

課題番号 :2016B-E02  
利用課題名 (日本語) :XAFS を用いたポリオキソメタレート化合物を電極材料とする二次電池の反応機構解明  
Program Title (English) :Reaction mechanism of rechargeable battery using polyoxometalate compounds revealed by XAFS analyses  
利用者名 (日本語) :吉川浩史<sup>1)</sup>, 王恒<sup>1)</sup>, 清水剛志<sup>1)</sup>  
Username (English) :H. Yoshikawa<sup>1)</sup>, H. Wang<sup>1)</sup>, T. Shimizu<sup>1)</sup>  
所属名 (日本語) :1) 関西学院大学理工学部  
Affiliation (English) :1) School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University  
キーワード : XAFS, Rechargeable batteries, Coordination compounds

## 1. 概要 (Summary)

本研究では、3次元骨格ポリオキソメタレート化合物を正極とする二次電池研究を基に、より高性能な電池特性を示す酸化還元活性なジスルフィド配位子と Cu イオンからなる金属有機構造体 (MOF) を開発し、Cu K-edge XAFS 分析を用いた電池反応機構の解明を行った。充放電に伴う Cu イオンの価数変化と Cu イオン回りの局所構造変化を検討した結果、Cu イオンと配位子中ジスルフィド部位の可逆な酸化還元により充放電が進行していることが分かった。また、構造変化も可逆であり、これは MOF の強固な骨格のためと考えられる。このように、酸化還元活性なジスルフィド配位子と Cu イオンからなる金属有機構造体 (MOF) が二次電池の有望な正極活物質になることを示した。

## 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。これらの研究を通して、我々は多次元の強固な骨格と空孔を有する物質群が非常に有望であることを見出しつつあり、例えば、上記で述べた MOF や分子クラスターのひとつポリオキソメタレート (POM) が縮合して形成される 3 次元多孔性 POM が、従来のリチウムイオン電池よりも大きな容量と安定なサイクル特性

を示すことが分かっている。これらの研究を基に、ごく最近、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 を開発することで、より高性能な二次電池特性の実現に成功しており、operando X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析を用いた電池反応機構の解明を本研究の目的とする。

本研究では、まず、グローブボックスを利用して、ジスルフィド配位子を含む 2 種類の MOF ( $\{[Cu_4(HCO_2)_2(OH)_2(4,4'-dipyridyl\ disulfide)_2]\}_n$  (MOF1) および  $\{[Cu_4(oxalate)_2(OH)_2(4,4'-dipyridyl\ disulfide)_2]\}_n$  (MOF2) )、導電性炭素、バインダーからなる正極と、Li 金属負極からなるリチウム電池を、自作の operando XAFS 用電池セルを用いて組み立てた。その際、正極 (直径 1.4cm) および Li の厚みを約 0.2mm、正極中の活物質濃度を 30-40wt%未満 (正極の全重量は約 40mg) とし、Cu イオンの正極中濃度が 10-20wt%程度になるようにした。この電池を BL14B1 ハッチ内に持ち込んで、ハッチ外にある PC と充放電装置から電池の充放電を制御しながら、充放電中の Cu K-edge XAFS 測定を行った。測定はすべて透過法で行い、2 サイクル目の放電が終わるまで測定した。なお、充放電の電圧は 4.2V から 2.5V とし、電流値は 0.1mA とした。得られた XAFS スペクトル中、XANES 領域より電池反応中の Cu イオンの価数変化を、EXAFS より局所構造変化を解析することによって、充放電における電池容量と価数変化の関係や構造変化について検討した。

## 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

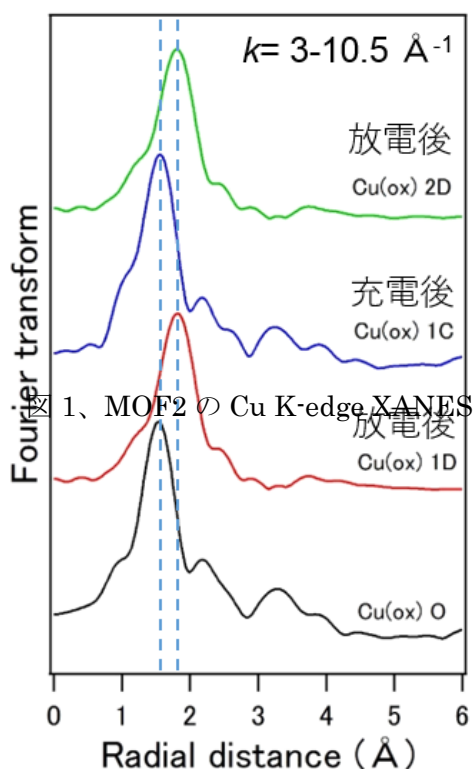
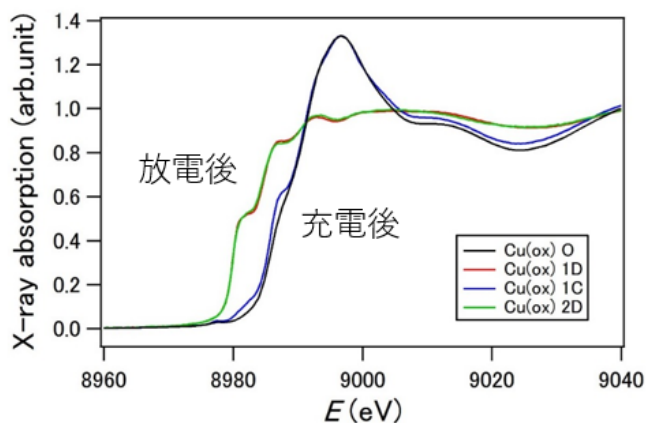


図 2、MOF2 の Cu K-edge EXAFS

ここでは、MOF2 を正極活物質とする電池について 2 サイクル目の充放電終了まで連続的に Cu K-edge XAFS スペクトルを測定した結果を述べる。図 1 は、充電及び放電状態における MOF2 電池の Cu K-edge XANES スペクトルである。これより、吸収端は放電で低エネルギー側に、充電で高エネルギー側に変化し、それらはほぼ可逆であった。標準物質である Cu 酸化物の XANES スペクトルとの比較から、放電過程の 2.6V までで、Cu の価数は +2 から +1 に変化しており、2.6V 以下では配位子中のジスルフィドの還元が起きていることが分かった。この Cu イオンの還元とジスルフィド部位の還元から考えられる還元電子数で実際の容量は説明可能である。一方で、MOF の配位子

に含まれるジスルフィド部位が還元される際（放電過程）には、S-S 結合の解離を伴うことから、充放電における局所構造変化の可逆性が重要である。図 2 に示す MOF2 電池の Cu K-edge の EXAFS 解析より、放電後は 1.5 Å 付近の主ピークが長距離側にシフトするものの、それは充電過程で元の位置に戻ることから、局所構造変化は充放電でほぼ可逆といえ、その結果、この MOF を正極活物質とする電池の安定なサイクル特性につながっていることが示唆される。このように、MOF 骨格に S-S 部位を導入することで、充放電（酸化還元）に伴う S-S 部位の解離と再結合は可逆となり、それは MOF の強固な骨格のためと考えられる。

このように、MOF2 が充放電過程で可逆な酸化還元反応と構造変化を示すのに対して、MOF1 では、可逆な酸化還元反応が観測されるものの、構造変化に関しては一切見られず、それらが電池特性の差につながっている可能性もある。

以上、本研究では、ポリオキソメタレート化合物から派生して開発された酸化還元活性な MOF を用いた電池における充放電での Cu の電子状態と構造変化を明らかにした。今後は、この結果をもとに、より高容量な電池特性を示す材料の設計へと生かす予定である。

#### 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 量子ビーム応用研究センター・副主任研究員)

参考文献

H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa and K. Awaga, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 4918-4924