

〈一般研究課題〉 炭素材料のナノ細孔空間を電極反応場として利用した
安全で高速充放電可能な新規水溶液系蓄電池の開発
助成研究者 名古屋工業大学 石井 陽祐



炭素材料のナノ細孔空間を電極反応場として利用した 安全で高速充放電可能な新規水溶液系蓄電池の開発

石井 陽祐
(名古屋工業大学)

Development of high-power and safety rechargeable aqueous batteries using nanopores of carbon materials

Yosuke Ishii
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract :

In order to solve energy and environmental problems including global warming issue, development of new battery system having low-cost, high capacity, high power, and safe properties is required. In this study, we synthesized and investigated the battery electrode properties of tetrathiafulvalene (TTF) molecules encapsulated in the inner hollow core of single-walled carbon nanotubes (SWCNT). The structural properties of the obtained material (TTF@SWCNTs) were characterized by electron microscopy, powder X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and elemental analysis. It was found that the TTF molecules inside SWCNT were electrochemically active and can store anions in the electrolyte reversely. The TTF@SWCNTs showed better battery electrode performance compared to PhQ@SWCNTs which we developed in the previous study.

1. はじめに

蓄電池は、スマートフォンやノートパソコンといった身近な電子機器から、電気自動車などの大型機器まで、様々なデバイスの動作を支える重要な存在である。電気自動車や電力平滑化用途に使われる大型蓄電池には「高容量・高電圧」といった特性が求められる。一方、ウェアラブル端末などの日常的な場面で利用するための蓄電池としては、「安全性や高速充電特性」が求められる。

電気自動車の普及と性能向上にむけて、近年の蓄電池開発は「高容量化・高電圧化」をターゲットとしたものが主流となっている。しかしながら、「高容量・高電圧」と「安全性・高速充放電特性」の両立は難しく、市民が日常生活で利用することを主目的とした蓄電池の研究開発は近年おろそかになっている。

そこで筆者は「安全で高速充電可能な次世代蓄電池」の実現を目的として、水溶液系電解液を用いた新しいタイプの蓄電池(図1)の開発をすすめている。この電池の特徴は以下の2点である。

- (1) 水をベースとした「不燃性の電解液」を用いる。
- (2) 正極と負極の間を「アニオン(陰イオン)」が移動する。

これらは、現在普及しているリチウムイオン電池(電解液として「有機溶媒」を利用し、正極と負極の間を「カチオン(陽イオン)」が移動する。)とは大きくことなるものである。電解液を可燃性の「有機溶媒」から不燃性の「水溶液」に置き換えることで、発火・爆発の危険性が無い「安全な蓄電池」が実現できる。また、アニオンはカチオンに比べて電解液中の易動度が大きく、電極反応の妨げとなる脱溶媒和エネルギーも小さい。このため今回提案するアニオンを利用した蓄電池が実現できれば、従来のカチオン型の蓄電池よりも大幅に充電時間を短縮できると考えている。

電極間を移動するキャリアイオンをカチオンからアニオンに置き換えた蓄電池の開発は、これまでに前例の無い新しい試みであり、これを実現するためには「アニオンを電気化学的に貯蔵するための新規電極材料」の設計・合成が必要である。図1の電池の正極(図1の左側)については、筆者らがこれまで行ってきた研究により実現の目途がついてきた[1-3]が、負極側(図1の右側)の材料開発は十分に進められていない。そこで本研究では、アニオンを貯蔵可能な電極材料として「テトラチオフルバレン(TTF)を内包した単層カーボンナノチューブ(TTF@SWCNT)」を新規に合成し、その電極特性を調べた。

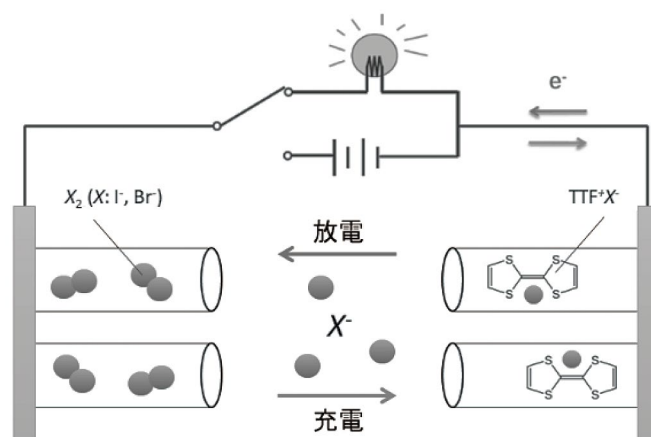


図1. アニオンをキャリアとした新型蓄電池の構想

2. 試料および実験方法

2.1. TTF@SWCNTの合成

本研究では、有機分子(テトラチオフルバレン、TTF)を電極活物質として使用するためのホスト材料として、平均直径2.5 nmの単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を使用した。このSWCNTはe-DIPS法で合成されたものであり、名城ナノカーボン(株)から購入したものをを使用した。まず、入手直後のSWCNT試料中に不純物として含まれるアモルファスカーボンを除去するため、窒素

- 酸素混合ガス ($N_2:O_2=79:29$) 中で 350°C -30分の加熱処理を行った。次に、10wt%の塩酸中に SWCNTを浸漬し、不純物として含まれる金属触媒を除去した。さらに 1100°C の真空中で6時間加熱し、SWCNTの結晶性を向上させる処理を行った。この加熱処理により、SWCNTのチューブ端にフラーレン様のキャップが形成されるので、TTF分子の内包前にチューブ端のキャップを取り除く必要がある。このため、窒素 - 酸素混合ガス ($N_2:O_2=79:29$) 中で 580°C での加熱処理を行った。

TTFは、Aldrich社から購入した市販品を使用した。上記SWCNTとTTFの重量比が1:1になるように秤量し、5 Pa以下の真空ガラス管中に封入した。これを 80°C で12時間加熱した。この際、TTFは真空ガラス内で昇華し、SWCNTのチューブ内に導入されることになる。加熱処理後に得られた試料をアセトンで洗浄し、チューブ外に析出したTTFを除去した。以降、この一連の処理で得られた試料を「TTF@SWCNT」と表記する。

2.2. 構造評価

得られたTTF@SWCNTの構造や組成を評価するため、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、粉末X線回折(XRD)測定、ラマン散乱スペクトル測定、熱重量分析(TGA)、燃焼法による元素分析(CHNS元素分析)をおこなった。

2.3. 電気化学特性の評価

本研究の最終目的は水系電解液中で動作する電極材料開発であるが、水系電解液中では水素発生・酸素発生などの副反応が起こりやすく、目的とする電極材の特性を厳密に評価するのは困難である。そこでまず、上記副反応が起こらない有機系電解液中での特性評価を行った。

2.1.の手順で得られたTTF@SWCNTを正極、リチウム金属箔を負極、 LiClO_4 をプロピレンカーボネート(PC)に1 mol/Lの濃度で溶解させたものを電解液、として使用した2電極式充放電セルを構築し、定電流充放電測定や交流インピーダンス測定などの電気化学特性評価を行った。セルの構築と電気化学測定は、すべて高純度アルゴンを満たしたグローブボックス中で行った。なお、今回合成したTTF@SWCNTは自立膜の形状で得られ、導電性を有するため、結着剤、導電助剤、集電体などの添加剤は一切使用しない条件で測定を行った。また、比較のためフェナントレンキノン(PhQ)を内包したSWCNT電極(PhQ@SWCNT、 Li^+ などのカチオンを貯蔵する電極)も作成[4, 5]し、測定も行った。

3. 実験結果

3.1. TTF@SWCNTの構造

元素分析のS/C比より、得られたTTF@SWCNT電極中にはTTF分子が26.1 wt%内包されていることを確認した。XRDの測定結果を図2に示す。 $2\theta = 4^\circ$ 付近に回折線が観測されたが、これはSWCNTが図3のように規則配列していることに起因するピーク(100回折線)である。このピーク強度は、未内包のSWCNT(Fig. 2の一番下のパターン)にくらべて低下している。これはチューブ内への分子内包により、SWCNTのX線散乱因子が打ち消されたことを反映するものである[4]。このような内包に伴うピーク強度変化は、TTF以外の有機分子を内包したSWCNT(参考例として、図2の中段にはPhQ@SWCNTのデータも示した)でも認められるものである。また、バルクのTTF

結晶に由来する回折線が観測されなかったことから、SWCNT外部に析出したTTFが存在しないことが読み取れる。

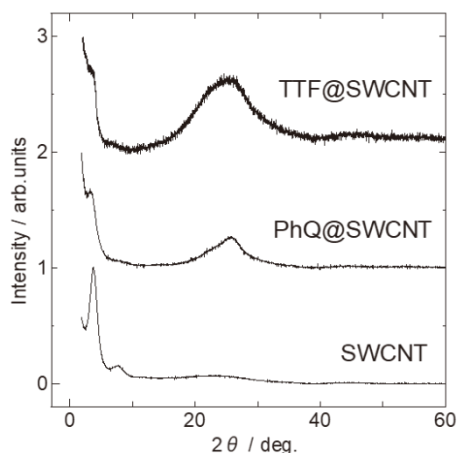


図2. SWCNT, PhQ@SWCNT, TTF@SWCNTのXRD測定の結果

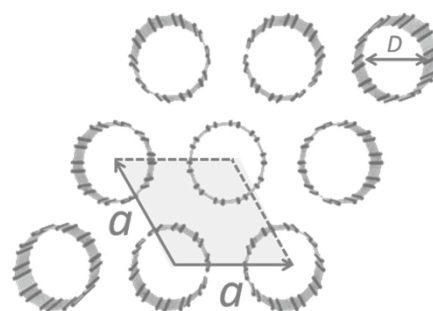


図3. SWCNTのバンドル構造。
均一な直径(D)のSWCNTが凝集して
二次元結晶が形成される。

3.2. TTF@SWCNTの充放電特性

定電流充放電測定の結果を図4に示す。3 V～4 V vs. Li/Li⁺の電位領域で可逆性の高い充放電カーブが得られた。TTFは電解液に良く溶ける分子であるため、バルクの状態では、このような可逆性の高い充放電カーブは得られない物質である。今回の電極中に含まれるTTFは、SWCNTのチューブ内で安定化されるために溶出が抑えられたと考えられる。TTFは図5に示すように2段階の酸化反応が可能な有機分子である。図4に示したように、室温で測定した充放電図では、3.2Vと3.6Vに電位平坦部が確認でき、これらは図5の酸化還元反応の平衡電位とよく一致するものであった。電極電位の上昇に伴ってTTFの正電荷が大きくなり、この電荷を保証するために電解液中のアニオン(今回の場合ClO₄⁻)がTTF分子に吸着する反応が起こっていると考えられる。3.2 V vs. Li/Li⁺と3.6 V vs. Li/Li⁺を標準水素電位(SHE)に換算すると、0.2 V vs. SHE、0.6 V vs. SHEとなる。この値は水系電解液の電位窓の範囲内に位置し、将来的には図2のような正極にハロゲンのレドックス反応を用いる水系蓄電池の負極としての利用が期待できるものである。

また、図4に示した通り、TTF@SWCNTは室温だけでなく、低温(0℃)でも良好な充放電が行える電極であることが明らかになった。この電極はアニオンをキャリアとして利用することに特徴のある電極であるが、アニオンはカチオンよりもイオンの移動度が大きく、低温でもスムーズに反応が進んだ結果だと考えられる。

アニオン貯蔵の優位性を確認するため、PhQ@SWCNTとの比較を行った。PhQとTTFは、どちらも2電子反応可能で、分子サイズもほぼ同等の有機分子であるが、PhQはカチオン(今回の系の場合はLi⁺)を貯蔵するのに対して、TTFはアニオン(今回の系の場合はClO₄⁻)を貯蔵するという違いがある。交流インピーダンススペクトルの測定結果を図6に示す。この図では円弧が観測されているが、この円弧の直径が小さいほど、反応抵抗の小さい優れた電極であると言える。20℃、0℃ともに、TTF@SWCNTはPhQ@SWCNTよりも反応抵抗が小さいことが読み取れる。今回開発したアニオン貯蔵電極は、従来のカチオン貯蔵電極よりも電極反応がスムーズにおこり、高速充放電特性に優れた電極としての有望性を示すデータである。

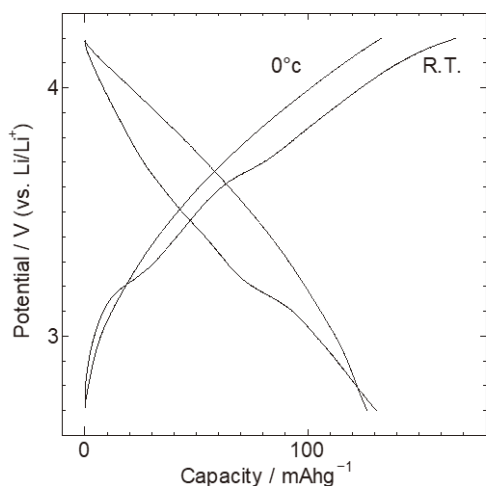


図4. 室温(RT)と0°CにおけるTTF@SWCNTの定電流充放電曲線

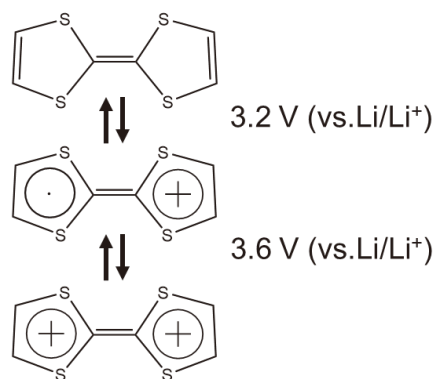


図5. TTF分子の電極反応

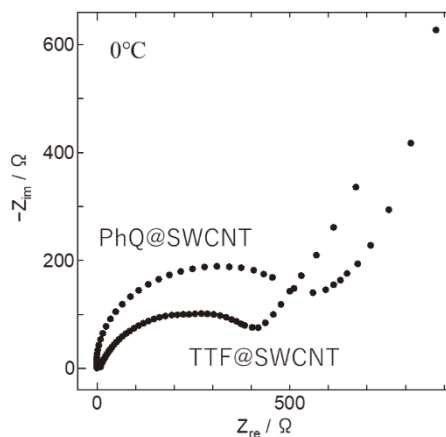
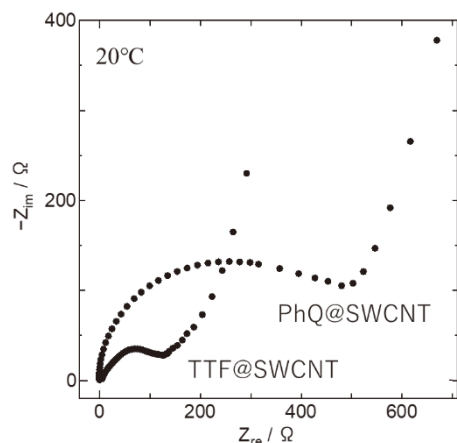


図6. TTF@SWCNTとPhQ@SWCNTの交流インピーダンススペクトルの比較

4. まとめ

アニオンをキャリアとする新規蓄電池の開発を目指し、TTF@SWCNT電極の合成と評価を行った。真空昇華法による合成を行った結果、TTF分子を26.1 wt.%内包したSWCNT電極を得た。TEMやXRDなどの分析を行い、TTF分子がSWCNTのチューブ内に内包されていることを確認した。また、1 mol/L LiClO₄/PC中での電気化学測定を行い、TTF@SWCNTが良好な充放電特性を示すことを確認した。今回合成したTTF@SWCNTは、従来のカチオンを貯蔵する有機分子電極(PhQ@SWCNT)よりも良好な電池電極特性を示すことが明らかになった。今後、TTF@SWCNTの水系電解液中での動作試験を実施し、図1のような「アニオン駆動型蓄電池」の実現を目指したい。

参考文献

- [1] Y. Taniguchi, Y. Ishii, A. Al-zubaidi, S. Kawasaki. New type of pseudo-capacitor using redox reaction of electrolyte in single-walled carbon nanotubes, *J. Nanosci. Nanotech.* **17**, 1901-1907 (2017).

- [2] C. Li, Y. Ishii, S. Kawasaki. Safe, economical and fast-charging secondary batteries using single-walled carbon nanotubes, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SAAE02 (2018).
- [3] N. Kato, Y. Ishii, Y. Yoshida, Y. Sakamoto, K. Matsushita, M. Takahashi, R. Date, S. Kawasaki. Electrochemical Reactions of Iodine Molecules Encapsulated in Single-Walled Carbon Nanotubes, *ACS Omega*, **4**, 2547-2553 (2019).
- [4] Y. Ishii, K. Tashiro, K. Hosoe, A. Al-zubaidi, S. Kawasaki. Electrochemical lithium-ion storage properties of quinone molecules encapsulated in single-walled carbon nanotubes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 10411-10418.
- [5] C. Li, Y. Ishii, S. Inayama, S. Kawasaki. Quinone molecules encapsulated in SWCNTs for low-temperature Na ion batteries, *Nanotechnology* **28**, 355401 (2017).