

関西学院大学 研究成果報告

2021年 3月 2日

関西学院大学 学長殿

所属：理工学研究科
職名：博士研究員
氏名：若松勝洋

以下のとおり、報告いたします。

研究制度	<input type="checkbox"/> 特別研究期間 <input type="checkbox"/> 自由研究期間 <input type="checkbox"/> 大学共同研究 <input type="checkbox"/> 個人特別研究費 <input checked="" type="checkbox"/> 博士研究員 ※国際共同研究交通費補助については別様式にて作成してください。
研究課題	新規分子クラスター電池構成材料の開発及び反応機構解明
研究実施場所	理工学研究科 先進エネルギーナノ工学科 吉川浩史研究室
研究期間	2020年 10月 1日 ~ 2021年 3月 31日 (6 ヶ月)

◆ 研究成果概要 (2,500字程度)

上記研究課題に即して実施したことを具体的に記述してください。

今日、世界各国は重大なエネルギー・環境問題を抱えている。特に、低エネルギー自給率国である日本においては、環境配慮した高性能なエネルギー発電材料の開発が求められていて、蓄電分野においては二次電池に期待が寄せられている。今日の汎用的な二次電池としては正極活物質としてLiCoO₂の様な層状構造を持った金属酸化物を用いたリチウムイオン電池(LIBs)が有名であるが、充放電反応時のLiイオンの層間への挿入/脱離に伴う長充放電時間、Liイオンが半分以上抜けてしまうと結晶構造が保持できなくなるため実電池容量が理論容量の半分程度になってしまうなどの問題点がある。LIBsの小型デバイスや電気自動車などの産業応用への背景も踏まえ、環境配慮した高い容量を有した電極活物質の開発が求められている。

現在、我々は電極材料としてPhthalocyanine、Hydrogen-bonded organic frameworks (HOF)、Polyoxometalates (POM)、POM/ナノカーボン複合体に注目している。本研究期間においては、これらの物資を応用した電極材料の化学合成、電気化学測定による電極性能評価を試みた。現在、解析・測定・合成中のものを含め以下にそれぞれの具体的な実施概要を示す。

[(FePc)₂N⁺I⁻, (FePc)₂C電極を用いたLIBs cellの負極特性評価]

活物質として、二枚のμ-Heteroatom-bridged iron phthalocyanine錯体を炭素及び窒素で架橋したμ-nitrido-bridged iron phthalocyanine錯体: (FePc)₂N⁺I⁻とμ-carbido-bridged iron phthalocyanine錯体: (FePc)₂Cを用いた。活物質: (FePc)₂N⁺I⁻, (FePc)₂C, 導電性炭素: カーボンブラック, バインダー: carboxy methyl cellulose binder (CMC) [重量比 30:60:10], 集電体: Cu箔, 電解質: 1.0M LiTFSI in BMImTF

SIを用いて、コイン型リチウム金属電池を作成し、充放電測定を100サイクル行い、負極特性評価を行った。両化合物の初期放電容量は理論値を大きく上回ったが、数サイクル後の放電容量は理論値に近づいていく傾向が見られた。初期過程は電解質の分解や固体電解質界面の形成による不可逆的なものであり、イオン性液体電解質に特有のものであることが示唆される。また、両化合物は90%以上の高いクーロン効率を維持していて、 $(\text{FePc})_2\text{N}^+\text{I}^-$ 及び $(\text{FePc})_2\text{C}$ の安定な酸化還元特性に起因するものと考えられる。同様な電池性能は、集電体: Al箔を用いて、適切な電圧範囲で測定することでも確認されている。このことは、対イオンの小量化など分子量を小さくしたphthalocyanine誘導体の高容量化に関する可能性を示唆している。これらの内容を含む本研究内容は*Chem. Commun.* (Takeshi Shimizu et al.)に現在投稿中である。

[ECUT-HOF30,HOF-TCBP電極を用いたLIBs cellの正極特性評価]

有機分子間の水素結合による相互作用のみで構成されるredox-activeなHOF材料の電極材料としての利用に着目している。その初期段階として、活物質: ECUT-HOF30, 導電性炭素: カーボンブラック, バインダー: PVDF [重量比 30:60:10], 集電体: Al箔, 電解質: 1.0M LiPF₆ EC:DEC=1:1 及び 1.0M LiTFSI in BImTFSIを用いて、コイン型リチウム金属電池を作成

し、充放電測定200サイクルによる正極特性評価を検討した。電解質溶液は1.0M LiPF₆ EC:DEC=1:1を用いた場合のほうが容量は大きい結果となった。また、この時のクーロン効率は100%近い値を維持した。ECUT-HOF30は2つのイミド基を有しており、イミド基1つにおいて2電子反応が可能である。計4電子が反応に関与すると仮定したとき、質量当たりの理論容量は約258mAh/gであり、初期容量と同程度の値を示している。これらに関する詳細な理解は現在考察及び議論中であるが、Redox-activeなHOF材料は新規電極材料としての可能性を秘めていることが示唆される。さらに、我々は活物質としてHOF-TCBPを用いた電極作成にも現在取り組んでいて、比較検討などによるHOF材料の電極材料としての特性を明らかにすることを目指している。

[TBA]₅[Dy(β-Mo₈O₂₆)₂]電極を用いたLIBs cellの正極特性評価]

POMの電極材料利用の観点において、lanthanoid polyoxomolybdate複合物に注目している。その初期段階として、LnMo16系においてLn=Dyとした物質合成を行い、その電極特性評価に取り組んでいる。具体的には、正極特性評価のため、活物質: [TBA]₅[Dy(β-Mo₈O₂₆)₂], 導電性炭素: カーボンブラック, バインダー: PVDF [重量比 30:60:10], 集電体: Al箔, 電解質: 1.0M LiPF₆ EC:DEC=1:1及び1.0M LiTFSI in BImTFSIを用いて、コイン型リチウム金属電池を作成し、充放電測定を200サイクルで現在測定中である。

[H₃[P(Mo₃O₁₀)₄] · xH₂O]/CNH, SWNT電極を用いたLIBs cellの正極特性評価]

POM物質をカーボンナノホーン(CNH)及び単層カーボンナノチューブ(SWNT)の内部に配置したPOM/ナノカーボン複合体の電極材料特性に注目している。現在POMとしてリンモリブデン酸水合物H₃[P(Mo₃O₁₀)₄] · xH₂O]を用い、これをCNH及びSWNT内に配置した混合物合成について検討中である。これらを上手く合成した後、適切な条件下において正極特性評価を実施していく予定である。

我々は引き続き、応用化の観点も含め上記のいくつかの電極材料の合成及び特性評価に継続して従事する予定である。SPRING-8 での*in situ* XAFS測定(Operando測定)などの実験的手法を用いて、それら電極材料における反応機構解析にも従事する予定である。これらに加え、計算科学的手法を用いた理論的観点からの知見の上記研究内容への応用に関する可能性も模索したい。

以上

提出期限: 研究期間終了後2ヶ月以内

※個人特別研究費: 研究費支給年度終了後2ヶ月以内 博士研究員: 期間終了まで

提出先: 研究推進社会連携機構 (NUC)

※特別研究期間、自由研究期間の報告は所属長、博士研究員は研究科委員長を経て提出してください。

◆研究成果概要は、大学ホームページにて公開します。研究遂行上大学ホームページでの公開に支障がある場合は研究推進社会連携機構までご連絡ください。

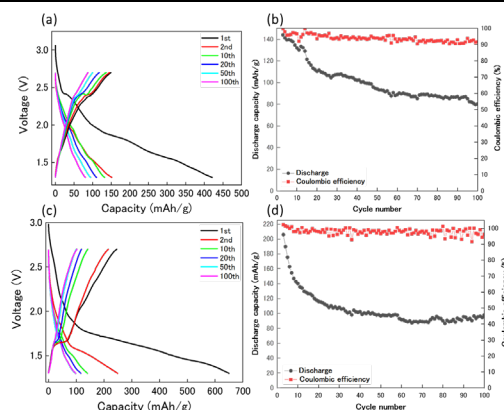


Fig 1. Discharge-charge curves and cycle performances of (a), (b) $(\text{FePc})_2\text{N}^+\text{I}^-$ and (c), (d) $(\text{FePc})_2\text{C}$, respectively.

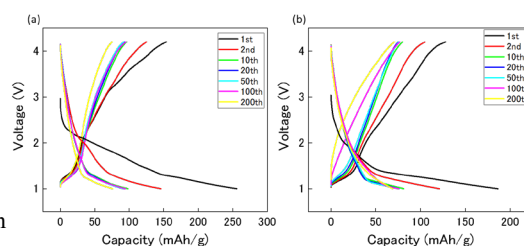


Fig 2. Discharge-charge curves of ECUT-HOF30 with (a) 1.0mol/L LiPF₆ EC:DEC (1:1wt%) and (b) 1.0mol/L LiTFSI in BImTFSI electrolytes, respectively.