

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)
日本ーフランス共同研究
終了報告書 概要

1. 研究課題名：「分子性物質のマグネシウム電池用電極材料への展開」
2. 研究期間：2014年12月～2018年3月
3. 主な参加研究者名：
日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	大久保将史	准教授	東京大学大学院工学系研究科	特性評価
研究参加者	梶山智司	博士研究員	東京大学大学院工学系研究科	特性評価
研究参加者	菅原哲	博士研究員	東京大学大学院工学系研究科	特性評価
研究期間中の全参加研究者数			3名	

フランス側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Rodrigue Lescouëzec	Professor	Sorbonne University, Faculty of Science (UPMC)	材料合成
研究参加者	PLAMONT Rémi	Postdoctoral fellow	Sorbonne University, Faculty of Science (UPMC)	材料合成
研究参加者	Laurent Lisnard	Chargé de Recherche	Sorbonne University, Faculty of Science (UPMC)	材料合成
研究期間中の全参加研究者数			3名	

4. 共同研究の概要

現在の電力供給で重要な役割を担う化石燃料と原子力が環境へ与える影響を鑑み、再生可能エネルギーの導入を可能とするためのキーテクノロジーである電気化学エネルギー貯蔵デバイスへの期待が高まっている。特に、マグネシウムイオン電池は低コストかつ高エネルギー密度の分散型電源装置として注目されている。マグネシウムイオン電池を実現するためには、可逆なマグネシウムイオン挿入脱離反応を示す電極活物質を開発する必要がある。しかし、これまでにそういった化合物は殆ど報告されておらず、従って、活物質を開発するための系統的な指針も確立されていない。本プロジェクトでは、イオン、特にマグネシウムイオンの可逆的な挿入脱離反応を示すフレームワークをボトムアップ法により設計した。本プロジェクトで発見したマグネシウムイオン挿入脱離が可能な化合物は、マグネシウムイオン電池の開発研究に貢献することができる。更に、ボトムアップで電極機能をデザインする方法論は様々な電極材料開発に応用することが可能であり、多くの電池研究への展開が期待される。

5. 共同研究の成果

5-1 共同研究の学術成果

マグネシウムイオンを挿入脱離するためには、マグネシウム貯蔵サイトとマグネシウム拡散チャンネルを持つフレームワークを設計する必要がある。本プロジェクトでは、酸化還元能を有する分子を上記 2 つの要求性能を満たす形で組み上げた。具体的

には、フランス側研究者（代表者：Rodrigue Lescouëzec）が基本骨格分子を設計し、日本側研究者（代表者：大久保将史）が電極特性の評価を行った。

分子性クラスターから成る 3 次元フレームワークを用いて、可逆なマグネシウムイオン挿入脱離反応を実現した。観測された反応電圧はこれまでに報告された電極材料と比較して非常に高く、高エネルギー密度マグネシウムイオン電池の電極活物質として機能することが分かった。より重要な点として、本プロジェクトの方法論が電池用電極材料を設計する上での有用な指針となりうることが示された。

5-2 国際連携による相乗効果

錯体化学に特化していたフランス側研究者は、本プロジェクトを通じて電池用電極材料を開発する方法論の知見を得た。電池技術に精通していた日本側研究者は、錯体材料が電池材料として機能することを見出し、双方の国際共同研究により新たな学術領域を創出した。

5-3 共同研究成果から期待される波及効果

本プロジェクトを通じて、分子性クラスターから構成される 3 次元フレームワークが可逆なマグネシウムイオン挿入脱離反応を示し、マグネシウムイオン電池の高電圧正極として機能することが明らかとなった。本成果は、マグネシウムイオン電池の開発に従事する研究者へ新たな知見を与えるだけでなく、錯体化学者を重要な研究領域である電池分野へ強力に誘導する成果であり、波及効果として今後更なる新規電極材料が創出されることが期待される。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
Japan – France Joint Research Program
Executive Summary of Final Report

1. Project Title : 「Molecular Materials for Magnesium Batteries」
2. Project Period : December, 2014 ~ March, 2018
3. Main Participants :

Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role
PI	Masashi Okubo	Assoc. Prof.	The University of Tokyo, School of Engineering	Analysis
Collaborator	Satoshi Kajiyama	Postdoctoral fellow	The University of Tokyo, School of Engineering	Analysis
Collaborator	Akira Sugahara	Postdoctoral fellow	The University of Tokyo, School of Engineering	Analysis
Total number of participating researchers in the project:				3

France-side

	Name	Title	Affiliation	Role
PI	Rodrigue Lescouëzec	Professor	Sorbonne University, Faculty of Science (UPMC)	Synthesis
Collaborator	PLAMONT Rémi	Postdoctoral fellow	Sorbonne University, Faculty of Science (UPMC)	Synthesis
Collaborator	Laurent Lisnard	Chargé de Recherche	Sorbonne University, Faculty of Science (UPMC)	Synthesis
Total number of participating researchers in the project:				3

4. Summary of the joint project

The global demand for advanced electrochemical energy storage continues growing, led by increasingly urgent concerns over environmental impact of fossil fuels and nuclear power plants within a power grid. Mg batteries have attracted much interest as potential power grid storage media, since magnesium is earth-abundant and its divalency (Mg^{2+}) provides a high energy density. A crucial requirement for Mg batteries is the development of host electrode materials that exhibit reversible Mg^{2+} intercalation. However, only a few compounds have been reported as Mg^{2+} intercalation hosts, and a rational strategy for the design of Mg^{2+} intercalation hosts is yet to be established.

In this MoMa project, we employed a bottom-up approach for designing open frameworks that exhibit reversible intercalation of ions, especially Mg^{2+} ion. The Mg^{2+} intercalation electrode materials we found in this project could contribute to industrial research & development of Mg batteries. Furthermore, the established methodology to design host electrode materials is tremendously versatile and can be used for exploring future electrode materials for various ion intercalation (e.g., Ca^{2+} , Al^{3+}).

5. Outcomes of the joint project

5-1 Intellectual Merit

For the development of Mg-ion intercalation hosts, it is crucial to construct nanoporous space for Mg-ion storage as well as nanoporous channels for Mg-ion diffusion. In this MoMa project, we explored an original synthetic approach based on the self-assembly of preformed functional building units to obtain molecular materials fulfilling the above-mentioned requirements. We have thus used functionalized clusters capable of multi-electron redox reactions in order to rationally design redox active polymers containing open space/channels for Mg²⁺ storage/diffusion. The French group (Leader: Rodrigue Lescouëzec) designed novel intercalation compounds, which consist in self-assembled cyanide-based molecular building units. The Japanese group (Leader: Masashi Okubo) studied the electrode performance of the novel compounds designed by the French group.

Using the three-dimensional open framework built of molecular clusters that are able to store multi electrons, we achieved reversible Mg-ion intercalation. The reaction voltage of the electrodes is unprecedentedly high compared to those reported previously, leading to high energy density Mg-ion batteries. More importantly, our approach, that is, a rational assembling strategy is proved to be effective for the development of electrode materials for ion storage, which can be applicable to any future battery cathode research.

5-2 Synergy through the Collaboration

The French group, which has expertise in coordination chemistry and which was mainly interested until recently in fundamental research topics, gains some knowledge in an important strategic field, the battery research. The Japanese group that has expertise in battery engineering knows how to design a host electrode material. This new collaboration showed interesting potentialities in the field of batteries and opened a door toward new important scientific field, that is, the solid-state electrochemistry of coordination polymers.

5-3 Potential Impacts on Society

We demonstrated that open frameworks built of molecular clusters operate as positive electrode materials for Mg batteries. Albeit a small capacity at present, an unprecedentedly high operating voltage contributes to the recent significant interest among battery scientists in the concept to develop Mg battery cathode. Furthermore, the new application of molecular materials found in this project strongly encourages coordination chemists pursuing practical applications of their compounds. Diverse building units of coordination complexes would allow for further improvement of the electrode performance, which greatly contributes to the next-generation battery research.

共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

* 原著論文 (相手側研究チームとの共著論文)

1. Flambard A., Sugahara A., De S., Okubo M., Yamada A., Lescouëzec R. Probing the local structure of Prussian blue electrodes by Cd113 NMR spectroscopy. *Dalton Trans.*, 2017, 46, 6159-6162. doi: 10.1039/C7DT00728K
2. Jimenez J. R., Sugahara A., Okubo M., Yamada A., Lisnard L., Lescouëzec R. A [FeIII(Tp)(CN)₃]-scorpionate-based complex as a building block for designing ion storage hosts (Tp: hydrotrispyrazolylborate). *Chem. Commun.*, 2018, 54, 5189-5192. doi: 10.1039/C8CC01374H

* 原著論文 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文)

1. Wang X. F., Kurono R., Nishimura S., Okubo M., Yamada A. Iron-Oxalato Framework with One-Dimensional Open Channels for Electrochemical Sodium-Ion Intercalation. *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 1096-1101. doi: 10.1002/chem.201404929
2. Li C. H., Peprah M. K., Asakura D., Meisel M. W., Okubo M., Talham D. Stepwise Reduction of Electrochemically Lithiated Core-Shell Heterostructures Based on the Prussian Blue Analogue Coordination Polymers. *Chem. Mater.*, 2015, 27(5), 1524-1530. doi: 10.1021/cm503639a
3. Long J., Asakura D., Okubo M., Yamada A., Guari Y., Larionova J. Electrochemical Li-Ion Intercalation in Octacyanotungstate-Bridged Coordination Polymer with Evidence of Three Magnetic Regimes. *Inorg.Chem.*, 2016, 55(15), 7637-7646. doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b01086
4. Masashi Okubo. 'Solid State Electrochemistry and Battery Application of Coordination Compounds', *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, 2017, 69, 45-49. doi: 10.4019/bjscc.69.45

* その他の著作物 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など)

1. Okubo M., 'Prussian blue for battery electrodes', Chapter IV in 'Prussian blue type nanoparticles and nanocomposites: Synthesis, devices and applications', Eds. Yannick Guari & Joulia Larionova, Pan stanford Publishing, in press.

2. 学会発表

* 口頭発表 (相手側研究チームとの連名発表)

発表件数 : 計 1 件 (うち招待講演 : 計 0 件)

* 口頭発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)

発表件数 : 計 9 件 (うち招待講演 : 計 3 件)

* ポスター発表 (相手側研究チームとの連名発表)

発表件数 : 計 1 件

* ポスター発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)

発表件数 : 計 4 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

・国際シンポジウム Molecular Technology for the Design and the Control of Functionalities in Materials、主催者：大久保 将史（東大・准教授）、東京国際フォーラム、東京、日本、2016年9月3日、参加人数50名程

4. 研究交流の実績

*合同ミーティング

Date of Departure/Return	Duration of Exchange	Name	Affiliation	Destination	Purpose
29 January ~ 4 February 2017	5 days	Masashi Okubo	The University of Tokyo	Université Pierre et Marie Curie	Project discussion
31 August ~ 4 September 2017	5 days	R. Lescouëzec	Université Pierre et Marie Curie	The University of Tokyo	Project discussion
21-23 January 2015	3 days	Masashi Okubo	The University of Tokyo	Université Pierre et Marie Curie	Project discussion
5-11 March 2015	7 days	Masashi Okubo	The University of Tokyo	Université Pierre et Marie Curie	Project discussion

5. 特許出願

研究期間累積出願件数：0 件

6. 受賞・新聞報道等

1. 錯体化学会研究奨励賞、大久保将史、2015/9
2. 文部科学大臣表彰 若手科学者賞、大久保将史、2016/9/11

7. その他

特になし