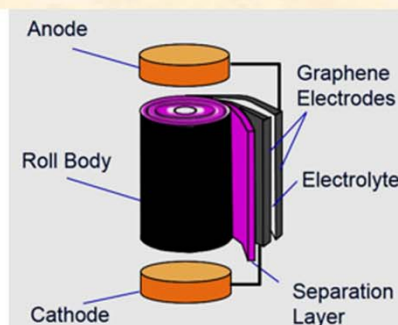
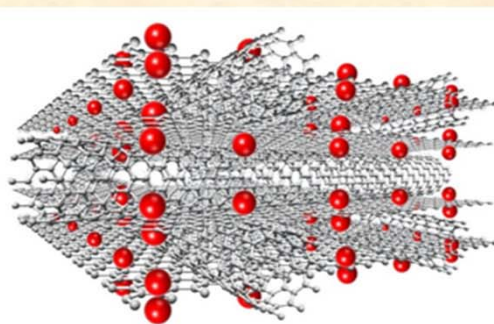
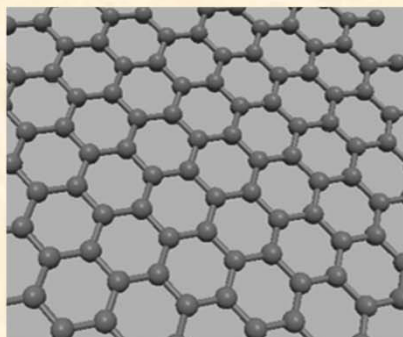


グラフェンスーパーキャパシター

高速充電、大出力、大容量を実現する

独立行政法人物質・材料研究機構

唐 捷



スーパーキャパシターはすでに社会で幅広く使われているが、出力密度とエネルギー密度をさらに高めると応用分野が拡大する

既に実用化されているもの



将来の利用が期待されているもの

- ◆ 高速充電できる携帯電子デバイス
- ◆ 数秒で充電を完成する

- ◆ スーパーキャパシターを使う電気自動車
- ◆ 従来の自動車と同じ走行距離
- ◆ 温暖化ガス排出の大幅な削減

<http://storiesbywilliams.com/2013/03/31/the-future-is-here-the-super-supercapacitor/>

- ◆ ロボット
- ◆ 長時間連続して、瞬発力のある働きができる
- ◆ 複雑な環境の中で働ける

第50回総合科学技術会議資料より一部抜粋

蓄電デバイスの分類

電池タイプ: 化学反応で電気を起こすタイプ

二次電池: 充電時間が長い

リチウムイオン二次電池 ニッケル・水素電池、鉛蓄電池

燃料電池: 供給ステーションが必要

共通の課題: 出力密度低い、繰り返し使用で減衰

キャパシタータイプ: 電気を電気のまま蓄電するタイプ

キャパシター、スーパーキャパシター

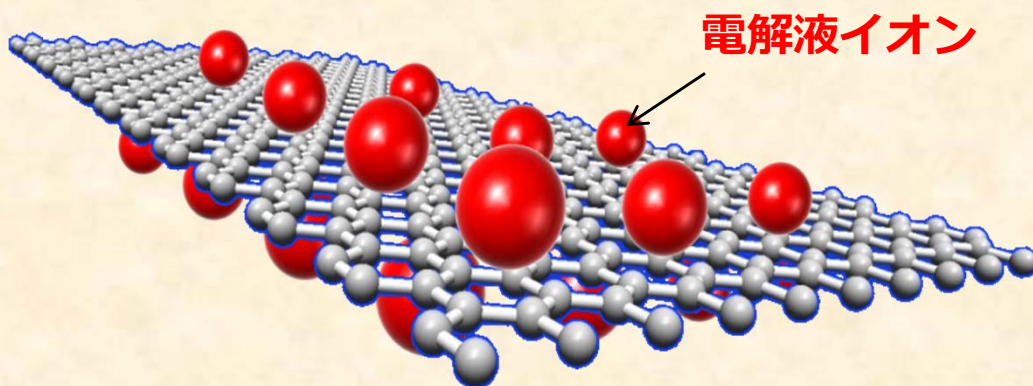
特長: 充電時間が短い、出力密度が高い、繰り返し使用に強い

課題: エネルギー密度が低い

グラフェンをスーパーキャパシター電極に用いる理由

- * 大きい**比表面積**で多量の電解液イオンを吸着し、**エネルギー密度**を飛躍的に向上させることができる
- * 高い**導電性**により**出力密度**を増大させることもできる

グラフェン電極



電極素材	比表面積 (m^2/g)	導電性 (S/cm)
グラフェン	2630	10^6
活性炭素粉末	300–2200	300
カーボンナノチューブ	120–500	10^4 – 10^5

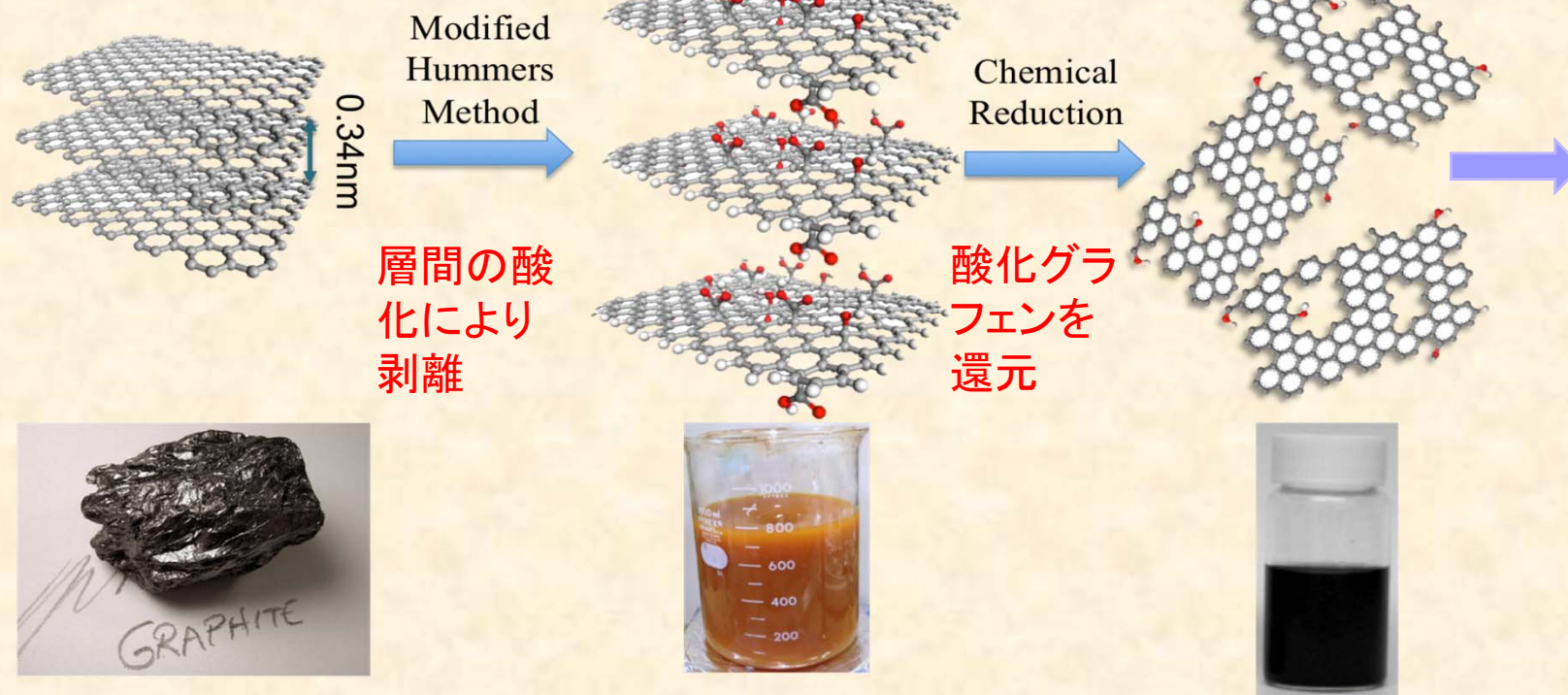
ー低コスト量産プロセスー

グラフェイト

酸化グラフェン

グラフェン

グラフェン
スーパーキャパシター
(ボタン電池タイプ)



層間の酸化により
剥離

酸化グラ
フェンを
還元

酸化グラフェンにして一枚に剥離
(比表面積)

グラフェン表面の修飾基制御
(導電性、親溶液性)

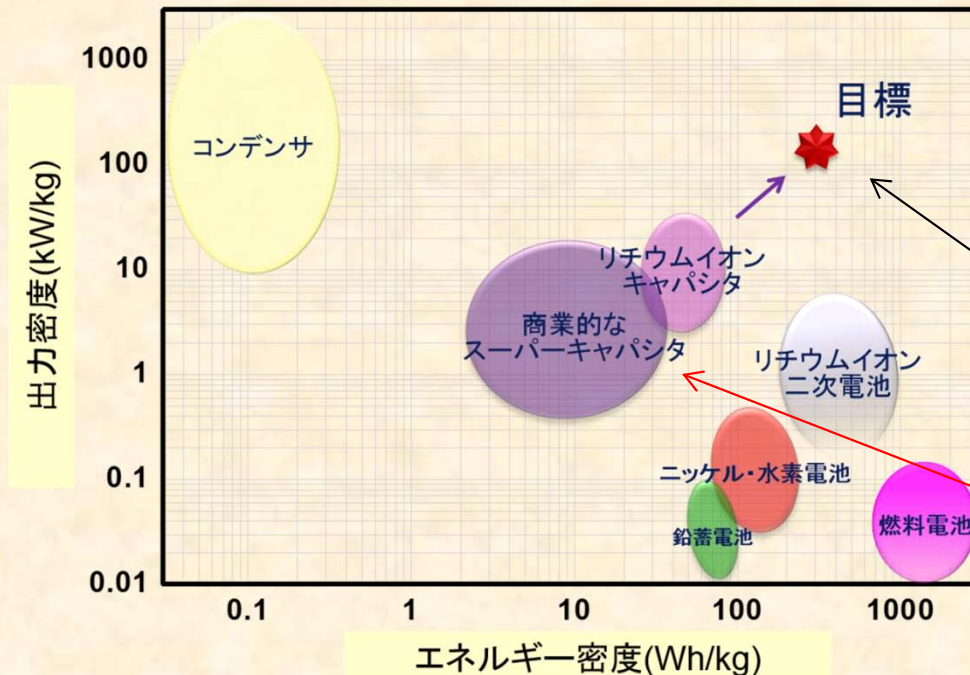
主な用途: 電気自動車用キャパシター

目標とする性能: エネルギー密度300Wh/kg, 出力密度100kW/kg

CO₂排出量削減に向け、電気自動車の早急な普及が望まれている

自動車用蓄電デバイスとしてのキャパシターの課題:

短い航続距離 → エネルギー密度の向上



目標性能の達成により、

- ・航続距離200km
- ・充電時間数分以内

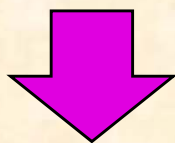
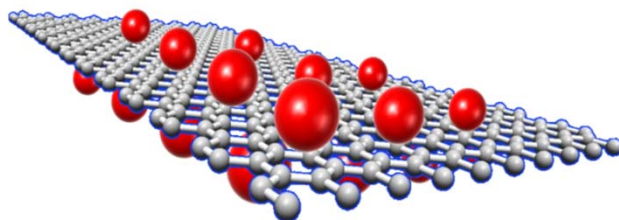
電気自動車用キャパシターを実現

Graphene+CNT (NIMS独自技術)

現状

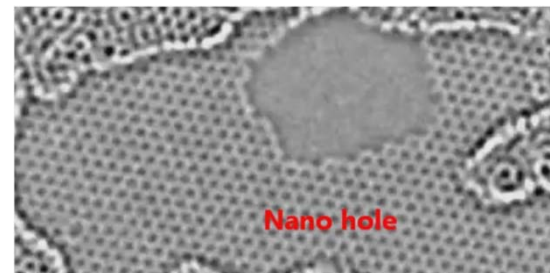
エネルギー密度を大きくするための乗り越えなければならない研究課題

***グラフェン**は比表面積($2630\text{m}^2/\text{g}$)が大きくキャパシターの**エネルギー密度**を飛躍的に増大できる



目標 1 : グラファイトから単層的に剥離する現象の理解と剥離技術の開発

*グラフェンの**ナノポア**は**エネルギー密度**を増大できる

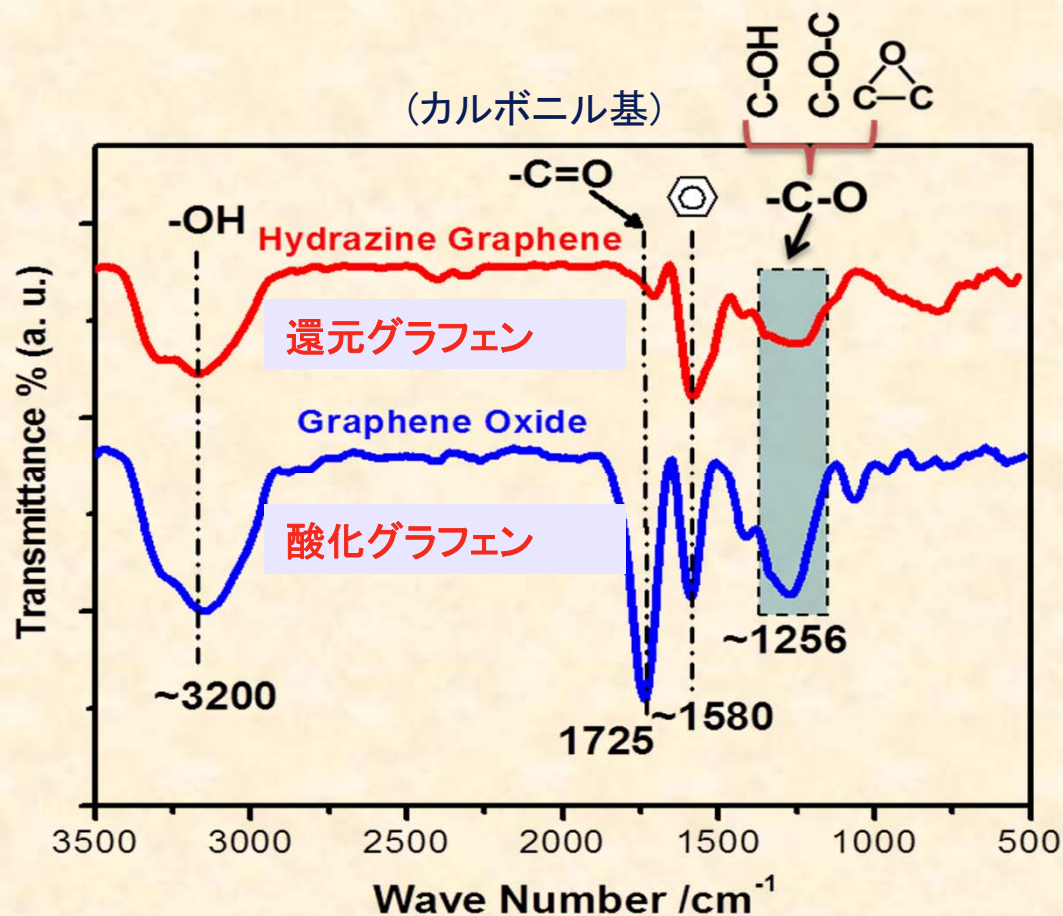


Lawrence Berkeley National Laboratory, 2010



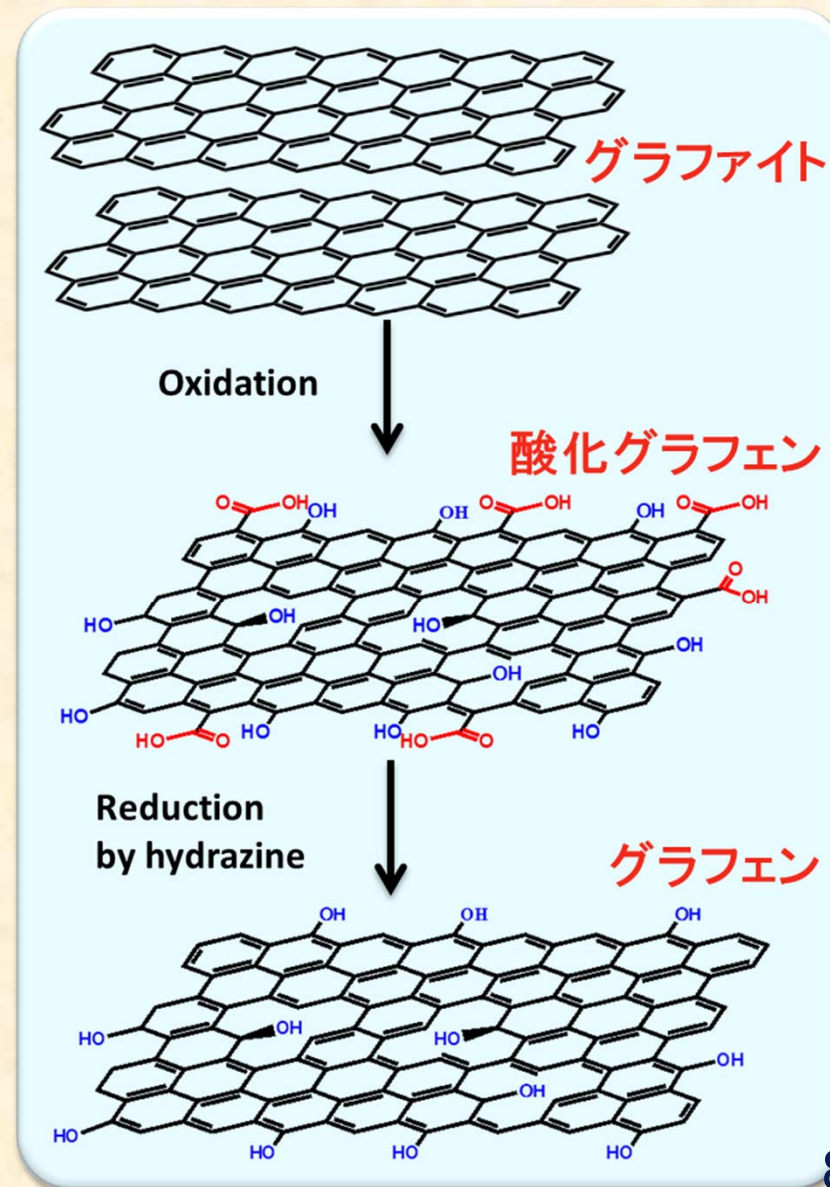
目標 2 : ナノポアの発生メカニズムの理解と高密度に導入する技術の開発

グラフェン表面の制御: まず酸化グラフェンを作り、カルボニル基を除去



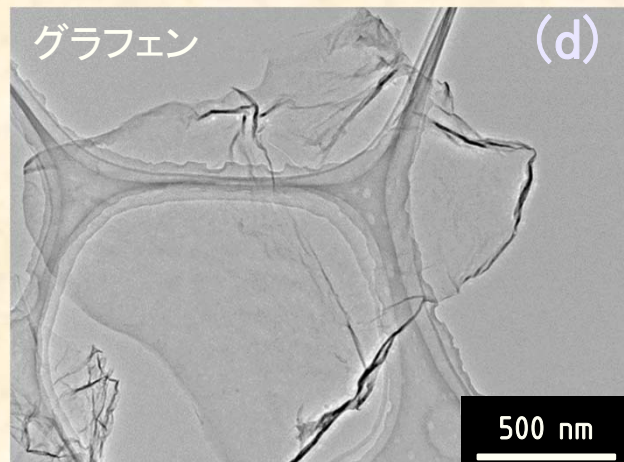
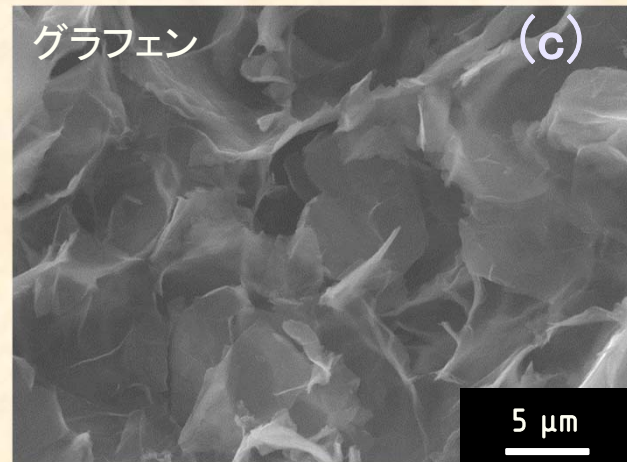
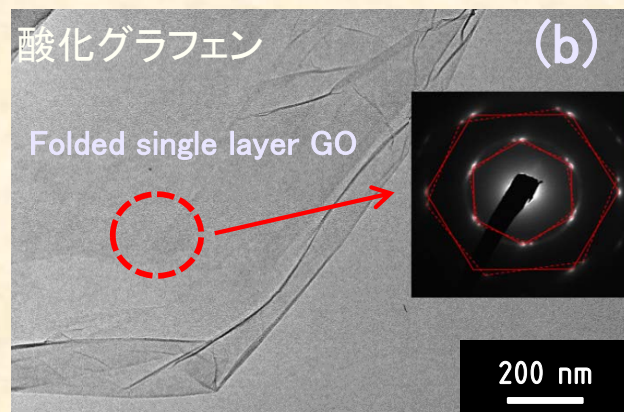
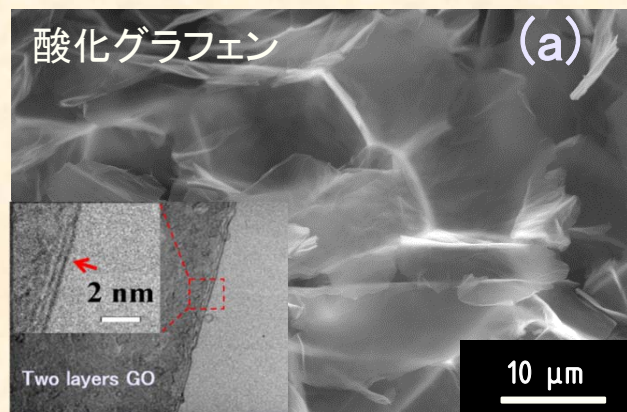
酸化グラフェンのカルボニル基(酸素)を除去→導電性

水酸基とカルボキシル基は残留→親溶液性



重なりの少ない(2枚程度)グラフェンを作製

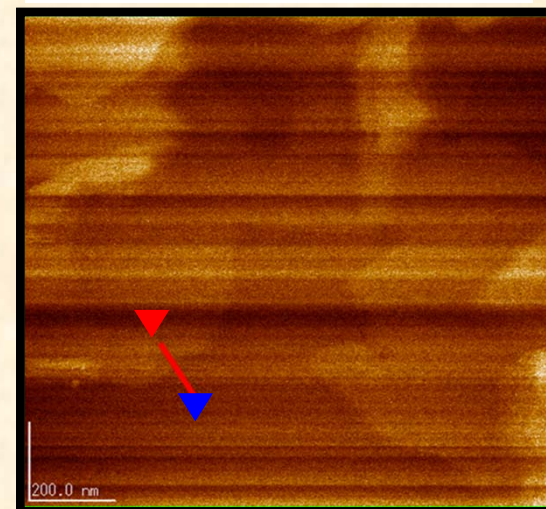
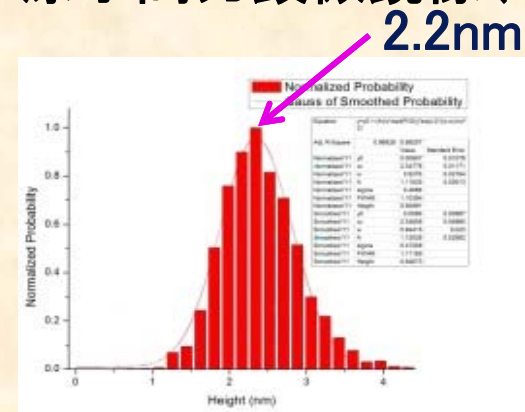
走査電子顕微鏡像(SEM) 透過電子顕微鏡像(TEM)



剥離した酸化グラフェンの大きさ: ~数十 μm、厚さ: 1~3枚

剥離したラフェンの大きさ: ~数十 μm、厚さ: 1-3枚

原子間力顕微鏡像(AFM)



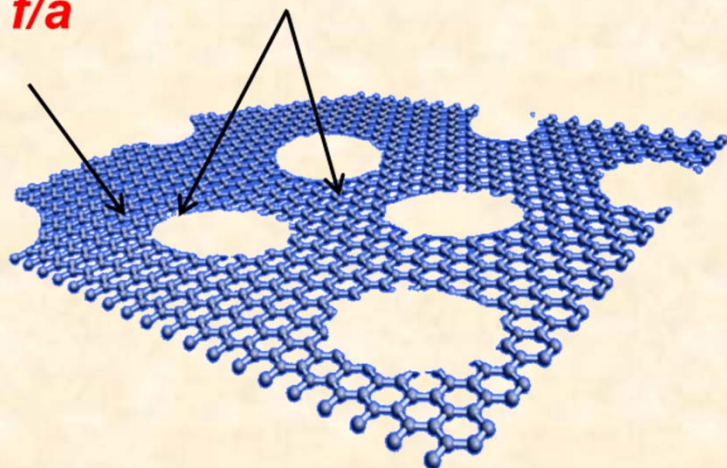
- * グラフェンは電子線照射などによりナノポアを生成するが、生成・消滅を繰り返し、不安定である。
- * ナノポアのエッジは活性で電解液イオンを**50倍吸着する**。

Edge 原子

$50 \times 10^{-21} \text{ f/a}$

Basal 原子

$1 \times 10^{-21} \text{ f/a}$

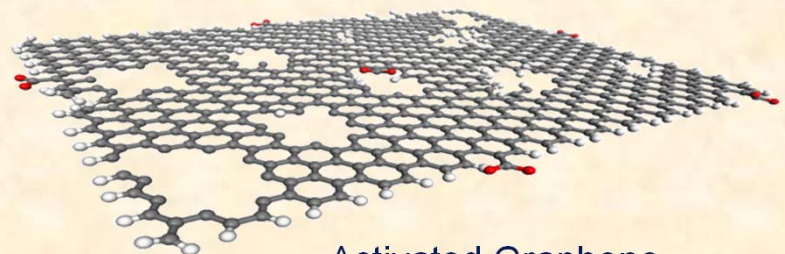


ナノポア導入方法として、以下の試みを行っている

- * KOH, KMnO_4 などを添加してナノポアを導入する化学的方法

- * 水蒸気中加熱処理などによる高温加熱による方法

ナノポア導入により、比表面積が拡大し、エネルギー密度が増大するのを確認

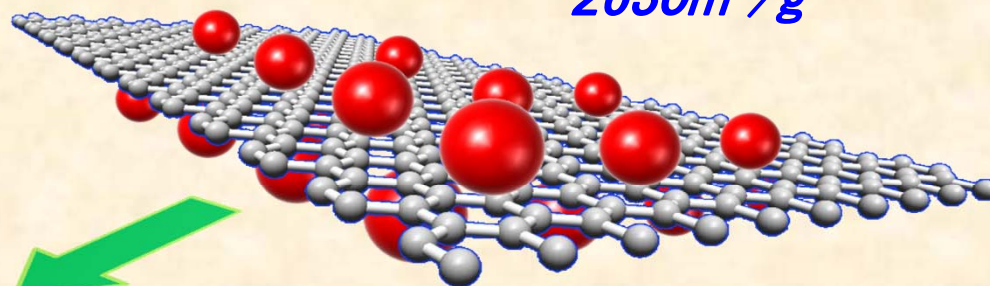
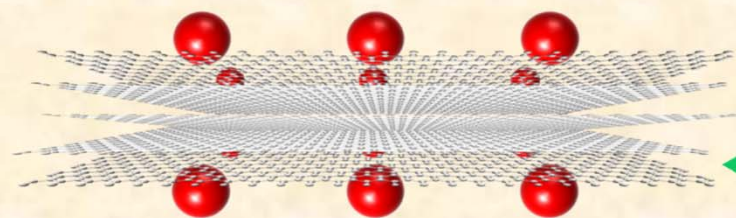


Activated Graphene

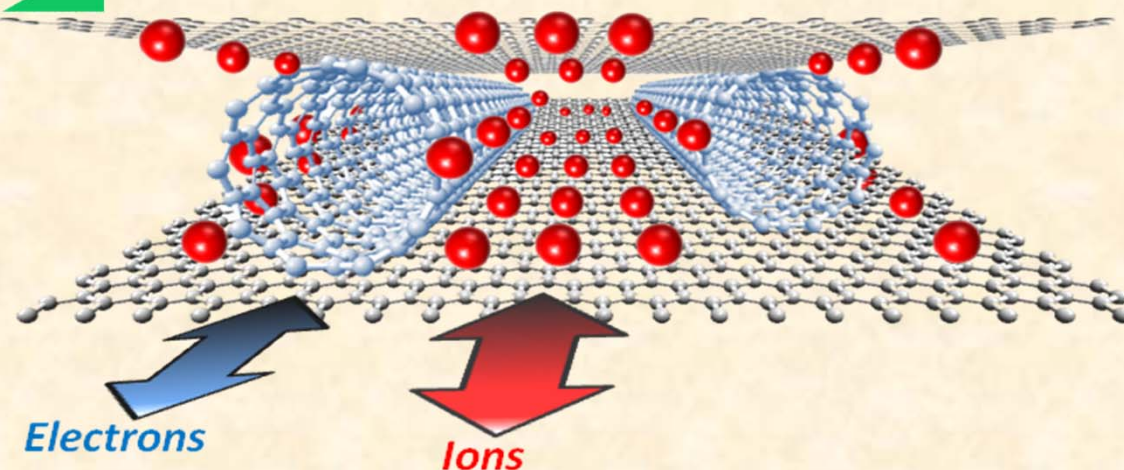
グラフェンの比表面積を最大限活かすために
スペーサーを挟む積層構造を開発する必要性
が“新たな課題”として出てきた。

グラフェン
理論比表面積：
 $2630\text{m}^2/\text{g}$

グラフェンスタッキング

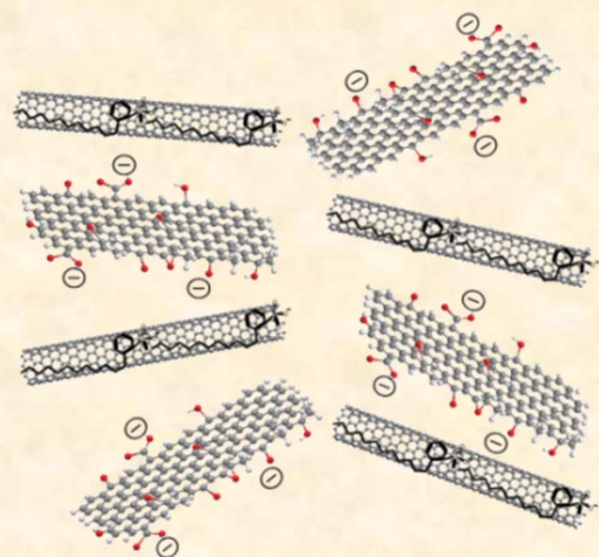


- * グラフェン電極とするため積層化
- * グラフェン表面への電解液流入のため、スペーサーを配置
- * 積層構造化にはグラフェン及びカーボンナノチューブの一様分散化が必要



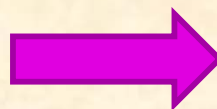
グラフェンとカーボンナノチューブの3次元複合構造

酸化グラフェン還元とCNTスパーサー化の同時プロセス開発



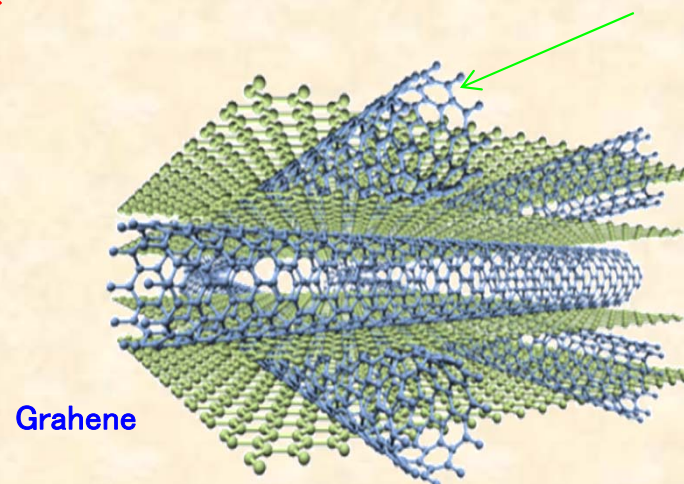
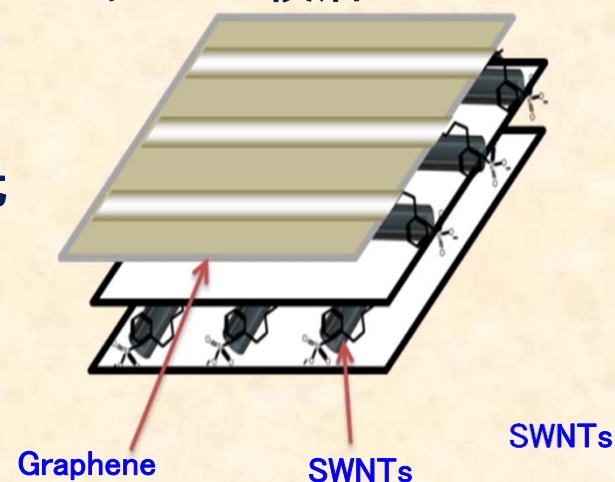
酸化グラフェンとCNT混合液

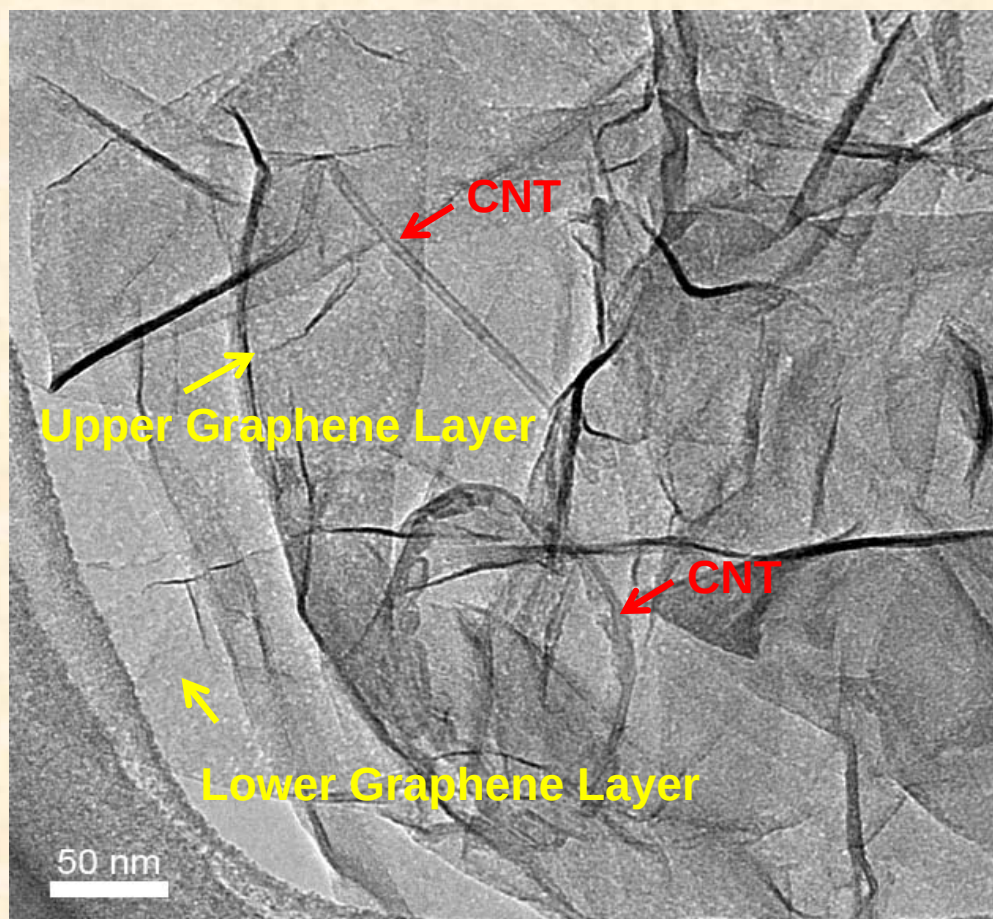
酸化グラフェンの還元



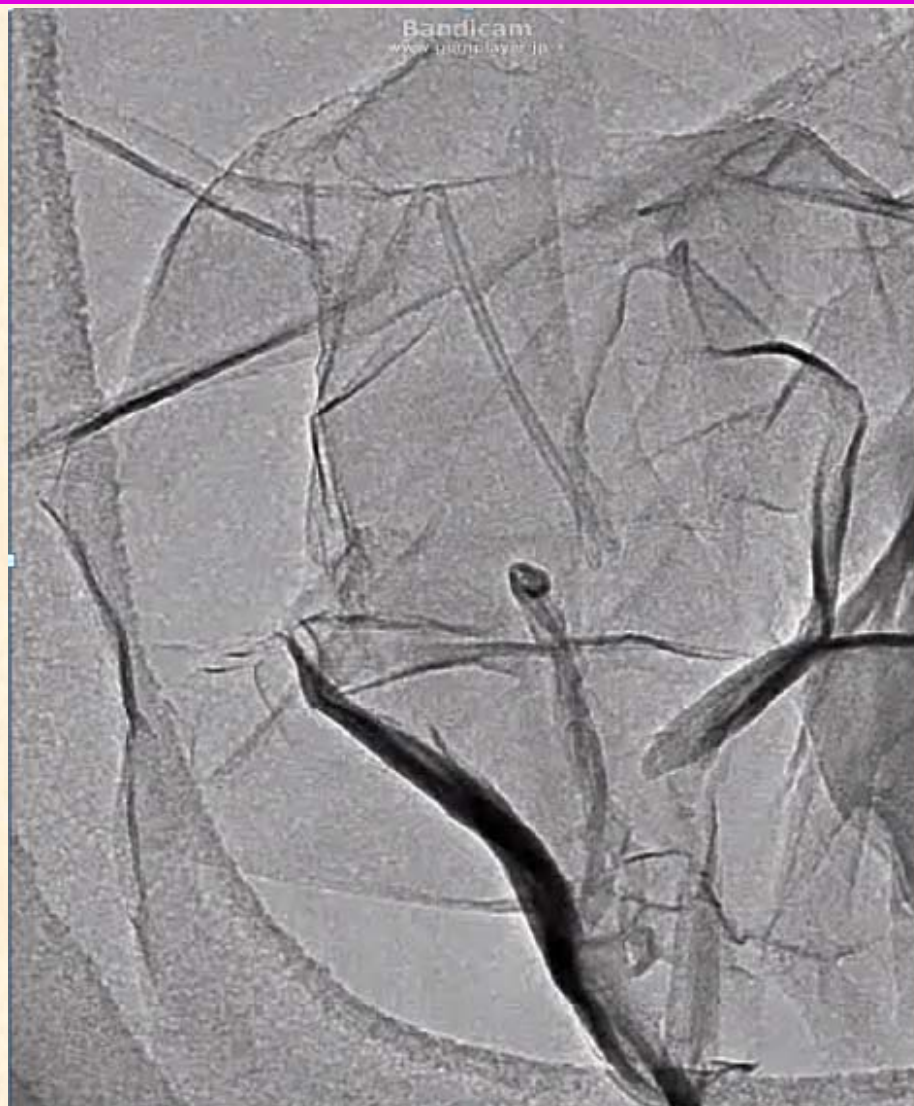
還元及びCNTのスパーサー化

CNTスパーサー化グラフェン積層



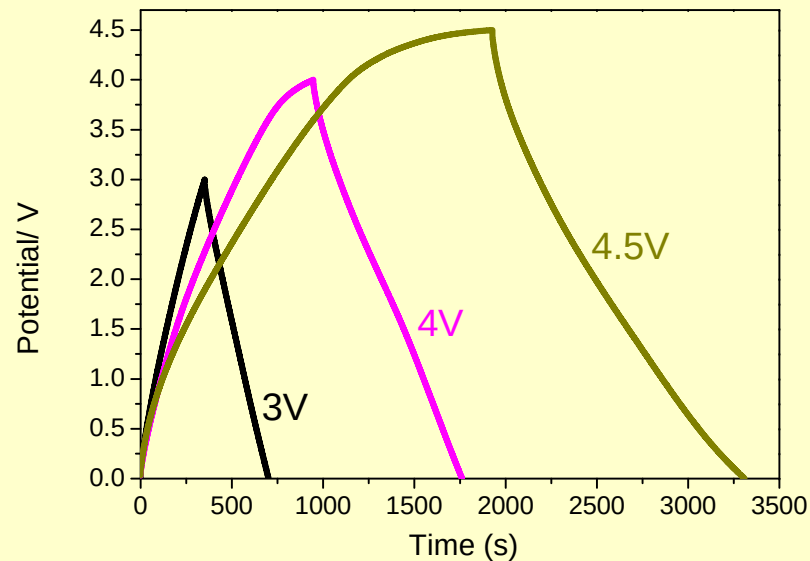


積層体のTEMイメージ



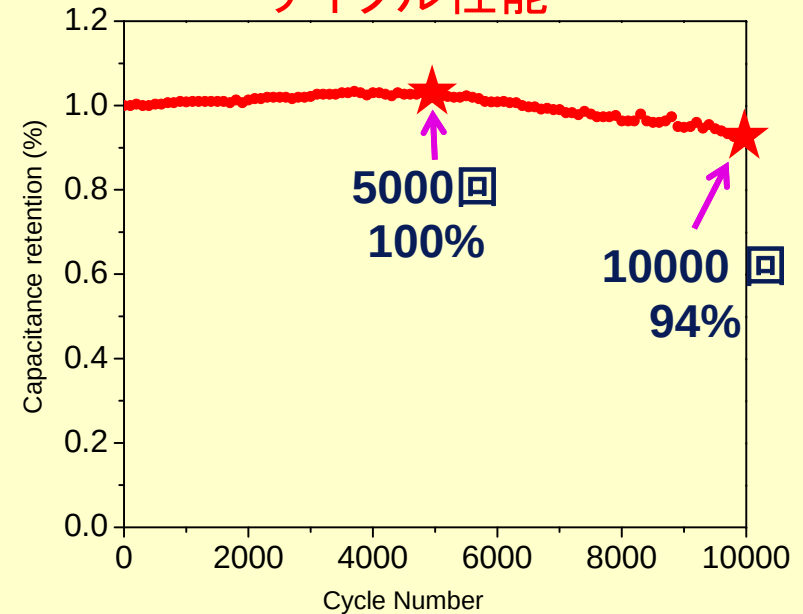
同時プロセスによる積層電極の充放電曲線

充放電曲線

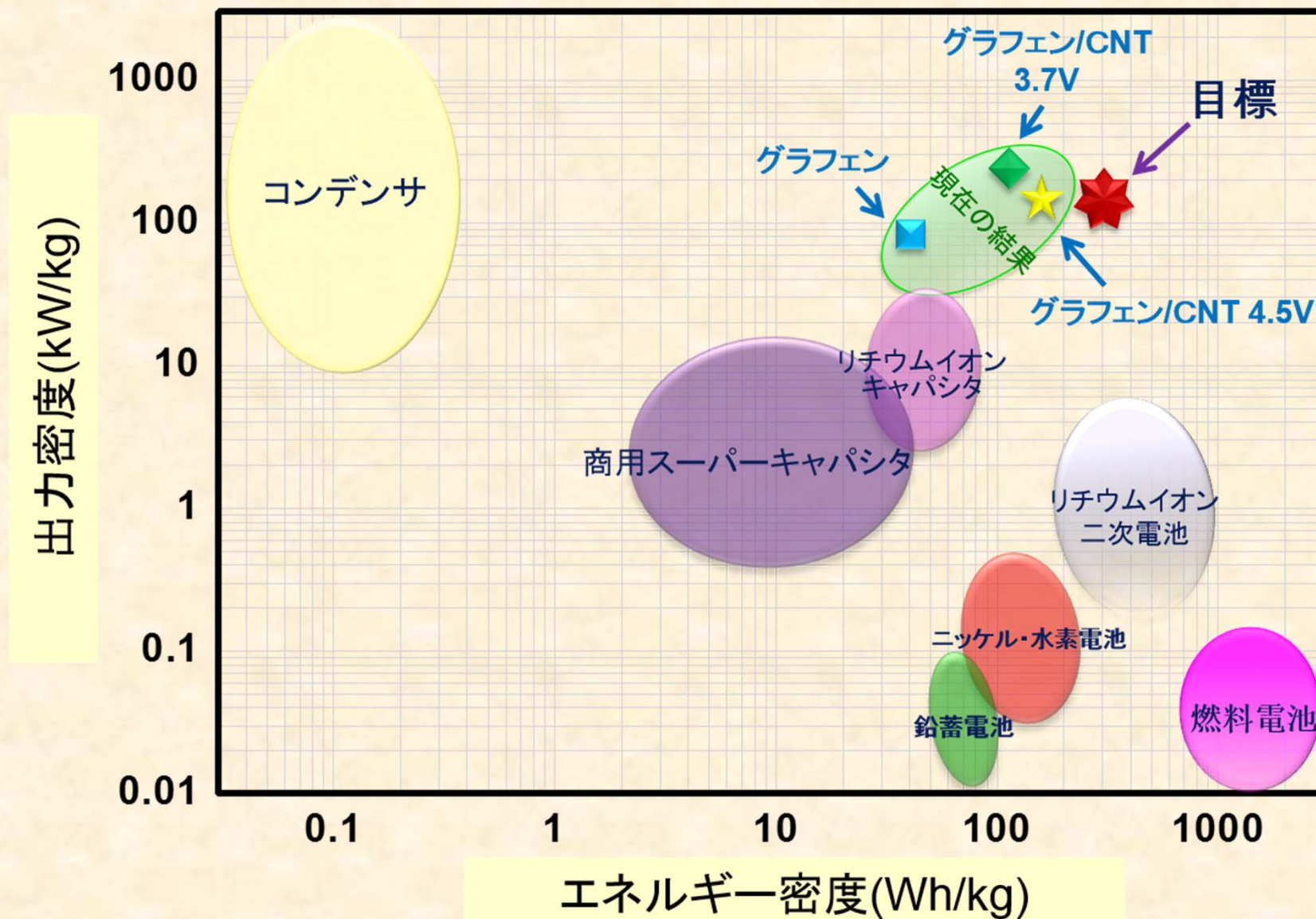


エネルギー密度: 163Wh/kg
出力密度: 139kW/kg

サイクル性能



充放電回数: 5千回、静電容量: 100%
1万回、静電容量: 94%



Materials	Year	Specific capacitance	Ref.
Chemical reduced graphene	2008	135 F/g (1M H ₂ SO ₄) 99 F/g (1M BMIMBF ₄ /AN)	M. D. Stoller, et al, Nano Letts., 8(10): 3948-3502.
Chemical reduced graphene	2009	205 F/g (6M KOH)	Y. Wang, et al, J. Phys. Chem. C, 113(30): 13103-13107.
Curved graphene	2010	245 F/g (EMIMBF ₄)	C. G. Liu, et al, Nano Letts, 10(12): 4863-4868.
Activated graphene	2011	166 F/g (1M BMIMBF ₄ /AN) 200 F/g (EMITFSI)	Y. W. Zhu, et al, Science, 332(6037): 1537-1541.
Laser reduced graphene oxide	2012	276 F/g (EMIMBF ₄)	M. F. El-Kady, et al, Science, 335(6074): 1326-1330.
N and B co-doped graphene	2012	239 F/g (PVA-H ₂ SO ₄ gel)	Z. S. Wu, et al, Adv. Mater., 24(37): 5130-5135.
Porous graphene composite	2013	231 F/g (EMIMBF ₄)	L. Zhang, et al, Sci. Rep., 3(1408).
Non-stacked reduced graphene oxide	2013	237 F/g (6M KOH)	Y. H. Yoon, et al, Adv. Mater., 25(32): 4437-4444.
Our Group			
Graphene carbon nanotube composite materials	2011	291 F/g (1M KCl) 280 F/g (EMITFSI)	Q. Cheng, et al, Phys. Chem. Chem. Phys., 13(39): 17615-17624.
Co-reduced graphene carbon nanotube composite materials	2013	364 F/g (EMITFSI)	F. F. Zhang, Chem. Phys. Letts., 584: 124-129.

成果

主要性能の向上に成功(これからさらにUP)

エネルギー密度: 163Wh/kgを達成。

出力密度: 100kW/kgを大幅に超える。

※高出力密度を活かす応用も検討する。

性能 電極材料	エネルギー密度 (Wh/kg)	出力密度 (kW/kg)
活性炭	10-40	10
グラフェン	163	139

グラフェンの理解が進み、製造プロセスの高度化・安定化が見えてきた

グラフェンの作製とキャラクタリゼーション: グラフェン表面の修飾基の機能解明とその制御が進み、重なりの少ないグラフェンの作製に成功。

グラフェン積層の開発: CNTをスペーサーとする高密度グラフェン積層の作製法を確立。

課題

エネルギー密度の更なる増大化: 47Wh/kg → 163Wh/kg → 300Wh/kg

ご参考: 出力密度は現段階で実用レベル

実用化に向けた実証: ベンチスケールグラフェンキャパシターの試作、性能確認

- 研究者としてScience とEngineeringの両方を大事にしてきた
 - Scienceの成果を社会に貢献するためにはEngineeringが欠かせない
 - Engineeringを大事にすることでScienceの研究も良く進む



グラフェンキャパシターの基礎研究から
応用開発・実用化へと展開していきます



夢

グラフェンスーパーキャパシターで
快適で安全な社会を築きたい

