

2P071

グラフェン/ポリオキソメタレートナノ複合体の創製と その固体電気化学

(名古屋大学¹, CREST²) 久米啓太¹, 吉川浩史¹, 阿波賀邦夫^{1,2}

Graphene/polyoxometalate nanohybrid materials and their solid-state electrochemistry

(Nagoya University¹, CREST²) Keita Kume¹, Hirofumi Yoshikawa¹, Kunio Awaga^{1,2}

【序】近年、環境問題やエネルギー問題などから、高機能なエネルギー材料の開発が求められている。なかでも、高性能な二次電池の開発は携帯型電子機器など様々な分野への需要から、重要な研究課題の1つとなっている。これまでに我々は、Mn12クラスター([Mn₁₂O₁₂(CH₃COO)₁₆(H₂O)₄], Mn12Ac)や Keggin型ポリオキソメタレート(POM, [PMo₁₂O₄₀]³⁻)などの分子クラスターを正極活物質とする新しいリチウム二次電池『分子クラスター電池』を開発し、従来のリチウムイオン二次電池よりも活物質重量当たりで高い容量を示すことを報告してきた。^[1] また、POM分子を単層カーボンナノチューブ(SWNT)の表面に吸着させた SWNT/POM ナノ複合体を正極活物質とすることで、さらに高い容量が得られることを見出し、これがナノ複合化によって SWNT の電気二重層(EDL)キャパシタが大きく誘起されたためであることを明らかにしてきた。^{[2],[3]} 通常、EDL キャパシタではイオンが物理吸着する電極材料の表面積が重要であることが知られているため、本研究では、ナノカーボンによるより大きな EDL 効果の誘起を目指して、SWNT よりも大きな表面積が期待されるグラフェンに着目し、グラフェン/POM ナノ複合体の作製を試みるとともにその電極材料特性を検討した(図 1)。

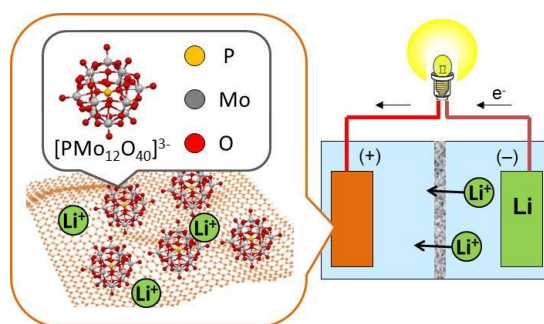


図 1. グラフェン/POM ナノ複合体を正極とする分子クラスター電池の模式図

【グラフェン/POM ナノ複合体の作製】まず、化学的剥離法によりグラフェンを作製した。グラファイトを濃硫酸中で激しく攪拌しながら過マンガン酸カリウムを加え、グラファイトを酸化することで酸化グラフェンを作製した。この酸化グラフェンを精製後、超音波処理により水に分散させ、ヒドラジーン-水和物を加えて 95°C で 8 時間加熱することにより還元し、グラフェンを得た。なおグラフェンの同定は、IR 測定、窒素ガス吸着、粉末 X 線回折等により行った。

次に、グラフェンと POM の重量比が 2:1 となるグラフェン/POM (2/1) ナノ複合体の作製法について述べる。ナノ複合体の作製法は、SWNT/POM ナノ複合体の作製法と類似の方法を用いて行った。^[2] 超音波処理によりグラフェン(100mg)をトルエンに分散させ、そこへ POM(50mg)のアセトニトリル溶液をゆっくりと滴下した。得られた沈殿をろ過後、真空乾燥することでグラフェン/POM (2/1) ナノ複合体を得た。図 2 はグラフェン/POM (2/1) ナノ複合体の TEM 像であり、グラフェン上に直径 1~3nm の黒い粒子が見られた。この TEM 像の範囲の EDX より Mo のピークが観測されたことから、

次に、グラフェンと POM の重量比が 2:1 となるグラフェン/POM (2/1) ナノ複合体の作製法について述べる。ナノ複合体の作製法は、SWNT/POM ナノ複合体の作製法と類似の方法を用いて行った。^[2] 超音波処理によりグラフェン(100mg)をトルエンに分散させ、そこへ POM(50mg)のアセトニトリル溶液をゆっくりと滴下した。得られた沈殿をろ過後、真空乾燥することでグラフェン/POM (2/1) ナノ複合体を得た。図 2 はグラフェン/POM (2/1) ナノ複合体の TEM 像であり、グラフェン上に直径 1~3nm の黒い粒子が見られた。この TEM 像の範囲の EDX より Mo のピークが観測されたことから、

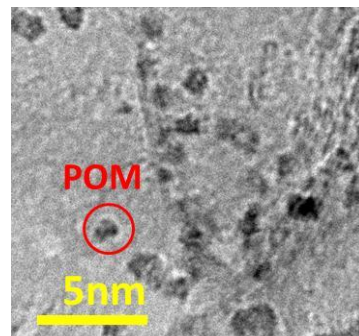


図 2. グラフェン/POM (2/1) ナノ複合体の TEM 像

この黒い粒子は POM であると考えられる。POM 1 分子が約 1nm であることから、POM が 1 分子から数分子でグラフェン上に吸着したグラフェン/POM ナノ複合体の作製に成功したと言える。なお、本研究では同様の方法でグラフェンと POM の重量比率が 7:1 となるグラフェン/POM (7/1) ナノ複合体の作製も行った。

【グラフェン/POM ナノ複合体の電池特性】 正極中の POM の濃度が 10wt% となるように、正極中、グラフェン/POM (2/1) ナノ複合体、導電助剤のカーボンブラック (CB)、及び結着剤の PVDF (polyvinylidene difluoride) を 3:5:2 の重量比率になるように混合して正極を作製した。これを正極に、負極に金属リチウムを用いてコインセル型の電池を作製し、電圧範囲 4.2-1.5V、電流値 1mA で定電流充放電測定を行った。図 3 の横軸は POM の重量当たりの電池容量、縦軸は電圧であり、1、2 及び 10 サイクル目の充放電曲線を示す。グラフェン/POM (2/1) ナノ複合体電池の放電容量は約 430 Ahkg^{-1} であり、10 サイクル目でも大きな容量の減少は見られなかった。図 4 はグラフェン/POM (2/1) ナノ複合体、SWNT/POM (2/1) ナノ複合体及び POM のみの電池の放電容量のサイクル特性を比較したもので、縦軸は放電容量、横軸はサイクル数を表しており、グラフェン/POM ナノ複合体電池がどのサイクルにおいても高い容量を示すことがわかる。

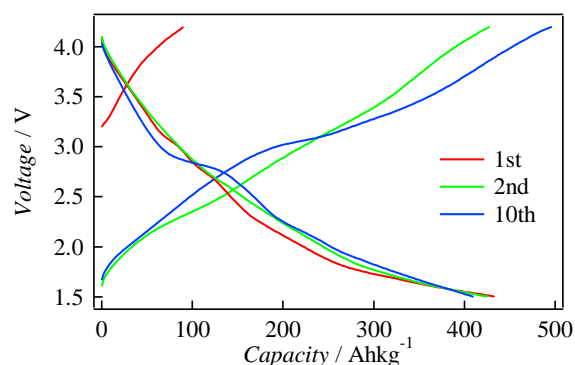


図 3. グラフェン/POM(2/1)ナノ複合体電池の充放電曲線

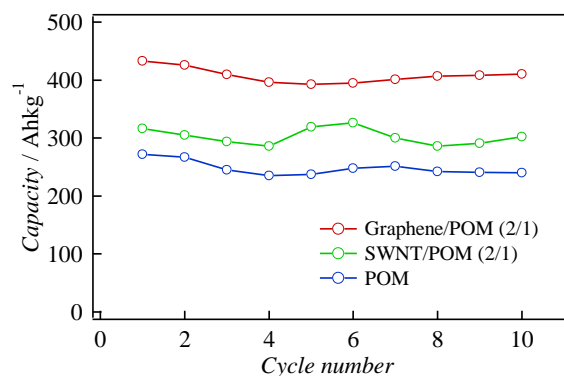


図 4. 放電容量のサイクル特性の比較

通常、POM 電池は $12\text{Mo}^{6+} \leftrightarrow 12\text{Mo}^{4+}$ の 24 電子の酸化還元由来する約 250 Ahkg^{-1} の容量を示すので、^[4] グラフェン及び SWNT/POM ナノ複合体電池の POM 電池よりも大きな容量は、EDL キャパシタに由来するものであると考えられる。ここではさらに、グラフェンナノ複合体が SWNT ナノ複合体よりも高容量を示す原因を検討するため、グラフェンや SWNT のみを電極材料とするセルを作製して、カーボン材料のみのキャパシタンスの比較を行い、グラフェンが SWNT より高いキャパシタンスを示すことを明らかにした。グラフェンナノ複合体電池の容量は、グラフェンのキャパシタンスと POM の酸化還元による容量の和以上の値を示し、これはナノ複合化により SWNT よりも大きなグラフェンの EDL 容量がさらに増大されたためと考えられる。

【まとめ】 本研究では、グラフェン/POM ナノ複合体の作製に成功し、SWNT ナノ複合体電池よりも高い容量を実現した。このようにグラフェンを用いることで、より低コストで高性能な二次電池の作製に成功した。当日は、充放電の速度依存性や、グラフェン/POM (7/1) ナノ複合体電池の電池特性についても述べる。

[1] H. Yoshikawa, C. Kazama, K. Awaga, M. Satoh, J. Wada, *Chem. Commun.*, **2007**, 3169

[2] N. Kawasaki, H. Wang, R. Nakanishi, S. Hamanaka, R. Kitaura, H. Shinohara, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, K. Awaga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3471

[3] 河崎, 吉川, 阿波賀, 第 5 回分子科学討論会, 2011, 1P071

[4] H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4918