

《様式B》

研究テーマ 「バイオ炭から官能基を制御する新奇酸化グラフェンの創成と次世代蓄電池への応用展開」

研究責任者	所属機関名	静岡大学
	官職又は役職	教授
	氏名	孔 昌一 メールアドレス kong.changyi@shizuoka.ac.jp
共同研究者	所属機関名	株式会社ティーアールシー高田
	官職又は役職	代表取締役
	氏名	高田 修平

(令和4年度募集) 第35回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1,000字程度)

実施内容

本研究では、次世代の蓄電池や高性能エネルギーデバイスへの応用を見据え、高電気容量を有するスーパーキャパシタ電極の実現を目指して、特に、再生可能資源であるバイオ炭を原料として用い、高機能炭素複合材料の創製に関する基盤技術の確立に取り組んだ。具体的には、酸素官能基の導入量を精密に制御可能な新規酸化グラフェン(GO)の合成に取り組み、それを基盤とした多機能炭素材料の創出プロセスを構築した。さらに、還元型酸化グラフェン(rGO)と金属イオンの共存環境下において、導電性モノマーをその場重合させることにより、無機-有機の二重ネットワーク構造を有するゲルポリマー電解質の合成にも成功した。この材料は、高いイオン伝導性と機械的柔軟性を併せ持ち、将来的なフレキシブルエネルギーデバイスへの応用が期待される。加えて、水熱還元処理を施したGOと金属酸化物テンプレート(特に Mn_3O_4)を組み合わせることで、多孔質構造を有する還元型酸化グラフェン(prGO)の作製を達成した。この多孔質構造により、電解質イオンの拡散が促進され、充放電特性の大幅な向上が期待される。最終的に、これらの材料を用いて三電極式の評価セルを構築し、サイクリックボルタンメトリー(CV)、ガルバナスタティック充放電(GCD)、電気化学インピーダンス分光法(EIS)などを用いて、電気化学的特性の評価を行った。

成果

本研究を通じて、酸素官能基を精密に制御可能な高酸化度酸化グラフェンの合成に成功し、さらに、金属イオンや導電性モノマーとの複合により、新規な炭素系ハイブリッド材料の創出に至った。特に、 Mn_3O_4 をテンプレートとして用いたprGOは、従来のrGOと比較して比静電容量が約2倍以上向上し、電解質イオンの高速拡散と高い電荷貯蔵能力を両立する電極材料として、スーパーキャパシタへの応用に極めて有望であることが示され、次世代のウェアラブル電子機器への応用も期待される。これにより、高性能・高機能を兼ね備えたエネルギー貯蔵材料の設計指針が確立され、今後の材料開発に貢献する重要な基盤的知見が得られた。

今後予想される効果

本研究により得られた成果は、次世代エネルギー貯蔵デバイスの高性能化と小型・軽量・柔軟化を実現するための重要な技術的足がかりとなる。特に、多孔質構造を持つ還元型酸化グラフェン材料は、高速充放電性能と長期安定性を兼ね備えており、実用的なスーパーキャパシタ材料としての実装が期待される。さらに、本研究で開発した機能性炭素材料は、電気二重層キャパシタだけでなく、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、電気化学センサー、触媒担体など、多様なデバイスへの展開可能性を秘めている。

※現時点では特許出願の予定はないが、今後さらなる応用研究や長期的な性能評価、産業界との共同研究を通じて、将来的な実用化および社会実装が見込まれる。

2. 実施内容および成果の説明 (A 4 で、5 ページ以内)

実施内容

試薬

本研究で使用したアセチルアセトナートアルミニウムおよび硫酸アルミニウム水和物は Sigma-Aldrich 社より購入した。また、活性バイオ炭素粉末、過マンガン酸カリウム、過酸化水素、エチレングリコール、酸化亜鉛、塩酸、硫酸、過硫酸アンモニウム、五酸化二リン、アセチレンカーボンブラック、ポリフッ化ビニリデン、アクリル酸、エチレングリコールジメタクリレート、硝酸アルミニウム、トリフルオロメタンスルホン酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウムはすべて FUJIFILM Wako Pure Chemical 社より購入した。なお、すべての試薬はさらに精製を行わず、購入時のまま使用した。

2. 1 酸素官能基制御によるバイオ炭から酸化グラフェンの創成

酸化グラフェンの合成においては、まず活性バイオ炭素粉末を酸化剤と反応させることで酸化グラファイトを生成する。酸化グラファイトは酸素官能基の導入により層間距離が拡大するため、この特性を利用してマイクロ波照射と超音波処理を加えることで、層状構造を効果的に剥離し、酸化グラフェンの生成が可能となる。以下に本研究で実施した酸化グラフェンの具体的な合成プロセスを示す。

前処理反応：硫酸 60 mL に過硫酸アンモニウム 3.0 g を加え、80 °C で攪拌して完全に溶解させた後、五酸化二リン 3.0 g を添加する。続いてバイオ炭 3.0 g を加え、80 °C を保持しながら 4.5 時間攪拌する。反応後、加熱を停止し、アイスバスで急冷する。次にイオン交換水 450 mL を徐々に加えて反応を停止させ、室温で一晩静置する。翌日、濾過とイオン交換水による洗浄を 3 回繰り返したのち、得られた黒鉛粉末をシャーレに移し、75 °C で一晩乾燥させる。

酸化グラフェンの生成：乾燥した黒鉛粉末を硫酸 150 mL と共にビーカーに入れマイクロ波処理 (5 分) と超音波処理 (30 分) を 1 サイクルとし、これを 5 回繰り返す。続いて、過マンガン酸カリウム 18 g を徐々に加えながら攪拌し、さらに 2 時間攪拌を継続する。その後、35 °C で 5 時間加熱し、反応を進行させる。

終末処理と精製：反応液をアイスバスで冷却しながら、イオン交換水 255 mL をゆっくりと添加して急激な温度上昇を防ぐ。アイスバスを撤去した後は、35 °C 以下でさらに 2 時間攪拌後、イオン交換水 750 mL を加え、さらに過酸化水素 (30%) 10 mL を添加して 2 時間攪拌を後に、一晩静置する。翌日、濾過後に塩酸 (10%) 250 mL を加え、2 時間攪拌後に再度濾過する。この操作をもう一度繰り返す。次に、沈殿をイオン交換水 250 mL に溶解し、2 時間攪拌後に濾過を行い、この操作も繰り返す。最終的にイオン交換水に再溶解させ、10,000 rpm で 90 分間遠心分離し、得られた上澄みを酸化グラフェン分散液として用いた。

酸化グラフェンの安定な水分散液の典型的な UV/Vis 吸収スペクトルを図 1 (a) に示す。波長約 235 nm 付近に吸収ピークが観測され、これは炭素間二重結合における $\pi-\pi^*$ 遷移に由来すると考えられる。また、約 300 nm 付近にも吸収が見られ、これはカルボニル基における $n-\pi^*$ 遷移に起因する。

酸化グラフェンの光透過率を図 1 (b) に示す。酸化グラフェンは親水性を有し、水中で容易に分散する。分散液は濃度に応じて暗褐色から黄褐色の色調を呈し、着色溶液のように見える。図 1 (b) に示すように、酸化グラフェン分散液は可視光領域で 90% 以上の高い透過率を示す。

得られた酸化グラフェン分散液を濾過することで固体酸化グラフェンを得た。図 1 (c) にその TGA 熱重量分析曲線を示す。20-100 °C の範囲で質量減少が観測され、これは吸着水の脱離によるものと考えられる。また、約 250 °C 付近では急激な質量減少が見られ、これは不安定な酸素官能基の熱分解によりガスが発生したためと推察される。500 °C での熱処理後も、残存質量は 35% 以上であった。

さらに、固体酸化グラフェンの X 線回折パターンを図 1 (d) に示す。酸化グラフェンは約 10° に明瞭な回折ピークを示し、これは 0.88 nm の層間距離に相当する。この層間距離は、グラフェン層間距離 (0.335 nm) よりも大きく、水酸基およびエポキシ基がシート表面に、カルボニル基およびカルボキシル基がエッジに導入されていることに起因する。

2. 2 酸化グラフェンを金属イオンの複合化による高伝導性電解質の合成

ゲルポリマー電解質の合成プロセスを図 2 に示す。まず、酸化グラフェン分散液を室温で 30 分間攪拌後、氷浴下で超音波処理 (30 分) を行った。この処理後、分散液を耐熱・耐圧容器に移し、マイクロ

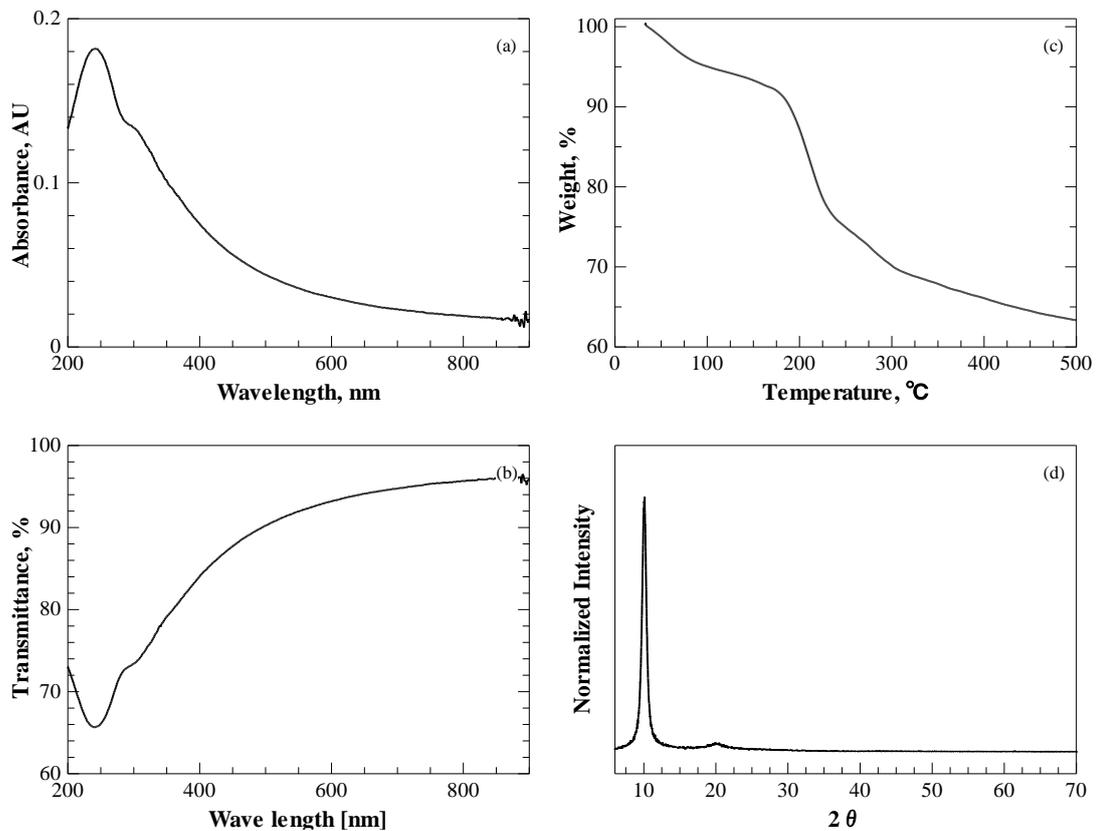


図1 酸化グラフェンの (a) UV-Vis 吸収スペクトルの波長依存性、(b) 透過率の波長依存性、(c) TGA (熱重量分析) 曲線、(d) XRD (X 線回折) パターン

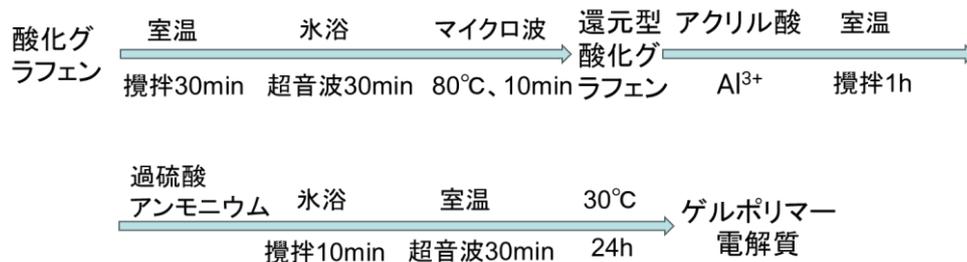


図2 ゲルポリマー電解質の合成

波処理 (反応温度: 80°C、反応時間: 10 分) を実施した。マイクロ波照射により、酸化グラフェンは部分的に還元され、還元型酸化グラフェン (rGO) を得ることができた。次に、この還元型酸化グラフェン分散液にアクリル酸モノマーおよび硝酸アルミニウムを添加し、室温で 1 時間攪拌を行った後、重合開始剤として過硫酸アンモニウムを加え、氷浴下で 10 分間攪拌後、室温で 30 分間の超音波処理を施すことで、均一な混合溶液を得た。最終的に、この均質な溶液をシャーレに注ぎ、30°C で 24 時間加熱することにより、アルミニウムイオンを含有する高伝導性ゲルポリマー電解質を合成した。本研究では、前述の方法で合成したゲルポリマーを電解質として用い、白金 (Pt) を電極材料とする対称型電池セル (Pt/ゲルポリマー電解質/Pt) を作製した。図 3 (a) には、当該対称セルの構成と、インピーダンス分光法によって得られたナイキストプロットを示す。電解質のイオン伝導度は、交流インピーダンス測定により評価され、測定は 7 MHz~0.1 Hz の周波数範囲、10 mV の振幅にて、温度 40~90°C の条件下で実施した。ナイキストプロットでは、交流電位の印加に対するインピーダンスの実部と虚部を縦軸にプロットしており、周波数をパラメータとしている。高周波領域に見られる半円形はバルク抵抗 (電解質内部のイオン移動抵抗) に由来し、低周波域に現れる傾斜直線は粒界または界面での抵抗を示している。得られたプロットは、文献[1]に報告されているゲルポリマー電解質の挙動と類似しており、本研究で得られた材料が同様の伝導特性を示すことが確認された。また、温度

の上昇に伴ってイオン伝導度は増加し、90°Cにおいては約 0.01 S/cm の高い値を示した。この挙動を図 3 (b) のアレニウスプロットに示す。プロットから明らかなように、イオン伝導度と温度の逆数との関係はおおむね線形であり、熱活性化型の伝導メカニズムが支配的であることを示唆している。ただし、温度の上昇に伴う伝導度の増加は高温域でやや鈍化する傾向が見られた。ゲルポリマー電解質の電気化学的特性を評価するために、金属薄膜 Al および Mo を電極として用いた非対称セル (Al/ゲルポリマー電解質/Mo) を作製した。図 4(a) に示すように、スキャンレート 1 mV/s でサイクリックボルタンメトリー測定を行った結果、広い電気化学的電位窓が確認された。また、0.2 V および -0.5 V 付近に明瞭なレドックスピークが観察され、これはそれぞれアルミニウムのストリッピングおよび堆積に対応している。

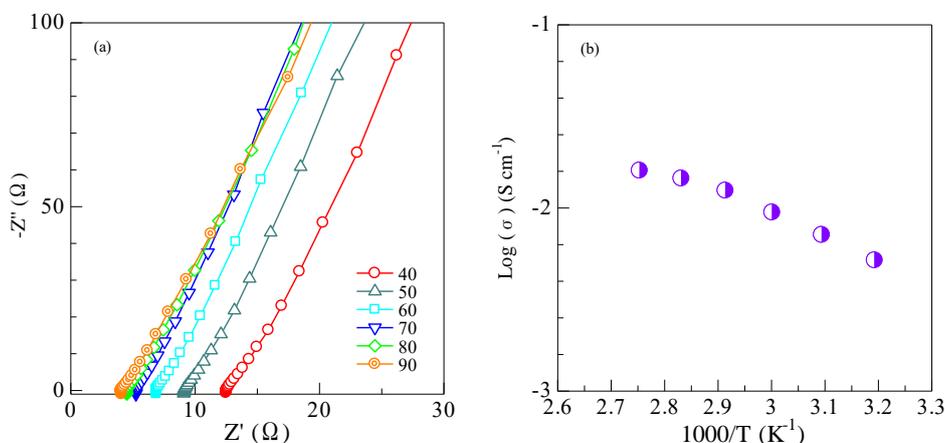


図 3 ゲルポリマー電解質の特性評価：(a) ナイキストプロット、(b) アレニウスプロット

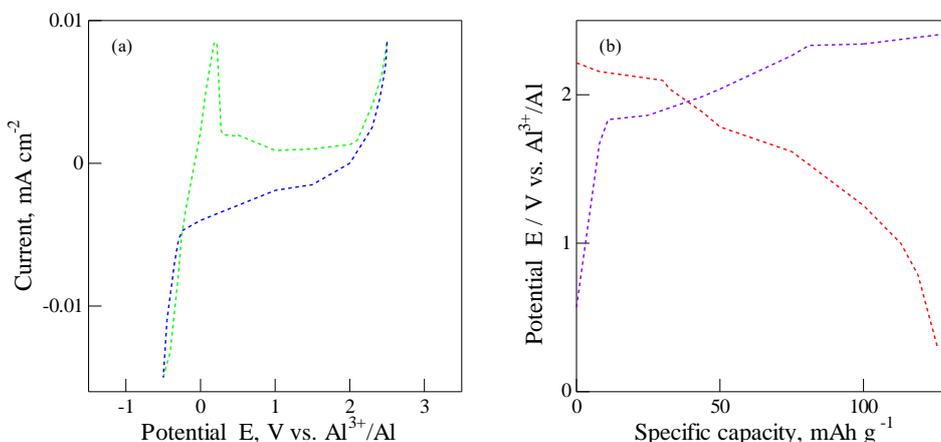


図 4 非対称セルの特性評価：(a) サイクリックボルタンメトリー曲線、(b) 充放電曲線

これにより、本研究で開発したゲルポリマー電解質がイオン伝導性を有する電解質として機能していることが示唆された。さらに、金属薄膜 Al および黒鉛を電極として用いた非対称セル (Al/ゲルポリマー電解質/黒鉛) を作製し、充放電特性を評価した。図 4 (b) に、電流密度 60 mA/g における充放電曲線を示す。このセルにおいては、フレーク黒鉛をカソード極、アルミニウムをアノード極として用いた。放電時にはカソード極で還元反応、アノード極で酸化反応が進行する。得られた充放電曲線から、1.65 V および 2.05 V に放電電圧プラトーが、1.85 V および 2.25 V に充電電圧プラトーがそれぞれ確認された。この電池セルは、60 mA/g の電流密度条件下で約 120 mAh/g の比容量を示し、本研究で得られた性能は Yu ら [2] の報告値に匹敵することが分かった。

2. 3 水熱処理による多孔質層状炭素系電極材料用多孔質還元型酸化グラフェンの創出

酸化グラフェンを金属化合物と混合し、酸性条件下でワンポット水熱還元処理を行う手法を開発することで、各種多孔質層状炭素系電極材料に適した多孔質還元型酸化グラフェン (prGO) の合成に成功した。本手法により、各種金属化合物をテンプレートとして用いて合成した prGO の表面形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した結果を図 5 に示す。具体的には、(a) prGO (Mn₃O₄)、(b) prGO

(Mn_3O_4) の拡大図、(c) prGO ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)、(d) prGO ($\text{Al}(\text{acac})_3$)、(e) prGO (Fe_3O_4)、および (f) テンプレートを用いずに水熱処理を行った rGO である。金属化合物を使用せずに水熱処理を行った場合 (図 5 (f)) には、多孔質構造は形成されず、滑らかな表面と凝集した構造が観察された。一方、金属化合物をテンプレートとして用いた場合には、凝集が抑制され、多孔質構造を有する prGO の形成が確認された。図 5 (a) ~ (e) に示すように、得られた prGO はメソポアおよびマクロポア領域に多数の細孔を有しており、しわ状の表面を持つ prGO ナノシートの層間に不均一に分布していることが明らかとなった。これらのメソ孔とマクロ孔の密接な接続は、金属化合物除去後に残存した細孔によって形成された可能性があると考えられる [3-6]。従来、多孔質炭素材料の作製には、エッチング剤としてアルカリ溶液が頻繁に用いられてきた [7]。しかしこの方法では、得られた試料の反応性や親和性が低下し、その結果として炭素材料の静電容量が減少することが報告されている [8]。本研究では、この課題を克服するため、酸性条件下での多孔質炭素材料の合成を試みた。本手法により得られた多孔質構造は、prGO を電極材料として使用する際、電解質イオンが迅速かつ効率的に電極表面へ到達する経路を提供すると期待される。特に、 Mn_3O_4 をテンプレートとして用いた場合には、prGO 中に最も豊富な多孔質構造が形成されていることが確認された。さらに後述するように、 Mn_3O_4 を用いて合成された prGO は、他の試料と比較して最も優れた比容量を示した。

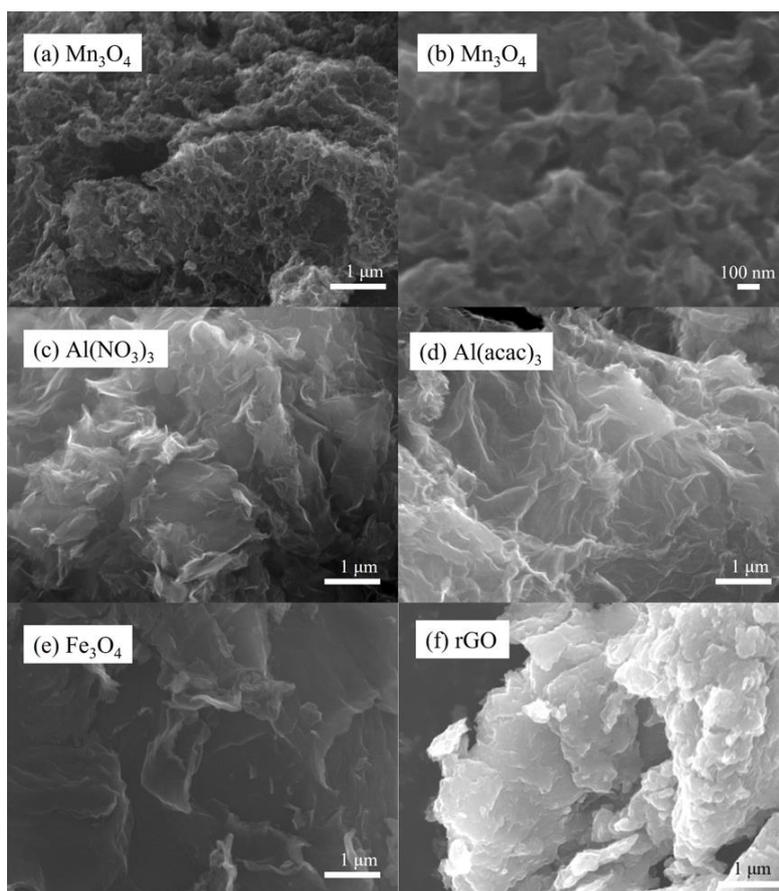


図 5 prGO および rGO の FE-SEM 画像 (a, b) : Mn_3O_4 テンプレートを用いて合成された prGO、(c) : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ テンプレート由来の prGO、(d) : $\text{Al}(\text{acac})_3$ テンプレート由来の prGO、(e) : Fe_3O_4 テンプレート由来の prGO、(f) : 比較対象としての rGO

2. 4 蓄電池セルを構築と電気化学的特性評価

三電極構成で蓄電池セルを構築し、サイクリックボルタンメトリー (CV) およびガルバノスタティック充放電 (GCD) 測定を実施し、比静電容量、電極の安定性、インピーダンス特性を評価した。prGO 材料をスーパーキャパシタ用電極として応用するため、カーボンクロス上にスプレー法で均一な prGO 薄膜を作製し、GCD 測定 (図 6) を行った。その結果、全ての prGO 試料で三角形の GCD 曲線が得られ、優れた静電容量特性が確認された。特に、 Mn_3O_4 テンプレートを用いた prGO は、他の試料に比

べて高い蓄電性能を示した。比静電容量は、 Mn_3O_4 テンプレート由来の prGO が 243 F/g で、rGO (109 F/g) の約 2.2 倍となった。CV 測定 (図 7) でも、 Mn_3O_4 テンプレート由来の prGO は広い面積を示し、比静電容量は 357 F/g で rGO (189 F/g) の約 1.9 倍の向上を示した。この結果は、 Mn_3O_4 テンプレートを用いた prGO が優れた電気化学特性を有することを示唆している。

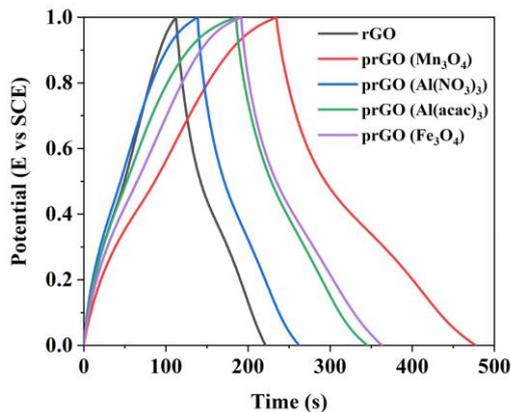


図 6 GCD 測定曲線の比較

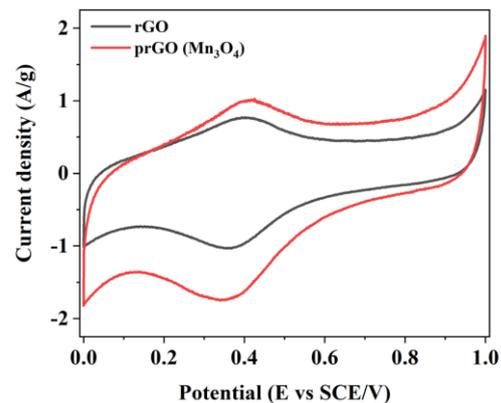


図 7 CV 曲線の比較

成果

本研究では、酸素官能基の導入量を精密に制御可能な高酸化度酸化グラフェンの合成に成功し、さらに金属イオンや導電性モノマーとの複合により、新規な炭素系ハイブリッド材料の創出に至った。特に、 Mn_3O_4 をテンプレートとして用いて作製した多孔質還元型酸化グラフェンは、従来の還元型酸化グラフェンと比較して、比静電容量が約 2 倍以上向上し、電解質イオンの迅速な拡散と高い電荷貯蔵能力を両立する優れた電極材料であることが明らかとなった。このような特性により、本材料はスーパーキャパシタへの応用に極めて有望であるだけでなく、柔軟性や高エネルギー密度が求められる次世代ウェアラブル電子機器への展開も期待される。加えて、本研究で得られた成果は、高性能かつ高機能なエネルギー貯蔵材料の設計・開発における新たな指針を提供するものであり、今後の材料科学分野における基礎的かつ応用的な研究に大きく貢献する重要な知見である。

文献

- [1] X.-G. Sun, Y. Fang, X. Jiang, K. Yoshii, T. Tsuda, S. Dai, Polymer gel electrolytes for application in aluminum deposition and rechargeable aluminum ion batteries, *Chem. Commun.* 52, 292-295, 2016.
- [2] Z. Yu, S. Jiao, S. Li, X. Chen, W.-L. Song, T. Teng, J. Tu, H.-S. Chen, G. Zhang, D.-N. Fang, Flexible stable solid-state Al-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* 29, 1806799, 2019.
- [3] Z. Lei, N. Christov, X.S. Zhao, Intercalation of mesoporous carbon spheres between reduced graphene oxide sheets for preparing high-rate supercapacitor electrodes, *Energy Environ. Sci.* 4, 1866-1873, 2011.
- [4] Z. Lei, Z. Liu, H. Wang, X. Sun, L. Lu, X.S. Zhao, A high-energy-density supercapacitor with graphene-CMK-5 as the electrode and ionic liquid as the electrolyte, *J. Mater. Chem. A* 1, 2313-2321, 2013.
- [5] B.G. Choi, M.H. Yang, W.H. Hong, J.W. Choi, Y.S. Huh, 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities, *ACS Nano* 6, 4020-4028, 2012.
- [6] T. Li, N. Li, J. Liu, K. Cai, M.F. Foda, X. Lei, H. Han, Synthesis of functionalized 3D porous graphene using both ionic liquid and SiO_2 spheres as “spacers” for high-performance application in supercapacitors, *Nanoscale* 7, 659-669, 2015.
- [7] Y.-H. Hwang, S.M. Lee, Y.J. Kim, Y.H. Kahng, K. Lee, A new approach of structural and chemical modification on graphene electrodes for high-performance supercapacitors, *Carbon* 100, 7-15, 2016.
- [8] J. Cherusseri, K.K. Kar, Ultra-flexible fibrous supercapacitors with carbon nanotube polypyrrole brush like electrodes, *J. Mater. Chem. A* 4, 9910-9922, 2016.