

課題番号 : 2023A-E01
利用課題名 (日本語) : 金属錯体化合物を有する新規ナトリウム二次電池用正極材料の XAFS による電池反応機構解明
Program Title (English) : XAFS investigation of the electrochemical reaction mechanism in the cathode electrode of a novel sodium-ion battery with a metal complex compound
利用者名(日本語) : 吉川浩史¹⁾, 若松勝洋¹⁾, 古野壮一郎¹⁾, 松村大樹²⁾
Username (English) : H. Yoshikawa¹⁾, K. Wakamatsu¹⁾, 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: XAFS, Cathode reaction, Metal complex compounds, MOF (metal-organic framework), LIB (lithium-ion battery), SIB (sodium ion battery)

1. 概要 (Summary) 目的・用途・実施内容

世界のエネルギー問題、特に電気エネルギーの安定的な供給の実現の為には、大容量・高速動作・長寿命な二次電池の開発が必要不可欠である。二次電池では正極に関して多くの研究が行われており、様々な物質が検討・応用されている。本研究では、金属イオン-配位子間の結合由来の優れた導電性を有する二次元層状構造金属有機構造体(2D-MOF)に着目し、それらの電気化学特性評価を行った。具体的には、銅イオンと配位子原子 X (X=窒素原子 N, 酸素原子 O, 硫黄原子 S) からなる $\text{Cu}_3(\text{HXTP})_2$ (X= O, N, S) を正極活性物質として用いた、リチウムイオン電池およびナトリウムイオン電池の異なる電極作製条件における特性差異について調査した。また、これらの電極材料を応用したカルシウムイオン電池における XAFS 分析を行い、これらの電極反応機構の調査も試みた。

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。二次電池では正極に関して多くの研究が行われており、様々な物質が検討・応用されている。例として架橋有機配位子と金属イオンから成る空孔を有する金属有機構造体(MOF)などが注目されている。そのなかでも二次元層状構造金属有機構造体(2D-MOF)は金属イオン-配位

子間の結合由来の優れた導電性を有している。本研究では銅イオンと配位子原子 X (X=窒素原子: N, 酸素原子: O, 硫黄原子: S) からなる 2D-MOF である $\text{Cu}_3(\text{HXTP})_2$ (図 1) を正極活性物質として用いた際の、配位子原子のキャリアイオンとの相互作用の挙動および、異なる電極作製条件におけるリチウムイオン電池(LIB)、ナトリウムイオン電池(SIB)特性を調査する。また、BL14B1 において、 $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ 正極電極を用いたカルシウムイオン電池(CIB)を作成し、*ex situ* XAFS 分析を用いてこれらの電極反応機構解明を試みた。

まず、本研究において対象とした $\text{Cu}_3(\text{HXTP})_2$ の合成について述べる。出発物質としては 2,3,6,7,10,11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン (HOTP)、2,3,6,7,10,11-ヘキサミノトリフェニレン(HNTP)、2,3,6,7,10,11-ヘキサチオールトリフェニレン(HSTP)を用いた。ここでは、例として $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ の合成方法について述べる。ジメチルホルムアミドを含む蒸留水に HOTP を溶かした溶液と、硫酸銅(II)五水和物を蒸留水に溶かした溶液を混合し、80°Cで加熱した。その後、固体を回収し洗浄すると暗青色の固体が得られた。この暗青色固体を真空乾燥し $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ を得た。残りの $\text{Cu}_3(\text{HNTP})_2$ と $\text{Cu}_3(\text{HSTP})_2$ についても同様の方法に順じて作製した。

得られた 2D-MOF、導電性カーボン、バインダー (PVDF/NMP or CMC/水) を 3:6:1 の割合で混合し、電極スラリーを作製した。このスラリーを Al 箔上に塗布した電極を正極として用い、負極にリチウム金属ま

たはナトリウム金属を用いたハーフセルを作製し、定電流充放電試験によって電池特性を評価した。ここで電解溶液は、LIB においては LiPF_6 in EC/DEC、SIB においては NaClO_4 in EC/PC を用いた。また、上記と同様の方法で作成した $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ 正極 (PVDF/NMP)、カルシウムイオン含有電解溶液 ($\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ in EC/PC = 1:1 (0.45mol/L)) およびカーボンペレットをカウンター電極 (トーカブラック: PAN = 7:3) とする CIB を作成し、それらの放電前 (OC) と放電後 (1D) の電極を用いて BL14B1 で *ex situ* XAFS 測定を実施した。標準試料としては CuO 、 Cu_2O 、 Cu foil を用いた。

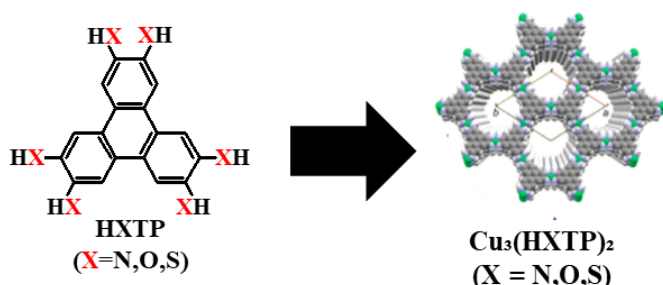


図1 $\text{Cu}_3(\text{HXTP})_2$ (X = O, N, S) の構造図

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

100 サイクル後の容量保持率を考えると、それぞれの 2D-MOF の放電容量は LIB では 40-50% 程度、SIB では 30-40% 程度保持されており、大きな違いは無かった。ここでは例として、図 2 に同一電極作製条件 (CMC/水) におけるそれぞれの 2D-MOF の LIB サイクル特性を示す。理論容量に対する放電容量の達成率を考えると初期容量、最大容量、100 サイクル後の容量において $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ が比較的高い達成率を誇るということが分かった。また、これらの傾向は SIB や PVDF バインダーを用いた場合でも同様に見られた。したがって $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ が最も優れた電池特性を有すると考えられる。これは構造の安定性やインピーダンス抵抗の大きさの違いに起因されると考えられる。

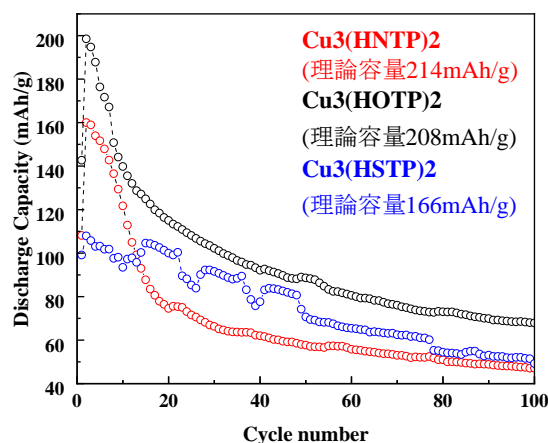


図2 $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ (X = O, N, S) の LIB サイクル特性 (CMC/水)

次に、CIB における $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ の *ex-situ* Cu K-edge XAFS スペクトルを図 3 に示す。ここで、1D のデータに関しては、放電は完了しておらず 40 時間程放電させた電極に関して測定している。ピーク位置や大まかな形状から OC では Cu は 2 価の状態に近く、1D では低エネルギー側へのシフトが観測され、放電後の Cu は 2 価～1 価の間の酸化状態であると推測される。

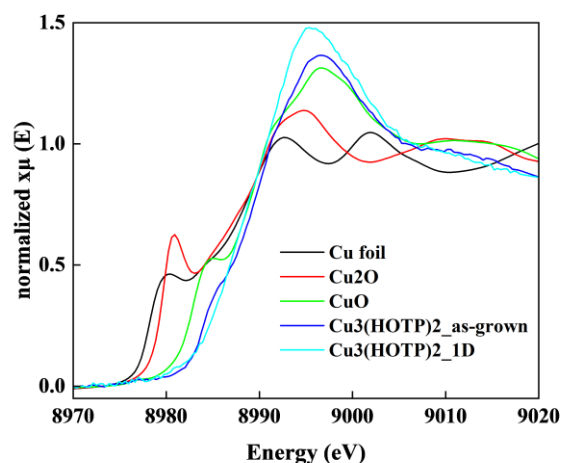


図3 CIB における $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ の *ex-situ* Cu K-edge XAFS スペクトル

今後は、種々の電気化学測定手法を用いて $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ の電池特性や反応機構のより詳細な調査を引き続き行っていく予定である。また、充放電中の反応機構を詳しく調査するために *operando* XAFS 測定を行う予定である。

4. その他・特記事項 (Others)

なし。