

課題番号 : 2017B-E05
利用課題名 (日本語) : 層状構造を有する有機無機複合物質の電池反応機構その場解明
Program Title (English) : Battery Reaction Mechanism of Organic/Inorganic Composite Materials with Layered Structure
利用者名 (日本語) : 吉川浩史¹⁾, 王恒¹⁾, 畑尾秀哉¹⁾, 清水剛志¹⁾, 磯部仁¹⁾
Username (English) : H. Yoshikawa¹⁾, H. Wang¹⁾, S. Hatao¹⁾, T. Shimizu¹⁾, 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, Electrochemistry, Layered composite materials

1. 概要 (Summary)

本研究では、金属錯体を中心とするこれまでの新しい電極材料研究を基に、電解質イオンの効率的輸送が可能な空間を有する層状化合物の電極特性開拓とその反応機構解明に関する研究を行った。ここでは、層状構造を有する有機無機複合物質として、ペロブスカイト型鉛ハライド化合物および発光性量子ドットとして知られている CdSe を対象に、電極特性を検討するとともに、充放電中の XAFS 分析による反応機構解明を実施した。ペロブスカイト型鉛ハライド化合物については Pb L_3 -edge、CdSe については Cd と Se K -edge XAFS を測定し、XANES スペクトルから充放電の電圧範囲ではどれも大きな価数変化を示さないことが分かった。一方で、EXAFS からは局所構造の変化が考えられた。

これらの結果より、鉛ペロブスカイト、CdSe ともに、充放電において価数が変化することなく、Li イオンの挿入による構造や組成の変化が起きるといふ層状構造を有する化合物に特徴的な挙動が観測され、負極材料などに適用できる材料群であることを示唆する知見を得た。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

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。我々はこれまでに、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。このような一連の研究から、電解質イオンの効率的輸送を可能にする空間が新しい電極材料の開発には重要であることを認識した。近年、新しい電極

材料として、層状構造を有する金属ハライドおよび金属カルコゲン化合物に注目が集まっており、これらは層間の空孔を利用した電解質イオンの効率的な輸送が期待される。そこで本研究では、有機太陽電池の電極材料として有名なペロブスカイト型鉛ハライド化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (図 1) および発光性量子ドットとして知られている CdSe が層状構造を有することに着目し、これらを電極材料とする電池を作製して電池特性を調べ、その反応機構解明を時間分解 *operando* X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析によって詳細に行うことを目的とした。

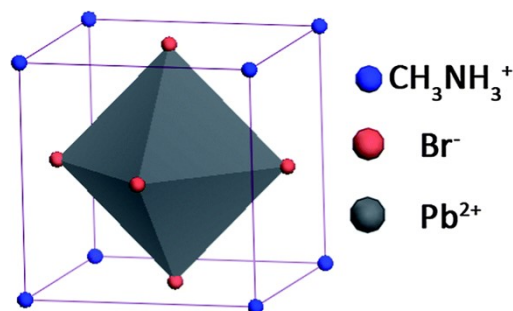


図 1、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の構造

ペロブスカイト型鉛ハライド化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ および直径数 nm の CdSe ナノ粒子とバインダー、導電性付与材からなる電極を作用極、リチウム金属を対極とする電池を *operando* XAFS 用の特別な電池セルを用いて作製した。その際、正極 (直径 1.4cm) および Li の厚みを約 0.2mm、正極中の活物質濃度を 30-40wt% (正極の全重量は約 40mg) とし、測定対象とする金属イオンの正極中濃度が 20wt% 未満になるようにした。この電池を BL14B1 ハッチ内に持ち込んで、ハッチ外にある PC と充放電装置から電池の充放電を制御しながら、ペロブスカイト型鉛ハライド化合物については Pb L_3 -edge XAFS 測定を、CdSe については Cd K -edge および Se K -edge XAFS 測定を行った。充放電の電圧範囲、電流値をサン

プルに応じて変更しながら、透過法により測定した。得られた XAFS スペクトル中、XANES 領域より電気化学反応中の金属イオンの価数変化を、EXAFS より局所構造変化を解析することによって、充放電における電池容量と価数変化の関係や構造変化について検討した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

まず、ペロブスカイト型鉛ハライド化合物 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ を作用極とする電池の測定結果について述べる。Pb L_3 -edge XANES スペクトルより (図 2)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 電極を電池セルに組み込むことにより、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ そのものとは吸収端エネルギーが変化することが分かった。また、充放電においては、その吸収端エネルギーに変化はなく、これは金属鉛 0 価のスペクトルとほぼ一致することが明らかとなった。このことは、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ が、Li を対極にするだけで自己放電 (自然還元) され、その後は充放電において鉛の酸化還元が全く起きないことを意味する。EXAFS については詳細を解析中であるが、電極の *ex situ* 粉末 X 線回折測定より、電池セルにただけでは $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の構造変化は起きておらず、放電によってのみ、構造が変化した。これらの結果より、鉛 0 価のまま、ペロブスカイト構造を変化させながら充放電が起きることが明らかとなった。今後は、可逆性などを検討しながら、電極材料としての適性を調べる予定である。

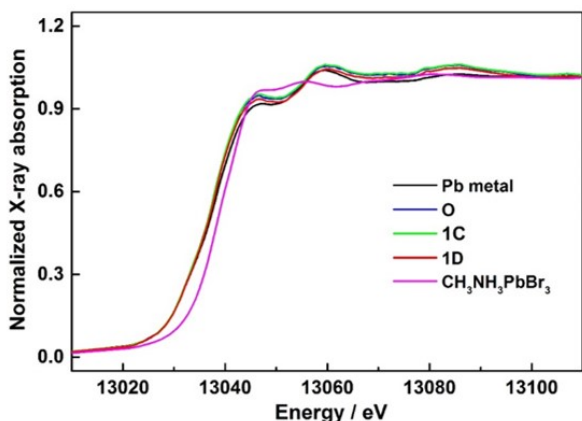


図 2、充放電における $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 電極の Pb L_3 -edge XANES スペクトル

次に、直径数 nm の CdSe ナノ粒子の電気化学反応

過程における XAFS の結果を述べる。開放電圧 (約 3.2V) から 0.6V に電圧を下げることによって、Se および Cd K -edge の XANES スペクトルに大きな変化は観測されなかった。このことより、Cd および Se の還元はあまり起きていないと考えられる。一方で、Se および Cd K -edge EXAFS スペクトルからは、2.5Å 付近の Cd-Se に帰属されるピーク強度が減少していくことが分かった (図 3)。これらの結果から、0.6V までの放電過程において、Cd および Se の還元はおきていないものの、Li イオンが挿入されることで、 Li_2Se のような化合物がナノ粒子の外側より形成されていった可能性が示唆される。今後は、より低い電圧まで下げた場合の挙動を観測することや充放電における可逆性を調べることで、より詳細な CdSe の電気化学反応過程を明らかにする。

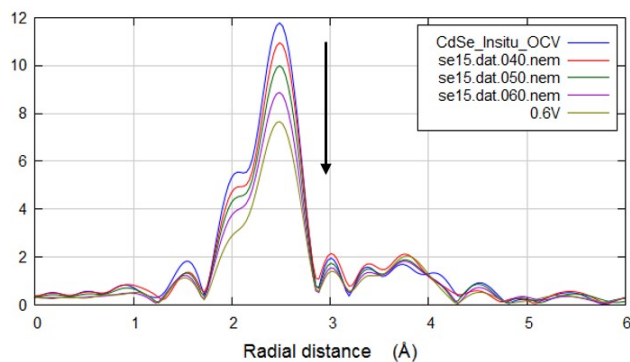


図 3、放電過程における CdSe の Se K -edge EXAFS スペクトル

なお、今回得られた結果から、鉛ペロブスカイト、CdSe ともに、充放電において価数が変化することなく、Li イオンの挿入による構造や組成の変化が示唆され、これは層状構造を有する金属ハライド及びカルコゲン化合物に特徴的な挙動であると考えられ、負極材料などに適用できる材料群であると思われる。

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)