

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23685029

研究課題名(和文)多核金属錯体 ナノカーボン複合体の新規物性開拓

研究課題名(英文) Novel physical properties of nanohybrid materials between polynuclear metal complexes and nanocarbons

研究代表者

吉川 浩史 (Yoshikawa, Hirofumi)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60397453

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,300,000円、(間接経費) 6,090,000円

研究成果の概要(和文)：分子クラスターは、数十電子もの酸化還元を示すことから次世代蓄電材料として非常に有望である。本研究では、このような分子クラスターの一つポリオキソメタレート(POM)とグラフェンやメソポーラスカーボンといったナノカーボンからなるナノ複合体を作製し、その蓄電特性を検討したところ、POMの超還元と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効果によって巨大な蓄電容量を得ることに成功した。また、in situ電気化学-磁気測定システムの開発を行い、磁性クラスターに適用したところ、その磁気転移温度や保磁力を連続的に変化させることに成功し、電気化学磁性への道筋を開いた。

研究成果の概要(英文)：Poly-nuclear metal complexes, molecular clusters, are promising as next-generation electron storage materials since they exhibit more than ten electrons redox. In this work, we developed nanohybrid materials between one of molecular clusters, polyoxometalate (POM), and nanocarbons such as graphene and mesoporous carbon, and then their battery performances were investigated in details. As a result, extremely large capacities were obtained due to a combination of a super-reduction of POM and electrical double layer capacitances of nanocarbons which are enhanced by nanohybridization. Additionally, we also developed an in situ electrochemistry-magnetic measurement system and applied it to magnetic clusters. Then, we succeeded in changing magnetic properties such as transition temperatures and coercivities continuously, which opens an avenue to electrochemical magnets.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子クラスター ナノカーボン 蓄電特性 電気二重層 XAFS 電気化学磁性

### 1. 研究開始当初の背景

多核金属錯体(分子クラスター)は、多数の金属イオンと有機物配位子が自発的に集まって形成される数ナノメートルスケールの分子であり、遷移金属イオンに由来する多彩な電子および磁気機能を有する。例えば、1個の分子があたかも磁石のような振る舞いを見せる単分子磁石的性質は分子クラスターの代表的な固体物性であり、これまでに数多くの研究がなされ、分子磁気メモリとしての応用が検討されている。一方で、研究代表者は分子クラスターの性質をより効率的に引き出し、材料として用いることを目的に、分子クラスターとその電子/磁気機能を伝播させる媒体物質との複合体をおこない、新しい機能の発現を試みてきた。これまでに、分子クラスターが多電子の酸化還元を示すことに着目し、媒体物質であるカーボンブラックと混合した材料を正極としたリチウム二次電池『分子クラスター電池』を作製し、従来のリチウムイオン電池よりも大きな容量を示すことを見出すとともに、分子クラスターの数十電子に及ぶ酸化還元反応がその要因であることを明らかにした。さらに、電池特性の改良を目的に、単層カーボンナノチューブ(SWNT)と分子クラスターからなるナノ複合体を作製したところ、SWNTの電気二重層(EDL)容量が共存することで、より大きな容量が得られることを見出した。これらの結果は、より大きなEDL容量を有するナノカーボンと分子クラスターから成るナノ複合体を作製できれば、より高性能な蓄電特性が得られることを期待させる。一方で、上記のような電池反応において分子クラスターが数十電子にも及ぶ酸化還元を示すことは、通常の化学合成では得ることのできない酸化還元状態を有する化学種の創製が可能であることを意味し、それらの新奇物性が期待される。

### 2. 研究の目的

上記のような研究背景のもと、本研究では、高い電気伝導性や大きな比表面積などから注目を集めているナノカーボンと分子クラスターからなる多様なナノ複合体の創製をおこない、ナノカーボンを介することで得られる高性能な電池特性を開拓する。また、in situ 計測法を利用して、これらの機能の本質や新現象・原理を解明し、真に高性能な蓄電材料の設計指針を得るとともに、電池反応(固体電気化学反応)中の分子クラスターの新奇磁気特性などを開拓することを目的とする。

### 3. 研究の方法

研究目的で述べたように、本研究では、(1)様々なナノカーボンと分子クラスターからなるナノ複合体の創製と蓄電特性の開拓および機能解明、(2)固体電気化学反応を利用した分子クラスターの新奇磁気特性の開拓、

を以下の方法でそれぞれ行った。

(1)分子クラスター/ナノカーボン複合体の創製と蓄電特性：ここでは、分子クラスターとして代表的なポリオキソメタレートである $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ (POM)を、ナノカーボンとしてSWNTよりも大きな表面積を有することから大きなEDLが期待されるグラフェン(RGO)やメソポーラスカーボン(MPC)を用いて、多様なナノ複合体を創製した。このようなナノ複合体を正極活物質とするリチウム電池を作製し、その蓄電特性を検討した。また、充放電中のoperando Mo K-edge XAFS(X線吸収微細構造)分析や $^7Li$ 固体NMRを測定することでその機能解明を行った。

(2)固体電気化学反応を利用した分子クラスターの新奇磁気特性の開拓：本研究では、磁気測定装置(SQUID)内で、固体電気化学反応を行いながら磁気測定を行うため、まず、 $5 \times 15 \times 7 \text{ mm}^3$ の大きさを有する極微小の石英製電池セルの開発を行った(図1)。続いて、この電池セルを用いて、磁性クラスターを正極活物質とするリチウム二次電池を作製した。この電池を外部の充放電装置と接続し、SQUID装置内に挿入して室温で充放電を行い、ある電圧に達したところで、正極の磁化の温度依存性および磁化曲線を測定した。なお、ここでは、磁性クラスターとして、分子磁性体としてよく知られているプルシアンブルー類似体(PBA)および遷移金属酸化物ナノ粒子を用いた。

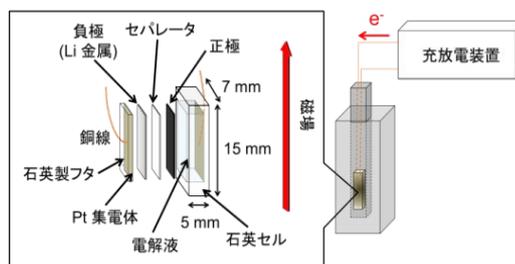


図1. In situ 固体電気化学-磁気測定システム

### 4. 研究成果

(1)分子クラスター/ナノカーボン複合体の創製と蓄電特性：RGOは、グラファイトを酸化して得られるグラフェンオキシドを還元する手法で作製した。MPCは、鋳型となる多孔性物質に炭素原料を充填させ、その後鋳型を除去することで多孔性構造の炭素を得る鋳型炭素化法で作製した。鋳型にはメソポーラスシリカSBA-15と3種のゼオライト(320NAA, 500KOA, 642NAA)、炭素原料にはスクロースを用いた。SBA-15を鋳型とするMPCであるCMK-3は文献に従って作製した。なお、ゼオライトを鋳型とする3種のMPC(C320, C500, C642)は、本研究において新規に得られたものである。このように作製したナノカーボン(MPC, RGO)を超音波処理によりトルエンに分散させ、そこへナノカーボンとPOMの重量比率が2:1となるように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。

まず、ナノカーボンを結着剤と混合することで正極とし、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い、ナノカーボンそのものの蓄電特性の評価を行った。本来、比表面積が大きいカーボンが高い EDL 容量を示すが、今回作製したナノカーボンの EDL 容量には一部例外があり、これはナノカーボンの構造(孔径や形状)に由来した EDL の厚さが関与している可能性がある。

続いて、各ナノ複合体の蓄電特性をナノカーボンと同様の条件で測定した。なお、正極はナノ複合体を導電助剤及び結着剤と混合することで正極中の POM が 10 wt% となるように作製した。その結果、MPC の一つ C320 を用いた場合に、「複合体容量」及び「増大した容量(「複合体容量」から POM の還元容量と「カーボンの EDL 容量」の和を引いたもの)」とも最大値を示すが、それ以外の MPC の場合には、ナノ複合化による容量の増大は見られなかった。C320 は 2.1 nm、C500 及び C642 は 2 nm 以下の 3 次元の細孔を、CMK-3 は 1 次元の細孔を有する。サイズの小さい細孔や 1 次元の細孔は、MPC に POM をナノ複合化した際、POM が MPC の細孔を塞ぐ可能性がある。そのため、EDL を形成するリチウムイオンが MPC の細孔内に侵入できなくなり、C320 以外の MPC の「複合体容量」が低い値を示したものである。

最も高容量を示した C320/POM ナノ複合体電池について、その反応機構を明らかにするために、operando Mo K-edge XAFS 測定を行った。放電過程の XANES(X 線吸収端近傍構造)領域の解析によって、電池 (POM, C320/POM ナノ複合体) 正極中 POM の Mo の平均価数変化を求めると、C320/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 まで下げないと、Mo が 6 価から 4 価まで還元されないことがわかった。図 2 は、1.5 V までの POM の還元より見積もられる放電曲線と実際の放電曲線を示したものであり、還元由来の容量(110 Ahkg<sup>-1</sup>)は実際の容量

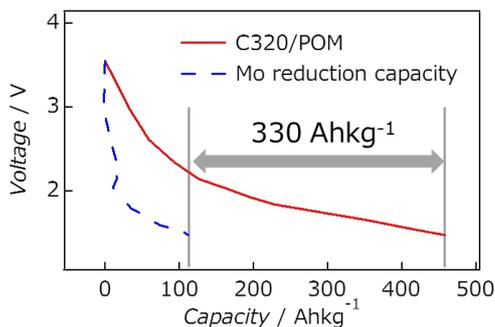


図 2、C320/POM ナノ複合体電池における実際の放電曲線(実線)と POM の還元により見積もられる放電曲線(破線)

(440 Ahkg<sup>-1</sup>)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 C320 が有する EDL の寄与が考えられる。そこで、この EDL に由来する容量(330 Ahkg<sup>-1</sup>)を C320 重量当たりの容量に換算したところ、170 Ahkg<sup>-1</sup> となり、C320 そのものの EDL 容量(60 Ahkg<sup>-1</sup>)よりも大きく、C320 の EDL 容量がナノ複合化によって誘起されたことがわかった。

以上より、放電過程において次のような電池反応機構を提案した。POM がより低い電池電圧でないと還元されないのは、ナノカーボン上の非局在化した負電荷と POM との相互作用によると考えられる。さらにこの相互作用は、超還元された POM 上の電荷がナノカーボン上により多くのリチウムイオンを引き付ける効果を生み、大きな EDL を形成したと思われる。なお、ナノ複合体及びナノカーボンのみをそれぞれ正極活物質とした電池の operando <sup>7</sup>Li 固体 NMR 測定を行ったところ、ナノ複合体において、より多くのリチウムイオンが吸着したことを支持する結果が得られた。

このように本研究では、様々なナノカーボン及びその POM とのナノ複合体を作製し、蓄電特性を検討した。これらの比較により、ナノカーボンの表面積だけでなく、その構造がナノ複合体電池の容量増大に重要であることがわかった。また、XAFS 及び NMR 測定により、POM の酸化還元とナノ複合化により増大した MPC の EDL が共存することで、高容量化が実現していることが明らかとなった。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。

(2) 固体電気化学反応を利用した分子クラスターの新奇磁気特性の開拓：本研究では、PBA を 5 種類と遷移金属酸化物 4 種類について測定を行ったが、ここでは、特に顕著な磁性変化を示した Cr<sub>1.91</sub>Cr<sub>0.33</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]<sub>1.24</sub>Cl<sub>0.13</sub>(OH)<sub>1.68</sub>・5.25H<sub>2</sub>O (Cr-PBA) およびマグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)についてその詳細を述べる。

Cr-PBA は、図 3 に示すように、A サイトに Cr と Cr、B サイトに Cr を有し、両者のスピン間の相互作用により、215 K でフェリ磁性転移を示す物質である。そのため、固体電気化学反応による Cr の還元によって、磁気転移温度(*T<sub>N</sub>*)の変化などが期待される。ここでは、文献に従って、Cr-PBA を合成し、電気化学磁性を検討した。

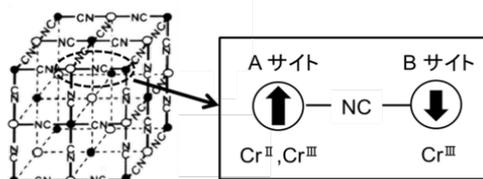


図 3、Cr-PBA の構造とスピン状態

図4は、3.5 Vからの放電過程における各電圧のCr-PBA正極の磁化の温度依存性であり、図中の矢印は、転移点を表す。3.5 Vの正極の磁気挙動は、放電前のCr-PBAと同じ215 K付近に $T_N$ を持ち、2.5 Vまではほとんど磁

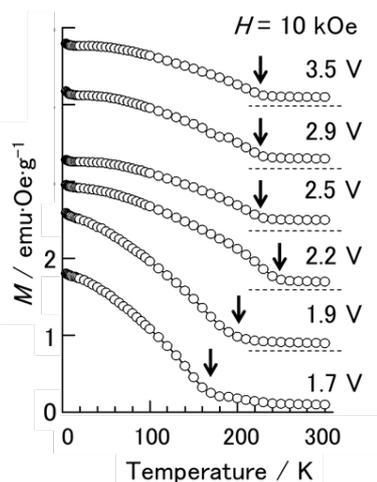


図4、各電圧におけるCr-PBAの磁化の温度依存性

気挙動に変化は見られなかった。引き続き、2.5 Vから2.2 Vへと下げることによって、 $T_N$ は230 Kへと上昇し、さらに1.7 Vへ下げることによって、 $T_N$ が160 Kへと顕著に低下した。一方で、2 Kでの磁化および保磁力は、電圧を下げるとともに、一様に増大し、1.7 Vでは800 Oe以上と、元の状態に比べ、5倍以上の保磁力が観測された。この放電過程の ex situ 粉末 X 線回折測定および operando Cr K-edge X 線吸収端近傍構造(XANES)分析より、PBAの構造は保持されながら、2.5-2.2 Vの電圧ではAサイトのCrがCr<sup>+</sup>へ、続いて2.2-1.7 Vの電圧ではBサイトのCrがCr<sup>+</sup>へ還元される段階的な価数変化を見出した。上述の $T_N$ などの磁性変化は、価数変化より類推されるスピン数変化から見積もったものとよく一致することが分かった。

このように、PBAにおいて固体電気化学反応を用いた新奇磁気特性の開拓に成功したが、これらは低温での変化であり、応用のためにはより高温での電気化学磁性を見つけ出す必要がある。遷移金属酸化物は、室温以上に磁気転移温度を持つものが多数知られているため、上述のPBAよりも高温での固体電気化学反応による磁性変化が期待される。そこで、最も古い磁石として知られるマグネタイト( $Fe_3O_4$ ,  $T_N = 858$  K, フェリ磁性)を用いることで、その電気化学磁性を検討した。

図5は2.9 Vからの放電過程における各電圧の $Fe_3O_4$ 正極(平均粒径30 nmの $Fe_3O_4$ ナノ粒子が正極活物質)の磁化の温度依存性である。まず、2.9 Vから1.8 Vに電圧を下げることで、全体的な磁化の増大が見られたが、1.8 Vから1.3 Vへ電圧を下げると、逆に磁化の減少が見られた。なお、1.3 V以上のこのような磁化の変化は可逆的であった。1.1 Vおよび

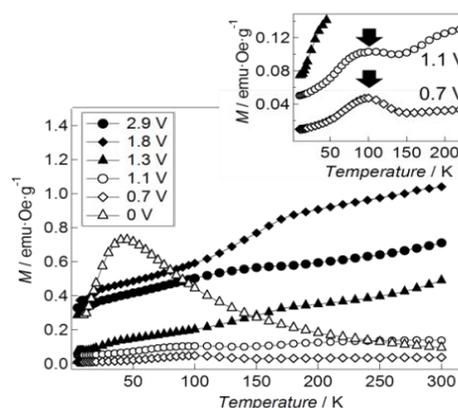


図5、各電圧における $Fe_3O_4$ 正極の磁化の温度依存性(挿入図1.1 Vおよび0.7 Vの磁化の温度依存性拡大図)

0.7 Vの正極では、1.3 Vの正極と比較して、磁化の値がさらに大幅に減少した。ただし、図5挿入図のように、100 K付近に磁化の極大値を持つ挙動が見られた。その後、0 Vでは、40 Kに新たな磁化の極大値を持つ挙動が見られた。これらの磁気挙動を説明するため、各電圧における $Fe_3O_4$ 正極の ex situ 粉末 X 線回折測定および Fe K-edge XANES 分析を行った。その結果、1.3 V以上の正極で見られた磁化の変化は、逆スピネル型構造におけるFeの還元によるスピン数変化から説明できることが分かった。また、1.3 Vから0.7 Vへの大きな磁化の減少は、Feイオンの価数変化に加えて、岩塩型への構造変化による $T_N$ の減少が起きたためと解釈できる。一方で、0 Vでは40 Kにブロッキング温度を持つ $\alpha-Fe^0$ ナノ粒子の超常磁性の挙動と一致する。

最後に、上記の結果をもとに、磁化が可逆的に変化する1.3 V以上の電圧にて、電気化学的な室温磁気スイッチングの検討を行った。図6は、300 Kでの1.8 Vと1.3 Vの operando 磁気測定の結果であり、磁化の変化率は13%であるものの、可逆的な価数およびスピン変化に基づいた、電気化学的な室温磁気スイッチングを実現することができた。

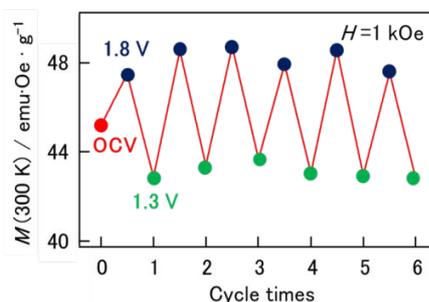


図6、 $Fe_3O_4$ 正極の室温における電気化学的磁気スイッチング

以上より、本研究では、我々が独自に開発した in situ 固体電気化学-磁気測定システムを用いて、様々なPBAおよび遷移金属酸化物のシームレスな磁性変化の観測を行い、その変化の機構を金属イオンの価数やスピンお

よび構造変化から解明することができた。特に、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の系については、固体電気化学反応による Fe ナノ粒子の作製や電気化学的な室温磁気スイッチングといった新しい展開を見出した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計 12 件)

J.-Y. Shin, T. Yamada, H. Yoshikawa, K. Awaga, and H. Shinokubo, An Antiaromatic Electrode-Active Material Enabling High Capacity and Stable Performance of Rechargeable Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 3096-3101, 査読有, DOI: 10.1002/anie.201310374

L. Hu, S. Dalgleish, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa, and K. Awaga, Storage of an electric field for photocurrent generation in ferroelectric-functionalized organic devices, *Nat. Commun.*, 2014, 5, 4279/1-4279/8, 査読有, DOI: 10.1038/ncomms427

K. Kume, N. Kawasaki, H. Wang, T. Yamada, H. Yoshikawa, and K. Awaga, Enhanced capacitor effects in polyoxometalate/graphene nanohybrid materials; a synergetic approach to high performance energy storages, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 3801-3807, 査読有, DOI: 10.1039/C3TA14569G

J. Qian, J. Hu, J. Zhang, H. Yoshikawa, K. Awaga, C. Zhang, Solvent-Induced Assembly of Octacyanometalates-Based Coordination Polymers with Unique afm1 Topology and Magnetic Properties, *Crystal Growth & Design*, 2013, 13, 5211-5219, 査読有, DOI: 10.1021/cg400909b

H. Wang, Z. Zeng, N. Kawasaki, H. Eckert, H. Yoshikawa, K. Awaga, Capacitance Effects Superimposed on Redox Processes in Molecular Cluster Batteries: A Synergic Route to High Capacity Energy Storage, *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 11235-11240, 査読有, DOI: 10.1002/chem.201300097

H.-Y. Ye, Y. Zhang, S. Noro, K. Kubo, M. Yoshitake, Z.-Q. Liu, H.-L. Cai, D.-W. Fu, H. Yoshikawa, K. Awaga, R.-G. Xiong, T. Nakamura, Molecule-displacive ferroelectricity in organic supramolecular solids, *Sci. Rep.* 2013, 3, 2249/1-2249/6, 査読有, DOI:10.1038/srep02249.

T. Yamada, K. Morita, H. Wang, K. Kume, H. Yoshikawa, K. Awaga, In situ Seamless Magnetic Measurements for Solid-State Electrochemical Processes in Prussian Blue Analogues, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 6238-6241, 査読有, DOI: 10.1002/anie.201301084

H.-L. Cai, Y. Zhang, D.-W. Fu, W. Zhang, T. Liu, H. Yoshikawa, and K. Awaga, R.-G. Xiong, Above-Room-Temperature Magnetodielectric Coupling in a Possible Molecule-based Multiferroic: Triethylmethylammonium Tetrabromoferrate (III), *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 18487-18490, 査読有, DOI: 10.1021/ja3073319

B. Li, S. Dalgleish, Y. Miyoshi, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, K. Awaga, Electric double layers allow for opaque electrodes in high performance organic optoelectronic devices, *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101, 173302/1-173302/5, 査読有, DOI: 10.1063/1.4762823

H. Wang, N. Kawasaki, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, K. Awaga, Molecular Cluster Batteries of Nano-hybrid Materials between Keggin POMs and SWNTs, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 9863-9866, 査読有, DOI: 10.1039/C2JM33079B

S. Dalgleish, M. M. Matsushita, L. Hu, B. Li, H. Yoshikawa, K. Awaga, Utilizing Photocurrent Transients for Dithiolene-Based Photodetection: Stepwise Improvements at Communications Relevant Wavelengths, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 12742-12750, 査読有, DOI: 10.1021/ja304228c

B. Li, Y. Noda, L. Hu, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita and K. Awaga, Highly-efficient organic optoelectronic conversion induced by electric double layers in ionic liquids, *Appl. Phys. Lett.* 2012, 100, 163304/1-163304/4, 査読有, DOI: 10.1063/1.3697988

##### [学会発表](計 7 件)

吉川 浩史, 多核錯体クラスターの電子スポンジ機能を利用した二次電池の開発、錯体化学会第 63 回討論会、2013 年 11 月 2 日、琉球大学

吉川 浩史, 固体電気化学を基盤とした分子クラスターの機能開拓、第 7 回分子科学討論会 京都、2013 年 9 月 26 日、京都市

吉川 浩史, 分子クラスター/ナノカーボン複合体を用いた電気エネルギーデバイス、第 62 回高分子討論会、2013 年 9 月 13 日、金沢大学

Hirofumi Yoshikawa, Solid-state electrochemistry of molecular clusters, The 15th Asian Chemical Congress, Aug. 22, 2013, Singapore

Hirofumi Yoshikawa, Applications of Polyoxometalates/Nanocarbons Nano-hybrid Materials to Rechargeable Batteries, Frontiers in Metal Oxide Cluster Science 2012, Nov. 18, 2012, Lanzarote, Spain

Hirofumi Yoshikawa, Polyoxometalates as Electron Sponges, The 40 International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40), Sept. 11, 2012, Valencia, Spain  
吉川 浩史、多核金属錯体を用いた新しい二次電池の開発と反応機構解明、第 25 回若い世代の特別講演会(日本化学会第 92 春季年会) 2012 年 3 月 25 日、慶応大学

〔図書〕(計 3 件)

吉川 浩史 他、技術情報協会、次世代蓄電池の【最新】材料技術と性能評価、2013、716-720

吉川 浩史 他、技術情報協会、電気化学/インピーダンス測定ノウハウと正しいデータ解釈、2013、359-361

吉川 浩史、阿波賀 邦夫 他、NTS、リチウムに依存しない革新型二次電池、2013、237-248

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称：電気二重層コンデンサ

発明者：阿波賀邦夫、吉川浩史、佐藤正春

権利者：名古屋大学、村田製作所

種類：特許

番号：特願 2012-207080

出願年月日：平成 24 年 9 月 20 日

国内外の別：国内

名称：組成物、及び二次電池

発明者：阿波賀邦夫、吉川浩史、信原一敬、上村光浩

権利者：名古屋大学、富士シリシア化学

種類：特許

番号：特願 2012-013261

出願年月日：平成 24 年 1 月 25 日

国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://advmat.chem.nagoya-u.ac.jp/yoshikawa.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 浩史(YOSHIKAWA HIROFUMI)

名古屋大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：60397453

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし