

グラフェンスーパーキャパシター

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 ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2-1

(2013年2月11日受付; 2013年3月22日掲載決定)

Graphene Supercapacitors

Jie TANG and Norio SHINYA

National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047

(Received February 11, 2013; Accepted March 22, 2013)

Layered graphene sheets with carbon nanotube spacers were created for supercapacitor electrode. The supercapacitors with the layered graphene sheets showed high energy density and high power density.

KEYWORDS : graphene, supercapacitor, spacer, layered graphene, energy density

1. はじめに

スーパーキャパシターは出力密度が大きく、瞬間的に大きな力を発揮でき、急速の充放電も可能であるが、エネルギー密度が小さいため、大容量の長時間使用する用途には適さないと考えられてきた。原理的には、スーパーキャパシターは電極表面に吸着する電解液イオンがエネルギー源となるのに対し、バッテリーは電極そのものが酸化還元反応によりエネルギーとなるため、バッテリーのエネルギー密度の方がはるかに大きいことになる。しかし、グラフェンの登場により、エネルギー密度の大きなスーパーキャパシターが作製できる可能性がでてきた。

炭素原子1個の厚さのグラフェンは比表面積がきわめて大きい。このグラフェンを一枚ずつ、間隔を電解液イオンが通れる程度として、積み重ねて、電気二重層キャパシターの電極とすれば、エネルギー密度を飛躍的に増大させ、バッテリーなみとすることも可能である。このようなグラフェンスーパーキャパシターとするには、グラフェンをグラファイトから一枚ずつ単層で剥離させ、高導電性のナノ粒子をグラフェン間のスペーサーとして導入し、高密度のグラフェン積層を作製することが中心

的な課題となる。筆者らは、この課題と取り組み、さらにグラフェンが潜在している特性も活かし、バッテリーを超えるエネルギー密度を有するグラフェンスーパーキャパシターの開発を目指している。筆者らのグラフェンスーパーキャパシター研究の現状^{1,2)}を紹介する。

2. グラフェンの作製と特性

グラフェンを作製する方法として、グラファイトからグラフェンを剥離する方法と化学気相および熱分解による方法とに大きく分けられる。グラファイトからグラフェンを剥離する方法として、廉価で量産できるのは化学的剥離法³⁾である。結晶性や純度はよいとはいえないが、工業的応用を考え、化学的剥離法を選択した。

グラフェンは、高強度、高導電性、高熱伝導性などのきわめて優れた特性をもつが、スーパーキャパシター電極材料として、炭素原子1個の厚さで、比表面積がどの素材よりも大きいことが特に注目される³⁾。

2.1 グラフェンの作製

スーパーキャパシター電極用グラフェンの作製には、Hummer法⁴⁾と呼ばれる方法を改良した化学的酸化剥離法を用いた。グラファイトの粉を濃硫酸と硝酸に過マンガン酸カリウムを加えた混酸に浸漬し、さらに過酸化水素を加えてグラファイトの酸化物を得る。酸化に伴う膨張により、グラファイト酸化物が剥離して酸化グラフェ

ン薄片となる。この酸化グラフェンの懸濁液を加熱し、ヒドラジン水和物を加えて還元してグラフェンを得た。Fig. 1 にこのプロセスを示す。このプロセスは、通常の化学的なグラフェンの作製法であり、低コストで量産性に優れるが、グラフェンの純度が低く、グラフェン結晶に損傷を生じやすいという欠点があるが、酸化グラフェンは重なり枚数が少なく、単層のものも多く含まれるのが長所である。

酸化グラフェン表面は Fig. 2 に示されるようにカルボニル基、カルボキシル基および水酸基で修飾されている⁵⁾。これらの修飾基により、酸化グラフェンは親水性となり、溶液中に均一に分散する。しかし、還元してグラフェンとなり、カルボニル基等が除去されると、グラフェンは疎水性となる。グラフェン同士は π - π 結合により、接合しやすい⁵⁾ので、グラフェンは再結合して、枚数の多い、厚く重なったグラフェン、さらにはグラファイトに戻ってしまう。そこで、カルボキシル基や水酸基

を残存させて親水性のままとし、さらに、グラフェンが再結合しないように、グラフェン間にスペーサーを介在させた。カルボキシル基等を残存させるため、ヒドラジンによる還元過程における加熱温度を 100°C 以下の低めとし、マイルドな還元とした。

グラフェンの作製法として、上記の化学的酸化剥離法に加えて、電解剥離法も用いている。電解剥離法は、グラファイトを電極として、電解液中で電圧を負荷する。電解液のイオンがグラファイトの層間にインターカレートし、グラファイトからグラフェンが剥離される。現時点では、化学的酸化剥離法の方がより薄く、重なり枚数の少ないグラフェンが得られるので、化学的酸化剥離法を用いているが、簡便さや量産性では、電解剥離法の方が優れる。

2.2 グラフェンの特性

スーパーキャパシターのエネルギー密度は電極表面積に比例し、出力密度は導電性に依存する。素材の厚さが薄く、比表面積が大きく、導電性の大きい素材がスーパーキャパシター電極に適する。グラフェンは炭素原子 1 個の厚さであり、どの素材よりも比表面積が大きく、また、導電性もきわめて大きい³⁾。Table 1 に電気二重層キャパシター電極として、現在用いられている活性炭素粉末および次のスーパーキャパシター素材として研究されているカーボンナノチューブ (Carbon nanotube, CNT) の比表面積および導電性を比較した。グラフェンは比表面積も導電性も圧倒的に優れているのが示されている。したがって、グラフェンが元々もっているこれらの特性をスーパーキャパシター電極にできるだけ活かすことが第 1 に必要なことである。

スーパーキャパシター電極の面積をできるだけ大きくするため、グラフェンをなるべく重なりのない単層の状態にし、グラフェンを高密度に積層させることにした。グラフェンの再結合を防ぎ、また、グラフェン積層間に電解液が流入できるような、積層間にスペーサーを介在させることにし、また、スペーサーには、グラフェン積層を高導電性とするため、高導電性のナノ粒子を用いることにした。

スペーサーを介在させた積層を作製するには、複合化

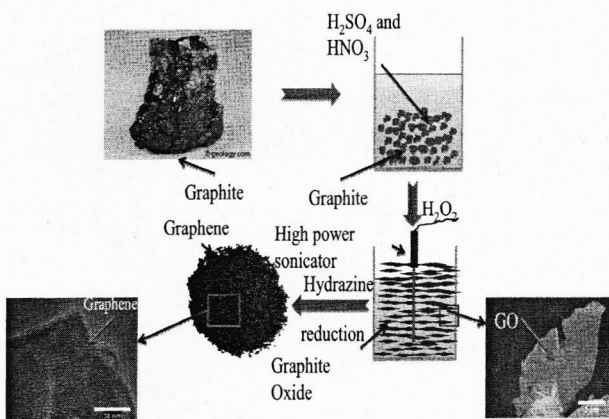


Fig. 1. (color online). Chemical conversion process of graphite to graphene.

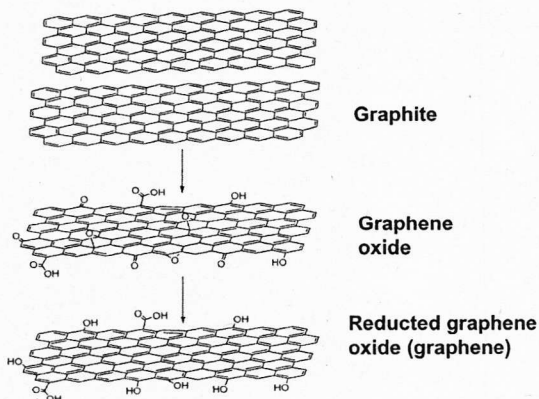


Fig. 2. Oxidation of graphite to graphene oxide and reduction to reduced graphene oxide (graphene).

Table 1. Comparison of specific surface and electrical conductivity among graphene, activated carbon and CNT.

Electrode	Specific surface area (m ² /g)	Electrical conductivity (S/cm)
Graphene	2630	106
Activated carbon	300~2200	300
CNT	120~500	104~105

素材を均一に混ぜ合わせる必要があり、そのためには、複合化素材は溶液や溶媒に親和性をもち、液中に均一に分散されることが求められる。酸化グラフェンは親水性で、溶液に容易に分散する。そこで、スペーサーとの複合化を酸化グラフェンで実施し、その後、還元させる方法もあるが、ここでは、前記の親水性のグラフェンを用いた。酸化グラフェンからヒドラジンで還元する過程で、カルボニル基は除去するが、カルボキシル基や水酸基を残留させ、親水性のグラフェンとして、これを導電性ナノ粒子と複合化させる方法⁶⁾を用いた。

また、グラフェン積層を作製するのに必要な特性として、グラフェン同士が接合しやすく、また、スペーサーとも接合しやすいことが求められる。本研究では、導電性ナノ粒子であるナノカーボンのスペーサーとして用いたので、スペーサーとも、また、グラフェン同士とも π - π 結合により、容易に接合する⁷⁾。グラフェンは積層構造を作製するのに適した特性をもっている。

3. グラフェン積層スーパーキャパシター電極

スーパーキャパシター性能を向上させるには、電極の表面積を大きくすることと導電性を向上させることが何よりも求められる。電極の表面積を大きくするため、なるべく単層化したグラフェンを積層し、グラフェンの層間に電解液が流入できる間隙を確保するため、導電性に優れ、直径の小さい単層のCNTをスペーサーとして用いた。

3.1 グラフェンと単層CNTとの複合化

単層CNTをスペーサーとするグラフェン積層を作製するため、グラフェン分散液と単層CNT分散液とを混合させた。Fig. 3に単層CNT分散溶液、グラフェン分散溶液およびグラフェンと単層CNT混合溶液とを示す。単層CNT分散溶液は分散後の経過時間とともに凝集して底に沈む。グラフェン分散溶液は2時間経過後も一様な分散状態を保っている。これは、グラフェン表面の修飾基により親水性をもつためと考えられる。グラフェンと単層CNTとを混合した溶液は、グラフェンに単層CNTが付着し、このグラフェンと単層CNTの複合薄片が相互に凝集することなく、長時間分散している¹⁾。グラフェンと単層CNTの複合化は双方とも炭素素材であり、 π - π 結合に接合するので、きわめて容易である。この複合化のイメージをFig. 4に示す。グラフェン表面に単層CNTが凝集せずに離散的に付着している。この表面に単層CNTを付着させたグラフェンは相互に π - π 結合により接合するので、複合化したグラフェン同士が重なり合い、容易にグラフェン積層が形成される。グラフェン表面に単層CNTを付着させたグラフェン溶液をよ

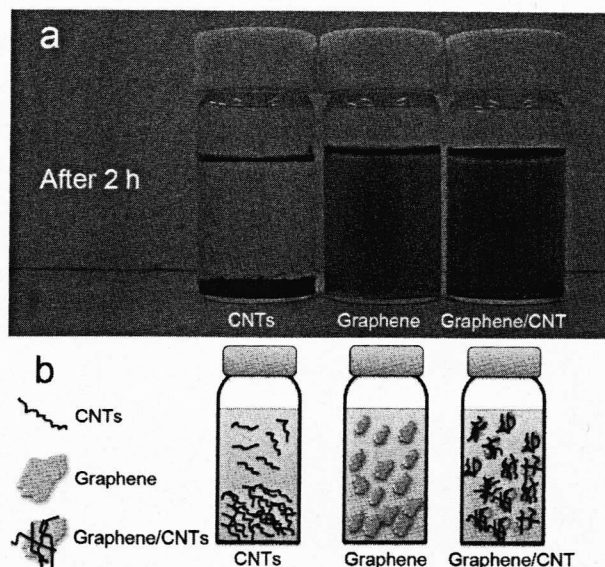


Fig. 3. (color online). Interaction of chemically reduced graphene and CNT in water, (a) Dispersability of CNT, graphene and graphene/CNT suspension composite in water for 2 hours. (b) Schematic illustration of the respective structures in suspension.

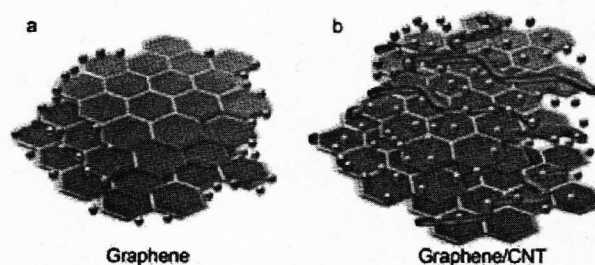


Fig. 4. (color online). Schematic illustration of (a) graphene and (b) graphene/CNT composite electrode.

く洗浄し、濾過するだけで、単層CNTをスペーサーとするグラフェン積層が得られた。

この複合化過程でグラフェンと単層CNTを溶液によく分散させることが特に重要で、そのため、グラフェンには修飾基を用い、CNTには界面活性剤を用いている。必ずしも十分とはいえ、特に、CNTの分散性を高めることとバンドル状となっているCNTを容易に分解させる方法の開発も必要となっている。

3.2 グラフェンの積層化

単層CNTをスペーサーとしたグラフェン積層のイメージ図をFig. 5に示す。CNTはグラフェン積層間に電解液を流入させ、電解液イオンを電極のグラフェン積層のグラフェン表面に吸着させ、電子を電解液イオンから電極に移動させる。陰極から電子をもらった電解液イオ

ンを連続的に流入させ、電極反応を起こす。スーパーキャパシターの最も重要な部材である。

CNT スペースの役割は、この電解液を流入させる隙間をつくることとグラフェン間を電氣的に接合させ、高導電性とすることにある。単層 CNT を用いて作製したグラフェン積層の透過型電子顕微鏡写真を Fig. 6 に示す。グラフェン表面に単層 CNT が接合し、また、単層 CNT が凝集せずに間隔を置いて分散しているのが示されている。スーパーキャパシター性能はこの写真のものより、もっと高密度に単層 CNT を介在させた方が高性能になることが最近わかってきた。

積層グラフェンの層間隔は、スーパーキャパシター性能に直接影響する重要ファクターであるが、最適値を求めるには至っていない。単層 CNT はバンドル化しているため、数十 nm の大きな値となっているが、今後、この値を小さくし、グラフェン積層を高密度化することにより、グラフェンキャパシターの電極としての表面積を大きくすることにしている。

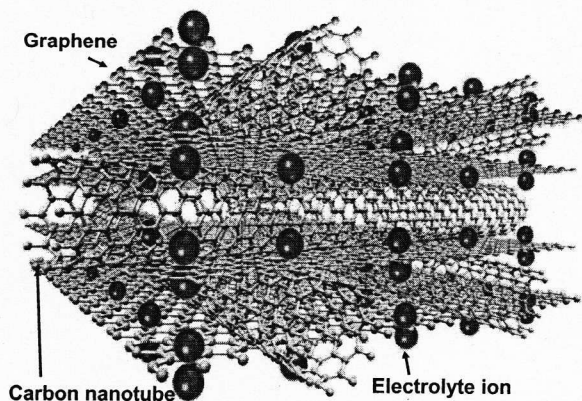


Fig. 5. (color online). Schematic illustration of graphene layered with CNT spacers.

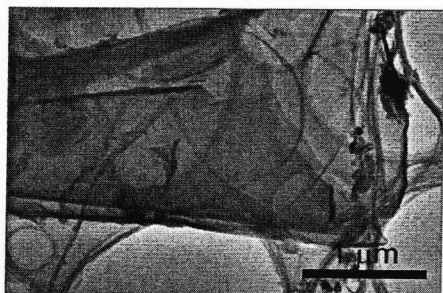


Fig. 6. (color online). CNT on graphene surface observed using transmission electron microscope.

4. 開発したグラフェンスーパーキャパシターの性能

4.1 グラフェンスーパーキャパシターの構成と性能
濾過して得たグラフェン積層を集積化して板状の電極とした。このグラフェン積層板材をスーパーキャパシター電極とし、純チタンシートを集電極とし、セパレーターにはポリプロピレンを用い、コインセル型のスーパーキャパシターを試作した。Fig. 7 に作製したコインセルを示す。電解液には 1M の塩化カリウムの水溶液と 1M の TEABF₄ (Tetraethylammoniumtetrafluoroborate) 液を用いた⁷⁾。測定したスーパーキャパシターの特性の例として、ポテンシャル-時間特性を CNT 電極、グラフェン電極および CNT スペースのグラフェン積層電極とを比較して Fig. 8 に示す。同図は有機電解液 (TEABF₄) を用いた、500 mA の電流下のポテンシャルの時間特性である。この曲線から CNT よりグラフェン電極の方が、

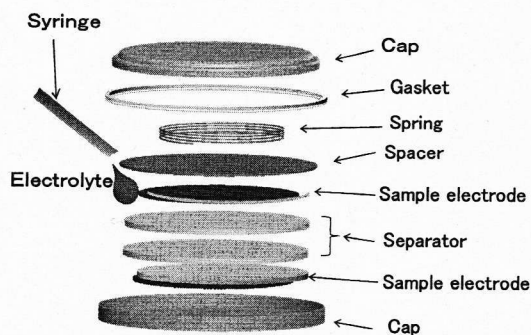


Fig. 7. (color online). Constituent elements of graphene supercapacitor coin cell.

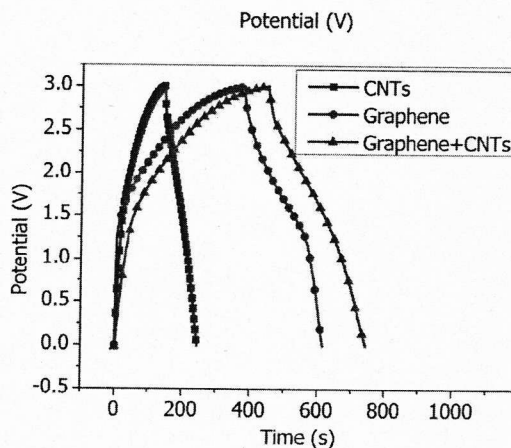


Fig. 8. (color online). Sample of electrochemical properties of CNT, grapheme and graphene/CNT electrodes.

さらにはCNTスペーサーのグラフェン積層電極の方がスーパーキャパシター特性に優れていることがわかる。このグラフェン積層電極のデータから、エネルギー密度は62.8 Wh/kg、出力密度は58.5 kW/kgとなる^{1,8)}。

最近、電解液として、イオン液体を用いた実験を行っているが、イオン液体では、エネルギー密度は100 Wh/kg、出力密度も100 kW/kgを超えることが確認された。

Fig. 8 に示した筆者らの作製したスーパーキャパシターの性能値を現在使用されている活性炭素粉末を電極に用いるスーパーキャパシター、二酸化マンガン電池、ニッケル水素電池と比較して Fig. 9 に示す。単層CNTスペーサーグラフェン積層のスーパーキャパシターは、現在使用されているスーパーキャパシターはもとより、現在のバッテリーよりもエネルギー密度および出力密度とも大きく、高性能である。リチウムイオン二次電池に比べると、エネルギー密度はまだ低い、出力密度は一桁以上も大きい。出力密度が格段に大きいことを利用すれば、急速充放電が可能になるので都市型電気自動車用キャパシターへの応用が期待されるし、変動の大きい太陽光発電や風力発電等の再生エネルギー用スーパーキャパシター等への応用も期待される。

グラフェンスーパーキャパシターを実際に用いるとなると、安全性や耐久性、寿命などを事前評価する必要がある。グラフェンは化学的にきわめて安定であり、炭素が素材であるので、生体との親和性もある。電極反応も安定であり、暴走するようなことはなく、耐久性もあり、性能劣化は少ない¹⁾。グラフェンのコストはCNTやリチウムに比べると、圧倒的に低いことから、その実用化が大いに期待される。

4.2 グラフェンキャパシターの可能性

グラフェンは炭素原子1個の厚さで、比表面積が従来物質よりも格段に大きい。この特性を、最大限利用するのが、ここで紹介した筆者らの研究における狙いであるが、この特性を十分活用したとはいえない。開発したグラフェン積層のスペーサーにはバンドル化した単層CNTを用いたが、その直径は数十nmにもなる。グラフェンの重なりを少なくするための剥離法の改良やスペーサーの改良だけでも、グラフェンスーパーキャパシター性能を格段に向上させ、必要とされる性能を得ることができると考えられる。

最近の活性炭素粉末の孔径を制御してキャパシタンスを測定した研究によると、孔径が0.7 nm付近にキャパシタンスを著しく大きくする、鋭く大きなピークがあることが発見され、報告されている⁹⁾。この現象を利用し、グラフェン積層間隔を1 nm以下に制御できれば、キャパシター性能を飛躍的に向上させることが可能とな

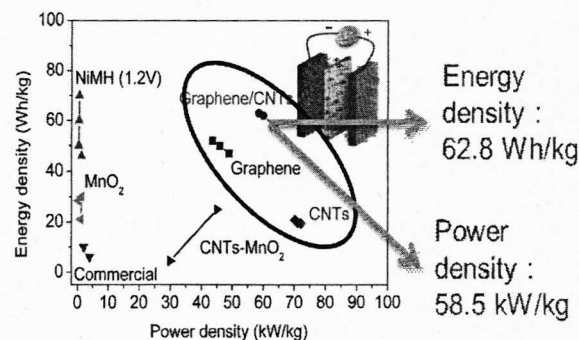


Fig. 9. (color online). Energy and power densities of graphene/CNT capacitors compared with other capacitors and batteries.

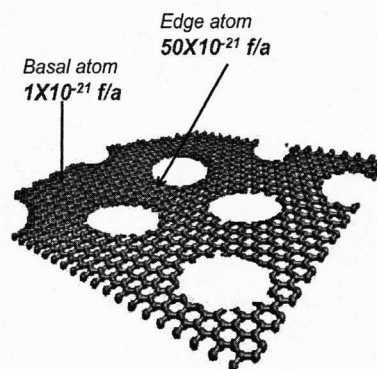


Fig. 10. (color online). Activation effect by formation of nanopores in graphene.

る。直径が小さく、長さを制御した単層CNTを用いているが、このような改良でもキャパシター性能を格段に向上させることができる。しかし、1 nmの積層間隔には遠く及ばない。スペーサーとして金属イオンを介在させ、グラフェン間を架橋により接合させた高密度積層を検討している。

グラフェンの特異といえる現象にナノボアの形成がある。グラフェンを超高分解能電子顕微鏡で観察していると、ナノボアが形成され、その形状や大きさが変化する¹⁰⁾。電子線照射による現象と考えられているが、加熱や酸化処理などにより微細なボアが容易に形成されることを筆者らは確認している。このナノボアのエッジはきわめて活性で、Fig. 10 に示すように、電解液イオンを通常表面の50倍以上吸着すると考えられている。f/aは一個原子あたりの静電荷量を示している。そこで、加熱処理等により、グラフェンにナノボアを導入する試みを行っている。ナノボア導入により、スーパーキャパシターのキャパシタンスは向上しており、ナノボアを多量

に導入することができれば、スーパーキャパシター性能を格段に向上させる方法を手に入れることになる。

グラフェンスーパーキャパシターの性能は着実に向上しているが、なお、飛躍的に性能を向上させる可能性を秘めているのが魅力的である。

5. ま と め

キャパシターの容量は電極表面積に依存するのに対し、バッテリーは電極の厚さも寄与するため、バッテリーの容量には適わないと考えられてきた。しかし、炭素1個の厚さのグラフェンの登場により、状況が変わってきた。グラフェンを導電性のスペーサーを介在させて積層し、グラフェン間に電解液が流入・流出できるようにすると、3次元的なグラフェン積層の厚さ方向もスーパーキャパシター容量を担うことになる。このことによりバッテリーなみの容量をもつスーパーキャパシターとすることができる。グラフェンはグラファイトから容易に作製できるため、CNTはもとよりリチウムよりも安価である。グラフェンスーパーキャパシターのエネルギー密度は、既に現在のニッケル水素バッテリーよりもはるかに大きく、出力密度はどのバッテリーよりも一桁以上も大きい。グラフェンの特性を活用し、潜在している機能までも活用できれば、電気自動車用キャパシターとして大いに期待される。

グラフェンは炭素原子1個の厚さで比表面積がどの物

質よりも大きい。この特性を最大限活かしているかという点、まだ活かしきっていない。グラフェン積層の高密度化をもっと進める必要がある。また、グラフェンには、ナノボアを生成するという特異性をもつ。このナノボアの特異性もまだ活かしてはいない。これらのことから、グラフェンスーパーキャパシターは、さらに高性能化できる余地を残しているといえる。

文 献

- 1) Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya and L.-C. Qin: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1761 (2011).
- 2) 唐 捷: “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. 200.
- 3) 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.
- 4) W.S. Hummers: *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
- 5) V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker and S. Seal: *Progress in Materials Science* **56**, 1178 (2011).
- 6) 唐 捷ら: 特許出願 2012-194792.
- 7) 唐 捷ら: 特許出願 2012-194833.
- 8) 唐 捷ら: 特許出願 2010-269093.
- 9) C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2730 (2008).
- 10) Lawrence Berkeley National Laboratory Home Page.