

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 19 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550213

研究課題名(和文) フッ素系電子受容体の合成とそれを用いた二次電池正極材の開発

研究課題名(英文) Synthesis of electron acceptors involving fluorine atoms and their application to organic cathode active materials

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)・准教授

研究者番号：20239073

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フルオラス化合物において未開発な性質であるペルフルオロアルキル基の強力な電子求引性を活用した高性能の酸化剤を合成し、さらにこの特長を活かした機能性電子材料、すなわちフッ素系二次電池正極材料の開発を行った。以下に成果を述べる。(1)ベンゾキノンにペルフルオロアルキル基を導入したところ、強い酸化剤となることを見出した。(2)合成したベンゾキノン類を用いて二次電池を作製した。その結果、3V程度の高い出力電圧を示した。一方、臭素を導入したベンゾキノンが容量密度は小さいものの、サイクル特性が最も良い結果となった。(3)更なるサイクル特性の改善を目指しベンゾキノン類の多量化を検討した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed novel powerful oxidisers and cathode active materials of organic secondary batteries utilizing electron-withdrawing effect of perfluoroalkyl groups.

1,4-Benzoquinone derivatives bearing perfluoroalkyl groups (fluorous benzoquinones) were prepared and employed in the deprotection of silyl ethers. In addition, the prepared fluorous benzoquinones were evaluated as cathode active materials in rechargeable batteries; the cells exhibited higher voltage (3 V) in their charge-discharge curves. The fluorous benzoquinones effectively worked as positive-electrode materials, with improved charge-discharge cycle performance in the cells due to the stability of the benzoquinones toward decomposition during cycling. Bromine-substituted benzoquinones revealed high stability in charge-discharge cycle performance. We also attempted benzoquinone dimers and trimers to improve stability in charge and discharge cycle performance of the cells.

研究分野：有機合成化学

キーワード：ベンゾキノン 酸化剤 有機二次電池 正極活物質

1. 研究開始当初の背景

(1) 高度にフッ素化された化合物は、通常の有機溶媒に溶解せず、新たな相（フルオラス相）を形成することが知られている。この性質（フルオラス性）を利用し、触媒にフルオラス性を付与することで、それらを効率的に回収し、再利用できることが 1994 年に Horváth と Rábai によって示された。この研究以降、触媒や反応剤をフルオラス化し、その回収・再利用を目指す研究が、盛んに行われてきた。我々は申請時までにフルオラスメディアが持つ大きな比重と高い疎有機性を活用した新規な合成手法であるフェイズ・パニシング法を提案する一方、有機/フルオラス両親媒性溶媒やフルオラス強塩基の開発を行い、本邦に於けるフルオラス研究の一翼を担ってきた。

(2) フルオラス性を触媒や反応剤に付与するには、ペルフルオロアルキル基を触媒や反応剤母核に導入することによって行う。この際、2~3 のメチレンスペーサーを母核とペルフルオロアルキル基との間に挿入し、ペルフルオロアルキル基の強い電子求引性を打ち消すことが一般的に行われる。つまり、ペルフルオロアルキル基はフルオラス性を発現するためだけに導入されており、いわば物理的な性質のみが使われているに過ぎない。我々は、有機/フルオラス両親媒性溶媒やフルオラス強塩基を開発する過程において、ペルフルオロアルキル基の未開拓な性質、すなわち化学的な特性である大きな電子求引性を活用し、強力な電子受容体、すなわち酸化剤が開発できないかと考えた。さらに有機電子受容体はリチウムイオン電池に替わる高容量の有機二次電池用正極活物質として注目されていたことから、新たな高性能正極活物質の開発への展開も予想される。

2. 研究の目的

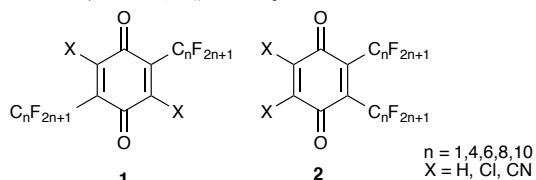
(1) 本研究ではベンゾキノン (BQ) 骨格にペルフルオロアルキル基を導入することで同アルキル基の電子求引性を利用した強力な酸化剤、および二次電池正極活物質を開発することを目的とした。開発する BQ 系酸化剤においては、ペルフルオロアルキル基の持つフルオラス性はそのまま利用できるため、本研究が目指す新規フルオラス化合物は反応後の分離・回収も容易であると予想される。

(2) 更に本研究では、ペルフルオロアルキル基を持つ BQ 系二次電池正極剤の開発を目指した。これらの化合物においては、フッ素原子の導入により電子受容能が向上すると同時に安定性も増大すると考えられ、新たな二次電池材料として大いに期待できる。ところで、フッ素原子の持つ電子求引性を利用した研究は、医薬品を初め多岐にわたっているが、ペルフルオロアルキル基の電子的な特性を生かした酸化剤の研究は、ペルフルオロセレン酸を用いた酸化反応が一例知られているのみであり、その後新たな発表は全くなされ

ていない。フルオラス化学は先に述べたように Horváth と Rábai らの先駆的な研究以降、ペルフルオロアルキル基をタグとして用いる研究のみに留まり、フルオラス化合物の他の用途を未だ模索している状況にある。この局面にあつて、本研究はフルオラス化学の新しい側面を切り開くものである。

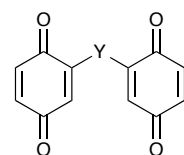
3. 研究の方法

(1) 以下に示したベンゾキノン誘導体を合成し、得られた化合物の酸化還元電位をサイクリックボルタンメトリーにて測定することで酸化力を評価した。



また、ケイ素化合物の酸化分解反応にこれらの化合物を試して実際の反応における酸化力を調べた。一方、フルオラス性については有機溶媒とフルオラス溶媒間の分配係数を測定することで評価した。

(2) さらに合成したペルフルオロアルキル基を有する BQ 誘導体を用いて二次電池を作製した。具体的には、合成したベンゾキノン誘導体を正極活物質として用いて電極を作製し、電極の酸化還元特性を調べた。次に得られた電極と種々の電解液を用いてコインセルを作製し、容量密度やエネルギー密度、充放電特性、サイクル特性などを評価した。また、更なる電池性能の向上を目指してフルオラス BQ を二量化させた化合物 3 の合成も行った。



3 (Y = CH₂CH₂, none, CH=CH, C≡C)

4. 研究成果

(1) ペルフルオロアルキル基やシアノ基を導入した BQ 誘導体を種々合成し、その酸化力を評価した。その結果、合成したベンゾキノン類は DDQ には及ばないもののクロラニルなどよりも強い酸化力を有することが分かった (図 1)。

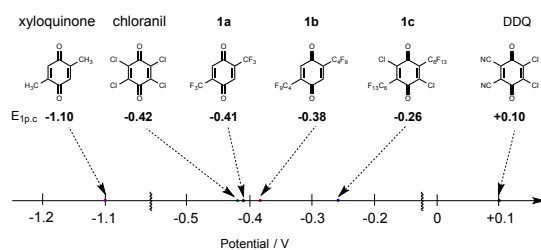
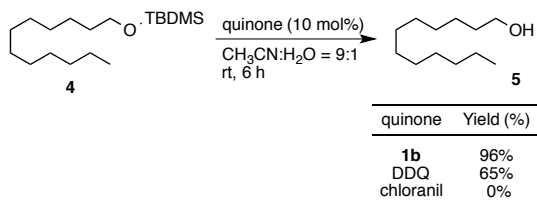


図 1. ベンゾキノン類の第一還元電位

また合成した BQ 類を用いてシリル基の解裂反応を試みたところ、化合物 **1b** では TBDMS 基を選択的に脱保護できることが分かった。反応例を以下に示す。化合物 **1b** は DDQ やクロラニルよりも良好な反応性を示した。



さらに BQ 類のフルオラス性を有機相/フルオラス相間の分配係数によって調べた。結果を図 2 に示す。

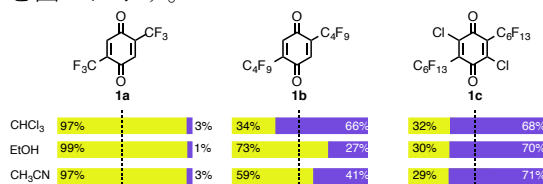


図 2. フルオラス BQ 類の分配係数

CF₃ 基を導入した **1a** はフルオラス性を殆ど示さないのに対し、C₄F₉ や C₆F₁₃ 基を持つ **1b** や **1c** はフルオラス性を示し、フルオラス性溶媒によって回収できることが分かった。

(2) ペルフルオロアルキル基やシアノ基を導入した BQ 誘導体について、二次電池正極活物質としての性能を評価した。その結果、例えば電子供与性置換基であるメチル基を導入した CH₃-BQ では放電電圧が 2.7 V である (図 3) のに対し、トリフルオロメチル基を導入した CF₃-BQ では 3.0 V となった (図 4)。すなわち、BQ 骨格に強力な電子求引性置換基を導入すると大きな出力電圧を有する正極活物質を開発できることが分かった。さらに CH₃-BQ は充放電によって活物質が分解するのに対し、CF₃-BQ は充放電を繰り返したときに容量密度は減少するものの、充放電曲線に殆ど変化がないことから、CF₃ 基によってアニオン種が安定化していると考えられる。

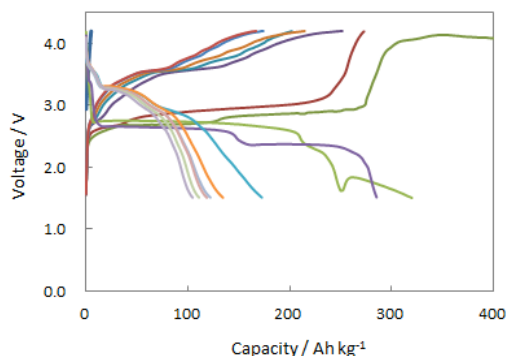


図 3. CH₃-BQ を正極活物質として用いた二次電池の充放電挙動

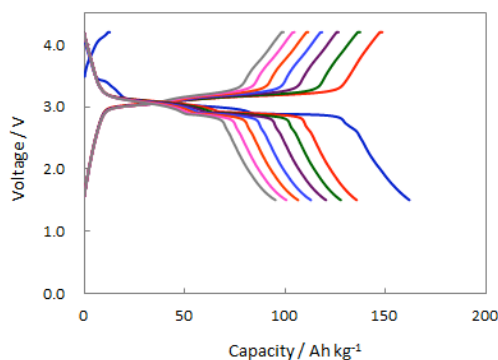


図 4. CF₃-BQ を正極活物質として用いた二次電池の充放電挙動

ペルフルオロアルキル基によるアニオンの安定化は DFT 計算によっても支持された。すなわち、CF₃ 基を導入した BQ では還元体 **A** および **B** のリチウムがフッ素によって配位され、安定化することが DFT 計算によって見出された (図 5)。

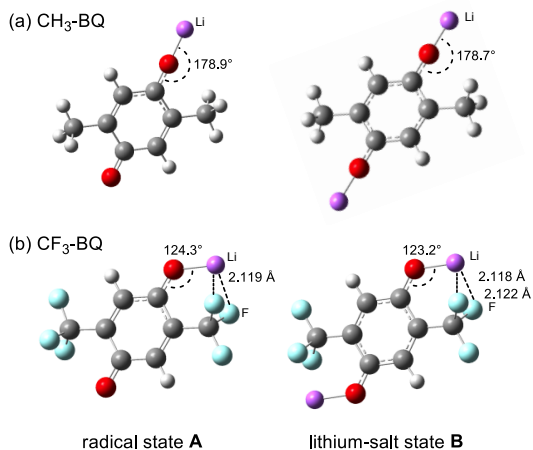
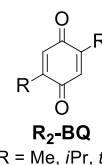


図 5. DFT 計算による BQ 還元体 **A** および **B** の最安定構造

(3) 大きさの異なる種々の置換基 BQ 骨格に導入し、置換基の立体的効果が電池性能に及ぼす影響を調べた。例えば、電子的影響はあまり変わらないが、高さが大きく異なるアルキル基を導入した BQ を正極活物質として用いたコインセルを作製し、電池性能を比較した。その結果、立体的に高い置換基 (高高さ: *t*Bu > *i*Pr > Me) を有する BQ 誘導体ほど充放電を繰り返しても容量密度が低下しない、すなわち優れたサイクル特性を示すことが分かった (図 6)。またハロゲンを導入した BQ のうち、臭素をもつ BQ では容量密度は小さいものの、15 回充放電を繰り返した後の容量密度が初回の 98% と非常によいサイクル特性を示すことを見出した。



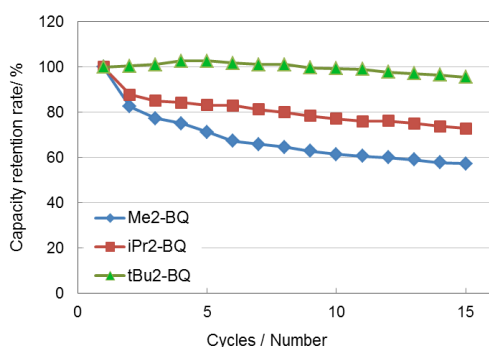
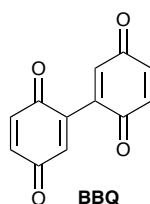


図6. 嵩高さの異なるアルキル置換基がサイクル特性に及ぼす影響

(4) BQ系正極活物質は適切な置換基を導入することで電圧やサイクル維持率の向上を図ることができたが、同時に置換基の導入によって容量密度の低下を招いてしまう欠点を有している。そのため、電池性能の改善方法に更なる工夫が必要であることが分かった。そこで、BQ骨格を拡張することで電池性能の向上を目指した。その結果、BQの多量化が容量密度や電圧の上昇に効果的であることを見出した。例えばBQの二量体であるBBQは三電子受容体として機能し、高い初期放電容量及び優れたサイクル特性を示した。今後、さらに多量体の分子設計と合成・評価を行い、高性能正極活物質の開発に結びつけたい。



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13件)

① Takato Yokoji, Yuki Kameyama, Shun Sakaida, Norihiko Maruyama, Masaharu Satoh, Hiroshi Matsubara, "Steric Effects on the Cyclability of Benzoquinone-type Organic Cathode Active Materials for Rechargeable Batteries" *Chemistry Letters* **2015**, 44, 1726-1728. 査読あり, DOI: 10.1246/c1.150836

② Takato Yokoji, Hiroshi Matsubara, Masaharu Satoh, "Rechargeable organic lithium-ion batteries using electron-deficient benzoquinones as positive-electrode materials with high discharge voltages" *Journal of Material Chemistry A* **2014**, 2, 19347-19354. 査読あり, DOI: 10.1039/C4TA02812K

③ Hiroshi Matsubara, Takahiko Maegawa, Yasuaki Kita, Takato Yokoji, Akira Nomoto,

"Synthesis and properties of fluorous benzoquinones and their application in deprotection of silyl ethers" *Organic & Biomolecular Chemistry* **2014**, 12, 5442-5447. 査読あり, DOI: 10.1039/C4OB00783B

[学会発表] (計31件)

① ベンゾキノン多量体のリチウムイオン二次電池用正極活物質への利用, 横地崇人・坂井田 俊・丸山則彦・佐藤正春・松原 浩, 第56回電池討論会, 愛知県産業労働センター(愛知県名古屋市), 2015年11月13日.

② 二次電池用ベンゾキノン系有機正極活物質におけるサイクル特性の改善, 横地崇人・亀山侑季・坂井田 俊・丸山則彦・佐藤正春・松原 浩, 日本化学会第95春季年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市), 2015年3月26日.

③ ハロゲンを有するベンゾキノン系化合物の二次電池正極活物質への利用, 横地崇人・松原 浩, 2014 ハロゲン利用ミニシンポジウム(第7回臭素化学懇話会年会), 日本大学理工学部駿河台キャンパス(東京都千代田区), 2014年12月12日.

④ 2,2'-Bis-p-benzoquinone 誘導体のリチウムイオン電池用正極活物質への利用, 横地崇人・松原 浩・佐藤正春, 第55回電池討論会, 国立京都国際会館(京都市), 2014年11月21日.

⑤ ハロゲンを有するベンゾキノン誘導体の二次電池への応用, 横地崇人・松原 浩・佐藤正春, 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学(愛知県名古屋市), 2014年3月27日.

⑥ 電子求引性置換基を有するベンゾキノン誘導体の二次電池正極活物質への利用, 横地崇人, 松原 浩, 佐藤正春, 第54回電池討論会, 大阪国際会議場(大阪市), 2013年10月7日.

⑦ フッ素及びペルフルオロアルキル基を有するベンゾキノン類の合成と二次電池正極活物質への利用, 横地崇人, 松原 浩, 第36回フッ素化学討論会, つくば国際会議場(茨城県つくば市), 2013年10月4日.

⑧ ベンゾキノン誘導体の二次電池への応用, 横地崇人, 松原 浩, 佐藤正春, 日本化学会第93春季年会, 立命館大学びわこ草津キャンパス(滋賀県草津市), 2013年3月23日.

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松原 浩 (MATSUBARA Hiroshi)
大阪府立大学・理学系研究科・准教授
研究者番号: 20239073