

課題番号 : 2022A-E01  
利用課題名 (日本語) : 金属錯体化学種を正極とする高性能二次電池の反応機構解明  
Program Title (English) : Reaction Mechanism of Rechargeable Batteries Using Coordination Compounds as Cathodes  
利用者名 (日本語) : 吉川浩史<sup>1)</sup>, 若松勝洋<sup>1)</sup>, 松村大樹<sup>2)</sup>  
Username (English) : H. Yoshikawa<sup>1)</sup>, K. Wakamatsu<sup>1)</sup>, D. Matsumura<sup>2)</sup>  
所属名 (日本語) : 1) 関西学院大学工学部, 2) 日本原子力研究開発機構

キーワード : ポリオキソメタレート、XAFS、酸化還元反応

## 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。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。これまでに我々は、多核金属錯体分子(分子クラスター)の1つであるポリオキソメタレート(POM)を正極活物質とするリチウム電池が、200 Ah/kg以上の電池容量と50~100回のサイクルを経ても初期容量の95%以上を保つ高いサイクル安定性を示すことを見出した。本研究では、このフルセル正極への応用を目指して作成した POM リチウム化合物について、X線吸収微細構造(XAFS)分析を行い、その電子状態や構造を明らかにし、高い電池特性を有する二次電池の正極に利用できるかを検討することを目的とする研究を行った。

## 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。これまでに我々は、多核金属錯体分子(分子クラスター)、プルシアンブルー金属錯体(PB)、金属有機構造体(MOF)といった金属錯体化学種が、高性能な二次電池の良い正極活物質となることを明らかにしてきた。とりわけ、 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ クラスター(POM)を正極活物質とするリチウム電池は、200 Ah/kg以上の電池容量(LiCoO<sub>2</sub>などを正極とする現在汎用的なリチウムイオン電池の容量は150 Ah/kg)と50~100回のサイクルを経ても初期容量の95%以上を保つ高いサイクル安定性を示すことを見出した。本研究では、フルセル正極への応用を目指して作成した POM リチウム化合物について、X線吸収微細構造(XAFS)分析を行い、その電子状態や構造を明ら

かにし、高い電池特性を有する二次電池の正極に利用できるかを検討することを目的とする研究を行った。POM と様々な量の Li 金属をボールミル中で混合し、 $\text{Li}_x[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  ( $x = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 24$ )と推定される化合物を不活性雰囲気下で作成した。これらは Mo が 6+から還元されている化合物であり、これを正極、グラファイトを負極とする二次電池の実現が大変期待できる化合物群である。ここでは、これらの電子状態と構造変化を検討するために Mo K-edge XAFS 測定を試みた。具体的には、これらをグローブ内で乾燥した BN とよく混合し(比率は重量比で 3:7)、これをペレットにして、グローブ内でラミネートパックに封じ、取り出したのち、透過法で XAFS 測定をおこなった。一般的な Mo K-edge XAFS 測定のステップで測定することとし、1スペクトルを得るのに 20 分程度かかった。得られたスペクトルについて XANES 領域および EXAFS 領域に分けて Athena により解析を行った。

## 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

図1にこれらの Mo K-edge XANES スペクトルを示す。これより、Li の数が多いほど吸収端が低エネルギー側にシフトし、Mo イオンが元の 6+から還元されていく様子が見受けられた。標準サンプルである Mo foil (Mo は 0 価), MoO<sub>2</sub> (Mo は 4 価), MoO<sub>3</sub> (Mo は 6 価) の吸収端エネルギー (ノーマライズされたスペクトルにおいて強度 0.7 のときのエネルギー) を用いて、価数と

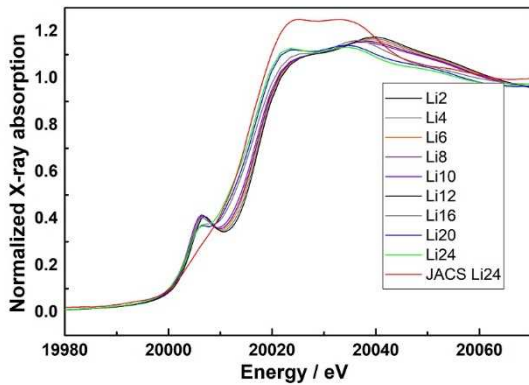


図 1、Mo K-edge XANES スペクトル

吸収端エネルギーに線形関係があると考え、今回測定したサンプルの吸収端エネルギーから Mo 平均価数を算出したところ、各サンプルの Mo 価数は図 2 のようになった。

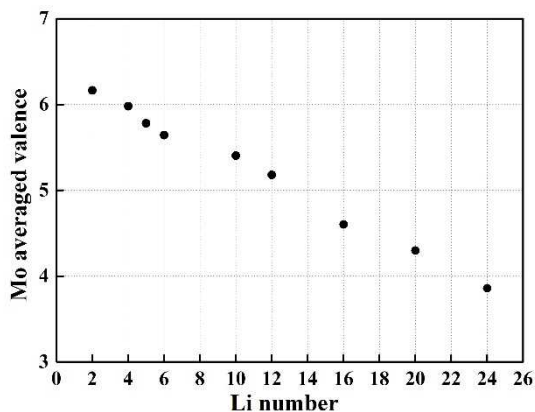


図 2、Mo 平均価数変化

これより、Li が増えるほど Mo は還元され、最終的には、Li24POM サンプルで Mo はすべて 4+をとることが分かった。これは、Li24POM において POM が 24 電子還元状態にあることを意味する (POM1 分子に 12 個の Mo が含まれているため)。図 1 にこれまでに我々が報告した POM の電池反応における放電 (状態 24 電子還元状態、JACS24POM) での XANES を示すが、Li<sub>24</sub>POM の吸収端エネルギーがほぼ同じであることから、今回金属リチウムとの直接反応によってこれを実現できたといえる。一方で、この 2 つのスペクトルにおいては、

pre-edge ピークに関して違いがあり、JACSPOM24 ではこれが消失しているものの、Li24POM では強度が下がったのみで存在していた。このピークは Mo 周りの対称性や Mo=O ダブルボンドを表していると考えられ、その部分における違いが示唆された。

さらに、この構造的な違いを議論するために、EXAFS 領域の解析をおこなった。その結果、図 3 のようになり、Li2POM から Li24POM になるにしたがって大きな変化が見られ、特に、Mo-Mo 結合の形成を示唆する 3.0 オングストローム付近のピークが Li24POM では観測され、これは JACSPOM24 の EXAFS とほぼ一致すると考えられる。より詳細な構造解析については現在進行中である。

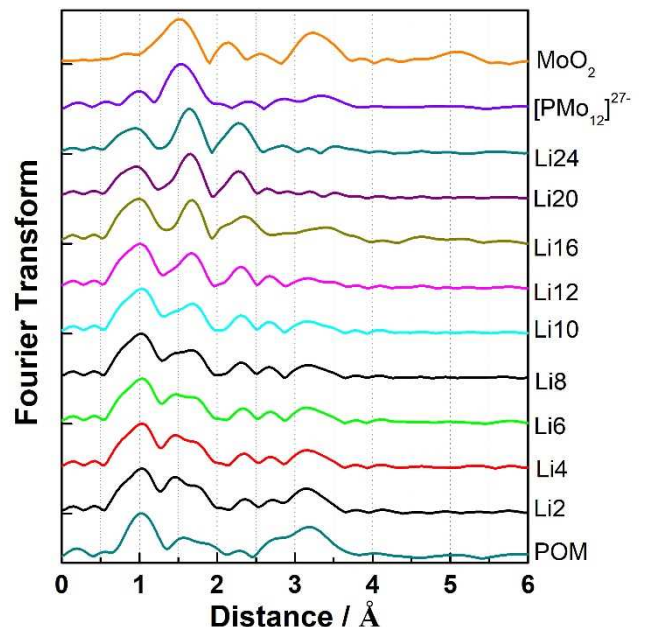


図 3、Mo K-edge EXAFS スペクトル

このように、従来は電池反応でしか得られなかった POM 超還元状態を Li 金属との直接反応で得ることに成功し、さらにこれらが Li を含んでいることから、フルセルの正極として応用可能であることが示唆された。

#### 4. その他・特記事項 (Others)

なし