

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
関東学院大学 理工学部	准教授	友野 和哲

研究テーマ

低次元ナノ空間に酸化還元活性な金属錯体を内包する層状Mn酸化物キャパシタの開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

化石燃料や原子力からのエネルギー転換が叫ばれる中、CO₂の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である。WBGUが推奨したEnergy Vision 2100を旗印に再生可能エネルギーを押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り電力量の85%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、3000万世帯の1時間分の電力量に匹敵する95ギガワットの電気を無駄にしたと発表した(P. Braithwaite, WIRED Web News, 2018年6月6日)。また、2018年10月13日から現在でも日本の九州電力で「出力制限」が実施されている(NHK News Web, 2021年6月23日)。太陽光発電の電力供給過多の問題は、他の自然エネルギーによる調整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求められている。太陽光発電と組み合わせる蓄電池としては、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やNAS電池が注目されているが、資源量・動作環境・大型化などの課題があり、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。

申請者が研究対象とする層状MnO₂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)。当研究室では、これまでに可逆な酸化還元により駆動するレドックスキャパシタ材料である層状MnO₂の層間に酸化還元活性な金属錯体を挿入することで、比容量が増加(3-5倍)することを初めて見出した。さらに、光電流(2-9倍)も波長依存性を示した。金属錯体(Co, Ru系)/層状MnO₂薄膜を作製し、竹炭/CNT混合膜との複合化により、高効率化された蓄電デバイスを開発することを目的に研究を行った。

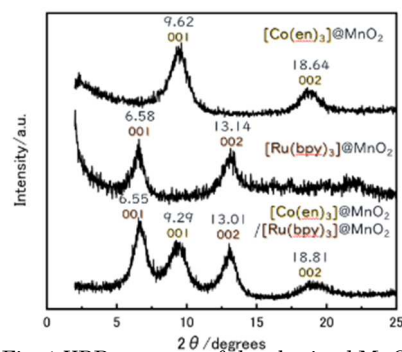
2. 研究成果および考察

2-1. 竹炭/CNT基体の最適化

竹炭とCNTの混合物をイソプロピルアルコールに懸濁させたのち、遠心分離機(3000rpm)で5分間分球する。上澄み液を回収して80Vで泳動電着(EPD)した竹炭/CNT膜が最も密着性が高くなることがわかった。竹炭/CNT混合膜の膜厚はEPD時間によって変更し、本課題では最も膜作製の安定性が高い5分間を最適時間として実験を進めた。

2-2. 層間金属錯体種の変更

製膜の浴組成とそれに対応する電解電位を精査することで、様々な金属錯体を層間イオンとする層状マンガン酸化物薄膜の作製が可能であることが分かった。一方、浴組成と電解電位の関係性については明らかにできていない。Fig. 1には、Co錯体およびRu錯体をそれぞれ層間イオンとする層状MnO₂およびそれを順次積層した薄膜のXRD結果を示す。XRD結果および各種分光分析から、それぞれの金属錯体を単独で層間イオンとする薄膜および積層薄膜を簡便に得ることができるとわかった。

Fig. 1 XRD patterns of the obtained MnO₂.

層間イオンである[Co(en)₃]の配位子の一部を塩化物イオン(; Cl)に置換した*cis*, *trans*-幾何異性体である2種類の金属錯体(*cis*-[Co(en)₂Cl₂], *trans*-[Co(en)₂Cl₂])および炭酸イオン(; CO₃)に置換した金属錯体([Co(en)₂CO₃])を合成し層間イオンとした。それぞれの層状MnO₂薄膜を作製し電気化学評価を行った(表1)。結果、目標値である700F/gおよび50サイクルまでの高い安定性を示す薄膜作製が可能であることがわかった。続いて、作製条件として、①積層回数を増やす、②竹炭/CNT混合膜を用いる、③④幾何異性体との積層薄膜の電気化学特性評価を行った。結論として、積層させる際の最適化条件には至っていない。平均で700F/gを示す薄膜を作用極として、再度金属錯体と硫酸マンガンの混合溶液に浸漬し電着を行い、異なる層間イオンをもつ層状MnO₂を積層するが、その操作過程において混合溶液に浸漬した薄膜から層間の金属錯体が流出し、積層させることでキャパシタンスが低下することがわかった。(右表2) 電気化学測定時に層間からの脱離抑制の知見は得られていたが、薄膜作製時に層間イオンが脱離するという新しい課題が生まれた。これについては、金属錯体種によっては層間からの脱離が低下(③-a)することがわかっている。

Table. 1 Electro-properties of the obtained MnO₂ films.

薄膜名	2 cycle	50 cycle
[Co(en) ₃]@MnO ₂	822	862
<i>trans</i> -[Co(en) ₂ Cl ₂]@MnO ₂	809	781
[Co(en) ₂ CO ₃]@MnO ₂	720	692
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ Cl ₂]@MnO ₂	698	639
[Ru(bpy) ₃]@MnO ₂	594	685

Table. 2 Electro-properties of multi MnO₂ films.

薄膜名	2 cycles (F/g)	50 cycles (F/g)
①-a [Co(en) ₃]@MnO ₂ /[Ru(bpy) ₃]@MnO ₂ /[Co(en) ₃]@MnO ₂ /[Ru(bpy) ₃]@MnO ₂	492.5	458.3
①-b [Ru(bpy) ₃]@MnO ₂ /[Co(en) ₃]@MnO ₂ /[Ru(bpy) ₃]@MnO ₂ /[Co(en) ₃]@MnO ₂	362.4	393.5
②-a [Co(en) ₃]@MnO ₂ /[Ru(bpy) ₃]@MnO ₂ /竹炭CNT	446.1	353.6
②-b [Ru(bpy) ₃]@MnO ₂ /[Co(en) ₃]@MnO ₂ /竹炭CNT	534.4	470.9
③-a [Co(en) ₃]@MnO ₂ / <i>cis</i> -[Co(en) ₂ Cl ₂]@MnO ₂	627.7	607.2
③-b <i>cis</i> -[Co(en) ₂ Cl ₂]@MnO ₂ /[Co(en) ₃]@MnO ₂	527.7	522.7
④-a [Co(en) ₃]@MnO ₂ / <i>trans</i> -[Co(en) ₂ Cl ₂]@MnO ₂	536.2	550.2
④-b <i>trans</i> -[Co(en) ₂ Cl ₂]@MnO ₂ /[Co(en) ₃]@MnO ₂	454.8	472.6

2-3. 作製膜の電気化学評価

上記、各種条件においてキャパシタンスの差が生じる原因を調べるために各種分光分析をおこなった。層状MnO₂は混合原子価状態であり、Mn(III)とMn(IV)の酸化還元による電子のやり取りがキャパシタ特性として観察される。Fig. 2には、層間イオンとして酸化還元活性(Co錯体)と酸化還元不活性(脂質イオン)を導入した層状MnO₂のRamanスペクトルである。570cm⁻¹付近にMn(III)-Oに由来するピーク、650cm⁻¹付近にMn(IV)-Oに由来するピークが観察される。興味深いことに、作製電位範囲において酸化還元活性な金属錯体を層間イオンとする場合、Mn(III)-O(; 561cm⁻¹)に由来するピークが強く検出される。この傾向は、上記のCo系およびRu系金属錯体を層間イオンとする場合においてすべてに見られた。一方で、酸化還元不活性である脂質イオンの場合、作製薄膜の混合原子価はMn(IV)-O(; 654cm⁻¹)が強く検出される。これまでの研究成果から、混合原子価状態のMn(III)-Oを増やすことによってキャパシタンスが増加することは報告していただき、薄膜作製時の共存イオンによって混合原子価状態の比率(Mn(III)-O: Mn(IV)-O)を制御指針が得られたのは本申請課題の最大の成果と言える。また、光照射によってもこの比率が変化出来ることが示唆された。

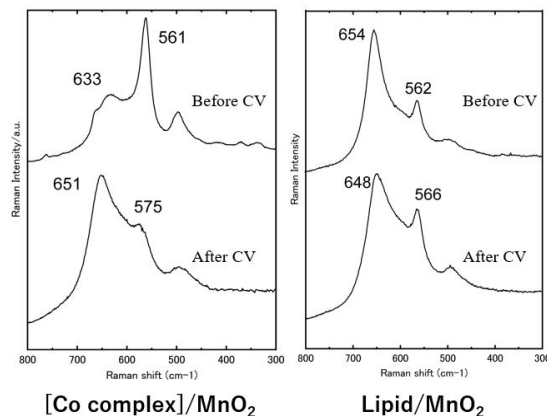


Fig. 2 Raman spectra of the obtained MnO₂ films.

3. 将来展望

層状MnO₂の製膜方法はLayer-by-Layer法やゾルゲル法など6種類程度に分類できるが、利用した作製法は極めて簡単な電気化学的手法であり、本申請課題の成果で示したように多種多様な層間イオンをもつ薄膜を自由に積層出来る。また、薄膜作製時に電気化学活性な物質を混ぜることで、キャパシタンスが向上することもわかった。実用化に向け様々な条件検討を進めていく。一方、装置故障(現在は復旧)により電気化学評価と光照射について系統的な成果が得られていない。今後は、薄膜作製時および電気化学評価時において光照射と分光分析を行い詳細なメカニズムを明らかにしていく予定である。

4. 研究発表

【論文発表】

1. Akinobu Hanaya, Makoto Itakura, Kazuaki Tomono, “Wavelength dependence of redox capacity of Birnessite-type MnO_2 with visible responsive metal complexes and lipid molecules as interlayer ions by light irradiation”, *Journal of Technological Researches Society of Science and Engineering Architecture and Environmental Design, Kanto Gakuin University* (関東学院大学 理工建築環境学会 研究報告), 66, pp. 31-36, 2023.

【学会発表】

1. 阿部真弓, 大川諒輔, 鎌田素之, 友野和哲, 「層間金属錯体による MnO_2 の価数変更を伴うキャパシタンスの向上」, CIP ポスター, 日本化学会第 103 春季年会(2022), 2023 年 3 月 22 日, P2-1vn-04
2. 大川諒輔, 阿部真弓, 稲葉光亮, 友野和哲, 「異鎖長の脂質で被膜した金属錯体を有する層状 MnO_2 の電気化学特性の比較」, 口頭(Zoom), 第 25 回化学工学会学生発表会, 2023 年 3 月 4 日, K12.
3. 吉野暖人, 常盤琴美, 佐藤匠, 友野和哲, 「蛍光特性を付与した層状マンガン酸化物のキャパシタ電極への応用」, 口頭(Zoom), 第 25 回化学工学会学生発表会, 2023 年 3 月 4 日, K11.
4. 小林篤人, 阿部真弓, 佐藤鈴之助, 友野和哲, 「2 種類の金属錯体を用いた混合薄膜の電気化学評価と分光分析評価」, 口頭, 関東学院大学 理工/建築・環境学会, 関東学院大学八景キャンパス, 2022 年 11 月 30 日, No. 39.
5. 阿部真弓, 大川諒輔, 鎌田素之, 友野和哲, 「幾何異性の Co 錯体を用いた層状 MnO_2 薄膜の作製とキャパシタンスへの影響」, 口頭, 関東学院大学 理工/建築・環境学会, 関東学院大学八景キャンパス, 2022 年 11 月 30 日, No. 40.
6. 阿部真弓, 沖口陸, 大川諒輔, 鎌田素之, 友野和哲, 「二種類の層間金属錯体による層状 MnO_2 薄膜の積層順の影響」, ポスター, 第 12 回 CSJ 化学フェスタ 2022, 2022 年 10 月 19 日, P5-042
7. 小林篤人, 阿部真弓, 佐藤鈴之助, 友野和哲, 「Co 錯体と Ru 錯体の混合溶液からの一段階 層状 Mn 酸化物薄膜の作製とキャパシタ性能評価」, ポスター, 第 12 回 CSJ 化学フェスタ 2022, 2022 年 10 月 18 日, P2-002.
8. 阿部真弓, 大川諒輔, 鎌田素之, 友野和哲, 「Co 錯体の配位子置換による吸収波長領域を拡張した層状 MnO_2 薄膜の電気化学評価」, 口頭, 錯体化学討論会第 72 回討論会, 2022 年 9 月 27 日, 2B-14.