

環境調和型高電圧有機電極材料の創製と次世代蓄電機能の開拓 ～共役系の拡張と集積によるアプローチ～

Development of Environmentally Friendly High-Voltage Organic Electrode Materials and Exploration of Next-Generation Energy Storage Functions ~An Approach via Expansion and Integration of Conjugated Systems~

若松 勝洋（関西学院大学 工学部 物質工学課程）

[背景]

持続可能なエネルギー社会の実現に向けて、資源や環境に配慮した安価で高エネルギー密度を有する次世代二次電池の開発は重要である。現在、最も利用されている二次電池は遷移金属酸化物を正極とするリチウムイオン電池（LIB）であるが、資源や環境問題、低コストなどの観点から、有機電極材料を用いた有機二次電池が幅広く研究されてきた。しかしながら、このような有機二次電池の実用化には、有機電極材料由来の低い酸化還元電位に起因するエネルギー密度の低さが課題であった。加えて、LIBでは充放電反応におけるキャリアイオンは Li^+ であるが、Liの資源枯渇問題や社会情勢などによるコスト高騰により、その代替材料の探索が必要不可欠である。そのため、NaやCaなどの資源豊富で安価な金属イオンをキャリアとするポストリチウムイオン電池（PLIB）が次世代電池として注目を集めている。このように有機PLIBの実用化には、有機電極材料の高電圧化が重要である。

近年、テトラオキサペンタセン（TOP）ユニットによる高電圧型有機電極が報告されている。そこでは、TOP骨格内の $p-\pi$ 共役の拡張や電子吸引性置換基の導入により、最高被占軌道（HOMO）準位を低下させた結果、高い酸化電位を実現している^[1]。申請者は、これまでに金属有機構造体（MOF）^[2]や水素結合性有機構造体（HOF）^[3]などの多孔性有機材料（POM）を電極とする高性能LIB・ナトリウムイオン電池（SIB）の開発に取り組んできた。その過程で、POM構造由来の空孔が電解質イオンの脱挿入を促進するだけでなく、芳香族面に対する水平方向の共役系拡張（ $p-\pi$ 共役）と垂直方向の分子集積（ $\pi-\pi$ 相互作用）の相乗効果により、さらなる電子の非局在化と構造安定化を実現し、結果として電解液への溶解抑制が可能であることを見出している。これらの要素は、電池性能の向上において極めて重要な設計因子である。

それらを踏まえ、本研究では、高電圧型有機分子（TOP類似体）に対して、垂直・平面双方の共役系の拡張と集積による更なるHOMO準位の低下および電解液への溶解抑制を共有結合性有機構造体（COF）やMOFなどによって実現し（図1(a))、高性能有機二次電池の開発を行う。特に、これまでに得られたLIBやSIBに関する知見に基づき、SIBを始め、多価イオン電池の開発まで展開を図ることで、実用化を見据えたPLIBの電極材料設計指針の確立を目指す。また、置換基の電子吸引性やCOF・MOF化による共役系の拡張・集積がHOMOエネルギー準位の低下（図1(b))に与える影響について、量子科学計算を用いて解析し、高電圧型有機材料の分子設計指針を確立する。

[測定手法]

上述のようにTOPなどを基盤とするCOFやMOFを正極の活物質とするコインセルを作製する（図2(a))。それを用いて、充放電測定やサイクリックボルタンメトリー測定を行い、酸化還元電位やプラトー電圧、充放電容量などを明らかにする。また、TOPなどの様々な置換基の場合について量子科学計算よりHOMO準位を求め、電気化学測定で得られた酸化電位との比較を行う。加えて、*operando*条件でのX線回折（XRD）やX線吸収微細構造（XAFS）分析などで（図2(b))、充放電中での構造や電子状態の変化を計測するなど、電池反応の可逆性も含め、充放電中における電池反応機構を明らかにする。このように共役系の拡張・集積を用いた高電圧型有機PLIBの反応機構を包括的に解析し、材料科学的な学理構築に繋がるとともに、より高性能なPLIB電極材料の開発へと知見を活かす。その結果、次世代二次電池として高用量、かつ資源やコスト問題を解決する実用的な有機PLIBの実現という社会的にも大きな成果が期待される。

[参考文献]

[1] Y. Zheng et al., *Nano Lett.*, **22**(8), 3473–3479, (2022)., [2] K. Wakamatsu et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **6**(18), 9124–9135 (2023)., [3] K. Wakamatsu et al., *ChemElectroChem*, **11**(8), e202300607 (2024).

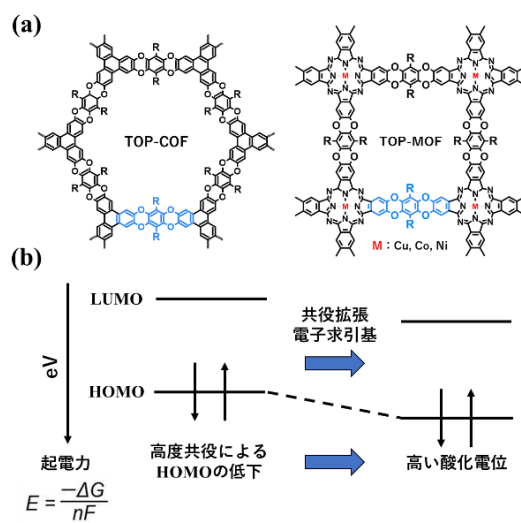


図1 (a) TOP含有POM（青色: TOP部位、R: 電子吸引性基）、(b) 共役系の拡張と集積に基づく高起電力の実現

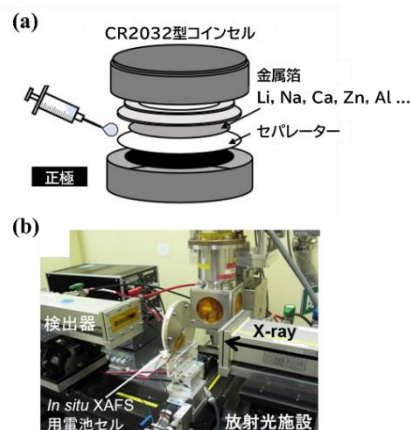


図2 (a) PLIBのセル構造、(b) *operando* 測定のセットアップ