

平成 31 年 4 月 30 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(B) (特設分野研究)

研究期間：2016～2018

課題番号：16KT0062

研究課題名(和文)酸化還元活性分子の電気化学反応遷移状態の解明と制御

研究課題名(英文)Studies on electrochemical reactions of redox-active molecules

研究代表者

吉川 浩史 (Yoshikawa, Hirofumi)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：60397453

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電気化学反応における中間状態などの反応機構解明を精密に行うことを目的に、多電子酸化還元活性分子として、三次元ポリオキソメタレート、ジスルフィド部位含有金属有機構造体、多孔性有機電荷移動錯体を対象に、それらを正極とするリチウム電池の作製を行い、充放電測定、CV測定、インピーダンス測定などにより、詳細な電気化学反応を調べた。また、その反応機構を解明するために、XAFS測定などを行い、分子構造変化や電子状態変化を詳細に追跡した。その結果、計算化学的手法も合わせることで、電気化学反応遷移状態において、電解質イオンの拡散や電極活物質との反応が重要であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに、いくつかの分子について、その電気化学反応を実験と理論より解明し、それに基づいた高い蓄電特性へと制御することに成功してきたが、その一般化はなされておらず、本研究において、錯体分子から有機分子まで様々な酸化還元活性分子の電気化学反応を明らかにするとともに、その遷移状態に関する知見を得ることができたことは、学術的に大きな意味を持つ。

また、多電子の酸化還元反応を示す分子性物質は、次世代デバイス用のキーマテリアルとして期待されていることから、それらの電気化学反応を詳細に検討できたことで、次世代蓄電デバイスなどの実用化につながると考えられ、社会的な意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：In this research, to reveal transition states of electrochemical reactions in details, three-dimensional polyoxometalates, metal-organic frameworks containing disulfide ligands, and porous organic CT complexes as multi-electron redox active materials were used as cathode active materials of lithium batteries, and their charge-discharge, CV, and impedance measurements were examined. In addition, in order to elucidate their electrochemical reaction mechanism, XAFS measurements were performed to investigate structural changes and electronic state changes in details. As a result, it was found that diffusion of electrolyte ions and reaction with an electrode active material are important in the transition states of electrochemical reactions by combining computational chemical methods.

研究分野：機能物性化学

キーワード：固体電気化学反応 酸化還元 金属有機構造体 ポリオキソメタレート ナノグラフェン

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

電気化学反応は、熱力学を基盤に古くより体系化されてきた化学反応の一つであり、電極界面における電子の授受と電解液中のイオンの移動によって反応が進行する。近年では、電気エネルギーへの変換から、蓄電池、太陽電池、燃料電池のような電池全般、さらには有機 EL や FET、ガスセンサーなど様々なエネルギーデバイスに应用されている。このように、電気化学反応は基礎及び応用の両面で十分に研究がなされてきたが、量子化学計算が遷移状態の理解を大いに進展させ、反応予測や分子設計にまでつながっている一般的な触媒化学反応とは異なり、電気化学反応における中間状態などの反応機構解明は精密になされていない状況であった。

研究代表者はこれまでに、多電子の酸化還元活性分子の一つである多核金属錯体分子に着目し、その電気化学反応を詳細に解析してきた。例えば、多核金属錯体である  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  分子の場合には、電気化学反応によって 24 電子の超還元と構造変化が起きることを *operando* X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析により明らかにした。さらに、申請者独自の量子化学計算法により、超還元状態の分子構造や電子構造、及びそこに至る過程を世界で初めて解明した。これらの実験および理論による研究成果は、多核金属錯体分子が良い蓄電材料になることを実証するものとしては初めての例である。

### 2. 研究の目的

このように、いくつかの分子について電気化学反応を実験と理論より解明し、それに基づいた高い蓄電特性へと制御することに成功したが、その一般化はなされていない。特に、次世代デバイス用キーマテリアルとして期待される多電子の酸化還元反応を示す有機分子については、反応中間状態や酸化還元電位の制御を始めとする詳細について十分に検討されていない。そこで本研究では、錯体分子から有機分子まで様々な酸化還元活性分子の電気化学反応制御と応用に向けて、その遷移状態を実験及び理論の両面から解き明かすことを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、様々な酸化還元活性分子を合成するとともに、それらを正極とするリチウム電池の作製を行い、充放電測定、CV 測定、インピーダンス測定などを行い、詳細な電気化学的性質や反応を調べた。また、その反応機構を解明するために、電気化学反応中の *in situ* XAFS 測定などを行い、分子構造変化や電子状態変化を詳細に追跡した。さらに、電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) 法や定電流断続的滴定 (GITT) 法を用いることにより、Li イオンなど電解質イオンの反応への関与についても検討した。一方で、計算化学的には、電気化学反応が起きる過程における、電解質イオンの拡散や電極活物質との反応を量子科学的手法を用いて計算した。ここでは、ポリオキシメタレート分子が集積した系、ジスルフィド部位を含む金属有機構造体、多孔性有機電荷移動錯体の系について、詳細な研究成果を述べる。

### 4. 研究成果

#### (1) 三次元ポリオキシメタレート化合物の高容量二次電池特性

電解質イオンの拡散や構造的安定性という観点から、多孔性の三次元ポリオキシメタレート (POM) 関連化合物に着目し、ここでは、Mo-V-Bi の三元系からなる  $[\text{Bi}_{1.1}\text{Mo}_{30.5}\text{V}_{9.5}\text{O}_{112}]$  を作製した。この化合物は、図 1 のように、七角形及び六角形状の 1 次元空孔を有し、Bi イオンが六角形状空孔に存在する。これを正極活物質とするリチウム電池の充放電特性を検討したところ、約 350 Ah/kg と大きな放電容量が観測され、充放電サイクルによる容量低下も小さいものであった。さらに、印加電流値を 1 mA から 10 mA へと徐々に増大させ、再度 1 mA に戻すことにより、放電容量のレート特性を検討したが、非常に良好であり (図 2)、多孔性構造がこれを可能にしたと考えられる。この電池反応機構について、Mo および V の *K*-edge XAFS 測定を行ったところ、Mo は +6 から +4 へ、V は +4 から +3 へと放電過程において変化し、組成式当たり 70 電子以上の還元が起きることによって、大きな容量を説明できることが分かった。また、Bi イオンも還元されることが示唆された。さらに、このような放電過程における Li イオンの拡散過程を含む遷移状態についても明らかにする *j* ことができた。なお、空孔に Bi を含まない Mo-V 二元系の化合物に関しても充放電特性を検討したところ、サイクル特性が悪いことから、Bi イオンによる構造の安定化が重要であると結論付けている。現在、このような三次元 POM については、ナトリウム電池特性についても検討を行っており、ナトリウム電池の正極材料としても利用可能であることが明らかとなりつつある。

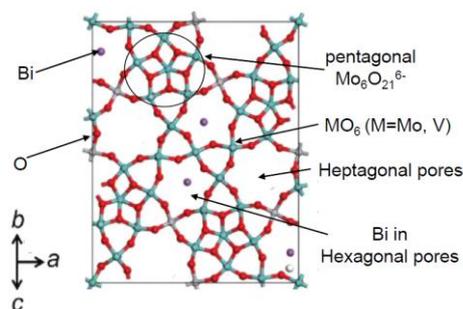


図 1、 $[\text{Bi}_{1.1}\text{Mo}_{30.5}\text{V}_{9.5}\text{O}_{112}]$  の構造

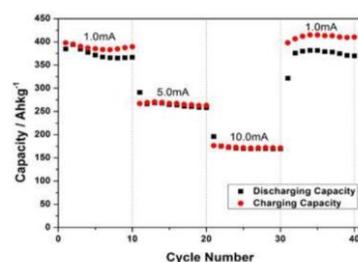


図 2、Mo-V-Bi 電池のレート特性

## (2) MOF を用いたジスルフィド結合の安定化に基づいた蓄電機能

リチウム硫黄電池は高容量次世代二次電池の正極活物質として大変注目を集めているが、その基本骨格である S-S 結合は、放電過程で 2 電子の還元反応による結合の開裂を伴うことから、充電過程で S-S 結合が元に戻らず、サイクル特性が低いという問題点があった。我々は、ジスルフィド化合物を MOF に組み込むことで、S-S 結合と金属イオン両方の酸化還元による高容量化と、放電時における硫黄間距離の抑制に伴う可逆な S-S 結合の酸化還元反応に基づくサイクル特性の改善を試みた。ここでは、S-S 結合を有する配位子である 4,4'-ジピリジルジスルフィド(4dpds) と Cu イオンからなる二次元構造の MOF: [Cu(oxalate)(4dpds)] (DS-Cu-MOF, 図 3(a)) を合成し、これを正極とする DS-Cu-MOF 電池の充放電特性を測定した。その結果、Cu イオンと 4dpds それぞれの酸化還元反応に由来する電池容量が得られるとともに、20 サイクルまでの DS-Cu-MOF 電池と 4dpds 配位子のみを正極とする電池のサイクル特性を比較したところ (図 3(b))、それぞれの容量保持率は 84%、62% となった。S *K*-edge XAFS 測定より、DS-Cu-MOF 電池では、充放電により、可逆な S-S 結合の開裂と再結合を伴いながら、酸化還元反応を示すことが明らかとなり、その結果、サイクル特性が改善されたと考えられる。このように、MOF 内では S-S 結合が電気化学的動的共有結合性を示すとともに、高容量と安定なサイクル特性の両方を実現することができた。なお、理論化学的にも放電過程における遷移状態 (Li イオンとジスルフィド結合の電気化学反応) を明らかにできた。

## (3) 多孔性電荷移動錯体の創製と正極材料への応用

近年、共有結合性有機構造体を始めとする多孔性の有機正極材料に注目が集まっている。これらは有機分子の集積体であり、我々は、そのような多孔性の有機分子集積体の創製を目的として、ドナー分子である 1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylenehexacarbonitrile (HAT-CN) と 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylene (HHTP) からなる電解移動 (CT) 錯体を作製した。この CT 錯体は図 4 のように、HAT-CN と HHTP が交互に積層するカラム構造を取っており、1 次元チャネルを有することが分かった。これを正極とするリチウム電池の評価を行ったところ、両分子の酸化還元に由来する容量が確認されるとともに、その空孔に由来した速い Li イオン拡散が見られた。このことは、今後、多孔性有機分子集積体が電極材料の一つのキーワードになることを示唆する。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① S. Oda, T. Shimizu, T. Katayama, H. Yoshikawa, T. Hatakeyama, Tetracoordinate Boron-Fused Double [5]Helicenes as Cathode Active Materials for Lithium Batteries, *Org. Lett.*, 査読有, 21, 1770-1773, 2019  
DOI: 10.1021/acs.orglett.9b00337
- ② T. Shimizu, H. Wang, N. Tanifuji, D. Matsumura, M. Yoshimura, K. Nakanishi, T. Ohta, H. Yoshikawa, Rechargeable Batteries Based on Stable Redox Reactions of Disulfide Included in a Metal-Organic Framework as Ligands, *Chemistry Letters*, 査読有, 47, 678-681, 2018  
DOI: 10.1246/cl.180121
- ③ H. Wang, J. Isobe, D. Matsumura, H. Yoshikawa, In situ X-ray Absorption Fine Structure studies of amorphous and crystalline polyoxovanadate cluster cathodes for lithium batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 査読有, 7, 2067-2071, 2018  
DOI: 10.1007/s10008-018-3920-4
- ④ T. Shimizu, K. Yamamoto, P. Pandit, H. Yoshikawa, S. Higashibayashi, Application of Hydrazine-Embedded Heterocyclic Compounds to High Voltage Rechargeable Lithium Organic Batteries, *Scientific Reports*, 査読有, 8, 579, 2018  
DOI: 10.1038/s41598-017-19037-8
- ⑤ Z. Zhang, S. Ishikawa, M. Kikuchi, H. Yoshikawa, Q. Lian, H. Wang, T. Ina, A. Yoshida,

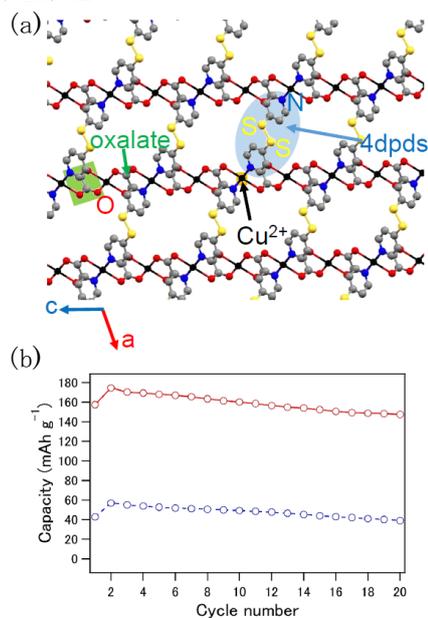


図 3、(a)DS-Cu-MOF の構造、(b)DS 電池のサイクル特性比較

(Li イオンとジスルフィド結合の電気化学反応)

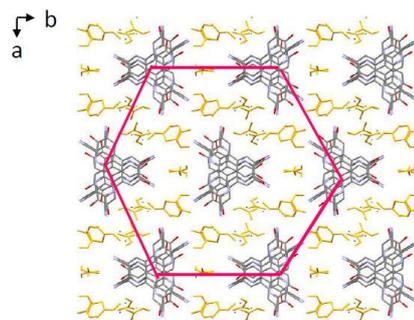


図 4、HAT-CN と HHTP からなる CT 錯体の構造

電極材料の一つのキーワードになる

- M. Sadakane, F. Matsumoto, W. Ueda, High-performance cathode based on microporous Mo-V-Bi oxide for Li battery and the investigation by operando X-ray absorption fine structure, ACS Applied Materials & Interfaces, 査読有, 9, 26052-26059, 2017  
DOI: 10.1021/acsami.7b07195
- ⑥ H. Wang, J. Isobe, T. Shimizu, D. Matsumura, T. Ina, H. Yoshikawa, Preparation of gamma-LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from polyoxovanadate cluster Li<sub>7</sub>[V<sub>15</sub>O<sub>36</sub>(CO<sub>3</sub>)] as a high-performance cathode material and its reaction mechanism revealed by operando XAFS, J. Power Sources, 査読有, 360, 150-156, 2017  
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.011
- ⑦ Z. Zhang, H. Yoshikawa, Z. Zhang, T. Murayama, M. Sadakane, Y. Inoue, W. Ueda, K. Awaga, M. Hara, Synthesis of Vanadium-Incorporated, Polyoxometalate-Based Open Frameworks and Their Applications for Cathode-Active Materials, Eur. J. Inorg. Chem., 査読有, 2016, 1242-1250, 2016  
DOI: 10.1002/ejic.201501396
- ⑧ Z. Zhang, H. Yoshikawa, K. Awaga, Discovery of a “Bipolar Charging” Mechanism In the Solid-State Electrochemical Process of a Flexible Metal-Organic Framework, Chem. Mater., 査読有, 28, 1298-1303, 2016  
DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04075
- ⑨ S. Osumi, S. Saito, C. Dou, K. Matsuo, K. Kume, H. Yoshikawa, K. Awaga, S. Yamaguchi, Boron Doped Nanographene: Lewis Acidity, Redox Properties, and Battery Electrode Performance, Chem. Sci., 査読有, 7, 219-227, 2016  
DOI: 10.1039/C5SC02246K

[学会発表] (計 5 件)

- ① 吉川 浩史、分子および分子集積体の蓄電機能開拓、統合物質化学研究推進機構 第4回国内シンポジウム「物質創製化学の多様化と深化」、2018年
- ② Hirofumi Yoshikawa, Electrochemical Performances of Polyoxometalate-based Nanomaterials, 43rd International Conference on Coordination Chemistry, 2018
- ③ 吉川 浩史、金属錯体マテリアルが示す蓄電機能、錯体化学若手の会 第58回近畿支部勉強会、2018年
- ④ Hirofumi Yoshikawa, Rechargeable Batteries of MOFs Including Disulfide Ligand, The 2nd Organic Battery Days, 2018
- ⑤ Hirofumi Yoshikawa, Heng Wang, Takeshi Shimizu, Rechargeable Batteries Using Polyoxovanadate Related Compounds as Cathode Active Materials, 6th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2017

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：スルフィドポリマー化合物、正極活物質、正極、及び非水系二次電池

発明者：宮内由紀夫、谷藤尚貴、吉川浩史

権利者：四国化成

種類：特願

番号：2017-21728

出願年：2017年

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.kg-nanotech.jp/yoshikawa/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：谷藤 尚貴

ローマ字氏名：Naoki Tanifuji

所属研究機関名：国立米子工業高等専門学校

部局名：物質工学科

職名：准教授

研究者番号（8桁）：80423549

(2)研究協力者

研究協力者氏名：齊藤 尚平

ローマ字氏名：Shohei Saito

(3)研究協力者

研究協力者氏名：西本 佳央

ローマ字氏名：Yoshio Nishimoto

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。