

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

15年度研究テーマ

15-1-6：マイクロポラスカーボン及びカーボンナノチューブによる電気化学的エネルギー貯蔵・変換

ABSTRACT

Nanocarbon materials have nano-sized space in their structure, which is of great interest from the view point of potential use for energy-devices. Nanocarbon materials investigated in the present study were single-walled carbon nanotube (SWNTs) for electrodes of secondary lithium cells, and microporous carbons (MPC) for electric double layer capacitor (EDLC). Structure controlled SWNTs showed reversible lithium ion storage capacity more than 800 mAh/g which is more than twice as much as that of graphite electrode. Surface modified MPC prepared by the zeolite template carbonization method gave capacitance of 506 F/g which is ca.6 times larger than that of activated carbon fiber in 1 M-H₂SO₄ aqueous solution.

研究目的

単層カーボンナノチューブ (SWNTs)は、数十から数百本のチューブがチューブ間のファンデルワールス力により結合し、バンドルを形成している。このような SWNTs のナノ構造は、チューブ間及びチューブ内に特徴的なナノ空間を有している。更に、SWNTs は一次元的な柔構造であることも構造上の特徴である。

一方、Y 型ゼオライトは、分子レベルで制御された規則的な 3 次元細孔を有しており、これを鋳型とする炭素化によって、3 次元ナノアレイ構造を有するマイクロポラスカーボン (MPC) が生成する。MPC の BET 比表面積は、3000~4000 m²/g にもおよび、他の伝統的な炭素材料と比べて際だって特徴あるナノスペースを有している。

本研究は、単層カーボンナノチューブやマイクロポラスカーボンのような炭素元素によるナノ構造形成物質が有するナノスペースの高機能化・最適化と高エネルギー密度リチウムイオン二次電池、大容量電気二重層キャパシタ (EDLC) 等のエネルギーデバイスとして利用することを目的としている。

一年間の研究内容と成果

(1) 単層カーボンナノチューブの形態・構造制御と電気化学的リチウムイオン貯蔵特性

— 823 mAh/g の可逆的リチウムイオン貯蔵を達成 —

1) 単層カーボンナノチューブの化学修飾、形態・構造制御

レーザーアブレーション法により合成した SWNTs の自立膜と、HiPco-SWNTs から触媒粒子を除去した試料を用いた。また、レーザーアブレーション法で合成した SWNTs は空气中で熱処理することによりチューブの先端を開口させた open-end SWNTs (O-SWNTs) と先端が閉じたままの closed-end SWNTs (C-SWNTs) の二種類の試料を用いた。これらの試料に様々な化学的・物理的処理を施し、形態と構造の制御を試みた。Fig.1 に、最も効果的であった 5 wt% 過酸化水素水溶液中で HiPco-SWNTs を超音波処理して得られた試料の TEM 像を示す。バンドル長が 1~2 μm と、大幅に短く切断されている。

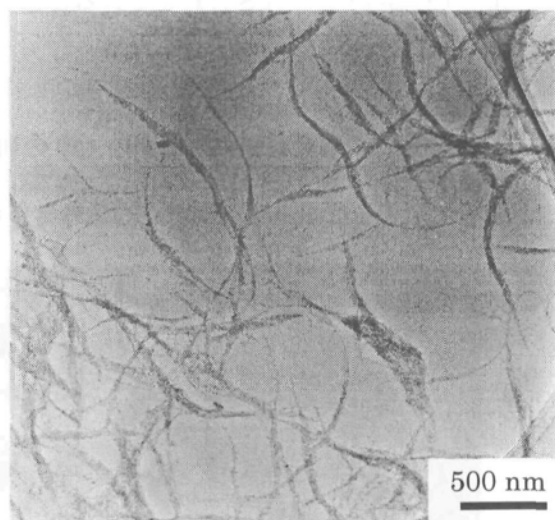


Fig. 1 TEM image of the HiPco-SWNTs treated with ultrasonication in 5 wt% H₂O₂ aqueous solution.

ることが明らかである。

2) 単層カーボンナノチューブによる電気化学的リチウムイオン貯蔵特性

作用極に SWNTs、対極および参照極にはリチウム金属を用いて三極式リチウムセル $\text{Li}/1\text{M LiClO}_4\text{-(EC+DEC)}/\text{SWNTs}$ を構築し電気化学測定を行った。バンドル長が $1\sim 2\ \mu\text{m}$ に制御された HiPco-SWNTs は、1st サイクルにおいて $2833\ \text{mAh/g}$ の放電容量があり、そのうち $823\ \text{mAh/g}$ が可逆容量として得られた。この可逆容量は、グラファイトの2倍以上に相当し、形態・構造の最適化で、大幅な容量増加の可能性を示唆する結果である。

(2) ミクロポーラスカーボンの電気二重層キャパシタ

特性—化学修飾により $509\ \text{F/g}$ の静電容量を達成—

MPC 試料と PTFE を重量比 9:1 の割合で混合し、加圧成型して EDLC 電極を作製した。対極には ACF を Ni メッシュに挟み、真空乾燥したものを用い、 Ag/Ag^+ を参照電極とする三極式のセルを構築した。非水系電解液として $1\ \text{M-Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ (TEAB4)、 $1\ \text{M-Et}_4\text{NPF}_6/\text{GBL}$ (TEAP6)、 $1\ \text{M-MeEt}_3\text{NBF}_4/\text{PC}$ (MEAB4) の3種類、水溶液系電解液として $1\ \text{M-NaCl}$ 、 $1\ \text{M-H}_2\text{SO}_4$ の2種類を用い、電気化学測定 (CV 測定、定電流充放電測定) を行った。

1) 非水系電解液キャパシタ

Fig. 2 に非水系電解液における二重層容量の電流密度依存性を示す。MPC を電極として用いた TEAB4-EDLC の電極質量および比表面積当たりの静電容量はそれぞれ $143.2\ \text{F/g}$ 、 $4.4\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ であった。対照物質として用いた ACF ((株) アドール 20A、BET 比表面積 $1674\ \text{m}^2/\text{g}$) と比較すると、静電容量、低 IR-drop と電流密度依存性等において、かなり向上した特性を示した。

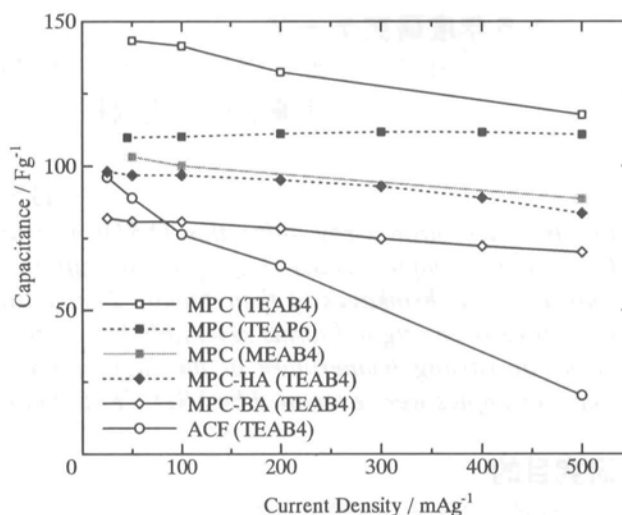


Fig. 2 Dependences of double layer capacitance of MPC, MPC-HA, MPC-BA and ACF on current density in non-aqueous electrolyte solutions.

Table 1 Capacitance of MPC and surface modified MPCs

Sample	Capacitance (F g^{-1})		Capacitance ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	
	1M-H ₂ S O ₄	1M-NaCl	1M-H ₂ SO ₄ 4	1M-NaC 1
MPC	310	327	9.3	9.7
MPC-HA	295	322	12.0	12.7
MPC-NA	509	255	56.2	24.9

2) 水溶液系電解液キャパシタ

Fig. 3 に MPC とその湿潤空気酸化および硝酸処理試料について得られたサイクリックボルタモグラムを示す。MPC と比較すると表面処理の効果が顕著に分かる。

Table 1 に静電容量をまとめ示す。1 M-H₂SO₄ を用いた場合、MPC-NA で BET 比表面積が大幅に低くなっているにも関わらず MPC と比べて、電極質量あたりの静電容量は 1.6 倍程度に増加しており、さらに比表面積あたりの静電容量は 5.6 倍程度と大幅に静電容量が増加した。

展望

これまでの結果を総合すると、リチウムイオン二次電池電極、電気二重層キャパシタ電極何れの場合でも、ナノカーボン材料の形態・構造制御と表面化学種・表面エネルギー制御がエネルギー貯蔵特性の向上に極めて効果的であることが明らかにされた。特に、ミクロポーラスカーボンの電気二重層キャパシタ特性は、 $3300\ \text{m}^2$ という高比表面積が有効に利用されていないことが明らかで、表面改質と最適な電解液探索によって、MPC のナノスペース・高比表面積を利用した画期的な高容量の EDLC が期待できそうである。

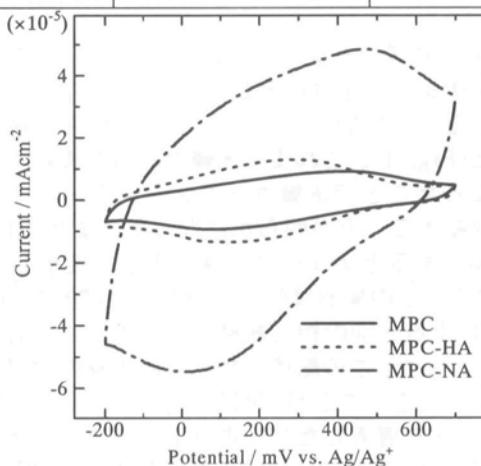


Fig. 3 Cyclic voltamograms of MPC, and surface modified MPCs under a sweep rate of $1\ \text{mVs}^{-1}$ in $1\ \text{M-H}_2\text{SO}_4$ aqueous solution.