

電解酸化還元サイクルにおける電気化学キャパシタの効果

大学院自然科学研究科（工学部物質生命化学科）教授 松本 泰道
大学院自然科学研究科（工学部物質生命化学科）講師 鯉沼 陸央
大学院自然科学研究科（工学部物質生命化学科）助教 谷口 貴章
大学院自然科学研究科 博士前期 宮本 晋輔
大学院自然科学研究科 博士後期 立石 光

1. 緒言

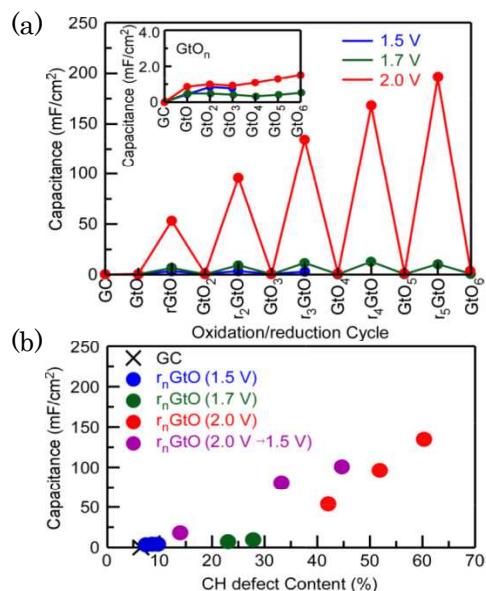
酸化グラフェン(GO)及び酸化グラファイト(GtO)をベースとした電気二重層キャパシタ(EDLC)電極材料の開発に関する研究が数多くなされている。これらの電極材料作製におけるGO,GtOはそのほとんどが多段階のプロセスを要したHummers法により作製されている。本研究では、炭素電極を電解酸化することによりGtO電極を作製、電解還元することによりCH欠陥の多い還元されたGtO(rGtO)電極を作製した。rGtO電極はCH欠陥が多く、高い電気化学二重層容量を示した。電解酸化還元を繰り返すと初期酸化と再酸化では反応機構が異なることがわかった。

2. 実験

グラッシャーカーボン(GC)電極を作用極、白金線を対極として支持電解質(0.1 M Na₂SO₄溶液)中で電解酸化によりGtO電極を作製後、電解還元によりrGtO電極を作製した。また、同様の方法で再酸化、再還元を繰り返した。各電極のEDLC電極特性はIV測定により評価し、工学研究機器センターに設置されたXPS、AFM、Raman分光法等により表面構造解析と組成分析を行った。

3. 結果及び考察

図(a)は電解酸化還元を繰り返した際のGtO_nとr_nGtO電極の電気容量の変化を示している(nはサイクル数を表している)。+2.0 Vで電解酸化した場合、酸化還元サイクル数とともにr_nGtOの電気容量が増加することがわかった。一方、1.7 Vと1.5 Vで電解酸化した場合、電気容量は増加しないことがわかった。XPSの結果から初期の電解酸化ではエポキシ基などの酸素官能基が形成され、これを還元するとCH欠陥ができることがわかった。一方、再酸化すると酸素官能基ではなくC=Cが形成し、再還元するとCH欠陥に変化し、再酸化、再還元を繰り返した際にこの反応が可逆的に起こることがわかった。図(b)より電気容量の増加にはCH欠陥の増加が起因しているといふことも明らかになり、CH欠陥が疑似キャパシタとして働いていると考えられる。この電気容量は約5×10³ F/gであり、これまで報告されているGOをベースとした電極の電気容量の10倍の大きさを示した。



図(a)電解酸化/還元の繰り返しに伴う電気容量の変化
図(b)CH欠陥の含有量と電気容量の相関図