

関西学院大学 研究成果報告

2020年 2月 28日

関西学院大学 学長殿

所属：理工学研究科
職名：博士研究員
氏名：清水 剛志

以下のとおり、報告いたします。

研究制度	<input type="checkbox"/> 特別研究期間 <input type="checkbox"/> 自由研究期間 <input type="checkbox"/> 大学共同研究 <input type="checkbox"/> 個人特別研究費 <input checked="" type="checkbox"/> 博士研究員 ※国際共同研究交通費補助については別様式にて作成してください。
研究課題	多電子の酸化還元能を有する金属有機構造体(MOF)を正極とする高容量二次電池の開発
研究実施場所	関西学院大学 理工学部 先進エネルギーナノ工学科 吉川研究室
研究期間	2019年 4月 1日 ~ 2020年 3月 31日 (12 ヶ月)

◆ 研究成果概要 (2,500字程度)

上記研究課題に即して実施したことを具体的に記述してください。

今年度のノーベル化学賞に選ばれたリチウムイオン電池は、さまざまな電子デバイスのエネルギー源として、我々の暮らしを豊かにしてきた。これまでその正極活物質として金属酸化物やリン酸塩が使われてきたが、携帯電子機器の高性能化やや電気自動車への応用を背景に、より高い容量を有する正極活物質が求められている。例えば、硫黄の理論容量は従来の正極活物質の約10倍であるため、リチウム硫黄電池の実用化は重要課題の一つとなっている。しかし、硫黄は放電時にS-S結合の開裂によって電解液に溶出しやすくなり、サイクル特性が低いといった欠点がある。その改善のためには、硫黄の最小単位であるジスルフィド(S-S)結合の可逆な酸化還元反応の実現が必要であるが、その手法および詳細な解明方法はいまだに報告がなかった。

そこで、私は金属有機構造体(MOF)の多孔質なフレームワークから着想を得て、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でS-S結合の可逆な酸化還元反応に基づく電池特性の評価および充放電反応機構を解明してきた。さらに、構造的特徴に着目し、S-S結合の酸化還元反応に基づく電池特性を安定化する要因を検討した。具体的には、空孔のあるDS-MOFとして、1次元構造の $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{dpds})_2]$ ($4\text{dpds} = 4, 4'$ -ジピリジルジスルフィド, 1D-DS-Co-MOF), 2次元構造の $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(4\text{dpds})]$ (2D-DS-Cu-MOF), 3次元構造の $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(6\text{dtna})_2]$ ($6\text{dtna} = 6, 6'$ -ジチオジニコチン酸, 3D-DS-Mn-MOF)、さらに、ジスルフィド配位子を有し、空孔のない配

位高分子 (CP)、 $[\text{Cu}_4(\text{HCO}_2)_6(\text{OH})_2(4\text{dpds})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1D-DS-Cu-CP), $[\text{Mn}_5(\text{OH})_2(2\text{dtba})_4]$ (2,2'-ジチオ安息香酸 (2dtba), 3D-DS-Mn-CP) を正極活物質とし、空孔の有無および構造の次元性と電池特性の相関を見出した。

まず、空孔のあるDS-MOFの電池特性について述べる。1D-DS-Co-MOF, 2D-DS-Cu-MOF, 3D-DS-Mn-MOFの理論容量は、金属イオンとS-S結合の酸化還元反応に基づき、それぞれ214, 187, 187 mAh g^{-1} である。これらと導電性炭素、バインダー(重量比 30:60:10)からなる正極とカーボンインターレイヤーを塗布したプロピレンフィルムセパレータ、電解液 1 M LiClO_4 in テトラエチレングリコールジメチルエーテルを用いて、コイン型リチウム金属電池を作製し、定電流充放電測定を行ったところ、1D-DS-Co-MOF, 2D-DS-Cu-MOF, 3D-DS-Mn-MOFはそれぞれ最大で191, 175, 160 mAh g^{-1} の容量を示した。この結果はS-S結合と金属イオン両方の酸化還元反応に基づく理論値の86%以上であり、配位子4dpdsと $\text{H}_2\text{6dtba}$ 単独よりも大きい容量を示した。さらに、充放電測定を100サイクル行ったところ、容量維持率はそれぞれ38, 48, 68%であり、3D-DS-Mn-MOFが最もよいサイクル特性を示した。これは、構造の次元性が高いほど活物質が電解液に溶出しにくくなり、サイクル特性が改善されることを意味している。

続いて、この電池反応機構を調べるため、X線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。1D-DS-Co-MOFの充電および放電後の正極をサンプルとした、S K-edge XAFS測定より、充放電過程において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。以上の現象は、2D-DS-Cu-MOF, 3D-DS-Mn-MOFでも同様に観測され、DS-MOF内でS-S結合の可逆な充放電反応、すなわち、電気化学的動的S-S結合を本研究で初めて見出すことができた。また、各金属イオンのXAFS測定により、Co, Cu, Mnイオンそれぞれの2+から3+, 2+から1+, 2+から3+への可逆な価数変化も観測され、DS-MOFの高容量化を実現できることを明らかにした。

次に、空孔のないDS-CPでも上記と同様の実験を行った。1D-DS-Cu-CPと3D-DS-Mn-CPの理論容量はそれぞれ183, 228 mAh g^{-1} であるが、実際に得られた容量は理論値の4分の1以下だった。さらに、Cu, MnおよびS K-edge XAFS測定により、金属イオンとS-S結合の酸化還元反応が充放電過程で起きていないことも明らかとなった。これは、空孔がないために電解質イオンが挿入されにくく、酸化還元反応がほとんど起こらず、非常に小さな容量しか得られないことを意味する。

以上より、空孔のあるDS-MOFでは、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、高容量を実現した。また、構造の次元性が高いほどサイクル特性が安定となる相関を見出し、三次元構造が最も高い電池特性を示すことがわかった。なお、上記の内容について、錯体化学の研究者が集う国際学会第7回アジア錯体化学会議(ACGC7)においてポスター発表および物性化学の研究者が議論を交わす分子科学討論会において口頭発表を行った。さらに、*ChemSusChem*(2020年)に報告済みであり、S-S結合の可逆な酸化還元反応を可能とする長寿命のリチウム硫黄電池、および高い電池特性を示すMOFの設計指針を提案した。

上記の研究とは別に、共同研究でも主に2つの成果を挙げた。1つ目は、畠山教授(関西学院大)の四配位ホウ素化合物のリチウム金属電池としての応用であり、新しい正極作製方法を考案するとともに、イオン液体を電解液とした電池特性の評価を行った。本研究で用いた四配位ホウ素化合物は可逆な2電子の酸化還元反応と高電圧を示すため、高性能な有機電池の開発が期待された。しかし、多くの有機溶媒に非常に溶解しやすく、従来の方法では均質な電極を作製できず、サイクル特性が低いという問題があった。そこで、溶解性の低い分散媒と電解液としてデカリンとイオン液体を用い、高電圧と安定なサイクル特性を示す有機電池を実現した。本研究は、*Organic Letters* (2019年)に報告済みであり、有機電池の高電圧化の指針および一般の有機化合物にも応用できる電池開発の手法を提案した。

2つ目は、田中准教授(関西学院大)の電荷移動錯体のリチウム金属電池としての応用であり、高速充放電可能な有機電池の開発である。ヘキサアザトリフェニレン(HAT)は従来のリチウムイオン電池を超える高容量が期待されるが、空隙のない集積構造をとるため、電解質イオンの挿入脱離を伴う充放電が遅いという欠点があった。本研究では、HATの誘導体であるヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル(HAT-CN)とヘキサヒドロキシトリフェニレン(HHTP)からなる電荷移動錯体PCT-1が一次元チャンネルを有するカラムナー構造を

形成することに着目し、高速充放電可能な有機電池の開発を試みた。HAT-CNとHHTPを正極活物質とするリチウム金属電池では、電流密度500-2000 mA g⁻¹で理論値の4分の1以下の容量しか得られなかったが、PCT-1では理論値の75-100%に相当する容量を示した。このように、一次元チャンネルを有するカラムナー構造により、リチウムイオンの速やかな挿入脱離が起こり、高速充放電が可能な有機電池を実現した。本研究は、*Chemical Science* (2020年)に報告済みであり、有機電池の特性を劇的に向上させる手法として、分子の集積構造の制御が有用であることを提案した。

以 上

提出期限：研究期間終了後2ヶ月以内

※個人特別研究費：研究費支給年度終了後2ヶ月以内 博士研究員：期間終了まで

提出先：研究推進社会連携機構（NUC）

※特別研究期間、自由研究期間の報告は所属長、博士研究員は研究科委員長を経て提出してください。

◆研究成果概要は、大学ホームページにて公開します。研究遂行上大学ホームページでの公開に支障がある場合は研究推進社会連携機構までご連絡ください。