

ナノカーボンのエネルギー貯蔵デバイスへの応用

名工大・川崎晋司

(1) はじめに

カーボンナノチューブやフラーレンはナノカーボンと総称される。その名はいうまでもなくナノメートルサイズで規則正しい構造を有していることに由来している。このようなナノサイズの規則構造を持つナノカーボンが科学者の関心を惹きつけてやまないのは周知のとおりである。ご他聞にもれず私もその規則正しい骨格構造に魅せられナノカーボンの構造に関わる研究を行ってきた。しかし、私は最近、ナノカーボンの骨格構造自体ではなく骨格構造あるいはナノカーボンの集合状態が生み出す空間構造により強く関心を持っている。この空間も多くの場合ナノサイズであるので私は勝手にこれをナノスペースカーボンと呼んでいる。このナノスペースをうまく制御するとさまざまな機能を引き出すことができるが、私はイオン貯蔵能を高めて次世代エネルギー貯蔵デバイスに応用できないかと期待して研究を行っている。具体的には細孔構造を制御したさまざまなナノスペースカーボンを合成し、リチウムイオン二次電池電極性能、電気二重層キャパシタ(EDLC)電極性能の評価を行っている。ここでは、内部化学修飾した単層カーボンナノチューブ(SWCNT)、メソポーラスカーボン(MPC)-セラミックス複合体のリチウムイオン二次電池負極特性についてまず記す。次いで、表面化学修飾した SWCNT、黒鉛および SWCNT から調整したグラフェンの EDLC 電極性能について述べる。

(2) リチウムイオン二次電池負極

リチウムイオン二次電池は 1992 年にソニーから発売されて以来急速に普及し、携帯電話、ノートパソコンなど小型電子機器のエネルギー源として今や欠くことのできない存在である。しかし、近年これらの電子機器の高機能化は著しく、エネルギー消費量が格段に高くなったことから電池容量の不足が深刻化している。これを解決するためにはリチウムイオン二次電池の容量を大幅に増加させなければならない。また、リチウムイオン二次電池の用途を電気自動車など大型機器へ拡張するためには、高容量化と並んで高出力化についてもさらなる向上が望まれる。

現在のリチウムイオン二次電池は正極にコバルト酸リチウムのような酸化物が、負極には黒鉛に代表される炭素材料がそれぞれ使用されている。正・負極とも改良が行われ、発売当初にくらべてリチウムイオン電池のエネルギー密度

は大幅に向上している。特に負極容量の改善は目覚ましいものがあり 15 年弱の間に 1.5 倍程度の容量増加が達成された。しかしながら、現在の負極容量は黒鉛の理論容量にほぼ達しており、黒鉛系材料を使い続ける限り、これ以上の向上は難しい。つまり、負極特性を向上させるためには新たな負極材料の開発が必須である。

(2-1) 内部化学修飾した SWCNT

単層カーボンナノチューブ (SWNT) はバルク試料では多くのチューブがファンデルワールス力により凝集し、規則正しい二次元格子 (バンドル) を形成する。このため、チューブ内部だけでなく、チューブ間にも広大かつ多様なナノスペースを有し、リチウムイオン二次電池の新しい負極材料として期待される。しかし、大きなイオン貯蔵スペースとして期待されるチューブ内部については、先端が開いているチューブと閉じているチューブの可逆容量に大きな差はないことからリチウム貯蔵サイトとしては有効に機能していないことが明らかになっている。ところが、私たちはチューブ内部に C60 を導入したピーポッドに関してはからのチューブより大幅に電気容量が増加することを見出した。つまり、チューブ内部にしかけをいれることでチューブ内部が有効なイオン貯蔵サイトとして機能することが期待される。そこで私たちは、SWCNT のリチウム貯蔵容量の増加を目指し、チューブ内部に様々な有機分子を内包したピーポッドを合成し、リチウムイオン貯蔵特性を調べる研究を行った。

・ 9, 10-dichloroanthracene、coronene 内包

実験にはレーザー蒸発法により合成された SWCNT (直径分布 1.3 ± 0.1 nm) と高圧 CO ガスの熱分解 CVD 法 (HiPCO) により合成されたもの (直径分布 1.0 ± 0.2 nm) を使用した。簡単のため本稿では前者を L-SWCNT、後者を H-SWCNT と略記する。400 °C で真空乾燥させた開端 L-SWCNT と大過剰の 9, 10-dichloroanthracene、coronene をパイレックス管にいれ真空に引きながら封緘した。このとき coronene を別のガラス容器に入れることで、直接 SWCNT と有機分子が触れないようにした。9, 10-dichloroanthracene は 400 °C で 48 時間、coronene は 320 °C で 24 時間加熱した。得られたサンプルを THF 中で超音波を洗浄した。洗浄の作業を 4 回繰り返し、チューブの周りについていた有機分子を洗い流した。

・ β -carotene 内包

SWCNT を真空中 400 °C で加熱し、脱気した。 β -carotene 180 mg をヘキサン 100

ml に溶かし、その中に乾燥させた L-SWCNT を入れた。それを窒素雰囲気下で還流しながら 70°C、24 時間加熱した。加熱後のサンプルを THF に超音波分散させ、洗浄した。この操作を 4 回繰り返す、チューブの周りについていた有機分子を洗い流した。

有機分子の内包を確認するため、TEM 観察、UV-Vis スペクトル、ラマン散乱スペクトル測定を行った。また、内包後の試料について、77 K での N₂ ガスの吸着等温線の測定を行った。内包分子の含有量は XPS、元素分析、重量変化から求めた。

電極試料は水分を取り除くため真空下で加熱して乾燥を行った。SWCNT 試料を作用電極、リチウム金属を対極としてセルを構築した。セル構築後、約一日電解液を含浸させた。電解液には 1 M-LiClO₄/EC+DEC (体積比 1:1) を用いた。電位範囲は 0.0-3.0 V で電流密度は 100 mA/g で実験を行った。すべての操作はアルゴンガス雰囲気グローブボックス中で行った。

図 1 に示すように有機分子内包により可逆容量の増加が認められた。つまり、有機分子内包によりチューブ内部が有効なリチウムイオン貯蔵サイトとして機能したことが考えられる。

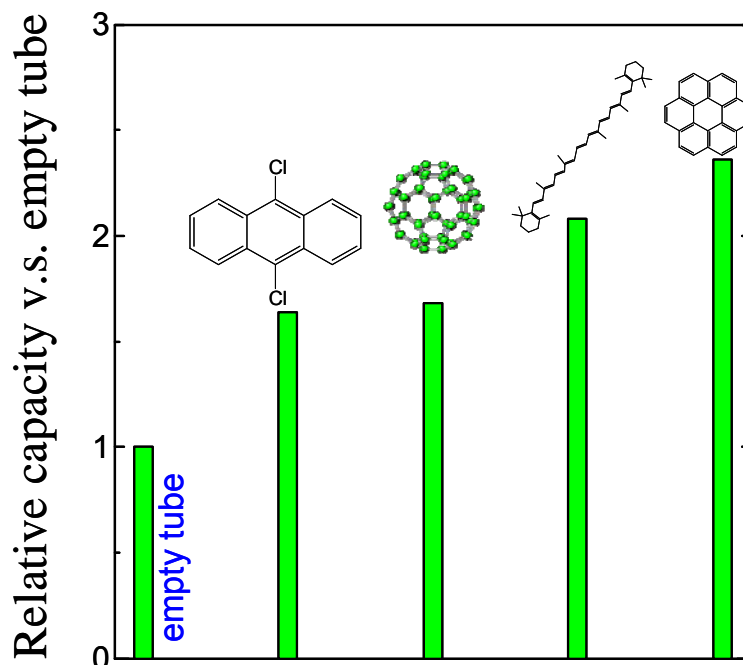


図 1 種々の有機分子内包ピーポッドについて充放電測定から求めた可逆容量を中空チューブの可逆容量に対する比でまとめたもの。

(2-2) MPC-セラミックス複合体

中国の Zhao らは界面活性剤ミセルを鋳型とし、炭素源とシリカ源を同時に組織化した（三成分共組織化法）。つまり、この方法で最終的に得られるのはミセル起源の規則正しい細孔を有し、骨格はシリカとカーボンの複合体から形成される新しい多孔質材料である。生成した複合体を空气中で焼成することによりカーボンの除去が可能で穴あきシリカを骨格とするメソポーラスシリカが得られる。逆に複合体をフッ酸処理すれば、メソポーラスカーボンを得ることができる。つまり、この合成手法によりかなり自在にメソポーラスカーボンの細孔構造を操ることが可能で、目的に応じた構造をデザインすることができ、応用を考える上できわめて大きな前進である。私たちは Zhao らの手法をベースにさまざまな酸化物を複合させたメソポーラスカーボン-セラミックス複合体を合成し、LIB や EDLC などの電極特性を評価している。前節で記したように規則配列した細孔をイオン輸送経路として利用する一方、セラミックスの種類に応じた特徴ある電極性能を期待している。例えば、TiO₂ を複合させることにより高出力特性に優れた LIB 電極となり、Si を複合させれば高容量 LIB 電極となることが期待される。

図 2 にはこの手法で合成した OPC-TiO₂ 複合体の充放電レート特性を示す。図に示されるように大きな電流密度に対しても容量の低下が小さく高出力特性に優れていることがわかる。

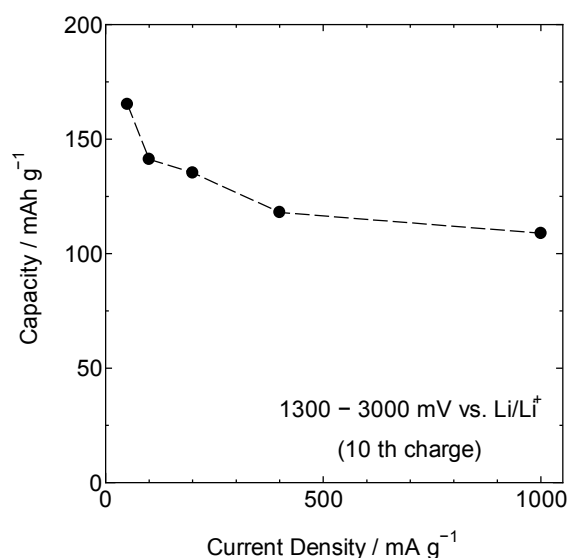


図 2 OPC-TiO₂ 複合体のリチウムイオン二次電池電極としての充放電レート特性（充放電電流密度と容量の関係）。

(3) EDLC 電極

電気化学キャパシタにはさまざまな種類のものが含まれるが、ここではまず電気二重層キャパシタ(Electric Double Layer Capacitor: EDLC)の原理について説明する。EDLC は電極表面で電解質イオンを物理吸着することにより、電気エネルギーを蓄える。電極内部の電荷の層と吸着イオンが形成する層とがちょうどコンデンサーのような働きをする。したがって電池のように電極の化学反応を必要としないので高速な充放電が可能であり、高出力特性に優れている。一方で電気を貯蔵できるのは電極表面だけに限られるので電池にくらべてエネルギー貯蔵密度は格段に小さくなってしまう。この欠点を克服すべくナノカーボン材料により EDLC の高容量化をはかるとするのが本研究の目的である。

(3-1) 表面化学修飾した SWCNT

単層カーボンナノチューブはグラファイトの層一枚(グラフェンシート)を筒状に丸めた構造をしており、理論比表面積が $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上と非常に大きいことから、キャパシタ電極として期待された。しかし、実際の単層カーボンナノチューブはファンデルワールス力により凝集しており、比表面積は理論値には遠く及ばず、また、実測されるキャパシタ容量も小さい。

私たちは単層カーボンナノチューブの表面の化学修飾を行ってきた。このような化学修飾により、チューブの凝集状態に変化が見られたことから、キャパシタ特性にも影響があるのではないかと考え、評価を行った。

化学修飾 SWCNT

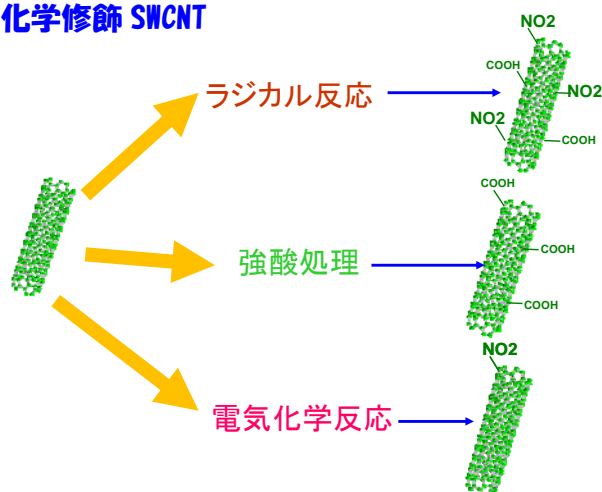


図3 単層カーボンナノチューブ表面への官能基導入反応。

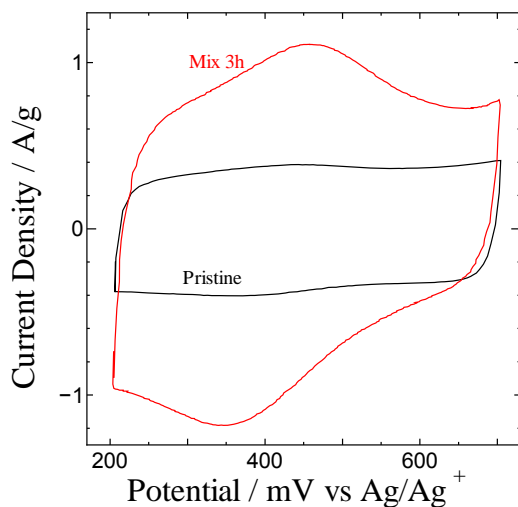


図4 化学修飾前後の単層カーボンナノチューブのサイクリックボルタモグラム (Mix 3h:混酸処理、pristine:未処理)。

図7は化学修飾前後のサイクリックボルタモグラムの一例であるが、修飾前にくらべて矩形領域が格段に大きくなっており、キャパシタ容量が大幅に向上していることがわかる。また、修飾前はきれいな矩形であるのに対し、修飾後は酸化波、還元波にピークが観測され、レドックス反応が起こっていることが推測される。つまり、化学修飾した官能基がレドックス反応を起こし、その擬似容量によりキャパシタ容量が大きくなったと理解される。面白いことにこのレドックス反応は電極電位の上げ下げを高速に行っても追従し、高速充放電が可能であることが実験的に確かめられている。これは、カーボンナノチューブの表面でのみこの反応が起こっているため、一般の化学反応のような固体内拡散を必要としないためではないかと考えている。

(3-2) 黒鉛および SWCNT から調整したグラフェン

グラフェンとは図8のような炭素六角網面一枚のことである。グラファイトの層一枚に相当し、実験・理論両面から面白い物性が議論され、フラーレン、ナノチューブに次ぐ新しいナノカーボンとして近年大変注目されている。理論比表面積が大きく電極材料としてももちろん期待されるが、残念ながら、良質のグラフェンを電極機能評価を行えるほど大量に合成することはできない。私たちの研究室ではいくつかの方法でグラフェン類似の物質を合成してキャパシ

タ性能を評価している。

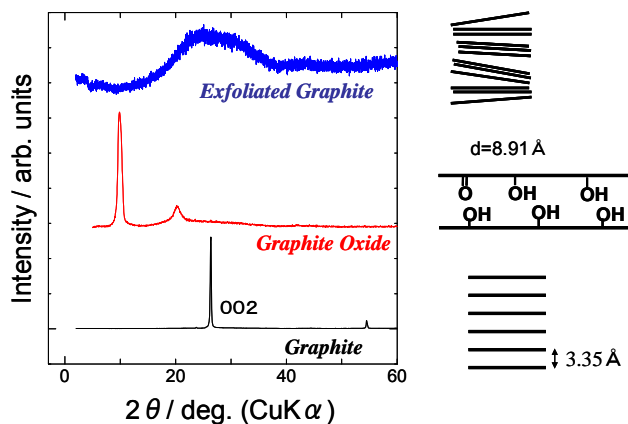


図 5 膨張処理過程の黒鉛の X 線回折図形の変化。下から、未処理黒鉛、酸化黒鉛、膨張黒鉛。

グラファイトを酸化処理して酸化黒鉛とした後、高温処理して、膨張黒鉛とした過程の X 線回折図形の変化である。最終生成物である膨張黒鉛はグラフェンが数層スタッキングしたものが乱雑に組み合わされた構造になっている。

このような処理を行うとキャパシタ容量は出発試料であるグラファイトにくらべて格段に大きくなるのが図 10 のサイクリックボルタモグラムからわかる。このほか、ここでは示さないが、多層カーボンナノチューブや単層カーボンナノチューブについても同様の処理を行うことにより容量が増加することが確認されている。

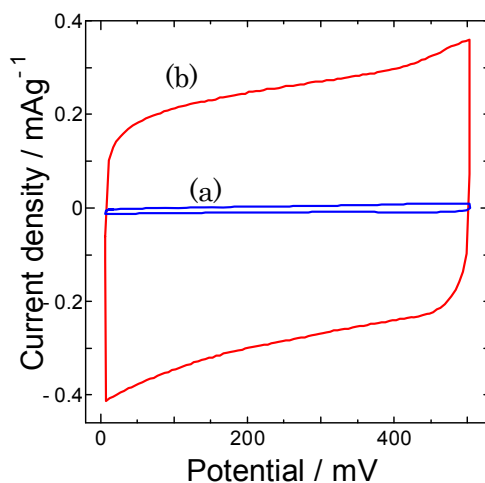


図 6 (a) 膨張黒鉛、(b) 未処理黒鉛のサイクリックボルタモグラム。