

グラフェンを用いた大容量 スーパーキャパシタの開発



唐捷

物質・材料研究機構
唐捷

アブストラクト：

グラフェンは比表面積および導電性が極めて大きく、従来にない革新的なキャパシタ*1電極が開発される可能性が示されている。また、グラフェンは低コストで量産が可能であり、他物質との馴染みも良いので、カーボンナノチューブをスペーサとした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、キャパシタ性能を飛躍的に向上させている。

1. はじめに

スーパーキャパシタは出力密度*2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ほうがはるかに

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が作製できる可能性が出てきた。

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合した炭素原子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枚をはがし、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られるようになった。グラフェンは、図1に示すように、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1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[m²/g]が大きく、キャパシタ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）、熱伝導率が大きく（5000 W/(m・K)）、導電性も大きく（0.96×10⁶ Ω⁻¹・cm⁻¹）、透明性も良い（透過率：機械的はく離の場合83～90%、化学的にはく離した場合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をもっている。

我々は、このグラフェンの物性や特性をキャパシタ電極に利用している。グラフェンの直接キャパシタ特性に関わる物性として、比表面積と導電性がある。キャパシタは電極表面に電荷をため込み、エネルギー密

*1 キャパシタ：蓄電装置の一つ。化学反応を利用する電池とは異なり、キャパシタは電気を電子のまま蓄える。そのため、急速な充放電が可能である。その原理に由来して、電気二重層キャパシタとも呼ばれる。

*2 エネルギー密度と出力密度：エネルギー密度はキャパシタが重量当たりあるいは体積当たりにつめられるエネルギー量をいい、ここでは、Wh/kgで表す。出力密度はキャパシタがためたエネルギーを放電することにより発生するパワーで、ここではkW/kgで表す。

唐捷 (Jie Tang)

1985年 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修了。博士(理学)
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、
物質・材料研究機構主幹研究員、主席研究員を経て

2006年 物質・材料研究機構一次元ナノ材料グループリーダー、現在に至る。
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 米国、ノースカロライナ大学兼任教授

■主として行っている業務・研究

ナノ材料の合成・物性と応用。

■勤務先

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、一次元
ナノグループ

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

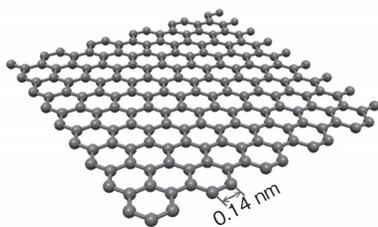


図1 グラフェンの構造

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。エネルギーをため込み、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。したがって導電性の良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および導電性が極めて大きい。グラフェンは比表面積 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ 、導電性 10^6 S/cm で活性炭粉末やカーボンナノチューブより圧倒的に大きく、従来にはない革新的なキャパシタ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の開発に成功した^{1) 2)}。

3. 三次元ナノ構造グラフェン積層電極材料の作製

グラフェンは、最先端の物理学や高速電子デバイスの素材と考えられているが、特に注目されるのは、高分子材料との複合化により高性能化や機能付加が容易で、低コストであるため、実用化や商品化が期待されることである。グラフェンが複合化素材として適しているのは、溶媒に分散しやすいこと、グラフェン同士やほかの物質との親和性が良く、接合しやすいことによる³⁾。この性質は、複合化だけでなく、グラフェンの積層構造や三次元構造化を容易にし、高性能あるいは特異な機能を発現させる。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電極とし、従来にはない高性能キャパシタを開発した。

3-1 カーボンナノチューブスペーサによるグラフェン積層構造化

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はく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はく離する方法として、廉価で量産できるのは化学的はく離法³⁾である。結晶性や純度は良いとはいえないが、工業的応用を考え、化学的はく離法を選択した。

スーパーキャパシタ電極用グラフェンの作製には、Hummers法⁴⁾と呼ばれる方法を改良した化学的酸化は

く離法を用いた。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はく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。図2にこのプロセスを示す。図3に化学法で得られたグラフェンの透過電子顕微鏡の写真が示されている。

電解液イオンを吸着するグラフェンシートを図4ように示されている。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。カーボンナノチューブがグラフェン間のスペーサとなり、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5に示すように、カーボンナノチューブがスペーサとしてグラフェンの間隔を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6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、す

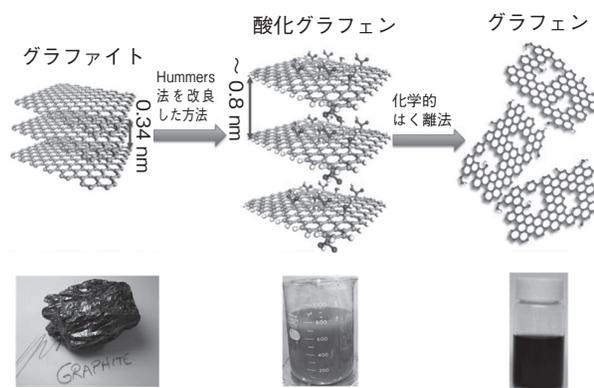


図2 化学法によりグラフェンを作製するプロセス

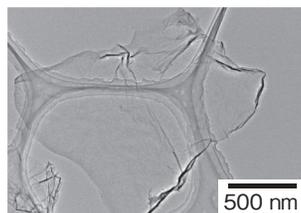


図3 化学法で作製したグラフェンのTEM写真

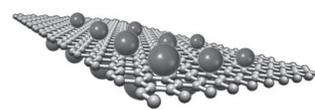


図4 電解液イオン(●)を吸着するグラフェンシート

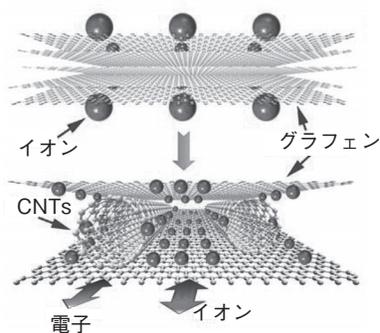


図5 グラフェン・カーボンナノチューブ積層構造電極。カーボンナノチューブのスペースにより電解液イオンがグラフェン表面に流入し、吸着されやすくなる

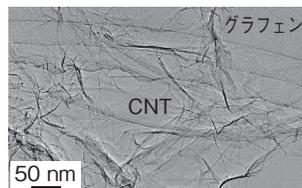


図6 グラフェン/カーボンナノチューブ積層体 TEM 写真

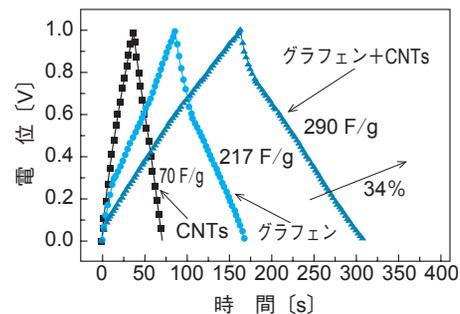


図7 カーボンナノチューブ、グラフェン、グラフェン/カーボンナノチューブ積層体の電気化学特性

での特許出願している。

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接合させた電極を作製し、電解液を含浸させ、セパレータを挟んだ2電極方式のキャパシタを試作してキャパシタ特性を計測した。図7にカーボンナノチューブ、グラフェン、グラフェン/カーボンナノチューブ積層体の電気化学特性を示している。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 63 Wh/kg, 出力密度 58 kW/kg の従来にない高性能のキャパシタ特性が得られた。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 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特性値を大幅に上回る。

グラフェンスーパーキャパシタのエネルギー密度は、すで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1桁以上も大きい。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、使いやすく、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である。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として大いに期待される。

4. おわりに

キャパシタ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スを介在させて積層し、グラフェン間に電解液が流入できるようなすると、三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、まだ活かしてきいていない。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、ナノポアを生成するという特異性をもつ。このナノポ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は、さらに高性能化できる余地を残しているといえる。

謝 辞

本研究にあたっては物質・材料研究機構の新谷紀雄博士、程 騫博士はじめ、一次元ナノ材料グループの皆様のご協力・ご支援に感謝します。

また、本研究成果は米国ノースカロライナ大学 Luchang Qin 教授との共同研究によるものです。ここに深く感謝の意を表します。

本研究の一部は科学技術振興機構 (JST) による先端的低炭素化技術開発 (ALCA) の助成を受けて実施しました。

参 考 文 献

- 1) Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya and L-C. Qin: Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, p. 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—”, p. 200, エヌ・ティー・エス (2012)
- 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—, p. 101, エヌ・ティー・エス (2012)
- 4) W. S. Hummers: J. Am. Chem. Soc., **80**, p. 1339 (1958)