

PETROTECH

**大 容 量 グ ラ フ ェ ン
スーパージャパンの技術動向**

唐 捷

NOV. 2014 VOL. 37 NO. 11別刷

公益社団法人 石 油 学 会

大容量グラフェン スーパーキャパシター の技術動向

唐 捷



Jie TANG
(独)物質・材料研究機構
先端材料プロセスユニット
ト一次元ナノ材料グループ
リーダー。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)。同年科学技術
庁金属材料技術研究所入所、2006年(独)物質・
材料研究機構。筑波大学物質材料工学専攻連携
大学院准教授を併任。2005年から米国、ノー
スカロライナ大学兼任教授。現在、科学技術振
興機構「戦略的創造研究推進事業、先端的低炭
素化技術開発」により、グラフェンの三次元積
層構造化に取り組み、高性能のスーパーキャ
パシター電極とすることに成功し、新型蓄電デ
バイスの研究開発を進めている。連絡先：305-
0047 茨城県つくば市千現1-2-1(勤務先)/
E-mail: tang.jie@nims.go.jp

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、電気自動車にすると35%となる。しかし、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が可能で使いやすく、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、また、出力密度を大きくするには高導電性とする必要もある。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。グラフェンは比表面積、導電性とも従来材料より格

段に大きい。このグラフェンの特性を効果的に生かした積層構造をつくれば、従来の性能を大幅に超えるスーパーキャパシター*が実現できるはずである。

2 グラフェン材料

グラファイトに貼り付けた接着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られるようになった。グラフェンは、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。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。その他、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 ($5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) や導電性も大きく ($0.96 \times 10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), 透明性もよい(機械的剥離法で作製したグラフェンの透過率は 83~90% であり、化学的に還元したグ

* 834 ページ「今月の一口メモ」参照

ラフェンはやや厚く、透過率は65~95%である)ため、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持っている。

われわれは、このグラフェンの特性をキャパシター電極に利用している。直接キャパシター特性に関わる物性として、比表面積と導電性がある。

キャパシターの電極表面に電荷をため込み、限られた空間にどれだけためられるかがエネルギー密度である。この電荷量は電極の表面に吸着する電解液イオン量であり、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。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および導電性が極めて大きい。

表1にこの比表面積およ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およ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 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ 、導電性 10^6 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生かした積層構造とすることにより、われわれ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。

表1 電極材料の特性比較

電極素材	比表面積 (m^2/g)	導電性 (S/cm)
グラフェン	2,630	10^6
活性炭素粉末	300~2,200	300
カーボンナノチューブ	120~500	$10^4\sim 10^5$

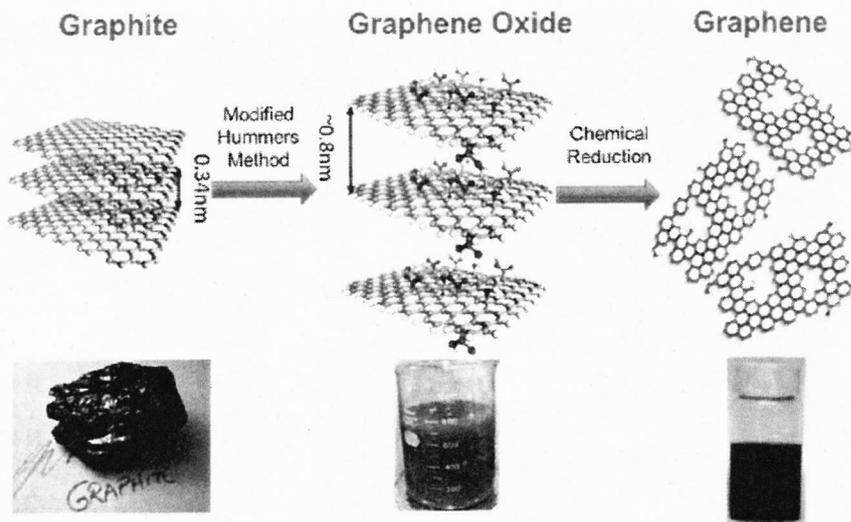


図1 化学酸化剥離法によるグラフェンを作製するプロセス

3 三次元ナノ構造 グラフェン電極材料の作製

われわれ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を用い、カーボンナノチューブを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 グラフェンの作製

キャパシター電極用グラフェンの作製には、Hummers法¹⁾と呼ばれる方法を改良した化学的酸化剥離法を用いた²⁾。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。図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。しかし、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。

3.2 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の模式図を図2に示す。

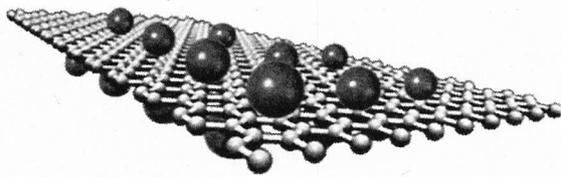


図2 電解液イオン (●) を吸着するグラフェンシート

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が少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出入できるように、積層間にスペーサーを介在させ、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持ち、液中に均一に分散されることが求められる。われわれは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。酸化グラフェンからヒドラジンで還元する過程で、カルボニル基を除去するが、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になる。これにより、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²⁾。

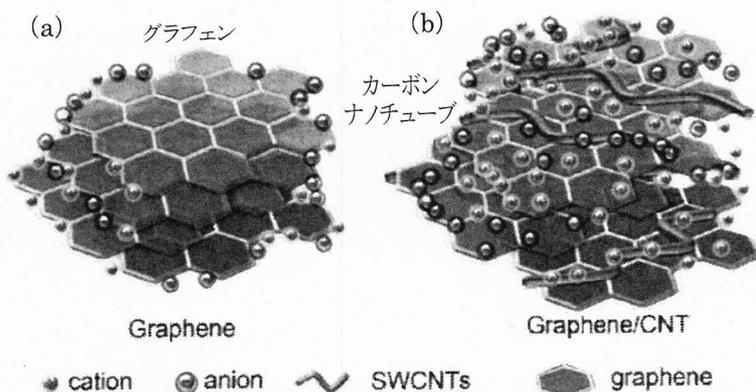


図3 グラフェン (a) と混合により作製されたグラフェン/カーボンナノチューブ積層体 (b) の模式図

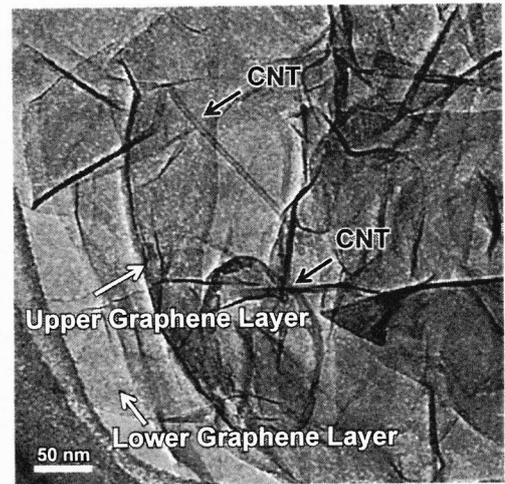


図4 グラフェン表面に接着したカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡写真

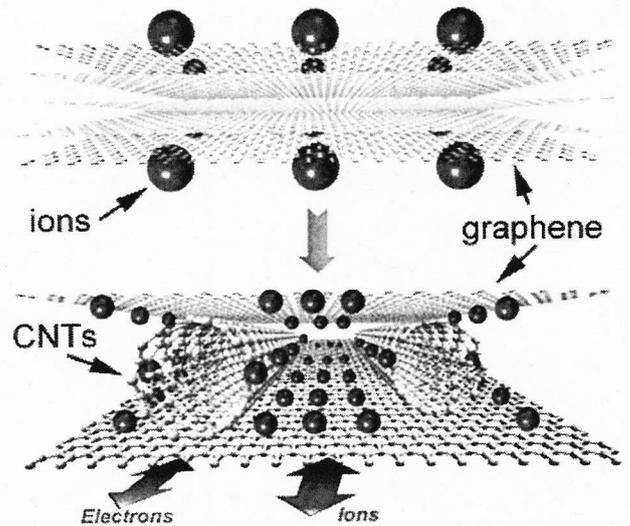


図5 グラフェン (上) もしくはグラフェン/カーボンナノチューブ積層体 (下) での電解液イオンの吸着挙動

図3に示す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・機械的に接合させている。カーボンナノチューブはグラフェン表面に接着し、グラフェン間を連結している。イオン液体電解液のイオンの大きさは0.8 nm程度であるので、グラフェンシートの間隔はそれ以上に広がる必要がある。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す。

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、図5に示すように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と考えられる³⁾。

4 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アルミの集電極に接合させた電極を作製し、電解液を含浸させ、セパレーターを挟んだ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。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 59 kW/kg の従来にない高性能のキャパシタ特性が得られた^{4)~6)}。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、エネルギー密度は 123 Wh/kg, 出力密度も 100 kW/kg を超えることが確認された。これらの値は従来のキャパシタ特性値を大幅に上回る。実際に作成したグラフェン/カーボンナノチューブ積層電極のキャパシタ性能を測定した特性の例として、カーボンナノチューブスペーサーのグラフェン積層電極の比容量と電流密度の関係を図6に示す⁷⁾。挿入図は充放電曲線である。横軸は時間を表しており、左から右に向けてまず充電し、続いて放電させている。放電曲線の三角

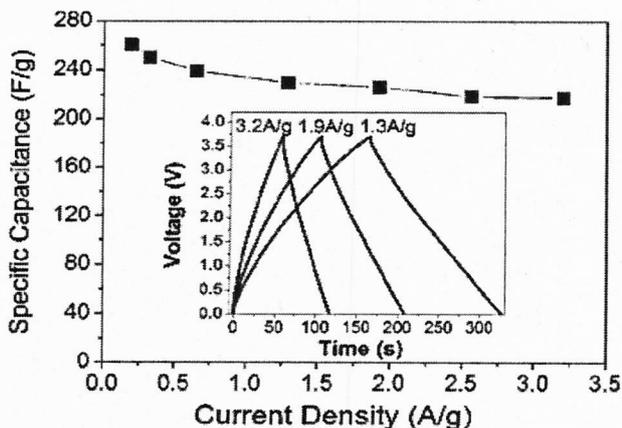


図6 グラフェン/カーボンナノチューブ積層体電極材料の電気化学特性

形の面積は静電容量に比例している。図6の曲線から電流密度が増加した際の比容量の減少が少ないことが見て取れる。カーボンナノチューブスペーサーのグラフェン積層電極のほうがキャパシタ特性に優れていることがわかる。

5 グラフェン複合電極材料の将来性と今後の展開

5.1 電気自動車普及、スマートグリッド構築の促進

今回われわれが試作に成功したグラフェン積層電極キャパシタは、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みであるとともに、出力密度は10倍以上である。そのため、発停車は多いが長い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、故障が少ないと想像されるため、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。

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が必要となる。グラフェン積層電極キャパシタは、分散型エネルギーをつなぐキーデバイスになると期待される。

5.2 高性能、低コスト・量産性、耐久性と使いやすさでキャパシタの市場性向上

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電極材料の活性炭粉末に比べると、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いささかも劣化しない。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。

5.3 グラフェン積層電極キャパシターの性能を一層高める

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まだ出し切っていない。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。

本研究にあたって、独立行政法人物質・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メンバーのご協力・ご支援に感謝する。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

ものである。ここに深く感謝の意を表す。本研究の一部は独立行政法人科学技術振興機構 (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た。

引用文献

- 1) Hummers, W. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
- 2) Cheng, Q., Tang, J., Ma, J., Zhang, H., Shinya, N., Qin, L.-C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 1761 (2011).
- 3) 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—”, 200 (2012) エヌ・ティー・エス.
- 4) 唐ほか, 特許出願 2012-194792.
- 5) 唐ほか, 特許出願 2012-194833.
- 6) 唐ほか, 特許出願 2010-269093.
- 7) Zhang, F., Tang, J., Shinya, N., Qin, L.-C., *Chemical Physics Letters*, **584**, 124 (2013).