



平成28年7月13日

報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所
科学技術振興機構 (JST)

導電性・耐食性に優れた 大表面積スポンジ状グラフェンの開発に成功 ～ナノ細孔が柔軟に変形～

【研究成果のポイント】

- ・細孔壁の大部分が単層グラフェンから成るメソ多孔体「グラフェンメソスポンジ」の開発に成功しました。
- ・単層グラフェンを細孔壁にすることで、活性炭のような大きい比表面積 (1940 m²/g) と、黒鉛のような高い導電性・耐食性を両立しました。
- ・電気二重層キャパシタの電極として、従来の約2倍のエネルギー密度を達成しました。
- ・高耐久 Pt 担体として燃料電池自動車への利用も期待できます。
- ・外力により細孔の大きさを約 5.8 nm～0.7 nm の範囲で可変できるため、新しい原理に基づくエネルギー変換材料デバイスへの展開が期待されます。

【概要】

東北大学多元物質科学研究所の西原洋知准教授及び京谷 隆教授、アリカンテ大学 (スペイン) のベレンガー ラウル博士らの研究グループは、細孔壁^{注1)}が主に単層グラフェン^{注2)}から成るメソ多孔体^{注3)}「グラフェンメソスポンジ」を開発しました。活性炭のような高い比表面積^{注4)}を有しながら、黒鉛のような導電性と耐食性に優れる、約 5.8 nm の微小な穴 (細孔) をもつスポンジ状の材料です。高い電圧をかけても劣化しないため、この材料を用いた電気二重層キャパシタ^{注5)}において、従来の2倍以上のエネルギー密度を達成しました。この材料は、燃料電池など多孔性と耐食性の両立が求められる様々な場面での応用が期待できます。さらに、柔軟かつ強靱なグラフェンの性質から、この材料は柔軟性に優れ、細孔の大きさを 0.7 nm 以下まで可逆的に変形できます。まるでスポンジのように、ナノサイズの細孔内部に取り入れる物質の量を外力によって調節することができるため、新しい原理に基づくエネルギー変換デバイスの構築に繋がると期待されます。

本成果は、平成28年7月14日 (ドイツ時間) に Advanced Functional Materials 誌にてオンライン公開されます。

【詳細な説明】

(背景)

2010年にノーベル物理学賞を受賞したことで知られる「グラフェン」は2次元のシート状物質であるため、その応用先は主に薄膜や電子デバイスなど2次元的な用途に限定されていましたが、近年、グラフェンを3次元的な骨格をもつ多孔体にするこゝで、吸着や触媒、電池等エネルギー関連の各分野に応用する検討が活発に行われています。大雑把に例えると、1枚の紙（2次元のシート状物質）をくしゃくしゃに丸めてボール状（3次元的な骨格をもつ多孔体）にする、という発想です。

現在、炭素系多孔体として広く利用されているのは、直径数 nm 以下の微小な孔（細孔）をもつ活性炭です。活性炭も基本的にはグラフェンから構成されていますが、その構造は小さい断片状であるため導電率が低く、またグラフェンに端の部分（エッジ）が大量に存在するため腐食し易いという欠点がありました。そこで近年、世界中の研究者が積層やエッジの無い高品質なグラフェンから成る多孔体の合成に取り組んでいます。高品質なグラフェンを作るには、600~1000 °C 程度の高温で金属触媒上に直接グラフェンを成長させるか、もしくは低結晶性のグラフェンをおよそ 1800 °C 以上の超高温で熱処理する必要があります。

しかし、ナノサイズの金属は 600 °C 以下で熔融してしまうため、金属を用いた方法では目的とする物質は得られません。また低結晶性のグラフェンから成る多孔体を 1800 °C で熱処理すると、激しく構造が収縮して多孔性が著しく低下してしまうため、従来の方法では 10 nm 以下の微小な細孔をもつ材料の合成は不可能でした。

(研究手法)

今回の研究では図 1 に示すように、アルミナナノ粒子を鋳型とした比較的結晶性の高い炭素多孔体（CMS）を合成し、熱処理を行いました。1800 °C の高温でも多孔体構造の収縮が全く生じず、高品質な単層グラフェンを主成分とする炭素多孔体に転換できることを見出しました。メソ孔と呼ばれる微小な細孔をもつ発泡体のような構造であることから、我々はこの材料をグラフェンメソスポンジ（GMS）と名付けました。

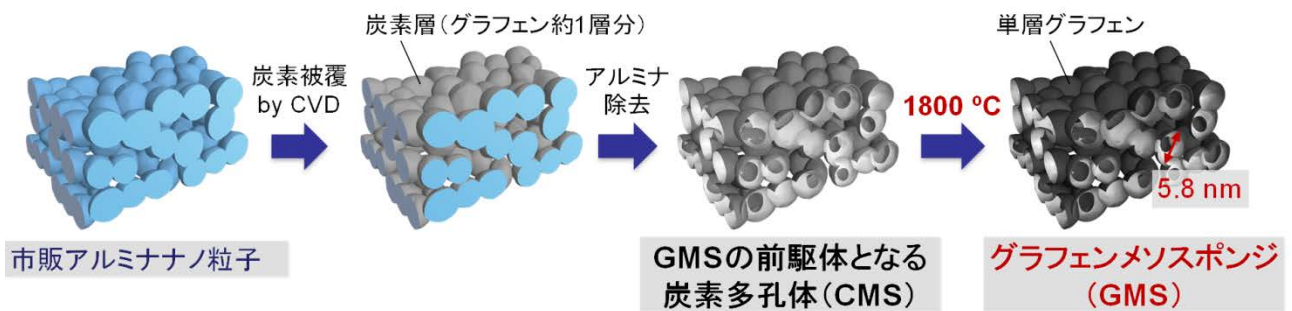


図 1 グラフェンメソスポンジ（GMS）の合成スキーム

従来の代表的な炭素材料である黒鉛、カーボンブラック、活性炭と、GMS の特徴を分かりやすく比較したものが図 2 になります。黒鉛は広大なグラフェンが規則正しく積層した構造体であり、グラフェンの端の部分はごく僅かであるため導電性と耐食性に優れますが、比表面積はほぼ 0 です。活性炭は断片状のグラフェンが凝集した構造体で微小な細孔が大量に存在するため、比表面積は最大で 2600 m²/g 程度と大きいのですが、グラフェンの端も大量に存在するため導電性と耐食性は低い材料です。また、カーボンブラックは球状の炭素ナノ粒子が数珠状に連結した構造体であり、導電性、耐食性、比表面積はいずれも黒鉛と活性炭の中間的な値をとります。3 つの代表的な材料以外にも、これまで多くの炭素材料が開発されてきましたが、殆どの場合で導電性・耐食性と比表面積はトレードオフの関係にあり、これらを両立する材料の実現は

困難でした。

今回合成した GMS は腐食の原因となるグラフェンの端が殆ど無い構造であるため、活性炭 (1000~2600 m²/g) のように高い比表面積 (1940 m²/g) をもちながらも、カーボンブラックに勝る導電性と耐食性を有しています。このため、吸着剤、触媒担体、電極材料、導電助剤などの用途において、従来利用されてきた活性炭やカーボンブラックの性能を大幅に上回る新材料として期待できます。

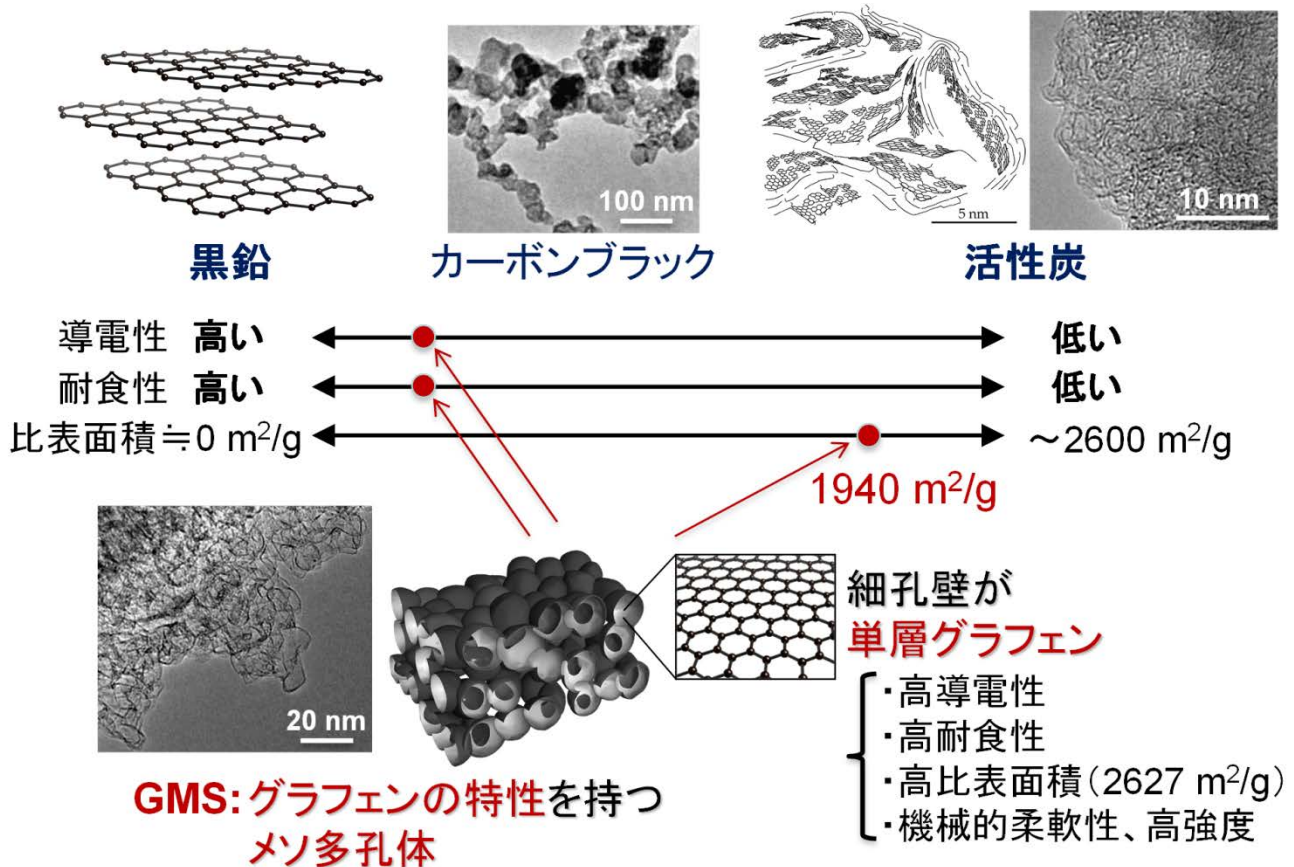


図2 従来の炭素材料と GMS の比較

図3に、GMSを電気二重層キャパシタ (EDLC) の電極材料として利用した場合の利点を説明します。EDLCは充放電デバイス的一种ですが、貯められるエネルギーの量 (エネルギー密度) はリチウム電池の約 1/10 であるため、さらなる向上が求められています。EDLCのエネルギー密度 E は以下の式で決まります。

$$E = (1/2)CV^2$$

C は静電容量、 V は EDLC の作動電圧です。図3に示すように、EDLCの電極には活性炭が使用されています。これは、比表面積が大きい材料を使うと静電容量 C を大きくできるからです。ところが活性炭はグラフェンの端を大量に含んでおり劣化が生じやすいため、作動電圧 V を約 2.8 V 以上にはできません。GMSは活性炭のように高い比表面積を有していますがグラフェンの端が無いので、静電容量 C は大きいままで、作動電圧 V を 4 V 程度まで増加させることができます。したがって従来の約 2 倍のエネルギー密度を達成できます。

GMSはまた、固体高分子形燃料電池の Pt 担体として、従来の材料であるカーボンブラックより長寿命が期待できます。他にも、リチウムイオン電池等における導電助剤やその他各種充電池の素材として、様々な応用が期待できます。

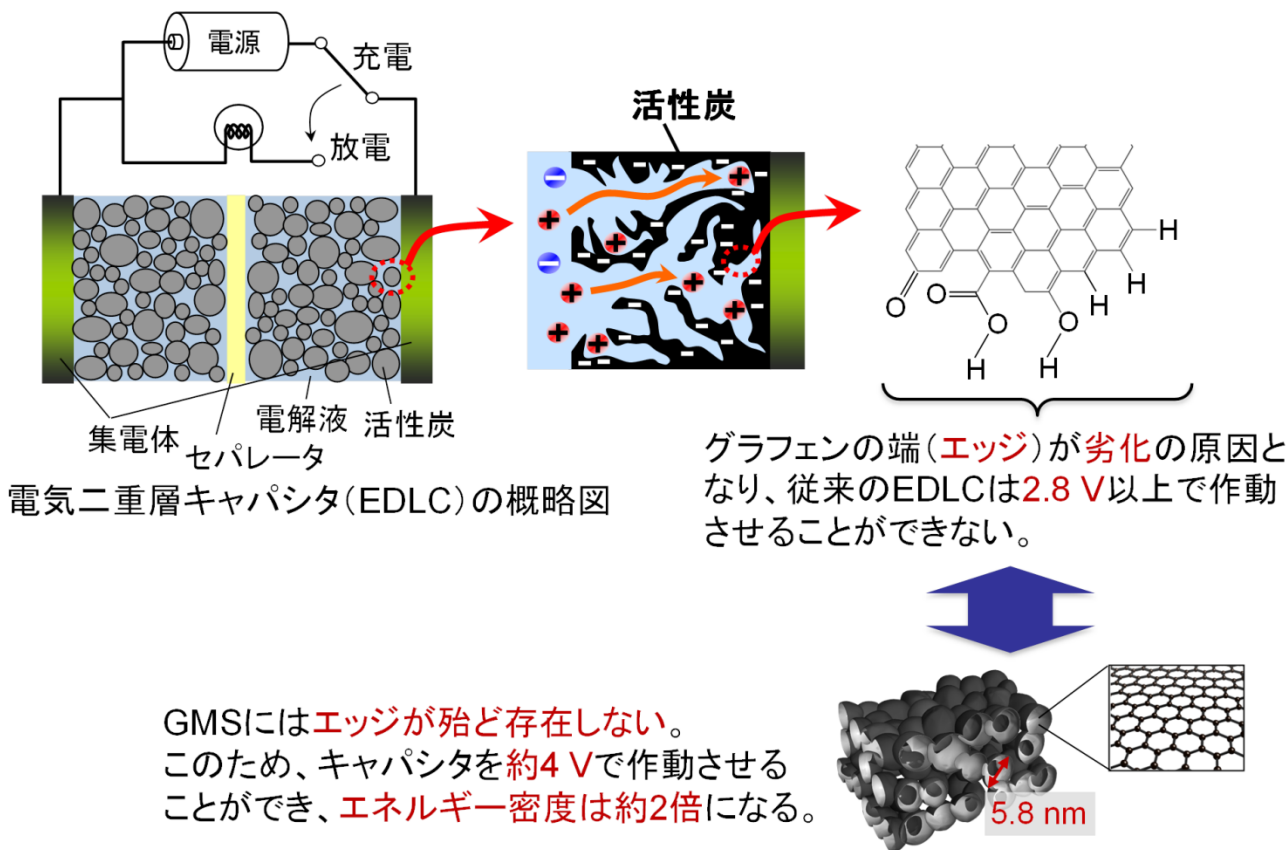


図3 従来の活性炭を使用したEDLCの概略と、GMSの利点

グラフェンは柔軟性と強靱な引張強度を兼ね備えています。GMSもこの特性を引き継いでおり、まるでスポンジのように柔軟に弾性変形します(図4)。応力印加により、その細孔サイズは約5.8 nmから0.7 nm以下まで可逆的に変形させることができます。近年、有機金属構造体など有機系多孔体の分野で、ナノ細孔の弾性変形が注目されていますが、無機系・有機系を問わず、このように大きく弾性変形する材料はこれまでに例がありません。まるでスポンジのように、ナノサイズの細孔内部に取り入れる物質の量を外力によって調節することができるため、新しい原理に基づくエネルギー変換デバイスの構築に繋がると期待されます。

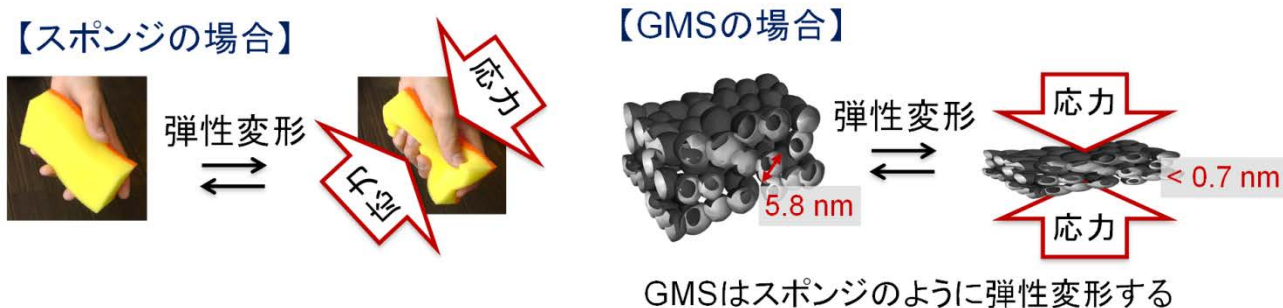


図4 GMSの柔軟性

[用語解説]

注 1) 細孔壁

「細孔」とは材料の内部に存在する微小な穴（孔）のこと。細孔壁とは、細孔を取り囲む固体部分の名称。

注 2) 単層グラフェン

グラフェンは元来 1 枚のシート状物質のことを差すが、近年ではグラフェンが数枚積層したのも「グラフェン」と表現する場合が多い。「単層グラフェン」は、積層が無い 1 枚のグラフェンのこと差す。

注 3) メソ多孔体

細孔はその大きさによって、マイクロ孔（2 nm 以下）、メソ孔（2～50 nm）、マクロ孔（50 nm 以上）に分類される。メソ孔を大量に含有する多孔体のことをメソ多孔体と呼ぶ。

注 4) 比表面積

材料がもつ表面積（ m^2 ）を、その重量（g）で割った値。比表面積（ m^2/g ）が大きい程、分子やイオンを吸着する能力が高くなる。

注 5) 電気二重層キャパシタ

電気二重層キャパシタは、アルミ電解コンデンサとリチウムイオン電池の中間的な性能をもつ蓄電デバイスである。英語名は Electric double-layer capacitor で、頭文字を取って EDLC と略記される。リチウムイオン電池は電極材料の酸化還元反応によって充放電するが、電気二重層キャパシタは電解液と電極材料との界面に形成される電気二重層によって充放電する。電極材料には比表面積が大きく導電性をもつ活性炭が使用されている。リチウムイオン電池に比べ、充放電速度が約 10 倍程度大きい利点があるが、貯められるエネルギーの量（エネルギー密度）は約 1/10 程度であるため、エネルギー密度の向上が課題とされている。

【研究について】

本研究は、科学技術振興機構（JST） 戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）「超空間制御と革新的機能創成」研究領域（研究総括：黒田 一幸 早稲田大学理工学術院 教授）における研究課題「応力で自在に変形する超空間をもつグラフェン系柔軟多孔性材料の調製と機能開拓」（研究者：西原洋知 東北大学 多元物質科学研究所 准教授）、文部科学省 科学研究費補助金（基盤研究 A「ゼオライト鑄型炭素のリチウムイオン二次電池用正極材料への応用」（代表者：京谷隆）の一環として行ったものです。

お問い合わせ先

(研究関連)

東北大学多元物質科学研究所
教授 京谷 隆 (きょうたに たかし)
電話 : 022-217-5625
E-mail : kyotani@tagen. tohoku. ac. jp

東北大学多元物質科学研究所
准教授 西原 洋知 (にしはら ひろとも)
電話 : 022-217-5627
E-mail : nisihara@tagen. tohoku. ac. jp

(JSTの事業に関すること)

科学技術振興機構 戦略研究推進部
グリーンイノベーショングループ
鈴木 ソフィア沙織 (スズキ ソフィアサオリ)
〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町
Tel : 03-3512-3525 Fax : 03-3222-2066
E-mail : presto@jst. go. jp

(報道関連)

東北大学多元物質科学研究所 総務課総務係
電話 : 022-217-5204
E-mail : soumu@tagen. tohoku. ac. jp

科学技術振興機構 広報課
〒102-8666 東京都千代田区四番町5番地3
Tel : 03-5214-8404 Fax : 03-5214-8432
E-mail : jstkoho@jst. go. jp