

高速電荷蓄積を目指したナノシートの配向制御

(信州大繊維¹・信州大先鋭材料研究所²) 杉本 渉^{1,2}

Vertically Aligned Nanosheet Electrodes for Fast Charge Storage (¹*Faculty of Textile Science and Engineering, Shinshu University*, ²*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*) Wataru Sugimoto^{1,2}

Nanosheet materials are promising electrode materials for various applications where high surface area is a determinant factor, for example electrochemical supercapacitors. However, the high aspect ratio of nanosheets may be disadvantageous in terms of mass transfer. Synthesis of porous nanosheet electrodes is thus vital to achieve high capacity at high rates. Vertical alignment of nanosheets can provide the necessary high surface area and the rapid diffusion of ions. A simple and scalable method to synthesize vertically aligned graphene and TiO₂ nanosheet electrodes will be presented and its high-rate performance as electrode materials for electrochemical energy storage will be briefly described.

Keywords : Nanosheet; Vertical alignment; Supercapacitors; Li-ion batteries; Porous electrodes

剥離ナノシートコロイドからナノシート薄膜電極を成膜する方法としては、キャストやスピコート法、ラングミュアプロジェクト法、交互積層法、電気泳動堆積法などがよく用いられる。いずれの成膜法でも支持体である基板に対してナノシートは平行に堆積するため、膜厚方向に対する物質移動はナノシートのアスペクト比に依存する。そのため、膜内の物質移動が実際の膜厚の数百～数千倍も長くなることもある。小型化ナノシートや穴あきナノシートの利用や、ナノシート間にピラーを導入するなど物質移動を促進する試みもなされている。我々は、ナノシートの積層形態を制御することで、物質移動を促進できなかいかと考え、ナノシートを垂直に配向させる手法を開発し、電極反応の高速化に成功した¹。

負に帯電したナノシートを含むコロイドに直流電場を印加すると、ナノシートは正極に電気泳動堆積される^{2,3}。この泳動堆積膜を風乾するとナノシートが基板に対して平行に堆積したナノシート膜が得られる。膜厚はコロイド濃度、泳動時間や電場により制御可能である、配向性を高い厚膜電極を成膜するのに適している。一方で、泳動浴から取り出しそのまま乾燥させるのではなく、凍結乾燥するとナノシートが基板に対して垂直に堆積した垂直配向ナノシート膜が得られる。ナノシートは電場に対して平行に泳動され、電極上に析出するので、凍結乾燥することで、ナノシートが基板に対して垂直配向を維持した膜が得られる。凍結時に形成された氷晶がテンプレートとなり、細孔を形成する。氷晶の大きさは凍結速度で決まり、細孔は数十 μm から数百 μm の範囲で制御できる。

例として、Fig. 1 に垂直配向酸化グラフェン電極の断面像を示す。酸化グラフェンナノシートコロイドを泳動浴とし、凍結乾燥後することで垂直配向酸化グラフェンナノシート電極が得られ、続いて水素還元し、還元型酸化グラフェンに変換する。こ

のような垂直配向膜を用いると拡散距離が膜厚と同程度になるため、高速電荷蓄積が可能になる。垂直配向ナノシートと水平配向ナノシートを比較すると、高走査速度での比静電容量維持率が圧倒的に高い。

Figure 2 に垂直配向グラフェンと水平配向グラフェン電極を用いて電気二重層キャパシタとしての蓄電能の性能を比較している。サイクリックボルタンメトリーの電位掃引速度が速い場合でも垂直配向ナノシート電極は低掃引速度での比静電容量と比べてあまり変化せず、急速な電荷蓄積が可能であることを示している。

なお、この成膜法は酸化グラフェンに限らず、コロイドナノシートであれば適用可能であり、例えば垂直配向 TiO_2 ナノシートにも適用でき、乾燥プロセスの制御により、水平配向、ランダム配向、垂直配向の $\text{TiO}_2(\text{B})$ 電極を創り分けることができる⁴。

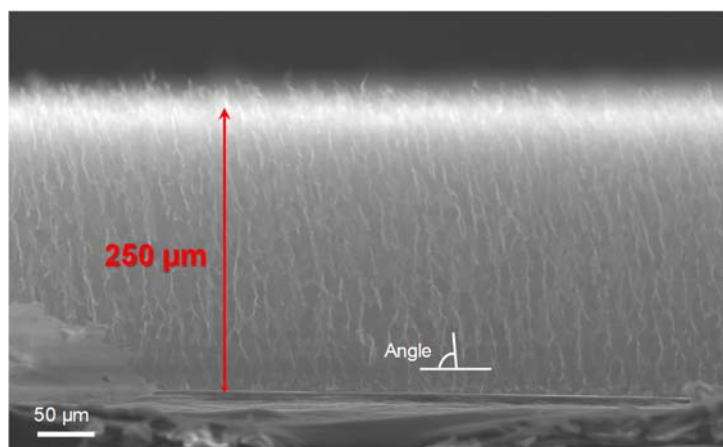


Figure 1. SEM image of graphene oxide film obtained by electrophoretic deposition and freeze-drying.

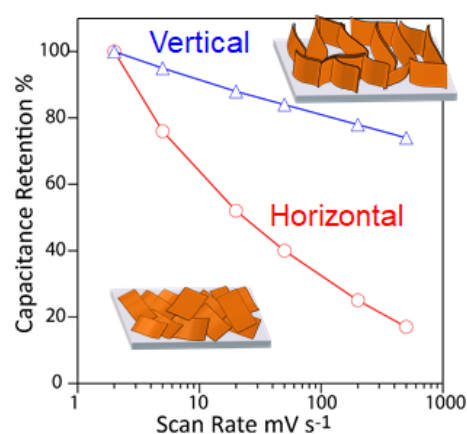


Figure 2. Retention of specific capacitance as a function of the scan rate of vertically and horizontally aligned reduced graphene oxide electrodes in 0.5 M H_2SO_4 .

- 1) D. Mochizuki, R. Tanaka, S. Makino, Y. Ayato and W. Sugimoto, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**(2), 1033 (2019).
- 2) W. Sugimoto, O. Terabayashi, Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3814 (2002).
- 3) W. Sugimoto, K. Yokoshima, K. Ohuchi, Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A255 (2006).
- 4) T. Yoshida, D. Takimoto, D. Mochizuki and W. Sugimoto, *Electrochemistry*, **88**(4), 305 (2020).