東北大学 TOHOKU UNIVERSITY　IMRAM

Press Release

2019 年 2 月 7 日

報道機関　各位

東北大学多元物質科学研究所

カーボンナノチューブに勝る
高耐久のキャパシタ電極カーボンを開発

【研究成果のポイント】

・細孔壁の大部分が単層グラフェンから成るメソ多孔体「グラフェンメソスポンジ」をシームレスなシート電極に成型し、電気二重層キャパシタの電極に利用しました。

・高温耐性や高電圧耐性において、従来最も優れた材料であった単層カーボンナノチューブを上回りました。

・一般的な有機系電解液を用い、室温にて 4.4 V でも安定に動作する対称キャパシタの構築が可能となりました。

・従来は 2.7～2.8 V が限界であったキャパシタ単セルの上限電圧を大幅に増加できることから、高電圧キャパシタモジュールの小型化が可能になります。

【概要】

東北大学多元物質科学研究所の野村啓太（大学院生）、西原洋知准教授及び京谷 隆教授、TOC キャパシタ株式会社の小林直哉博士らの研究グループは、細孔壁[注 1)]が高品質のグラフェン[注 2)]から成るメソ多孔体[注 3)]「グラフェンメソスポンジ[注 4)]」をシームレスなシート電極に成型し、これを用いた高耐久の電気二重層キャパシタ[注 5)]を開発しました。現在の電気二重層キャパシタは活性炭[注 6)]を電極材料に利用していますが、高電圧をかけると活性炭が劣化するため単セルの上限電圧は 2.7～2.8 V に制限されていました。このため、数百 V の出力を得るには 100 個以上の単セルを直列に接続しなければならず、モジュールが大型化するため用途が制限されていました。今回開発した材料を用いた電気二重層キャパシタは、60 °C の高温で 3.5 V の高電圧を 700 時間以上に渡って印加しても全く劣化しませんでした。さらに、室温で最大 4.4 V まで電圧を上昇できました。従来の高耐久性材料は単層カーボンナノチューブ[注 7)]でしたが、今回の材料は高温耐性・高電圧耐性でこれを上回りました。さらに、単層カーボンナノチューブよりも製造コストが低く抑えられる利点もあります。単セルの電圧を増加させることで高電圧キャパシタモジュールの小型化が可能になるため、電気二重層キャパシタの用途範囲が大幅に広がることが期待できます。

本成果は、2019 年 2 月 6 日 10 時（英国時間）に Energy & Environmental Science 誌にてオンライン公開されました。

【詳細な説明】

（背景）

電気二重層キャパシタ（EDLC）は蓄電デバイスの一種であり、貯められるエネルギーの量（エネルギー密度）はリチウムイオン電池の約 1/10 ですが、充放電速度はリチウムイオン電池の約 10 倍以上であるため、高出力が求められる用途に利用されています。

EDLC のエネルギー密度 E は以下の式で決まります。

$$E = \frac{1}{2}CV^{22}$$

C は静電容量、V は EDLC の作動電圧です。大きな E を得るには、なるべく C と V を大きくする必要があります。図 1 に示すように、EDLC の電極には比表面積に優れ大きな静電容量 C が得られる活性炭が使用されています。ところが活性炭はグラフェンの端（エッジ）を大量に含んでおり劣化が生じやすいため、作動電圧 V を約 2.7～2.8 V 以上にすることはできません。より大きな V を得るために、一般的な有機電解液に代わる高耐久の電解液が開発されていますが、高価であることや、粘度が高くキャパシタの他の性能が低下することが問題となっていました。一方で、活性炭に代わる高耐久のカーボン材料の開発も行われてきました。この場合、従来の電解液を使える利点があります。従来の研究においては、グラフェンが円筒状になっている単層カーボンナノチューブが高い容量と電圧（4.0 V）を両立できる最も優れた材料として知られていました。しかし、図 2 に示すようにカーボンナノチューブにもある程度のエッジが存在します。また、チューブ同士が物理的に接触している箇所では抵抗が高くなり、これらが 4.0 V 以上での劣化の原因となっていました。

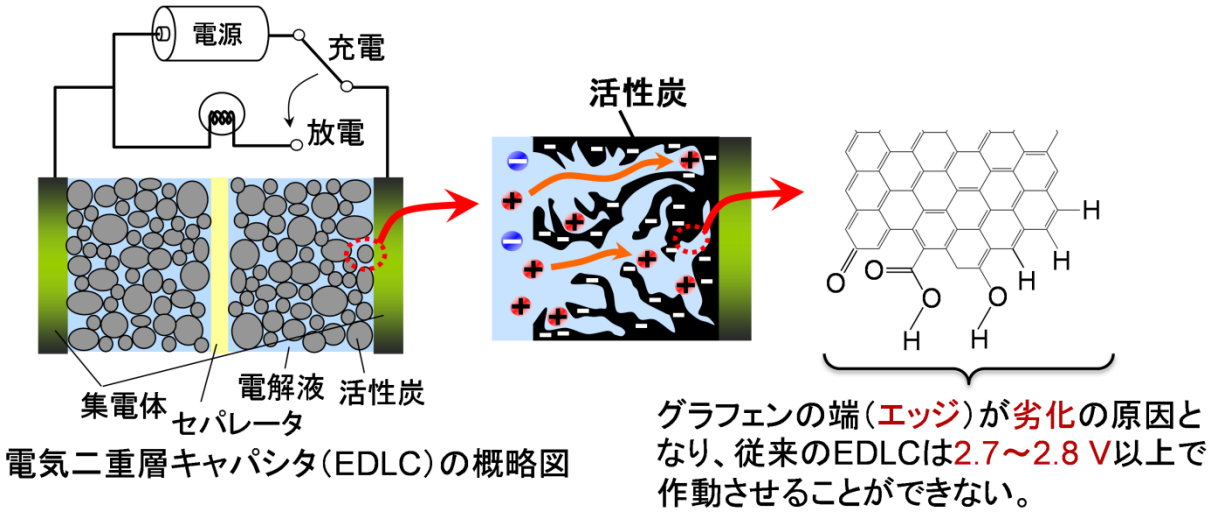

図 1　従来の活性炭を使用した EDLC の概略

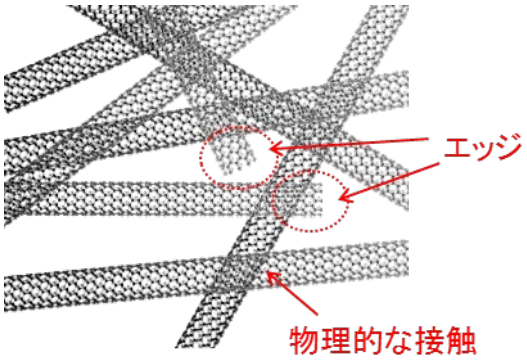

図 2　従来の高性能材料であるカーボンナノチューブの模式図

そこで本研究では、エッジの量が極めて少ないグラフェンが「三次元的に」共有結合でつながった構造をもつグラフェンメソスポンジ（GMS）の自立シート電極を図 3 に示す方法で作製しました。まず、直径 5～7 nm のアルミナ（Al_2O_3）ナノ粒子をシート状に圧縮成型し、化学気相蒸着（CVD）法によってこれをグラフェンで被覆します。この段階で成長するグラフェンには大量のエッジが含まれていますが、鋳型を除去した後に 1800 °C で熱処理すれば、グラフェン同士の融合によりエッジが消滅し、高品質のグラフェンから成る多孔性カーボンが得られます。今回は図 3 に示すように、厚さが 0.2 mm で名刺程度の大きさの自立シートを作製し、適当な大きさを切り出して対称コインセルの形で EDLC を組み立てました。

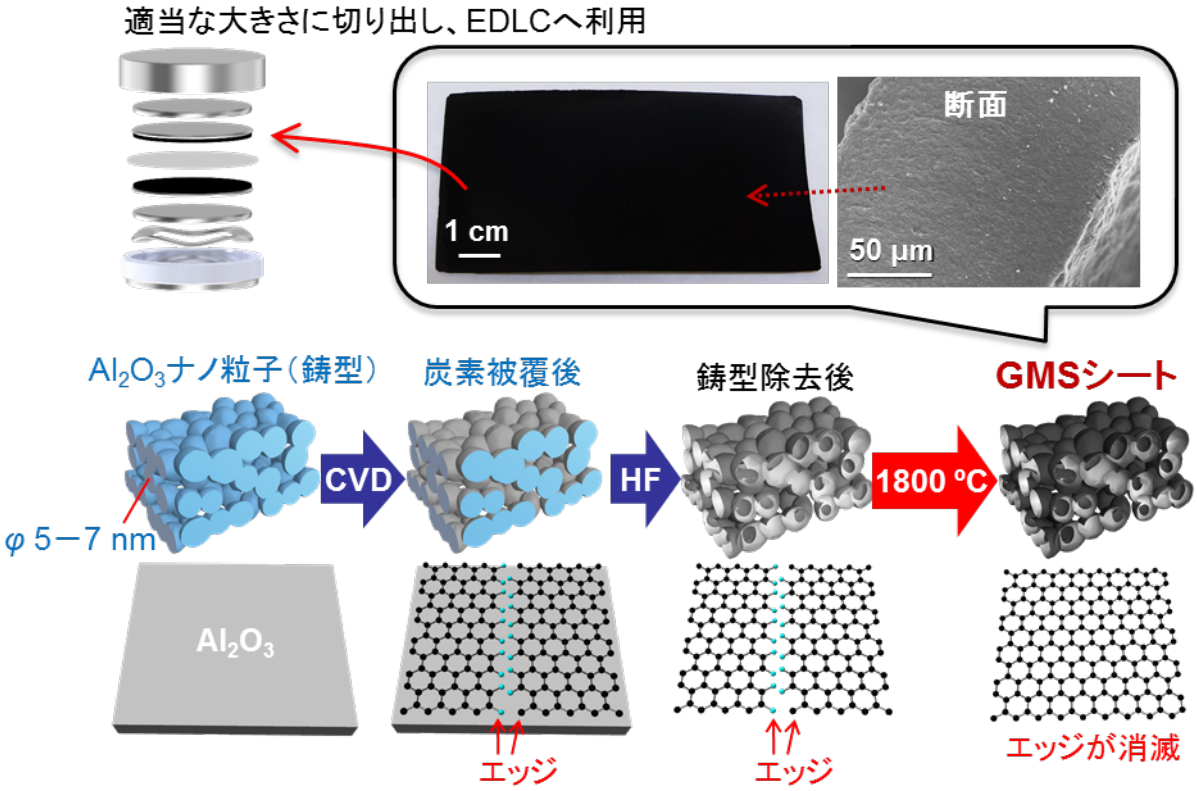

図 3　GMS シートの作製手順

上述したように、EDLC の劣化はグラフェンのエッジに起因しますが、エッジの量は本研究室で開発した高温昇温脱離法[注8)]で評価ができます。グラフェンのエッジは水素や酸素官能基で終端されており、グラフェンを加熱すると水素や酸素は H_2, H_2O, CO, CO_2 として脱離するので、放出ガスの総量はエッジの量の目安になります。図 4a は、現在の EDLC に実際に使用されている種類の活性炭、単層カーボンナノチューブと、今回作製した GMS シートを高温昇温脱離法で分析した際の放出ガスの総量を比較したデータです。活性炭に比べ、カーボンナノチューブはエッジの量が少ないことが分かりますが、GMS シートはさらにエッジの量が少なく、活性炭の僅か 24 分の 1 であることがわかります。加えて、それぞれの材料で作製した EDLC 用電極シートの導電性を測定すると、GMS シートは従来の高性能材料であるカーボンナノチューブを大幅に上回り、活性炭の約 41 倍に達することがわかります。これは図 2 に示すように、カーボンナノチューブは物理的な接触点が存在するのに対し、GMS シートは 3 次元的に連続したグラフェンから成るためです。

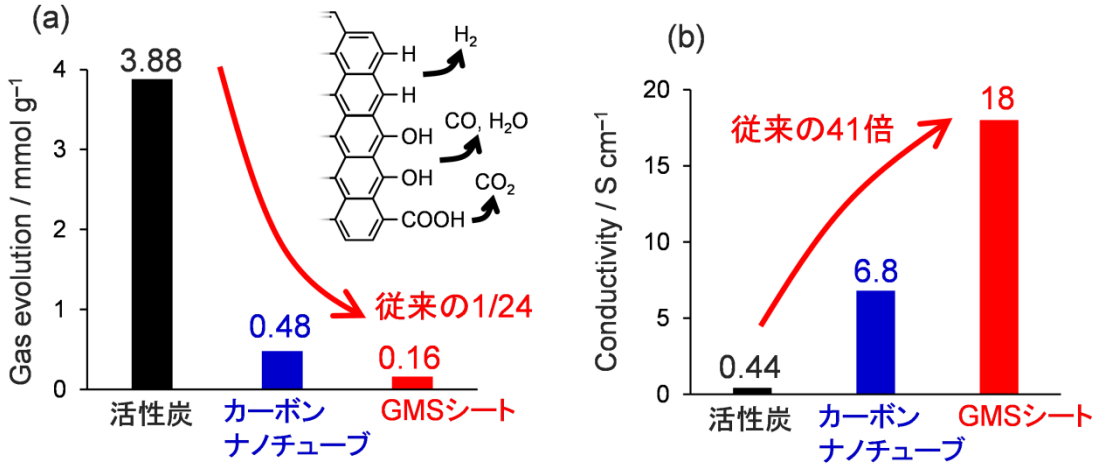

図 4　活性炭、単層カーボンナノチューブ、GMS シートの(a)高温昇温脱離法で測定した放出ガスの総量の比較と、(b)各試料で作製した EDLC 用電極シートの導電率．活性炭シートはバインダーポリマーと導電助剤を添加して作製、カーボンナノチューブは分散液を濾過して自立膜を作製．

活性炭、カーボンナノチューブ、GMS シートのそれぞれで作製した EDLC（対称型コインセル[注 9)]）の耐久性試験の結果を図 5 に示します。

図 5a は、60 °C の高温で 3.5 V の高電圧長時間に渡り印加し続け、静電容量 C_{two} の変化を調べたフロート試験の結果です。EDLC が劣化すると、C_{two} が低下します。このような厳しい条件下では、活性炭の EDLC は急速に劣化することがわかります。これまで最高の材料とされていたカーボンナノチューブの EDLC も 200 h 後に急激に劣化し、300 h 経過後にはコインセルが破裂しました。一方、GMS シートの EDLC は 700 h に渡って一定の C_{two} を維持しており、全く劣化が生じていないことがわかります。

図 5b は、25 °C にて 0～4.4 V の電圧範囲で充放電を繰り返すサイクル試験の結果です。活性炭は 1 サイクル目から劣化するために C_{two} が非常に低くなります。カーボンナノチューブもこのような高電圧条件では徐々に劣化し、500 サイクルを超えたところでセル破裂しました。一方で GMS シート 1000 サイクルに渡り一定の C_{two} を保っており、殆ど劣化が生じていないことがわかります。

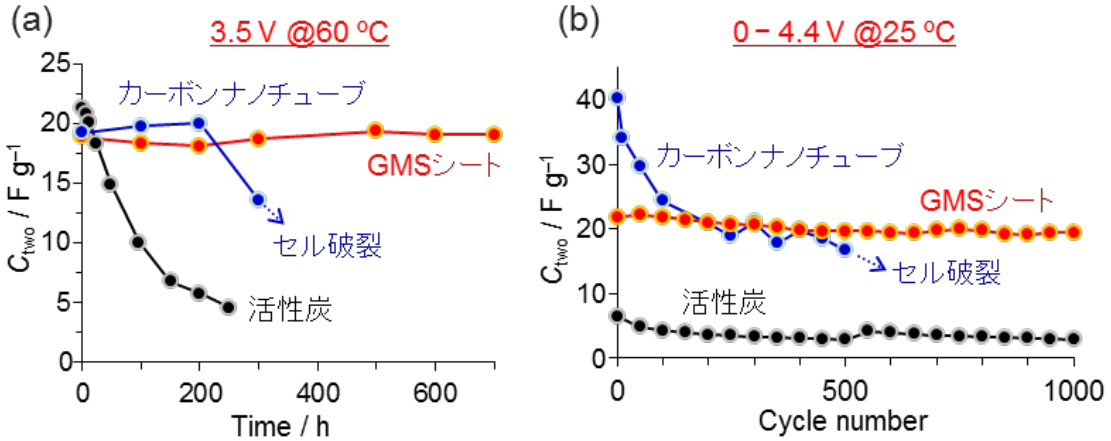

図 5　活性炭、単層カーボンナノチューブ、GMS シートで作製した EDLC の耐久試験の結果．(a) 3.5 V @60 °C でのフロート試験の結果．(b) 4.4 V @25 °C でのサイクル試験の結果．電解液には 1.5 M $(CH_3CH_2)_3CH_3N$-BF_4/プロピレンカーボネートを使用．静電容量（C_{two}）は両極の電極重量あたりの値．

今回調製した GMS シートを利用すれば、従来は不可能であったような高温条件、高電圧条件でも使用可能な EDLC を、従来の電解液で作ることができます。EDLC の高電圧化は積層モジュールの小型化に直結するため、ハイブリッド自動車用途など、EDLC モジュールの用途が広がることが期待されます。

【用語解説】

注 1) 細孔壁

「細孔」とは材料の内部に存在する微小な穴（孔）のこと。細孔壁とは、細孔を取り囲む固体部分の名称。

注 2) グラフェン

黒鉛を構成する炭素六角網面の 1 枚のシートのことを指す。カーボンブラックや活性炭など低結晶性もしくは非晶質のカーボン材料も、基本的にはグラフェンにより構成されている。

注 3) メソ多孔体

細孔はその大きさによって、ミクロ孔（2 nm 以下）、メソ孔（2～50 nm）、マクロ孔（50 nm 以上）に分類される。メソ孔を大量に含有する多孔体のことをメソ多孔体と呼ぶ。

注 4) グラフェンメソスポンジ（GMS）

当研究室で開発した新規カーボン材料。高品質の単層グラフェンが泡状に集合した構造であり、高比表面積、高導電率、高耐食性に加え、機械的強度が強くなおかつ柔軟に変形できるなどユニークな特徴を持つ。詳しくは下記の論文を参照。

Adv. Funct. Mater., **26**, 6418 (2016).

注 5) 電気二重層キャパシタ（EDLC）

電気二重層キャパシタは、アルミ電解コンデンサとリチウムイオン電池の中間的なエネルギー密度と出力密度をもつ蓄電デバイスである。英語名は Electric double-layer capacitor で、頭文字を取って EDLC と略記される。リチウムイオン電池は電極材料の酸化還元反応によって充放電するが、電気二重層キャパシタは電解液と電極材料との界面に形成される電気二重層によって充放電する。電極材料には比表面積が大きく導電性をもつ活性炭が使用されている。

注 6) 活性炭

2 nm 以下の小さい細孔を大量に含む炭素質の物質。現在市販されている EDLC は活性炭を電極材料に使用している。

注 7) 単層カーボンナノチューブ

1 枚のグラフェンが筒状に丸まって形成されるチューブ状の物質。比表面積が約 1200 m^2/g と大きく、なおかつエッジの量が活性炭より少ないため、高容量と高電圧を両立できる材料として、従来は最良の EDLC 電極材料として知られていた。

注 8) 高温昇温脱離法

昇温脱離法は、固体試料を加熱した際に放出されるガスをガスクロマトグラフや質量分析計で定量分析する手法である。これを炭素材料に適用すると、水素や酸素官能基で終端されているグラフェンの端（エッジ）の量を知ることができる。通常の昇温脱離法は約 1000 °C 以下で行われるが、水素で終端されたエッジからの H_2 の放出は 800～1600 °C の範囲で生じるため、炭素材料のエッジを正確に定量するには、1600 °C 以上までの高温での昇温脱離が必要となる。本研究室ではそのような高温昇温脱離法が実施可能なシステムを開発して

いる。詳しくは下記の論文を参照。
Carbon, **80**, 135 (2014).

注 9) 対称型コインセル
正極と負極に同一の電極材料を用いて作製したコインセル。

【研究について】
本研究は、文部科学省 科学研究費補助金（基盤研究 A「単層グラフェン多孔体の展開研究」（代表者：西原洋知）の一環として行ったものです。

【論文情報】
題目：4.4 V supercapacitors based on super-stable mesoporous carbon sheet made of edge-free graphene walls
著者：Keita Nomura, Hirotomo Nishihara, Naoya Kobayashi, Toshihiro Asada, and Takashi Kyotani
掲載誌：Energy & Environmental Science
Doi：10.1039/C8EE03184C

【お問い合わせ先】

（研究関連）

東北大学多元物質科学研究所
教授　京谷　隆（きょうたに　たかし）
電話：022-217-5625
E-mail：kyotani@tagen.tohoku.ac.jp

東北大学多元物質科学研究所
准教授　西原　洋知（にしはら　ひろとも）
電話：022-217-5627
E-mail： nishihara@tagen.tohoku.ac.jp

（報道関連）

東北大学多元物質科学研究所　広報情報室
電話：022-217-5198
E-mail：press.tagen@grp.tohoku.ac.jp