

研究助成報告書（終了）No.1

整理番号	2024-J-80	報告者氏名	Hwang Jinkwang
------	-----------	-------	----------------

研究課題名

ポルフィリン類縁体を用いた次世代電池

＜代表研究者＞ 機関名： 京都大学 職名：助教 氏名： Hwang Jinkwang

＜共同研究者＞ 機関名： 機関名： 機関名： 機関名：
職名： 職名： 職名： 職名：
氏名： 氏名： 氏名： 氏名：

＜研究内容・成果等の要約＞

ポルフィリン類縁体は、生体内や植物内にも存在し、身近な存在である。ポルフィリンの最も重要な物性として、リガンドとしての機能が挙げられる。窒素の非共有電子対が金属イオンに電子対を提供して配位結合を形成し、これを中心空間の中に固定することで金属錯体を形成する。例えば、血液中で酸素を運ぶタンパク質として知られているヘモグロビンには、ヘムと呼ばれるポルフィリンの鉄錯体が含まれている。このヘム中の鉄と酸素が結合することで、酸素が運搬される。

このヘモグロビン中のポルフィリン鉄錯体が血液中で酸素を運ぶメカニズムに着目し、ポルフィリン類縁体を用いてアニオンとカチオンを脱挿入することで充放電可能なデュアルイオン有機正極材料の開発を着想した。デュアルイオン電池は充/放電過程で正極と負極にカチオンとアニオンが別々に貯蔵されるメカニズムで作動する。

本研究では、疑似容量効果を示すポルフィリン類縁体を基盤とし、その構造に酸化還元反応に寄与する官能基を戦略的に導入することで、多電子移動反応 ($n \geq 6$) を誘起し、従来の有機系電極材料を超える高エネルギー密度および高出力密度の実現を目指した。ポルフィリン骨格は、 π 共役系による電子伝達特性と構造設計の自由度を兼ね備えており、これを活用することで、複数の酸化還元サイトを同一分子内に集積させることができる。

その結果、新規ポルフィリン類縁体をベースとした高機能性正極材料の合成に成功した。本材料は、リチウム、ナトリウム、カリウムイオンをキャリアとする二次電池系において、優れた電気化学的特性を示した。具体的には、各アルカリ金属イオン系での充放電試験において、高い容量保持率と優れたレート性能を確認し、従来報告されている有機系正極材料を凌駕する性能を達成した。

現在、本研究では、得られた充放電挙動の詳細な解析を進めるとともに、反応機構の解明に基づく理論的考察を加え、論文投稿に向けた原稿を準備している。本材料の新規構造設計指針および多電子反応を活用した高性能化戦略は、次世代有機電極材料の開発において重要な知見を提供するものであり、エネルギー貯蔵デバイスの高性能化に向けた新たな可能性を示す。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

1. 黄 珍光, 張 劻寧, 松本 一彦, 辛 知映, 電気化学 “ポルフィリン類縁体を用いた高性能の有機正極材料の開発” (In press)

＜研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）＞

研究の目的

ポルフィリン骨格は、強固な平面性と拡張 π 共役を備え、中心金属および周辺置換基の設計自由度が高いことから、電極材料としての潜在性が古くから注目されてきた。しかし従来の有機正極材料では、単分子当たりの有効な電子授受数（n）が限定されることが高エネルギー密度化の制約となつており、また、金属酸化物に匹敵する高電位動作と高速応答性（擬似容量）を両立させる分子設計は未だ十分に開拓されていない。

本研究は、擬似容量効果を示すポルフィリン類縁体を基盤とし、酸化還元能を有する官能基を周辺に集積的に導入することで、多電子移動反応（ $n \geq 6$ ）の実現と、高エネルギー密度および高出力密度の同時達成を目指したものである。具体的には、中心金属として Ni を配位させたポルフィリン中核に対し、周辺へフェロセン様の金属有機ユニットを多点導入することで、(i) 高電位域での連続的な電荷授受、(ii) 擬似容量的挙動、(iii) Li/Na/K の各系での汎用的な作動をねらいとした。

研究の経過

実験設計指針として、(1) ポルフィリン骨格のレドックス、(2) 周辺フェロセンユニットの FeII/FeIII 可逆酸化、(3) π 共役経路の拡張による電子カップリングの強化、(4) 立体障害と分子間相互作用の制御による固相中のイオンアクセス性の改善、を掲げた。

合成面では、Ni ポルフィリンの前駆体合成後、周辺位にアミド/イミド系リンカーを介してフェロセン誘導体を複数導入する多段階機能化を実施し、反応収率と置換数の最適化を進めた。得られた中間体・最終体については、NMR、元素分析、UV-Vis (Soret/Q バンドのシフト)、およびサイクリックボルタメトリー (CV) により、中心金属と周辺置換基のレドックスイベントの存在、ならびに分子内相互作用による電位分布を検証した。

コイン型セルの作製

電池の評価では、Li、Na、K のアルカリ金属を対極／参照とする半電池を組み立てた。有機電池のコイン型セルは、正極として活物質を 70 wt% 含む電極を用いて構成した（カーボンブラック：ポリフッ化ビニリデン（PVDF）バインダー = 25 : 5 wt%、N-エチルピロリジン中で混合）。この混合スラリーをアルミニウム箔上に塗布し、電極の活物質の面積当たり質量は約 1 mg/cm² となるよう調整した。負極にはリチウム金属、ナトリウム金属、カリウム金属（Sigma-Aldrich Chemistry、純度 99.95%）を直径 16 mm の円盤状に切り出し、アルミニウム集電体上に圧着して使用した。電解質には、ガラス纖維フィルター（Whatman GF/A）を 80 °C で真空下にてイオン液体に含浸させたものを用い、グローブボックス内でコインセルを組み立てた。

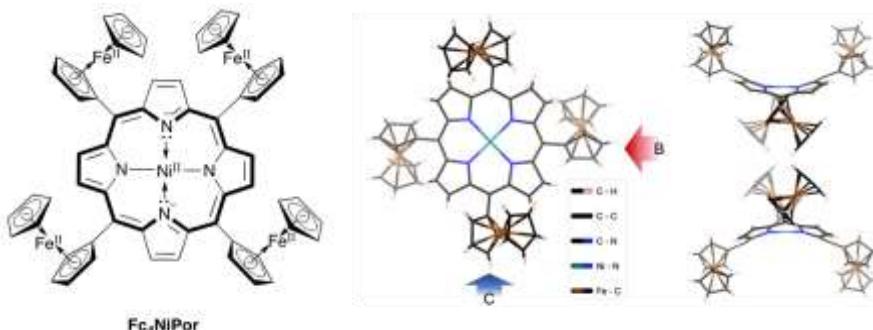


Figure 1. The structure of the synthesized organic electrode (FC4-NiPor).

研究の結果

構造・レドックス特性

Figure 1 の構造図に示すように、Ni ポルフィリン中核の周囲に複数のフェロセン様ユニットが連結された新規分子を得た。CV ポルフィリン骨格由来の高電位酸化波と、周辺フェロセン由来の段階的な酸化波が観測され、溶液系においても多電子移動に対応した複数ピークが現れた。UV-Vis は酸化状態に応じた Soret バンドの可逆シフトを示し、分子全体での電子分極の広がりが示唆された。

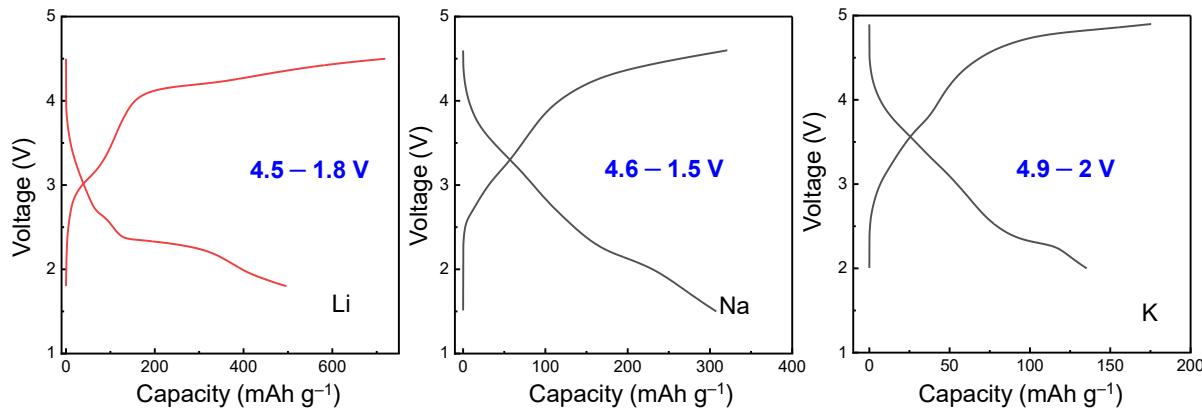


Figure 2 The charge-discharge capacity of FC4-NiPor in Li (left), Na (middle), K (right).

充放電試験結果

K 系半電池における容量-電圧プロファイルは、Figure 2 に示す通り、4.9–2.0 V の電位窓でスローピングな曲線を示し、これは典型的な擬似容量的応答と整合する。初期容量は ~150–200 mAh/g の範囲に達し、一定のレートでの容量保持とクーロン効率は安定に推移した。この結果はより多くの周辺レドックスサイトが活性化される挙動を示した。これは、低電位側へのアクセスが周辺フェロセン様部位および π 共役骨格の還元イベントを引き出し、総電子授受数 n を増加させた結果と解釈できる。

Li および Na 系においても、同分子は高電位側から連続的に容量を発現するスローピング挙動を示し、高い容量を示した。特にリチウム系では 500 mAh g^{-1} の超高容量を、ナトリウム系では 300 mAh g^{-1} の高容量を達成し、この材料が汎用的に利用可能であることを示唆している。さらに、100 サイクル規模の試験においても容量維持率が高く、溶解抑制および溶媒和安定性の観点から分子設計が有効に機能していることが確認された。

考察

多電子移動の分子設計論

本材料の多電子応答は、中心 Ni の高電位酸化還元ではなく、周辺フェロセン様ユニットの段階的酸化、ポルフィリン π 骨格の共役拡張による電子カップリングで成立している。これにより、分子内で電荷が空間的に分散し、個々のレドックスイベントが互いに電子的に結合しながらも完全なピーク分離を示さず、緩やかな電位勾配（スロープ）としてマクロには観測される。電位-容量曲線の連続性は、固相中のイオン挿入が拡散律速に縛られにくいこと、すなわち擬似容量成分の大きさを反映している。

高容量化の要因

Fc₄Por 材料の高容量化は、分子設計と電気化学的メカニズムの複合的な作用によるものである。中心ポルフィリン骨格 (Ni 中心) と周辺 4 つのフェロセンユニットが多重レドックスサイトとして機能し、1 分子あたり $n \geq 6$ の多電子反応を可能にすることで理論容量を大幅に向上させる。さらに、 π 共役構造による電子の非局在化が酸化還元過程での電荷分散を促進し、スローピング型の電位-容量曲線を形成して高速充放電特性を実現する。大きな π 骨格と多点置換による溶解抑制は長期サイクル安定性に寄与し、柔軟なリンカー構造は Li⁺、Na⁺、K⁺ のいずれのカチオンに対しても高いアクセス性を確保する。特に K⁺ は脱溶媒化障壁が低く、表面近傍での高速電荷授受に適しており、フェロセンユニットの低過電圧活性化と π 骨格との電子結合が電子の非局在化をさらに強化する。加えて、電位窓を 4.6–1.5 V に拡張することでポルフィリン骨格の還元反応が活性化され、総電子授受数が増加し、容量が最大化される。これらの要素の相乗効果により、Fc₄Por 材料は Li、Na、K 系において汎用性と高性能を同時に実現する有力な設計戦略であることが示された。

今後の課題と展望

Fc₄Por 材料は Li、Na、K 系において高い容量と優れたサイクル安定性を示したが、実用化に向けては依然としていくつかの課題が残されている。第一に、電極の面密度を増加させた場合におけるイオン拡散および電子伝達経路の最適化が必要であり、厚膜電極での性能低下を抑制する設計が求められる。第二に、電解質との界面安定性をさらに向上させるため、SEI 形成メカニズムの詳細な解明と長期サイクルにおける構造変化の追跡が不可欠である。第三に、分子設計の観点では、中心金属や周辺レドックスユニットの組み合わせを多様化し、電位窓や反応速度を最適化する戦略が有効である。今後は、高エネルギー密度のみならず高出力特性を強化するため、電極構造のナノスケール制御や高導電性複合体の設計が鍵となる。これらの取り組みにより、次世代有機電極材料の商業化可能性は大きく前進すると期待される。

まとめ

本研究では、中心ポルフィリン骨格と 4 つのフェロセンユニットを組み合わせた Fc₄Por 材料を設計・合成し、Li、Na、K 系における電気化学特性を評価した。その結果、分子内の多重レドックスサイトと π 共役構造による電子非局在化が、高容量化と高速充放電特性に寄与することを確認した。特に、リチウム系では 500 mAh/g、ナトリウム系では 300 mAh/g の高容量を達成し、電位窓を拡張することで追加のレドックス反応が活性化され、容量がさらに増加した。また、100 サイクル以上にわたる安定した充放電性能は、分子設計による溶解抑制と界面安定性の向上に起因するものである。本研究は、有機電極材料における多電子反応を活用した高性能化戦略の有効性を実証し、次世代高エネルギー・高出力二次電池の開発に新たな可能性を提示するものである。