

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		レドックスアクティブな多孔性配位化合物の創製と電極材料への応用			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Redox-Active Porous Coordination Compounds and Their Applications to Electrode Materials			
研究氏 代表名 者	カタカナ CC	ヨシカワ	ヒロフミ	研究期間 B	2015 ~ 2016 年
	漢字 CB	吉川	浩史	報告年度 YR	2016 年
	ローマ字 CZ	Yoshikawa	Hirofumi	研究機関名	関西学院大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		関西学院大学工学部先進エネルギーナノ工学科・准教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>環境問題やエネルギー問題などから、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。本研究では、酸化還元活性な有機配位子を有する多孔性配位化合物(金属有機構造体(MOF))を開発、探索し、これを二次電池の正極材料とすることで、金属イオンと有機配位子両方の酸化還元に基づいた大きな電池容量と、空孔を有する強固な構造による安定なサイクル特性の実現を試みた。まず、酸化還元活性配位子としてアントラキノンジカルボン酸を用いて、Mn イオンと反応させることにより、Mn7 核クラスターがアントラキノンジカルボン酸により架橋された三次元構造 MOF を得た。これを正極活物質とするリチウム電池を作製し、その電池特性を測定したところ、従来の Li イオン電池よりも大きな電池容量を 100 サイクル以上も安定に示した。In situ Mn K-edge XAFS 分析などより、Mn イオンの酸化還元反応およびアントラキノンの 2 電子の酸化還元反応によりこの大きな電池容量を説明できることが分かった。また、固体 NMR 測定から、この電池反応には PF₆⁻イオンと Li⁺イオンの両方が関与しており、高いクロール効率などの点で非常に有望な電池となることが分かった。一方で、他の酸化還元活性な配位子としてジスルフィド配位子を用いた MOF を合成してその電池特性を計測し、同じく Li イオン電池よりも大きな容量を安定に取り出すことができた。XAFS 分析などから、通常、ジスルフィド化合物では、酸化還元反応により S-S 間結合が切れるため不可逆な反応となるが、MOF に配位子として組み込むことで、酸化還元反応による S-S 結合の開裂と再結合が可逆に起きることが分かった。このことは、3次元の強固な構造を有する MOF の効果であり、電気化学的動的共有結合が実現できたことを意味する。このように、様々な多電子レドックス MOF を用いて安定に大きな電池容量を有する電池の開発を行った。</p>					
キーワード FA	二次電池	金属有機構造体	XAFS	ジスルフィド	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

Metal organic framework (MOF) is a kind of porous materials composed of metal ions and ligands. Because of the robust frameworks and dual redox reactions of metal ions and ligands, MOFs have been used as cathode active materials of rechargeable batteries with a high capacity during multiple cycles[1]. In this work, we used MOF with a disulfide moiety in ligands as cathode since disulfide undergoes two-electron redox reaction and is promising for high capacity batteries.

Firstly, the solvothermal reaction between Mn ions and anthraquinone dicarbocyalte (AQDC) gave a new 3-D structure MOF, in which Mn 7 clusters were bridged by AQDC ligands. Charge/discharge curves of the Li battery using this Mn-MOF as cathode active materials exhibited a gravimetric capacity of 200 mAh/g during 100 cycles, which is larger than that of the usual Li ion battery. In situ Mn K-edge XAFS analyses demonstrated that this large capacity can be explained by Mn valence change between 3+ and 2+ and two electrons redox of anthraquinone groups. Solid-state NMR studies also revealed that this electrochemical process includes both Li⁺ and PF₆⁻, which suggested that this battery is promising in the viewpoint of high Coulomb efficiency.

We also examined the battery performance of two-dimensional MOF composed of Cu ions and redox active dipyridyl disulfide ligands. As a result, this battery exhibited a higher capacity of 174 mAh/g and a stable cycle performance. Cu and S K-edge XAFS analyses revealed that this phenomenon was caused by a reversible dual redox reaction of Cu ions and disulfide ligands. This indicated that the robust MOF framework enabled disulfide ligands to break and recombine S-S bonds reversibly in the battery reaction.

In this work, we succeeded in the development of Li batteries with a high capacity and a stable cycle performance by using multi-electrons redox MOFs as cathode active materials.