

令和元年6月4日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14543

研究課題名（和文）表面電子状態に着目した電極材料開発：キャパシタの高容量化に向けた新規アプローチ

研究課題名（英文）Development of novel capacitor electrode from a view point of electric structure of single-walled carbon nanotubes

研究代表者

石井 陽祐 (Ishii, Yosuke)

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：80752914

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：チューブ内空間に様々な種類の分子結晶を内包した単層カーボンナノチューブ（SWCNT）を合成し、電気二重層キャパシタとしての電極特性の評価を行った。中空のカーボンナノチューブでは、SWCNTのバンドギャップより内側の電位領域（禁制帯）でキャパシタ容量が小さくなることが問題であったが、分子内包SWCNTではこの容量低下が起こらなくなることを明らかにした。さらに、SWCNTに内包したハロゲン分子（ヨウ素、臭素）のレドックス反応を利用することで、高容量で高速動作可能な新規蓄電デバイス（電解液レドックスキャパシタ）が実現可能なことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気二重層キャパシタ（EDLC）は、高速動作可能な蓄電デバイスとして広範な分野で利用されているが、他の蓄電デバイスに比べて蓄えられる電気量（容量）が小さいことが問題であった。EDLCの容量は電極の細孔構造や表面積によって依存するため、従来の電極材料開発は電極のナノ構造に着目したアプローチが主流であった。しかし、このような方法による改良は既に限界が見え始めており、新しい観点からの材料開発が求められている。本研究の成果は、分子内包による電極の電子状態制御や細孔空間内部でのレドックス反応の利用など、従来とは異なる新しい視点からの材料開発の可能性を示すものであり、意義がある。

研究成果の概要（英文）：Functional molecules encapsulated single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) were developed. It was found that the encapsulated SWCNTs show good electric double-layer capacitor (EDLC) electrode properties in aqueous electrolytes. It was also found that halogen molecules (I<sub>2</sub> or Br<sub>2</sub>) encapsulated SWCNTs have good electrode properties as pseudo-capacitor applications.

研究分野：電気化学

キーワード：カーボンナノチューブ 電気二重層キャパシタ 電荷移動

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

自然エネルギーを効率的に利用するため、蓄電デバイスのさらなる高性能化が求められている。そこで注目されているのが、電気二重層キャパシタ (EDLC) である。EDLC は、耐久性や高速充放電特性に優れた蓄電デバイスである。しかし、体積・重量あたりにたくわえられるエネルギー量が小さいことが欠点であり、改善が求められている。これまでのキャパシタ材料開発は「電極のナノ細孔構造の最適化」を中心に進められてきたが、この手法による改良はすでに限界に達しており、キャパシタの高容量化にむけた新しいアプローチでの研究・開発が必要である。

### 2. 研究の目的

EDLC の高容量化を目指して、「電極の電子状態」という新しい観点からの電極材料開発の可能性を模索する。具体的には、分子内包カーボンナノチューブに関する検討を行う。単層カーボンナノチューブの内部に電子ドナー性または電子アクセプター性の分子結晶を導入することで、ナノチューブ外表面の電子状態をナノチューブの内側から制御することができる。この試料を用いた電気化学実験を行うことで、高容量な EDLC 電極を実現するとともに、EDLC 容量に対する電子状態効果を解明する。また、カーボンナノチューブの内部に挿入された分子のレドックス反応を利用した、新しいタイプのキャパシタの可能性についても検討する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 分子内包によるカーボンナノチューブの電子状態制御：

電極の電子状態と EDLC 電極の関係の解明

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の内部に、フラレン ( $C_{60}$ )、フッ化フラレン ( $C_{60}F_x$ )、リン、フェロセン、ニッケロセン、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ)、アントラキノン (AQ)、フェナントレンキノ (PhQ) などの分子を導入し、「分子内包カーボンナノチューブ (図1・左)」を作製した。分子内包カーボンナノチューブでは、内包された分子 (ゲスト) とカーボンナノチューブ (ホスト) 間の電荷移動反応がおこるため、ホストであるカーボンナノチューブ電極の電子状態が様々に変化すると期待できる (図1・右)。

電荷移動の程度を調べるため、ラマン分光法やゼーベック係数測定を行った。また分子内包カーボンナノチューブを電極とした EDLC を作製し、電気化学測定を行った。電気化学特性の変化から、電子状態によって EDLC 電極特性がどのように変化するのか調べた。

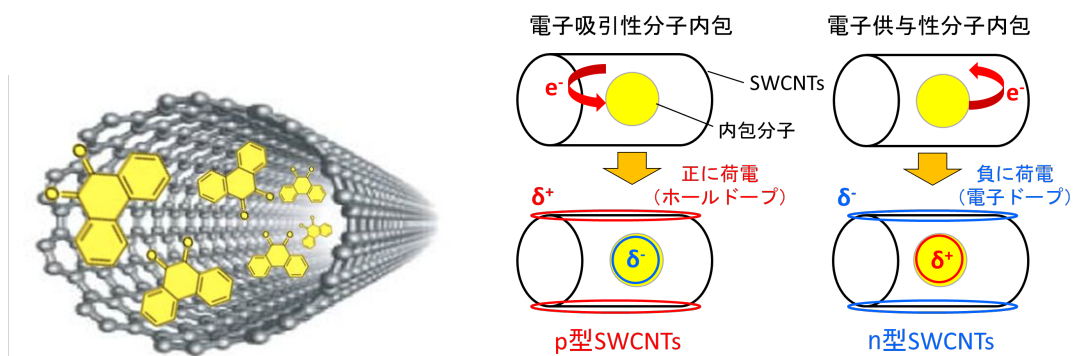


図1. (左) 分子内包単層カーボンナノチューブの概念図。(右) 内包分子 SWCNT 間の電荷移動反応により、SWCNT の表面電子状態が変化すると期待できる。

#### (2) カーボンナノチューブのチューブ内空間をレドックス反応場として利用した新規キャパシタ電極の開発

SWCNT の内部にヨウ素や臭素などのハロゲン分子を導入した「分子内包カーボンナノチューブ」を作製した。この試料を EDLC 電極として用いた場合には、カーボンナノチューブの内部でハロゲン分子のレドックス反応が起こることが期待される。このレドックス反応を利用すれば、通常の EDLC よりも高容量なキャパシタ電極可能性を実現させられる可能性がある。そこで本研究では、ハロゲン内包カーボンナノチューブを正極としてもちいた新規疑似キャパシタを構築し、電極特性の評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 分子内包によるカーボンナノチューブの電子状態制御：

電極の電子状態と EDLC 電極の関係の解明

平均直径 1.5 nm の SWCNT と SWCNT に内包させる分子をガラス管に封入し、電気炉内で加熱し

た。この際、ガラス管内に昇華した分子が SWCNT のチューブ内に吸着され、分子内包カーボンナノチューブが合成される。SWCNT の外部に付着した分子を取り除くため、ガラス管から取り出した試料はエタノール、アセトンなどの有機溶媒で洗浄した。

得られた試料について、電子顕微鏡観察 (SEM、TEM)、粉末 X 線回折 (XRD) 測定、ラマン分光測定を行い、SWCNT 内への分子内包を確認した。また、SWCNT の分子内包率は熱重量分析によって算出した。さらに、SWCNT と内包分子間の電荷移動について調べるため、ゼーベック係数測定装置を自作し、測定を行った。測定結果の一部を表 1 に示す。C<sub>60</sub>F<sub>x</sub> や TCNQ では SWCNT から内包分子への電荷移動が顕著に起こっていることがわかった。

表 1 ゼーベック係数の測定結果

内包分子	ゼーベック係数 $\alpha$ ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	種類
なし	38.2	p型
Ni(acac) <sub>2</sub>	21.7	p型
C <sub>60</sub> F <sub>x</sub>	13.0	p型
TCNQ	14.4	p型
AQ	35.4	p型
NiCp <sub>2</sub>	-8.8	n型

得られた分子内包カーボンナノチューブを電極とした電気二重層キャパシタ (EDLC) を構築し、電気化学特性の評価を行った。分子を内包していない SWCNT 電極では、カーボンナノチューブのバンドギャップより内側の電位領域 (禁制帯) でキャパシタ容量が小さくなるのが問題である (図 2 左)。本研究で作製した「7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ)」を内包した単層カーボンナノチューブは、この禁制帯領域でもキャパシタ容量の低下が起こらなくなることが明らかとなった (図 2 右)。TCNQ の内包によって、カーボンナノチューブの禁制帯内部に新たなエネルギー準位が構築されたことが原因だと考えられる。

中空のカーボンナノチューブの場合、電気二重層形成が起こる場として「カーボンナノチューブの内側」と「カーボンナノチューブの外側」の 2 カ所がある。TCNQ などの分子を内包したカーボンナノチューブでは、「カーボンナノチューブの内側」が使用できなくなるため、直感的には EDLC 電極としては不利である (重量当たりの静電容量が減少する) と思われる。しかしながら上記の TCNQ 内包カーボンナノチューブの静電容量 (重量あたり) は、中空のカーボンナノチューブとほぼ同程度の値を示した。キャパシタ電極の静電容量は、電極の表面積に単純に比例するだけでないことを示す興味深い結果である。

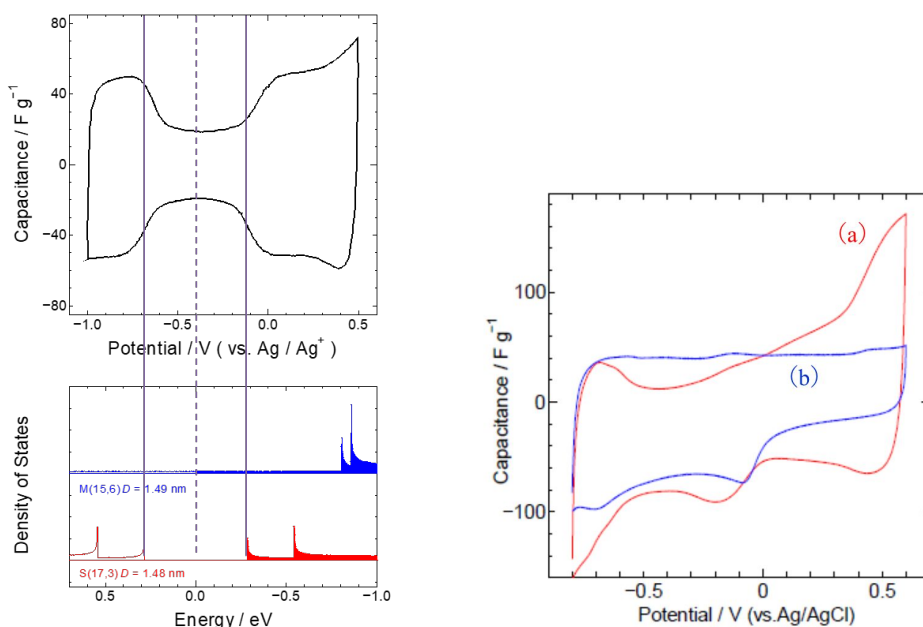


図 2. (左) 中空 SWCNT 電極の電子状態 (DOS) とサイクリックボルタモグラムの関係. (右) 1 mol/L NaCl 水溶液中における中空 SWCNT 電極 (a) と TCNQ 内包 SWCNT 電極 (b) のサイクリックボルタモグラムの比較.

## (2)カーボンナノチューブのチューブ内空間をレドックス反応場として利用した新規キャパシタ電極の開発

SWCNT の内部に挿入された分子のレドックス反応を利用することで、通常の EDLC よりも高容量なキャパシタ（電解液レドックスキャパシタ；EREC）が実現できると考え、図3（左）に示す構造のキャパシタを構築した。負極では、SWCNT に内包されたキノン分子のレドックス反応によって、電解液中のナトリウムイオン（ $\text{Na}^+$ ）の吸脱着反応が起こる。一方、正極では、電解液中のヨウ化物イオン（ $\text{I}^-$ ）が SWCNT 内で酸化され、 $\text{I}_2$  分子の形で貯蔵される。この  $\text{I}^-/\text{I}_2$  のレドックス反応は可逆的に起こり、繰り返し充放電が可能である。このキャパシタは水をベースとした電解液を使用するため、不燃性であり、安全性が高い。

このキャパシタの性能を評価するため、定電流充放電試験を行った。充放電時の正極・負極の電位プロファイルを図3（右）に示す。正極では 0.45 V 付近にプラトーが確認できるが、これは SWCNT のチューブ内における  $\text{I}^-/\text{I}_2$  のレドックス反応に対応する。一方、負極では -0.1 ~ -0.2 V 付近にプラトーが観測されるが、これは SWCNT 内に内包されたキノン分子による  $\text{Na}^+$  の吸着/脱離反応に対応する。図4に示すように、本研究で開発した EREC は、従来の EDLC よりも大きな電極容量を示すことがわかる。さらに、この図から、この EREC は高速動作特性にも優れた蓄電デバイスであることが確認できる。

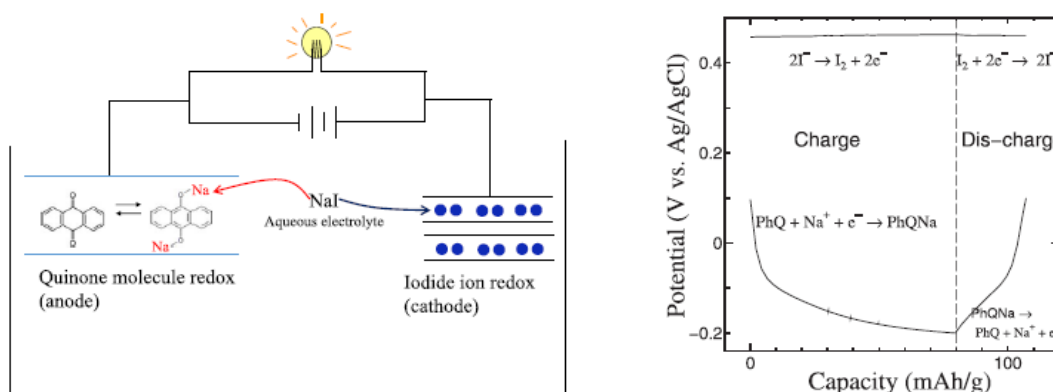


図3. (左)本研究で検討した EREC の構造模式図 (右)正極に SWCNT、負極にキノン内包 SWCNT を用いた EREC の 1 mol/L NaI 水溶液中での充放電プロファイル.

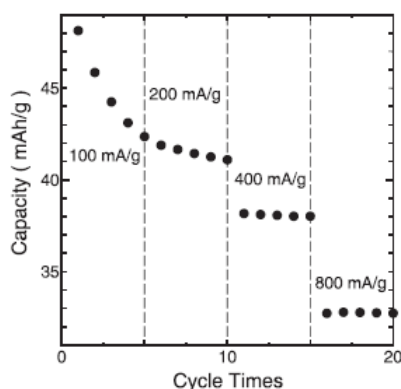


図4. 図3に示した EREC のレート特性.

さらに、SWCNT のチューブ内ではヨウ素だけではなく、臭素の貯蔵も可能であることが明らかになった。臭素の酸化還元電位 ( $\text{Br}^-/\text{Br}_2$ ) はヨウ素の酸化還元電位 ( $\text{I}^-/\text{I}_2$ ) よりも 0.5 V 程度高く、レドックス活性種をヨウ素から臭素に置き換えると、高電圧化が可能である。

正極に SWCNT (直径 2.5 nm)、負極に活性炭 (クラレ、YP50F)、電解液に 1 mol/L NaBr 水溶液を用いた EREC の定電流充放電実験の結果を図5（左）に示す。正極の電位プロファイル (a) では、0.7 V vs. Ag/AgCl 付近に SWCNT 内における  $\text{Br}^-/\text{Br}_2$  のレドックス反応に対応するプラトーが確認された。一方、負極では活性炭電極における  $\text{Na}^+$  の吸脱着反応 (EDLC 電極反応) が起こり、直線的な電位プロファイルが観測された。この結果より、SWCNT のチューブ内ではヨウ素だけでなく臭素のレドックス反応も利用可能であることがわかる。



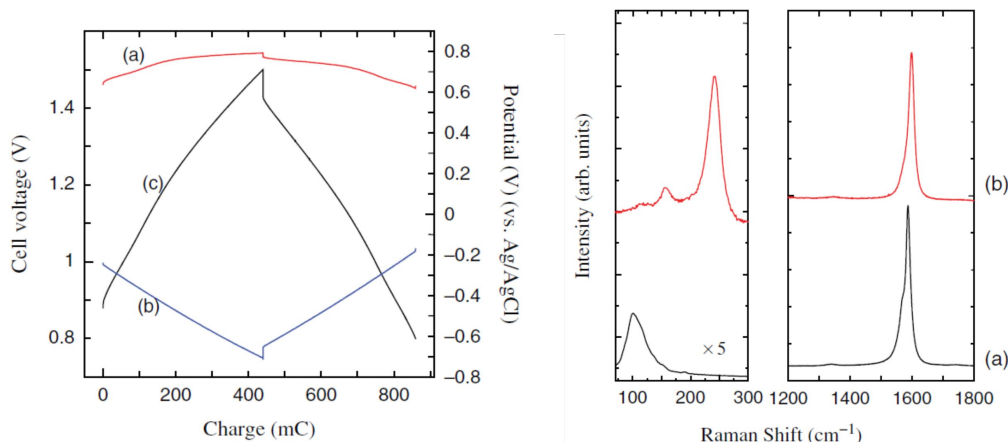


図5. (左) 正極に SWCNT、負極に活性炭を用いた EREC の 1 mol/L NaBr 水溶液中での充放電プロファイル。(a) は正極の電位プロファイル、(b) は負極の電位プロファイル、(c) はセル全体の電圧を示す。(右) 臭素内包前後の SWCNT 正極のラマンスペクトル変化。(a) は臭素内包前、(b) は臭素内包後を示す。

充電後の正極 ( $\text{Br}_2$  分子を内包した SWCNT) について粉末 X 線回折測定をおこなったところ、SWCNT のバンドル構造に由来する 10 回折線の強度が、中空の SWCNT に比べて著しく減少していることがわかった。これは、SWCNT のチューブ内に  $\text{Br}_2$  分子が挿入されたことを示すデータである。また、ラマンスペクトルでは、 $1600 \text{ cm}^{-1}$  付近のラマンピーク (SWCNT の G バンドに対応) の位置が中空の SWCNT に比べて数  $\text{cm}^{-1}$  高波数側にシフトしていることが確認された (図5 (右))。これは SWCNT から内包された  $\text{Br}_2$  分子への電荷移動反応に由来する。この電荷移動反応によって、SWCNT の電子状態が変化し、電子伝導性に優れた電極として機能したものと考えられる。

充電後の正極について熱重量分析を行い、電極に用いた SWCNT 重量とほぼ同量の臭素が貯蔵されていることを明らかにした。また、充電反応によって SWCNT 内に生成した  $\text{Br}_2$  分子は、5 時間以上にわたって安定に保持されることを確認した。今後、SWCNT のチューブ径の最適化を実施して臭素貯蔵量を増やすことができれば、更なる高容量化も可能であると期待できる。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計4件)

Li Canghao, Ishii Yosuke, Kawasaki Shinji, " Safe, economical and fast-charging secondary batteries using single-walled carbon nanotubes ", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 58, 2018, SAAE02

DOI: 10.7567/1347-4065/aaea68

Li Canghao, Yoshida Yukihiro, Date Remi, Matsushita Kazuki, Ishii Yosuke, Kawasaki Shinji, " Bromine aqueous electrolyte redox capacitor using carbon nanotubes ", Materials Express, 査読有, Vol. 8, 2018, 555-561

DOI: 10.1166/mex.2018.1465

Li Canghao, Nakamura Motoumi, Inayama Shunya, Ishii Yosuke, Kawasaki Shinji, Al-zubaidi Ayar, Sagisaka Kento, Hattori Yoshiyuki, " Alkali Metal Ion Storage of Quinone Molecules Grafted on Single-Walled Carbon Nanotubes at Low Temperature ", ACS Omega, 査読有, Vol. 3, 2018, 15598-15605

DOI: 10.1021/acsomega.8b02844

Canghao Li, Yosuke Ishii, Shunya Inayama, Shinji Kawasaki, " Quinone molecules encapsulated in SWCNTs for low-temperature Na ion batteries ", Nanotechnology, 査読有, Vol. 28, 2017, 355401

DOI: 10.1088/1361-6528/aa7c83

### 〔学会発表〕(計8件)

松下一樹, 加藤 尚, 吉田 征弘, 石井 陽祐, 川崎 晋司, " アルカリ金属ハライド内包カーボンナノチューブの電池電極特性 ", 第45回炭素材料学会年会, 2018年

石亀 弘基, 木戸 祐介, 石井 陽祐, 川崎 晋司, " リグニン等の天然高分子を原料としたナノカーボン様物質の合成とそのキャパシタ応用 ", 第45回炭素材料学会年会, 2018年

浅井 七海, 伊達 怜実, 石井 陽祐, 川崎 晋司, " イオン液体を用いたナノカーボンキャパシタの高温化での挙動 ", 第45回炭素材料学会年会, 2018年

近藤 航平, 近藤 俊輔, 眞鍋 駿, 石井 陽祐, 川崎 晋司, " 内包分子による単層カーボンナノチューブの電子状態制御と電極触媒性能 ", 第45回炭素材料学会年会, 2018年

松下一樹, 伊達 怜実, 李 蒼昊, 石井 陽祐, 川崎 晋司, " 臭化物イオンのレドックス

反応を利用したカーボンナノチューブキャパシタ”，第 56 回炭素材料夏季セミナー，2018 年

Yosuke Ishii, Shinji Kawasaki, “Carbon nanotube encapsulation systems for electrochemical energy storage and conversion” 第 44 回炭素材料学会年会（招待講演），2017 年

Canghao Li, Keisuke Kurimoto, Yosuke Ishii, Shinji Kawasaki, “Safe, Economical and Ultra-fast-charging Secondary Batteries using Singlewalled Carbon Nanotubes” 10th Anniversary International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2018), 2018 年

石井 陽祐, 松下一樹, 吉田 征弘, 川崎 晋司, “カーボンナノチューブに内包されたヨウ素分子の低温および高圧下での構造”，第 58 回高圧討論会，2017 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/>

## 6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名： 川崎 晋司

ローマ字氏名： KAWASAKI, Shinji

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。