

課題番号 : 2015B-E10
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 high performance rechargeable batteries using coordination compounds as cathode active materials
利用者名 (日本語) : 吉川浩史¹⁾, 王恒¹⁾, 磯部仁¹⁾
Username (English) : H. Yoshikawa¹⁾, H. Wang¹⁾, J. Isobe¹⁾
所属名 (日本語) : 1) 関西学院大学理工学部
Affiliation (English) : 1) School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University
キーワード : XAFS, Rechargeable batteries, Coordination compounds

1. 概要 (Summary)

本研究では、 $\text{Li}_7\text{V}_{15}\text{O}_{36}(\text{CO}_3)$ クラスタ (V15 クラスタ) を始めとする様々な V クラスタを正極活物質とするリチウム電池の電池充放電中の V K-edge XAFS 測定を行い、充放電に伴う V イオンの価数変化と V イオン回りの局所構造変化を検討した。その結果、V クラスタの十電子以上の酸化還元により充放電は起きており、その過程で構造を可逆に変化させていることが明らかとなった。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

環境問題やエネルギー問題などから、高性能な二次電池の開発は重要である。我々はこれまでに、多核金属錯体分子(分子クラスタ)を正極活物質とする二次電池(分子クラスタ電池)を開発し、例えば、分子クラスタの一つである POM ($[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) の場合、放電過程において 24 電子もの超還元を示すため、従来のリチウムイオン電池よりも大きな放電容量を有することを XAFS 分析により明らかにした。このように金属錯体化学種は高性能二次電池の活物質として有望であることを示してきたが、実用化に向けてはまだ改善が必要であり、さらなる新しい正極材料の開発と電池反応における構造及び電子状態変化の解明が必要不可欠である。ごく最近我々は、上記の研究成果に基づいた物質開発研究を進める中で、 $\text{Li}_7\text{V}_{15}\text{O}_{36}(\text{CO}_3)$ クラスタ (V15 クラスタ) を正極活物質とするリチウム電池が、250 Ah/kg 以上の電池容量と 100 回以上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。そこで本研究では、V15 クラスタを始めとする様々な V クラスタを正極活物質とする電池の反応機構を明らかにすることを目的に、BL14B1 において operando XAFS 分析を行った。

V クラスタと導電性炭素およびバインダーからなる正極材料の調整を行った後、グローブボックスを用いて、Li 金属を負極とする XAFS 用電池セルを組み立てた。その際、正極(直径 1.4cm)および Li の厚みは、約 0.2mm であり、正極中の V クラスタ(活物質)濃度は 30 wt% とした。作製した電池セルを BL14B1 ハッチ内に取り付けて、電池セルの正極および負極から配線し、それらをハッチ外にある電池充放電装置に接続した。その後、室温で定電流充放電操作をしながら、透過法で V K-edge XAFS 測定を、1 つのスペクトルにつき測定時間 10 分、測定間隔 60 秒で行った。なお、標準サンプルとして、BN で希釈した V 酸化物のペレットを測定した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

ここでは、V クラスタの一つである $(\text{NMe}_4)\text{V}_{15}\text{O}_{36}(\text{Cl})$ クラスタを正極活物質とする電池について 2 サイクル目の充放電終了 (1.2-4.0V, 0.5mA) まで連続的に V K-edge XAFS スペクトルを測定した結果について示す。図 1 のように、メインの吸収端が、放電過程において低エネルギー側にシフトし、充電過程で高エネルギー側にシフトして元に戻るといった可逆な変化が見られた。また、メインの吸収端前のピークについても充放電でピーク位置の可逆な変化が見られた。このことは、V イオンが放電過程で還元され、充電過程で酸化されたことを意味する。標準物質として測定した V 酸化物の吸収端エネルギーと比較すると、放電状態ではクラスタ中の V イオンがすべて 4 価、充電状態ではすべて 5 価になっていることが明らかとなった。このことは、V クラスタが放電過程でクラスタ当たり 15 電子の還元を示し、この電子数変化より計算される理論容量と実測の電池容量がほぼ一致することが分かった。

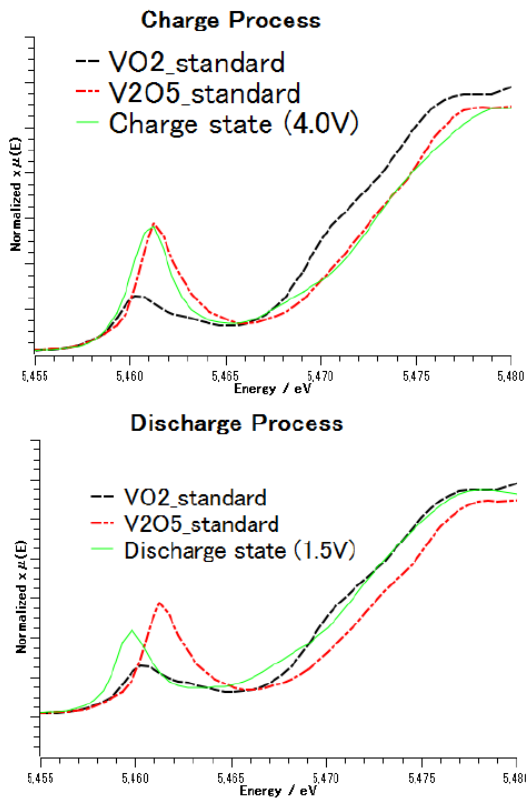


図1、V15電池の in situ V K-edge XANES

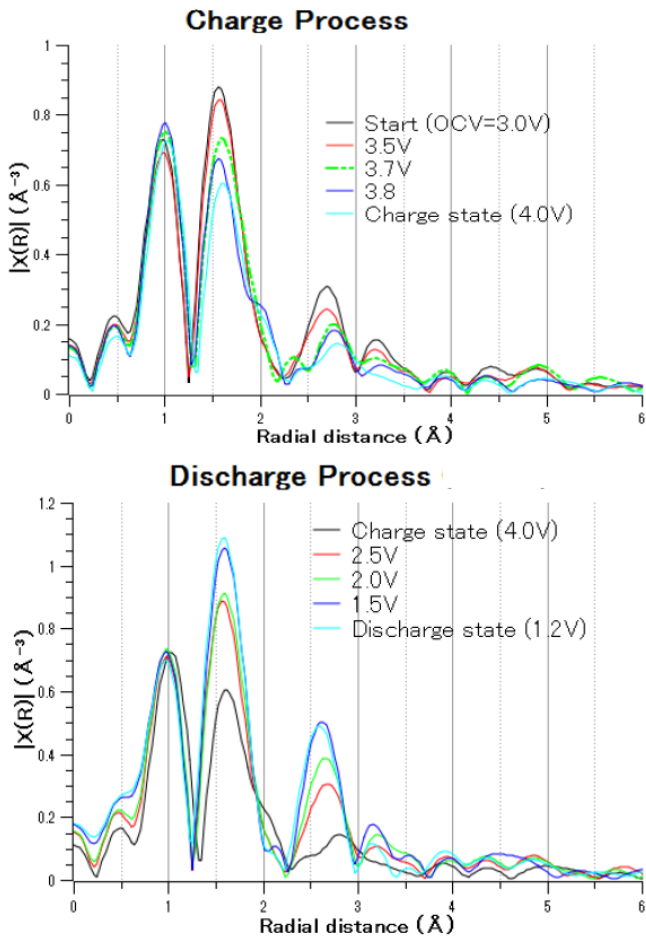


図2、V15電池の in situ V K-edge EXAFS

さらに、充放電中のVクラスターの構造変化を検討するため、V K-edge EXAFS スペクトル解析も行った。

図2は、充電及び放電過程におけるEXAFSスペクトルの変化であり、V=Oに帰属される1Å付近のピークに変化はないものの、V-Oに帰属される1.7Å付近のピークの強度が充放電で大きく可逆に変化していることが分かった。また、2.8Å付近に見られるV-V距離由来のピークについても可逆に変化していた。これらの結果より、充放電で、原子間距離やVの配位数が変化したことが示唆されるが、詳細は現在解析中である。なお、他のVクラスターについても同様に充放電で価数及び局所構造に変化が観測された。

以上、本研究では、Vクラスター電池における充放電でのVクラスターの電子状態と構造変化を明らかにした。今後は、この結果をもとに、より高容量な電池特性を示す材料の設計へと生かす予定である。

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 量子ビーム応用研究センター・副主任研究員)

参考文献

H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa and K. Awaga, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 4918-4924