科学研究費助成事業

研究成果報告書



研究成果の概要(和文):単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は他の炭素材料にみられない中空構造を有し、 そこにさまざまな分子を内包できる。このSWCNT内包系はこれまでもっぱら学術的興味で研究が行われてきた が、工学的見地から内包分子を選択することで新しい機能性材料として展開できる可能性を評価した。次世代二 次電池・キャパシタ電極材料、透明導電膜材料としてSWCNT内包系が優れた性能を有することを明らかにした。 内包分子としてキノン類など有機分子、リンや硫黄などの無機分子を導入した。ナトリウムイオン電池やLi硫黄 電池電極特性に優れた材料を開発した。ヨウ素を内包したSWCNTは透明導電膜への応用が期待できる。

研究成果の概要(英文): A variety of foreign molecules have been inserted into single-walled carbon nanotubes (SWCNTs). The SWCNT encapsulation systems have attracted much attention mainly due to their unique structures. However, the properties of the SWCNT encapsulation systems as functional materials have not been fully investigated. In the present study, iodine, sulphur, phosphorus, and 9,10-phenanthrene quinone (PhQ) molecules were inserted into SWCNTs. It was elucidated by the present study that the SWCNT encapsulation systems have high potentials as next generation battery electrode materials. It was found that PhQ@SWCNT can work as Na ion battery electrode. The undesired capacity fading, which comes from the dissolution of quinone molecules into the electrolyte, was suppressed by the encapsulation. In the case of I@SWCNT, it was found that the electric conductivity of SWCNTs is improved very much by the encapsulation of iodine molecules. New transparent conductive film can be prepared with I@SWCNT.

研究分野:炭素材料科学

キーワード: カーボンナノチューブ 二次電池 キャパシタ 透明導電膜

1.研究開始当初の背景

(1)ポストリチウムイオン電池

新しいエネルギー利用社会へ向けて再生 可能エネルギーへのシフトが期待されるが 太陽電池に代表されるように出力の制御が 難しく大がかりな蓄電施設が必須である。し かし、それに見合う蓄電池が見当たらない。 現行のリチウムイオン電池(LIB)を凌駕する ような高性能(高出力・高容量)蓄電池が必 要である。こうした中でLIBのあらたな電極 活物質として芳香族小分子が期待されてい る。また、ポストLIBとして硫黄結晶を使う リチウム硫黄電池が期待されている。しかし、 両者とも充放電時に電解液への溶出が起こ り実用化できていない。この溶出をいかに抑 えて実用化に近づけることができるかが、研 究開始当初の課題の一つであった。

(2) カーボンナノチューブ内包系

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は 広大な π 共役系であり、優れた化学的安定性、 電気伝導性を有する。さらに、SWCNT には 他の炭素材料にない中空構造という特徴が ある。この中空構造を利用してさまざまな機 能性分子との複合化が可能である。1998年に Smith はフラーレン C_m分子を SWCNT の中空 部分に挿入した物質の合成を報告した。その 後 C₆₀以外の分子も多数内包が可能だという ことがわかるようになり、各種フラーレン (C₆₀、C₇₀、金属内包フラーレン)、水分子、 有機分子(カロテン、TCNQ など)の内包が 報告されていた。SWCNT 内包系の研究はそ の特異な構造に着目するような学術的興味 からのものが大半であった。私たちは工学的 見地から SWCNT 内包系が材料としても面白 いと考え、SWCNT に内包する分子を工夫す れば SWCNT の優れた電気伝導性、化学的安 定性を利用して新しい電極材料が開発でき るのではないかと考えていた。

2.研究の目的

カーボンナノチューブ中空内は空間構造 的にも電子構造的にも特異な場である。実際、 中空内にさまざまな分子や結晶を取り込む ことができるが、細孔形状およびポテンシャ ル場の特異性により取り込まれた分子・結晶 はバルクの状態とは異なる原子配置、電子構 造を有する。多くの分子・結晶がナノ細孔内 でバルクにくらべて短い原子間距離を取り、 電子軌道の重なりが大きくなっている。この 特殊な状態の分子・結晶の化学反応性を明ら かにするため、電気化学の力を利用して反応 イオンをチューブ内に呼び込み反応を実現 することでナノスペースでの化学反応につ いて多くの知見を得ることを目的とした。応 用面としては電池電極の開発が期待でき、具 体的なねらいは以下の通りである。

> チューブ内に取り込んだ分子・結晶の酸 化還元電位を実験的に得ること。

カーボンナノチューブ内に取り込まれ た分子・結晶はバルク状態と異なる状態 にある。このような特異な空間内での化 学反応をナノチューブの良電気伝導性 を利用して電気化学的に誘起させるこ とをもう一つのねらいとする。 カーボンナノチューブの中空に取り込 んだ分子・結晶は簡単には外部にでない ことが多い。このことを利用して電解液 に溶出する活物質をチューブ内に取り 込むことにより電極特性を向上させる ことを応用面でのねらいとする。

- 3.研究の方法
- (1)機能性分子の SWCNT 内への導入

内包処理はさまざまな手法により実施した。代表的な昇華性分子について以下のような方法で行った。機能性分子結晶と開端処理したSWCNTをガラス管に真空封入したのち、 昇華温度で一定時間保持した。ホストとなるSWCNTには直径0.8-1.2 nmのHiPco法で合成した平均 直径約 1.5 nmのもの、CVD法で合成した平均 直径約 2.5 nmのものの3種を用いた。

(2)SWCNT 内包系の物理・化学特性評価 内包の確認は TEM などの直接観測に加え、 XRD、Raman など分光測定、窒素吸着などに より多角的に行った。内包量は TG による重 量変化や XPS などの元素分析により決定し た。必要に応じて、電子状態変化などを放射 光 X 線を利用した XANES 測定などにより行 った。

(3) SWCNT 内包系電極の電気化学測定 合成した SWCNT 内包系を作用極、金属リ チウム(あるいはナトリウムなど他の金属) を対極とするハーフセルを構築した。電解質 には通常は1mol/1のLiPF₆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 混合液を使用した。電解液が使用できない系 については固体高分子電解質を使用した。

- 4.研究成果
- (1) ヨウ素内包 SWCNT

私たちは電解酸化によりヨウ素分子 I₂を非 常に効率よく SWCNT に内包する方法を開発 した。ヨウ素分子 I₂の形で挿入され、ほとん どが I₂の状態であることは水晶振動子を使っ た電気化学測定や放射光 X 線を使用した XANES 測定により確認した。しかし、挿入 された I₂が一部 SWCNT と電荷移動反応を起 こしポリヨウ化物イオンになっていること もラマン分光測定などから明らかにした。こ のような電荷移動反応が起こるため、 SWCNT にはホールがドープされ電気伝導度 が飛躍的に高くなる。SWCNT は通常ファン デルワールス力により凝集して束状のバン ドル構造をとることが知られている。しかし、 ヨウ素を挿入すると電荷移動により SWCNT の表面電荷はわずかに正になるため、 SWCNT 間に静電反発が生じてバンドルの凝 集がほぐれやすくなる。面白いことに、この 分散性の向上は低温でより顕著となる。この 低温での分散性の向上は I@SWCNT の低温 下でのラマン散乱測定により、低温で電荷移 動反応が促進されることにより起こってい ることを明らかにした。

I@SWCNTの電池電極特性についても調べ るため、I@SWCNT を作用極、Li 金属を対極 としたテストセルを構築した。ヨウ素が電解 液に溶出してしまうため、有機系の電解液の 代わりに固体高分子電解質を使用した。具体 的にはポリエチレンオキサイド (PEO)に Li 塩を溶かしたものを使用した。この PEO 電解 質は室温では十分なイオン伝導度が得られ ないため、恒温槽を使用して60□で実験を行 った。図1は上記した実験条件で得られた充 放電曲線である。図1に示すように比較的大 きな可逆容量が得られている。また、2サイ クル目も1サイクル目とほぼ同様の充放電 曲線が得られており再現性もよい。このリチ ウムとヨウ素の組み合わせは、現在市販され ている唯一の全固体電池の組み合わせであ るが、この全固体電池は一次電池であり充電 はできない。その大きな理由は放電で生成す る LiI が安定な塩であり、逆反応が非常に難 しいからである。それに対して、I@SWCNT では可逆性良く Li 挿入・放出が行われており 大変に興味深い。そのメカニズムはまだ明ら かになっていないが、SWCNT の限られた内 部空間が反応場であることが関与している であろう。直径約 1.5 nm の空間では LiI の 安定構造である NaCl 型結晶が形成される空 間的余裕はない。SWCNT に内包されたヨウ 素がどのような形でリチウムイオンを捕捉 するのかは、現時点では不明であるが、いず れにしても生成物はバルク結晶に比べて著 しく不安定であると考えられる。不安定であ るということは活性が高いということであ り、このことが I@SWCNT で可逆的にリチウ ムイオンを吸蔵・放出できる要因と考えられ る。



図 1 I@SWCNT のリチウムイオンに 対する充放電曲線。固体高分子 PEO 電解質を使用し、60 での測定結果。 図中の番号はサイクル数に対応。

(2) キノン内包 SWCNT

リチウムイオン電池の正極材料にはレア メタルを使用するものが多く、こうした材料 がひとつの要因となりリチウムイオン電池 が高価なものとなっている。リチウムイオン 電池は携帯電話やノートパソコンなど小型 電子機器を中心に利用されてきた。今後は電 気自動車などの大型機器用途にも展開して いくことができればリチウムイオン電池の 市場はさらに拡大していくことが期待でき る。しかしながら、そのような大型機器に展 開していくと現状のままでは大量のレアメ タルを消費しなければならなくなる。そうな ると、レアメタルの希少性はますます高くな り価格が高騰し、リチウムイオン電池の市場 拡大にブレーキをかけることになるであろ う。このような事態を回避するためにもスケ - ルメリットのある元素のみで構築された 電極材料の開発が必要である。多くの有機分 子はありふれた元素のみで構築されている ものが多く、低コスト電極として魅力的であ る。しかし、一方で多くの有機分子は有機系 電解液に容易に溶解してしまうという問題 がある。この問題を SWCNT に内包すること で解決しようというのが研究のねらいであ る。有機分子電極としてアントラキノンとフ ェナントレンキノンについて実験を行った がここでは後者を取り上げ議論を進める。

フェナントレンキノンは C, H, O からなる 有機分子であり分子量 208.2 である。分子中 に 2 つのケトン基を有し、この部分でリチウ ムイオンを捕捉できる。したがって、理論容 量を計算すると 258 mAh/g となり、1991 年 にソニーから市場に出たリチウムイオン電 池の正極材料として有名な LiCoO₂ の理論容 量 274 mAh/g とほぼ同じである。このフェナ ントレンキノンを昇華法により SWCNT に内 包させた。内包量は約 20 wt%で SWCNT の直 径約 1.5 nm を考慮するとおよそ 0.6 nm 間 隔程度で SWCNT 内に存在していることにな る。





このフェナントレンキノンを内包した PhQ@SWCNT 試料について、まず、リチウム イオン電池電極特性を評価した(図2)。比較 実験として、フェナントレンキノンを単純に カーボンブラックと混合しただけ、あるいは 単純に SWCNT と混合しただけの試料につい ても測定を行っている。単純に導電助剤と混 合しただけだと、やはり有機分子の溶出によ リサイクル劣化が激しいことが確認された。 一方、SWCNT に内包した試料ではサイクル 特性が著しく改善しており、SWCNT 内包の 効果を確認できる。

さて、PhO@SWCNT はナトリウムイオンや マグネシウムイオンも可逆的に吸蔵・放出で きることを確認した。すなわち、ポストリチ ウムイオン電池として期待されているナト リウムイオン電池や多価イオン電池の電極 材料として利用することが可能である。 PhQ@SWCNT 電極の場合はナトリウムイオ ンに対してもリチウムイオン貯蔵の場合と 同程度の性能を示している。これは黒鉛など のインターカレーション反応と異なり、キノ ンのアルカリ金属イオン捕獲はイオン種の 大きさの影響を受けにくいことがひとつの 要因であろう。また、それぞれのイオンに対 して放電のプラトー電位はほぼ等しいこと がわかる。つまり、放電のプラトー電位はイ オン種ではなく、フェナントレンキノンに支 配されている。このことを確認するために量 子科学計算を実施した。量子科学計算はイオ ン捕獲前のフェナントレンキノンとリチウ ム、ナトリウムイオンを捕獲した後のものを それぞれ構造最適化したうえで、イオン捕獲 前後の自由エネルギーを調べるということ を行った。計算の結果、リチウム、ナトリウ ムのイオン種によるエネルギー差はきわめ て小さく、実験結果とよく整合することが確 認された。イオン種の大きさの影響を受ける ことなくイオンの吸蔵・放出を高速に行える。 この特徴を利用して電池の低温動作性能の 向上が行えるのではと考え、PhQ@SWCNT の電極性能評価を低温で実施した。実験の結 果、低温にしても可逆容量の低下は少なく、 また、サイクル特性も悪くないことがわかっ た。

(3) リン内包 SWCNT

単体リンの結晶構造にはさまざまな多型 が知られているが、高圧下で合成される黒リ ンを除くとすべて絶縁体であり電池電極材 料として使用することができない。実際に、 リンのバルク試料を導電助剤であるカーボ ンブラックと混合しただけの試料について リチウムイオン電池電極性能を評価しても 可逆容量はほとんど観測されない。このリン を昇華法により SWCNT に内包させた。使用 した SWCNT はアーク放電法で合成された結 晶性の高いものであり、平均直径は約 1.5 nm である。結晶性の高さはラマン散乱スペクト ルを測定すると 1600 cm⁻¹ 付近に強い G バン ドが観測されるのに対し1330 cm⁻¹ 付近に観 測される D バンドの強度が著しく小さいこ とから確認できる。また、純度が高いことは TEM による直接観察やTG で残留触媒量が小 さいことからわかる。リンが内包されたかど うかについてはTEMによる直接観察に加え、 各種元素分析や分光実験で確認した。例えば、 STEM を利用して元素マッピングを行うと SWCNT に沿ってリンが検出され内包されて いることがわかる。

さて、このリン内包試料 P@SWCNT のリ チウムイオン電池電極特性を評価したのが 図3である。図3に示すように充放電ヒステ リシスは大きいものの、P@SWCNT は可逆的 にリチウムイオンを出し入れできることが わかる。また、その可逆容量は1600 mAh/g 程度とかなり大きい。また、リチウムにくら ベて少し可逆容量が小さくなるがナトリウ ムイオンも P@SWCNT に脱挿入可能である ことが確認された(図4)。







図4 P@SWCNT のナトリウムイオンに対す る充放電曲線。

(4)硫黄内包 SWCNT

リチウム硫黄電池はそのエネルギー密度 の高さから次世代二次電池の中でも最も期 待されているもののひとつである。現在想定 されているりチウム硫黄電池は現行のナト リウム硫黄電池とは異なり、液体の電解質を 用いて室温での動作が期待されている。問題 となるのは硫黄が還元されたときに生成す る多硫化物イオンが有機系電解液に容易に 溶けてしまうことである。この溶出を防ぐ試 みは多数行われているが、いずれも完全では ない。私たちのねらいは硫黄を SWCNT に内 包することで防ごうというものである。すで に述べたように、SWCNT に内包された硫黄 はバルクの硫黄にくらべて昇華温度が高く なっており、内包により硫黄分子は物理的な 安定化を受けることがわかっている。しかし、 この安定化が電気的な還元を受けた多硫化 物イオンに対しても働くかどうかについて は充放電実験を行わないとわからない。



図5 (a) 硫黄とカーボンブラックの単 純混合、(b) S@SWCNT(平均直径約1.5 nm) のリチウムイオンに対する充放電曲線。 図中の番号はサイクル数に対応。

図 5 に充放電結果を示す。図 5(a)は対照実 験として実施した硫黄粉末試料を導電助剤 であるカーボンブラックと単純混合しただ けの試料である。単純混合しただけの試料の 場合は図 5(a)に示すように2サイクル目で急 激な容量低下が観測される。これは多硫化物 イオンの溶出により活物質量が低下したた めと理解できる。この後、充放電サイクルを 繰り返すごとに大きな容量低下が続いてい くことが観測されている。一方、S@SWCNT 試料の場合は図 5(b)に示すように充放電サイ クルを繰り返しても大きな容量低下は観測 されない。SWCNT に内包したことで、充放 電中に生成する多硫化物イオンは SWCNT 内 にとどまり電極活物質して機能し続けるこ とが確認された。さて、図 5(a)と図 5(b)を見 比べると2つの試料の充放電プロファイル は一見よく似ているようだが細かな相違が あることに気がつく。一つは両試料とも放電 プロファイルには約2.3 V と2.1 V の2 段階 のプラトーが観測されているがその放電容 量の割合が異なることである。バルク硫黄試 料のほうが約 2.3 V の放電容量の割合が大き い。バルク硫黄試料については最初の約2.3V のプラトーは S₈ リングが切れる過程と理解 されている。一方、S@SWCNT においては SWCNT の直径が約 1.5 nm であるので S₈ リン グがチューブ内に挿入されることは考えに

くい。しかしながら、S@SWCNT においても 約2.3 V のプラトーが観測されているのはS₈ リング相当の長鎖が SWCNT 内に存在してい ると考えるのが良いであろう。しかし、チュ - ブ内ではさまざまな長さの分子が存在し ており長鎖の割合は大きくないため、約2.3V のプラトーは相対的に短いものになってい る。放電プロファイルの違いはもうひとつあ る。それは、バルク硫黄試料の場合は2サイ クル目には先ほど議論していた約2.3Vのプ ラトーはほとんど観測されなくなる。出発試 料に含まれていた S₈ リングがリチウムイオ ン捕獲に伴い S_n²⁻のような多硫化物イオン になり消失していく。リチウムイオン放出時 に逆のプロセスが進んでいくが S₈ リングの 再構成は起こらないため、1 サイクル目のみ に約2.3 V のプラトーが観測される。ところ が、面白いことに S@SWCNT 試料では2サ イクル目以降もこの約2.3Vのプラトーが観 測されている。さきに議論したように S@SWCNTの場合には約2.3 V のプラトーは S₈リング由来ではなく硫黄の長鎖分子によ るものと理解できる。リチウムイオン捕獲時 には当然この長鎖分子の結合が切れ短い分 子になっていくが、リチウムイオン放出時に SWCNT 内で硫黄長鎖分子の再構築が行われ るため2サイクル目以降にも約2.3Vのプラ トーが観測されるのだと理解できる。

5.主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件) 川崎晋司, Song Hayong, 谷口慶充, 石井 陽祐、ヨウ素を内包した単層カーボンナ ノチューブの透明導電膜、キャパシタ電 極への応用、化学工業 66,54-59 (2015). Electrochemical lithium-ion storage properties of quinone molecules encapsulated in single-walled carbon nanotubes, Y. Ishii, K. Tashiro, K. Hosoe, A. Al-zubaidi, S. Kawasaki, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 10411-10418, (2016). Alkali metal ion storage properties of sulphur phosphorous and molecules encapsulated in nanometer size carbon cylindrical pores, Y. Ishii, Y. Sakamoto, H. Song, K. Tashiro, Y. Nishiwaki, A. Al-zubaidi, S. Kawasaki, AIP Adv. 6, 035112 (2016). Low-Temperature Phase Transformation Accompanied With Charge-Transfer Reaction of Polyiodide Ions Encapsulated in Single-Walled Carbon Nanotubes, Y Yoshida, Y. Ishii, N. Kato, C. Li, S. Kawasaki, J. Phys. Chem. C 120, 20454-20461 (2016). New type of pseudo-capacitor using redox reaction of electrolyte in single-walled carbon nanotubes, Y. Taniguchi, Y. Ishii, A.

Al-zubaidi, <u>S. Kawasaki</u>, J. Nanosci. Nanotechnol. 17, 1901-1907, (2017). 石井陽祐, <u>川崎晋司</u>、カーボンナノチュ ーブの内部空間を活用した高性能蓄電 デバイスの開発、ケミカルエンジニヤリ ング 62, 6-12 (2017).

[学会発表](計 16 件)

[1] 田代 広祐,細江 健斗,<u>川崎 晋司</u>、機
能性分子の単層カーボンナノチューブへの
内包及びその電気化学特性、第45回中部化
学関係学協会支部連合秋季大会,(2014).

[2] <u>川崎 晋司</u>, Song Hayoung, 田代 広祐,
阪本 悠紀、カーボンナノチューブに内包さ
せた機能性分子の二次電池電極性能、第 41
回炭素材料学会年会, (2014).

[3] <u>S. Kawasaki</u>, Y. Sakamoto, K. Tashiro, Y. Ishii, Organic and elemental molecules encapsulated in single-walled carbon nanotubes as Na and Li ion battery electrodes, Pacifichem2015, (2015).

[4] <u>川崎晋司</u>、阪本悠紀、石井陽祐、機能 性分子内包カーボンナノチューブの合成と 電池電極特性評価、2015 年東海地区ヤングエ レクトロケミスト研究会、(2015).

[5] 石井陽祐,竹内裕,谷口慶充,吉田征弘, 川崎晋司、単層カーボンナノチューブの細孔 内におけるカチオンとアニオンの吸着挙動 の差異、2015年電気化学秋季大会、(2015).

[6] 谷口慶充,<u>川崎晋司</u>,石井陽祐,山田 真之,吉田征弘、カーボンナノチューブへの 電気化学ヨウ素導入とキャパシタへの応用. 2015 年電気化学秋季大会, (2015).

[7] <u>S. Kawasaki</u>, H. Song, Y. Sakamoto, Y. Ishii, Na and Li ion storage properties of Phosphorus molecules inserted in SWCNT hollow cores, Carbon2015, (2015).

[8] <u>S. Kawasaki</u>, Y. Takeuchi, Y. Taniguchi, K. Hosoe, Y. Ishii, Encapsulations of functional molecules in single-walled carbon nanotubes for energy storage devices, ICAC2016, (2016).

[9] <u>S. Kawasaki</u>, Functional molecules encapasulated in single-walled carbon nanotubes for post Li ion batteries, ISAMR2016, (2016).

[10] <u>川崎晋司</u>、機能性分子内包カーボンナ ノチューブの物性、第 119 回黒鉛化合物研究 会, (2016)

[11] <u>川崎晋司</u>、石井陽祐、吉田征弘、カー ボンナノチューブに内包されたヨウ素分子 の低温下での構造変化、第 43 回炭素材料学 会年会, (2016).

[12] <u>川崎晋司</u>,石井陽祐、単層カーボンナ ノチュープ内包系の電池電極への応用、第65 回高分子討論会, (2016).

[13] Utkarsh Prakash, 谷口慶充, 吉田征弘, 石井陽祐, <u>川崎晋司</u>、ナノカーボン電極を利 用した電解液レドックスキャパシタ、第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, (2016). [14] 加藤尚,吉田征弘,阪本悠紀,石井陽 祐,<u>川崎晋司、アルカリ金属イオンと単層カ</u> ーボンナノチューブに内包されたヨウ素と の電気化学反応、第 47 回中部化学関係学協 会支部連合秋季大会,(2016).

[15] Y. Sakamoto, C. Li, Y. Ishii, <u>S. Kawasaki</u>, Alkali metal ion storage properties of single-walled carbon nanotube encapsulation systems, PRiME2016, (2016).

[16] Y. Yoshida, N. Kato, Y. Ishii, <u>S. Kawasaki</u>, Structural and electrode properties of iodine molecules encapsulated in single-walled carbon nanotubes, PRiME2016, (2016).

[図書](計 1 件) [1] <u>川崎晋司</u>、第3章 複合材料開発,第6 節 SWCNT と機能性分子からなる複合体蓄 電デバイス電極、カーボンナノチューブ・グ ラフェンの応用研究最前線,エヌティーエス (2016)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2 件)

名称:多価イオン電池電極 発明者:石井陽祐、川崎晋司 権利者:同上 種類:特許 番号:2015-088389 出願年月日:2015年4月23日 国内外の別:国内

名称:アルカリハライド内包カーボンナノチ ュープ、全固体電池 発明者:石井陽祐、川崎晋司 権利者:同上 種類:特許 番号:2017-067479 出願年月日:2017年3月30日 国内外の別: 国内

○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)研究代表者 川崎晋司 (Kawasaki Shinji) 名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授 研究者番号:40241294