

ジチオカルバミン酸銅錯体を用いた多孔性配位高分子の合成と二次電池への応用

(近畿大¹・関西学院大²) ○西山 智貴¹・松島 諒²・清水 剛²・服部 花保¹・黒田 孝義¹・前川 雅彦¹・吉川 浩史²・大久保 貴志¹

Synthesis of a Porous Coordination Polymer with a Copper-Dithiocarbamate Complex, and its Application to a Lithium Secondary Battery

(¹Kindai Univ., ²Kwansei Gakuin Univ.) ○Tomoki Nishiyama,¹ Ryo Matsushima,² Takeshi Shimizu,² Kaho Hattori,¹ Takayoshi Kuroda-Sowa,¹ Masahiko Maekawa,¹ Hirohui Yoshikawa,² Takashi Okubo,¹

Porous coordination polymer (PCP) has molecular-sized pores produced by self-assembly of metal ions and bridging organic ligands. Recently it has been getting attention to materials of secondary battery cathode due to the characteristic porous structures and redox activities based on metal ions. We synthesized a conductive PCP, $\{[\text{Cu}^{\text{I}}_4\text{Cu}^{\text{III}}\text{Br}_5(\text{Et-dtc})_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$ (**1**, Fig.1), having a three-dimensional structure by reacting with $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Et}_2\text{-dte})_2$ ($\text{Et}_2\text{-dte}^-$ = diethyl-dithiocarbamate) and CuBr_2 . This PCP was characterized by the X-ray diffraction analysis. The crystal structure has three-dimensional infinite structure containing copper(I) and copper(III), in which mononuclear units $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{-dte})_2$ with copper(III) ions was crosslinked by copper (I) bromide. In this symposium, we will report lithium ion secondary batteries consisting of the PCP cathode and an electrolyte of an ionic liquid, BMIMBF₄:LiBF₄ (BMIMBF₄ = 1-Buthyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate), showing high capacity of 150 mAh/g and excellent cycle characteristics (2, Fig.2).

Keywords : Electrochemistry; Integrated complex; secondary battery

多孔性配位高分子(PCP)は、金属イオンと有機配位子の自己集積により生成する分子サイズの細孔を有する多孔性物質である。近年 PCP は、その細孔と金属イオンの酸化還元特性が利用可能な二次電池の正極活物質として注目されはじめている。本研究では、ジチオカルバミン酸単核錯体 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Et}_2\text{-dte})_2$ と臭化銅(II) (CuBr_2)を反応させることで、三次元構造を有する導電性 PCP、 $\{[\text{Cu}^{\text{I}}_4\text{Cu}^{\text{III}}\text{Br}_5(\text{Et-dtc})_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$ (**1**, Fig. 1)を合成した。単結晶 X 線構造解析の結果、この PCP に含まれる $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{-dte})_2$ ユニットの銅イオンは三価であり、この $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{-dte})_2$ を一価の臭化銅が架橋することで、銅一価と銅三価を含む三次元骨格を形成していることが明らかになった。今回、この PCP を正極活性物質、イオン液体 BMIMBF₄ : LiBF₄ (BMIMBF₄ = 1-Buthyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate)を電解液としたリチウムイオン二次電池を作製することで 150 mAh / g の高い容量と良好なサイクル特性を示すことを見いだした (2, Fig. 2)。

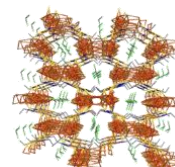


Fig. 1 $\{[\text{Cu}^{\text{I}}_4\text{Cu}^{\text{III}}\text{Br}_5(\text{Et-dtc})_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$

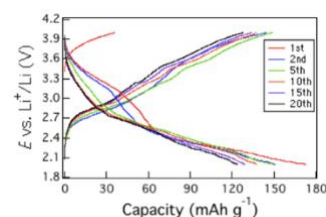


Fig. 2 Cycle characteristics