

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 17 日現在

機関番号：34504

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13769

研究課題名(和文) MOFを基盤とするエネルギー材料の創製と応用

研究課題名(英文) Development of energy materials based on MOF and their applications

研究代表者

吉川 浩史 (Yoshikawa, Hirofumi)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：60397453

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、二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とMnイオンから成る新規多電子レドックス金属有機構造体(MOF)を作製し、これを正極材料とするリチウム電池が従来のリチウムイオン電池よりも大きな容量と安定なサイクル特性を示すことを見出した。In situ XAFSおよび粉末X線回折より、Mnイオンとアントラキノン両方の酸化還元により大きな容量が得られることを明らかにするとともに、電解質カチオンおよびアニオンの両方が関与するデュアルイオン電池であることを示した。また、ポリオキシメタレートとMOFからなるPOMOFの電池特性やMOFを鋳型とする炭素材料の作製も行った。

研究成果の概要(英文)：Metal organic frameworks (MOFs) have attracted much attention due to their application to energy storage. So far we have suggested a facile synthetic strategy to incorporate the redox active sites on both metal and ligand. In this work, we synthesized a novel MOF (Mn-MOF) consisting of Mn ions and AQDC ligands, and examined its battery performance. The Mn-MOF battery exhibited a gravimetric capacity of 200 mAh/g, which agreed well with the theoretical value of 190 mAh/g, assuming two electrons were accepted per anthraquinone and one electron for each manganese cation, and exhibited an excellent cyclability in the cycle performance test. Operando Mn K-edge XANES analysis on the Mn-MOF battery demonstrated that the electrochemical process of Mn-MOF was explained by both redox reactions of Mn ions and anthraquinone. We also studied the battery performance of POMOF, which is composed of MOF and polyoxometalate (POM), and the preparation of carbon materials by using MOFs as a template.

研究分野：機能物性化学

キーワード：金属有機構造体 二次電池 ポリオキシメタレート 炭素材料 XAFS

1. 研究開始当初の背景

本研究対象の金属有機構造体 (Metal-Organic Framework: MOF) は金属イオンと架橋有機配位子間の自己組織的な錯形成により生み出される周期性の高い結晶性化合物であり、内部に規則的な空孔を有することから、ガス貯蔵材料・吸着分離材料・不均一系触媒材料として非常に注目を集め、ここ20年来精力的な研究がなされてきた。MOFは、他の多孔性材料であるゼオライトやメソポーラスシリカなどに比べて軽量であり、また穏和な条件下で合成可能であることから、金属イオンや有機配位子を代えることで、孔径や物性をコントロールできるといった特徴を有する。

一方で、我々はこれまでに、多核金属錯体分子 (分子クラスター) を正極活物質とする新しい二次電池を開発し、それが分子クラスターの数十電子にも及ぶ酸化還元により、従来のリチウムイオン電池より大きな容量を示すことを明らかにした。また、活物質である分子クラスターと様々なナノ炭素 (SWNT やグラフェンなど) を複合化させることにも成功し、より高い表面積を有するナノ炭素を用いることにより蓄電特性を大幅に向上させることに成功した。このような知見を基に、我々は上記で述べた MOF に着目し、分子クラスターをレドックス活性な有機配位子で架橋した MOF を作製できれば、クラスターおよび有機配位子両方の酸化還元による大容量と MOF の空孔に由来した電解質イオンのより効率的な拡散による高性能な蓄電材料が創製可能ではないかと着想した (図1)。さらに、ナノ炭素との複合化研究からより表面積の高いナノ炭素材料の創製と応用の必要性を感じ、その空孔や高い表面積などから、電極材料や水素吸蔵などへの応用の観点で近年非常に注目を集めているメソポーラスカーボン (MPC) の新しい効率的な作製法として、MOF を鋳型に高機能な MPC を開発し (図1)、それを各種エネルギーデバイスへ応用することを着想した。

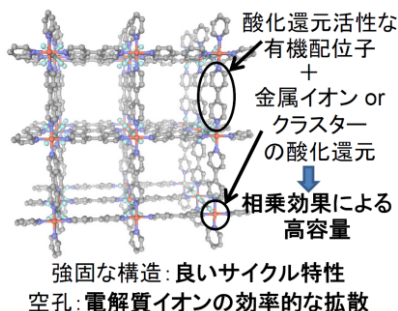


図1、本研究

2. 研究の目的

本研究では、我々の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、この MOF のエネルギー材料としての可能性を探索する。具体的には、酸化還元活性な有機配位子を有する MOF を

創製し、有機配位子と金属イオン両方の酸化還元に基づいた大容量と MOF の構造的安定性に由来する高性能な電池正極材料を開拓する。また、酸化還元活性な配位子だけではなく、大容量の充放電が可能な多核金属錯体であるポリオキシメタレート (POM) を MOF と組み合わせることで、大容量と安定なサイクル特性を目指す。さらに、MOF そのものではなく、MOF を鋳型とする高機能な多孔性ナノ炭素材料の創製と各種エネルギーデバイスへの応用にも取り組み、MOF を基盤とする新しいエネルギー材料創製の礎を築くことを目的とする。

3. 研究の方法

まず、酸化還元活性な有機配位子を有する MOF の研究については、アントラキノンジカルボン酸を Mn 塩と反応させることにより、新規 MOF である  $[Mn_7(2,7\text{-AQDC})_6(2,6\text{-AQDC})(\text{DMA})_6]_x(\text{Mn-MOF, DMA: N, N-dimethylacetamide})$  を得た。得られた単結晶について X 線構造解析を行うとともに、これを正極活物質とする Li 電池を作製し、定電流法によりその充放電測定を行った。また、放射光施設にて、充放電中の Mn K-edge XAFS および粉末 X 線回折測定を行い、反応機構解明を行った。

次に、POM と MOF を組み合わせた系について、 $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4+}$  を含む  $[\text{Cu}_5(2\text{-pytz})_6(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (図2) と  $[\text{Cu}_3(2\text{-pytz})_4\text{bipy}][\text{H}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{bipy}$  の作製に取り組んだ。前者 ( $\text{Cu-SiMo}_{12}$ ) については、 $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $2\text{-pytz}$  (=5-(2-pyridyl)-1H-tetrazole) からなる水溶液を  $160^\circ\text{C}$  で4日間、加熱することにより合成した。後者 ( $\text{Cu-bipy-SiMo}_{12}$ ) の場合、 $4,4'\text{-bipy}$  を加えて同様の手順で合成を行った。得られた物質を XRD で同定し、それらの電池特性を調べるため、活物質を 30wt%、カーボンブラック (CB) 50wt%、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 20wt% からなる正極を用いてリチウム電池を作製し、充放電測定を行った。また、POM のみの電池特性と比較するため、 $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  を正極活物質とした電池を作製し、充放電特性を測定した。なお、電圧範囲は 1.5-3.5V、電流値は 100 mA/g とした。

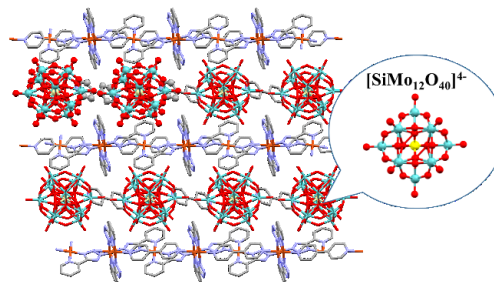


図2、Cu-SiMo<sub>12</sub>の構造

最後に、MOF を鋳型とする高機能な多孔性ナノ炭素材料として、テレフタル酸配位子と亜鉛イオンからなる金属有機構造体 (MOF) で

ある  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3]_n$  (Zn-MOF) を用いて、これを高温で焼成後、酸処理することにより、多孔性炭素を得た。なお、Zn-MOF の作製条件を変えることで、粒子の形状をコントロール可能であり、それがどのように焼成後の炭素の形状に影響するかを調べた。

#### 4. 研究成果

図3は、2,7- $\text{H}_2\text{AQDC}$  および 2,6- $\text{H}_2\text{AQDC}$  配位子と Mn イオンから成る新規 Mn-MOF の構造である。これより、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を有し、1次元チャンネルが形成されていることが分かる。これを正極活物質とする二次電池を作製し、その電池特性を測定したところ、図4のように、1サイクル目の充電過程で 70 Ah/kg、その後の充放電過程では、2段階のプラトーを示しながら 200 Ah/kg の充放電容量を安定に示すことが明らかとなった。

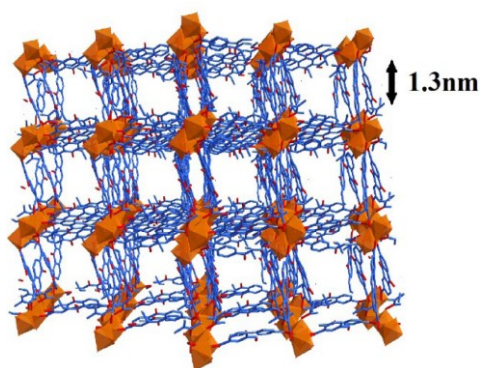


図3、新規 Mn-MOF の構造

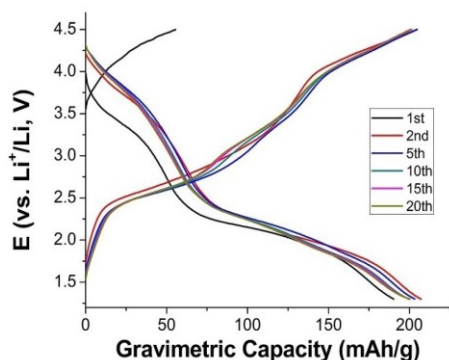


図4、新規 Mn-MOF 電池の充放電曲線

これについて、電池充放電中の *in situ* Mn K-edge XAFS を測定したところ、高い電圧のプラトーは  $\text{Mn}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$  の酸化還元反応に、低い電圧のプラトーはアントラキノンの2電子の酸化還元には帰属でき、これにより充放電容量を説明できることが分かった。さらに、特殊なコインセル電池を用いて、電池充放電中の *in situ* 粉末 X 線回折測定 (PILATUS 100K 2-D 半導体検出器、測定時間: 10 s、波長: 1.0 Å、2θ 角度: 2–10°) を行った。その結果、1サイクル目の充電過程において(100)面に帰属されるピークが低角度側に分裂し、その後強度が弱くなるという挙動が観測された。

(100)面間隔は1次元チャンネルの幅に対応するものであり、充電過程で Mn イオンが酸化されるとともに、電解液中の  $\text{PF}_6^-$  イオンがチャンネルに取り込まれてその間隔が大きくなり、その後、さらに  $\text{PF}_6^-$  が取り込まれることで構造的な歪みとディスオーダーが起きたと考えられる。なお、このような充電過程における  $\text{PF}_6^-$  イオンの取り込みは、 $^{19}\text{F}$  固体 NMR から示唆され、Mn-MOF 電池が、 $\text{PF}_6^-$  イオンと  $\text{Li}^+$  イオンの両方が関与するデュアルイオン電池であることが分かった。このような反応機構を有する電池はまだ報告例が少なく、高いクロン効率や様々な電解質を利用できるという点で非常に有望である。MOF は大きな空孔を有する物質群であることから、今後、このような電池を実用化するうえで必要不可欠な材料であると考えられる。

次に、POMOF 材料の電池特性の結果について述べる。Cu-SiMo<sub>12</sub>、Cu-bipy-SiMo<sub>12</sub> 及び H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> を正極活物質として用いた電池のサイクル特性を図5に示す。1サイクル目の放電容量では、Cu-SiMo<sub>12</sub>、Cu-bipy-SiMo<sub>12</sub> ともに H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> よりも大きい容量を示した。特に、Cu-bipy-SiMo<sub>12</sub> では 252 mAh/g と二倍以上の容量を示し、理論容量 248 mAh/g とほぼ一致する結果を得た。しかし、サイクル特性に関しては大きく改善することができなかった。原因として、活物質が電解液に溶出している可能性が考えられ、今後検討を行う。

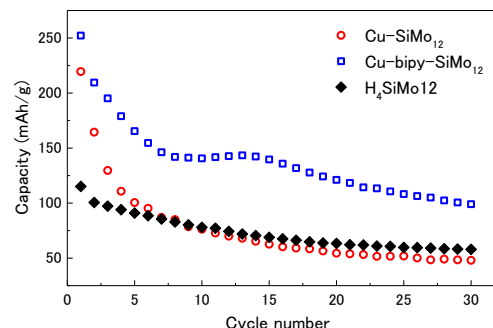


図5、Cu-SiMo<sub>12</sub>、Cu-bipy-SiMo<sub>12</sub> 及び H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 電池のサイクル特性

最後に、Zn-MOF については、作製条件によってナノからマイクロメートルまで粒径をコントロールすることが可能であることを明らかにし、それらを用いて焼成、酸処理を行った結果、もとの形状をそのまま保持した炭素材料が得られることを SEM 測定などにより見出した。

以上のように、本研究課題では、様々な酸化還元活性 MOF 材料の合成とそれを正極材料とするリチウム電池の作製に取り組み、MOF の特徴を活かした高容量かつ安定なサイクル特性の二次電池の開発に成功した。なかには、新しい電池反応機構を有するものがあることを明らかにし、高性能な次世代蓄電材料の開発に重要な知見を得た。一方で、MOF

を鋳型とする炭素材料については作製にのみとどまった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① K. Uemura, N. Uesugi, A. Matsuyama, M. Ebihara, H. Yoshikawa, K. Awaga, Integration of Paramagnetic Diruthenium Complexes into an Extended Chain by Heterometallic Metal–Metal Bonds with Diplatinum Complexes, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 7003-7011, 査読有, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00741
- ② Z. Zhang, H. Yoshikawa, Z. Zhang, T. Murayama, M. Sadakane, Y. Inoue, W. Ueda, K. Awaga, M. Hara, Synthesis of Vanadium-Incorporated, Polyoxometalate Based Open Frameworks and Their Applications for Cathode-Active Materials, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 2016, 1242-1250, 査読有, DOI: 10.1002/ejic.201501396
- ③ Z. Zhang, H. Yoshikawa, K. Awaga, Discovery of a “Bipolar Charging” Mechanism In the Solid-State Electrochemical Process of a Flexible Metal–Organic Framework, *Chem. Mater.*, 2016, 28, 1298-1303, 査読有, DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04075
- ④ S. Osumi, S. Saito, C. Dou, K. Matsuo, K. Kume, H. Yoshikawa, K. Awaga, S. Yamaguchi, Boron Doped Nanographene: Lewis Acidity, Redox Properties, and Battery Electrode Performance, *Chem. Sci.*, 2016, 7, 219-227, 査読有, DOI: 10.1039/C5SC02246K
- ⑤ Y. Sun, T. Nakayama, H. Yoshikawa, Synthesis of uniform single-wall carbon nanotubes using Mn<sup>12</sup> clusters as the catalyst precursor, *Diamond and Related Materials*, 2015, 56, 42-46, 査読有, DOI: 10.1016/j.diamond.2015.05.001
- ⑥ J. Qian, J. Hu, H. Yoshikawa, J. Zhang, K. Awaga, C. Zhang, External Template Assisted Formation of Octacyanometalate Based M<sup>V</sup>-Mn<sup>II</sup> (M = W, Mo) Bimetallic Coordination Polymers with Magnetic Properties, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 12, 2110-2119, 査読有, DOI: 10.1002/ejic.201403223
- ⑦ L. Hu, X. Liu, S. Dalgleish, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa, K. Awaga, Organic optoelectronic interfaces with anomalous transient photocurrent, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 5122-5135, 査読有, DOI: 10.1039/c5tc00414d

[学会発表] (計 8 件)

- ① Hirofumi Yoshikawa, Heng Wang, Rechargeable Batteries Using Polyoxovanadate Related Compounds as Cathode Active Materials、日本化学会 第 97 春季年会 (2017)、慶應義塾大学 日吉キャンパス (神奈川県・横浜市)、2017 年 3 月 16 日～19 日
- ② Hirofumi Yoshikawa, Solid-state Electrochemistry of Coordination Compounds, 10th High-Tech Research Center International Symposium “Supramolecular Science-Based Organic Materials and Devices”, Toho University (千葉県・習志野市), Dec. 9-11, 2016
- ③ 吉川浩史, 清水剛志、多電子の酸化還元能を有する金属有機構造体を正極活物質とする二次電池の開発、第 57 回電池討論会、幕張メッセ 国際会議場 (千葉県・千葉市)、2016 年 11 月 29 日～12 月 1 日
- ④ Hirofumi Yoshikawa, Solid-state Electrochemistry of Molecular Clusters, Satellite meeting of ICM2016 “Molecular Technology for the Design and the Control of Functionalities in Materials”, Hall D1, Tokyo International Forum (東京都・千代田区), September 3, 2016
- ⑤ 吉川浩史、金属錯体系材料を正極活物質とする高性能二次電池の開発研究、新型電池オープンラボ第 18 回講演会、神奈川大学横浜キャンパス (神奈川県・横浜市)、2016 年 5 月 18 日
- ⑥ 吉川浩史、金属錯体系材料を正極とする高性能な二次電池の開発と放射光を利用した電池反応解析、第 2 回計算科学連携センターセミナー、姫路じばさんビル (兵庫県・姫路市)、2016 年 3 月 10 日
- ⑦ 吉川浩史、放射光を利用した多電子レドックス MOF の電池反応解析—粉末 X 線と XAFS、第 5 回名古屋大学シンクロトロン光研究センターシンポジウム、名古屋大学 (愛知県・名古屋市)、2016 年 1 月 14 日
- ⑧ 吉川浩史、張中岳、阿波賀邦夫、多孔性金属錯体を正極活物質とする二次電池の充放電特性と機能解明、2015 年電気化学秋季大会、埼玉工業大学 (埼玉県・深谷市)、2015 年 9 月 11 日～12 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.kg-nanotech.jp/yoshikawa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 浩史(YOSHIKAWA HIROFUMI)  
関西学院大学・理工学部・准教授  
研究者番号：60397453

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

谷藤 尚貴 (TANIFUJI NAOKI)  
米子工業高等専門学校・物質工学科・准教授  
研究者番号：80423549

阿波賀 邦夫 (AWAGA KUNIO)  
名古屋大学・大学院理学研究科物質理学専攻・教授  
研究者番号：10202772

(4) 研究協力者

なし