

課題番号 :2021B-E01
利用課題名 (日本語) :XAFS を用いた錯体材料とナノカーボンからなる複合体の正極特性解明
Program Title (English) :Cathode reaction mechanism of hybrid materials consisting of coordination compounds and nanocarbons using XAFS
利用者名(日本語) :吉川浩史¹⁾, 若松勝洋¹⁾, 関原輝昇¹⁾, 山口慶彦¹⁾, 松村大樹²⁾
Username (English) :H. Yoshikawa¹⁾, K. Wakamatsu¹⁾, A. Sekihara¹⁾, Y. Yamaguchi¹⁾, D. Matsumura²⁾
所属名(日本語) :1) 関西学院大学大学院理工学研究科、2) 日本原子力研究開発機構物質科学研究センター
Affiliation (English) :1) Graduate School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University, 2) Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency

キーワード : XAFS, Cathode reaction, POM (polyoxometalate), CNH (carbon nanohorn)

1. 概要 (Summary)

近年、地球規模での環境問題やエネルギー問題などから、新しいエネルギー材料の開発が急務となっている。これまでに我々のグループでは、高性能な二次電池の実現を目指して、錯体系材料を正極とする Li 電池を開発してきた。特に、我々は次世代二次電池の正極材料として多電子酸化還元反応が可能な Keggin 型ポリオキソメタレート(POM) $[(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}, \text{PMo}_{12}]$ を正極活物質とする分子クラスター電池に着目してきた。しかしながら、活物質のみでの利用においては伝導性が低く、分子クラスターから電極への効率的な電子移動が起きにくいという問題がある。分子クラスターからの効率的な電子移動に関する問題を解決するべく、我々は、分子クラスターと導電性ナノカーボンによるナノ複合化について研究を行っている。本研究では、特にカーボンナノホーン(CNH)と POM のナノ複合体に着目し、X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析によって、二次電池の反応機構解明を詳細に行うことを目的とする実験を行った。その結果、CNH/POM ナノ複合体を正極活物質とするリチウム電池において、Mo イオンが充放電で可逆な酸化還元活性を示すことから大きな容量と安定なサイクル特性を示すことを明らかにした。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

近年、地球規模での環境問題やエネルギー問題などから、新しいエネルギー材料の開発が急務となっている。中でも高性能な蓄電機能や電池特性を有する物質の開拓は、重要な研究課題の1つである。

これまでに多電子酸化還元反応を安定に示す多核

金属錯体分子 (分子クラスター) を活物質に利用した高性能な二次電池の開発研究を行ってきた。しかし、活物質のみでは伝導性が低く、分子クラスターから電極への効率的な電子移動が起きにくいと、分子クラスターと導電性付与剤の接合の改善が望まれる。この問題を解決するため、我々はこれまでに分子クラスターと導電性ナノカーボンによるナノ複合化について研究を行ってきた。例えば、分子クラスター POM の 1 つである $[(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-} (\text{PMo}_{12})]$ と単層カーボンナノチューブ (SWNT) やグラフェン (RGO) との複合化について研究を行い、ナノ複合化による活性効果を確認している。今回、新たにナノカーボン材料として CNH oxidized との複合化を試み、CNH oxidized/POM ナノ複合体がこれまでのナノ複合体と比較し、より高容量を示すことを確認した。また、クーロン効率も 90% 以上を維持することが確認できている。本研究では、*ex situ* XAFS 分析および *in situ* XAFS 分析によって、これら高い電池特性を有する二次電池の反応機構解明を詳細に行うことを目的とする。

まず、本研究において対象とした Keggin 型 POM (PMo₁₂) の合成について述べる。文献を参考に、H₃PMo₁₂O₄₀ (Aldrich) 3.65 g (2 mmol) を水 20 mL に溶解させた後、(C₄H₉)₄NBr (Wako) 1.93 g (6 mmol) 水溶液 10 mL を加えた。得られた黄色析出物を濾過し、水、エタノール、ジエチルエーテルの順で洗浄し、アセトンを用いて再結晶を行った。同定は赤外吸収分光法 (IR) にて実施した。

次に、CNH oxidized/POM ナノ複合体の合成について述べる (図 1)。CNH oxidized/POM の重量比は 2:1 とした。まず、乳鉢を用いて CNH oxidized (NEC) (100 mg) を細かくすり潰し、トルエン (75 mL) との分散溶液を作製

し、30 分間超音波処理を行った。次に、超音波処理を続けながらアセトニトリルに POM (50 mg) を溶解させた溶液 (2.5 mL) をトルエンの分散溶液に約 30 分かけて、ゆっくりと滴下した。その後、分散溶液を吸引濾過し、真空乾燥を行い CNH oxidized/POM ナノ複合体を作製した。

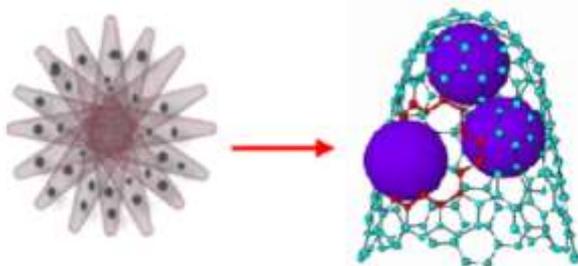


図 1 : CNH oxidized/POM ナノ複合体の概用図

上記手法で合成した CNH oxidized/POM ナノ複合体を正極活物質として、重量比率が活物質:導電性炭素:バインダー=3:5:2 となるように電極ペーストを作製し、Al 箔集電体に塗工することで、薄膜電極を作製した。これを正極、Li を負極とするハーフセルを作製し、その正極特性を検討した。なお、電圧範囲は 4.2–1.5 V、電流密度は 100 mA/g, 200 mA/g, 500 mA/g, 1000 mA/g として、定電流法で充放電測定を行った。

最後に、電池反応機構を解明するために、上述の電池を充放電し、充電後及び放電後に電池セルから取り出した正極について、透過法 *ex-situ* Mo K-edge XAFS の測定を実施した。また、充放電中の変化をより詳細に解析するためオンタイムで充放電を実行している正極について、透過法 *in-situ* Mo K-edge XAFS の測定も行った。両ケースにおいて測定は BL14B1 にて実施した。なお、正極 (直径 14 mm) の厚みは約 0.2 mm、正極中の Mo 濃度は 10wt% (正極の全重量は約 40 mg) である。得られた XAFS スペクトル中、XANES から金属イオンの価数を解析し、充放電過程における電子状態および構造変化について検討した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

まず、CNH oxidized /POM ナノ複合体の正極特性について述べる。図 2 に CNH oxidized/POM の充放電曲線とクーロン効率を示す。図 2(a) に示されるように 508 mAh/g の初期容量が観測された。これは我々

がこれまで報告してきたナノ複合体の初期容量 (SWNT/POM: 320 mAh/g, RGO/POM: 410 mAh/g) と比較しても、より大きな容量を保持している。クーロン効率に関しては、充放電初期においては 80% 程度であったが、30 サイクル経過付近から 90% 以上と安定した挙動を示した。

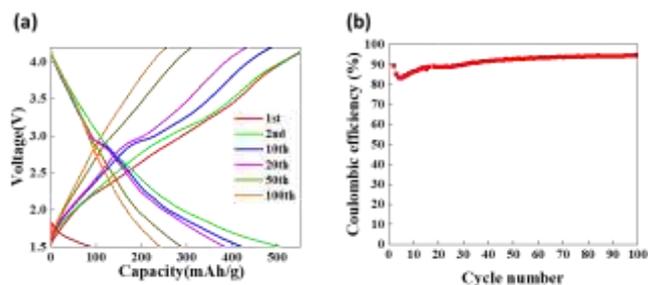


図 2 : CNH oxidized /POM ナノ複合体の (a) 充放電曲線と (b) クーロン効率

上記の充放電特性について、反応機構解明を行うために、正極サンプルの *ex situ* Mo K-edge XANES 測定を行った。具体的には、CNH oxidized /POM ナノ複合体を正極とする電池の 1 回目放電後、1 回目充電後、2 回目放電後および 2 回目充電後の電極サンプルのスペクトルを測定した。CNH oxidized /POM ナノ複合体に関する *ex situ* Mo K-edge XANES スペクトル結果を図 3 に示す。スペクトルの吸収端が放電後において低エネルギー側に、充電後においては高エネルギー側にシフトする挙動が観測された。これは酸化還元反応による POM に含有されている Mo イオンの価数が変化していることを示す。また、一回目と二回目の充放電間におけるスペクトルの吸収端の可逆性 (Mo イオン価数変化の可逆性) も確認できた。

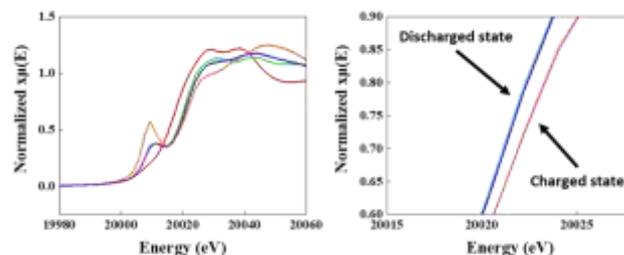


図 3 : CNH oxidized /POM ナノ複合体の *ex situ* Mo K-edge XAFS スペクトル

さらに、充放電中の Mo イオン価数変化をより詳細に

評価するため、充放電中の CNH oxidized /POM ナノ複合体電池正極材料に関して *in situ* Mo K-edge XANES 測定を実施した。CNH oxidized /POM ナノ複合体に関する *in situ* Mo K-edge XANES スペクトル結果を図 4(a)に示す。前述の *ex situ* Mo K-edge XANES スペクトルでの結果と同様に、スペクトルの吸収端が放電後において低エネルギー側に、充電後においては高エネルギー側にシフトし、スペクトル変化が充放電で可逆であることが観測された。Mo の酸化数と吸収端エネルギーには比例関係があるため、充放電過程における正極中の Mo の平均価数を見積もることができる。図 4(b)に電池電圧変化に対する平均 Mo 価数変化を示す。図 4(b)に示されるように、充放電過程 4.2~1.5V での Mo イオンの平均価数変化は約 2 価であり、PMo₁₂ 一分子当たり約 24 電子の酸化還元が起きていること示唆される。また、この変化は充放電過程でほぼ可逆的であった。溶液中の電気化学において PMo₁₂ は 3~4 電子程度の酸化還元しか示さないことを考慮すると、本結果は溶液中では観測できない超還元状態[PMo₁₂O₄₀]²⁷⁻が電池反応という固体電気化学反応において生じていると考えられる。酸化還元電子数より計算される POM 単体の実容量(約 260 Ah/kg)と比較すると、約 1.6 倍(417 Ah/kg)というより大きな容量値を実現することができた。

以上より、分子クラスターのひとつである Keggin 型 POM と CNH oxidized のナノ複合体を正極活物質とするリチウム電池の電池特性と反応機構について本研究では検討した。

今後は、より詳細な反応機構解明のためのアプローチを行う予定である。また、POM と他のナノカーボン材料との複合体の電池特性や反応機構の検討なども引き続き行っていく予定である。

4. その他・特記事項 (Others)

共同研究者

松村大樹(原子力科学研究部門・物質科学研究センター・研究主幹)

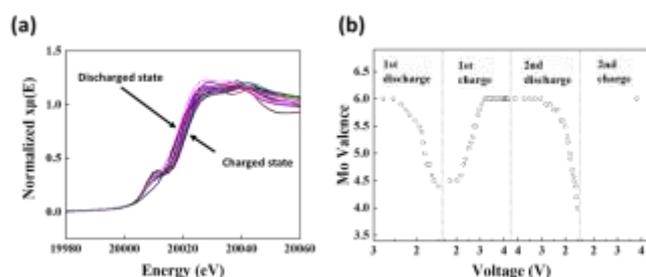


図 4 : CNH oxidized /POM ナノ複合体の(a)*in situ* Mo K-edge XAFS スペクトルと(b)電池電圧変化に対する平均 Mo 価数変化