

# 有機ラジカル化合物を活物質とするリチウムイオン二次電池の特性向上

[研究代表者] 森田 靖 (工学部応用化学科)

## 研究成果の概要

我々が独自に開発した安定有機中性 $\pi$ ラジカルであるトリオキシトリアンギュレン (TOT) の多電子授受能を電子の貯蔵・放出に活用した高容量かつ超高速の充放電が可能な有機二次電池について、有機合成化学的手法とデバイス改良の両面からの高性能化研究を行った。有機合成化学的手法については、正極活物質である TOT に強い電子吸引力性置換基であるニトロ基およびスルホン基の導入に成功した。これらについて、モノアニオン塩での X 線結晶構造解析により、自己集合構造を明らかにした。さらに、ニトロ基導入体を用いた二次電池において、置換基効果により電池電圧が 0.5–0.8 V 上昇することを明らかにした。TOT/CNT コンポジット正極について様々な TOT 含有率での電気伝導性を測定し、これらの電極が比較的高い電気伝導性を示すこと、また TOT–CNT 間の相互作用により電荷がドープされることがわかった。また電気化学測定からは、TOT の含有率が低い場合と高い場合では異なる充放電過程を経由し、高含有率の電極では中間状態として TOT の中性ラジカル種とモノアニオン種が共存した状態で結晶化していることを示唆する結果を得た。

研究分野：有機合成化学・物性有機化学

キーワード：有機中性ラジカル、有機二次電池

## 1. 研究開始当初の背景

携帯型電子機器の普及や自然エネルギーの効率的な利用に向けて、大容量で安全な二次電池が求められている。現在最も普及しているリチウムイオン二次電池 (LIB) は、正極活物質である無機酸化物材料の本質的な性質から、電池容量や充放電時間の高速化に制限がある。さらに、市販の LIB で使用されているコバルトは希少元素であり、「元素危機」として大きな懸案事項になっている。このような蓄電デバイスをめぐる状況にあつて、有機物質を用いた二次電池が近年脚光を浴びている。これまでに様々な有機分子を活物質とする二次電池が検討され、基礎学術・産業应用的に急速に開発が進みつつある。しかし、電池容量やサイクル特性など、各要素では優れた性能を持つものの、全ての要素において十分な性能を発揮するデバイスの実現には至っていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、我々が独自に開発した安定有機中性 $\pi$ ラ

ジカルであるトリオキシトリアンギュレン (TOT, 図1) 誘導体の多電子授受能を電子の貯蔵・放出に活用した「分子スピン電池」の実用化を視野に入れた高性能化について、①正極活物質に関する有機合成化学的手法および②炭素材料を活用した電極部材の改良の2つのアプローチから研究する。

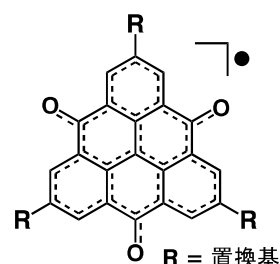


図1. TOTの分子構造

## 3. 研究の方法

### (1) 有機合成化学的手法・新規 TOT 材料の合成

電池電圧の向上に向けて、TOT 骨格周辺にニトロ基やスルホン基などの強い電子吸引力性置換基を導入した

誘導体を設計・合成した。置換基の電子的効果が二次電池特性に与える影響については、量子化学計算と電気化学測定により調べた。また、分子間相互作用ネットワークの構築によるサイクル特性への影響を調査するため、これらの誘導体の単結晶 X 線構造解析を行った。

## (2) 炭素材料を活用した電極部材の改良

有機物を電極活物質として用いた場合一般的に、正極中のこの活物質の割合が増えると電池容量とサイクル特性が著しく低下し、電池としてほとんど機能しないことが知られている。この問題を解決するため、前年度はカーボンナノチューブ (CNT) とその他の炭素材料を組み合わせた検討を行い、60 wt% の TOT を用いた場合でも安定な充放電が可能な正極の開発に成功した。本年度は TOT/CNT コンポジット正極の電気伝導性および電気化学測定を行い、TOT 含有量と充放電特性の相関について基礎化学的観点から調査した。

## 4. 研究成果

### (1) 有機合成化学的手法・新規 TOT 材料の合成

無置換 TOT のモノアニオン塩を原料として、三角形の炭素骨格の 3 つの頂点の位置に選択的にニトロ基やスルホン酸基を導入することに成功した (図 2)。また、それぞれアニオン塩として安定な固体として単離することができた。これらの単結晶 X 線構造解析に成功し、ニトロ体は  $\pi$  積層により、スルホン体は置換基での水分子を介した分子間水素結合により集合化することを明らかにした。また、サイクリックボルタンメトリーでは、酸化還元波が高電位シフトする様子が観察され、置換基の電子吸引性が TOT 骨格の電子物性に大きく影響していることを実験的に明らかにした。

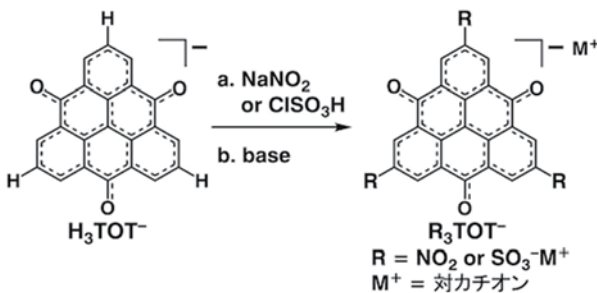


図 2. TOT 誘導体の合成手法

このような基礎物性評価結果を得て次に、ニトロ体を正極活物質として用いた有機二次電池を作製し、充放電特性を評価した。現時点では予備的なデータであるが、

多段階酸化還元能に基づく 2 つの充放電のプラトーはそれぞれ約 3.9 V と 2.2–1.5 V であった。これらの電圧は無置換体のものと比べるとそれぞれ 0.8 V と 0.5 V 程度高く、当初の狙い通りに置換基の電子的効果により電池電圧の向上を達成できた。現在、これらの TOT 誘導体を用いた有機二次電池の高電圧下での充放電条件の最適化について検討している。

### (2) 炭素材料を活用した電極部材の改良

無置換 TOT と CNT のコンポジット電極について、TOT 含有量を多くすると性能が低下する原因を探るために、様々な TOT 含有量の正極の電子物性調査を行った。電気伝導性の測定を行ったところ、低 TOT 含有量では、TOT の量を増やすと徐々に電気伝導性が高くなり、TOT によって CNT にキャリアとなる正孔が発生する可能性が示唆された。さらに TOT 量を増加させると、低導電性の TOT 量増えるに従って電気伝導性は低下していった。しかし、TOT 量が 90% を超える電極においても電気伝導性は  $10 \text{ S cm}^{-1}$  程度であり、従来品のコバルト酸化物の電極よりも高かった。

TOT/CNT 電極についてサイクリックボルタンメトリーを測定したところ、TOT 中性ラジカルとモノアニオン種間の酸化還元過程に相当する高電圧側の領域 (2.5–4.0 V) において、TOT 含有量との相関が見られた。低 TOT 含有量の電極では酸化還元波は 1 つしか観測されなかったが、TOT 含有量が高くなるとそれが 2 つに分裂する様子が観測された。このことは、中性ラジカルとモノアニオン種間の酸化還元過程の中間状態として、両者が共存した「混合原子価状態」が存在することを示唆しており、特筆すべき基礎研究成果と考えている。TOT 誘導体の単結晶におけるこれまでの研究から、混合原子価状態では中性ラジカルのみの場合と比べると電気伝導性が飛躍的に向上することがわかっている。現在、これらの挙動と高充放電レートでの充放電効率とサイクル特性の相関について調査している。

## 5. 本研究に関する発表

(1) Murata, T.; Kotsuki, K.; Murayama, H.; Tsuji, R.; Morita, Y. “Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction Based on Trioxotriangulene”, *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 46.

- (2) Murata, T.; Yamada, C.; Furukawa, K.; Morita, Y. “T Mixed-Valence Salts Based on Carbon-Centered Neutral Radical Crystals”, *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 47.
- (3) Morita, Y.; Murata, T.; Ueda, A.; Yamada, C.; Kanzaki, Y.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T. “Trioxotriangulene: Air- and Thermally Stable Organic Polycyclic Carbon-Centered Neutral  $\pi$ -Radical without Steric Protection”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 922–931.
- (4) 森田 靖・村田剛志, “縮合多環型有機中性ラジカルの安定化と電子スピン構造”, *電子スピンスイエンズ*, 2018年, 16巻, 通信 31, 110–116
- (5) 森田 靖, “高電気伝導性中性ラジカルを活物質に用いた有機二次電池”, 第140回 独立行政法人日本学術振興会 情報科学用有機材料第142委員会 B部会研究会, 2018年11月26日, 依頼講演
- (6) 森田 靖・村田剛志, “ $\pi$ 積層ラジカルポリマーを活物質とする蓄電デバイスの新展開”, 第67回高分子討論会, 2018年9月12-14日, 依頼講演
- (7) 伊藤 宏・大下拓磨・藤崎めぐみ・北野祥平・辻 良太郎・村田剛志・森田 靖, “トリオキソトリアンギュレン-CNT バッキーペーパーの構造・電子物性およびリチウムイオン二次電池正極への応用”, 第29回基礎有機化学討論会, 2018年9月6-8日, 口頭発表
- (8) 坪井翔紀・村田剛志・森田 靖, “スルホ基を導入したトリオキソトリアンギュレン誘導体の合成と物性”, 第29回基礎有機化学討論会, 2018年9月6-8日, ポスター発表
- (9) 加藤 昂・村田剛志・森田 靖, “ニトロ基を導入したトリオキソトリアンギュレン誘導体の構造と物性”, 第29回基礎有機化学討論会, 2018年9月6-8日, ポスター発表
- (10) 森田 靖, “有機中性ラジカルを活物質とするリチウムイオン二次電池の新展開”, 電気化学会 電池技術委員会 新電池構想部会 第103回講演会「エコフレンドリー電池のための有機電極材料」, 2018年4月24日, 依頼講演