

研究成果報告書

研 究 題 目		金属有機構造体を正極活物質として活用した非リチウムイオン系二次電池の開発	実 施 年 度
			2022 年度
代 表 研 究 者	所 属	米子工業高等専門学校・総合工学科 化学・バイオ部門	
	氏 名	清水剛志	印
1. 研究の目的・背景 近年、リチウムイオン電池（LIB）の原料炭酸リチウムの価格高騰や高まりつつあるエネルギー需要を背景に、ポストリチウムイオン電池の開発が重要課題の一つとなっている。とりわけ、カルシウムイオン電池（CIB）は、電解液中のキャリアーイオン Ca^{2+} を正極・負極上の活物質へ可逆に挿入脱離することで繰り返し充放電できる蓄電池であり、約 1 円/kg で入手できる石灰石をカルシウムの原料とすることで開発コストを大幅に削減でき、Ca^{2+} がリチウムイオン Li^+ の 2 倍の電荷をもつため、LIB の 2 倍の体積エネルギー密度をもつという利点がある。しかし、これまでの CIB 開発では、従来の正極活物質である金属酸化物に 2 つの技術的な障壁が存在するため、いまだ十分な電池特性を得られていない。1 つ目は、金属酸化物を構成するアニオン O^{2-} とキャリアーイオン Ca^{2+} との強いクーロン相互作用が数 Å の狭い空孔で生じることで Ca^{2+} の固体内拡散が遅くなる点であり、Ca^{2+} の遅い固体内拡散によって、実容量が理論値よりも著しく小さくなり、サイクル特性とレート特性も悪化する。2 つ目は、金属酸化物の O^{2-} を S^{2-} などのアニオンに置換すると材料内部の構造が大きく変化する点であり、アニオンとカルシウムイオンとの相互作用による電池特性変化に関する知見が CIB 開発においてきわめて重要であるにもかかわらず、構造変化を考慮することなく、正極活物質に含まれるアニオンの種類と正極活物質の電池特性との相関を明らかにしたという報告はいまだにない。 本研究では、金属有機構造体（MOF）を正極活物質として高容量かつ急速充放電可能な CIB の開発を行うとともに、アニオンの種類と CIB の電池特性との相関を明らかにする。MOF は、アミノ基やカルボキシレート、チオレートといった、1 価のアニオン性配位部位と金属イオンとの連続的な配位結合によって形成される多孔性物質であり、その空孔サイズは配位子の長さによって数十ナノメートルにも及ぶ。MOF の空孔サイズは従来の正極活物質の 10 倍以上であるため、結晶構造中の 1 価のアニオンと Ca^{2+} とのクーロン相互作用は非常に弱くなる。これに基づき、MOF を正極活物質とすることで Ca^{2+} の速い固体内拡散を実現し、高容量かつ急速充放電可能な CIB を開発する。さらに、1 価のアニオン性配位部位のみ異なる様々な MOF の電気化学的特性を比較することで、アニオンの種類と Ca^{2+} の固体内拡散との相関を解明し、CIB の電池特性を改善する知見を得る。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

本研究では、銅イオン Cu^{2+} と 2,3,6,7,10,11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン（HHTP）からなる $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ を CIB の正極活物質とした。 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ の理論容量は酸化還元反応 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ と $\text{HHTP}/\text{HHTP}^{2-}$ から 292 mAh g^{-1} と計算でき、トリフェニレンを母骨格とした様々な類似体が存在するため、本研究の対象物質とした。助成期間においては、 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ と活性炭をそれぞれ正極活物質と負極活物質とした CIB を用いて、図 1 に示す充放電曲線を得た。活性炭の電圧が低いため測定範囲は $-1.5 \sim 1.0 \text{ V}$ と狭いが、1 サイクル目における放電容量（横軸、黒線）は 300 mAh g^{-1} であり、既報の CIB よりも大きな値を得た。この容量は $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ の酸化還元反応 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ と $\text{HHTP}/\text{HHTP}^{2-}$ に由来する理論値 292 mAh g^{-1} に近いことから、1 価のアニオンと大きな空孔によって Ca^{2+} が正極活物質内で円滑に拡散したことを示唆している。しかしながら、100 サイクル目には容量が 70 mAh g^{-1} にまで減少しており、サイクル特性の改善が課題である点も明らかとなった。現時点において原因は不明であるが、1 サイクル目において電圧 $0 \sim -0.5 \text{ V}$ 間で観測された平坦部分が 2 サイクル以降観測されなくなったことから、正極活物質に挿入された Ca^{2+} の数が少なくなったと推測している。その原因としては、(1) 充電過程において正極活物質内の Ca^{2+} が脱離しないまま次のサイクルに進んだ、(2) 活性炭負極（層間 0.35 nm ）に Ca^{2+} が挿入されると同時に、活性炭の結晶構造が崩壊したことが考えられる。

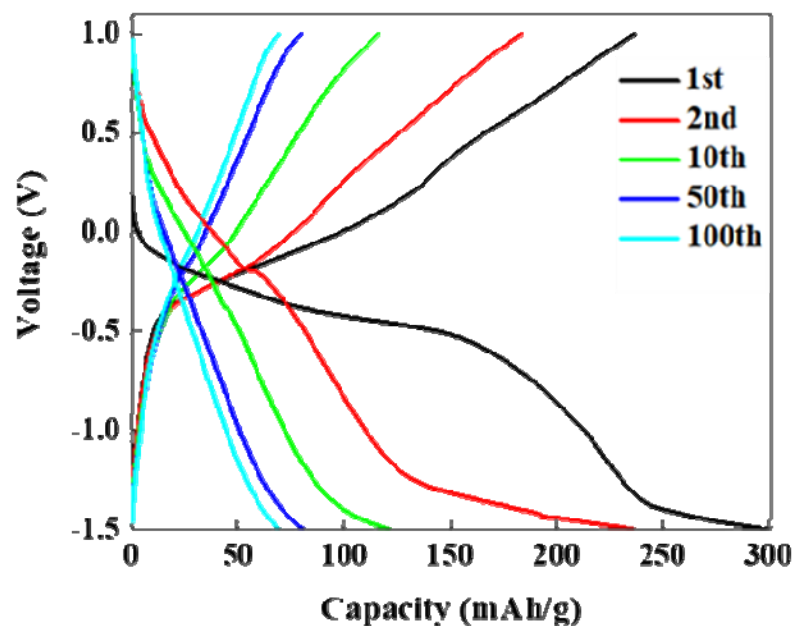


図 1. $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ を正極活物質とした CIB の充放電曲線
（電流密度： 100 mA g^{-1} ，電圧： $-1.5 \sim 1.0 \text{ V}$ ）

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

	使用実績
設備備品費（ドクターブレード、ハンドパンチ）	462,000 円
消耗品費（実験器具：ピンセット、キムワイプなど）	132,906 円
消耗品費（事務用品：USB ケーブル）	718 円
旅費交通費	160,120 円
借料損料（外部研究機関 測定装置使用料金）	11,000 円
謝礼金（人件費）	156,332 円
その他（間接経費）	276,924 円
合計	1,200,000 円

申請時に見積もった支出計画に従っておおむね経費を使用した。ただし、共同研究者の所有していた試薬と電池作製用物品で合成および電池作製を行ったため、消耗品費の一部を設備備品費と謝礼金（人件費）に充て、予定期間内に経費の全てを使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では、金属有機構造体 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ を CIB の正極活物質とすることで、従来の CIB の課題であった容量の低さを改善した。この結果から、容量の電流密度依存性を充放電測定によって評価することに加え、金属有機構造体のアニオンの種類と電池特性との相関を解明することが必要になることが予想される。そこで、今後は 2,3,6,7,10,11-トリフェニレンヘキサミン (TPHN) または 2,3,6,7,10,11-トリフェニレンヘキサチオール (TPHT) を含む金属有機構造体を正極活物質とした CIB の作製とその充放電測定、さらに *operando* 物理化学計測法や第一原理計算による詳細な充放電反応機構解明を行う。これにより、CIB に最適な正極活物質の設計指針ならびに高性能な CIB 開発が可能になると期待できる。また、金属カルシウムを負極とすることで、サイクル特性とともにエネルギー密度の改善し、現行の LIB の代替となる CIB を開発できると考えている。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学会発表

1. T. Shimizu, N. Tanifuji, H. Yoshikawa, and Y. Yamada, Application of μ -Nitrido- and μ -Carbido-Bridged Iron Phthalocyanine Dimers as Cathode Active Materials for Rechargeable Batteries, KRIS, Online, 2nd, March, 2023, Oral (15 min)

原著論文

1. K. Wakamatsu*, S. Furuno, Y. Yamaguchi, R. Matsushima, T. Shimizu, N. Tanifuji, H. Yoshikawa*, Electron Storage Performance of Metal-Organic Frameworks Based on Tetrathiafulvalene-Tetrabenzoate as Cathode Active Materials in Lithium and Sodium-ion Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2023**, in press
2. N. Tanifuji*, T. Shimizu*, K. Ida, K. Nishio, M. Tanaka, Y. Tsukaguchi, K. Tsubouchi, A. Shimizu, E. Hino, Y. Date, K. Aoki, H. Yoshikawa*, Assessment of Dye-Absorbed Eggshell Membrane Composites as Solid Polymer Electrolyte of Fuel Cells, *Membranes*, **2023**, 13, 115
3. T. Shimizu*, N. Tanifuji*, K. Nishio, Y. Tanaka, Y. Tsukaguchi, K. Tsubouchi, F. Nakamura, N. Shokura, M. Noguchi, H. Fujimori, H. Kimura-Suda, Y. Date, K. Aoki and H. Yoshikawa, Ultra-High-Capacity Lithium Metal Batteries Based on Multi-Electron Redox Reaction of Organopolysulfides including Conductive Organic Moieties, *Polymers*, **2023**, 15, 335
4. R. Akiyoshi, M. Fujiwara, Y. Kamakura, T. Shimizu, R. Inoue, Y. Morisaki, A. Saeki, H. Yoshikawa*, and D. Tanaka*, Effect of a One-Dimensional Columnar Structure on the Cathode Active Material Performance of Single-Component Hexaazatriphenylene Derivatives, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, 5, 12760–12767
5. N. Tanifuji, * T. Shimizu, * H. Yoshikawa, M. Tanaka, K. Nishio, K. Ida, A. Shimizu, and Y. Hasebe, Assessment of Eggshell Membrane as a New Type of Proton-conductive Membrane in Fuel Cells, *ACS Omega*, **2022**, 7, 12448–13397
6. T. Shimizu, T. Mameuda, H. Toshima, R. Akiyoshi, Y. Kamakura, K. Wakamatsu, D. Tanaka*, and H. Yoshikawa*, Application of Porous Coordination Polymer Containing Aromatic Azo Linkers as Cathode Active Materials in Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, 5, 5191–5198
7. K. Nakao, Y. Kamakura, M. Fujiwara, T. Shimizu, Y. Yoshida*, H. Kitagawa, H. Yoshikawa*, Y. Kitagawa, and D. Tanaka*, Synthesis of Hexaazatriphenylene Charge-Transfer Complexes and Their Application in Cathode Active Materials for Lithium-Ion Batteries, *Cryst. Growth Des.*, **2022**, 22, 26–31

総説

1. T. Shimizu, * N. Tanifuji, and H. Yoshikawa*, Azo Compounds as Active Materials of

Energy Storage Systems, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2022**, 61, e202206093 (15 pages)

書籍

1. 清水 剛志、谷藤 尚貴、吉川 浩史、「有機系材料のナトリウム電池特性」(第2章 車載電池に向けたリチウムイオン電池とポストリチウムイオン電池の開発 第9節)『車載電池の安全性の向上と高容量化、効率的な利用技術』技術情報協会、pp. 1-8、2023年11月末発刊予定
2. 清水剛志、吉川浩史、谷藤尚貴、「23章 アゾ化合物を活物質としたレドックスフロー電池の特性」、『再生可能エネルギー導入に向けたレドックスフロー電池の開発最前線』シーエムシー出版、pp.1-7、2023年6月29日刊
3. 清水剛志、吉川浩史、谷藤尚貴、「酸化還元活性な金属イオンと有機配位子からなる金属有機構造体を正極活物質とする蓄電池の開発」(第2章 リチウムイオン電池用正極活物質, 正極周辺部材の高電圧化対応, 表面処理, 劣化防止 第8節)、『二次電池の材料に関する最新技術開発』技術情報協会、pp.66-74、2022年6月30日刊