

課題番号 : 2017A-E01
利用課題名 (日本語) : 多電子の酸化還元を示す多孔性金属錯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 battery using multi-electrons redox active porous coordination compounds
利用者名(日本語) : 吉川浩史¹⁾, 王恒¹⁾, 畑尾秀哉¹⁾, 清水剛志¹⁾, 市場揺介¹⁾
Username (English) : H. Yoshikawa¹⁾, H. Wang¹⁾, S. Hatao¹⁾, T. Shimizu¹⁾, Y. Ichiba¹⁾
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, Porous coordination compounds

1. 概要 (Summary)

本研究では、これまでの多孔性金属錯体化合物を正極材料とする二次電池の開発研究を基に、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)および V と Cr から成る三次元ポリオキシメタレート(POM)化合物の正極特性を検討し、XAFS 分析による反応機構解明を行った。前者については Cu K-edge、後者については V と Cr K-edge XAFS を測定し、XANES より充放電に伴う金属イオンの可逆な価数変化により電池が動作していることが分かった。また、EXAFS 解析から、各金属イオン周りの局所構造変化を検討し、概ね、充放電に伴う構造変化も可逆であると考えられた。このように、多電子の酸化還元反応を示す多孔性の三次元構造を有する金属錯体化合物は、その強固な構造特性もあり、高容量、安定なサイクル特性という点で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。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 Ah/kg 以上の電池容量 (LiCoO₂などを正極とする現在汎用的なりチウムイオン電池の容量は 150 Ah/kg) と数

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 や同じく空孔を有する金属錯体である 3 次元ポリオキシメタレート (POM) の開発とその高性能な電池特性の実現に取り組んでいる。本研究では、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、ジスルフィド配位子を含む MOF ($\{[Cu_4(oxalate)_2(OH)_2(4,4'-dipyridyl\ disulfide)]_n\}$) および組成式は未決定のもの V と Cr からなる三次元多孔性 POM を正極活物質とするリチウム電池を operando XAFS 用の特別な電池セルを用いて作製した。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% (正極の全重量は約 40mg) とし、測定対象とする金属イオンの正極中濃度が 20wt%未満になるようにした。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、前者については Cu K-edge XAFS 測定を、後者については V K-edge および Cr 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、充放電の電圧範囲は約 4V から 1.5V 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金属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)

まず、Cu およびジスルフィド配位子を含む MOF 電

池の測定結果について述べる。充放電中の Cu *K*-edge XANES スペクトルより、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った。また、Cu *K*-edge EXAFS スペクトルより、Cu 周りの局所構造変化は充放電で可逆であり、充放電での酸化還元に伴う S-S 結合の解離と再結合が MOF 中で安定に起きた結果、良いサイクル特性が得られたことが分かった。

次に、V および Cr イオンを含む三次元多孔性 POM 電池の結果を述べる。図 1 は、XAFS 測定中の充放電曲線であり、1 サイクル目において、約 350Ah/kg と非常に大きな容量が得られているのが分かる。この充放電過程で、V および Cr *K*-edge XAFS 測定を行った。図 2 は、1 サイクル目の放電過程および 2 サイクル目の充放電過程の V *K*-edge XANES スペクトルである。これより、吸収端は放電過程で低エネルギー側に、充電過程で高エネルギー側に連続的に変化し、それらはほぼ可逆であった。標準物質である V 酸化物の V 価数と吸収端エネルギーの比例関係から、この吸収端エネルギーより充放電中の平均 V 価数を求めることが可能であり、放電過程において、V の価数が+5 から+3 に変化していると考えられた。同様に、Cr *K*-edge XANES スペクトルについても検討を行ったが、化合物中に含まれる Cr の含有量が V に比べて非常に少なく、良いスペクトルが得られなかったものの、Cr イオンも放電過程において還元されていることが示唆された。今回、組成式が未決定のため、これらの結果から理論容量を正確に計算することはできないが、この V および Cr の酸化還元により実際の電池容量は説明できるものと考えている。なお、V *K*-edge EXAFS スペクトルについては現在解析中であり、充放電における V 周りの局所構造変化を議論することで、電池反応における構造変化を知ることが可能であり、サイクル特性との関連性などを見出したい。今後は、これらの結果を基に、より高性能な二次電池正極材料のデザ

インをおこなう予定である。

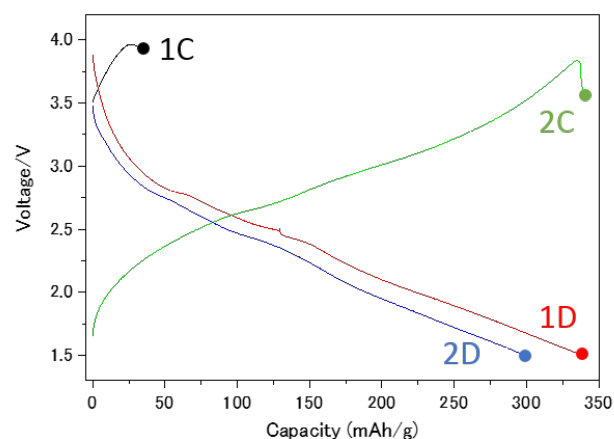


図 1、XAFS 測定中の三次元 POM 電池の充放電曲線

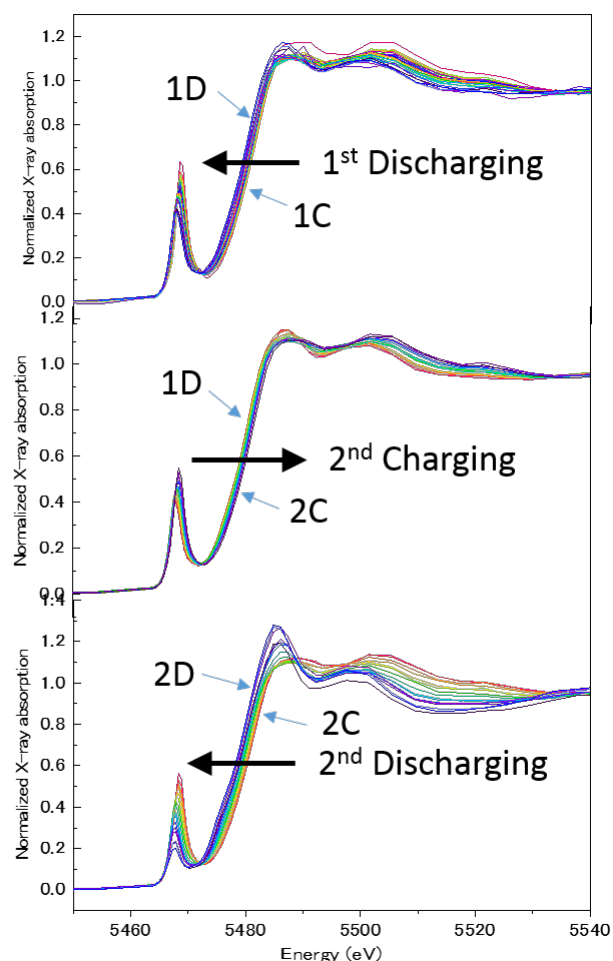


図 2、三次元 POM 電池の充放電中の in situ V *K*-edge XANES

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

Z. Zhang, H. Yoshikawa, K. Awaga, *Chem. Mater.*,
2016, 28, 1298-1303