

PCP/MOF を正極活物質とする二次電池の開発

(関西学院大工) ○吉川 浩史

Development of Rechargeable Batteries Using PCP/MOF as Cathode Active Materials (*School of Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○Hirofumi Yoshikawa

Development of high-performance rechargeable batteries is one of the most important research issues. To achieve high capacity, long life cycle, and fast charging, we have proposed a new type of lithium battery using redox-active molecule-based materials as cathode active materials instead of conventional transition metal oxides. Herein, we report development of porous cathode materials such as MOFs realized by integration of redox active molecules and their specific battery performances. Furthermore, battery reaction mechanisms of these batteries are also discussed in details by using X-ray absorption fine structure analyses. As a result, it was found that this strategy is very promising due to fast diffusion of electrolyte ions into their pores and structural stability during electrochemistry.

Keywords : *Lithium Ion Battery; Sodium Ion Battery; Metal Organic Framework; Disulfide; Azo Compound*

環境問題やエネルギー問題などから、高性能な蓄電機能を有する物質の開拓は重要な研究課題の1つである。現在、汎用的な二次電池であるリチウムイオン電池の正極には遷移金属酸化物やリン酸塩が用いられているが、より大きな蓄電容量や環境、コスト、資源といった観点から、分子の酸化還元反応を基盤とした正極材料の開発に注目が集まっている。本講演では、これまでに我々が取り組んできた研究の発展として、最近見出した多孔性や集積化をキーワードとする正極材料 MOF の高い蓄電特性とその反応機構について述べる。

【キノン含有 MOF におけるデュアルイオン交換機構】我々のグループでは、MOF に酸化還元活性な有機配位子を用いるという独自の発想に基づき、多電子酸化還元活性な MOF を新規に創製し、その LIB 正極特性を検討してきた。具体的には、2 電子の酸化還元反応を示すアントラキノンジカルボン酸配位子 2,7-H₂AQDC および 2,6-H₂AQDC と Cu や Mn イオンからなる [Cu(2,7-AQDC)(DMF)]_n (Cu-MOF) や [Mn₇(2,7-AQDC)₆(2,6-AQDC)(DMA)₆]_n (Mn-MOF) を作製し、これを正極とする LIB の充放電特性を検討したところ、Mn-MOF の場合に、大きな電池容量と非常に安定なサイクル特性が得られることを見出した。様々なその場観測法を用いた電池反応機構解明の研究から、このような MOF では、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、空孔を有する強固な構造に基づいた安定なサイクル特

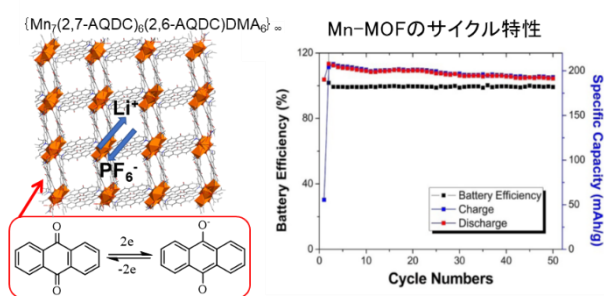


Fig. 1. Structure and battery performances of quinone-based Mn-MOF

子 2,7-H₂AQDC および 2,6-H₂AQDC と Cu や Mn イオンからなる [Cu(2,7-AQDC)(DMF)]_n (Cu-MOF) や [Mn₇(2,7-AQDC)₆(2,6-AQDC)(DMA)₆]_n (Mn-MOF) を作製し、これを正極とする LIB の充放電特性を検討したところ、Mn-MOF の場合に、大きな電池容量と非常に安定なサイクル特性が得られることを見出した。様々なその場観測法を用いた電池反応機構解明の研究から、このような MOF では、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、空孔を有する強固な構造に基づいた安定なサイクル特

性の両方が実現されることが分かった(Fig.1)。とりわけ、Mn-MOF 電池は、電解質である PF_6^- イオンと Li^+ イオンの両方が電池反応に関与するデュアルイオン電池であることを明らかにし、多電子レドックス MOF が新原理・現象に基づいた高性能な次世代二次電池の有望な正極材料になることを示した。

【MOF を用いたジスルフィド結合の安定化に基づいた蓄電機能】 リチウム硫黄電池は高容量次世代二次電池の正極活物質として大変注目を集めているが、その基本骨格である S-S 結合は、放電過程で 2 電子の還元反応による結合の開裂を伴うことから、充電過程で S-S 結合が元に戻らず、サイクル特性が低いという問題があった。我々は、ジスルフィド化合物を MOF に組み込むことで、S-S 結合と金属イオン両方の酸化還元による高容量化と、放電時における硫黄間距離の抑制に伴う可逆な S-S 結合の酸化還元反応に基づくサイクル特性の改善を試みた。ここでは、S-S 結合を有する配位子である 4,4'-ジピリジルジスルフィド(4dpds) と Cu^{2+} イオンからなる二次元構造の MOF: $[\text{Cu}(\text{oxalate})(4\text{dpds})]$ (DS-Cu-MOF, Fig. 2(top)) を合成し、これを正極とする DS-Cu-MOF 電池の充放電特性を測定した。その結果、Cu イオンと 4dpds それぞれの酸化還元反応に由来する電池容量が得られるとともに、DS-Cu-MOF の容量保持率が 4dpds に比べてよいことが分かった(Fig. 2(bottom))。S K-edge XAFS 測定より、DS-Cu-MOF 電池では、充放電により、可逆な S-S 結合の開裂と再結合を伴いながら、酸化還元反応を示すことが明らかとなり、その結果、サイクル特性が改善されたと考えられる。このように、MOF 内では S-S 結合が電気化学的動的共有結合性を示すとともに、高容量と安定なサイクル特性の両方を実現した。

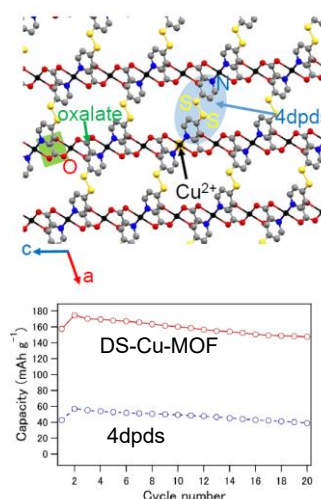


Fig. 2. Structures of DS-Cu-MOF (top) and cycle performances (bottom)

【アゾ基含有金属有機構造体(MOF)の蓄電機能】 アゾ基は二電子の酸化還元反応を示す酸化還元活性な物質である。本研究では、このようなアゾ部位を含む配位子を有する Azo-MOF に着目し、その蓄電機能開拓を試みた。CPL-4 ($[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{azpy})]$) を対象に LIB) および SIB 正極特性を検討したところ、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ と $\text{N}=\text{N}/\text{N}-\text{N}$ の酸化還元反応により、SIB の正極活物質として機能する一方で、LIB では CPL-4 粒子表面のみの酸化還元反応による小さな容量しか得られないという Na^+ イオンに特異な蓄電現象を明らかにした (Fig.3)。

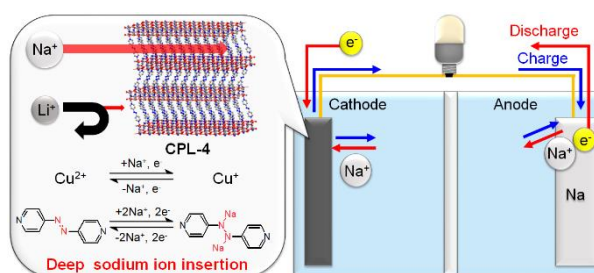


Fig. 3. SIB and LIB using Azo-MOF as cathode active materials.