課題番号　　:2018B-E01
利用課題名（日本語）　　:XAFS を用いたポリオキソメタレート化合物の電池反応解明
Program Title (English)　:Battery Reaction Mechanism of Polyoxometalate Materials Revealed by XAFS
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)]
Username (English)　　:H. Yoshikawa[1)], H. Wang[1)], S. Hatao[1)] , T. Shimizu[1)]
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, Kwansei Gakuin University
キーワード：XAFS, Battery reaction, Polyoxometalate materials

1. 概要（Summary ）

本研究では、これまでに三次元多孔性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、その空孔構造と POM の多電子酸化還元特性に由来して大きな電池容量と安定なサイクル特性を示すことに着目し、三次元多孔性 POM を正極活物質に用いたナトリウム電池の特性を検討し、XAFS 測定による電池反応機構の解明を目的とする研究を行った。ここでは、Mo と V を含む三次元 POM 中もっとも大きなナトリウム電池容量を示した trigonal-MoVO-POM（$Mo_{21}V_6O_{75}$）の in situ Mo 及び V *K*-edge XANES 測定より、放電過程で Mo^{6+}から $Mo^{4.5+}$、V^{4+}からV^{3+}への変化が見られ、組成式当たりでは計 38 電子の還元が起きることによって実際の容量を説明できることを明らかにした。一般的に、Mo を含む POM 関連物質を用いたリチウム電池では、Mo^{6+}は Mo^{4+}まで還元されるが、リチウムよりもナトリウムの標準電極電位が高いため、ナトリウム電池では $Mo^{4.5+}$までしか還元されておらず、今後、さらに下限電圧を下げても分解しない電解液を用いることができれば、リチウム電池に匹敵する電池容量が得られる可能性がある。

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、ポリオキソメタレートクラスター（POM）、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。そのような一連の研究の中、我々は、POM 分子が三次元的に規則配列した構造を有する物質に着目し、その酸化還元特性と空孔に由来する電池特性の検討を行ってきた。その結果、三次元 POM である $Bi_{1.1}Mo_{30.5}V_{9.5}O_{112}$ 、 $Mo_{30}V_{10}O_{112}$ (Tetragonal, Orthorhombic, Amorphous)及び $Mo_{21}V_6O_{75}$ (trigonal)を正極活物質とするリチウム電池が、現在の Li イオン電池よりも非常に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。XAFS 測定より、これは電池充放電中の組成式当たり数十電子以上もの酸化還元と安定なミクロ細孔により説明でき、これらの化合物がナトリウム電池の正極としても利用可能であることを示唆する。これまでに、上記の MoVO 化合物中、trigonal-MoVO（図 1）が最も大きなナトリウム電池容量を示すことを見出したが、その反応機構は明らかになっていない。そこで本研究では、時間分解 operando X 線吸収微細構造（XAFS）分析によるその電池反応機構解明を行うことを目的とし、同一化合物のリチウム電池との性能の違いについて反応機構を基に議論する。

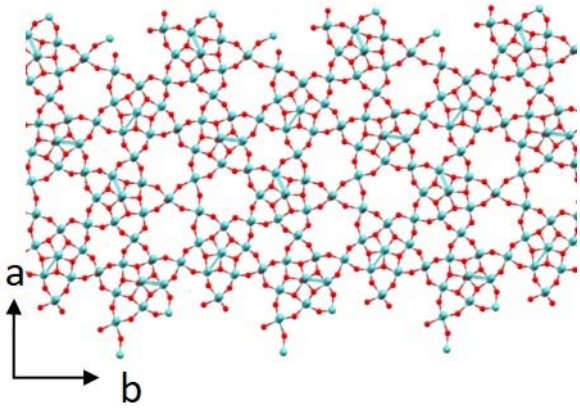

図 1 、trigonal-MoVO の構造

MoVO 化合物中、もっとも高容量を示す trigonal-MoVO を正極とするナトリウム電池の電池充放電中の Mo および V *K*-edge XAFS を測定した。具体的には、

trigonal-MoVO、バインダー、導電性付与材からなる正極とナトリウム負極からなる電池を operando XAFS 用の特別な電池セルを用いて作製し、これを 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 4.0～1.0V の範囲で制御しながら、透過法で Mo および V *K*-edge XAFS の測定を行った。なお、正極（直径 1.4cm）および Na の厚みを約 0.2mm、正極中の MoVO 濃度を 30wt%（正極の全重量は約 40mg）とし、Mo イオンの正極中濃度が約 20wt%になるようにした。得られた XAFS スペクトル中、XANES からは金属イオンの価数を、EXAFS からは金属イオン周りの局所構造を解析し、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)

In situ Mo *K*-edge XANES の吸収端エネルギーより見積もられた充放電過程における平均 Mo 価数変化を図 1 に示す。これより、4.0～1.0V の範囲では、Mo は＋6 から＋4.5 に変化することが分かる。

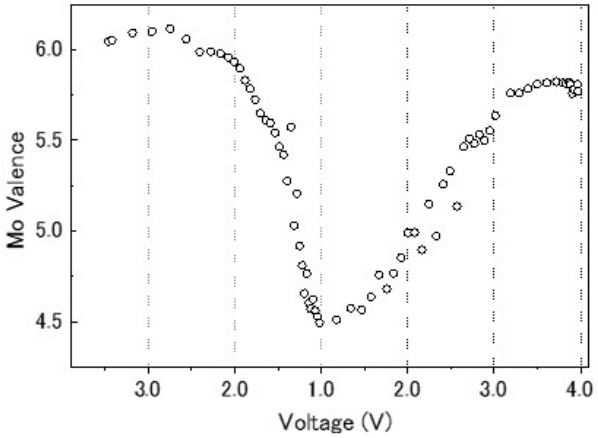

図２、電池反応における trigonal-MoVO 中の平均 Mo 価数変化

一方で、V *K*-edge XAFS は、V イオンの試料中含有量の少なさなどに起因して、in situ 測定ができなかった。しかしながら、充放電前の正極および放電後の V K-edge XANES より、放電過程で V イオンが+4 から+3 に還元されていることが分かった。これより。組成式当たりでは、計 38 電子の還元が放電過程では起きており、実際に得られたナトリウム電池の容量 200 Ah/kg と合致することが明らかとなった。通常、Mo 含有 POM を正極とするリチウム電池では、Mo イオンは 4.0～1.5V の放電において、＋6 から+4 への還元を示すが、今回、Mo イオンが+4 まで還元されなかったのは、ナトリウムの標準電極電位がリチウムよりも高いためであり、より低い電圧まで下げれば、さらに大きな電池容量を示す可能性がある。一方で、電圧を低下させることで、今回用いた有機系電解液の分解が起きることから、今後はナトリウム電池に適した電解液の開発も重要であることが明らかとなった。

続いて、Mo *K*-edge EXAFS スペクトルの解析を行ったところ（図３）、充放電で Mo-O 距離の可逆な変化が見られた。具体的には、放電過程で Mo-O 長が長くなり、充電過程で元の長さに戻った。一方で、V *K*-edge EXAFS の充放電前後でもスペクトルの変化は見られたが、詳細は現在検討中である。Trigonal-MoVO のナトリウム電池で観測された安定なサイクル特性は、このような充放電における可逆な構造変化に由来するものと思われ、この結果は充放電前後の正極の ex situ XRD からも支持されるものである

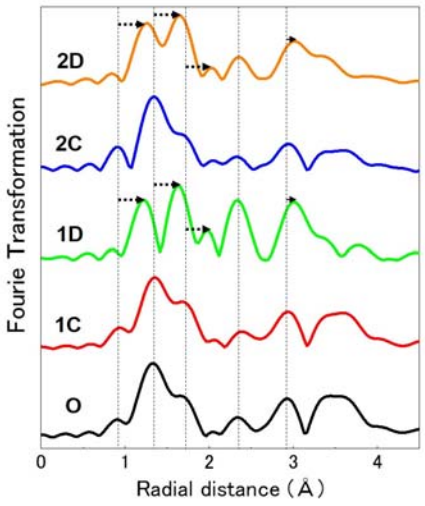

図３、電池反応における trigonal-MoVO の Mo K-edge EXAFS スペクトル変化

以上、trigonal-MoVO を正極とするナトリウム電池の XASF 測定より、高容量と安定なサイクル特性な要因を明らかにするするとともに、リチウム電池との違いが何であるかを見出した。しかしながら、一連の MoVO POM の中で、なぜ trigonal-MoVO だけが高いナトリウム電池正極特性を示すかは明らかにできておらず、今後は、他の MoVO 化合物の in situ XAFS を測定することで解明したい。

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）