

論文の内容の要旨

論文題目 蓄電デバイス用グラフェン系電極材料の構造・特性制御

氏名 李源均

グラフェンは、グラファイトの層剥離によって得られる二次元ナノ粒子であり、高い比表面積及び高電子伝導性を有することから、蓄電デバイスの電極材料としての応用が期待されている。一方で、グラフェンは作製手法による物性の変化が大きく、目的とする用途に合わせた作製プロセスを適用し、構造及び特性を制御する必要がある。本研究で用いる急速加熱法は、グラフェンシート同士の π - π 引力による凝集が抑制された高比表面積のグラフェンが容易に得られるが、グラフェン上に欠陥や官能基などが残存することが報告されている。蓄電デバイスにおいて電極材料の比表面積や欠陥、官能基などの微細構造は電極特性を左右する要因であり、作製プロセスを選択してそれらを制御することにより特性の向上が期待される。

本研究では、リチウムイオン電池や電気化学キャパシタ用グラフェン系電極の設計指針を得ることを目的とし、グラフェン系電極の作製プロセス及び微細構造と電極特性の相関を調べた。

以下に本論文の構成を示す。

第1章では、本論文の序論として、研究背景および目的を述べた。

第2章では、欠陥導入グラフェンの作製及びリチウムイオン電池用電極特性について述べた。グラフェンシート (GSs) は、グラファイトを部分酸化して表面及び内部に官能基を生成させ、急速加熱することで得られる。グラファイトの部分酸化 (酸化グラファイト形成) プロセスを多数回 (1 - 3 回) 繰り返すことにより欠陥量を制御し (GSs1、GSs2、GSs3)、欠陥及び構造等の制御が電気化学特性に与える影響を調べた。得られたグラフェンシートは、厚さ1-2 nm、幅 数百 nm程度で化学酸化や急速加熱の影響によりエッジ面が多く形成されていた。ラマンスペクトル及びXPS測定結果からは欠陥成分の増加が確認され、本研究で用いた欠陥導入プロセスが有効であることを確認した。いずれのグラフェン電極においても、充放電曲線には明確なプラトーが観測されず、特異なりチウムイオン吸蔵サイトの存在が示唆された。また、欠陥導入量の多いグラフェン電極ほど高い容量を示し (GSs1 : 1250 mAh g⁻¹、GSs2 : 1790 mAh g⁻¹、GSs3 : 2310 mAh g⁻¹)、サイクル安定性も向上した。グ

ラフェンの欠陥やエッジ面の量が増えると、容量及びサイクル特性が向上することが確認され、欠陥がリチウム貯蔵サイトとして有効であることが明らかとなった。

第3章では電気化学キャパシタ用欠陥導入グラフェン電極の構造制御と特性評価について述べた。電気二重層キャパシタの電極として主に使われている活性炭電極は、電子伝導性が低く、容量にも限界がある。そこで、高比表面積かつ高電子伝導性を有するグラフェンに注目し、欠陥導入及び構造制御が硫酸水溶液中での電極特性に与える影響について調べた。電流密度 500 mA g^{-1} の充放電試験結果、GSs1、GSs2、GSs3 はそれぞれ 22 mAh g^{-1} 、 27 mAh g^{-1} 、 30 mAh g^{-1} (それぞれ 98 F g^{-1} 、 120 F g^{-1} 、 136 F g^{-1}) の容量を示し、1000 サイクル後も容量を維持していた。また、比表面積が電気化学特性に与える影響を調べるため、シート同士の π - π 引力を利用して比表面積を制御した GSs 再構築体 (ReGSs) を作製した。再構築により、比表面積は大幅に減少したにもかかわらず、容量は再構築前とほぼ等しかった。欠陥導入プロセスによる電極特性向上の原因としては、グラフェンの残存官能基、比表面積、欠陥やエッジ面などの要因が考えられるが、燃焼-赤外線吸収法による酸素定量及び XPS 測定結果から、欠陥導入量の違うグラフェンにおいて官能基の量はほぼ等しいことが確認されたため、欠陥導入プロセスによる GSs 電極の特性向上は、欠陥やエッジ面量の増加が支配的な要因であると考えられる。

第4章ではアントラキノンポリマー/グラフェン複合体の作製及び特性評価について述べた。グラフェン電極は安定した電極特性を示すが、更なる大容量化には酸化還元反応を有する材料との複合化が有効である。キノン系分子は多電子酸化還元反応を生じ、高エネルギー貯蔵が可能な電極材料であるが、充放電サイクルを繰り返す際のキノン分子の溶出とそれによる特性変化が課題となっている。そこで、2 電子反応により高容量を実現可能なアントラキノンポリマー (poly(anthraquinoyl sulfide) : PAQS) とグラフェンの複合体を作製し、電気化学キャパシタ電極特性を調べた。PAQS のみを合成する場合はポリマー同士の凝集が進行するが、グラフェン存在下で合成することによって凝集が抑制され、複合体では PAQS が高分散状態で複合されていることを確認した。PAQS の場合、電流値は小さいが低電位側で酸化還元反応ピークが観察された。アントラキノンが約 -0.15 V (vs. Ag/AgCl) で酸化還元反応をするため、PAQS も低電位側で酸化還元活性を示すと考えられる。PAQS/GSs 複合体は、 0 V vs. Ag/AgCl の電位で酸化還元活性であり、PAQS 電極より大きい電流値を示した。これは、複合化により PAQS の分散性が高まったためと考えられる。また、PAQS/GSs 複合体は高いサイクル安定性を示し、200 サイクル後も約 70 mAh g^{-1} (250 F g^{-1}) の容量を維持した。これより、キノンポリマーのグラフェンとの複合化は、より大容量を得るための電極作製手法として有効であることが明らかとなった。

最後に第5章で、本研究で得られた結果を総括した。欠陥を導入したグラフェンのリチウムイオン電池の電極特性評価により、欠陥はリチウム貯蔵サイトとして有効に作用し、欠陥やエッジ面量が増えると、容量及びサイクル特性が向上することを確認した。グラフェンの欠陥は電気化学キャパシタの電極特性の向上にも寄与することをグラフェンの比

表面積を制御することにより確認した。アントラキノンポリマー/グラフェン複合体の電極特性評価により、グラフェンとの複合体はポリマーの高分散化を可能とし、電極の酸化還元反応活性の向上に寄与することが明らかとなった。これらの結果から、欠陥導入量の最適な条件探索及び複合化プロセスの導入により、蓄電デバイスの目的に合わせた特性向上が可能になると考えられ、グラフェンは蓄電デバイス電極材料として優れた材料であることを明らかにした。