

令和 2 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14296

研究課題名(和文) 可逆的な電気化学イオン脱挿入反応を示す有機分子集合体の開発と反応機構解析

研究課題名(英文) Development of Organic Molecular Assemblies with Reversible Redox Properties Accompanied by Ion Insertion/Extraction and Analyses for Their Reaction Mechanism

研究代表者

梶山 智司 (Kajiyama, Satoshi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：30789649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、酸化還元活性な有機分子を組織化して配列させることで、効率的な導電パスおよびイオン挿入サイトを有する電気化学活性材料を創出することで、優れた性能を有する電気化学機能性材料を創製することである。無機層状化合物内に酸化還元活性分子を配列させることで、効率的なアルカリ金属イオン伝導パスとイオン脱挿入サイトを有する酸化還元活性材料を得ることに成功した。リチウムイオンを溶解した電解液中で電気化学反応を行うことで、可逆的な酸化還元反応を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

蓄エネルギーデバイスの需要が大きく高まってきている昨今、リチウムイオン二次電池の高性能化は重要な課題である。今回、新たな電気化学反応を示し、リチウムイオンを脱挿入する材料を開発したことは、今後、さらに性能要求が多岐にわたるであろうリチウムイオン二次電池材料開発において、非常に意義があると言える。今回得られた材料は、希少金属元素を含んでおらず、資源的に非常に有利な電極材料が作成できたといえる。

研究成果の概要(英文)：Objective of this study is to develop electrochemical functional materials with assembled structures of redox-active molecules with effective ion diffusion pathways. In this study, electrochemical functional materials composed of layered inorganic compounds with an intercalated redox-active organic molecule are successfully developed. Obtained materials show reversible redox reactions in Li-ion electrolytes. The results suggest Li-ions can be electrochemically intercalated into the layered inorganic compounds with a redox-active molecule.

研究分野：機能材料化学

キーワード：層状化合物 分子集合体 電気化学 イオン脱挿入

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

持続可能社会の実現に向け、今後さらなる蓄電デバイスの大規模な普及が予測される中、高性能な二次電池電極材料の開発が求められている。実用化されているリチウムイオン二次電池や最先端の蓄電池電極材料活物質は遷移金属酸化物やポリアニオン化合物が主である。これらは構造の堅牢性により、良好なサイクル特性を可能にする電極材料が開発できるが、ニッケルやコバルトなど希少な金属元素を含んでおり、大規模な普及を考えた場合に資源の枯渇が懸念される。そのような状況下で有機電極活物質を用いた電極材料開発の検討が行われているが、その結晶状態では、ほとんどがイオン脱挿入に伴う可逆的な脱挿入反応が起きず、サイクルに伴う性能劣化が大きいという問題点がある。このようなサイクル劣化を防ぐために自己組織構造を形成し、イオン伝導パスとイオン脱挿入サイトを結晶構造中に組み込むというアプローチがなされている。[1]しかし、そうした例は少なく、リチウムイオン二次電池の活物質の開発にはまだ多くの検討余地が残されている。

一方で機能性有機材料開発分野において、電気化学的機能性材料の開発も盛んにおこなわれている。上で述べたように、電気化学的機能を有する有機結晶体はその特性上、劣化しやすく・耐久性が落ちるといった問題点が、その実用化の障壁となっている。耐久性を向上させるために、高分子化させて材料化するという方策がとられることも多い。しかし、無機化合物と比較して、格段に電子軌道や構造について多様性を有している有機結晶の長所を巧みに活用するには、さらなる精巧な材料設計が必要となっている。

2. 研究の目的

希少金属元素を使用しないエネルギー材料として着目されている有機分子を酸化還元中心とする電極材料の開発のためには、有機分子活物質が固体状態において、有効な電子伝導性、耐久性を向上させる必要がある。本研究では、酸化還元挙動を示す有機分子を、電気化学的イオン脱挿入反応に適した構造を形成するように配列させることで、結晶状態における電子伝導性・耐久性を向上させることを狙った。有機結晶は酸化還元に伴い、極性の変化と構造の変化が大きく、この大きな変化が電気化学材料として応用した際の耐久性の低さにつながっていると考えられる。精緻に配列させた構造は、電気化学反応に伴い固体構造変化を抑制させるだけでなく、極性変化に伴う結晶構造変化を緩和させることが可能であり、これにより耐久性を向上させることを狙った。さらに、得られた材料について、電気化学特性の評価を行った。具体的には、リチウムイオン二次電池などへの応用可能性を検討するために、電気化学的なりチウムイオン脱挿入反応を行い、電極特性評価をおよび反応機構解析を行い、新たな電気化学材料作製の可能性を提示することを目的とした。また、電気化学反応の条件を検討することによって、得られた電気化学機能を有する材料の応用可能性を調査することについても、目的とし本研究を行った。

3. 研究の方法

酸化還元活性を示す有機分子の選択を行い、それらを自己組織的に配列させ、イオン伝導パスを有する構造を持つ酸化還元活性材料の作製を行った。具体的には、無機層状化合物の層間に酸化還元活性分子を取り込ませることで、層間空間にイオン伝導パスを有する有機無機複合体材料の開発を行った。得られた複合体の構造解析を XRD 測定により行い、形状については走査型電子顕微鏡を用いて観察した。また、熱重量分析を行い、複合体の耐熱性などの評価を行った。得られた複合体の電気化学特性については、リチウムイオンを含む電解液中でサイクリックボルタメトリー測定を行うことにより、酸化還元反応活性があるかどうかの確認を行った。また、他の金属イオンを含む溶液を用いてもサイクリックボルタメトリー測定を行い、その電気化学特性の評価を行った。

4. 研究成果

酸化還元性有機分子の設計について、金属イオンとの相互作用を考慮しながら、キノン部位やナ

フタレンビスイミド部位など還元性を示す部位を有する、anthraquinone sulfonic acid sodium salt (AQS) と N,N'-bis(4-phenylsulfonate)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic bisimide sodium salt (BPSNB)を用いて層状水酸化亜鉛化合物との複合化を水溶液プロセスの共沈法により行った。

層状水酸化亜鉛化合物の層間に AQS および BPSNB を挿入した層状化合物について、形状を走査型電子顕微鏡像で観察し、X線回折および熱重量分析によって層間間隔・層間に挿入された有機分子の量の見積もりを行った。AQS が層間に挿入された層状水酸化亜鉛化合物については熱重量分析の結果から亜鉛原子1個に対して AQS が 0.4 個挿入された層状化合物が形成していると見積もられた。XRD 測定から、挿入した AQS の分子長よりも長い 25 Å 程度の層間間隔を有することが分かった。また、BPSNB が層間に挿入された有機分子についても、同様の手法で層間隔を求め、BPSNB の分子長 22 Å よりも長い 26 Å 程度の層間隔を有していることが分かった。層間に挿入された BPSNB 量については、亜鉛原子1個に対して 0.2 個と見積もられた。これらの結果からスルホン酸部位 0.4 程度が配位できるサイトを層状水酸化亜鉛化合物が有していると考えられる。

作製した酸化還元中心を含む複合体の電気化学特性の評価を行った。リチウム塩を含むアセトニトリル溶液を用い、銀電極を参照極として、三極式ピーカーセルを用いて評価をおこなった。それぞれサイクリックボルタメトリーにより評価を行ったところ、酸化還元に伴う電流ピークが観察された(図1)。複合体の酸化還元電位は、AQS および BPSNB 単独の有機分子の酸化還元電位と類似した電位であることを同様の電気化学測定で確認した。これらの結果から層間に挿入された AQS および BPSNB が酸化還元中心となり、層状化合物の酸化還元反応が進行していると考えられる。また、サイクル特性については、数サイクルのうちに顕著な電流値の減少や副反応による新たな電流ピークの出現も観察されず、固体状態における可逆的な電気化学的イオン脱挿入反応が進行しているものと考えられる。このように、層間に酸化還元能を有する層状化合物の電気化学特性の評価について行っている例は少なく[2]、本研究では酸化還元能を示す新たな複合体が得られたことを示している。本研究では、リチウムに限らず、ナトリウムイオンやマグネシウムイオンなど様々なイオンを溶解した溶液を用いて、サイクリックボルタメトリー測定を行い、得られた層状化合物がどの金属イオンを電気化学的に挿入することができるかについて評価を行った。その中でもナトリウムイオンについては、可逆的な酸化還元ピークが確認された。得られた層状化合物が電気化学的に挿入することができるイオンはリチウムイオンに限らないため、リチウムイオン二次電池を含む様々な電極材料および電気化学的スイッチング材料への応用可能性を本研究で示すことに成功した。

この酸化還元活性有機分子/層状水酸化亜鉛化合物複合体について、バイオミネラリゼーションに倣う手法により有機高分子と複合化した薄膜作製の検討を行った。層状水酸化亜鉛化合物と有機分子の複合体については、条件を制御することにより、有機高分子との複合体薄膜を得ることができることを報告している[3]。この酸化還元活性な有機無機複合体についても、条件を検討し、薄膜化を試みた。基盤となる有機高分子は、導電性高分子を用いて行い、薄膜型の電気化学材料開発を試みた。

様々な条件を検討した結果、AQS が層間に挿入された層状水酸化亜鉛化合物と導電性高分子との複合体薄膜を作製することに成功した。得られた薄膜の走査型電子顕微鏡写真を図2に示

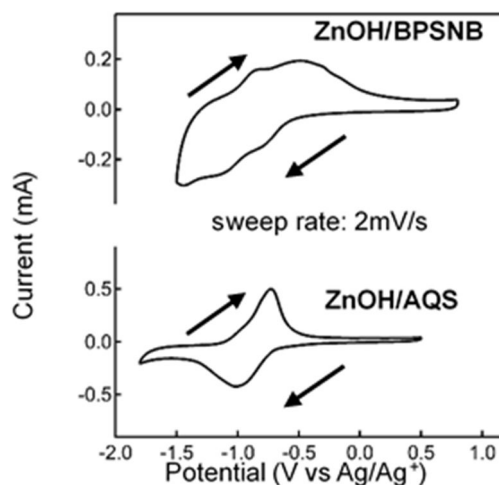


図1. AQS および BPSNB を層間に挿入した層状水酸化亜鉛化合物の代表的なサイクリックボルタモグラム。1MのLiTFSIを溶解したアセトニトリル溶液で測定を行っている。

す。有機高分子基板上における不均一核形成が進行し、板状の結晶がその方位を不規則にして成長している様子が観察された(図 2a,b)。また、薄膜厚みを測定するために、断面の観察を行ったところ、厚みはおおよそ 1 μm 程度であることが分かった。また、断面観察では、高分子薄膜上に結晶が成長している様子が観察され、導電性高分子と酸化還元活性な層状化合物複合体がナノスケールで複合化している構造も観察された。面内方向および面外方向における X 線回折測定により薄膜結晶の配向評価を行ったところ、層間距離 25 \AA に対応する X 線回折ピークが面外方向および面内方向の X 線回折測定結果の両方に観察されたことから、得られた複合体薄膜中において層状水酸化亜鉛化合物結晶は結晶方位をランダムにして成長させていることが分かった。この結果は走査型電子顕微鏡像に見られる方位をランダムにして成長している板状結晶の様子とも相違ない結果であると言える。本研究においては、リン酸カルシウム[4,5]などでこれまで達成できたような結晶軸が配向した複合体薄膜を得ることができなかったが、より有機高分子基板のデザインを行うことで、結晶配向などさらに緻密に導電性高分子との複合構造制御が可能になることが期待される。

得られた AQS/層状水酸化亜鉛化合物複合体薄膜について、リチウムイオンを溶解したアセトニトリル溶液を用いて、サイクリックボルタメトリー測定を行った。粉末状態におけるサイクリックボルタメトリーの結果(図 1)と比較して、同程度の電位に酸化還元電流が見られた。今後、より結晶化量を増やし、導電性高分子基板の酸化還元耐性を向上させ、電位窓を向上させることで、より多種多様な酸化還元活性分子について、電気化学特性を有する複合体薄膜の開発が可能となる。

以上のように、本研究では酸化還元活性な有機分子を層状化合物内に挿入することによって、有機分子の配列を自己組織的に制御し、イオン拡散パスとイオン脱挿入サイトを含む新たな電気化学特性材料の開発を行った。得られた複合体はリチウムイオン電解液中で、挿入した有機分子由来の酸化還元特性を示し、狙い通りにリチウムイオンをその層内に脱挿入することができるとを示した。

参考文献

- [1] D. J. Kim and J. F. Stoddart et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 6635.
- [2] J. H. Lee, Y. Du, D. O'Hare, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 963.
- [3] F. Katase, S. Kajiyama, T. Kato, *Polym. J.*, **2017**, *49*, 735.
- [4] S. Kajiyama and T. Kato, et al., *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 8388.
- [5] R. Ichikawa, S. Kajiyama, M. Iimura, T. Kato, *Langmuir*, **2019**, *35*, 4077.

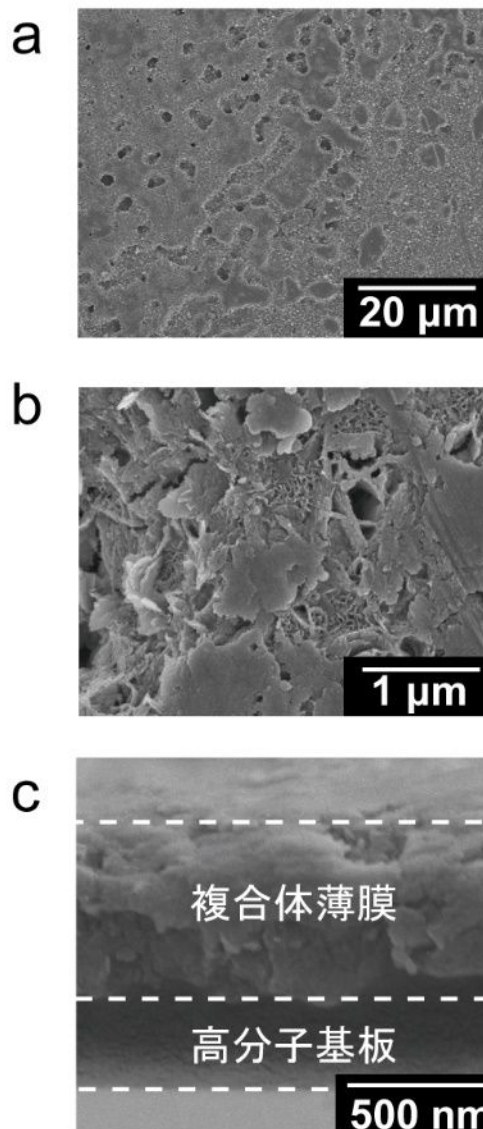


図 2. 得られた複合体薄膜の走査型電子顕微鏡像。(a) 表面形状、(b)拡大した表面像、(c)断面像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Satoshi Kajiyama, Fumiya Katase, Takashi Kato
2. 発表標題 Hybrid Thin-Film Formation of Zinc Layered Hydroxides with Intercalated Organic Molecules through a Biomineralization-Inspired Approach
3. 学会等名 2018 MRS Boston & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Thin-Film Satoshi Kajiyama, Yu Tosaka, Takashi Kato
2. 発表標題 Thin-Film Formation and Functionalization of Layered Inorganic Compounds with Intercalated Organic Molecules
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梶山智司・遠坂優・加藤隆史
2. 発表標題 酸化還元活性な二次元材料と導電性高分子で構成される複合体薄膜
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----