

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

申請者ら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ソトリアンギュレン (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から高性能化研究を行った。 π スパーサーを介してTOT骨格を共有結合により連結することでオリゴマーとした。この化合物はTOT単量体と同様の多段階酸化還元能を示し、還元体であるアニオン種の状態でも有機溶媒に対する溶解性が抑制されていた。この化合物とカーボンナノチューブからなる複合膜を正極に用いた二次電池は、少量の導電助剤でも電池として動作し、高い電池容量とサイクル特性を示した。

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・ π 共役オリゴマー

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が制限され、さらに爆発・発火の危険性を有する。また、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) が近年脚光を浴びている。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。

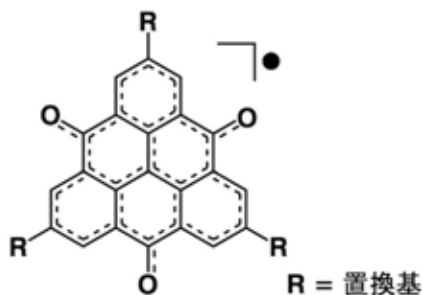


図1. TOTの分子構造

我々は、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ソトリアンギュレン (TOT, 図1) 誘導体の多電子授受能を電子の貯蔵・放出に活用した高容量ORB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研究してきた。

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と比べて比較的優れているものの、100回の充放電サイクルを行うと容量が初期値の50~80%程度まで低下する。我々は前年度までに、多点的カップリング反応により1段階で無数のTOT骨格を直接連結した π 共役ポリマーを合成した (図2)。このポリマーは有機溶媒に不溶であり、カーボンナノチューブ (CNT) と複合化することで、ごく微量の導電助剤を加えるだけで安定な充放電を実現した。一方、この π 共役ポリマーでは高速充放電条件において容量・サイクル特性が極端に低下した。その原因は、このポリマー中ではTOT骨格の結合様式・配向がランダムであり、Liイオンの移動経路が形成されていないためと考えられる。このことは、ORBの高性能化のためにはTOTの溶解性

の抑制だけでなく、固体中でTOT骨格を規則正しく整列させ、Liイオンの移動経路を確保する事が必要であることを示している。そこで本研究では、単量体とポリマーの優れた点を両立できる活物質として、分子構造が単一で規則的な分子配列が可能な、TOTオリゴマーを用いたORBを研究ターゲットとした。

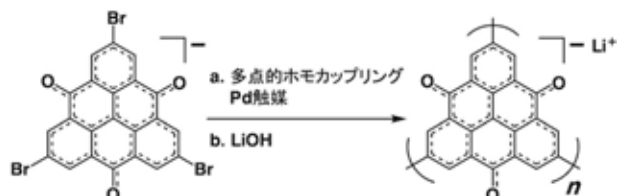


図2. TOT π 共役ポリマーの合成手法

3. 研究の方法

TOTの臭素置換体のモノアニオン塩を原料とし、1,3,5位にボロン酸エステル部位をもつベンゼン誘導体と交叉カップリング反応することで、3つのTOT骨格をもつ3回対称性のオリゴマーを得た(図3)。ORB活物質として利用するための無置換体**1**と基礎物性測定のためにtert-ブチル基を導入して可溶化させた**2**を合成した。これらの物質について、電気化学測定とORB活物質としての評価を行った。

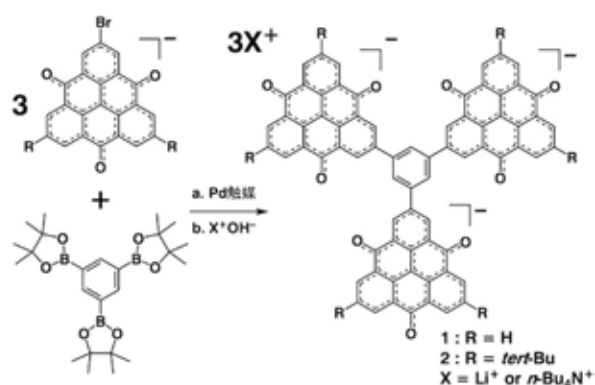


図3. TOT3量体の合成手法

4. 研究成果

π 共役オリゴマー**1**はTOTモノマーに比べると溶解性がかなり抑制されており、アニオン種のLi塩は電解液に使われるエステル系やエーテル系有機溶媒には全く溶解しなかった。第四級アンモニウム塩として可溶化させた**2**を用いて電気化学測定を行った結果、それぞれのTOT骨格はモノマーと同様に4段階4電子の酸化還元挙動を示した。**1**のLi塩を用いてCNT複合正極を作製し、それを含むORBの性能評価を行った。1段階の酸化還元過程を用いた充放電において、理論値の77%の良好な電池容量を示した。また、繰り返し充放電を行ったところ、容量低下が顕著に抑制されており、オ

リゴマー化によるサイクル特性の向上が達成された。

5. 本研究に関する発表

- (1) Murata, T.; Yokoyama, M.; Ueda, A.; Kanzaki, Y.; Shiomi, D.; Sato, S.; Takui, T.; Morita, Y., Synthesis of Trioxotriangulene Stable Neutral π -Radicals Having Alkyl Substituent Groups, and their Effects on Electronic-spin and π -Stacking Structures, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 95–98.
- (2) Ito, H.; Murata, T.; Miyata, T.; Morita, M.; Tsuji, R.; Morita, Y., Air-stable Thin Film with High and Anisotropic Electrical Conductivities Composed of Carbon-Centered Neutral π -Radical, *ACS Omega*, **2019**, *4*, 17569–17575
- (3) Murata, T.; Kariyazono, K.; Ukai, S.; Ueda, A.; Kanzaki, Y.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Morita, Y., Trioxotriangulene with carbazole: a donor–acceptor molecule showing strong near-infrared absorption exceeding 1000 nm, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 3107–3115
- (4) Murata, T.; Asakura, N.; Ukai, S.; Ueda, A.; Kanzaki, Y.; Sato, K.; Takui, T.; Morita, Y., Intramolecular Magnetic Interaction of Spin-Delocalized Neutral Radicals through *m*-Phenylene Spacers, *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 680–685
- (5) 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, *電池技術 (Battery Technology)*, **2019年**, 31巻, p. 111–117 (2019年10月22日出版)
- (6) 森田 靖・村田剛志, 空気中でも安定な有機中性ラジカルの新展開, 三菱重工業株式会社 総合研究所化学研究部 講演会, 2020年2月4日, 長崎市, 招待講演
- (7) Morita, Y.; Ukai, S.; Oshita, T.; Yamaguchi, S.; Murata, T., Syntheses and Fundamental Properties of Trioxotriangulene Oligomer Anions for Cathode-active Materials, 2019 International Workshop on Green Energy System and Devices (グリーンエネルギーシステムとデバイスに関する国際ワークショップ), 2019年12月2日, 愛知工業大学, ポスター発表
- (8) 森田 靖, 有機化学者が展開する電極材料・電極触媒研究, 第50回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2019年11月9–10日, 信州大学松本キャンパス 特別討論会, 依頼講演
- (9) Morita, Y.; Oshita, T.; Ukai, S.; Yamaguchi, S.; Murata, T., Syntheses and Physical Properties of Trioxotriangulene Oligomer Anions, The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18), 2019年7月21–26日, 札幌コンベンションセンター, ポスター発表