

有機分子に蓄電する軽量二次電池の開発

(産総研) ○八尾 勝

Development of Lightweight Organic Rechargeable Batteries

(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST) ○Masaru Yao

Using redox active organic compounds as positive electrode materials can be a solution for the resource problem of the present rechargeable lithium batteries. Also, organic materials can show high capacity based on their multi-electron redox reaction, which contributes to the development of a light-weighted and high gravimetric energy density battery. We have been working on cyclic compounds bearing carbonyl groups^{1,2)} and have reported that some materials show high capacities exceeding 400 mAh/g.³⁾ For further increase in capacity, the use the redox reaction of nitrogen nuclei is effective. As an example, we synthesized a phenazine analogue which shows a high capacity of more than 600 mAh/g. Also, the mechanism analysis is important considering a practical application. In this presentation, some analytical techniques will be explained in addition to the charge/discharge performance of our organic battery compounds.

Keywords: Rechargeable Battery; Heavy Metal-free; Benzoquinone; High-capacity; Charge/Discharge Mechanism Analysis

リチウム二次電池の用途は広範にわたっており、近年は航空用途への期待も高まっている。エネルギー密度や寿命特性、熱安全性の向上等の要求に加え、希少金属の使用量の低減やリサイクルのし易さも重要である。我々は、こうした要求に応えるために酸化還元活性をもつ有機物を正極材料として用いる研究を行ってきた。特に注目しているのはカルボニル基の還元/酸化が蓄電反応として利用できるベンゾキノン類である。単純な 1,4-ベンゾキノンの場合、質量当たりの容量として 496 mAh/g もの高い値となりうる(Fig. 1a)¹⁾。しかしながら、昇華性や電解液への高い溶解性のために、十分な電池特性が得られない。我々は、電解液への溶出を低減する分子設計を進めることで、高容量とサイクル寿命の両立を目指している。

高容量化に有効であることが分かっているのが、基本構造に対する酸化還元部位数を増やすことであり、例えば、ベンゾキノンとヒドロキノンが縮環した骨格を有するナフタザリンのリチウム塩は、酸化還元部位が 4 箇所と多く、高容量化が可能となる(Fig. 1b)²⁾。酸化体換算の理論容量は 550 mAh/g 以上となる。実際に、充放電試験を行ったところ、400 mAh/g 程度の初回容量が得られた。しかしながら、その後の容量低下は大きい。電解液への活物質の溶出が劣化の一因だと考えられる。溶解性を低減させる上で有効な手法の一つが、酸化還元分子のオリゴマー化である。Fig. 1c の挿入図のようなナフタザリン骨格をジチン環で繋いだ二量体を設計・合成し、充放電特性を評価したところ³⁾、初回放電時の容量は 400 mAh/g を超える値を示した(Fig. 1c)。サイクル特性も単量体より優れており、100 サイクル後も 300 mAh/g 程度の容量を維持していた。二量化することにより、分子間に働く相互作用が強まることで充放電に

伴う有機電解液への溶出が抑えられ、その結果サイクル特性が向上したと考えている。

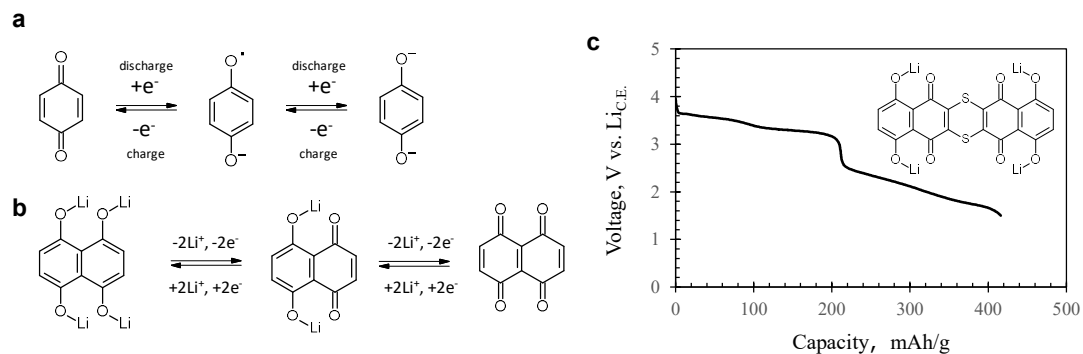


Figure 1: Charge/discharge reactions of (a) 1,4-benzoquinone and (b) naphthazarin Li salt, along with (c) an initial discharge curve of a naphthazarin dimer.

近年は、上述のカルボニル基の利用に加え、イミン部位の酸化還元を利用した高容量材料に取り組んでいる。具体的には、フェナジン骨格にカルボニルを導入した誘導体を合成しており、600 mAh/g を超える容量を確認している(Fig. 2)⁴⁾。加えて、充放電特性のみならず、充放電機構も解析も重要であり、我々は、通常の有機材料の分析に用いられる X 線回折を用いた解析や、¹H-NMR、IR、UV-Vis 等の分光法に加え、⁷Li-NMR、EDX、XAS、EELS や、DFT 計算による結晶状態の電子構造シミュレーション等を用いて様々な角度からの知見を解析に活かしている。当日は、最近の新しい誘導体の充放電特性を概説すると共に、そうした解析手法についても紹介する。

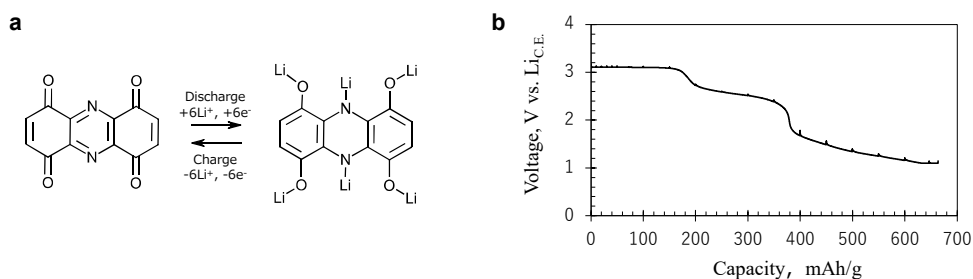


Figure 2: (a) Charge/discharge reaction of phenazine-1,4,6,9-tetrone and (b) its initial discharge curve.

- 1) M. Yao, H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Sakai, and K. Yasuda: *J. Power Sources*, **195**, 8336 (2010).
- 2) M. Yao, S. Umetani, H. Ando, T. Kiyobayashi, N. Takeichi R. Kondo, and H.T. Takeshita: *J. Mater. Sci.*, **52**, 12401 (2017).
- 3) M. Yao, N. Taguchi, H. Ando, N. Takeichi, and T. Kiyobayashi: *Commun. Mater.*, **1**, 70 (2020).
- 4) 八尾, 他、第 88 回電気化学会 (2021) 1J23.