

グラフェンスーパーキャパシター

Graphene Supercapacitor

唐 捷* , 新谷 紀雄 物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット
Jie TANG , Norio SHINTANI 一次元ナノグループ

Abstract

Graphene, monolayer form of carbon with a two-dimension honeycomb lattice, has shown many intriguing properties, including high mechanical strength, high specific surface area, high electric conductivity. These fascinating properties render grapheme suitable for super capacitor materials. In this work thin grapheme sheets were produced from graphite by the chemical oxidation exfoliation method, and by using the sheets layered grapheme sheets with carbon nanotube spacers were constructed. Supercapacitors with the layered grapheme sheets showed higher capacitance.

キーワード : Graphene, Supercapacitor, energy storage device, electrode material, layered graphene, Carbon Nanotube

1 はじめに

グラフェンは炭素原子からなる六角セルが集合した炭素原子1個の厚さのシートである。炭素原子1個の厚さのため、比表面積がどんな物質よりも大きい。さらに、高強度、高導電性、透明性、高熱伝導性などの、他の物質にない優れた特性をもつ。この物質は特異な構造と優れた特性をもつが、簡単に手にはいる。グラファイトにテープを貼り付けて剥がすと、その表面にグラフェンが付着している。グラファイトはグラフェンが多層化したもので、グラフェンは簡単に剥離する。研究で使用するには、テープへの貼り付けで済むが、工業的に廉価で多量に使用するには、グラファイトの化学的処理による。グラファイトを酸化させ、還元するだけで、廉価にグラフェンが量産できる¹⁾。しかしながら、炭素原子1個のシートを扱う技術や知識はまだ用意されていない。そういう意味では、これからの素材と思われがちだが、既に、広い分野で具体的な応用を視野に入れ、グラフェンの製造から応用までに亘り、世界中で激しい競争が繰り広げられている。

本稿では、筆者らが開発しているグラフェンキャパシター²⁾を中心に据えたグラフェン実用化の研究

開発を紹介する。

2 キャパシター電極用グラフェン

グラフェンは炭素原子1個の厚さのシートであるので、比表面積が極めて大きい。キャパシターの容量は、電極の表面積に比例する。従って、グラフェンをキャパシター電極に用いれば、キャパシターの容量に相当するエネルギー密度を増大させることができる。また、導電性が大きいので、高速の充放電が可能である。グラフェンキャパシターを電気自動車に用いれば、航続距離を長くし、充電時間が短く、ブレーキエネルギーの回収や瞬間的な大出力が可能となる³⁾。グラフェンの比表面積及び導電性を現在のキャパシター電極材料の活性炭素粉末及び開発中のカーボンナノチューブと比較して、表1に示す。

表1 キャパシター電極用素材の比表面積及び導電性の比較

電極素材	比表面積 (m ²)	導電性 (S/cm)
グラフェン	2630	10 ⁶
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

グラフェンが比表面積も導電性も桁違いに優れていることが分かる。この優れた特性を損なわずに、

*〒 305-0047 つくば市千現 1-2-1
tel 029-859-2728 fax 029-859-2701
E-mail/tang.jie@nims.go.jp

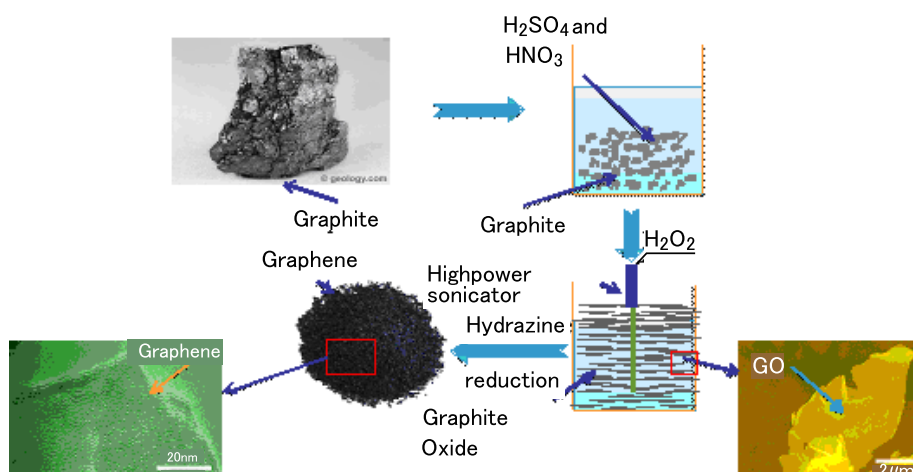


図1 化学的酸化剥離法によるグラファイトからのラフェンの剥離によるグラフェン作製プロセス

廉価で量産できるプロセスで、キャパシター電極用グラフェンを作製することが最初の課題である。

グラフェンの作製には、化学気相成長 (CVD) 法によりグラフェンを形成させる方法⁴⁾とグラファイトからグラフェンを剥離させる方法¹⁾がある。CVD法では欠陥のない高質のグラフェンが形成されるが、高コストで量産性はない。グラファイトから機械的に剥離させる方法でも高質のグラフェンが得られるが、量産性に劣る。そこで、工業的な目的には、グラファイトから化学的に剥離させる方法が用いられる。化学的剥離法として、次の3種の方法が試みられている。① グラファイトを強酸で酸化させ、酸化に伴う膨張により、グラフェンを剥離させる方法⁵⁾、② グラフェンとの相互作用の大きい有機溶媒にグラファイトを浸漬させ、グラフェンを剥離させる方法⁶⁾、③ グラファイトを電極とし、電解により電解液イオンをグラファイト層間にインターカレートし、剥離させる方法⁷⁾、である。それぞれ特徴があり、目的によって使い分けることになるだろう。

筆者らは、①の酸化剥離法と③の電解剥離法を用いている。筆者らの酸化剥離によるグラフェン作製法⁸⁾を紹介する。図1に酸化剥離法のプロセスの概要図を示す。グラファイト粉を硫酸と硝酸の混酸中に浸漬し、過マンガン酸カリウム、さらに過酸化水素を加えてグラファイトを酸化する。酸化に伴う膨張により、グラファイト酸化物が剥片化する。このグラフェン酸化物剥片の懸濁液を加熱し、ヒドラジン水和物を加えて還元し、グラフェンを得る。簡

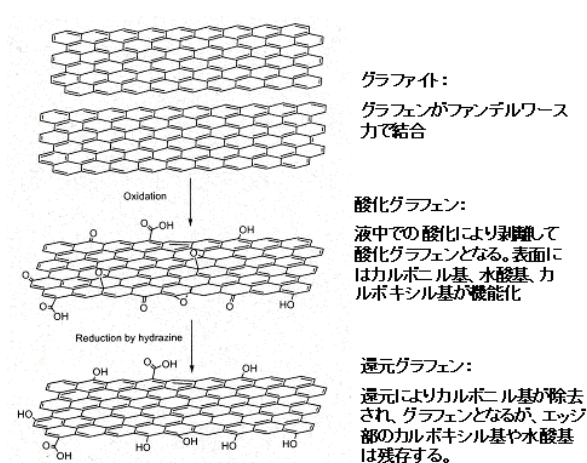


図2 グラファイトからの化学的酸化剥離による生成した酸化グラフェン、及び還元したグラフェンの表面修飾

便で、低廉な量産法であるが、得られるグラフェンの質は、現時点ではあまりよくない。図2に示すように、グラファイトを酸化すると表面に各種分子により修飾される。還元しても残存するため、導電性等はあまりよくない。それと液中でグラフェン同士が再付着して、比表面積が低下する。

3 グラフェンキャパシターの高性能化のためのアプローチ

筆者らは、グラフェンキャパシターを電気自動車に用いることを開発の目標に置いている。グラフェン

特集

キャパシター特性, 特に出力密度が大きいことから, 充電は数分で済み, ブレーキエネルギーの90%以上を回収できる. 電気自動車用蓄電デバイスとして極めて優れているが, エネルギー密度が低いので, 航続距離が短くなる. そこで, 開発の目標は, エネルギー密度を現在の活性炭素粉末のキャパシターの10倍以上で, リチウムイオン2次電池並の大きさにすることとしている³⁾. この目標を達成するための基本的な技術として, ① グラフェンの見かけの比表面積を大きくするグラフェン積層構造化技術^{9), 10)}及び② キャパシター特性を向上させるグラフェンとするためのグラフェン処理技術の開発を行っている.

3.1 グラフェン積層構造化技術

グラフェンを液中に一様に分散させることができても, 放置すると, グラフェン同士が接触し, ファンデルワース力により再付着し, 元のグラファイトに戻ってしまう. キャパシター電極として用いる場合には, グラフェンの大きな比表面積を必要とするため, グラフェン間にスペーサーを挟み込み, 再付着を防ぐ必要がある. スペーサーとして, 導電性がよく, グラフェンとは π - π 結合により接着性のよいカーボンナノチューブを用いた. 図3にカーボンナノチューブ分散液, グラフェン分散溶液及びグラフェンとカーボンナノチューブの混合溶液を示す. カーボンナノチューブ分散液は分散後の経過時間とともにカーボンナノチューブが凝集して底に沈澱する. グラフェン分散溶液はグラフェンの一様分散状態を保ち, 凝集していない. グラフェンとカーボンナノチューブの混合液はグラフェンにカーボンナノチューブが付着するが, 凝集はしていない. グラフェンは一般には疎水性であるから, 凝集するといわれているが, ここで用いているグラフェンは図2の下図に示すようなカルボキシル基や水酸基で修飾されているため, 上図の清浄なグラフェンとは異なり, 親水性を保っている. グラフェンとカーボンナノチューブの混合により, 図4に示すようなグラフェンとカーボンナノチューブ複合構造が形成される. グラフェン表面にカーボンナノチューブが π - π 結合により付着し, カーボンナノチューブはスペーサーとなり, グラフェンにカーボンナノチューブがサンドイッチされた積層構造が形成される. グラフェンの積層構造は

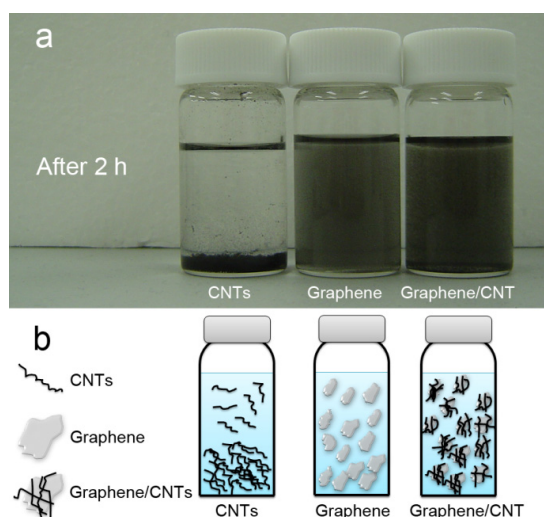


図3 カーボンナノチューブ (CNT) とグラフェンとの複合化. (a) CNT 溶液, グラフェン溶液及び CNT とグラフェン混合溶液の凝集・沈澱化と分散状態を示す. (b) CNT の凝集, グラフェンの分散, 及び CNT とグラフェンの相互作用を示す

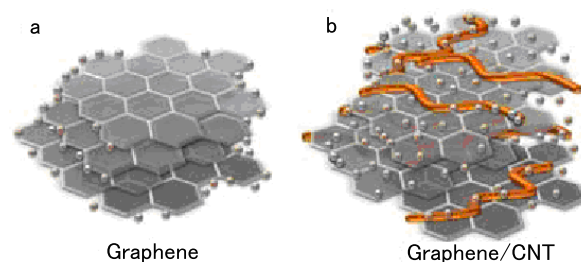


図4 グラフェン積層 (a) とカーボンナノチューブ (CNT) スペーサーのグラフェン積層 (b) を示す

見掛けの比表面積を大きくし, カーボンナノチューブの導電性がよいため, 導電性にも優れている. 現在はカーボンナノチューブをスペーサーとしているが, グラフェン積層構造の見かけの比表面積を増大させるため, スペーサーをより微小なナノ材料を用いることにしている. また, グラフェン積層構造を電氣的にも機械的にも緊密に接着させ, 無駄な空間を除いた3次元構造とする検討も進めている.

3.2 グラフェン処理技術

キャパシター性能, 特にエネルギー密度を増大させるには, グラフェンの見かけの比表面積を大きく

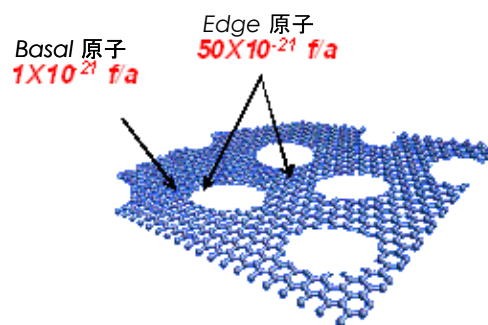
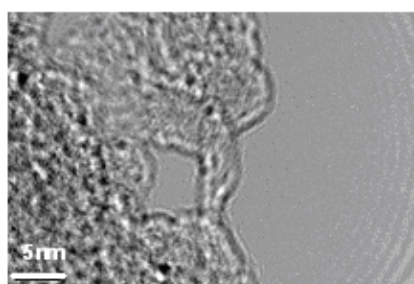


図5 電解剥離により作製したグラフェンに形成したナノボア (左) とナノボアのエッジ効果 (右) を示す

することである。グラフェンの理論的な比表面積は表1に示されているが、これ以上大きくすることはできない。理論値に近づけるためには、グラフェンを単層の1枚とする必要がある。化学的剥離法で作製されるグラフェンは何枚か重なっている。この重なりを減らす努力が必要である。そのため、酸化剥離法だけでなく、電解剥離法と有機溶媒剥離法とを組み合わせる方法などを開発している。比表面積を大きくする目的はキャパシター電極として、電解液イオンをなるべく多く吸着させるのが目的である。その目的には、グラフェンに形成されるナノボアを利用するのが効果的である。

炭素原子1個の厚さであることが構造上、どうしても不安定となる。その結果、グラフェンの端部がめくれたり、電子線照射して励起すると、カーボンナノチューブやフラーレンを形成したり、さらには微小な穴のナノボアが形成する¹¹⁾。このナノボアは化学的処理や熱処理過程でも形成される。図5の左図は電解剥離法で作製したグラフェンの透過電顕写真である。

中央部に電解剥離の過程で形成されたナノボアが観察される。このナノボアの端部は同図の右図に示されるように、極めて活性であり、平滑部のグラフェンの50倍も電解液イオンを吸着するとされている。ナノボアをいかに高密度でグラフェンに導入するかがキャパシターのエネルギー密度を増大させる鍵と考えられる。

4 開発したグラフェンキャパシターの特性

カーボンナノチューブをスペーサーとしたグラフェン積層構造を用いて、電気2重層キャパシター(スー

パーキャパシター)を試作した²⁾。試作したグラフェンキャパシターの構成を図6に示す。集電極には純

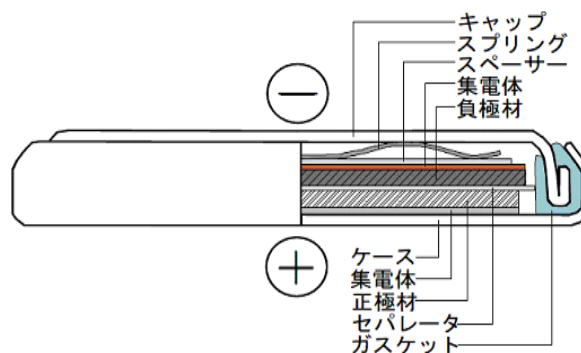


図6 試作した電気2重層グラフェンキャパシターの構成を示す模式図

チタンシート、セパレーターにはポリプロピレン、電解液には1 Mの塩化カリウムの水溶液と1 MのTEABF₄ (Tetraethylammoniumtetrafluoroborate)液を用いた。測定したキャパシター特性の例として、ポテンシャル-時間特性をカーボンナノチューブ電極、グラフェン電極及びカーボンナノチューブスペーサーグラフェン積層電極を比較して図7に示す。同図は有機電解液 (TEABF₄) を用いて、500 mAの電流下のポテンシャルの時間特性である。このカーブから、カーボンナノチューブよりグラフェンの方が、さらにはグラフェンよりカーボンナノチューブスペーサーのグラフェン積層の方が、キャパシター特性が優れていることが分かる。グラフェン積層の電極では、エネルギー密度 62.8 Wh/kg、出力密度 58.5 kW/kg となる。最近、電解液としてイオン液体を用いているが、イオン液体ではエネルギー密度は100 Wh/kgを超える。

特集

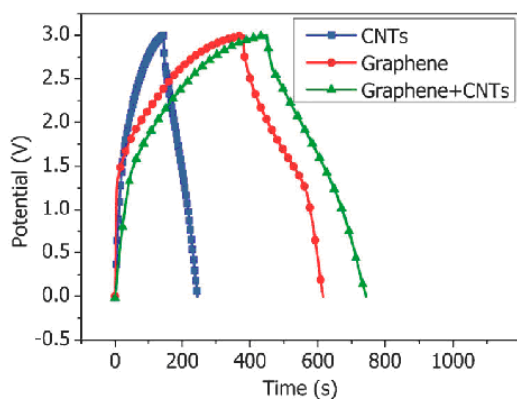


図7 カーボンナノチューブ (CNT), グラフェン及び CNT スペースのグラフェン積層電極のキャパシター特性, 電解液は有機電解液 (TEABF₄)

これらのキャパシター性能を実用の活性炭粉末電極のキャパシターやニッケル水素電池 (NiMH) 等と比較して, 図8に示す. カーボンナノチューブス

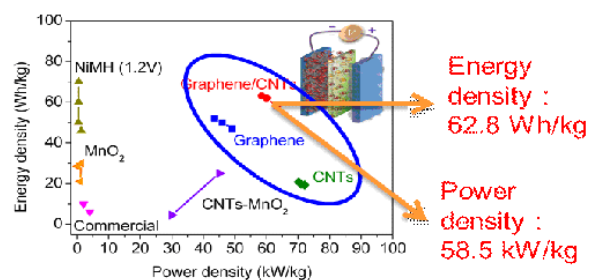


図8 開発したカーボンナノチューブ (CNT) スペースのグラフェン積層電極によるキャパシター性能

ペーサーグラフェン積層のキャパシターは現在実用のバッテリーよりエネルギー密度及び出力密度とも大きい, 特に出力密度は格段に大きい. 省エネルギー自動車や自然エネルギー大きな出力変動に対応できる蓄電デバイスに最適である. 電気自動車用となると, 都市型の自家用車等には適するが, 一般用

とするには, さらにエネルギー密度を増大させる必要がある.

5 まとめ

グラフェンが発見されたのは8年前に過ぎない. しかし, その形態の特異性, これまでの常識を超える特性, 広範な応用性から, 研究開発競争が世界に広まった. 現在, 特に研究開発が急がれているのはエネルギー関連技術であるが, グラフェンは太陽光電池用の透明導電膜として, 蓄電デバイスとして, リチウムイオン2次電池電極材料として, さらには本稿のキャパシター電極として期待を集めている. 筆者らのグラフェンキャパシター開発の取り組みはまだ浅い経験しかないが, 世界の主要な研究機関から驚くような成果が次々と報告されるものと期待している.

[参考文献]

- 1) 新谷紀雄, “グラフェンが拓く材料の新領域 物性・作製法から実用化まで” 株式会社エヌ・ティー・エス (2012) p.101.
- 2) Q. Chang *et al.*, *Phys. Chem. Phys.*, **13**, 17615 (2011).
- 3) 新谷紀雄 他, *WEB Journal*, **126**, 1 (2012).
- 4) 上野啓司, “グラフェンが拓く材料の新領域-物性・作製法から実用化まで” 株式会社エヌ・ティー・エス (2012) p.166.
- 5) S. Pang *et al.*, *Adv. Mater.*, **23**, 2779 (2011).
- 6) Z. Tang *et al.*, *Langmuir*, **26**, 9045 (2010).
- 7) G. Wang *et al.*, *Carbon*, **47**, 3242 (2009).
- 8) 唐ら, 特許出願 2010-269093.
- 9) 唐ら, 特許出願 2012-194792.
- 10) 唐ら, 特許出願 2012-194833.
- 11) Lawrence Berkeley National Home page.