

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05671

研究課題名(和文) マルチレドックス有機電極を用いた水系ポストリチウム電池開発

研究課題名(英文) Development of Multiredox-active Organic Electrodes for Post Lithium-ion Batteries using Aqueous Electrolytes

研究代表者

伊藤 正人 (Ito, Masato)

九州大学・先端物質化学研究所・准教授

研究者番号：20293037

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：蓄電池の低コスト化や環境負荷低減に資するキーマテリアルとしてマルチレドックス有機電極に着目し、フルオレノン骨格が縮合した構造をもつ化合物の電気化学特性を調査した。その結果、トルキセノン類が非水系電解液を用いるナトリウムイオン電池の電極として機能することを見だし、カルボニル基の逐次的な還元反応によって生じたトリラジカルの安定性がクーロン効率や容量維持率に寄与することがわかった。さらに周辺ベンゼン環にさまざまな置換基をもつトルキセノン類を用いることでレドックス電位が調整できることが判ったが、水系電解液に適合するトルキセノン類を見いだすことはできなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

芳香族ケトン類と金属ナトリウムからケチルラジカルが生じる反応が電極-電解液界面において可逆的に生起することを見だし、フルオレノン骨格が縮合した構造をもつトルキセノン誘導体がナトリウムイオン電池のマルチレドックス有機電極として優れた電気化学特性を示すことを明らかにした。しかしながら蓄電池の低コスト化や環境負荷低減の鍵となる水系電解液に適合する高容量有機電極の設計合成は今後の課題となった。

研究成果の概要(英文)：A variety of truxenone derivatives have been examined as multiredox-active organic electrodes for Na-ion batteries that are potentially beneficial for the reduction of manufacturing cost and environmental burden. They showed the reversible capacity based on their characteristic three electron redox reaction with non-aqueous electrolytes, while they gave poorer results with aqueous electrolytes. The stability of triradical species generated at the discharge termini may potentially contribute to the improvement of their coulombic efficiency and capacity retention rates.

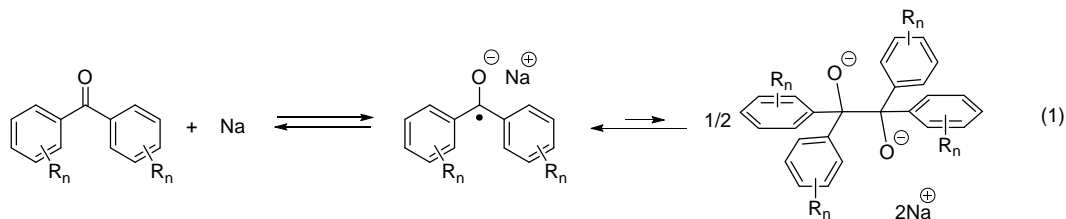
研究分野：有機化学

キーワード：水系ポストリチウムイオン電池 マルチレドックス トルキセノン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機電極はレアメタルフリーであることから酸化物系やポリアニオン系無機電極に代わる電極材料として期待が寄せられ様々な提案がなされてきた。なかでもレドックス活性なカルボニル基を持つ有機電極はキノン類や芳香族ジカルボン酸誘導体を中心として活発に研究されてきたが、いずれも偶数個のカルボニル基が共役関係にある分子構造をもち、閉殻系電子配置をとる還元体とのレドックス反応を活用したものであった。これに対して、互いに共役しない奇数個のカルボニル基をもち、開殻系電子配置をとる還元体とのレドックス反応を活用した有機電極は極めて限られていた。一般に芳香族ケトン類は一電子還元に伴って生じるケチルラジカルが比較的安定で芳香族置換基を選べば炭素-炭素カップリング体との平衡が原系に偏るものも知られている(式1)。しかしながらこのようなレドックス系を有機電極として活用する研究は限られており電気化学特性も知られていなかった。

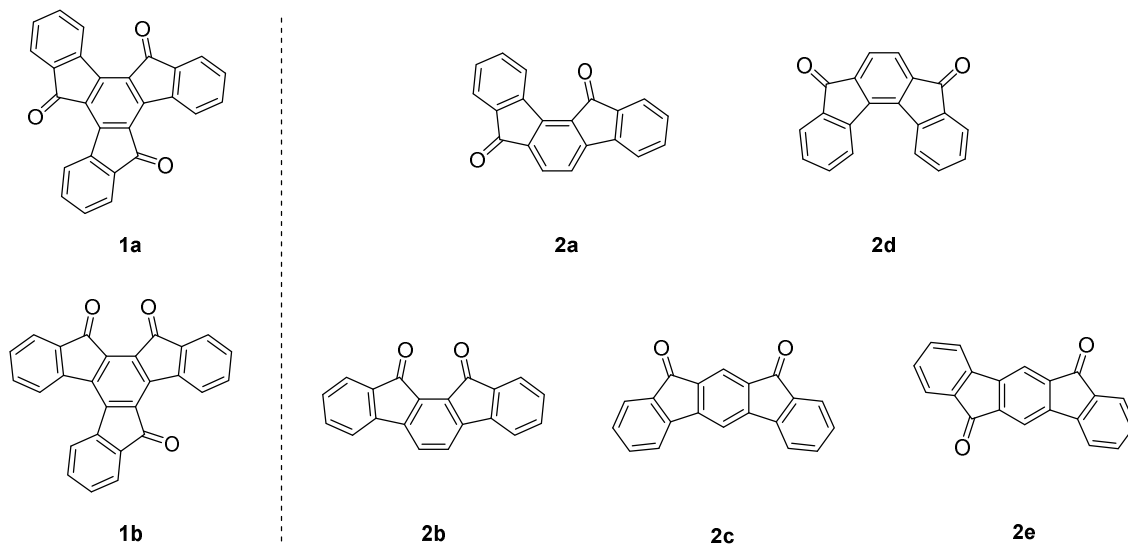


2. 研究の目的

本研究では芳香族ケトン類の中で最も安定なケチルラジカルを導くフルオレノン骨格が縮合した化合物群を有機電極として取り上げ、これらのマルチレドックス反応がナトリウムイオン電池の電極固相反応として活用できるかどうかを、それらの電気化学特性を通じて評価することを目的とした。特にクーロン効率や容量維持率、レート特性などを精査することで、多電子還元によって生じる非ケクレ分子の電極マトリックスでの安定性や、分子間不對電子相互作用による内部抵抗の低減効果、などについて知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

下図に示したフルオレノン骨格が三重に縮合したトルキセノン(1a)とイソトルキセノン(1b)、また二重に縮合したインデノフルオレンジオン(2a~e)をそれぞれ合成し、これらと導電助剤(AB)、結着材(PTFE)を重量比 70 : 25 : 5 で混練してペレット状に成型したものを電極とした。電解液に 1.0 M NaPF₆ が溶解した EC:DEC (体積比 1:1) を用い、Na 金属を対極としたコイン型セルにて、電流密度 0.2 mA/cm²、電圧範囲 1.0-4.0 V で充放電試験を行った。また水系 Na イオン電池の有機電極への利用展開を図るため、1a に対してさまざまな置換基をもつ誘導体を設計合成して同様な充放電試験を行い、レドックス電位や電極マトリックス内で生じる還元生成物の安定性に与える影響を調査した。



4. 研究成果

化合物 **1a**, **1b**, **2a~e** はいずれもカルボニル基の数に応じた放電容量を示し電極マトリックス内で逐次的な還元反応が進行することが示唆されたが、充電容量はカルボニル基同士の相対配置によって異なる結果を与えた。一方、カットオフ電圧を制限して充放電を行うといずれの化合物についてもクーロン効率に改善が見られた。これらの結果は化合物 **1a**, **1b**, **2a~e** の還元により生じる、中心ベンゼン環の隣接炭素上にケチルラジカルをもつ化学種が、ケチルラジカルが単独である場合には安定性が高いのに対して、ケチルラジカルが複数の場合にはその相対配置によって不安定化することを示唆している。右図に示すように化合物 **1a** は3電子レドックス反応に対して最も優れたクーロン効率を示したが、190 mAh/gを示した初回容量は10回の充放電サイクル後には40 mAh/gにまで低下し容量維持率に課題を残した。放電末端において生じる化学種 **3a** は既知のトリラジカル **3b** や **3c** に構造が類似していることから四重項基底状態をとる高スピン分子であり比較的安定であると考えられる。したがって電解液に対する溶解性が増加することが容量維持率の低下の原因と考えている。

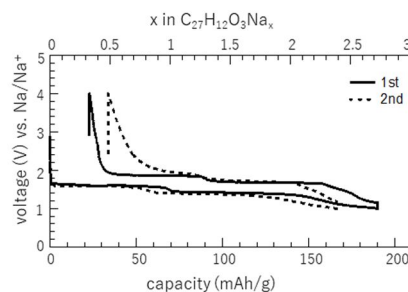
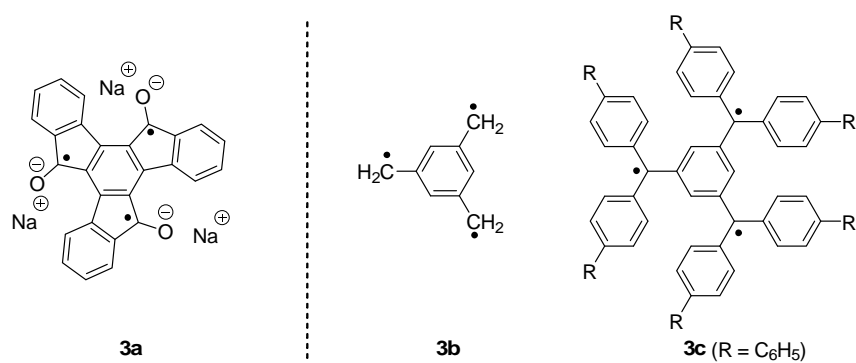
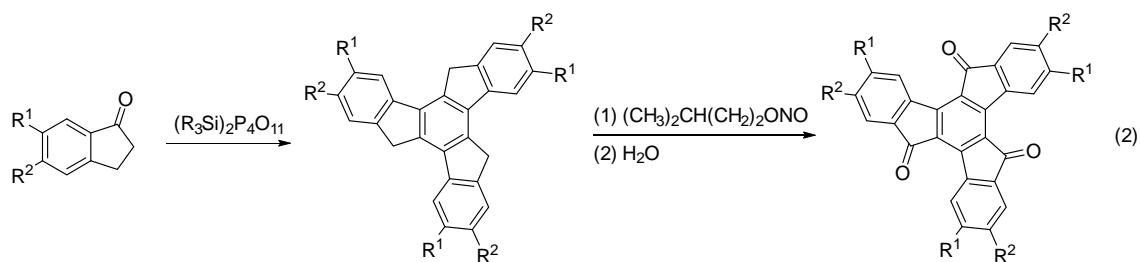


図 化合物**1a**の充放電曲線



次に化合物 **1a** を起点としたレドックス電位の調整を行うために、周辺ベンゼン環3つに置換基を配した誘導体の合成研究を行った。その結果、1-インダノン誘導体の脱水を伴う環化三量化反応の条件を工夫することによって対応するトルキセン類を収率よく調製することが可能となった。さらに得られたトルキセン類のベンジル位酸化反応を工夫することで対応するトルキセノン類を収率よく得ることができた(式2)。



得られた新規トルキセノン類を用いて電極を作成し、先と同様な充放電試験を行った結果、電子吸引基をもつトルキセノン類は充放電曲線が高電位化し、電子供与基をもつものは低電位化することを確認した。しかしながら水系電解液に適合するほど充放電曲線が上昇するトルキセノン類を見いだすことはできなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 NAKAMOTO Kosuke, SAKAMOTO Ryo, NISHIMURA Yuki, XIA Jingyu, ITO Masato, OKADA Shigeto	4. 巻 89
2. 論文標題 A Trifluoroacetate-based Concentrated Electrolyte for Symmetrical Aqueous Sodium-ion Battery with NASICON-type Na ₂ VTi(P ₀₄) ₃ Electrodes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 415 ~ 419
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5796/electrochemistry.21-00056	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 H.Baba; K.Nakamoto; A.Nishio; R.Sakamoto; M.Ito; S.Okada
2. 発表標題 (Anti-)NASICON 型 A _{3-x} V _{2-x} Ti _x (P ₀₄) ₃ (A = Li or Na, 0 < x < 2) を用いた濃厚水系対称電池
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K.Nakamoto; J.Bai; L.Zhao; M.Ito; S.Okada; E.Yamamoto; H.Maruyama; M.Tokunaga
2. 発表標題 Aqueous Sodium-Ion Battery with a naphthalene tetracarboxylic diimide (NDI) electrode embedded in a metal-organic framework (MOF)
3. 学会等名 Organic Battery Days 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R.Sakamoto; K.Nakamoto; M.Ito; S.Okada
2. 発表標題 水系 Na イオン電池におけるカオトロピック添加剤による電解質の高濃度化
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 R.Sakamoto; K.Nakamoto; A.Inoishi; M.Ito; N.Yoshinari; T.Konno; Y.Hara; T.Fujii; S.Okada
2 . 発表標題 All-solid-state K-ion Battery with Non-Coulomb Interaction Solid as Electrolyte
3 . 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 H.Baba; K.Nakamoto ;A.Nishio; R.Sakamoto; M.Ito; S.Okada
2 . 発表標題 Aqueous Symmetric Alkaline Metal-Ion Batteries with (anti-)NASICONtype $A_{3-x}V_2-xTi_x(PO_4)_3$ ($A = Li$ or Na , $0 < x < 2$) in Concentrated Electrolyte
3 . 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 M. Zhao, K. Nakamoto, R. Sakamoto, M. Ito, S. Okada
2 . 発表標題 Aqueous Na-Ion/K-Ion Battery with Cyano-Bridged MOF Cathode and Bis(pyrazolate)-Bridged MOF Anode
3 . 学会等名 PRiME 2020 (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 K. Nakamoto, R. Sakamoto, Y. Nishimura, J. Xia, M. Ito, S. Okada
2 . 発表標題 An Aqueous Symmetrical Sodium-Ion Battery Using New Concentrated Sodium Trifluoroacetate Electrolyte
3 . 学会等名 PRiME 2020 (国際学会)
4 . 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計5件

産業財産権の名称 固体電解質を用いた二次電池	発明者 坂本、中本、猪石、 伊藤、岡田、今野、 吉成、藤井、池田	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-185715	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 二次電池用電極活物質及びそれを用いたカリウムイオン二次電池	発明者 中本、岡田、白、坂 本、伊藤、海竇、池 田	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-115489	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 電解液	発明者 岡田、坂本、伊藤、 牛島、高原、小林、 岡田	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2020/41126	出願年 2020年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 水系電解液	発明者 岡田重人、坂本遼、 伊藤正人、高原俊 也、小林涉、岡田昌	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-200778	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 非水系電解液	発明者 岡田重人、坂本遼、 伊藤正人、高原俊 也、小林涉、岡田昌	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-200700	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------