課題番号 :2020A-E01

利用課題名(日本語) :三次元ポリオキソメタレート化合物を正極とするナトリウム電池の XAFS による反応機構解

明

Program Title (English) : Reaction Mechanism of Sodium Battery Using Three-dimensional Polyoxometalates as

Cathodes studied by XAFS

利用者名(日本語) : 吉川浩史1), 若松勝洋1), 山口慶彦1)

Username (English) : <u>H. Yoshikawa¹</u>, K. Wakamatsu¹, Y. Yamaguchi¹

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, Cathode reaction, POM

1. 概要(Summary)

アニオン性金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレート(POM)は、一般的に $[M_xO_y]^{-1}$ のような組成式で表される物質群である。これまで POM は、各種反応の触媒として用いられてきたが、近年では、その酸化還元特性から二次電池の電極材料としても利用されている。例えば、Mo や V を含む POM は、その多電子の酸化還元能に由来して高容量を示すことから、有望な正極材料として期待されている。一方で、他の金属イオンを含む POM の電極特性はあまり開拓されていない。本研究では、酸化ニオブ (Nb_2O_5) がその特異な半導体特性から負極材料として注目されているのに着目し、2 種の Nb 系 POM の電極特性を検討するとともに、その反応機構解明を XAFS 分析により調べた。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

アニオン性金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレート(POM)は、一般的に[M_xO_y]ⁿ⁻のような組成式で表される物質群である。これまで POM は、各種反応の触媒として用いられてきたが、近年では、その酸化還元特性から二次電池の電極材料としても利用されている。例えば、Mo や V を含む POM は、その多電子の酸化還元能に由来して高容量を示すことから、有望な正極材料として期待されている。一方で、他の金属イオンを含む POM の電極特性はあまり開拓されていない。本研究では、酸化ニオブ(Nb2O5)がその特異な半導体特性から負極材料として注目されているのに着目し、2種の Nb 系 POM の電極特性を検討し、X線吸収微細構造(XAFS)分析によって、その反応機構を解明することを目的とする研究を行った。

まず、本研究対象とした 2 種の Nb-POM である $((CH_3)_4N)_6[Nb_{10}O_{28}]$ (Nb10) お よ び

((CH₃)₄N)₅[H₃Nb₆O₁₉] (Nb6) (図1) の合成について述べる。

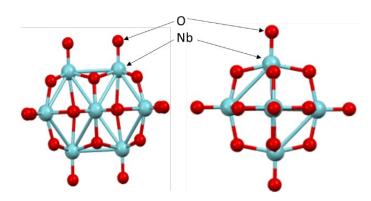


図1、Nb10(左) および Nb6(右) クラスターの構造

文献を参考に、2 つの化合物ともに、水酸化テトラメチルアンモニウムと水酸化ニオブから、合成条件を変更することで合成した。この 2 種の化合物を活物質として、重量比率が活物質: 導電性炭素: バインダー=3:6:1となるように電極ペーストを作製し、Alもしくは Cuフォイル集電体に塗工することで、薄膜電極を作製した。これを作用極、Liを対極とするハーフセルを作製し、集電体を Alとする場合には正極特性を、Cuを集電体とする場合には負極特性を検討した。なお、電圧範囲は、正極及び負極特性に応じた範囲を用い、電流密度は 100mA/gとして、定電流法で充放電測定を行った。

最後に、電池反応機構を解明するために、上述の電池を充放電し、充電後及び放電後に電池セルから取り出した正極について、BL14B1にて、透過法 Nb K-edge XAFSの測定を行った。なお、正極(直径 1.4cm)の厚みは約0.2mm、正極中の Nb 濃度は 10wt%(正極の全重量は約40 mg)である。得られた XAFS スペクトル中、XANESから金属イオンの価数を解析し、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)

まず、Nb10 および Nb6 の正極特性について述べる。図 2 は、サイクル特性であるが、Nb6 の初期容量は 103Ah/kg で、サイクルを重ねると徐々に容量は減少し、51Ah/kg で安定になった。一方で、Nb10 については、初期容量が 92Ah/kg で、サイクルとともに、24Ah/kg となった。理論容量を計算すると、Nb6 について 6 電子の酸化還元に対して 83Ah/kg、Nb10 について 10 電子に対して 140Ah/kg であり、各 POM クラスター中に含まれる Nb イオンが+5 から+4 におおよそ変化したことに対応すると思われる。

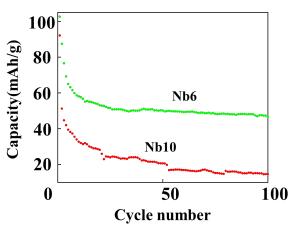


図 2、Nb クラスターを正極とする電池の サイクル特性

一方で、Nb10の負極特性を図3に示すが、SEIの 影響が考えられる1サイクル目を除いて、2サイクル 目以降、610Ah/kg と非常に高い容量を示すことを見 出した。

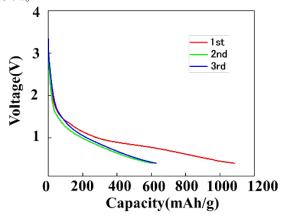


図3、Nb6を負極とする電池の充放電曲線

上記の充放電特性について、反応機構解明を行うために、正極サンプルの ex situ Nb K-edge XANES 測定を行ったところ、図4のような結果が得られた。Nb6 核クラスターの粉末サンプル、Nb6 核を正極とする電池の1回目放電後および1回目放充電後の電極サンプルのスペクトルを Nb および Nb2O5 といった標準サンプルと比較した。その結果、粉末と充放電サンプルに違いはなく、Nb2O5のものともほぼ一致していた。これは、充放電での Nb の価数変化があまりないことを示唆している。

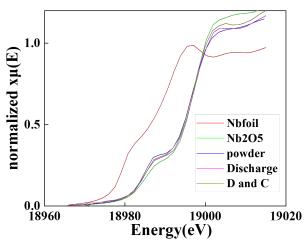


図 4、Nb K-edge XANES

しかしながら、今回の電極サンプルは、ex situ 条件下のものであり、測定する前に酸化されてしまった可能性などが考えられる。今後は、in situ 条件下で測定することで、より精緻な充放電における価数変化を検討したい。また、XANES だけではなく、EXAFS 領域における局所構造変化や粉末 X 線回折を利用した長周期の構造変化なども併せて検討することを予定している。

以上より、POM のひとつである Nb POM を電極活物質とするリチウム電池の電池特性と反応機構について本研究では検討した。今後は、operando下での反応機構解明や新しい Nb POM の電池特性の検討などを行っていく予定である。

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・物質科学研究センター・研究主幹)