

1P034

新規メソポーラスカーボンと分子クラスターがつくるナノ複合体の 固体電気化学特性

(名大院理¹, 名大物質国際研², CREST³) ○能見友貴¹, 吉川浩史¹, 阿波賀邦夫^{2,3}

Solid-state electrochemistry of nanohybrid materials between novel mesoporous carbons and molecular clusters

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

○Yuki Noumi¹, Hirofumi Yoshikawa¹, Kunio Awaga^{2,3}

1. 序論

近年、環境問題やエネルギー問題から、高性能な二次電池の開発は大変重要な課題となっている。これまでに我々の研究室では、複数の金属イオンと有機配位子からなり、多電子の酸化還元能を有する分子クラスターを正極活物質に用いた『分子クラスター電池』の開発を試みてきた。その結果、安定な分子クラスターであるポリオキシメタレート (POM, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) を正極活物質に用いた電池において、従来のリチウムイオン電池を超える容量が実現できることを見出した。^[1] さらに、単層カーボンナノチューブ (SWNT) やグラフェンなどのナノカーボンに対して、POM をナノレベルで複合化した正極活物質 (図 1) を用いることで、容量の増大に成功し、これがナノ複合化により誘起されたナノカーボンの電気二重層キャパシタンス (EDLC) によるものであることを明らかにしてきた。^[2,3] 電極表面への電解質イオンの物理吸着を利用する EDLC は、電極材料の構造や表面積に大きく依存するため、適切なナノカーボン材料を用いることで、その容量をより向上できる可能性があると考えられる。

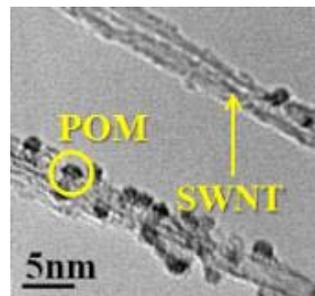


図 1. SWNT/POM
ナノ複合体の TEM 像

本研究では、高表面積を有するナノカーボンとして多孔性配位高分子 (MOF) を鋳型としたメソポーラスカーボン (MOF-Templated Carbon, MTC) およびグラフェン層間にシリカピラーを有するナノカーボン (ピラー化炭素) を作製し、POM とのナノ複合化を行うことで、新規ナノ複合体の固体電気化学特性の検討を行ったので報告する。

2. MOF を鋳型としたメソポーラスカーボン (MTC)

MTC の作製手順を図 2 に示す。文献に従い、硝酸亜鉛六水和物およびテレフタル酸のジエチルホルムアミド混合溶液を 100 °C で 24 時間加熱することにより、テレフタル酸を架橋配位子とする亜鉛錯体 (IRMOF-1, $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3]_n$)

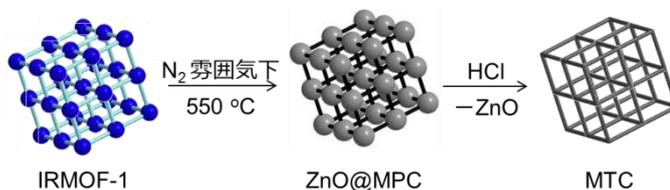


図 2. MTC の作製手順

を合成した。IRMOF-1 を窒素ガス雰囲気下 10 °C/min の昇温速度で 550 °C まで加熱することで炭化させた後、^[4] 塩酸で処理することにより酸化亜鉛を取り除き、MTC を得た。窒素ガス吸着による表面積測定を行ったところ、SWNT では $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、グラフェンでは $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、MTC では $1060 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、高表面積なナノカーボンの作製に成功した。

この MTC を超音波処理により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。得られた分散液を濾過後、真空下 70 °C で乾燥させることによりナノ複合体を得た。ナノ複合体の重量比は MTC : POM = 2 : 1 とし、同定は IR 測定にて行った。

得られたナノ複合体を導電助剤および結着剤と混合し、POMの重量が全体の10%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。図3に各電池(POM, SWNT/POM ナノ複合体, グラフェン/POM ナノ複合体, MTC/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。これよりMTC/POM ナノ複合体が最も大きい容量を示すことがわかった(図3赤線)。これはMTCの表面積が最も大きいことによるものと思われ、高表面積なナノカーボンの利用が重要であることが明らかとなった。

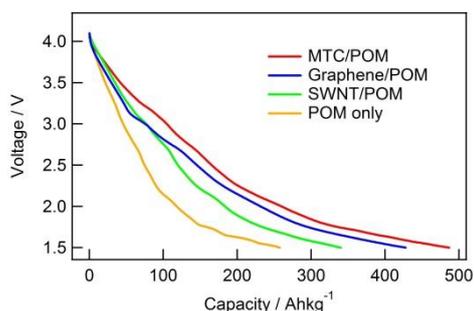


図3. 各電池の1サイクル目の放電曲線

3. シリカピラーを有するナノカーボン(ピラー化炭素)

ピラー化炭素の作製手順を図4に示す。文献に従い、不活性ガス雰囲気下で、酸化グラフェン(GO)をブチルアミンに浸漬させた後、超音波を用いてトルエンに分散し、トリクロロメチルシランを加えて60°Cで2日間加熱することにより、シリル化GOを得た。得られたシリル化GOを真空下600°Cで5時間加熱することにより、ピラー化炭素を得た。^[5]

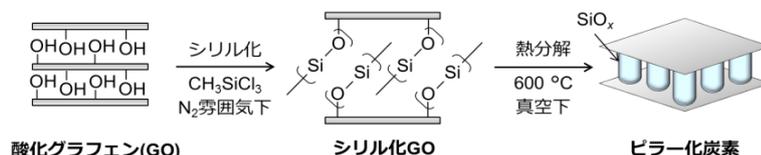


図4. ピラー化炭素の作製手順

図5にピラー化炭素の粉末X線回折(PXRD)およびIR測定の結果を示す。PXRDからは、GOに見られたグラフェン層間距離に由来するピークが、シリル化GOでは低角側にシフトしており、IRよりケイ素含有基由来のピーク(1000 cm⁻¹付近 O-Si-O, 800 cm⁻¹付近 Si-OH)が観測されるため、シリカ種のピラーによりグラフェン層間が拡張されたピラー化炭素の作製に成功したと考えられる。

なお、GOに対してシリル化反応を繰り返すことにより、シリカ種のピラー長が伸長していくため、シリル化反応の繰り返し回数による構造制御の試みや、得られたピラー化炭素とPOMとのナノ複合化およびその固体電気化学特性については当日報告する。

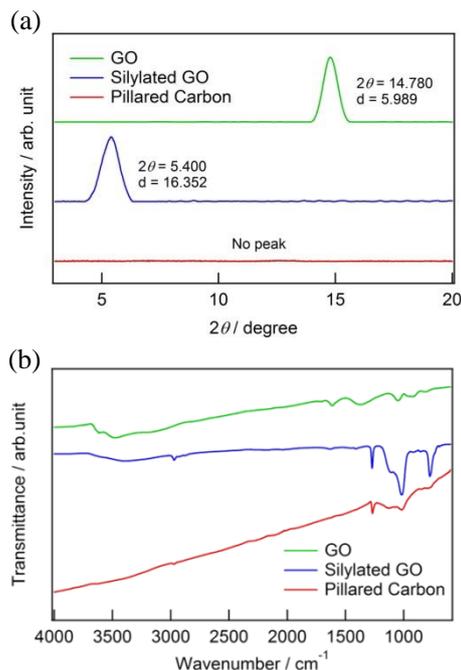


図5. ピラー化炭素のPXRD (a) と IR (b)

4. 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] H. Yoshikawa *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 3801-3807
- [4] S. J. Yang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 7394-7397
- [5] Y. Matsuo *et al.*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2012**, 73, 1424-1427