

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05755

研究課題名(和文)ベンゾキノン多量化による高性能有機二次電池正極活物質の開発

研究課題名(英文)Synthesis of novel cathode active materials based on benzoquinone oligomers

研究代表者

松原 浩 (Matsubara, Hiroshi)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20239073

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：従来と比較して数倍のエネルギー密度を持ちサイクル特性に優れた二次電池有機正極活物質の開発を目的に、ベンゾキノン(BQ)多量体の合成と評価を行った。まずBQの二量体であるBBQを合成しその性能を調べたところ、正極活物質として優れていることが分かった。次にBBQに様々な置換基を導入しその効果を検証した。その結果、メトキシ基の導入がBBQのサイクル特性を向上させることが分かった。一方、BQを種々の架橋鎖で結合した化合物やBQ三量体は、BBQよりも性能が低下した。さらにBQやBBQ誘導体のLUMO準位をDFT計算で見積もったところ、作製した二次電池の出力電位との間に強い相間を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機二次電池は重金属を使わないことから、環境負荷が小さく資源問題も発生しづらい次世代の電池である。本研究によりベンゾキノン(BQ)を二量化したBBQが有機二次電池の正極活物質として優れていることが判明した。BBQは実用的な有機二次電池正極材料の有力な候補と言えよう。また、計算により見積もった活物質の軌道準位と電池の出力電位との間に強い相間があることを見出した。本研究は高性能有機正極活物質開発の端緒を開くとともに、活物質の構造と電池性能に関する理論的な指標の構築に寄与できたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to invent novel highly efficient batteries that show several times larger energy densities than those of usual inorganic lithium ion batteries, benzoquinone oligomers have been prepared and evaluated as cathode active materials for lithium ion batteries. BBQ, which is a BQ dimer, was synthesized, revealing that BBQ is superior to BQ as a cathode active material. Various BBQ derivatives were then synthesized to evaluate their properties as cathode active materials. As the results, BBQ with methoxy group improved cyclability of the batteries while bridged BQ and trimer of BQ revealed lower efficiency than BBQ. Finally, strong correlation was found between LUMO of BQ and BBQ derivatives, which is calculated by DFT method, and output voltages of the batteries in which the derivatives worked as cathode active materials.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機二次電池 正極活物質 ベンゾキノン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エネルギーを多量に必要とする現代社会においては、効率の良いエネルギーの利用法と並んで、使い勝手の良い電気エネルギーを如何にしてクリーンにかつ効率よく製造し、蓄積するかが大きな課題となっている。電気エネルギー蓄積の要となるのが二次電池である。この電池の主力は現在、コバルト酸リチウムを用いる無機リチウムイオン電池であるが、そのエネルギー密度には理論的限界があり、電気自動車などの大容量バッテリーに用いる高性能二次電池材料の開発が待ち望まれている。ところで、二次電池の正極活物質としてコバルト酸リチウムの代わりにレドックス活性な有機物を用いると、充放電に複数の電子を関与させることができるようになり、従来と比較して数倍のエネルギー密度を持つ二次電池が得られる。そのため、有機正極活物質を用いた二次電池が数多く研究されているが、エネルギー密度(=容量密度×出力電圧)およびサイクル特性(充放電を繰り返した際の容量密度の保持)の両性質において同時に現行の無機系リチウムイオン電池を凌駕する材料は未だ現れておらず、開発の余地が大きい。

私は平成 24 年度から、レドックス活性な化合物として古くから知られているベンゾキノン(BQ)に強力な電子求引性をもつペルフルオロアルキル(Rf)基を導入することで新たな反応性と機能をもつ材料の開発研究を行ってきた。その結果、合成した BQ を正極活物質として用いることにより、高い放電電圧(3.0-3.2V)を持つ有機二次電池の開発に成功した。また、置換基の電子的・立体的効果が二次電池のサイクル特性に与える影響について調べ、充放電サイクルにおける正極活物質の分解が Rf 基によって抑えられることを見出した。さらにシアノ基やフッ素など強い電子求引性を持つ置換基を組み込んだ BQ を合成したところ、二次電池正極活物質として高い出力電圧を示すことが分かった。一方、この研究によって Rf-BQ 系正極活物質は(1)容量密度は分子量に反比例するため、フッ素の導入によって分子量が大きくなり容量密度が小さい(2)充放電サイクル中に活物質が電極から電解液に溶出し、サイクル特性が劣化する、という2つの問題点を有することが分かった。

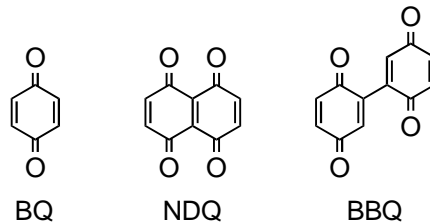
2. 研究の目的

本研究ではこれら2つの課題を克服し、新たなベンゾキノン系高性能有機正極活物質の開発を行うことを目的とした。具体的には「エネルギー密度の改善」および「サイクル特性の改善」を目指した。研究背景で述べたように、有機正極活物質を用いると現行の無機系リチウムイオン電池を遙かに超えるエネルギーを蓄積できる二次電池の開発が可能となる。有機材料の合成には特殊な装置を必要とせず、通常の有機合成設備にて研究を進めることができる。ところが、有機正極活物質の分子構造と出力電圧やサイクル特性等の電池特性を結びつける理論的指標が殆ど存在せず、活物質の分子設計を始め研究開発は手探りの状態であるため、本研究で端緒を開くことも目的とした。

3. 研究の方法

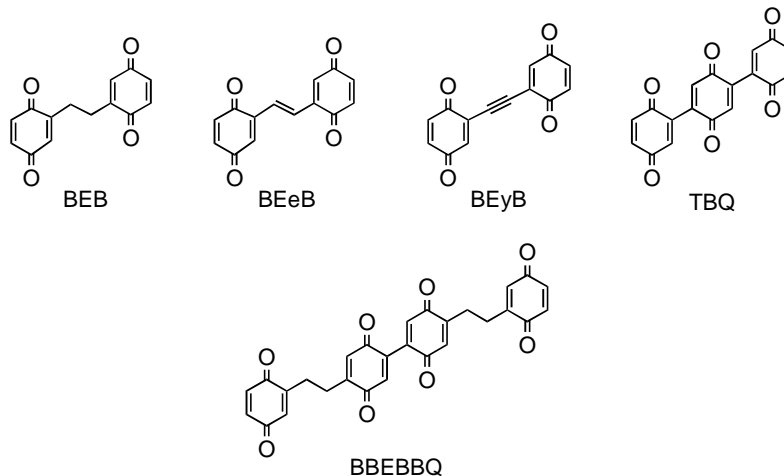
この研究では、ベンゾキノン(BQ)を多量化することによって容量密度とサイクル特性の向上を図るとともに分子構造と電池性能との相間を探索した。研究は以下のように進めた。

(1) BQ の二量体(NDQ および BBQ)を合成し、電気化学的挙動を評価した。さらにこれらを用いて二次電池を作製し、その性能を評価した。



(2) BBQ に種々の置換基を導入した化合物を合成し、電池性能に与える効果を評価した。

(3) BQ 間にエチレン、エテニレン、エチニレン、フェニレンスパーサーを挿入した BEB, BEeB, BEyB, TBQ, BBEBBQ を合成し、架橋鎖が電池性能に与える効果を評価した。



(4) 計算化学を活用して分子構造と電池性能との相間を調べ、高性能な新規有機二次電池正極活物質の候補化合物を探索した。注目したのは、実際に合成した種々の BQ 誘導体における LUMO のエネルギー準位または HOMO-LUMO のエネルギーギャップである。これらを分子軌道法や DFT 計算によって見積もり、出力電位との相間を調べた。さらに構築した相間を基に、計算を使って正極活物質として有力な候補分子の探索も行った。

4. 研究成果

(1) BQ 二量体の合成とその電気化学的挙動および二次電池正極活物質としての評価

BQ 二量体として NDQ と BBQ を合成した。合成条件を検討した結果、NDQ は 1 工程 15%、BBQ は 3 工程、総収率 33% で合成することができた。得られた NDQ と BBQ の酸化還元挙動をサイクリックボルタノグラフィー (CV) で測定した。結果を図 1, 2 に示す。どちらの化合物も溶液中で安定な酸化還元挙動を示した。興味深いことに、予想された 4 電子が関与する反応ではなく、酸化還元には 3 電子が関与することが分かった。

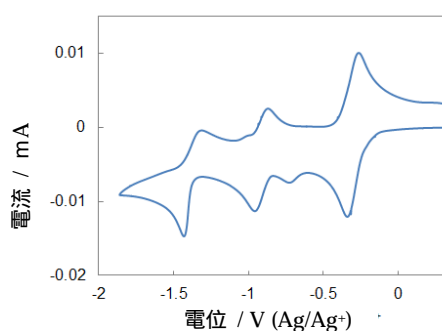


図 1 NDQ の CV

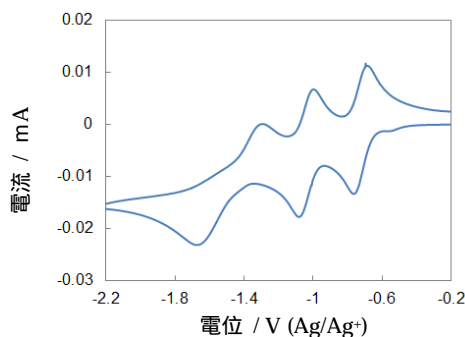


図 2 BBQ の CV

次に NDQ と BBQ を正極活物質とする二次電池を作製し、その充放電挙動を調べた。電解液は EC/DEC、支持電解質には LiPF_6 を用いた。8 回まで充放電を繰り返した結果を図 3, 4 に示す。

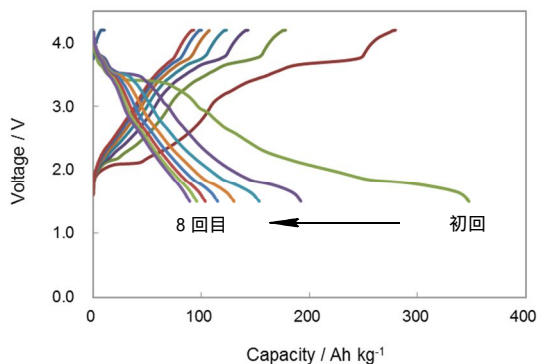


図 3 NDQ の充放電挙動

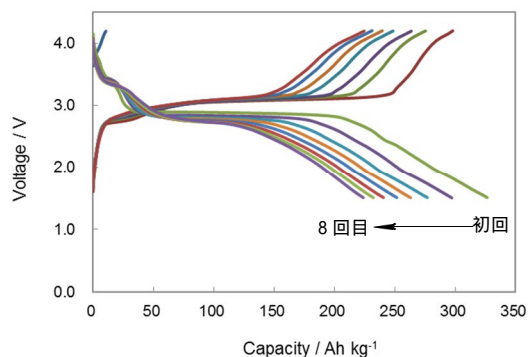


図 4 BBQ の充放電挙動

初回の放電容量は NDQ が 347 Ah/kg 、BBQ は 327 Ah/kg であった。NDQ は出力電位が一定とならないが、BBQ は出力電位 2.8V 付近でプラトーな放電となった。また、どちらの電極でも充放電を繰り返すと活物質の電解液への溶出に伴う容量の低下が見られたが、NDQ の充放電サイクル 20 回目の容量が初回の 19% であるのに対し、BBQ では 57% 保持していることが分かった。従って、BBQ の方が二次電池正極剤として NQ より格段に優れていることが分かった。

(2) BBQ 誘導体の合成とその評価

先の研究で BBQ が正極活物質として優れていることが分かったので、種々の置換基を導入した BBQ を合成し、活物質としての性能を評価した。その結果、 MeO_2 -BBQ が BBQ よりもサイクル特性が優れて要ることが分かった。一方、他の BBQ 誘導体は元の BBQ よりも性能が悪かった。 tBu_2 -BBQ、 MeO_2 -BBQ の充放電挙動と F_2 -BBQ と Cl_2 -BBQ、 tBu_2 -BBQ、 $(\text{MeO})_2$ -BBQ のサイクル特性を図 5, 6 に示す。BBQ のサイクル特性と比較して tBu_2 -BBQ ではほぼ同等、 $(\text{MeO})_2$ -BBQ では BBQ よりもサイクル特性が優れていることが分かる。

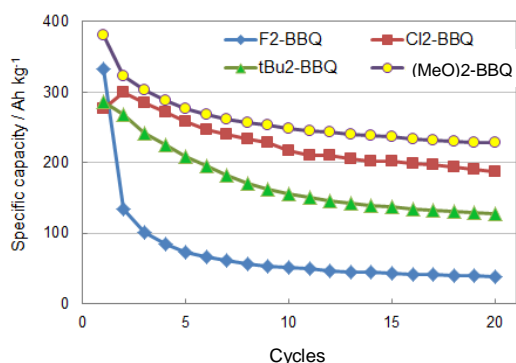


図 5 BBQ 誘導体のサイクル特性

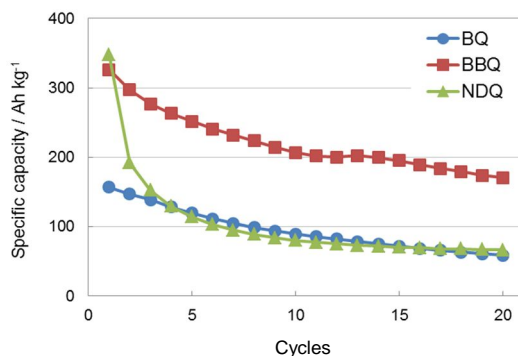


図 6 BQ, NDQ, BBQ のサイクル特性

(3) BQ ユニットを種々の架橋鎖で連結した正極活物質の合成と評価

BQ ユニットを直結した BBQ は正極活物質として優れた性能を有することが分かったが、さらにサイクル特性と容量密度の向上を狙って、BQ ユニットをエチレン、エテニレン、エチニレン、フェニレンで架橋した BEB, BEeB, BEyB, TBQ, および BBQ にエチレンを介して BQ を連結した BBEBBQ を合成し、正極活物質としての性能を評価した。充放電挙動とサイクル特性を図 7 - 10 に示す。充放電挙動は BBQ のそれと類似していたが、容量密度が低く BBQ の $1/4$ 程度しか示さなかった。その原因として、BQ ユニットが完全に独立しておらず分子全体で 2 電子授

受に留まる可能性と、予想に反して溶解度が高くなり、二次電池を組み立てた際に電解液に活物質が溶出してしまうことが考えられる。いずれにしても、BQ ユニートを架橋鎖で連結した化合物および BQ 三量体は、正極活物質として BBQ を越える性能を示すことはなかった。

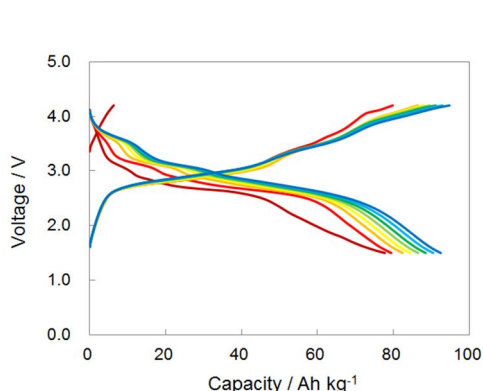


図7 BBEBBQ の充放電挙動

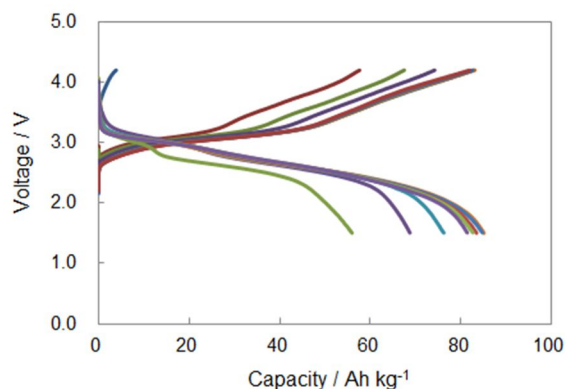


図8 TBQ の充放電挙動

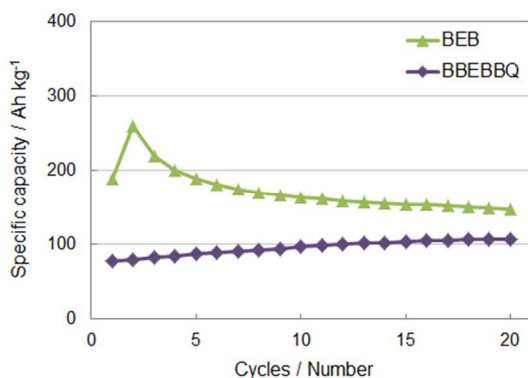


図9 BEB と BBEBBQ のサイクル特性

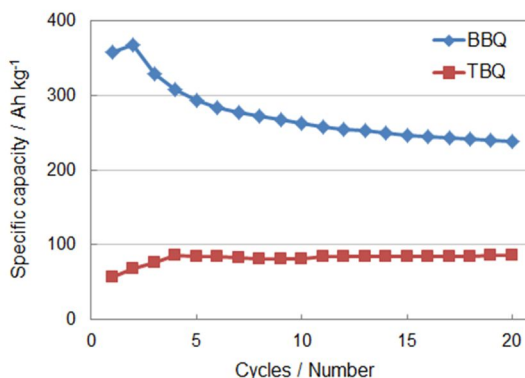
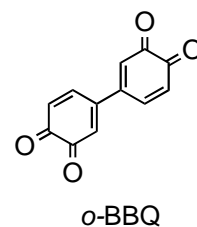


図10 TBQ のサイクル特性

(4) 計算化学を活用した分子構造と電池性能との相関関係の探索

今までに合成したベンゾキノン系化合物について、その HOMO-LUMO Gap または LUMO 準位を DFT 計算 (B3LYP/6-31+G*) によって計算し、正極活物質として使用した際の二次電池の出力電位との相関を調べた。その結果、HOMO-LUMO Gap と出力電位との間には相関が見られなかったが、LUMO 準位と電位との間には強い相関があり、また BQ、BBQ とともに同じ直線に乗ることが分かった。すなわち、キノン系であれば骨格による差は殆どなく、LUMO が低いほど出力電位が大きい。このことは、合成に先立って正極活物質の LUMO を計算すれば二次電池を作製した際の出力電位が予想できることを示唆している。そこで種々のキノン系化合物についてその LUMO 準位を計算で見積もったところ、o-BBQ の LUMO は -4.747 eV と計算され、BBQ のそれ (-4.251 eV) よりも小さいことから、o-BBQ が優れた正極活物質になると予想された。今後、この化合物を軸に研究を進めていく予定である。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 13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 松原 浩	4. 巻 46
2. 論文標題 ベンゾキノン系有機正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池の開発	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 月刊ファインケミカル	6. 最初と最後の頁 43-56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Yokoji, T.; Kameyama, Y.; Maruyama, N.; Matsubara, H.	4. 巻 4
2. 論文標題 High-capacity organic cathode active materials of 2,2'-bis-p-benzoquinone derivatives for rechargeable batteries	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. A	6. 最初と最後の頁 5457-5466
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c5ta10713j	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15件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hiroshi Matsubara, Takato Yokoji, Akihiro Seno
2. 発表標題 Rechargeable Lithium-ion Batteries Using Benzoquinone Derivatives as the Cathode Active Materials,
3. 学会等名 Organic Battery Days, Uppsala, Sweden (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Matsubara, H.; Wang, Z.; Wille, U.; Juaristi, E. et al.	4. 発行年 2017年
2. 出版社 Wiley	5. 総ページ数 4464
3. 書名 Encyclopedia of Physical Organic Chemistry, 6 volumes	

〔産業財産権〕

〔その他〕

発表論文

<http://www.c.s.osakafu-u.ac.jp/~matsu/papers.html>

ペルフルオロアルキル基の電子求引性の利用

<http://www.c.s.osakafu-u.ac.jp/~matsu/research.html>

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
--	---------------------------	-----------------------	----