

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 π 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の高性能化のために、有機合成化学的手法による新規有機活物質の設計・合成とその物性調査を行なった。多次元的な分子間相互作用ネットワークによる活物質の電解液への溶出抑制を目的に、水素結合性置換基であるヒドロキシ基を TOT 骨格周辺に導入した新規誘導体の合成と物性調査を行なった。還元体であるモノアニオン塩の結晶構造では、ヒドロキシ基と TOT 骨格の酸素官能基の間に予想通り分子間水素結合が観測された。また、電気化学測定では、TOT 骨格の4段階の酸化還元波に加え、より高電位側にヒドロキシ基に由来すると考えられる新たな酸化還元波が観測された。この新たな電子授受過程を充放電に利用することで、さらなる高容量化・高電圧化が期待される。

研究分野：有機化学

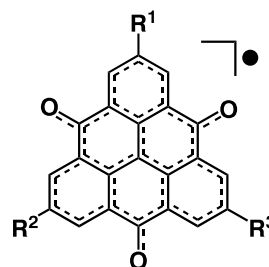
キーワード：有機合成化学、有機中性ラジカル、分子間水素結合、置換基効果、有機二次電池

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池 (LIB) は 3.7V の高電圧と 150 mAh/g の高容量を持つ蓄電池であり、携帯電話やモバイル機器を中心に広く普及している。一方、現行の LIB は正極活物質であるコバルト酸化物に由来する、高コスト・資源問題、発火・爆発の危険性、電池性能の限界といった問題を抱えている。このような蓄電デバイスをめぐる状況にあって、酸化還元活性な有機物質を電極活物質に用いた有機二次電池 (ORB) が脚光を浴びている。これまでに ORB の活物質として様々な有機分子が設計・合成され、基礎学術・産業応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 ORB の実現には至っていない。

本研究者は独自に設計・合成した空気中でも高い安定性を有する有機ラジカル分子、トリオキシトリアンギュレン (TOT, 図1) の多段階酸化還元性を活用した高容量な有機二次電池についての研究を展開し、市販品と同等のコイン形電池セルを作製し電池特性を評価してきた。そして、これまでに従来の有機活物質では実現不可能な超高速・高耐久性充放電特性や斬新な二次電池構造を実現してきた

(*Nat. Mater.* **2011**, *10*, 947, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 1377)。



1: R¹ = OH, R² = H, R³ = H
 2: R¹ = OH, R² = OH, R³ = H
 3: R¹ = OH, R² = OH, R³ = OH

図1. TOTの分子構造

2. 研究の目的

低分子量の有機活物質を用いた ORB では、酸化還元反応による活物質の分解や、有機溶媒を含む電解液への溶解のために劣化が酷く、数十回の充放電にも耐えられないことが一般的である。TOT 単量体を用いた場合は、TOT 骨格の高い安定性と強い分子間相互作用のため、サイクル特性は他の ORB と比べてはるかに優れていた。しかし、繰り返し充放電を行うと、活物質が電解液に溶け出すために容量が徐々に低下していく場合があった。本研究では、TOT を用いた有機二次電池のさらなる高性能化を目指し、

分子間水素結合相互作用によって活物質同士を連結することで電解液への溶出を抑制してサイクル特性を向上させることを考案した。そこで新たな有機活物質として、TOT 骨格周辺に水素結合性置換基であるヒドロキシ基を1~3個導入した誘導体(1-3, 図1)を分子設計し、それらの合成と基礎物性の解明を行った。この分子では、ヒドロキシ基の水素結合能によるネットワーク構造の構築に加えて、フェノール性酸素原子の酸化還元による電池容量の増大が期待される。

3. 研究の方法

TOT の臭素置換体のモノアニオン塩を合成中間体とし、Pd(0)触媒を用いた宮浦-石山ホウ素化反応によりボロン酸に導き、さらにそれを酸化剤で処理することでヒドロキシ基に変換した(図2)。合成中間体中の臭素官能基の数により、ヒドロキシ基を1~3個有する誘導体1-3を選択的に合成することができた。この生成物に塩基あるいは酸化剤を作用させてモノアニオン塩や中性ラジカルに導いた。これらの物質について、電気化学測定による酸化還元能の評価と、固体中における分子間水素結合能について、赤外分光法と単結晶 X 線構造解析により調査した。

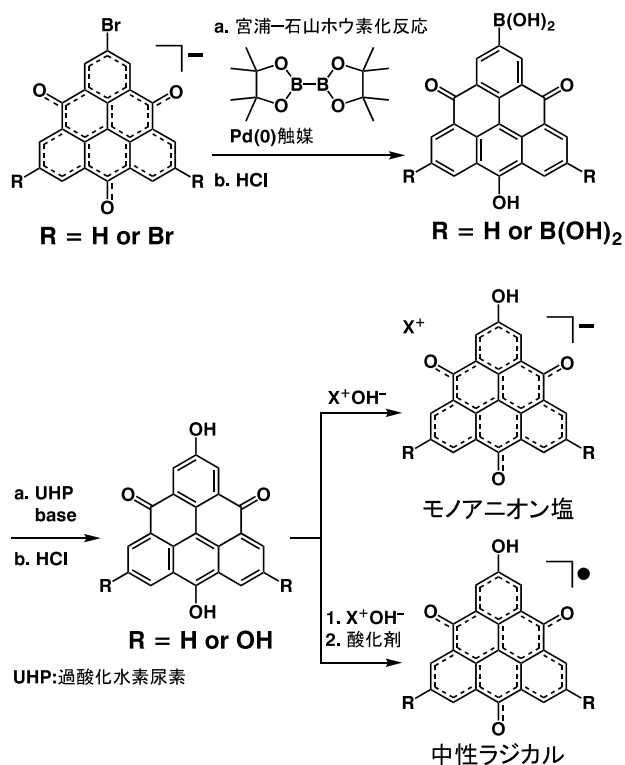


図2. ヒドロキシ基導入TOT誘導体の合成ルート

4. 研究成果

TOT のヒドロキシ基置換体 1-3 はいずれも、モノアニオン種、中性ラジカルともに大気下・室温で安定であった。中性ラジカル種は無置換 TOT (R=H) と同様に有機溶媒には全く溶けなかった。モノアニオン体の Li 塩については、水やアルコールなどの高極性溶媒に対してはある程度溶解するものの、LIB の電解液に使われるカーボネート系やエーテル系溶媒に対する溶解性はかなり抑制されていた。1 置換体 1 のテトラブチルアンモニウム塩の結晶構造では、ヒドロキシ基と TOT 骨格の酸素原子の間で分子間水素結合を形成していることが示された。また、KBr 法で測定した固体赤外吸収スペクトルでは、ヒドロキシ基の O-H 伸縮振動に帰属される吸収帯が 2500-3500 cm^{-1} にわたる幅広い領域に観測されており、いずれの誘導体もモノアニオン塩および中性ラジカルにおいて強い分子間水素結合を形成していることが示唆された。

モノアニオン塩を用いた溶液中での電気化学測定では、TOT 誘導体に特有の中性ラジカルから多価アニオンに至る酸化還元波が +0.0 V ~ -3.0 V vs. Fc/Fc⁺ に観測された。それに加えて、+0 V 以上の高電位領域にも新たな酸化還元波が現れた。さらに、塩基を過剰に添加して測定すると、高電位側の酸化還元波がシフトし、新たな波が現れる様子が観測された。これらの現象には、置換基として導入したフェノール性のヒドロキシ基での酸化還元やプロトン授受が関与していると考えられる。この酸化還元を利用できると、ORB の容量増大だけでなく、高電圧化・高エネルギー密度化につながると期待される。現在、1-3 を正極活物質として用いた ORB のデバイス作製と電池性能評価について検討している。

5. 本研究に関する発表

- (1) Murata, T.; Koide, T.; Nobukuni, H.; Tsuji, R.; Morita, Y. "2D coordination network of trioxotriangulene with multiple redox abilities and its rechargeable battery", *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*(13), 4723, 査読有 (DOI: 10.3390/ijms21134723)
- (2) Ito, H.; Murata, T.; Fujisaki, M.; Tsuji, R.; Morita, Y. "High capacity and energy density organic lithium-ion batteries based on buckypaper with stable π -radical", *ChemSusChem* **2021**, *14*(5), 1377-1387, 査読有 (DOI: 10.1002/cssc.202002851)