

分子クラスターナノカーボン複合体の創製と電池反応の解析

(名大院理*、分子研**) ○河崎直也*、濱中俊*、王恒*、横山利彦**、吉川浩史*、阿波賀邦夫*

【序】近年、携帯電話、ポータブル機器、電気自動車などに利用される次世代エネルギー材料として、急速充電かつ高容量な2次電池の開発に注目が集まっている。従来のリチウムイオン電池は正極にコバルト酸リチウム(LiCoO₂)、負極に黒鉛を用いており、その充放電反応はLiCoO₂層間へのリチウムイオンの出入りを伴う。そのため、放電容量が大きい(約150 Ah/kg)という特徴を持つ一方で、充電時間が長いという欠点があった。この欠点を解消するため、本研究室ではこれまでにMn12クラスター([Mn₁₂O₁₂(CH₃COO)₁₆(H₂O)₄], Mn12Ac)、ポリオキソメタレート([PMo₁₂O₄₀]³⁻, POM)などの分子クラスターを正極活物質とする「分子クラスター電池」を開発してきた^{[1], [2]}。分子クラスターは多電子、多段階の酸化還元を示すことから、電池の正極活物質として利用することで急速な充電と高容量化が期待される。Mn12Acを正極活物質とした分子クラスター電池の充放電特性を測定したところ、約200 Ah/kgと従来のリチウムイオン電池よりも大きい放電容量を示すことを明らかにした。しかしながら、サイクル特性の劣化や急速充放電における容量減少などの問題があった。そこで、我々は単層カーボンナノチューブ(SWNT)をプラットフォームとした分子クラスターの集積化による分子ナノシステムを構築することによって、これらの欠点を解消することを試みた。SWNTは「ナノ電線」として知られており、その内部空孔はイオンの通り道としても利用できる。図1に示すような分子クラスターとSWNTからなる複合体を作製することができれば、活物質である分子クラスターからのスムーズな電子移動や、電解液中におけるリチウムイオンの素早い保持、拡散が予想され、高容量化と急速充電が可能になると考えられる。ここではSWNTと分子クラスターからなる高次構造体の創製と、正極材料への応用について報告する。

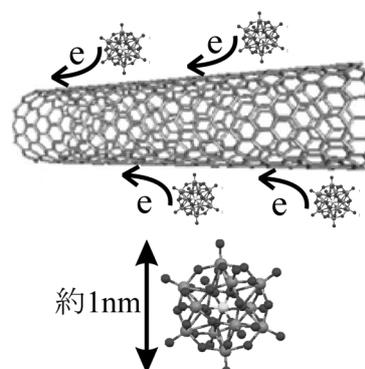


図1、SWNT-POM複合体の模式図

【実験】精製したSWNT 40 mgをトルエン 50 mlに懸濁させ、(n-Bu₄N)₃[PMo₁₂O₄₀] 20mgのアセトニトリル溶液 5mlをゆっくり滴下して数分間攪拌した。その後、メンブレンフィルターでろ過し、真空乾燥することでSWNT-POM複合体を得た。TEM、EDX及びろ液のICPによって同定をおこなった。また、SWNT-POM複合体の電池特性を調べるため、SWNT-POM複合体を正極活物質とするコインセル型のリチウム電池を作製し、電圧範囲4.2-1.5 Vで定電流充放電試験を行った。

【結果と考察】作製したSWNT-POM複合体のTEM像を図2に示す。TEM像からSWNT上に黒い粒子が観測され、EDXによってMo元素の存在が確認された。この粒子の大きさは約1.4 nmであり、POM分子の大きさが約1nmであることを考えると、POMが1分子～数分子単位でSWNT上に吸着してSWNT-POM複合体を形成していることが分かる。また、作成途中に得られたろ液のMo濃度をICPによって分析した結果、0.5 μM程度であり、ろ液へのPOMの溶出はほとんど見られず、作成に用いたほぼすべてのPOMが複合化していることが分かった。こ

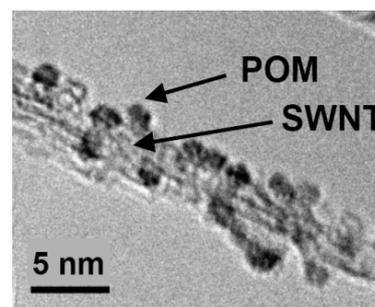


図2、SWNT-POM複合体のTEM像

これは POM のトルエンへの溶解度の低さから、POM が SWNT 上へナノ粒子化して析出し、静電的相互作用によって安定化された複合体を自発的に形成したためと考えられる。POM の SWNT に対する初期濃度を変化させることで、SWNT への POM の担持量が異なる複合体の作成も試みており、詳細は当日報告する。

次に、SWNT-POM 複合体の 1 mA での充放電特性について述べる。ここでは比較のため、POM のみを活物質とする電池を作成し、その電池特性も測定した。図 3(a)に 1 サイクル目の充放電曲線を示す。POM のみを活物質とした場合、放電容量は 260Ah/kg であったが、SWNT-POM 複合体では、放電容量が 320Ah/kg となった。このことは、複合化による容量の増加を示す。放電過程において POM 中の 12 個の Mo イオンすべてが +6 から +4 へ還元されると考えると、その理論容量は 250 Ah/kg となる。理論容量よりも大きな容量が見られた理由として、複合体では POM の酸化還元に伴う電子を SWNT によって効率的に出し入れできるため(図 1)、さらに Mo イオンが還元された可能性が考えられる。また、図 3(b)に示すように、10 サイクル目までサイクル特性を測定したところ、従来の POM 電池と同じサイクル特性を示したため、複合化によるサイクル特性の劣化はないと考えられる。

この電池の充放電速度依存性を検討するため、様々な電流値での充放電特性を測定した。図 4 にその 1 サイクル目の放電曲線の結果を示す。電流値 1mA の場合、放電容量が 320Ah/kg で放電時間が 2.5 時間であった。大きい電流値で充放電をおこなうほど、容量の減少と放電時間の減少が見られ、5mA では放電容量 150Ah/kg かつ放電時間 8 分となった。様々な電流値のうち 2mA で得られた容量(放電時間 1.1 時間)は、POM のみを活物質とした電池の 1mA での容量(放電時間 2.5 時間)に対応するため、複合化することで約 2 倍急速充電が可能になったと言える。このように急速充電が可能になったのは、POM の酸化還元電子が SWNT 上を効率よく移動するようになったためであると考えられる。

【まとめ】本研究では、SWNT 上に POM 分子を集積化した分子ナノシステムの創製に成功した。また、これを電池正極材料に用いることで、高容量化と急速充電を達成することができた。SWNT を介することで分子クラスターからの酸化還元電子を効率よく取り出すことができたためと考えられ、このような固体電気化学における分子クラスターの反応について電池充放電中の *in situ* X 線吸収スペクトル測定をおこない、詳細な検討をする予定である。

(参考文献)

- [1] H. Yoshikawa et al., *Chem. Commun.*, 2007, 3169-3170
 [2] H. Yoshikawa et al., *Inorg. Chem.* 2009, **48**, 9057-9059

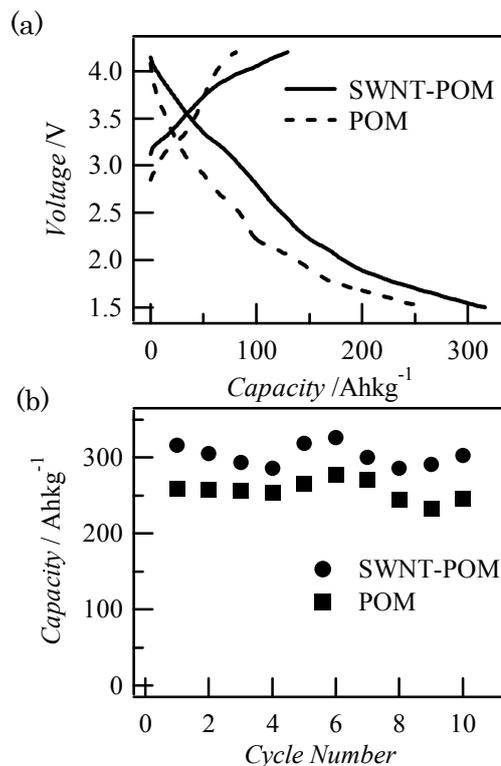


図 3、SWNT-POM 複合体及び、POM 電池の(a)1 サイクル目の充放電曲線と (b)サイクル特性の比較

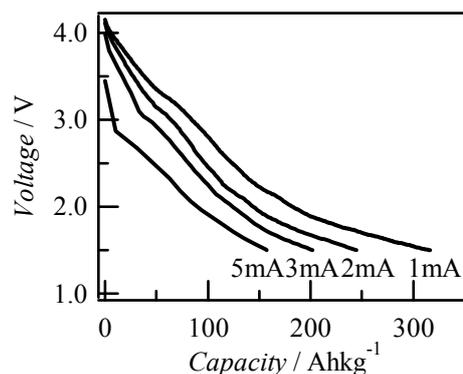


図 4、SWNT-POM 複合体電池の充放電速度依存性