

ジスルフィド配位子を有する金属有機構造体の電池反応機構解明

Battery reaction mechanism of metal organic frameworks bearing disulfide ligands

吉川 浩史^a, 清水 剛志^a, 吉村 真史^b, 中西 康次^b, 太田 俊明^b
Hirofumi Yoshikawa^a, Takeshi Shimizu^a, Masashi Yoshimura^b, Koji Nakanishi^b, Toshiaki Ohta^b

^a関西学院大学理工学部, ^b立命館大学 SR センター

^aSchool of Technology and Science, Kwansai Gakuin University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yoshikawah@kwansai.ac.jp

ジスルフィド配位子を含む金属有機構造体 (MOF) を正極活物質とする二次電池の反応機構解明を行うため、ある充放電電位で止めた電池から取り出した正極の軟 X 線 XAFS (S K-edge) 測定を BL-13 にて行った。その結果、充放電で、MOF に含まれるジスルフィド配位子の S-S 結合の開裂と再結合が可逆に起きていることが明らかとなり、それは MOF の強固な構造に由来するものであることが分かった。

Metal organic framework (MOF) is a kind of porous materials composed of metal ions and ligands. Because of the stable frameworks and dual redox of metal ions and ligands, MOF can deliver high capacity during multiple cycles. Here, to reveal the battery reaction mechanism of two-dimensional MOF ($[\text{Cu}(\text{oxalate})(4\text{dpds})]_n$, (S-MOF)) composed of Cu ions and 4,4'-dipyridyl disulfide (4dpds) ligands, S K-edge XAFS of the cathodes at various battery voltages were measured at BL-13. As a result, it was suggested that the robust MOF framework enabled disulfide ligands to break and recombine S-S bonds reversibly in the battery reaction.

Keywords: Rechargeable battery, Metal organic frameworks, disulfide, S K-edge XAFS

背景と研究目的

近年、地球規模での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や電池特性を有する物質の開拓は、重要な研究課題の1つである。現在、二次電池の正極材料として、遷移金属酸化物が一般的に用いられているが、構造劣化のため理論容量の半分程度しか容量を得ることができない、充電速度が遅いなどの問題がある。このような問題を解決するうえで、遷移金属酸化物以外の活物質を探索かつ開発することは重要である。これまでに我々は、多核金属錯体分子 (分子クラスター) を正極活物質とする二次電池 (分子クラスター電池) を開発し、XAFS を用いた反応機構解明より、分子クラスターの一つである POM ($[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) が、放電過程において、24 電子もの超還元を示すため、この電池が従来のリチウムイオン電池よりも大きな放電容量を示すことを明らかにした[1]。さらに発展させて、このようなクラスターを酸化還元活性なアントラキノン部位を有する有機配位子で連結した金属有機構造体 (MOF) を新たに創製し、その電池特性を検討したところ、MOF の空孔を有する非常に強固な構造に基づく安定なサイクル特性と大きな容量を実現した[2]。このように、空孔を有する構造安定性と配位子および金属イオン両方による多電子レドックスの2つの観点から、MOF は有用な正極材料である。我々は、近年注目を集めているジスルフィド化合物の電池特性を高性能化するため、ジスルフィド配位子を組み込んだ MOF の正極としての利用を考えた。すなわち、ジスルフィドは、充放電において可逆な S-S 結合の開裂と再結合を伴う 2 電子の酸化還元反応を示すが、S-S 結合の開裂を伴うためにサイクル特性が低く、剛直な構造体である MOF にジスルフィド化合物を組み込むことで、可逆な S-S 結合の開裂/再結合による電池の高性能化が可能となる。これまでに、ジスルフィド配位子の一つである 4,4'-dipyridyl disulfide と Cu イオンから成る MOF : $[\text{Cu}(\text{oxalate})(4\text{dpds})]_n$ を正極活物質とするリチウム電池を作製し、それが従来のリチウムイオン電池よりも大きな容量と安

定なサイクル特性を示すことを見出した。本研究では、正極の S K-edge XAFS 測定を行って、電池反応における MOF 中の S-S 結合の状態変化を明らかにし、電池反応機構を解明することを目的とする。

実験

4,4'-dipyridyl disulfide と Cu イオンから成る MOF: [Cu(oxalate)(4dpds)]_n を文献[3]に従い合成し、これを正極活物質とするリチウム電池を作製して充放電を行い、充電状態や放電状態など様々な電位で測定を止めた。その後、グローブボックスにこの電池を持ち込んで正極を取り出し、様々な電位の正極サンプルをトランスファーベッセル内のサンプルホルダに、カーボン両面テープを用いて固定した。最後に、このトランスファーベッセルをグローブボックスから取り出して、立命館大学 SR センターBL-13 にて、各正極サンプルの S K-edge XAFS を真空下で測定した。分光結晶は KTP(011)を用い、測定モードは蛍光収量法にて行われた。

結果、および、考察

[Cu(oxalate)(4dpds)]_n を正極活物質とする電池の充放電前、1 サイクル目の放電後 (2.4 V) と充電後 (4.2 V)、2 サイクル目の放電後 (2.4 V) の正極 (計 4 サンプル) について、S K-edge XANES スペクトル (蛍光収量法) を測定した結果を Fig.1 に示す。このように、充放電前は、1s→σ*(S-S 結合)に帰属される低エネルギー側と 1s→σ*(S-C 結合)に帰属される高エネルギー側のピークの2つが観測されたが、放電後には1つのピークのみが観測された。また、充放電でこのスペクトル変化は可逆であった。充放電前の状態では、上記 MOF 中の 4dpds ジスルフィド配位子は S-C 及び S-S 結合を有しており、その結果、Fig.1 のようにそれぞれに帰属される2つのピークが観測されたと考えられる。一方で、放電によりこの配位子が 2 電子還元されることで、S-S 結合が開裂したため、主に S-C 結合に帰属される1つのピークのみが放電後の正極では見られたと考えられる。また、放電後に再度充電することで、充放電前とほぼ同じスペクトル形状が得られたことから、2 電子酸化を伴う充電によって、S-S 結合がほぼ可逆的に再生成したことが分かる。

このような XANES スペクトルの変化だけではなく、EXAFS スペクトルの変化からも同様のことはいえる。Fig. 2 は、上述した正極の S K-edge EXAFS スペクトルであるが、充放電前に 1.8 Å に観測されたピークは、放電後では 2.0 Å に変化しており、S-S 結合が開裂したためではないかと思われる。また、EXAFS についても、充放電でその変化はほぼ可逆であった。以上より、MOF 骨格中では、電池の充放電反応で、S-S 結合の可逆な開裂/再結合を伴うジスルフィド配位子の 2 電子酸化還元が効率的に起きているといえる。

ここでは比較として、MOF 骨格に含まれない 4dpds 配位子のみの場合、充放電反応でどのような変化を示すのかについても検討した。その結果、Fig.3 のように、放電においてもピークは1つにならず、その後の充電においても完全に充放電前とは同じスペクトルに戻らなかった。このことは、4dpds が 2 電子の酸化還元反応を示さなかったことを意味する。

上記の結果より、MOF の強固な骨格にジスルフィド配位子 4dpds を組み込むことで、電気化学反応における S-S 結合の可逆な開裂と再結合が可能となり、安定なサイクル特性を有する電池が実現したと考えられる。なお、この MOF では、Cu イオンの酸化還元も同時に起こることで、大きな容量も実現されている。

今後は、本結果をもとに、より高容量かつ安定なサイクル特性を示す MOF 電極材料の設計へと生かす予定である。

参考文献

- [1] H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, and K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.*, 134(2012), 4918
- [2] Z. Zhang, H. Yoshikawa, and K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014), 16112
- [3] A. B. Lago et al., *CrystEngComm.*, 15(2013), 10550

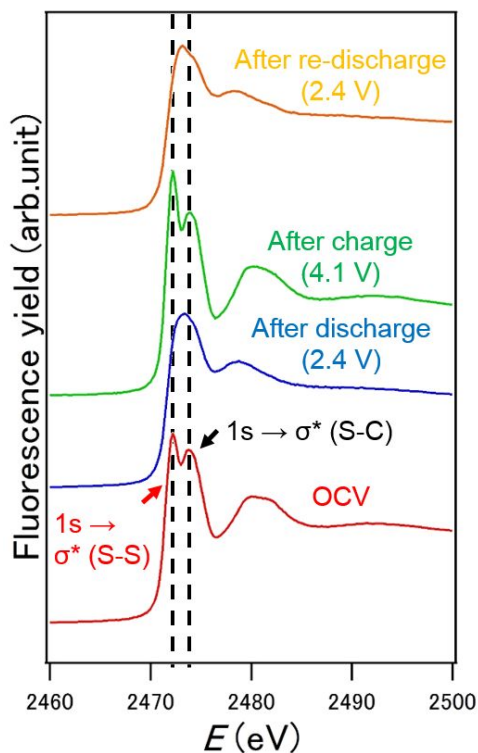


Fig. 1. S K-edge XANES spectra of the battery cathodes of MOFs bearing disulfide ligands.

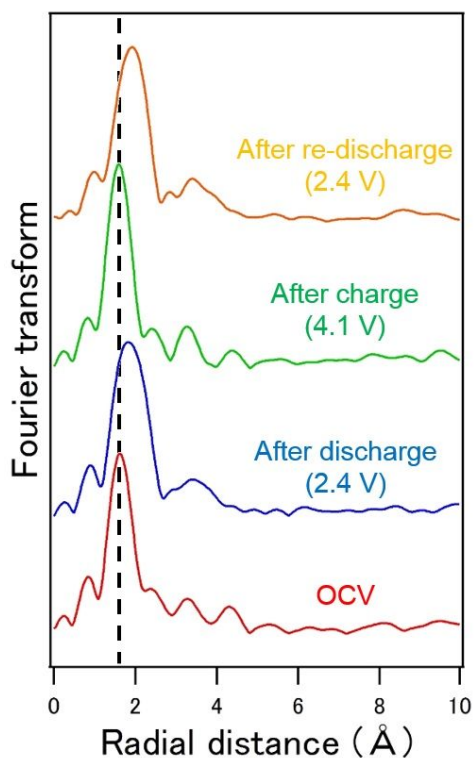


Fig. 2. S K-edge EXAFS spectra of the battery cathodes of MOFs bearing disulfide ligands.

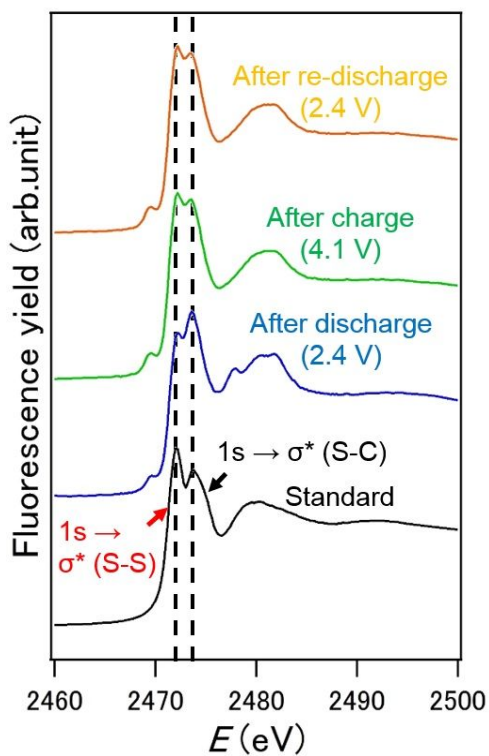


Fig. 3. S K-edge XANES spectra of the battery cathodes of 4dpds disulfide ligands.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・清水剛志，王恒，吉川浩史，松村大樹，吉村真史，中西康次，太田俊明 “ XAFS 分析によるジスルフィド配位子を含む金属有機構造体の正極反応解明 “ 、第 20 回 XAFS 討論会 2017. 8. 4-6

・清水剛志・王恒・吉川浩史・松村大樹・吉村真史・中西康次・太田俊明 “ 架橋ジスルフィド化合物を配位子とする金属有機構造体の電池特性 ” 日本科学会秋季事業 第 7 回 c s j 化学フェスタ 2017 タワーホール船堀 2017. 10. 17-19