

東原秀和, 沖野不二雄

目的別テーマ：炭素系ナノ材料の創製, 物性・構造と機能発現に関する研究

17 年度研究テーマ

15-1-6：ナノカーボンの形態・構造制御とエネルギーデバイスへの応用

ABSTRACT

Nitrogen doped microporous carbons (N-MPC) were prepared by the template CVD method using zeolite Y as a template, and effect of nitrogen doping and carbon precursor for electric double-layer capacitor(EDLC) performance of MPC and N-MPC were investigated by cyclic voltammetry and charge-discharge cycle tests on the cells with non-aqueous electrolyte solutions. EDLC performance was almost independent on carbon precursor but strongly dependent on N-doping level.

Single-walled carbon nanotubes(SWNTs) show highly reversible capacity as a lithium ion secondly battery electrode but it is always accompanied by very large irreversible capacity due to solid electrolyte interface (SEI) formation. The SEI formation on SWNTs electrode was investigated by means of XRD, Raman, and electron microscopy.

研究目的

化学修飾・物理修飾によって, ミクロポーラスカーボン, 単層カーボンナノチューブについて, エネルギーデバイスとしての形態・構造の最適化を図り, 高エネルギー密度リチウムイオン二次電池電極, 大容量電気二重層キャパシタ電極としての機能を評価する。

一年間の研究内容と成果

1. 規則性ミクロポーラスカーボンの電気二重層キャパシタ特性におよぼす窒素ドーピングおよび炭素前駆体の影響

窒素ドーピングミクロポーラスカーボン (N-MPC) は, 極めて優れた EDLC 特性を示すことが 16 年度に明らかにされた。

一方では, MPC の二段階 CVD (Y 型ゼオライトへのフルフリルアルコール (FA) 含浸・炭化+プロピレンカーボネートの CVD) を伴う作製プロセスがかなり複雑なため, 量的な作製が困難であった。そこで, プロピレンカーボネートの一段階 CVD 試料 (nonFA-MPC), アセトニトリルの一段階 CVD 試料 (nonFA-N-MPC) を作製し, EDLC 特性を評価した。Fig. 1 にサイクリックボルタモグラム (CV), Table 1 に静電容量を示す。一段階 CVD 試料でも EDLC 電極として充分機能するが, 窒素ドーピング試料の CV は理想的な矩形とともに極めて高い静電容量を示した。

Table 1. Cation desorption capacitance (C_{cation}) and anion desorption capacitance (C_{anion}) of various MPCs.

Sample	C_{cation} [Fg ⁻¹]	C_{anion} [Fg ⁻¹]
MPC	201	134
nonFA-MPC	145	121
N-MPC	149	125
nonFA-N-MPC	170	150

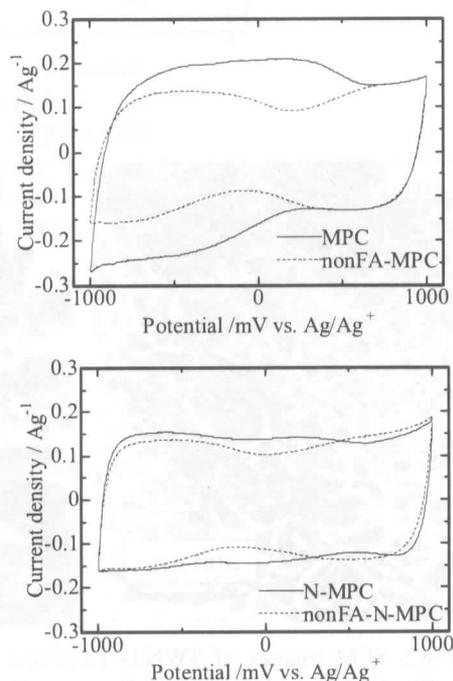


Fig. 1. Cyclic voltamograms of (a) MPC and nonFA-MPC (b) N-MPC and nonFA-N-MPC electrodes in 1M-Et₄NBF₄/PC.

2. SWNTsのリチウム貯蔵特性とSEI生成のメカニズム、不可逆容量の抑制

リチウム貯蔵容量はSWNTsの合成法により異なるが、Lasr-SWNTsではグラファイトの理論容量372 mAh/gの約2倍の可逆容量が得られた。また、HiPco法で合成されたSWNTsを過酸化水素水中で超音波処理することにより1100 mAh/gを超える可逆容量を得ることに成功した (Fig. 2)。しかし、第一サイクルにおける電解液の還元分解によるSolid Electrolyte Interface (SEI)の生成に由来する約2500 mAh/gの大きな不可逆容量が存在することが明らかとなった。そこで電気化学的にリチウムをSWNTsに挿入した際にSWNTsの構造・形態がどのように変化し、またSEIがSWNTs電極のどこに形成されるかを調べた。

Fig.3に充放電前後のSWNTs電極のSEM像を示す。充放電前では、1(a)のようなSWNTsのバンドルが明確に見えるのに対し、充放電後の電極表面ではFig. 1(b)に示すようにバンドルを一様に覆うようにSEI被膜が形成されている様子が観察された。また、チューブバンドル表面は被膜に覆われているものの電極の断面部分では明瞭なバンドル構造が観測された。

Fig.4にHiPco電極(HiPco-P)のラマンスペクトルが充放電によって変化する様子を示す(第1サイクル充放電試料: HiPco-DC; 第10サイクル充放電試料: HiPco-10DC)。HiPco-DCでは高波数側のRBMが消失し、HiPco-10DCでは低波数側のピーク強度も弱くなっている。この様なRBMの変化は、第1サイクルにおいてSEIは細いチューブに優先的に形成し、第2サイクル以降も引き続きSEI形成が起り、バンドルを厚く覆っていくことを示している。

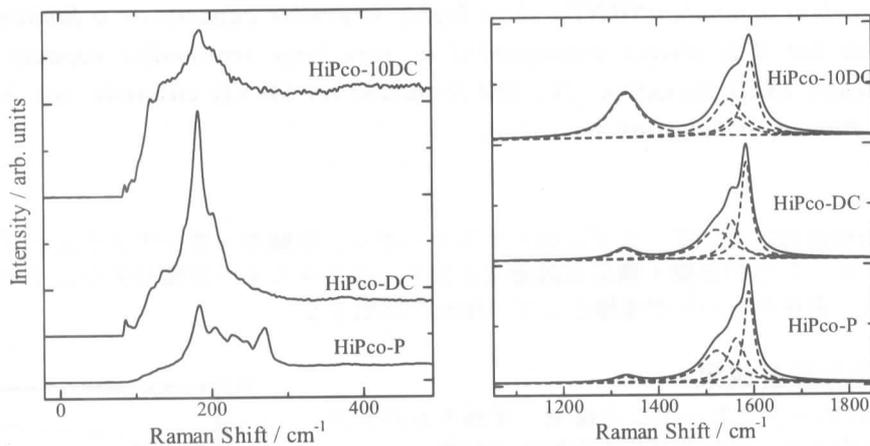


Fig. 4 Raman spectra of HiPco-P, HiPco-DC and HiPco-10DC.

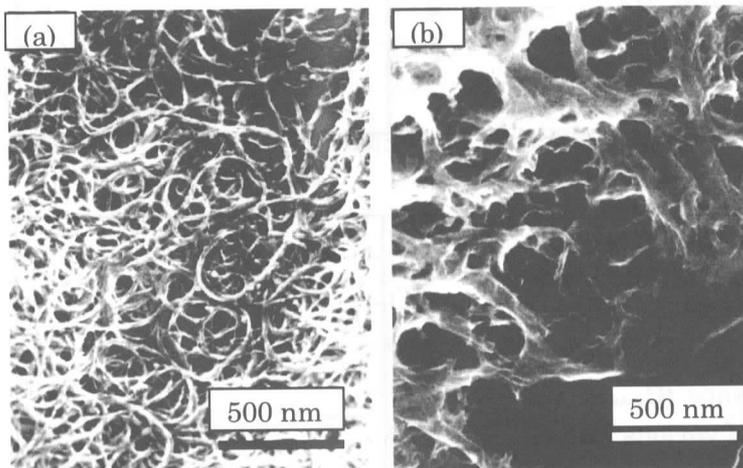


Fig.3 SEM images of SWNTs electrode. Before(a) and after(b) 1 cycle discharge-charge.

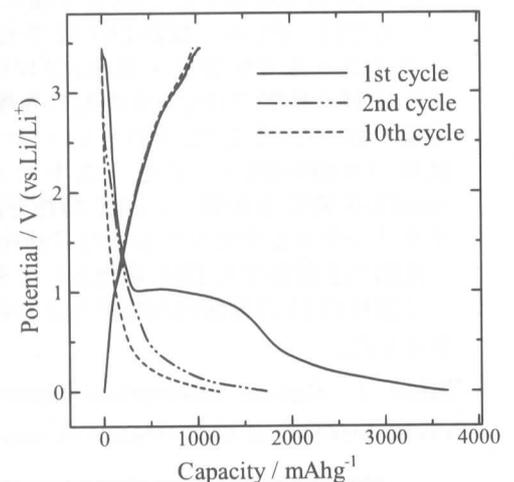


Fig. 2 Discharge-Charge curves of HiPco-P.

展望

1. 一段階CVD法を用いて、マイクロポラスカーボンへの窒素ドーピング濃度を高くすることにより、静電容量200 F/gの有機電解液系スーパーキャパシタを目指す。
2. SEIがSWNTs電極表面に生成する過程が明らかにされたことにより、不可逆容量がある程度抑制されて、グラファイトの3倍以上の高容量を示す単層カーボンナノチューブ作製の見通しがついた。