ナノカーボンの構造とリチウムイオン二次電池負極特性

Structure of nanocarbons and their lithium ion secondly battery anode properties

小宮山慎悟**, 宮脇 瞳**, 沖野不二雄*, 片浦弘道***, 東原秀和**

Shingo Komiyama**, Hitomi Miyawaki**, Fujio Okino*, Hiromichi Kataura*** and Hidekazu Touhara**

There has been a ceaseless demand for lithium ion secondary batteries with higher capacities. Nano-carbons such as single wall carbon nanotubes (SWNTs) have been suggesting the potential for use as high capacity anode materials for rechargeable batteries. It is known that SWNTs show different structures and properties depending on their synthetic methods and conditions. We report on the electrochemical lithium storage properties of the SWNTs in connection with the structure in detail. Two types of SWNTs synthesized by laser-ablation and HiPco methods were used, and their lithium storage properties were compared by using cyclic voltammetry and discharge-charge measurements. The results show that these SWNTs have high reversible Li insertion capacities of *ca.* 730mAh/g for laser-ablation SWNTs and *ca.* 860mAh/g for HiPco-SWNTs, and large irreversible capacities of *ca.* 2500mAh/g for both SWNTs. When HiPco-SWNTs were chemically etched by ultrasonication in 5wt % H_2O_2 aqueous solution to reduce the length of bundles, the reversible capacity improved to *ca.* 1200mAh/g.

KEYWORDS : Structure of nanocarbon, Single wall carbon nanotubes, Lithium ion secondary batteries, Electrochemical lithium storage

1. 緒 言

近年における携帯電子機器の発展は目覚しく、それに伴うリチウムイオン二次電池の開発および発展がその一翼を担ってきた。さらに、電子機器の高性能化に対応し、分散型電池による電力貯蔵や電気自動車にも適用できる大容量化・軽量化・長寿命化など、格段の性能向上も要請されている。フラーレン C_{60} やCNTs (carbon nanotubes, カーボンナノチューブ) に代表されるナノカーボン材料は、その特徴的な形態・構造と性質が注目されて、それぞれの発見が報告された当初からエネルギー関連デバイスへの応用に強い興味を集めた。とりわけ、リチウムイオン二次電池の負極材料として炭素材料が用いられていることから、リチウム電池の新規負極材料としての観点からのナノカーボンの学術的な研究が活発に展開されてきた。

CNTによる電気化学的リチウム貯蔵特性は、まずMWNTs (multi-wall carbon nanotubes, 多層カーボンナノチューブ) について研究された。MWNTsのリチウムイオン貯蔵サイトとしてチ

ューブ内部の中空部分とグラフェン層間が考えられる。チューブ内部の中空部分にはリチウムイオンは挿入されるが放出されないことが明らかにされている¹⁾。MWNTsのグラフェン層間はどうか。グラファイトではリチウムのインターカレーションによって層間距離が増加する(第1ステージ化合物 LiC_6 では約0.035nm)。同様にMWNTsでもインターカレーションによって層間距離が増加すると考えるとチューブの直径が増加することになる。したがって、炭素原子の結合距離の増加や、結合角の変化などが導入されねばならず、層間にリチウムが挿入するのは困難である。実験的にも、アーク放電法によって合成した欠陥の少ないMWNTs(直径28nm, 内径3nm, 長さ4~8 μm)では、第1サイクルでは272mAh/gの放電容量と156mAh/gの可逆容量であることが報告されており、グラフェン35層程度からなる欠陥の少ないMWNTsへ挿入できるリチウムイオンの量はかなり少ないことが確認されている²⁾。一方、Frackowiakらは³⁾、CVD法により合成したMWNTsの第1サイクルにおける放電容量952mAh/gと可逆容量447mAh/gが、MWNTsを真空中1600~2500℃でアニー

✦ Corresponding Author, E-mail: htouhara@shinshu-u.ac.jp

(平成 16 年 10 月 20 日受理, 平成 16 年 12 月 7 日採択)

* 信州大学繊維学部素材開発化学科: 〒386-8567 上田市常田3-15-1

* Department of Materials Chemistry, Faculty of Textile Science & Technology, Shinshu University: 3-15-1 Tokida, Ueda 386-8567, Japan

** 信州大学大学院工学系研究科: 〒386-8567 上田市常田3-15-1

** Graduate School of Science and Technology, Shinshu University: 3-15-1 Tokida, Ueda 386-8567, Japan

*** 独立行政法人産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門: 〒305-8562 茨城県つくば市東1-1-1 中央第4

*** Nanotechnology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology: Central 4, Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8562, Japan

リングすると、アニール温度の上昇とともに減少し、2500℃処理でそれぞれ170, 50mAh/gまで低下することを報告している。この結果は、MWNTsへのリチウムのインターカレーションは、MWNTsの欠陥部分から起きていることを示している。

このように、MWNTs自体では大きな可逆容量を望めないが、MWNTsとは形態と構造が基本的に異なるSWNTs (single wall carbon nanotubes, 単層カーボンナノチューブ) では、伝統的な炭素材料を凌ぐ可逆容量が期待できる。SWNTsは通常数十から数百本のチューブが分子間力により結合し、束(バンドル)を形成している。そのためSWNTsでは、チューブ間の空間と、チューブの先端が開いている場合にはチューブ内部の空間にリチウムイオンが貯蔵できると考えられる。生成したままのSWNTsの先端はフラーレンの半球のような5員環を含むキャップにより閉じられているため、先端を開くためには酸化処理などを行う必要がある。SWNTsの主な合成法にはレーザーアブレーション法、アーク放電法、触媒CVD法があり、構造や物性はチューブの合成法に大きく依存することが知られている。レーザーアブレーション法で生成するSWNTs (Laser-SWNTs) の直径分布が狭く、X線回折図にはバンドル構造に由来する回折線が明瞭に観測されるが、CVD法で合成したSWNTsでは、回折線が観測されない場合が多い。CVD法では反応温度が比較的低いため、チューブ直径の分布に幅があり、配向性も劣るためだと考えられる。そこで、レーザーアブレーション法によって得られた配向性の高いSWNTsによるリチウムの電気化学的インターカレーションを中心に研究が展開されてきた。

Clayeらは⁴⁾、Laser-SWNTsを精製し、触媒粒子などの不純物をほぼ完璧に除去したbuckypaper (ナノチューブの精製・ろ過で得られる、チューブのネットワーク・絡み合いで形成される布状の自立膜) を真空中1200℃でアニールして得た欠陥の少ない先端開口SWNTsを用いた。第1サイクルで1660mAh/gの充電容量、そのうち460mAh/gが可逆容量であり1200mAh/gもの大きな不可逆容量の原因はSWNTs表面でのSEI生成が原因であると考えられている。このように、第1サイクルでの大きな充電容量と小さな可逆容量がSWNTsの特徴である。一方、GaoらはLaser-SWNTsをボールミル処理することによって第1サイクルの放電容量および可逆容量がそれぞれ2009mAh/g, 595mAh/gであったものが、1700mAh/g, 1004mAh/gに向上したと報告している^{5), 6)}。また、H. ShimodaらはLaser-SWNTsを濃硫酸と硝酸を3:1の割合で混ぜた強酸中で超音波処理を施すことによってバンドル長を4μm, 0.5μmに短くしたSWNTsの充放電測定を行っている。その結果、バンドル長が0.5μmのSWNTsでは、処理前のSWNTsと比較して、第2サイクルの放電容量および可逆容量がそれぞれ372mAh/gから797mAh/gへ、285mAh/gから763mAh/gへ向上したと報告している⁷⁾。これらの結果は、ボールミル粉碎や化学エッチングによるSWNTsの切断と開口、チューブ壁における欠陥の生成、バンドル長の減少などが大きな可逆容量の増加をもたらすことを示している。

さらに新たなナノカーボンとして近年燃料電池の触媒担持材

料として注目されているCNHs (carbon nanohorns, カーボンナノホーン) がある。CNHsは先端に含まれる5員環が6個未満のためチューブ状にならず、高さ40~50nm, 直径2~4nmの円錐形をした物質である。リチウム貯蔵特性に関しては、第1サイクルの放電容量が910mAh/g, 可逆容量が89mAh/g (Li_{0.04}C) であることがBandowらによって報告されているが⁸⁾、貯蔵サイトは明らかでない。

上述のような研究の状況を背景に、われわれはMWNTsの2800℃までの熱処理や化学修飾による充放電特性の変化を系統的に調べてきた^{2), 9), 10)}。CVD法MWNTsのホウ素ドーピング²⁾、鑄型炭素化法MWNTsのフッ素修飾¹⁰⁾などによる化学的修飾によって、可逆容量の大幅な増加には至らなかったがクーロン効率がそれぞれ14%, 10%程度増加することを見出した。また、SWNTsに関しては、アーク放電法SWNTsのリチウム貯蔵特性を調べたところ¹¹⁾、第1サイクルの放電容量が2450mAh/gあり、可逆容量は440mAh/gで、クーロン効率は18%であった。第1サイクルにおける非常に大きな放電容量と大きな不可逆容量・小さな可逆容量はアーク放電法SWNTsにも共通する性質であった。したがって、SWNTsによるリチウムイオンの貯蔵メカニズムの解明、SEI生成の問題と併せてその原因の詳細を明らかにし、不可逆容量を小さくすることが重要な研究課題となっている。可逆性の高いリチウム貯蔵を図る1つの方向として、広い意味でのチューブ・バンドルの形態・構造(チューブ径と長さ、バンドルのサイズ、欠陥の導入、チューブの開口)を最適化することが考えられる。これまでの研究過程で明らかにされたこのような課題を踏まえて、本研究では、高純度のLaser-SWNTsおよび量的な入手が可能なHiPco法によって合成されたSWNTs (HiPco-SWNTs) についての電気化学的リチウム貯蔵特性を詳細に調べ、チューブ・バンドル構造との対応を明らかにすることを目的とした。Laser-SWNTsについては、チューブの先端が閉じているclosed-end SWNTs (C-SWNTs) と開口しているopen-end SWNTs (O-SWNTs) の充放電挙動を独立に評価し、リチウムの電気化学的インターカレーションのメカニズムを考察した。さらに、HiPco-SWNTsについては、硫黄や窒素化学種を含むような新たな官能基の導入を伴わない化学エッチングを工夫してチューブ・バンドルの形態・構造の最適化を目指した。

2. 実験方法

2.1 SWNTsの精製および構造的性質

実験に用いたSWNTsの構造および物性を評価するために、TEM (Transmission Electron Microscope, 透過型電子顕微鏡) 観察、SEM (Scanning Electron Microscope, 走査型電子顕微鏡) 観察、XRD (X-ray Diffraction, X線回折) 測定、ラマン測定、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, X線光電子分光法) 測定を行った。TEM観察にはJEOL製JEM-2010, SEM観察には日立製作所製S-5000, XRD測定には理学電機社製RINT 2200, ラマン測定にはKaiser社製model 5000, XPS測定にはULVAC-PHI社製Model 5600を使用した。

Laser-SWNTsの精製は以下の手順で行った。生成したLaser-SWNTsを100℃の15%過酸化水素水中で還流した後、酸および熱処理によって触媒粒子などの不純物を除去した。次に空气中420℃で熱処理することによりチューブの先端が開いたO-SWNTsとチューブの先端が閉じたままのC-SWNTsの2種類の試料を作製した¹²⁾。チューブ先端の開口は88 KにおけるAr吸着等温線から求めたO-SWNTsの比表面積がC-SWNTsのその約2倍であることによって確認した¹³⁾。また、チューブ長が10μm以上と長い場合バンドルが互いに絡まりあったbuckypaperの形状をしており、これをそのままバインダーなどを用いずに電極として使用した。電極の大きさは10×5mmで重量は約0.5mgであった。

HiPco法¹⁴⁾で合成されたSWNTsはCarbon Nanotechnology Institute (CNI) 社から購入したBucky pearlを使用した。HiPco法は触媒CVD法を基にしたSWNTsの合成法で、鉄触媒粒子と炭素源の一酸化炭素を800～1200℃で反応させ、90%以上の収量でSWNTsが得られる。Bucky pearlは1～2mmの粒状にSWNTsが凝集し、約10wt%の鉄触媒粒子を含んでいる。そのため、Bucky pearlを蒸留水中で超音波処理することにより凝集を解き、回収したSWNTsを反応管内で湿潤空気を流しながら225℃で5時間処理することにより、触媒粒子を覆っている炭素膜に傷をつけた。次に5M塩酸中で2時間攪拌することにより鉄触媒粒子を除去した。以降この試料をHiPco-SWNTsと表記する。

HiPco-SWNTsはチューブ長が比較的短く(～10μm)、自立膜の作製が困難であるため、バインダーとしてPVDF (Polyvinylidene Fluoride) を使用し電極を作製した。試料とPVDFが9:1の割合になるように6wt% PVDF/N-メチル-2-ピロリジノン溶液を用いてHiPco-SWNTsの懸濁液をつくり、これを銅箔もしくはニッケル板に塗布し、乾燥させたものを電極として用いた。電極一枚当たりのHiPco-SWNTsの重量は約1mgであった。

また、SWNTsのケミカルエッチングにはHiPco-SWNTsを用いた。今回の実験ではHiPco-SWNTsを5wt%の過酸化水素水溶液中で超音波ホモジナイザー (Sonica & Materials 社製 VCX-750 出力: 750W 周波数: 20kHz) を用いて10分および40分間処理を施した。この処理をH₂O₂エッチングと表記し、処理した試料をHiPco-10min, HiPco-40minとそれぞれ表記する。H₂O₂エッチング後の試料は表面にはカルボニル化合物を主とした酸素官能基が生成しているため、真空中800℃で1時間アニーリングを行った。それぞれの試料をHiPco-10min-A, HiPco-40min-Aと表記する。SWNTsの表面に生成した酸素官能基の定性・定量を測定するため、アニーリング前後のXPSスペクトルを測定した。また、HiPco-SWNTsと同様の条件でバインダーにPVDFを用いて電極を作製した。

2.2 電気化学測定

上記の手順で作製したSWNTs電極を120℃で一晩真空乾燥して作用極とし、対極および参照極にはLi金属、電解液には1M LiClO₄/EC (Ethylene Carbonate) + DEC (Diethyl Carbonate) (体積比1:1) を用いてテストセルを作製した。CV測定および充放

電測定はアルゴン雰囲気中のグローブボックス内で行った。このテストセルではリチウム金属が負極、SWNTsが正極となるためSWNTsにLiイオンが挿入される反応 (SWNTsの還元反応) が放電となり、SWNTsからLiイオンが脱離する反応 (SWNTsの酸化反応) が充電となる。実験ではSWNTsとリチウム以外の反応も起きるので、すべての反応での容量が放電容量 (C_{DC})、もしくは充電容量 (= 可逆容量, C_{REV}) として得られる。また不可逆容量は放電容量から可逆容量を差し引いたものである。

充放電測定には北斗電工製6チャンネル独立型充放電装置HJ-101SM6, CV測定には北斗電工製POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT HA-301を使用した。CV測定は走査範囲をOCV (Open Circuit Voltage, 開回路電圧) ～0Vとし、走査速度を0.1mV/secとした。充放電測定は電流密度50mAh/g, 電位範囲0～2.9Vの条件で定電流法にて測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 SWNTsの構造的性質

Laser-SWNTsのXRDパターンをFig.1に示す。明瞭な回折線が観測され、Laser-SWNTsは高結晶性のチューブであることがわかる。(11) 回折線からチューブの中心間距離を計算すると1.82nmとなり、この値から求めたチューブの直径は1.48nmであった。Laser-SWNTsのラマンスペクトルをFig.2に示す。チューブの欠陥やアモルファスカーボンなどに由来する1350cm⁻¹付近のDバンドはほとんど観測されないことから、高純度のチューブであることもわかる。200cm⁻¹付近に出現するCNT特有のRBM (radial breathing mode) から、直径D (nm) とRBMの波数ω_R (cm⁻¹) との関係式D = 248/ω_Rを用いてチューブの直径を求めた。チューブの直径は1.4～1.5nmと狭い分布を示し、XRDから求めた値とよく一致した。Laser-SWNTsのTEM像をFig.3 (a) に示す。TEM観察においても不純物やアモルファスカーボンはほとんど観察されず、以上のことからチューブの欠陥が少なく、非常に純度の高いSWNTsであることがわかる。

一方、HiPco-SWNTsではXRD回折線は観測されなかった。これはFig.2 (b) のラマンスペクトルのRBMが示すように、HiPco-

Fig.1 X-ray diffraction pattern of SWNTs prepared by laser ablation method.

Fig.2 Raman spectra of Laser-SWNTs and purified HiPco-SWNTs using 532.2nm laser excitation. The radial breathing modes are given in the inset.

Fig.3 TEM images of the SWNTs prepared by (a) laser ablation method and (b) purified HiPco-SWNTs.

SWNTsは0.7～1.4nmと幅広い直径分布をもち、バンドルを形成しているチューブの配向性が低いことに由来している。**Fig.3 (b)**にTEM像を示す。精製試料にも数wt%の鉄触媒粒子が残存していたが、アモルファスカーボンのような不純物はほとんど見られない。また、Dバンドも明確に観測されたことから、チューブに存在する欠陥が多いことがわかる。

これまでに調べてきたSWNTsが形成するバンドル構造の描像を**Fig.4**に示す。リチウム挿入サイトとして、チューブの先端が閉じている場合にはチューブ間の空間に、チューブの先端が開いている場合にはチューブ間とチューブ内部の両空間が考えられ、伝統

Fig.4 Representation of lithium intercalation sites for SWNTs bundle.

Fig.5 TEM images of HiPco-SWNTs (a) chemically etched by ultrasonication in 5wt% H_2O_2 aqueous solution for 10min and (b) for 40min.

的な炭素材料とはかなり異なるメカニズムと容量が期待できることになる。

3.2 H_2O_2 エッチングによるSWNTsの構造変化

H_2O_2 エッチング前後のSWNTsのTEM像を**Fig.5**に示す。処理前のHiPco-SWNTsはバンドル長が8～10 μm であったが、HiPco-10minでは4～5 μm 、HiPco-40minでは1～2 μm と短くなっていた。 H_2O_2 エッチングを施した後もチューブの形状に大きな変化はなく、バンドル構造も保持されていた。

XPS スペクトルから H_2O_2 エッチング前後およびアニーリング後の試料のO/Cの積分強度比を**Table 1**に示す。精製後の試料

であるHiPco-SWNTsのO/Cが増加しているが、これは触媒粒子の除去・精製過程で生成したカルボキシル基などの酸素化学種による付ものと考えられる。 H_2O_2 エッチング後は処理時間の増加に伴いO/Cの値も増加している。また、アニーリングすることでO/Cの値が小さくなっており、酸素官能基が減少していることがわかる。

ラマン測定の結果をFig.6に示す。 H_2O_2 エッチング後ではDバンドとGバンドの強度比 I_D/I_G が小さくなっているが、これは表面に付着している酸素官能基が影響していると考えられる。よって、アニーリング後の試料と比較すると、 H_2O_2 エッチング処理時間の増加に伴って I_D/I_G が徐々に大きくなっており、チューブの欠陥も増加していることがわかる。

比較のために、Laser-SWNTsでも同様に H_2O_2 エッチングを行ったが、バンド長に目立った変化は見られなかった。Fig.2のラマンスペクトルに示すように、HiPco-SWNTsではもともと欠陥が多く存在し、この欠陥部分の酸化・分解反応によってチューブが短くなったと考えられるが、Laser-SWNTsはチューブに欠陥がほとんど存在しないので、 H_2O_2 エッチング程度では、バンド長の減少には至らないほど化学的に安定であることがわかる。

Table 1 O/C atomic ratio of chemically etched HiPco-SWNTs determined by XPS O1s and C1s peak area. The samples are the same as those given in Fig.6.

sample	O/C
HiPco-SWNTs as received	0.07
HiPco-SWNTs	0.11
HiPco-10min	0.07
HiPco-10min-A	0.05
HiPco-40min	0.11
HiPco-40min-A	0.05

Fig.6 Raman spectra of HiPco-SWNTs chemically etched by ultrasonication in 5wt % H_2O_2 aqueous solution for 10min and 40min, and annealed at 800 °C for 1h under vacuum (symbol A). The 532.2nm laser line was used for excitation.

3.3 電気化学測定の結果

3.3.1 Laser-SWNTsおよびHiPco-SWNTsによる電気化学的リチウム貯蔵特性

Fig.7にCV測定の結果を示す。いずれのSWNTsにおいても第1サイクルにおいて750mV付近と0V付近に大きな還元ピークが観測された。750mV付近の還元ピークは第2サイクルではほぼ消失していることから、後述するように電解液の分解によるSEIの形成によるものと考えられる。また、0V付近のピークはSWNTsへのLiイオンの挿入過程に対応する還元ピークである。0V付近のCVを拡大してFig.8に示す。C-SWNTsおよびO-SWNTsでは、還元および酸化の両過程でリチウムの挿入と脱離反応に対応すると考えられるピークが観測された。リチウムのグラファイトへのインターカレーションに伴うステージ形成と電極電位の関係はよく知られている。ステージIII + IV → II + IIIのレドックス電

Fig.7 Cyclic voltammograms of (a) closed-end SWNTs, (b) open-end SWNTs and (c) purified HiPco-SWNTs.

Fig. 8 Cyclic voltammograms of closed-end SWNTs, open-end SWNTs and HiPco-SWNTs from 0 to 200mV.

Fig. 9 Discharge-charge curves of (a) closed-end SWNTs, (b) open-end SWNTs and (c) purified HiPco-SWNTs.

位は約110mV, ステージII + III → I + IIでは約70mVである¹⁵⁾。**Fig. 8**から, C-SWNTsの還元ピーク電位もほぼ110および70mVに観測されることから, SWNTsのバンドルにおいてもグラファイト電極と類似のステージングが起きていると考えられる。また, TEM観察よりこのLaser-SWNTsにはグラファイトの不純物は見られず, CVで明確なピークが得られるほどのグラファイトは存在しないと考えられる。したがって, 観測されたこれらのピークはSWNTsに由来するものだと考えられる。

Laser-SWNTsはチューブ径が均一でありバンドル構造の配向性が高いため, **Fig. 4**に示したような描像で, チューブ間にリチウムが挿入し明瞭な還元ピークが観測されたと考えられる。一方, HiPco SWNTsはチューブ径が不均一であり, バンドル構造の配向性も低いことから, 還元ピークは見られない。

次に充放電曲線を**Fig. 9**に, 充放電容量およびクーロン効率をまとめて**Table 2**に示す。それぞれのSWNTsにおける第1サイクルの可逆容量を化学組成で示すとC-SWNTs, O-SWNTsおよびHiPco-SWNTsの順で $\text{LiC}_{3.1}$, $\text{LiC}_{3.0}$, $\text{LiC}_{2.6}$ となる。これはグラファイトでの飽和組成 LiC_6 を2倍近く上回る値である。しかし, いずれのSWNTsにおいても第1サイクルにおける放電容量が3000mAh/g以上と非常に大きく, 第1サイクルにおけるクーロン効率($C_{\text{REV}}/C_{\text{DC}}$)は20~25%と非常に低くなる。第2サイクル以降, 可逆容量はやや減少していくがクーロン効率は著しく向上していき, 第10サイクルでは90%前後の値を示している。今回の実験ではSWNTsのOCVに2.9~3.0Vとばらつきがあったため, 充電のcut off電位を一律に2.9Vとして実験を行った。したがってOCVまで精密に充電できればより高いクーロン効率を示すと考えられる。

可逆容量を各SWNTsで比較するとHiPco-SWNTsの方が明瞭に高い値を示している。これはラマンスペクトルやTEM像からも明らかにされたように, バンドル構造が不均一なことやチューブに存在する欠陥などが有効にリチウム貯蔵に機能しているためと考えられる。一方, O-SWNTsとC-SWNTsの可逆容量には

Table 2 Discharge (C_{DC})-charge (C_{REV}) capacity and Coulomb efficiency of closed-end SWNTs, open-end SWNTs and purified HiPco-SWNTs.

Sample	Cycle No.	C_{DC} (mAh/g)	C_{REV} (mAh/g)	Coulomb Efficiency (%)
C-SWNTs	1	3573	714	20.0
	2	885	672	76.0
	5	889	733	82.4
	10	799	752	94.0
O-SWNTs	1	3225	743	23.0
	2	1148	705	61.4
	5	856	671	78.4
	10	769	683	88.8
HiPco-SWNTs	1	3390	865	25.5
	2	1100	816	74.2
	5	838	777	92.7
	10	790	737	93.4

Fig.10 SEM images of HiPco-SWNTs electrode (a) before and (b) after discharge-charge experiments.

ほとんど差が見られなかった。これらの結果は、O-SWNTsのチューブ内部の空間はリチウム貯蔵サイトとして機能していないことを示している。O-SWNTsの内部の空間が機能していないことの原因は、SWNTsのアスペクト比が 10^5 以上と非常に大きいことやチューブ内空間への溶媒和イオンの拡散性の問題などが考えられるが、現在のところ不明である。

HiPco-SWNTs電極および充放電測定後の電極を回収し、DECで十分洗浄した試料のSEMおよびTEM観察を行った結果をFig.10に示す。充放電前ではFig.10(a)のようなSWNTsのバンドルが明確に見えるのに対し、充放電後ではFig.10(b)に示すようにバンドルを覆うように被膜が形成されている様子が観察される。充放電後の試料を高倍率で観察したところ、試料のチャージアップが起こり導電性の低い被膜であることがわかり、これはSEIの性質と一致する。高倍率で観察した後、低倍率に戻したところFig.10(b)に示すように観察部位が窓型に窪んでおり、このことから被膜が形成されていることがわかる。CV測定の結果と併せて考えると、充放電後の試料だけに見られるこの被膜は、SEIであると考えられる。SEIはチューブ1本ずつの表面に形成されるのではなく、バンドルを覆うように一様な被膜として形成されていることが確認された。充放電後の試料のTEM像観察から、SWNTsのバンドル構造も保たれていることがわかる (Fig.10(b))。

3.3.2 H_2O_2 エッチングを行ったSWNTsによる電気化学的リチウム貯蔵特性

H_2O_2 エッチングを行った試料HiPco-10minとHiPco-10min-A

Fig.11 Cyclic voltammograms of HiPco-SWNTs (a) chemically etched by ultrasonication in 5wt % H_2O_2 aqueous solution for 10min, and (b) followed by annealing at 800 °C for 1h under vacuum.

Fig.12 Cyclic voltammograms of HiPco-SWNTs (a) chemically etched by ultrasonication in 5wt % H_2O_2 aqueous solution for 40min, and (b) followed by annealing at 800 °C for 1h under vacuum.

Fig.13 Discharge-charge curves of chemically etched HiPco-SWNTs. The samples are the same as those given in Fig.11.

Fig.14 Discharge-charge curves of chemically etched HiPco-SWNTs. The samples are the same as those given in Fig.12.

のCVを**Fig.11**に示す。HiPco-10minのCVには、1100mV付近に酸素官能基との反応によるものと考えられる還元ピークが若干見られるが、HiPco-10min-Aでは消失している。また、HiPco-10min-Aでは3V付近の酸化ピークの立ち上がりが顕著になっており、高電位でSWNTsからのLiイオンの脱離が増加していることを示している。

HiPco-40minとHiPco-40min-AのCVを**Fig.12**に示す。1100mV付近の酸素官能基による還元ピークが顕著に現れており、XPSスペクトルの結果と一致する。また、HiPco-40min-AではHiPco-10min-Aと同様に3V付近の酸化ピークの立ち上がりが顕著になっている。

HiPco-10minおよびHiPco-10min-Aの充放電曲線を**Fig.13**に、HiPco-40minおよびHiPco-40min-Aの充放電曲線を**Fig.14**に示す。また、それぞれの充放電容量およびクーロン効率をまとめたものを**Table 3**に示す。SWNTsそれぞれの第1サイクルの可逆容量を化学組成で示すとHiPco-10minが $\text{LiC}_{2.7}$ 、HiPco-10min-Aが $\text{LiC}_{2.0}$ 、HiPco-40minが $\text{LiC}_{4.7}$ 、HiPco-40min-Aが $\text{LiC}_{2.7}$ となる。アニーリング前後で容量を比較すると、アニーリング前の試料では放電容量および可逆容量ともに大幅に減少している。これはチューブ表面の酸素官能基により、リチウムイオンのインターカレーション反応が妨げられているためだと考えられる。

HiPco-10min-Aでは可逆容量が処理前に比べ、1.5倍近くまで増加しており、第1サイクルのクーロン効率も30%まで改善されていた。一方で、HiPco-40min-Aではバンドル長がHiPco-10min-Aよりも明らかに短くなっていたにもかかわらず、可逆容量の増加は見られなかった。しかし、可逆容量とともに不可逆容量も減少しており、クーロン効率は33%と改善されていた。超音波照射下40分間の H_2O_2 エッチングでは、バンドル長がさらに短くなるものの、チューブの配向性の低下とチューブの凝集が部分的

Table 3 Discharge (C_{DC})- charge (C_{REV}) capacity and Coulomb efficiency of chemically etched HiPco-SWNTs. The samples are the same as those given in Fig.6.

Sample	Cycle No.	C_{DC} (mAh/g)	C_{REV} (mAh/g)	Coulomb Efficiency (%)
HiPco-10min	1	2833	823	29.1
	2	1020	817	80.1
	5	884	796	90.1
	10	839	793	94.6
HiPco-10min-A	1	3699	1142	30.9
	2	1370	1137	83.0
	5	1276	1175	92.1
	10	1370	1248	91.1
HiPco-40min	1	1621	473	29.2
	2	569	454	79.7
	5	486	450	92.4
	10	423	391	92.5
HiPco-40min-A	1	2497	828	33.1
	2	944	775	82.1
	5	802	731	91.2
	10	770	703	91.4

に解けることによるバンドル径自体の縮小をもたらし、クーロン効率は向上するが、リチウムイオンの貯蔵サイトそのものが減少してしまい、放電容量および可逆容量の両者とも減少する結果となっている。また、 H_2O_2 エッチングによる欠陥の導入とバンドルサイズの減少によって、いずれの試料も第10サイクルまでは可逆容量の減少は見られず、クーロン効率は91%前後の安定な値を示した。

4. 結 言

ナノカーボンの典型的な作製法であるレーザーアブレーション法およびCCVD法(HiPco法)で合成したSWNTsの構造的性質に注目して、電気化学的リチウムイオン貯蔵特性を詳細に評価した。いずれの試料でもグラファイトの理論容量の2倍ないしは、それをはるかに上回る可逆容量を示す一方で、第1サイクルの放電時にSEIの形成が主要因である2500mAh/g以上の不可逆容量が存在した。SWNTsにおけるSEI形成は、グラファイトのエッジ面のように結合の終端のみで起こるのではなく、バンドル表面を一樣に覆うようにして形成される。先端が開口および閉口した高結晶性Laser-SWNTsで調べた結果、両者のリチウム貯蔵容量はほぼ同程度であることから、チューブ内部の空間はリチウム貯蔵サイトとしてほとんど機能していないことが明らかにされた。

HiPco-SWNTsを過酸化水素中で超音波処理した結果、処理時間の増加に伴いバンドル長を4~5 μm および1~2 μm まで短く制御できた。この処理に伴いチューブの表面にカルボニル化合物を主とした酸素官能基が生成し、リチウムとの電気化学反応が妨げられ、充放電容量が低下する。しかし、真空中800℃でアニーリングすることにより、酸素官能基は減少し充放電容量を増加させることができる。バンドル長が4~5 μm のアニーリング試料は1100mAh/g以上の高い可逆容量を示すが、1~2 μm の試料では約700mAh/gとなり、可逆容量はバンドル長にのみ依存するのではなく、酸処理によって導入される欠陥、配向性の低下やバンドル径の縮小にも依存することが明らかになった。SWNTsをリチウムイオン二次電池の負極として利用するためには、このような

構造的性質の最適化が重要である。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省21世紀COEプログラム「先進フアイバー工学研究教育拠点」の助成を受けた。

文 献

- 1) Z. Yang and H. Wu, *Solid State Ionics* **143** (2001) 173-180.
- 2) I. Mukhopadhyay, N. Hoshino, S. Kawasaki, F. Okino, W. K. Hsu and H. Touhara, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A39-A44.
- 3) E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy and F. Beguin, *Carbon* **37** (1999) 61-69.
- 4) A. S. Claye, J. E. Fischer, C. B. Huffman, A. G. Rinzer and R. E. Smalley, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 2845-2852.
- 5) B. Gao, A. Kleinhammes, X. P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu and O. Zhou, *Chem. Phys. Lett.* **307** (1999) 153-157.
- 6) B. Gao, C. Bower, J. D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X. P. Tang, L. E. McNeil, Y. Wu and O. Zhou, *Chem. Phys. Lett.* **327** (2000) 69-75.
- 7) H. Shimoda, B. Gao, X. P. Tang, A. Kleinhammes, L. Fleming, Y. Wu and O. Zhou, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 015502.
- 8) S. Bandow, A. M. Rao, G. U. Sumanasekera, P. C. Eklund, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka and S. Iijima, *Applied Physics A* **71** (2000) 561-564.
- 9) H. Touhara, I. Mukhopadhyay, F. Okino, S. Kawasaki, T. Kyotani, A. Tomita and W. K. Hsu, *Nanonetwork Materials* (2001) 249-252.
- 10) H. Touhara, J. Inahara, T. Mizuno, Y. Yokoyama, S. Okano, K. Yanagiuchi, I. Mukhopadhyay, S. Kawasaki, F. Okino, H. Shirai, W. H. Xu, T. Kyotani and A. Tomita, *J. Fluorine Chem.* **114** (2002) 181.
- 11) I. Mukhopadhyay, S. Kawasaki, F. Okino, A. Govindaraj, C. N. R. Rao and H. Touhara, *Physica B* **323** (2002) 130-134.
- 12) H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki and Y. Achiba, *Carbon* **38** (2000) 1691-1697.
- 13) S. Kawasaki, K. Komatsu, F. Okino, H. Touhara and K. Kataura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 1769.
- 14) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999) 91-97.
- 15) M. D. Levi and D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **421** (1997) 79-88.