

キノン系二次電池正極活物質の構造制御による電子状態変化 XAFS 解析 XAFS analysis of quinone family for organic energy-storage devices

永村直佳^{1,2*}, 北田祐太³, 谷木良輔³, 本間格³

¹物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点, 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1

²JST さきがけ, 〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

³東北大学 多元物質科学研究所, 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

Naoka NAGAMURA^{1,2*}, Yuta KITADA³, Ryosuke TANIKI³ and Itaru HONMA³

¹ National Institute for Materials Science, Research Center for Advanced Measurement and Characterization, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, 305-0047, Japan

² Japan Science and Technology Agency, PRESTO, Honcho, Kawaguchi, Saitama, 332-0012, Japan

³ Tohoku University, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Katahira, Aoba, Sendai, 980-8577, Japan

1 はじめに

車載用バッテリーや災害に備えた大型蓄電設備への応用として、高出力・高容量の革新的蓄電池材料探索は喫緊の課題である。現行のLiイオン電池正極活物質材料として使用されているLiCoO₂などの層状酸化物無機正極材料は、レアメタルの多用、高温時の酸素脱離、層状構造へのLi固着による過充電脆弱性など、まだ多くの課題が残されている。

そこで近年、電極活物質の候補材料として、軽元素のみから構築でき、安価で低環境負荷かつ有機化合物が期待されている[1]。特にキノン系有機分子活物質は、有機分子であるがゆえに多彩な分子設計による機能制御が可能で、多電子 redox 反応(図1)に基づく高いエネルギー密度を有する優れた材料である[2]。

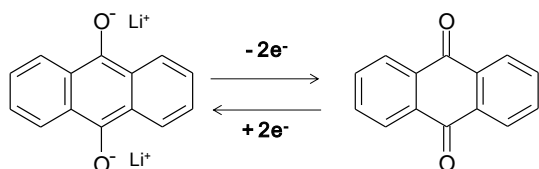


図1: キノン分子の多電子 redox 反応

しかし、有機分子の低い導電性や不安定性により、軽元素材料における電子状態の有効な分析手法である真空環境下軟 X 線分析には技術的な困難が伴うため、電子状態に関する実験的な知見は少ない。それゆえ電池特性向上のための分子設計から、導電助材や電解質など電池構成材料との親和性にいたるまで殆ど経験則に頼っているのが現状である。今後は電子物性的・構造物性的な観点に基づく「電池反応における有機分子電極活物質内のミクロな電子状態の理解」からのマテリアルデザインが必要不可欠である。

そこで本研究では、キノン系有機分子に関して、分子構造による電子状態変化や Redox 反応前後における電子状態変化と、電気化学特性との関係を、

放射光 XAFS 分析と第一原理密度汎関数法(DFT)計算によって系統的な評価を行った[3,4]。

2 実験

キノン系有機分子は、図2に挙げた構造の市販粉末試料について測定を行った。X線吸収分光測定はBL-7Aを利用した。Initial stateの市販粉末と還元体粉末を金属箔(銅またはインジウム)に圧擦し、全電子収量法(TEY)でC K吸収端とO K吸収端近傍のNEXAFSスペクトルを得た。還元体粉末測定時は、大気暴露を防ぐためにグローブボックス内で試料ホルダーへの試料取り付けを行い、トランスファーベッセルを用いて測定チャンバーへ導入した。

活物質、導電助剤アセチレンブラック、結着剤ポリテトラフルオロエチレンをよく混練した有機正極ペーストを電極に用いて、放電試験(0.05 C)を行い、活物質の還元体粉末を作製した。キノン活物質の還元体が溶解した電解液の回収および真空乾燥による電解液から溶媒の除去を行い活物質の還元体粉末を得た。

エネルギー準位のDFT計算はGaussian 09を用いwB97XD/6-311++G(d,p)の条件で行った。また、得られた結果よりGaussSumを用いて各原子間の結合における重なり積分(Overlap Population)を抜き出し、XAS測定で得られたスペクトルの由来を同定した。

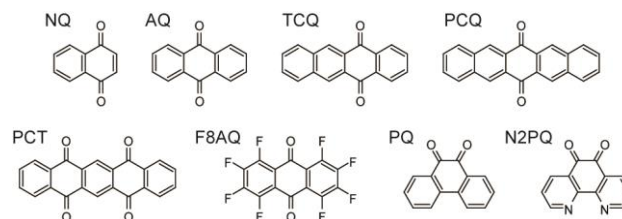


図2: 測定したキノン分子ファミリーの分子構造

3 結果および考察

図 3 に AQ、TCQ、PCQ 酸化体の C K 吸収端 NEXAFS スペクトルを示す。吸収端のスペクトルのうち、最も低エネルギー側に出現するピークは内殻準位から LUMO への遷移に対応しているため、この近傍を解析することで LUMO の情報が得られる。285 eV 付近に存在する LUMO 由来のピークは、炭素環数が増えるにつれて高エネルギー側へシフトしていることが観測された。この結果は、理論計算により求めた内殻準位から LUMO への遷移エネルギー変化の傾向とも一致し、活物質由来のピークシフトを観測できていると考えられる。また、重なり積分による評価とカルボニル基がない多芳香環族炭化水素の理論計算の結果から、観測されたキノン分子の芳香環数の変化による LUMO ピークシフトは、芳香環数が増加するにつれて炭素原子の電子状態に対してカルボニル基上の酸素原子が与える影響が小さくなるのが原因であると考えられる。

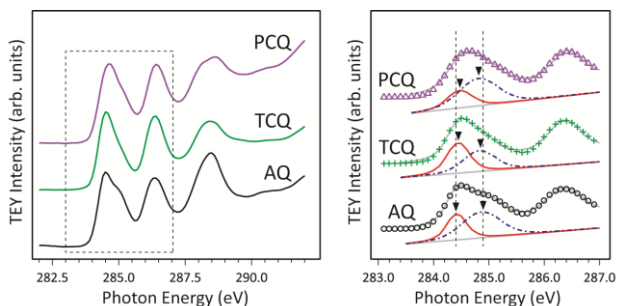


図 3：炭素環数による C K 吸収端 NEXAFS スペクトルの変化。右は左の拡大図。

官能基の影響に関しては、AQ と F8AQ の比較により、炭素の K 吸収端において LUMO 準位に対応するピークが、フルオロ基(電子吸引基)の導入に伴って低エネルギー側にシフトする様子が観測された(図 4)。これは電気化学特性で放電電位が上昇することに対応する。

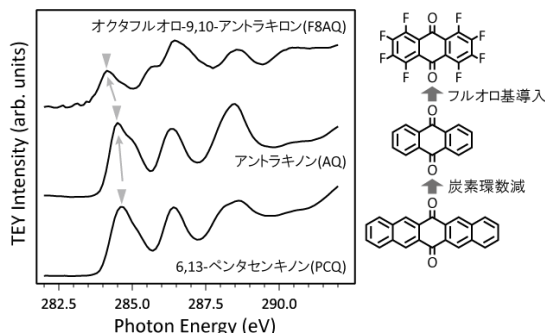


図 4：官能基による C K 吸収端 NEXAFS スペクトルの変化。

図 5 に AQ の酸化体粉末 (Pristine) と還元体粉末 (Discharged) の C K 吸収端および O K 吸収端 NEXAFS スペクトルを示す。還元体は酸化体と比較して、C K 吸収端の 285 eV 付近のピーク数が減少し、LUMO

由来のピークが高エネルギー側へシフトした。また、還元体では酸化体の O K 吸収端 528 eV 付近の C=O 結合由来のピークが消失し、533 eV 付近に C-O 結合由来のピークが新たに出現した。この結果は活物質の Redox 反応に伴う電子状態変化を分光分析により観測できていることを意味している。

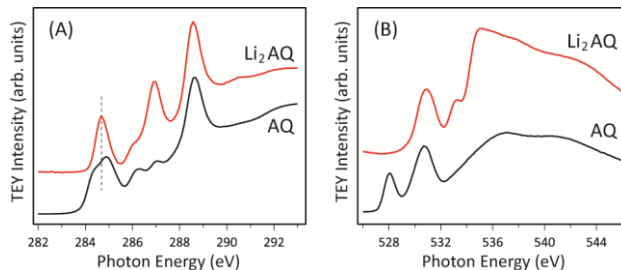


図 5：Redox 反応に伴う(A) C K 吸収端、(B) O K 吸収端の NEXAFS スペクトルの変化。

我々は分光分析で観測された電子状態を Redox 反応座標に取り入れ、図 6 のように redox 反応を 4 つの状態に細分化したモデルを提案した。State 1→2 は LUMO への 2 電子挿入による安定化、State 2→3 は芳香環への電子の非局在化による安定化、State 3→4 は Li イオンの配位による安定化に対応する。NEXAFS 解析、DFT 計算、電気化学測定の結果から、芳香環数による Redox 電位の変化は State 1→2 と State 3→4 の寄与が大きいためであり、フルオロ基の導入による Redox 電位の変化は State 1→2 と State 2→3 の寄与が大きいためであり、分子構造骨格による Redox 電位の変化(図 2 の AQ と PQ、N2PQ との比較)は State 3→4 の寄与が大きいためであることがわかった。

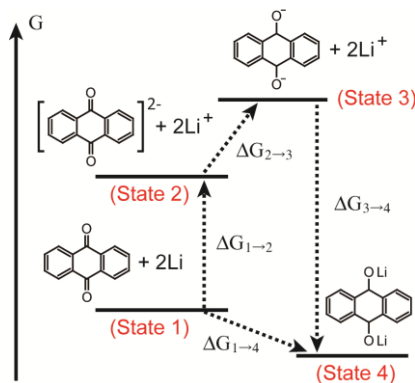


図 6：キノン分子における Redox 反応の多段階モデル。

4 まとめ

キノン分子の電子状態を NEXAFS で直接観測し、分子構造や Redox 反応前後による電子状態変化が電気化学特性、特に Redox 電圧に与える影響について系統的な評価を行った。本研究で用いた軟 X 線分光と DFT 理論計算を併用した評価手法は、今後も Redox 電圧への影響の理解や最適な分子構造の予測に役立つと考えられる。

謝辞

本研究の一部は、科研費若手 B(15K17463)、挑戦的萌芽(15K14153)、新学術領域研究(26107503)、物質デバイス共同研究拠点 CORE ラボ共同研究プログラム、の支援を受けて行われました。また、実験は産総研エネ環細野英司主任研究員、朝倉大輔主任研究員、東北大多元研菅居高明准教授、理論計算は産総研 CD-FMat 安藤康伸主任研究員、東北大多元研小林弘明助教、近畿大産業工岡伸人准教授にご協力いただいたことをここに感謝致します。

参考文献

- [1] M. Yao *et al.*, *Int. J. Electrochem. Sci.* **6**, 2905 (2011).
- [2] Y. Hanyu and I. Honma *Sci. Rep.* **2**, 453 (2012).
- [3] N. Nagamura, R. Taniki *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 3084 (2018).
- [4] 本間格, 北田祐太, 谷木良輔, 永村直佳, 増田有沙
「有機系正極材料を用いたリチウムイオン電池の開発」
電気化学・インピーダンス測定 of データ解析手法と事例集 (技術情報協会)

成果

- 1. 2018 年日本表面真空学会学術講演会 講演奨励賞受賞(若手研究者部門)「リチウムイオン電池用キノン有機分性正極活物質の NEXAFS による特性評価」永村直佳
- 2. 2017 年第 77 回分析化学討論会 若手ポスター賞受賞「軟 X 線吸収分光法によるリチウムイオン電池正極活物質材としてのキノン系有機化合物の電子状態分析」永村直佳
- 3. N. Nagamura “Synchrotron Soft X-ray Spectroscopy as a Powerful Tool for Micro/nano-structured Energy devices” 13th International Conference on Flow Dynamics (ICFD-13), Oct 10th, Sendai. 他、招待・依頼講演 18 件(2015-2018 年度)

* NAGAMURA.Naoka@nims.go.jp