

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686092

研究課題名(和文)単層カーボンナノチューブ薄膜を使用した高性能リチウムイオンキャパシタ正極の開発

研究課題名(英文)Development of anode of high performance lithium ion capacitors using single-walled carbon nanotube thin films

研究代表者

佐藤 義倫 (Sato, Yoshinori)

東北大学・環境科学研究科・准教授

研究者番号：30374995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,100,000円、(間接経費) 5,430,000円

研究成果の概要(和文)：カルボキシル基を持つ高結晶性単層カーボンナノチューブ薄膜を正極に用いたリチウムイオンキャパシタの特性を調べた。キャパシタの容量は高レートでの低下が少なく、過充電では静電容量の低下、内部抵抗の上昇を抑えられた。単層カーボンナノチューブの静電容量が大きくなれば、高性能なリチウムイオンキャパシタを作製できる。一方で、過放電ではリチウムイオンキャパシタの特性が低下する。今後は過放電時の単層カーボンナノチューブ電極で起きている現象を明らかにする。

アミノ化単層カーボンナノチューブ電極の水系電解質電気二重層キャパシタ特性がカルボキシル化単層カーボンナノチューブ電極のものより優れていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We investigated the properties of lithium ion capacitors (LICs) using highly crystalline single-walled carbon nanotube (SWCNT) thin films with carboxyl groups as an anode. The decrease of the capacity of LICs was suppressed at a high rate, and also the decrease of the capacitance and the increase of the internal resistance were suppressed at overcharging voltages. If the capacitance of SWCNTs is large, we can fabricate a high performance LICs. In contrast, the properties of the LICs decrease at over-discharging voltages. In the future, we need to clarify phenomena caused in SWCNT electrodes in over-discharging.

We synthesized ethylenediaminated SWCNTs (EDA-SWCNTs) from fluorinated SWCNTs and investigated the properties of electric double-layer supercapacitors (EDLSCs) with EDA-SWCNTs as electrodes. Free-standing EDA-SWCNT electrodes for EDLSCs are effective as electrodes and improve the properties of EDLSCs in comparison to binder-free COOH-SWCNT electrodes.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：表面・界面物性 単層カーボンナノチューブ 蓄電池 リチウムイオンキャパシタ 電気二重層

1. 研究開始当初の背景

電子機器の高性能化、電力貯蓄、電気自動車に適応できる大容量・軽量・長寿命化に伴い、高比表面積・高強度・高速電子移動度を持つ「表面物質」の単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotubes: SWCNTs) が Li イオン二次電池の負極材料として研究されてきた。しかし、その特性は、不可逆容量特性 (第 1 サイクルで大容量の充電 (1660 mAh/g) が第 2 サイクルでは約 27% の容量しか充電できない)、低結晶性 SWCNT の使用による高い内部抵抗、不導体界面物質 (solid electrolyte interface: SEI) の生成、ガス発生によるセル劣化などが挙げられ、サイクル特性が非常に悪い。

申請者は 2001 年から Li イオンキャパシタ (lithium ion capacitors: LICs) に注目している。LICs は電気二重層キャパシタ (electric double-layer supercapacitors: EDLSCs) の原理を使いながら、負極材料として Li イオン吸蔵させたグラファイトを使い、エネルギー密度を向上させたキャパシタである。正極と負極とで充放電の原理が異なり、Li イオン二次電池の負極と EDLSCs の正極を組み合わせた構造を持っている。その特徴は、セル電圧と負極の静電容量が増加するため、従来の EDLSCs と比較してエネルギー密度が優れていること、従来のキャパシタの電圧は 2.5V から 3V だが、Li イオンをあらかじめ負極にドープすることによって 4V 程度まで上昇すること (セル内のエネルギーは電圧の 2 乗に比例するため、この電圧上昇分により、エネルギー向上に大きく寄与する)、Li をプレドープされた負極は、EDLSCs で使用されている活性炭と比べて数十倍程度の静電容量を保有すること、など挙げられる。しかし、現状の LICs は正極として活性炭を使用しているため、高電流放電時では出力特性が悪く、Li イオン二次電池と変わらない。申請者は LICs の正極として SWCNTs を使用するために、これまで NECTOKIN と、水系 (30 wt%-H₂SO₄) と有機系 (1 mol/L TEMABF₄/PC+EC (1:1)) の電解質に対する SWCNTs の EDLSCs 特性を調べてきた。どちらの電解質でも以下の 2 つの性質を持つ SWCNTs が高性能であることがわかってきた; 高結晶性 SWCNT に対してカルボキシル基を修飾したもの。これは SWCNTs の電子移動度を低下させずに親水基を修飾することで、容量増加と高出力特性の維持を実現できる。もともと結晶性が悪い SWCNTs に修飾したものはガスが発生し、早期のセル劣化を引き起こす。もう 1 つは SWCNT 薄膜を用い、電極作製にバインダー (テフロンなど) を用いない。このことにより、電極内の内部抵抗が下がり、出力特性が大幅に向上する。よって、高結晶性化学修飾 SWCNTs 電極は高性能な LICs の正極電極になりうる可能性を秘めている。

2. 研究の目的

本研究では、化学修飾表面を持つ高結晶性単層カーボンナノチューブ薄膜を正極に用いた大容量・高出力・高動作電圧・長寿命の高性能リチウムイオンキャパシタの開発を目的とし、以下の 2 つの研究を行った:

(1) 酸素含有官能基が修飾れた高結晶性 SWCNT を正極にした LICs の過充放電特性を調べ、耐電圧試験前後の電極表面、Li イオン、電解質イオンの状態を分析し、LICs の耐久性特性を明らかにする。

(2) 正帯電する官能基 (アミノ基) を導入した SWCNT の EDLSCs 特性を調べる。

3. 研究の方法

(1) 単セル LICs における充放電特性、高温電圧負荷試験、および正極の表面状態のキャラクタリゼーション

LICs の単セルは、銅薄膜に Li をあらかじめドープしたグラファイトを接着させた負極 (縦 60 mm × 横 25 mm) と、銅薄膜に高結晶性酸素含有官能基修飾した SWCNT 薄膜を接着させた正極 (縦 60 mm × 横 25 mm)、セパレータ、有機系電解質 (LiPF₆/PC)、Al ラミネートフィルムで構成した (作製はグローブボックスで行った)。充放電特性は定電流放電法とサイクリックボルタモメトリー法 (CV 法) の両方で測定した。高温電圧負荷試験はセルを恒温槽 60 °C に保ち、電圧を 1.6 ~ 4.0V まで印加した。容量は放電時間より算出し、内部抵抗は IR ドロップで算出した。比較サンプルとして、活性炭 1 (AC1; 大容量、官能基量大) と活性炭 2 (AC2; 低容量、官能基量小) を用いた。試験後の正極の表面は、グローブボックス内で LICs セルを解体し、正極を取り出し、溶媒でよく洗浄する。表面形状評価 (走査型電子顕微鏡)、チューブ表面構造評価 (透過型電子顕微鏡 - X 線蛍光分析、ラマン散乱分光)、Li イオンの局所構造状態評価 (透過型電子顕微鏡 - 電子エネルギー損失分光法) により、正極表面の評価を行った。

(2) 高結晶性 SWCNT のアミノ化とその EDLSCs 特性

高結晶性 SWCNTs はアーク放電法により合成・精製し、真空中 1200 °C で 3 時間熱処理して高結晶化した。アミノ基は高結晶性 SWCNTs をフッ素化した後 (組成比は CF_{0.5})、フッ素化 SWCNTs をエチレンジアミン (40 mL) に入れ、窒素雰囲気下で 80 °C、5 時間の還流を行った。アミノ化 SWCNTs は吸引ろ過により薄膜化し、膜厚は SWCNT の質量で調整した。得られた試料は、表面形状評価、チューブ表面構造評価、薄膜強度、電気導電率、比表面積、化学修飾度を測定し、材料評価した。化学修飾度は、X 線光電子分光法に

より見積もった窒素原子百分率から定量した。また、質量熱分析 - ガス質量分析により、熱分解される官能基を質量分析し、官能基の定性測定を行った。さらに、30%硫酸水を電解質としたアミノ化 SWCNT 電極の 2 極キャパシタ単セルを作製し、サイクリックボルタモメトリーによる EDLSC 特性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 単セル LICs における充放電特性、高温電圧負荷試験、および正極の表面状態のキャラクターゼーション

LICs の初期特性である「レート特性」を図 1 に示した。容量は AC1 > AC2 > SWCNT 電極であり、SWCNT 電極は高レート時での容量低下が少なく、SWCNT の低内部抵抗が活かされていることがわかる。

それぞれの放電電圧 1.6、1.8、2.2 V における各電圧で 60、1100 時間での SWCNT 電極の静電容量はいずれも 0.3 F であり、時間に対する静電容量変化、抵抗変化は見られなかった (図 2、3、4)。一方、AC1、AC2 電極は 2.2 → 1.6 V に変化させると、徐々に静電容量が

発現しなくなり、抵抗値も増加していた。試験後の電極の構造を評価した結果、各電極には 200 nm ~ 数 μm の球状物質が析出しており (図 5) EDX、EELS、XRD の分析から、この物質がフッ化リチウム (LiF) を含んだ物質であることがわかった。この析出物は AC1、AC2 の活性炭電極に多く析出し、SWCNT 電極では少なかった。この結果から、活性炭電極では過剰な放電電圧 (1.6 V) において、電解質が分解・変質し、LiF が生成されるが、

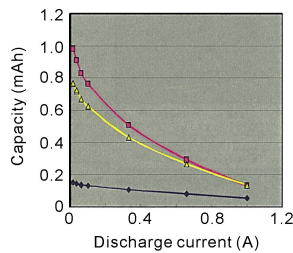


図 1. レート特性. SWCNTs (青), AC1(赤), AC2(黄).

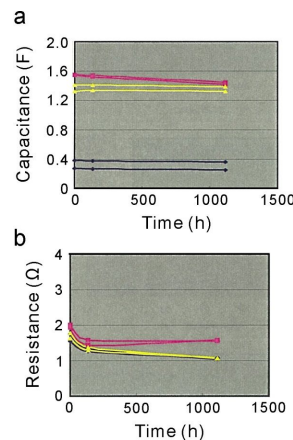


図 2. 過放電電圧 2.2V における (a)容量変化, (b)抵抗変化. SWCNTs(青), AC1(赤), AC2(黄).

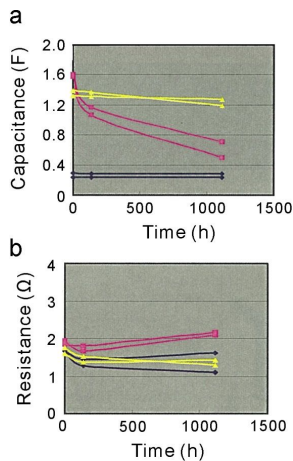


図 3. 過放電電圧 1.8V における (a)容量変化, (b)抵抗変化. SWCNTs(青), AC1(赤), AC2(黄).

SWCNT 電極では過剰な放電電圧でも電解質が分解されないことがわかった。LiF は絶縁体であるため、電子は流れない。よって、LiF の生成により、電極内の抵抗は過剰に上昇すると考えられる。现阶段では、電解質の分解・変質は活性炭の内部抵抗の負荷による局所的な熱が原因と考えられている。

リチウムイオンキャパシタの単セルに電圧を 3.8、4.0V を印加した充電電圧評価もを行い、各電圧で 60、500 時間での負荷特性を調べた。3.8V 充電では、SWCNT の静電容量は約 2.0 ~ 2.5 F であり、時間に対する静電容量、抵抗の変化も大きくないが (図 6)、4.0 V においては静電容量 (0.5 ~ 1.0 F) の低下、抵抗の上昇を確認した (図 7)。一方、AC1、AC2 電極では、時間に対する静電容量変化、抵抗変化はほとんどない。SWCNT 電極での劣化の原因は不明であるが、過充電電圧向上には、高結晶性 SWCNT に特有の因子が寄与している可能性があることを見出した。

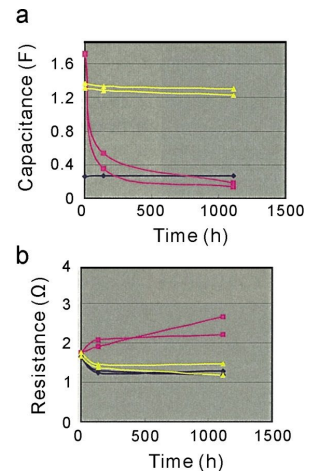


図 4. 過放電電圧 1.6V における (a)容量変化, (b)抵抗変化. SWCNTs(青), AC1(赤), AC2(黄).

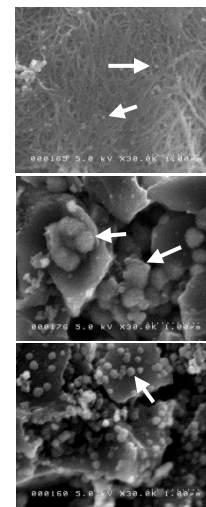


図 5. 放電電圧 1.6V での正極の析出物(矢印). (a) SWCNTs, (b) AC1, (c) AC2.

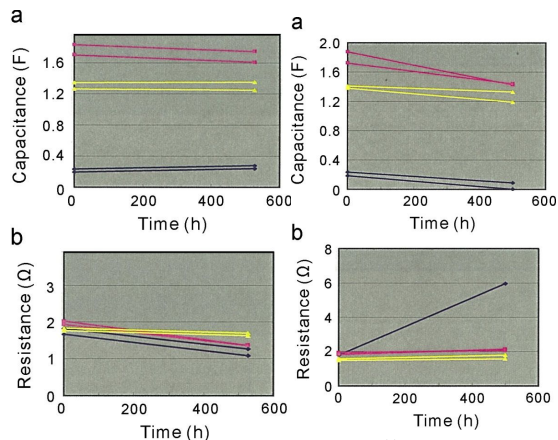


図 6. 過充電電圧 3.8V における (a)容量変化, (b)抵抗変化. SWCNTs(青), AC1(赤), AC2(黄).

図 7. 過放電電圧 4.0V における (a)容量変化, (b)抵抗変化. SWCNTs(青), AC1(赤), AC2(黄).

以上から、SWCNT 電極の LICs は高レートで容量低下が少なく、過充電電圧においては容量低下、抵抗上昇が抑えられており、静電容量の向上が達成できれば、従来の活性炭電極 LICs 以上の性能が得られると期待される。一方で、過放電電圧では劣化が生じるため、今後は過放電電圧で起きている現象を明らかにする必要がある。

(2) 高結晶性 SWCNT のアミノ化とその EDLSCs 特性

XPS、TG-Mass の結果から、エチレンジアミン基を修飾したアミノ化 SWCNTs に成功した。一方で、アミノ化 SWCNT にはエチレンジアミン基以外に OH 基、COOH 基の酸素含有官能基、フッ素基が存在し、フッ素基からエチレンジアミンに完全な置換反応は起きていないこともわかった。XPS の結果から、エチレンジアミン基の修飾度を見積もると、0.603 mmol/g であった。サンプルの比表面積 413.3 m²/g であるから、表面のエチレンジアミン基とナノチューブの炭素の比は EDA : C=1 : 44 と見積もられた。ゼータ電位の測定結果では、EDA-SWCNTs は pH 5 以下で正電荷を示した。SWCNT と結合していないエチレンジアミン基の遊離第 1 級アミンが酸性側でプロトンと配位結合し、正電荷を持つため、酸性側で正帯電しているためである。これらの結果はフッ素化からアミン基を導入に成功していることを示している。

30% 硫酸水を電解質としたアミノ化 SWCNT 電極の 2 極キャパシタ単セルに対して、走査電位速度 10 ~ 10000 mV/s で行った CV 曲線から見積もった「出力密度 - エネルギー密度」の相関図を図 8 に示した。活性炭 (AC) 電極キャパシタの低出力密度では SWCNTs 試料よりも高いエネルギー密度を達成しているが、高出力密度領域でのエネルギー密度の減少が著しく、最大出力密度も小さいことがわかる。高結晶性 SWCNTs (hc-SWCNTs) 電極キャパシタでは低エネルギー密度、高出力密度である。カルボキシル基修飾 SWCNTs (COOH-SWCNTs) 電極キャパシタでは、低出力密度領域において 2 Wh/kg の高エネルギー密度を持つが、出力密度が 4000 W/kg 付近を境にエネルギー密度の低下は著しい。アミノ化 SWCNT (EDA-SWCNTs) 電極キャパシタの特性は scan rate 10 mV で比静電容量 96 F/g、出力密度 0.24 kW/kg、エネルギー密度 2.6 Wh/g、scan rate 1000 mV で比静電容量 70 F/g、出力密度 24 kW/kg、エネルギー密度 1.3 Wh/g を示し、「高エネルギー密度で高出力特性」を示している。SWCNTs の高結晶性を保ち、アミン化学修飾でイオンを SWCNT 近傍に数多く引き寄せ、イオンが常にイオン脱着サイト近傍に確保されていることで、高い EDLCs 特性を発現しており、本研究で調製した F-SWCNTs からのアミノ化 SWCNT は EDLCs 特性向上のための電極として有効であると言える。こ

のように、F-SWCNTs から調製したアミノ化 SWCNTs は結晶性が高く、バンドル構造が解れて、濡れ性も良い。このため、アミノ化 SWCNT 電極のキャパシタ特性は従来のカルボキシル基修飾の SWCNT 電極より優れており、有機電解質でも高エネルギー密度・高出力密度の特性が期待され、LICs への応用にも有効であると考えられる。

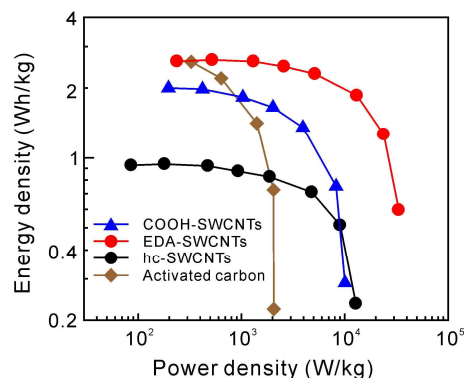


図 8. 30%硫酸水電解質でのアミノ化 SWCNT 電極を用いた EDLSCs 特性.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

1. K. Bushimata, S. -I. Ogino, K. Hirano, T. Yabune, K. Sato, T. Itoh, K. Motomiya, K. Yokoyama, D. Mabuchi, H. Nishizaka, G. Yamamoto, T. Hashida, K. Tohji, Y. Sato, "Structural and Electrochemical Characterization of Ethylenediaminated Single-Walled Carbon Nanotubes Prepared from Fluorinated SWCNTs", The Journal of Physical Chemistry C, Accepted, 査読有.
2. G. Yamamoto, K. Shirasu, Y. Nozaka, Y. Sato, T. Takagi, T. Hashida, "Structure-property relationships in thermally-annealed multi-walled carbon nanotubes", Carbon, 2014, 66, 219-226. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.061, 査読有.
3. 佐藤義倫, "ラット軟組織内における親水基修飾多層カーボンナノチューブの長期間生体持続性の評価", 東北大学 大学院環境科学研究科ニュースレター, 2013, 15, 6. http://www.kankyo.tohoku.ac.jp/newsletter/gses-news_no15.pdf, 依頼論文 (査読無).
4. Y. Sato, A. Yokoyama, Y. Nodasaka, T. Kohgo, K. Motomiya, H. Matsumoto, E. Nakazawa, T. Numata, M. Zhang, M. Yudasaka, H. Hara, R. Araki, O. Tsukamoto, H. Saito, T. Kamino, F. Watari, K. Tohji, "Long-term biopersistence of tangled oxidized carbon nanotubes inside and outside macrophages in rat subcutaneous tissue", Scientific Reports, 2013, 3, 2516(1)-2516(10). DOI: 10.1038/srep02516, 査読有.

5. Y. Maeda, J. Higo, Y. Amagai, J. Matsui, K. Ohkubo, Y. Yoshigoe, M. Hashimoto, K. Eguchi, M. Yamada, T. Hasegawa, Y. Sato, J. Zhou, J. Lu, T. Miyashita, S. Fukuzumi, T. Murakami, K. Tohji, S. Nagase, T. Akasaka, "Helicity Selective Photoreaction of Single-walled Carbon Nanotubes with Organosulfur Compounds in the Presence of Oxygen", *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135, 6356-6362. DOI: 10.1021/ja402199n, 査読有.
 6. R. N. Dhital, C. Kamonsatikul, E. Somsook, Y. Sato, H. Sakurai, Aryl iodides as strong inhibitors in gold and gold-based bimetallic quasi-homogeneous catalysis, *Chemical Communications*, 2013, 49, 2542-2544. DOI : 10.1039/C3CC39019E, 査読有.
 7. Y. Sato, H. Nishizaka, S. Sawano, A. Yoshinaka, K. Hirano, S. Hashiguchi, T. Arie, S. Akita, G. Yamamoto, T. Hashida, H. Kimura, K. Motomiya, K. Tohji, "Influence of the structure of the nanotube on the mechanical properties of binder-free multi-walled carbon nanotube solids", *Carbon*, 2012, 50, 34-39. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.07.047, 査読有.
 8. 佐藤義倫, "カーボンナノチューブ固化体の高機能高強度特性", セラミックスデータブック 2011, 2011, 39, 143-147. DOI: ISBN4-905959-93-X, 依頼論文 (査読無) .
 9. 石黒三岐雄, 佐藤義倫, 田路和幸, 我妻和明, "カーボンナノチューブ ホウ素焼結体中に含まれる無定形ホウ素と炭化ホウ素の形態別分離定量", *分析化学*, 2011, 60, 807-811. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.60.807, 査読有.
 10. Y. Sato, H. Nishizaka, K. Motomiya, G. Yamamoto, A. Okubo, H. Kimura, M. Ishikuro, K. Wagatsuma, T. Hashida, K. Tohji, "Boron-Assisted Transformation to Rod-Like Graphitic Carbons from Multi-Walled Carbon Nanotubes in Boron-Mixed Multi-Walled Carbon Nanotube Solids", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3, 2431-2439. DOI: 10.1021/am200335n, 査読有.
- 〔学会発表〕(計 10 件)
1. Y. Sato, A. Yokoyama, K. Motomiya, H. Matsumoto, E. Nakagawa, T. Kamino, T. Numata, M. Yudasaka, K. Tohji, "In vivo long-term biopersistence of tangled oxidized multi-walled carbon nanotubes inside and outside macrophages in rat subcutaneous tissue", 3rd Nano Today Conference, Republic of Singapore, Singapore, 2013. 12. 11. [Poster]
 2. H. Suzuki, Y. Sato, G. Yamamoto, K. Motomiya, T. Hashida, K. Tohji, "Tensile Strength of Individual Multi-Walled Carbon Nanotube Constituting MWCNT Fiber", 3rd Nano Today Conference, Republic of Singapore, Singapore, 2013. 12. 9. [Poster]
 3. K. Bushimata, Y. Sato, K. Hirano, T. Yabune, T. Itoh, K. Motomiya, H. Ishida, K. Tohji, "Properties of electric double layer capacitors using aminated single-walled carbon nanotube electrodes", 2013 MRS Fall Meetings, USA, Boston, 2013. 12. 4. [Poster]
 4. 佐藤義倫, 横山敦郎, 中澤英子, 沼田朋子, 湯田坂雅子, 本宮憲一, 田路和幸, "長期間によるラット軟組織内のマクロファージ内外に存在する酸素含有官能基修飾多層カーボンナノチューブの生体持続性", 公益社団法人日本セラミックス協会 第 26 回秋季シンポジウム, 長野県, 長野市, 2013. 9. 5. [Oral]
 5. 佐藤義倫, "フッ素化カーボンナノチューブを用いた機能材料開発", 日本材料学会ナノ材料部門委員会 2013 年度 第 2 回講演会, 京都府, 京都市, 2013. 3. 18. [Oral; Invited talk]
 6. 佐藤義倫, "長期間による胸部軟組織に埋入された親水性多層カーボンナノチューブの構造評価", ライフサイエンス分野シンポジウム バイオマテリアルの新展開, 愛知県, 名古屋市, 2013. 1. 29. [Oral; Invited talk]
 7. Y. Sato, A. Yokoyama, K. Motomiya, E. Nakagawa, T. Numata, M. Yudasaka, K. Tohji, "Structural characterization of oxidized multi-walled carbon nanotubes in and outside of the macrophage of the rat subcutaneous tissue over 2 years *in vivo*", small sciences symposium: Frontiers in Nanomedicine, Republic of Singapore, Singapore, 2012. 12. 12. [Poster]
 8. 佐藤義倫, 横山敦郎, 中澤英子, Zhang Minfang, 湯田坂雅子, 本宮憲一, 田路和幸, "長期間による胸部軟組織に埋入された親水性多層カーボンナノチューブの構造評価", 第 39 回炭素材料学会年会, 長野県, 長野市, 2012. 11. 29. [Oral]
 9. 佐藤義倫, 横山敦郎, 中澤英子, Zhang Minfang, 湯田坂雅子, 本宮憲一, 田路和幸, "長期間による胸部軟組織のマクロファージ内での化学修飾多層カーボンナノチューブの構造変形", 第 43 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 宮城県, 仙台市, 2012. 9. 6. [Poster]
 10. Y. Sato, A. Yokoyama, E. Nakagawa, T. Kamino, M. Zhang, M. Yudasaka, K. Motomiya, K. Tohji, "Are functionalized multi-walled carbon nanotubes biodegraded within the living body?", NT12: 13th International Conference on the Science and

Application of Nanotubes, Australia,
Brisbane, 2012. 6. 25. [Poster]

6 . 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 義倫 (SATO, Yoshinori)
東北大学 大学院環境科学研究科・准教授
研究者番号 : 3 0 3 7 4 9 9 5

(2)研究協力者

伊藤 隆 (ITOH, Takashi)
東北大学 学際科学フロンティア研究所・
准教授

利根川 敏 (TONEGAWA, Satoshi)
NEC トーキョー株式会社・部長

羽藤 之規 (HATO, Yukinori)
NEC トーキョー株式会社・シニアエキスパー
ト

宮川 里咲 (MIYAGAWA, Risa)
NEC トーキョー株式会社・主任