

錯体材料の固体電気化学反応を放射光で観る

吉川浩史

関西学院大学 工学部物質工学課程 〒669-1330 兵庫県三田市学園上ヶ原 1 番地

清水剛志

米子工業高等専門学校 総合工学科化学・バイオ部門 〒683-8502 鳥取県米子市彦名町4448

若松勝洋

Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemical Engineering (マサチューセッツ工科大学 化学工学科) 77 Massachusetts Avenue, Cambridge, Massachusetts 02139, United States

要旨

持続可能な社会の実現に向け、電気エネルギーを安定に貯蔵、供給できる二次電池の高性能化は、大容量や高速充放電などをキーワードに、重要な研究課題である。我々はそれらを可能にする正極材料として、金属イオンと有機配位子が配位結合を形成することで生成する『錯体化合物』に着目した研究を行ってきた。ここでは、錯体化合物の代表格ともいえるポリオキソメタレート (POM) と金属有機構造体 (MOF) に焦点を絞り、その電池特性を述べるとともに、電池反応において何が起きているのか、すなわち、固体電気化学反応のメカニズムについて放射光を利用して解明した我々の研究を述べる。そこでは、錯体材料の溶液中での電気化学反応とは全く異なる現象が観測され、新しい電極材料開発において、放射光分析がいかに重要なツールであることを示す成果が得られており、そのような分析手法についても本稿では触れる。

1. はじめに

持続可能な社会の実現に向け、電気エネルギーを安定に貯蔵、供給できる二次電池の高性能化は、大容量や高速充放電などをキーワードに、重要な研究課題である。2019年のノーベル化学賞受賞対象ともなったリチウムイオン二次電池 (LIB) は、正極をコバルト酸リチウム、負極をグラファイトとするが¹⁾、より大きな電池容量を有する LIB の実現には、新しい正極材料の開発が必要不可欠である。現在、非常に多種多様な正極材料の開発が世界中で進行中であるが²⁾、資源、環境、コストなどの観点から、有機系材料も一つの候補である³⁾。有機系材料を用いた電池としては、古くからポリアニリンなどが用いられてきた事例はあるが⁴⁾、2000年代以降、有機ラジカル電池⁵⁾や分子スピン電池⁶⁾といった形で新しい展開を見せている。それらは、有機系材料の基本骨格である分子の酸化還元特性を利用したものであり、容量や充放電速度などの点で良い性能が得られている³⁾。我々はこのような分子性正極材料に可能性を感じ、その一つとして錯体化合物に着目した。錯体化合物 (配位化合物) とは、金属イオンと有機配位子が配位結合を形成することで生成する化合物群の総称であり、有機無機ハイブリッド材料とも捉えることができる。これらは、その設計性や金属イオンと有機部位双方もしくは両者の相互作用に起因した機能 (磁性、伝導性など) から、多くの興味を集めてきた。数ある錯体の中でも、多電子酸

化還元活性な錯体を用いれば大容量を実現できるのではないというのが、我々が錯体材料を正極とする二次電池の研究に着手したきっかけである。通常、錯体化合物の酸化還元特性は溶液中で計測されることがほとんどであり、電池電極反応のような固体電気化学反応の研究、さらにそのメカニズムまで詳細に調べている例は我々が研究を開始した2006年時点ではほぼなかったといっても過言ではない。本解説では、我々がこの15年ほど行ってきた錯体材料を正極活物質とする二次電池の研究について、特に、錯体化合物の代表格ともいえるポリオキソメタレート (POM) と金属有機構造体 (MOF) に焦点を絞り、その電池特性を述べるとともに、電池反応において何が起きているのか、すなわち、固体電気化学反応のメカニズムについて放射光を利用して解明した我々の研究を述べる。そこでは、錯体材料の溶液中での電気化学反応とは全く異なる現象が観測され、新しい電極材料開発において、放射光分析がいかに重要なツールであることを示す成果が得られており、そのような分析手法についても本稿では触れる。なお、溶液中に溶けた状態の電極材料 (活物質) の電気化学反応と区別する意味で、本稿のような固体状態にある電極材料への電子の授受と電極界面および電極内への電解質イオンの拡散移動によって進行する電池電極反応を、固体電気化学反応と呼ぶ。

2. ポリオキソメタレート (POM) 化合物の 固体電気化学反応を放射光で観る

多電子の酸化還元能を示す錯体化合物として、我々はまず多核金属錯体分子（分子クラスター）の1種、Mn12クラスター（ $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{RCOO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5 , etc., Fig. 1) を用いた新しいリチウム二次電池「分子クラスター電池」を開発した (Fig. 1)⁷⁻⁹⁾。この分子は当時、単分子磁石として大変注目を集めていた化合物であるが¹⁰⁾、一方で、溶液中で3~4電子の可逆な酸化還元反応を示す¹¹⁾。幸運にもこのMn12を正極とする電池は、活物質重量あたりでは、コバルト酸リチウムを正極とするもっとも汎用的なLIBよりも大きな電池容量を示すことが分かった。しかしながら、そのサイクル特性は2サイクル目には初期容量の半分程度になるなど劣化が早く、電池反応においてMn12分子が不安定なことが示唆された。

そこで、我々は、より安定な錯体クラスターとしてポリオキソメタレート (POM) 化合物に着目した。POMは、高酸化状態の金属イオンが酸素イオンで架橋されてできた $[\text{M}_m\text{O}_n]^{x-}$ ($\text{M}=\text{Mo}$, V , W , Ti , Al , Nb など) の化学式で表される陰イオン種の呼称であり、固体酸触媒として工業利用がなされている¹²⁾。これらは金属酸化物の分子状イオン種（分子性金属酸化物）ともいえ、組成式からもわかるように、金属原子に酸素原子が4, 5, 6配位することで、 MO_4 四面体、 MO_5 正方錘、 MO_6 六面体、または MO_5 三方両錘からなる基本単位が形成され、脱水縮合によって酸素原子が基本単位間を架橋し、頂点、稜または面を介して結合することにより、多彩な構造を示す。また、中には、ヘテロ原子が金属酸素酸骨格に挿入された $[\text{X}_i\text{M}_m\text{O}_n]^{x-}$ ($\text{X}=\text{P}$, S , Si など) の化学式を有するPOMも存在する。

我々はKeggin型のPOMとして知られる $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (PMo_{12} , Fig. 2(a)) を正極活物質、負極をLi金属、セパレーターをポリプロピレン、電解液を1M LiPF_6 のジエチルカーボネート (diethyl carbonate (DEC))/エチレンカーボネート (ethylene carbonate (EC)) 溶液とする分子クラスター電池 (PMo12電池) を作製し、定電流法に

より充放電特性を測定した¹³⁾。Fig. 2(b)は、電流値1 mA、電圧範囲1.5–4.2 Vで測定されたPMo12電池の充放電曲線であり、1回目の放電過程において約260 Ah/kgと活物質重量あたりではあるが、コバルト酸リチウムを正極とするLIBの容量 (150 Ah/kg) よりも大きい値を示すことが分かった。この値は、溶液中でのPMo12分子の3~4電子の酸化還元反応¹⁴⁾から考えられる電池容量の5倍以上大きい値である。また、そのサイクル特性は10サイクル目にて初期容量の8割程度を維持していた。

では、なぜPMo12電池はこのような大きな電池容量を示すのであろうか？ 我々は、その要因を探るため、放射光施設における電池充放電中の正極材料のoperando X線吸収微細構造 (XAFS) 分析の測定を試みた。XAFS分析

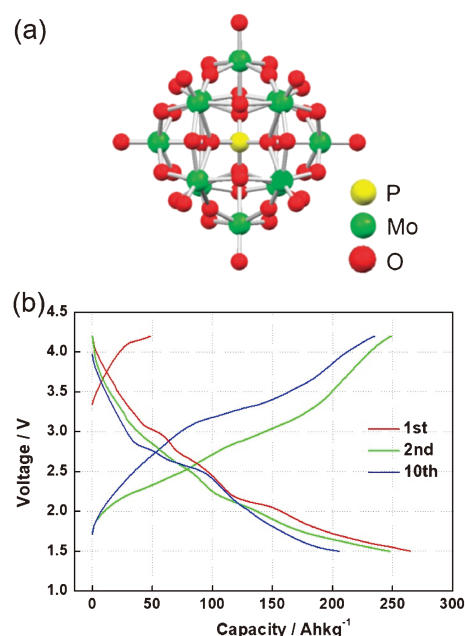


Fig. 2 (Color online) (a) Molecular structure of $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. (b) Charge/discharge curves for PMo12/Li molecular cluster batteries (MCBs) at a constant current of 1.0 mA in the voltage range of 1.5–4.2 V. Reprinted with permission from Ref. 13. Copyright 2012 American Chemical Society.

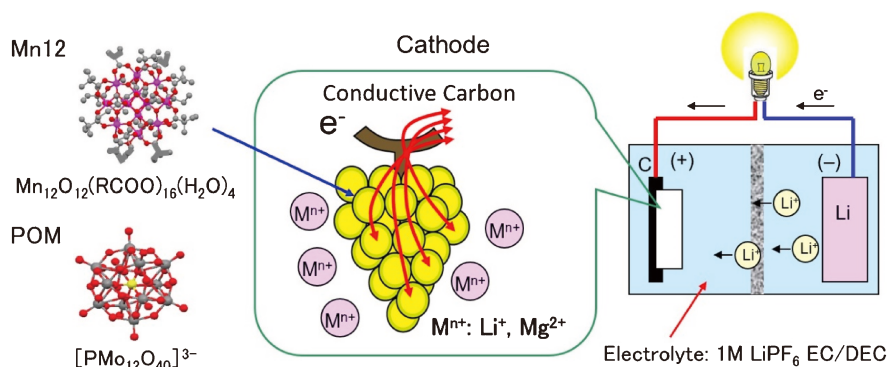


Fig. 1 (Color online) A schematic diagram of the molecular cluster batteries (MCBs).

は、物質の電子状態変化や構造変化を調べるうえで非常に強力な手段であり、X線吸収端近傍構造 (XANES) からはX線吸収原子の電子状態が、広域X線吸収微細構造 (EXAFS) からは吸収原子回りの局所構造の情報を得ることができる。一方で、透過法で *operando* 測定を行うためには、X線が電極試料を透過する専用の電池セルを作製する必要がある。我々が研究を開始した2008年時点では電池充放電中の *operando* XAFS 測定の例は限られていたが^{15,16)}、数少ない文献を参考に、中央に直径2 mmのカプトンフィルムからなるX線透過窓を持ったステンレス製の電池セル (直径: 10 cm) を自作した (Fig. 3(a),(b))。この電池の特徴はOリングが三重に入っており、電解液の漏れを心配する必要がないことである。また、取り扱うにあたっても適度な大きさである。これを用いて、正極活物質を PMo12、負極を Li 金属とする電池を作製し、Photon Factory Advanced Ring の NW10A ビームラインにて、ハッチ内に取り付け (Fig. 3(c))、配線をハッチ外まで這わせて、ハッチ外の充放電装置で定電流充放電をコントロールしながら透過法で *operando* quick XAFS 測定

(測定時間: 60 s, 測定間隔: 60 s) をおこなった。

Fig. 4(a)に PMo12 電池の充放電中の Mo K-edge XANES スペクトルを示す。放電とともに吸収端が低エネルギー側にシフトし、またスペクトル変化は充放電で可逆であった。すなわち、初期状態では+6価である PMo12 中の Mo が還元されたことを意味する。Mo の酸化数と吸収端エネルギーには相関があるため、充放電過程における正極中の Mo の平均価数を見積もることができる。Fig. 4(b)は、XANES の吸収端領域の一次微分曲線のピーク位置と価数の相関から外挿することによって見積もった平均 Mo 価数を充放電過程の電池電圧に対してプロットしたものであるが、これより放電過程4.2–1.5 V での Mo イオンの平均価数変化は、Mo⁶⁺ から Mo⁴⁺ への変化に対応する約2であり、PMo12分子には12個の Mo が含まれていることから、1分子あたり約24電子の還元が放電過程で起きていることが示唆された。また、この変化は充放電過程でほぼ可逆であった。上述したように、通常、溶液中の電気化学反応において PMo12 は 3~4 電子程度の酸化還元反応しか示さないことを考えると、この結果は溶液では見ら

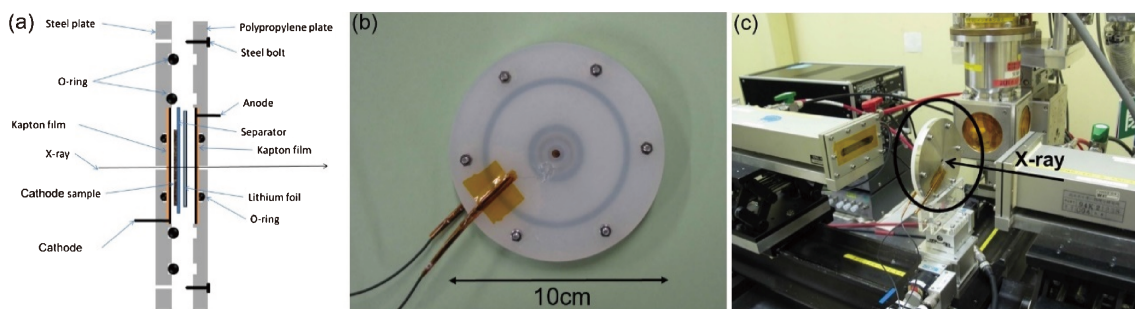


Fig. 3 (Color online) (a) A schematic diagram of the operando electrochemical cell. The cell with a diameter of 10 cm is formed in between a steel and a polypropylene plate. These outside plates have an X-ray window in the center, which is made of a Kapton film. The sample space, shielded by O-rings, includes a cathode and an anode, separated by a polyolefin film. This operando electrochemical cell is re-usable and portable and the O-ring sealing allows the experiments to run for several days without significant degradation of the electrodes. (b) A photograph of the cell that was used for the operando XAFS measurements. (c) The setup of the operando XAFS measurements at NW10A beamline, Photon Factory Advanced Ring. The solid circle in the center is the cell. Reprinted with permission from Ref. 13. Copyright 2012 American Chemical Society.

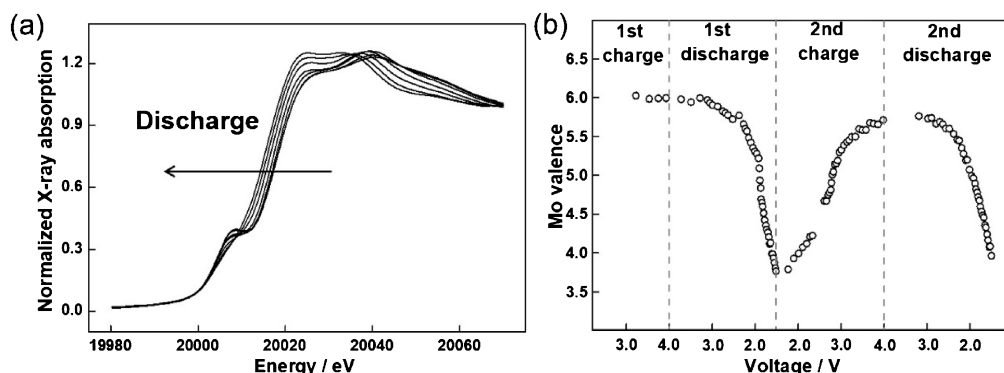


Fig. 4 (a) Normalized operando Mo K-edge XANES spectra for the PMo12 molecular cluster batteries (MCBs) during a discharge process. (b) Averaged Mo valence change of PMo12 in the PMo12 MCBs as a function of the cell voltage. Reprinted with permission from Ref. 13. Copyright 2012 American Chemical Society.

れないような超還元状態 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{27-}$ が電池反応で生成していることを意味する。すなわち、固体状態にある錯体材料に電解質イオンが挿入される固体電気化学反応によって初めて実現されたと言える。なお、この酸化還元電子数（24電子）より計算される理論容量値は実際の容量（約260 Ah/kg）とほぼ一致しており、PMo12電池は、PMo12分子の酸化還元反応によって動作していることが明らかになった。このように24電子を1分子にプールする機能は『電子スポンジ機能』とでもいえるものである。我々は、PMo12以外に、Dawson型POMである $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ や Lindqvist型POMである $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ についてもそれらを正極活性物質とする LIB を作製し、その充放電特性を測定したところ、それぞれ260 Ah/kg および220 Ah/kg の放電容量が得られており、上述と同様のXANES分析から各POMが放電過程で36電子および12電子還元を示すことが示唆され、これによって放電容量を説明できることが分かっている。このように、POMが高容量を示す正極材料となることを明らかにした。

我々はさらにPMo12電池の operando Mo K-edge EXAFS スペクトルについても解析を行い、充放電中のPMo12の局所構造変化の検討をおこなった。Fig. 5は、1サイクル目の放電過程におけるEXAFSスペクトルの変化を示す。これより、放電前は、PMo12中（Fig. 6(a)の局所構造参照）の外側の $\text{Mo}=\text{O}$ (1.7 Å) に帰属される1.0 Åのピーク、 $\text{Mo}^{6+}-\text{Mo}^{6+}$ (3.4 Å) に帰属される3.3 Åのピーク、および内部の $\text{Mo}-\text{O}$ (1.9 Åと2.4 Å) に帰属されるピークが観測されるが、放電後は、この1.0 Åと3.3 Åのピークが弱くなり、2.4 Åに新たなピークが観測された。

PMo12の分子構造を基に、ピークフィッティングなどの解析を行った結果、放電過程においてPMo12中の $\text{Mo}-\text{O}$ は全て約2.0 Åの結合長に変化し、もともと3.4 Åであ

った $\text{Mo}^{6+}-\text{Mo}^{6+}$ の距離は2.6 Åへと短くなり $\text{Mo}^{4+}-\text{Mo}^{4+}$ 単結合 (2.4 Åの新たなピークに帰属) を形成することが示唆された (Fig. 6(a), (b)の局所構造参照)⁶⁾。この知見を基に、放電後のモデル分子構造を構築すると、Fig. 6(b)に示すように、放電過程で収縮した構造をとることが分かる。この $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{27-}$ の分子構造の特徴は、分子中4ヵ所に3つの Mo^{4+} によるトライアングル構造を形成 (図中太線で表示) しているところである。量子化学計算より、このトライアングルは三中心二電子結合性を帯びていることが分かった¹⁷⁾。また、24個のLi原子をPMo12周囲に置いてMD計算を行ったところ、PMo12付近に集まってきたLiとPMo12の外側の酸素が配位結合をしている可能性が示唆され、構造最適化より上述の Mo トライアングル構造も再現されることが分かった。その結果、超還元状態の構造は安定化され、24電子もの超還元が可能であったと考えられる。

このように、放射光を用いたPOMの固体電気化学反応解明の研究から、固体中では分子の環境や周囲の物質との相互作用が溶液中とは異なるために、溶液では考えられない電気化学反応が起きることが明らかとなり、POMが高容量を示す正極材料になることを示した。

この研究を起点に、我々は2つの方向性でPOM電極の研究を進めている。1つは、POMとナノカーボンを複合化させることによる電極特性の向上であり、もう一つはPOM分子が多次的に集積した多孔性オープンフレームワーク構造を有するPOMOF (PolyOxoMetalate Open Framework) とでもいう物質群の電池特性開拓である。

前者については、前述のPMo12正極が、PMo12と導電性付与材である炭素との単なる混合物であることから、よ

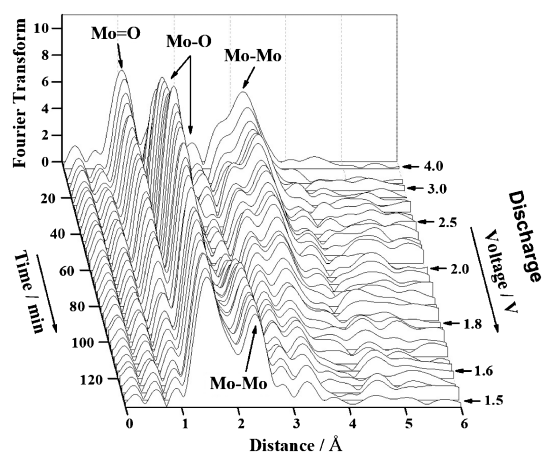


Fig. 5 Evolution of the Fourier transforms of the Mo K-edge EXAFS spectra in the first discharge process. Reprinted with permission from Ref. 13. Copyright 2012 American Chemical Society.

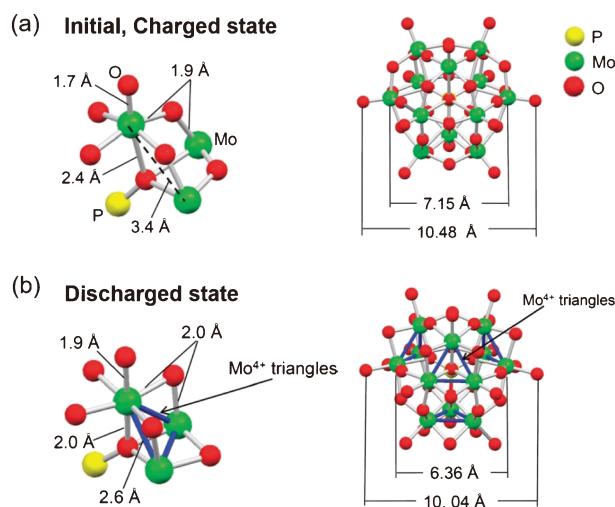


Fig. 6 (Color online) Schematic diagrams of the local structures (left side) and molecular structure (right side) (a) in initial and charged states, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ and (b) in discharged state, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{27-}$. Reprinted with permission from Ref. 13. Copyright 2012 American Chemical Society.

り効率的な電子移動やイオン拡散を目指したものである。全分子が独立に導電性付与剤である炭素に接合した構造が理想であると考え、PMo12と単層カーボンナノチューブ (SWCNT) やグラフェンなどのナノカーボンからなるナノ複合体を作製することができれば、活物質であるPMo12からのスムーズな電子移動や、電解液中におけるリチウムイオンの素早い保持、拡散が予想され、蓄電機能をより向上させることが可能と思われる。また、このような複合体では、ナノカーボンの電気二重層 (EDL) キャパシタによる相乗効果も期待される。これまでに、単層カーボンナノチューブ、還元型酸化グラフェン、硫黄原子がドーブされた還元型酸化グラフェン、シリカやゼオライトを鋳型とするナノポーラスカーボン、カーボンナノホーンなどとPMo12分子のナノ複合化を行い¹⁸⁻²²⁾、PMo12単体よりも大きな容量や速い充放電、安定なサイクル特性を実現した。特に、用いるナノカーボンの表面積が大きいほど大きな容量を示すことが明らかとなり、その原因について *operando* XAFS や ⁷Li 固体 NMR などを用いて検討を行ったところ、PMo12分子の24電子の酸化還元による容量だけでなく、ナノカーボンの電気二重層 (EDL) 容量がナノ複合化により増大したためであることが分かった。このことは、PMo12 ナノ複合体電極が酸化還元とEDLの両方を有するレドックスキャパシタ (スーパーキャパシタ) としてもよい材料であることを示している。

一方で、後者については、電解質イオンの拡散や構造的安定性という観点から、多孔性の三次元ポリオキソメタレート (POM) 関連化合物に着目し、ここでは、Mo-V-Biの三元系からなる $\text{Bi}_{1.1}\text{Mo}_{30.5}\text{V}_{9.5}\text{O}_{112}$ を作製した^{23,24)}。この化合物は、七角形及び六角形状の1次元空孔を有し、Biイオンが六角形状空孔に存在する。これを正極活物質とするリチウム電池の充放電特性を検討したところ、約350 Ah/kg と大きな放電容量が観測され、充放電サイクルによる容量低下も小さいものであった。さらに、印加電流値を1 mA から10 mA へと徐々に増大させ、再度1 mA に戻すことにより、放電容量のレート特性を検討したが、非常に良好であり、多孔性構造がこれを可能にしたと考えられる。この電池反応機構について、*operando* 下でMoおよびVのK-edge XAFS 測定を行ったところ、Moは+6から+4へ、Vは+4から+3へと放電過程において変化し、組成式当たり70電子以上の還元が起きることによって、大きな容量を説明できることが分かった。さらに、このような三次元 POM (POMOF) については、ナトリウムイオン電池 (SIB) 特性についても検討を行っており²⁵⁾、SIBの正極材料としても利用可能であることが明らかとなりつつある。

以上のように、POMの固体電気化学反応を放射光で観ることで、高容量 LIB、スーパーキャパシタ、SIB などへと展開できた。

3. 金属有機構造体 (MOF) の固体電気化学反応を放射光で観る

金属有機構造体 (MOF) は、架橋有機配位子と金属イオンから形成される多孔性物質であり、ここ20年来、主にガス吸着 (分離) や触媒反応などへの応用から非常に注目を集めてきた物質群である^{26,27)}。これらはその空孔への電解質イオンの挿入と脱離が可能なことから、電極材料への応用が期待されている。我々は、上述した POM のような分子クラスター (多核金属錯体) を正極活物質とする二次電池の研究を背景に、電解質イオンの脱挿入や構造的安定性の観点から、多電子の酸化還元反応を示す金属イオン含有部位が有機配位子により固定化された多孔性材料である MOF が電極材料として適していると考えた。MOF を正極材料とする研究は、2007年に報告された鉄イオンを含む MIL-53 を用いた LIB が始まりと思われるが²⁸⁾、我々がこの研究を開始した2012年頃の時点では、それほど研究例は多くなかった。その一つの理由は、分子量が大きいほど得られる電池容量は小さくなるが、通常の MOF では酸化還元反応を示さない有機配位子が用いられているため、金属イオンのみが酸化還元活性である場合、どうしても活物質重量当たりの電池容量が低くなるからである。そこで、我々は、酸化還元活性な有機配位子を有する MOF を正極活物質とすることで、有機配位子と金属イオン両方の酸化還元に基づいた高容量と、MOF の強固な構造に基づいた高いサイクル特性の両方が可能な二次電池の開発に取り組んだ。ここでは、酸化還元活性な配位子として、2電子の酸化還元反応を示すキノン部位を有するアントラキノンジカルボン酸配位子を用いることにより、新たな多電子酸化還元活性 MOF を創製し、その電池特性を検討した研究について最初に述べる。

アントラキノンジカルボン酸配位子を有する MOF

アントラキノンジカルボン酸 (2,7-H₂AQDC および 2,6-H₂AQDC) を Cu イオンや Mn イオンと反応させることにより、新規 MOF である [Cu(2,7-AQDC) (DMF)]_n (Cu-MOF)²⁹⁾ および ([Mn^{II}(2,7-AQDC)₆(2,7-AQDC) (DMA)₆]_n (Mn-MOF, DMA: *N,N*-dimethylacetamide)³⁰⁾ を得た。これらを正極とする LIB は、どちらも狙い通り、大きな電池容量と安定なサイクル特性を示すが、より興味深い電池反応機構を示す Mn-MOF の場合について詳細を述べる。

Fig. 7(a) は、この Mn-MOF の構造であるが、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。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、Fig. 7(b) に示すように、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。

この電池反応機構について、電池充放電中の operando Mn K-edge XAFS 測定を行った。その結果、吸収端エネルギーが充電過程で高エネルギー側へ、放電過程で低エネルギー側へシフトしていくことが分かった。このことは、充電での Mn^{2+} の酸化、放電での Mn^{3+} の還元を示しており、充放電曲線における高い電圧のプラトーは $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ の酸化還元反応に由来することが明らかとなった。また、このことより、充放電曲線における低い電圧のプラトーは配位子であるアントラキノン部位の2電子の酸化還元反応に帰属できることが分かった。このような金属イオンと有機配位子両方の酸化還元反応により、得られた充放電容量を説明できる。

この研究ではさらに、電池反応中の Mn-MOF の詳細な構造変化を観測するために、あいしシンクロトロン光センサーの BL5S2 ビームライン (Fig. 8(a)) において、電池充放電中の粉末 X 線回折 (PXRD) 測定を行った。Fig. 8(b) に示すような中央に X 線を透過するための穴をカプトンテープでシールした部位を有するコイン型電池を用いたセットアップ (Fig. 8(c)) で、透過法にて測定時間 10 s で、X 線波長 1.0 Å (12.4 keV) とし、 2θ 角度 $5\text{--}10^\circ$ について二次元検出器 (PILATUS-100K, Fig. 8(a)) を設置して充放電中 (電圧範囲: 4.35–1.7 V) の回折強度を記録した。その結果、充電に伴い、(010) 面のピークが消えるとともに、(100) 面由来のピークが低角側にシフトして分裂し、最終的には強度が弱くなるという現象が見られた (Fig.

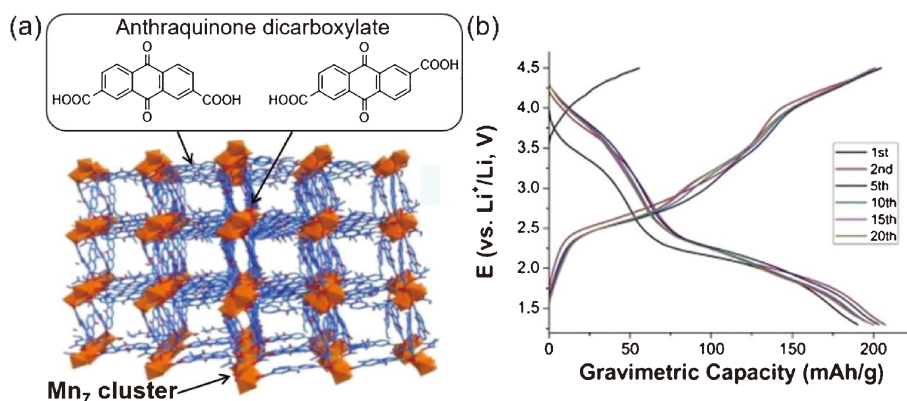


Fig. 7 (Color online) (a) A schematic diagram of the Mn-MOF with Mn_7 secondary building units (SBUs) from viewing toward the plane ($\bar{1}23$). Here, the orange polyhedrons represent the coordination sphere of the manganese cations, and each SBU was connected to eight neighbors, six of which were pairs of 2,7-anthraquinone dicarboxylics (AQDC) with antiparallel alignment and another two of which were single 2,6-AQDC ligands. (b) Charge/discharge curves for the lithium ion batteries (LIBs) with the Mn-MOF cathode electrode at the operation current of 1.0 mA in the voltage range of 1.3–4.5 V. Reprinted with permission from Ref. 30. Copyright 2016 American Chemical Society.

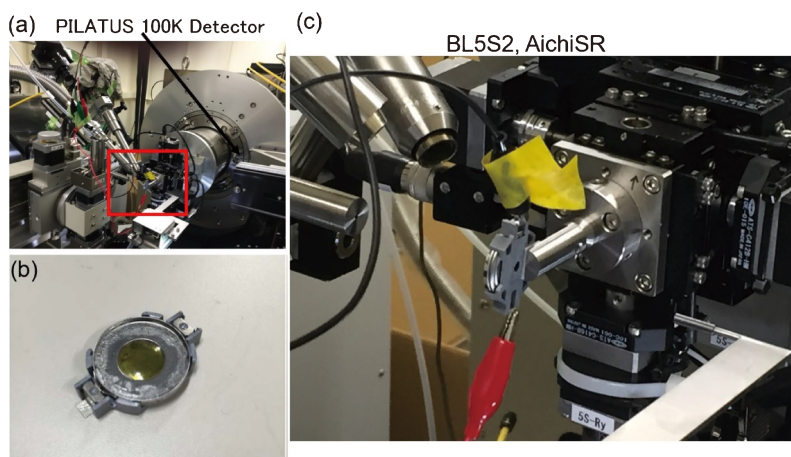


Fig. 8 (Color online) (a) The beamline setup of the operando PXRD measurements with PILATUS 100 K Detector in BL5S2, AichiSR. (b) The battery cell that was used for the operando PXRD measurements. (c) The installation view of the battery, the enlarged version of the red frame in (a). Reprinted with permission from Ref. 30. Copyright 2016 American Chemical Society.

9)。前者については、充電過程で Mn^{2+} イオンの酸化に伴い、電解質イオンである PF_6^- が挿入される前に空孔に入っていた溶媒分子のオーダーに由来する回折ピークが、 PF_6^- の挿入とともに消失したものと考えられ (Fig. 10 (a)), 後者については、充電過程で PF_6^- イオンが空孔に取り込まれて1次元チャンネルの幅が大きくなるとともに

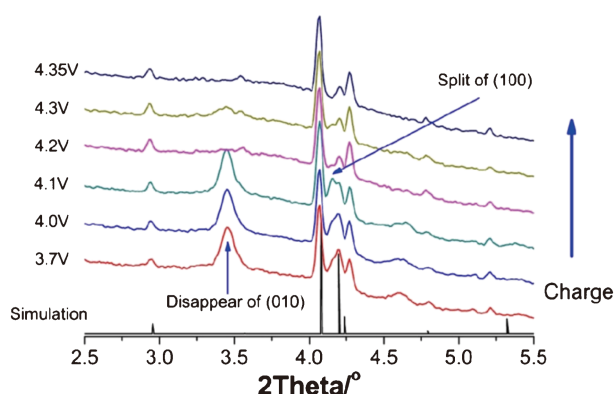


Fig. 9 (Color online) Operando powder synchrotron X-ray diffraction patterns of the Mn-MOF-based battery during the charging process from 3.7 V through 4.35 V. Reprinted with permission from Ref. 30. Copyright 2016 American Chemical Society.

ディスオーダーしたためと考えられる (Fig. 10(b),(c))。このような充電過程における PF_6^- イオンの空孔への取り込みは、 ^{19}F 固体 NMR から示唆され、Mn-MOF 電池が、 PF_6^- 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を明らかにした (Fig. 11(a),(b))。通常の LIB では、 Li^+ イオンのみが正極と負極の間を動くロッキングチェア型の反応機構を有する電池が多いが、このようなデュアルイオン交換機構を有する例はまだ報告例が少なく、 Li^+ イオンのみ交換の場合に比べて、1つのステップで交換・挿入されるイオンの数が少ないことから、クーロン効率やサイクル特性の点で優位性があると思われる。これは、Mn-MOF の空孔サイズが PF_6^- イオンよりも大きいために実現された機構だと考えている。

このように、放射光を用いた多電子酸化還元活性 MOF の固体電気化学反応解明により、配位子と金属イオン両方の酸化還元に伴う大きな容量と安定なサイクル特性が、あまり例のない反応機構により実現されていることを明らかにし、正極材料として有望な物質群であることを示した。

ジスルフィド含有配位子を有する MOF

上述のように、酸化還元活性な配位子の利用が MOF 電極を開発するうえで重要である。我々は、キノン系以外の酸化還元活性な配位子としてジスルフィド部位を含む配

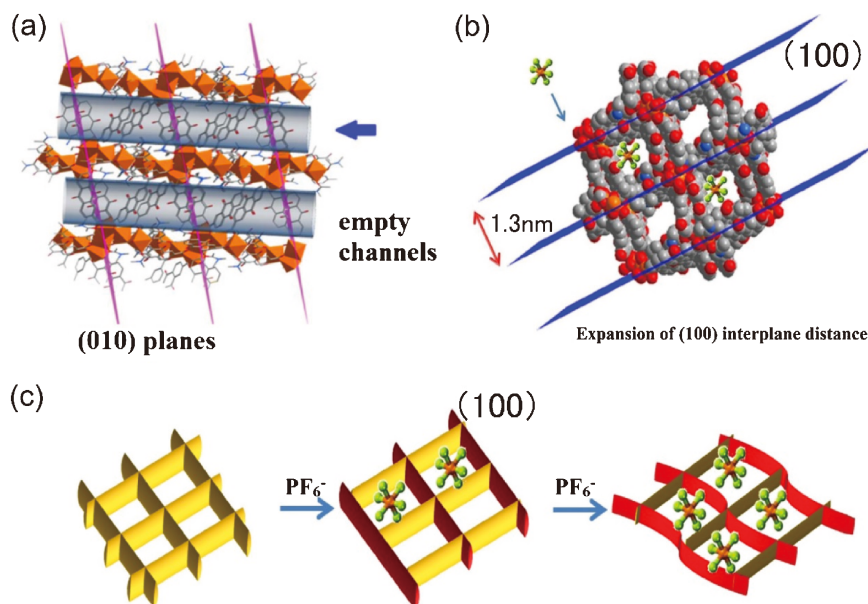


Fig. 10 (Color online) (a) A schematic diagram of the (010) planes and the 1-D empty channels. The intensity of the (010) planes was mainly due to the ordered alignment of the guest solvent molecules in the channels because the (010) planes were nearly perpendicular to the 1-D empty channels. The solvent molecules were replaced by the randomly positioned PF_6^- anions with the anion insertion, which reduced the diffraction intensity. (b) A schematic diagram of the expansion of the distance between (100) planes which was caused by the PF_6^- intercalation. (c) A schematic diagram of the interplanar distance increase and framework distortion depending on the number of anion intercalations. The interplanar distance was increased when there was a small number of anion intercalations, while a greater number of anion intercalations distorted the framework and resulted in structural disorder, leading to the peak shift and intensity change. Reprinted with permission from Ref. 30. Copyright 2016 American Chemical Society.

子に着目した。ジスルフィド部位 (S-S) は硫黄 (S₈) を形成する基本骨格である。今現在、次世代二次電池として、硫黄を正極とするリチウム硫黄電池が理論上、現在の LIB の10倍以上の電池容量を示すことから注目を集めている³¹⁾。しかしながら、放電過程 (還元反応) における S-S 結合の開裂に伴い、最終的に Li₂S が形成されるとともに、その電解液への溶解やシャトル効果から、充放電サイクルを重ねるごとに大幅に電池容量が減少することが問題となっている。すなわち、リチウム硫黄電池の高性能化 (高容量の維持) に向けては、放電過程で2電子の還元反応による開裂したジスルフィド結合を、いかに充電過程で元のジスルフィド結合に戻すかが課題である。我々は、ジスルフィド化合物を MOF に組み込むことで、放電時における硫黄間距離の抑制に伴う可逆な S-S 結合の酸化還元反応を起こし、サイクル特性を改善する戦略を考えた。

ここでは、そのような MOF として、S-S 結合を有する配位子である 4,4'-ジピリジルジスルフィド (4dpds) と Cu²⁺ イオンからなる二次元構造の MOF: [Cu(oxalate) (4dpds)] (DS-Cu-MOF, Fig. 12(a)) に着目し³²⁾、これを正極、リチウム金属を負極、電解液を 1 M LiClO₄ のテトラエチレングリコールジメチルエーテル溶液とする DS-Cu-MOF 電池の充放電特性を測定した (Fig. 12(b))。その結果、Cu²⁺ イオンと 4dpds それぞれの酸化還元反応に由来する電池容量 (組成式当たり、Cu²⁺/Cu⁺ (1e⁻) と S-S/S-S⁻ (2e⁻) の酸化還元反応により 175 Ah/kg) が得られるとともに、20サイクルまでの DS-Cu-MOF 電池と 4dpds 配位子のみを正極とする電池のサイクル特性を比較したところ、それぞれの容量保持率は 84%, 62% となった³³⁾。このように、MOF にジスルフィド部位を組み込むことで、その酸化還元反応のサイクル特性が向上したと考

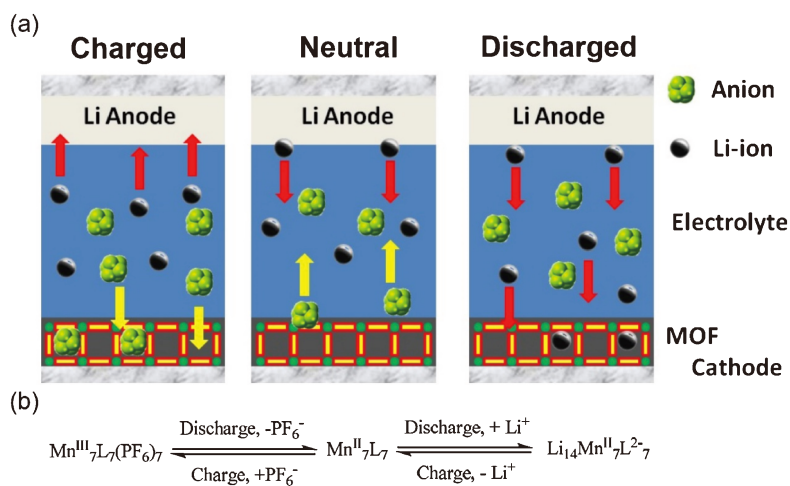


Fig. 11 (Color online) (a) A schematic diagram of the dual ion exchange mechanism. The microporous MOF is in a neutral state in the as-prepared battery (middle one). The anions will be intercalated into the pores of MOF while the battery is charged and the MOF is oxidized (left side). The anions are then released in the first step of the discharge process and the MOF is also reduced to the initial neutral state, followed by a further reduction and lithiation of the MOF (right side). (b) Dual ion exchange mechanism. Here, L means anthraquinone dicarboxylates (AQDC) and coordinated *N,N*-dimethylacetamide (DMA) molecules were omitted for clarity. Reprinted with permission from Ref. 30. Copyright 2016 American Chemical Society.

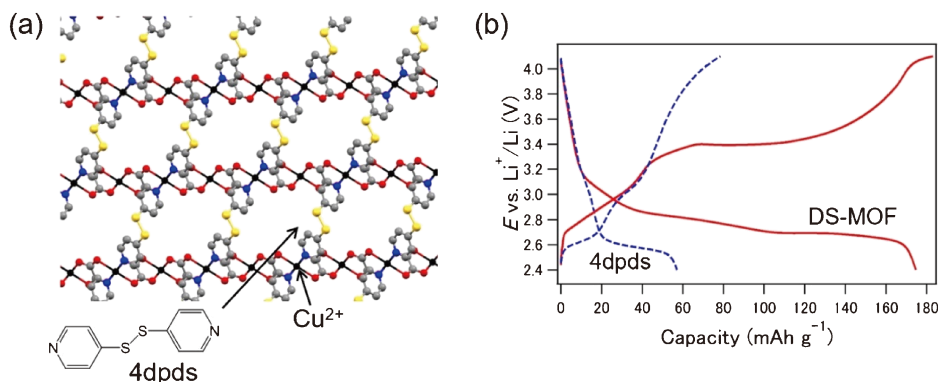


Fig. 12 (Color online) (a) A schematic diagram of the DS-Cu-MOF crystal structure. (b) Charge/discharge curves of the lithium ion batteries (LIBs) with the DS-Cu-MOF cathode electrode for the second charge/discharge processes at the current density of 50 mA/g in the voltage range of 2.4–4.1 V.

えられる。

この電池反応機構について、Cu K-edge XANES スペクトルを測定したところ、充放電で $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ の可逆な酸化還元反応が起きていることが分かった。さらに、ジスルフィド部位の酸化還元反応について洞察を深めるため、立命館大学 SR センターの BL11 にて、軟 X 線領域にある硫黄の K-edge の XANES スペクトルを測定した。サンプルについては、大気に触れてサンプル状態が劣化しないように、放電後、充電後の電池を Ar 雰囲気下のグローブボックス内で分解し、正極をトランスファーベッセル内に貼り付け、不活性雰囲気下のままビームラインに持ち込んでサンプル導入部に取り付け、高真空中で測定を行った。測定は部分蛍光収量法であり、深さ方向は電極表面から数十 μm までを計測できる。Fig. 13(a), (b) に DS-Cu-MOF と配位子である 4dpds の S K-edge XANES スペクトルを示す。これより、どちらのサンプルにおいても充電前は 1 s から $\sigma^*(\text{S-S})$ および $\sigma^*(\text{S-C})$ への遷移に由来するピークがそれぞれ 2472 と 2474 eV に観測された。その後、DS-Cu-MOF では、放電後に 1 s から $\sigma^*(\text{S-C})$ への遷移に帰属される 1 つのピークのみが、充電後には再び元の位置に 2 つのピークが観測された。一方で、4dpds では、放電後も 1 s から $\sigma^*(\text{S-S})$ への遷移に由来するピークは観測され、充電後の 1 s から $\sigma^*(\text{S-S})$ への遷移に由来するピーク強度は充電前よりも小さいことが示された。このことは、DS-Cu-MOF において、放電で S-S 結合の開裂がおき、充電で S-S 再結合がほぼ完全に回復していることを意味する (Fig. 13(c))。このように、MOF にジスルフィド部位を固定することで、可逆な S-S の酸化還元反応が効率的かつ可逆に進行することが明らかとなった。これらの結

果は、動的ジスルフィド共有結合を MOF 内における電気化学反応で実現したことを意味するものであり、硫黄の電池特性を向上させる一つの手法になる。

さらに、ジスルフィド部位を有する配位子を含む様々な MOF を用いて電池特性と構造などの相関を詳細に検討する研究を行ったところ、空孔が小さい場合には、電池容量が得られないことが分かった³⁴⁾。このことは、電解質イオンが挿入される空孔が重要であることを示す。また、MOF の構造次元性に関して、三次元構造を有するものよりも安定なサイクル特性を有することも明らかとなり、構造的な安定性も MOF を用いた電池開拓をするうえでは非常に重要であることを見出した。

このように、酸化還元活性な配位子としてジスルフィド部位含有の配位子を含む MOF の電池反応 (固体電気化学反応) を放射光で観ることによって見出された MOF 内における電気化学反応での動的ジスルフィド共有結合は、単体硫黄を含む硫黄含有化合物のサイクル特性を改善するための重要な知見である。

MOF を用いた電池の最近の展開

2010年代以降、MOF を電池材料とする研究は非常に注目を集めており、本研究のような正極材料としてだけではなく、負極材料や固体電解質^{35,36)}、セパレーターの前駆体³⁷⁾、さらにはスーパーキャパシタの電極として利用した研究³⁸⁾など、MOF を基盤とする電池の研究に関する論文を見ない日はないといっても過言ではない。また、MOF と同様に、多孔性物質である共有結合性有機構造体 (COF) を電極とする二次電池の報告もあり³⁹⁾、分子を基盤とする酸化還元活性な多孔性材料の電極への利用は今後ますます増えていくと予想される。一方で、MOF を用いたポストリチウムイオン電池の一つであるナトリウムイオン電池 (SIB) の開発研究はまだ発展途上といえる。ここでは、我々が最近取り組んでいる MOF を用いた SIB に関する研究例を述べてこの項を締めたい。

二電子の酸化還元反応を示すアゾ基 ($\text{N}=\text{N}$) を含有する有機材料は、近年、有機系正極材料として注目を集めており、最近では SIB 電池電極への応用も報告されている⁴⁰⁾。一方で、これらは有機電解液への溶解が一つの問題となっている。我々は、これを改善する方法として、アゾ基を含む配位子を MOF に固定化することで可能ではないかと考えた。ここでは、 $[\text{Cu}(\text{pzdc})]$ レイヤーと azpy ピラー配位子からなる Azo-MOF (組成式: $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{azpy})]$, pzdc = ピラジン-2,3-ジカルボキシレート, azpy = 4,4'-アゾピリジン) に着目し⁴¹⁾、これを正極とする LIB および SIB の電池特性を計測した。その結果、SIB では、配位子のアゾ部位と Cu^{2+} イオンの酸化還元反応に基づく理論容量に近い電池容量が観測されたが、LIB ではそれよりもかなり低い電池容量しか観測されなかった⁴²⁾。

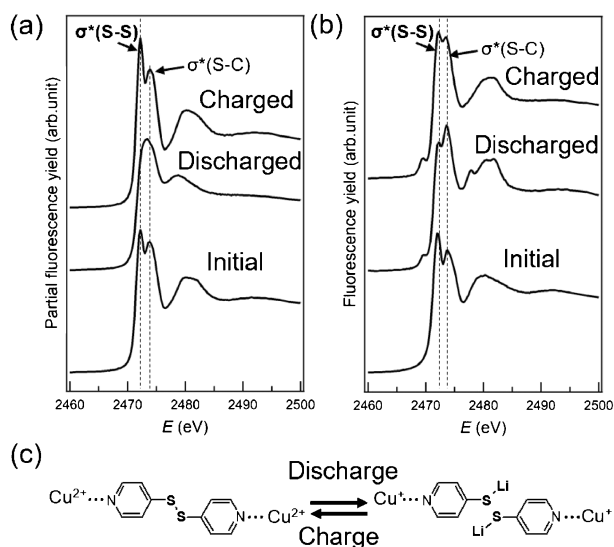


Fig. 13 S K-edge XANES spectra of (a) DS-Cu-MOF and (b) 4dpds ligand cathodes, and (c) Electrochemically dynamic disulfide covalent bonds in MOF.

両電池に関する電位掃引速度を変えたサイクリックボルタンメトリーを計測し、掃引速度と酸化還元波のピーク電流の相関を調べたところ、SIBでは Na^+ イオンが物質内部に拡散される電気化学反応機構が示唆されるのに対し、LIBでは Li^+ イオンが表面に集積する電気化学反応機構が推測された。現在のところ、詳細な理由は不明であるが、SIBでは放電に伴い Na^+ イオンがMOF空孔内部に挿入され、充電で可逆に Na^+ イオンが脱離することで、理論容量に近い電池容量を示す一方で、LIBでは Li^+ イオンが空孔内部に挿入されないために電池容量が小さいことが分かった。このように、Azo-MOFが、 Na^+ イオンを選択的に挿入・脱離し、良いSIB用電極材料になることを明らかにした。なお、このAzo-MOFを用いたSIBにおける Cu^{2+} イオンの価数変化をoperando Cu K-edge XAFS測定によって明らかにし、放電過程で Cu^{2+} から Cu^+ への還元反応が段階的に起きていることを明らかにしている。

以上のように、本項では、我々が取り組んできた酸化還元活性な配位子を有するMOFを用いた電極特性開拓と固体電気化学反応解明を紹介した。放射光を用いたXAFSやXRD分析により、MOFにおけるデュアルイオン交換反応や動的ジスルフィド共有結合など、新しい現象を見出すことができ、これらは高性能な電池開発に向けた重要な知見となり得るものと考えている。

4. まとめ

本解説では、錯体材料の電池電極材料への応用と電池反応機構を放射光分析により解明してきた我々の研究を述べた。我々がこれらの研究を開始した当初、錯体材料の電池電極への応用研究はプルシアンプールなどごく限定的であったと認識しているが⁴³⁾、今現在においては本稿途中でも述べたように、そのような研究は数えきれないほどになっている。また、放射光を利用した電池反応中の電子状態や構造変化の解析も、我々が研究に着手した2008年時点では研究例は少なく、試行錯誤であったが、今や一般的な計測手法になりつつあると思われる。

このように錯体材料の固体電気化学反応を放射光で観ることにより、そのサイエンスを深化させ、これまでになく現象を示すとともに、そのような現象に基づいて高い電池特性が得られることを明らかにできた。一方で、実用化という観点からは、まだまだクリアしなければいけない点も多い。例えば、錯体材料は伝導性が低いことから合材電極中の活物質濃度が低い点などである。現在、伝導性錯体材料の開発は大きなトピックスであり⁴⁴⁾、このような研究が問題を解決するものと思われる。その結果、リチウム硫黄電池、ナトリウムイオン電池、全固体電池といったポストリチウムイオン電池の開発に錯体材料が大きく貢献できるのではないかと考えている。また、放射光を利用した観測手法の観点からは、軟X線領域のoperando XAFSの

汎用化や本稿で取り上げなかった手法の利用なども考えていく必要があると考えている。

なお、我々は、錯体材料の固体電気化学反応を用いた新しい固体物性開拓に関する研究にも世界に先駆けて取り組んできた。その結果、通常の化学合成では得られない電子状態を持った化合物を固体電気化学反応で創製することができ、それらがこれまでにない磁性や伝導性を示すことを見出している⁴⁵⁻⁴⁹⁾。また、固体電気化学反応で生成した化合物（例えば、本稿で述べた超還元状態にあるPOMなど）をいかに化学合成で実現するかも重要であり、そのような研究にも現在取り組んでいる。これらの詳細についてはまた機会があれば述べたい。

謝辞

本研究は、著者の一人である吉川が、名古屋大学在職時代に開始した研究であり、在籍研究室の主宰者である阿波賀邦夫教授（名古屋大学）およびその当時の共同研究者に大変感謝する。また、本研究の重要な部分である放射光での実験を始めるにあたって、手ほどきをしていただいた横山利彦教授（分子科学研究所）にも非常に感謝する。なお、本研究は日本の様々な放射光施設で計測された結果を基にしている。約15年前にPhoton Factoryで我々にとって初めてのoperando quick XAFS測定を行ったが、その当時にPhoton Factoryに在籍され、様々なアドバイスをしてくださった稲田康宏教授（現在立命館大学）を始めとするビームラインスタッフの方々には大変お世話になった。また、あいちシンクロトロン光センターでは田淵雅夫教授（名古屋大学）、SPring-8では松村大樹博士（日本原子力研究機構）と伊奈稔哲博士（JASRI）を始めとする多くのスタッフ、立命館大学SRセンターでは太田俊明教授（立命館大学）を始め、多くの方々にお世話になり大変感謝している。

最後に、本研究を遂行するうえで、科学研究費や民間の財団の助成金など非常に多くの研究費の支援を受けた。これらにも大変感謝する。

参考文献

- 1) A. Yoshino: Bull. Chem. Soc. Jpn. **95**, 195 (2022).
- 2) B. Jeevanantham and M. K. Shobana: J. Energy Storage. **54**, 105353 (2022).
- 3) Y. Zhao, M. Wu, H. Zhang, Z. Ge, C. Li, Y. Ma and Y. Chen: Energy Storage Mater. **47**, 141 (2022).
- 4) T. Nakajima and T. Kawagoe: Synth. Met. **28**, 629 (1989).
- 5) H. Nishide, S. Iwasa, Y. J. Pu, T. Suga, K. Nakahara and M. Satoh: Electrochim. Acta. **50**, 827 (2004).
- 6) Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato and T. Takui: Nat. Mater. **10**, 947 (2011).
- 7) H. Yoshikawa, C. Kazama, K. Awaga, M. Satoh and J. Wada: Chem. Commun. 3169 (2007).
- 8) H. Yoshikawa, S. Hamanaka, Y. Miyoshi, Y. Kondo, S. Shigematsu, N. Akutagawa, M. Sato, T. Yokoyama and K.

- Awaga: *Inorg. Chem.* **48**, 9057 (2009).
- 9) H. Wang, S. Hamanaka, T. Yokoyama and H. Yoshikawa: *Chem. Asian J.* **6**, 1074 (2011).
 - 10) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson and R. Sessoli: *MRS Bull.* **25**, 66 (2000).
 - 11) H. J. Eppley, H.-L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou and D. N. Hendrickson: *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 301 (1995).
 - 12) C. L. Hill: *J. Mol. Catal. A Chem.* **2**, 262 (2007).
 - 13) H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa and K. Awaga: *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4918 (2012).
 - 14) M. Sadakane and E. Steckhan: *Chem. Rev.* **98**, 219 (1998).
 - 15) I. Nakai, Y. Shiraishi and F. Nishikawa: *Spectrochim. Acta B*, **54**, 143 (1999).
 - 16) A. Braun, S. Shrout, A. C. Fowlks, B. A. Osaisai, S. Seifert, E. Granlund and E. J. Cairns: *J. Synchrotron Rad.* **10**, 320 (2003).
 - 17) Y. Nishimoto, D. Yokogawa, H. Yoshikawa, K. Awaga and S. Irle: *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 9042 (2014).
 - 18) N. Kawasaki, H. Wang, R. Nakanishi, S. Hamanaka, R. Kitaura, H. Shinohara, T. Yokoyama, H. Yoshikawa and K. Awaga: *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 3471 (2011).
 - 19) K. Kume, N. Kawasaki, H. Wang, T. Yamada, H. Yoshikawa and K. Awaga: *J. Mater. Chem. A*, **2**, 3801 (2014).
 - 20) H. Omachi, T. Inoue, S. Hatao, H. Shinohara, A. Criado, H. Yoshikawa, Z. Syrgiannis and M. Prato: *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 7836 (2020).
 - 21) H. Wang, T. Shimizu and H. Yoshikawa: *Materials*, **13**, 81 (2020).
 - 22) K. Wakamatsu, A. Sekihara, Y. Yamaguchi, R. Matsushita, D. Matsumura, T. Kuila and H. Yoshikawa: *Batteries & Supercaps* e202200385 (2022).
 - 23) Z. Zhang, H. Yoshikawa, Z. Zhang, T. Murayama, M. Sadakane, Y. Inoue, W. Ueda, K. Awaga and M. Hara: *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1242 (2016).
 - 24) Z. Zhang, S. Ishikawa, M. Kikuchi, H. Yoshikawa, Q. Lian, H. Wang, T. Ina, A. Yoshida, M. Sadakane, F. Matsumoto and W. Ueda: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 26052 (2017).
 - 25) Z. Zhang, H. Wang, H. Yoshikawa, D. Matsumura, S. Hatao, S. Ishikawa and W. Ueda: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 6056 (2020).
 - 26) N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe and O.M. Yaghi: *Acc. Chem. Res.* **38**, 176 (2005).
 - 27) S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro: *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).
 - 28) G. Férey, F. Millange, M. Morcrette, C. Serre, M.L. Doublet, J. M. Grenèche and J. M. Tarascon: *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3259 (2007).
 - 29) Z. Zhang, H. Yoshikawa and K. Awaga: *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 16112 (2014).
 - 30) Z. Zhang, H. Yoshikawa and K. Awaga: *Chem. Mater.* **28**, 1298 (2016).
 - 31) Z. Pan, D. J. L. Brett, G. He and I. P. Parkin: *Adv. Energy Mater.* **12**, 2103483 (2022).
 - 32) A. B. Lago, R. Carballo, O. Fabelo, N. Fernández-Hermida, F. Lloret and E. M. Vázquez-López: *CrystEngComm*, **15**, 10550 (2013).
 - 33) T. Shimizu, H. Wang, N. Tanifuji, D. Matsumura, M. Yoshimura, K. Nakanishi, T. Ohta and H. Yoshikawa: *Chem. Lett.* **47**, 678 (2018).
 - 34) T. Shimizu, H. Wang, D. Matsumura, K. Mitsuhara, T. Ohta and H. Yoshikawa: *ChemSusChem*, **13**, 2256 (2020).
 - 35) R. C. K. Reddy, J. Lin, Y. Chen, C. Zeng, X. Lin, Y. Cai and C. Y. Su: *Coord. Chem. Rev.* **420**, 213434 (2020).
 - 36) W. H. Huang, X. M. Li, X. F. Yang, X. X. Zhang, H. H. Wang and H. Wang: *Mater. Chem. Front.* **5**, 3593 (2021).
 - 37) Z. Chu, X. Gao, C. Wang, T. Wang and G. Wang: *J. Mater. Chem. A*, **9**, 7301 (2021).
 - 38) W. Yan, J. Su, Z.-M. Yang, S. Lv, Z. Jin and J.-L. Zuo: *Small*, **17**, 2005209 (2021).
 - 39) X. Chen, W. Sun and Y. Wang: *ChemElectroChem*, **7**, 3905 (2020).
 - 40) T. Shimizu, N. Tanifuji and H. Yoshikawa: *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**, e202206093 (2022).
 - 41) H. Sakamoto, R. Kitaura, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota and M. Takata: *Chem. Lett.* **39**, 218 (2010).
 - 42) T. Shimizu, T. Mameuda, H. Toshima, R. Akiyoshi, Y. Kamakura, K. Wakamatsu, D. Tanaka and H. Yoshikawa: *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 5191 (2022).
 - 43) A. Eftekhari: *J. Power Sources*, **126**, 221 (2004).
 - 44) X. Mu, W. Wang, C. Sun, J. Wang, C. Wang and M. Knez: *Adv. Mater. Interfaces*, **8**, 2002151 (2021).
 - 45) Y. Miyoshi, K. Takahashi, T. Fujimoto, H. Yoshikawa, M.M. Matsushita, Y. Ouchi, M. Kepenekian, V. Robert, M.P. Donzello, C. Ercolani and K. Awaga: *Inorg. Chem.* **51**, 456 (2012).
 - 46) Y. Miyoshi, H. Yoshikawa and K. Awaga: *CrystEngComm*, **16**, 9266 (2014).
 - 47) T. Yamada, K. Morita, H. Wang, K. Kume, H. Yoshikawa and K. Awaga: *Angew. Chemie-Int. Ed.* **52**, 6238 (2013).
 - 48) T. Yamada, K. Morita, K. Kume, H. Yoshikawa and K. Awaga: *J. Mater. Chem. C*, **2**, 5183 (2014).
 - 49) T. Fujimoto, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa and K. Awaga: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15790 (2008).

著者紹介



吉川浩史

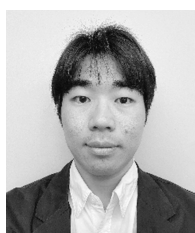
関西学院大学 工学部 教授

E-mail: yoshikawah@kwansei.ac.jp

専門：無機錯体化学，物性化学，電気化学，二次電池

【略歴】

2003年3月東京大学大学院理学系研究科化学専攻 博士後期課程修了 博士（理学）。名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻（化学系）助教，関西学院大学理工学部 准教授を経て，2021年4月より現職。



清水剛志

米子工業高等専門学校 総合工学科 特命助教

E-mail: t-shimizu@yonago-k.ac.jp

専門：無機化学，物性化学，電気化学，二次電池

【略歴】

2016年3月名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻（化学系）修士課程修了。2019年3月関西学院大学大学院理工学研究科物理学専攻 博士課程後期課程修了 博士（理学）。立命館大学 生命科学部応用科学科 助教を経て，2021年6月より現職。



若松勝洋

Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Postdoctoral Associate (マサチューセッツ工科大学 化学工学科 博士研究員)

E-mail: katsu29yukke@gmail.com

専門：物性化学，触媒化学，物理化学，計算化学，燃料電池，二次電池

【略歴】

2020年3月関西学院大学大学院理工学研究科 物理学専攻 博士課程後期課程単位取得退学。同年7月博士（工学）。関西学院大学大学院理工学研究科 博士研究員を経て，2021年11月より現職。

Solid-state electrochemical reactions of coordination compounds revealed by synchrotron radiation analyses

Hirofumi YOSHIKAWA

School of Engineering, Kwansei Gakuin University, 1 Gakuen Uegahara, Sanda, Hyogo, 669-1330, Japan

Takeshi SHIMIZU

National Institute of Technology, Yonago College, 4448 Hikona-cho, Yonago, Tottori, 683-8502, Japan

Katsuhiro WAKAMATSU

Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 77 Massachusetts Avenue, Cambridge, Massachusetts, 02139, United States

Abstract Development of high-performance rechargeable batteries, which can store and supply the electrical energy, toward sustainable society is still an important research topic in terms of a large capacity and a quick charge/discharge. We have focused on “coordination compounds”, which are formed by coordination bonds between metal ions and organic ligands, as cathode active materials because they enable development of high-performance rechargeable batteries. Herein, battery performances of polyoxometalates (POMs) and metal-organic frameworks (MOFs), which are representative coordination compounds, are described in details. Then, we describe what happens in their battery reactions, where their solid-state electrochemical mechanisms are revealed by synchrotron radiation analyses. As a result, it is found that different phenomenon from the electrochemical reaction in the solution was observed in the solid-state electrochemical reactions, and it is exhibited how important synchrotron radiation analysis is as a strong tool in the development of new electrode materials.