

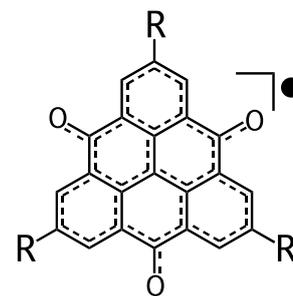
有機二次電池の正極活物質のフロンティア軌道エンジニアリング

森田 靖, 村田剛志 (愛知工業大学工学部応用化学科)

目的

携帯型電子機器の市場拡大や自然エネルギーの効率的な利用に向けて、大容量で安全性の高い二次電池の需要が高まっている。現在最も広く普及しているリチウムイオン二次電池 (Li-ion 電池) では、正極活物質であるコバルト酸リチウムの本質的な性質から、充放電の高容量・高速化は困難であり、さらに爆発・発火の危険性がある。また、正極活物質に含まれ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。近年、その代替材料の研究が盛んに行われており、資源量の豊富な有機化合物を用いた二次電池の開発が注目を集めている。

我々は、独自に設計・合成した空気中でも安定な有機中性ラジカルであるトリオキソトリアンギュレン (TOT) を正極活物質として用いた有機二次電池「分子スピン電池」を最近開発した (Morita, Y. et al. *Nature Mater.* 2011; 特許第 5240808 号)。TOT は中性ラジカルからラジカルテトラアニオン種に至る四電子授受能を有し、現行の Li-ion 電池を大きく超える放電容量を実現した。また、活物質の結晶中で強固な分子間相互作用ネットワークを構築することで、電極活物質の電解液への溶出を抑制し、電池の耐久性を表すサイクル特性を向上させることに成功した。本研究では、「分子スピン電池」の電池性能の向上に向け、安定性や酸化還元能などの分子個々の性質を多角的かつ精密に制御することを目的として、新規 TOT 誘導体の分子設計ならびに合成を行う。平成 27 年度は量子化学計算を用いた分子設計指針の策定を検討し、電池電圧を向上させるためには、TOT 骨格周辺を強い電子吸引力を持つ置換基で修飾することや、電気陰性度が高い窒素原子などのヘテロ原子を TOT 骨格内部に導入することが有効であることを明らかにした。



トリオキソトリアンギュレン (TOT)

(*t*-Bu)₃TOT: R = *t*-Bu
Br₃TOT: R = Br

結果

平成 28 年度は上記の分子設計指針に基づき、TOT 骨格周辺に電子吸引力置換基として 3 つのシアノ基およびりん酸基を導入した TOT 誘導体の合成を検討した。これまでに合成手法を確立している TOT のハロゲン置換体の中性ラジカル前駆体に対して遷移金属触媒下でのクロスカップリング反応を行うことで効果的に合成でき、そのモノアニオン種は空気中室温で安定に存在した。これらの誘導体について電気化学的測定を行なったところ、TOT 誘導体に特有の 4 段階の酸化還元挙動を示し、置換基の電子吸引力のため各酸化還元電位が 0.3 から 0.4 V 高電位側にシフトしていることが明らかになった。また、これらの誘導体はモノアニオン塩状態において、置換基での分子間相互作用のために有機溶媒に対する溶解性が他の置換基を有する誘導体よりも著しく低下した。特にアニオン状態での溶解性は、活物質の電解液への溶出を起し、電池デバイスのサイクル特性 (耐久性) を低下させる主要因である。以上の実験結果から、これらの TOT 誘導体を二次電池の活物質として用いた際に電池電圧を高くできるだけでなく、サイクル特性も向上できると期待される。

上記に加え、TOT 骨格内部に窒素原子を一つ導入した新規誘導体の合成にも成功した。この誘導体も高い安定性を有していた。電気化学的測定では 4 段階の酸化還元波が高電位側にシフトする様子が観測され、この誘導体を用いても二次電池の高電位化が可能であることが示唆された。

現在これらの物質を用いた二次電池デバイスの作製と評価を行っており、置換基効果と電池特性の関係性について検討する予定である。