カーボンナノチューブによるエネルギー貯蔵 —高性能キャパシタと水素貯蔵—*

高木 英行^{*1}・羽鳥 浩章^{*1}

Energy Storage Using Carbon Nanotubes

Hideyuki TAKAGI^{*1} and Hiroaki HATORI^{*1}

^{*1}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba, 305-8569 Japan

(Received June 29, 2007, Accepted September 1, 2007)

Electric double layer capacitors (EDLCs) have excellent properties in power density and durability compared with rechargeable batteries. The single-walled carbon nanotubes have high surface area theoretically up to 2600 m²/g inside and outside of the tubes. The material is considered to be ideal for EDLC electrodes and hence the development of advanced capacitors using carbon nanotubes is active recently. On the other hand, hydrogen storage into carbon nanotubes has been a topic in last decade after some reports which showed a very high storage capacity of hydrogen. The present performance and the prospect of carbon nanotubes as capacitor electrodes and materials for hydrogen storage are introduced in the report.

1. はじめに

ナノテクノロジーで生み出される新材料の応用出口として、燃料電池や二次電池などエネルギー関連分野が注目されている。代表的なナノ材料であるカーボンナノチューブは、電子物性や機械特性などにおいて、優れた理論性能が予測されており、様々な応用展開が期待されている。電力貯蔵デバイス的一种であるキャパシタの開発が近年活発に行われているが、その多孔性電極材料を設計する上でも、カーボンナノチューブは一つの理想的な材料として、最近研究開発が盛んである。一方、カーボンナノチューブが水素貯蔵材料として優れた能力をもつと主張する研究が、燃料電池開発の高まりに呼応して、この10年ほどの間の一つのトピックスとなってきた。本稿では、キャパシタ電極材料ならびに水素貯蔵材料としてのカーボンナノチューブの現状と課題について解説する。

2. カーボンナノチューブを電極材料に用いたスーパーキャパシタ

電気二重層キャパシタの歴史は比較的長く、最初の特許は1957年まで遡る。その後、1970年代にはメモリーバックアップ用途などの民生品として製品化され、数10 F 程度までの小型品はすでに大きな市場を確立している。一方、数百 F から数千 F 級の中・大型品については、現時点においてその市場規模は小さいが、電気二重層キャパシタ本来の特徴である、二次電池に比べ極めて長寿命かつ瞬間的な電力の出し入れが可能であるという利点から、ハイブリッドカーやパルスの電力の平準化といった分野での電力貯蔵デバイスとして、急速な市場拡大が期待されている。電気二重層キャパシタの基礎から応用までの解説については成書¹⁾に詳しい。

電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解液の界面に生

じる電気二重層への蓄電現象を利用した電力貯蔵デバイスである。電気二重層に蓄えられる電荷量は、分極性電極の表面積が大きくなることによって増大することから、従来、キャパシタ用の電極材料として活性炭が利用されてきた。活性炭電極のキャパシタ特性は、その細孔構造と密接な関係がある。窒素分子の吸着で求められる活性炭の表面積は、主にミクロ孔と呼ばれる直径 2 nm 以下の細孔の表面によって発現する。一方で、電気二重層キャパシタ、特に大きなサイズのイオンを用いる有機電解液系のキャパシタにおいては、イオンが細孔内に進入できないイオンふるい効果なども確認されており、あまり小さな細孔は有効な表面として電気二重層容量に寄与しない。これは、高速なイオン拡散を要する高速充放電条件においては特に顕著であり、ミクロ孔より大きなメソ孔（直径 2-50 nm の細孔）の導入と適正な細孔径制御が必要であると言われる。トレードオフの関係にあるキャパシタのパワー密度とエネルギー密度を両立させる上でも、電極内の細孔構造の制御は極めて重要であると言える。炭素材料の細孔構造とキャパシタ特性との複雑な関係については、現在でも活発な議論が展開されている^{2,3)}。

単層カーボンナノチューブは、理想的には炭素六角網面のエッジ面が存在せず基底面のみが広く露出した材料である。さらに、開口処理によりチューブの内壁の利用も見込まれ、一枚のグラフェンシートの両側の面を全て使うことができることから、電極材料としての理論実効表面積は2600 m²/g を超える。さらには、微小なグラフェンの集合体である活性炭と異なり、ナノチューブであれば、一本一本を空間配列させることによって、イオンの拡散パスとなる細孔空間を精密制御することも理論上可能である（Fig. 1）ことから、電子伝導性とイオン伝導性に優れた電極、すなわち極めて低抵抗な電極を設計することができる。このような期待から、すでにカーボンナノチューブを使ったキャパシタについての特許や、その特性についての研究報告例は多い⁴⁾。しかしながら、これまでの合成法では、製品への触媒や非晶質炭素などの混入が避けられず、また合成効率が悪いいためカーボンナノ

* 平成19年2月23日 日本真空協会2月研究例会・日本表面科学会第53回表面科学研究会で発表

^{*1} 鈷産業技術総合研究所 (305-8569 茨城県つくば市小野川16-1)

Fig. 1 Schematic model of (a) activated carbon and (b) SG-SWNT electrodes and the difference of diffusion path of electron and ions in the electrodes

Fig. 2 Cyclic voltammograms of SG-SWNT and activated carbon electrodes in $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ electrolyte at a scanning rate of 1 mV/s

チューブは極めて高価な材料であった。さらには、チューブ間のファンデアワールス力による結合、いわゆるバンドル構造を有し、その比表面積は理論値の1/5程度と小さく、電極重量当たりの二重層容量はあまり大きなものではなかった。ところが最近、単層カーボンナノチューブを高純度かつ高効率で大量製造するスーパージグロース法⁵⁾と呼ばれる製造技術が開発され、しかも高表面積で配向性に優れたマクロ構造体を作ることのできるため、革新的技術として期待されている。筆者らは、この単層カーボンナノチューブ構造体(SG-SWNT)がキャパシタ電極として優れた性能を示すことをすでに報告⁶⁾している。その特異なキャパシタ特性としては、まず電気容量の電位依存性が挙げられる。活性炭電極(市販のキャパシタ用活性炭を電極成型して使用)の場合、電気二重層容量により矩形のサイクリックボルタモグラムを与えるが、SG-SWNTの場合には電流量が電位に依存することがFig. 2から見てとれる。本来電気二重層に起因する電気容量には電位依存性は存在しないが、SG-SWNTの場合にはこの電位依存性によって、電気容量は充電電圧にほぼ比例して向上し、しかも表面積当たりの電気容量が活性炭電極のそれに比べて大きいことが明らかになっている。現在のSG-SWNTは未開口のチューブであるため、外表面積のみ

Fig. 3 A SG-SWNT electrode

が利用可能で比表面積は $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であるが、開口処理による高表面積化によってさらなる高エネルギー密度化が期待されている。最近ではこのナノチューブ構造体の配向性を維持しつつ、活性炭電極並みに高密度化する技術についても報告⁷⁾がなされている。通常の活性炭電極の場合、電極成型のためにバインダーとなる高分子や導電助材となるカーボンブラックを加えなければならないが、このナノチューブ構造体の場合はそのどちらも加えることなく柔軟な電極シートを得ることができる点も特筆すべき性質と言える。電極シートをアルミニウムの集電体に接合する技術についても開発が進んでおり(Fig. 3)、実用化のための技術開発が急ピッチで進んでいる。今後カーボンナノチューブの大量合成と低コスト化の実現とともに、電気二重層キャパシタ用の革新的な電極材料としてその実用化が待たれる。

3. カーボンナノチューブによる水素貯蔵

水素を利用したエネルギーシステムを構築していく上で、効率的な貯蔵・輸送技術の確立は非常に重要である。これまでに、高圧ボンベによる圧縮貯蔵、液体水素による貯蔵及び水素貯蔵材料の利用が提案されている。現在のところ、燃料電池自動車への水素搭載法としては、35 MPa程度の圧力の高圧水素タンクが採用されている場合が多い。しかしながら、走行距離の向上や搭載システムのコンパクト化など克服すべき課題は多い。水素貯蔵材料としては、水素吸蔵合金、炭素系材料、有機・無機系ハイドライドなどの研究開発が進められており、貯蔵量の目標値を、NEDO水素安全利用等基盤技術開発では5.5質量%、米国エネルギー省(DOE)では6 wt% (2010年まで)、また国際エネルギー機関(IEA)では5 wt%としている。これらの目標値が達成されれば、水素搭載システムのコンパクト化・軽量化が可能になる⁸⁾ことから、水素貯蔵材料に対する期待は大きい。水素貯蔵材料の中で、炭素系材料は、軽量で資源量も豊富ということから、1997年に水素吸蔵合金を超える高い貯蔵性能が報告されて以降、ナノテクノロジー技術への期待を背景に、大きな注目を集めてきた。これまでに、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、フラーレン、活性炭及び黒鉛層間化合物などの炭素系材料の水素貯蔵特性が評価され、多くの研究報告が行われている⁹⁾。

1997年にアメリカのNational Renewable Energy Laboratoryのグループによって報告された論文¹⁰⁾は、単層カーボ

ンナチューブ(SWCNT: Single-Walled Carbon Nanotube)が高い水素貯蔵性能を有する可能性を最初に示したものであり、炭素系水素貯蔵材料に関する研究が活発化するきっかけとなった。その後、SWCNTだけではなく、多層カーボンナノチューブやカーボンナノファイバーにおいても、室温下で、3 wt%を超える高い水素貯蔵量が得られることが報告された^{11,12)}。しかしながら、一方で、室温では、1 wt%以下の貯蔵量しか得られないとする結果も相次いで報告され¹³⁻¹⁵⁾、また再現性の問題も指摘されたことから、実用化の可能性については不透明な状況が形成されてしまっている。この要因としては、「水素貯蔵量評価法の精度不足」及び「炭素材料の純度及び構造解析の不十分さ」が挙げられる。水素は他の気体と比較して吸着量が小さく、また軽量であることから、その貯蔵量を評価するためには、装置のリーク、温度制御、使用する試料の量やガスの純度など配慮すべき点が多い。また、炭素系材料の水素貯蔵特性を議論する際には、詳細な構造解析が重要であり、特にカーボンナノチューブの場合は、その特異なナノ構造だけではなく、混入する触媒金属や前処理に伴う構造変化についても正確に把握する必要がある。

筆者らは、これまでに十分な精度・再現性をもつ水素貯蔵量評価技術を確立し、各種炭素材料及び多孔性材料の水素貯蔵特性を評価してきた^{16,17)}。Fig. 4に、SWCNT、活性炭繊維(ACF: Activated Carbon Fiber)及びプロトン型のY型ゼオライト(H-YZ: H-Y-type Zeolite)試料の、室温(303 K)、0–3.5 MPaにおける水素吸着等温線を示す。SWCNT試料には、HiPco (High-pressure carbon monoxide)法により調製した高純度化試料(Carbon Nanotechnologies Inc., USA)を使用した。SWCNT_{HNO3}は、硝酸処理を施したSWCNT試料であり、またH₂-SWCNT_{HNO3}は、硝酸処理後、さらに水素雰囲気下、973 Kで熱処理した試料である。またACF試料の比表面積は、2250 m²/gである。すべての試料について、吸着と脱着等温線とが一致しており、吸着機構の観点から考察すると、水素の貯蔵機構が、ミクロ孔への物理吸着によって説明できることが明らかになっている。硝酸処理によりSWCNTの水素吸着量は増加し、またSWCNT_{HNO3}を熱処理することでさらに増加した。電子顕微鏡観察からは、硝酸処理によるバンドル構造の変化と切断されたチューブの存在が確認された。またRamanスペクトルからは、硝酸及び熱処理の前後でチューブ径はほとんど変化しないことが明らかになった。従って、硝酸処理によりチューブキャップが除去あるいはチューブが切断された結果、チューブ内壁への水素の吸着が可能になったことで、吸着量が増加したことが推察できる。また、バンドル構造の変化により、チューブ間に新たに物理吸着ポテンシャルをもつサイトが形成されたことも考えられる。さらに、硝酸処理中にチューブ切断部へ導入された官能基が、熱処理により分解・除去されたことで、水素吸着量がさらに増加したと考えられる。

物理吸着による水素貯蔵量は、炭素材料のもつ細孔構造、すなわち表面積(細孔容積)と細孔径によって決まる。Fig. 5には、各試料の水素吸着等温線から算出したミクロ孔の比

Fig. 4 Hydrogen adsorption isotherms of SWCNT, ACF and H-YZ samples at 303 K.

Fig. 5 Amount of adsorbed hydrogen at 303 K and 3.1 MPa vs. the specific surface area of micropore of the samples.

表面積と303 K、3.1 MPaにおける水素吸着量との関係を示す。この図から明らかなように、重量当りの水素吸着量は、基本的に、試料の表面積に依存し、高表面積ACFが最も高い吸着量を示す。一方、SWCNT試料は、窒素吸着等温線から得られた比表面積に対し、他の試料と比較してより高い水素吸着量が得られた。これは、幅広い細孔径分布を持つACFと比較して、SWCNT試料の方が、チューブ内あるいはチューブ間に、物理吸着に適したサイトをより高い割合で有することに起因しており、物理吸着量に対する細孔径の影響から説明できる。物理吸着現象であれば理論的な吸蔵限界が算出できるが、その最大値を推算すると、室温、10 MPaにおいて2 wt%を超えるのは困難であった。現在までに、実用化可能な貯蔵性能を達成するには、純粋な物理吸着のみでは困難であるという点に関してはほぼコンセンサスが得られてきている状況にある。従って、最近では、化学的な修飾により水素と炭素材料との相互作用を高めるというコンセプトに基づく研究が報告されるようになってきている^{18,19)}。筆者らは、水素解離能を持つ金属種を炭素材料表面に担持し、水素

原子を炭素表面に拡散させることで、化学吸着により水素を貯蔵する方法，すなわちスピルオーバー現象を利用する方法について研究を進めている^{20,21)}。

4. おわりに

水素貯蔵については、カーボン系の材料による水素貯蔵の火付け役となったいくつかの報告が米国内のグループから出されて、すでに10年が経とうとしている。貯蔵量の革新的な向上以外にもクリアすべき様々な問題があり、水素貯蔵技術としての実用化への道のりはかなり遠いと言わざるを得ない。しかしながら、過熱気味だった研究状況によって、「水素と炭素表面との間の関係」については、いくつかの興味深い基礎的研究が進展したことは確かである。米国では、エネルギー省グラントを背景に、シミュレーション研究など理論面からの検討を中心に、現在でも炭素系水素貯蔵材料に関する研究が日本に比べて活発に続けられている。水素貯蔵能力が格段に優れるという実験結果だけで、原理はよく分からないまま検討が続けられてきたことに比べれば、貯蔵原理を中心とした研究へのシフトは着実な進歩に向かって歩み出していると思われる。かなり遠い将来かもしれないが、カーボン系材料による革新的な水素貯蔵原理が発見されることを期待したい。一方、単層カーボンナノチューブの構造と物性が、キャパシタ電極材料として一つの理想形であることは明らかであり、実用化へのカギとなるのは、質の良いカーボンナノチューブをいかに大量に低コストで製造できるかであると言える。電池系の材料に科せられるコスト目標は極めて厳しいものがあり、その障壁を乗り越えるのは容易ではないと予想されるが、発見されてまだ15年ほどしか経っていないカーボンナノチューブ研究のこれまでの進展のスピードを考えれば、コストの問題は焦らずとも時間が解決してくれるものと期待している。水素貯蔵の例のように、エネルギーを大量に貯められるという結果だけに着目せず、カーボンナノチューブが比類無いキャパシタ電極材料であることを示す事実を理論と実験の両面から確実に蓄積していくことが極めて重要で

あろう。

〔文 献〕

- 1) B. E. Conway, 「電気化学キャパシタ」(監訳代表: 直井勝彦, 西野 敦, 森本 剛), NTS 2001.
- 2) 持田勲, 李 相益, 三谷 論, 尹聖 昊, 光来要三: 炭素, **2003** [No. 210], 250-257.
- 3) 金龍中, Kriengkamol Tantrakarn, 阿部佑亮, 柳浦貴志, 竹内健司, 押田京一, 遠藤守信: 炭素, **2006** [No. 189], 31-39.
- 4) 白石壮志, 大谷朝男, *Electrochemistry*, **71** (2003) 887.
- 5) K. Hata, D. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima: *Science*, **306**, (2004) 1362.
- 6) 棚池 修, 井元清明, 羽鳥浩章, 二葉ドン, 畠賢治: 第46回電池討論会要旨集, pp. 314-315 (2005).
- 7) D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura and S. Iijima: *Nature Materials*, **5** (2006) 987.
- 8) 高木英行, 羽鳥浩章: ペトロテック, **29** (2006) 267.
- 9) 高木英行: 日本エネルギー学会誌, **81** (2002) 891.
- 10) A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben: *Nature*, **386** (1997) 377.
- 11) P. X. Hou, S. T. Xu, Z. Ying, Q. H. Yang, C. Liu and H. M. Cheng: *Carbon*, **41** (2003) 2471.
- 12) G. Gundiah, A. Govindaraj, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan and C. N. R. Rao: *J. Mater. Chem.*, **13** (2003) 209.
- 13) M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, F. Zeppelin, X. Chen, U. Dettlaff-Weglikowska and S. Roth: *J. Alloys Comp.*, **356-357** (2003) 433.
- 14) G. G. Tibbetts, G. P. Meisner and C. H. Olk: *Carbon*, **39** (2001) 2291.
- 15) H. Kajiura, S. Tsutsui, K. Kadono, M. Kakuta, M. Ata and Y. Murakami: *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 1105.
- 16) H. Takagi, H. Hatori, Y. Soneda, N. Yoshizawa and Y. Yamada: *Mater. Sci. Eng. B*, **108** (2004) 143.
- 17) H. Takagi, Y. Soneda, H. Hatori, Z. H. Zhu and G. Q. Lu: *Aust. J. Chem.*, **60** (2007) 519.
- 18) Y. Zhao, Y. H. Kim, A. C. Dillon, M. J. Heben and S. B. Zhang: *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005) 155504.
- 19) T. Yildirim and S. Ciraci: *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005) 175501.
- 20) H. Takagi, H. Hatori and Y. Yamada: *Chem. Lett.*, **33** (2004) 1220.
- 21) H. Takagi, H. Hatori and Y. Yamada: *Carbo*, **43** (2005) 3037.