

R1413

ルベアン酸有機二次電池における窒素原子の電子状態解明

Electronic state of nitrogen in multi-electron organic battery cathode with rubeanic acid cathode investigated by XANES

坂井田 俊^a, 丸山 則彦^a, 佐藤 正春^a, 小川 雅裕^b, 太田 俊明^b
Shun Sakaida^a, Norihiko Maruyama^a, Masaharu Satoh^a, Masahiro Ogawa^b, Toshiaki Ohta^b^a 株式会社村田製作所, ^b 立命館大学 SR センター
^aMurata Manufacturing Co. Ltd., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

硫黄原子と窒素原子を構造中に有するルベアン酸を活物質とする有機二次電池は、充放電に伴う多電子反応により既存のリチウムイオン電池を大きく上回る高容量密度を示す。反応機構の全容は明らかではないが、硫黄 K 吸収端での XANES 測定を行い充放電反応過程で硫黄原子価数の可逆的な変化を見出している。今回は窒素原子に関する情報を得ることを目的として 1. 活物質の電解液浸漬 2. 初回充放電終了時 3. 10 サイクル目の充放電終了時 までの各イベントで正極を取り出し窒素 K 端での XANES 測定を行った。電解液浸漬以降ピーク形状はほぼ変化せず充電状態依存性もないことから、充放電において窒素原子の電子状態は変化していないことが明らかになった。

Multi-electron organic battery is a promising candidate to overcome the capacity limit of lithium ion battery. We have focused rubeanic acid as a cathode active material due to its higher capacity over 600Ah/kg with three or four electron redox system. N K-edge XANES analysis was used to investigate charge/discharge-induced local structural change in active materials. The results here suggest valence state of the nitrogen in the electrode does not change during charge/discharge process while we showed the state of sulfur change in the previous measurement.

Keywords: Organic active materials, Rubeanic acid, N K-XANES

背景と研究目的: 正極活物質に有機化合物を用いた有機二次電池は高い分子設計性を生かした多電子授受による高容量化が可能であり、重金属フリーの環境配慮性および熱暴走前に失活する安全性を併せ持つ次世代の高エネルギー密度デバイスとして注目を集めている[1]。これまでに硫黄原子と窒素原子を分子中に有するルベアン酸を正極活物質とすることで 600 Ah/kg 超の高容量密度で繰り返し充放電可能であること[2]を見出しており、既存二次電池が抱える容量限界等の問題解決となることが期待される。しかし多電子授受に伴うルベアン酸電池の充放電機構は未だ解明されておらず[2]実用化の大きな妨げとなっている。硫黄 K 吸収端での XANES 測定から充放電に伴い硫黄原子の可逆的な価数変化が生じている[3]ことを明らかにしている。今回は電解液浸漬から 10 サイクル充放電終了時までの各イベントにおける窒素原子の電子状態変化を調べるため N K 端での XANES 測定をそれぞれの試料について行った。

実験: 電極試料は下記の手順で作製した。
(1) ルベアン酸粉末を導電材カーボン、バインダーと重量比1:8:1で混練して打ち抜きコインセル用電極を作製。
(2) 対極としてLi金属、電解質/電解液としてLiTFSI/テトラグライムを用いたコインセルをドライ環境下で作製。
(3) カットオフ電圧1.5-4.2V、0.1mAで定電流放電した(室温)。未充電(電解液浸漬のみ)、1サイクル充電・放電止め、10サイクル充電・放電止め、10サイクル充電2.6V止め、3.1V止め、3.6V止め試料を作製。
(4) グローブボックス中で解体して正極を取り出し、電解液とアセトニトリルで洗浄。
(5) グローブボックス中で各サンプルをベッセルに取り付けた。

Fig. 1に試料調製の概略を示す。立命館大学SRセンター BL-11にて、正極活物質であるルベアン酸の主な構成成分である窒素のK吸収端 XANES測定をおこなった。測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)および部分電子収量法(PEY)にて行った。

To monitor state change in the active materials we prepared each sample in the following events:

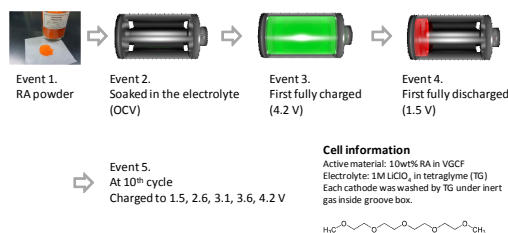


Fig. 1 サンプル調製スキーム

結果、および、考察： Fig. 2, 3 に NK 吸収端 XANES 測定の結果を示す。活物質であるルベアン酸以外に、電解質として用いている LiTFSI にも窒素原子が含まれている。Fig. 2 で示す LiTFSI のスペクトル (黒、unfilled) では 402 eV 付近に特徴的なピークが現れている一方、電解液浸漬サンプル (黒、filled) には観測されていない。このことから、今回のサンプル洗浄手順が正しく機能しており活物質からの信号のみを観測できていることが分かる。一方 396 eV 付近の π^* ピークについては、電解液浸漬と初回充電 (緑) 放電 (赤) で位置は多少変化するものの、スペクトル形状について顕著な変化は見られない。

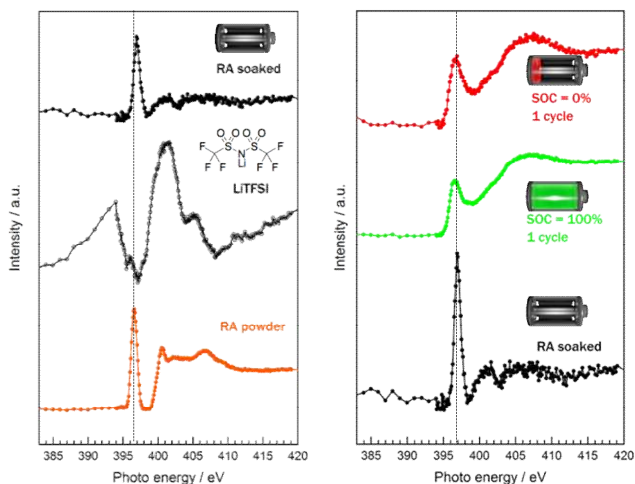


Fig. 2 (左) 正極構成物質の N K-edge XANES スペクトル比較。(上) 電解液浸漬後 (中) 電解質 (下) ルベアン酸粉末

Fig. 3 (右) 初回充放電までの N K-edge XANES スペクトル比較。(上) 初回放電止め (中) 初回充電止め (下) 電解液浸漬後

Fig. 4 に初回充放電時と 10 サイクル終了時での比較を、Fig. 5 に 10 サイクル目の充放電過程における充電電圧ごとの比較を示す。Fig. 4 において、10 サイクル終了時のデータには充放電ともに 398 eV にショルダーピークが観測されて

いる。初回充放電時にはこのようなピークが見られないことから、繰り返しサイクル数が増加するにしたがい生じる窒素原子に関わる電子状態の変化に対応していると考えられる。帰属は不明だが、サイクル数増加に伴う容量劣化に関係している可能性がある。一方で充電・放電止め間のスペクトル形状変化は見られず、また Fig. 5 に示す細かく充電電圧を区切った試料のデータにおいても系統的な変化は観測されていない。この電圧領域のルベアン酸電池の充放電曲線では何らかの酸化反応が進行していることを示しているが、今回の窒素 K 端 XANES 測定でその痕跡を示すデータは得られていない。以上の結果より、ルベアン酸電池の充放電反応には (少なくとも充放電容量に直接寄与する電子授受には) 窒素原子の関与がほとんどないと考えられる。今後の方針として、反応機構に関しては硫黄、サイクル劣化原因に関しては窒素での XANES 測定を活用して高容量型の有機二次電池開発を行っていく。

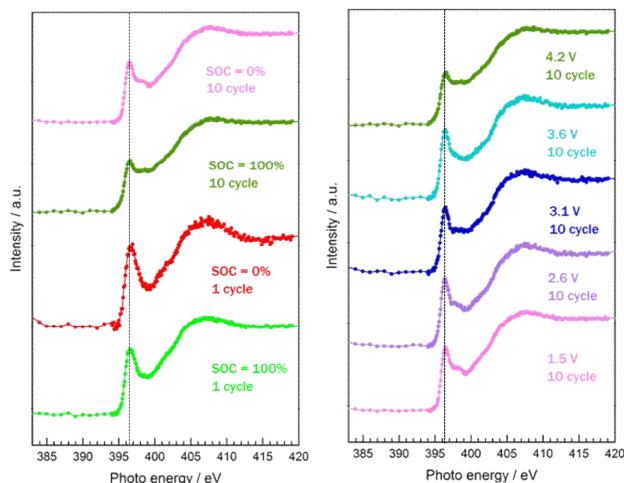


Fig. 4 (左) 得られた N K-edge XANES スペクトル。上段から 10 サイクル放電止め、10 サイクル充電止め、1 サイクル放電止め、1 サイクル充電止め。

Fig. 5 (右) 10 サイクル目での N K-edge XANES スペクトル。上段から 10 サイクル 4.2 V 止め、3.6 V 止め、3.1 V 止め、2.6 V 止め、1.5 V 止め。

文献

- [1]佐藤正春他「ルベアン酸を正極活物質とする高エネルギー密度電池」第 53 回電池討論会
- [2]佐藤正春他「ルベアン酸を正極活物質とする有機二次電池とその充放電反応」第 54 回電池討論会
- [3]坂井田他、SR センターBL-10 成果報告書

論文・学会等発表 (予定)

未定