

1. イントロダクション

リチウムイオン二次電池は1990年にソニーから発売されて以来、その高いエネルギー密度、すぐれたサイクル特性により、またたく間に普及し現在では小型の情報通信機器に欠かせないデバイスとなった^{1, 2)}。リチウムイオン二次電池の構造上の特徴の一つは負極にグラファイトなどの炭素材料を用いていることである。金属リチウムを負極に用いるのが最もエネルギー密度が高いのだが、この場合は充電時にリチウム金属の針状結晶が析出して電極間が短絡するなどの問題がある。炭素材料はこうした問題をおこさず、安全にリチウムイオンを出し入れできる貯蔵庫となっている。カーボンナノチューブは発見以来その高い比表面積、空隙の多い構造から効率よくリチウムイオンを出し入れできる貯蔵庫としての性能が期待され、多くの研究者により電気化学特性の評価が行なわれている。ここではどのようなメカニズムでリチウムイオンがカーボンナノチューブに挿入・脱離するのかをこれまでの報告をもとに考えてみたい。

2. リチウムイオン二次電池の負極特性の評価

カーボンナノチューブの電気化学特性、とくにリチウムイオン二次電池の負極特性を評価する論文を読む上でのキーワードをいくつか取り上げる。

2.1 電気容量の単位とグラファイトの理論容量

電気容量の単位としては、実用を考慮してか mAh という単位が使用されることが多い。また、炭素 1 g あたりの容量を示すため mAh/g というのも多く見かける。1 C (クーロン) が 1 As であるので 1 mAh = 3.6 C の関係がある。グラファイトとリチウムの層間化合物の飽和組成は LiC_6^* でありグラファイト 1 g から LiC_6 を生成するのに必要な電気量 372 mAh[†] をグラファイトの理論容量と呼ぶ。また、電気容量を表すために対応する電気容量から化学組成を求め Li_xC_6 のように表すこともある。この場合、 $x = 1$ が 372 mAh/g に対応し、 x が大きいほど高容量になる。

2.2 試験セルと充放電曲線

炭素材料の電極特性の評価には図 1 のように対極に金属リチウムを使用した試験セルを組むことが多い。電極には炭素材料そのもの、もしくは少量の導電助剤やバインダーを加えたものが用いられる。カーボンナノチューブの場合にも電極成型用のバインダーを使用し金属の集電体へ圧着することも多いが、単層カーボンナノチューブの場合精製後ろ過するとナノチューブが布状に

*高圧下の反応では LiC_2 のようなものが合成できる³⁾。

†グラファイト1モルに対して1/6モルのリチウムがイオン化する必要があり $\frac{1}{6} \times 96500 \text{ C}$ の電気量が必要である。これを炭素 1 g あたりの mAh に換算すると $\frac{1}{6} \times 96500 \times \frac{1}{3.6} \times \frac{1}{12} \doteq 372 \text{ mAh/g}$ になる。

からまった“ バッキペーパー ”と呼ばれる自立膜が得られこれをそのまま電極に用いている報告もある。電解液にはさまざまなものが使用されるが、エチレンカーボネートとジエチレンカーボネートあるいはジメチルカーボネートの混合液などが用いられることが多いようである。炭素材料は実際のリチウムイオン二次電池では負極として使用されるが図 1 の試験セルでは正極となる。これに関連し炭素材料へのリチウムイオンの挿入・脱離過程が放電過程か充電過程かが実用セルと試験セルで逆になることに注意が必要である。本稿では、単に放電過程と書いた場合はこの試験セルでの放電過程つまりリチウムイオンの挿入過程を指すこととする。試験セルでは充放電曲線は一回目の放電、一回目の充電、二回目の放電といった順に測定される。充放電曲線の書き方、とくに充電曲線の原点の取り方と向きが研究者によっていくつかの流儀がある（図 2 (A), (B)）。

2.3 可逆容量、不可逆容量

放電して充電する 1 サイクルにおいて、充電容量を可逆容量、放電容量と充電容量との差を不可逆容量[‡]という(図 2)。このうち不可逆容量はエネルギーの浪費になるので、実用を目指す上ではなるべく小さいほうが良い。もちろん可逆容量は大きいほうが良く、グラファイトの理論容量を上回る材料の開発が望まれている。不可逆容量は一般に第一サイクルが最も大きくその要因については多くの報告があるが、電解液と電極との界面でのSEI(solid electrolyte interphase) の形成などが主たる要因と考えられている。この可逆容量や不可逆容量は測定条件（電池の構成、電解液の種類、電流密度の大小、測定電位範囲など）により大きく左右されるので、異なる論文の数値を単純に比較するのは禁物である。

2.4 各種カーボンナノチューブの電気容量

これまでに報告されているカーボンナノチューブの可逆容量、不可逆容量などを表 1 にまとめた。

3. 多層カーボンナノチューブの充放電機構

多層カーボンナノチューブは合成法によりさまざまな形態、構造をもつが、とくに鑄型炭素化法など炭化水素ガスの熱分解 CVD 法により合成されたものは電気化学特性にも大きな幅があり一般化が困難である。ここではアーク放電法により合成された多層カーボンナノチューブのみを取り上げることにする。もちろん同じアーク放電法といっても生成物が必ずしも同一ではないので普遍的な現象かどうかの判断には注意が必要である。

多層カーボンナノチューブというとグラフェンシートがロールしたものが入れ子状になった図

[‡]研究者によっては第一サイクルの放電容量と第二サイクルの放電容量の差を不可逆容量と定義することもある。

3 (A) のような構造を思い浮かべる方が多いと思う。チューブの側面から電子顕微鏡写真を撮影するとグラファイトのような層状構造に見え (図 3 (B))、間隔もグラファイトの ab 面間隔 0.334 nm に近い値をとる。したがってグラファイトと同じように、この隙間にリチウムイオンを出し入れできるように思えるがことはそう簡単ではない。図 3 (C) のように中心の直径が 2.0 nm、層間が 0.34 nm で 10 層入れ子になったモデルを考えよう。グラファイトにリチウムがインターカレーションすると層間は大きくなる。例えば第一ステージ化合物の LiC_6 では面間隔は約 0.37 nm でありグラファイトの層間に比べ約 0.035 nm 大きくなっている。多層カーボンナノチューブでもリチウムが挿入されることにより層間が同じように 0.035 nm 大きくなるとすると例えばどこか一層にリチウムが入ったとして最も外側のグラフェンロールは直径が 5.06 nm から約 5.1 nm に大きくなり、同様にグラファイトの第一ステージ化合物 LiC_6 のようにすべての層間にリチウムが入ると約 5.38 nm にまで大きくなってしまう。このように直径が大きくなるためにはグラフェンシート内の C-C 結合距離の増大もしくは結合角の大きな変化を導入しなければならず容易に起こるとは考えにくい。一方、グラファイトでは面内の構造にほとんど影響なく、リチウムをインターカレーションできることが知られている。

このようなことにもかかわらず、実際にアルカリ金属を多層カーボンナノチューブにインターカレーションすることは可能であり、また層間隔も大きくなることが認められている。この現象を説明するために、Zhou ら¹⁵⁾は図 3 (A) に示したような Russian Doll モデルではなく、Paper-mache (小さなグラフェンシートのはりこ) モデルを提案している。彼らは加圧により多層カーボンナノチューブの層間隔が小さくなることを見出しておりこれは Russian Doll モデルでは説明がつかず

Paper-mache モデルがより妥当であるとしている。Mordkovich ら¹⁶⁾はカリウムをインターカレーションした多層カーボンナノチューブを TEM で観察すると図 4 (B) のように真珠のネックレスのような構造になっていることを報告している。細い部分はインターカレーションする前のチューブの直径とほぼ同じであることから Mordkovich らは直径が大きくなった部分に図 5 のような Scroll 構造のような欠陥があり、側面からリチウムが挿入されると考えている。このような反応経路に関する面白い実験が Yang ら⁹⁾により行なわれている。Yang らは多層カーボンナノチューブについて空気中で酸化処理により先端のキャップをはずしたものとキャップがついたままの試料について充放電をおこなったところ、キャップの有無に関わらず充電曲線はほぼ同じであることを報告している。これはチューブ断面はリチウムイオンの脱離経路にならないことを示唆している。一方、キャップをはずすことで放電容量は大幅に増大することから、Yang らはリチウムイオンは多層カーボンナノチューブの中心の中空の部分にも挿入されているが、この中心部分に入ったリチウムイオンは充電過程で何らかの理由により出てこれないと考えている。Maurin ら^{10, 11)}は放電過程、充電過程のいくつかの段階で XRD, NMR, Raman 測定を行なった。1サイ

クル目の放電曲線には、0.9 V と 0.1 V の 2ヶ所に大きなプラトーが観測されているが、XRD, NMR, Raman いずれの測定においてもスペクトルの形状は放電直後の試料と 0.1 V まで放電した試料の間に大きな差は認められていない。つまり 0.1 V までの放電ではリチウムイオンはカーボンナノチューブの構造に影響を与えていないと判断できる。ところが、0 V まで放電を行なうと大きくスペクトルが変化する。X線回折図では 0 V まで放電すると 002 回折線強度が著しく減少するとともに、低角側へ大きくシフトし 0.1 V から 0 V の間に層間にリチウムイオンが挿入されることがわかる。完全にリチウムを挿入した試料の回折図形は $a = 0.4287$, $c = 0.702$ nm の六方晶で指数付けすることができ、これはちょうどグラファイトの 2nd stage の Li 層間化合物 LiC_{12} の格子定数とほぼ同じである。もっとも、出発試料の c 軸長がもともと 0.684 nm とグラファイトの c 軸長 0.671 nm より大きいので格子定数だけで構造を議論するのは危険だと思われる。一方、完全に放電したサンプルの NMR スペクトルには、43 ppm のところにあらたなピークが出現することが観測された。この 43 ppm の化学シフトは、グラファイトの Li 層間化合物 LiC_6 , LiC_{12} における層間の Li においてみられる値 40 ~ 45 ppm との対応から、やはり 0.1 V 以下に放電すると層間にリチウムが挿入されていることが示唆される。Raman スペクトルも同様に 0.1 V まで放電してもほとんど変化はないが、完全に放電すると 1580 cm^{-1} 付近にみられる E_{2g} モードに帰属されるピークがブロードになることが認められている。この E_{2g} モードは隣接する層間に関する振動モードでありこの Raman バンドの強度が小さくなったのはリチウムが層間に挿入されたためと考えるのが合理的である。また、Maurin ら¹⁰⁾は放電後の試料を TEM 観察したところ Mordkovich らが報告しているものと酷似した“ネックレス”構造が観測されたことを報告しており、電気化学的にも側面の欠陥部からリチウムイオンが挿入されると考えてよさそうである。

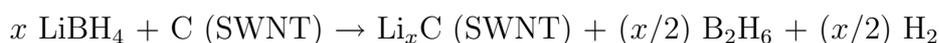
これまで見てきたように、残念ながら図 3 (A) に示すような“理想的”な構造の多層カーボンナノチューブにはリチウムイオンを出し入れできる貯蔵スペースはほとんどなさそうである。構造欠陥などにより“理想的”な構造からはずれた一部の層間のみしか利用できないとなると高容量は期待できそうにない。ところが、CVD 法などで合成された多層カーボンナノチューブのいくつかは大変大きな可逆容量を有することが知られており今後そのメカニズムの解明が期待される。

4. 単層カーボンナノチューブの充放電機構

単層カーボンナノチューブは多層カーボンナノチューブに比べ合成法による構造の違いは小さく、電気化学測定結果にもバラツキは小さい。

単層カーボンナノチューブは何本かのチューブがファン・デル・ワールス力により束になったバンドル構造をとる。リチウムイオンの吸蔵サイトとしては、図 6 に示したようにチューブの内部、バンドル表面、チューブ間が考えられる。とくに 3 本のチューブで囲まれる隙間は大きくこのス

ペースへのリチウムイオンの大量貯蔵が期待される。しかしながら、先端の閉じた単層カーボンナノチューブについてこれまで報告されている可逆容量は $\text{Li}_{1-1.6}\text{C}_6$ にとどまり、ちょうどグラファイトの飽和組成からやや大きい程度である。Shimodaら¹⁷⁾は、



のような反応によりリチウムがインターカレーションされたカーボンナノチューブの合成を行い先端が閉じたカーボンナノチューブではほぼ LiC_6 が飽和組成であることを明らかにしており、電気化学測定結果との良い一致をみている。

これに対して、Gaoら^{8, 12)}および Shimodaら¹⁷⁾は化学エッチング、ボールミリングにより単層カーボンナノチューブを短く切断して充放電測定を行なったところ、いずれの方法でも短く切断することにより可逆容量が大幅に増加することを報告している(表2)。これは短く切断することにより閉口から開口チューブになること、あるいは物理・化学処理によるチューブ側面への欠陥の導入によりチューブ内部へのリチウムイオンの挿入が可能になったことが要因と考えられている。果たしてこのようなチューブ内部へのリチウムイオンの挿入が可能であるかどうかについては直接的な実験的証拠はないが、Zhaoら¹⁸⁾はカイラリティおよび直径の異なるカーボンナノチューブバンドルとリチウムからなる系で第一原理計算を行なったところ一定以上の直径を有するナノチューブについてはチューブ内にリチウムが入ったほうがチューブ間に入った場合よりわずかにエネルギー的に有利であることを報告している。ただし、両者のエネルギー差はわずかであり両方のサイトへのリチウムの挿入が可能であると期待される。一方、Karら¹⁹⁾あるいは Meunierら²⁰⁾の理論計算により、グラフェンシートの6員環の中央からリチウムイオンがチューブ内部へ入るのはエネルギー的に困難であることが示されており、このことから構造が完全な閉口ナノチューブについてはチューブ内部へのリチウムの貯蔵は期待できないことになる。一方、彼らの計算によると開口部もしくは側面であっても9員環程度の大きさがあればその中央からリチウムイオンはほとんどエネルギーバリアを感じることなく挿入可能である。さらに Meunierらはいったんリチウムがチューブ内部に入ってしまうと内部ではほぼ自由に拡散できるという計算結果を得ている。この拡散速度について、Clayeら^{21, 22)}は交流インピーダンス測定により実験的に研究している。ただし、彼らの用いた試料は精製後に1200°Cで熱処理しているため大部分閉口のナノチューブでありチューブ内部へのリチウムイオンの挿入はないと考えられる。彼らは適当な仮定のもとでリチウムイオンの単層カーボンナノチューブロープ中での拡散係数を $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ のオーダーで見積もっている。この値はグラファイトのグラフェン層間のリチウムイオンの拡散係数よりずっと小さい²³⁾。このことから単層カーボンナノチューブの充放電におけるレート特性はグラファイトのそれと大きく異なるのではないかと予測される。

一方、リチウムのドーピング、脱ドーピングによって単層カーボンナノチューブの構造はどのような影響を受けるだろうか。これについて Claye ら¹³⁾は充放電測定を行ないながら単層カーボンナノチューブのX線回折図形をその場観察している。彼らの測定によると2.74 V から 0.94 V まで放電している間、バンドル構造に起因する回折線の強度は徐々に弱くなりその後完全に強度を失ってしまう。つづいて、完全に放電した後 3 V まで充電を行なったところ失われた回折線が再び出現することはなかった。つまり、リチウムがいったんドーピングされバンドルの三角格子が失われるとリチウムが脱ドーピングしても、もとの構造には戻らないということである。ただし、このようにして失われた結晶性は真空下で 1200°C でアニールすると回復するようである。このようなバンドル構造の結晶性の消失はリチウムのドーピング、脱ドーピングに限らず電気化学的手法でないカリウムのドーピング、脱ドーピングについても報告されている²⁴⁾。一方、リチウムがドーピングされた時のチューブ本の構造変化については実験的研究はないが、Zhao ら¹⁸⁾は理論計算によりチューブ内部にリチウムがドーピングされるとチューブ断面が円形からひずみ長軸と短軸との比が10 % 程度変形することを報告している。このひずみについてはカリウムの系でも予測されており、かつカリウムの場合のほうが大きくひずむことが Gao ら²⁵⁾により計算されているが、Zhao らの計算と計算手法が異なるので直接的な比較は注意が必要である。

これまで見てきたように単層カーボンナノチューブバンドルにはチューブ内部、チューブ間の両方にリチウムを貯蔵するスペースがあり実際にこれらのサイトが貯蔵庫として機能することについて実験・理論両面で支持するデータが多い。これらの両サイトが機能した場合には可逆容量はグラファイトのそれを大きく凌駕することが示されている。実用化へ向けて問題となるのは第一サイクルでの大きな不可逆容量であり今後この原因を明らかにし、不可逆容量を小さくすることができればきわめて有望な材料であることに間違いのないと思われる。

参考文献

- [1] 芳尾真幸, 小沢昭弥編, “ リチウムイオン二次電池(第二版) ”, 日刊工業新聞社, (2000)
- [2] 小久見善八, 池田宏之助編著, “ はじめての二次電池技術 ”, 工業調査会, (2001)
- [3] V. V. Avdeev, V. A. Nalimova and K. N. Semenenko, High Pressure Res., **6**, 11, (1990)
- [4] H. Touhara, J. Inahara, T. Mizuno, Y. Yokoyama, S. Okano, K. Yanagiuchi, I. Mukopadhyay, S. Kawasaki, F. Okino, H. Shirai, W. H. Xu, T. Kyotani and A. Tomita, J. Fluorine Chem., **114**, 181, (2002)
- [5] E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy and F. Beguin, Carbon, **37**, 61, (1999)

- [6] F. Beguin, K. Metenier, R. Pellenq, S. Bonnamy and E. Frackowiak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **340**, 547, (2000)
- [7] I. Mukhopadhyay, N. Hoshino, S. Kawasaki, F. Okino, W. K. Hsu and H. Touhara, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A39, (2002)
- [8] B. Gao, A. Kleihammes, X. P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu and O. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 153, (1999)
- [9] Z. Yang and H. Wu, *Solid State Ionics*, **143**, 173, (2001)
- [10] G. Maurin, C. Bousquet, F. Henn, P. Bernier, R. Almairac and B. Simon, *Chem. Phys. Lett.*, **312**, 14, (1999)
- [11] G. Maurin, C. Bousquet, F. Henn, P. Bernier, R. Almairac and B. Simon, *Solid State Ionics*, **136-137**, 1295, (2000)
- [12] B. Gao, C. Bower, J. D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X. P. Tang, L. E. McNeil, Y. Wu and O. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, **327**, 69, (2000)
- [13] A. S. Claye, J. E. Fischer, C. B. Huffman, A. G. Rinzler and R. E. Smalley, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2845, (2000)
- [14] I. Mukhopadhyay, S. Kawasaki, F. Okino, A. Govindaraj, C. N. R. Rao and H. Touhara, *Physica B*, in press (2002)
- [15] O. Zhou, R. M. Fleming, D. W. Murphy, C. H. Chen, R. C. Haddon, A. P. Ramirez and S. H. Glarum, *Science*, **263**, 1744, (1994)
- [16] V. Z. Mordkovich, M. Baxendale, S. Yoshimura and R. P. H. Chang, *Carbon*, **34**, 1301, (1996)
- [17] H. Shimoda, B. Gao, X. P. Tang, A. Kleinhammes, L. Fleming, Y. Wu and O. Zhou, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 15502, (2002)
- [18] J. Zhao, A. Buldum, J. Han and P. Lu, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1706, (2000)
- [19] T. Kar, J. Pattanayak and S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 10397, (2001)
- [20] V. Meunier, J. Kephart, C. Roland and J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 75506 (2002)
- [21] A. Claye and J. E. Fischer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **340**, 743, (2000)
- [22] A. Claye, J. E. Fischer and A. Métrot, *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 61, (2000)
- [23] M. D. Levi and D. Aurbach, *J. Electroanalytical Chem.*, **421**, 79, (1997)
- [24] A. S. Claye, N. M. Nemes, A. Jánossy and J. E. Fischer, *Phys. Rev. B*, **62**, R4845, (2000)
- [25] G. Gao, T. Çağın and W. A. Goddard III, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5556, (1998)

表 1: 種々のカーボンナノチューブの充放電容量。C_{DC}, C_{rev} はそれぞれ第一放電容量、第一充電容量（可逆容量）を示す。

層構造	参考文献	合成法	C _{DC} (mAh/g)	C _{rev} (mAh/g)	備考
多層	4)	CVD	2243	516	熱処理条件により大きく変動
	5)	CVD	952	447	熱処理条件により大きく変動
			815	308	上の試料を脱ガス処理
	6)	CVD	1680	780	Co触媒（他の触媒の例は省略）
	7)	アーク放電法	272	156	
			322	180	ホウ素ドーブ
	8)	アーク放電法	500	250	
9)	アーク放電法	300	175	closed tube	
		625	125	open tube	
10, 11)	アーク放電法	325	180	C _{DC} はグラフから読み取った	
単層	8, 12)	レーザー蒸発法	2009	595	表 2 参照
	13)	レーザー蒸発法	1660	460	
	14)	アーク放電法	2405	433	

表 2: 物理・化学処理による単層カーボンナノチューブの充放電容量の変化。C_{DC} は放電容量、C_{rev} は充電容量（可逆容量）を示す（脚注参照）。

参考文献	処理条件	C _{DC} (mAh/g)	C _{rev} (mAh/g)	備考
8, 12)	未処理	2009 ^a	595 ^a	
	1 分間ボールミル処理	1250 ^a	744 ^a	C _{DC} はグラフから読み取った
	10 分間ボールミル処理	1700 ^a	1004 ^a	C _{DC} はグラフから読み取った
	20 分間ボールミル処理		707 ^a	
17)	未処理	372 ^b	285 ^b	
	強酸中で超音波処理	744 ^b	670 ^b	平均バンドル長：4 μm
	強酸中で超音波処理	797 ^b	763 ^b	平均バンドル長：0.5 μm

^a 第1サイクルでの充放電容量。

^b 第2サイクルでの充放電容量（ただし、充電容量はグラフから読み取った。）