

## XPS と NMR による有機二次電池の劣化機構評価

○雁部 祥行

東北大学 多元物質科学研究所 技術室

### 1.はじめに

レアメタルを使用しない次世代二次電池として、正極材料としてレドックス活性を持つ有機分子を用いた有機二次電池の開発が注目されている。一方、有機二次電池には繰り返し充放電による容量劣化が大きいという課題があり、この劣化機構を明らかにすることは更なる電池特性向上に向けて重要である。本発表では、クロコン酸系有機二次電池の劣化機構の一端を明らかにすること目的として、充放電前後の電池材料について詳細な分析評価を行った。正極・負極シートについては X 線光電子分光法(XPS)および固体 NMR により構造評価を実施し、電解液については溶液  $^{13}\text{C}$ -NMR を用いて溶解種の同定を試みた。得られた分析結果に基づき、有機正極の構造変化や電解液溶出に起因する容量劣化について議論した結果に関して報告する。

### 2.実験方法

コインセル型、及びガラスセル型有機ナトリウムイオン二次電池を作製し、充放電評価を行った。充放電後の電極シートを回収、溶媒による洗浄、乾燥処理を行い、測定サンプルを調製した。得られた充放電前後の有機電極材料に関して、XPS (PHI5000 VersaProbe II、アルバック・ファイ)、 $^{23}\text{Na}$ -MAS-NMR(AVANCE600、Bruker Biospin)を行った。充放電前後の電解液に関して、溶液  $^{13}\text{C}$ -NMR (AVANCE IV 500MHz、Bruker Biospin)による分析評価を行った。いずれも大気非暴露条件でサンプル調製、測定を実施した。

### 3.結果

充放電後の有機正極シートに関して  $^{23}\text{Na}$ -MAS-NMR 測定を行ったところ、電池の容量劣化に伴うピーク強度の減少が確認された。更に、XPS による O1s 測定を行ったところ充放電前後で顕著なピーク形状の変化は見られなかったことから、充放電過程でクロコン酸の有機アニオン骨格構造は維持しつつレドックス反応が進行することが示唆された。続いて、充放電後の電解液に黄色い着色が確認されたことから、溶解種の同定を行うため溶液  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行った。その結果、クロコン酸の 2 電子酸化体に帰属されるピークが検出され、初期状態ではなく 2 電子酸化体の状態(充電状態)で電解液に溶解していることが明らかになった。以上より、充電状態の有機分子が電解液へ溶出することがクロコン酸有機二次電池容量劣化の一因であることが示唆された。本結果を踏まえ、今後更なる電池特性の安定化に向けて、有機正極活物質の溶解抑制を可能とする分子設計や電解液の溶液構造最適化などの設計指針を得ることができた。

### 謝辞

本研究は JSPS 科研費奨励研究(23H05211、25H00207)の支援により行われた。