

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

## 16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. N-MPC has a very large BET surface area of 3300 cm<sup>2</sup>/g and uniform micro-pore distribution. N-MPC shows more improved electric double layer capacitor performance than MPC. Particularly, double layer capacitance of cation absorption for N-MPC increased and was almost independent on current density. Electrochemical Li insertion properties of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) were investigated in connection with their structural properties. When HiPco-SWNTs were chemically etched by ultrasonication in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aqueous solution to reduce the length of bundles, the reversible capacity improved to ca. 1200 mAh/g.*

### 研究目的

化学修飾・物理修飾によって，マイクロポーラスカーボン，単層カーボンナノチューブおよびカーボンナノホーンについて，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. 窒素ドーピングマイクロポーラスカーボン (N-MPC) を用いた電気二重層キャパシタ (EDLC)

##### 1.1 窒素ドーピングマイクロポーラスカーボンの構造的性質

窒素を炭素骨格中に含む多孔性炭素 (N-MPC) は，Y型ゼオライトを鋳型として，アセトニトリルを炭素源とした化学気相成長法 (CVD) により合成された。N-MPC の窒素吸着等温線はマイクロ孔主体の細孔径分布を示す I 型であり，MPC との差は見られなかった。Table 1 に吸着等温線より求めた BET 比表面積 (BET-SSA)，マイクロ孔容積 ( $V_{\text{micro}}$ )，メソ孔容積 ( $V_{\text{meso}}$ ) を示す。BET 比表面積及び細孔容積は MPC と N-MPC で大きな違いはなく，窒素ドーピングによる細孔構造への影響はほとんど見られず，N-MPC の構造は鋳型の Y 型ゼオライトに由来する規則配列した細孔構造を示す。また元素分析による N-MPC の組成 (wt%) は C : 84%，N : 6%，H : 1.5%，O : 8.5% であった。

##### 1.2 電気二重層キャパシタ特性

電解液に 1 M- $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  / PC を用い，Ag/Ag+ を参照極とする三極式セルを構築し，EDLC 特性を評価した。Fig. 1 に N-MPC のサイクリックボルタモグラムを示す。ボルタモグラムは各走査速度において EDLC に特徴的な矩形を示し，-1.8 V ~ 1.2 V の電位範囲では酸化還元ピークは観測されず，電極腐食や電解液の分解等も見られなかった。走査速度 1 mV/s のボルタモグラムより，-0.5 V (カチオン吸着) と 0.5 V (アニオン吸着) で二重層容量を見積もると，163.4 F/g (-0.5 V) と 153.1 F/g (0.5 V) であり，アニオン吸着側の二重層容量が僅かに小さい。しかしながら MPC の場合では，138.2 F/g (-0.5 V) と 149.1 F/g (0.5 V) と逆の傾向を示す。これは充放電測定の結果とも一致しており， $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  の場合では  $\text{Et}_4\text{N}^+$  の方が  $\text{BF}_4^-$  よりイオン半径が大きく，本来 MPC の様にカチオン吸着側の容量は小さくなるはずである。従って，炭素中にドーピングされた窒素がカチオンの吸着特性の向上に関与していると考えられる。

Table 1. Specific surface area, micropore volume and mesopore volume of N-MPC and MPC.

Sample	BET-SSA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{micro}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{meso}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
N-MPC	3300	1.26	0.33
MPC	3600	1.50	0.05

Fig. 2 に充放電測定の結果より得られた二重層容量の電流密度 (50-500 mA/g) に対する変化を示す. 比較として MPC と活性炭素繊維 (ACF: ㈱アードール A20, BET 比表面積  $1674 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) も併記する. N-MPC 及び MPC は高い電流密度での二重層容量の減少が ACF より小さく, 特に N-MPC では電流密度依存性はほとんど示さない. このような電流密度依存性はイオン篩効果によるものと理解されているが, 細孔構造がほぼ同じである N-MPC と MPC にこの効果に由来する差が見られるとは考えにくい. ここで, 窒素原子をドーピングした多孔性炭素の EDLC 特性への期待される効果として, 炭素材料の電子状態変化 (空間電荷層への影響) および, 吸着活性点の導入が考えられる. それゆえ N-MPC の場合, 炭素構造の電子状態が窒素ドーピングにより変化し, 電解質イオンの吸脱着に伴う電子移動がスムーズになった, あるいは, 電解液との親和性が高まり, 濡れ性が向上した等の理由により Fig. 2 の結果が得られたと考えられる.

## 2. 単層カーボンナノチューブ (SWNTs) による電気化学的リチウムイオン貯蔵特性

電気化学的リチウムイオン貯蔵特性は, SWNTs の合成法, 精製や化学的・物理的処理履歴によって, 著しく変化する. Table 2 に最近の代表的な研究例について, 対極に金属リチウムを用いた試験セル (Li/SWNTs) の  $C_{DC}$  (第1サイクル放電容量 (リチウム挿入量)) および  $C_{rev}$  (第1サイクル充電容量 (可逆容量)) を示す. 最適な化学処理によって, バンドル長を短くした SWNTs では, グラファイトの理論容量の3倍以上の可逆容量が可能である.

Table 1. Discharge-charge capacity of various single-walled carbon nanotubes for first cycles.

References	Synthetic methods	$C_{DC}$ (mAh/g)	$C_{rev}$ (mAh/g)	Notes
Gao <i>et al.</i> (2000)	Laser ablation	2009	595	Pristine
		1700	1004	Ball-milled 10 min
Mukhopadhyay <i>et al.</i> (2002)	Arc discharge	2405	433	As purified
Shimoda <i>et al.</i> (2002)	Laser ablation	372 <sup>a</sup>	320 <sup>a</sup>	Pristine > 10 $\mu\text{m}$
		840 <sup>a</sup>	780 <sup>a</sup>	Average bundle length 0.5 $\mu\text{m}$
Present Work (2004)	Laser ablation	3348	521	Open-end SWNTs
		3611	495	Closed-end SWNTs
	CVD (HiPco)	1370	1137	Chemically etched

## 展望

1. ミクロポー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  $200 \text{ F/g}$  の有機電解液系スーパーキャパシタを目指す. 併せて体積当たりの容量の増加とその評価方法を確立する.
2. 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の作製に成功したが, 不可逆容量もかなり大きい. 不可逆容量の起源の解明とその抑制が当面の課題である.

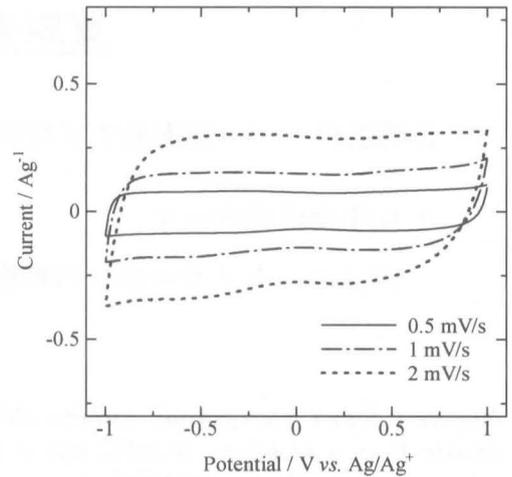


Fig. 1. Cyclic voltammograms of N-MPC electrodes at various sweep rates in 1M-Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC.

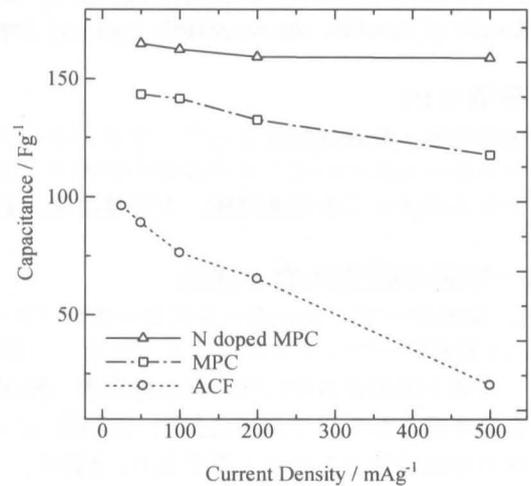


Fig. 2. Dependence of double layer capacitance of N-MPC, MPC and ACF (A20) on current density.