

課題番号 : 2021A-E01  
 利用課題名 (日本語) : 多電子酸化還元活性な金属有機構造体を正極とする二次電池の反応機構解明  
 Program Title (English) : Reaction mechanism of rechargeable batteries using multi-electron redox active MOF as cathodes  
 利用者名 (日本語) : 吉川浩史<sup>1)</sup>, 若松勝洋<sup>1)</sup>, 山口慶彦<sup>1)</sup>  
 Username (English) : H. Yoshikawa<sup>1)</sup>, K. Wakamatsu<sup>1)</sup>, Y. Yamaguchi<sup>1)</sup>  
 所属名 (日本語) : 1) 関西学院大学工学部  
 Affiliation (English) : 1) School of Engineering, Kwansei Gakuin University  
 キーワード : XAFS, Cathode reaction, MOF

### 1. 概要 (Summary)

近年、地球規模での環境問題やエネルギー問題などから、新しいエネルギー材料の開発が急務となっている。これまでに我々のグループでは、高性能な二次電池の実現を目指して、錯体系材料を正極とする Li 電池を開発してきた。ごく最近、これらの研究を基に、酸化還元活性な配位子として、ジスルフィド部位を有する配位子を用いた MOF が高性能な電池特性を示すことを見出しつつあり、本研究では、X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析によって、これら高い電池特性を有する二次電池の反応機構解明を詳細に行うことを目的とする結果を行った。その結果、ジスルフィド部位を含む MOF のひとつである 3D-DS-Mn-MOF を電極活物質とするリチウム電池において、Mn イオンが充放電で可逆な酸化還元活性を示すことから大きな容量と安定なサイクル特性を示すこと明らかにした。

### 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

近年、地球規模での環境問題やエネルギー問題などから、新しいエネルギー材料の開発が急務となっている。中でも高性能な蓄電機能や電池特性を有する物質の開拓は、重要な研究課題の 1 つである。これまでに我々は、多核金属錯体分子 (分子クラスター)、プルシアンブルー金属錯体 (PB)、金属有機構造体 (MOF) といった金属錯体化学種が、高性能な二次電池の良い正極活物質となることを明らかにしてきた。そのような一連の研究の中、ごく最近我々は、酸化還元活性な有機配位子と金属イオンからなる多電子レドックス MOF を正極活物質とするリチウム電池が、200 mAh g<sup>-1</sup> 以上の電池容量 (LiCoO<sub>2</sub>などを正極とする現在汎用的なリチウムイオン電池の容量は 150 mAh g<sup>-1</sup>) と

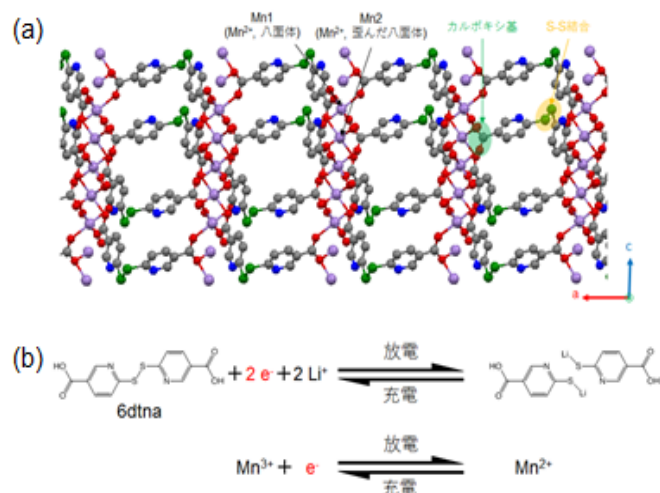


図 1、(a) 3D-DS-Mn-MOF の結晶構造  
 (b) 6dtna と Mn イオンの酸化還元反応

数 100 回以上の充放電を経ても初期容量の 95%以上を保つ高いサイクル安定性を示すことを見出した。これらの研究を基に、酸化還元活性な配位子として、ジスルフィド部位を有する配位子を用いた MOF の開発とその高性能な電池特性の実現に取り組んでおり、本研究では、時間分解 operando X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析によって、これら高い電池特性を有する二次電池の反応機構解明を詳細に行うことを目的とする。

まず、本研究対象とした 3D-DS-Mn-MOF である [Mn<sub>2</sub>(6dtna)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 4CH<sub>3</sub>OH · H<sub>2</sub>O (6dtna: 6,6'-ジチオジニコチン酸イオン) の合成について述べる (図 1)。文献を参考に、3D-DS-Mn-MOF を Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O と H<sub>2</sub>6dtna の水/メタノール溶液を 50°C で 7 日間加熱することで合成した。真空乾燥した 3D-DS-Mn-MOF を正極活物質として、重量比率が活物質 : 導電性炭素 : バインダー = 3 : 6 : 1 となるように電極ペーストを作製し、Al フォイル集電体に塗工することで、薄膜電極を作製した。これを正極、Li を負極とするハーフセルを作製し、その正極特性を検討した。なお、電圧範囲は 4.2–1.7 V、電流密度は 200 mA/g として、定電流法で充放電測定を行っ

た。

最後に、電池反応機構を解明するために、上述の電池を充放電し、充電後及び放電後に電池セルから取り出した正極について、BL14B1にて、透過法 Mn K-edge XAFS の測定を行った。なお、正極(直径 14 mm)の厚みは約 0.2 mm、正極中の Mn 濃度は 10wt% (正極の全重量は約 40 mg) である。得られた XAFS スペクトル中、XANES から金属イオンの価数を解析し、充放電過程における電子状態および構造変化について検討した。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

まず、3D-DS-Mn-MOF の正極特性について述べる。図 2 は、サイクル特性であるが、1-5 サイクルにかけて容量が 119 から 160 Ah/kg まで上昇し、20 サイクルまで容量が減少した後、109 Ah/kg で安定になった。この容量は H<sub>2</sub>6dtna より大きな容量であり、3D-DS-Mn-MOF の理論容量を計算すると、Mn イオンと 6dtna の 6 電子酸化還元反応に対して 190 mAh g<sup>-1</sup> であり、3D-DS-Mn-MOF に含まれる Mn イオンが +2 から +3 におおよそ変化したことに対応すると思われる。

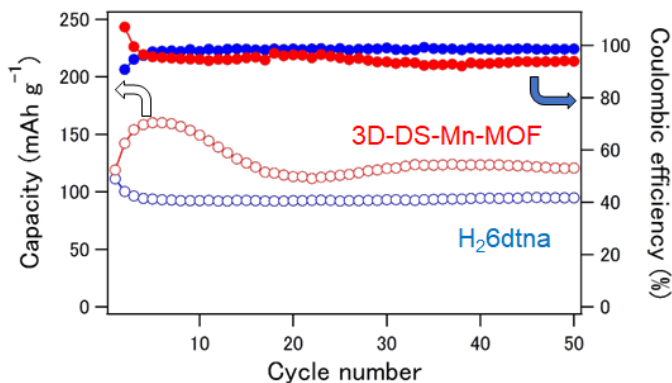


図 2、3D-DS-Mn-MOF のサイクル特性

上記の充放電特性について、反応機構解明を行うために、正極サンプルの ex situ Mn K-edge XANES 測定を行ったところ、図 3(a)のような結果が得られた。3D-DS-Mn-MOF の粉末サンプル、3D-DS-Mn-MOF を正極とする電池の 1 回目充電後および 1 回目放電後と 2 回目充電後の電極サンプルのスペクトルを標準サンプル Mn および MnO、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比較した。その

結果、充電後にはスペクトルの吸収端が MnO と Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の中間までシフトし、放電後には充放電前のスペクトルと一致した。これより、3D-DS-Mn-MOF に含まれる一部の Mn イオンの価数が +2 から +3 へ変化したことを示唆している。また、フーリエ変換後の EXAFS スペクトル (図 3(b)) から、Mn イオンの局所構造が充放電過程において変化していることが示唆された。

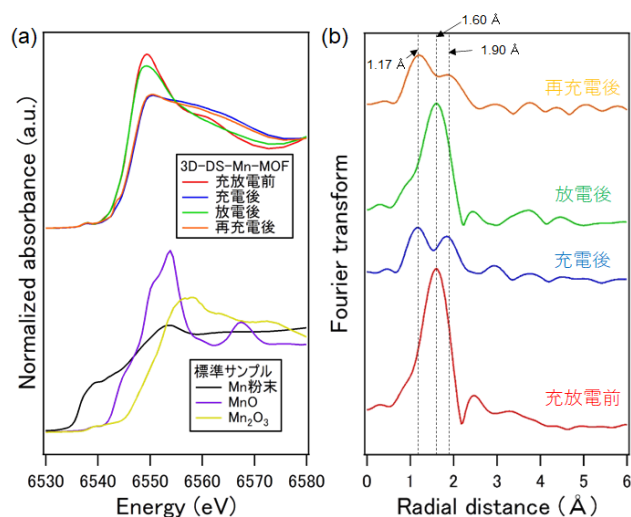


図 3、(a) 3D-DS-Mn-MOF の Mn K-edge XANES スペクトル、(b) フーリエ変換後の Mn K-edge XANES スペクトル

以上より、MOF のひとつである 3D-DS-Mn-MOF を電極活物質とするリチウム電池の電池特性と反応機構について本研究では検討した。

今後は、operando 下での反応機構解明や新しいジスルフィド部位を含む MOF の電池特性の検討などを行っていく予定である。

### 4. その他・特記事項 (Others)

共同研究者

松村大樹(原子力科学研究部門・物質科学研究センター・研究主幹)