

平成24年3月9日、都道府県会館

**環境研究総合推進費**  
**(平成23年度終了課題成果報告会)**

# **高エネルギー密度界面を用いた 大容量キャパシタの開発**

**(H19 - H23)**

**国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所**  
**本間 格**

# 研究目標と内容

## 研究目標

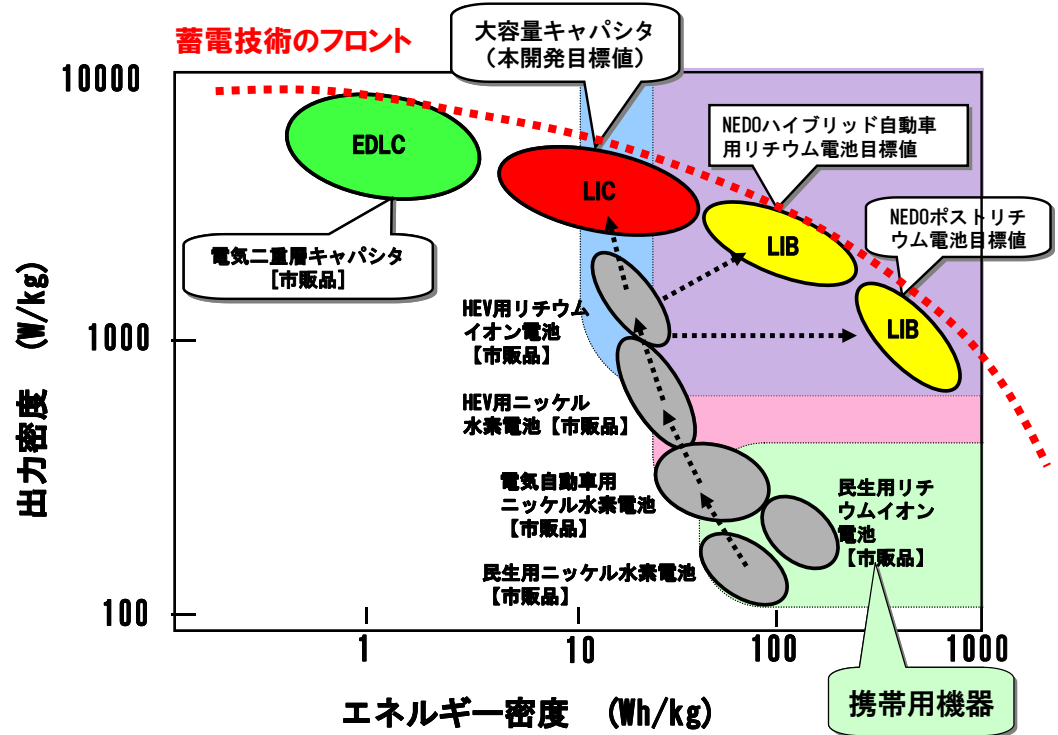
- ・**グラフェン電極**や**イオン液体電解質**などの革新的キャパシタ材料の開発
- ・EDLC型キャパシタとしての**蓄電エネルギー密度の最高データを実証**  
(鉛電池以上の蓄電性能を目標)

## 研究内容

### ○研究開発課題

- ① **高容量カーボン電極の開発**  
グラフェンの合成技術開発  
グラフェン電極のナノ構造制御技術
- ② **耐電圧型電解質の開発**  
新規イオン電解液の開発
- ③ **キャパシタデバイスの試作・評価**  
高容量特性のトップデータ獲得

## 性能目標値 (3kW/kg, 20Wh/kg)



(グリーンイノベーション → 電力エネルギー)

電気自動車



風力発電



太陽光発電

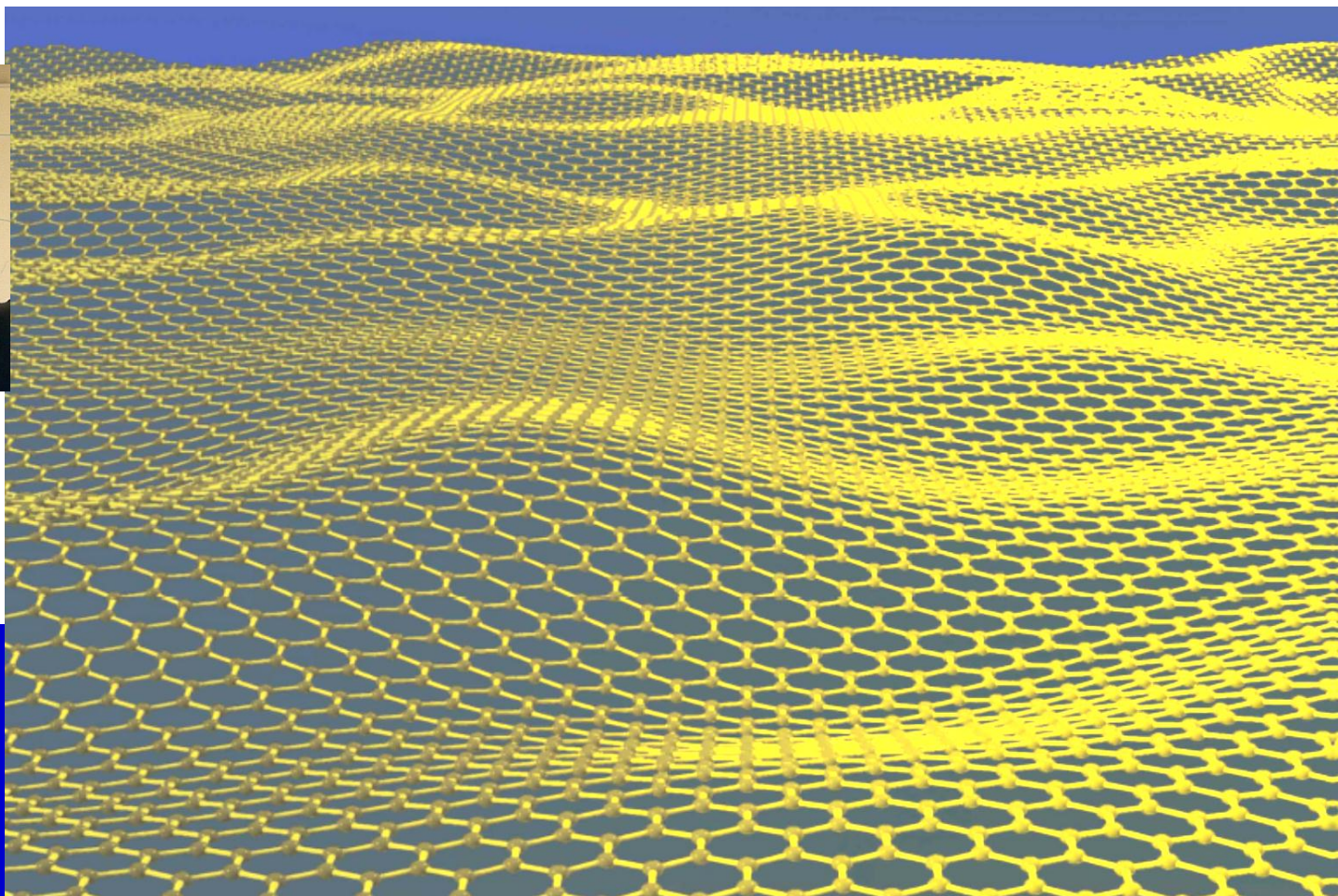


# 2次元・単原子層電極“グラフェン”の発見と電池技術への応用

The Nobel Prize in Physics 2010



A. K. Geim      K. S. Novoselov  
(Univ. Manchester, UK)



## 革新的物性

- ✓ 2次元単原子層シート
- ✓ 大きな電子移動度  
( $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )
- ✓ 高い電気・熱伝導性  
( $10^3 - 10^4 \text{ S/m}$ )
- ✓ 高比表面積  
(両面で  $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ )
- ✓ 巨大なEDLC容量
- ✓ 高出力型キャパシタ



リチウム電池



燃料電池



キャパシター

# 研究戦略

EDLC型キャパシタの蓄電エネルギー密度

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

## 【開発項目】

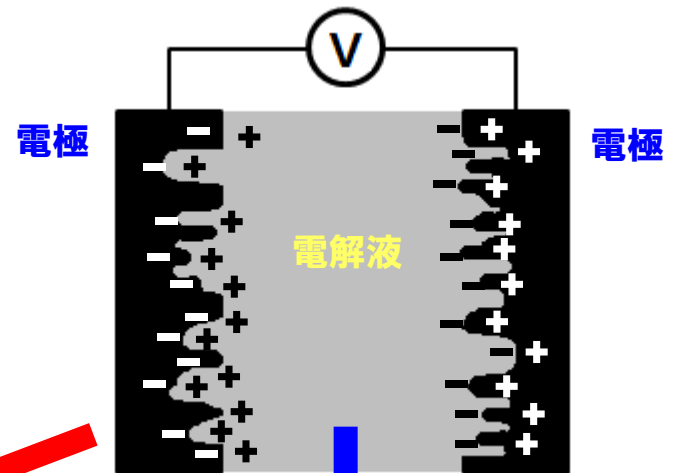
### ①カーボン電極の高容量化

グラフェンの合成と多層化制御技術  
高比表面積を利用した高容量化

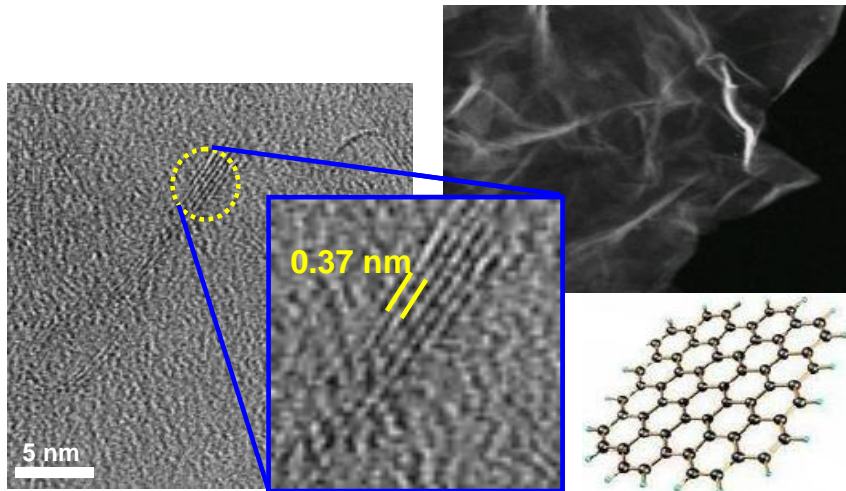
### ②電解質の耐電圧化

新規イオン液体の開発  
4V超級でのキャパシタ蓄電技術

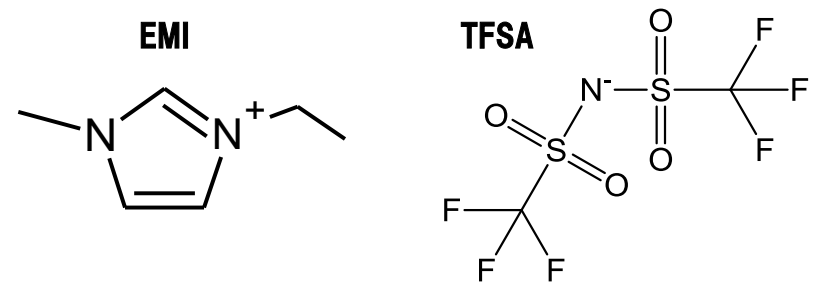
EDLC型キャパシタデバイス



グラフェン電極



イオン液体 (4V級電解液)



1-Ethyl-3-Methylimidazolium  
bis(trifluoromethylsulfonyl)amide

耐電圧性のイオン液体  
[EMI] [TFSA]

# グラフェンの合成（液相合成）

## — Hummers 法によるグラフェンの合成 —

### 合成法

カーボン材料: graphite

酸化剤:  $\text{KMnO}_4$

↓  
Ultrasonication at RT for 5 h (OGS)

↓  
Reduction:  
hydrazine hydrate at RT for 24 h

Graphene nanosheet (GNS)



After reduction

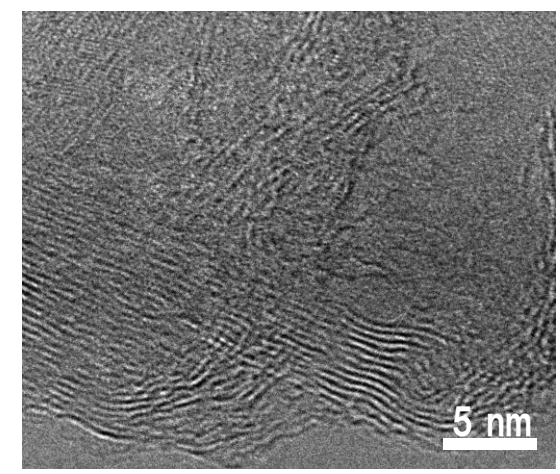
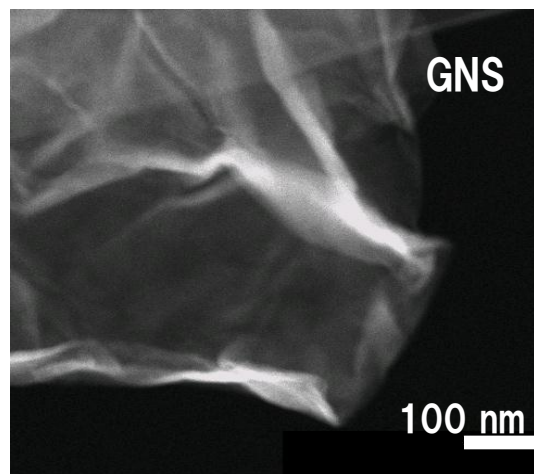
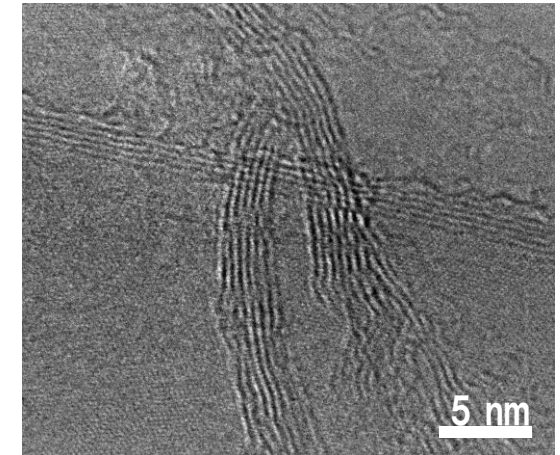
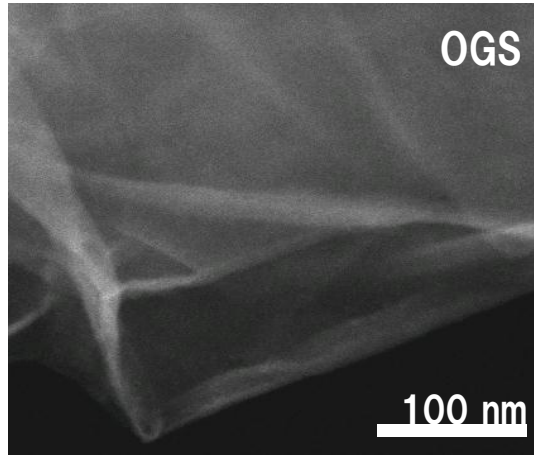


OGS

GNS



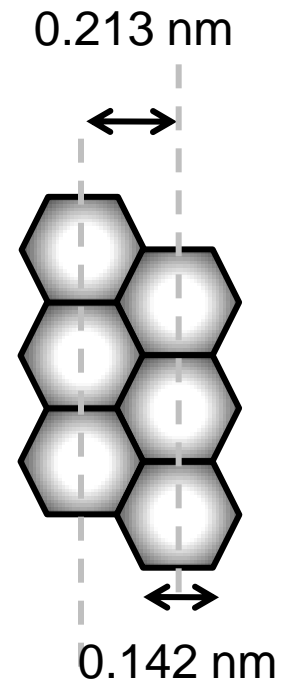
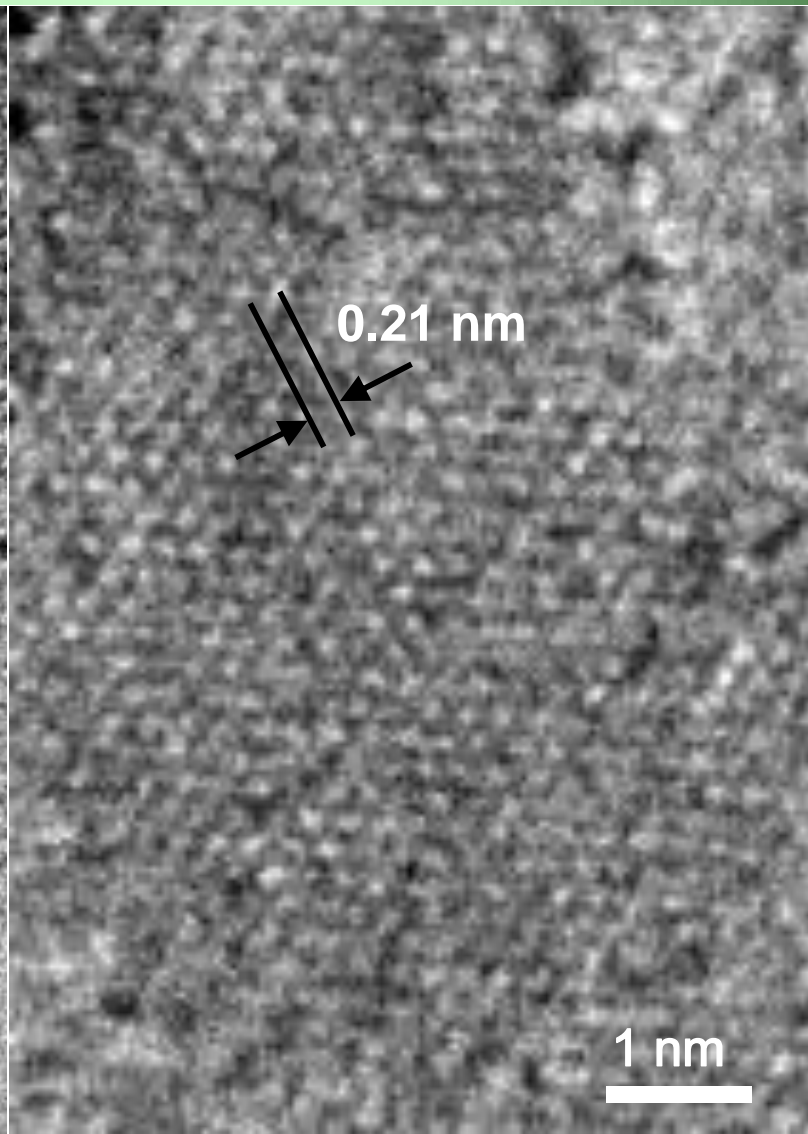
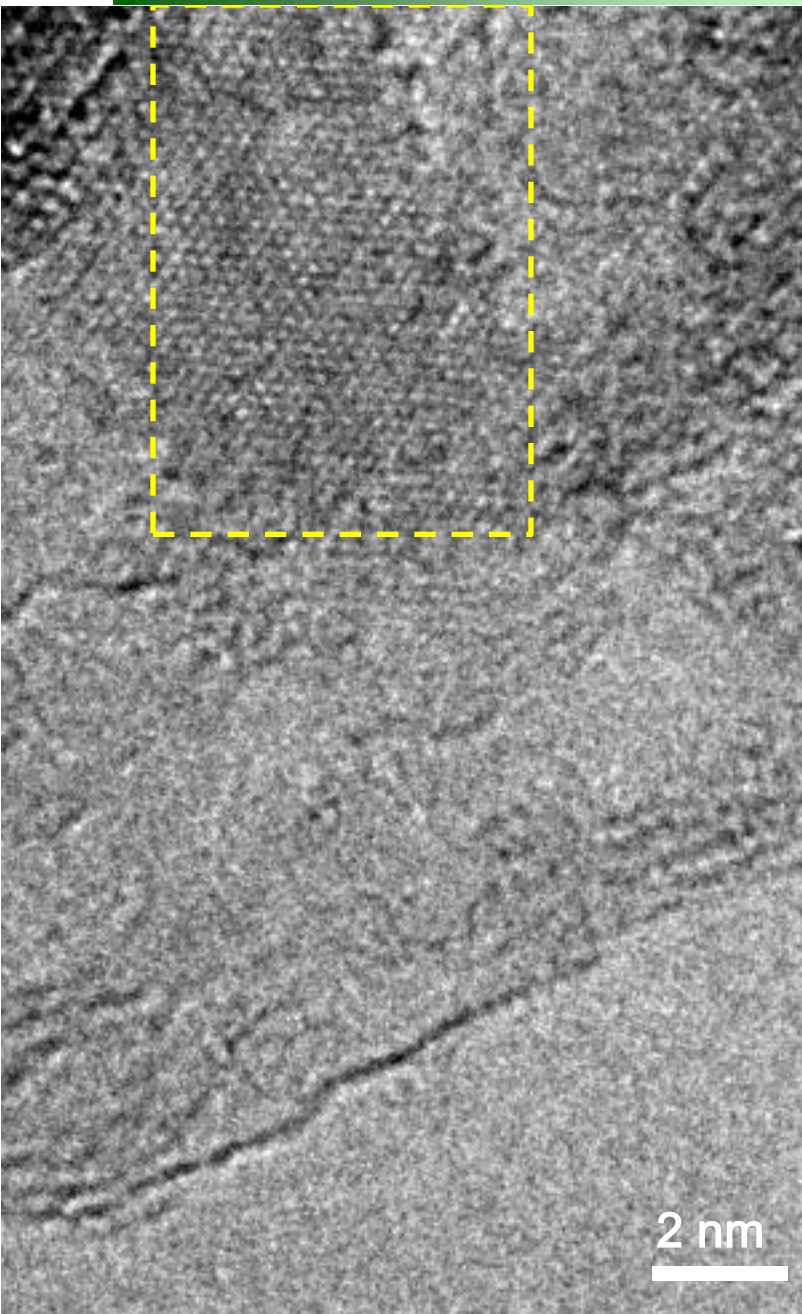
グラフェンの粉末



TEMによるグラフェンの構造評価

- 酸化グラフェン (OGS)
- グラフェン (GNS: 6-15 layer)

# グラフェンのTEM観察像



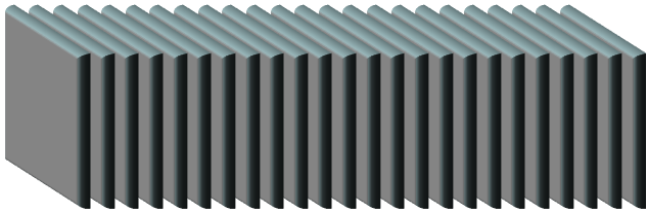
80 kV HRTEM image  
(FEI-Titan 80-300)

# ナノグラフェンの合成

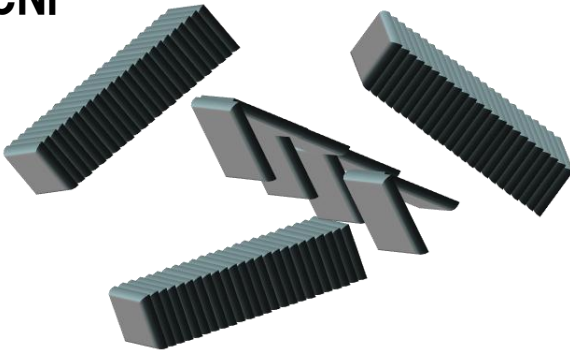
均一サイズのナノグラフェンが合成できる

CNF

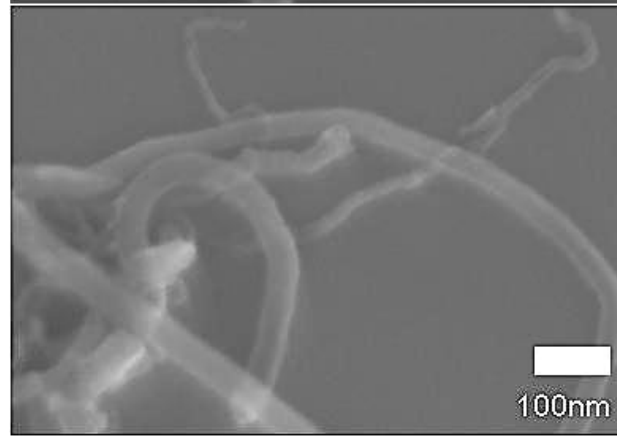
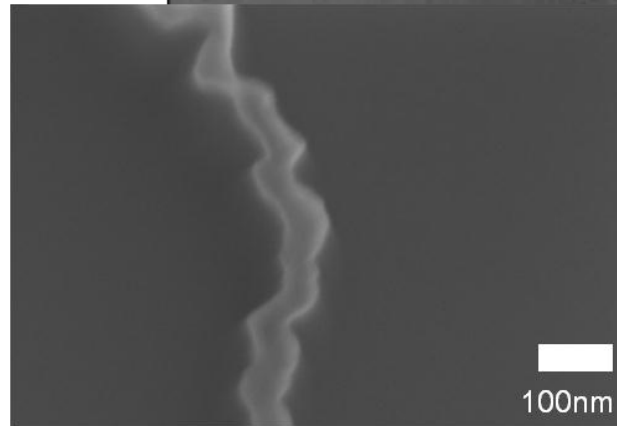
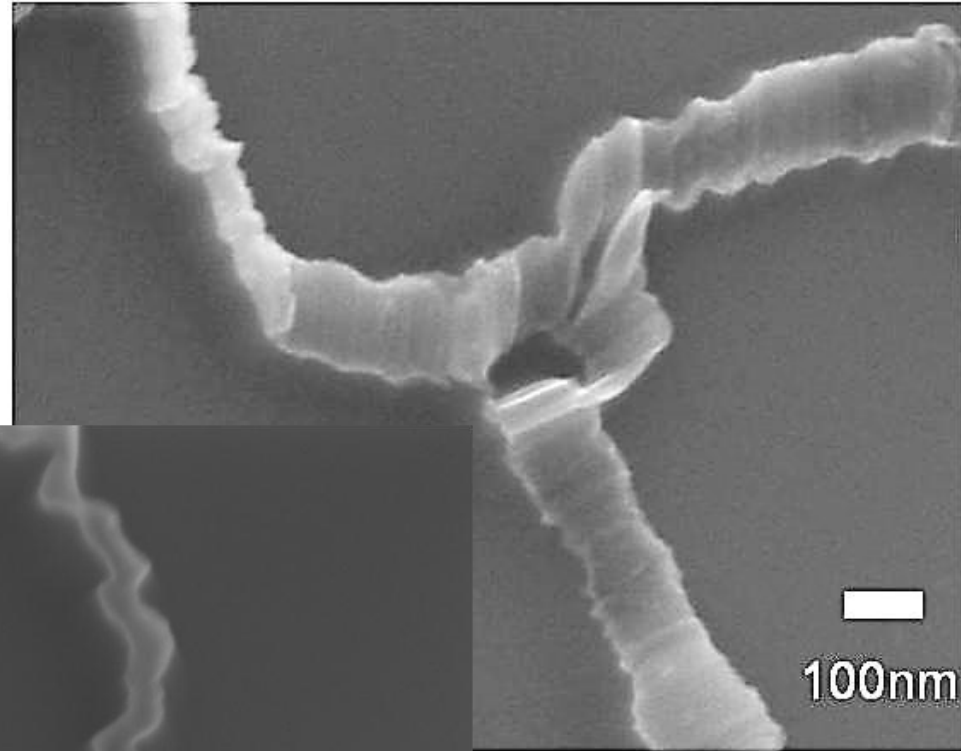
プレートレット型  
カーボンナノファイバー



PCNF



MNF (カップスタック型)

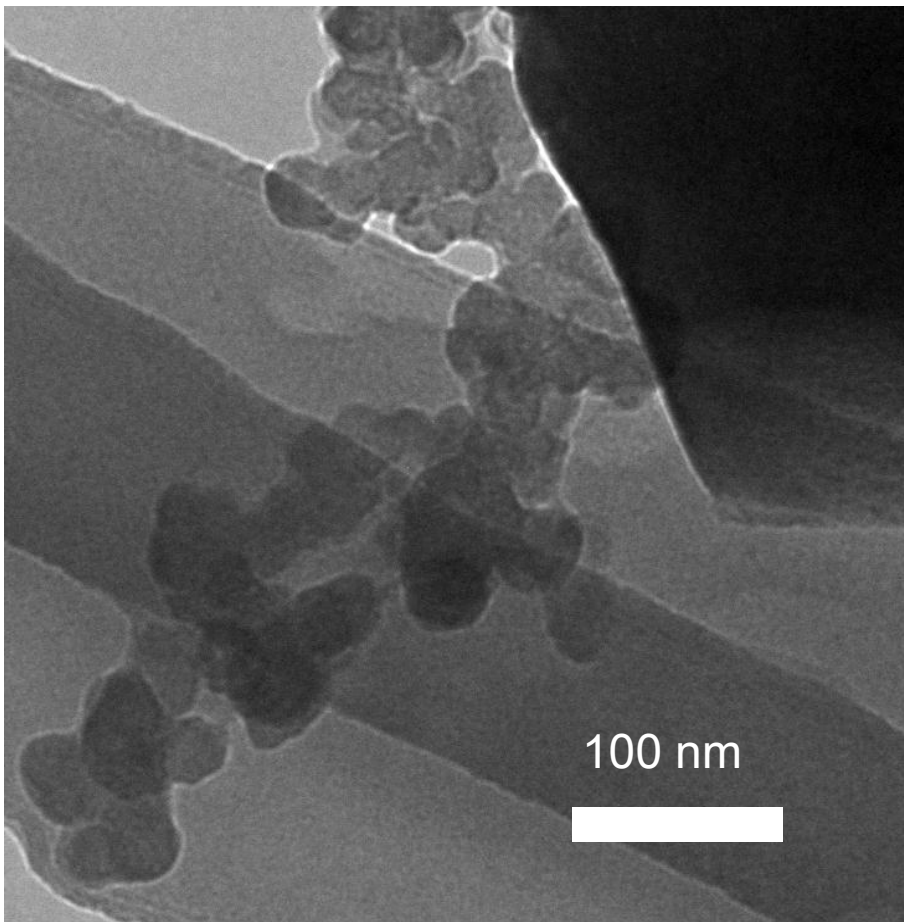


グラフェンサイズが  
50nm以下

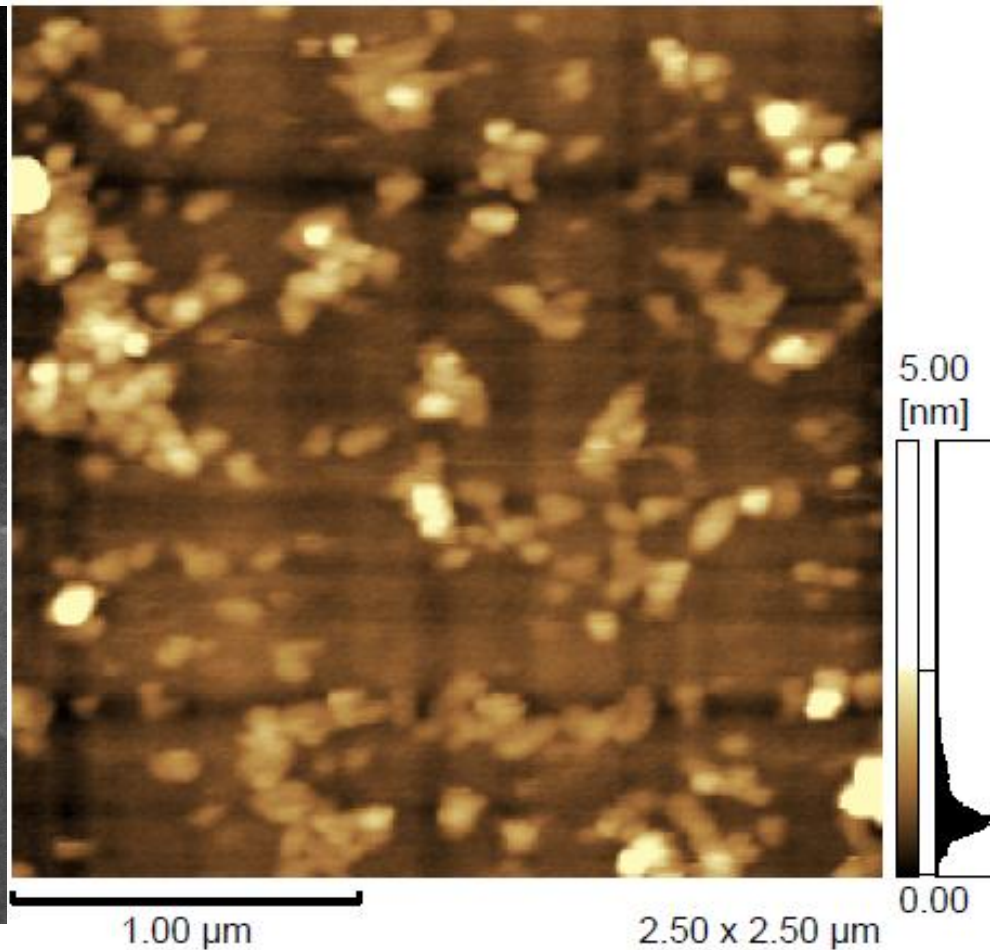
# 単原子層シートのナノグラフェン合成

カーボンナノファイバー (CNF) を Hummers 法で剥離する

幅が約60nmの単原子層の酸化グラフェンがCNFからの剥離で合成できる



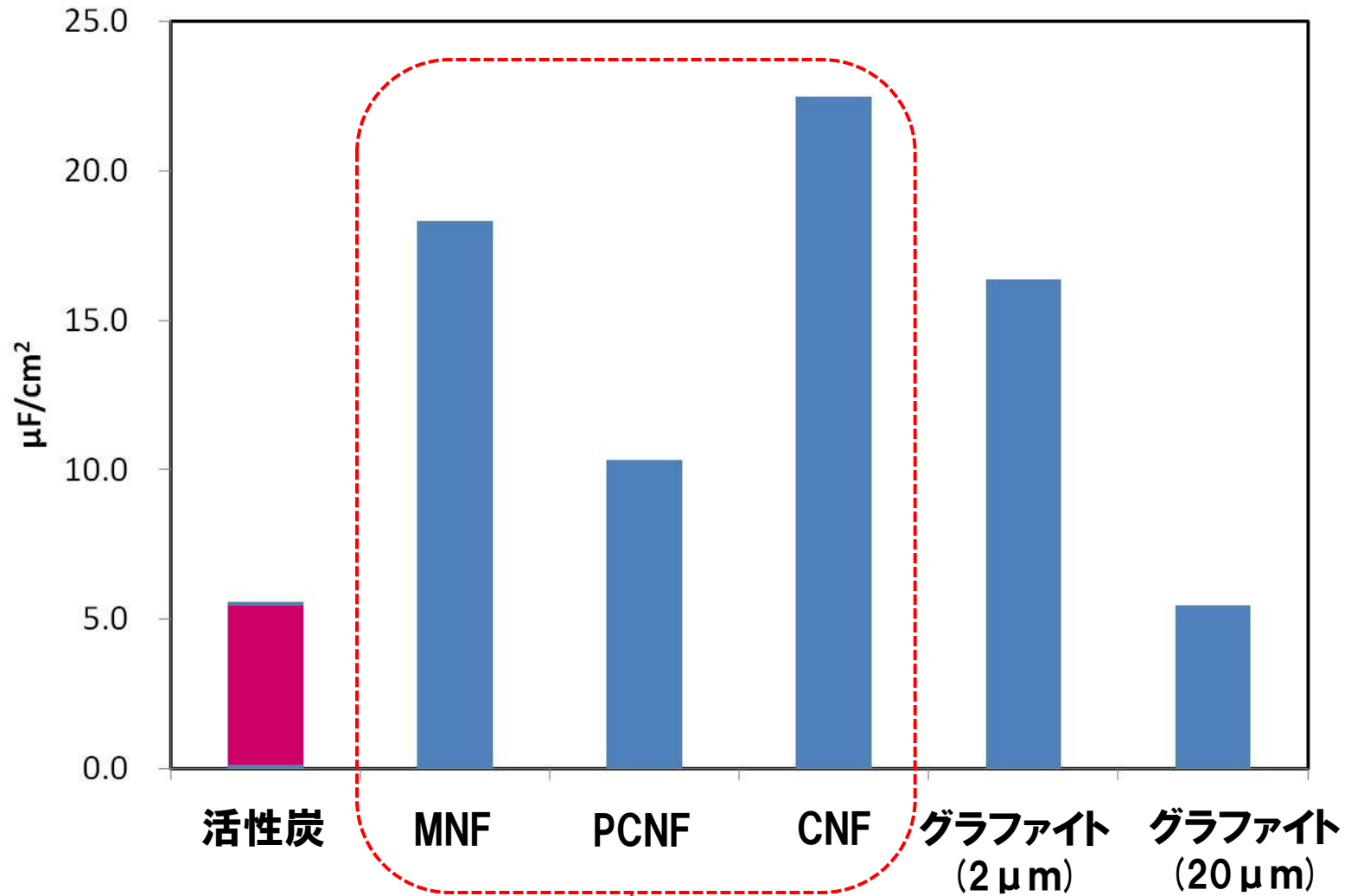
TEM image



AFM image

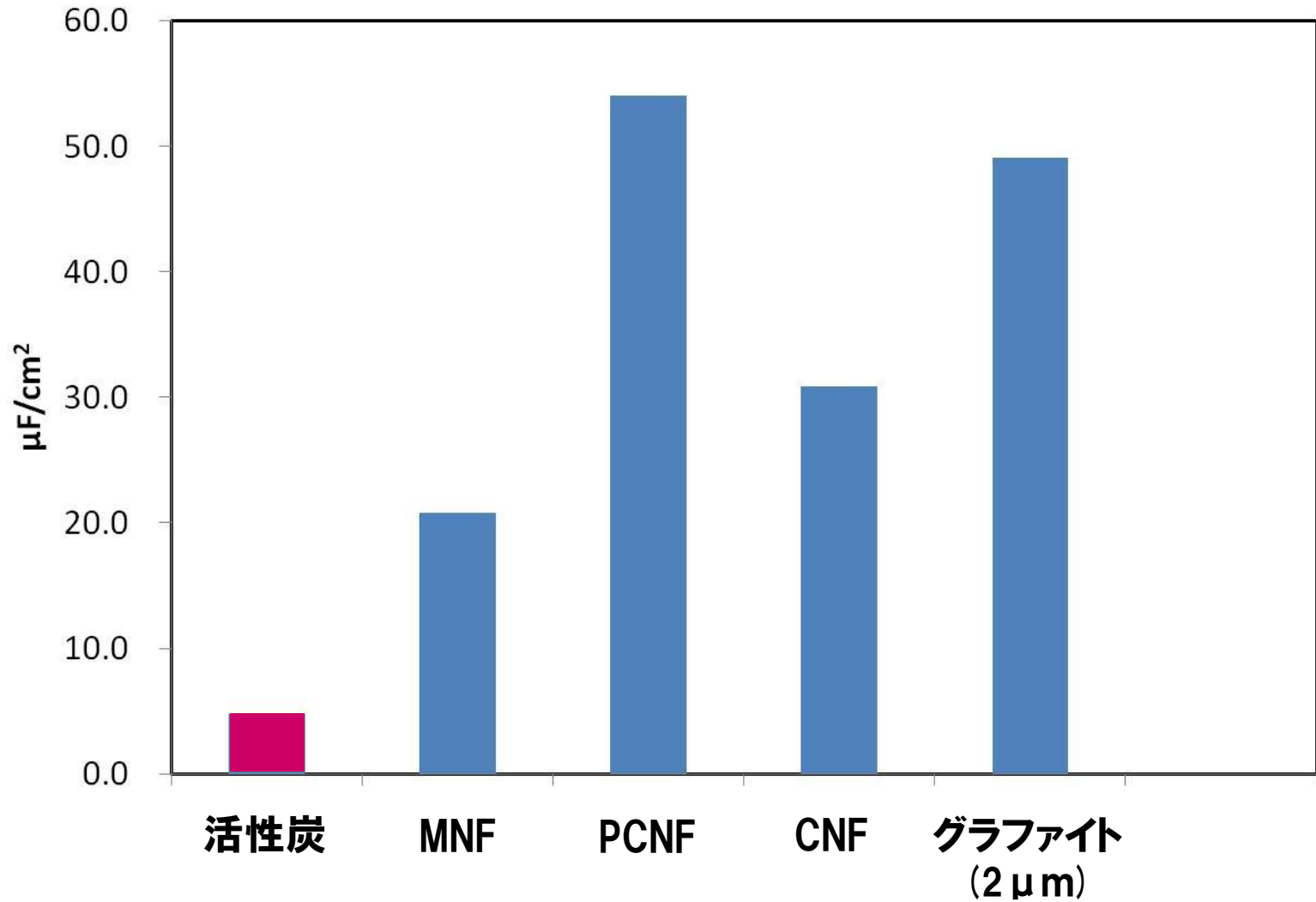


# EDLC容量（表面積当たり、2.5V）



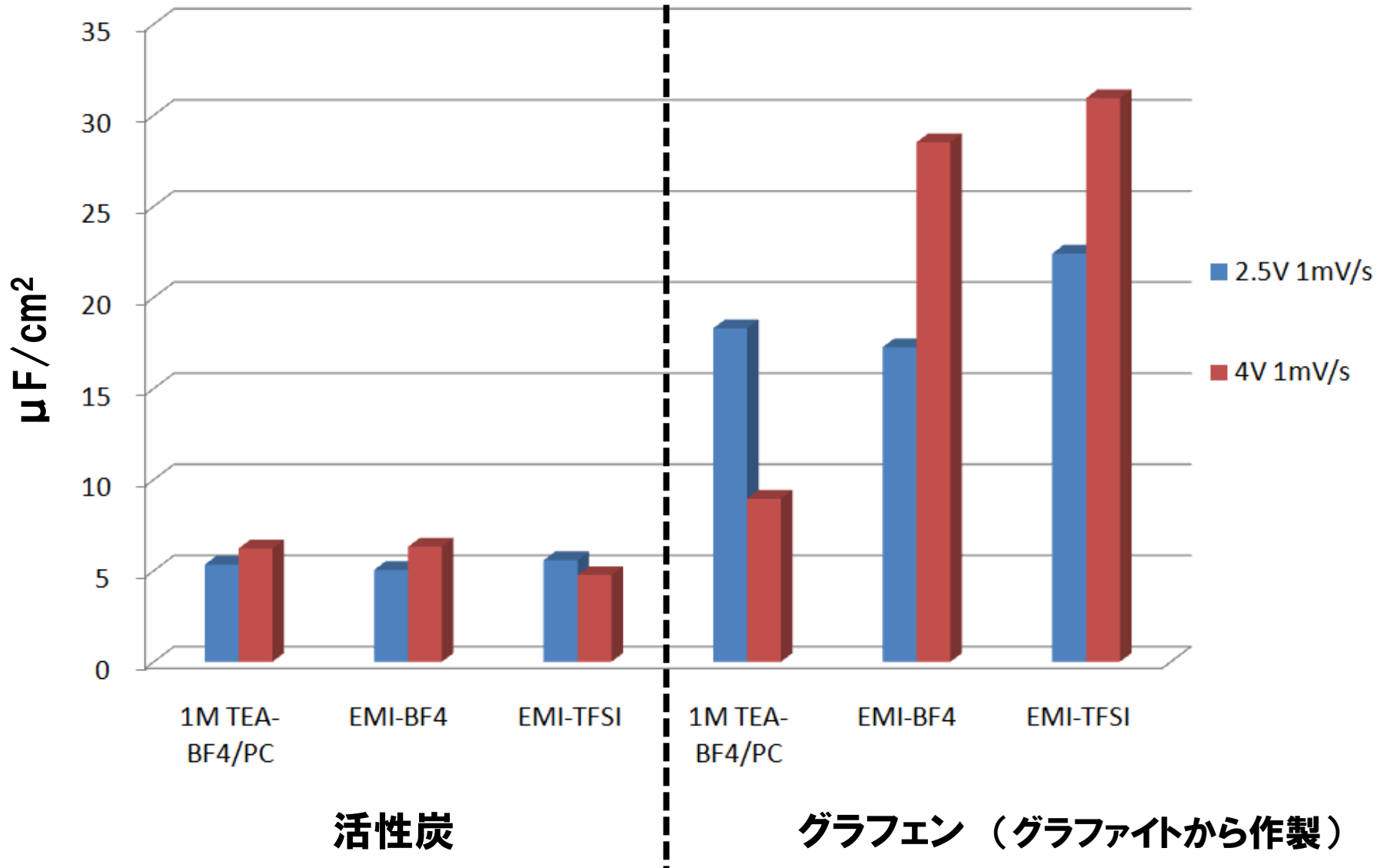
ナノグラフェン系カーボン↓は表面積当りのEDLC容量が大きい

# EDLC容量（表面積当たり、4.0V）



4V掃引ではさらに表面積当り容量が増加 → 電界賦活やエッジ容量の可能性

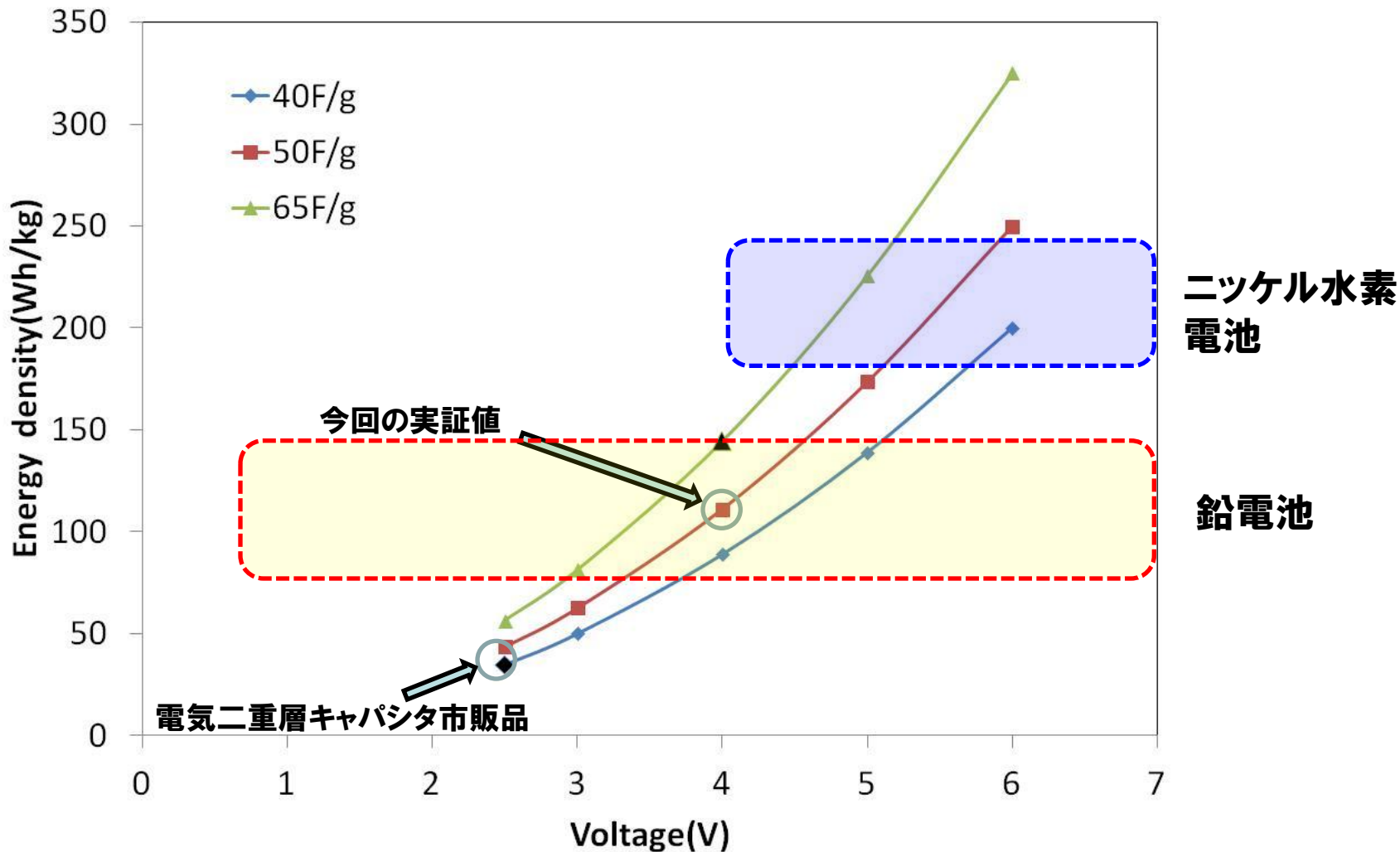
# (イオン液体系) 高電位電解質の選択



グラフェンは高電位領域でイオン液体と高エネルギー密度(EDLC)界面を形成する

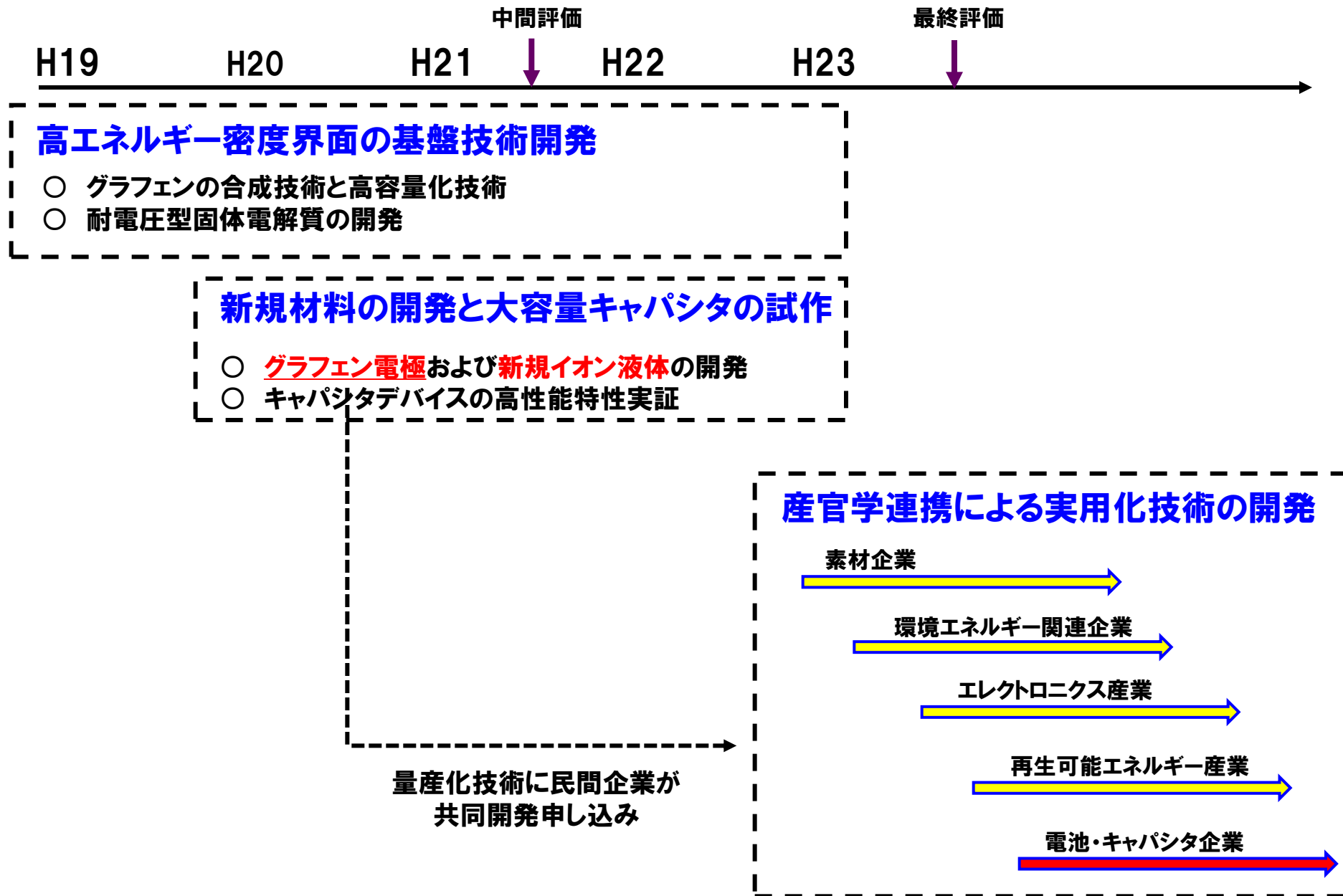
# 鉛電池・ニッケル水素電池との蓄電エネルギー密度の比較

鉛電池レベルの蓄電エネルギー密度を達成した  
(イオン液体を用いることにより2.5V → 4.0Vへ)



※電極エネルギー密度からキャパシタデバイスのエネルギー密度に換算した

# 今後の研究展開計画（産官学連携）



# 総括

---

## 研究項目① 革新的キャパシタ電極としてのグラフェンの開発

- グラフェン合成法の詳細検討を行い、比表面積と容量の最大化を行った
- ナノグラフェンなどのキャパシタ用グラフェン電極の開発に成功
- EDLC型キャパシタとして世界最高の蓄電エネルギー密度を達成

## 研究項目② 革新的キャパシタ電解質としてのイオン液体の開発

- 耐電圧性の新規イオン液体の開発に成功



## 【プロジェクト成果】 多くの企業から共同開発のアプローチ

- グラフェン→ 機能性素材として民間企業と商品化研究
- キャパシタデバイス→ 太陽光・風力用電源として産学連携で共同開発