

界面電気二重層と酸化還元反応が共存する ナノカーボン/ポリオキソメタレートナノ複合体に関する研究

(名大院理¹、名大物質国際研²、CREST³)

○久米啓太¹、山田哲也^{2,3}、吉川浩史¹、阿波賀邦夫^{2,3}

Studies on nanocarbon/polyoxometalate nanohybrid materials possessing both interface electrical double layers and chemical redox reactions

(Graduate School of Science, Nagoya Univ.¹, RCMS, Nagoya Univ.², CREST³)

○Keita Kume¹, Tetsuya Yamada^{2,3}, Hirofumi Yoshikawa¹, Kunio Awaga^{2,3}

1. 序論

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、分子クラスターの1つであるポリオキソメタレート(POM, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$)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、それがPOMの24電子酸化還元に基づいた高い容量を持つことを見出した。^[1] また、POM分子と単層カーボンナノチューブ(SWNT)からなるSWNT/POMナノ複合体を正極活物質とすることで、容量の大幅な向上に成功し、これがナノ複合化により誘起されたSWNTの電気二重層キャパシタ(EDLC)によるものであることを明らかにした。^[2] 電極表面における電解質イオンの物理吸着により生成するEDLCは、電極材料の表面構造や表面積に大きく依存するため、ナノ複合化に用いる炭素材料によって、電池特性をチューニングできる可能性があると思われる。本研究では、図1のような3次元的かつ高表面積を有するメソポーラスカーボン(MPC)を作製し、POMとのナノ複合化を行い、より高機能な二次電池正極材料の創出を試みた。この電池特性を検討するとともに、XAFS測定及び⁷Li固体NMR測定により、その電池反応機構の解明を行ったので報告する。

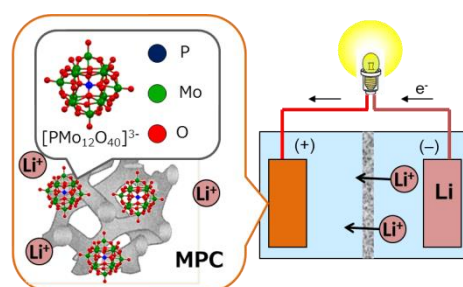


図1. MPC/POM ナノ複合体を用いた分子クラスター電池の模式図

これがナノ複合化により誘起されたSWNTの電気二重層キャパシタ(EDLC)によるものであることを明らかにした。^[2] 電極表面における電解質イオンの物理吸着により生成するEDLCは、電極材料の表面構造や表面積に大きく依存するため、ナノ複合化に用いる炭素材料によって、電池特性をチューニングできる可能性があると思われる。本研究では、図1のような3次元的かつ高表面積を有するメソポーラスカーボン(MPC)を作製し、POMとのナノ複合化を行い、より高機能な二次電池正極材料の創出を試みた。この電池特性を検討するとともに、XAFS測定及び⁷Li固体NMR測定により、その電池反応機構の解明を行ったので報告する。

2. 実験

図2にMPCとMPC/POMナノ複合体の作製スキームを示す。最初に、MPCの鋳型となるゼオライトをスクロースの硫酸水溶液に浸透させ100°Cで6時間、続けて160°Cで6時間焼成した。ゼオライト内部への炭素充填を完全とするため、再度同じ操作を行った後、窒素下900°Cで6時間加熱した。その後、HFとHClで処理する(etching)ことにより鋳型であるゼオライトを取り除き、MPCを得た。次に、超音波処理によりMPCをトルエンに分散させ、そこへPOMのアセトニトリル溶液をゆっくりと滴下した。得られた分散液をろ過後、真空下70°Cで乾燥させることによりナノ複合体を得た。

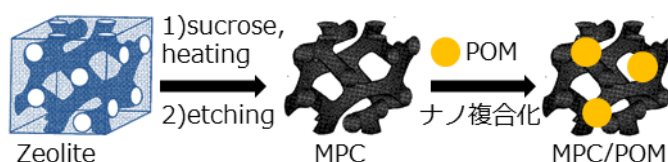


図2. MPC/POM ナノ複合体の作製スキーム

ナノ複合体を導電助剤及び結着剤と混合し、POMの重量が10 wt%となるように正極を作製した。負極に金属リチウムを用いてコインセル電池を作製し、電圧範囲4.2-1.5 V、電流値1 mAで定電流充放電測定を行った。また、特別な電池セルを用いて充放電中のin operando XAFS測定及び⁷Li固体NMR測定を行った。なお、Mo K-edge XAFS分析は、BL-NW10A(KEK PF)にお

いて、Quick XAFS 法を用いて行った。

3. 結果と考察

図 3 に各電池 (POM, SWNT/POM ナノ複合体, MPC/POM ナノ複合体) の 1 サイクル目の放電曲線 (4.2-1.5 V)を示す。MPC とのナノ複合化により、放電容量の向上が見られ、その効果は SWNT より大きいことが明らかとなった。

このナノ複合化による高容量化の要因を検討するため、*in operando* XAFS 測定を行ったところ、放電過程の XANES 領域のスペクトルにおいて、吸収端エネルギーの低エネルギー側へのシフトが観測された。図 4 は、この過程の吸収端エネルギーより求めた電池 (POM, MPC/POM ナノ複合体) 正極中 POM の Mo の平均価数変化を電池電圧に対してプロットしたものである。これより、MPC/POM ナノ複合体電池では、POM 電池よりも低い電圧である 1.1 V まで下げることによって、Mo が 6 価から 4 価まで還元されることが明らかとなった。これは、放電中、全電圧において MPC に電子が蓄積されて EDL を形成したためであり、この蓄積された電子によって、POM の還元する電池電圧が下降したと考えられる。この還元より見積もられるナノ複合体電池の容量は、図 5 の赤線で示したように 250 Ahkg^{-1} (4.2-1.1 V) であり、青線で示した実際の容量 (890 Ahkg^{-1}) よりも小さい。このことは、POM の還元以外に起因する容量が存在することを示し、MPC が有する EDLC の寄与が考えられる。しかしながら、POM の還元以外の容量 (320 Ahkg^{-1}) は MPC そのものの EDLC (80 Ahkg^{-1}) よりも大きな容量であり、ナノ複合化により MPC の EDLC が大きく誘起された可能性が考えられる。

この EDLC の検討を行うため、ナノ複合体及び MPC のみをそれぞれ正極活物質とした電池の *in operando* ^7Li 固体 NMR 測定を行ったところ、0 ppm 付近のピークが充放電により可逆な変化を示すことがわかった。このピークは電池反応に関与するリチウムイオン由来であり、³ ピーク強度は放電で増加し、充電で減少した。この変化は、MPC のみよりナノ複合体の方が大きかった。また、ナノ複合体のピークがよりブロードであった。このことは、放電過程においてナノ複合体ではより多くのリチウムイオンが MPC 上に吸着したためと考えられ、その結果、MPC そのものより大きな EDLC が見られたと思われる。

4. まとめ

本研究では、新たに MPC を作製し、POM とのナノ複合化を行った。複合体電池では、POM の酸化還元とナノ複合化により増大した MPC の EDLC が共存することで、高容量化が実現していることが、XAFS 及び NMR 測定により明らかとなった。このようなナノ複合化による高容量化及びその機構解明は、高性能な次世代二次電池の開発に重要な知見を与えるものと思われる。

5. 参考文献

- [1] H. Yoshikawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4918–4924
- [2] H. Yoshikawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3471–3474
- [3] 山田哲也、吉川浩史、阿波賀邦夫ほか、日本化学会第 93 春季年会(2013)、3G7-45

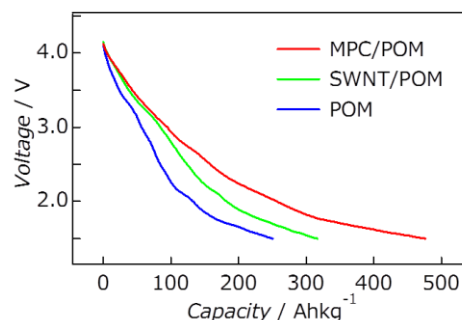


図 3. 各電池の放電曲線

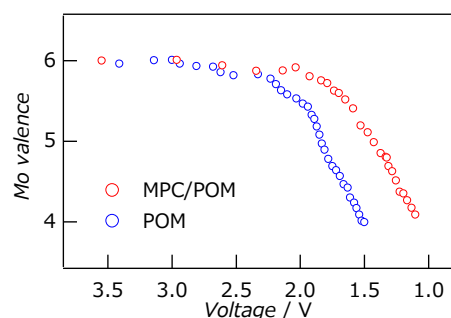


図 4. 電圧に対する価数変化

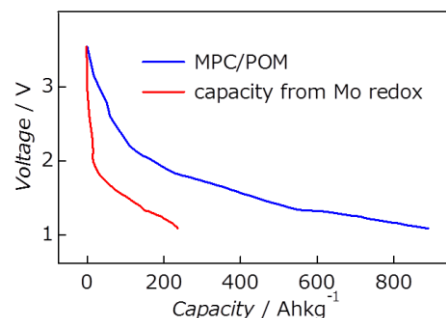


図 5. MPC/POM ナノ複合体電池における実際の電池容量 (青) と POM 還元により見積もられる電池容量 (赤) 曲線