

張り子型グラフェン素材から成る多孔性電極触媒の開発

富山県立大学工学部機械システム工学科 講師 遠藤 洋史

1. 緒言

電気二重層キャパシタは活性炭などの炭素ナノ多孔体電極と電解液の界面に形成される電気二重層の誘電体的性質を利用した蓄電デバイスである。このエネルギー密度は電極表面積に、出力密度は電気伝導度に依存するため、両密度向上のためのアプローチが重要となる。近年では優れた電氣的・機械的特性を有するグラフェンナノシートを用いた多孔電極の開発が盛んに行われているが、その作製手法は高エネルギーを要するトップダウン型の化学蒸着法 (CVD) が主に採用されている。電解質イオンのアクセス性や細孔構造の最適化を探索する上ではボトムアップ型の微細構造制御が望ましい。本研究ではコロイド粒子表面に酸化グラフェン (GO) を被覆したコア-シェル状ナノ複合体を出発物質として、集積・鋳型粒子の除去を経る GO 多孔化手法の確立と多孔電極としての性能・構造最適化を目的とした。以下に、各作製過程順に実験及び結果・考察を記載する。

2. 化学的剥離法を用いた酸化グラフェン (GO) の作製

2.1 実験：酸化グラフェン (GO) の合成

GO の生成は酸化反応による Hummer 法を用いて行った。グラファイト 5 g、硝酸ナトリウム 3.75 g を硫酸 200 ml に水浴しながら混合させた。その後、過マンガン酸カリウム 25 g を溶液が 20 °C を越えないようにゆっくりと加え、35~40 °C で 90 min 攪拌した。このとき溶液は茶色となる。90 min 経過後、ゆっくりと MilliQ 水 300 mL を加え、30 min、80 °C で加熱攪拌を行った。その後、30 % 過酸化水素 90 mL、MilliQ 水 300 ml を加え、酸化反応を停止した。この時の溶液は薄緑色となった。吸引ろ過により 5 % 塩酸と温 MilliQ 水で洗浄後、ろ物 (酸化グラファイト) を回収し、真空乾燥を行った。

GO の剥離過程は超音波処理により行った。まず酸化グラファイト (0.3 g) と MilliQ 水 (300 mL) を混合し、1 g/L の溶液を作製した。その後 45 Hz、10 min で超音波処理を行い、3000 rpm、30 min で遠心分離を行い、上澄み GO 分散溶液を回収する。回収した溶液をエバポレーションし、濃縮分散溶液を 15000 rpm、5 min で遠心分離を行った。沈殿した GO を回収し、40 °C で 2 h 真空乾燥を行った。

2.2 結果・考察(1)：グラファイト酸化処理の確認 (FT-IR)

グラファイトの酸化処理を FT-IR により確認した。酸化後のグラファイトのスペクトルには、1101 cm^{-1} にアルコキシ基とエポキシ基由来の C-O 伸縮振動のピーク、1387 cm^{-1} にヒドロキシ基由来の C-OH 伸縮振動のピーク、1629 cm^{-1} にグラファイトの骨格由来の C=C 伸縮振動のピーク、1732 cm^{-1} にカルボキシ基とアルコキシ基由来の C=O 伸縮振動

のピーク、 3405 cm^{-1} にカルボキシ基と層間にインターカレーションした水由来の O-H 伸縮振動のピークがそれぞれ出現した。

またグラファイトのスペクトルにも $1000\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 付近に僅かにピークが見られるが、これはグラファイトに元々存在していた僅かなケトン基やアルコキシ基などのピークであると考えられる。

2.3 結果・考察(2)：剥離前後の層間距離の算出 (XRD)

XRD によりグラファイトと剥離後の GO の層間距離を測定した。層間距離はブラッグの法則より $2d\sin\theta = n\lambda$ の式を用いて算出した。グラファイトのスペクトルは $2\theta = 26^\circ$ 付近にピークが出現し、この値から d の値は 0.34 nm となった。また、酸化グラファイトのスペクトルは $2\theta = 13^\circ$ 付近にピークが出現したことから、同様の計算により $d = 0.71\text{ nm}$ となった。この結果より酸化後は層間距離が拡大したことから酸素含有基の導入に成功したと言える。

2.4 結果・考察(3)：ラマン分光による酸化グラフェンの解析 (Raman)

ラマン分光測定により、GO 構造中の欠陥状態を調べた (図 1)。GO とグラファイトのスペクトルには G band というグラファイト物質に共通してみられるピークが生じ、また、 1350 cm^{-1} 付近には sp^3 混成軌道の原子振動を示す D band のピークが生じた。グラフェンの結晶度を示す D バンドと G バンドのピーク強度比 (それぞれ I_D と I_G) は、酸化処理前のグラファイトでは $I_D/I_G = 0.26$ であるのに対し、GO は $I_D/I_G = 1.02$ であった。このことから GO はグラファイトと比較すると結晶度が低下しているのがわかる。これは酸素含有基の導入に伴う sp^3 炭素の増大、そして超音波剥離による構造の乱れが原因であると考えられる。

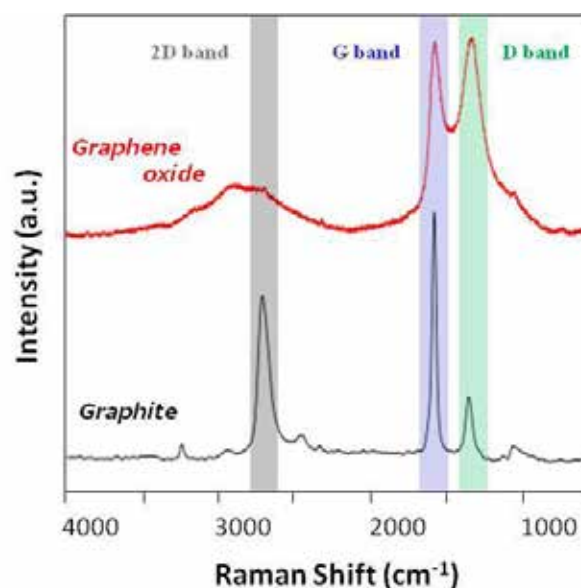


図 1 グラファイト及び酸化グラフェンのラマンスペクトル

2.5 結果・考察(4)：剥離後 GO の形態評価 (AFM)

酸化グラファイトから酸化グラフェンへ単層剥離する際、超音波照射を行った。GO シートのサイズは超音波を照射する際の照射出力、照射時間により制御でき、本実験では、

粒径 500 nm の PS 粒子と GO のコンポジットを作製するため、サイズ制御は重要である。GO はフレキシブルであるが、大きすぎるシートは PS 表面にうまく吸着しないのではないかと考え、500~700 nm 四方のサイズを目指した。条件選定は出力 28 kHz で固定し、時間を 10 min、20 min、30 min と変え、得られたシートを AFM により確認した。それぞれの条件における AFM 像(図 2)を観察すると目指したサイズに最も近い条件は 28 kHz、20 min の時であり、この条件を最適条件とした。

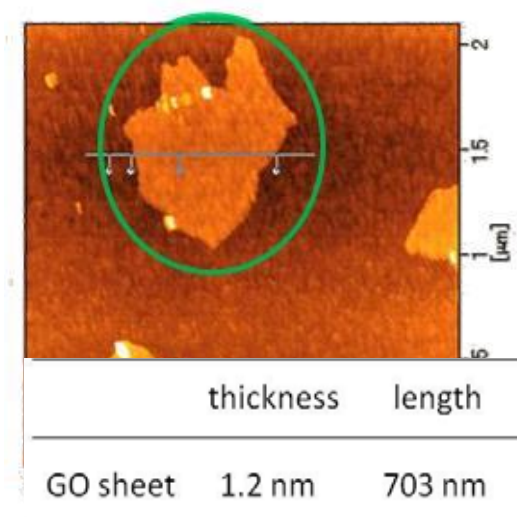


図 2 酸化グラフェンの AFM 画像

3. コア-シェル状ナノ複合体(張り子型グラフェン素材)の作製

3.1 実験：コア-シェル微粒子 (PS@GO) の作製

本研究の中核を成すコア-シェル状ナノ粒子は以下の手順で合成した。2 章に示した実験で得た GO (0.05 g) を水 (20 mL) に分散させた溶液に、粒径 500 nm、濃度 4.8 wt% の PS 懸濁液 (ポリスチレ粒子は懸濁重合で合成) を 500 μL 加え、3 h 攪拌した。その後、PS 粒子の表面に吸着していないフリーの GO を取り除くために、10000 rpm、5 min の条件で 2 回、遠心分離機で洗浄した。得られた PS@GO は濃度 20 wt% に調製し、SEM, Raman, FT-IR, TEM 測定により評価した。

3.2 結果・考察：PS@GO の生成確認 (SEM, TEM, Raman, FT-IR)

まず図 3 のラマン分光測定結果であるが、GO には 1300 cm^{-1} と 1600 cm^{-1} 付近に G band と D band と呼ばれるピークが出現する。このピークが PS@GO のスペクトルにも出現したことから GO の吸着をラマンによっても確認することができた。この際、バルク GO と比較し、PS 粒子に吸着した GO の G band と D band のピークが高波数側にシフトしていることが分かる。GO が粒子に吸着することによって結晶に歪みが生じ、原子間の結合力が変化するためピークのシフトが起きたのではないかと考えられる。また、PS のスペク

トルに存在する 990 cm^{-1} の C-H 由来の伸縮振動のピークが PS@GO のスペクトルにも出現したことから PS の存在も確認した。

次に FT-IR 測定による結果である (図 4)。GO のスペクトルに存在する 1738 cm^{-1} のカルボニル由来のピークが PS@GO のスペクトルの 1742 cm^{-1} にも出現していることから GO の吸着を確認した。この場合も、バルク GO と PS 粒子へ吸着後の GO 由来のカルボニルのピークは前後でシフトしている。このシフトはカルボニル付近の構造により変化すると考えられる。一般的にカルボニル付近が共役系であれば、ケト-エノール平衡のエノール型の存在比が大きくなり、それによってカルボニルの吸収は低波

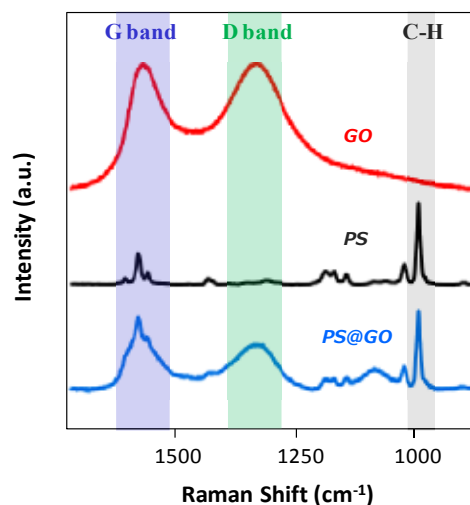


図 3 GO, PS, PS@GO の各ラマンスペクトル

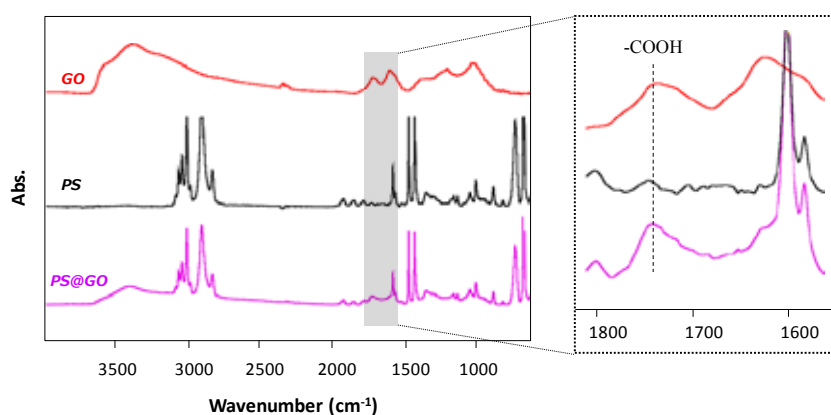


図 4 GO, PS, PS@GO の各 FTIR スペクトル

数側へシフトする。逆に隣接位に電子吸引性基が存在すると高波数側へシフトする。PS は表面に電子吸引性基であるスルホン酸を有しているのではピークがシフトしたのではないかと考えられる。また、PS@GO のスペクトルには PS 由来のベンゼン環のピークが $698, 756, 1452, 1493, 2923\text{ cm}^{-1}$ に出現していることから、PS の存在も確認した。

次に GO の被覆前後を SEM 及び TEM 画像から比較した (図 5)。GO 被覆前の PS 粒子表面を見ると表面が滑らかであることがわかる。TEM 観察においても、凹凸のない表面であることがわかる。GO 被覆後の SEM 像では、被覆前と比較すると表面が粗くなっていることがわかり、これは GO 由来のしわであると考えられる。また、被覆後の TEM 像から表面に凹凸が確認でき、GO の吸着を確認できる。吸着した GO の厚さを画像のコントラストの違いから計測すると約 6 nm と判断し、GO シートの厚さが 1 nm であるこ

とを考慮すると、GO が約 6 層吸着していると推察できる。実際に、PS 粒子表面に何層分吸着しているのかを、厚さ 6 nm を用いて算出した。GO シートは 500 nm 四方、厚さ 1 nm のシートであると仮定して算出すると $2.5 \times 10^{-22} \text{ m}^3$ となる。PS 粒子表面に均一に吸着した場合を想定すると GO シートが約 21 枚吸着していると推察された。このような GO の積層状態は PS 粒子除去後の TEM 像からも確認された。

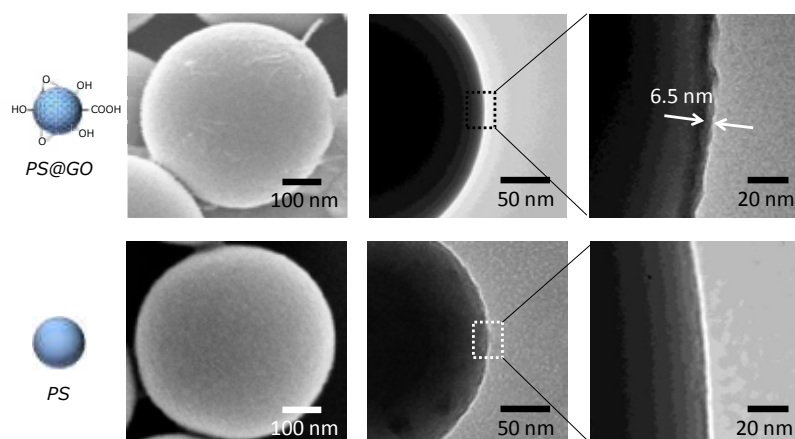


図 5 PS, PS@GO コアシェル微粒子の SEM 及び TEM 画像

3.3 実験：コアシェル微粒子 (SiO_2 @GO) の作製

多孔化作製には鋳型粒子を有機溶媒で除去する必要があるために、PS 粒子を使用した。しかしながら、有機溶媒耐性があり、かつ汎用性が高いシリカ粒子をコアとして用いれば球状フィラー材などへの活用が期待できる。 SiO_2 粒子の表面を正電荷にするために、末端アミン基のシランカップリング剤である APTS を用いた。シランカップリング剤は粒子表面に存在する多数のヒドロキシル基と反応して共有結合を形成する。具体的には、市販の SiO_2 ラテックスの溶媒を水で置換し、10 wt%にする。その溶液に APTS (1 mL) を加え、室温で 24 h 攪拌し、水で 2 回洗浄して表面にアミン基が導入された $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ を得た。続いて、GO とカップリングさせ、最後にフッ素系シランカップリング剤 (FDTS) と反応させることにより表面を疎水化した。

3.4 結果・考察：コアシェル微粒子 (SiO_2 @GO) の生成確認

PS@GO と同様の評価により生成を確認した。また疎水化を接触角測定によって評価した。サンプルは $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ @GO と FDTS 導入後の $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ @GO-F の分散溶液をろ過器によってフィルトレーションし、それぞれの粒子膜を作製した。その粒子膜の上から 1 μL の水滴を滴下することにより測定した。疎水化前の接触角は 47° となり、親水性を有していることがわかった。一方、疎水化後の接触角は 140° となり撥水性を示した。従って、 $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ @GO の表面が疎水処理されていることが確認できた。GO を被覆していない通

常の SiO_2 にも同様に FDTS を導入し、接触角を測定したところ、 139° となり GO の存在は接触角にはあまり影響していないことがわかった。このことから、FDTS は GO 表面に密に修飾されているのではないかと考えられる。

4. 多孔体の作製及び電気化学的測定

4.1 実験：3D 多孔体の作製

キャパシタのエネルギー密度向上には表面積増大が求められる。膜の表面積は PS@GO と PEDOT-PSS の割合が重要であると考えられるので、様々な配合比 (PS@GO : PEDOT-PSS = 1:0.1, 1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3 (vol)) で構造体を作製した。

得られた分散溶液をプラズマ処理装置により親水化させたガラス基板 (1 cm×1 cm) に 10 μL 滴下し、大気下で乾燥させた。この際、サンプルはプレート電極評価セルを用いて CV 測定を行うので、直径 8 mm の O-ring 内にサンプルを滴下して乾燥させた。その後、基板をトルエン溶液中に 10 s (3 回) 浸漬させて鋳型である PS 粒子を除去して、ポア内壁にグラフェンが吸着した特異な 3D 多孔体を作製した (図 6)。

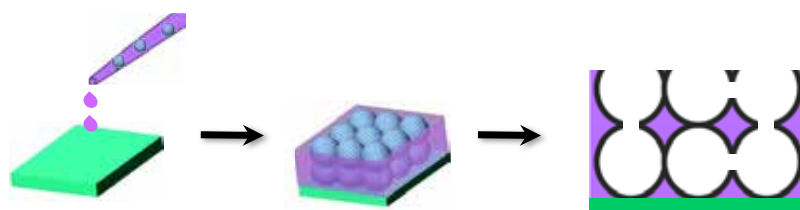


図 6 3D 多孔体の作製スキーム

4.2 結果・考察：3D 多孔体の構造評価 (SEM)

上記の種々の割合における構造体を SEM 測定した (図 7)。その結果、PEDOT-PSS の量が増えていくにつれ、ポアの数や大きさは減り、表面積が減少していくことが分かった。また、PEDOT-PSS は構造保持に効いていることも分かった。

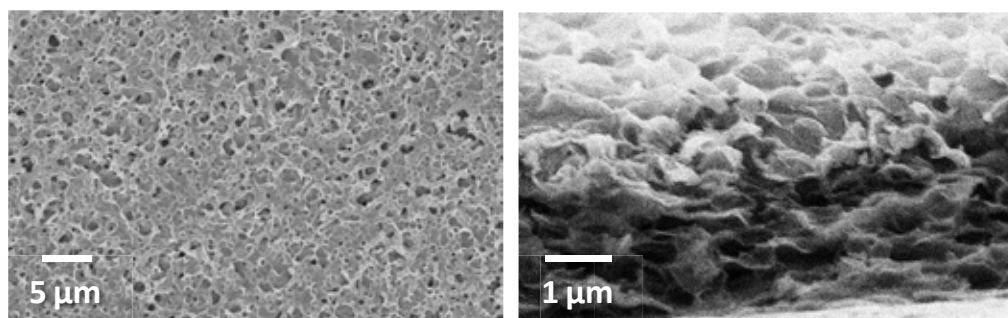


図 7 PS@GO : PEDOT-PSS = 1:0.1 で作製した 3D 多孔体の SEM 画像

4.3 結果・考察：3D 多孔体の電気化学的測定 (CV)

CV 測定では溶液中のイオンの酸化還元を評価することが多く、高速な電位操作でも十分な応答を得られることが多い。しかし、電極材の場合には固体粉末試料を扱うことが多く、この粉末内へのイオンの拡散など比較的低速な応答が多いので、あまり速い電位操作には反応が追従できないことがある。リチウムイオン二次電池負極の黒鉛においても非常に低速な電位走査速度でスイープすると、いくつかの電流ピークが観測される。

一方、電気二重層キャパシタではまったく異なる CV が観測される。この場合は $I = C \, dV/dt$ となるが、キャパシタ容量 C が一定だとすると、CV 測定では dV/dt すなわち電位走査速度も一定であるので電流 I は一定値となる。電位走査の向きを反転させると符号が逆転することに注意すると、CV 図は箱型となる。箱の大きさが大きいほど容量の大きい、すなわち高性能なキャパシタということになる。実際に得られた図 8 の CV の結果をみると、表面積が大きいほど波形は大きくなった。また表面積が大きい構造ほど PEDOT-PSS の量は少ないため、キャパシタの性能向上は PEDOT-PSS の寄与ではなく、構造の多孔率が影響していると考えられる。これは配合比が PS@GO : PEDOT-PSS = 1 : 3 の構造体と PEDOT-PSS のみの CV の波形を比較することによっても確認することができ、比較すると、PEDOT-PSS のみの波形（黒波線）は最も表面積が小さい 1 : 3 の波形より小さくなっている。1 : 3 の構造体の表面は若干凹凸があり、フラットな PEDOT-PSS よりも表面積が高いのでこのような結果になったと考えられる。また、PEDOT-PSS の量も PS@GO 溶液 (20 wt%) の体積分だけ 1 : 3 のものの方が少ないので、PEDOT-PSS の影響ではなく多孔率が性能に寄与していると考えられる。

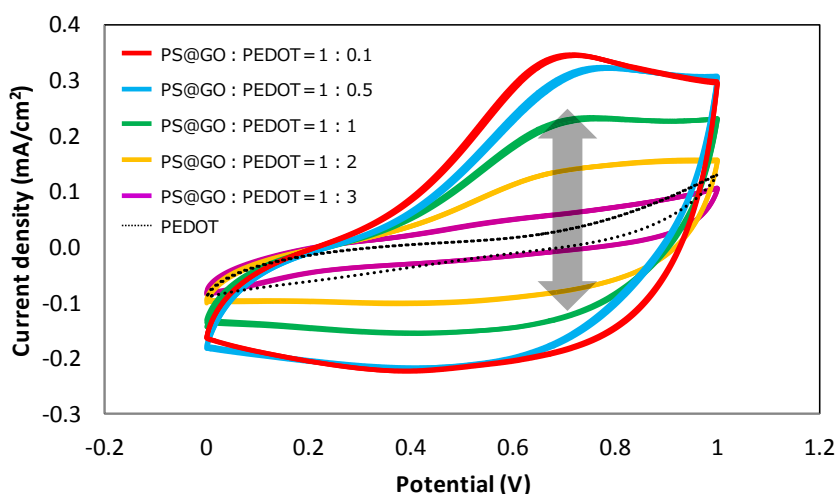


図 8 各 3D 多孔体の CV 測定結果

5. 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の支援により行われました。ここに感謝の意

を表します。