

ハイパワー蓄電池のための高性能なカーボン材料創成技術の開発

静岡大学 工学部

教授 孔 昌一

1. はじめに

再生可能エネルギー¹⁾は、石油や石炭、天然ガスなどの化石エネルギーとは異なり、太陽光、風力、水力、地熱など自然界に常に存在するエネルギーのことである。これらは環境に優しく、枯渇する心配がないため、新しいエネルギーとして注目されている。しかし、多くの再生可能エネルギーは天候や気候、環境的要因に左右されるため、蓄電池のような持続可能で手頃なエネルギー貯蔵システムの開発が重要視されている。現在、効率的で環境に優しいエネルギー貯蔵システムが求められている。その中で、出力密度が高く、サイクル寿命が長く、優れたサイクル安定性を兼ね備えているスーパーキャパシタは、さまざまな用途への応用が期待されている²⁾。しかし、スーパーキャパシタにはエネルギー密度が低いという欠点があります。そこで、エネルギー密度を向上させるために、高伝導率で高表面積の電極材料が求められています。グラフェンは、炭素原子同士の sp^2 結合により形成された 2 次元ナノ炭素材料で、他にはない魅力的な物性を持っており、スーパーキャパシタの電極材料として注目されている³⁾。グラフェンは柔軟であり、表面積も大きく、良好な化学的安定性や電気伝導性を示すが、量産が難しく、製造コストが高いという課題がある。そこで、スーパーキャパシタの静電容量を向上させるために、コストが低く、入手も容易なグラファイトを酸化して酸化グラフェン (GO)⁴⁾ を合成し、GO を環境に優しい超臨界流体で処理することで、グラフェンに似た性質 (電氣的、熱的、機械的、光学的特性) を持つ還元型酸化グラフェン (rGO)⁵⁾ が新たに研究されている。しかし、通常の GO を還元する際にスタッキングが生じ、しばしば表面積やイオン拡散速度がグラフェンに比べて低下し、静電容量性能が大幅に下がってしまう。現在、太陽光や風力発電などの天候に左右される再生可能エネルギー源の変動に対処するため、ハイパワースーパーキャパシタの研究が不可欠であり、特に卓越した蓄電池電極材料の開発が喫緊の課題となっている。そこで、rGO を凝縮させず、表面積を増大させた多孔質還元型酸化グラフェン (prGO) を新たに電極用カーボン材料として用いる試みが必要と考えられる。

2. カーボン材料の創製と課題

スーパーキャパシタの電極材料を開発するためには、高い酸化度を持つ GO を合成することにより prGO を創出することが有効であると考えた。炭素シートのエッジ部への酸素官能基の導入という酸化反応は以前から検討されてきましたが、まだ結論が出ていない⁶⁾。従来、多種の酸素官能基を持つ GO は、炭素シート面内の π 電子共役系が破壊されるため、高イオン伝導を持つ材料の合成には適していない。また、これまでに GO から還元により rGO を合成する際に、しばしば凝集が起こるといった課題がある。さらに、小型かつ高容量の蓄電池の設計において、炭素系電極材料の多孔質化が求められる。これらは本研究開発におけるチャレンジ課題である。GO から高容量の蓄電池電極材料に応用展開可能なカーボン系材料を開発するた

めには、酸化度が高くグラフェンシート内面に欠陥がないGOの創出が必要である。そして、多孔質カーボン材料の作製には、GOの凝集を防ぎながら還元処理を行う必要があると考えた。そこで、本研究では、これまでに検討されてこなかったバイオ炭から、酸化度が高く面内に無欠陥のGOを新規に創出し、GOの還元処理によりprGOを新規創成し、そのスーパーキャパシタ電極材料としての電気化学的特性を評価することを目的とした。

3. 高酸化度をもつGOの創成とカーボン系電極材PrGOの創出

本研究では、バイオ炭から酸素官能基を制御した酸化グラフェン(GO)およびprGOを創製するプロセスの構築と、その蓄電池電極材としての機能を評価する。まず、エッジ酸素官能基を制御し、高酸化度かつ高 π 電子共役系を持つGOの合成を行った。本研究では、高周波数と高出力のマイクロ波および超音波反応システムを構築し、これをバイオ炭の酸化処理に活用して高酸化度のGOを合成した。具体的には、バイオ炭5gに硫酸50mlを加え、処理温度が60°Cを超えないように注意深く制御しながら、超音波と攪拌、およびマイクロ波と攪拌を交互に行いながら酸化処理を行った。マイクロ波処理は毎回3min単位で行い、超音波処理は30min単位で行った。これを交互に10セットのマイクロ波・超音波処理を行った後、60°Cで一晩攪拌した。そして、イオン交換水250mlをゆっくりと加え(混合液の温度が60°Cを超えないように)、12h攪拌した後に、濾過し、超純水250mlを加え、再び12h攪拌後に濾過を行った。この操作をもう一度繰り返した後、10,000rpmで1.5h遠心分離処理を行い、その上澄みをGO分散液として用いた。このプロセスにより、酸素官能基が豊富で炭素シート面内の π 電子共役系が維持された厚さ約1nmのGOを創成することができた。高酸化度のGO分散液は通常、大きな負の電荷を持っている

続いて、prGOの合成はマイクロ波反応装置を用いて行った。上で合成したGO(水溶液の濃度2mg/ml)に、金属酸化物である酸化亜鉛を添加し、異なる電荷間の相互作用を巧みに活用することで、GO/金属酸化物の複合体(GO:ZnO₂の重量比を1:2、1:4、1:8)を合成した。そして、耐温耐圧反応容器に2mlのGO分散液を入れ、その後にエチレングリコール3mlと塩酸3mlを加えた。反応容器を装置の中に入れ、反応温度を160°C、170°C、180°C、190°C、反応時間を1min、6min、9min、電力を100Wに設定し、マイクロ波による還元処理を行った。塩酸とエチレングリコールを用いてマイクロ波により短時間還元処理することで、酸化亜鉛を還元型酸化グラフェンから化学反応により溶け出させ、多孔質構造の還元型酸化グラフェンを創成することが可能となった。この方法は、最適な還元処理と金属酸化物テンプレートの除去処理を同時に行い、画期的な多孔質状のprGOの新規創製方法である。

図1(a)および(b)には、GO水分散液のUV-Vis吸収スペクトルおよびGOとprGOのXRDパターンを示す。prGOは還元処理時間6min、処理温度180°C、GO/ZnO₂=1:4条件で創成した。図1(a)では、GO中のC=O結合のn- π^* 遷移由来の300nm付近にUV吸収と、C=C結合の π - π^* 遷移由来の235nm付近にUV吸収が見られる。一方、本研究で創成したGOは、水だけでなく、有機溶媒であるアルコール類やジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランなどにも長時間にわたってよく分散していることが確認できた。図1(b)では、GOとprGOのXRD測定結果を示しています。GOの2 θ 値のピークは約10°で、その炭素シート間の層間距離は約8.7Åである。これは酸化により酸素官能基が導入されたため、元の炭素材料の層間距離(3.4Å)より広がっているためである。一方、prGOの2 θ 値のピークは25°付近に弱く比較的幅

広い X 線回折ピークが見られ、酸化状態 (GO) の $2\theta=10^\circ$ 付近から還元状態 (prGO) の $2\theta=25^\circ$ 付近へシフトされ、グラフェンに近い値を示していることがわかる。

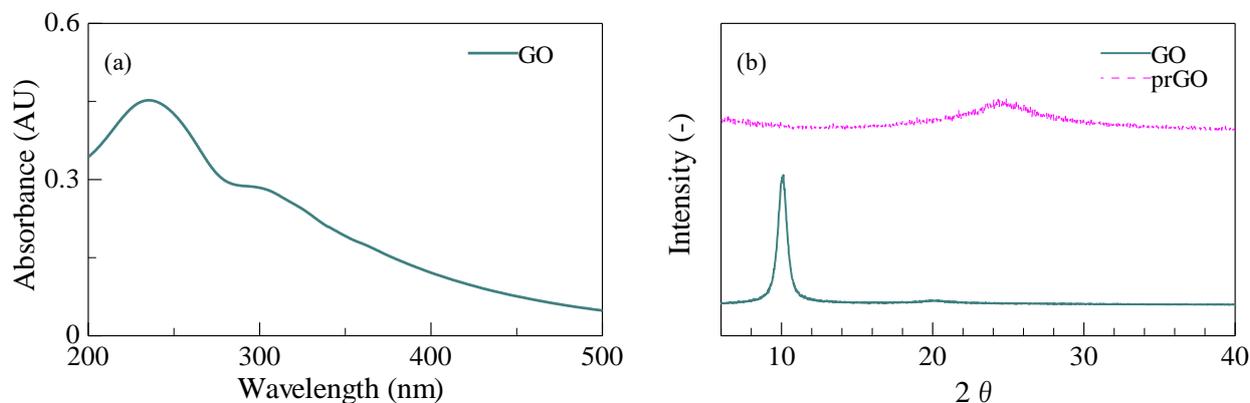


図 1 (a) GO の UV-Vis 吸収スペクトル、(b) GO および prGO (180 °C、6 min、GO / ZnO₂=1:4) の XRD パターン

電気化学特性評価するために三電極電池セルを構築した。本研究では、このセルを用い、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定およびガルバノスタット充放電 (GCD) 測定を行った。図 2 に三電極電池セルの概略図を示す。参照電極には Hg/HgCl₂、カウンター電極にはカーボンカウンター電極、作用電極にはガラス状カーボン電極を使用した。また、測定する試料は粉末状にした後、2 mg を量り取り、ナフィオン/エタノール (= 1:49) 溶液を 1 ml 加え、超音波処理で試料を分散させインク溶液 (濃度 2 mg/ml) を作成した。このインク溶液 2 μ l を作用電極に滴下し、白熱電球で照射して溶媒を蒸発させ、試料を電極に付着させて測定を行った。電解液には 1 M 硫酸を使用し、CV および GCD の測定には東陽テクニカの SP300 を用いた。

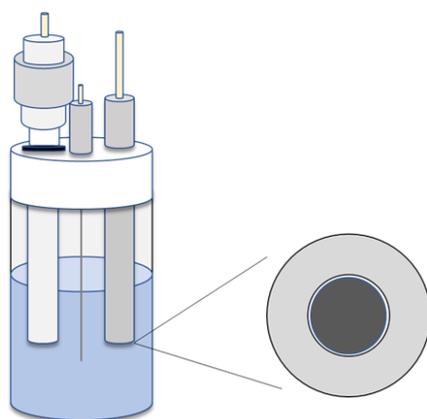


図 2 三電極測定セルの簡略図

図 3 には、180 °C、GO / ZnO₂=1:4 の条件下でマイクロ波を用いて prGO を創成する際の各還元処理時間 (1 min、6 min、9 min) における静電比容量の電流密度依存性を示す。どの条件においても、得られた prGO の静電比容量は電流密度が高くなるにつれて低下して

いることがわかる。しかし、処理時間が 1 min と 9 min では、静電比容量はどの電流密度においても、処理時間が 6 min より低くなっている。これは、1 min の場合は還元時間が短すぎて十分な還元が行われなかったため、比容量が小さいと考えられる。9 min の場合は還元が進みすぎて比容量が小さくなったと考えられる。6 min の場合には還元の程度が最も適切で、一番高い静電比容量 (223 F/g) が得られた。

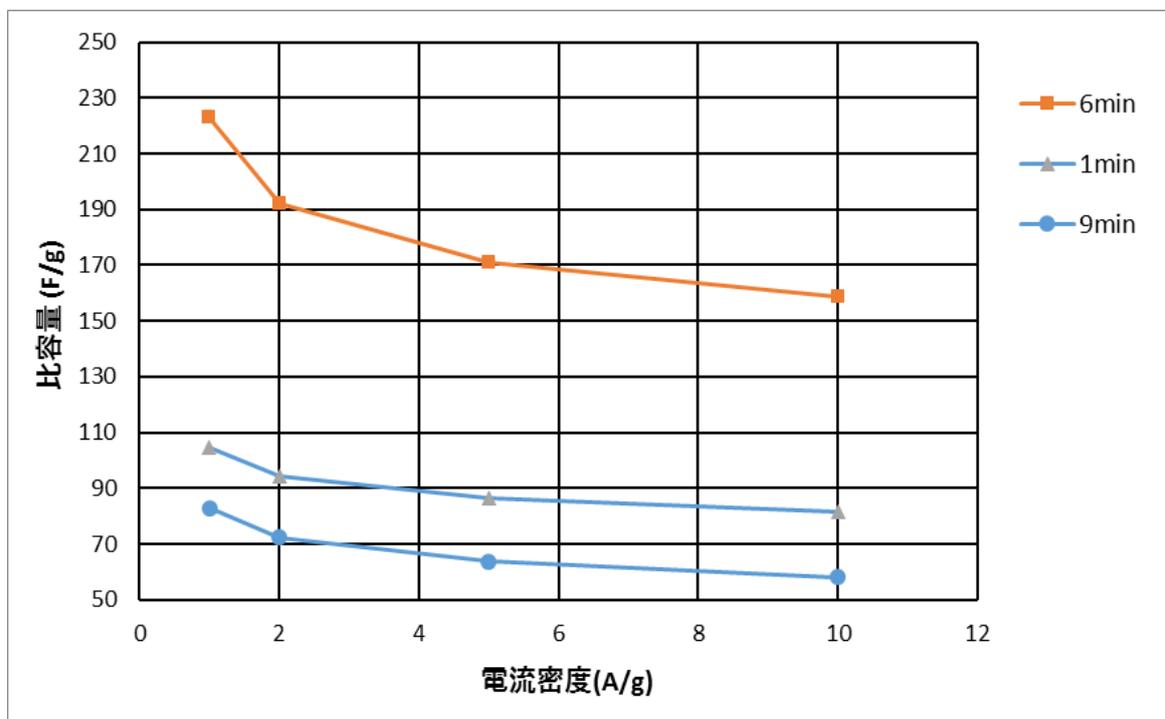


図3 各マイクロ波による還元処理時間 (1 min、6 min、9 min) における静電比容量の電流密度の依存性 (180 °C、GO/ZnO₂=1:4)

図4には、マイクロ波処理温度および処理時間が 180 °Cおよび 6 min の条件下で、GO/ZnO₂の重量混合比の違い (GO/ZnO₂=1:2、1:4、1:8) による静電比容量の電流密度依存性を示す。どの条件においても、得られた prGO の静電比容量は電流密度が高くなるにつれて低下していることがわかる。しかし、GO/ZnO₂の重量比が 1:2 と 1:8 では、静電比容量はどの電流密度においても 1:4 より低くなっている。これは、GO/ZnO₂の重量比が 1:2 の場合、酸化亜鉛が少なすぎて積層を防ぐ効果が十分でなく、表面積が小さくなるため比容量が小さいと考えられる。逆に、GO/ZnO₂の重量比が 1:8 の場合、酸化亜鉛が多すぎて prGO 同士の 3次元構造形成を阻害したため比容量が小さいと考えられる。GO/ZnO₂の重量比が 1:4 の場合、prGO 同士の凝集を防ぎつつ 3次元多孔質構造を形成でき、比容量が最も大きい (223 F/g) と考えられる。

図5には、マイクロ波処理時間が 6 min、GOと ZnO₂の重量比が 1:4、電流密度が 1 A/g の条件下における静電比容量の処理温度 (160 °C、170 °C、180 °C、190 °C) 依存性を示す。160 °Cおよび 170 °Cの場合、温度が低すぎて還元が十分に行われなかったため、静電比容量が小さいと考えられる。190 °Cの場合、還元が進みすぎてグラフェンの欠損が進んだため、静電

比容量が小さくなったと考えられる。180 °Cの場合、還元が最も適切で（223 F/g）、最も高い静電比容量が得られると考えられる。

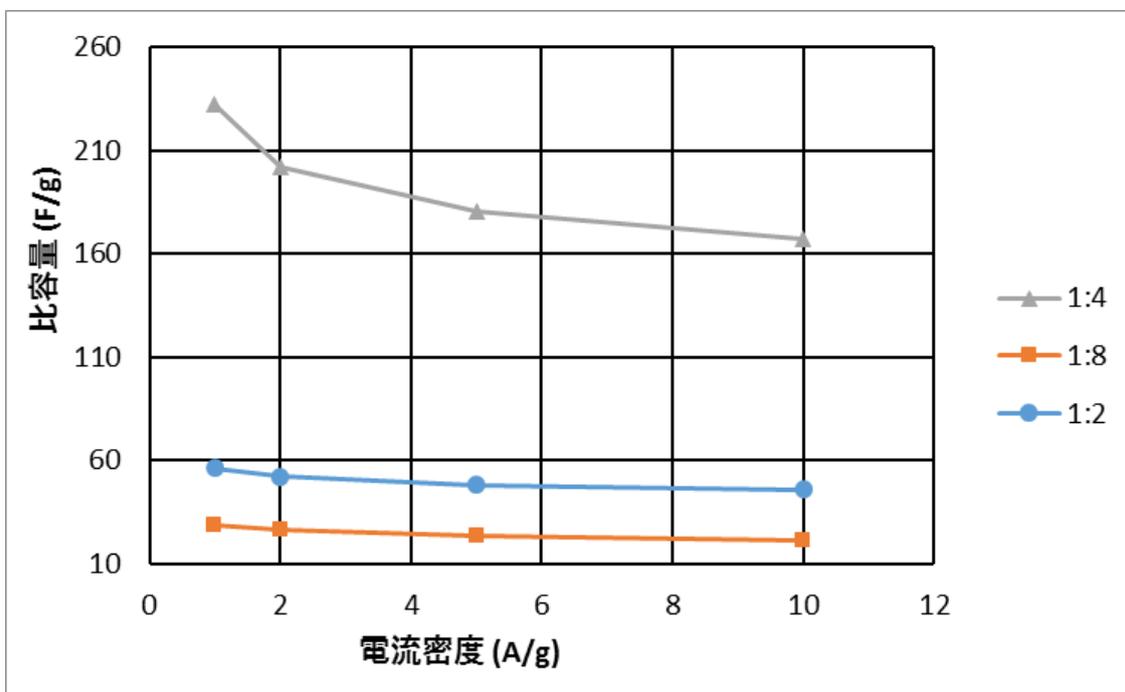


図4 各GOとZnO₂との重量混合比（GO/ZnO₂=1:2、1:4、1:8）の違いによる静電比容量の電流密度の依存性（180 °C、6 min）

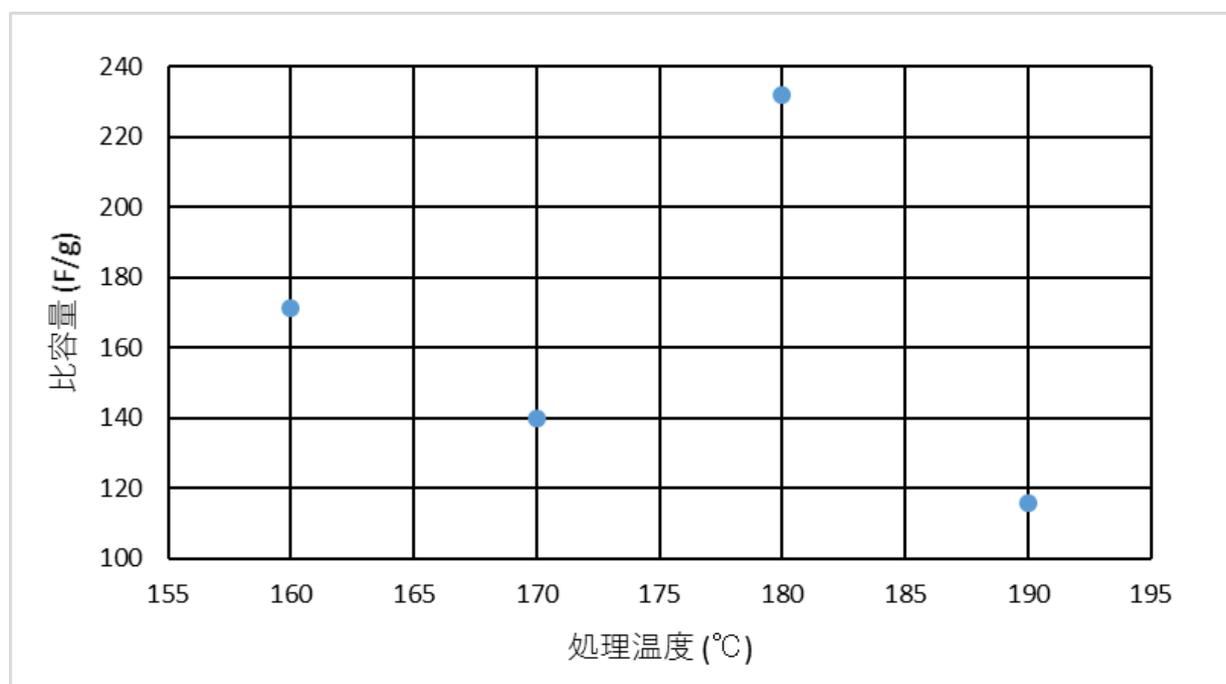


図5 各マイクロ波による還元処理温度（160 °C、170 °C、180 °C、190 °C）における静電比容量の電流密度の依存性（GO/ZnO₂=1:4、6 min、1 A/g）

図6にはrGOおよびprGOのFE-SEM写真の比較を示す。ここでのrGOは、マイクロ波による還元処理時間6min、処理温度180℃で、酸化亜鉛を混合せずにGOのみを処理して得られたものである。一方、prGOは還元処理時間6min、処理温度180℃、GO/ZnO=1:4の条件下でマイクロ波処理により得られた。図からわかるように、rGOには多孔質構造が見られず、凝集していることが確認された。一方、prGOにははっきりと多孔質構造が見られた。また、rGOの静電比容量は電流密度1A/gの場合77F/gであるのに対し、prGOは同じ条件で223F/gであった。

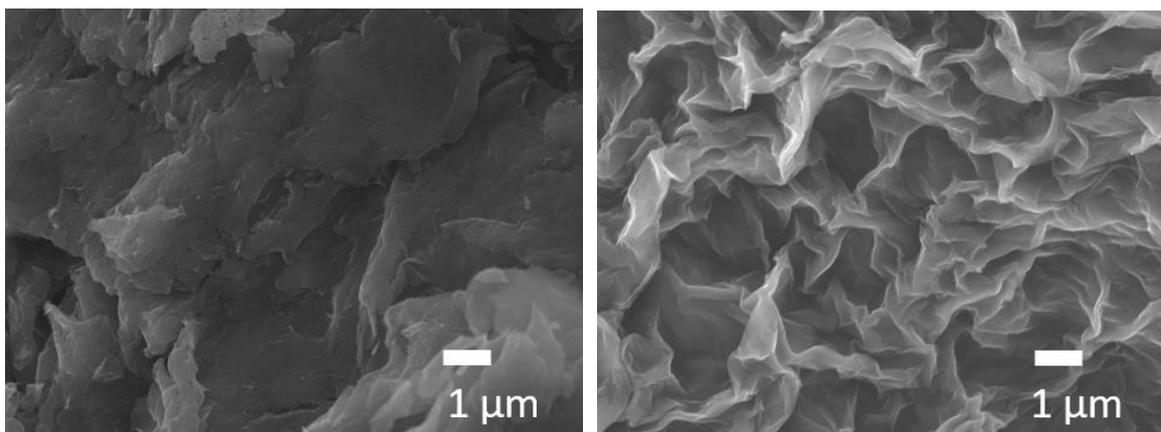


図6 rGO (左) および prGO (右) の FE-SEM 図

以上のように、本研究では、高い酸化度を持つGOと酸化亜鉛の複合材料を用い、塩酸およびエチレングリコールの存在下でマイクロ波による還元処理を行うことで、凝集を防ぐための酸化亜鉛をGOの還元と同時に溶け出させ、prGOをone-pot処理により創成することに成功した。

4. まとめ

本研究では、スーパーキャパシタのハイパワー化を目的として、高性能なカーボン材料創成技術を開発した。具体的には、炭素原料から酸素官能基を制御する革新型エッジ酸化技術を開発することにより、高酸化度をもつGOの合成に成功した。そして、環境に優しいone-potマイクロ処理法を新規開発により、低温・短時間での還元型酸化グラフェンおよび多孔質還元型酸化グラフェンの創製に成功した。本研究で得られた新規多孔質還元型酸化グラフェン炭素材料はスーパーキャパシタの電解材料として機能していることが確認できた。本研究で得られる知見と技術は、スーパーキャパシタ向けの革新的な電極材の他に、バイオセンサや航空宇宙材料など幅広いエレクトロニクス産業分野に技術移転の展開を可能とする。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) Y. Wang, Y. Liu, Z. Xu, K. Yin, Y. Zhou, J. Zhang, P. Cui, S. Ma, Y. Wang and Z. Zhu, "A review on renewable energy-based chemical engineering design and optimization," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 189, 114015, 2024.
- 2) J. Huang, Y. Xie, Y. You, J. Yuan, Q. Xu, H. Xie and Y. Chen, "Rational design of electrode materials for advanced supercapacitors: from Lab research to commercialization," *Adv. Funct. Mater.*, 33, 2213095, 2023.
- 3) Z. Li, S. Gadipelli, H. Li, C.A. Howard, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, Z. Guo, I.P. Parkin and Feng Li, "Tuning the interlayer spacing of graphene laminate films for efficient pore utilization towards compact capacitive energy storage," *Nat. Energy*, 5, 160, 2020.
- 4) C. Maignan, J.G. Alauzun, E. Flahaut, L. Monconduit and B. Boury, "Graphene oxide Composites: A versatile material used as protective layer, solid-state electrolyte, and gel electrolyte in metal batteries," *Chem. Eng. J.*, 485, 149616, 2024.
- 5) C.K. Kong, W.-L. Song, M.J. Meziani, K.N. Tackett II, L. Cao, A.J. Farr, A. Anderson and Y.-P. Sun, "Supercritical fluid conversion of graphene oxides," *J. of Supercritical Fluids*, 61, 206, 2012.
- 6) C.K. Chua and M. Pumera, "Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint," *Chem. Soc. Rev.*, 43, 291, 2014.