

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810030

研究課題名(和文)多孔性配位高分子ナノ結晶の内部構造制御による電気化学的イオン吸脱着特性制御

研究課題名(英文)Electrochemical behavior of porous coordination polymer nanoparticle by inner structure

研究代表者

石崎 学 (Ishizaki, Manabu)

山形大学・理学部・助教

研究者番号：60610334

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：安価・高性能なイオン二次電池開発が進んでいる。本研究では、安価かつ電気化学活性な多孔性配位高分子ナノ粒子であるプルシアンブルーの内部構造と電気化学応答性の関係性を明らかにし、イオン二次電池材料への応用を視野に入れた評価を進めた。

非水溶媒中で親水的内部環境を有する欠陥構造型PBよりも、疎水的内部環境を有する完全結晶型PBの方がLi<sup>+</sup>の電気化学的脱挿入能が高いことが示された。また、親水環境を有するPBであったも、金属種を変えたCu-PBAでは非水溶媒中であってもLi<sup>+</sup>の脱挿入はスムーズに起こった。内部構造と金属種を制御することで、イオン二次電池に最適な材料合成が可能である。

研究成果の概要(英文)： Low-cost and high-efficiency batteries have been investigated for energy storage. Prussian blue, which is redox active porous coordination polymer, is focused on cathode material of ion secondary batteries. It is not reveal to relationship inner structure of PB and electrochemical behavior. In this study, I aimed to reveal effect inner structure of PB to electrochemical behavior using defect-type PB (PB-1) and perfect-type PB(PB-2).

PB-1 and PB-2 showed smoothly redox wave with potassium ion deinsertion. But, both PB did not show redox wave in lithium ion solution. On the other hand, PB-2 showed redox wave in lithium-propylene carbonate solution. Because, PB-2 is perfect type PB, and its inner environment have hydrophobic. Cu-PBA, which is PB analog displaced Fe to Cu, was synthesized and investigated electrochemical behavior. I suggest new approach for fabrication of high-performance ion secondary battery by controlling the metal species and inner environment of PB.

研究分野：錯体化学

キーワード：錯体化学 電気化学 ナノ材料化学

### 1. 研究開始当初の背景

エネルギー社会の中で、生み出したエネルギーを蓄える安価・高性能なバッテリーが求められている。リチウムイオン二次電池は軽量・高性能な電池として広く利用されているが、電極に含まれるコバルトの埋蔵量が少ないことから、代替材料の研究が盛んに行われている。また、ナトリウムなどの他イオン二次電池も据え置き型のバッテリーとしてのニーズは高い。安価・埋蔵量豊富な金属を含む材料のみでバッテリーを構成できれば、エネルギーの貯蔵問題の解決につながる。

現在、金属酸化物が電極部材として用いられている。これは、性能だけでなく、単位質量あたりの金属含有率が高く、軽量化の点で有利であるためである。低分子で金属を架橋した配位高分子であるプルシアンブルー(Prussian blue, PB,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )も金属の含有率が比較的高く、電気化学活性であるために電極材としての応用が期待されている。また、金属を変えることでわずかに格子サイズを変化させ、異なる機能を発現することができるため、イオン二次電池材料として高い注目を浴びている。

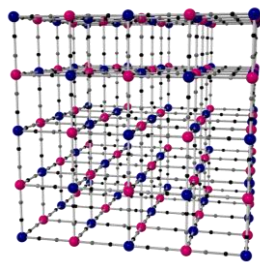


Fig. 1. PBの基本骨格。FeとFe(それぞれ赤、青の球)がシアノ基で架橋したジャングルジム状の構造をもつ配位高分子。

一般的な多孔性配位高分子は有機分子で金属を架橋するため電気応答性を示さず、細孔径の制御による分子吸蔵能などの特性制御・評価が主な研究対象であった<sup>[1],[2]</sup>。電気化学活性であることは、他の多孔性配位高分子と差別化できるPBのメリットである。

### 2. 研究の目的

PB及びその類似体(PBA)を用いた高効率イオン二次電池電極応用に向けて、その内部構造と電気化学的イオン吸脱着能を明らかにすることを目標とした。また、PB結晶の $\text{Li}^+$ 二次電池応用への研究は、電解析出膜が用いられ内部構造に注目していない<sup>[3],[4]</sup>。

これまでに、PBの内部構造がセシウムイオン吸着能が大きく変化することを明らかにした<sup>[5]</sup>。PBの電気化学的イオン吸脱着能もPBの内部構造に大きく影響することが考えられ、本研究では、内部構造の異なるPBの電気化学的イオン吸脱着能評価、及びPB類似

体(PBA)の評価を行った。さらに、イオン二次電池の正極材に求められるイオン含有還元型PB及びPBAの合成を試みた。

具体的には、PBの「内部構造制御」=「親水性・疎水性空間の完全制御」を実現し、その機能解明をすることで、これまで困難であった非水溶媒系での電気化学的 $\text{Li}^+$ の吸脱着能が可能なPBナノ結晶を合成し、 $\text{Li}^+$ 二次電池正極材への応用を提案する。

上記目的のために、下記の目標を立てた。

(1)内部構造制御を行ったPBナノ結晶の電気化学的イオン吸脱着能の評価

完全結晶型PBナノ結晶に関する研究報告がない。また、これまでPBナノ結晶の疎水-親水性環境という概念がなかった。内部構造制御を行ったPBナノ結晶は、内部環境によりイオンの取り込み挙動が大きく異なると考えられる。PBナノ結晶内部構造-溶媒-イオン吸脱着能の関係性を明らかにすることが、学術的に重要な知見である。

(2)疎水性環境を有する完全結晶型PBナノ結晶の合成手法の確立

一般にPBナノ結晶は不完全結晶型の組成をとり、 $\text{Li}^+$ に対する電気化学応答性が乏しいことが知られていた。完全結晶型PBナノ結晶を合成することが $\text{Li}^+$ 脱挿入能向上には必要である。しかし、完全結晶型のPBナノ結晶の報告例はない。また、これまでの実験で用いた完全結晶型PBナノ結晶は、工業用のPBナノ結晶でその合成法が開示されていない。

(3)イオン含有還元型PBナノ結晶の合成。

イオン二次電池電極に必要なイオン含有還元型PBおよびPBAが求められる。また、PB及びPBAの合成試薬のフェロシアン酸塩は、ナトリウムやカリウム塩であり、リチウム塩は市販されていない。 $\text{Li}^+$ 含有還元型PBの合成には、リチウム塩から合成することがスマートであり、この塩の合成を試みた。

### 3. 研究の方法

(1)内部制御されたPBナノ結晶の合成

内部欠陥をへらし完全結晶型PBおよびPBAを合成するために、粒子成長速度を遅くする合成法を行った。シュウ酸鉄(II)と $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ の希薄溶液に光を照射し、徐々に酸化及びPBを形成する光還元法を行う。また、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ 溶液を超音波照射による分解及び空気酸化によるPB形成を行う超音波照射法を試みた<sup>[6]</sup>。

また、非水系環境下での合成を試みた。ボールミル法を使い、各種金属酢酸塩とフェロシアン酸塩及びメタノールを加え混合攪拌を行った。

(2)PBナノ結晶内部欠陥構造-カチオン脱挿入速度-溶媒に関する基礎評価

研究室で合成した欠陥構造型PBと工業用PBである完全結晶PBの分散液を調製した。各種PBを水に懸濁後、超音波ホモジナイザーを用

いて分散させた。ITOガラス基板上に塗布薄膜を作製し、その電気化学応答性を評価した。

また、PBの鉄の一部を他の金属に変えたPBAについても各種電解液中で、電気化学応答性を評価した。

### (3) イオン含有還元型PB及びPBAの合成

イオン二次電池正極材応用のためには、イオン含有還元型PB及びPBAが求められる。還元型が安定なCu-PBAを用いて、銅イオンとフェロシアン酸カリウムの割合を変化させ、PBAの合成を試みた。

また、リチウムイオン二次電池応用のためには、リチウムイオン含有還元体が求められ、新たにフェロシアン酸リチウムの合成を試みた。フェロシアン酸ナトリウム溶液に塩酸を加え、フェロシアン酸水素を合成した後、フェロシアン酸リチウムを合成した。

## 4. 研究成果

### (1) 内部制御されたPB ナノ結晶の合成

ボールミル法で合成したものは、水溶液中で合成したもの変わらず、多くの水和水を有しているために欠陥構造を有していることが示唆された。

光照射法及び超音波照射法で合成したPBは、TGより水和数が少なく完全結晶型であることが示唆された。しかし、核生成・成長速度が遅いため、粒子径が大きいPBが生成した(Fig. 2)。この粒子は、分散・懸濁は難しく、薄膜作製には適していなかった。

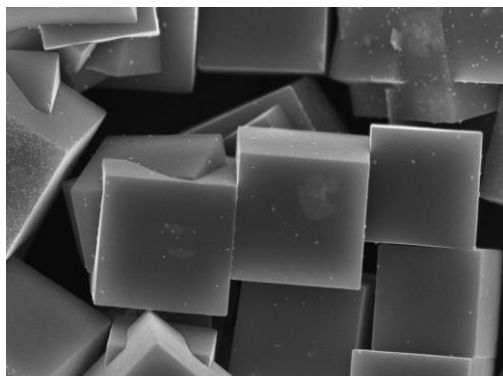


Fig. 2. 超音波法により合成したPB結晶のSEM像。

### (2) PB ナノ結晶内部欠陥構造-カチオン脱挿入速度-溶媒に関する基礎評価

内部構造の違いによるイオン吸脱着能を評価するために、研究室で合成した欠陥型PB(以下PB-1)および、完全結晶型である工業用PB(以下PB-2)を用いて、電気化学応答性を評価した。動的光散乱法より、PB-1, PB-2とも100nm程度の凝集体として分散していることがわかった。この分散液をITOガラス上に塗布し、100度で加熱し、不溶化処理を行った。得られた薄膜の膜厚は触針式段差計より500nm程度であった。この薄膜はPB由来の青色を示し、原子間力顕微鏡(AFM)像より

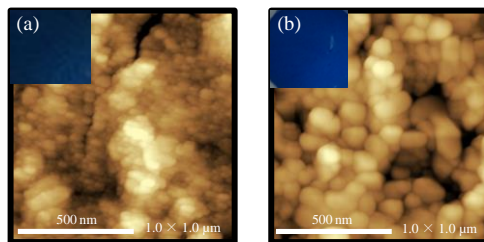


Fig. 3. (a)PB-1および(b)PB-2薄膜のAFM像。

ナノ粒子が密に詰まった膜であることが示された(Fig. 3)。

得られた薄膜を用いてカリウムおよびリチウム水溶液(以下K-H<sub>2</sub>OまたはLi-H<sub>2</sub>O)および非水溶媒である炭酸プロピレン(以下K-PCまたはLi-PC)中での電気化学評価を行った。

PB-1, PB-2ともにK-H<sub>2</sub>Oの条件では、電位走査によって酸化還元が起こった(Fig. 3a)。一方でLi-H<sub>2</sub>O中ではPB-1, PB-2ともに明確な酸化還元波は示さず、電圧変化によってLi<sup>+</sup>がPB内に脱挿入することが難しいことを示している(Fig. 4b)。PB-2に関しては、電圧印加後、膜破壊が起こっていたところからもLi<sup>+</sup>がPB内に挿入しにくいことを示している。PB-1, -2ともに水溶液中では、細孔とイオンサイズが最適なKは脱挿入しやすく、Li<sup>+</sup>の脱挿入は起こりにくいことがわかる。

次に非水溶液中での電気化学測定を行った。K-PC中ではPB-1は、低電位側にPB⇌プルシアンホワイト(PW)由来のレドックス、高電位側にPB⇌プルシアンイエロー(PY)由来のレドックスが観察されたのに対して、PB-2では小さなPB⇌PWのレドックスが見えたが、PB⇌PYのレドックスは観測されなかった。これは、酸化の際にカウンターイオンとして(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NがPB-2結晶内に入り込むことができないために反応が起こらなかったと考え

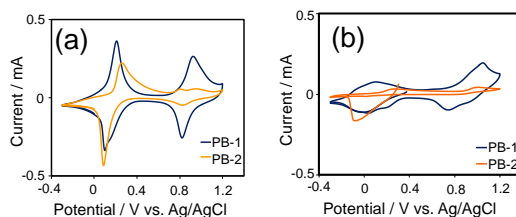


Fig. 4. PB-1 および PB-2 薄膜の (a)カリウム及び (b)リチウム水溶液中のサイクリックボルタモグラム。

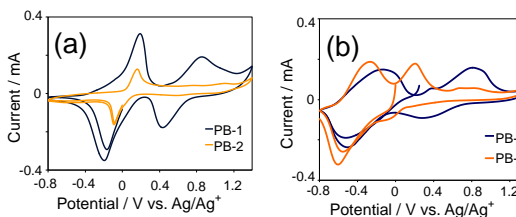


Fig. 5. PB-1 および PB-2 薄膜の (a)カリウムおよび (b)リチウム/炭酸プロピレン溶液中のサイクリックボルタモグラム。

られる。一方で、Li-PC の条件では、PB-2 は  $PB \rightleftharpoons PW$  のレドックス波が、K-PC 中よりも大きく観測され、スムーズに  $Li^+$  が PB-2 中に入り出していることがわかる。また、PB-1 よりもシャープなレドックス波になっており、 $Li^+$  の出入りがより起こりやすいことがわかる。電気化学-水晶振動子マイクロバランス法 (EQCM) より、酸化波の出現と連動した質量現減少、還元波の出現と連動した質量増加が起こった。これより、酸化還元に伴い、カウンターイオンとして  $Li^+$  がわずかな溶媒を伴い格子内に入り出していることが示された。さらに、UV-Vis 吸収スペクトルより、Li-PC 中で PB-2 は、粒子内部まで完全に酸化還元が起こっていることが確認できた。

一般的な PB で  $Li^+$  の電気化学的脱挿入能についての報告があるが、内部構造とその能力の比較はこれまでされてこなかった。本実験より、完全結晶型 PB の方が、電気化学的  $Li^+$  脱挿入能が高いことが示され、優れたイオン電池電極材料開発の指標を示すことができた。

次に、Fe の一部を Cu に置換した Cu-PBA を用いて、その電気化学的イオン脱挿入挙動を調べた。PBA は PB よりも欠陥構造が多く、親水性内部環境を有しているため、 $Li^+$  の脱挿入は起こりにくいことが考えられた。しかし、親水性内部環境を有する PBA であっても  $Li^+$  の脱挿入がスムーズにおこった (Fig. 6a)。これは、内部環境だけでなく、格子サイズ等も  $Li^+$  の脱挿入に重要であることを示している。UV-Vis 吸収スペクトル-電気化学同時測定より、 $Li^+$  の脱挿入に伴い、膜全体が色変化を示したことから、膜または粒子表面だけでなく、膜 (粒子) 内部まで  $Li^+$  が脱挿入していることが示された (Fig. 6b)。PB よりもシャープな酸化還元波が現れ、疎水性内部環境を示す PB よりも優れた二次電池正極材としての応用が期待される。また、 $Li^+$  だけでなく、非水溶媒中での  $K^+$  や  $Na^+$  で測定したところ酸化還元電位が多少変化したが、スムーズな酸化還元波を示したことから、Cu-PBA は非水溶媒中であっても、種々のイオンを電気的に脱挿入する能力が高いことを意味している。

また、 $M_xM'_{1-x}[Fe(CN)_6]_{0.67} \cdot nH_2O$  ( $M, M' = Fe, Ni, Cu$  など) を合成し、任意の金属比を示す混合金属型 PB の合成に成功し、その電気化学応答性を含めた種々の物性を明らかにし、

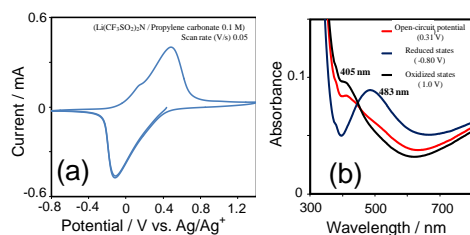


Fig. 6. Cu-PBA ナノ薄膜のリチウム/炭酸プロピレン溶液中のサイクリックボルタモグラムおよび各電位での紫外可視吸収スペクトル。

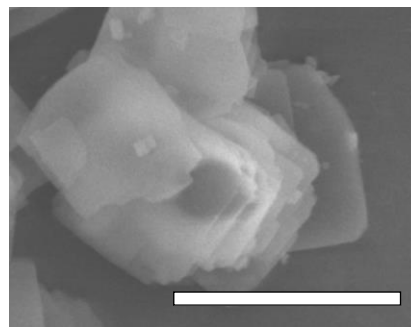


Fig. 7. イオン含有還元型 Cu-PBA ナノシートの走査型電子顕微鏡像。スケールバー = 1  $\mu$ m。

連続的に  $PB \rightleftharpoons PY$  の酸化還元準位をシフトさせることに成功した。

### (3) イオン含有還元型 PB ナノ結晶の合成。

完全結晶型のイオン含有還元型 PBA の合成を試みた。フェロシアン酸ナトリウムと硝酸銅水溶液の混合比を制御することで、様々な金属組成比の Cu-PBA を合成した。一定金属比以上では、 $K_2Cu^{II}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot nH_2O$  というイオン含有還元型 PB が合成できた。この粒子は、ナノシート構造を有している特徴的な PBA であることがわかる (Fig. 7)。

また、TG より水和水はほとんど含まれておらず、内部環境は疎水性であり、 $Li^+$  の脱挿入に有利と考えられる。この材料は一般的な立方体の構造ではなく、ナノシート状の構造を有しており、 $Li^+$  のスムーズな取り込みに有効と考えられる。得られた材料の懸濁液を用いて ITO 電極上に塗布薄膜を作製し、電気化学応答性を測定した。これまで合成した内部欠陥を有する Cu-PBA よりも、非水系溶媒中でのイオン授受がスムーズに起こり、二次電池の活性材として有効である。また、イオンを含んでいることから二次電池の正極材の代替として有力である。

リチウムイオン含有還元型 PBA の合成のために、フェロシアン酸リチウムを合成した。原子吸光測定や FT-IR 測定などの各種測定より目的の物質ができた。一般的なフェロシアン酸塩はアルコール類に溶解しないが、フェロシアン酸リチウムはメタノールに溶解し、非水環境での PB 合成が可能である。実際に、フェロシアン酸リチウムを用いてアルコール中で PB を合成することに成功した。

上記実験より、①内部欠陥構造制御による PB の電気化学挙動を明らかにし、イオン二次電池材料に適した構造の提案ができた、②類似体を用いることで格子間距離を変えることでリチウムイオンの脱挿入能を向上させた。③イオン含有還元型 Cu-PBA を合成し、より最適な材料の合成に成功した。

[1] OM. Yaghi, et. al., Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*,

423, 2003, 705.

[2] S. Kitagawa, et. al., Functional porous coordination polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2004, 2334.

[3] Y. Moritomo, et. al., *Appl. Phys. Express*, **5**, 2012, 041801.

[4] M. Takachi et. al., Structural, Electronic, and Electrochemical Properties of  $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$  *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 2013, 044301

[5] M. Ishizaki, et. al., Proton-exchange mechanism of specific  $\text{Cs}^+$  adsorption via lattice defect sites of Prussian blue filled with coordination and crystallization water molecules, *Dalton Trans.*, **42**, 2013, 16049-16055.

[6] X. We, et. al., Sonochemical Synthesis of Prussian Blue Nanocubes from a Single-Source Precursor, *Cryst. Growth Des.* **6**, 2006, 26-28.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- ① M. Ishizaki, K. Ono, K. Suzuki, W. Naito, K. Kanaizuka, T. Kawamoto, H. Tanaka, and M. Kurihara, Fine-Tunable Electronic Energy Levels of Mixed-Metal Prussian-Blue Alloy Nanoparticles, *ChemNanoMat*, 査読有, 3, 2017, 288-291. DOI: 10.1002/cnma.201700084
- ② K. Ono, M. Ishizaki, K. Kanaizuka, T. Togashi, T. Yamada, H. Kitagawa and M. Kurihara, Grain-Boundary-Free Super-Proton Conduction of a Solution-Processed Prussian-Blue Nanoparticle Film, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, 56, 2017, 5531-5535. DOI: 10.1002/anie.201701759
- ③ K. Ono, M. Ishizaki, S. Soma, K. Kanaizuka, T. Togashi and M. Kurihara, A low-temperature sintered heterostructure solid film of coordination polymer nanoparticles: an electron-rectifier function based on partially oxidised/reduced conductor phases of Prussian blue, *RSC Adv.*, 査読有, 5, 2015, 96297-96304. DOI: 10.1039/C5RA18678A
- ④ 石崎学、金井塚勝彦、栗原正人、表面ナノアーキテクチャーによる機能制御法の開発、*Colloid and Interface Communication*, 査読有, 39, 2014, 26-29.

[学会発表] (計9件)

- ① M. Ishizaki, K. Ono, K. Kanaizuka, M. Sakamoto, M. Kurihara, A. Takahashi, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Watanabe, M. Arisaka, T. Nankawa, Synthesis of

High-Performance Cesium Ion Adsorbent Using Prussian Blue, 41<sup>st</sup> International Conference on Coordination Chemistry, 2014/07/21-07/25, Suntec City (Singapore).

- ② 石崎学、小野健太、鈴木健人、金井塚勝彦、栗原正人、プルシアンブルーナノ結晶の電気化学挙動、第28回DV-X $\alpha$ 研究会、2015/08/05-08/07, 山形大学 (山形市)

- ③ M. Ishizaki, K. Ono, K. Kanaizuka, M. Kurihara, Electrochemical Behavior of the Mixed-metal Prussian Blue Nanoparticle Thin Film, *Pacificchem 2015*, 2015/12/15-12/20, Honolulu (USA)

- ④ 石崎学、内藤航、小野健太、金井塚勝彦、栗原正人、混合金属型プルシアンブルーナノ結晶の電気化学挙動、第66回コロイドおよび界面化学討論会、2015/09/10-09/12, 鹿児島大学 (鹿児島市)

- ⑤ 小野健太、石崎学、金井塚勝彦、栗原正人、プルシアンブルーナノ結晶の界面接合による擬似的単結晶薄膜の機能評価、錯体化学会第65回討論会、2015/09/21-09/23, 奈良女子大学 (奈良市)

- ⑥ 鈴木健人、小野健太、石崎学、金井塚勝彦、栗原正人、Mn含有量を制御したMn-Fe型プルシアンブルー類似体の電子状態、錯体化学会第65回討論会、2015/09/21-09/23, 奈良女子大学 (奈良市)

- ⑦ 石崎学、プルシアンブルー及びその類似体を用いたデバイス作製に向けて、若手研究者のための機能性材料シンポジウム、2019/12/08-12/09, 山形大学 (山形市)

- ⑧ 石崎学、プルシアンブルー分散液を用いた機能評価～デバイス作製に向けて～、錯体化学若手の会東北支部第8回勉強会、2016/11/05, 東北大学 (仙台市)

- ⑨ 石崎学、プルシアンブルーナノ粒子化による材料開発、粒子合成セミナー「先端ナノ粒子愛量に関わる最近の進展」、2016/09/27-09/28, 仙庄館 (大崎市)

[その他]

ホームページ等

<http://sci.kj.yamagata-u.ac.jp/~ishizaki/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

石崎 学 (ISHIZAKI, Manabu)

山形大学・理学部・助教

研究者番号: 60610334

(4) 研究協力者

渡辺秀治 (WATANABE, Syuji)