

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：55101

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14727

研究課題名（和文）金属有機構造体を正極活物質とした、正極/電解液界面における脱溶媒和の制御

研究課題名（英文）Control of Li-ion Desolvation at the Interface between Cathode and Liquid Electrolyte using Metal Organic Frameworks

研究代表者

清水 剛志 (Shimizu, Takeshi)

米子工業高等専門学校・総合工学科・特命助教

研究者番号：50845386

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、電極|電解液界面におけるリチウムイオンの脱溶媒和の促進に基づく高速充放電の実現を目的に、鉄イオン Fe^{3+} と2-アミノテレフタル酸からなる金属有機構造体MIL-101(Fe)-NH₂を正極活物質としたリチウムイオン電池を作製した。リチウムイオン電池の充放電測定と交流インピーダンス測定を行ったところ、MIL-101(Fe)-NH₂はMIL-101(Fe)よりも大きな容量と小さな電荷移動抵抗を示した。これは、表面の親水基NH₂と電解液分子のカルボニル基との水素結合を駆動力とし、電極|電解液界面においてリチウムイオンの脱溶媒和が促進されたことを示唆する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、脱炭素社会の実現に向けて電気自動車の普及が進められているが、蓄電池の充電時間が長いこと普及率は1割にも満たない。また、電極|電解液界面におけるリチウムイオンの脱溶媒和が律速段階であり、現在の活物質開発技術では脱溶媒和を促進することが困難である。本研究では、活物質に極性基を導入することで蓄電池の充電時間を短縮できることが示唆され、電気自動車の普及に貢献するとともに、電極|電解液界面におけるリチウムイオンの脱溶媒和を促進する新しい手法を見出した。

研究成果の概要（英文）：In this study, for the purpose of realizing high-speed charging/discharging based on promotion of desolvation of lithium ions at the electrode/electrolyte interface, we investigated a metal-organic framework MIL-101(Fe) composed of iron ions Fe^{3+} and 2-aminoterephthalic acid. A lithium-ion battery with -NH₂ as the positive electrode active material was fabricated. Charge/discharge and AC impedance measurements of lithium-ion batteries showed that MIL-101(Fe)-NH₂ had a larger capacity and a smaller charge transfer resistance than MIL-101(Fe). This suggests that the desolvation of lithium ions at the electrode/electrolyte interface is promoted by the hydrogen bond between the surface hydrophilic group NH₂ and the carbonyl group of the electrolyte molecule as the driving force.

研究分野：錯体化学 電気化学

キーワード：電極|電解液界面 脱溶媒和 金属有機構造体

様式 F-19-2

1. 研究開始当初の背景

近年、脱炭素社会の実現を目的として電気自動車（EV）を普及させるべく、高性能な二次電池が求められている。二次電池は、電解質で満たされた容器に正極と負極を挿入した構造をもち、電極中の活物質の可逆な酸化還元反応とイオン挿入脱離に基づいて繰り返し充放電できる。これまでに、金属酸化物を正極活物質の開発によって高容量と高電圧をもつとしたリチウムイオン電池（LIB）が普及し、ガソリンの代替エネルギー源としてEVに搭載する試みもなされてきた。しかし、EVは、使用までに長い充電時間が必要となるため、LIBの高性能化が求められている。長時間充電はリチウムイオン Li^+ の脱溶媒和に起因しており、特に、空孔の狭い金属酸化物系正極へ挿入する際の律速段階となっていた。LIB内部の Li^+ は、電解液を構成する有機分子のカルボニル酸素との静電的相互作用により、大きな半径をもつ溶媒和構造を形成しているため、 Li^+ のみ活物質へ挿入される直前に脱溶媒和過程を経由しなければならない（図1）。しかし、溶媒和構造は安定であるため、脱溶媒和を促進させるには正極活物質表面が電解液分子と強く相互作用する必要がある。このような背景から、申請者は、LIBの充電時間を短縮するためには表面物性に着目した正極活物質の設計が重要であると考えた。

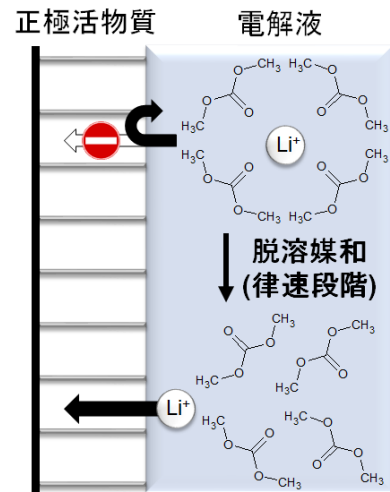


図1 正極/電解液界面における Li^+ 挿入の過程

2. 研究の目的

本研究では、 Li^+ の脱溶媒和の促進を目的に、極性基を含む金属有機構造体（MOF）を正極活物質としたLIBを開発した。MOFとは、金属イオンと配位子との連続的な配位結合からなる物質群であり、金属イオンと配位子との無数の組合せによって様々な構造および表面物性を示す。その中でも、MIL-101-Fe（図2、組成式： $\text{Fe}_3(\text{O})\text{Cl}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$ ；式量 711）は塩化鉄（III） FeCl_3 と配位子テレフタル酸 BDC-H（組成式： $\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ）を試薬として合成されるMOFであり、酸化還元反応 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ を駆動力として、これまでにLIBの正極活物質として用いられてきた。また、テレフタル酸を2-アミノテレフタル酸 BDC-NH₂（組成式： $\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ ）に置き換えたMIL-101(Fe)-NH₂（組成式： $\text{Fe}_3(\text{O})\text{Cl}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_4\text{-NH}_2)_3$ ；式量 952）も合成されており、極性基-NH₂で覆われた表面と極性分子との相互作用を介して、MIL-101(Fe)がさまざまな液体を吸着できると明らかにされてきた。本研究では、MIL-101(Fe)-NH₂に含まれる鉄イオンの酸化還元反応 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ に伴う Li^+ 挿入脱離と極性表面による極性液体の吸着能を利用し、 Li^+ の速い脱溶媒和による高速充放電可能な二次電池の開発を行った。

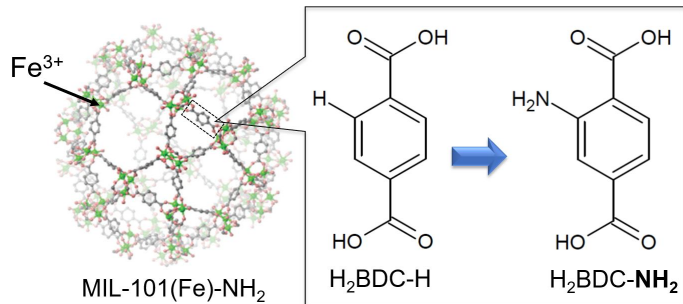


図2 MIL-101(Fe)-NH₂の単位構造と配位子

本研究では、MIL-101(Fe)-NH₂に含まれる鉄イオンの酸化還元反応 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ に伴う Li^+ 挿入脱離と極性表面による極性液体の吸着能を利用し、 Li^+ の速い脱溶媒和による高速充放電可能な二次電池の開発を行った。

3. 研究の方法

1. MIL-101(Fe)-NH₂の合成

既報の合成法に基づき、金属塩 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と配位子 $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ の N,N' -ジメチルホルムアミド（DMF）溶液からMIL-101(Fe)-NH₂を得た。また、MIL-101(Fe)-NH₂の同定では、同型の結晶構造をもつMIL-101(Cr)のXRDパターンとの比較、および赤外分光測定により、結晶構造の一致性と置換基-NH₂の導入を確認した。なお、比較対象として、金属塩 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と配位子 $\text{H}_2\text{BDC-H}$ を含むDMF溶液を用いた同様の方法により、MIL-101(Fe)の合成および同定も行った。

2. 極性基-NH₂による脱溶媒和エネルギーの変化

MIL-101(Fe)-NH₂に Li^+ が挿入される電圧を探索するとともに、 Li^+ 挿入の抵抗値変化から脱溶媒和を定量化した。まず、MIL-101(Fe)-NH₂とアセチレンブラック、ポリフッ化ピリリデン（重量比 60 : 30 : 10）からなるスラリーを塗布したアルミ箔を正極、リチウム金属を負極、1 M LiPF_6 in DMCを電解液とした二極式セルを作製した。次に、このセルを用いた定電流間欠滴定法によって、微小電流量に対する電圧変化の最大値を得ることで、MIL-101(Fe)-NH₂の酸化還元電位を決定した。続いて、同様の二極式セルを用いた電気化学インピーダンスによって電荷移動抵抗の温度依存性から、脱溶媒和エネルギーを算出した。具体的には、ナイキストプロット半円右端の実数成分から電荷移動抵抗を得ることで、15, 25, 35, 45, 55°Cにおける温度変化とアレニウスプロットから脱溶媒和エネルギーを算出した。また、同様の実験をMIL-101(Fe)についても行った。

3. 極性基-NH₂による電池特性の変化

MIL-101(Fe)-NH₂を正極活物質とした二極セルを用いて、レート1Cでの充放電測定を行った。同様の実験を MIL-101(Fe)についても行い、極性基-NH₂による脱溶媒和の促進が電池特性に及ぼす影響を定量化した。

4. 研究成果

図3に MIL-101(Fe) および MIL-101(Fe)-NH₂ の PXRD パターンを示す。MIL-101(Fe) および MIL-101(Fe)-NH₂ の 8、9° にピークを持つパターンは、これまでに報告された MIL-101(Fe) および MIL-101(Fe)-NH₂ の典型的な回折パターンと類似していた。これらは両方とも *Fd-3m* 立方対称性を示したことを示す。ただし、MIL-101(Fe)-NH₂ の構造は MIL-101(Fe) の構造とは異なっており、MIL-101(Fe)-NH₂ に置換基 NH₂ 基が導入されると新しい結晶相が形成されたことが示されている。これは、結晶構造が MIL-101(Fe) および MIL-101(Fe)-NH₂ と同じである MIL-101(Cr) および MIL-101(Cr)-NH₂ でも観察されており、MIL-101(Fe)-NH₂ は新しい結晶相を持つ典型的な MIL 特有の構造を持っていることがわかった。また、MIL-101(Fe)、MIL-101(Fe)-NH₂、および H₂BDC-NH₂ の IR スペクトルを図4(a)に示す。図(b)と(c)は 1800~1000cm⁻¹ と 3200~3650 cm⁻¹ の IR スペクトルで、それぞれカルボン酸塩と NH の典型的な振動領域に対応する。図4(b)に示すように、MIL-101(Fe) のスペクトルでは 1393 および 1604 cm⁻¹ に、MIL-101(Fe)-NH₂ のスペクトルでは 1381 および 1576 cm⁻¹ にピークが観察される。MIL-101(Fe)-NH₂ (3330 および 3464 cm⁻¹) および H₂BDC-NH₂ (3381 および 3500 cm⁻¹) のスペクトル (図4(c)) に弱い強度のピークが観察された。これらは、1300~1700 cm⁻¹ の範囲のカルボキシレートおよび 3330~3500 cm⁻¹ の範囲の NH の伸縮振動に対応する。さらに、MIL-101(Fe)-NH₂、H₂BDC-NH₂、MIL-101(Fe) のスペクトルでは 1492 および 1495、1502 cm⁻¹ にピークが観察され、BDC 骨格の振動を示している。したがって、MIL-101(Fe) および MIL-101(Fe)-NH₂ には、それぞれ配位子 BDC-H および BDC-NH₂ が含まれていることが示された。

MIL-101(Fe)と MIL-101(Fe)-NH₂ の電荷移動抵抗の温度依存性について、アレニウスプロットで表した結果をそれぞれ図5(a), (b)に示す。アレニウスの式の傾きが Li⁺挿入に関する活性化エネルギーに等しく、律速段階の脱溶媒和を反映している。すなわち、MIL-101(Fe)と MIL-101(Fe)-NH₂ それぞれの脱溶媒和は、38.5、31.8 kJ と算出され、MIL-101(Fe)-NH₂ の Li⁺挿入が速度論的に有利であることが示された。さらに、図5(c)に示すように、MIL-101(Fe)-NH₂ の容量は、MIL-101(Fe)に比べて、高い容量を示した。これは、極性基-NH₂をもつ表面で脱溶媒和が促進されたことで、より多くの Li⁺が正極活物質に挿入されたことを示唆する。

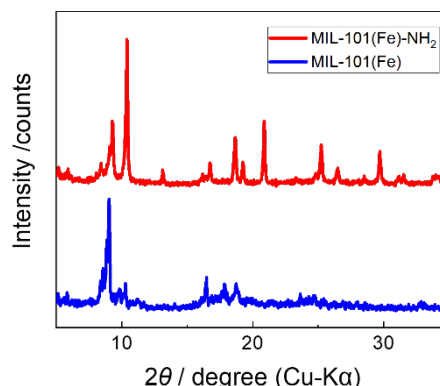


図3 粉末 X 線回折パターン (赤 : MIL-101(Fe)-NH₂ 青 : MIL-101(Fe))

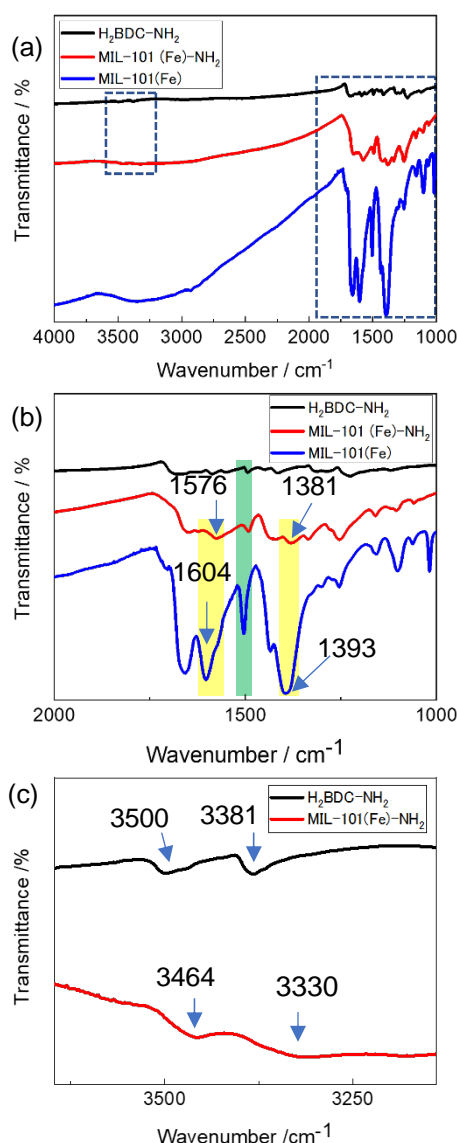


図4 IR スペクトル ((a) : 4000-1000 cm⁻¹、(b) : 1800-1000 cm⁻¹ (c) : 3200-3650 cm⁻¹ ; 黒 : H₂BDC-NH₂、赤 : MIL-101(Fe)-NH₂、青 : MIL-101(Fe))

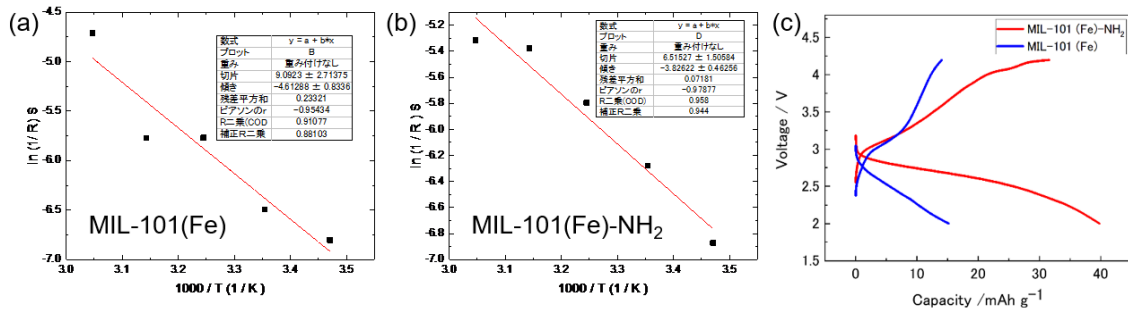


図 5 電荷移動抵抗に関するアレニウスプロット ((a) : MIL-101(Fe) (b) : MIL-101(Fe) -NH₂)
 (c) 充放電曲線 (赤 : MIL-101(Fe)-NH₂ 青 : MIL-101(Fe))

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takeshi Shimizu, Ayako Murakami, Misaki Yamamura, Hiroshi Imamura, Hirona Yamagishi, and Yusaku Yamamoto	4. 巻 23
2. 論文標題 Changes in Crystal Structure and Battery Performance of MIL-101 (Fe) upon Introduction of Substituent NH ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Mem. SR Center Ritsumeikan Univ.	6. 最初と最後の頁 15-18
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------