



新炭素素材を用いた蓄電装置

— グラフェンナノ構造電極と高速充放電キャパシタの大容量化 —

唐 捷*

1. はじめに

エネルギー問題は深刻さが増しており、最も確実な方法として、エネルギー効率の向上や省エネルギーのための技術開発が取り組まれている。効果的なのは、電気自動車を開発、普及させることであろう。ガソリン自動車のエネルギー効率は8.6%であるが、電気自動車になると35%となる。自動車のブレーキエネルギー等によるエネルギー損失は5.8%に達する。バッテリーでは損失エネルギーの50%以下しか回収できないが、急速な充放電が可能な出力密度の大きいキャパシターでは90%以上回収できる。キャパシターは急速充電可能で使い易く、耐久性がよく、充放電寿命が10万回以上とリチウムイオン電池の100倍以上ある。キャパシターは、出力変動の大きい電気自動車や再生エネルギーに最適な蓄電デバイスであるが、エネルギー密度が低く、電気自動車では航続距離が短くなるなどの欠点がある。

キャパシターのエネルギー密度を増大させるには、キャパシター電極の表面積を大きくする必要があり、出力密度を大きくするには高導電性とする必要がある。このような電極材料として炭素原子1個の厚さのグラフェンが出現した。

2. グラフェン材料

グラフェンは炭素原子からなる六角セルが集めた炭素原子1個の厚さのシートである。グラファイトに貼り付けたスコッチテープとともにグラフェン1枚を剥がし、そのグラフェンの物性を明らかにした研究者がノーベル賞を授与されたことにより、グラフェンは広く知

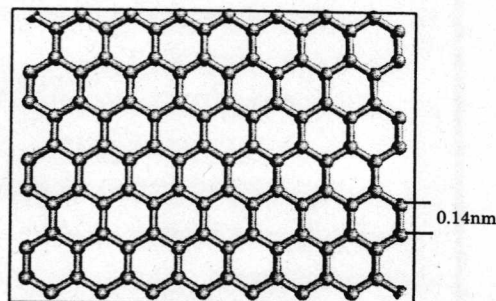


図1 グラフェンの構造

られるようになった。グラフェンは、図1に示しているように1原子の厚さの共有結合の炭素原子シートで、炭素原子とその結合からできた蜂の巣のような六角形格子構造をとっている。グラフェンの炭素間結合距離は約0.142 nm。なお、グラフェンは、厳密には、グラファイト一層であるが、10層程度までの極薄グラファイトを数層グラフェンと呼び、しばしば単純にグラフェンと呼ぶ。グラフェンは炭素原子1個の厚さのため、不安定であり、そのことによる特異な現象を示す。また、カーボンナノチューブと同様な特性を示すが、特に、比表面積(m^2/g)が大きく、キャパシター電極として最適である。グラフェンは機械的性質に優れ(破断強度42 N/m, 弾性率0.5 TPa), 熱伝導率が大きい($5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), 導電性も大きい($0.96 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 透明性もよい(機械的剥離83~90%, 化学的に還元65~95%)ので、革新的な材料素材として大きな期待を集めている。グラフェンは容易に手に入るが、その特性は物理学者の興味を超えて、工学や産業の分野にイノベーションを起こす可能性も持っている。

我々は、このグラフェンの物性や特性をキャパシター電極に利用している。グラフェンの直接キャパシター特

*独立行政法人 物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット 1次元ナノグループ

【〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: tang.jie@nims.go.jp】

表1 グラフェンの電極特性

電極素材	比表面積 (m ² /g)	導電性 (S/cm)
グラフェン	2630	106
活性炭素粉末	300~2200	300
カーボンナノチューブ	120~500	10 ⁴ ~10 ⁵

性に係わる物性として、比表面積と導電性がある。キャパシターは電極表面に電荷を貯め込み、エネルギー密度として蓄電する。この電荷量は電極の表面に吸着する電荷液イオン量であり、電極の比表面積に比例する。エネルギーを貯め込み、放出する速度は出力密度に依存するが、出力密度は電極の導電性に比例する。従って導電性のよい電極は高速放電により瞬時に大出力を発揮し、また、急速充電ができる。グラフェンはこの比表面積及び導電性が極めて大きい。表1にこの比表面積及び導電性を現在キャパシター電極に使用されている活性炭素粉末及び研究段階にあるカーボンナノチューブと比較して示す。グラフェンは比表面積2630 m²/g、導電性10⁶ S/cmで活性炭素粉末やカーボンナノチューブより圧倒的に大きく、従来にない革新的なキャパシター電極が開発される可能性が示されている。グラフェンの特性を効果的に活かした積層構造とすることにより、我々は従来性能を大幅に超えるキャパシターの開発に成功した。

3. 3次元ナノ構造グラフェン電極材料の作製

我々は化学的処理によりグラファイトから作製したグラフェンのカーボンナノチューブスペーサーとした積層構造を創製した。この積層グラフェンをキャパシター電極とし、従来にない高性能キャパシターを開発した。

3.1 カーボンナノチューブスペーサーによるグラフェン積層構造化

電解液イオンを吸着するグラフェンシートを図2に示されている。グラファイトから作製したグラフェンを分散させた水溶液にカーボンナノチューブ分散水溶液を添加した。グラフェンとカーボンナノチューブの相互親和力により、グラフェン表面にカーボンナノチューブが接着した複合構造が得られた。濾過すると、カーボンナノチューブがグラフェン間のスペーサーとなり、また、グラフェン間を電氣的・機械的結合させたグラフェンフィルムが得られた。図3に示されているようにカーボンナノチューブがスペーサーとしてグラフェンの間隔を

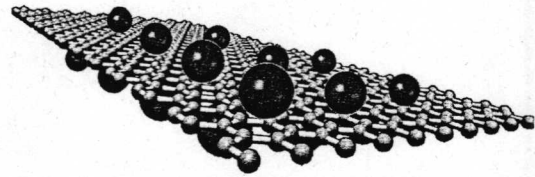


図2 電解液イオン(●)を吸着するグラフェンシート

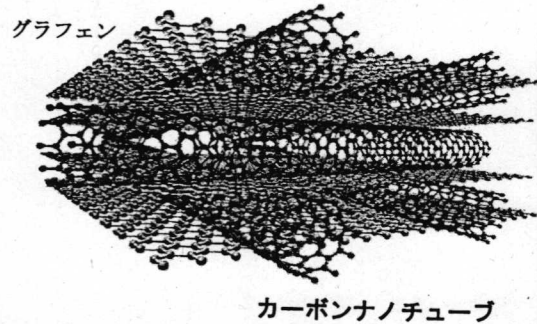


図3 グラフェン間を電氣的・機械的結合させたグラフェン/カーボンナノチューブ複合フィルム



図4 グラフェン表面に接着したカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡写真

広げて電解液イオンを流入させるとともにグラフェンを電氣的・機械的に接合させる。図4にグラフェン表面に接着したカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡写真を示している。カーボンナノチューブをスペーサーとしているため、グラフェン表面に電解液が浸透し、多量の電解液イオンを吸着する。このことにより、グラフェンの表面積を最大限利用でき、エネルギー密度を飛躍的に増大させることができる。また、カーボンナノチューブはグラフェンフィルムの電気導電性を高め、出力密度を増大させる。このような構造のグラフェンの作製は初めてであり、既に特許出願している。

3.2 高エネルギー密度のグラフェン積層電極キャパシターの開発

グラフェン積層のフィルムを高純度チタンの集電極に

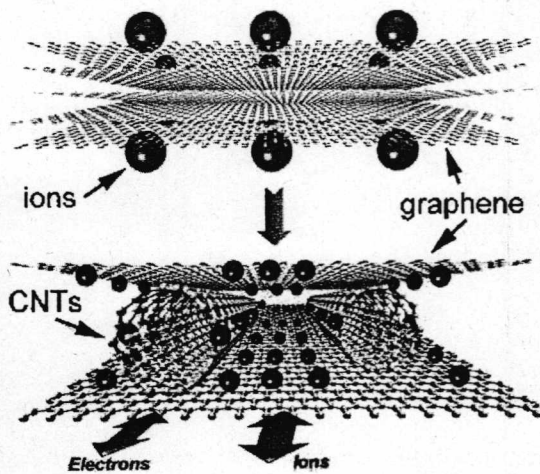


図5 グラフェン・カーボンナノチューブ積層構造電極
(カーボンナノチューブのスペーサーにより電解液イオンがグラフェン表面に流入し、吸着され易くなる)

接合させた電極を作製し、電解液を含浸させ、セパレーターを挟んだ2電極方式のキャパシターを試作してキャパシター特性を計測した。グラフェン積層電極は水性電解液では、安定した電圧-電流特性を示し、有機電解液では、エネルギー密度62.8 Wh/kg, 出力密度58.5 kW/kgの従来にない高性能のキャパシター特性が得られた。これは現用のニッケル水素電池に匹敵する。電解液にイオン液体を用いるとエネルギー密度はさらに増大し、155.6 Wh/kgの研究過程にあるリチウムイオン電池並のエネルギー密度が得られた。これらの値は従来のキャパシター特性値を大幅に上回る。

3.3 グラフェン積層電極キャパシターのトレーニング効果

キャパシターは耐久性に優れており、10万回の充放電に耐えられるが、今回、開発したグラフェン積層構造電極は、繰り返し充放電により、性能が些かも劣化することはなく、逆に性能が少しずつ向上した。図5に示されているようにカーボンナノチューブのスペーサーにより電解液イオンがグラフェン表面に流入し、吸着され易くなる。また、電解液イオンの吸着量は繰り返し使用により次第に増加し、静電容量(Capacitance)は1000回の繰り返しにより20%増加した(図6)。これは充放電の繰り返しにより、グラフェン積層間への電解液イオンの流入が容易となり、電解液の流入・出がより高速・多量となり、電解液イオンの吸着量が増加するためと考えられる。繰り返し使用により、性能が上昇するキャパシターのトレーニング効果は初めての発見である。このトレ

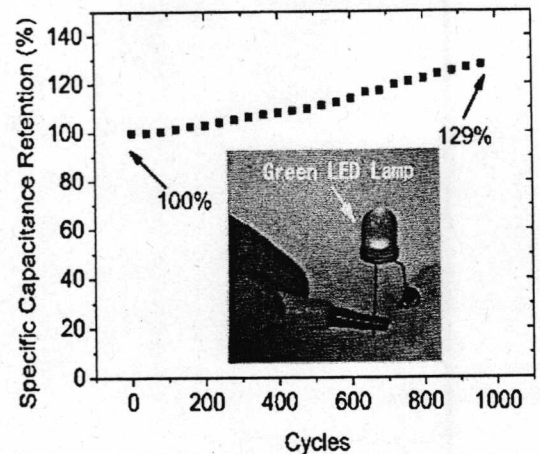


図6 グラフェン・カーボンナノチューブ積層構造電極のトレーニング効果

ーニング効果の実験は図6中のLEDランプの点滅により行った。

4. グラフェン複合電極材料の将来性と今後の展開

4.1 電気自動車普及、スマートグリッド構築の促進

グラフェン積層電極キャパシターは、エネルギー密度がニッケル水素電池を大幅に上回り、開発途上のリチウムイオン電池並であり、出力密度は10倍以上である。そのため、発停車は多いが長距離の航続距離を必要としない都市型の電気自動車には最適である。充電時間はバッテリーの1/10以下であり、使い易く、故障がないため、電気自動車の普及に大いに貢献すると期待される。今、社会が必要としている自動車のエネルギー高効率化、省エネ化を推進するキャパシターである。

太陽光発電、風力発電等の再生エネルギーが期待されているが、これらの変動の大きい分散型のエネルギー源を大幅に活用するには、エネルギー蓄積と平準化が必要であり、出力密度の大きい大容量のキャパシターが必要となる。グラフェン積層電極キャパシターは、分散型エネルギーを繋ぐキーデバイスになると期待される。

4.2 高性能、低コスト・量産性、耐久性と使い易さでキャパシターの市場性を高める

電極に用いるグラフェンは、グラファイトの酸化還元処理によって得られ、カーボンナノチューブとの複合化も分散水溶液を混ぜ合わせるだけで作製される。原材料のグラファイトは多量に産出し、価格はリチウムの1/10以下である。作製プロセスも現在のキャパシター電極材料の活性炭素粉末に比べると、極めてシンプルで量産性

に優れ、低コストとなる。また、グラフェン積層電極キャパシターは短時間充電が可能で、電気自動車の場合、今後整備される道路上の充電機器やワイヤレス充電に十分対応できる便利さがある。耐久性もよく、長期間の繰り返し使用によっても些かも劣化しない。今後、広範に使用されることが期待されるキャパシターである。

4.3 今後の展開、グラフェン積層キャパシター性能を一層高める

グラフェンを用いることにより、従来にない高性能のキャパシターを試作できたが、グラフェンの潜在する特性を出し切っていない。炭素原子1個の厚さによる特異な現象であるナノポアの利用や架橋を利用したグラフェン積層間隔の最適制御などにより、エネルギー密度はさらに倍以上に増大させることが可能と考えている。

参考文献

- 1) Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya and L.-C. Qin: "Graphene and Carbon Nanotube Composite Electrodes for Supercapacitors with Ultra-high Energy Density", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, p17615-17624 (2011)
- 2) K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim: "Two-dimensional Atomic Crystals", *PNAS*, 102, p10451-10453 (2005)

- 3) A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldeb-rhan, F. Miao and C. N. Lau: "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene", *Nano Lett.*, 8(3), p902-907 (2008)
- 4) J. K. Wassei and R. B. Kaner: "Graphene: A Promising Transparent Conductor", *Materials Today*, 13(3), p52-59 (2010)
- 5) Ç. Girit, J. C. Meyer, R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, C.-H. Park, M. F. Crommie, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl: "Graphene at the Edge: Stability and Dynamics", *Science*, 323, p1705-1708 (2009)
- 6) 唐ら: 特許出願 2010-269093

〈著者紹介〉

唐 捷(とう しょう)

中国清華大学卒業

1993年 大阪大学大学院 基礎工学研究科博士課程卒業

同年4月 科学技術庁 金属材料技術研究所に入所。研究員、主任研究官、又、物質・材料研究機構主幹研究員、主席研究員を経て、2006年より1次元ナノ材料グループリーダー

筑波大学物質材料工学専攻連携大学院准教授を併任
2005年より米国、ノースカロライナ大学兼任教授
(理学博士)

●専門: ナノ材料の合成・物性と応用

