

称号及び氏名 博士(理学) 横地 崇人

学位授与の日付 平成 28 年 3 月 31 日

論文名 **Benzoquinone-type Organic Cathode Active Materials for Rechargeable Lithium-ion Batteries**  
(ベンゾキノン系リチウムイオン二次電池正極活物質の開発)

論文審査委員 主査 松原 浩  
副査 柳 日馨  
副査 佐藤 正明  
副査 松坂 裕之

# Benzoquinone-type Organic Cathode Active Materials for Rechargeable Lithium-ion Batteries

(ベンゾキノン系リチウムイオン二次電池正極活物質の開発)

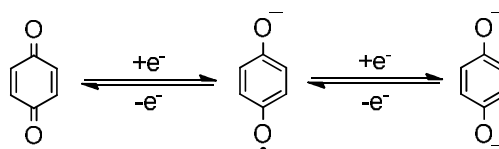
## 学位論文の要旨

理学系研究科 分子科学専攻  
横地 崇人

### 1. 緒言

電気エネルギーを有効に蓄積し使用することが必須となっている現代では、二次電池の存在が不可欠となっている。リチウムイオン二次電池 (LIB) は、エネルギー密度や変換効率の高さから携帯電話等の電源として広く普及しており、蓄電システム等への応用研究も行われている [1]。しかしながら、現行の LIB では容量が不十分であるため、例えば電気自動車に利用すると航続距離の短さが問題となる。そこで近年、現行の LIB の高容量化が求められ、新規高エネルギー密度二次電池の研究開発が盛んに行われている。LIB の正極活物質に用いられているコバルト酸リチウムは、サイクル特性や電圧等で優れた性能を示すが、酸化還元反応に寄与する電子数が一電子であるため容量密度の低さが課題となっている。多電子の授受が可能となる有機化合物を正極活物質に利用することで大幅なエネルギー密度の改善が可能であり、さらには、重金属フリーな低環境負荷型の二次電池としても期待できる [2]。本研究では、二次電池の高容量化を目的に、現行の無機系 LIB に代わる次世代二次電池の開発を見据えた新規有機正極活物質の開発を行った。

有機系正極活物質はこれまでも報告されているが、低分子有機正極活物質はサイクル特性が低いため、高分子化合物が主要となっていた。しかし、高分子有機活物質は単量体に比べ電圧や容量密度等の低下をもたらすケースもある。そこで最近では、固体電解質を用いたセル等が開発され、低分子有機化合物でも高サイクル特性が期待できることが分かってきた [3]。そのため、低分子有機正極活物質が近年注目を集めつつあるが、中でもカルボニル化合物は容量密度が大きく、構造多様性に優れている [4]。最も代表的なカルボニル化合物であるベンゾキノン (BQ) 誘導体は二電子の関与する可逆な酸化還元反応を示し (Scheme 1)、基本骨格の分子量が小さいため高容量密度が期待できる分子として注目される。しかし、これまでに検討されたのはほとんどが市販の BQ 誘導体であり、有機合成化学に立脚した低分子有機正極活物質の開発は行われていない。そこで私は、高性能が期待できる BQ 系正極活物質を種々合成し、LIB 用正極活物質としての利用を検討した。また同時に、活物質の分子構造と電池性能との関係性の解明にも取り組んだ。



Scheme 1 Reversible redox reactions for BQ.

## 2. BQ 骨格への電子求引性置換基の導入による電圧の向上

BQ 系正極活物質は高容量密度を示す点で優れているが、放電電圧の低さが課題であった。そこで、BQ に電子求引性置換基を導入することで電圧の上昇が期待できると考えた。電子求引性置換基として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、二次電池正極活物質としての利用を検討した。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 CH<sub>3</sub>-BQ では放電電圧が 2.7 V であるのに対し、トリフルオロメチル基を導入した CF<sub>3</sub>-BQ では 3.0 V となった (Fig. 1)。BQ 骨格に導入する置換基の電子的効果は出力電圧に影響を及ぼし、BQ 誘導体における出力電圧の低さは BQ 骨格への電子求引性置換基の導入により改善できることが分かった。

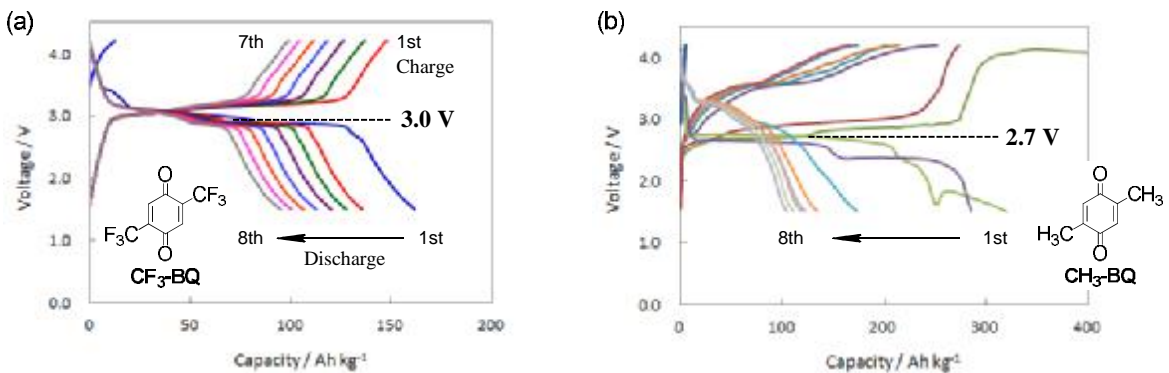


Fig. 1 Charge-discharge curves over eight cycles for cells based on (a) CF<sub>3</sub>-BQ and (b) CH<sub>3</sub>-BQ.

## 3. BQ 骨格への嵩高い置換基の導入によるサイクル維持率の向上

BQ 誘導体に導入する置換基の電子的効果が電圧に影響を及ぼすことが分かったため、次に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、嵩高さの大きく異なる置換基を導入した R<sub>2</sub>-BQ (R = *t*Bu, *i*Pr, Me) を正極活物質として用いたコインセルを製作し、電池性能を比較した。その結果、立体的に嵩高い置換基 (嵩高さ: *t*Bu > *i*Pr > Me) を有する BQ 誘導体ほど優れたサイクル特性を示すことを見出した (Fig. 2)。

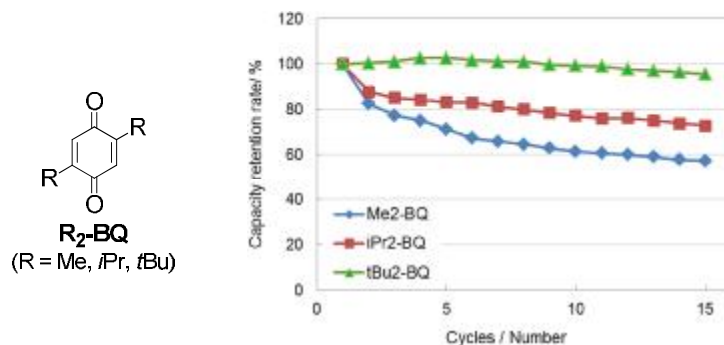
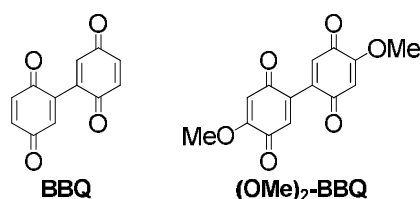


Fig. 2 Cycle-life performance over fifteen cycles for cells based on R<sub>2</sub>-BQ.

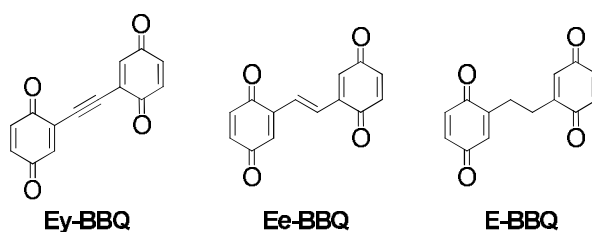
#### 4. BQ 骨格の拡張による電池性能の改善

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が可能であるが、置換基の導入によって容量密度の低下を招いてしまう。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が見られな  
いか検討した。その結果、BQ の二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。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。また、BBQ にメトキシ基を導入した(OMe)<sub>2</sub>-BBQ は電極内で四電子受容体として機能し、BBQ と同様に優れた電池性能を示すことが分かった。



#### 5. BQ 二量体へのスペーサー導入が及ぼす電池性能への影響

BBQ は二つの BQ ユニートを直結させた形であるが、二つの BQ ユニート間にスペーサーを導入することで電池性能にどのような影響を及ぼすのか調べた。具体的には、エチニル、エテニル及びエチレンスペーサーを導入した Ey-BBQ、Ee-BBQ、E-BBQ を合成し、正極活物質としての性能を比較した。その結果、Ee-BBQ、E-BBQ は BBQ に比べサイクル維持率が向上し、また、二サイクル目以降に電圧が上昇することも分かった。



## 6. 結論

本研究では、LIB の正極活物質として広く普及しているコバルト酸リチウムを上回る性能を示す BQ 系正極活物質の開発を行った。従来、低分子系有機正極活物質の報告例は市販化合物の利用がほとんどであったが、本研究では分子構造と電池性能との関係性に着目し、有機合成の技術を駆使することで、BQ 系正極活物質の高性能化を目指した。その結果、BQ 骨格に電子求引性置換基を導入することで出力電圧が、嵩高い置換基を導入することでサイクル維持率がそれぞれ向上することが分かった。また、BQ を二量化することで容量密度及び電圧が上昇し、BBQ の二つの BQ ユニット間にスペーサーを挿入することでサイクル維持率及び電圧が改善することを見出した。

有機正極活物質の研究は開発する上で必要となる理論や原理が確立しておらず、研究の効率的な遂行が困難な萌芽的研究分野である。それゆえ、開発リスクが大きく携わる研究者も少数で、分野としての認知も狭い。しかし、当該分野は二次電池の開発におけるブレークスルーと成る可能性を秘めており、研究基盤を築いていくことでエネルギー関連化学への研究促進効果が期待できる。低分子系有機正極活物質の実用化には更なる努力が必要となるが、本研究によりその先鞭をつけることができたと考えている。

## 参考文献

- [1] (a) M. Armand and J.-M. Tarascon, *Nature*, 2008, **451**, 652-657; (b) B. Dunn, H. Kamath and J.-M. Tarascon, *Science*, 2011, **334**, 928-935; (c) Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon and J. Liu, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3577-3613; (d) J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359-367; (e) V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra and D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3243-3262; (f) J. B. Goodenough and K.-S. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 1167-1176.
- [2] Y. Liang, Z. Tao and J. Chen, *Adv. Energy Mater.*, 2012, **2**, 742-769.
- [3] (a) Y. Hanyu, Y. Ganbe and I. Honma, *J. Power Sources*, 2013, **221**, 186-190; (b) Y. Hanyu and I. Honma, *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 453; (c) Y. Hanyu, T. Sugimoto, Y. Ganbe, A. Masuda and I. Honma, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, **161**, A6-A9; (d) H. Senoh, M. Yao, H. Sakabe, K. Yasuda and Z. Siroma, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 10145-10150.
- [4] B. Häupler, A. Wild and U. S. Schubert, *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**, 1402034.

< 発表論文 >

1. “Rechargeable organic lithium-ion batteries using electron-deficient benzoquinones as positive-electrode materials with high discharge voltages”, T. Yokoji, H. Matsubara and M. Satoh, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 19347-19354.
2. “Steric effects on the cyclability of benzoquinone-type organic cathode active materials for rechargeable batteries”, T. Yokoji, Y. Kameyama, S. Sakaida, N. Maruyama, M. Satoh and H. Matsubara, *Chem. Lett.*, 2015, **44**, 1726-1728.
3. “High-capacity rechargeable organic lithium-ion battery using 2,2'-bis-*p*-benzoquinone derivatives for cathode active materials”, T. Yokoji, Y. Kameyama, N. Maruyama and H. Matsubara, submitted for publication.
4. “Rechargeable organic lithium-ion battery using spacer introduced benzoquinone dimers for cathode active materials”, T. Yokoji, N. Maruyama and H. Matsubara, manuscript in preparation.

< 参考論文 >

1. “Synthesis and properties of fluorous benzoquinones and their application to deprotection of silyl ethers”, H. Matsubara, T. Maegawa, Y. Kita, T. Yokoji and A. Nomoto, *Org. Biomol. Chem.*, 2014, **12**, 5442-5447.

## 学位論文審査結果の要旨

リチウムイオン二次電池（LIB）は、エネルギー密度や変換効率の高さから携帯電話等の電源として広く普及しており、蓄電システム等への応用研究も行われている。しかしながら、電気自動車等への搭載を考慮すると更なる高性能化が求められる。本研究では、ベンゾキノン（BQ）系化合物を用いて次世代型有機二次電池の開発を見据えた新規有機正極活物質の開発を行った。本論文は以下の4つの内容から構成されている。

（1）まず二次電池の特性に与える置換基の電子的効果について調べた。電子的効果が異なる置換基を導入した BQ 誘導体を種々合成し、正極活物質としての性能を評価したところ、強い電子求引性置換基を有する BQ 誘導体を用いると高い出力電圧を示すことが分かった。また、トリフルオロメチル基を有する BQ が安定な充放電特性を示す原因を DFT 計算によって明らかにした。

（2）つぎに二次電池の特性に与える置換基の立体効果について調べた。電子的影響があまり変わらず、嵩高さが異なる置換基を導入した BQ について、正極活物質としての性能を比較した。その結果、嵩高い置換基を有する BQ 誘導体ほど優れたサイクル特性を示すことを見出した。

（3）さらに 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 の二量化が容量密度や出力電圧の向上に効果的であることが分かった。特に BQ の二量体である BBQ は3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。

（4）最後に二つの BQ ユニット間にスペーサーを導入し、電池性能に与える影響について調べた。種々のスペーサーを導入した BBQ 誘導体を合成し、正極活物質としての性能を比較したところ、エテニルおよびエチレンスペーサーを導入した化合物は、BBQ に比べサイクル維持率が向上することが分かった。

以上のように本論文では、分子構造と電池性能との関係性を探索しつつ BQ 系正極活物質の高性能化を目指した。有機正極活物質の研究分野は、開発の指針となる理論や原理が確立しておらず、研究の効率的な遂行が困難である。しかしながら、当該分野は二次電池分野の発展におけるブレークスルーと成る可能性を秘めており、研究基盤を築いていくことでエネルギー関連化学への研究促進効果が期待できる。本論文はその礎となる研究といえよう。

本審査委員は本論文が、学位論文として十分な内容を有していると判断した。

学位論文審査委員会	委員長	松原 浩	柳 日馨
		佐藤 正明	松坂 裕之