

課題番号 : 2019B-E01
 利用課題名 (日本語) : 多電子酸化還元活性な金属有機構造体を正極とする二次電池の反応機構解明
 Program Title (English) : Reaction Mechanism of Rechargeable Batteries Using Multi-electron Redox Active Metal-Organic Frameworks as Cathodes
 利用者名(日本語) : 吉川浩史¹⁾, 王恒¹⁾, 清水剛志¹⁾
 Username (English) : H. Yoshikawa¹⁾, H. Wang¹⁾, 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,

1. 概要 (Summary)

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。本研究では、高性能な二次電池の開発を目的に、有望な電極材料として期待される MOF の 1 つであるペロブスカイト構造を有する鉛ハライド系材料に着目し、その負極電極特性を検討するとともに、時間分解 operando X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析を用いた、反応機構を行った。

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。そのような一連の研究の中、ごく最近我々は、酸化還元活性な有機配位子と金属イオンからなる多電子レドックス MOF 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 (LiCoO₂ 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) と数 100 回以上の充放電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。これらの研究を基に、他の MOF としてペロブスカイト構造をもつ鉛ハライド系材料の電極特性評価を行ったところ、負極として、非常に大きな容量を示すことを見出した。しかしながら、その反応機構は分かっておらず、本研究では、時間分解 operando X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析によって、この高い電池特性の要因を明らかにすることを目的とする。

ここでは、ペロブスカイト構造をもつ鉛ハライド系材料として、OA₂PbBr₄ (図 1) 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、OA₂PbBr₄ を湿式法で作成し、これとバインダー、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 1.2-0.01V の範囲で制御しながら、透過法 Pb L₃-edge および Br 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 OA₂PbBr₄ 濃度を 30wt% (正極の全重量は約 40mg) とし、Pb 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。

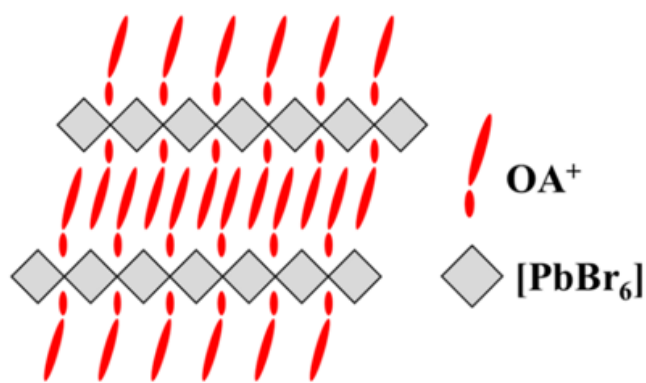


図 1、OA₂PbBr₄ の構造

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

実験方法で述べた OA₂PbBr₄ を正極活物質とする電池について 1 サイクル目の充放電終了 (1.2-0.01V, 0.5mA) まで連続的に Pb L₃-edge XAFS スペクトルを測定した。その結果、図 2 に示すように、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たものの、充電過程では変化は見られなかった。標準物質として測定した Pb および Pb 酸化物の吸収端エネルギーと価数の関係から、 OA_2PbBr_4 に当初含まれていた Pb^{2+} が放電過程において PbO に還元されたのち、充電過程において再酸化されないということが明らかとなった。

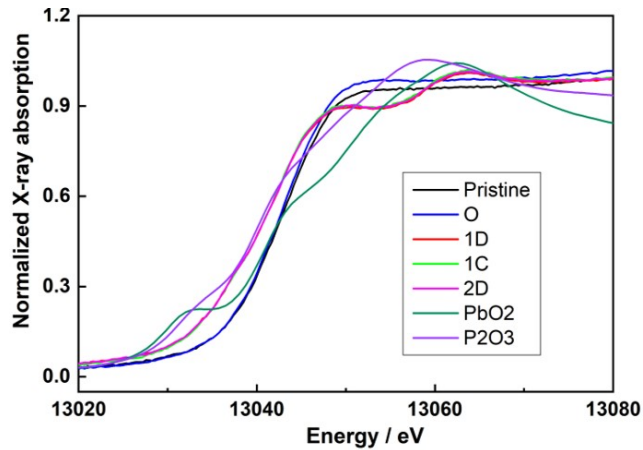


図 2、 OA_2PbBr_4 電池の Pb L_3 -edge XANES

放電過程にて、鉛金属への還元を伴うような conversion 反応を起こし、その後は、変化した物質が充放電を示していることが示唆された。

現在、充放電中の OA_2PbBr_4 の詳細な構造変化を検討するため、EXAFS スペクトルを解析中であり、X 線回折測定の結果と合わせて反応機構解明をより詳細に行う予定である。

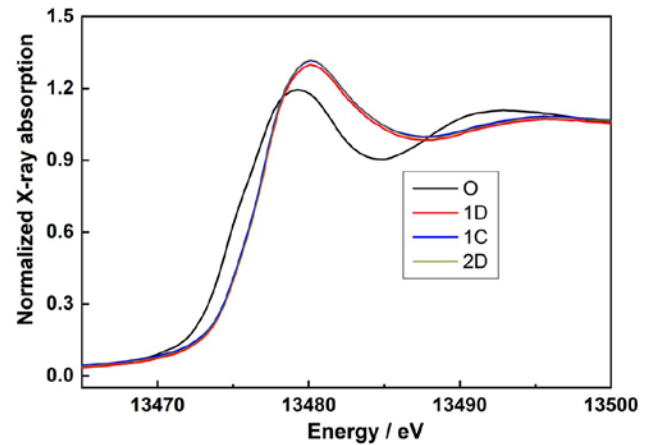


図 4、 OA_2PbBr_4 電池の Br K-edge XANES

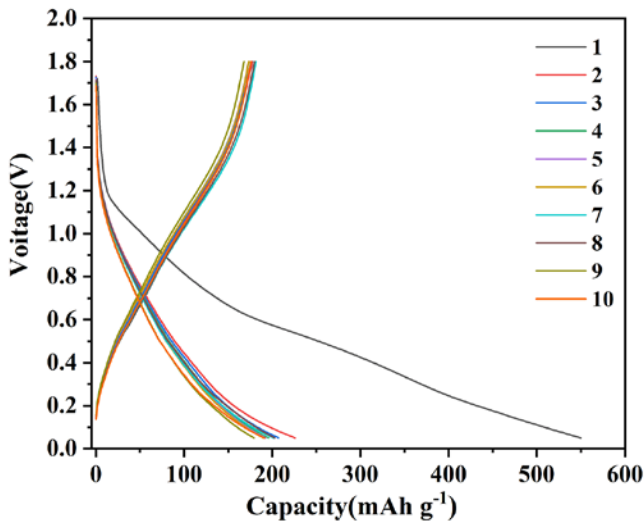


図 3、 OA_2PbBr_4 電池の充放電曲線

このことは、図 3 に示す充放電曲線において、1 サイクル目の大きな放電容量はこの Pb^{2+} から Pb^0 への還元 に 帰 属 され る こと を 意 味 す る 。 一 方 で 、 2 サイクル目以降の放電容量は Pb の還元起因しておらず、その原因を探るために、Br K-edge XAFS を測定した(図 4)。その結果、Br の酸化状態は 1 サイクル目の放電で、初期状態から変化し、その後は変化しないことが分かった。これらの結果より、 OA_2PbBr_4 は、最初の

以上より、多電子酸化還元 MOF の一つである OA_2PbBr_4 を電極活物質とするリチウム電池の反応機構を明らかにした。今後は、OA 以外のカチオンを持つ鉛ペロブスカイト化合物を検討することにより、カチオンの種類やカチオンの違いに基づく構造の次元性が電池特性に与える影響などを詳細に調べることで、電池特性に重要な要因を明らかにしたいと考えている。

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)