

マリモノカーボンへの含酸素官能基導入による Ca²⁺インターカレーションの促進効果

Promoting Effect of Ca²⁺ Intercalation by Introduction of Oxygen-containing Functional Group on Marimo Nano Carbon

関西大環境都市工¹, HRC² ○(B)西村 佑一郎¹, 中川 清晴^{1,2}

Faculty of environmental and Urban Engineering, Kansai Univ.¹, HRC²

○Yuichiro Nishimura¹, Kiyoharu Nakagawa^{1,2}

E-mail: kiyoharu@kansai-u.ac.jp

【緒言】カルシウムイオン電池は電荷担体に Ca²⁺を用いるため、リチウムイオン電池と比べて 2 倍の容量を得ることが期待できる。しかし、Ca²⁺は非常に強いルイス酸性を示すことから、脱溶媒和されにくく、黒鉛電極の黒鉛層間に Ca²⁺のみの挿入脱離反応が難しいことが課題である。¹⁾

通常、リチウムイオン電池の負極には黒鉛が使われているが、本研究では新規負極材としてマリモノカーボン(MNC)²⁾の利用を試みた。MNC はイオンの入り口となるエッジ面を多く有するため、そこに含酸素官能基を導入すれば、溶媒分子との相互作用により脱溶媒和が促され、Ca²⁺の層間へのインターカレーションが容易になることが期待できる。本研究では MNC に空気酸化を施し、含酸素官能基が Ca²⁺のインターカレーションに及ぼす影響を検討した。

【実験方法】MNC の合成には、金属ナノコロイド法より調製した Pd(5 wt%)/表面酸化ダイヤモンドを触媒として、横型回転式流動層反応装置を用いて合成した²⁾。含酸素官能基を導入するため、MNC に横型回転式流動層反応装置を用いて、300 °Cおよび 490 °Cで空気酸化を施した。以下 GO-MNC(300)と GO-MNC(490)と表記する。それぞれ調製した MNC を負極材として用い、定電流充放電測定により充放電容量を評価した。

【結果と考察】各 MNC の官能基割合を XPS により測定した。GO-MNC(300), GO-MNC(490)ともに、未処理の MNC よりも官能基割合が増加し、GO-MNC(300)は約 1 %, GO-MNC(490)は約 8 %増加した。特に GO-MNC(490)ではフェノール性水酸基の増加が顕著となった。Table.1 に各 MNC の定電流充放電測定から得られた充放電容量を示す。官能基量が最も多い GO-MNC(490)では、未処理の MNC を超える充放電容量が得られた。このことからフェノール性水酸基が Ca²⁺の脱溶媒和反応を促したと考えられる。GO-MNC(490)の容量の増加は、インターカレーション容量が増えたためと唆された。また充電後負極の XRD 測定ではピークが低角度側にシフトしており、Ca²⁺が層間に挿入していることがわかった。以上の結果から MNC に含酸素官能基を導入することで、Ca²⁺の脱溶媒和反応を促し、インターカレーションが促進されたと考えられる。

【参考文献】1)安部武志, *Electrochemistry*, 80, 2(2012)89-92
2) Y.Kim, K.Nakagawa, H.Oda and T.Ando, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 41[1](2016)59-62

Table.1 Charge/Discharge capacity of each sample

Samples	Charge capacity [mAh/g]	Discharge capacity [mAh/g]
Graphite	3.9	2.3
MNC	28.6	15.9
GO-MNC(300)	38.9	14.3
GO-MNC(490)	41.9	20.1