

## 導電性シリカ/ポリオキソメタレートナノ複合体の創製と その電極材料への応用

(名古屋大学<sup>1</sup>, CREST<sup>2</sup>, 富士シリシア化学<sup>3</sup>)  
吉川浩史<sup>1</sup>, 阿波賀邦夫<sup>1,2</sup>, 上村光浩<sup>3</sup>, 信原一敬<sup>3</sup>

### Preparation of nano-hybrid materials between conductive silica and polyoxometalates and their applications to electrode materials

(Nagoya Univ.<sup>1</sup>, CREST<sup>2</sup>, FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.<sup>3</sup>)  
Hirofumi Yoshikawa<sup>1</sup>, Kunio Awaga<sup>1,2</sup>, Mitsuhiro Kamimura<sup>3</sup>, Kazutaka Nobuhara<sup>3</sup>

【序】近年、地球規模での環境問題やエネルギー問題などから新しいエネルギー材料の開発が急務となっている。なかでも高性能な蓄電デバイスの開発はもっとも重要な課題の1つである。我々のグループでは最近、高容量かつ急速充電可能な二次電池の実現を目指して、多数の金属イオンと有機配位子からなる多核金属錯体分子（分子クラスター）を正極活物質とした新しいリチウム電池『分子クラスター電池』を開発した。<sup>[1]</sup> この分子クラスター電池では、分子クラスターの多電子の酸化還元由来した高い蓄電容量とともに、対イオンの正極活物質への自由なアクセスに基づいた高速充電が期待される。これまでに、Mn12クラスター( $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ )やポリオキソメタレートクラスター( $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、POM)を正極活物質としたリチウム電池を作製し、その充放電特性を測定したところ、従来のLiイオン電池よりも大きい放電容量を見出した。<sup>[1],[2]</sup> しかしながら、その正極材料は活物質である分子クラスターと導電性付与剤である炭素材料を単に混合したものであり、分子クラスターと導電性付与剤をナノレベルで接合できれば、電池容量、サイクル特性、充放電速度のさらなる改善が考えられる。ごく最近、我々はカーボンナノチューブとのナノ複合化と電池の高容量化を報告してきたが、<sup>[3]</sup> より次元性の高い導電性担体に分子クラスターを接合できれば、より効率的なLiイオンの移動や電子移動が期待される（図1）。本研究では、3次元ネットワークを有する多孔性の導電性シリカゲルを新たに開発し、これと分子クラスターのナノ複合化を行うことで分子クラスター電池の特性改良を試みた。

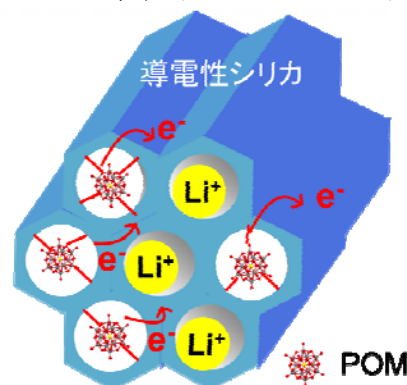


図1、導電性シリカナノ複合体

#### 【導電性シリカの開発とナノ複合化】

資源豊富であるが、元来絶縁性であるシリカゲルに導電性を持たせるため、ここでは、シリカゲル前駆体と10~20 wt%程度の導電性炭素材料を混合し、ゾルゲル反応により多孔性の導電性シリカ・炭素複合体( $\text{SiO}_2/\text{C}$ )を作製した。なお、この $\text{SiO}_2/\text{C}$ の孔径や粒径、伝導度などは、作成条件を変えることでコントロールが可能である。得られた $\text{SiO}_2/\text{C}$ を用いて、図2のようなプロセスでPOMとのナノ複合化を行った。まず、POMを効率よく吸着させるために $\text{SiO}_2/\text{C}$ 表面のアミノ基修飾を行った。その後、このアミノ基修飾 $\text{SiO}_2/\text{C}$  ( $\text{SiO}_2/\text{C}-\text{NH}_2$ )を懸濁させたトルエン

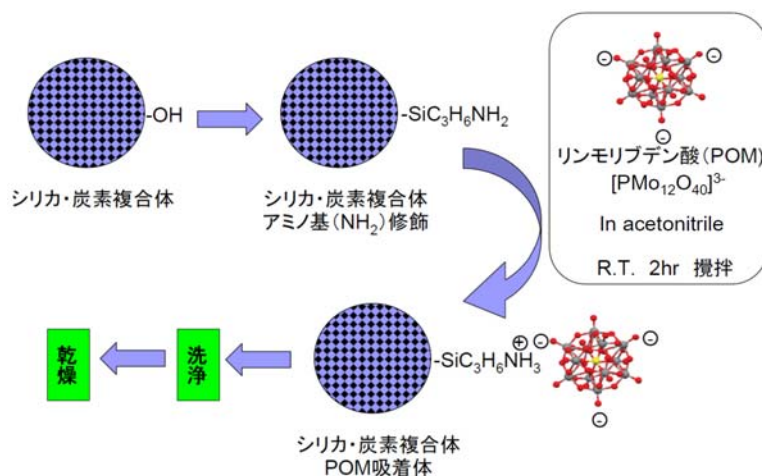


図2、導電性シリカ-POM ナノ複合体の作製スキーム

を懸濁させたトルエン

ン溶液に POM のアセトニトリル溶液を加え、得られた沈殿を洗浄、乾燥させることで、10~25wt% の POM を含有する POM-SiO<sub>2</sub>/C ナノ複合体を得た。図3は、カーボンブラックを複合化させた導電性シリカ SiO<sub>2</sub>/C (炭素含有率 11.5 wt%、細孔径: 10 nm) のみの TEM と SiO<sub>2</sub>/C-POM ナノ複合体 (POM 含有率 24wt%) の TEM である。図3(b)の EDX より Mo イオン

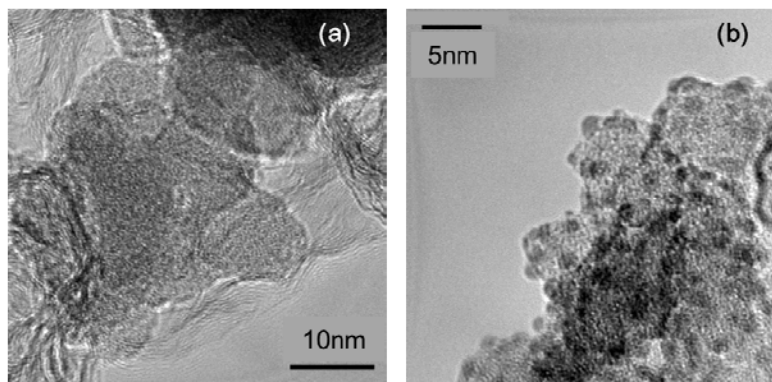


図3、TEM 写真。(a)SiO<sub>2</sub>/C、(b)SiO<sub>2</sub>/C-POM ナノ複合体

が観測されたことと POM の直径が約 2nm であることを考えると、図3(b)中に見られる直径約 2nm のドットは POM 分子を表すと考えられる。このように、POM 分子を分子レベルで導電性シリカに担持させたナノ複合体を作製することに成功した。

【ナノ複合体の電池特性】ここでは、Li イオンの通り道を作るため、適切な空孔サイズを有する導電性シリカを用いた場合のナノ複合体の電池特性について示す。導電性シリカ SiO<sub>2</sub>/C (細孔径 11.9nm、カーボンブラック 22.1wt%、伝導度  $2.43 \times 10^{-1}$  S/cm)-POM(含有率 20wt%)複合体を用いた電池の作製を行った。正極は、正極中 POM 濃度が 10wt%になるように、この複合体を 50 wt%、カーボンブラックを 30wt%、バインダーである PTFE を 20 wt% ずつ混合することで作製した。これを正極に、リチウム金属を負極とするコインセル電池を作製し、これまでの POM 電池と同様の条件である電流値: 0.1mA、電圧範囲:1.5-4.2V で充放電試験をおこなった。その結果、図4のような充放電曲線が得られた。1 サイクル目の放電容量は 250Ah/kg と、POM の 24 電子超還元に伴う POM 電池の容量とほぼ同じであった。<sup>[3]</sup> その後、10 サイクル目までのサイクル特性は非常に良好であり、90%以上の容量の保持が観測された。これは、POM 電池の場合に 80%程度の保持率であったことを考えると、ナノ複合化によって改善できたものと考えられる。

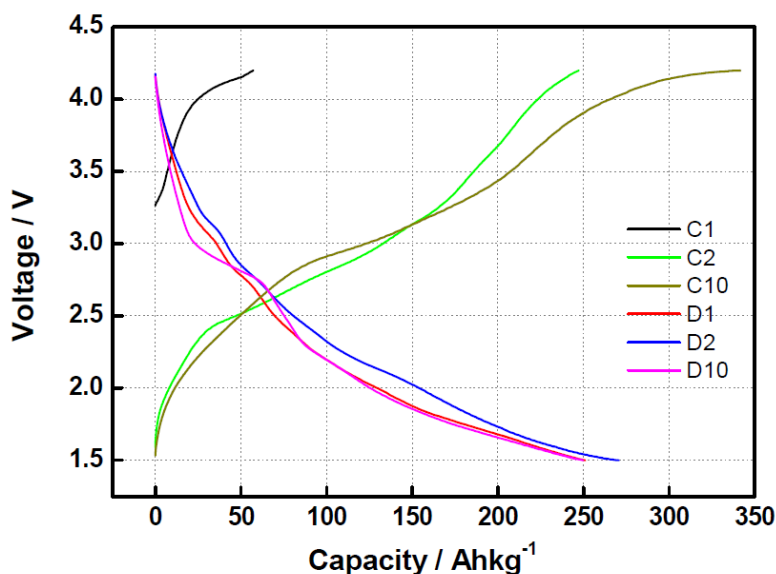


図4、SiO<sub>2</sub>/C-POM ナノ複合体電池の充放電曲線

【まとめ】本研究では、低濃度の炭素材料と混合することで、世界で初めて導電性シリカゲルを作製することに成功した。また、この導電性シリカ SiO<sub>2</sub>/C と分子クラスターPOM のナノ複合体を作製し、その電池特性を測定したところ、ナノ複合化前に比べてサイクル特性の向上などを実現することができた。なお当日は、様々な導電性シリカ SiO<sub>2</sub>/C と複合化させたものの電池特性についても報告する予定である。

(参考文献)

- [1]Yoshikawa, H.; Kazama, C.; Awaga, K.; Satoh M.; Wada, J. *Chem. Commun.* **2007**, 43, 3169-3170.
- [2]Wang, H.; Hamanaka, S.; Nishimoto, Y.; Irle, S.; Yokoyama, T.; Yoshikawa, H.\*; Awaga, K.\*. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4918-4924.
- [3]Kawasaki, N.; Wang, H.; Nakanishi, R.; Hamanaka, S.; Kitaura, R.; Shinohara, H.; Yokoyama, T.; Yoshikawa, H.\*; Awaga, K.\*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3471-3474 (Selected as Hot Paper)