

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：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288034

研究課題名(和文) 固体電気化学を基盤としたナノ材料の新機能創出

研究課題名(英文) New functions of nanomaterials investigated by using solid-state electrochemistry

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) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、真に実用可能なレベルの蓄電(二次電池)特性を有する有機無機複合材料を創製して、その高性能蓄電特性を開拓するとともに、金属酸化物の固体電気化学反応による新奇物性開拓研究にも取り組んだ。その結果、酸化還元活性な配位子を有する金属有機構造体を正極材料とすることで、高容量かつ安定なサイクル特性を有する二次電池の開発に成功した。一方で、電気化学物性については、金属酸化物超伝導体を対象に、その電気化学反応による超伝導状態の制御を試みた結果、YBCOでは連続的に超伝導フラクションを減少させることができ、リチウムチタン酸では、電解質溶液により可逆に転移温度を変化させることができた。

研究成果の概要(英文)：In this work, we tried to develop high performance rechargeable batteries by using metal-organic frameworks (MOFs) and investigate new solid-state physical properties of transition metal oxides, based on the solid-state electrochemical reactions. Firstly, we succeeded in synthesizing a novel MOF (Mn-MOF) consisting of Mn ions and AQDC ligands, and found that the Mn-MOF battery exhibited a high gravimetric capacity of 200 mAh/g and an excellent cyclability in the cycle performance test. Then, we examined electrochemical control of superconductivity of YBCO and LTO (LiTi₂O₄). In YBCO, as the voltage decreased below 1.5 V in discharge process, its diamagnetic susceptibilities at 10 K gradually decreased, although T_c was not changed. When the voltage finally reached 0.95 V, magnetic susceptibilities became nearly zero in a whole temperature region, which means that its superconducting transition disappeared. In the case of LTO, we succeeded in controlling T_c by the electrolyte reversibly.

研究分野：機能物性化学

キーワード：固体電気化学反応 超伝導体 金属有機構造体 二次電池 XAFS

1. 研究開始当初の背景

固体電気化学反応は、蓄電池をはじめとする電池全般（太陽電池、燃料電池など）はもとより、有機 EL や FET デバイス、さらにはガスセンサーといった様々なエネルギーデバイスの動作原理であり、電極界面や電極内部などを舞台に電子（ホール）およびイオンによって引き起こされる様々な現象のアウトプットとして固有のデバイス特性を得ることが出来る。我々は、高い蓄電特性の実現などを目的に、これまでその研究対象とされていなかった多核金属錯体分子（分子クラスター）の固体電気化学研究に取り組んできた。その結果、多核金属錯体を正極活物質とするリチウム電池『分子クラスター電池』が従来のリチウムイオン電池よりも大きな放電容量を示すことを初めて見出し、operando X線吸収微細構造(XAFS)分析から分子クラスターの数十電子もの還元（超還元）がこの大容量の原因であることを明らかにした。通常、溶液中では数電子程度の酸化還元しか示さないことを考えると、このような電子スポンジ機能は固体電気化学反応において初めて見出された現象であり、分子クラスターが次世代二次電池の有望な電極物質であることを示す。

一方で、我々は、上記の高蓄電特性を追及する研究から、固体電気化学反応により、通常の化学合成では得られない酸化還元状態を持つ化学種の創製とその新規物性開拓が可能なることに着目した。分子磁性クラスターの一つであるプルシアンブルー（PB）類似体について、固体電気化学反応を用いて、これまでに未知の酸化還元状態とスピン状態を有する化学種を連続的に創製し、in situ 磁気測定システムを用いることで、そのフェリ磁性転移温度の変化を観測した。このことは、固体電気化学反応が新奇物性開拓の点で有用な手段であることを意味する。

本研究では、このような背景を基に、実用化可能なレベルの蓄電特性を有する物質群の開拓と固体電気化学反応による新しい物性化学研究をさらに深め、基礎（新現象・原理）と応用の両面で学術および社会に貢献する（図1）。

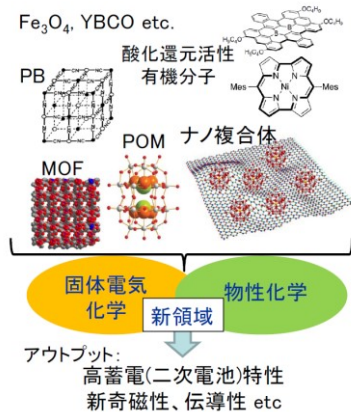


図1、本研究の概要

2. 研究の目的

本研究では、我々のこれまでの研究である「固体電気化学反応を基盤とした分子クラスターおよびそのナノ複合体の新機能開拓」で得られた知見を基に、真に実用可能なレベルの蓄電（二次電池）特性を有する分子クラスターおよびそのナノ複合材料を創製し、さらに、酸化還元活性な有機無機複合物質やナノ物質などの多様な材料の高性能蓄電特性を開拓することを目的とする。また、金属酸化物の固体電気化学反応による新奇物性開拓研究にも取り組み、電圧による室温磁気スイッチングや超伝導スイッチングといった新しいデバイスへの応用にもつながる新現象の探索を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、(1)ナノ分子およびナノ複合体の高蓄電特性の開拓、(2)固体電気化学を利用した新奇物性発現とスイッチング、二つの研究テーマについて実施した。以下にそれぞれの研究の方法を述べる。

(1)ナノ分子およびナノ複合体の高蓄電特性の開拓

これまでの研究を基に、酸化還元活性な有機配位子を有する金属有機構造体 (MOF) の高い電池特性の開拓を試みた。具体的には、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 $[Mn_7(2,7\text{-AQDC})_6(2,6\text{-AQDC})(\text{DMA})_6]_{\infty}(\text{Mn-MOF, DMA: N, N-dimethylacetamide})$ 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。なお、このような MOF に加え、3 次元空孔構造を有する POM である $\text{Mo}_{30.5}\text{V}_{9.5}\text{Bi}_{1.2}\text{O}_{112}$ (図2) についてもその電池特性と反応機構解明を試みた。

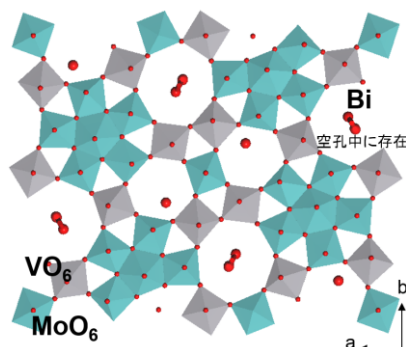


図2、 $\text{Mo}_{30.5}\text{V}_{9.5}\text{Bi}_{1.2}\text{O}_{112}$ の構造

(2)固体電気化学を利用した新奇物性発現とスイッチング

酸化鉄の磁性スイッチングに成功したことから、磁性以外の物性として、超伝導に着目し、その電気化学スイッチングを試みた。超伝導体は、超伝導転移温度以下で物質内部

に磁束が侵入できない完全反磁性を示すため(マイスナー効果)、磁化率の温度依存性を測定することでその超伝導転移温度を知ることができる。本研究では、図3に示すように、磁気測定装置(SQUID)に挿入可能な石英セル(15×7×5 mm³)を用いて、活物質である超伝導体とカーボンブラック(CB)、結着剤(PVDF)からなる混合物を正極とするリチウム二次電池を作製し、これを充放電装置と接続して室温で充放電を行い、ある電圧に達したところで SQUID 内に挿入し、100 Oe の磁場下で磁化率の温度依存性を昇温過程で測定した。

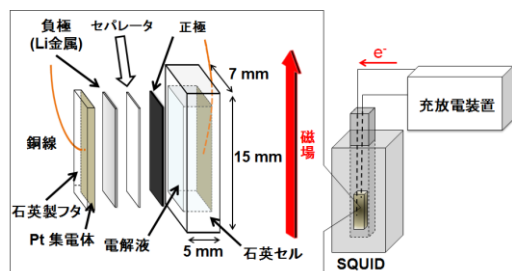


図3、In situ 電気化学-磁気測定システム

4. 研究成果

(1) ナノ分子およびナノ複合体の高蓄電特性の開拓

図4は、2,7-H₂AQDC および 2,6-H₂AQDC 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。

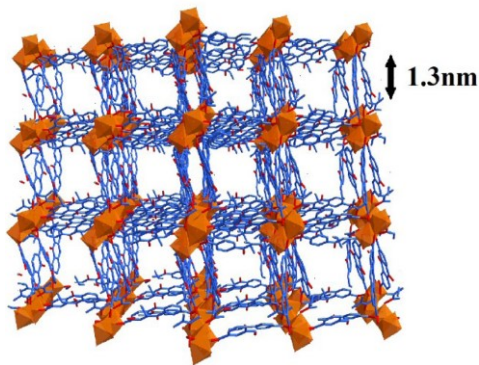


図4、Mn-MOF の構造

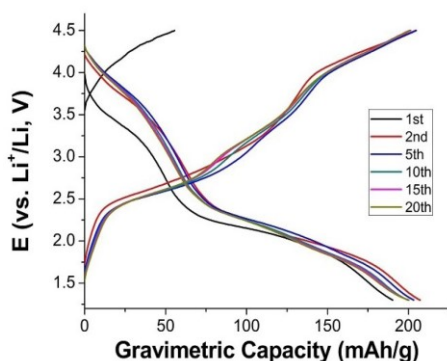


図5、Mn-MOF 電池の充放電曲線

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5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。

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 Mn^{II}⇌Mn^{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 PF₆⁻ 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 PF₆⁻ 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 PF₆⁻ イオンの取り込みは、¹⁹F 固体 NMR から示唆され、Mn-MOF 電池が、PF₆⁻ イオンと 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、Mo_{30.5}V_{9.5}Bi_{1.2}O₁₁₂ について検討したところ、組成式当たり 70 電子以上の酸化還元による 350 Ah/kg 以上の大きな容量と 100 サイクル以上の安定なサイクル特性が得られ、これらもまた有望な正極材料であることが分かった。

(2) 固体電気化学を利用した新奇物性発現とスイッチング

ここでは、金属酸化物超伝導体として YBCO (YBa₂Cu₃O_{7-δ}) を対象に、図3のシステムを利用して測定した各電圧における YBCO の磁化率の温度依存性を図6に示す。充放電前では、92 K 以下で超伝導転移に由来する大きな反磁性磁化率の減少が観測された。この放電過程において、磁化率の減少が始まる温度(超伝導転移温度)はほぼ変化しないものの、反磁性磁化率の値は徐々に減少し、最終的に 0.95 V では、全温度領域にわたってほぼ 0 の値を示し、超伝導転移を示さなくなった。一方で、0.9 V まで放電したのち 3.5 V まで充電しても超伝導は消失したままであり、不可逆な変化であることがわかった。

この過程について、ex-situ 粉末 X 線回折お

よび Cu K-edge X 線吸収端近傍構造(XANES) 分析を行った結果、放電過程において、1.3 V 以下で Cu^{2+} から Cu^+ への価数変化に伴い、YBCO の構造が変化することを確認した。さらに、0.4 V まで放電することで、 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$ への還元反応が起き、アモルファス構造の銅が生成した。一方で、1.0 V まで放電した後 4.2 V まで充電しても、 Cu^+ から Cu^{2+} への価数変化は不完全であり、YBCO の構造も充放電前には戻らなかった。これらの結果から、電気化学反応を利用して、YBCO の超伝導状態を段階的に消失させることができることが分かった。

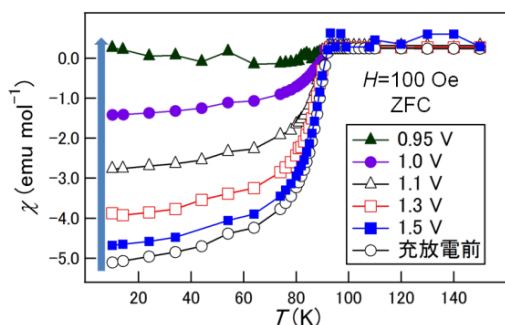


図 6、放電過程での各電圧における YBCO の磁化率の温度依存性

次に、スピネル構造を有する LTO (LiTi_2O_4 , 超伝導転移 12 K) を対象にしたところ、これを正極活性物質とする電池を作製しただけで、極低温における超伝導フラクシオンが 100 分の 1 程度になることが分かった。これは、電池の自己放電によって起きた現象であると考えられ、LTO の超伝導状態が電気化学的に非常に不安定であることを示唆する。なお、この電池を充放電し、様々に電圧を調整したが、LTO の超伝導が回復することはなかった。そこで、LTO 正極を電解液(1M LiPF_6 のエチレンカルボネート/ジエチルカーボネート溶液)に浸漬することで、LTO の超伝導状態がどのように変化するかを検討した。その結果、図 7 上に示すように、電解液への浸漬により、超伝導転移温度が 12 K から 13.5 K へと上昇した。この要因について、粉末 X 線回折測定および Ti K-edge XAFS 分析を行ったところ、Ti イオンの価数変化を伴わない構造変化に由来するものであることが分かった。なお、YBCO についても同様の実験を行ったが、超伝導転移温度(92 K)は不変であり(図 7 下)、超伝導の発現機構の違いによる LTO に固有の現象であると考えられた。

以上のように、本研究課題では、ナノ材料の高蓄電特性開拓として、酸化還元活性な MOF を対象に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。また、固体電気化学反応を利用した新奇物性の開拓として、金属酸化物超伝導体を対象に、その電気化学的制御を検討することができた。

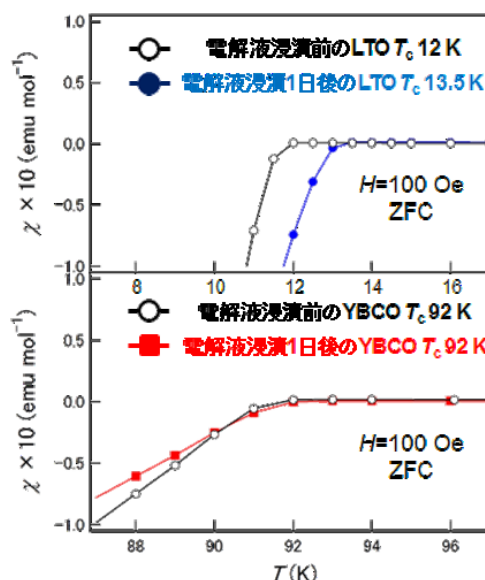


図 7、電解液浸漬による LTO の磁化率の温度依存性(上)と電解液浸漬による YBCO の磁化率の温度依存性(下)

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 14 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 Mn₁₂ 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^V-Mn^{II} (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
- ⑧ Z. Zhang, H. Yoshikawa, K. Awaga, Monitoring the Solid-state Electrochemistry of Cu(2,7-AQDC) (AQDC=anthraquinone dicarboxylate) in a Lithium Battery: Coexistence of Metal and Ligand Redox Activities in a Metal-Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 16112-16115, 査読有, DOI: 10.1021/ja508197w
- ⑨ Y. Miyoshi, H. Yoshikawa, K. Awaga, Crystal-to-Crystal Transformation in Solid-State Electrochemical Doping of Cl⁻ Ions to a Nano-Porous Neutral Radical, Lithium Phthalocyanine; Revelation of Electron-Electron Correlations in a 1D Half-Filled System, *CrystEngComm*, 2014, 16, 9266-9272, 査読有, DOI: 10.1039/C4CE01222D
- ⑩ Y. Nishimoto, D. Yokogawa, H. Yoshikawa, K. Awaga, S. Irle, Super-reduced polyoxometalates: Excellent molecular cluster battery components and semipermeable molecular capacitors, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 9042-9052, 査読有, DOI: 10.1021/ja5032369
- ⑪ T. Yamada, K. Morita, K. Kume, H. Yoshikawa, K. Awaga, The solid-state electrochemical reduction process of magnetite in Li batteries: in-situ magnetic measurements toward electrochemical magnet, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 5183-5188, 査読有, DOI: 10.1039/C4TC00299G
- ⑫ H. Wang, T. Yamada, S. Hamanaka, H. Yoshikawa, K. Awaga, Cathode Composition Dependence of the Battery Performance of Polyoxometalate (POM)-Molecular Cluster Batteries, *Chem. Lett.*, 2014, 43, 1067-1069, 査読有, DOI: 10.1246/cl.140233
- ⑬ Y. Nishimoto, H. Yoshikawa, K. Awaga, M. Lundberg, S. Irle, Theoretical investigation of molecular and electronic structure changes of the molecular magnet Mn₁₂ cluster upon super-reduction, *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2014, 8, 517-521, 査読有, DOI: 10.1002/pssr.201409094
- ⑭ J. Qian, J. Hu, H. Yoshikawa, J. Zhang, K. Awaga, C. Zhang, A Three-Dimensional Hetero-Bimetallic Coordination Polymer with Unusual (4,5)-Connected Topology and Ferrimagnetic Property Based on Octacyanotungstate and Polydentate Ligand, *Cryst. Growth Des.*, 2014, 14, 2288-2295, 査読有, DOI: 10.1021/cg4019053
- [学会発表] (計 13 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 ICMM2016 “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
- ⑨ 吉川浩史、高性能な電池正極材料の開発を目指した電池反応解析への応用、第1回放射光連携研究ワークショップ「次世代放射光が拓く可視物質科学」、ステーションコンファレンス東京（東京都・千代田区）、2015年3月17日
- ⑩ 吉川浩史、配位化合物の蓄電特性と機能解明、第2回東北大学リーディング大学院研究会「金属錯体の固体物性最前線—金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域を目指して—」、東北大学（宮城県・仙台市）、2015年2月20日
- ⑪ 吉川浩史、分子クラスターとそのナノカーボン複合体を利用した電気化学エネルギーデバイス特性の開拓と現象解明、第9回超分子研究会講座「未来の二次電池を支える高分子（高分子学会超分子研究会主催）、上智大学（東京都・千代田区）、2014年10月10日
- ⑫ Hirofumi Yoshikawa, Solid-state Electrochemical Magnetism of Prussian Blue Analogues and Metal Oxides, the Collaborative Conference on 3D Research (CC3DR) 2014 (Joint with CCMR), Incheon/Seoul (South Korea), June 23-27, 2014
- ⑬ Hirofumi Yoshikawa, Tetsuya Yamada, Kunio Awaga, Electrochemical Magnetism of Prussian Blue Analogues and Magnetite, the 2nd Awaji International Workshop on “Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications” (2nd AWEST 2014), Awaji Yumebutai International Conference Center（兵庫県・淡路市）, June 16, 2014

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：二次電池
発明者：阿波賀邦夫、吉川浩史、張中岳
権利者：名古屋大学
種類：特許
番号：特願 2015-042831
出願年月日：平成 27 年 3 月 4 日
国内外の別：国内

○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