

金属有機構造体を利用した蓄電デバイスの開発

代表研究者

吉川 浩史

関西学院大学 准教授



1. 研究目的

近年、環境問題やエネルギー問題などから、新しいエネルギー材料の開発が急務となっている。中でも高性能な蓄電機能を有する物質の開拓は、重要な研究課題の1つである。本研究では、より高い容量とエネルギー密度を有する二次電池の実現を目指して、金属イオンと酸化還元活性な有機配位子から成る多電子酸化還元活性『金属有機構造体 (Metal-Organic Framework : MOF)』を新たに創製し、これを正極材料とすることで、金属イオンと有機配位子両方の酸化還元によるより大きな容量とMOFの強固な多孔性構造に基づいた安定なサイクル特性を実現することを目的とした。

2. 研究内容

本研究では、硫黄の基本骨格であるS-S結合が二電子の酸化還元反応を示すことに着目し。S-S部位を含む配位子と金属イオンからなる金属有機構造体(DS-MOF)を作製し、構造的特徴と電池特性との相関を検討することで、高容量かつ安定なサイクル特性を有する二次電池に向けた知見を得ることを試みた。

ここでは、5種類のDS-MOF (図1) : $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{dpds})_2]_n$ (1D-DS-Co-MOF, 4dpds = 4, 4'-ジピリジルジスルフィド), $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(4\text{dpds})]_n$ (2D-DS-Cu-MOF), $[\text{Mn}_2(6\text{dtna})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (3D-DS-Mn-MOF 1, 6dtna = 6,6'-ジチオジニコチン酸), $[\text{Cu}_4(\text{HCO}_2)_6(\text{OH})_2(4\text{dpds})_2]_n$

(1D-DS-Cu-MOF), $[\text{Mn}_5(2\text{dtba})_4(\mu_3\text{-OH})_2]_n$ (3D-DS-Mn-MOF 2, 2dtba = 2,2'-ジチオジ安息香酸)を合成し、室温で真空乾燥後、正極活物質として用いた。まず、これらを構造的特徴に基づいて分類するため、熱重量分析および粉末X線回折(PXRD)測定により、真空乾燥後における空孔体積計算を行った。次に、DS-MOFを正極活物質とするリチウム金属電池の電気化学測定により、MOFに含まれるS-S結合の電気化学特性と構造的特徴の相関を検討した。さらに、充放電前後におけるPXRDとX線吸収微細構造(XAFS)分析より、DS-MOFの充放電反応機構解明を行った。

真空乾燥後の空孔体積と構造より、有効空孔体積の大きい1D-DS-Co-MOF(一次元構造、 344 \AA^3)、2D-DS-Cu-MOF(二次元構造、 865 \AA^3)、3D-DS-Mn-MOF 1(三次元構造、 244 \AA^3)と有効空孔体積の小さい1D-DS-Cu-MOF(一次元構造、

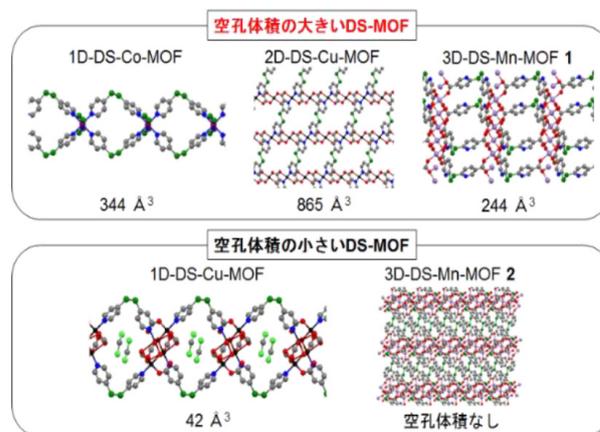


図1 DS-MOFの構造と分類

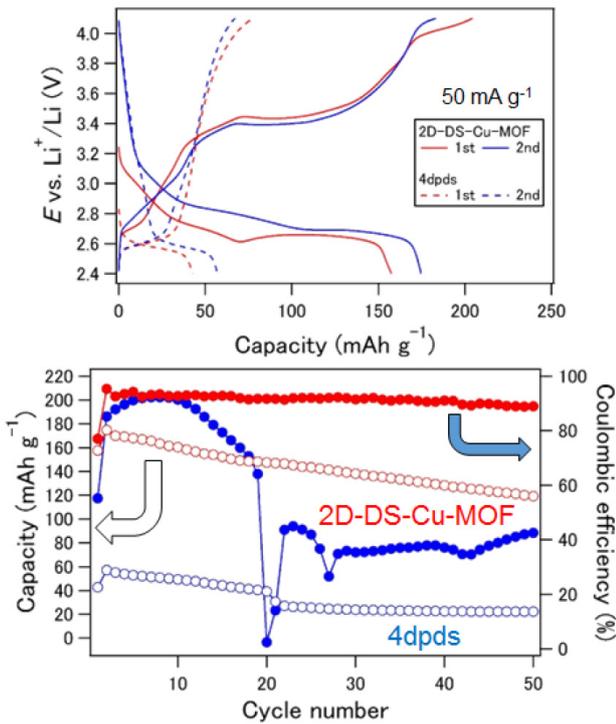


図2 2DDSCuMOFの充放電曲線(上)とサイクル特性(下)

42 Å³)と3D-DS-Mn-MOF 2(三次元構造、空孔なし)に分類した(図1)。有効空孔体積の大きい2D-DS-Cu-MOFは、S-S結合と金属イオンの酸化還元反応に基づく理論値に近く、配位子単独よりも大きい容量を示した(図2)。1D-DS-Co-MOFと3D-DS-Mn-MOF 1についても同様の結果が得られ、空孔体積の大きいDS-MOFでは電解質イオンが挿入されやすく、金属イオンとS-S結合の酸化還元反応が起きたことが示唆された。また、構造の次元性が高いほどよいサイクル特性を示す傾向を見出し、次元性が高いほど放電後でも活物質が電解液に溶けにくく、三次元構造のDS-MOFが最も安定なサイクル特性を示した。一方で、空孔体積の小さいDS-MOFでは、電解質イオンが挿入されにくいため、金属イオンとS-S結合の酸化還元反応がほとんど起こらず、理論値の4分の1以下の容量しか得られなかった。以上より、空孔が存在することでS-S結合の酸化還元反応は進行し、構造の次元性がS-S結合のサイクル特性を決める要因となることがわかった。

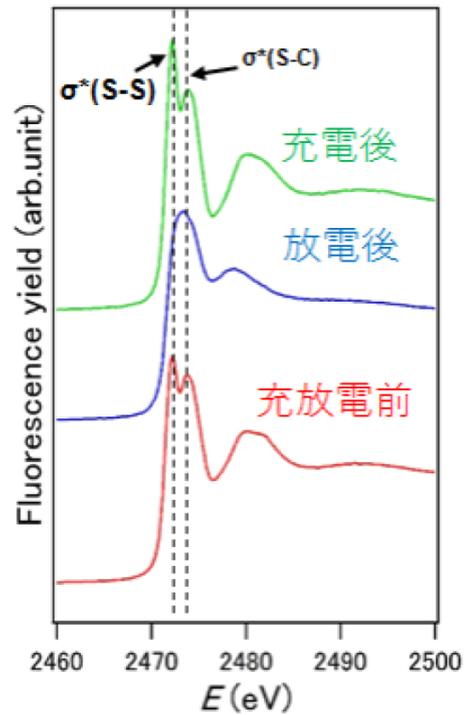


図3 充放電過程における2DDSCuMOFのS K-edge XANES スペクトル

続いて、S K-edge XAFS測定により、充放電過程において2D-DS-Cu-MOFに含まれるS-S結合の開裂/再結合が可逆に起きることを明らかにした(図3)。同様に、1D-DS-Co-MOFと3D-DS-Mn-MOF 1でもS-S結合の可逆な開裂/再結合が観測された。これは、DS-MOF特有の電気化学的動的S-S結合であり、本研究で初めて見出した現象である。また、金属イオンのK-edge XAFS測定によって金属イオンの価数変化も可逆であることがわかった。なお、空孔体積の小さいDS-MOFでは、S-S結合と金属イオンの酸化還元反応が不十分だった。以上より、空孔体積の大きいDS-MOFの電気化学的動的S-S結合と金属イオンの可逆な酸化還元反応により、高容量と安定なサイクル特性を実現した。

なお、本研究で見出した結果は、MOFの特徴である強固な構造と空孔に由来すると考えられ、COFやPOMOFといった強固な骨格を有する物質群にも適用できると思われる。特に、COFは、有機化学的手法によるS-S結合修飾が可能であるため、電池の高性能化および新たな物理化学的現象

の発見が期待できる。また、1次元構造のMOFの充放電測定により、S-S結合の開裂によるものと思われる低いサイクル特性を改善することが課題として挙げられる。その方法の一つとしては、酸化還元活性な π 結合を有するN=N結合を用いるという改善策がある。N=N結合は放電後も σ 結合が残るため、サイクル特性のよい1次元構造のMOFを作製できると予想される。さらに、本研究ではDS-MOFに含まれるS-S結合は1つであったが、加硫によってS-S結合の数を増やすことができる。この手法により、DS-MOFの高容量化および安定なサイクル特性が維持可能なS-S結合の数を検討できると思われる。

3. 発表(研究成果の発表)

T. Shimizu, H. Wang, N. Tanifuji, D. Matsumura, M. Yoshimura, K. Nakanishi, T. Ohta, H.

Yoshikawa, Rechargeable Batteries Based on Stable Redox Reactions of Disulfide Included in a Metal-Organic Framework as Ligands, Chemistry Letters, 47(5), 678-681(2018)

吉川浩史、金属錯体マテリアルが示す蓄電機能、錯体化学若手の会 第58回近畿支部勉強会(関西学院大学神戸三田キャンパス、2018年6月23日)

吉川浩史、分子および分子集積体の蓄電機能開拓、統合物質化学研究推進機構 第4回国内シンポジウム「物質創製化学の多様化と深化」(九州大学筑紫キャンパス 総合研究棟筑紫ホール、2018年10月30日)

Hirofumi Yoshikawa, Battery Performances of Molecule-Integrated Systems, 2018 Nankai International Symposium on Advanced Materials (Nankai University, Tianjin, China, 13th Nov., 2018)

清水剛志、王恒、松村大樹、吉川浩史、架橋ジスルフィド配位子を有するMOFの構造と電池特性の相関研究日本化学会第99春季年会(2019)(甲南大学岡本キャンパス、2019年3月17日)