

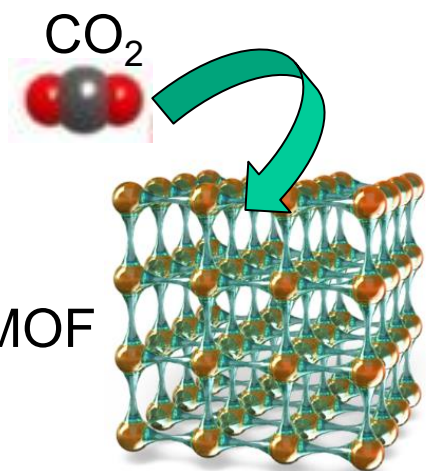
2025年7月14日14:15～

矢崎科学技術振興記念財団

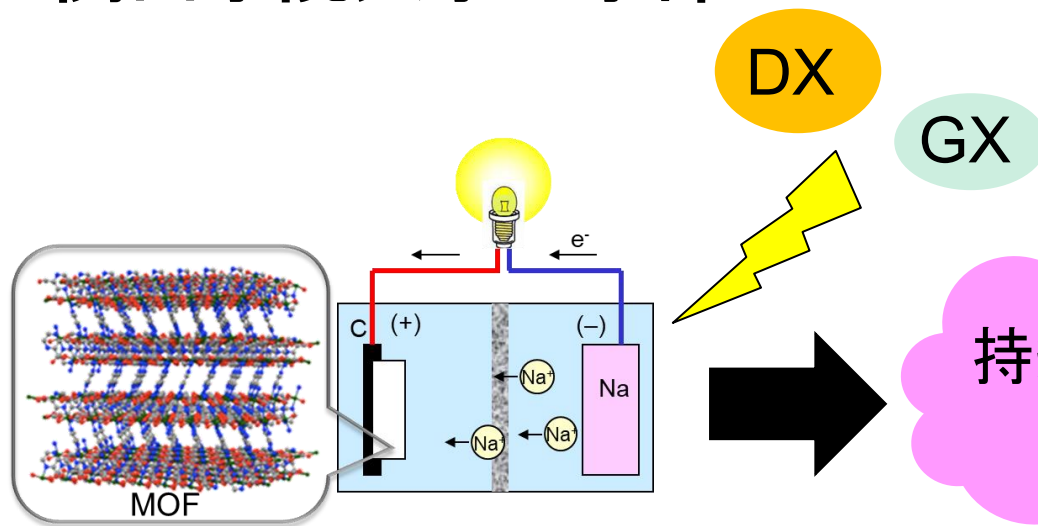
第2発表会@東京科学大 蔵前会館

金属有機構造体(MOF)を利用した エネルギー材料の開発

吉川 浩史
関西学院大学工学部



二酸化炭素吸着



ポストリチウムイオン電池

持続可能な
社会

持続可能な社会の実現に向けて

再生可能エネルギーの利用



太陽光発電



水力発電



バイオマス発電



地熱発電



風力発電

資源の再利用(脱炭素)



解決法

再生可能エネルギーの貯蔵

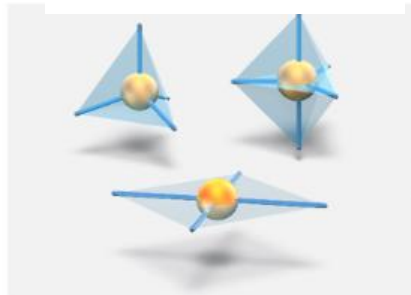
(気体)資源の利用



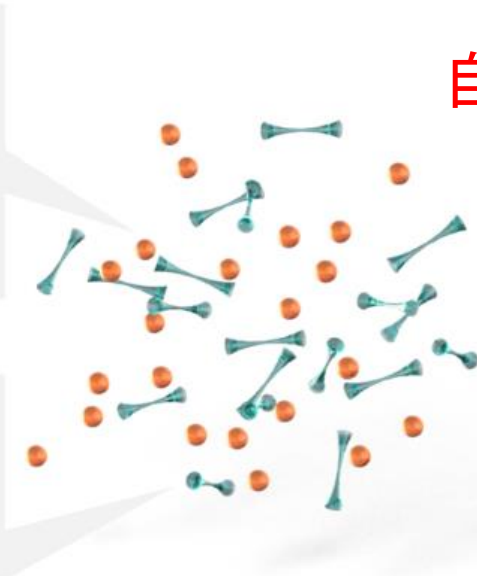
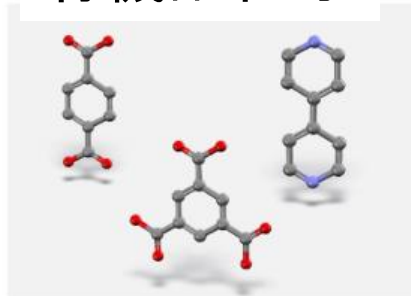
- ・資源、コスト、環境に配慮した
ポストリチウムイオン電池の開発
- ・効率的かつ大容量の二酸化炭素吸蔵

金属有機構造体(MOF)

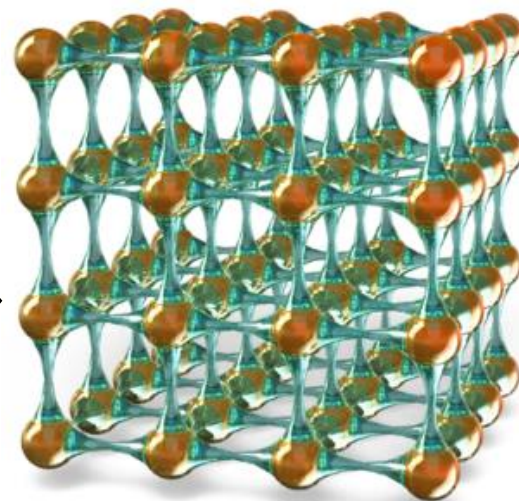
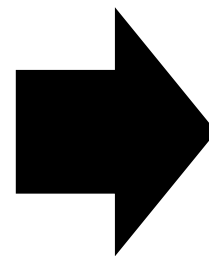
金属イオン



有機配位子



自己集合



多孔性、結晶性、設計性、多様性
柔軟だが構造的耐久性有

多様な社会に適した『究極の有機無機複合材料』

ガスや分子
吸着・貯蔵

ガス分離

分子認識

触媒

センサー

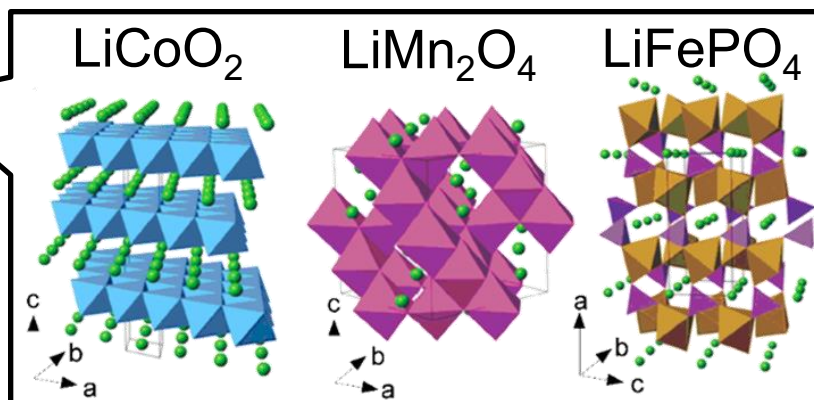
産業的応用性も高い

本助成による成果

酸化還元活性な金属イオンと有機配位子からなる
MOFのLIB特性を世界で初めて報告(*JACS* 2014、300回以上引用)

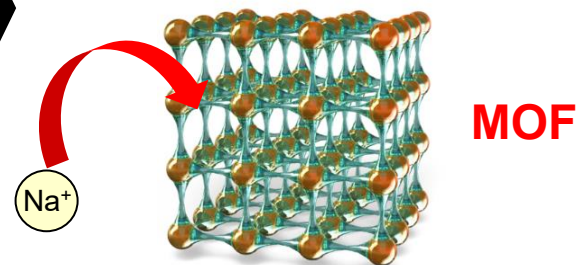


従来の正極材料



ポストリチウムイオン電池

リチウム硫黄電池
ナトリウムイオン電池
亜鉛電池



1、MOFを利用したポストリチウムイオン電池の開発

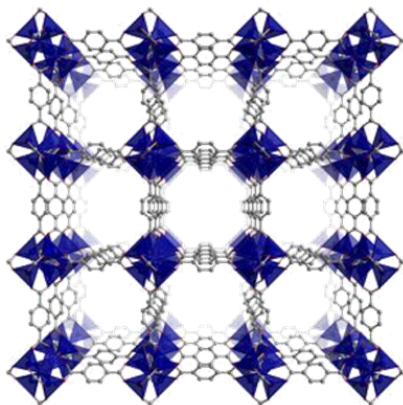
- ・MOFを用いたリチウム硫黄電池高性能化の新戦略
- ・MOFのナトリウム電池正極特性開拓(特異な吸着サイト、ナノ構造)

Na, S: 資源豊富、安価

2、MOFを用いた二酸化炭素吸着材料の開発

多電子酸化還元活性MOFにおける新しい蓄電現象

MOFとは



MOF-5 $\{Zn_4O(BDC)\}_\infty$

安息香酸により $Zn_4O(O_2C)_4$ クラスターが結合

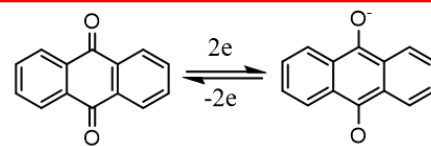
多孔性かつ結晶性の物質群
空孔の大きさを制御可能

応用: ガス吸着/分離、触媒反応、分子認識

電極材料として:

電解質イオンの挿入脱離可能な空孔
電池反応で壊れない強固な構造

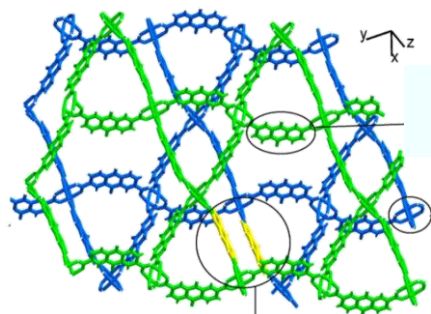
本研究では、
キノン系配位子を利用



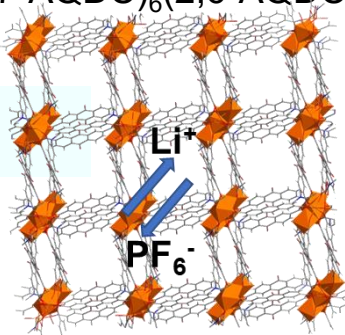
Use of anthraquinone dicarboxylate (AQDC)

$Cu(2,7-AQDC)(DMF)$

$\{Mn_7(2,7-AQDC)_6(2,6-AQDC)DMA_6\}_\infty$

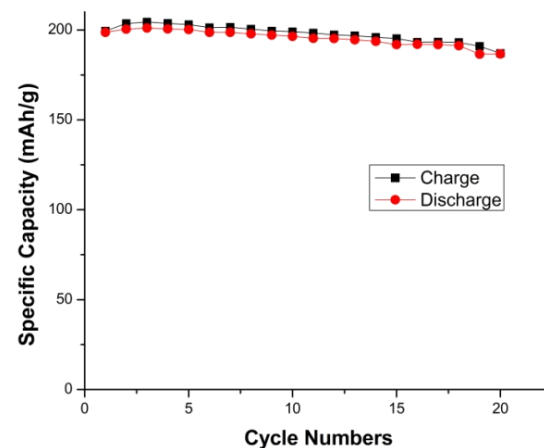


J. Am. Chem. Soc., **2014**, 136, 16112



Chem. Mater., **2016**, 28, 1298

Charge-discharge cycle



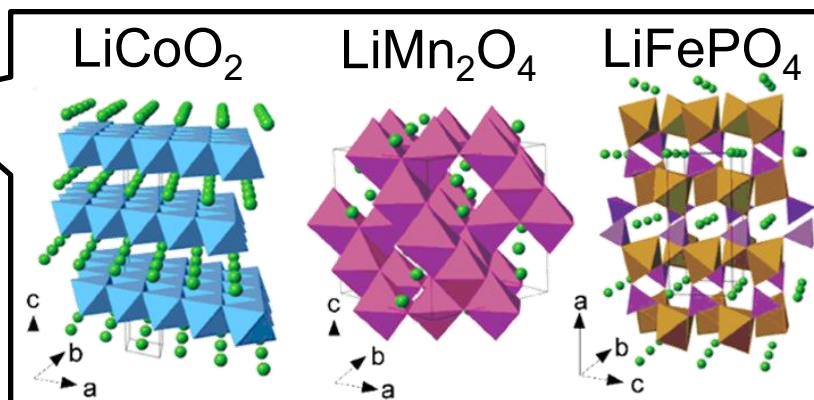
Potential of porous materials as electrode materials

本助成による成果

酸化還元活性な金属イオンと有機配位子からなる
MOFのLIB特性を世界で初めて報告(*JACS* 2014、300回以上引用)

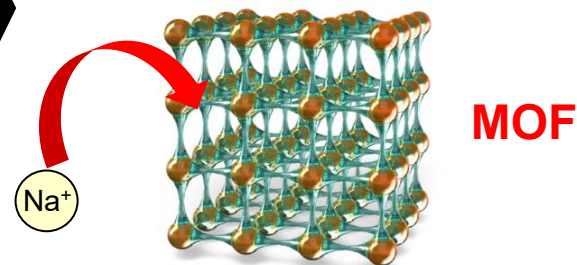


従来の正極材料



ポストリチウムイオン電池

リチウム硫黄電池
ナトリウムイオン電池
亜鉛電池



1、MOFを利用したポストリチウムイオン電池の開発

- ・MOFを用いたリチウム硫黄電池高性能化の新戦略
- ・MOFのナトリウム電池正極特性開拓(特異な吸着サイト、ナノ構造)

Na, S: 資源豊富、安価

2、MOFを用いた二酸化炭素吸着材料の開発

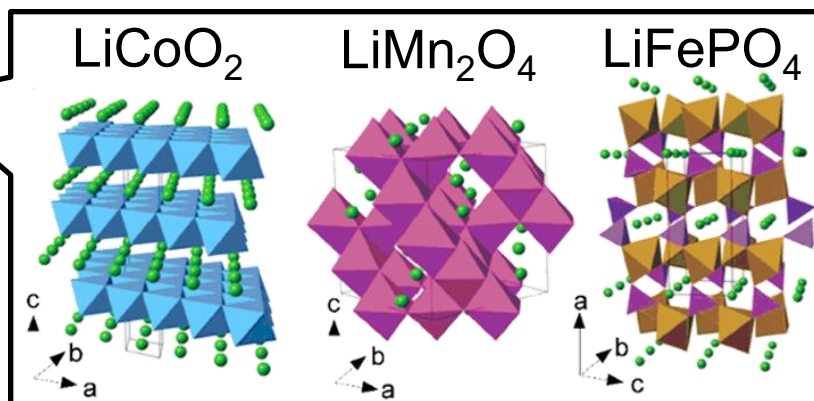
本助成による成果

酸化還元活性な金属イオンと有機配位子からなる
MOFのLIB特性を世界で初めて報告(*JACS* 2014、300回以上引用)



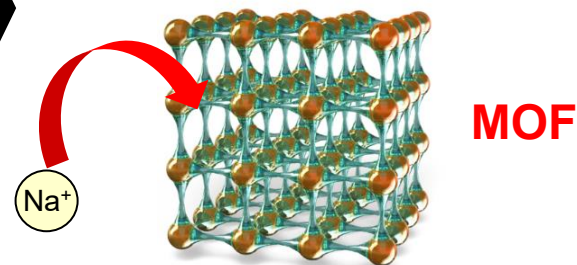
リチウムイオン
電池 (LIB)

従来の正極材料



ポストリチウムイオン電池

リチウム硫黄電池
ナトリウムイオン電池
亜鉛電池



1、MOFを利用したポストリチウムイオン電池の開発

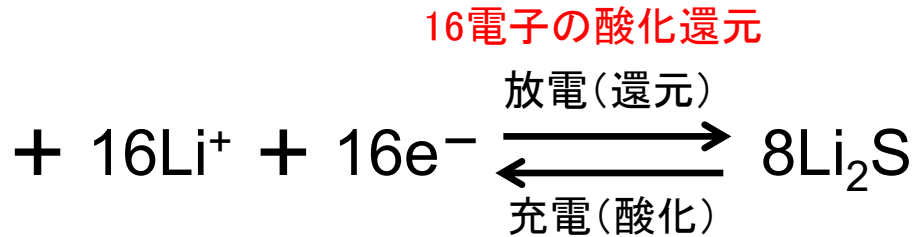
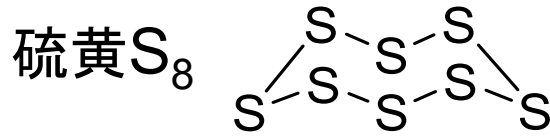
- ・MOFを用いたリチウム硫黄電池高性能化の新戦略
- ・MOFのナトリウム電池正極特性開拓(特異な吸着サイト、ナノ構造)

Na, S: 資源豊富、安価

2、MOFを用いた二酸化炭素吸着材料の開発

MOFを用いたリチウム硫黄電池高性能化の新戦略

リチウム硫黄電池



長所

現在のLIBの10倍の容量

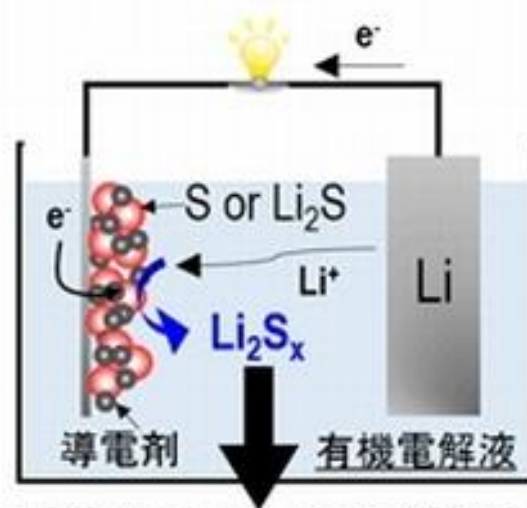
約1600 Ah/kg

短所

- ・電解液への溶出
- ・シャトル効果
- ・不可逆な酸化反応

サイクル特性が悪い

理論容量すべてが利用できない

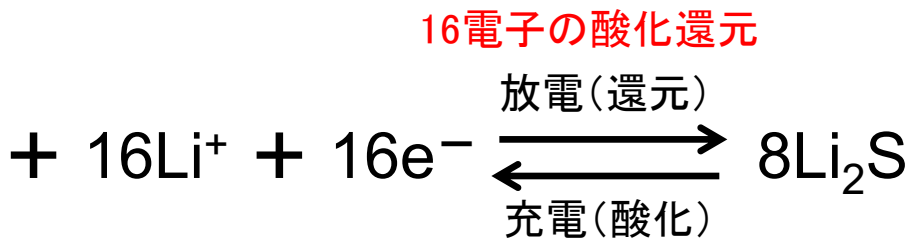
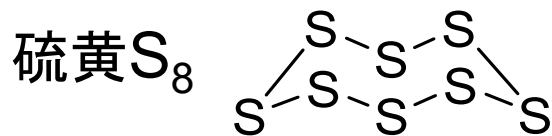


反応中間体の Li_2S_x の電解液への溶出

劣化の原因

MOFを用いたリチウム硫黄電池高性能化の新戦略

リチウム硫黄電池



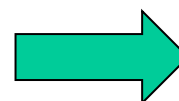
長所

現在のLIBの10倍の容量

約1600 Ah/kg

短所

- ・電解液への溶出
- ・シャトル効果
- ・不可逆な酸化反応



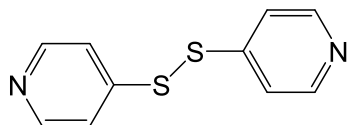
サイクル特性が悪い

理論容量すべてが利用できない

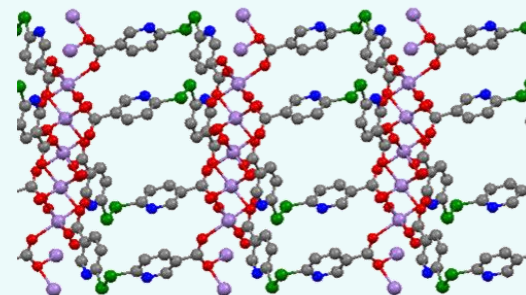
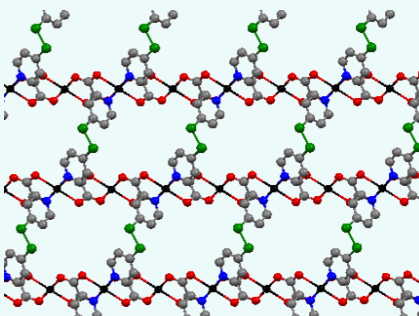
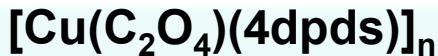
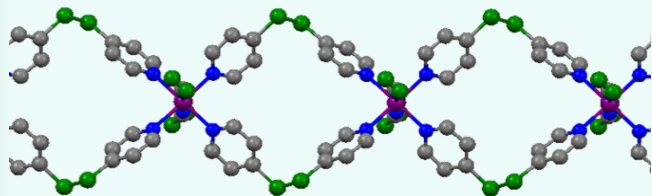
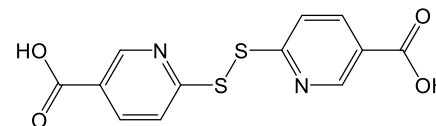
本研究

MOF中での可逆なS-S結合の酸化還元反応

4dpds



6dtna

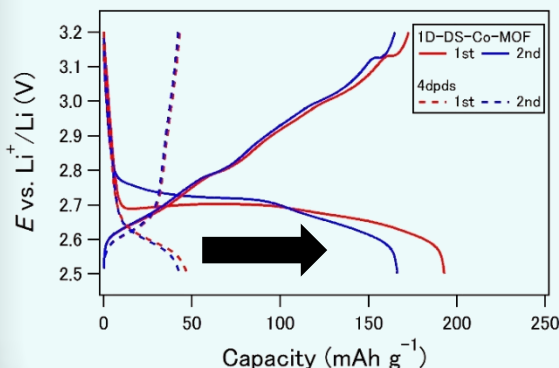


MOFを用いたリチウム硫黄電池高性能化の新戦略

Porous DS-MOF

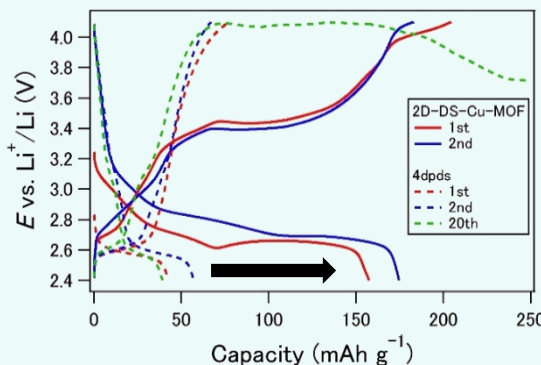
1D-DS-Co-MOF

(Theoretical : 212 mAh g⁻¹)



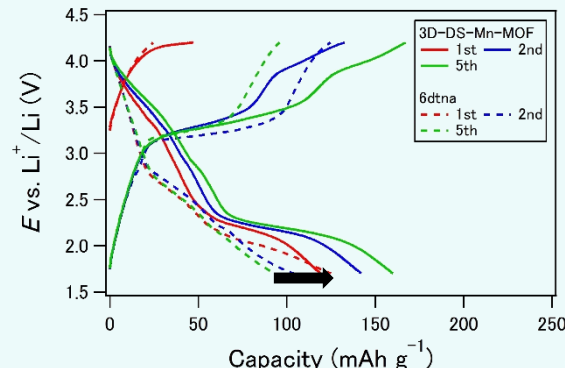
2D-DS-Cu-MOF

(Theoretical : 187 mAh g⁻¹)



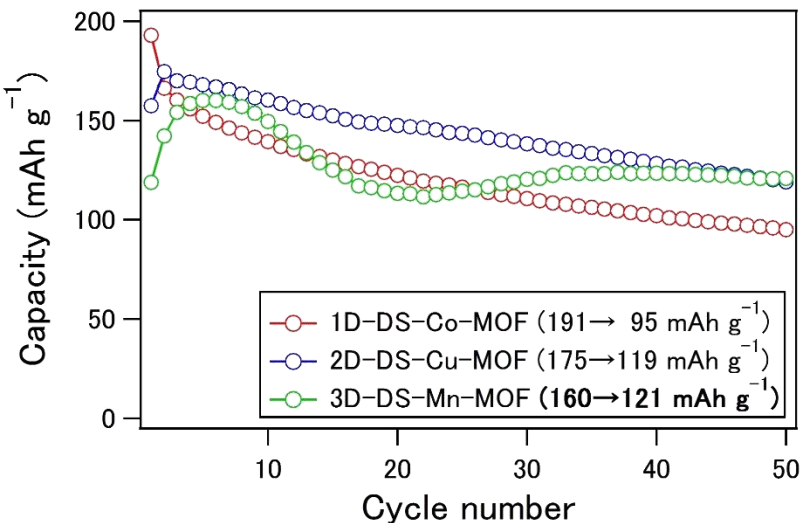
3D-DS-Mn-MOF

(Theoretical : 190 mAh g⁻¹)

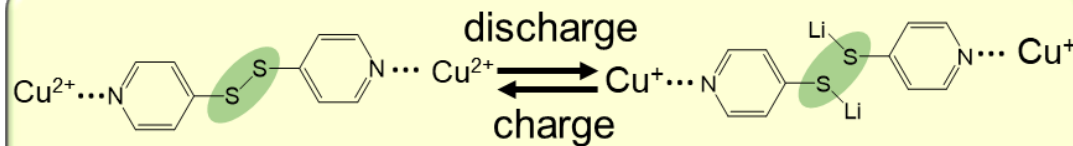


容量: DS-MOF > 配位子のみ

サイクル特性



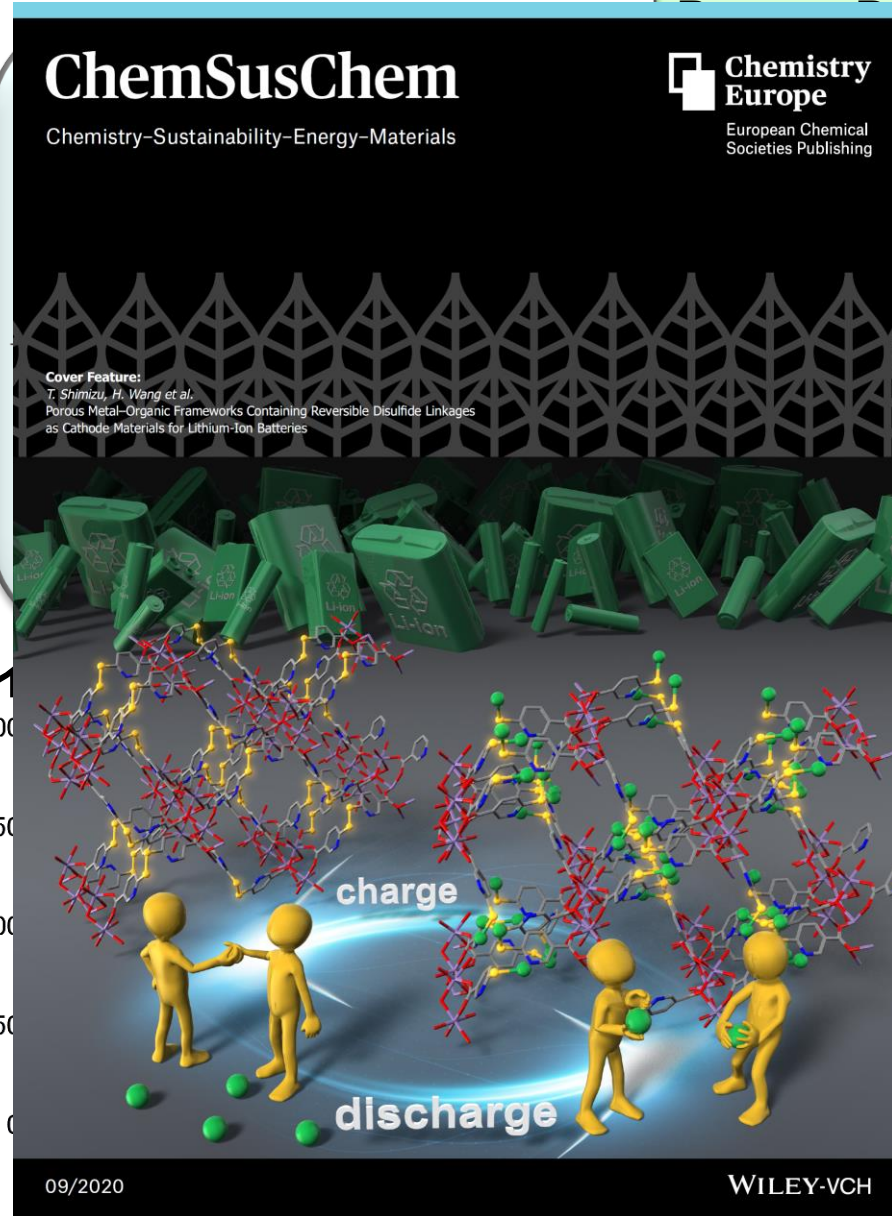
反応機構



電気化学反応による動的S-S共有結合

安定なサイクル特性の実現

MOFを用いたリチウム硫黄電池高性能化の新戦略



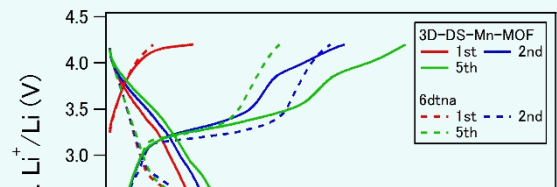
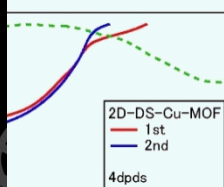
S-MOF

u-MOF

87 mAh g⁻¹)

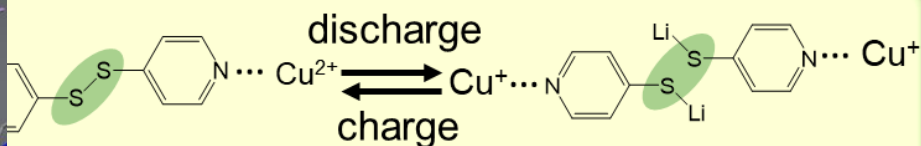
3D-DS-Mn-MOF

(Theoretical : 190 mAh g⁻¹)



ChemSusChem
2020, 13(9), 2256
(Cover Feature)

引用回数 : 33

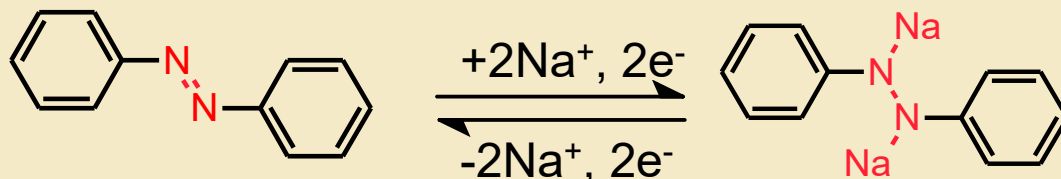


電気化学反応による動的S-S共有結合

安定なサイクル特性の実現

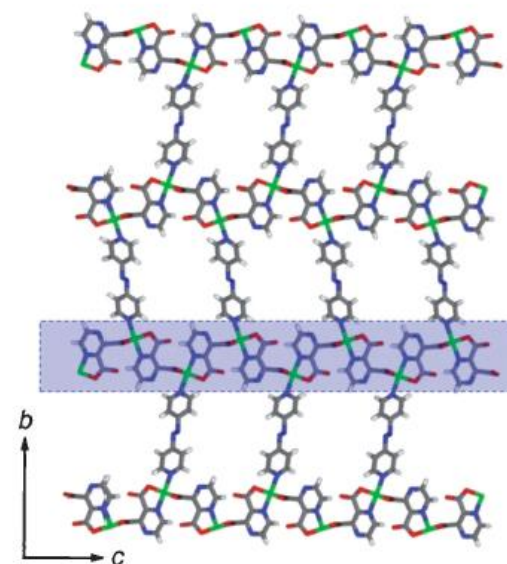
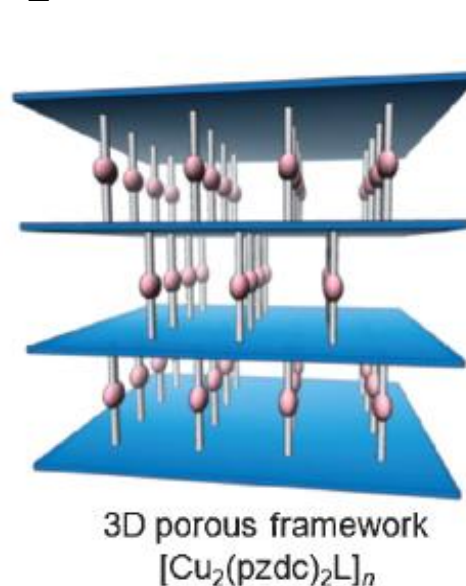
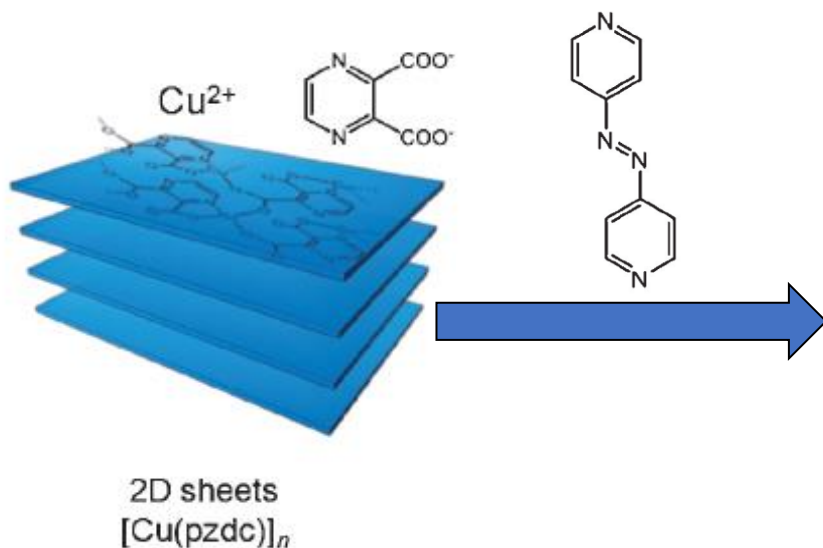
アゾ基含有MOFのナトリウム電池正極特性開拓

芳香族アゾ化合物

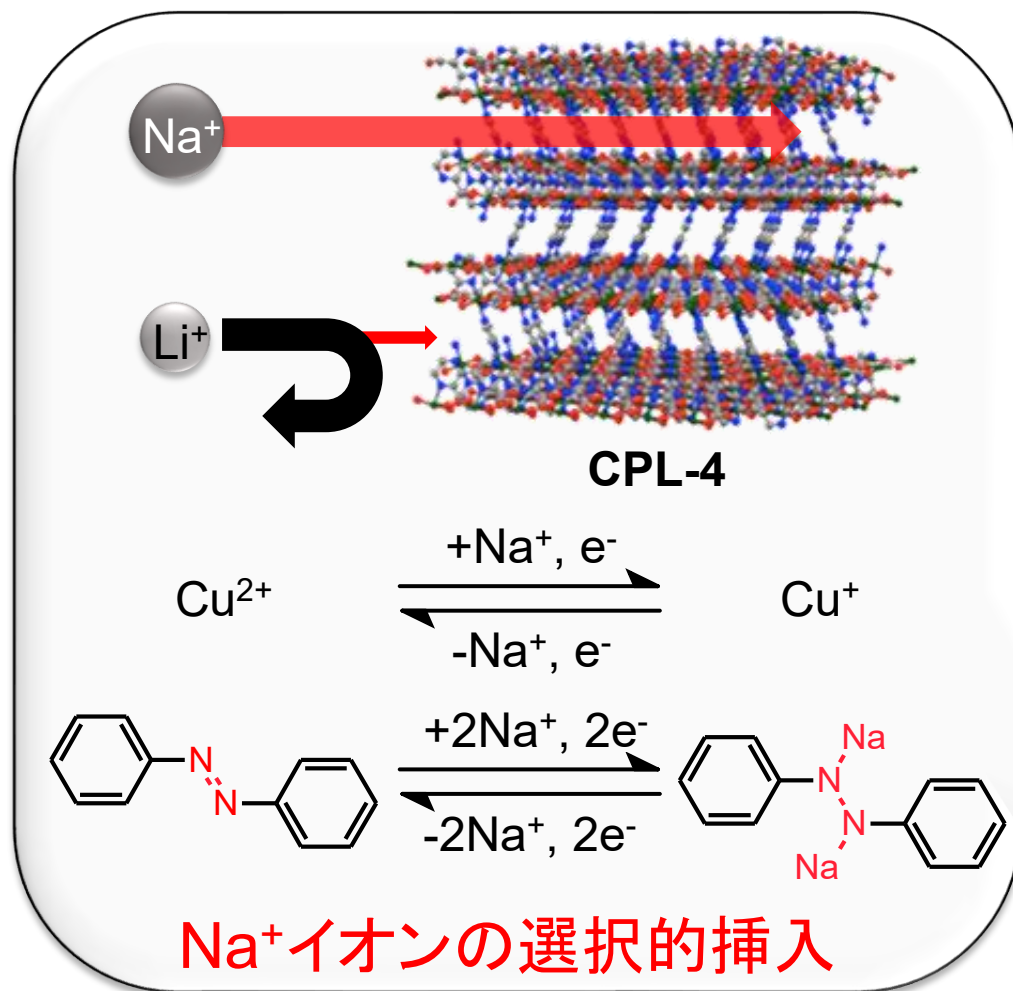


理論容量 = 294 mAh/g
(2電子の酸化還元)
電解液への溶解

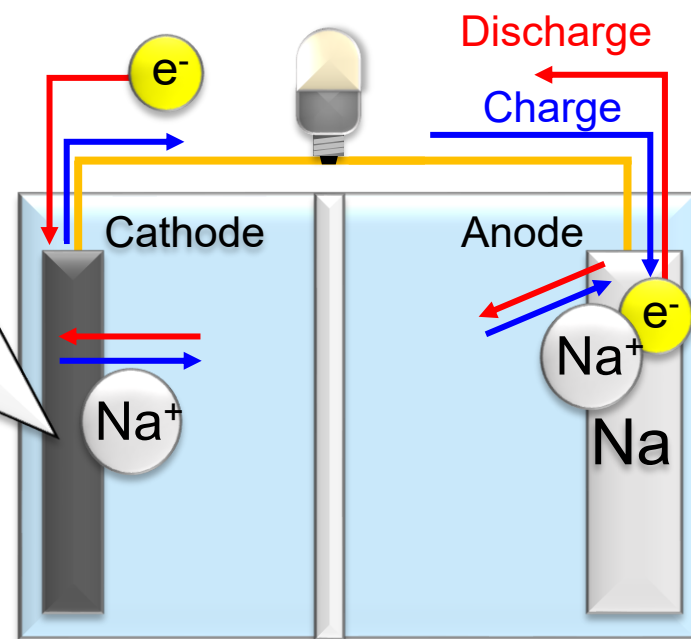
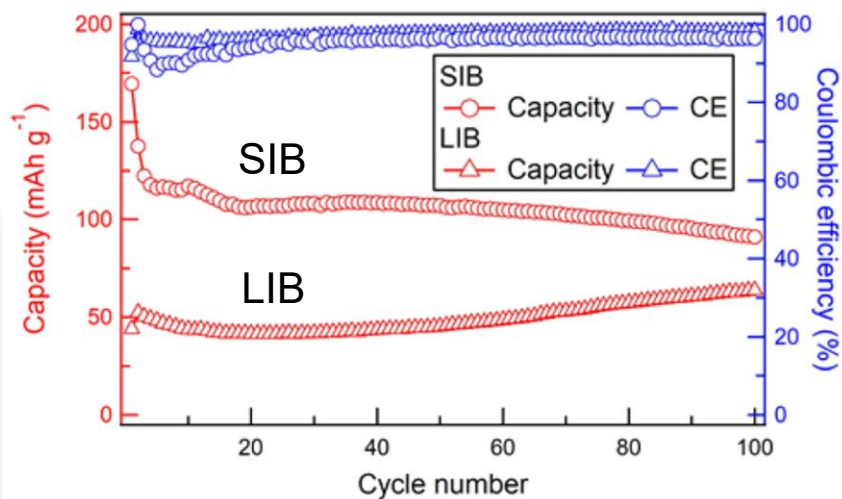
電解液への溶解防止
Na⁺イオンが拡散できる大きな空孔の必要性



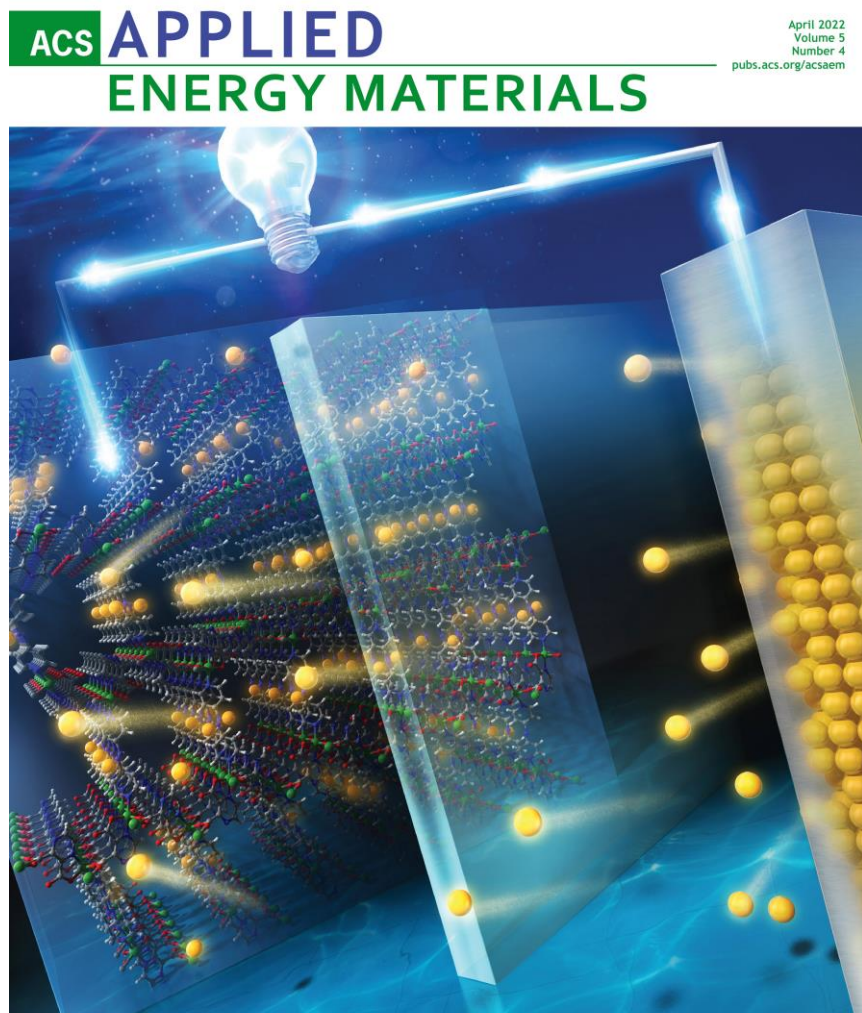
アゾ基含有MOFのナトリウム電池正極特性開拓



放電容量のサイクル特性



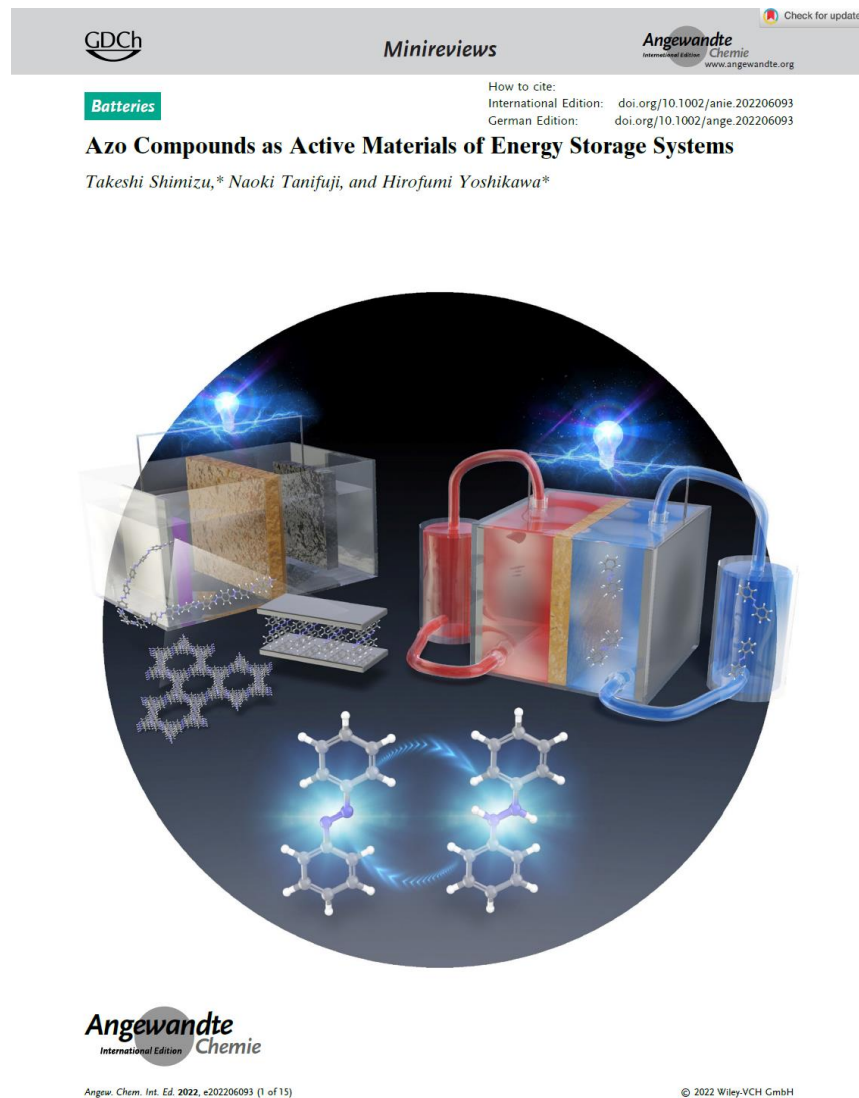
アゾ基含有MOFのナトリウム電池正極特性開拓



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

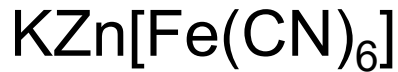
www.acs.org

ACS Appl. Energy Mater. 2022, 5, 5191-5198
Impact Factor : 6.9
引用回数 : 20



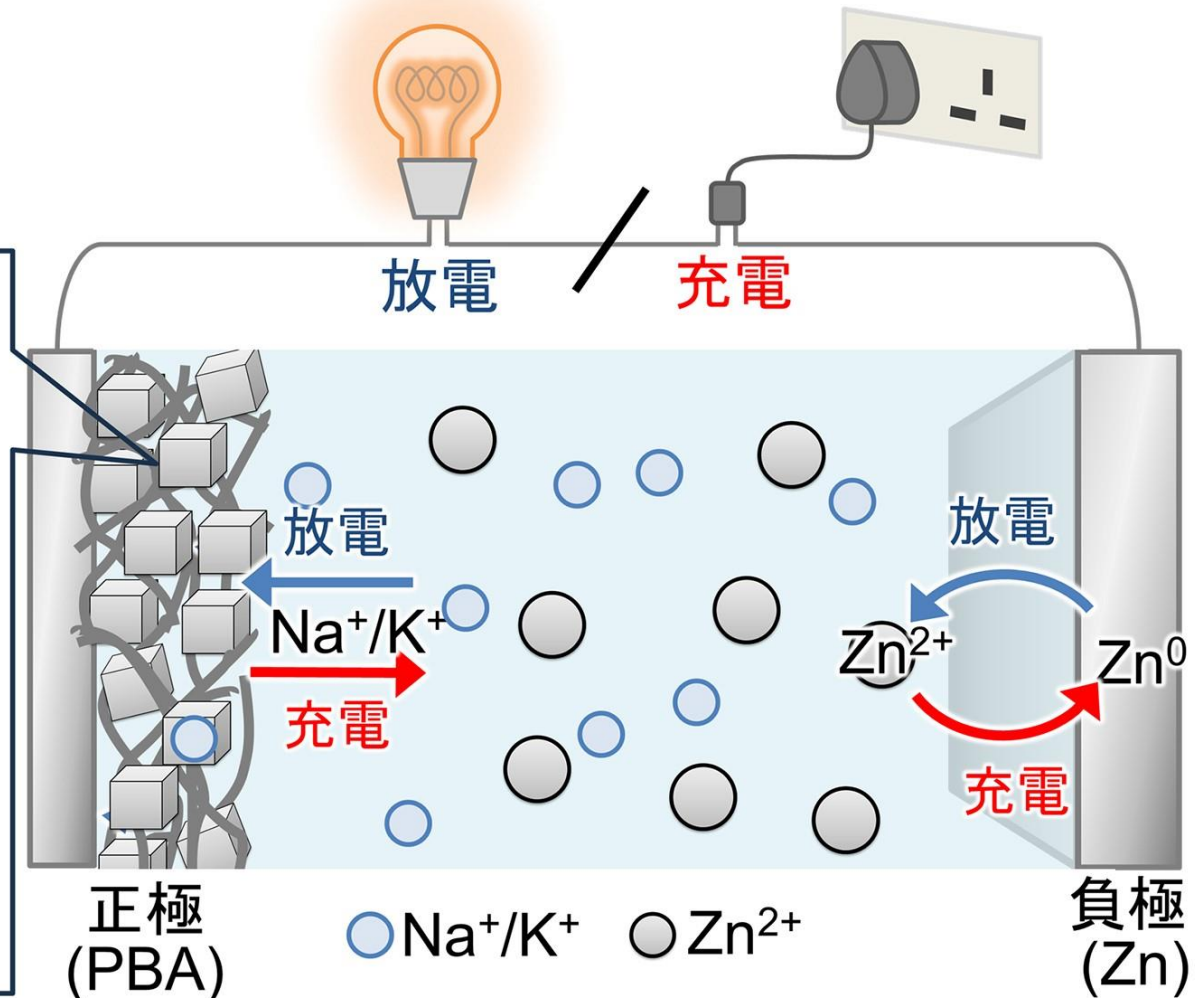
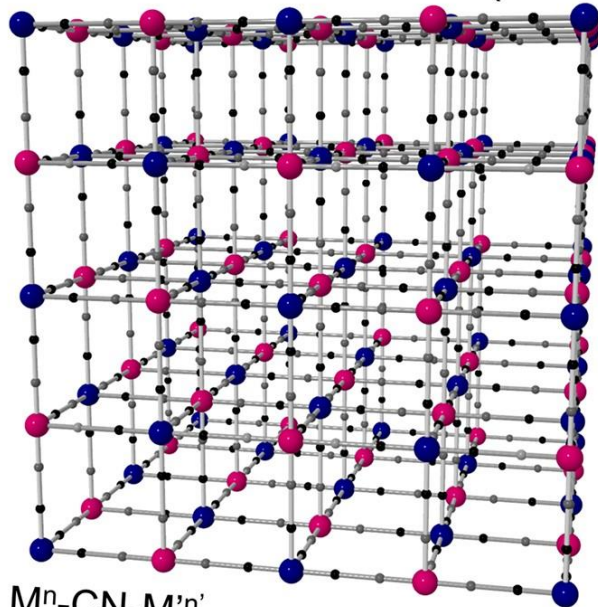
Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202206093
Impact Factor : 16.8 (総説)
引用回数 : 36

特異なナノ構造を有するプルシアンブルーを用いた ナトリウム電池正極特性開拓

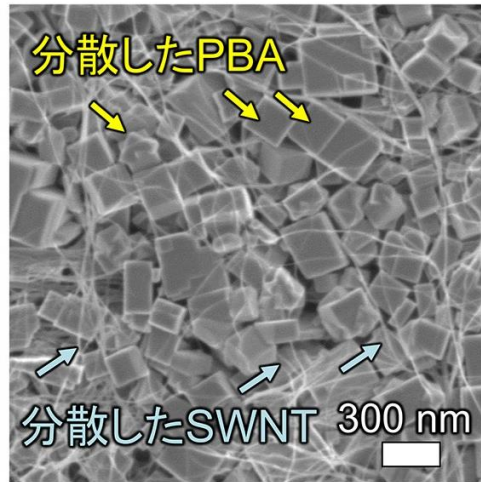


葛飾北斎も使った
青色絵の具

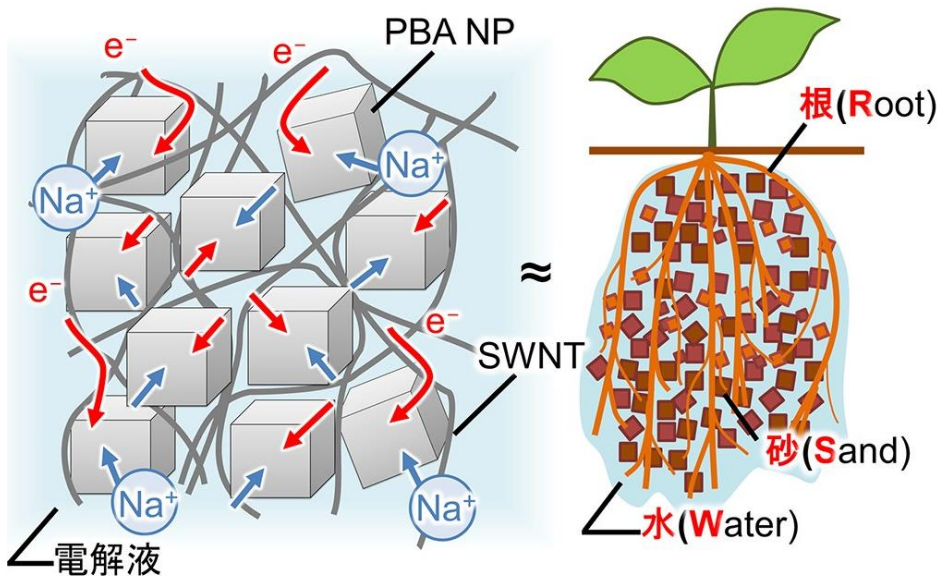
プルシアンブルー類似体(PBA)



高性能Zn, Na電池の実現

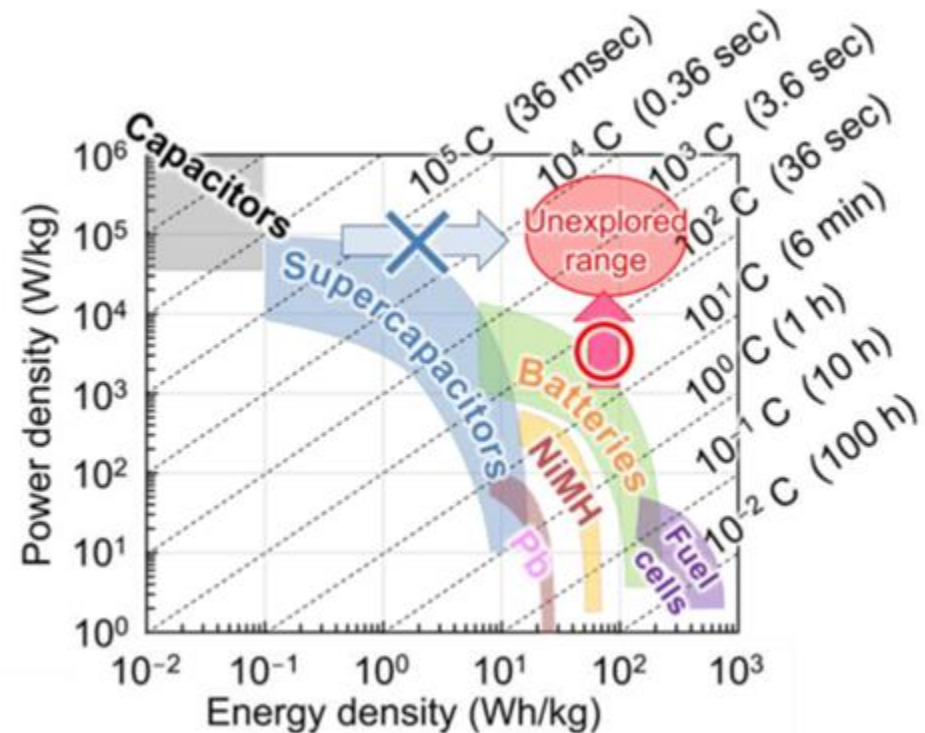


Root Sand Water構造



イオンも電子も素早く移動可能

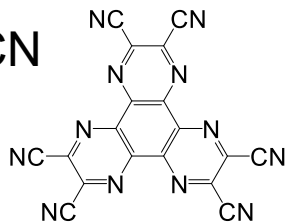
エネルギー密度も出力密度も高い
究極の電池
(長持ちで瞬発力もある！急速充電も)



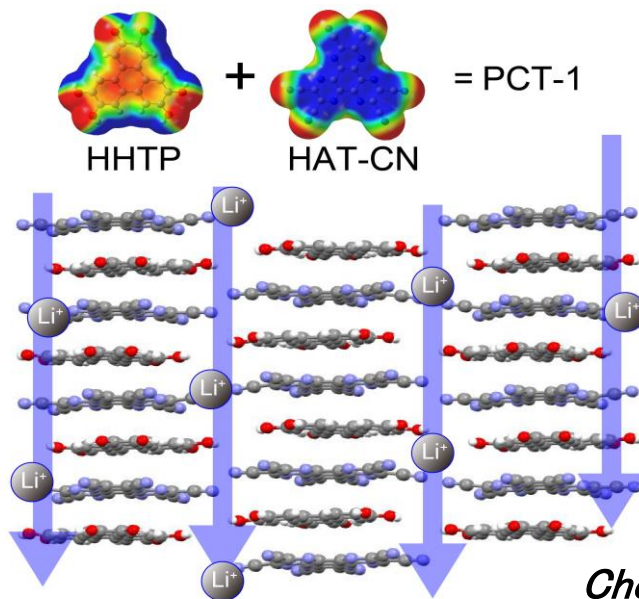
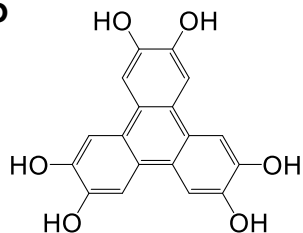
MOF・有機材料の二次電池特性

多孔性有機電荷移動錯体における速いイオン拡散

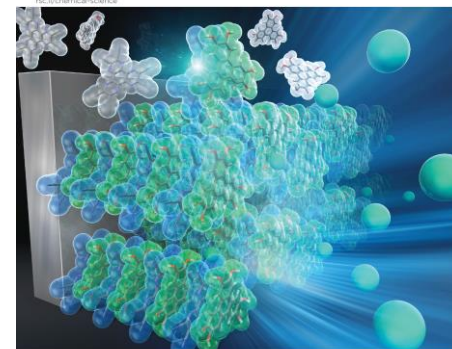
HAT-CN



HHTP



Chemical
Science



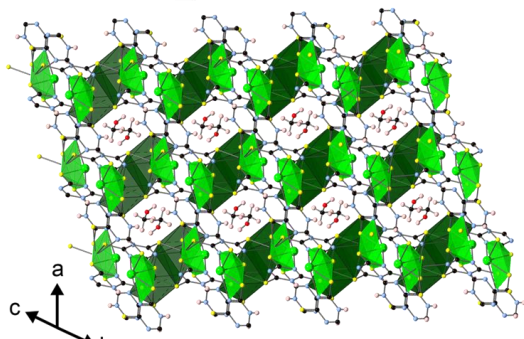
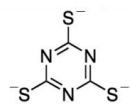
ROYAL SOCIETY
OF CHEMISTRY

EDGE ARTICLE
Hirofumi Yoshitake, Osamu Tada et al.
A new design strategy for redox-active molecular assemblies
with crystalline porous structures for lithium-ion batteries

Chem. Sci. 2020, 11(1), 37 (Front Cover)

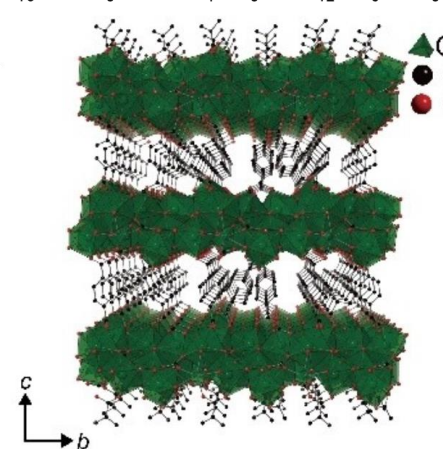
新規MOFの二次電池特性

Sn(triazazine trithiol) MOF



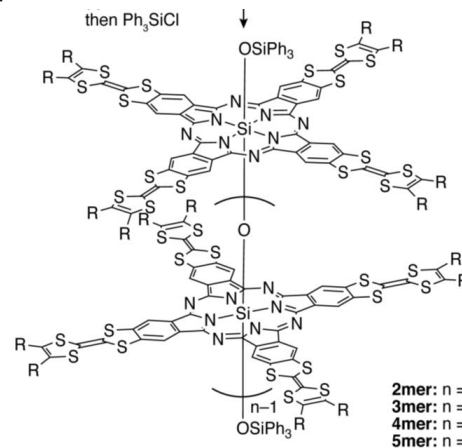
Inorg. Chem. 2021

$[Gd_{10}(BDC)_3(HCOO)_4(\mu_3-OH)_{12}(\mu_5-CO_3)_4(H_2O)_2]$

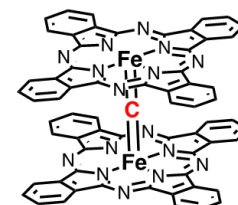


Chem. Eur. J. 2021 (Front Cover)

フタロシアニン化合物の二次電池特性



2mer: n = 2
3mer: n = 3
4mer: n = 4
5mer: n = 5



(FePc)₂C

Angew. Chem. Int. Ed., 2020 (Hot paper)

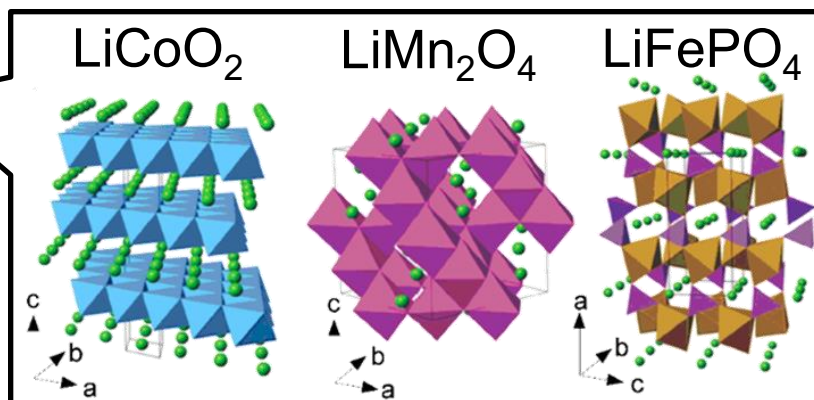
ACS AMI 2021

本助成による成果

酸化還元活性な金属イオンと有機配位子からなる
MOFのLIB特性を世界で初めて報告(*JACS* 2014、300回以上引用)

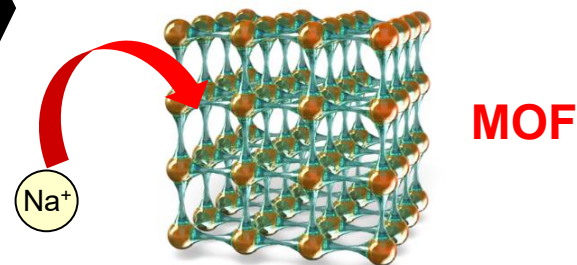


従来の正極材料



ポストリチウムイオン電池

リチウム硫黄電池
ナトリウムイオン電池
亜鉛電池



1、MOFを利用したポストリチウムイオン電池の開発

- ・MOFを用いたリチウム硫黄電池高性能化の新戦略
- ・MOFのナトリウム電池正極特性開拓(特異な吸着サイト、ナノ構造)

Na, S: 資源豊富、安価

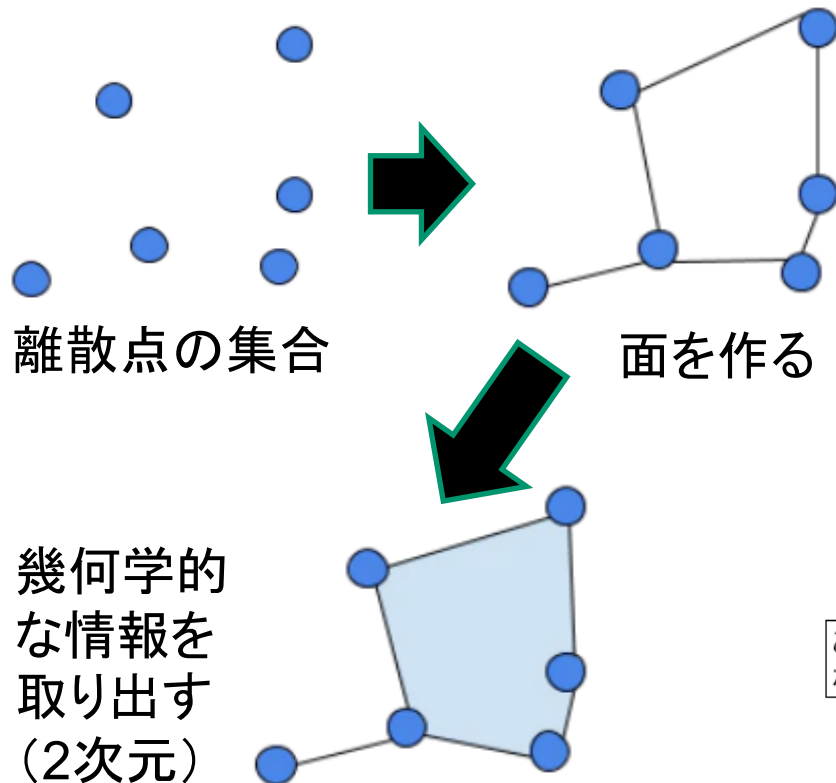
2、MOFを用いた二酸化炭素吸着材料の開発

MOFを用いた二酸化炭素吸着材料の開発

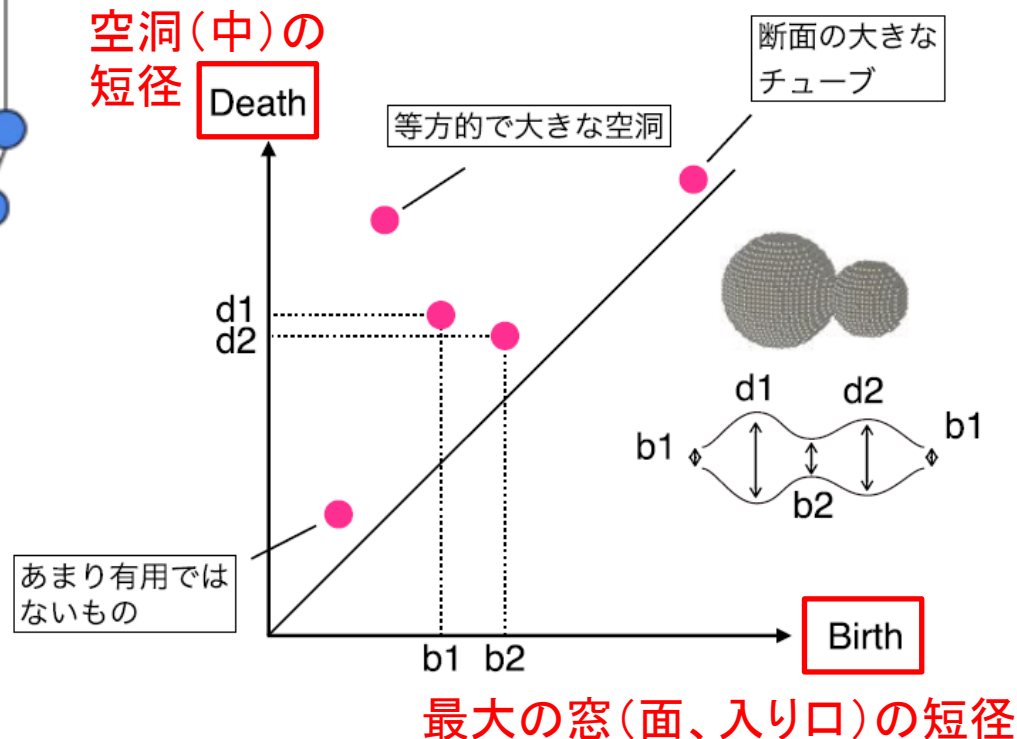
CO₂等ガス資源の利用  電解や触媒による還元でエネルギー源として利用

どのようにCO₂等ガスを回収・貯蔵・利用するか？

パーシステントホモロジー



パーシステント図



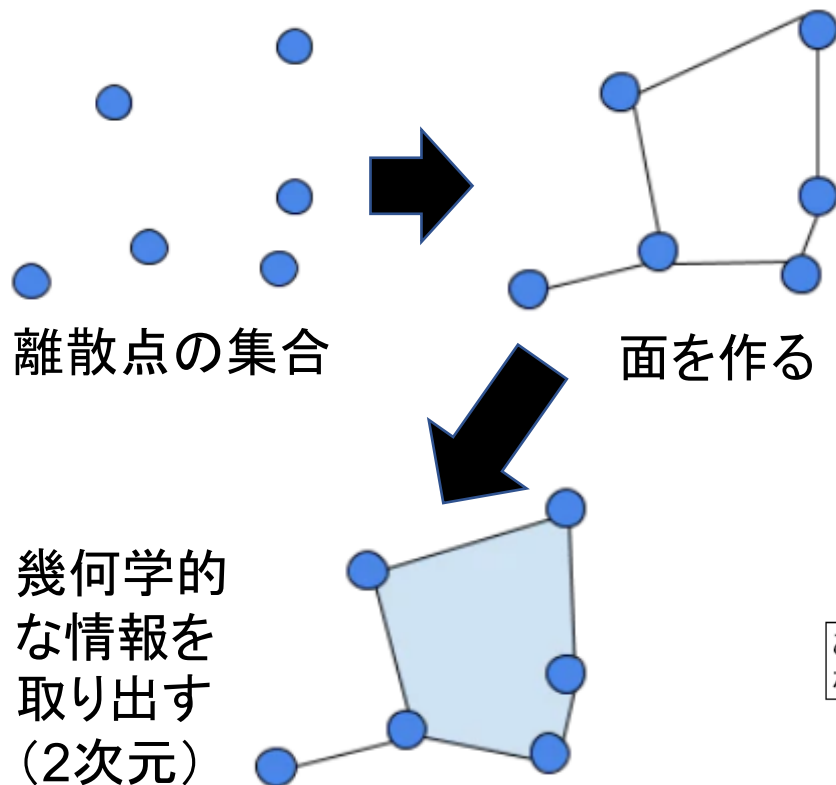
MOFを用いた二酸化炭素吸着材料の開発

MOF : CO₂を物理吸着 → 回収が容易

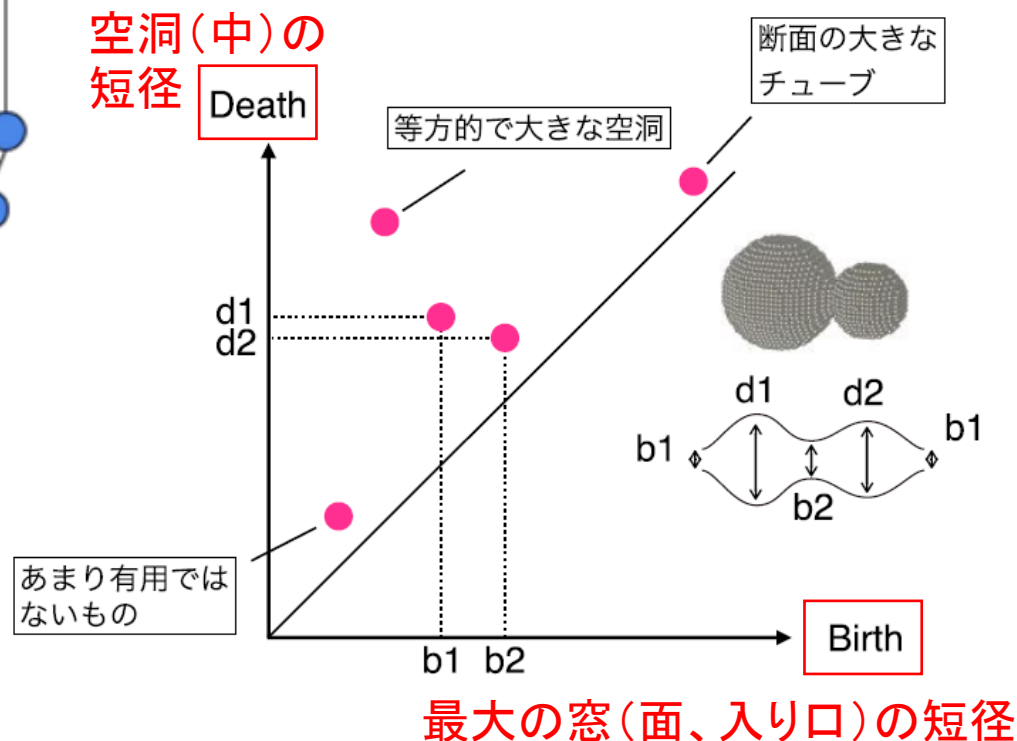
数十万のMOFから最適なCO₂吸着MOFを見つける方法

MOFの空孔形状を離散幾何学により分析

パーシステントホモロジー



パーシステント図



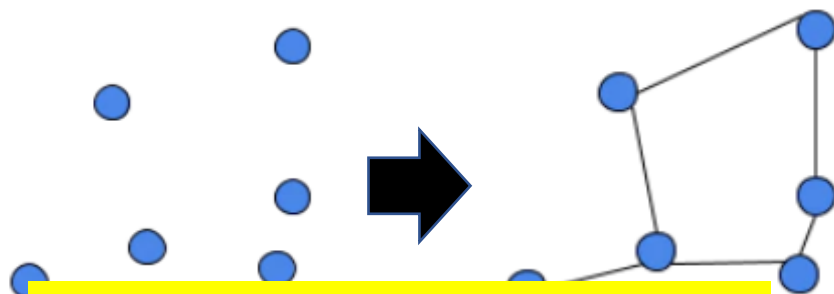
MOFを用いた二酸化炭素吸着材料の開発

MOF : CO_2 を物理吸着  回収が容易

数十万のMOFから最適な CO_2 吸着MOFを見つける方法

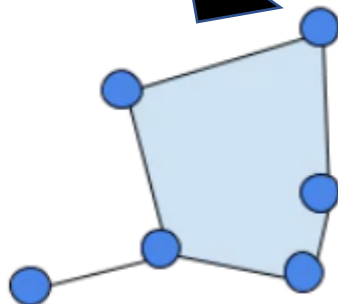
MOFの空孔形状を離散幾何学により分析

パーシステントホモロジー



含まれる空洞を
二次元の情報として抽出

幾何学的
な情報を取り出す
(2次元)

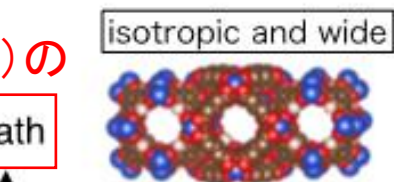


パーシステント図

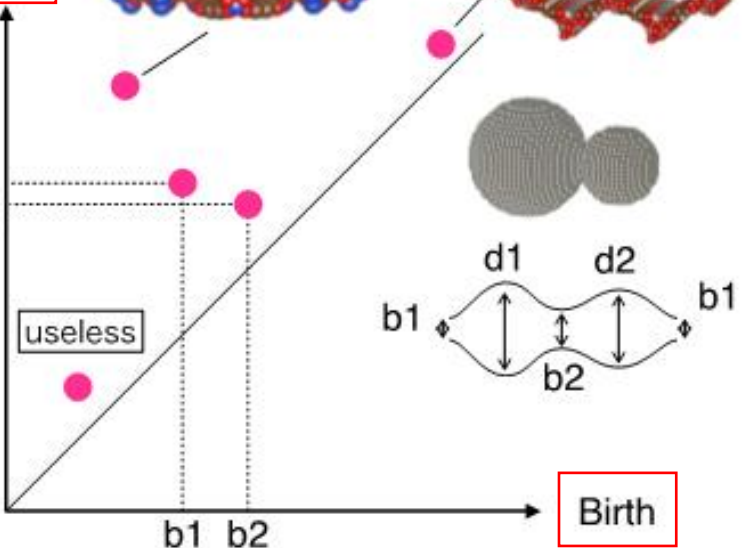
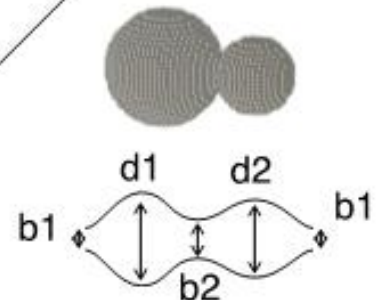
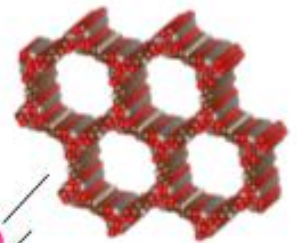
空洞(中)の
短径

Death

d1
d2



tubular



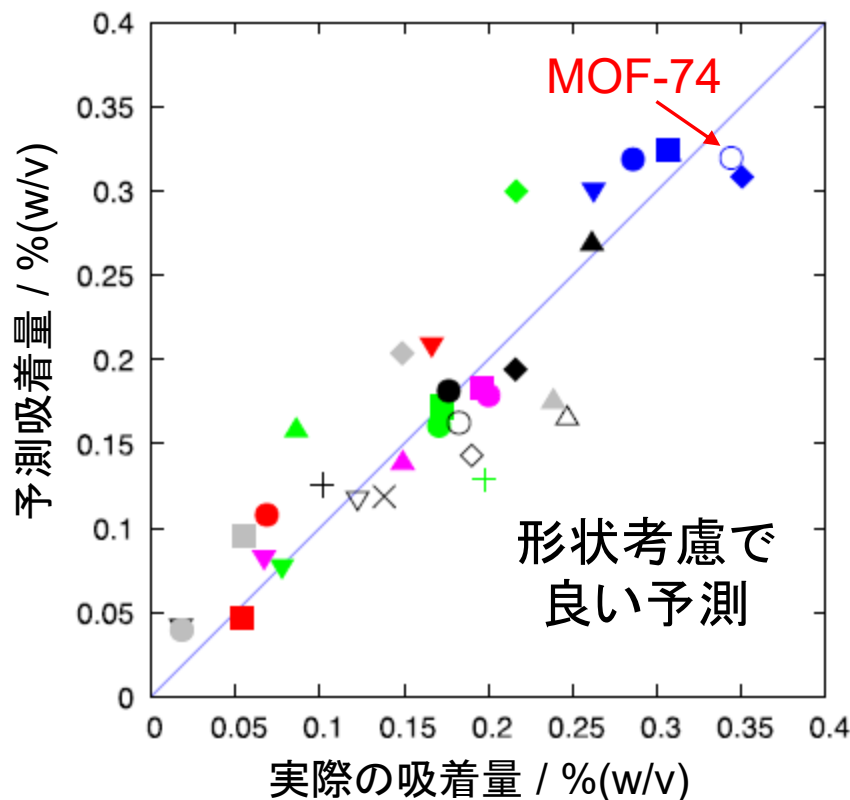
最大の窓(面、入り口)の短径

MOFを用いた二酸化炭素吸着材料の開発

幾何学情報の定量化
機械学習



吸着量予測

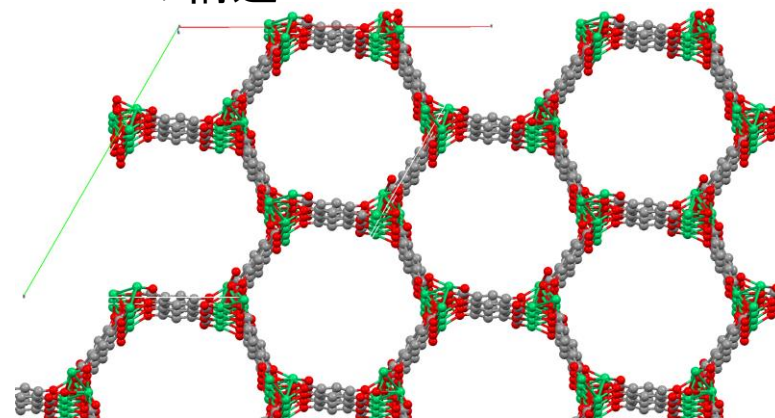


Sci. Rep. (2024)
(Nature Publishing)

凡例:

- | | | |
|---------------|-------------|-------------|
| ■ Zn-SIFSIX-3 | ■ SNU-150 | ◆ HKUST-1 |
| ● MAF-23 | ● MOF-177 | + SNU-50 |
| ▲ TMOF-1 | ▲ Cu-Me | × PCN-88-v1 |
| ■ Ni-MOF-74 | ▼ MOF-235 | ■ MOF-5 |
| ○ Mg-MOF-74 | ◆ IFMC-1-v1 | ● Cu-TATB |
| ● Co-MOF-74 | ■ Zn2-tdc-2 | ▲ MOF-199 |
| ▲ Zn-MOF-74 | ○ nbo-Cu | ▼ JLU-Lin21 |
| ▼ Mn-MOF-74 | ● ZJNU-54 | ■ rht-MOF-7 |
| ◆ Fe-MOF-74 | △ Zn-BTZ | ● Cu-TDPAT |
| ◆ bio-MOF-11 | ▲ Nbo-Pd-1 | ▲ Cu-TPBTM |
| ▼ Cu-SIFSIX-2 | ▼ UiO-66 | ▼ MIL-101 |
| + Cu-SIFSIX-1 | ▼ UMCM-1 | |
| | ◇ PCN-124 | |

MOF-74の構造



チューブ構造のものが吸着量が多い

数学-材料連携の新潮流研究

本助成による成果

MOFの特徴を活かして
下記のエネルギー材料特性を実現

1、MOFを利用したポストリチウムイオン電池の開発

- ・MOFを用いたリチウム硫黄電池高性能化の新戦略
- ・MOFのナトリウム電池正極特性開拓(特異な吸着サイト、ナノ構造)

Na, S: 資源豊富、安価

2、MOFを用いた二酸化炭素吸着材料の開発