

課題番号 :2023B-E01
利用課題名 (日本語) :XAFS を用いた配位化合物/ナノカーボン複合体を正極とする二次電池の反応機構解明
Program Title (English) :Investigation of the electrochemical reaction mechanism in the battery with a coordination compound/nanocarbon composite as a cathode using XAFS
利用者名(日本語) :若松勝洋¹⁾, 古野壮一郎¹⁾, 松村大樹²⁾, 吉川浩史¹⁾
Username (English) :K. Wakamatsu¹⁾, S. Furuno¹⁾, D. Matsumura²⁾, H. Yoshikawa¹⁾
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 (X-ray absorption fine structure), Cathode reaction, Metal complex compounds, MOF (metal-organic framework), LIB (lithium-ion battery), SIB (sodium ion battery), CIB (calcium-ion battery)

1. 概要 (Summary) 目的・用途・実施内容

遷移金属酸化物に取って代わる高性能な二次電池正極材料の開発が必要不可欠である。本研究では、優れた導電性と空孔を有した二次元層状構造の金属有機構造体 (2D-MOF) に着目し、これとナノ炭素からなる合材電極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 HXTP からなる $\text{Cu}_3(\text{HXTP})_2$ (X= O, N, S) を正極活物質として用いた、リチウムイオン電池 (LIB)、ナトリウムイオン電池 (SIB) の電極性能について調査した。また、X線吸収微細構造 (XAFS) 分析を行い、これらの電極反応機構を解明した。

2. 実験 (目的, 方法) (Experimental)

近年、世界各国が直面している環境問題やエネルギー問題より、新規エネルギー材料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、現在使用されている遷移金属酸化物に代替する高性能な正極材料の開発が多く行われており、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コア金属イオンから成る空孔を有する金属-有機構造体 (MOF) などがある。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から注目されている。本研究では Cu イオンと配位子 HXTP からなる 2D-MOF である $\text{Cu}_3(\text{HXTP})_2$ (図 1) に着目し、それらを正極活物質として用いたリチウムイオン電池 (LIB)、ナトリウムイオン電池

(SIB) の電池特性を評価および比較することで、配位原子 X のキャリアイオンとの相互作用の挙動を調査する。また、BL14B1 において、 $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ とナノ炭素からなる合材正極を用いた電池について、*ex-situ* X線吸収微細構造 (XAFS) 分析および *in-situ* XAFS 分析を用いて電極反応機構解明を試みることを目的とする。

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-ヘキサイ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 12 時間加熱した。その後、固体を回収し洗浄すると暗青色の固体を得られた。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準じて作製した。

得られた 2D-MOF、導電性ナノ炭素、バインダー (CMC) を 3:6:1 の割合で混合した後、NMP を加え、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使い、LIB および SIB においては、負極にリチウム金属またはナトリウム金属を用いて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 1.0M LiPF_6 in EC:DEC=1:1 v/v、SIB においては

1.0 M NaClO₄ in EC:PC=1:1 v/v を用いた。これらの pristine(充放電前の電極)、1D(一度目の放電完了後)、1D1C(一度目の充電完了後)、および 1D1C2D(二度目の放電完了後)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, Cu₂O, Cu foil を用いた。

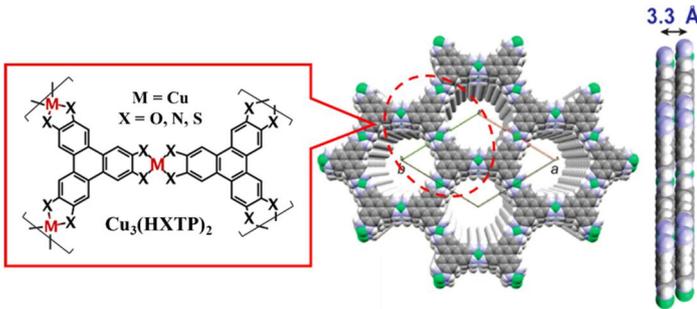


図 1 Cu₃(HXTP)₂(X= O, N, S)の構造図^[1]

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

100th後の容量保持率(100th/1st)を考えると、それぞれの 2D-MOF の放電容量は LIB では 25-47%程度、SIB では 30-50%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/NMP)におけるそれぞれの 2D-MOF の SIB 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、100th後の容量において Cu₃(HOTP)₂が比較的高い達成率を示すということが分かった。また、これらと同じ傾向が LIB においても観測された。これは構造の堅牢性やインピーダンス抵抗の大きさの違いに起因すると考えられる。

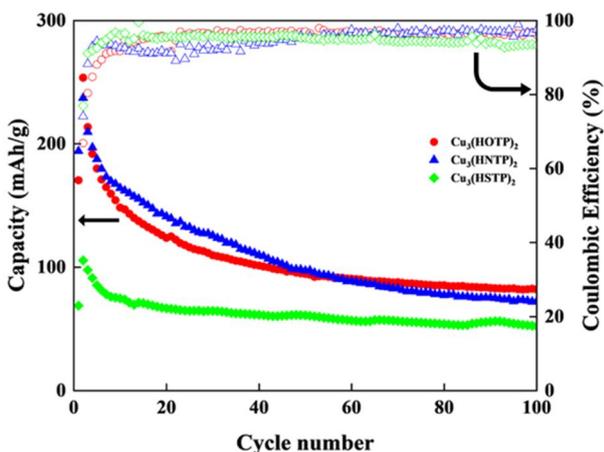


図 2 Cu₃(HXTP)₂(X= O, N, S)の SIB サイクル特性 (CMC/NMP)

次に、SIBにおける Cu₃(HOTP)₂の Cu *K*-edge XAFS スペクトルを図 3 に示す。pristine では約 8985 eV 辺りに Cu²⁺起因のプレピークがみられることから、Cu は 2 価の状態に近いと考えられる。1D では約 8982 eV 辺りに Cu⁺起因のプレピーク、1D1C では約 8985 eV 辺りに Cu²⁺起因のプレピーク、1D1C2D では再び Cu⁺起因のプレピークが観測されることから、充放電中に 2 価から 1 価の間で Cu の可逆的な酸化還元が生じていると推測される。

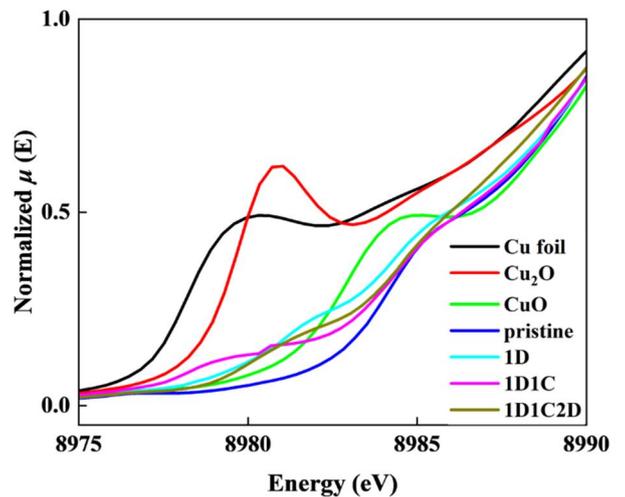


図 3 Cu₃(HOTP)₂の Cu *K*-edge XAFS スペクトル

今後は、種々の電気化学測定手法と *operando* XAFS 測定を用いて Cu₃(HXTP)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、Ni や Co など他の金属種を用いた 2D-MOF においても電極性能評価および反応機構解析を行い、コア金属種における電極性能への依存性なども調査を行う。

4. その他・特記事項 (Others)

なし