

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 10 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620160

研究課題名(和文)高機能なナノポーラスカーボンの開発とエネルギー材料への応用

研究課題名(英文)Development of functional nanoporous carbons and their applications to energy materials

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ナノポーラスカーボン(NPC)は、その空孔や高い表面積などから、電極材料などへの応用の点で近年非常に注目を集めている。本研究では、主にゼオライトや金属有機構造体といった鋳型を利用して3次元の構造を有する高表面積なNPCを作製することに成功するとともに、ポリオキソメタレート(POM)とのナノ複合体を作製し、電極材料特性を検討した。その結果、NPCの表面積だけでなく、構造や伝導性などがNPCの電気二重層(EDL)容量やナノ複合体電池の容量増大に重要であると分かった。また、XAFSや固体NMR測定から、POMの酸化還元とNPCのEDL容量の共存が高容量化の鍵であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Nanoporous carbons (NPCs) recently have attracted much attention due to their applications to energy materials based on their porous structures and high surface areas. In this work, we succeeded in preparing three dimensional high surface NPCs by a template method using zeolite, metal-organic framework and so on. We also fabricated nanohybrid materials between NPCs and polyoxometalates, and their electrodes properties in lithium batteries were investigated. As a result, it was found that their structures and conductivities as well as surface areas have an important role on electrical double layer (EDL) capacity of NPCs and enhancement of capacities in lithium batteries using nanohybrid materials as cathode active materials. XAFS and solid-state NMR studies revealed that coexistence of redox of polyoxometalates and EDL capacities of NPCs is a key for the realization of high capacity battery.

研究分野：無機物性化学

キーワード：ナノポーラス炭素 電気二重層 キャパシタ 二次電池 ポリオキソメタレート ゼオライト 金属有機構造体

### 1. 研究開始当初の背景

炭素材料は、その軽量さ、強度、化学的・熱的安定性といった様々な長所から、衣服や飛行機の構造材料は言うまでもなく、非常に様々な分野で用いられている。なかでも、近年特に重要な用途の1つとして、リチウム電池や燃料電池、キャパシタなどのエネルギーデバイス中の電極材料への応用があげられる。我々はこれまでに、炭素材料がエネルギーデバイス特性に大きな影響を与えることを見出してきた。具体的には、ポリオキソメタレートのような分子クラスターを正極活物質とする二次電池の研究において、正極活物質を担持させる媒体をカーボンブラックのような非晶質炭素から1次元のナノ電線であるカーボンナノチューブや二次元炭素のグラフェンに代えるだけで、その容量や充放電速度が倍以上改善されることを明らかにした。このように、より高次のナノカーボンを用いることで、高い表面積や空間などに由来する高性能な電池特性が期待される状況であった。

### 2. 研究の目的

高次のナノカーボン『ナノポーラスカーボン (NPC)』は、その空孔や高い表面積などから、電極材料や水素吸蔵などへの応用の観点で近年非常に注目を集めているものの、真に実用化可能な NPC には作製法を含めたさらなる改良研究が必要不可欠である。そこで本研究では、新たな作製法の開拓による高機能な NPC の開発とそれらの電極特性の検討を行うとともに、分子クラスターとのナノ複合体の作製とその電池特性を検討し、NPC の構造と機能に関する知見を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

ここではまず、鋳型となる多孔性物質に炭素原料を充填させ、高温で焼成後、酸により鋳型を除去することで多孔性炭素を得る鋳型炭素化法を用いた NPC の作製を試みた。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(図1)。SBA-15を鋳型とする NPC である CMK-3 は文献に従って作製した。ゼオライトを鋳型とする3種の NPC(C320, C500, C642)は、本研究

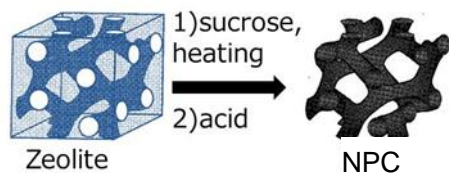


図1、ゼオライトを鋳型とする NPC の合成

において新規に作製した。また、テレフタル酸配位子と亜鉛イオンからなる金属有機構造体(MOF)である  $[Zn_4O(O_2CC_6H_4CO_2)_3]_n$

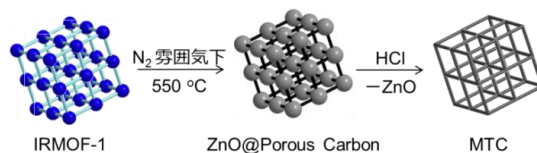


図2、MOFを鋳型とするMTCの合成

(IRMOF-1)<sup>①</sup>を鋳型とする炭素(MTC)についても同様の方法で作製したが(図2)、この際、炭素源は加えなかった。

次に、比較のため、鋳型を用いない方法による NPC として、ピラー化炭素を作製した。具体的には、酸化グラフェン (GO) のトルエン分散液にトリクロロメチルシランを加えて加熱することにより得たシリル化 GO を真空下 600 °C で加熱することにより、ピラー化炭素を得た(図3)<sup>②</sup>。なお、GO に対してシリル化反応回数を1から6回まで変えたピラー化炭素についても作製した。

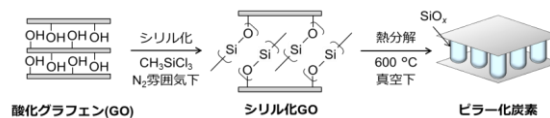


図3、ピラー化炭素の合成

このように作製した NPC(CMK-3, C320, C500, C642, MTC, ピラー化炭素)について、窒素ガス吸着による表面積測定を行うとともに、これを電極とする Li キャパシタを作製し、その電気二重層 (EDL) キャパシタ容量を求めた。

最後に、これらの NPC と代表的な分子クラスターであるポリオキソメタレート (POM,  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ ) からなるナノ複合体を作製し、その電池特性を検討した。具体的には、まず各 NPC 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。その後、得られた分散液を濾過し、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 NPC : POM = 2 : 1 とし、同定は IR 測定にて行った。このように得られたナノ複合体を正極活物質とするリチウム電池を作製し、その電池特性を POM やその SWNT もしくはグラフェン複合体のものと比較した。

### 4. 研究成果

ガス吸着測定により求めた上記 NPC の比表面積及び細孔サイズを表1に示す。これより、ゼオライトから作製した C320 がもっとも大きい表面積を有することが明らかとなり、SWNT およびグラフェン (RGO) の表面積である 600、550  $m^2g^{-1}$  よりも大きいことから、細孔構造を有する高表面積な NPC の作製に成功したといえる。また、いずれも数 nm の空孔を有していることが分かった。

続いて、各 NPC そのものの蓄電特性 (キャパシタ容量) の測定を行った。電圧範囲 4.2-1.5 V、電流値 1 mA で測定を行った結果、

表 1、NPC 及びナノ複合体の物性値

NPC の種類	比表面積 /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	細孔サイズ・次元	EDL 容量 /Ahkg <sup>-1</sup>	ナノ複合体容量 /Ahkg <sup>-1</sup>
MTC	1060	2-50nm 3次元	—	470
C320	1430	2.1nm 3次元	62	470
C500	490	<2nm 3次元	62	290
CMK-3	930	3.8nm 1次元	56	350
C642	690	<2nm 3次元	37	300
ピラー化炭素	184	2次元	25	240
RG0	510	—	37	410
SWNT	850	—	14	300

ナノカーボンの重量当たりの 10 サイクルの平均 EDL キャパシタ容量を表 1 に示す。EDL 容量は、平行板コンデンサモデルでは電極材料の表面積に比例するため、基本的には比表面積が大きい NPC が高い EDL 容量を示す。しかしながら、今回作製した NPC の EDL 容量には一部例外があり、これは NPC の構造(孔径や形状)に由来した電気二重層の厚さが関与している可能性を意味する。

最後に、各 NPC と POM からなるナノ複合体の蓄電特性を NPC と同様の電圧範囲、電流条件で測定した(図 4)。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

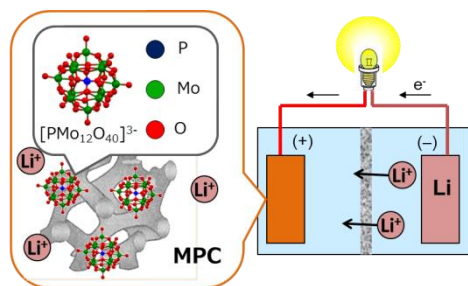


図 4、NPC/POM ナノ複合体を用いたリチウム電池の模式図

した。表 1 に、POM の重量当たりの 10 サイクルの平均放電容量を示す。これより、C320 および MTC を用いた場合に最も大きな容量が観測されると分かった。いずれの複合体の電池においても、POM が 24 電子還元を放電過程で示すと仮定すると、複合体の放電容量から POM の還元容量と NPC の EDLC 容量を引くことによって、ナノ複合化により増大した容量を求めることが可能である。表には示さないが、この計算により増大した容量を考察したところ、C320 の場合に最大値を示し、それ以外の NPC 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。このことについて NPC の形状や次元から考察する。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、NPC に POM をナノ複合化した際、POM が NPC の細孔を塞ぐ可能性がある。そのため、

C320 以外を用いた場合には、EDL を形成するリチウムイオンが NPC の細孔内に侵入できなくなり、NPC の EDL 容量が増大せず、複合体の容量も小さくなったものと思われる。なお、同じく最大の複合体容量を示した MTC の場合には、MTC そのものの EDL 容量を測定できなかったため、詳細なことは言えないが、3 次元の構造と適度な空孔の大きさを有することから、上記考察がある程度当てはまると考えられる。

このように、最も高い放電容量を示した C320/POM ナノ複合体電池について、その反応機構を詳細に検討するため、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 5 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 (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、上記でも述べた C320 が有する EDL 容量の寄与が考えられる。そこで、この POM の還元以外の容量 (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。

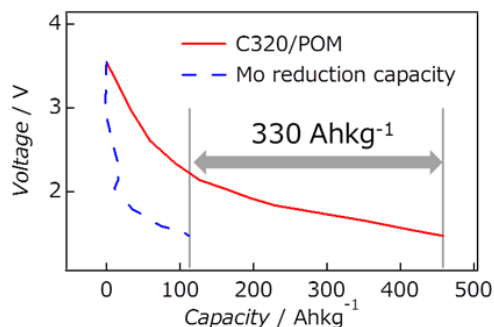


図 5、C320/POM ナノ複合体電池における実際の放電曲線(実線)と POM の還元により見積もられる放電曲線(破線)

このことより放電過程において、次のような電池反応機構が提案される。POM がより低い電池電圧でないと還元されないのは、C320 上の非局在化した負電荷と POM との電子的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 C320 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、その結果、EDL が誘起されたと思われる。なお、ナノ複合体及び C320 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ている。

一方で、鋳型を用いずに作製した NPC であるピラー化炭素についても同様の測定を行ったところ、シリル化反応回数を増やすことでグラフェン層間距離を拡張できるものの、3 回のシリル化反応回数時に得られたピラー化炭素が最も大きな EDL 容量を示すことが分かった。しかしながら、その値は鋳型を利用して作製した NPC より小さかった。さらに、ピラー化炭素/POM ナノ複合体の固体電気化学特性も検討したが、EDL 容量の顕著な増加はみられなかった。これは、シリカピラーが絶縁体であるために、POM への電子輸送が効率的に行われていないことに起因すると考えられる。

以上のように、本研究課題では、新しい方法の開発も含めて様々な NPC を作製するとともに、その POM とのナノ複合体を作製し、電極材料特性を検討した。これらの比較により、NPC の表面積だけでなく、その構造や伝導性などが NPC の EDL 容量および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 や固体 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 NPC の EDL 容量が共存することで、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、高性能な次世代蓄電材料の開発に重要な知見を与えるものと思われる。

<引用文献>

- ① S. J. Yang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 7394-7397
- ② Y. Matsuo et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012, 73, 1424-1427

#### 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 13 件)

- ① Zhongyue Zhang, Hirofumi Yoshikawa, Kunio Awaga, Monitoring the Solid-state Electrochemistry of Cu(2,7-AQDC) (AQDC=anthraquinone dicarboxylate) in a Lithium Battery: Coexistence of Metal and Ligand Redox Activities in a Metal-Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 16112-16115, 査読有, DOI: 10.1021/ja508197w
- ② Yasuhito Miyoshi, Hirofumi Yoshikawa, Kunio Awaga, Crystal-to-Crystal Transformation in Solid-State Electrochemical Doping of Cl<sup>-</sup> Ions to a Nano-Porous Neutral Radical, Lithium Phthalocyanine; Revelation of Electron-Electron Correlations in a 1D Half-Filled System, *CrystEngComm*,

2014, 16, 9266-9272, 査読有, DOI: 10.1039/C4CE01222D

- ③ Yoshio Nishimoto, Daisuke Yokogawa, Hirofumi Yoshikawa, Kunio Awaga, Stephan Irle, Super-reduced polyoxometalates: Excellent molecular cluster battery components and semipermeable molecular capacitors, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 9042-9052, 査読有, DOI: 10.1021/ja5032369
- ④ Tetsuya Yamada, Kantaro Morita, Keita Kume, Hirofumi Yoshikawa, and Kunio Awaga, The solid-state electrochemical reduction process of magnetite in Li batteries: in-situ magnetic measurements toward electrochemical magnets, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 5183-5188, 査読有, DOI: 10.1039/C4TC00299G
- ⑤ Heng Wang, Tetsuya Yamada, Shun Hamanaka, Hirofumi Yoshikawa, and Kunio Awaga, Cathode Composition Dependence of the Battery Performance of Polyoxometalate (POM)-Molecular Cluster Batteries, *Chem. Lett.*, 2014, 43, 1067-1069, 査読有, DOI: 10.1246/cl.140233
- ⑥ Ji-Young Shin, Tetsuya Yamada, Hirofumi Yoshikawa, Kunio Awaga, and Hiroshi 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
- ⑦ Laigui Hu, Simon Dalgleish, Michio Matsushita, Hirofumi Yoshikawa, and Kunio 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/ncomms4279
- ⑧ Kunio Awaga, Kenji Nomura, Hideo Kishida, Wataru Fujita, Hirofumi Yoshikawa, Michio M. Matsushita, Laigui Hu, Yoshiaki Shuku, and Rie Suizu, Electron-Transfer Processes in Highly-Correlated Electron Systems of Thiazyl Radicals, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2014, 87, 234-249, 査読有, DOI: 10.1246/bcsj.20130248
- ⑨ Keita Kume, Naoya Kawasaki, Heng Wang, Tetsuya Yamada, Hirofumi Yoshikawa and Kunio 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

- ⑩ Jun Qian, Jingchun Hu, Jinfang Zhang, Hirofumi Yoshikawa, Kunio Awaga, Chi 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
- ⑪ Heng Wang, Zhaoyang Zeng, Naoya Kawasaki, Hellmut Eckert, Hirofumi Yoshikawa, and Kunio 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
- ⑫ Heng-Yun Ye, Yi Zhang, Shin-ichiro Noro, Kazuya Kubo, Masashi Yoshitake, Zun-Qi Liu, Hong-Ling Cai, Da-Wei Fu, Hirofumi Yoshikawa, Kunio Awaga, Ren-Gen Xiong, and Takayoshi Nakamura, Molecule-displacive ferroelectricity in organic supramolecular solids, *Sci. Rep.* 2013, 3, 2249, 査読有, DOI:10.1038/srep02249
- ⑬ Tetsuya Yamada, Kantaro Morita, Heng Wang, Keita Kume, Hirofumi Yoshikawa, and Kunio 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

[学会発表] (計 8 件)

- ① 吉川浩史, 配位化合物の蓄電特性と機能解明、第 2 回 東北大学リーディング大学院研究会「金属錯体の固体物性最前線—金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域を目指して—」、東北大学(仙台)、2015 年 2 月 20 日
- ② 吉川浩史, 分子クラスターとそのナノカーボン複合体を利用した電気化学エネルギーデバイス特性の開拓と現象解明、第 9 回 超分子研究会講座 —未来の二次電池を支える高分子(高分子学会超分子研究会主催)、上智大学(東京)、2014 年 10 月 10 日
- ③ Hirofumi Yoshikawa, Tetsuya Yamada, Kunio Awaga, Electrochemical Magnetism of Prussian Blue Analogues and Magnetite, the 2nd Awaji International Workshop on “Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications” (2nd AWEST 2014), Awaji Yumebutai International Conference

Center, the Awaji Island, Hyogo, Japan. June 16, 2014

- ④ 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、琉球大学(沖縄)、2013 年 11 月 2 日
- ⑤ 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、京都テルサ(京都)、2013 年 9 月 26 日
- ⑥ 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、金沢大学(金沢)、2013 年 9 月 13 日
- ⑦ Hirofumi Yoshikawa, Solid-state electrochemistry of molecular clusters, The 15th Asian Chemical Congress, Resorts World Sentosa, Singapore, August 19-23, 2013
- ⑧ Hirofumi Yoshikawa, Development of Molecular cluster batteries, Collaborative Conference on Materials Research (Joint with CC3DR 2013), Jeju Island, South Korea, June 24-28, 2013

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 二次電池  
発明者: 阿波賀邦夫、吉川浩史、張中岳  
権利者: 名古屋大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2015-042831  
出願年月日: 平成 27 年 3 月 4 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://www.kg-nanotech.jp/yoshikawa/>

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  
谷藤 尚貴(TANIFUJI NAOKI)  
米子工業高等専門学校・物質工学科・准教授  
研究者番号: 80423549