

## 安定な有機ラジカルの蓄電材料への応用

[研究代表者] 森田 靖 (工学部応用化学科)  
[共同研究者] 辻 良太郎 (株式会社カネカ)

### 研究成果の概要

申請者らが独自に開発した安定な有機中性 $\pi$ 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・放出に活用した大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 を多点的ホモカップリング反応により連結したポリマーを合成した。このポリマーは有機溶媒に対する難溶性と極性溶媒に対する防潤性を示し、さらに $\pi$ 電子系を連結・拡張したことで比較的高い導電性を発現した。これらの性質のため、このポリマーを用いた二次電池はごく微量の導電助剤を加えるだけで充放電を行えた。また、デバイス改良については、カーボンナノチューブと各種の炭素材料を併用することで、正極中の活物質量を大幅に増量しても大容量を維持し、安定な充放電ができるデバイスの作製に成功した。

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

### 1. 研究開始当初の背景

携帯型電子機器や電気自動車の普及、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、電池容量の飛躍的な向上は困難である。また、正極でのイオン移動が遅く、充放電に時間がかかってしまう (数時間~1日) という大きな問題を抱えている。さらに、市販の LIB の約 9 割に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、有機物質を活物質として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用いた活物質が調べられ、電池容量やサイクル特性、出力電圧など、各要素では優れた性能を持つものが報告されているものの、全ての特性を兼ね備えた材料は未だに報告されていない。

### 2. 研究の目的

我々は、独自に開発した有機中性ラジカルであるトリ

オキシトリアンギュレン (TOT, 下図) を正極活物質とする有機二次電池を開発した (*Nature Mater.* **2011**, *10*, 947)。この電池は、希少元素を含まないというだけでなく、現行のコバルト酸化物を超える電池容量を持つ。さらにその後の材料検討により、導電助剤としてカーボンナノチューブ (CNT) を使い、負極に Li イオンプレドープ炭素と組み合わせることで、従来の 100 倍の超高速充放電が可能で、数万回の充放電にも耐久できるデバイスを実現している。さらに、TOT 分子は化学修飾の多様性に基づいて様々な物性制御が可能であり、電池性能の制御や様々な形態・種類のデバイス構造に適用できる。本研究では、TOT を用いた有機二次電池の高性能化のため、以下の 2 つの観点からの改良を試みた。

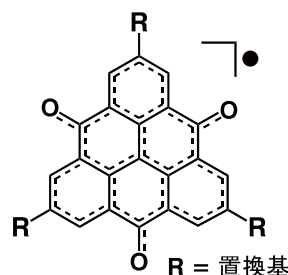


図1. TOTの分子構造

### (1) 新規 TOT 材料の合成

有機活物質を用いた二次電池では、活物質が有機溶媒である電解液に溶解しやすいために劣化が酷く、数十回の充放電にも耐えられないことが一般的である。さらに、高速かつ効率的な充放電を行うためには、電荷担体である Li イオンがスムーズに出入りするための空間を活物質中に構築することが必要である。そこで本研究では、TOT を難溶化することによる有機二次電池のサイクル特性の改善を目指し、TOT 骨格を直接連結したポリマーを合成し、これを正極活物質として用いた二次電池の作製・電池性能評価を行った。また、この分子では  $\pi$  電子系の拡張による導電性発現が期待され、導電助剤の削減も期待される。

### (2) 炭素材料を活用した電極部材の改良

一般的に有機物は導電性が低く、有機活物質を用いた二次電池ではそれを補って効率的な充放電を行うために多量の導電助剤 (70~80 wt%) を添加する必要がある。その結果、活物質自体の性能は高くても電池デバイス全体としての電池容量は小さくなってしまふ。この問題を解決するため、導電助剤である炭素材料をその分子レベルでの形態に着目して種々検討し、正極中の活物質を増量させる試みを行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 新規 TOT 材料の合成

TOT の臭素置換体のモノアニオン塩を原料とする多点的ホモカップリング反応により、単段階で TOT ポリマーの合成に成功した (図 2)。この物質について、各種物性測定ならびに二次電池としての評価を行った。

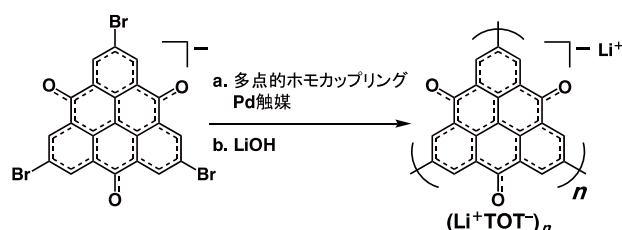


図2. TOTポリマーの合成手法

### (2) 炭素材料を活用した電極部材の改良

TOT/CNT コンポジット電極を用いた場合、正極中の活物質を増量す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。充放電後の

電極の電子顕微鏡観察からは、特に電極表面で活物質の凝集状態が変化している様子が見られた。このことから、電池性能の低下は活物質の結晶構造の崩壊と溶出により活物質と導電助剤が分離したことが原因であると考えられた。そこで、活物質の導電助剤への吸着を促進するために、多様な炭素材料を検討した。

## 4. 研究成果

### (1) 新規 TOT 材料の合成

多点的ホモカップリング反応により合成した TOT ポリマーはあらゆる有機溶媒に対して不溶性であり、一方で DMF や DMP などの高極性溶媒に対して高い膨潤性を示した。このことは、ポリマー中に TOT 骨格の酸素原子に囲まれた高極性な空孔が形成され、その内部で溶媒分子と相互作用して包摂された結果であると考えられ、このポリマーが高い Li イオン貯蔵能を持つことを示唆している。また、電気伝導度測定を行った結果、室温伝導度が  $10^{-3}$ ~ $10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup> 程度の高い導電性を示した。現時点では予備的な結果であるが、このポリマーを用いた二次電池について、95 wt%程度の活物質を含む正極でも比較的高い電池容量とサイクル特性を示す結果を得ている。

### (2) 炭素材料を活用した電極部材の改良

活物質と各種の導電助剤の混合比率や複合化の手法など各種条件を網羅的に検討し、最適な電極条件を探索した。その結果、60 wt%の TOT を含む正極において、CNT のみの場合と比べて飛躍的な向上が見られた。通常の充放電速度では理論容量に近い初期電池容量を示し、充放電を 100 サイクル以上繰り返しても高い電池容量を保持していた。また、高速充放電条件においても安定した充放電を示し、容量・サイクル特性ともに大きな性能低下は見られず、電池性能の顕著な向上に成功した。今後はさらなる性能の向上と製造コスト低減を兼ね、溶液塗布法への適用や全固体化を視野に入れた電極作製工程の改良も考慮したデバイス検討を行う予定である。

## 5. 本研究に関する発表

(1) Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, C. Yamada, Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, "Trioxotriangulene: Air- and Thermally Stable Organic Polycyclic Carbon-Centered

Neutral  $\pi$ -Radical without Steric Protection”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 922–931

(2) 村田剛志, 森田 靖, “有機中性  $\pi$  ラジカルの近赤外光吸収-開殻有機分子の特性を活かした電子物性”, *化学*, 2017年, 72巻, 12月号, 66–67

(3) 辻 良太郎, 北野祥平, 村田剛志, 森田 靖, “有機ラジカル化合物を含む非水電解質二次電池およびその製造方法”, 特願 2018-062576, 平成 30 年 3 月 28 日出願

(4) 中山英樹, 中西真二, 森田 靖, 村田剛志, 伊藤 宏, 森田美和, 辻 良太郎, “二次電池”, 特願 2017-191732, 平成 29 年 9 月 29 日

(5) 中山英樹, 中西真二, 森田 靖, 村田剛志, 辻 良太郎, “二次電池”, 特願 2017-191718, 平成 29 年 9 月 29 日出願

(6) 鶴飼修作・村田剛志・森田 靖, “トリオキシトリアンギュレン  $\pi$  共役ポリマーの合成と物性”, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月 20–23 日 (口頭 A 講演)

(7) 伊藤 宏・中山英樹・中西真二・森田美和・辻 良太郎・村田剛志・森田 靖, “安定有機中性ラジカルを用いた有機薄膜二次電池”, 第 58 回電池討論会, 2017 年 11 月 14–16 日 (口頭発表)

(8) 森田 靖, “分子スピン電池: 有機化学者によるポストリチウムイオン二次電池への挑戦”, 2017 年有機エレクトロニクス講習会 「ウェアラブルデバイス向けのパワーソース」, 2017 年 10 月 6 日 (招待講演)