

令和 6 年 4 月 24 日現在

機関番号：11301
研究種目：奨励研究
研究期間：2023～2023
課題番号：23H05211
研究課題名 固体NMR法による低分子有機正極材料の充放電反応機構解析

研究代表者

雁部 祥行 (GAMBE, Yoshiyuki)

東北大学・多元物質科学研究所・技術一般職員

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 480,000円

研究成果の概要：本研究課題では、レアメタルフリー有機ナトリウムイオン二次電池の充放電反応機構解明を目的とし、固体NMR法によりナトリウムの局所構造評価を行った。充放電前後の有機正極シートを作製し大気非暴露条件下で ^{23}Na -MAS-NMR測定を行ったところ、充放電容量に対応したピーク強度の増減が確認され、有機正極材料の高電位充放電反応はナトリウムイオンの挿入脱離に起因することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、有機正極材料の分析手法として固体NMR法に着目し、有機ナトリウムイオン二次電池の高電位充放電反応機構を明らかにした。この成果は有機二次電池の劣化解析技術へ応用も可能であり、有機二次電池の更なる充放電特性向上へつなげると期待される。

研究分野：材料科学、電気化学

キーワード：高電位有機正極材料 固体NMR クロコン酸ナトリウム ナトリウムイオン二次電池

1. 研究の目的

リチウムイオン二次電池はスマートフォンやノートパソコン等のポータブル機器から、電気自動車などの大型用途まで幅広く普及しており、今後更なる需要が見込まれる。一方、正極材料に使用されるコバルトはレアメタルであることから資源的制約に課題を抱え、また重金属から構成されるため重量当たりの容量に理論限界がある。そこで正極材料のレアメタルフリー化、高容量化のアプローチとして、軽元素から構成され多彩な分子設計を可能とする低分子有機正極材料が注目されており、キノン系材料、ジスルフィド材料などの報告がされている。しかし、有機材料の二次電池応用に関しては充放電特性などの電気化学的評価が主に進められており、有機材料の充放電反応機構に関して分析化学的アプローチにより評価している研究は報告例が少ない。そこで本研究では、レアメタルフリー有機二次電池の充放電反応機構解明を目的とし、元素に着目した局所構造評価が可能である固体 NMR 法を用い充放電前後の有機正極材料の構造評価を行った。

2. 研究成果

申請者はこれまで高電位有機正極材料としてクロコン酸ナトリウム ($C_5O_5Na_2$) に着目し、カルボキシ基修飾カーボンナノチューブ (COOH-MWCNT) との複合化により 3.5V 級高電位レドックス活性を示すことを見出している。本研究では、高電位有機正極材料の充放電反応機構を明らかにすることを目的とし、 ^{23}Na -MAS-NMR 測定を行いナトリウムイオンの局所構造評価を行った。まず、カーボン材料との複合化により $C_5O_5Na_2$ 有機分子中のナトリウム局所構造に変化があるか評価するため、複合化前後で ^{23}Na -MAS-NMR 測定を行った (図 1)。その結果、複合化前後でピーク形状、chemical shift の変化は確認されず、複合化前後でナトリウムの局所構造はほぼ変化しないことが示唆された。続いて、充放電前後の電極シートの ^{23}Na -MAS-NMR 測定を行ったところ、初回充電後の有機電極シートでは ^{23}Na ピークは検出されず、放電後はピークが検出されたことから、充放電容量に対応したピーク強度の増減が確認された。以上より、クロコン酸ナトリウム有機分子の充放電反応はナトリウムイオンの挿入脱離に起因することが明らかになった。

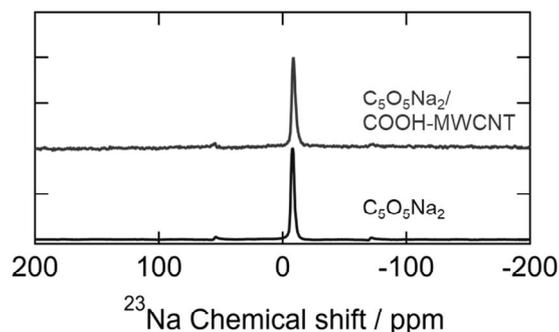


図1 $C_5O_5Na_2$ 有機分子、有機正極材料($C_5O_5Na_2/COOH-MWCNT$)の ^{23}Na -MAS-NMR スペクトル。

主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshiyuki Gambe, Hiroaki Kobayashi, Itaru Honma	4. 巻 479
2. 論文標題 A 3.5V-class organic sodium-ion battery using a croconate cathode	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cej.2023.147760	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 雁部 祥行
2. 発表標題 X線光電子分光法、ラマン分光法、固体NMR法を用いた高電位有機正極の分析評価
3. 学会等名 2023年度機器・分析技術研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 雁部 祥行, 小林 弘明, 本間 格
2. 発表標題 クロコン酸正極/ハードカーボン負極を用いた3.5 V級有機ナトリウムイオン二次電池の試作と評価
3. 学会等名 第64回電池討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 雁部 祥行, 小林 弘明, 本間 格
2. 発表標題 Na塩濃厚電解液を用いたクロコン酸有機ナトリウムイオン二次電池の特性評価
3. 学会等名 電気化学会第91回大会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

研究組織（研究協力者）

氏名	ローマ字氏名
本間 格	(HONMA Itaru)
小林 弘明	(KOBAYASHI Hiroaki)