

蓄電池に応用展開する多孔質 還元型酸化グラフェンの創成



静岡大学

大学院総合科学技術研究科 工学専攻

教授 孔 昌 一

2021年11月11日

背景①

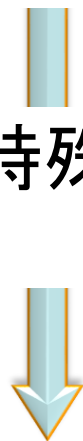
- 近年、枯渇化石燃料に代わるエネルギーに対する需要が急増し、持続可能な高出力エネルギーデバイスの開発が求められている
- 
- スーパーキャパシタは高いポテンシャルをもち、有力視されている
- 
- 現行の炭素系電極は依然静電容量が低く、大量電力を蓄えることができない。エネルギー密度の向上には、電極の電荷蓄積容量を増大させる必要がある



貴金属フリーの多孔質還元型酸化グラフェンが
炭素系電極材料として注目

背景②

- 従来、多孔質還元型酸化グラフェンの製造工程数が多く、処理時間が長い
- また、H₂/Ar雰囲気といった特殊条件での処理や高温での処理が必要



簡便な方法による多孔質還元型酸化グラフェンの
創成技術の開発が求められている

目的

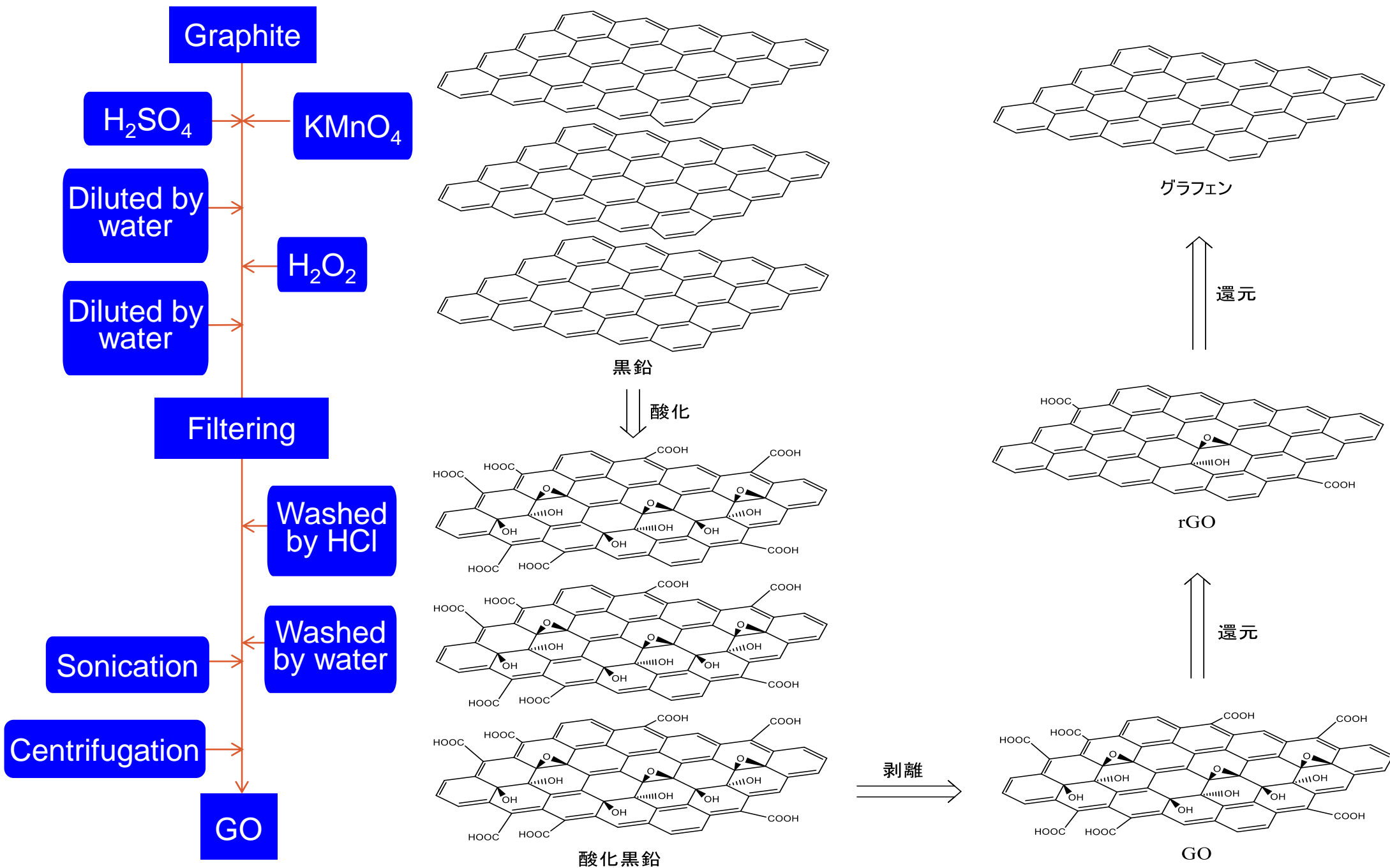
黒鉛
酸化グラフェン(GO)

複合体(GO/金属酸化物)
多孔質還元型GO(prGO)

環境に優しくより簡便な手法による資源量の豊富な
黒鉛からprGOの創成技術の開発

貴金属フリーの電極材料をはじめ、幅広い
エレクトロニクス分野へ応用展開

黒鉛から酸化グラフェンの合成



酸化グラフェン(GO)

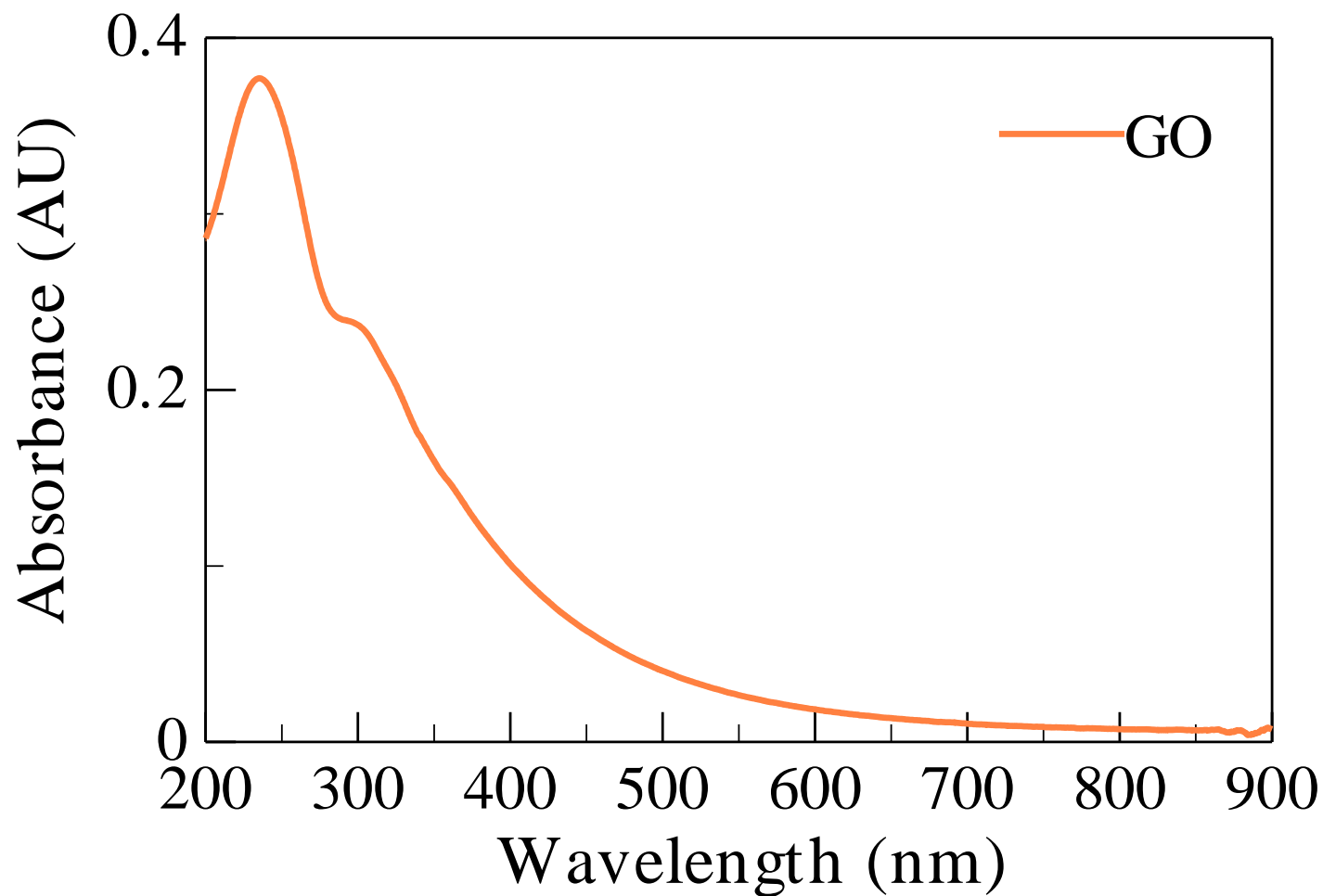
黒鉛(粉末)



GO(分散液)

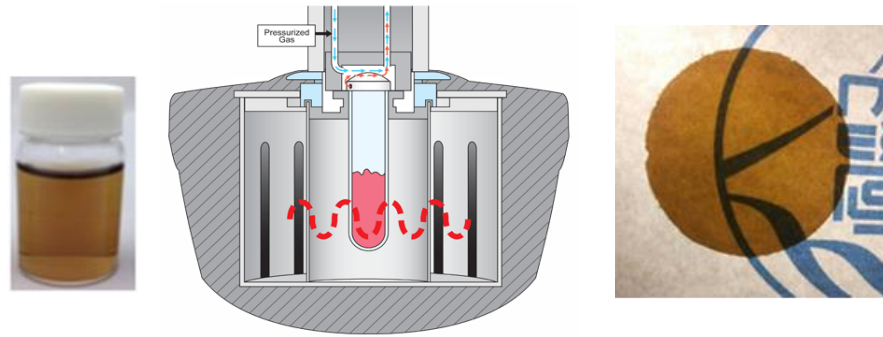


GO(自立薄膜)



GOのUV-Vis吸収スペクトルの波長依存性

還元型酸化グラフェン(rGO)



マイクロ波による還元処理

rGO(粉末)



rGO(自立薄膜)

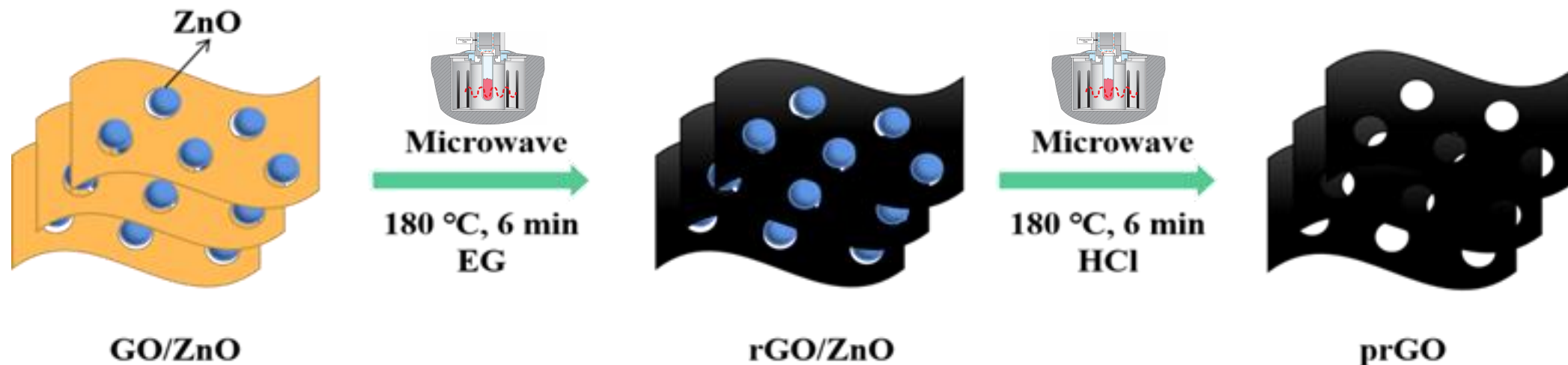
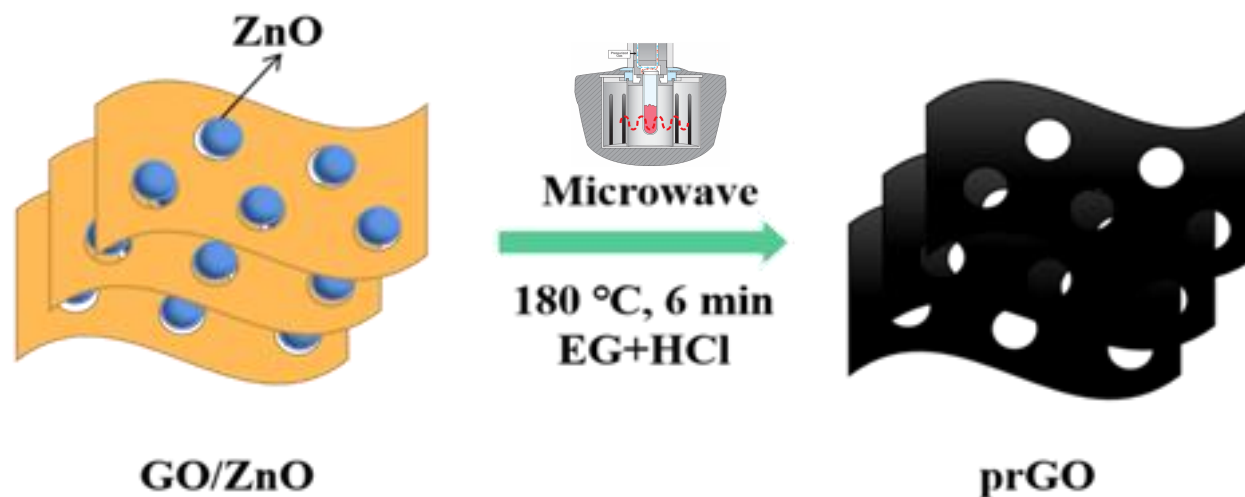


GO/ZnO複合体の作製

- 酸化亜鉛(ZnO)粒子(平均粒子径:250nm、形状:棒状)をGO水溶液中に分散させた。
- 得られた混合液を一晩攪拌後、氷浴で冷却しながら1時間超音波処理を行った。
- 得られた混合液を、さらに1時間攪拌した。
- 混合液をろ過し、ろ過物を40°Cで一晩乾燥することにより、粉末状のGO/ZnO複合体を得た。

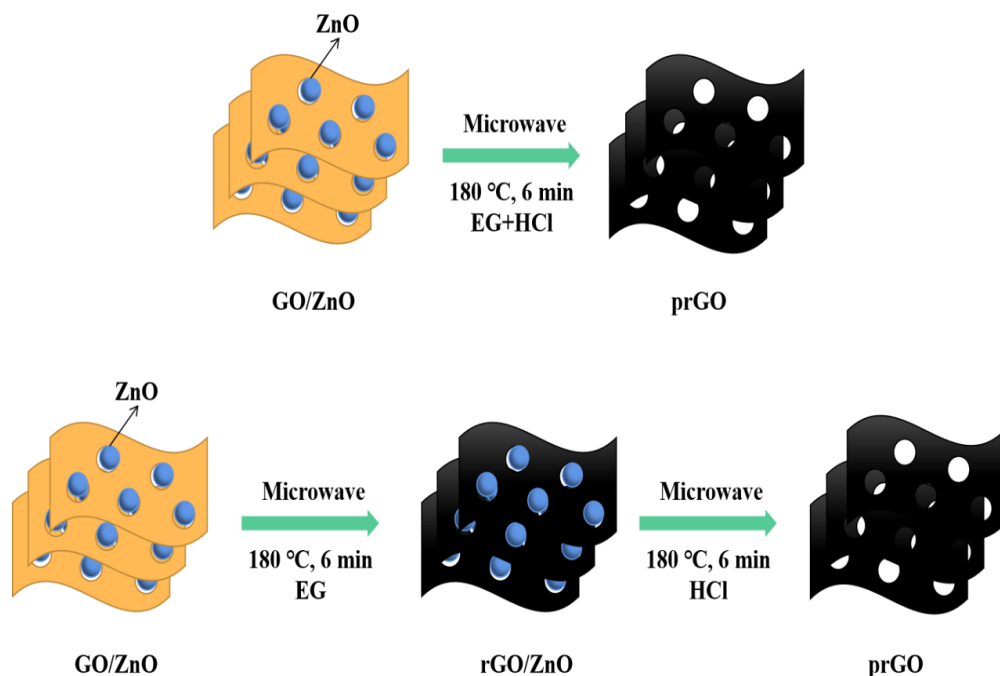
prGOの創成

GOと金属酸化物粒子との複合体を、アルコール類と酸の存在下でマイクロ波処理により、prGO(多孔質還元型酸化グラフェン)が得られることを見出した。

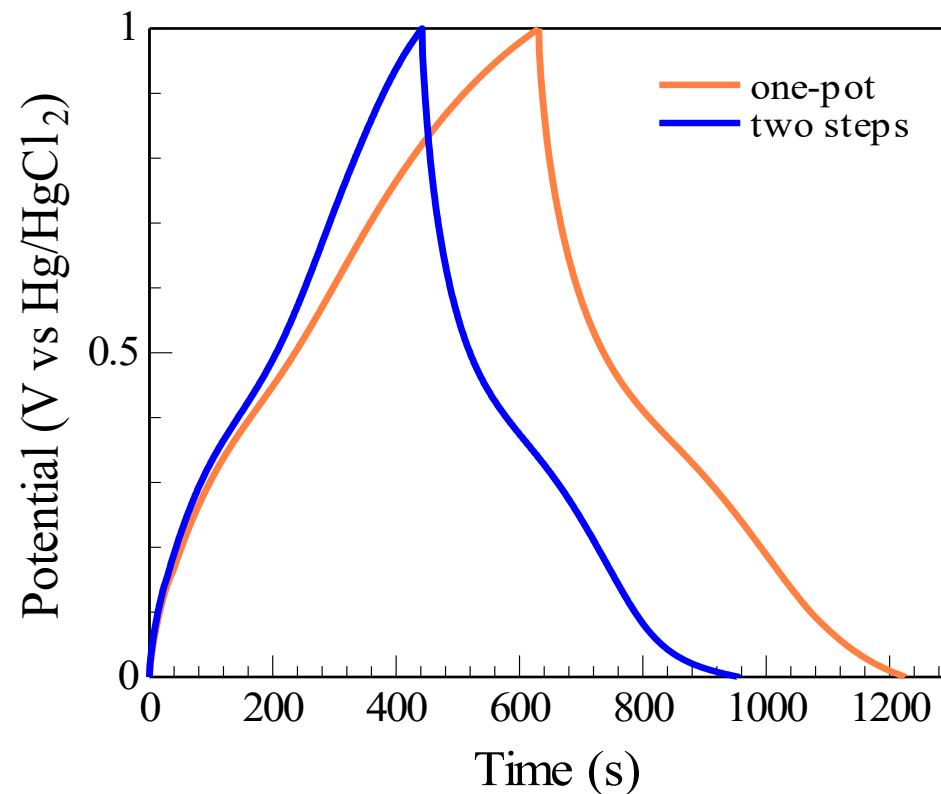


prGOの創成

GOと金属酸化物粒子との複合体を、アルコール類と酸の存在下でマイクロ波処理により、prGOが得られることを見出した。



マイクロ波による多孔質還元型酸化グラフェンの創製法の概略図：
ワンポット処理法（上）と二段階に分けた処理法（下）



電池の定電流充放電 (GCD) 測定比較図 (電流密度: 1 A/g) ワンポット処理法 (オレンジ色) と二段階に分けた処理法 (青色)

prGOのSEM写真

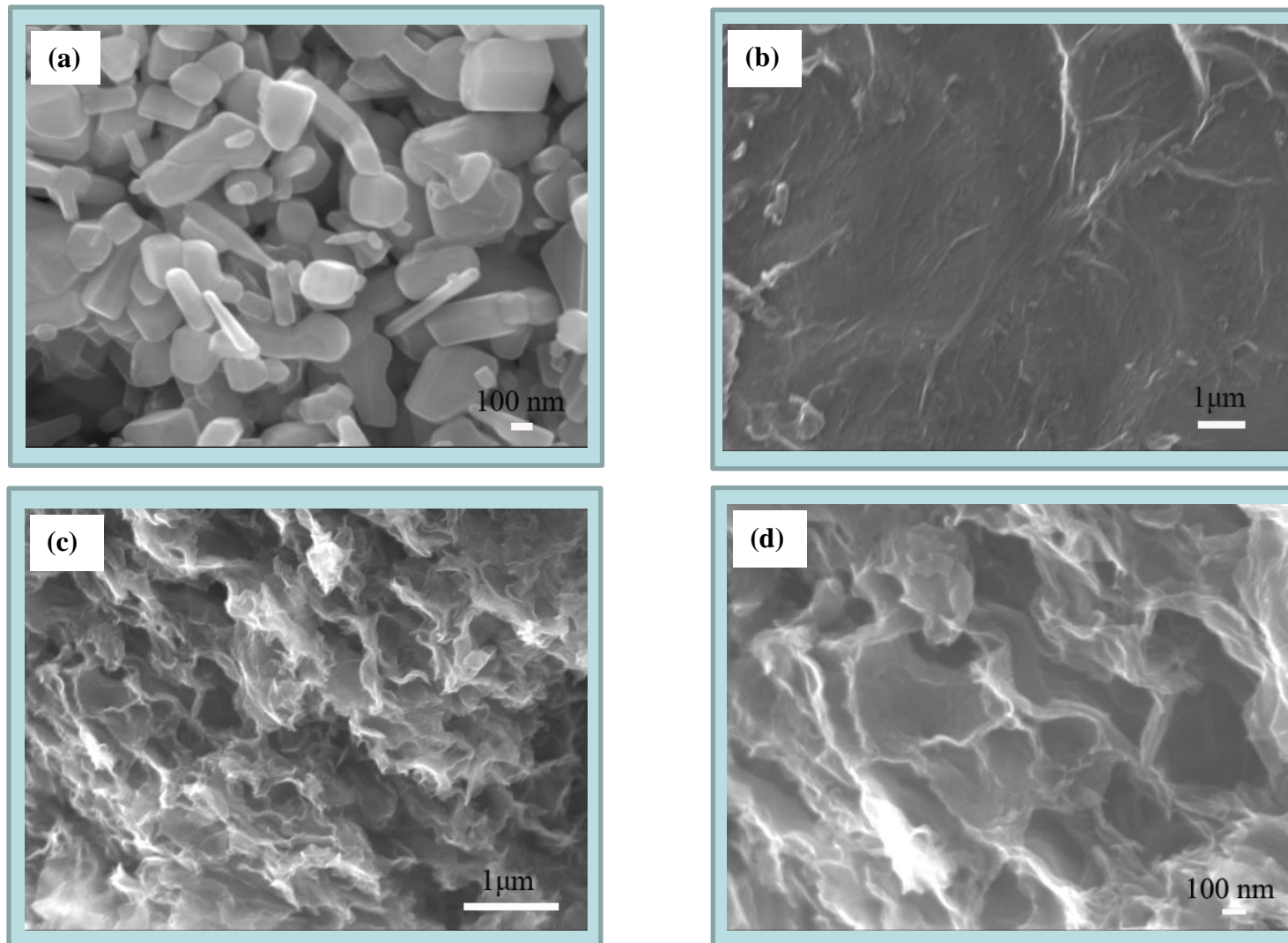
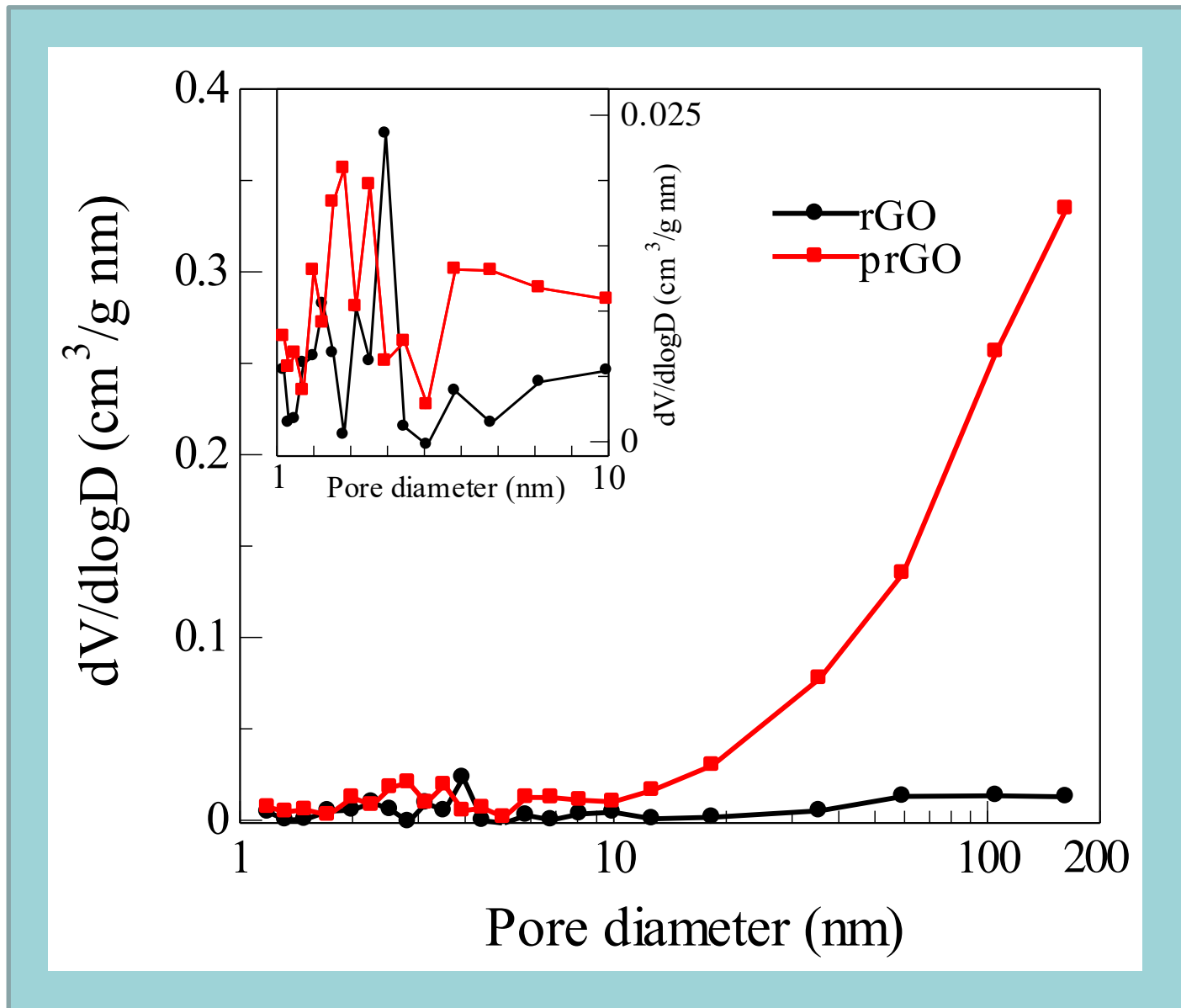


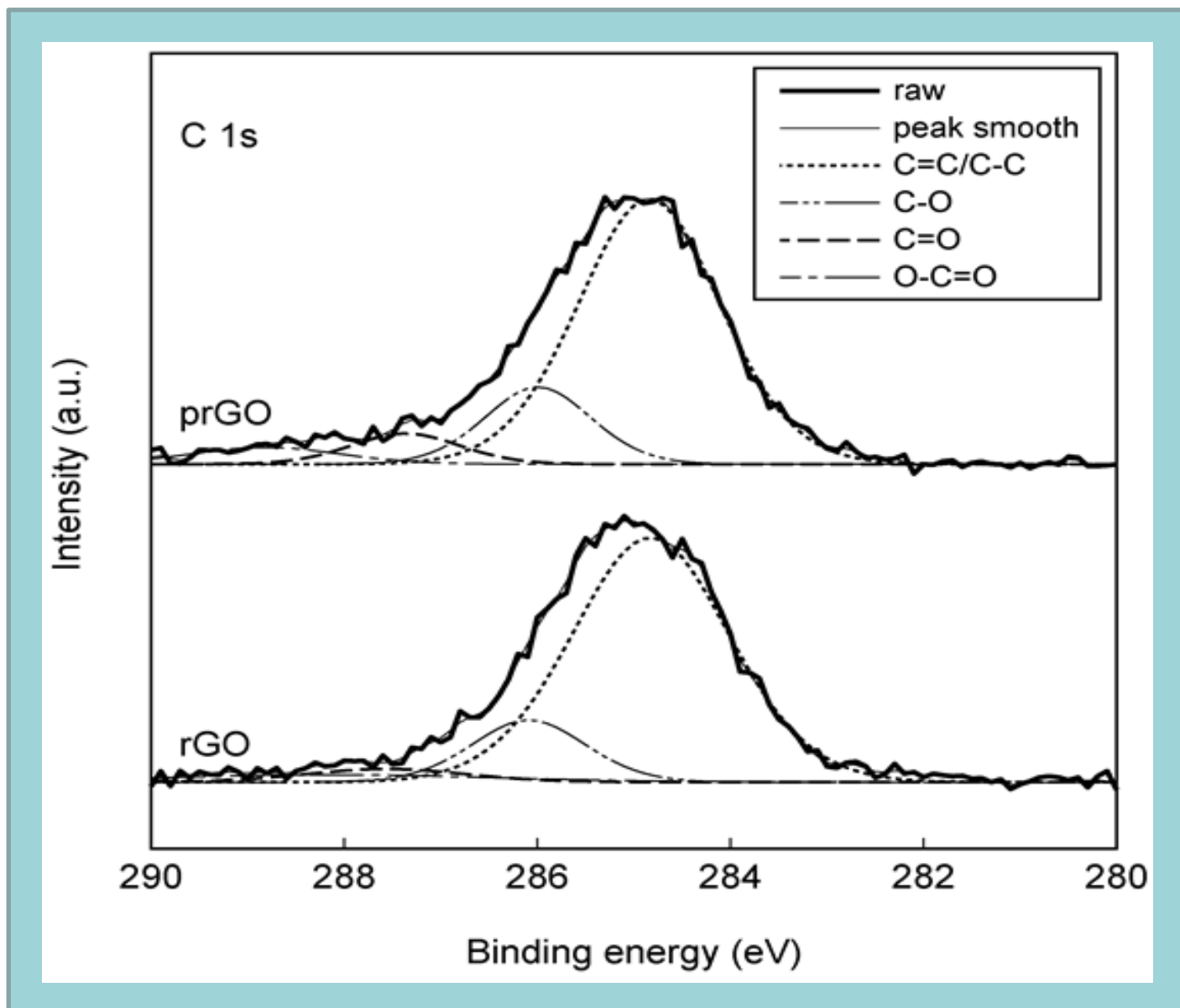
図3 FE-SEM画像の比較(a) ZnO粒子、(b) 還元型酸化グラフエン、
(c) と(d) 多孔質還元型酸化グラフエン(GO:ZnO=1:4)

prGOの細孔径分布曲線



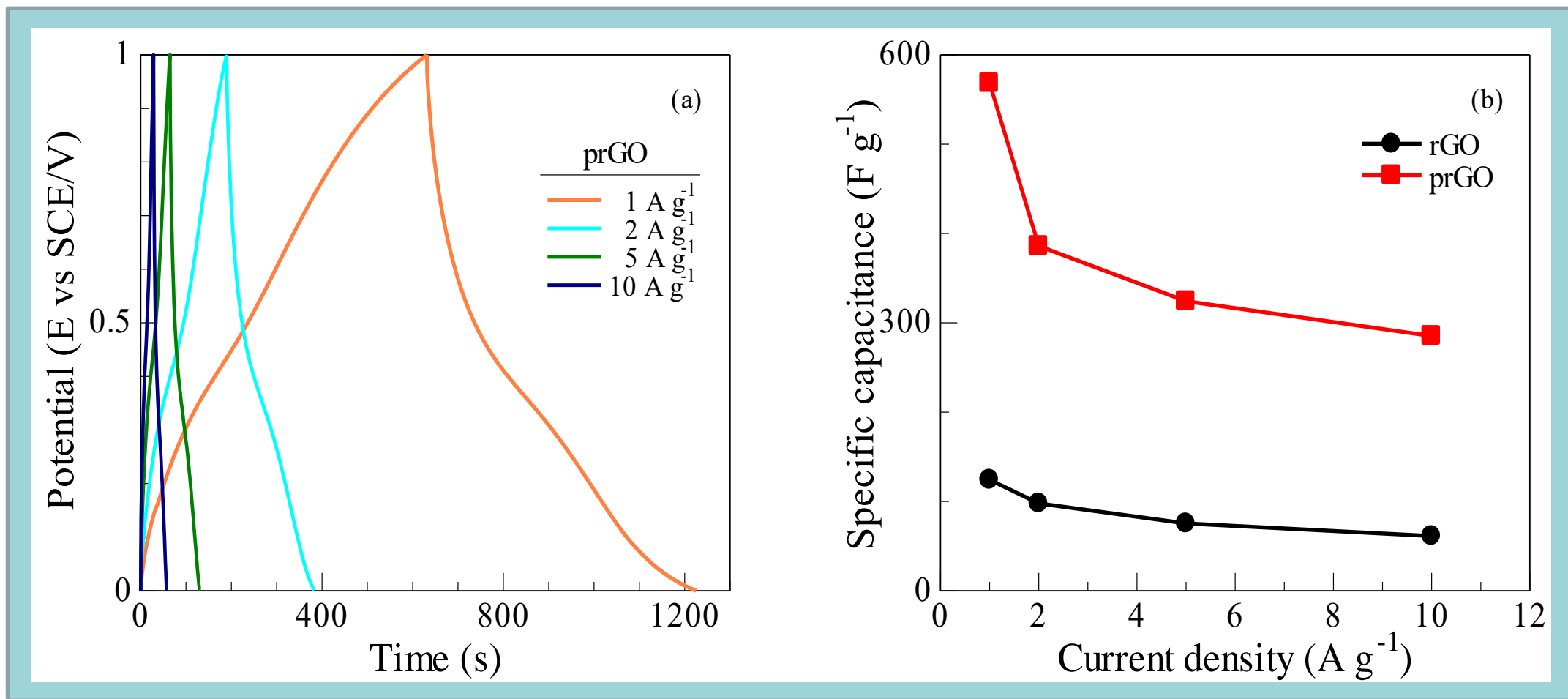
prGOはrGOよりもメソ・マクロ細孔が多い

prGOのXPS分析



prGOはrGOよりC=O結合の割合が高い

prGOの静電容量



prGOはrGOより静電容量が高い

prGOの静電容量

		比容量(F/g)	
		CV at 5 mV/s	GCD at 1A/g
実施例	prGO	843.2	568.5
比較例	rGO	283.7	124.3

prGOの比容量は、rGOよりもはるかに大きく、また、非特許文献3に記載の方法で製造されたprGOの比容量(5 mV/sにおける比容量が337.2 F/g)よりも大きい。

【非特許文献3】Carbon, 100, 7-15, 2016.

文献データ

	処理工程	静電容量
本発明 (prGO)	<ul style="list-style-type: none"> 酸化グラフェン (GO) と ZnO の混合 180°C, 6分, 100W, EG+HCl 溶液内での超音波処理 	568.5 F/g (1 A/g)
従来品 (PRGO-O)	<ul style="list-style-type: none"> GO を 300°C, 5分 水素/アルゴンガス処理し、還元型酸化グラフェン (rGO) 作成 アセチレンブラック+PVDF と合わせ、NMP 溶液に混合 ZnO を混合し 2時間 破碎 100°C 1時間 で溶媒除去 6M NaOH 溶液に 16時間 浸漬 	337.2 F/g (5 mV/s)
従来品 (N-pGr)	<ul style="list-style-type: none"> GO にヒドラジンを添加し、80°C 12時間 混合し、rGO 作成 濾過後、60°C 一晩 乾燥 60°C 12時間 還流し、多孔質還元グラフェン (pGr) の合成 pGr と液体アンモニアを超音波処理し、24時間 オートクレーブ アンモニア除去後、60°C 一晩 乾燥 	230.0 F/g (1 A/g)
従来品 (3D GA-MC)	<ul style="list-style-type: none"> 180°C 12時間 熱水処理 CTAB、エタノール、NaOH を加え 40~50°C 6時間 保持 TEOS を加え、6~12時間 反応 アルゴンガス中 800°C 3時間 熱処理 ショ糖エタノール溶液に 40°C 6時間 浸透 700°C 3時間 で炭化 一晩、NaOH 除去及び乾燥 	226.0 F/g (1 mV/s)
従来品 (a-MEGO)	<ul style="list-style-type: none"> マイクロ波によりグラフェンを剥離 KOH 溶液に加え、ろ過・乾燥 800°C 1時間 加熱し、多孔質化 	165.0 F/g (1.4 A/g)
従来品 (asMEG-O)	<ul style="list-style-type: none"> GO を 1100 W で 40s マイクロ波照射 800°C 1時間 加熱 室温冷却後、100°C 24時間 乾燥 真空中 800°C で焼成 	173.0 F/g (2.1 A/g)

従来技術とその問題点

既に実用化されているものには、高温処理、特殊雰囲気下およびアルカリ処理による加熱還元法等があるが、

高い温度や爆発性の水素ガスなどが必要

工程数が多く、長い処理時間が必要

等の問題があり、広く利用されるまでには至っていない。

新技術の特徴・従来技術との比較

- キャパシタ静電容量が高い。
- 従来の高温や長い処理時間を用いる点の改良に成功した。
- 従来はアルカリ性条件下で多孔質化処理に限られていたが、酸性での処理となり、還元には寄与しないため、酸素官能基を制御することが可能となった。
- 本技術では、環境に優しく、低温・短時間のマイクロ波処理を行うため、低コスト・量産化の実現が期待される。

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、多孔質炭素材料製造に適用することでその環境に優しいマイクロ波処理およびその簡便さのメリットが大きいと考えられる。
- 達成された材料の構造および特性に着目すると、蓄電池材料の他に、バイオセンサ材料や航空宇宙材料などといった用途に展開できる。
- 工業、環境および生物医学研究の分野で使用されるエレクトロニクスデバイスの開発にも広く適用でき、その全潜在能力の発揮はまだ始まったばかりである。

実用化に向けた課題

- 現在、多孔質還元型酸化グラフェンに関して電極材料に適用可能なところまで開発済みであるが、電極単位体積当たり得られる容量がまだ未評価である。
- 今後、キャパシタについて充放電データを取得し、実用化に適用していく場合の条件設定を行っていく。
- 実用化に向けて、還元型酸化グラフェンの量産化技術の確立も必要である。

企業への期待

- 未解決の電極体積当たりの容量の評価については、多孔質還元酸化グラフェンを量産により克服できると考えている。
- キャパシタの電極材料の評価および実用化技術を持つ企業との共同研究を希望。
- また、蓄電池の電極材料を開発中の企業、エレクトロニクス分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 多孔質還元型酸化グラフェンの製造方法
- 出願番号 : 特願2021-33377
- 出願人 : 静岡大学
- 発明者 : 孔 昌一、マー ジャオジャオ

お問い合わせ先

静岡大学

イノベーション社会連携推進機構

コーディネータ 山口 昌志

TEL 053-478-1718

FAX 053-478-1711

e-mail sangakucd@cjr.shizuoka.ac.jp