

整理番号	2023-J-011	報告者氏名	佐藤宏亮
------	------------	-------	------

研究課題名

テトラアザフルバレン骨格を活用した高電位・高容量有機正極材料の開発

<代表研究者> 機関名：東京科学大学 職名：助教 氏名：佐藤 宏亮

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

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、テトラアザフルバレン(TAF)構造を含む高分子を合成し、リチウムイオン電池の正極材料としての可能性を探求した。TAF 構造を有する低分子化合物は、3 V vs. Li/Li<sup>+</sup>付近の高電位における可逆的なレドックス反応が過去に報告されているが、高分子化の報告は僅少であり、また有機電池材料として応用された例はほとんどない。本研究では、TAF 構造をベンゼン環やベンゾキノン構造で連結した高分子群を設計した。合成を計画した 4 材料のうち、ベンゾキノン構造で TAF 構造を連結した PBIBQ、および架橋剤を加えた NW-PBIBQ を中心にポリマーの合成と電気化学特性を検討した。PBIBQ は、酸触媒存在下エチレングリコール 180 °C条件で合成可能であり、IR や XPS、固体 NMR で合成を確認した。PBIBQ は急速な粒子成長に由来すると推測される 50 nm 程度のナノ粒子として得られ、比表面積の観点から電池特性に有効な構造をしていた。PBIBQ は、3.2V 付近で可逆的な充放電特性を示し、131mAh/g の容量を達成した。しかし、サイクル特性に課題があり、電解液への溶解が原因と考えられる電解液の着色が確認された。そこで、4 官能性のカルボン酸を架橋剤として加えることで、ネットワーク化した NW-PBIBQ の合成を試みた。より酸性度の高いメタンスルホン酸への溶媒変更が必要であったが、NW-PBIBQ の合成に成功した。NW-PBIBQ は、架橋構造により充放電過程における溶解の抑制と、サイクル特性向上を実現した。溶解性に着目して最適な架橋剤濃度を検討した結果、5 mol%の添加で十分な溶解抑制効果があることが分かった。しかし、PBIBQ では粒子が 10 $\mu$ m 弱まで粗大化したことで、固体内のイオン拡散性の低下によるレドックス反応の利用率低下を招き、同じ電流密度において観測される容量は PBIBQ に比べて減少した。今後、ナノ構造付与によるレート特性向上が課題である。総括として、TAF 構造を有する高分子材料が有機電池正極として有用であることを示した。既存のベンゾキノン系正極材料に比べて高い電位、優れたサイクル特性、簡便な合成プロセス、という利点を示した。今後は、NW-PBIBQ のナノ構造最適化や、より TAF 構造を高密度に含む材料である PTIB の性能評価を進める予定である。本研究の成果は学会発表済みであり、今後の論文化も含めて有機電池材料の発展に貢献することが期待される。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

1. 日本化学会秋季事業 第14回 CSJ化学フェスタ 2024

2024/10/23

○相圭亮・佐藤宏亮・稲木信介

「テトラアザフルバレン骨格を活用した高電位・高容量有機正極材料の開発」

2. 東京科学大学 課題研究発表会

2024/12/9

○相圭亮・佐藤宏亮・稲木信介

「テトラアザフルバレン骨格を組み込んだ高電位な有機電池正極材料の開発」

3. 電気化学会第92回大会（発表予定）

2025/3/18-20

○相圭亮・佐藤宏亮・稲木信介

「テトラアザフルバレン構造を活用した高電位有機正極材料の開発」

<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】

本提案は、極めて貴な電位において可逆なレドックス活性を示す、テトラアザフルバレン(TAF)構造(図1)を有する高分子を合成し、有機電池への応用を目指す研究である。

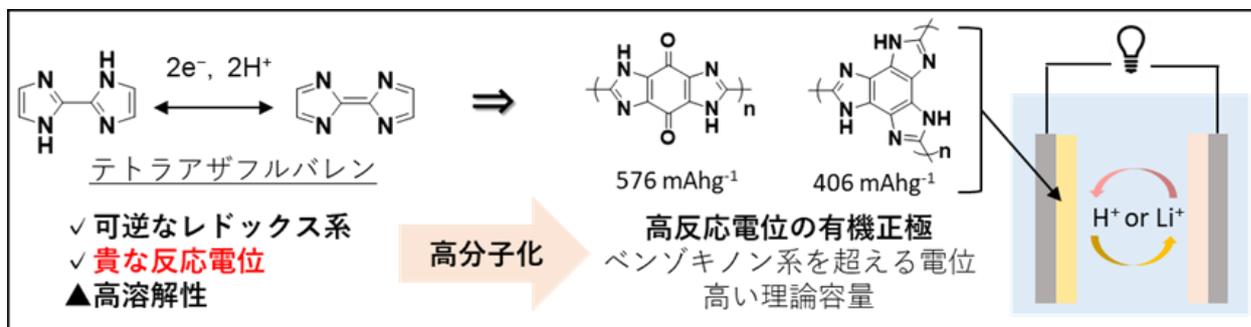


図1 本研究のコンセプト

研究の中間目標は、①標的とする構造の新規高分子の合成法の確立、②電気化学的な特性の調査と有機電池材料としての有用性判断、③有用な材料のファインチューニングによる特性向上、の三段階を設定した。②において、新規に合成したレドックス活性有機高分子の特性を明らかにすること、③の特性向上において、提案する材料が既に報告されている有機電極材料と比較して有用性を見出せるような水準に達すること、を到達すべき研究のゴールとした。

### 【経過】

まず、テトラアザフルバレン構造およびその還元体であるビズイミダゾール構造を高密度に含む高分子材料の構造DIB, DIBQ, TIBを考案した(図2)。また、研究の過程で、PBIBQの特性を向上させるために、多官能性のカルボン酸と共重合したNW-PBIBQを設計した。

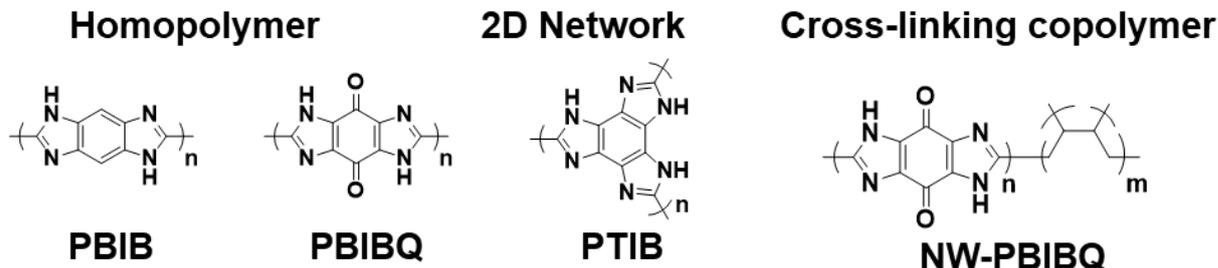


図2 考案した含TAF高分子材料の構造

**分子設計:** 有機電極材料に求められる特性として、①高い理論容量②電解液への不溶性、が挙げられる。①理論容量に関しては、単位重量あたりに可能な限り多くのレドックス活性な骨格を組み込む必要がある。例えば、図2中のDIBおよびDIBQは、それぞれベンゼン環またはベンゾキノン構造でTAF骨格をつなぐことで、この要請を叶えたものである。②の不溶化に関して、高分子は剛直な骨格であり、凝集状態において隣接する自己との分子間相互作用が高い構造が、凝集状態におけるエンタルピー利得を増加させるため好ましい。さらに、多官能性のモノマーを用いてネットワーク化することで、不溶性がさらに向上することが期待される。図2中のポリ(トリイミダゾリノベンゼン)TIBは共有結合性のネットワークポリマーであり、この要請に適合している。また、溶解性の低下手法として、クロスリンクによるネットワークポリマー化を研究課程で着想したため、NW-PBIBQの合成と他のクロスリンカーについても検討した。

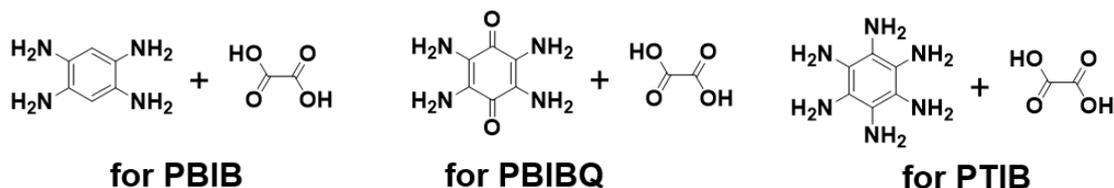
**得られた結論:** 設計した4材料のうち、3材料について合成に成功した。各材料のナノ構造、電気化学特性、とリチウムイオン電池正極材料としての特性を調べた。得られたポリマーはTAF構造に由来するレドックス反応を示し、3.2V vs. Li/Li<sup>+</sup>において可逆な充放電反応が起こることが分かった。特に、PBIBQの構造を架橋することで溶解性を低下せしめたNW-PBIBQについて、高容量・高電位な有機正極材料であることを明らかにした。

## 【結果・考察】

## ①標的材料の合成の検討

まず、TAF 構造をベンゼン環に直鎖状に連結した PBIB について合成を検討した。既報が存在したため、これの再現を試みたが目的物は得られなかった。溶媒や温度、酸触媒の種などいくつかの条件を検討したが、合成できなかった(表 1)。続いて、テトラアミノベンゾキノンを経前駆体とした PBIBQ を検討した。パラトルエンスルホン酸(PTSA)を添加したエチレングリコール、またはメタンスルホン酸を用いることで、高収率で PBIBQ を合成した。また、ヘキサアミノベンゼンから PTIB を類似の条件で合成した。

表 1 標的ポリマーの合成検討



ID	Target	Temp / °C	Time / h	Solvent	Additive	Yield / %
1	PBIB	180	24	EG	PTSA 5 mol%	0
2	PBIB	180	24	diglyme		0
3	PBIB	150	48	EG	(PO <sub>2</sub> OH) <sub>n</sub> 10 mol%	0
4	PBIBQ	180	48	EG	-	0
5	PBIBQ	180	24	EG	PTSA 5 mol%	83
6	PBIBQ	180	24	diglyme	PTSA 5 mol%	89
7	PBIBQ	180	24	MSA	-	81
8	PTIB	180	48	EG	PTSA 5 mol%	74

洗浄による精製後、有効に不溶性ポリマーが得られた ID5 から ID8 について、目的の材料であることを IR・XPS・固体 NMR で確認した。PBIBQ については、50nm 程度の微細粒子からなるナノ構造が確認された ID5 を最適条件とし、以降の測定に用いた。

## ②電気化学特性の解明

合成した PBIBQ と PTIB について、酸性水溶液を電解液としたプロトンバッテリーハーフセルを用いて、プロトン脱挿入を伴う正極材料として機能するか否か確認した(図 3 左)。可逆な酸化電流と還元電流が観測され、プロトンの脱挿入を伴った充放電が可能であることが分かった。しかし、5 サイクル後には電流値の低下と電解液の着色が観測されたため、酸化状態におけるポリマーの分解が示唆された。続いて、電解液を LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC としたリチウムイオンバッテリーのハーフセルにより、リチウムイオン電池正極としての特性を評価した(図 3 a)。PBIBQ は 3.3 V vs. Li/Li<sup>+</sup>に可逆なレドックス反応を示し、2.5-4.2 V vs. Li/Li<sup>+</sup>において 131 mAhg<sup>-1</sup>の容量を示した。この容量は、1 ユニット当たり 2 電子反応した場合の理論容量 274 mAhg<sup>-1</sup>のおよそ半分であり、今回採用したカットオフ電圧の範囲では 1 ユニット当たり 1 電子反応で充放電が起こったと考えられる(図 3 b)。また、充放電時の過電圧が大きく、高電流密度条件では容量が著しく低下した。導電性が低いことや粒子径が大きいことが原因と考えられる。また、サイクル特性を調べたところ、40 サイクル程度から急速に低下する挙動が見られた。100 サイクル充放電後の電池評価セルでは、PBIBQ 由来の着色が確認された。充放電に伴う極性の上昇や分解により、活物質である PBIBQ が電解液に溶解したと推定される。

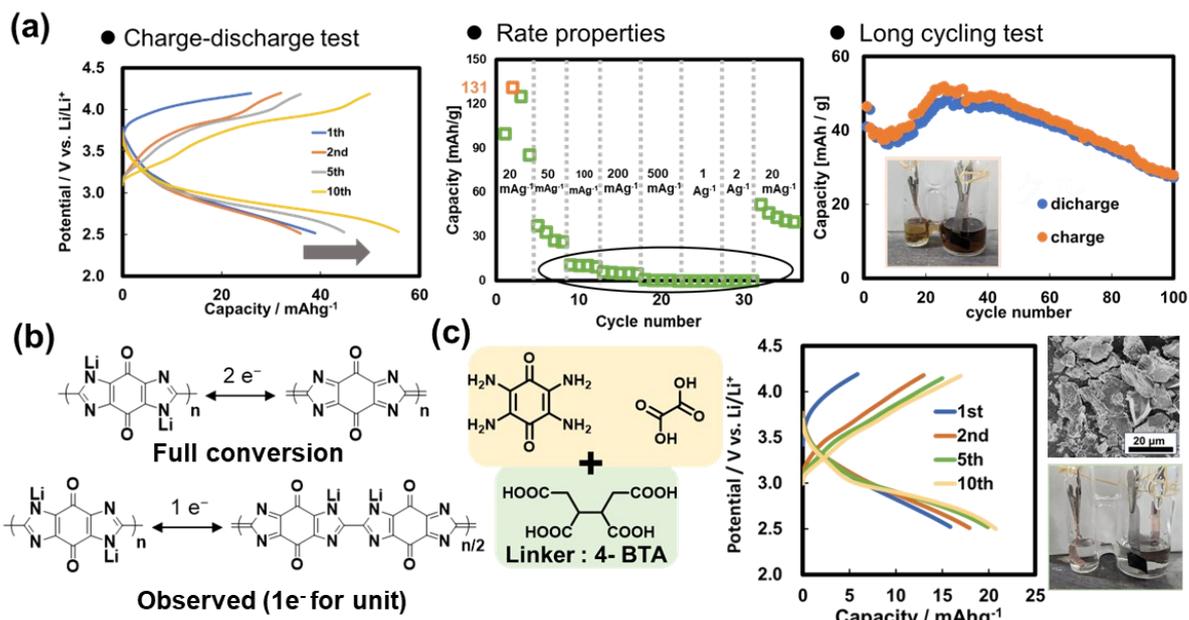


図3 (a) PBIBQ のリチウムイオン電池系における充放電特性 (b)想定される PBIBQ のレドックス反応 (c)NW-PBIBQ の合成と充放電特性、および SEM 像と充放電後のビーカーセルの写真

### ③ネットワーク化によるサイクル特性の向上

そこで、溶解性を低下させるために、PBIBQ の合成時に多官能性のカルボン酸を共重合することで、PBIBQ を架橋してなる NW-PBIBQ の合成を行うことにした。PBIBQ の耐久性を向上せしめるため、4 官能性のカルボン酸である 4-BTA をジアミンユニット基準で 2-20 mol% の割合で加え、MSA を溶媒とする条件で重合した(図 3c)。得られた NW-PBIBQ について、IR・NMR・XPS で生成を確認した。当初、溶解性の低下により急速な固相析出が起り、ナノ粒子状で NW-PBIBQ が得られることを期待したが、実際に得られた粒子は 5~10 μm の粗大な不定形粒子であった(図 3c 内 SEM 像)。NW-PBIBQ をリチウムイオン電池正極として評価すると、PBIBQ と類似した充放電挙動を示した。架橋による効果として、サイクル特性の向上、および複数回充放電試験後の電解液への溶解の抑制を達成した(図 3c 内写真)。架橋剤に当たる 4-BTA の濃度を変えて検討したところ、5 mol% で十分な溶解抑制を達成したことから、この濃度を最適とした。一方で、MW-PBIBQ では同じ電流密度における充放電容量は PBIBQ と比べて低下した。粒子径の粗大化により、固体内のリチウムイオン拡散距離により制限させ得るレドックス反応の利用率が低下したことに由来すると考えられる。

### ④先行研究との比較

既知のベンゾキノン系有機正極材料に対し、本研究で見出した NW-PBIBQ は以下の点で優位性があると判断される。1)既知のベンゾキノン系正極よりも高い 3.2V 付近で充放電が可能であること、2)溶解による劣化の少ない高いサイクル特性を有していること、3)市販の試薬から 1 工程で容易に合成可能であること。また、本研究を通して、以下の新規な着眼点を提示できたといえる。1)TAF 構造が高電位なレドックス活性部位として機能すること、2)共重合戦略により溶解性抑制が可能であること。

### 【結論・展望】

上記を総合して、本研究で提案するテトラアザフルバレン構造を含む材料は、高電位・高容量有機正極材料として有用であることを示した。今後、NW-PBIBQ は、ナノ構造の最適化によるレート特性向上が期待される。

上記の成果は、計 3 件の学会・研究会で発表し、アカデミアの活性化に還元した。NW-PBIBQ の合成およびリチウムイオン電池有機正極としての応用に関して、論文化を予定している。また、高密度ネットワークポリマーである PTIB について、合成や基礎的な物性分析は行ったものの、リチウムイオン電池正極としての詳しい物性評価は途上である。TAF 構造の有用性については本研究期間内に示すことに成功したので、もっとも TAF 構造を高密度に含む PTIB の有機電極材料についても、継続して研究を進める予定である。