

課題名 B-0702 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に関する研究

課題代表者名 本間 格  
(国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所 エネルギーデバイス化学研究分野)

研究実施期間 平成19～23年度

累計予算額 70,650千円(うち23年度 25,650千円)  
予算額は、間接経費を含む。

平成20年度まではナノテクノロジーを活用した環境技術開発推進事業予算にて実施

## 研究体制

(1) 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に関する研究  
(国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所)

## 研究協力機関

国立環境研究所

## 研究概要

### 1. はじめに(研究背景等)

現存する電気二重層キャパシタ(EDLC)のエネルギー密度の向上には、炭素電極の電荷蓄積容量と充放電電圧の双方を増大させる必要がある。その目的のため、①グラフェン等の高比表面積を持つナノカーボン材料の活用と、高エネルギー密度の界面構築技術、および②高耐電圧性でありながら高いイオン伝導性を併せ持つ新規電解質の創製を行うことにより大容量型キャパシタの要素技術を開発する。これらの出力密度も高い大容量型キャパシタは分散型電源として電力グリッドの安定化を促進させるため太陽光・風力発電等の再生可能エネルギーシステム市場導入を加速させるとともに温暖化対策や脱原発に大きく貢献する。

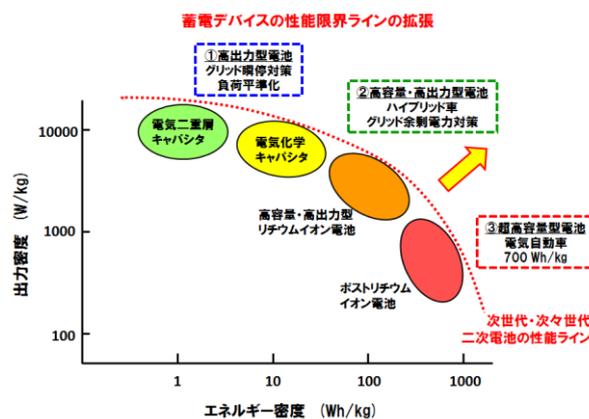


図1 各種蓄電デバイスの性能ラゴンプロット

### 2. 研究開発目的

ナノ界面制御技術を用いて、①大容量型カーボン電極、②耐電圧型電解質の2つの技術を融合することにより革新的な高エネルギー密度ナノ界面を構築し、従来材料では達成出来なかった大容量電気二重層(EDLC)キャパシタ技術の開発を目的とする。

大容量キャパシタあるいはスーパーキャパシタと呼ばれる蓄電デバイスは大容量と高出力特性を兼ね備えた電池であり、性能的にはリチウム二次電池と電気二重層キャパシタの丁度、中間的なデバイスである。本研究開発では世界的な注目を集めているグラフェンなどのナノカーボン電極材料の開発をベースに、これと高エネルギー密度界面を形成する電解質設計を加えることによる大容量キャパシタの基盤研究開発を目的とした。図1に示したように、リチウム電池の高出力特性の延長上にスーパーキャパシタとしての位置づけがあり、最近では分散型エネルギーネットワークの安定化電源として世界各国で研究開発が盛んである。本研究開発でも革新的なキャパシタ材料を開発し、より高エネルギー密度の電力エネルギー貯蔵が可能な新しい大容量キャパシタデバイスを創製することにより太陽光・風力発電などの再生可能エネルギーの導入を加速することを目的とした。

### 3. 研究開発の方法

#### (1) 新しいキャパシタ用ナノカーボン電極材料 — グラフェン —

大容量型のキャパシタ電極材料に求められる物性としては高い比表面積、大きい電子伝導度や広がった2次元シート構造などがあるが、単原子層グラファイトであるグラフェンはこれらのキャパシタ電極材料に求められるすべての特性を有しており、理想的なナノカーボン材料である。現在、世界中でグラフェンを用いたキャパシタデバイスの研究開発が盛んになっているのは、このような優れた物性に研究開発者が注目しているからである。グラフェンは図2に示したようにカーボンナノチューブとも異なり2次元平面構造の単原子層シート構造のグラファイトであるため、その大きい表面積を利用した高エネルギー密度の電気二重層の形成が可能であり巨大なキャパシタ電極になり得ることが予想される。また、これらの表面への有機修飾あるいは無機修飾を利用して擬似容量を付与することにより、さらに大容量蓄電可能な機能電極の開発も可能と思われる。このようにグラフェンの優れた物性を利用することにより従来型EDLCキャパシタの蓄電容量を遥かに凌駕する大容量キャパシタの開発を行うこととした。

#### 2次元・単原子層電極“グラフェン”のキャパシタ応用

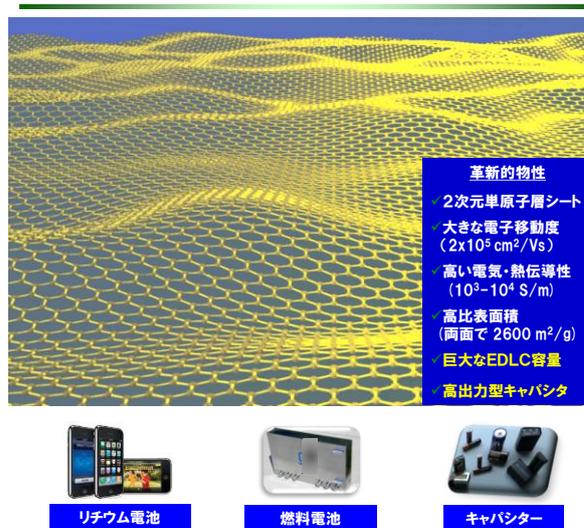


図2 単原子層シート電極グラフェンの大容量キャパシタ電極への応用

#### (2) 耐電圧型電解質の開発 — イオン液体の利用 —

既存の電気二重層キャパシタ(EDLC)は電解質に有機電解液を用いることによりエネルギー密度の向上が進んできた。現在実用化されているデバイスでは図3のようにTetraethylammonium tetrafluoroborate (TEA-BF<sub>4</sub>)をpropylene carbonate (PC)に溶解した有機電解液を用いて、2.7 V (-1.35 - 1.35 V vs. SHE)での大きな電位窓での蓄電が可能となっている。EDLCの蓄電エネルギー密度は $CV^2/2$ で表現されるため、2倍の電位での充放電が可能になれば、エネルギー量は4倍となる。従って、高いエネルギー密度貯蔵可能なEDLCの開発には、大容量型カーボン電極材料開発と並行して、広い電位窓を有する耐電圧型電解質材料の開発が非常に重要となる。本研究開発では、電気化学的に安定で、広い電位窓を有し、難燃性や不揮発性等、電解質に有用な特性を有するイオン液体の耐電圧型電解質としての活用を検討することとした。

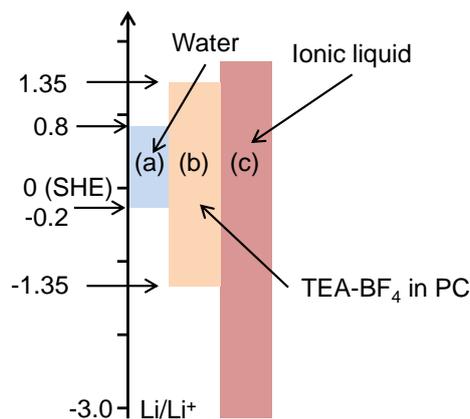


図3 耐電圧型電解質としてのイオン液体の応用

図4に本プロジェクトの研究戦略を示したが、(1)の大容量キャパシタ特性が期待されるグラフェン電極と(2)の耐電圧性電解質を組み合わせることにより4V級の高エネルギー密度界面を構築する。

### 4. 結果及び考察

#### 4-1. EDLC用グラフェンの調製

前述したように、巨大な比表面積を有するグラフェン電極構造を電解質界面でのイオン液体分子の吸着に適合させなければならない。大容量型の電気二重層キャパシタ電極に要求される物性は高導電率、高表面積、最適な空隙である。さらに炭素材料は炭素六角網面が広がったベーサル面とエッジ面から成り立っている。エッジ面とベーサル面を比較するとエッジ面の蓄電容量の大きさはベーサル面より大きい、官能基やラジカルが生成しやすい、化学的安定性に問題がある。電気二重層キャパシタ用のグラフェン構造の最適化にはベーサル面とエッジ面のバランスも重要である。それらの因子を制御するために、グ

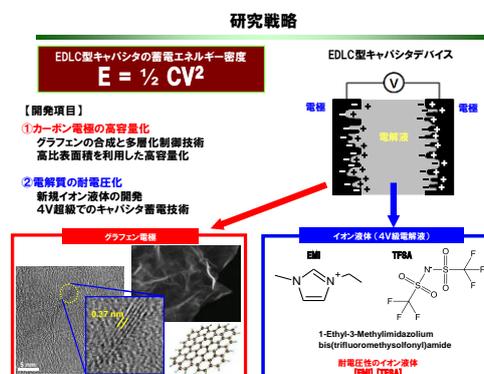


図4 単原子層シート電極グラフェンとイオン液体電解質から構成される大容量キャパシタのデバイス設計

ラフェンシートの大きさに注目した。粒子径の大きな黒鉛からは大きなシート幅のグラフェンが作製され、粒子径の小さなグラフェンからはグラフェンシートサイズが小さい材料が作製されることが予想される。また、さらに小さなサイズのナノグラフェンを作製するためにカーボンナノファイバーからの合成に注目した。今回使用したグラフェン原料は4種類の黒鉛と3種類のカーボンナノファイバーである。図5にAlfa Aesar社及びAldrich社から購入した黒鉛(G1000及びG20)の写真及びイメージ図を示す。G1000は粒子径180~1000 $\mu\text{m}$ であり、Alfa Aesar社から購入した。粒子径を小さくするために、この黒鉛を乳鉢で粉碎し、メッシュサイズが75 $\mu\text{m}$ (G75)および38 $\mu\text{m}$ (G38)のふるいで分別した。また、<150 $\mu\text{m}$ (G150)、<45 $\mu\text{m}$ (G45)、<20 $\mu\text{m}$ (G20)および<2 $\mu\text{m}$ (G2)をAldrich社から購入した。カーボンナノファイバーは下記の3種類を用いた。プレートレットタイプMI-CNF(繊維径100nm)は三菱マテリアルから購入した。繊維径の細いプレートレットタイプとカップスタックタイプが混合されたCP-CNF(繊維径50nm)とカップスタック型MNF(繊維径30nm)が提供された。図6にそれぞれのカーボンナノファイバーのイメージ図およびSEM像を示す。MI-CNFはプレートレットタイプのCNFであり、C軸に沿って、100nm程度のグラフェンが積層している。CP-CNFはプレートレットタイプとカップスタックタイプが混合したカーボンナノファイバーであり、繊維径50nmが最も多くふくまれており、MNFはカップスタックタイプであり、繊維径30nmが最も多く含まれていた。



図5グラフェン原料(黒鉛)

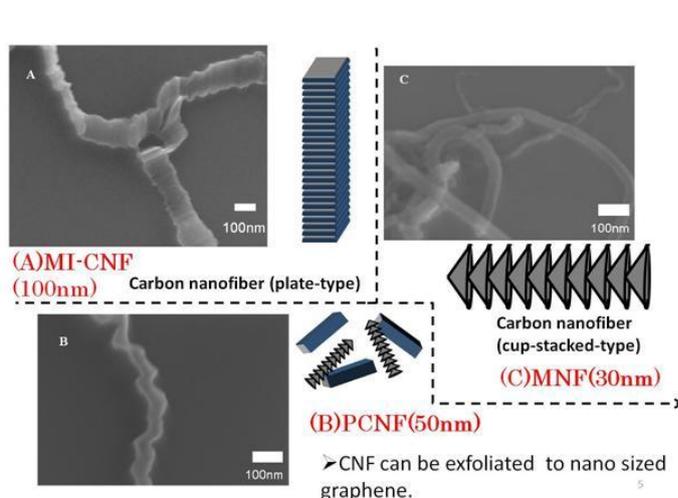


図6グラフェン原料(CNF)

グラフェンは黒鉛およびCNFからModified hummers法で調製した[1,2]。1958年にHummersが開発した酸化グラファイトの手法をグラフェン調製に利用したものである[3]。図7にmodified Hummers法の合成スキームのイメージ図を示す。黒鉛を硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )と過マンガン酸カリウム( $\text{KMnO}_4$ )で酸化し、OH基、COOH基などの官能基を導入することで、まず酸化グラファイトを作製する。導入された官能基は黒鉛中グラフェン層間の結合力を弱める方向に働くため、酸化グラファイトを超音波処理すると、容易にグラフェン同士が剥離し、酸化グラフェンが形成される。酸化グラフェンはヒドラジーン水合物( $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、アンモニア( $\text{NH}_3$ )で還元される。一回の作製に用いたカーボン量は1gであったが、CNF由来のグラフェンは1gと0.5gとを比較した。カーボンナノファイバーはかさ密度が黒鉛より大きく、使用するカーボン量で、硫酸と過マンガン酸カリウムとの反応時の酸化状態が異なる。

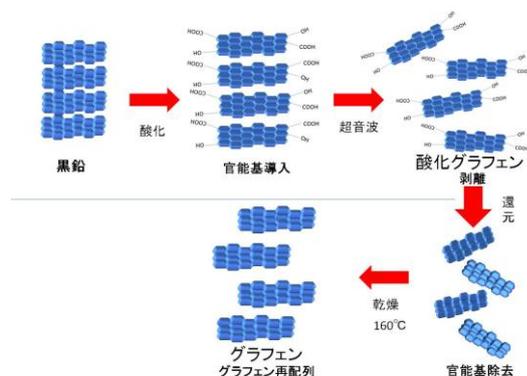


図7グラフェン調製のイメージ図

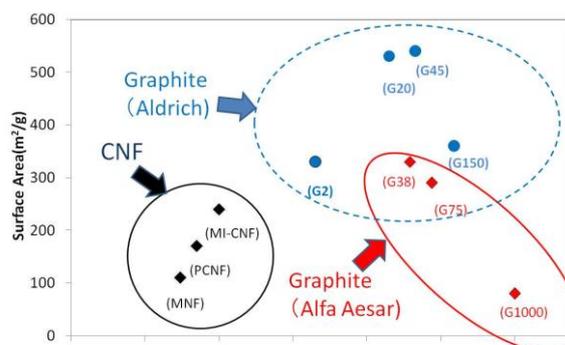


図8 種々のグラフェンの表面積と黒鉛粒径およびCNF直径の関係

図8に種々のグラフェンの表面積と黒鉛粒径およびCNF直径の関係を示す。最も表面積が小さかったのはG1000から調製したサンプルで80  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ の表面積であった。一方、最も表面積が大きかったのはG45から調製したサンプルで540  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ の表面積であった。Alfa Aesarから購入した黒鉛由来のグラフェンは、黒鉛の粒子径が小

さくなるにつれ表面積が向上した。一方、Aldrichから購入したグラフェンはG20およびG45がほぼ同じであり、表面積でG150とG2の表面積はおおよそ $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と若干少ない。CNFから作製したグラフェンは黒鉛から作製したグラフェンに比べると表面積が小さい。表1にCNF由来グラフェンの仕込み量1gと0.5gの表面積の違いを示す。もっとも表面積が向上したのはPC-CNF-grapheneであった。MNF-CNFはほとんど変化なかった。MI-CNFについては表面積が向上しているが、1gの仕込み量で作った場合の表面積は $240 \sim 400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であったので、これは仕込み量の違いで大きな変化はなかったと考えられる。

表1 CNF-graphene 仕込み量の違いによる表面積の違い

仕込み量	MI-CNF	PC-CNF	MNF-CNF
1g	240 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	170 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	110 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
0.5g	330 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	420 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	130 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$

図9にG2-graphene oxide とMI-CNF-graphene oxideの厚さ分布と粒子径分布を示す。厚さについてはCNF由来と黒鉛由来とで違いは見られなかった。一方、粒子径分布はMI-CNF-graphene oxideの方がサイズ分布が狭く、ほとんど80 nm以下であった。

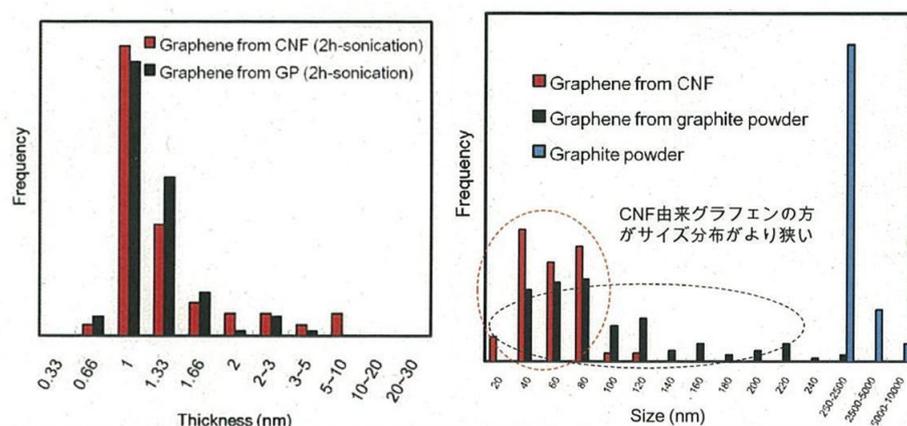
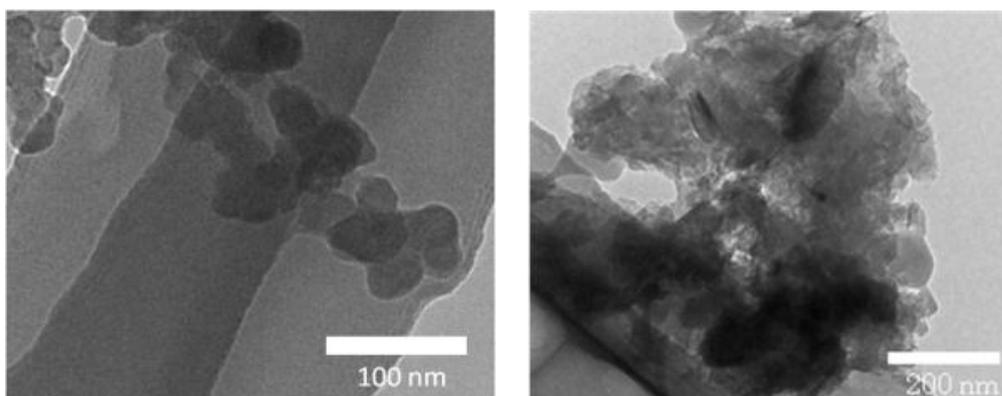


図9 厚さ分布およびサイズ分布 G2-graphene oxide VS MI-CNF-graphene oxide

図10にナノグラフェン(MI-CNF-graphene)のTEMイメージを示す。ナノグラフェンの大きさは100 nmであり還元前のAFMから測定した結果が裏付けられた。また、高倍率のTEM像ではグラフェンが再積層している。



高倍

低倍

図10 MI-CNF-grapheneの TEMイメージ

今回調製したCNF由来および黒鉛由来のグラフェンの特徴を下記に記す。

- ① 酸化グラフェンは単層であり、グラフェンシートの大きさはCNF由来のグラフェンは黒鉛由来より小さい。
- ② 酸化グラフェンの還元時に再積層が起こる。
- ③ 表面積は $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  から $540 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  に分布しており黒鉛由来のグラフェンの方が大きい表面積が得られた。

4-2. グラフェンのEDLC特性

電解質にEMI-TFSAを用いて、疑似サイクリックボルタンメトリーを測定した。5倍量以上の関西熱化学(株)の活性炭(Maxsorb MSC-30,)を対極に用い、また、作用極には以下の六種類のグラフェンを用いた。黒鉛由来(G150、G45、G20)CNF由来(MI-CNF-2、PCNF-2、MNF-2:グラフェン調製時の0.5g仕込み)サイクリックボルタンメトリーの条件は掃引速度1 mVs<sup>-1</sup>、掃引範囲の幅をΔ2.5~Δ5Vに徐々に広げた。表2に黒鉛由来及びCNF由来のグラフェンの表面積を示す。

表2 黒鉛及びCNF由来グラフェンの表面積

黒鉛由来		CNF由来	
G20-graphene	530 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	MI-CNF-graphene-2	330 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
G45-graphene	540 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	PCNF-graphene-2	420 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
G150-graphen	360 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	MNF-graphene-2	130 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

図11,12にグラフェン(G20-graphene)およびナノグラフェン(MI-CNF-graphene)疑似サイクリックボルタモグラムを示す。どちらのボルタモグラムも掃引範囲の幅が広がるにつれ容量が増加した。G20-grapheneはΔ2.5Vで60Fg<sup>-1</sup>の容量をもち、Δ4Vで大幅に増加した。一方、MI-CNF-grapheneはΔ2.5Vはほとんど容量がないが、掃引範囲の幅の広がりに伴い容量が増加した。この容量増加は高電圧印可によって、積層化したグラフェン層間にイオンがインタカレートし、新たなイオン吸着サイトが発現する電界賦活に類似した現象と考えられる[4]図13に電界賦活のイメージ図示す。

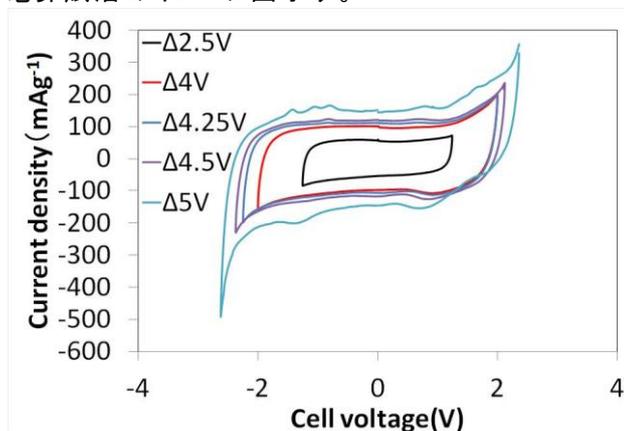


図11 グラフェンの疑似サイクリックボルタンメトリー (G20-graphene) 1 mVs<sup>-1</sup>

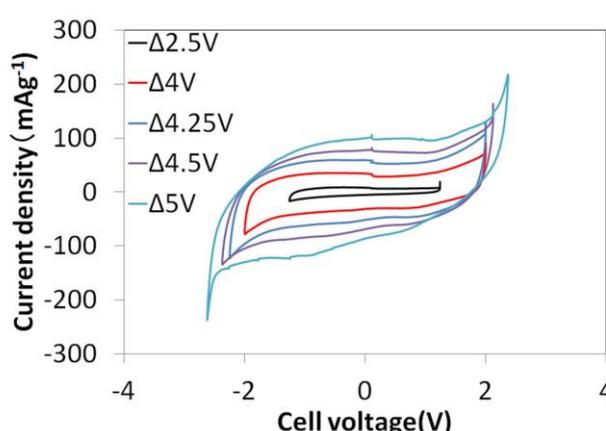


図12 ナノグラフェンの疑似サイクリックボルタンメトリー (MI-CNF-graphene) 1 mVs<sup>-1</sup>

図14に黒鉛由来(G150、G45、G20)CNF由来(MI-CNF-2、PCNF-2、MNF-2)グラフェンの疑似サイクリックボルタンメトリーから求めた容量をしめす。CNF由来のグラフェンは印可電圧が低いと容量はほとんど発現しないが4Vを超えたところから、容量が増加した。

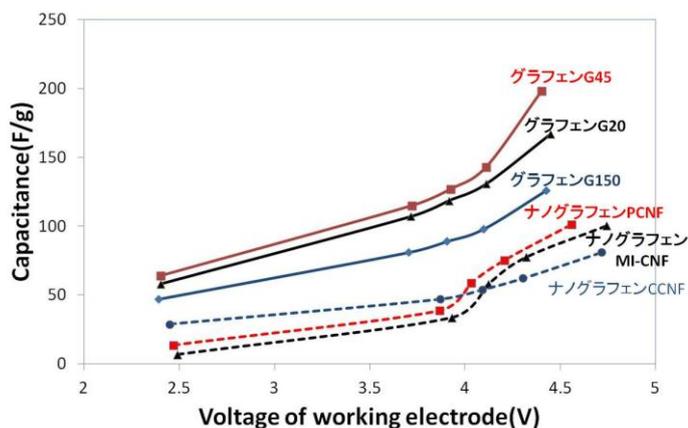


図14 疑似サイクリックボルタンメトリーから求めた容量 Scan rate :1 mVs<sup>-1</sup>

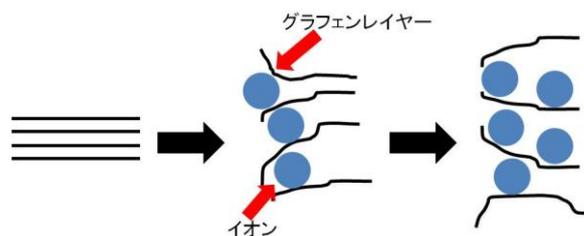


図13 電界賦活のイメージ図

ろから、容量が増加した。ナノグラフェンで最も高い容量はPCNFを原料としたものでおよそ80Fg<sup>-1</sup>であった。一方、黒鉛由来のグラフェンは低電位の印可電圧でもある程度の容量を持ち、電界賦活でさらに容量が増加した。グラフェンで最も高い容量はPCNFを原料としたものでおよそ200Fg<sup>-1</sup>であった。表面積の大きいグラフェンほど大きな電極容量が発現した。グラフェンはG45とG20、一方ナノグラフェンは出発原料がPCNFとMI-CNFのどち

らの場合も同じキャパシタ容量の発現挙動を示した。

セル性能を評価するために定電流定電圧充電CCCVを行った。電流密度  $50 \text{ mA g}^{-1}$  で2.5V,4V充電を行った。容量は放電曲線の面積から求めるエネルギー換算法で算出した。電解液EMI-TFSAを用いたグラフェン電極は正極と負極で容量が異なる。図11、12に示すように負極側の容量が大きいことが分かる。これはEMI-TFSAの化学構造に由来し、EMIは平面構造であり、TFSAは立体構造をしている。EMIは平面構造をしており、グラフェンの層間に容易に入ることができるので、負極側の容量は、正極側より大きい。そこでG20の正極と負極の容量を等量にしたものと負極の容量を大きくした非対称電極とを比較した。図15に対称電極と非対称電極の条件、図16に対称電極及び非対称電極の充放電曲線を示す。対称電極は正極と負極の比率は1:1であり、一方、非対称電極は1:1.26にした。対称電極のEDLC容量は  $11 \text{ F g}^{-1}$ 、一方、非対称電極のEDLC容量は  $36 \text{ F g}^{-1}$ であった。

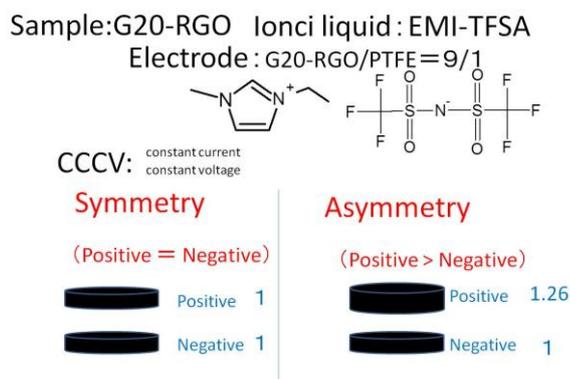


図15 対称電極 VS 非対称電極  
CCCvの条件

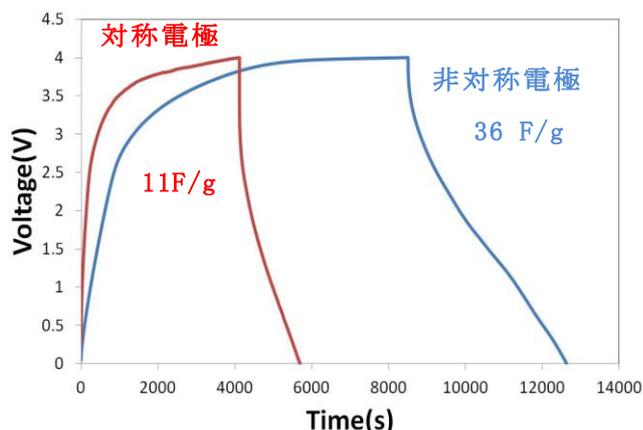


図16 対称電極 VS 非対称電極

さらに、活性炭 (Maxsorb MSC-30)を正極にG20-Grapheneを負極に用いた非対称電極を作製した。図17充放電プロファイルを示す。4V充電で  $50 \text{ F g}^{-1}$ の容量を達成した。このエネルギー密度は  $111 \text{ Wh kg}^{-1}$ である。図18に10サイクルまでの容量特性を示す。2.5V充電ではサイクル数を増すにしたがい若干の容量増加がみられたが、4V充電ではサイクルを重ねるに従い著しく容量が減少した。

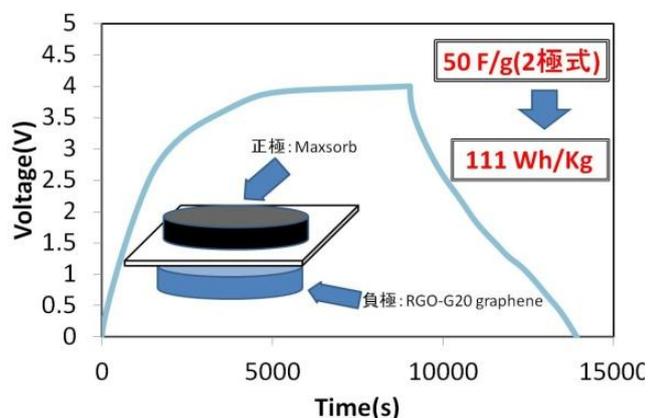


図17 非対称電極充放電プロファイル  
正極 (Maxsorb MSC-30)負極 (G20-graphene)

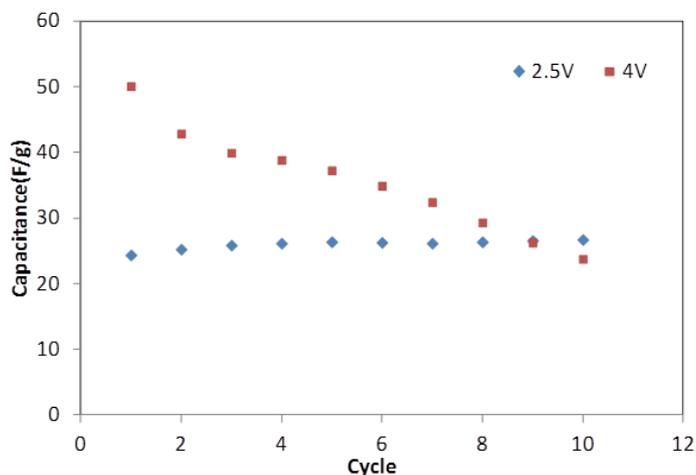


図18 非対称電極キャパシタ  
の充放電サイクル特性

今回の研究でグラフェン構造の制御、セルの最適化によって4V充電で  $50 \text{ F g}^{-1}$ を得ることができた。この電極のエネルギー密度は  $111 \text{ Wh/kg}$ であり、鉛蓄電池を代替可能なレベルである。

#### 参考文献

- [1] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.B.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon* 45 (2007) 1558
- [2] S. Park, R.S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 217.
- [3] W. S. Hummers, Jr. and R. E. O'Seman: *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1339.
- [4] S. Mitani, M. Sathish, D. Rangappa, A. Unemoto, T. Tomai, I. Honma, *Electrochimica Acta*, 68 (2012) 146

## 5. 本研究により得られた主な成果

### (1) 科学的意義

環境技術として極めて重要な基幹技術である再生可能エネルギーの中で太陽光・風力発電の市場導入加速が世界的に最重要な政策的課題に挙げられている状況で、これらのグリッドシステムへ連結する際の安定化電源であるキャパシタデバイスの高容量・高出力化の研究開発が大変活発化している。基本的にサイクル特性に優れたEDLCデバイスでは原理的には電気二重層容量を増大させるためにはキャパシタ電極の容量を増大させるか、あるいは蓄電電圧を上げるかのどちらかである。前者においてはカーボン電極の比表面積を増大させる手法と擬似容量(ファラディック容量付与された電極)を付与する手法の双方が試みられているが、同時に実現すれば巨大な容量を有したキャパシタ電極の創製が期待できる。革新的なキャパシタ電極を目的として、科学的意義の大きなものは優れた物性を有する新材料の適用法を開発することであるが、特に2010年のノーベル物理学賞が授与されたグラフェンを大容量キャパシタに適用することは大変科学的意義の高い基礎研究と言える。グラフェンという新物質にノーベル賞が授与された大きな原因は、その優れた電子物性やエネルギー物性に革新的デバイスのイノベーションが期待できるからであり、特に本研究開発で取り組んだように、その大きな比表面積(2600m<sup>2</sup>/g)と高い電子伝導性を有する単原子層カーボン物性であるグラフェンを用いれば、従来材料より大きな電極容量に、より高い電圧で蓄電出来るため、これまで不可能であった高エネルギー密度界面の構築が可能になるという科学的にも重要な技術開発が出来ることにある。これらの新しい高エネルギー密度界面を利用すれば従来型デバイスを凌駕する高容量・高出力型の革新的キャパシタデバイスが実現するであろう。本研究開発の科学的意義としてはノーベル賞の受賞理由でもあるグラフェンという可能性に満ちた新素材の優れた物性を最大限活かしたキャパシタ電極材料の基礎研究を深めると共に高容量高出力型キャパシタデバイス電極材料としての利用法を開発し、さらにはイオン液体に代表されるように耐電圧型電解質などの周辺分野の最先端材料技術を総動員した革新的キャパシタ技術を創成することにある。

### (2) 環境政策への貢献

大容量キャパシタの応用はエネルギー技術の多岐に渡っており、グリーンイノベーションと温暖化対策の双方に大きく貢献できる。まず、脱原発とグリーンイノベーションに直に貢献するエネルギー技術としては太陽光・風力発電のスマートグリッドの負荷平準化電源としての応用である。高出力型の蓄電デバイスは、これらの変動の激しい発電機器の平滑化に用いることができるため、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーの導入に伴い、その導入が加速して行く事が予想される。また、世界的にもこれら的高出力型蓄電デバイスの市場規模は増大の一途を辿り、産業競争力の向上にも大きく貢献することが期待できるため、環境改善と産業政策上、大きな波及効果が期待できるエネルギーデバイスである。また、大容量キャパシタをさらに高容量化できればプラグインハイブリッド車などのエコカーの回生電源にも使用できるため、これらのエコカーの電源として一部用いられる可能性がある。エコカーの市場導入は温暖化対策と大気環境改善の重要なキーテクノロジーであるため、環境政策上もさらに加速しなければならない最重要な環境技術である。

また、これらのキャパシタ技術は産業界で広く利用されている様々なエネルギーデバイス・機器の省エネ化に貢献する。例えば、電車、エレベーターの省エネ化、工場、オフィスビル、OA機器などの省エネ化にも貢献する。生産現場だけでなく民生の広い分野でエネルギー機器の電化に貢献すると共に省エネ化を進展させることが可能である。さらに、キャパシタ電源は発火などの事故が起きえない構造となっているため他の電池技術、例えばリチウム電池などと比較して格段の安全性を有しており、震災等の緊急時のバックアップ電源などとしても利用可能であり社会環境のセキュリティ向上にも多大に貢献することが期待できる。

(環境政策上、大きな貢献が期待されるイノベーション)

- ・ 太陽光・風力発電
- ・ ハイブリッド車、電気自動車
- ・ スマートグリッドの負荷平準化電源
- ・ 緊急時のバックアップ電源

## 6. 研究成果の主な発表状況

### (1) 主な誌上発表

#### <査読付き論文>

- 1) Satoshi Mitani, Marappan Sathish, Dinesh Rangappa, Atsushi Unemoto, Takaaki Tomai, Itaru Honma, Nano-graphene derived from carbon nanofiber and its application to electric double layer capacitor, *Electrochimica Acta*, 68, 146 (2012)

#### <その他誌上発表(査読あり)>

- 1) J.D. Kim, T. Mori, T. Kudo and I. Honma: Ionogel electrolytes at medium temperatures by composite of ionic liquids with proton conducting cesium hydrogen sulfate, *Solid State Ionics*, **179**, 1178 (2008)
- 2) J.D.Kim, S.Hayashi, M.Onoda, A.Sato, C.Nishimura, T.Mori and I.Honma, New Organic-Inorganic Crystalline Electrolytes Synthesized from 12-phosphotungstic acid and the Ionic Liquid [BMIM][TFSI], *Electrochimica Acta*, **53**, 7638 (2008)
- 3) U-Hwang Lee, Tetsuichi Kudo and Itaru Honma, High-ion Conducting Solidified Hybrid Electrolytes by the self-assembly of Ionic Liquids and TiO<sub>2</sub>, *Chemical Communications*, pp.3068 (2009)
- 4) Seung-Min Paek, EunJoo Yoo and Itaru Honma, Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO<sub>2</sub>/Graphene Nanoporous Electrodes with three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure, *Nano Letters*, **9**, 72 (2009)
- 5) K. Ohki, H. Matsuda, Y. Nakagawa, H. Yamasaki and I. Honma, Low-temperature Growth of Ytria-stabilized Zirconia Thin Films by Pulsed laser Deposition, *Transactions of MRS-J*, **34**, 541, (2009)
- 6) Hagsoo KIM, Yohtaro YAMAZAKI, Jedeck KIM, Tetsuichi KUDO and Itaru HONMA, High Ionic Conductivity of Mg-Al Layered Double Hydroxides at Intermediate Temperature (100 - 200°C) under Saturated Humidity Condition (100% R.H.), *Solid State Ionics*, 181, 883 (2010)
- 7) Qingmin Ji, Itaru Honma, Seung-Min Paek, Misaho Akada, Jonathan P. Hill, Ajayan Vinu, and Katsuhiko Ariga, Layer-by-Layer Films of Graphene sheet and Ionic Liquid for Highly Selective Gas Sensing, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 9737 (2010)
- 8) Seitaro Ito, Atsushi Unemoto, Hideyuki Ogawa, Takaaki Tomai, Ken Kokubo and Itaru Honma, Bucky-gel electrolyte of lithium-conducting ionic liquid solidified at the interface of C<sub>60</sub> and C<sub>60</sub>(OH)<sub>x</sub>, *Chemical Physics Letters*, submitted, 2012
- 9) Takaaki Tomai, Yuji Kawaguchi, Satoshi Mitani and Itaru Honma, Pt sub-nano/nanoclusters stabilized at the edge of nano-graphene sheets and their catalytic performance, *J. Physical Chemistry C.*, submitted, 2012

### (2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) U-Hwang Lee, 工藤徹一、本間 格： 第34回固体イオニクス討論会、東京大学生産技術研究所、東京、平成20年12月3日～5日 「Quasi-Solid Electrolytes by Solidification of Ionic Liquids in Solid Matrix」
- 2) 本間 格： 第9回バイオメテック材料プロセッシング国際シンポジウム、名古屋大学、名古屋、平成21年1月23日「High-ion Conducting Quasi-Solid Electrolytes by Solidification of Ionic Liquids into TiO<sub>2</sub> Matrix」
- 3) U-Hwang Lee, 工藤徹一、本間 格： 日本セラミックス協会2009年 年会、東京理科大学野田キャンパス、千葉、平成21年3月16日 「イオン液体を含むチタニア電解質のイオン伝導特性」
- 4) U-Hwang Lee, 工藤徹一、本間格： 電気化学会第76回大会、京都大学吉田キャンパス、京都、平成21年3月29日 「イオン液体の固体電解質化とそのイオン伝導特性」
- 5) 白 承敏、劉 銀珠、工藤徹一、本間 格： 電気化学会第76回大会、京都大学吉田キャンパス、京都、平成21年3月29日 「グラフェンナノシートのリチウム貯蔵特性 (II)」
- 6) U-Hwang Lee, Tetsuichi Kudo and Itaru Honma: SSI-17, 17th Conference on Solid State Ionics, Fairmont Royal York Hotel, Toronto, Canada, 2009/6/28 「High-Ion Conducting Solidified Hybrid Electrolytes by Self-Assembly of Ionic Liquids and TiO<sub>2</sub>」
- 7) Dinesh Rangappa, Koji Sone, Mingsheng Wang, Ujjal Gautam, Dmitri Golberg and Itaru Honma: MRS Fall Meeting, Boston, USA, 2009/12/2 「Complete One-pot Conversion of Graphite crystals to high quality Graphene via supercritical fluid exfoliation」

- 8) 本間格: 科学技術振興機構 JST 高効率エネルギー利用社会を支える相界面の科学ワークショップ、平成22年8月20日「二次電池と相界面」
- 9) 本間格: 5大学附置研究所 アライアンス 新エネルギー材料・デバイス グループ研究会、東京工業大学、東京、2010/10/5「グラフェンの高性能電池材料への応用」
- 10) I. Honma: German-Italian-Japanese 5th Meeting of Electrochemists, Sendai, Japan, 2010/10/26「Synthesis and Electrochemical Application of Graphene」
- 11) 三谷諭、デニツシュ ランガツパ、マラパン サティツシュ、筈居高明、本間格: 第51回電池討論会、名古屋、平成22年11月9日～11日「カーボンナノファイバーからのグラフェンの合成とキャパシタ電極特性の評価」
- 12) 本間格: グラフェンの量産化技術と次世代デバイスへの応用、サイエンス&テクノロジー セミナー、大田区産業プラザ、東京、2011/1/12「グラフェンの高容量キャパシタ電極への応用」
- 13) 筈居 高明、三谷 諭、川口 祐司、宇根本 篤、本間 格: 東北大学研究所連携プロジェクト 第3期 平成22年度成果報告会 『ヒューマンサイエンス&テクノロジー』平成23年2月9日「グラフェンの大容量キャパシタへの応用」
- 14) 本間格: 平成22年度 ナノマクロ物質・デバイス・システム創製アライアンス成果報告会 仙台メトロポリタンホテル、仙台 平成23年3月7日「グラフェンの量産化と高容量キャパシタ電極への応用」
- 15) 三谷 諭, Marappan Sathish, Rangappa Dinesh, 宇根本 篤, 筈居 高明, 本間 格: 電気化学会第78回大会、横浜国立大学、横浜、神奈川、平成23年3月29日～3月31日「グラフェン電極の構造制御と高容量キャパシタ特性」
- 16) 本間 格: 電気化学会第78回大会、平成23年3月28日～3月29日、横浜国立大学「グラフェンのナノ構造制御と高容量キャパシタ特性への応用」
- 17) 筈居高明、三谷 諭、川口 祐司、宇根本篤、本間格、応用物理学会2011春季大会、神奈川工科大学、2011/3/24「プレートレットカーボンナノファイバーからのグラフェン作製」
- 18) 三谷 諭, Marappan Sathish, Rangappa Dinesh, 宇根本 篤, 筈居 高明, 本間 格: 電気化学会第78回大会、横浜国立大学、横浜、神奈川、平成23年3月29日～3月31日「グラフェン電極の構造制御と高容量キャパシタ特性」
- 19) 本間 格: 電気化学会第78回大会、平成23年3月28日～3月29日、横浜国立大学「グラフェンのナノ構造制御と高容量キャパシタ特性への応用」
- 20) Q. Ji, I. Honma, J.Hill and K.Ariga, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT-11) 2011, Singapore, 2011/7/2「Fabrication of Ionic Liquid/Graphene Composite Films for Selective Sensing of Organic Vapors」
- 21) 本間格: And Techセミナー「グラフェン入門」、川崎市教育文化会館、川崎、神奈川、2011/9/1「グラフェンの基礎とリチウム電池・キャパシタ電極への応用」
- 22) 本間格: 2011年電気化学秋季大会、朱鷺メッセ、新潟、新潟、2011/9/9「単原子層電極グラフェンのキャパシタ応用」
- 23) 本間格: 化学工学会第43回秋季大会、名古屋工業大学、名古屋、愛知、2011/9/14「次世代電池デバイスの展望とナノテクノロジーの有効性」
- 24) 三谷 諭、マラパン サティツシュ、川口祐司、宇根本篤、筈居高明、本間格: 第52回電池討論会、タワーホール船堀、東京、江戸川、2011/10/20「グラフェンの構造制御による電気二重層キャパシタ特性の向上」
- 25) 川口祐司、筈居高明、三谷諭、本間格: 第11回東北大学多元物質科学研究所 研究発表会、片平さくらホール、仙台、2011/12/8「グラフェンナノシートを用いた白金クラスター触媒の作製」
- 26) M. Sathish, S. Mitani, T. Tomai, and I. Honma: 6th Asian Conference on Electrochemical power Sources in India at Chennai, India on January 5-8, 2012「Graphene-metal oxide nanocomposite as anode materials for enhanced Li-ion storage」
- 27) Takaaki Tomai, Yuji Kawaguchi, Itaru Honma: 第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京大学武田先端知ビル5F 武田ホール、2012/3/6「Nanographene synthesized from platelet carbon nanofiber using supercritical fluid exfoliation」
- 28) Takaaki Tomai, Yuji Kawaguchi, Satoshi Mitani, Itaru Honma: 第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京大学武田先端知ビル5F 武田ホール、2012/3/6「Preparation of nano-graphene sheets decorated by size-controlled Pt sub-nano/nanoclusters,」
- 29) Itaru Honma: 第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京大学武田先端知ビル5F 武田ホール、2012/3/6「Structural control of Multi-layered Graphenes and their applications for large capacity Lithium ion secondary battery」

- 30) 本間格: NIMSナノ環境科学拠点「GREENオープンセミナー」、物質材料研究機構 千現地区第1会議室、つくば, 2011/3/8 「次世代二次電池に資する材料科学とナノテクノロジー (Materials and Nanotechnology of high energy density batteries for the next generation)」
- 31) サティッシュ マラパン、三谷 諭、笹居 高明、本間 格: 電気化学会第79回大会、アクトシティ浜松、浜松市、静岡、平成24年3月29日～31日 「グラフェン表面へのナノ結晶SnS<sub>2</sub>の担持とリチウム二次電池負極特性」
- 32) 三谷諭、マラパン サティッシュ、川口 祐司、笹居 高明、本間 格: 電気化学会第79回大会、アクトシティ浜松、浜松市、静岡、平成24年3月29日～31日 「グラフェン電極のナノ構造制御とEDLC特性評価」
- 33) 三谷諭、マラパン サティッシュ、川口 祐司、笹居 高明、本間 格: 電気化学会第79回大会、アクトシティ浜松、浜松市、静岡、平成24年3月29日～31日 「グラフェン電極のナノ構造制御とEDLC特性評価」
- 34) 笹居 高明, 本間 格: 2012年春季 第59回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学、新宿、東京、平成24年3月15日～18日 「超臨界流体剥離法による高品位ナノグラフェンの作製」

## 7. 研究者略歴

課題代表者: 本間 格

東京大学工学部卒業、工学博士、現在 東北大学多元物質科学研究所教授、

研究参画者

(1): 本間 格 (同上)

(2)1): 笹居 高明

1980年生れ、東京大学大学院新領域創成科学研究科修了、現在、東北大学多元物質科学研究所助教

2): 宇根本 篤

1982年生れ、東北大学大学院環境科学研究科修了、現在、東北大学多元物質科学研究所助教

**B-0702 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に関する研究**

東北大学

多元物質科学研究所	エネルギーデバイス化学研究分野	本間 格
多元物質科学研究所	エネルギーデバイス化学研究分野	笹居 高明
多元物質科学研究所	エネルギーデバイス化学研究分野	宇根本 篤
多元物質科学研究所	エネルギーデバイス化学研究分野	三谷 諭
多元物質科学研究所	エネルギーデバイス化学研究分野	伊藤 清太郎

平成21～23年度累計予算額 70,650 千円（うち平成23年度： 25,650 千円）

予算額は、間接経費を含む。

平成20年度まではナノテクノロジーを活用した環境技術開発推進事業予算にて実施

**[要旨]** 新しい高エネルギー密度界面技術を構築することにより、高容量・高出力が期待される大容量キャパシタ開発を行った。特に電池技術分野では電気二重層(EDLC型)キャパシタと呼ばれている界面での電気二重層形成によるエネルギー貯蔵メカニズムによる高エネルギー密度型キャパシタの開発に取り組んだ。本研究の大容量キャパシタの基本コンセプトは、①新規ナノカーボン材料を用いたカーボン電極自体のエネルギー貯蔵密度向上と、②耐電圧型電解質を用いることによる高電位での充放電技術の革新である。この2つのナノ界面エネルギー技術を融合させれば、従来不可能であった高容量・高出力型電気二重層キャパシタを開発できる。本研究開発では、①ナノグラフェンの合成およびその積層構造制御による高容量型カーボン電極の創製と、②高電圧で充放電可能なイオン液体系の新規電解質、及び耐電圧化の試みとしての擬似固体電解質の研究開発を行った。このような高エネルギー密度の電気二重層界面は、ナノテクノロジーを用いた界面制御で始めて実現するものであり、革新的キャパシタ技術として有望である。本研究開発で目標とする大容量キャパシタは車載用回生電源あるいはスマートグリッド用の負荷平準化電源として、ハイブリッド車の導入促進や太陽光発電、風力発電の普及に多大に貢献し再生可能エネルギー導入促進と低炭素技術構築に大いに貢献することが期待できる。

**[キーワード]** 蓄電池、イオン液体、キャパシタ、グラフェン、電気二重層

## 1. はじめに

現存する電気二重層キャパシタ(EDLC)のエネルギー密度の向上には、炭素電極の電荷蓄積容量と充放電電圧の双方を増大させる必要がある。その目的のため、①グラフェン等の高比表面積を持つナノカーボン材料の活用と、高エネルギー密度の界面構築技術、および②高耐電圧性でありながら高イオン伝導性を併せ持つ新規電解質の創製を行うことにより大容量型キャパシタの要素技術を開発する。これらの出力密度も高い大容量型キャパシタは分散型電源として電力グリッドの安定化を促進させるため太陽光・風力発電等の再生可能エネルギーシステム市場導入を加速させるとともに温暖化対策や脱原発に大きく貢献する。

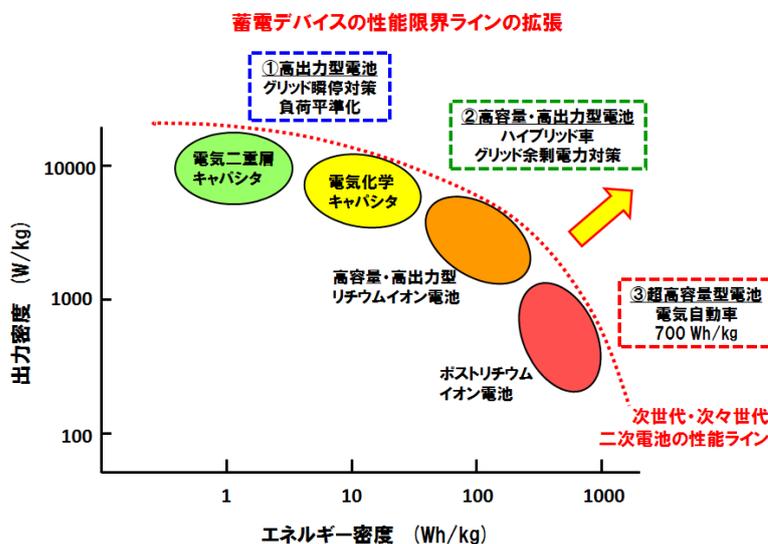


図1 大容量キャパシタを分散型電源として用いた再生可能エネルギーシステムの安定化と産業化

## 2. 研究開発目的

ナノ界面制御技術を用いて、①大容量型カーボン電極、②耐電圧型電解質の2つの技術を融合することにより革新的な高エネルギー密度ナノ界面を構築し、従来材料では達成出来なかった大容量電気二重層(EDLC)キャパシタ技術の開発を目的とする。

大容量キャパシタあるいはスーパーキャパシタと呼ばれる蓄電デバイスは高容量と高出力特性を兼ね備えた電池であり、性能的にはリチウム二次電池と電気二重層キャパシタの丁度、中間的なデバイスである。本研究開発では世界的な注目を集めているグラフェンなどのナノカーボン電極材料の開発をベースに、これと高エネルギー密度界面を形成する電解質設計を加えることによる大容量キャパシタの基盤研究開発を目的とした。図1に示したように、リチウム電池の高出力特性の延長上にスーパーキャパシタとしての位置づけがあり、最近では分散型エネルギーネットワークの安定化電源として世界各国で研究開発が盛んである。本研究開発でも革新的なキャパシタ材料を開発することにより、より高エネルギー密度の電力エネルギー貯蔵が可能な新しい大容量キャパシタデバイスを創製することにより太陽光・風力発電などの再生可能エネルギーの導入を加速することを目的とした。

### 3. 研究開発方法

#### (1) 新しいキャパシタ用ナノカーボン電極材料 — グラフェン —

大容量型のキャパシタ電極材料に求められる物性としては高い比表面積、大きい電子伝導度や広がった2次元シート構造などがあるが、単原子層グラファイトであるグラフェンはこれらのキャパシタ電極材料に求められるすべての特性を有しており、理想的なナノカーボン材料である。現在、世界中でグラフェンを用いたキャパシタデバイスの研究開発が盛んになっているのは、このような優れた物性に研究開発者が注目しているからである。グラフェンは図2に示したようにカーボンナノチューブとも異なり平面2次元構造の単原子層シート構造のグラファイトであるため、その大きい表面積を利用した高エネルギー密度の電気二重層の形成が可能であり、巨大なキャパシタ電極になり得ることが予想される。また、これらの表面への有機修飾あるいは無機修飾を利用して擬似容量を付与することにより、さらに大容量蓄電可能な機能電極の開発も可能と思われる。このようにグラフェンの優れた物性を利用することにより従来型EDLCキャパシタの蓄電容量を遥かに凌駕する大容量キャパシタの開発を行うこととした。

#### 2次元・単原子層電極“グラフェン”のキャパシタ応用



図2 単原子層シート電極グラフェンの大容量キャパシタ電極への応用

#### (2) 耐電圧型電解質の開発 — イオン液体の利用 —

既存の電気二重層キャパシタ (EDLC) は電解質に有機電解液を用いることによりエネルギー密度の向上が進んできた。現在実用化されているデバイスでは Tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEA-BF<sub>4</sub>) を propylene carbonate (PC) に溶解した有機電解液を用いて、2.7 V (-1.35 - 1.35 V vs. SHE) での大きな電位窓での蓄電が可能となっている。EDLCの蓄電エネルギー密度は  $CV^2/2$  で表現されるため、2倍の電位での充放電が可能になれば、エネルギー量は4倍となる。従って、高いエネルギー密度貯蔵可能なEDLCの開発には、高容量型カーボン電極材料開発と並行して、広い電位窓を有する耐電圧型電解質材料の開発が非常に重要となる。本研究開発では、図3に示すように電気化学的に安定で、広い電位窓を有し、難燃性や不揮発性等、電解質に有用な特性を有するイオン液体の、耐電圧型電解質としての活用を検討することとした。

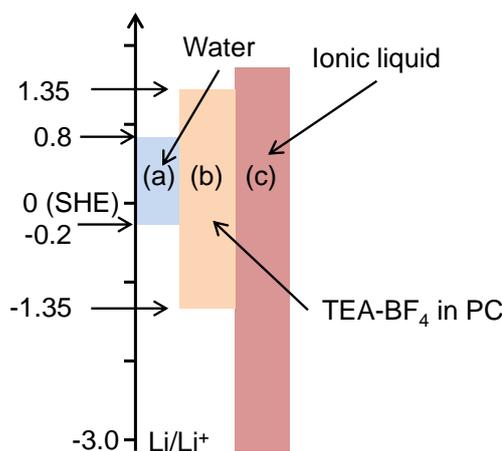


図3 耐電圧型電解質としてのイオン液体の応用

## 4. 結果及び考察

### 4-1背景

電気二重層キャパシタ (EDLC) は物理的にイオンが電極に吸着し、電荷を安定に蓄えるために二次電池と比較するとサイクル特性、出力特性が優れているが、そのエネルギー密度は電池に比べると一桁のオーダーで低く、エネルギー密度の向上が求められている。現在のEDLCの電極の構成は活性炭と電解液である。EDLCデバイスのエネルギー密度は10Wh/kg程度であり、さらなるエネルギー密度の向上が期待されている。EDLCのエネルギー密度は以下の式(1)で表せる

$$\frac{1}{2}CV^2 \quad (1)$$

Cは電極の容量、Vは印可電圧であり電解液の分解電位に関連している。印可電圧Vは二乗に効いてくるので、飛躍的にエネルギー密度を向上させることができる。現在、EDLCに使用されている有機電解液は溶媒としてアセトニトリル (AN) やプロピレンカーボネート (PC)、電解質としてテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (TEABF<sub>4</sub>) およびトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート (TEMABF<sub>4</sub>) などが挙げられる[1]。EDLCが安定に駆動できる電位は2.7Vであり、実際にデバイスとして使用する場合は2.5Vである。そこで我々は、イオン液体に注目した。イオン液体は不揮発性、難燃性、高耐電圧特性など安全面、高エネルギー密度の観点から次世代の電解液として期待されている[2]。EDLCのCについて述べる。高導電率かつ高表面積が求められている。活性炭が使用されている。賦活処理、水蒸気やCO<sub>2</sub>を使用するようなガス賦活、またはKOHやNaOHのような薬品賦活がなされている[3]。現在商業化されている活性炭でもっとも容量が大きいものは石炭ピッチや石油ピッチ由来のコークスをKOH賦活した活性炭である。この活性炭は2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>以上の表面積を持ち電気二重層キャパシタ用電極としておよそ40F g<sup>-1</sup> (二極式) の容量を持っている。しかしながら、加えることのできる活性炭の熱履歴は1000°Cが限界であり、黒鉛と比べると導電率が低い。仮に1000°C以上の熱を加えると、細孔が塞がれしまい容量が著しく減少してしまう。また、活性炭のような多孔体は、細孔径を制御する必要がある。細孔径が少しでも、異なるとカウンターイオンが侵入し、著しく容量効率を低下させてしまう[3]。そこで我々はグラフェンに注目した。グラフェンは銀を超える導電率を持ち、理論表面積も2630 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>であるのでEDLC電極として注目が集まっている[4-6]。また、イオン液体とナノ粒子は特異な相互作用を示し、興味深い報告がなされている。その一例として、相田らはイオン液体とカーボンナノチューブを混合させることによりバッキゲルを調製した。このバッキゲルは高分子アクチュエータや電気二重層キャパシタ電極として期待されている[7]。また、われわれもイオン液体とナノサイズのTiO<sub>2</sub>を用いて耐電圧型電解質としての性能を確認している[8]。本研究はイオン液体を主とした高耐電圧電解質を用い、グラフェン電極の高容量化による、高エネルギー密度界面の構築とキャパシタデバイス応用を目的としている。本研究は以下の4つの項目からなっている。

- ① 通常のイオン液体をグラフェン電極に用いた結果
  - ② イオン液体の水管理
  - ③ グライム錯体を用いた新しいイオン液体をグラフェン電極に用いた結果
  - ④ フラーレンとヘテロポリ酸の電解質としての利用
- ①～④の研究項目は高エネルギー密度界面構築の要素技術である

## 4-2 グラフェンを用いた電気二重層キャパシタ

### 4-2-1. 電気二重層キャパシタ電極用グラフェンの作製

前述したように、巨大な比表面積を有するグラフェン電極構造を電解質界面でのイオン液体分子の吸着に適合させなければならない。図4に本研究の研究指針の概略図を示す。電極材料としてグラフェン、電解質にイオン液体を使用する。イオン液体に適合させるために、グラフェン構造を最適化させる必要がある。大容量型の電気二重層キャパシタ電極に要求される物性は高導電率、高表面積、最適な空隙である。さらに炭素材料は炭素六角網面が広がったベール面とエッジ面から成り立っている。エッジ面とベール面を比較するとエッジ面の蓄電容量の大きさは数倍から数十倍ほど大きいと報告されている[9, 10]。しかしながら、官能基やラジカルが生成しやすいため、化学的安定性に問題がある。電気二重層キャパシタ用のグラフェン構造の最適化にはベール面とエッジ面のバランスも重要である。

## 研究戦略

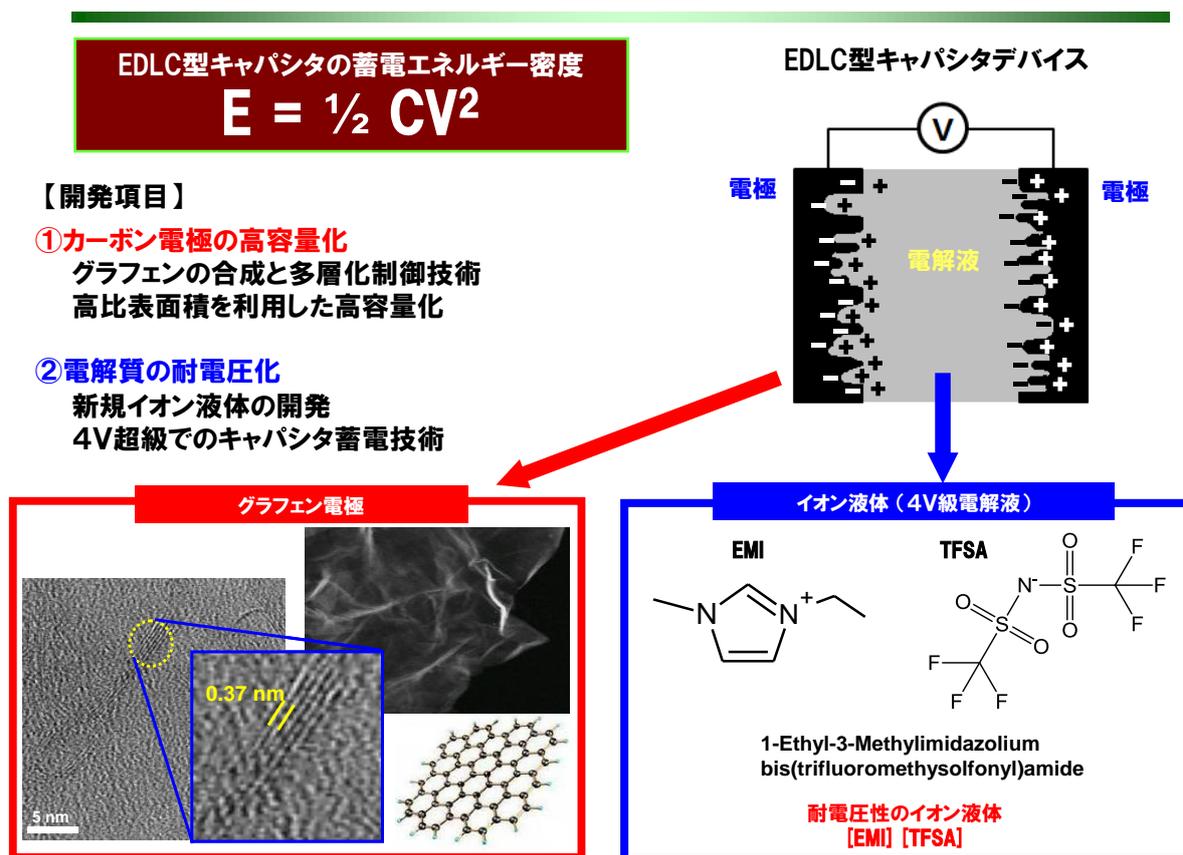


図4 単原子層シート電極グラフェンとイオン液体電解質から構成される大容量キャパシタのデバイス設計

それらの因子を制御するために、グラフェンシートの大きさに注目した。今回使用したグラフェン原料は4種類の黒鉛と3種類のカーボンナノファイバーである。粒子径の大きな黒鉛からは大きなグラフェンが作製され粒子径の小さなグラフェンからはグラフェンサイズが小さくなることが予想される。また、さらに小さなサイズのグラフェンを作製するためにカーボンナノファイバーからの合成に注目した。今回使用したグラフェン原料は4種類の黒鉛と3種類のカーボンナノファイバーである。図5にAlfa Acer社及びAldrich社から購入した黒鉛 (G1000及びG20) の写真及びイメージ図を示す。G1000 は粒子径が $180\sim 1000\ \mu\text{m}$ であり、Alfa Acer社から購入した。粒子径を小さくするために、この黒鉛を乳鉢で粉碎し、メッシュサイズが $75\ \mu\text{m}$  (G75) および $38\ \mu\text{m}$  (G38) のふるいで分別した。また、 $<150\ \mu\text{m}$  (G150),  $<45\ \mu\text{m}$  (G45),  $<20\ \mu\text{m}$  (G20) および $<2\ \mu\text{m}$  (G2) をAldrich社から購入した。

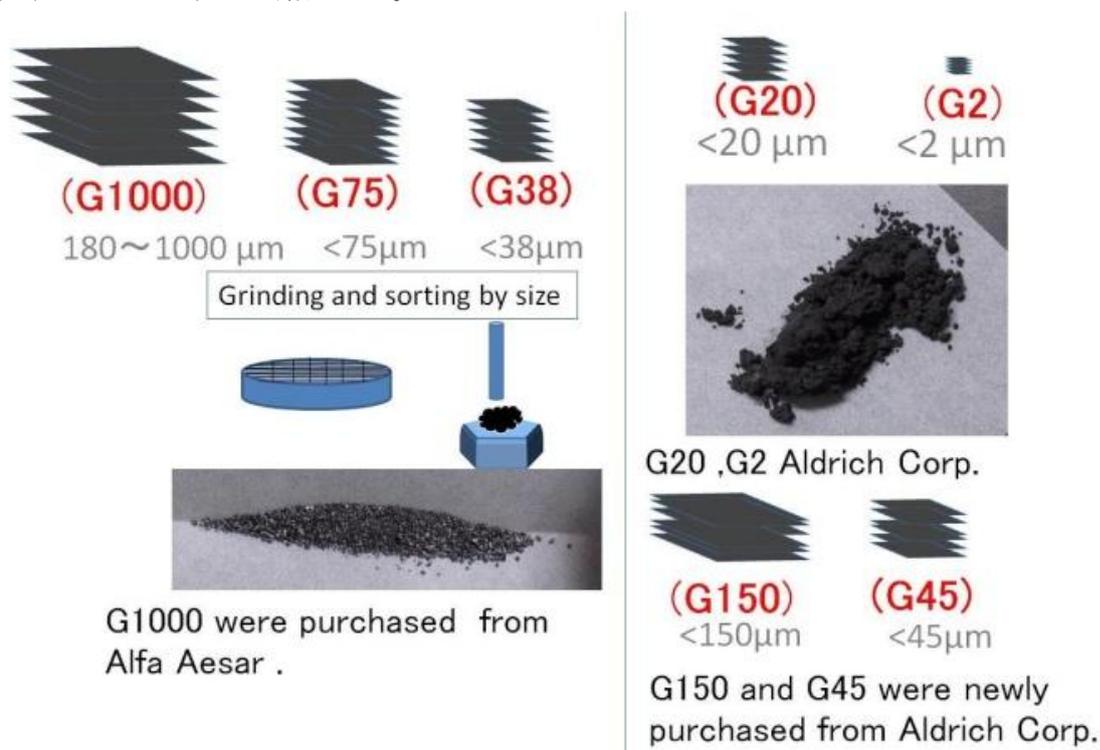


図5 グラフェン原料 (黒鉛)

カーボンナノファイバーは下記の3種類を用いた。プレートレットタイプMI-CNF(繊維径100 nm)は三菱マテリアルから購入した。繊維径の細いプレートレットタイプとカップスタックタイプが混合されたCP-CNF(繊維径50 nm)とカップスタック型MNP(繊維径30 nm)が提供された。図6にそれぞれのカーボンナノファイバーのイメージ図およびSEM像を示す。MI-CNFはプレートレットタイプのCNFであり、C軸に沿って、100 nm 程度の直径のグラフェンが積層している。CP-CNFはプレートレットタイプとカップスタックタイプが混合したカーボンナノファイバーであり、繊維径50 nmが最も多くふくまれており、MNPはカップスタックタイプであり、繊維径30 nmが最も多く含まれていた。カーボンナノファイバーの直径および長さはいずれも広い分布であった。

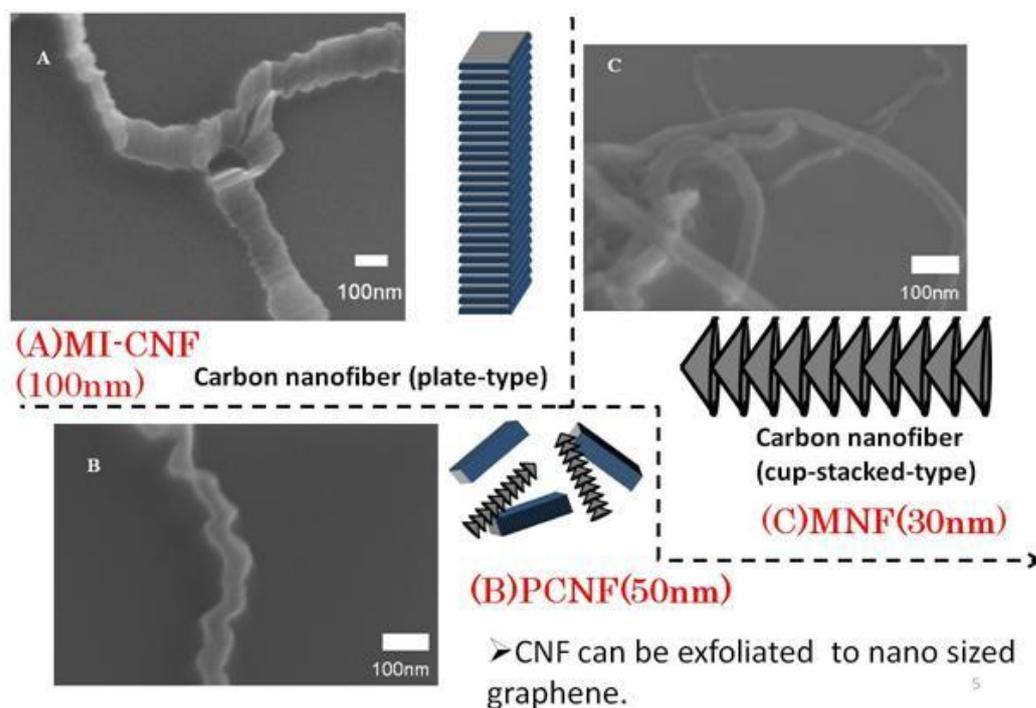


図6 グラフェン原料 (CNF)

グラフェンは黒鉛およびCNFをModified hammers法で調製した[11, 12]。われわれはグラフェンの調製法に関して、研究を行ってきたが、EDLCの電極に使用する場合はグラムオーダーで調製できる点でModified hammers法で調製したものが有利だと言える。この手法は1958年にHummersが行った酸化グラファイトの手法をグラフェン調製に利用したものである[13]。図7, 8にmodified Hummers法の合成スキームおよびイメージ図を示す。黒鉛を23ml硫酸 ( $H_2SO_4$ ) と過マンガン酸カリウム3g( $KMnO_4$ ) で酸化し、OH基、COOH基などの官能基を導入させることで、まず酸化グラファイトを作製する。導入された官能基は黒鉛中グラフェン層間の結合力を弱める方向に働くため、酸化グラファイトを超音波処理すると、容易にグラフェン同士が剥離し、酸化グラフェンが形成される。酸化グラフェンはヒドラジン-水和物 ( $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ )、アンモニア ( $NH_3$ ) で還元される。一回の作製に用いたカーボン量は1gであったが、CNF由来のグラフェンは1gと0.5gとを比較した。カーボンナノファイバーはかさ密度が黒鉛より大きく、使用するカーボン量で、硫酸と過マンガン酸カリウムとの反応時の酸化状態が異なる。

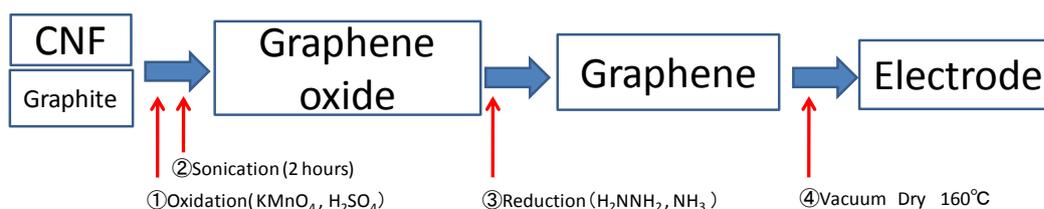


図7 グラフェン作製スキーム

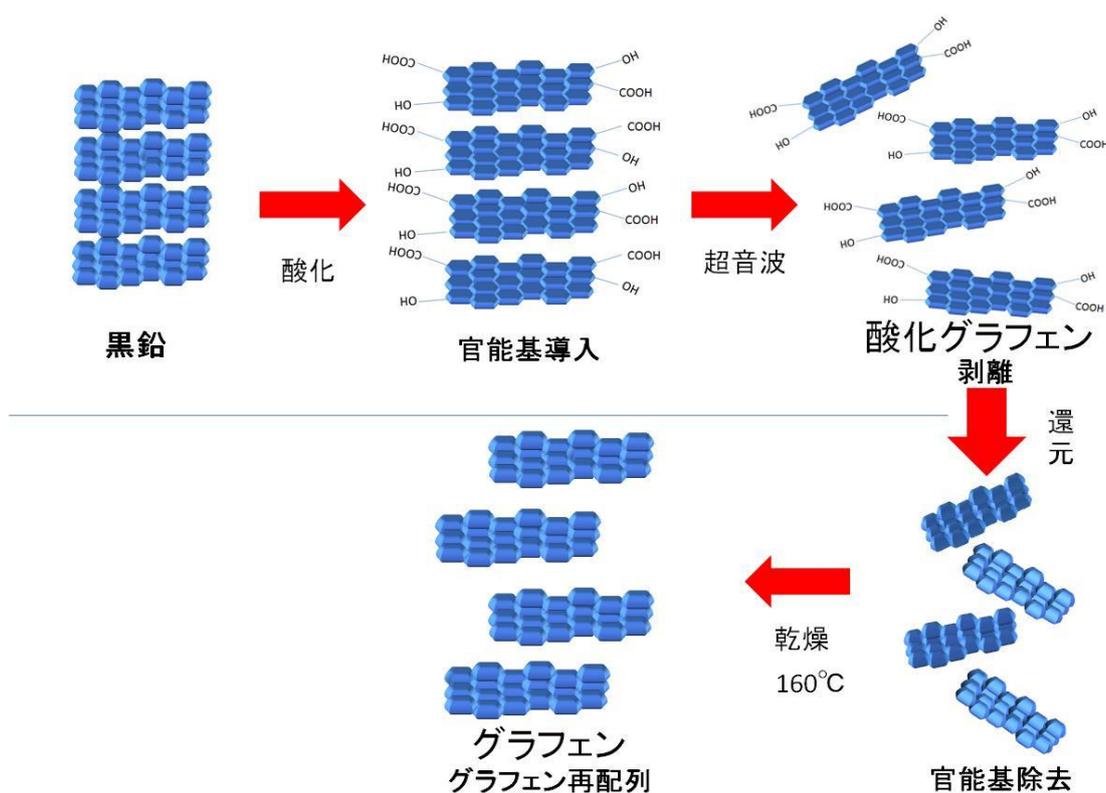


図8 グラフェン作製スキーム

図9 に種々のグラフェンの表面積と黒鉛粒径およびCNF直径の関係を示す。最も表面積が小さかったのはG1000から調製したサンプルで $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の表面積であった。一方、最も表面積が大きかったのはG45から調製したグラフェンで $540 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の表面積であった。Alfa Aesarから購入した黒鉛由来のグラフェンは、黒鉛の粒子径が小さくなるにつれ、表面積が、向上した。一方、Aldrich から購入した黒鉛由来のグラフェンの表面積はG20およびG45から調製したグラフェンがほぼ同じあり、G150とG2から調製したグラフェンの表面積はおよそ $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と若干少ない。CNFから調製したグラフェンは黒鉛から調製したグラフェンに比べると表面積が小さい。CNF由来でもっとも大きなグラフェンの表面積はMI-CNFから調製したグラフェンで $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、PCNF およびMNFから調製したグラフェンの表面積はそれぞれ $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、直径が小さいCNFほど表面積が小さくなった。

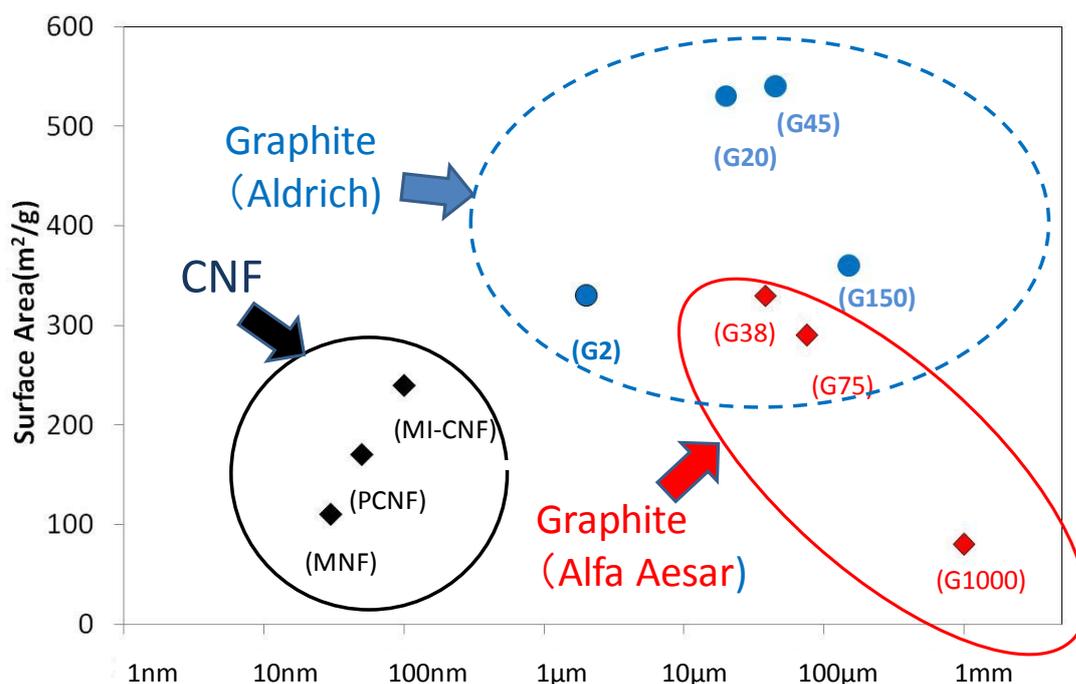


図9 種々のグラフェンの表面積と黒鉛粒径およびCNF直径の関係

※横軸はGraphiteの場合は粒子径、CNFの場合は直径を示す。

表1にCNF由来グラフェンの仕込み量1.0 gと0.5 gの表面積の違いを示す。もっとも表面積が向上したのはPC-CNF-Grapheneであった。MNF-CNF-Grapheneはほとんど変化なかった。MI-CNF-Grapheneについては表面積が向上しているが、1 gの仕込み量で再現実験を何度かおこなったところの表面積は240~400  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であったので、これは仕込み量の違いで大きな変化はなかったと考えられる。CNFのようなかさ密度が大きな炭素材料は硫酸と $\text{KMnO}_4$ の酸化反応時に、CNF、流酸および $\text{KMnO}_4$ がゲル状になり、攪拌子が止まり、混合状態が悪くなってしまう。PCNFをグラフェンソースにした場合はその影響は大きく、仕込み量0.5 gでは420  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であり1.0 gで合成した場合と比較して2倍以上の大きな表面積を有していた。

表1 CNF-graphene 仕込み量の違いによる表面積の違い

仕込み量	MI-CNF	PC-CNF	MNF-CNF
1g	240 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	170 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	110 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
0.5g	330 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	420 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	130 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$

図10にG1000, G75とG38のXRDパターンを示す。G1000は(002)のピークがブロードなピークとシャープなピークの両方が確認された。一方、G38, G75の場合はブロードなピークのみであった。ブロードなピークはGrapheneが再スタッキングしてできた(002)である。このことはG1000のように粒子径が大きすぎるとHummers法が進行せず。ソースのGraphiteの構造が残るということを暗に示す。グラフェンソースは大きすぎると剥がれない。一方、粒子径がある程度小さいG38とG75の場合原料由来の黒鉛のピークが存在しないので、グラフェン化が進行しているといえる。

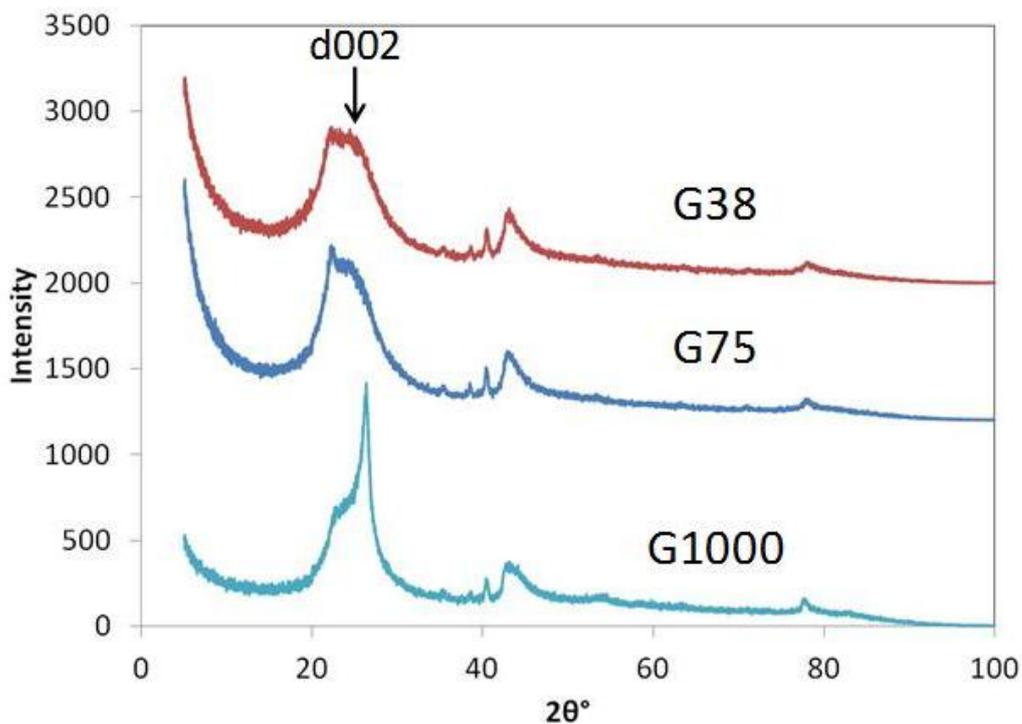


図 1 0 黒鉛由来グラフェンのXRDパターン(G1000, G75 およびG38)

図 1 1 にAFMとSEM像（原料CNF）から得られた酸化グラフェンの厚さ分布とサイズ分布。CNFの直径分布は40～380 nmであった。1時間の超音波では酸化グラフェンの厚さとサイズはそれぞれ3～5nmとおよそ80 nmであった。一方、2時間の超音波では、厚さとサイズはそれぞれ1 nmとおよそ60 nmであった。超音波時間が長ければ長いほど、酸化グラフェンの厚さとサイズは小さくなる。1 nmの値は官能基の影響を考慮すると、酸化グラフェンの構造が一層であることを意味する[11]。そのヒストグラムで最も分布しているのは80 nmであった。

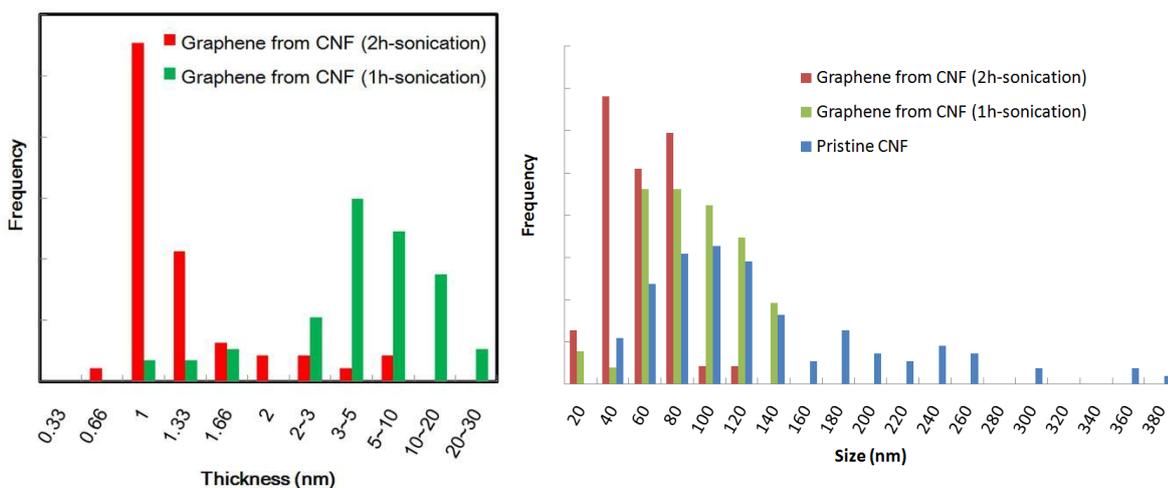


図 1 1 AFM及びSEMより求めた厚さ分布及びサイズ分布MI-CNF-Graphene

図 1 2 にMI-CNFの酸化グラフェン (GO-CNF)およびMI-Graphene(Reducted GO-CNF)のFT-IRスペクトルを示す.酸化グラフェンは1050, 1250, 1590, 1720, and 3390  $\text{cm}^{-1}$ にピークが顕れた。1050  $\text{cm}^{-1}$ はC-O、1250  $\text{cm}^{-1}$ はC-OH、1720  $\text{cm}^{-1}$ はC=O、3400  $\text{cm}^{-1}$ はO-H、1590  $\text{cm}^{-1}$ はC-C伸縮にそれぞれ割り当てられる。還元後はそれらのピークは見られなくなった。

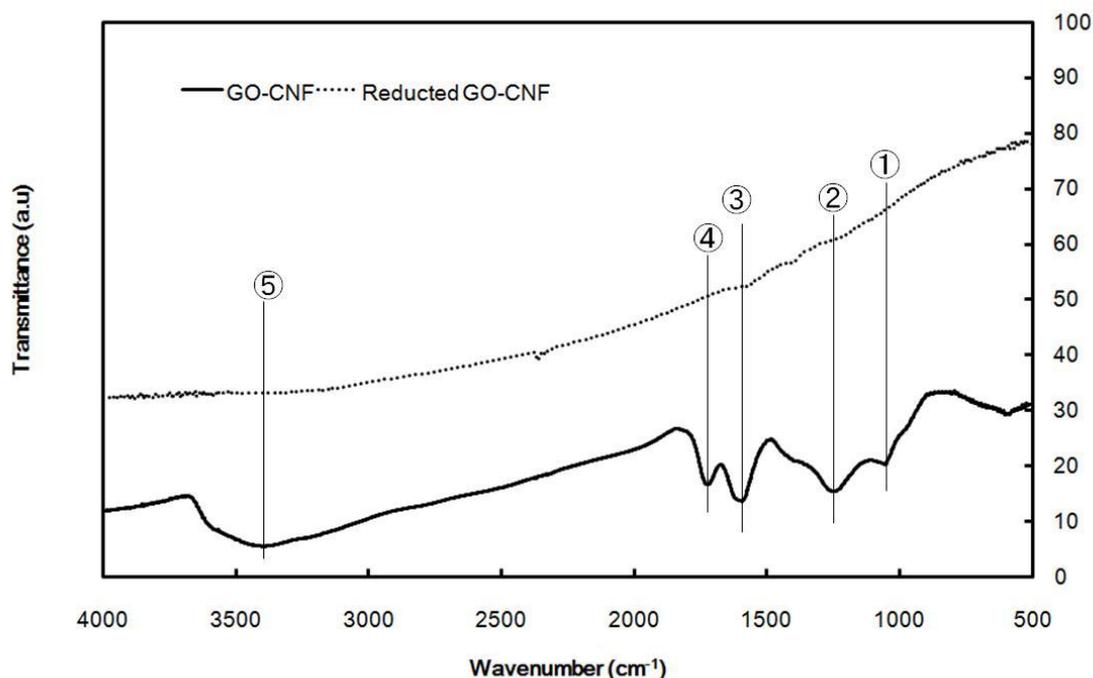


図 1 2 MI-CNF-酸化グラフェンおよびMI-CNFグラフェンのFT-IR スペクトル

図 1 3 にTEMイメージを示す。グラフェンの大きさは100 nmであり還元前のAFMから測定した結果が裏付けられた。また、高倍率のTEM像ではグラフェンが再積層している。

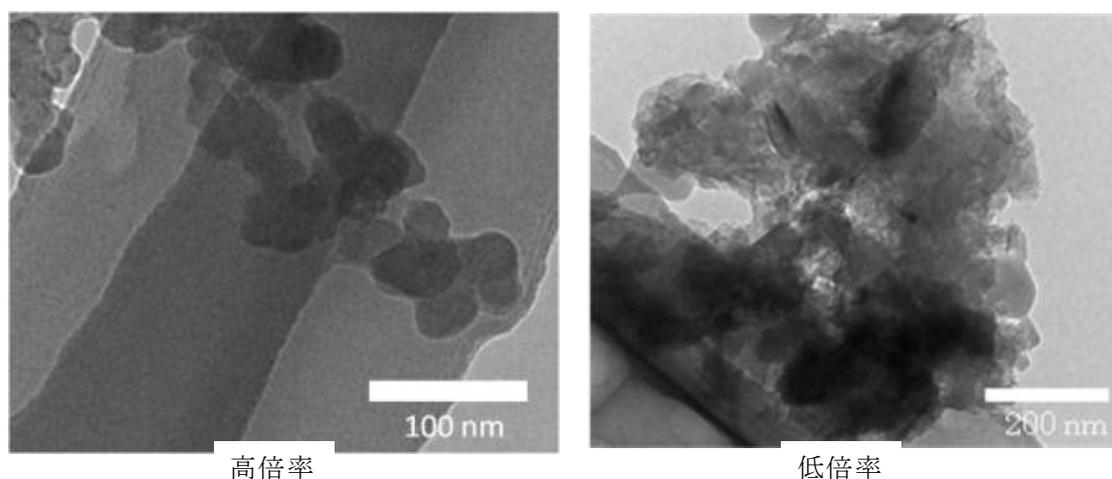


図 1 3 MI-CNF-Grapheneの TEMイメージ

図 1 4 にグラフェン化前後のCNFのラマンスペクトルを示す。MI-CNF (グラフェン化前) と

MI-CNF-Graphene (グラフェン化後)を比較すると MI-CNF-Grapheneは $1590\text{ cm}^{-1}$ のGバンドと $1350\text{ cm}^{-1}$ 付近のDバンドであるG/Dが小さくなり、また、構造欠陥を示す $1620\text{ cm}^{-1}$ のD'バンドの相対強度も大きくなっている。これは、グラフェン化前の状態と比べると、アモルファス化が進んでいることを意味する。イメージ示すように、積層したグラフェンはカーボンナノファイバーよりグラフェンのエッジ面が露出し欠陥が多くなりG/D比が減少した。

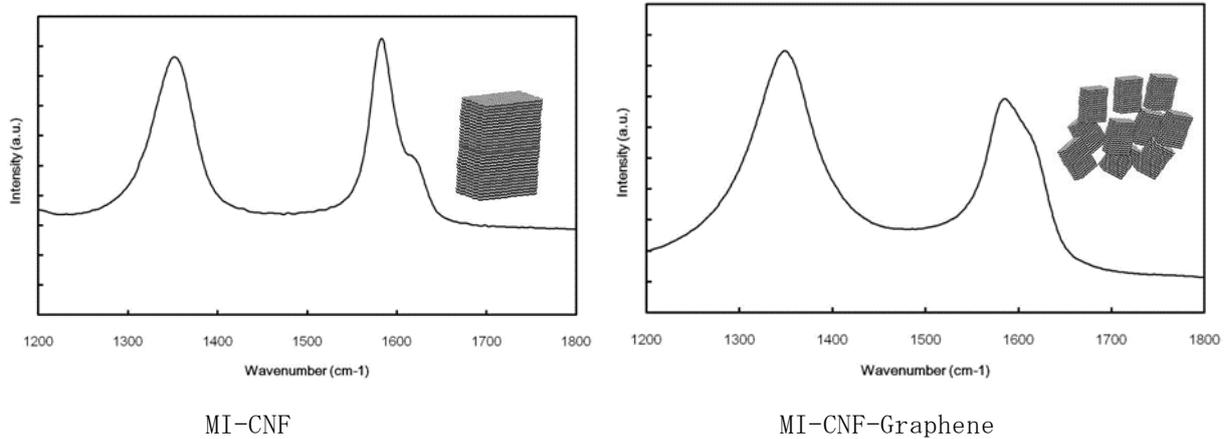


図 1 4 MI-CNFとMI-CNF-Grapheneのラマンスペクトル及びイメージ図

図 1 5 にG2-Graphene oxide とMI-CNF-Graphene oxideの厚さ分布と粒子径分布を示す。厚さについてはCNF由来と黒鉛由来とで違いは見られなかった。一方、粒子径分布はMI-CNF-Graphene oxideの方がサイズ分布が狭く、ほとんど80 nm以下であった。

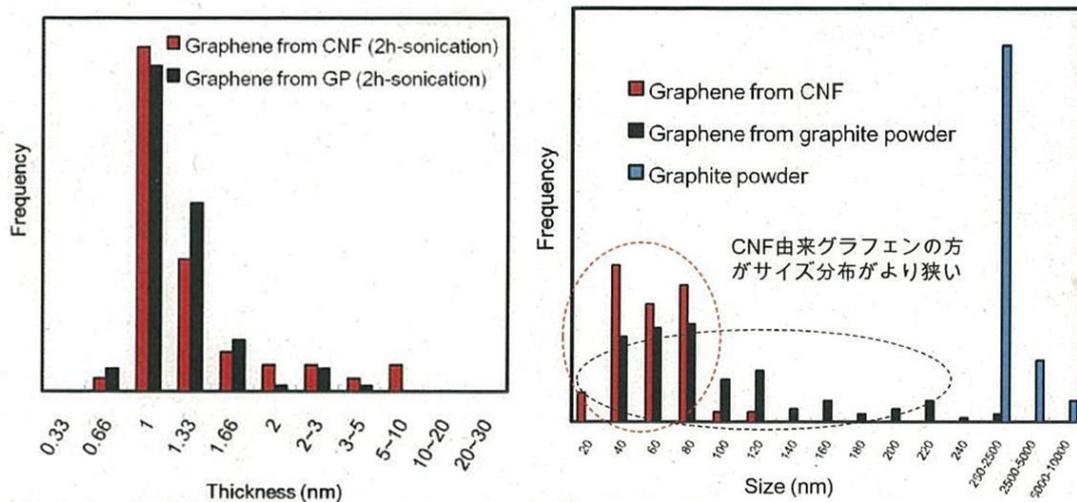


図 1 5 厚さ分布およびサイズ分布 G2-graphene oxide VS MI-CNF-graphene oxide

図 1 6 に表面積が $240\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ のMI-CNF-Grapheneと表面積が $530\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ のG20-GrapheneのBET測定での $\text{N}_2$ 吸着等温線を示す。吸着等温線と脱着等温線が、一致していないヒステリシスの挙動を示した。この吸着等温線はG20-Grapheneはインク壺のような、細孔構造をしている[14]ことを意味する。

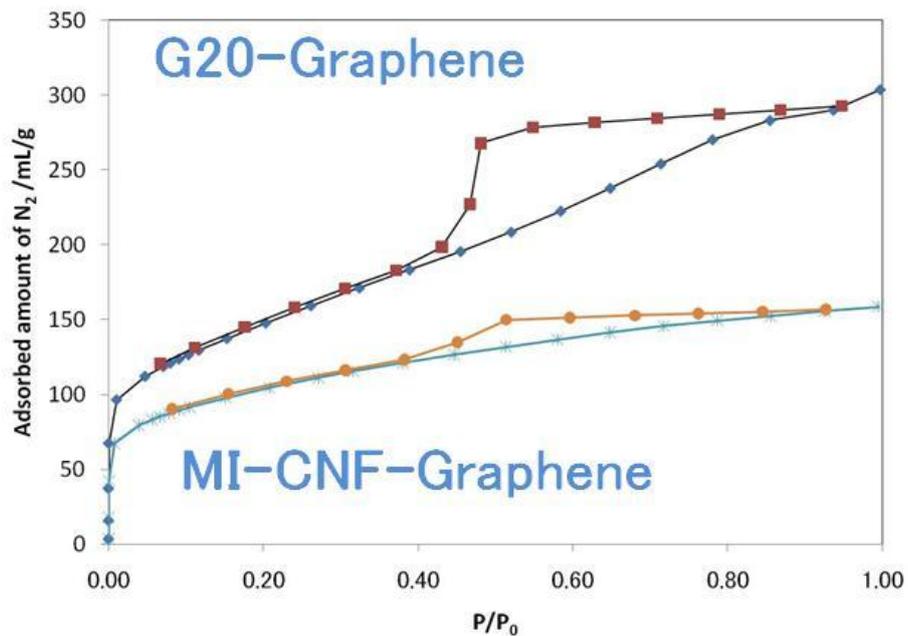


図 1 6 MI-CNF-graphene と G20-graphene の吸着等温線

#### グラフェンの調製のまとめ

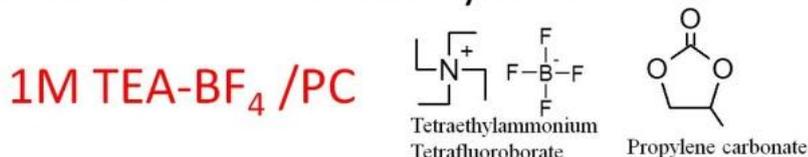
今回調製したCNF由来および黒鉛由来のグラフェンの特徴を下記に記す。

- ① 酸化グラフェンは一層であり、酸化グラフェンシートの大きさは CNF 由来のグラフェンは黒鉛由来より小さい。
- ② 酸化グラフェンの還元時にグラフェンの再積層が起こる。
- ③ 表面積は  $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  から  $540 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  に分布しており、黒鉛由来のグラフェンの方が大きい表面積が得られた。
- ④ 黒鉛由来のグラフェンの方が CNF 由来のグラフェンより表面積が大きかった。
- ⑤ 細孔構造はインク壺型であり、通常の活性炭より複雑な形状をしている。

#### 4-2-2 電解液の選択

一般的にEDLCに使用される有機電解液((TEA-BF<sub>4</sub>(1M)/PC)およびイオン液体(EMI-BF<sub>4</sub>, EMI-TFSA)を用いて測定を行った。図17にそれぞれの電解液の化学式を示す。電極にはMI-CNFから調製したグラフェンを用いた。

##### ➤ Conventional electrolyte for EDLC



##### ➤ Ionic liquid

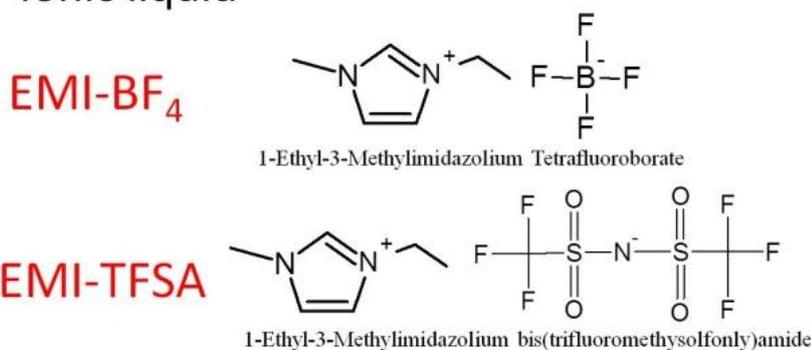


図17 電解液の構造

#### 実験方法

Tetraethylammonium Tetrafluoroborate/Propylene carbonate (TEA-BF<sub>4</sub>(1M)/PC)は溶媒の中に電解質が溶解されている一般的にEDLC用電解液として用いられている電解液である。イオン液体は1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate (EMI-BF<sub>4</sub>)と1-Ethyl-3-Methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (EMI-TFSA)を用いた。TEA-BF<sub>4</sub>(1M)/PC およびEMI-BF<sub>4</sub>はグローブボックス中、一方、EMI-TFSAは大気雰囲気下で測定を行った。電極シートの作製は、得られたグラフェンを粉碎後、PTFEを添加、混練、成形しシート電極とした(炭素材料/PTFE=9/1)。集電体に白金メッシュ、対極に二倍量以上の活性炭、参照電極に0.01M AgTFSA/EMI-TFSAを使用しサイクリックボルタンメトリー 掃引速度100 mV s<sup>-1</sup>, 10 mV s<sup>-1</sup>, 1 mV s<sup>-1</sup>をそれぞれ3回ずつ行った。また、一般的なEDLCの電極材として用いられる椰子柄活性炭YP50F(クラレケミカル製)と比較を行った。掃査範囲-1.75~0.75 V(Δ2.5V)及び-2.5~1.5V(Δ4V)から容量を求めた。また、サイクル試験を掃引速度5 mV s<sup>-1</sup>、掃査範囲-2.5~1.5Vの条件で250回行った。

図18にそれぞれの電解液のMI-CNFから調製したグラフェンの掃引速度1~100 mV s<sup>-1</sup>、掃査範囲-2.5~1.5Vのサイクリックボルタモグラムを示す。TEA-BF<sub>4</sub>(1M)/PCは負極側で完全に分解している。EMI-BF<sub>4</sub>とEMI-TFSAは正極および負極の高電圧で反応が生じているボルタモグラムであった。EMI-TFSAの方が、耐電圧特性がよいことが判明した。

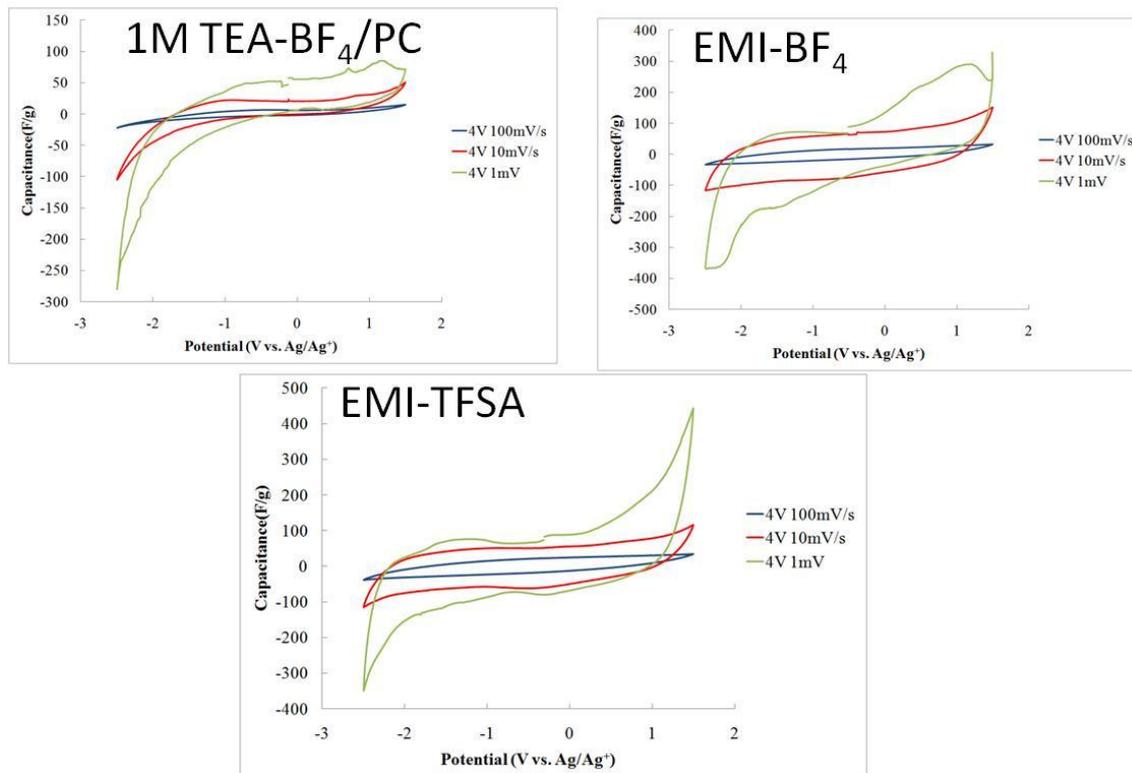


図 1 8 グラフェン (MI-CNF-graphene) 電極のサイクリックボルタモグラム

図 1 9 にそれぞれの電解液の活性炭の掃引速度 $1\sim 100\text{ mV s}^{-1}$ 、掃査範囲 $-2.5\sim 1.5\text{ V}$ のサイクリックボルタモグラムを示す。全体的にグラフェンのプロフェイルと同様の挙動を示した。TEA-BF<sub>4</sub>(1M)/PCは負極側で完全に分解しており、その分解電流はグラフェン電極より大きい。また、EMI-BF<sub>4</sub>とEMI-TFSAは似たような挙動を示し、正極および負極の高電圧で反応が生じているボルタモグラムであった。活性炭電極の場合はEMI-TFSAでも低い電位での分解が始まっているものと思われる。官能基や活性炭の細孔内の水分が関与していると考えられる。

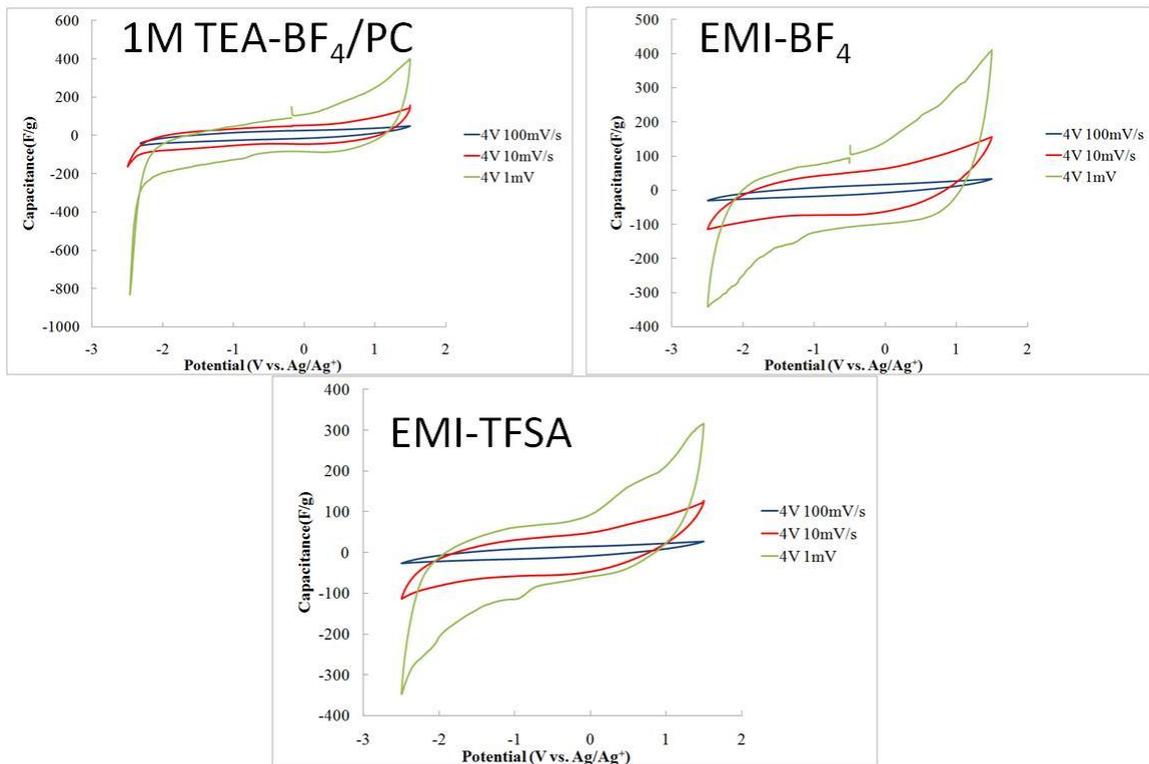


図 1 9 活性炭電極のサイクリックボルタモグラム

活性炭とグラフェンの違いをさらに詳しく検証した。図 2 0 に活性炭およびグラフェン電極のそれぞれの電解液の掃引速度  $10 \text{ mV s}^{-1}$ 、掃引範囲  $-1.75 \sim 0.75 \text{ V}$  のサイクリックボルタモグラムを示す。いずれの電解液も活性炭電極の容量が大きかった。EMI- $\text{BF}_4$  ではグラフェンと活性炭での容量差が最大であった。

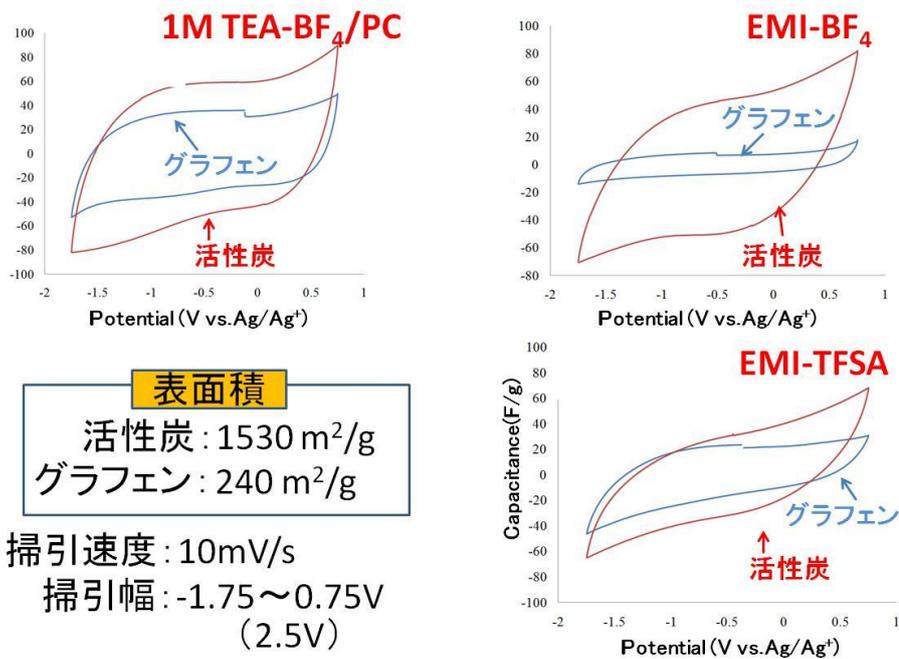


図 2 0 活性炭およびグラフェン (MI-CNF-graphene) 電極のサイクリックボルタモグラムの比較

図 2 1 に種々の電解液の活性炭およびグラフェン電極の引速度 $10 \text{ mV s}^{-1}$ 、掃査範囲 $-2.5 \sim 1.5 \text{ V}$ のサイクリックボルタモグラムを示す。1 M TEA- $\text{BF}_4/\text{PC}$ の時の容量差が最大であった。この電解液ではグラフェンはほとんど容量を示さなかった。また、活性炭電極、グラフェン電極の両方とも $-1.75 \text{ V}$ 付近に分解反応と考えられる反応が見られた。一方、イオン液体であるEMI- $\text{BF}_4$ とEMI-TFSAを使用した場合はほぼ同様の挙動を示した。グラフェンと活性炭との比較はグラフェンの方が若干容量は大きかった。イオン液体を使用するとグラフェン(MI-CNF-graphene)は表面積が $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と活性炭と比較すると小さいにもかかわらず活性炭と同様の容量が得られたことは特筆すべき結果であると言える。

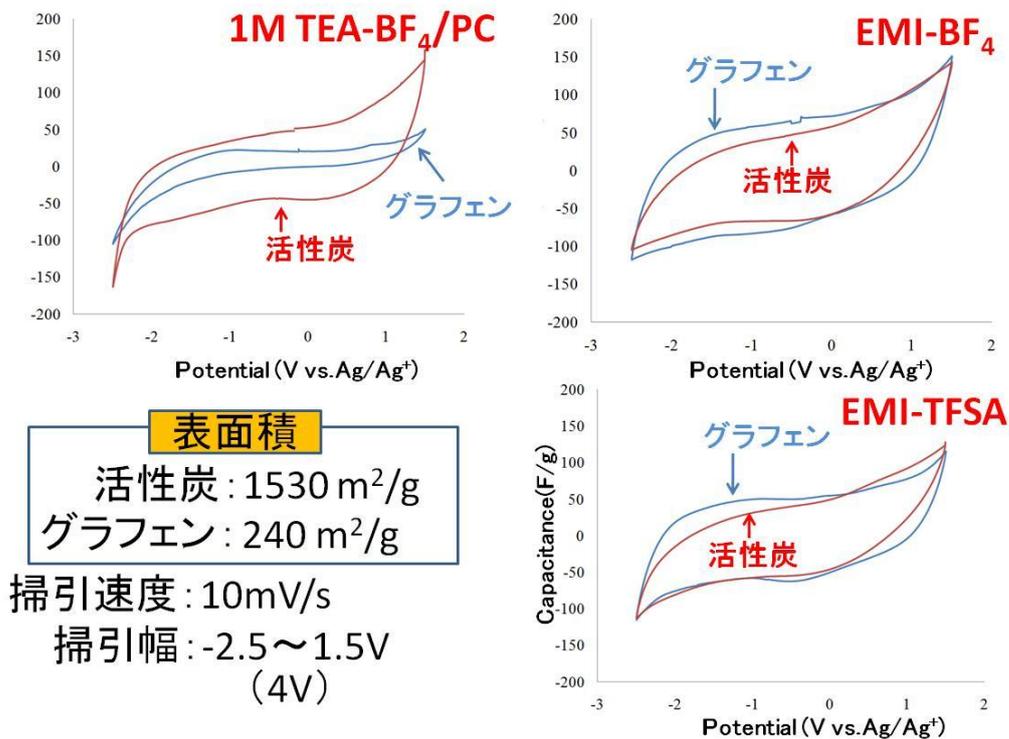


図 2 1 活性炭およびMI-CNF-grapheneサイクリックボルタンメトリーの比較

図 2 2 にそれぞれの電解質の活性炭とグラフェン(MI-CNF-graphene)の掃引速度 $1 \text{ mV s}^{-1}$ 、掃査範囲 $-1.75 \sim 0.75 \text{ V}$  ( $\Delta 2.5 \text{ V}$ )と $-2.5 \sim 1.5 \text{ V}$  ( $\Delta 4 \text{ V}$ )のサイクリックボルタモグラムから求めた容量の単位面積当たりの容量を示す。 $\Delta 2.5 \text{ V}$ の場合はいずれの電解質もグラフェンおよび活性炭電極での差は大きくなかった、 $\Delta 4 \text{ V}$ にした場合は1M-TEA- $\text{BF}_4$ は活性炭電極がよく、イオン液体を使用した場合はグラフェン電極が大きかった。もっとも、大きい値は電解液がEMI-TFSAを使用したグラフェン電極の値でおよそ $30 \mu \text{F cm}^{-2}$ の高い値が得られた。

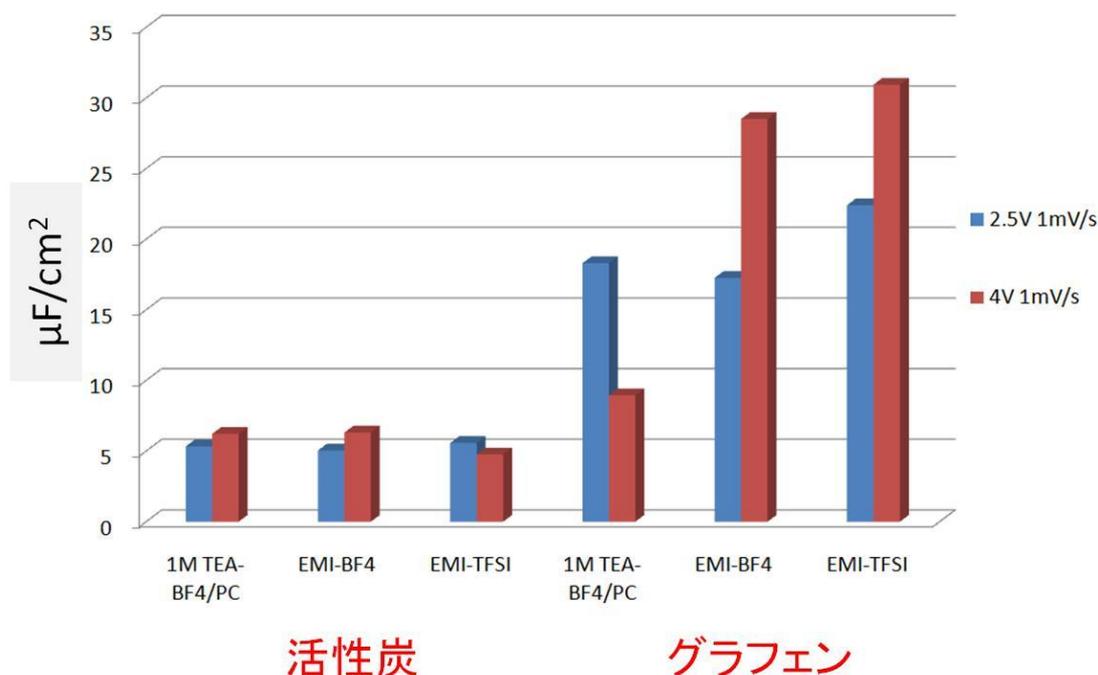


図 2 2 活性炭電極とグラフェン電極の単位面積当たりの静電容量の比較

#### 4-2-3 CNF由来グラフェンのEDLC特性

図 2 3 にMI-CNF-graphene電極の  $-1.75 \sim 0.75$  Vのサイクリックボルタンメトリーを示す。掃引速度  $100 \text{ mV s}^{-1}$ のボルタモグラムは楕円形のような形状を示す。これはイオンの拡散律速を示す。掃引速度  $10$ 、 $1 \text{ mV s}^{-1}$ のボルタモグラムは典型的EDLCの形状である長方形に似ている形状を示した。プロピレンカーボネートのような有機電解質を用いた通常のサイクリックボルタモグラムは掃引速度  $100 \text{ mV s}^{-1}$ で長方形である。この結果では、サイクリックボルタモグラムは掃引速度が  $10 \text{ mV s}^{-1}$ にも関わらず歪んでいる。このような歪みはイオン液体の粘度が有機電解質より高く、拡散が悪いことが原因である。酸化側の容量と還元側の容量は掃引速度  $1 \text{ mV s}^{-1}$ でそれぞれ  $50 \text{ F g}^{-1}$ と  $60 \text{ F g}^{-1}$ であった。図 2 4 (a) にMI-CNF-graphene電極の  $-1.75 \sim 0.75$  Vと  $-2.5 \sim 1.5$  Vのサイクリックボルタモグラムを示す。掃査範囲  $-2.5 \sim 1.5$  Vの容量は  $-1.75 \sim 0.75$  Vの容量より大幅に増加している。さらに、 $1 \text{ mV s}^{-1}$ のボルタモグラムは  $1.5$  Vと  $-2.5$  Vにシャープなピークが見られ、化学反応が起こっている。この反応は2通りの可能性が考えられる。ひとつはEMI-TFSAの化学分解であり、もうひとつは高電圧での電界賦活に起因したものであると想定される。電界賦活は高電圧下において小さい細孔やグラフェンレイヤーの拡大による新しいイオン吸着サイトの構築と認識されている [15-17]。  $-2.5 \sim 1.5$  Vの掃査範囲では  $100 \text{ mV s}^{-1}$ と  $10 \text{ mV s}^{-1}$ のボルタモグラムは図 2 3と同じであった。

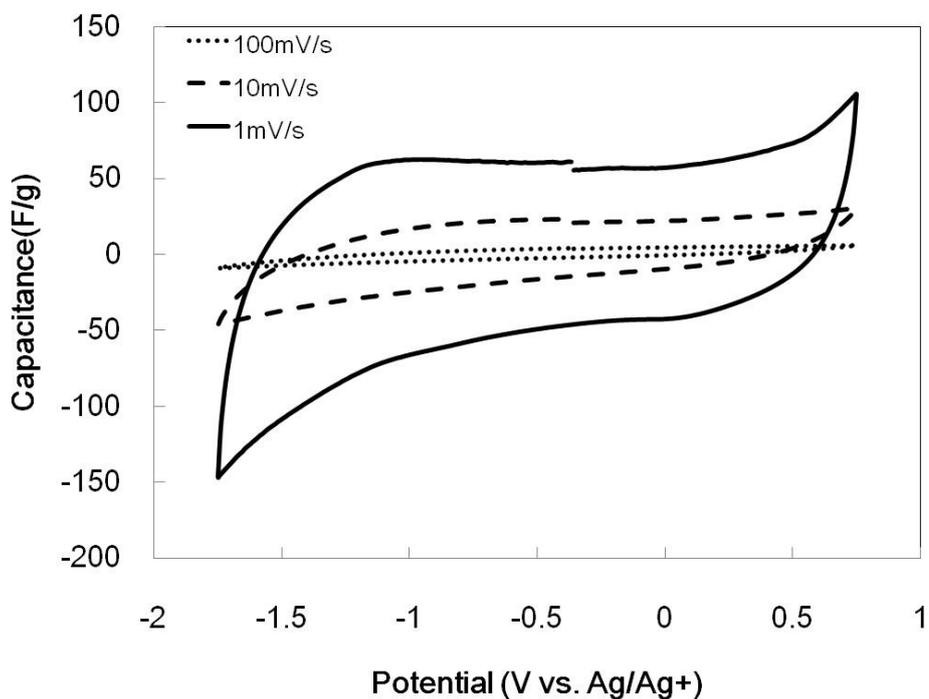


図 2.3 MI-CNF-graphene サイクリックボルタモグラム  
掃引速度1~100  $\text{mV s}^{-1}$ , 走査範囲 -1.75~0.75 V

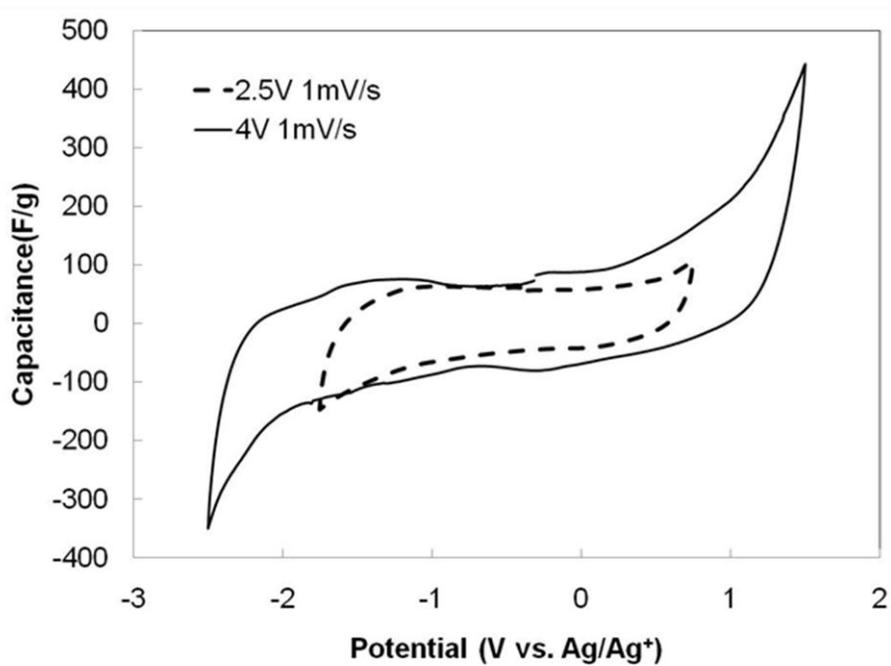


図 2.4 (a) MI-CNF-graphene サイクリックボルタモグラム ( $\Delta 2.5\text{V}$ ,  $\Delta 4\text{V}$ )

図 2 4 (b) に電界賦活のイメージ図を示す。電界賦活が起こる炭素材料は結晶子が規則的に配列した、易黒鉛化性炭素である。この易黒鉛化性炭素を $K_2CO_3$ 、 $KOH$ などのアルカリ賦活することにより調製される。このような炭素材料は、高電圧印可時にマイクロ孔以下の小さな空隙を、広げてイオンが吸着可能なサイトが構築される。また、炭素の層間にイオンがインターカレートすることによっても、イオンの吸着サイトは構築される。電界賦活は充放電の初期サイクルでおこるので、以後のサイクルは通常の活性炭同様のサイクル挙動をとる。

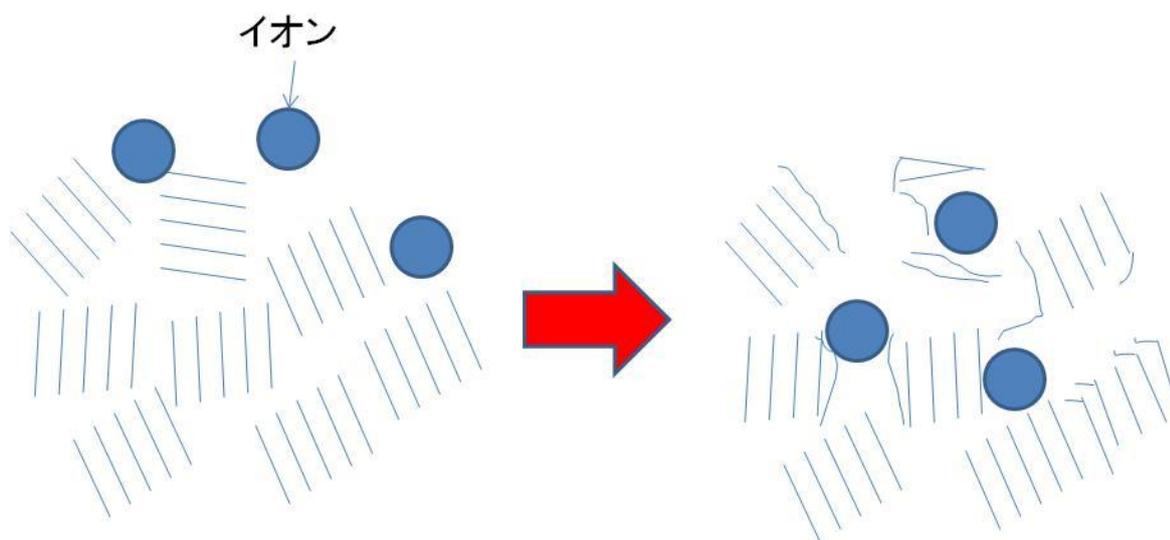


図 2 4 (b) 易黒鉛化性炭素の電界賦活のイメージ

図 2 5 にMI-CNF-graphene電極の掃引速度 $5 \text{ mV s}^{-1}$ 、 $-2.5 \sim 1.5 \text{ V}$ の、2, 10, 30サイクル目のサイクリックボルタモグラムを示す。それらのプロファイルはおおのこのサイクルでヒステリシスの挙動を示した。その容量は10サイクルまで急激に増加した。その後、10サイクルから30サイクル目までは徐々に増加した。(しかしながら、30サイクルを超えると容量は減少した。) 30サイクル目の酸化側と還元側で $90 \text{ F g}^{-1}$ と $130 \text{ F g}^{-1}$ の容量を示した。この容量は図 2 3 の値より高い。それらの結果は掃引速度やサイクル回数が容量増加に強く影響することを暗示する。

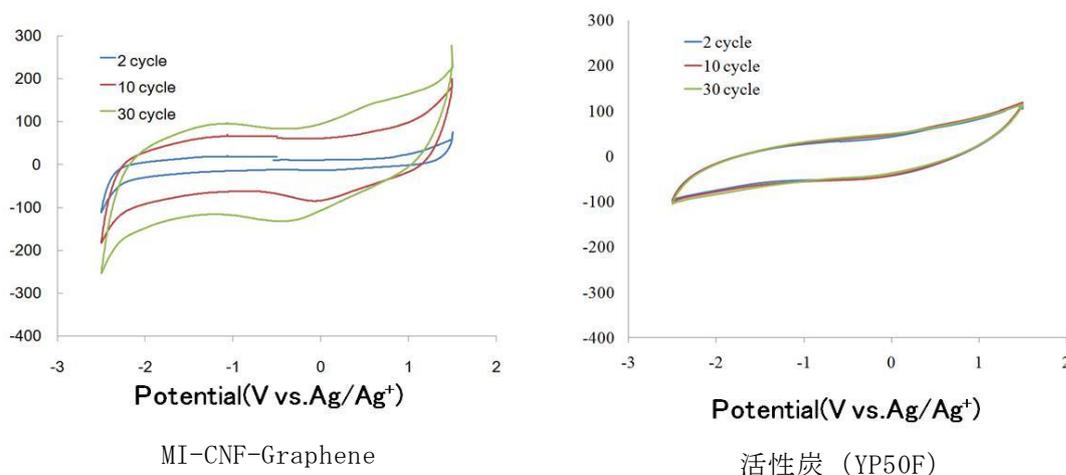


図 2 5 MI-CNF-Graphene及び活性炭のサイクリックボルタモグラム(2～30サイクル) 走査範囲:  $-2.5 \sim 1.5 \text{ V}$ , 掃引速度:  $5 \text{ mV s}^{-1}$

このサイクルの挙動は従来型のEDLCや電界賦活とも異なっている。MI-CNF-Grapheneの容量は表面積が $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ にも拘わらず $130 \text{ F g}^{-1}$ を達成した。このような値は通常の多孔質のカーボンでは得ることができない。我々は容量のメカニズムについて以下のように想定している。

MI-CNF-grapheneの構造はグラフェンレイヤーの再積層により構築されており、黒鉛構造よりアモルファスである。それで、充電時に容易にグラフェンレイヤーにイオンがインターカレートしグラフェン間の面間隔が広がり、新たなイオンの吸着サイトが構築される。図26にグラフェンの容量増加のイメージを示す。電界賦活との違いは大きな印可電圧を加えなくても起きること、また、30サイクル程度まで容量が増加し続けることが挙げられる。図に示したように、徐々にグラフェンレイヤー間にイオンがインターカレートして、最終的にグラフェンのレイヤー全体にイオンがインターカレートすると考えられる。インターカレートによる容量増加は電界賦活でもおこる。しかしながら、電界賦活が起きる活性炭をグラフェンと比較すると、結晶子の大きさや配列の規則性からイオンのインターカレートは容易ではないと考えられる。このような構造の違いから、グラフェンの容量増加は従来の電界賦活の容量増加と異なっていると考えられる。

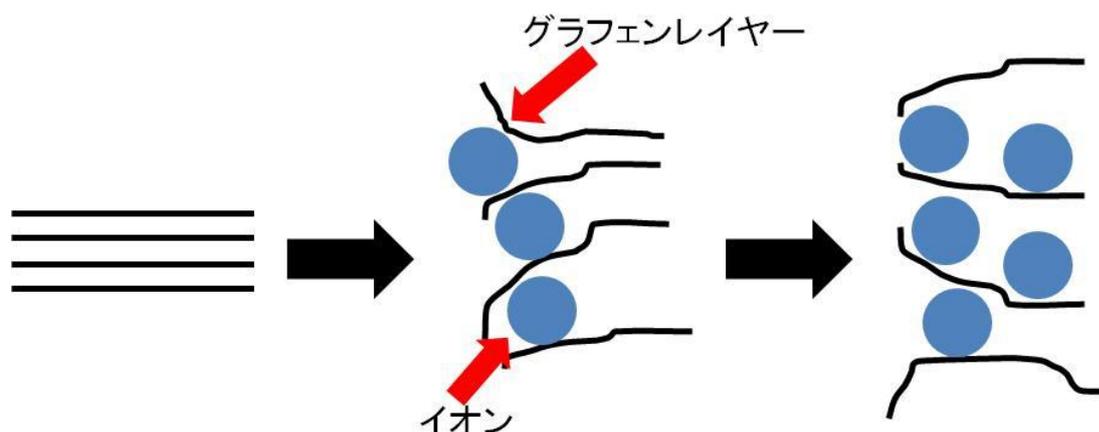


図26 グラフェンの容量増加のイメージ

また、この容量のメカニズムは活性炭を用いた一般的なEDLC電極より優れていると考えられる。活性炭は様々な細孔径をもっているが、容量増加に関与する細孔径は非常に限られている。なぜなら、イオンサイズより細孔径が大きくなると、カウンターイオンが入り、細孔あたりの容量を低下させる[18]。MI-CNF-Grapheneは多孔質構造ではないため、カウンターイオンが侵入できる細孔がないために高容量が達成できたと考えられる。図27にCNF由来グラフェン電極

(MI-CNF, MNF, PC-CNF)の掃引速度 $1 \text{ mV s}^{-1}$ 、走査範囲 $-1.75$ から $0.75 \text{ V}$ 及び $-2.5$ から $1.5 \text{ V}$ のサイクリックボルタモグラムを示す。もっとも容量が大きかったものはMI-CNF-Grapheneであり $70 \text{ F g}^{-1}$ の容量が得られた。一方、掃査範囲を $-2.5$ から $1.5 \text{ V}$ の場合は、いずれのグラフェン電極も掃引範囲が狭い場合と比較すると、EDLC容量が増加した。容量はMI-CNF-GrapheneとPCNF-Grapheneが $120 \text{ F g}^{-1}$ であった。一方、MNF-Grapheneは $50 \text{ F g}^{-1}$ で、負極側での分解反応と考えられるピークの値も大きかった。PCNF-Grapheneは電界賦活の効果が大きいと言える。

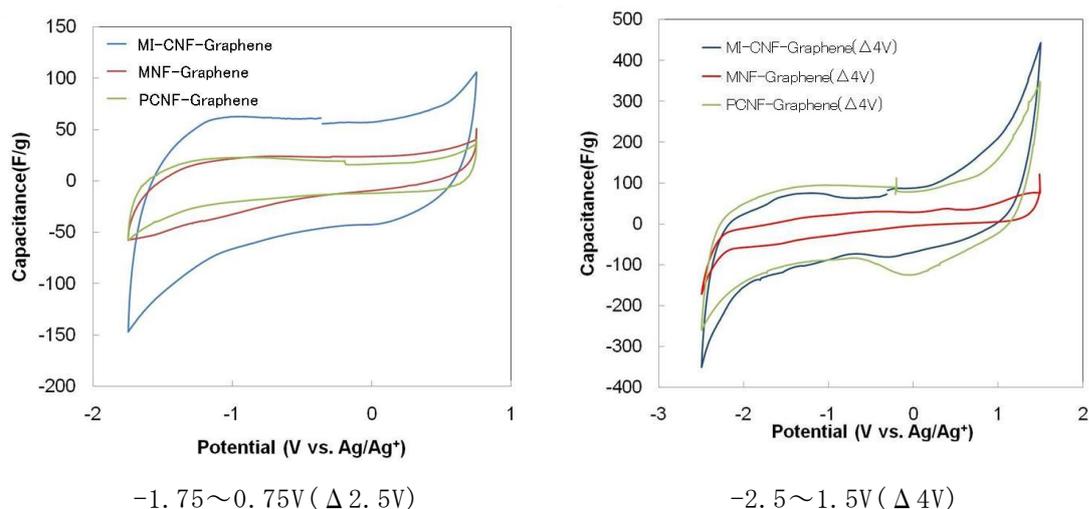


図 2 7 種々のCNF由来グラフェンのサイクリックボルタンメトリー

MI-CNF-Grapheneは表面積が $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ にもかかわらず $120 \text{ F g}^{-1}$ の容量を得ることが出来た。また、PCNF-Graphene及びMNF Grapheneのサイクリックボルタモグラムは掃査範囲が $-2.5$ から $1.5 \text{ V}$ では、三菱マテリアル製のCNFと同様の容量が得られた。しかしながら、電界賦活での容量の増加率はPCNF-Grapheneが最も大きかった。今後、カーボンファイバー直径とカップスタック／プレートレットの積層構造の選択とグラフェン作製プロセスおよび電界賦活条件の最適化で、さらなるEDLCの高容量化が期待できる。

#### 4-2-4 黒鉛由来グラフェンのEDLC特性

図 2 8 にG2-graphene電極の  $-1.75 \sim 0.75$  Vのサイクリックボルタンメトリーを示す。掃引速度については図 2 3 MI- CNF-graphene電極と同様の傾向であり、掃引速度 $100 \text{ mV s}^{-1}$ のボルタモグラムは楕円形のような形状を示す。これはイオンの拡散律速を示す。掃引速度 $10$ 、 $1 \text{ mV s}^{-1}$ のボルタモグラムは典型的EDLCの形状である長方形であった。MI- CNF-graphene負極側の容量が大きい、こちらは負極と正極の容量差は見られなかった。酸化側の容量 と還元側の容量は掃引速度 $1 \text{ mV s}^{-1}$ でそれぞれ $55 \text{ F g}^{-1}$ と $50 \text{ F g}^{-1}$ であった。

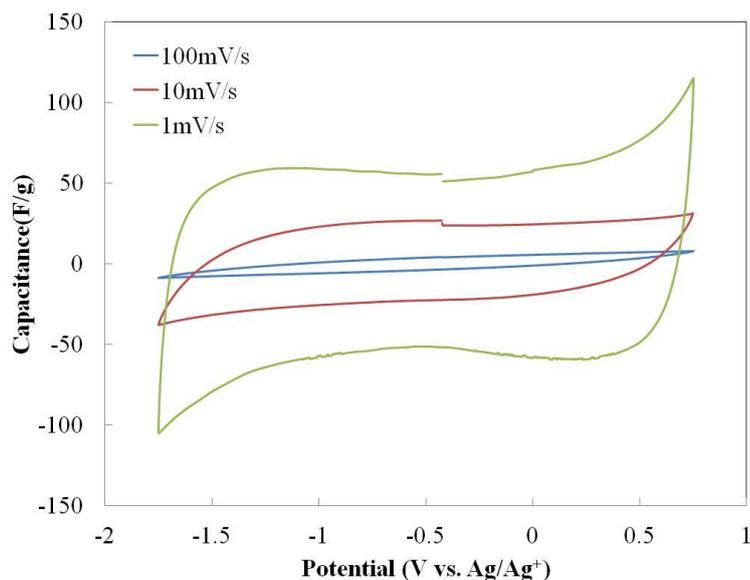


図 2 8 G2-graphene サイクリックボルタモグラム  $-1.75 \sim 0.75 \text{ V}$  ( $\Delta 2.5 \text{ V}$ )

図 2 9 に掃引速度 $1 \text{ mV s}^{-1}$ ,での走査範囲 ( $-1.75$ から $0.75$  :  $\Delta 2.5 \text{ V}$ )および( $-2.5$ から $1.5 \text{ V}$  :  $\Delta 4 \text{ V}$ )のG2-Graphene電極のサイクリックボルタモグラムを示す。 $-1.75$ から $0.75$ のポテンシャルレンジのサイクリックボルタモグラムは典型的なEDLCの形状である矩形の形をしている。酸化側の容量は $55 \text{ F g}^{-1}$ 、一方、還元側の容量は $50 \text{ F g}^{-1}$ であり、両方の平均値は $53 \text{ F g}^{-1}$ であった。さらに、 $-2.5$ から $1.5 \text{ V}$ にスキャンレンジを広げた場合  $1.5 \text{ V}$ 付近に化学反応のピークが見られる。負極側は $2.5 \text{ V}$

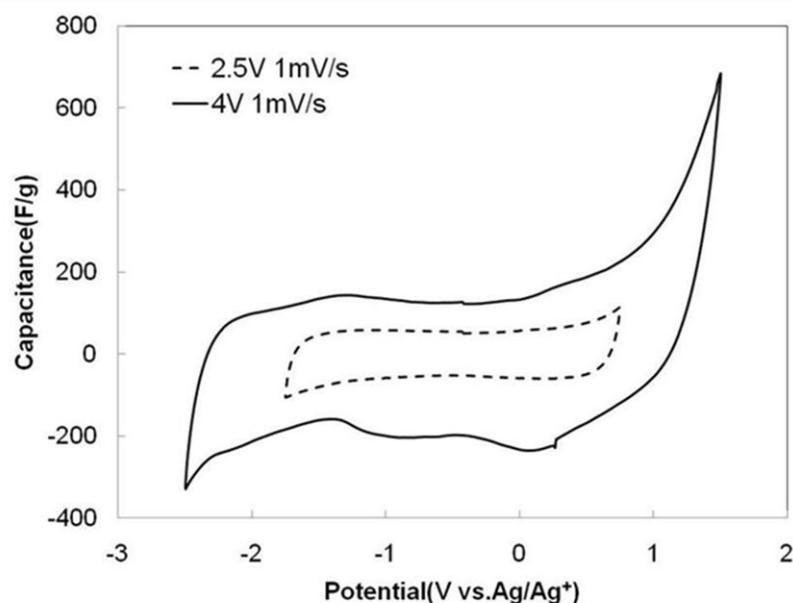


図 2 9 G2-graphene サイクリックボルタモグラム  $-1.75 \sim 0.75 \text{ V}$  ( $\Delta 2.5 \text{ V}$ )  $-2.5 \sim 1.5 \text{ V}$  ( $\Delta 4 \text{ V}$ )

のレンジと同様に矩形の形状をしている。酸化側の容量は $125 \text{ F g}^{-1}$ 一方、還元側の容量は $200 \text{ F g}^{-1}$ であり、両方の平均値は $163 \text{ F g}^{-1}$ であった。CNF由来のグラフェンと同様の電界賦活に類似した容量増加メカニズムであると予想される。

図30にそれぞれのグラフェンの表面積と容量の関係をしめす。 $\Delta 2.5\text{V}$ 掃引した場合はG150とG45以外は $15 \mu\text{F cm}^{-2}$ の傾きの直線上にのっている。 $\Delta 4\text{V}$ 掃引した場合には表面積と容量の相関関係はなかった。MI-CNF-4Vは $30 \mu\text{F cm}^{-2}$ の傾きがあり、これより上にあるものは面積あたりの容量が高く、また電界賦活が進行していると言える。もっとも単位面積あたりの容量が大きいのはPCNF-4Vでおよそ $50 \mu\text{F cm}^{-2}$ の単位面積あたりの容量を達成した。これは電界賦活による吸着サイトの増加とエッジ面の効率的な利用でもたらされたと考えられる。

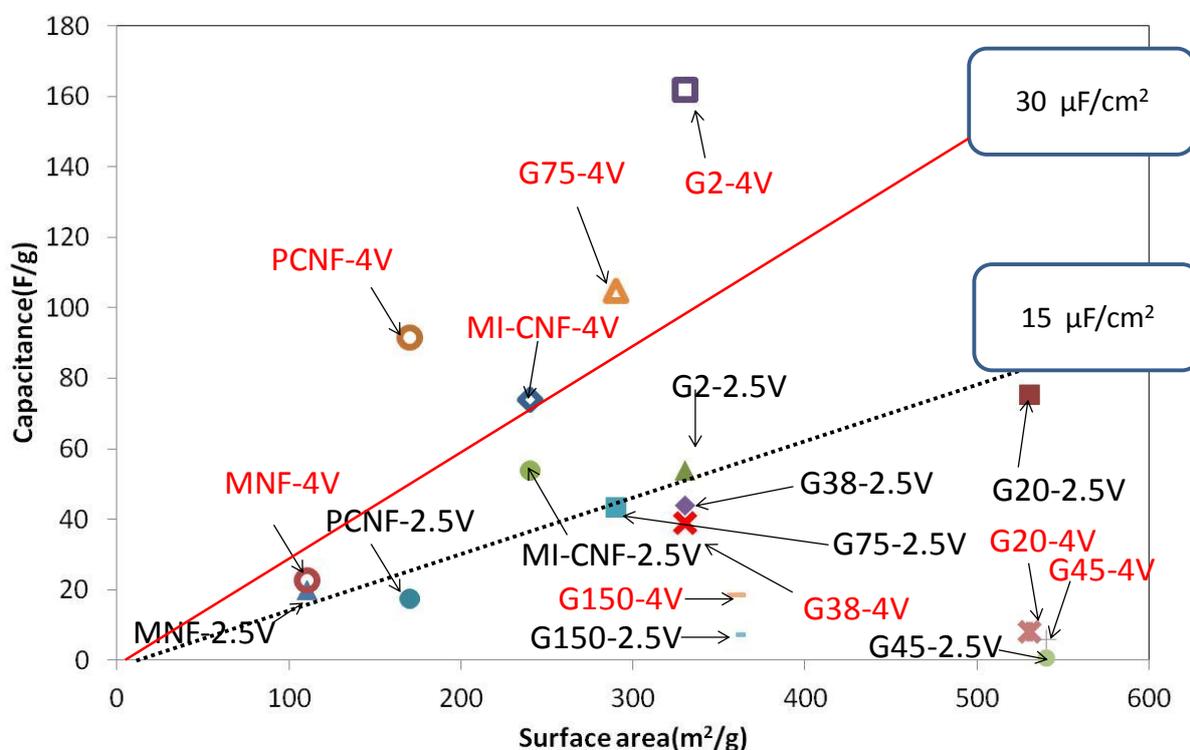


図30 それぞれのグラフェンの表面積と容量の関係

容量はサイクリックボルタンメトリー、掃引速度 $5 \text{ mV s}^{-1}$ から算出

図31に活性炭、G2、G20、CNFから調製したGrapheneの2から250サイクルまでの結果を示す。活性炭はおよそ $40 \text{ F g}^{-1}$ から徐々に減少し、140サイクルからは $20 \text{ F g}^{-1}$ を保った。G2-Grapheneは $80 \text{ F g}^{-1}$ から容量が増加し始めて、30サイクル付近まで増加し続けただらかに減少している。G20-Grapheneは $60 \text{ F g}^{-1}$ から容量が増加し始めて、30サイクル付近まで増加し続けた。30サイクル以後はG2グラフェンより急な勾配で減少し始めた。CNF-Grapheneは30サイクルまで容量が $100 \text{ F g}^{-1}$ まで増加し、その後は急激に容量が減少し、その後、活性炭と同様の容量となった。

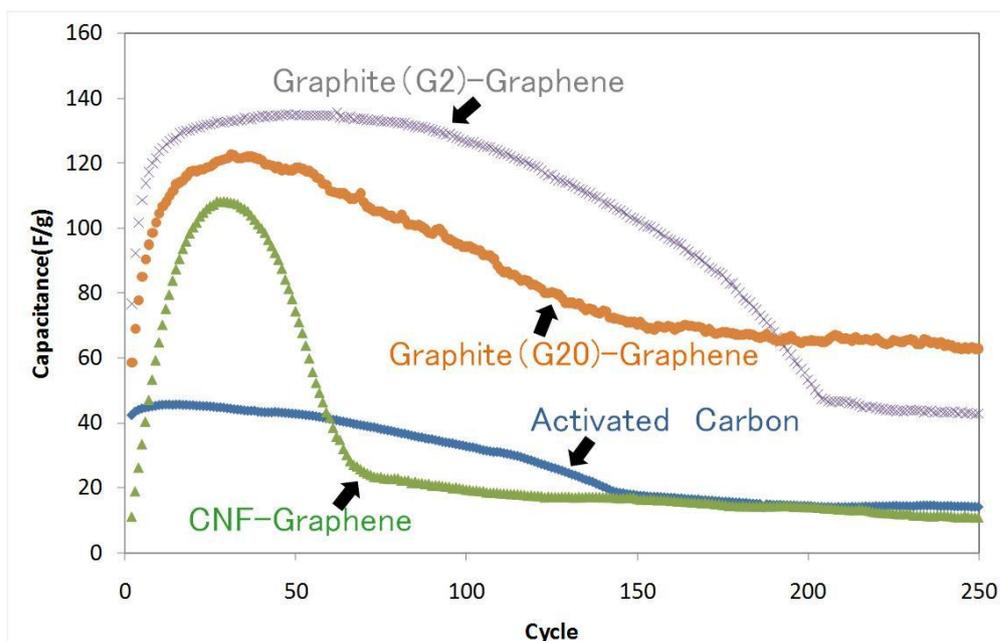


図3 1 活性炭とグラフェン (G2, G20, CNF由来) のサイクル特性  
 容量はサイクリックボルタンメリー 掃引速度  $5 \text{ mV s}^{-1}$  掃引範囲  
 $(-2.5 \sim 1.5 \text{ V}) \Delta 4 \text{ V}$

#### まとめ

電解液にEMI-TFSAを用いたグラフェン電極で、最も容量が高いのはG2-Grapheneで $160 \text{ F g}^{-1}$ の容量を達成した。CNF由来のグラフェンは初期サイクルではほとんど容量がないが、電界賦活によって30サイクルまで容量が増加する。一方、黒鉛由来のグラフェンは初期サイクルで、ある程度の容量を持っており、サイクルを増すとさらに容量が増加する。

#### 4-2-5 カーボンナノチューブの添加効果

##### 4-2-5-1. 目的

近年、グラフェンは高導電性や高表面積を有することから高性能キャパシタ電極材料として注目を集めている。しかしながら、現在報告されているグラフェンの表面積は $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度であり理論的な表面積 $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ より小さい。これは、還元および乾燥課程でグラフェンの再積層化が起り、本来の比表面積を有効利用できていないと言える。そこで、カーボンナノチューブ等のナノカーボンを添加し、グラフェンの再積層プロセスを制御することにより電気二重層容量の増加を試みた。図3 2に積層抑制のイメージ図を示す。グラフェン層間にカーボンナノチューブが入ることによって、グラフェン層間を制御し、イオン液体に最適な吸着サイトにすることを目的とする。

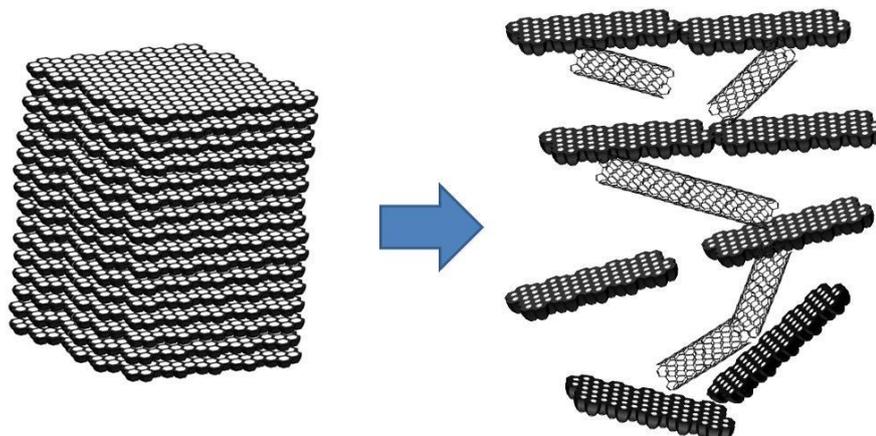


図 3 2 CNT添加によるグラフェン積層化抑制のイメージ図

#### 4-2-5-2. 実験方法

グラフェン前駆体はCNF（三菱マテリアル（株）製）を使用し、添加するCNTは（和光純薬（株））を用いた。グラフェンは前述したModified hummers 法により作製された。図 3 3 にグラフェン/CNT 複合体の調製スキームを示す。CNFを $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KMnO}_4$ を用いて酸化し、超音波処理を行い酸化グラフェンを得た。さらに酸化グラフェンの官能基を除去するためにヒドラジンとアンモニアで還元処理を行い、ろ過後、真空乾燥を行った。添加するCNTについては硝酸及び硫酸混合液で2時間攪拌し、超音波処理した後、ろ過し、グラフェンの超音波処理の前に添加した。電極はPTFE を添加し、混練、成形した（炭素材料/PTFE=9/1）。EDLCの容量の測定はイオン液体EMI-TFSAを用い、対極に活性炭、参照電極に0.01M AgTFSA/EMI-TFSA を使用しサイクリックボルタンメトリーから求めた。測定方法は前述した方法と同様である。

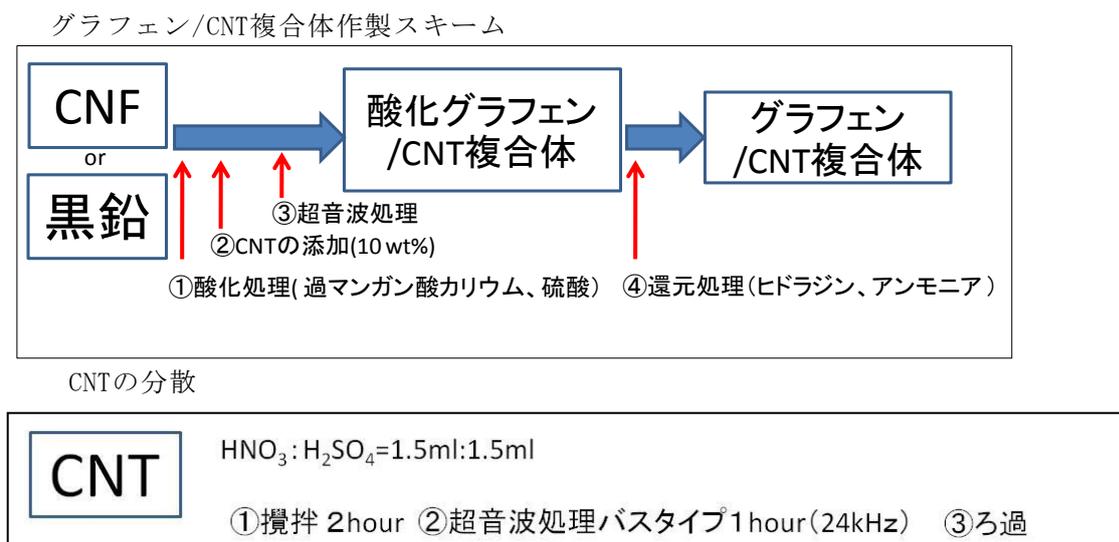


図 3 3 グラフェン/CNT複合体作製スキーム

#### 4-2-5-3. 結果および検討

表2にBET窒素吸着から求めたグラフェン (G20-graphene, MI-CNF-graphene) および10wt% CNT 添加グラフェン複合体 (G20-graphene/CNT, MI-CNF-Graphene/CNT) の比表面積を示す。G20由来のグラフェンはCNTを添加しても変化はなかった。MI-CNF由来のグラフェンは $360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  から $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  に増加した。

表2 黒鉛およびCNF由来のグラフェンの表面積

	G20-G2	G20-G2/CNT	MI-CNF3-G	MI-CNF3-G/CNT
表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	520	530	360	450

図3 4にCNF-GrapheneおよびCNF-Graphene/CNTの2つのグラフェン電極の掃引速度10及び $1 \text{ mV s}^{-1}$ のサイクリックボルタモグラムを示す。掃引速度 $10 \text{ mV s}^{-1}$ においてはCNF-GrapheneおよびCNF-Graphene/CNTは同じ挙動を示した。掃引速度 $1 \text{ mV s}^{-1}$ のときはCNF-Graphene/CNTは一般的なEDLCのCV曲線と同様の矩形であった。一方、CNF-Grapheneは $0.75 \text{ V}$ と $-1.75 \text{ V}$ に化学反応に類似したピークが見られた。

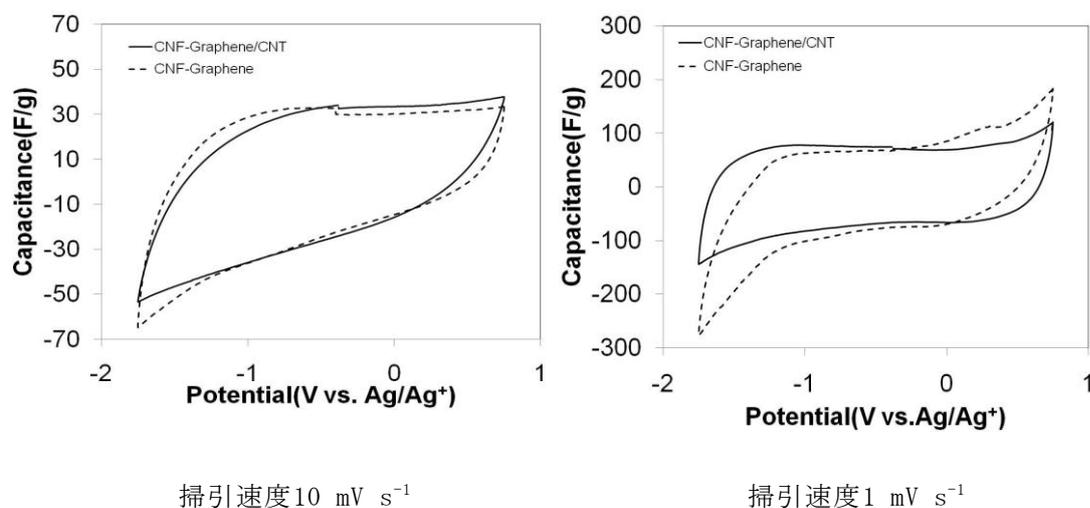


図3 4 CNF-GrapheneおよびCNF-Graphene/CNTサイクリックボルタモグラム

図3 5にCNF-Graphene/CNT複合体及びCNF-GrapheneのXRDパターンを示す。CNF-Grapheneのd002は黒鉛由来のピークが残っている。つまり、グラフェン化しない、黒鉛が存在する。一方、CNF-Graphene/CNTの002ピークは減少しており、グラフェンの積層化が抑制される。

図3 6にCNF-Graphene/CNF-Graphene/CNTの掃引速度 $10 \text{ mV s}^{-1}$ の200サイクルのサイクリックボルタモグラムを示す。ほとんど容量がない状態からCNF-Grapheneはサイクルごとに容量が増加した。一方CNTを加えたグラフェンはある程度容量がある状態から容量が増えはじめ、CNT-Grapheneのみと比べて、電界賦活の影響が少ないといえる。CNTがグラフェン層間を広げている効果であると考えられる。

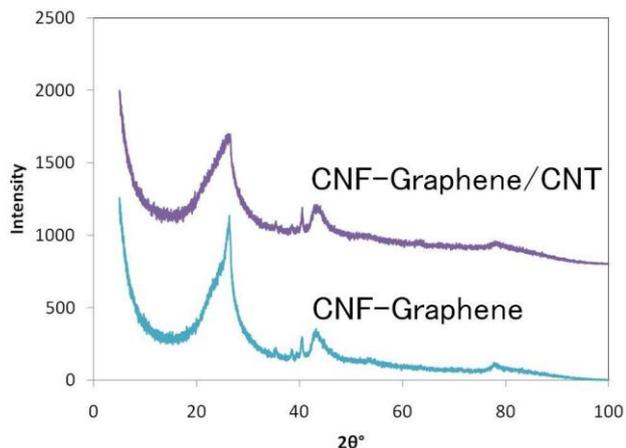


図3 5 CNF-Graphene及びCNF-Graphene XRD パターン

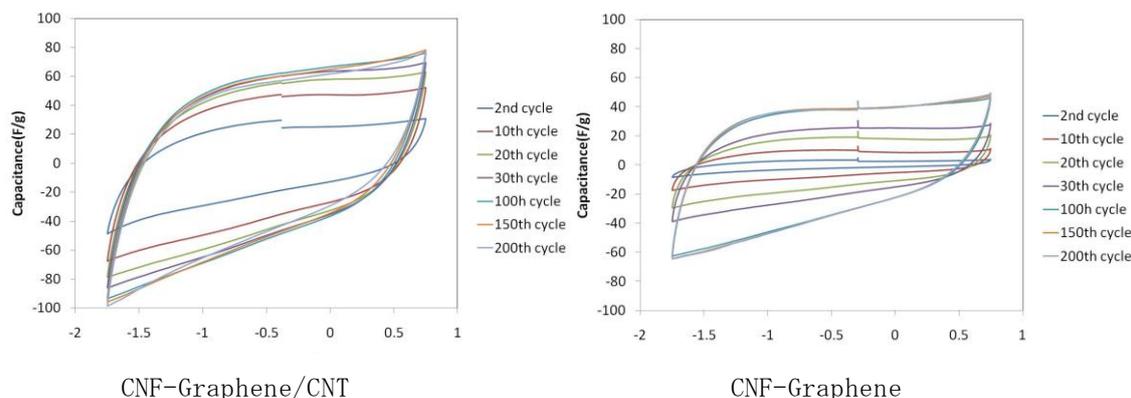


図3 6 CNF-Graphene/CNT複合体及びCNF-Graphene サイクリックボルタモグラム 掃引速度 $10 \text{ mV s}^{-1}$

#### 4-2-6. グラフェン利用電極の最適化

##### 4-2-6-1. 目的

電気二重層キャパシタは下記の式で示される

$$Q = CV \quad (2)$$

電気二重層キャパシタの二極セルに電圧が印可されると正極の電荷量 ( $Q(\text{Positive})$ )、負極の電荷量 ( $Q(\text{Negative})$ ) および二極セル全体の電荷量 ( $Q(\text{All})$ ) が等しくなり、また、二極セルに印可される電圧  $V$  は正極に印可される電圧  $V_x$ 、と正極に印可される電圧  $V_y$  の合計となる。以下にそれぞれの関係を示す。

$$Q(\text{All}) = Q(\text{Positive}) = Q(\text{Negative}) = Q \quad (3)$$

$$V = V_x + V_y \quad (4)$$

二極セルの容量を $C_{all}$ 、正極の容量を $C_x$ 、負極の容量を $C_y$ とすると、式(2)、(3)、(4)より以下の式が成り立つ。

$$\frac{Q}{C_{all}} = \frac{Q}{C_x} + \frac{Q}{C_y} \quad (5)$$

この式を正極及び負極の電極の重さの因子を考慮した式で表すと

$$\frac{Q}{(m_x + m_y)C_{all}} = \frac{Q}{m_x C_x} + \frac{Q}{m_y C_y} \quad (6)$$

$$C_{all} = \frac{m_x C_x m_y C_y}{(m_x + m_y)(m_x C_x + m_y C_y)} \quad (7)$$

正極及び負極の重さの因子を考慮した二極セルの電荷量は(2)式より、

$$Q = (m_x + m_y)C_{all}V \quad (8)$$

(8)式に(7)式を代入すると下記のようになる

$$Q = \frac{m_x C_x m_y C_y}{m_x C_x + m_y C_y} V \quad (9)$$

(3)式に示したとおり、セル全体の電荷量と正極および負極の電荷量は等しいので

$$Q(\text{Positive}) = m_x C_x \frac{m_y C_y}{m_x C_x + m_y C_y} V \quad (10)$$

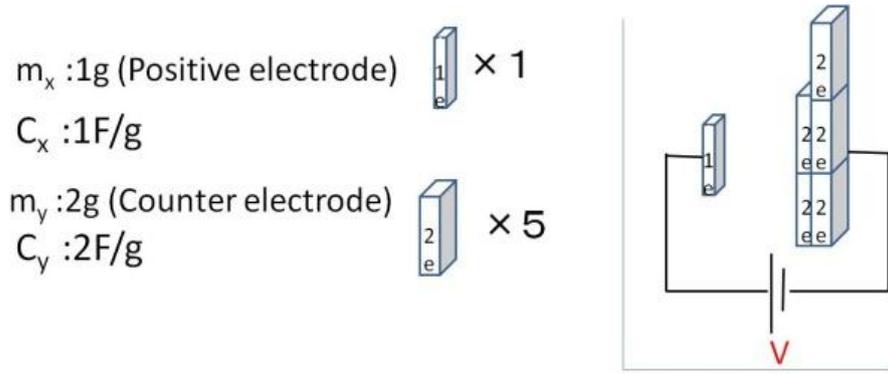
$$Q(\text{Negative}) = m_y C_y \frac{m_x C_x}{m_x C_x + m_y C_y} V \quad (11)$$

よって正極に印可される電圧 $V_x$ および負極に印可される電圧 $V_y$ はそれぞれ下記の式になる。

$$V_x = \frac{m_y C_y}{m_x C_x + m_y C_y} V \quad (12)$$

$$V_y = \frac{m_x C_x}{m_x C_x + m_y C_y} V \quad (13)$$

擬似サイクリックボルタンメトリーで測定する場合の以下に具体的な例を示す。図37に擬似サイクリックボルタンメトリーの説明図を示す。正極に重さが1g容量が1F g<sup>-1</sup>が1つ、一方、負極に重さが2gで容量が2F g<sup>-1</sup>のものを5つ貼り付けたセルを想定する、この場合は負極にかかる電圧は正極の20分の1である。



$$Q(\text{positive}) = m_x C_x \left( \frac{m_y C_y}{m_x C_x + m_y C_y} \right) V = 1 \times 1 \left( \frac{2 \times 5 \times 2}{1 \times 1 + 2 \times 5 \times 2} \right) V = \frac{20}{21} V$$

Applied voltage at positive

$$Q(\text{Negative}) = m_y C_y \left( \frac{m_x C_x}{m_x C_x + m_y C_y} \right) V = 2 \times 5 \times 2 \left( \frac{1 \times 1}{1 \times 1 + 2 \times 5 \times 2} \right) V = \frac{20}{21} V$$

Applied voltage at Negative

図 3 7 擬似サイクリックボルタンメトリーの説明

つまり、対極の容量を作用極より限りなく大きくした場合、作用極のみに電圧が印可されることになり、作用極単独での測定と同様の結果が獲得される。実際の測定には図 3 8 のフラットセルを用いた。図 3 9 にフラットセルを用いた擬似 3 極の概念図を示す。高電圧でグラフェンの構造変化で電極が膨潤しても、評価が可能である。



図 3 8 フラットセルの写真

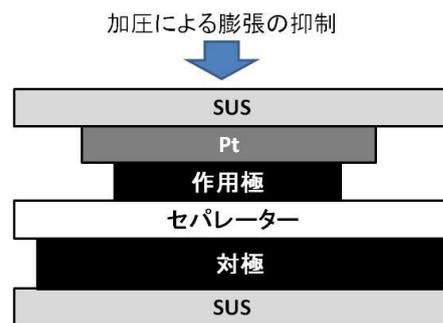


図 3 9 フラットセルを用いた擬似 3 極の概念図

電解質にEMI-TFSAを用いて、擬似サイクリックボルタンメトリーを測定した。5倍量以上の関西熱化学(株)の活性炭Maxsorb(MSC-30)を対極に用い、また、作用極には以下の六種類のグラフェンを用いた。黒鉛由来(G150、G45、G20) CNF由来(MI-CNF-2、PCNF-2、MNF-2: グラフェン調製時の0.5g仕込み) その他のサイクリックボルタンメトリーの条件は前述したEDLCと同様である。表3に黒鉛由来及びCNF由来のグラフェンの表面積を示す。

表3 黒鉛及びCNF由来グラフェンの表面積

黒鉛由来		CNF由来	
G20-Graphene	530 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	MI-CNF-graphene-2	330 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
G45-Graphene	540 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	PCNF-graphene-2	420 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$
G150-Graphene	360 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	MNF-graphene-2	130 $\text{m}^2\text{g}^{-1}$

図40～図45に黒鉛由来（G150、G45、G20）およびCNF由来（MI-CNF-2、PCNF-2、MNF-2: グラフェン調製時の0.5 g仕込み）グラフェンの疑似サイクリックボルタモグラムを示す。黒鉛由来のグラフェンは $\Delta 2.5\text{V}$ である程度の容量をもっていたが、CNF由来のグラフェンは容量がほとんどなかった。またいずれのグラフェンも $\Delta 5\text{V}$ では負極側に大きな反応がみられ、容量が増加している。図40～図45の疑似サイクリックボルタメトリーの結果から、CNF由来のグラフェンは印加電圧に対する電界賦活の影響が大きいことが示された。

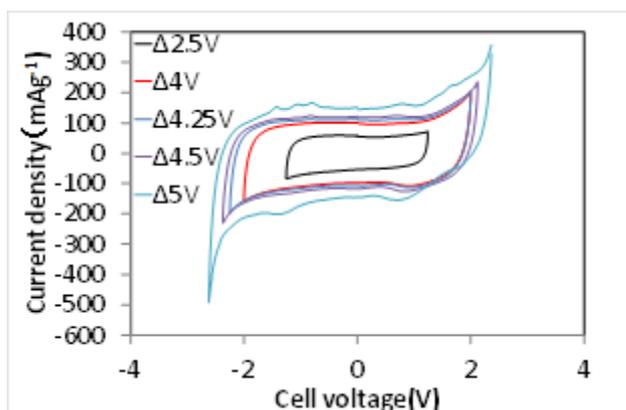


図40 疑似サイクリックボルタモグラム  
(G20-Graphene)  $1 \text{ mV s}^{-1}$

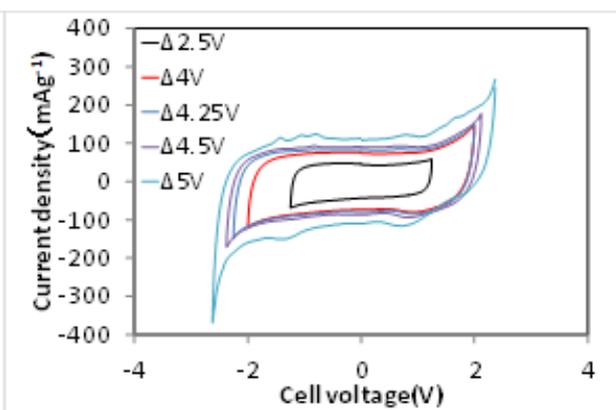


図41 疑似サイクリックボルタモグラム  
(G150-Graphene)  $1 \text{ mV s}^{-1}$

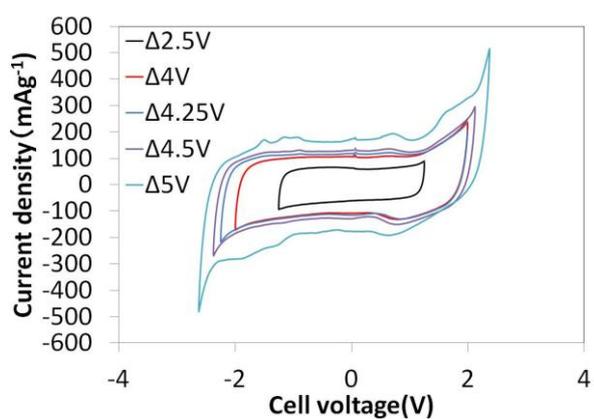


図42 疑似サイクリックボルタモグラム  
(G45-Graphene)  $1 \text{ mV s}^{-1}$

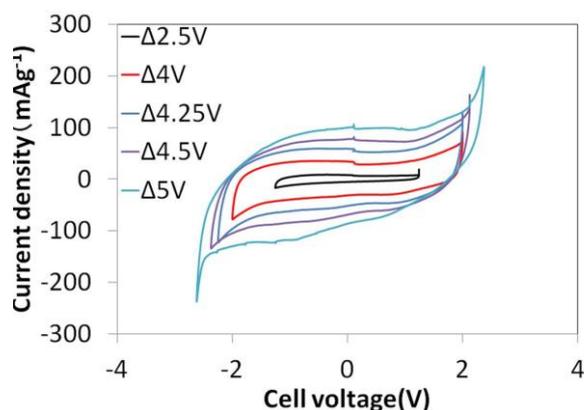


図43 疑似サイクリックボルタモグラム  
(MI-CNF-Graphene)  $1 \text{ mV s}^{-1}$

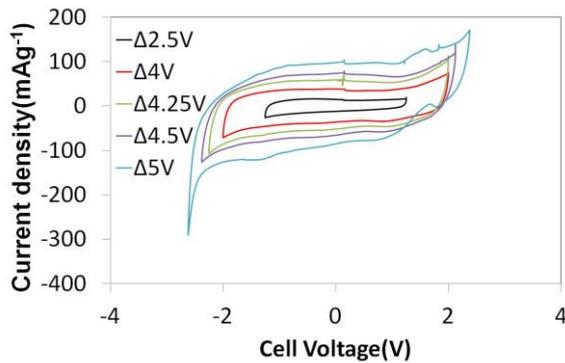


図 4 4 疑似サイクリックボルタモグラム  
(PCNF-Graphene) 1 mV s<sup>-1</sup>

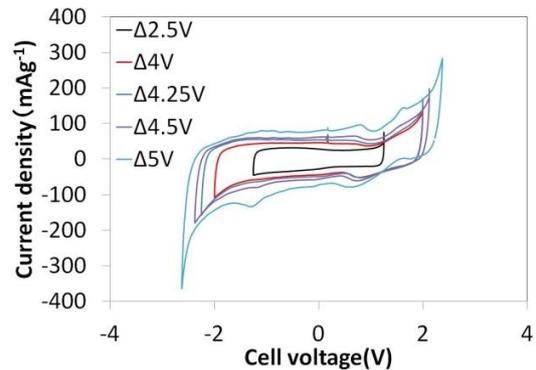


図 4 5 疑似サイクリックボルタモグラム  
(MNF-Graphene) 1 mV s<sup>-1</sup>

図 4 6 に擬似サイクリックボルタモグラムから求めた電圧と容量の関係を示す。容量はおよび印可電圧はそれぞれ式 (14)、(15) から求めた。

$$C_x = \frac{\frac{I}{\nu} \times m_y C_y}{m_x (m_y C_y - \frac{I}{\nu})} \quad (14)$$

$$V_{working} = \frac{m_y C_y}{m_x C_x + m_y C_y} V_{cell} \quad (15)$$

$C_x$  : 作用極の単位重量当たり容量  $C_y$  : 対極の単位重量当たり容量  $m_x$  : 作用極の重量  
 $m_y$  : 対極の重量  $I$  : CVの電流値  $\nu$  : CVの掃引速度

$V_{working}$  : 作用極に印可される電圧  $V_{cell}$  : セル全体に印可された電圧

この方法では前述したメッシュに電極を張り付けたセルより、印可電圧が大きな容量が獲得された。CNF由来のグラフェンは印可電圧が低いと容量はほとんど発現しないが4 Vを超えたところから、容量が増加した。ナノグラフェンで最も高い容量はPCNFを原料としたものでおよそ80 F g<sup>-1</sup>であった。一方、黒鉛由来のグラフェンは低電位の印可電圧でもある程度の容量を持ち、

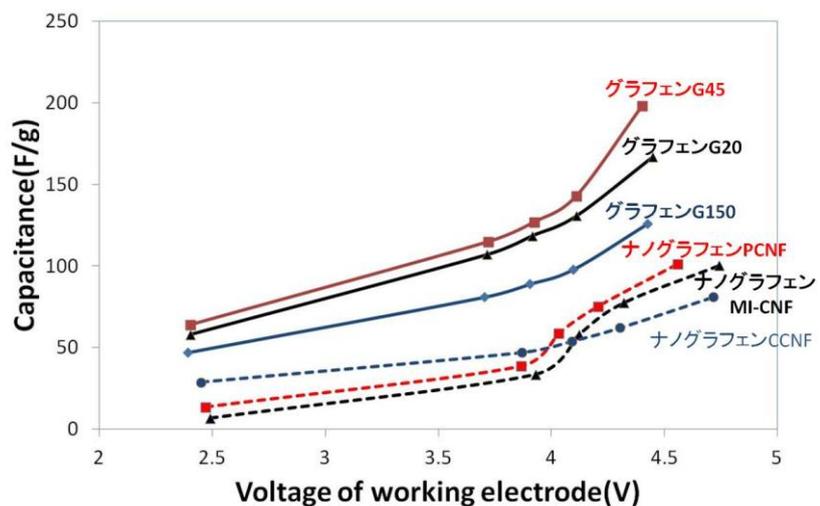


図 4 6 疑似サイクリックボルタモグラムから求めた容量  
Scan rate : 1 mV s<sup>-1</sup>

電界賦活でさらに容量が増加した。グラフェンで最も高い容量はG45を原料としたものでおよそ200 F/gであった。容量の大きさは表面積が高いグラフェンほど高い容量が発現した。グラフェンはG45とG20はほぼ同様の傾向を示した。一方、ナノグラフェンはPCNFとMI-CNFが同じ容量の発現挙動を示した。擬似サイクリックボルタンメトリーでの測定はメッシュに電極を張り付けたセルの結果（図24）より、飛躍的に容量が増加した。これは電極が抑えつけられることにより、電界賦活による電極膨張抑制の効果が出たと言える。

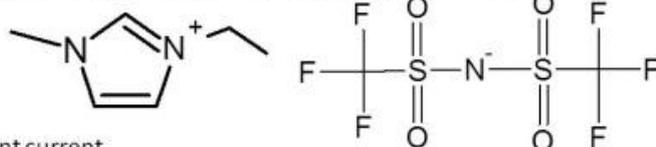
#### 4-2-6-3. 定電流定電圧充電 (CCCV)

セル性能を評価するために定電流定電圧充電CCCVを行った。電流密度 $50 \text{ mA g}^{-1}$ で2.5 V, 4 V充電を行った。容量は放電曲線の面積から求めるエネルギー換算法で算出した。

電解液EMI-TFSAを用いたグラフェン電極は正極と負極で容量が異なる。図40～45に示すように負極側の容量が大きいことが分かる。これはEMI-TFSAの化学構造はEMIは平面構造であり、TFSAは立体構造をしている。EMIは平面構造をしており、グラフェンの層間に容易に入ることができるので、負極側の容量は、正極側より大きい。そこでG20の正極と負極の容量を等量にしたものと負極の容量を大きくした非対称電極とを比較した。図41に対称電極と非対称電極の条件、図42に対称電極及び非対称電極の充放電曲線を示す。対称電極は正極と負極の容量比率は1:1であり、一方、非対称電極は1:1.26にした。充電挙動は対称および非対称電極のどちらも、2.5 V付近までは時間と電圧が比例するプロファイルであった。2.5 V以上ではカーブを描いた。カーブが終わった後の挙動は対称電極は時間に対して電圧が比例し、一方、非対称電極は4 V付近でプラトーを示した。放電挙動は放電直後に電圧が降下するIRドロップの値が対称電極の方が大きかった。対称電極のEDLC容量は $11 \text{ F g}^{-1}$ 、一方、非対称電極のEDLC容量は $36 \text{ F g}^{-1}$ であった。

Sample: G20-RGO Ionci liquid: EMI-TFSA

Electrode: G20-RGO/PTFE = 9/1



対称電極

CCCV: constant current  
constant voltage

**Symmetry**

(Positive = Negative)



**Asymmetry**

(Positive > Negative)



図47 対称電極 VS 非対称電極CCCVの条件

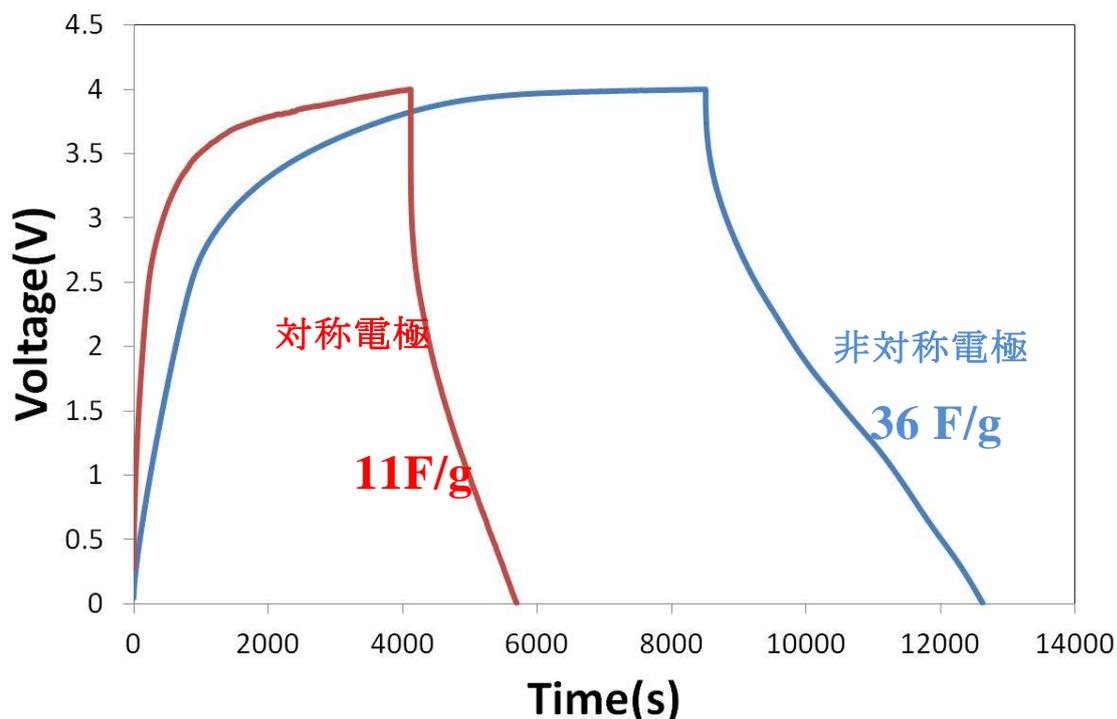


図 4 8 グラフェン電極充放電曲線

対称電極（正極：負極＝1：1） VS 非対称電極（正極：負極＝1：1.26）

#### 活性炭電極の適用（活性炭：正極、グラフェン負極）

グラフェン電極は負極の容量特性に優れていることが判明した。そこでさらに容量を増加させるために、表面積が $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ の関西熱化学（株）製の活性炭のMaxsorb(MSC-30)を適用した。活性炭(Maxsorb(MSC-30))を正極にG20-Grapheneを負極に用いた。図43に充放電プロファイルを示す。この充放電プロファイルは図の非対称電極のプロファイルと同様であった。2.5 V付近までは時間に対して電圧が比例し、その後は電圧の増加が鈍化しカーブを描き4V直前ではプラト-な領域が存在する。放電曲線はIRドロップがなく若干うねりがあるプロファイルであった。4V充電で $50 \text{ F g}^{-1}$ の容量を達成した。このエネルギー密度は $111 \text{ Wh kg}^{-1}$ である。図44に2.5Vおよび4V充電の10サイクルの容量を示す2.5 V充電ではサイクル増すにしたがい、若干の容量増加がみられた。4 V充電では1サイクル後は著しく容量が減少し、10サイクル目には2.5V充電の容量より低下した。

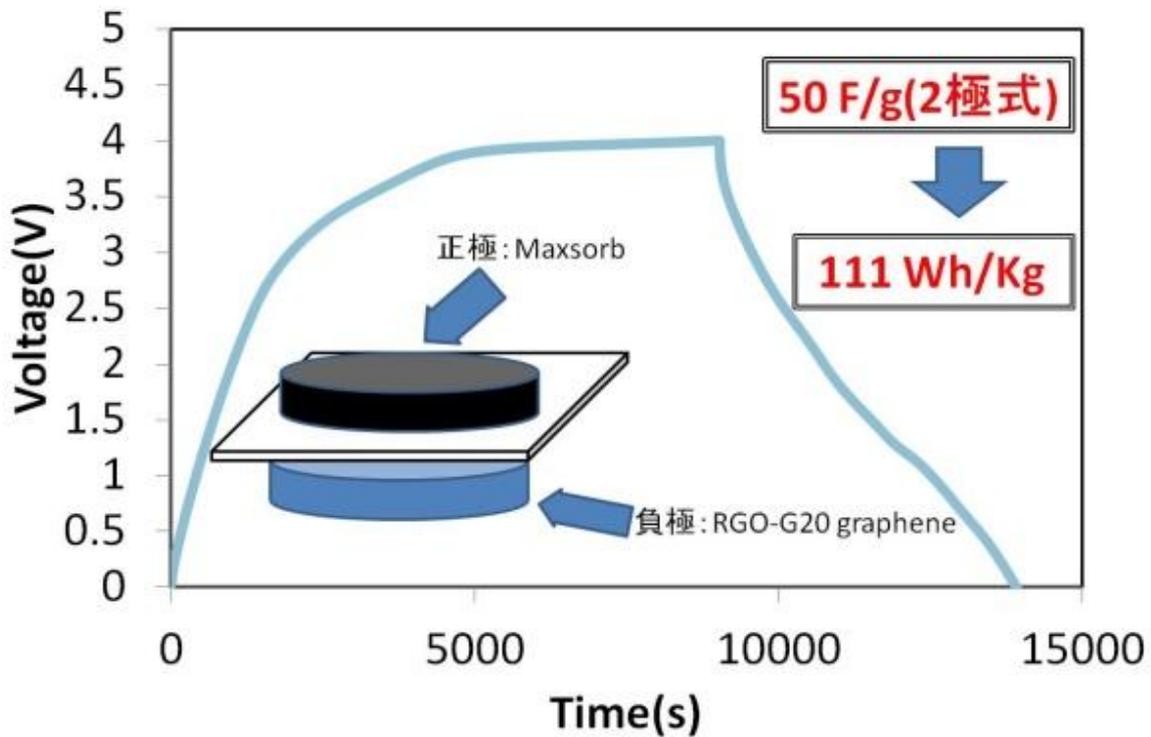


図 4.9 非対称電極充放電プロファイル  
 正極 (Maxsorb MSC-30) 負極 (G20-Graphene)

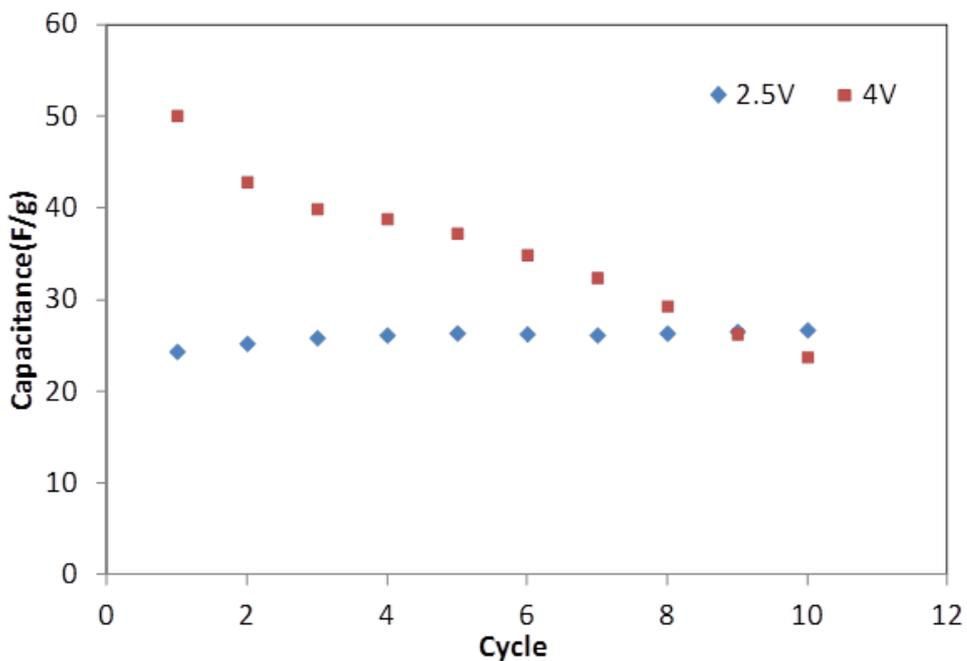


図 5.0 非対称電極の充放電プロファイル

### 4-3 イオン液体の水分管理

#### 1. 目的

疎水性のイオン液体であるEMI-TFSAは使用できる温度域、耐電圧も大きくEDLCの電界液として、多くの研究者が使用している。しかしながら、現時点での品質の安定性は低いと思われる。購入したメーカー及びLot間でばらつきがある。通常は無色だが、薄い黄色に着色している場合もある。電気化学反応に影響を及ぼす水分量を抑える必要があり、真空オーブンで乾燥した場合し、さらにグローブボックス内で脱気した場合の水分量をカールフィッシャー滴定で検出した。

#### 実験方法

冷蔵庫に保管されていた開封後のEMI-TFSAを真空オーブンにいれ、160℃で3時間の加熱を行った。さらに素早くAr雰囲気グローブボックスの中に入れて30分間、真空状態に保った。検出した水分量を以下に示す。

- (1) 乾燥前のサンプル（開封後、冷蔵庫に保管されていた試料）
- (2) 真空オーブンで160℃で3時間乾燥させた試料
- (3) (2)の乾燥後すぐにグローブボックス中に移動させ、30分真空で脱気にした。
- (4) (3)の後、3時間置いた試料。

表4に上記の条件のイオン液体中での水分量をまとめる。160℃ 3時間加熱した後、Ar雰囲気下で真空脱気を行った試料がもっとも水分量が少なく7 ppmであった。大気中に放置した場合は1900 ppmとなりかなりの量の水分を吸着していることが判明した。擬似サイリックボルタンメトリーの測定以降の研究はグローブボックス中でセルを組み立てた。

表4 イオン液体中の水分量

イオン液体の状態	水分量(ppm)
未処理	133
160℃ 3h 真空オーブン	50
160℃ 3h 真空オーブン+Ar中で脱気	7
脱水後 3h 大気中に放置	1877



#### 4-4-2: 背景(新規イオン液体 [Li-glyme 4][TFSA])

一般的にglymeと呼ばれる、Tetraethylene glycol dimethyl ether (glyme 4: G4), triethylene glycol dimethyl ether (glyme 3: G3)は、クラウンエーテルの環を切り開いて直鎖構造にしたエーテル分子である。エーテルを形成する酸素原子が、金属イオンと錯体を形成することが知られている。近年、このG3もしくはG4が、リチウム塩の一種であるLi-TFSAを1:1の高いモル比で溶解し、イオン液体([Li-G4][TFSA])となることが報告されている。G4自体は、化学反応を生じやすい ether基の酸素原子が複数存在する為、電気化学的には不安定な材料である。しかしながら、この新規イオン液体は、Liと1:1の錯体を形成することで、フリーな酸素原子が存在しなくなる。この結果、電気化学的に非常に安定なイオン液体となる。この新規イオン液体は、リチウムイオン電池の電解質材料としての利用が検討され、安定した充放電が可能であることが報告されている(図5.3)[20]。

我々は、このglyme系イオン液体に着目し、様々なカチオンとの錯体形成を試み、EDLCに適するイオン液体の探索を行った。[Li-G4][TFSA]はリチウムの酸化還元電位に対して、0.2 V-5.0 Vの間で安定であり、この広い電位窓を完全に活用できれば、高エネルギー密度の5 V級のEDLC用電解質材料となる。

また、我々は前章までに示してきたように、これまでイオン液体EMI-TFSAがEDLCの良好な電解質となることを示してきた。上記の結果と合わせて考えると、TFSAをアニオンとして有するイオン液体が有効であることが示唆されている。電解液にLiイオンを用いることは、安全性の観点において不利であることから、我々は、[Li-G4][TFSA]をベースとし、Liイオンを含まない新規イオン液体の合成と、電解質への応用の可能性を探索した。

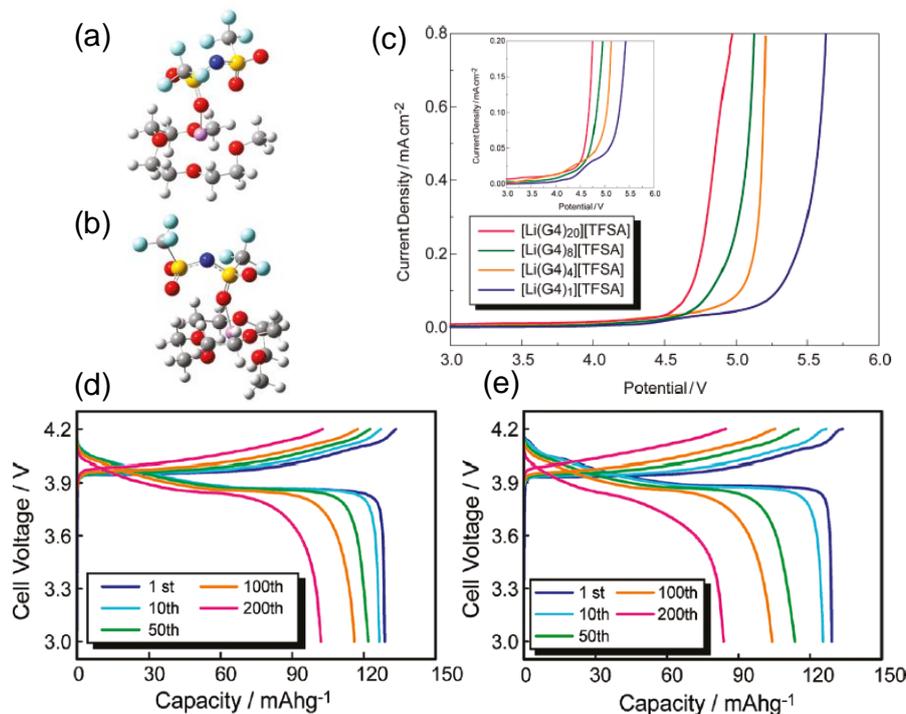


図5.3 計算による(a)G3, (b)G4とLi-TFSAの錯体構造。(c)LSVによる[Li(G4)<sub>x</sub>][TFSA]の電位窓の評価。(d)G3, (e)G4錯体を電解質に用いたリチウム2次電池

(Li|electrolyte|LiCoO<sub>2</sub>)の充放電測定結果: K. Yoshida et al., JACS. 2011, 133, 13121

#### 4-4-3: 材料設計

Glyme材料としてG4を採用した。G4と錯体を形成させる塩として、アニオン種をTFSAとした、Li-TFSA, TEA-TFSA, triethylmethylammonium (TEMA)-TFSA (TEMA-TFSA)と、BF<sub>4</sub>をアニオン種としたTEA-BF<sub>4</sub>、その他にヨウ化物イオン、過塩素酸イオンをイオン種とした、LiI、Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の計6種類について検討を行った。

Li-TFSA, TEA-TFSA, TEMA-TFSA, TEA-BF<sub>4</sub>に関しては、G4とカチオン種とが1:1で混合するように調整し、電解液とした。一方、LiI、Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>に関してはG4と1:1で混合しなかったため、1:2の混合比でG4溶液に溶解させて電解液とした。図54に予想される[TEMA-G4][TFSA]の構造を示す。[Li-G4][TFSA]は、Liイオンの周囲をG4分子が環状に取り巻く形でカチオンを形成することが知られている。このカチオン構造が電気化学的安定性の原因となっている。よって、[TEMA-G4][TFSA]においても同様に、TEMAの周囲をG4が取り巻く形でカチオンを形成し、TFSAがアニオンとなる事によって安定なイオン液体となっていると考えられる。

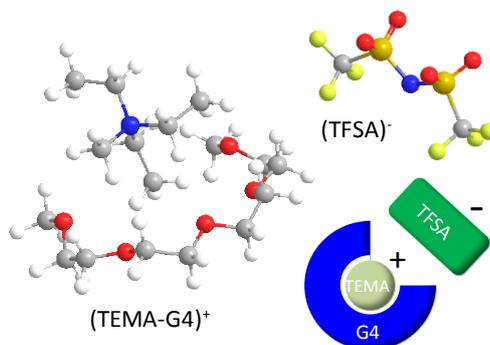


図54 新イオン液体（グライム錯体）[TEMA-G4][TFSA]の予想される構造

- ① [Li-G4][TFSA]
- ② [TEA-G4][TFSA]
- ③ [TEMA-G4][TFSA]
- ④ [TEA-G4][BF<sub>4</sub>]
- ⑤ [Li-(G4)<sub>2</sub>][I]
- ⑥ [Mg-(G4)<sub>2</sub>][(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

正極に我々の開発したグラフェン(比表面積 530 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)・負極にMaxsorb (比表面積 3000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)を用いて液体セルを作成し、サイクリックボルタンメトリーで電位の掃引を行うことで耐電圧評価を行った。①・⑤に関してはLi metalをreferenceとし、②・③・④・⑥に関してはLi metalに対して分解反応が進行した為、負極Maxsorbを過剰に用いてreferenceとした疑似3極型2極セルとして充放電測定を行うことで、耐電圧評価を行った。また、OCV電位での電流値の平均値から容量(F g<sup>-1</sup>)を求め、更にエネルギー密度の値を求めて比較を行った。

#### 4-4-4: [Li-G4][TFSA]の物性評価

背景で紹介したように、[Li-G4][TFSA]はYoshidaらによって報告されたイオン液体である。リチウムイオン伝導性と、電気化学的安定性を有することから、リチウム2次電池の電解質材料としての利用が検討されている(図52)。

参照極にLi metal、作用極に我々が作成したグラフェン電極、対極にカーボン材料であるMaxsorb(MSC-30)を使用して、電位窓の測定を行った結果を図55に示す。実験は、室温で不活性ガス(Ar)雰囲気下にて行った。イオン液体の高い粘性を考慮して、 $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ の掃引速度で行っている。実験の結果、イオン液体[Li-G4][TFSA]はLiの酸化還元電位に対して1.0 Vから4.5 Vの範囲で安定に充放電できることが分かった。これは、TEA-BF<sub>4</sub> in PCの電位幅である2.7 Vと比較して、0.8 V電位窓が広がっている。電位走査範囲を0.5 Vから5.0 Vに広げると、酸化側・還元側ともに電解質の分解に伴うピークが観察された。また、図55(b)には、観測された容量のサイクル特性を示す。サイクル数の増大に伴って、容量の増大が観察された。これは、我々の合成したグラフェン材料に共通の現象であり、電圧印加に伴う“電界賦活”の効果により、グラフェンの吸着サイトが増大した結果、容量の増大が観察されている。最大値を示した18 cycleから求められるEDLCセルの容量は2極換算で $33.2 \text{ F g}^{-1}$  (3極換算 $132.6 \text{ F g}^{-1}$ )であった。電位走査範囲が3.5 Vであることから、本EDLCのエネルギー密度を計算すると $56.4 \text{ Wh kg}^{-1}$ である。

今回、電解質材料としてイオン液体を採用することで、EDLC充放電に用いる電位幅を3.5 Vに広げることが成功した。エネルギー密度は $56.4 \text{ Wh kg}^{-1}$ と、従来のもものと比較して高い値を得ることができなかったが、我々が並行して開発している電極材料を採用することで、電極・電解質材料の最適化が達成できれば、高い電位と容量を両立した高性能EDLCが実現できると考えている。

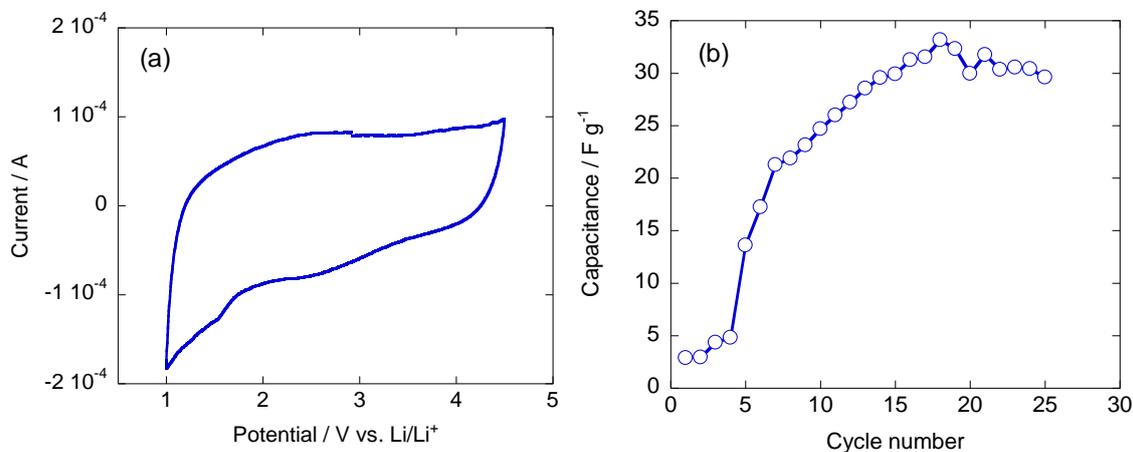


図55 電解質: [Li-G4][TFSA], 作用極: graphene, 対極: Maxsorb(MSC-30)を用いた電位窓測定結果(a)。Scan rateは $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ で行った。12 cycle目のdataを記載。(b)は測定された容量のサイクル特性。

#### 4-4-5: [TEA-G4][TFSA]の物性評価

[TEA-G4][TFSA]は今回、我々によって初めて合成された電解質材料である。Yoshidaらの[Li-G4][TFSA]イオン液体の報告を参考に、より電位窓の広い電解質材料の開発を目的に合成された。

作成した[TEA-G4][TFSA]電解質はLi metalと化学反応を生じることが分かった為、対極を参照極とする2極セル構造とした。作用極に我々が作成したグラフェン電極、対極にカーボン材料であるMaxsorb(MSC-30)を使用して、電位窓の測定を行った結果を図56に示す。実験は室温で不活性ガス(Ar)雰囲気下で行い、電解質の高い粘性を考慮して、 $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ の掃引速度で行っている。電解質[TEA-G4][TFSA]は $-2.5 \text{ V}$ から $1.0 \text{ V}$ の範囲で安定に充放電できることが分かった。これは、TEA-BF<sub>4</sub> in PCの電位幅である $2.7 \text{ V}$ と比較して、 $0.8 \text{ V}$ 電位窓が広がっている。電位走査範囲を $-3.0 \text{ V}$ から $1.5 \text{ V}$ に広げると、酸化側・還元側ともに電解質の分解に伴うピークが観察された。また、図56(b)には、観測された容量のサイクル特性を示す。イオン液体[Li-G4][TFSA]と比較して、グラフェンの電界賦活に伴う容量の増大は観察されなかった。容量はサイクル数に対して緩やかな減少傾向を示している。イオン液体[Li-G4][TFSA]と比較しての違いはカチオン種である。Liに対してTEAはサイズの大きな材料であるので、電界賦活の効果が小さかったものと考えられる。6 cycle目から求められるEDLCセルの容量は2極換算で $13.6 \text{ F g}^{-1}$  (3極換算 $54.3 \text{ F g}^{-1}$ )であった。電位範囲が $3.5 \text{ V}$ であることから、本EDLCのエネルギー密度を計算すると $23.1 \text{ Wh kg}^{-1}$ である。

今回、電解質材料としてイオン液体を採用することで、EDLC充放電に用いる電位幅を $3.5 \text{ V}$ に広げることが成功した。エネルギー密度は $23.1 \text{ Wh kg}^{-1}$ と、従来のものと比較して高い値を得ることができなかったが、イオン液体[Li-G4][TFSA]同様、我々が並行して開発している電極材料を採用することで、電極・電解質材料の最適化が達成できれば、高い電位と容量を両立した高性能EDLCが実現できると考えている。

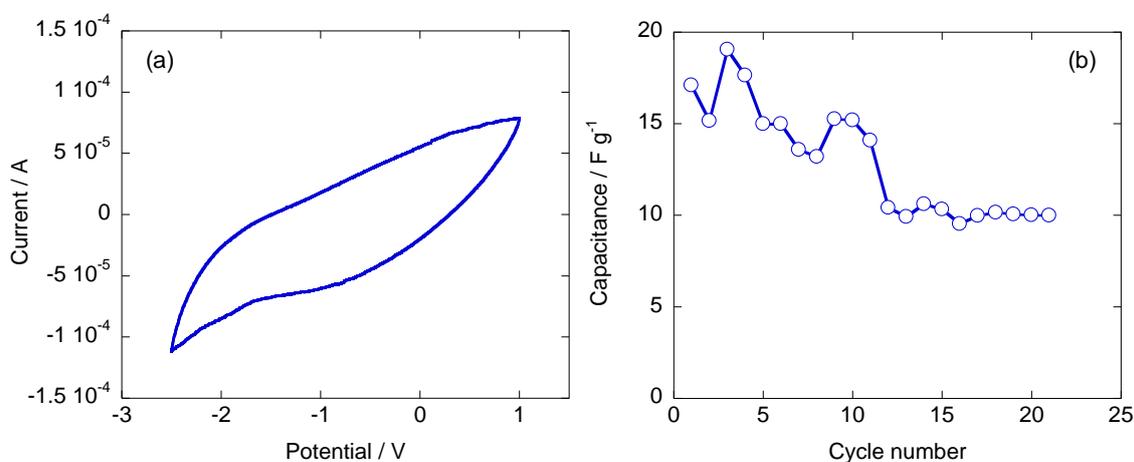


図56 電解質：[TEA-G4][TFSA]，作用極：graphene，対極：Maxsorb(MSC-30)を用いた電位窓測定結果(a)。Scan rateは $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ で行った。8 cycle目のdataを記載。(b)は測定された容量のサイクル特性。

#### 4-4-6: [TEMA-G4][TFSA]の物性評価

[TEMA-G4][TFSA]は我々によって初めて合成された電解質材料である。Yoshidaら[Li-G4][TFSA]イオン液体の報告を参考に、より電位窓の広い電解質材料の開発を目的に合成された。

作成した[TEMA-G4][TFSA]電解質はLi metalと化学反応を生じることが分かった為、対極を参照極とする2極セル構造とした。作用極に我々が作成したグラフェン電極、対極にカーボン材料で

あるMaxsorb(MSC-30)を使用して、電位窓と容量の測定を行った結果を図5-7に示す。実験は室温で不活性ガス(Ar)雰囲気下、 $1.0 \text{ mV s}^{-1}$ の掃引速度で行っている。電解質[TEMA-G4][TFSA]は $-3.0 \text{ V}$ から $1.5 \text{ V}$ の範囲で安定に充放電できることが分かった。これは、TEA-BF<sub>4</sub> in PCの電位幅である $2.7 \text{ V}$ と比較して、 $1.8 \text{ V}$ の改善である。電位走査範囲を $-3.5 \text{ V}$ から $2.0 \text{ V}$ に広げると、酸化側・還元側ともに電解質の分解に伴うピークが観察された。また、図5-7に示したCVカーブは2回目の掃引におけるものであり、現在、サイクルに対する容量の変化についての検討を進めている。図5-7から求められるEDLCセルの容量は2極換算で $20.6 \text{ F g}^{-1}$  (3極換算 $82.4 \text{ F g}^{-1}$ )であった。走査電位範囲が $4.5 \text{ V}$ であることから、本EDLCのエネルギー密度を計算すると $57.8 \text{ Wh kg}^{-1}$ である。

今回、電解質材料としてイオン液体を採用することで、EDLC充放電に用いる電位幅を $4.5 \text{ V}$ に広げること成功した。エネルギー密度は $57.8 \text{ Wh kg}^{-1}$ と、従来のものと比較して高い値を得ることができなかったが、イオン液体[Li-G4][TFSA]同様、我々が並行して開発している電極材料を採用することで、電極・電解質材料の最適化が達成できれば、高い電位と容量を両立した高性能EDLCが実現できると考えている。

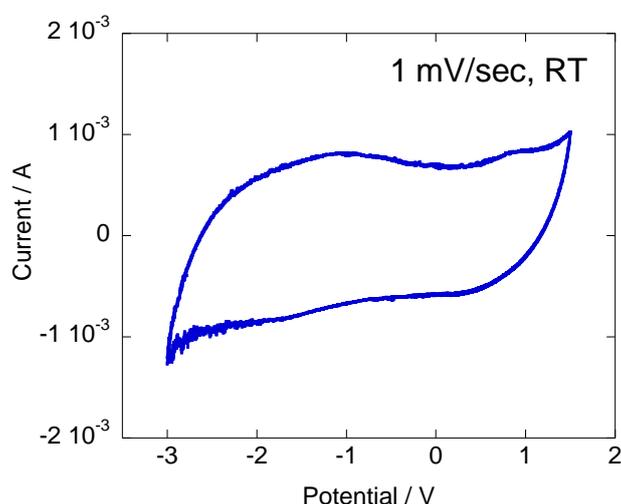


図5-7 電解質：[TEMA-G4][TFSA]，作用極：graphene，対極：Maxsorb(MSC-30)を用いたEDLC容量測定結果。Scan rateは $1 \text{ mV s}^{-1}$ で行った。

図5-8に電解質[TEMA-G4][TFSA]を用いたEDLCのサイクル測定結果を示す。電位は、 $-2.6 \text{ V} - 1.4 \text{ V}$ の $4 \text{ V}$ の範囲で走査している。その他の測定条件は、図5-7の $4.5 \text{ V}$ 走査条件と同一にしてある。測定の結果、容量は、40 cycle経過後においても、 $20 \text{ F g}^{-1}$ 前後の高い値を維持しており、優れたcycle特性を維持していることが分かった。[Li-G4][TFSA]において観測されたような、大きな電界賦活効果は見られなかったが、3 cycleにかけて、緩やかな容量の上昇が観察された。これはLiとTEMAのサイズの違いに依るものと考えている。

最大の容量 $22.9 \text{ F g}^{-1}$  (2極換算)を示した3 cycle目において、エネルギー密度は、 $50.8 \text{ Wh kg}^{-1}$ となった。走査した電位の幅が小さかったため、図5-1に示したエネルギー密度より小さな値となったが、本電解質材料が、高い安定性を誇る、耐電圧性の優れた電解質材料であることを示すことができた。

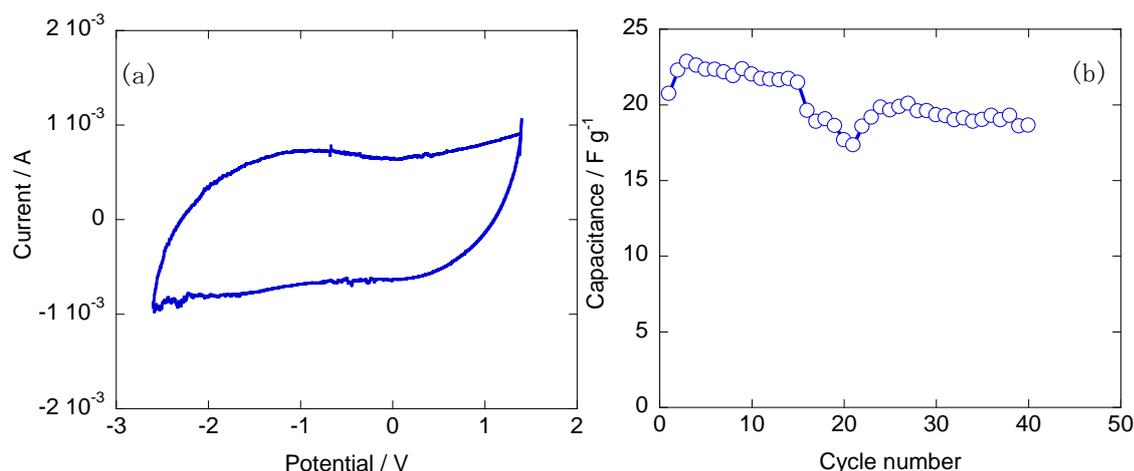


図 5.8 電解質: [TEMA-G4][TfSA], 作用極: graphene, 対極: Maxsorb (MSC-30) を用いた電位窓測定結果 (a)。測定温度は室温、Scan rate は  $1.0 \text{ mV s}^{-1}$  で行った。3 cycle 目の data を記載。 (b) は測定された容量のサイクル特性。

#### 4-4-7: [Li-(G4)<sub>2</sub>][I] の物性評価

[Li-(G4)<sub>2</sub>][I] は我々によって初めて合成された電解質材料である。Yoshida らの [Li-G4][TfSA] イオン液体の報告を参考に、より電位窓の広い電解質材料の開発を目的に合成された。TfSA と比較して、ヨウ化物イオン I<sup>-</sup> はサイズの小さい陰イオンであるため、粘度の低減や、イオン伝導率の向上が期待される。この新規イオン液体は、室温 (30°C) において、 $1.6 \text{ mS cm}^{-1}$  と比較的高いイオン伝導率を示すことが分かっている。また、impedance 測定結果より、伝導イオン種にリチウムイオンが含まれていることも確認しており、これらの結果を基に、我々は [Li-(G4)<sub>2</sub>][I] のリチウム 2 次電池の電解質材料としての利用を検討している。[Li-(G4)<sub>2</sub>][I] を電解質として用いた、負極 Li metal, 正極  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  (LTO) のリチウム 2 次電池の充放電測定結果とサイクル特性において、初回放電で LTO の理論容量である  $175 \text{ mAh g}^{-1}$  を超える高容量を示し (超過分は副反応と考えられる。)、40 cycle まで  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  を超える高い放電容量を維持している。また、40 cycle まで 90% 以上の高いクーロン効率を維持していることから、リチウム 2 次電池の電解質として安定に動作していることがわかった。

この電解質を、EDLC 用電解質として用いたセルの評価を行った。参照極に Li metal、作用極に我々が作成したグラフェン電極、対極にカーボン材料である Maxsorb (MSC-30) を使用し、電位窓と容量の測定を行った結果を図 5.8 示す。実験は室温で不活性ガス (Ar) 雰囲気下、イオン液体の高い粘性を考慮して、 $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  の掃引速度で行っている。CV 測定の結果、他の電解質と比較して狭い範囲で電解質の分解が生じていることが分かった。電解質底部には結晶が沈殿しており、ヨウ素が酸化還元反応で結晶化したものと考えられる。LSV 測定の結果、リチウムの酸化還元電位に対して 3.0 V 付近でヨウ素の析出反応が生じることが分かっている。図 5.9 では 3 V 付近で電解質材料の分解に起因するピークが見えている。これは、ヨウ素の生成に伴うものと考えられる。電解質 [Li-(G4)<sub>2</sub>][I] において期待される効果が得られず、狭い電位窓しか得られなかったのは、ヨウ素の反応に起因していると考えられる。

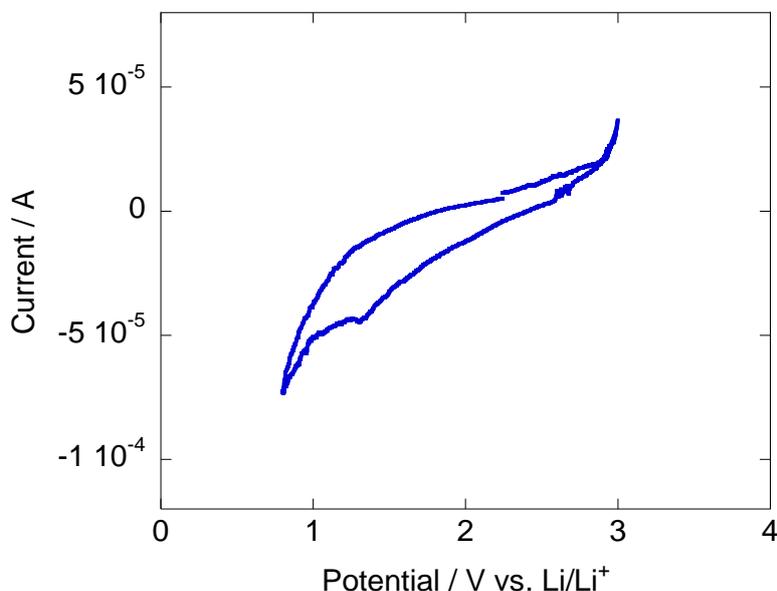


図5.9 電解質:  $[\text{Li}-(\text{G4})_2[\text{I}]$ , 作用極: graphene, 対極: Maxsorbを用いたEDLC容量測定結果。Scan rateは $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ で行った。

#### 4-4-8: $[\text{TEA-G4}][\text{BF}_4]$ , $[\text{Mg-G4}][\text{ClO}_4]$ の物性評価

$\text{TEA-BF}_4$ は一般的に用いられるEDLC用電解液の塩である。また、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ はMg電解液の塩として用いられている。我々は、これらの材料についてもG4もしくはG3への溶解を試みた。しかしながら、これらの塩は、glymeとのモル比1:1では溶解することはなかった。そこで、モル比を1:2, 1:4と変えることで溶解を試みたが、これらの塩は最終的にglymeに対して溶解しないことが分かった。以上の理由から、これらのイオン液体を作成することができなかった為、電解液との物性評価を行うことができなかった。

#### 4-4-9: まとめ

今回我々は、4. 材料設計の項に示したように、①～⑥まで、計6種類のイオン液体電解質材料を作成し、その電位窓と容量、エネルギー密度とサイクル特性の評価を行った。表5に回作製した6種類の電解質の物性比較を示す。

6種類の材料のうち、電解質として機能したのは、 $[\text{Li-G4}][\text{TFSA}]$ ,  $[\text{TEA-G4}][\text{TFSA}]$ ,  $[\text{TEMA-G4}][\text{TFSA}]$ の3種類であった。その他の電解質は、電気化学的に不安定であるか、溶解しないという理由で電解質として機能しなかった。このことは、TFSAをアニオン種として利用することが、安定な電解質材料設計の方針となりうることを示している。

	Scan rate (mV/sec)	耐電圧 (V)	Capacitance (3極) (F/g)	エネルギー密度 (2極) (Wh/kg)	サイクル特性
[Li-G4][TFSA]	0.1	3.5	<b>133</b>	56.4	○
[TEA-G4][TFSA]	0.1	3.5	54.3	23.1	×
[TEMA-G4][TFSA]	1	<b>4.5</b>	82.4	<b>57.8</b>	○
[TEA-G4][BF <sub>4</sub> ]	0.1	-	-	-	-
[Li-G4][I]	0.1	2.2	-	-	-
[Mg-G3][ClO <sub>4</sub> ]	0.1	-	-	-	-

表5 今回作製した6種類の電解質の物性比較（赤字：最大値）

（※耐電圧は擬似サイクリックボルタンメトリーの電位。実際には5~10%程度低い）

[Li-G4][TFSA]は、Liの酸化還元電位に対して、1.0 V~4.5 Vの範囲で安定に充放電されることが分かった、これはTEA-BF<sub>4</sub> in PCの2.7 Vよりも0.8 V広い電位窓を有していることになる。容量は3極換算で133 F g<sup>-1</sup>であり、得られるエネルギー密度は56.4 Wh kg<sup>-1</sup>であった。[TEA-G4][TFSA]は2極での測定であった為、電位を絶対値で規定することはできなかったが、3.5 Vの範囲で安定に充放電されることが分かった、これはTEA-BF<sub>4</sub> in PCの2.7 Vよりも0.8 V広い電位窓を有していることになる。容量は3極換算で54.3 F g<sup>-1</sup>であり、得られるエネルギー密度は23.1 Wh kg<sup>-1</sup>であった。[TEMA-G4][TFSA]は2極での測定であった為、電位を絶対値で規定することはできなかったが、4.5 Vの範囲で安定に充放電されることが分かった、これはTEA-BF<sub>4</sub> in PCの2.7 Vよりも1.8 V広い電位窓を有していることになる。容量は3極換算で82.4 F g<sup>-1</sup>であり、得られるエネルギー密度は57.8 Wh kg<sup>-1</sup>であった。他の電解質と比較して、TEMA-TFSAを用いた材料において、大きな耐電圧を得ることに成功した。この原因については現在調査中である。

以上の結果より、合成した3種類の電解液において、従来の電解液よりも広い電位窓を有することがわかった。また、これらの電解質の電位窓の広さはほぼ同じであったことから、電位窓の広さを規定しているのは、LiやTEAなどの錯体中心の材料ではなく、glymeもしくはアニオンであるTFSAであることを示している。但し、TEMA-TFSAはその中でも大きな耐電圧を示していることは注目すべき点である。これらの材料選択を最適化することで、更に電位窓の広い電解質材料を合成できると期待している。

#### 4-4-10: [TEMA-G4][TFSA] 構造最適化 (Maxsorb電極)

今回の電解質のうち、最も大きな耐電圧特性を示したのは、[TEMA-G4][TFSA]電解質であった。他の電解質が最大で3.5 Vであったのに対し、[TEMA-G4][TFSA]は最大で4.5 Vの耐電圧性能を示した。そこで、[TEMA-G4][TFSA]電解質を用いたEDLCにおいて、電極構造を最適化し、最大のエネルギー密度を示すデバイス構造の探索を行った。

電極材料の候補として、最初にMaxsorb(MSC-30)を採用した。Maxsorb(MSC-30)を電極材料として対称セルを作成し、2極測定によって、そのデバイスの耐電圧と容量、エネルギー密度の評価を行った。図60の左図に、電流密度による、容量変化の様子を示す。500 mA g<sup>-1</sup>の電流密度では、容量は10.8 F g<sup>-1</sup>であった。しかしながら、電流密度を小さくすることにより容量は増大し、50 mA g<sup>-1</sup>では、最終的に28.7 F g<sup>-1</sup>の容量を示した。これは、TEMAの使用によりイオンサイズが大きくなっ

ている為、高い電流密度に追従できないイオン種が存在したためと考えられる。続いて、 $50 \text{ mA g}^{-1}$ の電流密度で耐電圧測定を行った結果を図60右図に示す。耐電圧測定は、 $2.5 \text{ V}$ より $0.5 \text{ V}$ 刻みで $3.5 \text{ V}$ まで行った。この結果、 $3.0 \text{ V}$ 以上の電圧において、化学反応もしくは分解に伴う、電位上昇の鈍化がみられた。図58に示したように、CV測定では最大 $4.5 \text{ V}$ の耐電圧を示したが、今回の測定では $3.0 \text{ V}$ 程度の耐電圧しか示さなかった。これは、電極構造は対照的であるが、可動イオン種は対照ではない（ $[\text{TEMA-G4}]^+$ と $[\text{TFSA}]^-$ ）ため、耐電圧性能に、正極・負極間で差異が生じたためと考えられる。なお、Maxsorb(MSC-30)には電界賦活効果が存在しないため、cycleによる容量の増大は観察されなかった。

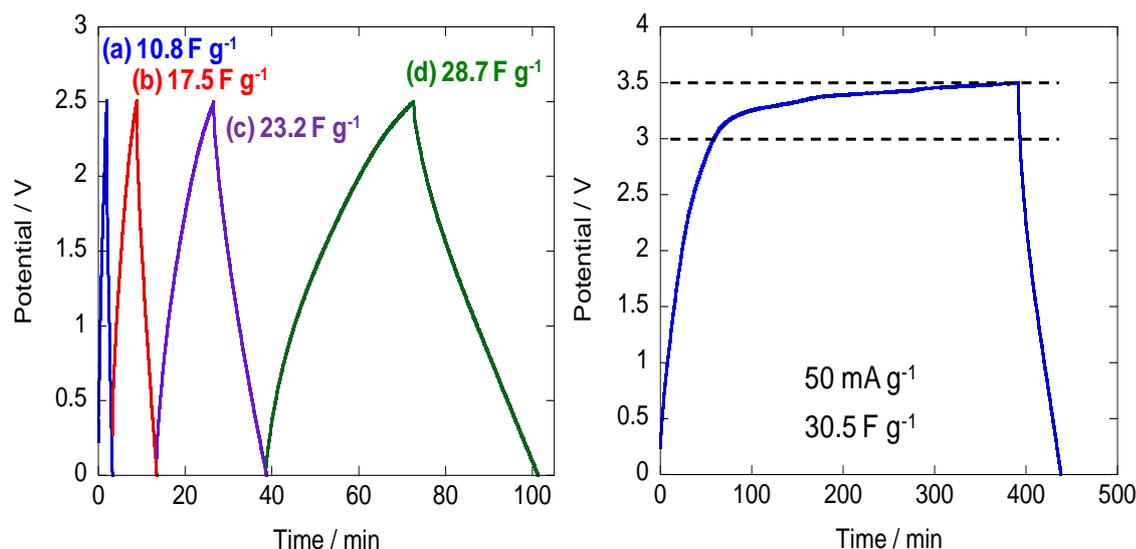


図60 電解質： $[\text{Li}-(\text{G4})_2][\text{I}]$ ，作用極：グラフェン(G20)，対極：Maxsorb(MSC-30)を用いたEDLC容量測定結果。Scan rateは $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ で行った。左図は、最大電圧 $2.5 \text{ V}$ において電流密度(a) $500 \text{ mA g}^{-1}$ ，(b) $200 \text{ mA g}^{-1}$ ，(c) $100 \text{ mA g}^{-1}$ ，(d) $50 \text{ mA g}^{-1}$ によって測定した結果

#### 4-4-11: $[\text{TEMA-G4}][\text{TFSA}]$ 構造最適化 (graphene電極)

電極材料の候補として、続いて我々が合成したグラフェン(G20)を採用した。グラフェン(G20)を電極材料として対称セルを作成し、2極測定によって、そのデバイスの耐電圧と容量、エネルギー密度の評価を行った。図61の左図に、電流密度による、容量変化の様子を示す。 $500 \text{ mA g}^{-1}$ の電流密度では、容量は $0.8 \text{ F g}^{-1}$ であった。しかしながら、電流密度を小さくすることにより容量は増大し、 $50 \text{ mA g}^{-1}$ では、最終的に $12.6 \text{ F g}^{-1}$ の容量を示した。これは、TEMAの使用によりイオンサイズが大きくなっている為、高い電流密度に追従できないイオン種が存在したためと考えられる。続いて、 $20 \text{ mA g}^{-1}$ の電流密度で耐電圧測定を行った結果を図61の右図に示す。耐電圧測定は、 $2.5 \text{ V}$ より $0.5 \text{ V}$ 刻みで $3.5 \text{ V}$ まで行った。この結果、 $3.0 \text{ V}$ 以上の電圧において、化学反応もしくは分解に伴う、電位上昇の鈍化がみられた。図58に示したように、CV測定では最大 $4.5 \text{ V}$ の耐電圧を示したが、今回の測定では $3.0 \text{ V}$ 程度の耐電圧しか示さなかった。これは、電極構造は対照的であるが、可動イオン種は対照ではない（ $[\text{TEMA-G4}]^+$ と $[\text{TFSA}]^-$ ）ため、耐電圧性能に、正極・負極間で差異が生じたためと考えられる。

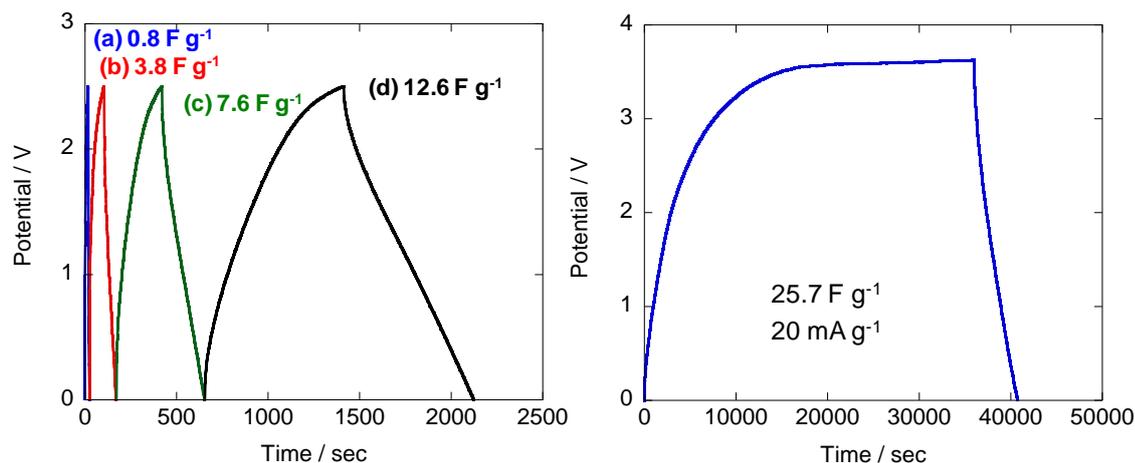


図 6 1 電解質: [TEMA-G4][TFSA], 両電極に graphene を用いた 2 極測定結果。左図は、最大電圧 2.5 V において電流密度 (a)  $500 \text{ mA g}^{-1}$ , (b)  $200 \text{ mA g}^{-1}$ , (c)  $100 \text{ mA g}^{-1}$ , (d)  $50 \text{ mA g}^{-1}$  によって測定した結果。右図は、最大電圧 3.5 V, 電流密度  $20 \text{ mA g}^{-1}$  で測定した結果。

#### 4-4-1 2: [TEMA-G4][TFSA] 構造最適化 (正極: Maxsorb 負極: graphene)

図 6 0、6 1 で得られた情報を基に、電極材料の候補として、正極に Maxsorb (MSC-30)、負極に graphene という非対称構造を採用した。これは、Maxsorb (MSC-30), graphene 共に、正極・負極側の耐性が異なるためであり、上記において、このような非対称構造において最大のパフォーマンスを示した実績によるものである。それぞれを電極材料として非対称セルを作成し、2 極測定によって、そのデバイスの耐電圧と容量、エネルギー密度の評価を行った。なお、それぞれの電極材料を用いた対称セルの実験結果より、各電極材料の容量を推定し、両極の容量が等しくなるよう重量を決定している。図 6 2 の左図に、電流密度による、容量変化の様子を示す。500  $\text{mA g}^{-1}$  の電流密度では、容量は  $8.3 \text{ F g}^{-1}$  であった。しかしながら、電流密度を小さくすることにより容量は増大し、50  $\text{mA g}^{-1}$  では、最終的に  $28.4 \text{ F g}^{-1}$  の容量を示した。これは、TEMA の使用によりイオンサイズが大きくなっている為、高い電流密度に追従できないイオン種が存在したためと考えられる。続いて、20  $\text{mA g}^{-1}$  の電流密度で耐電圧測定を行った結果を図 6 2 の右図に示す。耐電圧測定は、2.5 V より 0.5 V 刻みで 3.5 V まで行った。この結果、3.0 V 以上の電圧において、化学反応もしくは分解に伴う、電位上昇の鈍化がみられた。図 5 7 に示したように、CV 測定では最大 4.5 V の耐電圧を示したが、今回の測定では 3.0 V 程度の耐電圧しか示さなかった。これは、可動イオン種は対照ではない ( $[\text{TEMA-G4}]^+$  と  $[\text{TFSA}]^-$ ) ため、耐電圧性能に、正極・負極間で差異が生じたためと考えられる。また、容量の値は  $32.0 \text{ F g}^{-1}$  であり、Maxsorb (MSC-30), graphene のそれぞれの対称セルと比較して、突出して大きな値を得ることはできなかった Maxsorb (MSC-30) 電極 ( $30.5 \text{ F g}^{-1}$ , graphene 電極  $25.7 \text{ F g}^{-1}$ )。Graphene には電界賦活という考慮すべき物性がある為、完全な容量制御は難しい。この条件の最適化を達成すれば、容量と耐電圧の、さらなる向上が期待できる。

今回、 $32.0 \text{ F g}^{-1}$  の容量と 3.0 V の耐電圧から得られるエネルギー密度は  $40 \text{ Wh kg}^{-1}$  であり、決して大きな値ではない。しかしながら、4.5 V という本来の耐電圧を実現できれば、容量が  $32.0 \text{ F g}^{-1}$

のままであったと仮定しても、エネルギー密度は $90 \text{ Wh kg}^{-1}$ となる。本来の耐電圧を実現するための、電極条件の最適化は、我々の今後の課題である。

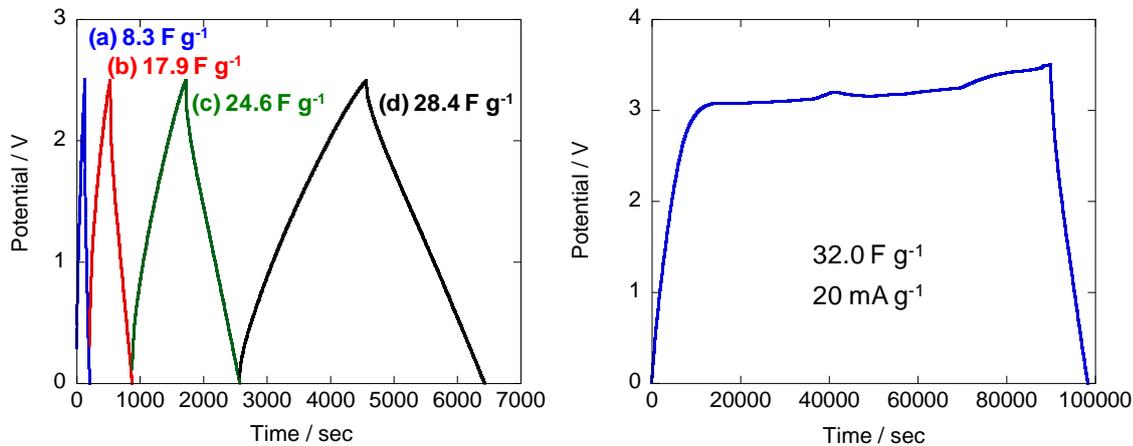


図 6 2 電解質: [TEMA-G4][TFSA], 正極にMaxsorb(MSC-30), 負極にgrapheneを用いた2極測定結果。左図は、最大電圧2.5 Vにおいて電流密度(a)  $500 \text{ mA g}^{-1}$ , (b)  $200 \text{ mA g}^{-1}$ , (c)  $100 \text{ mA g}^{-1}$ , (d)  $50 \text{ mA g}^{-1}$ によって測定した結果。右図は、最大電圧3.5 V, 電流密度 $20 \text{ mA g}^{-1}$ で測定した結果。

#### 4-5. フラレノールを用いた新しい固体電解質開発

代表的な電解質であるプロトン伝導体は、固体高分子型燃料電池や固体酸化物型燃料電池などのエネルギー変換デバイスに有効に利用することが出来る。他方、低温でも高いプロトン伝導性と耐電圧性を有する固体材料があればキャパシタデバイス用の電解質としても用いることが可能である。このような新規電解質の探索を本プロジェクトでも計画し、従来あまり研究されてこなかったナノ粒子などの界面を用いた高イオン伝導性電解質の材料設計と作製、イオン伝導特性の評価を行った。 $\text{C}_{60}(\text{OH})_x$ の組成で表現されるフラレノールは、Grotthus機構によるプロトン伝導性を示すことがHinokumaら[21]によって報告されている。Grotthus機構は液体相を必ずしも必要としないイオン伝導機構であり、フラーレン類は安定な耐電圧性材料であるため、高電圧充電を目標としたキャパシタデバイスの固体電解質材料として期待される。我々は、プロトン供給剤であるヘテロポリ酸 ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ : PWA) と $\text{C}_{60}(\text{OH})_{44}$ の組成で表現されるフラレノールとのコンポジット固体材料を作製し、そのヘテロ界面での高いプロトン伝導性に期待して耐電圧型キャパシタ用電解質としての可能性を探索した。

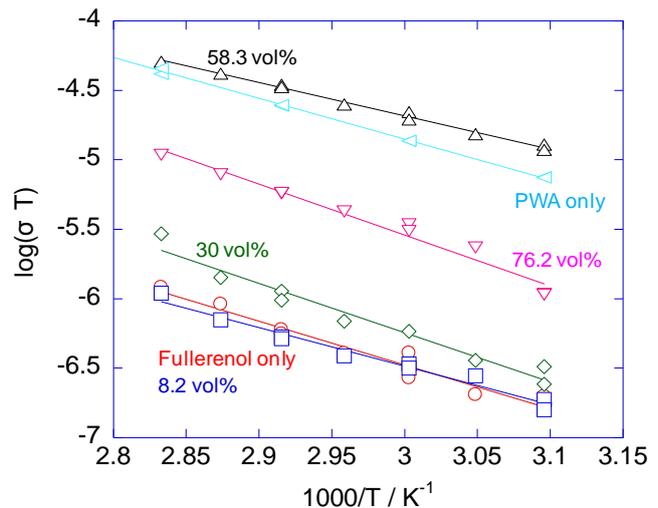


図 6 3 フラレノール固体電解質のイオン伝導度のアレニウスプロット (ヘテロポリ酸PWAの複合)

フラレノール $C_{60}(OH)_{44}$ は大阪大学小久保教授により提供を受けた。 $C_{60}(OH)_{44}$ に対して、PWAの体積比が0~100%となるように乳鉢で混合し、メタノール溶液で10時間攪拌・乾燥することでコンポジット電解質材料の粉末を作成した。作成したコンポジット粉末を200 MPa・直径10 mmのペレットに成型し、ペレットを白金電極で挟み、水分子の効果を除去するためArガスフロー条件下で脱水した後、交流インピーダンス測定を行った。インピーダンス測定は50℃~80℃の温度範囲で各組成のコンポジット試料に対して行い、イオン伝導率及びイオン伝導活性化エネルギーとそれらの値のPWA混合比による依存性を評価した。

図6-3にコンポジット材料のイオン伝導率のArrhenius plotを示す。 $C_{60}(OH)_{44}$ 、PWA単体とともに、コンポジット材料においても $\log(\sigma T)$ に対してArrhenius plotは直線となった。フラレノールとコンポジット材料の活性化エネルギーを比較すると、 $E_a = 0.6-0.7$  eVとほぼ一定の値を示している。他方、PWAの活性化エネルギーも0.6 eVであることから、コンポジット材料においてイオン伝導のパスがどちらの物質を主としているかは断言できない。また、80℃におけるイオン伝導率に注目すると、 $C_{60}(OH)_{44}$ 単体のイオン伝導率は $3 \times 10^{-9}$  S/cmとなった。この値はHinokuma [21]らによって報告されている22℃における $C_{60}(OH)_{12}$ のイオン伝導率 $7 \times 10^{-5}$  S/cmと比較して3桁以上小さい値である。我々の測定では、試料内の水分子の影響を除去するために、抵抗変化が一定となるまでArフローを行っている。よって、水分子の影響を完全に除去した純粋なフラレノールのプロトン伝導率を測定すれば、そのイオン伝導率は $10^{-9}$  S/cmのレベルであると結論できる。図6-4にイオン伝導率のPWA体積濃度依存性を示す。コンポジット型電解質のイオン伝導率は、 $C_{60}(OH)_{44}$ 単体のイオン伝導率とPWA単体のイオン伝導率の加重平均の値にはなく、65 vol%においてPWA単体よりも高い伝導度である最大値 $6 \times 10^{-7}$  S/cmを示した (Fullerenol:  $3 \times 10^{-9}$  S/cm, PWA:  $1 \times 10^{-7}$  S/cm)。この結果は、PWAによるプロトン供給はPWA体積比と比例関係ではなく、イオン伝導度を最大化するナノ構造が存在することを示しており、材料選択や組成比の最適化によって、イオン伝導率のさらなる向上が期待できる。我々は、 $C_{60}(OH)_{44}$ フラレノールとヘテロポリ酸PWAのコンポジット材料を作成し、キャパシタ用の固体電解質として使用可能な、プロトン伝導性材料の評価を行った。コンポジット材料はGrotthuss機構によるプロトン伝導性を示し、最大値として80℃で $5 \times 10^{-7}$  S/cmのイオン伝導率を示した。混合比や材料の最適化により今後更なる伝導率の向上が期待できる。これらの固体電解質材料とグラフェンなどの高容量型ナノカーボン電極の3次元電極を構成することにより高エネルギー密度を有する電気二重層キャパシタ界面を実現できる可能性がある。

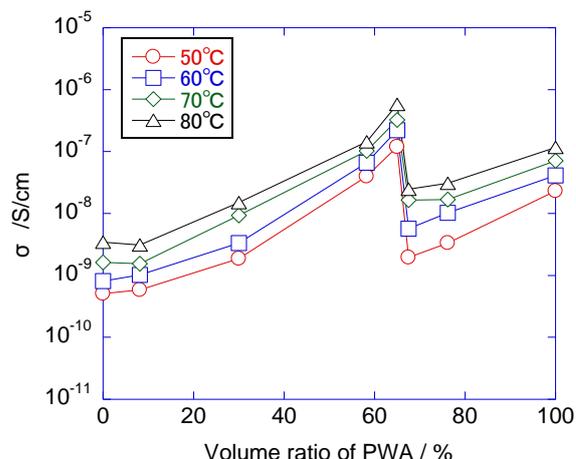


図6-4 フラレノール/ヘテロポリ酸のハイブリッド固体電解質のイオン伝導特性 (PWA体積濃度依存性)

#### 4-6. 今後の展開

今回の研究でグラフェン構造の制御、セルの最適化によって4 V充電で $50 \text{ F g}^{-1}$ の容量を得るこ

とができた。グライムを利用した新規イオン液体は二極式で3.5 Vの電圧印可が確認され、従来型のイオン液体と同様にEDLCの電解液として使用可能なレベルである。また、フラレノールとヘテロポリ酸を利用するなど従来と異なる駆動メカニズムの電気二重層キャパシタ電解質の利用の検証を行った。最も容量が大きくなる状況は小さな空隙に、小さなイオンを吸着させた場合である。この結果は最近のシュミレーション結果にも裏付けられている[22]。すなわち高耐電圧化でプロトンが吸脱着するキャパシタが最終的な目標であると考えられる。耐電圧の向上しただけでは飛躍的な高エネルギー密度化も期待できる。図6 5に容量40 F g<sup>-1</sup>、50 F g<sup>-1</sup>、65 F g<sup>-1</sup>に対する充電電圧2.5V~6Vエネルギー密度を示す。容量40 F g<sup>-1</sup>、2.5 Vが市販されているEDLCのエネルギー密度である。今回、得られたエネルギー密度の最高値が充電電圧4 Vで50 F g<sup>-1</sup>、111 Wh/kgであった。このデバイス当たりのエネルギー密度（電極当たりのエネルギー密度の4分の1）は鉛蓄電池を代替可能なレベルである。

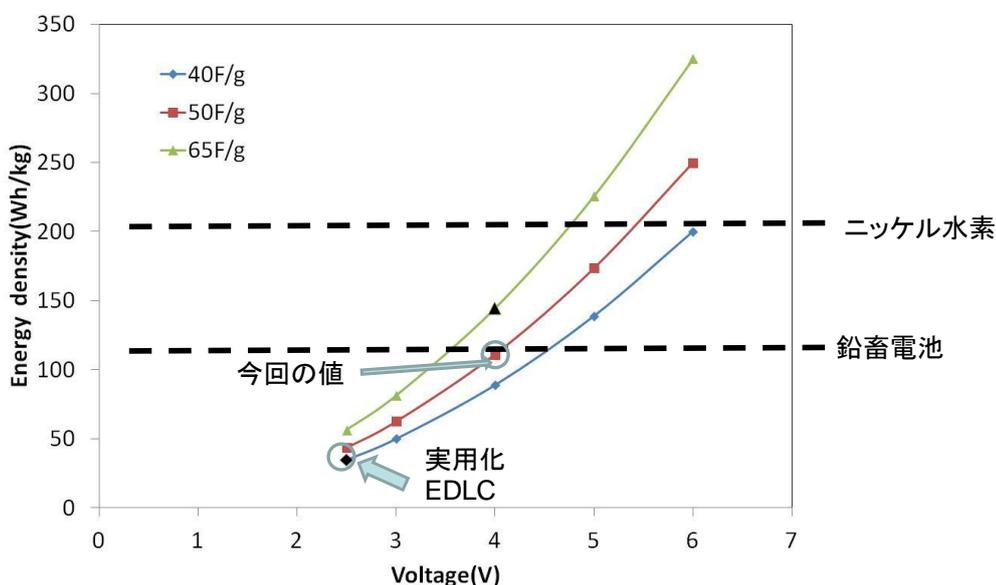


図6 5 電圧に対するエネルギー密度の関係（電極の重さ当たり）

イオン液体の理論的な分解電位はおよそ6 Vであり、完全な水分除去やさらに新たなイオン液体の開発でこの電位も印加可能であると考えられる。この場合、65 F g<sup>-1</sup>の容量をえることができれば、325 Wh kg<sup>-1</sup>のエネルギー密度となる。これをデバイスエネルギー密度はニッケル水素二次電池を超えるエネルギー密度であり、電源としてハイブリッド自動車に使用可能なレベルである。

下記に今回得られた研究成果から今後の展開を示す。

- (1) 積層の抑制→カーボンナノチューブの添加の最適化
- (2) 非対称型電極の最適化
- (3) グライム利用イオン液体に適したグラフェン構造の構築
- (4) プロトン伝導または泳動が可能なイオン液体の開発

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

環境技術として極めて重要な基幹技術である再生可能エネルギーの中で太陽光・風力発電の市場導入加速が世界的に最重要な政策的課題に挙げられている状況で、これらのグリッドシステムへ連結する際の安定化電源であるキャパシタデバイスの高容量・高出力化の研究開発が大変活発化している。基本的にサイクル特性に優れたEDLCデバイスでは原理的には電気二重層容量を増大させるためにはキャパシタ電極の容量を増大させるか、あるいは蓄電電圧を上げるかのどちらかである。前者においてはカーボン電極の比表面積を増大させる手法と擬似容量（ファラディック容量付与された電極）を付与する手法の双方が試みられているが、同時に実現すれば巨大な容量を有したキャパシタ電極の創製が期待できる。革新的なキャパシタ電極を目的として、科学的意義の大きなものは優れた物性を有する新材料の適用法を開発することであるが、特に2010年のノーベル物理学賞が授与されたグラフェンを大容量キャパシタに適用させることは大変科学的意義の高い基礎研究と言える。グラフェンという新物質にノーベル賞が授与された大きな原因は、その優れた電子物性やエネルギー物性に革新的デバイスのイノベーションが期待できるからであり、特に本研究開発で取り組んだように、その大きな比表面積(2600m<sup>2</sup>/g)と高い電子伝導性を有する単原子層カーボン物性であるグラフェンを用いれば、従来材料より大きな電極容量に、より高い電圧で蓄電出来るため、これまで不可能であった高エネルギー密度界面の構築が可能になるという科学的にも重要な技術開発が出来ることにある。電気二重層キャパシタへのグラフェン電極の応用は、多くの研究グループ注目し、盛んに研究が行われている

その中でも我々のグループはグラフェンの原料に注目し、黒鉛の粒子径の選定やカーボンナノファイバーを利用して、グラフェンの構造制御を行い、高電圧が印加可能であるイオン液体を電解液に用いて新しい高エネルギー密度界面の構築に成功した。また、正極に活性炭、負極にグラフェンを用いた非対称型の電気二重層キャパシタ特性は、電圧4 Vで50 F/gを有し、電極あたり111Wh/kgのエネルギー密度を達成した。この値はレドックスキャパシタを除いた、電気二重層キャパシタとしての値としてはトップレベルの値である。また、この電極のエネルギー密度は鉛蓄電池のエネルギー密度に相当し、革新的キャパシタデバイスが実現したと言える。本研究開発の科学的意義としてはノーベル賞の受賞理由でもあるグラフェンという可能性に満ちた新素材の優れた物性を最大限活かしたキャパシタ電極材料の基礎研究を深めると共に高容量高出力型キャパシタデバイス電極材料としての利用法を開発し、さらにはイオン液体に代表されるように耐電圧型電解質などの周辺分野の最先端材料技術を総動員した革新的キャパシタ技術を創成したことにある。

### (2) 環境政策への貢献

大容量キャパシタの応用はエネルギー技術の多岐に渡っており、グリーンイノベーションと温暖化対策の双方に大きく貢献できる。まず、脱原発とグリーンイノベーションに直に貢献するエネルギー技術としては太陽光・風力発電のスマートグリッドの負荷平準化電源としての応用である。高出力型の蓄電デバイスは、これらの変動の激しい発電機器の平滑化に用いることができ

るため、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーの導入に伴い、その導入が加速して行く事が予想される。また、世界的にもこれらの高出力型蓄電デバイスの市場規模は増大の一途を辿り、産業競争力の向上にも大きく貢献することが期待できるため、環境改善と産業政策上、大きな波及効果が期待できるエネルギーデバイスである。また、大容量キャパシタをさらに高容量化できればプラグインハイブリッド車などのエコカーの回生電源にも使用できるため、これらのエコカーの電源として一部用いられる可能性がある。エコカーの市場導入は温暖化対策と大気環境改善の重要なキーテクノロジーであるため、環境政策上もさらに加速しなければならない最も重要な環境技術である。

また、これらのキャパシタ技術は産業界で広く利用されている様々なエネルギーデバイス・機器の省エネ化に貢献する。例えば、電車、エレベーターの省エネ化、工場、オフィスビル、OA機器などの省エネ化にも貢献する。生産現場だけでなく民生の広い分野でエネルギー機器の電化に貢献すると共に省エネ化を進展させることが可能である。さらに、キャパシタ電源は発火などの事故が起きえない構造となっているため他の電池技術、例えばリチウム電池などと比較して格段の安定性を有しており、震災等の緊急時のバックアップ電源などとしても利用可能であり社会環境のセキュリティー向上にも多大に貢献することが期待できる。

(環境政策上、大きな貢献が期待されるイノベーション)

- ・ 太陽光・風力発電
- ・ ハイブリッド車、電気自動車
- ・ スマートグリッドの負荷平準化電源
- ・ 緊急時のバックアップ電源

## 6. 国際共同研究等の状況

グラフェン電極のEXAFS分析、(韓国・高エネルギー加速器研究機構)

Dr. SeungMin Paek, Beamline Research Division, Pohang Accelerator Laboratory (PAL), Pohang 790-784, Korea

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) Satoshi Mitani, Marappan Sathish, Dinesh Rangappa, Atsushi Unemoto, Takaaki Tomai, Itaru Honma, Nano-graphene derived from carbon nanofiber and its application to electric double layer capacitor, *Eletrochimica Acta*, 68, 146 (2012)

## &lt;その他誌上発表（査読あり）&gt;

- 1) J.D. Kim, T. Mori, T. Kudo and I. Honma: Ionogel electrolytes at medium temperatures by composite of ionic liquids with proton conducting cesium hydrogen sulfate, *Solid State Ionics*, **179**, 1178 (2008)
- 2) J.D.Kim, S.Hayashi, M.Onoda, A.Sato, C.Nishimura, T.Mori and I.Honma, New Organic-Inorganic Crystalline Electrolytes Synthesized from 12-phosphotungstic acid and the Ionic Liquid [BMIM][TFSI], *Electrochimica Acta*, **53**, 7638 (2008)
- 3) U-Hwang Lee, Tetsuichi Kudo and Itaru Honma, High-ion Conducting Solidified Hybrid Electrolytes by the self-assembly of Ionic Liquids and TiO<sub>2</sub>, *Chemical Communications*, pp.3068 (2009)
- 4) Seung-Min Paek, EunJoo Yoo and Itaru Honma, Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO<sub>2</sub>/Graphene Nanoporous Electrodes with three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure, *Nano Letters*, **9**, 72 (2009)
- 5) K. Ohki, H. Matsuda, Y. Nakagawa, H. Yamasaki and I. Honma, Low-temperature Growth of Yttria-stabilized Zirconia Thin Films by Pulsed laser Deposition, *Transactions of MRS-J*, **34**, 541, (2009)
- 6) Hagsoo KIM, Yohtaro YAMAZAKI, Jedeck KIM, Tetsuichi KUDO and Itaru HONMA, High Ionic Conductivity of Mg-Al Layered Double Hydroxides at Intermediate Temperature (100 - 200°C) under Saturated Humidity Condition (100% R.H.), *Solid State Ionics*, 181, 883 (2010)
- 7) Qingmin Ji, Itaru Honma, Seung-Min Paek, Misaho Akada, Jonathan P. Hill, Ajayan Vinu, and Katsuhiko Ariga, Layer-by-Layer Films of Graphene sheet and Ionic Liquid for Highly Selective Gas Sensing, *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 9737 (2010)
- 8) Seitaro Ito, Atsushi Unemoto, Hideyuki Ogawa, Takaaki Tomai, Ken Kokubo and Itaru Honma, Bucky-gel electrolyte of lithium-conducting ionic liquid solidified at the interface of C<sub>60</sub> and C<sub>60</sub>(OH)<sub>x</sub>, *Chemical Physics Letters*, submitted, 2012
- 9) Takaaki Tomai, Yuji Kawaguchi, Satoshi Mitani and Itaru Honma, Pt sub-nano/nanoclusters stabilized at the edge of nano-graphene sheets and their catalytic performance, *J. Physical Chemistry C.*, submitted, 2012

## &lt;その他誌上発表（査読なし）&gt;

・著書・総説（和文）

- 1) 本間、ナノクリスタル・ディメンションコントロール、「次世代キャパシタ開発最前線、大容量・高耐電圧のための材料・構成から二次電池とのハイブリッドおよび最新応用動向まで」、p. 75（株）NTS、2009年
- 2) 本間、ナノ結晶活物質を利用した大容量・高出力型電極の設計、「高性能蓄電池、設計基礎研究から開発・評価まで」p. 155（株）NTS 2009年
- 3) 三谷、筈居、本間、グラフェンの調整技術とエネルギーデバイスへの応用、月間ディスプレイ、2011年10月号、p. 27-34、2011年
- 4) 筈居高明、三谷諭、本間格、カーボンナノファイバーからのグラフェンの作製とキャパシタへの応用、セラミックデータブック 2011/12（工業と製品 vol. 39 No. 93）、p. 80-83、2011

- 5) 筈居、本間、グラフェンを用いたナノサイズ白金電極の合成と燃料電池への応用、燃料電池要素技術、情報機構、p. 11-19、2011

・著書（英文）

- 1) M.K.Devaraju, M.Sathish, I.Honma, Advanced Energy Devices - Lithium Ion Battery and High Energy Capacitor, chapter in the book on “Handbook of Sustainable Engineering” Edited by Prof Kun-Mo Lee and Prof. Joanne Kauffman, by Springer Publications, 2012
- 2) M. Sathish and I. Honma, Graphene and graphene-based nanocomposites for Electrochemical Energy Storage, chapter in the book on “Nanotechnology in Advanced Electrochemical Power Sources” Edited by Prof S.R.S. prabaharan and Prof. Christian Masquelier, Pan Stanford Publishing Ltd, Singapore, 2012 (ISBN: 978-981-4241-43-4), 2012
- 3) D.Rangappa, Ji-Hoon Jang, I.Honma, Supercritical Fluid Processing of Graphene and Graphene oxide, Graphene, InTech - Open Access Publisher, p.45-58, 2011

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) U-Hwang Lee、工藤徹一、本間 格：第34回固体イオニクス討論会、東京大学生産技術研究所、東京、平成20年12月3日～5日  
「Quasi-Solid Electrolytes by Solidification of Ionic Liquids in Solid Matrix」
- 2) 本間 格：第9回バイオメテック材料プロセッシング国際シンポジウム、名古屋大学、名古屋、平成21年1月23日「High-ion Conducting Quasi-Solid Electrolytes by Solidification of Ionic Liquids into TiO<sub>2</sub> Matrix」
- 3) U-Hwang Lee、工藤徹一、本間 格：日本セラミックス協会2009年 年会、東京理科大学野田キャンパス、千葉、平成21年3月16日  
「イオン液体を含むチタニア電解質のイオン伝導特性」
- 4) U-Hwang Lee、工藤徹一、本間格：電気化学会第76回大会、京都大学吉田キャンパス、京都、平成21年3月29日 「イオン液体の固体電解質化とそのイオン伝導特性」
- 5) 白 承敏、劉 銀珠、工藤徹一、本間 格：電気化学会第76回大会、京都大学吉田キャンパス、京都、平成21年3月29日 「グラフェンナノシートのリチウム貯蔵特性 (II)」
- 6) U-Hwang Lee, Tetsuichi Kudo and Itaru Honma : SSI-17, 17th Conference on Solid State Ionics, Fairmont Royal York Hotel, Toronto, Canada  
「High-Ion Conducting Solidified Hybrid Electrolytes by Self-Assembly of Ionic Liquids and TiO<sub>2</sub>」
- 7) Dinesh Rangappa, Koji Sone, Mingsheng Wang, Ujjal Gautam, Dmitri Golberg and Itaru Honma:, MRS Fall Meeting, Boston, 2009/12/2 「Complete One-pot Conversion of Graphite crystals to high quality Graphene via supercritical fluid exfoliation」
- 8) 本間格：科学技術振興機構 JST 高効率エネルギー利用社会を支える相界面の科学ワークショップ、平成22年8月20日 「二次電池と相界面」
- 9) 本間格：5大学附置研究所 アライアンス 新エネルギー材料・デバイス グループ研究会、東京工業大学、東京、2010/10/5 「グラフェンの高性能電池材料への応用」

- 10) I. Honma : German-Italian-Japanese 5th Meeting of Electrochemists, Sendai, Japan, 2010/10/26  
「Synthesis and Electrochemical Application of Graphene」
- 11) 三谷 諭、デニッシュ ランガッパ、マラパン サティッシュ、菅居高明、本間格： 第51回電池討論会、名古屋、平成22年11月9日～11日 「カーボンナノファイバーからのグラフェンの合成とキャパシタ電極特性の評価」
- 12) 本間格： グラフェンの量産化技術と次世代デバイスへの応用、サイエンス&テクノロジー セミナー、大田区産業プラザ、東京、2011/1/12 「グラフェンの高容量キャパシタ電極への応用」
- 13) 菅居 高明、三谷 諭、川口 祐司、宇根本 篤、本間 格：東北大学研究所連携プロジェクト 第3期 平成22年度成果報告会 『ヒューマンサイエンス&テクノロジー』 平成23年2月9日 「グラフェンの大容量キャパシタへの応用」
- 14) 本間格：平成22年度 ナノマクロ物質・デバイス・システム創製アライアンス成果報告会 仙台メトロポリタンホテル、仙台 平成23年3月7日 「グラフェンの量産化と高容量キャパシタ電極への応用」
- 15) 三谷 諭 , Marappan Sathish , Rangappa Dinesh , 宇根本 篤 , 菅居 高明, 本間 格：電気化学会第78回大会、横浜国立大学、横浜、神奈川、平成23年3月29日～3月31日 「グラフェン電極の構造制御と高容量キャパシタ特性」
- 16) 本間 格： 電気化学会第78回大会、平成23年3月28日～3月29日、横浜国立大学 「グラフェンのナノ構造制御と高容量キャパシタ特性への応用」
- 17) 菅居高明、三谷 諭、川口 祐司、宇根本篤、本間格、応用物理学会2011春季大会、神奈川工科大学、2011/3/24 「プレートレットカーボンナノファイバーからのグラフェン作製」
- 18) 三谷 諭 , Marappan Sathish , Rangappa Dinesh , 宇根本 篤 , 菅居 高明, 本間 格： 電気化学会第78回大会、横浜国立大学、横浜、神奈川、平成23年3月29日～3月31日 「グラフェン電極の構造制御と高容量キャパシタ特性」
- 19) 本間 格： 電気化学会第78回大会、平成23年3月28日～3月29日、横浜国立大学 「グラフェンのナノ構造制御と高容量キャパシタ特性への応用」
- 20) Q. Ji, I. Honma, J.Hill and K.Ariga, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT-11) 2011, Singapore, 2011/7/2 「Fabrication of Ionic Liquid/Graphene Composite Films for Selective Sensing of Organic Vapors」
- 21) 本間格： And Techセミナー「グラフェン入門」、川崎市教育文化会館、川崎、神奈川、2011/9/1 「グラフェンの基礎とリチウム電池・キャパシタ電極への応用」
- 22) 本間格： 2011年電気化学秋季大会、朱鷺メッセ、新潟、新潟、2011/9/9 「単原子層電極グラフェンのキャパシタ応用」
- 23) 本間格： 化学工学会第43回秋季大会、名古屋工業大学、名古屋、愛知、2011/9/14 「次世代電池デバイスの展望とナノテクノロジーの有効性」
- 24) 三谷 諭、マラパン サティッシュ、川口祐司、宇根本篤、菅居高明、本間格、第52回電池討論会、タワーホール船堀、東京、江戸川、2011/10/20 「グラフェンの構造制御による電気二重層キャパシタ特性の向上」
- 25) 川口祐司、菅居高明、三谷諭、本間格、第11回東北大学多元物質科学研究所 研究発表会、片平さくらホール、仙台、2011/12/8 「グラフェンナノシートを用いた白金クラスター触媒の

作製」

- 26) M. Sathish, S. Mitani, T. Tomai, and I. Honma, 6th Asian Conference on Electrochemical power Sources in India at Chennai, India on January 5-8, 2012 「Graphene-metal oxide nanocomposite as anode materials for enhanced Li-ion storage」
- 27) Takaaki Tomai, Yuji Kawaguchi, Itaru Honma, 第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京大学武田先端知ビル5F 武田ホール, 2012/3/6 「Nanographene synthesized from platelet carbon nanofiber using supercritical fluid exfoliation」
- 28) Takaaki Tomai, Yuji Kawaguchi, Satoshi Mitani, Itaru Honma : 第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京大学武田先端知ビル5F 武田ホール, 2012/3/6「Preparation of nano-graphene sheets decorated by size-controlled Pt sub-nano/nanoclusters,」
- 29) Itaru Honma, 第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、東京大学武田先端知ビル5F 武田ホール, 2012/3/6 「Structural control of Multi-layered Graphenes and their applications for large capacity Lithium ion secondary battery」
- 30) 本間格 : NIMSナノ環境科学拠点 「GREENオープンセミナー」、物質材料研究機構 千現地区第1会議室、つくば, 2011/3/8 「次世代二次電池に資する材料科学とナノテクノロジー (Materials and Nanotechnology of high energy density batteries for the next generation)」
- 31) サティッシュ マラパン、三谷 諭、笹居 高明、本間 格 : 電気化学会第79回大会、アクトシティ浜松、浜松市、静岡、平成24年3月29日～31日 「グラフェン表面へのナノ結晶SnS<sub>2</sub>の担持とリチウム二次電池負極特性」
- 32) 三谷諭、マラパン サティッシュ、川口 祐司、笹居 高明、本間 格 : 電気化学会第79回大会、アクトシティ浜松、浜松市、静岡、平成24年3月29日～31日 「グラフェン電極のナノ構造制御とEDLC特性評価」
- 33) 三谷諭、マラパン サティッシュ、川口 祐司、笹居 高明、本間 格 : 電気化学会第79回大会、アクトシティ浜松、浜松市、静岡、平成24年3月29日～31日 「グラフェン電極のナノ構造制御とEDLC特性評価」
- 34) 笹居 高明, 本間 格 : 2012年春季 第59回応用物理学関係連合講演会、早稲田大学、東京、平成24年3月15日～18日 「超臨界流体剥離法による高品位ナノグラフェンの作製」

### (3) 出願特許

発明名称 : 高電圧キャパシタ電極用シート状炭素、三谷 諭、笹居 高明、本間 格  
 発明届出日 : 2010年12月8日  
 発明整理番号 : P20100274 (東北大知財部番号)

### (4) シンポジウム、セミナーの開催 (主催のもの)

- 1) JST・高効率エネルギー利用社会を支える相界面の科学ワークショップ、「二次電池と相界面」東京、麹町、JST、2010年8月20日 観客30名
- 2) GENNAIコンフェレンス (APEC仙台記念シンポジウム) 「スマートグリッドの実現に向けての課題と戦略」 「スマートグリッド時代の二次電池技術」 2010年9月17日 観客40名
- 3) JST科学技術未来俯瞰ワークショップ 「次々世代二次電池・蓄電デバイス技術」

東京、麴町JST, 2011年1月27日、観客30名

4) 第2回サステナブル理工学研究センターシンポジウム 「ポスト福島のクリーンエネルギー技術戦略」 東北大学多元物質科学研究所、仙台、宮城, 2011年11月22日、観客50名

5) 第43回セミコンファレンス&第5回みちのく電気化学セミナー 「高エネルギー密度デバイスの界面科学」 岩沼屋、仙台・秋保温泉, 平成23年12月5日～6日、観客35名

(5) マスコミ等への公表・報道等

1) イベント招待講演「グラフェンのクリーンエネルギーデバイスへの応用」、  
Nanotech 2011, Green Nanotechnology 特別シンポジウム 第10回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 東京ビッグサイト、東京 平成23年2月18日

2) プレス発表: Graphene sensors: An inside job, Sheets of graphene alternated with ionic liquids form a highly sensitive organic gas detector, Nature Asia Materials WEB, NPG Asia Materials featured highlight doi:10.1038/asiamat.2011.22, 2011/2/14

3) アウトリーチ活動

1. みやぎ県民大学 (グリーンテクノロジーの為の材料とデバイス) 「ナノテクノロジーを低炭素社会に貢献させる技術戦略—高性能リチウム電池の例—」平成23年7月15日(金)、東北大多元研事務棟大会議室

2. リカレント公開講座・環境資源・材料化学、「低炭素化に貢献するエネルギー材料化学」、平成23年8月8日(月)、東北大学工学系研究科・化学バイオ系演習室1

(6) その他

特に記載すべき事項はない

## 8. 引用文献

- [1] 直井勝彦、西野敦、森本剛 電気化学キャパシタ小辞典 pp.155 株式会社 NTS
- [2] A.Lewandowski, M.Galinski, J. Phys. Chem. Solids 65 (2004) 281
- [3] P. Simon, Y. Gogotsi, Nat. Mater. 7 (2008) 845
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Nature 438 (2005) 197.
- [5]. Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, Nature 438 (2005) 201.
- [6] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, NANO Lett. 8(10) (2008) 3498.
- [7] Takenori Fukushima, Atsuko Kosaka, Yoji Ishimura, Takashi Yamamoto, Toshikazu Takigawa, Noriyuki Ishii, Takuzo Aida, Science 300 (2003) 2072
- [8] S. Shimano, H. Zhou and I. Honma: Preparation of Nano-Hybrid Solid-State Electrolytes with Liquid-Like Mobilities by Solidifying Ionic Liquids with Silica Particles, *Chemistry of Materials*, **19**, 5216 (2007)
- [9] Taegon Kim, Seongyop Lim, Kihyun Kwon, Seong-Hwa Hong, Wenming Qiao, Choong Kyun Rhee, Seong-Ho Yoon, and Isao Mochida  
Langmuir 2006, 22, 9086
- [10] Randin, J.-P.; Ueager, E.J. Electroanal. Chem. 1972, 36, 257-276
- [11] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.B.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Carbon 45 (2007) 1558
- [12] S. Park, R.S. Ruoff, Nat. Nanotechnol. 4 (2009) 217.
- [13] W. S. Hummers, Jr. and R. E. O'Sullivan: *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1958 1339.
- [14] 吸着の化学 近藤精一、安部郁夫、石川達雄 pp.57 2001年 丸善株式会社
- [15] M. Takeuchi, K. Koike, T. Maruyama, A. Mogami, M. Okamura, Electrochemistry 66(12) (1998) 1311.
- [16] M. Takeuchi, T. Maruyama, K. Koike, A. Mogami, T. Oyama, H. Kobayashi, Electrochemistry 69(6) (2001) 487.
- [17] S. Mitani, S.-I. Lee, K. Saito, S.-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, Carbon 43 (2005) 2960.
- [18] P. Simon, Y. Gogotsi, Nat. Mater. 7 (2008) 845.
- [19] H. Sakaebe, et al., J Power Sources 146 (2005) 693-697
- [20] K. Yoshida, et al., J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 13121-13129
- [21] Hinokuma et al., Chemical Physics Letters 341 (2001) 442
- [22] 清原健司, 他 電気化学会第79回大会、2E03, 浜松 (2012)

## Development of High Capacity Capacitor Using High-energy Density Surface Boundary

Principal Investigator: Itaru HONMA

Institution: Institute of Multidisciplinary research for Advanced Materials,  
TOHOKU University  
2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi, 980-8577 Japan  
Tel:+81-22-217-5815 Fax:+81-22-217-5828  
E-mail: i.honma@tagen.tohoku.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Capacitor, Electrolyte, EDLC, Nanocarbon, Graphene

The high energy density capacitor has been required in various renewable energy systems such as solar cells, wind power plants and electrical/hybrid vehicles. However, more energy density is required for these capacitor devices in the future applications to advanced electrical grid networks as well as eco- vehicles, which are fundamentals of the renewable technologies. In this research, in order to enhance energy density of the capacitor devices, the new electrode materials based on the nanocarbons such as graphenes and solid state electrolytes have been investigated for building up high energy density electrical double layer interfaces. We also focused on the development of high density capacitor in the present research project employing graphenes and ionic liquid electrolytes, where higher EDLC energy storage properties are expected in ionic liquids/graphenes interfaces because this device has higher charging voltage due to the advanced electrolytes. Besides robust electrolytes of ionic liquids, we also investigated an application of nanomaterials such as fullerenes and/or heteropolyacids to highly conducting solid state electrolytes as an alternative choice of the high density interfaces. The innovative concepts of this project are by designing high energy density interface based on the advanced materials; 1. increasing capacity of the carbon electrodes employing graphenes which have as much high surface area as  $2600\text{m}^2/\text{g}$  when the both up/down surface are utilized and high electrical conductivity due to its mono-atomic layer structure for high electron mobility. 2. Ionic liquid electrolytes with higher charging voltage stability and high ion conductivity. By coupling two new ideas of high capacity nano-carbon electrode and higher voltage stable electrolytes, super-capacitors with high energy density EDLC interfaces are realized.

According to the above mentioned research plan, we have investigated not only a novel synthesis processes of graphene electrodes materials but also a production of nano-graphene with monodispersed size of 60nm width and monoatomic layer thickness.

Also, we have investigated a structural control of graphene electrode during a process of re-stacking with carbon-nanotube addition because the 3 dimensional control of these carbonaceous materials are important for the fast charge transfer of ions and electrons. By characterizing the EDLC properties of graphene samples, we have obtained 100-200F/g capacitance for the graphene capacitor electrodes under 4V charging voltages, which are one of the best data for the electrical double layer capacity of the carbonaceous materials with superior charge/discharge cycle performances. The energy density of the capacitor devices become promising to exceed that of lead acid battery.

# 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

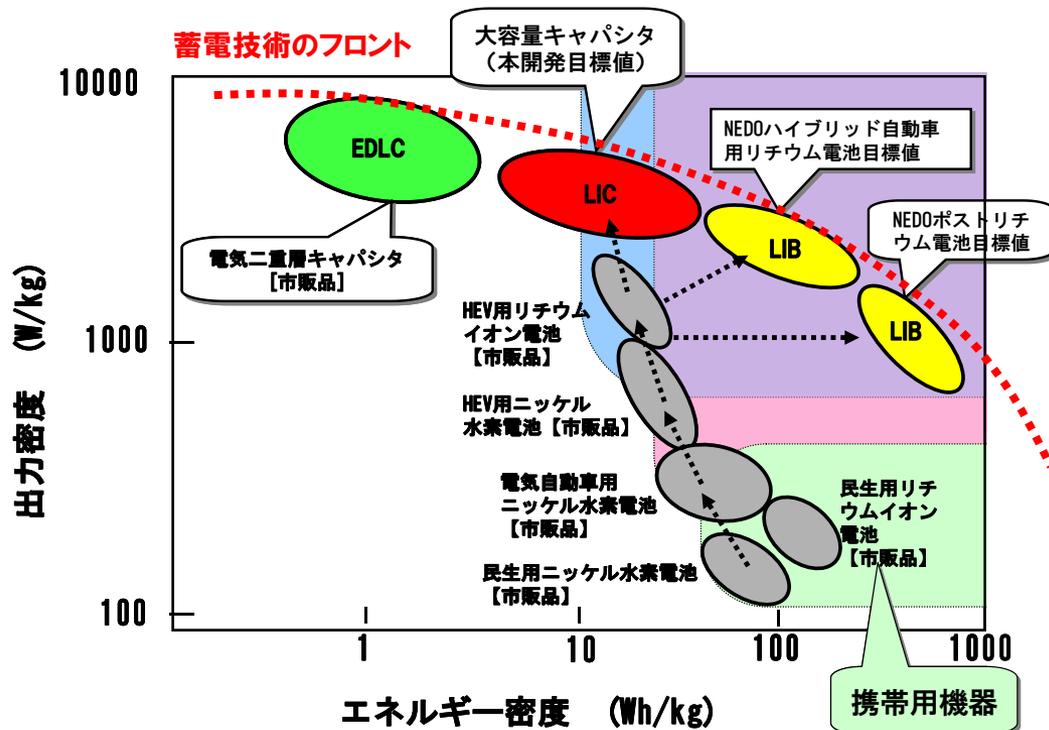
## 研究目標

- ・**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 **大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**  
大容量特性のトップデータ獲得



(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



# 高エネルギー密度界面の設計と高容量キャパシタへの適用

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】

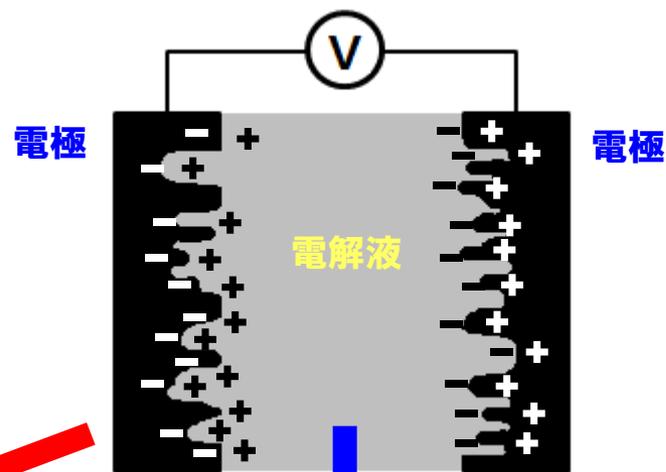
### ①カーボン電極の高容量化

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

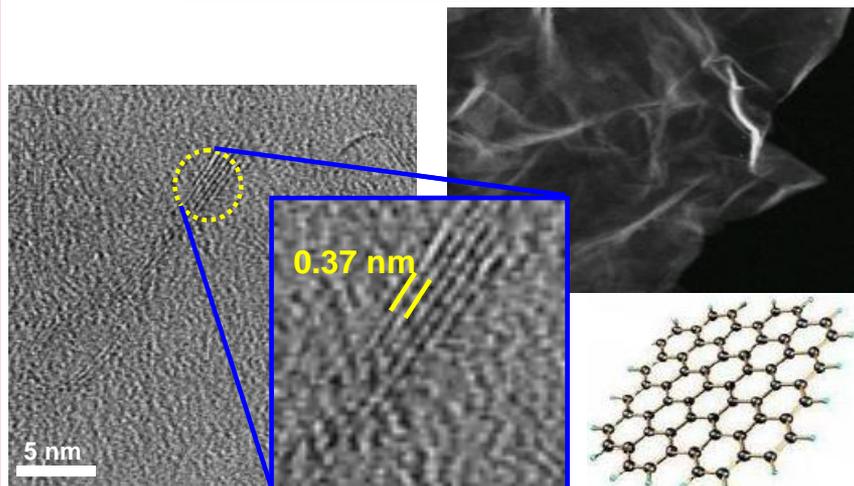
### ②電解質の耐電圧化

新規イオン液体の開発  
4V超級でのキャパシタ蓄電技術

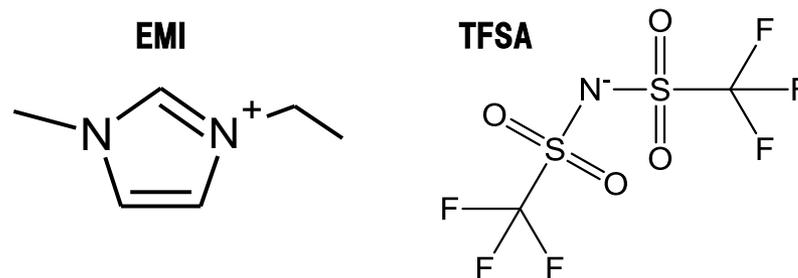
EDLC型キャパシタデバイス



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]