

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月8日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21685025

研究課題名（和文）

グラフェンを電極とする電気二重層キャパシタの研究

研究課題名（英文）

Research on Electrochemical Capacitors based on Graphene

研究代表者

杉本 渉（SUGIMOTO WATARU）

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号：20313843

研究成果の概要（和文）：

本研究では新たなナノカーボンであるグラフェンを対象に、その性状（サイズ、官能基量、積層構造）等の表面・内部構造と電気二重層キャパシタ特性の関係を明らかにすることを旨とした。横方向サイズが小さいグラフェンは大きな容量を与えることや金属ナノ粒子やポリカチオンをピラーとして用いることでグラフェン表面の利用が向上される等の知見を得た。擬似容量の定量的解析と合わせて、グラフェンの潜在機能を引き出す材料設計指針を確立した。

研究成果の概要（英文）：

The structure-property relation of graphene towards electrical double layer capacitor application was elucidated by utilization of graphene with various size, surface functional groups, stacking structure, and three-dimensional architecture. The results obtained in this study reveal that reducing the lateral size of graphene and pillaring affords high capacitance. In addition, the importance of quantitative characterization of pseudo-capacitance is highlighted.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	12,900,000	3,870,000	16,770,000
2010年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2011年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
年度			
年度			
総計	21,500,000	6,450,000	27,950,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機工業材料

キーワード：層状化合物，電気化学，コンデンサー，グラフェン，ナノシート，電気二重層キャパシタ

1. 研究開始当初の背景

電気二重層キャパシタは電極表面と電解液界面で形成される電気二重層を電荷蓄積に利用し、高い出力密度（秒単位の急速充放電が可能）や半永久的な寿命といった特長を有する次世代のエネルギー蓄積デバイスである。それ故に、現況の蓄電池や燃料電池で

は対応できない高出力領域をカバーできる蓄電技術として注目されている。既に活性炭電極を用いる電気二重層キャパシタは小型（メモリーバックアップ、複写機）、中型（携帯電子機器用電源や自動車）、大型（エレベータ、鉄道、大型車両などのエネルギー平滑化、風力や太陽光発電の系統連系円滑化）で

バイスが実用化あるいは本格的な検討段階に入っている。高出力、長サイクル寿命といった利点を有する一方、二次電池と比較するとエネルギー密度が一桁低く、これまで多くの研究者が出力密度とサイクル特性を損なうことなく高エネルギー密度化に取り組んできた。小型大容量化のポイントは利用されない内部構造や無駄な空間を減らすことである。活性炭の細孔の殆どは電解液が浸透できない(または浸透しにくい)マイクロ細孔であり、無駄が多い。また、カーボンナノチューブや規則メソ・マクロ多孔性炭素などのナノカーボンは活性炭と比較すると、比表面積が一桁小さい故に容量が小さい。

2. 研究の目的

電気二重層キャパシタは表面反応を利用するため、一般に $1500 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ の高比表面積を有する活性炭電極が用いられる。大容量化のためには界面の増加(高比表面積化、多孔性制御)が重要であるが、活性炭電極ではすでに理論的限界にあり、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーや規則多孔性炭素の利用が検討されてきた。近年では、既存の炭素材料に代わる新規ナノ材料としてグラフェン(グラファイトを一枚単位で単層はく離させたカーボンナノシート)が注目されている。グラフェンの理論比表面積は $2,630 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、実表面積あたりの容量を $5 \sim 50 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$ とすると、理論容量は最大で $1315 \text{ F}/\text{g}$ となり、現在の活性炭電極と比較して8倍近い向上が期待できる。体積比容量の場合、グラフェン電極は計算上、活性炭と比較して10倍以上の改善が期待でき、革新的な小型化・軽量化が期待できる。本研究では新たなナノカーボンとして注目されているグラファイトの最小基本単位であるグラフェンを電極として用いた電気二重層キャパシタ(グラフェンキャパシタ)の創製を実現するための製造技術を確立することを目的とした。グラフェンが潜在的に有する能力を理解することで、安価な小型大容量グラフェンキャパシタを展望した基本的データの収集と解析を行う。

3. 研究の方法

グラフェンキャパシタに関する研究報告は研究開始当初2例しかなく、報告されている容量は $120 \text{ F}/\text{g}$ [S.R.C Vivekchand, C. S. Rout, K.S Subrahmanyam, A Govindaraj, C.N.R Rao, *J. Chem. Sci.*, **120**, 9 (2008)] 及び $135 \text{ F}/\text{g}$ [M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8**, 3498 (2008)] であり、期待される数値よりも数倍小さい。グラファイトのベーサル面のキャパシタンスは $3 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 、エッジ面では $50 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$ とされている[J.-P. Randin, E. Yeager, *J.*

Electrochem. Soc., **118**, 711 (1971)]ことを考慮すると、エッジを有効利用できていないと考えられる。あるいはグラフェンの純度が低い(完全単層はく離に至っていない)、グラフェン電極の表面積が有効に使われていない(グラフェン同士の相互作用が強く、電解液が浸透できない)などの理由もあげられる。本研究では種々の合成化学的アプローチを利用し、

- (1) 高純度な単層はく離グラフェン、
- (2) サイズが異なるグラフェン、
- (3) 表面官能基の種類及び量が異なるグラフェン、
- (4) メソ/マクロ細孔構造を制御したグラフェン凝集体及び膜を創製し、
 - () グラフェンのモルフォロジー(面/エッジ)効果
 - () グラフェンの表面構造と電子伝導性やレドックス容量の関係
 - () 積層グラフェンバルク構造中のイオン伝導性パスがキャパシタ特性へ与える影響を明らかにする。

4. 研究成果

面方向のサイズが異なる数種のグラフェンを合成するために、異なるサイズからなるグラファイトからグラフェンサイズを制御するとともに、超音波処理によるグラフェンの微細化を実施した。出発物質として、2種類の天然黒鉛(伊藤黒鉛工業 Z-5F(粒径 $1 \sim 10 \text{ } \mu\text{m}$), 日本グラファイト工業 ACP(粒径 $2 \sim 100 \text{ } \mu\text{m}$))ならびに PCNF(プレート型カーボンナノファイバー, 平均直径 $40 \sim 550 \text{ nm}$)を用いた。これらをハーマズ法により酸化し、水中で分散することで酸化グラファイトナノシート(G0ns)コロイドを得た。このようにして、面方向サイズがマイクロメートルスケールから最小で数十ナノメートルの G0ns-S, L, XS を創り分けることに成功した(図1)。さらに ACP から得た G0ns-L コロイドに超音波を照射することで小型化した us-G0ns-L を得た。各種 G0ns 水溶液コロイドにヒドラジンを加えることで G0ns を還元し、グラフェン凝集体(rGO)を粉末として得、硫酸電解液中での電気二重層キャパシタ特性を評価した。最もサイズが小さい PCNF から得た rGO-XS の場合、硫酸中で $132 \text{ F}/\text{g}$ のキャパシタンスを得ることができた(表1)。この値はもとの PCNF の20倍近くである。比表面積が同程度のバルカンカーボンなどの一般的なカーボンブラックと比較して、得られたキャパシタンスは数倍大きい。このことは面積容量(実表面積で割り付けたキャパシタンス)が大きく、多孔質構造が有効に利用されたと考えられる。

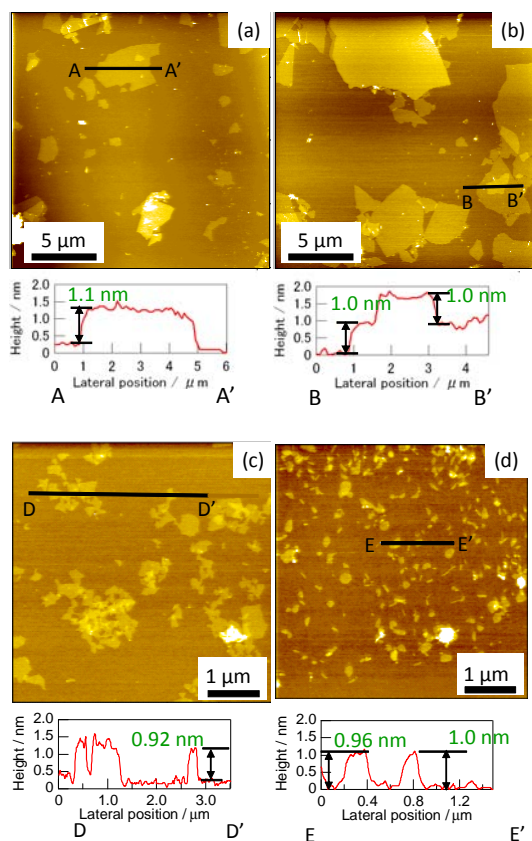


図1．各種サイズが異なる酸化グラファイトナノシートのAFM像。(a) 小型グラファイト(伊藤黒鉛工業 Z-5F; Graphite-S)から合成した酸化グラファイトナノシート(GONs-S), (b) 大型グラファイト(日本グラファイト工業 ACP; Graphite-L)から合成した酸化グラファイトナノシート(GONs-L) (c) GONs-Lを超音波処理により小型化した酸化グラファイトナノシート(us-GONs-L), (d) PCNF(三菱マテリアル電子化成)から合成した酸化グラファイトナノシート。

計測したキャパシタンスは, GONsの面方向サイズが小さく, その分布が狭いほど, 大きい。特筆すべきは, 比表面積が小さいrGO凝集体の方が大きなキャパシタンスを示すことである。これらのことより, グラフェンのサイズを小さくすることで, 面積容量が大きなエッジの露出比率を高めることができ, 全体のキャパシタンスが向上したものと理解できる。ここで, エッジ面がベール面より大きな面積換算キャパシタンスを有する一つの理由としてエッジ面の方が, 表面官能基が多いことが考えられる。エッジ面に優先的に表面官能基が増大しているのであれば, 小型化により擬似キャパシタンスが増えるはずである。本研究で得た4つの試料の全体キャパシタンスに対する擬似キャパシタンスの寄与を比較した。最大で2.5倍の全体キャパシタンスの違いがあるにも関わらず, いずれの試料も表面官能基に起因する擬似容量比率に大差はない。このことは, グラフェンの微細化によるキャパシタンスの増加は表面官能基量の違いより細孔構造の影響の方が大きいことを示唆する。

rGOの比表面積は260~385 m²/gであり, 理論的なグラフェン1枚の2630 m²/gと比較して数分の一程度である。これは水溶液中では孤立分散していたGONsをグラフェンに還元する過程で, グラフェン同士が強く引き合い, リスタックするためである(カーボンナノチューブのバンドル形成と同じ作用)。強固なりスタックを抑制する目的で, 再積層グラフェンの層間に金属ナノ粒子の導入を試みた。サイズが異なるGONs(GONs-S,L)水系コロイドにPt(NO₂)₂(NH₃)₂を前駆体として含浸-還元熱分解法によりPt/rGO-S,L(20mass% Pt)を合成した。XRD, SEM, TEM等の解析より, いずれの試料も平均粒子径が2.2 nmのPtが高分散し, グラフェン間にピラーとして存在していることがわかった。Pt上への電気化学的な水素脱離電気量より算出したPtの露出金属比表面積は45-55 m²/gであり, rGOのサイズに依らずほぼ一定であった。これら

表1．各種rGO凝集体の物性値

サンプル	出発原料	粒子径 ^(a) /μm	GONsサイズ ^(b) /μm	比表面積 ^(c) / m ² /g	キャパシタンス ^(d) / F/g
rGO-S	Z-5F	1-10	0.03-6	260	82
rGO-L	ACP	2-100	0.5-13	385	53
us-rGO-L	rGO-L	-	0.04-1	350	73
rGO-XS	PCNF	0.04-0.55	0.06-0.41	-	132

(a) 粒子系は製造元から提供された値。

(b) GONsサイズはAFM観察から算出。

(c) 比表面積はN₂吸脱着測定からBET法にて算出。

(d) 0.5 M H₂SO₄(25 °C), 2 mV/s, 0.05-1.05 V vs RHEでのCVから算出。

複合体の全容量(Pt への水素と酸素の吸脱着も含む)は Pt/rGO-S で $91 \text{ m}^2/\text{g}$, Pt/rGO-L で $76 \text{ m}^2/\text{g}$ であった (0.1 M HClO_4 (60°C), 50 mV/s)。この値から Pt の容量成分を差し引いた rGO のキャパシタンスは 110 および $92 \text{ F}/(\text{g-carbon})$ となる。もとの rGO-S, L のキャパシタンスは 54 および $39 \text{ F}/\text{g}$ であったことから, Pt ナノ粒子をピラーとして用いることでグラフェンの利用率が 2 倍以上向上したといえる。

次いで, バルク再積層体で得られた知見を超薄膜へ展開させた。静電的自己組織化によるポリカチオン/グラフェン交互積層膜 (PDDA/rGO) を創製し (図 2 (a)), $1\sim 10$ 層の rGO 薄膜の電気二重層キャパシタ特性を評

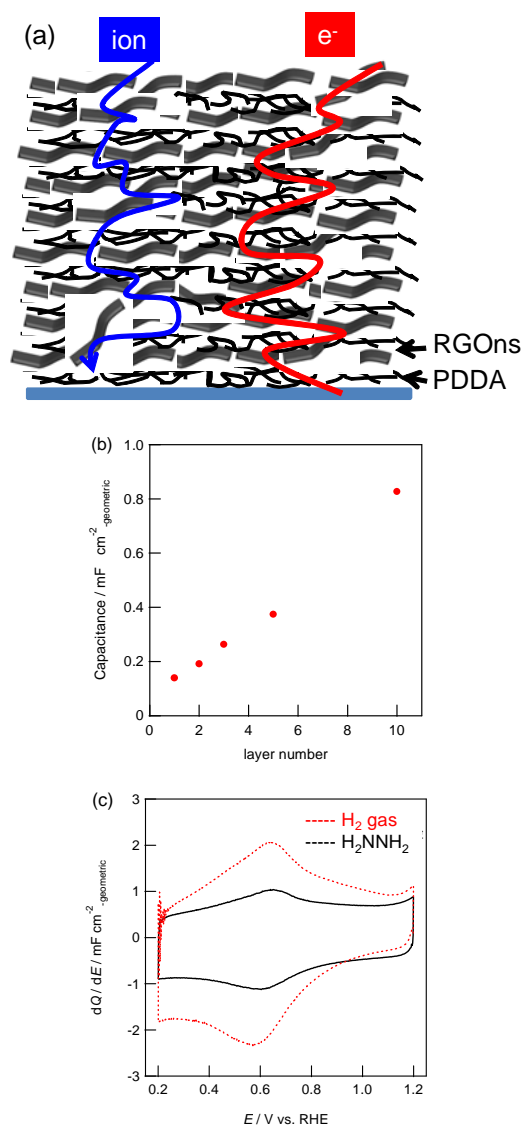


図 2 . (a) PDDA/rGO 交互積層膜の模式図。(b) PDDA/rGO 交互積層膜のキャパシタンスと総数の関係 (ヒドラジン還元, 硫酸中)。(c) ヒドラジンまたは水素ガスで還元した $(\text{PDDA/rGO})_{10}$ 交互積層膜の硫酸中でのサイクリックボルタモグラム。

価した。グラフェン間に絶縁性のポリカチオンが存在していても交互積層膜は電荷蓄積能を有し, 薄膜キャパシタへの展開が可能であること, 積層数と蓄積可能な最大容量には比例関係があり, 精密な制御が可能であることを明らかにした (図 2 (b))。

また, ポリカチオン存在下での還元方法も種々検討し, ヒドラジンを用いた液相還元よりも, 水素ガスによる還元 (200°C 程度) の方が, 高容量が得られることがわかった (図 2 (c))。表面官能基の残存量が容量性と大きく関係していると考えられる。すなわち, 適度な量の含酸素官能基を残すことで, グラフェンと水系電解液との親和性を高め, 強固なリスタックを防ぎ, 疑似容量も付与されると考えられる。そこで, 疑似容量の寄与が少ない中性電解液を用いて電気化学キャパシタ特性を評価した。中性電解液を用いた場合, 主として電気二重層の非ファラデー反応による電荷蓄積のみとなり, 還元方法の差がほとんどなくなった。酸性電解液と中性電解液で得られたキャパシタンスの差から, ヒドラジンを用いた液相還元では約 36%, 水素ガスによる還元 (200°C 程度) は 47% が疑似容量であると解析できた。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

Jun Sato, Kazuki Higurashi, Katsutoshi Fukuda and Wataru Sugimoto, "Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt/Graphene Composites with Various Graphene Size", *Electrochemistry*, 79(5), 337-339 (2011). 査読有

Jun Sato, Yoshio Takasu, Katsutoshi Fukuda, Wataru Sugimoto, "Graphene Nanoplatelets via Exfoliation of Platelet Carbon Nanofibers and Its Electric Double Layer Capacitance", *Chem. Lett.*, 40(1), 44-45 (2011). 査読有

[学会発表] (計 10 件)

三井敬弘, 日暮和輝, 佐藤純, 福田勝利, 杉本 涉, 「静電相互作用による酸化グラファイトナノシート交互積層膜の創製とその還元体の電気二重層キャパシタ特性」, 日本化学会第 92 春季年会, 2012.3.25, 慶應大学

W. Sugimoto, J. Sato, K. Fukuda, "Size dependent electrochemical properties of graphene", 6th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS-6), 2012.1.7, Chennai, India <Invited>

W. Sugimoto, "Electrochemical Capacitors based on Conducting Nanosheets", The first

Japan-Taiwan Workshop on Electrochemical Energy Storage and Conversion, 2011.11.21, Taipei, Taiwan <Invited>

T. Mitsui, K. Higurashi, J. Sato, K. Fukuda, W. Sugimoto, "Electrochemical Properties of Reduced Graphite Oxide Nanosheet Electrodes Prepared by Layer-by-Layer Assembly" 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011.9.12, Niigata, Japan

三井敬弘、日暮和輝、佐藤 純、福田勝利、杉本 渉、「還元した酸化グラファイトナノシート交互積層膜の電気二重層キャパシタ」, 2011年電気化学秋季大会, 2011.9.9, 新潟

杉本 渉、「導電性ナノシートの開発とスーパーキャパシタ及び燃料電池触媒への応用」, 第42回触媒サマーセミナー, 2011.8.4, 箱根 <依頼講演>

J. Sato, W. Sugimoto, Y. Takasu, "Electrochemical Double-Layer Capacitance of Aggregated Graphene with Various Lateral Sizes", 2010 International Conference on Advanced Capacitors (ICAC2010), 2010.6.10, Kyoto

W. Sugimoto, J. Sato, K. Fukuda, Y. Takasu, "Graphene Supercapacitors", CIMTEC 2010 - 12th International Conference on Modern Materials and Technologies: 5th Forum on New Materials, 2010.6.15, Montecatini Terme, Tuscany, Italy <Invited>

樋口和輝、佐藤 純、福田勝利、杉本 渉、高須芳雄、「白金担持グラフェン触媒の酸素還元活性」, 第50回電池討論会, 2009.12.2, 京都

杉本 渉、佐藤 純、高須芳雄、「グラフェンキャパシタ」, 炭素材料学会先端科学技術講習会「電気二重層キャパシタを指向した多孔性炭素材料の基礎と応用」, 2009.6.5, 京都 <依頼講演>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉本 渉 (SUGIMOTO WATARU)

信州大学・繊維学部・准教授

研究者番号: 20313843