

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：32704

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05007

研究課題名(和文) 高容量を指向した光電変換Mn酸化物の作製とイオン挿入脱離機構の解明

研究課題名(英文) Fabrication of Photoelectric Mn Oxide for Enhancing the High Capacity and Elucidation of Ion Insertion and Desorption Mechanisms

研究代表者

友野 和哲 (Tomono, Kazuaki)

関東学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：40516449

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：Co系錯体と長鎖アルキル基を有する4級アンモニウムイオンを層間イオンとする層状MnO<sub>2</sub>薄膜を作製して電気化学評価を行った。積層順を変更することでキャパシタンス向上に寄与している層間金属錯体の脱離が抑制され、高い安定性と高いキャパシタンスを示した。さらに、得られた薄膜に光を照射することで、初期キャパシタンス(757.9 F/g)は5倍程度向上した。最適化した膜の電気化学特性を、層間イオンのアルキル鎖長と電解液のMV濃度を系統的に変化させて測定した。その結果、光照射とMV添加により静電容量の向上に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

層間に金属錯体を有する層状マンガン酸化物が高い比容量をもつこと、そのメカニズムを明らかにするには今後さらなる研究が必要となるが、本研究により層間金属錯体の脱離抑制方法を明らかにしたことは学術的意義が高いといえる。また、光照射や電子伝達物質の操作を加えることで、非常に高い比容量と安定性を達成することができた。マンガン酸化物の電気二重層キャパシタンスとしての理論値の72%に達しており社会的意義も高い。今後は、本系のキャパシタンスと電池の両方の側面から詳細な電子伝達メカニズムを電気化学・分光分析を通して明らかにする。

研究成果の概要(英文)：Two-type layered MnO<sub>2</sub> films with [Co(en)<sub>3</sub>] complexes and (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N ions as interlayer ions were prepared and the specific capacitance of the obtained films were measured. When the MnO<sub>2</sub> film with (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N ion as interlayer ion was formed on the MnO<sub>2</sub> film with [Co(en)<sub>3</sub>] complexes, the deintercalation of the [Co(en)<sub>3</sub>] complex was suppressed, and its initial capacitance of 136.7 F/g ((C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N@MnO<sub>2</sub>/[Co(en)<sub>3</sub>@MnO<sub>2</sub>]) exhibited higher than that of the reverse layered MnO<sub>2</sub> films ([Co(en)<sub>3</sub>@MnO<sub>2</sub>/(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N@MnO<sub>2</sub>). Moreover, when the optimized film was irradiated with light (460 nm) for 30 min, the initial capacitance of 757.9 F/g was observed, which was almost five times higher than the film without light irradiation. Electrochemical properties of the optimized film were measured by systematically changing the alkyl-chain length of the interlayer ion and MV concentration of the electrolyte. The capacitance was successfully improved by photo irradiation and MV addition.

研究分野：無機分析・電気化学システム

キーワード：層状化合物 層間金属錯体 光電流 キャパシタ イオン電池 挿入脱離機構

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 化石燃料や原子力からのエネルギー転換が叫ばれる中、CO<sub>2</sub> 排出を伴わない太陽光発電は次世代エネルギーの最有力候補と言える。WBGU(German Advisory Council on Global Change)が推奨した Energy Vision 2100 を旗印に再生可能エネルギーを推し進めてきたドイツでは、2018 年 4 月末に再生可能エネルギーによる 85% の電力量供給を達成した(P. Graichen, Agora Energiewende Twitter, 2018 年 5 月 3 日)。一方、太陽光発電の比率が急速に高まった米国カリフォルニア州では、昼間に発電量のピークを迎える太陽光発電により、およそ 3000 万世帯の 1 時間分の電氣量に匹敵する 95 ギガワットの電氣を無駄にしたと発表した(P. Braithwaite, WIRED Web News, 2018 年 6 月 6 日)。また、欧米に限らず日本においても、2018 年 10 月 13 日に九州電力が国内初の「出力制限」を実施し、太陽光発電が一時的に停止した(NHK News Web, 2018 年 10 月 12 日)。この「出力制限」は 2018 年から現在に至るまで夏場に向け断続的に数十回行われている。太陽光発電に関する電力供給過多の問題は、他の自然エネルギーによる電力量の調整方法が試みられているがうまく機能せず、蓄電システムの必要性が強く求められている。

(2) 太陽光発電と組み合わせる蓄電池は、太陽光発電のメリットである大規模な発電システムに応えるため大量に導入・設置される。この大量導入に耐えうる安定性と経済性から、リチウムイオン電池、NAS(ナトリウム硫黄)電池、レドックスフロー電池が注目されている。しかし、資源量・動作環境・大型化などの課題がある。蓄電システムの開発推進には、材料開発から蓄電機構の解明も含めた多角的な研究アプローチが必要である。本研究の層状 MnO<sub>2</sub> はレドックスキャパシタ材料であり、高出力・長寿命の蓄電デバイスとして、電池を補完するパワーソースとして注目されている(Lee and Goodenough, *J. Solid State Chem.*, 1999, 電池ハンドブック, オーム社)。

(3) 層状 MnO<sub>2</sub> の作製法は、Layer-by-Layer 法やゾルゲル法など 6 種類程度に分類できるが、研究代表者が利用する作製法は極めて簡単な電気化学的手法である(中山他, *Langmuir*, 2005)。本作製法は、対イオン存在下の Mn(II)イオン水溶液を電解酸化することで、電極表面に MnO<sub>2</sub> が自己組織化し、MnO<sub>2</sub> の積層構造を薄膜状態で得ることができる。積層構造を構成する MnO<sub>2</sub> シート内の Mn(III)/Mn(IV)間の酸化還元と電荷補償のためのイオンの挿入と脱離によってレドックスキャパシタとして機能する(中山他, *Electrochem Commun.*, 2007)。金属酸化物電極ではレドックス反応と電氣二重層形成の両方を利用できるため、大容量化が期待され盛んに研究が進められている(*Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer (Eds; G. Kreysa, et al.))。

### 2. 研究の目的

本研究代表者は層状 MnO<sub>2</sub> の層間への金属錯体の導入を行った。本作製法は、Mn(II)の Mn(III)と Mn(IV)への電解酸化を行うため、Mn(II)以外の電気化学的に活性な金属錯体を共存させることは不利(作製できない)と考えられていたが、研究代表者は反応条件を精査することで、金属錯体と Mn(II)の混合水溶液から [1 段階] で金属錯体を層間にもつ MnO<sub>2</sub> が作製できることを初めて見出した(友野他, *ECS Trans.*, 2013)。本申請課題の金属錯体を層間にもつ MnO<sub>2</sub> は、金属錯体のシャトル電子によるマンガニオンの再還元により高い比容量(100 ~ 496 F/g vs 一般的な MnO<sub>2</sub> 系 100 ~ 200F/g)を示す。さらには、可視紫外領域に吸収帯をもつ金属錯体を層間に有することで波長依存性の光電流を検出し、吸収帯を持たない Na/MnO<sub>2</sub> に比べて、光電流の値は 2 ~ 9 倍を示す。層状マンガニ酸化物のキャパシタンスの理論値は 1370 F/g である。

本研究の目的は、金属錯体を層間にもつ MnO<sub>2</sub> を電気化学的手法により作製し、レドックスキャパシタ材料としての電気化学的および光電気化学的性能の向上と電荷補償におけるイオンの挿入脱離機構の解明である。

### 3. 研究の方法

層間イオンとして、Co 系錯体および長鎖アルキル基をもつ 4 級アンモニウムを用いた。5~10mM の Co 系錯体を含む 5mM の硫酸マンガニ水溶液を用いて、Co 系錯体を層間イオンとする層状マンガニ酸化物薄膜を得る。印加電位は+800mV(vs Ag/AgCl)で、作用極としては白金板(1 × 1 cm<sup>2</sup>)、透明電極である FTO 基板(0.9 × 2 cm<sup>2</sup>)を用いた。層状マンガニ酸化物を製膜した基板を作用極として、5~10mM の 4 級アンモニウムを含む 5mM の硫酸マンガニ水溶液を用いて、4 級アンモニウムを層間イオンとする層状マンガニ酸化物薄膜を上層に被膜した層間イオンが異なる混合膜を得た。混合膜のキャラクタリゼーションとして、粉末 X 線回折(XRD)、紫外可視吸収分光法(Uv-vis)、走査型電子顕微鏡(SEM-EDS)、フーリエ変換顕微 IR(FT-IR)を用いて行った。支持電解質には硫酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)水溶液を使用した。光電気化学実験として、電気化学測定前の混合膜に対して、系統的に波長を変更し、30 分間照射して、暗下条件において電気化学測定を行った。電気化学測定には、電気化学測定システム(HZ-7000)、光源には波長可変光源(NIJI-2)を用いた。光の照射面積は 1.0 cm<sup>2</sup> であった。さらに、伝導性を向上させるために、基板に CNT 竹炭混合膜、電解液の添加剤としてメチルビオロゲン(MV)の検討を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 異なる層間イオンをもつマンガン酸化物混合膜の作製を行った。Fig. 1 に層間イオンを $[\text{Co}(\text{en})_3]$ あるいは $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$ イオンとする層状マンガン酸化物とそれらの製膜順序を逆転させた計 4 種類の層状  $\text{MnO}_2$  薄膜の XRD 結果を示す。Fig. 1(a) は  $8.96^\circ$ ,  $18.22^\circ$ ,  $27.84^\circ$  に  $9^\circ$  ずつ層状構造特有の等間隔の回折パターンをもつ  $[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$  の XRD パターンである。Fig. 1 (b) は  $2.04^\circ$ ,  $5.38^\circ$ ,  $8.32^\circ$ ,  $11.04^\circ$ ,  $13.94^\circ$ ,  $16.98^\circ$ ,  $19.92^\circ$  の 7 次の高次回折パターンを示した  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$  イオンを層間イオンとする層状マンガン酸化物  $((\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2)$  の XRD パターンである。Bragg 式より面間距離  $3.878 \text{ nm}$  と見積もられ、 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$  イオン(分子最長サイズ; およそ  $1.6 \text{ nm}$ ) が層間内において、アモセル構造を形成していると考えられる。Fig. 1(c) は下層に  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$  イオンを含むマンガン酸化物薄膜と上層に  $[\text{Co}(\text{en})_3]$  錯体を含むマンガン酸化物薄膜による混合膜;  $[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2/(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2$  の XRD パターンである。Fig. 1. (d) は、Fig. 1(c)の積層順を逆転させた混合膜;  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2/[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$  である。XRD パターンから、Fig. 1(a)および(b)の両方の回折パターンを有していることがわかる。積層順を変更することで、上層の層状マンガン酸化物に由来する回折パターンの強度が強くなることもわかった。逐次的な電気化学的手法により、基板の上に層間イオンが異なる別々の層を簡便に形成できることを明らかにした。

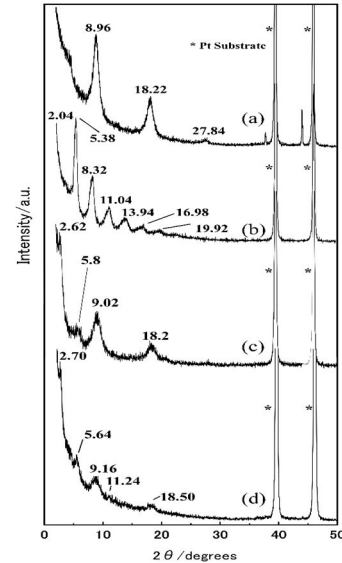


Fig.1 XRD patterns of the obtained films; (a)  $[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$ , (b)  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2$ , (c)  $[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2/(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2$  and (d)  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2/[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$ .

(2) 積層順が異なる 2 種類の混合膜の電気化学測定を行った。Fig. 2 にはサイクル数に対するキャパシタンスの値を示す。 $[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$  が上層にある  $[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2/(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2$  薄膜の場合、初期キャパシタンス  $69.6 \text{ F/g}$ , 50 サイクル目  $39.5 \text{ F/g}$  を示した。また、サイクル数を重ねることにキャパシタンスが減少した。層間内の  $[\text{Co}(\text{en})_3]$  錯体が電気化学測定において、電解質イオン(ナトリウムイオンと硫酸イオン)の挿入・脱離によって、 $[\text{Co}(\text{en})_3]$  錯体がイオン交換され、キャパシタンスが減少したと考えられる。一方、 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2$  が上層にある  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2/[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$  薄膜の場合、初期キャパシタンス  $136.7 \text{ F/g}$ , 50 サイクル目  $112.1 \text{ F/g}$  を示した。 $[\text{Co}(\text{en})_3]$  錯体が上層にある層状マンガン酸化物に比べて初期キャパシタンスが大きく、また同様にサイクル数に伴いキャパシタンスは  $95.4 \text{ F/g}$  まで減少したが、その後  $112.1 \text{ F/g}$  までキャパシタンスが上昇した。このサイクル数に対してキャパシタンスが上昇する理由は定かではないが、層間の金属錯体イオンの脱離が抑制された層状マンガン酸化物において同様の現象を示すことがわかっている。 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2$  が上層にある  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2/[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$  薄膜では、下層の  $[\text{Co}(\text{en})_3]$  錯体の脱離が上層によってイオン交換が抑制されたため、キャパシタンスが上昇したと考えられる。以後、 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2/[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$  薄膜を用いて研究を進めた。

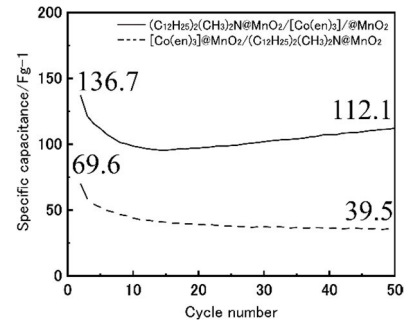


Fig. 2 Plots of the specific capacitances estimated from the CV measurements data of the obtained films of  $[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2/(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2$  and  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2/[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$  as a function of the cycle numbers.

(3)  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2/[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$  薄膜の電気化学的性能評価を行った。Fig. 3 に 30 分間の照射(460 nm)の有無における混合膜のサイクル数に対するキャパシタンスを示した。照射した  $[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$  薄膜では、照射していない  $[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$  薄膜( $304 \text{ F/g}$ )に比べて、高い初期キャパシタンス( $469.1 \text{ F/g}$ )を示したが、サイクル数に伴いキャパシタンスが急激に減少した。これは、層間イオンである  $[\text{Co}(\text{en})_3]$  錯体が電解質イオンとイオン交換し、層間から脱離したことが原因であると示唆される。また、照射を行うことで、層間イオンの脱離が促進される可能性がわかった。この層間の金属錯体イオンの脱離を抑制するため作製した  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2/[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$  薄膜に照射した場合、初期キャパシタンス  $757.9 \text{ F/g}$ , 50 サイクル目  $702.3 \text{ F/g}$  を示した。照射していない薄膜に比べて、初期キャパシタンスは 5.5 倍程度向上することがわか

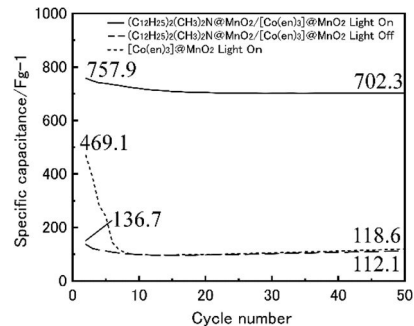


Fig. 3 Plots of the specific capacitance of the films as a function of the cycle numbers; (Solid line) Light ON;  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2/[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$ , (Broken line) Light OFF;  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}@\text{MnO}_2/[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$ , and (Dotted line) Light ON;  $[\text{Co}(\text{en})_3]@\text{MnO}_2$ . The wavelength of the light irradiated for 30 minutes is  $460 \text{ nm} (\pm 5 \text{ nm})$ .

った結果として、わずかな光照射の有無によってキャパシタンスに違いがでることがわかった。また、 $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2$ を上層に被膜することで、サイクル数に対するキャパシタンスの減少率は7.33%に抑えられた。光照射していない同じ膜の場合、キャパシタンスの減少率は17.9%であった。光照射に関わらず、サイクル数に対するキャパシタンスの減少率は同様の値を示した。この結果から、上層の $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2$ により、光を照射することでさらに促進される層間イオンの脱離(電解質とのイオン交換)を抑制できることが考えられる。結果、上層に長鎖アルキル基を有する4級アンモニウムイオンを含む層状マンガン酸化物を被膜することで、下層の金属錯体の脱離抑制が可能であることが分かった。さらには、金属錯体の脱離抑制により、光照射による飛躍的なキャパシタンス向上とサイクル安定性の二つの効果を同時に付与できることがわかった。

(4) 層間の4級アンモニウムイオンをジドデシルジメチルアンモニウムからオクタデシルトリメチルアンモニウムに変更して、同様の実験を行った。Fig. 5に、30分間の光照射(460 nm)の有無における $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$ 薄膜のサイクル数に対するキャパシタンスを示す。初期キャパシタンス765.1 F/g, 50サイクル目678.4 F/gを示した。光照射していない薄膜に比べて、およそ4.1倍程度キャパシタンスが向上することを確認した。また、薄膜に含まれる $[Co(en)_3]^{3+}$ およびマンガン酸化物はほぼ同程度の量である。結果、同様のキャパシタンスを示し、キャパシタンス値はCo錯体量に依存する可能性が示唆された。一方で、光照射した薄膜のキャパシタンス減少率は11.3%であり、光照射していない薄膜(減少率8.2%)に比べて大きな値となった。

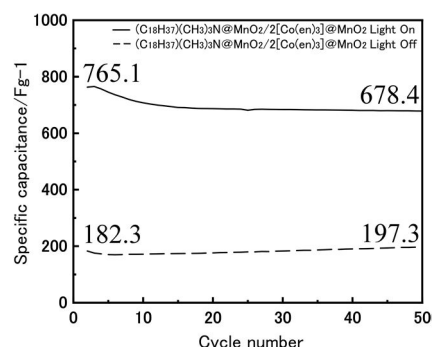


Fig. 4 Plots of the specific capacitance of the  $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$  films as a function of the cycle number; (Solid line) Light ON; and (broken line) Light OFF.

(5) 電気化学測定前後での混合膜のキャラクタリゼーションを行った。Fig. 5には、層間4級アンモニウムが異なる二つの混合膜の電気化学測定前後のXRDパターンを示す。Fig. 5 (a)(b)は $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$ の電気化学測定前後のXRD結果から、 $[Co(en)_3]$ 錯体および $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$ イオンを層間イオンとするそれぞれの回折パターンが電気化学測定後も観察された。これは、電気化学測定後もそれぞれの層間維持されていることがわかる。しかし、電気化学測定後には、 $12^\circ$ 付近のピーク強度が強くなり、 $24^\circ$ 付近に新たなピークが観察された。この $12^\circ$ および $24^\circ$ のピークは、水和されたナトリウムイオンを層間イオンとする層状マンガン酸化物の回折パターンであり、一部の層間イオンが電解質イオンであるナトリウムイオンに交換されたことがわかった。また、電気化学測定前後の薄膜のFT-IRからも、層間のCo錯体および4級アンモニウムに由来する振動ピークが観測された。さらに、硫酸ナトリウム由来の $S=O$ 伸縮( $1100\text{ cm}^{-1}$ 付近)が観測された。XRDおよびFT-IRの結果からも、電気化学測定後の薄膜には、電解質イオンである硫酸ナトリウムが層間あるいは表面に存在していることがわかった。

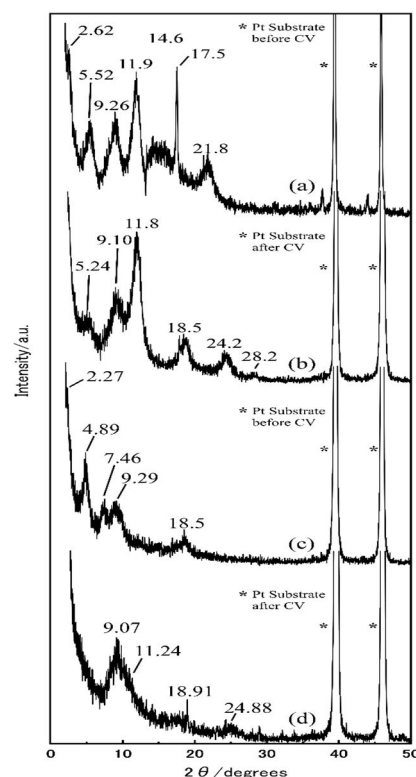


Fig. 5 XRD patterns of (a, c) before and (b, d) after CV measurements; (a, b)  $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$  and (c, d)  $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$ , respectively.

一方、Fig. 5 (c)(d)には、 $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$ の電気化学測定前後のXRD結果を示す。測定後のXRDから、層間イオンを4級アンモニウムイオンとする回折パターンは消失し、 $9^\circ$ と $18^\circ$ のCo錯体を層間イオンとする層状マンガン酸化物の回折パターンと電解質イオンの水和物を層間イオンとする層状マンガン酸化物( $12^\circ$ ,  $24^\circ$ )の回折パターンが観測された。これは、上層の $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2$ が電解質イオンにイオン交換されたことがわかる。上層の4級アンモニウムイオンを2本鎖から1本鎖に変更すると、下層の金属錯体の脱離抑制がおよそ50サイクルで消失することが示唆された。さらには、脱離抑制の効果が失われたことが、50サイクル目でのキャパシタンス値の差につながっていると示唆される。

(6) 電気化学測定時の脱離抑制効果について考察した。Fig. 6には、4級アンモニウムイオンが

異なる二つの混合膜における電気化学挙動の模式図を示す。層間の4級アンモニウムイオンである $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$ イオンと $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N$ イオンのそれぞれの融点は、131 と 95-104 である。一般的に、分子間相互作用が大きいほど高い融点を示すことが知られており、融点に差があることから層間内のアルキルアンモニウムイオンの凝集性の強さにも差があると考えられる。 $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N$ イオンに比べて $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N$ イオンの融点は高いことから、層間内での凝集性が高く電解質イオンとのイオン交換が生じにくいと考えられる。結果として、凝集性が高い $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2$ を上層にもつ薄膜では、50 サイクル目までのキャパシタンス減少率は 7.47 % であり高いサイクル安定性を示した。

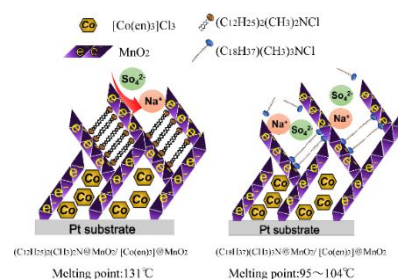


Fig. 6 Schematic diagrams of the electrochemical behavior that takes place in (Left)  $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$  and (Right)  $(C_{18}H_{37})(CH_3)_3N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$  films.

(7) これまでの研究成果から、電解質である硫酸ナトリウムの水和されたナトリウムイオン( $Na^+$ )および硫酸イオン( $SO_4^{2-}$ )が、電気化学測定後に層間あるいは薄膜表面に存在することがわかっている。そこで、電子伝達物質として知られているメチルビオロゲン(MV)を添加剤として検討した。層状マンガ氧化物の層間あるいは電気化学測定時の電解液中を添加先とした。層間に MV を挿入する方法として、作製した薄膜を飽和 MV 溶液に 24 時間浸漬した(以後、層間 MV と称する)。また、電解液には  $1.0 \times 10^{-4}M$  の MV を添加して同様の電気化学測定を行った(以後、溶液 MV と称する)。

Fig. 7 には、MV 無しの混合膜、層間 MV および溶液 MV のサイクル数に対するキャパシタンスを示す。MV の有無および添加先によって、キャパシタンスが大きく異なることがわかった。溶液中に MV(溶液 MV)を添加することで、初期キャパシタンス 850 F/g を超え、50 サイクル目までに 970 F/g を示した。一方、層間 MV は初期キャパシタンスが 650 F/g で、50 サイクル目で 732 F/g であった。予想とは異なり、層間 MV が溶液 MV に比べて低いキャパシタンスを示した。この理由について考察する。層間に金属錯体を挿入することで、キャパシタンスが向上するという結果が多く得られている。その理由は今だ定かではないが、層間に酸化還元活性な物質を導入することで、キャパシタンス挙動を左右するマンガ氧化物の  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  の酸化還元反応において、層間金属錯体がマンガ氧化物を再還元することでキャパシタンスが向上すると考えている。層間 MV の場合、マンガ氧化物の層間にメチルビオロゲンを挿入することで、MV によるさらなるマンガ氧化物の再還元を期待したが、層間 MV では Co 錯体とメチルビオロゲンとの間で電子移動が生じていると考えられる。結果、Co 錯体によるマンガ氧化物への再還元が抑制されキャパシタンスが減少する失活作用が働いたと示唆される。この失活作用は別の層状化合物でも類似の結果が報告されている。溶液中に MV が存在する条件では、メチルビオロゲンによるマンガ氧化物の再還元に加えて、Co 錯体による再還元が生じたために、マンガ氧化物からの電子放出量が増えキャパシタンスが増加したと考えられる。つまり、溶液中に MV が存在することで、MV によるマンガ氧化物への良好的な電子リレーがキャパシタンス向上に影響したと示唆される。

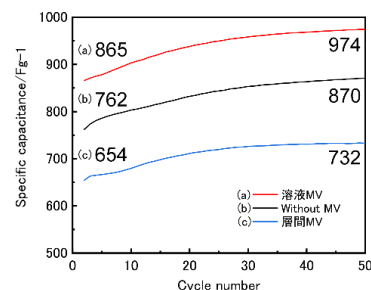


Fig. 7 Plots of the specific capacitance of the  $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$  films as a function of the cycle number.

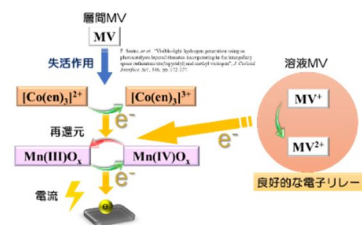


Fig. 8 Schematic diagrams of the capacity improvement of the films by the interlayer ion and MV in a solution.

(8) 電子伝達剤である MV を電解液に添加することで、キャパシタンス向上が示唆されたことから、溶液 MV の濃度変化に対するキャパシタンス応答を検討した。Fig. 9 には、MV の添加量( $1.0 \times 10^{-3} M$ ,  $1.0 \times 10^{-5} M$ ,  $1.0 \times 10^{-7} M$ )を変更した際の CV 応答である。MV 添加量によって、キャパシタンスに差があることがわかった。MV の添加量が  $1.0 \times 10^{-5} M$  の場合、初期キャパシタンスが 967 F/g であり、50 サイクル目には 1000 F/g に到達した。一方、MV 溶液の添加量に最適値があり、先の濃度より高濃度である  $1.0 \times 10^{-3} M$  (Fig. 9b) では、初期キャパシタンスが 750 F/g であった。この理由については定かではないが、溶液内での MV 間での自己失活あるいは反応律速が関係していると考えている。これらサンプルにおいて、電解液である水の電気分解が生じることがわかった。また、電気分解による気泡の発生で、作製膜が基板から剥離するという新たな課題が見出された。製膜から測定までの条件によっても電気化学的特性が 1.5-2 倍程度低下することも見出された。これらの課題は、照射波長や走査電位の精査、製膜後に熱真空乾燥を行うなどで対処できることも明らかにした。

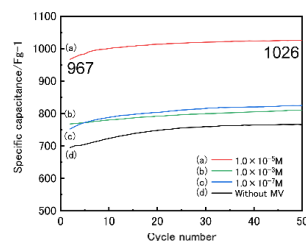


Fig. 9 Plots of the specific capacitance of the  $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N@MnO_2/[Co(en)_3]@MnO_2$  films as a function of the cycle number.

これらサンプルにおいて、電解液である水の電気分解が生じることがわかった。また、電気分解による気泡の発生で、作製膜が基板から剥離するという新たな課題が見出された。製膜から測定までの条件によっても電気化学的特性が 1.5-2 倍程度低下することも見出された。これらの課題は、照射波長や走査電位の精査、製膜後に熱真空乾燥を行うなどで対処できることも明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Riku Okiguchi, Yusuke Yoshinaga, Kazuaki Tomono	4. 巻 49
2. 論文標題 Fabrication of [Co(en)3]Cl/MnO2 on Bamboo Charcoal/Carbon Nanotubes mixture films for Improved Pseudocapacitive Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of Institute of Science and Technology, Kanto Gakuin University	6. 最初と最後の頁 11-18
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Makoto Itakura, Akinobu Hanaya, Itsuou Ou, Kazuaki Tomono	4. 巻 65
2. 論文標題 Inhibition of Interlayer Metal Complex Ion Desorption Using the Coated Film of Layered Manganese Oxide with Long-Chain Alkylammonium Ions as Interlayer Ions and Improvement of Pseudocapacity by Light Irradiation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Technological Researches, Society of Science and Engineering Architecture and Environmental Design, Kanto Gakuin University	6. 最初と最後の頁 13-20
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Riku Okiguchi, Kazuaki Tomono	4. 巻 65
2. 論文標題 Development of High-performance capacitor electrodes utilizing [Co(en)3]Cl3/MnO2 on a bamboo charcoal/carbon nanotube film	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Technological Researches, Society of Science and Engineering Architecture and Environmental Design, Kanto Gakuin University	6. 最初と最後の頁 21-27
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計31件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 板倉誠, 沖口陸, 欧逸生, 長谷川慧, 鎌田素之, 友野和哲
2. 発表標題 脂質閉じ込め効果を利用した金属錯体を有する層状マンガン酸化物の光キャパシタの波長依存性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川慧, 板倉誠, 欧逸生, 稲葉光亮, 友野和哲
2. 発表標題 機能性分子を層間イオンとする交互積層型層状マンガン酸化物の作製と積層条件の最適化
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 沖口 陸, 吉永 雄介, 佐藤 匠, 友野 和哲
2. 発表標題 新規Co錯体を含む層状マンガン酸化物の作製最適化と膜の走査速度が及ぼす影響
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤鈴之助, 沖口陸, 阿部真弓, 夏井公大, 友野 和哲
2. 発表標題 吸収波長の異なる金属錯体の併用による多層MnO <sub>2</sub> のキャパシタ向上
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内海瑠奈, 欧逸生, 板倉誠, 沖口陸, 永島優也, 友野和哲
2. 発表標題 層状マンガン酸化物からの 共役型Ru錯体の脱離抑制とその電気化学特性
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 板倉 誠, 沖口 陸, 内海瑠奈, 長谷川 慧, 鎌田 素之, 友野 和哲
2. 発表標題 光キャパシタ材料開発を目指した脂質層による層間遷移金属イオンの閉じ込め効果
3. 学会等名 関東学院大学 理工/建築・環境学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 沖口陸, 吉永祐介, 友野 和哲
2. 発表標題 新規Co錯体を層間イオンとするMnO <sub>2</sub> 薄膜の作製と高安定キャパシタ電極の開発
3. 学会等名 関東学院大学 理工/建築・環境学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤鈴之助, 沖口陸, 夏井公大, 友野和哲
2. 発表標題 異種d <sub>6</sub> 遷移金属錯体を層間イオンとするMn酸化物の作製と電気化学的応答
3. 学会等名 関東学院大学 理工/建築・環境学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長谷川慧, 板倉誠, 欧逸生, 友野和哲
2. 発表標題 二種類の層間イオンによる交互多重積層膜の作製とキャパシタンスへの影響
3. 学会等名 関東学院大学 理工/建築・環境学会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 内海瑠奈, 欧逸生, 板倉誠, 友野和哲
2. 発表標題 積層順により物性変化をもつハイブリッド薄膜の作製と機能性物質の脱離抑制
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤鈴之助, 友野和哲, 夏井 公大
2. 発表標題 遷移金属錯体の光電効果によるキャパシタ向上を目的とした層状酸化物薄膜の作製と機能性評価
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 沖口陸, 吉永祐介, 友野 和哲
2. 発表標題 炭素系混合電着膜の層状MnO <sub>2</sub> をベースとした複合キャパシタ電極の開発
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長谷川慧, 板倉誠, 友野和哲
2. 発表標題 放置竹林課題に向けたCNTハイブリッド膜を有したシリコン負極材料の試み
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 板倉誠, 欧逸生, 友野和哲, 鎌田素之
2. 発表標題 脂質膜による層状酸化物内のイオン脱離抑制と光照射による高容量化
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazuaki Tomono, Itsuou Ou, Makoto Itakura, Mitinori Sumimoto
2. 発表標題 Electrochemical evaluation of the layered MnO <sub>2</sub> intercalated with metal complexes and ionic lipid
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 永島優也, 高橋洸太, 隅本倫徳, 鎌田素之, 友野和哲
2. 発表標題 二分子膜構造を有する層状マンガン酸化物におけるフェニトロチオンの分子挙動
3. 学会等名 第22回化学工学会学生発表会(東京大会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 欧逸生, 夏井公大, 隅本倫徳, 友野和哲
2. 発表標題 金属錯体とイオン脂質を層間にもつMnO <sub>2</sub> の電気化学析出とそれらの電気化学的評価
3. 学会等名 第22回化学工学会学生発表会(東京大会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 夏井公大, 欧逸生, 板倉誠, 内海瑠奈, 佐藤鈴之助, 隅本倫徳, 友野和哲
2. 発表標題 層状MnO <sub>2</sub> への二種類の金属錯体の挿入と疑似容量特性改善のための熱真空処理
3. 学会等名 第22回化学工学会学生発表会(東京大会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 夏井公大, 島崎 壘, 友野和哲
2. 発表標題 二種の遷移金属錯体を用いたハイブリッド型層状酸化物薄膜の作製の試み
3. 学会等名 関東学院大学 理工/建築・環境学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江藤勇, 芝田歩, 友野和哲
2. 発表標題 MnO <sub>2</sub> 層間への有機アンモニウム系カチオンのインターカレートとキャパシタンス低下の抑制
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 君塚雄高, 菊池駿, 黒川雄太, 友野和哲
2. 発表標題 Co錯体による層状MnO <sub>2</sub> の電気化学特性の向上と光照射の影響
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿部真弓, 佐藤鈴之助, 沖口陸, 板倉誠, 友野和哲
2. 発表標題 可視光の光電流によるマンガン酸化物薄膜のキャパシタンス向上
3. 学会等名 錯体化学討論会第71回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 板倉誠, 欧逸生, 沖口陸, 阿部真弓, 鎌田素之, 友野和哲
2. 発表標題 パーネサイト型マンガン酸化物の層間金属錯体イオンの脱離抑制
3. 学会等名 錯体化学討論会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 沖口陸, 阿部真弓, 板倉誠, 鎌田素之, 友野和哲
2. 発表標題 NT/竹炭混合電極を基板とするCo含MnO <sub>2</sub> 薄膜の電気化学特性の条件最適化
3. 学会等名 錯体化学討論会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 板倉 誠・欧 逸生・沖口 陸・阿部 真弓・佐藤 匠・鎌田 素之・友野 和哲
2. 発表標題 可視応答性金属錯体を有する層状MnO <sub>2</sub> キャパシタンスの高容量化と脂質イオンによる安定化
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 稲葉 光亮・板倉 誠・長谷川 慧・友野 和哲
2. 発表標題 Co錯体を含む交互多重積層型マンガン酸化物の膜厚の違いが及ぼすキャパシタンスへの影響
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 阿部 真弓・佐藤 鈴之助・沖口 陸・板倉 誠・友野 和哲
2. 発表標題 二種の金属錯体の吸収波長拡張マンガン酸化物薄膜の光照射によるキャパシタンス向上性
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 稲葉 光亮, 長谷川 慧, 板倉 誠, 欧 逸生, 友野 和哲
2. 発表標題 Co錯体を含む交互積層膜の作製と電子伝達体吸着による電気化学的特性への影響
3. 学会等名 理工/建築・環境学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 稲葉光亮, 長谷川慧, 板倉誠, 沖口陸, 花谷明信, 友野和哲
2. 発表標題 電子伝達剤であるMV添加によるCo錯体層状MnO <sub>2</sub> の高容量化機構の創成
3. 学会等名 第24回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阿部真弓, 佐藤鈴之助, 沖口陸, 夏井公大, 友野和哲
2. 発表標題 竹炭/CNT基板上の2種の金属錯体を含む層状マンガン酸化物による光キャパシタ電極の作製
3. 学会等名 第24回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 板倉 誠, 沖口 陸, 花谷 明信, 鎌田 素之, 植原 弘明, 友野 和哲
2. 発表標題 遷移金属錯体を有する層状Mn酸化物を基盤とするエネルギーデバイスの作製
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2021)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

日本化学会「CSJ化学フェスタ」にて優秀ポスター賞受賞 <a href="https://univ.kanto-gakuin.ac.jp/topics/20210114-0001.html">https://univ.kanto-gakuin.ac.jp/topics/20210114-0001.html</a> 板倉誠 CSJ学会 ポスター賞受賞 <a href="https://tomonolab.com/2021/03/20/20201127/">https://tomonolab.com/2021/03/20/20201127/</a> 友野研究室HP <a href="http://tomonolab.web.fc2.com/">http://tomonolab.web.fc2.com/</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	隅本 倫徳  (Sumimoto Michinori)  (40414007)	山口大学・大学院創成科学研究科・准教授   (15501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------