

RS1501

## シリコンナノシート、および、銅錯体を基軸とした新規材料の評価

## Local structure analysis of silicon nanosheets and Cu(I) coordination polymers by XAFS

熊谷 等<sup>a</sup>, 中野 秀之<sup>a</sup>, 川田 知<sup>b</sup>, 山中 恵介<sup>c</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>Hitoshi Kumagai, Hideyuki Nakano, Satoshi Kawata<sup>b</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>c</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup><sup>a</sup>(株)豊田中央研究所, <sup>b</sup>福岡大学 <sup>c</sup>立命館大学 SR センター<sup>a</sup>TOYOTA CENTRAL R&D D Labs., Inc., <sup>b</sup>Fukuoka University, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

Cu(II)のヘキサフルオロホウ酸塩と 4,4'-ビピリジン(bpy)を 170°C、72 時間、水熱条件下で反応させることにより BF<sub>4</sub><sup>-</sup>をカウンターイオンに有する Cu(I)の配位高分子錯体を得た。この錯体は有機配位子と Cu(I)イオンで一次元細孔を形成し、そこに BF<sub>4</sub><sup>-</sup>を包接するような三次元骨格となっている。この錯体の構造と電気化学特性を評価するために B および N K-edge XANES 測定を行った。その結果、電気化学的に BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ⇌ BF<sub>3</sub> + F<sup>-</sup>の反応が進行し、アニオン二次電池として動作することが判った。

Hydrothermal reaction of 4,4'-bipyridine (bpy) and Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O at 170°C yields coordination polymer, [Cu(bpy)(BF<sub>4</sub>)]<sub>n</sub>. The compound consists of three-dimensional network having one-dimensional channels. BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ions occupy the channels. The compound shows the battery properties. To investigate the relationship between the structure and the electrochemical properties, B and N K-edge XANES measurements were performed. As a result, it is revealed that the reversible BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ⇌ BF<sub>3</sub> + F<sup>-</sup> reaction is occurred.

**Keywords:** Coordination Polymer, MOF, B K-XANES, N K-XANES, battery

**背景と研究目的:** 現在広く利用されている Li イオンバッテリーは、異物混入、衝撃破損などにより発熱、発火などの危険性があり、より安全な蓄電デバイスの開発が必要となっている。我々は、配位高分子(Coordination Polymer, CP)または金属-有機構造体(Metal-Organic Framework, MOF)と呼ばれる高分子構造を有する金属錯体の蓄電デバイスへの応用を検討している。CP は、金属イオンと有機配位子からなる高分子材料で、規則的な細孔を形成することが可能である[1]。これまでこの規則細孔を利用した二酸化炭素やメタンなどのガス吸放出について盛んに検討がなされている。しかしながら、CP の蓄電デバイスへの応用検討はほとんどなされていない。そこで、本研究では CP の蓄電デバイスへの応用を目指し、Cu(I)イオンと 4,4'-ビピリジン(bpy)からなる[Cu(bpy)(BF<sub>4</sub>)]<sub>n</sub>を合成した。得られた CP の構造と電池特性を明らかにし、さらに電池特性の起源と電荷補償について知見を得るために B および N K-edge XANES 測定を行った。

**実験:** [Cu(bpy)(BF<sub>4</sub>)]<sub>n</sub>は下記の手順で合成

し、試料を作製した。

- (1) テトラフルオロホウ酸銅(1.38g)と bpy (0.45g)、蒸留水(50 ml)を加えた。
- (2) 170°C、72時間オートクレーブ中で加熱。
- (3) 得られた結晶をろ過し、水エタノールで洗浄、乾燥した。
- (4) [Cu(bpy)(BF<sub>4</sub>)]<sub>n</sub> (70 mg)、ECP (25 mg)、PTFE (5 mg) を乳鉢で混ぜ合わせ負極材に用いた。負極材 (10 mg)、正極には人造黒鉛 (10 mg)を用い、電解液としてLiBF<sub>4</sub> (1 M in EC + DEC)を用いて室温で評価した。充放電測定は下限電位0.1 V、上限電位3.5Vで行った。
- (5) XAFS測定は立命館大学SRセンターにおいて、BおよびNのK吸収端XANES測定をおこなった。

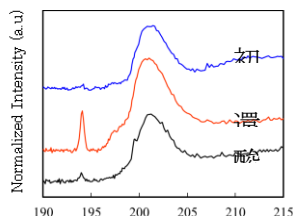
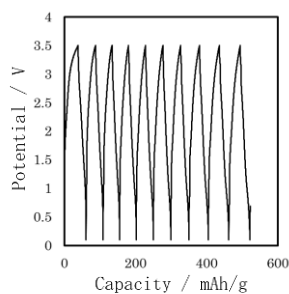
**結果、および、考察:** [Cu(bpy)(BF<sub>4</sub>)]<sub>n</sub> の構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにした。Fig. 1 に[Cu(bpy)(BF<sub>4</sub>)]<sub>n</sub> の構造を示す。銅イオンと BF<sub>4</sub><sup>-</sup>アニオンの比が 1:1 であったことから銅イオンは原料の 2 価から 1 価に還元されていることが示唆された。銅イオンの周りには 4 つのピリジル基の窒素が配位した四面体型構造をしていた。配位子は二つの銅イオン

に橋かけ配位し、全体として三次元のネットワークを形成していた。このネットワークは a 軸方向に一次元細孔を形成し、その細孔内にテトラフルオロホウ素イオン ( $\text{BF}_4^-$ ) が存在している。bpy により架橋された銅(I)イオン間の距離は 11 Å だった。

この試料の電気化学特性を評価したところ可逆的な充放電曲線が観察された(Fig. 2)。 $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{BF}_4)]_n$  を含まない試料では、このような曲線は観察されなかったことからアニオンの吸放出による充放電であることが示唆された。初回に 24 mAh/g の充電容量が得られ、この値は一電子反応が進行する理論容量の 47% に相当する量であった。

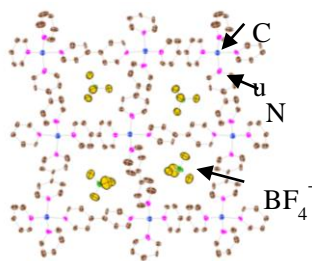
この反応機構を明らかにするために、充放電前後の試料を用いて B および N K 吸収端の XANES 測定を行った。還元後の試料の B の XANES スペクトルには、初期の状態には観察されなかったスペクトルが 194 eV 付近に観察された(Fig. 3)。このスペクトルは酸化後には消失し、初期と同様なスペクトルになり、可逆な酸化還元が示唆された。194 eV 付近の吸収は  $\text{BF}_3$  の  $\pi^*$  に帰属されることから  $\text{BF}_4^- \rightleftharpoons \text{BF}_3 + \text{F}^-$  の反応が起こっていることが考えられた。この結果は、 $\text{BF}_4^-$  ではなく  $\text{F}^-$  が電荷担体である可能性を示唆している。

N の XANES スペクトルには大きな変化が見られないことから、酸化・還元時に bpy の骨格構造が電荷補償に寄与していないことが明らかになった(Fig. 4)。



## 文献

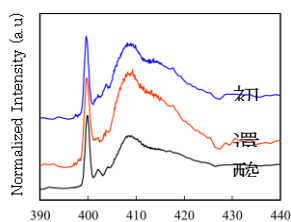
[1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2334



**Fig. 1.** Structure of  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{BF}_4)]_n$

**Fig. 2.** Charge/discharge curve of Structure of  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{BF}_4)]_n$

**Fig. 3.** Observed B K-edge XANES spectra



**Fig. 4.** Observed N K-edge XANES spectra