

奨励金No.1620

金属有機構造体を正極に用いた全固体リチウム電池の開発

中山 亮
東京大学 准教授

A Solid-State Lithium Battery with Metal-Organic Framework as the Positive Electrode

Ryo Nakayama
The University of Tokyo, Associate Professor



本研究では、導電性 MOF である $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ (HHTP: 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylene) を正極とした固体リチウム電池の開発を目的とした。気相成膜により MOF 配向膜を作製し、分子結晶電解質 $\text{LiFSA}(\text{SN})_2$ (FSA: $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$, SN: succinonitrile) を用いた電池を構築した。その結果、固体電池においてもリチウムイオンの挿入・脱離反応が確認され、拡散律速と容量性が共存する蓄電機構が示唆された。さらに、電解質由来の液状相が MOF 細孔内へ浸透し、イオン伝導経路を形成する可能性が示された。

This study aims to develop a solid-state lithium battery using a conductive MOF, $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$, as the positive electrode. An oriented MOF thin film was fabricated via vapor-phase deposition, and a battery was assembled using a molecular crystal electrolyte, $\text{LiFSA}(\text{SN})_2$. Electrochemical measurements confirmed Li-ion insertion and extraction even in the solid-state system, indicating a hybrid charge-storage mechanism involving both diffusion-controlled and capacitive processes. Furthermore, it is suggested that a liquid-like phase generated from the electrolyte infiltrates the MOF pores, forming effective Li-ion conduction pathways.

1. 研究内容

1.1 研究の背景と目的

近年、リチウムイオン電池に代わる次世代電池として全固体リチウム電池が注目されている。全固体電池は可燃性の液体電解質を用いないため安全性に優れ、さらに高エネルギー密度や広い動作温度範囲を実現できる可能性を有する。一方で、電極－電解質界面におけるイオン伝導の確保や界面抵抗の低減が重要な課題として残されている。

このような背景のもと、近年では金属有機構造体 (MOF) が電極材料として注目されている。MOF は金属イオンと有機配位子からなる多孔性結晶であり、高比表面積と分子レベルでの構造設計性を兼ね備えている。特に二次元導電性 MOF

(2D-cMOF) は、面内の π 共役および層間の π - π 相互作用により高い電子伝導性を示し、電気化学エネルギー貯蔵材料として有望である。実際に、液系電解質を用いたリチウムイオン電池においては、MOF の細孔内に電解液が浸透することでイオン伝導経路が形成され、正極材料として機能することが報告されている。

しかしながら、全固体電池においては液体電解質の浸潤が期待できないため、MOF 細孔内におけるリチウムイオン伝導経路の形成が困難であり、MOF を正極として適用した例はこれまでにほとんど報告されていない。この点は、酸化物系正極材料が結晶構造中にイオン伝導経路を本質的に有するのとは対照的であり、MOF 特有の課題であ

る。したがって、MOF の細孔構造を活かしつつ、固体電池環境下でイオン伝導を実現する新たな設計指針の確立が求められている。

そこで本研究では、代表的な導電性 MOF である $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ (HHTP: 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylene) に着目し、これを正極材料とした全固体リチウム電池の実現を目的とする。特に、分子結晶型固体電解質 $\text{LiFSA}(\text{SN})_2$ (FSA: $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$, SN: succinonitrile) が熱処理により電解質表面に LiFSA と SN からなる溶液をわずかに生成するという特性に着目し、この溶液が MOF 細孔内へ浸透することでリチウムイオン伝導経路を構築できるという仮説を検証する。これにより、MOF 正極の全固体電池への適用可能性を明らかにするとともに、細孔内および界面におけるイオン輸送機構の理解を深め、新規電池材料設計への指針を提示することを目的とする。

1.2 実験手法

$\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 正極は、気相成膜手法を用いて作製した。金属および配位子前駆体は、真空チャンバー内で物理蒸着法 (PVD) により $\text{Au}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 基板上に堆積させた。ここで、Au 層 (50 nm) は集電体として機能する。大気曝露後、前駆体薄膜を水とピリジンの混合溶媒 3 μL を含む容器内に密封し、60°C で 24 時間アニールすることで、(001) 配向の $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜を得た。得られた薄膜は赤外分光測定、X 線回折測定により構造評価を行った。

全固体電池 (SSB) は、正極として $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜、固体電解質として $\text{LiFSA}(\text{SN})_2$ ペレット、負極として Li 箔を用いて構成した (図 1)。すべてのセルは不活性雰囲気を維持するため、Ar 雰囲気下で作製した。電解質は、前駆体である $\text{LiFSA}(\text{SN})_2$ 粉末を粉碎・加圧してペレット状に成形することで調製した。組み立て時には、電解質ペレットと Li 箔を $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜上に順次積層

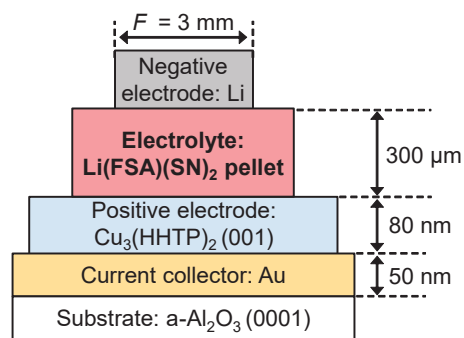


図 1 作製した電池の素子構造

し、全体を一軸加圧してセル構成要素を固定した。その後、組み立てたセルを加熱チャンバーに移し、45°C で 10 日間アニールした。最後に、セルを 30°C のチャンバーへ移し、サイクリックボルタメトリー (CV)、充放電測定を行った。

1.3 結果・考察

得られた薄膜の赤外分光測定において、 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ バルクと同様のピークが観測された。また、X 線回折測定の結果、in-plane 測定において $hk0$ 反射、out-of-plane 測定において 002 反射が明瞭に観測され、(001) 配向した $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ 薄膜の形成が確認された。

作成した電池の CV 測定では、CV 測定より、2.2, 2.9 V (vs Li/Li^+) に酸化ピーク、2.1, 2.8, 3.2 V (vs Li/Li^+) に還元ピークが確認され、液系電解質を用いた場合と同様のリチウムイオン挿入・脱離反応が進行することが確認された (図 2)。さらに、CV の掃引速度依存性を測定し、Dunn's method を用いて 2.7 V vs. Li/Li^+ における電流 (i) と掃引速度 (v) の関係 ($i = av^b$) に基づき b 値を算出したところ、 $b = 0.76$ となった。一般に、 $b = 0.5$ は拡散律速型 (電池型)、 $b = 1.0$ は表面容量型 (キャパシタ型) を示す指標であることから、本結果は拡散律速過程と容量性寄与が共存するハイブリッド型の蓄電機構を示唆している。

さらに、 $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ と $\text{LiFSA}(\text{SN})_2$ の界面挙動を模擬した粉末混合系 (モデル系) について

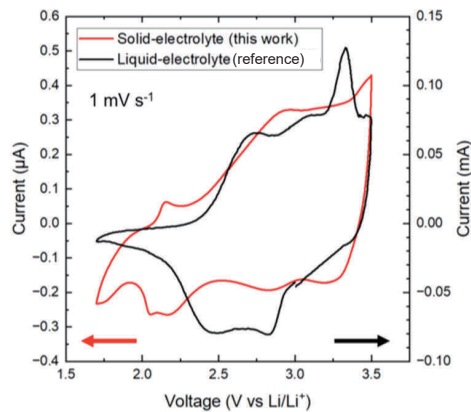


図 2 作製した電池の CV 曲線

XRD 測定を行ったところ、層間距離の拡大が観測された。この結果は、熱処理により $\text{LiFSA}(\text{SN})_2$ から生成する液状様相が MOF 細孔内に浸透し、リチウムイオン伝導経路を形成していることを示唆している。以上より、本系では界面および細孔内のイオン輸送制御が $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ を正極に用いた固体電池動作において重要な役割を果たしていると考えられる。

2. 発表（研究成果の発表）

[学会発表]

彌永 和輝・中山 亮・鄭 瑞杰・和泉 智也・東根 宗純・小林 成・清水 亮太・守谷 誠・一杉 太郎、金属有機構造体を正極に用いた全固体 Li 電池の作製と評価、錯体化学会 第 74 回討論会（岐阜大学・長良川国際会議場、2024 年 9 月 18 日（水）～20 日（金））

[論文投稿準備中]

Kazuki Iyanaga, Ryo Nakayama, Tomoya Izumi, Sojun Higashine, Shigeru Kobayashi, Tomohito Sudare, Ryota Shimizu, Makoto Moriya, Taro Hitosugi, A Solid-State Lithium Battery with Metal-Organic Framework as a Positive Electrode