

金属有機構造体を利用したエネルギー材料の開発

関西学院大学工学部 教授 吉川 浩史

持続可能な社会の実現に向け、資源・コスト・環境に配慮したエネルギー材料の開発はますます重要になっている。本研究では、これらを満たすものとして、有機配位子と金属イオンから成る多孔性材料である金属有機構造体(MOF)に着目し、これを用いたポストリチウムイオン電池電極材料の創製と高性能な二酸化炭素吸着材料の開発に取り組んだ。ここでは、それぞれについてその詳細を述べる。

1、金属有機構造体(MOF)を利用したポストリチウムイオン電池の開発

持続可能な社会の実現に向け、資源・コスト・環境に配慮した高性能二次電池(ポストリチウムイオン電池)の開発は重要である。例えば、その代表格として、普遍的な材料である硫黄を利用することで現在のリチウムイオン電池の 10 倍の電池容量を示すリチウム硫黄電池があるが、硫黄は放電(還元)においてS-S結合が開裂して電解液に溶け出すため、充電によるS-S結合の再形成が起きず、サイクル特性が非常に悪いという問題点があった。本研究では、MOF骨格にこの硫黄部位を固定化することで、サイクル特性の改善を試みた。具体的には、ジスルフィド(S-S)部位を有する配位子を含むMOFを作成し、その正極特性を検討した。その結果、S-S部位をMOFに固定化することで、可逆な酸化還元反応が起きることを硫黄K端のXAFS測定から明らかにし、サイクル特性が安定なことを示した。これは、電気化学反応による動的なS-S共有結合が実現されたことを意味し(図1)、学術的に新規な知見である。また、MOFの骨格がより安定な3次元構造を有する場合に酸化還元反応の可逆性が大きいことを示した。このように、本研究成果は高性能リチウム硫黄電池開発の重要な設計指針となる。

上記に加え、ポストリチウムイオン電池として重要な革新的ナトリウムイオン電池(SIB)開発に関する研究についても成果をあげている。SIB開発はリチウムの資源枯渇やコスト高騰から重要であるが、まだその開発は途上である。近年、アゾ化合物が、アゾ基N=Nの可逆な酸化還元反応(N=N/N=N)により、SIBの正極物質になることが報告されてきたが、電解液への溶解によるサイクル特性の低下や低い電圧が問題となっていた。本研究では、上述と同じく、アゾ部位をMOFに組み込むことによってサイクル安定化を達成するとともに、金属イオンの酸化還元とのカップルによる高電圧化を実現した。また、XAFSなどによる機構解明から、Na⁺イオンが選択的にMOF空孔内を拡散することを明らかにし、SIB正極として有望であることを示した(図2)。

このようにMOFが、ポストリチウムイオン電池の開発において鍵となることを示した。

2、MOF を用いた二酸化炭素吸着材料の開発

上述の MOF は、その多孔性から様々なガスを吸着することが知られているが、脱炭素の重要ガスである二酸化炭素(CO₂, 温暖化ガス)を最大吸着する MOF を探索・新規開発することは非常に重要である。申請者らは、MOF の空孔形状が CO₂ 吸着量に大きく関係していると考え、既知の MOF 構造データから、幾何学的手法の一つであるパーシステントホモロジー(穴に注目した定量化手法)と機械学習を用いて MOF の空孔形状を詳細に解析し、常温常圧の実験的 CO₂ 吸着量を再現できることを見出した。このように数学的手法でガス吸着量を定量化した例はこれまでにない。この結果を基に、数万以上の MOF 構造が収められたデータベースを利用して、CO₂ を最大量吸着する MOF を明らかにすることを試みており、離散幾何学と材料科学がクロスオーバーした新領域を、MOF を基盤に創成した。

【実用化が期待される分野】

地球規模でのエネルギー問題や環境問題を解決するため、資源・コスト・環境に配慮した高性能なエネルギー材料の開発は喫緊の課題である。とりわけ、遷移金属酸化物を正極とする現在の二次電池(LIB)に取って代わるポストリチウムイオン電池(PLIB)の開発と実用化は急務と言っても過言ではない。本研究成果は、そのような PLIB の代表格ともいえる大容量リチウム硫黄電池やナトリウムイオン電池の実現に向け、サイクル特性の安定化や高容量化などの面で重要な材料設計指針を見出したという点で、大容量電池が要求される電気自動車やスマートグリッドへの応用が期待される。

また、CO₂ 吸着は地球温暖化防止を目的とする脱炭素化に向けた重要な技術である。化学結合生成を鍵とする従来のアミン類を用いた方法とは異なり、本研究のような多孔性材料を用いて空間に CO₂ を物理吸着する手法は回収後の利用において大変メリットがある。これまでに CO₂ を吸着する MOF は多数報告されてきたものの、室温常圧で CO₂ を最大量吸着する MOF の探索は経験と勘によるところが大きい。近年、数学や情報科学を利用した材料開発は重要になってきているが、CO₂ 吸着材料に関してそのような手法は未だ用いられていない。今回、幾何学を用いて多孔性材料の空孔形状を解析し、ガス吸着量予測が可能なることを実証したことで、より多くの CO₂ を吸着する材料を効率的に開拓できる。

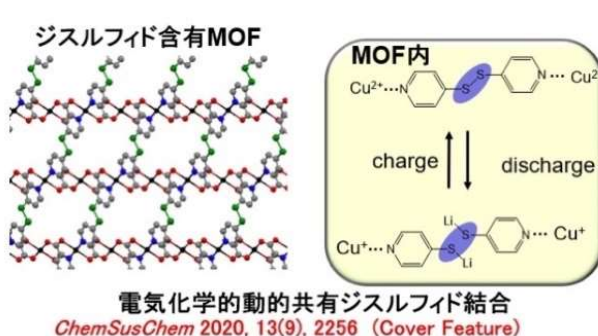


図1、次世代リチウム硫黄電池の設計指針となる可逆な MOF 内 S-S 酸化還元反応

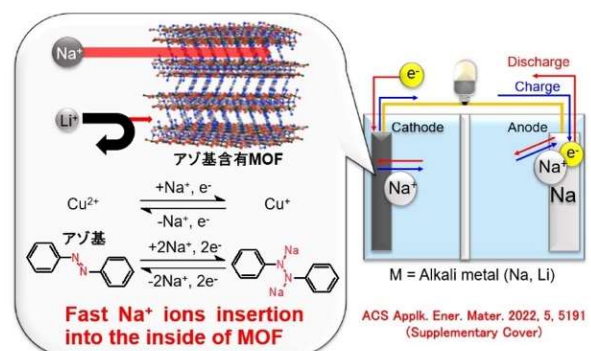


図2、アゾ MOF における選択的 Na⁺ 拡散