

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 17 日現在

機関番号：54502

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22750134

研究課題名（和文）高性能二次電池に適した有機正極活物質の検討

研究課題名（英文）Development of Organic Cathode Active Materials for High-performance Secondary Battery

研究代表者

小泉 拓也 (KOIZUMI TAKUYA)

神戸市立工業高等専門学校・応用化学科・准教授

研究者番号：90435438

研究成果の概要（和文）：本研究では現在主流のリチウムイオン電池を凌駕する次世代高性能二次電池の開発をめざして、正極活物質として優れた性質を持つ有機化合物の創成を行った。その結果、フェナジン 5,10-ジオキシドやジチオオキサミド誘導体は多電子型充放電反応を起こし、初回の容量において、リチウムイオン電池の実効容量 (150 Ah/kg) を超えることが明らかとなった。これらの化合物はサイクル特性の改善などを行うことにより、次世代高性能二次電池材料として期待できる。

研究成果の概要（英文）：The electrochemical properties of the secondary organic batteries using phenazine 5,10-dioxide and dithioxamide derivatives as a cathode active material has been investigated. Phenazine 5,10-dioxide showed a large discharge capacity over 600 Ah/kg at the first cycle, and after the first cycle it showed a constant capacity of ~200 Ah/kg on 300 charge/discharge cycles. Dithioxamide showed a discharge capacity *ca.* 450 Ah/kg at the first cycle, which corresponded to the theoretical one. Furthermore, this cell showed a good reversibility, maintaining over 450 Ah/kg during 20 cycles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：エネルギー全般、合成化学、構造・機能材料、電子・電気材料

1. 研究開始当初の背景

エネルギーを必要に応じて貯蔵し、使用することの出来る二次電池は今日の情報社会において重要なものである。しかしながら、現在広く普及しているリチウムイオン電池のさらなる改進は技術的に困難となり、エネルギー密度も限界に近づいている。

そのような中、有機化合物を活物質に利用

した電池として、導電性高分子を電極材料に用いた電池が提案されている。しかし、報告された電池では、充放電容量が制限されるという問題がある。また、安定有機ラジカルである TEMPO 部位を有する PTMA を正極活物質とする有機ラジカル電池が報告されており (図 1)、この電池はリチウムイオン電池の約 10 倍の出力密度と充放電速度を示し、メ

モリー効果は見られず、重金属を使用しない高い環境調和性のため、新規二次電池として有望な材料である。しかし、現段階では充放電容量がリチウムイオン電池の 1/3 程度しかないという欠点がある。

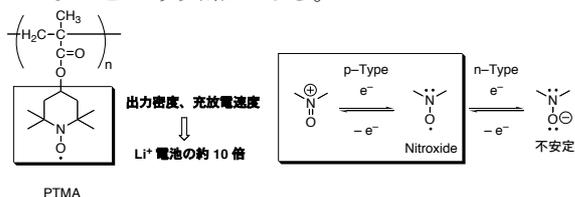


図 1. TEMPO 部位を有する有機ラジカル電池.

そこで我々はより充放電容量の大きい安定有機ラジカルを創成することを目的とし、ニトロニル ニトロキシドラジカルに着目し、芳香環に複数のニトロニル ニトロキシド部位を有する種々の化合物を合成し (図 2)、その電池特性を検討した。

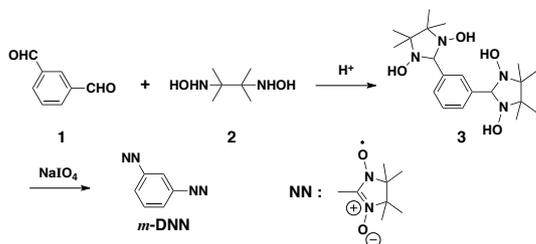


図 2. ニトロニル ニトロキシドの合成.

その結果、*m*-DNN を用いたセル (電解質: LiPF_6 , 電解液: エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート) において、理論容量 (138.0 Ah/kg) の 3 倍以上もの容量密度 (450 Ah/kg) を示すことを明らかにした (図 3)。

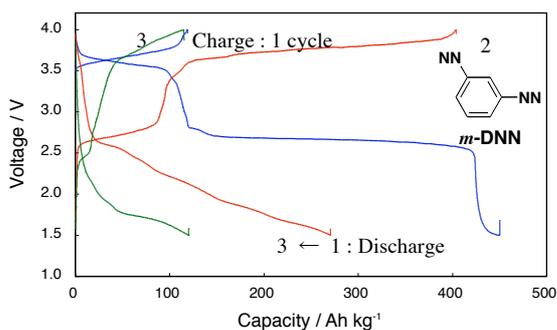


図 3. 1.5 M LiPF_6 /エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート中における *m*-DNN の充放電曲線.

この電池容量はリチウムイオン電池の理論容量 (150 Ah/kg) を遥かに凌ぐ値である。しかし、2 サイクル目以降で容量が激減し、可逆性は見られなかった。

そこで、充放電の可逆性に対する電解質・電解液の効果を検討するため、種々の電解質・電解液を用いて *m*-DNN の充放電測定を行った結果、電解質: $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、電解液:

テトラグライムを用いることで、可逆性の大幅な改善に成功した (図 4)。

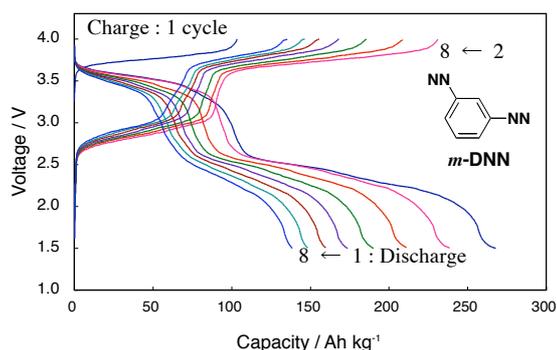
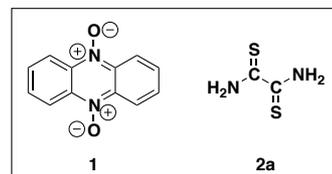


図 4. LiTFSI /テトラグライム中における *m*-DNN の充放電曲線.

以上のように、安定有機ラジカルを正極活物質として用いることで、リチウムイオン電池の実効容量 (150 Ah/kg) を凌ぐ電池の開発に成功したが、正極活物質として安定に使用できるラジカル種が非常に少なく、このことが有機ラジカル電池の研究を著しく制限している。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、これまでにない充放電容量を示す有機化合物の設計・合成および電池特性の検討を行い、次世代高性能二次電池の開発をめざす。その候補として電子受容性が高いフェナジン 5,10-ジオキシド (1) およびジチオオキサミド (2a) に着目し、それらの誘導体を合成し、その電池特性 (CV 測定による酸化還元電位、可逆性などの充放電挙動) を明らかにすることを目的とする。



3. 研究の方法

フェナジン 5,10-ジオキシド (1) の合成は図 5 に示すようにフェナジンを酸化することにより行った。

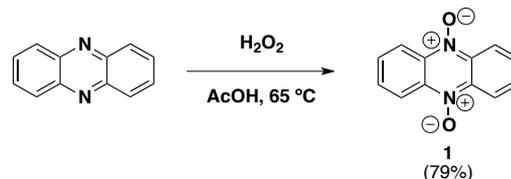


図 5. フェナジン 5,10-ジオキシド (1) の合成.

合成した 1 を使い、電極 (1/VGCF-H (繊維状炭素)/PTFE = 10/80/10) を作成し、リチウム金属を負極とするセルを構成した。電解液は 1.5 M LiPF_6 を含むエチレンカーボネ

ート/ジエチルカーボネート混合溶媒(体積比 3/7)を用いた。このセルをカットオフ電圧 1.5~4.2 V、電流値 40 mA/kg (0.2 C) で充放電を繰り返した。

また、ジチオオキサミド (**2a**) は市販品を精製せずにそのまま用いた。また、ジチオオキサミド誘導体の充放電測定は電極 (2/ VGCF-H (繊維状炭素)/PTFE = 10/80/10) を作成し、リチウム金属を負極とするセルを構成した。電解液は 1 M LiPF₆ を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶媒(体積比 3/7)、および 1 当量の [LiN(SO₃CF₃)₂ (LiTFSI)] を含むエチレングリコール系オリゴマーを用いた。このセルをカットオフ電圧 1.5~4.2 V、電流値 0.1 mA/cm² で充放電し、電気化学的性質を測定した

4. 研究成果

フェナジン 5,10-ジオキシド (**1**) の合成は図 5 に示すようにフェナジンを酸化することにより行い、収率 79% で赤色針状結晶として得られた。図 6 に予想される **1** の充放電反応機構を示す。

このように **1** の高いアクセプター性による 2 電子が反応に関与した可逆な酸化還元反応が起こると予想していたが(この際の理論容量は 252.6 Ah/kg)、実際の充放電挙動は異なるものであった。[正極活物質の 1 分子あたりの理論容量 = $Z \cdot F / 3.6 \cdot Mw$ (Z : 反応電子数, F : ファラデー定数, Mw : 分子量) で算出される。]

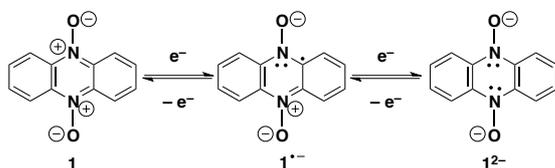


図 6. **1** の予想される充放電反応.

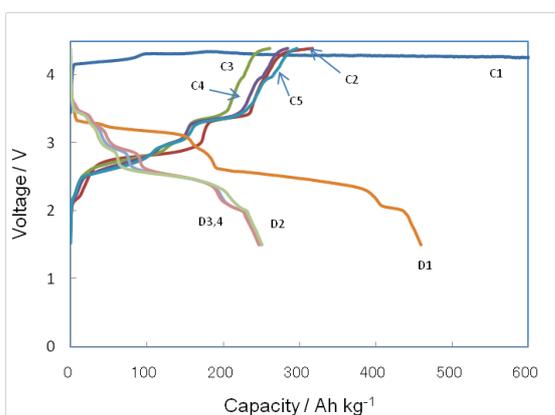


図 7. 1.5 M LiPF₆/エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート中における **1** の充放電曲線.

合成した **1** を正極活物質、電解質には LiPF₆/エチレンカーボネート/ジエチルカーボ

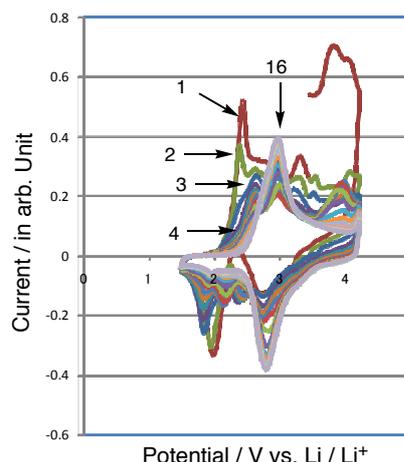


図 8. 1.5 M LiPF₆/エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート中における **1** の電極 CV (スキャン速度: 0.33 mV/sec).

ネート (体積比 3/7) を用い、室温で充放電測定を行った結果を図 7 に示す。1 サイクル目の放電において、リチウムイオン電池の実効容量 (150 Ah/kg) を遥かに凌ぐ 450 Ah/kg を超える高い電池容量を示したが、2 サイクル目以降は容量が減少し、約 250 Ah/kg で可逆な充放電を繰り返すという結果を得た。なお、興味深いことに充放電をさらに 300 回繰り返しても容量が維持されるという結果が得られており、実用的可能性が強く示唆される。

しかし、1 サイクル目の放電反応において、450 Ah/kg を超える高い電池容量を示したこと、また **1** を正極活物質とする電池の電極 CV 測定を行った結果、酸化-還元ピークがサイクルの進行によって変化し、最終的に単一の酸化-還元ピーク (2.7 V vs. Li/Li⁺) に収束していることから (図 8)、**1** が図 6 に示す反応以外の反応を受けていることが考えられる。

以上のことから、充放電反応中で **1** が異なる構造の化合物に変化し、この化合物が放電容量 約 250 Ah/kg の可逆的な充放電反応を担っていることが考えられる。

そこで、充放電後のセルをクロロホルムにて抽出後、生成物の単離をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム) にて試みたところ、フェナジン (**3**) とともに、*N,N'*-ビス(エトキシカルボニル)-5,10-ジヒドロフェナジン (**4**) が収率 65% で得られた。

以上の結果から、充放電初期反応の反応機構の考察を行った (図 9)。まず、**1** がプロトン源存在下、2 電子還元により、**3** に還元される。この反応は 1,2,4-ベンゾトリアジン 1,4-ジオキシドの酵素還元反応においても提唱されている反応機構である。さらに生成した **3** は 2 電子還元を受け、中間体 **I** を経由し、電解液であるジエチルカーボネート (DEC) と反応することで **4** の生成が説明で

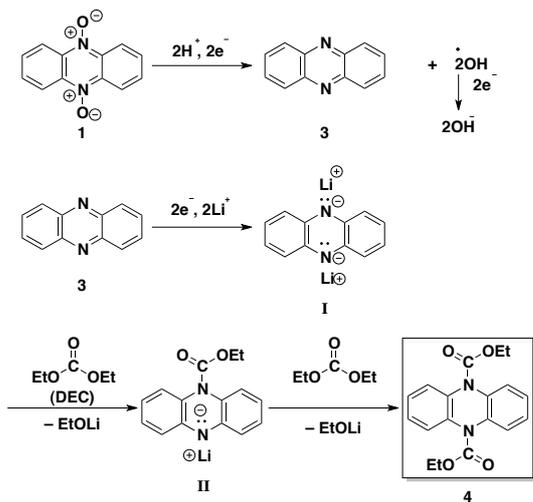


図 9.1 の充放電初期反応の反応

きる。このように充放電初期反応では多電子が関与しており、初回の放電で理論容量を大きく超えた値 (480 Ah/kg) を示したことが説明できる。

続いて、さらに充放電回数を繰り返したセルの分析を行った結果、薄層クロマトグラフィーにて数種類の化合物を確認した。また、非常に高極性の成分を確認したことから、一部ポリマーらしき生成物も生成していると考えられる。

そこで、充放電過程において、生成すると考えられるポリマー構造と反応機構を図 10 に示す。

図 9 に示したように鍵中間体として **4** が生

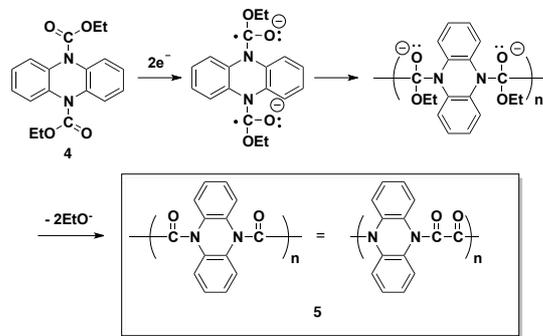


図 10. 充放電過程における考えられるポリマー化反応.

成した後、この **4** が 2 電子還元によりラジカルアニオン種を与え、このラジカルアニオン種のカップリング反応、続くエトキシドイオンの脱離反応を経て、オキサミド型ポリマー **5** が生成すると考えられる。このポリマー **5** は図 11 に示すような充放電反応が考えら

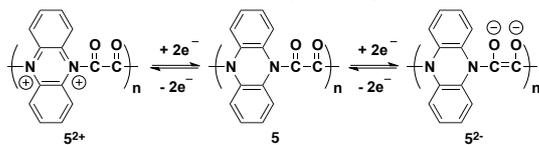


図 11. オキサミド型ポリマー **5** の充放電反応.

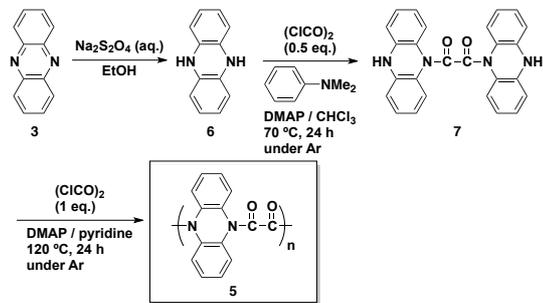


図 12. オキサミド型ポリマー **5** の合成.

れ、2 電子反応の場合、理論容量は 227 Ah/kg、4 電子反応では 454 Ah/kg となる。そこで、ポリマー **5** の合成を行い、充放電測定を室温で行った (図 12)。合成は **3** を 5,10-ジヒドロフェナジン (**6**) に還元後、0.5 当量の塩化オキサリルと反応させることにより、**7** を合成した。**7** を基質として塩化オキサリルとの重縮合反応により、**5** を合成したが、正確な重合度や分子量は现阶段では明らかになっていない。

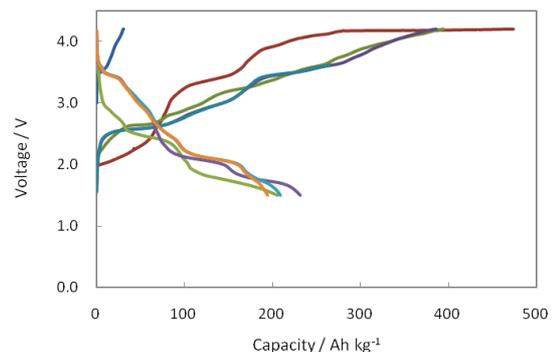


図 13. 1.5 M LiPF_6 /エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート中における **5** の充放電曲線.

図 13 に合成した **5** の充放電測定結果を示す。これより、放電容量は約 200 Ah/kg であることが明らかになった。4 電子が反応に関与した場合、理論容量は 454 Ah/kg となるが、実際はその半分程度であった。このことから **5** は目的としていた高容量密度化合物ではないことが示唆された。しかし、このポリマー **5** が鍵中間体として、高容量密度化合物が生成している可能性が高いと考えられる。

以上のように、フェナジン 5,10-ジオキシド (**1**) を正極活物質に用いた電池を作成し、その充放電挙動を調査した結果、リチウムイオン電池の実効容量 (150 Ah/kg) を超え (250 Ah/kg)、300 回充放電を繰り返しても安定であることを明らかにした。また、**1** は充放電反応中、オキサミド型ポリマーに変化している可能性が高いことを明らかにした。このことから、オキサミド構造は多電子型電極活物質に有効であると考えられる。

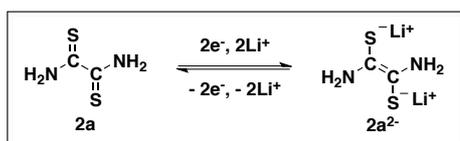


図 14. ジチオオキサミド (**2a**) の予想される充放電反応.

そこで図 14 に示すように、少なくとも充放電反応に 2 電子が関与すると考えられるジチオオキサミド (**2a**) に着目した。この化合物は還元体において、負電荷が硫黄上に存在するため、酸素上に存在するオキサミドと比べてアニオンが安定であると考えられる。なお、この際の理論容量は 446 Ah/kg となる。そこで、**2a** を正極活物質に用いた電池を作成し、その充放電特性の検討 [電解質: LiPF₆/エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート (体積比 3/7) を使用] を行った (図 15)。

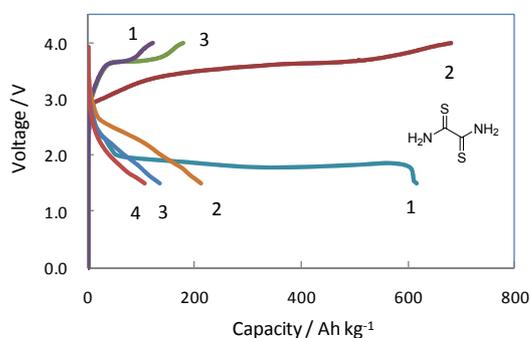


図 15. 1.5 M LiPF₆/エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート中における **2a** の充放電曲線.

測定は充電から行った。その結果、初回放電容量が 2 電子反応の理論容量 (446 Ah/kg) を大きく超える 600 Ah/kg に達することが明らかになった。この値はリチウムイオン電池の実効容量 (150 Ah/kg) も遥かに超えている。そこで、この高容量化について考察を行った (図 16)。

図 15 において、約 150 Ah/kg の容量が初回の充電反応において観測されていることから、**2a** が何らかの化合物に酸化されていると考えられる。この容量は **2a** の 2 電子反応の理論容量 (446 Ah/kg) よりも小さい値であることから、1 電子反応が起こっていると考え

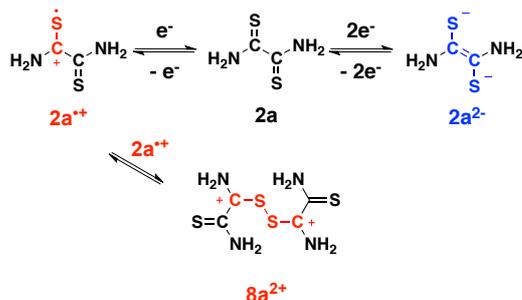


図 16. 考えられる **2a** の充放電反応.

られる。以上のことから、この充電過程において、**2a** は 1 電子酸化を受け、**2a⁺** に変化している可能性が高い。この **2a⁺** は不安定であるため、速やかに二量化を受け、**8a²⁺** に変化していると考えられる。続く放電過程において、生成した **8a²⁺** から **2a** への 1 電子還元を経て、生成した **2a** がさらに 2 電子還元を受け、**2a²⁻** に変化していると考えられる。このように、初回の充放電反応において、3 電子反応が進行していることがわかった。実際、**2a** の 3 電子反応の理論容量は 669 Ah/kg であることから、上述の反応を矛盾なく説明できる。

このように **2a** は優れた正極活物質であるがサイクル数の増加に伴い、容量が急激に減少していくことがわかった。この容量減少については、活物質である **2a** あるいは充放電反応中に発生した中間体が電解質に溶出していることが原因であると考えられる。

そこで、**2a** のサイクル特性に対する電解質の効果について検討を行った。電解質として、[LiN(SO₃CF₃)₂] (LiTFSI) を含むエチレングリコール系オリゴマーを用い、**2a** の充放電測定を行った (図 17)。

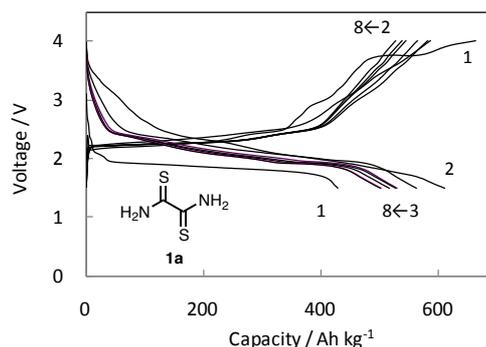


図 17. 4.6 M LiTFSI/テトラグリム中における **2a** の充放電曲線.

測定は放電から行った。初回放電において、約 400 Ah/kg の容量を示したことから、2 電子還元が考えられる。次いで、充電過程では容量が約 600 Ah/kg であることから、電解質に関わらず、3 電子反応が進行していることがわかった。

一方、サイクル特性は電解質を変更したことにより、2 サイクル目以降でも大幅な容量改善が見られ、20 サイクル以降も容量が 450 Ah/kg を超えることがわかった。

次に、種々のジチオオキサミド誘導体の合成を行い、それらの充放電挙動を調査した。*N*-メチルジチオオキサミド (**2b**) および *N,N'*-ジメチルジチオオキサミド (**2c**) は図

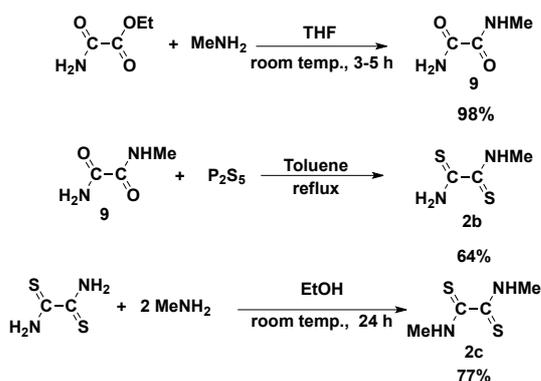


図 18. 2b および 2c の合成.

18 に示した方法により、合成した。

図 19 に *N*-メチルジチオオキサミド (**2b**) の充放電曲線を示す。この際、LiTFSI/スルホン系電解質を用いた。初回の充電において、2 電子反応の理論容量 (399 A/kg) に相当する容量 (350 A/kg) を示したことから、**2b** は 2 電子酸化を受けたと考えられる。しかし、初回放電において、2 電子反応の理論容量を上回り、600 Ah/kg 以上の容量に達することがわかった。**2b** の 3 電子反応の際の理論容量は 535 Ah/kg である。このことは、この放電過程において、少なくとも 3 電子以上が反応に関与していることを示唆している。この高容量化については、現在検討中である。また、この場合も緩やかに容量減少が見られ、活物質の電解質への溶出が考えられる。

最後に **2c** の充放電曲線 (LiTFSI/テトラグライム系電解質を使用) を示す (図 20)。初回放電時に 2 電子反応の理論容量 (361.6 Ah/kg) を超えた容量を示したことから、3 電子が反応に関与していることがわかった。しかし、分子量の増加により、ジチオオキサミドよりも低容量であること、ならびにサイクル数の増加による容量減少が見られることがわかった。この際も、活物質が電解質に溶出しているためであると考えられる。

以上、本研究では次世代高性能二次電池の開発を目的とし、フェナジン 5,10-ジオキシド (**1**) およびジチオオキサミド (**2a**) に着目

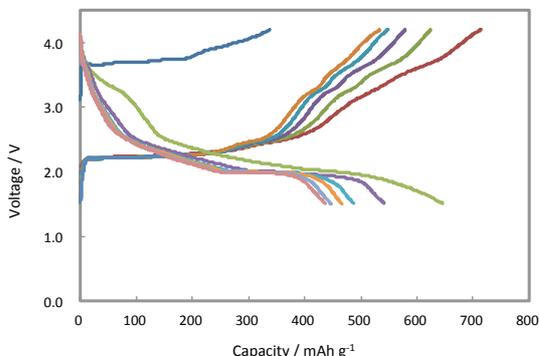


図 19. 1.0 M LiTFSI / EiPS 中における **2b** の充放電曲線.

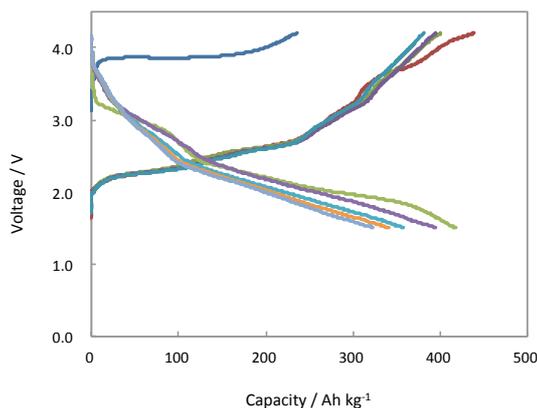


図 20. 4.6 M LiTFSI/テトラグライム中における **2c** の充放電曲線.

し、それらの誘導体を合成し、その電池特性の検討を行った。その結果、これらの化合物は多電子型活物質であり、リチウムイオン電池を凌駕する容量を示すことが明らかになった。このことから、これらの化合物は高性能二次電池正極活物質として、有望であると考えられる。

しかし、いずれの場合も解決すべき問題は残っているため、今後実用化に向けて、さらなる検討が必要であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 17 件)

- (1) 小泉拓也, 他, 「Charge-discharge Behavior of Secondary Organic Battery Using Phenazine Derivatives as Cathode Active Material」, PACIFICHEM 2010, 2010 年 12 月 20 日, ハワイコンベンションセンター (アメリカ)
- (2) 小泉拓也, 他, 「ジチオオキサミドおよびその関連化合物を正極活物質とする有機二次電池の充放電挙動」, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小泉 拓也 (KOIZUMI TAKUYA)
神戸市立工業高等専門学校・応用化学科・准教授
研究者番号：90435438

(2) 研究協力者

三浦 洋三 (YOZO MIURA)
稲畑ファインテック株式会社・技術顧問
(元大阪市立大学大学院・工学研究科・教授)
研究者番号：50047312