

高性能次世代有機系二次電池の開発

—有機 π 電子系物質を基盤とする正極材料創製—

1. 研究の目的

(1) 近年、資源問題やエネルギー問題などから、環境にやさしい高性能なエネルギーデバイスの開発が求められている。とりわけ、携帯型電子機器、電気自動車、大容量スマートグリッドなどへの需要から、クリーンなエネルギーデバイスとしての二次電池の高性能化は重要な研究課題の一つである。現在汎用的な二次電池であるLiイオン電池は、その正極材料にリチウムコバルト酸などの遷移金属酸化物が用いられているが、希少元素の利用や構造が分解するために理論容量の半分程度しか容量を得ることができないといった問題を有しており、代替の正極材料の探索・創製および新しい原理・現象の開拓が必要不可欠である。

(2) このような状況の下、2000年代以降、環境や資源問題、低コスト、ファブリケーションのし易さといった観点から、有機ラジカル電池や分子スピン電池といった酸化還元活性な有機分子・高分子を正極活物質とした有機系二次電池が数多く報告されるとともに注目を集めてきた。しかしながら、これらは容量およびサイクル特性といった面で必ずしも現状のLiイオン電池に対して優位性を持つものではなかった。

(3) これまでに我々のグループでは、高容量と急速充電の両方を可能にする新しい正極材料として、多電子レドックス特性を示す多核金属錯体分子（分子クラスター）を手始めに、クラスターと酸化還元活性な π 電子系有機配位子（キノンなど）から成る多電子レドックスアクティブ金属有機構造体（Metal-Organic Framework: MOF）を創製し、これを正極材料とすることで、有機配位子と金属イオン両方の酸化還元による高容量とMOFの強固な空孔構造に由来した安定なサイクル特性が実現可能なことを提示した。

(4) また、このような酸化還元活性な π 電子系分子が集積したMOF電池の研究を行うだけでなく、上述の有機ラジカル電池や分子スピン電池とは異なる観点で、特異な構造や多電子の酸化還元能を有する π 電子系有機分子の蓄電特性開拓を進め、例えば、ホウ素ドーピングナノグラフェン分子や反芳香族性ノルコロール分子について検討したところ、高容量や全有機電極電池といった各分子に特徴的な興味深い電池特性を見出した。このことは、高性能な有機電池を実現するうえで様々な π 電子系有機物質の検討が今なお重要なことを意味する。

(5) 以上より、酸化還元活性な π 電子系分子は、次世代蓄電材料として非常に魅力的な物質群であり、本研究では、これまでの研究を基に、様々な酸化還元活性な π 電子系有機分子及び集積体を基盤とした実用化に向けた高性能な蓄電特性の開拓を目的とする。

2. 研究の計画

(1) 酸化還元活性 π 電子系有機分子に特異な電池特性開拓

① 初年度のポリキノン系分子について、より重量当たりの電池容量を大きくするために、周縁部のアルキル鎖長が短い分子を合成し、その電池特性を検討する。

② 初年度にすでに研究開始済みであるが、グラフェンのモデルとして注目を集めているナノグラフェン分子として、特にヘテロ原子がドーピングされたグラフェン様分子の創製と、その電池特性をさらに検討する。

ア 応募者のこれまでの研究により、ホウ素がドーピングされたナノグラフェン分子の電気化学特性が良いことが分かっていることから、ここでは、初年度の分子に加え、図3のような様々なヘテロ原子ドーピンググラフェン様分子を開発・合成し、これを正極とするリチウム電池を作製して、その充放電特性を測定する。

イ 上記の結果を基に、ヘテロ原子の導入による電気化学特性への影響などを検討する。DFT計算などによりHOMO-LUMOレベルなどを解析し、その本質を解明して分子設計へのフィードバックを行う。

③ 上述のような系に加え、還元電位の上昇に伴う高い起電力の実現を目的に、キノンよりもアクセプター性の強いTCNQ系分子の電池特性を調べる。具体的には、図4のようなTCNQ系分子を合成し、キノン系の場合と同じく、酸化還元活性部位が多く含まれる分子に特異な蓄電特性を検討する。

④このように新しい π 電子系有機分子の電極特性を検討する一方で、有機系電極の問題点である伝導度の低さや有機系電解質溶液への溶解を、薄膜電極作成や固体電解質の利用により克服する。

ア 薄膜電極作製については、ドクターブレード法を用いて正極活物質、導電性炭素、バインダーからなる薄膜電極を作製し、有機材料が正極中濃度 70 wt%でも良い電池特性を得られるようにする。

イ 固体電解質として様々なゲル高分子電解質を用いた電池を作製し、電極活物質の溶解による容量およびサイクル特性の悪化を防ぎ、物質由来の蓄電特性を計測できるようにする。

(2) 多孔性を有する酸化還元活性 π 電子系有機分子集合体の電池特性開拓

①初年度に引き続き、様々な酸化還元活性配位子を用いた MOF の作製と蓄電特性の検討を行うが、その際、より多電子の酸化還元能を有し、かつ酸化還元電位の高い π 電子系有機部位を含む配位子を合成し、それを用いた MOF の作製によって、安定かつ高容量を有する二次電池を実現する。

②多孔性有機分子集合体として、酸化還元活性な COF やアクセプター分子とドナー分子からなる電荷移動錯体結晶も対象とし、それらの合成及びその電池特性の検討を行う。

3. 研究の成果

(1) 酸化還元活性 π 電子系有機分子に特異な電池特性を開拓した。

①ポリキノ系分子について、より重量当たりの電池容量を大きくするために、周縁部のアルキル鎖長が短い分子を合成し、その電池特性を検討したところ、より大きな容量が得られることが分かった。

②次に、ヘテロ原子ドーピンググラフェンについて、様々な合成法を検討するとともに、得られた物質に関して、そのリチウムイオン電池負極特性を検討した。

ア まず、リンや硫黄を含む前駆体と炭素源を混合して、500°Cで焼成することにより、様々なヘテロ原子ドーピンググラフェンを作製し、XPS, IR, TEM などによりそれらの同定を行った。

イ 次に、これらを負極とするリチウムイオン電池を作製し、その充放電特性を検討したところ、従来の負極である単純なグラフェンよりも大きな容量を示すことを見出した。

ウ このように、ヘテロ原子ドーピンググラフェンが次世代二次電池の電極として有望であることを初めて示した。

③上述のような系に加え、還元電位の上昇に伴う高い起電力の実現を目的に、キノンよりもアクセプター性の強い分子の電池特性を検討した。

ア 具体的には、テトラチアフルバレン (TTF) 骨格を含む分子について検討し、起電力の上昇を見出すことに成功した。

イ さらに、TTF をフタロシアニンに組み込むことでも、正極として安定な容量を示す電池となることを見出した。

(2) 多孔性を有する酸化還元活性 π 電子系有機分子集合体の電池特性開拓

①酸化還元活性なアゾ部位を含有する有機配位子が集積した多電子レドックス MOF の作製と電池特性の開拓に取り組んだ。

ア アゾ含有配位子を有する、様々な次元と空孔サイズを持つ MOF (AZ-MOF) を複数作製し、その基礎物性の探索とこれらを正極材料とするリチウムおよびナトリウム電池を作製し、その充放電特性を計測した。

イ その結果、リチウム電池としてはあまり良い性能を示さないが、ナトリウム電池としては良い性能を示すことが明らかとなった。

②多孔性有機分子集合体として、酸化還元活性な COF やアクセプター分子とドナー分子からなる電荷移動錯体結晶を多数合成し、それらの電池正極特性を検討した。

4. 研究の反省・考察

(1) 上述したように、2 つのテーマにおいて、様々な有機分子及び集積体の電池特性を明らかにするとともに、その反応機構や、次年度に計画していたホウ素含有分子の電池特性も調べることができており、論文発表までを達成した。よって、「当初の計画以上に進展している」といえる。

(2) 一方で、真に実用化するうえでは、さらなる改善が必要である。

①現状、正極中の活物質濃度は、30wt%程度であるが、これを80wt%程度まで上げる。

②負極をLiとしているが、これを炭素材料などの安全なものに取り換える必要がある。

(3) 上述のような反省点を生かして、次年度以降に、実用化につながるような有機二次電池の開発を実現したい。

(4) また、どのような有機分子や有機分子集合体が良いかを包括的に明らかにする研究へと展開したいと考えている。

5. 研究発表

(1) 学会誌等

① Takeshi Shimizu,* Heng Wang,* Daiju Matsumura, Kei Mitsuhashi, Toshiaki Ohta, and Hirofumi Yoshikawa,* Porous Metal Organic Frameworks Containing Reversible Disulfide Linkages as Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *ChemSusChem* (2020) 13(9), 2256–2263 (DOI: 10.1002/cssc.201903471)

② Haruka Omachi,* Tsukasa Inoue, Shuya Hatao, Hisanori Shinohara, Alejandro Criado, Hirofumi Yoshikawa,* Zois Syrgiannis,* and Maurizio Prato,* Concise, Single-Step Synthesis of Sulfur-Enriched Graphene: Immobilization of Molecular Clusters and Battery Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2020) 59(20), 7836–7841 (DOI: 10.1002/anie.201913578 and 10.1002/ange.201913578)

③ Yoshinobu Kamakura, Arata Hikawa, Hirofumi Yoshikawa, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka, and Daisuke Tanaka, Coordination Distortion Induced Water Adsorption in Hydrophobic Flexible Metal-Organic Frameworks, *Chem. Commun.* (2020), 59, 9106–9109 (DOI:10.1039/d0cc03772a)

(2) 口頭発表

① 吉川浩史、分子ナノ材料の特異な蓄電機能、ナノ学会主催 ナノ構造・物性－ナノ機能・応用部会 合同シンポジウム、金沢勤労者プラザ、金沢、石川県、2020年12月19日、招待講演

② 吉川浩史、分子および分子集積体の蓄電機能、錯体化学会若手の会 第7回ウェブ勉強会 (ZOOM)、2020年12月8日、招待講演

(3) 出版物

なし