

平成30年5月28日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05627

研究課題名(和文)セルロースナノファイバーを用いたフレキシブル蓄電紙の創出

研究課題名(英文)Development of flexible energy-storage paper devices

研究代表者

古賀 大尚 (Koga, Hirotaka)

大阪大学・産業科学研究所・特任助教(常勤)

研究者番号：30634539

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,400,000円

研究成果の概要(和文)：抄紙技術の応用により、樹木セルロースファイバーと酸化グラフェンを均質に複合化した後、高強度パルス光を大気環境下でわずか36ミリ秒間照射することによって、高電気容量(約200 F/g)かつフレキシブルなペーパースーパーキャパシタを創出することに成功した。次世代のフレキシブル・ウェアラブルエレクトロニクスに資する大量生産向きの新規蓄電デバイスとして期待が持たれる。

研究成果の概要(英文)：Recent progress in portable and wearable electronics has promoted a growing demand for affordable and flexible energy-storage devices. Although reduced graphene oxide (rGO) serves as high performance electrode, rGO-based flexible electrodes remain challenging with respect to scalability and eco-friendliness concerning both the compositing process of rGO with a flexible matrix and the reduction process of GO.

In this study, we demonstrated that papermaking and successive in situ flash-reduction can be prospective to achieve this goal. Single-layer GO sheets were composited with wood-derived cellulose paper (even with waste paper) by a papermaking process with a filtration time of 4 s, followed by a room-temperature and chemical-free flash reduction process for 0.036 s. The rGO/paper electrodes showed high specific capacitance, up to 212 F/g, for a paper-based supercapacitor. This finding opens new doors for affordable and flexible energy-storage papers in future wearable electronics.

研究分野：複合材料科学

キーワード：ペーパーエレクトロニクス 蓄電紙 機能紙 酸化グラフェン 抄紙技術 光還元

1. 研究開始当初の背景

近年、電子デバイスのフレキシブル化に向けた技術が急速に進歩しており、衣服のように装着可能な電子デバイスに係る研究開発が盛んに行われている。この「ウェアラブルエレクトロニクス」には、フレキシブルな電源すなわち蓄電デバイスが必須である。蓄電デバイスの内、スーパーキャパシタは、高出力・急速充放電が可能で長寿命といった特長を有するが、電気容量の低さが欠点である。そのため、高容量でフレキシブルなスーパーキャパシタの開発が希求されている。

スーパーキャパシタ高容量化の鍵を握るのは新規炭素電極の開発である。特に、安価なグラファイト由来の酸化グラフェン (Graphene Oxide: GO) を還元処理して得られる還元型酸化グラフェン (reduced Graphene Oxide: rGO) は、従来の活性炭やカーボンナノチューブ電極より高い電気容量を示すことから大きな期待を集めている。また、フレキシブル性を付与するために、ポリマー担体にrGOを複合化したrGO/ポリマー電極の開発も精力的に行われている。

近い将来、ウェアラブルエレクトロニクスが広く普及すると、高容量でフレキシブルな蓄電デバイスが大量に必要となる。すなわち、rGO/ポリマー電極の大量生産プロセスの構築が重要となる。しかし、既存のrGO/ポリマー電極は、rGOとポリマーのコンポジット化やGOの還元プロセスが極めて煩雑という問題を抱えている。特にGOの還元には、一般的に、高温下(800°C以上)または有毒化学試薬存在下における長時間(1時間以上)の処理が必要である。このように、rGO/ポリマー電極の大量生産には、プロセススピードや環境調和性の面で解決すべき課題が残っている。

2. 研究の目的

ところで、木材セルロース繊維の水懸濁液をワイヤー上で濾過・乾燥する抄紙技術によってつくられる「紙」は、生活必需品として永らく重要な役割を果たしてきた。抄紙法は約2000年前に発明されて以来、基本的には変わることなく、現代の紙パルプ産業では、速度18000m²/minにも達する高速・大量生産プロセスとして利用されている。紙の用途は印刷情報・新聞・衛生・包装・紙器用紙など多岐に渡るが、近年では、ウェアラブルエレクトロニクス分野にも拡がりつつある。すなわち、フレキシブルで環境に優しい紙ベースの電子デバイス「ペーパーエレクトロニクス」への注目が高まっている。その中で我々は、透明導電膜、電子ペーパー、メモリ、アンテナ、トランジスタといったペーパーエレクトロニクスの開発に取り組んできた。

本研究では、伝統的な抄紙技術と最先端の光還元技術を組み合わせ、高速量産向きで、高容量かつフレキシブルなrGO/セルロースペーパー電極の開発を目指した。また、ペー

パーセパレータと一体化させて、全て紙ベースのフレキシブルスーパーキャパシタ「蓄電紙」の作製を試みた。

3. 研究の方法

(1) 抄紙技術の応用によるGO/セルロースペーパーの調製

針葉樹サルファイトパルプ(日本製紙製)、または、それを機械処理して解繊したセルロースナノファイバーの水懸濁液に、GO(仁科マテリアル社製)水分散液とポリエチレンイミン水溶液をこの順で添加して10分攪拌した後、#300ワイヤーメッシュを用いて吸引濾過を行った(濾水時間:4s)。その後、ホットプレス乾燥することにより(110°C, 1.1MPa, 10分)、GO/セルロースペーパーコンポジットを得た。

(2) 高強度白色パルス光照射によるGOのフラッシュ還元

キセノンフラッシュランプを備えたPulse Forge 3300(Novacentrix Corp.)を用い、室温・大気下で、GO/セルロースペーパーの表裏に高強度パルス光を照射した(光強度:0.986J/cm²、周波数:2Hz、合計照射時間:0.036秒)。

(3) rGO/セルロースペーパーの電極性能評価

スーパーキャパシタとしての電極性能は、ポテンショガルバナスタット、3極セル、水系電解液(1M Na₂SO₄)を用いて評価し、充放電曲線(0-1V)から電気容量を算出した。

4. 研究成果

(1) 抄紙技術とフラッシュ還元技術によるrGO/セルロースペーパーの調製

図1に、rGO/セルロースペーパーの調製概要図を示す。まず、抄紙プロセスを応用して、GO/セルロースペーパーの調製を試みた。パルプとGOは共にアニオン性であり(表1)、

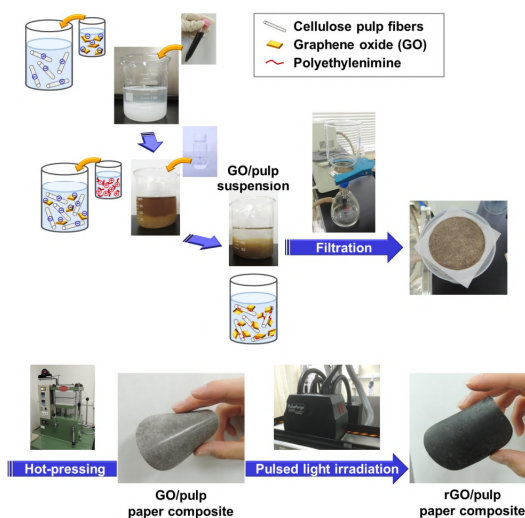


図1 紙抄きとフラッシュ還元プロセスによるrGO複合化ペーパー電極調製の手順概要図

表 1 各種材料のゼータ電位

	Zeta potential (mV)
Pulp	-6.13
GO	-35.8
Polyethylenimine (PEI)	36.0
GO/pulp/PEI composite	-0.303

水中で互いに静電反発するため、そのままでは均質な紙に成型することが困難であった。そこで本研究では、高荷電密度のカチオン性ポリエチレンイミンを介して、アニオン性のパルプと GO を静電相互作用により複合化した後 (表 1)、シンプルに脱水濾過・乾燥 (すなわち紙抄き) することで、均質でフレキシブルな GO/セルロースペーパーを調製することに成功した (図 1)。このとき、濾水時間は約 4 秒であり、歩留まりはほぼ 100% に達した。

次に、GO の還元処理を行った。従来の加熱還元プロセスでは、一般的に、800°C 以上・1 時間以上もの高温・長時間処理が必要である。そこで本研究では、高強度の白色パルス光をわずか 0.036 秒照射し、GO の吸光による瞬間的な自己加熱現象を利用した室温・ミリ秒還元を試みた。FT-IR 分析の結果、GO 由来の酸素含有官能基の消失、および、グラフェン由来の sp^2 混成軌道の形成が認められた。すなわち、室温・大気下・試薬不要で瞬間的な「フラッシュ還元」プロセスにより、フレキシブルな rGO/セルロースペーパーの調製に成功した (図 1)。同様の結果は、パルプ繊維の代わりにセルロースナノファイバーを用いた際にも得られた。しかし、濾水時間が数 10 分以上と長かったため、生産性を重視し、以後はパルプを用いて検討することとした。

(2) スーパーキャパシタ電極性能

得られた rGO/セルロースペーパーは、面・厚み方向共に導電性を示した (約 130 mS cm)。そこで自立型スーパーキャパシタ電極として用い、性能を評価した (図 2)。rGO/セルロースペーパーは、スーパーキャパシタ電極に典型的なサイクリックボルタンメトリー (CV) 曲線を示し (図 2a)、その電気容量は 212 F/g に達した (0.5 A/g) (図 2b)。この値は、従来の活性炭電極 (30-40 F/g) やカーボンナノチューブ電極 (約 50 F/g) に比べても高かった。また、10000 回以上充・放電を繰り返しても電気容量をほぼ維持する高い安定性も確認できた。さらに特筆すべきは、最先端の rGO 電極に匹敵する高い電気容量を示しながら、還元処理時間を従来の数時間レベルからわずかミリ秒レベルまで劇的に短縮した点である (図 2c)。以上の結果から、rGO/セルロースペーパー電極は高速生産向きで高容量であることが示された。さらに本手法は、バージンパルプだけでなく古紙パルプにも応用可能であった。将来、抄紙とフラ

ッシュ還元を併せた連続的な Roll-to-Roll プロセスを利用すれば、高容量でフレキシブルな rGO/セルロースペーパー電極が量産可能になると期待される。

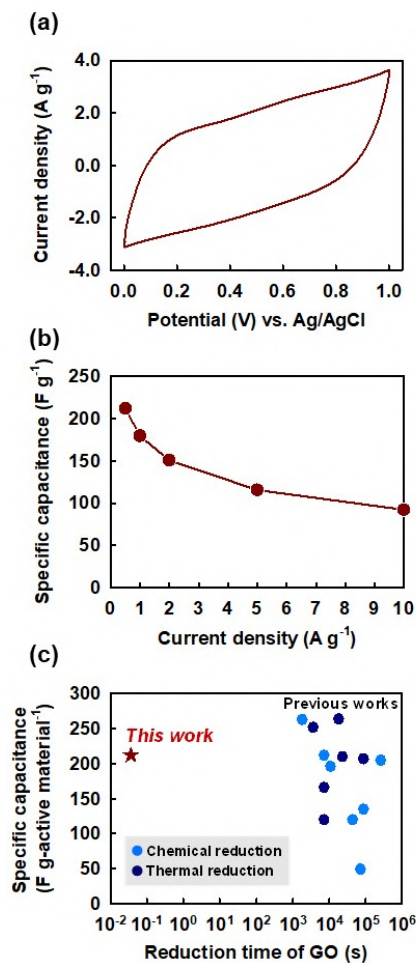


図 2 rGO 複合化ペーパーのスーパーキャパシタ電極性能; (a) CV 曲線 (20 mV/s)、(b) 電気容量と電流密度の関係、(c) 既報 rGO ベース電極との電気容量および GO 還元時間の比較

(3) フレキシブル蓄電紙の作製

2 枚の rGO/セルロースペーパー電極の間に、1 枚のペーパーセパレータを挟むことで、一体型のスーパーキャパシタ「蓄電紙」を作製することに成功した (図 3)。この際、ペーパーセパレータは、セルロースナノファイバー由来の多孔質紙に電解液をしみこませて作製した。得られた蓄電紙は、軽量・フレキシブルで、約 180 F/g の高い電気容量を示した。



図 3 フレキシブル蓄電紙

(4)まとめ

本研究では、高速・連続・大面積化も可能な抄紙技術とフラッシュ還元技術を併用することで、高容量でフレキシブルな蓄電紙を作製することに成功した。次世代のウェアラブルエレクトロニクス・IoT社会に資する新規な蓄電デバイスとして期待が持たれる。

これまでの検討の結果、電気容量には、紙内部のrGO分布と空隙構造が大きく関わっていることが示唆された。今後、①カチオン性高分子電解質の種類や添加順序による紙内部のrGO分布設計、および、②パルプやセルロースナノファイバーを用いた紙内部の空隙構造設計、といった木質科学(製紙科学)分野ならではのアプローチで研究開発を進めることで、蓄電容量のさらなる向上も可能と期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

1. H. Koga, M. Nogi, A. Isogai, Ionic liquid-mediated dispersion and support of functional molecules on cellulose fibers for stimuli-responsive chromic paper devices, ACS Applied Materials & Interfaces, 9(46), 40914-40920 (2017). DOI:10.1021/acsami.7b14827
査読有
2. H. Koga, T. Inui, I. Miyamoto, T. Sekiguchi, M. Nogi, K. Suganuma, A High-sensitivity printed antenna prepared by rapid low-temperature sintering of silver ink, RSC Advances, 6(87), 84363-84368 (2016). DOI:10.1039/C6RA19687J
査読有
3. 古賀大尚, 電子デバイス機能紙の開発, 日本画像学会誌, 55, 361-368 (2016). DOI:10.11370/isj.55.361
査読有
4. H. Koga, H. Tonomura, M. Nogi, K. Suganuma, Y. Nishina, Fast, scalable, and eco-friendly fabrication of an energy storage paper electrode, Green Chemistry, 18(4), 1117-1124 (2016). DOI:10.1039/C5GC01949D
査読有

[学会発表] (計 36 件)

1. H. Koga, Structural design of cellulose paper composites for green chemistry and electronics, 255th National ACS Meeting (2018).
2. D. Fukushima, H. Koga, M. Nogi, Design of hierarchical micro-meso-macro porous structures in a cellulose nanofiber paper for electrode applications, The 21st SANKEN International The 16th SANKEN

Nanotechnology Symposium (2018).

3. 古賀大尚, セルロース繊維と無機ナノ材料の複合化による紙の新機能創発, セルロース学会第24回年次大会 (2017).
4. H. Koga, K. Nagashima, Y. Nishina, T. Yanagida, M. Nogi, Paper composites for flexible and disposable electronics, The 20th SANKEN International The 15th SANKEN Nanotechnology Symposium (2016).
5. H. Koga, M. Nogi, Reduced graphene oxide/cellulose paper composite electrode prepared by papermaking and flash-reduction processes, ICFPE2016 (2016).
6. 古賀大尚, 能木雅也, 菅沼克昭, 仁科勇太, 木材繊維と酸化グラフェンの複合化による蓄電紙の開発, 第83回紙パルプ研究発表会 (2016).
7. H. Koga, Paper electronics for all paper-based displays, IDW'15 (2015).
8. 古賀大尚, 大籙英樹, 内田博, 能木雅也, 菅沼克昭, 紙抄きとフラッシュ還元技術によるスーパーキャパシタ用ペーパー電極の開発, 第30回エレクトロニクス実装学会春季講演大会 (2016).
9. 古賀大尚, 能木雅也, 紙内部の繊維積層空間を活用したペーパーエレクトロニクス開発, 第82回紙パルプ研究発表会 (2015).

[図書] (計 10 件)

1. H. Koga, M. Nogi, Cellulose paper composites for flexible electronics, Lignocellulosics 1st Edition, Renewable Feedstock for (Tailored) Functional Materials and Nanotechnology, Chapter 11, Elsevier. (2018).
2. 古賀大尚, セルロースナノファイバーと金属ナノ材料の複合化と構造設計による電子機能創発, セルロースナノファイバー～実用化に向けた製造・複合化・評価技術～, 第4章・第3節・第1項, 情報機構, (2018)
3. 古賀大尚, 能木雅也, エレクトロニクス機能紙の開発, 機能紙最前線, 第1部 ペーパー・エレクトロニクス, 加工技術研究会, (2017).
4. H. Koga, M. Nogi, Flexible paper electronics, Organic Electronics Materials and Devices, pp. 101-115, Springer, (2015).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 導電性ナノセルロース集合体の製造方法

発明者: 古賀大尚, 菅沼克昭, 能木雅也, 内田博, 大籙英樹

権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2015-170120/特開 2017-50303
出願年月日：平成 27 年 8 月 31 日
国内外の別：国内

〔その他〕

○受賞 (計 3 件)

1. 古賀大尚, 平成 28 年度セルロース学会
奨励賞, セルロース学会 (2017).
2. 古賀大尚, 第 83 回紙パルプ研究発表会
最優秀発表賞, 紙パルプ技術協会
(2016).
3. 古賀大尚, 第 82 回紙パルプ研究発表会
最優秀発表賞, 紙パルプ技術協会
(2015).

○ホームページ情報

<http://kogahiroataka.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古賀 大尚 (KOGA, Hirotaka)

大阪大学・産業科学研究所・特任助教(常勤)

研究者番号：30634539