アルカリ水溶液中でのクロラニル酸の電気化学特性と 二次電池用電極活物質としての可能性

逢坂 哲彌*, 門間 聰之, 小茂田 訓, 白石 信浩, 菊山 亨^a, 湯浅 浩次^a

早稲田大学理工学部応用化学科; 各務記念材料技術研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)

^a松下電池工業(株) (〒253-8567 茅ヶ崎市本宿町11-66)

Electrochemical Properties of Chloranilic Acid and its Application to the Anode Material of Alkaline Secondary Batteries

Tetsuya OSAKA,* Toshiyuki MOMMA, Satoru KOMODA, Nobuhiro SHIRAISHI,
Susumu KIKUYAMA,^a and Kohji YUASA^a

Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering; Kagami Memorial Laboratory for Materials Science and Technology, Waseda University (3-4-1 Okubo, Shinjuku, Tokyo, 169-8555 Japan)

^aMatsushita Battery Industrial Co., Ltd. (11-66 Honjuku-cho, Chigasaki, 253-8567 Japan)

Received October 5, 1998; Accepted November 24, 1998

For alkaline batteries, it is important to investigate prospective materials with higher energy density and lower cost. We paid attention to the reaction of quinone compounds and investigated the electrochemical properties of these compounds in alkaline solution and discussed the possibility for a negative active material of alkaline secondary batteries. In alkaline solution, most of these materials, e.g. *p*-benzoquinone, dissolved, while only chloranilic acid ($C_6Cl_2(OH)_2O_2$) did not. We have found that chloranilic acid is the most possible candidate for the negative active materials of alkaline batteries because of its insolubility to alkaline solutions. There were three couples of peaks in cyclic voltammogram ($-1.2 \sim -0.1$ V vs. Ag / AgCl) for the electrode of chloranilic acid. With cathodic scan of cyclic voltammogram on -0.8 V vs. Ag / AgCl, the color of solution changed. It seems that this change is caused by the influence of dissolved products, which was formed by electrochemical redox reaction of chloranilic acid around -1.0 V vs. Ag / AgCl. When the charge-discharge test was conducted in the potential range between -0.45 V and -0.8 V, no colored substance was formed in the solution and the discharge capacity reached to approximate 150 mAh g^{-1} at the first cycle. From these results, on chloranilic acid, it was suggested that there was a possibility of application for a negative active material of alkaline secondary batteries.

Key Words : Alkaline Rechargeable Battery, Quinone Compound, Chloranilic Acid

1 緒 言

携帯電子機器の小型化, 軽量化に伴いその電源となる二次電池に関し更なる高容量化, 高性能化が求められている. このような中でニッケル水素電池, リチウムイオン二次電池の2種の二次電池が既に商品化されている. リチウムイオン二次電池はその容量の高さから携帯機器用電源などとして大きく注目を集めている. 一方, ニッケル水素電池などのアルカリ水溶液系二次電池はリチウムイオン二次電池ほどの高いエネルギーは得られないものの大電流放電特性に優れるなどリチウムイオン二次電池にはない特徴を有しており電気自動車用電源などへの応用が研究されており, 今後も更なる高性能化が求められていくものと予想される.

アルカリ水溶液系二次電池の特性向上を考えた場合, 材料の高容量化や低コスト化が鍵であると考えられる. このため

には製造技術の向上や各構成材料の特性改善もさることながらこれまでとは異なる全く新しい新規材料の探索も重要である. このため, 水溶液系での新規活物質材料に関する研究も行われている¹⁻⁴⁾. 我々はこの考え方をもとに現在用いられている電極材料よりも軽量, 廉価な活物質代替材料を模索してきた. その一例として炭素材料に着目してその水素吸蔵能を検討してきたが, 分子軌道計算などによる結果より炭素材料の層間への水素イオンないし原子のインターカレーションはリチウムイオンとは異なり困難である事が示唆された⁵⁾.

炭素材料同様に軽量廉価でありながら水素吸蔵合金のようにアルカリ二次電池電極活物質の可能性のある材料として有機化合物が挙げられる. 代表的な有機化合物の一種であるキノンはヒドロキノンと共に Fig. 1 のような酸化還元系をなしており, この2電子反応から計算される容量は $496 \text{ mAh} \cdot$

Fig. 1 The redox reaction of *p*-benzoquinone.

g^{-1} となり高い容量が期待されるため、キノン系化合物を種々の二次電池用活物質として用いる試みが報告されている⁵⁻⁷⁾。しかしアルカリ二次電池用活物質への適用を考えた場合 *p*-ベンゾキノンはアルカリ水溶液中に溶解するため水素吸蔵合金や水酸化ニッケルのように固体活物質として適用することは困難である。本報告では数種のキノン系化合物についてアルカリ水溶液中での特性を検討しアルカリ二次電池活物質としての適用の可能性について検討を試みた。

2 実験方法

2.1 電極活物質

キノン系化合物は Fig. 2 に示す 5 種類を取り上げた。すなわち、*p*-ベンゾキノ ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$)、テトラヒドロキシ-*p*-ベンゾキノ ($\text{C}_6(\text{OH})_4\text{O}_2$)、テトラフルオロ-*p*-ベンゾキノ ($\text{C}_6\text{F}_4\text{O}_2$)、クロラニル酸 ($\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{O}_2$)、キニザリン ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$) を検討した。電気化学特性の評価は各キノン系化合物粉末に導電材としてアセチレンブラック、結着材としてポリ塩化ビニルを 4:4:2 の重量比で混合し、その粉末にテトラヒドロフランを加えスラリー状にした後、集電体の発泡ニッケル上に塗布し乾燥、プレスし電極としたものを用いて検討した。

2.2 特性評価

電気化学的評価はサイクリックボルタンメトリー (CV) 及び定電流充放電試験により行なった。また、構造解析をフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) 及び紫外可視分光法 (UV-vis) により行った。電解液として 8 mol dm^{-3} 水酸化カリウム水溶液を用いた。測定は 3 極式セルにより行ない、参照極に Ag / AgCl、対極に Au ワイヤを用いて行なった。サイクリックボルタンメトリーの電位走査速度は 0.1 mV s^{-1} 、定電

流充放電試験における充放電電流密度はそれぞれ 50 及び 25 mA g^{-1} とした。なお、電流値は活物質重量を基準として設定した。

3 結果及び考察

3.1 各キノン系化合物のアルカリ水溶液中への溶解性

アルカリ二次電池活物質への適用を考えた場合、活物質は現在用いられている水素吸蔵合金や水酸化ニッケル同様に固体である方が扱い易い。このため、活物質となるキノン系化合物はアルカリ水溶液中で固体として存在する事が望ましいと考えられる。そこで、今回検討を試みた数種のキノン系化合物についてアルカリ水溶液への溶解性を調べた。Fig. 2 は水酸化カリウム水溶液中に数種のキノン化合物を混入した際の各化合物の溶解挙動をまとめたものである。多くのキノン系化合物は水酸化カリウム水溶液中で *p*-ベンゾキノ同様溶解が観察された。実際、それらの化合物を用いて電極を作製し電気化学評価を試みた場合、電極を電解液に浸漬させた際に溶液中への活物質の溶解が観察され、固体活物質としての使用が困難であることが示唆された。一方、クロラニル酸は水酸化カリウム水溶液中で固体として存在する事が観察され、これらの材料の中ではクロラニル酸に最も電極活物質としての可能性が示唆された。

3.2 クロラニル酸の水酸化カリウム水溶液との反応

Fig. 3 にクロラニル酸及びクロラニル酸を水酸化カリウム水溶液中に添加した場合に生成される沈殿物の FT-IR スペクトルを示す。両者のスペクトルを比較すると沈殿物においては $600 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが消失していることからクロラニル酸中の OH 基や Cl 基に変化が起きていることも考えられる。詳細の検討にはさらなる分析が必要であると思われるが、いずれにせよアルカリ水溶液中でクロラニル酸が何らかの反応を起こし沈殿を形成していることが示唆された。

クロラニル酸がキノンの 2 電子反応をアルカリ水溶液中で電気化学的に起こすと仮定した場合、期待される容量は 257 mAh g^{-1} 程度であると計算される。クロラニル酸は他の多くのキノン系化合物とは異なりアルカリ水溶液中でも固体として存在することが明らかとなった。このため、特にクロラニル酸の水酸化カリウム水溶液中での電気化学特性について検

<i>p</i> -benzoquinone	tetrahydroxy- <i>p</i> -benzoquinone	tetrafluoro- <i>p</i> -benzoquinone	chloranilic acid	quinizarin
soluble	soluble	soluble	precipitate	soluble

Fig. 2 Quinone compounds tested by this study and their solubility in 8 mol dm^{-3} KOH solution.

Fig. 3 FT-IR spectra of chloranilic acid; A) chloranilic acid, B) the precipitate in KOH solution.

討を試みた。

3.3 クロラニル酸のアルカリ水溶液中での電気化学特性

Fig. 4 にクロラニル酸の 8 mol dm^{-3} 水酸化カリウム水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示す。図のように酸化側還元側共に3つの電流ピークが確認された。さらに電位範囲を変えた場合のボルタモグラムの変化より、 A_a と A_c , B_a と B_c , C_a と C_c のピークが互に対応していることが示唆された。このようにクロラニル酸はアルカリ水溶液中で良好な酸化還元特性を示すことが示唆された。しかし、これら3対のピーク対のうち、ピーク対Aはサイクルと共に電流値の減少が見られ、また、電解液の色も無色透明から黄緑色へと変化した。これはクロラニル酸の反応生成物が溶解性であることに起因するものと考えられるため、還元側への電位掃引時における溶液の変化を紫外可視吸収スペクトルにより観察した (Fig. 5)。カソード掃引中 -1.05 V vs. Ag/AgCl までは電解液のスペクトルに大きな変化は見られなかったが、それ以降までカソード掃引を行った場合 240, 330 nm 付近のスペクトルが変化した。これらの結果から Fig. 4 中の A で示されるピークにおいて生成される還元生成物が溶解性であることが示唆された。また、サイクルに伴いピーク対Aが減少していくにもかかわらず他のピーク対の電流値は減少せずむしろ増加する傾向が見られた。キノン系化合物の電気化学的特性は種々の溶媒中で研究されているが^{5,8)}、クロラニル酸がそれらと同様に2電子の反応を起こすとした場合反応は2または1段階になると考えられる。しかし、今回のCVの結果では3段階のピークが得られており、それぞ

Fig. 4 Cyclic voltammogram of chloranilic acid in $8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH at 0.1 mV s^{-1} at 2nd cycle.

Fig. 5 Changes in absorption spectra of the electrolyte during cathodic scan at 0.1 mV s^{-1} when chloranilic acid was used as working electrode.

れの反応は独立したものであることも予想され、今後さらに反応機構を詳細に検討していく必要があるものと思われる。

3.4 クロラニル酸の充放電特性

8 mol dm^{-3} 水酸化カリウム水溶液中での水酸化ニッケル及び水素吸蔵合金の酸化還元電位を考慮すると、CV から推察されるクロラニル酸の反応電位はピーク対Aの場合で水素吸蔵合金とはほぼ同等であり、負極活性物質への適用が期待される。しかし、この反応における還元生成物は水酸化カリウム水溶液に対し溶解するためピーク対Aの電位範囲に対応

Fig. 6 Relationship between cycle number and discharge capacity of chloranilic acid in 8 mol dm⁻³ KOH solution in the potential range of -1.2 V ~ -0.8 V vs. Ag / AgCl.

させた充放電試験の結果ではサイクルと共に容量の劣化が観察された (Fig. 6). 以上のように高い起電力を得るため単な電位で起こる酸化還元反応を充放電に利用しようと考えた場合、活物質の溶出反応が起こり、その結果サイクル特性が極端に悪化するため、二次電池活物質として用いるには反応生成物の電解液中への溶出及びそれに伴う対極への拡散を防ぐ何らかの処置を施す必要があるものと思われる。

溶解性物質の生成するピーク対 A に対し、CV や吸光分析

Fig. 7 Cyclic voltammogram of chloranilic acid in 8 mol·dm⁻³ KOH in the potential range of -0.9 V ~ -0.1 V vs. Ag / AgCl at 0.1 mV s⁻¹.

の結果からピーク対 B に関しては生成物が溶解性でない事が示唆されているため起電力的にはピーク対 A に比べ劣るものの良好なサイクル特性が期待される。CV の電位範囲を狭め溶解の起こらないと思われる範囲で測定を試みた場合に溶液の変色は観察されず、また、範囲変更前と同様にピーク対 B, C が得られたため (Fig. 7), 充放電終止電位を -0.8 および -0.45 V vs. Ag / AgCl として定電流充放電試験による検討を行った。Fig. 8, Fig. 9 に充放電曲線及びサイクル特性を示す。充電時は -0.7 V, 放電時には -0.62 V 付近にプラトーの見られる曲線が得られた。また、サイクルに伴い徐々に放電容量は増加していく傾向が観察された。これは CV の結果とも対応しており、酸化還元反応につれ電極内へ電解液の浸透が進行し放電容量が増加していることが予想される。また、9 サイクル後には 250 mA h g⁻¹ の放電容量が得られた。この容量はクロラニル酸の 2 電子反応として期待される容量にほぼ等しい。このことから CV における 3 段階の反応にはキノンの 2 電子反応以外の反応が含まれることが

Fig. 8 Charge-discharge curves of chloranilic acid in 8 mol dm⁻³ KOH in the potential range of -0.8 ~ -0.45 V vs. Ag / AgCl. Charge and discharge current were 50 and 25 mA g⁻¹, respectively.

Fig. 9 Dependence of discharge capacity (●) and coulombic efficiency (▲) of chloranilic acid on cycle number in 8 mol dm⁻³ KOH in the potential range of -0.8 ~ -0.45 V vs. Ag / AgCl.

推察される。

この場合のクロラニル酸電極の充放電サイクル効率は Fig. 9 に示すように 60 % 程度と低い値となった。これらの不可逆容量の要因は充電時にクロラニル酸の還元反応以外に電極上で水素発生などの副反応が起こっていることに起因するものと思われる。特に初回サイクルでは充電容量が大きく、初回サイクル特有の副反応が起こっているものと推察されるが詳細は不明である。今後は集電体や電極作製方法の変更などによりサイクル効率の向上をはかることが課題の一つであると考えられる。

以上のようにクロラニル酸はアルカリ水溶液中で安定な塩を形成し、その還元生成物は溶解性のものもあるが、電極範囲を適切に選択することで溶解を防ぐことが可能であることが示唆された。現在のところサイクル効率などいくつかの課題があり、新規アルカリ二次電池用活物質としての特性を更に検討していく必要があると思われる。

4 結 論

キノン系化合物は酸化還元反応を起こす物質として良く知られているが、アルカリ二次電池用活物質としての適用を考えた場合ほとんどのキノン系化合物はアルカリ水溶液中に溶解するため現在用いられているアルカリ二次電池用活物質材料と同様に用いることは困難である。しかしクロラニル酸は安定な塩を形成するアルカリ水溶液中においても固体活物質としての適用が可能である。このクロラニル酸を電極活物質として用いた場合サイクリックボルタモグラムから 3 対の酸

化還元ピークが観察された。このうち最も卑な電位範囲に現れるピーク対における生成物は溶解性であることが確認され、定電流充放電サイクルに伴い放電容量は減少していった。しかし、電位範囲を適切に選択し、 $-0.8 \sim -0.45$ V vs. Ag/AgCl の範囲で定電流充放電を行なうことで活物質の溶解による容量の減少を抑制することが可能となった。このため、反応機構の解明やサイクル効率など問題点もあるものの新規アルカリ二次電池負極活物質としての可能性が見出された。

文 献

- 1) M. Watanabe, M. Tachikawa, and T. Osaka, *Electrochim. Acta*, **42**, 2707 (1997).
- 2) R. Nozu and O. Matsumoto, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1919 (1996).
- 3) W. Li, J. R. Dahn, and D. S. Wainwright, *Science*, **264**, 1115 (1994).
- 4) M. Zhang and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2730 (1996).
- 5) J. S. Foos, S. M. Erker, and L. M. Rembetsy, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 836 (1986).
- 6) H. Alt, H. Binder, A. Koehling, and G. Sandstede, *Electrochim. Acta*, **17**, 873 (1972).
- 7) D. P. Bhatt, M. Anbuechian, R. Balasubramanian, R. Udhayan, and V. K. Venkatesan, *J. Power Sources*, **45**, 177 (1993).
- 8) M. Oyama, T. Hoshino, and S. Okazaki, *J. Electroanal. Chem.*, **401**, 243 (1996).