

## 架橋ジスルフィド配位子を有する金属有機構造体の 構造—電池特性相関研究

### Relationship between structures and battery performances of MOFs with disulfide moiety-containing ligands

吉川 浩史<sup>a</sup>, 清水 剛志<sup>a</sup>, 光原 圭<sup>b</sup>, 中西 康次<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Hirofumi Yoshikawa<sup>a</sup>, Takeshi Shimizu<sup>a</sup>, Kei Mitsuhashi<sup>b</sup>, Koji Nakanishi<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>関西学院大学理工学部, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>School of Science & Technology, Kwansai Gakuin University, <sup>b</sup>SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yoshikawah@kwansai.ac.jp

我々はこれまでに、ジスルフィド部位含有配位子を金属有機構造体(MOF)に組み込むことによって、ジスルフィドの可逆な酸化還元反応を可能にするとともに、それに基づいた安定なサイクル特性と大きな電池容量を実現してきた。本研究では、様々な構造を有するジスルフィド系配位子含有MOF(DS-MOF)を対象に、物性測定および電気化学測定を行い、構造的特徴と電池特性の相関を見出したので報告する。

Recently, we have reported a reversible redox reaction of disulfide by incorporation of disulfide moieties into metal-organic frameworks (MOFs) as bridging ligands, which resulted in an improved cycle performance and a higher capacity of these MOFs. In this work, we report a relationship between structures and battery performances of various MOFs including disulfide bridging ligands, based on their physical properties and electrochemical analyses.

**Keywords:** Metal organic framework (MOF), rechargeable battery, disulfide, redox reaction

#### 背景と研究目的

リチウムイオン電池は高容量と高エネルギー密度を有する二次電池であり、ノートパソコンや電気自動車のバッテリーなど、幅広く使われている。これまで、その正極活物質としてLiCoO<sub>2</sub>などの遷移金属酸化物が使用されてきたが、携帯電子機器や電気自動車などの高性能化を背景に、より高い容量とエネルギー密度を有する正極活物質が求められている。例えば、硫黄は従来の正極活物質の約10倍の理論容量を示すため、それを正極活物質としたリチウム硫黄電池は大変魅力的である。しかし、放電時にS-S結合の開裂によって生成する硫化リチウムは電解液に溶出しやすいため、サイクル特性が低く、硫黄の最小単位であるS-S結合の可逆な酸化還元反応を実現することが重要な課題である。本研究では、S-S結合の可逆な酸化還元反応を実現する手段として、ジスルフィド配位子と金属イオンを複合化した金属有機構造体(DS-MOF)を正極活物質とすることを提案し、S K-edge XAFSによりS-S結合の電気化学反応における可逆性を検討することで、構造と電池特性の相関を明らかにすることを目的とした。

#### 実験

まず、図1に示した空孔体積の小さいDS-MOF: [Cu<sub>4</sub>(HCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>(4dpds)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (4dpds = 4,4'-ジピリジルジスルフィド)<sup>[1]</sup>, [Mn<sub>5</sub>(2dtba)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (2dtba = 2,2'-ジチオ安息香酸)<sup>[2]</sup>および空孔体積の大きい

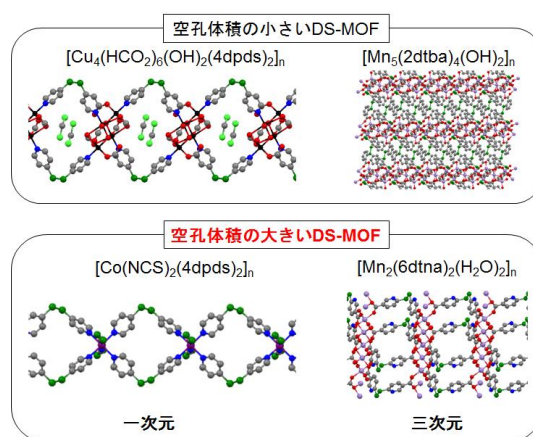


図 1、DS-MOF の構造と分類

DS-MOF :  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{dpds})_2]_n$  (一次元構造)<sup>[3]</sup>と  $[\text{Mn}_2(6\text{dtna})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (三次元構造、6dtna = 6,6'-ジチオジニコチン酸)<sup>[4]</sup>を正極活物質としたリチウム金属電池を作製し、50サイクルの定電流充放電測定を行った。次に、立命館大学SRセンターBL-13にて、充放電前後における正極のS *K*-edge X線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。分光結晶はGe(111)を用い、 $[\text{Cu}_4(\text{HCO}_2)_6(\text{OH})_2(4\text{dpds})_2]_n$ と  $[\text{Mn}_5(2\text{dtba})_4(\text{OH})_2]_n$ および  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{dpds})_2]_n$ は部分蛍光収量法、 $[\text{Mn}_2(6\text{dtna})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ は全電子収量法で分析した。これらの測定より、充放電過程における各DS-MOFに含まれるS-S結合の反応機構およびそれらの構造的特徴と電池特性との相関を検討した。

**結果、および、考察：**空孔体積の小さいDS-MOF :  $[\text{Cu}_4(\text{HCO}_2)_6(\text{OH})_2(4\text{dpds})_2]_n$  (理論容量 :  $183 \text{ mAh g}^{-1}$ )と  $[\text{Mn}_5(2\text{dtba})_4(\text{OH})_2]_n$  (理論容量 :  $228 \text{ mAh g}^{-1}$ )を正極活物質とした電池では、配位子単独よりも低く、理論値の4分の1以下の容量しか得られなかった(図2 (a, b))。一方、空孔体積の大きいDS-MOF :  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{dpds})_2]_n$  (図2 (c)、理論容量 :  $212 \text{ mAh g}^{-1}$ )と  $[\text{Mn}_2(6\text{dtna})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (図2 (d)、理論容量 :  $190 \text{ mAh g}^{-1}$ )の最大容量は、理論値の84%以上であり、配位子単独よりも大きい値となった。これより、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ていることが示唆された。また、50サイクル後の容量保持率は、 $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{dpds})_2]_n$ では49%であったのに対し、 $[\text{Mn}_2(6\text{dtna})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ では75%であった。これは、構造の次元性が高いほど放電後においてもDS-MOFが電解液に溶けにくく、三次元構造のDS-MOFが最もS-S結合のサイクル特性を安定化することを意味する。

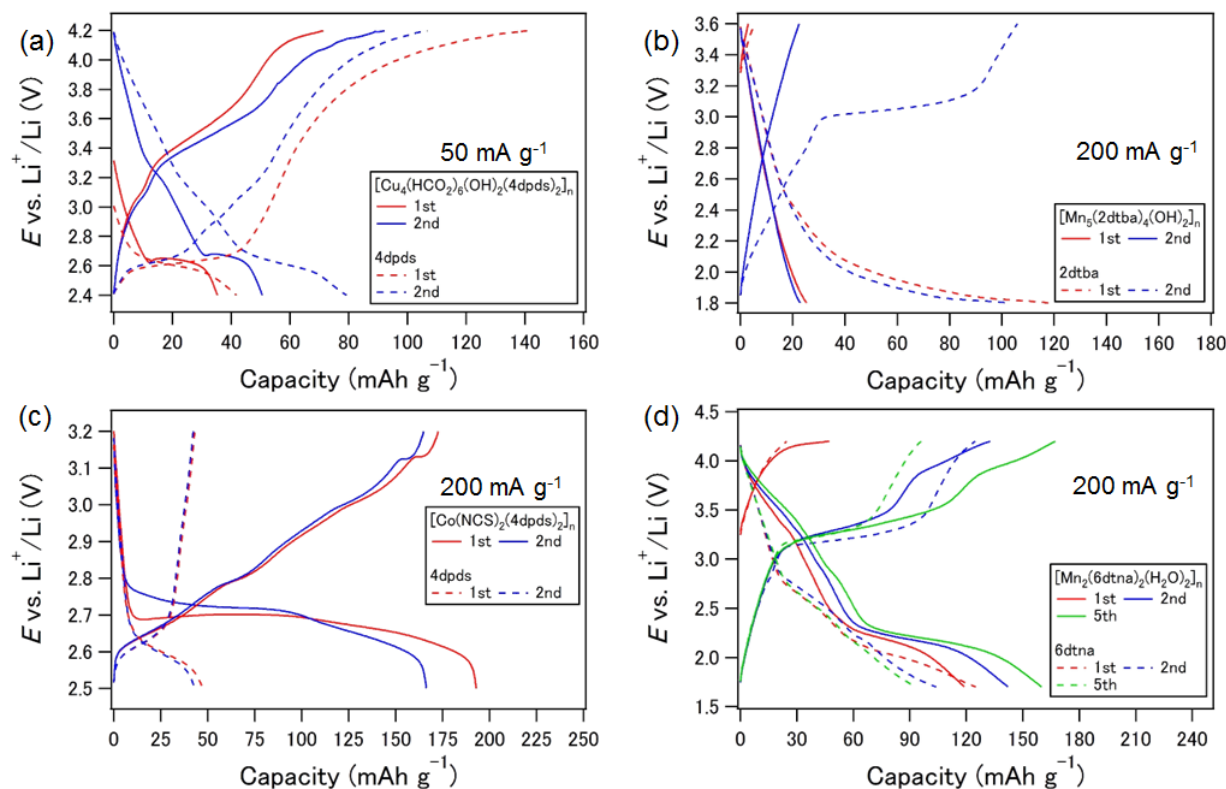


図2、DS-MOの充放電曲線 : (a)  $[\text{Cu}_4(\text{HCO}_2)_6(\text{OH})_2(4\text{dpds})_2]_n$ , (b)  $[\text{Mn}_5(2\text{dtba})_4(\text{OH})_2]_n$ , (c)  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{dpds})_2]_n$ , (d)  $[\text{Mn}_2(6\text{dtna})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

続いて、S *K*-edge XAFSの結果について述べる。空孔体積の小さいDS-MOFでは、図3(a), (b)に示すように、 $\sigma^*(\text{S-S結合}, 2472 \text{ eV})$ に帰属されるピークは充放電前後で観測され、S-S結合は充放電過程において変化しないことがわかった。これは、空孔体積が小さいと放電過程で電解質イオンの挿入が起こらないため、S-S結合が酸化還元反応を示さないことを意味する。一方で、図3(c)に示すように、 $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{dpds})_2]_n$ では、放電後においてNCS配位子由来のピークは観測されたが、 $\sigma^*(\text{S-S結合})$ のピークは観測されなかった。充電後は充放電前と一致するスペクトルが得られ、 $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{dpds})_2]_n$ に含まれるS-S結合は可逆な開裂/再結合を示すことが明らかとなった。また、

図 3(d)に示すように、 $[\text{Mn}_2(6\text{dtna})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ では、放電過程において  $\sigma^*(\text{S-S 結合})$  のピーク強度が小さくなり、再充電後には充放電前と一致するスペクトルが得られた。これより、 $[\text{Mn}_2(6\text{dtna})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ に含まれる S-S 結合が可逆な開裂/再結合を示すことがわかった。このような充放電過程における可逆な S-S 結合の開裂/再結合は、我々がこれまでに報告した電気化学的動的 S-S 結合<sup>[5]</sup>によるものであり、定電流充放電によって理論値に近い容量が得られたことと一致する。

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。また、空孔体積の大きい DS-MOF の電気化学的動的 S-S 結合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が実現されることを明らかにした。

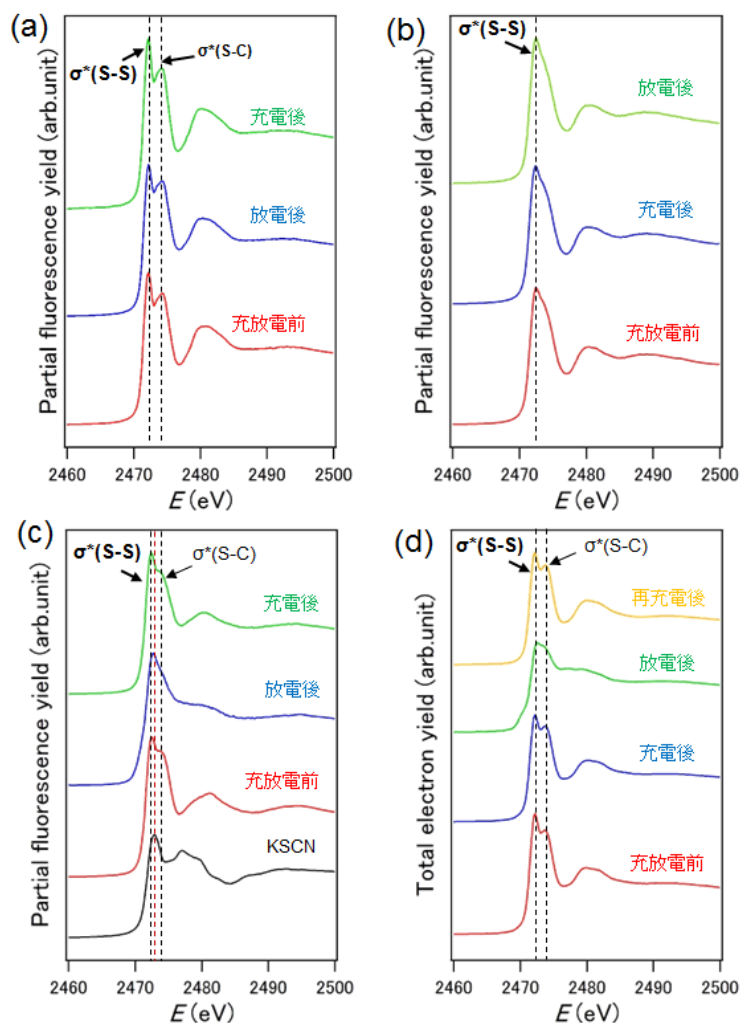


図 4、DS-MOF の S *K*-edge XAFS スペクトル：  
 (a)  $[\text{Cu}_4(\text{HCO}_2)_6(\text{OH})_2(4\text{dpds})_2]_n$ , (b)  $[\text{Mn}_5(2\text{dtba})_4(\text{OH})_2]_n$ ,  
 (c)  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{dpds})_2]_n$ , (d)  $[\text{Mn}_2(6\text{dtna})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

## 参考文献

- [1] T.-W. Tseng, T.-T. Luo, Y.-R. Shih, J.-W. Shen, L.-W. Lee, M.-H. Chiang and K.-L. Lu, *CrystEngComm*, **2015**, 17 (14), 2847-2856
- [2] S. M. Humphrey, R. A. Mole, J. M. Rawson and P. T. Wood, *Dalton Trans.*, **2004**, 0 (11), 1670-1678
- [3] N. D. Pinta, L. Fidalgo, G. Madariaga, L. Lezama, and R. Cortés, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, 12(10), 5069-5078
- [4] R. Carballo, B. Covelo, N. F.-Hermida, A. B. Lago and E. M. V.-López, *CrystEngComm*, **2009**, 11(5), 817-826
- [5] T. Shimizu, H. Wang, N. Tanifuji, D. Matsumura, M. Yoshimura, K. Nakanishi, T. Ohta, H. Yoshikawa,

*Chem. Lett.*, **2018**, 47(5), 678-681

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・ 本研究成果は第 22 回 XAFS 討論会にて成果公開予定である。