

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5022567号  
(P5022567)

(45) 発行日 平成24年9月12日 (2012.9.12)

(24) 登録日 平成24年6月22日 (2012.6.22)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	10/30 (2006.01)	HO 1 M	10/30 Z
HO 1 G	9/00 (2006.01)	HO 1 G	9/00
HO 1 G	9/058 (2006.01)	HO 1 G	9/00 3 O 1 A
HO 1 M	4/24 (2006.01)	HO 1 M	4/24 Z

請求項の数 11 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-558853 (P2004-558853)	(73) 特許権者	500282999
(86) (22) 出願日	平成15年12月12日 (2003.12.12)		ユニヴァーシティ・オブ・サウザンプトン
(65) 公表番号	特表2006-510172 (P2006-510172A)		UNIVERSITY OF SOUTH
(43) 公表日	平成18年3月23日 (2006.3.23)		AMPTON
(86) 国際出願番号	PCT/GB2003/005441		イギリス国、ハンブシャー・エスオー17
(87) 国際公開番号	W02004/054015		・1 ビージェイ、サウザンプトン、ハイフ
(87) 国際公開日	平成16年6月24日 (2004.6.24)		ールド
審査請求日	平成18年11月1日 (2006.11.1)		Highfield, Southamp
(31) 優先権主張番号	0229080.7		ton, Hampshire SO17
(32) 優先日	平成14年12月12日 (2002.12.12)	(74) 代理人	100110423
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 曾我 道治
		(74) 代理人	100084010
			弁理士 古川 秀利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学セル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極、陰極および電解質を含む電気化学セルであって、

前記陽極の活物質が、 $10^{-8} \sim 10^{-9}$  mの断面の実質的に均一な大きさの細孔の周期的な配列を有するメソポーラスニッケルからなり、且つ前記陰極の活物質が、 $10^{-8} \sim 10^{-9}$  mの断面の実質的に均一な大きさの細孔の周期的な配列を有し、炭素、鉄またはパラジウムから選択されるメソポーラス材料からなる電気化学セル。

【請求項 2】

前記陽極のメソポーラス構造は、ニッケルと、NiO、Ni(OH)<sub>2</sub>およびNiOOHから選択される酸化、水酸化またはオキシ水酸化ニッケルとを含み、前記酸化、水酸化またはオキシ水酸化ニッケルは、前記ニッケル上に表面層を形成すると共に少なくとも前記細孔表面上に延在する請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 3】

前記陽極のメソポーラス構造は、ニッケル、ならびに遷移金属とのニッケル合金、ニッケル/コバルト合金および鉄/ニッケル合金を含むニッケル合金から選択される金属を含む請求項 1 または 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 4】

前記メソポーラス構造は、1 ~ 10 nmの範囲内の細孔直径を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 5】

前記メソポーラス構造は、 $4 \times 10^{11} \sim 3 \times 10^{13}$ 個/cm<sup>2</sup>の細孔数密度を有する請求項1～4のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項6】

前記メソポーラス構造の細孔の少なくとも85%は、平均細孔直径の30%以内の細孔直径を有する請求項1～5のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項7】

前記メソポーラス構造は、電極の厚さを貫通して連続的である細孔の六方晶系配列を有する請求項1～6のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項8】

前記細孔の六方晶系配列は、5～9nmの範囲の細孔周期性を有する請求項7に記載の電気化学セル。

10

【請求項9】

前記メソポーラス構造は、0.5～5マイクロメートルの範囲の厚さを有するフィルムである請求項1～8のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項10】

前記陰極の活物質は、炭素またはパラジウムから選択されるメソポーラス材料からなる請求項1～9のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項11】

前記陽極のメソポーラス構造は、ニッケルと、NiO、Ni(OH)<sub>2</sub>およびNiOOHから選択される酸化、水酸化またはオキシ水酸化ニッケルとを含み、前記酸化、水酸化またはオキシ水酸化ニッケルは、前記ニッケル上に表面層を形成すると共に少なくとも前記細孔表面上に延在し、前記陰極は、炭素またはパラジウムのメソポーラス構造を有する請求項1～10のいずれか一項に記載の電気化学セル。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池またはスーパーキャパシタもしくはその両方であり得る新規の電気化学セルであって、陽極および陰極の両方が、約 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ mの断面の実質的に均一な大きさの細孔の周期的な配列を有するメソポーラス材料で製造された電気化学セルに関する。

30

【背景技術】

【0002】

本発明の電気化学セルで使用される電極の製造のために使用することができるメソポーラス材料は、例えば、欧州特許第993512号または米国特許第6,203,925号に一般論で記載されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

「電池」という用語は、本明細書中では、その活性成分中に含まれる化学エネルギーをレドックス（酸化・還元）反応によって直接電気エネルギーに変換するデバイスの一般的な意味で使用されることに注意すべきである。電池の基本単位は電気化学セルであり、該セルは、少なくとも、陽極、陰極および電解質を含み、全てがケーシング内に格納される。当該技術分野ではよく知られているように、セパレータなどのその他の構成要素が含有されてもよい。電池は、1つまたは複数のこのようなセルからなることができる。

40

【0004】

従って、本発明の本質は、陽極、陰極および電解質を含む電気化学セルであって、陽極の活物質が、 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ mの断面の実質的に均一な大きさの細孔の周期的な配列を有するメソポーラスニッケルからなり、且つ陰極の活物質が、 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ mの断面の実質的に均一な大きさの細孔の周期的な配列を有し、炭素、鉄またはパラジウムから選択されるメソポーラス材料からなる電気化学セルにある。

50

## 【0005】

このような電気化学セルは、高パワーおよび高エネルギー密度の両方を提供するという利点を有する。

## 【0006】

陰極（アノード）を製造するために使用される材料は、好ましくは、炭素またはパラジウムである。しかしながら、メソポーラスパラジウムは、そのコストが高いために、低コスト用途では好ましい陰極材料ではない。

## 【0007】

メソポーラス陽極およびメソポーラス陰極はそれぞれ、定義されたメソポーラス構造（単数または複数）からなるか、または実質的に、定義されたメソポーラス構造（単数または複数）からなる。

10

## 【0008】

「メソポーラス構造」、「メソポーラス材料」および「メソポーラスフィルム」とは、本明細書で言及される場合、液晶テンプレートプロセスにより製造され、その結果、モノリシックな性質であり、画定されたトポロジーおよび実質的に均一な細孔サイズ（直径）を有する細孔の長距離にわたる規則的な配列を含有する構造、材料およびフィルムをそれぞれ意味する。従って、メソポーラス構造、材料およびフィルムは、ナノ構造化されている、あるいはナノアーキテクチャーを有すると説明することもできる。

## 【0009】

従って、本発明に従って使用されるメソポーラス材料は、結晶化度が低い材料、および別個のナノサイズの固体粒子を有する複合体、例えば、ナノ粒子の凝集体で構成される従来「ナノ材料」と示されるものとは区別される。

20

## 【0010】

ナノ材料と比較して、メソポーラス材料を使用する利点は、メソポーラス材料内の電子の輸送が粒界抵抗に遭遇せず、優れた電子伝導性を与えると共に、この現象に関連するパワー損失を排除することである。さらに、ここで使用されるメソポーラス材料の規則正しい多孔質は、連続的かつ比較的直線的である均一な直径の非蛇行性流路を提供し、高速かつ妨害されない電解質種の移動を促進する。対照的に、従来のナノ粒子系は乱雑な多孔質を有し、より狭いボイド間の空間により相互接続された様々な断面のボイドを有する。そのようなものでは、細孔構造内を移動する物質はかなり蛇行性の通路に遭遇し、反応速度が遅くなる。

30

## 【0011】

メソポーラス材料は、好ましくは、実質的に一定の厚さを有するフィルム形態である。好ましくは、メソポーラスフィルムの厚さは、0.5～5マイクロメートルの範囲である。

## 【0012】

メソポーラス構造は、好ましくは、1～10nm、より好ましくは2.0～8.0nmの範囲内の細孔直径を有する。

## 【0013】

メソポーラス構造は、 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{14}$  個/cm<sup>2</sup>、好ましくは  $4 \times 10^{11} \sim 3 \times 10^{13}$  個/cm<sup>2</sup>、より好ましくは  $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{13}$  個/cm<sup>2</sup> の細孔数密度を示し得る。

40

## 【0014】

メソポーラス材料は、実質的に均一な大きさの細孔を有する。「実質的に均一」とは、少なくとも75%、例えば80%～95%の細孔が、平均細孔直径の30%以内、好ましくは10%以内、最も好ましくは5%以内の細孔直径を有することを意味する。より好ましくは、少なくとも85%、例えば90%～95%の細孔が、平均細孔直径の30%以内、好ましくは10%以内、最も好ましくは5%以内の細孔直径を有する。

## 【0015】

50

細孔は、好ましくは、断面が円筒型であり、メソポーラス材料の全体にわたって存在または延在するのが好ましい。

【0016】

メソポーラス構造は、画定された認識可能なトポロジーまたはアーキテクチャー（例えば、立方晶、層状、傾斜状（oblique）、面心矩形（centred rectangular）、体心斜方晶、体心正方晶、菱面体晶、六方晶）を有する細孔の周期的な配列を有する。好ましくは、メソポーラス構造は六方晶系の周期的な細孔配列を有し、この場合電極は、均一な直径を有すると共に電極の厚さを貫通して連続的であり且つ六角晶系に配向された多数の細孔によって穿孔される。

【0017】

細孔配列が六方晶系である、好ましい場合には、細孔の配列は、好ましくは3～15 nmの範囲、より好ましくは5～9 nmの範囲である、細孔の中心から中心までの間隔に相当する規則的な細孔周期性を有する。

【0018】

さらに、この規則的な周期性および実質的に均一な細孔サイズを有するメソポーラス構造は、平均細孔サイズの少なくとも10倍、好ましくは少なくとも100倍のオーダーを有する電極部分上に延在すべきである。好ましくは、電極は定義された構造（単数または複数）からなるか、または実質的に、定義された構造（単数または複数）からなる。

【0019】

これらの細孔トポロジーが理想的な数学的トポロジーに限定されるのではなく、フィルム内の細孔の空間的配列に、認識可能なアーキテクチャーまたはトポロジー秩序が存在するという条件で、これらのトポロジーの変形またはその他の変更を含み得ることは認識されるであろう。従って、本明細書で使用される「六方晶」という用語は、実測の制限内で数学的に完全な六方晶の対称性を示す材料だけでなく、ほとんどのチャンネルが、実質的に同じ距離で、平均6本の最も近い隣接チャンネルで包囲されるという条件で、顕著に観察可能な理想状態からの偏差を有する材料も包含する。同様に、本明細書で使用される「立方晶」という用語は、実測の制限内で立方晶の空間群に属する数学的に完全な対称性を示す材料だけでなく、ほとんどのチャンネルが2～6本の他のチャンネルと接続されるという条件で、顕著に観察可能な理想状態からの偏差を有する材料も包含する。

【0020】

セル中の電解質は、好ましくは、水系電解質、例えば水酸化カリウム水または水酸化リチウム水などの水系アルカリ電解質である。

【0021】

好ましい実施形態では、ニッケル陽極のメソポーラス構造は、ニッケルと、酸化ニッケル（NiO）、水酸化ニッケル（Ni(OH)<sub>2</sub>）およびオキシ水酸化ニッケル（NiOOH）から選択される酸化、水酸化またはオキシ水酸化ニッケルとを含み、酸化、水酸化またはオキシ水酸化ニッケルは、ニッケル上に表面層を形成すると共に少なくとも細孔表面上に延在し、陰極は、炭素またはパラジウムのメソポーラス構造を有する。電解質が充填されると、陽極は、電解質と接触するNi(OH)<sub>2</sub>活物質で被覆された相互接続されたNi集電体ベースで構成される3相複合体を表す。有利に、メソポーラスNi陽極の水和構造は、表面プロセスおよびバルクプロセスの両方が電極の電荷容量に寄与できるように保持される。電極のナノスケール構造のために、3つ全ての相は互いに緊密に接触するか、あるいは約1～2 nm内にあり、「相境界」の総表面積は極めて大きい。従って、高エネルギー密度を達成することができ、小さいプロトン拡散距離は、セルが非常に高いパワー密度を示すことを可能にする。

【0022】

当該分野ではよく知られているように、ニッケルは、使用する前に「コンディショニング」を必要とする。これは、当該技術分野では従来どおりであるように、セルに数回の充電および放電サイクルを受けさせることによって達成され得る。コンディショニングの結果、ニッケルは酸化物の表面層を得ることができる。

10

20

30

40

50

## 【0023】

本発明の電気化学セルの陽極および陰極として使用されるメソポーラス材料は、液晶テンプレート法により調製され、好ましくは、リオトロピック液晶相から電気化学析出によって基板上にフィルムとして析出される。またこれらは、リオトロピック液晶相からの化学的還元などの無電解析出によっても調製することができる。

## 【0024】

適切な基板には、金、銅、銀、アルミニウム、ニッケル、ロジウムもしくはコバルト、またはこれらの金属のいずれかもしくはリンを含有する合金が含まれる。基板は、所望されるなら、好ましくは1~20マイクロメートルの範囲の大きさの細孔を有する微孔性でよい。基板は、好ましくは、2~50マイクロメートルの範囲の厚さを有する。基板は、好ましくは、蒸着により金属が上に形成された金以外の上記の基板である。

10

## 【0025】

電気化学析出および化学的手段によりメソポーラス材料をフィルムとして基板上に析出させるために適切な方法は、当該技術分野において知られている。例えば、適切な電気化学析出法は、EP-A-993,512と、Nelsonらの「高パワー用途のためのメソポーラスニッケル/酸化ニッケル電極」J. New Mat. Electrochem. Systems, 5, 63-65 (2002)と、Nelsonらの「メソポーラスニッケル/酸化ニッケル-ナノアーキテクチャー化電極」Chem. Mater., 2002, 14, 524-529とに開示されている。適切な化学的還元法は、米国特許第6,203,925号に開示されている。

## 【0026】

好ましくは、メソポーラス材料は、リオトロピック液晶相から電気化学析出により形成される。一般的方法に従って、テンプレートは、特定の長鎖界面活性剤および水からの自己集合により、六方晶相などの所望の液晶相に形成される。適切な界面活性剤にはオクタエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル(C<sub>16</sub>E O<sub>8</sub>)が含まれ、これは、親水性オリゴエーテルのヘッド基に付着した長い疎水性炭化水素テールを有する。その他には、多分散系界面活性剤Brij(登録商標)56(C<sub>16</sub>E O<sub>n</sub>、ここでn~10である)、Brij(登録商標)78(C<sub>16</sub>E O<sub>n</sub>、ここでn~20である)、およびPluronic123があり、それぞれAldrichから入手可能である。高い(>30%)水溶液濃度では、使用される濃度および温度に依存して、分離した親水性および疎水性ドメインからなる所望のリオトロピック液晶相、例えば六方晶相中で水溶液を安定化することができ、水溶液は親水性ドメインに拘束される。溶解した無機塩、例えば酢酸ニッケルも親水性ドメインに拘束され、溶液中に浸漬された電極で電気還元されて、例えばニッケル金属の固体のメソ相を形成することができる。これは、水系ドメイン相構造のダイレクトキャストである。続いて、適切な溶媒中での洗浄による界面活性剤の除去によって、電気還元された固体中に規則的な周期性の多数の細孔が残され、細孔の配列は、選択されるリオトロピック液晶相により決定される。トポロジー、大きさ、周期性およびその他の細孔特性は、当該技術分野において知られるように、界面活性剤、溶媒、金属塩、疎水性添加剤、濃度、温度および析出条件の適切な選択によって変化させることができる。

20

30

## 【0027】

上記のように、メソポーラス電極を製造するメソポーラス材料は、好ましくは、電着または化学析出によって基板上に形成される。メソポーラス材料は、適切な機械強度が不足しているかもしれないので、好ましくは基板上の電極として使用され、便宜上、これはその作製において使用したのと同じ基板であるのが好ましい。

40

## 【0028】

本発明は、図面を参照して、以下の非限定的な実施例によってさらに説明される。

## 【0029】

本発明は、さらに、以下の非限定的な実施例によって説明される。

## 【実施例】

## 【0030】

[実施例1]

50

[ 六方晶系の液晶相からのニッケルの電着 ]

50重量%の0.2Mの硫酸ニッケル(II)および0.58Mのホウ酸の水溶液、ならびに50重量%のオクタエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル( $C_{16}EO_8$ )から、通常のとポロジの六方晶相を有する混合物を調製した。白金網対向電極を用いて25で、研磨した金電極上への電着をポテンシオスタットで(potentiostatically)実行した。平方センチメートルあたり1クーロンの電荷が通過するまで、飽和カロメル電極に対して-1.0Vまでセルの電位差をステップさせた。析出後、フィルムを多量の脱イオン水ですすいで、界面活性剤を除去した。洗浄したナノ構造化析出物は均一であり、外観上は光沢があった。電着したスズの小角X線回折の研究により、58の格子の周期性が明らかになり、透過型電子顕微鏡法の研究により、厚さ28のニッケル壁で隔てられた内径34を有する円筒形の孔からなる非常に多孔質の構造が明らかになった。

10

【0031】

[ 実施例2 ]

[ メソポーラスニッケルおよびメソポーラスパラジウム電極の作製 ]

[ (i) 金基板の調製 ]

エポキシ絶縁体中に封入された金ディスク(直径200 $\mu$ mまたは1mm)と、クロムコートされた顕微鏡用ガラススライド上に金を蒸着することによって製造した薄膜金電極(約1 $cm^2$ )とを、メソポーラスニッケルおよびパラジウム電極を次に析出させるために、以下のように調製した。

【0032】

20

25 $\mu$ m、1 $\mu$ mおよび0.3 $\mu$ mのアルミナ(Buehlerから入手)が埋め込まれたマイクロクロス上でまず連続的に研磨し、次に2Mの $H_2SO_4$ 溶液中、200 $mVs^{-1}$ で5分間、飽和硫酸水銀の基準電極(SMSE)に対して-0.6Vと1.4Vの間で電極をサイクルさせることによって、金ディスク電極を洗浄した。各サイクルでは、単層の酸化金が形成され、続いてこれを電極表面から除去した。

【0033】

蒸着させた金電極は、析出の前にイソプロパノールの超音波浴中で60分間洗浄してから、脱イオン水ですすぎ、周囲条件下で乾燥させた。

【0034】

[ (ii) 六方晶系の液晶相からのニッケルの電着 ]

30

35重量%の0.2Mの酢酸ニッケル(II)、0.5Mの酢酸ナトリウムおよび0.2Mのホウ酸の水溶液、ならびに65重量%のBrj(登録商標)56非イオン性界面活性剤( $C_{16}EO_n$ 、ここで $n \sim 10$ 、Aldrichから入手)から、通常のとポロジの六方晶( $H_I$ )相を有する混合物を調製し、NelsonらのChem. Mater., 2002, 14, 524-529に開示される方法に従って、白金網対向電極を用いて25で、研磨した金基板上への電着をポテンシオスタットで実行した。析出後、フィルムを多量のイソプロパノール中で24時間洗浄し、界面活性剤を除去した。六方晶系の細孔配列を有する約1マイクロメートル厚のメソポーラスニッケルフィルムが得られた。

【0035】

[ (iii) 六方晶系の液晶相からのパラジウムの電着 ]

40

35重量%の0.5Mのテトラクロロパラジウム酸アンモニウム(Premion, Alfa Aesarから入手)水溶液、および65重量%のBrj(登録商標)56非イオン性界面活性剤( $C_{16}EO_n$ 、ここで $n \sim 10$ 、Aldrichから入手可能)から、通常のとポロジの六方晶( $H_I$ )相を有する混合物を調製した。25において、パラジウム析出テンプレート溶液中の $H_I$ 液晶相の存在を、偏光顕微鏡法を用いて確認した。BartlettらのPhys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4, 3835-3842に開示される電着方法に従って、上記の変性テンプレート溶液を使用して、白金網対向電極を用いて25で、研磨した金基板上への電着をポテンシオスタットで実行した。析出後、フィルムを多量のイソプロパノール中で24時間洗浄して、界面活性剤を除去した。六方晶系の細孔配列を有する約1マイクロメートル厚のメソポーラスパラジウムフィルムが得られた。

50

## 【 0 0 3 6 】

[ ( i v ) 電着したメソポーラスNiおよびPd電極の作動 ]

スーパーキャパシタの組立ての前に、上記の ( i i ) および ( i i i ) で作製した析出メソポーラス電極を、サイクリックボルタンメトリーにより個々に試験した。これは、6 MのKOH溶液を含有する三電極セルにおいて実行した。セルは、Grant ZDサーモスタット付水浴に接続されたPyrexウォータージャケット付セル、水銀/酸化水銀(6 MのKOH)基準電極(Hg/HgO)、および広い面積のPt網対向電極で構成した。全ての実験は25℃で実行した。基準電極を含む実験における電位はHg/HgO基準電極に対して引用される。

## 【 0 0 3 7 】

メソポーラスニッケル析出プロセスの効率を、アノードストリッピングボルタンメトリーによって定量化した。これには、 $1 \text{ mV s}^{-1}$ において、0.2 MのHCl溶液中で、メソポーラスニッケル作用電極の電位を、飽和カロメル基準電極(SCE)に対して-0.45 Vと0.9 Vの間で走査することが含まれる。対向電極はPt網であった。陽極のニッケルの溶出ピークに関連する電荷、およびこの電荷と析出電荷との比較により、3.4%の析出効率が与えられた。

## 【 0 0 3 8 】

National Instrumentsのデータ収集カードおよびLabVIEWソフトウェアとインターフェース接続された特注のポテンシostatおよびランプ発生器を用いて、サイクリックボルタンメトリーおよび電位ステップ実験を行なった。

## 【 0 0 3 9 】

メソポーラスNiおよびメソポーラスPdの電気化学特性を比較するために、図2において、6 MのKOH中のこれらの電極の両方のサイクリックボルタモグラムを重ね合わせた。Hg/HgOに対して0.38 VのNiの陽極ピークは、反応(1)によるNi(OH)<sub>2</sub>のNiOOHへの酸化を示し、それに続くNi(OH)<sub>2</sub>への還元は、0.4 Vで始まる陰極ピークによって表される。後者のピークは、電極のプロトン貯蔵容量、すなわちプロトン貯蔵のための電極の可逆的な容量を表す。図2において、これは $295 \text{ mC cm}^{-2}$ である。

## 【 0 0 4 0 】

6 MのKOH中のH<sub>1</sub>Pdの電気化学は、正電位における酸化物形成と、-0.25 Vの陰極ピークで続いて起こるこの酸化物のストリッピングとのために、陽極電流ではより多様性である。表面水素化パラジウムの形成による水素吸着原子のPd表面上への吸着は、-0.75 V付近の小さい陰極ピークによって示され、これに続いて、-1 Vより低い電位において水素発生電流に付加される大電流によって示されるPd格子内へのより大量の水素の吸収が起こる。正方向の電位の反転では、-0.8 Vで始まり、-0.36 Vでピークに達する大きい陽極ピークで表されるように、水素はPdから脱着し始める。メソポーラスNiおよびメソポーラスPdのボルタンメトリーの比較に基づいて、これらの2つの電極を用いる電荷貯蔵デバイスは、約1.2 Vの放電電圧を有することが予期される。何故ならこれは、ほぼ、PdからのH<sup>+</sup>脱着の開始(Hg/HgOに対して-0.8 V)と、NiOOHへのH<sup>+</sup>のインターカレーション(Hg/HgOに対して0.4 V)との間の電位差だからである。この放電電圧はPdの電荷の状態と共に可変的であり、完全に充電された電極のHg/HgOに対して-0.8 Vと、Hg/HgOに対して-0.3 V(ここで、Pdは $20 \text{ mV s}^{-1}$ で完全に水素が放出される)との間で変わることができる。

## 【 0 0 4 1 】

[ ( v ) 電気化学セルの組立ておよび充電/放電特性試験 ]

電気化学セル構成におけるメソポーラスニッケルの性能および限界を研究するために、より高い容量およびパワー能力を有する陰極が必要とされた。このために、上記の ( i i ) で作製した液晶テンプレート化メソポーラスパラジウムを使用した。性能限界がニッケル電極における限界によるように、メソポーラスパラジウム電極の大きさをメソポーラ

10

20

30

40

50

スニッケル電極よりもかなり大きくした。

【0042】

従って、6 MのKOH溶液中で1 cmだけ隔てられた1 cm<sup>2</sup>のメソポーラスパラジウム電極と共に約1 μmの厚さの直径200 μmのメソポーラスニッケル陽極を用いて、セパレータのない二電極電気化学セルを組立てた。上記(i i)で作製したように、この場合のメソポーラスニッケルの合成における析出電荷は、-1.13 mCであった。34%の析出効率を考慮に入れると、これは0.117 μgの質量に相当する。

【0043】

図3は、0 V ~ 1.3 Vの電位範囲でサイクルされる二電極電気化学セルのサイクリックボルタモグラムを示す。約1.22 Vにおいて、デバイスは、Ni(OH)<sub>2</sub>からのプロトンの除去およびNiOOHの形成に対応して充電される。陰極のピークによって示されるように、Pd格子からのプロトンがNiOOH構造内に移動して、Ni(OH)<sub>2</sub>を再形成すると、放電が生じる。この20 mV s<sup>-1</sup>サイクルにおける放電電流は67 mA cm<sup>-2</sup>でピークに達し、通過する総電荷は257 mC cm<sup>-2</sup>である。

10

【0044】

図3のボルタモグラムの形状は、スーパーキャパシタよりも電池の形状と密接に似ている。ここで、図4により明らかに示されるように、放電における電荷の大部分は、1.18 Vよりも上で通過する。

【0045】

電気化学セルがどの程度速く充電および放電されるかを決定するために、デバイスの電位を0 V(放電状態)と1.3 V(充電状態)の間でステップさせ、25 で電流応答を測定した。図5は、単一の充電/放電ステップシーケンスを示す。陽極のスパイクの間、800 mC cm<sup>-2</sup>の電荷が通過する。デバイスの放電は、大きい陰極のスパイクによって表され、プロトンがNiOOH内に移動するときの最大振幅は50 A cm<sup>-2</sup>である。ここで放電ステップの間に276 mC cm<sup>-2</sup>が通過し、そのうちの222 mC cm<sup>-2</sup>(直径200 μmにわたって7 × 10<sup>-5</sup> C、または166 mA · h g<sup>-1</sup>)は、初めの50ミリ秒で通過する。

20

【0046】

[ (v i) 電気化学セルの組立ておよびサイクル寿命試験 ]

サイクル寿命を試験するために、1 cm<sup>2</sup>の蒸着金基板上に析出させた上記の(i i)および(i i i)で作製されるメソポーラスニッケルおよびパラジウム電極からなる構成の電気化学セルを組み立て、メソポーラスNiおよびメソポーラスPd電極を、6 MのKOHが充満された多孔質PTFE膜で隔てた。0 V ~ 1.2 Vの電位範囲でデバイスを500 mV s<sup>-1</sup>で連続的にサイクルすることによって、ニッケル-パラジウム電気化学セルのサイクル性(cyclability)を調査した。全ての性能データは、ニッケル電極の質量または幾何面積に関する単位で引用される。

30

【0047】

図6に示されるように、ボルタモグラムの形状は、図3に示されるものとはかなり異なる。ピークはかなり幅広であり、図3ではたった0.07 Vであるのに対して、約0.5 V隔てられている。これは、セルに課せられるIR限界と、多孔質セパレータの導入およびPdの遅い電気化学応答との組み合わせによるものであり、その容量は、この構成のNi(OH)<sub>2</sub>電極よりも顕著に大きくはなかった。図6は、最初の4.8秒フルサイクルと15000回目とを比較する。ボルタモグラムの同様の形は、サイクリング中に電極が大きく劣化しなかったことを示す。ピーク電位のより低い値へのシフトは酸素の侵入によるものであり、酸素の侵入はパラジウム電極の平均水素含量を低下させ、従って陰極の電位を上昇させると確信される。サイクルあたりの電荷の増大は、サイクリング中に酸化物質層が厚くなるためであると確信される。

40

【0048】

この結果は2つのことを暗示している。まず第1は、メソポーラス電極が、挿入プロセスを用いるその他のスーパーキャパシタおよび電池系における容量の減少に関連するサイ

50

クリング時のデクレピテーション (decrepitation) に耐性があると思われることである。従って、図7に示されるような均一なモノリシック構造は、不均一な大きさ分布の焼結粒子の凝集体からなる構造よりも、体積膨張および収縮のひずみによく耐えると思われる。

#### 【0049】

第2の暗示は、メソポーラスNi電極の容量が減少されないだけでなく、実際にはサイクリングと共に増大するという事実を扱う。6MのKOH中、電位サイクリング条件下で、より多くのNiベースメタルが酸化されるにつれて、Ni電極中のNi(OH)<sub>2</sub>の量が時間と共に増大し得ることを理解することによって、この効果は合理化される。事実上、これは、電極中の活物質の量を増大させ、従って容量を増大させる。アルカリ溶液中で適切なサイクリング条件を適用させることで、電着したNi電極の容量が30倍まで増大され得ることは、多数のグループによって既に示されている。ここで最初のサイクリング中に既に45質量%の電極材料が使用されるので、このような容量の大きな増大は、本発明の構成では予期されない。いずれにしても、Niベースメタルから電気的に非伝導性のNi(OH)<sub>2</sub>への完全な転換に相当する容量の大きな増大は、望ましくないであろう。何故なら、これは、電気伝導性を提供すると共にナノスケールの集電体の役割を果たすメソポーラス電極中のNi金属の連続的な通路を破壊し得るからである(図7を参照)。

#### 【0050】

##### [実施例3]

##### [ナノ構造化ニッケル/鉄スーパーキャパシタの作製]

##### [(i)ニッケル基板の調製]

メソポーラスニッケルフィルムのために、ニッケル箔(10μm厚、4cm<sup>2</sup>)をJohnson Mattheyから入手し、メソポーラスニッケルを次に析出させるために、次のように調製した。

#### 【0051】

鉄フィルムでは、メソポーラス鉄を次に析出させるために、ニッケル箔(Goodfellow、10μm、2cm<sup>2</sup>)を次のように調製した。

#### 【0052】

ニッケル箔基板は、析出の前にイソプロパノールの超音波浴中で15分間洗浄してから、脱イオン水中ですすぎ、周囲条件下で乾燥させた。

#### 【0053】

##### [(ii)六方晶系の液晶相からのニッケルの電着]

45重量%の0.2Mの酢酸ニッケル(II)、0.5Mの酢酸ナトリウムおよび0.2Mのホウ酸の水溶液、ならびに55重量%のBrj56(Brijは商標)非イオン性界面活性剤(C<sub>16</sub>E<sub>n</sub>、n~10、Aldrichから入手)から、通常のとポロジーの六方晶(H<sub>I</sub>)相を有する混合物を調製した。NelsonらのChem. Mater., 2002, 14, 524-529に開示される方法に従って、飽和カロメル電極に対して-0.9Vで、25で白金網対向電極を用いて、ニッケル箔基板上への電着をポテンシostatで実行した。総析出電荷は2.0Cであった。析出の後、フィルムを多量のイソプロパノール中で24時間洗浄し、界面活性剤を除去した。

#### 【0054】

##### [(iii)六方晶系の液晶相からの鉄の電着]

脱酸素化した40重量%の0.2Mの硫酸鉄(II)の水溶液および60重量%のBrj56非イオン性界面活性剤(C<sub>16</sub>E<sub>n</sub>、ここでn~10、Aldrich)から、通常のとポロジーの六方晶(H<sub>I</sub>)相を有する混合物を調製した。飽和カロメル電極に対して-0.9Vで、白金網対向電極を用いて25で、ニッケル箔基板(面積2cm<sup>2</sup>)上への電着をポテンシostatで実行した。0.2mAhの電荷が通過した後、析出電位からフィルムが絶縁される直前にフィルムを亜鉛箔に取り付けることにより、陰極の保護下でフィルムを析出混合物から取り出した。亜鉛箔と共にフィルムを多量の脱酸素化アセトン中で1時間洗浄し、界面活性剤を除去した。

10

20

30

40

50

## 【0055】

## 〔(iv)鉄電極の試験〕

洗浄後、鉄電極を6MのKOH水に浸漬し、亜鉛を取り外した。開回路の電位を測定し、充電されたナノ構造化NiOOH電極に対して1.1Vであることが分かった。Solartron1287電気化学インターフェースおよびCorrwareソフトウェアを用いて、サイクリックボルタンメトリー実験を実行した。

## 【0056】

6MのKOH中の鉄電極のサイクリックボルタモグラムを $20\text{ mV s}^{-1}$ で実施した。結果は図8に示される。これは、Hg/HgOに対して-1.0Vの陽極ピークと、-1.1Vの陰極ピークとを示す。陽極ピークの-1.0Vと-0.3Vの間で通過する総電荷は、17mCであった。-0.3Vと、-1.15Vにおける水素発生妨害との間に通過する陰極電荷は、図8に示されるように、25mCであった。

10

## 【0057】

## 〔(v)スーパーキャパシタの組立ておよび充電/放電特性試験〕

上記のように調製した鉄電極およびニッケル電極を6MのKOH溶液中に浸漬させた。開回路の電位を測定し、1.1Vであることが分かった。2つの電極および溶液は、このようにして、サイクリング試験のために本発明者らのキャパシタを構成した。

## 【0058】

新しく作製したキャパシタの電位を、 $5\text{ mV s}^{-1}$ において、0Vと1.4Vの間でサイクルした。図10は、二電極スーパーキャパシタのサイクリックボルタモグラムを示す。負の電流としてプロットされる放電は、ピーク電流が0.15mAの幅広のピークを1.1V付近に示す。図11のボルタモグラムの積分により、貯蔵された総電荷は12mCであることが分かった。

20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0059】

【図1】Pd格子への、およびPd格子からNiOOH陽極プロトンシンク(proton sink)への充電および放電におけるプロトンの流れを示す概略図を表す。

【図2】6MのKOH中 $20\text{ mV s}^{-1}$ において、直径1mmの $\text{H}_1\text{Pd}$ ディスクのサイクリックボルタンメトリー(-)と、 $200\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{H}_1\text{Ni}$ ディスクのサイクリックボルタンメトリー(---)との比較を示す。

30

【図3】6MのKOH中で1cmだけ分離された $20\text{ mV s}^{-1}$ におけるサイクリックボルタンメトリーによる、 $200\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{H}_1\text{Ni}$ ディスクに基づくスーパーキャパシタの充電/放電挙動を示す。

【図4】図3に示される $20\text{ mV s}^{-1}$ の放電中の、デバイスからの電荷の流れを電位に対して示す。

【図5】6MのKOH中の $1\text{ cm}^2$ の $\text{H}_1\text{Pd}$ 電極と共に $200\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{H}_1\text{Ni}$ ディスクで構成される、6MのKOH中の $\text{H}_1\text{Ni}/\text{H}_1\text{Pd}$ スーパーキャパシタの電位ステップ充電/放電を示す。

【図6】 $500\text{ mV s}^{-1}$ において、多孔質PTFEセパレータを組み込んだ $1\text{ cm}^2\text{ H}_1\text{Ni}/1\text{ cm}^2\text{ H}_1\text{Pd}$ スーパーキャパシタの最初のフルサイクル(-)(細線)と、15000回目のサイクル(-)(太線)との比較を示す。

40

【図7】ニッケル集電体のマトリックス中に保持された酸化活物質 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ で取り囲まれた細孔を示し、さらに電極のバルク面積の45%を占める活物質を示す $\text{H}_1$ 電極構造の概略図を表す。

【図8】実施例3で作製されるような、 $20\text{ mV s}^{-1}$ および $25$ の6MのKOH中での、Hg/HgOに対する-0.3Vと-1.2Vの間の液晶テンプレート化鉄電極のサイクリックボルタモグラムを示す。

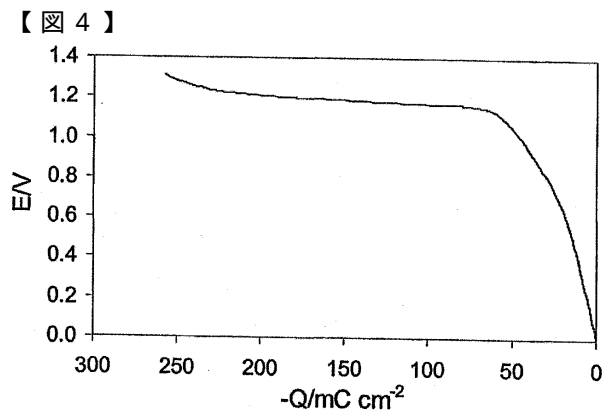
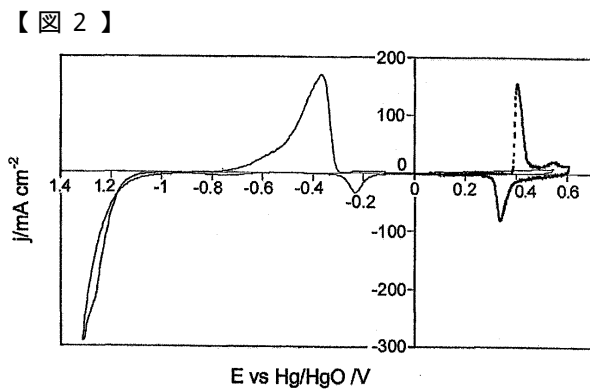
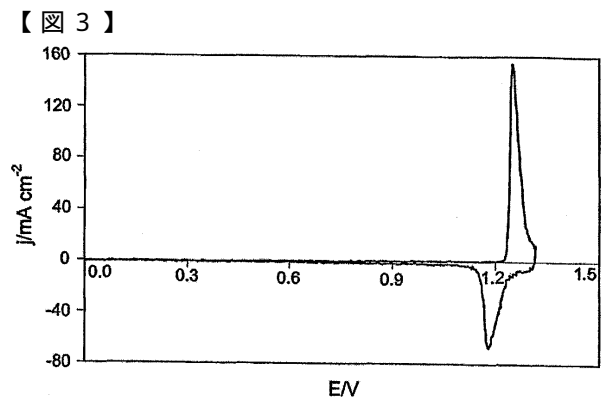
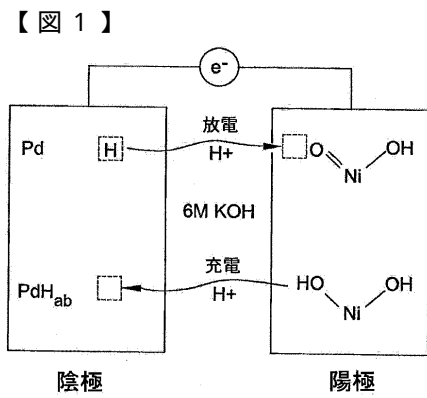
【図9】図8に示されるサイクリックボルタモグラムの電位-電荷の関係を示す。

【図10】実施例3で作製されるような、 $5\text{ mV s}^{-1}$ および $25$ の6MのKOH中における、0Vと1.4Vの間の二電極装置における液晶テンプレート化鉄に対するメソポ

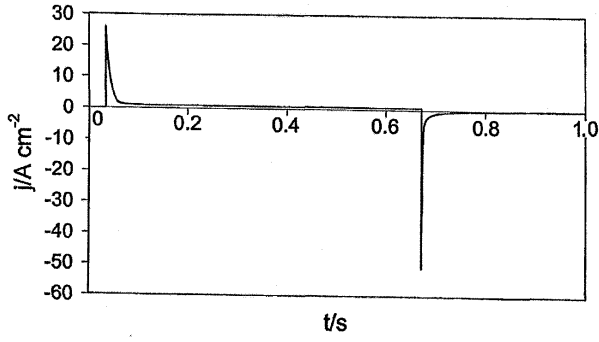
50

ーラスニッケルのサイクリックボルタモグラムを示す。

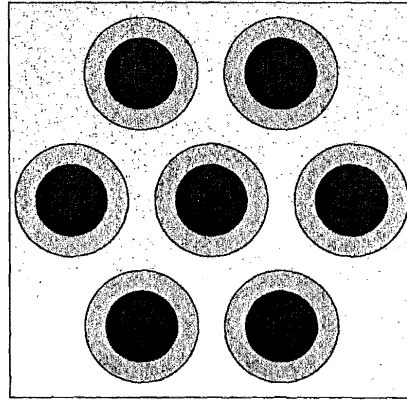
【図1】 図10に示されるサイクリックボルタモグラムの電位 - 電荷の関係を示す。



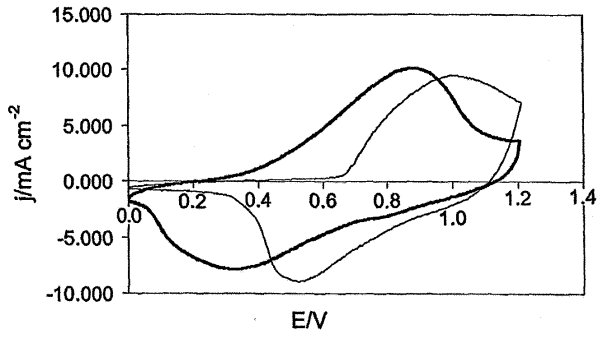
【 図 5 】



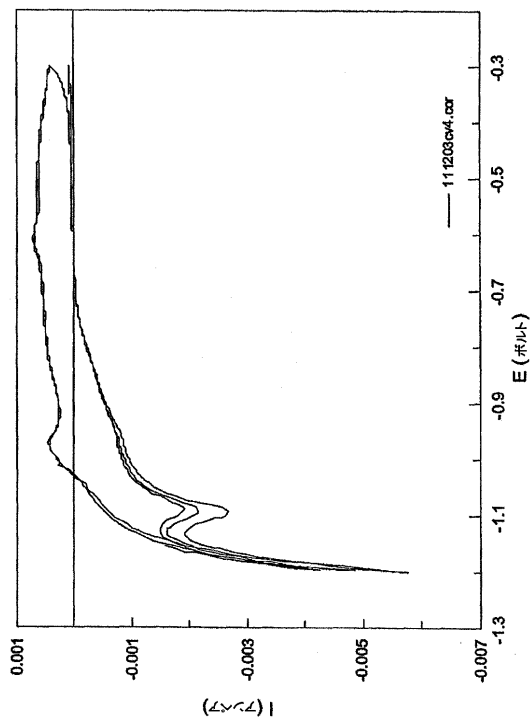
【 図 7 】



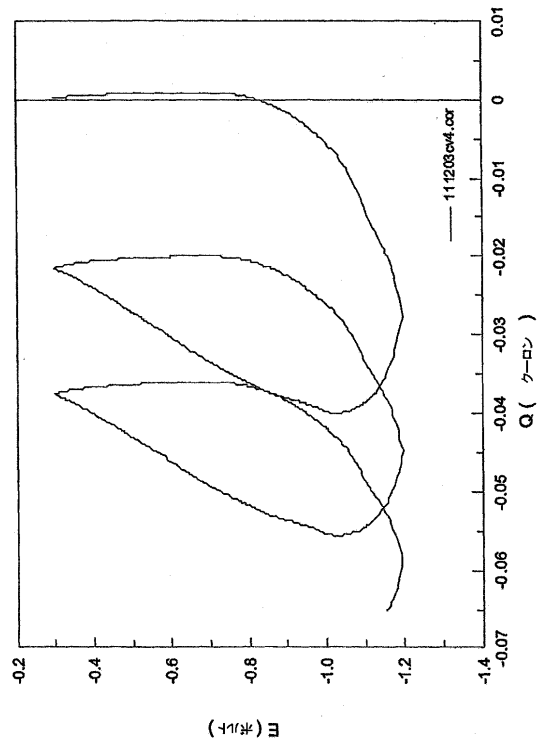
【 図 6 】



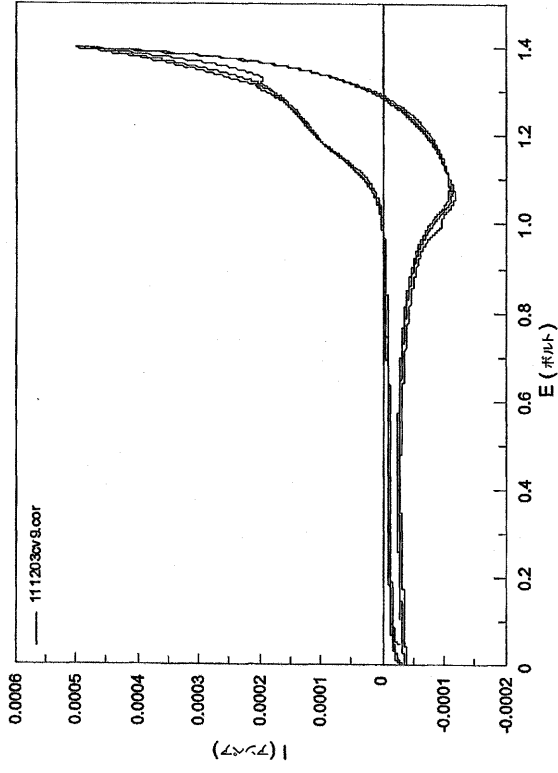
【 図 8 】



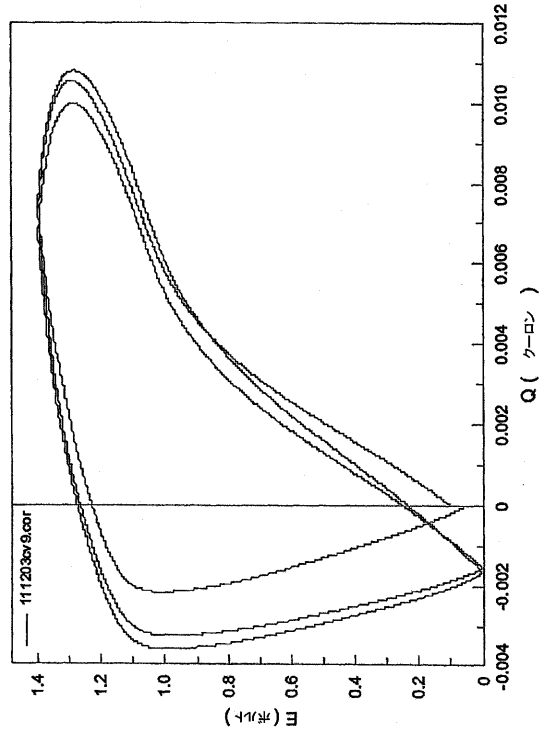
【 図 9 】



【 1 0】



【 1 1】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100094695  
弁理士 鈴木 憲七
- (74)代理人 100111648  
弁理士 梶並 順
- (74)代理人 100122437  
弁理士 大宅 一宏
- (72)発明者 パートレット、フィリップ・ナイジェル  
イギリス国、アルレスフォード・エスオー24・9エイチキュー、ローズベリー・ロード 11、  
アマラ
- (72)発明者 オーエン、ジョン・ロバート  
イギリス国、ハンプシャー・エスオー15・5エイピー、サウザンプトン、ハンリー・ロード 3
- (72)発明者 ネルソン、フィリップ・エイ  
イギリス国、ヘンリー - オン - テムズ・アールジー9・1エイピー、クイーン・ストリート 48

審査官 岸 智之

- (56)参考文献 特開2000 - 228190 (JP, A)  
特開昭58 - 34566 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/30  
H01G 9/00  
H01G 9/058  
H01M 4/24