

二次元層状金属有機構造体の多価イオン電池への応用

(関西学院大学大学院理工学研究科¹・関西学院大学工学部²・米子工業高等専門学校総合工学科³) ○大方 俊佑¹・若松 勝洋²・清水 剛志³・吉川 浩史²

Electrochemical Properties of Two-Dimensional Layered Metal–Organic Frameworks and Its Application in Multivalent Ion Batteries (¹*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*, ²*School of Engineering, Kwansei Gakuin University*, ³*Department of Materials Science, Yonago National College of Technology*) ○Shunsuke Okata,¹ Katsuhiro Wakamatsu,² Takeshi Shimizu,³ Hirofumi Yoshikawa²

Abstract: This work explored the battery performance of 2D layered structure $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$, composed of copper ions and HOTP ligands ($\text{X} = \text{N}, \text{O}, \text{S}$), as a cathode-active material for calcium-ion batteries.

Keywords: *Lithium-ion batteries (LIBs), Sodium-ion batteries (SIBs), Calcium-ion batteries (CIBs), Cathode active materials, Two-dimensional layered metal–organic frameworks (2D-MOFs)*

[背景] 近年、金属有機構造体 (MOF) は、その優れた酸化還元特性と多孔性から、二次電池の電極材料として注目を集めている。特に、多価カチオンはイオン半径が大きく、結晶構造を構成する非金属原子と強いクーロン相互作用を示すため、広い空間を有する MOF はカルシウムイオン電池 (CIB) をはじめとする多価イオン電池の電極材料として期待できる。本研究では、同一の配位構造を有するため、配位子の配位原子の影響を議論しやすく、直径数十 Å の一次元チャンネルを有する、配位子

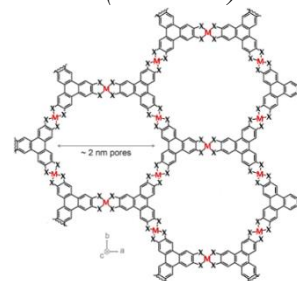


図 1、 $\text{M}_3(\text{HOTP})_2$ ($\text{M} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{S}$) の構造図²⁾

HOTP ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{S}$) と銅イオンから構成される二次元構造 MOF ($\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$, 図 1) に着目した。この MOF を用いてリチウムやナトリウムイオン電池の正極特性を評価するとともに、CIB の正極材料としての特性も検討した。ここでは、CIB 特性について述べる。

[結果・考察] $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{S}$) は文献¹⁻³⁾に基づいて作製し、電流密度 100 mA/g において図 2 のような放電容量のサイクル特性を示した。5 サイクル目と 100 サイクル目の放電容量を比較すると、その容量保持率は、どの $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ においても約 67~70% となり、配位原子による顕著な差異は観測されなかった。

一方、最大容量は $\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{S}$ でそれぞれ約 252, 139, 106 mAh/g であり、組成式当たりそれぞれ 7, 4, 4 電

子程度の酸化還元反応が生じており、 $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ がもっとも良好な酸化還元特性を示した。これは、その他と比べ高い結晶性を有し Ca^{2+} が挿入しやすいためと考えられることに加え、 Ca^{2+} が配位子の O 原子とより安定な相互作用を有するためと思われる。詳細については当日報告する。

[文献] 1) M. G. Campbell, D. Sheberla, S. F. Liu, T. M. Swager, and M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4349–4352, 2) R. W. Day, D. K. Bediako, M. Rezaee, L. R. Parent, G. Skorupskii, M. Q. Arguilla, C. H. Hendon, I. Stassen, N. C. Gianneschi, P. Kim, and M. Dincă, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 1959–1964, 3) L. Mendecki, M. Ko, X. Zhang, Z. Meng, and K. A. Mirica, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17229–17232

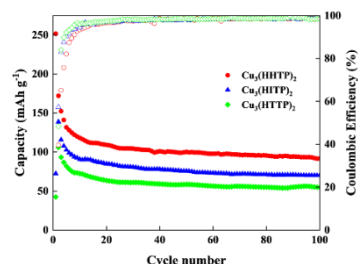


図 2、 $\text{Cu}_3(\text{HOTP})_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{S}$) の CIB における放電容量のサイクル特性