

平成22年6月16日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20750155  
 研究課題名(和文) メソポーラス構造を有するマンガン酸化物電極の作製と電気化学キャパシタへの応用  
 研究課題名(英文) Preparation of Manganese Oxide Electrodes with Mesoporous Structure and Their Application to Electrochemical Capacitors  
 研究代表者  
 野原 慎士 (NOHARA SHINJI)  
 山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・准教授  
 研究者番号：40326278

研究成果の概要(和文)：カチオンおよびアニオン界面活性剤をテンプレートとして、カソード還元およびアノード酸化により、特異的なナノスケールの細孔構造を有するメソポーラスマンガン酸化物の作製に成功した。これを電極として用いると、界面活性剤を用いずに同様に作製した電極に比べて、容量が大きく応答性に優れた電気化学キャパシタが構築可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Using cationic and anionic surfactants as templates, manganese oxides with unique mesoporous structure were successfully prepared by cathodic reduction and anodic oxidation. The resulting manganese oxide electrodes exhibited excellent higher capacitance and better rate capability than that without mesoporous structure in the electrochemical capacitor the one under a certain preparation condition.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：電気化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：電気化学キャパシタ、マンガン酸化物、メソポーラス構造、界面活性剤、電析、硝酸還元、テンプレート

## 1. 研究開始当初の背景

近年、電気二重層キャパシタ(EDLC)は、ハイブリッド車、燃料電池車などの補助電源として使用されるなど、そのニーズはますます高まっている。一方、活性炭素電極を用いた従来のEDLCよりも大きな容量やエネルギー密度を有する、擬似容量を利用したレド

ックスキャパシタに関する研究も盛んに行われてきた。擬似容量を発現する種々の金属酸化物の中で、マンガン酸化物は安価で、資源的にも豊富であるといった利点を有する。さらに、マンガン酸化物を正極に、活性炭素電極を負極に用いたハイブリッドキャパシタは、これまで提案されている水系の電解質

を用いたものの中で最も高い作動電圧 (2 V 以上) を有する。2.7 V の上限電圧まで作動させても、水の電気分解が非常に少ない (クーロン効率が 97%) といった報告例もある [1]。以上の点から、マンガン酸化物は、電気化学キャパシタの電極材料として潜在能力が高く、将来的な実用化、大量消費に向けて大きな可能性を秘めている。

材料をナノスケールで設計、作製し、その微細構造とキャパシタ特性との関係を明らかにすることは、高性能材料の開発の重要な指針となる。電気化学キャパシタ用マンガン酸化物の作製には、これまでゾルゲル法や電析法 (ほとんどの場合、アノード酸化) が主に用いられてきたが、ナノスケールのテンプレートを用いて、マンガン酸化物を高度にナノ構造制御し、キャパシタ特性を調べた研究例は数少ない [2-4]。

近年、界面活性剤の棒状ミセル (直径数 nm) をテンプレートとして作製したメソポーラス材料が盛んに研究されている。このようなメソポーラス構造は、非常に大きな比表面積を有するだけでなく、電極として用いた場合、溶媒和した電解質イオンのサイズを考慮すると、イオンが電極材料の深部までスムーズに拡散でき、かつ効率よく活物質が利用できる理想的な構造であると言える。マンガン酸化物を骨格としたこのような材料の研究例は極めて少ないが、ゾルゲル法によりヘキサゴナルメソポーラス構造を有するマンガン酸化物の作製に成功した例が 1997 年に報告されている [5]。一方、他のいくつかの金属酸化物 (あるいは水酸化物) の系においては、電極基板上で規則的に配列した界面活性剤を用いて、電析法によって、析出物のナノ構造制御に成功している [6,7]。

このような背景から、国内外でもこれまで全く行われていない界面活性剤を用いた電析法によるマンガン酸化物のナノ構造制御 (メソポーラス構造の構築) ならびにその電気化学キャパシタへの応用という着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、電気化学キャパシタの高エネルギー密度化および高出力密度化を達成することを目的とし、界面活性剤をテンプレートとして、種々の条件で電気化学的にマンガン酸化物を析出させ、界面活性剤の除去を行うことによって、メソポーラス構造を有するマンガン酸化物の作製を試みる。そして、得られた試料について構造解析を行うことによって、電析条件と微細構造との関連性を明らかにする。さらに、得られた試料を電気化学キャパシタの電極として用いて、キャパシタ特性の評価を行うことにより、メソポーラス構造がマンガン酸化物電極のキャパシタ特性に

及ぼす影響ならびに最適なメソポーラス構造 (配向性、細孔サイズ、壁の厚さなど) についても明らかにしていく。

## 3. 研究の方法

### (1) メソポーラスマンガン酸化物電極の作製

まず、硝酸イオンのカソード還元を利用して、電極表面近傍で水酸化物イオンを生成させ、pH の上昇により水酸化マンガン電極基板に析出させた。電析浴として、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  およびカチオン界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を含む水溶液を 75°C で調製した。試料の電析には 3 極式セルを用いた。試料極には Pt 板、対極には Pt メッシュ、参照極には Ag/AgCl 電極を使用した。リニアスイープボルタンメトリー (30°C、10 mV s<sup>-1</sup>) の結果より、電析させる電位を -0.8 V vs. Ag/AgCl と決定した。定電位で一定時間電析後、電極を電析浴から取り出し、有機溶媒中で洗浄あるいは空気中で熱処理することにより、析出物中の界面活性剤を除去し、メソポーラス構造のマンガン酸化物の試料を得た。熱処理温度の決定には熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) を用いた。

### (2) マンガン酸化物電極の構造解析

X 線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) により得られた試料の微細構造、メソ孔サイズ、骨格の壁の厚さなどを調べた。さらに X 線光電子分光分析 (XPS) により試料の酸化数を測定した。

### (3) キャパシタ特性の評価

作製した電極を試料極として、3 極式セルを組み、0.5 M 硫酸ナトリウム水溶液中でサイクリックボルタンメトリー (CV, 30°C、10 mV s<sup>-1</sup>) を行うことにより、キャパシタ特性を調べた。

### (4) 作製条件の検討

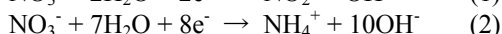
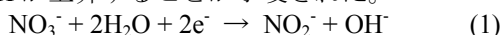
上記のマンガン酸化物電極の作製条件をもとに、微細構造に及ぼす作製条件 (浴組成、電析電位、温度、熱処理温度、界面活性剤の種類など) の影響について検討した。特に、アニオン界面活性剤として、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を適用し、また、アノード酸化を行うことにより、どのような微細構造の試料が得られるかについて検討した。

## 4. 研究成果

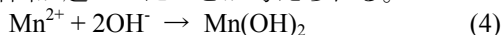
### (1) マンガン酸化物の電析

まず、これまで前例のないカソード還元による規則的なメソポーラス構造を有するマンガン酸化物の作製を試みた。3. (1) 記載の電析浴中で、試料極に -0.8 V vs. Ag/AgCl の電位を 3 時間印加することにより、析出物を得た。リニアスイープボルタンメトリーの結

果から、この電位では次に示すような硝酸の還元および水の電気分解により、電極近傍の pH が上昇することが示唆された。



XPS の結果より、析出した試料の Mn の平均酸化数が 2.0 価であることがわかり、上記の pH 上昇により、次に示すような水酸化物の析出が起こったことが考えられる。



## (2) 微細構造

テンプレートを含む析出物（メタノール洗浄なし、自然乾燥）の TG-DTA による分析を行った。Fig. 1 に示すように、250°C 付近に CTAB の燃焼による顕著な発熱ピークおよび重量減少が観測された。それに加え、150°C までに物理吸着した水の脱離、250°C までに表面の OH 基および水和水に関連した水分子の脱離、300°C から 400°C にバルクの OH 基に関する水分子の脱離も示唆される。よって、以後、熱処理温度を 250°C あるいは 400°C に設定し、メタノール洗浄のみでテンプレートを除去したものと比較した。

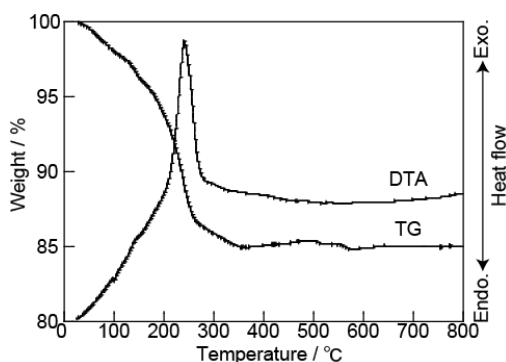


Fig. 1 TG and DTA curves of the samples before heat treatment (10°C min<sup>-1</sup>).

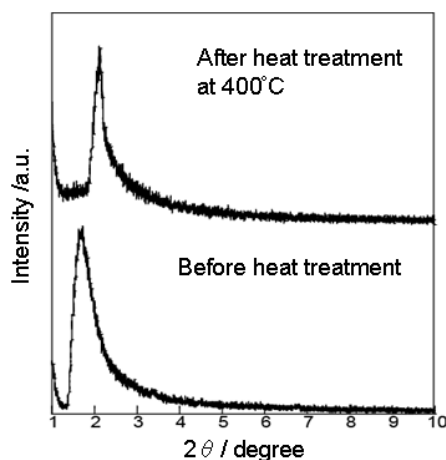
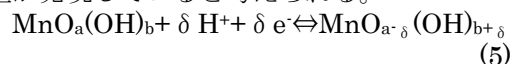


Fig. 2 XRD patterns of the samples before and after heat treatment at 400°C.

XPS 測定により、メタノール洗浄のみ、さらに 250°C あるいは 400°C で熱処理を行った 3 種類の試料の平均酸化数は、それぞれ 2.0、2.3、2.6 価と評価され、熱処理により酸化が進行することがわかった。X 線回折では、Fig. 2 に示すように、熱処理の前後で 2θ=2° 付近に顕著な回折ピークが観測された。これにより、CTAB をテンプレートとしてヘキサゴナル構造を有するマンガン酸化物が作製できたことが示唆された。さらに、熱処理により回折ピークが 2θ=1.7° から 2.1° と高角度側にシフトし、d<sub>100</sub> 値が 5.2 nm から 4.2 nm に変化したと見積もれるため、テンプレート除去により細孔サイズが減少することが考えられる。

## (3) キャパシタ特性

作製した試料電極について、0.5 M 硫酸ナトリウム水溶液中でサイクリックボルタメトリー (CV) により、キャパシタ特性を評価した。いずれの試料もキャパシタ特有の長方形的なボルタモグラムを示した。このことより、これらの試料は以下の式で示すような応答の速いファラディック反応により擬似容量が発現していると考えられる。



熱処理前のメタノール洗浄のみの試料は約 180 F g<sup>-1</sup> の容量を示したが、さらなる熱処理により容量は低下した (250°C で 149 F g<sup>-1</sup>、400°C で 66 F g<sup>-1</sup>)。H<sup>+</sup> は構造水を介して電極試料内部まで拡散し、そこで (5) 式の反応が起こり、内部まで電極が利用されることが考えられるが、熱処理を行うと、構造水の脱離により利用率が低下するものと考えられる。しかし、一方、熱処理を行うと、CV での電位走査方向の反転直後における電流の応答性が向上した。これはキャパシタ特性において重要な点である。熱処理により、十分にテンプレートが除去され、細孔内でのイオンの拡散性が向上したことが考えられる。

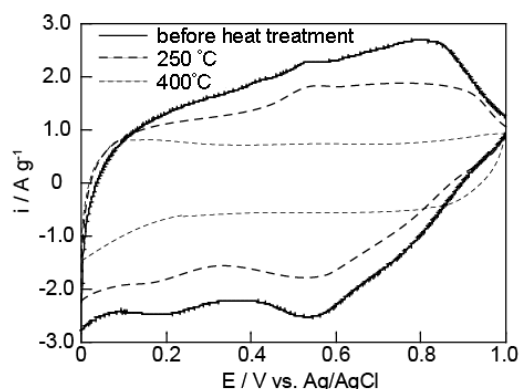


Fig. 3 Cyclic voltammograms of the samples before and after heat treatment at 250°C and 400°C.

400°Cで熱処理した試料について、CTAB を含まない電析浴から同様に作製、熱処理した試料と比較を行った。CTAB を含まない場合、容量は  $56 \text{ F g}^{-1}$  であり、CTAB を含む場合の方が、容量が約 18% 増大することがわかり、電流の応答性も優れていた。よって、この作製条件ではCTABを用いたメソポーラス構造の構築がキャパシタ特性の向上に効果的であることが初めて明らかとなった。

#### (4) 作製条件の微細構造に及ぼす影響

3. (1) 記載のように、硝酸イオンのカソード還元により電析させた場合、電析電位 (-0.7 ~ -0.9 V vs. Ag/AgCl)、温度 (30~50°C) を種々に変化させたが、XRDの $2\theta=2^\circ$ 前後に観測される回折ピークに大きな変化は見られなかった。次に、電析直後に有機溶剤による界面活性剤除去を行わず、熱処理 (250°C) を行った場合は、秩序だったラメラ構造に帰属できる顕著な回折ピークが観測された。界面活性剤を含む状態では、熱処理により、それらが再配列し、ラメラ構造をとったものと考えられる。界面活性剤の除去方法は構造を決める重要な因子であることが明らかとなった。

次に、アニオン界面活性剤であるSDSを用いて、硝酸イオンのカソード還元により電析させた場合、条件によってヘキサゴナル構造を示唆する比較的明瞭なピークが観測され、SDSを用いてもメソポーラス構造が構築できることが示された。

また、SDSと酢酸マンガンを含む電析浴を用いて、アノード酸化 (30°C, 0.8 V vs. Ag/AgCl) により、メソポーラスマンガ산화物の電析を試みた。その結果、マンガ산화物の析出物が得られ、ここでは以下の反応式が考えられる。



その後、有機溶媒による洗浄と続く熱処理によりテンプレートを除去した。

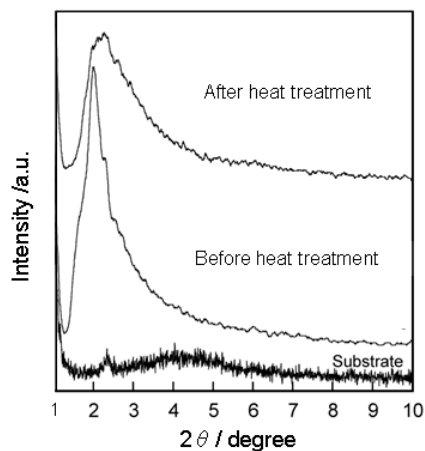


Fig. 4 XRD patterns of the samples prepared by anodic oxidation using SDS before and after heat treatment (250°C).

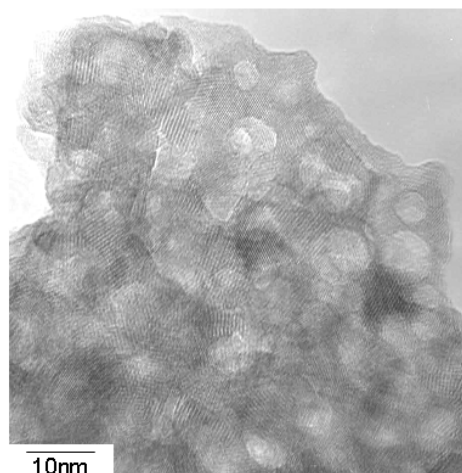


Fig. 5 TEM image of the sample prepared by anodic oxidation using SDS before heat treatment.

XRDの結果、Fig. 4に示すように熱処理前後において  $2\theta=2^\circ$  付近に回折ピークが観測された。特に、溶媒による洗浄のみで、熱処理を行わない試料は比較的高度に制御された状態であることが強く示唆された。この試料の透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を行うと (Fig. 5)、規則的なヘキサゴナル構造は観測されなかったが、3~5 nmの細孔と2~5 nm程度のマンガ산화物の壁 (あるいはナノワイヤー) からなる高比表面積のメソポーラス構造が形成されていることが明らかとなった。

上記のように、界面活性剤をテンプレートとし、マンガ산화物を骨格とした比較的秩序だったメソポーラス構造の構築に成功し、国内外でも報告例のないいくつかの重要な構造制御の指針が得られた。今後、さらなる規則的なナノスケールでの構造制御を行い、キャパシタ特性との関連性を明らかにしていく予定である。

#### 参考文献

- [1] T. Brousse *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A614 (2004).
- [2] X.P. Dong *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6015 (2006).
- [3] T. Xue *et al.*, *J. Power Sources*, **164**, 953 (2007).
- [4] H.R. Chen *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **17**, 855 (2007).
- [5] Z.R. Tian *et al.*, *Science*, **276**, 926 (1997).
- [6] Y. Tan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3596 (2005).
- [7] A. Walcarius *et al.*, *Nat. Mater.*, **6**, 602 (2007).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 1 件)

① S. Nohara, T. Miura, E. Higuchi, H. Inoue, New Acidic Polymer Hydrogel Electrolyte for Use in Electric Double Layer Capacitors, PRiME 2008: Joint International Meeting, October 16, 2008, Honolulu, USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野原 慎士 (NOHARA SHINJI)

山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・准教授

研究者番号：40326278

(2) 研究分担者

なし

(3) 連帯研究者

なし