

3P054

キノンジオキシム類のレドックス特性とその有機二次電池への応用

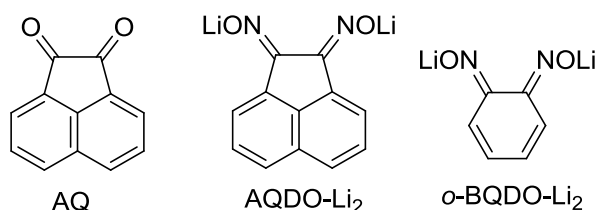
(大阪電通大 工\*, 村田製作所\*\*) ○西村祐太\*, 青沼秀児\*, 佐藤正春\*\*

## Redox of quinone dioximes and their application to organic secondary battery

(Osaka Electro-Communication Univ.\*, Murata Manufacturing Co. Ltd.\*\*)

○NISHIMURA, Yuta\*; AONUMA, Shuji\*; SATOH, Masaharu\*\*

【序】キノイド化合物の安定な 2 電子酸化還元平衡は、有機二次電池の正極活物質として期待される。先に我々は、アセナフトキノン(AQ)が 250Ah/kg を越える高い放電容量密度を示すことを明らかにした[1]。今回、アセナフトキノンジオキシムおよび  $\sigma$ -ベンゾキノンジオキシムのリチウム塩(AQDO-Li<sub>2</sub>,  $\sigma$ -BQDO-Li<sub>2</sub>)のレドックスと電池特性について考察した。



【実験】リチウム塩は対応するキノンジオキシムをメタノール中でリチウムメトキシドとの反応により合成した。充放電試験は、正極に活物質/VGCF/PTFE(10:80:10 wt%)、負極に Li 金属を用いて、1.0 M-LiPF<sub>6</sub> の ethyl i-propyl sulfone(EiPS)溶液などを電解液とし、電流 0.1 mA、カットオフ電圧 1.5~4.2 V で行った。DFT 計算による構造最適化と基準振動解析は Gaussian09 により ub3lyp/6-31++G(d,p)で行った。

【結果と考察】AQDO-Li<sub>2</sub> の EiPS 中での図 1 に示す。初回放電時、不明瞭ながら 4 段階の電圧平坦部が見られた(表 1)。この時の容量密度は 450 Ah/kg で、これは 4 電子移動の理論容量の 94%にあたる。これらから、図 2 に示す 4 段階のレドックス平衡が示唆される。AQ 等のキノン類では 2 電子分であるので、オキシム化により多電子化されたことになる。動作電位も AQ よりも約 0.5 V 上昇した。2 回目以降のサイクルでは、3.5 V vs Li/Li<sup>+</sup>付近に新たな電圧平坦部が生じ、容量密度は大幅に低下していくので、何らかの分解反応を伴っている。 $\sigma$ -BQDO-Li<sub>2</sub> についても同様に 4 電子分に対応する電圧平坦部と容量密度を示した。

この 4 段階のレドックス平衡について、DFT 計算により検討を行った。1,2-ジケト化合物では Li<sup>+</sup>の架橋的配位による大きな安定化が報告されている[2]。そこで、図 2 の各レドックス状態に対し Li<sup>+</sup>の含めた構造最適化を行い、最安定構造を検索した(図

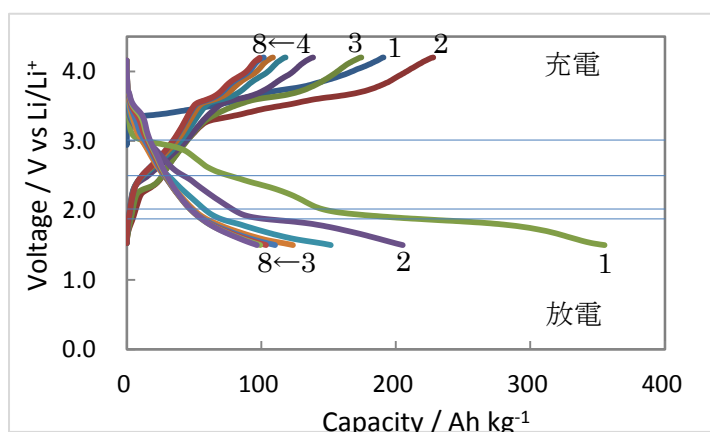


図 1. AQDO-Li<sub>2</sub> の充放電曲線 (1.0 M-LiPF<sub>6</sub>/EiPS)

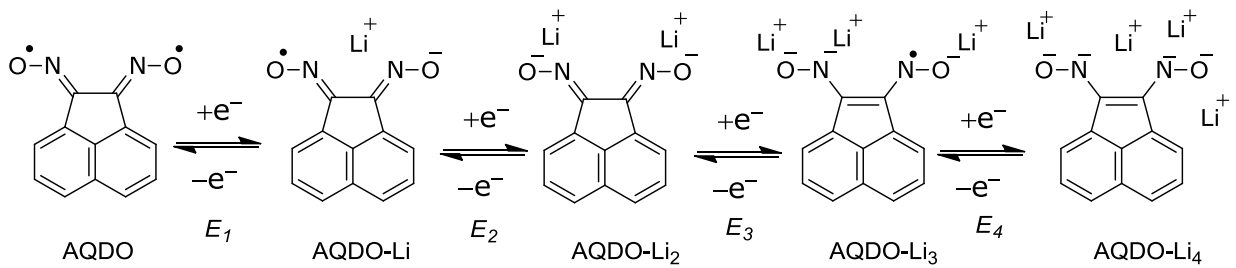


図 2. AQDO のレッドクス平衡

3)。その結果、モノリチオ体 AQDO-Li では架橋的配位(図 4 b)が最安定で、外側に配置した構造(o)は次安定であった。これに対し、ジリチオ体 AQDO-Li<sub>2</sub> は架橋的配位(図 4 bb)よりも外側(oo)の方が安定で、内側(ii)は bb よりわずかに不安定であった。AQ-Li<sub>2</sub> で架橋的構造 bb が最安定であったが、オキシムでは N-O 結合への配位構造(o,i)が可能であるため Li<sup>+</sup>間のクーロン反発がより小さい構造 oo が有利となった。AQDO-Li<sub>3</sub> および AQDO-Li<sub>4</sub> では、b, o, i が組み合わさった構造をとっていた。*o*-BQDO でも同様の傾向が認められた。

各状態の最適化構造に対して自由エネルギー  $G$  を計算し、 $\Delta G = -nFE$  を用いて各レッドクス平衡に対する電位を見積もった。その結果、表 1 に示したように、充放電曲線の平坦部電圧にほぼ対応する結果が得られた。

Li<sup>+</sup>による安定化効果は AQ-Li では 650 kJ/mol、AQ-Li<sub>2</sub> では 1700 kJ/mol であるのに対し、AQDO ではそれぞれ 600 kJ/mol、1500 kJ/mol、*o*-BQDO では 620 kJ/mol、1600 kJ/mol と AQ の場合と同程度であった。

表 1. ジオキシム類の放電電位(実測放電電位と DFT 計算による見積り)

活物質	電位/V vs Li/Li <sup>+</sup>				
	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	
AQ	電池	2.5	2.1		
	DFT	2.8	1.7		
AQDO	電池	3.0	2.5	2.0	1.9
	DFT	3.6	2.5		
<i>o</i> -BQDO	電池	2.7	2.0	1.8	1.6
	DFT	3.1	2.0	1.7	1.8

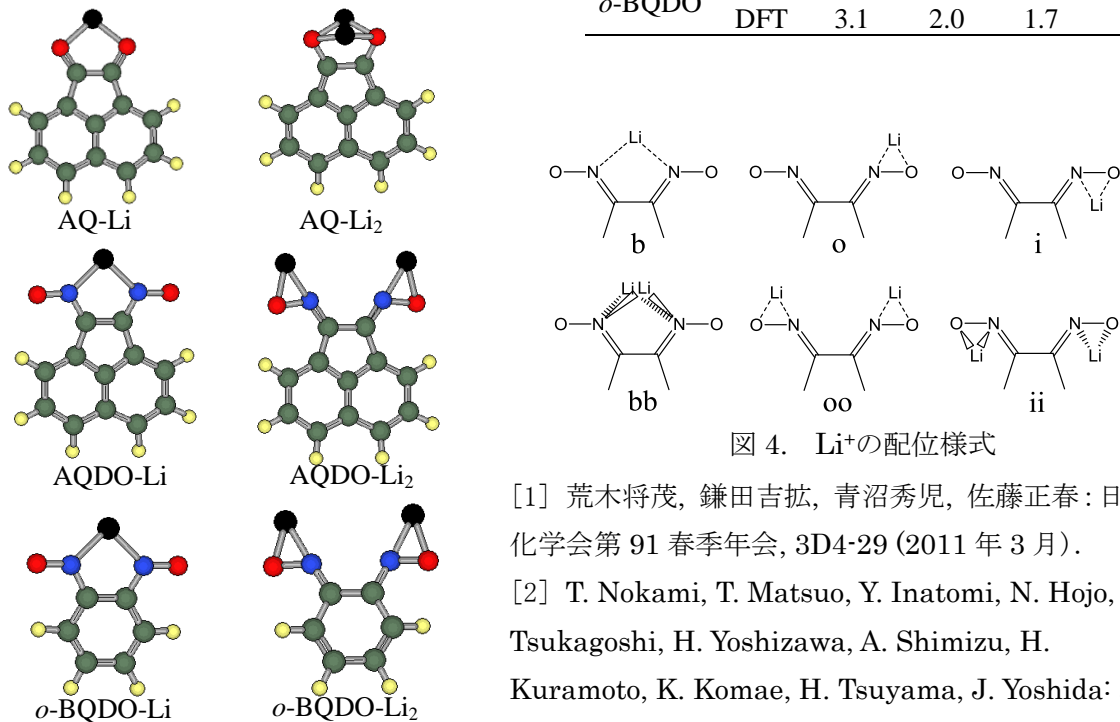


図 4. Li<sup>+</sup>の配位様式

[1] 荒木将茂, 鎌田吉弘, 青沼秀児, 佐藤正春: 日本化学会第 91 春季年会, 3D4-29 (2011 年 3 月)。

[2] T. Nokami, T. Matsuo, Y. Inatomi, N. Hojo, T. Tsukagoshi, H. Yoshizawa, A. Shimizu, H. Kuramoto, K. Komae, H. Tsuyama, J. Yoshida: *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19694 (2012).

図 3. DFT 計算による最安定構造