

S17034

金属有機構造体中ジスルフィド配位子の電池反応における挙動解明

**Battery reaction mechanism of disulfide ligands
in metal organic frameworks**

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と Co イオンからなる金属有機構造体 (MOF) を正極とする二次電池の充放電におけるジスルフィド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示唆された。

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 disulfide incorporated in Co-MOF ($[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{dpds})_2]$ (4dpds: 4,4'-dipyridyl disulfide), 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。そこで我々は、近年注目を集めているジスルフィド化合物の電池特性の高性能化を目的に、MOF にジスルフィド配位子を組み込むことを考えた。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'-ジピリジルジスルフィド(4dpds)と Cu イオ

ンから成る MOF : [Cu₂(oxalate)((4dpds))] (DS-Cu-MOF)を正極活物質とするリチウム電池について検討し、大きな容量と安定なサイクル特性が得られることを見出した。立命館大 SR センターBL-13にてこの充放電過程における正極の *ex situ* S K-edge XAFS 測定を行ったところ、可逆な S-S 結合の開裂/再結合が示唆され、その結果、安定なサイクルが得られることを明らかにした[3]。本研究では、これをさらに発展させて、Co イオンと 4dpds から構成された 1 次元構造の MOF: [Co(NCS)₂(4dpds)₂] (DS-Co-MOF,理論容量 219 mAh/g) 及び Mn イオンと 2,2'-ジチオビス安息香酸(2dtba)配位子からなる 3 次元構造の MOF: [Mn₅(2dtba)₄(μ-OH)₂] (DS-Mn-MOF, 理論容量 228 mAh/g)の電池特性の解明を目的に、電池反応における S-S 結合の状態変化を S K-edge XAFS により追跡する。

実験

DS-Co-MOF および DS-Mn-MOF を合成し、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

ここでは、DS-Co-MOF 正極の結果について詳細を報告する。DS-Co-MOF 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と充電後の正極 (計 3 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 つのブロードなピークが観測された。また、再び充電した後 (1C) には、OCV のものと同様のスペクトルを示した。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、充放電前と同様の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、DS-Co-MOF においても、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 MOF 骨格中で効率的に起きているといえる。

以前の結果から、MOF 骨格に含まれない 4dpds 配位子のみの場合、充放電反応における正極の S K-edge XAFS スペクトルの変化は可逆ではなく、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、この電池では、Co 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。

今回の結果より、ジスルフィド化合物の高容量かつ安定なサイクル特性を実現するうえで、MOF 骨格へ組み込むことが有用な手段になりえることが証明された。

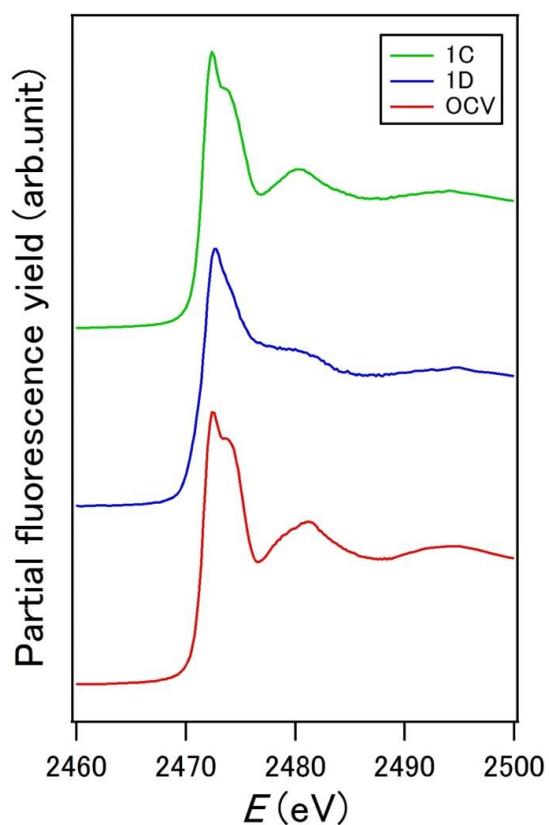


Fig. 1. S K-edge XANES spectra of the battery cathodes of MOFs bearing disulfide ligands.

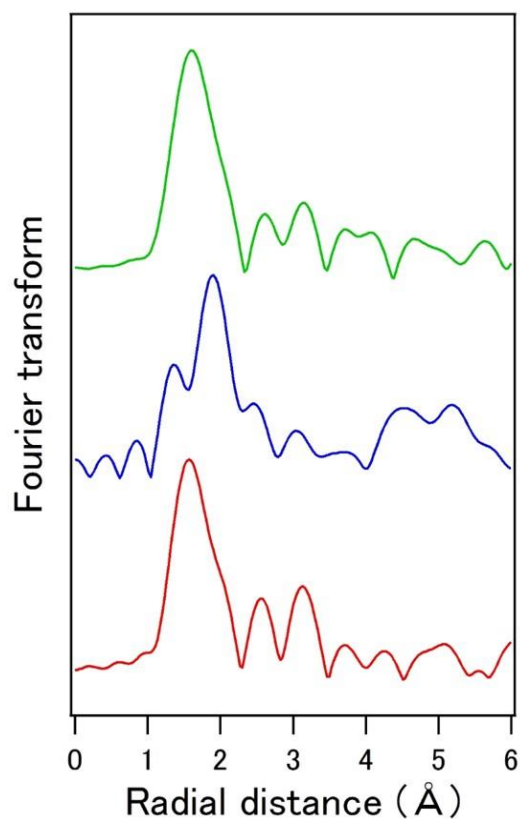


Fig. 2. Fourier transforms of the S K-edge EXAFS spectra of the battery cathodes of MOFs bearing disulfide ligands.

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

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・論文発表

T. Shimizu, H. Wang, N. Tanifuji, D. Matsumura, M. Yoshimura, K. Nakanishi, T. Ohta, and H. Yoshikawa, "Rechargeable Batteries Based on Stable Redox Reactions of Disulfide Included in a Metal-Organic Framework as Ligands" *Chem. Lett.* 47(2018) 678-681.

- ・本研究成果は第 21 回 XAFS 討論会にて成果公開予定である。