垂直配向カーボンナノチューブ電極の キャパシタへの応用

福田義朗*1·塚原尚希*1

Vertically Aligned Carbon Nanotube Electrode and Application to Lithium Ion Capacitor

Yoshiaki FUKUDA^{*1} and Naoki TSUKAHARA^{*1}

*1 Institute for Super Materials, ULVAC, Inc., 5-9-6 Tohkohdai, Tsukuba, Ibaraki, 300-2635, Japan

Carbon nanotube (CNT) electrodes vertically aligned on a copper foil substrate has been fabricated by using a thermal chemical vapor deposition (CVD) method. In the electrode, superior electron conduction pathes are formed over the whole of electrode. The electron conduction pathes are due to the fact that the CNTs are vertically aligned on the substrate with strong adhesion. The vertically aligned CNT electrode has been applied to a lithium ion capacitor (LIC) as a negative electrode material. The fabricated LIC shows high energy density compared to an electric double-layer capacitor (EDLC) to which a commercial activated carbon electrode material has been applied. Furthermore, the fabricated LIC shows high power density compared to a LIC to which a commercial graphite anode has been applied.

1.)はじめに

電気二重層キャパシタ(EDLC)は高出力と長寿命 に優れた蓄電デバイスであるが、エネルギー密度が低 いという課題がある。近年では温室効果ガスの排出量 削減に関して世界的に政策が進められており、ハイブ リット自動車(HEV)や電気自動車(EV)などに搭 載するためのキャパシタにも高エネルギー密度化が求 められている。そのため、Fig.1に示すような活性炭を 正負極に用いた EDLC の負極側をリチウムイオンが ドープ可能な材料に置き換えることで、エネルギー密 度を向上させたリチウムイオンキャパシタ(LIC)^{1.2)}の開発も盛んに行われるようになってきた。Fig.2 に各 種蓄電デバイスのラゴンプロットを示す³⁾。ラゴンプ ロットとは横軸に出力密度(瞬発力に相当),縦軸に エネルギー密度(持久力に相当)を示したものである。 理想的にはラゴンプロットの右上に位置する特性を持 つことが望ましく,LIC は EDLC の瞬発力とリチウム イオンバッテリー(LIB)の持久力をどちらも兼ね 備えた理想の蓄電デバイスとしての可能性を秘めて いる。



*1(株)アルバック 超材料研究所(〒300-2635 茨城県つくば市 東光台 5-9-6) EDLC はその高出力特性から自動車の回生エネル







ギーシステムや、中国国内の路面電車,路線バスなど にも既に普及している⁴⁾。大電流で一気に充電を行う ことで次の停留所や駅までの決められた短距離間を走 行することができる。この蓄電池の部分を LIC で置き 換えることにより、大量に積載している EDLC を小型・ 軽量化でき、航続距離の改善も可能となる。将来的に は急速充放電が可能になり、一般道路にもワイヤレス 給電の技術が普及することで、LIC 単独の EV が実現 することにも期待できる。

我々が LIC の評価を開始した背景として,これまで リチウム - 硫黄二次電池(LiS)と呼ばれる次世代二次 電池の正極材料に,化学気相成長(Chemical Vapor Deposition: CVD)法で作製したカーボンナノチューブ (CNT)電極の開発を行ってきたことが挙げられる。 この電池の課題として,硫黄が絶縁物であるため多量 の導電材が必要となることが挙げられる。アセチレン ブラックなどの炭素材料より導電性に優れた CNT を 用いることで導電材の割合を減らすことが可能とな り,電池特性向上につながる。熱 CVD 法で作製され た CNT はニッケル金属箔上から垂直に配向しており, 電極上部まで良好な電子伝導パスが形成されている



(Fig.3 を参照) ため,硫黄の充填量を飛躍的に向上さ せることが可能であることをこれまで確認してきた⁵⁾。 本稿では,この導電性に優れた垂直配向 CNT 電極が LIC の負極材料としても適用できるかどうか検証した 結果について紹介する。

2.) CNT 電極の成膜方法

CNT の成膜方法には、固体炭素源を蒸発させるアー ク法やレーザーアブレーション法などの蒸発法と、炭 化水素系ガスを分解して作製する化学気相成長法に大 きく分けられる⁶⁾。一般的に両手法ともに触媒となる 金属粒子(鉄やニッケル、コバルトなど)が必要となる。 成長する CNT の太さなどの形状や配向性は触媒の粒 径や凝集のしやすさなどの基板状態と成長手法に左右 される。CNT 成長のメカニズムを Fig.4 に示す。我々 はこれまで熱 CVD 法とアセチレンガスを用い、触媒 構成を調整することにより、ニッケル金属箔(厚さ 20 μ m)上に CNT 膜が長尺化(~500 μ m)することを 見出してきた。熱 CVD 装置内部に設置した基板ホル ダの模式図を Fig.5 に示す。内部では石英の基板ホル



17

ダに 100mm□の穴が開いており,両面成長が可能な 仕様になっている。石英ホルダを重ねることもでき, 側面 4 カ所からガスが供給されるため,複数枚の基板 上に同時成膜することも可能である。

CNT の作製に当たっては電子ビーム蒸着で鉄とアル ミニウム,ニッケルの触媒構成を銅箔上に片面成膜し, その基板を Fig.6 に示す条件で CVD を実施した。電気 炉内に触媒成膜基板を設置し,成膜温度を 720℃,ア セチレンガスの濃度を 2.0% に固定し,ガスの供給時 間を 30 分と 60 分に調整することで CNT 基板を作製 した。

30 分間アセチレンガスを供給した CNT 基板の断面 SEM 画像を Fig.7 に示す。SEM 画像から CNT の膜が 基板上に垂直に配向しており、400 ~ 500 μ m 程度の 厚みを持っていることがわかる。

CNT キャパシタの作製と 電池特性評価

3.1 コインセルの作製とリチウムプレドープ

上述の基板を用いてコインセル(2032型)での電池 評価を行った。コインセル作製時の部材には,正極に 市販の活性炭電極を,セパレータに多孔質ポリエチレン 膜,負極に CNT 電極,電解液には一般的なカーボネー ト系のものを用いた。比較のために,市販黒鉛電極を 負極に用いた LIC セルと,市販の活性炭電極を正負極 にした EDLC の作製も行った。

セルを作製するにあたり, Fig.1 に示したように LIC の負極側にリチウムイオンをあらかじめ供給しておく Li プレドープ工程が必須となる^{7,8)}。今回, リチウム 金属箔とドープをしたい負極で一旦コインセルを作製 し, 充放電装置に接続し, 定電流定電圧のプログラム で制御しながらLiプレドープを試みた。その後, ドー



プが完了したコインセルを分解し、活性炭正極とドー プ済みの CNT 負極または、黒鉛負極とで再度 LIC を 作製した。Li プレドープ後の電極の外観写真を Fig.8 に示す。30 分成膜では CNT 膜のひび割れが確認でき る程度だが、60分成膜では一部が応力で剥離している 様子が確認できる。一方で市販の黒鉛電極は、均一に 黄色い面が観察され、 基板の反りが起こっていること が確認できた。元の電極の色は灰色であり,Liプレドー プが完了するとこのように黄色くなることが一般的に 知られているため、黒鉛は Li プレドープ後の外観から も判断することが可能となっている。CNT の場合、Li プレドープ後の外観から判断することが難しく,コイ ンセル分解後の乾燥工程で CNT が凝集してしまうこ とや. 成膜時間が長くなると膜が固くなった影響で剥 離しやすくなってしまうことも課題の1つである。 CNT では Li プレドープ後のコインセルの電圧を観察 することが,現状でプレドープがどれほど進行したか の指標となる。また、黒鉛電極は Li プレドープ後に反 りが起こってしまい、電極としての平坦性を保つこと ができないが、CNT の場合には基板の反りがほとんど 起こらない。これは CNT 間の空隙が Li プレドープ時 に発生する応力を緩和したものと推測される。

3.2 キャパシタ特性の評価

LIC の電池としての評価には定電力試験と呼ばれる 方法を用いた⁹⁾。定電力試験を行うことで,Fig.2 に示 したようなラゴンプロットを描くことができる。低い 電力から徐々に電力を上げていき,高い電力に達して も縦軸のエネルギー密度が低下しないことが望まし い。試験条件としては充電を毎回同じ電流密度 $(0.5mA/cm^2)$ で行い,放電時に1~200mWまで電力 値を増加させていった。充放電の電圧の範囲を EDLC では1.5~3.5V に,LIC では2.0~4.0V に設定した。



18



Fig.9 に今回行った定電力試験で得られたラゴンプ ロットを示す。グラフの水色の曲線が市販の活性炭電 極から作製した EDLC, 黄色の曲線が比較用として市 販の黒鉛負極を用いて作製した LIC の結果を示す。今 回 Li プレドープ後に CNT 膜の剥離があったため, 30 分成膜の CNT 負極を用いた LIC (赤色の曲線)の結 果に限定しているが, EDLC と比較して縦軸のエネル ギー密度が飛躍的に向上した。また, 市販の黒鉛負極 LIC と比較した場合でも, 低出力側では同等のエネル ギー密度だが, 高出力側に負荷を上げても CNT 負極 LIC は大きな特性低下が見られなかった。100mW時(右 から 2 番目のプロット)の容量で実際に比較をしてみ ると, 市販黒鉛負極 LIC が 16.1Wh/kg なのに対し, CNT 負極 LIC は 54.9Wh/kg と 3 倍以上のエネルギー 密度が得られた。

4. まとめ

今回,熱 CVD 法を用いて銅箔上に垂直配向させた CNT 電極が LIC の負極として適用できるかどうかを 目的として実験を行った。これまでLiS電池用途でニッ ケル箔上に作製していた CNT を一般的な負極集電体 である銅箔上に作製できるか検討した結果,720℃, アセチレンガス 2.0%,30 分成膜の熱 CVD 条件におい て,400 µm 程度の CNT 電極が作製できた。また,こ の電極に Li プレドープを施して形成した LIC は,市 販の活性炭電極を用いた EDLC よりも飛躍的にエネル ギー密度が向上し,市販の黒鉛負極を用いた LIC より も高出力特性が得られた。

これらの結果より,熱 CVD 法を用いて銅箔上に垂 直配向させた CNT 電極は LIC の負極材料として充分 に適用できると考えられる。しかしながら,CNT の Li プレドープ後の密着性や CNT が厚膜であること, 量産化技術などの課題も残っている。自動車用途で考え



た場合,エンジンルームが 100℃近い高温環境下や氷 点下での温度特性評価も今後検討していく必要がある。

LIC は LIB のような二次電池では達成することが困 難な出力特性や長寿命を兼ね備えた蓄電デバイスとな る可能性を充分に秘めている。LIC の特性をさらに向 上させるためには CNT 電極の最適化と実用化を見据 えた 量産技術の確立を行っていく必要がある。

文 献

- 1) M. Morita: Electrochemistry 85, 736(2017).
- 2) T. Chiba: Electrochemistry 85, 796(2017).
- 3) https://www.jmenergy.co.jp/lithium_ion_capacitor/.
- 4) "キャパシタ技術"平成30年度第3回研究会特別号,28 (2018).
- 5) Y. Fukuda: The 19th International Meeting on Lithium Batteries (2018) 803.
- 6) H. Nakano, T. Yamazaki and H. Murakami: "ULVAC TECHNICAL JOURNAL"64, 12(2006).
- 7) T. Tsuda: Electrochemistry 85, 186(2017).
- 8) "最先端電池技術-2015" (電気化学会, 2015).
- 9) "次世代EVと高性能キャパシタの開発動向" (JMS, 2018).

19