

カーボンナノチューブのリチウム二次電池電極への応用

はじめに (カーボンナノチューブの魅力と問題点)

グラファイトは炭素の六角網面が層状に連なった構造をしているが、この層一枚(グラフェンシート)を筒状に丸めるとカーボンナノチューブができる。どのように丸めるかで、筒の大きさや筒の軸に対する六員環の向きが変わるだけでなく、金属になったり、半導体になったりと電子構造にまで影響があることがわかっている¹⁾。また、この筒が1つからなる単層カーボンナノチューブ(SWCNT: Single-walled Carbon Nanotube)と入れ子状の複数の筒から構成される多層カーボンナノチューブ(MWCNT: Multi-walled Carbon Nanotube)が存在する。

ナノチューブ発見当初はその特異な構造から学術的興味に基づく研究が活発に行われたが、次第に物性面でも優れた特徴が明らかとなり最近では応用を指向した研究が急激に増えている。とくに近年注目されているのが、ガスやイオンの貯蔵体としての性能である²⁾。このように期待されるのはカーボンナノチューブが炭素の sp^2 結合で形成されるため機械的強度、化学的安定性に優れていることだけでなく、従来の材料にみられない均一かつ広大なナノスペースを有するからである。これまでにさまざまな種類のガスやイオンの貯蔵特性について研究がされてきたが、本稿ではリチウムイオンの貯蔵特性について取り上げる。

1. 市販のナノチューブは大丈夫?

さて上述のように、構造・物性両面で興味深いカーボンナノチューブであるが、研究を進める上でいくつか問題点がある。一番大きな問題は良質なカーボンナノチューブを入手することが容易でないことである。カーボンナノチューブの発見当初は市販のものは存在せず、入手そのものが困難であった。最近では取り扱い業者も増え、入手自体は実はそう難しいことではなくなった。しかし、入手したものが良質かどうかは別問題である。カタログに高純度、高結晶性ナノチューブと謳っていても、たとえ、純度 〇〇% と明記されていて一見きれいな TEM や SEM の写真が掲載されていてもこれらを鵜呑みにしてはいけない。ナノチューブを入手してまず行わなければいけないことは入手した試料の徹底したキャラクタリゼーションである。TEM 観察、SEM 観察、Raman スペクトル測定、XRD 測定、TG-DTA 測定、これらは必ずすぐに行っておきたい。できれば何らかの手法で元素分析を行い残留触媒の定量を行っておくとその後の物性測定の解析に役立つ。これらの評価を行うと多くの場合カタログがどの程度あてにならないかを実感することになるだろう。実はこうした評価を行うことはカーボンナノチューブの研究者には当然のこととして受け止められている。高純度、高結晶性のナノチューブを合成、精製することがいかに難しいかを、ナノチューブの純度や結晶性を評価することが簡単でないことを身にしみて知っているからである。筆者の研究室でもかつてロシアの業者から“高純度 SWCNT”を高額で購入したことがあるが、TEM 観察で懸命に SWCNT を探すはめになった苦い経験がある。一方、昨今のカーボンナノチューブブームでさまざまな分野の研究者がナノチューブを扱うようになったが、これまでナノチューブに無縁だった人たちはこうした事情を知らない。合成試薬

を購入したら、まずその試薬の分析からはじめるという人はそうはいないから無理も無いが、最近のナノチューブ関連の論文にはナノチューブのキャラクタリゼーションを行わず、カタログデータを載せただけと思われるものが多数見られるようになった。残念ながらこうした論文はどのようにすばらしい結果が得られていても割り引いて評価しなければならない。

表1 単層 SWCNT の Li イオン可逆容量、不可逆容量。

	合成法	不可逆容量 (mAh/g)	可逆容量 (mAh/g)	文献番号
SWCNT	レーザー蒸発法	1200	460	[3]
	レーザー蒸発法	1414	595	[4]
	レーザー蒸発法		320	[5]
	アーク放電法	1972	433	[6]
	レーザー蒸発法	2827	521	[7]
	レーザー蒸発法	3116	495	[7]

2. ナノチューブの電極性能

カーボンナノチューブの Li 二次電池電極性能、すなわち電気化学的に Li イオンをどの程度可逆的に貯蔵・放出できるかを評価した報告はかなりの数に上る²⁾。これらの報告からナノチューブの電極性能を一般化して議論したいが、これは簡単ではない。まず、さきに述べたように市販のナノチューブを購入して電極性能を測定しただけというようなものを除外しなければならない。きちんとキャラクタライズされていないような試料でいくら精密な電極測定を行っても何も議論することはできないからである。次に単にナノチューブといっても SWCNT か、MWCNT か、直径が大きいものか小さいものか、結晶性の良し悪しなどさまざまであり、これらを整理して考えなければならない。とくに MWCNT は注意が必要で実に多種多様である。本来 MWCNT はさきに定義したようにグラフェンシートを丸めた筒が入れ子状になった構造を持つべきであるが、実際にはそのような結晶性の高い構造を持つものはまれである。SWCNT は MWCNT に比べると構造のばらつきは小さいが合成法（レーザー蒸発法、アーク放電法、CVD 法など）や合成条件（温度、ガス圧力など）により結晶性や直径に分布がみられる。当然このような違いを反映してこれまで報告されているナノチューブの電極評価値には大きな開きがみられる。表1は合成された直後、あるいは精製処理を行った程度でとくに意図的な化学処理や物理処理を行っていない SWCNT につい

て報告されている Li イオン可逆容量などをまとめたものである。表からわかるようにナノチューブの Li 二次電池電極性能を一般化して議論することは困難である。しかしながら、全く共通点が無いわけでもない。図 1 はレーザー蒸発法で合成した SWCNT の充放電図である。SWCNT を作用極, Li 金属を対極, 参照極とするテストセルを構築して測定したもので、まずはじめに Li 金属から Li イオンが SWCNT に挿入される放電曲線 (図中“Discharge”) が観測され、ついで電流の向きを変え SWCNT から Li イオンが放出される充電曲線 (図中“Charge”) が観測される。図 1 に示すように第一放電容量, 第一充電容量には大きな差がみられるが、この大きな不可逆容量は合成法によらず SWCNT に共通して観測される。大きな不可逆容量は実用化への障害でありその原因説明や低減への取り組みも行われているが、必ずしも十分に理解されていない。

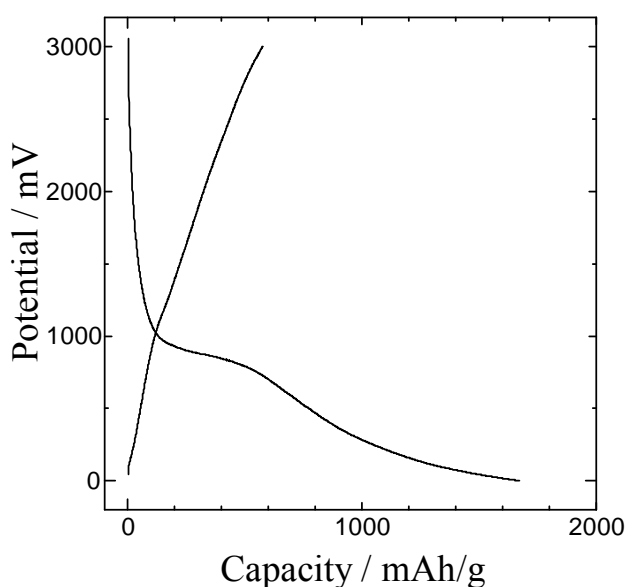


図 1 典型的な SWCNT の充放電図。

3. 化学修飾による可逆容量の増加

3. 1 Li 貯蔵サイト

SWCNT はファンデルワールス力により凝集し、チューブ軸方向から眺めると規則正しい擬似三角格子を形成する。チューブ径が均一で結晶性の良い試料であればこの三角格子からの X 線回折が観測される (図 2)。私たちはこのような条件を満たす良質の SWCNT を用いて Li をインターカレーションした際の X 線回折図形の変化から Li 貯蔵サイトを探る研究を行った。SWCNT バンドルには図に示すようにチューブ内、三角格子の隙間、チューブ間の 3 つの有力な貯蔵サイトがあるが、チューブ内に Li イオンが導入されるかどうかを確かめるためチューブ先端がフラーレンキャップで閉じた試料と開口した試料の 2 つを用意した。開口処理は TG-DTA で SWCNT の燃え出し温度を確認した後、その温度で約 20 分間空气中酸化することで、5 員環を含み反応性に富むチューブ先端のみを選択酸化した。開口前後の試料について N_2 ガスの吸着等温線を測定したところ比表面積が約 2 倍が大きくなっ

ていることが確認され、うまく開口できていることがわかった。また、この空气中酸化という処理法は開口処理としては強酸処理などにくらべずと穏やかな手法である。実際、開口した試料のラマンスペクトルは開口前とほとんど変化がなく、 1300 cm^{-1} 付近の欠陥による D バンドがほとんど観測されない。このように用意した先端部の構造のみが異なる 2 種の SWCNT 試料を LiN_3 と反応させ SWCNT へ Li のドーピングを行った。開口、閉口試料とも Li ドーピングによりラマンスペクトル、XRD 回折図形ともに変化が観測されたが、変化の仕方が両試料で大きく異なることがわかった⁸⁾。図 3 に示すようにラマンスペクトルにおいては 1600 cm^{-1} 付近の G バンドのピーク値が開口試料の場合は Li ドープに伴い一旦高波数シフトした後、高いドーブ量でシフトの向きを変えるのに対し、閉口試料ではドーブ量とともに単調に高波数シフトしている。また、XRD 回折図形は閉口試料では Li をドーピングすると回折線が観測されなくなるのに対し、開口試料では高いドーブ量まで少なくとも 100 回折線は観測されている。これらの違いは開口試料においては Li がチューブ内にもドーピングされるためであると理解されている⁸⁾。

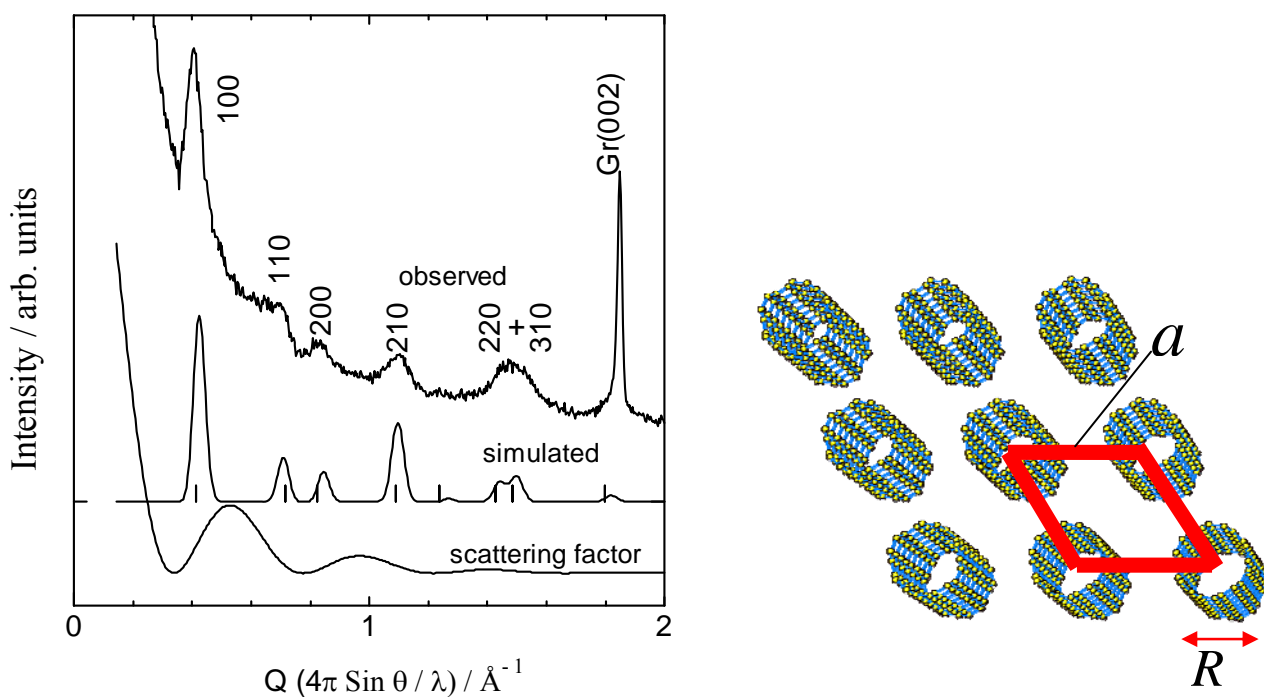


図 2 SWCNT の XRD 回折図形の実測値と計算値および三角格子の模式図。

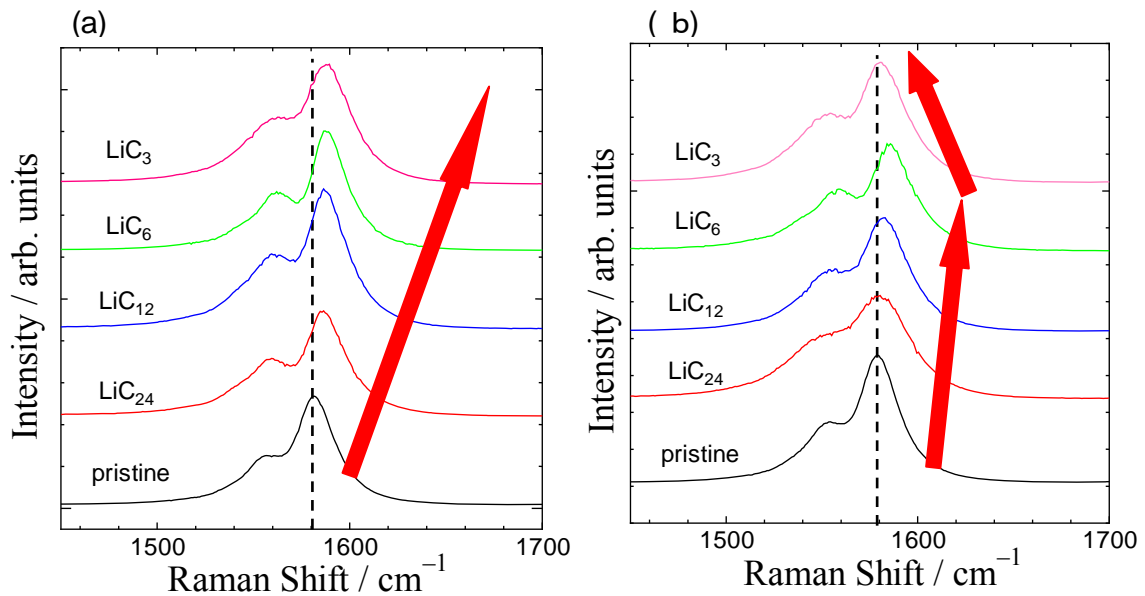


図3 (a) 閉口、(b) 開口 SWCNT の Li ドープによる Raman スペクトルの変化。

3. 2 閉口、閉口 SWCNT への電気化学 Li ドーピング

前節で示したように化学的手法によるドーピングでは Li の貯蔵サイトが閉口と閉口試料では大きく異なることがわかった。Li 二次電池負極性能も両者で異なることが予想される。そこで SWCNT を作用極とするテストセルを構築し先端部の構造の違いが Li 貯蔵性能にどのような影響を与えるかを調べた。電解液には 1 mol/l の LiClO_4 を溶かし込んだエチレンカーボネート・ジエチルカーボネート = 1/1 の混合液を用いた。充放電曲線（操作電位範囲：3.0~0.0 V (Li/Li^+)、電流密度：50~200 mA/g) の測定結果から驚くべきことに Li イオンの可逆容量は閉口、閉口試料でほとんど差がないことが明らかになった。同様のことは小宮山ら⁷⁾によっても報告されている。（これとは逆に Shimoda ら⁵⁾は開口処理によりドーピング量が増えることを報告しているが、彼らの開口処理方法では相当程度チューブに大きな欠陥あるいは官能基が導入されていると考えられ、開口効果以外の要素も考慮しなければならない。）このように開口処理を行っても可逆容量の増加が認められないことから、電気化学的に Li をドーピングするにはチューブ内部は有効な貯蔵サイトとして機能していないことが考えられる。さて、このことを考えるため、実用炭素材料であるグラファイトの電気化学的 Li イオン挿入・放出について考えてみる。グラファイトの場合、エッジ面と呼ばれるグラフェンシートの間層方向に垂直な端面に SEI (Solid Electrolyte Interface または Interphase) が形成され、ここで脱溶媒和した Li イオンが層間に挿入され、層間で安定化される⁹⁾。一方、ベイスル面（グラフェンシートに平行な表面）では passivating film は形成されるもののここからは Li イオンの挿入は起こらない。この面上には Li イオンを安定化させるサイトはなく、また 6 員環を通しての層間への挿入も起こらない。SWCNT のチューブ内面は、このグラファイトのベイスル面と同じような働きをしているのではないかと考えられる。今回

の実験で使用した SWCNT の直径は 1.3 nm 程度あり、チューブ内部はグラファイトのベイスル面と同様に電解液、および溶媒和した Li イオンが自由にアクセスできる。しかし、この部分には Li イオンが脱溶媒和して安定化されるようなサイトは見出せない。したがって SWCNT の開口を行っても可逆容量が増加しなかったと説明できる。化学的ドーピングの結果との大きな違いは電解液の有無にあると考えられる。

3. 3 C₆₀ ピーポッドの Li 貯蔵能

チューブ内部が有効な Li 貯蔵サイトとして機能しないとなると SWCNT バンドルが有するナノスペースの広大な部分が利用されないことになってしまう。チューブ内部を有効に活用するためには何らかの仕掛けが必要であることが前節より推測される。私たちは SWCNT のチューブ内に C₆₀ が導入されたピーポッドと呼ばれる試料が面白いのではないかと考えた。C₆₀ が導入されることにより中空のチューブとは異なり、電解液の浸入は起こらない。一方、アルカリ金属がピーポッド内部にインターカレーションされることは TEM による直接観察をはじめさまざまな手法で確かめられている。したがって、チューブ入り口でうまく Li イオンが脱溶媒和してくれればチューブ内部で Li イオンが安定化される可能性がある。つまり、C₆₀ とチューブの隙間がグラファイト層間のスリットと同じ働きをすることが期待される。実際に充放電測定を行うと炭素重量あたりの可逆容量は 10~20%程度中空のチューブよりも大きいことがわかった¹⁰⁾。ピーポッドはチューブ内の C₆₀ の分だけ重量が大きくなっているにもかかわらず、可逆容量の増加が確認されたことは興味深い。C₆₀ の充填密度を TEM 観察などから見積もったうえでチューブの重量あたりの Li イオン可逆容量に換算しなおすと中空のチューブに比べて 2 倍近く可逆容量が増加していると見積もられた。残念ながら、Li イオンがチューブ内部に貯蔵されたかどうかについて直接的な実験証拠は得られていないが大幅な貯蔵量の増加はチューブ内部が有効な貯蔵サイトとして機能していることを示唆している。

3. 4 さまざまな有機分子内包 SWCNT の Li 貯蔵能

前節で SWCNT に C₆₀ を内包させることにより可逆容量が大幅に増加することをみてきた。このことはチューブ内の化学修飾により SWCNT の Li 貯蔵能を最適化できる可能性があることを示している。いったいどのようなサイズのナノチューブにどんな分子を内包させればよいのだろうか。このことを考えるためホストとなるナノチューブを 3 種、ゲストとなる有機分子を 3 種それぞれ用意しさまざまな有機分子内包 SWCNT を合成し、その Li 貯蔵能を電気化学的に調べる研究を行った。

3. 4. 1 有機分子のチューブ内への挿入実験

内包させる有機分子として 9,10-ジクロロアントラセン、コロネン、β-カロテンの 3 種を選んだ。内包させた後、チューブ内での安定化を考慮して π-π 相互作用がある程度期待できる分子を選択した。また、相対的な分子の大きさを考慮して大きい分子としてコロネン、長い分子として β-カロテンを選び、どのような違いがみられるか注目した。コロネンとジクロロアントラセンは真空中で比較的低温で昇華性がある。石英ガラス管に有機分子の粉末とペ

ーパー状の SWCNT を真空封入し、加熱することにより有機分子をガス化し SWCNT と反応させた。まずはじめに有機分子の試料量は SWCNT に対し十分に過剰になるように設定した。加熱処理を行うとどちらの有機分子試料の場合ともガラス管壁に有機分子の析出による色の変化が認められ、確かに昇華が起きていることが確認された。コロネンの場合は封入する試料量を減じていくとあるところで反応回収後のガラス管壁の色の変化が全く無く透明のままになることがわかった。これは昇華した分子がほぼ全て SWCNT に内包されたことを示唆するものであり内包量を初期封入試料量により制御できることを示すものである。このような気相法による内包処理を行った試料には試料表面に物理吸着により有機分子が付着していることが予想される。この余分な分子を洗い流すためテトラヒドロフラン (THF) 中で試料を攪拌したのち、ろ取することを繰り返した。ろ液の IR スペクトルを観測し有機分子の存在が確認できなくなるまで洗浄を繰り返した。β-カロテンについては報告に習い、トルエンの飽和溶液中で SWCNT を 70°C で還流処理した。回収後の試料はやはり THF による洗浄処理を行い物理吸着した有機分子を取り除いた。内包 SWCNT についてさまざまな分光実験を行い有機分子がたしかに内包されているかを確認した。内包処理実験を開口 SWCNT と閉口 SWCNT の 2 種類で行った後、XPS スペクトルを測定した。開口試料ではジクロロアントラセンの存在を示す Cl 2p のピークが観測されるのに対し、閉口試料では観測されない。これはジクロロアントラセン分子が開口部を通してチューブ内部に導入されていることを示している。内包量はこの Cl 2p ピークと C 1s ピークの積分強度比から求めることができるが、検出感度が両者で大きく異なるので精密な測定が要求される。β-カロテンについても同様な開口、閉口 SWCNT 試料で内包処理を行った後、Raman スペクトルを観測することによりチューブ内部への導入が確認された。この場合もラマンスペクトルの強度から内包量を見積もることは可能であろうが、共鳴ラマン散乱であるのでわずかな実験条件の変化により大きく強度が変化するので注意が必要である。コロネンについては残念ながら内包に関する直接的な証拠となる分光スペクトルは得られていない。しかし、次に示すように、内包により比表面積の低下が確認されることからチューブ内部に有機分子が導入されたことが確認できる。図 4 は HiPco 法で合成された SWCNT について中空の開口 SWCNT と 3 種の内包 SWCNT 試料の窒素吸着等温線である。内包により吸着量が大きく減少していることが確認される。また、この等温線から比表面積を求めると内包 SWCNT では開口 SWCNT 試料に比べて大きく減少していることがわかる (表 2)。これは内包した有機分子のために N₂ がチューブ内部に侵入できなくなったためであると考えられる。さて、内包された有機分子の定量については上述したように分光学的に決定することも可能であるが、高い精度での組成決定は難しい。本研究では内包 SWCNT を真空にしながらか加熱し有機分子を完全に除去したときの重量変化から内包量を求めている。このような方法で組成決定を行う際、初期重量の測定において、洗浄に使った溶媒や吸着水を十分に取り除いた状態で行わなければ内包量を大きく見積もりすぎてしまうことに注意しなければいけない。

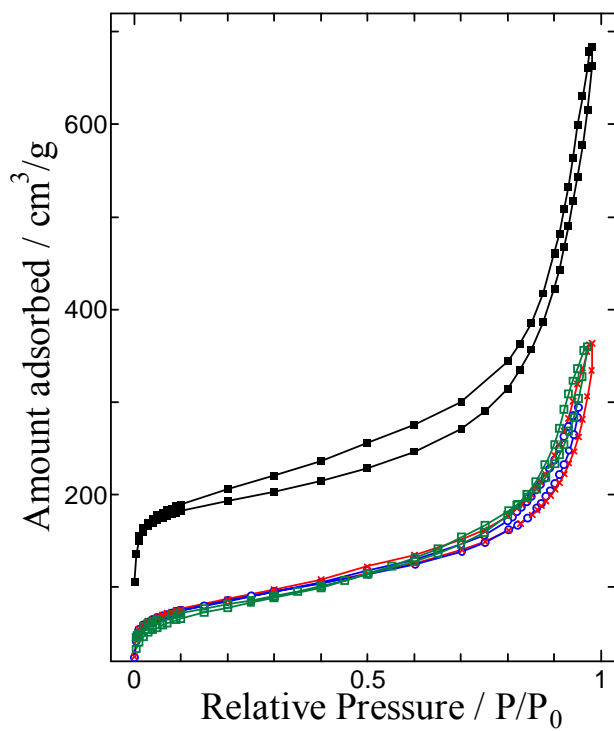


図4 内包 SWCNT 試料の窒素吸着等温線。■：中空 SWCNT、×：ジクロロアントラセン、□：βカロテン、○：コロネン内包 SWCNT。

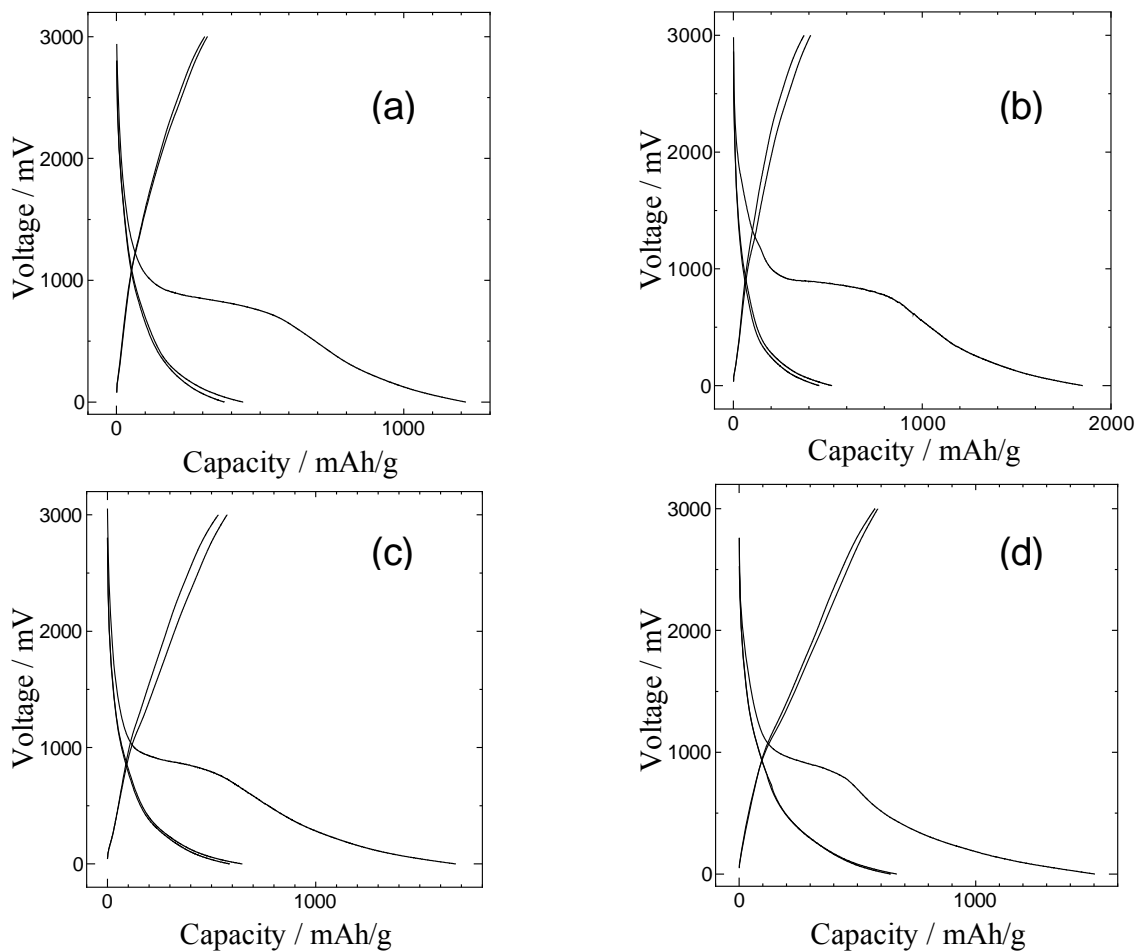


図5 (a) 中空 SWCNT、(b) ジクロロアントラセン、(c) β カロテン、(d) コロネン内包 SWCNT の充放電図。

3. 4. 2 内包 SWCNT 試料の Li 貯蔵

3種の有機分子を内包した SWCNT 試料について定電流充放電実験を行い、Li 貯蔵特性を評価した。SWCNT 試料を作用極、Li 金属を対極、参照極とするテストセルを構築した。電解液には 1 mol/l の LiClO_4 を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート = 1/1 の混合液を用いた。電位範囲は 3.0~0.0V、電流密度は 50~200 mA/g で実験を行った。レーザー蒸発法で作成したナノチューブについて内包 SWCNT 試料の充放電図を図5に示す。ここで使用した SWCNT は非常に高品質なものであることを Raman, TEM により確認しており、また平均直径は XRD 回折図形のシミュレーションから約 1.3 nm と見積もられている。さきに述べた SWCNT 試料に共通に観測される大きな不可逆容量は内包 SWCNT 試料についても観測されている。さて、可逆容量は内包 SWCNT 試料のほうが中空の SWCNT に比べ格段に大きくなっていることがわかる。ここで、図5の横軸は容量を試料重量で割り付けた

値で示している。試料重量には内包された有機分子の重量も含まれるのでチューブ1本あたりで比較するには換算が必要である(表2)。表2に示すようにチューブ1本あたりの容量で比較するとコロネンを内包したチューブでは中空チューブの約2.5倍ものLiイオンを可逆的に貯蔵可能であることがわかる。また、コロネンの内包量が小さい試料のほうが試料重量あたりの可逆容量が大きいことがわかる。ここまでの結果を一旦整理してみよう。まず、C₆₀ピーポッドの場合と同様に有機分子内包チューブでもLiイオンの可逆容量の増加が認められた。また、その増加の割合は内包される分子により大きく異なり、今回の実験ではコロネンがもっとも有効であることがわかった。これまで述べてきたように有機分子を内包させることにより、Liの可逆容量が増加するのは、有機分子が電解液のチューブ内への浸入を防ぎ、脱溶媒和したLiイオンがチューブ内部で安定化されるからだと考えている。したがって、コロネンが最も効率がよかったのは、使用したチューブの直径とコロネン分子の大きさとの関係から、電解液の浸入に対する立体障害が最も効率的に働いたためであると考えている。コロネンの内包量を変えた試料ではコロネンの内包量が小さいものが最も高い可逆容量を持つことが示された。次にこれについて考えてみよう。まず、コロネンの内包量が異なる3種の試料の比表面積に注目してみる(表2)。比表面積はわずか7.4wt%のコロネンを内包させるだけで中空試料の657 m²/gから304 m²/gに激減している。これに対して、この後内包量を増加させても比表面積の低下量はかなり小さい。内包による比表面積の劇的な低下は内包によりチューブ内部へ窒素分子が侵入できなくなったためであると考えられる。7.4wt%のコロネンを内包した試料の比表面積は304 m²/gでこれは閉口SWCNT試料の396 m²/gよりも小さい。したがって、7.4wt%のコロネンを導入した時点でほとんどのチューブ端にコロネン分子が存在していたと考えられる。つまり、この段階で電解液の浸入を立体障害により防ぐには十分な構造をとっていることになる。これ以降、コロネンの量を増やしてもチューブ内部へコロネンが導入されるだけで、可逆容量に影響しない。これは、チューブ1本あたりの可逆容量がコロネンの量によらず、ほぼ同程度になっていることからわかる(表2)。

表2 内包SWCNT試料の比表面積、可逆容量、開回路電位など。

試料	内包量 (wt%)	BET 比表面積 (m ² /g)	開回路 電位 (V)	可逆 容量 (mAh/g)	不可逆 容量 (mAh/g)	クーロン 効率 (%)	チューブあたり可逆容量 (mAh/g)
中空SWCNT		657	3.01	316	900	26	316
ジクロロアントラセン内包	21	293	3.1	409	1447	22	518
β-カロテン内包	11	241	3.15	586	917	39	658
コロネン内包(1)	7.2	304	3.13	736	1227	37	793
コロネン内包(2)	13.7	264	2.83	622	1152	35	721
コロネン内包(3)	23	200	3.1	575	1099	34	747

さて、これまで述べてきたようにレーザー蒸発法で作成した SWCNT に有機分子を内包させると Li の可逆容量が大幅に増加することが確認された。平均直径がより小さい HiPco 法で作成された SWCNT (直径: 0.8~1.2 nm) についても同様な内包による効果が確認された。しかし、非常に興味深いことに直径が大きいアーク放電法で作成した SWCNT (直径: 1.5~2.5 nm) については同様な内包実験を行っても可逆容量の増加は認められず、チューブ一本あたりの可逆容量を調べると中空のものほとんど変わらないことが明らかになった。これは今回の内包実験に用いた有機分子の大きさがアーク放電法で作成したチューブの直径に比べて、相対的に小さ過ぎたためにチューブ内部への電解液の侵入を防ぎきれなかったことが原因ではないかと考えている。

おわりに

Li 二次電池の負極材として単層カーボンナノチューブは可逆容量で実用材料のグラファイトを大きく上回り、有望であり、また、適切な化学処理を行うことによりその可逆容量はさらに大きくなることを見てきた。ただし、可逆容量増加のメカニズムは必ずしも十分に理解されていない。有機分子を内包させたことによる電子構造の変化が可逆容量とどのような関係にあるか、チューブ内部の Li の貯蔵位置を実験的に確認することができるかどうか、充放電時の内包有機分子の安定性の評価といったことが今後の課題である。メカニズムが理解されれば、電極としての最適化が可能となり、次世代 Li 二次電池負極としてナノチューブへの期待が益々高まることになるだろう。

参考文献

- (1) 教科書として、斉藤理一郎、篠原久典「カーボンナノチューブの基礎と応用」(培風館)、斉藤弥八、坂東俊治「カーボンナノチューブの基礎」(コロナ社)など
- (2) 遠藤守信、飯島澄男「ナノカーボンハンドブック」(エヌ・ティー・エス)
- (3) A. S. Claye, J. E. Fisher, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2845, (2000).
- (4) B. Gao, A. Kleinhammes, X. P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu, O. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 153-157, (1999).
- (5) H. Shimoda, B. Gao, X. P. Tang, A. Kleinhammes, L. Fleming, Y. Wu, O. Zhou, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 015502 1-4, (2002).
- (6) I. Mukhopadhyay, S. Kawasaki, F. Okino, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, H. Touhara, *Physica B*, **323**, 130-132, (2002).
- (7) S. Komiyama, H. Miyawasi, F. Okino, H. Kataura and H. Touhara, *TANSO*. **216**, 25-33, (2005).
- (8) Y. Iwai, R. Kano, S. Kawasaki, Y. Hattori, K. Takahashi, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 1199-1202, (2008).
- (9) Z. Ogumi, *GS News Technical Report*. **62**, 2-9, (2003).
- (10) S. Kawasaki, Y. Iwai, I. Watanabe, *Mater. Res. Bull.*, in press.