減少は X 線回折結果より、低電位領域で生成する 2 価および 3 価 Mn イオンからなる Mn₃O₄ スピネルの生成によるものであった。強塩基性電解質中での安定した大容量の発現にはスピネル生成の抑制が必要であることが判明した。

電気泳動法により、ITO 基板上に厚さ 7～300 nm の MnO₂ シート積層膜を形成した。MnO₂ 濃度を 150 mg dm⁻³、pH12 に調整し、電極間距離 20 mm、泳動電圧 5 V で電気泳動を行い、泳動時間を変えて膜厚を調整した。図 6 のように、大サイズシート(面方向サイズ 200 nm～1 μm)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(面方向サイ

ズ 50~100 nm)を用いた場合には配向が不規則化し微小空隙が多く存在する積層膜が得られた。中性~弱塩基性(pH 10)電解質中の電気化学測定では、安定した容量発現が確認された。特性評価の項で述べるように、シート積層構造の違いにより、容量の膜厚依存性および反応律速過程に異なる挙動が見られた。小サイズシートで構成される不均質多孔体構造が電極中のプロトン拡散性に優れ、大容量の発現に適することが明らかとなった。

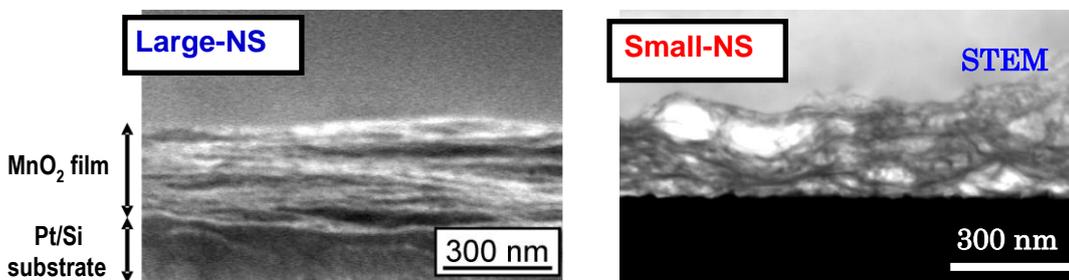


図 6 大サイズシート(左)および小サイズシートから作製した MnO₂ 積層膜の断面図 (電気泳動法により作製)

【カーボン系】

グラフェン系電極では、3次元電極化のために通常のグラフェン積層を行うと、表面積減少により表面電気二重層容量は減少する傾向がある。そこで、表面積利用効率の低下を防ぐため、層間にスペーサーが挿入され、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の作製を検討した。新規合成プロセスとして、ナノグラフェンとマンガン酸化シートが交互積層したハイブリッド型積層体を中間体として、これにアニリンモノマーを加えた後、マンガン酸化シート溶解とその場 (*in situ*)でのアニリンの酸化重合を同時に行った。これにより、グラフェンシート層間にポリアニリンがスペーサーとして挿入された 3 次元構造を有したナノグラフェン/ポリアニリン再積層体電極の作製に成功した(図 7)。

グラフェン系電極の容量増大には、プロトン拡散性と電子伝導性の確保に加えて、プロトン活性物質による擬似容量付与が有効である。そこで、プロトンに対して2電子レドックス容量を有する高活性キノ系分子を多孔カーボンに担持した系の作製を行った。様々な種類のキノ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 m²/g の活性炭表面に担持した。ナノ細孔へのキノ系分子の担持は担体カーボンに比して 30 wt%まで可能であった。多孔カーボンのナノサイズ細孔内にキノ系分子が固定化され、放電時に生成するアニオン性分子の電解液への溶解が抑制されることにより、安定した活物質の可逆的酸化還元反応が発現した。中でも、ベンゼン環を含む構造のナフトキノ/活性炭、アントラキノ/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、複合体ではキノ系分子が π - π 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。

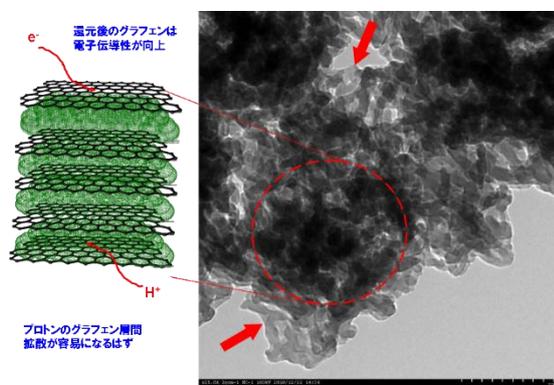


図 7 ナノグラフェン/ポリアニリン3次元再積層体

活物質容量とレドックス電位の把握を目的に、8種類以上の様々なプロトン活性の有機分子材料を高比表面積カーボン(活性炭)に担持し、そのファラディック反応を利用した大容量電極を作製した。典型例として、アントラキノン系およびヒドロキノン系の有機材料と活性炭とを質量比 3 : 7 で混合し、アセトン中の超音波処理により分散させた 70°C 加熱処理により乾燥し、キノン系、及びヒドロキノン系有機材料/活性炭複合体を得た。この複合体を PTFE (質量比 10%) で混練しペレット状の電極を作製した。3 次元的なマイクロ孔を有する活性炭中のマイクロ孔に有機ナノ結晶として担持することにより、活物質の有効活用と溶出抑制によるサイクル劣化抑制を図った。

キノン系分子を 30 wt% 担持した複合体ではマイクロ孔からの溶出は見られず安定した特性を示す。しかし、高密度で担持した系では、炭素マイクロ孔外部に担持された分子は炭素から離脱しやすく、充放電サイクルに伴う特性変化が生じる。さらなる大容量化にはキノン系分子の高濃度担持が望ましい。そのため、アントラキノン系をポリマー化し、高密度担持での安定性向上を図った。ジクロロアントラキノンと硫化ナトリウムを 120~200°C で重合することによりポリマー化に成功した(図 8)。このポリマー化したアントラキノン (poly(anthraquinoyl sulfide) : PAQS) をカーボンと混合した電極では、PAQS が 70wt% においても安定な電気化学特性を示した。

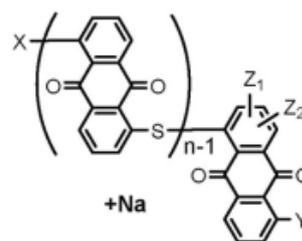


図 8 アントラキノンポリマーの構造

4.2 単原子層シート電極の特性評価

4.2. A 単原子層シートの電気化学特性評価

【酸化物系】

Langmuir-Blodgett (LB) 法により単原子層シートを導電性基板上に固着して形成した厚さ 2~10nm の極薄膜においても、プロトンによる酸化還元反応が生じることを確認した。中でも、酸化ルテニウムの極薄膜は、バルク体に比べて酸化還元反応が速く生じ、非常に鋭い酸化還元電流ピークを示した。電解液の種類および pH を変えた際の反応電位の変化から、プロトンが関わる反応に加えてアニオン種の吸着に関わる反応も生じることが示唆された。

シートサイズの異なる酸化マンガン単原子層シートを電気泳動法で堆積させた薄膜(図 6) について構造と電気化学特性(弱塩基性(pH 10)電解質中)の相関を調べた。CV 測定の結果、小サイズシートによる極薄膜(平均厚さ~7nm)は、小さな電位掃引速度では 370 mAh g⁻¹ に至る大容量を示した。大サイズシートによる極薄膜(平均厚さ~7nm)においても 300 mAh g⁻¹ を超える容量を示した。この値は1電子反応の理論容量(308 mAh g⁻¹)を超えており、2電子反応が部分的に進んでいることを示している。電位掃引速度を増大させると容量値は減少するが、小サイズシート薄膜では大サイズシート薄膜よりも減少の程度が少ない。図 9 に、単位面積当たり容量の膜厚依存性を示す。小サイズシート薄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、大サイズシート薄膜では膜厚が 100 nm を超えると容量低下が見られた。電流値の電位掃引速度依存性から推定される反応律速過程は、大サイズシート薄膜ではイオン拡散であったが、小サイズシート薄膜では電荷移動過程であった。膜構造評価の結果(図 6、図 23 参照)から、この違いは異なるシート積層構造によることが分かった。層状構造酸化物では一般に、アルカリ金属イオンのようなカチオンの拡散速度は層に平行方向で大きく、層に垂直方向では小さいことが知られており、その比率は 10³ 倍に達するものもある。シートが基板に平行に積層された大サイズシート薄膜では、シートを横切る薄膜(基板)垂直方向でのプロトン拡散が遅い。一方、小サイズシート薄膜では、シートが不均質に積層し多くの空隙をもつ多孔体構造であることから、いずれの方向でもプロトン拡散が速い。これにより、小サイズシート薄膜で、大容量で高速な充放電特性を示すものと考えられる。

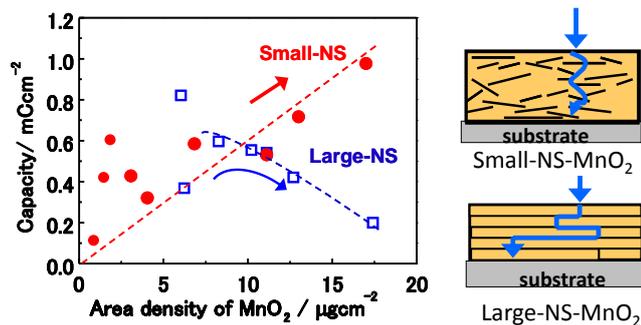


図 9 MnO₂ 薄膜容量(単位面積当たり)の MnO₂ 積層量(膜厚)依存性

【カーボン系】

欠陥導入グラフェン(部分酸化・加熱処理3回)電極のプロトン充放電特性を酸性電解液中(0.5 M H₂SO₄)で調べた結果、30 mAh g⁻¹(電流密度 500 mA g⁻¹)の容量を示した。この値は通常のグラフェン電極(部分酸化・加熱処理1回)の 22 mAh g⁻¹よりも大きな値であった。欠陥導入グラフェンをさらに再積層して比表面積を通常グラフェンと同程度にした試料での評価結果、および残留官能基量の評価結果から、増大した容量は比表面積や残留官能基量によるものではなく、導入された欠陥によるものであることが判明した。

4.2.B 3次元電極およびキャパシタの特性評価

【酸化物系】

層状構造 MnO₂ の単原子層シートを K⁺により再積層して得たシート再積層粉体(再積層したままの大粒子径の凝集体、およびそれを粉碎した粉体)と、層間に K⁺を含む MnO₂ のバルク体粉体について、特性が安定である中性電解液中でのプロトン充放電特性の比較を行った。図 10 にそれらの容量の電流密度依存性を示す。低電流密度(100mA g⁻¹)では放電容量はすべて同程度(～45 mAh g⁻¹)であるが、電流密度の増大とともに、バルク体(粒子径 1～3μm)およびシート再積層凝集体(粒子径 5～10μm)では容量低下を示した。しかし、粒子径をバルク体と同程度まで粉碎したシート再積層体(粒子径 1～3μm)は高電流密度(5 A g⁻¹)でもその容量を維持する高出力特性を示した。インピーダンス解析手法により、イオン拡散抵抗と反応(電荷移動)抵抗を分離して評価した。シート再積層体は大きな比表面積と適切なサイズと容積の空隙を有していることから両抵抗成分が小さく、それによりプロトンの拡散と挿入脱離反応が高速化するという結果が得られた。このような高出力特性はシート再積層により作製した電極すべてに見られることから、シート剥離・再積層プロセスにより形成される微細構造をもつ電極に共通した特徴といえる。

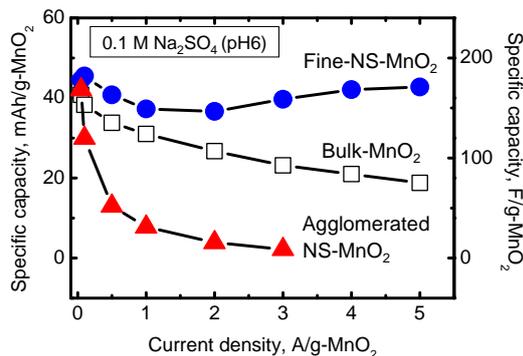


図 10 層状構造 MnO₂ のバルク体およびシート再積層体(凝集体、粉碎体(Fine-NS-MnO₂))の容量の電流密度依存性

また、層間イオンによる構造と特性の安定性への寄与を調べるため、層間イオンとして Cu²⁺を含む MnO₂ シート再積層電極(Cu-NS-MnO₂)および K⁺を含む再積層電極(K-NS-MnO₂)について、塩基

性電解質中における特性を比較した。塩基性電解質中で、K-NS-MnO₂ は数回のサイクルで特性劣化(容量低下)と Mn₃O₄ への構造変化を生じた。一方、Cu-NS-MnO₂ は比較的良好なサイクル特性を示し、Mn₃O₄ への構造変化が遅いことが分かった。充放電に伴う Mn イオンおよび Cu イオンの酸化数変化を X 線吸収端近傍構造(XANES)分析により評価した結果を、図 11 に示す。K-NS-MnO₂ では、初期放電により Mn 平均酸化数が Mn₃O₄ 相の平均酸化数まで還元されており、その後は Mn の酸化数変化が見られなかった。それに対して Cu-NS-MnO₂ では、Mn および Cu の平均酸化数が充放電により繰り返し増減した。CuO/Cu₂O の還元電位は MnOOH/Mn₃O₄ の電位よりもわずかに低い値を持つため、還元反応において外部から供給された電子は Cu²⁺ へ移動すると予想される。このように層間 Cu イオンが Mn イオンとともに酸化還元反応をすることにより、Mn₃O₄ への還元が抑制され比較的良好なサイクル特性を示したものと考えられる。層状構造酸化物において層間イオンが酸化還元反応に寄与し、それにより構造・特性の安定化をもたらすことを初めて明らかにした。

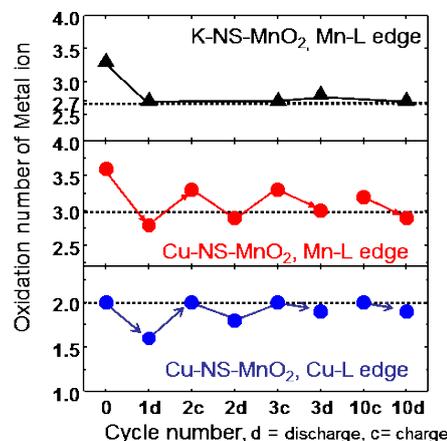


図 11 MnO₂ シート再積層電極の Mn および層間 Cu の酸化数変化。XANES(L 吸収端、全電子収量法) 結果解析により算出

高速イオン拡散能、酸化還元反応に対する構造安定性を備えた電極材料の探索のため、各種の層状構造あるいはトンネル構造をもつ化合物の合成と特性評価を行い、構造と物性の相関を調べた。層状構造リン酸マンガン化合物系では、層間に Ba²⁺を含む Ba(MnPO₄)₂・H₂O が最も安定であり、塩基性電解質中においても約 50 mAh g⁻¹ の充放電容量が確認された。トンネル構造マンガン酸化物(ホランダイト型、Todorokite 型、OMS-5 型)は塩基性電解質中では充放電サイクルに伴う特性変化が生じたが、中性電解質中では安定な特性を示した。トンネルサイズが大きいほど充放電容量が増大し、最大のトンネル(MnO₆ ユニットの 2x4 倍)をもつ OMS-5 が 45 mAh g⁻¹ の容量を示すことを確認した。塩基性電解質中においても安定した特性を発現させるため、Mn の Fe による置換を行い、構造安定化を図った。層状 H_x(Mn,Fe)O₂ (Fe 置換量 50%) およびトンネル構造(Todorokite 型) H_xMg_{0.14}(Mn,Fe)O₂ (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。これらの電極材料のサイクル特性を図 12 に示す。

一方、酸性電解液中でも溶解せず安定な特性を示す酸化物電極材料として、層状構造 H₂W₂O₇ を Bi₂W₂O₉ の層間 Bi₂O₂²⁻ のプロトン交換により作製した。H₂W₂O₇ は硫酸電解液中で -0.3V(vs. Ag/AgCl)付近において酸化還元反応を示し、負極として適切な電位を持つことが確認された。H₂W₂O₇ 電極は約 56 mAh g⁻¹ の容量を示し、タングステン2原子あたりに1個のプロトンの挿入脱離によるものと考えられた。2 A g⁻¹ の高電流密度でもその 85% の容量を維持する高速な反応性と、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。

塩基性電解質中において安定した特性を発現する材料として、三元系酸化物の H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ を見出した。三元系酸化物バルク体は、1M KOH 電解質中、電流密度 300mA g⁻¹ において活物質重量あたり 170 mAh 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。この材料の単原子層シート化と再積層体作製を行い、電気化学特性評価を行った。H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ の小サイズ(面方向サイズ 50-100 nm) および大サイズ(100-600 nm) のシートを形成・分離し、それらの再積層体を作製した。1M KOH 電解質中での特性評価の結果、図 13 に示すように、大サイズシート再積層体は、190 mAh 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

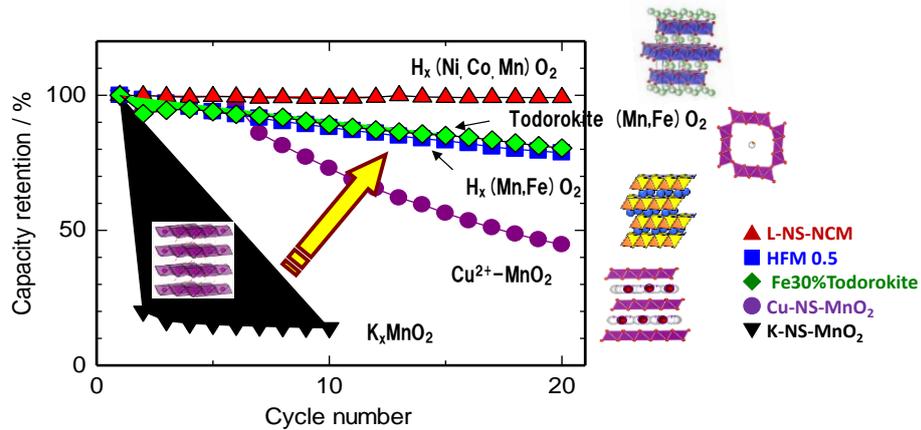


図 12 Mn を含む各種電極材料のサイクル特性の安定化。
縦軸は最大容量を 100%として規格化した値。

は、初期放電容量が約 300 mAh 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 400 mAh 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、 500 mA g^{-1} の大電流密度でも 160 mAh 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。

$\text{H}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (HNCM) 電極の大容量化には、電極中の導電助剤であるカーボン等の含有量を減少させ HNCM 含有量を高めることが重要となる。そこで、高 HNCM 含有電極での導電助剤と電極結着剤の種類と密度の最適化を行った。その結果、HNCM 80wt%、導電助剤として炭素微粒子 (KB) 10wt%、結着剤として PTFE (ポリ 4 フッ化エチレン) 10wt% からなる電極において、8M KOH 電解液中で HNCM 重量当たり 240 mAh g^{-1} 、電極全重量当たり 192 mAh g^{-1} の大容量化を達成した。

蓄電エネルギー密度は正極の平均電位が高いほど増大する。そこで、三元系酸化物を構成する金属元素の中で高い酸化還元電位をもつ Ni の組成比を制御し、エネルギー密度の向上を図った。Co、Mn 比を一定に保ち、Ni 濃度を変化させた組成 ($\text{H}_x(\text{Ni}_x\text{Co}_{0.5-x/2}\text{Mn}_{0.5-x/2})\text{O}_2$) での電極を作製し特性を評価した。

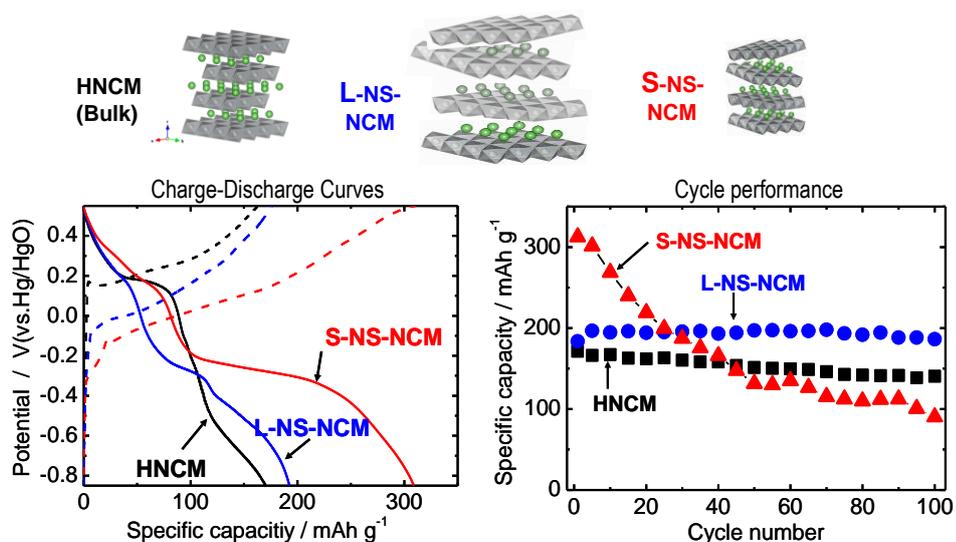


図 13 バルク体およびシート積層体 (L, S サイズ) $\text{H}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 電極の充放電特性 (左)、サイクル特性 (右)

図 14 に示すように、Ni 濃度 x が 0.5 までは、容量がほぼ保たれたまま、 x 増大とともに平均酸化還元電位が増大することが確認された。しかし、Ni 濃度 x が 0.6 以上では、急激な容量減少が観察された。各構成金属イオンの酸化還元電位の比較から、Ni 濃度の増大とともに Ni の酸化還元電位が高い電位にシフトし、電解液である水の安定領域(容量測定電位範囲)から外れることが判明した。これより、Ni 濃度 $x = 0.5$ のときに最大エネルギー密度が得られることが分かった。

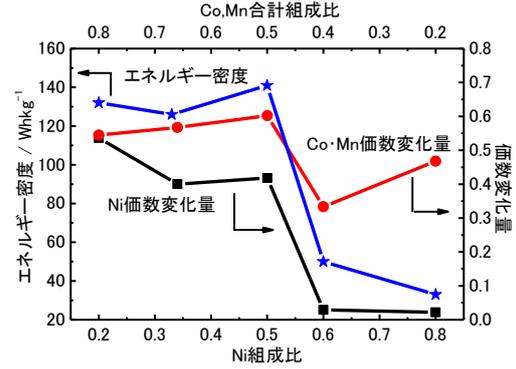


図 14 $H(Ni_x Co_{0.5-x/2} Mn_{0.5-x/2})O_2$ 各金属イオンの価数変化量と電極エネルギー密度の Ni 組成依存性

【カーボン系】

シート幅が 100 nm 以下のナノサイズグラフェンの層間距離を拡張しつつ再積層すればプロトン・電子の高速電荷移動が可能になり高容量化が期待できる。グラフェンシート層間にポリアニリンがスパーサーとして挿入された 3 次元構造のナノグラフェン/ポリアニリン再積層体電極についてプロトン容量等の特性評価を行った。酸性水溶液 (1M- H_2SO_4) 中で $641 F g^{-1}$ ($142 mAh g^{-1}$) の大きなキャパシタ容量を示した。この大容量の発現は、ナノグラフェンをポリアニリンで層間拡張しつつ3次元再積層したことにより、良好なイオン拡散パスの形成と高表面積の利用効率が向上し電気二重層(EDLC)容量が増大したこと、およびスパーサーとして挿入したポリアニリンに起因する電気化学活性なプロトン容量が加算されたためと考えられる。大容量に加えて 200 回までの良好な充放電サイクル特性も確認された。

プロトン活性物質の担持による容量の大幅な増大を目指し、アントラキノン(AQ)、ナフトキノン(NQ)、テトラクロロヒドロキノン(TCHQ)等を担持した多孔カーボンの酸性電解液中での電極特性を評価した。マイクロ細孔内へのキノン分子の担持は担体カーボンに比して30wt%まで可能であった。これらのキノン分子は2電子容量を有し、プロトン反応による大きなレドックス容量が期待できる。実際測定した結果では活性炭のEDLC容量を除外して算出した活物質自身のレドックス容量は、アントラキノンで $199 mAh (g-AQ)^{-1}$ (理論容量 $257 mAh g^{-1}$ 、利用率77%)、テトラクロロヒドロキノンで $186 mAh (g-TCHQ)^{-1}/g$ (理論容量 $216 mAh g^{-1}$ 、利用率86%)であり、2電子容量が有効に利用できることが判明した。図 15 にサイクリックボルタモグラムを示したが、それらのレドックス電位から、テトラクロロヒドロキノンが正極、

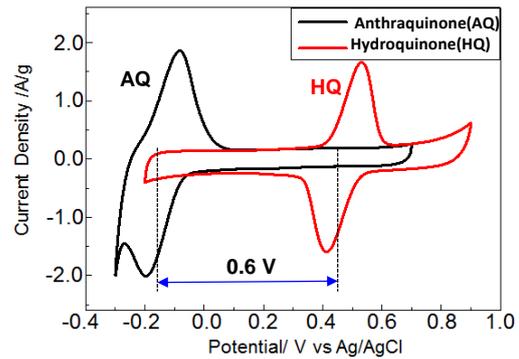


図 15 サイクリックボルタモグラムにより評価したアントラキノン(AQ)とヒドロキノン(HQ)のレドックス電位

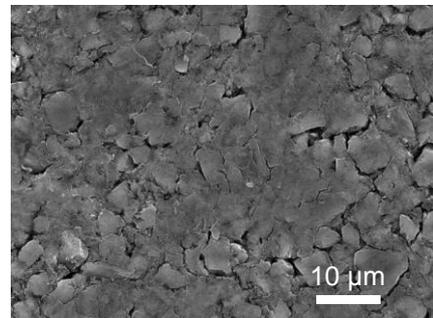


図 16 多孔カーボンに対してアントラキノン(AQ)を 70wt.%担持した電極材の SEM像

アントラキノンが負極の活物質として適することが確認された。さらに、導電性を高めるためアセチレンブラックを 10 wt.% 添加した電極では多孔カーボンに対してキノン系有機活物質担持量を 70 wt.% まで高めることが可能であり、図 16 に示すように均一でバルクサイズのプロトン活性な電極を作製することが可能であった。

さらなる高エネルギー密度化のため、電極内の電子伝導パスの最適化を行った。キノン系、およびヒドロキノン系有機材料/活性炭複合体に対し、導電性カーボンであるアセチレンブラック(AB)、PTFE を混練し(質量比で複合体:AB:PTFE = 8:1:1)、高比率担持電極を作製した。図 17 に各 AQ 比率における電子伝導率と反応利用率の関係を示す。AB 添加有の AQ 電極は AB を添加していない電極よりも一桁以上の電子伝導率の向上が見られた。また反応利用率と電子伝導率の間に相関関係が見られ、高利用率の電極と低利用率の電極の間に閾値が存在すると示唆された。これらのことから、図 18 に示すように、有機材料を活性炭に対し高比率で担持させると、活性炭表面に析出した有機結晶が、AQ/活性炭複合体間での電子伝導を阻害し反応利用率が低下するが、AB を添加することで複合体間の良好に電子伝導パスが形成され、電極内の有機結晶の反応利用率が向上したものと考えられる。

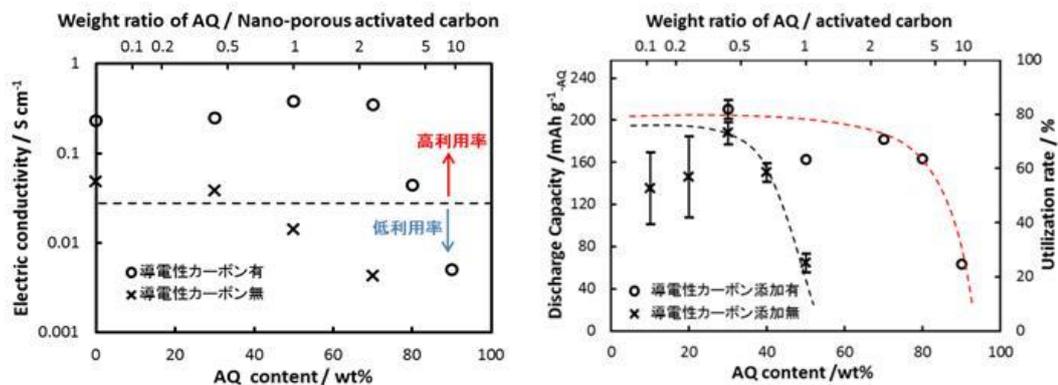


図 17 各 AQ 比率における電子伝導率(左)と反応利用率(右)の関係



図 18 導電性カーボン添加による電子伝導パスの形成

また、ポリマー化したアントラキノン(PAQS)の電極特性評価を行った。PAQS をグラフェンシート存在下でポリマー化して作製した複合体電極(PAQS 比率 60wt%)は、酸性電解液(0.5M H₂SO₄)中で100~120 mAh (g-PAQS)⁻¹の容量を示し、ポリマー化しないアントラキノンよりも小容量であるが、PAQS の理論容量 225 mAh g⁻¹ の約 50% が発現した(図 19 a)。高速充放電特性にも優れており、5000 mA g⁻¹ の高電流密度での測定でも 200 mAh g⁻¹ の時の容量の 85% を維持した。一方、PAQS 作製後にグラフェンシートと混合して作製した混合体電極では、複合体電極の 1/4 程度の容量しか発現しなかった(図 19 b)。これらの特性および PAQS 中の S 原子の分散状態の確認結果より、複合体電極では PAQS とグラフェンシートが均質に分散した構造であり、プロトン拡散性と電子導電性が高いことから大容量が発現したものと考えられた。さらに、塩基性電解液(8M KOH)中においても、PAQS と炭素微粒子(KB)との複合体電

極(PAQS 比率 60wt%)は 160~180 mAh (g-PAQS)⁻¹の容量を発現した。酸化還元電位は水溶液安定範囲中の低電位にあり、サイクル特性も比較的安定であることから、酸化物正極に対する負極材料として有望であることが示された。

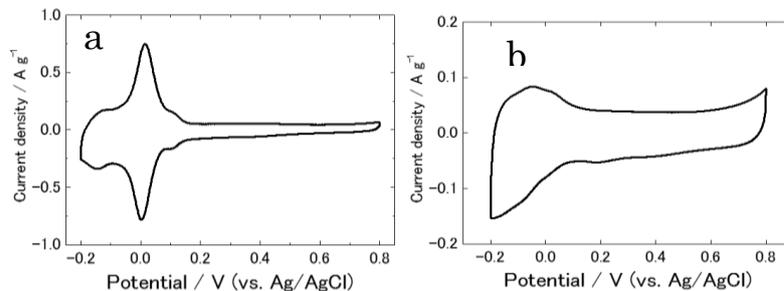


図 19 PAQS/グラフェン系の複合体(a)および混合体(b)のサイクリックボルタモグラム

4.3 単原子層シート電極の構造評価

4.3.A 単原子層シートの構造評価

【酸化物系】

電気泳動法により作製した酸化マンガンシート積層膜の構造観察を、SPM、SEM により行った。FIB 加工断面により内部構造の SEM 観察を行い、小サイズシートによる積層膜ではシートが完全に二次元配向しておらず、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。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。

さらに、酸化マンガンシート再積層体の透過電子顕微鏡観察を行った。通常行う前処理法では、強エネルギーでのエッチングにより層構造が崩れるため、高分散した試料の直接観察を試み、厚さ 5nm 程度のシート断面の観察に成功した(図 20)。層間に Cu²⁺を含むシート再積層体は K⁺を含む原料試料よりも狭い層間距離が観察され、層間イオンの十分な交換がされていることを確認した。

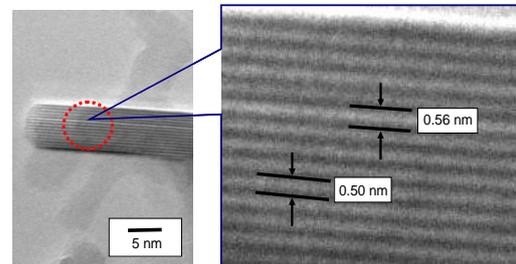


図 20 Cu²⁺を含む MnO₂シート自己再積層体 TEM 像

【カーボン系】

グラフェンシートの形状観察を走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 等の各種方法により行った。グラフェンなど極薄シートでは、基板への固定化の際に、ロール化や歪みおよび凝集が生じやすく、精密な形状観察が難しい。そこで、エタノール等を分散媒に用い、低分散濃度で超音波攪拌することによりシート凝集を防ぎ、基板付着後直ちに観察する手法を採用した。SPM 観察の結果、シート幅サイズが数十~200nm 程度で、フラットな表面の数 nm 厚さの均質なグラフェン積層シートであることが分かった。また、単原子層厚さのグラフェンも多数合成されていることも確認した。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、欠陥の少ない良質のグラフェン結晶であることが分かった。高波数側に観測される 2D バンドスペクトルの形状からも、単原子層から 10 層程度の積層数のグラフェンであることが推定された。

一方、グラフェンシートの原料とするナノグラフェンについては、Hammers 法で CNT から剥離した後の酸化グラフェン (GO-graphen)、および還元グラフェン (RGO-graphen) の電位観察を試みた。SPM の表面電位 (KFM) モードを用いて、Si 基板上のこれらのグラフェンをそれぞれ観察したところ、図 21 に示すように、GO-graphene は Si 基板に対して電位が高く、RGO-graphene は Si 基板に対して電位が低いことが確認できた。これより、SPM 観察によりグラフェンの酸化/還元状態を観察できる可能性を示した。

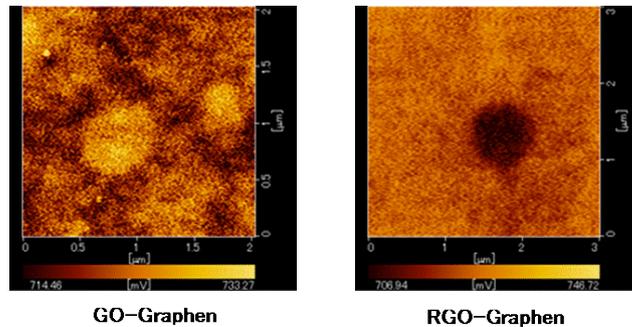


図 21 SPM による酸化グラフェンと還元グラフェンの電位観察 (KFM 像)

また、超臨界流体プロセスを用いて作製された微小サイズのナノグラフェンシートを SPM により形状観察した。図 22 にその例を示す。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、超臨界流体プロセスを用いて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。SPM 観察においてもエッジ部におけるグラフェンの積層状態やエッジ間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。

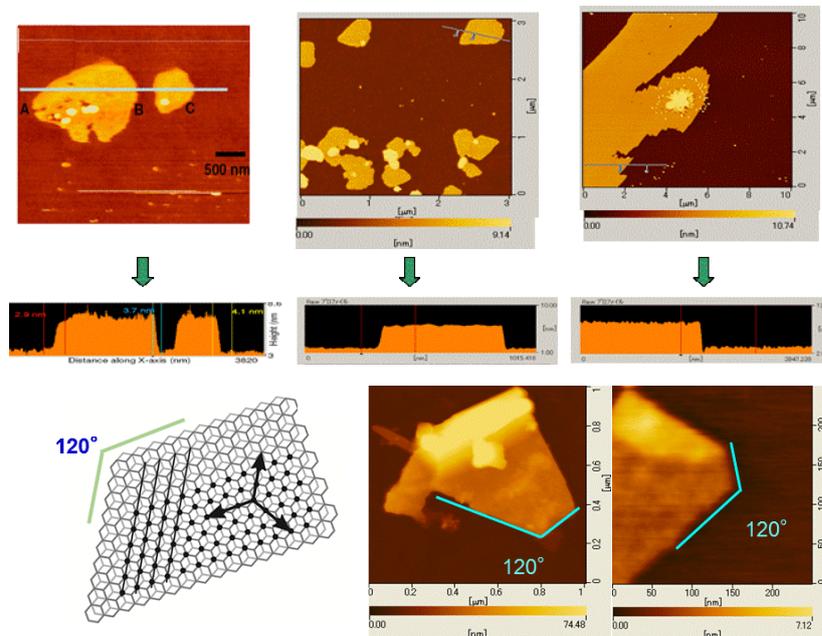


図 22 超臨界流体プロセスにより作製したさまざまな形状のグラフェンシート。下段はジグザグ型エッジをもつナノグラフェン。

さらに、新たに負極用物質として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(120~200℃)が異なる複合体の形態観察と重合度の評価を行った。合成温度が高くなるほど複合体粒子サイズがわずかに増大するが、200℃合成試料では0.1μm以下の微粒子と数μmの大粒子が混在していた。アントラキノンポリマーはいずれの溶媒にも難溶性を示すためこれまで分子量の測定が困難とされてきたが、MALDI-TOF/MSを導入することで分子量測定の可能性を見出した。MALDI-TOF/MSにより調べたアントラキノンポリマーの重合度は2~25と幅広く分布するが、120℃から200℃への合成温度の上昇に伴いピーク重合度が3から5へと増加すること、および200℃合成試料では一部が分解している可能性が示唆された。室温、80℃、120℃、160℃、200℃の合成温度によるそれぞれのアントラキノンポリマーの重合度と分解状態を検討した結果、160℃合成のものがピーク重合度も高く、高温分解もやや少ないが、重合度が比較的高く分解がほとんど見られない120℃合成のものが高機能性をもつものと予測した。アントラキノンポリマーの電気特性評価のデータも、合成温度120℃以下と160℃以上とで挙動が異なる相関性がみられ、これらをプロトン型キャパシタの設計にフィードバックした。

4.3.B イオンビームと電子ビーム技術による三次元電極の構造評価

【酸化物系】

FIB/SEM ダブルビーム装置を用いた構造の三次元化手法により、電気泳動法により作製した酸化マンガンシート積層薄膜の内部構造評価を行った。酸化マンガン積層膜において、大サイズシート積層膜ではシートが基板に平行に二次元配向しているが、小サイズシート積層膜では、図23に示すように、シートが空隙を持ちながら乱れた配向で積層している状態が観察された。小サイズシート薄膜では、速やかなプロトン拡散を可能にする多孔体構造が内部までほぼ均一に形成されているためであることを明らかにした。

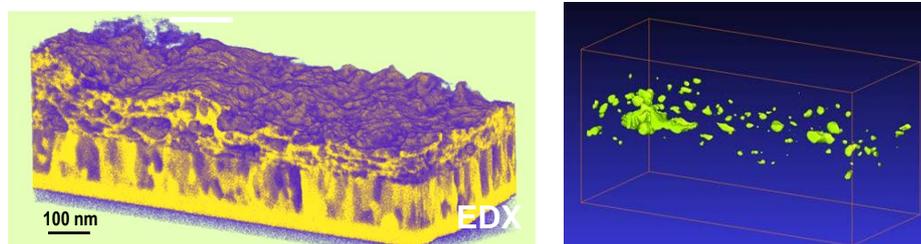


図23 酸化マンガンシート積層膜の三次元構造(FIB/SEM)。右図は膜内の空隙分布

同様に、HClにより自己再積層した $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ シート積層粒子について、FIB法により形成した粒子断面の観察を行った。小サイズシート(面方向サイズ50-100nm)自己積層体の断面を図24に示す。さまざまなサイズの空隙が不均質に存在していることが分かる。図25には、 MnO_2 と $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ (HNCM)の通常粒子、シート積層凝集体、シート積層粒子(凝集体粉碎)に対する粒子径、比表面積、ポア体積の比較を示す。シート積層体は通常粒子に比べて比表面積、ポア体積ともに非常に大きく、それらは凝集体を粉碎して通常粒子と同じ粒子径としたもの(シート積層粒子)

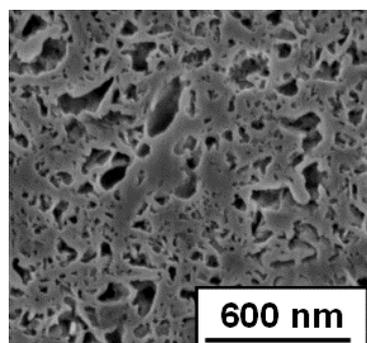
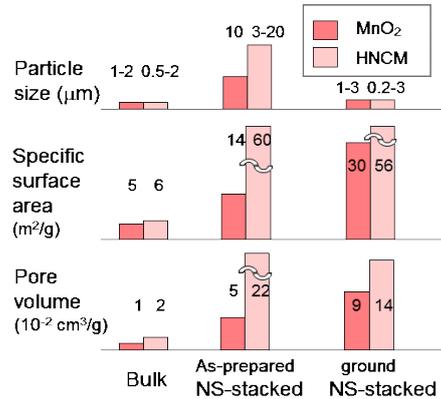


図24 $H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ シート積層粒子断面SEM図(小サイズシート自己積層)

でもほぼ維持されている。このような構造により、シート積層体ではプロトンの拡散と挿入脱離反応が速く、イオン拡散抵抗と反応（電荷移動）抵抗が小さくなり、その結果、高速充放電特性と大容量が発現すると考えられる。

図 25 MnO₂とHNCMの通常粒子、シート積層凝集体、シート積層粒子の粒子径、比表面積、ポア体積の比較



酸化マンガンのシート再積層粉体について、充放電によるマンガンの原子価や結合状態の変化の評価法を検討した。X線光電子分光(XPS)では、放電(プロトンの挿入)によりMnイオンの酸化数変化は観測されるが精密な解析が難しい。そこで、X線吸収端近傍構造(XANES)分析を行った。層間にCu²⁺を含むMnO₂シート再積層体では、図11に示したように、充放電に伴うMnイオンの酸化数変化に加えて層間Cuイオンの酸化数変化が生じることを確認した。これがサイクル特性の急速な劣化の原因となるMnO₂からMn₃O₄への構造変化を抑制し、容量増大と特性安定性をもたらすことが分かった。

さらに、プロトン反応による構成金属イオンの原子価や結合状態の変化を明らかにするため、塩基性電解質中でも安定で大容量を示す層状三元系酸化物(H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂)について、種々の状態分析を行った。X線吸収端近傍構造(XANES)分析では、Ni、Co、Mnすべてのイオンにおいて、放電による還元が確認された。また、新たに開発した感度補正システムを備えた高分解能X線検出システム(SEM-TE)分析、およびTEM観察下における電子エネルギー損失分光法(EELS)の評価を行った。それらの結果を図26に示す。ともに放電(プロトンの挿入)によるMnイオンのMn²⁺までの還元、および充電(プロトンの脱離)によるMn⁴⁺までの酸化が確認された。同様に調べた層間にLiイオンをもつLi(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂では、従来の報告と同様に、Li挿入脱離によるMnイオンの価数変化が観測されなかった。これより、H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ではプロトンによる特異な反応が生じていることが明らかとなった。これらの結果を総合し、最も酸化された状態はH_{1/3}(Ni⁴⁺_{1/3}Co³⁺_{1/3}Mn⁴⁺_{1/3})O₂、最も還元された状態は(Ni²⁺_{1/3}Co²⁺_{1/3}Mn²⁺_{1/3})(OH)₂であり、この間の領域で反応が生じることが推定された。また、新たに開発したSEM-TE)法の有用性が示された。

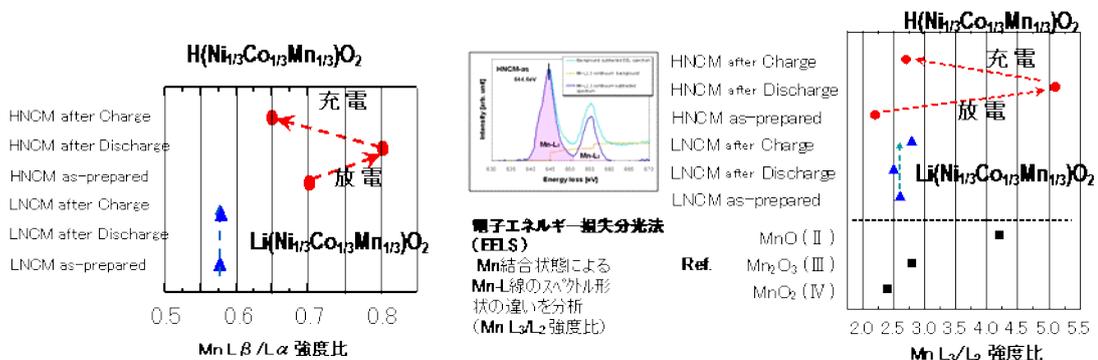


図 26 SEM-TE) 解析(左)およびTEM-EELS 解析(右)によるMn価数変化の推定

4.4 プロトン型キャパシタの設計

4.4.A 単原子層シート・キャパシタ構成材料の基本設計

単原子層シート再積層体に特有の構造的・物性的特徴として、以下が明らかとなった。酸化物系では自己再積層体、電気泳動シート積層薄膜ともに多くの空隙をもつ多孔体であった。たとえば三元系酸化物($H_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$)の場合、図25に示すように、通常の方法により作製された粉体(粒子径 1~2 μm)では比表面積が約 6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 、空隙体積が $2 \times 10^{-2} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ であるのに対し、同じ粒子径に調整したシート再積層体では比表面積が 56 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 、空隙体積 $14 \times 10^{-2} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ と著しく増大している。これによりプロトンの拡散と挿入脱離反応が速く、イオン拡散抵抗と反応(電荷移動)抵抗が小さくなり、その結果、高速充放電特性と大容量が発現する。カーボン系においても、3次元構造を有したナノグラフェン/ポリアニリン再積層体電極で大きな電気二重層容量が発現したのは、主としてポリアニリンにより層間が拡張され良好なプロトン拡散パスが形成されたことによる。

また、カーボン系電極ではプロトン活性分子であるキノン類の担持が大容量化に有効であることが分かった。キノン種により酸化還元電位が異なることから、適切な種を選ぶことにより、正極負極ともにキノン担持カーボン電極で構成できることが予想された。さらに、アントラキノンをポリマー化すると、容量は低下するが、酸性および塩基性の両電解液中で比較的高い活性を示し、担持量を増加しても安定した特性を示すことを確認した。

水溶液系電気化学キャパシタの電解液としては、硫酸水溶液などの酸性電解液が安定で高速のプロトンの移動に適している。酸性電解液を用いる系では、正負極ともにプロトン活性分子担持カーボンを用いることが大容量の安定な発現に適すると考えられる。そこで、適切な酸化還元電位をもつ正負極用プロトン活性分子の選択、それらの炭素への担持法、活物質比率、特性評価条件(測定電位範囲、電解質等)を検討し、キャパシタデバイスとしての特性評価を進めた。一方、Mnなどの遷移金属元素からなる酸化物は、酸性電解液では溶解が進行する。そのため、酸化物電極を用いる際は塩基性電解液を用いる必要がある。正極には三元系酸化物($H(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$)、負極には塩基性電解液中でも高活性なポリアントラキノン(PAQS)、電解液には KOH 水溶液を選択し、キャパシタ特性の評価を進めた。

キャパシタ構成材料の基本設計には、実験的に得られる構造・特性情報に加えて、理論的計算による物性予測が有効である。ここでは、層間に Cu^{2+} を含む MnO_2 シート再積層電極(Cu-NS-MnO_2)についてエネルギー準位(状態密度)の第一原理計算を行った例を示す。計算ソフトには Vienna *ab-initio* simulation package (VASP)を用いた。層状構造を持つ NaMnO_2 (P1)を基本構造とし、 $2a \times 2a \times 1c$ のスーパーセルについて、四つの Na^+ のサイトに Cu^{2+} を2個導入した CuMnO_2 を想定し、その状態密度(Density of states、DOS)を計算した。

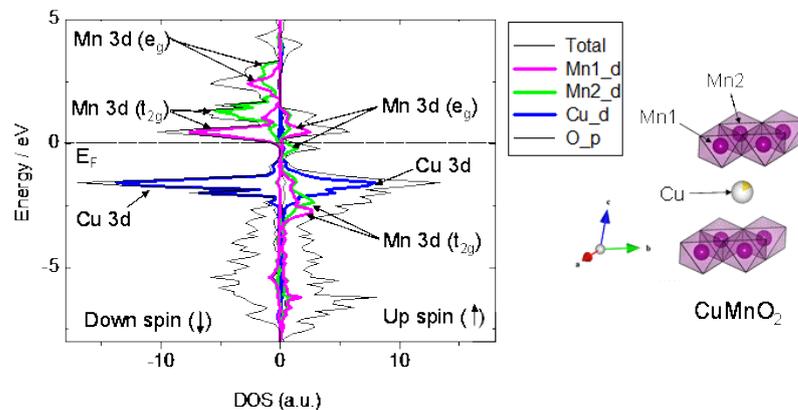


図 27 層間に Cu²⁺を含む MnO₂シート再積層体の状態密度(DOS)(左)と構造モデル(右)

その結果、図 27 に示すように、Cu の 3d エネルギー準位は Mn の 3d(e_g)エネルギー準位および Fermi 準位よりも低エネルギー位置にあることが示された。これより、放電時に外部から供給された電子は、Mn3d(e_g)より低い準位の Cu3d 軌道へ移動すると考えられる。この結果は、放電時には Mn とともに Cu イオンの還元を生じる実験結果と一致している。このエネルギー構造が、Mn₃O₄ スピネルへの構造変化の抑制と比較的安定したサイクル特性をもたらす理由であることが示唆された。

4.4.B 大容量キャパシタの設計

【カーボン系】

正負極活物質の双方にプロトン活性有機分子材料を用いて、それらのファラディック反応を利用したロッキングチェア型大容量キャパシタデバイスを設計した(図 28)。アントラキノン(AQ)を担持したカーボンを負極に用い、テトラクロロヒドロキノン(TCHQ)を担持したカーボンを正極に用いたキャパシタデバイスを作製し、0.5M H₂SO₄ 電解液中での充放電特性を評価した。図 29 に 50 サイクル目の正極、負極、およびセル全体の充放電曲線を示す。正極では TCHQ 反応由来のプラトーが、負極では AQ 反応由来のプラトーが確認できる。このキャパシタは 100C レートでの高速充放電が可能であるばかりでなく、両電極重量基準の蓄電エネルギー密度は鉛電池に匹敵する 19 Wh kg⁻¹レベルを有していた。また、電流密度5Cでの充放電サイクル特性は 1000 回サイクル後も71%のエネルギー密度維持率を有していた。サイクル特性のさらなる向上を目的に、負極活物質として炭素表面との相互作用がより強いジクロロアントラキノン(1,5-dichloroanthraquinone, 1,5-DCAQ)を用いた結果、両電極重量基準の蓄電エネルギー密度は約 15 Wh kg⁻¹でありながら、図 30 に示すように 1000 回充放電サイクル後もエネルギー密度の低下は全く観察されなかった。

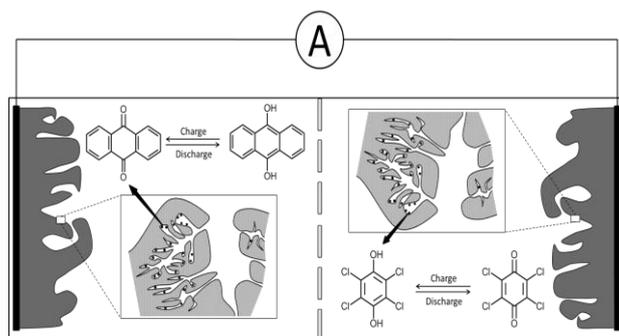


図 28 正負極に有機材料を用いたプロトンロッキングチェア型キャパシタデバイスの概念図。レドックス電位の異なる有機活物質を正負極に用いる。

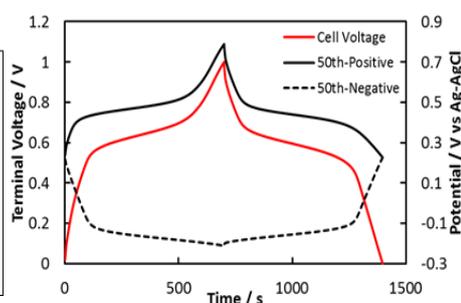


図 29 TCHQ/C-AQ/C系の正負極およびセル全体の充放電曲線(50 サイクル後)。

さらなる高エネルギー密度化のため、電極内の電子伝導パスを付与しプロトン活性有機分子の担持量を増大させた電極を用いたキャパシタでの評価を行った。有機分子70 wt%担持複合電極を用いた高比率担持TCHQ電極-AQ電極セルでの、AQの理論容量当たり5Cの電流値での充放電曲線を図31に示す。TCHQの反応利用率(75%)、AQの反応利用率(77%)は共に70%以上の高利用率を維持し、高比率担持でも有機分子の2電子反応が利用可能であると示唆された。結果として、両電極重量当たり26.4 Wh kg⁻¹の鉛蓄電池に匹敵する高エネルギー

一密度を達成した。

有機活物質容量を最大限使用するためにセル電圧を1.4Vまで増加させて作動させたキャパシタ特性の結果を、充放電電流密度に対する蓄電エネルギー密度の変化として図32に示した。有機分子の利用により活性炭のみで構成したEDL-キャパシタの3倍以上のエネルギー密度を達成した。更に、有機分子の高比率担持により30 wt%担持キャパシタの1.5倍程度となる約30Wh kg⁻¹を、1.4Vまで向上させると33 Wh kg⁻¹までの高エネルギーを達成した。また、高電流値においても高速電荷移動が可能な有機活物質の有効利用により、EDL-キャパシタを上回る高エネルギー密度を示したことから、本キャパシタは高出力特性を有していると示唆された。

本プロトンロッキングチェア型キャパシタは、H、C、O、S、Cl のわずか5つの軽元素で構成されており、安全かつ低環境負荷でありながら、高出力・高エネルギー密度を両立した新たな蓄電デバイスとして期待できる。

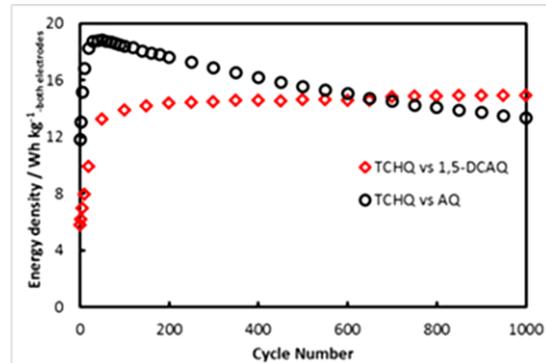


図 30 負極にジクロロアントラキノン、正極にテトラクロロヒドロキノンを用いたプロトン型キャパシタの充放電サイクル特性

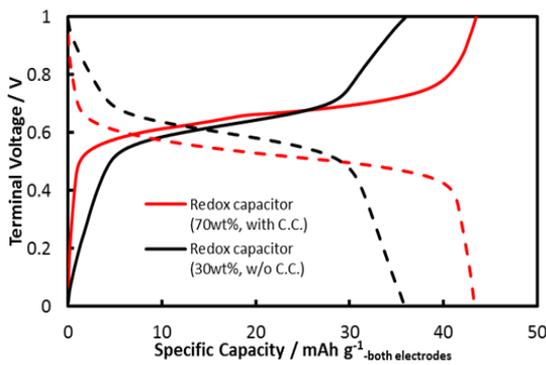


図 31 高担持率 TCHQ/C-AQ/C 系キャパシタデバイスの充放電特性

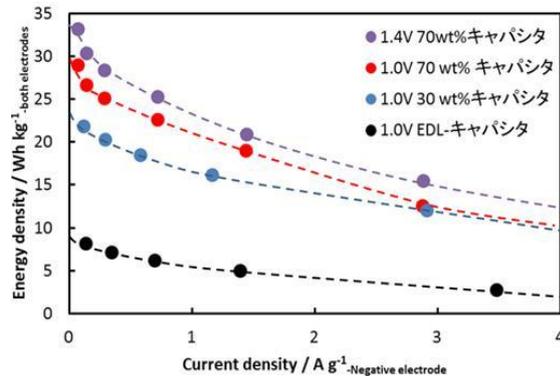


図 32 蓄電エネルギー密度の電流密度依存性

【酸化物系】

正極に H(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ (HNCM) 電極 (HNCM:KB:PTFE = 80 : 10 : 10 wt%)、負極に PAQS 電極 (PAQS:KB:PTFE = 80 : 15 : 5 wt%) を用いてキャパシタデバイスを作製し、塩基性電解液 (8M KOH) 中、電流密度 100 mA g⁻¹ での充放電特性を評価した。電極単体のみの容量は、活物質重量あたり、正極で 240 mAh g⁻¹、負極で 210 mAh g⁻¹ であり、正負極ともに活物質の特性が十分に発揮されていることが確認された。正極負極の重量比を 1 : 1.3 として作製したキャパシタデバイスの充放電特性を、図 33 に示す。活物質総重量基準の容量が 90 mAh g⁻¹ であり、両電極活物質の容量の約 86% が発現した値であった。(両電極活物質の蓄電エネルギー密度約 43 Wh kg⁻¹) 両電極総重量基準での容量は 72 mAh g⁻¹ であり、蓄電エネルギー密度約 34 Wh kg⁻¹ に相当した (図 33 の HNCM)。また、電流密度を 1 Ah g⁻¹ まで高く

した場合(約 10C に相当)でも上記の容量の 77%を維持する優れた高速特性が確認された。

さらに、エネルギー密度の向上のため、 $\text{H}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25})\text{O}_2$ (HNi_{0.5}CM)を正極活物質に用いたキャパシタデバイスでの評価を行った。HNi_{0.5}CM 電極 (HNi_{0.5}CM:KB:PTFE = 80 : 10 : 10 wt%)、負極に上記の PAQS 電極を用い、正極負極の重量比を 1 : 1.1としたキャパシタデバイスでは、活物質総重量基準の容量が 92 mAh g⁻¹、両電極総重量基準での容量は 74 mAh g⁻¹であり、蓄電エネルギー密度約 41 Wh kg⁻¹に相当した(図 33 の HNCM(Ni50))。

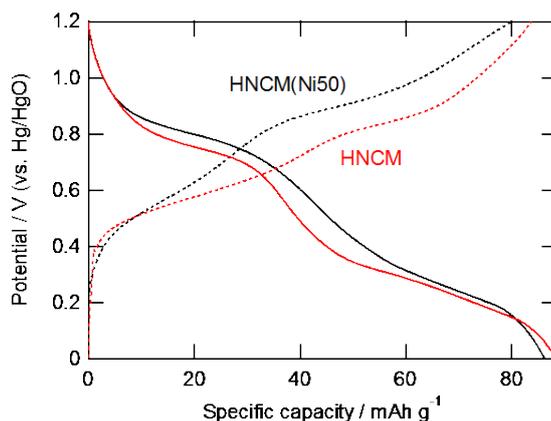


図 33 HNCM 正極、PAQS 負極を用いた電気化学キャパシタの充放電特性
 HNCM: $\text{H}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 正極、HNCM(Ni50): $\text{H}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25})\text{O}_2$ 正極。
 ともに PAQS 負極を使用。活物質重量比はいずれも 80wt%。
 横軸は活物質総重量基準の容量。

酸化物単原子層シートを電極とし、プロトンキャリアとする電気化学キャパシタは、リチウムなど他のカチオンをキャリアとする電池よりも一般に高速な充放電特性を示す。本課題では電解液として水溶液を用いているが、プロトン導電性の固体としてポリマーや無機層状構造化合物が知られており、これらを電解質として使用できれば全固体電気化学キャパシタが構成できる。本課題の展開として、この可能性の確認を試みた。

正極に層状ルテニウム酸化物 (RuO_2)、負極にアントラキノン活性炭の複合体 (AQ/C、AQ 30wt%)、電解質にパーフルオロスルホン酸-ポリテトラフルオロエチレンコポリマー (Nafion®) を用いてキャパシタを作製した。なお、AQ/C 負極は希硫酸を含浸後に乾燥したものをを用いた。キャパシタは 36 mAh g⁻¹ (RuO_2 、AQ/C の総重量あたり)の放電容量を示した。また、両電極に酸化ルテニウム (RuO_2)、電解質に層状リン酸ジルコニウム水和物 ($\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: ZrP) を用いた対称型キャパシタを作製した。ZrP 電解質薄膜 (厚さ 0.7~10 μm) は、層剥離した ZrP シートを含む分散液を基板上的 RuO_2 電極膜に塗布・乾燥させることにより形成した。ZrP 被覆 RuO_2 電極を ZrP 被覆面で接着することにより、キャパシタを作製した。図 34 に示すように、この全固体電気化学キャパシタは 22 mAh g⁻¹ (RuO_2 総重量あたり)の安定した放電容量を示した。これらの容量は、いずれもプロトンキャリアとする全固体電気化学キャパシタで報告されている値よりも大きく、電解液を用いた電気化学キャパシタの容量に匹敵する。

これらから、本課題で開発した電極材料は全固体電気化学キャパシタへも使用できること、および酸化物単原子層シート積層体は電極のみならず固体電解質としても有用であることが示され、今後の薄膜型全固体電気化学キャパシタへの展開が期待できる。

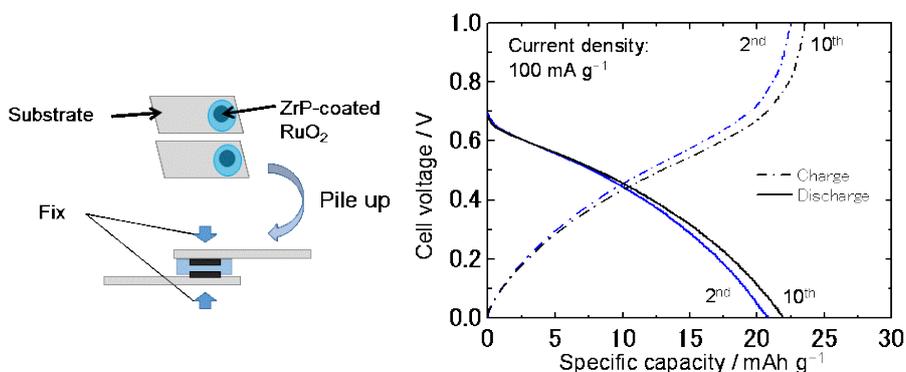


図 34 RuO₂|ZrP-film|RuO₂ 全固体電気化学キャパシタの作製(左)と充放電特性(右)

§ 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 33件)

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 MnO₂ for Electrochemical Capacitors", *ECS Transactions*, 33(27), 145-154 (2011). (DOI: 10.1149/1.3565510)
4. Masato Yano, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama, "MnO₂ Nanosheets Thin-Film Electrodes for Electrochemical Capacitors", *ECS Transactions*, 35(34), 187-194 (2011) (DOI: 10.1149/1.3654217).
5. Marappan Sathish, Satoshi Mitani, Takaaki Tomai and Itaru Honma, "MnO₂ Assisted Oxidative Polymerization of Aniline on Graphene sheets: Superior Nanocomposite Electrodes for Electrochemical Supercapacitors", *J. Materials Chemistry*, 21, 16216-16222, (2011) (DOI: 10.1039/c1jm12946e).
6. Hwamyung Jang, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama, "Synthesis of Open Tunnel-structured TiO₂(B) by Nanosheets Processes and its Electrode Properties for Li-ion Secondary Batteries", *J. Power Sources*, 203, 97-102 (2012) (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.11.078).
7. 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).

8. Takaaki Tomai, Yuji Kawaguchi and Itaru Honma, "Nanographene production from platelet carbon nanofiber by supercritical fluid exfoliation", *Applied Physics Letters*, 100, 233110 (2012) (DOI: 10.1063/1.4726113).
9. B. Ilkiy, 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).
10. 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).
11. 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*, 5, 207-212 (2013) (DOI: 10.2021/am302557z).
12. 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:10.1016/j.ceramint.2012.10.152).
13. 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:10.1016/j.ceramint.2012.12.030).
14. 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", *Electrochimica Acta*, 92, 421-426 (2013) (DOI:10.1016/j.electacta.2013.01.067).
15. 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).
16. 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.*, 1(1), 71-76 (2013) (DOI: 10.1016/j.jascer.2013.03.006).
17. 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).
18. 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).
19. Hiroshi Tanaka, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama, "Electrode Properties of Nickel-aluminum Layered Double Hydroxides in Aqueous Electrolyte Solutions", *Key Eng. Mater.*, 566, 115-118 (2013) (DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.566.115).
20. Tatsuki Dohkoh, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama, "Proton Storage Properties of Manganese Oxides with Tunnel Structures", *Key Eng. Mater.*, 566, 145-148 (2013) (DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.566.145).
21. 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).
22. 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).
23. 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).

24. K. Otsu, S. Suzuki, M. Miyayama, “Anisotropy in lithium ion conduction in laminated thin films of montmorillonite nanosheets”, *Semicond. Sci. Technol.*, 29(6), 064011 (2014) (DOI:10.1088/0268-1242/29/6/064011).
25. K. Kamei, S. Suzuki, M. Miyayama, “Electrochemical properties of V₂O₅/carbon composite electrodes in aqueous solutions”, *J. Mater. Sci.*, 49(16) 5579–5585 (2014) (DOI: 0.1007/s10853-014-8267-3).
26. E. Kim, S. Suzuki and M. Miyayama, “Electrode properties of layered tungsten-based oxides for electrochemical capacitors”, *J Ceram. Soc. Japan*, 122(6), 426-429 (2014) (DOI: 10.2109/jcersj2.122.426).
27. W. Lee, S. Suzuki, and M. Miyayama, “Electrochemical properties of poly(anthraquinonyl sulfide)/graphene sheets composites as electrode for electrochemical capacitors”, *Nanomaterials*, 4, 599-611 (2014) (DOI:10.3390/nano4030599).
28. Hwamyung Jang, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama, “The role of Cu ions of the self-reassembled MnO₂ nanosheets for rechargeable aqueous batteries”, *J. European Ceram. Soc.*, 34, 4297-4304 (2014) (DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.05.005).
29. Masataka Ohgaki, Keiichi Tanaka, Hidekazu Suzuki, Masakatsu Hasuda, Syo Matsumura, Masato Yano, Masaru Miyayama, “SEM-TES application to chemical state analysis on cation of electrode materials for electrochemical capacitors based on the sensitivity correction of x-ray intensity data”, *Key Engineering Materials*, 617, 94 (2014) (DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.617.94).
30. Keiichi Tanaka, Masataka Ohgaki, Hidekazu Suzuki, Masakatsu Hasuda, Masato Yano, Masaru Miyayama, and Syo Matsumura, “Transition Edge Sensor (TES) X-ray detecting system with sensitivity correction to stabilize the spectrum peak center”, *Key Engineering Materials*, 617, 233 (2014) (DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.617.233).
31. W. Lee, S. Suzuki, and M. Miyayama, “Electrode properties of defect-introduced graphene sheets for electrochemical capacitors using aqueous electrolyte”, *Electrochim. Acta.*, 142, 240-246 (2014) (DOI: 10.1016/j.electacta.2014.07.066).
32. S. Sugata, S. Suzuki, M. Miyayama, “Proton-conducting composite membranes based on sulfonated poly(ether sulfone) and surface-modified tin phosphate”, *Intern. J. Energy Engineering*, 4(4), 164-172 (2014).
33. Daiki Komatsu, Takaaki Tomai and Itaru Honma, “Enhancement of energy density in organic redox capacitor by improvement of electric conduction network”, *J. Power Sources*, 274, 412 (2015). (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.069)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 鈴木真也、宮山 勝、「酸化物ナノシートによるリチウムイオン電池電極材料」、表面技術、61(1), 9-13 (2010).
2. D.Rangappa, Ji-Hoon Jang, I.Honma, “Supercritical Fluid Processing of Graphene and Graphene Oxide”, *Graphene, InTech - Open Access Publisher*, p. 45-58, 2011.
3. 筈居高明、三谷 諭、本間 格、「カーボンナノファイバーからのグラフェンの作製とキャパシタへの応用」、セラミックデータブック 2011/12 (工業と製品 vol.39, No.93)、p.80-83、2011年.
4. 筈居高明、本間 格、「グラフェンを用いたナノサイズ白金電極の合成と燃料電池への応用」、燃料電池要素技術、情報機構、p.11-19、2011.
5. 張 話明、李 源均、宮山 勝、「酸化物ナノシートのエネルギー貯蔵デバイス電極への応用」、マテリアルインテグレーション、25(02)、31-34、2012.
6. 筈居高明、三谷諭、本間格、「グラフェンの量産化技術と蓄電デバイスへの応用」、グラフェンの機能と応用展望Ⅱ,シーエムシー出版 齊木幸一朗編、p. 261、2012年.
7. 三谷諭、筈居高明、本間格、「グラフェンの電気二重層キャパシタへの応用」、ナノカーボン技術大全 月刊 *Electronic Journal* 別冊、2013年
8. 筈居高明、本間格、「グラフェンの量産化とリチウム電池、キャパシタへの応用」、未来材料、

- 13(3), p. 34, 2013 年.
9. 宮山 勝、「水系電解液を用いる電気化学キャパシタ用酸化マンガン系電極材料」、*J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, 20(11), 423-428 (2013).
 10. M.K.Devaraju, M.Sathish, I.Honma, “Advanced Energy Devices - Lithium Ion Battery and High Energy Capacitor”, chapter in the book on “Handbook of Sustainable Engineering” Edited by Prof. Kun-Mo Lee and Prof. Joanne Kauffman, by Springer Publications, p. 1149-1173, 2013.
 11. M. Sathish, I. Honma, “Graphene and graphene-based nanocomposites for Electrochemical Energy Storage”, chapter in the book on “Nanotechnology in Advanced Electrochemical Power Sources” Edited by Prof S.R.S. prabaharan and Prof. Christian Masquelier, Pan Stanford Publishing Ltd, Singapore, p.221-248, 2014. (ISBN: 978-981-4241-43-4).
 12. 岡 伸人、筈居高明、本間 格、「超臨界流体によるグラフェンの量産化技術」、*炭素誌* 連載講座 第2章、p.19-24、2014 年.
 13. 岡 伸人、筈居高明、本間 格、「酸化状態を経由しない高品質グラフェンの量産化技術 -超臨界流体剥離法-」、*月刊 マテリアルステージ Materials Stage*、13(9), 2013-12、p. 62-64、2014 年.
 14. 筈居高明、岡 伸人、本間 格、「超臨界流体を用いた機能性ナノグラフェンの量産化プロセスの開発」、*ケミカルエンジニアリング*2014年2月号 (VOL.59 No.2) 「革新的プロセス開発の新展開」、p. 27-32、2014 年.
 15. 筈居高明、本間 格、「グラフェンのリチウム電池、キャパシタへの応用」、*CNT・グラフェン分散技術の工業化と機能展開、-溶液・ポリマー・金属・セラミックスへの分散-*、S&T出版株式会社 第5章、第3節、p. 118、2014 年.
 16. 岡 伸人、筈居高明、本間 格、「クラシックカーボンからナノカーボンまで」、*カーボン材料実験技術(製造・合成編)* (株)国際文献社 炭素材料学会編、p. 150、2014 年.
 17. 宮山 勝、「電気化学キャパシタ用酸化物電極材料の開発」、*鉍山(金属鉍山会)*、67(2/3), 25-32 (2014).
 18. 大柿真毅、田中啓一、「電池正極活物質中のマンガンの状態分析」、*ナノマテリアル開発のための超顕微解析共有拠点成果報告書*、九州大学、p29-30 (2014).
 19. 田中啓一、「TES による検出限界測定」、*ナノマテリアル開発のための超顕微解析共有拠点成果報告書*、九州大学、p15-16 (2014).

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

【所属略称： UT(東京大学)、THU(東北大学)、HHS((株)日立ハイテクサイエンス)
HHS:2010～2012 年は SIINT(エスアイアイ・ナノテクノロジー(株))】

① 招待講演 (国内会議 32 件、国際会議 17 件)

〈国内〉

1. 本間 格(THU)、「エネルギー革新技術を生む先端デバイス化学 –ゼロエミッション・持続可能社会を構築する基礎科学–」、東北大学多元物質科学研究所 物質・デバイス領域共同研究拠点 発足シンポジウム、仙台、2010 年 12 月 1 日.
2. 本間 格(THU)、「高容量・高出力型二次電池開発に向けたナノテクの有効性」、東北大学多元物質科学研究所 サステナブル理工学研究センター 発足シンポジウム 「低炭素社会の実現を考える」、仙台、2010 年 12 月 15 日.
3. 本間 格(THU)、「グラフェンの高容量キャパシタ電極への応用」、「グラフェンの量産化技術と次世代デバイスへの応用」、サイエンス&テクノロジー セミナー、東京、2011 年 1 月 12 日.
4. 宮山 勝(UT)、「新材料開発 –無機電極材料–」、科学技術未来戦略ワークショップ「次々

- 世代二次電池・蓄電デバイス技術」、東京、2011年1月27日。
5. 本間 格(THU)、「グラフェンの大容量キャパシタへの応用」、東北大学研究所連携プロジェクト 第3期 平成22年度成果報告会『ヒューマンサイエンス&テクノロジー』、仙台、2011年2月9日。
 6. 本間 格(THU)、「高性能二次電池に資する先端ナノマテリアル」、東北大学研究所連携プロジェクト 第3期 平成22年度成果報告会『ヒューマンサイエンス&テクノロジー』、仙台、2011年2月9日。
 7. 本間 格(THU)、「グラフェンのクリーンエネルギーデバイスへの応用」、Nanotech 2011, Green Nanotechnology 特別シンポジウム 第10回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、東京、2011年2月18日。
 8. 本間 格(THU)、「グラフェンを用いたナノ白金電極触媒」、FC EXPO 第7回国際水素燃料電池展、東京、2011年3月2日。
 9. 本間 格(THU)、「グラフェンの量産化と大容量キャパシタ電極への応用」、平成22年度ナノマクロ物質・デバイス・システム創製アライアンス成果報告会、仙台、2011年3月7日。
 10. 本間 格(THU)、「グラフェンのナノ構造制御と大容量キャパシタ特性への応用」、電気化学会第78回大会、横浜、2011年3月28-29日。
 11. 本間 格(THU)、「グラフェンの基礎とリチウム電池・キャパシタ電極への応用」、And Tech セミナー「グラフェン入門」、川崎、2011年9月1日。
 12. 本間 格(THU)、「単原子層電極グラフェンのキャパシタ応用」、2011年電気化学秋季大会、新潟、2011年9月9日。
 13. 本間 格(THU)、「次世代電池デバイスの展望とナノテクノロジーの有効性」、化学工学会第43回秋季大会、名古屋、2011年9月14日。
 14. 宮山 勝(UT)、「蓄電デバイス用電極材料の展開—大容量、高出力の電池の開発を目指して—」、日本技術士会化学部会講演会、東京、2011年9月22日。
 15. 宮山 勝(UT)、「エネルギー貯蔵デバイス用電極材料の設計:多価イオン電池と電気化学キャパシタ」、第26回JFCA テクノフェスタ、日本ファインセラミックス協会、東京、2012年1月23日。
 16. 本間 格(THU)、「次世代二次電池に資する材料科学とナノテクノロジー (Materials and Nanotechnology of high energy density batteries for the next generation)」、NIMS ナノ環境科学拠点「GREEN オープンセミナー」、物質材料研究機構、つくば、2012年3月8日。
 17. 本間 格(THU)「高性能リチウムイオン電池開発におけるナノサイエンスの重要性」第1433回雑誌会セミナー、東京大学理学部 化学本館3階講義室、東京 2012年6月11日。
 18. 宮山 勝(UT)、「蓄電システムにおける材料技術」、日本結晶成長学会特別講演会、名古屋、2012年6月15日。
 19. 宮山 勝(UT)、「溶液プロセスからの機能材料合成」、電子セラミック・プロセス研究会講演会、横浜、2012年6月23日。
 20. 本間 格(THU)「超臨界流体を用いた先端電池材料の量産化技術 (—リチウム電池、キャパシタ、太陽電池材料の低温・高速製造プロセス—)」 高分子同友会 講演、高分子学会会議室、東京、2012年7月11日。
 21. 本間 格(THU)、「グラフェンの量産化とリチウムイオン電池、大容量キャパシタへの応用」、12-3 ポリマーフロンティア21 省エネルギー社会を加速する高分子技術、東京、2012年9月7日。
 22. 本間 格(THU)、「物性科学に眠る先端二次電池エキゾチック物質の宝庫」、物性物理学の視点からの二次電池研究、つくば、2012年10月22日。
 23. 本間 格(THU)、「グラフェンの量産化と先端二次電池材料への応用」、平成24年度物質・デバイス領域共同研究拠点・物質機能化学領域部会研究集会、ケイ素科学と炭素科学の融合 σ 共役と π 共役が作り出す未来材料の可能性、福岡、2012年11月29日。
 24. 本間 格(THU)、「レアメタルフリー有機電極材料を用いた高エネルギー密度型の次世代

二次電池」、第 11 回ナノテクノロジー総合シンポジウム、JAPAN NANO2013、東京、2013 年 2 月 1 日。

25. 宮山 勝(UT)、「電池・キャパシター電極材料開発の最新動向」、日本粉体工業技術協会電池製造技術分科会、東京、2013 年 5 月 23 日。
26. 宮山 勝(UT)、「次世代電池のための材料開発:リチウムを使わないプロトン電池と Mg 二次電池」、Symposium on Innovative Research at KUT、高知工科大学、高知、2013 年 7 月 19 日。
27. 宮山 勝、姿 祥一、矢野雅人、鈴木真也(UT)、「水系電解質電気化学キャパシタ用の酸化ナノシート積層体電極」、第 33 回エレクトロセラミックス研究討論会、つくば、2013 年 10 月 25 日。
28. 宮山 勝(UT)、「電気化学スーパーキャパシタ用酸化物電極材料の開発」、日本鋳業協会新材料部会研究会、東京、2014 年 1 月 16 日。
29. Itaru Honma (THU)、“Applications of organic molecular electrodes towards low cost, safe and large scale electricity storage devices”、第 10 回 NIMS オープンイノベーションセンター (NOIC) セミナー、物質材料研究機構 環境・エネルギー部門、GREEN、NOIC、つくば、2014 年 1 月 23 日。
30. 本間格 (THU)、「次世代 2 次電池の材料科学」、第 3 回つくば連携研究合同研究会、筑波大学 総合研究棟 B-0110 号室、つくば、茨城、2015 年 1 月 13 日。
31. 本間格 (THU)、「グラフェンの機能化と先端電池材料への応用」、サイエンス&テクノロジーセミナー グラフェン量産技術動向と用途展開、芝エクセレントホール、浜松町、東京、2014 年 1 月 31 日。
32. 笹居高明 (THU)、「グラフェンの蓄電デバイス応用と超臨界流体を用いたグラフェン量産化技術」、グラフェンコンソーシアム第 4 回研究講演会、産総研関西センター、大阪、2014 年 2 月 25 日。

〈国際〉

1. I. Honma (THU)，“Synthesis and Electrochemical Application of Graphene”，German-Italian-Japanese 5th Meeting of Electrochemists, Sendai, Japan, 2010/10/26.
2. M. Miyayama (UT)，“Oxide nanosheets as efficient electrode materials for Li-ion batteries”，3rd International Congress on Ceramics, Osaka, 2010/11/17.
3. T. Tomai, D. Rangappa, M. K. Devaraju, I. Honma (THU)，“Supercritical fluid processings for synthesis of energy storage materials”，Eleventh International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-11), Nagoya, 2011/1/25.
4. I. Honma (THU)，“Synthesis and Application of nano-size electrode materials to high power & high capacity Lithium ion battery”，International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT-11) 2011, Singapore, 2011/7/2.
5. I. Honma (THU)，“Rapid production of graphenes by direct exfoliation of graphite crystals in supercritical fluids”，International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS2012), SENDAI, Japan, 2012/5/16.
6. M. Miyayama and S. Suzuki (UT)，“Nanosheet-based Electrodes for Innovative Energy Storage Devices”，8th Asian Meeting on Electroceramics, Malaysia, 2012/7/2.
7. Itaru Honma (THU)，“Applications of supercritical fluid synthesis to Advanced Energy materials”，11th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology and 25th Symposium on Plasma Science for Materials (APCPST/SPSM), Kyoto, Japan, 2012/10/2-5.
8. Masaru Miyayama, Shoichi Sugata and Shinya Suzuki (UT)，“Nanosheet-Processes for High Performance Electrodes of Energy Storage Devices”，12nd International Conference on Ceramic Processing Science, Portland, US, 2013/8/5.
9. Takaaki Tomai, Itaru Honma (THU)，“High-throughput production of functionalized graphene: toward the application to energy devices”，2013 IEEE Nanotechnology Materials and devices Conference, Tainan, Taiwan, 2013/10/6-9.
10. * Itaru Honma, Satoshi Mitani, Daiki Komatsu and Takaaki Tomai (THU)，“High capacity

- aqueous proton capacitor employing organic nanocrystalline electrodes”, The 7th Asian Conference on Electrochemical power Sources (ACEPS-7), Osaka, Japan, 2013/11/24-27.
11. Itaru Honma (THU), “Applications of nanoelectrodes for high power & high energy density lithium ion batteries”, 6th IEEE International Nanoelectronics Conference 2014 (IEEE INEC 2014), Hokkaido Univ. Sapporo, Hokkaido, 2014/7/29.
 12. Takaaki Tomai, Nobuto Oka, Naoaki Tamura and Itaru Honma (THU), “High-throughput production of graphene using supercritical fluid for energy applications”, 248th ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, USA, 2014.8.10-14.
 13. Itaru Honma (THU), “A metal-free organic crystalline electrode for high energy density batteries”, The 10th Japan-France Joint Seminar on Battery, Hakone, Ashikarashimo, Kanagawa, Japan, 2014.9.22-24.
 14. M. Miyayama (UT), “Oxide nanosheets for energy-related applications”, Frontier Technology Forum 2014, Seoul, Korea, 2014.9.27.
 15. H.Hyodo and I.Honma (THU), “Application of Graphene Oxide • Ionic Liquid Gels for Supercapacitor electrodes”, 2014 Energy Material Nanotechnology (EMN) Fall Meeting, Orlando, Florida, USA, 2014/11/22-25.
 16. Khanin Nueangnoraj, Takaaki Tomai, Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani, Itaru Honma (THU), “Hybrid redox capacitor with high energy density derived from quinone-functionalized zeolite templated-carbon”, 249th ACS National Meeting & Exposition (Hybrid Functional Porous Materials for Sustainable Energy), Denver, Colorado, USA, 2015/3/22-26.
 17. K.Maehata, N.Iyomoto, Y.Yamanaka, T.Ito, T.Hara, K.Mitsuda, N.Y.Yamasaki, K. Tanaka,(HHS), “Development of a compact dry 3He-4He dilution refrigerator for operating a TES microcalorimeter X-ray detector on electron microscopes”, the 4th International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM2014), Antalya, Turkey, 2014/4/26-5/2 [Journal of Superconductivity and Novel Magnetism (DOI:10.1007/s10948-014-2699-5)].

② 口頭発表 (国内会議 84 件、国際会議 21 件)

〈国内〉

1. 矢野雅人・鈴木真也・宮山 勝 (UT)、「電気泳動法により作製したマンガ酸ナノシート積層薄膜電極の電気化学特性」、日本セラミックス協会 2010 年年会、東京、2010 年 3 月 22 日。
2. 本間 格(THU)、“Super Critical Fluid Processing of Advanced Nano-electrode Materials for Lithium Secondary Battery”, 附置研究所間アライアンスによるナノとマクロをつなぐ物質・デバイス・システム創製戦略プロジェクト、大阪、2010 年 8 月 19 日。
3. 満 欣、山本 洋、田中啓一、赤松憲一、中沢勝則、武藤洋人、上本 敦、麻畑達也、鈴木秀和、大柿真毅、荷田昌克、藤井利昭 (SIINT)、「リアルタイム 3D アナリティカル FIB-SEM 装置の開発」、分析電顕討論会、千葉、2010 年 9 月 1 日。
4. 本間 格(THU)、「グラフェンの高性能電池材料への応用」、5 大学附置研究所 アライアンス「新エネルギー材料・デバイス」グループ研究会、東京工業大学、東京、2010 年 10 月 5 日。
5. 鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「チタン酸ナノシート積層薄膜の異方的リチウムインターカレーション特性」、第 30 回エレクトロセラミックス研究討論会、東京、2010 年 10 月 29 日。
6. 満 欣、山本 洋、麻畑達也、上本 敦、鈴木秀和、大柿真毅、荷田昌克、藤井利昭 (SIINT)、「リアルタイム 3D アナリティカル FIB-SEM を用いた三次元解析」、第 30 回 LSI テスティングシンポジウム、大阪、2010 年 11 月 10-12 日。
7. 張 話明、橘弘一郎、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「ナノシートプロセスを用いた MnO₂ の作製とその電気化学キャパシタ電極特性」、第 51 回電池討論会、名古屋、2010 年 11 月 11 日。
8. 矢野雅人、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「MnO₂ ナノシート積層薄膜の電気化学キャパシタ

- 特性」、第 51 回電池討論会、名古屋、2010 年 11 月 11 日。
9. 小坂大地、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「グラフェンシート・金属酸化物ナノシート複合体の形成とリチウム電池電極特性」、第 36 回固体イオニクス討論会、仙台、2010 年 11 月 25 日。
 10. 小坂大地、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「グラフェンシート・金属酸化物ナノシート複合体の二次電池電極特性」、第 49 回セラミックス基礎科学討論会、岡山、2011 年 1 月 12 日。
 11. 矢野雅人、鈴木真也、宮山 勝(UT)、“Structural control and electrode properties of MnO₂ nanosheet thin-films for electrochemical capacitors prepared by electrophoretic deposition”、GCOE第4回キャリアシンポジウム、東京、2011 年 1 月 26 日。
 12. 筈居 高明、三谷 諭、川口 祐司、宇根本 篤、本間 格 (THU)、「グラフェンの大容量キャパシタへの応用」、東北大学研究所連携プロジェクト 第3期 平成 22 年度成果報告会『ヒューマンサイエンス&テクノロジー』東北大学 片平キャンパス・多元研、2011 年 2 月 9 日。
 13. 矢野雅人、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「電気泳動法により作製した MnO₂ ナノシート積層薄膜の電気化学キャパシタ電極特性」、日本セラミックス協会 2011 年年会、浜松、2011 年 3 月 16 日。
 14. 筈居高明、三谷 諭、川口 祐司、宇根本篤、本間 格 (THU)、「プレートレットカーボンナノファイバーからのグラフェン作製」、応用物理学学会 2011 春季大会、厚木、2011 年 3 月 24 日。
 15. 玉井七奈、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「ルテニウム酸ナノシート極薄膜の水系電解液中での電気化学的挙動」、電気化学会第 78 回大会、横浜、2011 年 3 月 29 日。
 16. 張 話明、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「ナノシートプロセスを経た MnO₂ の作製とその電気化学キャパシタ特性評価」、電気化学会第 78 回大会、横浜、2011 年 3 月 29 日。
 17. 三谷 諭、Marappan Sathish、Rangappa Dinesh、宇根本 篤、筈居 高明、本間 格 (THU)、「グラフェン電極の構造制御と大容量キャパシタ特性」、電気化学会第 78 回大会、横浜、2011 年 3 月 29 日。
 18. 満 欣、山本 洋、麻畑達也、田中啓一、上本 敦、鈴木秀和、大柿真毅、荷田昌克、藤井利昭(SIINT)、「リアルタイム 3D アナリティカル FIB-SEM を用いた三次元解析」、日本顕微鏡学会 第 67 回学術講演会、福岡、2011 年 5 月 16 日。
 19. 矢野雅人、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「層状構造(Ni, Co, Mn)酸化物の電気化学キャパシタ電極特性」、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、札幌、2011 年 9 月 8 日。
 20. 玉井七奈、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「ルテニウム酸ナノシート極薄膜の電気化学キャパシタ特性」、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、札幌、2011 年 9 月 8 日。
 21. 満 欣 (SIINT)、「『3D 分析の世界にようこそ！』－最新の FIB・SEM 分析事例の紹介－」、新技術説明会、分析展・科学機器展、日本分析機器工業会・日本科学機器団体連合会、幕張、2011 年 9 月 8 日。
 22. マラパン サティッシュ、三谷 諭、筈居高明、本間 格(THU)、“Graphene-polyaniline nanocomposite electrode with enhanced performance for supercapacitor”、第 52 回電池討論会、東京、2011 年 10 月 17 日。
 23. 三谷 諭、マラパン サティッシュ、川口祐司、宇根本篤、筈居高明、本間 格(THU)、「グラフェンの構造制御による電気二重層キャパシタ特性の向上」、第 52 回電池討論会、東京、2011 年 10 月 20 日。
 24. 張 話明、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「電気化学キャパシタ用 MnO₂ ナノシート電極の電気化学特性評価」、第 31 回エレクトロセラミックス研究討論会、東京、2011 年 10 月 29 日。
 25. 満 欣、麻畑達也、上本 敦、鈴木秀和、大柿真毅、荷田昌克、藤井利昭 (SIINT)、「リアルタイム 3D アナリティカル FIB-SEM を用いた三次元解析」、LSI テスティングシンポジウム、大阪、2011 年 11 月 9 日。
 26. 宮山 勝、矢野雅人、鈴木真也 (UT)、「MnO₂ ナノシート積層薄膜の電気化学キャパシタ電極特性」、2011 年度セラミックス総合研究会、山梨、2011 年 11 月 18 日。
 27. 川口祐司、筈居高明、三谷諭、本間 格(THU)、「グラフェンナノシートを用いた白金クラスター触媒の作製」、第 11 回東北大学多元物質科学研究所 研究発表会、仙台、2011 年

12月8日.

28. 近都佑介、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「層状リン酸マンガンバリウムのプロトン貯蔵・充放電特性」、第37回固体イオニクス討論会、鳥取、2011年12月8日.
29. 鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「チタン酸化物系ナノシート積層薄膜電極における拡散異方性」、第37回固体イオニクス討論会、鳥取、2011年12月8日.
30. 玉井七奈、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「ナノシート極薄膜を利用した金属酸化物の電気化学キャパシタ挙動解明」、第50回セラミックス基礎科学討論会、東京、2012年1月13日.
31. 近都佑介、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「リン酸マンガンの電気化学キャパシタ電極特性」、第50回セラミックス基礎科学討論会、東京、2012年1月13日.
32. Takaaki Tomai, Yuji Kawaguchi, Itaru Honma (THU), “Nanographene synthesized from platelet carbon nanofiber using supercritical fluid exfoliation”, 第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京、2012年3月6日.
33. Takaaki Tomai, Yuji Kawaguchi, Satoshi Mitani, Itaru Honma (THU), “Preparation of nanographene sheets decorated by size-controlled Pt sub-nano/nanoclusters”, 第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京、2012年3月6日.
34. Itaru Honma (THU), “Structural control of Multi-layered Graphenes and their applications for large capacity Lithium ion secondary battery electrodes”, 第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京、2012年3月6日.
35. 菅居高明、本間 格 (THU)、「超臨界流体剥離法による高品位ナノグラフェンの作製」、2012年春季 第59回応用物理学関係連合講演会、東京、2012年3月17日.
36. サティッシュ マラパン、三谷 諭、菅居高明、本間 格(THU)、「グラフェン表面へのナノ結晶 SnS₂ の担持とリチウム二次電池負極特性」、電気化学会第79回大会、浜松、2012年3月29日.
37. サティッシュ マラパン、三谷 諭、菅居高明、本間 格(THU)、「グラフェン/ポリアニリン3次元積層体電極の電気化学キャパシタ特性」、電気化学会第79回大会、浜松、2012年3月29日.
38. 菅居 高明、三谷諭、川口祐司、本間 格(THU)、「グラフェンの量産化とキャパシタ電極への応用」附置研究所間アライアンスによるナノとマクロをつなぐ物質・デバイス・システム創製戦略プロジェクト(平成23年度成果報告会)、東工大、大岡山、東京、2012年4月24日.
39. 中谷郁子(SIINT)、「SII ナノテクの最新集束イオンビーム装置紹介 - 走査イオン顕微鏡としてのFIB -」、日本顕微鏡学会 第68回学術講演会 冠ワークショップ、つくば、2012年5月14日.
40. 満 欣、麻畑達也、上本 敦、鈴木秀和、大柿真毅、荷田昌克、藤井利昭(SIINT)、「三次元解析におけるリアルタイム 3D アナリティカル FIB-SEM の特長と応用例紹介」、日本顕微鏡学会 第68回学術講演会、つくば、2012年5月15日.
41. 西川翔太(SIINT)、「FIBとSEMで見る3Dの世界」、新技術説明会、JASIS 2012、千葉、2012年9月5日.
42. 菅居 高明、田村 直喜、本間 格 (THU)、「超臨界水を用いたグラファイトの異方性ナノカッティングとエッジ制御グラフェンの作製」化学工学会第44回秋季大会、仙台、2012年9月19-21日
43. 李 源均、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「欠陥を導入したグラフェンのリチウムイオン電池電極特性」、第32回エレクトロセラミックス研究討論会、東京、2012年10月26日.
44. 中谷郁子、満欣、麻畑達也、上本敦、鈴木秀和、大柿真毅、荷田昌克、藤井利昭(SIINT)、「リアルタイム 3D アナリティカル FIB-SEM を用いた LSI 故障解析への応用」、第32回 LSI テスティングシンポジウム、大阪、2012年11月7-9日.
45. 満 欣、麻畑達也、上本 敦、鈴木秀和、大柿真毅、荷田昌克、藤井利昭 (SIINT)、「リアルタイム 3D アナリティカル FIB-SEM の最先端材料解析への応用」、日本学術振興会 マイクロビームアナリシス第141委員会 第150回研究会、京都、2012年12月4日.
46. 大津和也、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「モンモリロナイトナノシートの積層薄膜におけるイ

- オン電動特性」、第 38 回固体イオニクス討論会、京都、2012 年 12 月 5 日。
47. 道幸立樹、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「トンネル構造を持つマンガン系酸化物の電気化学キャパシタ特性」、第 38 回固体イオニクス討論会、京都、2012 年 12 月 5 日。
 48. 森本祐加、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「Fe 置換を行った層状 Mn 酸化物の電気化学キャパシタ特性」、第 38 回固体イオニクス討論会、京都、2012 年 12 月 5 日。
 49. 田中 啓、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「マンガン置換をした Ni-Al 層状複水酸化物の電気化学特性」、第 38 回固体イオニクス討論会、京都、2012 年 12 月 5 日。
 50. 田中 啓、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「Ni-Al 層状複水酸化物の水溶液系電池電極特性に及ぼす元素置換の効果」、第 51 回セラミックス基礎科学討論会、仙台、2013 年 1 月 10 日。
 51. 森本祐加、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「層状 Fe,Mn 系酸化物の電気化学キャパシタ特性」、第 51 回セラミックス基礎科学討論会、仙台、2013 年 1 月 10 日。
 52. 道幸立樹、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「電気化学キャパシタ用トンネル構造マンガン系酸化物電極の特性評価」、第 51 回セラミックス基礎科学討論会、仙台、2013 年 1 月 10 日。
 53. 宮山 勝 (UT)、「多価カチオン二次電池、プロトン二次電池用の材料開発とその可能性」、Science & technology セミナー“次世代二次電池開発動向と用途展開”、東京、2013 年 2 月 25 日。
 54. 筈居 高明、田村 直喜、本間 格 (THU)、「Scalable processing of crystallographic etching for graphite powder using supercritical fluid」第 44 回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京大学 伊藤国際学術研究センター 伊藤謝恩ホール、東京、2013 年 3 月 11 日。
 55. 筈居高明、田村直喜、本間 格 (THU)、「Scalable processing of crystallographic etching for graphite powder using supercritical fluid」、第 44 回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京、2013 年 3 月 11-13 日。
 56. 筈居高明、田村直喜、本間 格 (THU)、「超臨界流体を用いた高品質ナノグラフェンの連続的量产化プロセス」、化学工学会第 78 回年会、大阪大学、大阪、2013 年 3 月 17-19 日。
 57. 筈居 高明、田村 直喜、本間 格 (THU)、「超臨界流体を用いた高品質ナノグラフェンの連続的量产化プロセス」化学工学会第 78 回年会、大阪大学、大阪、2013 年 3 月 18 日。
 58. 三谷諭、川口祐司、羽生雄毅、雁部祥行、宇根本篤、筈居高明、本間格 (THU)、「キノン分子担持活性炭電極のプロトン貯蔵特性およびハイブリットキャパシタへの応用」電気化学会創立第 80 周年記念大会、東北大学、仙台、宮城、2013 年 3 月 29 日。
 59. 三谷 諭、川口祐司、羽生雄毅、雁部祥行、宇根本篤、筈居高明、本間 格 (THU)、「キノン分子担持活性炭電極のプロトン貯蔵特性およびハイブリットキャパシタへの応用」、電気化学会創立第 80 周年記念大会、東北大学、仙台、2013 年 3 月 29-31 日。
 60. 本間 格 (THU)、「革新的エネルギー機能を発現する界面物質の創製」、第 3 回物質・デバイス領域共同研究拠点・活動報告会、北海道大学学術交流会館大講堂、札幌、2013 年 4 月 22 日。
 61. 矢野雅人、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「プロトン挿入脱離反応における層状(Ni, Co, Mn) 酸化物中の Ni, Co, Mn の電子状態解析」、立命館大学 SR センター研究成果報告会、京都、2013 年 6 月 15 日。
 62. 小松大輝、筈居高明、三谷諭、川口祐司、本間 格 (THU)、「キノン系有機材料を用いたプロトン貯蔵型大容量キャパシタの作製」、第 54 回電池討論会、大阪、2013 年 10 月 7-9 日。
 63. 李 源均、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「キノンポリマー/グラフェン複合体の電気化学キャパシタ電極特性」、第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013、東京、2013 年 10 月 22 日。
 64. 満 欣、鈴木秀和、山本 洋、M. Hassel-Shearer、藤井利昭 (HHS)、「トリプルビームによるビームセンシティブ材料の試料作製と観察」、2013 年 ナノテストングシンポジウム、大阪、2013 年 11 月 13-15 日。
 65. 小松大輝、筈居高明、本間 格 (THU)、「有機結晶のナノカーボン細孔への担持とレドック

- スキャパシタ電極応用」、ナノマクロ物質・デバイス・システム創製アライアンス 平成 25 年度新エネルギー材料・デバイスプロジェクトグループ研究会(G2)、仙台、2013 年 11 月 19-20 日。
66. 大津和也、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「モンモリロナイトナノシートを用いた薄膜固体電解質のリチウムイオン伝導特性および電極材料との界面評価」、第 39 回固体イオニクス討論会、熊本、2013 年 11 月 20 日。
 67. 鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「チタン酸ナノシート積層薄膜インターカレーション電極中のリチウムイオン輸送挙動」、第 39 回固体イオニクス討論会、熊本、2013 年 11 月 20 日。
 68. 姿 祥一、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「層状(Ni, Co, Mn)酸化物を正極に用いたプロトン型電気化学キャパシタの特性評価」、第 39 回固体イオニクス討論会、熊本、2013 年 11 月 21 日。
 69. 大津和也、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「ナノシートを用いた全固体型薄膜リチウムイオン電池の構築に向けた電極/電解質薄膜の積層化と界面評価」、第 52 回セラミックス基礎科学討論会、名古屋、2014 年 1 月 10 日。
 70. 金 恩汎、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「微細構造制御した層状タングステン酸化物の電気化学キャパシタ特性」、第 52 回セラミックス基礎科学討論会、名古屋、2014 年 1 月 10 日。
 71. 姿 祥一、宮山 勝 (UT)、「酸化物正極と水系電解質を用いた電気化学キャパシタの電極特性」、日本セラミックス協会 2014 年年会 電子・エネルギー材料プロセス研究会、東京、2014 年 3 月 17 日。
 72. 岡 伸人、筈居高明、本間 格 (THU)、「超臨界流体剥離法によるグラフェンの高速合成」、2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会、神奈川、2014 年 3 月 17-20 日
 73. 小松大輝、筈居高明、本間 格 (THU)、「キノ系有機材料を用いたプロトン貯蔵型キャパシタの大容量化」、電気化学会第 81 回大会、大阪、2014 年 3 月 29-31 日。
 74. 鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「空孔欠陥を有する Ni-Co-Mn 系酸化物ナノシートの合成」、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、鹿児島、2014 年 9 月 11 日。
 75. 小松大輝、筈居高明、本間 格 (THU)、「電子伝導ネットワークの最適化による有機レドックスキャパシタの大容量化」、電気化学会 2014 年秋季大会、北海道大学、北海道、2014 年 9 月 27-28 日。
 76. Khanin Nueangnoraj, Takaaki Tomai, R. R.-Rosas, E. Morallon, D. Cazorla Amoros, Hiroto Nishihara, Takashi Kyotani and Itaru Honma (THU)、「Quinone-functionalized zeolite templated-carbon for high energy density capacitors」、第 55 回電池討論会、国立京都国際会館、大阪、2014 年 11 月 19-21 日。
 77. 兵藤 宏、筈居高明、本間 格 (THU)、「酸化グラフェン・イオン液体複合ゲルの電気二重層キャパシタへの応用」、第 55 回電池討論会、国立京都国際会館、大阪、2014 年 11 月 19-21 日。
 78. 齊藤 颯、小松大輝、筈居高明、佐藤匡裕、武田貴志、芥川智行、本間 格 (THU)、「メタルフリー水系レドックスキャパシタに資するキノ系有機活物質の分子設計」、第14回多元物質科学研究所研究発表会、片平さくらホール、多元研、仙台、2014 年 12 月 5 日。
 79. 鈴木真也、宮山 勝(UT)、「溶液プロセスを用いた Ni-Co-Mn 酸化物ナノシートへの空孔欠陥の導入」、第 53 回セラミックス基礎科学討論会、京都、2015 年 1 月 8-9 日。
 80. 磯部拓馬、鈴木真也、宮山 勝(UT)、「層状ルテニウム系酸化物の電気化学キャパシタ電極特性」、第 53 回セラミックス基礎科学討論会、京都、2015 年 1 月 8-9 日。
 81. 伊藤渉太、鈴木真也、宮山 勝(UT)、「ナノシート積層薄膜を電極と電解質に用いた全固体電気化学キャパシタの開発」、第 53 回セラミックス基礎科学討論会、京都、2015 年 1 月 8-9 日。
 82. 本間 格(THU)、「次世代2次電池へのナノマテリアル応用」、NIMS-NOIC 電池ラボミーティング、つくば、茨城、2015 年 1 月 21 日。
 83. 小松大輝、筈 高明、本間 格(THU)、「有機レドックスキャパシタの劣化挙動の追跡」、2015 年電気化学会第82回大会、横浜国立大学、神奈川、2015 年 3 月 15-17 日。

84. 岡村優介、菅居高明、本間 格(THU)、「亜臨界水中での電気化学反応を用いたグラフェン合成」、化学工学会第80年会 芝浦工業大学豊洲キャンパス、東京、2015年3月19日.

〈国際〉

1. D. Rangappa, K. Sone, M. Wang, U. Gautam, D. Golberg and I. Honma (THU), "Complete One-pot Conversion of Graphite crystals to high quality Graphene via supercritical fluid exfoliation", MRS Fall Meeting, Boston, 2009/12/2.
2. H. Jang, S. Suzuki and M. Miyayama (UT), "Proton intercalation properties of nanosheet-derived MnO₂ electrodes", The 7th AMF-AMEC-2010, Jeju (Korea), 2010/6/28-7/1.
3. H. Jang, S. Suzuki and M. Miyayama (UT), "Nanosheet-derived MnO₂ electrodes for electrochemical capacitors", The 218th ECS meeting, Las Vegas (USA) 2010/10/10-15.
4. M. Sathish, S. Mitani, T. Tomai, A. Unemoto and I. Honma (THU), "Graphene-poluaniline based nanocomposite electrode materials for electrochemical supercapacitors", 219th ECS meeting, Montreal, 2011/5/4.
5. M. Yano, S. Suzuki and M. Miyayama (UT), "MnO₂ nanosheets thin-film electrodes for electrochemical capacitors", 219th ECS Meeting, Montreal, 2011/5/4.
6. H. Jang, S. Suzuki and M. Miyayama (UT), "Material design of nanosheet-derived MnO₂ electrodes for electrochemical capacitors", 219th ECS Meeting, Montreal, 2011/5/4.
7. M. Sathish, I. Honma (THU), "Nanocrystalline Tin compounds/graphene nanocomposite materials as anode for Li-ion battery", International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT-11) 2011, Singapore, 2011/7/2.
8. M. Sathish, S. Mitani, T. Tomai, A. Unemoto and I. Honma (THU), "MnO₂ assisted chemical polymerization of aniline on graphene as electrode materials for electrochemical supercapacitors", 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry at Niigata, Japan, 2011/9/11-16.
9. M. Yano, S. Suzuki and M. Miyayama (UT), "Electrochemical properties of layered (Ni, Co, Mn) oxide as an electrode for electrochemical capacitors", 220th ECS Meeting, Boston, 2011/10/12.
10. W. Lee, S. Suzuki and M. Miyayama (UT), "Oxygen reduction properties of nickel-embedded graphene sheets electrodes", The 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, Okayama, 2011/11/25.
11. H. Jang, S. Suzuki and M. Miyayama (UT), "Nanosheet-derived MnO₂ electrodes for electrochemical capacitors in aqueous solution", The 28th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, Okayama, 2011/11/25.
12. M. Sathish, S. Mitani, T. Tomai, and I. Honma (THU), "Graphene-metal oxide nanocomposite as anode materials for enhanced Li-ion storage", 6th Asian Conference on Electrochemical power Sources in India, India, 2012/1/5-8.
13. Marappan Sathish, Satoshi Mitani, Takaaki Tomai and Itaru Honma (THU), "Porous graphene-polyaniline nanocomposite electrodes for electrochemical supercapacitors", Intern. Ass. of Colloid and Interface Science 2012 (IACIS), Sendai, Japan, 2012/5/13.
14. Wonkyu Lee, Shinya Suzuki, Masaru Miyayama (UT), "Lithium storage properties of defect-introduced graphene sheets", 222nd ECS Meeting (PRiME2012), Hawaii, 2012/10/7-10.
15. Masato Yano, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama (UT), "Electrochemical properties of (Ni, Co, Mn) oxide as an electrode for electrochemical capacitors", 222nd ECS Meeting (PRiME2012), Hawaii, 2012/10/7-10.
16. Takaaki Tomai, Itaru Honma (THU), "Production of High-quality Nanographene by Supercritical Fluid Exfoliation", 2012 MRS-Fall meeting, Boston, MA, USA, 2012/11/25-30.
17. Wonkyun Lee, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama (UT), "Electrochemical properties of restacked graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries", 223rd 3rd Electrochemical Society Meeting, Toronto, Canada, 2013/5/15.

18. Wonkyun Lee, Shinya Suzuki and Masaru Miyayama (UT), "Controlled restacking of graphene sheets and their lithium storage properties", 8th International Mesosstructured Materials Symposium, Hyogo, Japan, 2013/5/21.
19. M. Miyayama, S.Sugata and S.Suzuki (UT), "Microstructure Control for High Performance Electrodes of Protonic Electrochemical Capacitors", Electroceramics XIV, Bucharest, Romania, 2014/6/19.
20. H. Saito, D. Komatsu, T. Tomai, I. Honma (THU), "Molecular design of quinonic active compounds for metal-free aqueous redox capacitor", International Symposium on Chemical-Environmental-Biomedical Technology 2014 (isCEBT 2014), Taiwan, 2014/9/10-14.
21. Q. D. Truong, M. K. Devaraju, I. Honma (THU), "Supercritical Fluid Processing of Electrode Nanocrystals and Their electrochemical Performance", 7th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, Ha Long, Vietnam, 2014/11/2-6.

③ ポスター発表 (国内会議 19 件、国際会議 14 件)

(国内)

1. 大柿真毅、岩佐真行、柴田健一、添田直希、辻川葉奈、篠原圭一郎、満 欣、山本 洋、立花繁明、山岡武博、鈴木秀和、並木健二、川田 哲 (SIINT)、「電池材料のキャラクターゼーション」、平成 22 年度神奈川県ものづくり交流会、神奈川県産業技術センター、厚木、2010 年 10 月 13-15 日。
2. 大柿真毅 (SIINT)、「ナノテク分析・解析装置と電池材料評価アプリケーション技術」、横浜キーテクノロジー創生フォーラム 2010、横浜情報文化センター 情文ホール、横浜、2010 年 11 月 2 日。
3. 田中 啓、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「アルミニウム置換型ニッケル層状複水酸化物の水溶液系電池電極特性」、第 31 回エレクトロセラミックス研究討論会、東京、2011 年 10 月 29 日。
4. 近都佑介、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「層状マンガンバリウム電気化学キャパシタ電極特性」、第 31 回エレクトロセラミックス研究討論会、東京、2011 年 10 月 29 日。
5. 道幸立樹、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「トンネル構造マンガン酸化物のプロトン蓄電特性」、第 31 回エレクトロセラミックス研究討論会、東京、2011 年 10 月 29 日。
6. 宮山 勝(UT)、本間 格(THU)、大柿真毅(SIINT)、「プロトン型大容量電気化学キャパシタの研究」、JST-CREST 「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」第 3 回公開シンポジウム、日本科学未来館、東京、2011 年 12 月 9 日。
7. 田村 直貴、筈居 高明、本間 格 (THU)、尹 聖昊、「超臨界流体を用いた機能性ナノグラフェンの作製」、平成24年度多元研研究発表会、仙台、2012 年 12 月 10 日。
8. 田村 直貴、筈居 高明、本間 格 (THU)、尹 聖昊、「超臨界流体を用いた機能性ナノグラフェンの作製」、平成24年度多元研研究発表会、東北大学片平さくらホール、仙台、2012 年 12 月 10 日。
9. 大柿真毅、田中啓一、鈴木秀和、荷田昌克 (HHS)、矢野雅人、宮山 勝 (UT)、「SEM-TEC システムの感度補正と電気化学キャパシタ正極活物質中の Mn の状態分析」、日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会、大阪、2013 年 5 月 20-22 日。
10. 鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「異なる二次元サイズを有するナノシートからなる積層薄膜インターカレーション電極中の膜面垂直方向へのリチウムイオン拡散挙動」、日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、長野、2013 年 9 月 4 日。
11. 金 恩汎、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「層状タングステン酸化物の電気化学キャパシタ電極特性」、日本セラミックス協会第 33 回エレクトロセラミックス研究討論会、つくば、2013 年 10 月 25 日。
12. 岡 伸人、筈居高明、本間 格 (THU)、「超臨界流体による高品質グラフェンの合成」、日本化学会第 94 春季年会、愛知、2014 年 3 月 27-30 日。

13. 小松大輝、菅居高明、本間 格 (THU)、「有機活物質を用いた高エネルギー・高出力密度を有する電気化学キャパシタの作製」、日本化学会第 94 春季年会、愛知、2014 年 3 月 27-30 日.
14. 伊藤渉太、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「リン酸ジルコニウム水和物ナノシート積層薄膜を電解質とする対称型全固体薄膜電気化学キャパシタの開発」、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、鹿児島、2014 年 9 月 10 日.
15. 松岡裕太、鈴木真也、野口祐二、宮山 勝 (UT)、「層状 $\text{H}(\text{Ni}_x\text{Co}_{0.5-x/2}\text{Mn}_{0.5-x/2})\text{O}_2$ における電気化学キャパシタ電極特性の組成依存性」、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、鹿児島、2014 年 9 月 10 日.
16. 内田誠治、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「酸化ルテニウムを正極に用いた非対称型擬似全固体電気化学キャパシタの作製と評価」、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、鹿児島、2014 年 9 月 10 日.
17. 大柿真毅、田中啓一、松村 晶 (HHS)、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「超高分解能 X 線検出器を用いた EDXRF による電極活物質の原子状態分析」、日本分析化学会第 63 回年会、広島、2014 年 9 月 17-19 日.
18. 緑川 司、大柿真毅 (HHS)、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「アントラキノンポリマーの分子量測定」、日本分析化学会第 63 回年会、広島、2014 年 9 月 17-19 日.
19. 大柿真毅、田中啓一、松村 晶 (HHS)、鈴木真也、宮山 勝 (UT)、「超高分解能 X 線検出器搭載 EDXRF の電極活物質の原子状態分析への応用」、日本セラミックス協会 2015 年年会、岡山、2015 年 3 月 18 日.

〈国際〉

1. Wonkyun Lee, S. Suzuki and M. Miyayama (UT), "Electrochemical Properties of Defect-induced Graphene Sheets as an Anode Material for Lithium-ion Batteries", 8th Asian Meeting on Electroceramics, Malaysia, 2012/7/2.
2. Naoki Tamura, Takaaki Tomai, Itaru Honma (THU), "Facile Production of Edge-controlled Graphene by Crystallographic Etching in Supercritical Water", 2012MRS-Fall meeting, Boston, MA, USA, 2012/11/25-30.
3. Yuji Kawaguchi, Satoshi Mitani, Takaaki Tomai and Itaru Honma (THU), "The electrochemical property of nano-graphene electrode in aqueous and non-aqueous EDLCs" The 3rd Symposium of the Research Center for Sustainable Science & Engineering, IMRAM, Tohoku University "Science & Engineering toward the Establishment of Sustainable Society", Sendai, Japan, 2012/12/17.
4. Keiichi Tanaka, Masataka Ohgaki, Hidekazu Suzuki, Masakatsu Hasuda (HHS), Masato Yano, Masaru Miyayama (UT), and Syo Matsumura, "Transition Edge Sensor (TES) X-ray detecting system with sensitivity correction to stabilize the spectrum peak", International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2013 (ISIEM 2013), Rennes, France, 2013/10/27-31.
5. Masataka Ohgaki, Keiichi Tanaka, Hidekazu Suzuki, Masakatsu Hasuda (HHS), Syo Matsumura, Masato Yano, Masaru Miyayama (UT), "SEM-TES application to chemical state analysis on cation of electrode materials for electrochemical capacitors based on the sensitivity correction of x-ray intensity data", International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2013 (ISIEM 2013), Rennes, France, 2013/10/27-31.
6. Takaaki Tomai, Itaru Honma (THU), "Mass Production of High-Quality Nanographene Using Circulating Supercritical Fluid Treatment System", 2013 MRS-Fall meeting, Boston, USA, 2013/12/1-6.
7. Daiki Komatsu, Takaaki Tomai, Satoshi Mitani, Yuji Kawaguchi, Itaru Honma (THU), "Metal-Free Aqueous Redox-Capacitor Using Organic Compounds Couple", 2013 MRS-Fall meeting, Boston, USA, 2013/12/1-6.
8. Takaaki Tomai, Naoki Tamura, Itaru Honma, (THU) "Nanographene production and its functionalization using supercritical fluids", 14th European Meeting on Supercritical Fluids, Poster Session, Palais du Pharo, Marseille, France, 2014/5/18-21.

9. K.Tanaka, M.Ohgaki (HHS), S.Suzuki, M.Miyayama (UT), and S.Matsumura, "Evaluation of valence state in manganese oxide by transition edge X-ray sensor", 18th International Microscopy Congress (IMC2014), Prague, Czech Republic, 2014/9/7-12.
10. D. Komatsu, T.Tomai, I.Honma (THU), "A metal-free organic aqueous capacitor using quinonic compounds couple", 226th ECS Meeting, Cancun, Mexico, 2014/10/5-10.
11. S. Ito, S. Suzuki, M. Miyayama (UT), "All-solid-state Thin-film Electrochemical Capacitors using protons as carriers", 226th Meeting of Electrochemical Society, Cancun, Mexico, 2014/10/5-9.
12. S. Uchida, S. Suzuki, M. Miyayama (UT), "Fabrication and evaluation of a quasi-all-solid-state electrochemical capacitor with high energy density", 226th Meeting of Electrochemical Society, Cancun, Mexico, 2014/10/5-9.
13. S.Ezaki, K.Maehata, N.Iyomoto, M.Maeda, T.Hara, K.Mitsuda, and K.Tanaka (HHS), "X-ray Response of The TES Microcalorimeter with a Mushroom shaped Absorber", Applied Superconductivity Conference (ASC2014), North Carolina, US, 2014/8/10-15.
14. T.Hara, K.Tanaka, K.Maehata, K.Mitsuda, N.Y.Yamasasaki, Y.Yamanaka (HHS), "Development of an Analytical TEM with a transition-Edge Sensor type Microcalorimeter EDS detector", 18th International Microscopy Congress (IMC2014), Prague, Czech Republic, 2014/9/7-12.

(4)知財出願

① 国内出願 (2 件)

1. 状態分析のための TES システムの装置・解析に関する特許出願
 - (ア) 発明の名称:放射線分析装置及び方法
 - (イ) 発明者:田中啓一、大柿真毅、小田原成計
 - (ウ) 出願人:エスアイアイ・ナノテクノロジー (株)
 - (エ) 出願日:2012 年 8 月 20 日
 - (オ) 出願番号:2012-181833
2. 有機活物質を用いたプロトン型大容量キャパシタの電極材料とデバイス構造に関する特許出願
 - (ア) 発明の名称:蓄電装置およびその電極用材料
 - (イ) 発明者:本間 格、三谷 諭、笈居 高明
 - (ウ) 出願人:国立大学法人 東北大学
 - (エ) 出願日:2013 年 3 月 28 日
 - (オ) 出願番号:特願 2013-070369

② 海外出願 (3 件)

1. US(アメリカ合衆国)特許出願
 - (ア) 発明の名称:Radiation analyzer and method for analyzing radiation
 - (イ) 発明者:K.Tanaka, M. Ohgaki, N.Odawara
 - (ウ) 出願人:HITACHI HIGH-TECH SCIENCE COORPORATION
 - (エ) 出願日:August 16, 2013
 - (オ) 出願番号:US 13/965,673
 - (カ) 出願国: US(アメリカ合衆国)
2. DE(ドイツ)特許出願
 - (ア) 発明の名称:Radiation analyzer and method for analyzing radiation
 - (イ) 発明者:K.Tanaka, M. Ohgaki, N.Odawara
 - (ウ) 出願人:HITACHI HIGH-TECH SCIENCE COORPORATION

(エ) 出願日: August 16, 2013
(オ) 出願番号: German Patent Application : 10 2013 108 819.8
(カ) 出願国: DE(ドイツ)

3. PCT 国際特許出願
- (ア) 発明の名称: 蓄電装置およびその電極用材料
 - (イ) 発明者: 本間 格、三谷 諭、筈居 高明
 - (ウ) 出願人: 国立大学法人 東北大学
 - (エ) 出願日: 2013 年 3 月 28 日
 - (オ) 出願番号: PCT/JP2014/55471
 - (カ) 出願国: 米国、韓国、中国、ドイツ、フランス、英国

③ その他の知的財産権(0 件)

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 8th Asian Meeting on Electroceramics, Excellent Poster Award 受賞, Wonkyun Lee、2012 年 7 月 4 日.
2. 第 32 回エレクトロセラミックス研究討論会研究奨励賞、李 源均、2012 年 10 月 27 日.
3. 日本セラミックス協会 2013 年年会 優秀ポスター発表賞、鈴木真也、“積層したナノシートからなる薄膜インターカレーション電極中の膜面垂直方向へのリチウムイオン拡散挙動”、2013 年 5 月 17 日
4. 日本セラミックス協会第 33 回エレクトロセラミックス研究討論会 研究奨励賞、金 恩汎、“層状タングステン酸化物の電気化学キャパシタ特性”、2013 年 10 月 25 日
5. 籙野奨学基金 平成 25 年度多元物質科学研究奨励賞、小松大輝、“キノン系有機材料を用いたプロトン貯蔵型大容量キャパシタの作製”、2013 年 12 月 6 日

②マスコミ(新聞・TV等)報道

1. 化学工業日報、「大容量・高サイクル実現、水系の電気化学キャパシター開発、鉛電池上回る充放電特性、東北大」、2014 年 1 月 10 日
2. SJNニュース 再生可能エネルギー最新情報、「東北大、安全・安価なメタルフリー大容量電気化学キャパシタ開発。スマートグリッド用大規模蓄電向け」、2014 年 1 月 9 日

③その他

1. 『世界をリードする「産業」や「科学技術」及び「安全・安心」を支える分野に対して貢献する先進的な(分析・科学)機器・技術によるソリューション』((社)日本分析機器工業会および(一社)日本科学機器協会)にて、「次世代バッテリー用電極材料の三次元構造解析技術」(SII ナノテク(現:日立ハイテクサイエンス))が採択され、解析技術と成果を発表(大柿真毅)。2012 年 9 月 5-7 日の分析展・科学機器展の特設コーナーにて技術揭示。
2. 筈居高明、多元開発エネルギーイノベーション、TAGEN news letter、vol.1、2012 年
3. 本間格、ナノテクノロジーを駆使し再生可能エネルギー技術開発、TAGEN FOREFRONT 01, p.29 2013 年
4. 東北大学HPプレスリリース、「メタルフリーのプロトン型大容量キャパシタの開発に成功」、

2014年1月8日

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

1. グラフェンの量産化技術に関して、JSTのASTEP事業「革新的炭素材料グラフェンの量産化プロセス開発」に発展し、平成24年終了後は共同研究企業の昭和電工(株)と実用化研究開発に進展した。ナノグラフェンの合成に関しては東北大多元物質科学研究所を中心とする5大学附置研アライアンス研究にて九州大学先導物質化学研究所のエン教授との共同研究に発展し、当該プロジェクトの重点課題として進捗中である。また、グラフェンの多技術転用に関して磁性グラフェンの基礎研究が科研費の挑戦的萌芽研究に採択され、特にジグザグ端グラフェンの合成技術開発と磁性特性発現に関して発展的研究が進捗している。
2. 鉛蓄電池並みの蓄電エネルギー密度と1000回超の充放電サイクル特性を達成した本研究開発のプロトンロッキングチェア型キャパシタは、実際に商品化も見込める完成度の安価大型二次電池であるため、エネルギー企業からの実用化研究への照会が多数来ている。プロジェクト終了後は、これらの企業の中から本格的な商業化を検討しているメーカーを選択し、再生可能エネルギーに供する大規模蓄電システムとしての実用化研究を進めていく。
3. 東京大学先端科学技術研究センターおよび財団法人石川県産業創出支援機構による共同研究創出支援事業として、テックワン株式会社(連携:石川県工業試験場)と「プロトン型電気化学キャパシタの大容量化技術の調査研究」を実施した(平成25年10月～26年3月)。酸化物シート活物質と親水性黒鉛ナノファイバー材料(テックワン作製)の複合化電極の製造を検討した。黒鉛ナノファイバーのみの使用では電子導電性が十分ではないため、炭素微粒子との併用を検討した。

②社会還元的な展開活動

東京大学

- ・「水溶液を使う安全な蓄電デバイスの開発」、宮山 勝、東京大学環境報告書 2011、p.36、環境にかかわる教育・研究の例として紹介した。
- ・以下の一般向けセミナーにおいて講演し、電気化学キャパシタや蓄電技術の解説、研究紹介を行った。
石川県産業創出支援機構 東大先端研連携セミナー(2012年12月10日)、サイエンス&テクノロジーセミナー(2013年2月25日)、日本セラミックス協会2013年年会基礎セミナー(2013年3月17日)、AndTechセミナー(2013年12月16日)、技術情報協会セミナー(2014年2月26日)
- ・以下の学会主催セミナーにおいて、蓄電材料を含む材料化学や特性の発現機構・評価の基礎を講演した。
日本セラミックス協会2013年年会基礎セミナー(2013年3月17日)、電気化学会2013電気化学セミナー(2013年6月14日)

東北大学

- 以下の一般向けセミナーや展示会でグラフェン電極について展示、講演を行った。
- ・グラフェンの大容量キャパシタ電極への応用、「グラフェンの量産化技術と次世代デバイスへの応用」、サイエンス&テクノロジー セミナー、東京、2011/1/12
- ・グラフェンのクリーンエネルギーデバイスへの応用、Nanotech 2011, Green Nanotechnology 特

- 別シンポジウム 第10回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、東京 2011/2/18
- ・グラフェンを用いたナノ白金電極触媒、FC EXPO 第7回国際水素燃料電池展、東京 2011/3/22
 - ・グラフェンの基礎とリチウム電池・キャパシタ電極への応用、And Tech セミナー「グラフェン入門」、神奈川、2011/9/1
 - ・次々世代二次電池・蓄電デバイス基盤技術と具現化への課題、三井業際研究所次世代蓄電技術調査研究委員会セミナー、東京、2012/12/5
 - ・レアメタルフリー有機電極材料を用いた高エネルギー密度型の次世代二次電池、第11回ナノテクノロジー総合シンポジウム、JAPAN NANO2013 東京、2013/2/1
 - ・超臨界流体プロセスの太陽電池、リチウムイオン電池最先端材料合成への応用、INCHEM TOKYO 2013、産学官マッチングフォーラム東京、2013/10/31
 - ・グラフェンの機能化と先端電池材料への応用、サイエンス&テクノロジーセミナー「グラフェン量産技術動向と用途展開」、東京、2014/1/31
 - ・グラフェンの蓄電デバイス応用と超臨界流体を用いたグラフェン量産化技術、グラフェンコンソーシアム第4回研究講演会、大阪、2014/2/25

日立ハイテクサイエンス(SIIナノテック)

- FIB/SEM 複合装置を、材料内部構造評価に有効な解析技術(三次元再構築法)として以下の展示会等で製品出展するとともに、「電池・エネルギー分野の分析・評価技術」して紹介した。
- ・分析展・科学機器展(2010年9月、2011年9月、2012年9月、幕張)
 - ・山本洋、3D分析の世界へようこそ！-最新のFIB、SEM分析事例紹介、新技術説明会、幕張(分析機器展併設会場)、2010年9月3日。
 - ・国際ナノテクノロジー総合展(2011年2月、東京)
 - ・満 欣、3D分析の世界へようこそ！-最新のFIB、SEM分析事例紹介、新技術説明会、アパホテル&リゾート幕張(分析機器展併設会場)、2011年9月7日。
 - ・国際二次電池展(2012年2月、東京)

§5 研究期間中の活動

5.1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2010年 9月3日	分析展・科学機器展併設企画のセミナー:SIIナノテック新技術説明会	幕張	80名 (入場制限)	FIB-SEM新技術紹介として、三次元構造解析手法と解析アプリケーションを説明
2011年 7月15日	みやぎ県民大学:グリーンテクノロジーの為の材料とデバイス	東北大	30人	一般市民を対象としてナノテクノロジーを低炭素社会に貢献させる技術を紹介
2011年 8月8日	リカレント公開講座、環境資源・材料化学	東北大学	15人	低炭素化に貢献するエネルギー材料関連の公開講座開催
2011年 9月8日	分析展・科学機器展併設企画のセミナー:SIIナノテック新技術説明会	幕張	80名 (入場制限)	FIB-SEM新技術紹介にて、有効な解析手法と電極解析応用例を紹介
2011年 11月22日	第2回サステナブル理工学研究センターシンポジウム	東北大	50人	大震災以降の東北地域のエネルギー問題に関する公開シンポ
2011年 12月5~6日	第43回セミコンファレンス&第5回みちのく電気化学	仙台	50人	「高エネルギー密度デバイスの界面科学」をテーマに公開セミナー

	セミナー			一開催
2012年 6月22日	日本セラミックス協会、 電子材料入門講座	東京	35人	初心者を対象に、電池材料 と特性評価法を講演
2013年 1月17日	東北大学イノベーションフェア 「ナノテクノロジーを駆使した 革新的エネルギー変換」	仙台国際セ ンター	100人	東北大新技術の説明会で大 容量キャパシタ技術について 紹介
2013年 6月13日	日本セラミックス協会、電 子材料入門講座	東京	40人	初心者を対象に、電池材料と 特性評価法を講演
2013年 8月29日	キャンパスアジア・東北大学 化学サマースクール 2013	東北大学	80人	アジア留学生を対象にキャパ シタ等の技術の講義と紹介
2013年 9月4-6日	JASIS 展示会	幕張メッセ	約 2000人	SEM-TES 等関連の解析法を ブース内で展示
2013年 11月23-24日	東京大学第 64 回駒場 祭	東京大学	200人	依頼学術企画でキャパシタ 材料等を展示・紹介
2014年 6月6日	東北大学新技術説明会 「高品質グラフェンの低 コスト・量産化プロセス」	JST東京本 部	120人	一般人、企業大学研究者を 対象にグラフェン電極等を研 究紹介
2014年 8月5日	最先端電池基盤技術コン ソーシアム公開講座	東北大学	15人	一般人、大学院生対象にグラ フェン電極や電池技術を講義

§ 6 最後に

安全、安心があらゆる技術に求められる中、本研究課題ではその需要に応えるべく、水溶液電解質と低い環境負荷の材料を用い、単原子層シートという特異な形状に着目して電極構造を制御してプロトン型電気化学キャパシタの設計・開発を行った。

キャパシタでは、正負極ともにプロトン活性分子担持カーボンから構成され酸性電解液を用いる系、および正極を三元系酸化物、負極を安定な有機物系とし塩基性電解液を用いる系の2系統の電気化学キャパシタを開発し、その優れた特性を実証することができた。

また、その過程で見出した、有機物カーボン複合系の優れた蓄電特性や、すべて無機シートで構成される薄膜デバイスの可能性は、電気化学キャパシタのみにとどまらず幅広い展開が期待できる。今後も、2系統それぞれの電気化学キャパシタの特徴をさらに発展させ、実用化に備えると同時に、特徴の発現機構解明をさらに深化させ、新たな材料系の発見、エネルギー有効利用と二酸化炭素排出抑制技術の発展に結び付けたいと考えている。

最後に、本研究課題に関わったすべての皆様に深く感謝を申し上げる。