

1. 氏名	吉川 浩史
2. 所属機関	関西学院大学
3. 研究題目	金属有機構造体を利用したエネルギー材料の開発

4. 研究の目的:

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。

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

本研究は、金属イオンと架橋有機配位子からなる金属有機構造体 (Metal-Organic Framework: MOF) を用いた高性能なエネルギー材料の創製を目的とし、①二次電池正極材料のための多電子レドックス MOF の開発と、②MOF を鋳型とした機能性メソポーラスカーボン (MPC) の開発、の 2 つの研究を行ったが(図 1)、本報告書では、多電子レドックス MOF を正極とする二次電池の開発について詳細を述べる。

ここでは、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多電子レドックス MOF (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 2) :  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{dpds})_2]_n$  (1D-DS-Co-MOF, 4dpds = 4, 4'-ジピリジルジスルフィド),  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(4\text{dpds})_2]_n$  (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。

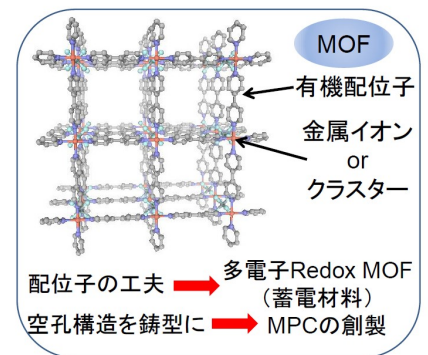


図 1、本研究の概要

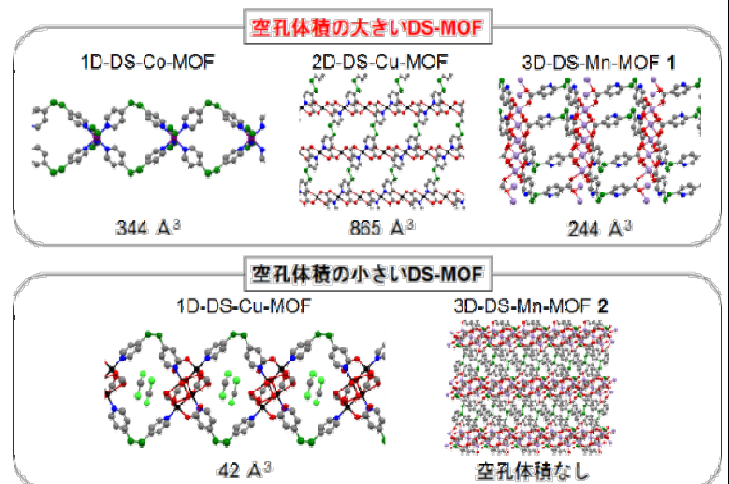


図 2、DS-MOF の構造と分類

## 6. 研究の成果と結論、今後の課題:

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、 $344 \text{ \AA}^3$ )、2D-DS-Cu-MOF (二次元構造、 $865 \text{ \AA}^3$ )、3D-DS-Mn-MOF 1 (三次元構造、 $244 \text{ \AA}^3$ )と有効空孔体積の小さい 1D-DS-Cu-MOF (一次元構造、 $42 \text{ \AA}^3$ )と 3D-DS-Mn-MOF 2 (三次元構造、空孔なし)に分類した(図2)。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3)。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。

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4)。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。

今後であるが、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  $\pi$  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  $\sigma$  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。

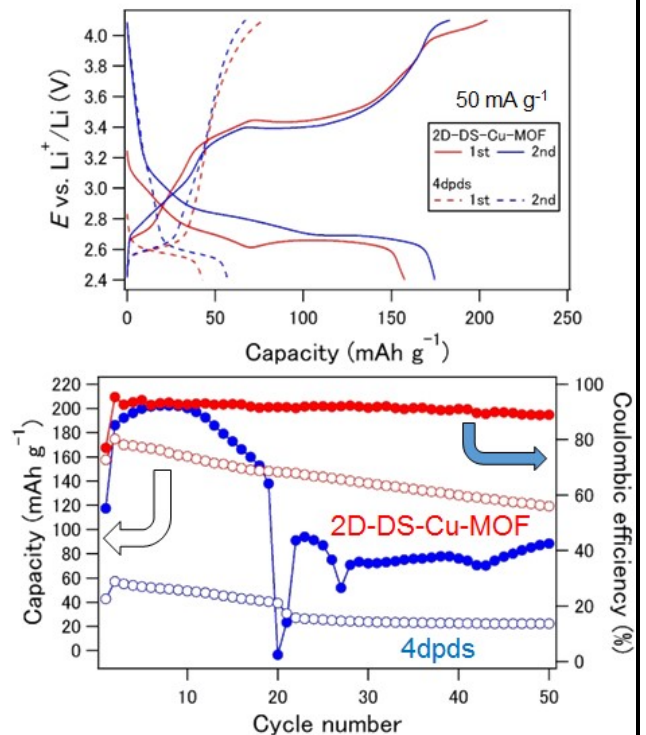


図3、2D-DS-Cu-MOF の充放電曲線(上)とサイクル特性(下)

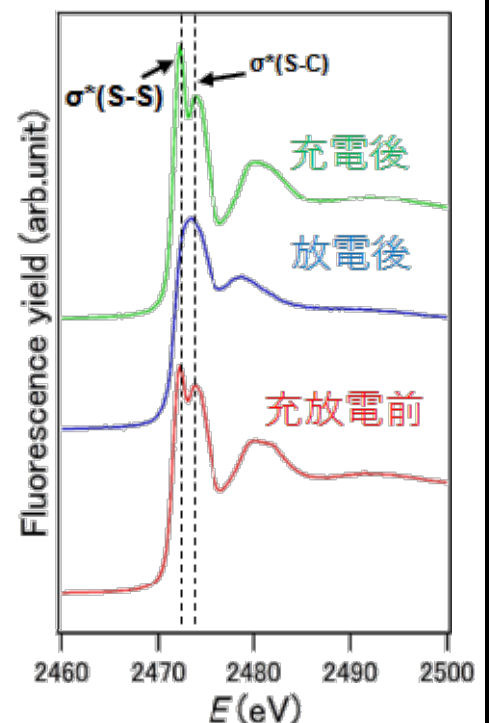


図4、充放電過程における 2D-DS-Cu-MOF の S K-edge XANES スペクトル

## 7. 成果の価値

### 7.1\_学術的価値:

本研究では、遷移金属酸化物に取って代わる新しい正極材料として、多電子の酸化還元反応を示す金属有機構造体(MOF)を多数開拓することができた。その方法論として、本研究では、酸化還元活性な有機配位子を含む MOF という新しいカテゴリーの物質群を見出したことは学術的に非常に意義がある。また、今回特に、酸化還元活性な有機配位子としてジスルフィド系のものを取り扱い、通常、還元でジスルフィド中の S-S 結合が解離し、酸化の際に元の S-S 結合に戻りにくいという欠点があったところ、MOF 中では、酸化還元で S-S 結合が可逆な解離・再結合を示すことを世界で初めて見出した。我々は、この現象を電気化学的動的共有 S-S 結合と名付け、MOF のようなフレームワークに組み込まれることで実現できることを明らかにした。このように、新しい正極材料を開発するうえで、MOF は安定な酸化還元反応を示すことから大変有望であるという学術的価値ある知見を得た。

### 7.2\_社会的価値:

地球規模でのエネルギー問題や環境問題を解決するため、高性能なエネルギー材料の開発は喫緊の課題である。本研究は、二次電池の正極として現在主に用いられている遷移金属酸化物に取って代わる新しい材料『多電子レドックス MOF』(特に DS-MOF)を正極とすることで、現在の二次電池よりも大きな容量を得ることに成功した。また、近年、硫黄系材料は高容量正極として期待されているものの、S-S 結合の還元に伴う解離によるサイクル安定性に問題を抱えていたが、本研究のように、フレームワークなどに組みこむことで可逆な S-S 結合の酸化還元反応が可能となった。その結果、硫黄系正極材料における安定なサイクル特性が可能となり、実用的な硫黄系次世代二次電池への新しい戦略として、社会的に非常に価値ある成果を得ることができたと考えている。

### 7.3\_研究成果:

#### ・「研究論文(原著)」

1. Y. Shiina, Y. Kage, K. Furukawa, H. Wang, H. Yoshikawa, H. Furuta, N. Kobayashi, S. Shimizu, TTF-Annulated Silicon Phthalocyanine Oligomers and Their External-Stimuli-Responsive Orientational Ordering, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59, 22721-22730, 2020
2. R. Sumitani, H. Yoshikawa, T Mochida, Reversible Control of Ionic Conductivity and Viscoelasticity of Organometallic Ionic Liquids by Application of Light and Heat, *Chem. Commun.* 56, 6189-6192, 2020
3. T. Shimizu, H. Wang, D. Matsumura, K. Mitsuhashi, T. Ohta, H. Yoshikawa, Porous Metal Organic Frameworks Containing Reversible Disulfide Linkages as Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *ChemSusChem*, 13, 2256-2263, 2020
4. H. Omachi, T Inoue, S. Hatao, H. Shinohara, A. Criado, H. Yoshikawa, Z. Syrgiannis, M. Prato, Concise, Single-step Synthesis of Sulfur-enriched Graphene: Immobilization of Molecular Clusters and Battery Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59, 7836-7841, 2020
5. Z. Zhang, H. Wang, H. Yoshikawa, D. Matsumura, S. Hatao, S. Ishikawa, W. Ueda, Zeolitic vanadomolybdates as high performance cathode-active materials for sodium ion battery, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 12, 6056-6063 2020
6. K. Nakashima, T. Shimizu, Y. Kamakura, A. Hinokimoto, Y. Kitagawa, H. Yoshikawa, D. Tanaka, A new design strategy for redox-active molecular assemblies with crystalline porous structures for lithium-ion batteries, *Chem. Sci.* 11, 37-43, 2020
7. H. Wang, T. Shimizu, H. Yoshikawa, Preparation and Carbon-Dependent Supercapacitive Behaviour of Nanohybrid Materials between Polyoxometalate and Porous Carbon Derived from Zeolitic Templates, *Materials* 13, 81, 2020

#### ・「国際会議発表」

1. Hirofumi Yoshikawa, Rechargeable Batteries Using Redox-Active MOFs as Cathode Active Materials, 7th Asian Conference on Coordination Chemistry, Malaysia, Oct 15-18, 2019 [招待]
2. Hirofumi Yoshikawa, Electrochemical Performances of Polyoxometalate-based Nanomaterials, 43rd International Conference on Coordination Chemistry, Sendai, Miyagi, July 30-August 4, 2018 [招待]
3. Hirofumi Yoshikawa, Rechargeable Batteries of MOFs Including Disulfide Ligand, The 2nd Organic Battery Days, China, June 13-June 15, 2018 [招待]

#### ・「マスコミ報道」等

リチウムイオン電池の電極材 有機分子 2 種で性能向上、日刊工業新聞、2019 年 12 月 2 日朝刊 19 面