

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 16 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(c)

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21550189

研究課題名（和文）

放射光 X 線回折によるリチウム挿入過程のカーボンナノチューブバンドル構造の精密解析

研究課題名（英文） Structural analysis of SWCNTs during Li ion insertion by synchrotron X-ray diffraction study

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

研究成果の概要（和文）：

放射光 X 線回折実験を行うことができる電気化学セルを開発した。X 線窓としてダイヤモンドプレートを用いており透過ジオメトリでの測定が可能である。開発したセルを用いてカーボンナノチューブ、TiO<sub>2</sub> 電極のリチウムイオン挿入・脱離時の構造変化を調べた。カーボンナノチューブは電解液に浸漬しただけで回折強度が極端に小さくなることがわかった。一方、TiO<sub>2</sub>(B) 相については充放電時の回折図形の変化を明瞭に観測できた。得られた回折図形を用いてリートベルト解析を行うことにより、リチウムイオン挿入・脱離時の構造変化を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We have developed an electrochemical cell having diamond plate windows for the in-situ synchrotron X-ray diffraction experiment during Li-ion charge-discharge processes. Using the developed cell, we have investigated structural changes of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and TiO<sub>2</sub> electrodes with Li-ion insertion/extraction. It was found that diffractions of SWCNTs lose their intensities just by immersing SWCNTs in electrolyte. On the other hand, we could observe the change in XRD pattern of TiO<sub>2</sub>(B) phase with increasing/decreasing Li content. The structures of TiO<sub>2</sub>(B) phase during Li-ion charge-discharge process were elucidated by Rietveld analyses of the obtained XRD patterns.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機工業材料

キーワード：カーボンナノチューブ、リチウムイオン電池、放射光

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池は 1991 年にソニーが発売して以来、急速に普及し、現在では携帯電話やノートパソコンなど小型電子機器の電源として欠くことのできない存在である。このように急速に普及したのはリチウムイオン二次電池が他の電池に比べ体積・重量エネルギー密度において圧倒的に優れているからである。しかしながら、近年の小型電子機器の高性能化に対応するため、およびリチウムイオン二次電池を小型電子機器だけでなく自動車など大型機器にも使用したいとの要求にこたえるために、リチウムイオン二次電池のさらなる高容量化が求められている。さて、リチウムイオン二次電池の負極にはグラファイトを主とする炭素材料が使用されている。負極活物質は改良を重ね年々容量を増やしてきたが、現行材料ではグラファイトの理論容量に近づいておりこれ以上の高容量化は困難な状況にある。したがって、さらなる高容量化を目指すには新たな負極物質の探索を行わなければならない。

代替材料としてさまざまな材料が世界中の研究者により研究されているが、大きな流れとして Si, Ge, Sn などの金属系材料と現行材料の流れを汲む炭素材料の 2 つが活発に研究されている。合金系材料は初期容量は高いもののサイクル劣化が激しくいろいろな試みがされているが問題解決に至っていない。一方、炭素材料系は黒鉛での長年の実績もあり安定した電極特性を示すものが多いが大幅な高容量化が難しい状況にある。カーボンナノチューブも当然電極材料として注目され 2000 年前後に多くの論文が出た。しかしながら、決定的な材料となることは無かった。

### 2. 研究の目的

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)はファンデルワールス力により凝集し、規則正しい 2 次元六方格子を形成する。この凝集体は一般に SWCNT のバンドル構造と呼ばれる。SWCNT バンドルはチューブ中空部分だけでなく格子間隙間など規則正しく広大なナノ細孔を有し、特異なガスイオン吸着特性を示す。申請者はリチウムイオン吸蔵体としての SWCNT バンドルに注目し、各種の物理・化学修飾した SWCNT バンドルのリチウムイオン吸蔵特性を調べてきた。特定の有機分子を内包させた SWCNT バンドルは優れたリチウムイオン貯蔵特性を示しグラファイトに代わる新たなリチウムイオン二次電池負極として期待できることを明らかにした（リチウムイオン可逆容量はグラファイトの理論容量の 2 倍を超える）。しかしながら、リチウムイオンが SWCNT バンドルにどのような電位でどこにどのくらい挿入されるかについては必ずしも十分に理解されていない。本申請課題では導電性を付与したダイヤモンドを電極として使用することでこれを窓材とし、強力な放射光 X 線を利用したその場回折実験を行うことで電位制御によるリチウムイオン挿入過程の SWCNT バンドルの構造変化を明らかにすることを目的とする。リチウム挿入メカニズムが明らかになれば、SWCNT バンドルの電極としての構造最適化に有益な情報となる。

### 3. 研究の方法

ダイヤモンドプレートを X 線窓とし、その上にペーパー状にした単層カーボンナノチ

チューブ（またはピーポッド）を銅メッシュにのせたものを作用極とする。対極はリチウム金属を使用するがX線の入射口にはやはりダイヤモンドを設置する。また、作用極と対極の間には両者の短絡を防ぐ高分子膜をセパレータとして設置する。

このようなセルを用いて電気化学的にリチウムをドーブ、脱ドーブしたときの回折図形の変化を放射光X線を用いて観察する。得られた回折図形を解析しチューブならびにバンドル構造の変化を明らかにする。

#### 4. 研究成果

以下のような研究成果が得られた。これらの成果のうち、その場観察セルはきわめて汎用性の高い装置であるとともに電気化学者なら特別な知識なしに取り扱うことができる仕様になっており今後多数の研究者に利用されることが期待される。また、カーボンナノチューブならびに  $\text{TiO}_2$  電極に関して得られた構造変化に関する知見は今後の電池電極開発に活用されると考えられる。

##### (1) 放射光 X 線回折実験用電気化学セルの開発

その場観察セルは、作用電極の活物質をセル上部と下部に取り付けた人工ダイヤモンドプレート窓を通して観察できるようになっている。Li 金属を対極・参照極とし、1 mol/l  $\text{LiClO}_4$  を含有した EC : DEC = 1 : 1 (vol) を電解液として用いて、Ar 雰囲気中でセルを組み立てた。組み立てたセルは内部が密閉されるようになっているので空气中で測定が可能である。放射光実験はつくば KEK・BL-18C で行った。入射光は Si (111)のダブルモ

ノクロで単色化した 20 keV の短波長 X 線を使用した。高エネルギーの X 線を使用することによりセル内部での X 線吸収を小さくしている。コリメータで直径 100 ミクロン程度に絞り込み、回折線は試料から 20 cm 程度下流の A4 サイズ大のイメージングプレートにより検出した。このような 2 次元検出器を利用することで、短時間に高精度の回折図形を得ることが可能となった。

##### (2) 開発したセルを用いた $\text{TiO}_2(\text{B})$ 相の充放電時の構造変化の研究

得られた XRD 回折図形の変化から、リチウムイオン挿入に伴う回折図形の変化がいくつか確認できた。充放電が切り替わるところ、つまりリチウムイオンがもっとも多く挿入された  $\text{TiO}_2(\text{B})$  の回折図形は出発のものと大きく異なっている。私たちはこの変化した回折図形について、 $\text{TiO}_2(\text{B})$  相の擬似層間にリチウムが挿入されたとして回折図形のシミュレーションを行ったところ観測図形をよく再現することを確認した。この最終構造に至るまでの構造変化にも興味があるが、 $\text{TiO}_2(\text{B})$  とアナターゼの 2 相の混合試料であるので解析的に中間状態を決定するのはやや困難である。そこで、私たちは別の手法で  $\text{TiO}_2(\text{B})$  の単相を合成し、同様なその場観察実験を行った結果  $\text{TiO}_2(\text{B})$  はリチウムイオン挿入により特定の軸長のみが際立って大きな変化を示すことを明らかにした。

(3) カーボンナノチューブの電解液中の構造

カーボンナノチューブについては電解液に浸漬しただけで著しく回折強度が低下することが明らかになった。これは電解液がチューブ内部に挿入されることによりチューブ壁と内部との電子密度差が小さくなり構造因子が小さくなるためであると考えられる。このことを系統的に理解するためにさまざまな溶液中および電場印加によりイオンを吸着させた状態でのナノチューブ電極の回折図形を測定した。チューブ内部に質量の大きいものが挿入されると回折強度が減少することが確認された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文 (査読あり)] (計 6 件)

- ① A. Al-zubaidi, T. Inoue, T. Matsushita, Y. Ishii, T. Hashimoto, S. Kawasaki, Cyclic Voltammogram Profile of Single-Walled Carbon Nanotube Electric Double-Layer Capacitor Electrode Reveals Dumbbell Shape, J. Phys. Chem. C, 116, 7681-7686, (2012).
- ② Y. Ishii, K. Okamura, T. Matsushita, S. Kawasaki, Origin of High Power Performance of Mesoporous Carbon-TiO<sub>2</sub>(B) Nanocomposite Electrodes: An In Situ Synchrotron X-ray Diffraction Study of TiO<sub>2</sub>(B) Electrode upon Lithium Insertion, Mater. Express, 2, 23-36, (2012)

[学会発表] (計 22 件)

- ① S. Kawasaki, Next Generation Energy Storage Devices Based on Nano-space Carbons, Nanomaterials Technology Specialized Conference, (2012/03/07, Johor Bahru, Malaysia)
- ② S. Kawasaki, Y. Ishii, T. Matsushita, IN SITU XRD MEASUREMENTS OF TiO<sub>2</sub>(B) PHASE DURING LITHIUM ION INSERTION, ISIC16, (2011/05/23,

Sec-UstupkyCzech)

- ③ 川崎晋司, 石井陽祐, 岡村光起, 多孔質炭素に組み込まれた TiO<sub>2</sub>(B) の Li 挿入過程の X 線回折実験, 第 37 回炭素材料学会, (2011/12/02、姫路)

[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://www.ach.nitech.ac.jp/~inorg/kawasaki/>

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

(2) 研究分担者

該当者なし。

(3) 連携研究者

該当者なし。