

研究成果報告書

研 究 題 目	グラフェンと二酸化マンガンのナノレベル交互積層技術に基づくウェアラブルスーパーキャパシタの作製		実 施 年 度
			平成 28-29 年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学大学院創成科学研究科	
	氏 名	中山 雅晴	印

1. 研究の目的・背景

2013 年, 国内外の様々なメーカーから体に装着する“ウェアラブル端末”が相次いで発表された。ウェアラブル機器が高機能化すると小型電源が必要になるため, 薄型・軽量でフレキシブルな蓄電デバイスの開発が急務である。一方, マンガン酸化物(主に MnO_2)のレドックス容量に基づくスーパーキャパシタに関する研究は, MnO_2 のナノ・ミクロ構造化, ならびに導電性賦与のための異種金属・カーボンとの複合化によって進展してきた。

二酸化マンガン(MnO_2)は $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 間のレドックスに基づく理論容量がきわめて大きく(1370 F/g), その豊富な資源量, 低コスト, 環境適合性と相まって次世代スーパーキャパシタの最有力候補と目されてきた。しかし, MnO_2 は電気伝導性が乏しく($\sim 10^{-6}$ S/cm), ローディング量が増えると自身が電気抵抗となり, キャパシタ性能が低下する。この欠点を解消するためには良導電体であるカーボン材料との複合化が必須だが, 既往の方法で MnO_2 /カーボンコンポジットを得るには, 導電剤や高分子バインダーが必要であり, 接触抵抗やイオン拡散抵抗の増加, さらには体積当たりのキャパシタンスの低下のため, 効率的とは言えない。グラフェン(GP)は sp^2 結合炭素の単層二次元ナノシートである。良導電性と高比表面積に加え, 軽量, 柔軟, 堅牢という特性はウェアラブルデバイスへの応用に適していると言える。無用な体積増加を伴わずに両者のシナジーを引き出すためにはGPシートと MnO_2 シートをナノレベルで交互積層するのが理想だ。

本研究の目的は, MnO_2 シートとGPシートが交互に積層したナノハイブリッド薄膜を独自の電気化学法(中山他, 特許第454795号および特許第5598844号)をアレンジして作製し, MnO_2 のレドックス容量とGPの高速電子輸送のシナジー効果によって動作する高性能スーパーキャパシタ電極を開発することである(図1)。良導電体であるGPがナノサイズの MnO_2 を担持しながら積層してゆくので, ローディング量が増えても MnO_2 由来の抵抗が増加することなく, 大容量と高い速度特性・サイクル安定性を引き出せる。さらに, 最適設計したGP/ MnO_2 交互積層薄膜を独自の方法で賦活したカーボンクロス(CC)上に電析させ, フレキシブルな全固体型スーパーキャパシタセルを製作する。

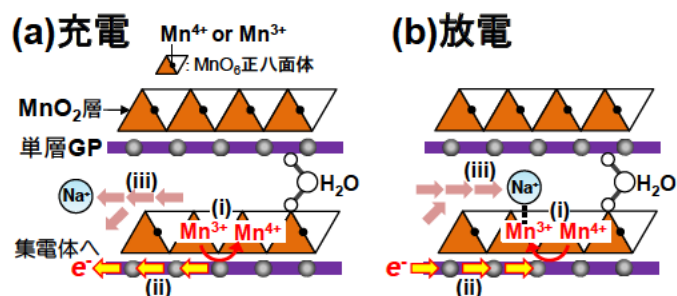


図 1. MnO_2 単原子層のレドックス容量と単層 GP の高速電子輸送のシナジー効果(交互積層構造の断面イメージ)。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

2.1. GP/MnO₂交互積層薄膜の作製 Hummers 法によりグ

ラフェン酸化物(GO)を合成した。GOをカチオン性ポリマー(ポリジアリルジメチルアンモニウム, PDDA)水溶液に分散後、水素化ホウ素ナトリウムを加えて還流することによりPDDA⁺で表面修飾した正荷電GPコロイド(PDDA-GP⁺)を得た。他のイオン種が完全に無くなるまで遠心分離→水洗を繰り返した後、PDDA-GP⁺コロイド存在下でMn²⁺をガラス電極(FTO)上で定電流電解した。電解後、通常のMnO₂膜(茶褐色)よりも黒味を帯びた均一な薄膜(PDDA-GP⁺/MnO₂)が析出した。この薄膜被覆FTO板をポリスチレンスルホン酸ナトリウム(NaPSS)水溶液に浸漬することでGP表面のPDDA⁺を抽出し、液相のNa⁺によって層間での電荷のバランスを図った。グラファイト, GO, PDDA-GP⁺粉末, PDDA-GP⁺存在下で電析させたMnO₂薄膜のXRDパターンを図2に示す。26.6°($d=0.33$ nm), 54.7°にグラファイト特有のピークが現れた。9.46°と18.8°に面間隔0.93 nmに対応する再凝集したGOの回折ピークが観察された。PDDA-GP⁺では、5.86°に回折ピークが観察された。電析後、このピークは消失し、11.6°に面間隔0.76 nmに対応する回折が現れた。

2.2. カーボンクロスに析出したGP/MnO₂薄膜の電気化学挙

動 賦活処理したカーボンクロス(CC)をPDDA-GP⁺を分散させたMnSO₄水溶液に浸漬し、同様に定電流電解することによってPDDA-GP⁺/MnO₂が析出した。次に、NaPSS水溶液に浸漬し、PDDA⁺を抽出した。このようにして得られたCC担持-GP/MnO₂のNa₂SO₄中での応答を図3に示す。比較のため、CCの代わりに白金板(PT), FTOを使って得られた結果を付す。CCに析出したGP/MnO₂はキャパシタ特有の矩形の応答を示し、比キャパシタンスは1180 F/gに達した。これは申請段階で掲げた目標値700 F/gをはるかに超える値であった。これはCCによってMnO₂の利用率が上昇したためである。また、単極評価におけるもう一つの目標値1 F/cm²も達成できた。さらに、賦活処理したCCに電析させたMnO₂を正極に用いた非対称セルならびに全固体セルを製作し、その特性を評価した。エネルギー密度は目標値(1 mWh cm⁻³)をクリアできたが、パワー密度の目標値(0.3-8 W/cm³)には到達できなかった。

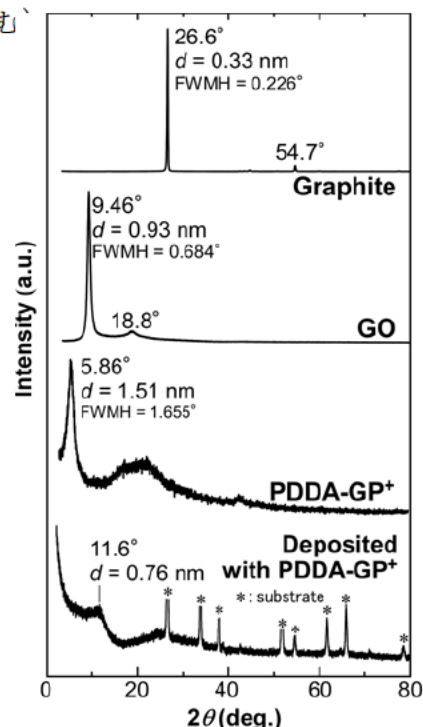


図 2. グラファイト, GO, PDDA-GP⁺, PDDA-GP⁺/MnO₂のXRDパターン。

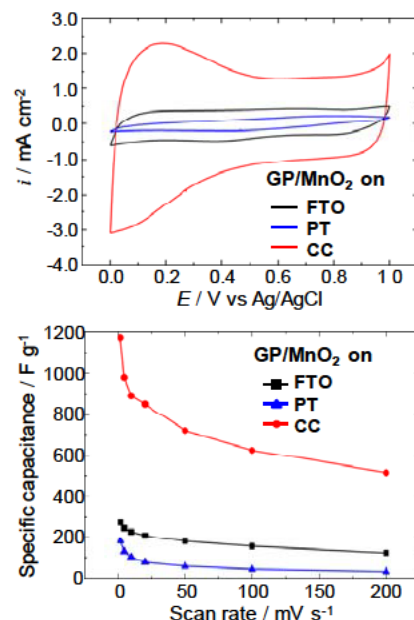


図 3. 各基板電極上に析出したGP/MnO₂薄膜のNa₂SO₄水溶液中での電気化学挙動。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請時の計画では、設備備品費 270 千円、消耗品費 850 千円、借料損料 300 千円、旅費 300 千円、謝礼金 180 千円、その他 100 千円、以上総額 2,000 千円を計上した。これに対して、実際には設備備品費 140.4 千円、消耗品費 894.8 千円、借料損料 7.2 千円、印刷費 6.5 千円、旅費 191.7 千円、謝礼金 29 千円、その他 230.5 千円、以上総額 1,500 千円であった。「その他」が大幅に増えたのは、実験用必需品であるポテンショスタットが故障し、急遽、修理・部品交換したためである。逆に借料損料を低く抑えられたのは、高額装置の利用が必要無かったためである。設備備品費については当初予定していた SUS 製セルの廉価品が購入できたことと、正確な電気化学測定のためにシールドケースを購入したことが主な変更点である。その他、旅費、謝礼金等を低く抑えられた分は十分な実験を行うために消耗品費に回した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では、グラフェン(GP)と MnO_2 シートが交互積層積層した薄膜の作製とそのキャパシタ性能発現を目的とした。GP/ MnO_2 の形成は各種分光法により証明され、GP 無しに比べはるかに優れたキャパシタンスを示した。また、電気化学析出法の利点を活かし、活性化処理したカーボンクロス(CC)上に薄膜を作製することにより、“ウェアラブル”という新たな価値を賦与することに成功した。対極に活性炭を塗布した CC を使い、電解液を浸み込ませたセパレーターで隔てれば全固体型非対称スーパーキャパシタを構築できる(図 4)。上述のように、エネルギー密度は十分な値を示したが、パワー密度が小さく、ナノ構造を組み込むなどして、速度特性を向上させる必要がある。一方、 MnO_2 の酸化還元活性と GP の電子輸送特性のシナジーを活かすという点で、スーパーキャパシタ以外にも様々な用途の電極材料として有望だと考える。実際に、水電解の触媒として GP/ MnO_2 を用いる研究に現在取り組んでいる。

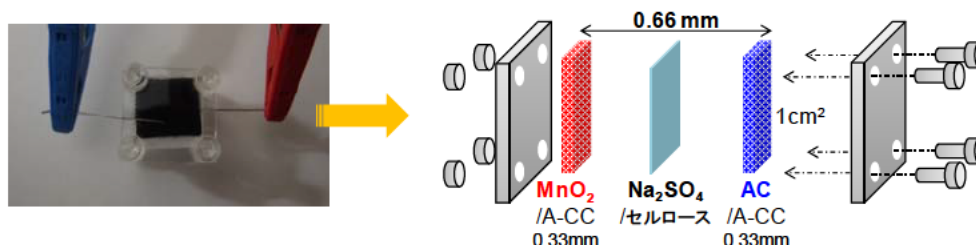


図 4. MnO_2 /CC(正極)と AC/CC(負極)からなる全固体型キャパシタの試作。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

1. D. Inohara, H. Maruyama, Y. Kakihara, H. Kurokawa, **M. Nakayama*** "Cobalt-Doped Goethite-Type Iron Oxyhydroxide (α -FeOOH) for Highly Efficient Oxygen Evolution Catalysis", *ACS Omega*, 印刷中.
2. K. Fujimoto, T. Okada, **M. Nakayama*** "Enhanced Oxygen Evolution Reaction Activity of Co Ions Isolated in the Interlayer Space of Buserite MnO_2 ", *J. Phys. Chem. C*, **122**, 8406–8413 (2018).
3. **M. Nakayama*** K. Fujimoto, T. Kobayakawa, T. Okada, "A Binder-Free Thin Film Anode Composed of Co^{2+} -Intercalated Buserite Grown on Carbon Cloth for Oxygen Evolution Reaction", *Electrochem. Commun.*, **84**, 24–27 (2017).
4. K. Nakagawa, K. Suzuki, M. Kondo, S. Hayakawa, **M. Nakayama*** "Electrosynthesis of Layered Organo-Manganese Dioxide Framework-Doped with Cobalt for Iodide Sensing", *Langmuir*, **33**, 4647–4653 (2017).
5. **M. Nakayama*** K. Komine, D. Inohara, "Nitrogen-Doped Carbon Cloth for Supercapacitors Prepared via a Hydrothermal Process", *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A2428–A2434 (2016).
6. **M. Nakayama*** S. Osae, K. Kaneshige, K. Komine, H. Abe, "Direct Growth of Birnessite-type MnO_2 on Treated Carbon Cloth for a Flexible Asymmetric Supercapacitor with Excellent Cycling Stability", *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A2340–A2348 (2016).
7. **M. Nakayama*** Y. Fujii, K. Fujimoto, M. Yoshimoto, A. Kaide, T. Saeki, H. Asada, "Electrochemical Synthesis of a Nanohybrid Film Consisting of Stacked Graphene Sheets and Manganese Oxide as Oxygen Evolution Reaction Catalyst", *RSC Adv.*, **6**, 23377–23382 (2016).