

研究成果報告書

所属機関
名古屋工業大学

職名
教授

氏名
川崎 晋司

研究テーマ

ありふれた元素で組み立てる高容量二次電池

研究報告

1. 研究の背景と目的

近年、エネルギーの効率利用という観点から大型の蓄電池に対する要望が高まっている。具体的には電気自動車に組み込む可搬型のものや家庭用の据え置き型のもの、少し規模の大きい工場用の夜間電力用などが挙げられる。蓄電池で最もエネルギー密度の大きいリチウムイオン(LIB)電池の大型化が期待されるが、LIB電池には希少金属が多く利用されコスト的に不利であるだけでなく、有機電解液を使用していて安全性にも問題がある。安全で低コストな大型蓄電池の開発が求められている。

炭素とリンといったありふれた元素だけから電池電極材を作成し、資源的に豊富なナトリウムを動かすことにより安価で高性能な二次電池を構築する。リンのような非電気伝導性物質を電極材として機能させるために単層カーボンナノチューブの中空内部にリンを挿入してチューブから電子を供給して機能させる。現在二次電池の中でもっともエネルギー密度が高いリチウムイオン電池には多くの希少金属が利用されており、電気自動車やスマートシティ向けの大型蓄電池に応用するにはコスト高の問題が大きい。この問題をカーボンナノチューブ人工分子により解決しようというものである。

この人工分子は(1)活性分子の安定化のほかに、(2)チューブの良伝導性による導電補助効果、(3)活物質の溶出防止といった効果があり、優れた電極材料として機能する。チューブ形状によりポテンシャルを調整し、人工分子の反応活性を自在に制御する。この人工分子によりナトリウムイオン電池を実現させる。

2. 研究成果及び考察

リン粉末と精製処理した単層カーボンナノチューブを石英ガラス管に入れ、真空引きしたのち溶封した。このガラス管を電気炉で加熱しリンを昇華させナノチューブ内に導入した。ナノチューブ外表面にもリンは析出するが、外表面とチューブ内では化学的安定性が異なるため、昇華温度が変わってくる。いったん高温でリンを導入したチューブを200℃程度の温度で加熱処理すると、外表面に析出したリンのみを除去することができる。このような手法でリン内包ナノチューブを用意した。リンが確かに内包されているかどうかについてはTEMやSEMなどの直接観察に加え、さまざまな分光学的手法により確認した。

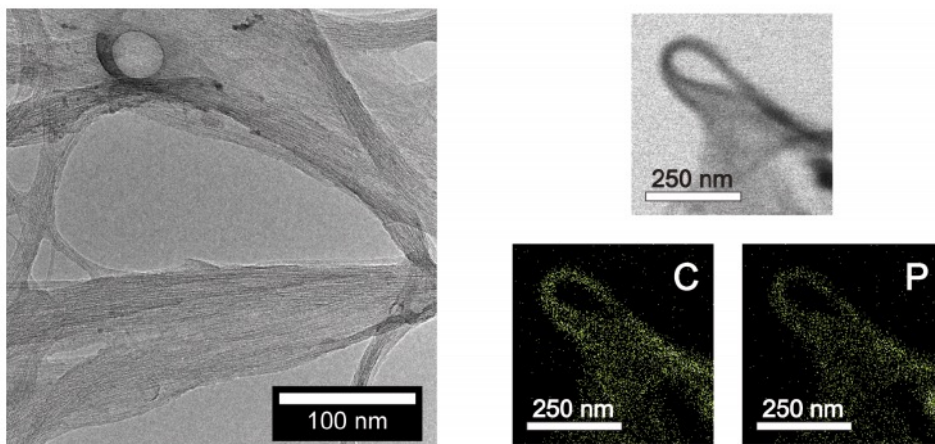


図1 リン内包ナノチューブのTEM像(左)とSTEM像(右)。

図1はリン内包ナノチューブのTEM像である。元素分析を行うとナノチューブに沿ってリンが確認できる。チューブ外部にはリンの結晶は確認できないことから、リンが内包されていることがわかる。また、ラマン散乱スペクトルは図2のように観測された。未処理のナノチューブについては低波数領域にチューブの直径軸方向への伸縮によるRadial Breathing Mode (RBM) が観測される。このRBMのピーク位置はチューブ径と関連していることが知られている。使用したチューブの平均直径は約1.5 nm である。また、1600 cm^{-1} 付近にはナノチューブを構成する炭素六角網面のずれモードに対応するGバンドのピークが観測されている。非常にシャープであるとともにピークがダブルットになっていることがナノチューブの特徴である。1330 cm^{-1} 付近には低結晶性のカーボン材料ではDバンドと呼ばれるピークが観測されるが、この試料ではほとんど検出されておらず、結晶性が高いことがわかる。リンの導入後もこのDバンドは強く検出されておらず、導入処理によりナノチューブにダメージを与えられていないことがわかった。一方、矢印で示したところに新たにピークが検出されているがこれは導入したリンによるものである。また、リンの導入によりGバンドのピーク位置が高波数側にわずかにシフトしていることがわかる。この高波数シフトはナノチューブからリンへの電荷移動を示唆している。

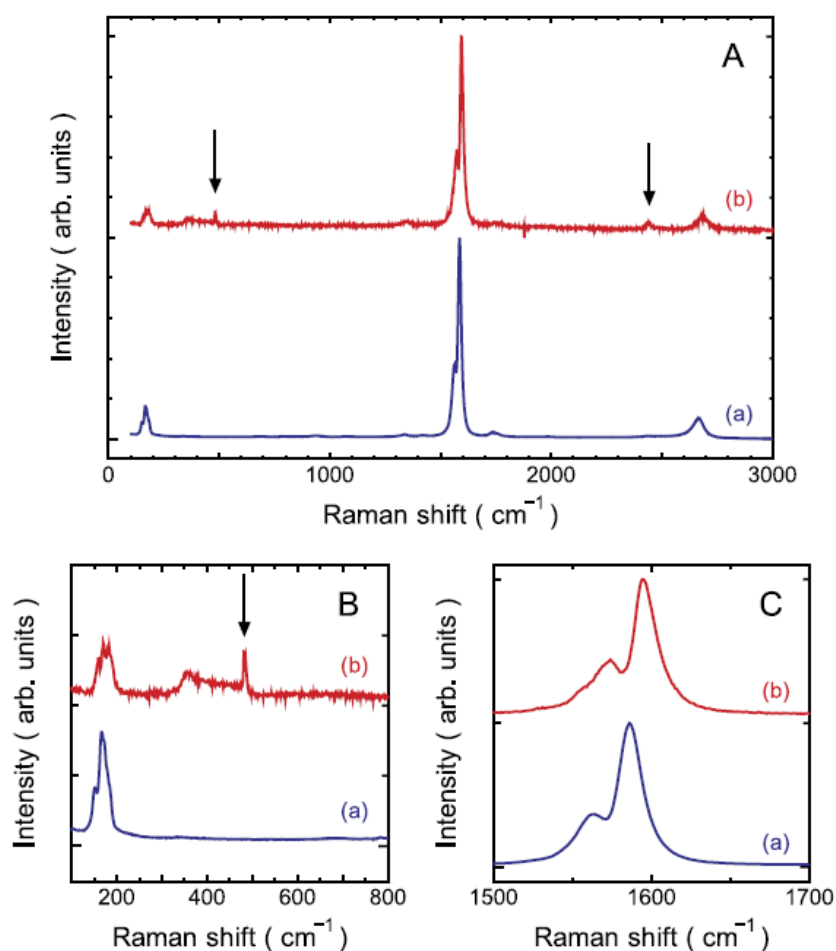


図2 未処理ナノチューブ (青) とリン内包ナノチューブ (赤) のラマンスペクトル。

このリン内包ナノチューブを作用極、リチウム金属あるいはナトリウム金属を対極とするテストセルを構築し、電池電極特性を評価した。電解液は1M LiClO_4 あるいは 0.5M NaClO_4 を含むエチレンカーボネート (EC) /ジエチルカーボネート (DEC) = 1/1 混合液を用いた。図3にリン内包ナノチューブの Li および Na イオン電池負極特性をリン粉末試料との比較とともに示している。リン粉末試料については Li および Na いずれに対しても可逆容量がほとんどみられない。これに対して、リン内包ナノチューブでは Li および Na に対してどちらも 1000 mAh/g を超える大きな可逆容量が観測されている。残念ながらサイクル特性は現時点ではあまりよくなく、数サイクルで数 10%の容量低下が確認されている。また、リン内包ナノチューブの場合、上記した EC/DEC ではなくプロピレンカーボネート (PC) が利用できる可能性がある。現行のリチウムイオン電池の負極であるグラファイトは

PC 電解液は分解反応を起こしてしまうため使用することができない。PC は EC に比べて格段に融点が低く、低温性能に優れている。現行のリチウムイオン電池の低温性能が低い理由の一つは電解液にあると考えられる。したがって、もしリン内包ナノチューブ電極が PC 電解液で動作することが可能であれば低温性能に優れた二次電池を開発できる。実際に PC 電解液でリン内包ナノチューブの電極性能を評価したところ、室温に比べ容量は低下するものの可逆的にイオンの出し入れが可能であることを確認した。

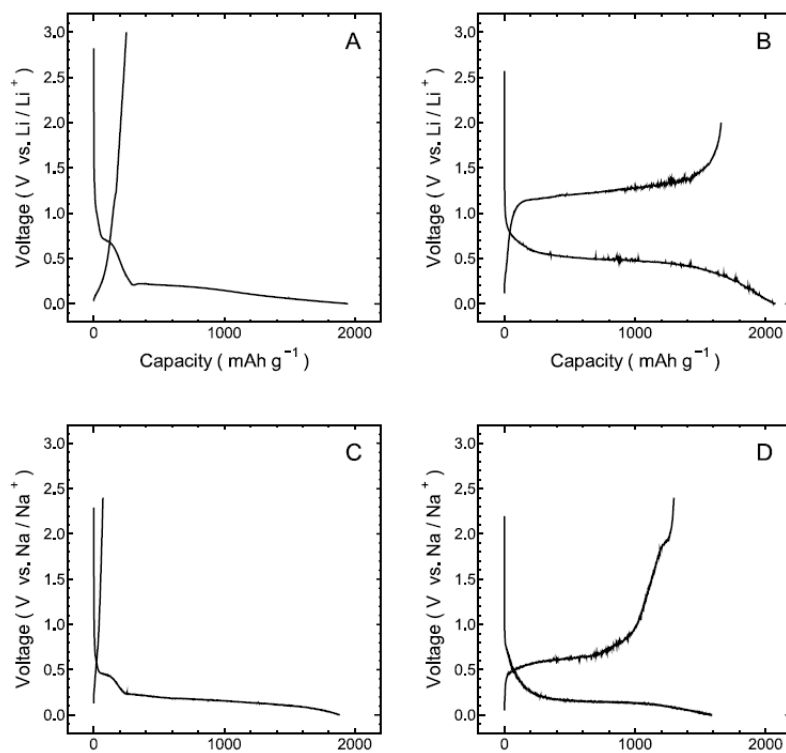


図 3 リン粉末試料 (A) とリン内包ナノチューブ (B) の Li イオン充放電曲線。リン粉末試料 (C) とリン内包ナノチューブ (D) の Na イオン充放電曲線。

3. 将来展望

リン内包ナノチューブはナトリウムイオン電池あるいは低温特性に優れたリチウムイオン電池の負極材料として大きな可逆容量を示し有望である。サイクル特性にやや問題があるので、サイクル劣化を防ぐ手立てを考える必要がある。ナノチューブからリンが抜け出すことが原因と考えられるため、これを防がなければならないがリン内包後にナノチューブ開口部を化学修飾することでリンを安定化できるのではないかと考えられ、このことについて今後実験を行っていききたい。

4. 研究発表

Y. Ishii, Y. Sakamoto, H. Song, K. Tashiro, Y. Nishiwaki, A. Al-zubaidi, S. Kawasaki, Alkali metal ion storage properties of sulphur and phosphorous molecules encapsulated in nanometer size carbon cylindrical pores, AIP Adv. 6, 035112 (2016).