

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2014

課題番号：22310074

研究課題名(和文)高密度、高配向、長尺カーボンナノチューブファイバーの開発とその特質を活かした応用

研究課題名(英文) Development and Application of Carbon Nanotube Fiber with High Density and High Orientation

研究代表者

唐捷(Tang, Jie)

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・グループリーダー

研究者番号：80354158

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)は優れた伝導性・力学特性があり、蓄電デバイスの電極材料として魅力的である。そこでCNTとグラフェンの三次元集積構造とその表面特性を利用する電極材料を創製し、ナノ構造制御により、その特性を最大限引き出すことを目的とした。CNTをスペーサとして、高密度にグラフェン積層に挿入し、3次元的にネットワーク化したCNT/グラフェン複合膜シートの作製に成功し、グラフェン表面への電解液イオン吸着を促進し、その結果エネルギー密度を著しく増大させることが分かった。また、グラフェンとCNTとの複合化によって、選択的センシングにおいて、新規高性能バイオセンサーの開発を進めていた。

研究成果の概要(英文)：The CNTs have good electrical/thermal conductivity and they are considered to be a potential candidate of the electrode materials for the electrical storage devices. We develop the hybrid electrodes with a three-dimensional network structure with CNT for graphene supercapacitors. The CNTs are in between the inter-layer space of graphene sheets as a spacer to prevent effectively restacking of graphene that often limits seriously the electrochemical performance of graphene supercapacitors. The CNTs also act as conductive binders between graphene sheets to improve the electrical conduction of the electrode. On the other hands, CNTs modified electrodes have the large specific surface area and the abundant functional groups and show specific catalytic action in the electrochemical reactions of certain substances. The high sensitivity, selectivity, and stability of the sensor demonstrated its practical application for a simple, rapid and economical determination of trace levels.

研究分野：ナノ複合材料

キーワード：ナノ機能材料 カーボンナノチューブ グラフェン 複合材料

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) は優れた力学性質と電気的な性質を持つことが知られている。材料としての応用のために CNT 単体の優れた長所を最大限に生かすのが CNT 材料化の課題である。しかし、現在使われている CNT 素材、例えば、CNT ファイバーや CNT 薄膜、CNT バルクは CNT 単体と比べ、強度が著しく低く、また電気伝導性等も低い。これは密度が低く、配向度がよくないためである。一方、我々が開発した電気泳動法による CNT ファイバーは、非常に高い集積密度と結晶状の理想的な軸配向性を持っている。この CNT ファイバーを AFM チップとしたものの測定から、CNT ファイバーの高い強度、剛性が示されている。しかし、これまでのファイバーの作製は、長さが短い (長さは 100 μm 以下) ものに限られていた。そのため多様な応用のための素材としては全く不十分である。そこで、本課題では、長尺のファイバーを開発するとともに、スケールの大きいデバイスや機器への応用にチャレンジすることとした。

また、同じ炭素材料であるグラフェンは炭素原子 1 個の薄いシートで、比表面積が極めて大きく、さらには、グラフェン表面は独特の構造や特性をもつ。この特徴を十分活かすためには、グラフェンの表面の構造と特性やグラフェンと他の物質との相互作用といったグラフェンの特長を生かしたグラフェンシートの開発が必要であり、素材としての応用には、グラフェン表面の特性・機能を活かした積層構造の創製が重要であるが、このような研究はほとんどなされていない。そこで、本研究では、グラフェン表面の構造と特性を明らかとし、表面特性をより効果的とするための表面制御方法の導出を目指した。また、本研究ではグラフェンと CNT を複合化させることによって、グラフェンをこれまででない機能をもつ素材として活用可能とすることを狙った。特に、CNT 及びグラフェンの優れ

た単体特性を生かすグラフェン積層構造の設計・試作を目指した。そのためにグラフェン積層構造作製に必要なグラフェンと他物質との相互作用などの基礎的知見を得て、効果的な応用として、キャパシター電極の開発をすすめることとした。

2. 研究の目的

グラフェンは電気化学活性な表面積が大きく、優れた伝導性・力学特性を生かしたナノスケール電極材料としての期待が大きく、特にエネルギー貯蔵に用いられるスーパーキャパシタデバイスの電極材料として魅力的である。CNT とグラフェンの三次元集積化構造を行い、その表面特性を利用した電極材料を創製し、CNT 特性をもこれらデバイス・材料に発現させることを目的とする。そして、グラフェン表面機能を効果的に利用した材料として、グラフェン間にスペーサーを介在させたグラフェン積層を創製する。溶液中のイオンとグラフェン表面との反応を高速とした構造とし、グラフェン積層の電解液イオン吸着能を高めて、高性能キャパシター電極に用いる。

3. 研究の方法

CNT は優れた特性・機能をもつにもかかわらず、実用化はあまり行われていない。CNT の実用化には、CFRP におけるプリプレグのような中間素材をまず開発し、中間素材を開発の出発点とすることが効果的である。本課題では、はじめに、高純度および高密度、高配向の CNT ファイバーを中間素材とし、その高性能化と長尺化を実現する。そして、この CNT を用いて、デバイス化・材料化のモデル研究を実施する。モデル研究として、CNT ファイバーの一次元応用としてのナノ電極センサーの試作、また、二次元応用としての格子状配列を持った透明電極薄膜の試作、及び三次元応用としての CNT シートのスーパーキャパシター電極の試作を行う。CNT 特性を CNT フ

ファイバーに、さらにファイバーを用いたデバイス・材料に発現させるのが目標である。

また、グラフェンは炭素原子1個の厚さであるため、比表面積がどの物質よりも大きい。この特性を活かすため、本研究では、グラフェン表面特性を明らかにし、さらには表面構造を制御し、いままでにない機能や特性を発現させる。グラフェン及び酸化グラフェン表面のカルボキシル基等の修飾基の架橋及びナノポアの生成を制御し、積層構造化を行う。CNTをスペーサとして、グラフェン間に配置させ、グラフェン積層間隔の制御、スペーサによるアンカー・連結制御等により、高密度グラフェン積層を創製する。その上で、これを電極とし、キャパシターを高性能化する。

4. 研究成果

CNT及びグラフェンは比表面積が大きく、高導電性であるので、キャパシター電極として注目されている。この研究では、CNT/グラフェン複合材料について、三次元ナノ構造を設計し、キャパシター電極材料に適する形態・表面構造の作製を検討した。まず、化学法で、枚数が少なく比容量が高いグラフェンの合成に成功した。また、低コストで実用化に適するグラフェンの化学法の作製条件を検討した。その後、CNT/グラフェン複合材料について、三次元ナノ構造を設計し、キャパシター電極材料に適する形態・表面構造の作製を検討した。CNTをスペーサとして、高密度にグラフェン積層に挿入し、三次元的にネットワーク化したCNT/グラフェン複合薄膜シートの作製に成功し、グラフェンについては、CNTシート内に平行に積層配列させるのに適したグラフェンシートを創製した。これにより電気化学特性の電気容量が85%向上した。さらにCNT・グラフェン・ナノPANIポリマーの三次元構造による電極材料の高エネルギー密度化に成功した。

グラフェンの高精度剥離では、グラファイ

トを強酸で酸化させ、層間を膨潤させ、酸化グラフェンとして、単層化する。この酸化グラフェンを還元してグラフェンとするが、この際、グラフェン表面のカルボニル基以外の修飾基を残存させること、及びグラフェン同士を再付着させないことが最重要で、そのための新たな技術として、同時プロセス法を開発した。グラフェンとCNTの新たな共沈法により、CNTをスペーサとして高密度にグラフェン積層に挿入し、三次元的にネットワーク化したCNT/グラフェン複合薄膜シートの作製に成功し、電気化学特性の電気容量が大幅に向上し、高エネルギー密度のナノスーパーキャパシターを開発した。そして高性能キャパシターコンポジットを試作した。これによりエネルギー密度193Wh/Kgの値が得られた(特許出願済)。またグラフェンの水熱法合成及び熱還元合成も試みた。

このようなナノ電極構造の創製により、高エネルギー密度のナノスーパーキャパシターを開発した。

加えて、我々はCNT/グラフェン複合材料繊維を利用して、高精度生物用ナノ構造センサーを作製した。また、グラフェン複合材料のセンサーへの応用も試みた。グラフェン/CNT複合化とともに、コバルト酸化物及び銅酸化物のナノセラミックスとの複合化によって、尿酸、ドーパミン、グルコースの選択的センシングにおいて、高い感度と安定性を示すだけでなく、安価に製造することが可能であることが分かった。そして、新規高性能バイオセンサーの開発を進めている。この電極は人体の中に存在する尿酸の計測に対し敏感であり、選択性も優れていることが確認された。さらにCNT及びグラフェン複合材料の大比表面積によって材料表面に多量に付着している官能基と測定する金属イオンとの間での酸化反応を敏感に捉える様子が明らかになった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 31 件)

1. Q. Shao, J. Tang, Y. Lin, J. Li, F. Qin, J. Yuan, and L.-C. Qin, "Carbon Nanotube Spaced Graphene Aerogels with Enhanced Capacitance in Aqueous and Ionic Liquid Electrolyte", *Journal of Power Sources*, 査読有, 278, 2015, pp751-759
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.052>
2. M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, M. Estili, and Y. Sakka, "The Effect of the Interlayer Element on the Exfoliation of Layered Mo₂AC (A = Al, Si, P, Ga, Ge, As or In) MAX Phases into Two-dimensional Mo₂C Nanosheets", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 査読有, 15, 2014, 014208.
<http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/15/1/014208>
3. Q. Cheng, J. Tang, H. Zhan, and L.-C. Qin, "Vertically Aligned Cobalt Hydroxide Nano-Flake Coated Electro-Etched Carbon Fiber Cloth Electrodes for Supercapacitors", *Chemical Physics Letters*, 査読有, 2014, 616-617, 35-39
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2014.10.013>
4. Q. Cheng, J. Tang, N. Shinya, and L.-C. Qin, "Co(OH)₂ Nanosheet-Decorated Graphene-CNT Composite for Supercapacitors of High Energy Density", *Science and Technology of Advanced Materials*, 査読有, 15, 2014, 014206 -014212
<http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/15/1/014206>
5. F. Zhang, J. Tang, Z. H. Wang, and L.-C. Qin, "Graphene-Carbon Nanotube Composite Aerogel for Selective Detection of Uric Acid", *Chemical Physics Letters*, 査読有, 590, 2013, 121-125
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.10.058>
6. Q. Shao, J. Tang, Y. Lin, F. Zhang, J. Yuan, H. Zhang, N. Shinya, and L.-C. Qin, "Synthesis and Characterization of Graphene Hollow Spheres for Application in Supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry A*, 査読有, 1, 2013, 15423-15428
<http://dx.doi.org/10.1039/c3ta12789c>
7. F. Zhang, J. Tang, N. Shinya, and L.-C. Qin, "Hybrid Graphene Electrodes for Supercapacitors of High Energy Density", *Chemical Physics Letters*, 査読有, 584, 2013, 124-129
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.021>
8. Q. Cheng, J. Tang, N. Shinya, and L.-C. Qin, "Polyaniline Modified Graphene and Carbon Nanotube Composite Electrode for Asymmetric Supercapacitors of High Energy Density", *Journal of Power Sources*, 査読有, 241, 2013, 423-428
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.105>
9. J. Ma, J. Tang, Q. Cheng, H. Zhang, N. Shinya, and L.-C. Qin, "Carbon Composite Microelectrodes Fabricated by Electrophoretic Deposition", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 査読有, 12, 2012, 1972-1978
<http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2012.5675>
10. Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, and L.-C. Qin, "Polyaniline-Coated Electro-Etched Carbon Fiber Cloth Electrodes for Supercapacitors", *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, 115, 2011, 23584 -23590
<http://dx.doi.org/10.1021/jp203852p>
11. Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, and L.-C. Qin, "Graphene and Carbon Nanotube Composite Electrodes for Supercapacitors with Ultra-High Energy Density", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, 13, 2011, 17615-17624
<http://dx.doi.org/10.1039/c1cp21910c>
12. Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya, and L.-C. Qin, "Graphene and Nanostructured MnO₂ Composite Electrodes for Supercapacitors", *Carbon*, 査読有, 49, 2011, 2917-2925
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.068>
13. J. Ma, J. Tang, Q. Cheng, H. Zhang, N. Shinya, and L.-C. Qin, "Effects of

Surfactants on Spinning Carbon Nanotube Fibers by an Electrophoretic Method”, Science and Technology of Advanced Materials, 査読有, 11, 2011, 065005(7pp)
<http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/11/61065005>

14. S. Suehara, T. Aizawa, and T. Sasaki, “Graphenelike Surface Boron Layer: Structural Phases on Transition-metal Diborides (0001)”, Phys. Rev. 査読有, B81, 2010, 085423.
<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.81.085423fulltext>

[学会発表] (計 35 件、その内招待講演 26 件、一般講演 9 件)

1. 唐捷、「グラフェンを利用した大容量・高速充放電キャパシターについて」、科学技術振興シンポジウム、2015 年 2 月 24 日、JST 東京本部別館ホール、東京・千代田、日本、(招待講演)。
2. J. Tang, “Processing and Structure of Graphene Supercapacitor”, IUMRS-ICYRAM2014, October 24-29, 2014, Hainan International Convention Center, Haikou, China, (招待講演)。
3. 唐捷、「グラフェンの話」、第 4 回日中電子材料シンポジウム、2014 年 4 月 21 日、東京大学 山上会館 201 号室、東京・文京、日本、(招待講演)。
4. 唐捷、「グラフェンスーパーキャパシターの高容量化」、電気機能材料工業会講演会、2014 年 2 月 24 日、電気機能材料工業会 3 階第 2 会議室、東京・墨田、日本、(招待講演)。
5. 唐捷 “Processing and Structure of Graphene Composites for Supercapacitor Applications”、2014TMS、アメリカ金属学会、2014 年 2 月 16 日～20 日、サンディエゴコンベンションセンター、サンディエゴ、アメリカ、(招待講演)。

6. 唐捷、「グラフェン材料によるキャパシタの開発」、13-3 ポリマーフロンティア 21、2013 年 6 月 10 日、東工大蔵前会館 ロイヤルブルホール、東京・目黒、日本、(招待講演)。
7. 唐捷、「次世代グラフェンキャパシタ」2013 キャパシタフォーラム年次大会、2013 年 5 月 17 日、(株)リコー 新横浜事業所、神奈川・横浜、日本、(招待講演)。
8. J. Tang, L.-C. Qin, “Graphene and Carbon Nanotube Composite Structures for Supercapacitors of High Energy Density”, TMS2013 142nd ANNUAL MEETING & EXHIBITION, March 3rd-7th 2013, Henry B. Gonzalez Convention Center, San Antonio, USA, (招待講演)。
9. 唐捷、「グラフェンスーパーキャパシター」、キャパシタ技術委員会平成 25 年度第一回研究会、2013 年 1 月 15 日、関西大学 100 周年記念会館、大阪・吹田、日本、(招待講演)。
10. J. Tang, F. Zhang, Q. Cheng, N. Shinya, L.-C. Qin, “Graphene Composites for Supercapacitors with High Specific Energy”, 2012 MRS Fall Meeting, November 26th-30th 2012, Hynes Convention Center, Boston, USA, (招待講演)。
11. 唐捷、「グラフェンスーパーキャパシターの高容量化」、ナノファイバー学会第 3 回年次大会、2012 年 10 月 12 日、東北大学金属材料研究所、宮城・仙台、日本、(招待講演)。
12. J. Tang, J. Ma, Q. Cheng, H. Zhang, N. Shinya, L.-C. Qin, “Spinning Conductive Carbon Nanotube Fibers by Dielectrophoresis”, 2010 MRS Fall Meeting, November 29th-December 3rd

2010, Hynes Convention Center, Boston, USA, (招待講演) .

13. 唐捷、新谷紀雄、「カーボンナノチューブ及びグラフェンの産業利用」、産学連携セミナー、2010年11月18日、ビジネス交流プラザ、埼玉・さいたま、日本、(招待講演)。

[図書] (計13件)

1. 唐捷、秦禄昌、S&T 出版、グラフェンコンポジット「第5章 グラフェン積層・複合化と高性能キャパシター開発 第1節 グラフェンによる大容量キャパシター」、2014、171-180
2. 新谷紀雄、S&T 出版、グラフェンコンポジット～炭素原子1個の薄さのシートによる社会・産業基幹材料の強靱化・高性能化～、「グラフェンの素材化及びグラフェンコンポジット開発の最近の展開と期待」、2014、1-7, 201-208
3. 唐捷、NEW DIAMOND 110 (29) 3、「グラフェンを用いた大容量スーパーキャパシタの開発」、2013、20-22
4. 唐捷、新谷紀雄、表面科学 34 (6)、「グラフェンスーパーキャパシタ」、2013、315-320
5. 新谷紀雄、唐捷、材料の科学と工学、日本材料科学会誌、50 (2)、「グラフェン複合による高性能高分子材料と積層構造キャパシターの開発」、2013、59-62
6. 唐捷、秦禄昌、(株) エヌ・ティー・エス、「グラフェンが拓く材料の新領域第6章、2節、「グラフェン複合電極とキャパシタの大容量化」、2012、1-9

[産業財産権]

○出願状況 (計20件)

1. 名称：「グラフェン酸化物発泡体、グラフェン酸化物／カーボンナノチューブ複合体発泡体、グラフェン・エアロゲル又はグラフェン／カーボンナノチューブ複合体エアロゲル及びそれらの製造方法」
発明者：唐捷、林悦賢、秦禄昌
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特願 2014-233240
出願年月日：2014年11月18日
国内外の別：国内
2. 名称：「C_o(OH)₂垂直配向グラフェン／CNT複合体、その製造方法、C_o(OH)₂垂直配向グラフェン／CNT複合体電極及びC_o(OH)₂垂直配

向グラフェン／CNT複合体キャパシター」

発明者：唐捷、程騫、秦禄昌
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許
番号：出願番号：特願 2013-148218
出願年月日：出願日：2013年7月17日
国内外の別：国内

3. 名称：「グラフェン超薄片、その作製装置・作製方法、グラフェン超薄片キャパシター及びそのキャパシター作製方法」
発明者：唐捷、程騫、新谷紀雄、秦禄昌
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特願 2012-234271
出願年月日：2012年10月24日
国内外の別：国内
4. 名称：「「カーボンナノチューブ連結のグラフェンシートフィルムとその製造方法及びそれを用いたグラフェンシートキャパシター」
発明者：唐捷、程騫、新谷紀雄、張晗、秦禄昌
権利者：物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特願 2010-269093
出願年月日：2010年12月2日
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等
<http://www.nims.go.jp/1Dnanomaterials/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

唐捷 (TANG JIE)
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 一次元ナノ材料グループ・グループリーダー
研究者番号：80354158

(2) 研究分担者

佐々木 泰造 (SASAKI TAIZO)
独立行政法人 物質・材料研究機構・理論計算科学ユニット ユニット長
研究者番号：60343852

(3) 連携研究者

新谷 紀雄 (SHINYA NORIO)
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 一次元ナノ材料グループ・外来研究者
研究者番号：60354172