

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24710128

研究課題名(和文) 金属ナノロッドを活用した電気化学キャパシタの高エネルギー密度化

研究課題名(英文) Increasing the Energy Density of Electrochemical Capacitors Using Metal Nanorods as an Electrode

研究代表者

中西 英行(Nakanishi, Hideyuki)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・助教

研究者番号：20619655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学キャパシタは、電極と電解質の界面に電気二重層を形成してエネルギーを貯蔵する。電極には、活性炭などの粒状材料が用いられているが、内部抵抗が大きいとエネルギー損失も大きくなり、デバイスから取り出せるエネルギーが実効的に低下する問題がある。本研究では、平滑なフィルムから垂直に配列した金属ナノロッドを電極に用いることによって、内部抵抗を抑制し、エネルギー密度を増加させることに焦点を置いた。サイクリックボルタンメトリー、定電流充放電測定、インピーダンス測定の結果から、ナノロッド電極は、速い速度で大きなエネルギーを摂取できるだけでなく、電極の構造欠陥がデバイスの性能に大きく影響することが分かった。

研究成果の概要(英文)：Electrochemical capacitors, ECs, store energy via the formation of electric double layers at the interface of porous electrode and electrolyte. High-surface-area granular materials such as activated carbon have been used for the electrode of ECs. Internal resistance of ECs have, however, been an issue in increasing the energy density of ECs since it dissipates stored energy as heat during discharge. In the present work, we focused on reducing the internal resistance by creating vertically-aligned, monolithic nanorod arrays as a electrode, and on increasing the energy density of ECs. Cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge measurement, and impedance spectroscopy showed that the nanorod electrodes store a large amount of energy even at fast charge/discharge rates, and moreover defects of the nanorods greatly influence the device performance.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：電気化学キャパシタ 疑似キャパシタ 電気二重層 ナノロッド

1. 研究開始当初の背景

電気化学キャパシタは、スーパーキャパシタとも呼ばれ、多孔質で表面積の大きな電極の表面に電気二重層を形成してエネルギーを貯蔵する。エネルギー密度と電力密度が、それぞれ、コンデンサと蓄電池よりも数桁高いことはスーパーキャパシタの特色である。この独自の特性から、スーパーキャパシタは、蓄電池や太陽電池、また、その他の関連デバイスとの併用において、次世代のスマートエレクトロニクスや電力管理システムの発展に寄与すると期待されている。特に、スーパーキャパシタは、速い充放電速度で、短時間で大きなエネルギーを摂取・供給することが求められる電力需要を満たすと期待されている。エネルギー密度を増加させるために、多孔質な金属電極や炭素電極の開発が進められており、電荷の貯蔵に実効的に寄与する界面の面積を増加させることによって静電容量を高める工夫がなされている。しかし、スーパーキャパシタの充放電速度は 1V/s 程度に制限されており、この速度を超えると、大部分のデバイスは電気二重層を形成することができなくなり、静電容量が大きく低下してしまう。

2. 研究の目的

この研究では、速い速度で大きなエネルギーを摂取・供給することのできる電極の構造について検討した。特に、電極の欠陥が内部抵抗に与える影響について検討した。

3. 研究の方法

界面へのイオンと電子の輸送を促進させるために、一枚岩の金属ナノロッドアレイ電極を作製した。これらのナノロッド電極は電解析出法と陽極酸化アルミナを鋳型に利用することで設計した。具体的に、作製した電極は、金の薄いフィルムの表面に、ナノロッドアレイが垂直に配列した構造を有する。ナノロッドの一次元的な構造と配列によって、最短の距離でイオンと電子を界面に輸送することができる。また、ナノロッドとフィルムを一体化させる事によって、継ぎ目の無くこれらを接合し、ナノロッドとフィルムの接点における電子散乱を抑制した。一方、本研究で提案する方法は、集電極やバインダー、伝導性の添加剤を必要とせず、一枚岩の電極構造によって、粒状材料を凝集させた電極によく見られる界面（粒界）抵抗の発生を回避することができる。このように設計したナノロッドアレイ電極は、金属の高い電気伝導率も作用して、電荷輸送にかかる内部抵抗を効果的に制御することができ、その結果、優れた速度特性を示すことが分かった。最も重要なことは、ナノロッドアレイ電極内部の構造的な欠陥がスーパーキャパシタの内部抵抗に大きく影響を及ぼすことであり、自作の欠陥の無い陽極酸化アルミナ（鋳型）を用いて内部抵抗を抑制しつつ表面積が大きくなる

ように電極の構造を設計すると、デバイスの性能を高めることができるということである。

4. 研究成果

初めに、陽極酸化アルミナと電極の構造について調べた。Fig.1(a)と(b)はそれぞれ、市販されているアルミナと本研究で作製したアルミナの SEM 像を示している。前者は、細孔の構造に欠陥があり、そのため、模写した電極 (AuNW<sub>D</sub>-SC) は、分岐や断線、くびれなどの欠陥を持つ。一方、後者は細孔の欠陥が少なく、電極 (AuNW<sub>DF</sub>-SC) も欠陥の少ない構造を有する。

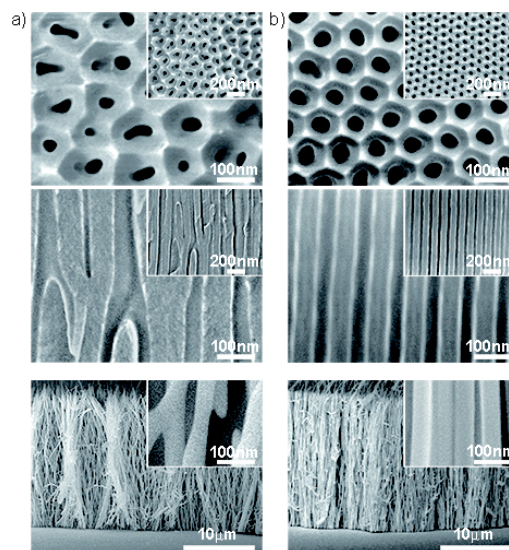


Fig.1 アルミナ (上段) と電極の構造 (下段) (a): AuNW<sub>D</sub>-SC; (b): AuNW<sub>DF</sub>-SC

Fig.2(a)は、これらの電極の定電流充放電曲線を示しており、欠陥が少ない電極は、顕著な電圧降下が見られず、低い内部抵抗を有することが分かった。Fig.2(b)は、定電流充放電測定から求めた静電容量を示すが、速い充放

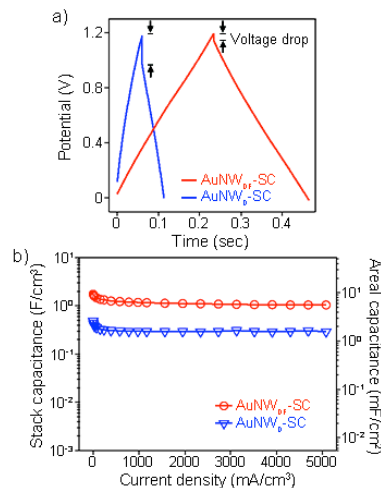


Fig.2 定電流充放電曲線

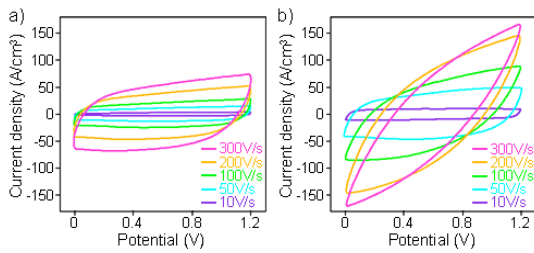


Fig.3 サイクリックボルタモグラム (a): AuNW<sub>D</sub>-SC; (b): AuNW<sub>DF</sub>-SC

電速度においても静電容量は一定の値を維持することが分かった。一方、別の実験から、欠陥の少ない電極はもう一方の電極よりもおよそ 2.8 倍大きな表面積を有していることが分かっている。このことから、表面積の拡大と内部抵抗の抑制によって、良好なレート特性を維持しつつ静電容量を増加できる事が分かった。Fig.3 にサイクリックボルタモグラムを示す。ナノロッド電極は、300V/s の走査速度においても、矩形に近い曲線を示し、容量性の性質を示す事が観察された。この走査速度は通常よりも 2 桁程度速く、ナノロッドアレイの電極内部でイオンと電子が速く輸送されていることを裏付けた。また、AuNW<sub>DF</sub>-SC は、AuNW<sub>D</sub>-SC よりも大きな曲線を描きその内側の面積が大きいことを示した。このことから、AuNW<sub>DF</sub>-SC がより多くの電荷を蓄えることが示唆された。

次に、インピーダンス測定を行い、ナノロッドアレイ電極の内部抵抗について詳しく調べた。その結果を Fig.4 に示す。Bode プロットから、低周波領域では位相角は $-90^\circ$  に近い値を示し、容量性の挙動を示すが、高周波になるにつれて抵抗性の挙動を示した。抵抗性(実部)と容量性(虚部)のインピーダンスは $-45^\circ$  で等しくなるが、この位相角での特性周波数は、 $\sim 155\text{Hz}$  (AuNW<sub>DF</sub>-SC) と  $\sim 185\text{Hz}$  (AuNW<sub>D</sub>-SC) であった。また、この特性周波数から求めた時定数は、 $\sim 6.5\text{ms}$  (AuNW<sub>DF</sub>-SC) と  $\sim 5.4\text{ms}$  (AuNW<sub>D</sub>-SC) であった。活性炭を電極に用いたスーパーキャパシタとアルミ電解コンデンサの典型的な時定数は、それぞれ、 $\sim 10\text{s}$  と  $\sim 1\text{ms}$  程度であり、ナノロッドアレイ電極は優れた周波数応答性を示す事が分かった。また、ナイキストプロットにおいて、低周波領域ではインピーダンスは実軸に対して垂直に変化し、周波数が高くなると  $45^\circ$  に折れ曲がって実軸と交差することが観察された。この挙動は、伝送線モデルと良く一致しており、このモデルを用いて内部抵抗を詳しく解析した。上に述べたインピーダンスの挙動から低周波領域では、実質的にすべての電極界面が電気二重層の形成に寄与していると考えられる。一方、高周波領域で見られる折れ曲がりの周波数は、 $\sim 1995\text{Hz}$  (AuNW<sub>DF</sub>-SC) と  $\sim 1000\text{Hz}$  (AuNW<sub>D</sub>-SC) であり、欠陥の少ないナノロッドアレイ電極の方が高周波にシフトした。このことから、電極の欠陥を除去することに

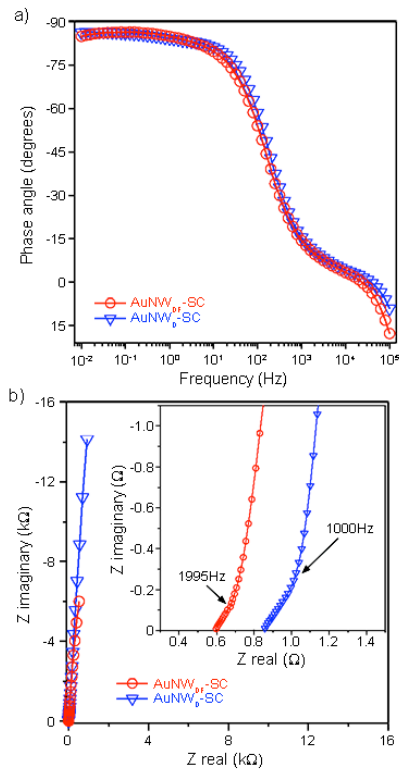


Fig.4 (a)Bode プロット (b)Nyquist プロット

よって、イオンの輸送が促進されていることが分かった。送電線モデルでは、高周波域における、 $45^\circ$  の折れ曲がり領域を実軸に投影したときの長さが細孔内部のイオン抵抗の  $1/3$  の値に対応している。これより、イオン抵抗を求めたところ、 $0.25\ \Omega$  (AuNW<sub>DF</sub>-SC) と  $0.53\ \Omega$  (AuNW<sub>D</sub>-SC) となり、電極の欠陥の除去によってイオン抵抗が抑制されることを定量的に確認した。また、AuNW<sub>DF</sub>-SC は、AuNW<sub>D</sub>-SC よりも、原点に近いところで実軸と交差することが観察された。これらの交点におけるインピーダンス(の実部)の値から等価直列抵抗 (equivalent series resistance: ESR) を求めたところ、 $0.59\ \Omega$  (AuNW<sub>DF</sub>-SC) と  $0.85\ \Omega$  (AuNW<sub>D</sub>-SC) であった。AuNW<sub>DF</sub>-SC の作製に用いたアルミナの表面 (Fig.1(b)) では、内部と同様に欠陥が少なく、径の整った空孔が規則正しく分布している。アルミナ表面で規則的に配列した空孔の構造によって、ナノロッドと下地の電極が強固に接合され、その結果、ESR が低下したと考えた。これまでの先行研究において、活性炭などを用いた凝集電極では、電極自身(活物質)の電気抵抗、細孔内部のイオン抵抗、活物質と集電極の間の接触抵抗が、内部抵抗の原因として取り上げられてきた。本研究では、電気伝導性の高い金属を下地の電極から直接、一次元状(ロッド状)に成長させる事によって、イオンと電子をスムーズに輸送できる電極を設計した。その結果、一枚岩のナノロッドアレイ電極は低い内部抵抗を示し、電極の欠陥を除去することによって、さらに電荷輸送を促進できることが分かった。

## 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)

[雑誌論文] (計 1 件)

(査読有り)

[1] Hideyuki Nakanishi,\* Tomohisa Norisuye, Qui Tran-Cong-Miyata, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3978-3982.

[学会発表] (計 1 2 件)

[1] 松本郁子, 内藤康彬, 中西英行, 則末智久, 宮田貴章, “金ナノ粒子表面に吸着する有機分子の結合定数”, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学 (千葉県船橋市)

[2] Hideyuki Nakanishi, “Fast Ion and Electron Transport in Supercapacitor Based on Monolithic Nanowire Array Prepared from Defect-free Anodic Aluminum Oxide Mold”, The Third KIT International Workshop on Advanced Polymer Materials and Fiber Science, 2015 年 2 月 24 日, 京都工芸繊維大学【招待講演】(京都市)

[3] Hideyuki Nakanishi, “Nanostructured Materials for Energy Application”, The 2<sup>nd</sup> International Symposium on Polymer Science, 2014 年 11 月 8 日, Ho Chi Minh(ベトナム)【招待講演】

[4] Hideyuki Nakanishi, “Supercapacitors Based on Vertically Oriented Metal Nanowire Electrodes”, 7<sup>th</sup> International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, 2014 年 11 月 3 日, Ha Long City (ベトナム)【招待講演】

[5] Hideyuki Nakanishi, “Vertically Oriented Nanowires for Electrochemical Energy Storage”, EMN Open Access Week Meeting, 2014 年 9 月 23 日, 成都 (中国)【招待講演】

[6] 菊田郁夫, 中西英行, 瀬川浩代, 則末智久, 宮田貴章, “規則的に配列したナノワイヤー電極から成るスーパーキャパシタのエネルギー貯蔵特性”, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014 年 5 月 29 日, 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市)

[7] 中西英行, 菊田郁夫, 瀬川浩代, 則末智久, 宮田貴章, “金属ナノワイヤー電極から成るスーパーキャパシタの特性”, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)

[8] 中西英行, “貴金属ナノ材料の表面構造設計と材料特性”, 第 5 回京都市産業技術研究所/京都工芸繊維大学研究交流会, 2013 年 10 月 11 日, 京都工芸繊維大学【招待講演】(京都市)

[9] 中西英行, “機能性貴金属ナノ粒子及びナノワイヤーの構築と特性評価”, 第 18 回バイオベースマテリアル学セミナー (日本材料学会高分子材料部門委員会), 2013 年 7 月 12 日, 京都工芸繊維大学【招待講演】(京都市)

[10] 中西英行, “垂直配向した金属ナノワイ

ヤーの合成と電気化学キャパシタへの応用”, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 24 日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県草津市)

[11] 中西英行, “Design and Applications of Nanostructured Materials”, The 4<sup>th</sup> GREEN Symposium, 2012 年 6 月 26 日, National Institute for Materials Science (茨城県つくば市)

[12] 中西英行, “Nanostructured Metallic Materials for Electronic Applications”, NIMS Conference 2012, 2012 年 6 月 5 日, Tsukuba International Congress Center (茨城県つくば市)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

中西 英行 (Nakanishi Hideyuki)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科

助教

研究者番号 : 20619655