NaMnO₂の合成と電気的特性 高岡 正太郎^{*1} 鈴木 龍弥^{*2} 淺香 隆^{*3} 樋口 昌史^{*3} 東 保男^{*4}

Synthesis and Electrical Properties of NaMnO₂

by

Shotaro TAKAOKA^{*1}, Ryuya SUZUKI^{*2}, Takashi ASAKA^{*3}, Masashi HIGUCHI^{*3} and Yasuo AZUMA^{*4} (Received on Sep. 28, 2018 and accepted on Dec. 8, 2018)

Abstract

We examined the synthesis conditions and electrical properties of sodium manganite, NaMn₂O₂, to assess its application as an electrode for electrochemical capacitors. α -NaMnO₂ and β -NaMnO₂ were synthesized after determining the raw material compounding ratio of Na and Mn, the firing conditions, and the effect of adding B₂O₃ under dry nitrogen. A single β -NaMnO₂ phase was obtained at 1173 K under an oxygen atmosphere, and α -NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂ showing a single α -NaMnO₂ phase was obtained by the addition of B₂O₃. Electrical conductivity of α -NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂ was 2.73×10⁻⁶ S·cm⁻¹ at 473 K. The results of cyclic voltammetry showed that the synthesized sodium manganite underwent a reversible redox reaction. α -NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂ had an electrostatic capacitance of 275 F/g, and the possible application of sodium manganite as a capacitor material was confirmed.

Keywords: Sodium manganite, NaMnO₂, Electrical properties, Cyclic voltammetry

1. はじめに

近年,環境問題の深刻化への懸念などからエネルギー 効率と資源効率の高い二次電池や蓄電デバイスの開発が 盛んに行われている¹⁻³⁾.中でも電気化学キャパシタは, 電池とは異なるエネルギー貯蔵機構をもつ蓄電デバイス として注目されている³⁻⁵⁾.例えば,活性炭などの高比表 面積材料を利用した電気二重層キャパシタ(EDLC)は, ニッケル水素電池やリチウムイオン電池と比較して高い 出力密度や充電速度の速さ,サイクル性に優れた特性を 持っているとされる.

高容量をもつキャパシタの一種としてエネルギー貯蔵 機構に酸化還元(レドックス)過程が含まれるキャパシ タがある.これはレドックスキャパシタ,スードキャパ シタなどと呼ばれ,EDLCよりもサイクル性で劣るもの の,酸化ルテニウム(RuO₂)を電極として用いた場合, 600~1000 F/g前後の非常に高い容量が得られことが報 告されている^{6,7)}.しかし,ルテニウムは非常に高価な 金属元素であり埋蔵量も少ない.よって代替材料の探索 が急務となっている.代替材料に求められる条件は非常 に多く,高速で充放電を行う電気化学キャパシタ用金属 酸化物電極材料には優れたイオン伝導性と高い電子伝導 性を持つことが不可欠である.代替材料の有力な候補と してマンガン⁸⁻¹⁰,ニッケル^{11,12},コバルトなどの金属

*3 工学部応用化学科教授

酸化物が挙げられる¹³⁾.マンガン酸化物は古くから電池 材料,電子材料や磁気材料として利用されており,農業 的にも硫酸マンガンが肥料として知られており,様々な 分野に用いられている物質である¹⁴⁻¹⁸⁾.

本研究では、ナトリウムとマンガンとの複合酸化物で あるマンガン酸ナトリウム (NaMnO₂) に注目し、この 物質を電気化学キャパシタ用電極として利用した時の挙 動を調べるために、NaMnO₂ の合成条件とその電気的特 性を評価した.また、NaMnO₂ 相を安定に合成するため 異種元素としてホウ素 (B_2O_3) を添加した NaMnO₂ を合 成し、その電気的特性も評価した.

2. 実験

出発原料には、炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)、酸化マン ガン(Mn₂O₃)と三酸化二ホウ素(B₂O₃)(いずれも富士 フイルム和光純薬社製特級試薬)を用いた.これらの原 料を所定量採取後、エタノール中にて湿式混合し333 K で乾燥した.混合粉末を98 MPaで一軸加圧成形し、成 形体は、乾燥酸素または乾燥窒素中で973~1373 K にて5 時間焼成した.焼成体の生成相は粉末 X 線回折法 (XRD:日本フィリップス社製 PW1700型)によって同 定した.生成体の形状観察は、SEM(エリオニクス社製 ESA-2000型)を用いて行った.

得られた焼成体の電気伝導度は、測定雰囲気を乾燥窒素中とし、温度領域 373~473 K, 周波数範囲 50~1 MHz の条件で、HIOKI 社製 3531 Z ハイテスタを用いて交流 インピーダンス法により算出した.

^{*1} 株式会社セイシン企業

^{*2} 工学研究科応用理化学専攻修士課程

^{*4} 工学部応用化学科名誉教授



Fig. 1 XRD patterns of (a) α -NaMnO₂ synthesized under dried N₂ at 1073 K, (b) β -NaMnO₂ synthesized under dried O₂ at 1173 K, and (c) α -NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂ synthesized under dried N₂ at 973 K by adding 20 mol% of boron to sodium manganate.

 $\blacksquare: \alpha\text{-NaMnO}_2, \ \bigcirc: \beta\text{-NaMnO}_2, \ \bigtriangleup: \text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$

次に、電気化学キャパシタ用電極としての可能性を評価するために Cyclic voltammetry (CV) 試験を行った. まず、焼成体とポリテトラフルオロエチレン (PTFE), アセチレンブラック (AB) を 80:10:10 になるように 混合しシート状にして Ni 電極に圧着させて作用極を作 製した.この作用極と、電解液に 0.5 mol/L 硫酸ナトリウ ム (Na₂SO₄) 水溶液,対極に白金板,参照電極に銀塩化 銀 (Ag/AgCl) 電極 (東亜 DKK 社製 HS-205C) を用いた ガラスセルを構成した.このガラスセルを利用して、掃 引速度 1.0~50 mV/s、測定電圧-0.2~1.2 V (vs.Ag/AgCl)の 範囲でポテンション・ガルバノスタット (北斗電工社製 HABF5001) で測定した.なお,蓄電量は CV 曲線から次 式 (1) を用いて求めた.

$Q = \int I / (dv/dt) dv$	(1)
I: 電流〔A〕	
Q:蓄電量〔C〕	
dv/dt:掃引速度〔V/s〕	

さらに,得られた蓄電量から次式(2)を用いて静電容量 を求めた.

3. 結果および考察

3.1 NaMnO₂の合成における焼成条件の影響

原料配合比 Na:Mn=1.0:1.0 (mol 比) として, 1073 K, 乾燥窒素下で得られた α-NaMnO₂ と, 1173 K, 乾燥酸素 下で得られた β-NaMnO₂ 単相の XRD 測定結果を Fig. 1(a) 及び Fig. 1(b)に示す. NaMnO₂ の合成において乾燥酸素



Fig. 2 SEM photographs of (a) α -NaMnO₂ synthesized under dried N₂ at 1073 K, (b) α -NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂ synthesized under dried N₂ at 973 K by adding 20 mol% of boron to sodium manganite, and (c) β -NaMnO₂ synthesized under dried O₂ at 1173 K.

と乾燥窒素の体積流量比を変化させたところ,酸素分圧 が低い場合,1273 K以上の焼成温度で高温型(斜方晶) の β -NaMnO₂ (JCPDS No.25-0844)が得られ,1273 K以 下の焼成温度では低温型(単斜晶)の α -NaMnO₂ (JCPDS No.25-0845)の生成が認められた.酸素分圧が高い場合 は,1173 K で β -NaMnO₂単相が得られた.以上の結果か ら β -NaMnO₂単相の合成には酸素分圧が大きく影響する ことがわかった.一方, α -NaMnO₂は,1073 K,乾燥窒 素下の焼成によって結晶性の良い結果が得られたが,原 料配合比や焼成時間を変化させても α -NaMnO₂単相を合 成することが困難であった.

O.I. Velikokhatnyi らは、計算シミュレーションと実験的 手法を用いてホウ素を添加した $NaB_XMn_{1-X}O_2$ (X=0.0~ 0.375)の構造安定性を検討し、ホウ素添加によって α -NaMnO₂ (単斜晶)相が熱力学的に安定であるというこ とを報告している¹⁹⁾. そこで、本研究でも α -NaMnO₂の 単相を容易に合成するためホウ素 (B_2O_3)の添加を行っ た. B_2O_3 を原料の Mn_2O_3 に対して 20 mol%添加し、乾燥 窒素下、973 K で得られた焼成体の XRD 測定結果を Fig. 1(c)に示す. 焼成体は α -NaMnO₂単相と同様の回折ピ ークのみが認められた. この結果から、低温型(単斜晶) の α -NaMnO₂単相を合成するためにはホウ素の添加が有 効であることがわかった.

Na:Mn = 1.0:1.0, 1073 K, 乾燥窒素下で合成した α -NaMnO₂, 20 mol%ホウ素を添加して 973 K, 乾燥窒素 下で合成した α -NaMnO₂ (単斜晶)単相を示したマンガ ン酸ナトリウム(以下 α -NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂ と記す),及び 1173 K,乾燥酸素下で合成した β -NaMnO₂ の SEM 写真を Fig.2 に示す. Fig. 2(a)に示す α -NaMnO₂ の晶癖は多角結晶体 であった.ホウ素を添加した α -NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂ (Fig. 2(b)) では大きな結晶形状となることがわかった. β -NaMnO₂ の晶癖 (Fig. 2(c))は柱状結晶であり, α -NaMnO₂ と β -NaMnO₂ で異なる晶癖を持つことが確認できた.



Fig. 3 Arrhenius plots for electrical conductivity of synthesized sodium manganite.

■: α-NaMnO₂ synthesized under dried N₂ at 1073 K, ○ : β-NaMnO₂ synthesized under dried O₂ at 1173 K. ◇ : α-NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂ synthesized under dried N₂ at 973 K by adding 20 mol% of boron to sodium manganite

3.2 NaMn02の電気伝導度測定と活性化エネルギー

合成した α -Na MnO_2 と β -Na MnO_2 及び α -Na $B_{0.2}Mn_{0.8}O_2$ の電気伝導度を算出した.また、測定温度と算出した電 気伝導度の値から Arrhenius plot を作図した.作図した Arrhenius plot を Fig. 3 に示す.

測定した試料の電気伝導度は全て温度依存性を示し, 最も高い測定温度である 473 K でα-NaMnO₂は2.96×10⁻⁷ S・cm⁻¹であった. また β-NaMnO₂の電気伝導度は 7.37 ×10⁻⁷ S・cm⁻¹と α-NaMnO₂よりも高い値を示した. 測定 した電気伝導度と温度の相関関係が成立し、 その傾きか ら活性化エネルギーを求めた. α-NaMnO₂の活性化エネ ルギーは 0.41 eV, β-NaMnO₂は 0.53 eV であった. 活性 化エネルギーは伝導種の拡散に必要なエネルギーである と言われている²⁰⁾. 活性化エネルギーが 1.0 eV 以上のも のは主に電子伝導性であり、1.0 eV 以下のものはイオン 伝導性であるとされている²¹⁾.よって,本研究の結果か ら α, β-NaMnO₂はイオン伝導性であることが示唆される. ホウ素を添加して合成した α-NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂ の電気伝 導度は 473 K で 2.73×10⁻⁶ S・cm⁻¹ となり添加していない 場合に比べて約 10 倍高い値を示した α-NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂の 活性化エネルギーは 0.56 eV と添加していない場合と比 較して 0.15 eV 高い値を示した. このような電気伝導度 の向上と活性化エネルギーの変化はホウ素添加の要因と

3.3 α-NaMnO₂のCV 試験

推察される.

Na:Mn=1.0:1.0 (mol 比), 1073 K, 乾燥窒素下で合成し た α-NaMnO₂を作用極として構成したガラスセルに対す る 2 サイクル目のサイクルボルタモグラムを Fig. 4 に示 し, さらに電流値を掃引速度と質量で除し微分容量とし たものを Fig. 5 に示す. 掃引速度が高まると電流値の最 高到達点が上昇した. 掃引速度が 1.0 mV/s の時が矩形状



Fig. 4 Cyclic voltammograms for synthesized α -NaMnO₂ electrode in 0.5 mol/L Na₂SO₄ aqueous solution at various scan rates.



Fig. 5 Cyclic voltammograms for α -NaMnO₂ electrode in 0.5 mol/L Na₂SO₄ aqueous solution at various scan rates, where the current has been transferred into the specific capacitance per unit mass of electroactive material.

の波形なのに比べて 10 mV/s ではバタフライ型に変化した.バタフライ型への形状の変化は,式(1),(2) より静電容量の低下を示唆している.これは,掃引速度を速くしたことにより電荷が電極表面と十分に関われなかったためだと考えられる²²⁻²³⁾.静電容量(F/g)は式(2)を用いて算出すると,掃引速度1.0 mV/sで147 F/g, 2.5 mV/sで130 F/g, 10 mV/sで111 F/gと速い掃引速度でも100 F/g以上の高い静電容量が保持できていることが確認された.

Fig. 4 及び Fig. 5 の CV 変化を詳細にみると, アノード 側への掃引における-0.1~0.1 V のピーク及び 0.4~1.0 V 付近の二本の還元ピークは掃引速度に依存し, カソード 側への掃引における 0.2~0.4 V 付近の酸化ピークも同様 であった. ピークの強度は掃引速度の平方根に, 静電容 量は掃引速度の平方根の逆数に比例することが知られて いる²⁴⁻²⁶⁾.よって各ピークはファラデー過程によるもの であり,容量は拡散過程に律速されていることが示唆さ れた.また,折り返し電圧である-0.2 V で走査速度に強 く依存するカソード電流が観測された. *a*-NaMnO₂ を電 極とした場合,反応過程及び蓄電過程は Birnessite 型酸



Fig. 6 Cyclic voltammograms for synthesized β -NaMnO₂ electrode in 0.5 mol/L Na₂SO₄ aqueous solution at various scan rates.

化マンガン(Na_xMnO₂・nH₂O. JCPDS No.43-1456)に類似 または律速されると考えられる²⁷⁾. すなわち α-NaMnO₂ は大気中でも容易に,

 $\alpha - NaMnO_2 + 0.15H_2O + 0.1O_2 \rightarrow 0.3NaOH + Na_{0.70}MnO_{2.05}$

$$\begin{split} \text{Na}_{0.70}\text{MnO}_{2.05} + 0.66 \text{ H}_2\text{O} + 0.03\text{O}_2 \\ & \longrightarrow 0.22 \text{ NaOH} + \text{Na}_{0.48}\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.55} \end{split}$$

$$\begin{split} \text{Na}_{0.48}\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.55} + 0.15 \text{ H}_2\text{O} \\ & \longrightarrow 0.15 \text{ NaOH} + \text{H}_{0.15}\text{Na}_{0.33}\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.55} \end{split}$$

の反応式に従って Birnessite 型酸化マンガンに転位する とされる²⁸⁾.実際に CV 試験後の XRD 測定では α -NaMnO₂が Birnessite 型酸化マンガンに結晶転移してい た.また,得られたボルタモグラムにおいて,アノード 側への掃引における 0.4~1.0 V 付近の二本の還元ピーク と,カソード側への掃引における 0.2~0.4 V 付近の酸化 ピークの出現電位は Birnessite 型酸化マンガンのものと 非常に良く似ていた²⁹⁾.よって α -NaMnO₂を電極とした 場合 Birnessite 型酸化マンガンと類似した蓄電機構とな ることが考えられる.

3.4 β-NaMn0,のCV 試験

Na:Mn=1.0:1.0 (mol 比), 1173 K, 乾燥酸素下で合成し た β-NaMnO₂を作用極として構成したガラスセルに対す る 2 サイクル目のサイクルボルタモグラムを Fig.6 に, 電流値を掃引速度と質量で除し微分容量としたものを Fig. 7 に示す.静電容量は掃引速度 1.0 mV/s で 178 F/g, 2.5 mV/s で 135 F/g, 10 mV/s は 91 F/g であった.掃引速 度変化時の静電容量の変化量は α-NaMnO₂を作用極とし た場合と比較すると大きいものであった.

 β -NaMnO₂ のサイクルボルタモグラムは理想的な矩形 状の波形を示し、 α -NaMnO₂ を作用極とした場合に特徴 的な酸化還元ピークが出現したのに対して、 β -NaMnO₂



Fig. 7 Cyclic voltammograms for β -NaMnO₂ electrode in 0.5 mol/L Na₂SO₄ aqueous solution at various scan rates, where the current has been transferred into the specific capacitance per unit mass of electroactive material.

を作用極とした場合はピークが見られなかった.また, 非晶質酸化マンガンを作用極とした場合のボルタモグラ ムに類似した波形であった³⁰⁾. CV 測定後の XRD 測定で は,β-NaMnO₂ は非晶質体に変化していた.酸化還元を 伴う電気化学キャパシタの場合,酸化数の変化は表面上 のみに由来すると考えられるが,非晶質体となったため に電荷が内部にも到達し,静電容量の増加につながった と考えられる.

3.5 α-NaB_xMn_{1-x}0₂のCV 試験

α-NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂を作用極とし構成したガラスセルに対 して測定した2サイクル目のサイクルボルタモグラムに ついて,各掃引速度における電流値を掃引速度と質量で 除し微分容量とした結果を Fig. 8 に示す. Fig. 4 及び Fig. 5 で示した α-NaMnO₂を作用極とした場合のサイクルボル タモグラムと同様の形状を示すが,アノード側の掃引に おいて 1.1 V 付近の還元ピークがホウ素の添加によって 生じた.また 0.45~1.0 V までの複数の還元ピークがホウ 素の添加によってブロードとなり静電容量が増加するこ とが確認できた.

α-NaMnO₂, β-NaMnO₂, α-NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂ のサイクルボ ルタモグラムについて,各掃引速度における静電容量の 変化を Fig. 9 に示す.1.0 mV/s の掃引速度において α-NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂が最も高い 275 F/g を示した.この値はホ ウ素を添加していない α-NaMnO₂ と比較すると約 1.8 倍 も高い値であった.活性化エネルギーは導電種のイオン の拡散,イオンの移動に必要なエネルギーである.Fig.3 から,導電種のイオンの移動に大きなエネルギー障壁を 持つ活性化エネルギーが高い α-NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂ では,掃引 速度を変化させた場合の静電容量の変化量が大きく,活 性化エネルギーが低い α-NaMnO₂ では,速い掃引速度に おいても静電容量の減少が少ないことがわかる.すなわ ち,掃引速度を変化させた場合の静電容量の変化量は作 用極に用いた物質の固有値である活性化エネルギーに依 存する可能性が示唆される.



Fig. 8 Cyclic voltammograms for α -NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂ electrode in 0.5 mol/L Na₂SO₄ aqueous solution at various scan rates, where the current has been transferred into the specific capacitance per unit mass of electroactive material.

4 まとめ

ナトリウムとマンガンとの複合酸化物であるマンガン 酸ナトリウム(NaMnO₂)の合成を行い、電気化学キャ パシタ用電極への応用を検討するために電気的特性の評 価を行った.その結果,次のことがわかった.

- Na:Mn=1.0:1.0 (mol 比)の原料配合比で混合し,焼成 雰囲気や焼成条件,ホウ素 (B₂O₃)の添加効果を検討 することによって,α-NaMnO₂単相とβ-NaMnO₂単相 を合成できることがわかった.
- マンガン酸ナトリウムの電気伝導度は温度依存性を示し、電気伝導度は最も高い測定温度である 473 K において α-NaMnO₂ が 2.96×10⁻⁷ S・cm⁻¹、β-NaMnO₂ が 7.37×10⁻⁷ S・cm⁻¹ を示した.ホウ素を添加した α-NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂の電気伝導度はα-NaMnO₂と比較して 10 倍近く向上した.
- 合成したマンガン酸ナトリウムの CV 試験の結果,い ずれの試料も 0.5 mol/L- Na₂SO₄ 水溶液中で可逆的な 酸化還元反応を示した. 1.0 mV/s の掃引速度で,α-NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂ が最も高い 275 F/g を示し,α-NaMnO₂ が 147 F/g,β-NaMnO₂ が 178 F/g の静電容量を示した ことから、マンガン酸ナトリウムがキャパシタ材料と して応用できる可能性が示唆された.

参考文献

- 芳尾真幸,小沢昭弥:リチウムイオン二次電池,日 刊工業新聞社, pp.1-54 (2000).
- 2) 水田進, 脇原将孝: 固体電気化学, 講談社サイエン ティフィック, pp.1-2 (2001).
- 田村英雄:電子とイオンの機能化学シリーズ Vol.3 次世代型リチウム二次電池,エヌ・ティー・エス, pp.3-120 (2003).
- 田村英雄:電子とイオンの機能化学シリーズ Vol.2 大容量電気二重層キャパシタの最前線,エヌ・ティ



Fig.9 Specific capacitances of α -NaMnO₂, β -NaMnO₂, and α -NaB_{0.2}Mn_{0.8}O₂ in 0.5 mol/L Na₂SO₄ aqueous solution at various scan rates.

 $\blacksquare: \alpha-\text{NaMnO}_2, \bigcirc: \beta-\text{NaMnO}_2, \diamondsuit: \alpha-\text{NaB}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$

ー・エス, pp.3-29 (2002).

- 5) 西野敦, 直井勝彦: 電気化学キャパシタの開発と応 用, シーエムシー出版, pp.50-54 (2007).
- Il-Hwan Kim, Kwang-Bun Kim: Electrochem. Solid-State Lett., Ruthenium oxide thin film electrodes for supercapacitors, 4, pp.A62-64 (2001).
- 杉本歩:ナノ構造を有する金属酸化物の創製と電気 化学キャパシタへの応用-レドックス反応を利用し た高機能大容量キャパシタに向けて,化学と工業, 62, pp.472-474, (2009).
- H. Y. Lee, J. B. Goodenough: Supercapacitor behavior with KCl electrolyte, J. Solid State Chem., 144, pp.220-223, (1999).
- P. Bezdička, T. Grygar, B. Klápště, J. Vondrák: MnOx/C composites as electrode materials. I. Synthesis, XRD and cyclic voltammetric investigation, Electrochim. Acta, 45, pp. 913-920 (1999).
- S. Komaba, A. Ogata, T. Tsuchikawa: Enhanced supercapacitive behaviors of birnessite, Electrochem. Commun., 10, pp. 1435-1437 (2008).
- X.-M. Liu, X.-G. Zhang, S.-Y. Fu: Preparation of urchinlike NiO nanostructures and their electrochemical capacitive behaviors, Mater. Res. Bull., 41, pp.620-627 (2006).
- 12) V. Srinivasan and J. W. Weidner: Studies on the capacitance of nickel oxide films: Effect of heating temperature and electrolyte concentration , J. Electrochem. Soc., 147, pp.880-885 (2000).
- 13) C. Lin, J. A. Ritter, B. N. Popov, Characterization of sol - gel - derived cobalt oxide xerogels as electrochemical capacitors, J. Electrochem. Soc., 145, pp.4097-4103 (2000).
- 14) 宮崎和英:ものづくりの無機化学,大学教育出版, pp.94-114 (2002).

- 15) 荒井康夫:セラミックスの材料化学,大日本出版, pp.158-277 (1991).
- 16) 伊藤輝三:はじめて学ぶセラミック化学,日本セラ ミックス協会, pp.121-124 (2004).
- 17) 守吉祐介:無機材料必須 300, 三共出版, pp.134-135 (2008).
- 伊藤要,永長久彦:無機工業化学概論,培風館, pp.53-55 (2003).
- O. I. Velikokhatnyi, D. Choi, P. N. Kumta: Effect of boron on the stability of monoclinic NaMnO2: Theoretical and experimental studies, Mater. Sci. Eng. B, 128, pp.115-124 (2006).
- 20) 斉藤安俊, 丸山俊夫訳: 固体の高イオン伝導, 内田 老鶴圃, pp.15-27 (1999).
- 21) 生田博将:交流インピーダンス法(固体電解質系), 電気化学および工業物理化学,68, pp.356-360 (2000).
- 22) 田中庸祐,山下弘巳訳:固体表面キャラクタリゼー ションの実際,講談社, pp.158-164 (2006).
- 23) 稲葉稔, 分極曲線・サイクリックボルタンメトリー
 (1) 総論, Electrochemistry, 77, pp.79-84 (2009).
- 24) 電気化学協会編:先端電気化学, pp.372-378 (1994).
- 杉本渉, 白石壮志: 電気化学キャパシタの測定, Electrochemistry, 76, pp.74-79 (2008).

- 26) 岡島武義,毛蘭群,大坂武男:サイクリックボルタンメトリーによる電極反応の可逆性及び電極反応機構の診断,電気化学および工業物理化学,70, pp.649-652 (2002).
- 27) Q. T. Qu, Y. Shi, S. Tian, Y. H. Chen, Y. P. Wu, R. Holze: A new cheap asymmetric aqueous supercapacitor: Activated carbon//NaMnO2, J. Power Sources, 194, pp.1222-1225 (2009).
- 28) Kh. S. Abou-El-Sherbini, M. H. Askar, R Schöllhorn: Hydrated layered manganese dioxide: Part II. Electrochemical behaviour of some hydrated layered manganese dioxides in alkaline electrolytes, Solid State Ionics, 150, pp.417-415 (2002).
- 29) L. Athouël, F. Moser, R. Dugas, O. Crosnier, D. Bélanger, and T. Brousse: Variation of the MnO2 Birnessite Structure upon Charge/Discharge in an Electrochemical Supercapacitor Electrode in Aqueous Na2SO4 Electrolyte, J. Phys. Chem. C, 112, pp.7270-7277 (2008).
- 30) Q. Qu, P. Zhang, B. Wang, Y. Chen, S. Tian, Y. Wu and R. Holze: Electrochemical Performance of MnO2 Nanorods in Neutral Aqueous Electrolytes as a Cathode for Asymmetric Supercapacitors, J. Phys. Chem. C, 113, pp.14020-14027 (2009).