

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750191

研究課題名(和文)有機活物質によるリチウム二次電池レアメタル正極の代替

研究課題名(英文) Replacement of rare metal oxides-based positive electrode materials used in rechargeable lithium batteries by redox active organic compounds

研究代表者

八尾 勝 (YAO, Masaru)

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・主任研究員

研究者番号：30510060

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：リチウム二次電池の電極材料として通常用いられているレアメタル酸化物を、酸化還元活性な有機物で完全に代替することで、低環境負荷な二次電池を創出できる。本研究では、高容量活物質であるベンゾキノン誘導体を用いた電極の長寿命化に取り組んだ。幾つかの誘導体を合成・検討したところ、電極材料の電解液への溶解性と電極寿命とは相関があることを見出し、特にイオン性置換基の導入が長寿命化と高容量化の両立に対して有効であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Using a series of redox active organic compounds, instead of rare (minor) metal oxides, in rechargeable lithium batteries is a way to alleviate the resource problem. To realize such organic rechargeable batteries, the development of a high-performance organic active material, which satisfies both of high capacity and long cycle-life, is indispensable. In this study, we evaluated several organic positive-electrode active materials based on the benzoquinone skeleton, and found a correlation between the cycle-stability and the solubility in the electrolyte solvent. In particular, the introduction of small polar groups was revealed to be an effective way to improve the cycle-life performance of organic active materials without sacrificing the discharge capacities. The obtained experimental results will contribute to the development of a new organic active material that can tolerate many cycles.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 / 機能材料・デバイス

キーワード：リチウム二次電池 有機活物質 レアメタル代替

1. 研究開始当初の背景

近年のポータブル機器の普及に従い、電源としての電池への要求が高まり、中でも従来の水系二次電池と比較して高いエネルギー密度を有するリチウム二次電池の市場が拡大している。その一方でリチウム二次電池には多量のレアメタルが使われており、低コスト化や更なる用途の拡大を阻んでいる。レアメタルが主に使用されている電池部材はコバルト酸リチウム(LiCoO₂)に代表される正極材料(活物質)である。他にはニッケル酸リチウム(LiNiO₂)やマンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)、またこれらを組み合わせたいわゆる三元系材料(LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂)等が用いられているが、レアメタル酸化物が中心であり、資源的制約の観点から使用量の低減や材料の代替が必要とされている。

その代替材料の一候補として酸化還元活性な有機材料が挙げられる。レアメタルを本質的に全く含まない有機材料を活物質として用いることで資源的制約からの解放が可能となる上に、有機系材料に特徴的な多電子移動型の酸化還元反応が利用できれば、電極の高容量化にもつながる。しかしながら、報告されている有機系電極材料の中でも、高容量のものは寿命特性に問題を抱える場合が多く、高容量かつ長寿命の材料の報告はほとんどない。そのため、新たな分子設計に基づいた材料開発が求められている。

2. 研究の目的

筆者らは、既にベンゾキノン誘導体が高容量の電極材料として機能することを見出し、報告している。本研究では、有機材料を探索・設計・合成することで、電極材料として的高性能化を目指し、同時に未解明な点も多い充放電機構の解明を目的とした。

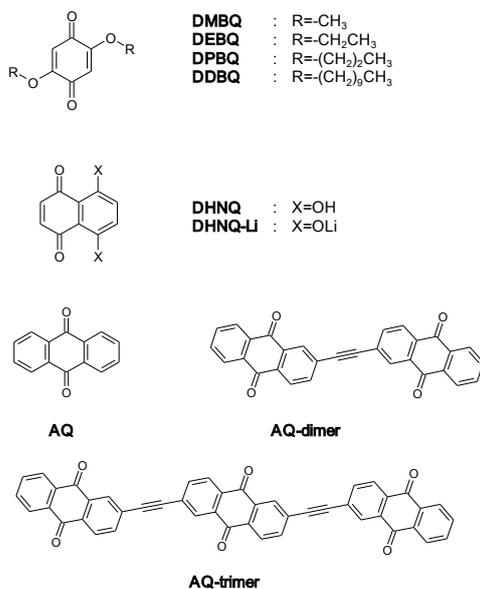


図1. 本研究で用いた各種有機活物質。

3. 研究の方法

活物質として、図1に示した化合物を使用した。図中のDMBQやDHNQ、AQは購入したものをそのまま用いた。その他の化合物は常法に従い合成した。有機活物質と導電助剤(アセチレンブラック)および結着剤(PTFE)を重量比4:5:1で混合してシートを作製し、アルミニウムメッシュへ圧着して正極とした。負極にリチウム箔をセパレーターにガラスフィルターを用いたコイン型半電池(IEC R2032)を作製し、充放電特性を評価した。

電荷担体の分析に関しては、所定の充放電を経た電極から活物質を抽出し、得られた溶液について、核磁気共鳴分光法を用いて⁷Li核の信号を測定した。試料由来の信号強度と内部標準試料を比較することで、Li濃度を算出した。

4. 研究成果

(1)アルコキシベンゾキノン類におけるアルキル基の長さとのサイクル寿命の相関性

独自に見出した有機正極材料であるジメトキシベンゾキノン(図1, DMBQ)のアルコキシ基の鎖長を変更させた誘導体(図1, DEBQ, DPBQ, DDBQ)を合成し、サイクル特性へ及ぼす影響を検討した。合成した誘導体を用いた電極の初回放電曲線を図2に示す。これらの化合物は2段の電位平坦部を有す

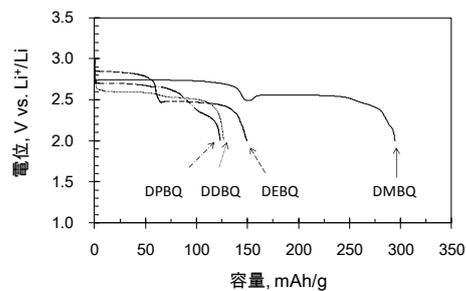


図2. アルコキシベンゾキノン類を用いた電極の初回放電曲線。

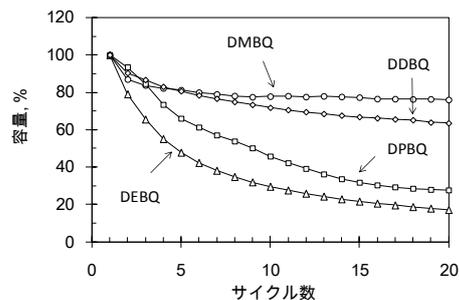


図3. アルコキシベンゾキノン類を用いた電極のサイクル特性。[発表論文②より引用]

る放電曲線を示すことが多く、2電子移動型の酸化還元挙動を反映しているものと考えられる。これらの化合物を用いた電極のサイクル特性を示したのが図3である。電極材料の電解液への溶解性を測定した結果、DMBQの値が最も低く、最大値を示したのはDEBQであった(DMBQ: 0.6 mg/cm^3 ; DEBQ: $1.0 \times 10^2 \text{ mg/cm}^3$; DPBQ: $2.5 \times 10 \text{ mg/cm}^3$; DDBQ: 1.0 mg/cm^3)。得られた溶解度とサイクル特性を整理したところ、それらには相関があることが分かり、有機電極材料の電解液への溶解性を下げることが電極の長寿命化に対して有効であることを見出された。

(2)イオン性基導入によるナフトキノン誘導体の長寿命化

本テーマでは、イオン性置換基の導入の効果を検討した。筆者らは、以前、イオン性置換基としてスルホネート基(-SO₃Na)の導入がサイクル特性の改善に効果があることを報告したが、スルホネート基は分子量が大きく、そのため、容量が小さくなる欠点があった。そこで、今回、より小さいイオン性基を有する化合物としてリチウムフェノラートを検討した。具体的にはジヒドロキシナフトキノン(図1, DHNQ)およびそのリチウム塩(図1, DHNQ-Li)の比較を行った。

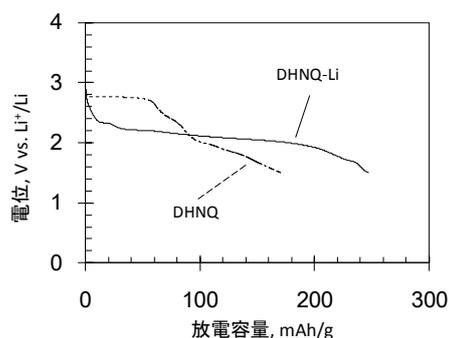


図4. アルコキシベンゾキノン類を用いた電極の初回放電曲線。[発表論文①より引用]

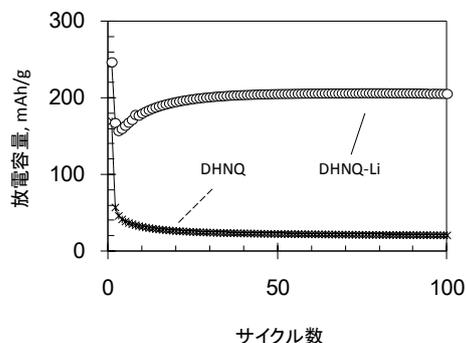


図5. アルコキシベンゾキノン類を用いた電極のサイクル特性。[発表論文①より引用]

図4は初回の放電曲線であるが、DHNQよりDHNQ-Liの方が大きい容量を示した。サイクル特性に関しては、DHNQの放電容量はサイクルを重ねると急激に低下することに対し、DHNQ-Liでは比較的安定なサイクル特性が得られ、100サイクル後も200mAh/gの容量を維持していた。活物質がイオン性になったことで、電解液への溶解性が劇的に低減したことを反映していると考えられる。DHNQ-Liについて得られた容量は、筆者らが以前に報告した長寿命活物質であるインディゴカルミンの2倍近い値である。以上より、分子量の小さいイオン性置換基を導入することで、電極の高容量化と長寿命化の両立することが可能であることが示された。

(3)オリゴマー化によるアントラキノン誘導体の長寿命化

置換基の導入効果とは別に、酸化還元活性サイトのオリゴマー化がサイクル特性に及ぼす影響を検討した。本テーマでは、多環構造を有するキノンの一種であるアントラキノン(図1, AQ)の二量体および三量体(図1, AQ-dimer, AQ-trimer)を新規に合成し、活物質としての評価を行った。一般に、ポリマー化を行うと放電容量の低下や、充放電における電位平坦部の減少が見られることが多い。一方、オリゴマー化においては、そのような影響は小さかった。さらに、分子量が増加するに従い、サイクル特性が改善する傾向が見られた。特に三量体では、50サイクルの間にほとんど劣化は見られなかった(図6)。このように、電極活性部位のオリゴマー化は、放電容量を低下させることなくサイクル特性を向上させる上で有効であることが見出された。

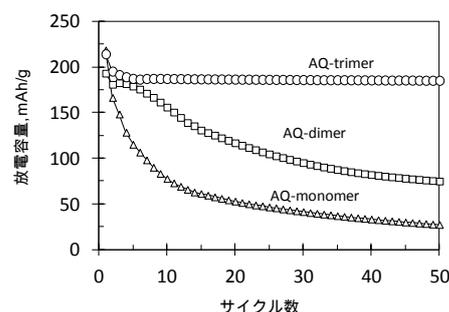


図6. アントラキノンオリゴマーを用いた電極のサイクル特性。

(4)キノン類の電極反応に伴うリチウムイオンの挙動の解明

充放電機構の解析で重要なものの一つに電荷担体の分析が挙げられる。特に有機活物質の場合は、アニオンの吸蔵-放出によるタイプカリウム等のカチオンの出入りによる

タイプかを検証する必要がある。既報の有機電極材料においては、充放電過程におけるリチウムイオンの関与は想定されていたものの確証は提案されていなかった。

今回、リチウムイオンの定量に核磁気共鳴測定($^7\text{Li-NMR}$)を行う独自の方法を考案し、電荷担体の分析を行った。ここでは、化合物としてDHNQ-Liを用いた。所定の充放電を経た電極から抽出した溶液中のリチウムイオン濃度をNMRのスペクトル強度から算出した結果が図7(a)である。図7(b)にはDHNQ-Liの充放電に伴い、1分子に対してリチウムイオンが2から4の間で動くことと仮定したモデルを示したが、このモデルの挙動を図7(a)内では点線で表している。実線で表した実測の挙動とモデルの挙動は比較的良好であって、DHNQ-Liの充放電に伴い、リチウムイオンが分子へ授受が起こっている証拠が得られた。

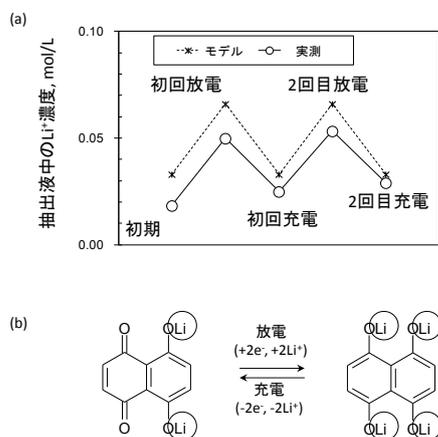


図 7. DHNQ-Li 電極の充放電における電荷担体の分析。(a) $^7\text{Li-NMR}$ を用いた DHNQ-Li 電極内のリチウムイオン濃度の変化の測定、および(b)想定される充放電のモデル。[発表論文②より引用]

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)

[雑誌論文] (計 2 件)

① Masaru Yao, Tatsuhiro Numoto, Miho Araki, Hisanori Ando, Hiroyuki T. Takeshita, Tetsu Kiyobayashi, "Long cycle-life organic electrode material based on an ionic naphthoquinone derivative for rechargeable batteries", *Energy Procedia*, in press, 査読有.

② Masaru Yao, Hisanori Ando, Tetsu Kiyobayashi, "Dialkoxynaphthoquinone-type active materials for rechargeable lithium

batteries: the effect of the alkoxy group length on the cycle-stability", *Energy Procedia*, 34, 880–887 (2013), DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.825, 査読有.

[学会発表] (計 3 件)

① Masaru Yao, Hisanori Ando, Tetsu Kiyobayashi, "Redox Active Oligomers Synthesized from Anthraquinone for Use in Rechargeable Lithium Batteries", 17th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2014), Jun. 10 (2014), Como, Italy.

② Masaru Yao, Tatsuhiro Numoto, Miho Araki, Hisanori Ando, Hiroyuki T. Takeshita, Tetsu Kiyobayashi, "Long cycle-life organic electrode material based on an ionic naphthoquinone derivative for rechargeable batteries", 11th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES 2012), Dec. 20 (2013), Phuket, Thailand.

③ Masaru Yao, Hisanori Ando, Tetsu Kiyobayashi, "Dialkoxynaphthoquinone-type active materials for rechargeable lithium batteries: the effect of the alkoxy group length on the cycle-stability", 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES 2012), Dec. 06 (2012), Ubon-ratchathani, Thailand.

[図書]

-

[産業財産権]

-

[その他]

-

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八尾 勝 (YAO, Masaru)

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキタスエネルギー研究部門・主任研究員

研究者番号：30510060

(2) 研究分担者

-

(3) 連携研究者

-