

## ポリオキソメタレート-SWNT 複合体 2 次電池の発展と

## その固体電気化学反応の解析

(名大院理<sup>1</sup>、分子研<sup>2</sup>、名大物質国際研<sup>3</sup>、CREST<sup>4</sup>)○河崎直也<sup>1</sup>、濱中俊<sup>1</sup>、王恒<sup>1</sup>、横山利彦<sup>2</sup>、吉川浩史<sup>1</sup>、阿波賀邦夫<sup>3,4</sup>

**【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。これまでに我々は、多電子の酸化還元能を示す Mn12 クラスタ ([Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], Mn12Ac) やポリオキソメタレート ([PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>, POM) などの分子クラスターを正極活性物質とする「分子クラスター電池」を開発し、従来の Li イオン電池よりも大きい容量と急速充放電の可能性を示してきた<sup>[1]</sup>。また、その発展として、図 1 に示すような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との複合体を作製し、効率的な電子移動やリチウムイオンの拡散の実現を試みた。その結果、この複合体では、従来の分子クラスター電池よりも大きな容量と急速充放電が可能であることを見出した<sup>[2]</sup>。本研究では、この POM/SWNT ナノ複合体の更なる高機能化を目指し、複合体作製時における POM と SWNTs の比率を様々に変化させることで、複合体中の POM の被覆率の変化を検討するとともに、その電池特性の違いを検討した。更に、複合体がクラスター分子単体の時よりも高容量を有する要因を明らかにするため、POM/SWNT 複合体電池の充放電中の *in-situ* XAFS 分析を行なった。

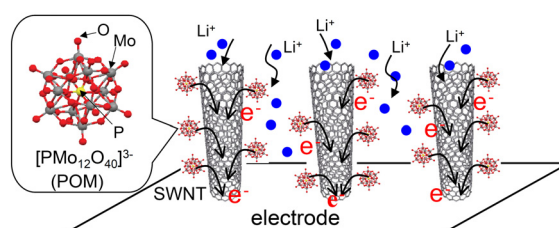


図 1 POM/SWNT 複合体電池の模式図

**【様々な POM/SWNT 比率を有する複合体】**精製した SWNT をトルエン溶液に懸濁させ、超音波を照射しながら(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]のアセトニトリル溶液をゆっくり滴下し、ろ過により POM/SWNT 複合体を得た。なお、複合体を作製する際、最終的な POM の複合体中の重量比率が 25wt%から 90wt%まで様々に変化するように調製した。各比率で作製した POM/SWNT 複合体の TEM 像を測定したところ、図 2 に示すように全てのサンプルで SWNT 上に黒い粒子が存在していることが分かった。EDX により Mo 元素が確認されたこと、及び、黒い粒子の粒径が約 1nm であることから、POM が分子単位で SWNT 上に吸着していることが明らかとなった。図 2 (a),(b),(c)は、POM の重量比率が 30wt%、50wt%、90wt%のものであり、POM/SWNT の比率を増加させるとともに SWNT 上に担持された POM の割合が増えることが確認できた。

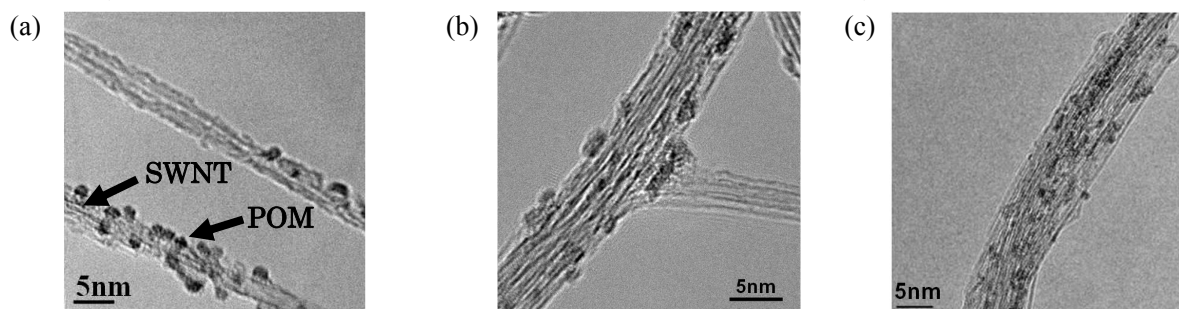


図 2 POM/SWNT の TEM 像。複合体中の POM の重量比率 (a) 30wt%,(b)50wt%,(c)90wt%

また、図 3 は、TEM から観測された SWNT 上への POM の被覆率を、作製時の POM/SWNT の比率に対してプロットしたものである。このグラフより、被覆率は複合作製時の POM の割合を増やすほど増加し、重量比率 90wt% で 50% になることが分かった。

**【異なる POM/SWNT 比率における電池特性の検討】**次に、様々な POM/SWNT 比率を持つ複合体の充放電特性について検討した。測定は、正極中の POM の割合が 10wt% となるように正極を作製し、コインセル電池を用いて、電圧範囲 4.2V-1.5V、電流 1mA で定電流充放電試験を行った。図 4 に各比率での最大放電容量を示す。重量比率 30wt% で放電容量は約 410Ahkg<sup>-1</sup> であり、複合比率を増やすとともに、約 260Ahkg<sup>-1</sup> へ収束していくことが分かった。

**【POM/SWNT 複合体電池の XAFS 測定】**最後に XAFS 測定の結果について述べる。高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 BL-NW10A において、定電流充放電試験を行いながら Quick XAFS 法により *in-situ* Mo K-edge XAFS 測定を 1 サイクル目の充放電について行った。充放電過程の XANES スペクトルを図 5(a) に示す。吸収端エネルギーは、充電過程では高エネルギー側に、放電過程では低エネルギー側にシフトし、その変化は可逆であった。吸収端エネルギーより平均価数を求めたところ、図 5(b) に示すように、放電過程で Mo が 6 価から 4 価に還元されることが分かった。これは POM 電池の価数変化とほぼ一致している。このことは、複合体電池におけるより高い容量が POM の酸化還元以外に由来することを示し、それは POM/SWNT 複合体に電気二重層キャパシタが形成されたためではないかと考えられる。図 4 のように重量比率が小さいほど大きな放電容量を示したのは、このキャパシタ効果が被覆率の減少とともに大きくなっていったことを示すが、それについては詳細を検討中である。

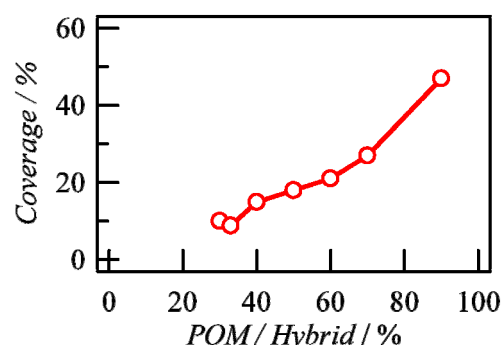


図 3 様々な重量比率での被覆率

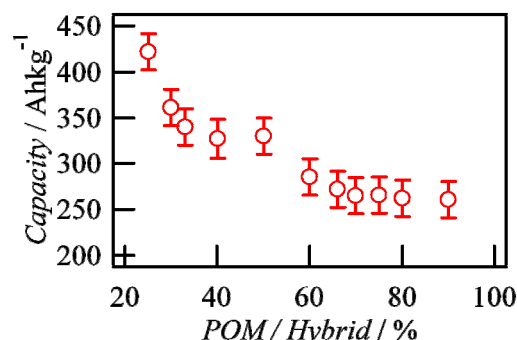


図 4 様々な複合比での電池特性

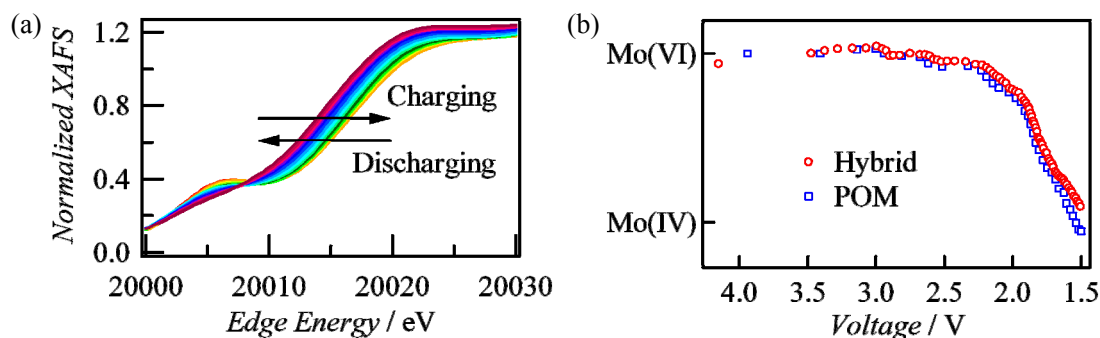


図 5 (a) XANES スペクトルの変化 (b) 電圧に対する Mo の価数変化

**【まとめ】**本研究では、POM/SWNT 複合体の発展として、SWNT 上への POM の被覆率が様々な複合体を作製し、電池特性がその被覆率に影響されることを明らかにした。また、*in-situ* XAFS 測定から、POM/SWNT 複合体電池が高容量を示すのはキャパシタ効果であることが示唆された。今後、<sup>7</sup>Li-NMR によりキャパシタ効果について詳細な検討を行う予定である。

(参考文献)

[1] H. Yoshikawa *et al.*, *Chem. Commun.*, 2007, 3169

[2] N. Kawasaki, H. Yoshikawa, K. Awaga *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3471 (HOT PAPER)