



金属有機構造体を正極活物質とする 二次電池の開発と機能解明

吉川 浩史、張中岳、阿波賀 邦夫
名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻

1. 測定実施日

2014年6月12日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL5S1
2014年6月17日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL5S1
2014年8月27日 10時 - 14時 (1シフト) , BL5S1
2014年12月25日 18時30分 - 22時30分 (1シフト) , BL5S1
2015年1月9日 18時30分 - 22時30分 (1シフト) , BL5S1
2015年3月3日 10時 - 14時 (1シフト) , BL5S2

2. 概要

本研究では、あいちシンクロトロン光センターのシンクロトロン放射光を利用することで、高性能な二次電池特性を示す金属有機構造体 (MOF) を正極活物質とするリチウム二次電池の反応機構解明を行った。充放電中の正極の硬 X 線 XAFS 測定から、MOF 中の金属イオンの価数変化により充放電が起こることを明らかにするとともに、粉末 X 線回折より MOF の強固な構造が安定なサイクル特性の要因であることを示した。これらの結果は、MOF が二次電池の正極活物質として有望な材料であることを示すものである。

3. 背景と研究目的

金属有機構造体(MOF)は、架橋有機配位子と金属イオンから形成される多孔性物質であり、ここ 20 年来、主にガス吸着 (分離) や触媒反応などへの応用から非常に注目を集めてきた[1]。また、その空孔へ電解質イオンの挿入・脱離などが可能なことから、MOF の電極材料への応用も期待されている[2]。我々は、これまでの多核金属錯体を正極活物質とする二次電池研究で得られた知見を基に[3]、酸化還元活性な有機配位子を有する MOF (レドックス MOF) を創製し、これを正極活物質とするリチウム二次電池において、有機配位子と

金属イオン両方の酸化還元に基づいた高容量と、MOFの構造的安定性に由来する高いサイクル特性の実現を試みた。また、このようなMOFを正極活物質とする二次電池の充放電中の硬X線XAFSや粉末X線回折を測定することで、電池の反応機構解明を行い、さらに高性能な電池特性を示すMOFの開発につながることも目的とした。

4. 実験内容

本研究では、重量当たりの放電容量が増大するように、できるだけ分子量が小さくかつ2電子以上の酸化還元反応を示す架橋配位子として、アントラキノン骨格を持つ2,7-H₂AQDC (2,7-anthraquinonedicarboxylic acid)を用い、これをCu(ClO₄)₂とジメチルホルムアミド(DMF)中で反応させることにより、新規MOFである[Cu(2,7-AQDC)(DMF)] (Cu-MOF)を合成し、その単結晶X線構造解析を行った。続いて、これを正極活物質とするリチウム二次電池を作製し、定電流充放電測定を行った。最後に、電池充放電中のCu-MOFの価数変化および構造変化を追跡するため、充放電中のCu-MOF正極サンプルについて、あいちシンクロトロン光センターBL5S1にてoperando Cu K-edge XANES分析、およびBL5S2にてex situ 粉末X線回折(波長: 1.5 Å、検出器: 二次元半導体検出器(PILATUS))を行った。

5. 結果および考察

Fig. 1は、単結晶X線構造解析の結果、明らかとなったCu-MOFの構造である[4]。これより、2,7-H₂AQDCの2,7位のカルボキシレートがPaddle wheel型Cu二核錯体間を架橋して二次元シートを形成し(Fig. 1左)、それがアン

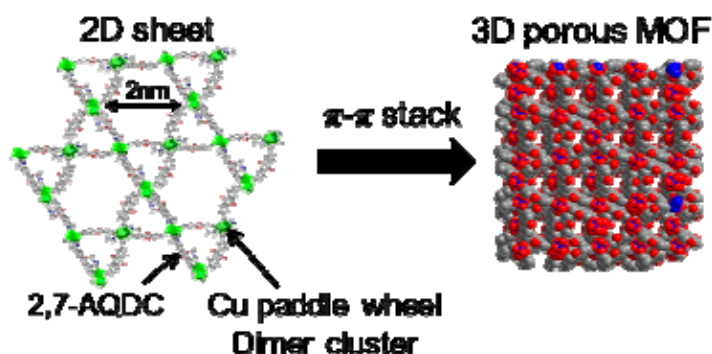


Fig.1 Structures of Cu-MOF

トラキノン部位の - スタッキングにより積層して、直径約 2 nm の空孔を有する三次元構造を持つことが明らかとなった (Fig. 1 右)。なお、この空孔の大きさは窒素ガス吸着等温線から見積もられた値とよく一致していた。

この Cu-MOF を正極活物質とするリチウム二次電池を作製し、定電流充放電測定を行った。Fig. 2(a)は充放電曲線であり、充電曲線、放電曲線ともに、3.0 V 付近および 2.5 V 付近に 2 段階のプラトーを示すことが分かった。放電容量は、2.0 ~ 4.0 V の電圧範囲で約 120 Ah/kg であり、Fig. 2(b)のサイクル特性に示すように、50 回以上のサイクルでもほぼ容量が落ちないという驚異的なサイクル特性が見られた。なお、電圧範囲を 1.7V まで下げることにより、容量は従来のリチウム二次電池に匹敵する 150Ah/kg を示すものの、サイクル特性は非常に悪かった。

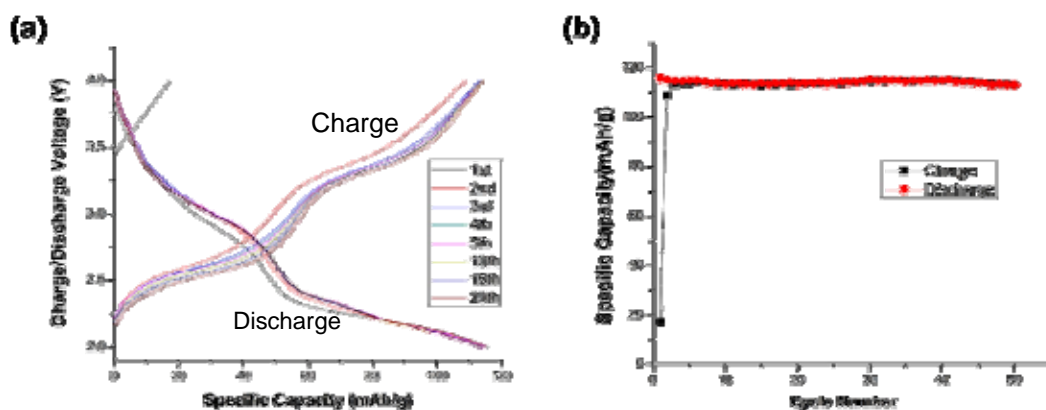


Fig. 2 (a) Charge/discharge curves and (b) cycle performances of Cu-MOF

この Cu-MOF 電池の反応機構を検討するため、電池放電中の正極の operando Cu K-edge XAFS 測定を行った。その結果、Fig. 3 のように、2 段階で XANES スペクトルが変化することが明らかとなった。Fig. 3(a)のように、2.94V までの放電過程では、吸収端ピークが低エネルギー側にシフトするとともに、新たに pre-edge 領域にピークが現れた。その後、Fig. 3(b)のように 2.5V 付近まで電圧を下げると、pre-edge ピークが低エネルギー側にシフトするとともに post-edge 領域に肩ピークが観測された。この 2.5V で得られたスペクトルは Cu_2O のものとほぼ同じ形状であった。この変化より、Fig.3(c)のように、Cu-MOF 2 次元シート中の Cu 2 核錯体において、当初、すべて Cu(II) であったものが、段階的に還元されて Cu(II)-Cu(I) になり、その後、すべての Cu イオンが +1 価になるという機構が提唱される。なお、2.5V 未満では XANES スペクトルに変化は見られず、Cu イオンの価数変化は起こっていない

いことが明らかとなった。

このことより、4.0 から 2.0V の放電曲線において、最初のプラトー（3.0V 付近）は Cu イオンの +2 から +1 への還元に由来すると考えられ、2 つ目の

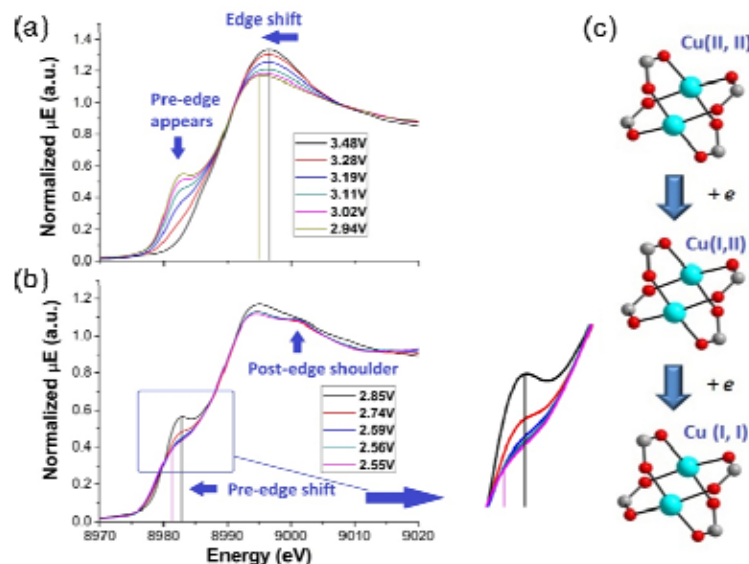


Fig. 3 Two steps of edge shift were observed in XANES measurement, which indicated the stepwise reduction of $\text{Cu}^{\text{II,II}}_2(\text{Ac})_4$ clusters.

プラトー（2.5V 未満）では配位子であるアントラキノンが 1 電子の還元をすることによって、得られた容量(120Ah/kg)を説明することができると分かった。2.0V よりも電圧を下げた場合には、このアントラキノンのもう 1 電子の還元により 150Ah/kg を示すが、これは不可逆な反応であると考えた。なお、配位子(2,7- H_2AQDC)のみの電池特性についても検討を行ったところ、容量、サイクル特性ともに低く、MOF の強固な構造安定性と空孔を有することが Cu-MOF の電池特性の安定性につながっていることが明らかとなった。このことは、Cu-MOF 正極の粉末 X 線回折による構造解析によっても支持される。

6. 今後の課題

本研究のように、レドックス MOF は、配位子と金属イオン両方の酸化還元に伴う大きな容量と、強固な構造に基づいた安定なサイクル特性から、正極活物質として非常に有望な物質群であり、今後は、金属イオンを Mn など様々なものに代えることで、さらに良い特性を示す MOF の作製ができると考えている。

7. 参考文献

- [1] S. Kitagawa et al, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2334
- [2] J. M. Tarascon et al, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46, 3259
- [3] H. Wang, H. Yoshikawa, K. Awaga et al, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 4918.
- [4] H. Yoshikawa, K. Awaga et al, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 16112.