

課題番号 : 2019A-E03
利用課題名 (日本語) : XAFS を用いた分子性酸化物/ナノカーボン複合体の正極特性解明
Program Title (English) : Cathode Reaction Mechanism of Molecular Oxides/Nanocarbon Hybrid 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. Yoshikawa¹⁾, H. Wang¹⁾, S. Hatao¹⁾, T. Shimizu¹⁾
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, Cathode reaction, Molecular oxides/nanocarbon hybrid materials

1. 概要 (Summary)

本研究では、ポリオキシメタレート(POM)関連化合物とナノカーボンからなるナノ複合体を正極とする二次電池が POM そのものよりも大きな容量を示すことに着目し、様々なナノカーボンと POM のナノ複合体の電池反応機構解明を、XAFS 分析によって行うことを目的とする研究を行った。ここでは、ナノカーボンと POM のナノ複合体として、 $\text{Na}_3\text{MnZrPO}_4$ /カーボンナノ複合体を用い、そのリチウム電池の *in situ* Mn *K*-edge XAFS 測定を行った。その結果、XANES スペクトルから、充放電による可逆な Mn イオンの価数変化を観測し、それにより充放電が起きることを明らかにした。しかしながら、具体的な価数や構造変化については解明できなかった。

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、ポリオキシ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、分子性酸化物である POM 分子を単層カーボンナノチューブやグラフェンといったナノカーボンとナノ複合化させ、その蓄電特性がどのように変化するかを検討した。その結果、ナノカーボンとのナノ複合化により、POM 分子単体よりも大きな容量が得られるとともに、ナノカーボンの表面積や構造が蓄電特性に大きな影響を与えることを見出した。これは、ナノカーボンが有する電気二重層容量が大きく関与しているためであり、本研究で

は、より大きな容量やサイクル安定性の実現を目指して行った三次元ナノポーラスカーボンやドープグラフェンと POM のナノ複合体の電池反応機構解明を、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する。

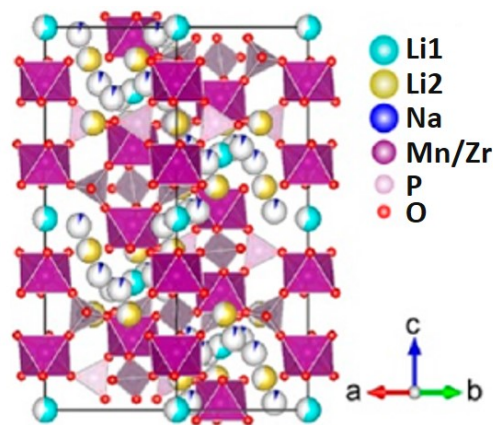


図 1、 $\text{Na}_3\text{MnZrPO}_4$ の構造

ここでは、ナノカーボンと POM のナノ複合体として、*in situ* 合成により得たナノ複合体を用い、その電極特性と電池反応機構の解明に取り組んだ。具体的には、 $\text{Na}_3\text{MnZrPO}_4$ (図 1) /カーボンナノ複合体を、 $\text{Na}_3\text{MnZrPO}_4$ の前駆体と炭素源であるクエン酸を混合し、その後焼成することで得た。このナノ複合体、バインダー、導電性付与材からなる正極とリチ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 Mn *K*-edge XAFS の測定を行った。なお、正極 (直径 1.4cm) および Li の厚みを約 0.2mm、正極中の $\text{Na}_3\text{MnZrPO}_4$ 濃度を 30wt% (正極の全重量は約 40mg) とし、Mn 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)

1 サイクル目の電池充放電過程における各電位 (図 2) で測定した in situ Mn K-edge XANES より、充電過程において Mn イオンが酸化され (図 3)、放電過程において Mn イオンが還元される (図 4) ことが分かった。そのスペクトル変化は充放電過程で可逆であり、Mn イオンの酸化還元反応により、電池の充放電が起きていることが分かった。しかしながら、大きなスペクトル形状の変化のため、正確な価数を見積もることはできなかった。今後は、XPS などの測定手法により、放電および充電状態における Mn イオンの価数を決定することを考えている。Na₃MnZrPO₄ のリチウム電池反応は、充電過程において Na イオンが放出され、放電過程で Na ではなく Li イオンが取り込まれる反応であるが、何個の Na イオンが交換されるかは明らかになっておらず、シミュレーションも含めて、Mn イオンの価数を正確に決めることや Zr イオンの価数変化を明らかにすることで、電解質イオンのコンバージョン反応を伴う Na₃MnZrPO₄ の電池反応機構に迫る予定である。なお、今回はクエン酸起源のナノカーボンとの複合体であったが、他の炭素源を用いることによって、ナノカーボンとのナノ複合化による電気二重層への影響についても解明することを試みる。

続いて、本電池の Mn K-edge EXAFS スペクトルの解析についても行った。その結果、充放電で Mn-O に由来すると思われるピークの可逆な変化が見られた。具体的には、放電過程で Mn-O 長が長くなり、充電過程で元の長さに戻った。今後は、Zr についても同様の検討を行い、充放電過程における XRD 変化も含めて、局所構造と長周期構造の両面から、Na₃MnZrPO₄ の電池のサイクル特性などについても言及していきたい。

以上、Na₃MnZrPO₄/カーボンナノ複合体を正極とするリチウム電池の XAFS 測定より、その反応機構に関する知見を得ることができた。しかしながら、電池特性を説明する詳細な機構を明らかに出来なかった。

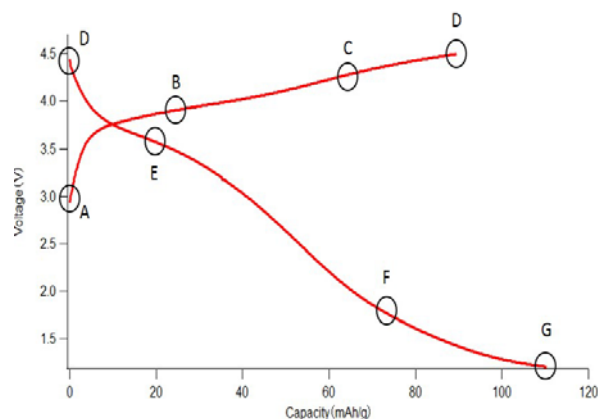


図 2、Na₃MnZrPO₄ の充放電曲線と XAFS 測定を行った電位 (A~D : 充電、D~G : 放電)

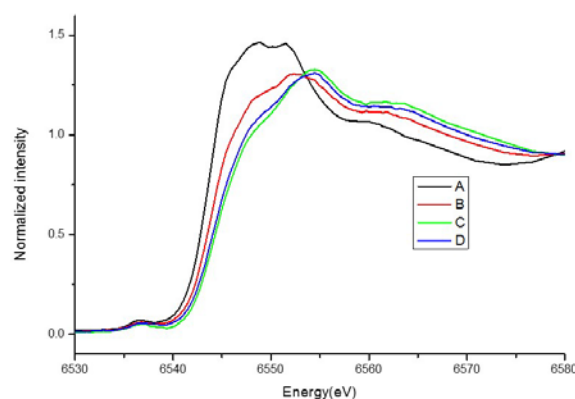


図 3、Na₃MnZrPO₄ の充電過程の Mn K-edge XANES スペクトル

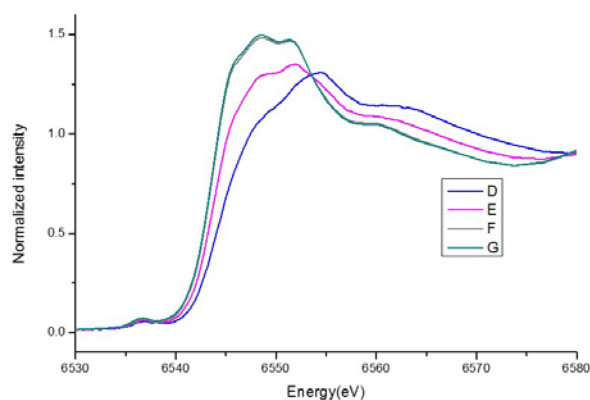


図 3、Na₃MnZrPO₄ の放電過程の Mn K-edge XANES スペクトル

今後は、他の測定法も合わせて考察していく予定である。また、Na₃MnZrPO₄/カーボンナノ複合体の構造決定もできておらず、TEM をはじめとする様々な手法により、

明らかにしていきたいと考えている。

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)