

課題番号 : 2022B-E01
利用課題名 (日本語) : 金属錯体化合物を正極とする高性能二次電池の XAFS による反応機構解明
Program Title (English) : XAFS studies on reaction mechanism of rechargeable batteries using coordination compounds as cathodes
利用者名 (日本語) : 吉川浩史¹⁾, 若松勝洋¹⁾, 山口慶彦¹⁾, 古野壮一郎¹⁾, 松村大樹²⁾
Username (English) : H. Yoshikawa¹⁾, K. Wakamatsu¹⁾, Y. Yamaguchi¹⁾, S. Furuno¹⁾, D. Matsumura²⁾
所属名 (日本語) : 1) 関西学院大学大学院理工学研究科、2) 日本原子力研究開発機構物質科学研究センター

キーワード: 金属有機構造体、X線吸収分光、二次電池

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、テトラチアフルバレン(TTF)系材料を正極とするLi電池を開発してきた。特に、我々は次世代二次電池の正極材料として電気伝導性と構造安定性に優れた酸化還元活性配位子としてH₄TTFBを正極活物質とする電池に着目してきた。また、金属有機構造体(MOF)およびその複合体は、その大きな細孔容積と表面積から、触媒、センシング技術、分子吸着・分離、電気伝導などの分野で広く研究されている。特に、酸化還元活性を有する有機配位子を有するMOFは、二次電池の電気活性材料として大きな注目を集めている。我々は、H₄TTFBをMOF材料として利用する研究を行っている。本研究では、特にH₄TTFB系MOFで同じ構造を持つZn₂(TTFB)、Co₂(TTFB)、Mn₂(TTFB)に着目し、X線吸収微細構造(XAFS)分析によって、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実験を行った。その結果、Zn₂(TTFB)、Co₂(TTFB)、Mn₂(TTFB)を正極活物質とするリチウム電池において、コアメタルであるZn、Co、Mnが充放電で酸化還元活性を示さない事を明らかにした。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

本研究において対象としたZn₂(TTFB)、Mn₂(TTFB)の合成について述べる。前駆体であるテトラチアフルバレンテトラ安息香・1.5CH₃OH(H₄TTFB)は、文献から以前に報告された合成方法を変更することによって調製した。Zn(NO₃)₂・6H₂O

(289.3 mg, 0.97 mmol)を水:エタノール = 1:1 溶液 (30 mL) に溶かした。H₄TTFB (183.3 mg, 0.27 mmol) を 100 mL バイアル中の DMF:エタノール = 3:1 溶液 (30 mL) に溶解した。これらを混合した溶液を 75°C で 72 時間加熱して、暗褐色の粉末 (185.8 mg, 0.831 mmol) を形成した。最後に結晶を吸引ろ過により集め、DMF(20mL)、エタノール(20mL)で順次洗浄し、Zn₂(TTFB)を暗褐色固体として得た。Mn(NO₃)₂・6H₂O (374.0 mg, 1.30 mmol)を水:エタノール = 1:1 溶液 (40 mL) に溶かした。H₄TTFB (248.8 mg, 0.36 mmol) を 100 mL バイアル中の DMF:エタノール = 3:1 溶液 (40 mL) に溶解した。これらを混合した溶液を 75°C で 72 時間加熱して、暗褐色の粉末 (241.5 mg, 0.243 mmol) を形成した。最後に結晶を吸引ろ過により集め、DMF(20mL)、エタノール(20mL)で順次洗浄し、Mn₂(TTFB)を暗褐色固体として得た。

上記手法で合成した Zn₂(TTFB)及び Mn₂(TTFB) (図 1) 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 箔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、HJ102mSD8 (北斗電工) を使用し、電圧範囲は 4.2-1.5 V、電流密度は 100 mA/g、室温 (約 25°C) として、定電流法で充放電測定を行った。

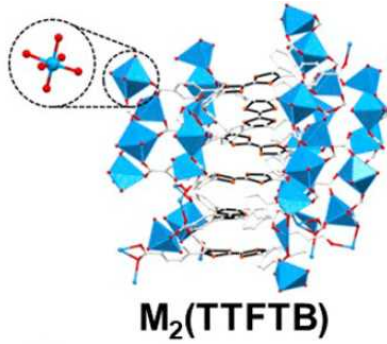


図 1 : M₂(TTFTB), M = Zn, and Mn

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、透過法 ex-situ Zn 及び Mn K-edge XAFS の測定を実施した。その際には電極ペーストではなく電極ペレットを使用した。Zn₂(TTFTB) または Mn₂(TTFTB)、トーカブラック#5500、CMC の重量比は 3:6:1 になるように作製した。電解質は 1.0M LiPF₆ (EC:DEC = 1:1) を使用し、リチウム箔をアノードとして持つ CR2032 コイン型電池からペレットカソードを取り出した。測定は BL14B1 にて実施した。なお、正極は直径 14 mm で、正極中の Zn 濃度は 3.8wt%、Mn 濃度は 3.3wt% (正極の全重量は約 50 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)

再充電可能な LIB 正極活物質として、Zn および Mn コア金属を含む H₄TTFTB に基づく MOF の電池性能を評価した。また、H₄TTFTB の電池性能を、制御実験で再充電可能な LIB の正極活物質として評価した。Zn₂(TTFTB) と Mn₂(TTFTB) の電流密度 100 mA/g での充放電曲線をそれぞれ図 2(a)(b) に示す。ここでは、TTF が最初に中性状態で酸化すると予想されるため、充電プロセスから始めた。すべての材料の初期充電/放電曲線で、3.0~3.5 V の間に単一のプラトーが観察された。H₄TTFTB でも同様のプラトーが観察されるので、

これらのプラトーは TTF レドックスによって誘導されると考えられる。また、H₄TTFTB のみが初期放電曲線において 2.0V 付近で緩やかなプラトーを示すが、これは配位していないカルボキシル基によって引き起こされた可能性がある。

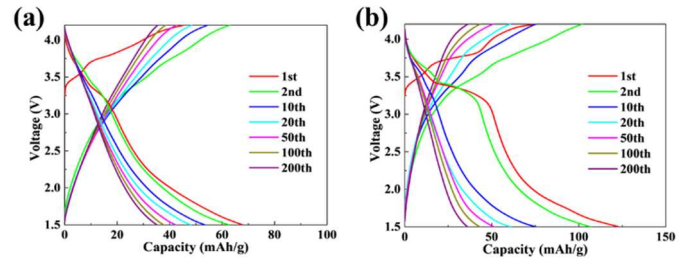


図 2 : (a) Zn₂(TTFTB) (b) Mn₂(TTFTB) の充放電曲線

上記の充放電特性について、反応機構解明を行うために、透過法 ex-situ Zn 及び Mn K-edge XAFS の測定を実施した。初期、1 回目充電 (1C, 4.2 V)、1 回目放電 (1D, 1.5 V)、および 2 回目充電 (2C, 4.2 V) 後の電極サンプルのスペクトルを測定した。なお、ZnO, MnO, Mn₂O₃, MnO₂, Zn₂(TTFTB) 及び Mn₂(TTFTB) 粉末を窒化ホウ素で希釈したものを標準物質として使用した。Zn₂(TTFTB) 及び Mn₂(TTFTB) に関する ex situ Zn 及び Mn K-edge XANES スペクトル結果を図 3 に示す。

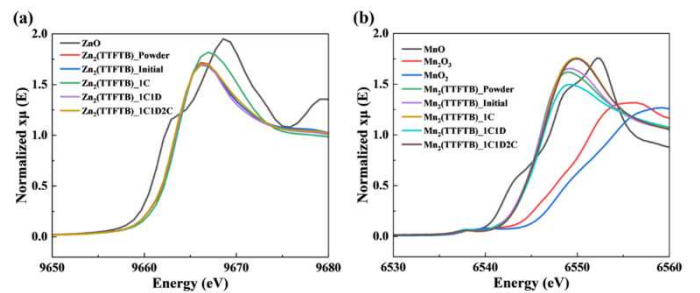


図 3 : (a) Zn₂(TTFTB), (b) Mn₂(TTFTB) の ex-situ Zn 及び Mn K-edge XAFS スペクトル

Zn₂(TTFTB)、Mn₂(TTFTB) とともに充放電過程でのスペクトル変化、すなわち吸収端シフトはほとんど示唆されなかった。これは、コア金属の酸化還元がほとんど起こっていないことを示している。

以上より、TTF 系の MOF である Zn₂(TTFTB) 及び

Mn₂(TTFB)を正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、より詳細な反応機構解明のためのアプローチを行う予定である。また、H₄TTFB と他のコアメタルとの MOF の電池特性や反応機構の検討なども引き続き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)