

学位論文の要旨

Abstract of Dissertation

研究科 School	環境生命自然科学研究科 Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology
学位プログラム Degree Program	創成化学学位プログラム
コース Course	応用化学コース
学生番号 Student No.	79D23301
氏名 Name	金田 美優

学位論文題目 Title of Dissertation (学位論文題目が英語の場合は和訳を付記)

マイクロ波による結晶性炭素の合成と物性評価

学位論文の要旨 Abstract of Dissertation

グラフェン等の新しい炭素素材は、炭素 sp^2 結合に由来する高い電気伝導、電磁波吸収、機械強度、熱伝導など優れた特性を持つ。これらの高機能炭素素材の広範な普及には材料の低コスト化が重要で、原料として高価な高純度ガスではなく普遍的な炭素素材の利用し、かつコストの低い汎用機器で製造するプロセスが求められる。こうした背景から、著者らはこれまで電子レンジ等の 2.4 GHz 電磁波を利用した簡易な設備により、基板に対して垂直に成長するナノグラフェンシート構造 (カーボンナノウォール: CNW) を高速合成する手法を見出してきた [1]。本論文ではこの技術を応用し、ホウ素ドーピング CNW の合成と黒色材料への応用、およびリン酸鉄リチウムにおける炭素被膜の高結晶化による電池特性向上について検討した。

1. ホウ素ドーピングカーボンナノウォールの合成と黒色材料への応用

CNW は一般的に CVD 法で合成され、ホウ素ドーピング CNW については B_2H_6 などのガス原料が用いられ数時間の反応時間を要する [2]。本研究では固体原料である B_4C 粉末と活性炭の混合物と、基板となる石英板を反応場に置き、500 W のマイクロ波を 5 分間照射することでホウ素ドーピング CNW (B-CNW) を従来よりも短い時間で合成した。

SEM による構造観察の結果、B-CNW はドーピングなしの CNW と比較して、壁長の短縮、壁密度の増大、および壁厚の増加が確認された (Fig. 1)。ラマン分光および XPS 測定からは、B-CNW は CNW よりも結晶性が低下し、 sp^3 領域が拡大していることが明らかになった。一般にグラフェンは sp^2 結合が基本構造であり、平面構造を維持しながら壁が成長する。一方、ホウ素は様々な配位構造で C-B 結合を形成するため [6]、B-CNW の成長過程においてホウ素が存在すると一様な壁成長が阻害され、ホウ素が新たな成長起点となり、壁の分岐や緻密化を引き起こしたものと考えられる。ホウ素ドーピングに伴う sp^3 結合の増加は、こうした欠陥サイトやエッジの増大を反映している。

光学的特性において、B-CNW は可視光領域で 0.014% という極めて低い光反射率を示した (Fig. 2)。この要因の一つとして「迷光効果」が挙げられる。CNW に入射した光は壁間で多重散乱を繰り返して減衰するが、B-CNW では壁密度および壁厚が増加したことで、この散乱効果が促進されたと考えられる。また、電気的特性については、抵抗率の温度依存性測定 (200~290 K) において、CNW の抵抗率が $21.8 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 、活性化エネルギーが 4.4 meV であったのに対し、B-CNW ではそれぞれ $6.50 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 、 2.6 meV へと減

氏名 Name	金田 美優
------------	-------

少した。この導電性の向上は、ホウ素がアクセプターとしてグラフェン格子にドーピングされたことに起因する。Krivchenko らは、多層グラフェンのエッジ付近ではフェルミ準位近傍の状態密度が集中し、エッジ量が増えるほど低バンドギャップ化してバンド間遷移が生じやすくなるため、エッジの電子状態が光吸収過程に寄与すると報告している [3]。本研究の B-CNW においても、壁密度の増大に伴うエッジの増加が、反射率の低減 (光吸収の向上) に寄与したと結論付けられる。

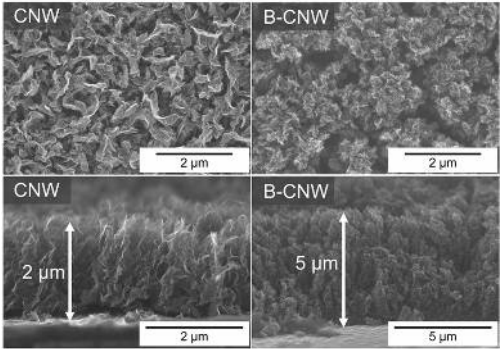


Fig. 1 CNW および B-CNW の表面 / 断面の SEM 像

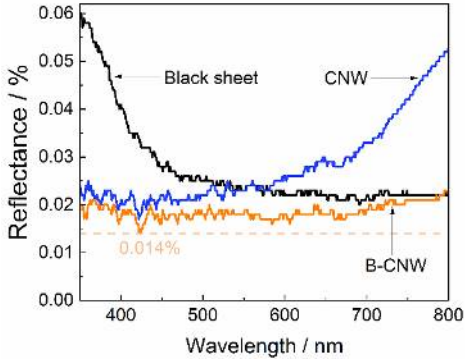


Fig. 2 市販の黒色シート、CNW、B-CNW の反射率

2. リン酸鉄リチウム炭素被膜の結晶化

リチウムイオン二次電池の正極材料として実用化されているリン酸鉄リチウム (LiFePO₄; LFP) は、電子伝導性やリチウムイオン伝導性が低いため、炭素コーティングによる特性改善が一般的である [4]。さらなる特性向上にはグラフェン等の高結晶性炭素での被覆が有効であるが、高結晶化には高温処理が必要とされ、LFP の熱分解や結晶子サイズの粗大化を招くという課題がある [5]。本研究では、非晶質炭素で被覆された LFP に対してマイクロ波照射を行うことで、低温かつ短時間で炭素膜を高結晶化させる手法を試みた。これにより、安価で簡便な高性能電極材料の合成プロセスの確立を目的とした。

試料は、市販の LFP とクエン酸を 1.0 : 1.5 mol (1.5 C-LFP) および 1.0 : 2.0 mol (2.0 C-LFP) の比率で混合し、700°C で 5 時間焼成して作製した。このうち 2.0 C-LFP に対し、2.45 GHz のマイクロ波 (300 W) を 10 分間照射することで G-LFP を得た。評価にあたっては、各試料と導電助剤からなる合材電極を作用極、Li 金属を対極としたハーフセルを作製し、充放電特性を評価した。

炭素膜の結晶性をラマン分光法により評価した結果、D バンドと G バンドの強度比 (I_D/I_G) は G-LFP において 1.05 と最小値を示し、構造欠陥が抑制されていることが明らかとなった。さらに TEM 観察および高速フーリエ変換 (FFT) 解析の結果、未処理の LFP および C-LFP の炭素膜は非晶質であったのに対し、G-LFP の炭素膜には明確な格子縞が確認された (Fig. 3(a-b))。格子縞の面間距離および FFT 回折点から算出された距離は、グラファイトの層間距離に対応する 0.35 nm であった。以上の結果から、マイクロ波照射によって低温で炭素膜のグラファイト化が促進されたことが示唆された。

サイクル特性およびレート特性の試験結果を Fig. 4(a-b) に示す。初期容量は 1.5 C-LFP が最大であったが、サイクル数の増加に伴い G-LFP の放電容量が他を上回り、容量保持率は 98% と極めて高い値を示した。レート特性においても、G-LFP は高電流密度下で優れた特性を示した。交流インピーダンス法によって電荷移動抵抗を、サイクリックボルタンメトリーによって拡散係数を評価した結果、G-LFP は他の試料よりも低い電荷移動抵抗、高いリチウムイオン拡散係数を示した。この結果から、G-LFP が優れたレート特性を示した要因として、炭素膜の結晶化に伴う電子およびイオン伝導性の向上が挙げられる。また、光電子分光測定結果から、G-LFP は繰り返しの充放電による分解生成物が他の試料よりも少ないことが明らかになった。これは、非晶質炭素は反応活性なサイトを多数有する一方で、高結晶性炭素膜は表面が化学的に安定であることに起因し、電解液の分解反応や過剰な固体内界面 (CEI) の形成が抑制されたことによって、サイクル性能が向上したと考えられる。

氏名 Name	金田 美優
------------	-------

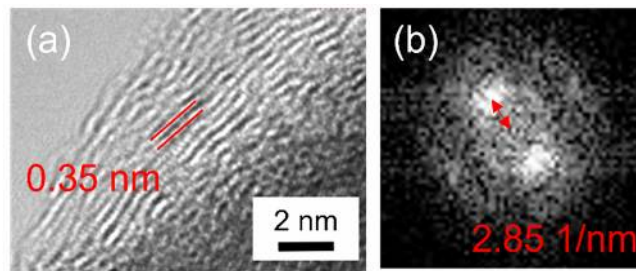


Fig. 3 G-LFP の(a) TEM 像, (b) FFT パターン

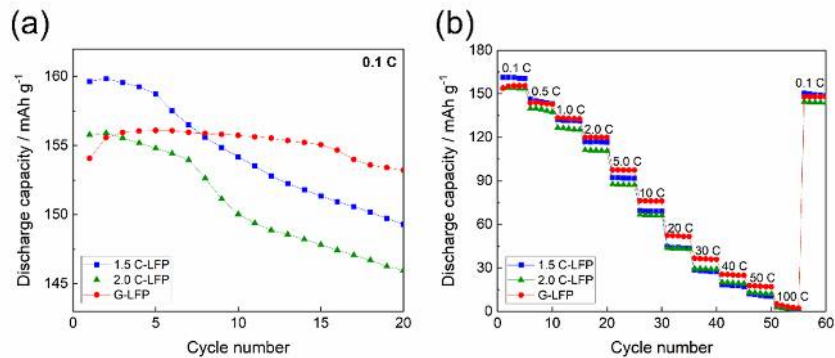


Fig. 4 (a) 0.1 C におけるサイクル特性, (b) レート特性

まとめ

本研究では、2.4 GHz のマイクロ波を利用した簡易かつ迅速なプロセスを用い、次世代炭素材料の高機能化および電池材料への応用について検討を行った結果、まずホウ素ドープカーボンナノウォール (B-CNW) の合成において、ホウ素の導入が炭素の sp^2 結合成長を局所的に阻害して新たな壁成長の起点となることで、壁密度の増大とエッジサイトの増加をもたらし、この構造変化に伴う迷光効果とエッジの電子状態の変化によって可視光領域で 0.014% という極めて低い光反射率を実現した。また、非晶質炭素被覆 LFP へのマイクロ波照射においては、LFP 自体の熱分解や粗大化を抑制しつつ炭素膜を選択的にグラファイト化させる手法を確立し、得られた高結晶性炭素膜被覆 LFP は優れた電子伝導性とリチウムイオン拡散係数を示すことでレート特性を大幅に向上させた。さらに、光電子分光測定により高結晶性炭素膜被覆 LFP の炭素表面が非晶質炭素よりも化学的に安定であることが確認され、電解液の分解や過剰な界面層 (CEI) の形成が抑制された結果、98% という高い容量保持率を達成するに至った。以上の通り、マイクロ波プロセスは炭素素材の結晶構造やドープ状態を精密に制御する極めて有効な手法であり、光学的エネルギー吸収体から蓄電デバイスに至るまで、高機能炭素素材の広範な普及に大きく寄与するものである。

参考文献

- [1] Y. Fukada *et al.*, *J. Electron. Mater.*, **54**, 686 (2025).
- [2] M. Sobaszek *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 20821 (2017).
- [3] V. A. Krivchenko *et al.*, *Sci. Rep.*, **3**, 3328 (2013).
- [4] H. Raj *et al.*, *Ionics*, **24**, 2543 (2018).
- [5] Z. H. Chen *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1184 (2002)
- [6] N. Chakraborty *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **136**, 035104 (2024).