

令和元年6月12日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06727

研究課題名(和文)酸化グラフェンを固体電解質として用いた電池の開発

研究課題名(英文)Development of device using graphene oxide as solid electrolyte

研究代表者

鯉沼 陸央(Koinuma, Michio)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・准教授

研究者番号：70284742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：酸化グラフェン(GO)を用いた新しい電気化学二重層キャパシタの作製に成功した。ここで作製した電解二重層キャパシタは、バインダーフリーのオールカーボンスーパーキャパシタとして作用することが分かった。GO内に多塩基酸である硫酸やリン酸を添加することによって、その特性が1ケタ向上することも見出した。GOにスルホ基を導入することで、サイクル特性の向上を目指した。スルホ基を導入したGOを固体電解質に用いると、サイクル特性は10倍以上(数1000回の充放電に耐性をもつ)に向上した。以上の結果から、GOおよびスルホ基を導入したGOは非常に高い能力を有する固体電解質として作用することが証明できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で作製した酸化グラフェンを用いたオールカーボン電気化学キャパシタは比較的高い電力密度とエネルギー併せ持つデバイスである。炭素を主成分としているため、安価で環境負荷の少ないデバイスであり、また、柔軟性にも富み、軽量で携帯可能である。また、酸化グラフェンの作製方法などに、検討する課題は残っているが、新規な電気化学キャパシタとして実用可能であると期待される。硫酸やスルホ基の導入により、酸化グラフェンの固体電解質として特性を著しく向上できることも示した。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in the fabrication of a new electrochemical double layer capacitor using graphene oxide (GO). It was found that the electrolytic double layer capacitor produced acts as a binder free all carbon super capacitor. It has also been found that the addition of polybasic acids, such as sulfuric acid and phosphoric acid, in the GO improves their characteristics by one digit. By introducing a sulfo groups to GO, we aimed to improve cycle characteristics. When GO with sulfo groups introduced is used as a solid electrolyte, the cycle characteristics are improved to 10 times or more (resistance to several thousand times of charge and discharge). From the above results, it can be proved that GO and a sulfo group-introduced GO act as a solid electrolyte having a very high ability.

研究分野：無機材料化学

キーワード：酸化グラフェン キャパシタ 電池 電気二重層

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

一般的に酸化グラフェンは、グラファイトを出発物質として、 H_2SO_4 や KMnO_4 等の酸化剤を利用した Hummers 法に作製される。この Hummers 法により作製した酸化グラフェンには、エポキシ基やヒドロキシル基、カルボキシル基などの様々な酸素官能基が存在し、これらの官能基が様々な化学的、物理的特性を特徴づけていることが知られている。その表面酸素官能基は、様々な比較的容易に還元され、酸素官能基を除去することも可能であり、我々は X 線光電子分光法により、酸化グラフェンの炭素の化学結合状態を 8 種 ($\text{sp}^2 \text{C}=\text{C}$, $\text{CH}(\text{defect})$, $\text{sp}^3 \text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}$, $\pi-\pi^*$) に分けて同定することで、酸素官能基の情報を厳密に得ることができる。その結果、還元方法によって、その炭素の化学状態が大きく変化することも明らかにした。特に、電気化学的に還元した方法では、 CH (欠陥) が非常に多く形成されるため、非常に高い電気化学キャパシタとして作用することも報告している²⁾。これらの知見から、様々な酸化状態の酸化グラフェンを作製可能である。

また、酸化グラフェンが紫外光を照射するだけの光還元法によって、還元が進行することを報告し、その中でも酸素雰囲気下で光照射を行うことで、酸化グラフェンナノシートの表面に数 nm~数 10 nm の空孔を形成することができ、その空孔の周辺には、カルボキシル基が存在していることを報告している³⁾。さらに、酸化グラフェンが、湿度雰囲気下で、非常に速い速度で、表面に析出した金属を内部へ浸透 (拡散) させることを、発見し、*Scientific Reports* で公表した⁴⁾。これは、酸化グラフェン表面に存在するカルボキシル基と水分子により、金属がイオン化し、移動しているものと推測される。我々の以上の先行研究により、酸化グラフェンは、表面の酸素官能基を制御することにより、プロトンや金属イオンの固体電解質として、非常に有効に作用することが期待される。

2. 研究の目的

酸化グラフェンの表面官能基が、材料としての様々な性質に影響を与えていることは、知られているが、官能基の種類と量と、それぞれの化学的性質の関係を厳密に評価し報告はほとんどない。そこで、この研究課題では、酸化グラフェンのプロトン伝導を注目し、プロトン伝導の機構とその特性向上を目指した。また、表面の官能基と電気化学二重層キャパシタとの関係の評価することで、軽量で柔軟性に富む高電力密度と高エネルギー密度の両方を併せ持つ電気化学二重層キャパシタの開発を試みた。

(1) 電気化学的手法による酸化グラファイトの作製と電気化学キャパシタの評価

一般的な Hummers 法などの酸化グラフェンの作製法では、酸化の程度を厳密に制御することは困難であり、また酸化グラフェン内に不純物が含まれてしまうなどの欠点がある。それに対して、グラファイト電極に純水中で高電圧を引加する方法では、電極表面に純粋な酸化グラフェンを作製することができ、さらに、引加電圧を制御することで、酸化グラフェンの酸化の程度も容易に制御することが可能である。また、作製時に用いる電解質の種類や pH を変えることで、電極表面に存在する酸素官能基や炭素の化学状態を制御することができ、炭素の化学状態が電気化学キャパシタンスに大きく依存することが判明した。炭素の化学状態を厳密に評価するためには X 線光電子分光法 (XPS) による $\text{C}1s$ 分析が最も有効であり、XPS から得た知見を基にして、酸化グラフェンの電気化学キャパシタ特性の機構について検討した。

(2) オールカーボンスーパーキャパシタの開発

酸化グラフェン (GO) は、電子絶縁性・イオン伝導性を有する。また、還元した酸化グラフェン (rGO) は、高い表面積・電子伝導性を持つ。これらの観点から、新しいコンセプトとして実証された rGO (電極)/GO (固体電解質)/rGO (電極) スーパーキャパシタ (GOSC) は、全固体型オールカーボンデバイスとして大きな期待を集めている。これまでの研究で、酸化グラフェン表面を電気化学的に処理することで、酸化グラフェンを固体電解質に、電気化学的に還元した還元酸化グラフェンを電極として利用することで、バインダーを必要としないスーパーキャパシタが実現できることを示してきた。また、固体電解質として利用する酸化グラフェン内に H_2SO_4 を添加することによって静電容量が著しく増加することを見出してきた。しかし、添加した H_2SO_4 が電圧の印加により、還元酸化グラフェン電極付近に拡散することによって性能が大きく低下することが問題となった。このことから本研究では、 SO_4^{2-} イオンと同様に高いプロトン伝導性を持つスルホ基を酸化グラフェンシート上に導入することによって、より安定で高活性なデバイスを作製し、電気化学特性を調査することを目的とした。

3. 研究の方法

様々な酸化状態 (酸化度、酸素官能基) であり、様々なサイズの酸化グラフェンを作製し、その構造的、組成的性質を XPS, FT-IR, XRD, AFM など厳密に評価する。酸化グラフェンの固体電解質としての基本的な特性は、電気化学的手法による電気二重層キャパシタ測定と XPS を用いた金属の拡散現象により評価し、これらの特性と酸化グラフェンの状態

(酸化度、酸素官能基の種類、サイズ) の関係を明らかにする。

(1) 電気化学的手法による酸化グラファイトの作製と電気化学キャパシタの評価

グラッシーカーボン電極を H_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 KOH 、 NaNO_3 、 NaCl などの水溶液中において、1~2V 程度の電圧を引加し作製した電極を酸化グラファイト電極(GtO)とした。GtO を種々の溶液中で還元して作製した電極を rGtO とした。これらの酸化—還元を繰り返して作製した電極の表面組成を XPS で評価し、サイクリックボルタモグラムによって電気化学キャパシタ特性を評価した。また、電極表面の構造(表面粗さ)は AFM を用いて測定した。

(2) オールカーボンスーパーキャパシタの開発

酸化グラフェンは Hummers 法により作製した。作製した酸化グラフェンに硫酸を添加して硫酸添加酸化グラフェンを作製した。代表的なスルホン化剤である塩化スルホン酸を用いて GO シート上にスルホ基を導入した。スルホ基導入 GO(SGO)と GO を任意の割合で水に分散させ、吸引濾過することで GO/SGO の自立膜を得た。この自立膜両面を光還元後、さらに各回数サイクリックボルタンメトリー(CV)スキンを繰り返すことで両極を電気化学的に酸化還元し、eSGOSC を作製した。eSGOSC について電気化学試験(CV、充放電)、インピーダンス測定を用いて評価・解析を行った。

4. 研究成果

(1) 電気化学的手法による酸化グラファイトの作製と電気化学キャパシタの評価

Na_2SO_4 溶液を電解質溶液として作製した電極では、酸化還元を繰り返すことによって、電気化学キャパシタが増加することがわかった。この電気化学キャパシタの増加は、XPS の測定結果から、電極表面に存在する欠陥サイトが大きく影響を与えていると推測した。電解質溶液の種類によって、電気化学キャパシタと電極表面の化学状態を評価した。Fig.1 は電解質に NaCl と NaNO_3 を用いて作製した電極のサイクリックボルタモグラムとそのボルタモグラムから見積もった電気化学キャパシタの量を示している。 NaCl を電解質溶液に用いた場合には、電気化学キャパシタの増加がみられたが、 NaNO_3 の場合には、ほとんど電流が流れなかった。また、 NaCl の場合、電気化学キャパシタが出現するのは、電気化学的に還元処理を行った場合であり、酸化後では、ほとんど電気化学キャパシタは出現しなかった。XPS による表面分析によると、 NaCl を電解質溶液に用いた場合、電気化学酸化還元を繰り返すことで、表面での欠陥サイトの増加が起こるが、 NaNO_3 の場合には、欠陥サイトが出現しないことがわかった。

Fig.2 は、電気化学的酸化還元を繰り返した電極表面の AFM 像である。電気化学還元を繰り返すと、表面の凹凸が増えることがわかった。また、酸化時に表面の一部が剥離し、その剥離部分は Hummers 法で作製した酸化グラフェンとほぼ同じ酸化状態であることもわかった。これらの結果から、電気化学二重層キャパシタの増加には、表面の CH 欠陥サイトの増加だけでなく、電極表面の粗さの増加も大きな影響を与えることが示唆された。

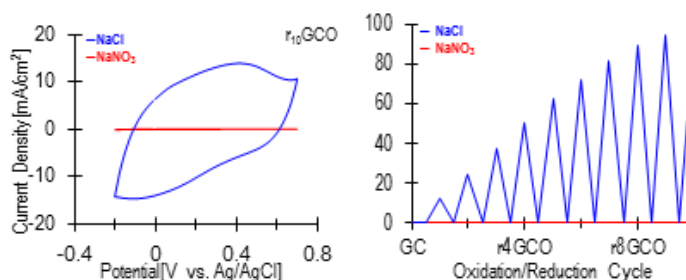


Fig. 1 a) CV curves of $r_{10}\text{GCO}$ electrolyzed at +2.5 V (vs. Ag/AgCl) and -1.1 V for 5 minutes in 0.1 M NaCl and 0.1 M NaNO_3 . (b) Specific capacitances of GCO_n and $r_n\text{GCO}$.

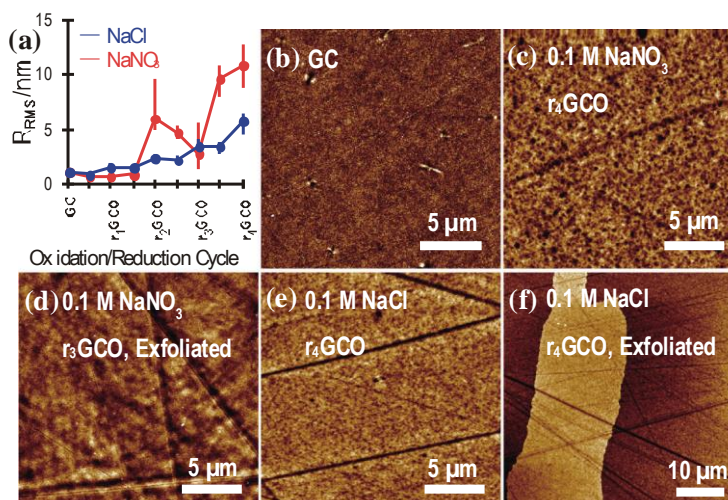


Fig. 2 a) Value of RMS of GC, GCO_n , and $r_n\text{GCO}$. AFM images of b) GC, $r_4\text{GCO}$ processed in c) NaCl , e) NaNO_3 and exfoliated surface in d) NaNO_3 , f) NaCl

(2) オールカーボンスーパーキャパシタの開発

我々は、新規なオールカーボン酸化グラフェンデバイスを作製した。それは、Fig.3 に示すような、作用電圧で、スーパーキャパシタにも、酸化還元電池にも作用するデバイスである。このデバイスは還元した酸化グラフェン(rGO)/酸化グラフェン(GO)/還元した酸化グラフェン(rGO)から構成され、デバイスすべてが主として炭素から構成されている。また、印加する電圧が 1.2 V よりも低い場合には、スーパーキャパシタとして作用し、一方、印加電圧が 1.5 V を超えると酸化還元電池として作用することを見出した。これは、印加電圧が低い場合、酸化グラフェン電極表面の CH (欠陥) サイトが増加し、静電容量が増加するが、印加電圧が高くなると、CH (欠陥) サイトが反応して、エポキシ基やカルボニル基に変化するためである。これらのことは、酸化グラフェンの表面官能基が電気化学的に制御できることを示唆している。

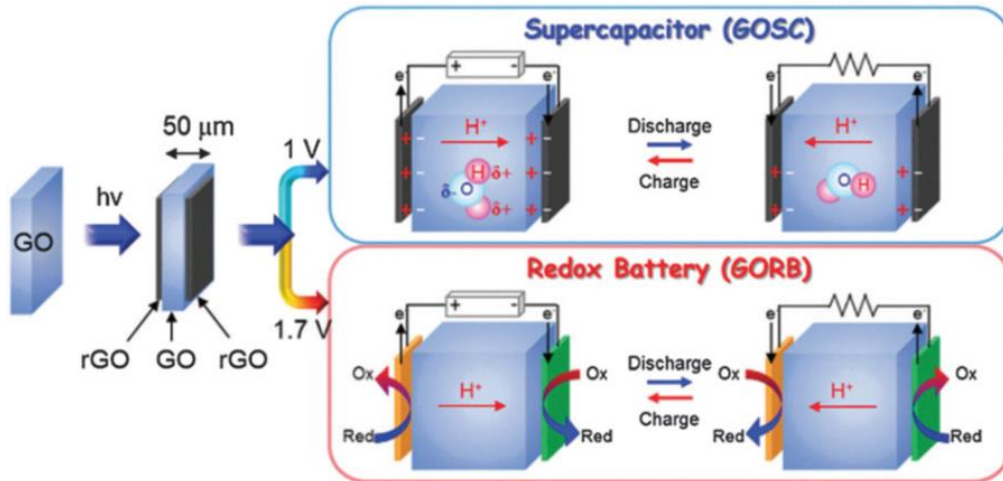


Fig. 3 Schematic of rGO/GO/rGO device

また、還元した酸化グラフェンは比較的よい電気伝導性を有するため、電極として利用でき、酸化グラフェン自身は効率のよいプロトン伝導に伴う固体電解質として作用することを改めて証明した。しかしながら、この rGO/GO/rGO デバイスでは、十分なほどのスーパーキャパシタ特性を持つことができなかつたため、酸化グラフェンの固体電解質の能力を増強させるために、酸化グラフェン内に多塩基酸である硫酸イオンやリン酸イオンの添加を試みた。

SO_4^{2-} イオンと PO_4^{3-} イオンを酸化グラフェンに添加してスーパーキャパシタのデバイスを作製した。電気化学的測定によると、 0.5V/s 以上の早い掃引速度では、矩形型が変形したが、 0.5V/s 以下の電圧掃引範囲では、酸化還元によるピークが観察されず、電気二重層キャパシタの特徴を示している。掃引速度 0.05V/s で求めた静電容量は、 0.34 mF/cm^2 であった。この比較的大きな静電容量は、酸化グラフェン内部が Grotthus 機構によるプロトン伝導の非常に有効な固体電解質として作用することを示している。よって、酸化グラフェン内部のプロトンの量を増加させるために、 H_2SO_4 や H_3PO_4 を添加すると、その静電容量は、 $1.01\text{ mF/cm}^2(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、 $0.89\text{ mF/cm}^2(\text{H}_3\text{PO}_4)$ に増加した。これらの結果から、酸化グラフェン内部のプロトン伝導性を向上させることが、硫酸を添加した酸化グラフェンの電気化学二重層キャパシタの性能を高めることになると考えられる。そこで、酸化グラフェン表面にカルボキシル基よりもプロトンを有効に捕捉することができると思われるスルホ基を導入した SGO (スルホ基導入酸化グラフェン) を作製した。

塩化スルホン酸で酸化グラフェンを処理することによって、酸化グラフェン上にスルホ基が導入された SGO が作成できたことを FT-IR 測定および XPS 測定によって確認した。また SGO ではスルホ基の導入に伴い酸素官能基(特にエポキシ基)が減少し、 $\text{C}=\text{C}$ が増加していることが XPS 測定で分かった。スルホ基を導入した SGO のみで作製したデバイスはキャパシタ特性を示さなかつた。これはスルホ基を導入した SGO では、①プロトン伝導について重要な役割を果たすエポキシ基の不足② $\text{C}=\text{Csp}^2$ 結合部分の増加によりプロトン伝導よりも電子伝導性が高くなったことが原因だと考えられる。また、スルホ基を導入した SGO では、酸化グラフェンに比べて層間隔が増加していることが XRD 測定によってわかった。酸化グラフェンとスルホ基を導入した SGO を様々な割合で作製した eSGOSC の CV 測定を行った結果、キャパシタに特徴的な短形型のボルタモグラムが得られた。GO : SGO = 3 : 1 のとき最大で 3.18 mF/cm^2 の静電容量であった(GOSC の約 3 倍)。これは GO/SGO を固体電解質として用いることで、酸化グラフェンシート上の酸素官能基だけでなく導入したスルホ基を利用し、高速なプロトン伝導が起こったためである。固体電解質として利用する際に欠点となる SGO のエポキシ基の不足及び過剰な sp^2 結合による電子伝導性は、酸化グラフェンを適切な割合で混ぜることで解消

されることが分かった。また、繰り返し寿命も H_2SO_4 を添加した場合に比べて、著しく向上することがわかった。これは、 H_2SO_4 添加の場合では、 SO_4^{2-} が電極表面へ移動するのに対して、スルホ基では、酸化グラフェン膜内部に安定に存在できるためであると考えられる。

これらの結果から、酸化グラフェンは非常に有効な固体電解質材料として利用できることを実証した。しかし、酸化グラフェンのみでは、

- 1) M. Koinuma, H. Tateishi, K. Hatakeyama, S. Miyamoto, C. Ogata, T. Taniguchi, A. Funatsu, Y. Matsumoto, *Chem.Lett.* 42, 924-926 (2013).
- 2) H. Tateishi, M. Koinuma, S. Miyamoto, Y. Kamei, K. Hatakeyama, C. Ogata, T. Taniguchi, A. Funatsu, Y. Matsumoto, *Carbon*, 76,40-45 (2014).
- 3) M. Koinuma, C. Ogata, Y. Kamei, K. Hatakeyama, H. Tateishi, Y. Watanabe, T. Taniguchi, K. Gezuhara, S. Hayamami, A. Funatsu, Y. Matsumoto, *J.Phys.Chem.C*,116,19822-19827 (2012).
- 4) C. Ogata, M. Koinuma, K. Hatakeyama, H. Tateishi, M.Z.Asrori, T. Taniguchi, A. Funatsu, Y. Matsumoto, *Sci.Rep.* 4,DOI:10.1038/srep03647 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- (1) K. Awaya, K. Hatakeyama, M. Koinuma, Y. Matsumoto, “Surface State Change Effects of Electrochemically Oxidized/Reduced Glassy Carbon on Electrochemical Capacitance” *Chemistry Letters*, 46(7) 1030-1032 (2017). (査読あり)
- (2) C. Ogata, R. Kurogi, K. Awaya, K. Hatakeyama, T. Taniguchi, M. Koinuma, Y. Matsumoto “All-Graphene Oxide Flexible Solid-State Supercapacitors with Enhanced Electrochemical Performance” *ACS Applied Materials & Interfaces* 9(31), 25141-26160 (2017). (査読あり)

〔学会発表〕 (計 5 件)

1. 鯉沼陸央 「酸化グラフェンの金属透過の pH や錯イオン形成の影響」
電気化学会第 86 回大会、2019 年 3 月 26 日、関西大学
2. 鯉沼陸央 「様々な官能基をもつ酸化グラフェンの電気化学キャパシタ特性」
電気化学会第 86 回大会、2019 年 3 月 26 日、関西大学
3. 鯉沼陸央 「酸化グラフェンによるオールカーボン電気化学キャパシタの開発」
2018 年電気化学秋季大会、2018 年 9 月 25 日、金沢大学
4. 鯉沼陸央 「種々の酸化状態の酸化グラフェン電極の電気化学キャパシタ特性」
2017 年電気化学秋季大会、2017 年 9 月 10 日、長崎大学
5. 鯉沼陸央 「フタロシアニンを固定した酸化グラフェンのカソード電極としての特定評価」
電気化学会第 84 回大会、2017 年 3 月 25 日、首都大学東京

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

6. 研究組織

- (1) 研究分担者
なし